(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-524744
(P2017-524744A)
(43)公表日　平成29年8月31日(2017.8.31)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C08G 77/60 (2006.01)	C08G 77/60	4J246

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2016-556258 (P2016-556258)
(86)(22)出願日　平成26年6月28日 (2014.6.28)
(85)翻訳文提出日　平成28年9月8日 (2016.9.8)
(86)国際出願番号　PCT/CN2014/081063
(87)国際公開番号　WO2015/196491
(87)国際公開日　平成27年12月30日 (2015.12.30)

(71)出願人　506281853
中国科学院化学研究所
中華人民共和国北京市海淀区中▲関▼村北一街２号
(74)代理人　110000338
特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
(72)発明者　李永明
中華人民共和国１００１９０北京市海淀中関村北一街２号
(72)発明者　楊瀟淦
中華人民共和国１００１９０北京市海淀中関村北一街２号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリカルボシランの触媒による転位の製造方法

(57)【要約】
本発明は、微量（1wt%未満）のホウ素含有触媒の触媒作用で、環状シラン化合物または鎖状ポリシランの裂解―転位によりポリカルボシランを製造し得る方法であり、ポリジメチルシラン（polydimethylsilane、PDMS）またはその熱分解物、即ち、液体のシラン―カルボシラン化合物（LPS）を原料とし、1wt%（前記原料の用量に対して）未満のホウ素含有触媒を添加し、その後、常圧または高圧条件で徐々に反応温度まで昇温させ熱分解/転位反応を行い、固体で、やや高いセラミック生成率を有するポリカルボシラン（PCS）を獲得する。本発明は、反応時間が短く、合成率が高く、生成物の品質が高く、設備がシンプルで、操作が安全な方法である。製造されたポリカルボシランは、SiC前駆体ポリマーであり、SiC繊維とSiC基複合材料の製造に用いることができる。

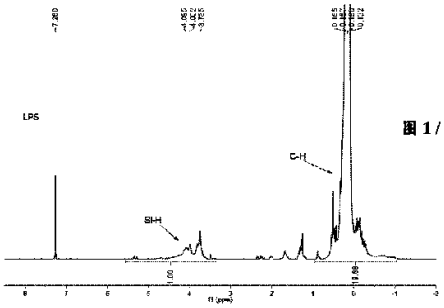


図 1 / Fig. 1

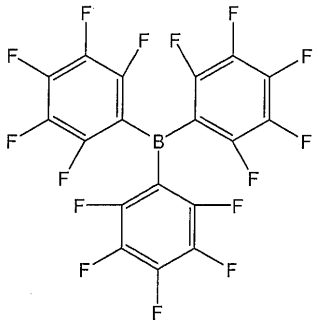
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリジメチルシラン（polydimethylsilane、PDMSと表記）またはその熱分解生成物、即ち、液体のシラン－カルボシラン化合物（LPSと表記）を原料とし、1wt％未満（前記原料の用量に対して）のホウ素含有触媒を添加し、その後、常圧または高圧条件で徐々に反応温度まで昇温させ熱分解/転位反応を行い、固体で、かつやや高いセラミック生成率を有するポリカルボシラン（PCS）を製造し得るポリカルボシランの製造方法。
【請求項２】
前記反応温度は、365～400℃であり、好ましくは、375～395℃であることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。
好ましくは、保温反応時間は1～10ｈであり、常圧の場合は4～6hが好ましく、高圧の場合は2～4hが好ましい。
好ましくは、前記PDMSは、粉末である。
更に好ましくは、前記反応は、窒素ガスまたはアルゴンガス保護で行う。
特に好ましくは、前記触媒の用量は、0.5wt％未満であることが好ましく、0.05－0.3wt％であることが更に好ましく、0.1～0.2wt％であることが特に好ましい。
【請求項３】
具体的に以下のステップを含むことを特徴とする請求項１または２に記載の製造方法：
（１）PDMS粉末または液体LPSを常圧または高圧熱分解－転位合成装置中に投入し、窒素ガスまたはアルゴンガスを通して保護する；
（２）攪拌しながら、ホウ素含有触媒を合成装置中に添加し、前記ホウ素含有触媒の用量は1wt％（PDMSまたはLPSの質量に対して）未満である；
（３）温度プログラムを365～400℃まで昇温させ、1～10h保温しながら反応させ、PCSを獲得する。
【請求項４】
具体的に以下のステップを含むことを特徴とする請求項３に記載の製造方法。
（１）PDMS粉末または液体LPSを常圧または高圧熱分解－転位合成装置中に投入し、窒素ガスまたはアルゴンガスを通して保護する；
（２）攪拌しながら、ホウ素含有触媒を合成装置中に添加し、前記ホウ素含有触媒の用量は1wt％（PDMSまたはLPSの質量に対して）未満である；
（３）温度プログラムを365～400℃まで昇温させ、1～10h保温しながら反応させ、室温まで冷却させる；
（４）外部に蒸留装置を接続し、粗生成物を常圧で350～400℃まで加熱し、蒸留による低分子除去を行い、室温まで冷却させ本発明の薄い黄色いガラス状のPCS生成物を獲得する。
【請求項５】
前記ステップ(2)の触媒用量は、好ましくは、0.5wt％未満であり、更に好ましくは、0.05～0.3wt％であり、特に好ましくは、0.1～0.2wt％であることを特徴とする請求項３または４に記載の製造方法。
【請求項６】
前記ステップ（3）の温度プログラムを375～395℃まで昇温させるを特徴とする請求項３～５の何れか一項に記載の製造方法。好ましくは、前記保温反応時間は、常圧の場合は4～6hが好ましく、高圧の場合は2～4ｈが好ましい。
【請求項７】
前記ホウ素含有触媒は以下の式(1)が示す化合物またはそれとエーテル・水との錯体から選ばれる一種であることを特徴とする請求項１～６の何れか一項に記載の製造方法。
$B(C_6R_5)_3$ （1）
其のうち、各Rは、各自独立的にH、ハロゲンまたは低級アルキル基から選ばれる。好ましくは、各Rは、各自独立的にH、F、Cl、Br、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、またはｔ－ブチル基から選ばれる。更に好

