

(19)日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO 01 / 030887

発行日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(43)国際公開日 平成13年5月3日 (2001.5.3)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

C08G 77/50

C08G 77/50

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号 特願2001-533882(P2001-533882)
(21)国際出願番号 PCT/JP00/07531
(22)国際出願日 平成12年10月27日 (2000.10.27)
(31)優先権主張番号 特願平11-306522
(32)優先日 平成11年10月28日 (1999.10.28)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(72)発明者 永島 英夫
福岡県春日市春日公園4-1-2
(72)発明者 松原 公紀
福岡県春日市大和町1-4-2
(72)発明者 寺沢 淳一
福岡県春日市春日公園3-51-1パルデンス春日公園305
(74)代理人 弁理士 筒井 知

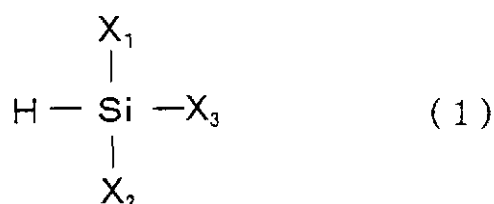
(54)【発明の名称】 シルアルキレンシロキサンの重合方法

(57)【要約】

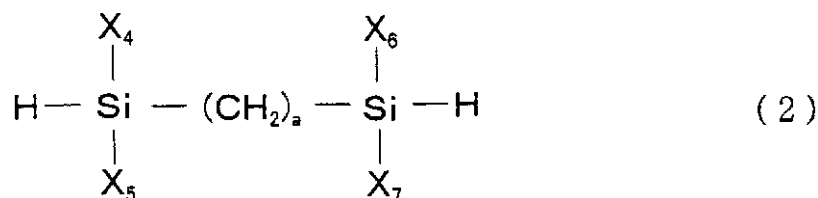
3個または4個のルテニウム原子にカルボニル基が配位した多核ルテニウム-カルボニル錯体を触媒とし、少なくとも1つのSi-H結合を有するシラン化合物の存在下に、4~7員環の環状シルアルキレンシロキサンを開環重合して対応する鎖状のポリアルキレンシロキサンを生成させるポリシルアルキレンシロキサンの製造方法を開示している。

【特許請求の範囲】

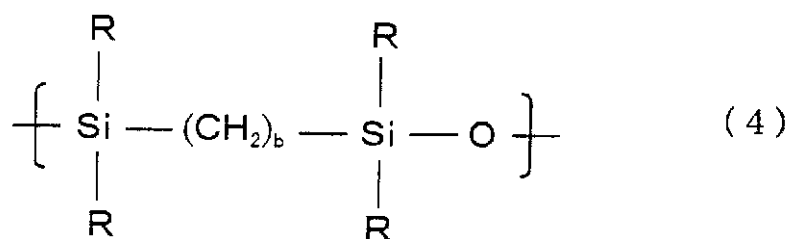
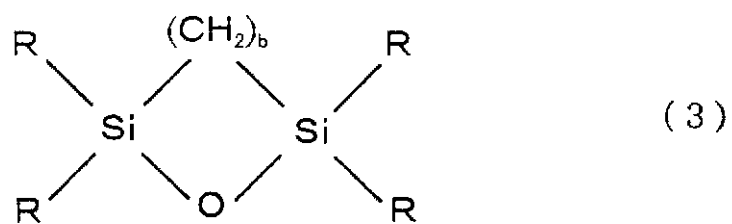
【請求項 1】 3 個または 4 個のルテニウム原子にカルボニル基が配位した多核ルテニウム - カルボニル錯体を触媒とし、下記の一般式 (1) または (2) で表わされるシラン化合物の存在下に、下記の一般式 (3) で表わされる環状のシラルキレンシロキサンを開環重合して下記の一般式 (4) で表わされる反復単位を有する鎖状のポリシラルキレンシロキサンを生成させることを特徴とするポリシラルキレンシロキサンの製造方法。



〔式 (1) 中、 X_1 、 X_2 および X_3 は互いに同一または別異の官能基または原子を表わし、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基、ビニル基、シロキシ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基、複素環基から成る群より選ばれる。〕

