

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215521号  
(P5215521)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.

F I

**C O 7 F 19/00 (2006.01)**  
**C O 7 F 5/02 (2006.01)**  
**C O 7 F 7/02 (2006.01)**  
**C O 7 F 7/12 (2006.01)**

C O 7 F 19/00  
 C O 7 F 5/02 D  
 C O 7 F 7/02 C  
 C O 7 F 7/12 T

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-526723 (P2002-526723)  
 (86) (22) 出願日 平成13年9月14日 (2001.9.14)  
 (65) 公表番号 特表2004-523471 (P2004-523471A)  
 (43) 公表日 平成16年8月5日 (2004.8.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/010669  
 (87) 国際公開番号 W02002/022522  
 (87) 国際公開日 平成14年3月21日 (2002.3.21)  
 審査請求日 平成20年5月30日 (2008.5.30)  
 (31) 優先権主張番号 100 45 428.3  
 (32) 優先日 平成12年9月14日 (2000.9.14)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 390040420  
 マックス・プランク・ゲゼルシャフト・ツ  
 ア・フェルデルング・デア・ヴィッセンシ  
 ャフテン・エー・ファオ  
 Max-Planck-Gesellsc  
 haft zur Foerderung  
 der Wissenschaften  
 e. V.  
 ドイツ80539ミュンヘン、ホーフガル  
 テンシュトラッセ8番  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ  
 ンハルト  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造特徴 S i - N - B を有する化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :



[ 式中、

H a l はそれぞれ無関係に C l、B r 又は I を表し、

R はそれぞれ無関係に 1 ~ 2 0 個の C 原子を有する炭化水素基又は水素を表し、

R<sup>1</sup> は 1 ~ 2 0 個の C 原子を有する炭化水素基を表し、

x は 0、1 又は 2 でありかつ

y は 0 又は 1 である ] の化合物を製造する方法において、

第 1 工程で、シラン成分 S i H a l<sub>4-x</sub> R<sub>x</sub> を気相内でアミン成分 R<sup>1</sup> N H<sub>2</sub> と連続的に又は分割してキャリアガスを用いて又は用いないで反応させ、

第 2 工程でボラン成分 B H a l<sub>3-y</sub> R<sub>y</sub> を濃縮した相で、不活性溶剤内又は気相内で、シラン成分とアミン成分との反応の際に形成された中間生成物と反応させる、  
 ことを特徴とする、前記式 (I) の化合物の製造方法。

【請求項 2】

脱ヒドロハロゲン化工程を補助塩基で支援する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

R<sup>1</sup> が 1 ~ 1 0 個の C 原子を有する炭化水素基を表す、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

H a 1 がそれぞれ登場する際に C 1 を表す、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

R 及び R<sup>1</sup> がそれぞれ登場する際に互いに無関係に C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル、フェニル、ビニル又はアリルである、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、構造特徴 S i - N - B を有するポリルシリルアミン、新規のポリルシリルアミン、新規のポロシラザン化合物、新規のオリゴ - 又はポリポロシラザン化合物の新規の製造方法、セラミック材料及びそれぞれの製造方法及び使用に関する。

10

## 【0002】

分子先駆物質から多元の非酸化物セラミックを製造する方法は、ますます重要になってきた。このようにして、従来の合成法により主として概して製造されなかった材料が入手可能である。分子先駆物質から出発する際の主な利点は、最終生成物の高い純度及びセラミック繊維を得る可能性である。それというのも、中間段階として溶融可能なポリマーを得ることができるからである。最適な紡糸可能性のためには、ポリマーの分子量が十分に線状で存在することが決定的に重要である。

## 【0003】

既に 1975 年から、炭化ケイ素繊維を製造するために、分子先駆物質を介する合成法が利用される（特開昭 75 - 50223 公報）。アンモニア及びジクロルシランから得られる液状シラザンポリマーから窒化物セラミックの合成に関して、1983 年に（D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) C3）が報告された。1984 年以来、メチルアミンを用いた脱ヒドロハロゲン化も先行技術である（D. Seyferth, G. H. Wisman, Polym. Prepr. 25 (1984) 10）。それによれば、ジクロルシラン及びエチルアミンから、加熱すると黒色のセラミックに変換されるポリマーが得られる。これは多数の別のハロゲン化合物に転用することができる。この方法で製造された S i、B、N 及び C からなるセラミックは、特に重要な特性を有する。このようなセラミックが有することができる異常な高温及び酸化安定性は、あらゆる別の方法で製造されたセラミックを明らかに凌駕している。

20

30

## 【0004】

DE 4 107 108 には、単成分先駆物質の架橋及び引き続いての熱分解によるセラミック S i B N<sub>3</sub> C の合成が記載されている。この場合使用される先駆物分子トリクロルシリルアミノジクロルボラン（TADB、C l<sub>3</sub> S i - N H - B C l<sub>2</sub>）はメチルアミンで架橋され、その際まず全て 5 つの塩素原子は脱ヒドロハロゲン化の下でメチルアミノ基により置換される。それによって、N H 官能基と一緒に、構造単位は引き続いてのポリマー内での縮合反応によって 6 つの橋掛け可能性を介して隣接した構造単位に接合する。こうして、強度に架橋したポリマーが得られる。従って、ポリマーの最適に所望される線状性は、DE 4 107 107 に基づく処理法では与えられずかつ紡糸は問題を提供する。

