(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3635103号
(P3635103)
(45)発行日　平成17年4月6日(2005.4.6)　(24)登録日　平成17年1月7日(2005.1.7)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07F 7/21　C07F 7/21
C08G 77/06　C08G 77/06

請求項の数 9　(全 14 頁)

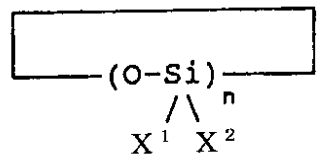
(21)出願番号　特願平6-80599
(22)出願日　平成6年4月19日(1994.4.19)
(65)公開番号　特開平7-149771
(43)公開日　平成7年6月13日(1995.6.13)
審査請求日　平成12年12月7日(2000.12.7)
(31)優先権主張番号　049097
(32)優先日　平成5年4月19日(1993.4.19)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590000824
ナショナル　スターチ　アンド　ケミカル　インベストメント　ホールディング　コーポレイション
アメリカ合衆国，デラウェア　１９７２０，ニューキャッスル，ユニケマ　ブールバード　１０００
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100071124
弁理士　今井　庄亮
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075236
弁理士　栗田　忠彦

最終頁に続く

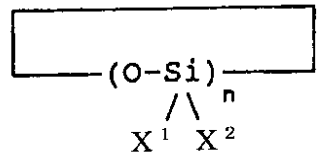
(54)【発明の名称】全て置換されたシクロポリシロキサン及び有機ケイ素ポリマーを製造するためのそれらの使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式：
【化１０１】



（式中、X^1はメチル基であり、X^2は５－ビシクロ〔２．２．１〕ヘプテニル基であり、そしてｎは３、または「３及び４」である。）を特徴とする環式シロキサン。
【請求項２】
（１）ジクロロシランCl_2HSiX^1（式中、X^1はメチル基である）と、ビシクロ〔２．２．１〕ヘプタジエンとをハイドロシレーション触媒の存在下に反応させて$X^1Cl_2SiX^2$を生成すること（式中、X^2は５－ビシクロ〔２．２．１〕ヘプテニル基である）、そして次に、
（２）$X^1Cl_2SiX^2$を環化して式：

【化１０２】



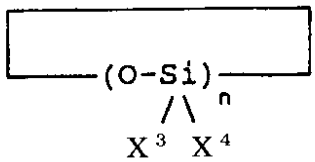
（式中、X^1及びX^2は前記のとおりであり、そしてｎは３、または「３及び４」である。）を有する環式ポリシロキサンを生成させること
を特徴とする、環式ポリシロキサンの製造方法。

【請求項３】

（１）ジクロロシランCl_2HSiX^3（式中、X^3はアルキル若しくはアルコキシ基またはアリール若しくはアリールオキシ基である）と、シクロペンタジエンオリゴマー、ノルボルナジエンダイマー、ビシクロヘプタジエン及びシクロペンタジエンとのそのディールス－アルダーオリゴマー、メチルジシクロペンタジエン、５－ビニル－２－ノルボルネン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジイソプロペニルベンゼン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジビニルベンゼン、ジビニルシクロヘキサン、イソプレン、ジアリルエーテル、ジアリルベンゼン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、トリシクロペンタジエンの対称（symmetrical）異性体、ノルボルネンダイマー並びにヘキサヒドロナフタレンからなる群から選ばれる少なくとも１種の炭化水素ポリエンとをハイドロシレーション触媒の存在下に反応させて$X^3Cl_2SiX^4$を生成すること（式中、X^4は前記炭化水素ポリエンから誘導される炭化水素基である）、そして次に、

（２）$X^3Cl_2SiX^4$を環化して式：

【化１０３】



（式中、X^3及びX^4は前記のとおりであり、そしてｎは３、または「３及び４」である。）を有する環式ポリシロキサンを生成させること
を特徴とする、環式ポリシロキサンの製造方法であって、
$X^3Cl_2SiX^4$が第３または第２アルコールと反応することによって環化されることをさらに特徴とする、方法。

【請求項４】

アルコールがｔ－ブチルアルコールであることをさらに特徴とする、請求項３記載の方法。

【請求項５】

アルコールが第３アルコールであり、X^3が１～１０個の炭素のアルキル基であり、X^4がジヒドロジシクロペンタジエニル基であることをさらに特徴とする、請求項３記載の方法。

【請求項６】

アルコールが第３アルコールであり、X^3が１～１０個の炭素のアルキル基であり、X^4が５－ビシクロ〔２．２．１〕ヘプテニル基であることをさらに特徴とする、請求項３記載の方法。

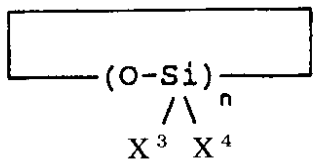
【請求項７】

（１）ジクロロシランCl_2HSiX^3（式中、X^3はアルキル若しくはアルコキシ基またはアリール若しくはアリールオキシ基である）と、シクロペンタジエンオリゴマー、ノルボルナジエンダイマー、ビシクロヘプタジエン及びシクロペンタジエンとのそのディー

ルス－アルダーオリゴマー、メチルジシクロペンタジエン、５－ビニル－２－ノルボルネン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジイソプロペニルベンゼン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジビニルベンゼン、ジビニルシクロヘキサン、イソプレン、ジアリルエーテル、ジアリルベンゼン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、トリシクロペンタジエンの対称（symmetrical）異性体、ノルボルネンダイマー並びにヘキサヒドロナフタレンからなる群から選ばれる少なくとも１種の炭化水素ポリエンとをハイドロシレーション触媒の存在下に反応させて$X^3Cl_2SiX^4$を生成すること（式中、X^4は前記炭化水素ポリエンから誘導される炭化水素基である）、そして次に、

