

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5223193号
(P5223193)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.

C08G 77/60 (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)

F 1

C08G 77/60
H01B 3/30

Z

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-529199 (P2006-529199)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月15日 (2005.7.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/013184
 (87) 国際公開番号 WO2006/009123
 (87) 国際公開日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 審査請求日 平成20年4月28日 (2008.4.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-210428 (P2004-210428)
 (32) 優先日 平成16年7月16日 (2004.7.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003034
 東亞合成株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 (74) 代理人 100094190
 弁理士 小島 清路
 (74) 代理人 100117134
 弁理士 萩野 義昇
 (72) 発明者 小室 勝彦
 栃木県宇都宮市京町2-5 CYTZ 2
 O 3号
 (72) 発明者 鈴木 浩
 名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成
 株式会社 新製品開発研究所内

審査官 前田 孝泰

最終頁に続く

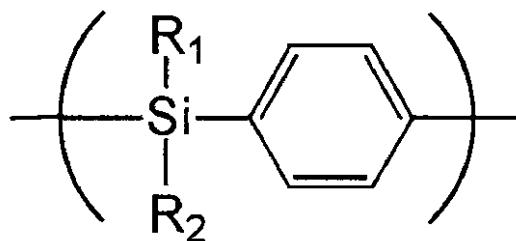
(54) 【発明の名称】ポリカルボシラン及びその製造方法並びに絶縁性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記繰り返し単位 [1] 及び下記繰り返し単位 [2] からなり、上記繰り返し単位 [1] の含有割合が、上記の繰り返し単位 [1] 及び繰り返し単位 [2] の合計 100 モル% に対し、20 モル% 以上であるポリカルボシラン。

【化 1】

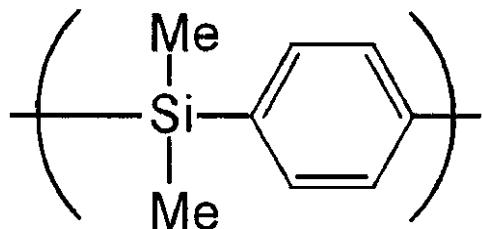


10

[1]

(式中、R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

【化2】



[2]

10

(式中、Meはメチル基を表す。)

【請求項2】

上記繰り返し単位[1]の含有割合が、上記の繰り返し単位[1]及び繰り返し単位[2]の合計100モル%に対し、50モル%以上100モル%未満である請求項1記載のポリカルボシラン。

【請求項3】

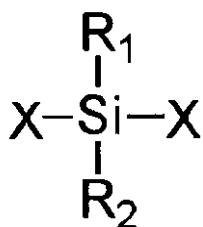
ナトリウムの濃度が5重量ppb未満である請求項1又は2記載のポリカルボシラン。

【請求項4】

下記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシラン及び下記一般式(2)で表されるジメチルジハロゲノシラン、並びに下記一般式(3)で表されるハロゲン化アリールと、上記ジアルキルジハロゲノシランの反応仕込み比が、該ジアルキルジハロゲノシラン及び該ジメチルジハロゲノシランの合計量を基準として、0.2(モル/モル)以上となるようにして反応させる工程を備えるポリカルボシランの製造方法。

20

【化3】

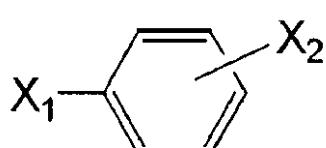


(1)

30

(式中、Xはハロゲン原子を表し、2つのXは同一でも異なっていてもよい。R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

【化4】

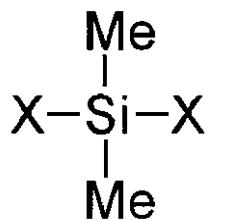


(3)

40

(式中、X₁及びX₂は、ハロゲン原子を表し、同一でも異なっていてもよく、X₂の置換位置は、X₁に対しオルト、メタ及びパラのいずれでもよい。)

【化5】



(2)

10

(式中、Meはメチル基を表し、Xはハロゲン原子を表し、2つのXは同一でも異なっていてもよい。)

