

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6400572号
(P6400572)

(45) 発行日 平成30年10月3日 (2018. 10. 3)

(24) 登録日 平成30年9月14日 (2018. 9. 14)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 77/60 (2006.01) C O 8 G 77/60
C O 8 G 77/00 (2006.01) C O 8 G 77/00

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-521022 (P2015-521022)	(73) 特許権者	515160633
(86) (22) 出願日	平成25年7月12日 (2013. 7. 12)		ベーヨットエス・セラミクス・ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2015-531797 (P2015-531797A)		ドイツ・8 6 3 6 8・ゲルストホーフェン ・ゼーネフェルター・シュトラッセ・1
(43) 公表日	平成27年11月5日 (2015. 11. 5)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/064840	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開番号	W02014/009553		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開日	平成26年1月16日 (2014. 1. 16)	(74) 代理人	100110364
審査請求日	平成27年3月5日 (2015. 3. 5)		弁理士 実広 信哉
(31) 優先権主張番号	102012212365. 2	(74) 代理人	100133400
(32) 優先日	平成24年7月13日 (2012. 7. 13)		弁理士 阿部 達彦
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	トビアス・レーマン
前置審査			ドイツ・7 3 2 4 9・ヴェルナウ・レント ゲンシュトラッセ・2 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシランの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシランを製造するための方法であって、(i) 三つのシランモノマー及び(ii) 少なくとも一つのアルカリ金属を反応させるステップを備え、前記三つのシランモノマーが、構造単位として、

少なくとも一つのアリール基、
 少なくとも一つのアルキル基、
 少なくとも一つのアルケニル基、及び、
 少なくとも三つのハロゲン原子

を含み、前記少なくとも三つのハロゲン原子のうち三つが、一つのアリール基を含む一つのシランモノマーに結合し、

前記三つのシランモノマーとして、フェニルトリクロロシラン、ジクロロメチルビニルシラン、及びジクロロジメチルシランが用いられる、方法。

【請求項 2】

前記三つのシランモノマーの物質量の合計に基づいて、前記フェニルトリクロロシランの物質量分率が15から30mol%であり、前記ジクロロメチルビニルシランの物質量分率が5から40mol%であり、前記ジクロロジメチルシランの物質量分率が43から66mol%であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、ポリシランの製造方法、それにより得られたポリシラン、そのポリシランから生成された成形炭化ケイ素セラミック、特に炭化ケイ素繊維、それから生成された複合材、及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

セラミック部品は、電気産業、自動車構造、航空機構造、生体工学等の多様な技術分野において使用されている。工業用セラミックには、炭化ケイ素（SiC）が添加されることが多く、特に、材料の硬度及び耐熱性が例えば飛行機のタービン等の航空宇宙で応用される材料といった高い要求に合致しなければならない場合にそのように設計される。炭化ケイ素は、全てのケイ素原子がそのケイ素原子の周りに四面体状に位置する四つの炭素原子に共有結合している化合物であり、ダイヤモンドの構成に対応する構成を有する。そのため、炭化ケイ素は、非常に高い硬度、非常に高い耐熱性という点でダイヤモンドに極めて似ている。更に、炭化ケイ素は、非常に高い耐化学性を有し、比較的高温においても、塩素、硫黄、酸素、強酸に耐えることができる。材料の機械的特性、特に破壊靱性を更に増強するため、最近では、炭化ケイ素に基づいた複合材を使用することが注目されていて、炭化ケイ素の繊維が炭化ケイ素のマトリクス中に埋め込まれる。このタイプの材料は、優れた特性を有し、例えば、宇宙船の遮熱材や、飛行機のタービン用に用いられる。しかしながら、これらの材料は、その使用が同様に望まれているクラッチやブレーキディスク用には現状において極めて高価である。

【0003】

炭化ケイ素繊維は、工業的規模においては一般的にウルツ（Wurtz）結合反応によって製造され、例えば、ジクロロジメチルシラン等の有機ハロシランを溶解ナトリウムと反応させて、ポリジメチルシランを形成し、その後、ポリカルボシランに変換する。そのポリカルボシランを繊維に溶融紡糸し、次に、そのようにして得られた繊維を、まず電子ビーム又は酸素で硬化させて、最後に熱分解によって炭化ケイ素繊維に変換する。

【0004】

しかしながら、上述の製造方法には、遊離炭素の割合の高い炭化ケイ素繊維が生成されるという欠点がある。遊離炭素は、得られた炭化ケイ素に未結合の状態が存在する余剰炭素である。このような遊離炭素は比較的高温において燃焼して一酸化炭素及び二酸化炭素を形成するので、酸化雰囲気における炭化ケイ素繊維の使用温度を制限し、望ましくない。炭化ケイ素材料中の遊離炭素の割合を減らすため、熱分解前のポリシランに焼結助剤（例えば、アルミニウムやホウ素）を混合することや、熱分解後に炭化ケイ素をか焼することが提案されている。しかしながら、これらの方法はコストがかかり不便である。焼結助剤の添加を含む第一のバリエーションは、一段階の熱分解ではなくて、二段階の熱分解を必要とし、また焼結助剤の添加のため追加的な材料の要求がある。第二のバリエーションは、か焼ステップという追加的な工程を要する。また、後続のか焼／焼成ステップは、遊離炭素を除去するので、比較的高いレベルの多孔性を有する材料につながる。こうした理由のため、これら二つのバリエーションは非常にコストがかかり、技術的、時間的、そして人的労力的に不便である。更に、少なくとも後者のバリエーションでは、か焼中の遊離炭素の除去が、繊維の機械的安定性を低下させる転移を生じさせ得る。上述の方法の更なる欠点は、紡糸及び熱分解の前に、ポリシランがまずポリカルボシランに変換され、別途の工程及び適切な反応器の提供が必要とされる点である。これら全ての理由のため、上述の方法は満足のいくものではない。従って、追加的な工程を必要とせず、ケイ素対炭素のほぼ化学量論比を有する炭化ケイ素、つまり、炭素に対するケイ素の比が1に非常に近い炭化ケイ素をもたらし方法が必要とされている。

