



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102993441 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210135231. 4

(22) 申请日 2012. 05. 02

(30) 优先权数据

2011-197231 2011. 09. 09 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 片山博之 藤井春华

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08G 77/388(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

热塑性有机硅树脂

(57) 摘要

本发明涉及热塑性有机硅树脂,其具有由聚硅氧烷形成的主链、和从所述主链分支出的至少两个侧链,所述侧链包含具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团。

1. 一种热塑性有机硅树脂,其具有:
由聚硅氧烷形成的主链、和
从所述主链分支出的至少两个侧链,
所述侧链包含具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团。
2. 根据权利要求 1 所述的热塑性有机硅树脂,其特征在于,所述官能团为核酸碱基。
3. 根据权利要求 1 所述的热塑性有机硅树脂,其特征在于,所述官能团为选自由胸腺嘧啶、尿嘧啶、腺嘌呤所组成的组中的至少一种官能团。

热塑性有机硅树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性有机硅树脂,详细而言,涉及可以广泛应用于各种工业制品的热塑性有机硅树脂。

背景技术

[0002] 以往,有机硅树脂被广泛应用于各种覆膜形成材料、密封材料、电绝缘体等中。通常,这些有机硅树脂大多在常温下为液体,因此有时处理、保存会变得困难。

[0003] 因此,对在常温下为固体、加热时软化的热塑性有机硅树脂进行了各种研究。

[0004] 作为这种热塑性有机硅树脂,例如,提出了由有机聚硅氧烷-聚脲的嵌段共聚物形成的热塑性有机硅树脂(例如,参照日本特开 2003-247173 号公报和日本特开 2005-2340 号公报)。

发明内容

[0005] 然而,日本特开 2003-247173 号公报和日本特开 2005-2340 号公报中记载的热塑性有机硅树脂在高温下会黄变,因此对需要耐热性和透明性的工业制品而言是不适合的。

[0006] 因此,本发明提供处理性和保存稳定性优异、且可以实现耐热性和透明性的提高的热塑性有机硅树脂。

[0007] 本发明的热塑性有机硅树脂的特征在于,其具有:由聚硅氧烷形成的主链、和从前述主链分支出的至少两个侧链,前述侧链包含具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团。

[0008] 另外,适宜的是,在本发明的热塑性有机硅树脂中,前述官能团为核酸碱基。

[0009] 另外,适宜的是,在本发明的热塑性有机硅树脂中,前述官能团为选自胸腺嘧啶、尿嘧啶、腺嘌呤所组成的组中的至少一种官能团。

[0010] 本发明的热塑性有机硅树脂具有从由聚硅氧烷形成的主链分支出的至少两个侧链,侧链包含具有两个以上可形成氢键的原子团的官能团。因此,两个以上的原子团会形成两个以上的氢键,将主链假交联,所以在常温下成为固体状态,可以实现处理性和保存稳定性的提高。

[0011] 另外,在本发明的热塑性有机硅树脂中,主链由聚硅氧烷形成,因此可以减少高温下的变色和透明性的丧失。

[0012] 因此,本发明的热塑性有机硅树脂可以实现处理性和保存稳定性的提高,并且可以减少高温下的变色和透明性的丧失。

附图说明

[0013] 图 1 为用于说明本发明的热塑性有机硅树脂含有胸腺嘧啶和腺嘌呤作为具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团的情况的假交联结构的说明示意图。

[0014] 图 2 为用于说明本发明的热塑性有机硅树脂含有两个胸腺嘧啶作为具有两个以

上可以形成氢键的原子团的官能团的情况的假交联结构的说明示意图。

具体实施方式

[0015] 本发明的热塑性有机硅树脂是在氢化硅烷化催化剂的存在下使含乙烯基多重氢键化合物与有机氢聚硅氧烷反应而制备的。

[0016] 为了制备本发明的热塑性有机硅树脂,首先,将含乙烯基多重氢键化合物、有机氢聚硅氧烷和氢化硅烷化催化剂混合,制备混合物。

[0017] 含乙烯基多重氢键化合物例如如下述通式(1)所示。

[0018] 通式(1):