【請求項5】

更に、ポリカルボシランを有機溶媒により溶かした溶液をイオンフィルターにより濾過する工程を備える請求項4記載のポリカルボシランの製造方法。

【請求項6】

上記濾過により、ナトリウムの濃度を5重量ppb未満にする請求項5記載のポリカルボシランの製造方法。

【請求項7】

20

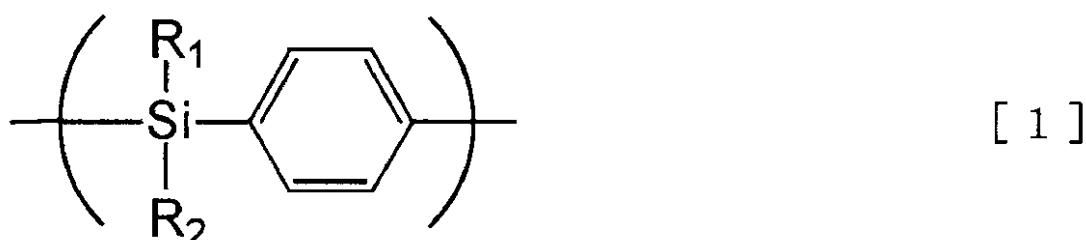
上記ジアルキルジハロゲノシランの反応仕込み比が、該ジアルキルジハロゲノシラン及び該ジメチルジハロゲノシランの合計量を基準として、0.5(モル/モル)以上である請求項4乃至6のいずれかに記載のポリカルボシランの製造方法。

【請求項8】

下記繰り返し単位[1]及び下記繰り返し単位[2]からなり、上記繰り返し単位[1]の含有割合が、上記の繰り返し単位[1]及び繰り返し単位[2]の合計100モル%に対し、20モル%以上であり、且つナトリウムの濃度が5重量ppb以下のポリカルボシランであることを特徴とする絶縁性材料。

【化6】

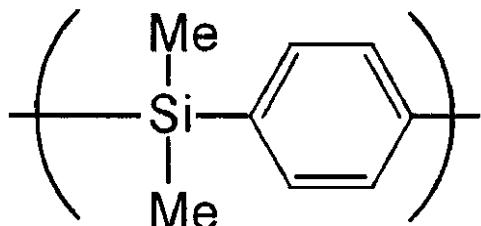
30



(式中、R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

40

【化7】



[2]

10

(式中、Meはメチル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、汎用有機溶媒に対する溶解性及び耐熱性に優れるポリカルボシラン及びその製造方法並びに絶縁性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子主鎖がケイ素原子及び芳香族環を含む繰り返し構造からなるポリ(ジメチルシリレンフェニレン)は、耐熱性材料として知られている(例えば、山口ら、高分子化学[29]p.546及びp.665(1972) 社団法人高分子学会編)。

20

また、ポリ(ジメチルシリレンフェニレン)の製造方法は、例えば、特開昭58-55007号に開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ポリ(ジメチルシリレンフェニレン)のような耐熱性材料を電子材料へ積極的に展開するためには、汎用有機溶媒に対する溶解性が高いことが必要である。

しかし、ポリ(ジメチルシリレンフェニレン)は、剛直な主鎖を有するため結晶性が高く、クロロホルムのような塩素系溶媒にのみ溶解性を示し、汎用有機溶媒に対する溶解性が乏しいという問題がある。また、より優れた耐熱性を有する材料が求められている。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

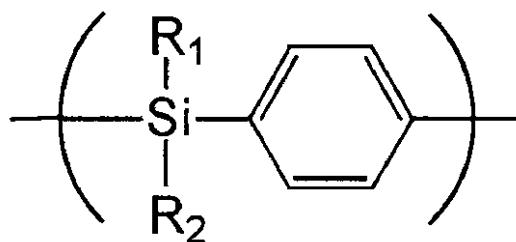
本発明者らは、ポリシリレンフェニレンの繰り返し単位において、比較的炭素数の大きいアルキル基がSiに結合したシリレンフェニレン基を存在させることにより、汎用有機溶媒に対する溶解性及び耐熱性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は以下の通りである。

1. 下記繰り返し単位[1]及び下記繰り返し単位[2]からなり、上記繰り返し単位[1]の含有割合が、上記の繰り返し単位[1]及び繰り返し単位[2]の合計100モル%に対し、20モル%以上であるポリカルボシラン。

40

【化1】

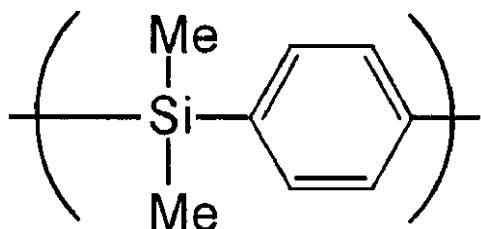


[1]

10

(式中、R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

【化2】



[2]

20

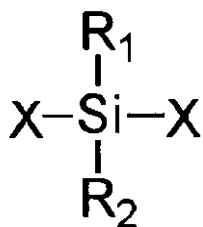
(式中、Meはメチル基を表す。)

2. 上記繰り返し単位[1]の含有割合が、上記の繰り返し単位[1]及び繰り返し単位[2]の合計100モル%に対し、50モル%以上100モル%未満である上記1記載のポリカルボシラン。