## 【0005】

40

従来使用された先駆物化合物 TADB のもう 1 つの欠点は、面倒な取り扱い性及び制限された貯蔵性である。これは - 20 °C 未満でも高反応性の攻撃性の発煙する液体であり、該液体は長時間貯蔵すると分解しながら連続的にトリクロルボラン及び塩酸を放出する。

## 【0006】

先駆物分子内の個々の反応性位置、ひいては橋掛け可能性をブロックすることが試みられた。しかしその際、シラン分離（TADB の合成に類似）の際に、問題が生じる。既に窒素へのメチル基の導入の際に、その更なる分離が行われない使用不能な生成物混合物が得られる（K. Barlos, H. Noeth, Chem. Ber. 110(1977) 2790）。合成の失敗（これは固有の作業により証明することができる）にもかかわらず、該物質には CAS 番号が与えられた [ 64355 - 89 - 1 ]。この化合物に関するその他の刊行物は、今日まで存在し

50

ない。

【 0 0 0 7 】

D E 1 9 6 2 8 4 4 8 には、慣用の物質アンモニア及びメチルアミンを越える架橋剤を使用することにより、セラミック内の C : N 比を変化させることが記載されている。しかしこの場合には、紡糸可能なポリマーを得ることはできない。珪素含量は、D E 4 3 4 4 1 6 1 によれば T A D B 及び種々のクロロシランからなる混合物のアンモノリシスにより高めることができる。ホウ素含量の上昇は、D E 1 9 5 3 0 3 9 0 に基づき、ポリマーをボラン化合物で処理することにより可能である。アミン化した T A D B は、D E 1 9 6 3 5 8 4 8 によれば C V D 法におけるセラミック被覆のために使用することができる。

【 0 0 0 8 】

更に、最大均一な元素分布は、ポリボロシラザンを、既にケイ素及びホウ素を含有する金属有機先駆物分子から製造した際にのみ達成することができることが判明した (H.-P. Baldus, M. Jansen, Angew. Cgem. 109 (1997) 339)。

【 0 0 0 9 】

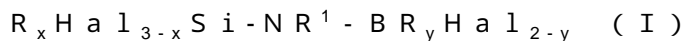
従って、本発明の課題は、従来の技術において公知の先駆化合物よりも僅かに架橋したポリマーを生じかつより簡単に取り扱いされる、新規の、簡単かつ高い収率で製造可能な金属有機化合物を提供することである。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう 1 つの課題は、このような又は類似した化合物の改良された製造方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

前記課題は、本発明により、式 ( I ) :



[ 式中、H a l はそれぞれ無関係に C l、B r 又は I を表し、R はそれぞれ無関係に 1 ~ 2 0 個の C 原子、有利には 1 ~ 1 0 個の C 原子を有する炭化水素基又は水素を表し、R<sup>1</sup> は 1 ~ 2 0 個の C 原子、有利には 1 ~ 1 0 個の C 原子を有する炭化水素基を表し、x は 0, 1 又は 2 でありかつ y は 0 又は 1 である ] の化合物を製造する方法により解決される。

【 0 0 1 2 】

本発明による方法においては、式 ( I ) の化合物は、アミン成分 R<sup>1</sup> N H<sub>2</sub> を順次にシラン成分 S i H a l<sub>4-x</sub> R<sub>x</sub> 及びボラン成分 B H a l<sub>3-y</sub> R<sub>y</sub> と任意の順序で反応させることにより製造される。

【 0 0 1 3 】

有利には、第 1 工程でシラン成分を気相内でアミン成分と連続的に又は分割して、キャリアガスを用いて又は用いないで、反応させる。形成された中間生成物は、有利には第 2 工程でボラン成分と濃縮した相内で、不活性溶剤中で又は気相内で更に反応させる。

【 0 0 1 4 】

脱ヒドロハロゲン化工程で補助塩基を用いて支援することも可能である。

【 0 0 1 5 】

この完全に新規の反応法で、殊に化合物ジクロロポリル - メチル - トリクロロシリル - アミン C l<sub>3</sub> S i - N ( C H<sub>3</sub> ) - B C l<sub>2</sub> を初めて純粋な形で製造することができた。この際まず、トリクロロシランとメチルアミンを気相で反応させる。中間生成物として、メチル - トリクロロシラン - アミンが生成し、これを濃縮した形で又は有利には気相内でトリクロロボランと反応させる。アミンで架橋させることにより、ポリマーのボロシラザンが得られ、これは低い枝分かれ鎖度、ひいては低い粘度を有する。単成分先駆物質の融点は、1 0 である。従って、室温で加工は液体としての問題のない加工が可能である。それに対して、貯蔵する際に ( 従来の冷却棚内で )、物質は固体でありかつ危険なくかつ分解せずに実際に無制限に貯蔵することができる。物質の搬送のためにも、好ましい融点は大きな利点を有する。

