

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年10月19日 (19.10.2006)

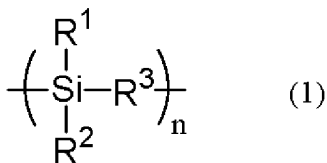
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/109628 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 77/60 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307134
  - (22) 国際出願日: 2006年4月4日 (04.04.2006)
  - (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2005-111695 2005年4月8日 (08.04.2005) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1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): 嶋野 稔久 (SHIMANO, Toshihisa) [JP/JP]; 〒4310303 静岡県浜名郡新居町浜名1674 松山住宅C-2-4 Aichi (JP). 北村 昭憲 (KITAMURA, Akinori) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 新製品開発研究所内 Aichi (JP). 荒野 明男 (ARANO, Akio) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 新製品開発研究所内 Aichi (JP). 鈴木 浩 (SUZUKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 新製品開発研究所内 Aichi (JP).
  - (74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒4560031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目7番26号 熱田大同生命ビル2階 Aichi (JP).
  - (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
  - (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), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBOSILANE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリカルボシラン及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a polycarbosilane having excellent solubility in common organic solvents. Also disclosed is a method for producing such a polycarbosilane. Specifically, the polycarbosilane is a polymer represented by the general formula (1) below and having an oxetanyl group in a side chain. In the general formula (1) below, R<sup>1</sup> represents an alkyl group having no oxetanyl group, an aryl group having no oxetanyl group or an organic group having an oxetanyl group; R<sup>2</sup> represents an organic group having an oxetanyl group; R<sup>3</sup> represents an alkylene group, an arylene group or an aralkylene group; and n represents an integer of 5-200. (1)

(57) 要約: 本発明の目的は、汎用の有機溶媒に対する溶解性に優れたポリカルボシラン及びその製造方法を提供することである。本発明のポリカルボシランは、下記一般式(1)で表される、側鎖にオキセタニル基を有する重合体である。R<sup>1</sup>は、オキセタニル基を有しないアルキル基、オキセタニル基を有しないアリール基、又は、オキセタニル基を有する有機基であり、R<sup>2</sup>は、オキセタニル基を有する有機基であり、R<sup>3</sup>は、アルキレン基、アリーレン基、又は、アラルキレン基であり、nは、5~200の整数である。

WO 2006/109628 A1

## 明 細 書

### ポリカルボシラン及びその製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、新規なポリカルボシラン及びその製造方法に関し、更に詳しくは、側鎖にオキシエタニル基を有するポリカルボシラン及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] オキシエタニル基を有する化合物としては、側鎖にオキシエタニル基を有するポリシラン（特開2004-26895号公報）、側鎖にオキシエタニル基を有するシルセスキオキサン（特開2003-149822号公報）、及び、側鎖にエポキシ基やニトリル基を有するポリカルボシランが知られている（J. Inorg. Organomet. Polym., Vol.5, No.1, 1995, 75-85）。

しかし、側鎖にオキシエタニル基を有するポリカルボシランは知られていない。

特開2004-026895号公報において、ハロゲン基含有ポリシラン化合物にオキシエタン基とヒドロキシル基を有する化合物を反応させて、オキシエタニル基をポリシランに導入する方法が開示されている。

ポリカルボシランは、優れた耐熱性、耐分解性を示すため、セラミック材料の前駆体や耐熱性材料として用いられている（特開平07-118007号公報、特開平10-069819号公報、特開平09-013278号公報）。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0003] 従来のポリカルボシランは、汎用の溶媒に対する溶解性が低いため、可溶性溶媒が特殊なものに限定される場合がある。そのため、ポリカルボシランの利用が制限されるという問題があった。

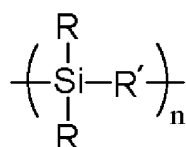
本発明は、汎用の有機溶媒に対する溶解性に優れたポリカルボシラン及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0004] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記一般式で表される

、オキセタニル基を有するポリカルボシランを新たに合成し、これが汎用の有機溶媒に対する溶解性が向上したことを見出した。

[化1]



[式中、各Rは、オキセタニル基を有しない炭素数2～40のアルキル基、アリール基、又は、オキセタニル基を有する炭素数2～40のアルキル基(但し、エーテル結合を有していても良い。)を示し、2つのRのうちの少なくとも1つはオキセタニル基を有する炭素数2～40のアルキル基(但し、エーテル結合を有していても良い。)であり、R'は、炭素数1～20のアルキレン基、アリーレン基、又は、アラルキレン基を示し、nは5～200の整数を示す。]