ましくは、各Rは、各自独立的にF、ClまたはBrから選ばれる。特に好ましくは、前記Rは、Fから選ばれる。

【請求項８】

前記ホウ素含有触媒は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン（$B(C_6F_5)_3$）またはそれとエーテル・水との錯体から選ばれる一種であり、前記エーテルまたは水の錯体は、例えば$B(C_6F_5)_3{*}H_2O$、$B(C_6F_5)_3{*}Et_2O$、$B(C_6F_5)_3{*}CH_3OCH_2CH_2OCH_3$であることを特徴とする請求項７に記載の製造方法。更に好ましくは、前記ホウ素含有触媒は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン（$B(C_6F_5)_3$）である。即ち、

【化１】



。

【請求項９】

SiC繊維またはSiC複合材料の製造に用いることが出来る請求項１～８の何れか一項に記載の製造方法により獲得したポリカルボシラン生成物の応用。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【０００１】

［技術分野］

本発明は、炭化珪素セラミック前駆体ポリマーの合成方法に関するものであり、特に、固体ポリジメチルシラン（polydimethylsilane、PDMS）、またはその裂解物の熱分解－転位によりポリカルボシランに触媒合成する方法に関するものである。

［背景技術］

セラミック基複合材料（CMC）は、航空、航空宇宙、兵器、船舶、装甲防護、及び高速ブレーキ等の分野でキーテクノロジであり、幅広く応用されている。炭化珪素（SiC）基複合材料は、耐高温、高強度、高弾性、低密度、熱膨張係数スモール等の一連の利点を有するため、新たな戦略性耐熱構造材料となっている。

【０００２】

炭化珪素セラミック前駆体ポリマーは、炭化珪素繊維と、PIP法による炭化珪素基複合材料とを製造するマトリックス樹脂である。炭化珪素基は、耐高温接着、ジョイント及び多相セラミック製造等の分野で重要な原材料として、超極細セラミック粉末、炭化珪素繊維と塗装層、炭化珪素セラミック、シリコンベース先端多相セラミック、耐高温樹脂などゼロ次元から三次元までの一連のハイテック材料を製造するこどが出来る。

【０００３】

日本のYajimaが発明したポリジメチルシラン（PDMS）の高温裂解－転位（約450～約470℃）によるポリカルボシラン（PCS）は、今国内外で一番成熟した技術であり、最大の使用量を誇る炭化珪素セラミック前駆体ポリマーであり、今現在、唯一商品化された連続炭化珪素繊維用前駆体でもある。高圧転位と常圧転位とは、国内外でポリジメチルシランの高温転位によってポリカルボシランを製造する主要な方法である。高圧法の合成率は高いもので、一般的に45％～60％であり、生成物の品質もよいが、高圧法は、その設備に対する要求が高いだけではなく、装置の維持とメンテナンスに対する要求も高いため、投資が大きく、コストが高い。常圧法合成は、時間が長く、合成率が低いもので、一般的に30％

～42％であるため、常圧法も同様にコストが高い問題を抱えている。

【０００４】

反応時間を短縮し、合成率を高め、反応温度を低下することは、PCSの常圧製造技術の主要な研究方向である。既に、高温常圧転位によるポリカルボシランを製造する際、触媒の添加は、合成時間を短縮し、合成率を高める効果がある研究結果が報告されている。例え、日本のY．HasegawaとK．Okamuraにより、3～5ｗｔ％のポリボロシロキサンを触媒として添加した場合、反応温度は350℃まで下げられ、350℃で10h反応した後、その生産性は50％以上に達することを報告されている。しかし、生成物中のOの含有量はやや高く、Si-H結合の含有量はやや低く、Si-Si結合の含有量はやや高い（11～14％）であり、セラミックの生産性は低く、保存安定性がよくなく、かつ、紡糸できない。ホウ酸ブチルエステル$B(OBu)_3$などのホウ素－酸素触媒を投入しても似たような欠点が存在する。MCl_3（M=Al、Mn、Ti、V）ハロゲン触媒を投入した場合は、有害の塩素イオンが持ち込まれ、かつ生成物であるセラミックの生産性が低くなる。特許CN10258535Aでは、比表面積が大きい酸化アルミニウム、酸化アルミニウム・シリコン、酸化シリコン・チタニウム、又は酸化アルミニウム・シリコン・チタニウムを触媒として触媒－転位を行う場合、ポリカルボシランの合成収率は56～72％に達しているが、当方法において、反応温度を460℃とする必要もある。韓国のDong-Pyo Kimより、珪酸アルミニウム分子ふるいを固体酸触媒とする場合、高圧法の温度と圧力とを著しく引き下げることを報告されている。