3. ナトリウムの濃度が5重量ppb未満である上記1又は2記載のポリカルボシラン。

4. 下記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシラン及び下記一般式(2)で表されるジメチルジハロゲノシラン、並びに下記一般式(3)で表されるハロゲン化アリールとを、上記ジアルキルジハロゲノシランの反応仕込み比が、該ジアルキルジハロゲノシラン及び該ジメチルジハロゲノシランの合計量を基準として、0.2(モル/モル)以上となるようにして反応させる工程を備えるポリカルボシランの製造方法。

【化3】



(1)

40

(式中、Xはハロゲン原子を表し、2つのXは同一でも異なっていてもよい。R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

【化4】



(式中、 X_1 及び X_2 は、ハロゲン原子を表し、同一でも異なっていてもよく、 X_2 の置換位置は、 X_1 に対しオルト、メタ及びパラのいずれでもよい。) 10

【化5】



20

(式中、Meはメチル基を表し、Xはハロゲン原子を表し、2つのXは同一でも異なっていてもよい。)

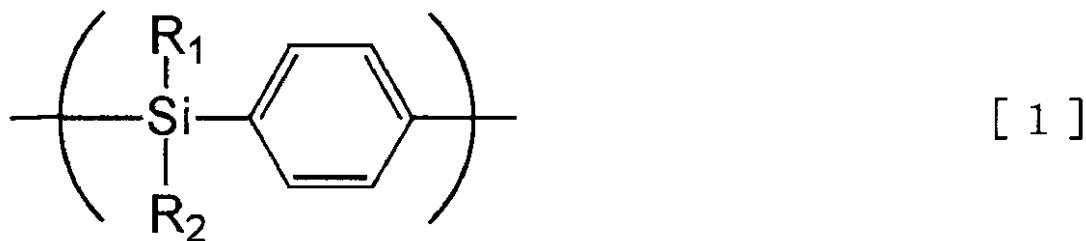
5. 更に、ポリカルボシランを有機溶媒により溶かした溶液をイオンフィルターにより濾過する工程を備える上記4記載のポリカルボシランの製造方法。

6. 上記濾過により、ナトリウムの濃度を5重量ppb未満にする上記5記載のポリカルボシランの製造方法。

7. 上記ジアルキルジハロゲノシランの反応仕込み比が、該ジアルキルジハロゲノシラン及び該ジメチルジハロゲノシランの合計量を基準として、0.5(モル/モル)以上である上記4乃至6のいずれかに記載のポリカルボシランの製造方法。 30

8. 下記繰り返し単位[1]及び下記繰り返し単位[2]からなり、上記繰り返し単位[1]の含有割合が、上記の繰り返し単位[1]及び繰り返し単位[2]の合計100モル%に対し、20モル%以上であり、且つナトリウムの濃度が5重量ppb以下のポリカルボシランであることを特徴とする絶縁性材料。

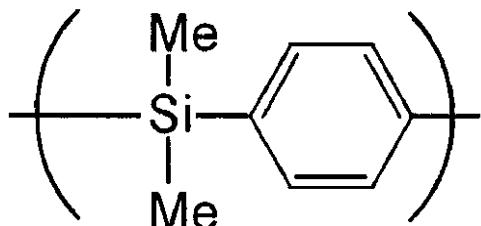
【化6】



40

(式中、 R_1 は、炭素数1から6のアルキル基を表し、 R_2 は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 は異なるアルキル基である。)

【化7】



[2]

10

(式中、Meはメチル基を表す。)

【発明の効果】

【0005】

本発明のポリカルボシランは、特定の繰り返し単位を有することにより、汎用の有機溶媒に対する溶解性に優れるため、耐熱性材料として各種用途への応用が容易である。また、耐熱性にも優れるため、繊維、熱硬化性樹脂組成物等に好適である。特に、繰り返し単位[1]の含有割合が、上記の繰り返し単位[1]及び繰り返し単位[2]の合計100モル%に対し、20モル%以上である場合には、窒素雰囲気下における5%重量損失温度(Td5)を350以上とすることができ、耐熱性に一段と優れる。

20

本発明のポリカルボシランの製造方法によれば、上記ポリカルボシランを容易に製造することができる。よって、安価で且つ汎用の有機溶媒に対する溶解性及び耐熱性に優れるポリカルボシランが提供される。

また、ポリカルボシランを有機溶媒により溶かした溶液をイオンフィルターにより濾過する工程を備える場合には、金属成分の濃度を容易に5ppb以下に低減することができ、絶縁性材料として特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】実験例1で得られたカルボシランの¹H-NMRスペクトルを示す。