（２）$X^3Cl_2SiX^4$を環化して式：

【化１０４】



（式中、X^3及びX^4は前記のとおりであり、そしてｎは３、または「３及び４」である。）を有する環式ポリシロキサンを生成させること

を特徴とする、環式ポリシロキサンの製造方法であって、

$X^3Cl_2SiX^4$が金属酸化物と反応することによって環化されることをさらに特徴とする、方法。

【請求項８】

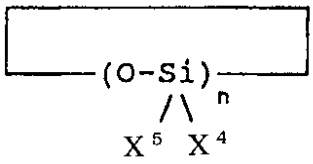
金属酸化物が、酸化亜鉛、酸化マグネシウム及び酸化銅より成る群から選択されることをさらに特徴とする、請求項７記載の方法。

【請求項９】

（１）ジクロロシランCl_2HSiX^5（式中、X^5は６～１０個の炭素のアリール基である）と、シクロペンタジエンオリゴマー、ノルボルナジエンダイマー、ビシクロヘプタジエン及びシクロペンタジエンとのそのディールス－アルダーオリゴマー、メチルジシクロペンタジエン、５－ビニル－２－ノルボルネン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジイソプロペニルベンゼン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジビニルベンゼン、ジビニルシクロヘキサン、イソプレン、ジアリルエーテル、ジアリルベンゼン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、トリシクロペンタジエンの対称（symmetrical）異性体、ノルボルネンダイマー並びにヘキサヒドロナフタレンからなる群から選ばれる少なくとも１種の炭化水素ポリエンとをハイドロシレーション触媒の存在下に反応させて$X^5Cl_2SiX^4$を生成すること（式中、X^4は前記炭化水素ポリエンから誘導される炭化水素基である）、そして次に、

（２）$X^5Cl_2SiX^4$を環化して式：

【化１０５】



（式中、X^5及びX^4は前記のとおりであり、そしてｎは３、または「３及び４」である。）を有する環式ポリシロキサンを生成させること

を特徴とする、環式ポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は環式ポリシロキサンからの有機ケイ素ポリマー及びプレポリマーの製造に関する

。本発明はさらに環式ポリシロキサンの製造に関する。

【０００２】

レイブフリード(Leibfried) が米国特許第４,９００,７７９号、４,９０２,７３１号及び５,０１３,８０９号において、並びにバード(Bard)及びバーニアー(Burnier) が米国特許第５,００８,３６０号及び５,０６８,３０３号において、炭素－対－ケイ素結合を通じて連結され、交互に結合している多環式炭化水素残基及び環式ポリシロキサンまたはシロキシシラン残基を含んでなる架橋された有機ケイ素ポリマー及び架橋可能な有機ケイ素ポリマーを記述している。

【０００３】

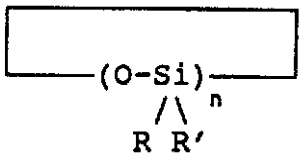
環式トリシロキサンは米国特許第５,０１３,８０９号（レイブフリード）及びリサーチディスクロージャー（Research Disclosure）３２６１０３（１９９１年６月）において有機ケイ素ポリマー及びプレポリマーの製造における使用のために開示されてるが、これらの環式トリシロキサンはケイ素に結合した２以上の水素原子を持つことが要求される。シクロトリシロキサンは容易に入手できずそして不安定であるので、４以上のケイ素原子を含む環式シロキサンのみがこれらのポリマー及びプレポリマーの製造において使用される。また、全てのケイ素原子に結合した水素原子及びメチル基を持った環式トリシロキサンは貯蔵－安定性ではない。

【０００４】

本発明の有機ケイ素架橋ポリマーまたは架橋可能なプレポリマーはハイドロシレーション（Hydrosilation）反応によって製造され、そしてそれらが次の反応生成物であることを特徴とする：

（ａ）式：

【化５】



（式中、Ｒは飽和の、置換された若しくは非置換のアルキル若しくはアルコキシ基または置換された若しくは非置換のアリール若しくはアリールオキシ基であり、Ｒ'はハイドロシレーションに反応性の少なくとも１つの非芳香性炭素－炭素二重結合を有する置換されたまたは非置換の炭化水素基であり、そしてｎは３、または「３及び４」、並びに

（ｂ）（１）環式ポリシロキサン及び（２）テトラヘドラルシロキシシランより成る群から選択される少なくとも２つの≡ＳｉＨ基を有する少なくとも１つの有機ケイ素化合物。

【０００５】

反応混合物は所望により第３成分として（ｃ）ハイドロシレーションに反応性の少なくとも２つの非芳香性炭素－炭素二重結合を有する少なくとも１つの炭化水素ポリエンを含むことができる。

【０００６】

また、本発明にしたがい、全て置換された環式ポリシロキサンを製造するための方法が開示され、そして全て置換された環式ポリシロキサン、他の有機ケイ素化合物、及び、所望により多環式ポリエンからプレポリマー及びポリマーを製造する方法が開示される。

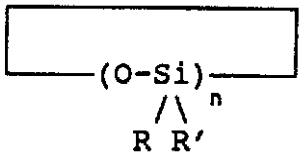
【０００７】

本発明の有機ケイ素ポリマーは、全て置換された環式ポリシロキサン無しでつくられたポリマーと比較して剪断弾性率及び熱膨張係数が改善される。本発明はまた貯蔵－安定性の環式ポリシロキサンの簡単な製造方法を提供する。

