

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018544 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/04 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) C07F 7/21 (2006.01)
C01B 33/113 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072478
- (22) 国際出願日: 2016年8月1日(01.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-151191 2015年7月30日(30.07.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 五十嵐 正安(IGARASHI, Masayasu); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 島田 茂(SHIMADA, Shigeru); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第

5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦(SATO, Kazuhiko); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松本 朋浩(MATSUMOTO, Tomohiro); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

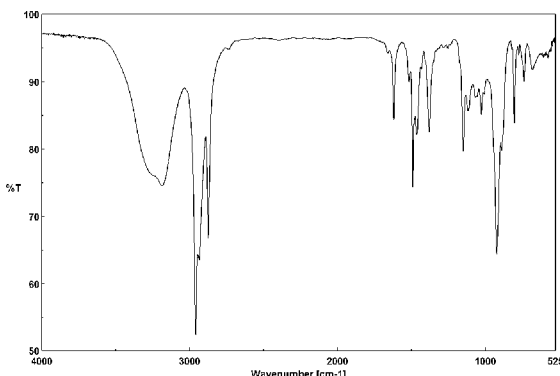
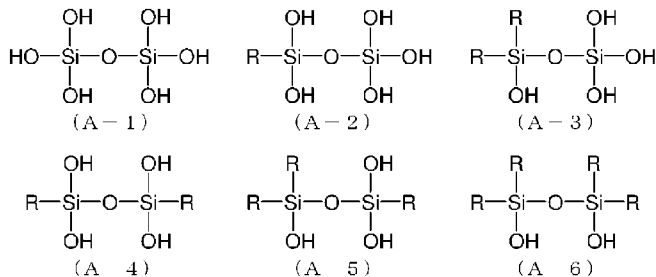
(74) 代理人: 平川 明, 外(HIRAKAWA, Akira et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SILOXANE COMPOUND AND SILOXANE COMPOUND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: シロキサン化合物及びシロキサン化合物の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a useful low-molecular-weight siloxane compound that includes a hydroxyl group, to provide a composition that includes the siloxane compound, and to provide a siloxane compound production method that can efficiently produce such a siloxane compound. The present invention makes it possible to prepare a composition that contains 1 mass% or more but less than 100 mass% of one or more siloxane compound represented by formulas (A-1)-(A-6) by producing the siloxane compound under anhydrous conditions, by producing the siloxane compound in a solvent that acts to suppress silanol condensation, or the like, and because a silanol compound exists stably in the composition that is obtained, the composition can be used as a siloxane compound raw material or the like. (In formulas (A-2)-(A-6), each R independently represents a hydrogen atom or a C1-20 hydrocarbon group.)

(57) 要約: ヒドロキシル基を有した有用な低分子量のシロキサン化合物やその組成物を提供すること、さらにこのようなシロキサン化合物を効率良く製造することができるシロキサン化合物の製造方法を提供することを目的とする。無水条件でシロキサン化合物を製造したり、シラノール基の縮合を抑える作用がある溶媒中でシロキサン化合物を製造したりする等の工夫を行うことにより、式(A-1)～(A-6)で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種を1質量%以上100質量%未満含んだ組成物を調製することができるとともに、得られた組成物

においてシラノール化合物が安定的に存在できるため、この組成物がシロキサン化合物の原料等として活用することができる。(式(A-2)～(A-6)中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)

WO 2017/018544 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：シロキサン化合物及びシロキサン化合物の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、シロキサン化合物及びシロキサン化合物の製造方法に関し、より詳しくは自動車、建築、エレクトロニクス、医薬等の幅広い分野で利用可能なシロキサン化合物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] シロキサン化合物（シリコーン）は、その特異な性質から自動車材料や建築材料、エレクトロニクス材料、医薬品などの幅広い分野で重要な役割を担っている。近年ではLEDの封止材やエコタイヤ用シランカップリング剤など、環境・エネルギー分野においても不可欠であり、シロキサン化合物を使用していない分野は無いといっても過言ではない（2009年市場規模：115億ドル、生産量：年間123万トン）。

[0003] シロキサン化合物の大部分は、クロロシランやアルコキシシランを原料とするゾルーゲル法などの加水分解により、シラノールを経由して合成されるのが一般的である。このシラノール（シランジオール、シラントリオール、シランテトラオールを含む。）は、フェニル基などの嵩高い置換基を有する一部のシランジオールやシラントリオールを除き、水が存在すると加水分解と同時に縮合が進行し、収率良く合成する事が困難である。また、その安定性も極めて低く、速やかに重合してしまうことが知られている（非特許文献2、3）。そのため、1）反応副生成物が多い、2）生成物の構造制御が難しい、3）水に弱い基質との反応に適応できない、など未だ多くの問題・限界が存在する。

そこで、無水条件シラノール合成法またはシラノールを経由しないシロキサンの合成が求められている。

[0004] 無水条件でシラノールを合成可能な方法としては、ピロリジンのシリルエーテルにn-BuLiを作用させて、シラノール化合物を得る方法が知られ

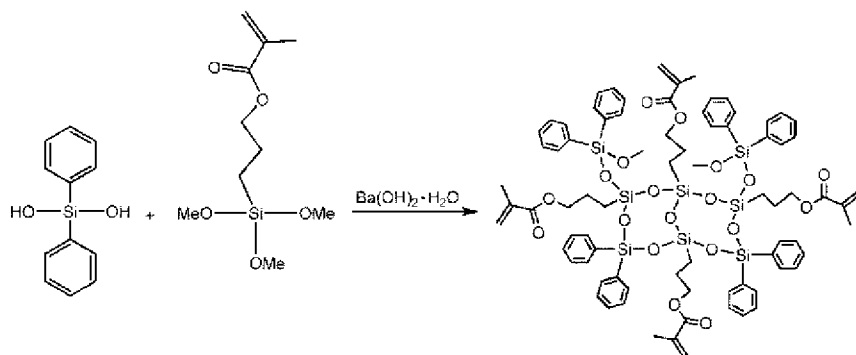
ている（非特許文献１）。しかし、この方法は、そもそもシロキサンを合成することを目的とした反応ではなく、仮にシロキサンを合成したとしても、シロキサン結合が $n-BuLi$ によって、求核的に切断されてしまうためシロキサン化合物を合成することは難しい。

[0005] 一方、シラノールを経由しないシロキサンの合成としては、触媒を用いたクロスカップリングによるシロキサンの合成が数例報告されている。

その一つとして、PiersとRubinsztajnらは、 $B(C_6F_5)_3$ 触媒の存在下、アルコキシシランとヒドロシランを反応させることで、メタンの脱離を伴いながらシロキサン結合を形成できることを報告している（非特許文献４、５）。しかし、この反応では、ルイス酸触媒である $B(C_6F_5)_3$ により、原料の基質同士で不均化が進行し反応を制御できないなどの問題があるため、工業化に適した方法とは言い難い。

[0006] また、最近、Baeらは、 $Ba(OH)_2$ 触媒存在下、下記のシラノールとメトキシシランを反応させることでメタノールの脱離を伴いながらシロキサン結合を形成できることを報告している（非特許文献６）。しかし、この反応では、安定なごく一部のシラノールのみしか適応できず、工業化に適した方法とは言い難い。

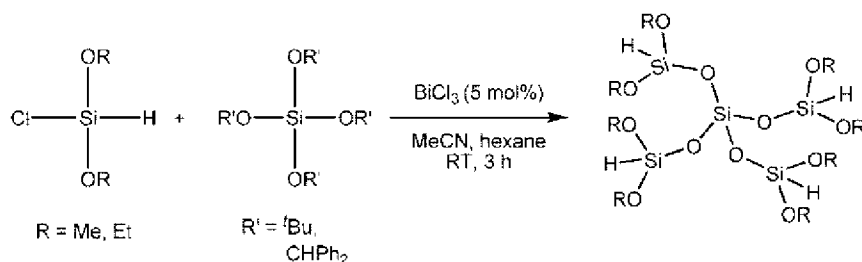
[化1]



[0007] また、黒田らは塩化ビスマス触媒存在下、下記のアルコキシシランとクロロシランを反応させることで、アルキルクロライドの脱離を伴いながらシロキサン結合を形成できることを報告している（非特許文献７）。しかし、この反応では、基質がごく一部のものに限定されるため、工業化に適した方法

とは言い難い。

[化2]



[0008] さらに、非特許文献4～7に記載の方法では、いずれも均一系触媒を用いるものであるため、反応後に反応系から取り除くことが容易でなく、得られた生成物中に残存するという問題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 408-409.

非特許文献2：Fyfe, C. A.; Aroca, P. P. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 9504.

非特許文献3：Kim, Y.; Jung, E. Chem. Lett. 2002, 992.

非特許文献4：Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. J. Org. Chem. 2000, 65, 3090.

非特許文献5：Rubinsztajn, S.; Cella, J. A. Macromolecules 2005, 38, 1061.

非特許文献6：Synthetic Metals 2009, 159, 1288-1290.

非特許文献7：Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 5273-5277.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 前述のようにシロキサン化合物は、シラノール化合物を経由して合成することができるが、シラノール基（Si-OH）が水の存在下で速やかに縮合してしまうため、例えばシラノール基が残存した低分子量のシロキサン化合物を選択的に収率良く合成することは困難であり、またこれらのシロキサン

化合物を高濃度で安定的に配合した組成物を得ることも難しいのが現状である。

本発明は、シラノール基、即ちヒドロキシル基を有した有用な低分子量のシロキサン化合物やその組成物を提供すること、さらにこのようなシロキサン化合物を効率良く製造することができるシロキサン化合物の製造方法を提供することを目的とする。

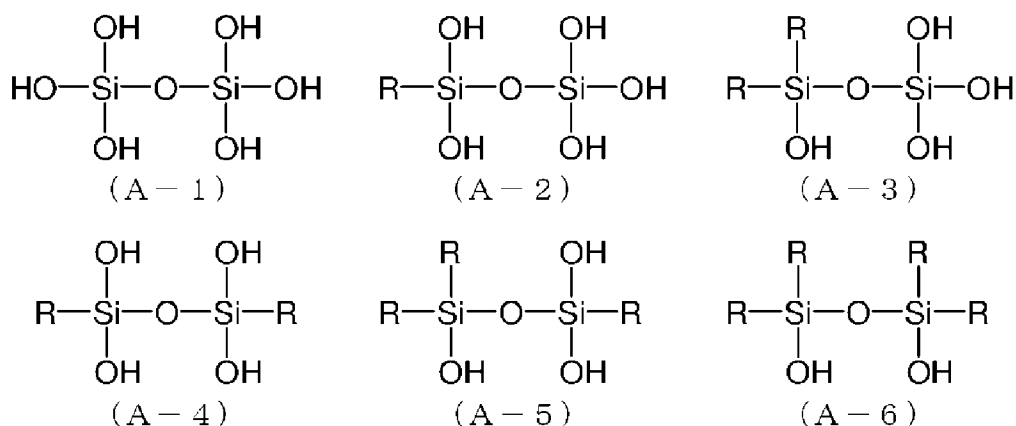
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ヒドロキシル基を有した特定のシロキサン化合物を特定量含んだ組成物を実際に調製することが可能であり、さらにこの組成物がシリコーン樹脂の原料等として非常に有用であることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0012] <1> 下記式(A-1)～(A-6)で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種を1質量%以上100質量%未満含む組成物。

[化3]

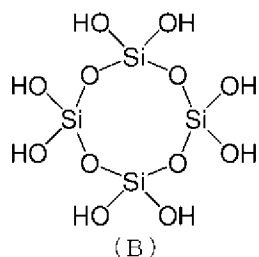


(式(A-2)～(A-6)中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)

<2> 前記式(A-1)～(A-6)で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種の含有量が、5～90質量%である、<1>に記載の組成物。

<3> 下記式(B)で表されるシロキサン化合物。

[化4]



<4> <3>に記載の式 (B) で表されるシロキサン化合物を 0.1 質量%以上 100 質量%未満含む組成物。

<5> 水の含有量が 25 質量%以下である、<1>、<2>、<4>の何れかに記載の組成物。

<6> アミド化合物を 0 質量%より多く 99 質量%以下含む、<1>、<2>、<4>、<5>の何れかに記載の組成物。

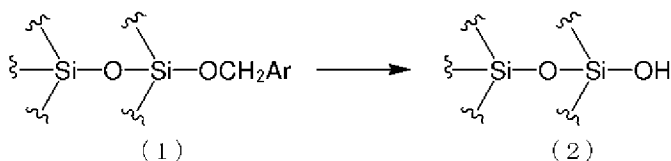
<7> 前記アミド化合物の前記式 (A-1) ~ (A-6) で表されるシロキサン化合物又は式 (B) で表されるシロキサン化合物に対する比率 (アミド結合の総物質質量/シロキサン化合物の総物質質量) が 0 よりも大きく 900 以下である、<6>に記載の組成物。

<8> 前記アミド化合物が、テトラメチル尿素である、<6>又は<7>に記載の組成物。

<9> アンモニウム塩を含み、前記アンモニウム塩の前記式 (A-1) ~ (A-6) で表されるシロキサン化合物又は式 (B) で表されるシロキサン化合物に対する比率 (アンモニウム塩の総物質質量/シロキサン化合物の総物質質量) が 0 より大きく 10 以下である、<1>、<2>、<4>~<8>の何れかに記載の組成物。

<10> パラジウム (Pd) 元素と、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、及び金 (Au) からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素とを含有する固体触媒の存在下、下記式 (1) で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させて下記式 (2) で表される構造を有するシロキサン化合物を生成する水素添加工程を含むことを特徴とするシロキサン化合物の製造方法。

[化5]



(式(1)中、Arは窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数4～20の芳香族炭化水素基を表す。)

<11> 前記反応工程が、アミド化合物を含む溶媒中で行われる、<10>に記載のシロキサン化合物の製造方法。

<12> 前記反応工程で得られた生成物にアンモニウム塩を添加するアンモニウム塩添加工程を含む、<10>又は<11>に記載のシロキサン化合物の製造方法。

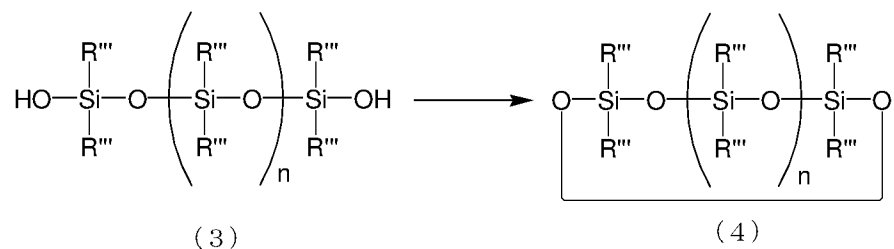
<13> 前記反応工程で得られた生成物にアミド化合物を添加するアミド化合物添加工程を含む、<10>～<12>の何れかに記載のシロキサン化合物の製造方法。

<14> 前記反応工程で得られた生成物、前記アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又は前記アミド化合物添加工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらす凍結乾燥工程を含む、<10>～<13>の何れかに記載のシロキサン化合物の製造方法。

<15> 前記反応工程で得られた生成物、前記アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又は前記アミド化合物添加工程で得られた生成物から貧溶媒法により結晶を析出させる結晶化工程を含む、<10>～<13>の何れかに記載のシロキサン化合物の製造方法。

<16> アミド化合物の存在下、下記式(3)で表されるシロキサン化合物から下記式(4)で表されるシロキサン化合物を生成する環化工程を含むことを特徴とするシロキサン化合物の製造方法。

[化6]



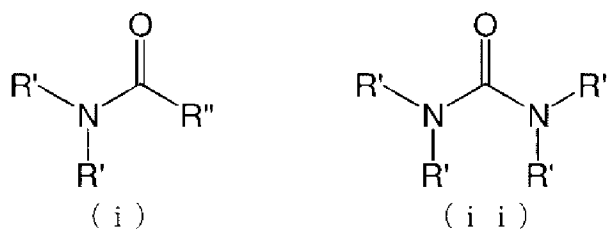
(式(3)及び(4)中、R' ' 'はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、又は炭素数1～20の炭化水素基を、nは1～10の整数を表す。

)

<17> 前記環化工程が、前記式(3)で表されるシロキサン化合物を含む組成物に前記アミド化合物を添加することによって行う工程である、<16>に記載のシロキサン化合物の製造方法。

<18> 前記アミド化合物が、下記式(i)又は(ii)で表される化合物の少なくとも1種である、<16>又は<17>に記載のシロキサン化合物の製造方法。

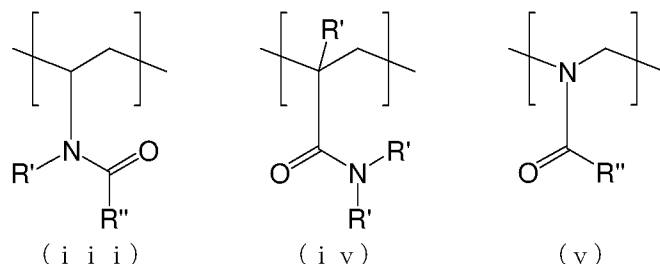
[化7]



(式(i)及び(ii)中、R'及びR''はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表す。但し、R'及び／又はR''として、2以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

<19> 前記アミド化合物が、下記式(iii)～(v)で表される繰り返し構造の少なくとも1種を有する高分子化合物である、<16>～<18>の何れかに記載のシロキサン化合物の製造方法。

[化8]



(式 (iii) ~ (v) 中、 R' 及び R'' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。但し、 R' 及び R'' 又は R' 及び R'' として、2 以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

<20> 前記環化工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらす凍結乾燥工程を含む、<16> ~ <19> の何れかに記載のシロキサン化合物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、シリコーン樹脂の原料等として利用することができるヒドロキシル基を有するシロキサン化合物とその組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1] 実施例 16 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図2] 実施例 17 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図3] 実施例 18 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図4] 実施例 19 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図5] 実施例 20 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図6] 実施例 21 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図7] 実施例 22 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図8] 実施例 23 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図9] 実施例 24 で得られた組成物の IR の測定結果である。
 [図10] 実施例 25 で得られた組成物の IR の測定結果である。

[図11]実施例26で得られた組成物のIRの測定結果である。

[図12]実施例27で得られた組成物のIRの測定結果である。

[図13]実施例28で得られた組成物のIRの測定結果である。

[図14]実施例29で得られた組成物のIRの測定結果である。

[図15]実施例30で得られた組成物のIRの測定結果である。

[図16]実施例31で得られた組成物のIRの測定結果である。

[図17]実施例32で得られた組成物のIRの測定結果である。

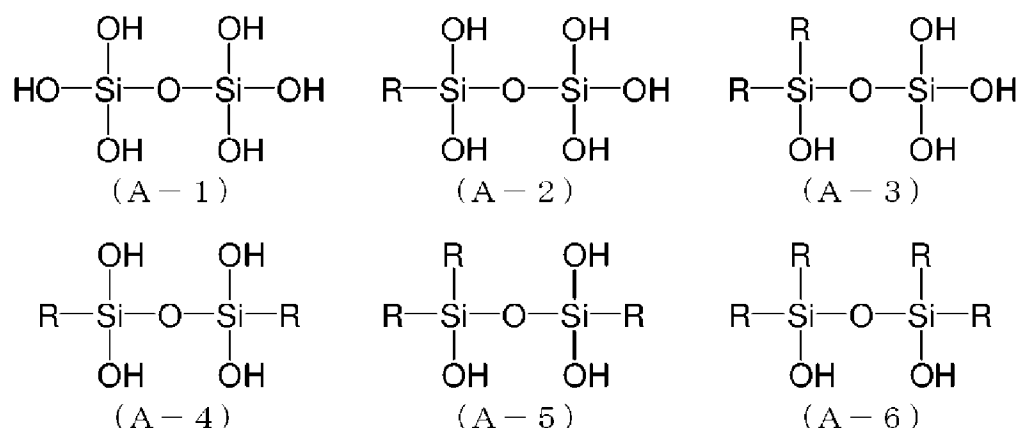
発明を実施するための形態

[0015] 本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0016] <組成物>

本発明の一態様である組成物（以下、「本発明の組成物」と略す場合がある。）は、下記式（A-1）～（A-6）で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種を1質量%以上100質量%未満含むことを特徴とする。

[化9]