【 0 0 1 6 】

反応 - 時間、温度及び制御に関する多数の変形が可能である。そのように、まずホウ素

10

20

30

40

50

成分を使用することもできる。類似した反応方法で、別のアミンを使用することにより窒素にメチル基の他に別の基を付加することもできる。テトラクロルシランの代わりにトリクロルシラン、ジクロルシラン又はアルキルハロゲンシラン（有利にはメチルクロルシラン）もしくはトリクロルボランの代わりにアルキルハロゲンボラン（有利にはメチルクロルボラン）を使用することにより、選択的に又は付加的に別の橋掛け位置をアルキル基によりブロック可能であるかしくは橋掛けの  $\text{Si-H}$  又は  $\text{B-H}$  官能基として脱離される。

#### 【0017】

本発明にに基づき製造される化合物は、ケイ素原子に結合された 0, 1 又は 2 個の炭素原子を有するボルシリルアミンである。このような化合物は、構造特徴  $\text{Si-N-B}$  を有する。  $x = 1$  又は 2 及び / 又は  $y = 1$  のためには、これらの化合物は炭素を既に基礎骨格内に含有する。このような化合物を用いると、高められた炭素含量、及び新規の構造特徴、例えば  $\text{Si-C}$  - 又は  $\text{B-C}$  結合の実現に基づき改良された機械的及び熱的負荷性を有するセラミックを製造することができる。本発明によるボルシリルアミンにおけるハロゲン原子の、しかも  $\text{Si}$  並びにまた  $\text{B}$  での、炭化水素基による置換は、炭素の有利な導入の他に更に反応性ハロゲン原子の意図的な減少を生じる。それにより、本発明による化合物から形成されるオリゴマー又はポリマーの流動学的特性、特に粘度を変化させかつ / 又は調整することができる。有利であるのは、なお 2 個の炭化水素基 ( $x + y = 2$ ) を有し又は 3 個の炭化水素基 ( $x + y = 3$ ) を有し、これらがなお 2 個の架橋可能なハロゲン原子を含有する化合物であり、それにより多次元的架橋が制限されかつ実質的に線状のポリマーが得られる。

#### 【0018】

式 (1) において、基  $R$  及び  $R^1$  は、それぞれ無関係に 1 ~ 20 個の  $C$  原子、有利には 1 ~ 10 個の  $C$  原子を有する炭化水素基を表すことができる。炭化水素基は、元素炭素及び水素から形成された基である。本発明によれば、炭化水素基は分枝鎖状又は非分枝鎖状、飽和又は不飽和であってよい。炭化水素基は、また芳香族基を含有することができ、該基はまた炭化水素基で置換されていてもよい。有利な炭化水素基の例は、例えば非分枝鎖状炭化水素基、例えば  $C_1 \sim C_{20}$  - アルキル、特にメチル、エチル、 $n$  - プロピル、 $n$  - ブチル、 $n$  - ペンチル、 $n$  - ヘキシル、 $n$  - ヘプチル、 $n$  - オクチル、 $n$  - ノニル、及び  $n$  - デシルである。しかしまた、基  $R$  は、分枝鎖状飽和炭化水素基、特に分枝鎖状  $C_3 \sim C_{20}$  - アルキル、例えば  $i$  - プロピル、 $i$  - ブチル、 $t$  - ブチル並びにその他の分枝鎖状アルキル基であってもよい。もう 1 つの有利な実施態様においては、基  $R$  は、1 つ以上のオレフィン系不飽和基を包含する。このような基の例は、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ブタジエニル、ペンタジエニル、ヘキサジエニル、ヘプタジエニル、オクタジエニル、ノナジエニル及びデカジエニルである。基  $R$  は、アルキン基、従って  $C-C$  結合を含有することもできる。もう 1 つの有利な実施態様においては、少なくとも 1 つの基  $R$  及び有利には全ての基  $R$  は、芳香族基、特に 5 ~ 10 個の  $C$  原子、有利には 5 又は 6 個の  $C$  原子を有する芳香族基、例えばフェニル基、又は炭化水素基、特に  $C_1 \sim C_{10}$  - 炭化水素で置換された芳香族基、特にフェニル基、例えばメチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル又はプロピルフェニルを含有する。置換基を含めて、芳香族基は有利には 5 ~ 20、特に 10 個までの  $C$  原子を包含する。この場合、炭化水素基  $R$  並びに  $R^1$  はそれぞれ互いに無関係に変更することができる。

#### 【0019】

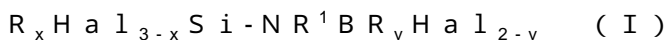
特に有利には、少なくとも 1 個の基  $R$  及び / 又は  $R^1$  及び特に全ての基  $R$  及び / 又は  $R^1$  は、例えば  $C_1 \sim C_{20}$  - アルキル基、特に  $C_1 \sim C_6$  - アルキル基、フェニル基、ビニル基又はアリル基又は 1 ~ 3 個の  $C$  原子を有する炭化水素基、特にメチル、エチル又はプロピル及び最も有利にはメチルを包含する。

#### 【0020】

基  $Hal$  は、ハロゲン原子を表しかつ特に  $Cl$ 、 $Br$  又は  $I$  を表し、この場合少なくとも 1 つの  $Hal$ 、有利には全ての  $Hal$  は  $Cl$  を表すのが有利である。