【0005】

特許文献1には、熱処理によって炭化ケイ素に変換可能なポリシランの製造方法が記載されている。この方法は、有機溶媒中の溶解ナトリウムの存在下で、化学式 $R^1 R^2 SiCl_2$ （ R^1 は水素原子又は炭化水素ラジカル、 R^2 はビニルラジカル）の少なくとも一

10

20

30

40

50

つのシランモノマーを、少なくとも一つの一塩素化コモノマーと反応させて、ポリシランを形成することを備える。使用される一塩素化コモノマーは、有機化合物であり得て、例えば、塩化ベンジル、又は化学式 R^1_3SiCl の有機シランであり、ここで、 R^1 は水素原子又は炭化水素ラジカルである。しかしながら、この方法には、得られるポリシランが、比較的低いモル質量を有し、室温で液体であるという欠点がある。このため、得られるポリシランは、炭化ケイ素に変換する前の加工可能性が悪い。特に、そのポリシランを繊維に紡糸して、炭化ケイ素繊維に変換することが、できたとしても満足のいかない結果でしか得ることができない。また、この文献に記載されている方法は、反応及び再処理中に使用される有機溶媒に不溶性のポリシランを比較的高い割合で生じさせる。こうした不溶性のポリシランは、再処理及び精製ステップ中に分離され、これは、非常に高純度のポリシランを出発材料として得るために、炭化ケイ素への変換前に必要であり、これが、反応収率を顕著に減らす。例えば、反応過程で形成され固体状で生成される生成物（例えば、塩化ナトリウム）を濾過によって分離しなければならない。不溶性のポリシランの部分は濾過ケーキに残り、可溶性のポリシランの部分が、濾液中の溶質となる。従って、濾過ケーキからの不溶性部分の単離には、非常に多くの追加的工工程と、多大な技術的、時間的、そして人的労力のな要求とが伴うため、濾液中の可溶性のポリシランの部分のみを単離して、更なる使用のために送ることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】 米国特許第5091485号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明が解決する課題は、比較的高いモル質量、使用される溶媒中における比較的高い可溶性部分、優れたレベルの加工可能性、そして、 SiC の化学量論比に近いケイ素対炭素を有するポリシランを、単純で素早く安価な方法で生じさせるポリシランの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

その課題は、本発明に係るポリシランの製造方法によって解決され、その方法は、(i) 少なくとも二つのシランモノマーと (ii) 少なくとも一つのアルカリ金属とを反応させるステップを備え、シランモノマーは、以下の構造単位を含む：

- 少なくとも一つのアリール基、
- 少なくとも一つのアルキル基、
- 少なくとも一つのアルケニル基、
- 少なくとも三つのハロゲン原子、それら少なくとも三つのハロゲン原子が一つのシランモノマーのケイ素原子に結合する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

40

この解決手段は、少なくとも二つのシランモノマーと少なくとも一つのアルカリ金属とを反応させるステップ（シランモノマーは、以下の構造単位を含む： 少なくとも一つのアリール基、少なくとも一つのアルキル基、少なくとも一つのアルケニル基、少なくとも三つのハロゲン原子、それら少なくとも三つのハロゲン原子が一つのシランモノマーのケイ素原子に結合する）が、比較的高いモル質量だけではなく、比較的高い割合の有機溶媒可溶性のポリシランを与えるという驚くべき知見に基づいている。それだけではなく、この方法によってもたらされるポリシランは、 SiC の化学量論比に近いケイ素対炭素比を有する炭化ケイ素、つまり、1に近いケイ素対炭素比を有する炭化ケイ素に高い収率で後続の熱分解において変換され、また特に優れた SiC 繊維への加工可能性を有する。更に、焼結助剤との混合、及び／又は後続のか焼ステップ、及び／又は後続の焼成ステップ等

50

の追加的な工程を回避することができ、本発明の方法はこうした追加的な工程を必要とせずに最小量の遊離炭素を含むポリシランをもたらしことができるので、本発明の方法は単純で素早く安価な方法で実行可能である。遊離炭素の除去を回避する結果として、遊離炭素の除去による転移が繊維に生じないので、紡糸によって得られる炭化ケイ素繊維は、極めて低いレベルの多孔性と優れた機械的安定性とを有する。更に、ポリカルボシランに変換する必要もない。

【0010】

特定の理論に縛られるものではないが、少なくとも一つのアルケニル基、少なくとも一つのアルキル基、ケイ素原子に結合する少なくとも三つのハロゲン原子を含むシランモノマーに加えて、少なくとも一つのアリール基を含むシランモノマーを使用して、アルカリ金属と反応させることが、加工可能性が改善され、特にポリシラン繊維への紡糸可能性が改善されたポリシランをもたらしと考えられる。驚くべきことに、一つ以上のアリール基を有するシランモノマーの使用が、少なくともアルケニル基、少なくとも一つのアルキル基、及びケイ素原子に結合する少なくとも三つのハロゲン原子を有するシランモノマーとの同時使用を前提として、このシランモノマーがアリール基に起因する低いケイ素対炭素比を有するにもかかわらず、1という化学量論比に近いケイ素対炭素比を有する炭化ケイ素に熱分解されるポリシランをもたらし。また、少なくとも一つのアルケニル基は、得られるポリシランの加工可能性に対する有利な効果をもたらし。更に、この基は、後の熱分解におけるSi/Cの収率を増やし、これは、アルケニル基が熱分解中のポリシランの架橋を促進するからであると考えられる。遊離炭素については、炭化ケイ素に共有結合せず、化学量論比と比較して低いケイ素対炭素比をもたらしものであるが、アルケニル基の熱分解において、形成されるとしても、更に低レベルでのみ形成される。更に、ケイ素原子に結合する三つのハロゲン原子を有するシランモノマーは、得られるポリシランの加工可能性、及び優れた熱分解性にとって非常に重要である。この点に関して、このモノマーの三官能性が、環状シランの形成を防止すると考えられ、その環状シランは、後の熱分解において、低沸点のため蒸発し、熱分解において、材料中の空隙をもたらし、収率を損なう。最後に、アルキル基は、提供が簡単で安価な置換基として機能し、ポリシランの熱分解におけるほぼ化学量論比のケイ素対炭素の比の形成を促進する。