（式（A-2）～（A-6）中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。）

式（A-1）～（A-6）で表されるシロキサン化合物は、ジシロキサン化合物であり、ヒドロキシル基が残存した化合物である。

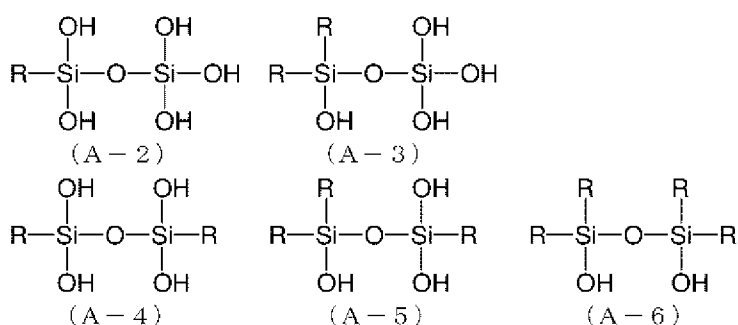
前述のようにシロキサン化合物は、シラノール化合物を経由して合成する

ことができるが、シラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）が水の存在下で速やかに縮合してしまうため、シラノール基が残存した低分子量のシロキサン化合物を選択的に収率良く合成することは困難であり、またこれらのシロキサン化合物を高濃度で安定的に配合した組成物を得ることも難しいのが現状である。

本発明者らは、無水条件でシロキサン化合物を製造したり、シラノール基の縮合を抑える作用がある溶媒中でシロキサン化合物を製造したりする等の工夫を行うことにより、式（A-1）～（A-6）で表されるシロキサン化合物を1質量%以上100質量%未満含んだ組成物を調製することに成功するとともに、得られた組成物においてシロキサン化合物が安定的に存在できるため、この組成物がシリコン樹脂の原料等として非常に有用であること見出したのである。

[0017] 本発明の組成物は、式（A-1）～（A-6）で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とするが、下記式（A-2）～（A-6）で表されるシロキサン化合物の具体的種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

[化10]



（式（A-2）～（A-6）中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。）

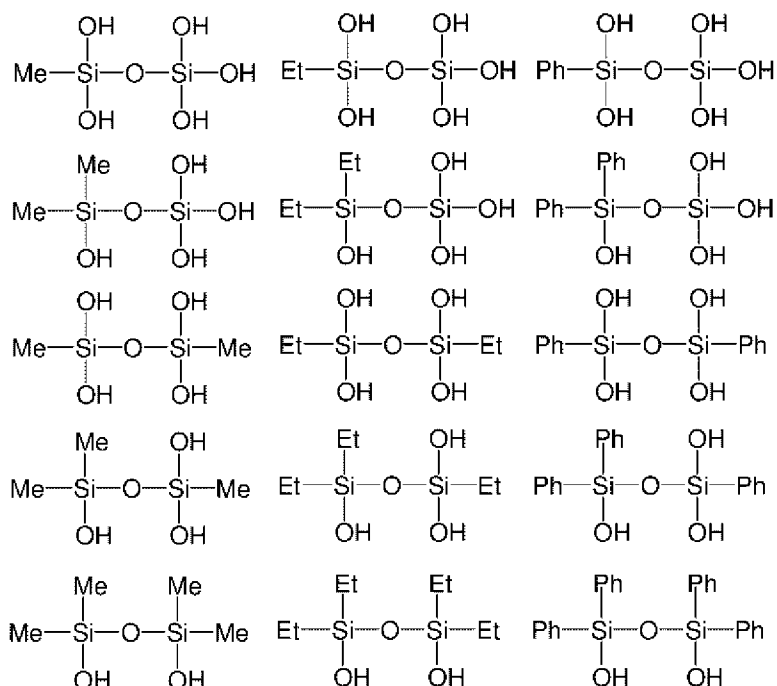
Rはそれぞれ水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」は、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。

Rが炭化水素基である場合の炭素数は、好ましくは8以下、より好ましくは7以下、さらに好ましくは6以下、特に好ましくは4以下である。

Rとしては、水素原子（-H）、メチル基（-Me）、エチル基（-Et）、n-プロピル基（-ⁿPr）、i-プロピル基（-ⁱPr）、n-ブチル基（-ⁿBu）、t-ブチル基（-^tBu）、n-ヘキシル基（-ⁿHex）、シクロヘキシル基（-^cHex）、フェニル基（-Ph）、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基等が挙げられるが、メチル基が特に好ましい。

式（A-2）～（A-6）で表されるシロキサン化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

[化11]



[0018] 本発明の組成物は、式（A-1）～（A-6）で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種を1質量%以上100質量%未満含むことを特徴とするが、その含有量（2種類以上含む場合は総含有量）は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、特に好ましくは19質量%以上、最も好ましくは23質量%以上であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下である。上記範囲内であると、本発明の組成物を様々な用

途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

[0019] 本発明の組成物は、式（A－1）～（A－6）で表されるシロキサン化合物（以下、「シロキサン化合物」と略す場合がある。）を含むものであれば、その他の化合物を含むものであってもよく、具体的な化合物として、水、アミン化合物、アミド化合物、アンモニウム塩等が挙げられる。以下、これらの化合物について詳細に説明する。

[0020] 水は、シラノール基の縮合を促進し、本発明の組成物の安定性を低下させる要因となるため、極力少ない方が好ましい化合物である。なお、水は、大気中から混入したり、シラノール基の縮合によって生じたりする可能性があるほか、ハロゲン化シランやアルコキシシラン等の加水分解に使用するため、このような加水分解を利用した製造方法で得られた組成物の中に含まれ易い化合物である。

本発明の組成物における水の含有量は、通常25質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下、最も好ましくは0.01質量%以下である。上記範囲内であると、本発明の組成物を様々な用途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

[0021] アミン化合物は、シロキサン化合物の製造過程等において使用する可能性がある化合物であり、またシラノール基の縮合を抑え、本発明の組成物を安定化する効果がある化合物である。

アミン化合物は、アミノ基（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンの何れであってもよい。）を有するものであれば、具体的な種類は特に限定されないが（アミノ基とアミド結合の両方を有する化合物は、「アミド化合物」に分類するものとする。）、アニリン（ NH_2Ph ）、ジフェニルアミン（ NHPh_2 ）、ジメチルピリジン（ $\text{Me}_2\text{Py r}$ ）、ジ-*t*-ブチルピリジン（ $\text{tBu}_2\text{Py r}$ ）、ピラジン（ Py r a z ）、トリフェニルアミン（ NPh_3 ）、トリエチルアミン（ Et_3N ）、ジ-イソプロピルエチルアミ

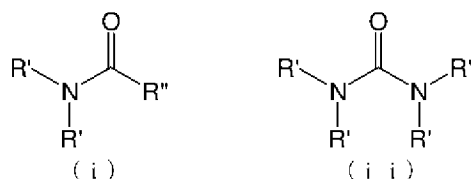
ン (i P r₂ E t N) 等が挙げられる。アミン化合物の中でも、アニリン (N H₂ P h) が特に好ましい。なお、組成物に含まれるアミン化合物は、1 種類に限られず、2 種類以上を含むものであってもよい。

本発明の組成物におけるアミン化合物の含有量 (2 種類以上含む場合は総含有量) は、好ましくは 0 質量% より多く、より好ましくは 0. 0 1 質量% 以上、さらに好ましくは 0. 0 5 質量% 以上、特に好ましくは 0. 1 0 質量% 以上であり、通常 9 5 質量% 未満、好ましくは 5 0 質量% 以下、より好ましくは 1 0 質量% 以下、さらに好ましくは 5 質量% 以下、特に好ましくは 2. 5 質量% 以下である。上記範囲内であると、本発明の組成物を様々な用途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

[0022] アミド化合物は、シロキサン化合物の製造過程等において使用する可能性がある化合物であり、またシラノール基の縮合を抑え、本発明の組成物を安定化する効果がある化合物である。

アミド化合物は、アミド結合を少なくとも 1 つ有するものであれば、具体的な種類は特に限定されないが (アミノ基とアミド結合の両方を有する化合物は、「アミド化合物」に分類するものとする。)、下記式 (i) 又は (i i) で表される化合物のほか、下記式 (i i i) ~ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも 1 種を有する高分子化合物が挙げられる。以下、「式 (i) 又は (i i) で表される化合物」、「式 (i i i) ~ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも 1 種を有する高分子化合物」等について詳細に説明する。

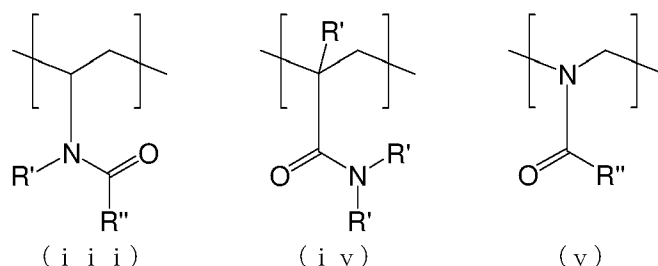
[化12]



(式 (i) 及び (i i) 中、R' 及び R' ' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。但し、R' 及び / 又は R' ' として

、2以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。）

[化13]



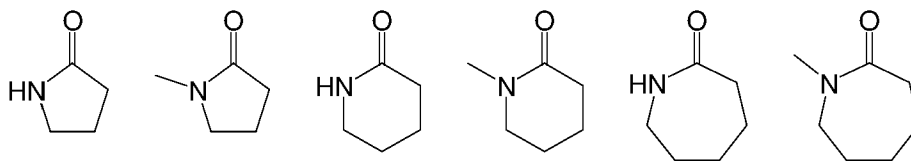
(式 (iii) ~ (v) 中、 R' 及び R'' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。但し、 R' 及び R'' 又は R' 及び R'' として、2以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

R' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表しているが、水素原子、メチル基 ($-Me$)、エチル基 ($-Et$)、 n -プロピル基 ($-nPr$)、 i -プロピル基 ($-iPr$)、 n -ブチル基 ($-nBu$)、 t -ブチル基 ($-tBu$)、 n -ヘキシル基 ($-nHex$)、シクロヘキシル基 ($-cHex$)、フェニル基 ($-Ph$) が挙げられる。

R'' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表しているが、水素原子、メチル基 ($-Me$)、エチル基 ($-Et$)、 n -プロピル基 ($-nPr$)、 i -プロピル基 ($-iPr$)、 n -ブチル基 ($-nBu$)、 t -ブチル基 ($-tBu$)、 n -ヘキシル基 ($-nHex$)、シクロヘキシル基 ($-cHex$)、フェニル基 ($-Ph$) が挙げられる。

なお、 R' 及び R'' 又は R' 及び R'' として、2以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよいが、「環状構造を形成」しているとは、例えば下記式で表されるアミド化合物のような構造を意味する。

[化14]



式 (i i i) ~ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも 1 種を有する高分子化合物の数平均分子量 (M_n) は、通常 1, 0 0 0 以上、好ましくは 5, 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0, 0 0 0 以上であり、通常 1, 0 0 0, 0 0 0 以下、好ましくは 5 0 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 2 0 0, 0 0 0 以下である。

式 (i i i) ~ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも 1 種を有する高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) は、通常 1, 0 0 0 以上、好ましくは 5, 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0, 0 0 0 以上であり、通常 1, 0 0 0, 0 0 0 以下、好ましくは 5 0 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 2 0 0, 0 0 0 以下である。

式 (i i i) ~ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも 1 種を有する高分子化合物のアミド結合の数は、通常 1 0 以上、好ましくは 5 0 以上、より好ましくは 1 0 0 以上であり、通常 1 0, 0 0 0 以下、好ましくは 5, 0 0 0 以下、より好ましくは 2, 0 0 0 以下である。

式 (i) で表される化合物としては、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、2-ピペリドン、ε-カプロラクタム等が挙げられる。

式 (i i) で表される化合物としては、尿素、テトラメチル尿素 (Me_4Urea)、テトラフェニル尿素等が挙げられる。

式 (i i i) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルポリピロリドン、ポリビニルピペリドン、ポリビニルカプロラクタム等が挙げられる。

式 (i v) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、

ポリアクリルアミド、ポリーN-メチルアクリルアミド、ポリーN-エチルアクリルアミド、ポリーN-エチルメタクリルアミド、ポリーN-プロピルアクリルアミド、ポリーN-プロピルメタクリルアミド、ポリーN-イソプロピルアクリルアミド、ポリーN-イソプロピルメタクリルアミド、ポリーN-エチルメチルアクリルアミド、ポリーN-ジエチルアクリルアミド、ポリーN-イソプロピルメチルアクリルアミド、ポリーN-メチルプロピルアクリルアミド、ポリーN-シクロプロピルアクリルアミド、ポリーN-シクロペンチルアクリルアミド等が挙げられる。

式(v)で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリー2-メチルオキサゾリン、ポリー2-エチルオキサゾリン、ポリー2-プロピルオキサゾリン等が挙げられる。

なお、組成物に含まれるアミド化合物は、1種類に限られず、2種類以上を含むものであってもよい。

本発明の組成物におけるアミド化合物の含有量（2種類以上含む場合は総含有量）は、好ましくは0質量%より多く、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、通常99質量%以下、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。上記範囲内であると、本発明の組成物を様々な用途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

また、本発明の組成物におけるアミド化合物のシロキサン化合物に対する比率（アミド結合の総物質質量／シロキサン化合物の総物質質量）は、好ましくは0より大きく、より好ましくは1以上であり、通常900以下、好ましくは450以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは10以下である。なお、「アミド化合物のシロキサン化合物に対する比率」は、括弧書きで「アミド結合の総物質質量／シロキサン化合物の総物質質量」と記載されているように、アミド結合の物質質量換算で計算するものとする。即ち、分子内にアミド結合を2つ有するアミド化合物1mol／シロキサン化合物1mol

は「2」となる。

[0023] アミン化合物とアミド化合物の両方を含む場合の総含有量は、好ましくは0質量%より多く、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、通常99質量%以下、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下ある。上記範囲内であると、本発明の組成物を様々な用途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

[0024] アンモニウム塩は、シラノール基の縮合を抑え、本発明の組成物を安定化する効果があり、添加剤（安定化剤）として利用できる化合物である。

アンモニウム塩は、アンモニウムイオンと対アニオンからなる化合物であれば、具体的な種類は特に限定されず、アンモニウムイオンとしては、テトラヒドロアンモニウムイオン (NH_4^+)、テトラメチルアンモニウムイオン (NMe_4^+)、テトラエチルアンモニウムイオン (NEt_4^+)、テトラプロピルアンモニウムイオン (NPr_4^+)、テトラブチルアンモニウムイオン (NBu_4^+)、ベンジルトリブチルアンモニウムイオン (NBnBu_3^+)、トリブチル（メチル）アンモニウム (NBu_3Me^+) イオン、テトラペンチルアンモニウムイオン (NPe_4^+)、テトラヘキシルアンモニウムイオン (NHex_4^+)、テトラヘプチルアンモニウムイオン (NHep_4^+)、1-ブチル-1-メチルピロリジウムイオン (BuMePy_4^+)、メチルトリオクチルアンモニウムイオン (NMeOct_3^+)、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオン等が挙げられる。また、対アニオンとしては、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、アセトキシイオン (AcO^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、アジ化物イオン (N_3^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、硫酸イオン (HSO_4^-) 等が挙げられる。

アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムクロリド (NBu_4Cl)、テトラブチルアンモニウムブロミド (NBu_4Br) が特に好ましい。なお、組成物に含まれるアンモニウム塩は、1種類に限られず、2種類以上

を含むものであってもよい。

本発明の組成物におけるアンモニウム塩の含有量（２種類以上含む場合は総含有量）は、好ましくは０質量％より多く、より好ましくは５０質量％以上であり、通常９５質量％未満、好ましくは８０質量％以下である。

また、本発明の組成物におけるアンモニウム塩のシロキサン化合物に対する比率（アンモニウム塩の総物質質量／シロキサン化合物の総物質質量）は、好ましくは０より大きく、より好ましくは１以上であり、通常１０以下、好ましくは４以下、より好ましくは２以下である。

上記範囲内であると、本発明の組成物を様々な用途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

[0025] 本発明の組成物の状態は、液体、固体のどちらであってもよいが、固体であることが好ましい。固体であると、本発明の組成物を様々な用途に利用し易くなるとともに、本発明の組成物の安定性を良好に保つことができる。

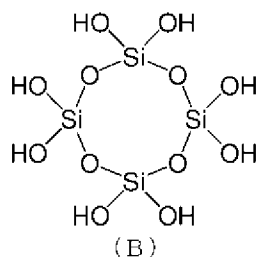
[0026] 本発明の組成物の用途は、特に限定されないが、シリコーン樹脂等の原料（反応剤）、コーティング剤、レジン、絶縁膜、ガスバリア膜、ゼオライト、メソポーラスシリカ、肥料、農薬、医薬品、健康食品等が挙げられる。

[0027] 本発明の組成物は、前述の式（Ａ－１）～（Ａ－６）で表されるシロキサン化合物の少なくとも１種を１質量％以上１００質量％未満含むものであれば、その製造方法は特に限定されないが、好ましい製造方法として＜シロキサン化合物の製造方法＞において詳細を後述するものとする。

[0028] ＜シロキサン化合物＞

本発明の別の一態様であるシロキサン化合物（以下、「本発明のシロキサン化合物」と略す場合がある。）は、下記式（Ｂ）で表される化合物である。

[化15]



式（Ｂ）で表されるシロキサン化合物は、シランテトラオールの一量体又はジシロキサンヘキサオールの一量体が環化した環状テトラシロキサン化合物であるが、従来法において、この化合物が得られたことは報告されていなかった。

本発明者らは、無水条件でシロキサン化合物を生成する反応において、テトラメチル尿素（ Me_4Urea ）等のアミド化合物のみを利用すること、また鎖状のシロキサン化合物にアミド化合物を添加することによって、環化したシロキサン化合物、即ち式（Ｂ）で表されるシロキサン化合物を調製することが可能であることを見出したのである。式（Ｂ）で表されるシラノール化合物が得られる詳細なメカニズムは十分に明らかとなっていないが、以下の理由によるものと考えられる。

前述のようにアミノ化合物、アミド化合物、アンモニウム塩は、それぞれシラノール基の縮合を抑える作用があるが、この中でもアミノ化合物やアンモニウム塩はその作用が強い一方、アミド化合物のみでは弱いものと考えられる。そのため、例えばアミド化合物を溶媒とし、アミン化合物等を含まない条件でシラノール化合物を生成させることにより、生成したシラノール化合物が適度に縮合して直鎖状や環状の一量体が形成し、それ以上の縮合が抑制されて、生成物として得られるものと考えられる。

[0029] 本発明のシロキサン化合物は、シリコーン樹脂の原料等として好適であることを前述したが、シラノール化合物以外の化合物を含んだ組成物の状態で活用してもよい。なお、この組成物における式（Ｂ）で表されるシロキサン化合物の含有量は、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは１質量％以上、さらに好ましくは５質量％以上、特に好ましくは１０質量％以上、最

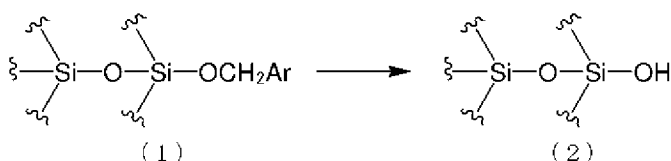
も好ましくは21質量%以上であり、好ましくは100質量%未満である。
上記範囲内であると、シリコン樹脂の原料等として利用し易くなるとともに、組成物の安定性を良好に保つことができる。

また、この組成物に含まれる化合物としては、水、アミン化合物、アミド化合物、アンモニウム塩等が挙げられる。なお、これらの詳細については前述の＜組成物＞において記載した内容と同様であるため省略するものとする。

[0030] ＜シロキサン化合物の製造方法1＞

本発明の別の一態様であるシロキサン化合物の製造方法は、パラジウム（Pd）元素と、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、及び金（Au）からなる群より選択される少なくとも1種の元素とを含有する固体触媒の存在下、下記式（1）で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させて下記式（2）で表される構造を有するシロキサン化合物を生成する水素添加工程（以下、「水素添加工程」と略す場合がある。）を含むことを特徴とする。

[化16]



（式（1）中、Arは窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数4～20の芳香族炭化水素基を表す。）