[0005] 本発明のポリカルボシランは、下記一般式(1)で表される化合物である。

[化2]



[式中、R<sup>1</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基、又は、オキセタニル基を有する全炭素数5～40の有機基であり、R<sup>2</sup>は、オキセタニル基を有する全炭素数5～40の有機基であり、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、アリーレン基、又は、アラルキレン基であり、nは、5～200の整数である。]

上記式(1)において、有機基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、エーテル結合を有することが好ましい。

また、本発明のポリカルボシランの製造方法は、下記一般式(6)で表される化合物と、下記一般式(7)で表されるビニルオキセタン化合物とをヒドロシリル化反応する工程を備えることを特徴とする。

[化3]



[式中、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、R<sup>7</sup>は、水素原子、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

[化4]



[式中、R<sup>8</sup>は、オキセタニル基を有する全炭素数3～38の有機基である。]

上記式(7)において、有機基R<sup>8</sup>は、エーテル結合を有することが好ましい。

## 発明の効果

[0006] 本発明の新規なポリカルボシランは、極性官能基であるオキセタニル基を側鎖として有するため、極性溶媒との親和性が向上し、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンのようなケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル系溶媒、プロピレングリコールジメチルエーテルのようなプロピレングリコール系溶媒等の汎用の有機溶媒への溶解性が高い。

本発明のポリカルボシランは、そのため、樹脂の改質剤、無機化合物の表面処理剤として有用である。

本発明により、ポリカルボシランの特性を損なわず、種々の形状に容易に成形できる耐熱性材料を提供することができる。

本発明のポリカルボシランは、製造原料として比較的入手しやすいケイ素化合物を用いることができ、ポリカルボシランを安全に且つ効率的に製造することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明について詳述する。

### 1. ポリカルボシラン

本発明のポリカルボシランは、下記一般式(1)で表される。

[化5]



上記一般式(1)において、 $R^1$ は、オキセタニル基を有しない炭素数1~40のアルキル基、オキセタニル基を有しない炭素数6~40のアリール基、又は、オキセタニル基を有する全炭素数5~40の有機基である。また、 $R^2$ は、オキセタニル基を有する全炭素数5~40の有機基である。

上記 $R^1$ がアルキル基である場合、直鎖状及び分岐状のいずれでもよく、好ましい炭素数は1~30、より好ましくは1~20である。このアルキル基の具体例は、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデカニル基等である。これらのうち、メチル基が特に好ましい。

上記有機基 $R^2$ におけるオキセタニル基の結合位置は、特に限定されず、有機基の中間であってよいし、末端であってよい。また、オキセタニル基の数も特に限定されない。更に、この有機基 $R^2$ は、通常、炭素数3~37のアルキレン基又は炭素数6~37のアリーレン基を主として含む基であり、他の官能基及び/又は結合を含んでもよい。本発明においては、上記有機基 $R^2$ は、オキセタニル基が有する-O-結合以外に、エーテル結合を有することが好ましい。その位置及び数は限定されない。

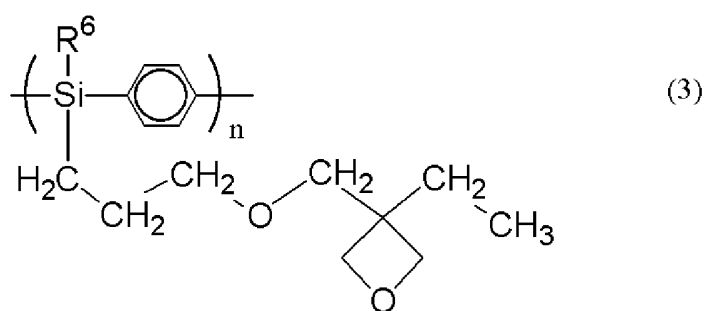
尚、上記 $R^1$ が、オキセタニル基を有する全炭素数5~40の有機基である場合も、上記 $R^2$ と同様である。また、上記 $R^1$ が、オキセタニル基を有する全炭素数5~40の有機基である場合、上記の $R^1$ 及び $R^2$ は、同一であってよいし、異なってもよい。

[0008] 上記一般式(1)において、 $R^3$ は、炭素数1~20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。アリーレン基及びアラルキレン基の炭素数は、それぞれ、通常、6~20及び7~20である。上記 $R^3$ は、アリーレン基であることが特に好ましい。