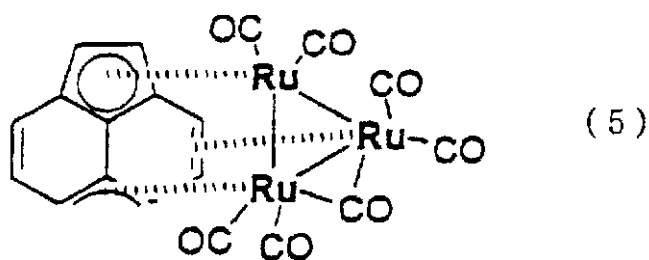


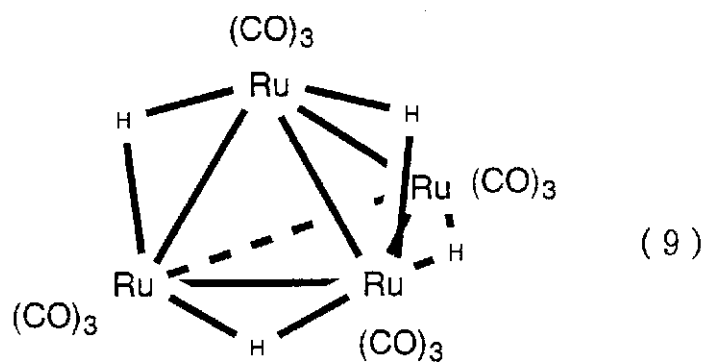
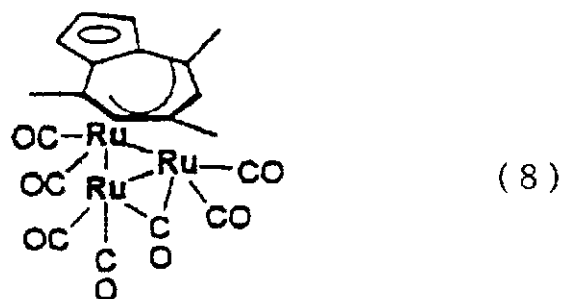
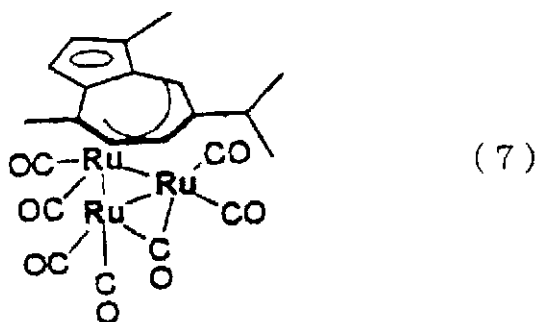
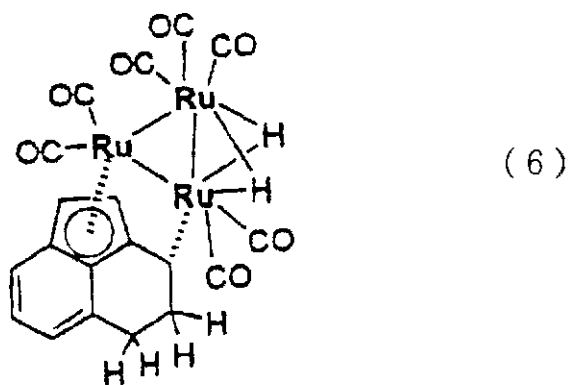
〔式 (2) 中、 X_4 、 X_5 、 X_6 および X_7 は互いに同一または別異の官能基または原子を表わし、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基、ビニル基、シロキシ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基、複素環基から成る群より選ばれ、 a は 1 ~ 4 の整数である。〕



〔式(3)および(4)中、bは1~4の整数であり、Rは炭素数1~8の炭化水素基を表わす。〕

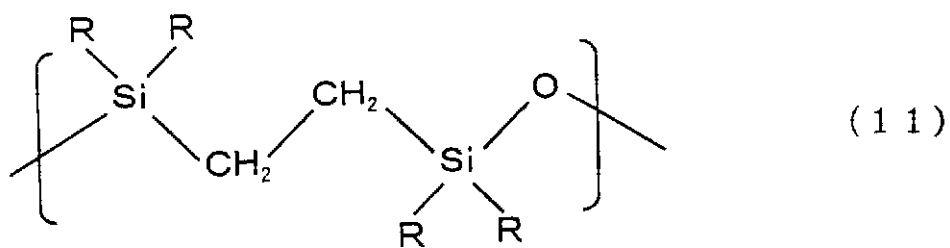
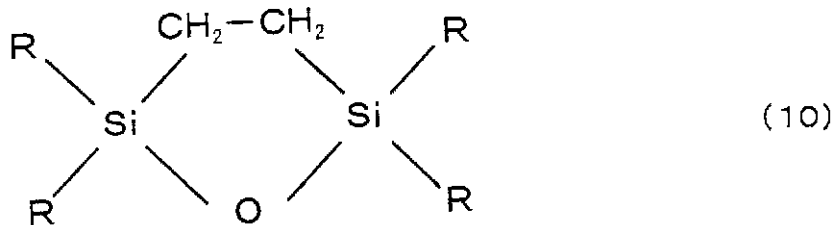
【請求項2】 触媒が、下記の式(5)~(9)で表わされる多核ルテニウム-カルボニル錯体のいずれかから選ばれることを特徴とする請求項1のポリアルキレンシロキサンの製造方法。





【請求項 3】 原料のシルアルキレンシロキサンが下記の式 (1 0) で表わされ

るシルエチレンシロキサンであり、下記の式(11)で表わされる反復単位を有するポリシルエチレンシロキサンを生成させることを特徴とする請求項2のポリシルアルキレンシロキサンの製造方法。



【請求項4】 シラン化合物として $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ を用いることを特徴とする請求項3のポリシルアルキレンシロキサンの製造方法。

【請求項5】 Rがメチル基であることを特徴とする請求項4のポリシルアルキレンシロキサンの製造方法。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

技 術 分 野

本発明は、シリコーン化合物（ポリシロキサン）を製造する技術に関し、特に、環状のシルアルキレンシロキサンを開環重合して、対応する鎖状のシルアルキレンシロキサンを製造する新規な方法に関する。