[0019] $MHB-Y-CH=CH_2$

[0020] 通式(1)中, MHB 表示具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团、Y 表示二价的烃基、 $-CH=CH_2$ 表示乙烯基。

[0021] 具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团含有例如氢供体、氢受体等作为可以形成氢键的原子团。

[0022] 氢供体是与氮、氧、硫等电负性大的原子共价键合的氢原子,例如可列举出水、醇的 OH 基,胺、酰胺的 NH 基,硫醇的 SH 基等。

[0023] 氢受体是具有孤对电子的电负性的原子,例如可列举出水、羰基的氧原子、含氮芳香族化合物的氮原子等。

[0024] 这些具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团优选兼具氢供体和氢受体。

[0025] 作为这种具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团,例如可列举出腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、胞嘧啶、尿嘧啶等核酸碱基、二氨基吡啶、二氨基哌嗪、脲基嘧啶酮、异氰脲酸酯、酰胺(脲基)嘧啶等。

[0026] 在这些具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团中,可优选列举出腺嘌呤、胸腺嘧啶、尿嘧啶等核酸碱基。

[0027] 作为二价的烃基,例如可列举出直链、支链或环状的饱和或不饱和烃基等。

[0028] 这些二价的烃基的碳原子数例如为 $1\sim 60$,若考虑入手性和所得热塑性有机硅树脂的耐热性,则优选为 $1\sim 50$ 、进一步优选为 $1\sim 30$ 、尤其优选为 $1\sim 6$ 。

[0029] 在这些二价的烃基中,可优选列举出亚甲基、亚苯基。

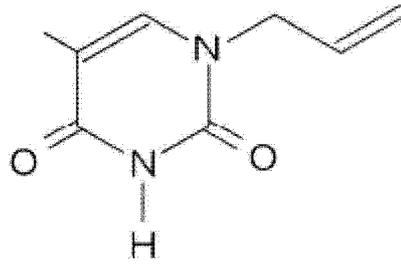
[0030] 作为这种含乙烯基多重氢键化合物,具体而言,可例举出 1- 烯丙基胸腺嘧啶(下述化学式(1))、1-(4- 乙烯基苄基)胸腺嘧啶(下述化学式(2))、1- 烯丙基尿嘧啶(下述化学式(3))、1- 烯丙基胞嘧啶(下述化学式(4))、9- 烯丙基腺嘌呤(下述化学式(5))、9- 烯丙基鸟嘌呤(下述化学式(6))、N- [2- (3- 甲基脲基)嘧啶 -4- 基]-4- 乙烯基苯甲酰胺(下述化学式(7))、1- (6- 烯丙基 -4- 氧 -1,4- 二氢嘧啶 -2- 基) -3- 甲基脲(下述化学式(8)) 等。

[0031] 在这些含乙烯基多重氢键化合物中,若考虑入手性以及经济性,则可优选列举出属于具有烯丙基或苯乙烯基的核酸碱基的 1- 烯丙基胸腺嘧啶(下述化学式(1))、1- (4- 乙烯基苄基) 胸腺嘧啶(下述化学式(2))、1- 烯丙基尿嘧啶(下述化学式(3)) 和 9- 烯丙基腺嘌呤(下述化学式(5)),可进一步优选列举出 1- 烯丙基胸腺嘧啶(下述化学式(1))、1- 烯丙基尿嘧啶(下述化学式(3)) 和 9- 烯丙基腺嘌呤(下述化学式(5))。

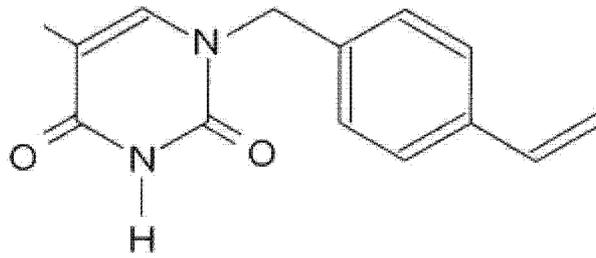
[0032] 化学式(1)

[0033]