【発明を実施するための最良の形態】

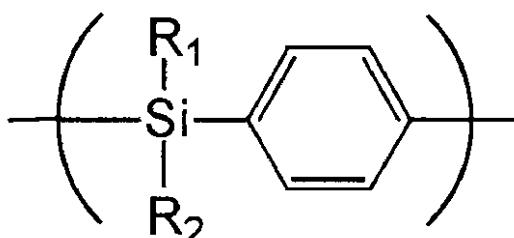
30

【0007】

1. ポリカルボシラン

本発明のポリカルボシランは、下記繰り返し単位[1]を含む。

【化6】



[1]

40

(式中、R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

【0008】

上記繰り返し単位[1]において、R₁としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基が挙げられる。また、R₂としては、炭素数が、通常、2~6のアルキル基である。

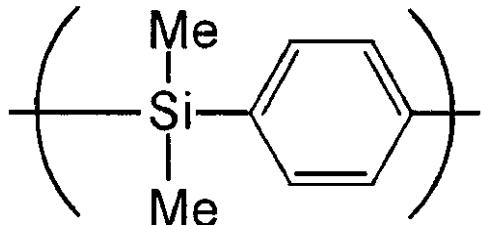
50

上記の置換基 R_1 及び R_2 は、異なるアルキル基である。

【0009】

本発明のポリカルボシランは、更に、下記繰り返し単位 [2] を含む。

【化7】



[2]

10

(式中、Meはメチル基を表す。)

【0010】

本発明のポリカルボシランは、繰り返し単位 [1] 及び [2] からなる。繰り返し単位 [1] の含有割合は、上記の繰り返し単位 [1] 及び繰り返し単位 [2] の合計 100 モル%に対し、20 モル%以上、好ましくは 30 モル%以上 100 モル%未満、更に好ましくは 50 モル%以上 100 モル%未満である。繰り返し単位 [1] の含有割合が多いほど、耐熱性に優れ、また、汎用の有機溶媒、例えば、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等に対する溶解性に優れ、高濃度溶液を調製することもできるため、広い用途に好適となる。

20

【0011】

尚、本発明のポリカルボシランが、繰り返し単位 [1] 及び [2] からなり、重合体構造は、ランダム型及びブロック型のいずれでもよい。

上記ポリカルボシランは、繰り返し単位 [1] 及び [2] の各 1 種からなる重合体であってよいし、いずれか一方が 2 種以上を含む重合体であってよいし、両方が 2 種以上を含む重合体であってよい。

30

【0012】

本発明のポリカルボシランの重量平均分子量 M_w は、通常、2,000 ~ 10,000 である。この M_w が小さすぎると、耐熱性に劣る傾向がある。

また、この M_w と、数平均分子量 M_n との比 M_w / M_n (多分散度) は、1.5 ~ 5 である。

尚、 M_w 及び M_n は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定することができる。

【0013】

2. ポリカルボシランの製造方法

本発明のポリカルボシランの製造方法は、下記一般式 (1) で表されるジアルキルジハロゲノシランと、下記一般式 (3) で表されるハロゲン化アリールとを反応させる工程(以下、「反応工程」ともいう。)を備える。

40

【化8】



10

(式中、Xはハロゲン原子を表し、2つのXは同一でも異なっていてもよい。R₁は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R₂は、炭素数が2以上のアルキル基を表し、R₁及びR₂は異なるアルキル基である。)

【化9】



20

(式中、X₁及びX₂は、ハロゲン原子を表し、同一でも異なっていてもよく、X₂の置換位置は、X₁に対しオルト、メタ及びパラのいずれでもよい。)

【0014】

上記一般式(1)におけるR₁及びR₂は、上記繰り返し単位[1]におけるR₁及びR₂をそのまま適用することができる。

また、上記一般式(1)におけるXは、ハロゲン原子であり、塩素原子、臭素原子及び沃素原子が挙げられる。尚、2つのXは同一でも異なっていてもよい。

30

【0015】

上記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシランとしては、メチルプロピルジクロロシラン、メチルイソプロピルジクロロシラン、メチルブチルジクロロシラン、メチルペンチルジクロロシラン、メチルヘキシリジクロロシラン、メチル(2-エチルブチル)ジクロロシラン、エチル(2-エチルブチル)ジクロロシラン等が挙げられる。これらのうち、下記式(5)で表されるメチルプロピルジクロロシランが好ましい。また、これらは、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【化10】

40



(式中、Meはメチル基を表し、Prはプロピル基を表す。)

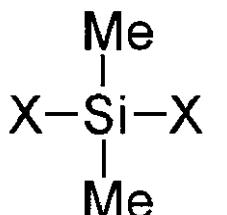
【0016】

50

反応工程において、上記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシランのみを用いた場合には、上記繰り返し単位[1]のみを含むポリカルボシランが得られる。

本発明においては、上記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシランと、下記一般式(2)で表されるジメチルジハロゲノシランとを併用することにより、上記繰り返し単位[1]及び[2]を含むポリカルボシランを得ることができる。