式（1）で表される構造は、アリールメチルオキシ基（ $\text{---OCH}_2\text{Ar}$ ）がシロキサン化合物のケイ素原子に結合した構造であるが、水素との反応によってこの構造からヒドロキシル基（ ---OH ）が形成し、式（2）で表される構造を有したシロキサン化合物を製造することができるのである。前述のようにシロキサン化合物は、シラノール化合物を経由して合成することができるが、シラノール基が水の存在下で速やかに縮合してしまうため、シラノール

ル基が残存した低分子量のシロキサン化合物を選択的に収率良く合成することは困難であった。

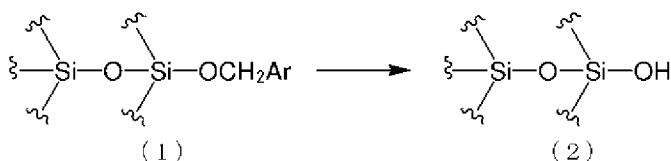
本発明者らは、式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させることによって、高収率で式（２）で表される構造を有したシロキサン化合物を製造できることを見出すとともに、無水条件でシロキサン化合物を製造できるため、得られた組成物においてシロキサン化合物が安定的に存在でき、シリコーン樹脂の原料等として活用できることを明らかとしたのである。

なお、式（１）で表される構造及び式（２）で表される構造の波線は、その先の構造が任意であることを意味しており、例えば式（１）で表される構造においてケイ素原子に結合しているアリアルメチルオキシ基（ $-\text{OCH}_2\text{Ar}$ ）が２つ以上存在していてもよいことを意味する。

また「固体触媒」は、構成元素としてパラジウム（Pd）と白金（Pt）等を含有し、室温下において固体であるものであれば、パラジウム（Pd）等の状態は特に限定されないことを意味する。即ち、「固体触媒」においてパラジウム（Pd）は、酸化パラジウム（ PdO ）の状態にあっても、表面が酸化され、内部が金属パラジウムの状態にあっても、或いは白金等と合金を形成していてもよい。

[0031] 水素添加工程は、式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させて式（２）で表される構造を有するシロキサン化合物を生成する工程であるが、式（１）で表される化合物に特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

[化17]



（式（１）中、 Ar は窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも１種の原子を含んでいてもよい炭素数４～２０の芳

香族炭化水素基を表す。)

式(1)中のArは、窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数4~20の芳香族炭化水素基を表しているが、「芳香族炭化水素基」とは、フェニル基のような芳香族性を有する単環の芳香族炭化水素基が含まれるほか、ナフチル基のような芳香族性を有する多環の芳香族炭化水素基も含まれることを意味する。また、「窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい」とは、アミノ基(−NH₂)、ニトロ基(−NO₂)、フルオロ基(−F)等の窒素原子、酸素原子、又はハロゲン原子を含む官能基を含んでいてもよいことを意味するほか、エーテル基(−O−)、イミノ基(−NH−)等の窒素原子、酸素原子、又はハロゲン原子を含む連結基を炭素骨格の内部又は末端に含んでいてもよいことを意味する。従って、「窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい」芳香族炭化水素基としては、例えばニトロフェニル基のようなニトロ基を含む炭素数6の芳香族炭化水素基や、ピリジル基のように炭化骨格の内部に窒素原子を含む炭素数5の複素環構造等が含まれる。

芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6以上であり、通常18以下、好ましくは14以下である。

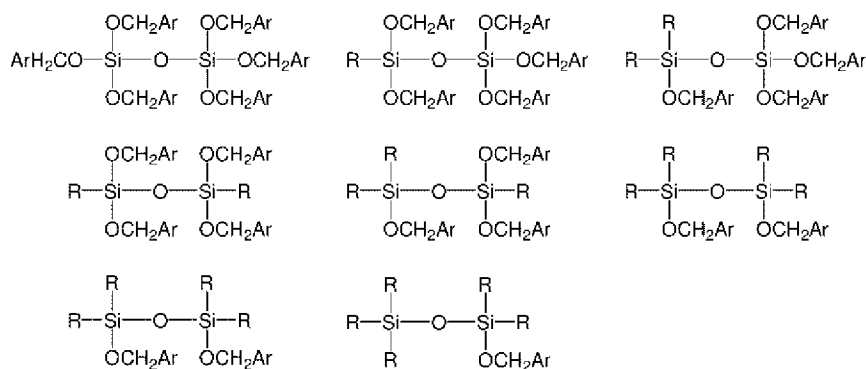
芳香族炭化水素基が官能基を含む場合、官能基としては、アミノ基(−NH₂)、ニトロ基(−NO₂)、メトキシ基(−OMe)、エトキシ基(−OEt)、フルオロ基(−F)、クロロ基(−Cl)、ブロモ基(−Br)、ヨード基(−I)、トリフルオロメチル基(−CF₃)等が挙げられる。

具体的な芳香族炭化水素基としては、フェニル基(−Ph)、ナフチル基(−C₁₀H₇)、アミノフェニル基(−PhNH₂)、ニトロフェニル基(−PhNO₂)、メトキシフェニル基(−PhOMe)、エトキシフェニル基(−PhOEt)、フルオロフェニル基(−PhF)、ジフルオロフェニル基(−PhF₂)等が挙げられる。

[0032] 式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物と式（２）で表される構造を有するシロキサン化合物のケイ素原子の数は、通常１２以下、好ましくは６以下、より好ましくは４以下であり、通常１以上である。

[0033] 式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物としては、下記式で表されるジシロキサン化合物が挙げられる。

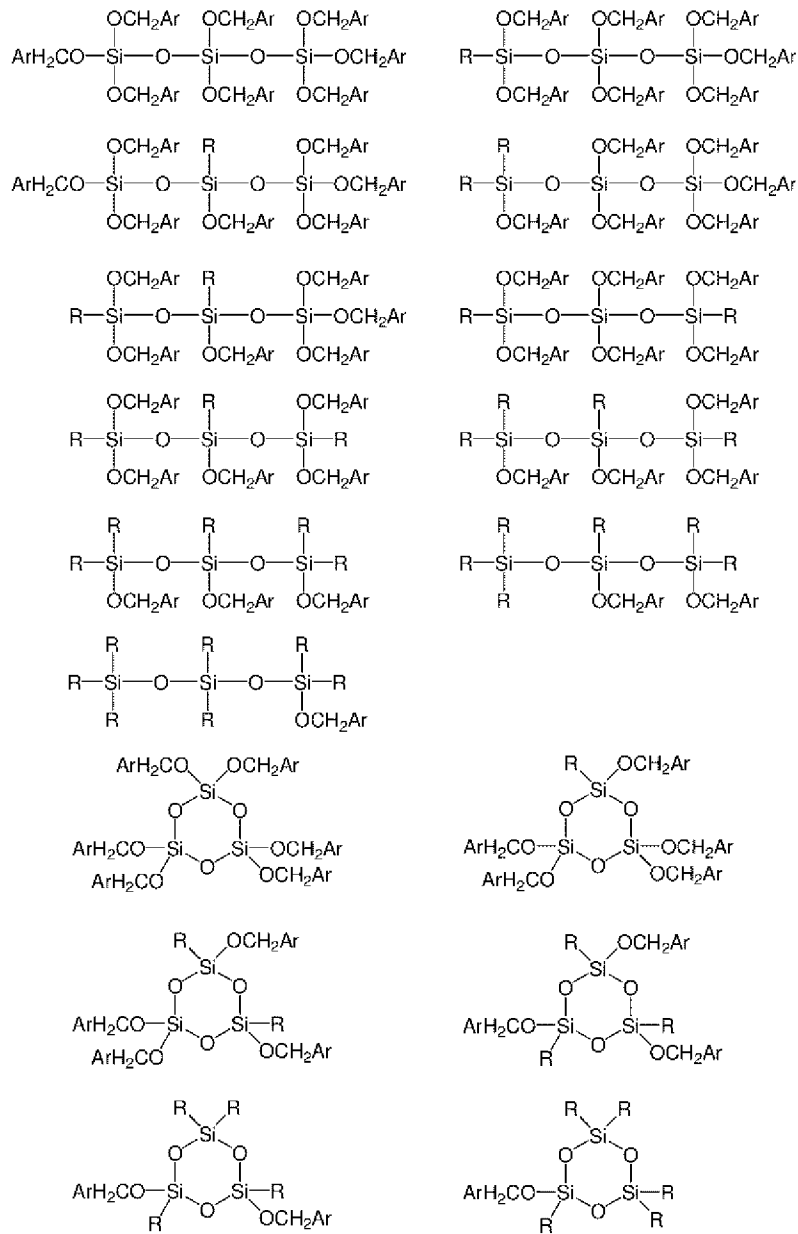
[化18]



（式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～２０の炭化水素基を表す。）

[0034] また、式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物として、下記式で表されるトリシロキサン化合物も挙げられる。

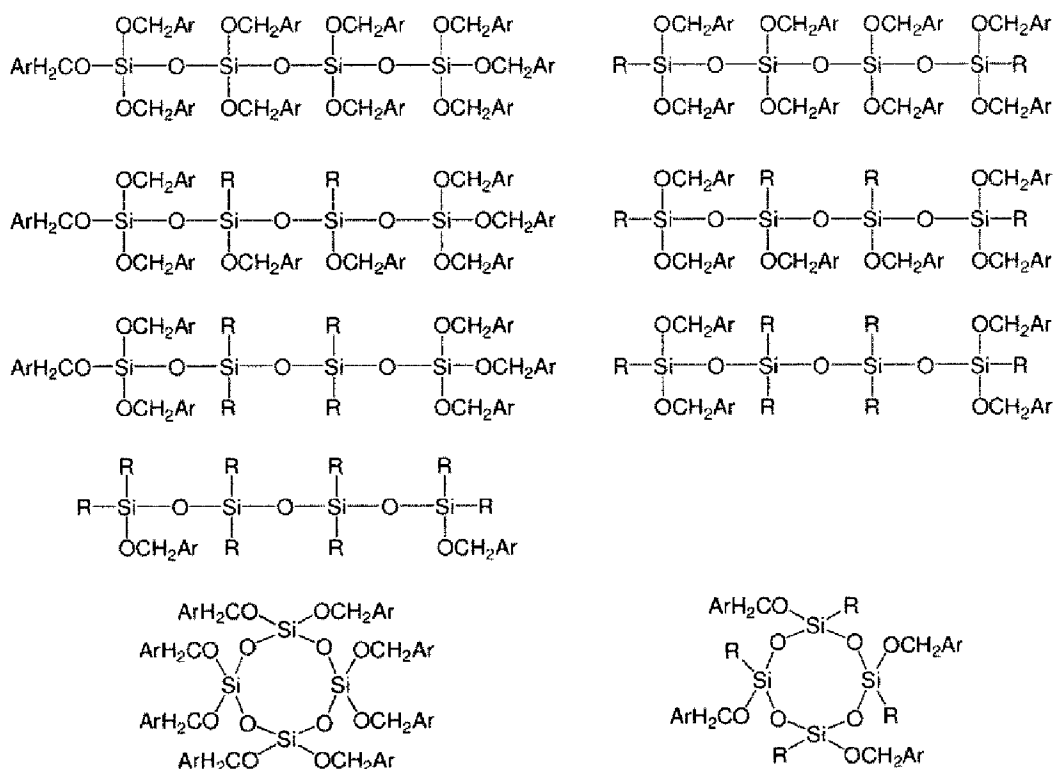
[化19]



(式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)

[0035] また、式(1)で表される構造を有するシロキサン化合物として、下記式で表されるテトラシロキサン化合物も挙げられる。

[化20]



(式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)

[0036] 水素添加工程は、触媒がパラジウム(Pd)元素と、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、及び金(Au)からなる群より選択される少なくとも1種の元素とを含有する固体触媒であることを特徴とするが、固体触媒の具体的な材料形態は特に限定されない。例えば、パラジウムと白金が触媒担体に担持されているもの、金属白金粒子にパラジウムが担持されたもの、金属パラジウム粒子と金属白金粒子の混合物等の何れの形態であってもよい。これらの中でも、比表面積が高いことから触媒担体に担持されているものが好ましい。

触媒担体は、触媒担体として使用される公知の材料を適宜採用することができるが、具体的には、活性炭、グラファイトカーボン、アセチレンブラック等の炭素材料、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、シリカアルミナ、酸化クロム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の金属酸化物が挙げ

られる。比表面積が高いことから活性炭等の炭素材料を触媒担体として使用することが好ましい。なお、触媒担体は多孔質材料であることがより好ましい。

[0037] 固体触媒におけるパラジウム（P d）元素と白金（P t）等の元素の組み合わせは、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、パラジウム（P d）元素と白金（P t）元素、パラジウム（P d）元素とルテニウム（R u）元素、パラジウム（P d）元素とロジウム（R h）、パラジウム（P d）元素とイリジウム（I r）、パラジウム（P d）元素と金（A u）、パラジウム（P d）元素と白金（P t）元素とルテニウム（R u）、パラジウム（P d）元素と白金（P t）元素とロジウム（R h）等の組み合わせが挙げられる。この中でも、良好な収率でシロキサン化合物を製造することができることから、パラジウム（P d）元素と白金（P t）元素の組み合わせが特に好ましい。

固体触媒が白金（P t）元素を含有する場合、白金（P t）元素のパラジウム（P d）元素に対する比率（質量比）は、通常0.0001以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上であり、通常1以下、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.15以下である。

固体触媒がルテニウム（R u）元素を含有する場合、ルテニウム（R u）元素のパラジウム（P d）元素に対する比率（質量比）は、通常0.0001以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上であり、通常1以下、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.15以下である。

固体触媒がロジウム（R h）元素を含有する場合、ロジウム（R h）元素のパラジウム（P d）元素に対する比率（質量比）は、通常0.0001以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上であり、通常1以下、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.15以下である。

固体触媒がイリジウム（I r）元素を含有する場合、イリジウム（I r）元素のパラジウム（P d）元素に対する比率（質量比）は、通常0.000

1 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上であり、通常 1 以下、好ましくは 0.25 以下、より好ましくは 0.15 以下である。

固体触媒が金 (Au) 元素を含有する場合、金 (Au) 元素のパラジウム (Pd) 元素に対する比率 (質量比) は、通常 0.0001 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上であり、通常 1 以下、好ましくは 0.25 以下、より好ましくは 0.15 以下である。

上記範囲内であると、良好な収率でシロキサン化合物を製造することができる。

[0038] 固体触媒におけるパラジウム (Pd) 元素等の含有量は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、固体触媒が炭素材料 (触媒担体) に担持されているものである場合、パラジウム (Pd) 元素の含有量は、通常 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上であり、通常 50 質量%以下、好ましくは 30 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下である。

固体触媒が白金 (Pt) 元素を含有し、炭素材料 (触媒担体) に担持されているものである場合の白金 (Pt) 元素の含有量は、通常 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上であり、通常 50 質量%以下、好ましくは 30 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下である。

固体触媒がルテニウム (Ru) 元素を含有し、炭素材料 (触媒担体) に担持されているものである場合のルテニウム (Ru) 元素の含有量は、通常 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上であり、通常 50 質量%以下、好ましくは 30 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下である。

固体触媒がロジウム (Rh) 元素を含有し、炭素材料 (触媒担体) に担持されているものである場合のロジウム (Rh) 元素の含有量は、通常 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上

であり、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

固体触媒がイリジウム（I r）元素を含有し、炭素材料（触媒担体）に担持されているものである場合のイリジウム（I r）元素の含有量は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

固体触媒が金（A u）元素を含有し、炭素材料（触媒担体）に担持されているものである場合の金（A u）元素の含有量は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

[0039] 固体触媒は、市販されているものであっても、或いは自ら調製したものであってもよい。例えば市販されているものとして、エヌ・イーケムキャット株式会社製A S C A - 2（P d 4.5質量%、P t 0.5質量%）等が挙げられる。

また、固体触媒の調製方法は、公知の方法を適宜採用することができ、例えばパラジウムと白金が触媒担体に担持されているものの場合、パラジウム塩を触媒担体に含浸した後、白金塩をさらに含浸する方法、パラジウム塩と白金塩を触媒担体に共沈する方法等が挙げられる。固体触媒の調製に使用する原料は、パラジウム（P d）等の塩化物、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、アンミン塩、アルカリ塩、有機錯体等が挙げられる。例えば、パラジウム（P d）源としては二価の塩化パラジウム、塩化パラジウム酸ナトリウム、塩化パラジウム酸カリウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム等が、白金（P t）源としては塩化白金酸、塩化白金酸カリウム等が、ルテニウム（R u）源としては塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム等が、ロジウム（R h）源としては塩化ロジウム、硫酸ロジウム等が、イリジウム（I r）源としては硫酸イリジウム、塩化イリジウム酸等が、金（A u）源としては塩化金酸

、亜硫酸金ナトリウム、酢酸金等が挙げられる。

[0040] 水素添加工程における固体触媒の使用量は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、パラジウム（Pd）元素の総量（物質質量）として表した場合、アリールメチルオキシ基換算で、通常0.1mol%以上、好ましくは0.5mol%以上、より好ましくは1.0mol%以上であり、通常15.0mol%以下、好ましくは10.0mol%以下、より好ましくは5.0mol%以下である。上記範囲内であると、良好な収率でシロキサン化合物を製造することができる。

[0041] 水素添加工程は、その他については特に限定されないが、無水条件で式（1）で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させて下記式（2）で表される構造を有するシロキサン化合物を生成する工程であることが好ましい。

なお、「無水条件」とは、原料として水や水分を含む化合物を使用しないこと、大気中の水分が混入しないように反応を進めること等のように反応系中に極力水分が含まれないように原料や反応を制御することを意味する。従って、例えば生成したシロキサン化合物が縮合して水が生成してしまうことがあるが、「無水条件」とは、このような水も含まれない完全な無水条件を意味するものではなく、反応系中に含まれる水の具体的濃度等も特に限定されないことを意味する。

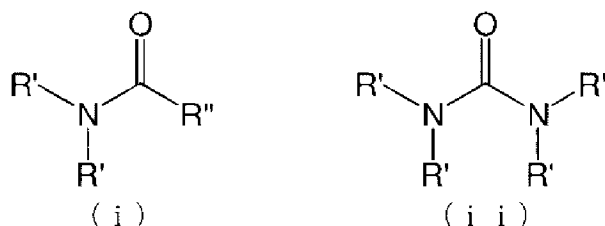
[0042] 水素添加工程は、溶媒を使用する工程であることが好ましい。

溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物、シクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素化合物、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール等のアルコール化合物、テトラヒドロフラン（THF）、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル化合物、酢酸エチル、酢酸*n*-アミル、乳酸エチル等のエステル化合物、塩化メチレン、クロロホルム、四

塩化炭素、テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン等のハロゲン化炭化水素化合物、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド（DMAc）、アセトアミド、テトラメチル尿素等のアミド化合物、アセトン、メチルエチルケトン、フェニルメチルケトン、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。なお、これらの反応溶媒は2種以上の混合物であってもよい。

この中でも、下記式（i）又は（ii）で表されるアミド化合物が挙げられる。なお、無水条件でシロキサン化合物を生成する反応において、テトラメチル尿素（Me₄Urea）等のアミド化合物のみを利用することにより、環化したシロキサン化合物を調製することが可能であることを前述したが、溶媒の選択によって環状のシロキサン化合物を選択的に製造することができる。

[化21]



（式（i）及び（ii）中、R' 及び R' ' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表す。但し、R' 及び／又は R' ' として、2以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。）

なお、R' と R' ' については、前述のものと同様である。

[0043] 水素添加工程は、アミン化合物の存在下で行われる工程であることが好ましい。「アミン化合物の存在下」とは、例えば式（1）で表される構造を有するシロキサン化合物や溶媒が含まれる溶液にアミン化合物が添加されていることを意味する。アミン化合物の存在下で反応させると、固体触媒に対し水素を作用させた際に生成する酸を中和して、シラノール基の縮合を抑制す

るため、良好な収率でシロキサン化合物を製造することができる。なお、「アミン化合物」は、アミノ基（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンの何れであってもよい。）を有するものであれば、具体的な種類は特に限定されないが（アミノ基とアミド結合の両方を有する化合物は、「アミド化合物」に分類するものとする。）、アニリン（ NH_2Ph ）、ジフェニルアミン（ NHPh_2 ）、ジメチルピリジン（ $\text{Me}_2\text{Py r}$ ）、ジ-*t e r t*-ブチルピリジン（ $\text{tBu}_2\text{Py r}$ ）、ピラジン（ Py r a z ）、トリフェニルアミン（ NPh_3 ）、トリエチルアミン（ Et_3N ）、ジ-イソプロピルエチルアミン（ $\text{iPr}_2\text{Et N}$ ）等が挙げられる。アミン化合物の中でも、アニリン（ NH_2Ph ）が特に好ましい。なお、組成物に含まれるアミン化合物は、1種類に限られず、2種類以上を含むものであってもよい。