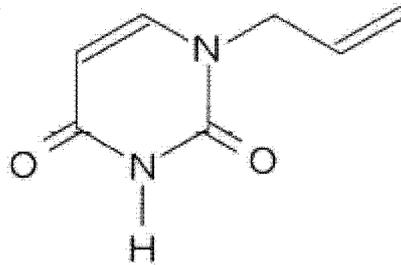
-

[0034] 化学式(2)

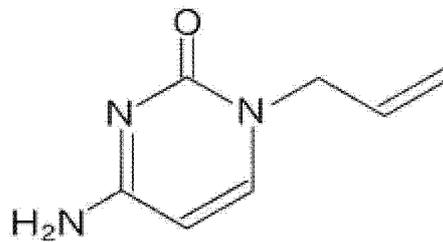
[0035]

[0036] 化学式(3)

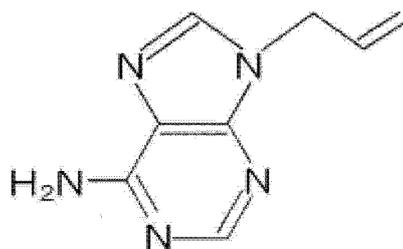
[0037]

[0038] 化学式(4)

[0039]

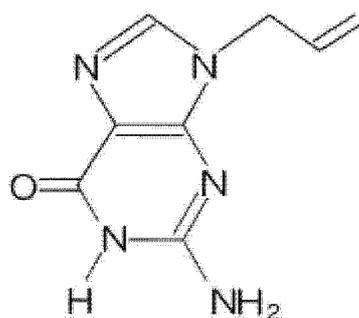
[0040] 化学式(5)

[0041]



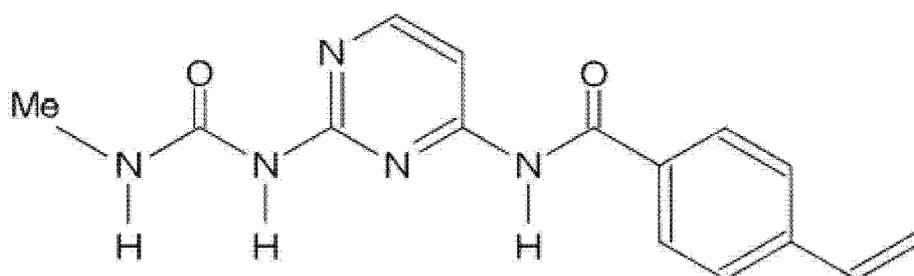
[0042] 化学式(6)

[0043]



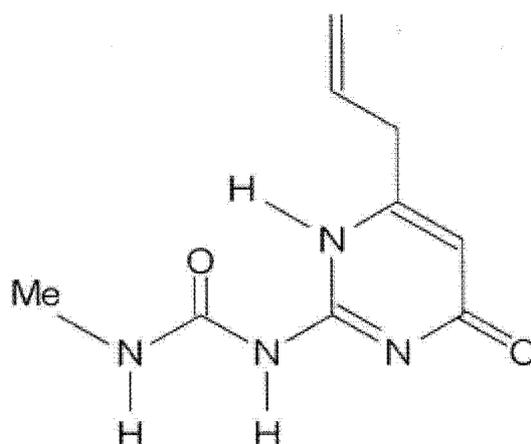
[0044] 化学式(7)

[0045]



[0046] 化学式(8)

[0047]



[0048] 关于这种含乙烯基多重氢键化合物,例如可以使用基于 Tetrahedron 杂志、2005 年、61 卷、4009~4014 页所记载的方法合成的化合物。