【０００８】

本発明の有機ケイ素ポリマー及びプレポリマーの製造において成分（ａ）として使用される全て置換された環式ポリシロキサンは次の一般式：

【化６】



（式中、Ｒ及びＲ'は以下に定義され、ｎ＝３、または「３及び４」である。）を有する。表記「３及び４」は環式トリシロキサン（ｎ＝３）及び環式テトラシロキサン（ｎ＝４）の混合物が使用されることを意味する。

【０００９】

全て置換された環式ポリシロキサンは最初に式：

Cl_2HSiR

（式中、Ｒは飽和の、置換された若しくは非置換のアルキル若しくはアルコキシ基または置換された若しくは非置換のアリール若しくはアリールオキシ基である。）を有するジクロロシランを、ハイドロシレーションに反応性である少なくとも２つの非芳香性炭素－炭素二重結合を有する置換されたまたは非置換の炭化水素ポリエンと反応することによって製造される。アルキル基は好ましくは１～１０個の炭素のアルキル基であり、アリール基は好ましくは６～１０個の炭素のアリール基である。ジクロロシランのアルキル若しくはアリール基、または炭化水素ポリエンは続くハイドロシレーション反応を妨害しないいずれの置換基で置換されていてもよい。適切な炭化水素ポリエンの例はシクロペンタジエンオリゴマー（例えばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン及びテトラシクロペンタジエン）、ビシクロヘプタジエン（ノルボルナジエンとしても知られている）及びシクロペンタジエンとのそのディールスアルダーオリゴマー（例えば、ジメタノヘキサヒドロナフタレン）、ノルボルネンダイマー、ヘキサヒドロナフタレン、並びにこれらのいずれかの置換誘導体（例えば、メチルジシクロペンタジエン）のような多環式ポリエンを含む。例えばジビニルベンゼン及びジビニルシクロヘキサンのような単一の炭素環式環、またはイソプレンのような非環式ポリエンを含むもののような他の炭化水素ポリエンも使用できる。好ましい炭化水素ポリエンはジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）及びノルボルナジエンである。

【００１０】

ジクロロシランと炭化水素ポリエンとの反応はハイドロシレーション触媒の存在下に行われる。ハイドロシレーション触媒は、有機ケイ素ポリマー及びプレポリマーの製造に関係して以下に議論する化合物を含む。この反応において、炭化水素ポリエンの炭素－炭素二重結合の１つはジクロロシランの≡ＳｉＨ基と反応し、残った二重結合は反応しない。

【００１１】

このハイドロシレーション反応の生成物は炭化水素ポリエンから誘導されるRCl_2SiR'であり、式中Ｒ'はハイドロシレーションにおいて反応性である少なくとも１つの非芳香性炭素－炭素二重結合を有する置換されたまたは非置換の炭化水素基である。RCl_2SiR'は次に本発明の環式ポリシロキサンを製造するための３つの方法の１つによって環化される：（１）例えばエーテルまたはメチルエチルケトン中での直接加水分解、（２）第２または第３アルコールとの反応及び（３）金属酸化物による酸化。

【００１２】

Ｒ'がジシクロペンタジエンから誘導されているRCl_2SiR'化合物を環化するためには方法（１）が好ましい。

【００１３】

方法（２）での使用のために適切な第３アルコールは、例えば２－メチルブタン－２－オール、３－メチルペンタン－３－オール、３－エチルペンタン－３－オール及びｔ－ブチルアルコールを含む。適切な第２アルコールは、例えば２－プロパノール、２－ブタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール及び３,３－ジメチルブタン－２－オールを含

む。第３アルコールが好ましい。ｔ－ブチルアルコールが最も好ましい。

【００１４】

方法（３）における使用のために好ましい金属酸化物は例えばＺｎＯ、ＭｇＯ及びＣｕＯを含む。酸化亜鉛が最も好ましい。Ｒ'がノルボルナジエンから誘導されるＲＣｌ$_2$ＳｉＲ'化合物及びＲがアルコキシまたはアリールオキシ基である化合物のためにＺｎＯとの反応が好ましい。

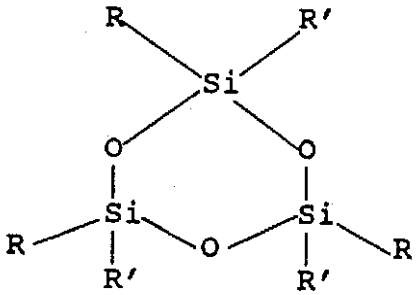
【００１５】

全て置換されている環式ポリシロキサンの製造は、純粋な環式トリシロキサンを例として使用して次のように要約できる。

【００１６】

ＲＳｉＨＣｌ$_2$ ＋ 炭化水素ポリエン ＝ ＲＣｌ$_2$ＳｉＲ'→

【化７】

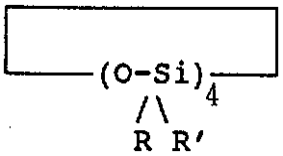


（式中、Ｒは飽和の、置換された若しくは非置換のアルキル若しくはアルコキシ基または置換された若しくは非置換のアリール若しくはアリールオキシ基であり、Ｒ'はハイドロシレーションに反応性の少なくとも１つの非芳香性の炭素－炭素二重結合を有する置換されたまたは非置換の炭化水素基である。）。