## 【 0 0 2 1 】

更に、本発明の基礎とする課題は、式 ( I ) :



[ 式中、H a l はそれぞれ無関係に C l、B r 又は I を表し、R はそれぞれ無関係に 1 ~ 2 0 個の C 原子を有する炭化水素基又は水素を表し、R<sup>1</sup> は 1 ~ 2 0 個の C 原子の C 原子を有する炭化水素基を表し、x は 0、1 又は 2 でありかつ y は 0 又は 1 である ] のポリシリル - アミン化合物、但しトリクロルシリルアミノジクロルボラン、C l<sub>3</sub> S i - N H - B C l<sub>2</sub> 又はクロルジメチルシリル - メチルアミノジクロルボラン、( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> C l S i - N ( C H<sub>3</sub> ) - B C l<sub>2</sub> を除く、により解決される。

## 【 0 0 2 2 】

基は有利には前記のものを有する。有利には、R<sup>1</sup> は 1 ~ 1 0 個の炭素原子を有する炭化水素基を表しかつ R 及び R<sup>1</sup> はそれぞれ登場する際に互いに無関係に C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル、フェニル、ビニル又はアリルである。H a l は、有利には C l、全く特に有利にはそれぞれ登場する際に C l を表す。有利な化合物の例は、メチルジクロルシリルアミノジクロルボラン、C H<sub>3</sub> C l<sub>2</sub> - S i - N H - B C l<sub>2</sub>、ジメチルクロルシリルアミノジクロルボラン、( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> C l S i - N H - B C l<sub>2</sub>、従って構造特徴 C - S i - N - B を有する化合物である。本発明の有利な実施態様は、ケイ素に結合した 1 又は 2 個のハロゲン原子が炭化水素基で置換される構造単位 R H a l<sub>2</sub> S i - 並びに R<sub>2</sub> H a l S i - を有する化合物を包含する。それにより、一面ではそのような化合物として製造されたセラミックの炭素含量が高められ、他面ではこのような化合物は減少された数の、オリゴマー化もしくはポリマー化に対して反応性のハロゲン原子を有する。

## 【 0 0 2 3 】

更に有利であるのは、構造特徴 - B H a l<sub>2</sub> 又は - B H a l R を有する化合物である。

## 【 0 0 2 4 】

この式 ( I ) の先駆化合物の利点は、例えば N H 官能基のような個々のポテンシャル橋掛け位置のブロッキングにより先駆物分子から形成されたポリマーの架橋度が低下せしめられることにある。

## 【 0 0 2 5 】

一般式 ( I ) の本発明による化合物から、第一又は第二アミンとの反応によりモノマー、オリゴマー又はポリマーのボロラザン化合物を製造することができる。このようなボロシラザン化合物においては、式 ( I ) の化合物のハロゲン原子は完全に又は部分的にアミノ基より置換されている。従って、本発明は、式 ( I I ) :



[ 式中、R'、R''、R 及び R<sup>1</sup> は相互に無関係に 1 ~ 2 0 個の C 原子、1 ~ 1 0 個の C 原子を有する炭化水素基又は水素を表し、H a l は C l、B r 又は I を表し、q は 0、1、2 又は 3 であり、x は 0、1 又は 2 であり、y は 0 又は 1 であり、かつ z は 0、1 又は 2 でありかつ x + q = 3 及び y + z = 2 である ] のボロシラザン化合物、但しトリス (ジメチルアミノ) シリルアミノビス (ジメチルアミノ) ボラン、( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> N<sub>3</sub> S i - N H - B ( N ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> )<sub>2</sub> を除く、に関する。

## 【 0 0 2 6 】

基の有利なものは、前記に示されているものである。基 R<sup>1</sup> が 1 ~ 1 0 個の C 原子を有する炭化水素であるようなボロシラザン化合物が有利である。

## 【 0 0 2 7 】

q は有利には 0、1 又は 2 でありかつ / 又は x は 1 又は 2 である。更に、前記式中、有利には q + z = 1、x + q = 3 及び / 又は y + z = 2 である。

## 【 0 0 2 8 】

ハロゲン原子が完全にアミノ基によって置換されている式 ( I I ) のボロシラザン化合物が有利である。このような化合物は、式 ( R' R'' N )<sub>q</sub> R<sub>x</sub> S i - N ( R<sup>1</sup> ) - B R<sub>y</sub> ( N R' R'' )<sub>z</sub> [ 式中、q + x = 3 及び y + z = 2 である ] を有する。

## 【 0 0 2 9 】

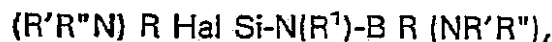
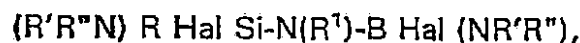
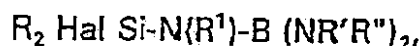
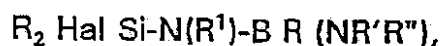
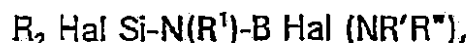
なおボロシラザン化合物の 1 個以上のハロゲン原子が存在する場合には、H a l は少なくとも 1 回登場する際及び有利にはそれぞれの登場の際に C l であるのが有利である。

