I876083

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I876083 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：110128867 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl.： ***C08G77/04 (2006.01)***

(30)優先權：2020/08/06 日本 2020-133718

2021/07/29 世界智慧財產權組織 PCT/JP2021/028078

(71)申請人：日商捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：榎木信雄 ENOKI, NOBUO (JP)；諏訪和也 SUWA, KAZUYA (JP)；木谷綾花 KIYA, AYAKA (JP)；山廣幹夫 YAMAHIRO, MIKIO (JP)；松下武司 MATSUSHITA, TAKESHI (JP)；石川太郎 ISHIKAWA, TARO (JP)；及川尚夫 OIKAWA, HISAO (JP)

(74)代理人：卓俊傑

(56)參考文獻：

CN	105237775A	JP	2006-265514A
JP	2010-116464A	JP	2017-14320A
WO	2005/070988A1		

審查人員：李宜儒

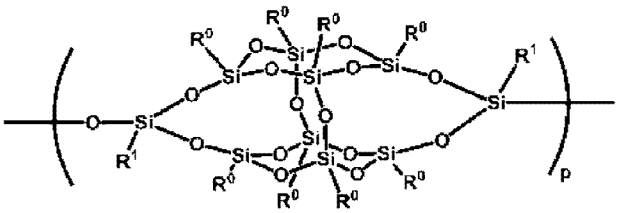
申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 94 頁

(54)名稱

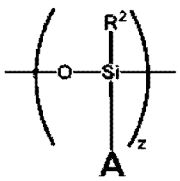
矽氧烷聚合物、矽氧烷聚合物組成物及成形體

(57)摘要

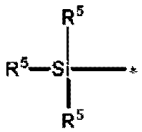
本發明提供於主鏈含有倍半矽氧烷單元和鏈狀矽氧烷單元、於側鏈具有籠型倍半矽氧烷結構的矽氧烷聚合物，且提供利用了所述側鏈的籠型倍半矽氧烷的凝聚力（物理交聯）的高透明、可撓性的熱線膨脹係數低的膜。一種矽氧烷聚合物，具有式（1）和式（4）所表示的重複單元，左右兩末端為式（5L）和式（5R）所表示的末端基。



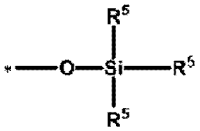
(1)



(4)

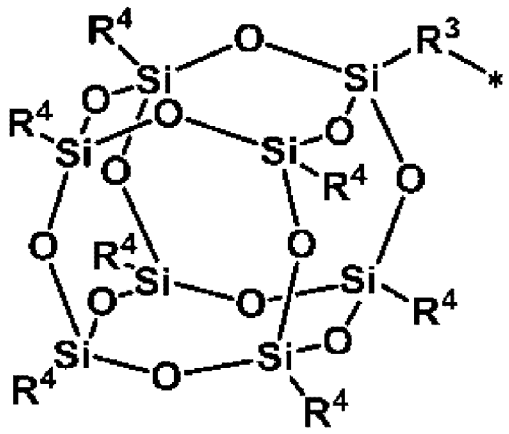


(5L)



(5R)

A 表示以下的結構。



A

公告本

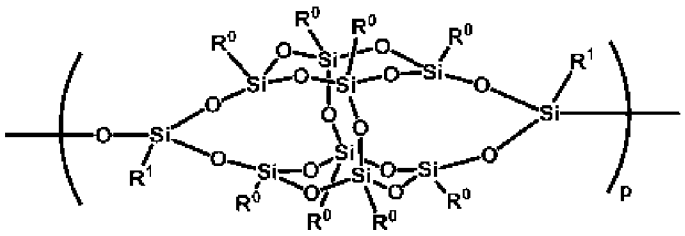
I876083

【發明摘要】

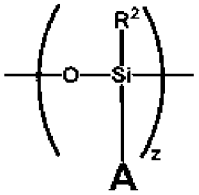
【中文發明名稱】矽氧烷聚合物、矽氧烷聚合物組成物及成形體

【中文】

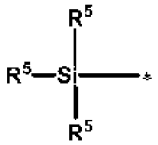
本發明提供於主鏈含有倍半矽氧烷單元和鏈狀矽氧烷單元、於側鏈具有籠型倍半矽氧烷結構的矽氧烷聚合物，且提供利用了所述側鏈的籠型倍半矽氧烷的凝聚力（物理交聯）的高透明、可撓性的熱線膨脹係數低的膜。一種矽氧烷聚合物，具有式（1）和式（4）所表示的重複單元，左右兩末端為式（5L）和式（5R）所表示的末端基。



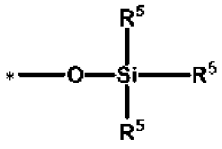
(1)



(4)

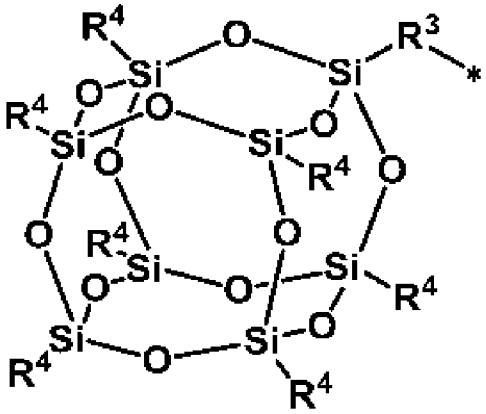


(5L)



(5R)

A 表示以下的結構。



A

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】矽氧烷聚合物、矽氧烷聚合物組成物及成形體

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種於包含作為籠型倍半矽氧烷之一的雙層（double decker）型倍半矽氧烷與鏈狀矽氧烷的矽氧烷聚合物的側鏈導入了籠型倍半矽氧烷的新穎矽氧烷聚合物、含有其的矽氧烷聚合物組成物及成形體。進而，是有關於一種作為用於製造該矽氧烷聚合物的中間體的矽氧烷聚合物化合物。

【先前技術】

【0002】 藉由將三烷氧基矽烷或三氯矽烷類水解、縮合而獲得的籠型倍半矽氧烷或雙層型倍半矽氧烷具有與包含 Si-O 鍵的二氧化矽的基本構成單元類似的剛直的無機骨架，且具有有機基鍵結於各矽原子而成的結構。另外，與矽原子鍵結的有機基（反應性基、非反應性基）可根據與各種高分子材料的親和性提高或反應引起的樹脂改質等目的進行選擇，因此於有機-無機混合領域中成為合適的研究對象。

【0003】 於主鏈含有籠型倍半矽氧烷骨架的聚合物中，可大幅改善僅利用有機聚合物無法達成的耐熱性、透明性、疏水性等，已知聚醯亞胺系（參照非專利文獻 1 和非專利文獻 2）、聚偶氮甲鹼系（參照非專利文獻 3）、聚矽氧烷系（參照非專利文獻 4）等。

【0004】 於主鏈含有作為籠型倍半矽氧烷之一的雙層型倍半矽氧烷骨架的聚合物中，已知聚醯亞胺系（參照非專利文獻 5 和非專利文獻 6）、聚矽氧烷系（參照專利文獻 1～專利文獻 5、非專利文獻 7～非專利文獻 10）、聚苯並噁嗪系（參照非專利文獻 11）、聚胺基甲酸酯系（參照非專利文獻 12）等多種（參照非專利文獻 13 和非專利文獻 14）。尤其是於所述聚矽氧烷系中，藉由向分子結構中導入交聯性官能基與利用交聯劑進行化學交聯，開發了透明性、耐熱性優異的成形體（參照專利文獻 3～專利文獻 5）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2010-120901 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-22207 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2008-280420 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2010-116464 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2010-116462 號公報

[非專利文獻]

【0006】 [非專利文獻 1]「化學快報（Chemistry Letters）」2014, 43, 1532-1534

[非專利文獻 2]「英國皇家化學會進展（RSC Advances）」2016, 6, 31751-31757

[非專利文獻 3]「美國化學學會大分子快報（ACS Macro Letters）」2018, 7, 641-645

[非專利文獻 4]「聚合物化學（Polymer Chemistry）」2015, 6, 7500-7504

[非專利文獻 5]「大分子（Macromolecules）」2007, 40, 5698-5705

[非專利文獻 6]「大分子（Macromolecules）」2008, 41, 3481-3487

[非專利文獻 7]「大分子（Macromolecules）」2009, 42, 3309-3315

[非專利文獻 8]「化學快報（Chemistry Letters）」2012, 41, 622624

[非專利文獻 9]「聚合物（Polymer）」2017, 127, 8-14

[非專利文獻 10]「聚合物（Polymer）」2016，86, 113-119

[非專利文獻 11]「大分子（Macromolecules）」2018, 51, 9602-9612

[非專利文獻 12]「聚合物化學（Polymer Chemistry）」2013, 4, 1491-1501

[非專利文獻 13]「當代有機化學(Current Organic Chemistry)」2017, 21, 2794-2813

[非專利文獻 14]「聚合物（Polymers）」2019, 11, 2098

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 於基板使用耐熱透明塑膠膜的可撓性電子元件不僅形

狀的自由度增加，可擴大元件的設計範圍，而且亦一併具有元件製造步驟中的耐熱性，因此推進向要求薄型、輕量化的智慧型手機或平板電腦、有機電致發光（Electroluminescence，EL）顯示器等新一代元件的搭載。不僅透明聚醯亞胺、聚醯胺、聚醚醚酮，而且主鏈含有籠型倍半矽氧烷骨架的聚合物等正在進行猛烈的開發，但於透明性、耐熱性、線膨脹係數、平滑性的提高等方面仍殘存許多課題。

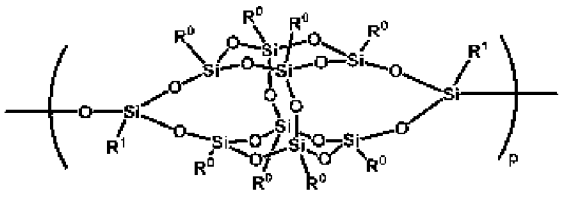
【0008】 例如非專利文獻 1 和非專利文獻 2 中，報告了成功地合成了主鏈含有籠型倍半矽氧烷骨架的聚醯亞胺，顯示出優異的耐熱性（T_{d5}：483℃）、低線膨脹性（81.3 ppm/K、室溫～350℃），但 360 nm 下的透過率限於 80%水準，稍微確認到黃色的著色。非專利文獻 6 中，報告了成功地合成了主鏈含有作為籠型倍半矽氧烷之一的雙層型倍半矽氧烷骨架的聚醯亞胺，亦一併具有優異的耐熱性（T_{d5}：500℃）、低介電常數（1 MHz：2.63、100 KHz：2.65）或低吸水性（40℃～80℃：＜1%），但觀察到暗示電荷轉移錯合物的存在的黃色的著色。專利文獻 3～專利文獻 5 中，成功地合成了主鏈含有雙層型倍半矽氧烷骨架的矽氧烷聚合物，藉由向分子結構中導入交聯性官能基與併用分子間化學交聯或交聯劑，開發了無色、透明且耐熱性（T_{d5}：467℃～540℃）優異的成形體，但除了分子間化學交聯或與交聯劑的反應需要時間，可撓性電子元件所要求的高透明性（霧度：＜1%、總光線透過率：＞90%）以外，於低線膨脹性（＜200 ppm）等方面仍殘存許多技術課題。

[解決課題之手段]

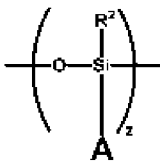
【0009】 本發明者等人為了研究製造不需要化學交聯且於主鏈含有具有高透明性、低線膨脹性的雙層型倍半矽氧烷骨架的矽氧烷聚合物，對其方案反覆進行了銳意研究，結果發現了藉由於當該矽氧烷聚合物的側鏈導入籠型倍半矽氧烷骨架而抑制分子運動性與強化分子間凝聚力。即，藉由本發明可解決所述課題。

【0010】 本發明的實施方式包括以下的結構。

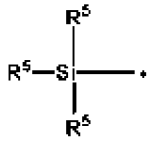
【0011】 [1] 一種矽氧烷聚合物，具有式（1）和式（4）所表示的重複單元，左右兩末端為式（5L）和式（5R）所表示的末端基；



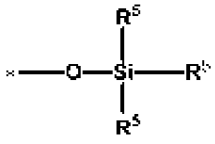
(1)



(4)



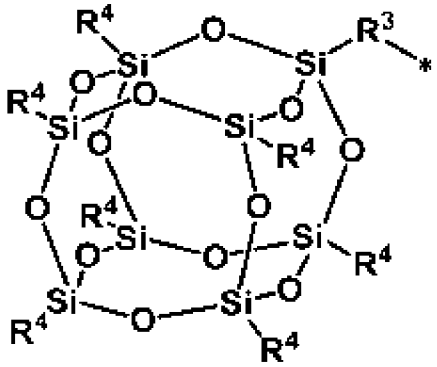
(5L)



(5R)

（式（5L）表示與式的左側鍵結的末端基，式（5R）表示與右側鍵結的末端基；

A 表示以下的結構；



A

R^0 分別獨立地表示碳數 6～20 的芳基或碳數 5～6 的環烷基，所述碳數 6～20 的芳基和所述碳數 5～6 的環烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代；

R^1 分別獨立地表示氫原子、碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基，所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

R^2 分別獨立地表示羥基、碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基，所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的

烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

R^3 分別獨立地表示碳數 1～40 的伸烷基，所述碳數 1～40 的伸烷基中，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

R^4 分別獨立地表示碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基，所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

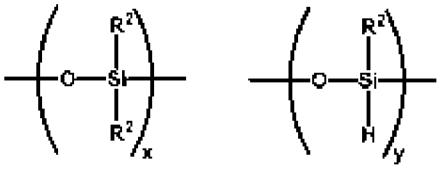
R^5 分別獨立地表示羥基、氫、作為碳數 2～40 的烯基的交聯性官能基、碳數 1～40 的烷基、鹵素、碳數 1～15 的醯基、碳數 1～15 的烷氧基、碳數 1～15 的肟、可具有取代基的胺基、可具有取代基的碳數 1～15 的醯胺、可具有取代基的胺基氧基、或者可具有取代基的碳數 2～15 的乙烯醇殘基，具有取代基的胺基和胺

基氧基中，取代基的碳數為 1～15；

p 表示 1 以上的實數，z 表示正實數；

*表示鍵結位置）。

【0012】 [2] 如所述[1]項所述的矽氧烷聚合物，進而具有式（2）和/或式（3）所表示的重複單元；

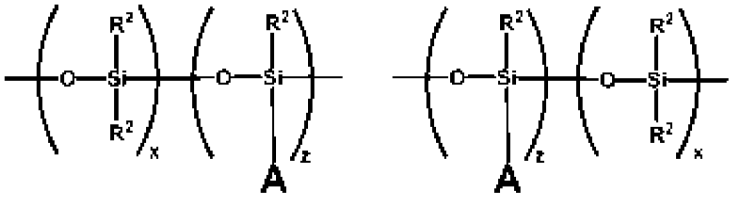


(2) (3)