アミン化合物の添加量（物質質量）は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、ベンジルオキシ基換算で、通常0.0001倍以上、好ましくは0.001倍以上、より好ましくは0.01倍以上であり、通常10.0倍以下、好ましくは2.0倍以下、より好ましくは1.0倍以下である。

[0044] 水素添加工程の温度条件は、通常 -80°C 以上、好ましくは -20°C 以上、より好ましくは 0°C 以上であり、通常 250°C 以下、好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 80°C 以下である。

水素添加工程の水素は、通常、水素ガスとして気相に存在するものであるが、水素圧（水素分圧）は、通常0.01気圧以上、好ましくは0.1気圧以上、より好ましくは1気圧以上であり、通常100気圧以下、好ましくは10気圧以下、より好ましくは5気圧以下である。

水素添加工程の反応時間は、通常0.1時間以上、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1.0時間以上であり、通常24時間以下、好ましくは12時間以下、より好ましくは6時間以下である。

上記範囲内であると、良好な収率でシロキサン化合物を製造することができる。

[0045] 水素添加工程における式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させる具体的な操作手順は、特に限定されず、公知の手順を適宜採用することができる。通常、反応容器に固体触媒と式（１）で表される構造を有するシロキサン化合物を投入して混合（溶媒、アミン化合物を含むものであってもよい。）、さらに反応容器内を水素ガスで置換して反応を行う。反応終了後、固体触媒を遠心分離若しくはフィルターで分離する、又はセライトやハイフロスーパーセル等で濾過し、シラノール化合物を取り出すことによって行うことができる。

[0046] 本発明の製造方法は、前述の水素添加工程を含むものであれば、その他については特に限定されず、例えば、水素添加工程で得られた生成物にアンモニウム塩を添加するアンモニウム塩添加工程（以下、「アンモニウム塩添加工程」と略す場合がある。）、水素添加工程で得られた生成物にアミド化合物を添加するアミド化合物添加工程（以下、「アミド化合物添加工程」と略す場合がある。）、水素添加工程で得られた生成物、アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又はアミド化合物添加工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらす凍結乾燥工程（以下、「凍結乾燥工程」と略す場合がある。）、水素添加工程で得られた生成物、アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又はアミド化合物添加工程で得られた生成物から貧溶媒法により結晶を析出させる結晶化工程（以下、「結晶化工程」と略す場合がある。）等を含むものであってもよい。以下、アンモニウム塩添加工程、アミド化合物添加工程、凍結乾燥工程、及び結晶化工程について詳細に説明する。

[0047] （アンモニウム塩添加工程）

アンモニウム塩添加工程は、水素添加工程で得られた生成物にアンモニウム塩を添加する工程であるが、アンモニウム塩の具体的種類、アンモニウム塩の使用量等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。なお、「アンモニウム塩」とは、アンモニウムイオンと対アニオンからなる化合物を意味し、アンモニウムイオンと対アニオンの構造は特に限定されないものとする。アンモニウム塩は、シラノール基の縮合を抑えるものと考え

られる。以下、具体例を挙げて説明する。

アンモニウムイオンとしては、テトラヒドロアンモニウムイオン (NH_4^+)、テトラメチルアンモニウムイオン (NMe_4^+)、テトラプロピルアンモニウムイオン (NPr_4^+)、テトラブチルアンモニウムイオン (NBu_4^+)、ベンジルトリブチルアンモニウムイオン (NBnBu_3^+)、トリブチル(メチル)アンモニウム (NBu_3Me^+) イオン、テトラペンチルアンモニウムイオン (NPe_4^+)、テトラヘキシルアンモニウムイオン (NHex_4^+)、テトラヘプチルアンモニウムイオン (NHep_4^+)、1-ブチル-1-メチルピロリジウムイオン (BuMePy_r^+)、メチルトリオクチルアンモニウムイオン (NMeOct_3^+)、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオン等が挙げられる。

対アニオンとしては、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、アセトキシイオン (AcO^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、アジ化物イオン (N_3^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、硫酸イオン (HSO_4^-) 等が挙げられる。

アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムクロリド (NBu_4Cl)、テトラブチルアンモニウムブロミド (NBu_4Br)、テトラペンチルアンモニウムクロリド (NPe_4Cl) が特に好ましい。なお、組成物に含まれるアンモニウム塩は、1種類に限られず、2種類以上を含むものであってもよい。

[0048] アンモニウム塩の使用量は、シロキサン化合物に対して物質量換算で、通常0倍より大きく、好ましくは1倍以上であり、通常10倍以下、好ましくは3倍以下、より好ましくは2倍以下である。

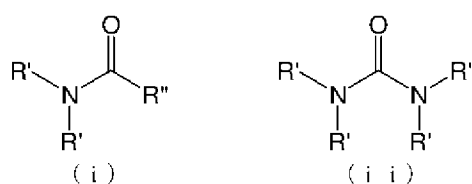
[0049] (アミド化合物添加工程)

アミド化合物添加工程は、水素添加工程で得られた生成物にアミド化合物を添加する工程であるが、アミド化合物の具体的種類、アミド化合物の使用量等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。なお、鎖

状のシロキサン化合物にアミド化合物を添加することにより、環化したシロキサン化合物を調製することが可能であることを前述したが、アミド化合物添加工程は環状のシロキサン化合物を製造するために利用することができる。

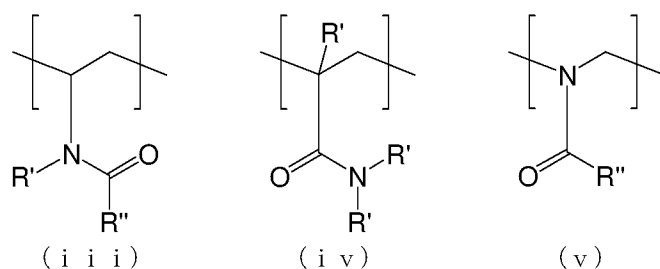
アミド化合物としては、前述した式 (i) 又は (ii) で表される化合物、式 (iii) ~ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも 1 種を有する高分子化合物等が挙げられる。

[化22]



(式 (i) 及び (ii) 中、R' 及び R' ' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。但し、R' 及び / 又は R' ' として、2 以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

[化23]



(式 (iii) ~ (v) 中、R' 及び R' ' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。但し、R' 及び / 又は R' ' として、2 以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

なお、式 (i) で表される化合物としては、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、2-ピロリドン、N-メチルピ

ロリドン、2-ピペリドン、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

式 (i i) で表される化合物としては、尿素、テトラメチル尿素 (Me_4Urea)、テトラフェニル尿素等が挙げられる。

式 (i i i) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルポリピロリドン、ポリビニルピペリドン、ポリビニルカプロラクタム等が挙げられる。

式 (i v) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリアクリルアミド、ポリ-N-メチルアクリルアミド、ポリ-N-エチルアクリルアミド、ポリ-N-エチルメタクリルアミド、ポリ-N-プロピルアクリルアミド、ポリ-N-プロピルメタクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルメタクリルアミド、ポリ-N-エチルメチルアクリルアミド、ポリ-N-ジエチルアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルメチルアクリルアミド、ポリ-N-メチルプロピルアクリルアミド、ポリ-N-シクロプロピルアクリルアミド、ポリ-N-シクロペンチルアクリルアミド等が挙げられる。

式 (v) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリ-2-メチルオキサゾリン、ポリ-2-エチルオキサゾリン、ポリ-2-プロピルオキサゾリン等が挙げられる。

アミド化合物としては、尿素、テトラメチル尿素、ポリビニルピロリドン、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドが特に好ましい。なお、組成物に含まれるアミド化合物は、1種類に限られず、2種類以上を含むものであっても良い。

[0050] アミド化合物の使用量は、シロキサン化合物に対してアミド結合の総物質質量換算で、通常0倍よりも大きく、好ましくは1倍量以上であり、通常900倍以下、好ましくは450倍以下、より好ましくは150倍以下、さらに好ましくは10倍以下、特に好ましくは6倍以下である。

[0051] (凍結乾燥工程)

凍結乾燥工程は、水素添加工程で得られた生成物、アンモニウム塩添加工

程で得られた生成物、又はアミド化合物添加工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらす工程であるが、凍結温度、乾燥温度、乾燥圧力、乾燥時間等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。以下、具体例を挙げて説明する。

凍結温度は、アンモニウム塩添加工程、又はアミド添加工程等で得られた生成物が凍結する温度であれば特に限定されないが、通常 10°C 以下、好ましくは 0°C 以下、より好ましくは -20°C 以下であり、通常 -196°C 以上、好ましくは -150°C 以上、より好ましくは -100°C 以上である。

乾燥温度は、通常 10°C 以下、好ましくは 0°C 以下、より好ましくは -20°C 以下であり、通常 -196°C 以上、好ましくは -150°C 以上、より好ましくは -100°C 以上である。

乾燥圧力は、通常 100 Pa 以下、好ましくは 20 Pa 以下、より好ましくは 3 Pa 以下であり、通常 10^{-5} Pa 以上、好ましくは 0.01 Pa 以上、より好ましくは 1 Pa 以上である。

乾燥時間は、通常 200 時間以下、好ましくは 100 時間以下、より好ましくは 50 時間以下であり、通常 1 時間以上、好ましくは 5 時間以上、より好ましくは 10 時間以上である。

[0052] (結晶化工程)

結晶化工程は、水素添加工程で得られた生成物、アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又はアミド化合物添加工程で得られた生成物から貧溶媒法により結晶を析出させる工程であるが、使用する溶媒、結晶化時間（静置時間）等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。以下、具体例を挙げて説明する。

使用する溶媒の沸点は、通常 0°C 以上、好ましくは 10°C 以上、より好ましくは 30°C 以上であり、通常 300°C 以下、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 100°C 以下である。

使用する溶媒としては、ジエチルエーテル (Et_2O)、 N ， N －ジメチルアセトアミド、 N ， N －ジメチルホルムアミド、 N －メチルアセトアミド、

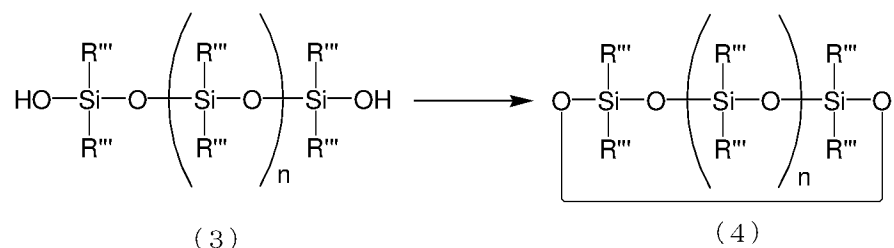
ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラメチル尿素等が挙げられる。

結晶化時間（静置時間）は、通常720時間以下、好ましくは240時間以下、より好ましくは50時間以下であり、通常1時間以上、好ましくは5時間以上、より好ましくは10時間以上である。

[0053] ＜シロキサン化合物の製造方法2＞

本発明の別の一態様であるシロキサン化合物の製造方法は、アミド化合物の存在下、下記式（3）で表されるシロキサン化合物から下記式（4）で表されるシロキサン化合物を生成する環化工程（以下、「環化工程」と略す場合がある。）を含むことを特徴とする。

[化24]



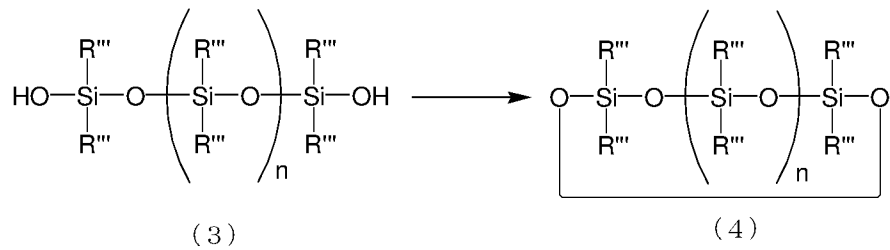
（式（3）及び（4）中、R' ' ' はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、又は炭素数1～20の炭化水素基を、nは1～10の整数を表す。

）

前述のように、本発明者らは鎖状のシロキサン化合物にアミド化合物を添加することによって、環化したシロキサン化合物を調製することが可能であることを見出しており、環化工程を含むシロキサン化合物の製造方法も本発明の一態様である。なお、環化工程を含むシロキサン化合物の製造方法も、環化工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらず凍結乾燥工程を含むことが好ましい。凍結乾燥工程については、前述のものと同様である。

[0054] 環化工程は、アミド化合物の存在下、式（3）で表されるシロキサン化合物から式（4）で表されるシロキサン化合物を生成する工程であるが、式（3）で表される化合物に特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

[化25]



(式(3)及び(4)中、R' ' 'はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、又は炭素数1～20の炭化水素基を、nは1～10の整数を表す。)

R' ' 'はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、又は炭素数1～20の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」は前述のものと同義である。

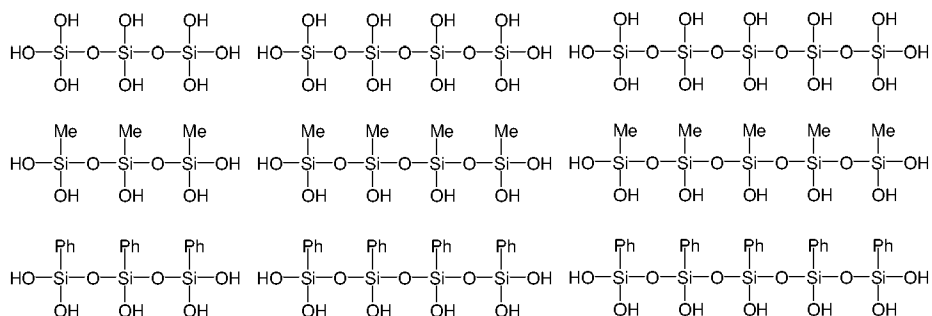
R' ' 'が炭化水素基である場合の炭素数は、好ましくは8以下、より好ましくは7以下、さらに好ましくは6以下、特に好ましくは4以下である。

R' ' 'としては、水素原子(—H)、ヒドロキシル基(—OH)、メチル基(—Me)、エチル基(—Et)、n-プロピル基(—ⁿPr)、i-プロピル基(—ⁱPr)、n-ブチル基(—ⁿBu)、t-ブチル基(—^tBu)、n-ヘキシル基(—ⁿHex)、シクロヘキシル基(—^cHex)、フェニル基(—Ph)、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基等が挙げられるが、水素原子、ヒドロキシル基、メチル基が特に好ましい。

nは1～10の整数であるが、好ましくは4以下、より好ましくは2以下である。

[0055] 式(3)で表されるシロキサン化合物として、下記式で表されるトリシロキサン化合物も挙げられる。

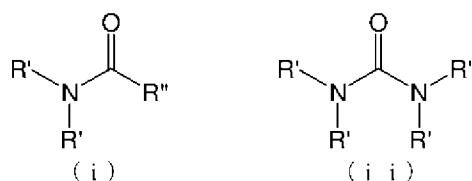
[化26]



[0056] 環化工程における式（３）で表されるシロキサン化合物から式（４）で表されるシロキサン化合物を生成する具体的な操作手順は、特に限定されないが、式（３）で表されるシロキサン化合物を含む組成物にアミド化合物を添加することによって行うことが挙げられる。

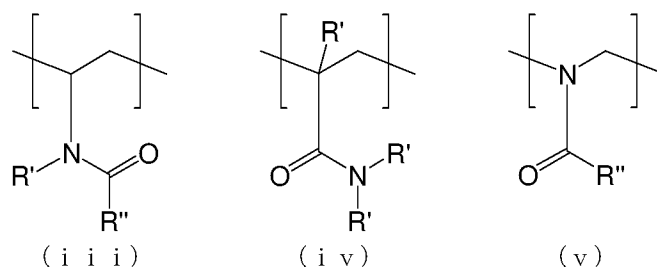
[0057] 環化工程は、アミド化合物の存在下、式（３）で表されるシロキサン化合物から式（４）で表されるシロキサン化合物を生成する工程であるが、アミド化合物としては、下記式（i）又は（i i）で表される化合物のほか、下記式（i i i）～（v）で表される繰り返し構造の少なくとも１種を有する高分子化合物が挙げられる。

[化27]



（式（i）及び（i i）中、R' 及びR' ' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基を表す。但し、R' 及び／又はR' ' として、２以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。）

[化28]



(式 (i i i) ~ (v) 中、 R' 及び R'' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。但し、 R' 及び $\diagup$ 又は R'' として、2 以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

なお、式 (i) で表される化合物としては、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、2-ピペリドン、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

式 (i i) で表される化合物としては、尿素、テトラメチル尿素 (Me_4Urea)、テトラフェニル尿素等が挙げられる。

式 (i i i) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルポリピロリドン、ポリビニルピペリドン、ポリビニルカプロラクタム等が挙げられる。

式 (i v) で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリアクリルアミド、ポリ-N-メチルアクリルアミド、ポリ-N-エチルアクリルアミド、ポリ-N-エチルメタクリルアミド、ポリ-N-プロピルアクリルアミド、ポリ-N-プロピルメタクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルメタクリルアミド、ポリ-N-エチルメチルアクリルアミド、ポリ-N-ジエチルアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルメチルアクリルアミド、ポリ-N-メチルプロピルアクリルアミド、ポリ-N-シクロプロピルアクリルアミド、ポリ-N-シクロペンチルアクリルアミド等が挙げられる。

式（v）で表される繰り返し構造のみからなる高分子化合物としては、ポリ-2-メチルオキサゾリン、ポリ-2-エチルオキサゾリン、ポリ-2-プロピルオキサゾリン等が挙げられる。

アミド化合物としては、尿素、テトラメチル尿素、ポリビニルピロリドン、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドが特に好ましい。なお、組成物に含まれるアミド化合物は、1種類に限られず、2種類以上を含むものであっても良い。

[0058] アミド化合物の使用量は、シロキサン化合物に対してアミド結合の総物質量換算で、通常0倍よりも大きく、好ましくは1倍量以上であり、通常900倍以下、好ましくは450倍以下、より好ましくは150倍以下、さらに好ましくは10倍以下、特に好ましくは6倍以下である。

実施例

[0059] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0060] <合成例1：ヘキサベンジルオキシジシロキサン（ $\text{Si}(\text{OBn})_3)_2\text{O}$ の合成>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコにベンジルアルコール（23.8g、220.1mmol）、トリエチルアミン（22.3g、220.4mmol）、ジメチルアミノピリジン（42.8mg、0.35mmol）を入れ、ジクロロメタン300mlで希釈した。これを0℃まで冷却し、ヘキサクロロジシロキサン（9.9g、34.8mmol）を2時間かけて滴下した。滴下後室温で20時間攪拌し、ジクロロメタンを留去し、ヘキサン溶液として分液することで、前駆体であるヘキサベンジルオキシジシロキサンを収率57%（14.1g）で得た。

[0061] <合成例2：テトラベンジルオキシシラン（ $\text{Si}(\text{OBn})_4$ ）の合成>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコにベンジルアルコール（64.3g、594.6mmol）、トリエチルアミン（60.2g、594.9mmol）

）、ジメチルアミノピリジン（177.2 mg、1.45 mmol）を入れジクロロメタン500 mLで希釈した。これを0℃まで冷却し、テトラクロロシラン（24.6 g、145 mmol）を4時間かけて滴下した。滴下後室温で12時間攪拌し、ジクロロメタンを留去し、ヘキサン溶液として分液することで、前駆体であるテトラベンジルオキシシランを収率87%（57.7 g）で得た。