【化11】



(2)

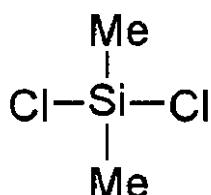
10

(式中、Meはメチル基を表し、Xはハロゲン原子を表し、2つのXは同一でも異なっていてもよい。)

【0017】

上記一般式(2)で表されるジメチルジハロゲノシランとしては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等が挙げられる。これらのうち、下記式(4)で表されるジメチルジクロロシランが好ましい。また、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【化12】



(4)

20

30

(式中、Meはメチル基を表す。)

【0018】

上記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシランと、上記一般式(2)で表されるジメチルジハロゲノシランとを併用する場合には、該ジアルキルジハロゲノシランの反応仕込み比が、該ジアルキルジハロゲノシラン及び該ジメチルジハロゲノシランの合計量を基準として、好ましくは0.2(モル/モル)以上、より好ましくは0.3(モル/モル)以上、更に好ましくは0.5(モル/モル)以上となるように用いる。

【0019】

次に、上記一般式(3)におけるX₁及びX₂は、ハロゲン原子であり、塩素原子、臭素原子及び沃素原子が挙げられる。尚、X₁及びX₂は同一でも異なっていてもよく、X₂の置換位置は、X₁に対しオルト、メタ及びパラのいずれでもよい。

【0020】

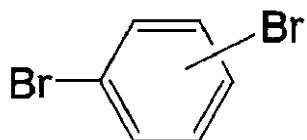
上記一般式(3)で表されるハロゲン化アリールとしては、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2-ジブロモベンゼン、1,3-ジブロモベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1,2-ジヨードベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン等が挙げられる。これらのうち、下

40

50

記式(6)で表されるジブロモベンゼンが好ましい。また、これらは、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【化13】



(6)

10

【0021】

上記反応工程における好ましい製造方法は、以下の4段階のプロセスからなる。

プロセス〔1〕：反応容器にマグネシウム及び有機溶媒を加え、例えば、ジブロモエタンにより活性化させた後、別途調製した溶液〔上記一般式(1)、(2)及び(3)で表された化合物を有機溶媒中で混合液としたもの〕を反応容器内の活性化溶液に滴下し、グリニャール反応を行わせる。

プロセス〔2〕：反応終了後、エーテル類及び水を加え、生成したマグネシウム塩を水に溶かし、2層(有機層/水層)の溶液とする。

プロセス〔3〕：塩酸等の酸の水溶液で有機層を洗浄後、水層が中性となるまで水洗し、有機層を乾燥させる。

プロセス〔4〕：有機溶媒を脱溶後、オリゴマー(低分子量成分)をカットし、ポリカルボシランを得る。

【0022】

上記プロセス〔1〕において用いる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらのうち、反応制御のし易さから、テトラヒドロフランが最も好ましい。また、これらは、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

このプロセス〔1〕により、上記一般式(1)、(2)及び(3)で表された化合物から、ポリシリレンフェニレンの主鎖骨格を構築することができる。

【0023】

上記プロセス〔2〕において用いるエーテル類としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が挙げられる。これらのうち、ジイソプロピルエーテルが好ましい。

【0024】

上記プロセス〔3〕において用いる塩酸水溶液等は、通常、その濃度が、0.1~3Nであるものを用いる。

【0025】

上記プロセス〔4〕においてオリゴマーカット(低分子量成分除去)を行う場合には、反応生成物の溶液を、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール等のアルコール類；ペンタン、n-ヘキサン等の炭化水素系溶媒中に投入して、低分子量成分を溶解させ、目的とするポリカルボシランと分離する。

【0026】

上記プロセス〔4〕の後得られたポリカルボシランは、通常、Na、Mg、Al、K等の金属成分を、それぞれ、10~100質量ppbの濃度で含む。従って、上記プロセス〔4〕の直前及び/又は直後に、得られたポリカルボシランを、プロピレングリコールジメチルエーテル等の有機溶媒に溶かして調製された溶液を、イオンフィルターにより濾過する工程(以下、「濾過工程」ともいう。)を備えることが好ましい。

このイオンフィルターとしては、市販のものを用いることができる。この濾過工程により、金属成分の濃度を容易に5ppb以下に低減することができる。金属成分濃度の低い

20

30

40

50

ポリカルボシランは、絶縁性材料として特に有用である。

【0027】

本発明のポリカルボシランは、前記一般式(1)で表されるジアルキルジハロゲノシラン及び前記一般式(2)で表されるジメチルジハロゲノシラン、並びに前記一般式(3)で表されるハロゲン化アリールを、前記ジアルキルジハロゲノシランの反応仕込み比が、前記ジアルキルジハロゲノシラン及び前記ジメチルジハロゲノシランの合計量を基準として、0.2(モル/モル)以上となるようにして反応させて得られた、前記繰り返し単位[1]及び前記繰り返し単位[2]からなるものとすることができます。該ポリカルボシランの製造方法は、前記記載を適用することができます。