【 0 0 3 0 】

更に有利であるのは、以下の式を有する：

【 0 0 3 1 】

【 化 1 】



10

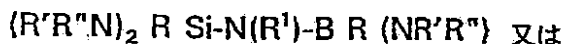
20

【 0 0 3 2 】

また、特に有利であるのは、全てのハロゲン原子がアミノ基によって置換されており、従ってまたなお炭化水素基又はアミノ基のみを有するボロシラザン化合物である。このような化合物は、以下の式を有する：

【 0 0 3 3 】

【 化 2 】



30

40

【 0 0 3 4 】

前記式において、基 R はそれぞれ登場する際に化合物 ( I ) において前記したかつ特に有利なものであると記載したものを表す。特に有利には、R は 1 ~ 3 個の C 原子を有する炭化水素基、メチル基、エチル基又はプロピル基又はフェニル基又はビニル基である。

【 0 0 3 5 】

基 R ' 及び R '' は、それぞれ無関係に水素又は 1 ~ 2 0 個の C 原子、1 ~ 1 0 個の C 原子を有する炭化水素基を表す。有利であるのは、基 R ' 及び R '' の少なくとも 1 つが 1 ~ 2 0 個の C 原子を有する炭化水素基を表す化合物である。特に有利には、R ' 及び R '' は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル基、特に C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル基、例えばメ

50

チル、エチル、プロピル、並びにフェニル基、アリル基又はビニル基から選択される。

【0036】

特に有利であるのは、R 並びに R' 及び R'' がそれぞれ登場する際にメチルである化合物である。

【0037】

このようなポリシラザン化合物は、式 (I) のポリルシリル - アミンを過剰のアミン化合物 R' R'' NH と - 90 ~ + 300 、有利には - 50 ~ + 200 の温度で反応させることにより製造することができる。該反応は、気相内で、濃縮した形で又は溶剤内で実施することができる。

【0038】

式 (I) 及び / 又は (II) の化合物とアミン化合物 R' R'' NH との反応により、構造特徴 Si - N - B を有するオリゴ - 又はポリポリシラザン化合物が生成する。

【0039】

モノマー又はオリゴマー単位は、温度処理により及び / 又はアンモニア又はアミンでの架橋によりポリマーに変換することができる。従って、本発明は更に、式 (I) 及び / 又は式 (II) の化合物を式 (V) :

$\text{NHR}'\text{R}''$  (V)

と反応させることにより、又は式 (I) 及び / 又は式 (II) の熱重合により得られるオリゴ - 又はポリポリシラザン化合物である。このようなオリゴ - 又はポリポリシラザン化合物は、構造特徴 Si - N - B を有する。

【0040】

モノマーと前記アミンとの反応は、開放系でもまた閉鎖系でも行うことができる。反応温度は、有利には - 78 ~ + 580 、特に - 50 ~ + 250 であり、反応時間は 5 分間 ~ 20 日である。

【0041】

反応のために適当なアミンは、例えばメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、アニリン又はアンモニアを包含する。反応は、純粋な成分においてもまた中性溶剤、例えばヘキサン、トルエン、THF 又は塩化メチレン中でも実施することができる。反応温度は、有利には少なくとも - 100 、より有利には少なくとも - 78 及び有利には最高 100 まで、より有利には最高 5 までである。

【0042】

本発明によるポリポリシラザン化合物の粘稠度は、基 R、R'、R''、R<sup>1</sup> 並びに重合度に依存して弱粘性から樹脂もしくはワックス状を介して固体状態まで達する。熱架橋は、アミンを分離することにより新規の Si - N 又は B - N 結合の結合の下で行われる。アンモニアを用いた架橋は、NR' R'' 基を NH<sub>2</sub> 基 (これは次いで更に架橋される) により置換することにより行われる。

【0043】

オリゴ - 又はポリポリシラザン化合物は、構造特徴 ;

【0044】

【化 3】

C-Si-N-B-N-B-N-Si-C, C-Si-N-B-N-Si-N-B, Si-N-B-N-Si-N-B-C, Si-N-B-N-B-N-Si,

Si-N-B-N-Si-N-B 及び / 又は B-N-Si-N-Si-N-B

【0045】

を有する。前記構造特徴は、理解やすくするために、線状配列であり、この場合 Si はもちろん常に 4 個の隣接原子に、B、N は常に 3 個の隣接原子にかつ C はそれぞれ 3 又は 4 個の隣接原子に結合されている。しかしながら、相応する結合線は、理解しやすくするために省略してあるが、しかし当業者にはそのまま読み取ることができる。それぞれの原子に分枝鎖が登場することができる。