（R^2 表示與[1]項中的式（4）中的 R^2 相同的 R^2；

x 和 y 分別獨立地表示正實數）。

【0013】 [3] 如所述[1]項所述的矽氧烷聚合物，具有式（2+4）和/或式（4+2）所表示的重複單元；

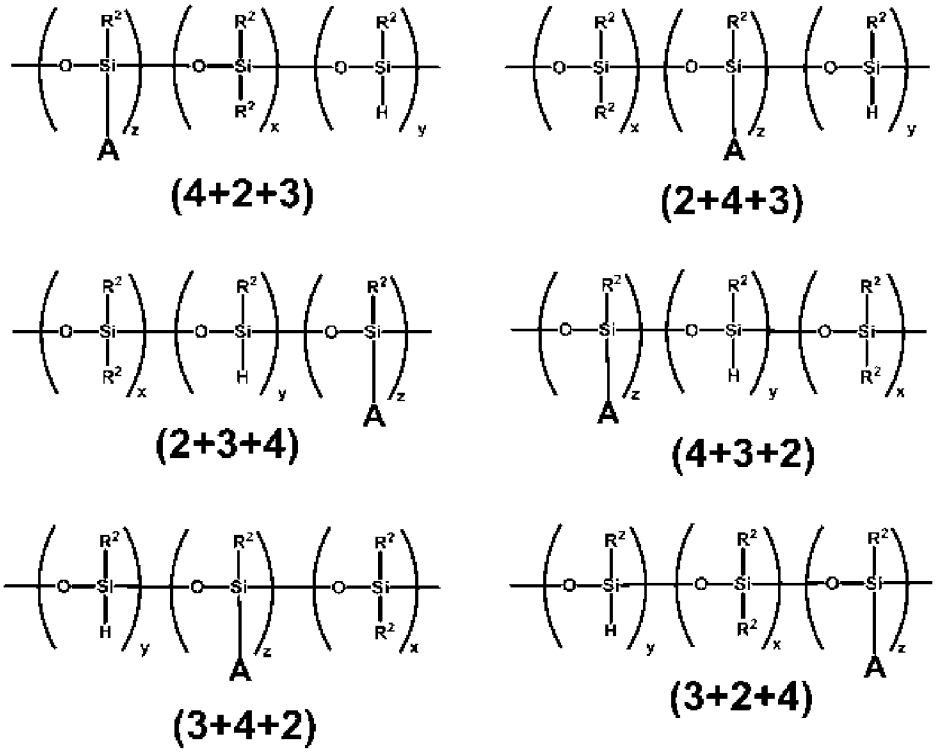


(2+4) (4+2)

（R^2 表示與[1]項中的式（4）中的 R^2 相同的 R^2；

x 和 z 分別獨立地表示正實數）。

【0014】 [4] 如所述[1]項或[3]項所述的矽氧烷聚合物，具有選自式（4+2+3）、式（2+4+3）、式（2+3+4）、式（4+3+2）、式（3+4+2）和式（3+2+4）所表示的重複單元中的至少一個；



（R^2表示與[1]項中的式（4）中的R^2相同的R^2；

x、y和z分別獨立地表示正實數）。

【0015】 [5] 如所述[1]項～[4]項中任一項所述的矽氧烷聚合物，其中R^2分別獨立地為甲基或苯基，R^4分別獨立地為苯基、異丁基、環戊基、環己基、三氟丙基、九氟己基或五氟苯基。

【0016】 [6] 如所述[1]項～[5]項中任一項所述的矽氧烷聚合物，其中重量平均分子量為2,000～10,000,000。

【0017】 [7] 一種矽氧烷聚合物組成物，含有如所述[1]項～[6]項中任一項所述的矽氧烷聚合物和溶媒。

【0018】 [8] 一種成形體，是使如所述[1]項～[6]項中任一項所述的矽氧烷聚合物或如所述[7]項所述的矽氧烷聚合物組成物硬化而成。

【0019】 [9] 如所述[8]項所述的成形體，其中霧度值為 1%以下，熱分解溫度為 350℃～450℃的範圍內，線膨脹係數為 200 ppm 以下。

【0020】 [10] 如所述[8]項所述的成形體，具有電絕緣性。

【0021】 [11] 一種成形體，包括：使如所述[1]項～[6]項中任一項所述的矽氧烷聚合物或如所述[7]項所述的矽氧烷聚合物組成物硬化而成的硬化物、以及被所述硬化物覆蓋的基材。

【0022】 [12] 如所述[11]項所述的成形體，其中所述成形體與所述基材的霧度值之差為 1%以下，線膨脹係數為 200 ppm 以下。

【0023】 [13] 如所述[11]項所述的成形體，具有電絕緣性。

[發明的效果]

【0024】 藉由本發明，可提供於主鏈含有倍半矽氧烷單元和鏈狀矽氧烷單元、於側鏈具有籠型倍半矽氧烷結構的矽氧烷聚合物和該矽氧烷聚合物的製造方法。另外，藉由於基材塗佈將該矽氧烷聚合物溶解於有機溶媒中而成的組成物，於進行煅燒後自基材剝離，可獲得利用了側鏈的籠型倍半矽氧烷的凝聚力（物理交聯）的高透明、可撓性的熱線膨脹係數低的膜。

【圖式簡單說明】

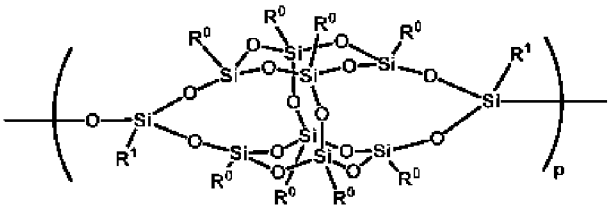
無

【實施方式】

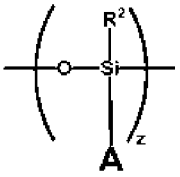
【0025】 以下，對本發明的實施方式進行詳細說明，以下的說明是本發明的實施態樣的一例（代表例），本發明不受該些內容的任何限定。另外，本發明的實施態樣亦可適宜組合。

【0026】 再者，本說明書中使用的用語如以下般定義。烷基和伸烷基於任意情況下均可為直鏈的基，亦可為分支的基。該情況於該些基中任意的氫經鹵素或環式的基等取代的情況下、於任意的-CH_2-經-O-、-CH=CH-、伸環烷基、伸環烯基、伸苯基等取代的情況下亦相同。本發明中使用的「任意的」表示不僅位置而且個數亦為任意。而且，於個數為多個時，亦可分別經不同的基取代。例如，烷基中兩個-CH_2-經-O-與-CH=CH-取代的情況下，表示烷氧基烯基或烯氧基烷基。所述情況下的烷氧基、伸烯基、烯基和伸烷基中的任意的基均可為直鏈的基，亦可為分支的基。其中，於記述為任意的-CH_2-經-O-取代時，連續的多個-CH_2-不會經-O-取代。即，例如-CH_2-CH_2-不會被取代為-O-O-。

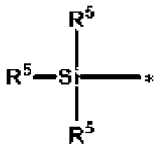
【0027】 本發明的一實施方式的矽氧烷聚合物具有式（1）和式（4）所表示的重複單元，且左右兩末端為式（5L）和式（5R）所表示的末端基。再者，所謂「左右兩末端」，是指利用結構式表示本發明的矽氧烷聚合物時的表現。



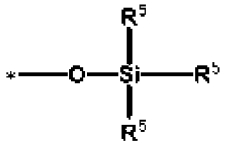
(1)



(4)

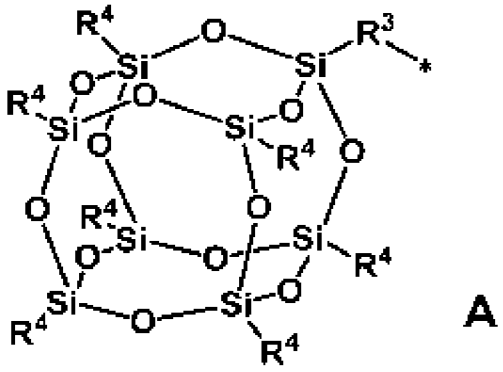


(5L)



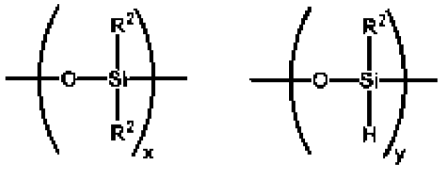
(5R)

【0028】 式（5L）表示與式的左側鍵結的末端基，式（5R）表示與右側鍵結的末端基，A 表示以下的結構。



A

【0029】 本發明的矽氧烷聚合物可進而具有式（2）和/或式（3）所表示的重複單元。

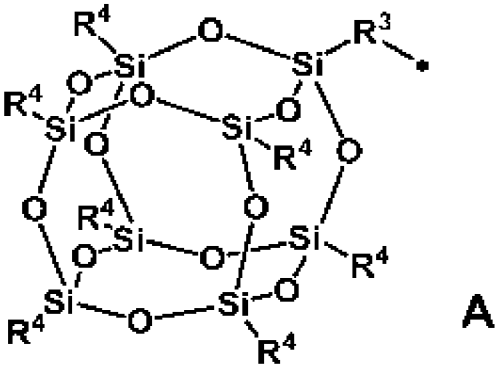


(2)　　(3)

【0030】 關於式中的符號，如所述[1]項～[2]項所述，將於後面詳細敘述。

【0031】 本發明的矽氧烷聚合物具有式（1）和式（4）所表示的重複單元，該結構成為「主鏈」。該主鏈可進而具有式（2）和/或式（3）所表示的重複單元。於主鏈的兩末端鍵結有式（5L）和式（5R）所表示的末端基。式（5L）表示與式的左側鍵結的末端基，式（5R）表示與右側鍵結的末端基。該些中，式（4）中 A 作為「側鏈」鍵結。

【0032】 A 所表示的側鏈具有如以下般的結構。



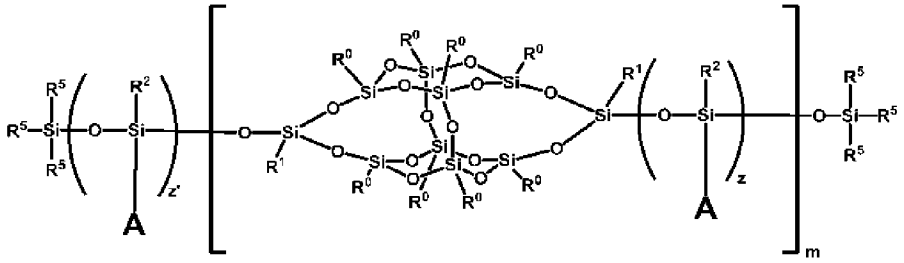
A

【0033】 1.矽氧烷聚合物的「主鏈」

著眼於本發明的矽氧烷聚合物的「主鏈」的結構，例示其結

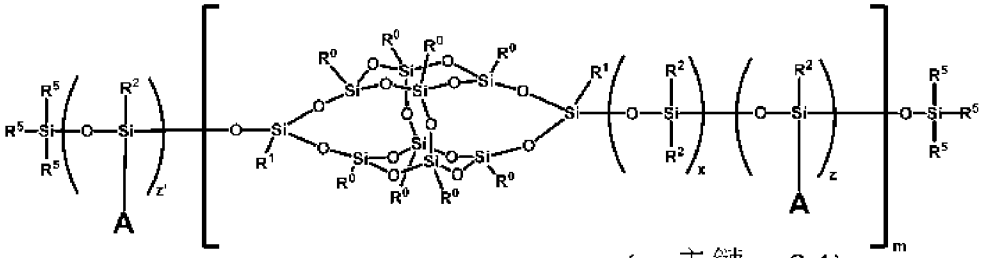
構。本發明的矽氧烷聚合物例如包含具有下述式（主鏈 1）、（主鏈 2-1）～（主鏈 2-8）、（主鏈 3-1）～（主鏈 3-12）、（主鏈 4-1）～（主鏈 4-48）和（主鏈 5-1）～（主鏈 5-36）所表示的主鏈結構的矽氧烷聚合物。該些式中，m 表示 1 以上的實數，x'、y'和 z'分別獨立地具有與 x、y 和 z 相同的含義，該些以外的符號的含義如所述[1]項～[2]項所述。

【0034】



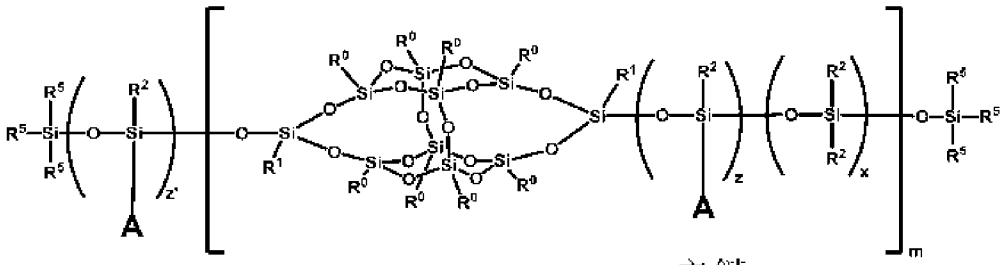
（主鏈 1）

【0035】



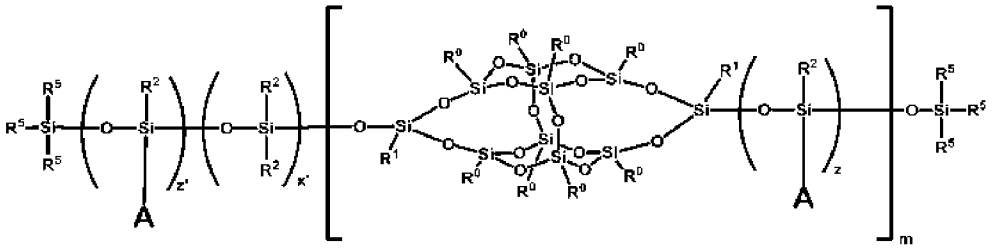
（主鏈 2-1）

【0036】



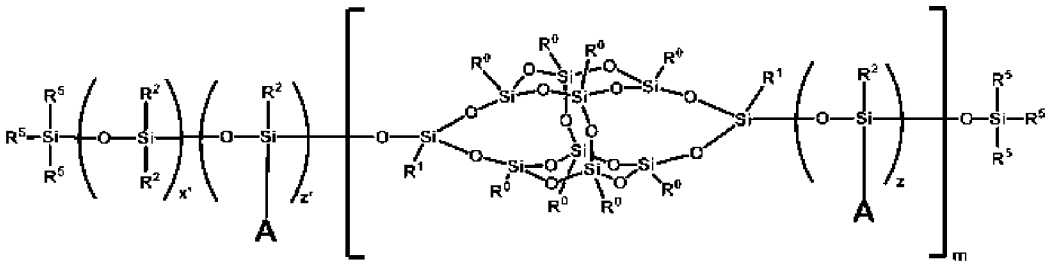
(主鏈 2-2)

【0037】



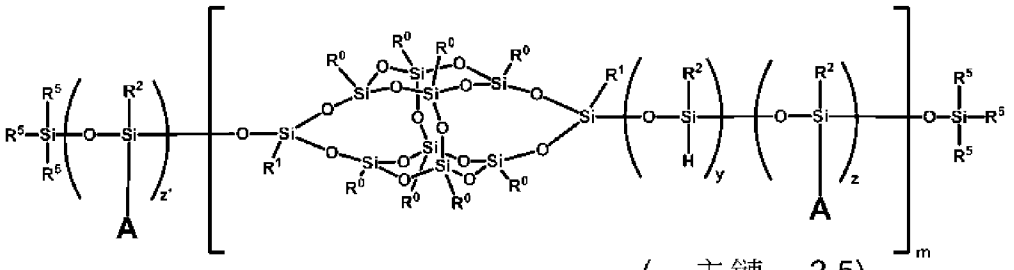
(主鏈 2-3)

【0038】



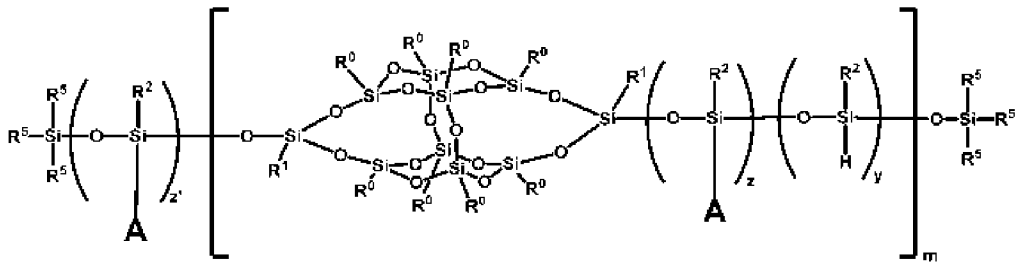
(主鏈 2-4)