また、上記一般式(1)において、両末端は、通常、フェニル基又は水酸基である。

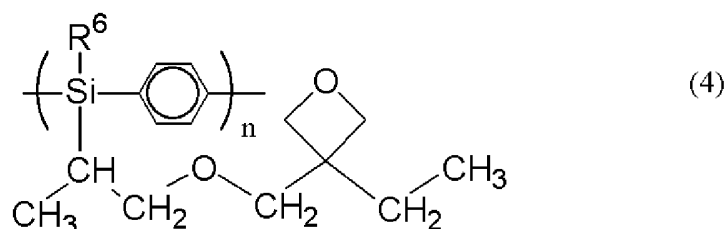
また、上記一般式(1)における $n$ は、5~200の整数であり、好ましくは10~100である。 $n$ が200を超えると、汎用の有機溶媒に対するポリカルボシランの溶解性が低





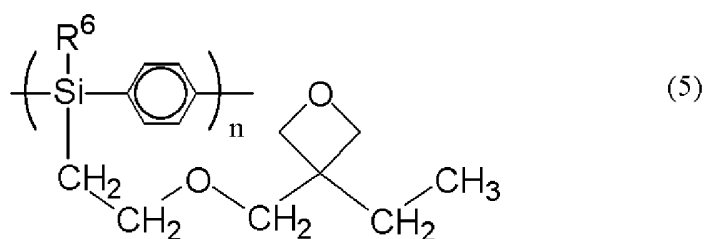
[式中、R<sup>6</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

[化8]



[式中、R<sup>6</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

[化9]



[式中、R<sup>6</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

これらのうち、一般式(3)及び(4)のポリカルボシランが特に好ましい。

## [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(6)で表される化合物と、下

記一般式(7)で表されるビニルオキセタン化合物とをヒドロシリル化反応する工程を備えることを特徴とする。

[化10]



[式中、R<sup>3</sup>は、炭素数1~20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、R<sup>7</sup>は、水素原子、オキセタニル基を有しない炭素数1~40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6~40のアリール基であり、nは、5~200の整数である。]

[化11]



[式中、R<sup>8</sup>は、オキセタニル基を有する全炭素数3~38の有機基である。]

[0014] 上記一般式(6)において、R<sup>3</sup>は、上記一般式(1)におけるR<sup>3</sup>と同様であり、その説明が適用される。好ましいR<sup>3</sup>は、アリーレン基である。また、R<sup>7</sup>は、上記のように、水素原子、所定の炭素数を有する、アルキル基又はアリール基であり、アルキル基又はアリール基の場合には、上記一般式(1)におけるR<sup>1</sup>と同様であり、その説明が適用される。好ましいR<sup>7</sup>は、製造原料としての入手のしやすさから、メチル基である。

[0015] 上記一般式(7)におけるR<sup>8</sup>は、オキセタニル基を有する全炭素数3~38の有機基であるが、オキセタニル基の結合位置は、特に限定されず、有機基の中間であってよいし、末端であってよい。また、オキセタニル基の数も特に限定されない。製造原料として入手が容易な化合物は、オキセタニル基の結合位置が、有機基の中間であり、且つ、末端がエチル基である化合物である。

本発明においては、上記有機基R<sup>8</sup>は、オキセタニル基が有する-O-結合以外に、エーテル結合を有することが好ましい。その位置及び数は限定されない。

上記有機基R<sup>8</sup>がエーテル結合を有する場合、上記一般式(7)で表されるビニルオキセタン化合物の構造は、下記に示される。

[化12]



[式中、 $\text{R}^{8'}$ は、オキセタニル基を有する有機基であり、 $m$ は、0～12の整数である。]

上記一般式(7)で表されるビニルオキセタン化合物としては、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-アリルオキシメチルオキセタン、3-アリルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ビニルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ビニルオキシメチルオキセタン、3-ビニルオキシメチルオキセタン等が挙げられる。

[0016] 上記一般式(6)で表される化合物及び上記ビニルオキセタン化合物(7)のヒドロシリル化反応は、通常、トルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中、触媒の存在下で行われる。

上記一般式(6)で表される化合物及び上記ビニルオキセタン化合物(7)の仕込み割合は、上記一般式(6)で表される化合物におけるSiH基が、上記ビニルオキセタン化合物(7)における炭素-炭素不飽和基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )1当量に対し、好ましくは0.1～2.0当量であり、より好ましくは1.0～2.0当量である。