【0011】

本発明において、ポリシランは、少なくとも5つ、好ましくは少なくとも10個、より好ましくは少なくとも20個の相互接続したケイ素原子を有するシランを指称する。

【0012】

本発明において、シランモノマーとは、ポリシラン以外のシラン、つまり、5未満のケイ素原子、好ましくは3以下のケイ素元素、より好ましくは2以下のケイ素原子、最も好ましくは1個のケイ素原子のみを有するシランを指称する。

【0013】

本発明によると、ポリシランの製造方法は、構造単位として、少なくとも一つのアリール基、少なくとも一つのアルキル基、少なくとも一つのアルケニル基、及び、ケイ素原子に結合する少なくとも三つのハロゲン原子を含む少なくとも二つのシランモノマーを利用する。上述の各基は、使用される二つ以上のシランモノマーにわたって所望の方法で分布し得る。例えば、四つのシランモノマーが使用される場合、各シランモノマーは、上述の四つの構造単位のうち一つを有する。代わりに、三つ又は二つのシランモノマーのみを使用して、それら三つ又は二つのシランモノマーの各々が、上述の四つの構造単位のうち少なくとも二つを有することも可能である。好ましくは、三つのハロゲン原子だけではなく、上述の他の構造単位の各々、つまり少なくとも一つのアリール基、少なくとも一つのアルキル基、少なくとも一つのアルケニル基が、対応するシランモノマーのケイ素原子に直接結合する。

【0014】

原理的には、シランモノマーの各基が、上述の四つの構造単位のうち二つ以上を有することが可能である。例えば、この点に関して、アルケニル基だけではなくアリール基も含

むスチリル基を挙げることができる。このような場合、その基は、少なくとも四つの上述の基準のうち複数に合致し、つまり、スチリル基の場合、少なくとも一つのアリール基が存在すること、及び少なくとも一つのアルケニル基が存在することという二つの基準に合致する。このような場合、それに応じて、少なくとも二つのシランモノマーは、四つよりも少ない別のラジカルを有する。

【0015】

原理的には、本発明の方法は、所望のタイプの一つ以上のアリール基を有する一つ以上のシランモノマーを利用し得る。しかしながら、反応で用いられるシランモノマーが、少なくとも一つの $C_{6 \sim 25}$ アリール基、好ましくは $C_{6 \sim 18}$ アリール基、より好ましくは $C_{6 \sim 14}$ アリール基、更に好ましくは $C_{6 \sim 12}$ アリール基、更に好ましくは $C_{6 \sim 10}$ アリール基を有する場合に、特に優れた結果が得られる。反応にとって最も好ましいのは、アリール基として、少なくとも一つのフェニル基を有する少なくとも一つのシランモノマーを利用することである。アリール基の炭素原子数の範囲内において、安定で取り扱い可能なシランモノマーをもたらすアリール基のみが選択される点に留意されたい。

【0016】

一つのシランモノマーのケイ素原子に好ましくは直接結合する少なくとも一つのアリール基は、非置換アリール基（上述のフェニル基等）、又は置換アリール基であり得る。後者の場合、少なくとも一つのアリール基は、直鎖アルキルラジカル、分岐アルキルラジカル、環状アルキルラジカル、直鎖アルケニルラジカル、分岐アルケニルラジカル、環状アルケニルラジカル、直鎖アルキニルラジカル、分岐アルキニルラジカル、環状アルキニルラジカル、及び、上述のラジカルのごく二つ以上の所望の組み合わせから成る群から選択された少なくとも一つのラジカルと置換され得る。上述の置換基は、例えば、1から25個の炭素原子、好ましくは1から15個の炭素原子、より好ましくは1から10個の炭素原子、更に好ましくは1から6個の炭素原子、最も好ましくは1から4個の炭素原子を有し得る。

【0017】

例えば、適切な置換基として、メチルラジカル、エチルラジカル、*n*-プロピルラジカル、イソプロピルラジカル、*n*-ブチルラジカル、*sec*-ブチルラジカル、イソブチルラジカル、*tert*-ブチルラジカル、ビニルラジカル、*n*-プロペニルラジカル、イソプロペニルラジカル、直鎖ブテニルラジカル、分岐ブテニルラジカル、エチニルラジカル、プロピニルラジカル、ブチニルラジカルが挙げられ、単独で又は所望の組み合わせで使用可能である。置換基が使用される場合、その置換基として特に好ましいのは、メチルラジカル、エチルラジカル、*n*-プロピルラジカル、イソプロピルラジカル、*n*-ブチルラジカル、*sec*-ブチルラジカル、イソブチルラジカル、*tert*-ブチルラジカル、上述のラジカルのごく二つ以上の所望の組み合わせである。

【0018】

置換アリール基の使用も可能であるが、本発明において特に好ましいのは、非置換アリール基、特にフェニル基の使用である。

【0019】

本発明の概念の発展において提案されるのは、少なくとも二つのシランモノマーの構造単位として存在し好ましくは一つのシランモノマーのケイ素原子に直接結合する少なくとも一つのアルキル基が、 $C_{1 \sim 25}$ アルキル基、好ましくは $C_{1 \sim 15}$ アルキル基、より好ましくは $C_{1 \sim 10}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 6}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 3}$ アルキル基であるということである。上述のアルキル基は、環状、分岐又は直鎖のアルキル基であり得て、少なくとも一つのアルキル基が直鎖であることが好ましい。例えば、少なくとも一つのアルキル基は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、分岐ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、分岐ヘキシル基、シクロヘキシル基、又は、上述の基のごく二つ以上の所望の組み合わせであり得る。

