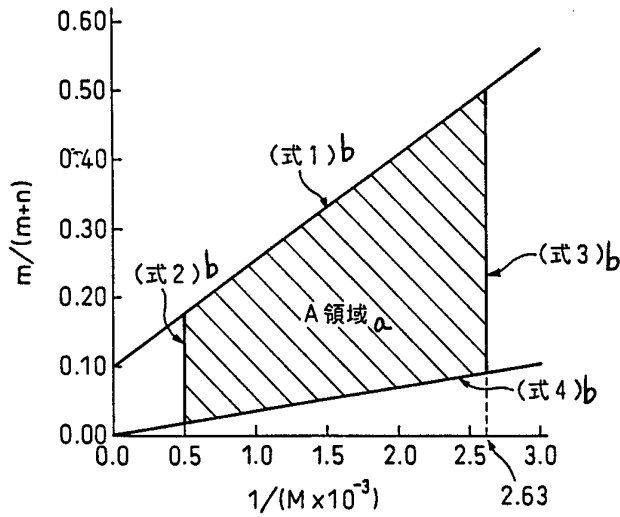




<p>(51) 国際特許分類6 C08L 83/06, C08G 77/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/07164</p> <p>(43) 国際公開日 1997年2月27日(27.02.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/J96/02291</p> <p>(22) 国際出願日 1996年8月13日(13.08.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/208143 1995年8月15日(15.08.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダウ コーニング アジア株式会社 (DOW CORNING ASIA LIMITED)[JP/JP] 〒105 東京都港区西新橋1丁目15番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 斉藤章人(SAITOH, Akihito)[JP/JP] 〒250 神奈川県小田原市曾比1839番地の1 ハーモニー桜井B-203号室 Kanagawa, (JP) 伊藤真樹(I TOH, Maki)[JP/JP] 〒259-13 神奈川県秦野市渋沢3丁目4番10号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: CURABLE POLYMETHYLSILSESQUIOXANE COMPOSITION

(54) 発明の名称 硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物



a ... area A  
b ... formula

(57) Abstract

A curable polymethylsilsesquioxane composition necessary for producing products of curing of polymethylsilsesquioxane which have a flexibility enough for use as unsupported film, are free from practically problematic crack independent of the thickness of the filmy product, and are excellent in physical properties such as tensile strength. This composition comprises a curable polymethylsilsesquioxane having a molecular weight (M) of 380 to 2000 in terms of polystyrene and being represented by the general formula:  $[CH_3SiO_{3/2}]_n [CH_3Si(OH)O_{2/2}]_m$  {wherein m and n are positive numbers giving the above molecular weight and satisfying the relationship:  $0.034/(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$ }, and a curing catalyst and/or a curing agent. The composition exhibits excellent physical and chemical characteristics after curing and therefore are useful as surface-protective coating or heat-resistant coating for various materials.

(57) 要約

本発明の目的は、独立したフィルムとして使用するに十分な柔軟性を有し、膜状硬化物の膜厚によらず実用上問題となる程のクラックを有さず、引張り強度等の物性の優れたポリメチルシルセスキオキサン硬化物を得るために必要な硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物を提供することである。この硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物は、ポリスチレン換算分子量が380～2000の範囲にあり、式： $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n [\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$  ( $m, n$ は、上記分子量を与える正の数であって、 $0.034 / (M \times 10^{-3}) \leq m / (m+n) \leq 0.152 / (M \times 10^{-3}) + 0.10$ である)で示される硬化性ポリメチルシルセスキオキサンと、硬化触媒及び／又は架橋剤とを含む。この組成物は硬化させてすぐれた物理的及び化学的特性を有し、各種材料の表面保護コーティングや耐熱性コーティングとする原料として利用できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル	
AT	オーストリア	EE	エストニア	LR	スリランカ	RO	ルーマニア	
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦	
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン	
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン	
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール	
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア	
BF	ブルキナ・ファソ	GE	ジョージア	MD	モルドヴァ共和国	SK	スロヴァキア	
BG	ブルガリア	GN	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	HK	マカオ	SZ	スワジランド	
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャド	
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	ML	マリ	TG	トーゴ	
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン	
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン	
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ	
CH	スイス	KR	大韓民国	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ	
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ	
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ	
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国	
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン	
CZ	チェコ共和国					VN	ヴェトナム	

## 明 細 書

## 硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物

## 技術分野

本発明は、硬化して十分な柔軟性等を有する独立したフィルムもしくは、実用上問題となるようなクラック等を有さない塊状物を得ることのできる硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物に関する。

## 背景技術

ポリシルセスキオキサンは、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比が1.5 であるようなシリコンレジンの総称である。耐熱性、電気絶縁性、耐炎性等にすぐれ、半導体製造時のレジスト材料、層間絶縁膜等として使用されている〔伊藤邦雄編「シリコンハンドブック」日刊工業新聞社（1990）等参照〕。

ポリフェニルシルセスキオキサンについては、古くにフェニルトリクロロシランの加水分解物をアルカリ触媒の存在下で平衡化させて得たプレポリマーを、さらに高濃度でアルカリ触媒により平衡化させるという高分子量体の製造法が確立されている〔J.F. Brown, Jr.ら、J. Am. Chem. Soc., 82巻、6194ページ(1960)〕。しかし、可溶性のポリメチルシルセスキオキサンが合成可能となったのは比較的新しく、メチルトリクロロシランをアミンの存在下でケトンとエーテルの混合もしくは単独溶媒中に溶解し、これに水を滴下して加水分解後、加熱縮合させて合成する方法〔特公昭60-17214号公報、特公平1-43773号公報、米国特許No. 4399266参照〕、三官能性のメチルシランを有機溶剤中に溶解し、これに-20℃から-50℃の温

度で1000～3000Paの不活性ガス加圧下、水を滴下して加水分解後、加熱縮合させて合成する方法〔EP第0406911A1 参照〕、有機溶剤中でメチルトリアセトキシシラン及びこれと等量の、アルコール及び／又は水とを反応させアルコキシアセトキシシランを合成し、これを有機溶剤中で炭酸水素ナトリウム存在下に重縮合させてプレポリマーを得、さらに該プレポリマーをアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属フッ化物、アルカリ土類金属フッ化物及びトリエチルアミンの中から選択される少なくとも一種の触媒の存在下に加熱縮合させて合成する方法〔特開平3-20331号公報参照〕、及び水と炭化水素溶媒の二層を形成する混合液にアルカリ金属カルボン酸塩と低級アルコールを溶存させ、これにメチルトリハロシランを滴下して加水分解し、加熱縮合させて合成する方法〔特開平3-227321号公報参照〕などが知られている。

これらの方法によって得られるポリメチルシルセスキオキサンの特徴は、共通して硬いが脆いことである。これらの中にはこの欠点を解決すべく工夫をこらしたものがあり、特公平1-43773号公報では、ポリメチルシルセスキオキサンの15～30%（重量）が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算分子量20000以下の部分で占められるよう調整しているが、それでも1.8～2.0 μm程度の膜厚の塗膜が製造できるに過ぎず、EP第0406911A1でも最大3～3.5 μmの塗膜がクラックなしで得られているに過ぎない。これ以上の厚膜ではクラックが生じ、ましてや独立フィルムを得られるほどの柔軟性はない。

ポリメチルシルセスキオキサン硬化物の独立フィルムとしてはメチルトリメトキシシランを出発原料とし、それをメタノールに溶解させ、これに塩酸を含む水を滴下して加水分解後、加熱縮合させてポリマーを得、さらに該ポリマーのアセトン溶液をキャストし80～