[0017] 上記触媒としては、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金等の、周期表第8属～第10属の金属の単体、有機金属錯体、金属塩、金属酸化物等が挙げられる。これらのうち、白金系触媒が好ましく使用される。この白金系触媒としては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金錯体等の白金-ビニルシロキサン錯体、塩化白金酸六水和物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、cis-PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>、白金カーボン等が例示される。尚、Phはフェニル基を表す。

上記触媒の使用量は、上記一般式(6)で表される化合物の使用量に対して、好ましくは0.1～1,000ppmである。

[0018] また、上記ヒドロシリル化反応は、通常、加熱下で行われる。反応温度は、一般に、外部からの加熱及び原料化合物の供給速度に依存する。通常、30℃～120℃の範囲の温度に保持することで、ヒドロシリル化反応を円滑に行うことができる。この温度が30℃未満では、ヒドロシリル化反応が円滑に進まず、120℃を超えると、ポリマーの分子量制御が困難になる場合がある。

反応終了後、常法により、洗浄、層分離、脱溶媒等を行い、本発明のポリカルボシランを回収することができる。

[0019] 尚、上記一般式(6)で表される化合物は、下記一般式(8)で表されるジハロゲノシランと、下記一般式(9)で表されるジハロゲン化物とをグリニャール反応させることにより容易に得ることができる。

[化13]



[式中、各 $\text{X}^1$ は、同一の又は異なるハロゲンを示し、 $\text{R}^7$ は、水素原子、オキセタニル基を有しない炭素数1~40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6~40のアリール基である。]

[化14]



[式中、各 $\text{X}^2$ は、同一の又は異なるハロゲンを示し、 $\text{R}^3$ は、炭素数1~20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。]

[0020] 上記一般式(8)で表されるジハロゲノシランにおいて、 $\text{X}^1$ は、好ましくは、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

また、上記一般式(9)で表されるジハロゲン化物において、 $\text{X}^2$ は、好ましくは、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

上記一般式(9)で表されるジハロゲン化物としては、 $\text{R}^3$ がアリーレン基である、ジハロゲン化アリールが好ましく、特に、パラジブロモベンゼンが好ましい。

[0021] 上記化合物(8)に対する化合物(9)の仕込み割合(モル比)は、好ましくは0.5~1.5である。

[0022] 本発明のポリカルボシランとして、上記一般式(3)における $\text{R}^6$ がメチル基である、下記構造式(11)で表されるポリカルボシランの製造方法を以下に説明する。

まず、公知の方法により調製した活性化マグネシウムに、ジクロロメチルシラン及びパラジブロモベンゼンの混合液を滴下して、グリニャール反応させ、下記構造式(10

)に示される、Si-H基を有するポリカルボシランを得る。

[化15]



[式中、Yは、水酸基又はフェニル基であり、nは、5～200の整数である。]

[0023] 上記ポリカルボシラン(10)を得る反応における具体的操作としては、充分乾燥させたマグネシウムに、溶媒及び活性化剤を加え、ジクロロメチルシラン及びパラジブロモベンゼンの混合液を滴下する。このときの反応温度は、常温から溶媒の沸点の範囲で適宜、選択される。全量滴下した後、常温に戻したり、若干加温したり、あるいは溶媒の沸点近くで還流を行う。反応温度が高すぎると、得られるポリカルボシラン(10)が高分子量となる場合がある。

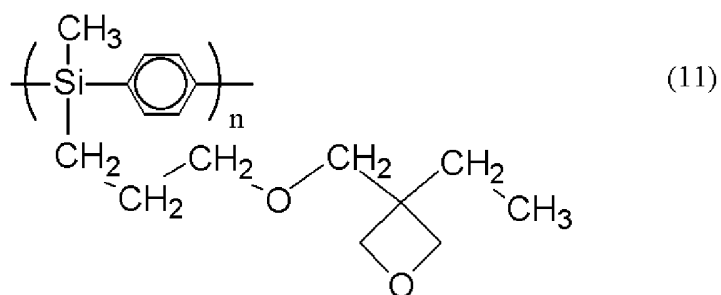
上記溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、トルエン、キシレン、ガソリン、リグロイン等の炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が例示される。