【0020】

少なくとも二つのシランモノマーの構造単位として存在する少なくとも一つのアルキル基が、エチル基、より好ましくはメチル基である場合に、特に優れた結果が得られる。

【0021】

この場合、少なくとも二つのシランモノマーに構造単位として提供される少なくとも一つのアルキル基が非置換であることが更に好ましい。

【0022】

代わりに、置換アルキル基も使用可能であり、この場合、使用される置換基は、その目的のため当業者に既知の任意の置換基であり得る。例えば、この点に関して考えられる置換基として、ヒドロキシル基、エーテル基、アミノ基、ハロゲン、上述の官能基の二つ以上の所望の組み合わせから成る群から選択されたものが挙げられる。

10

【0023】

本発明は、構造単位として使用され好ましくは一つのシランモノマーのケイ素原子に直接結合する少なくとも一つのアルケニル基の化学的特性に特に制限されるものではない。例えば、少なくとも一つのアルケニル基は、所望の環状、分岐又は直鎖の $C_{2 \sim 25}$ アルケニル基であり得るが、特に、 $C_{2 \sim 15}$ アルケニル基、好ましくは $C_{2 \sim 10}$ アルケニル基、より好ましくは $C_{2 \sim 6}$ アルケニル基、更に好ましくは $C_{2 \sim 4}$ アルケニル基の場合に優れた結果を得ることができる。最も好ましくは、少なくとも一つのアルケニル基はビニル基である。

【0024】

20

上述の全てのアルケニル基は置換又は非置換であり得て、考えられる置換基として、アルキル基及びアリール基に関して上述した例が挙げられる。置換アルケニル基が使用される場合、少なくとも一つのアルケニル基は、二重結合の少なくとも一つの炭素原子に対して、好ましくは $C_{1 \sim 25}$ アルキルラジカル、より好ましくは $C_{1 \sim 15}$ アルキルラジカル、更に好ましくは $C_{1 \sim 10}$ アルキルラジカル、更に好ましくは $C_{1 \sim 6}$ アルキルラジカル、最も好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキルラジカルで置換される。対応する置換基の例は、メチルラジカル、エチルラジカル、*n*-プロピルラジカル、イソプロピルラジカル、*n*-ブチルラジカル、イソブチルラジカル、*sec*-ブチルラジカル、*tert*-ブチルラジカル、及び上述のアルキルラジカルの二つ以上の所望の組み合わせから成る群からのものである。

30

【0025】

しかしながら、少なくとも一つのアルケニル基が非置換であることが好ましく、少なくとも一つのアルケニル基が非置換ビニル基であることが最も好ましい。

【0026】

一つのシランモノマーのケイ素原子に結合する少なくとも三つのハロゲン原子は、所望のハロゲン原子、つまり、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素であり得て、少なくとも三つのハロゲン原子は同じであっても異なってもよい。例えば、一つのシランモノマーのケイ素原子は、フッ素原子と、臭素原子と、ヨウ素原子とが結合したものであり得る。しかしながら、三つの同一のハロゲン原子が一つのシランモノマーのケイ素原子に結合することが好ましく、少なくとも三つのハロゲン原子の各々が塩素であることが特に好ましい。

40

【0027】

上述のように、好ましくは、使用される構造単位は非置換基である。従って、本発明の概念の発展において提案されるのは、少なくとも一つのアリール基と少なくとも一つアルキル基と少なくとも一つのアルケニル基のうち少なくとも一つ、好ましくは、少なくとも一つのアリール基と少なくとも一つアルキル基と少なくとも一つのアルケニル基のうち少なくとも二つ、より好ましくは、少なくとも一つのアリール基と少なくとも一つアルキル基と少なくとも一つのアルケニル基の全てが非置換であることである。

【0028】

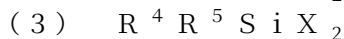
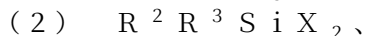
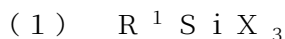
上述の四つの構造単位に加えて、つまり、少なくとも一つのアリール基、少なくとも一つのアルキル基、少なくとも一つのアルケニル基、一つのシランモノマーのケイ素原子に

50

結合する少なくとも三つのハロゲン原子に加えて、任意で、少なくとも一つのシランモノマーが、そのケイ素原子に直接結合する一つ以上の水素原子を有し、つまり、少なくとも一つのシランモノマーが、任意で、少なくとも一つのSiH基を有し得る。好ましくは、この実施形態では、一つのSiH基のみがシランモノマーに存在する。SiH基の存在は、架橋性を増強して、より架橋したポリシランが得られることにつながる。

【0029】

本発明の特に好ましい実施形態では、反応ステップは、以下の一般式(1)から(3)を有する少なくとも三つのシランモノマーを利用する：



ここで、

R^1 はアリール基であり；

R^2 はアルケニル基であり；

R^3 、 R^4 、 R^5 は、同じであるか又は異なり、各々アルキル基又はHであり、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうち少なくとも一つがアルキル基であるという条件を有し；

各場合のXはハロゲン原子である。

【0030】

上記一般式で用いられる基、つまり、アリール基、アルケニル基、アルキル基、ハロゲン原子は、上記実施形態において詳述されたものであり得る。従って、そのような任意のハロゲン原子が使用可能であり、各ハロゲン原子は同じであっても異なってもよい。好ましくは、ハロゲン原子は、全て塩素原子である。アリール基 R^1 は、特に、置換又は非置換の $C_{6 \sim 25}$ アリール基、好ましくは $C_{6 \sim 18}$ アリール基、より好ましくは $C_{6 \sim 14}$ アリール基、更に好ましくは $C_{6 \sim 12}$ アリール基、最も好ましくは $C_{6 \sim 10}$ アリール基であり得る。アリール基 R^1 は、好ましくは非置換アリール基であり、最も好ましくはフェニル基である。アルケニル基 R^2 は、特に、置換又は非置換の環状、分岐又は直鎖の $C_{2 \sim 25}$ アルケニル基、好ましくは $C_{2 \sim 15}$ アルケニル基、より好ましくは $C_{2 \sim 10}$ アルケニル基、更に好ましくは $C_{2 \sim 6}$ アルケニル基、最も好ましくは $C_{2 \sim 4}$ アルケニル基である。アルケニル基 R^2 は、好ましくは非置換直鎖アルケニル基であり、最も好ましくはビニル基である。アルキル基 R^3 、 R^4 、 R^5 の各々は、特に、置換又は非置換の環状、分岐又は直鎖の $C_{1 \sim 25}$ アルキル基、好ましくは $C_{1 \sim 15}$ アルキル基、より好ましくは $C_{1 \sim 10}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 6}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、最も好ましくは $C_{1 \sim 3}$ アルキル基である。アルキル基 R^3 、 R^4 、 R^5 の各々は、好ましくは非置換直鎖アルキル基であり、より好ましくはエチル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0031】