120 °Cで加熱硬化し製造すること〔阿部ら、第12回無機高分子研究討論会要旨集、58ページ（1993）〕が報告されているが、メチルトリクロロシランを出発原料とする方法は知られていない。メチルトリアルコキシシランはメチルトリクロロシランに比べて値段が高く、該ポリマーの合成において、塩酸とメチルトリメトキシシラン及び水とメチルトリメトキシシランの量比を厳密に調整しなければならず、また造膜時間が長いという問題がある。さらに、阿部らが報告している独立フィルムにはOH/OCH<sub>3</sub>基が多く残っており、完全硬化したポリメチルシルセスキオキサンではない。また、硬化前のポリマーは部分加水分解物であり、安定に保存できる化合物ではないと考えられる。

標準ポリスチレン換算数平均分子量が2000以下という低分子量のポリメチルシルセスキオキサンを含むものとしては、特開平3-20331号公報の請求内容に26~1340000とあり、EP第0406911A1でもポリスチレン換算重量平均分子量で6700~1340000と請求項に記載されている。しかし、これらは、ポリメチルシルセスキオキサンが特定の低い分子量範囲にあることによる何等かの効果について、何も開示していない。また、これらの公報では、生成物の水酸基含量については全くふれていない。

シリコーンレジンの水酸基含量を規定している特許としてはいずれも同じ出願人から、カナダ特許No. 0868996、英国特許No. 1294196、特開昭48-101444（米国特許No. 3759867）、特開昭53-10700（米国特許No. 4056492）に3~12重量%程度の水酸基を含むものが開示されているが、いずれも分子量の記述はなく、したがって分子量との相関によって特定の性質を発現することなどにはまったく触れていない。しかもこれらの特許では、珪素上の有機基と珪素のモル比が1~1.8であり、主としてジオルガノシロキサン単位を含む組

成を目的としている。

含酸素有機溶媒としてケトンを用い、水との２層系（２相ではない）でのポリシルセスキオキサンの合成反応は特開昭50-111198号公報に開示されているが、生成物の分子量、水酸基量も特定されていない。さらに特公昭60-17214号公報には、特開昭50-111198号公報の方法を用いてメチルトリクロロシランからポリメチルシルセスキオキサンの合成を行ったところ、生成物には不溶性のゲルが含まれ、可溶性部分も不安定で、３日後には溶媒不溶になったことが記載されている。特開平3-227321号公報も上記したように２層系の反応であるが、特定のアルコールを溶存させた炭化水素溶媒とアルカリ金属カルボン酸塩を溶存させた水との系に限定されている。生成物の分子量はポリスチレン換算数平均分子量で、2000～6000の範囲で占められる部分が80%以上であり、水酸基量も特定されていない。また、いずれの公報でも、反応時に２層を保つように攪拌速度を調整しなければならないという操作性の悪さがあった。上記カナダ特許No.0868996、英国特許No.1294196、特開昭48-101444（米国特許No.3759867）では水と水に不溶の有機溶媒の混合物に、アセトンを共溶媒として用いた系でハロシランを加水分解・縮合している。

#### 発明の開示

本発明の目的は、次の（１）～（４）の特性を有するポリメチルシルセスキオキサン硬化物を得るために必要な硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物を提供することである。

（１）独立したフィルムとして使用するに十分なレベルの柔軟性

。

（２）硬化物の膜厚によらず実用上問題となるレベルのクラック

を有しない。

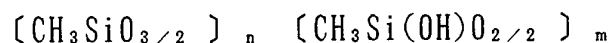
(3) 引っ張り強度等の物性が優れている。

(4) 実用的な硬化条件で(1), (2)及び(3)の特性を有する硬化物が得られる。

尚、本発明における硬化性ポリメチルシルセスキオキサンの範囲に入らない、ポリメチルシルセスキオキサンを用いたときは、(1)～(4)の特性は得られなかったものであり、特に(3)については、本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサンの範囲に入らないポリメチルシルセスキオキサンでは引っ張り強度測定に供する程度のポリメチルシルセスキオキサン硬化物を得ることも難しかった。

本発明者らは、ポリメチルシルセスキオキサンの造膜性について鋭意研究した結果、特定の分子量範囲にあり、特定の水酸基含量を有するポリメチルシルセスキオキサンと硬化用の触媒又は架橋剤から選ばれる1種以上を含む組成物であれば、硬化してフィルムとして十分な柔軟性を有するポリメチルシルセスキオキサン硬化物を得ることができることを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明は、ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380から2000の範囲にあり、式



(m, nは上記分子量を与える正の数で、 $m/(m+n)$ の値は図1のA領域にある。このA領域は、横軸が $1/(M \times 10^{-3})$ 、縦軸が $m/(m+n)$ で表される図1のグラフにおいて、次の式1～4で表される各直線によって囲まれる領域であり、各直線上も含み、また各直線の交点も含むものである。

$$\text{(式1)} : m/(m+n) = 0.152 / (M \times 10^{-3}) + 0.10$$

$$\text{(式2)} : 1 / (M \times 10^{-3}) = 1,000 / 2,000$$

$$(式 3) : 1 / (M \times 10^{-3}) = 1.000 / 380$$

$$(式 4) : m / (m + n) = 0.034 / (M \times 10^{-3})$$

で示される硬化性ポリメチルシルセスキオキサンと硬化触媒及び架橋剤から選ばれる1種以上とを含むことを特徴とする硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物である。

本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物を用いることにより、実用的な硬化条件で優れた特性を有するポリメチルシルセスキオキサン硬化物を得ることが容易になった。このポリメチルシルセスキオキサン硬化物は、十分な柔軟性を有しこれまで得られなかった厚膜の塗膜、独立したフィルムあるいは塊状物として実用可能なものであり、更に耐熱性、電気絶縁性、耐炎性等の特性を併せ持つため広汎な用途で応用が可能なものである。

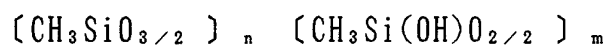
このうち特に本願発明のポリメチルシルセスキオキサン硬化物の耐熱性と柔軟性は、通常のシリコーンレジンから得られる硬化物の場合より優れたものであり、これにより従来シリコーン系材料の適用が困難とされていた用途への使用が可能となった。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明における  $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n [\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$  で示される硬化性シルセスキオキサンの前記式における  $m$ ,  $n$  の範囲を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物は、ポリスチレン換算数平均分子量 ( $M$ ) が380以上2000以下の範囲にあり、  
次式





(ここに、 $m$ 、 $n$ は上記分子量を与える正の数で、 $m / (m + n)$ の値は図1のA領域に対応する範囲にある。このA領域は、横軸が $1 / (M \times 10^{-3})$ 、縦軸が $m / (m + n)$ で表される図1のグラフにおいて、次の式1、式2、式3及び式4で表される各直線によって囲まれる領域であり各直線上も含み、また各直線どうしの交点も含むものである。

$$\text{(式1)} : m / (m + n) = 0.152 / (M \times 10^{-3}) + 0.10$$

$$\text{(式2)} : 1 / (M \times 10^{-3}) = 1,000 / 2,000$$

$$\text{(式3)} : 1 / (M \times 10^{-3}) = 1,000 / 380$$

$$\text{(式4)} : m / (m + n) = 0.034 / (M \times 10^{-3})$$

で示される硬化性ポリメチルシルセスキオキサンと硬化触媒及び架橋剤から選ばれる1種以上とを含むことを特徴とする硬化性組成物であり、この硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物であれば、実用的な硬化条件で、上記(1)～(3)の特性を有するポリメチルシルセスキオキサン硬化物を得ることができる。

本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物において、前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンの分子量が上記の範囲外にある場合又はシラノール基含量が上記の上限を超える場合、その硬化性ポリメチルシルセスキオキサンを含有する硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物を硬化させて得られる硬化物は、ひび割れ等が生じるため十分な柔軟性を有するフィルムとはならない。また前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンのシラノール基含量が上記の下限を下回る場合、その硬化性ポリメチルシルセスキオキサンを含有する硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物を硬化させて得られる硬化物は、硬化性が不十分となる。