また、上記活性化剤としては、1, 2-ジブロモエタン、ヨウ素等が例示される。

反応終了後、溶媒及びマグネシウム塩を除去し、再沈殿によってポリカルボシランを単離する。

[0024] その後、このようにして得られたポリカルボシラン(10)を、白金系触媒の存在下、上記一般式(7)で表されるビニルオキセタン化合物とヒドロシリル化反応させることにより、下記構造式(11)で表されるポリカルボシランを得ることができる。

[化16]



実施例

[0025] 以下、本発明を参考例及び実施例によって具体的に説明する。

[0026] 参考例1

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器を乾燥窒素雰囲気下にして、マグネシウム75.1g(3.08mol)及びテトラヒドロフラン500ミリリットルを仕込み、攪拌した。その後、反応器に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。

その後、1,4-ジブロモベンゼン323g(1.27mol)及びジクロロメチルシラン125g(1.09mol)をテトラヒドロフラン500ミリリットルに溶解させて得られた溶液を、滴下ロートに仕込み、反応系に滴下した。

滴下終了後、オイルバスをセットし、加熱還流(67°C)を3時間行った。

次いで、反応液を分液ロートに移した。有機層を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。減圧下、溶媒を留去し、その後、残渣を良溶媒に溶かし、貧溶媒に滴下することにより、下記構造式(12)で表される、Si-H基を有するポリカルボシランを得た。収率は66.8%、構造式(12)におけるnの平均値は20、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量Mwは2,700、Mw/Mnは3.58であった。

[化17]



<sup>1</sup>H NMRスペクトルのケミカルシフトは、以下のとおりである。

<sup>1</sup>H NMR(270MHz、溶媒;CDCl<sub>3</sub>)

δ 7.57(s, 4H)[a, b],

δ 4.95(q, J=3.8Hz, 1H)[d],

δ 0.64(d, J=3.8Hz, 3H)[c]

[0027] 参考例2

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器を乾燥窒素雰囲気下にして、マグネシウム45.5g(1.87mol)及びテトラヒドロフラン550ミリリットルを仕込み、攪拌した。その後、反応器に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。その

後、1, 4-ジブロモベンゼン220. 8g(937mmol)及びメチルジクロロシラン92. 0g(800mmol)をテトラヒドロフラン250ミリリットルに溶解させて得られた溶液を、滴下ロートに仕込み、反応系に4時間かけて滴下した。

滴下終了後、オイルバスをセットし、加熱還流(67°C)を3時間行った。

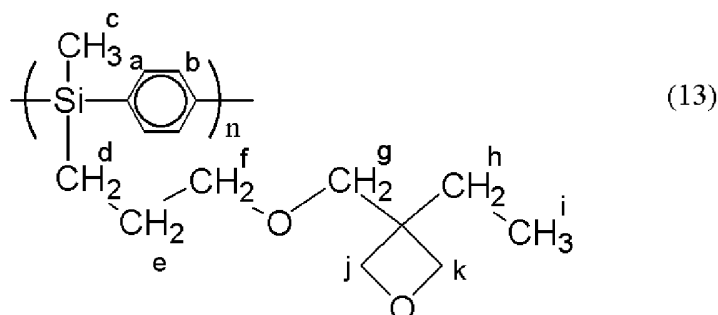
次いで、反応液を分液ロートに移し、参考例1と同様の操作を行い、上記構造式(12)で表される、Si-H基を有するポリカルボシラン92. 7gを得た。収率は95%、構造式(12)におけるnの平均値は48、Mwは6, 500、Mw/Mnは2. 58であった。

[0028] 実施例1

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器を乾燥窒素雰囲気下にして、参考例1で得たポリカルボシラン19. 0g(257mmol)、3-エチル-3-アシルオキシメチルオキセタン27. 1g(173mmol)及びトルエン400ミリリットルを仕込み、オイルバスを用いて加熱した。内部温度が80°Cに達したところで、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン白金錯体 $\text{Pt}[(\text{C}=\text{C}-\text{Si}(\text{Me})_2)_2\text{O}]$ の2. 1%キシレン溶液を250マイクロリットル添加した。その後、80°Cで3時間反応させた。

次いで、反応液を分液ロートに移した。有機層を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。減圧下、溶媒を留去し、その後、残渣を良溶媒に溶かし、貧溶媒に滴下し、再沈殿させた。次いで、減圧下、溶媒を留去後、下記構造式(13)で表される、オキセタニル基を有するポリカルボシランを得た。収率は37. 8%、Mwは6, 100、Mw/Mnは1. 28であった。