【０００５】

上記に基づき、既存の熱分解－転位によるポリカルボシランの製造方法のうち、常圧法も高圧法も、反応時間の短縮・高収率・反応温度の低温化・製品の高品質化を同時に実現し製造コストを著しく引き下げるという目標を、実現できてない。

［発明内容］

本発明は、上記の既存技術が抱えている問題を解決し、反応時間は短く、反応温度は低く、合成率は高く、合成生成物の品質は高く、製造設備はシンプル、かつ既存製造技術と完全に適合し、安全性の高いポリカルボシランの製造方法を提供することを目的とする。

【０００６】

本発明の目的は、以下の技術案を通じて実現する。

【０００７】

ポリジメチルシラン（PDMS）またはその熱分解物、即ち液体のシラン-カルボシラン化合物（LPS）を原料とし、1wt％（上記原料の用量に対し）未満のホウ素含有触媒を投入してから、常圧または高圧条件で徐々に温度を反応温度まで昇温させ熱分解－転位反応を行い、固体のセラミック生成率の高いポリカルボシラン（PCS）を製造し得るポリカルボシランの製造方法である。

【０００８】

本発明に基づき、上記反応温度は、365～400℃であり、好ましくは375～395℃である。

【０００９】

本発明に基づき、上記熱分解－転位反応は、保温反応であり、反応時間は1～10hであり、常圧の場合は、4～6hが好ましく、高圧の場合は、2～4hが好ましい。

【００１０】

本発明に基づき、上記PDMSは粉末である。

【００１１】

本発明に基づき、上記反応は、窒素ガスまたはアルゴンガスの保護で行う。

【００１２】

本発明に基づき、上記触媒の用量は好ましくは0.5wt％未満とし、更に好ましくは0.05－0.3wt%とし，特に好ましくは0.1-0.2wt%とする。

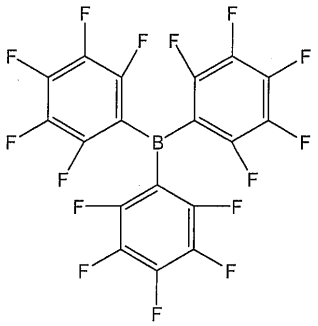
【００１３】

本発明に基づき、上記製造方法は具体的に以下のステップを含む。

（１）PDMS粉末または液体LPSを、常圧または高圧熱分解－転位合成装置に投入し、アル

ゴンガスを通して保護する。
（２）攪拌しながら、ホウ素含有触媒を合成装置内に投入し、上記ホウ素含有触媒の用量は、1wt％未満である（PDMSまたはLPSの質量に対して）。
（３）温度プログラムを365～400℃まで昇温させ、1～10h保温しながら反応させ、PCSが得られる。
【００１４】
本発明に基づき、上記製造方法は具体的に以下のステップを含む。
（１）PDMS粉末または液体LPSを、常圧または高圧熱分解－転位合成装置に投入し、窒素ガスまたはアルゴンガスを通して保護する。
（２）攪拌しながら、ホウ素含有触媒を合成装置内に投入し、上記ホウ素含有触媒の用量は1wt％未満である（PDMSまたはLPSの質量に対して）。
（３）温度プログラムを365～400℃まで昇温し、1～10h保温しながら反応させ、室温まで冷却させる。
（４）外部に蒸留装置を接続し、粗生成物を常圧で350～400℃まで加熱し、蒸留による低分子除去をおこなってから、室温まで冷却させ、これにより、本発明の浅黄色のガラス状の生成物PCSを製造し得る。
【００１５】
本発明に基づき、上記ステップ（２）中の触媒の好ましい用量は、0.5wt％未満であり、更に好ましくは、0.05～0.3wt％であり、特に好ましくは、0.1～0.2wt％である。
【００１６】
本発明に基づき、上記ステップ（３）中の温度プログラムは、375～395℃まで昇温する。好ましくは、上記の保温反応時間は、常圧の場合は4～6hが好ましく、高圧の場合は2～4hが好ましい。
【００１７】
本発明に基づき、上記ホウ素含有触媒は、以下の式（１）が示す化合物またはそれとエテール・水との錯体から選ばれる一種である。
【００１８】
$B(C_6R_5)_3$ （1）
其のうち、各Rは、各自独立的にH、ハロゲンまたは低級アルキル基から選ばれる。好ましくは、各Rは、各自独立的にH、F、Cl、Br、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、またはｔ－ブチル基から選ばれる。更に好ましくは、各Rは、各自独立的にF、ClまたはBrから選ばれる。特に好ましくは、上記Rは、Fから選ばれる。
【００１９】
本発明に基づき、好ましくは、上記ホウ素含有触媒は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン（$B(C_6F_5)_3$）またはそれとエーテル・水との錯体から選ばれる一種であり、上記エーテルまたは水の錯体は、例えば$B(C_6F_5)_3*H_2O$、$B(C_6F_5)_3*Et_2O$、$B(C_6F_5)_3*CH_3OCH_2CH_2OCH_3$である。更に好ましくは、上記ホウ素含有触媒は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン（$B(C_6F_5)_3$）である。即ち、
【００２０】

