

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-522810

(P2014-522810A)

(43) 公表日 平成26年9月8日(2014.9.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C 0 7 F	7/12	(2006.01)	C 0 7 F	7/12	W	4 H 0 4 9
C 0 8 G	77/60	(2006.01)	C 0 8 G	77/60		4 J 2 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-515994 (P2014-515994)	(71) 出願人	590001418
(86) (22) 出願日	平成24年6月14日 (2012.6.14)		ダウ コーニング コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月14日 (2014.2.14)		DOW CORNING CORPORA T I O N
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/042475		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(87) 国際公開番号	W02012/174250		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開日	平成24年12月20日 (2012.12.20)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	61/497, 577		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成23年6月16日 (2011.6.16)	(74) 代理人	100165951
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 吉田 憲悟
		(74) 代理人	100179866
			弁理士 加藤 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属シリサイドの存在下でポリシラン及びポリカルボシランを形成する方法

(57) 【要約】

少なくとも1種のポリシランと少なくとも1種のポリカルボシランとの混合物は、金属シリサイドの存在下で形成される。この混合物は、反応器にて200～600の温度で金属シリサイドとアルキルハライドとを混合する工程を含む方法を用いて形成される。アルキルハライドは、式R_X(式中、RはC₁～C₁₀アルキルであり、Xはハロゲンである)を有する。この方法は、少なくとも1種のポリシランと少なくとも1種のポリカルボシランとの混合物を高収率で形成する。更に、この混合物は時間効率及び費用効率が高く、予測可能かつ制御されたやり方で混合物を形成するのを可能にする。更に、この方法で用いる構成成分は、容易にリサイクル可能であり、及び/又は他のプロセスにおいて容易に再利用可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のポリシランと少なくとも 1 種のポリカルボシランとを含む混合物を、金属シリサイドの存在下で形成する方法であって、該方法は、反応器にて 200 ~ 600 の温度で前記金属シリサイドとアルキルハライドとを混合して前記混合物を形成する工程を含み、前記アルキルハライドは、式 RX (式中、 R は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであり、 X はハロゲンである) を有する、方法。

【請求項 2】

前記金属シリサイドが I 族又は II 族の金属を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属シリサイドが、 Mg_2Si として更に定義される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 X がクロロである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

R がメチルとして更に定義される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも 1 種のポリシランが、式 $R_3Si(R_2Si)_mSiR_3$ (式中、各 R は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、又は $-H$ であり、また、 m は 1 ~ 5 の平均値を有する) を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種のポリシランが直鎖状である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記混合物が少なくとも 2 種のポリシランを含み、該ポリシランの少なくとも 1 種が分枝状である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記混合物が少なくとも 2 種のポリシランを含み、該ポリシランの少なくとも 1 種が環状である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも 1 種のポリカルボシランが式 $R^2_3Si-CH_2(R^2_2Si-CH_2)_nSiR^2_3$ (式中、各 R^2 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、又は $-H$ であり、また、 n は 1 ~ 5 の平均値を有する) を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種のポリカルボシランが直鎖状である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記混合物が、式 $R^3_3Si-[SiR^3_2]_m[SiR^3_2CH_2]_nSiR^3_3$ (式中、各 R^3 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、又は $-H$ であり、 m は 1 ~ 5 の値を有し、また、 n は 1 ~ 5 の平均値を有する) を有する少なくとも 1 種のハイブリッドポリシラン-カルボポリシランを更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記混合物が少なくとも 2 種のポリカルボシランを含み、該ポリカルボシランの少なくとも 1 種が分枝状である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記混合物が少なくとも 2 種のポリカルボシランを含み、該ポリカルボシランの少なくとも 1 種が環状である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記環状のポリカルボシランが、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3, -テトラメチル-1, 3-ジシラシクロペンタン、1, 1, 3, 3, 5-ペンタメチル-1, 3, 5-トリシラシクロヘキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5

10

20

30

40

50

- ヘキサメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、及びこれらの組み合わせの群から選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記混合物が、 Me_4Si 、 Me_3SiH 、 Me_3SiCl 、 Me_2SiCl_2 、 Me_2HSiCl 、 MeSiCl_3 、 MeHSiCl_2 、 SiCl_4 、 EtSiCl_3 、 $n\text{-PrSiCl}_3$ 、アリル - SiCl_3 、シラシクロブタン、 Me_2EtSiCl 、 MeEtSiCl_2 、 $t\text{-BuMe}_2\text{SiCl}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CCH}_3)_2$ 、及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも 1 種のシリコンモノマーを更に含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

プロセスが、連続式であるとして更に定義され、前記反応器が、流動床反応器として更に定義される、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記反応器の温度が 325 ~ 500 として更に定義される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記金属シリサイドと前記アルキルハライドとが、大気圧を超える圧力で反応器内で反応する、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法から形成される、少なくとも 1 種のポリシランと少なくとも 1 種のポリカルボシランとを含む混合物。

【請求項 21】

少なくとも 1 種の直鎖状ポリシランと、少なくとも 1 種の直鎖状ポリカルボシランと、少なくとも 1 種の環状ポリカルボシランとを含む混合物を、 Mg_2Si の存在下で形成する方法であって、該方法は、連続式流動層反応器にて 200 ~ 600 の温度で Mg_2Si と塩化メチルとを混合して前記混合物を形成する工程を含み、

少なくとも 1 種のポリシランが、式 $\text{X}_3\text{Si} - (\text{X}_2\text{Si} - \text{SiX}_2)_a - \text{SiX}_3$ を有し、

少なくとも 1 種のポリカルボシランが、式 $\text{X}'_3\text{Si} - \text{CH}_2 - (\text{X}'_2\text{Si} - \text{CH}_2)_b - \text{SiX}'_3$ を有し、また

式中、 $0 < a, b < 20$ であり、また、 X 及び X' のそれぞれが、独立して Cl 、 H 、又は Me である、方法。

【請求項 22】

前記少なくとも 1 種のポリシランの X が、メチルとして更に定義される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記混合物が、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3, 5 - ペンタメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも 1 種の追加のポリカルボシランを含む、請求項 21 又は 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記混合物が、 Me_4Si 、 Me_3SiH 、 Me_3SiCl 、 Me_2SiCl_2 、 Me_2HSiCl 、 MeSiCl_3 、 MeHSiCl_2 、 SiCl_4 、 EtSiCl_3 、 $n\text{-PrSiCl}_3$ 、アリル - SiCl_3 、シラシクロブタン、 Me_2EtSiCl 、 MeEtSiCl_2 、 $t\text{-BuMe}_2\text{SiCl}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CCH}_3)_2$ 、及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも 1 種のシリコンモノマーを更に含む、請求項 21 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