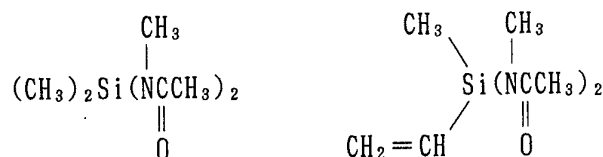
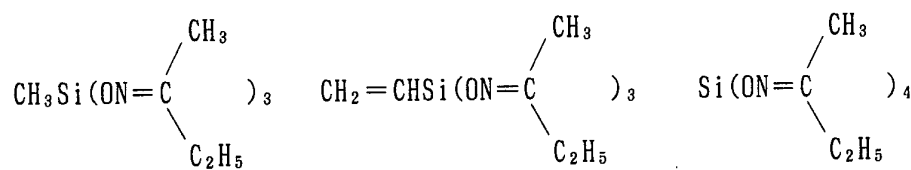
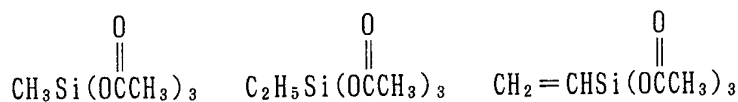
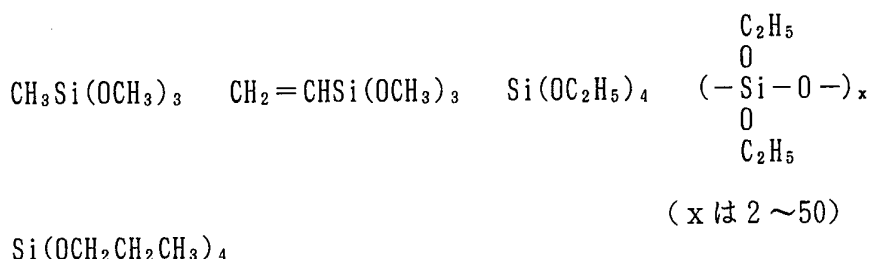
本発明組成物に使用される前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンは、含酸素有機溶媒を含み、かつこれに対して50容量%以下の

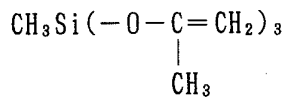
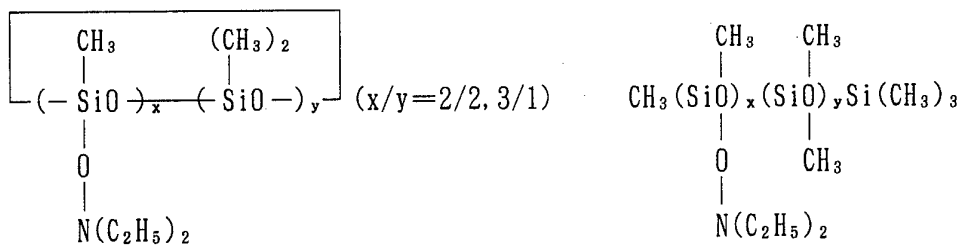
炭化水素溶媒を含むかまたは含まない有機溶媒と水との2相系中にて、式： $\text{MeSiX}_3$ （Me：メチル基、X：F，Cl，Br及びIから選ばれるハロゲン原子）で表されるメチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行うことにより製造されたものが好適に使用される。この方法で製造され、前記分子量範囲及びシラノール基含量範囲にある硬化性ポリメチルシルセスキオキサンを使用した本発明組成物は、硬化して極めて優れた柔軟性や耐熱性を発揮するものである。

前記硬化触媒としては、二酢酸錫、ジオクチル酸錫、ジラウリル酸錫、四酢酸錫、二酢酸ジブチル錫、ジオクチル酸ジブチル錫、ジラウリル酸ジブチル錫、ジオレイン酸ジブチル錫、ジメトキシジブチル錫、ジブチル錫オキシド、ベンジルマレイン酸ジブチル錫、ビス（トリエトキシシロキシ）ジブチル錫、二酢酸ジフェニル錫などの錫化合物や、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*i*-ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン、ジ-*i*-プロポキシビス（アセチルアセトナート）チタン、チタンジプロポキシビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*i*-プロポキシビス（アセチルアセトナート）チタン、ジブトキシビス（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*i*-プロポキシアリルアセテートチタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール、ビス（アセチルアセトナート）チタンオキシド等のチタン化合物、二酢酸鉛、ビス（2-エチルヘキサン酸）鉛、ジネオデカン酸鉛、四酢酸鉛、テトラキス（*n*-プロピオン酸）鉛、二酢酸亜鉛、ビス（2-エチルヘキサン酸）亜鉛、ジネオデカン酸亜鉛、ジウンデセン酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、二酢酸鉄、テトラキス（2-エチルヘキサン酸）ジルコ

ニウム、テトラキス（メタクリル酸）ジルコニウム、二酢酸コバルトなどの金属脂肪酸類、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルジメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリリス（トリメチルシロキサン）シラン、及び1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0. 〕-7-ウンデセン等のアミノ基含有化合物等の少なくとも1種が用いられる。通常、ポリメチルシルセスキオキサン100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲で用いられる。

また、架橋剤としては以下に示す化合物が例示される。これらの少なくとも1種を使用することができる。





架橋剤は通常、ポリメチルシルセスキオキサン100重量部に対して0.1～80重量部、好ましくは1～70重量部の範囲で用いられる。硬化温度は、触媒、架橋剤のいずれを用いた場合にも20～350℃、好ましくは20～250℃である。350℃以上であるとシロキサンの分解が起こるおそれがある。

本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物においては、触媒又は架橋剤の他に各種添加剤を添加することが可能である。このような添加剤の例として、硬化後の表面特性の改善を目的としたもの、硬化後の接着性の改善を目的としたもの、組成物の流動性改善を目的としたもの等が挙げられる。

本発明に使用される前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンは有機溶媒に対して可溶なものであるので、本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物は、通常は有機溶媒に溶解して使用される。

具体的には本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物が溶解している有機溶媒からなる溶液をキャストして溶媒蒸発後に加熱する方法などがとられるが硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物を加熱融解させる方法によっても良い。

本発明のポリメチルシルセスキオキサンを溶解する溶媒としては

、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、クロロホルム、トリクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素溶媒等が例示される。

上記の分子量範囲および水酸基含量の硬化性ポリメチルシルセスキオキサンの好適な合成法として次の例が挙げられる。

(1) (イ) 含酸素有機溶媒又は(ロ) 含酸素有機溶媒とこの溶媒に対し50容量%以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものと水との2相系を形成させ、これに下記(A)又は(B)を滴下させて該メチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行なう方法。

(A)  $\text{MeSiX}_3$  (Meはメチル基であり、XはF, Cl, Br及びIから選ばれるハロゲン原子である) で表されるメチルトリハロシラン

(B) 該メチルトリハロシランを(イ) 含酸素有機溶媒又は(ロ) 含酸素有機溶媒及び同溶媒に対し50容量%以下の炭化水素溶媒を含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものに溶解させた溶液

(2) 水のみ、上記(1)の(B)に示した溶液を滴下することにより結果として2相系で反応させる以外は、上記(1)と同様である方法。

(3) 空の反応容器に水と上記(1)の(B)に示した溶液とを同時に滴下させて、結果として2相系で反応させる以外は、上記(1)と同様である方法。

ここにXは、好ましくは臭素、塩素、さらに好ましくは塩素である。ここに、水と有機溶媒が2相を形成するというのは、水と有機溶媒が混和せず、均一溶液とならない状態のことをいい、攪拌を低