【００１７】

純粋な環式トリシロキサンは標準の加工技術によって得ることができる。しかし、式：

【化８】

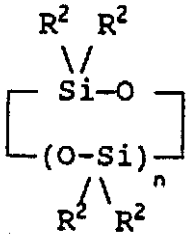


（式中、Ｒ及びＲ'は上記と同じである。）を有する環式テトラシロキサン１０％～４０％も典型的に環式ポリシロキサン反応生成物中に存在する。存在する環式テトラシロキサンの量は使用される合成方法、反応条件及び溶媒に依存し並びに分子内のＲ及びＲ'基の大きさに依存する。例えば、Ｒ'がジシクロペンタジエンから誘導されるときは、ＲＣｌ$_2$ＳｉＲ'がメチルエチルケトン中で加水分解されるときよりもＲＣｌ$_2$ＳｉＲ'がｔ－ブチルアルコールと反応するときに、より小さい百分率の環式テトラシロキサンが存在する。ＲＣｌ2 ＳｉＲ'がＺｎＯと反応するときは、Ｒ'がノルボルナジエンから誘導されるときよりもＲ'がジシクロペンタジエンから誘導されるときにより小さい百分率の環式テトラシロキサンが得られる。環式トリシロキサンと環式テトラシロキサンとの混合物も本発明のポリマー及びプレポリマーの製造において使用できる。

【００１８】

ケイ素に結合した２以上の水素原子を持ついずれの環式ポリシロキサンまたはテトラヘドラルシロキシシランも本発明の有機ポリマーまたはプレポリマーの製造において成分（ｂ）として使用できる。環式ポリシロキサンは次の一般式を有する：

【化９】



(I)

（式中、R^2は水素、飽和の、置換された若しくは非置換のアルキル若しくはアルコキシ基、置換された若しくは非置換のアリール若しくはアリールオキシ基であり、ｎは２～２０の整数であり、そして分子中のケイ素原子の少なくとも２つについてR^2は水素である。）。

【００１９】

適切な環式ポリシロキサン化合物は米国特許第４，９００，７７９号、４，９０２，７３１号、５，０１３，８０９号、５，０７７，１３４号、５，００８，３６０号、５，０６８，３０３号、及び５，０２５，０４８号において記述されるものを含む。式（Ｉ）の反応体の例は、例えば、トリメチルシクロトリシロキサン、テトラオクチルシクロ－テトラシロキサン、及びヘキサメチルシクロテトラシロキサン；テトラ－及びペンタメチルシクロテトラシロキサン；テトラ－、ペンター、ヘキサー、及びヘプタメチルシクロペンタシロキサン；テトラ－、ペンター、及びヘキサ－メチルシクロヘキサシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン並びにテトラフェニルシクロテトラシロキサンを含む。

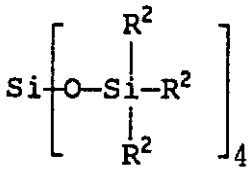
【００２０】

好ましい環式ポリシロキサンはメチルヒドロシクロシロキサン、例えば、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン；１，３，５，７，９－ペンタメチルシクロペンタシロキサン及び１，３，５，６，９，１１－ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、又はこれらの混合物である。ほとんどの場合には、いくつかのこれらの種の混合物が使用され、ｎは広く変化できる。「メチルヒドロシクロシロキサン」の言及はそのような混合物に関する意図である。

【００２１】

テトラヘドラルシロキシシランは構造式：

【化１０】



(II)

（式中、R^2は上に定義した通りであり、分子中で少なくとも２つのケイ素原子上で水素である。）によって示される。

【００２２】

式（ＩＩ）の反応体の例は、例えばテトラキスジメチルシロキシシラン、テトラキスジフェニルシロキシシラン、及びテトラキスジエチルシロキシシランを含む。テトラキスジメチルシロキシシランが最も良く知られており、そしてこの群の中で好ましい種である。

【００２３】

本発明のポリマーおよびプレポリマーの製造において所望の成分（ｃ）として使用されることができる炭化水素ポリエンは、ハイドロシレーションに反応性である少なくとも２つの非芳香性炭素－炭素二重結合を有する炭化水素ポリエンである。好ましくはポリエンは二重結合が化合物の環内にある多環式ポリエンである。適切な化合物は例えば、シクロペンタジエンオリゴマー（例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン及びテトラシクロペンタジエン）、ノルボルナジエンダイマー、ビシクロヘプタジエン（すなわ

ち、ノルボルナジエン）及びシクロペンタジエンとのそのディールス－アルダーオリゴマー（例えば、ジメタノヘキサヒドロナフタレン）、並びにこれらのいずれかの置換誘導体、例えばメチルジシクロペンタジエンである。好ましいのはジシクロペンタジエン及びトリシクロペンタジエンのようなシクロペンタジエンオリゴマーであり、ジシクロペンタジエンが最も好ましい。２以上の炭化水素ポリエンが組み合わせて使用できる。