上記実施形態では、一般式(1)から(3)の各ラジカルが以下の場合に特に優れた結果が得られる：

- R^1 がフェニル基であり、
- R^2 がビニル基であり、
- R^3 、 R^4 、 R^5 の各々が、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうち少なくとも一つがアルキル基であるという条件のもとで、同じであるか又は異なり、アルキル基又はHであり、
- 各場合におけるXが塩素原子である。

【0032】

上記実施形態では、アルキル基 R^3 、 R^4 、 R^5 は、好ましくは $C_{1 \sim 22}$ アルキル基、より好ましくは $C_{1 \sim 12}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 6}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 3}$ であり、更に好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。従って、一般式(1)から(3)の各ラジカルが以下の場合が特に好ましい：

- R^1 がフェニル基であり、

- R^2 がビニル基であり、
- R^3 、 R^4 、 R^5 の各々が、同じであるか又は異なり、 $C_{1 \sim 2}$ アルキル基、好ましくは $C_{1 \sim 1}$ アルキル基、より好ましくは $C_{1 \sim 6}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、更に好ましくは $C_{1 \sim 3}$ であり、更に好ましくは $C_{1 \sim 4}$ アルキル基であり、最も好ましくはメチル基であり、
- 各場合における X が塩素原子である。

【0033】

本発明の特に好ましい実施形態では、反応ステップは、シランモノマーとして、フェニルトリクロロシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ジクロロジメチルシラン、つまり、以下の一般式 (1) から (3) に従う三つのシランモノマーを用いる：

- (1) $R^1 SiX_3$
- (2) $R^2 R^3 SiX_2$ 、
- (3) $R^4 R^5 SiX_2$

ここで、

- R^1 はフェニル基であり；
- R^2 はビニル基であり；
- R^3 、 R^4 、 R^5 の各々はメチル基であり、
- 各場合の X は塩素原子である。

【0034】

上記三つのシランモノマーの各々は、単独で、又は任意で一つ以上の追加のシランモノマーと共に使用され得る。しかしながら、それから得られるポリシランの優れた加工可能性を得るため、また、それから得られるポリシランの熱分解後に少なくともほぼ化学量論的な Si : C 比を得るため、好ましくは、上記の三つのシランモノマー、つまり、フェニルトリクロロシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ジクロロジメチルシランのみが反応において用いられる。

【0035】

原理的には、各シランモノマーを、互いに所望の比で使用することができる。一般式 (1) から (3) の少なくとも三つのシランモノマーが使用される上記実施形態では、それから得られるポリシランの優れた加工可能性を得るため、また、それから得られるポリシランの熱分解後に少なくともほぼ化学量論的な Si : C 比を得るため、反応において、これら三つの物質量の合計に基づいて、一般式 (1) のシランモノマーの物質量分率は 15 から 30 mol % であり、一般式 (2) のシランモノマーの物質量分率は 5 から 40 mol % であり、一般式 (3) のシランモノマーの物質量分率は 43 から 66 mol % である。少なくとも一つのシランモノマーが少なくとも一つの SiH 基を有する場合、そのシランモノマーの割合は好ましくは 10 から 40 mol % の範囲内である。

【0036】

上記実施形態において、一般式 (1) から (3) の少なくとも三つのシランモノマーを使用し、反応において、これら三つの物質量の合計に基づいて、一般式 (1) のシランモノマーの物質量分率が 16 から 20 mol % であり、一般式 (2) のシランモノマーの物質量分率が 25 から 30 mol % であり、一般式 (3) のシランモノマーの物質量分率が 53 から 59 mol % である場合に、驚くべきことに、生成物ポリシランの特に優れた加工可能性及び紡糸性、また、それから得られるポリシランの熱分解後の 1 に近い Si : C 比が得られる。少なくとも一つのシランモノマーが少なくとも一つの SiH 基を有する場合、そのシランモノマーの割合は好ましくは 25 から 30 mol % の範囲内である。

【0037】

反応においては任意のアルカリ金属が使用可能であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、上記金属の二つ以上の所望の組み合わせが挙げられる、しかしながら、反応ステップが、ナトリウム、カリウム、ナトリウム及びカリウムの混合物、又は、ナトリウム及びカリウムの合金を使用することが好ましい。上記金属は全て液体状、つまり溶解物として、又は溶媒中に懸濁された固体として使用可能であ

10

20

30

40

50

る。しかしながら、アルカリ金属を液体状で、つまり溶解物として用いることが好ましく、その溶解物は、好ましくは、適切な攪拌手段、例えばパドル攪拌器を用いて、有機溶媒中に微細分散される。この実施形態は、特に均一なエマルジョンを提供し、これはより不均一な懸濁液よりも好ましい。この点に関して、使用されるアルカリ金属が、ナトリウム、ナトリウム及びカリウムの混合物、又は、ナトリウム及びカリウムの合金であることが好ましい。

【0038】

ナトリウム及びカリウムの混合物／合金を用いることに対する一利点は、適切な量のカリウムを添加することを前提として、カリウムの添加がナトリウムの融点を、室温よりも低くすることである。従って、ナトリウム及びカリウムの混合物又は合金を使用すること
10
で、室温においても液体のアルカリ金属を使用することが可能になる。この実施形態では、反応において、ナトリウムとは異なり、カリウムが、アルケニル基の二重結合との望ましくない二次反応をもたらすので、好ましくは、その混合物／合金は、ナトリウムの融点を所望の値に低下させるのに十分なだけのカリウムを含む。