速にすることにより有機層と水層が層状態を保つようにしてもよいし、激しく攪拌して懸濁状態にしてもよい。以下、前者のことを、「2層を形成する」と表現する。

この製造方法において使用される有機溶剤は、メチルトリハロシランを溶解し、水に多少溶解してもよいが、水と2相を形成できる含酸素有機溶媒が用いられ、さらに50容量%以下の炭化水素溶媒を含んでもよい。炭化水素溶媒の含量がこれより多いとゲルの生成量が増え、目的生成物の収率が減少し、実用的でなくなる。特開平3-227321号公報にも炭化水素溶媒に少量の特定の低級アルコールを添加した系でのポリメチルシルセスキオキサンの製造が記載されているが、反応は2層系に限られており、かつアルコール量が多量になると生成したポリメチルシルセスキオキサンの保存安定性が悪化すると記載されている。そこでのアルコールの役割は、炭化水素溶媒と水との共溶媒である。しかし、本発明の有機溶媒組成はこれとは逆で、含酸素有機溶媒を主成分とした反応系であり、水との界面での加水分解・縮合反応とともに、生成物の有機溶媒層への溶解度等により生成物の分子量と水酸基含量が制御される。炭化水素溶媒の混入は、顕著なゲル化を起こさない範囲で許されるものである。本発明の有機溶媒は、水に無制限に溶解する溶媒であっても、水溶性無機塩基又は緩衝能を有する弱酸の塩の水溶液とは2相を形成するものは使用できる。

含酸素有機溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジノルマルプロピルエーテル、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系溶媒、*n*-ブタノール、ヘキサノー

ル等のアルコール系溶媒などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。中でもケトン、エーテル、およびアルコール系溶媒がより好ましい。これら溶媒は二種以上混合して用いてもよい。炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒、クロロホルム、トリクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、有機溶剤の使用量は特に制限されないが、好ましくはメチルトリハロシラン100重量部に対して50~2000重量部の範囲である。これは有機溶剤がメチルトリハロシラン100重量部に対して50重量部未満であると生成したポリメチルシルセスキオキサンを溶解させるには不十分であり、場合により高分子量化のため目的とする分子量範囲のポリメチルシルセスキオキサンが得られず、また2000重量部を超えるとメチルトリハロシランの加水分解、縮合が速やかに進行せず目的とする分子量範囲のポリメチルシルセスキオキサンが得られないからである。水の使用量も特に制限されないが、好ましくはメチルトリハロシラン100重量部に対して10~3000重量部の範囲である。

水相には何も加えない水を用いても反応は可能であるが、生成するポリメチルシルセスキオキサンの分子量は高めになる。これはクロロシランから生成する塩化水素により反応が促進されるため、このため酸性度を抑制する水溶性無機塩基または緩衝能を有する弱酸の塩を加えることにより、より分子量の低いポリメチルシルセスキオキサンを合成できる。また、アミンを用いても酸性度を抑制することができるが、特公昭60-17214号公報において述べられているように、特開昭50-111198号公報の方法を用いてケトンとアミンを含む水の2層系(2相ではない)でメチルトリクロロシランから

ポリメチルシルセスキオキサン合成を行うと、生成物には不溶性のゲルが含まれ、可溶性部分も不安定で、3日後には溶媒不溶になってしまうという欠点がある。

水溶性無機塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の水溶性アルカリ等が挙げられ、緩衝能を有する弱酸の塩としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩、ビス(シュウ酸)三水素カリウム等のシュウ酸塩、フタル酸水素カリウム、酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム等のリン酸塩、四ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの使用量は、トリハロシラン1分子中のハロゲン原子1モルに対して、1.8グラム当量以下が望ましい。即ち、ハロシランが完全に加水分解された場合に生じるハロゲン化水素をちょうど中和する量の1.8倍以下が望ましい。これより多いと不溶性のゲルが生じやすくなる。これら水溶性無機塩基または緩衝能を有する弱酸の塩は、上記の量的範囲内であれば二種以上混合して用いてもよい。

メチルトリハロシランの加水分解において、反応液の攪拌速度は水相と有機溶剤の2層を保持することができる程度に低速にしてもよいし、また強く攪拌して懸濁状態にしてもさしつかえない。反応温度は室温(20℃)~120℃の範囲内が適当であるが、40~100℃程度が望ましい。

尚、本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサンは、原料物質に含まれる不純物に原因して、前記第1の態様で規定する構造に含まれない単位を若干含むことが有り得る。この様な例の中には、例

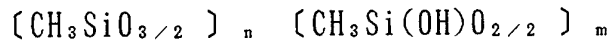


例えばメチル基以外の低級アルキル基を有する単位、 $R_3SiO_{1/2}$  (Rは低級アルキル基) で表される様な1官能性単位、 $R_2SiO_{2/2}$  (Rは低級アルキル基) で表される様な2官能性単位、 $SiO_{4/2}$  で表される様な4官能性単位等が含まれる。また該硬化性ポリメチルシルセスキオキサンはOH基を含むものであり、その構造は前記構造式で示されている通りであるが、極微量のレベルでこれ以外の構造にてOH基を有する単位が存在することも有り得る。本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサンは前記第1の態様で述べた条件を満たした構造を有するものであるが、上記のような原因等で発生する構造単位については、本発明の効果を阻害しないレベルであれば、その存在を否定するものではない。

本発明においては次の様な実施態様が推奨される。

(推奨例1)

ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380以上1800以下の範囲にあり、次式



(ここに、m, nは上記分子量を与える正の数で、 $m/(m+n)$ の値は、図1のA領域に対応する範囲にある。)で示される硬化性ポリメチルシルセスキオキサンと硬化触媒及び架橋剤から選ばれる1種以上とを含む硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

(推奨例2)

前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが、含酸素有機溶媒を含み、かつこれに対して50容量%以下の炭化水素溶液を含むかまたは含まない有機溶媒と水との2相系中にて、式： $MeSiX_3$  (Me:メチル基、X:F, Cl, Br及びIから選ばれるハロゲン原子)で表されるメチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行って製造されたものである前記推奨例1の硬化性ポリメチ

ルシルセスキオキサン組成物。

(推奨例 3)

触媒として錫系触媒を使用した推奨例 1 又は 2 に記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

(推奨例 4)

架橋剤としてシラン化合物又は加水分解性基を有するオルガノポリシロキサンを使用した推奨例 1 又は 2 に記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

次に実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、この発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(実施例 1)

還流冷却管、滴下ロート、及び攪拌器を備えた反応容器に、炭酸ナトリウム 12.7 g (0.12 モル) と水 80 ml を入れて攪拌し、これにメチルイソブチルケトン 80 ml を加えた。攪拌速度は有機層と水層が保持できる程度に低速にした。次いで、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を滴下ロートから 30 分かけてゆっくり滴下した。この際反応混合物の温度は 60°C まで上昇した。さらに 60°C の油浴上で、反応混合物を 24 時間加熱攪拌した。反応終了後、有機層を洗浄水が中性になるまで洗浄し、次いで有機層を乾燥剤を用いて乾燥した。乾燥剤を除去した後、溶媒を減圧で留去し、一夜真空乾燥を行ないポリメチルシルセスキオキサンの白色の固体として得た。このポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を GPC [東ソー(株)製 HLC-8020] (カラムは、東ソー(株)製 TSKge 1GMH<sub>HR</sub>-L (商標)) を 2 本使用し、ポリマーの溶媒としてクロロホルムを用いた) により測定したところ、標準ポリスチレン換算での重量平均分子量は 2700 であり、数平均分子量は 870 であった。また <sup>29</sup>SiNMR スペクトル [ブルカー製 ACP-300 により測定] から求めた水酸基の量は、