【化１】



【００２１】

。

【００２２】

本発明により製造されたポリカルボシラン生成物は、SiC繊維またはSiC基の複合材料の製造に用いることができる。

【００２３】

既存の常圧高温転位によるポリカルボシランの製造方法と比較して、本発明はほんの少量のホウ素含有触媒、特に、式（１）が示すもの、またはそれとエーテル・水との錯体であるホウ素含有触媒を添加することによって、生成物の品質を確保すると共に、反応速度を大きく向上させ、PCSの合成率を高めた。同時に、生成物の分子量とC-H/Si－Hとの比例は、触媒を添加していない場合の比例に相当するもので、比較的高いセラミック生成率を示した。通常なルイス（Ｌｅｗｉｓ）酸の水、酸素と熱に対して敏感な特性とは違って、本発明のホウ素含有触媒は、わりに高い温度（例えば270℃）でも安定しており、且つ水、酸素に対しても安定している。当触媒は、かなり強いルイス酸性をもち、且つ立体障害が大きく、カルバニオンを安定させる能力も大きく、かつSi-H結合間の縮合を促進することができるため、PCSの触媒転位の面で他の触媒が持ってない高い効率性をもっている。一方、有害な0元素も持ち込まない共に、用量が少ないため、特別な触媒分離を行う必要もない。従って、本発明の方法は、生成物の品質を確保する共に、反応速度を向上させ、PCSの合成率も向上させた。同時に、生成物の分子量とC-H/Si－Hとの比例は、触媒を添加していない場合の比例に相当しており、高いセラミック生成率を有する。

【００２４】

既存の高温高圧転位によるポリカルボシランの製造方法と比較して、本発明は、設備もシンプルで、設備のメンテナンスも簡単で、製造安全性も高いものである。

【００２５】

上記に基づき、本発明は以下のような優位を持つ：（１）反応速度が速く、反応時間を既存の無触媒方法に対して半分以上短縮した；（２）高い合成収率、高いセラミック生成率、典型収率は59％～66％であり、セラミック生成率は65％～75％である；（３）反応温度が低く、反応時の最高温度は400℃であり、典型温度は375～395℃であるため、エネルギー使用量の削減と設備の使用コストダウンに役に立つ；（４）触媒の用量が少ないため、使用コストが低いし、O、Naなどの有害元素または不純物を引きこまないため、触媒を分離する必要がない；（５）生成物Si-Hの含有量が高く、C-H/Si-Hの比例は無触媒の場合の比例に相当する。総合的に、本発明は、ポリカルボシラン製造に置ける綜合コストを著しく下げることが出来る。

【００２６】

本発明に用いられる触媒は、その他の種類の触媒、例えば、ITQ-2分子ふるい、MCM-22分子ふるい、ZSM-5分子ふるい、ヘテロ原子含有MCM-41など固体酸触媒との組み合わせを用いることもできる。

［添付図］

図１は原料LPSの^{1}H-NMRスペクトル

図2は原料LPSの^{29}Si-NMRスペクトル
図3は原料LPSのGC-ＧＣスペクトル
図4はPCS-D1（比較例１）とPCS-D2（比較例２）との熱重量曲線
図5はPCS-D1（比較例１）の^{1}H-NMRスペクトル
図6はPCS-D2（比較例2）の^{1}H-NMRスペクトル
図７はPCS-D1（比較例１）とPCS-D2（比較例2）との^{29}Si-NMRスペクトル
図8はPCS-S1（実施例1）の^{1}H-NMRスペクトル
図9はPCS-S1（実施例1）の^{29}Si-NMRスペクトル
図10はPCS-S1（実施例1）と原料LPSとのFTIRスペクトル
図11はPCS-S1（実施例1）の熱重量曲線

［実施方法］
以下具体的に、実施例を通じて本発明を説する。但し、本発明はこれらに限らない。同業者が分かるように、本発明を元に行われた何れの改善と変化とは、全て本発明の保護範囲内とする。
［製造例１］（原料LPSの製造）
1200gの固体PDMS粉末を3Lの三口フラスコに投入し、真空にしてから窒素ガスまたはアルゴンガスを通すことにより空気を置き換え、置き換えを3回繰り返す。アルゴンガス気流の保護で、電気ヒートにより温度を390～420℃まで加熱し、熱分解－蒸留により約1080gの無色透明の液体シラン（LPS）が得られる。その^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR 、GC-MS、FTIRは、各自図1～3と図10（a）とが示すとおりである。これらのスペクトルの結果が示すように、LPSは20種以上のシランーカルボシラン環状と少量の線状小分子からなる複雑な混合物であり、その分子構造は、$[(Si\ Me_2)_{0.7}(CH_2SiMeH)_{0.3}]$で示すことが出来る。
［比較例１］
実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成装置を真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、200gの製造例１で得た液体LPSを反応瓶中に投入する；（３）温度プログラムを昇温させ瓶内の温度を430℃に達し、且つこの温度を8ｈ維持し、総時間は約51ｈである；（４）室温まで冷却してから、蒸留装置に入れ替え、360℃で蒸留による低沸点生成物の除去を行い、冷却して105gの浅黄色のPCS完成品（PCS-D1と表記）が得られる。合成率は52.5％であり、そのセラミック生成率は35.5％であり、図４を参照する。PCS-D1の融点は135～150℃、そのNMRスペクトルは図５と図７との通りである。
［比較例２］
実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、200gの製造例１で得た液体LPSを反応瓶中に投入する；（３）温度プログラムを昇温させ瓶内の温度を450℃に達し、この温度を4ｈ維持し、総時間は約64ｈ；（４）室温まで冷却してから、ジメチルベンゼンを投入して溶解し、濾過による不溶物除去を行う；（５）濾過液を360℃まで蒸留し、溶剤と低沸点生成物との除去を行い、冷却して96gの浅黄色のPCS完成品（PCS-D2と表記）が得られる。合成率は48％、そのセラミック生成率は56.7％、図４が示す通りである。PCS-D2の融点は200～210℃であり、そのNMRスペクトルは図6と図７とを参照する。
【００２７】
原料LPSのスペクトルと比較して分かるように、^{1}H-NMRスペクトル中のSi-H/C-Hの含有量は0.05から0.096まで上昇した。即ち、Si-Hの含有量は一倍上昇し、Si-Si結合は消えた。
［実施例１］
実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（190g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.38gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.20ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、35ｈ掛けて395℃に昇温させ、5ｈ保温しながら反応させる。総反応時間は40h。（６）室温まで冷却し、粗生成物131.89gを獲得