[0062] <合成例3：オクタベンジルオキシトリシロキサン（ $(\text{BnO})_3\text{SiOSi}(\text{OBn})_2\text{OSi}(\text{OBn})_3$ ）の合成>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコにベンジルアルコール（22.0 g、203.4 mmol）、トリエチルアミン（20.6 g、203.6 mmol）、ジメチルアミノピリジン（29.9 mg、0.24 mmol）を入れ、ジクロロメタン300 mLで希釈した。これを0℃まで冷却し、オクタクロロトリシロキサン（9.8 g、24.5 mmol）を2時間かけて滴下した。滴下後室温で24時間攪拌し、ジクロロメタンを留去し、ヘキサン溶液として分液することで、前駆体であるオクタベンジルオキシトリシロキサンを収率26%（6.3 g）で得た。

[0063] <実施例1>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で2.0 mol%のエヌ・イーケムキャット株式会社製ASCA-2（Pd 4.5質量%、Pt 0.5質量%）42.6 mg、及び合成例1で得られたヘキサベンジルオキシジシロキサン（107.2 mg、0.150 mmol）を入れ、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）1.6 mLを加えた。水素ガスで置換し、室温で2.0時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。

^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si -NMR（DMAc/THF- d_8 ：-80.5 ppm）で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表1に示す。

[0064] <実施例2>

N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) をN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表1に示す。

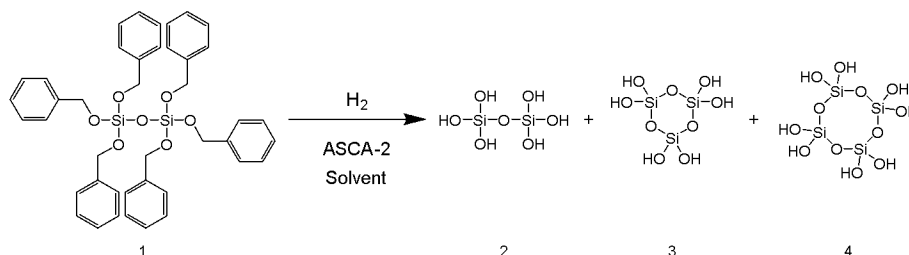
[0065] <実施例 3>

N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) をテトラメチル尿素 (Me₄Urea) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表 1 に示す。

[0066] <实施例4>

ジメチルアセトアミド (DMAc) を N-メチルアセトアミド (MAc) 1.44 ml と N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 0.16 ml の混合溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法によって反応を行った。¹H、¹³C、²⁹Si-NMR (MAc + DMAc / THF-d₈: -80.8 ppm) で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表 1 に示す。

[0067] [化29]



[0068] [表1]

表 1

	反応溶媒	ASCA-2 使用量 [mol %]	転化率 [%]	2 収率 [%]	3 収率 [%]	4 収率 [%]
実施例 1	DMA c	2.0	100	43	17	12
実施例 2	DMF	2.0	100	0	4	35
実施例 3	Me ₄ Urea	2.0	100	40	15	17
実施例 4	MMA c + DMA c	2.0	100	96	1	0

[0069] <実施例 5>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で3.5 mo

1%のエヌ・イーケムキャット株式会社製ASCA-2 (Pd 4.5質量%、Pt 0.5質量%) 74.6 mg、及び合成例1で得られたヘキサベンジルオキシジシロキサン (107.2 mg、0.150 mmol) を入れ、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が0.035倍のアニン (NH₂Ph、2.9 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で2.0時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。

¹H (DMAc/THF-d₈: 5.8 ppm)、¹³C、²⁹Si-NMR (DMAc/THF-d₈: -80.5 ppm) で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表2に示す。

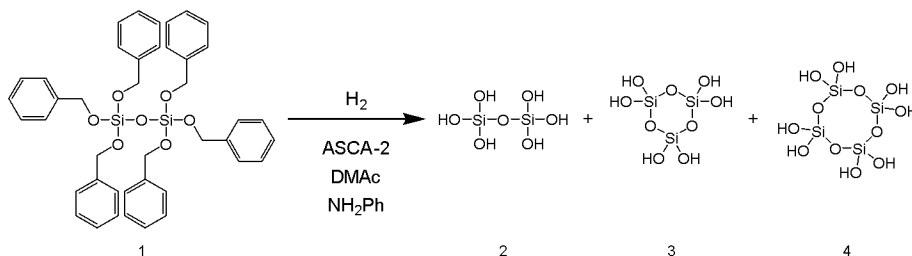
[0070] <実施例6>

アニン (NH₂Ph) をベンジルオキシ基換算で0.052倍の物質量に変更した以外は、実施例5と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表2に示す。

[0071] <実施例7>

アニン (NH₂Ph) をベンジルオキシ基換算で0.070倍の物質量に変更した以外は、実施例5と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表2に示す。

[0072] [化30]



[0073]

[表2]

表 2

	ASCA-2 使用量 [mol %]	NH ₂ Ph 添加量 [アミン/ ベンジルオキシ 基]	転化率 [%]	2 収率 [%]	3 収率 [%]	4 収率 [%]
実施例 5	3.5	0.035	100	87	3	2
実施例 6	3.5	0.052	100	94	1	0
実施例 7	3.5	0.070	100	86	0	0

[0074] <実施例 8>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 74.5 mg、及び合成例 1 で得られたヘキサベンジルオキシジシロキサン (107.2 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me₄Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.026 倍のアニリン (NH₂Ph、2.2 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。

¹H、¹³C、²⁹Si-NMR (Me₄Urea/THF-d₈: -80.0 ppm) で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表 3 に示す。

[0075] <実施例 9>

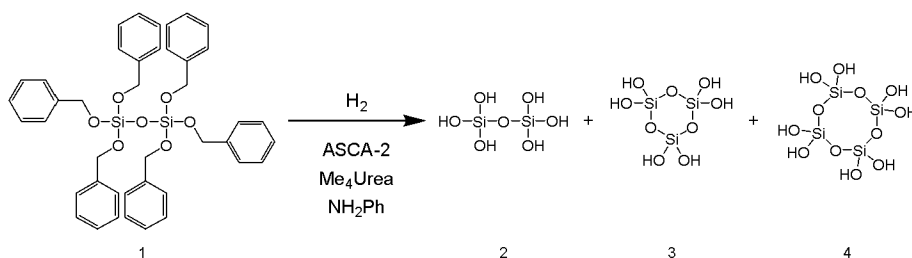
アニリン (NH₂Ph) をベンジルオキシ基換算で 0.035 倍の物質量に変更した以外は、実施例 8 と同様の方法によって反応を行った。¹H (Me₄Urea/THF-d₈: 5.4 ppm)、¹³C、²⁹Si-NMR (Me₄Urea/THF-d₈: -79.9 ppm) で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表 3 に示す。

[0076] <実施例 10>

アニリン (NH₂Ph) をベンジルオキシ基換算で 0.043 倍の物質量に

変更した以外は、実施例 8 と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表 3 に示す。

[0077] [化31]



[0078] [表3]

表 3

	ASCA-2 使用量 [m o l %]	NH ₂ Ph 添加量 [アミン/ ベンジルオキシ 基]	転化率 [%]	2 収率 [%]	3 収率 [%]	4 収率 [%]
実施例 8	3.5	0.026	100	82	3	4
実施例 9	3.5	0.035	100	95	0	0
実施例 10	3.5	0.043	100	62	1	1

[0079] <実施例 11>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 m o l % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 99.4 m g、及び合成例 3 で得られたオクタベンジルオキシトリシロキサン (146.0 m g、0.150 m m o l) を入れ、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.6 m l とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.026 倍のアニリン (NH₂Ph、2.9 m g) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。

¹H (DMAc/THF-d₈: 6.6 p p m)、¹³C、²⁹Si-NMR (DMAc/THF-d₈: -83.0 p p m) で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表 4 に示す。

[0080] <実施例 12>

アニリン (NH_2Ph) をベンジルオキシ基換算で 0.035 倍の物質質量に変更した以外は、実施例 11 と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表 4 に示す。

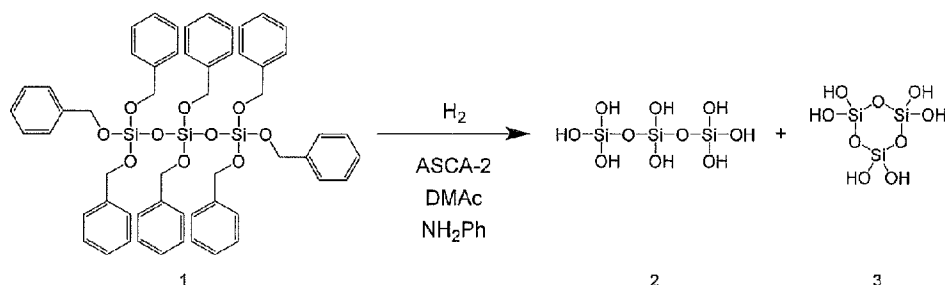
[0081] <実施例 13>

アニリン (NH_2Ph) をベンジルオキシ基換算で 0.053 倍の物質質量に変更した以外は、実施例 11 と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表 4 に示す。

[0082] <実施例 14>

アニリン (NH_2Ph) をベンジルオキシ基換算で 0.070 倍の物質質量に変更した以外は、実施例 11 と同様の方法によって反応を行った。生成物等の収率の結果等を表 4 に示す。

[0083] [化32]



[0084] [表4]

表 4

	ASCA-2 使用量 [mol %]	NH_2Ph 添加量 [アミン/ ベンジルオキシ 基]	転化率 [%]	2 収率 [%]	3 収率 [%]
実施例 11	3.5	0.026	100	3	94
実施例 12	3.5	0.035	100	15	79
実施例 13	3.5	0.053	100	47	32
実施例 14	3.5	0.070	100	41	11

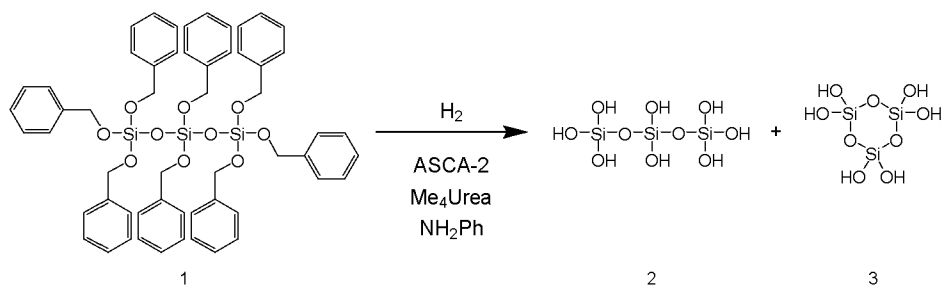
[0085] <実施例 15>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%

、Pt 0.5質量%) 99.4 mg、及び合成例3で得られたオクタベンジルオキシトリシロキサン (146.0 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me_4Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が0.018倍のアニリン (NH_2Ph 、2.0 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で2.0時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。

^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si -NMR ($\text{Me}_4\text{Urea}/\text{THF}-d_8$: -82.7 ppm) で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が生成していることが確認された。生成物等の収率の結果等を表5に示す。

[0086] [化33]



[0087] [表5]

表 5

	ASCA-2 使用量 [mol %]	NH_2Ph 添加量 [アミン/ ベンジルオキシ 基]	転化率 [%]	2 収率 [%]	3 収率 [%]
実施例 15	3.5	0.018	100	2	95

[0088] <実施例 16>

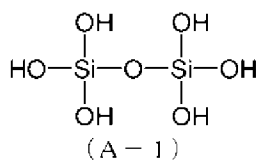
磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で3.5 mol %のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5質量%、Pt 0.5質量%) 74.5 mg、及び合成例1で得られたヘキサベンジルオキシジシロキサン (107.2 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me_4Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が0.035倍のアニリン (NH_2Ph 、2.9 mg) を加えた。水素ガスで

置換し、室温で2.0時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過し得た。この中にヘキサベンジルオキシジシロキサン換算で物質量が3.0倍のテトラブチルアンモニウムクロリド (Bu_4NCl 、125.1mg) とテトラメチル尿素 (Me_4Urea) 14.4ml を加え、ジシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物を、液体窒素 (-196°C) を用いて凍結させて、減圧下でテトラメチル尿素等を昇華させる真空凍結乾燥を行った (凍結乾燥工程 (1) 減圧度 $1\sim3\text{Pa}$ 、棚温度 -40°C 、保持時間 12 時間、凍結乾燥工程 (2) 減圧度 $1\sim3\text{Pa}$ 、棚温度 -40°C から -15°C まで 12 時間かけて昇温、凍結乾燥工程 (3) 減圧度 $1\sim3\text{Pa}$ 、 -15°C 、保持時間 18 時間)。乾燥終了後、ガラスバイアル中を不活性ガスで置換し、ゴム栓で封栓することで、粉末状のジシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 161.8mg を得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.1ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -80.1ppm) 及び IR で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 6 に、組成物の IR 分析の結果を図 1 に示す。

[0089] [化34]



[0090] [表6]

表 6

		式 (A-1) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 16	凍結乾燥 工程前	1.5	0	0	93.4	5.1
	凍結乾燥 工程後	15.3	0	77.3	6.5	0.9

[0091] <実施例 1 7>

テトラブチルアンモニウムクロリドの添加量をヘキサベンジルオキシジシロキサン換算で物質量が4.0倍に変更した以外は、実施例16と同様の方法によって粉末状のジシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物211.5mgを得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.1ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -80.0ppm) 及びIRで分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表7に、組成物のIR分析の結果を図2に示す。

[0092] [表7]

表7

		式(A-1)で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例17	凍結乾燥 工程後	11.7	0	78.9	8.8	0.6

[0093] <実施例 1 8>

テトラブチルアンモニウムクロリドをポリビニルピロリドンに変更し、ポリビニルピロリドンの添加量をヘキサベンジルオキシジシロキサン換算で物質量が3.0倍に変更した以外は、実施例16と同様の方法によって粉末状のジシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物186.2mgを得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.0ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -80.6ppm) 及びIRで分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成物のIR分析の結果を図3に示す。

[0094] <実施例 1 9>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で3.5mol%のエヌ・イーケムキャット株式会社製ASCA-2 (Pd 4.5質量%、Pt 0.5質量%) 74.5mg、及び合成例1で得られたヘキサベンジ

ルオキシジシロキサン（107.2 mg、0.150 mmol）を入れ、テトラメチル尿素（Me₄Urea）1.6 mlとベンジルオキシ基換算で物質量が0.035倍のアニン（NH₂Ph、2.9 mg）を加えた。水素ガスで置換し、室温で2.0時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中に構造安定化剤としてヘキサベンジルオキシジシロキサン換算で物質量が2.0倍のテトラブチルアンモニウムクロリド（Bu₄NCl、83.4 mg）とテトラメチル尿素（Me₄Urea）0.8 mlを加え、ジシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物（溶液）を得た。

この組成物にジエチルエーテル（Et₂O）3.7 gを添加して混合し、−40℃で90時間静置することで結晶を析出させた。この結晶をジエチルエーテルで洗浄し、ジシロキサンヘキサオールを含んだ組成物（結晶）90.0 mgを得た。

この組成物を¹H-NMR（DMF-d₇/THF-d₈：6.1 ppm）、¹³C、²⁹Si-NMR（DMF-d₇/THF-d₈：−80.1 ppm）、IR及びX線結晶構造解析で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表8に、組成物のIR分析の結果を図4に示す。

[0095] [表8]

表8

		式（A-1）で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例19	結晶化 工程後	23.9	0	76.1	0	0

[0096] <実施例20>

−40℃で90時間静置を室温で90時間静置に変更した以外は、実施例19と同様の方法によって結晶を析出させた。この結晶をジエチルエーテルで洗浄し、ジシロキサンヘキサオールを含んだ組成物（結晶）51.7 mgを得た。

この組成物を¹H-NMR（DMF-d₇/THF-d₈：6.1 ppm）、

^{13}C 、 ^{29}Si -NMR (DMF- d_7 /THF- d_8 : -80.1 ppm)、IR 及び X 線結晶構造解析で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 9 に、組成物の IR 分析の結果を図 5 に示す。

[0097] [表9]

表 9

		式 (A-1) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 20	結晶化 工程後	23.9	0	76.1	0	0

[0098] <実施例 21>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 74.5 mg、及び合成例 1 で得られたヘキサベンジルオキシジシロキサン (107.2 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me_4Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.035 倍のアニリン (NH_2Ph 、2.9 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中に構造安定化剤としてヘキサベンジルオキシジシロキサン換算で物質量が 2.0 倍のテトラブチルアンモニウムブロミド (Bu_4NBr 、96.7 mg) を加え、ジシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物にジエチルエーテル (Et_2O) 2.7 g を添加して混合し、-40°C で 570 時間静置することで結晶を析出させた。この結晶をジエチルエーテルで洗浄し、ジシロキサンヘキサオールを含んだ組成物 (結晶) 82.6 mg を得た。

この組成物を ^1H -NMR (DMF- d_7 /THF- d_8 : 6.1 ppm)、 ^{13}C 、 ^{29}Si -NMR (DMF- d_7 /THF- d_8 : -80.5 ppm)、IR 及び X 線結晶構造解析で分析したところ、ジシロキサンヘキサオール等

が含まれていることが確認された。この組成を表 10 に、組成物の I R 分析の結果を図 6 に示す。

[0099] [表10]

表 10

実施例 2 1	結晶化 工程後	式 (A-1) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
		21.3	0	78.7	0	0

[0100] <実施例 2 2>

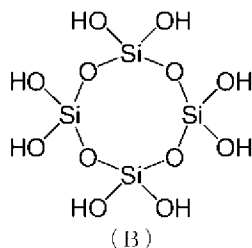
磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 2.0 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 28.6 mg、及び合成例 2 で得られたテトラベンジルオキシシラン (69.0 mg、0.151 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me₄Urea) 1.6 ml を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中に構造安定化剤としてテトラベンジルオキシシラン換算で物質量が 1.0 倍のテトラブチルアンモニウムクロリド (Bu₄NCl、41.7 mg) を加え、環状テトラシロキサンオクタオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物にジエチルエーテル (Et₂O) 2.9 g を添加して混合し、室温で 120 時間静置することで結晶を析出させた。この結晶をジエチルエーテルで洗浄し、環状テトラシロキサンオクタオールを含んだ組成物 (結晶) 10.5 mg を得た。

この組成物を ¹H-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: 6.4 ppm)、¹³C、²⁹Si-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: -88.9 ppm)、I R 及び X 線結晶構造解析で分析したところ、環状テトラシロキサンオクタオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 11 に、組成物の I R 分析の結果を図 7 に示す。

[0101]

[化35]



[0102] [表11]

表 1 1

		式(B)で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 2	結晶化 工程後	18.9	0	67.1	14	0

[0103] <実施例 2 3>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 1.3 mol %のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 28.8 mg、及び合成例 2 で得られたテトラベンジルオキシシラン (103.1 mg、0.226 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me₄Urea) 1.6 ml を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中に構造安定化剤としてテトラベンジルオキシシラン換算で物質量が 1.0 倍のテトラブチルアンモニウムクロリド (Bu₄NCl、63.0 mg) を加え、環状テトラシロキサンオクタオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物にジエチルエーテル (Et₂O) 2.5 g を添加して混合し、-40℃で 90 時間静置することで結晶を析出させた。この結晶をジエチルエーテルで洗浄し、環状テトラシロキサンオクタオールを含んだ組成物 (結晶) 4.9 mg を得た。

この組成物を ¹H-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: 6.4 ppm)、¹³C、²⁹Si-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: -88.9 ppm)、IR で分析したところ、環状テトラシロキサンオクタオール等が含まれてい

ることが確認された。この組成を表 1 2 に、組成物の I R 分析の結果を図 8 に示す。

[0104] [表12]

表 1 2

		式 (B) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 3	結晶化 工程後	21.9	0	77.9	0.2	0

[0105] <実施例 2 4>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 2. 0 m o l % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 A S C A - 2 (P d 4. 5 質量%、P t 0. 5 質量%) 4 3. 0 m g、及び合成例 1 で得られたヘキサベンジルオキシジシロキサン (1 0 7. 2 m g、0. 1 5 0 m m o l) を入れ、テトラメチル尿素 (M e ₄ U r e a) 1. 6 m l を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2. 0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中に構造安定化剤としてヘキサベンジルオキシジシロキサン換算で物質量が 2. 0 倍のテトラブチルアンモニウムクロリド (B u ₄ N C l、8 3. 4 m g) を加え、環状テトラシロキサンオクタオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物にジエチルエーテル (E t ₂ O) 2. 3 g を添加して混合し、室温で 9 0 時間静置することで結晶を析出させた。この結晶をジエチルエーテルで洗浄し、環状テトラシロキサンオクタオールを含んだ組成物 (結晶) 5 1. 9 m g を得た。