背 景 技 術

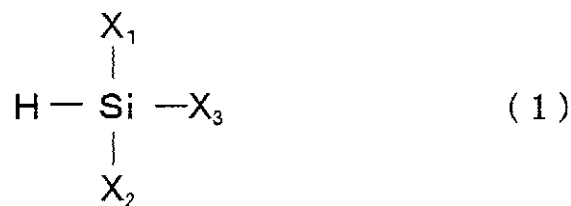
シリコーン化合物（ポリシロキサン）は、耐熱性や耐候性等に優れ、特異な電気特性を有する等の性質により、各種の分野に広く利用されるとともに、更にいろいろな改良が試みられている。ポリシルアルキレンシロキサンもそのような改良シリコーンの1種であり、シロキサン主鎖にシルエチレン結合のようなシルアルキレン結合を導入することにより、それまでに多用されていたジメチルポリシロキサンに比べて、酸、アルカリ等に対して優れた耐性を持ち、且つ、機械的強度においても優れたポリマーとして注目されている。

このポリシルアルキレンシロキサンを製造する手段としては、環状のシルアルキレンシロキサンを、アルカリ条件下でリチウムシラノレートを開始剤としてアニオン重合により開環重合する方法が報告されている（B. Suryanarayana 他、J. Polym. Sci., 12, 1089-1109 (1974)）。さらにその修正法として、カリウムシラノレートを開始剤とし、ジビニルシロキサンを連鎖移動剤として開環重合する方法（特公平6-15614：特願平2-178727）や水を連鎖移動剤として開環重合する方法（特公平6-62773：特願平2-178728）が提示されている。このように、従来技術は、アルカリ条件下のアニオン重合によるリビング重合を基本としているため分子量制御に連鎖移動剤の使用が必要である点において、反応操作が煩雑である。

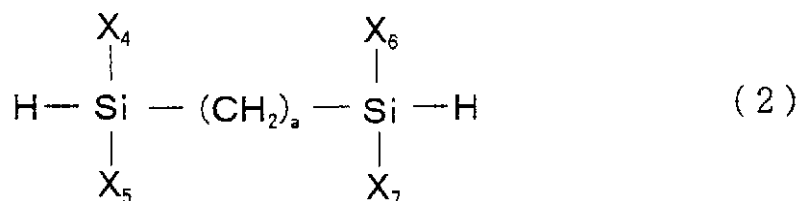
発 明 の 開 示

本発明者は、このたび、特定の遷移金属触媒とシラン化合物とを用いることによって、連鎖移動剤の使用を必要とせず、中性条件下に環状シロキサンを開環重合して、対応する鎖状ポリシロキサンを製造することのできる新しい方法を見出した。

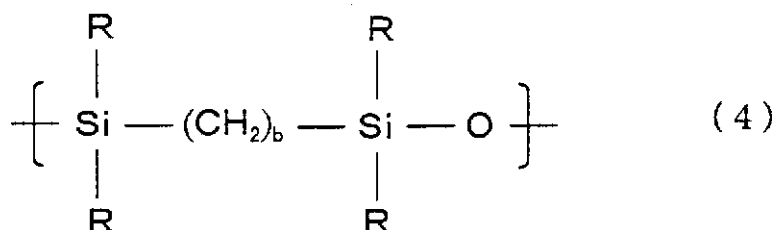
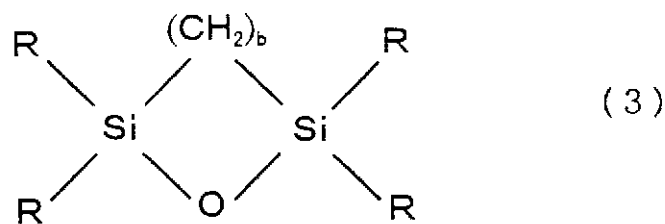
かくして、本発明に従えば、3個または4個のルテニウム原子にカルボニル基が配位した多核ルテニウムカルボニル錯体を触媒とし、下記の一般式(1)または(2)で表わされるシラン化合物の存在下に、下記の一般式(3)で表わされる環状のシルアルキレンシロキサンを開環重合して下記の一般式(4)で表わされる反復単位を有する鎖状のポリシルアルキレンシロキサンを生成させるポリシルアルキレンシロキサンの製造方法が提供される。



式(1)中、 X_1 、 X_2 および X_3 は互いに同一または別異の官能基または原子を表わし、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基、ビニル基、シロキシ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基、複素環基から成る群より選ばれる。



式(2)中、 X_4 、 X_5 、 X_6 および X_7 は互いに同一または別異の官能基または原子を表わし、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基、ビニル基、シロキシ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基、複素環基から成る群より選ばれ、 a は1~4の整数である。