し、粗生成物を370℃に昇温させ、蒸留による低分子除去を行う；（７）室温に冷却して122.31gの生成物が得られる。

【００２８】

本実施例のPCS粗生成物の合成率は69.4％、最終生成物（PCS-S1）の収率は64.4％、その熱重量（TGA）曲線図は図11の通り、そのセラミックの生成率は70.5％である。PCS-S1の溶融点は、235～250℃である。図8と図9から分かるように、C-HとSi-Hとのピーク面積の比は9.25であり、図10から分かるように、SiC_3HとSiC_4とのピーク面積の比は、0.85であり、常圧無触媒－転位によるPCS-D2に比較して、Si－Hの含有量は相当またはやや高い。従って、本発明の触媒合成によるPCS生成物中のSi-Hの含有量は高い。

【００２９】

上記実施例から分かるように、本発明は、少量の上記ホウ素を含む化合物による触媒を通じて、液体のポリシランを安全、且つ安定的に炭化珪素セラミック前駆体であるポリカルボシランに転換した。当方法は、著しく反応時間の短縮、合成率の向上を実現する共に、触媒の使用量が少なく、生成物中に有害元素または不純物を引き入れず、生成物の品質が高いなどの利点がある。合成されたポリカルボシランは、SiC繊維またはSiC基複合材料の製造に適している。

［実施例２］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（190g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.38gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.20ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、23.5ｈ掛けて温度を395℃に昇温し、4ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は27.5hである；（６）その後、370℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S2）113.05g（収率は59.5％）が得られ、そのセラミック生成率は70.5％である。

［実施例３］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（190g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.28gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.15ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、24ｈ掛けて温度を400℃に昇温し、2ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は26hである；（６）その後、370℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S3）113.05g（収率は59.5％）が得られ、そのセラミック生成率は73％である。

［実施例４］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度の窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（190g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.19gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.10ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラム昇温させ、28ｈ掛けて400℃に昇温し、3ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は31hである；（６）その後、370℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S4）117.8g（収率は62％）が得られ、そのセラミック生成率は75％である。

［実施例５］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（190g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.19gの$B(C_6F_5)_3$ 触媒（LPSに対して0.10ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、26ｈ掛けて390℃に昇温し、6ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は32hである；（６）その後、370℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S5）121.6g（収率は64％）が得られ、そのセラミック生成率は67％である。

［実施例６］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒

素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（190g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.19gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.10ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、27ｈ掛けて385℃に昇温し、9ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は36hである；（６）その後、370℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S6）131.2g（収率は69％）が得られ、そのセラミック生成率は62％である。

［実施例７］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（200g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.1gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.05ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラム昇温させ、30ｈ掛けて395℃に昇温し、8ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は38hである；（６）その後、370℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S7）118g（収率は70％）が得られ、そのセラミック生成率は62％である。

［実施例８］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（200g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.4gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.2ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、28ｈ掛けて365℃に昇温し、8ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は36hである；（６）その後、360℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S8）125.2g（収率は62.6％）が得られ、そのセラミック生成率は60％である。

［実施例９］

実験ステップ：（１）常圧裂解－転位による合成システムを真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、製造例１で得たLPS（200g）を反応装置に投入し、攪拌しながら0.4gの$B(C_6F_5)_3$触媒（LPSに対して0.2ｗｔ％）を投入する；（３）温度プログラムを昇温させ、28ｈ掛けて385℃に昇温し、5ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は33hである；（６）その後、360℃で蒸留による低分子除去を行う；（７）室温まで冷却し、生成物（PCS－S9）131.2g（収率は65.6％）が得られ、そのセラミック生成率は63％である。

［実施例１０］

実験ステップ：（１）２Lの高温高圧反応釜を真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、900gの製造例１で得たLPSを投入し、攪拌しながら10wt％の$B(C_6F_5)_3$キシレン溶液13.5gを投入する（つまり、0.10wt％の触媒を含む）；（３）温度プログラムを昇温させ、4ｈ掛けて375℃に昇温し、4ｈ保温しながら反応させ、総反応時間8hであり、反応中の最高圧力は7.5MPaである；（４）室温まで温度を下げ、キシレンで溶解してから、濾過する；（５）濾過液を3Lの三口フラスコに入れ替え、先ず、150-180℃の窒素ガスの保護で、蒸すことにより溶剤を除去し、その後、温度を360℃に昇温し、常圧蒸留または250℃での減圧蒸留により低分子量生成物の除去を行う；（７）室温までに冷却し、生成物（PCS-S10）648g（収率は72％）を得り、そのセラミック生成率は66％である。