この組成物を ¹ H - N M R (D M F - d ₇ / T H F - d ₈ : 6. 4 p p m)、¹³ C、²⁹ S i - N M R (D M F - d ₇ / T H F - d ₈ : - 8 8. 9 p p m)、I R 及び X 線結晶構造解析で分析したところ、環状テトラシロキサンオクタオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 1 3 に、組成物の I R 分析の結果を図 9 に示す。

[0106]

[表13]

表 1 3

		式 (B) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 4	結晶化 工程後	18.9	0	67.1	14	0

[0107] <実施例 2 5>

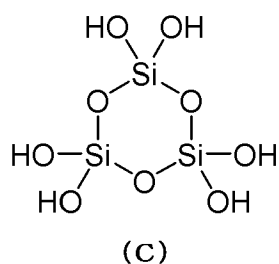
磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 99.4 mg、及び合成例 3 で得られたオクタベンジルオキシトリシロキサン (146.0 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me_4Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.018 倍のアニリン (NH_2Ph 、2.0 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中にオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が 6.0 倍のテトラブチルアンモニウムクロリド (Bu_4NCl 、250.2 mg) とテトラメチル尿素 (Me_4Urea) 23.4 ml を加え、環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物を、液体窒素 (-196°C) を用いて凍結させて、減圧下でテトラメチル尿素等を昇華させる真空凍結乾燥を行った (凍結乾燥工程 (1) 減圧度 1 ~ 3 Pa, 棚温度 -40°C , 保持時間 24 時間、凍結乾燥工程 (2) 減圧度 1 ~ 3 Pa, 棚温度 -40°C から -15°C まで 72 時間かけて昇温、凍結乾燥工程 (3) 減圧度 1 ~ 3 Pa, -15°C , 保持時間 12 時間)。乾燥終了後、ガラスバイアル中を不活性ガスで置換し、ゴム栓で封栓することで、粉末状の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 344.2 mg を得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.7 ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -81.2 ppm) 及び IR で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれてい

ることが確認された。この組成を表 1 4 に、組成物の I R 分析の結果を図 1 0 に示す。

[0108] [化36]



[0109] [表14]

表 1 4

		式 (C) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 5	凍結乾燥 工程後	8.9	0	75.4	13.9	1.8

[0110] <実施例 2 6>

テトラブチルアンモニウムクロリドをテトラヘキシルアンモニウムクロリドに変更し、テトラヘキシルアンモニウムクロリドの添加量をオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が 2. 0 倍に変更した以外は、実施例 2 5 と同様の方法によって粉末状の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 1 8 9. 5 m g を得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6. 6 p p m)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -8 1. 4 p p m) 及び I R で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 1 5 に、組成物の I R 分析の結果を図 1 1 に示す。

[0111]

[表15]

表 1 5

		式 (C) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 6	凍結乾燥 工程後	12.7	0	61.1	24.6	1.6

[0112] <実施例 2 7>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 99.4 mg、及び合成例 3 で得られたオクタベンジルオキシトリシロキサン (146.0 mg、0.150 mmol) を入れ、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.035 倍のアニン (NH₂Ph、3.9 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中に構造安定化剤としてオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が 1.0 倍のテトラブチルアンモニウムクロリド (Bu₄NCl、41.7 mg) を加え、環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物にジエチルエーテル (Et₂O) 3.3 g を添加して混合し、-40℃で 72 時間静置することで液状物質を析出させた。この液状物質をジエチルエーテルで洗浄し、環状トリシロキサンヘキサオールを含んだ組成物 (液状) 40.1 mg を得た。

この組成物を ¹H-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: 6.7 ppm)、¹³C、²⁹Si-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: -81.9 ppm)、IR で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 16 に、組成物の IR 分析の結果を図 12 に示す。

[0113]

[表16]

表 1 6

		式 (C) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 7	結晶化 工程後	20.1	0	32.6	40.9	6.4

[0114] <実施例 2 8>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 99.4 mg、及び合成例 3 で得られたオクタベンジルオキシトリシロキサン (146.0 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me_4Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.018 倍のアニリン (NH_2Ph 、2.0 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中にテトラメチル尿素 (Me_4Urea) 14.4 ml を加え、環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物を、液体窒素 (-196°C) を用いて凍結させて、減圧下でテトラメチル尿素等を昇華させる真空凍結乾燥を行った (凍結乾燥工程 (1) 減圧度 1 ~ 3 Pa, 棚温度 -40°C , 保持時間 168 時間)。乾燥終了後、ガラスバイアル中を不活性ガスで置換し、ゴム栓で封栓することで、固体状 (微結晶含有) の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 75.0 mg を得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.8 ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -82.9 ppm) 及び IR 及び X 線結晶構造解析で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 17 に、組成物の IR 分析の結果を図 13 に示す。

[0115]

[表17]

表 1 7

		式 (C) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 8	凍結乾燥 工程後	45.6	0	0	53.0	1.4
	微結晶	50.3	0	0	49.7	0

[0116] <実施例 2 9>

磁気攪拌子を備えた二口フラスコに、ベンジルオキシ基換算で 3.5 mol % のエヌ・イーケムキャット株式会社製 ASCA-2 (Pd 4.5 質量%、Pt 0.5 質量%) 99.4 mg、及び合成例 3 で得られたオクタベンジルオキシトリシロキサン (146.0 mg、0.150 mmol) を入れ、テトラメチル尿素 (Me₄Urea) 1.6 ml とベンジルオキシ基換算で物質量が 0.018 倍のアニリン (NH₂Ph、2.0 mg) を加えた。水素ガスで置換し、室温で 2.0 時間反応させた。その後、触媒をフィルターでろ過した。この中にオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が 2.0 倍の尿素 (Urea、18.0 mg) とテトラメチル尿素 (Me₄Urea) 14.4 ml を加え、環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 (溶液) を得た。

この組成物を、液体窒素 (−196℃) を用いて凍結させて、減圧下でテトラメチル尿素等を昇華させる真空凍結乾燥を行った (凍結乾燥工程 (1) 減圧度 1~3 Pa, 棚温度 −40℃, 保持時間 168 時間)。乾燥終了後、ガラスバイアル中を不活性ガスで置換し、ゴム栓で封栓することで、固体状の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 107.6 mg を得た。

この組成物を ¹H-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: 6.9 ppm)、¹³C、²⁹Si-NMR (DMF-d₇/THF-d₈: −82.9 ppm) 及び IR で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 18 に、組成物の IR 分析の結果を図 1

4 に示す。

[0117] [表18]

表 1 8

		式 (C) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 2 9	凍結乾燥 工程後	13.3	0	0	69.5	17.2

[0118] <実施例 3 0>

尿素をポリビニルピロリドン（ナカライテスク社製ポリビニルピロリドン 2 5）に変更し、ポリビニルピロリドンの添加量をオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が 3. 0 倍に変更した以外は、実施例 2 9 と同様の方法によって固体状の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物 1 2 3. 9 m g を得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ （DMF- d_7 /THF- d_8 : 6. 8 p p m）、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ （DMF- d_7 /THF- d_8 : -8 2. 9 p p m）及び IR で分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表 1 9 に、組成物の IR 分析の結果を図 1 5 に示す。

[0119] [表19]

表 1 9

		式 (C) で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例 3 0	凍結乾燥 工程後	13.0	0	0	73.4	12.9

[0120] <実施例 3 1>

尿素をポリ-N-イソプロピルアクリルアミド（シグマアルドリッチ社製ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、M n : 2 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0）に変更し、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドの添加量をオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が 3. 0 倍に変更した以外は、実施例

29と同様の方法によって固体状の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物118.5mgを得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.8 ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -82.9 ppm) 及びIRで分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成を表20に、組成物のIR分析の結果を図16に示す。

[0121] [表20]

表20

		式(C)で表される シロキサン化合物 の含有量 [質量%]	水の含有量 [質量%]	アンモニウム塩 の含有量 [質量%]	アミン化合物及び アミド化合物の 総含有量 [質量%]	その他 [質量%]
実施例31	凍結乾燥 工程後	23	0	0	72.4	4.6

[0122] <実施例32>

尿素をポリ-2-エチルオキサゾリン (シグマアルドリッチ社製ポリ (2-エチル-2-オキサゾリン)、 $M_w \sim 50000$) に変更し、ポリ-2-エチルオキサゾリンの添加量をオクタベンジルオキシトリシロキサン換算で物質量が3.0倍に変更した以外は、実施例29と同様の方法によって固体 (ペースト状) の環状トリシロキサンヘキサオール等を含んだ組成物129.8mgを得た。

この組成物を $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: 6.8 ppm)、 ^{13}C 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{DMF-d}_7/\text{THF-d}_8$: -82.9 ppm) 及びIRで分析したところ、環状トリシロキサンヘキサオール等が含まれていることが確認された。この組成物のIR分析の結果を図17に示す。

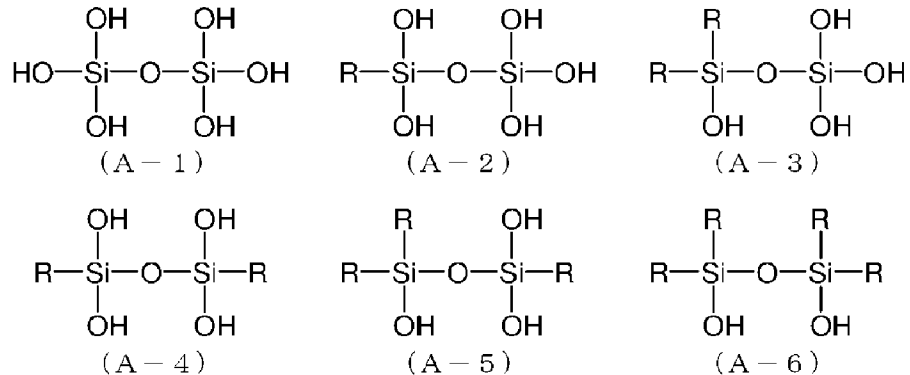
産業上の利用可能性

[0123] 本発明の組成物は、自動車、建築、エレクトロニクス等の幅広い分野で利用されるシリコン樹脂の原料等として利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (A-1) ~ (A-6) で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種を1質量%以上100質量%未満含む組成物。

[化1]

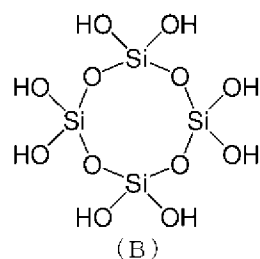


(式 (A-2) ~ (A-6) 中、Rはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

[請求項2] 前記式 (A-1) ~ (A-6) で表されるシロキサン化合物の少なくとも1種の含有量が、5~90質量%である、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 下記式 (B) で表されるシロキサン化合物。

[化2]



[請求項4] 請求項3に記載の式 (B) で表されるシロキサン化合物を0.1質量%以上100質量%未満含む組成物。

[請求項5] 水の含有量が25質量%以下である、請求項1、2、4の何れか1項に記載の組成物。

[請求項6] アミド化合物を0質量%より多く99質量%以下含む、請求項1、2、4、5の何れか1項に記載の組成物。

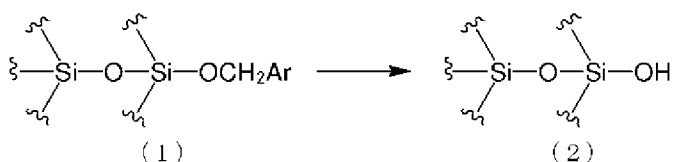
[請求項7] 前記アミド化合物の前記式 (A-1) ~ (A-6) で表されるシロキサン化合物又は式 (B) で表されるシロキサン化合物に対する比率 (アミド結合の総物質質量/シロキサン化合物の総物質質量) が0よりも大きく900以下である、請求項6に記載の組成物。

[請求項8] 前記アミド化合物が、テトラメチル尿素である、請求項6又は7に記載の組成物。

[請求項9] アンモニウム塩を含み、前記アンモニウム塩の前記式 (A-1) ~ (A-6) で表されるシロキサン化合物又は式 (B) で表されるシロキサン化合物に対する比率 (アンモニウム塩の総物質質量/シロキサン化合物の総物質質量) が0より大きく10以下である、請求項1、2、4~8の何れか1項に記載の組成物。

[請求項10] パラジウム (Pd) 元素と、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、及び金 (Au) からなる群より選択される少なくとも1種の元素とを含有する固体触媒の存在下、下記式 (1) で表される構造を有するシロキサン化合物と水素を反応させて下記式 (2) で表される構造を有するシロキサン化合物を生成する水素添加工程を含むことを特徴とするシロキサン化合物の製造方法。

[化3]



(式 (1) 中、Arは窒素原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数4~20の芳香族炭化水素基を表す。)

[請求項11] 前記反応工程が、アミド化合物を含む溶媒中で行われる、請求項10に記載のシロキサン化合物の製造方法。

[請求項12] 前記反応工程で得られた生成物にアンモニウム塩を添加するアンモ

ニウム塩添加工程を含む、請求項 10 又は 11 に記載のシロキサン化合物の製造方法。

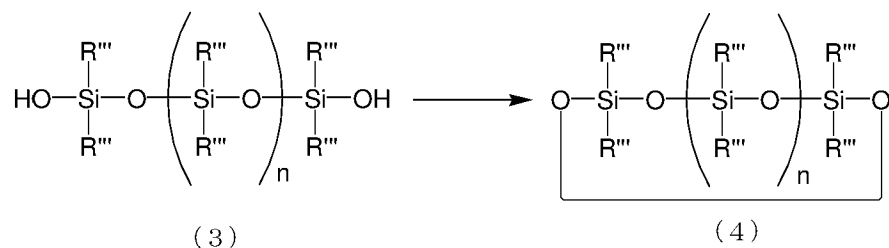
[請求項13] 前記反応工程で得られた生成物にアミド化合物を添加するアミド化合物添加工程を含む、請求項 10～12 の何れか 1 項に記載のシロキサン化合物の製造方法。

[請求項14] 前記反応工程で得られた生成物、前記アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又は前記アミド化合物添加工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらす凍結乾燥工程を含む、請求項 10～13 の何れか 1 項に記載のシロキサン化合物の製造方法。

[請求項15] 前記反応工程で得られた生成物、前記アンモニウム塩添加工程で得られた生成物、又は前記アミド化合物添加工程で得られた生成物から貧溶媒法により結晶を析出させる結晶化工程を含む、請求項 10～13 の何れか 1 項に記載のシロキサン化合物の製造方法。

[請求項16] アミド化合物の存在下、下記式 (3) で表されるシロキサン化合物から下記式 (4) で表されるシロキサン化合物を生成する環化工程を含むことを特徴とするシロキサン化合物の製造方法。

[化4]



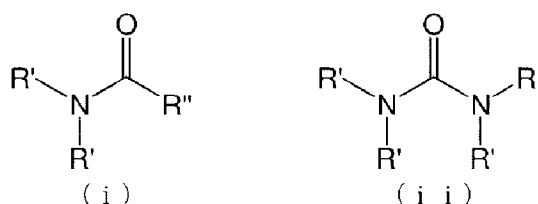
(式 (3) 及び (4) 中、R' ' ' はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、又は炭素数 1～20 の炭化水素基を、n は 1～10 の整数を表す。)

[請求項17] 前記環化工程が、前記式 (3) で表されるシロキサン化合物を含む組成物に前記アミド化合物を添加することによって行う工程である、請求項 16 に記載のシロキサン化合物の製造方法。

[請求項18] 前記アミド化合物が、下記式 (i) 又は (i i) で表される化合物

の少なくとも１種である、請求項１６又は１７に記載のシロキサン化合物の製造方法。

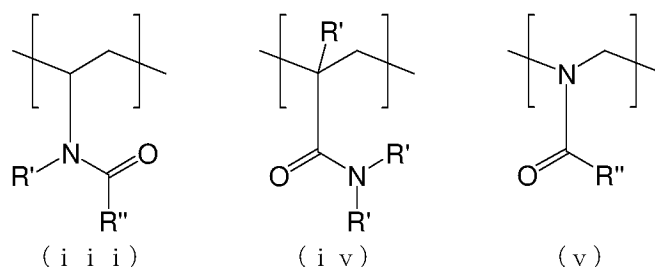
[化5]



(式 (i) 及び (i i) 中、 R' 及び R'' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。但し、 R' 及び／又は R'' として、2 以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

[請求項19] 前記アミド化合物が、下記式 (i i i) ～ (v) で表される繰り返し構造の少なくとも１種を有する高分子化合物である、請求項 16 ～ 18 の何れか 1 項に記載のシロキサン化合物の製造方法。

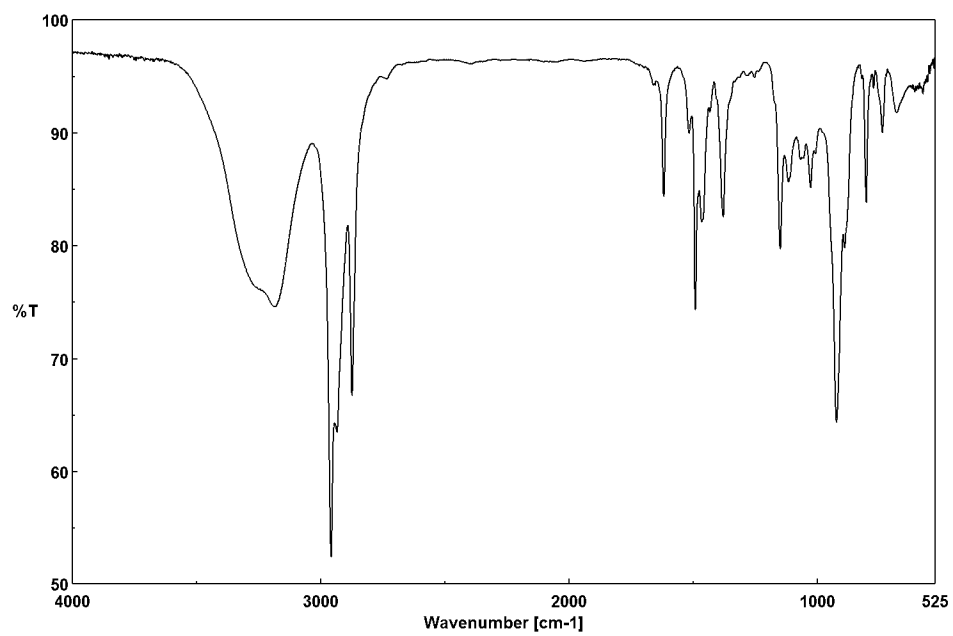
[化6]



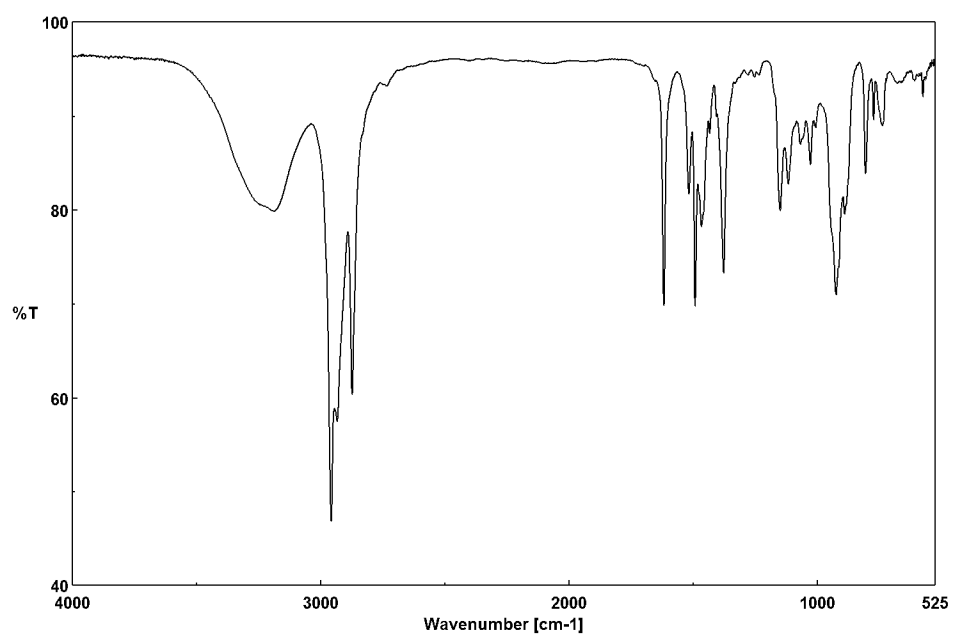
(式 (i i i) ～ (v) 中、 R' 及び R'' はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。但し、 R' 及び／又は R'' として、2 以上の炭化水素基を分子内に有する場合、炭化水素基同士が連結して環状構造を形成していてもよい。)