請求項 21 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法から形成される少なくとも 1 種の直鎖状

10

20

30

40

50

ポリシランと少なくとも 1 種の直鎖状ポリカルボシランとを含む混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2011年6月16日出願の米国特許仮出願第61/497577号に対する優先権及び全ての利点を主張するものであり、該文献は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

ポリシラン及びポリカルボシランは当該技術分野において周知であり、それぞれ、全てシリコン主鎖 - (Si - Si) - 又はシリコン - 炭素主鎖 - (Si - C) - を有する傾向がある。ポリシランは、典型的には、一例として、 Me_2SiCl_2 、ナトリウム金属又はカリウム金属、トルエン、及び熱を使用するウルツカップリング法で形成される。このプロセスは時間がかかり、コスト高であり、また、ナトリウム及びカリウムなどの金属は自然発火性であり、取り扱いが難しく、高価であるので、生産規模で実施するのは困難である。更に、このプロセスは、廃棄及び/又はリサイクルする必要がある無機塩類を副生成物として生成し、それにより生産の複雑性及び生産コストが更に増加する。このプロセスを商業生産規模まで拡大するのは実際的ではないので、ポリシランの大規模生産は困難でありかつ費用がかかる傾向がある。

10

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ポリカルボシランは、典型的には、クロロメチルトリクロロシランのグリニャール反応、1,3-ジシラシクロブタン誘導体の開環重合反応、及び/又はビニルシランのヒドロシリル化反応を用いて形成される。これらの反応は、効率が悪くかつ費用がかかる傾向があり、ポリカルボシランの収率を低くする不必要な副生成物を生成する傾向がある。更に、これらの反応の副生成物及び他の残余物をリサイクルするのは費用がかかり、かつ困難である。結果的にこれらの反応を商業生産規模まで拡大するのも実際的でない。上と同様に、このように拡大が困難なことから、ポリカルボシラン大規模生産は困難で費用がかかるものとなる。上記製造上の難しさの結果、ポリシラン及びポリカルボシランの両方を形成するための改善されたプロセスを開発する余地が残されている。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、少なくとも 1 種のポリシランと少なくとも 1 種のポリカルボシランとを含む混合物の、金属シリサイドの存在下での形成方法を提供する。該方法は、反応器にて 200 ~ 600 の温度で金属シリサイドとアルキルハライドとを混合して混合物を形成する工程を含む。アルキルハライドは、式 RX (式中、R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルであり、X はハロゲンである) を有する。

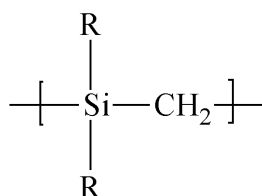
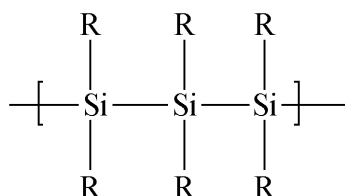
【発明を実施するための形態】

40

【0005】

本開示は、少なくとも 1 種のポリシラン及び少なくとも 1 種のポリカルボシランを含む混合物の形成方法を提供する。当該技術分野において周知であるように、ポリシランは、典型的には、互いに結合した (Si - Si 結合) シリコン原子の主鎖を有し、一方、ポリカルボシランは、典型的には、炭素原子に結合したシリコン原子 (Si - C - Si 結合) の主鎖を有する。典型的なポリシラン及びポリカルボシランの説明に役立つが非限定的である例を以下で説明する。

【化 1】



ポリシラン

ポリカルボシラン

【0006】

10

上記構造において、「R」は単に位置保持記号として示されており、非限定的であり、特定の原子又は化合物を表すものではない。他の非限定的な例は上記のものと類似であり、主鎖炭素原子に結合したペンダントシリコン原子、主鎖シリコン原子に結合したペンダント炭素原子、及び／又は主鎖シリコン原子に結合したペンダントシリコン原子が挙げられる。少なくとも1種のポリシラン及び少なくとも1種のポリカルボシランのそれぞれは、直鎖、分岐、又は環状であってもよい。換言すれば、少なくとも1種のポリシランと少なくとも1種のポリカルボシランとの混合物は、1種以上の直鎖、分岐、又は環状ポリシラン、及び1種以上の直鎖、分岐、又は環状ポリカルボシランを含んでもよい。更に、同一分子内、例えば、混合したポリシラン／ポリカルボシラン分子内に、Si-C-Si結合及びSi-Si結合の両方が存在し得る。

20

【0007】

ポリシラン：

一実施形態では、混合物は、式 $\text{R}_3\text{Si} - (\text{R}_2\text{Si})_m - \text{SiR}_3$ （式中、各Rは、互いに同じであっても異なってもよく、各Rは、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 、及び／又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキル（基）であり、mは1～100の値を有する）を有する少なくとも1種のポリシランを含む。あるいは、1つ以上のR基が-H、即ち、水素原子であり得ることが考えられる。更に、RがClなどのハロゲン原子であり得ることが考えられる。代替実施形態では、mは、1～15、2～14、3～13、4～14、5～13、6～12、7～11、8～10、9～10、1～5、1～4、1～3、1～2、2～5、2～3、2～4、3～5、又は3～4の平均値を有する。この混合物はまた、ジシランを含んでもよく、その場合m=0である。言うまでもなく、本開示は、これら特定のm値に限定されず、mの値、任意の値又は値の範囲、これらの範囲内、及び上記の値の全部及び部分の両方であってもよい。

30

【0008】

少なくとも1種のポリシランは分枝状であってもよい。特に限定されるものではないが、分枝状ポリシランは、典型的には、1分子当たりシリコン側鎖を1つだけ有するが、2つ以上有していてもよい。更に別の実施形態では、少なくとも1種のポリシランは環状である。典型的には、環状のポリシランは、4～12個、4～10個、又は4～8個のシリコン原子を有する。該混合物は、少なくとも2種のポリシランを含んでもよく、該ポリシランの少なくとも1種は分枝状であってもよく、及び／又は該ポリシランの少なくとも1種は環状であってもよいことが考えられる。