[化18]



$^1\text{H}$  NMRスペクトルのケミカルシフトは、以下のとおりである。

$^1\text{H}$  NMR(270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  7.49–7.57(m, 4H) [a, b],

$\delta$  4.35–4.45(m, 4H) [j, k],

$\delta$  3.41–3.49(m, 4H) [g, f],

$\delta$  1.61–1.77(m, 4H) [e, h],

$\delta$  1.04–1.10(br, 2H) [d],

$\delta$  0.80–0.90(m, 3H) [i],

$\delta$  0.55–0.60(d, 3H) [c]

[0029] [ポリカルボシランの溶解性評価]

参考例1で得られた、上記構造式(12)で表される、Si-H基を有するポリカルボシラン、及び、実施例1で得られた、上記構造式(13)で表される、オキシタニル基を有するポリカルボシランについて、下記の汎用溶媒に対する溶解性を試験し、比較した。

25°Cにおいて、各ポリカルボシランを、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールジメチルエーテル(PGDM)、乳酸エチル(EL)、メチルイソブチルケトン(MIBK)及びメチルアミルケトン(MAK)に、それぞれ、濃度が5質量%となるように添加した時の溶解性を観察し、その結果を表1に示した。溶解した場合は「○」、溶解しなかった場合は「×」で表した。

[0030] [表1]

表1

	トルエン	THF	PGMEA	PGDM	EL	MIBK	MAK
構造式(12)のポリカルボシラン	×	○	×	×	×	×	×
構造式(13)のポリカルボシラン	○	○	○	○	○	○	○

表1から分かるように、上記構造式(13)で表される、本発明のポリカルボシランは、上記構造式(12)で表される、オキシタニル基を有さないポリカルボシランに比較して溶解性が格段に向上した。

産業上の利用可能性

[0031] 本発明のポリカルボシランは、樹脂の改質剤、無機化合物の表面処理剤、耐熱性材料等を形成する物質として有用であり、特に、耐熱性絶縁材料に有用である。

## 請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表されることを特徴とするポリカルボシラン。

[化1]

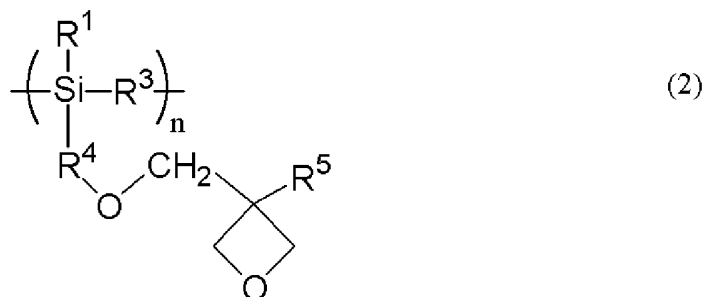


[式中、R<sup>1</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基、又は、オキセタニル基を有する全炭素数5～40の有機基であり、R<sup>2</sup>は、オキセタニル基を有する全炭素数5～40の有機基であり、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、nは、5～200の整数である。]

- [2] 上記有機基が、エーテル結合を有する請求項1に記載のポリカルボシラン。

- [3] 下記一般式(2)で表される請求項2に記載のポリカルボシラン。

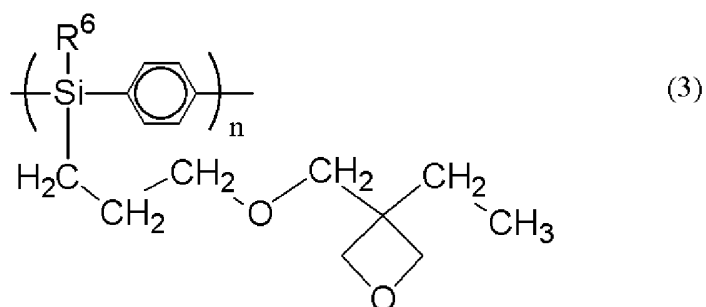
[化2]



[式中、R<sup>1</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基、又は、オキセタニル基を有する全炭素数5～40の有機基であり、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、R<sup>4</sup>は、炭素数2～20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、R<sup>5</sup>は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又はアラルキル基であり、nは、5～200の整数である。]

