

(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2010-518234

(P2010-518234A)

(43) 公表日 平成22年5月27日(2010.5.27)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08G 77/22	(2006.01)	C O 8 G 77/22	4 J 0 0 2
C08L 83/04	(2006.01)	C O 8 L 83/04	4 J 2 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2009-549186 (P2009-549186) (86) (22) 出願日 平成20年2月4日 (2008.2.4) (85) 翻訳文提出日 平成21年10月5日 (2009.10.5) (86) 国際出願番号 PCT/US2008/052875 (87) 国際公開番号 W02008/097877 (87) 国際公開日 平成20年8月14日 (2008.8.14) (31) 優先権主張番号 60/888, 784 (32) 優先日 平成19年2月8日 (2007.2.8) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 596012272 ダウ・コーニング・コーポレーション アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード 2200 (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎 (74) 代理人 100089705 弁理士 社本 一夫 (74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰 (74) 代理人 100080137 弁理士 千葉 昭男 (74) 代理人 100096013 弁理士 富田 博行
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ元素を含むシロキサン化合物およびポリマー

(57) 【要約】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーを説明する。本ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、直鎖状構造、環状構造、分岐状構造、および、三次元ネットワーク構造、および、それらの組み合わせを有していてもよい。本ヘテロシロキサンポリマーは、熱硬化性有機ケイ素ポリマーから誘導された硬化する化学物質を用いて硬化が可能であり、ゲル、コーティング、薄いプレート、部品およびその他の有用な物品を製造することができる。

【特許請求の範囲】

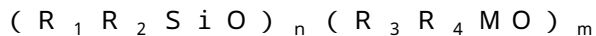
【請求項 1】

ヘテロ元素を含むシロキサン化合物で作製された物品であって、該物品は、約 1.5 より大きい屈折率を有し、該物品は、0 ~ 50 原子パーセントの水素を含み、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、Si、O、C および M を含むヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製され、ここで M は、II B 族、II I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、実験式： $Si_w M_x O_y C_z$ で示され、ここで M は、II B 族、II I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； $w + x + y + z = 1$ ； $0.5 * y < w + x < 1.5 * y$ ；および、 $0.1 * y < w + x < 6z$ である、上記物品。

10

【請求項 2】

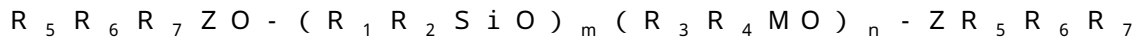
前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーが：



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され；M は、II B 族、II I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり；m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 であり；および、 $n + m$ の合計は、48 未満であり；および、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、環状構造を有する]；

20

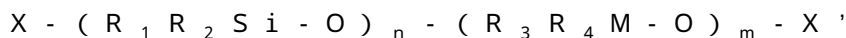
または、



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； R_5 、 R_6 および R_7 は、独立して、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、または、水酸化物から選択され；Z は、独立して、Si または M から選択され；M は、II B 族、II I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり；m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である、および、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、直鎖状構造を有する]；

30

または、



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され；M は、II B 族、II I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり；X および X' は、ハロゲン化物、水酸化物、および、アルコキシドから選択され；m および n は正の整数であり、ここで $n + m$ は 3 より大きく；および、 $n / (n + m)$ は、0.60 より大きい]；

または、



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され；および、 R_8 および R_9 の少なくとも一方は、ヒドリド、または、アリールもしくは置換されたアリール基であり；Z は、独立して、M または Si から選択され；M は、II B 族、II I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり；n、m および p は正の整数であり、ここで $n + m > 3$ であり、 $n / n + m + p$ は 0.01 ~ 0.99 の範囲であり、および、p = 1 である]；

40

または、



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_{10} は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基

50

から選択され；Zは、独立して、MまたはSiから選択され；Mは、IIB族、IIIA族、IVA族、IVB族、VB族またはVIB族から選択される元素であり；m、nおよびqは正の整数であり；m+n+qは、4より大きく；および、qは、分岐点の数である]；

または、

$$[(R_1 R_2 R_2 Si O_{1/2})_w (R_1' R_2' R_2' MO_{1/2})_v (R_2 R_2 Si O)_y (R_2' R_2' MO)_x (R_1 Si O_{3/2})_z (R_1' MO_{3/2})_r (Si O_{4/2})_s (MO_{4/2})_t]$$

[式中R₁およびR₁'は、独立して、脂肪族不飽和を含まないC₁～C₁₀ヒドロカルビル基、または、脂肪族不飽和を含まないハロゲンで置換されたC₁～C₁₀ヒドロカルビル基から選択され；R₂およびR₂'は、独立して、R₁、R₁'、アルケニル基、または、水素であり；Mは、IIB族、IIIA族、IVA族、IVB族、VB族またはVIB族から選択される元素であり；および、w、v、y、x、z、r、s、tは、加水分解性の前駆体の量によって予め決定されたモル分率であり、v、x、rまたはtの少なくとも1つは、ゼロではない]

を含む、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記物品が、約1.7～約2.8の屈折率を有する、請求項1または2に記載の物品。

【請求項4】

Mが、Geである、請求項1～3のいずれか一項に記載の物品。

【請求項5】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法であって、該方法は：

式R₁R₂SiX'₂、および、R₃R₄MX''₂で示される前駆体[式中R₁、R₂、R₃およびR₄は、独立して、C₁～C₁₀ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換されたC₁～C₁₀ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され；Mは、IIB族、IIIA族、IVA族、IVB族、VB族またはVIB族から選択される元素であり；および、X'₂、および、X''₂は、独立して、ハロゲン、および、アルコキシ基から選択される]を溶媒系中で加水分解して、縮合し、式：

$$(R_1 R_2 Si O)_n (R_3 R_4 MO)_m$$

[式中mおよびnは、1より大きい整数であるか、または、1であり；および、n+mの合計は、48未満である]

で示される環状構造を形成すること、

を含む、上記方法。

【請求項6】

前記溶媒系が、非極性有機溶媒、および、水相を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記非極性有機溶媒が、トルエン、ベンゼン、ヘプタン、石油エーテル、および、それらの組み合わせから選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記前駆体が、塩基性条件下で加水分解され、縮合される、請求項5～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記前駆体が、同時に添加される、請求項5～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記前駆体が、連続的に添加される、請求項5～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

R₃R₄MX''₂前駆体が加水分解される前に、前記R₁R₂SiX'₂前駆体が加水分解される、請求項5～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

X'₂およびX''₂がハロゲンであり、ここで該ハロゲン化物前駆体は、R₁R₂Si

10

20

30

40

50

OHおよび $R_3 R_4 MOH$ に加水分解され、さらに加水分解および縮合されて前記環状構造を形成する、請求項5～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーを硬化することをさらに含む、請求項5～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法であって、該方法は：

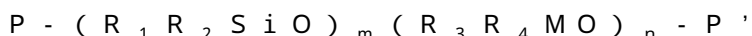
式：



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； M は、II B族、III A族、IV A族、IV B族、V B族またはVI B族から選択される元素であり； m および n は、1より大きい整数であるか、または、1であり；および、 $n + m$ の合計は、48未満である]

で示される環状構造を提供すること；

溶媒系中で、触媒の存在下で、該環状構造を反応させて、式：



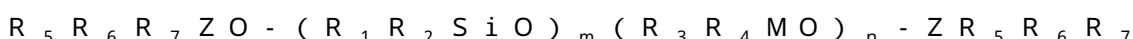
[式中 P および P' は、 X 、または、末端をブロックする基から選択され、 X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択される、および、 m および n は、1より大きい整数であるか、または、1である]

で示される直鎖状構造を形成すること、

を含む、上記方法。

【請求項15】

式中 P および P' は、末端をブロックする基であり、ここで前記環状構造は、 $R_5 R_6 R_7 ZX$ 、 $R_5 R_6 R_7 Z - O - Z R_7 R_6 R_5$ [式中 R_5 、 R_6 および R_7 は、独立して、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、または、水酸化物から選択され； X は、ハロゲン化物、アルコキシド、または、水酸化物から選択され；および、 Z は、独立して、 Si または M から選択される]、または、それらの組み合わせから選択される末端をブロックする前駆体と反応し、直鎖状構造：



[式中 m および n は、1より大きい整数であるか、または、1である]

を形成する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

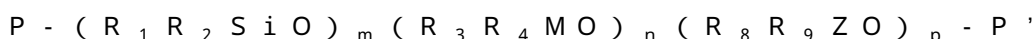
前記環状構造が、酸性または塩基性条件下で反応する、請求項14または15に記載の方法。

【請求項17】

前記環状構造が、式 $R_1 R_2 SiX'_2$ 、および、 $R_3 R_4 MX''_2$ で示される前駆体 [式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； M は、II B族、III A族、IV A族、IV B族、V B族またはVI B族から選択される元素であり；および、 X'_2 、および、 X''_2 は、独立して、ハロゲン、および、アルコキシ基から選択される]を、溶媒系中で加水分解および縮合することによって形成される、請求項14～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記環状構造を、式 $(R_8 R_9 ZO)_p$ で示される前駆体 [式中 R_8 および R_9 の少なくとも一方は、ヒドリド、または、アリールもしくは置換されたアリール基である]と反応させ、式：



[式中 P および P' は、 X 、または、末端をブロックする基から選択され、 X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択され、 Z は、独立して、 S

i または M から選択され；および、n、m および p は正の整数であり、ここで $n + m > 3$ であり、 $n / n + m + p$ は $0.01 \sim 0.99$ の範囲であり、および、p = 1 である]
で示される直鎖状構造を形成することをさらに含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記環状構造を、式 $R_1 R_2 SiO$ [式中 $R_1 R_2$ は、アルキル、アルケニル、官能化したアルキル、または、官能化したアルケニル基から選択され、X は、ハロゲン、水酸化物基、または、アルコキシ基であり、Z は、Si および M から選択される] で示される前駆体と反応させて、式：

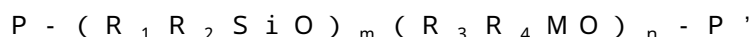


[式中 P および P' は、X、または、末端をブロックする基から選択され；X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択され；Z は、独立して、Si または M から選択され；q は、正の整数であり；および、 $m + n + q$ は、4 より大きい]

で示される直鎖状構造を形成することをさらに含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法であって、該方法は、溶媒系中で、触媒の存在下で、環状 $(R_1 R_2 SiO)_n$ 化合物、および、環状 $(R_3 R_4 MO)_m$ 化合物を反応させて、式：

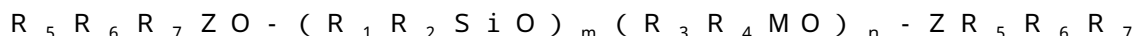


[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、アルキル、アルケニル、官能化したアルキル、または、官能化したアルケニル基から選択され；P および P' は、X、または、末端をブロックする基から選択され；X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、および、アルコキシドから選択され；M は、II B 族、III A 族、IV A 族、IV B 族、V B 族または VI B 族から選択される元素であり；および、m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である]

で示される直鎖状構造を形成することを含む、上記方法。

【請求項 21】

P および P' が末端をブロックする基であり、ここで前記環状化合物は、 $R_5 R_6 R_7 ZX$ 、 $R_5 R_6 R_7 Z - O - Z R_7 R_6 R_5$ 、または、それらの組み合わせから選択される末端をブロックする前駆体と反応し、ここで式中 R_5 、 R_6 および R_7 は、独立して、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、または、水酸化物から選択され；X は、ハロゲン化物、アルコキシド、または、水酸化物から選択され；および、Z は、独立して、Si または M から選択され、直鎖状構造：



[式中 m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である]

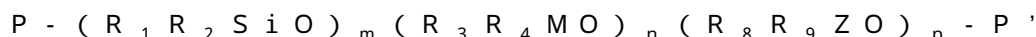
を形成する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記環状化合物が、酸性または塩基性条件下で反応する、請求項 20 または 21 に記載の方法。 40

【請求項 23】

前記環状化合物を、式 $(R_8 R_9 ZO)_p$ で示される前駆体 [式中 R_8 および R_9 の少なくとも一方は、ヒドリド、または、アリールもしくは置換されたアリール基である] と反応させ、式：



[式中 P および P' は、X、または、末端をブロックする基から選択され、X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択され、Z は、独立して、Si または M から選択され；および、n、m および p は正の整数であり、ここで $n + m > 3$ であり、 $n / n + m + p$ は $0.01 \sim 0.99$ の範囲であり、および、p = 1 である] 50

で示される直鎖状構造を形成することをさらに含む、請求項 20 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記環状化合物を、式 $R_{10} Z X_3$ で示される前駆体 [式中 R_{10} は、アルキル、アルケニル、官能化したアルキル、または、官能化したアルケニル基から選択され、 X は、ハロゲン、水酸化物基、または、アルコキシ基であり、 Z は、 Si および M から選択される] と反応させて、式：



[式中 P および P' は、 X 、または、末端をブロックする基から選択され； X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択され； Z は、独立して、 Si または M から選択され； q は、正の整数であり；および、 $m + n + q$ は、4 より大きい]

で示される直鎖状構造を形成することをさらに含む、請求項 20 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

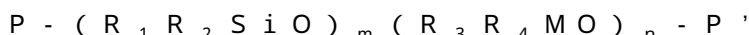
【請求項 25】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法であって、該方法は、

式 $X - (SiR_1 R_2 O)_z - SiR_1 R_2 X'$ で示される直鎖状ポリシロキサン前駆体 [式中 R_1 および R_2 は、独立して、アルキル、アルケニル、官能化したアルキル、または、官能化したアルケニル基から選択され、 X および X' は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、および、アルコキシドから選択され、 z は、1 より大きい整数であるか、または、1 である] を、

$R_3 R_4 M X_2$ [式中 R_3 および R_4 は、独立して、アルキル、アルケニル、官能化したアルキル、または、官能化したアルケニル基から選択され、 M は、 $II B$ 族、 $III A$ 族、 $IV A$ 族、 $IV B$ 族、 VB 族または VIB 族から選択される元素であり、 X_2 は、ハロゲン化物、水酸化物、および、アルコキシドから選択される]、または、 $II B$ 族、 $III A$ 族、 $IV A$ 族、 $IV B$ 族、 VB 族または VIB 族からの元素を含む環状有機化合物から選択される第二の前駆体と溶媒系の存在下で反応させ；

式：

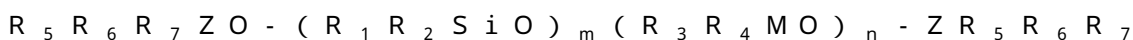


[式中 P および P' は、 X 、または、末端をブロックする基から選択され； X は、ハロゲン化物、水酸化物、および、アルコキシドから選択され；および、 m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である]