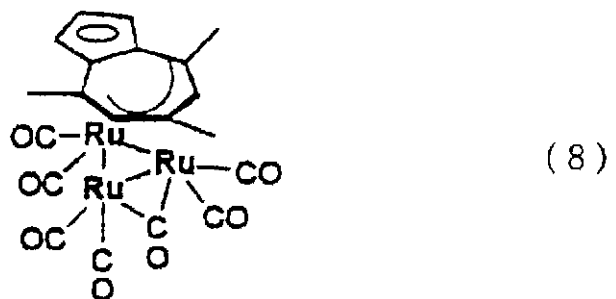
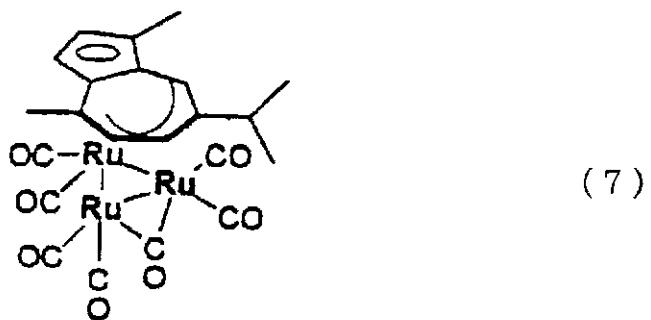
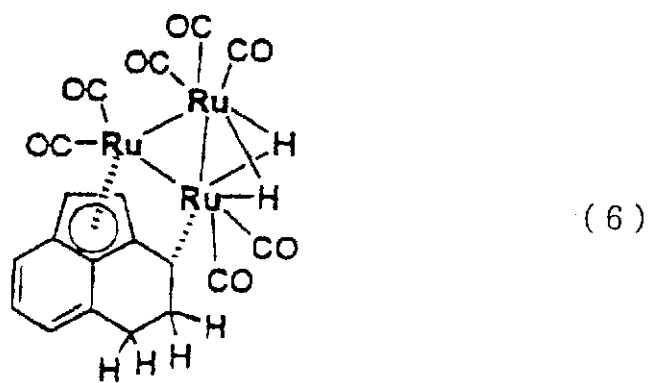
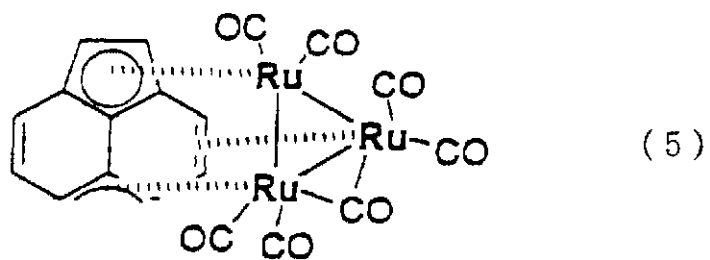
式(3)および(4)中、bは1~4の整数であり、Rは炭素数1~8の炭化水素基を表わす。

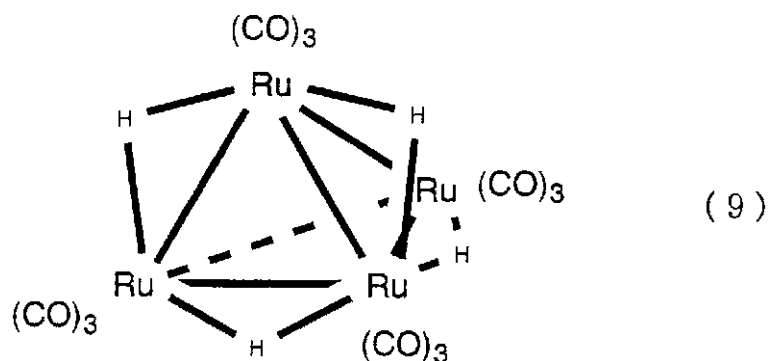
発明を実施するための最良の形態

本発明の方法に従えば、3個または4個のルテニウム原子にカルボニル基が配位した多核ルテニウム-カルボニル錯体を触媒とし、シラン化合物と組み合わせるにより、環状シラルキレンを開環重合して対応する鎖状のポリシラルキレンシロキサンを簡単に合成することができる。すなわち、本発明に従えば、触媒量のルテニウム錯体と、少量のシラン化合物を用いるのみで、所望のポリマーが得られ、且つ、反応条件を変えることによりポリマーの分子量を比較的容易に制御することができる。本発明において用いられる多核ルテニウムカルボニル触媒の構造、製法等の詳細は本発明者らによる学術文献に記述されている〔H. Nagashima他、J. Am. Chem. Soc., 115, 10430-10431(1993); H. Nagashima他、Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2441-2448(1998); S. A. R. Knox他、J. Am. Chem. Soc., 97, 3942(1975); M. I. Bruce他、Inorg. Synth., 26, 262(1989)〕。

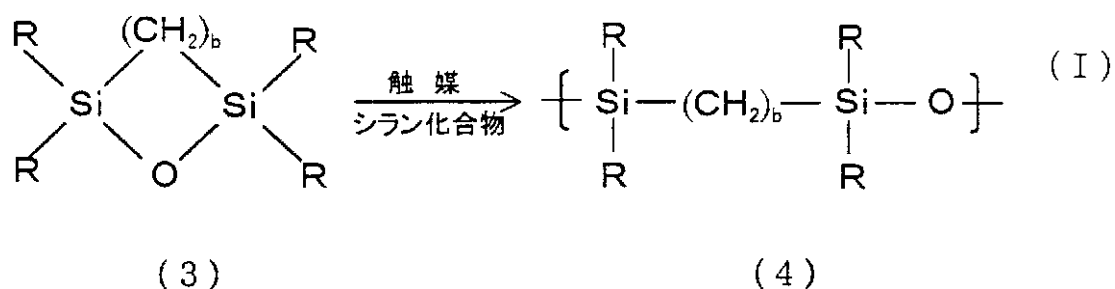
本発明は、遷移金属触媒を用いて開環重合を達成した珍しい例である。しかしながら、同じく遷移金属のカルボニル錯体として従来よりよく知られているCo₂(CO)₈のような錯体はそのような反応の触媒としては機能しない。