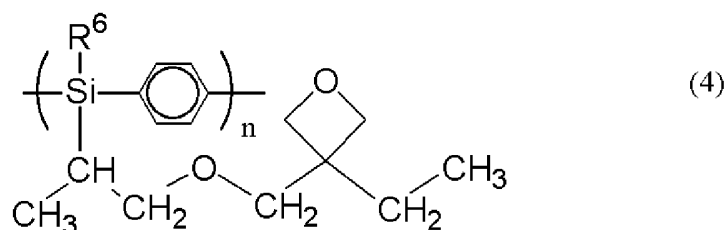
- [4] 下記一般式(3)、(4)及び(5)で表された化合物の群から選ばれた請求項3に記載のポリカルボシラン。

[化3]



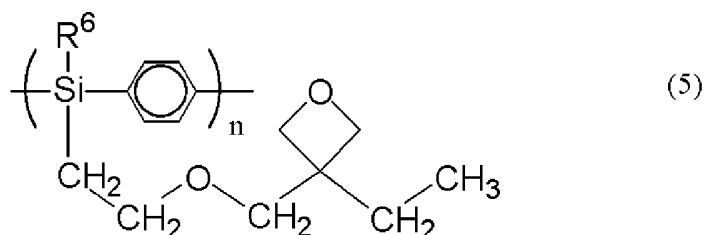
[式中、R<sup>6</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

[化4]



[式中、R<sup>6</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

[化5]



[式中、R<sup>6</sup>は、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

- [5] 請求項1に記載のポリカルボシランの製造方法であって、下記一般式(6)で表される化合物と、下記一般式(7)で表されるビニルオキセタン化合物とをヒドロシリル化反

応する工程を備えることを特徴とするポリカルボシランの製造方法。

[化6]



[式中、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、R<sup>7</sup>は、水素原子、オキセタニル基を有しない炭素数1～40のアルキル基、又は、オキセタニル基を有しない炭素数6～40のアリール基であり、nは、5～200の整数である。]

[化7]



[式中、R<sup>8</sup>は、オキセタニル基を有する全炭素数3～38の有機基である。]

[6] 上記有機基が、エーテル結合を有する請求項5に記載のポリカルボシランの製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/307134

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <b>C08G77/60</b> (2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  C08G77/00-77/62</p> <p>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 1996-2006                  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  WPI/L, CAS ONLINE</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 3338867 A (Dow Corning Corp.), 29 August, 1967 (29.08.67), Claims 1 to 7 &amp; GB 1036077 A</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-16804 A (Rensselaer Polytechnic Institute), 25 January, 1994 (25.01.94), Claims 1 to 34 &amp; US 5463084 A</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-342726 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 November, 1992 (30.11.92), Claims 1 to 2 (Family: none)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 3338867 A (Dow Corning Corp.), 29 August, 1967 (29.08.67), Claims 1 to 7 & GB 1036077 A	1-6	A	JP 6-16804 A (Rensselaer Polytechnic Institute), 25 January, 1994 (25.01.94), Claims 1 to 34 & US 5463084 A	1-6	A	JP 4-342726 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 November, 1992 (30.11.92), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	US 3338867 A (Dow Corning Corp.), 29 August, 1967 (29.08.67), Claims 1 to 7 & GB 1036077 A	1-6												
A	JP 6-16804 A (Rensselaer Polytechnic Institute), 25 January, 1994 (25.01.94), Claims 1 to 34 & US 5463084 A	1-6												
A	JP 4-342726 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 November, 1992 (30.11.92), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-6												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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													
“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)	“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													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search                  28 June, 2006 (28.06.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  04 July, 2006 (04.07.06)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/307134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2006/009123 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 26 January, 2006 (26.01.06), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-6
P,A	WO 2006/013863 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G77/60(2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G77/00-77/62		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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) WPI/L CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3338867 A (Dow Corning Corporation) 1967.08.29, claims 1~7 & GB 1036077 A	1-6
A	JP 6-16804 A (レクター ホリテック インSTITUTE) 1994.01.25, 請求項1~34 & US 5463084 A	1-6
A	JP 4-342726 A (昭和電工株式会社) 1992.11.30 請求項1~2 (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 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 28.06.2006	国際調査報告の発送日 04.07.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 9456

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 請求の範囲の番号
PA	WO 2006/009123 A1 (東亜合成株式会社) 2006.01.26, 請求の範囲1~6(ファミリーなし)	1-6
PA	WO 2006/013863 A1 (東亜合成株式会社) 2006.02.09, 請求の範囲1~6(ファミリーなし)	1-6