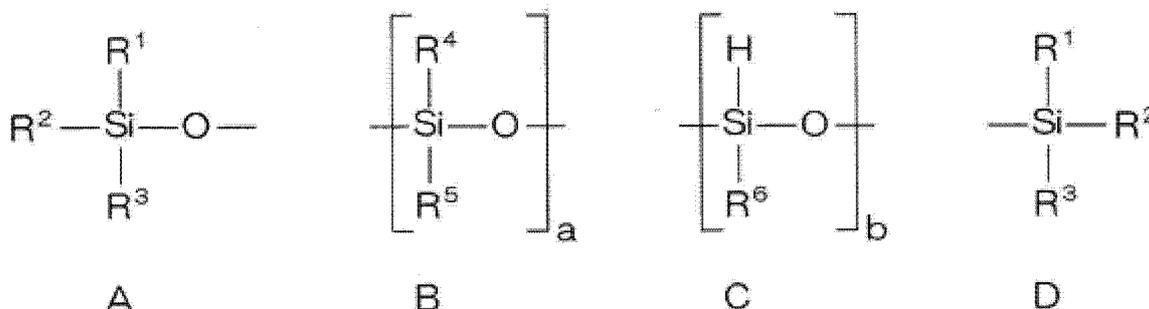
[0049] 关于含乙烯基多重氢键化合物的混合比率,相对于混合物总量,例如为 1~99 质

量%、优选为 5~80 质量%、进一步优选为 10~70 质量%。

[0050] 作为有机氢聚硅氧烷,没有特别限制,若考虑相容性,则优选下述通式(2)所示的有机氢聚硅氧烷。

[0051] 通式(2)

[0052]



[0053] (式中,A、B、C以及D为结构单元,A和D表示末端单元、B和C表示重复单元、 $R^1 \sim R^6$ 相同或不同,表示一价的烃基。a表示0或1以上的整数、b表示2以上的整数。)

[0054] 作为 $R^1 \sim R^6$,例如可列举出直链、支链或环状的饱和或不饱和烃基等,若考虑入手性和所得热塑性有机硅树脂的耐热性,则可优选列举出甲基。

[0055] 结构单元A和D是末端单元,分别位于有机氢聚硅氧烷的两末端。

[0056] 结构单元B是重复单元,其重复单元数(a)例如为0~15000,若考虑稳定性,则优选为1~10000、进一步优选为5~1000。

[0057] 结构单元C是重复单元,其重复单元数(b)例如为2~15000、若考虑稳定性,则优选为2~10000、进一步优选为5~1000。

[0058] 结构单元B与结构单元C的重复单元数之和(a+b)例如为2~15000、优选为2~10000、进一步优选为10~2000。

[0059] 另外,结构单元B的重复单元数与结构单元C的重复单元数之比(a/b)例如为1500/1~1/1500、优选为1000/1~1/1000、进一步优选为100/1~1/100。

[0060] 另外,结构单元B与结构单元C可以无规共聚也可以嵌段共聚。

[0061] 这种有机氢聚硅氧烷的分子量例如为100~1500000,若考虑稳定性和处理性,则优选为100~1000000、进一步优选为100~100000。

[0062] 另外,这种有机氢聚硅氧烷的粘度例如为5~50mPa·s、优选为10~40mPa·s。

[0063] 另外,作为这种有机氢聚硅氧烷,具体而言,可列举出甲基氢聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷-共聚-甲基氢聚硅氧烷、乙基氢聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷-共聚-甲基苯基聚硅氧烷等,优选甲基氢聚硅氧烷。

[0064] 这种有机氢聚硅氧烷可以单独使用或者组合使用。

[0065] 这种有机氢聚硅氧烷也可以使用例如市售品(GELEST公司制造),还可以使用例如根据公知的方法合成的有机氢聚硅氧烷。

[0066] 关于有机氢聚硅氧烷的混合比率,相对于混合物总量,例如为1~99质量%、优选为5~80质量%、进一步优选为10~70质量%。

[0067] 另外,关于含乙烯基多重氢键化合物的乙烯基与有机氢聚硅氧烷的结构单元C中的SiH基的摩尔比(含乙烯基多重氢键化合物的乙烯基/有机氢聚硅氧烷的结构单元C中

的 SiH 基), 若考虑没有过量或不足地进行反应, 则例如为 $1/1 \sim 0.1/1$ 、优选为 $1/1 \sim 0.2/1$ 、进一步优选为 $1/1 \sim 0.5/1$ 、特别优选为实质上等量。

