

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 8 月 6 日 (06.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/096501 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/06 (2006.01) *C08G 77/50* (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内
一丁目 1 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 張原志成 (HARIMOTO, Yukinari) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市
千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内
Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/051525

(22) 国際出願日:

2009 年 1 月 23 日 (23.01.2009)

(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2008-019863 2008 年 1 月 30 日 (30.01.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・
ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY

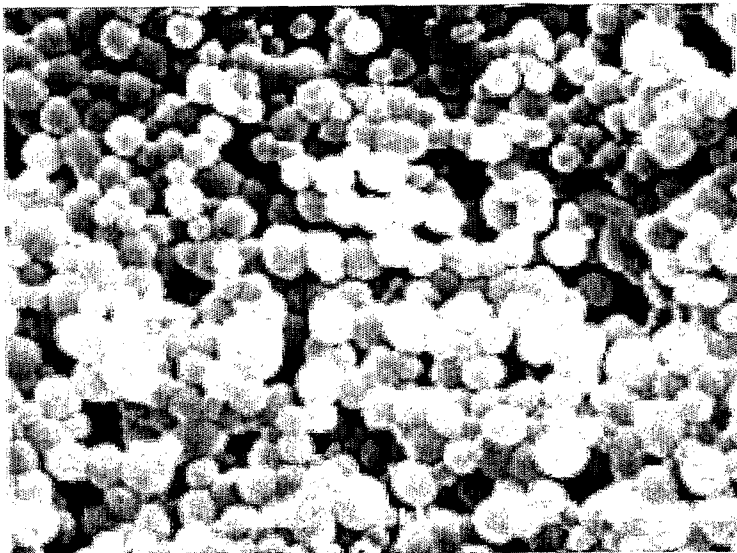
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: SILICON-CONTAINING PARTICLE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ORGANIC-POLYMER COMPOSITION, CERAMIC, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 含ケイ素粒子、その製造方法、有機ポリマー組成物、セラミック、およびその製造方法

図 3



(57) Abstract: Provided is a process for producing silicon-containing particles having an extremely small particle diameter by a simple procedure without using any surfactant or the like. This process is characterized in that the silicon-containing particles are formed in a liquid, molten, or solution-state homogeneous phase which comprises a combination of a curable silicon compound curing through an addition reaction, condensation reaction, ring-opening reaction, radical reaction, or other reaction or a curable composition containing the silicon compound and a silicon-free organic polymer which does not participate in the curing reaction of the silicon compound or composition thereof, by causing the silicon compound or composition thereof to undergo a curing reaction, the silicon-containing particles being formed as a phase separated from the organic polymer.

(57) 要約: 界面活性剤等を使用することなく、簡単なプロセスで、粒径の極めて小さい含ケイ素粒子を製造する方法を提供する。この方法は、付加反応、縮合反応、開環反応、またはラジカル反応等により硬化する硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、該ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなる液状もしくは溶融状または溶液状の均一相中で、前記含ケイ素化合物又はその組成物を硬化反応させることにより、前記有機ポリマーから相分離して含ケイ素粒子を形成することを特徴とする。

WO 2009/096501 A1



SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

含ケイ素粒子、その製造方法、有機ポリマー組成物、
セラミック、およびその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、含ケイ素粒子の製造方法、その製造方法により得られる含ケイ素粒子、該粒子を含有する有機ポリマー組成物、該粒子を用いてなるセラミックの製造方法、およびその製造方法により得られるセラミックに関する。

背景技術

- 10 シリコーンゴム粒子に代表される含ケイ素粒子は、化粧品原料、有機樹脂用添加剤等に使用されている。この含ケイ素粒子の製造方法としては、硬化性シリコーン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化した状態で硬化させる方法が知られている（特開昭64-51467号公報参照）。

- 15 しかし、このようにして得られる含ケイ素粒子には、製造方法で用いた界面活性剤が多く含まれるため、含ケイ素粒子が本来有している耐熱性、電気特性等が損なわれるという問題がある。また、このような製造方法では、粒径のコントロールは、もっぱら界面活性剤の種類や濃度、あるいは乳化機の乳化能力によるところが大きく、粒径が小さくなればなるほど、そのコントロールは困難である。

- 20 一方、ケイ素含有セラミック前駆体ポリマーを含む組成物を熱分解して、Si、O及びCを含むセラミックスを製造する方法（特開平10-275617号公報参照）や架橋可能なシラン及びシロキサンから選ばれる1種又は2種以上の有機ケイ素化合物を黒鉛に含浸させ、この黒鉛内において前記有機ケイ素化合物の架橋物を形成した後、非酸化性ガス中、300～1200℃の温度で加熱して、C/Si/O複合材料を製造する方法（特開2003-171180号公報参照）が知られている。

- 25 しかし、このようにして得られるセラミックは粉碎などのプロセスを経て微粒子状にされるが、得られる微粒子の形状は不定形状であり、流動性や充填性の良好な微細な球状のセラミックを得ることが難しいという問題がある。

本発明の目的は、界面活性剤等を使用することなく、簡単なプロセスで、粒径の極めて小さい含ケイ素粒子を製造する方法、粒径がコントロールされ、有機ポリマーに対する分散性が優れ、焼成によるセラミック化収率が高い含ケイ素粒子、および伸び、曲げ、成形性、耐衝撃性、耐摩耗性、内部応力緩和、ヒビ割れ防止等の機械的特性と耐熱性、耐火性が優れる有機ポリマー組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、簡単なプロセスで、粒径が極めて小さく、コントロールされたセラミックを製造する方法、およびこのような特徴を有するセラミックを提供することにある。

発明の開示

本発明の含ケイ素粒子の製造方法は、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、該ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなる液状もしくは熔融状または溶液状の均一相中で、前記含ケイ素化合物又はその組成物を硬化反応させることにより、前記有機ポリマーから相分離して含ケイ素粒子を形成することを特徴とする。

本発明の含ケイ素粒子は、上記の方法により得られることを特徴とする。

本発明の有機ポリマー組成物は、上記の含ケイ素粒子とケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなることを特徴とする。

本発明のセラミックの製造方法は、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、該ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなる液状もしくは熔融状または溶液状の均一相中で、前記含ケイ素化合物又はその組成物を硬化反応させることにより、前記有機ポリマーから相分離してなる含ケイ素粒子又は該粒子と前記有機ポリマーからなる組成物を焼成してなることを特徴とする。

本発明のセラミックは、上記の方法により得られることを特徴とする。

発明の効果

本発明の含ケイ素粒子の製造方法は、界面活性剤等を使用することなく、簡単

なプロセスで、粒径の極めて小さい含ケイ素粒子を製造できるという特徴がある。

また、本発明の含ケイ素粒子は、有機ポリマーに対する分散性が優れ、焼成によるセラミック化収率が高いという特徴がある。

5 また、本発明の有機ポリマー組成物は、伸び、曲げ、成形性、耐衝撃性、耐摩耗性、内部応力緩和、ヒビ割れ防止等の機械的特性が優れるという特徴がある。

また、本発明のセラミックの製造方法は、簡単なプロセスで、粒径が極めて小さく、コントロールされたセラミックを製造できるという特徴がある。

10 また、本発明のセラミックは、粒径が極めて小さく、流動分布も小さいという特徴がある。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 における反応前の状態 (a) と反応後の状態 (b) の写真である。

15 図 2 は、実施例 1 で調製した含ケイ素粒子を含有するポリスチレン樹脂の電子顕微鏡写真である。

図 3 は、実施例 1 で調製した含ケイ素粒子の電子顕微鏡写真である。

図 4 は、実施例 1 において、含ケイ素粒子のみを焼成して調製した SiOC 系セラミックの電子顕微鏡写真である。

図 5 は、実施例 2 で調製したセラミックの電子顕微鏡写真である。

20 図 6 は、実施例 4 で調製したセラミックの電子顕微鏡写真である。

図 7 は、実施例 1 3 で調製した含ケイ素粒子の電子顕微鏡写真である。

図 8 は、実施例 1 3 で調製したセラミックの電子顕微鏡写真である。

図 9 は、実施例 1 4 で調製したセラミックの電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明の含ケイ素粒子の製造方法は、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、該ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなる液状もしくは熔融状または溶液状の均

一相中で、前記含ケイ素化合物又はその組成物を硬化反応させることにより、前記有機ポリマーから相分離して含ケイ素粒子を形成することを特徴とする。

この有機ポリマーは、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物の硬化反応開始時には前記含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物を相溶化させ、前記含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物の硬化反応による生成物と相分離して含ケイ素粒子を形成させる成分である。

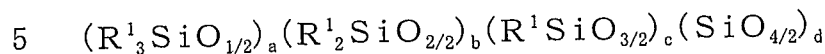
このような有機ポリマーは、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物の硬化反応には関与せず、その硬化反応開始時には相溶性を有し、硬化反応による生成物に対して相溶性が低下するものであれば特に限定されない。すなわち、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物の硬化反応が加熱を要する場合には、前記有機ポリマーは、前記含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物の硬化反応開始温度において均一相を形成するものであればよく、硬化反応温度に達しない状態において均一相を形成するものである必要はない。

このような有機ポリマーとしては、常温で液状もしくはワックス状のパラフィン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ウレタン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル等の熱可塑性樹脂；コールタール、高分子量芳香族化合物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂；およびこれらの混合物が例示される。

また、含ケイ素化合物としては、シロキサン類、シラン類、シラザン類、カルボシラン類、およびこれらの混合物が例示され、具体的には、Si-O-Si結合を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等のシロキサン類；シラン、Si-Si結合を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等のシラン類；Si-(CH₂)_n-Si結合を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等のシルアルキレン類；Si-(C₆H₄)_n-Si結合を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等のシルアリーレン類；Si-N-Si結合を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等のシラザン類；Si-O-Si結合、Si-Si結合、Si-(C

$\text{H}_2)_n-\text{Si}$ 結合、 $\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{Si}$ 結合、および $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合からなる少なくとも 2 種の結合を有する含ケイ素化合物；およびこれらの混合物が例示される。なお、式中、 n は 1 以上の整数である。

シロキサン類は、例えば、平均単位式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ 0 以上、1 以下の数であり

10、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に 0 となることはない。)

で表される。

R^1 の一価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が例示される。アルキル基としては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基が好ましく、

15 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基がより好ましい。アルキル基は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキル基、シクロアルキル基、又は、シクロアルキレン基（直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは、メチレン基、エチレン基等の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン基）と炭素環（好ましくは $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ 環）との組み合わせからなるアルキル基）のいずれかであることが好ましい。直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基としては、直鎖状若し

20 くは分岐鎖状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ

る。アルケニル基としては、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基が好ましく、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル基がより好ましい。 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペ

25 ニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、好ましくは、ビニル基である。アラルキル基としては、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アラルキル基が好ましい。 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピ

ルが挙げられる。アリール基としては、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基が挙げられる。これらの一価炭化水素基は置換基を有していてもよい。当該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が例示される。このような置換一価炭化水素基としては、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、パーフルオロブチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基が例示される。

また、 R^1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、好ましくは、塩素原子である。

また、 R^1 のエポキシ基含有有機基としては、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(2,3-エポキシシクロヘキシル)-エチル基、3-(2,3-エポキシシクロヘキシル)-プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基が例示され、好ましくは、グリシドキシアルキル基であり、特に好ましくは、3-グリシドキシプロピル基である。

また、 R^1 のアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基としては、例えば、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-アクリロキシブチル基、4-メタクリロキシブチル基が挙げられ、特に好ましくは、3-メタクリロキシプロピル基である。

また、 R^1 のアミノ基含有有機基としては、例えば、3-アミノプロピル基、4-アミノブチル基、 N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基が挙げられ、特に好ましくは、3-アミノプロピル基、 N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基である。

また、 R^1 のメルカプト基含有有機基としては、例えば、3-メルカプトプロピル基、4-メルカプトブチル基が挙げられる。

また、 R^1 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -ブ

ロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられ、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

なお、一分子中、少なくとも2個の R^1 は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基である。

また、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。

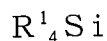
- 10 このようなシロキサン類は、 $(R^1_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^1_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^1SiO_{3/2})$ 、及び、 $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、例えば、 $(R^1_3SiO_{1/2})$ 及び $(R^1_2SiO_{2/2})$ の単位からなる直鎖状ポリシロキサン； $(R^1_2SiO_{2/2})$ の単位からなる環状ポリシロキサン； $(R^1SiO_{3/2})$ 又は $(SiO_{4/2})$ の単位からなる分岐鎖状ポリシロキサン； $(R^1_3SiO_{1/2})$ 及び $(R^1SiO_{3/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_3SiO_{1/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_2SiO_{2/2})$ 及び $(R^1SiO_{3/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_2SiO_{2/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^1_2SiO_{2/2})$ 及び $(R^1SiO_{3/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^1_2SiO_{2/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^1SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^1SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^1_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^1_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^1SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサンが挙げられる。 $(R^1_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^1_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^1SiO_{3/2})$ 、及び、 $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位の好ましい繰り返し数は、
25 それぞれ、1～10,000、より好ましくは1～1,000、更により好ましくは3～500である。