【0046】

10

20

30

40

50

特に有利には、B及びSiはN及び/又はCのみによって包囲されている。NとCは任意に包囲されていてもよく、この場合N-Nは有利には存在しない。

【0047】

本発明によるポリボロシラザンから、所望の炭ホウ素窒化ケイ素セラミックを製造することができる。従って、本発明のもう1つの対象は、炭ホウ素窒化ケイ素セラミックの製造方法であり、該方法は、ここに記載したようなモノマー、オリゴマー又はポリマーのボロシラザン化合物を不活性又はアミン含有、特にアンモニア含有雰囲気中で800 ~ 2000、有利には800 ~ 1800、更に特に有利には1000 ~ 1700、最も有利には1300 ~ 1700で焼成することを特徴とする。アミノリシスもしくはアンモノリシス及び引き続いての熱分解によりボロシラザンは炭ホウ素窒化ケイ素セラミック粉末に変換される。該セラミックは、熱分解の際にアモルファス又は少なくとも部分的に微細結晶で生成する。有利には、これはアモルファス炭ホウ素窒化ケイ素である。該セラミックは、特に高い温度安定性及び酸素に対する不活性により優れている。セラミック内部には、含有された元素は殆ど完全に均一に分布されている。アモルファス材料のSiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及び/又はBNからなる複合セラミックへの結晶化は、>1700貯蔵することにより行うことができる。このような結晶質複合セラミック内には、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及び/又はBN微細結晶は有利にはナノメートル範囲で実質的に完全に均一に分布されている。

【0048】

有利には、セラミック内にSi-N-B構造単位が存在しかつ元素Si、N、B及び場合によりCは有利には90質量%より多く、より有利には95質量%より多く含有されている。この場合、炭素含有セラミックが有利である。本発明による炭ホウ素窒化ケイ素セラミック粉末は、特に、有利には<5質量%、より有利には<2質量%、最も有利には<1質量%のその低い酸素含量で優れている。炭ホウ素窒化ケイ素セラミックの本発明による製造方法を用いると、実際に酸素不含であるセラミックを製造することができる。

【0049】

セラミック材料は、有利には構造単位C-Si-N-B及び/又はSi-N-B、特に有利には構造単位C-Si-N-B-C、特に構造単位：

【0050】

【化4】

C-Si-N-B-N-B-N-Si-C, C-Si-N-B-N-Si-N-B, Si-N-B-N-Si-N-B-C,  
Si-N-B-N-B-N-Si, Si-N-B-N-Si-N-B 及び/又は B-N-Si-N-Si-N-B

【0051】

を含有する。前記構造特徴は、理解やすくするために、線状配列であり、この場合Siはもちろん常に4個の隣接原子に、B、Nは常に3個の隣接原子にかつCはそれぞれ3又は4個の隣接原子に結合されている。しかしながら、対応する結合線は、理解しやすくするために省略してあるが、しかし当業者にはそのまま読み取ることができる。それぞれの原子に分枝鎖が登場することができる。

【0052】

有利には、B及びSiはN及び/又はCのみによって包囲されている。NとCは任意に包囲されていてもよく、この場合N-Nは有利には存在しない。

【0053】

ボロシラザン化合物とアンモニアとの反応のためには、全ての文献から公知のテトラクロルシランのアミノリシスもしくはアンモノリシス、例えば低温での固体もしくは液体アンモニアとの反応(US-A-4196178)、有機溶剤中でのガス状アンモニアとの反応(US-3959446)又は塩化水素を分解しながらの高温反応におけるアンモニアとの反応(US-A-4145224)を利用することができる。

【0054】



有利な１実施態様では、式（Ⅰ）のポリル - シリル - アミンをアンモニアと - 200 ~ + 1400 の温度でアンモノリシスし、生成した中間生成物を不活性雰囲気及び / 又はアンモニア内で 800 ~ 1400 の温度で焼成する。

【0055】

この特殊な実施態様に依存せずに、不活性雰囲気は、希ガス雰囲気、例えばアルゴン又はヘリウム雰囲気、窒素雰囲気、又は 800 ~ 1700 の反応条件下で反応パートナーとは反応しない別の不活性ガスからなる雰囲気から選択することができる。

【0056】

そうして得られる、有利にはアモルファス又は結晶質のセラミック及びその製造方法の他に、本発明はまた、モノマー、オリゴ - もしくはポリボロシラン化合物並びにアモルファス及び少なくとも部分的に結晶質のセラミック被覆の、セラミック繊維、セラミック被覆、セラミック成形体、セラミックシート及び / 又はセラミック微細構造を製造するための使用に関する。

【0057】

成形したポリボロシラン化合物は、ポリマーを溶融不能にするために、物理的又は化学的前処理、例えば硬化又は架橋にかけることができる。

【0058】

溶融不能なポリボロシラン化合物の適当な処理は、例えば DE 19530390A1 に記載されており、この場合には溶融不能な化合物はボラン - アミンアダクトと反応させることにより得られる。

【0059】

微細構造は、例えば射出成形又はリソグラフィ法により製造することができる。特に有利には、繊維の形のセラミックを製造され、これから別のセラミックのための強度又は粘靱性を高める充填材として使用することができる、例えば織物もしくは織物が製造される。

【0060】

更に、本発明によるボロシラザン化合物はまた化学的蒸着（CVD）又は物理蒸着（PVD）においても使用することができる。CVD 又は PVD により支持体を被覆することにより、セラミック被膜又は被覆を製造することができる。この場合蒸着は、従来の技術に記載されてるいように実施することができる（例えば DE 19635848 C1 参照）。