[0068] 因此, 有机氢聚硅氧烷与含乙烯基多重氢键化合物之间的配混比例考虑结构单元 C 中的 SiH 基与乙烯基的摩尔比而适当调节。

[0069] 氢化硅烷化催化剂是促进含乙烯基多重氢键化合物的乙烯基与有机氢聚硅氧烷的 SiH 基的氢化硅烷化反应的化合物, 例如可列举出铂黑、氯化铂、氯铂酸、铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物、铂-乙酰丙酮络合物等铂催化剂、钯催化剂、铑催化剂等金属催化剂等。

[0070] 在这种氢化硅烷化催化剂当中, 若考虑相容性和催化活性, 则可优选列举出铂催化剂、进一步优选列举出 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物等铂-烯烃络合物。

[0071] 这种氢化硅烷化催化剂可以单独或者组合使用。

[0072] 这种铂络合物催化剂的铂浓度例如为 $0.5 \sim 10$ 质量%、优选为 $1 \sim 3$ 质量%。

[0073] 另外, 使用铂催化剂作为氢化硅烷化催化剂时, 若考虑反应速度, 则混合物中的铂含量相对于 100 质量份有机氢聚硅氧烷例如为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 10$ 质量份、优选为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1$ 质量份。

[0074] 另外, 关于氢化硅烷化催化剂的配混比例, 相对于 100 质量份混合物, 例如为 $0.5 \sim 5$ 质量份、优选为 $1 \sim 3$ 质量份。

[0075] 作为将含乙烯基多重氢键化合物、有机氢聚硅氧烷和氢化硅烷化催化剂混合的方法, 只要是能均匀混合的方法就没有特别限制, 例如根据需要在各成分中加入有机溶剂来进行混合。

[0076] 作为有机溶剂, 可列举出例如醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯类, 例如二乙醚、二异丙醚等醚类, 例如丙酮、甲乙酮等酮类, 例如二氯甲烷、二氯乙烷、四氯化碳等卤化烃类。

[0077] 在这些有机溶剂当中, 若考虑相容性, 则可优选列举出卤化烃类。

[0078] 关于有机溶剂的添加量, 相对于 100 质量份混合物, 例如为 $0.1 \sim 1000$ 质量份、优选为 $1 \sim 500$ 质量份。

[0079] 接着, 边对所得混合物进行搅拌边根据需要加热。

[0080] 通过边搅拌边加热, 含乙烯基多重氢键化合物的乙烯基与有机氢聚硅氧烷的结构单元 C 中的 SiH 基通过氢化硅烷化反应键合, 从而制备热塑性有机硅树脂。

[0081] 作为反应条件, 反应温度例如为 $0 \sim 200$ °C、优选为 $20 \sim 150$ °C, 反应时间例如为 $0.5 \sim 96$ 小时、优选为 $10 \sim 30$ 小时。

[0082] 其中, 氢化硅烷化反应的进度可以利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定、通过源于含乙烯基多重氢键化合物的乙烯基的信号强度来确认, 信号消失的阶段视为反应结束。

[0083] 通过如上所述边对含乙烯基多重氢键化合物、有机氢聚硅氧烷和氢化硅烷化催化剂的混合物进行搅拌边加热, 制备热塑性有机硅树脂。

[0084] 另外, 在制备的热塑性有机硅树脂中, 在上述成分的基础上还可以以适当的比例添加例如增强剂、防老剂、改性剂、表面活性剂、染料、颜料、防变色剂、紫外线吸收剂等公知的添加剂。

[0085] 这种热塑性有机硅树脂具有源自有机氢聚硅氧烷的由聚硅氧烷形成的主链、和源

自含乙烯基多重氢键化合物的从主链分支出的至少两个侧链。

[0086] 并且,侧链包含具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团。

[0087] 因此,这种本发明的热塑性有机硅树脂的原子团形成多重氢键,将主链进行假交联。

[0088] 例如,图 1 中示出了本发明的热塑性有机硅树脂具有胸腺嘧啶和腺嘌呤作为具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团的情况下所形成的多重氢键。

[0089] 胸腺嘧啶作为可以形成氢键的原子团,具有作为氢供体的键合在氮原子上的氢原子、和作为氢受体的羰基的氧原子。

[0090] 另外,腺嘌呤作为可以形成氢键的原子团,具有作为氢供体的氨基的氢原子、和作为氢受体的芳香族环的氮原子。

[0091] 于是,当胸腺嘧啶和腺嘌呤相互处于邻近的位置时,胸腺嘧啶的氢供体与腺嘌呤的氢受体、以及胸腺嘧啶的氢受体与腺嘌呤的氢供体分别以氢键结合,形成二重氢键。由此,热塑性有机硅树脂的主链通过该二重氢键而被假交联。