【実施例】

10

【0028】

以下、実験例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実験例のみに限定されるものではない。また、実験例3、4、5及び8は実施例であり、実験例1、2、6及び7は参考例である。

1. ポリカルボシランの製造

実験例1(メチルプロピルジクロロシラン：ジメチルジクロロシラン=10:0)

滴下ロート、磁気攪拌子及び冷却管を備えた反応容器に、36.0gのマグネシウム(1,480mmol)と、120gのテトラヒドロフランとを仕込み、室温で攪拌した。その後、反応容器に1.0ミリリットルの1,2-ジプロモエタンを加えてマグネシウムを活性化させた。次いで、別途調製した溶液(160.4gの1,4-ジプロモベンゼン(680mmol)及び106.8gのメチルプロピルジクロロシラン(680mmol)を280gのテトラヒドロフランに溶解させたもの)を滴下ロートから、ゆっくり滴下した。発熱を確認し、滴下が終了したところで、オイルバス(100)をセットし、加熱還流を3時間行った。その後、ガスクロマトグラフィーにて原料が消失していることを確認した。

窒素雰囲気中、室温で一晩熟成後、反応液に400gのジイソプロピルエーテル及び400gの純水を加え、マグネシウム塩を溶解させ、反応液全量を分液ロートに移した。次いで、水層を分離し、有機層を400gの1N-HCl水溶液で洗浄した。その後、有機層を400gの純水で5回洗浄した。水層が中性になるまで水洗した。

有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムを加え脱水した。その後、減圧下で、溶媒を留去し、反応生成物(樹脂)を40gのテトラヒドロフランに溶かした。次いで、この溶液を、800gのイソプロピルアルコールに滴下し、オリゴマー成分を除去し、淡黄色の粘性物を得た。収率は73%であった。

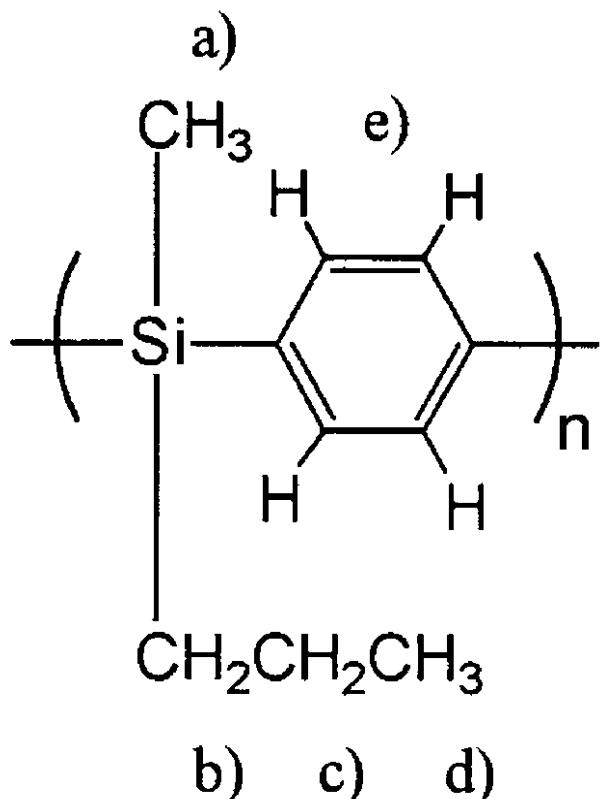
この淡黄色粘性物について、¹H-NMR(270MHz)の測定を行ったところ、図1に示すスペクトルが得られ、下記繰り返し単位を有する高分子化合物であることが分かった。図1のスペクトルにおける値及びその帰属を、表1に示す。

また、GPCにより、Mw=3,900及びMw/Mn=2.3を得た。

20

30

【化14】



【表1】

表1

測定法	δ (ppm)	帰属
$^1\text{H-NMR}$	0.5	a)
	0.8-1.1	b)及びd)
	1.4	c)
	7.5	e)

【0029】

実験例2（メチルプロピルジクロロシラン：ジメチルジクロロシラン=10:0）

実験例1における原料の仕込みにおいて、46.8 g のマグネシウム (1,925 mmol)、210.0 g の1,4-ジブロモベンゼン (890 mmol) 及び139.8 g のメチルプロピルジクロロシラン (890 mmol)とした以外は、実験例1と同様な方法で合成した。収率は80%であった。