本発明において用いられるルテニウム - カルボニル錯体は、カルボニル基が配位子となり複数のルテニウム原子が含まれた安定な多核構造を形成し、シリアルキレンシロキサンの開環重合に有効なクラスター触媒を提供する。本発明の方法において触媒として用いられる多核ルテニウム - カルボニル錯体は、3個または4個のルテニウム原子に複数のカルボニル基が配位した構造であれば、基本的には適用可能であるが、好ましくは、カルボニル基以外の配位子としてヒドリドおよび/またはアセナフチレンやアズレンのような多環式芳香族分子から成る配位子を含むものが好ましい。これらの配位子を追有する多核ルテニウム - カルボニル錯体は、シリアルキレンシロキサンの開環重合に対する活性が特に優れているが、これは、これらの配位子は、複数の金属を架橋してクラスター構造を保つとともに、反応基質が近づくと所謂ハプティシティー変化を起こし、活性金属種を形成するためと考えられる。かくして、本発明において用いられる触媒として特に好ましい多核ルテニウム - カルボニル錯体は、下記の構造式(5)~(9)のいずれかから選ばれるものである。





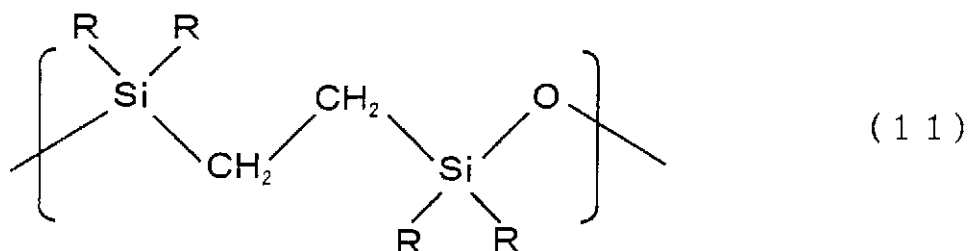
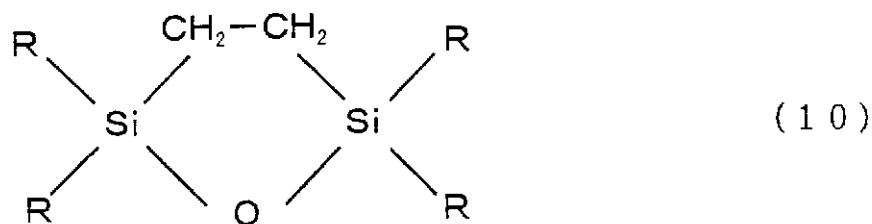
本発明に従う開環重合反応は、次の式 (I) により総括的に表わすことができる。



上記式 (I) 中、(3) は原料モノマーである環状のシルアルキレンシロキサンを表わし、 b は 1 ~ 4 の整数である。すなわち、本発明の方法は、4 ~ 7 員環の環状シルアルキレンシロキサンであるシルメチレンシロキサン、シルエチレンシロキサン、シルプロピレンシロキサンおよびシルブチレンシロキサンを開環重合して、式 (4) で表わされる反復単位を有する対応する鎖状ポリマー (ポリシルアルキレンシロキサン) を得ることを対象とする。

式 (3) および (4) において、 R は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表わし、具体的には、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが例示される。 R として特に好ましいのは、メチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基である。また、式 (3) および (4) における 4 個の R は一般的には同一のものであるが、別異のものであってもよい。

本発明の方法は、特に、下記の式 (10) で表わされる 5 員環構造 ($b = 2$) をもつシルエチレンシロキサンから、下記の式 (11) で表わされる反復単位を有するポリシルエチレンシロキサンを合成するのに適している。



式(10)および(11)において、Rとして好ましい例はメチル基である。

本発明に従えば、以上のような環状シロキサンを特定の触媒とシラン化合物の存在下に開環重合反応させることにより、対応する鎖状ポリマーが得られる。触媒は既述したような多核ルテニウム-カルボニル錯体である。

シラン化合物としては、前述の一般式(1)または(2)によって表わされるものが使用される。既述したように、式(1)における X_1 、 X_2 および X_3 ならびに式(2)における X_4 、 X_5 、 X_6 および X_7 は、互いに同一または別異の各種の官能基または原子から選ばれ、好ましい官能基または原子の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基、ビニル基、シロキシ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基、複素環基(ピリジル基など)などが挙げられる。アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1~8である。 X_1 ~ X_7 として、特に好ましいのは、炭素1~4の低級アルキル基(例えばメチル基)およびフェニル基である。式(1)および(2)から理解されるように、これらのシラン化合物の構造上の特徴は少なくとも1つのSi-H結合を有することにある。式(1)および式(2)のシラン化合物は、既知の化合物として容易に入手することができる。

式(1)または(2)のシラン化合物のうち、式(2)のシラン化合物は、そ

の濃度を下げて使用できる点において好ましい。特に好ましいのは、所望のポリシルアルキレンシロキサンに対応するアルキレン構造を有するシラン化合物、すなわち a [式(2)] = b [式(4)] の関係を満たすシラン化合物である。例えば、ポリシルエチレンシロキサンを製造する場合、助触媒として $H(CH_3)_2Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2H$ (テトラメチルシロエチレン) を用いることが好ましい。

本発明に従う開環重合反応は、上述したような触媒とシラン化合物を用いることにより、中性条件下に非水溶媒中で行うことができる。好適な溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル等が挙げられる。反応は、常圧または減圧下に $5 \sim 80$ 、一般には $30 \sim 50$ において行われ、反応時間は、 $2 \sim 100$ 時間、一般には $2 \sim 50$ 時間である。

得られるポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、一般に、数平均分子量として約 $500 \sim 500,000$ である。本発明の方法に従えば、多核ルテニウム - カルボニル錯体から成る触媒とシラン化合物を用いるだけで、連鎖移動剤を使用することなく、得られるポリマーの分子量を制御することができる。すなわち、一般にモノマーの濃度を低くすることにより得られるポリマーの分子量は小さくなる。さらに、アセトンのような非プロトン性の溶媒を添加することによりポリマーの分子量を低下させることもできる。また、本発明の方法によって得られるポリマーは、 M_w / M_n が一般に 1.3 から 2.6 の範囲にあり (M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量)、せまい分子量分布をもつ。ポリマーの両末端は、通常は水素原子であるが、系内に水が存在すると水酸基になっていることもある。

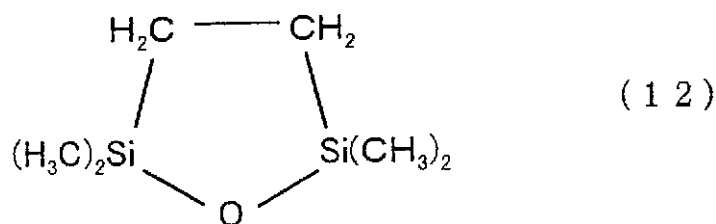
実施例

以下に、本発明の特徴をさらに明かにするため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、本明細書に示す化学構造式においては、慣用的な表現方法に従い炭素原子や水素原子を省略していることがある。

実施例 1

この実施例は、本発明に従う開環重合反応を例示するとともに、得られたポリ

マーの分析法を詳述するものである。共通摺り合わせジョイントを備えた直径 5 mm の肉厚 N M R 管に、下記の式 (1 2) で表わされる 5 員環状シルエチレンシロキサンモノマー 43 mg (0 . 27 mmol)、ジメチルフェニルヒドロシラン (シラン化合物) 30 mg (0 . 27 mmol)、前記の式 (5) で表わされる 3 核ルテニウムヘプタカルボニル錯体 (触媒) 1 . 7 mg ($2 . 7 \times 10^{-3}$ mmol) 及び、重水素化ベンゼン (C₆D₆) 0 . 53 g を仕込み、脱気封管した。



次にこの N M R 管を振とうしながら 40 °C に加熱した。そのまま 40 °C で 3 時間加熱した後、室温まで冷却し、開管してジエチルエーテルを 0 . 3 g 投入して生成したポリマーを溶解させた。この溶解液をフラスコに移し、室温 0 . 003 mmHg で 12 時間、重水素化ベンゼン、未反応のシランを留去してオイル状物 50 mg を得た。

このオイル状物について、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)、赤外線吸収スペクトル、¹H NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR による測定を行ったところ、次のような結果であった。

GPC :

機器 カラムオープン : SHIMADZU CTO - 10A、ポンプ : JASC
O P U - 980

測定条件 カラム : Shodex KF804L + KF805L (各 1 本)

溶媒 : テトラヒドロフラン

流量 : 1 mL / min

検出器 : 示差屈折計

温度 : 40 °C

検量 : ポリスチレンスタンダード × 8 種

そのチャートを図 1 に示す。このチャートから明らかな通り、単分散のパターン

が示された。

赤外線吸収スペクトル：

図 2 にチャートを示す。

Si - O : 1 0 4 8 c m ⁻¹

Si - C H ₃ : 1 2 5 7 c m ⁻¹

¹ H N M R : C ₆ D ₆ 中、内部標準 C ₆ H ₆

(p p m)

0 . 2 1 (s , S i - C H ₃ , 1 2 H)

0 . 6 5 (s , S i - C H ₂ , 4 H)

¹³ C N M R : C ₆ D ₆ 中、内部標準 C ₆ D ₆

(p p m)

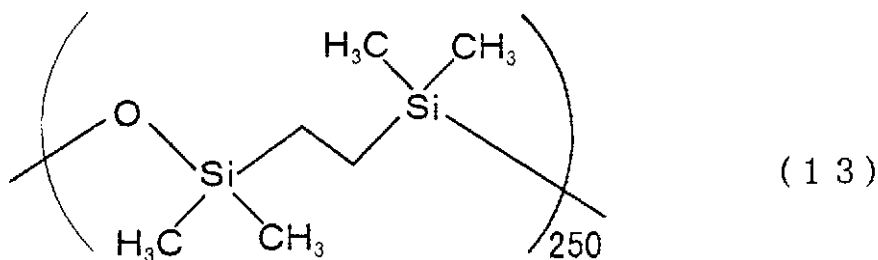
- 0 . 0 4 (S i - C H ₃)

1 0 . 2 6 (S i - C H ₂)

²⁹ S i N M R : C ₆ D ₆ 中、外部標準 T M S

(p p m) 8 . 2 5

以上の結果から、上記オイル状物は下記の式 (1 3) で表わされるポリマーであることが確認された。



実施例 2

この実施例は、実施例 1 に記述した場合よりもモノマーの仕込量を増やし (5 0 倍)、用いる溶媒の量を少なくすることによりポリマーの収量が多くなることを示すものである。すなわち、共通摺り合わせジョイントを備えた直径 1 5 m m の肉厚アンプル管に、式 (1 2) で表わされる環状シロキサン 2 . 1 3 g (1 3 . 3 m m o l)、ジメチルフェニルヒドロシラン (シラン化合物) 1 . 8 1 g (1 3 . 3 m m o l)、式 (5) で表わされるルテニウム - カルボニ