40

【0009】

ポリカルボシラン：

少なくとも1種のポリカルボシランは、式 $\text{R}^2_3\text{Si} - \text{CH}_2 (\text{R}^2_2\text{Si} - \text{CH}_2)_n \text{SiR}^2_3$ （式中、各 R^2 は、独立して、上記のRと同じであっても異なってもよく、また、nは上記のmと同じであっても異なってもよい）を有し得る。同じ混合物において、R及び R^2 、並びにm及びnのそれぞれは、ポリシラン及びポリカルボシランのそれぞれにおいて互いに異なり得ることに留意されたい。一実施形態では、該混合物はカルボジシランを含み、その場合n=0である。別の実施形態では、少なくとも1種のポリカルボシランは分枝状である。特に限定されるものではないが、分枝状ポリカルボシラ

50

ンは、典型的には、1分子当たりシリコン側鎖を1つだけ有するが、2つ以上有していてもよい。更に別の実施形態では、少なくとも1種のポリカルボシランは環状である。典型的には、環状のポリカルボシランは、2～4個又は2～3個のシリコン原子を有する。これら環状のポリカルボシランは特に限定されるものではなく、1つ以上が、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3, - テトラメチル - 1, 3 - ジシラシクロペンタン、1, 1, 3, 3, 5 - ペンタメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル (ヘキサメチル) - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、及びこれらの組み合わせの群から選択されてもよい。あるいは、該混合物は、少なくとも2種のポリカルボシランを含んでもよく、該ポリカルボシランの少なくとも1種は分枝状であってもよく、及び/又は該ポリカルボシランの少なくとも1種は環状であってもよい。

10

【0010】

あるいは、該混合物は、少なくとも2種のポリシランと、少なくとも2種のポリカルボシランとを含んでもよく、その場合、該ポリシランの少なくとも1種及び/又は該ポリカルボシランの少なくとも1種は環状である。別の実施形態では、該混合物は、少なくとも2種のポリシランと、少なくとも2種のポリカルボシランとを含み、その場合、該ポリシランの少なくとも1種及び/又は該ポリカルボシランの少なくとも1種は分枝状である。

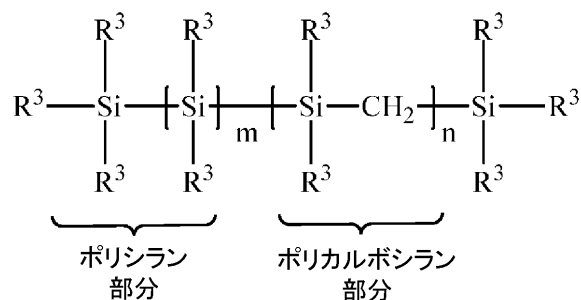
【0011】

追加的ポリシラン/ポリカルボシラン：

該混合物はまた、1種以上の混合又はハイブリッドポリシラン - ポリカルボシランを含んでもよいことが考えられる。混合又はハイブリッドポリシラン - ポリカルボシランは、主鎖にSi-Si結合及びSi-C結合の両方を含む。典型的には、混合又はハイブリッドポリシラン - ポリカルボシランは、例示を目的として以下に厳密に示されるように、ポリシラン部分又はブロック及びポリカルボシラン部分又はブロックを含み、式中、m及び/又はnは、独立して、上記のm及び/又はnと同じでも異なってもよく、各R³は、独立して選択され、上記のR及びR²と同じでも異なってもよい。

20

【化2】



30

【0012】

該混合物は、次の式の化合物を1つ以上含んでもよいことが考えられる： $X_3Si - (X_2Si - SiX_2)_a - SiX_3$ 及び $X'_3Si - CH_2 - (X'_2Si - CH_2)_b - SiX'_3$ (式中、 $0 \leq a, b < 20$ であり、X及びX'のそれぞれは、独立して、Cl、H、又はMeである)。X及びX'のそれぞれは、独立して、C₁～C₁₀若しくはC₁～C₄又はハロゲンであり得ることも考えられる。種々の実施形態において、該混合物を形成するための反応の開始時において、XはMe又はHである傾向がある。次いで、反応の終わりにおいて、Xは、多くの場合Clである傾向がある。他の実施形態では、上記化合物及び/又は式 $Me_3Si - Me_2Si - CH_2 - SiMe_3$ の化合物の分枝状類似体が、該混合物に含まれる。

40

【0013】

更に他の実施形態では、該混合物は、1種以上のハロポリシラン及び/又は1種以上のハロポリカルボシランを含む。これら化合物のハロ原子は特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び/又はヨード原子を含んでもよい。種々の他の実施形態では、該混合物はまた、SiH₄、Me₄Si、Me₃SiH、Me₃SiCl、Me₂SiC

50

l_2 、 Me_2HSiCl 、 $MeSiCl_3$ 、 $MeHSiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $n-PrSiCl_3$ 、アリル- $SiCl_3$ 、シラシクロブタン、 $Me_2EtSiCl$ 、 $MeEtSiCl_2$ 、 $t-BuMe_2SiCl$ 、 $Me_3SiCH_2C(CH_3)_2$ 、及びこれらの組み合わせの群から選択される1つ以上のシリコンモノマーを含む。

【0014】

更に他の実施形態では、次に記載されるもののような1種以上の環状又は分枝種が、該混合物中に存在してもよい：

$(CH_2SiR_2)_f$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hであり、 $f > 3$ である)；

$(CH_2SiR_2)_f(OSiR_2)_e$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $(f + e) > 3$ である)；

$(SiR_2)_f$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hであり、 $f > 3$ である)；

$(SiR_2)_f(CH_2SiR_2)_e$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hであり、 $(f + e) > 3$ である)；

$R_2Si(CR_2)_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hである)；

$R_3Si(SiR_2)_f[SiR(SiR_3)](SiR_2)_eSiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(SiR_2)_f[SiR(CH_2SiR_3)](SiR_2)_eSiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(CH_2SiR_2)_f[CH_2SiR(SiR_3)](CH_2SiR_2)_eCH_2SiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(CH_2SiR_2)_f[CH(SiR_3)SiR_2](CH_2SiR_2)_eCH_2SiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(CH_2SiR_2)_f[CH(R)SiR_2](CH_2SiR_2)_eCH_2SiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(CH_2SiR_2)_f[CH_2SiR(CH_2SiR_3)](CH_2SiR_2)_eCH_2SiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$(R_3Si)_3CH$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択される)；