ケイ素 1 原子当たり 0.18 個であった（この 0.18 が  $m / (m + n)$  の値に相当する）。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン 1 g を、クロロホルム 5 g に溶解し、これに 5 mg のジオクチル酸錫を加え、得られた溶液をガラス板上に塗布し室温で 2 時間放置した。形成された透明フィルムをガラス板からはがし、次に 100 °C で 10 分間加熱架橋を行なった。このようにして得られた長さ 50 mm、幅 10 mm、厚さ約 280  $\mu$ m の独立フィルムについて引張試験を行った。インストロン社製 4301 型万能材料試験機を用い、引張速度 20 mm/min で、5 個の試験片について測定したところ、引張強度は、15~20 MPa であった。さらに、70  $\mu$ m の厚さの独立フィルムについて JIS K-5400 の屈曲試験機を用いて屈曲試験を行ったところ、最小径の直径 2 mm の心棒を用いて 180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。また、この独立フィルムを粉碎し、示差熱天秤〔(株)リガク製 TG8101 D 型、空气中、昇温速度 10 °C/分にて測定〕を用いて熱重量減少を測定したところ、重量減少開始温度は 470 °C、5 % 重量減少温度は 523 °C であった。

#### (実施例 2)

実施例 1 と同様の、有機層と水層が 2 層を形成する反応系で、しかし炭酸ナトリウムの代わりに水酸化カリウム 13.5 g (0.24 モル) を用い、水 80 ml、メチルイソブチルケトン 80 ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用いて反応させ、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析し

たところ、重量平均分子量は2150であり、数平均分子量は730であった。また水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.22個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5ヵ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は10~11MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例3)

実施例1と同様の、有機層と水層が2層を形成する反応系で、しかし塩基等を使用せずに、水80ml、メチルイソブチルケトン80ml、メチルトリクロロシラン14.9g(0.1モル)を用い反応させ、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は6520であり、数平均分子量は1180であった。また水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.15個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5ヵ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は16~19MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用

いて180° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例 4)

実施例 1 と同様の反応手順で、炭酸ナトリウム12.7g (0.12モル)、水80ml、メチルイソブチルケトン80ml、メチルトリクロロシラン14.9g (0.1モル) を用い、しかし有機相と水相が二層を形成しないよう攪拌を激しく行なって反応させ、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は950 であり、数平均分子量は560 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり0.23個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は15 ~19MPa であった。屈曲性についても、実施例 1 と同様、70 μ m の厚さの独立フィルムについて、直径 2 mm の心棒を用いて180° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

また、この独立フィルムを粉碎し、実施例 1 と同様の方法で熱重量減少を測定したところ、重量減少開始温度は478 °C、5 % 重量減少温度は519 °Cであった。

(実施例 5)

実施例 1 と同様の方法で、しかし有機溶媒としてテトラヒドロフラン80mlを用い、炭酸ナトリウム12.7g (0.12モル)、水80ml、メチルトリクロロシラン14.9g (0.1モル) を用いて反応させ、ポリ

メチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。反応中、有機層と水層は、実施例 1 と同様に 2 層を形成した。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は 5740 であり、数平均分子量は 890 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.15 個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は 15 ~ 21MPa であった。屈曲性についても、実施例 1 と同様に、70  $\mu$ m の厚さの独立フィルムについて、直径 2 mm の心棒を用いて 180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例 6)

実施例 1 と同様の、有機層と水層が 2 層を形成する反応系で、しかし有機溶媒として 1-ブタノール 80ml を用い、炭酸ナトリウム 12.7g (0.12モル)、水 80ml、メチルトリクロロシラン 14.9g (0.1モル) を用いて反応させ、クロロシラン滴下後の反応を 30°C で 2 時間とすることにより、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は 770 であり、数平均分子量は 570 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.28 個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は 14 ~ 17 MPa であった。屈曲性についても、実施例 1 と同様、70  $\mu$  m の厚さの独立フィルムについて、直径 2 mm の心棒を用いて 180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例 7)

実施例 4 と同様の有機相と水相が二層を形成しないような高速攪拌の反応で、反応容器中の炭酸ナトリウム 12.7 g (0.12 モル)、水 80 ml、メチルイソブチルケトン 60 ml の混合物に、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) をメチルイソブチルケトン 20 ml に溶解させて滴下する方法により、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は 580 であり、数平均分子量は 500 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.29 個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様の方法で触媒量を 12 mg としてフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は 7 ~ 13 MPa であった。屈曲性についても、実施例 1 と同様、70  $\mu$  m の厚さの独立フィルムについて、直径 2 mm の心棒を用いて 180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例 8)

実施例 4 と同様の有機相と水相が二層を形成しないような高速攪拌の反応で、反応容器中は初め炭酸ナトリウム 12.7 g (0.12 モル)

を水80mlに溶解させた水溶液のみとし、そこにメチルトリクロロシラン14.9g (0.1 モル) をメチルイソブチルケトン80mlに溶解させて滴下、その後実施例1と同様の方法で反応させ、ポリメチルシルセスキオキサンを白色の固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は690 であり、数平均分子量は540 であった。また水酸基の量は、ケイ素1 原子当たり0.25個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン1 gから、実施例1と同様の方法で触媒量を12mgとしてフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は11~20MPa であった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2 mmの心棒を用いて180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例9)

実施例8と同様の有機相と水相が二層を形成しないような高速攪拌の反応で、しかし炭酸ナトリウムを用いずに水80mlのみを反応容器中で激しく攪拌し、そこにメチルトリクロロシラン14.9g (0.1 モル) をメチルイソブチルケトン80mlに溶解させて滴下する方法により、ポリメチルシルセスキオキサンを白色の固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は850 であり、数平均分子量は600 であった。また水酸基の量は、ケイ素1 原子当たり0.23個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、



クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5ヵ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様の方法で触媒量を12mgとしてフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は15~18MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例10)

実施例1と同様の、有機層と水層が2層を形成する反応系で、炭酸ナトリウム15.9g(0.15モル)、水80ml、メチルイソブチルケトン80ml、メチルトリクロロシラン14.9g(0.1モル)を用いて反応させ、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は2090であり、数平均分子量は860であった。また水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.19個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5ヵ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は14~16MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例11)

実施例 1 と同様の、有機層と水層が 2 層を形成する反応系で、炭酸ナトリウム 19.1 g (0.18 モル)、水 80 ml、メチルイソブチルケトン 80 ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用いて反応させ、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は 2470 であり、数平均分子量は 890 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.19 個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5 ヶ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様の方法で触媒量を 12 mg としてフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は 17~20 MPa であった。屈曲性についても、実施例 1 と同様、70  $\mu$ m の厚さの独立フィルムについて、直径 2 mm の心棒を用いて 180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例 12)

実施例 1 と同様の、有機層と水層が 2 層を形成する反応系で、水 80 ml、メチルイソブチルケトン 80 ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用い、しかし炭酸ナトリウム量を 3.18 g (0.03 モル) とし、さらに反応温度を 90 °C、反応時間を 24 時間とすることにより、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は 13360 であり、数平均分子量は 1350 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.14 個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、

クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5ヵ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様の方法で触媒量を12mgとしてフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は16~18MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例13)

実施例1と同様の、有機層と水層が2層を形成する反応系で、しかし有機溶媒としてメチルイソブチルケトン64mlとトルエン16mlからなる混合溶媒を用い、炭酸ナトリウム12.7g(0.12モル)、水80ml、メチルトリクロロシラン14.9g(0.1モル)を用いて反応させ、クロロシランを滴下した後の反応を30°Cで2時間とすることにより、ポリメチルシルセスキオキサンを白色固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は2970であり、数平均分子量は930であった。また水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.20個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、5ヵ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は19~21MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り

曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例14)

実施例1で得た硬化フィルムをさらに100℃で1時間、250℃で3日間加熱架橋を行なった。このようにして完全硬化を行ったフィルムも引張試験に供するに十分な柔軟性を有しており、引張強度は、8～10MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様70μmの厚さの独立フィルムについて測定したところ、直径4mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。直径2mmの心棒を用いた場合にも、100°までクラックははいらなかった。

(実施例15)

実施例1で得たポリメチルシルセスキオキサン1gを、クロロホルム5gに溶解し、これに触媒としてジオクチル酸錫の代わりに22mgのジラウリル酸ジブチル錫を用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は9～13MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70μmの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例16)

実施例1で得たポリメチルシルセスキオキサン1gを、クロロホルム5gに溶解し、これに触媒としてジオクチル酸錫の代わりに22mgの二酢酸ジブチル錫を用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は11～19MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70μmの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180°折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(実施例17)

実施例 1 で得たポリメチルシルセスキオキサン 1 g を、クロロホルム 4.5 g に溶解し、これに架橋剤として 445mg のメチルトリス（エチルメチルケトキシム）シランと、触媒として二酢酸ジブチル錫 22mg を加え、不活性ガス雰囲気下で 5 分間攪拌した。得られた溶液をガラス板上に塗布し室温で 1 時間放置した後、形成された透明フィルムをガラス板からはがした。このようにして厚さ約 400  $\mu$ m の独立フィルムが得られ、引張強度は、13~18MPa であった。

（実施例 18）

実施例 1 で得たポリメチルシルセスキオキサン 2.5 g を、クロロホルム 2.5 g に溶解し、これに 25mg のジオクチル酸錫を加え、得られた溶液を金属製の型に流し込み室温で 2 日間放置した。このようにして幅及び厚さ 4 mm、長さ 4.5cm の硬化体を得られた。インストロン社製 4301 型万能材料試験機を用い、JIS K-7203 に準じて試験速度 20mm/min で 3 点曲げ試験を行ったところ、その曲げ弾性と強度は、500 及び 16MPa であった。

（実施例 19）

還流冷却管、滴下ロート 2 個、及び攪拌器を備えた反応容器をセットし、一方の滴下ロートにメチルイソブチルケトン 40ml とメチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1mol) の混合液を、もう一方の滴下ロートに水 40ml を入れ氷浴上で冷却した空の反応容器に両方の滴下ロートから同時に滴下を始めた。攪拌は二層を形成しないよう激しく行った。滴下は 10 分で終了した。さらに 50°C の油浴上で、反応混合物を 2 時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例 1 と同様の処理を行ない、ポリメチルシルセスキオキサンを白色の固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は 1320 であり、数平均分子量は 600 であった。また水酸基の量は、ケイ素 1 原

子当たり0.24個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、6カ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサンを用い、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は13～15MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの厚さの独立フィルムについて、直径2mmの心棒を用いて180 $^{\circ}$ C折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。また、この独立フィルムを粉碎し、実施例1と同様の方法で熱重量減少を測定したところ、重量減少開始温度は460 $^{\circ}$ C、5%重量減少温度は511 $^{\circ}$ Cであった。

(実施例20)

実施例追加1と同様の反応装置・反応系で、しかし、攪拌を有機層と水層が保持される程度に低速にし、滴下終了後、50 $^{\circ}$ Cの油浴上で4時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行ない、ポリメチルシルセスキオキサンを白色の固体として得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は1830であり、数平均分子量は670であった。また水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.22個であった。このポリメチルシルセスキオキサンは、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等に可溶で、室温で空气中、6カ月間放置しても分子量分布、溶解性に変化はなかった。

このポリメチルシルセスキオキサンを用い、実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、引張試験を行ったところ、引張強度は、11～16MPaであった。屈曲性についても、実施例1と同様、70 $\mu$ mの

厚さの独立フィルムについて、直径 2 mm の心棒を用いて 180 ° 折り曲げてもフィルムは折れず、クラックもはいらなかった。

(比較例 1)

実施例 1 と同様の方法で、炭酸ナトリウム 31.8 g (0.3 モル)、水 80 ml、メチルイソブチルケトン 80 ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用いて反応させたところ、不溶性ゲルを含む白色固体が得られた。

(比較例 2)

実施例 2 と同様の方法で、水酸化カリウム 33.7 g (0.6 モル)、水 80 ml、メチルイソブチルケトン 80 ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用いて反応させたところ、不溶性ゲルを含む白色固体が得られた。

(比較例 3)

実施例 1 と同様の方法で、しかしクロロシランの滴下を氷浴上で行い、その後の反応を 0 °C で 1 時間とすることにより、重量平均分子量が 350 で、数平均分子量は 320 のポリメチルシルセスキオキサンを得た。水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.33 個であった。

このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様にしてフィルムの作成を行ったところ、フィルムにクラックが生じ、独立フィルムを形成しなかった。

(比較例 4)

実施例 13 と同様の方法で、しかし有機溶媒としてメチルイソブチルケトン 16 ml とトルエン 64 ml からなる混合溶媒を用い、炭酸ナトリウム 12.7 g (0.12 モル)、水 80 ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用いて反応させ、クロロシランを滴下した後の反応を 30 °C で 1 時間としたがゲル化が起こり、ポリメチルシルセスキオキサンは白色固体として 25% の収率で得られたのみであった。この

ポリメチルシルセスキオキサン分子量分布を実施例1と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は2740であり、数平均分子量は670であったが、水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.35個であった。

このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様にしてフィルムの作成を行ったところ、フィルムにクラックが生じ、独立フィルムを形成しなかった。

(比較例5)

特公昭60-17214号公報の実施例1に準じて、溶媒としてメチルイソブチルケトン50mlとテトラヒドロフラン50mlの混合溶媒を用い、その混合溶媒にメチルトリクロロシラン14.9g(0.1モル)、トリエチルアミン4.8g(0.047モル)を加え、得られた均一溶液に水16.7gを氷浴上で滴下した。さらに100℃の油浴上で反応混合物を4時間加熱攪拌した。実施例1と同様の方法で反応混合物を処理し、重量平均分子量は59100であり、数平均分子量は5010である可溶性の高分子量ポリメチルシルセスキオキサンを合成した。水酸基の量は、ケイ素1原子当たり0.16個であった。

このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン1gから、実施例1と同様にしてフィルムの作成を行ったところ、フィルムにクラックが生じ、独立フィルムを形成しなかった。また、この硬化物を粉碎し、実施例1と同様の方法で熱重量減少を測定したところ、重量減少開始温度は407℃、5%重量減少温度は471℃であり、熱安定性が実施例の硬化物より低かった。

(比較例6)

比較例5と同様の方法で、しかし溶媒としてメチルイソブチルケトン200mlを用い、メチルトリクロロシラン14.9g(0.1モル)、トリエチルアミン15.2g(0.15モル)、水5.4gを用い、水を滴下



後の反応を 0℃で 1 時間とすることにより、重量平均分子量は 650 であり、数平均分子量は 480 であるポリメチルシルセスキオキサンを合成した。水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.44 個であった。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様にしてフィルムの作成を行ったところ、フィルムにクラックが生じ、独立フィルムを形成しなかった。

(比較例 7)

比較例 5 と同様の方法で、しかし溶媒としてメチルイソブチルケトン 200ml を使い、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル)、トリエチルアミン 10.1 g (0.1 モル)、水 5.4 g を使い、水を滴下後の反応を 20℃で 2 時間とすることにより、重量平均分子量は 3520 であり、数平均分子量は 950 であるポリメチルシルセスキオキサンを合成した。水酸基の量は、ケイ素 1 原子当たり 0.29 個であった。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様にしてフィルムの作成を行ったところ、フィルムにクラックが生じ、独立フィルムを形成しなかった。