【００２４】

他の炭化水素化合物も使用できる。例えば、米国特許第５,００８,３６０号に記述されている１つの態様によれば、炭化水素成分は、ハイドロシレーションにおいて高度に反応性である少なくとも２つの非芳香性炭素－炭素二重結合を有する少なくとも１つの低分子量（典型的には１,０００未満の分子量、好ましくは５０以下の分子量を有する）のポリエンを含んでなる。ポリエンは他の反応性により乏しい（非反応性を含む）二重結合を含むことができるが、それらの二重結合が高度に反応性の二重結合の反応性を妨害しないことを条件とする。ただ２つの高度に反応性の二重結合を有する化合物が好ましい。炭素－炭素二重結合は、張力多環式脂肪環構造、またはシクロブテン環内の２つの橋頭部の隣の線状炭素部分上のアルファ、ベータまたはガンマ位内のいずれにあってもよい。５－ビニル－２－ノルボルネン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジイソプロペニルベンゼン、ｏ－,ｍ－またはｐ－ジビニルベンゼン、ジアリルエーテル、ジアリルベンゼン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン及びトリシクロペンタジエンの対称（symmetrical）異性体が例として含まれる。

【００２５】

本発明の有機ケイ素ポリマー及びプレポリマーを形成するための反応は、米国特許第４,９００,７７９号、４,９０２,７３１号、５,０１３,８０９号、５,０７７,１３４号、５,００８,３６０号、５,０６８,３０３号、５,０２５,０４８号、及び４,８７７,８２０号に記述されている。

【００２６】

成分（ａ）及び（ｂ）、または（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）がポリマーまたはプレポリマーを製造するために使用されるときは、全ての成分を触媒の存在下に反応させることができる。替わりに、成分（ｂ）の少なくとも２つの≡ＳｉＨ基を有するケイ素化合物、及び（ｃ）の炭化水素ポリエンが触媒の存在下に反応して中間生成物を形成し、そして中間生成物が次に（ａ）の全て置換された環式ポリシロキサンと追加の触媒の存在下に反応する。替わりに（ａ）の全て置換された環式ポリシロキサン及び（ｂ）の少なくとも２つの≡ＳｉＨ基を有するケイ素化合物が触媒の存在下に反応して中間生成物を形成し、そして中間生成物が次に（ｃ）の炭化水素ポリエンと追加の触媒の存在下に反応する。本発明のポリマー及びプレポリマーを形成するための反応は熱的に、またはハイドロシレーション触媒若しくは過酸化物またはアゾ化合物のような遊離ラジカル発生剤の添加によって促進されることができる。ハイドロシレーション触媒はVIII族元素の金属塩及び錯体を含む。好ましいハイドロシレーション触媒は、例えばビス（アセトニトリル）二塩化白金、ビス（ベンゾニトリル）二塩化白金、炭素上の白金、二塩化白金、白金－ジビニル錯体、シクロオクタジエン二塩化白金、ジシクロペンタジエン二塩化白金、塩化白金酸のような白金を含む。白金触媒はモノマーの重量基準で０．０００５％～０.０５％、好ましくは０．００２％～０．０５％、最も好ましくは０．００５％～０．０１％の量で存在する。

【００２７】

ポリマーを製造するための反応体、反応体濃度及び反応条件の選択によって、広い範囲の特性及び物理的形態を示すポリマーを製造することが可能である。したがって、粘着性の固体、エラストマー材料、及び強靭なガラス状ポリマーを製造することが可能であることが分かった。

【００２８】

一般に、全て置換された環式ポリシロキサンまたはそれらと炭化水素ポリエンとの混合物中の炭素－炭素二重結合の有機ケイ素化合物中の≡ＳｉＨ基に対する比は０．５：１～１．３：１、好ましくは０．７：１～１．１：１、最も好ましくは０．９５：１～１.０５

：１の範囲にある。

【００２９】

プレポリマーは様々な期間において室温で安定であり、例えば１００°～２５０℃のような適切な温度に再加熱すると硬化する。さらに反応を促進するために頻繁に追加の触媒がプレポリマーに硬化に先立って加えられる。

【００３０】

本発明のポリマー及びプレポリマーを製造するとき、反応速度及びそれに随伴する粘度増加は、Ｎ，Ｎ，Ｎ',Ｎ' －テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミンまたはリサーチディスクロージャー３２６１０３（１９９１年６月）「ケイ素炭素樹脂系のためのリンを基本とした触媒遅延剤」に記述されているもののようなリン化合物のような少量の硬化速度遅延剤［錯化剤（complexing agent）の使用によって制御されることができる。欧州特許出願４７９,３１０［バブコック（Babcock ）ら］に記述されているように、硬化速度遅延剤も貯蔵安定性を維持するため及びプレポリマーの粘度分布（profile ）を制御するために有用である。

【００３１】

安定剤（抗酸化剤）も貯蔵安定剤及び熱酸化安定性を維持するために有用である。適切な安定剤は、例えばビス（１,２,２,６,６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）－（３,５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ブチル－プロパンジオエート［米国、ニューヨーク州、ホーソン（Hawthorne ）のチバ－ガイギー社（Ciba-Geigy Corp.）からＴＩＮＵＶＩＮ（商標）として入手できる］、または米国コネチカット州ミドルベリー（Middlebury）のユニロイヤル化学社（Uniroyal Chemical Co. ）からＮＡＵＧＡＲＤ（商標）として入手できるオクタデシル３,５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナメート［オクタデシル３－（３',５'－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４'－ヒドロキシフェニル）プロピオネートとしても知られている）及びチバ－ガイギー社からＴＩＮＵＶＩＮ（商標）７６５として入手できるビス（１,２,２,６,６－ペンタメチル－４－ピペリジニルセバケート）の組合せを含む。安定剤及びそれらの使用は米国特許番号第５,０２５,０４８号及び第５,１１８,７３５号に記述されている。