【0039】



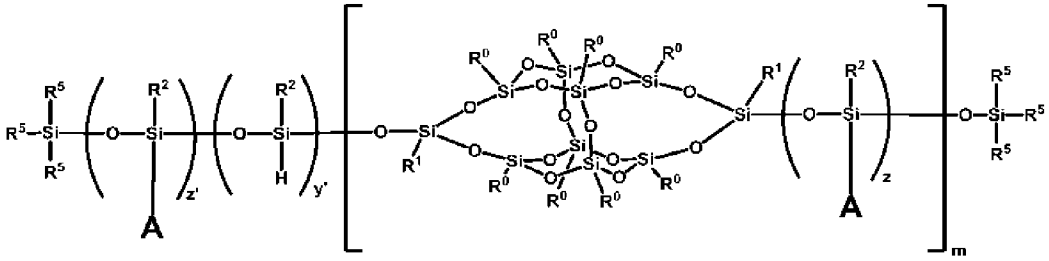
(主鏈 2-5)

【0040】



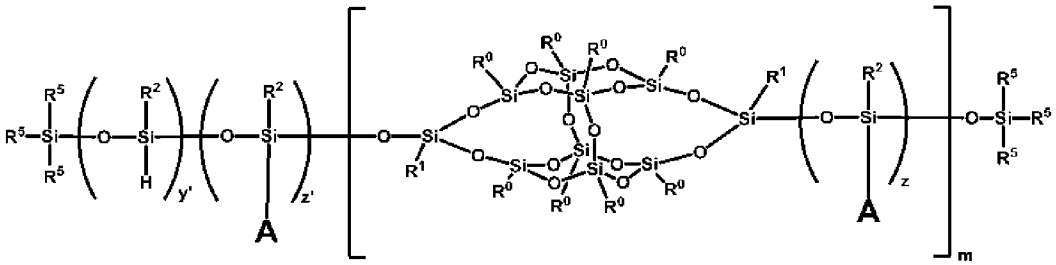
(主鏈 2-6)

【0041】



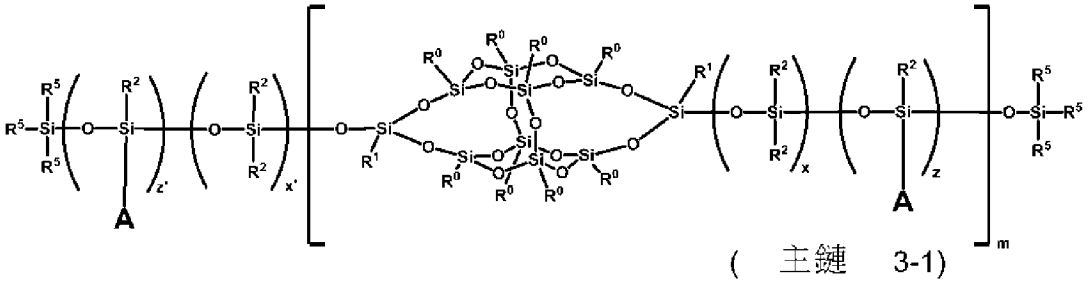
(主鏈 2-7)

【0042】



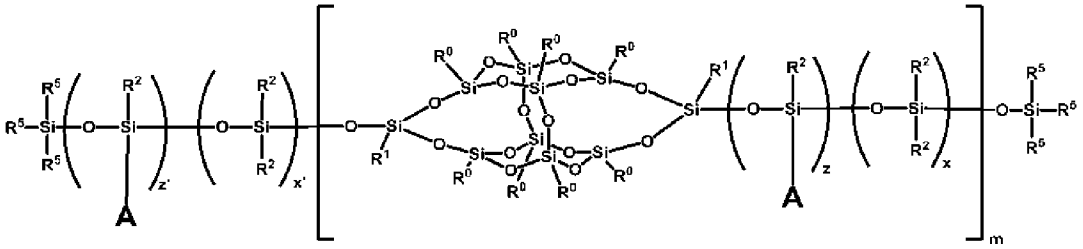
(主鏈 2-8)

【0043】



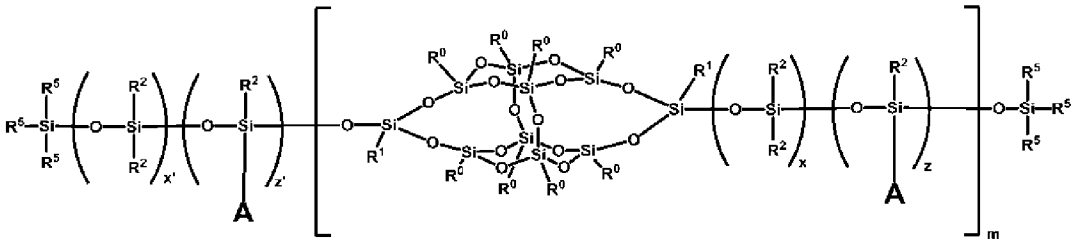
(主鏈 3-1)

【0044】



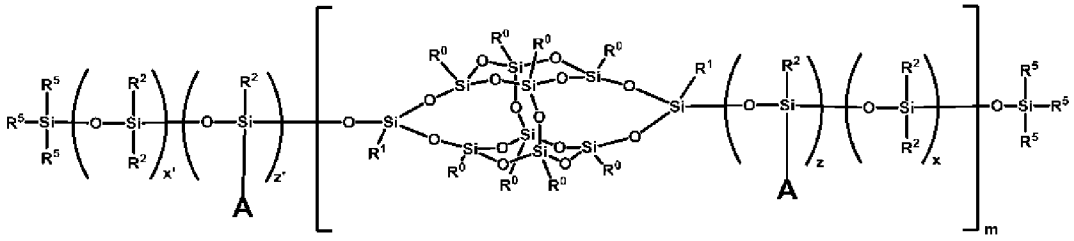
(主鏈 3-2)

【0045】



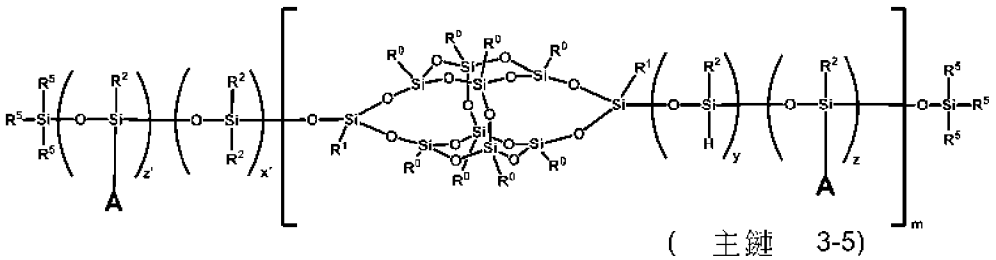
(主鏈 3-3)

【0046】



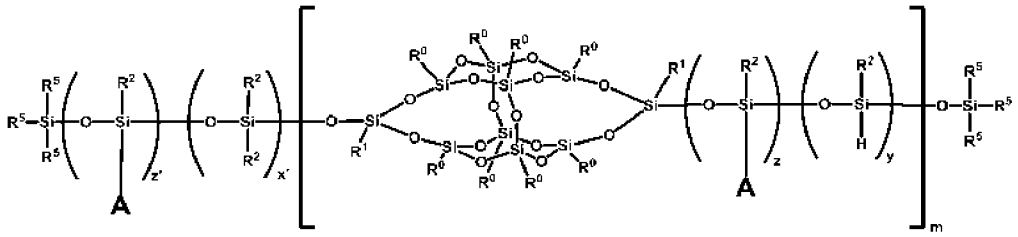
(主鏈 3-4)

【0047】



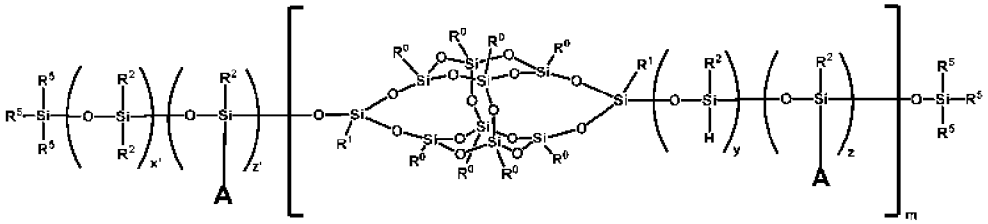
(主鏈 3-5)

【0048】



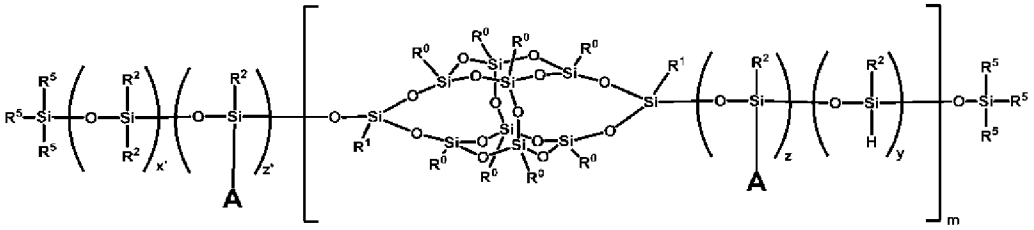
（主鏈 3-6）

【0049】



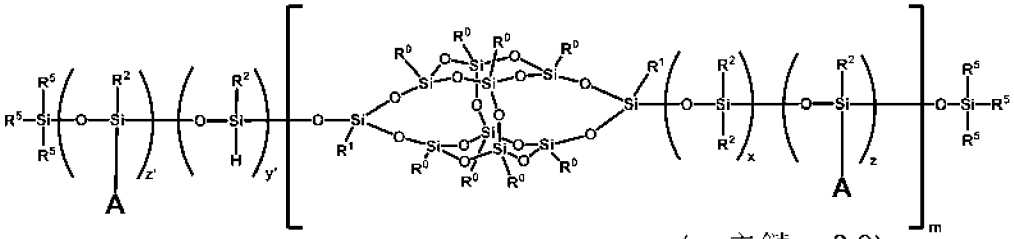
（主鏈 3-7）

【0050】



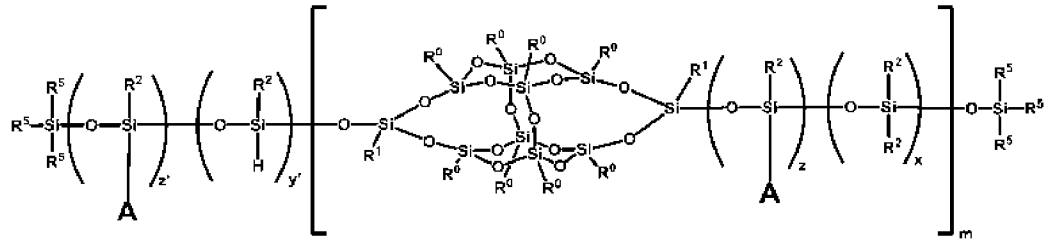
（主鏈 3-8）

【0051】



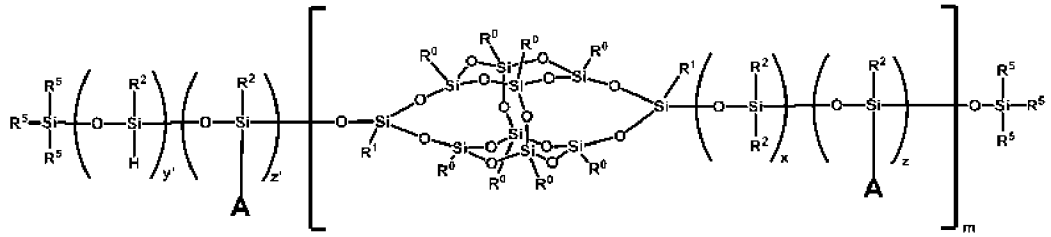
（主鏈 3-9）

【0052】



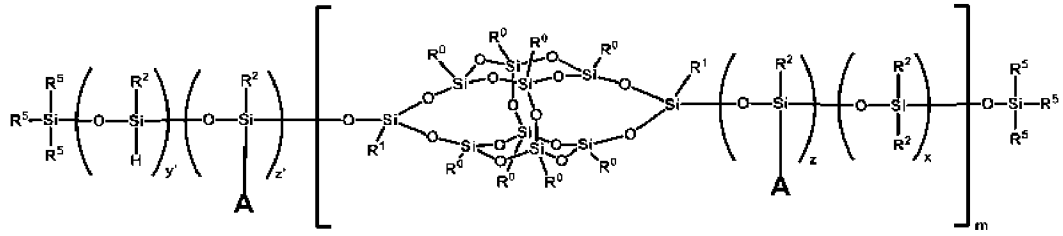
(主鏈 3-10)

【0053】



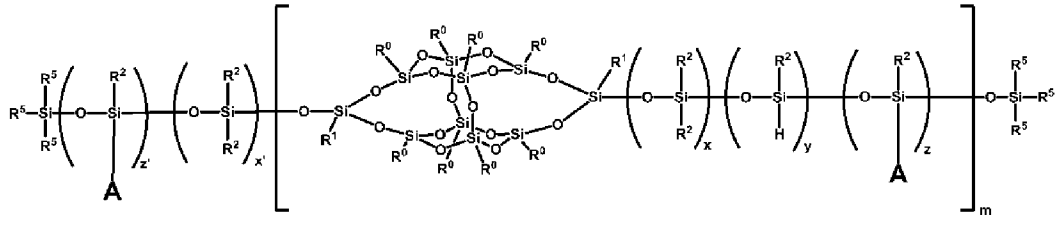
(主鏈 3-11)

【0054】



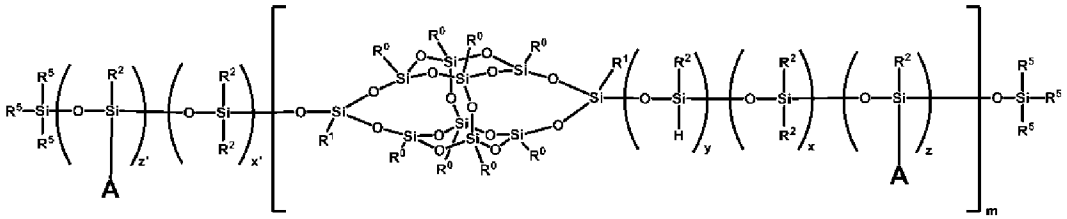
(主鏈 3-12)

【0055】



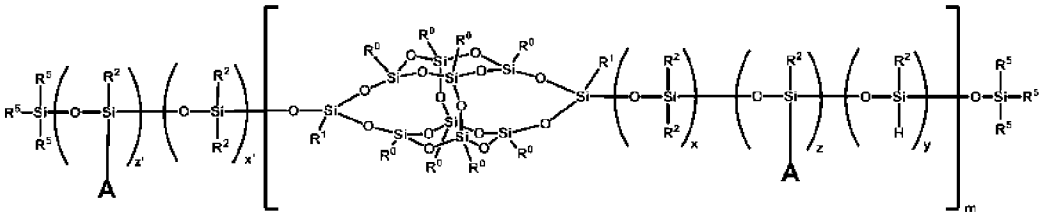
(主鏈 4-1)

【0056】



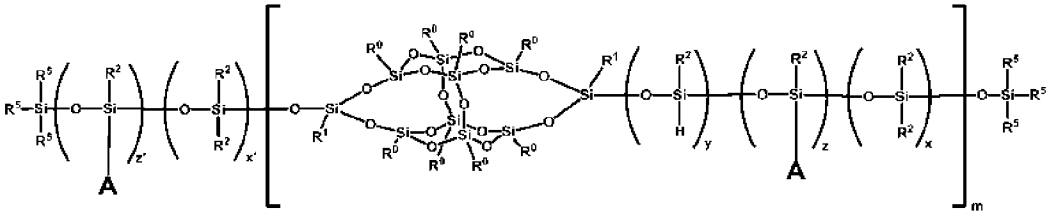
(主鏈 4-2)