このシロキサン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。
このシロキサン類の調製方法は特に限定されず、最も一般的には、オルガノクロ

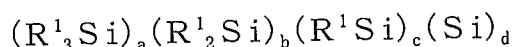
ロシラン類の加水分解によって調製される。そのような方法、及び他の方法は、Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Chapter 5 (翻訳された第2ドイツ語版, Academic Press, 1968) に記載されている。

なお、このシロキサン類は、他のポリマーとのコポリマーであってもよい。例えば、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー等をシロキサン類として使用することができる。なお、式中、 n は前記と同じである。

また、シラン類は、例えば、一般式：



または、平均単位式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個の R^1 は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。)

で表される。なお、式中、 R^1 、 a 、 b 、 c 、および d は前記と同じである。

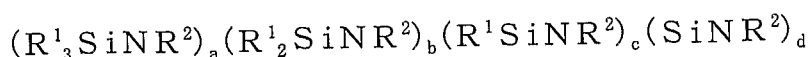
このシラン類は、一般式： R^1_4Si で表されるか、または、 (R^1_3Si) 、 (R^1_2Si) 、 (R^1Si) 、及び、 (Si) で表される構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、例えば、 (R^1_3Si) 及び (R^1_2Si) の単位からなる直鎖状ポリシラン； (R^1_2Si) の単位からなる環状ポリシラン； (R^1Si) 又は (Si) の単位からなる分岐鎖状ポリシラン (ポリシリン) ； (R^1_3Si) 及び (R^1Si) の単位からな

るポリシラン； (R^1_3Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^1Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_2Si) 及び (R^1Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_2Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_3Si) 、 (R^1_2Si) 及び (R^1Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_3Si) 、 (R^1_2Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_3Si) 、 (R^1Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_2Si) 、 (R^1Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^1_3Si) 、 (R^1_2Si) 、 (R^1Si) 及び (Si) の単位からなるポリシランが挙げられる。 (R^1_3Si) 、 (R^1_2Si) 、 (R^1Si) 及び (Si) で表される構造単位の好ましい繰返し数は、それぞれ、 $2 \sim 10,000$ 、より好ましくは $3 \sim 1,000$ 、更により好ましくは $3 \sim 500$ である。

このシラン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。例えば、アルカリ金属の存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（J. Am. Chem. Soc., 11, 124 (1988)、Macromolecules, 23, 3423 (199)等）、ジシレンのアニオン重合を行う方法（Macromolecules, 23, 4494 (199)等）、電極還元によりハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161 (199)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992)等）、マグネシウムの存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（WO 98/29476号公報等）、金属触媒の存在下、ヒドロシラン類の脱水素反応を行う方法（特開平4-334551号公報等）が挙げられる。

なお、このシラン類は、他のポリマーとのコポリマーであってもよい。例えば、 $Si-Si$ 結合及び $Si-O-Si$ 結合を有するコポリマー； $Si-Si$ 結合及び $Si-N-Si$ 結合を有するコポリマー； $Si-Si$ 結合及び $Si-(CH_2)_n-Si$ 結合を有するコポリマー； $Si-Si$ 結合及び $Si-(C_6H_4)_n-Si$ 結合を有するコポリマー等をシラン類として使用することができる。

また、シラザン類としては、例えば、平均単位式：



（式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基

含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個の R^1 は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、 R^2 は水素原子または置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。)

で表される。式中の R^1 、 a 、 b 、 c 、および d については前記と同様である。 R^2 の一価炭化水素基としては、 R^1 の一価炭化水素基と同様の基が例示される。 R^2 は水素原子またはアルキル基が好ましく、特に、水素原子またはメチル基が好ましい。

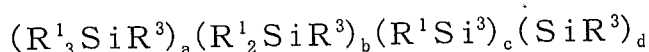
このシラザン類は、 $(R^1_3SiNR^2)$ 、 $(R^1_2SiNR^2)$ 、 (R^1SiNR^2) 、及び、 $(SiNR^2)$ で表される構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、例えば、 $(R^1_3SiNR^2)$ 及び $(R^1_2SiNR^2)$ の単位からなる直鎖状ポリシラザン； $(R^1_2SiNR^2)$ の単位からなる環状ポリシラザン； (R^1SiNR^2) 又は $(SiNR^2)$ の単位からなる分岐鎖状ポリシラザン； $(R^1_3SiNR^2)$ 及び (R^1SiNR^2) の単位からなるポリシラザン； $(R^1_3SiNR^2)$ 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザン； (R^1SiNR^2) 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザン； $(R^1_2SiNR^2)$ 及び (R^1SiNR^2) の単位からなるポリシラザン； $(R^1_2SiNR^2)$ 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザン； $(R^1_3SiNR^2)$ 、 $(R^1_2SiNR^2)$ 及び (R^1SiNR^2) の単位からなるポリシラザン； $(R^1_3SiNR^2)$ 、 $(R^1_2SiNR^2)$ 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザン； $(R^1_3SiNR^2)$ 、 (R^1SiNR^2) 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザン； $(R^1_2SiNR^2)$ 、 (R^1SiNR^2) 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザン； $(R^1_3SiNR^2)$ 、 $(R^1_2SiNR^2)$ 、 (R^1SiNR^2) 及び $(SiNR^2)$ の単位からなるポリシラザンが挙げられる。 $(R^1_3SiNR^2)$ 、 $(R^1_2SiNR^2)$ 、 (R^1SiNR^2) 、及び、 $(SiNR^2)$ で表される構造単位の好ましい繰り返

し数は、それぞれ、2～10,000、より好ましくは3～1,000、更により好ましくは3～500である。

このシラザン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。このようなシラザン類の調製方法は、例えば、米国特許第4312970号明細書、
 5 同第4340619号明細書、同第4395460号明細書、同第4404153号明細書、同第4482689号明細書、同第4397828号明細書、同第4540803号明細書、同第4543344号明細書、同第4835238号明細書、同第4774312号明細書、同第4929742号明細書及び同第4916200号明細書に記載されている。更に、Burns et al., in
 10 J. Mater. Sci., 22(1987), pp 2609-2614 にも記載されている。

このシラザン類は、他のポリマーとのコポリマーであつてもよい。例えば、Si-N-Si 結合及びSi-O-Si 結合を有するコポリマー；Si-N-Si 結合及びSi-Si 結合を有するコポリマー；Si-N-Si 結合及びSi-(CH₂)_n-Si 結合を有するコポリマー；Si-N-Si 結合及びSi-(C₆H₄)_n-Si 結合
 15 を有するコポリマー等をポリシラザンとして使用することができる。なお、式中、nは前記と同じである。

さらに、カルボシラン類としては、例えば、平均単位式：



(式中、R¹は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素
 20 原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個のR¹は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、R³はアルキレン基またはアリーレン基であり
 25 、a、b、c、dはそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、a+b+c+d=1を満たす数であり、但し、a、b、およびcは共に0となることはない。)で表される。式中のR¹、a、b、c、およびdについては前記と同様である。R³

のアルキレン基は、例えば、式： $-(CH_2)_n-$ で表され、また、 R^3 のアリーレン基は、例えば、式： $-(C_6H_4)_n-$ で表される。なお、式中、 n は前記と同じである。

このカルボシラン類は、 $(R^1_3SiR^3)$ 、 $(R^1_2SiR^3)$ 、 (R^1SiR^3) 及び (SiR^3) で表される構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、例えば、 $(R^1_3SiR^3)$ 及び $(R^1_2SiR^3)$ の単位からなる直鎖状ポリカルボシラン； $(R^1_2SiR^3)$ の単位からなる環状ポリカルボシラン； (R^1SiR^3) 又は (SiR^3) の単位からなる分岐鎖状ポリカルボシラン； $(R^1_3SiR^3)$ 及び (R^1SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_3SiR^3)$ 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； (R^1SiR^3) 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_2SiR^3)$ 及び (R^1SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_2SiR^3)$ 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_3SiR^3)$ 、 $(R^1_2SiR^3)$ 及び (R^1SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_3SiR^3)$ 、 $(R^1_2SiR^3)$ 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_3SiR^3)$ 、 (R^1SiR^3) 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_2SiR^3)$ 、 (R^1SiR^3) 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシラン； $(R^1_3SiR^3)$ 、 $(R^1_2SiR^3)$ 、 (R^1SiR^3) 及び (SiR^3) の単位からなるポリカルボシランが挙げられる。 $(R^1_3SiR^3)$ 、 $(R^1_2SiR^3)$ 、 (R^1SiR^3) 及び (SiR^3) で表される構造単位の好ましい繰り返し数は、それぞれ、2～10,000、より好ましくは3～1,000、更により好ましくは3～500である。

このカルボシラン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。カルボシラン類の調製方法は、例えば、J. Dunogues, et al., *Macromolecules*, 21, 3(1988)、米国特許第3,293,194号明細書、N. S. Nametkin, et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 28, 1112(1973)、W. A. Kriner, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 4, 444(1966)、N. S. Nametkin, et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 17, 188(1966)、C. S. Cundy, C. Eaborn, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 44(2), 291(1972)に記載されている。

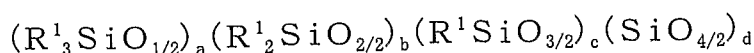
このカルボシラン類は、他のポリマーとのコポリマーであってもよい。例えば、 $Si-(CH_2)_n-Si$ 結合及び $Si-O-Si$ 結合を有するコポリマー； $Si-(C$

$\text{H}_2)_n-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$ 結合
 及び $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-$
 $(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{O}$
 $-\text{Si}$ 結合を有するコポリマー； $\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を
 5 有するコポリマー； $\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するコ
 ポリマー等をカルボシラン類として使用することができる。なお、式中、 n は前
 記と同じである。

このようなシロキサン類、シラン類、シラザン類、およびカルボシラン類の性
 状は特に限定されず、常温で固体状、液状、ペースト状の何れであってもよい。
 10 本発明の製造方法において、硬化性の含ケイ素化合物としては、前記のシロキサ
 ン類である。

硬化性の含ケイ素化合物は、付加反応、縮合反応、開環反応、またはラジカル
 反応により硬化するものであることが好ましく、特に、分子内に、ケイ素原子 1
 0 個あたり 1 個以上の付加反応性、縮合反応性、開環反応性、またはラジカル反
 15 応性の基を有するものであることが好ましい。この付加反応性の基としては、前
 記 R^1 中のアルケニル基、水素原子、メルカプト基含有有機基が挙げられる。また
 、縮合反応性の基としては、前記 R^1 中の水素原子、ハロゲン原子、アミノ基含有
 有機基、アルコキシ基、ヒドロキシ基が挙げられる。また、開環反応性の基とし
 ては、前記 R^1 中のエポキシ基含有有機基が挙げられる。さらに、ラジカル反応性
 20 の基としては、前記 R^1 中のアルケニル基、アクリル基もしくはメタクリル基含有
 有機基が挙げられる。

本発明の製造方法では、前記含ケイ素化合物が単独で硬化しない場合、あるい
 は硬化が遅い場合には、さらに、前記含ケイ素化合物の硬化剤もしくは硬化触媒
 を添加することが好ましい。例えば、前記含ケイ素化合物が、一分子中に少なく
 25 とも 2 個のアルケニル基を有する場合、例えば、平均単位式：



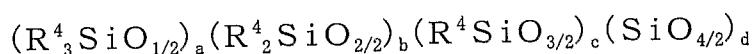
(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素
 原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基

含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも2個の R^1 はアルケニル基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。）

で表されるシロキサン類である場合、硬化剤としては、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する含ケイ素化合物とヒドロシリル化反応用触媒の組み合わせが例示される。

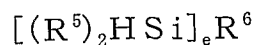
含ケイ素化合物中のアルケニル基としては、前記 R^1 のアルケニル基と同様の基が例示され、好ましくは、ビニル基である。このような含ケイ素化合物の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは直鎖状である。このような含ケイ素化合物の25℃における性状は特に限定されず、液状、固体状が例示される。