[0092] 另外,在图 2 中示出了本发明的热塑性有机硅树脂具有两个胸腺嘧啶作为具有两个以上可以形成氢键的原子团的官能团的情况下所形成的多重氢键。

[0093] 在该情况下,当各个胸腺嘧啶相互处于邻近的位置时,一个胸腺嘧啶的氢供体与另一个胸腺嘧啶的氢受体、以及一个胸腺嘧啶的氢受体与另一个胸腺嘧啶的氢供体会分别以氢键结合,形成二重氢键。由此,热塑性有机硅树脂的主链通过该二重氢键而被假交联。

[0094] 这种多重氢键的键能通常远小于共价键的键能,但却比单重氢键的键能大。

[0095] 其结果,本发明的热塑性有机硅树脂的主链通过多重氢键而假交联,因此在常温下为固体。另外,加热时氢键会解离成为凝胶状或液状,显示出热塑性性能,再次冷却时会形成多重氢键,树脂还原成固体状态。即,本发明的热塑性有机硅树脂的热塑性性能是可逆的。需要说明的是,在本申请说明书中,“常温”表示 15~35℃。

[0096] 这种热塑性有机硅树脂的软化点例如为 40~150℃、优选为 45~100℃。

[0097] 因此,可以实现热塑性有机硅树脂的处理性和保存稳定性的提高。

[0098] 另外,在本发明的热塑性有机硅树脂中,主链由聚硅氧烷形成,因此可以减少高温下的变色和透明性的丧失。

[0099] 因此,本发明的热塑性有机硅树脂可以实现处理性和保存稳定性的提高,并减少高温下的变色和透明性的丧失。

[0100] 作为本发明的热塑性有机硅树脂的用途,从耐热性优异的方面出发,例如可列举出绝缘性覆膜形成材料、耐候性涂装材料、绝缘成型材料、半导体密封材料、有机硅树脂的添加剂等。

[0101] 实施例

[0102] 以下列举实施例和比较例来进一步详细说明本发明,但本发明不受它们的任何限制。

[0103] 实施例 1

[0104] 将 0.050g (0.30mmol) 1-烯丙基胸腺嘧啶、和 0.042g 有机氢聚硅氧烷(上述通式(2)中的 R¹~R⁶ 均为甲基、a = 10、b = 11 所表示的化合物、粘度 20mPa·s) (1-烯丙基胸腺嘧啶的乙烯基与有机氢聚硅氧烷的 SiH 基的摩尔比为 1/1)溶解在 1mL 二氯乙烷中,加入

作为氢化硅烷化催化剂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物(铂浓度 2 质量%) 2 μ L (相对于 100 质量份有机氢聚硅氧烷, 铂含量为 0.1 质量份), 在 70 $^{\circ}$ C 下搅拌 20 小时。然后, 在减压下、于室温(25 $^{\circ}$ C) 下除去溶剂, 由此得到热塑性有机硅树脂。

[0105] 实施例 2

[0106] 使用 0.074g 有机氢聚硅氧烷(上述通式(2)中 $R^1 \sim R^6$ 均为甲基、 $a = 20$ 、 $b = 9$ 所表示的化合物、粘度 30mPa \cdot s) (1-烯丙基胸腺嘧啶的乙烯基与有机氢聚硅氧烷的 SiH 基的摩尔比为 1/1) 代替实施例 1 的有机氢聚硅氧烷, 除此以外, 与实施例 1 同样地得到热塑性有机硅树脂。

[0107] 实施例 3

[0108] 使用 0.074g (0.30mmol) 1-(4-乙烯基苄基)胸腺嘧啶代替 1-烯丙基胸腺嘧啶, 除此以外, 与实施例 1 同样地得到热塑性有机硅树脂。