［実施例１１］

実験ステップ：（１）還流凝縮器付きの２L高温高圧反応釜を真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、900gの製造例１で得たLPSを投入し、攪拌しながら10wt％の$B(C_6F_5)_3$キシレン溶液9gを投入する（つまり、0.10wt％の触媒を含む）；（３）温度プログラムを昇温させ、4ｈ掛けて395℃に昇温し、2ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は6hであり、反応中の最高圧力は5MPaである；（４）室温まで温度を下げ、キシレンで溶解してから、濾過する；（５）濾過液を3Lの三口フラスコに入れ替え、先ず、150-180℃の窒素ガスの保護で、蒸すことにより溶剤を除去し、その後、温度を360℃に昇温し、常圧蒸留または250℃での減圧蒸留により低分子量生成

物の除去を行う；（７）室温までに冷却し、生成物（PCS-S11）612g（収率68％）を得り、そのセラミック生成率は68％である。

［実施例１２］

実験ステップ：（１）還流凝縮器着きの２L高温高圧反応釜を真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、900gのPDMS粉末を投入し、1.08g（0.12wt%）の$B(C_6F_5)_3$を投入し、30分間攪拌して均一にする；（３）2h掛けて温度を360℃に昇温し、、3ｈ保温しながら反応させ、更に2h掛けて徐々に温度を380℃に昇温し、3h保温すし、総反応時間は10hであり、反応中の最高圧力は5MPaである；（４）室温まで温度を下げ、キシレンで溶解してから、濾過する；（５）濾過液を3Lの三口フラスコに入れ替え、先ず、150-180℃の窒素ガスの保護で、蒸すことにより溶剤を除去し、その後、温度を360℃に昇温し、常圧蒸留または250℃での減圧蒸留により低分子量生成物の除去を行う；（７）室温に冷却し、生成物（PCS-S12）558g（収率は62％）を得り、そのセラミック生成率は67％である。

［実施例１３］

実験ステップ：（１）還流凝縮器付きの2L高温高圧反応釜を真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、900gの製造例１で得たLPSを投入し、攪拌しなら10wt%の$B(C_6F_5)_3$キシレン溶液9gを投入する（つまり、0.10wt%の触媒を含む）；（３）温度プログラムを昇温させ、4h掛けて温度を365℃に昇温し、５ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は9hであり、反応中の最高圧力は5MPaである；（４）室温まで温度を下げ、キシレンで溶解させてから、濾過する；（５）濾過液を3Lの三口フラスコに入れ替え、先ず、150-180℃の窒素ガスの保護で、蒸すことにより溶剤を除去し、その後、温度を360℃に昇温し、常圧蒸留または250℃での減圧蒸留により低分子量生成物の除去を行う；（７）室温に冷却し、生成物（PCS-S13）643.5g（収率は71.5％）を得り、そのセラミック生成率は62％である。

［実施例１４］

実験ステップ：（１）還流凝縮器付きの2L高温高圧反応釜を真空にしてから、高純度窒素ガスによる置き換えを3回行う；（２）高純度窒素ガスの保護で、900gの製造例１で得たLPSを投入し、攪拌しなら10wt%の$B(C_6F_5)_3$キシレン溶液4.5ｇ（つまり、0.05wt%の触媒を含む）とＩTQ-2分子ふるい粉末0.9gとを投入し、10分間攪拌する；（３）温度プログラムを昇温させ、3.5h掛けて温度を380℃に昇温し、4.5ｈ保温しながら反応させ、総反応時間は8hである；（４）室温まで温度を下げ、キシレンで溶解させてから、濾過する；（５）濾過液を3Lの三口フラスコに入れ替え、先ず、150-180℃の窒素ガスの保護で、蒸すことにより溶剤を除去し、その後、温度を380℃に昇温し、常圧蒸留による低分子量生成物の除去を行う；（７）室温に冷却し、生成物（PCS-S14）675g（収率は75％）を得り、そのセラミック生成率は72％である。