$(R_3Si)_3C-CH_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択される)；

$(R_3Si)_2C=CH_2$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択される)；

$R_3Si(CH_2SiR_2)_g(SiR_2)_h[SiR(SiR_3)](SiR_2)_e(CH_2SiR_2)_fSiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $g > 0$ 、 $h > 0$ 、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(CH_2SiR_2)_g(SiR_2)_h[SiR(CH_2SiR_3)](SiR_2)_e(CH_2SiR_2)_fSiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $g > 0$ 、 $h > 0$ 、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(SiR_2)_g(CH_2SiR_2)_h[CH_2SiR(SiR_3)](CH_2SiR_2)_e(SiR_2)_fCH_2SiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $g > 0$ 、 $h > 0$ 、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

$R_3Si(SiR_2)_g(CH_2SiR_2)_h[CH(SiR_3)SiR_2](CH_2SiR_2)_e(SiR_2)_fCH_2SiR_3$ (式中、各Rは独立して、Cl、Me、Et、Hから選択され、 $g > 0$ 、 $h > 0$ 、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；

10

20

30

40

50

$R_3 Si(SiR_2)_g(CH_2SiR_2)_h[CH(R)SiR_2](CH_2SiR_2)_e(SiR_2)_fCH_2SiR_3$ (式中、各 R は独立して、Cl、Me、Et、H から選択され、 $g > 0$ 、 $h > 0$ 、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)；及び

$R_3 Si(CH_2SiR_2)_f[CH_2SiR(CH_2SiR_3)](CH_2SiR_2)_e(SiR_2)_fCH_2SiR_3$ (式中、各 R は独立して、Cl、Me、Et、H から選択され、 $f > 0$ 、 $e > 0$ である)。

【0015】

追加の複数の分枝状、鎖分枝状、及び/又はより複合化された混合カルボシラン/ポリシラン化合物もまた、該混合物に含まれてもよい。

【0016】

追加の化合物もまた、本開示の方法によって形成されてもよい。これら化合物としては、直鎖ポリシラン、直鎖カルボシラン、及び混合カルボ/ポリシランが挙げられるが、これらに限定されない。直鎖ポリシランの好適であるが非限定的な例は、式 $R_3 Si(SiR_2)_fSiR_3$ [式中、 $f = 0$ 、及び各 R は、独立して、H、メチル(若しくは他の炭化水素)、又は Cl (若しくは他のハロゲン)である] を有する。直鎖カルボシランの好適であるが非限定的な例は、式 $R_3 SiCH_2(SiR_2CH_2)_fSiR_3$ [式中、 f

$= 0$ であり、各 R は、独立して、H、メチル(若しくは他の炭化水素)、又は Cl (若しくは他のハロゲン)から選択される] を有する。混合カルボ/ポリシランの好適であるが非限定的な例は、次式を 1 つ以上有する： $R_3 SiCH_2(SiR_2CH_2)_e(SiR_2)_fSiR_3$ ($e = 0$ 、 $f > 0$)； $R_3 Si(SiR_2CH_2)_e(SiR_2)_fSiR_3$ ($e > 0$ 、 $f = 0$)； $R_3 SiCH_2(SiR_2)_m(SiR_2CH_2)_nSiR_3$ ($e > 0$ 、 $f > 0$)； $R_3 SiCH_2(SiR_2)_g(SiR_2CH_2)_e(SiR_2)_fSiR_3$ (g 、 e 、 $f > 0$)； $R_3 SiCH_2(SiR_2CH_2)_g(SiR_2)_e(SiR_2CH_2)_bSiR_3$ (g 、 e 、 $f > 0$)； $R_3 Si(SiR_2)_g(SiR_2CH_2)_e(SiR_2)_bSiR_3$ (g 、 e 、 $f > 0$)；及び $R_3 Si(SiR_2CH_2)_g(SiR_2)_e(SiR_2CH_2)_fSiR_3$ (例えば、 g 、 e 、 $f > 0$)、[上記式のそれぞれにおいて、各 R は、独立して、H、メチル(若しくは他の炭化水素)、又は Cl (若しくは他のハロゲン)である]。 g 、 e 、及び f に類似した基を含む更により複合化された混合カルボ/ポリシランもまた、本明細書で意図される。

【0017】

該混合物は、少なくとも 1 種のポリシラン及び少なくとも 1 種のポリカルボシランの量に対して特に限定されない。少なくとも 1 種のポリシランは、混合物の総重量に対して 1 重量%～99 重量%、5 重量%～95 重量%、10 重量%～90 重量%、15 重量%～85 重量%、20 重量%～80 重量%、25 重量%～75 重量%、30 重量%～70 重量%、35 重量%～65 重量%、40 重量%～60 重量%、45 重量%～55 重量%、又は 45 重量%～50 重量%の量で該混合物中に存在し得ることが考えられる。少なくとも 1 種のポリカルボシランは、同じか又は同様の量で存在し得る。一実施形態では、少なくとも 1 種のポリシラン及び少なくとも 1 種のポリカルボシランは、それぞれ、混合物の総重量に対して約 50 重量%の量で存在する。更に、1 種以上の混合又はハイブリッドポリシラン-ポリカルボシランは、混合物の総重量に対して 0.1 重量%～20 重量%、0.1 重量%～10 重量%、又は 0.1 重量%～5 重量%の量で該混合物中に存在し得る。1 種以上のハロポリシラン及び/又は 1 種以上のハロポリカルボシランは、混合物の総重量に対して 0.1 重量%～20 重量%、若しくは 0.1 重量%～10 重量%、又は 0.1 重量%～5 重量%の量で該混合物中に存在し得る。1 つ以上のシリコンモノマーは、混合物の総重量に対して 0.1 重量%～99 重量%、0.5 重量%～50 重量%、1 重量%～50 重量%、5 重量%～50 重量%、又は 5 重量%～25 重量%の量で該混合物中に存在し得る。本開示は上述のいずれの値にも制限されるものではなく、これらの値のうちのいずれかの 1 つ以上は、特定の値又は特定の値の範囲として更に定義され得、全体と部分の両方で、これらの範囲内にある。