[0109] 实施例 4

[0110] 使用 0.046g (0.30mmol) 1-烯丙基尿嘧啶代替 1-烯丙基胸腺嘧啶, 除此以外, 与实施例 1 同样地得到热塑性有机硅树脂。

[0111] 实施例 5

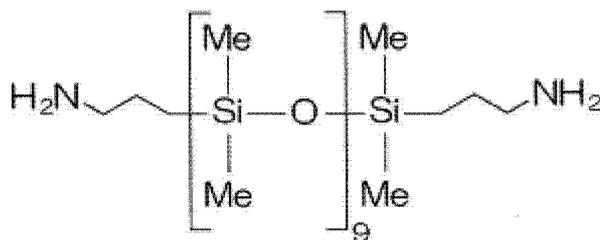
[0112] 使用 0.053g (0.30mmol) 9-烯丙基腺嘌呤代替 1-烯丙基胸腺嘧啶, 除此以外, 与实施例 1 同样地得到热塑性有机硅树脂。

[0113] 比较例 1

[0114] 将 2.44g 下述化学式(9)所示的氨丙基末端聚二甲基硅氧烷、0.50g (2.9mmol) 甲苯-2,4-二异氰酸酯和 6mL 甲乙酮在氮气下、在室温(25 $^{\circ}$ C) 搅拌混合 1 小时。然后, 在减压下, 于室温(25 $^{\circ}$ C) 下除去溶剂, 由此得到热塑性有机硅树脂。

[0115] 化学式(9)

[0116]



[0117] 比较例 2

[0118] 将 0.10g (1.7mmol) 烯丙醇、和 0.24g 有机氢聚硅氧烷(上述通式(2)中 $R^1 \sim R^6$ 均为甲基、 $a = 10$ 、 $b = 11$ 所表示的化合物、粘度 20mPa \cdot s) (烯丙醇的乙烯基与有机氢聚硅氧烷的 SiH 基的摩尔比为 1/1) 溶解在 3mL 二氯乙烷中, 加入作为氢化硅烷化催化剂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物(铂浓度 2 质量%) 6 μ L (相对于 100 质量份有机氢聚硅氧烷, 铂含量为 0.1 质量份), 在 70 $^{\circ}$ C 下搅拌 20 小时。然后, 在减压下, 于室温(25 $^{\circ}$ C) 下除去溶剂, 由此得到热塑性有机硅树脂。

[0119] 试验例 1 (热塑性)

[0120] 使用加热板, 将各实施例和比较例中得到的热塑性有机硅树脂(比较例 2 除外) 加热至 30 \sim 100 $^{\circ}$ C, 通过目视确认固体状态的树脂完全变为液状的温度。将该结果示于表 1。

[0121] 试验例 2 (耐热性)

[0122] 将在各实施例和比较例中得到的热塑性有机硅树脂静置在 200℃的热风式干燥器内,通过目视观察经过 24 小时后的颜色变化。将从加热前起未变色的树脂评价为 A、将变为黄色的树脂评价为 B、将变为褐色的树脂评价为 C。将该结果示于表 1。

[0123]

表 1

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
有机硅树脂	(1) 含乙烯基多重氢键化合物	1-烯丙基胸腺嘧啶	1-(4-乙炔基苄基)胸腺嘧啶	1-烯丙基尿嘧啶	9-烯丙基腺嘌呤	有机聚硅氧烷 / 聚脲	侧链具有羟基的聚硅氧烷
	(2) 有机氢聚硅氧烷	通式 (2) 中 R ¹ 、R ⁶ 均为甲基、a=20、b=9 所示的化合物	通式 (2) 中 R ¹ 、R ⁶ 均为甲基、a=10、b=11 所示的化合物	通式 (2) 中 R ¹ 、R ⁶ 均为甲基、a=10、b=11 所示的化合物	通式 (2) 中 R ¹ 、R ⁶ 均为甲基、a=10、b=11 所示的化合物		
特性	25°C下的外观	白色固体	白色固体	白色固体	白色固体	淡黄色固体	无色液体
	液化化温度	60°C	65°C	60°C	60°C	80°C	
	耐热性	A	A	B	A	A	C