【0039】

特に好ましくは、反応における唯一のアルカリ金属としてナトリウムを用いる。

【0040】

反応ステップにおいて、アルカリ金属の量は、シランモノマーのハロゲン原子の量に対して、0.9から1.5、より好ましくは1.0から1.5である。

【0041】

本発明の概念の発展において提案されるのは、反応ステップを、少なくとも一つの有機溶媒中で行うことであり、その少なくとも一つの有機溶媒は、好ましくは、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、及び、上記化学成分の少なくとも二つ以上の所望の組み合わせから成る群から選択される。テトラヒドロフラン及びトルエンがそれぞれ特に適切であり、テトラヒドロフラン及びトルエンの混合物が特に好ましい。
20

【0042】

原理的には、反応ステップは、十分高い率で反応が生じる所望の温度で行うことができる。しかしながら、上記理由、つまり、シランモノマーを含む溶媒中におけるアルカリ金属に特に均一な分散を得ることのためには、アルカリ金属が溶解物状で存在する温度において、反応を行うことが好ましい。従って、反応温度は、ナトリウムの場合には少なくとも97.7℃、カリウムの場合には少なくとも63.4℃であることが好ましい。ナトリウム及びカリウムの混合物／合金が使用される場合、融点の低下が、それに応じて反応温度を低下させることを可能にする。従って、使用される具体的なアルカリ金属に応じて、反応ステップを、0から200℃、好ましくは20から180℃、より好ましくは60から160℃、更に好ましくは80から160℃、更に好ましくは90から140℃、最も好ましくは98から120℃の温度で行い得る。
30

【0043】

二次反応、特に酸化反応を可能な限り防止するため、本発明の概念の発展では、反応を不活性ガス（窒素やアルゴン等）のもとで行うことが提案される。
40

【0044】

反応後に、特に未反応のアルカリ金属を含む非溶解成分を、濾過によって分離して、目的物のポリシランを濾液中に得て、溶媒を蒸発させることによって濾液から単離することができる。可溶性ポリシランの収率が高いため、本発明に係る方法の反応収率は高い。

【0045】

更に、本願は、上述の方法を用いて取得可能なポリシランを提供する。このタイプのポリシランは、特に比較的高いモル質量を有し、また、驚くべきことに、ほぼ化学量論的なSi:C比を有するSiCに熱分解可能である。

【0046】

本発明の好ましい一実施形態では、本発明のポリシランは、0.01から0.98のア
50

ルキル基、0.01から0.96のアルキニル基、0.01から0.20のアリール基を含む（ポリシラン中の上記基の合計を1.00とする）。特に好ましくは、ポリシランは、0.50から0.98のアルキル基、0.01から0.30のアルケニル基、及び、0.01から0.20のアリール基を含む。ポリシランが、0.77から0.96のアルキル基、0.02から0.11のアルケニル基、及び、0.02から0.12のアリール基を含む場合、特に、ポリシランが、0.84から0.92のアルキル基、0.05から0.11のアルケニル基、及び、0.02から0.06のアリール基を含む場合に、SiCへの熱分解後のケイ素と炭素との間の化学量論比に関して特に優れた結果が得られる。

【0047】

本方法に関して上述したように、アルキル基は好ましくはメチル基であり、アルケニル基は好ましくはビニル基であり、アリール基は好ましくはフェニル基であり、本発明のポリシランが、0.01から0.98のメチル基、0.01から0.96のビニル基、及び、0.01から0.20のフェニル基を置換基として有することが好ましい。ポリシランが、0.50から0.98のメチル基、0.01から0.30のビニル基、及び、0.01から0.20のフェニル基を含むことが特に好ましく、ポリシランが、0.77から0.96のメチル基、0.02から0.11のビニル基、及び、0.02から0.12のフェニル基を含みことが更に好ましく、ポリシランが、0.84から0.92のメチル基、0.05から0.11のビニル基、及び、0.02から0.06のフェニル基を含むことが最も好ましい。上述のように、これらの数値は、上述の置換基の合計が1.00であるということに基づく。従って、これらの数値は、指称される置換基間のモル比を示す。本発明のポリシランの置換基の相対数は、例えば、 ^1H NMR分光法によって簡単に決定される。 ^1H NMR分光法では、異なる水素信号の比を用いて、異なる置換基間の比を計算して、各置換基についてのモル分率を与える。

【0048】

好ましくは、本発明のポリシランは、600から4000 g/mol、好ましくは700から2000 g/mol、より好ましくは800から1500 g/mol、最も好ましくは900から1200 g/molの数平均モル質量Mnを有する。本発明において、数平均モル質量は、GPCによって、ドイツ標準規格DIN 55672に準拠して決定される。

【0049】

更に、本願は、炭化ケイ素の成形品を提供し、その成形品は、本発明のポリシランの熱分解によって得られるものである。このタイプの炭化ケイ素は、特に、ほぼ化学量論的なSi:C比を有し、つまり、遊離炭素のレベルが低い。本成形品は、繊維、マトリクス材料（母材）等であり得る。

【0050】

原理的には、熱分解は、当業者に既知の任意の方法で任意の温度プロファイルで行うことができる。しかしながら、熱分解を、酸素が存在しないもとで、つまり、窒素等の不活性ガス雰囲気において行い、最大温度が400から1200℃の間、好ましくは600から1000℃の間、より好ましくは800から900℃の間である場合に、特に良好な結果が得られる。

【0051】

任意で、熱分解前に、ポリシランを硬化させ得て、その硬化は、例えば、UV光及び/又は熱処理（これは熱分解の一部であり得る）を用いて実行され得る。

【0052】

本発明の概念の発展において提案されるのは、熱分解における加熱率を、0.1から200 K/分の間、好ましくは0.5から50 K/分の間、より好ましくは0.75から10 K/分の間、最も好ましくは略1.0 K/分の値に設定することである。ポリシランからSiCへの変換は、400から500℃の温度で行われる。しかしながら、所望の微小構造の形成を達成するためには、より高温での処理が必要となる。