【0057】



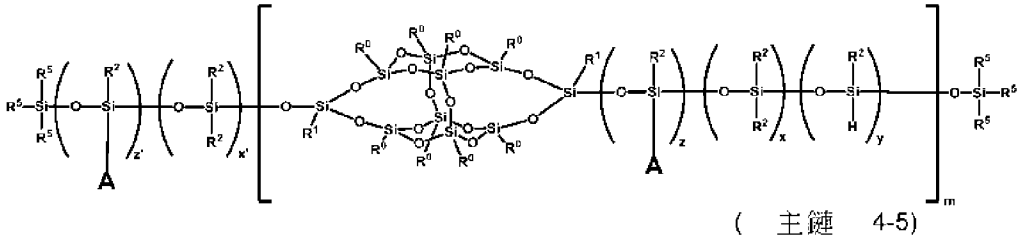
(主鏈 4-3)

【0058】



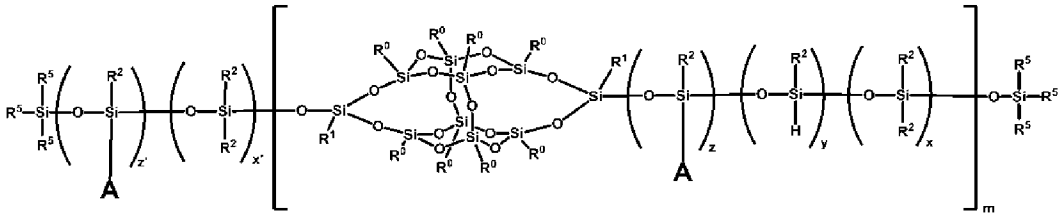
(主鏈 4-4)

【0059】



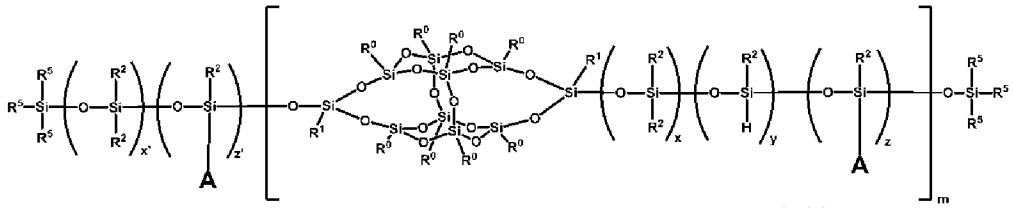
(主鏈 4-5)

【0060】



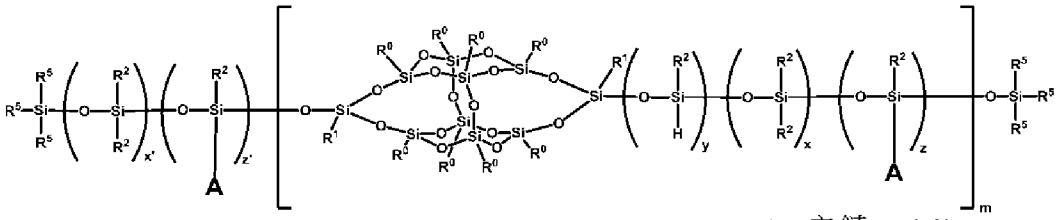
(主鏈 4-6)

【0061】



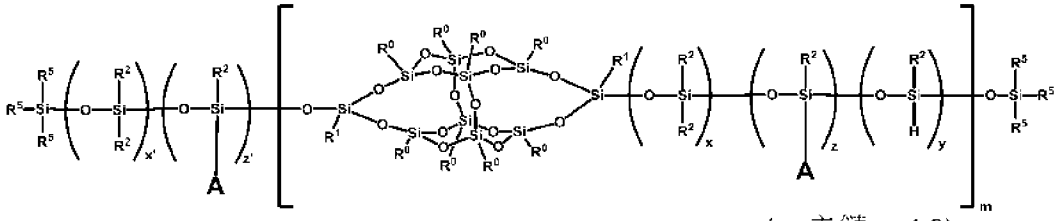
(主鏈 4-7)

【0062】



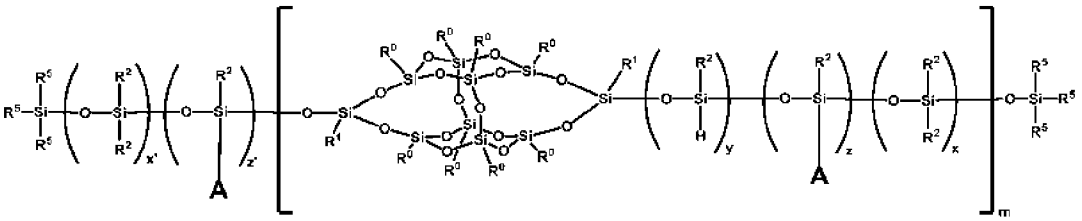
(主鏈 4-8)

【0063】



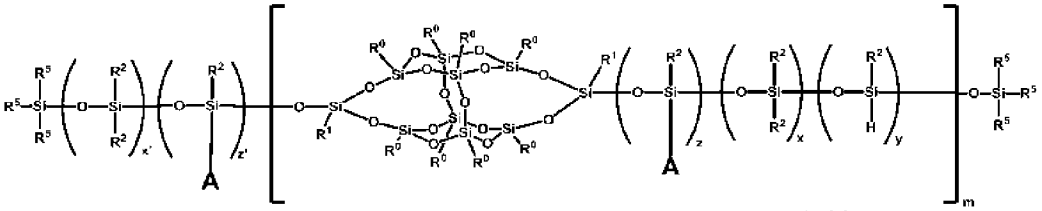
(主鏈 4-9)

【0064】



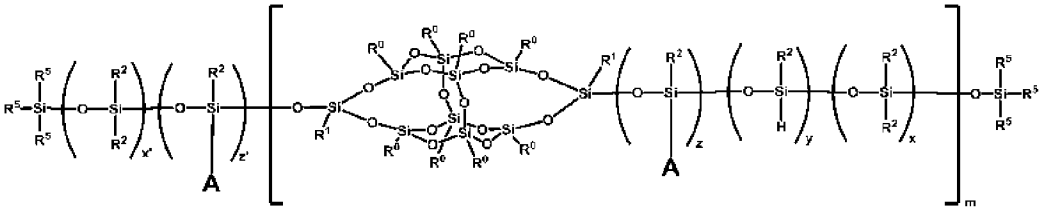
(主鏈 4-10)

【0065】



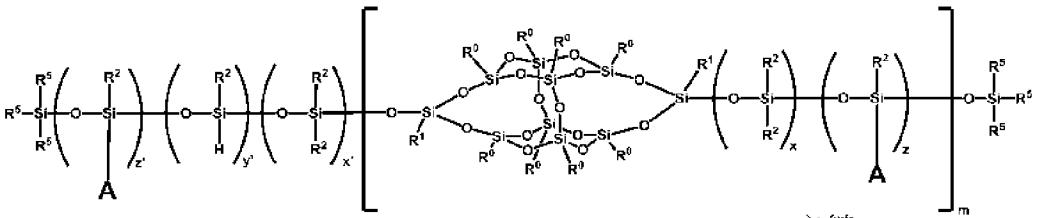
(主鏈 4-11)

【0066】



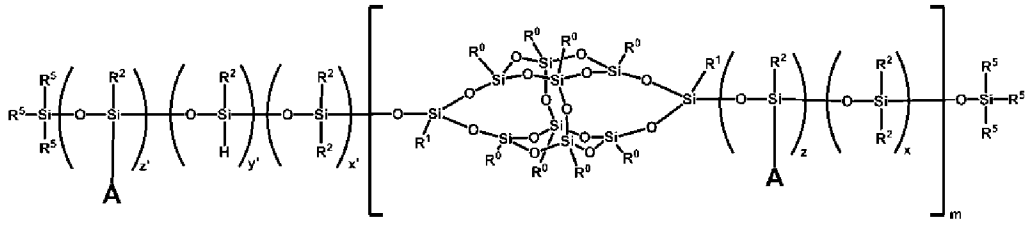
(主鏈 4-12)

【0067】



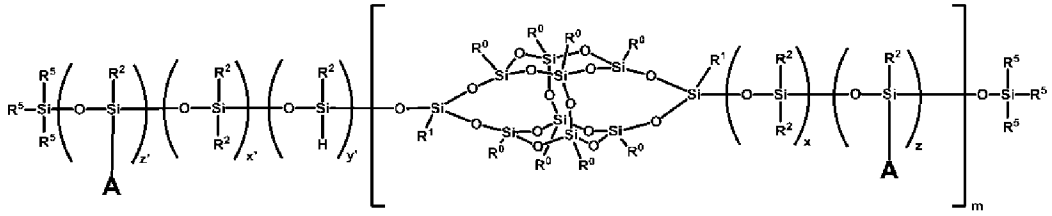
(主鏈 4-13)

【0068】



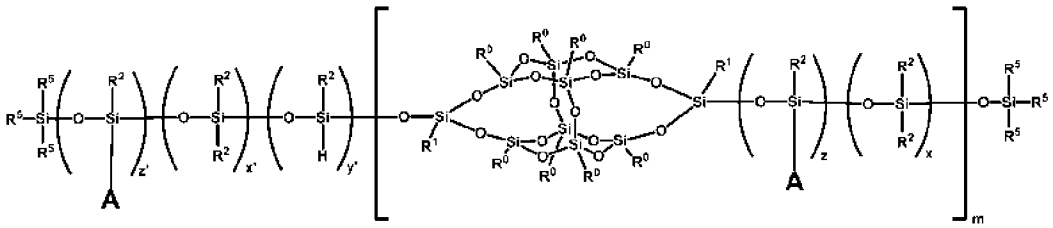
(主鏈 4-14)

【0069】



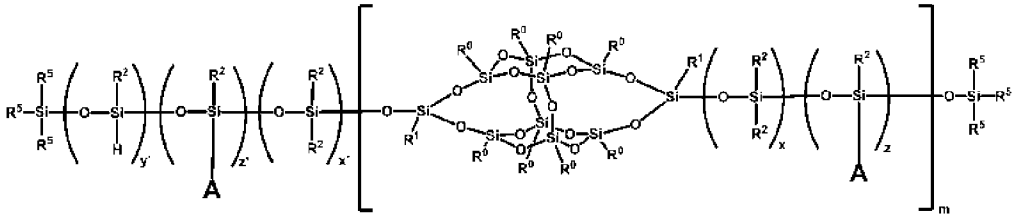
(主鏈 4-15)

【0070】



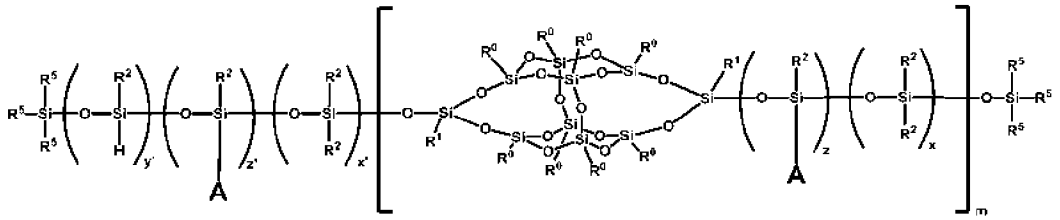
(主鏈 4-16)

【0071】



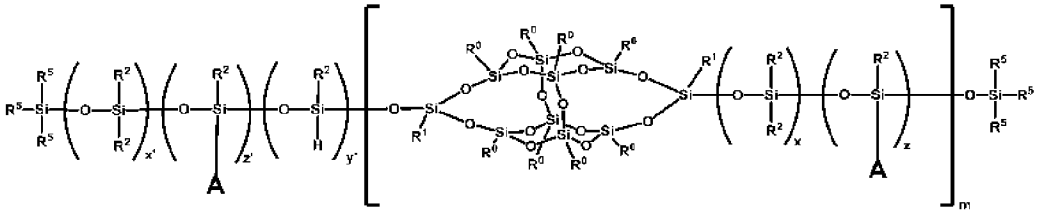
(主鏈 4-17)

【0072】



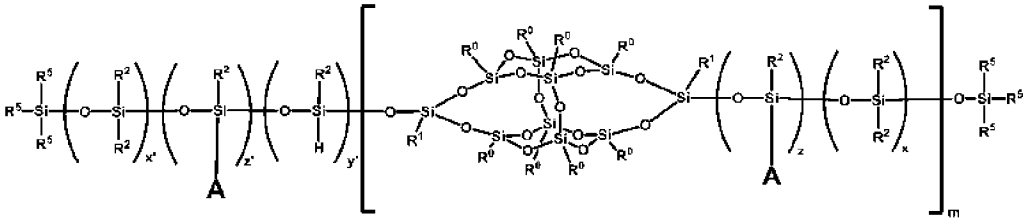
(主鏈 4-18)

【0073】



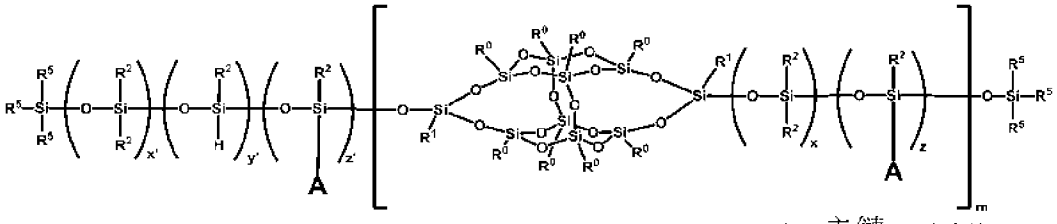
(主鏈 4-19)

【0074】



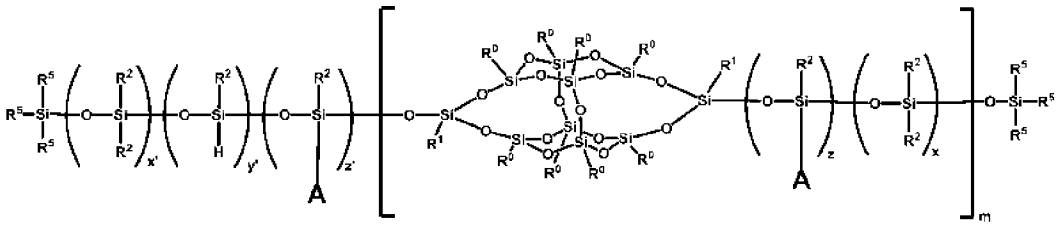
(主鏈 4-20)

【0075】



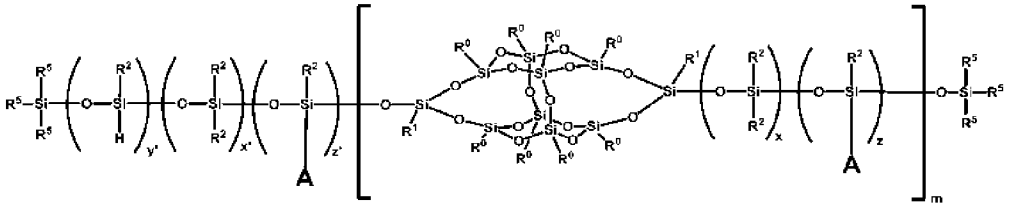
(主鏈 4-21)

【0076】



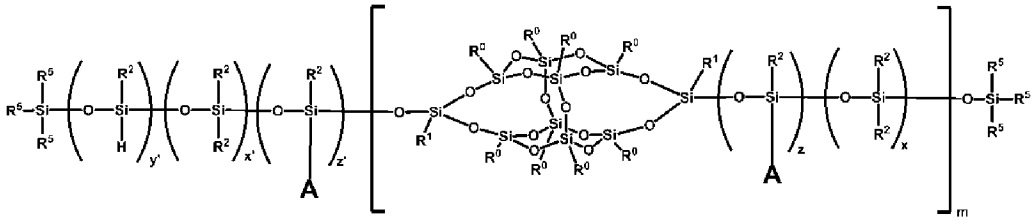
(主鏈 4-22)

【0077】



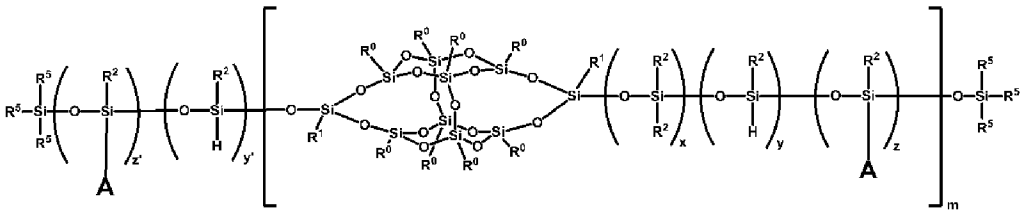
(主鏈 4-23)