[0124] 需要说明的是,上述说明仅作为本发明例示的实施方式提供,其仅为例示,不能作为限定性的解释。本领域技术人员所清楚的本发明的变形例也包含在权利要求的范围内。

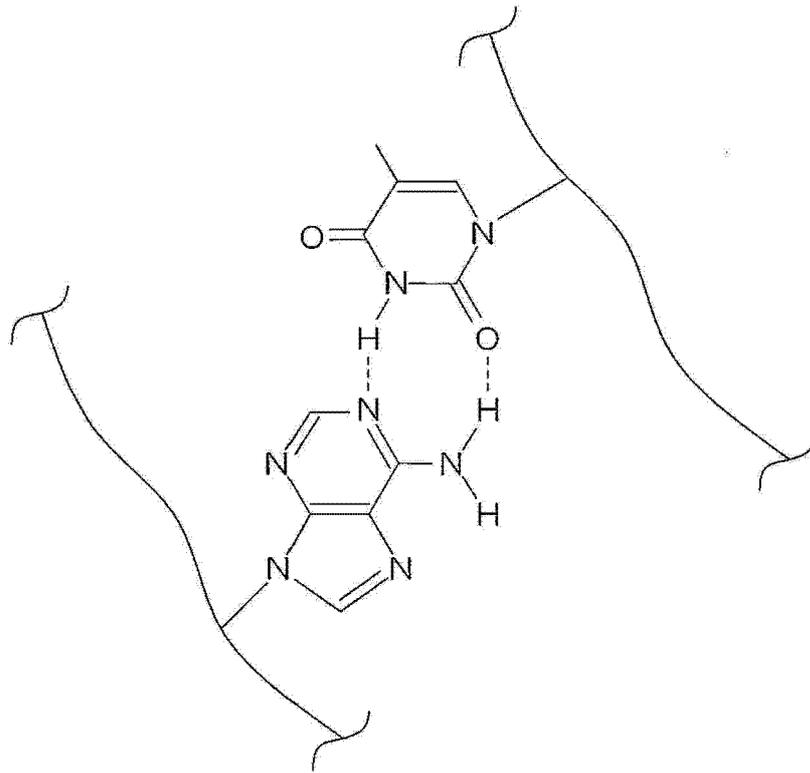


图 1

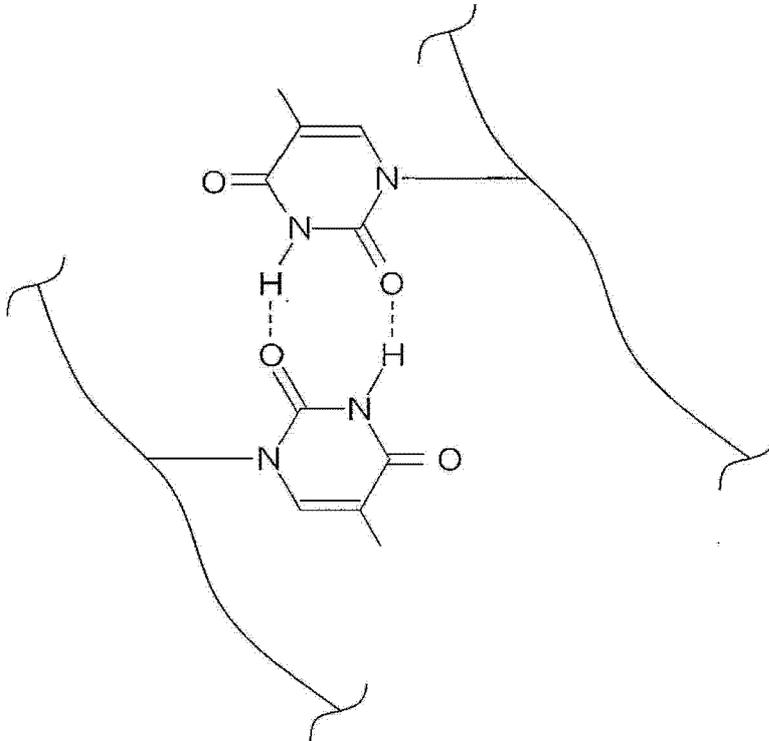


图 2