【0061】

以下に、本発明を実施例により説明する。

【0062】

例 1

メチル - トリクロロシリル - アミンの製造

4 リットルの 3 首フラスコを、250 ml のフラスコ及び冷却トラップとそれぞれコックを介して接続する。真空化した 4 リットルの 3 首フラスコにテトラクロロシラン 2 ml（18 ミリモル）を供給する。250 ml のフラスコにメチルアミン（常圧で、14 ミリモル）を充填する。テトラクロロシランが完全に蒸発すると直ちに、メチルアミンを 4 リットルのフラスコに流入させる。10 ~ 60 秒間の反応時間後に、生成物を冷却トラップ内で凝縮させる。該プロセスをしばしば任意に繰り返すことができる。その際、物質量は広い範囲にわたって変動可能である。過剰のテトラクロロシランと混合された反応生成物が清澄な液体として得られる。60 で、これは任意に保持可能であり、室温では重合が行われる。

【0063】

【外 1】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{CH}} = 2,30 \text{ ppm (s)}$ ;  $\delta_{\text{NH}} = 1,39 \text{ ppm (s)}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta = 27,2 \text{ ppm}$

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 4 】

## 例 2

ジクロロポリル - メチル - トリクロルシリル - アミンの製造

例 1 からの反応生成物 (約 0.1 モル) を、78 で乾燥 n - ヘキサン 250 ml で希釈する。トリクロロボラン 20 g (0.17 モル) を縮合させる。第一に形成されたアダクトの乳状懸濁液が形成される。反応混合物の温度を徐々にヘキサン沸点まで高める。この際、溶液は清澄になりかつ粒子状の塩沈殿物 ( $\text{Cl}_3\text{SiNH}_2\text{Me}^+\text{Cl}^-$ ) が析出する。これを濾別しかつ濾液を分留する。58 及び 11 ミリバールで、生成物 12 g (約 0.05 モル) が得られる。従って、収率は定量的である。

## 【 0 0 6 5 】

10

## 【 外 2 】

NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; TMS 又は  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ ):  $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.68$  ppm;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 37.16$  ppm;

$^{11}\text{B}$ :  $\delta = 42.8$  ppm

MS (EI):  $m/z = 245$  amu ( $\text{M}^+$ );  $244$  amu ( $\text{M}-\text{H}^+$ );  $209$  amu ( $\text{M}-\text{HCl}^+$ )

融点 : 8 - 14 °C

## 【 0 0 6 6 】

## 例 3

メチルアミンでのジクロロポリル - メチル - トリクロルシリル - アミンの架橋 メチルアミン 0.5 モルを乾燥 n - ヘキサン 200 ml 中に溶かしかつ 78 に冷却する。攪拌下に、4 時間以内にジクロロポリル - メチル - トリクロルシリル - アミン 6 g (25 ミリモル) 及び乾燥 n - ヘキサン 250 ml を滴加する。加熱後に、塩化メチルアンモニウムの沈殿物を濾別しかつヘキサンを減圧で留去する。100 ~ 300 の温度範囲内で熱処理した後に、最終的に固体のポリマー約 3 g が得られる。この際、その都度の粘度をその間にある範囲内で意図的に調整することもできる。

20

## 【 0 0 6 7 】

## 例 4

SiBCN セラミックの製造

例 3 からなるポリマーを、六方晶の窒化ホウ素からなる坩堝内で窒素流中で 300 K / h の加熱速度で 1400 に加熱する。アモルファスの黒色のセラミック粉末が得られる。

30

## 【 0 0 6 8 】

## 例 5

クロル (メチル) ポリル - メチル - トリクロルシリル - アミンの製造 例 1 からの反応生成物 (約 30 ミリモル) を、-78 で乾燥 n - ヘキサン 250 ml で希釈する。ジクロルメチルボラン 3 g (31 ミリモル) を縮合させる。第一に形成されたアダクトの乳状懸濁液が形成される。反応混合物の温度を徐々に高める。この際、溶液は清澄になりかつ粒子状の塩沈殿物 ( $\text{Cl}_3\text{SiNH}_2\text{Me}^+\text{Cl}^-$ ) が析出する。これを濾別しかつ濾液を濃縮する。生成物 3 g (約 13 ミリモル) が得られる。

40

## 【 0 0 6 9 】

## 例 6

ジクロロポリル - メチル - ジクロル (メチル) シリル - アミンの製造

4 リットルの 3 首フラスコを、250 ml のフラスコ及び冷却トラップとそれぞれコックを介して接続する。冷却トラップに乾燥 n - ヘキサン 100 ml 及び過剰のトリクロロボランを装入する。真空化した 4 リットルの 3 首フラスコにトリクロルメチルシラン 2 ml (17 ミリモル) を供給する。250 ml のフラスコにメチルアミン (常圧で 14 ミリモル) を充填する。シランが完全に蒸発すると直ちに、メチルアミンを 4 リットルのフラスコに流入させる。10 ~ 60 秒間の反応時間後に、生成物を冷却トラップ内で凝縮させる。該プロセスを 20 回繰り返す。反応混合物の温度を徐々に高める。この際、溶液は清

50

澄になりかつ粒子状の塩沈殿物 ( $\text{MeCl}_2\text{SiNH}_2\text{Me} + \text{Cl}^-$ ) が析出する。これを濾別しかつ濾液を濃縮する。生成物 9 g (約 40 ミリモル) が得られる。