【0018】

あるいは、該混合物は、少なくとも１種のポリシラン及び少なくとも１種のポリカルボシランからなってもよく、又はこれらから本質的になってもよい。該混合物は、混合又はハイブリッドポリシラン - ポリカルボシラン、シリコンモノマー（１又は複数）、ハロポリシラン及び／又はハロポリカルボシランの１つ以上に加えて、少なくとも１種のポリシラン及び少なくとも１種のポリカルボシランからなってもよく、又はこれらから本質的になってもよいことが意図される。該混合物が少なくとも１種のポリシラン及び少なくとも１種のポリカルボシランから本質的になる種々の実施形態では、該混合物は、 CCl_4 、 SiH_4 、他のシラン類、モノメチルトリクロロシラン、及び／若しくは上記したシリコンモノマーのいずれか、並びに又はこれらの組み合わせなどの塩化（又はハロゲン化）有機溶媒を含有しないか、又は混合物の総重量に対して１０、５、又は１重量％未満含む。ポリシラン及びポリカルボシランから本質的になる混合物は、シリコンモノマーを含んでもよい、又はシリコンモノマーを含まなくてもよいことも考えられる。上記重量％の記述は、混合物が、混合又はハイブリッドポリシラン - ポリカルボシラン、シリコンモノマー（１又は複数）、ハロポリシラン及び／又はハロポリカルボシランの１つ以上に加えて、少なくとも１種のポリシラン及び少なくとも１種のポリカルボシランから本質的になる実施形態にも適用することができることが更に考えられる。他の実施形態では、用語「から本質的になる」とは、当業者に既知であるように、混合物が、該混合物の全体組成に実質的に影響を及ぼす化合物を含まないことについて記述している。

10

【００１９】

混合物の形成方法：

20

方法自体に戻ると、この方法は、反応器にて２００ ～ ６００ の温度で金属シリサイドとアルキルハライドとを混合して混合物を形成する工程を含む。金属シリサイドは、典型的には、 Mg_2Si として更に定義されるが、この化合物に限定されるものではない。金属シリサイドは、更に、Ⅰ族、Ⅱ族、又は遷移金属シリサイドとして定義され得る。あるいは、２種以上のシリサイド及び／又は混合シリサイドを使用することができる。金属シリサイドは、典型的には固体であり、かつ、約２．５４ｃｍ（１インチ）、２．２２ｃｍ（７／８インチ）、１．９１ｃｍ（３／４インチ）、１．５９ｃｍ（５／８インチ）、１．３５ｃｍ（０．５３０インチ）、１．２７ｃｍ（１／２インチ）、１．１１ｃｍ（７／１６インチ）、０．９５ｃｍ（３／８インチ）、０．７９ｃｍ（５／１６インチ）、０．６７３ｃｍ（０．２６５インチ）、あるいは１．９１ｃｍ（１／４インチ）の粒径、又は３．５、４～８、１０、１２、１４、１６、１８、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、６０、７０、８０、１００、１２０、１４０、１７０、２００、２３０、２７０、３２５、４００メッシュなどのメッシュサイズを有してもよい。本開示は上記した特定の値又は値の範囲のいずれにも限定されず、粒径は、任意の値又は値の範囲、これらの範囲内、及び上記の値の全部及び部分の両方であってよい。

30

【００２０】

アルキルハライドは、式 RX （式中、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルであり、 X はハロ、即ち、ハロゲン原子である）を有する。 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであってもよいことも考えられる。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ （又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ）アルキルは、特に限定されず、１、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０個の炭素原子を有する任意のアルキル基（それらの異性体を含む）を用いてもよい。同様に、任意のハロ原子を用いることができる。典型的には、アルキルハライドは、 MeCl 及び／又は塩化プロピルとして更に定義される。混合物の少なくとも１種のアルキルハライドが上記式のものである限りにおいて、アルキルハライド類の混合物を用いることができることも考えられる。換言すれば、アルキルハライド類の混合物は、上記式の少なくとも１種のアルキルハライドを用いる限りにおいて、上記式と異なる１種以上のアルキルハライドを含むことができる。

40

【００２１】

一実施形態では、本方法は、反応器にて２００ ～ ６００ の温度で Mg_2Si （即ち、金属シリサイド）とアルキルハライドとを混合して混合物を形成する工程を含む。典型的には、安定な塩の形成は、少なくとも１種のポリシラン及び少なくとも１種のポリカル

50

ボシランを含む混合物の形成を促進する。この混合工程は、 Mg_2Si とアルキルハライドとの反応として更に定義される。 Mg_2Si 及びアルキルハライドは、典型的には、ほぼ等しいモル比で反応するが、それぞれの量は特に限定されない。一実施形態では、付加反応が生じなくなるまで、又は生成物の望ましくない選択性が開始するまで、フロー反応器の中でアルキルハライドを Mg_2Si の上に通過させる。典型的には、全てのシリコンが反応した時点で及び / 又は (例えば、塩素を取り込むことによって $MgCl_2$ を形成するように) 全ての Mg が反応した時点で、反応は停止する。

【0022】

金属シリサイド (例えば、 Mg_2Si) 及びアルキルハライドは、反応器内で連続、半連続、又はバッチモードで反応する。最も典型的には、反応器は連続反応器である。反応器の特定の種類は限定されず、流動層反応器、気相非均質 (gas phase heterogeneous) 反応器、固定層反応器等として更に定義することができる。反応器の長さ及び寸法も特に限定されない。典型的には、反応器の長さ及び体積は、アルキルハライドとシリサイドとの適切な接触滞留時間を達成するのに十分である。典型的には、非限定的な滞留時間は、0.1 ~ 100 秒、0.1 ~ 30 秒、0.5 ~ 20 秒、又は 1 ~ 10 秒である。当業者には明らかなように、用語「滞留時間」は、アルキルハライドが反応器を出ていく前に、アルキルハライドがシリサイドと接触するように反応器の中で費やす平均時間を記述する。