【0053】

上述のように、本発明に係る成型品の炭化ケイ素は、特に、ほぼ化学量論的な Si : C 比を有し、つまり、遊離炭素のレベルが低い。炭化ケイ素中の炭素に対するケイ素の物質量の比は、好ましくは 0.75 から 1.25 の範囲内、より好ましくは 0.8 から 1.20 の範囲内、更に好ましくは 0.85 から 1.15 の範囲内、更に好ましくは 0.9 から 1.0 の範囲内、最も好ましくは 0.95 から 1.0 の範囲内にある。本発明において、炭素に対するケイ素の物質量の比は、元素分析によって決定される。本発明において、炭素含有量は、サンプルの燃焼及び赤外吸収を用いた燃焼ガスの分析の原理に従って決定される。この手順では、分析されるサンプルを、高周波オーブン内で 1250℃ から 1400℃ の間の温度に誘導加熱して、酸素の供給によって燃焼させて、形成された CO₂ を赤外セルに通す。対応するバンドの吸収強度を用いて、その量を推測することができる。酸素含有量も、サンプルの燃焼及び赤外吸収を用いた燃焼ガスの分析の原理に従って決定される。ヘリウムがキャリアガスとして用いられる。分析されるサンプルを、高周波オーブン内で 1250℃ から 1400℃ の間の温度に誘導加熱して、サンプル中の酸素を、サンプルが配置されているグラファイト坩堝と反応させて、結果物の CO₂ 及び CO を赤外セルに通す。対応するバンドの吸収強度を用いて、その量を推測することができる。サンプル中には追加的な元素が存在しないので、ケイ素含有量を、得られた炭素及び酸素の値を 100% から引くことによって得ることができる。

【0054】

本発明の好ましい一実施形態では、成型品は炭化ケイ素繊維である。この実施形態における繊維の直径は、好ましくは 1 から 100 μm の範囲内、より好ましくは 5 から 50 μm の範囲内、更に好ましくは 10 から 20 μm の範囲内、最も好ましくは 10 から 15 μm の範囲内である。その繊維は、本発明の上述のポリシランの紡糸及びその後の熱分解による単純な方法で得ることができるものである。ここで、紡糸を、ポリシランの溶解物を用いて、又は、ポリシランを含む溶液を用いて行うことができる。後者の場合、有用な溶媒は、例えば、テトラヒドロフラン、キシレン、及び／又はトルエンを含む。

【0055】

特に、成型品が SiC 繊維である場合、成型品の結晶化度は、好ましくは 20 から 80 %、より好ましくは 40 から 70 %、最も好ましくは 50 から 60 % である。しかしながら、成型品が全体的にアモルファスであったり、全体的に結晶性であったりすることも可能であり、よって、本発明によると、0 から 100 % の結晶化度が可能である。

【0056】

本発明の更に好ましい実施形態では、成型品の SiC の粒径は、0 から 20 μm の範囲内、好ましくは 0.01 から 15 μm の範囲内、より好ましくは 0.03 から 10 μm の範囲内、更に好ましくは 0.05 から 5 μm の範囲内、最も好ましくは 0.1 から 2 μm の範囲内である。

【0057】

最後に、原理的に知られているように、サイジング剤を SiC 繊維に提供し得る。

【0058】

更に、本発明は、上述の炭化ケイ素成型品の少なくとも一つ備える複合材、特に繊維複合材を提供する。この繊維複合材においては、繊維又はマトリクスが炭化ケイ素から成り得るが、好ましくは、繊維及びマトリクスが両方とも炭化ケイ素から成る。

【0059】

更に、その繊維は、ノンクリンプファブリック (NCF, non-crimp fabric)、繊維マット、織物、ニット、不織布、及び／又はフェルトであり得て、それらの中では、ノンクリンプファブリック及び／又は繊維マットが好ましい。

【0060】

本発明の複合材を製造するため、上述のようにして得られる SiC 繊維を備えた繊維状構造体にポリシランを含浸させて、その後上述のように熱分解させ得る。任意で、含浸と熱分解との間に硬化を行い得て、例えば、硬化は、UV 光及び／又は熱処理を用いて行われる。その後、得られた構造体に、ポリシランを一度以上含浸させて、硬化及び熱分解を

10

20

30

40

50

行うこともできる。

【0061】

その顕著な特性、特に顕著な耐高温性及び高い硬度のため、本発明の成形品及び／又は繊維複合材は、材料が高温及び酸化条件に晒される応用、例えば、軽量構造、電気産業、航空宇宙、自動車構造、航空機構造にとって特に有用である。本発明の製造方法が安価であるので、本発明の成形品及び／又は繊維複合材は、クラッチ又はブレーキディスク用の材料として好ましく使用される。

【0062】

以下、本発明を非限定的に説明する例示的な実施形態を参照して、本発明を説明する。

【0063】

[実施例1]

標準的なシュレンク (Schlenk) 法を用いて化学的合成を行うための装置であって、還流冷却器が設けられた三つ口フラスコと、均圧器を備えた滴下漏斗と、KPG攪拌器とを備えた装置を排気してアルゴンを充填した。102mlのテトラヒドロフランと、610mlのトルエンと、112.4gのナトリウムとの混合物を、アルゴン下の室温において、初期チャージとして三つ口フラスコに導入した。同様にアルゴン下において、57mlのフェニルトリクロロシラン、76mlのジクロロメチルビニルシラン、及び152mlのジクロロジメチルシランを滴下漏斗に入れた。攪拌速度を毎分250回転に調節して、三つ口フラスコ内の初期チャージを、オイルバスを用いて、略100℃の温度に加熱した。これで、テトラヒドロフラン及びトルエン中の溶解ナトリウムのエマルジョンが形成された。このエマルジョンを、100℃において、5.7ml/分の滴下速度で略50分間にわたる滴下漏斗からのシラン混合物と混合し、青色が反応の開始を示した。混合が完了すると、反応混合物を100℃で更に2時間にわたって攪拌し、その後室温に冷却した。得られた懸濁液を、アルゴン下において、細孔径10µmの保護ガスフリットを通して濾過して、フリットに、塩化ナトリウムと、未反応のナトリウムと、反応過程で形成されたポリシランの不溶性部分との残留物を残し、残留分を160mlのトルエンで洗浄した。得られた濾液は、形成されたポリシランの可溶性部分を含み、溶媒を、真空中において濾液から素早く除去して、81%の収率で、ポリシランの可溶性部分を得た。数平均モル質量Mnは、ゲル浸透クロマトグラフィによると、1110g/molであった。