得られた高分子化合物について、Mw = 4,000 及びMw/Mn = 1.9を得た。

【0030】

実験例3（メチルプロピルジクロロシラン：ジメチルジクロロシラン=7:3）

実験例1における原料の仕込みにおいて、9.0 g のマグネシウム (370 mmol)、40.0 g の1,4-ジブロモベンゼン (170 mmol)、18.7 g のメチルプロピルジクロロシラン (119 mmol) 及び6.6 g のジメチルジクロロシラン (51 mmol)とした以外は、実験例1と同様な方法で合成した。収率は38%であった。

得られた高分子化合物について、Mw = 5,400 及びMw/Mn = 1.9を得た。

【0031】

実験例4（メチルプロピルジクロロシラン：ジメチルジクロロシラン=3:7）

実験例1における原料の仕込みにおいて、9.0 g のマグネシウム (370 mmol)

10

20

30

40

50

、40.0 g の 1,4-ジブロモベンゼン (170 mmol) 、8.0 g のメチルプロピルジクロロシラン (51 mmol) 、15.4 g のジメチルジクロロシラン (119 mmol) とした以外は、実験例 1 と同様な方法で合成した。収率は 58 % であった。

得られた高分子化合物について、 $M_w = 5,500$ 及び $M_w / M_n = 1.9$ を得た。

【0032】

比較例 1 (メチルプロピルジクロロシラン : ジメチルジクロロシラン = 0 : 10)

滴下ロート、磁気攪拌子及び冷却管を備えた反応容器に、9.0 g のマグネシウム (370 mmol) と、30 g のテトラヒドロフランとを仕込み、室温で攪拌した。その後、反応容器に 0.25 ミリリットルの 1,2-ジブロモエタンを加えてマグネシウムを活性化させた。次いで、別途調製した溶液 (40.0 g の 1,4-ジブロモベンゼン (170 mmol) 及び 21.8 g のジメチルジクロロシラン (170 mmol)) を 70 g のテトラヒドロフランに溶解させたもの) を滴下ロートから、ゆっくり滴下した。発熱を確認し、滴下が終了したところで、オイルバス (100°) をセットし、加熱還流を 3 時間行った。その後、ガスクロマトグラフィーにて原料が消失していることを確認した。
10

一晩熟成後、反応液に 100 g のジイソプロピルエーテル及び 100 g の純水を加え、マグネシウム塩を溶解させ、反応液全量を分液ロートに移した。次いで、水層を分離し、有機層を 100 g の 1N-HCl 水溶液で洗浄した。その後、有機層を 100 g の純水で 5 回洗浄した。水層が中性になるまで水洗した。

有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムを加え脱水した。その後、減圧下で、溶媒を留去し、反応生成物 (樹脂) を 40 g のテトラヒドロフランに溶かした。次いで、この溶液を、800 g のイソプロピルアルコールに滴下し、オリゴマー成分を除去し、淡黄色の粘性物を得た。収率は 20 % であった。
20

得られた高分子化合物について、 $M_w = 3,300$ 及び $M_w / M_n = 3.5$ を得た。

【0033】

比較例 2 (メチルプロピルジクロロシラン : ジメチルジクロロシラン = 1 : 9)

滴下ロート、磁気攪拌子及び冷却管を備えた反応容器に、9.0 g のマグネシウム (370 mmol) と、30 g のテトラヒドロフランとを仕込み、室温で攪拌した。その後、反応容器に 0.25 ミリリットルの 1,2-ジブロモエタンを加えてマグネシウムを活性化させた。次いで、別途調製した溶液 (40.0 g の 1,4-ジブロモベンゼン (170 mmol) 、2.67 g のメチルプロピルジクロロシラン (17 mmol) 及び 19.8 g のジメチルジクロロシラン (153 mmol)) を 70 g のテトラヒドロフランに溶解させたもの) を滴下ロートから、ゆっくり滴下した。発熱を確認し、滴下が終了したところで、オイルバス (100°) をセットし、加熱還流を 3 時間行った。ガスクロマトグラフィーにて原料が消失していることを確認した。
30

一晩熟成後、反応液に 100 g のジイソプロピルエーテル及び 100 g の純水を加え、マグネシウム塩を溶解させ、反応液全量を分液ロートに移した。次いで、水層を分離し、有機層を 100 g の 1N-HCl 水溶液で洗浄した。その後、有機層を 100 g の純水で 5 回洗浄した。水層が中性になるまで水洗した。

有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムを加え脱水した。その後、減圧下で、溶媒を留去し、反応生成物 (樹脂) を 40 g のテトラヒドロフランに溶かした。次いで、このお湯液を、800 g のイソプロピルアルコールに滴下し、オリゴマー成分を除去し、淡黄色の粘性物を得た。収率は 20 % であった。
40