一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する含ケイ素化合物としては、例えば、平均単位式：



(式中、 R^4 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基、水素原子、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも2個の R^4 は水素原子であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c は共に0となることはない。)

で表されるシロキサン類、一般式：



(式中、 R^5 は同じかまたは異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 e は2以上の整数であり、 R^6 は e 価有機基である。)

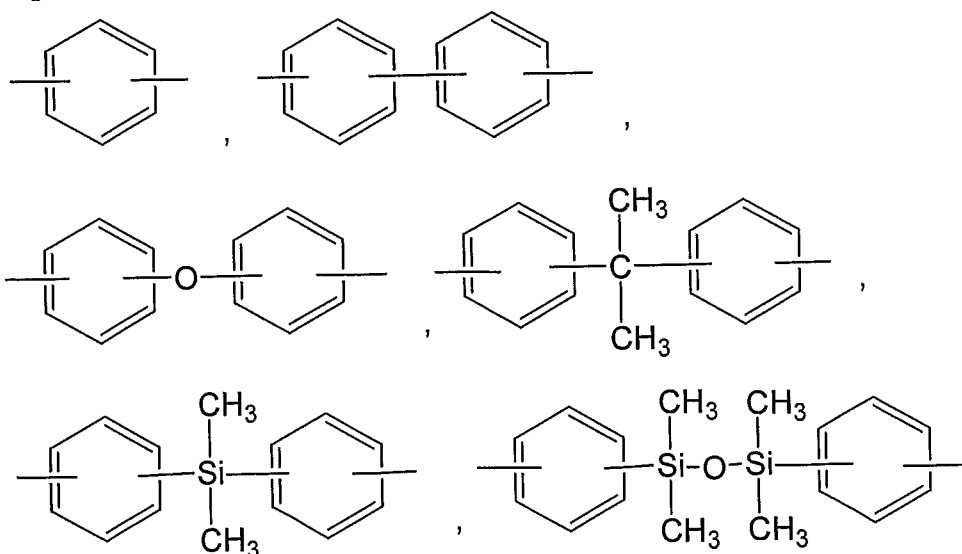
で表される含ケイ素化合物が挙げられる。

前者のシロキサン類において、 R^4 の一価炭化水素基としては、前記 R^1 の一価炭化水素基と同様の基が例示される。また、 R^4 のアルコキシ基としては、前記 R^1 の

アルコキシ基と同様の基が例示される。但し、前者のシロキサン類において、一分子中、少なくとも2個の R^4 は水素原子である。また、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。このようなシロキサン類の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは直鎖状である。また、このようなシロキサン類の25℃における粘度としては、1～500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、1～10,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

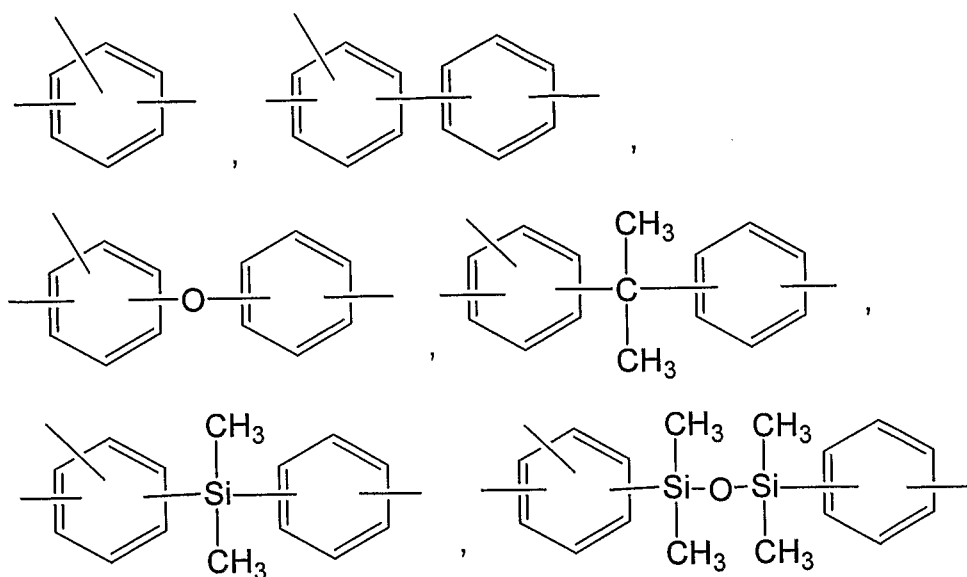
また、後者の含ケイ素化合物において、 R^5 の一価炭化水素基としては、前記 R^1 の一価炭化水素基と同様の基が例示される。 e は2以上の整数であり、好ましくは、2～6の整数である。また、 R^6 は e 価有機基であり、 e が2の場合、 R^6 の二価有機基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アリーレン基、アリーレンオキシアリーレン基、アリーレンアルキレンアリーレン基が例示され、具体的には、次のような基が例示される。

15 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, H_2- ,



また、 e が3の場合、 R^6 の三価有機基としては、具体的には、次のような基が例示される。

20



一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する含ケイ素化合物の含有量は、アルケニル基を有する含ケイ素化合物中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～50モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.1～30モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.1～10モルの範囲内となる量である。これは、本成分の添加量が上記範囲の下限未満であると、含ケイ素粒子の形成が困難であり、一方、上記範囲を超えると、得られる含ケイ素粒子の物理的特性が経時的に変化する恐れがあるからである。

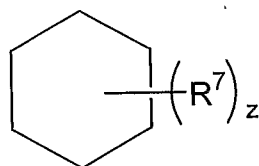
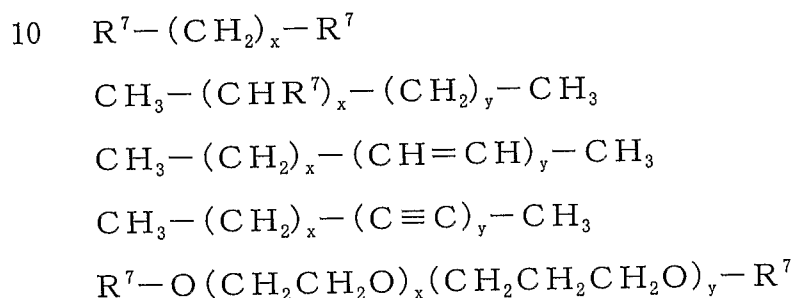
- 10 ヒドロシリル化反応用触媒としては、例えば、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンの錯体、白金とアルケニルシロキサンの錯体が挙げられる。この含有量は特に限定されないが、アルケニル基を含有する含ケイ素化合物に対して、本触媒中の金属原子が重量単位で0.1～1,000ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特には、1～500ppmの範囲内となる量であることが好ましい。
- 15

また、前記含ケイ素化合物が、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する場合、硬化剤としては、一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する化合物とヒドロシリル化反応用触媒の組み合わせが例示される

。

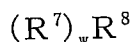
一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する化合物としては、分子鎖両末端および／または分子鎖側鎖に脂肪族不飽和結合を有する脂肪族炭化水素化合物、分子鎖両末端および／または分子鎖側鎖に脂肪族不飽和結合を有し、分子鎖中にヘテロ原子を有する脂肪族炭化水素化合物、分子中に脂肪族不飽和結合を有する芳香族炭化水素化合物、分子中に脂肪族不飽和結合を有し、さらにヘテロ原子を有する環状化合物が例示される。

上記の脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、下記一般式で表される化合物が挙げられる。



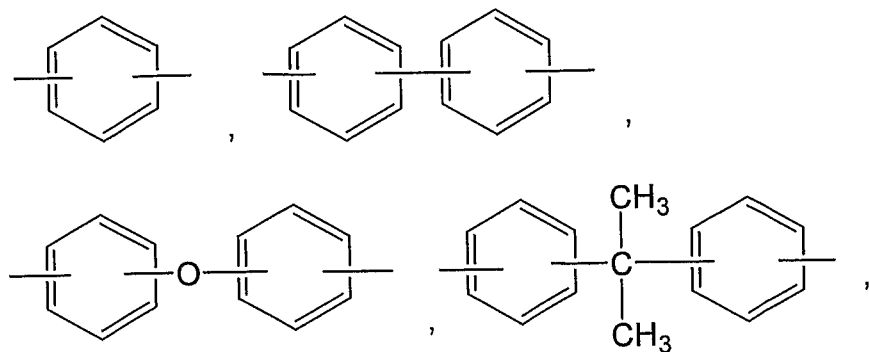
式中、 R^7 は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；アセチル基、プロピニル基、ペンチニル基等のアルキニル基が例示される。また、式中、 x および y は1以上の整数であり、 z は2～6の整数である。

20 また、芳香族炭化水素化合物としては、具体的には、一般式：

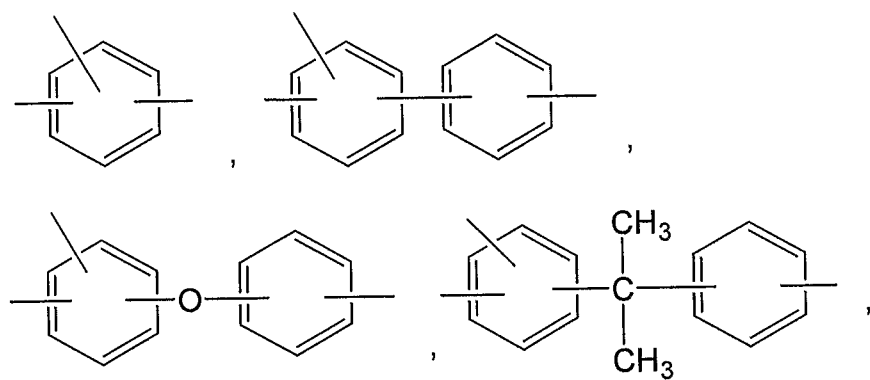


で表される化合物が例示される。式中、 R^7 は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、 w は2以上の整数であり、 w が2の場合、 R^8 は二価の芳香族炭化水素基であり、具体的には、次の基が例示

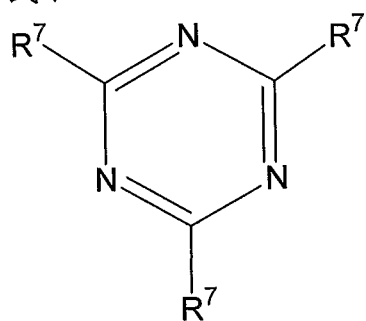
25 される。



また、 w が3の場合、 R^8 は三価の芳香族炭化水素基であり、具体的には、次の基が例示される。

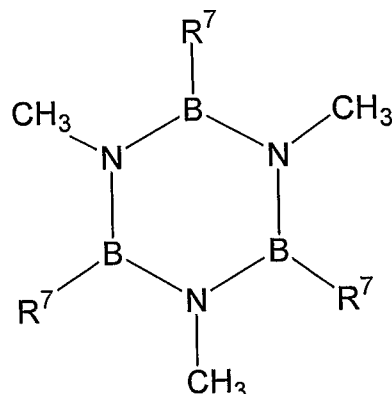


5 また、ヘテロ原子を有する芳香族炭化水素化合物としては、例えば、下記一般式：



で表される芳香族化合物が挙げられる。式中、 R^7 は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

10 さらに、ヘテロ原子を有する環状化合物としては、例えば、下記一般式：



で表される環状化合物が挙げられる。式中、 R^7 は脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

また、含ケイ素化合物が、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合のヒドロキシ基を有する場合、具体的には、平均単位式：

$$(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^1SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$$

(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも2個の R^1 はヒドロキシ基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。)

で表されるシロキサン類である場合、硬化剤としては、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する含ケイ素化合物と縮合反応用触媒との組合せが例示される。

このような含ケイ素化合物の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは直鎖状である。このような含ケイ素化合物の25℃における粘度としては、1～500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、1～100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

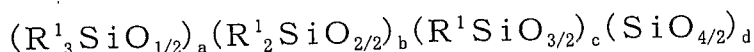
一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する含ケイ素化合

物としては前記と同様のものが例示される。このような含ケイ素化合物の含有量は、前記の含ケイ素化合物 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、0.1 ~ 5 重量部の範囲内であることが好ましい。

また、縮合反応用触媒としては、ナフテン酸錫、カプリル酸第一錫、オレイン酸錫、酪酸錫、ナフテン酸チタン、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛、ブチル錫トリ-2-エチルヘキソエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジオレート、鉛-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート等のカルボン酸金属塩；テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラオクタデシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラ(イソプロペニルオキシ)チタネート等の有機チタン酸エステルが例示される。