[請求項20] 前記環化工程で得られた生成物を凍結させて、減圧下にさらす凍結乾燥工程を含む、請求項 16 ～ 19 の何れか 1 項に記載のシロキサン化合物の製造方法。

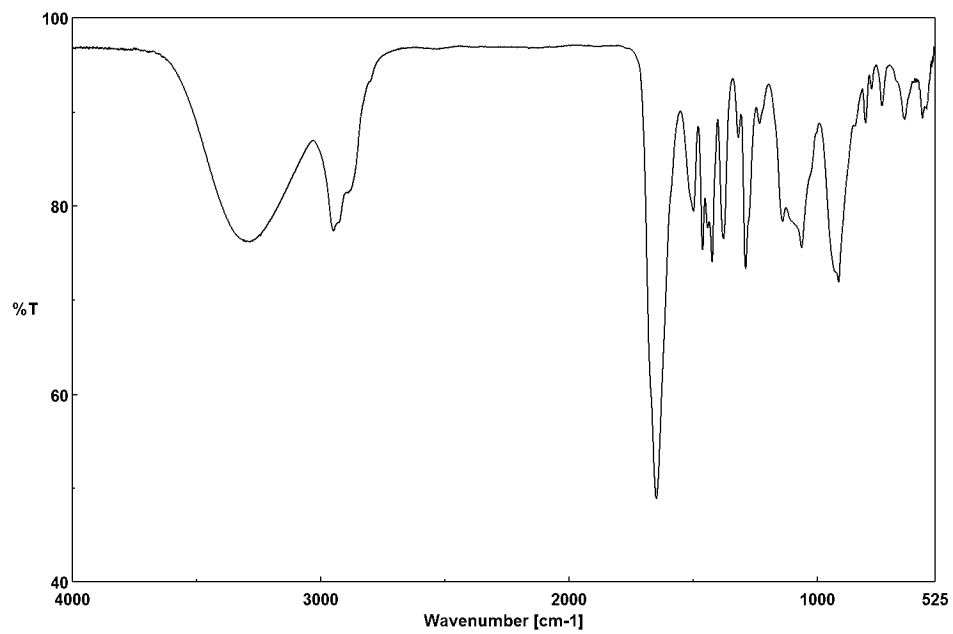
[図1]



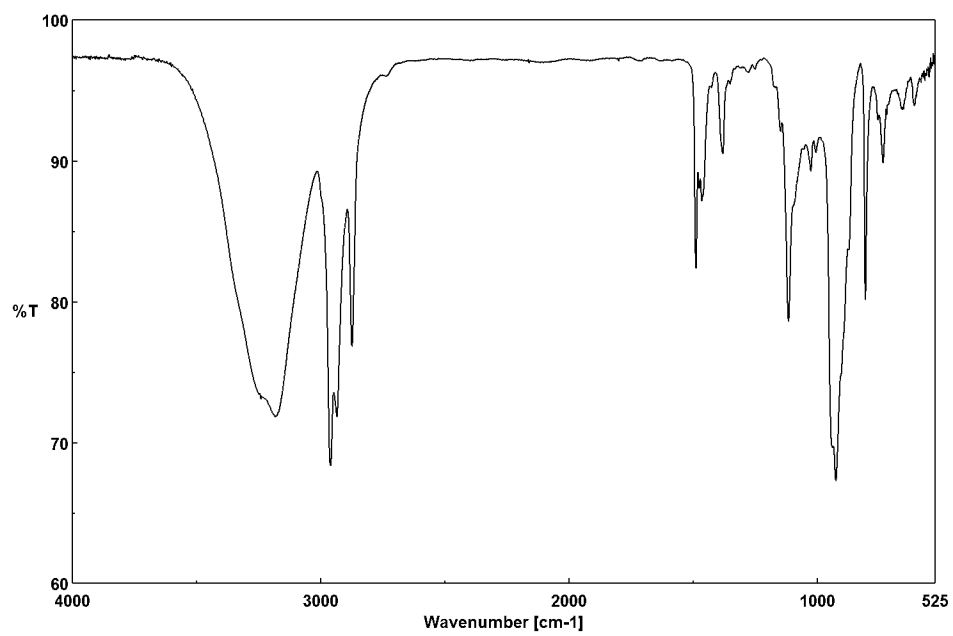
[図2]



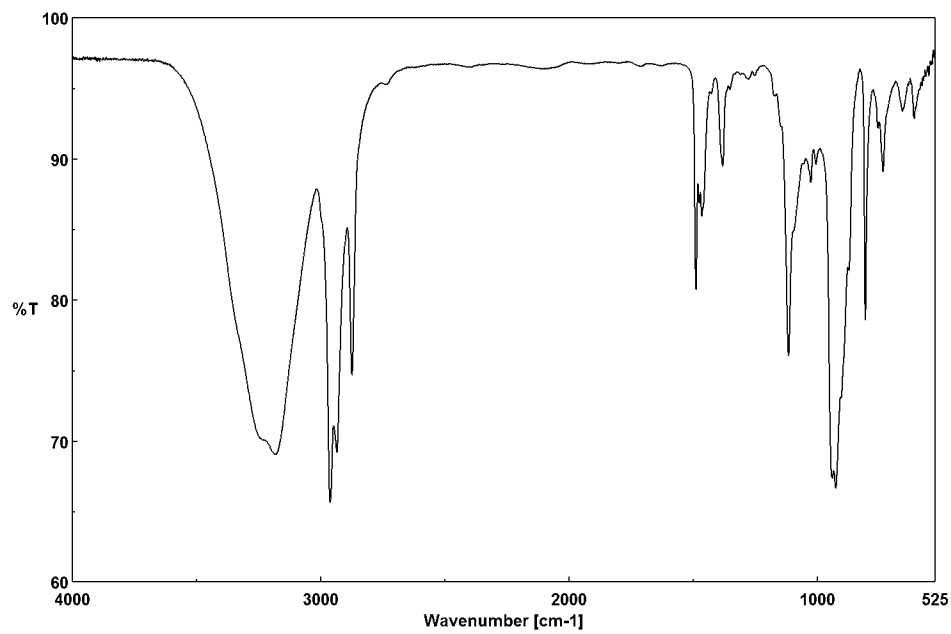
[図3]



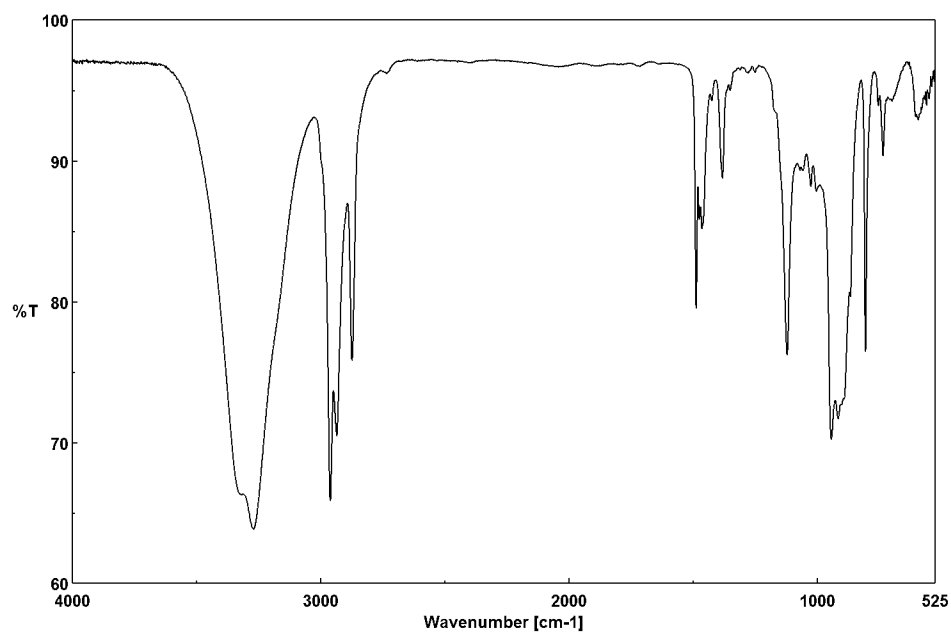
[図4]



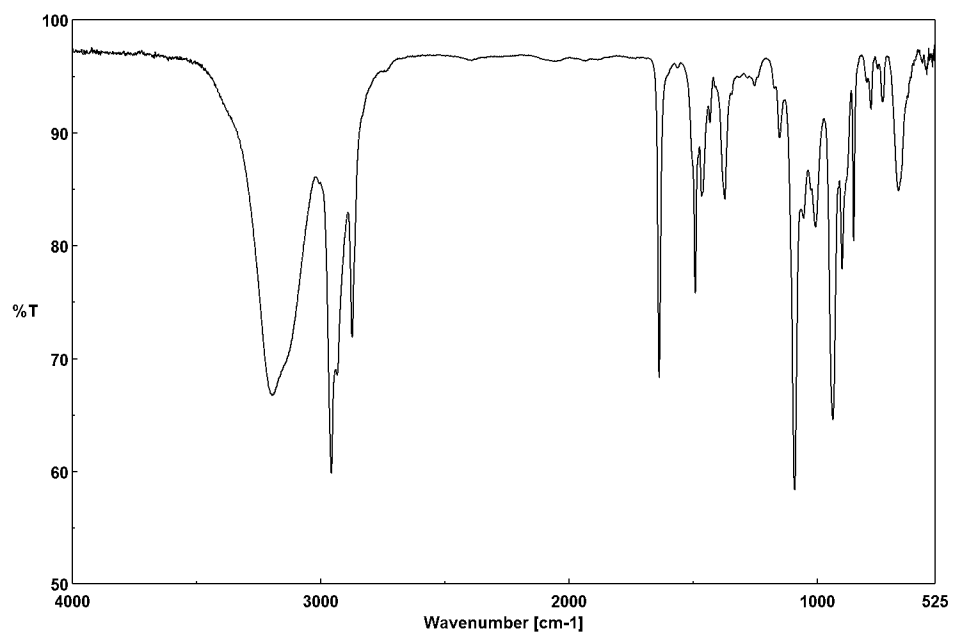
[図5]



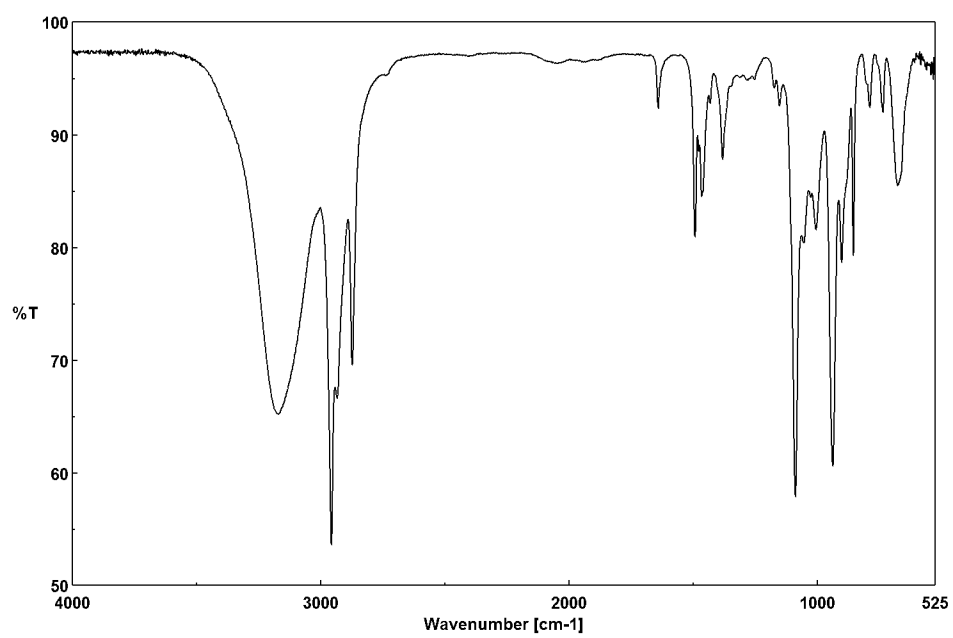
[図6]



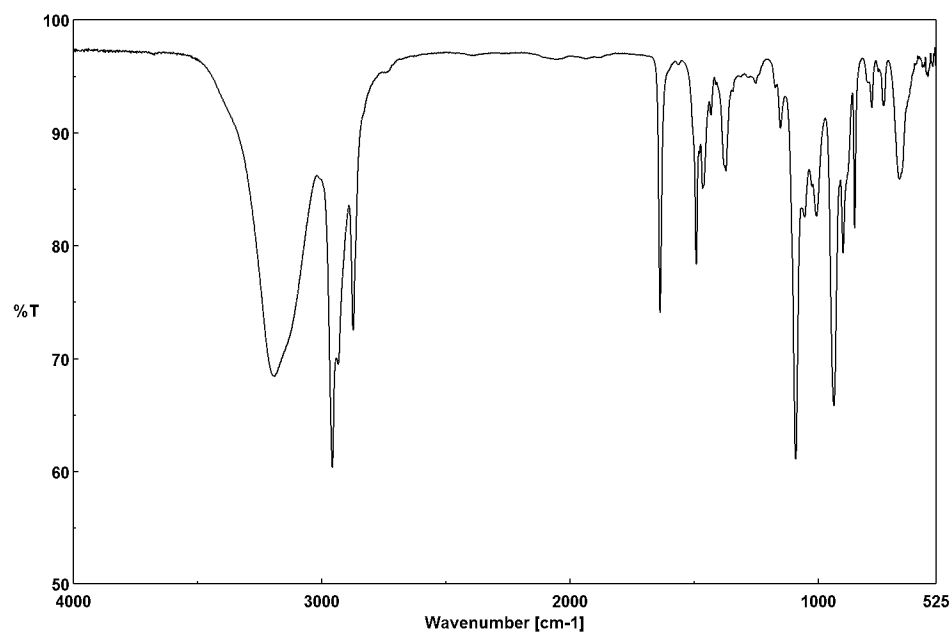
[図7]



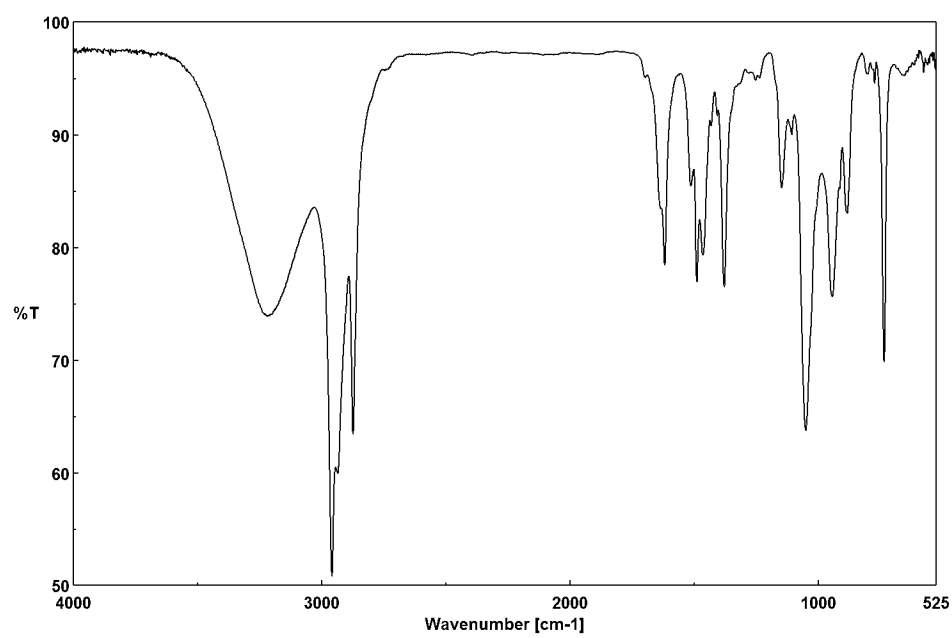
[図8]



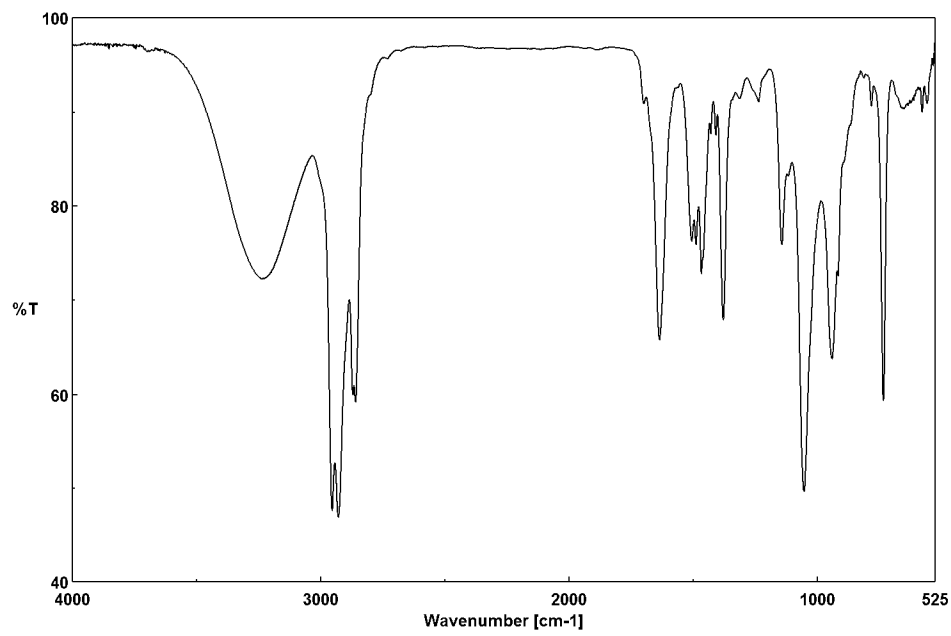
[図9]



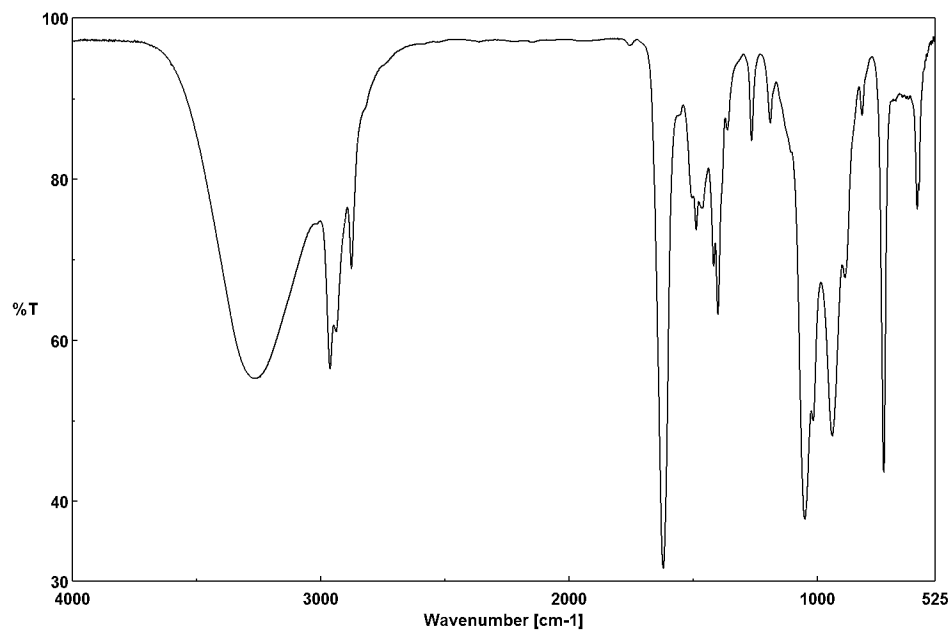
[図10]