で示される直鎖状構造を形成すること、を含む、上記方法。

【請求項 26】

P が、末端をブロックする基であり、ここで前記直鎖状ポリシロキサン前駆体および第二の前駆体は、 $R_5 R_6 R_7 Z X$ 、 $R_5 R_6 R_7 Z - O - Z R_7 R_6 R_5$ 、または、それらの組み合わせから選択される末端をブロックする前駆体 [式中 R_5 、 R_6 および R_7 は、独立して、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、または、水酸化物から選択され； X は、ハロゲン化物、アルコキシド、または、水酸化物から選択され；および、 Z は、独立して、 Si または M から選択され] と反応し、直鎖状構造：



[式中 m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である]

を形成する、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記直鎖状ポリシロキサン前駆体が、酸性または塩基性条件下で反応する、請求項 25 または 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記直鎖状ポリシロキサン前駆体および第二の前駆体を、式 $(R_8 R_9 Z O)_p$ で示される前駆体 [式中 R_8 および R_9 の少なくとも一方は、ヒドリド、または、アリアルもし

10

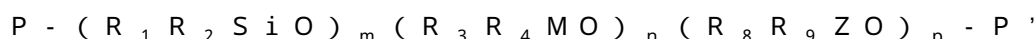
20

30

40

50

くは置換されたアリール基である] と反応させ、
式：



[式中 P および P' は、X、または、末端をブロックする基から選択され、X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択され、Z は、独立して、Si または M から選択され；および、n、m および p は正の整数であり、ここで $n + m > 3$ であり、 $n / n + m + p$ は 0.01 ~ 0.99 の範囲であり、および、 $p \geq 1$ である]
で示される直鎖状構造を形成することをさらに含む、請求項 25 ~ 27 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

10

前記直鎖状ポリシロキサン前駆体および第二の前駆体を、式 $R_{10} Z X_3$ で示される前駆体 [式中 R_{10} は、アルキル、アルケニル、官能化したアルキル、または、官能化したアルケニル基から選択され、X は、ハロゲン、水酸化物基、または、アルコキシ基であり、Z は、Si および M から選択される] と反応させ、式：



[式中 P および P' は、X、または、末端をブロックする基から選択され；X は、独立して、ハロゲン化物、水酸化物、または、アルコキシドから選択される；Z は、独立して、Si または M から選択され；q は、正の整数であり；および、 $m + n + q$ は、4 より大きい]

で示される直鎖状構造を形成することをさらに含む、請求項 25 ~ 27 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 30】

前記触媒が、酸触媒、塩基性触媒、酸触媒の塩、塩基性触媒の塩、または、それらの組み合わせから選択される、請求項 14 ~ 29 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

前記溶媒系が、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、クロロメタン、トリクロロエタン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、石油エーテル、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、または、それらの組み合わせから選択される、請求項 14 ~ 30 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 32】

前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーを硬化することをさらに含む、請求項 14 ~ 31 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 33】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法であって、該方法は：

1 種またはそれ以上の $R_1 SiO_{3/2}$ 前駆体、 $R_1' MO_{3/2}$ 前駆体、 $SiO_{4/2}$ 前駆体、および、 $MO_{4/2}$ 前駆体を、1 種またはそれ以上の $R_1 R_2 R_2 SiO_{1/2}$ 前駆体、 $R_1' R_2' R_2' MO_{1/2}$ 前駆体、 $R_2 R_2 SiO$ 前駆体、および、 $R_2' R_2' MO$ 前駆体 [式中 R_1 および R_1' は、独立して、脂肪族不飽和を含まない $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、脂肪族不飽和を含まないハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基から選択され、 R_2 および R_2' は、独立して、 R_1 または R_1' 基、アルケニル基、または、水素から選択され；および、M は、II B 族、II A 族、IV A 族、IV B 族、VB 族または VIB 族の金属から選択される元素である] と反応させ、

40

式：



[式中 w、v、y、x、z、r、s、t は、加水分解性の前駆体の量によって予め決定されたモル分率であり、v、x、r または t の少なくとも 1 つは、ゼロではない]

50

で示される樹脂を形成すること、
を含む、上記方法。

【請求項 34】

溶媒をさらに含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記溶媒が、飽和脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、環状エーテル、ケトン、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化芳香族炭化水素、および、それらの組み合わせから選択される、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

ヒドロシリル化架橋剤をさらに含む、請求項 33 ~ 35 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 37】

前記ヒドロシリル化架橋剤が、ケイ素に結合した水素原子を有する化合物、M に結合した水素原子を有する化合物、ケイ素に結合したアルケニル基を有する化合物、M に結合したアルケニル基を有する化合物、または、それらの組み合わせから選択される、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

前記ヒドロシリル化架橋剤が、オルガノハイドロジェンシラン、オルガノハイドロジェンシロキサン、オルガノハイドロジェンゲルマン、オルガノハイドロジェンゲルモキサン、オルガノハイドロジェンゲルモシラン、オルガノハイドロジェンゲルマノシロキサン、または、それらの組み合わせから選択される、請求項 36 ~ 37 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 39】

ヒドロシリル化触媒をさらに含む、請求項 33 ~ 38 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 40】

前記ヒドロシリル化触媒が、白金族金属、白金族金属を含む化合物、または、それらの組み合わせから選択される、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

前記ヒドロシリル化触媒が、担持触媒である、請求項 39 ~ 40 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 42】

30

前記前駆体が、約 0 ~ 約 150 の温度で反応する、請求項 33 ~ 41 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 43】

縮合触媒をさらに含む、請求項 33 ~ 42 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 44】

前記縮合触媒が、アミン、および、鉛、スズ、亜鉛および鉄のカルボン酸との錯体から選択される、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 45】

縮合架橋剤をさらに含む、請求項 33 ~ 44 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 46】

40

前記縮合架橋剤が、式 $(R_7)_q Si X_{4-q}$ 、または、 $(R_7')_q M X_{4-q}$ [式中 R_7 は、 $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビル、または、 $C_1 \sim C_8$ のハロゲンで置換されたヒドロカルビルから選択され、M は、IIB 族、IIIA 族、IVA 族、IVB 族、VB 族またはVIB 族から選択される元素であり、X は、加水分解性の基であり、q は、0 または 1 である] で示される、請求項 45 に記載の方法。

【請求項 47】

前記反応が、塩基の存在下で起こる、請求項 33 ~ 46 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 48】

フリーラジカル開始剤をさらに含む、請求項 33 ~ 47 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 49】

50

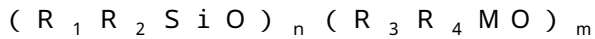
前記フリーラジカル開始剤が、ベンゾフェノン、ハロゲン化ベンゾフェノン、アセトフェノン、ポリシラン、有機過酸化物、または、それらの組み合わせから選択される、請求項 48 に記載の方法。

【請求項 50】

炭素、酸素、および、少なくとも 2 種の I V 族 / I V B 族元素の組み合わせの濃度を制御して、対応するシロキサンポリマーの屈折率よりも高い目的の屈折率を達成することを含む、高分子材料の製造方法。

【請求項 51】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーであって：



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 であり；および、 $n + m$ の合計は、48 未満であり；および、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、環状構造を有する]

を含む、上記シロキサンポリマー。

【請求項 52】

$n + m$ の合計が、12 未満である、請求項 51 に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 53】

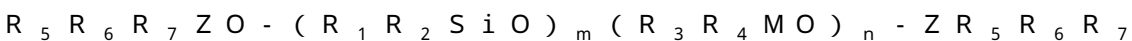
R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、メチル基である、請求項 51 または 52 に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 54】

$(R_1 R_2 SiO)$ および $(R_3 R_4 MO)$ 単位が、前記環状構造中でランダムに配置されている、請求項 51 ~ 53 のいずれか一項に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 55】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーであって、



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； R_5 、 R_6 および R_7 は、独立して、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、または、水酸化物から選択され； Z は、独立して、 Si または M から選択され； M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である]

を含み、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、直鎖状構造を有する、上記シロキサンポリマー。

【請求項 56】

$(R_1 R_2 SiO)$ 単位が、前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの 1 ~ 99 モル % を構成し、および、 $(R_3 R_4 MO)$ 単位が、前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの 99 ~ 1 モル % を構成する、請求項 55 に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 57】

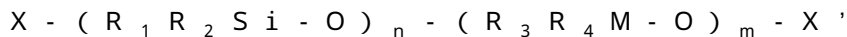
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が、メチル基である、請求項 55 または 56 に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 58】

$(R_1 R_2 SiO)$ および $(R_3 R_4 MO)$ 単位が、前記直鎖状構造中でランダムに配置されている、請求項 55 ~ 57 のいずれか一項に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 59】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーであって、



[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； M は、 $II B$ 族、 $III A$ 族、 $IV A$ 族、 $IV B$ 族、 $V B$ 族または $VI B$ 族から選択される元素であり； X および X' は、ハロゲン化物、水酸化物、および、アルコキシドから選択され； m および n は正の整数であり、ここで $n + m$ は 3 より大きく；および、 $n / (n + m)$ は、0.60 より大きい]

を含む、上記シロキサンポリマー。

10

【請求項 60】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーであって、



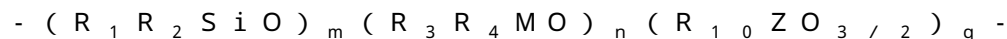
[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され；および、 R_8 および R_9 の少なくとも一方は、ヒドリド、または、アリールもしくは置換されたアリール基であり； Z は、独立して、 M または Si から選択され； M は、 $II B$ 族、 $III A$ 族、 $IV A$ 族、 $IV B$ 族、 $V B$ 族または $VI B$ 族から選択される元素であり； n 、 m および p は正の整数であり、ここで $n + m > 3$ であり、 $n / n + m + p$ は 0.01 ~ 0.99 の範囲であり、および、 $p \geq 1$ である]

を含む、上記シロキサンポリマー。

20

【請求項 61】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーであって、



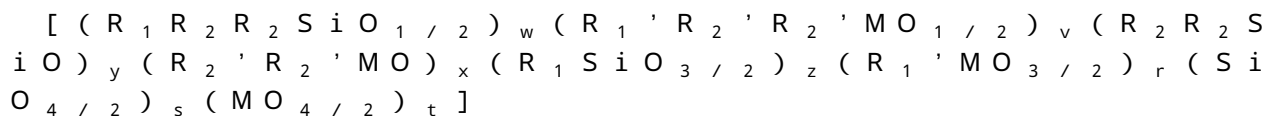
[式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_{10} は、独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、水素、または、アルケニル基から選択され； Z は、独立して、 M または Si から選択され； M は、 $II B$ 族、 $III A$ 族、 $IV A$ 族、 $IV B$ 族、 $V B$ 族または $VI B$ 族から選択される元素であり； m 、 n および q は正の整数であり； $m + n + q$ は、4 より大きく；および、 q は、分岐点の数である]

を含む、上記シロキサンポリマー。

30

【請求項 62】

ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーであって、



[式中 R_1 および R_1' は、独立して、脂肪族不飽和を含まない $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、脂肪族不飽和を含まないハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基から選択され； R_2 および R_2' は、独立して、 R_1 、 R_1' 、アルケニル基、または、水素であり； M は、 $II B$ 族、 $III A$ 族、 $IV A$ 族、 $IV B$ 族、 $V B$ 族または $VI B$ 族から選択される元素であり；および、 w 、 v 、 y 、 x 、 z 、 r 、 s 、 t は、加水分解性の前駆体の量によって予め決定されたモル分率であり、 v 、 x 、 r または t の少なくとも 1 つは、ゼロではない]

を含む、上記シロキサンポリマー。

40

【請求項 63】

前記アルケニル基が、2 ~ 10 個の炭素原子を有する、請求項 62 に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 64】

前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーが、約 500 ~ 約 100,000 の数平均分子量を有する、請求項 62 または 63 に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

50

【請求項 65】

Mが、I V A 族、I V B 族、または、V、N b、T a、M o、W、Z n、A l、G a、I n、T l から選択される元素である、請求項 51 ~ 64 のいずれか一項に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 66】

前記ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製されたフィルム、コーティングまたはゲルが、約 1 . 7 ~ 2 . 8 の屈折率を有する、請求項 51 ~ 65 のいずれか一項に記載のヘテロ元素を含むシロキサンポリマー。

【請求項 67】

半導体の発光活性を有する素子、レンズ、および、ヘテロ元素を含むシロキサン化合物を含む発光装置であって、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、S i、O、C および M を含むヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、実験式： $S i_w M_x O_y C_z$ で示され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； $w + x + y + z = 1$ ； $0.5 * y < w + x < 1.5 * y$ ；および、 $0.1 * y < w + x < 6 z$ であり、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、装置の光の放出 / 輸送特性効率を調節するために用いられる、上記装置。

10

【請求項 68】

半導体の発光活性を有する素子、レンズ、および、ヘテロ元素を含むシロキサン化合物を含む発光装置であって、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、S i、O、C および M を含むヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、実験式： $S i_w M_x O_y C_z$ で示され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； $w + x + y + z = 1$ ； $0.5 * y < w + x < 1.5 * y$ ；および、 $0.1 * y < w + x < 6 z$ であり、ここで該装置は、該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物でカプセル化される、上記装置。

20

【請求項 69】

ヘテロ元素を含むシロキサン化合物で構成される少なくとも 1 つの素子で形成された光導波路構造であって、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、S i、O、C および M を含むヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、実験式： $S i_w M_x O_y C_z$ で示され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； $w + x + y + z = 1$ ； $0.5 * y < w + x < 1.5 * y$ ；および、 $0.1 * y < w + x < 6 z$ であり、該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物の屈折率を制御することによって光路およびエネルギー損失を制御することができる、上記構造。