ル錯体（触媒） 0.87 mg ($1.3 \times 10^{-3} \text{ mmol}$) 及び、ベンゼン 0.27 g を仕込み、脱気封管した。次にこのアンプル管を振とうしながら 40°C に加熱した。そのまま 40°C で 3 時間加熱した後、室温まで冷却し、開管してジエチルエーテルを 0.3 g 投入して生成したポリマーを溶解させた。この溶解液をフラスコに移し、室温 0.003 mmHg で 12 時間、ベンゼン、未反応のシランを留去してオイル状物 2.17 g を得た。

このオイル状物を実施例 1 と同様に、GPC、赤外線吸収スペクトルおよび NMR で分析したところ、実施例 1 と同様のポリマーが得られていることが確認された。

実施例 3

反応条件を変えながら、実施例 1 と同様の操作により、環状シルエチレンシロキサンから鎖状ポリシルエチレンシロキサンへの開環重合を試みた。その結果を表 1 に示す。

表 1

RUN No.	モノマー 相対濃度	シラン 相対濃度	触 媒	触 媒 相対濃度	モノマー/ C_6D_6 (mol/l)	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	モノマー 転化率 (%)	$\text{Mn} (\times 10^3)^a$	Mw/Mn^b
1	1	1	式(5)	0.01	0.53	40	100	35	2.3
2	1	5	式(5)	0.01	0.53	40	100	35	2.6
3	1	1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0.01	0.53	40	0	—	—
4	1	1	式(5)	0.01	0.53	40	100	7	1.6
5	1	1	式(5)	0.001	44	40	100	56	1.3
6	1	—	式(5)	—	0.53	80	0	—	—
7	1	1	式(5)	—	7	40	0	—	—
8	1	—	式(5)	0.001	7	40	0	—	—
9	1	1	式(7)	0.001	0.53	40	100	39	2.1
10	1	1	式(6)	0.001	0.53	40	100	73	2.6
11	1	1	式(9)	0.001	0.53	40	100	56	2.1

a) ^1H NMR から計算

b) GPC から計算

シラン（シラン化合物）相対濃度および触媒相対濃度は、いずれも、モノマーに対するモル比で表している。

R u n 1 は、実施例 1 に示した標準条件下の実験結果を示し、R u n 5 は実施例 2 に示した実験結果を示す。また、R u n 2 は、シラン化合物の濃度を実施例 1 の 5 倍にした場合の実験結果（30 分後反応終了を確認）である。R u n 3 は触媒としてルテニウム触媒ではなく、コバルト錯体 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いた場合の実験結果である。R u n 4 は、実施例 1 のように減圧下ではなくアルゴンガスを用いた 1 気圧下での実験結果である。R u n 6 はブランク実験（触媒およびシラン化合物無し、80 $^\circ\text{C}$ ）、R u n 7 はブランク実験（触媒無し）、R u n 8 はブランク実験（シラン化合物無し）の結果をそれぞれ示す。また、R U N 9 ~ R U N 11 は、式（5）以外の各種の多核ルテニウム - カルボニル錯体を触媒として用いた結果を示す。

表 1 に示されるように、本発明に従い多核ルテニウム - カルボニル錯体を触媒とし、Si - H 基を有するシラン化合物の存在下での開環重合反応によれば（R u n 1, 2, 4, 5, 9, 10 および 11）、原料の環状モノマーに対応するポリマーが生成するが、それらの触媒（多核ルテニウム - カルボニル錯体）およびシラン化合物を欠くと開環重合は起こらずポリマーを得ることはできない。

実施例 4

この実施例は、アセトンを用いることにより、得られるポリマーの分子量を制御し得ることを示すものである。式（12）のシルエチレンシロキサン（モノマー）43 mg（0.27 mmol）、ジメチルフェニルシラン（シラン化合物）36 mg（0.27 mmol）、式（5）の 3 核ルテニウム - ヘプタカルボニル錯体（触媒）0.174 mg（ 2.7×10^{-4} mmol）、および C_6D_6 （0.5 ml）、アセトン（移動剤）16 mg（0.27 mmol）を NMR 管に封入し、40 $^\circ\text{C}$ で 18 時間加熱した。その間、 ^1H NMR で反応を追跡した。反応終了後、減圧下で溶媒を除去し、オイル状物 45 mg を得た。ポリマーの分子量および分子量分布（ M_w/M_n ）は、ポリスチレンスタンダードの GPC 測定により、それぞれ、4,200 および 1.3 であった。 ^1H NMR による解析により、ポリマー主鎖のメチル部（0.215 ppm）、メチレン部（0.6

56 ppm)を確認したほか、末端のイロプロポキシ基の存在を示唆する3.90 ppmの多重線が観察され、アセトンが分子量調節剤として働いて分子量が低下したことを示した。用いるアセトンの量を半分にして同様に反応を行ったところ、分子量21,000および分子量分布2.6のポリマーが得られた。

実施例 5

この実施例は、シラン化合物として式(2)で表わされる化合物の1種であるテトラメチルジシルエチレン $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を用いる場合には、シラン化合物濃度を下げることができることを示すものである。式(12)の環状シルエチレンシロキサン(モノマー)43mg(0.27mmol)、テトラメチルジシルエチレン(シラン化合物)0.39mg(0.0027mmol)、式(5)の3核ルテニウム-ヘプタカルボニル錯体(触媒)0.174mg(2.7×10^{-4} mmol)、および C_6D_6 (0.5ml)をNMR管に封入し、40℃で18時間加熱することによって反応を行わせた。したがって、シラン化合物相対濃度は0.01、触媒相対濃度は0.001である。反応中、 ^1H NMRで追跡した。反応終了後、減圧下で溶媒を除去し、オイル状物42mgを得た。ポリマーの分子量および分子量分布は、ポリスチレンスタンダードのGPC測定により、それぞれ、157,000および1.8であった。 ^1H NMRによる解析により、ポリマー主鎖のメチル部(0.215 ppm)、メチレン部(0.656 ppm)を確認した。

実施例 6

この実施例は、モノマー濃度を変えることによっても分子量を制御できることを示すものである。シラン化合物としてテトラメチレンジシルエチレンを用い実施例5と同様に重合反応を行った。但し、溶媒 C_6D_6 の量を変化させ、モノマー(環状シルエチレンシロキサン)の濃度を変化させた。その結果を表1に示す。表1に示されるようにモノマー濃度を低くすることによって、得られるポリマーの分子量が低下する。

表 2

	モノマー 相対濃度	シラン 相対濃度	触媒 相対濃度	モノマー /C ₆ D ₆ (mol/l)	反応温度 (°C)	モノマー 転化率 (%)	Mn(×10 ³)	Mw/Mn	反応時間 (h)
1	1	1	0.001	0.53	40	100	132	2.3	19
2	1	1	0.001	0.27	40	100	62	2.7	10.5
3	1	1	0.001	0.053	40	80	7.6	1.5	34

産業上の利用の可能性

上述のように多核ルテニウム - カルボニル錯体から成る触媒とシラン化合物を用いる本発明に従えば、中性の温和な条件で、環状シルエチレンシロキサンのような環状シロキサンを開環重合して対応する鎖状のポリシロキサンを得ることができる。

得られるポリシルエチレンシロキサンのようなポリマーは、特に耐酸性や耐アルカリ性に優れ且つ機械的強度も大きい材料として、ゴム、グリース、電子材料などの広範な分野に利用されることができる。

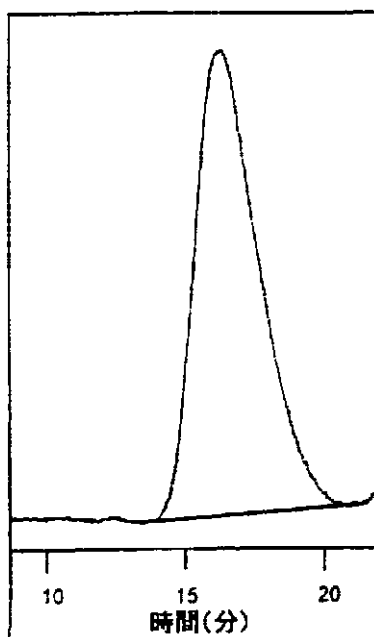
【図面の簡単な説明】

第 1 図は、本発明の方法に従って合成されたポリマーの G P C チャートを示す。

第 2 図は、本発明の方法に従って合成されたポリマーの赤外線吸収スペクトルを示す。

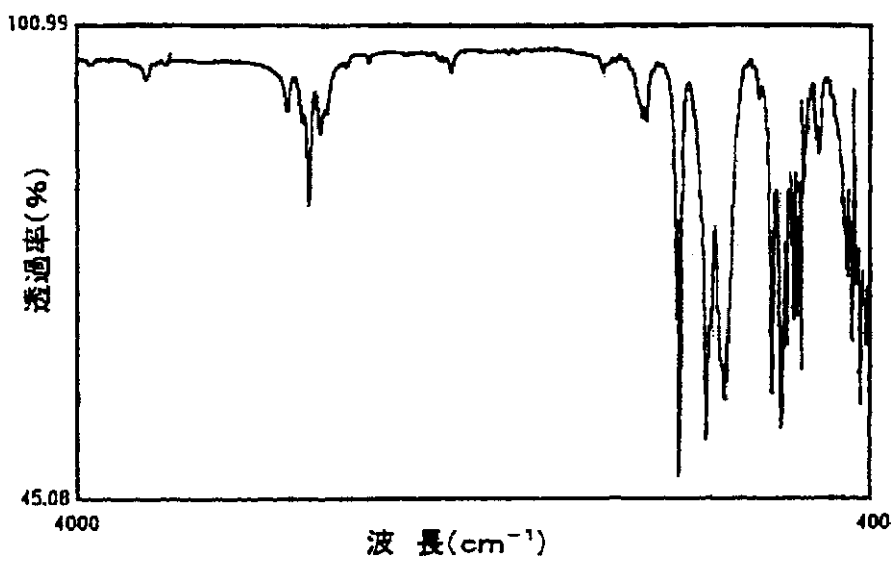
【 図 1 】

第 1 図



【 図 2 】

第 2 図



【 国際調査報告 】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP00/07531	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G77/50			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G77/50, 77/52			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 465262, A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 8. 1月. 1992 (08. 01. 92) 実施例1 & JP, 6-15614, B2、実施例1		1-5
A	EP, 465263, A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 8. 1月. 1992 (08. 01. 92) 実施例1 & JP, 6-62773, B2、実施例1		1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日	01. 12. 00	国際調査報告の発送日	12.12.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮坂 初 男 印	4J 7729
		電話番号 03-3581-1101	内線 3493

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。