【0023】

一実施形態では、金属シリサイド (例えば、 Mg_2Si) は静止しており、アルキルハライドが Mg_2Si の中を及び / 又はその上を通過する。この実施形態では、アルキルハライドは、金属シリサイドの中又は上で、0.1 ~ 10 秒、0.5 ~ 10 秒、0.5 ~ 9.5 秒、1 ~ 8.5 秒、1.5 ~ 8 秒、2 ~ 7.5 秒、3 ~ 7 秒、3.5 ~ 6.5 秒、4 ~ 6 秒、4.5 ~ 5.5 秒、又は約 5 秒の滞留時間を有する。これらの滞留時間は、反応器のサイズ、反応条件、及び所望の生成物に応じて適切に増減させてもよいことが考えられる。反応器の寸法の増加が必ずしも滞留時間を増加させないことを理解されたい。実際に、反応器の寸法の増加は滞留時間を減少させる場合がある。アルキルハライド及び金属シリサイドは、典型的には、合計で数分から数時間にわたって反応する。換言すれば、全体の反応 (及びいずれかに特定されない滞留時間) は、典型的には数分から数時間にわたって生じる。種々の実施形態において、金属シリサイドとアルキルハライドとは、1 ~ 60 分、1 ~ 40 分、1 ~ 20 分、1 ~ 24 時間、1 ~ 15 時間、1 ~ 10 時間、1 ~ 5 時間などの時間にわたって反応する。更に、反応器の温度は、上記の範囲内に特に限定されず、更に、210 ~ 590、220 ~ 580、230 ~ 570、240 ~ 560、250 ~ 550、260 ~ 540、270 ~ 530、280 ~ 520、290 ~ 510、300 ~ 500、310 ~ 490、320 ~ 480、330 ~ 470、340 ~ 460、350 ~ 450、360 ~ 440、370 ~ 430、380 ~ 420、390 ~ 410、325 ~ 500、又は約 400 として定義されてもよい。600 を超える温度は、アルキルハライドの分解を引き起こす傾向がある。200 未満の温度は、反応を促進する上で効果がない傾向がある。金属シリサイドとアルキルハライドとはまた、典型的には、大気圧下又はそれ以上で反応するが、本開示は特定の圧力に限定されない。様々な実施形態では、圧力は 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5 又は 5 + 気圧として更に定義される。金属シリサイドとアルキルハライドとは、反応して、少なくとも 1 種のポリシラン及び / 又は少なくとも 1 種のポリシランの収率が少なくとも 30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は 95 + パーセント収率である混合物を形成する。本開示は上述のいずれの値にも制限されるものではなく、これらの値のうちのいずれかの 1 つ以上は、特定の値又は特定の値の範囲として更に定義され得、全体と部分の両方で、これらの範囲内にある。

【0024】

更なる実施形態では、本方法は更に、 Mg_2Si の存在下で、少なくとも 1 種の直鎖状ポリシラン、少なくとも 1 種の直鎖状ポリカルボシラン、及び少なくとも 1 種の環状ポリカルボシランを含む混合物を形成する方法として定義され、その場合、本方法は、連続式

流動層反応器にて200 ~ 600 の温度で Mg_2Si と塩化メチルとを混合して混合物を形成する工程を含む。この実施形態では、少なくとも1種のポリシランは、式 $X_3Si - (X_2Si - SiX_2)_a - SiX_3$ を有し、少なくとも1種のポリカルボシランは、式 $X'_3Si - CH_2 - (X'_2Si - CH_2)_b - SiX'_3$ を有し、式中、 $0 < a, b < 20$ であり、 X 及び X' のそれぞれは、独立して、 Cl 、 H 、又は Me である。別の実施形態では、少なくとも1種のポリシランの X は、メチルとして更に定義される。更に別の実施形態では、該混合物は、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3, - テトラメチル - 1, 3 - ジシラシクロペンタン、1, 1, 3, 3, 5 - ペンタメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン、及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも1種の追加のポリカルボシランを含む。更なる実施形態では、該混合物は、 Me_4Si 、 Me_3SiH 、 Me_3SiCl 、 Me_2SiCl_2 、 Me_2HSiCl 、 $MeSiCl_3$ 、 $MeHSiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $n-PrSiCl_3$ 、アリル - $SiCl_3$ 、シラシクロブタン、 $Me_2EtSiCl$ 、 $MeEtSiCl_2$ 、 $t-BuMe_2SiCl$ 、 $Me_3SiCH_2C \equiv CCH_3$ 、及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも1種のシリコンモノマーを更に含む。

【0025】

本開示の方法は、少なくとも1種のポリシランと少なくとも1種のポリカルボシランとの混合物を高収率で形成する傾向がある。あるいは、該混合物の調製方法は、時間効率及び費用効率が高く、予測可能かつ制御されたやり方で混合物を形成するのを可能にする。更に、この方法で使用する構成成分は、容易にリサイクル可能である及び/又は他のプロセスにおいて容易に再利用可能である。更に、この方法は、労働安全性を高める傾向があり、製造上の複雑さを最小にする傾向があり（例えば、流動層又は振動層を利用することができる）、シリサイド含有量、滞留時間、塩化物含有量などを操作することによって、ポリシラン及びポリカルボシランを形成する選択性のカスタマイズ/調整を可能にする。

【実施例】

【0026】

本開示の混合物を、本開示を代表しない比較混合物と共に形成した。次に、少なくとも1種のポリシラン及び少なくとも1種のポリカルボシランの含有量を判定するため、これら混合物を分析した。

【0027】

実施例1 - 本開示の一実施形態の形成：

混合物を形成するため、 Mg_2Si （シグマオールドリッチ、99 + %）及び0.32 gの Mg_2Si （即ち、II族の金属シリサイド）を、不活性グローブボックス内部の石英ガラス管に充填した。次に、石英管をフロー反応器に挿入し、挿入中、 Mg_2Si を大気の（即ち、乾燥していない）空気に短時間（最大10 ~ 20秒）暴露した。次に、反応器を H_2 でパージし、余分な大気を除去した。500（Lindberg/Blue Minimate 1" 管状炉で加熱）にて100 sccmの H_2 （オメガFMA 5500マスフローコントローラーにより制御）で、 Mg_2Si の活性化を行った。その後、反応器の温度を400 まで低下させ、 H_2 流を遮断し、50 sccmの Ar 流を30分にわたり用いて反応器から全ての H_2 をパージした。