【００３２】

本発明の有機ケイ素ポリマーを含む組成物の靭性を改善するためにエラストマーを加えることができる。いかなるエラストマーも靭性を付与するために加えることができるが、炭化水素エラストマーが本発明における使用に好ましい。好ましいものは分子量５５００～７０００を有するエチレン－プロピレン－エチリデンノルボルネンポリマーである。エラストマーは一般に全組成物の０.５～２０重量%、好ましくは３～１２重量%の量で使用される。エラストマーはモノマーまたはプレポリマーに加えることができる。エラストマーの使用は米国特許第５,１４７,９５８号及び欧州特許出願４８２,４０４号［バーナム（Barnum）及びブラディ（Brady ）］、並びにリサーチディスクロージャー３３０８２（１９９１年１０月）の「炭化水素エラストマーを含有する有機ケイ素組成物」に記述されている。

【００３３】

１以上の難燃剤も本発明の組成物に加えることができる。難燃剤は好ましくはリン含有化合物及びハロゲン含有化合物より成る群から選択される少なくとも１員を含んで成る。模範的なものはポリリン酸アンモニウム、ホスファゼン（phosphazene）、ホスフィンオキサイド、リン酸エステル、元素赤リン、ブロム化アルキル、ブロム化ジフェニルオキサイド、ブロム化ポリスチレン、ブロム化ビスフェノールＡ類及びヘキサクロロシクロペンタジエン誘導体である。難燃剤の使用は公開された欧州特許出願第５５６,８４４号［バブコック（Babcock）ら］に記述されている。

【００３４】

充填剤も本発明の組成物に加えることができる。典型的な充填剤は、例えばカーボンブラック、ひる石、雲母、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、砂、ガラス球、ガラスビーズ、粉砕ガラス、廃ガラス、溶融シリカ、ヒュームドシリカ、合成シリカ、ガラス繊維及び

ガラスフレークを含む。他の有用な充填剤は米国特許第４,９００,７７９号、４,９０２,７３１号、５,００８,３６０号及び５,０６８,３０３号に記述されている繊維強化材を含む。

【００３５】

本発明のポリマー及びプレポリマーは優秀な電気絶縁特性及び湿気に対する耐性を有する。従って、それらは複合材料、接着剤、封入剤、注封材料、及び塗料のような電子用途に良く適している。それらは高い剪断弾性率、低い熱膨張係数及び中程度のガラス転移温度を必要とする用途、例えば印刷回路板及び高性能複合材料の製造に特に有用である。

【００３６】

本明細書中の全ての部及び百分率は他に注記しない限り重量による。

【００３７】

【実施例１】

本実施例は、メチルエチルケトン中においてＲ'－置換ジクロロシランの加水分解後に環化が起こる、全て置換されたシクロトリシロキサンの製造を記述する。

【００３８】

ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）（２００ｇ、１.５２モル）及び白金－ジビニル錯体［ハルスアメリカン（Huls American）により供給されるビニル末端ポリジメチルシロキサン／トルエン溶液］２.３３２μＬ（２.０６μＬ＝１０ｐｐｍ／ｇ樹脂、３０ｐｐｍ）を、冷却器及び滴下ロートを備えた３つ首５００ｍＬ丸底フラスコに加えた。ジクロロメチルシラン（１７７.４ｇ、１.５４モル）を電磁撹拌機で撹拌しながら室温において滴下ロートを通して滴下して加えた。発熱反応（２℃上昇）が観察された。添加後、温度は４５～５０℃に上昇し、この温度を３時間維持した。この反応混合物を室温に冷却した。混合物の真空蒸留をクゲルロー（Kugelrohr）装置を使用して実行した。生成物のメチル（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－ジクロロシラン（３１２.３ｇ、８２.８％）を８０℃～１００℃、１ｍｍＨｇの真空において集めた。

【００３９】

メチルエチルケトン（ＭＥＫ）の水溶液（ＭＥＫ１５０ｍＬ中、水７ｇ）を冷却器及び滴下ロートを備えた三つ首フラスコ内に仕込んだ。メチル（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－ジクロロシラン（４０ｇ、０.１６モル）を滴下ロートを通して加えた。添加後、溶液を２時間還流した。残渣をエーテルに溶解し、そして飽和炭酸水素ナトリウム溶液（１００ｍＬ）及び蒸留水（１５０ｍＬ×４）で洗浄した。溶液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を次に真空中で、最初ロトバップ（Rotovap）次にクゲルロー蒸留装置により８０℃において１ｍｍＨｇの真空下に蒸発させた。全て置換された環式トリシロキサン（１,３,５－トリス（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－１,３,５－トリメチルシクロトリ－シロキサン）及び相当する全て置換された環式テトラシロキサンの混合物を９６％（３０.０ｇ）の収率で得た。生成物は無色の粘稠な油で、静置（on standing）すると白色の固体に変わった。環式トリシロキサンの環式テトラシロキサンに対する比率は５４／４６モル％であった。

【００４０】

【実施例２】

本実施例は、水性エーテル中においてＲ'－置換ジクロロシランの加水分解後に環化が起こる、全て置換されたシクロトリシロキサンの製造を記述する。

【００４１】

実施例１に記述したように製造したメチル（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－ジクロロシラン（３８.０ｇ、０.１５モル）を滴下ロートを通してエーテルの水溶液（エーテル１５０ｍＬ中、水８ｍＬ）に加えた。添加後、溶液を４時間還流した。溶液を室温に冷却し、そして蒸留水（１００ｍＬ）、飽和炭酸水素ナトリウム溶液（１００ｍＬ）及び蒸留水（１００ｍＬ×４）で順次洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を真空中で蒸発させた。生成物は無色の粘稠な油で、静置すると白色の固体に変わった。全て置換された環式トリシロキサン（１,３,５－トリメチルシクロトリ