30

【請求項 70】

ヘテロ元素を含むシロキサン化合物を含む光ファイバー材料であって、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、S i、O、C および M を含むヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり、ここで該ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、実験式： $S i_w M_x O_y C_z$ で示され、ここで M は、I I B 族、I I I A 族、I V A 族、I V B 族、V B 族または V I B 族から選択される元素であり； $w + x + y + z = 1$ ； $0.5 * y < w + x < 1.5 * y$ ；および、 $0.1 * y < w + x < 6 z$ である、上記材料。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、一般的に、シロキサン化合物、より具体的には、ヘテロ元素を含むシロキサン化合物に関し、また、ヘテロ元素を含むシロキサン化合物およびヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法に関する。本発明はまた、IIB、IIIA、IVA、IVB、VBおよびVIB族からの元素に基づいてたポリマーの屈折率を制御および増加させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多数の用途、特にエレクトロニクスおよびフォトンクス分野において、高い屈折率(RI)の材料が要望されている。例えば半導体をベースとした発光装置の製造において、半導体デバイス(例えば、波長範囲400~700nmにおいて1.8~4.0のRI範囲を有するサファイア、窒化ガリウム、砒化ガリウム、および、リン化ガリウム)からレンズへの光の移動を整合させるポリマーが用いられる。屈折率整合ポリマーがないと、反射による損失が起こると予想され、抽出される光効率はや低い。ポリマーのRIを制御できる能力は、技術者がシステムの光抽出特性を制御することを可能とするだろう。シロキサンポリマーは、可視波長範囲内で狭い範囲の屈折率を示し(632nmで約1.35~1.65)、Si-OおよびSi-有機物質の結合物の密度および相対量の影響を最も強く受ける。現在のメチルシロキサンは約1.4のRIを有し、フェニルシロキサンは、1.6未満のRIを有する。これらの値は、光抽出効率を改善するのに要求されるRI値より低い。

10

【0003】

その他の例は、光導波路の形成であり、この光導波路は、多層フィルムの形態であってもよいし、または、クラッドファイバーの形態であってもよい。クラッドファイバーの場合、主として高RI材料中で光エネルギーが伝わるように、低RI材料が、それより高いRIの材料を取り囲む。このような用途において、光エネルギーが最大効率で伝播するように、高RI材料と低RI材料とのRIの比率は最大化されるべきである。

20

【0004】

1つのアプローチによれば、より高いRIを有する高分子材料への必要性は、TiO₂のような高い屈折率を有する無機ナノ粒子を用いて取り組まれている。このアプローチを用いて整調可能な屈折率を有する複合材料を得ることは、論理上可能であるが、克服しなければならない多数の問題がある。まず、高い屈折率のナノ粒子の供給が限定されていることである。高RI粒子を低RIマトリックスに添加することによって複合材料RIが生成する可能性があるが、この方法は光散乱の作用のために非効率的である。ナノ粒子に関する問題として粒子の凝集が起こる可能性があり、さらに、所定のマトリックス中での分散を改善するために、表面官能化が必要であることが多い。しかしながら、これは、シリカ以外のナノ粒子を用いる場合は容易ではない。その上、表面官能化は粒子の結晶の性質に影響を与え、その結果として、一般的にそれらの屈折率は減少する。その上、粒子分散の安定性は限定的である場合が多く、調合物中でその他の添加剤の作用を受けやすい。最終的に、マトリックスのレオロジーおよびその他の特性は、ナノ粒子の体積分率が変化すると共に変化する可能性がある。

30

【0005】

高分子マトリックスへのナノ粒子の取り込みの複雑さを考慮すると、より望ましいアプローチは、ポリマーの屈折率を調節するように選択が可能な、様々な電子分極率を有する複数の無機-有機成分を含むポリマーを構築することと予想される。誘電材料の屈折率は、分子分極率および密度に比例する。屈折率をデザインするための分子工学を用いることは、光学特性をうまく取り扱うための効率的な方法である。

40

【0006】

屈折率に関する分子工学を達成する方策の1つは、IV族またはIVB族をベースとした金属-有機化合物種をシロキサンポリマー主鎖に取り入れることであり、例えば、シロキサンポリマー内にゲルモキサン化学種(Me₂GeO)を取り込むことである。比較すると、Si-OおよびSi-C結合の屈折は1.80および2.52であるのに対して、

50

Ge - O および Ge - C 結合の屈折は 2.47 および 3.05 である。この結合の屈折は分極率の増加に関連しているため、ポリマー中で化学的にカップリングさせた場合、上記 Ge 置換基の取り込みによって、純粋なシロキサンポリマーよりも屈折率が高められると予想される。Sn - O、Sn - C、Ti - O、および、Ti - C 結合は、それらの Si および Ge 類似体よりも高い屈折を示す。

【0007】

このようなヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの従来のシロキサンに対するその他の利点は、それらの溶解性の改変である。

例えば、シロキサンポリマーにジメチルゲルモキサン単位を導入することによって、酸および塩基加水分解に対する溶解挙動が変更されたポリマーが生産される可能性が生じる。溶解挙動の改変によって、ゲルマノシロキサンポリマーの環境運命に関する利点を提供することができる。Si - O - Ge 架橋は、酸性媒体中および塩基性媒体中の両方において、Si - O - Si 架橋よりも迅速に加水分解される。結果として、シロキサンポリマー中の $\text{Me}_2\text{Ge} - \text{O} - \text{Si}$ 架橋は、少量でも分解速度を高めることができる。

【0008】

しかしながら、ジメチルゲルモキサンの化学に関して限定的な調査しかない。環状化合物 ($[\text{Me}_2\text{GeO}]_4$) に関する IR および分子量の測定データが報告されている。オキサゲルメタンの前駆体として、環状ゲルマノキサン (germanoxane) 化合物が報告されている。公開特許出願 (WO 93 / 02088) は、生体適合性油としてのゲルモキサン化合物の使用を考察している。

【0009】

ゲルマノシロキサンおよびその他の IV 族 ~ IV B 族のヘテロポリマーの合成に関する文献は限られた数しかない。また、例えばゲルマノシロキサンポリマーの製造方法としての共加水分解の使用に関しても、限定的な成功しか報告されていない。これは、中性または酸性条件下では Ge - O が Ge - Cl に逆戻りしてしまうためである。共加水分解の限定的な成功により、オルガノシロキシドとオルガノハロゲンゲルマンとを併用して Si - O - Ge 結合を形成することが達成されている。しかしながら、この方法は費用がかかるものであり、1つの Si - O - Ge 結合を有する化合物を生産することしかできない。

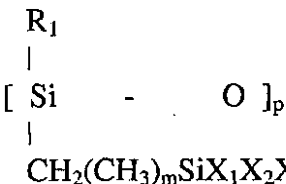
【0010】

数々の特許で、電子工学的および光学的な用途に使用するためのゲルマノシロキサンポリマーおよび樹脂の合成が考察されている。米国特許第 7,057,002 号は、有機溶媒中で、酸またはアルカリ性触媒および水の存在下で、式 A で示される第一の単量体、および、式 B で示される第二の単量体を加水分解して、重縮合することによって製造されたシロキサンベースの樹脂を説明している：

式 A：

【0011】

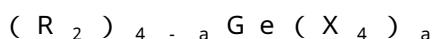
【化 1】



【0012】

式中 R_1 は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim 3$ アルキル基、または、 $\text{C}_6 \sim 15$ アリール基であり； X_1 、 X_2 および X_3 は、それぞれ独立して、 $\text{C}_1 \sim 3$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim 10$ アルコキシ基、または、ハロゲン原子であり（ただしそれらのうち少なくとも 1 つは加水分解性 (hydrolyzable) である）； m は、0 ~ 10 の整数であり；および、 p は、3 ~ 8 の整数であり、および、

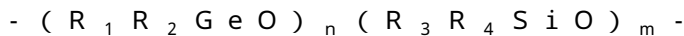
式 B：



式中 R_2 は、水素原子、 $C_1 \sim 3$ アルキル基、または、 $C_6 \sim 15$ アリール基であり； X_4 は、 $C_1 \sim 10$ アルコキシ基、または、ハロゲン原子であり；および、 a は、 $1 \sim 4$ の整数である。このアプローチの目的は、ゲルマニウムを用いない方法と比較して、元々の電子特性（誘電率）を変更させることなく改変されたケイ素ポリマーで作製されたフィルムの機械特性を改善する手段を開発することである。低密度、低い誘電率のシロキサンポリマーフィルムが得られている。

【0013】

WO 97 / 22653 は、主として、カルボキシルを含むポリジアルキルゲルマノシロキサンの形成方法を目的としている。これは、ポリゲルマノシロキサン組成物の製造方法を教示している。この方法は、極性溶媒中でアルキルゲルマニウム酸化物化合物を加水分解すること、および、極性溶媒と不混和性の第二の溶媒中で、この溶液と、アルキルハロシランまたはアルキルアルコキシシランの溶液とを組み合わせること、および、第二の溶媒から生成物を単離することを含む。この組成物は、以下の式を有するものであり得る：



式中 $R_1 \sim R_4$ は、同一または異なって、アルキル、アルケニルおよび官能化したアルキル、ならびに、アルケニルラジカル、例えばビニルおよびシアノアルキルラジカル（例えばシアノプロピル）であり、 n または m は正の整数であり、ここで $n + m$ は 3 より大きく、 $n / (n + m)$ は $0.01 \sim 0.60$ の範囲である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献 1】WO 93 / 02088

【特許文献 2】米国特許第 7,057,002 号

【特許文献 3】WO 97 / 22653

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

高い屈折率を有し、さらにこのようなポリマーの実用的な製造方法に適した塩基性ポリマーの必要が未だにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、直鎖状構造、環状構造、分岐状構造および三次元ネットワーク構造、および、それらの組み合わせを有する塩基性のヘテロ元素を含むシロキサンポリマーを提供するものであり、これにより上記必要性が達成される。さらにこの必要性は、ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法によっても達成される。さらにこの必要性は、熱硬化性の有機ケイ素ポリマーから誘導された硬化する化学物質を用いてヘテロシロキサンポリマーを硬化すること、および、ゲル、コーティング、薄いプレート、部品およびその他の有用な物品を製造することによっても達成される。本ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、オルガノシロキサンの化学で説明されているものに類似した、補強材系中のマトリックスとして用いることができる。このような補強材は、不連続であってもよいし（すなわちシリカのような粒子を含むもの）、または、連続したものでもよく（すなわちガラス繊維または炭素繊維を含むもの）、有用なエラストマー、ゴム、複合材料などを製造する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、一般的に、ヘテロ元素を含むシロキサン化合物 (heteroelement siloxane compound)、より具体的には、ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーで作製されるヘテロ元素を含むシロキサン化合物に関し、また、ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーの製造方法に関する。ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、金属修飾されたシロキサンポリマーであり、加えて、有機性の置換基を有する主族元素で修飾されたシロキサンポリマーも含まれる。ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、

Si-O-Si 結合、加えて、M-O-Si 結合、および/または、M-O-M 結合を含み、ここで M は、II B 族、III A 族、IV A 族、IV B 族、V B 族および VI B 族から選択されるヘテロ元素である。好ましいヘテロ元素としては、これらに限定されないが、IV A 族、IV B 族および V 族、Nb、Ta、Mo、W、Zn、Al、Ga、In、Tl が挙げられる。便宜上、考察は、ゲルマニウムベースの有機化合物種で修飾されたシロキサンポリマーに焦点を当てることとする。しかしながら、当業者であれば、このようなポリマーおよび方法は、他の II B 族、III A 族、IV A 族、IV B 族、V B 族および VI B 族元素にも同様に適用が可能であることを認識しているものと思われる。

【0018】

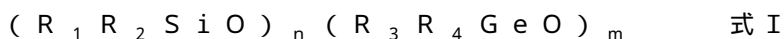
本ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、主鎖中に、ケイ素、酸素、および、II B 族、III A 族、IV A 族、IV B 族、V B 族および VI B 族元素を含む。ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、これらに限定されないが、コーティング、フィルム、ゲル、薄いプレート、または、ファイバーなどの物品にすることができる。ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、本ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーから作製される。ヘテロ元素を含むシロキサン化合物は、不活性ガスまたは反応ガスの雰囲気中で、硬化されてもよいし、または、未硬化でもよいし、または、熱分解されていてもよい。コーティングは、平らではない表面、または、三次元の物体に、ヘテロ元素を含むシロキサン前駆体ポリマーを塗布した状態である。フィルムは、半導体ウェーハまたはガラス基板のような比較的平らな物品または表面に、ヘテロ元素を含むシロキサン前駆体ポリマーを塗布した状態である。ゲルは、ヘテロ元素を含むシロキサン前駆体ポリマー上での硬化反応によって生じたバルク材製品である。

【0019】

本ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、形成されたままの状態で用いることができる。あるいは本ヘテロ元素を含むシロキサンポリマーは、さらなる反応のための前駆体として用いることができる。このような前駆体ポリマーに追加の化学物質（硬化剤など）を適用して、それらを「硬化性」材料に変換することもでき、続いて硬化工程によって、このような材料を高度に架橋されたポリマー材料に変換してもよく、このような材料は様々な形態をとることができ、このような形態としては、これらに限定されないが、バルク、コーティングまたはフィルムが挙げられる。これらの方法は当業界公知である。あるいは、このような前駆体ポリマーに追加の化学物質を適用して、それらをゲルに変換してもよい。この方法は、当業者によく知られている。このようなヘテロ元素ゲル材料は、フィルム技術を実施するものにはよく知られているであろうあらゆる技術を用いてコーティングまたはフィルムなどを形成するのに用いられる。このようなコーティング/フィルムを、熱、紫外線、反応ガスなどを用いて硬化して、高度に架橋されたコーティング/フィルムを形成することができる。

【0020】

本発明のゲルマノシロキサンポリマーの一つのタイプは、以下の一般式で示すことができる：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、以下の基： $(A)C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、水素から選択される。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示される $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、および、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基は、より典型的には、1～6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチ

ル、ノニル、および、デシル；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、および、ナフチル；アルカリール基、例えばトリル、および、キシリル；ならびに、アラルキル基、例えばベンジル、および、フェネチルが挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、および、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルが挙げられ；および、(B) アルケニル基（これは、シリコーン樹脂内で同一でもよいし、または異なってもよい）は、典型的には、2 ~ 約 10 個の炭素原子、あるいは、2 ~ 6 個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、および、オクテニルが挙げられる。下付き文字 m および n は、1 より大きい整数であるか、または、1 である。

【0021】

本ゲルマノシロキサポリマーは環状構造を有しており、末端基がない。環のサイズ ($n + m$ の合計) は、48 もの大きさでもよいが、より一般的には 30 未満であり、または、より一般的には 25 未満であり、または、より一般的には 12 未満であり、または、より一般的には 3 ~ 8 の範囲である。 $Si - O$ および $Ge - O$ 単位は、環状のリング内にランダムに配置されていてもよいし、または、ブロック様式で配置されていてもよい（すなわち、 $Ge - O$ 単位が一つに集まっており、それに続いて $Si - O$ 単位などが同様に集まっている状態）。本ポリマーは、環状構造が混在しているものでもよく、加えて、異なる環サイズを有する環状化学種が様々な比率で存在しているものでもよい。

【0022】

これらのポリマーは、一般式 $R_1 R_2 Si X'_2$ 、および、 $R_3 R_4 Ge X''_2$ で示される前駆体を反応させることによって製造することができる（式中 X' および X'' は、独立して、ハロゲン、および、アルコキシ基から選択される）。ハロゲンは、一般的には塩化物であるが、臭化物、ヨウ化物またはフッ化物も可能である。適切なアルコキシ基としては、これらに限定されないが、メトキシ、エトキシ、アセトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、およびその他のものが挙げられる。上記前駆体は、塩基性条件下で、非極性有機溶媒、または、非極性溶媒と水相との混合物を含む 2 相の溶媒系を用いる方法によって加水分解されて縮合される。適切な非極性溶媒としては、これらに限定されないが、トルエン、ベンゼン、ヘプタン、石油エーテル、および、その他が挙げられる。塩基性条件により、上記前駆体の加水分解が触媒され、さらに、中和経路で生成した酸性化学種も消費される。それにより、 $Ge - O$ 結合（および、程度は少ないが $Si - O$ 結合）の $Ge - X$ または $Si - X$ （前駆体の状態）への逆戻りが確実に最小化される。

【0023】

当業者であれば認識しているものと予想されるが、ハロシランおよびハロゲルマン前駆体の添加は、同時に行ってもよいし、または、連続的に行ってもよい。連続的な添加は、まずシラン前駆体を加水分解すること（従って、シロキサオリゴマーを生産すること）によって行ってもよいし、または、まずゲルマン前駆体を加水分解すること（従って、ゲルモキサ環状オリゴマーを生産すること）によって行ってもよい。添加の順番は、環状ゲルマノシロキサ環中での $Si - O$ および $Ge - O$ 基の配置に影響を与えると予想される。

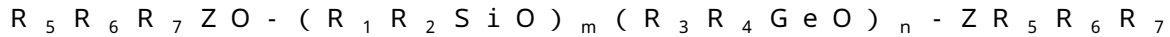
【0024】

合成方法の改変法において、ハロゲンが結合している前駆体は、対応するアルコール溶媒に加溶媒分解することにより、アルコキシが結合している前駆体に変換することができる。適切な溶媒としては、これらに限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、およびその他のものが挙げられる。その後、形成されたアルコキシド前駆体を、上記のハロゲン化物前駆体と類似の方法で加水分解して、上記の式 I で示されるゲルマノシロキサポリマーを生産することもできる。当業者であれば認識しているものと予想されるが、前駆体の加水分解 / 縮合反応は、中性または酸性条件下で行って

もよいが、それにより、（例えば中性条件の場合）反応速度が犠牲になると予想され、さらに、反応の可逆性のために、ゲルマノシロキサンポリマーの予め決定された（望ましい）化学量論から有意な偏差が生じる可能性がある。

【0025】

本発明のゲルマノシロキサンポリマーのその他のタイプは、以下の一般式で示すことができる：



式 I I

式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、以下の基：（A） $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、水素から選択される。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示される $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、および、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基は、より典型的には、1～6個の炭素原子を有する。少なくとも3個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、および、デシル；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、および、ナフチル；アルカリール基、例えばトリル、および、キシリル；ならびに、アラルキル基、例えばベンジル、および、フェネチルが挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、および、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルが挙げられ；および、（B）アルケニル基（これは、シリコーン樹脂内で同一でもよいし、または異なってもよい）は、典型的には、2～約10個の炭素原子、あるいは、2～6個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、および、オクテニルが挙げられ； R_5 、 R_6 、 R_7 は、独立して、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 から選択され、さらに、水酸化物基を含んでもよい；および、Zは、独立して、SiまたはGeから選択される。

【0026】

式 I I で示されるポリマーは、直鎖状構造を有する。式 I I で示されるポリマーは、1%～99%の範囲のnを有していてもよく、ここで同時に、mは、99%～1%の範囲であり得る。式 I I で示されるポリマーは、低分子量（m+nが2の場合、下限である）から、極めて高分子量のポリマー（例えば、m+nが10,000より大きい場合、このポリマーは、数百万レベルのMWを有する可能性がある）の数平均分子量（MW）の範囲を有してもよい。

【0027】

そのポリマーがどの程度まで極めて高分子量の値を達成するかを決定する要素の1つは、Si-O/Ge-O基の比率である。例えば、Si-O/Ge-O基の比率が低い場合、そのポリマーが固体になり、従って重合が停止する可能性が極めて高い。ポリマーの分子量の増加を制御するその他の要素群は反応条件であり、主として、温度、時間、溶媒のタイプ、ならびに、触媒のタイプおよびレベルである。

【0028】

本ゲルマノシロキサンポリマーは、SiOおよびGeO基を、ランダムな配置で含んでもよいし、または、ブロック状の配置で含んでもよい。

直鎖状のゲルマノシロキサンポリマーは、開環重合のような有機ケイ素化学においてよ

く知られている方法に類似した方法を用いて製造することができる。この方法によれば、例えば上記式 I で説明されているものような環状のゲルマノシロキサンポリマーは、これらに限定されないが、酸性もしくは塩基性触媒、または、酸もしくは塩基の塩などの適切な触媒の使用によって開環を受けるように作成することができる。酸触媒としては、これらに限定されないが、アレニウスタイプ（プロトン供与体）、例えば硫酸（ H_2SO_4 ）、または、酢酸（ CH_3COOH ）、または、トリフルオロ酢酸（ CF_3COOH ）、または、ルイスタイプの酸（電子受容体）、例えば塩化第二鉄（ FeCl_3 ）、または、塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）が挙げられる。これらは、ホモジニアスに作用させてもよいし、または、ヘテロジニアスに作用させてもよい。式 I I で示されるゲルマノシロキサンポリマーの形成において有用なヘテロジニアスな酸の例は、アルミノケイ酸塩粘土であり、例えばベントナイト粘土である。塩基性触媒の例としては、これらに限定されないが、アミン、例えばアンモニア（ NH_3 ）、または、メチルアミン（ CH_3NH_2 ）、ホスフィン、および、アルカリ金属、および、アルカリ土類の水酸化物、例えば KOH または CsOH が挙げられる。塩触媒の例としては、これらに限定されないが、シラノレート、例えばカリウムシラノレート、酢酸塩、例えば酢酸ナトリウム、または、アンモニウム、または、ホスホニウム塩、例えば塩化テトラブチルアンモニウム、または、臭化テトラエチルホスホニウムなどが挙げられる。当業者であれば認識しているであろうが、これらの例は、本方法の範囲を限定することを目的としておらず、開環重合反応を実施するためにそれよりもかなり多くの種類の触媒が使用可能である。

10

20

【0029】

上記反応は、有機性の媒体、非極性および極性の両方、ならびに、溶媒の混合物中で起こる。適切な溶媒としては、これらに限定されないが、飽和脂肪族炭化水素、例えば *n*-ペンタン、ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン、および、ドデカン；脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、および、シクロヘキサン；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、および、メシチレン；環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン（THF）、および、ジオキサン；ケトン、例えばメチルイソブチルケトン（MIBK）；ハロゲン化アルカン、例えばトリクロロエタン；ハロゲン化芳香族炭化水素、例えばブロモベンゼン、および、クロロベンゼン、および、その他の溶媒、例えばイソプロパノール、ブタノール、および、石油エーテルが挙げられる。

30

【0030】

式 I で示される開始のゲルマノシロキサンポリマーに加えて、上記反応混合物には末端をブロックする基、または、末端をブロックする前駆体が含まれていてもよく、これらは、直鎖状ポリマーが十分に成長できるような予め決定された時間枠内で反応に添加される。多数の末端のブロックが存在し、これらは一般的に、 $\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{ZX}$ 、または、 $\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{Z}-\text{O}-\text{ZR}_7\text{R}_6\text{R}_5$ のタイプであり、ここで式中 Z は、独立して、Ge または Si から選択され、X は、典型的には、ハロゲン化物、アルコキシド、または、水酸化物である。式 I I で示されるポリマーに関する末端のブロックのいくつかの典型的な例としては、これらに限定されないが、 Me_3SiCl 、 Me_3GeCl 、または、 $(\text{ViMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ が挙げられ、ここで式中 Me はメチル基（ CH_3- ）であり、Vi はビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）である。当業者であれば認識しているものと予想されるが、式 I I で示されるポリマーの製造は、式 I で示される環状のゲルマノシロキサンポリマーを反応容器から分離させなくとも行うことができる。言い換えれば、式 I I で示されるポリマーは、適切な反応条件下での前駆体 $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiX}_2$ 、および、 $\text{R}_3\text{R}_4\text{GeX}_2$ （および、末端をブロックする前駆体）の反応から直接得ることができる。直鎖状の成分から環状の成分を精製し分離するために、生成物を蒸留する必要がある場合がある。

40

【0031】

式 I I で示されるゲルマノシロキサンポリマーを製造する方法の改変法は、シロキサンの環状化学種、および、ゲルモキサンの環状化学種を独立して作製すること、続いて、適切な溶媒系（例えば上述したもの）中で、適切な開環触媒（例えば上述したもの）の存在下でそれらを反応させることを含む。この方法で製造されたゲルマノシロキサンポリマー

50

は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}$ 架橋を介して連結した $(\text{R}_1\text{R}_2\text{SiO})_x$ および $(\text{R}_3\text{R}_4\text{GeO})_y$ のランダムブロックを含む。後者の式において、 x および y は、 SiO および GeO ブロックの数である。末端のブロックは、上述の方法と同様に用いられる。

【0032】

式 I I で示されるゲルマノシロキサンポリマーを製造するその他の方法は、ハロゲン化物、ヒドロキシル基またはアルコキシ基のような反応性の末端基を有する直鎖状ポリシロキサン前駆体と、ゲルマニウム前駆体、例えば $\text{R}_3\text{R}_4\text{GeX}_2$ 、または、環状ゲルモキサン組成物とを反応させることである。X が塩化物のようなハロゲン化物を示す場合、上記反応は、生成した酸が消費されて縮合反応が右側に進むように塩基性条件下で起こることが好ましい。X がアルコキシドを示す場合、上記反応は、塩基性条件下で発生させることも好ましいが、中性または酸性条件も考慮することができる。

10

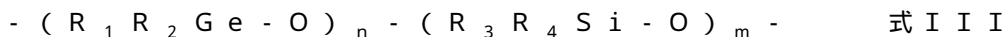
【0033】

上記の方法で使用するための直鎖状シロキサンポリマーの例は、式 $\text{HO}-(\text{SiMe}_2\text{O})_z-\text{SiMe}_2\text{OH}$ ($z=100$) で示することができる。高分子量のゲルモキサンポリマーの存在の報告が確かである限りにおいて (J. Am. Chem. Soc. 1955, 82, 4166 に記載の Brown および Rochow による参考文献を参照)、式 I I で示されるゲルマノシロキサンポリマーを製造するための代替法は、例えばヒドロキシル基またはアルコキシ基を、類似の末端のヒドロキシルまたはアルコキシ基が結合している直鎖状の高分子量ゲルモキサンポリマーと縮合するのに有用な官能性を有する末端基が結合している直鎖状シロキサンポリマーを縮合することである。

20

【0034】

本発明のゲルマノシロキサンポリマーのその他のタイプは、以下の一般式で示することができる：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、以下の基： $(\text{A})\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ヒドロカルビル基、または、ハロゲンで置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ヒドロカルビル基、または、水素から選択される。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示される $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ヒドロカルビル基、および、ハロゲンで置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ヒドロカルビル基は、より典型的には、1～6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、および、デシル；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、および、ナフチル；アルカリール基、例えばトリル、および、キシリル；ならびに、アラルキル基、例えばベンジル、および、フェネチルが挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、および、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルが挙げられ；および、(B) アルケニル基（これは、シリコーン樹脂内で同一でもよいし、または異なってもよい）は、典型的には、2～約 10 個の炭素原子、あるいは、2～6 個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、および、オクテニルが挙げられる。下付き文字 m および n は正の整数であり、ここで $n+m$ は 3 より大きく、 $n/(n+m)$ は、0.60 より大きい。

30

40

【0035】

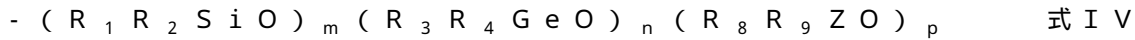
式 I I I で示されるゲルマノシロキサンポリマーは、反応性を有する末端基を含み、こ

50

のような末端基は、製造方法から予め決定され、最も一般的にはハロゲン化物または水酸化物である。有機ケイ素化学の分野において、式 I I I で示されるポリマーは通常、加水分解物として知られている。それらの製造方法は上記の式 I I で説明されている方法に類似しているが、末端をブロックする末端基の添加は行われない。

【 0 0 3 6 】

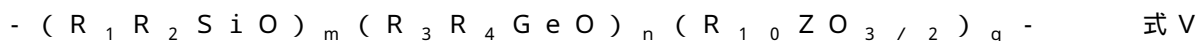
本発明のゲルマノシロキサンポリマーのその他のタイプは、以下の一般式で示すことができる：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立して、以下の基： $(A) C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、水素から選択される。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示される $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、および、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基は、より典型的には、1 ~ 6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1 - メチルエチル、ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、ペンチル、1 - メチルブチル、1 - エチルプロピル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、および、デシル；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、および、ナフチル；アルカリール基、例えばトリル、および、キシリル；ならびに、アラルキル基、例えばベンジル、および、フェネチルが挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、および、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルが挙げられ；および、 (B) アルケニル基（これは、シリコーン樹脂内で同一でもよいし、または異なってもよい）は、典型的には、2 ~ 約 10 個の炭素原子、あるいは、2 ~ 6 個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、および、オクテニルが挙げられる。 R_8 および R_9 のうち少なくとも一方は、ヒドリド、または、アリールもしくは置換されたアリール基であり； Z は、独立して、 Ge または Si から選択され； n 、 m および p は正の整数であり、ここで $n + m > 3$ であり、 $n / n + m + p$ は 0.01 ~ 0.99 の範囲であり、および、 $p \geq 1$ である。式 I V で示されるゲルマノシロキサンポリマーの製造方法は、上述の式 I I で示されるポリマーに関する方法に類似している。式 I V で示されるポリマーに関して、前駆体の例としては、これらに限定されないが、 $HMeSiCl_2$ 、または、 $PhMeSiCl_2$ 、または、 $HPhSiCl_2$ 、または、 $HMeGeCl_2$ 、または、 $HPhGeSiCl_2$ （式中 Me はメチルであり、 Ph はフェニルである）が挙げられる。前駆体のその他の典型的な例は、 Me_2SiCl_2 、および、 $MeOGeCl_2$ である。末端をブロックする基の非存在下で、本ゲルマノシロキサンポリマーは加水分解物であり、反応性を有する末端基を有し、最も一般的には、ヒドロキシル、塩化物またはアルコキシ基を有する。

【 0 0 3 7 】

本発明のゲルマノシロキサンポリマーのその他のタイプは、以下の一般式で示すことができる：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_{10} は、独立して、以下の基： $(A) C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、水素から選択される。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で示される $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、および、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基は、より典型

的には、1～6個の炭素原子を有する。少なくとも3個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。R₁、R₂、R₃およびR₄で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、および、デシル；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、および、ナフチル；アルカリール基、例えばトリル、および、キシリル；ならびに、アラルキル基、例えばベンジル、および、フェネチルが挙げられる。R₁、R₂、R₃およびR₄で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、および、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルが挙げられ；および、(B)アルケニル基（これは、シリコーン樹脂内で同一でもよいし、または異なっているもよい）は、典型的には、2～約10個の炭素原子、あるいは、2～6個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、および、オクテニルが挙げられる。Zは、独立して、GeまたはSiから選択され；m、nおよびqは正の整数であり；および、m+n+qは、4より大きい。整数qは、ネットワーク中の分岐点の数を意味する。当業者であれば認識しているものと予想されるが、架橋を形成するポイントの数が大きければ（qの数がより大きい場合）、粘度がより大きくなるため、加工上の問題を処理する必要がある場合がある。さらに、架橋を形成するポイント間の距離も、材料のレオロジー特性に影響を与える。

10

20

30

40

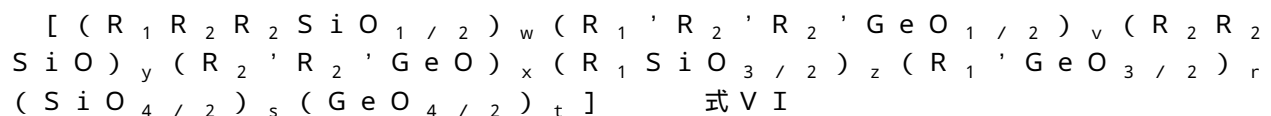
50

【0038】

このような分岐状ゲルマノシロキサンポリマーの製造方法は、式IIのポリマーに関して説明されている方法に類似しているが、それに加えて、一般式R₁₀ZX₃〔式中Xは、ハロゲン（非常に多くの場合、塩化物）、水酸化物基またはアルコキシ基（例えば、メトキシもしくはエトキシ、または、アセトキシなど）である〕を有する前駆体を取り込ませる。R₁₀ZX₃前駆体の例としては、これらに限定されないが、MeSiCl₃、または、PhSiCl₃、または、MeGeCl₃、または、PhGeCl₃、または、MeSi(OMe)₃、または、MeGe(OMe)₃などが挙げられる。末端をブロックする前駆体の基が用いられない場合、分岐状ゲルマノシロキサンポリマーは、反応性を有する末端官能基、例えば塩化物、水酸化物またはアルコキシド基を多数有する。反応混合物中で末端をブロックする前駆体の基が用いられる場合、分岐状ゲルマノシロキサンポリマーは、反応性の末端基を有さない。

【0039】

本発明のゲルマノシロキサンポリマーのその他のタイプは、樹脂状の構造を有しており、典型的には、Tおよび/またはQシロキサン、および/または、ゲルモキサン単位を、Mおよび/またはDシロキサン、および/または、ゲルモキサン単位と組み合わせて含むポリマーである。このようなゲルマノシロキサン樹脂は、以下の2種の一般的な硬化のタイプを有するものがあり得る：(a)ヒドロシリル硬化が可能なタイプ、および、(b)縮合硬化が可能なタイプ。このような2種の硬化タイプは、商業的に極めて有用である。その他の硬化タイプを用いてもよく、例えば過酸化物硬化もしくはラジカル硬化、または、電子ビーム硬化などが使用可能である。当業者であれば、これらのおよびその他の硬化系について熟知している。これら両方のタイプの樹脂に関する一般式は、以下の一般式で示すことができる：



式中 w 、 v 、 y 、 x 、 z 、 r 、 s 、 t は、加水分解性の前駆体の量によって予め決定されたモル分率であり、 v 、 x 、 r または t の少なくとも 1 つは、ゼロではない。上記の式において、 R_n および R_n' 基は必ずしも同一ではないが、典型的にはそれらは同一である。このような指定の場合、 R_n' 基はゲルマニウムの核に結合しており、 R_n 基はケイ素の核に結合している。

【0040】

ヒドロシリル硬化が可能なゲルマノシロキサン樹脂は、ケイ素（および/またはゲルマニウム）に結合したアルケニル基、または、ケイ素（および/またはゲルマニウム）に結合した水素原子を有する。このようなゲルマノシロキサン樹脂は、典型的には、 $R_1SiO_{3/2}$ 単位（および/または $R_1'GeO_{3/2}$ 単位）、（すなわち T 単位）、および/または、 $SiO_{4/2}$ 単位（および/または $GeO_{4/2}$ 単位）、（すなわち Q 単位）を、 $R_1R_2R_2'SiO_{1/2}$ 単位（および/または $R_1'R_2'R_2'GeO_{1/2}$ 単位）、（すなわち M 単位）、および/または、 $R_2R_2'SiO$ 単位（および/または $R_2'R_2'GeO$ 単位）、（すなわち D 単位）と組み合わせて含み、ここで式中 R_1 および R_2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、または、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基（いずれも脂肪族不飽和を含まない）であり、 R_2 および R_2' は、 R_1 または R_1' 基、アルケニル基、または、水素である。例えば上記ゲルマノシロキサン樹脂は、DT 樹脂、MT 樹脂、MDT 樹脂、DTQ 樹脂、MTQ 樹脂、MDTQ 樹脂、DQ 樹脂、MQ 樹脂、DTQ 樹脂、MTQ 樹脂、または、MDQ 樹脂であり得る。本明細書で用いられる用語「脂肪族不飽和を含まない」は、ヒドロカルビルまたはハロゲンで置換されたヒドロカルビル基が、脂肪族炭素 - 炭素二重結合、または、炭素 - 炭素三重結合を含まないことを意味する。

10

20

【0041】

R_1 および R_1' で示される $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基、および、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基は、より典型的には、1 ~ 6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。 R_1 および R_1' で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、1 - メチルエチル、ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、ペンチル、1 - メチルブチル、1 - エチルプロピル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、および、デシル；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、および、ナフチル；アルカリール基、例えばトリル、および、キシリル；ならびに、アラールキル基、例えばベンジル、および、フェニルエチルが挙げられる。 R_1 および R_1' で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、および、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルが挙げられる。

30

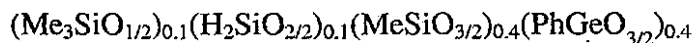
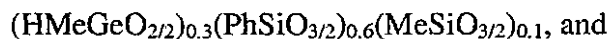
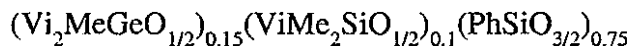
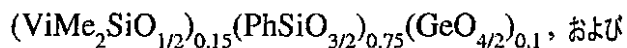
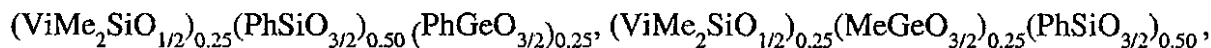
40

【0042】

R_2 および R_2' で示されるアルケニル基は、ゲルマノシロキサン樹脂内で同一でもよいし、または異なってもよく、典型的には、2 ~ 約 10 個の炭素原子、あるいは 2 ~ 6 個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、および、オクテニルが挙げられる。その他の実施態様において、 R_2 および R_2' は、主として水素であり得る。以下に、ヒドロシリル硬化が可能なタイプの樹脂である式 VI の例を示す：

【0043】

【化 2】



10

【0044】

式VIで示されるゲルマノシロキサン樹脂は、典型的には約500～約50,000の数平均分子量(Mn)を有し、あるいは約500～約10,000、あるいは約1,000～約3,000であり、ここでこの分子量は、低角レーザー光散乱検出器、または、屈折率検出器、および、シリコーン樹脂(MQ)標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される。

【0045】

本ゲルマノシロキサン樹脂の製造方法は、適切な有機溶媒中で、好ましくは生成した酸を中和するために塩基性条件下で、加水分解性の前駆体(例えばクロロシラン)とクロロゲルマン前駆体との適切な混合物を共加水分解することを含む。有機相から水相を分離して、さらに有機相を中和した(水で洗浄するか、または、塩基の添加によって)後に、ゲルマノシロキサン加水分解物の「粘性を高める」(分子量を高める)が、これは、一般的には熱の適用、および/または、縮合触媒の使用によってなされる。「粘性を高める」工程中に、加水分解物中に存在するヒドロキシル基が縮合して、シロキサン、および/または、ゲルモキサン、および/または、ゲルマノシロキサン結合、および、H₂Oが形成される。

20

【0046】

ヒドロシリル硬化可能なゲルマノシロキサン樹脂は、典型的には、最終的な形態、例えば熱硬化性ゲル、コーティング、フィルム、薄いプレート、ファイバーまたはその他の有用なあらゆる形態に硬化させるために、架橋剤、および、ヒドロシリル化触媒を使用する。架橋剤は、ゲルマノシロキサン樹脂のケイ素に結合したアルケニル基およびゲルマニウムに結合したアルケニル基と反応が可能なケイ素に結合した水素原子(および/またはゲルマニウムに結合した水素原子)を有する化合物であり得る。また架橋剤は、ゲルマノシロキサン樹脂のケイ素に結合した水素原子(および/またはゲルマニウムに結合した水素原子)と反応が可能なケイ素に結合したアルケニル基(および/またはゲルマニウムに結合したアルケニル基)を有する化合物であってもよい。R₂およびR₂'がアルケニルである場合、架橋剤は、1分子あたり平均して少なくとも2つのケイ素(および/またはゲルマニウム)に結合した水素原子、あるいは、1分子あたり平均して少なくとも3つのケイ素(および/またはゲルマニウム)に結合した水素原子を有する。一般的に理解されていることであるが、架橋は、ゲルマノシロキサン中の1分子あたりのアルケニル基の平均数、および、架橋剤中の1分子あたりのケイ素(および/またはゲルマニウム)に結合した水素原子の平均数の合計が、4より大きい場合に起こる。架橋剤は、本ゲルマノシロキサン樹脂を硬化させるのに十分な量で存在する。

30

40

【0047】

架橋剤は、典型的には有機ケイ素化合物であり、さらにオルガノヒドロジェンシラン、オルガノヒドロジェンシロキサン、または、それらの組み合わせと定義することもできる。また架橋剤は、オルガノゲルマニウム化合物であってもよく、さらにオルガノハイ

50

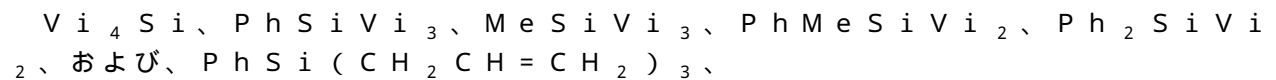
ドロジェンゲルマン、オルガノハイドロジェンゲルモキサン、または、それらの組み合わせと定義することもできる。また架橋剤は、オルガノゲルモシラン化合物であってもよく、さらにオルガノハイドロジェンゲルモシラン、オルガノハイドロジェンゲルマノシロキサン x 、または、それらの組み合わせと定義することもできる。このような有機ケイ素化合物、および/または、オルガノゲルマニウム化合物、および/または、オルガノゲルモシラン化合物の構造は、直鎖状、分岐状、環状、または、樹脂状であり得る。非環式ポリシラン、ポリゲルマン、ポリシロキサン、ポリゲルモキサン、ポリゲルモシラン、および、ポリゲルマノシロキサンの場合、ケイ素に結合した水素原子、および、ゲルマニウムに結合した水素原子は、末端の位置、ペンダントの位置に存在していてもよいし、または、末端の位置とペンダントの位置の両方に存在していてもよい。シクロシラン、シクロゲルマン、シクロシロキサン、および、シクロゲルモキサンは、典型的には3～12個のケイ素（またはゲルマニウム）原子を有し、あるいは3～10個のケイ素（またはゲルマニウム）原子、または、あるいは3～4個のケイ素（またはゲルマニウム）原子を有する。

【0048】

オルガノハイドロジェンシランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、または、ポリシランであってもよい。オルガノハイドロジェンゲルマンは、モノゲルマン、ジゲルマン、トリゲルマン、または、ポリゲルマンであってもよい。 R_2 および R_2' が主としてアルケニル基である場合、本発明の目的に適したオルガノハイドロジェンシランの例としては、これらに限定されないが、ジフェニルシラン、2-クロロエチルシラン、ビス[(p -ジメチルシリル)フェニル]エーテル、1,4-ジメチルジシリルエタン、1,3,5-トリメチル(ジメチルシリル)ベンゼン、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリシラン、ポリ(メチルシリレン)フェニレン、および、ポリ(メチルシリレン)メチレンが挙げられる。本発明の目的に適したオルガノハイドロジェンゲルマンの例としては、これらに限定されないが、ジフェニルゲルマン、ジエチルゲルマン、ジ- n -ブチルゲルマン、および、 t -ブチルゲルマンが挙げられる。また当業者であれば認識しているものと予想されるが、このタイプのゲルマノシロキサン樹脂にとって、水素が結合しているゲルマノシランは適切な架橋剤であり得る。

【0049】

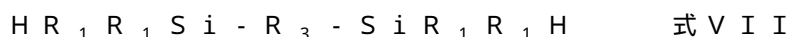
R_2 および R_2' が主として水素である場合、本発明の目的に適したアルケニルが結合しているシランの例としては、これらに限定されないが、以下の式：



で示されるシランが挙げられ、式中 Me はメチルであり、 Ph はフェニルであり、 Vi はビニルである。本発明の目的に適したアルケニルが結合しているゲルマンの例としては、これらに限定されないが、テトラアシルゲルマンのようなゲルマンが挙げられる。また当業者であれば認識しているものと予想されるが、アルケニルが結合しているゲルマノシランは、このタイプのゲルマノシロキサン樹脂にとって適切な架橋剤であり得る。

【0050】

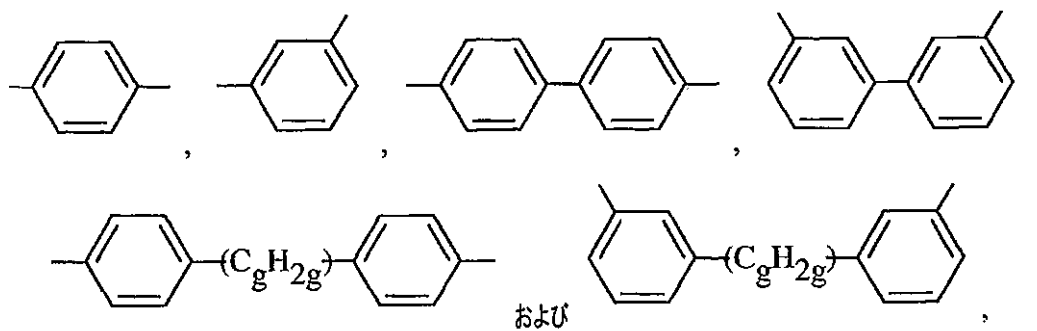
またオルガノハイドロジェンシランは、以下の式を有していてもよい：



式中 R_1 は定義された通りであり、上記で例示されたものが挙げられ、さらに、 R_3 は、以下の構造から選択される式で示される脂肪族不飽和を含まないヒドロカルビレン基である：

【0051】

【化 3】



10

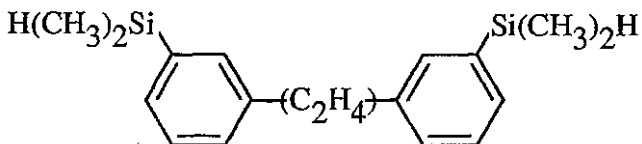
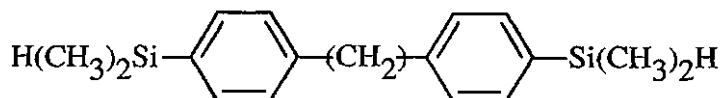
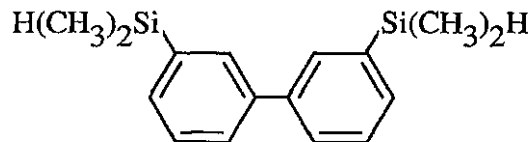
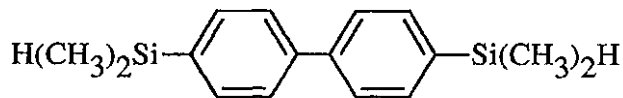
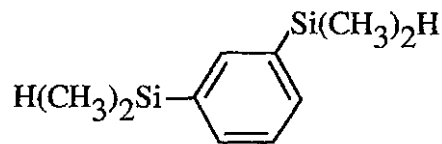
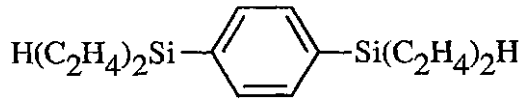
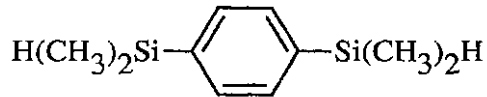
【 0 0 5 2 】

式中 g は、1 ~ 6 である。

式 V I I で示されるオルガノハイドロジェンシランの具体的な例（式中 R_1 および R_3 は上述した通りであり、上記で例示されたものが挙げられる）としては、これらに限定されないが、以下の構造から選択される式で示されるオルガノハイドロジェンシランが挙げられる：

【 0 0 5 3 】

【化 4】



【 0 0 5 4 】

式 (I V) で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂を形成するための反応は、ヒドロシリル化反応に適したあらゆる標準的な反応装置で行うことができる。適切な反応器としては、ガラスおよびテフロンで内側を覆ったガラス製反応器が挙げられる。好ましくは、反応装置は、攪拌器のような攪拌手段を備えたものである。また、上記反応は、水分の非存在下で、不活性雰囲気中で、例えば窒素またはアルゴン中で行われることも好ましい。

【 0 0 5 5 】

シリコーン樹脂 (a)、有機ケイ素化合物 (b)、ヒドロシリル化触媒 (c)、および、任意に有機溶媒 (d) は、どのような順番で合わせてもよい。典型的には、シリコーン樹脂 (a) および、任意に有機溶媒 (d) を導入する前に、有機ケイ素化合物 (b) およびヒドロシリル化触媒 (c) を合わせる。反応は、典型的には約 0 ~ 約 150 の温度で、あるいはほぼ室温 (約 23 ± 2) ~ 約 115 の温度で行われる。温度が約 0 未満

10

20

30

40

50

である場合、典型的には、反応速度は極めて遅い。反応時間は数々の要因に依存しており、このような要因としては、例えばシリコン樹脂 (a) および有機ケイ素化合物 (b) の構造、および、温度が挙げられる。反応時間は、典型的には、ほぼ室温 (約 23 ± 2) ~ 約 150 の温度で、約 1 ~ 約 24 時間である。最適な反応時間は、慣例的な実験で決定することができる。

【0056】

ヒドロシリル化触媒 (c) は、白金族金属 (すなわち、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、および、イリジウム) を含むよく知られたヒドロシリル化触媒に属するものか、または、白金族金属を含む化合物に属するものいずれでもよい。白金族金属として好ましくは、ヒドロシリル化反応中での高い活性に基づき、白金である。

10

【0057】

適切なヒドロシリル化触媒の例としては、これらに限定されないが、ヘキサクロロ白金酸の錯体、および、Willing によって米国特許第 3,419,593 号 (これは、参照により本発明に包含させる) で開示された所定のビニルを含むオルガノシロキサンが挙げられる。このタイプの触媒は、ヘキサクロロ白金酸と、1,3-ジエチル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとの反応生成物である。

【0058】

またヒドロシリル化触媒は、表面上に白金族金属を有する固体支持体を含む担持されたヒドロシリル化触媒であってもよい。都合のよい形態としては、例えば反応混合物をろ過することによって、担持触媒を式 (IV) で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂から分離してもよい。担持触媒の例としては、これらに限定されないが、炭素担持白金、炭素担持パラジウム、炭素担持ルテニウム、炭素担持ロジウム、シリカ担持白金、シリカ担持パラジウム、アルミナ担持白金、アルミナ担持パラジウム、および、アルミナ担持ルテニウムが挙げられる。

20

【0059】

ヒドロシリル化触媒 (c) の濃度は、シリコン樹脂 (a) への有機ケイ素化合物 (b) の付加反応を触媒するのに十分な濃度である。典型的には、ヒドロシリル化触媒 (c) の濃度は、シリコン樹脂 (a) と有機ケイ素化合物 (b) との合計重量に基づいて、約 0.1 ~ 約 1000 ppm の白金族金属、あるいは約 1 ~ 約 500 ppm の白金族金属、あるいは約 5 ~ 約 150 ppm の白金族金属を提供するのに十分な濃度である。白金族金属が約 0.1 ppm 未満の場合、反応速度は極めて遅い。約 1000 ppm より高濃度の白金族金属の使用は、反応速度の明らかな増加は起こらないため、経済的ではない。

30

【0060】

有機溶媒 (d) は、少なくとも 1 種の有機溶媒を含む。有機溶媒 (d) は、本発明の方法の条件下で、シリコン樹脂 (a)、有機ケイ素化合物 (b)、または、得られたオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂との反応を起こすことのない、構成要素 (a)、(b) およびオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂と混和性を有するあらゆる非プロトン性または双極性非プロトン性有機溶媒が可能である。本発明の目的に適した有機溶媒 (d) の例としては、これらに限定されないが、飽和脂肪族炭化水素、例えば n-ペンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、および、ドデカン；脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、および、シクロヘキサン；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、および、メシチレン；環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン (THF)、および、ジオキサン；ケトン、例えばメチルイソブチルケトン (MIBK)；ハロゲン化アルカン、例えばトリクロロエタン；および、ハロゲン化芳香族炭化水素、例えばプロモベンゼン、および、クロロベンゼンが挙げられる。有機溶媒 (d) は、1 種類の有機溶媒であってもよいし、または、2 種またはそれ以上のそれぞれ上述したような異なる有機溶媒を含む混合物であってもよい。有機溶媒 (d) の濃度は、反応混合物の総重量に基づき、典型的には 0 ~ 約 99% (w/w) であり、あるいは約 30 ~ 約 80% (w/w)、あるいは約 45 ~ 約 60% (w/w) である。

40

【0061】

50

式 V I で説明されている硬化性ゲルマノシロキサン樹脂のその他のタイプは、縮合硬化性樹脂である。縮合硬化性シリコーン樹脂は、典型的には、ケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性の基を有するシリコーン樹脂、および、任意にケイ素に結合した加水分解性の基を有する架橋剤、および / または、縮合触媒を含む。このようなシリコーン樹脂は、典型的には、T および / または Q シロキサン (および / またはゲルモキサン) 単位を、M および / または D シロキサン (および / または、ゲルモキサン) 単位と組み合わせて含むポリマーである。一実施態様によれば、式 V I で示されるゲルマノシロキサン樹脂は、 $-H$ 、 $-OH$ または加水分解性の基である R および R' 基を含み、このようなゲルマノシロキサン樹脂は、1 分子あたり平均して少なくとも 2 つのケイ素に結合した (および / またはゲルマニウムに結合した) 水素原子、ヒドロキシ原子、または、加水分解性の基を有する。本明細書で用いられる用語「加水分解性の基」は、ケイ素 (および / またはゲルマニウム) に結合した基が、触媒の非存在下で、ほぼ室温 (約 23 ± 2) ~ 約 100 の範囲のいずれかの温度で、数分以内、例えば 30 分以内に水と反応して、シラノール ($Si-OH$) および / またはゲルマノール ($Ge-OH$) 基を形成することを意味する。加水分解性の基の例としては、これらに限定されないが、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR_7$ 、 $-OCH_2CH_2OR_7$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 、および、 $-ONH_2$ が挙げられ、ここで式中 R_7 は、 $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビル、または、ハロゲンで置換された $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビルである。

【0062】

R_7 で示されるヒドロカルビルおよびハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、典型的には 1 ~ 8 個の炭素原子を有し、あるいは 3 ~ 6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル、および、ハロゲンで置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分岐状の構造を有していてもよい。 R_7 で示されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、非分岐および分岐アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、および、オクチル；シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、および、メチルシクロヘキシル；フェニル；アルカール、例えばトリル、および、キシリル；アラール、例えばベンジル、および、フェネチル；アルケニル、例えばビニル、アリル、および、プロペニル；アリーラルケニル、例えばスチリル；および、アルキニル、例えばエチニル、および、プロピニルが挙げられる。 R_7 で示されるハロゲンで置換されたヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されないが、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、クロロフェニル、および、ジクロロフェニルが挙げられる。

【0063】

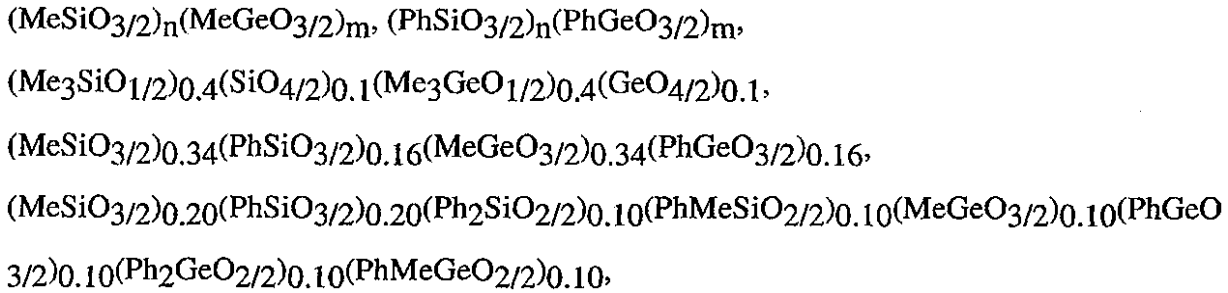
ゲルマノシロキサン樹脂中の上記基の典型的には少なくとも 50 モル%、あるいは少なくとも 65 モル%、あるいは少なくとも 80 モル%が、水素、ヒドロキシ、または、加水分解性の基である。本明細書で用いられる基のモル%は、ゲルマノシロキサン樹脂中の R および R' 基のモル総数に対する、ゲルマノシロキサン樹脂中のケイ素 (および / ゲルマニウム) に結合した基のモル数の比率に 100 を掛けた値と定義される。

【0064】

縮合硬化性ゲルマノシロキサン樹脂の具体的な例としては、これらに限定されないが、以下の式が挙げられる：

【0065】

【化 5】



【0066】

10

式中 Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、かつこの外側の下付き数字は、モル分率を意味し、下付き文字 n は、シリコン樹脂が 500 ~ 100,000 の数平均分子量を有するような値を有する。前記の式中の単位の配列は、多少なりとも本発明の範囲を限定するように考察されないべきである。

【0067】

上記したように、式 VI で示されるゲルマノシロキサン樹脂は、典型的には、約 500 ~ 約 100,000 の数平均分子量 (Mn) を有する。あるいは、このようなシリコン樹脂は、約 500 ~ 約 10,000 の Mn、あるいは約 1,000 ~ 約 6,000 の Mn を有していてもよく、ここでこの分子量は、低角レーザー光散乱検出器、または、屈折率検出器、および、シリコン樹脂 (MQ) 標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される。

20

【0068】

式 VI で示される縮合硬化性ゲルマノシロキサン樹脂は、有機溶媒中で、好ましくは、一般的に加水分解反応によって生成した酸性副産物を中和するのに十分な塩基の存在下で、加水分解性シランとゲルマン前駆体との適切な混合物を共加水分解することによって製造することができる。より一般的に使用される加水分解性の前駆体は、クロロシラン前駆体である。例えば、 $R_1\text{SiO}_{3/2}$ 単位、 $R_1'\text{GeO}_{3/2}$ 単位、および、 $R_1R_2R_2'\text{SiO}_{1/2}$ 単位を含むゲルマノシロキサンポリマー樹脂は、石油エーテルのような有機溶媒中で、NaOH の存在下で、前駆体 $R_1\text{SiCl}_3$ 、 $R_1'\text{GeCl}_3$ 、および、 $R_1R_2R_2'\text{SiCl}_3$ を共加水分解することによって製造することができる。当業者であれば認識しているものと予想されるが、シロキサンおよびゲルマノキサン単位の望ましい分布 / 構造 / 構成を有する樹脂のネットワークを確実に成長させるために、クロロシランおよびクロロゲルマンの加水分解反応の反応速度の差を考慮に入れる必要がある。また、ヒドロシリル化硬化性樹脂のケースにおいて上述した反応のような「粘性を高める」反応を、有機溶媒中で、縮合触媒の非存在下または存在下で、縮合硬化性ゲルマノシロキサン樹脂の加水分解物を用いて行うこともできる。

30

【0069】

縮合触媒の例としては、これらに限定されないが、アミン、および、鉛、スズ、亜鉛および鉄のカルボン酸との錯体が挙げられる。具体的には、縮合触媒は、スズ (II) およびスズ (IV) 化合物、例えばジラウリン酸スズ、ジオクタン酸スズ、および、テトラブチルスズ；および、チタン化合物、例えばチタンテトラブトキシドから選択することができる。典型的には、これらの触媒は低濃度で用いられ、例えば約 0.01 ~ 約 10% で用いられる。

40

【0070】

上記したように、縮合硬化性ゲルマノシロキサン樹脂は架橋剤をさらに含んでいてもよい。架橋剤は、式 $(R_7)_q\text{SiX}_{4-q}$ で示されるものでもよく、式中 R_7 は、 $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビル、または、 $C_1 \sim C_8$ ハロゲンで置換されたヒドロカルビルであり、X は、加水分解性の基であり、q は、0 または 1 である。 R_7 で示されるヒドロカルビルおよびハロゲンで置換されたヒドロカルビル基、および、X で示される加水分解性の基は上述した通りであり、上記で例示されたものが挙げられる。また架橋剤は、式 (R_7')

50

$q \text{ Ge X}_4 - q$ で示されるものでもよく、式中 R_7' は上記の R_7 と同様である。架橋剤の具体的な例としては、これらに限定されないが、アルコキシシランまたはアルコキシゲルマンが挙げられ、例えば $\text{Me Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ である。

【0071】

架橋剤は、1種またはそれ以上のシラン、1種またはそれ以上のゲルマン、または、それらの組み合わせであり得る。

架橋剤が存在する場合、縮合硬化性ゲルマノシロキサン樹脂中の架橋剤の濃度は、縮合硬化性樹脂を硬化（架橋）させるのに十分な濃度である。架橋剤の正確な量は、望ましい硬化の程度に依存し、一般的に、ゲルマノシロキサン樹脂中のケイ素（およびゲルマニウム）に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性の基のモル数に対する、架橋剤中のケイ素（およびゲルマニウム）に結合した加水分解性の基のモル数の比率が増加するにつれて増加する。架橋剤の最適な量は、慣例的な実験によって容易に決定することができる。

【0072】

さらにその他の実施態様において、式VIで説明されているゲルマノシロキサン樹脂は、フリーラジカル硬化性のゲルマノシロキサン樹脂であってもよい。フリーラジカル硬化性のゲルマノシロキサン樹脂の例としては、これらに限定されないが、過酸化物硬化性のゲルマノシロキサン樹脂、フリーラジカル光開始剤を含む放射線硬化性のゲルマノシロキサン樹脂、および、高エネルギー放射線硬化性のゲルマノシロキサン樹脂が挙げられる。典型的には、フリーラジカル硬化性のゲルマノシロキサン樹脂は、ゲルマノシロキサン樹脂、および、任意に架橋剤、および/または、フリーラジカル開始剤（例えば、フリーラジカル光開始剤、または、有機過酸化物）を含む。

【0073】

このようなゲルマノシロキサン樹脂は、以下から選択される少なくとも1つの方法で硬化（すなわち架橋）が可能なあらゆるゲルマノシロキサン樹脂であり得る：(i)ゲルマノシロキサン樹脂に、フリーラジカル光開始剤の存在下で約200～約800nmの波長を有する放射線を照射すること、(ii)有機過酸化物の存在下でゲルマノシロキサン樹脂を加熱すること、および、(iii)ゲルマノシロキサン樹脂に電子ビームを照射すること。このようなゲルマノシロキサン樹脂は、典型的には、T単位および/またはQ単位を、Mおよび/またはD単位と組み合わせる含むポリマーである。

【0074】

例えば、式VIで説明されているゲルマノシロキサン樹脂は、アルケニル、または、アルキニル基を含んでいてもよい。アルケニル基は、 R_2 および R_2' 基に関して上述したものと同一ものが可能であり、アルキニル基は、同一でもよいし、または異なってもよく、典型的には、2～約10個の炭素原子、あるいは、2～6個の炭素原子を有し、例として、これらに限定されないが、エチニル、プロピニル、ブチニル、ヘキシニル、および、オクチニルが挙げられる。

【0075】

フリーラジカル開始剤は、典型的には、フリーラジカル光開始剤、または、有機過酸化物である。さらにフリーラジカル光開始剤は、約200～約800nmの波長を有する放射線を照射することによってゲルマノシロキサン樹脂の硬化（架橋）を開始させることができるあらゆるフリーラジカル光開始剤であり得る。フリーラジカル光開始剤の例としては、これらに限定されないが、ベンゾフェノン、ハロゲン化ベンゾフェノン、および、アセトフェノンが挙げられる。またフリーラジカル光開始剤は、ポリシランであってもよく、例えばフェニルメチルポリシランである。フリーラジカル光開始剤は、1種類のフリーラジカル光開始剤でもよいし、または、2種またはそれ以上の異なるフリーラジカル光開始剤を含む混合物でもよい。フリーラジカル光開始剤の濃度は、ゲルマノシロキサン樹脂の重量に基づいて、典型的には0.1～6%（w/w）であり、あるいは1～3%（w/w）

10

20

30

40

50

w)である。

【0076】

またフリーラジカル開始剤は、有機過酸化物であってもよい。有機過酸化物の例としては、これらに限定されないが、過酸化ジアロイル、例えば過酸化ジベンゾイル、過酸化ジ-p-クロロベンゾイル、および、過酸化ビス-2,4-ジクロロベンゾイル；過酸化ジアルキル、例えば過酸化ジ-t-ブチル、および、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン；過酸化ジアラルキル、例えば過酸化ジクミル；過酸化アルキルアラルキル、例えば過酸化t-ブチルクミル、および、1,4-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン；および、過酸化アルキルアロイル、例えば過安息香酸t-ブチル、過酢酸t-ブチル、および、過オクタン酸t-ブチルが挙げられる。有機過酸化物は、1種類の過酸化物でもよいし、または、2種またはそれ以上の異なる有機過酸化物を含む混合物でもよい。有機過酸化物の濃度は、ゲルマノシロキサン樹脂の重量に基づいて、典型的には約0.1~約5%(w/w)であり、あるいは約0.2~約2%(w/w)である。

10

【0077】

硬化が完了したら、縮合による硬化またはフリーラジカルによる硬化のいずれにおいても、例えばゲル、コーティング、フィルム(フリースタンディング、または、基板上に)、薄いプレート、ファイバー等のゲルマノシロキサン化合物を生産することができる。

【0078】

場合によっては、これらは、類似のシロキサン材料と比較して改善された特性を1種またはそれ以上有している可能性があり、このような特性としては、例えば改善された機械特性、改善された硬度、改善された反応性、極性溶媒中での改善された溶解性、または、より高い屈折率が挙げられる。ゲルマノシロキサンの特性は、主として、シロキサンおよびゲルマノキサン単位の化学量論、それらのポリマー内の相対的な配置(分布)、ケイ素およびゲルマニウム核上のオルガノ官能基、ゲルマノシロキサンポリマーの分子量、および、ゲルマノシロキサンポリマーの構造に依存する。

20

【0079】

ゲルマノシロキサンの屈折率は、シロキサンの屈折率よりも高い。屈折率の改善は、ゲルマノシロキサンポリマー中のオルガノゲルマニウムのオキシ単位の数、および、ポリマーの密度(所定の分子量を有するポリマーに関して)に関する。一般的に、その他のあらゆる条件が同じであれば、生成物の密度が高くなると、比例的に屈折率も高くなると予想される。

30

【0080】

上述のゲルマノシロキサンポリマーは、それらの硬化前、加水分解物および硬化された形態で、複合型の調合物および系中のマトリックスとして用いることができる。これらは、必要に応じて充填剤(不連続および連続)を含んでいてもよい。適切な充填剤としては、これらに限定されないが、シリカ、もしくはアルミナ、もしくはチタニアのような粒子、または、ガラス繊維、もしくは炭素繊維のような長繊維が挙げられる。本ゲルマノシロキサンポリマーのシロキサン類似体と比較して改善された特性を、不連続相(すなわち充填剤)の特性と合わせると、光学および機械特性のような改善された特性を有する材料を生産することができる。当業者であれば認識しているものと予想されるが、調合物および複合材料の製造中に起こる加工上の問題が存在する可能性がある。複合材料のゲルマノシロキサンは、フィルム、モノリス、ファイバー(不連続および連続)、および、薄いプレートのような改善された硬度および光学特性を有するコーティングとして有用な可能性がある。

40

【0081】

貯蔵寿命、硬化時間および硬化温度を調節するのに用いることができるその他の任意の成分としては、阻害剤として知られているものが挙げられ、これは当業者によく知られている。これらの化合物は、典型的には、それらの形成定数に基づいて触媒系と錯体を形成し、効果的にヒドロシリル化の主要な反応と競合させることができる。有効な阻害剤とし

50

て機能できる適切な化合物は、一般的に、リン、酸素、硫黄またはアミノ基を含むものである。例としては、多くのものなかでも、トリエチルアミン、トリフェニルホスフィン、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチルが挙げられる。

【0082】

合成された液状ポリマー中には水素が存在する。ここで水素含量は、予想される分子構造に関連する。しかしながら、このような材料が硬化されてゲル、フィルムまたは同種のもを形成すると、その構造は程度の差はあるが無定形である。水素含量は、元のポリマーに等しいか、または、元のポリマーよりも減少すると予想される。

【0083】

本発明の一実施態様は、実験式： $\text{Si}_w\text{Ge}_x\text{O}_y\text{C}_z$ （式中 $w + x + y + z = 1$ ； $0.5 * y < w + x < 1.5 * y$ ；および、 $0.1 * y < w + x < 6z$ である）で示されるゲルマノシロキサン化合物である。

10

【0084】

本ゲルマノシロキサン化合物は、0～50原子パーセントの水素を含む様々な物品に製造することができ、このような物品としては、これらに限定されないが、ゲル、コーティング、フィルム（フリースタANDING、または、基板上に）、薄いプレート、および、ファイバーが挙げられる。

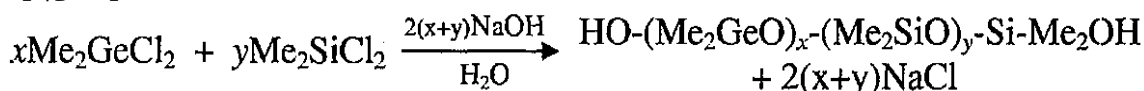
【0085】

以下に、共加水分解反応の一実施態様を示す。ジメチルゲルマニウム塩化物を、ジメチルケイ素塩化物と反応させ、ゲルマノシロキサンを形成する。

20

【0086】

【化6】

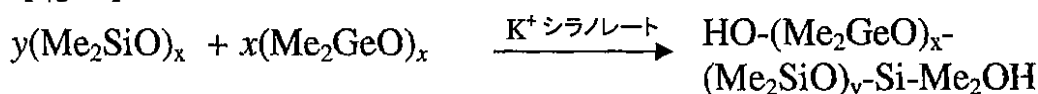


【0087】

以下に、開環重合反応の一実施態様を示す。

【0088】

【化7】



30

【実施例】

【0089】

実施例1 - Me_2GeCl_2 および Me_2SiCl_2 の共加水分解

三首の丸底フラスコに、攪拌子、コンデンサー、温度計、および、追加の漏斗を備え付けた。加水分解が完了したら、水を添加して、 HCl 濃度を18重量%にした。この系に NaOH を HCl を中和するモル量で添加した。6.98g(0.175mol)の量の NaOH を、29.0g(1.61mol)の脱イオン水に溶解させ、室温に冷却した。この水溶液に5.6g(0.043mol)の Me_2SiCl_2 を滴下した。29.0g(0.31mol)の量のトルエンを添加した。続いてこの2相系に、7.5g(0.043mol)の Me_2GeCl_2 を滴下した。 Me_2GeCl_2 添加後のpHは約4.0であり、望ましい値よりもわずかに酸性寄りであった。 Me_2GeCl_2 添加が完了した後に、この反応混合物を2時間攪拌した。この2相を分液漏斗を用いて分離した。トルエン相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。

40

【0090】

トルエン相を、シリコンウェーハ上にスピンコーティングした。2つのサンプルを作製した。第一のサンプルを、0.45μmのワットマン(Whatman)フィルターに通過させてろ過し、1000rpmで15秒スピンコーティングした。第二のサンプルを、0.20μmのワットマンフィルターに通過させてろ過し、1000rpmで10秒スピ

50

ンコーティングした。両方のウェーハ上にコーティングが観察されたが、低品質であった。これらのサンプルは、600 nmで1.45 ~ 1.50のRI値を示したが、これは、標準的なシロキサン材料をそれほど超えるものではない。これは、ウェーハ上でのゲルマニウム含量が低いことによる可能性が高い。これは、低いコーティング品質、または、スピコーティング工程中のゲルマニウム化学種の損失が原因である可能性がある。

【0091】

実施例2 - Me_2GeCl_2 および Me_2SiCl_2 の共加水分解

A. 25モル%の Me_2GeCl_2 / 75モル%の Me_2SiCl_2

250 mLの丸底フラスコに、温度計、コンデンサー、添加漏斗、機械式攪拌器、および、加熱マントルを備え付けた。9.26 gの量のNaOHを9.40 gの脱イオン水に溶解させ、反応フラスコに添加し、これを氷槽中に置いて、溶液を10 に冷却した。このNaOH溶液に、約12 mLの Me_2SiCl_2 を滴下した。この反応液を冷却し、この反応液に約5 gの Me_2GeCl_2 を滴下した。約27 mLの石油エーテルを添加した。この反応液を35 ~ 45 で4時間還流した。反応生成物をろ過して、残留したNaClを除去した。水相と有機相とを分離した。水相を石油エーテルで洗浄した。有機相を CaSO_4 で乾燥させた。N₂ 流下で石油エーテル相を乾燥させることにより、生成物を得た。最終産物は粘性の液体であった。

10

【0092】

B. 50モル%の Me_2GeCl_2 / 50モル%の Me_2SiCl_2

250 mLの丸底フラスコに、温度計、コンデンサー、添加漏斗、機械式攪拌器、および、加熱マントルを備え付けた。9.37 gの量のNaOHを9.63 gの脱イオン水に溶解させ、反応フラスコに添加し、これを氷槽中に置いて、溶液を10 に冷却した。続いてこの溶液に7.4 mLの Me_2SiCl_2 を滴下し、この溶液を10 に冷却した。3.39 gの量のNaOHを5.01 gの水に溶解させ、反応液に添加した。 Me_2GeCl_2 を添加する前に、これを行って反応溶液を塩基性にした。この反応液に、10 mLの量の Me_2GeCl_2 を滴下した。この反応液を10 に冷却し、約37 mLの石油エーテルを添加した。この反応液を45 ~ 55 で4時間還流した。反応生成物をろ過して、残留したNaClを除去した。石油エーテルを用いてフラスコをリンスし、続いて水相と一緒に分液漏斗に注入した。水相と有機相とを分離した。水相を石油エーテルで洗浄した。石油エーテル相を硫酸カルシウムで一晩乾燥させた。N₂ 流下で石油エーテル相を乾燥させることにより、生成物を得た。最終産物は、液体と結晶様の沈殿との混合物であった。

20

30

【0093】

C. 75モル%の Me_2GeCl_2 / 25モル%の Me_2SiCl_2

250 mLの丸底フラスコに、温度計、コンデンサー、添加漏斗、機械式攪拌器、および、加熱マントルを備え付けた。6.22 gの量のNaOHを6.72 gの脱イオン水に溶解させた。丸底フラスコに氷槽を付けた。NaOH / 水溶液を約10 に冷却し、この反応液に2.5 mLの Me_2SiCl_2 を滴下した。この反応液を約10 に冷却した。丸底フラスコに10 mLの量の Me_2GeCl_2 を滴下した。この溶液を冷却して10 に戻し、20 mLの石油エーテルを添加した。この反応を約40 で4時間還流した。反応生成物をろ過して、残留したNaClを除去した。水相と有機相とを分離した。水相を石油エーテルで洗浄した。有機相を CaSO_4 で乾燥させた。N₂ 流下で石油エーテル相を乾燥させることにより、生成物を得た。最終産物の大部分が多少の液体を含む結晶であった。

40

【0094】

D. 50モル%の Me_2GeCl_2 / 50モル%の Me_2SiCl_2 の同時の加水分解

250 mLの丸底フラスコに、温度計、コンデンサー、添加漏斗、機械式攪拌器、および、加熱マントルを備え付けた。9.21 gの量のNaOHを10.77 gの脱イオン水に溶解させた。丸底フラスコに氷槽を付けた。NaOH / 水溶液を約15 に冷却した。10 gの量の Me_2GeCl_2 、および、7 mLの Me_2SiCl_2 を添加漏斗中で一緒

50

に混合した。続いて反応液に、この混合物を滴下した。続いて37 mLの石油エーテルを反応液に添加した。添加が完了したら、氷槽を取り除き、この反応液を約40℃で4時間還流した。反応生成物をろ過して、残留したNaClを除去した。水相と有機相とを分離した。有機相をMgSO₄で乾燥させた。N₂流下で石油エーテル相を乾燥させることにより、生成物を得た。最終産物は、多少の結晶/沈殿を含む液体であった。

【0095】

GC-MS、IR、GPCおよびNMRを用いて生成物を解析した。これらの試験から、シロキサン、ゲルモキサンおよびゲルマノシロキサン化学種の混合物が存在することが示された。様々なゲルマニウムレベルで形成された化学種間にほとんど差はなかった。共加水分解法により、低分子量の化学種が高い比率で生産され、そのうちの多くが環状であった。

10

【0096】

表1に、合成されたポリマーの要約を示す。

【0097】

【表1】

表1

サンプル情報	説明	予想値 [%]		実際の値 [%]	
		Ge	Si	Ge	Si
25%Ge/75%Si	粘性の液体	25	75	34	66
50%Ge/50%Si	液体	52	48	41	59
50%Ge/50%Si	いくつかの結晶を含む液体	52	48	46	54
50%Ge/50%Si (同時)	いくつかの結晶を含む液体	50	50	n/a	n/a
75%Ge/25%Si	液体と結晶様の沈殿との混合物	76	24	78	22

20

【0098】

実施例3 - 開環重合

(Me₂GeO)₄を以下のようにして作製した。100 mLの丸底フラスコに、温度計、コンデンサー、添加漏斗、磁気式の攪拌棒、および、加熱マントルを備え付けた。8.99 gの量のNaOHを9.14 gの脱イオン水に溶解させた。丸底フラスコに氷槽を付けた。20 gの量のMe₂GeCl₂を40分間かけて滴下した。続いて、28 mLの石油エーテルを添加した。Me₂GeCl₂および石油エーテルの添加中の温度は約10~20℃であった。この反応混合物を約4時間還流した。反応液が十分に混合されたことが観察された。水相と有機相とを分液漏斗を用いて分離した。水相を30 mLの石油エーテルで4回洗浄した。分液漏斗の壁上にゲル様の液滴が観察された。石油エーテル相を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、生成物をN₂流下で再結晶させた。最終産物は、白色の結晶質の物質であった。

30

【0099】

A. 345フルイド[(Me₂SiO)_{4.5.6}]+(Me₂GeO)_xの開環重合

50 mLの丸底フラスコに、窒素パージ、温度計、コンデンサー、添加漏斗、磁気式の攪拌棒、および、加熱マントルを備え付けた。このフラスコに、1.32 gの量の(Me₂GeO)₄、9.02 gのダウ・コーニング(Dow Corning)(登録商標)345フルイド(345 Fluid)、および、0.43 gのカリウムトリメチルシリレート(Trimethylsilyl potassium)を添加し、攪拌した。この反応液を加熱し、65℃で全ての成分を溶解させて溶液にした。熱を約130℃に高め、この反応液を2時間攪拌した。粘度の増加が観察された。pHが約6になるまで酢酸を滴下した(フィッシャー・ショート・レンジ・アルカシッドpHペーパー(Fisher Short Range Alkaline pH paper)で試験したところ、pH6.0~8.5であった)。酢酸添加後に白色の沈殿が形成された。このサンプルを遠心分離し、ろ過して沈殿を除去した。

40

【0100】

50

B . P D M S + (M e ₂ G e O) _x の開環

ポリジメチルシロキサン (P D M S) を M e ₂ S i C l ₂ の標準的な加水分解によって生産した。20 g の M e ₂ S i C l ₂ を 57 . 55 g の H ₂ O に滴下し、約 7 時間反応させた。p H が中性になるまで生成物を水で洗浄した。

【 0 1 0 1 】

50 m L の丸底フラスコに、窒素パージ、温度計、コンデンサー、添加漏斗、磁気式の攪拌棒、および、加熱マントルを備え付けた。このフラスコに、3 . 195 g の量の P D M S 、0 . 77 g の (M e ₂ G e O) _x 、および、0 . 0230 g のカリウムトリメチルシラノレートを添加し、攪拌した。この反応混合物は、極めて粘性となり、攪拌が困難であった。ダウ・コーニング (登録商標) 345 フルイド (1 . 55 g) を添加して溶液を希釈し、攪拌を改善した。反応液を 2 時間で 130 に加熱した。溶液が高粘度であったため、反応中十分に攪拌することが困難であった。p H が約 6 になるまで酢酸を滴下した (フィッシャー・ショート・レンジ・アルカシッド p H ペーパーで試験したところ、p H 6 . 0 ~ 8 . 5 であった) 。酢酸添加後に白色の沈殿が形成された。最終産物は、高粘性の流体であった。このサンプルはろ過しなかった。

10

【 0 1 0 2 】

表 2 に、ポリマーの要約を示す。

【 0 1 0 3 】

【 表 2 】

表 2

20

サンプル情報	説明	実際の値 [%]	
		Ge	Si
345 フルイド + (Me ₂ GeO) _x	透明な液体状の生成物	8	92
PDMS + (Me ₂ GeO) _x	透明な液体状の生成物	9	91

【 0 1 0 4 】

2 種のゲルマノシロキサンポリマーを、スピンコーティングによって直径 100 m m の S i < 100 > ウェーハに塗布した。一方のポリマーは、34 % G e / 66 % S i であり、他方は、46 % G e / 54 % S i であった。これらのポリマーをトルエンと混合し、それぞれ 49 . 5 重量% および 46 . 9 重量% の溶液を形成した。ケム・マツ・テクノロジ (C h e m M a t T e c h n o l o g y) のスピンコーター K W - 4 A を 1000 r p m で 30 秒用いて、各サンプルをスピンコーティングした。この溶液を、0 . 2 μ m のワットマンフィルターに通過させてろ過した。空気中で、300 に設定された熱いプレート上でサンプルを 1 分間加熱した。

30

【 0 1 0 5 】

全ての屈折率試験は、分光エリブソメーターで、波長範囲 200 ~ 1000 n m を用いて、75 度の入射角で行われた。コーシーの分散モデルを用いてエリブソメーターのデータを数学的にフィッティングし、波長の指標に対するフィルム厚さおよび屈折率を抽出した。屈折率は波長に伴って減少しており、これは誘電材料に特徴的である。フィルムの吸光係数は、波長 400 ~ 1000 n m の値での系の検出限界か、またはそれより低かったが、これは、そのフィルムが可視光中で透明であることを示す。

40

【 0 1 0 6 】

フィルム組成を、ラザフォード後方散乱分光法によって決定した。

表 3 に、ウェーハ表面上の 5 ポイントで測定した平均のフィルム厚さ、基準のフィルムの元素組成、および、平均の屈折率を示す。ウェーハ上のフィルム厚さは、ウェーハ表面の全幅にわたり 20 % 変化した。フィルムごとに報告されている屈折率 (R I) 値は、波長 632 n m での値である。フィルムの屈折率は、ウェーハ表面の全幅にわたり 6 % 変化した。

【 0 1 0 7 】

【表 3】

表 3

出発単量体のサンプルのモル%	基準の厚さ (Å)	フィルムの原子濃度				フィルム (632nm) の屈折率
		C	O	Si	Ge	
46%Ge/54%Si	2360	45.0	29.5	21.0	4.5	2.50
34%Ge/66%Si	4880	47.7	29.0	22.2	1.4	2.05

【0108】

水および有機溶媒中での数種のゲルマノシロキサン溶解性を評価した。溶媒中に上記材料を入れ、激しく振盪した。振盪後に、および、サンプルを1日そのままにした後に、観察を行った。1相の溶液になった場合は、サンプルが所定の溶媒中で可溶性であることを示す。溶媒中に液体サンプルを放置して、観察された量が元の添加した量よりも少ない場合、そのサンプルは部分的に可溶性であるとみなした。サンプルを溶媒に添加した際に、溶媒が曇ってサンプル量が減少した場合、その材料は部分的に可溶性であるとみなした。サンプルを溶媒に添加した際に、いずれも不変のまま場合、それらは可溶性ではないとみなした。表4に結果を示す。

10

【0109】

【表 4】

表 4

サンプル	H ₂ O		トルエン		アセトン		イソプロパノール	
	A/S	1日	A/S	1日	A/S	1日	A/S	1日
34%Ge/66%Si	-	S	S	S	S	S	N	S
46%Ge/54%Si	-	-	S	S	PS	S	N	S
78%Ge/22%Si	-	S	N	N	N	N	N	N
8%Ge/92%Si	N	-	S	-	S	-	S	-

20

A/S=振盪の直後の観察

S=可溶性、PS=部分的に可溶性、N=可溶性ではない

【0110】

シロキサン鎖へのゲルマニウム化学種の添加は、比較的高いゲルマニウム含量でポリマーの溶解性に影響を与えた。最も興味深いことは、ゲルマニウム含量を増加させることによりシロキサンの水溶性を調節することができることである。

30

【0111】

本発明を説明するために所定の代表的な実施態様および詳細を示したが、当業者には明らかであろうが、添付の請求項で定義された本発明の範囲から逸脱することなく、本明細書において開示された組成および方法の様々な変化を施すことが可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/052875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/58 C08L83/14 H01L21/312

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 C08L H01L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 972 516 A (KANEKO KATSUHIRO [JP] ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26) examples 2,10 column 5, line 62 - column 6, line 17 column 6, line 66 - column 7, line 52	1-4,50, 55-66,69
X	WO 97/22653 A (RISEN WILLIAM M JR [US]; WANG YONG ZHONG [CN]; HONORE ATHENA [US]) 26 June 1997 (1997-06-26) cited in the application claim 1; example 12 pages 4-5 page 8, paragraph 3 - page 9, paragraph 2 example 6 claims 1-39 page 3, paragraphs 1,2	1,2, 4-32, 51-65,69
-/-		

☒ 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 document 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 principles 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2008

Date of mailing of the international search report

20/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/052875

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 498 443 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 19 January 2005 (2005-01-19) cited in the application example 2	55-65
X	US 3 510 502 A (MOEDRITZER KURT) 5 May 1970 (1970-05-05) the whole document	5-35, 45-47, 51-65
X	DATABASE WPI Week 199316 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-129450 XP002505661 -& JP 05 066301 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP) 19 March 1993 (1993-03-19) abstract; claims 1-4; example 3	1,2,4, 69,70

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/052875

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-35, 45-47, 50-66, 69-70

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2008 /052875

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-35, 45-47, 50-66, 69-70

Heteroelement siloxane of high refractive index, and method to produce them.

2. claims: 36-44, 48-49

A method of producing heteroelement siloxanes including cross-linkers.

3. claims: 67-68

A light emitting device (LED) containing several elements and among them heteroelement siloxanes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/052875

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5972516	A	26-10-1999	NONE	
WO 9722653	A	26-06-1997	AU 1688097 A	14-07-1997
			AU 1821197 A	28-07-1997
			AU 2420597 A	14-07-1997
			AU 2657497 A	28-07-1997
			WO 9722893 A2	26-06-1997
			WO 9724635 A2	10-07-1997
			WO 9724223 A2	10-07-1997
EP 1498443	A	19-01-2005	CN 1576299 A	09-02-2005
			JP 2005036228 A	10-02-2005
			US 2005014009 A1	20-01-2005
US 3510502	A	05-05-1970	NONE	
JP 5066301	A	19-03-1993	JP 3110814 B2	20-11-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),
EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,K
G,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,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

１．テフロン

(74)代理人 100141265

弁理士 小笠原 有紀

(72)発明者 カソリス, ディミトリス・エリアス

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 6 4 2 , ミッドランド, ワイルドフラワー・サークル 5 8 1 0

(72)発明者 ロボダ, マーク・ジョン

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 7 0 6 , ベイ・シティ, モーニングサイド・ドライブ 4 7 2 9

(72)発明者 マック・クイストン, エリザベス

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 6 4 2 , ミッドランド, コートランド・ストリート 5 2 0 8

(72)発明者 ロドリゲス, ルイゼル

アメリカ合衆国イリノイ州 6 1 8 2 0 , シャンペーン, サウス・ファースト・ストリート 5 0 8
, ナンバー 4 1 2

F ターム(参考) 4J002 CP04X CP12W GP00

4J246 AA11 AB01 AB02 BA02X BA020 BB05X BB050 BB052 CA01U CA22U

CA220 CA24U CA24X CA240 CA33U CA330 FA071 FA151 FA421 FC211

GA20 GC24 GD08 HA14 HA16