【0078】



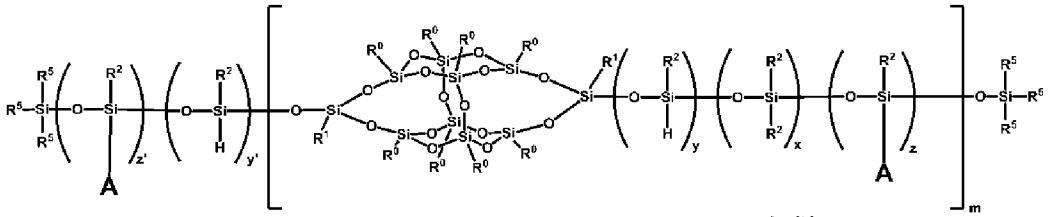
(主鏈 4-24)

【0079】



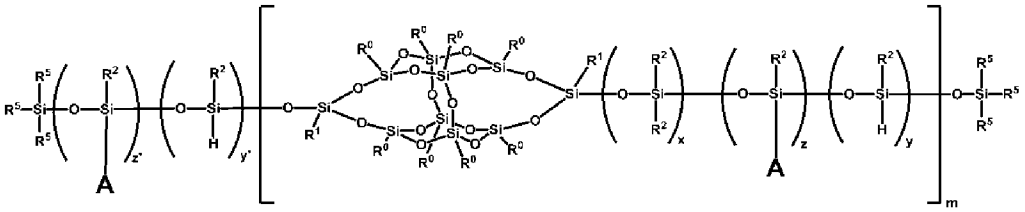
(主鏈 4-25)

【0080】



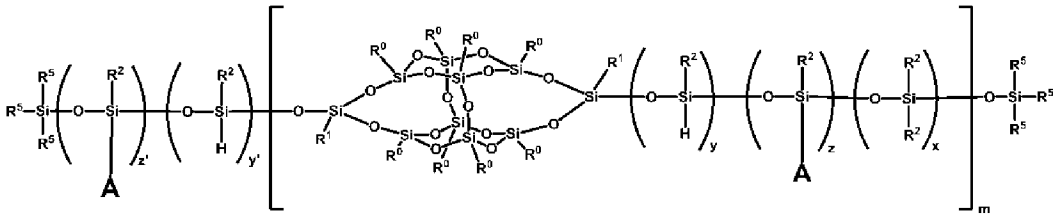
(主鏈 4-26)

【0081】



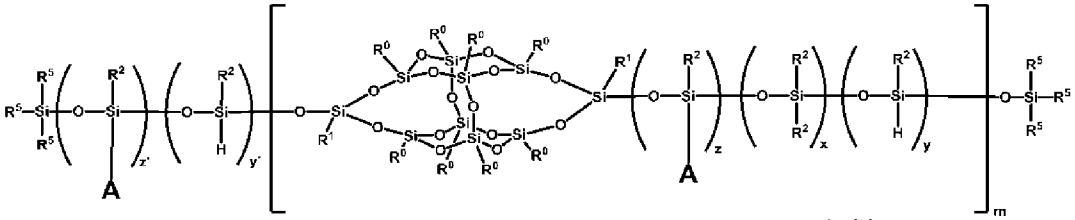
(主鏈 4-27)

【0082】



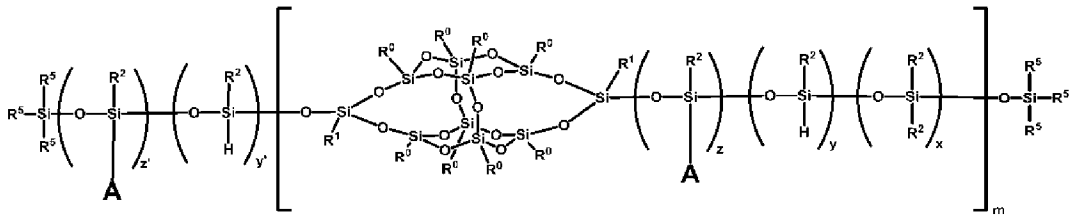
(主鏈 4-28)

【0083】



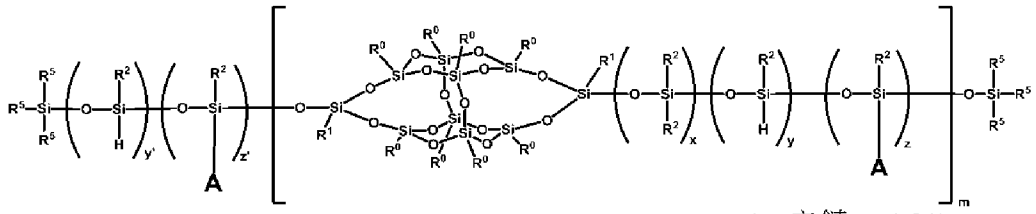
(主鏈 4-29)

【0084】



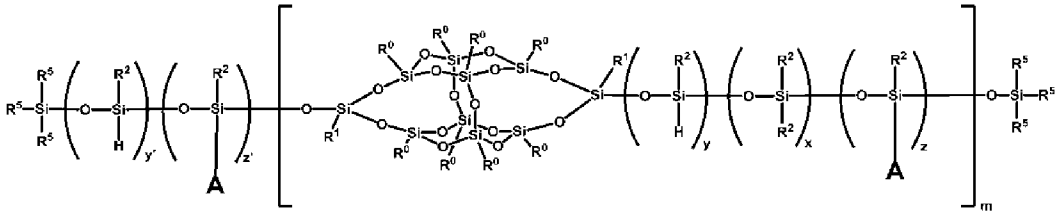
(主鏈 4-30)

【0085】



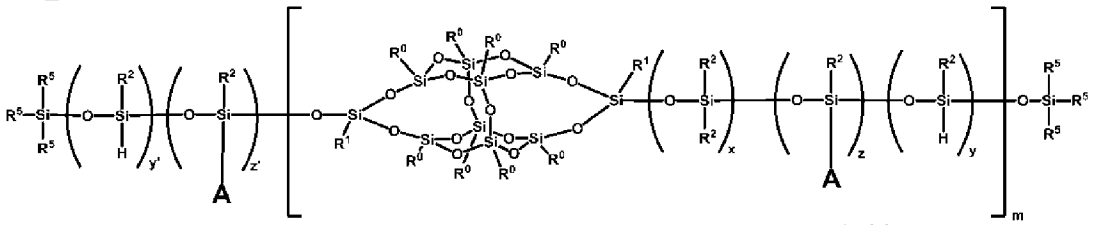
(主鏈 4-31)

【0086】



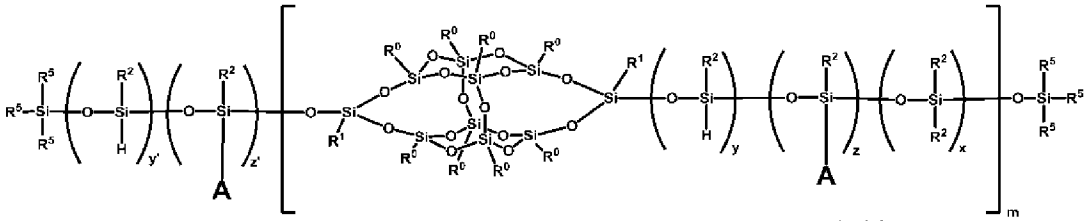
(主鏈 4-32)

【0087】



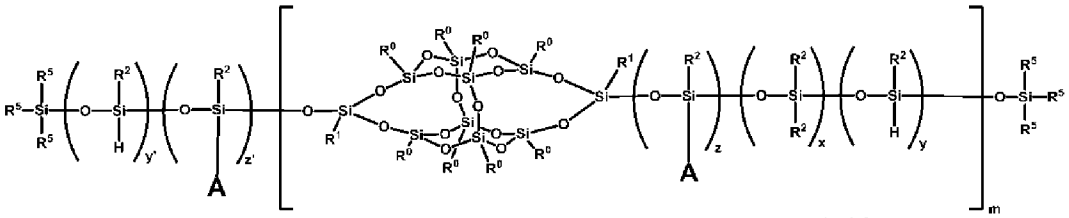
(主鏈 4-33)

【0088】



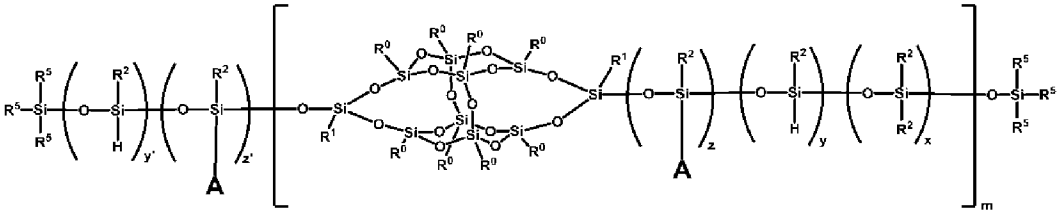
(主鏈 4-34)

【0089】



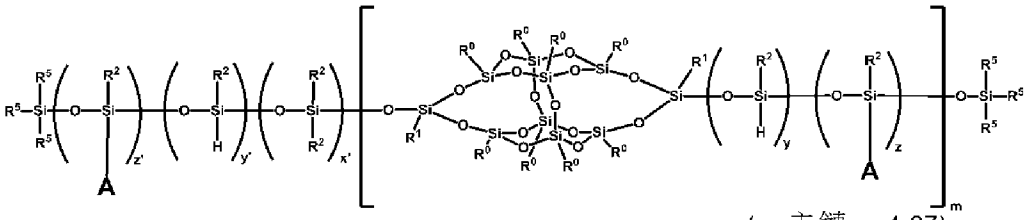
(主鏈 4-35)

【0090】



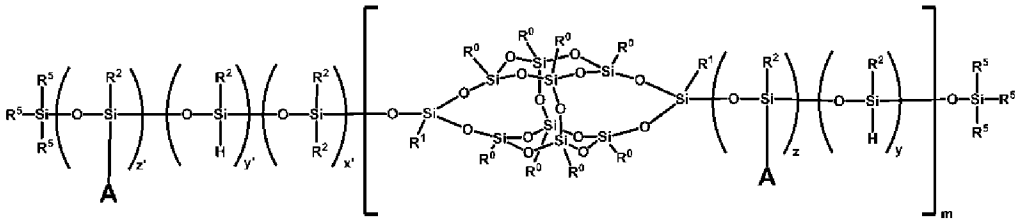
(主鏈 4-36)

【0091】



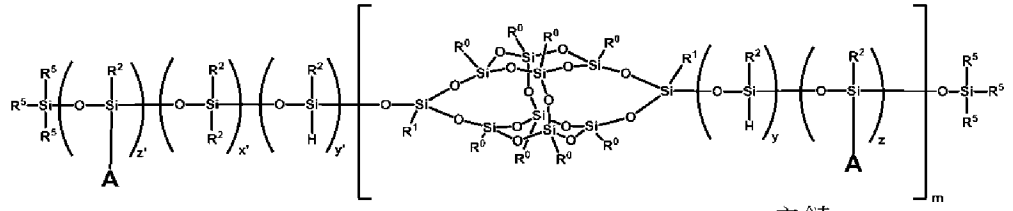
(主鏈 4-37)

【0092】



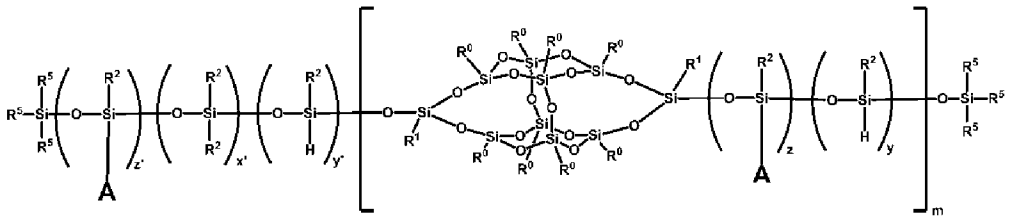
(主鏈 4-38)

【0093】



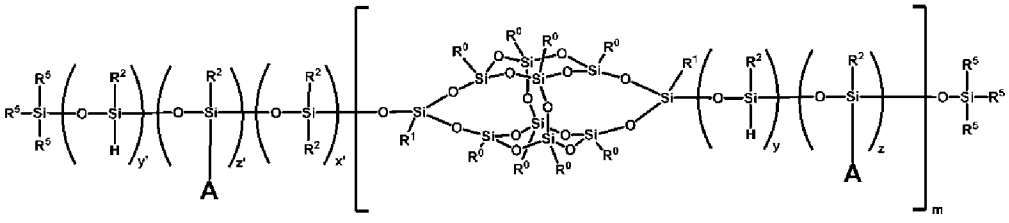
(主鏈 4-39)

【0094】



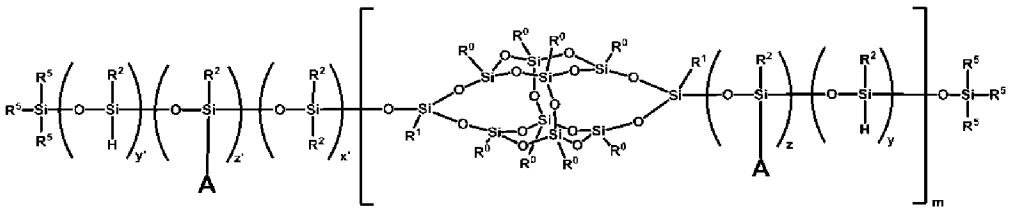
(主鏈 4-40)

【0095】



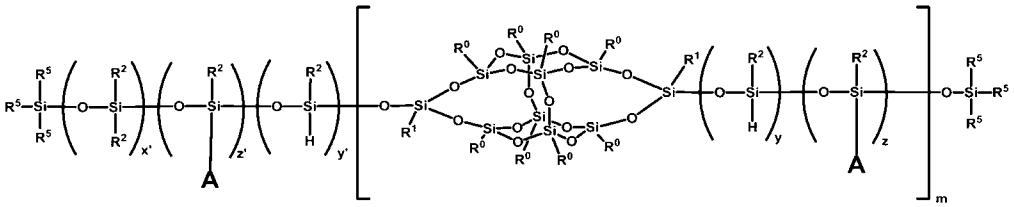
(主鏈 4-41)

【0096】



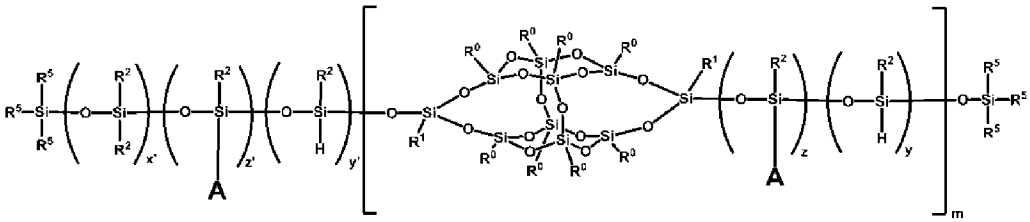
(主鏈 4-42)

【0097】



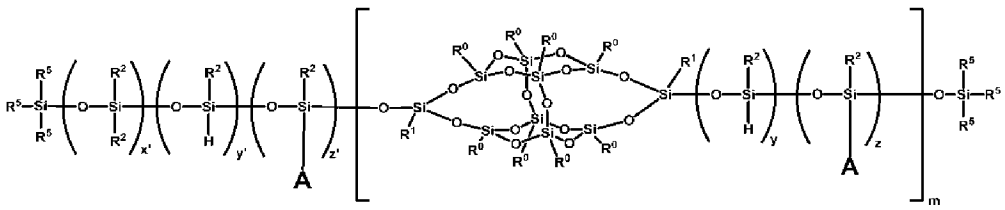
(主鏈 4-43)