【0070】

【外3】

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; TMS);  $^1\text{H}$ :  $\delta = 30,8$  ppm (N- $\text{CH}_3$ );  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,13$  ppm (Si- $\text{CH}_3$ );  
 $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 36,5$  ppm (N- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 9,2$  ppm (Si- $\text{CH}_3$ )

10

MS (EI):  $m/z = 225$  amu ( $\text{M}^+$ );  $m/z = 219$  amu ( $\text{M}-\text{H}^+$ );  $\text{M}^+\text{Z} = 187$  amu ( $\text{M}-\text{HCl}^+$ );  $m/z = 160$  amu ( $\text{SiBNCl}_3^+$ );  $\text{M}^+\text{Z} = 138$  amu ( $\text{CH}_3\text{SiBNCl}_2^+$ )

融点: -38

沸点: 0.8 kPa で 50

【0071】

例 7

メチル - トリクロル - アミンの連続的製造

反応フラスコを、それぞれ絞り弁を介してメチルアミン及びテトラクロルシランの貯蔵容器と接続する。反応混合物を連続的にポンプで排出しかつ冷却トラップ内で凍結させる。この反応制御では正確な量比は示すことはできないが、しかしアミンは常に不足量で存在することが保証されねばならない。該プロセスを、塩化メチルアンモニウム沈殿物が反応フラスコを十分に満たすまで保持することができる。

20

【0072】

例 8

メチル - トリクロルシリル - アミン及びトリクロルボランからなるアダクトの連続的製造

メチル - トリクロルシリル - アミンを、メチルアミン及び常圧で蒸発したテトラクロルシランを調節可能な絞り弁を通して一緒に連続的に真空化される反応管に流入させることにより製造する。メチルアミンのテトラクロルシランに対する物質質量比をガス流量測定器を用いて測定し、そうして、1:0.5 ~ 1:0.8 になるように調整する。反応管を理想的には外部から水で冷却する。反応管内の壁部に結晶質の塩化メチルアンモニウムが硬質の層として析出する。

30

【0073】

反応管の後方で、もう 1 つの絞り弁を通して連続的にトリクロルボランを僅かに過剰で流入させる。メチル - トリクロルシリル - アミン及びトリクロルボランからなるアダクトが、定量的収率で無色の沈殿物として形成される。典型的な実験制御で、5 ~ 8 時間以内でテトラクロルシラン約 700 g、メチルアミン約 100 g 及びトリクロルボランが反応せしめられる。

【0074】

40

例 9

ジクロルボリル - メチル - トリクロルシリル - アミンの合成

溶剤を用いない変更例:

メチル - トリクロルシリル - アミン及びトリクロルボランからなるアダクト (例 8 からの生成物) 100 g を、アルゴン雰囲気中で 70 に加熱する。その際、形成されたトリクロルボランを留去する。ジクロルボリル - メチル - トリクロルシリル - アミン及び塩  $\text{Cl}_3\text{SiNH}_2\text{Me}^+\text{Cl}^-$  からなる混合物が残留する。高真空で、ジクロルボリル - メチル - トリクロルシリル - アミンを不揮発性の塩から分留することができる。

【0075】

溶剤を用いた変更例:

50

メチル - トリクロルシリル - アミン及びトリクロルボランからなるアダクト（例 8 から  
の生成物）100 g を、乾燥 n - ヘキサン 500 ml 中に懸濁させる。該懸濁液を、還流  
下に 30 分間沸騰させる。その際、乳状の懸濁液から粒子状の塩沈殿物（ $\text{Cl}_3\text{SiNH}_2\text{Me}^+\text{Cl}^-$ ）を有する清澄な溶液が形成され、かつ形成されたトリクロルボランを留  
去する。塩沈殿物を濾別しかつ溶剤の留去後に、ジクロルボリル - メチル - トリクロルシ  
リル - アミン 43 g が残留する。該反応生成物は、既に例 2 で特性を決定した。

## フロントページの続き

- (72)発明者 マティアス クロシエル  
ドイツ連邦共和国 ボン ベルクホーフェナー シュトラーセ 5 6  
(72)発明者 マルティン ヤンセン  
ドイツ連邦共和国 レオンベルク ベルクハルデ 1 8 / 1

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 1 2 4 8 1 2 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 1 1 0 0 1 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 3 2 0 3 5 6 ( J P , A )  
Inorganic Chemistry , Vol.19, No.3 , p.755-758 (1980).  
Chemische Berichte , Vol.110, No.8 , p.2790-2801 (1977).  
Zeitschrift fuer Naturforschung B: Chemical Sciences , Vol.42, No.5 , p.525-535 (1987).  
Chemische Berichte , Vol.121, No.6 , p.1045-1057 (1988).

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 7 F 1 / 0 0 - 7 / 3 0  
C 0 7 F 1 9 / 0 0  
C 0 1 B 2 1 / 0 8 2  
C 0 1 B 3 5 / 0 8  
C 0 4 B 3 5 / 5 6 - 3 5 / 5 9 9  
C 0 4 B 3 5 / 6 2 6  
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2  
C 0 8 G 7 9 / 0 8  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )