

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/142161 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/06 (2006.01) C08G 77/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059082
- (22) 国際出願日: 2009年5月15日(15.05.2009)
- (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 2008-131899 2008年5月20日(20.05.2008) JP
特願 2008-137429 2008年5月27日(27.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (Nippon Soda Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2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): 大畑 公彦 (OOHATA Kimihiko). 山崎 悟 (YAMAZAKI Satoru). 安原 正道 (YASUHARA Masamichi). 河内 淳一 (KAWACHI Jyunichi).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (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, 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, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), ヨーロッパ (AT, BE, BG, 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).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYSILANE COMPOUND

(54) 発明の名称: ポリシラン化合物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a process in which any byproduct (e.g., an alkali metal salt, an alkali earth metal salt) can be removed efficiently, and by which highly pure polydimethylsilane or polydiphenylsilane can be produced readily. Dimethyldichlorosilane or diphenyldichlorosilane is reacted with an alkali metal and/or an alkali earth metal (e.g., metal sodium, metal magnesium) in an organic solvent (e.g., toluene) to produce crude polydimethylsilane or crude polydiphenylsilane. A methanol solution having a surfactant (e.g., an ether ester type nonionic surfactant, an alkylbenzene sulfonate salt) dissolved therein is added to the crude polydimethylsilane or the crude polydiphenylsilane to deactivate any remaining alkali metal or alkali earth metal. The resulting solution is washed with water in the presence of a surfactant. In this manner, highly pure polydimethylsilane or polydiphenylsilane can be produced while removing any alkali metal salt, any alkali earth metal salt or the like efficiently.

(57) 要約: アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の副生物を効率的に除去でき、高純度のポリジメチルシランやポリジフェニルシランを容易に製造する方法を提供する。ジメチルジクロロシランまたはジフェニルジクロロシランと、金属ナトリウムや金属マグネシウムなどのアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属とを、トルエンなどの有機溶媒中で反応させて粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを得、該粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランにエーテルエステル型非イオン界面活性剤やアルキルベンゼンスルホン酸塩などの界面活性剤を溶解したメタノールを添加して残存するアルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させ、次いで界面活性剤の存在下に水洗浄することによって、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を効率的に除去し、高純度のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを得る。

WO 2009/142161 A1

明 細 書

発明の名称：ポリシラン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の副生物を効率的に除去でき、高純度のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを容易に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ポリシラン化合物は、炭化ケイ素材料の前駆体、光・電子機能材料として種々の応用が検討され、例えば、有機感光体、光導波路、光メモリーなどへの利用が提案されている。ポリシラン化合物の合成法として、オルガノクロロシラン化合物を有機溶媒中でアルカリ金属に接触反応させるウルツカップリング法が知られている（非特許文献1および非特許文献2）。また、このウルツカップリング法を適用したポリジメチルシランの製造法として、例えば、特許文献1および特許文献2には、キシレン中で金属ナトリウムを溶解・分散させ、そこにジメチルジクロロシランを滴下し、10時間の加熱還流を行う方法が開示されている。

[0003] このようなウルツカップリング反応を進行させるためにアルカリ金属が添加される。そのために反応生成物である粗ポリシラン化合物中に接触反応により生じたアルカリ金属塩、失活したアルカリ金属、および未反応モノマーが残存することになる。接触反応により生じたアルカリ金属塩、失活したアルカリ金属、および未反応モノマーを反応生成物中から除去する方法として、反応器内に水を加えて、これらを水溶化させ、ポリシラン化合物を含む有機溶媒相を分液し、精製する方法が知られている。また、上記特許文献1および特許文献2では、反応によって生成した黒紫色の沈殿物をろ過し、メタノールで未反応金属ナトリウムを分解し、次いで水洗浄、乾燥して白色のポリシラン化合物を得る方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許 1 3 6 2 5 5 3 号公報

特許文献2：日本国特開昭 5 4 - 6 5 7 9 9 号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Chem. Soc., Vol. 125 (1924), p. 2291

非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., Vol. 71 (1949), p. 963

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ジメチルジクロロシランまたはジフェニルジクロロシランとアルカリ金属との有機溶媒中での接触反応により得られるポリジメチルシランあるいはポリジフェニルシランは通常有機溶媒に不溶の結晶であり、加熱しても融解せずに分解する性質をもつ。さらにポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランは高撥水性を有するため、副生アルカリ金属塩類を水で洗浄しようとしても、水面にポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランが浮いてしまい、水との接触効率が非常に悪い。そのために、水洗浄時に多量の水を用いるか、水洗浄回数を多くしなければ、アルカリ金属塩等の副生物を十分に取り除くことができなかった。

アルカリ金属イオンが残存したポリシラン化合物を炭化ケイ素材料の前駆体として使用すると、加熱処理で使用される熱分解槽を腐食させる恐れがあり、光導波路電子材料の用途においては伝播損失等を引き起こす恐れがある。さらに、未反応アルカリ金属が残存していると、濾過時に水分や湿気によって、発火する恐れもある。

本発明の目的は、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の副生物を効率的に除去でき、高純度のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを容易に製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、ジメチルジクロロシランまたはジフェニルジクロロシラン（以下、これら化合物をまとめて原料ジクロロシラン化合物という）とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを有機溶媒中で反応させて粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを得、該粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシラン中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させ、次いで粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを界面活性剤の存在下に水洗浄することによって、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の副生物の残存量が少ない高純度のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを、少ない水洗浄回数で容易に製造できることを見出した。本発明はこの知見に基づいてさらに検討した結果完成したものである。

発明の効果

[0008] 本発明の製造方法によって、高収率で、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の副生物の残存量が低く、純度が高いポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを容易に得ることができる。得られたポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランは、炭化ケイ素材料の前駆体、有機感光体、光導波路、光メモリーなどの光・電子機能材料として好適である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの製造方法は、原料ジクロロシラン化合物とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを有機溶媒中で反応させて粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを得、該粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシラン中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させ、次いで粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを界面活性剤の存在下に水洗浄する工程を含むものである。

[0010] 本発明に用いられるアルカリ金属としては、リチウム単体、ナトリウム単体、カリウム単体、またはそれらの合金が挙げられる。これらのうち特にナトリウム単体が好ましい。本発明に用いられるアルカリ土類金属としては、

マグネシウム単体、カルシウム単体、バリウム単体、ストロンチウム単体、またはそれらの合金が挙げられる。これらのうちマグネシウム単体が好ましい。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の使用量は、原料ジクロロシラン化合物に対して理論量より若干過剰量である。具体的にはアルカリ金属の場合は、2.0～2.4モル当量が好ましく、2.1～2.2モル当量が特に好ましく、アルカリ土類金属の場合は、1.0～1.2モル当量が好ましく、1.05～1.1モル当量が特に好ましい。使用量がアルカリ金属の場合には2.0モル当量、アルカリ土類金属の場合には1.0モル当量より少ない場合、反応速度が低下し、反応に必要な時間が長くなる傾向になる。また、使用量がアルカリ金属の場合には2.4モル当量、アルカリ土類金属の場合には1.2モル当量よりも多い場合、反応生成物中に残るアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属が多くなり、除去工程に要する時間が長くなる傾向になる。

[0011] 反応に用いる有機溶媒として、具体的にはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。

[0012] 原料ジクロロシラン化合物とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属との反応温度は特に限定されないが、98℃～溶媒還流温度で行うことが好ましい。反応は窒素などの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、常圧下、または加圧下で行うことができる。

該反応方法は特に限定されないが、具体的には、まず前記有機溶媒にアル

カリ金属および／またはアルカリ土類金属を分散させ、そして、これに攪拌下、原料ジクロロシラン化合物を滴下して、反応を行わせることが好ましい。

反応を完結させるために、原料ジクロロシラン化合物の滴下終了後、前記反応温度で1～24時間攪拌を継続することが好ましく、1～12時間攪拌を継続することがより好ましい。

[0013] 上記反応によって原料ジクロロシラン化合物が重縮合して、粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランが有機溶媒に分散した液が得られる。この分散液を冷却する。通常40～80℃に冷却する。冷却後、粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシラン中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させるために、通常、アルコールが用いられる。例えば、前記粗ポリジメチルシラン分散液または粗ポリジフェニルシラン分散液にアルコールを添加することによって、または前記粗ポリジメチルシラン分散液または粗ポリジフェニルシラン分散液をアルコールに添加することによって、アルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させることができる。使用するアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、2-メチルプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール等が挙げられ、これらのうちメタノールが好ましい。使用するアルコールの量は、残存するアルカリ金属またはアルカリ土類金属のモル数に対して、アルカリ金属の場合は等モル、アルカリ土類金属の場合は2倍モル、またはそれ以上のモル数のアルコールであれば特に制限されない。具体的には、金属ナトリウムをジメチルジクロロシランまたはジフェニルジクロロシランに対して2.1モル当量使用した場合、アルコールを0.1～0.5モル当量使用することが好ましく、さらに0.2～0.3モル当量を使用することがさらに好ましい。

[0014] 次いで、失活後の液に水を添加して加水分解することができる。用いる水の量は、加水分解およびポリマーが分散するのに十分な量であれば特に限定

されない。

[0015] このアルカリ金属およびアルカリ土類金属の失活および加水分解の工程では、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の失活に用いるアルコールに界面活性剤を溶解させておくことおよび／または加水分解に用いる水に界面活性剤を溶解させておくことが好ましい。この界面活性剤によって、粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランの分散性が高まり、後述する水洗浄における水との接触効率が高まる。

[0016] 本発明に用いられる界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、 α -オレフィンスルホン酸塩、モノアルキルリン酸エステル塩、アルカンスルホン酸塩などが挙げられる。

カチオン界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、アルキルアミノオキシド、アルキルベタイン、アルキルカルボキシベタイン、アルキルアミノ脂肪酸塩などが挙げられる。

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、アルキルグルコシド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドなどが挙げられる。

これらのうち、アニオン界面活性剤またはノニオン界面活性剤が好ましく、ノニオン界面活性剤がより好ましい。ノニオン界面活性剤中に含まれるアルキル鎖は $C_8 \sim C_{20}$ の範囲の炭素鎖が好ましく、分岐していても良い。ノニオン界面活性剤の中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルであるポリオキシエチレンプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレ

ンアルキルフェニルエーテルが好ましい。

- [0017] 本発明に用いられる界面活性剤は、HLBによって特に制限されないが、HLBが高いものが好ましい。具体的にはHLBが5～20であることが好ましく、10～15であることがより好ましく、さらに12～15であることがより好ましい。また本発明に用いられる界面活性剤は曇点によって特に制限されないが、具体的には曇点が0～100℃のものが好ましく、20～95℃のものがより好ましい。さらに曇点が水洗浄時の水温の近辺にあることが好ましく、具体的には水洗浄時の温度よりも10℃低い温度から10℃高い温度範囲が好ましく、さらに5℃低い温度から5℃高い温度範囲がより好ましい。
- [0018] 界面活性剤の添加量は、原料として用いるジメチルジクロロシラン129質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.6～8質量部であり、原料として用いるジフェニルジクロロシラン253質量部に対して好ましくは0.2～40質量部、より好ましくは1～20質量部である。界面活性剤の量が少なすぎると結晶が浮き上がりやすく、洗浄効果が低下傾向になる。界面活性剤を多く入れてもよいが、効果が飽和するので経済的で無い。
- [0019] 前記加水分解によって反応生成物が固化しスラリーになる。該界面活性剤を含有するスラリーを水で洗浄する。水の添加は、有機溶媒を除去した後に行ってもよいし、有機溶媒を除去している最中に行ってもよいし、または有機溶媒を除去する前に行ってもよい。反応生成物の粘度が低くなり攪拌動力が低くすむという観点から、有機溶媒を除去している最中または有機溶媒を除去する前に水の添加を行うのが好ましい。なお、有機溶媒の除去法は特に限定されず、例えば、蒸留、蒸発などが挙げられる。
- [0020] 水洗浄においては、常温の水を添加して加温するか、温水を添加することが好ましい。洗浄時の水温は好ましくは25℃以上、より好ましくは40～80℃である。なお、水洗浄に用いた水は、デカンテーション、ろ過などの公知の固液分離操作によって除くことができる。水洗浄の回数は特に制限さ

れず、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の副生成物の除去状況に応じて適宜選択できる。

[0021] 水洗浄の完了したポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランをろ過等によって液から分離し、乾燥する。分離後のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを乾燥する前にアルコールや芳香族炭化水素などの有機溶媒を用いて、添加した界面活性剤を溶出除去することができる。

[0022] 本発明の製造方法によって得られたポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランは、通常、有機溶媒および酸・アルカリに不溶となる。本発明の製造方法によって得られるポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの分子量は、特に制限されない。用途に応じて適切な分子量のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを本発明の製造方法によって製造できる。例えば、「有機ケイ素ポリマーの開発」（櫻井英樹監修、第106頁、（株）シーエムシー出版）には、数平均分子量2580、重量平均分子量4650のポリジメチルシランが記載されており、本発明の製造方法によってもこの程度の分子量のポリジメチルシランを製造できる。なお、ポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの分子量は超高温GPCによって求めることができる。

実施例

[0023] 次に、実施例を示して本発明をより詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0024] 実施例 1

モーター攪拌機、温度計、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた4つ口フラスコの内部を窒素置換した。該フラスコに、金属ナトリウム24質量部（1.05mol部）、およびトルエン62質量部（比重：0.867）を仕込み、110℃以上に加熱して金属ナトリウムを融解させた。激しく攪拌して融解した金属ナトリウムを分散させた。還流状態を維持したまま、ジメチルジクロロシラン64.5質量部（0.5mol部）を8時間掛けてフラスコに滴下した。内容物は徐々に黒紫色に変色した。滴下終了後、攪拌下、

還流状態を8時間保持した。黒紫色のスラリーが得られた。

[0025] 該スラリーを40°Cに冷やした。次いでノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65°C（ニューカルゲン D-1110DIR 竹本油脂社製））0.4質量部を溶解したメタノール3.2質量部（0.1mol部）をゆっくり滴下した。スラリー中の残存アルカリ金属がメチラートになり、失活した。これに、水を添加したところ、加水分解反応が起き、流動性が徐々に低下し、紫色の塊となった。この反応混合物をゆっくりと攪拌しながら加熱してトルエン/水を留去すると、固化していた塊は白色に変化しながら徐々にほぐれ、スラリー化した。

[0026] このスラリーを減圧ろ過し、反応副生物であるアルカリ金属塩等を含む水相を排出した。分離した固形分に、40°Cの温水100質量部を加え、30分間攪拌した。減圧ろ過し、固形分を得た。この水洗浄操作を合計5回行った。引き続き、この水洗浄操作の要領でメタノール47.58質量部（比重：0.793）による洗浄を3回、トルエン52.0質量部（比重：0.867）による洗浄を3回行った。得られた固形分をろ過装置から取り出し、乾燥した。白色のポリジメチルシラン25質量部（収率86%）が得られた。ポリジメチルシラン中に残存する塩化ナトリウム含量は100ppm以下であった。

[0027] 実施例2

ノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65°C（ニューカルゲン D-1110DIR 竹本油脂社製））のメタノール溶液を滴下する代わりに、メタノール3.2質量部（0.1mol部）を30分間かけて滴下し、次いでノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65°C（ニューカルゲン D-1110DIR 竹本油脂社製））の5%水溶液13質量部を30分間かけて滴下し、水洗浄操作を合計20回行った他は実施例1と同じ方法で、ポリジメチルシランを得た。収率は85%であった。

実施例2では、ノニオン界面活性剤の5%水溶液を滴下している最中に反

応混合物が徐々に固化した。また、水洗浄時に少量の結晶が浮き上がっていたが、ポリジメチルシラン中の塩化ナトリウム含量は約100ppmであった。

[0028] 比較例 1

ノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65°C（ニューカルゲン D-1110DIR 竹本油脂社製））の5%水溶液の滴下を行わなかった他は実施例2と同じ方法でポリジメチルシランを得た。収率は88%であった。ポリジメチルシラン中の塩化ナトリウム含量は800ppm以上であった。

[0029] 実施例 3

実施例2で用いられたノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65°C（ニューカルゲン D-1110DIR 竹本油脂社製））の5%水溶液を、ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレングリコールエステル、HLB=5.5（アデカノールNK-3、（株）ADEKA製））の5%水溶液に替えた他は実施例2と同じ方法で、ポリジメチルシランを得た。収率は84%であった。8回目以降の水洗浄では結晶が水面に浮き上がっていたが、ポリジメチルシラン中の塩化ナトリウム含量は約100ppmであった。

[0030] 実施例 4

実施例2で用いられたノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65°C（ニューカルゲン D-1110DIR 竹本油脂社製））の5%水溶液を、ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレングリコールエステル、HLB=9.0（アデカノールNK-4、（株）ADEKA製））の5%水溶液に替えた他は実施例2と同じ方法で、ポリジメチルシランを得た。収率は80%であった。8回目以降の水洗浄では結晶が水面に浮き上がっていたが、ポリジメチルシラン中の塩化ナトリウム含量は約100ppmであった。

[0031] 実施例 5

実施例2で用いられたノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65℃（ニューカルゲン D-1110 DIR 竹本油脂社製））の5%水溶液を、ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、HLB=13.5、曇点65℃（Triton X-100, UCC and Plastic社製））の5%水溶液に替えた他は実施例2と同じ方法で、ポリジメチルシランを得た。水洗浄時の分散性は非常に良く、結晶が水面に浮き上がることはなかった。ポリジメチルシラン中の塩化ナトリウム含量は100ppm以下であった。収率は80%であった。