【0098】



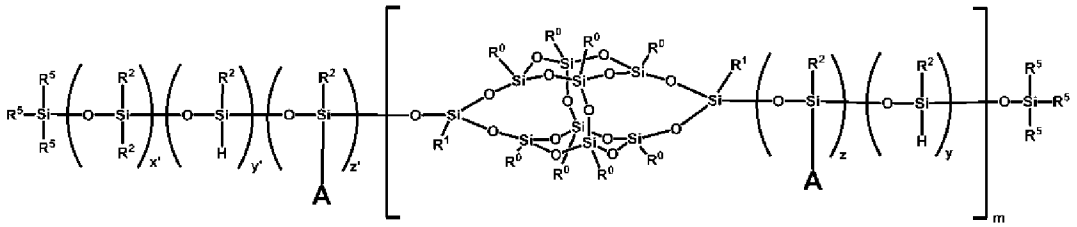
(主鏈 4-44)

【0099】



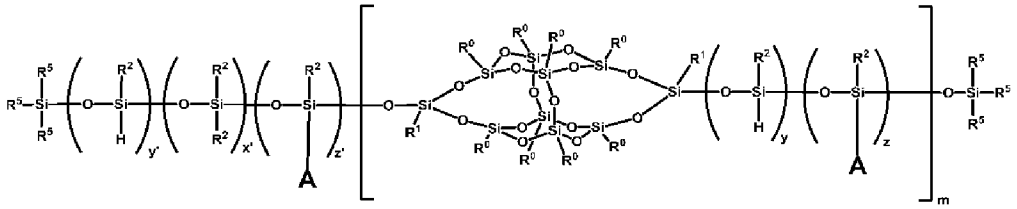
(主鏈 4-45)

【0100】



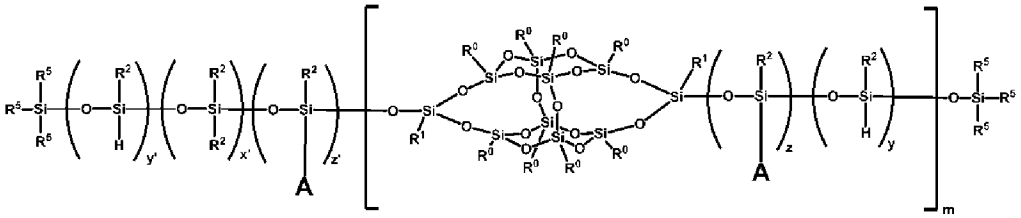
(主鏈 4-46)

【0101】



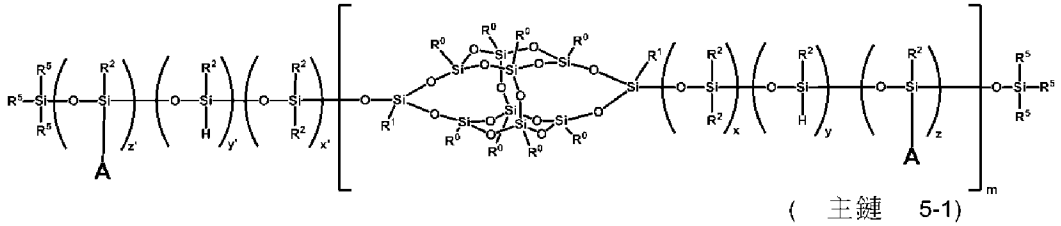
(主鏈 4-47)

【0102】



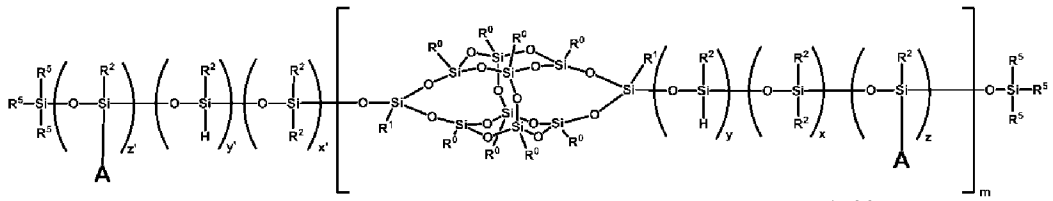
(主鏈 4-48)

【0103】



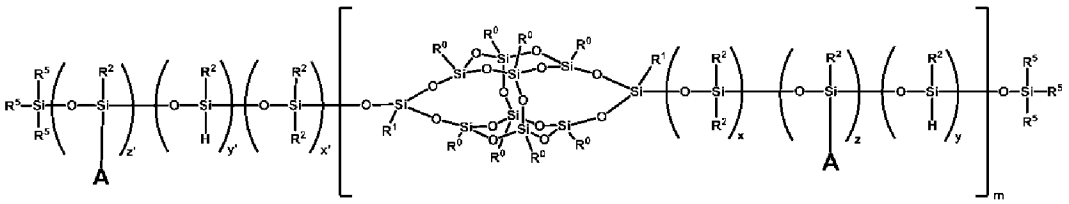
(主鏈 5-1)

【0104】



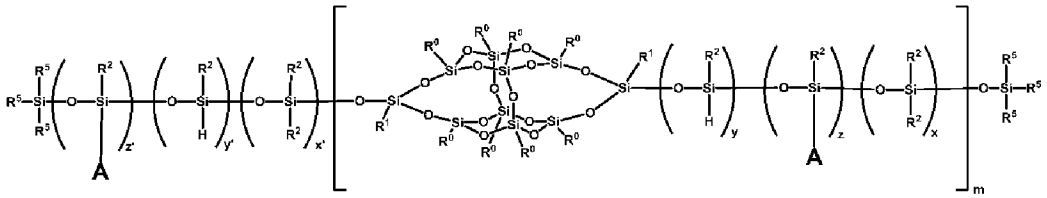
(主鏈 5-2)

【0105】



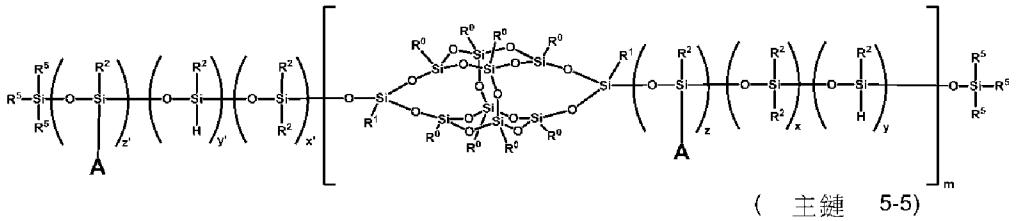
(主鏈 5-3)

【0106】



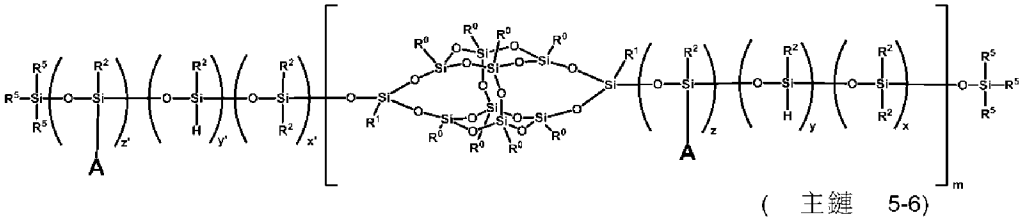
(主鏈 5-4)

【0107】



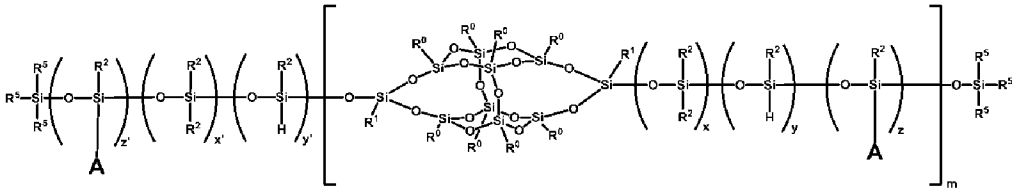
(主鏈 5-5)

【0108】



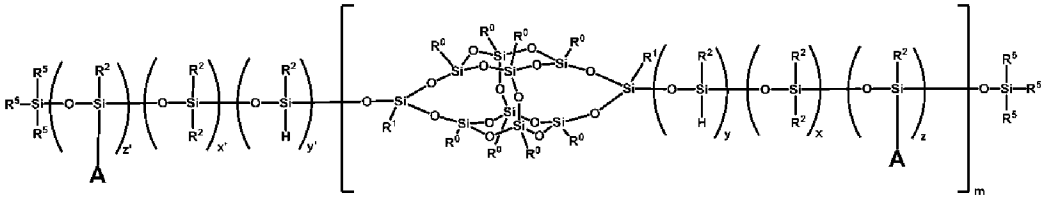
(主鏈 5-6)

【0109】



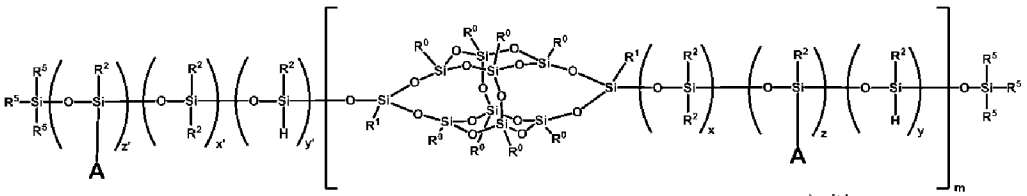
(主鏈 5-7)

【0110】



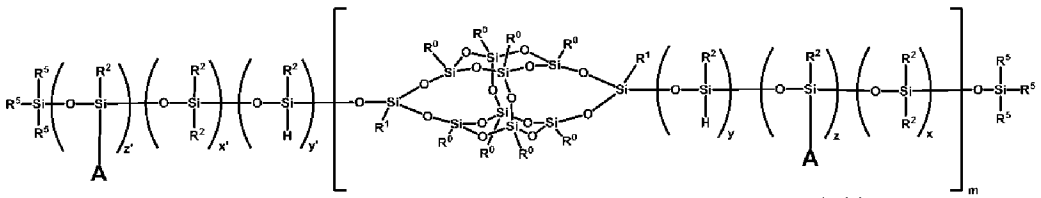
(主鏈 5-8)

【0111】



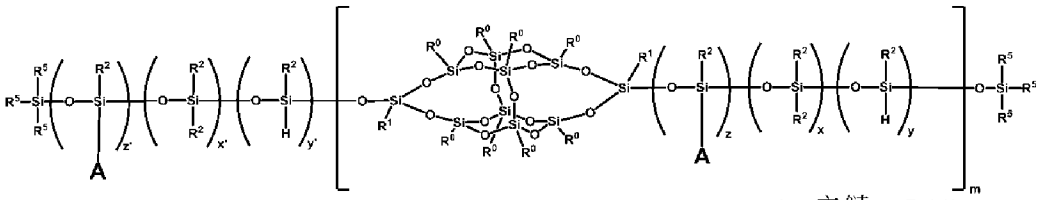
(主鏈 5-9)

【0112】



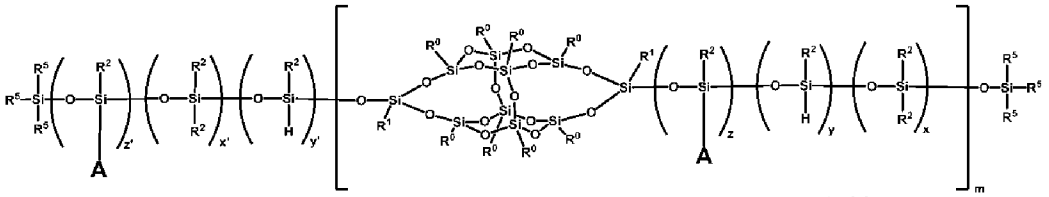
(主鏈 5-10)

【0113】



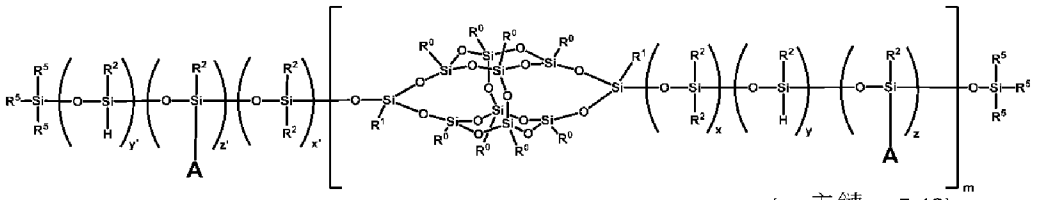
(主鏈 5-11)

【0114】



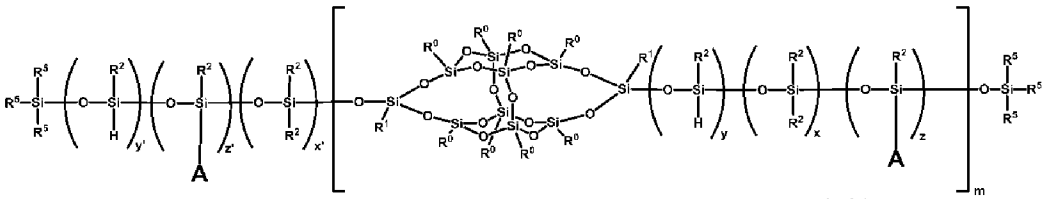
(主鏈 5-12)

【0115】



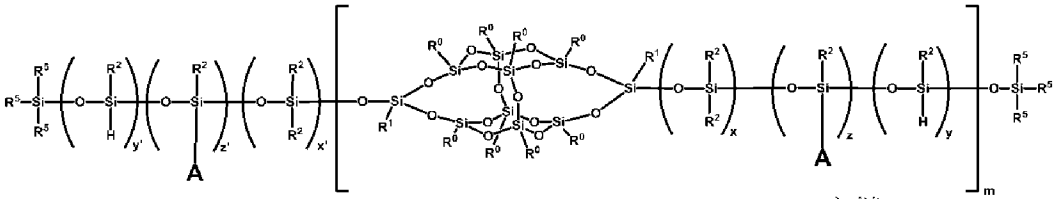
(主鏈 5-13)

【0116】



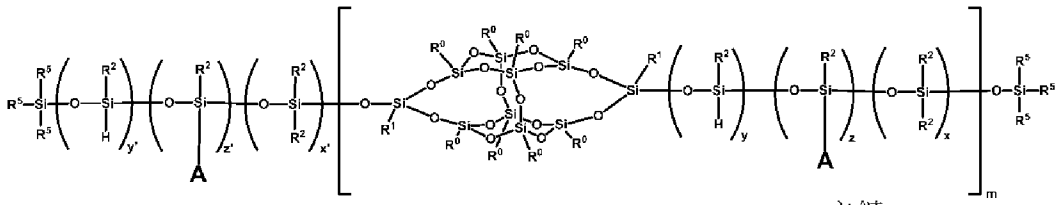
(主鏈 5-14)

【0117】



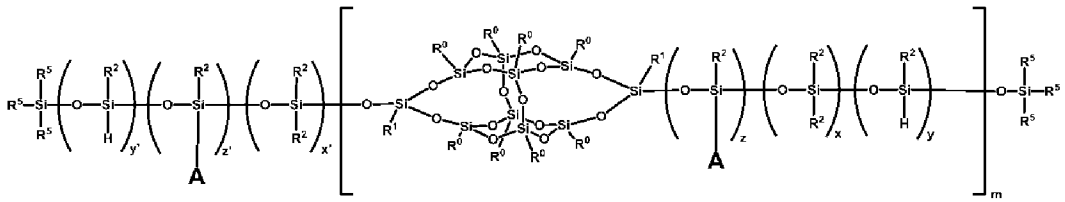
(主鏈 5-15)