(比較例 8)

実施例 1 と同様の方法で、しかし溶媒としてメチルイソブチルケトンの代わりにテトラヒドロフラン 80ml を使い、かつ塩基等を用いなかったところ反応系は均一溶液となり、ゲル化した。

(比較例 9)

実施例 1 と同様の方法で、しかし溶媒としてメチルイソブチルケトンの代わりにトルエン 80ml を使い、それ以外は実施例 1 と同様に炭酸ナトリウム 12.7 g (0.12 モル)、水 80ml、メチルトリクロロシラン 14.9 g (0.1 モル) を用いて反応させたところ、ゲル化した。

(比較例 10)

文献 (S. Nakahama ら、Contemp. Top. Polym. Sci.、1984 年、4 巻、

105 ページ ; Y. Abe ら、J. Polym. Sci. Part A polym. Chem.、1995年、33巻、751 ページ等) 記載の方法で、メチルトリメトキシシランを塩酸を用いて加水分解・縮合させることにより、ポリメチルシルセスキオキサンを得た。このポリメチルシルセスキオキサンの分子量分布を実施例 1 と同様の方法で分析したところ、重量平均分子量は2150であり、数平均分子量は660 であった。このポリメチルシルセスキオキサンは水酸基とメトキシ基をもっており、 $^{29}\text{SiNMR}$  スペクトルと  $^1\text{HNMR}$  スペクトルから求めた水酸基およびメトキシ基の量は、それぞれケイ素 1 原子当たり 0.216 個および 0.057 個であった。

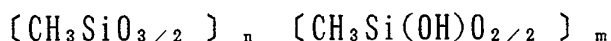
このポリメチルシルセスキオキサン 1 g から、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作成を行うと、クラックのない独立フィルムを得ることができた。しかし、実施例 1 と同様に  $70\ \mu\text{m}$  の厚さの独立フィルムについて屈曲性試験を行ったところ、直径 10mm の心棒を用いても  $180^\circ$  折り曲げることは困難であった。引張強度も  $2\sim 6\ \text{MPa}$  と低かった。また、この独立フィルムを粉碎し、実施例 1 と同様の方法で熱重量減少を測定したところ、重量減少開始温度は  $348^\circ\text{C}$ 、5% 重量減少温度は  $469^\circ\text{C}$  であり、熱安定性が実施例の硬化物より極めて低かった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物は、硬化して、優れた物理的及び化学的特性を有し、各種材料の表面保護コーティングや耐熱性コーティングとする原料として使用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. ポリスチレン換算数平均分子量 (M) が380 から2000の範囲にあり、式



(m, n は上記分子量を与える正の数で、 $m / (m + n)$  の値は図1のA領域にある。このA領域は、横軸が  $1 / (M \times 10^{-3})$ 、縦軸が  $m / (m + n)$  で表される図1のグラフにおいて、次の式1～4で表される各直線によって囲まれる領域であり、各直線上も含み、また各直線の交点も含むものである。

$$\text{(式1)} : m / (m + n) = 0.152 / (M \times 10^{-3}) + 0.10$$

$$\text{(式2)} : 1 / (M \times 10^{-3}) = 1,000 / 2,000$$

$$\text{(式3)} : 1 / (M \times 10^{-3}) = 1,000 / 380$$

$$\text{(式4)} : m / (m + n) = 0.034 / (M \times 10^{-3})$$

で示される硬化性ポリメチルシルセスキオキサンと硬化触媒及び架橋剤から選ばれる1種以上とを含むことを特徴とする硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

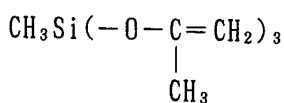
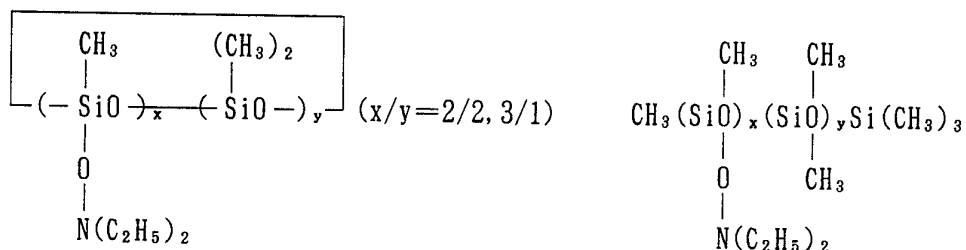
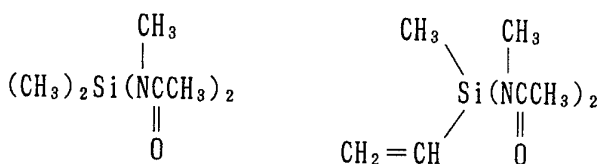
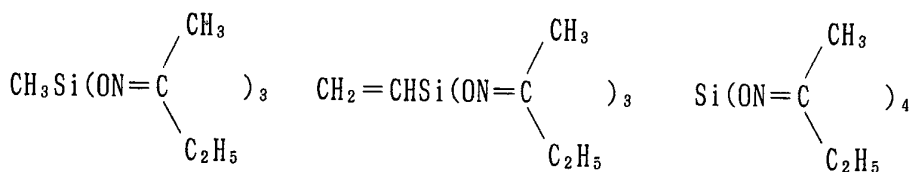
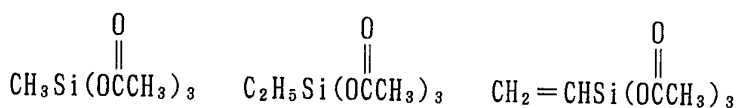
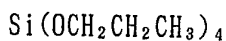
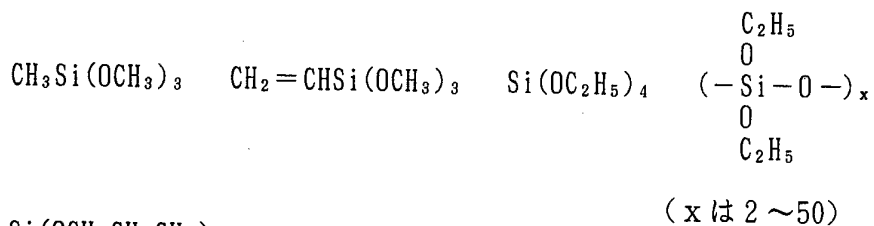
2. 前記硬化触媒が二酢酸錫、ジオクチル酸錫、ジラウリル酸錫、四酢酸錫、二酢酸ジブチル錫、ジオクチル酸ジブチル錫、ジラウリル酸ジブチル錫、ジオレイン酸ジブチル錫、ジメトキシジブチル錫、ジブチル錫オキサイド、ベンジルマレイン酸ジブチル錫、ビス(トリエトキシシロキシ)ジブチル錫、二酢酸ジフェニル錫などの錫化合物、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、ジ-i-プロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン、チタンジプロポキシビス(アセチル

アセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシビス(アセチルアセトナート)チタン、ジブトキシビス(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシアリルアセテートチタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール、ビス(アセチルアセトナート)チタンオキサイド等のチタン化合物、二酢酸鉛、ビス(2-エチルヘキサン酸)鉛、ジネオデカン酸鉛、四酢酸鉛、テトラキス(*n*-プロピオン酸)鉛、二酢酸亜鉛、ビス(2-エチルヘキサン酸)亜鉛、ジネオデカン酸亜鉛、ジウンデセン酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、二酢酸鉄、テトラキス(2-エチルヘキサン酸)ジルコニウム、テトラキス(メタクリル酸)ジルコニウム、二酢酸コバルトなどの金属脂肪酸類、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルジメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリス(トリメチルシロキサン)シラン、及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等のアミノ基含有化合物の少なくとも1種である請求の範囲1の組成物。

3. 前記硬化触媒が前記ポリメチルシルセスキオキサン100重量部に対して0.01~10重量部用いられる請求の範囲2の組成物。

4. 前記硬化触媒が前記ポリメチルシルセスキオキサン100重量部に対して0.1~5重量部用いられる請求の範囲3の組成物。

5. 前記架橋剤が次式で示される化合物の少なくとも1種である請求の範囲1の組成物。



6. 前記架橋剤が前記ポリメチルシルセスキオキサン100重量部に対して0.1~80重量部用いられる請求の範囲5の組成物。

7. 前記架橋剤が前記ポリメチルシルセスキオキサン100重量部に対して1~70重量部用いられる請求の範囲6の組成物。

8. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが、(イ)含酸素有機溶媒又は(ロ)含酸素有機溶媒とこの溶媒に対して50容量%以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶液のいずれかから選ばれるものと水との2相系中にて、式 $MeSiX_3$  (Meはメチル基であり、XはF, Cl, Br及びIから選ばれるハロゲン原子である)で表されるメチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行って製造されたものである請求項1記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

9. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが、(イ)含酸素有機溶媒又は(ロ)含酸素有機溶媒とこの溶媒に対して50容量%以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶液のいずれかから選ばれるものと水との2相系中にて、式 $MeSiX_3$  (Meはメチル基であり、XはF, Cl, Br及びIから選ばれるハロゲン原子である)で表されるメチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行って製造されたものである請求項2記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

10. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが、(イ)含酸素有機溶媒又は(ロ)含酸素有機溶媒とこの溶媒に対して50容量%以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶液のいずれかから選ばれるものと水との2相系中にて、式 $MeSiX_3$  (Meはメチル基である、XはF, Cl, Br及びIから選ばれるハロゲン原子である)で表されるメチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行って製造されたものである請求項5記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

11. 前記ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380以上1,800以下の範囲にある請求の範囲1の組成物。

12. 前記ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380以上1,800

以下の範囲にある請求の範囲 2 の組成物。

13. 前記ポリスチレン換算数平均分子量 (M) が 380 以上 1,800 以下の範囲にある請求の範囲 3 の組成物。

14. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが (イ) 含酸素有機溶媒又は (ロ) 含酸素有機溶媒とこの溶媒に対し 50 容量 % 以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものと水との 2 相系に、次に示す (A) 又は (B) のいずれかを滴下して前記メチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行なうことにより製造されたものである請求の範囲 8 記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

(A) 前記メチルトリハロシラン

(B) 前記メチルトリハロシランを (イ) 含酸素有機溶媒又は (ロ) 含酸素有機溶媒とこの溶媒に対し 50 容量 % 以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものに溶解させた溶液

15. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが水のみ前記メチルトリハロシランを (イ) 含酸素有機溶媒又は (ロ) 含酸素有機溶媒とこの溶媒に対し 50 容量 % 以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものに溶解させた溶液を滴下させて、前記メチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行なうことにより製造されたものである請求の範囲 8 記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

16. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが空の反応容器に水と前記メチルトリハロシランを (イ) 含酸素有機溶媒又は (ロ) 含酸素有機溶媒とこの溶媒に対し 50 容量 % 以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものに溶解させた溶液とを同時に滴下させて前記メチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行なうことにより製造されたものである請

求の範囲 8 記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

17. 前記硬化性ポリメチルシルセスキオキサンが、(イ) 含酸素有機溶媒又は(ロ) 含酸素有機溶媒とこの溶媒に対し50容量%以下の炭化水素溶媒とを含む混合溶媒のいずれかから選ばれるものと水との2相系を懸濁状態にさせることにより前記メチルトリハロシランの加水分解及びその加水分解生成物の縮合反応を行なって製造されたものである請求の範囲 8 記載の硬化性ポリメチルシルセスキオキサン組成物。

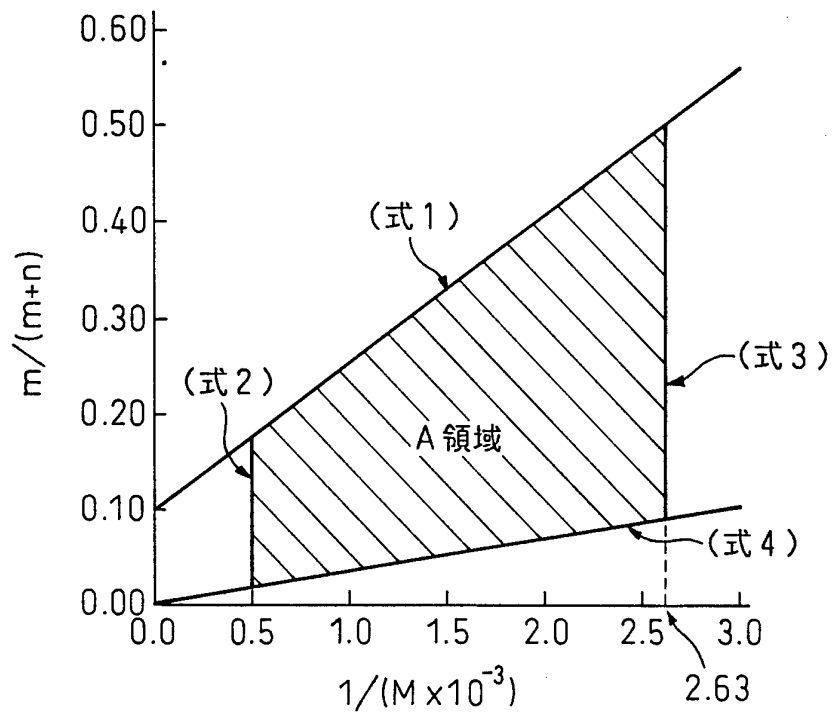
18. 前記ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380以上1,800以下の範囲にある請求の範囲 8 の組成物。

19. 前記ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380以上1,800以下の範囲にある請求の範囲 9 の組成物。

20. 前記ポリスチレン換算数平均分子量(M)が380以上1,800以下の範囲にある請求の範囲10の組成物。



Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08L83/06, C08G77/16

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)

Int. Cl<sup>6</sup> C08L83/04, 83/06, C08G77/04, 77/16

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-178428, A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), June 25, 1992 (25. 06. 92), Claim (Family: none)	1 - 20
A	JP, 3-20331, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), January 29, 1991 (29. 01. 91), Calim & US, 5086145, A	1 - 20
A	JP, 53-10700, A (General Electric Co.), January 31, 1978 (31. 01. 78), Claim & US, 4056492, A	1 - 20

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 document 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  
October 4, 1996 (04. 10. 96)

Date of mailing of the international search report  
October 15, 1996 (15. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>6</sup> C08L83/06, C08G77/16		
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 (IPC)) Int. Cl <sup>6</sup> C08L83/04, 83/06, C08G77/04, 77/16		
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		
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)		
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 請求の範囲の番号
A	J P, 4-178428, A (東芝シリコン株式会社) 25. 6月. 1992 (25. 06. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 3-20331, A (信越化学工業株式会社) 29. 1月. 1991 (29. 01. 91), 特許請求の範囲 & US, 5086145, A	1-20
A	J P, 53-10700, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 31. 1月. 1978 (31. 01. 78), 特許請求の範囲 & US, 4056492, A	1-20
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 先行文献ではあるが、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	04. 10. 96	国際調査報告の発送日 15.10.96
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 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) 宮坂 初男 印	4 J 7729
		電話番号 03-3581-1101 内線 3459