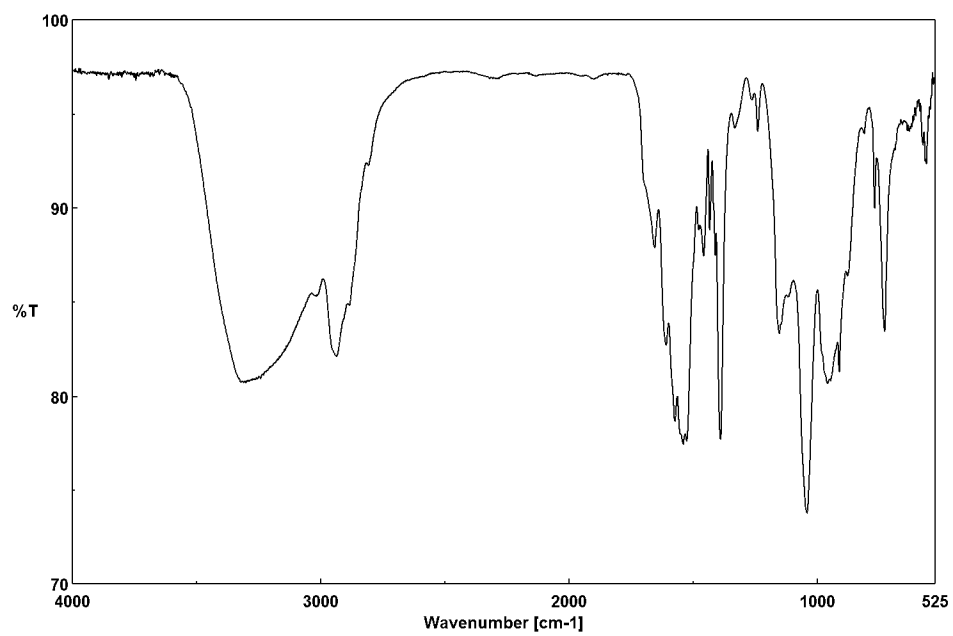
[図11]



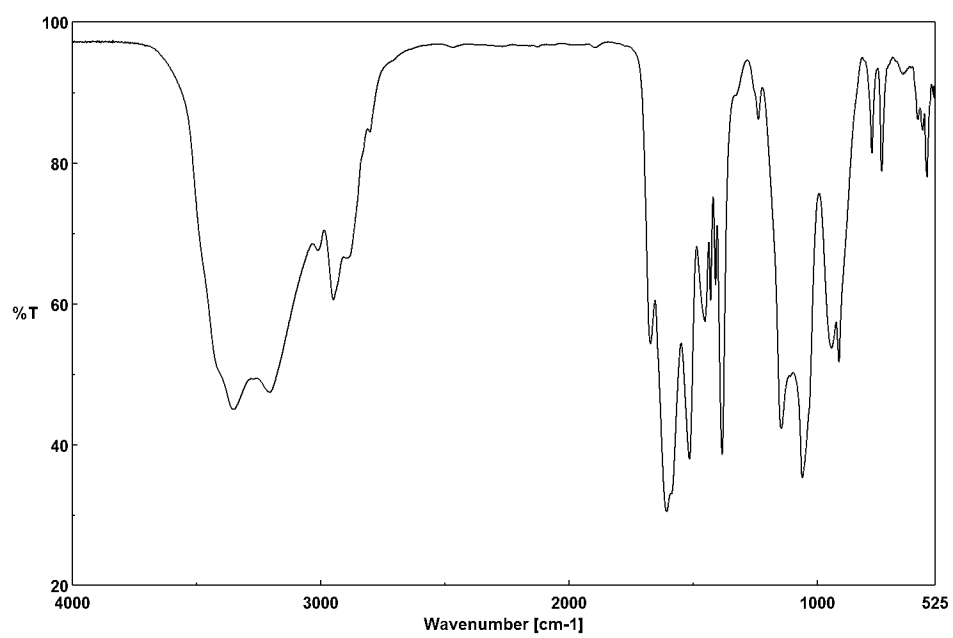
[図12]



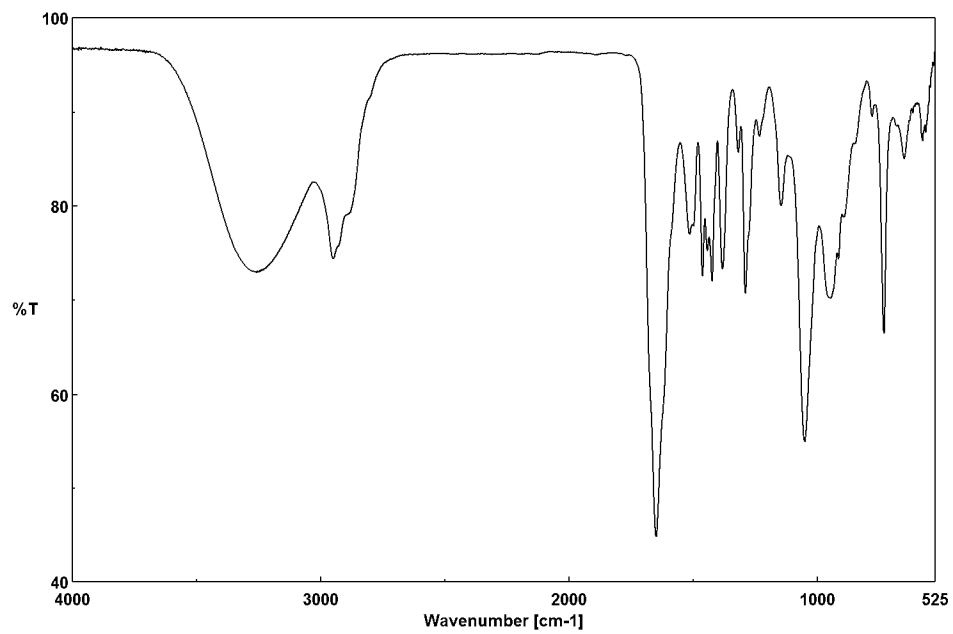
[図13]



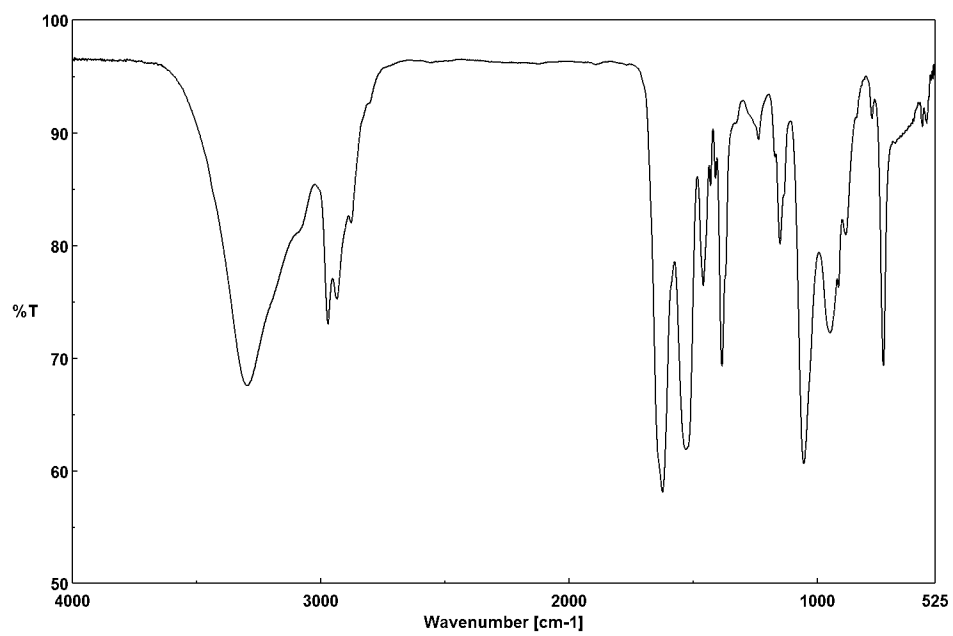
[図14]



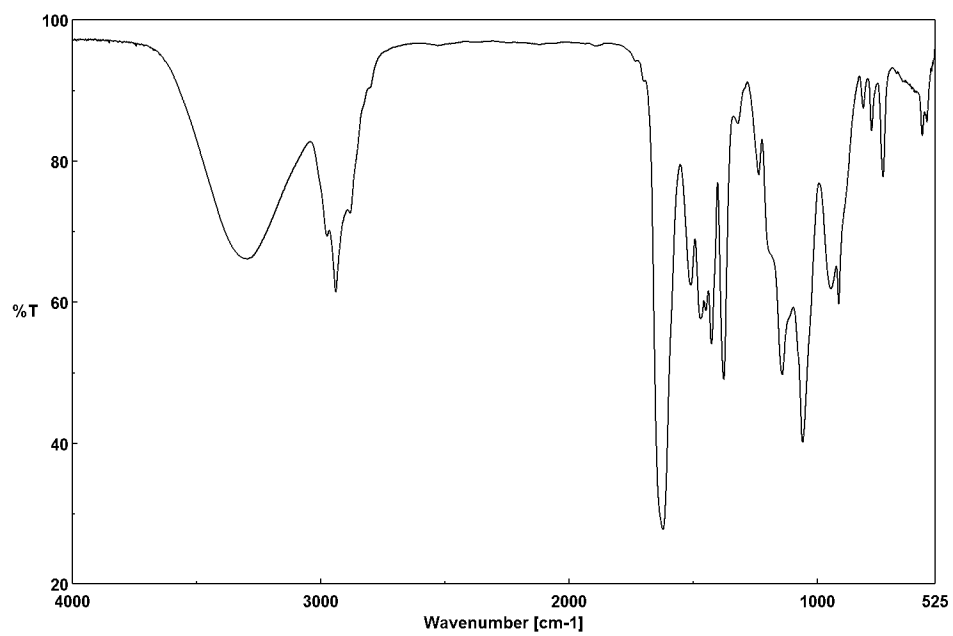
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/04(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, C01B33/113(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F7/21(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/04, B01J23/44, C01B33/113, C07F7/08, C07F7/21, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN), JSTPLUS(JDREAMIII), JST7580(JDREAMIII), JSTCHINA(JDREAMIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Colin A. Fyfe et al., A Kinetic Analysis of the Initial Stages of the Sol-Gel Reactions of Methyltriethoxysilane(MTES) and a Mixed MTES/Tetraethoxysilane System by High-Resolution ²⁹ Si NMR Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101, 9504-9509	1-2, 5-9
X A	Melina Preari et al., Bioinspired Insights into Silicic Acid Stabilization Mechanisms: The Dominant Role of Polyethylene Glycol-Induced Hydrogen Bonding, Journal of the American Chemical Society, 2014, Vol. 136, 4236-4244	1-2, 5 6-9
X A	P. A. Thiessen et al., Ortho- and pyrosilicic acid, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1929, Vol. 182, 343-350, ISSN 0044-2313	1-2, 5 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October 2016 (17.10.16)

Date of mailing of the international search report
25 October 2016 (25.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-170123 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 September 2013 (02.09.2013), examples (Family: none)	1-2,5-9
A	JP 2014-218449 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 20 November 2014 (20.11.2014), examples (Family: none)	1-2,5-9
P,X	WO 2015/115664 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 August 2015 (06.08.2015), examples (Family: none)	1-2,5-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072478

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-2 and 5-9 (Invention 1)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072478

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Although the invention of claim 1 is "a composition that contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of at least one siloxane compound represented by one of formulae (A-1)-(A-6)", a composition that contains a siloxane compound corresponding to (A-4) of the present invention is set forth in document 1. Consequently, claim 1 is not novel over document 1, and thus does not have a special technical feature.

Consequently, a part of the invention of claim 1 wherein the siloxane compound is represented by formula (A-1) is considered as "the invention first mentioned in the claims" (Invention group 1).

(Invention 1) the parts of claims 1-2 and 5-9

A composition which contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of a siloxane compound represented by formula (A-1).

With respect to a part of the invention of claims 1, 2, 5-9 related to compositions other than the composition wherein the siloxane compound is represented by formula (A-1), there is no other same or corresponding special technical feature between itself and "the invention first mentioned in the claims".

Consequently, compositions wherein the siloxane compound is represented by formulae (A-2)-(A-6) are placed in invention groups 2-6, respectively.

(Invention 2) the parts of claims 1-2 and 5-9

A composition which contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of a siloxane compound represented by formula (A-2).

(Invention 3) the parts of claims 1-2 and 5-9

A composition which contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of a siloxane compound represented by formula (A-3).

(Invention 4) the parts of claims 1-2 and 5-9

A composition which contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of a siloxane compound represented by formula (A-4).

(Invention 5) the parts of claims 1-2 and 5-9

A composition which contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of a siloxane compound represented by formula (A-5).

(Invention 6) the parts of claims 1-2 and 5-9

A composition which contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of a siloxane compound represented by formula (A-6).

(Invention 7) claims 3-4 and claims 5-9 referring to claim 4

Since the invention of claim 3 is a siloxane compound represented by formula (B), which has a structure different from formulae (A-1)-(A-6) in claim 1, it cannot be considered that claim 3 and claim 1 placed in invention groups 1-6 have the same or corresponding technical feature.

Further, claim 3 is not dependent on claim 1 which is classified into Invention 1, and has no relationship such that said claim 3 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Inventions 1-6.

Consequently, claims 3-4 and claims 5-9 referring to claim 4 cannot be classified into any one of Inventions 1-6.

(Invention 8) claims 10-15

Since the invention of claim 10 is a method for producing a siloxane compound represented by formula (2), which has a structure different from formulae (A-1)-(A-6) in claim 1 and formula (B) in claim 3, it cannot be considered that claims 10-15 and claim 1 placed in invention groups 1-6 or claim 3 placed in invention group 7 have the same or corresponding technical feature.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072478

Further, claims 10-15 are not dependent on claim 1 which is classified into Inventions 1-6, and have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Inventions 1-7.

Consequently, claims 10-15 cannot be classified into any one of Inventions 1-7.

(Invention 9) claims 16-20

Since the invention of claim 16 is a method for producing a siloxane compound represented by formula (4), which has a structure different from formulae (A-1)-(A-6) in claim 1, formula (B) in claim 3 and formula (2) in claim 10, it cannot be considered that claims 16-20 and claim 1 placed in invention groups 1-6, claim 3 placed in invention group 7 or claim 10 placed in invention group 8 have the same or corresponding technical feature.

Further, claims 16-20 are not dependent on claim 1 which is classified into Inventions 1-6, and have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1 to Invention 8.

Consequently, claims 16-20 cannot be classified into any one of Inventions 1-8.

Document 1: Colin A. Fyfe et al., A Kinetic Analysis of the Initial Stages of the Sol-Gel Reactions of Methyltriethoxysilane(MTES) and a Mixed MTES/Tetraethoxysilane System by High-Resolution ²⁹Si NMR Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101,9504-9509

Claim 1 sets forth that "a composition that contains 1% by mass or more but less than 100% by mass of -omitted- a siloxane compound -omitted- represented by formula (A-1) -omitted-".

In this connection, a siloxane compound represented by formula (A-1) is a publicly known compound and thus a composition containing the compound includes various kinds. However, only compositions containing another specific component derived from a specific production method are disclosed within the meaning of PCT Article 5, and thus claim 1 is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, a search has not been carried out with respect to the whole range of claim 1.

The above-said opinion may be also applied to claims 2, 5-7 and 9.

The search has been perfectly carried out with respect to claim 8.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F7/04(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, C01B33/113(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i,
C07F7/21(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F7/04, B01J23/44, C01B33/113, C07F7/08, C07F7/21, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Colin A. Fyfe et al., A Kinetic Analysis of the Initial Stages of the Sol-Gel Reactions of Methyltriethoxysilane(MTES) and a Mixed MTES/Tetraethoxysilane System by High-Resolution ²⁹ Si NMR Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101, 9504-9509	1-2, 5-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

水島 英一郎

4 H

3 9 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	Melina Preari et al., Bioinspired Insights into Silicic Acid Stabilization Mechanisms: The Dominant Role of Polyethylene Glycol-Induced Hydrogen Bonding, Journal of the American Chemical Society, 2014, Vol. 136, 4236-4244	1-2, 5 6-9
X A	P. A. Thiessen et al., Ortho- and pyrosilicic acid, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1929, Vol. 182, 343-350, ISSN 0044-2313	1-2, 5 6-9
A	JP 2013-170123 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013. 09. 02, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-9
A	JP 2014-218449 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014. 11. 20, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-9
P, X	WO 2015/115664 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2015. 08. 06, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 2、5 - 9（発明 1）

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１に係る発明は、「式（Ａ－１）～（Ａ－６）で表されるシロキサン化合物の少なくとも１種を１質量％以上１００質量％未満含む組成物」の発明であるが、下記の文献１には、本願発明の（Ａ－４）に相当するシロキサン化合物を含む組成物が記載されており、請求項１は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。そこで、請求項１に記載のシロキサン化合物が式（Ａ－１）であるものを「最初に記載された発明」（発明１）とする。

（発明１）請求項１－２、５－９の一部

式（Ａ－１）で表されるシロキサン化合物を１質量％以上１００質量％未満含む組成物。
そして、請求項１－２、５－９の、シロキサン化合物が式（Ａ－１）であるもの以外の組成物に係る発明については、上記の「最初に記載された発明」との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴が存在しない。よって、シロキサン化合物が式（Ａ－２）～（Ａ－６）のそれぞれについて発明２－６に区分する。

（発明２）請求項１－２、５－９の一部

式（Ａ－２）で表されるシロキサン化合物を１質量％以上１００質量％未満含む組成物。

（発明３）請求項１－２、５－９の一部

式（Ａ－３）で表されるシロキサン化合物を１質量％以上１００質量％未満含む組成物。

（発明４）請求項１－２、５－９の一部

式（Ａ－４）で表されるシロキサン化合物を１質量％以上１００質量％未満含む組成物。

（発明５）請求項１－２、５－９の一部

式（Ａ－５）で表されるシロキサン化合物を１質量％以上１００質量％未満含む組成物。

（発明６）請求項１－２、５－９の一部

式（Ａ－６）で表されるシロキサン化合物を１質量％以上１００質量％未満含む組成物。

（発明７）請求項３－４、請求項４を引用する請求項５－９

請求項３に係る発明は、請求項１の式（Ａ－１）～（Ａ－６）とは構造の異なる式（Ｂ）で表されるシロキサン化合物の発明であり、請求項３は、発明１－６に区分された請求項１と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項３は、発明１に区分された請求項１の従属請求項ではないし、発明１－６に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項３－４、請求項４を引用する請求項５－９は、発明１－６のいずれにも区分できない。

（発明８）請求項１０－１５

請求項１０に係る発明は、請求項１の式（Ａ－１）～（Ａ－６）、請求項３の式（Ｂ）とは構造の異なる式（２）で表されるシロキサン化合物の製造方法の発明であり、請求項１０－１５は、発明１－６に区分された請求項１又は発明７に区分された請求項３と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項１０－１５は、発明１－６に区分された請求項１の従属請求項ではないし、発明１－７に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項１０－１５は、発明１－７のいずれにも区分できない。

(発明9) 請求項16-20

請求項16に係る発明は、請求項1の式(A-1)～(A-6)、請求項3の式(B)、請求項10の式(2)とは構造の異なる式(4)で表されるシロキサン化合物の製造方法の発明であり、請求項16-20は、発明1-6に区分された請求項1、発明7に区分された請求項3、発明8に区分された請求項10と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項16-20は、発明1-6に区分された請求項1の従属請求項ではないし、発明1-発明8に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項16-20は発明1-8のいずれにも区分できない。

文献1: Colin A. Fyfe et al., A Kinetic Analysis of the Initial Stages of the Sol-Gel Reactions of Methyltriethoxysilane (MTES) and a Mixed MTES/Tetraethoxysilane System by High-Resolution ^{29}Si NMR Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101, 9504-9509

請求項1には「下記式(A-1)で表される・・・シロキサン化合物・・・を・・・1質量%以上100質量%未満含む組成物。」の記載がある。ここで、式(A-1)で表されるシロキサン化合物は公知の化合物であり、当該化合物を含む組成物には種々のものが包含され得るところ、PCT第5条の意味において開示されているのは、製法に由来する他の特定の成分を含む組成物に過ぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。よって、請求項1の全体の範囲についての調査は行っていない。請求項2、5-7、9についても同様である。請求項8については、完全な調査を行った。