【図面の簡単な説明】

【００３０】

【図１】原料LPSの^{1}H-NMRスペクトル

【図２】原料LPSの^{29}Si-NMRスペクトル

【図３】原料LPSのGC-ＧＣスペクトル

【図４】PCS-D1（比較例１）とPCS-D2（比較例２）との熱重量曲線

【図５】PCS-D1（比較例１）の^{1}H-NMRスペクトル

【図６】PCS-D2（比較例2）の^{1}H-NMRスペクトル

【図７】PCS-D1（比較例１）とPCS-D2（比較例2）との^{29}Si-NMRスペクトル

【図８】PCS-S1（実施例1）の^{1}H-NMRスペクトル

【図９】PCS-S1（実施例1）の^{29}Si-NMRスペクトル

【図１０】PCS-S1（実施例1）と原料LPSとのFTIRスペクトル

【図１１】PCS-S1（実施例1）の熱重量曲線

【図１】

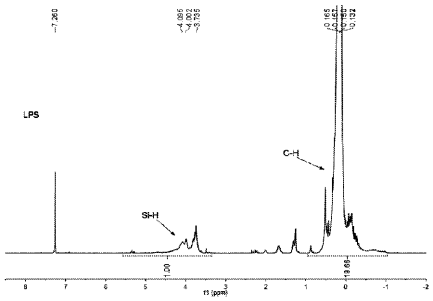


図 1

【図２】

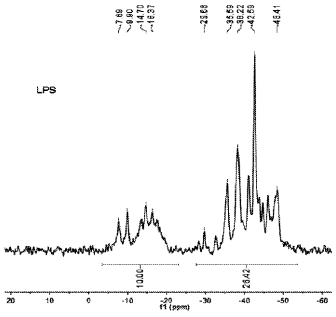


図 2

【図３】

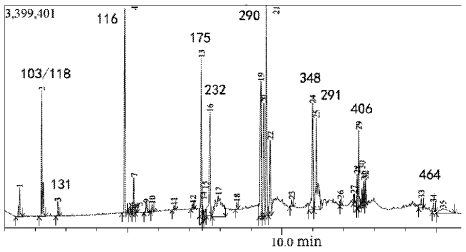
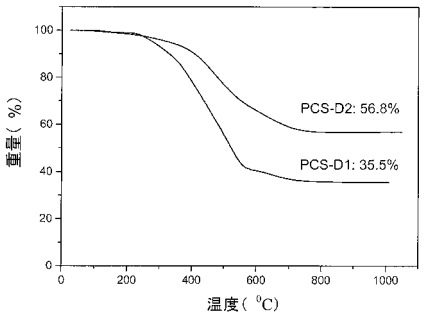


図 3

【図４】



【図５】

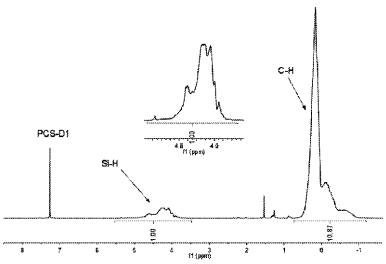


図 5

【図６】

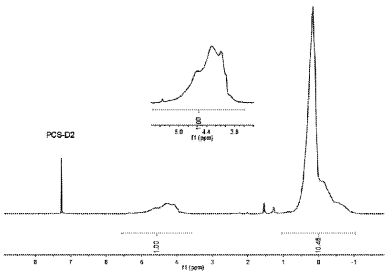


図 6

【図７】

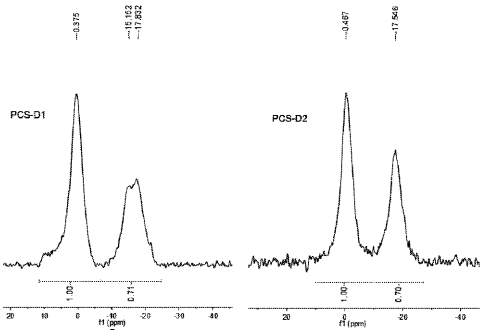


図 7

【図８】

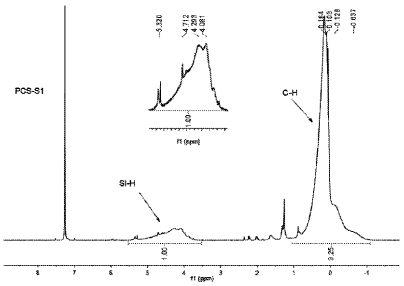


図 8

【図９】

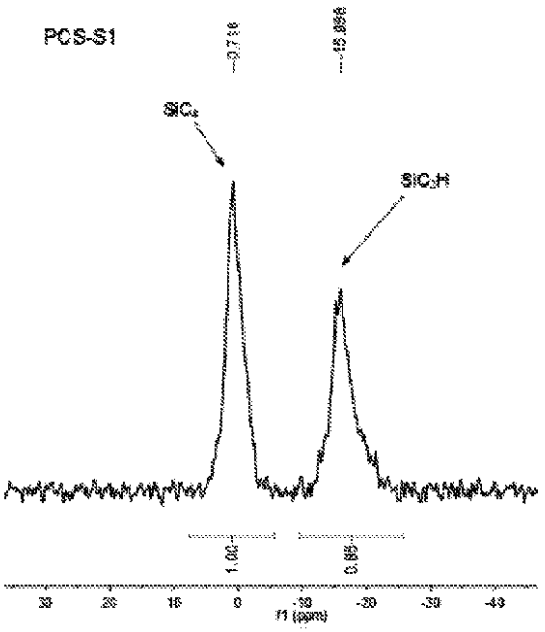
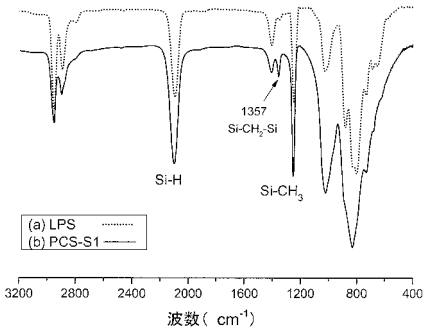
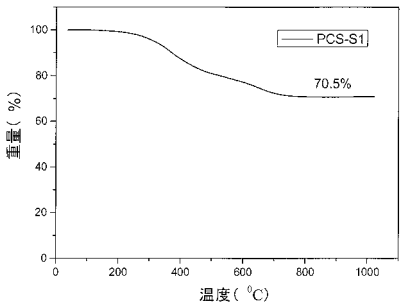

PCS-S1
SiC4
SiC3H
1.00
0.85
f1 (ppm)

図 9

【図１０】


1357
Si-CH2-Si
Si-H
Si-CH3
(a) LPS
(b) PCS-S1
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
波数（ cm-1）

【図１１】


PCS-S1
70.5%
重量（ %）
温度（ °C）

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/081063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/60 (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)