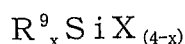
このような縮合反応用触媒は任意であるが、その含有量は、前記の含ケイ素化合物 100 重量部に対して 5 重量部以下であることが好ましい。

また、含ケイ素化合物が、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合のアルコキシ基またはヒドロキシ基を有する場合、具体的には、平均単位式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも 2 個の R^1 はアルコキシ基またはヒドロキシ基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ 0 以上、1 以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に 0 となることはない。)

で表されるシロキサン類である場合、硬化剤としては、一般式：



(式中、 R^0 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、またはメルカ

プト基含有有機基であり、Xは加水分解性基であり、xは0または1である。)で表される加水分解性シランもしくはその部分加水分解縮合物、さらには、これと縮合反応用触媒の組み合わせが例示される。

5 含ケイ素化合物中のケイ素原子結合のアルコキシ基としては、前記R¹のアルコキシ基と同様の基が例示され、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。このような含ケイ素化合物の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは直鎖状である。このような含ケイ素化合物の25℃における粘度としては、1~500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、1~100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

前記の加水分解性シランにおいて、R⁹の一価炭化水素基としては、前記R¹の一価炭化水素およびアルケニル基と同様の基が例示され、好ましくはアルキル基である。また、R⁹のエポキシ基含有有機基としては、前記R¹のエポキシ基含有有機基と同様の基が例示される。また、R⁹のアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基としては、前記R¹のアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基と同様の基が例示される。また、R⁹のアミノ基含有有機基としては、前記R¹のアミノ基含有有機基と同様の基が例示される。また、R⁹のメルカプト基含有有機基としては、前記R¹のメルカプト基含有有機基と同様の基が例示される。また、Xは加水分解性基であり、アルコキシ基、アセトキシ基、アミノキシ基、オキシム基が例示される。また、xは0または1である。

このような加水分解性シランもしくはその部分加水分解縮合物としては、メチルシリケート、エチルシリケート、メチルセロソルブオルソシリケート、n-プロピルオルソシリケート等のアルキルシリケート；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)アミノメチルトリブトキシシラン、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、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメト

- キシシラン、3-アニリノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロ
 リルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-
 エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン；
 5 メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセト
 キシシラン等のアセトキシシラ；メチルトリス(ジメチルケトキシミノ)シラン、
 メチルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、メチルトリス(メチルプロピル
 ケトキシミノ)シラン、メチルトリス(メチルイソブチルケトキシミノ)シラン、エ
 チルトリス(ジメチルケトキシミノ)シラン、エチルトリス(メチルエチルケトキシ
 10 ミノ)シラン、エチルトリス(メチルプロピルケトキシミノ)シラン、エチルトリス
 (メチルイソブチルケトキシミノ)シラン、ビニルトリス(ジメチルケトキシミノ)
 シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、ビニルトリス(メチル
 プロピルケトキシミノ)シラン、ビニルトリス(メチルイソブチルケトキシミノ)シ
 ラン、テトラキス(ジメチルケトキシミノ)シラン、テトラキス(メチルエチルケト
 15 キシミノ)シラン、テトラキス(メチルプロピルケトキシミノ)シラン、テトラキス
 (メチルイソブチルケトキシミノ)シラン等のケトキシミノシランが例示される。

このような加水分解性シランもしくはその部分加水分解縮合物の含有量は、前
 記の含ケイ素化合物100重量部に対して0.1～10重量部の範囲内であること
 が好ましく、さらには、0.1～5重量部の範囲内であることが好ましい。

- 20 また、縮合反応用触媒としては、前記と同様のものが例示される。このような
 縮合反応用触媒は任意であるが、その含有量は、前記の含ケイ素化合物100重
 量部に対して5重量部以下であることが好ましい。

また、前記の含ケイ素化合物が一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有有
 機基を有する場合、具体的には、平均単位式：

$$25 \quad (R^1_3SiO_{1/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^1SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$$

(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、アル
 ケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基もしくは
 はメタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、ア

ルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個のR¹はエポキシ基含有有機基であり、a、b、c、dはそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、a、b、およびcが共に0となることはない。)

- 5 で表されるシロキサン類である場合、硬化剤としては、エポキシ樹脂用硬化剤が例示される。

含ケイ素化合物中のエポキシ基含有有機基としては、前記R¹のエポキシ基含有有機基と同様の基が例示され、好ましくは、グリシドキシアルキル基である。このような含ケイ素化合物の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一
10 部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは直鎖状である。このような含ケイ素化合物の25℃における性状は特に限定されず、液状、固体状が例示される。

エポキシ樹脂用硬化剤としては、酸無水物、フェノール化合物、アミン化合物、アルミニウムやジルコニウム等の有機金属化合物、ホスフィン等の有機リン化合物、ホウ素錯化合物、有機アンモニウム塩や有機スルホニウム塩等のオニウム
15 塩が例示される。

酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、オクテ
ニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水
フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチ
ルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、無水ハイミック酸、
20 無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジイック酸、トリ
アルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ジフェン酸無水物、無水ピロメリット酸、
ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロト
リメート)、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカ
ルボン酸無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、ブタンテトラカ
25 ルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテ
トラカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクトー7-エン-2,3,5,6-テ
トラカルボン酸無水物、 β , γ -無水アコニット酸、無水グリコール酸、無水トリ
メリット酸、ポリアゼライン酸無水物が例示される。

アミン化合物としては、オクチルアミン、エチルアミン、ヘキシルアミン、ジ
オクチルアミン、トリエチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエチレンテトラ
ミン、エチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、
 α -メチルベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ
5 セン-7等のアミン類；アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン等
のアミノシラン類；アミノ基を有するシロキサンポリマーが例示される。

有機リン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、
トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ
フェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テト
10 ラフェニルボレートが例示される。

オニウム塩としては、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が例
示される。

ホスホニウム塩としては、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベン
ジルトリフェニルホスホニウムブロミド、四フッ化ホウ素ベンジルトリフェニル
15 ホスホニウム、六フッ化アンチモンベンジルトリフェニルホスホニウム、(p-ブ
トキシベンジル)トリフェニルホスホニウムブロミド、(p-ブトキシベンジル)ト
リフェニルホスホニウムクロリド、(p-メトキシベンジル)トリフェニルホスホ
ニウムクロリド、(ジメトキシベンジル)トリフェニルホスホニウムブロミド、(p
-ジメチルアミノベンジル)トリフェニルホスホニウムクロリド、四フッ化ホウ素
20 (p-ブトキシベンジル)トリフェニルホスホニウム、六フッ化アンチモン(p-ブ
トキシベンジル)トリフェニルホスホニウム、テトラフェニルホウ素(p-ブトキ
シベンジル)トリフェニルホスホニウム、(p-ブトキシベンジル)トリフェニルホ
スホニウムアセテート、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素(p-ブトキシベン
ジル)トリフェニルホスホニウム、ヨウ化(p-ブトキシベンジル)トリフェニルホ
25 スホニウム、フェナシルトリフェニルホスホニウムブロミド、フェナシルトリフ
ェニルホスホニウムクロリド、エトキシカルボニルメチルトリフェニルホスホ
ニウム、ナフタレニルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、フルオレニルト
リフェニルホスホニウムクロリド、アントラセニルメチルトリフェニルホスホニ

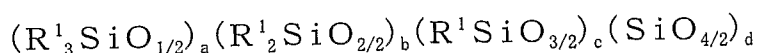
ウムクロリド、アントラセニルメチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムクロリドが例示される。

- ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムブロミド、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素ジフェニルヨードニウム、四フッ化ホウ素ジフェニルヨードニウム；[フェニルー p-(2-ヒドロキシテトラデシロキシ)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[フェニルー p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウムクロリド、[フェニルー p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウム
 5 ブロミド、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素[フェニルー p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウム、ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウムクロリド、ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウムブロミド、四フッ化
 10 ホウ素ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウム、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウム、(p-n-デシロキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[p-(2-ヒドロキシ
 15 -n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、[p-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、[p-(2-ヒドロキシ-n-テ
 20 ラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェ
 ート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネ
 25 ス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムト
 リフルオロメタンスルホネートが例示される。

スルホニウム塩としては、(p-ブトキシベンジル)ジフェニルスルホニウムブロミド、(p-ブトキシベンジル)ジフェニルスルホニウムクロリド、四フッ化ホウ素(p-ブトキシベンジル)ジフェニルスルホニウム、六フッ化アンチモン(p-ブトキシベンジル)ジフェニルスルホニウム、テトラフェニルホウ素(p-ブトキシベンジル)ジフェニルスルホニウム、(p-ブトキシベンジル)ジフェニルスルホニウムアセテート、ヨウ化トリメチルスルホニウム、四フッ化ホウ素ジフェニルメチルスルホニウム、ヨウ化ジフェニルメチルスルホニウム、ジベンジルメチルスルホニウムブロミド、ベンジルジフェニルスルホニウムクロリド、ベンジルドデシルメチルスルホニウムブロミド、ヨウ化(3-メチル-2-ブテニル)テトラメチレンスルホニウム、六フッ化アンチモン(2-ブテニル)テトラメチレンスルホニウム、メチルオクチルフェナシルスルホニウムブロミド、ベンジルメチルオクチルスルホニウムブロミド、ヨウ化ベンジルドデシルメチルスルホニウム、ヨウ化ベンジルドデシルメチルスルホニウムが例示される。

エポキシ樹脂用硬化剤の含有量は特に限定されないが、前記の含ケイ素化合物100重量部に対して0.001~20重量部に範囲内であることが好ましい。

さらに、含ケイ素化合物が、前記R¹の基として、一分子中に少なくとも1個のアルケニル基またはアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基を有する場合、具体的には、平均単位式：



(式中、R¹は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、(メタ)アクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個のR¹はアルケニル基または(メタ)アクリル基含有有機基であり、a、b、c、dはそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、a+b+c+d=1を満たす数であり、但し、a、b、およびcが共に0となることはない。)

で表されるシロキサン類である場合、硬化剤としては、ラジカル開始剤が例示される。

含ケイ素化合物中のアルケニル基またはアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基としては、前記R¹のアルケニル基またはアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基と同様の基が例示される。このような含ケイ素化合物の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは直鎖状である。このような含ケイ素化合物の25℃における性状は特に限定されず、液状、固体状が例示される。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物、光開始剤、光増感剤が例示される。

有機過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ビス-p-クロロベンゾイルパーオキシド、ビス-2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2,3-ジメチルヘキサン、t-ブチルパーアセテートが挙げられる。ベンゾイルパーオキシド、ビス(o-メチルベンゾイルパーオキシド)、ビス(m-メチルベンゾイルパーオキシド)、ビス(p-メチルベンゾイルパーオキシド)、2,3-ジメチルベンゾイルパーオキシド、2,4-ジメチルベンゾイルパーオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルパーオキシド、2,3,4-トリメチルベンゾイルパーオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルパーオキシド等のメチル基置換ベンゾイルパーオキシド；t-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、これらの混合物が挙げられる。

光開始剤としては、例えば、2,2-ジアлкоキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-アルコキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾイソエーテル誘導体が挙げられる。

光増感剤としては、例えば、ベンジルおよびその誘導体、芳香族ジアゾニウム塩、アントラキノンおよびその誘導体、アセトフェノンおよびその誘導体、ジフェニルジスルフィド、ベンゾフェノンおよびその誘導体が挙げられる。

これらのラジカル開始剤の添加量は特に限定されないが、前記の含ケイ素化合

物に対し0.01～20重量%となる量であることが好ましい。具体的には、前記の含ケイ素化合物100重量部に対して0.1～20重量部の範囲内であり、より好ましくは、0.1～10重量部の範囲内である。

また、本発明の製造方法において、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、ケイ素不含の有機ポリマーとの割合は特に限定されないが、その重量比が80：20～0.1：99.9であることが好ましい。これは、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物の含有量が、上記範囲の上限を超えると、含ケイ素粒子の粒径をコントロールすることが困難となるからであり、一方、上記範囲の下限未満であると、得られる含ケイ素粒子を製造する効率が低下するからである。

本発明の製造方法では、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、ケイ素不含の有機ポリマーから少なくともなる均一相を形成するが、前記の有機ポリマーが室温で液状である場合には、前記含ケイ素化合物又はその組成物を添加して周知の方法で均一相を形成すればよいが、前記の有機ポリマーが室温で固体状である場合には、これを熔融状態として前記含ケイ素化合物又はその組成物と混合することが必要である。

その際、用いることのできる混合装置としては、ロスミキサー、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサーが例示される。

本発明の製造方法では、有機溶剤を使用してケイ素不含の有機ポリマーを溶液状態で使用することができる。この場合、有機ポリマーが室温で液状であっても、あるいは固体状であってよい。

使用できる有機溶剤は、ケイ素不含の有機ポリマーおよび硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と相溶性を有し、前記含ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないものであれば特に限定されない。

このような有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；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；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル；ギ酸ブチル、酢

酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セルソルブアセテート等のエステルが例示され、好ましくは、芳香族炭化水素であり、特に好ましくは、トルエン、キシレンである。

5 本発明の製造方法では、有機溶剤の含有量は、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを
含む硬化性組成物と、ケイ素不含の有機ポリマーを十分に溶解し得る量であ
れば特に限定されないが、好ましくは、硬化性の含ケイ素化合物又はその組成物
と、ケイ素不含の有機ポリマーの合計 100 重量部に対して、1～1,000 重量
部の範囲内であり、好ましくは、10～500 重量部の範囲内であり、特に好ま
しくは、50～250 重量部の範囲内である。

10 本発明の製造方法において、硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組
成物を硬化する際の反応温度は特に限定されないが、好ましくは、室温～200
℃の範囲内であり、さらに好ましくは、50～180℃の範囲内である。なお、
前記含ケイ素化合物又はその組成物の硬化が高エネルギー線によるラジカル反応
性により進行する場合には、室温でもよい。このようにして、含ケイ素化合物又
15 はその組成物は硬化反応により含ケイ素粒子を形成し、前記有機ポリマーから相
分離する。

本発明の含ケイ素粒子は、上記の方法により得られることを特徴とする。この
含ケイ素粒子の粒径は特に限定されないが、その平均粒径が 5 nm～50 μm の
範囲内であることが好ましく、さらには、10 nm～20 μm の範囲内であるこ
20 とが好ましく、特には、20 nm～5 μm の範囲内であることが好ましい。また
、この含ケイ素粒子の形状は特に限定されないが、好ましくは、略球状である、
特に好ましくは、真球状である。

本発明の有機ポリマー組成物は、上記の含ケイ素粒子とケイ素不含の有機ポリ
マーとから少なくともなることを特徴とする。この有機ポリマーとしては、前記
25 と同様のものが例示される。この有機ポリマー組成物において、含ケイ素粒子の
含有量は特に限定されないが、ケイ素不含の有機ポリマー 100 重量部に対して
、0.1～1,000 重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、0.1～7
00 重量部の範囲内であることが好ましく、特には、0.1～200 重量部の範囲

内であることが好ましい。

このような有機ポリマー組成物には、その他任意の成分として、可塑剤、光安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、加工性改良剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料等を含むしてもよい。

- 5 充填剤としては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、焼成シリカ等の補強性充填剤；石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、マイカ等の非補強性充填剤；これらの充填剤の表面を、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、エチルトリクロロシラン等のオルガノクロロシラン、ヘキサ
- 10 メチルジシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン等のオルガノシラザン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン等の有機ケイ素化合物により疎水化处理した充填剤；およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

- このような有機ポリマー組成物を調製する方法は特に限定されず、上記含ケイ
- 15 素粒子の製造方法で述べたように、ケイ素不含の有機ポリマー中で硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物を硬化反応して、含ケイ素粒子を分散する有機ポリマー組成物を調製することができる。また、このようにして得られた有機ポリマー組成物から含ケイ素粒子を一旦分離し、さらにこれを別のケイ素不含の有機ポリマー、および必要に応じて任意の成分と混合して調製してもよい。

- 20 含ケイ素粒子と有機ポリマーを混合する方法は特に限定されず、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、高速ミキサー、各種押し出し機等の混合機を使用することができる。

- 次に、本発明のセラミックの製造方法は、上記の含ケイ素粒子又は該粒子とケイ素不含の有機ポリマーからなる組成物を焼成してなることを特徴とする。本発
- 25 明の方法では、セラミック化工程の条件は特に限定されないが、例えば、上記の含ケイ素粒子又は該粒子とケイ素不含の有機ポリマーからなる組成物を不活性ガス中又は真空中で、500～2300℃、さらには600～2300℃、特には800～2300℃の温度で焼成させることが好ましい。

このようにして得られるセラミックの組成は、焼成条件や原料により異なるが、SiOC系、SiCON系のセラミックを得るには、上記の含ケイ素粒子又は該粒子とケイ素不含の有機ポリマーからなる組成物を不活性ガス中又は真空中で、500～1500℃、好ましくは600～1400℃、特に好ましくは800～1300℃の温度で焼成することが好ましい。これは、焼成温度が上記範囲の上限を超えると、目的のセラミック化収率が低下する傾向があり、異なるセラミックに変換することがあるからであり。一方、上記範囲の下限未満であると、セラミック化が不十分となるからである。なお、セラミック化工程における加熱温度（最終到達温度）は上記温度範囲であることが好ましいが、このセラミック化工程を二段階以上で行っても良い。すなわち、第一段階において、低温で加熱し、第二段階以降で最終到達温度で加熱することができる。また、上記に粒子化段階とセラミック化段階を合わせて一段階にすることもできる。

このようにして得られるセラミックは、ケイ素含有ポリマーの組成物基準で、広い配合比率のケイ素、炭素、酸素、窒素及び／または水素を含む。一般的にはこの材料は SiO_xC_y の組成を有する。ここで x 、 y は、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 < y < 100$ を満たす数であり、好ましくは、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 < y < 50$ を満たす数であり、さらに好ましくは、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 < y < 20$ を満たす数である。この化学式では示されていないが、水素又は窒素が微量（5重量%未満）存在する可能性もある。また、本発明のセラミックは、ホウ素、チタン、リン、錫、Al、Mg、Zn、Zr等の原子を含有してもよい。

一方、SiN系、SiC系等のセラミックを得るには、不活性ガス雰囲気中、1300℃以上、好ましくは1400℃以上、更に好ましくは1500℃以上の温度で焼成することが好ましい。これは、焼成温度が1300℃未満では熱分解反応が進行しないからである。なお、焼成温度の上限は特に制限されないが、好ましくは2300℃、特に好ましくは2000℃である。なお、セラミック化工程における加熱温度（最終到達温度）は上記温度範囲であることが好ましいが、このセラミック化工程を二段階以上で行っても良い。すなわち、第一段階において、低温で加熱し、第二段階以降で最終到達温度で加熱することができる。ま

た、上記に粒子化段階とセラミック化段階を合わせて一段階にすることもできる。

- 5 また、原料として、球状の含ケイ素架橋粒子を用いた場合には、球状のセラミックを得ることができる。さらに、原料として、球状の含ケイ素粒子を含有する熱硬化性樹脂を用いた場合には、球状のセラミックを分散した炭素系複合材料を得ることができる。

- 10 また、セラミック化工程を不活性ガス雰囲気下で行なう場合、好ましい不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンが例示される。なお、異なる目的のセラミックスを得るためにはこの不活性ガス中に、水素ガス、メタンガス、一酸化炭素ガス、シランガス、アンモニアガス等の反応性ガスを含んでもよい。例えば、含ケイ素架橋粒子またはそれを含有する有機ポリマー組成物をアンモニアガス雰囲気下で焼成したり、原料に窒素原子を含有する含ケイ素架橋粒子あるいは有機ポリマーを焼成した場合には、窒素原子を含有するセラミックを得ることができる。

- 15 セラミック化工程は、固定床又は流動床方式の炭化炉で行うことができ、所定温度へ昇温できる機能を有する炉であれば、焼成炉の加熱方式及び種類は特に限定されない。焼成炉としては、例えば、マッフル炉、リードハンマー炉、トンネル炉、単独炉が挙げられる。

- 20 また、SiC系セラミックの製造時に微量の遊離シリカや遊離カーボンが残存する。残存する遊離カーボンは大気中で600～900℃に加熱して脱炭処理することができ、特に700℃以上で熱処理することが好ましい。また、遊離シリカは強酸または強塩基の処理剤で除去することができる。この処理剤としては、例えば、弗化水素酸(HF)のような強酸、水酸化カリウム(KOH)のような強塩基が挙げられ、好ましくは、弗化水素酸(HF)である。

- 25 セラミックは、処理剤とセラミックとを接触させることによって処理される。処理剤は、通常、水溶液である。しかしながら、セラミックは、気体の状態で処理剤と接触させることも可能である。溶液として使用された場合、処理剤は通常、濃度3～30重量%、好ましくは15～25重量%である。なお、処理剤

は、処理前のセラミック中に存在していた遊離シリカに対して過剰量を用いる。

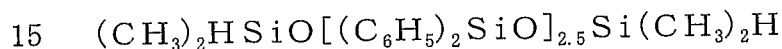
一般に、セラミックは、粒子の塊状物として得られるので、これを粉砕して、
処理剤と混合する。セラミックは、一定時間、処理剤と接触させるが、通常、こ
の処理時間は、2分～24時間、好ましくは5分～4時間である。この処理にお
いて、温度は特に限定されないが、好ましくは処理剤の沸点以下で行う。典型的
には、処理は室温及び大気圧下で行われる。処理されたセラミックは、濾別後、
洗浄され、乾燥される。

実施例

本発明の含ケイ素粒子、その製造方法、有機ポリマー組成物、セラミック、お
よびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、特に記載のない限り、
実施例中の粘度は25℃における値である。

[実施例1]

重合度約2,000のポリスチレン30gとトルエン20gからなる溶液に、テ
トラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン5gと平均式：



で表されるオルガノポリシロキサン22.4gからなる硬化性シリコーン組成物を
混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の1,3-ジビニルテトラメチ
ルジシロキサン錯体（上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単
位で20ppmとなる量）を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、110℃
のオーブン中で30分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬
化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することにより
トルエンを除去して、ポリスチレン組成物を得た。この組成物を走査電子顕微鏡
（以下、SEM）で観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分
散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより
、平均粒径0.5μmの真球状含ケイ素粒子を得た。

この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、
600℃で2時間、次いで1000℃で1時間焼成した。冷却後、黒い粒子を7
2%の収率で得た。SEMにより、この粒子は平均粒径約0.45μmの球状粒子

であることがわかった。エネルギー分散型X線分析（以下、EDX）により、この粒子は主にSi、O、Cからなり、X線光電子分光法（以下、XPS）により、この組成は $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.40}\text{C}_{2.20}$ であることがわかった。また、この粒子のXRDのX線回折（Cu-K α ）では、 2θ が 25° 付近にブロードなSiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2θ が 44° 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

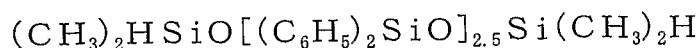
このSiOC系セラミックをアルゴン気流中で、約 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 1500°C まで昇温して、1時間保持後、自然冷却し、空气中 700°C で1時間燃焼して灰白色の生成物を得た。この生成物を20重量%HF溶液により、室温下、10分間処理した後、ろ別し、蒸留水で洗浄液が中性になるまで洗浄した。その後、さらにエタノールで一回洗浄した後、 150°C で乾燥して、薄い青色の粉末を得た（対シロキサン重量比で約40%の収量）。元素分析により、この粉末はSiが65重量%、酸素が1.0重量%、炭素が30重量%であることがわかった。また、この粉末の固体ケイ素核磁気共鳴分析（以下、NMR）では、 SiC 単位に由来する -21.31 ppm のシグナルのみが観測された。また、この粉末のXRDのX線回折（Cu-K α ）では、 2θ が 35.76° 、 60.04° 、 71.92° 付近に $\beta\text{-SiC}$ に由来する特有な吸収ピークが観測された。SEMにより、この粉末は平均粒径約 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒子であることがわかった。

一方、上記の含ケイ素粒子を含有するポリスチレン組成物をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、 600°C で2時間、次いで 1000°C で1時間焼成した。冷却後、黒い粒子を37%の収率で得た。SEMにより、この粒子は平均粒径約 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒子であることがわかった。XPSにより、この粒子の組成は $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.40}\text{C}_{2.30}$ であることがわかった。また、この粒子のXRDのX線回折（Cu-K α ）では、 2θ が 25° 付近にブロードなSiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2θ が 44° 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

[実施例2]

重合度約2,000のポリスチレン30gとトルエン20gからなる溶液に、テ

トラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン 2.3 g と平均式：

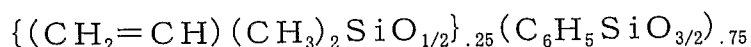


で表されるオルガノポリシロキサン 10.5 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で 20 ppm となる量）を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、110℃のオーブン中で 30 分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリスチレン組成物を得た。この組成物を SEM により観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 115 nm の真球状含ケイ素粒子を得た。

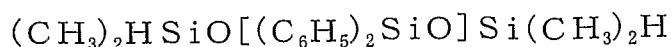
この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、600℃で 2 時間、次いで 1000℃で 1 時間焼成した。冷却後、黒い粒子を 72% の収率で得た。SEM により、この粒子は平均粒径約 100 nm の球状粒子であることがわかった。EDX により、この粒子は主に Si、O、C の成分からなり、XPS により、この組成は $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.40}\text{C}_{2.23}$ であることがわかった。また、この粒子の XRD の X-線回折（Cu-K α ）では、2 θ が 25 付近にブロードな SiOC 系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2 θ が 44 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

[実施例 3]

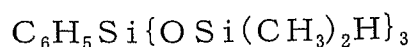
重合度約 2,000 のポリスチレン 2.4 g とトルエン 3.0 g からなる溶液に、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン 2.4 g、式：



で表されるオルガノポリシロキサン 2.4 g、および式：



で表されるオルガノポリシロキサン 2.4 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.01 g、およびメチルトリス(1,1-ジメチルー2-プロピノーオキシ)シラン 0.1 g を混合し、室温でよく攪拌混合した。その後、110
5 °C のオーブン中で 30 分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリスチレン組成物を得た。この組成物を SEM で観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 2.5 μm の真
10 球状含ケイ素粒子を得た。

この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、600°C で 2 時間、次いで 1000°C で 1 時間焼成した。冷却後、黒い粒子を 71% の収率で得た。SEM により、この粒子は平均粒径約 2.2 μm の球状粒子であることがわかった。EDX により、この粒子は主に Si、O、C の成分からなり
15 、XPS により、この組成は主に $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.79}\text{C}_{2.00}$ であることがわかった。また、この粒子の XRD の X-線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) では、 2θ が 25 付近にブロードな SiOC 系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2θ が 44 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

また、この SiOC 系セラミックをアルゴン気流中で、約 5°C/分の昇温速度で
20 1600°C まで昇温して、1 時間保持後、自然冷却し、空气中 700°C で 1 時間燃焼して灰白色の生成物を得た。この生成物を 20 重量% HF 溶液により、室温下、10 分間処理した後、ろ別し、蒸留水で洗浄液が中性になるまで洗浄した。その後、さらにエタノールで一回洗浄した後、150°C で乾燥して薄い青色の粉末を得た (対シロキサン重量比で約 42% の収量)。元素分析により、この粉末は
25 Si が 66 重量%、酸素が 0.9 重量%、炭素が 31 重量% であることがわかった。また、この粉末の固体ケイ素 NMR では、SiC 単位に由来する -21.31 ppm のシグナルのみ観測され、また、この粉末の XRD の X-線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) では、 $2\theta = 35.76$ 、 60.04 、 71.92 付近に $\beta\text{-SiC}$ に由来する特

有な吸収ピークが観測された。また、SEMにより、この粉末は平均粒径約1.3 μm の球状粒子であることがわかった。

[実施例4]

ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子株式会社製の商品名：BRG558）30gとメチルイソブチルケトン20gからなる溶液に、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン5gと平均式：
 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_{2.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
で表されるオルガノポリシロキサン22.4gからなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量）を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、100°Cのオーブン中で30分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりメチルイソブチルケトン除去して、ノボラック型フェノール樹脂組成物を得た。
15 この組成物をSEMで観測したところ、ノボラック型フェノール樹脂中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をメチルイソブチルケトンで抽出することにより、平均粒径1.0 μm の真球状含ケイ素粒子を得た。

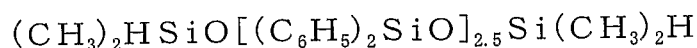
上記の含ケイ素粒子を含有するノボラック型フェノール樹脂組成物をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、600°Cで2時間、次いで1000°Cで1時間焼成した。冷却後、黒い生成物を52%の収率で得た。SEMにより、この生成物はマトリックス中に平均粒径約0.8 μm の球状粒子が分散していることがわかった。EDXにより、この粒子は主にSiOCの成分からなり、マトリックスは主に炭素からなるものであることがわかった。XPSにより、この粒子の組成は主に $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.60}\text{C}_{2.40}$ であることがわかり、マトリックスは主に炭素であることがわかった。また、この生成物のXRDのX線回折（Cu-K α ）では、2 θ が25付近にブロードなSiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと2 θ が44付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが

観測された。

[実施例 5]

数平均分子量 1, 2 7 0 のポリ(オークレジルグリシジルエーテル)-ホルムアルデヒド樹脂 (Aldrich 試薬: Poly(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldehyde)

- 5 1 0 g とトルエン 3 0 g からなる溶液に、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン 5 g と平均式:



- で表されるオルガノポリシロキサン 2 2 . 4 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の 1, 3 -ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 (上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で 1 0 p p m となる量) およびメチルトリス(1, 1 -ジメチルー 2 -プロピノーオキシ)シラン 0 . 1 g を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、1 0 0 °C のオーブン中で 3 0 分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリ(オークレジルグリシジルエーテル)-ホルムアルデヒド樹脂組成物を得た。この組成物を SEM で観測したところ、ポリ(オークレジルグリシジルエーテル)-ホルムアルデヒド樹脂中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 1 . 0 μ m の真球状含ケイ素粒子を得た。

20 [実施例 6]

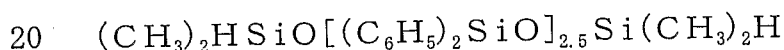
重量平均分子量 1, 0 0 0, 0 0 0 のポリイソブチレン 1 0 g とトルエン 3 0 g からなる溶液に、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン 1 0 . 0 g と粘度 2 0 m P a · s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン 8 . 7 5 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の 1, 3 -ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 (上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で 1 0 p p m となる量) およびメチルトリス(1, 1 -ジメチルー 2 -プロピノーオキシ)シラン 0 . 1 g を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、1 0 0 °C のオーブン中で 3 0 分

間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリイソブチレン組成物を得た。この組成物をSEMで観測したところ、ポリイソブチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の真球状含ケイ素粒子を得た。

この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、 600°C で2時間、次いで 1000°C で1時間焼成した。冷却後、黒い粒子を75%の収率で得た。SEMにより、この粒子はマトリックス中に平均粒径約 $0.8 \mu\text{m}$ の球状粒子が分散していることがわかった。EDXにより、この粒子は主にSi、O、Cの成分からなるものであり、XPSにより、この組成は主に $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.90}\text{C}_{1.70}$ であることがわかった。また、この粒子のXRDのX線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) では、 2θ が 25 付近にブロードなSiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2θ が 44 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

[実施例7]

重量平均分子量 $40,000$ のポリメチルアクリレート 20 g とトルエン 30 g からなる溶液に、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン 5 g と平均式：



で表されるオルガノポリシロキサン 22.4 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で 10 ppm となる量）およびメチルトリス(1,1-ジメチルー2-プロピノーキシ)シラン 0.1 g を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、 100°C のオーブン中で30分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリメチルアクリレート組成物を得た。この組成物をSEM

で観測したところ、ポリメチルアクリレート中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 $13.0\ \mu\text{m}$ の真球状含ケイ素粒子を得た。

[実施例 8]

5 重合度約 2,000 のポリスチレン 10 g とトルエン 10 g からなる溶液に、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジ(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)ジシロキサン 10.0 g を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液にトリエチレンテトラミン 2.2 g を加え、室温で十分に攪拌した後、窒素雰囲気下、
10 180℃のオーブン中でポリスチレンを熔融状態として 60 分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化した後、室温まで冷却して、白濁状のポリスチレン組成物を得た。この組成物を SEM で観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ の真球状含ケイ素粒子を得た。

15 この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、600℃で 2 時間、次いで 1000℃で 1 時間焼成した。冷却後、黒い生成物を 52% の収率で得た。SEM により、この生成物はマトリックス中に平均粒径約 $0.8\ \mu\text{m}$ の球状粒子が分散していることがわかった。EDX により、この粒子は主に Si、O、C の成分からなり、XPS により、この組成は主に $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.00}\text{C}_{1.60}$ であり、マトリックスは主に炭素からなるものであることがわかった。また、この粒子の XRD の X-線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) では、 2θ が 25 付近にブロードな SiOC 系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2θ が
20 44 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

また、この SiOC 系セラミックをアルゴン気流中で、約 5℃/分の昇温速度で
25 1600℃まで昇温して、1 時間保持後、自然冷却し、空气中 700℃で 1 時間燃焼して灰白色の生成物を得た。この生成物を 20 重量% HF 溶液により、室温下、10 分間処理した後、ろ別し、蒸留水で洗浄液が中性になるまで洗浄した。その後、さらにエタノールで一回洗浄した後、150℃で乾燥して薄い青色の粉

末を得た（対シロキサン重量比で約38%の収量）。元素分析により、この粉末はSiが66重量%、酸素が0.8重量%、炭素が32重量%であることがわかった。また、この粉末の固体ケイ素NMRでは、SiC単位に由来する-21.31 ppmのシグナルのみ観測され、また粉末のXRDのX線回折(Cu-K α)では
5 $2\theta = 35.76$ 、 60.04 、 71.92 付近に β -SiCに由来する特有な吸収ピークが観測された。また、SEMにより、この粉末は平均粒径約0.8 μm の球状粒子であることがわかった。

[実施例9]

重合度約2,000のポリスチレン10gとトルエン10gからなる溶液に、1
10 , 1,3,3-テトラメチル-1,3-ジ(3-メタクリロキシプロピル)ジシロキサン10.0gを混合して均一な溶液とした。次に、この溶液にキュメンヒドロパーオキサイド0.5gを加え、室温で十分に攪拌した後、窒素雰囲気下、180℃のオーブン中でポリスチレンを熔融状態として60分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化した後、室温まで冷却して、白濁状のポリスチレン組成物を得た。この組成物をSEMで観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで
15 抽出することにより、平均粒径0.8 μm の真球状含ケイ素粒子を得た。

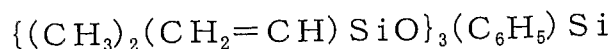
[実施例10]

重合度約2,000のポリスチレン10gとトルエン10gからなる溶液に、テ
20 トラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン10.0gを混合して均一な溶液とした。次に、この溶液にジクミルパーオキサイド0.5gを加え、室温で十分に攪拌した後、180℃のオーブン中でポリスチレンを熔融状態として60分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化した後、室温まで冷却して、白濁状のポリスチレン組成物を得た。この組成物をSEMで観測したところ
25 、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径3.0 μm の真球状含ケイ素粒子を得た。

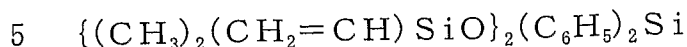
[実施例11]

重合度約 2,000 のポリスチレン 10 g とトルエン 10 g からなる溶液に、式

:



で示されるオルガノポリシロキサン 5 g と式:



で示されるオルガノポリシロキサン 5 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液にジクミルパーオキサイド 0.5 g を加え、室温で十分に攪拌した後、180℃のオーブン中でポリスチレンを熔融状態として 60 分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化した後、

- 10 室温まで冷却して、白濁状のポリスチレン組成物を得た。この組成物を SEM で観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 10.0 μm の真球状含ケイ素粒子を得た。

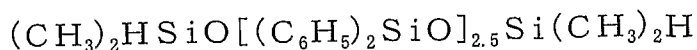
[実施例 12]

- 15 重合度約 2,000 のポリスチレン 30 g とトルエン 30 g からなる溶液に、粘度 500 mPa・s の分子鎖両末端水酸基封鎖メチルフェニルポリシロキサン 15 g とテトラメチルシクロテトラシロキサン 3.0 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液にオクチル酸錫 100 mg を加え、室温で十分に攪拌した後、80℃で 30 分間加熱し、更に 110℃で 60 分
- 20 加熱することにより、硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリスチレン組成物を得た。この組成物を SEM で観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 6.0 μm の真球状含ケイ素粒子を得た
- 25 。

[実施例 13]

密度 (15℃) 0.87 g/ml、粘度 (40℃) 約 60 mm²/s の液状パラフィン 30 g に、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン 5 g と平均

式：



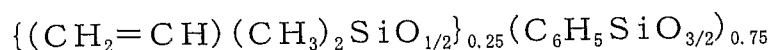
で表されるオルガノポリシロキサン 22.4 g からなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一なパラフィン組成物とした。次に、このパラフィン組成物に白金の

- 5 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で 10 ppm となる量）を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、120℃のオーブン中で30分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のパラフィン組成物を得た。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 1.5 μm の真球状含ケイ素
- 10 粒子を得た。

- この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、600℃で2時間、次いで1000℃で1時間焼成した。冷却後、黒い粒子を72%の収率で得た。SEMにより、この粒子は平均粒径約 1.35 μm の球状粒子であることがわかった。EDXにより、この粒子は主に Si、O、C の成分からなり、XPSにより、この組成は $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.40}\text{C}_{2.10}$ であることがわかった。また、この粒子のXRDのX線回折（Cu-Kα）では、2θが25付近にブロードな SiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと2θが44付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。
- 15

[実施例 14]

- 20 重合度約 2,000 のポリスチレン 38 g とトルエン 38 g からなる溶液に、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンを75重量%含有するトルエン溶液 42.3 g、および1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン 6.3 g を混合して均一な溶液と

- 25 した。次に、この溶液に白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で 10 ppm となる量）および1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.1 g を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、110℃のオーブン中で30分間加熱することにより硬化

性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリスチレン組成物を得た。この組成物をSEMで観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ の真球状含ケイ素粒子を得た。

この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、 600°C で2時間、次いで 1000°C で1時間焼成した。冷却後、黒い粒子を72%の収率で得た。SEMにより、この粒子は平均粒径約 $1.35 \mu\text{m}$ の球状粒子であることがわかった。XPSにより、この粒子の組成は主に $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.70}\text{C}_{3.20}$ であることがわかった。また、この粒子のXRDのX線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) では、 2θ が 25° 付近にブロードなSiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと 2θ が 44° 付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

[実施例15]

重合度約2,000のポリスチレン30gとトルエン20gからなる溶液に、1,4-ジビニルベンゼン15.0g、粘度 $1.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン16.7g、およびメチルトリ(2-メチルー2-ブチノキシ)シラン0.02gからなる硬化性シリコーン組成物を混合して均一な溶液とした。次に、この溶液に白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量)を滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、 150°C のオーブン中で30分間加熱することにより硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させて、白濁のゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、ポリスチレン組成物を得た。この組成物を走査電子顕微鏡で観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素粒子が均一に分散していることがわかった。次に、この組成物をトルエンで抽出することにより、平均粒径 $5.5 \mu\text{m}$ の真球状含ケイ素粒子を得た。

この含ケイ素粒子をアルミナ製容器に入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、

600℃で2時間、次いで1000℃で1時間焼成した。冷却後、黒い粒子を32%の収率で得た。SEMにより、この粒子は平均粒径約5.0 μmの球状粒子であることがわかった。XPSにより、この粒子の組成は主に $\text{Si}_{1.00}\text{O}_{0.40}\text{C}_{3.20}$ であることがわかった。また、この粒子のXRDのX線回折(Cu-Kα)では、2θが25付近にブロードなSiOC系セラミックのアモルファス構造に由来する特有な吸収ピークと2θが44付近にグラフィン構造に由来する吸収ピークが観測された。

[比較例1]

重合度約2,000のポリスチレン10gとトルエン10gからなる溶液に、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン10.0gと粘度20mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン8.75gからなる硬化性シリコーン組成物を混合したが、二層に分離した。この溶液に攪拌しながら、塩化白金酸のイソプロパノール溶液(上記の硬化性シリコーン組成物に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)およびメチルトリス(1,1-ジメチルー2-プロピノーオキシ)シラン0.1gを滴下し、室温で十分に攪拌した。その後、100℃のオーブン中で30分間静置することにより、トルエンを除去すると共に、硬化性シリコーン組成物を十分に硬化させたところ、シリコーン硬化物層とポリスチレン層の二層からなるシートが得られた。このシートをSEMで観測したが、含ケイ素粒子は存在しなかった。

産業上の利用可能性

本発明の含ケイ素粒子の製造方法によれば、界面活性剤等の不純物の含有量が少なく、粒径がコントロールされた球状の含ケイ素粒子を製造することができ、このような球状の含ケイ素粒子は、含ケイ素粒子が本来有している耐熱性、電気特性等が損なわれないので、化粧品原料や有機樹脂用添加剤の他に、電気粘性流体の添加剤等に有用である。また、このような球状の含ケイ素粒子を含有する有機ポリマー組成物は、耐火接着剤、耐火フィルム等の応用に有用である。

また、本発明のセラミックの製造方法によれば、簡単なプロセスで、粒径が極めて小さく、コントロールされたセラミックを製造でき、このようなセラミック

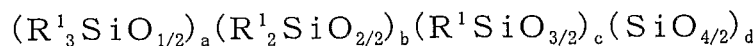
は、有機樹脂の添加剤、化粧品料の添加剤等に有用である。

請求の範囲

1. 硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、該ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなる液状もしくは溶融状または溶液状の均一相中で、前記含ケイ素化合物又はその組成物を硬化反応させることにより、前記有機ポリマーから相分離して含ケイ素粒子を形成することを特徴とする含ケイ素粒子の製造方法。

2. 硬化性の含ケイ素化合物が、シロキサン類、シラン類、シラザン類、カルボシラン類、またはこれらの混合物である、請求項1記載の製造方法。

3. 硬化性の含ケイ素化合物が、平均単位式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、(メタ)アクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。)

で表されるシロキサン類である、請求項1記載の製造方法。

4. 硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物が、付加反応、縮合反応、開環反応、またはラジカル反応により硬化するものである、請求項1記載の製造方法。

5. 硬化性の含ケイ素化合物が、分子内に、ケイ素原子10個あたり1個以上の付加反応性、縮合反応性、開環反応性、またはラジカル反応性の基を有する、請求項1記載の製造方法。

6. 硬化性組成物が、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有する含ケイ素化合物、

ケイ素原子結合水素原子を有する化合物、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる、請求項 1 記載の製造方法。

7. 硬化性組成物が、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有するケイ素不含の有機化合物、ケイ素原子結合水素原子を有する化合物、およびヒドロシリル化反
5 応用触媒からなる、請求項 1 記載の製造方法。

8. 硬化性組成物が、シラノール基を有する含ケイ素化合物、ケイ素原子結合水素原子を有する化合物、および縮合反応用触媒からなる、請求項 1 記載の製造方法。

9. 硬化性組成物が、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有する含ケイ素化合物およびラジカル開始剤からなる、請求項 1 記載の製造方法。
10

10. 硬化性組成物が、エポキシ基含有有機基を有する含ケイ素化合物およびエポキシ樹脂用硬化剤からなる、請求項 1 記載の製造方法。

11. ケイ素不含の有機ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、AS樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、
15 ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、パラフィン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、またはこれらの混合物である、請求項 1 記載の製造方法。

12. 硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、ケイ素不含の有機ポリマーとの割合が重量比で 80 : 20 ~ 0.1 : 99.9 である、請求
20 項 1 記載の製造方法。

13. 請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の方法により得られる含ケイ素粒子。

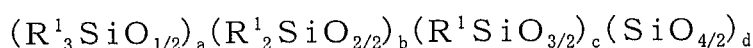
14. 平均粒径が 5 nm ~ 50 μ m である、請求項 13 記載の含ケイ素粒子。

15. 請求項13に記載の含ケイ素粒子とケイ素不含の有機ポリマーとから少なくともなる有機ポリマー組成物。

16. 硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、該ケイ素化合物又はその組成物の硬化反応に関与しないケイ素不含の有機ポリマーとから
5 少なくともなる液状もしくは熔融状または溶液状の均一相中で、前記含ケイ素化合物又はその組成物を硬化反応させることにより、前記有機ポリマーから相分離してなる含ケイ素粒子又は該粒子と前記有機ポリマーからなる組成物を焼成してなるセラミックの製造方法。

17. 硬化性の含ケイ素化合物が、シロキサン類、シラン類、シラザン類、カルボシラン類、またはこれらの混合物である、請求項16記載の製造方法。
10

18. 硬化性の含ケイ素化合物が、平均単位式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、(メタ)アクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基であり、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ0以上、1以下の数であり、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、および c が共に0となることはない。)

で表されるシロキサン類である、請求項16記載の製造方法。

19. 硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物が、付加反応、縮合反応、開環反応、またはラジカル反応により硬化するものである、請求項16記載の製造方法。
20

20. 硬化性の含ケイ素化合物が、分子内に、ケイ素原子10個あたり1個以上の付加反応性、縮合反応性、開環反応性、またはラジカル反応性の基を有する、請求項16記載の製造方法。
25

21. 硬化性組成物が、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有する含ケイ素化合物、ケイ素原子結合水素原子を有する化合物、およびヒドロシリル化反应用触

媒からなる、請求項 1 6 記載の製造方法。

2 2. 硬化性組成物が、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有するケイ素不含の有機化合物、ケイ素原子結合水素原子を有する化合物、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる、請求項 1 6 記載の製造方法。

5 2 3. 硬化性組成物が、シラノール基を有する含ケイ素化合物、ケイ素原子結合水素原子を有する化合物、および縮合反応用触媒からなる、請求項 1 6 記載の製造方法。

2 4. 硬化性組成物が、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有する含ケイ素化合物およびラジカル開始剤からなる、請求項 1 6 記載の製造方法。

10 2 5. 硬化性組成物が、エポキシ基含有有機基を有する含ケイ素化合物およびエポキシ樹脂用硬化剤からなる、請求項 1 6 記載の製造方法。

2 6. ケイ素不含の有機ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、AS樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、パラフィン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、またはこれらの混合物である、請求項 1 6 記載の製造方法。

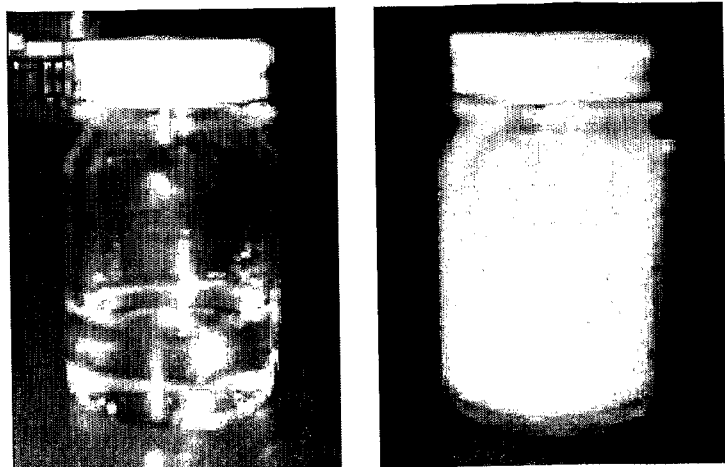
2 7. 硬化性の含ケイ素化合物又はそれを含む硬化性組成物と、ケイ素不含の有機ポリマーとの割合が重量比で 8 0 : 2 0 ~ 0 . 1 : 9 9 . 9 である、請求項 1 6 記載の製造方法。

2 8. 含ケイ素粒子の平均粒径が 5 n m ~ 5 0 μ m である、請求項 1 6 記載の製造方法。

2 9. 請求項 1 6 乃至 2 8 のいずれか 1 項記載の方法により得られるセラミックス。

図 面

図 1



(a)

(b)

図 2

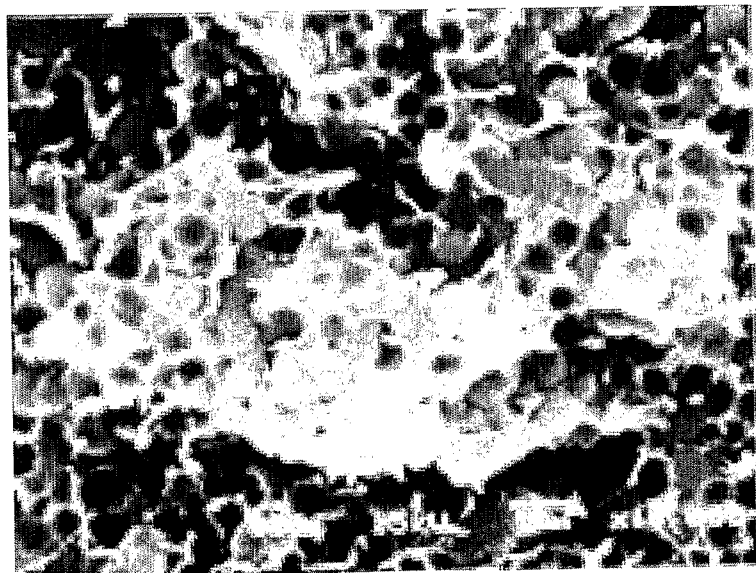


図 3

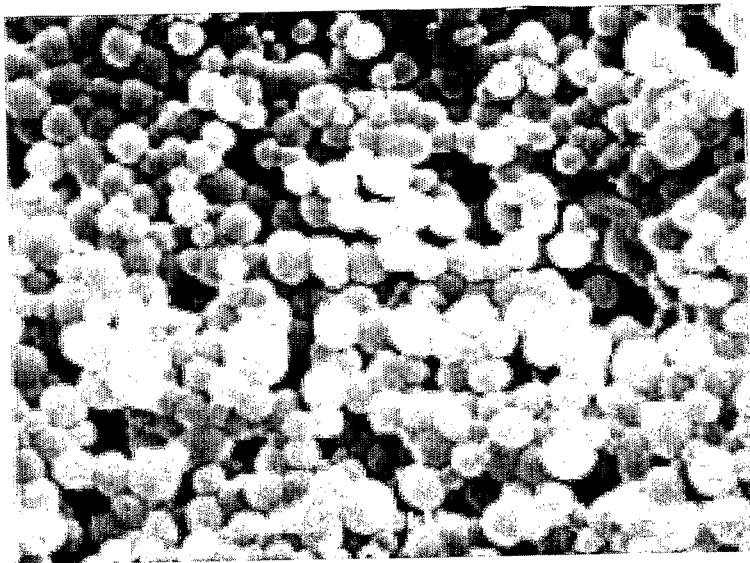


図 4

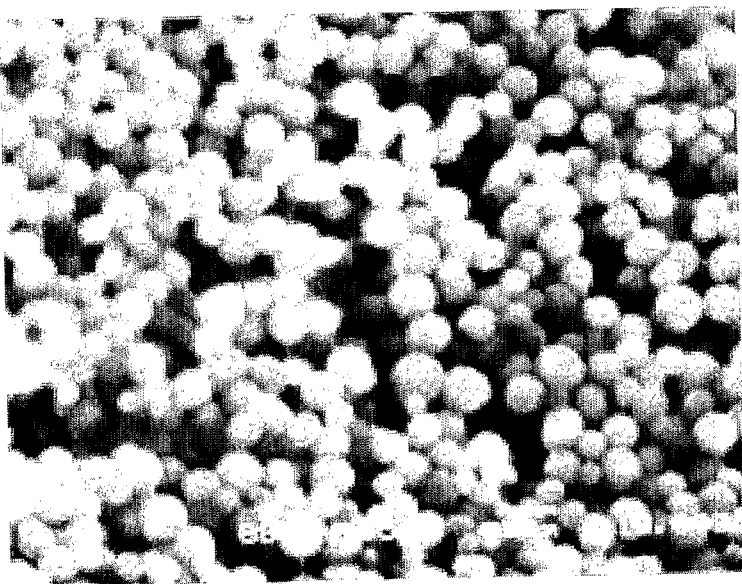


図 5

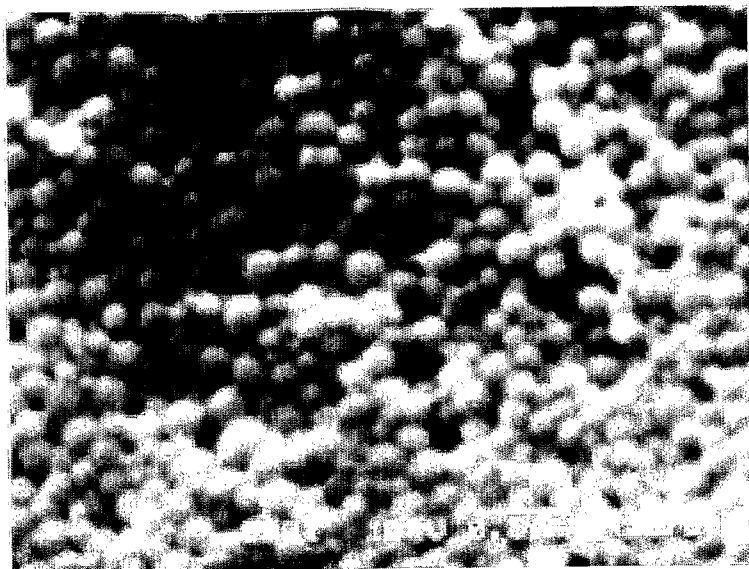


図 6

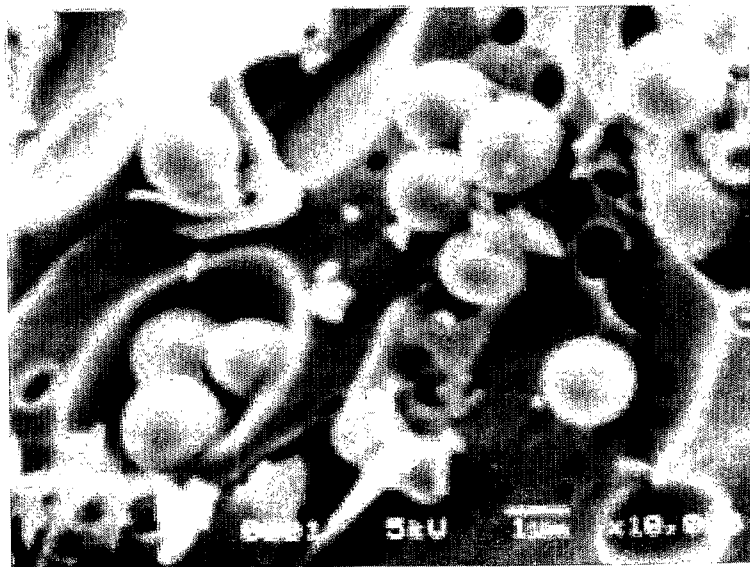


図 7

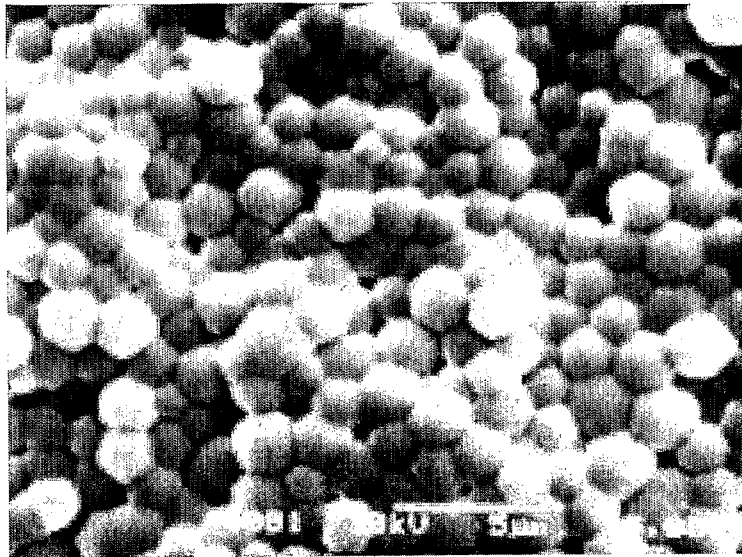


図 8

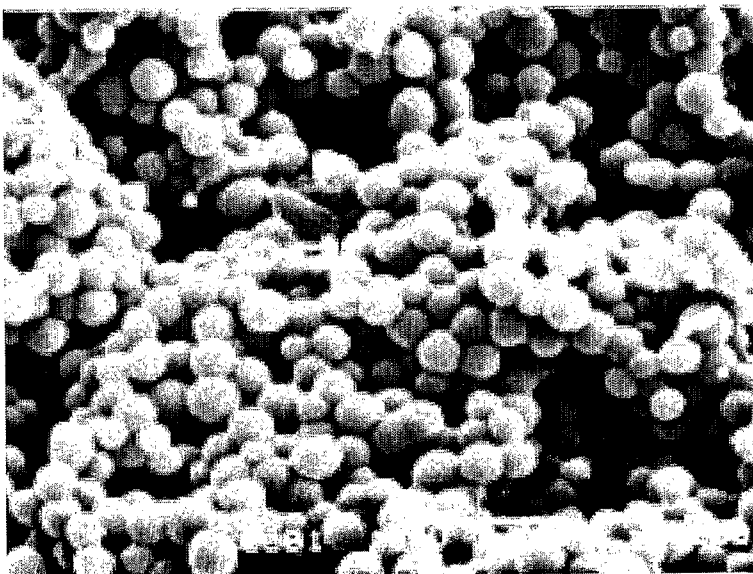
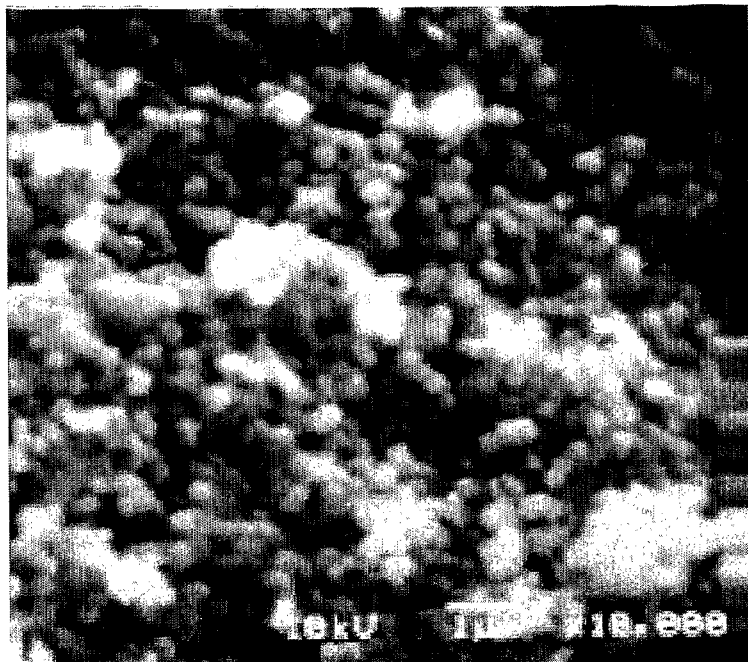


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/06(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, C08G77/50(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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)

C01B33/00-33/193, C04B35/56-35/58, C08G59/00-59/72, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 10-212358 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims; Par. No. [0026]; examples (Family: none)	13-15 29 1-12, 16-28
X Y A	JP 63-312325 A (Toray Industries, Inc.), 20 December, 1988 (20.12.88), Claims; page 8, lower right column, lines 2 to 14; examples (Family: none)	13-15 29 1-12, 16-28



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
07 April, 2009 (07.04.09)

Date of mailing of the international search report
21 April, 2009 (21.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051525

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 1-145317 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 07 June, 1989 (07.06.89), Claims; page 5, upper left column, line 16 to upper right column, line 17; examples (Family: none)	13-15 29 1-12, 16-28
Y A	JP 2006-193700 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 27 July, 2006 (27.07.06), Claims; Par. Nos. [0002], [0063]; examples (Family: none)	29 1-28
P, A	JP 2008-285552 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 27 November, 2008 (27.11.08), Claims; examples & WO 2008/142998 A1	1-29
A	JP 2003-226812 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), Claims; examples (Family: none)	1-29
A	JP 4-29748 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 31 January, 1992 (31.01.92), Claims; examples (Family: none)	1-29

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G77/06(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i,
C08G77/50(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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. C01B33/00-33/193, C04B35/56-35/58, C08G59/00-59/72, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08,
C08L1/00-101/16

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

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

CA/REGISTRY (STN)

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
X Y A	JP 10-212358 A（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社） 1998.08.11, 特許請求の範囲、【0026】、実施例（ファミリーなし）	1 3 - 1 5 2 9 1 - 1 2 , 1 6 - 2 8
X Y A	JP 63-312325 A（東レ株式会社）1988.12.20, 特許請求の範囲、第 8 頁右下欄第 2 行～1 4 行、実施例（ファミリーなし）	1 3 - 1 5 2 9 1 - 1 2 , 1 6 - 2 8

☒ 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

0 7 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 0 9

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）

吉備永 秀彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 9 7 2

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 Y A	JP 1-145317 A (日本触媒化学工業株式会社) 1989.06.07, 特許請求の範囲、第5頁左上欄第16行～右上欄第17行、実施例 (ファミリーなし)	1 3 - 1 5 2 9 1 - 1 2 , 1 6 - 2 8
Y A	JP 2006-193700 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006.07.27, 特許請求の範囲、【0002】、【0063】、実施例 (ファミリーなし)	2 9 1 - 2 8
P, A	JP 2008-285552 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2008.11.27, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2008/142998 A1	1 - 2 9
A	JP 2003-226812 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 2003.08.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 2 9
A	JP 4-29748 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1992.01.31, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 2 9