【0028】

Ar でパージした後、 Ar を遮断し、 $MeCl$ （即ち、 C_1 アルキルハライド）を5 sccmの流量で反応器に流すことによって反応を開始した。形成された様々な反応生成物の量をモニターするために、GC/GC-MSにより60分にわたって反応物を周期的にサンプリングした。反応器からの流出物を、廃棄前に、100 μL の一定量の注入ループを有する6方作動バルブ（Vici）を通した。注入バルブを作動させて試料を反応流から採取し、分析のために100 μL の試料を、注入口におけるスプリット比を100 : 1として、7890AアジレントGC-MSの注入口に直接通過させた。GCは2つの30 m SPB-オクチルカラム（スペルコ、内径250 μm 、膜厚0.25 μm ）を備え、

これらは、試料が2つのカラムの間で均等に分かれるように平衡に配置されていた。1つのカラムは反応生成物の計量のためにTCD検出器に連結させ、もう一方のカラムはトレース生成物の高感度検出及び形成された任意生成物の陽性識別のために質量分析器（アジレント7895C MSD）に連結させた。GC炉の中でカラムを加熱するのでなく、アジレントLTMモジュールでカラムを加熱した。即ち、カラムが正確に及び迅速に所望の温度まで上昇するように、カラムに加熱要素及び熱電対を巻き付けた。この低熱質量システムは迅速な分析を可能にした（試料注入の間はわずか7分）。全工程は大気圧で実施された。

【0029】

上記手順を用いて形成された混合物は、式 $X_3Si - (X_2Si - SiX_2)_a - SiX_3$ 及び $X'_3Si - CH_2 - (X'_2Si - CH_2)_b - SiX'_3$ （式中、 $0 < a, b < 20$ であり、 X 及び X' のそれぞれは、独立して、 Cl 、 H 、又は Me である）の多数の直鎖状オリゴポリシラン及びポリカルボシランを含んだ。反応の開始時において、 X は Me 又は H である傾向を有した。次に、反応の終わりにおいて、 X は、多くの場合 Cl である傾向があった。この混合物中には、式 $Me_3Si - Me_2Si - CH_2 - SiMe_3$ のいくつかを含む混合ポリシラン/カルボシランも含まれた。この混合物は、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3ジシラシクロブタン；1, 1, 3, 3, - テトラメチル - 1, 3 - ジシラシクロペンタン；1, 1, 3, 3, 5 - ペンタメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサン；及び1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 3, 5 - トリシラシロヘキサンなどの環状のカルボシランも含んだ。更に、この混合物は、 Me_4Si 、 Me_3SiH 、 Me_3SiCl 、 Me_2SiCl_2 、 Me_2HSiCl 、 $MeSiCl_3$ 、 $MeHSiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $n-PrSiCl_3$ 、アリル - $SiCl_3$ 、シラシクロブタン、 $Me_2EtSiCl$ 、 $MeEtSiCl_2$ 、 $t-BuMe_2SiCl$ 、及び $Me_3SiCH_2C \equiv CCH_3$ などの様々なシモノマーを含んだ。この混合物は、合計で、混合物の総重量に対して約10～30重量%のポリシラン、及び混合物の総重量に対して約10～30重量%のポリカルボシランを含み、それぞれ5～50収率を示した。

【0030】

比較例1A：

比較例1Aは、アルキルハライド（ $MeCl$ ）を本開示のアルキルハライドでない $PhCl$ で置き換え、反応器の温度を200としたことを除き、上記と同じ手順を用いて形成された。比較例1Aは顕著な量のポリシラン又はポリカルボシランを形成しなかった。

【0031】

比較例1B：

比較例1Bは、アルキルハライド（ $MeCl$ ）を本開示のアルキルハライドでない $PhCl$ で置き換え、反応器の温度を500としたことを除き、上記と同じ手順を用いて形成された。比較例1Bは顕著な量のポリシラン又はポリカルボシランを形成しなかった。

【0032】

比較例2A：

比較例2Aは、アルキルハライド（ $MeCl$ ）をアルキルハライドでない HCl で置き換え、反応器の温度を200としたことを除き、上記と同じ手順を用いて形成された。比較例2Aは、いずれもポリシラン又はポリカルボシランではない微量の SiH_4 、 $HSiCl_3$ 、及び $SiCl_4$ を含む混合物を生成した。

【0033】

比較例2B：

比較例2Bは、アルキルハライド（ $MeCl$ ）をアルキルハライドでない HCl で置き換え、反応器の温度を500としたことを除き、上記と同じ手順を用いて形成された。比較例2Bは、いずれもポリシラン又はポリカルボシランではない微量の SiH_4 、 $HSiCl_3$ 、及び $SiCl_4$ を含む混合物を生成した。

【0034】

10

20

30

40

50

比較例 3 A :

比較例 3 A は、アルキルハライド (MeCl) を本開示のアルキルハライドでない PrSiCl₃ で置き換え、反応器の温度を 200 としたことを除き、上記と同じ手順を用いて形成された。比較例 3 A は、いずれもポリシラン又はポリカルボシランではない微量の PrSiH₃、PrSiHCl₂、SiCl₄、及びアリル-SiCl₃ を含む混合物を生成した。

【0035】

比較例 3 B :

比較例 3 B は、アルキルハライド (MeCl) を本開示のアルキルハライドでない PrSiCl₃ で置き換え、反応器の温度を 500 としたことを除き、上記と同じ手順を用いて形成された。比較例 3 B は、いずれもポリシラン又はポリカルボシランではない微量の PrSiH₃、PrSiHCl₂、SiCl₄、及びアリル-SiCl₃ を含む混合物を生成した。

【0036】

上記結果は、本開示が比較例よりも優れておりかつ予想外の結果を生むことを示している。より具体的には、これらの結果は、本開示が、時間効率及び費用効率が高く、かつ予測可能で制御されたやり方で混合物を形成するのを可能にする方法を用いて、ポリシラン及びポリカルボシランを高い収率で生成することを示している。更に、更に、この方法で使用する構成成分は、容易にリサイクル可能である及び / 又は他のプロセスにおいて容易に再利用可能である。