得られた高分子化合物について、 $M_w = 3,900$ 及び $M_w / M_n = 1.8$ であった。

【0034】

2. ポリカルボシランの評価

実験例 5 (有機溶媒への溶解性評価)

上記の実験例 1 ~ 4 及び**比較例 1 ~ 2** で得られたポリカルボシラン 10 mg を各種有機溶媒 90 mg と混合し、25°における溶解性を肉眼で観察して評価した。

結果を以下の表 2 にまとめた。尚、有機溶媒を表す略号の意味は、以下の通りである。

T H F : テトラヒドロフラン

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

P G D M : プロピレングリコールジメチルエーテル

M I B K : メチルイソブチルケトン

M E K : メチルエチルケトン

【表2】

表2

	THF	ジイソプロピル エーテル	クロロホルム	PGMEA	PGDM	MIBK	MEK
実験例1	○	○	○	○	○	○	○
実験例2	○	○	○	○	○	○	○
実験例3	○	○	○	○	○	○	○
実験例4	○	△	○	△	○	○	○
比較例1	○	×	○	×	×	×	×
比較例2	○	×	○	×	×	×	×

○:溶解、△:部分溶解、×:不溶

【0035】

実験例6

上記実験例1で得られた生成物をP G D Mに溶解させて濃度20重量%とし、これを0.2μmメンブレンフィルターで濾過した後、イオンフィルターで濾過した。各段階におけるNa、Mg、Al及びKの濃度をICP-MSにより測定し、その結果を表3に示した。

【表3】

表3

(単位 ppb)

金属種	濾過前	0.2μmメンブレンフィルターによる濾過後	イオンフィルターによる濾過後
Na	36	59	<5
Mg	29	18	<5
Al	16	9	<5
K	20	25	<5
Ca	14	18	11
Fe	27	29	6

イオンフィルター:日本ポール社製DFA1SRPSW44 (流速100g/30sec)

表3から明らかなように、イオンフィルターを用いたことにより、Na、Mg、Al及びKの各金属の濃度を5重量ppb未満に低減できた。

【0036】

実験例7

上記実験例1で得られた生成物について熱重量分析を行い、初期重量の5%が損失する温度(5%重量損失温度T_d5)を、窒素雰囲気及び空気雰囲気のもとで測定した。尚、このT_d5は、熱重量/示差熱分析装置(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、昇温速度10%/分で室温から昇温することにより測定した。

その結果、窒素雰囲気下では、377であり、空気中では378であった。

【0037】

実験例8

10

20

30

40

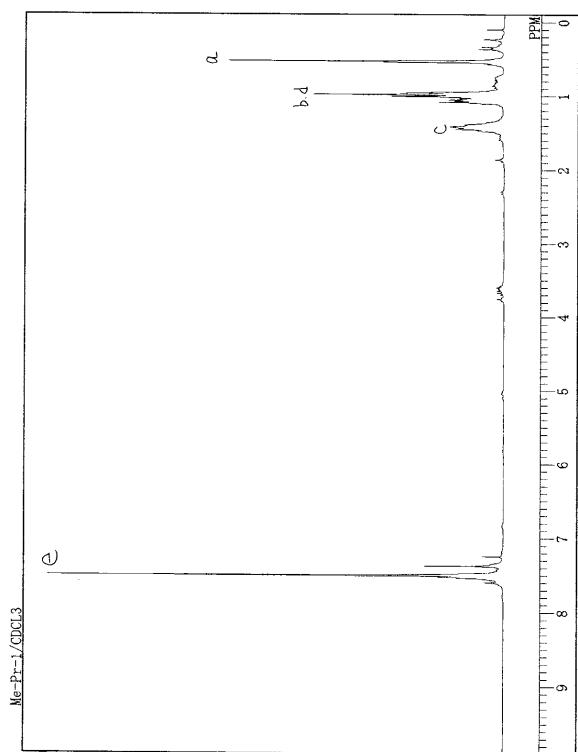
50

上記実験例4で得られた生成物について熱重量分析を行い、初期重量の5%が損失する温度（5%重量損失温度 T_d5）を測定した。

その結果、窒素雰囲気下では、375であり、空気中では347であった。

上記実験例7及び8の結果から明らかなように、本発明のポリカルボシランは、優れた耐熱性を有する。

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-342726(JP,A)
特公昭37-015500(JP,B1)
特開平03-198061(JP,A)
特開昭62-025744(JP,A)
特開平05-323330(JP,A)
特開平04-318821(JP,A)
特開平08-125249(JP,A)
特開平11-080362(JP,A)
特開平11-131023(JP,A)
特開平11-199676(JP,A)
特開平11-199778(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00 - 77/62
H01B 3/18 - 3/54
CA/REGISTRY(STN)