[0032] 実施例6

実施例2で用いられたノニオン界面活性剤（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB=14.1、曇点65℃（ニューカルゲン D-1110 DIR 竹本油脂社製））の5%水溶液を、アニオン界面活性剤（ノードデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（テイカパワー LN2050D、テイカ社製））の5%水溶液に替えた他は実施例2と同じ方法で、ポリジメチルシランを得た。収率は80%であった。ただし、水洗浄時の分散性は低く、攪拌を停止すると固形分は上部に分離した。8回目以降の水洗浄では結晶が水面に浮き上がっていたが、ポリジメチルシラン中の塩化ナトリウム含量は約100ppmであった。

[0033] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2008年5月20日出願の日本特許出願（特願2008-131899）および2008年5月27日出願の日本特許出願（特願2008-137429）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0034] 本発明の製造方法によって得られたポリジメチルシランまたはポリジフェ

ニルシランは、炭化ケイ素材料の前駆体、有機感光体、光導波路、光メモリーなどの光・電子機能材料として好適である。また、本発明の製造方法によって得られたポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランは、セラミックス原料、導電材料、光関連材料（レジスト材料）にも利用できる。

[0035] 例えば、本発明の製造方法によって得られたポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランを、溶融紡糸、不融化、熱処理（焼成）することによって、または本発明の製造方法によって得られたポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランと熱分解消失性樹脂とをブレンドし、そのブレンド物を溶融紡糸、不融化、熱処理（焼成）することによって、低温から高温まで引張強さや弾性率に変化がなく、耐酸化性に優れており、また金属との反応性も極めて低い、細径の炭化ケイ素繊維を得ることができる。この炭化ケイ素繊維は、樹脂やセラミックスや金属などと複合して耐熱性や機械的強度に優れた複合材料として、ディーゼルエンジンの排気ガスフィルターなどに用いられる触媒担体に、利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ジメチルジクロロシランまたはジフェニルジクロロシランとアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを有機溶媒中で反応させて粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを得、該粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシラン中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属を失活させ、次いで粗ポリジメチルシランまたは粗ポリジフェニルシランを界面活性剤の存在下に水洗浄する工程を含むポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの製造方法。
- [請求項2] アルカリ金属およびアルカリ土類金属の失活が、界面活性剤を溶解したアルコールを用いて行われる、請求項1に記載のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの製造方法。
- [請求項3] 界面活性剤がアニオン界面活性剤またはノニオン界面活性剤である請求項1または2に記載のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの製造方法。
- [請求項4] 界面活性剤がノニオン界面活性剤である請求項3に記載のポリジメチルシランまたはポリジフェニルシランの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/059082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/06(2006.01) i, C08G77/60(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)
C08G77/00-77/62

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), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-237177 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2007-77197 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 29 March, 2007 (29.03.07), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 5-65345 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; examples & US 5159043 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 August, 2009 (03.08.09)	Date of mailing of the international search report 18 August, 2009 (18.08.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-309954 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 10-231365 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; examples & US 5905139 A	1-4
A	JP 11-199675 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; examples & US 6114500 A	1-4
A	JP 11-12362 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2005-281518 A (Tri-Chemical Lab., Inc.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims; examples & US 2005/0222359 A1	1-4
A	JP 63-161025 A (Dow Corning Ltd.), 04 July, 1988 (04.07.88), Claims; examples & US 4808685 A & GB 8629594 A & DE 3741947 A	1-4
A	JP 6-329807 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29.11.94), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2001-122972 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2003-26808 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/06(2006.01)i, C08G77/60(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 (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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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
A	JP 10-237177 A (日本ユニカー株式会社) 1998.09.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-77197 A (大阪瓦斯株式会社) 2007.03.29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 5-65345 A (信越化学工業株式会社) 1993.03.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 5159043 A	1-4

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、一般的な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

03.08.2009

国際調査報告の発送日

18.08.2009

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)

吉備永 秀彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

3972

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
A	JP 9-309954 A (信越化学工業株式会社) 1997. 12. 02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 10-231365 A (信越化学工業株式会社) 1998. 09. 02, 特許請求の範囲、実施例 & US 5905139 A	1 - 4
A	JP 11-199675 A (信越化学工業株式会社) 1999. 07. 27, 特許請求の範囲、実施例 & US 6114500 A	1 - 4
A	JP 11-12362 A (住友化学工業株式会社) 1999. 01. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2005-281518 A (株式会社トリケミカル研究所) 2005. 10. 13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0222359 A1	1 - 4
A	JP 63-161025 A (ダウ・コーニング・リミテッド) 1988. 07. 04, 特許請求の範囲、実施例 & US 4808685 A & GB 8629594 A & DE 3741947 A	1 - 4
A	JP 6-329807 A (信越化学工業株式会社) 1994. 11. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2001-122972 A (大阪瓦斯株式会社) 2001. 05. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2003-26808 A (信越化学工業株式会社) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4