シロキサン）及び相当する全て置換された環式テトラシロキサンの混合物を９５％（２８.０ｇ）の収率で得た。環式トリシロキサンの環式テトラシロキサンに対する比率は９０／１０モル％であった。

【００４２】

【実施例３】

本実施例は、Ｒ'－置換ジクロロシランとｔ－ブチルアルコールとの反応後に環化が起こる、全て置換されたシクロトリシロキサンの製造を記述する。

【００４３】

ヘキサン中１２０ｍＬ中のｔ－ブチルアルコール３２.０ｇ（０.４４モル）の溶液を冷却器及び滴下ロートを備えた３つ首フラスコに加えた。実施例１に記述したように製造したメチル（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－ジクロロシラン（５０ｇ、０.２０モル）を滴下ロートを通して加えた。外部氷浴により及び添加速度によって反応温度を１５℃より低く制御した。溶液を飽和炭酸水素ナトリウム溶液（１００ｍＬ）及び蒸留水（１００ｍＬ×５）で洗浄し、そして無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を真空中で、ロト（roto）エバポレーター及びクゲルロー蒸留装置を順次使用して真空下に蒸発させた。全て置換された環式トリシロキサン（１,３,５－トリス（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－１,３,５－トリメチルシクロトリ－シロキサン）及び相当する全て置換されたシクロテトラシロキサンの混合物を７５％（２８.８ｇ）の収率で得た。生成物は白色の固体であった。環式トリシロキサンの環式テトラシロキサンに対する比率は６５／３５モル％であった。

【００４４】

【実施例４】

本実施例は、酢酸エチル中においてＲ'－置換ジクロロシランとＺｎＯとの反応後に環化が起こる、全て置換されたシクロトリシロキサンの製造を記述する。

【００４５】

ジシクロペンタジエンの替わりにノルボルナジエンを使用して、実施例１に記述した方法によりビシクロ〔２.２.１〕ヘプテニルメチルジクロロシランを製造した。ビシクロ〔２.２.１〕ヘプテニルメチルジクロロシラン（３０.０ｇ、０.１２モル）を室温において窒素雰囲気下に酸化亜鉛１１.９ｇ（０.１４５モル）と酢酸エチル１００ｍＬとの混合物へ撹拌しながら滴下して加えた。この混合物を加熱して４時間還流した。この混合物を室温に冷却し、マンビレ社（Manville Corp.）により供給されているＣＥＬＩＴＥ（商標）フィルターを通して白色固体をろ別した。有機溶液をブライン（１×１００ｍＬ）、飽和炭酸水素ナトリウム溶液（１×１００ｍＬ）及びブライン（３×１００ｍＬ）それぞれで洗浄した。溶液を次に無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、真空下に溶媒を蒸発させた。全て置換された環式トリシロキサン（１,３,５－トリメチル－１,３,５－トリキス〔５－ビシクロ（２.２.１）ヘプテニル〕シクロトリシロキサン）及び相当する全て置換された環式テトラシロキサンの混合物を８１％（１８.５ｇ）の収率で得た。生成物は粘稠な液体で、静置すると白色の固体に変わった。環式トリシロキサンの環式テトラシロキサンに対する比率は６０／４０モル％であった。

【００４６】

【比較実施例１】

本実施例は、全て置換された環式ポリシロキサンを使用しない、多環式ポリエン及びメチルヒドロシクロシロキサンからプレポリマー及び硬化されたポリマーの製造を記述する。

【００４７】

ジシクロペンタジエン（１１.０ｇ）、１,３,５,７－テトラメチルシクロテトラシロキサン（ハルスアメリカン）１０.４ｇ、及び白金－ジビニル錯体〔ハルスアメリカンＰＣ０７２、白金０.５６％（３５ｐｐｍ）を含むキシレン溶液〕０.１５ｍＬを丸底１首フラスコに加えた。混合物の７０℃への加熱は発熱反応及び有機ケイ素プレポリマーの形成を生じた。このプレポリマーにＰＣ０７２（７５ｐｐｍ）を分割して加え、続いてジエチレントリアミン硬化速度遅延剤（ＤＥＴＡ）（トルエン中５％、２０ｐｐｍ）を加えた。溶媒

を真空下に蒸発させた。触媒されたプレポリマーを次に型に注入した。試料を１７０℃で１時間硬化し、２４０℃で４時間、後硬化した。硬化した試料は無色でヘイジー（hazy）な固体であった。ポリマーの剪断弾性率Ｇ'は８．８０×１０^{9}ダイン／ｃｍ^{2}であり、レオメトリックスメカニカル分光光度計モデルＲＭＳ－６０５を使用して動的機械的分析によって決定した。ポリマーの熱膨張係数（ＣＴＥ）は６０℃～１００℃の間で９５．８ｐｐｍ／℃であり、デュポンＴＭＡアナライザーモデル２２０（表１参照）を使用した熱的機械的分析（ＴＭＡ）によって決定した。

【００４８】

【実施例５】

本実施例はプレポリマーの製造について記述し、多環式ポリエンが最初に触媒の存在下にメチルヒドロシクロシロキサンと反応し、反応生成物が次に全て置換されている環式ポリシロキサンと追加の触媒の存在下に反応する。

【００４９】

ジシクロペンタジエン（６．１ｇ）、１,３,５,７－テトラメチルシクロテトラシロキサン１０．９５ｇ、及び白金－ジビニル錯体〔ハルスアメリカンＰＣ０７５、白金０．５６％（３５ｐｐｍ）を含むビニル末端ポリジメチルシロキサン／トルエン溶液〕０．１２ｍＬを丸底１首フラスコに加えた。混合物の７０℃への加熱は発熱反応及び有機ケイ素プレポリマーの形成を生じた。このプレポリマーにトルエン２０ｍＬ中の１,３,５－トリス（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－１,３,５－トリメチルシクロトリシロキサン（１７．４ｇ）を、続いて白金触媒０．６５ｍＬ（計１１０ｐｐｍ）を加えた。溶液を真空下に蒸発させ、触媒されたプレポリマーを型に注入した。試料を１７０℃で１時間硬化し、２４０℃で４時間、後硬化した。硬化した試料は無色でヘイジーな固体であった。ポリマーの剪断弾性率Ｇ'は動的機械的分析により１．１０×１０^{10}ダイン／ｃｍ^{2}であった。ポリマーのＣＴＥは６０℃～１００℃の間で９１．６ｐｐｍ／℃であった（ＴＭＡ）（表１参照）。

【００５０】

【比較実施例２】

本実施例は、全て置換された環式ポリシロキサンを使用しない、ジシクロペンタジエン及びメチルヒドロシクロシロキサンからのプレポリマー及び硬化されたポリマーの製造を記述する。

【００５１】

ジシクロペンタジエン（１１．０ｇ）、１,３,５,７－テトラメチルシクロテトラシロキサン（ハルスアメリカン）１０．０ｇ、及び白金－ジビニル錯体〔ハルスアメリカンＰＣ０７２、白金０．５６％（３５ｐｐｍ）を含むキシレン溶液〕０．１３ｍＬを丸底１首フラスコに加えた。混合物の７０℃への加熱は発熱反応及び有機ケイ素プレポリマーの形成を生じた。このプレポリマーにＰＣ０７２（７０ｐｐｍ）を分割して加え、続いてジエチレントリアミン硬化速度遅延剤（ＤＥＴＡ）（トルエン中５％、２０ｐｐｍ）を加えた。溶媒を真空下に蒸発させ、触媒されたプレポリマーを次に型に注入した。試料を１７０℃で１時間硬化し、２４０℃で４時間、後硬化した。硬化した試料は無色でヘイジーな固体であった。ポリマーの剪断弾性率Ｇ'は動的機械的分析により８．２０×１０^{9}ダイン／ｃｍ^{2}であった。ポリマーの熱膨張係数（ＣＴＥ）は６０℃～１００℃の間で１０２ｐｐｍ／℃であった（ＴＭＡ）（表１参照）。

【００５２】

【実施例６】

本実施例は成分全てが同時に加えられる、プレポリマー及び硬化されたポリマーの製造を記述する。

【００５３】

ジシクロペンタジエン（４０ｇ）、１,３,５,７－テトラメチルシクロテトラシロキサン７．５ｇ、１,３,５－トリス（２,３－ジヒドロ－２－ジシクロペンタジエニル）－１,３,５－トリメチルシクロトリシロキサン１１．６ｇ、及び白金－ジビニル錯体〔ハルスアメ

リカンＰＣ０７５、白金０．５６％（３５ｐｐｍ）を含むビニル末端ポリジメチルシロキサン／トルエン溶液〕０．１４ｍＬを丸底１首フラスコに加えた。混合物の７０℃への加熱は発熱反応及び有機ケイ素プレポリマーの形成を生じた。同じ白金触媒（０．３３ｍＬ、１００ｐｐｍ）をプレポリマーに加えた。溶媒を真空下に蒸発させ、触媒されたプレポリマーを型に注入した。試料を１７０℃で１時間硬化し、２４０℃で４時間、後硬化した。硬化した試料は無色でヘイジーな固体であった。ポリマーの剪断弾性率Ｇ'は動的機械的分析により１．１１×10^{10}ダイン／cm^2であった。ポリマーのＣＴＥは６０℃～１００℃の間で９７．９ｐｐｍ／℃であった（ＴＭＡ）（表１参照）。

【００５４】

比較実施例１及び２及び実施例５及び６からのデータを次の表に要約する。データは、全て置換された環式ポリシロキサンからつくった硬化されたポリマーについてそれら無しでつくったポリマーと比較して剪断弾性率Ｇ'が増加し、そして熱膨張係数（ＣＴＥ）が減少していることを示している。

【００５５】

【表１】

表　１

実施例	DCDP／D_3（重量比）	PC075（ppm）	G'（×10^9）（ダイン/cm^2）	ＣＴＥ,ppm（60～100℃）
比較実施例１	１／０	１１０	８．８０	９５．８
実施例５	１／３	１１０	１１．０	９１．６
比較実施例２	１／０	１００	８．２	１０２．０
実施例６	１／３	１００	１１．１	９７．９

フロントページの続き

(74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
(72)発明者 デーカイ・ルー
アメリカ合衆国デラウェア州１９７０７，ホッケシン，ゲイトウェイ・ファームズ，ウォーターフォード・ドライブ ５０８

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 英国特許第０１０８１１５０（ＧＢ，Ｂ）
Chemical Abstracts, Vol.77, (1972) 要約番号77:88573n
J. Am. Chem. Soc., Vol.108, No.10 (1986) p.2742-p.2746

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C07F7/21
CA(STN)
CAOLD(STN)
REGISTRY(STN)