【0118】



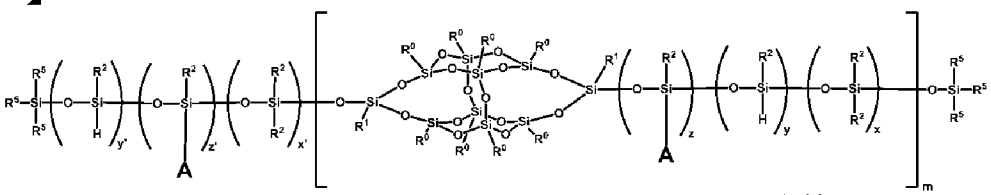
(主鏈 5-16)

【0119】



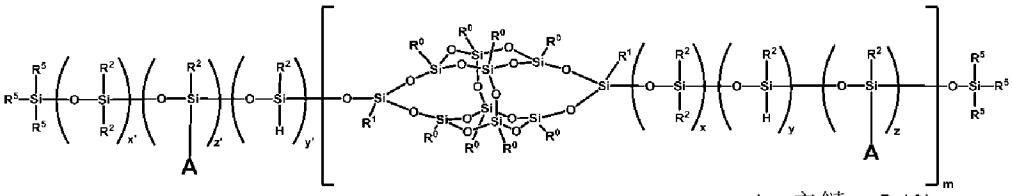
(主鏈 5-17)

【0120】



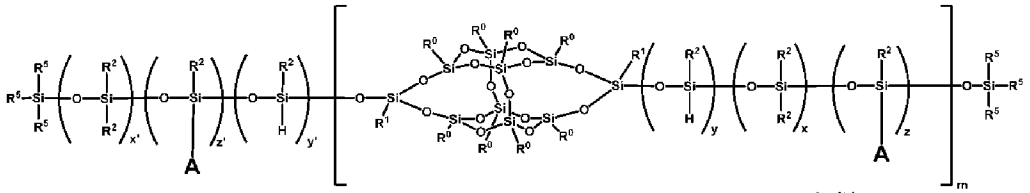
(主鏈 5-18)

【0121】



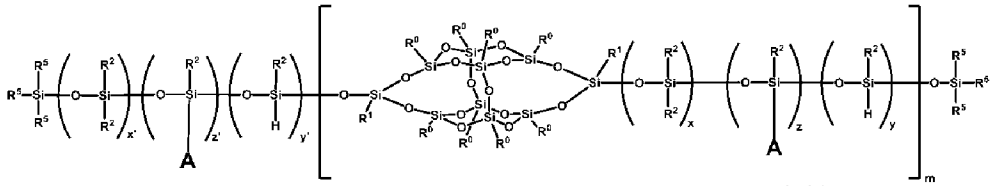
(主鏈 5-19)

【0122】



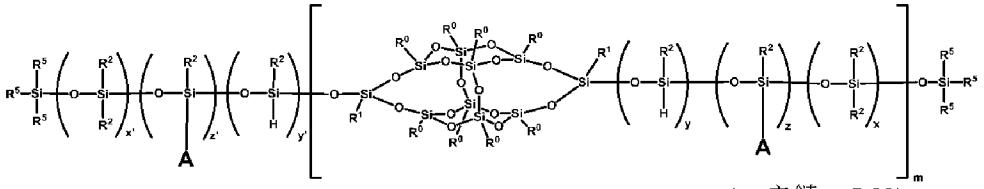
(主鏈 5-20)

【0123】



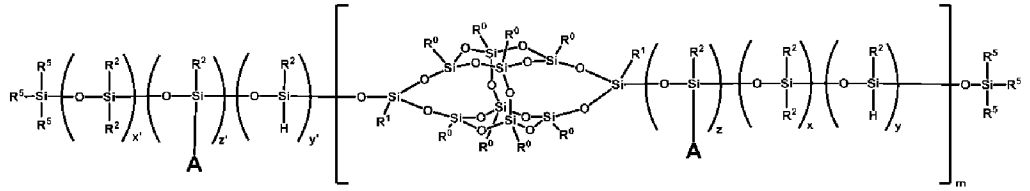
(主鏈 5-21)

【0124】



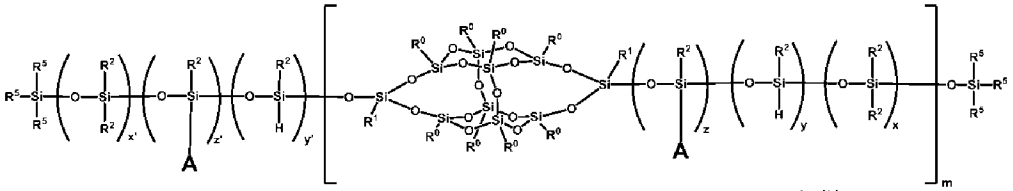
(主鏈 5-22)

【0125】



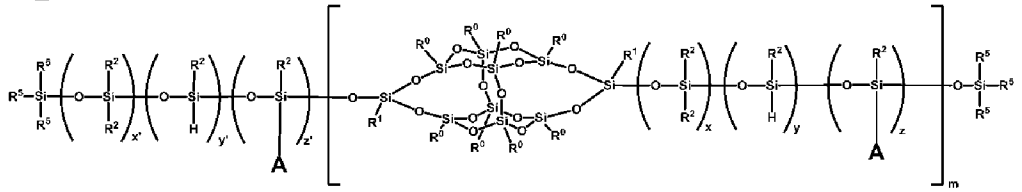
(主鏈 5-23)

【0126】



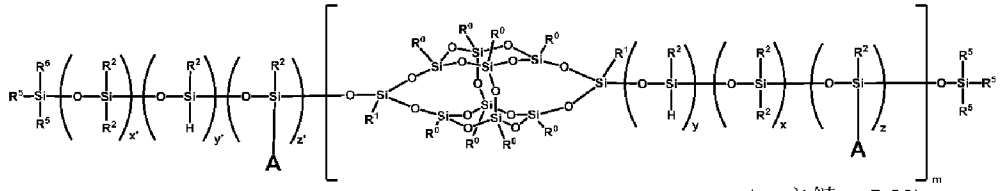
(主鏈 5-24)

【0127】



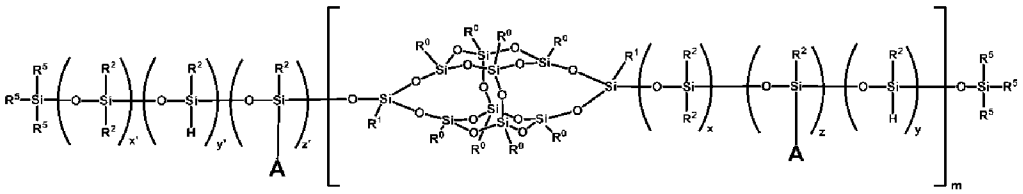
(主鏈 5-25)

【0128】



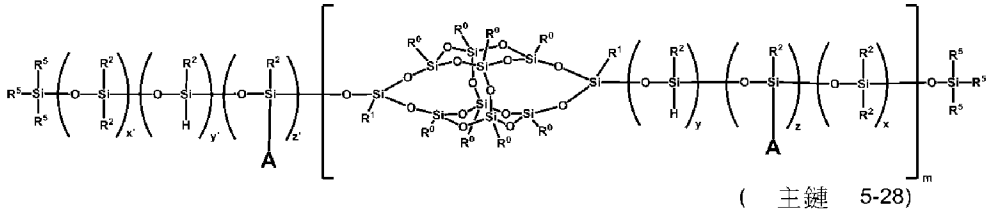
(主鏈 5-26)

【0129】



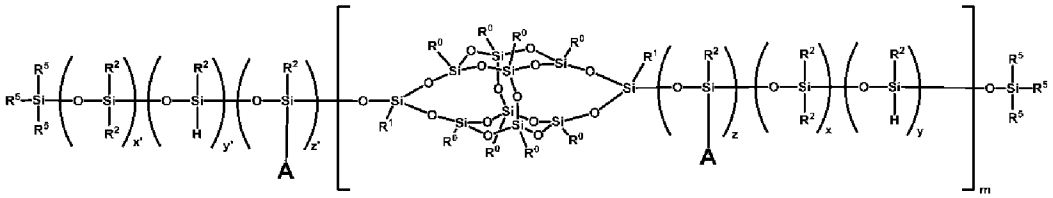
(主鏈 5-27)

【0130】



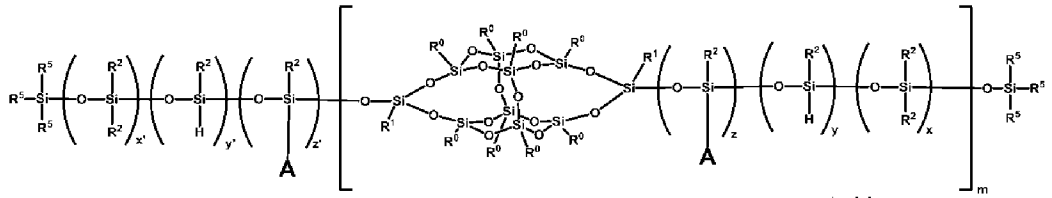
(主鏈 5-28)

【0131】



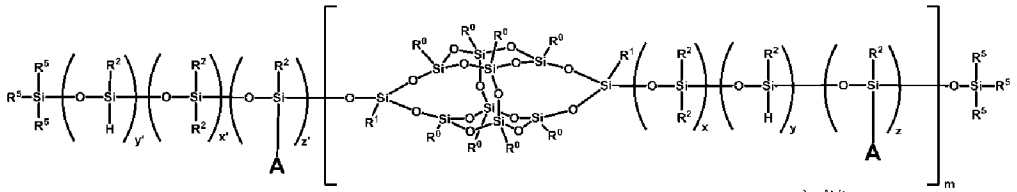
(主鏈 5-29)

【0132】



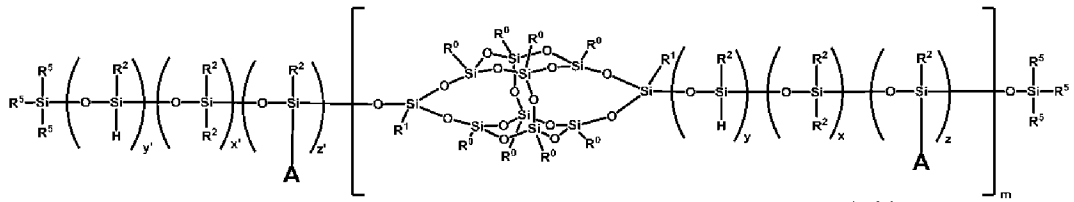
(主鏈 5-30)

【0133】



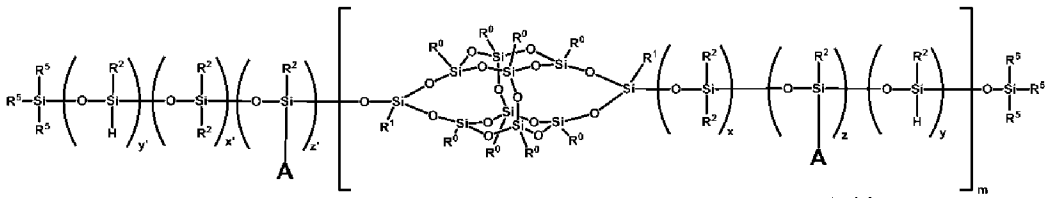
(主鏈 5-31)

【0134】



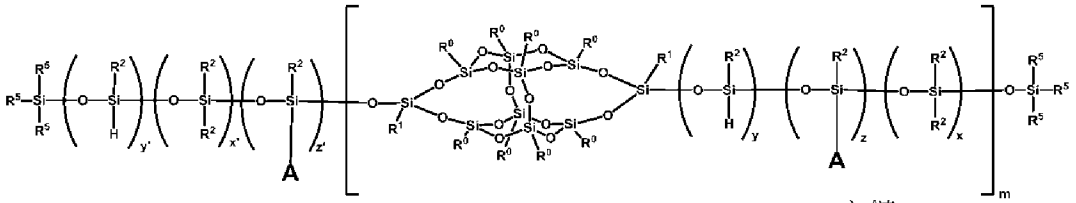
(主鏈 5-32)

【0135】



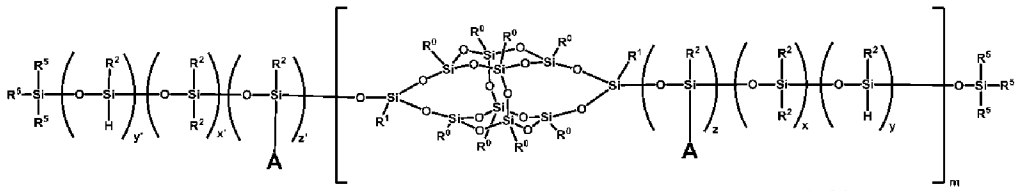
(主鏈 5-33)

【0136】



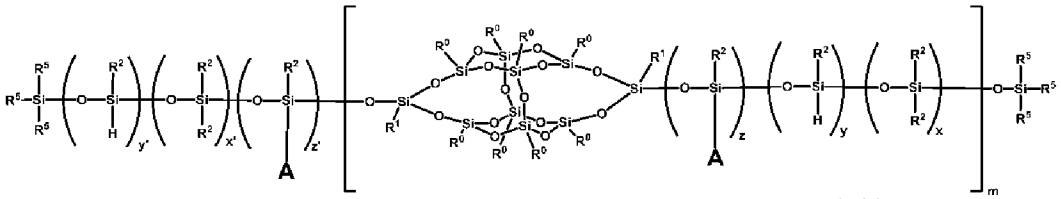
(主鏈 5-34)

【0137】



(主鏈 5-35)

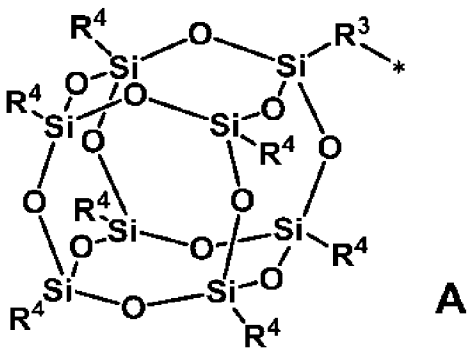
【0138】



(主鏈 5-36)

【0139】 2.矽氧烷聚合物的「側鏈」

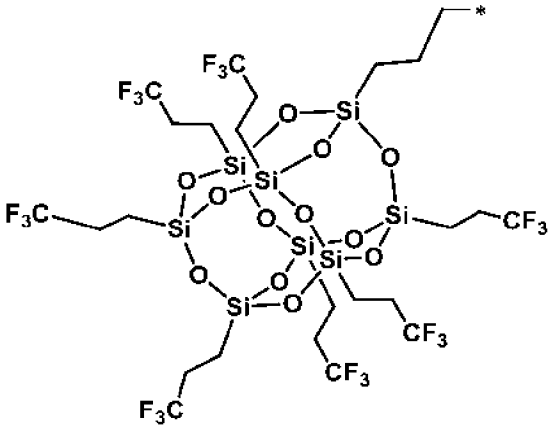
本發明中將 A 所表示的部分結構稱為「側鏈」。關於側鏈 A 中的 R^4 和 R^3，如所述[1]項所述。



A

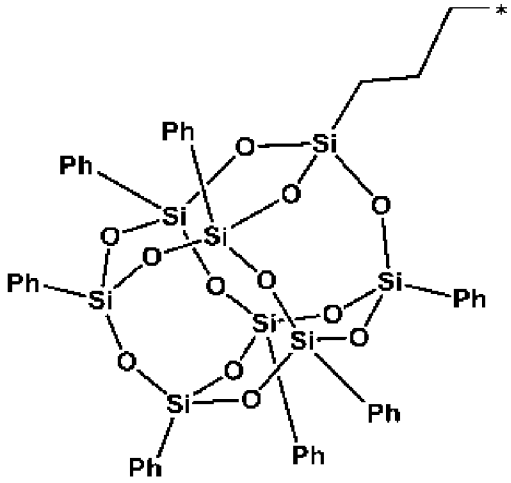
【0140】 A 所表示的側鏈具體而言包含下述例示的結構（A-1）～結構（A-8）的側鏈。