【0064】

NMRでの決定により、得られたポリシランが、以下の相対的量の側鎖基を含むことがわかった：

- 88.8mol%のメチル基、
- 8.0mol%のビニル基、及び、
- 3.2mol%のフェニル基。

【0065】

得られたポリシランを、テトラヒドロフランに溶解させて、その溶液から、平均35µmの直径を有する繊維を紡糸した。得られた繊維を、室温でアルゴン下において乾燥させて、熱分解した。そのため、繊維をオープン内に置いて、1K/分の加熱率で150℃の温度に加熱した。150℃の温度を30分間にわたって維持した。5K/分の加熱率で800℃の温度への更なる加熱を行った。800℃の保持時間は0分間であり、その後、10K/分の冷却率で室温に冷却し、平均15µmの直径と、元素分析によって決定される0.92の炭素に対するケイ素の物質量の比とを有する炭化ケイ素繊維を得た。

【0066】

[実施例2]

95mlのフェニルトリクロロシラン、19mlのジクロロメチルビニルシラン、及び、171mlのジクロロジメチルシランを使用した点を除いては、実施例1で説明したようにして、ポリシランを製造した。ポリシランの可溶性部分は84%の収率で得られた。ゲル浸透クロマトグラフィによって決定された数平均モル質量Mnは969g/molであった。

【0067】

得られたポリシランを、実施例1で説明したようにして繊維に紡糸して熱分解した。得られた炭化ケイ素繊維は、元素分析によって決定される0.85の炭素に対するケイ素の物質量の比を有していた。

【0068】

[実施例3]

58.4mlのフェニルトリクロロシラン、79.8mlのジクロロメチルビニルシラン、及び、146.8mlのジクロロジメチルシランを使用した点を除いては、実施例1で説明したようにして、ポリシランを製造した。ポリシランの可溶性部分は76%の収率で得られた。ゲル浸透クロマトグラフィによって決定された数平均モル質量Mnは1570g/molであった。

10

【0069】

得られたポリシランを、実施例1で説明したようにして繊維に紡糸して熱分解した。得られた炭化ケイ素繊維は、元素分析によって決定される0.96の炭素に対するケイ素の物質量の比を有していた。

【0070】

[比較例1]

114mlのフェニルトリクロロシラン、及び171mlのジクロロジメチルシランを使用した点を除いては、実施例1で説明したようにして、ポリシランを製造した。ポリシランの可溶性部分は、90%の収率で得られた。ゲル浸透クロマトグラフィによって決定された数平均モル質量Mnは941g/molであった。

20

【0071】

得られた炭化ケイ素は、元素分析によって決定される0.48の炭素に対するケイ素の物質量の比を有していた。

【0072】

[比較例2]

285mlのジクロロメチルビニルシランを使用した点を除いては、実施例1で説明したようにして、ポリシランを製造した。ポリシランの可溶性部分は、46%の収率で得られた。ゲル浸透クロマトグラフィによって決定された数平均モル質量Mnは1030g/molであった。

30

【0073】

得られたポリシランを、実施例1で説明したようにして繊維に紡糸することができなかった。得られた炭化ケイ素は、元素分析によって決定される0.97の炭素に対するケイ素の物質量の比を有していた。

【0074】

[比較例3]

285mlのフェニルトリクロロシランを使用した点を除いては、実施例1で説明したようにして、ポリシランを製造した。ポリシランの可溶性部分は、100%の収率で得られた。ゲル浸透クロマトグラフィによって決定された数平均モル質量Mnは1720g/molであった。

40

【0075】

得られたポリシランを、実施例1で説明したようにして繊維に紡糸した。このため、繊維をオープン内に置いて、1K/分の加熱率で300℃の温度に加熱した。300℃の温度を180分間にわたって維持した。5K/分の加熱率で800℃の温度への更なる加熱を行った。800℃の保持時間は0分間であり、その後、10K/分の冷却率で室温に冷却した。

【0076】

得られた炭化ケイ素繊維は、13.3μmの直径と、元素分析によって決定される0.36の炭素に対するケイ素の物質量の比を有していた。

【0077】

50

[比較例 4]

285ml のジクロロジメチルシランを使用した点を除いては、実施例 1 で説明したようにして、ポリシランを製造した。ポリシランの可溶性部分は、87% の収率で得られた。ポリシランをテトラヒドロフラン中に取り込むことができなかったので、ゲル浸透クロマトグラフィを用いて、値を決定することはできなかった。

【0078】

得られたポリシランは、紡糸可能でも熱分解可能でもなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 ヨアヒム・ビル
ドイツ・71263・ヴァイル・デア・シュタット・フリードリッヒーハートマン-シュトラッセ
・37

(72)発明者 アンドレアス・キーンツレ
ドイツ・86753・メッティンゲン・ミュールシュトラッセ・11

審査官 大木 みのり

(56)参考文献 特開平10-237177 (JP, A)
特開2000-239391 (JP, A)
特開平05-059181 (JP, A)
国際公開第2011/064174 (WO, A1)
米国特許第05204380 (US, A)
米国特許第03287285 (US, A)
中国特許出願公開第101457022 (CN, A)
特開2005-272697 (JP, A)
特開昭60-092294 (JP, A)
特開平05-093073 (JP, A)
特開昭59-210940 (JP, A)
特開平05-032786 (JP, A)
特開平05-032787 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 77/00 - 77/62
CAplus/REGISTRY (STN)