C08G 77/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; CA; CNTXT; CNABS; TWTXT; VEN: polycarbosilane, PCS, PDMS; B (C6F5), 3, pentafluorophenl; polycrabosilane, polydimethylsilane, pyrolysis+, catalyst, borane, tri w pentafluorophenl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XUE, Jin'gen et al., "Research Advance in Synthesis of Precursor Polycarbosilane", SILICONE MATERIAL, no. 02, vol. 18, 31 December 2004 (31.12.2004), 2.3 Atmospheric Catalytic Process	1-6
Y	XUE, Jin'gen et al., "Research Advance in Synthesis of Precursor Polycarbosilane", SILICONE MATERIAL, no. 02, vol. 18, 31 December 2004 (31.12.2004), 2.3 Atmospheric Catalytic Process	1-9
Y	XUE, Jin'gen et al., "Synthesis of Polycarbosilane from the Distilled Fractions of LPS", JOURNAL OF NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY, vol. 28, no. 02, 31 December 2006 (31.12.2006), 1.2 PCS Synthesis Using Fractions of LPS	1-9
Y	CHEN, Xunjun et al., "The Influence of B(C_6F_5)_3 on the Thermal Degradation Behavior of Polydimethylsiloxane", NEW CHEMICAL MATERIALS, vol. 38, no. 04, 30 April 2010 (30.04.2010), abstract	7-9
A	CN 102120822 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY), 13 July 2011 (13.07.2011), embodiment 1	1-9

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February 2015 (13.02.2015)	**04 March 2015 (04.03.2015)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **ZHANG, Pan** Telephone No.: (86-10) **010-62414370**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/081063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101225171 A (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH), 23 July 2008 (23.07.2008), claims 1-4	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/081063

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102120822 A	13 July 2011	CN 102120822 B	02 May 2012
CN 101225171 A	23 July 2008	EP 1935920 A3	24 February 2010
		JP 5389353 B2	15 January 2014
		AT 531751 T	15 November 2011
		CN 101225171 B	25 July 2012
		EP 1935920 A2	25 June 2008
		US 7825206 B2	02 November 2010
		DE 102006061353 A1	26 June 2008
		EP 1935920 B1	02 November 2011
		JP 2008156639 A	10 July 2008
		ES 2375312 T3	28 February 2012
		US 2008153934 A1	26 June 2008
		None	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/081063

A. 主题的分类
C08G 77/60 (2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)
C08G 77/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））
WPI;EPODOC;CNPAT;CNKI;CA;CNTXT;CNABS;TWTXT;VEN:聚碳硅烷，PCS,聚二甲基硅烷，PDMS，裂解，催化剂，硼烷，B（C6F5）3，五氟苯基,polycrabosilane,polydimethylsilane, pyrolysis+,catalyst,borane, tri w pentafluorophenl

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	薛金根等. "先驱体聚碳硅烷的合成研究进展" 有机硅材料，第第02期卷，第第18卷期，2004年 12月 31日 (2004-12-31)， 2.3常压催化法	1-6
Y	薛金根等. "先驱体聚碳硅烷的合成研究进展" 有机硅材料，第第02期卷，第第18卷期，2004年 12月 31日 (2004-12-31)， 2.3常压催化法	1-9
Y	薛金根等. "从LPS馏分出发合成先驱体聚碳硅烷" 国防科技大学学报，第第28卷卷，第第02期期，2006年 12月 31日 (2006-12-31)， 1.2LPS馏分合成PCS	1-9
Y	陈循军等. "B(C_6F_5)_3对聚二甲基硅氧烷热降解行为的影响" 化工新型材料，第第38卷卷，第第04期期，2010年 4月 30日 (2010-04-30)， 摘要	7-9
A	CN 102120822 A (中国人民解放军国防科学技术大学) 2011年 7月 13日 (2011-07-13) 实施例1	1-9

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 2月 13日	2015年 3月 4日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张攀 电话号码 (86-10)010-62414370

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/081063

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101225171 A（赢创戈尔德施米特有限公司）2008年 7月 23日（2008 - 07 - 23） 权利要求1-4	1-9

表 PCT/ISA/210（第2页）（2009年7月）

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/081063

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	102120822	A	2011年 7月 13日	CN	102120822	B	2012年 5月 2日
CN	101225171	A	2008年 7月 23日	EP	1935920	A3	2010年 2月 24日
				JP	5389353	B2	2014年 1月 15日
				AT	531751	T	2011年 11月 15日
				CN	101225171	B	2012年 7月 25日
				EP	1935920	A2	2008年 6月 25日
				US	7825206	B2	2010年 11月 2日
				DE	102006061353	A1	2008年 6月 26日
				EP	1935920	B1	2011年 11月 2日
				JP	2008156639	A	2008年 7月 10日
				ES	2375312	T3	2012年 2月 28日
				US	2008153934	A1	2008年 6月 26日
				无			

表 PCT/ISA/210（同族专利附件）（2009年7月）

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,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,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,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,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 徐彩虹
中華人民共和国１００１９０北京市海淀中関村北一街２号
(72)発明者 賀麗娟
中華人民共和国１００１９０北京市海淀中関村北一街２号

Ｆターム(参考) 4J246 AA07 BB110 BB111 BB112 BB11X CA01 CA01X CA240 CA24X FA321 FA341 FA371 FA601 FA721 FC261 FE04 FE26 GB16 GD09 HA70