【0037】

上記の値の 1 つ以上は、変化が本開示の範囲内である限りにおいて、±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% などだけ変化してもよいことを理解すべきである。また、添付の特許請求の範囲が、詳細な説明に記述された明確で特定の化合物、組成物、又は方法に限定されず、化合物、組成物、又は方法が、添付の特許請求の範囲内にある特定の実施形態間で異なってもよいことを理解されたい。種々の実施形態の特定の特色又は特徴を記述するために本明細書で依拠されるマーカッシュグループに関して、別のマーカッシュのメンバー全てから独立している、それぞれのマーカッシュグループの各メンバーから、異なる、特有の、及び / 又は予想外の結果が得られることが可能と理解されることになる。マーカッシュ群の各要素は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に個別及び / 又は個別に依存してもよく、適切な根拠を提供する。

【0038】

また、本開示の種々の実施形態を記載する際に依存する任意の範囲及び部分範囲が、添付の特許請求の範囲内に個別かつ集合的に入ることも理解されるべきであり、またかかる値が明白に記載されていない場合でも、全体及び / 又は部分値を含む全ての範囲を記載し、考慮することが理解される。当業者であれば、列挙された範囲及び部分範囲が十分に本開示の種々の実施形態を記述し可能にすること、そのような範囲及び部分範囲は更に関連した半分、3分の1、4分の1、5分の1等と表現できることを容易に認識する。ほんの一例として、範囲「0.1~0.9」は、下の方の3分の1、即ち、0.1~0.3、中間の3分の1、即ち、0.4~0.6、及び上の方の3分の1、即ち、0.7~0.9に更に詳述でき、これらは、個別かつ集合的に添付の特許請求の範囲内であり、添付の特許請求の範囲内の特定の実施態様に個別及び / 又は集合的に依存され、適切な根拠を提供し得る。更に、「少なくとも」、「より大きい」、「未満」、「以下」等の範囲を定義又は修飾する用語に関して、かかる用語が部分範囲及び / 又は上限又は下限を含むことを理解されたい。別の例として、「少なくとも10」の範囲は、本質的に、少なくとも10~35の部分範囲、少なくとも10~25の部分範囲、25~35の部分範囲等を含み、各部分範囲は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に個別及び / 又は集合的に依存することがあり、これに適切な根拠を提供する。最終的には、開示された範囲内の個々の数は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施態様に依存することができ、これに適切な根拠を提供する。例えば、範囲「1~9」は、様々な個々の整数、例えば、3、並びに小数点 (

10

20

30

40

50

又は分数)を含む個別の数、例えば、4.1を含み、これは添付の特許請求の範囲内の特定の実施態様に依存してもよく、これに適切な根拠を提供する。

【0039】

独立請求項及び従属請求項(単一従属形式及び多数従属形式の両方)の全ての組み合わせの主題が明白に考えられるが、説明の簡略化のため詳細に記載されていない。本開示は例示的に記載したものであり、使用されている用語は、限定するものではなく、記述の単語の性質を意図するものであることを理解すべきである。前述した教示に照らして、本開示の多くの修正形態及び変形形態が考えられ、添付の特許請求の範囲内で、本開示は具体的に記述されているものとは異なる方法で実現することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成26年3月3日(2014.3.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種のポリシランと少なくとも1種のポリカルボシランとを含む混合物を、金属シリサイドの存在下で形成する方法であって、該方法は、反応器にて200～600の温度で前記金属シリサイドとアルキルハライドとを混合して前記混合物を形成する工程を含み、前記アルキルハライドは、式 RX (式中、 R は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであり、 X はハロゲンである)を有する、方法。

【請求項2】

前記金属シリサイドがI族又はII族の金属を含み、前記金属シリサイドが Mg_2Si として更に定義され、 X がクロロであり、 R がメチルである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

少なくとも1種のポリシランが、式 $R_3Si(R_2Si)_mSiR_3$ (式中、各 R は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、又は $-H$ であり、また、 m は1～5の平均値を有する)を有し、少なくとも1種のポリシロキサンが、任意に直鎖状である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記混合物が少なくとも2種のポリシランを含み、該ポリシランの少なくとも1種が分枝状である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記混合物が少なくとも2種のポリシランを含み、該ポリシランの少なくとも1種が環状である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

少なくとも1種のポリカルボシランが式 $R^2_3Si-CH_2(R^2_2Si-CH_2)_nSiR^2_3$ (式中、各 R^2 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、又は $-H$ であり、また、 n は1～5の平均値を有する)を有し、少なくとも1種のポリカルボシランが、任意に直鎖状である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記混合物が、式 $R^3_3Si-[SiR^3_2]_m[SiR^3_2CH_2]_nSiR^3_3$ (式中、各 R^3 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、又は $-H$ であり、 m は1～5の値を有し、また、 n は1～5の平均値を有する)を有する少なくとも1種のハイブリッドポリシラン-カルボポリシランを更に含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記混合物が少なくとも2種のポリカルボシランを含み、該ポリカルボシランの少なくとも1種が分枝状である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記混合物が少なくとも 2 種のポリカルボシランを含み、該ポリカルボシランの少なくとも 1 種が環状である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法から形成される、少なくとも 1 種のポリシランと少なくとも 1 種のポリカルボシランとを含む混合物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/042475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/60 C08L83/16
ADD.

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)

C08G C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/207430 A1 (CLADE JURGEN [DE] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28) claims 1-5; example 2 -----	1-25
A	WO 2011/064174 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; CLADE JUERGEN [DE]; RUEDINGER ARNE [DE]) 3 June 2011 (2011-06-03) page 5, lines 8-12; claims 1-4 -----	1-25

☐ 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

T 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

21 September 2012

Date of mailing of the international search report

02/10/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/042475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008207430 A1	28-08-2008	AT 443730 T DE 102004042531 A1 EP 1756201 A1 US 2008207430 A1 WO 2005108470 A1	15-10-2009 15-12-2005 28-02-2007 28-08-2008 17-11-2005
WO 2011064174 A1	03-06-2011	DE 102009056371 A1 EP 2507295 A1 WO 2011064174 A1	14-07-2011 10-10-2012 03-06-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 ディミトリス エリアス カトソウリス

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ワイルドフラワー サークル 8 5
1 0

(72)発明者 ロバート トーマス ラーセン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド モーニング ドーン ドライブ 2 4
3 7

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP10 VQ09 VR20 VR30 VS96 VW02

4J246 AA06 AA07 BB12X BB120 BB122 BB45X BB450 BB452 CA01X CA010
CA05X CA050 CA230 CA24X CA240