【0141】 A 中，R^3 為 $-CH_2CH_2CH_2-$、R^4 為 $-CH_2CH_2CF_3$ 的結構（A-1）。



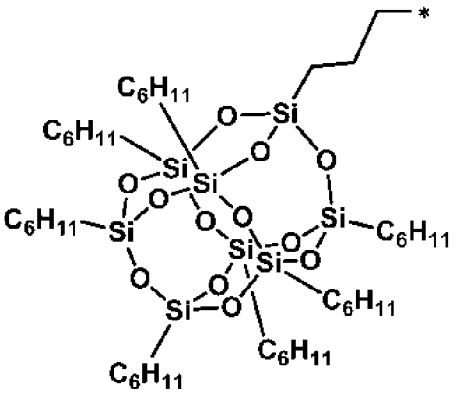
(A-1)

【0142】 A 中，R^3 為 $-CH_2CH_2CH_2-$、R^4 為苯基的結構（A-2）。



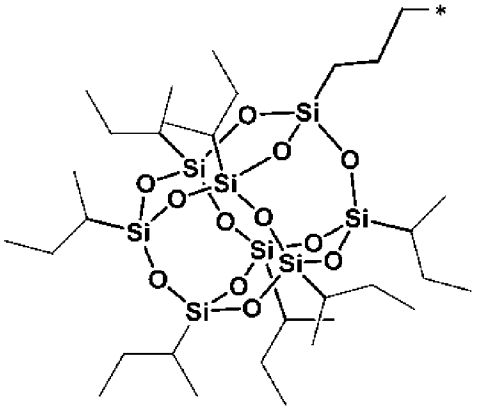
(A-2)

【0143】 A 中，R^3 為 $-CH_2CH_2CH_2-$、R^4 為環己基的結構（A-3）。



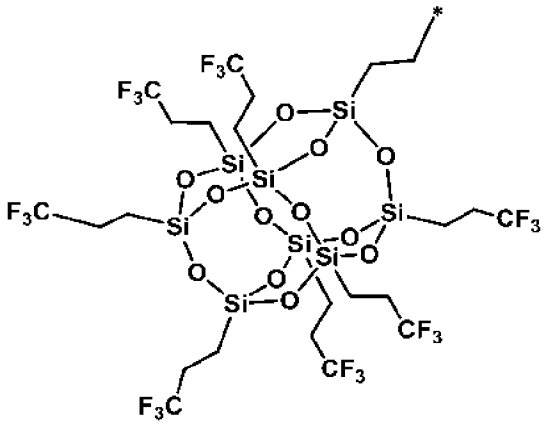
(A-3)

【0144】 A 中，R^3 為-$CH_2CH_2CH_2$-、R^4 為異丁基的結構（A-4）。



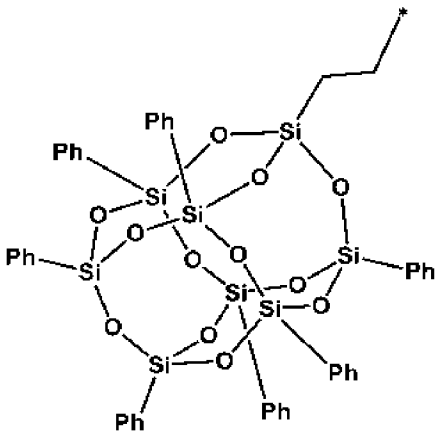
(A-4)

【0145】 A 中，R^3 為-CH_2CH_2-、R^4 為-$CH_2CH_2CF_3$ 的結構（A-5）。



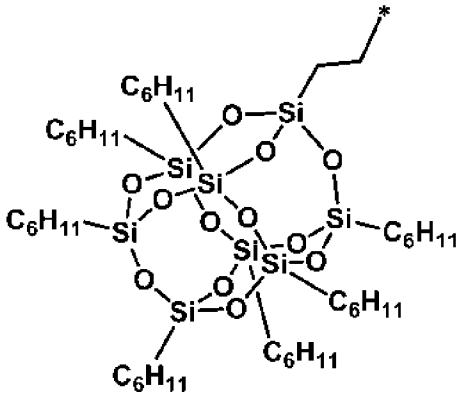
(A-5)

【0146】 A 中，R^3 為-CH_2CH_2-、R^4 為-苯基的結構（A-6）。



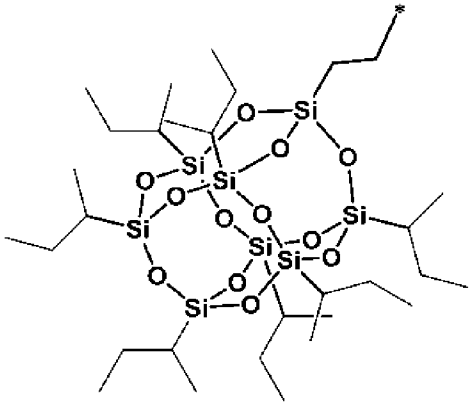
(A-6)

【0147】 A 中，R^3 為-CH_2CH_2-、R^4 為環己基的結構（A-7）。



(A-7)

【0148】 A 中，R^3 為-CH_2CH_2-、R^4 為異丁基的結構（A-8）。



(A-8)

【0149】 上文列舉了 R^3 為-CH_2CH_2-或-$CH_2CH_2CH_2$-的例子，但 R^3 的結構並不限定於該些。作為 R^3 的其他較佳例，可列舉

-CH_2-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-。

【0150】 另外，除了所述（A-1）～（A-8）以外，可列舉 R^4 為九氟己基、五氟苯基的結構，或者可列舉 R^4 中具有氟化聚醚結構的結構。

【0151】 3.矽氧烷聚合物的部分結構

3-1.（R^0）

R^0獨立地表示碳數 6～20 的芳基或碳數 5～6 的環烷基。

作為碳數 6～20 的芳基，例如可列舉苯基、萘基、蒽基、菲基、三亞苯基、芘基、茀基、稠四苯基、苝基等。該些中，較佳為苯基、萘基、蒽基及菲基，更佳為苯基、萘基及蒽基。

作為碳數 5～6 的環烷基，可列舉環戊基、環己基。

所述碳數 6～20 的芳基和所述碳數 5～6 的環烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代。

R^0較佳為苯基或環己基。

【0152】 3-2.（R^1）

R^1獨立地表示氫原子、碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基。

碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基可列舉與R^0中說明者相同的基。

作為碳數 7～40 的芳基烷基，例如可列舉苄基、苯乙基、二苯基甲基、三苯基甲基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、2,2-二苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基。

作為碳數 1～40 的烷基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、異戊基、第三戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、十二烷基、十八烷基。

所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數

7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代。

R^1 較佳為選自氫原子、苯基、環己基和碳數 1～5 的烷基，更佳為選自碳數 1～5 的烷基。

【0153】 3-3.（R^2、R^5）

R^2、R^5 獨立地表示羥基、碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基。

碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基可列舉與 R^0 中說明者相同的基。

作為碳數 7～40 的芳基烷基，可列舉與 R^1 中說明者相同的基。

作為碳數 1～40 的烷基，可列舉與 R^1 中說明者相同的基。

所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代。

R^2、R^5較佳為選自苯基、環己基和碳數 1～40 的烷基，更佳為選自碳數 1～5 的烷基。

【0154】 3-4.（p）

p 表示 1 以上的實數。就製造的觀點而言，較佳為 1 以上且 3000 以下，更佳為 1 以上且 300 以下。

【0155】 3-5.（x、y）

x 是依賴於矽氧烷聚合物中具有主鏈中所含的式（2）的結構的重複單元的量的值，於不包含式（2）的結構的情況下為 0。式（2）的重複單元的含量根據作為該矽氧烷聚合物的原料裝入多少與該結構對應的部分而變化，可藉由調節其量來控制矽氧烷聚合物的物性。x 的較佳範圍為 0.5～10。

【0156】 y 是於製造本發明的矽氧烷聚合物的階段的中間體中以一定的比例含有的重複單元（式（3）所表示的結構），藉由加成反應向所述-Si-H 的部分導入側鏈 A 的結構（關於本發明的矽氧烷聚合物的製造方法，將於後面詳細敘述）。因此，是依賴於導入側鏈 A 的結構的比例的值。y 的值於中間體的-Si-H 的部分全部導入了側鏈 A 的結構的情況下為 0。y 的較佳範圍為 0.1～8。

【0157】 3-6.（z）

z 是根據矽氧烷聚合物的側鏈中導入了多少 A 的結構而決定的值。z 的較佳範圍為 0.2～5。

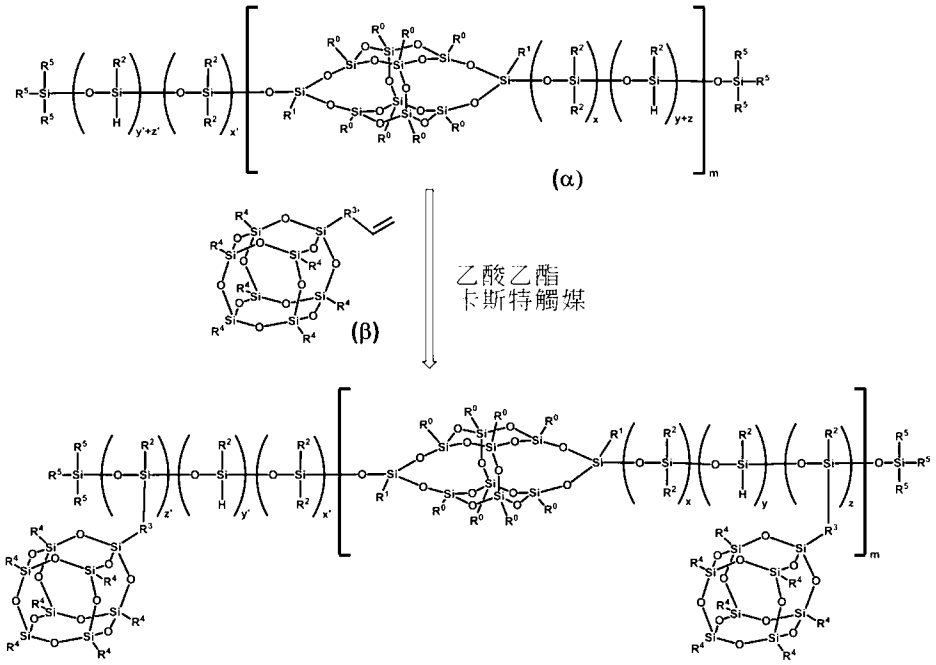
【0158】 4.矽氧烷聚合物的製造方法

對本發明的矽氧烷聚合物的製造方法進行說明。首先，準備

本發明的矽氧烷聚合物的 A 所表示的部分經取代為氫原子而成的結構的矽氧烷聚合物。於本說明書中將所述矽氧烷聚合物稱為「中間體（α）」。藉由加成反應、脫離反應或取代反應將與 A 的結構對應的化合物（β）導入至中間體（α）的-Si-H 的部分。

【0159】 例如如以下的反應式所示，可藉由於式（α）所表示的矽氧烷聚合物中間體中利用加成反應導入式（β）所表示的化合物來製造。

【0160】

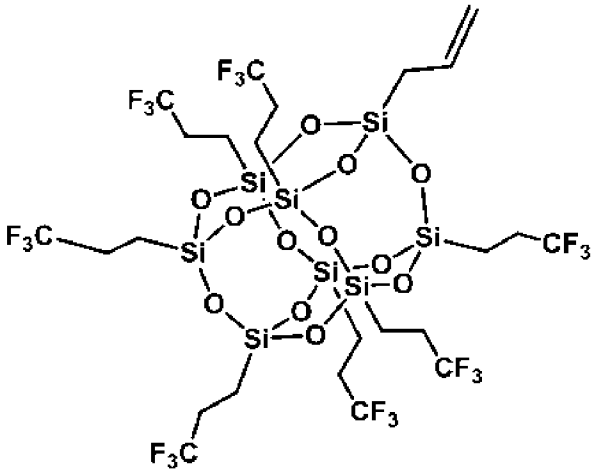


【0161】 所述化合物（β）與側鏈 A 對應，所述例子中，末端的雙鍵與矽氧烷聚合物中間體（α）的矽原子發生加成反應。所述例子中，化合物（β）的 $R^{3'}$的結構成為自 R^3 中減去兩個碳的結構（兩個碳成為-$CH=CH_2$ 而參與加成反應）。

【0162】 與所述側鏈 A（A-1）～（A-8）對應的化合物（β）分

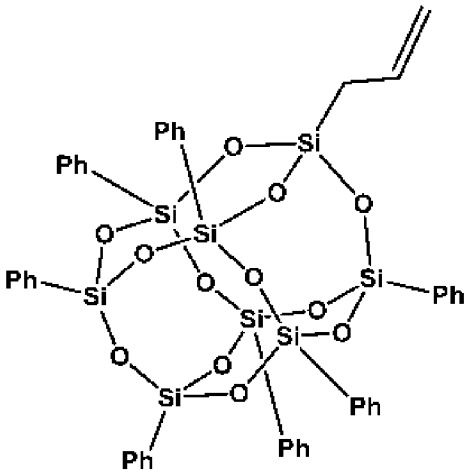
別為下述（β-1）～（β-8）。

【0163】



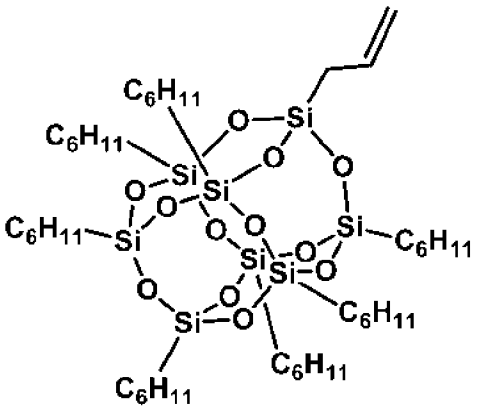
(β-1)

【0164】

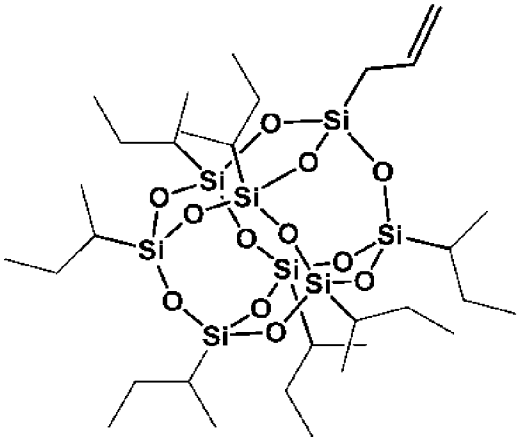


(β-2)

【0165】

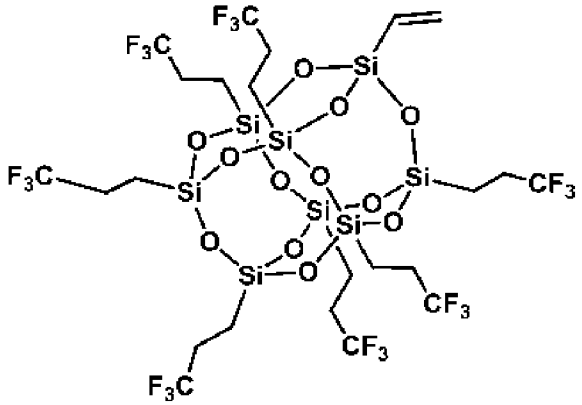


(β-3)



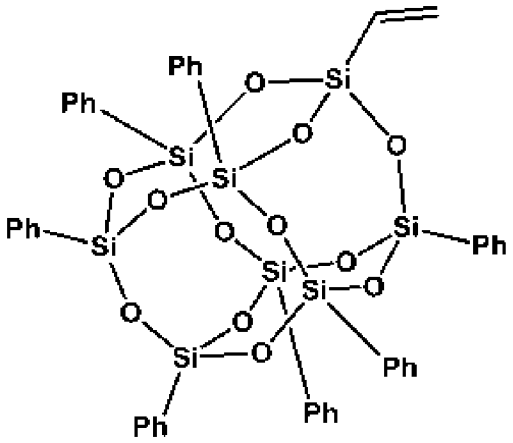
(β-4)

【0166】



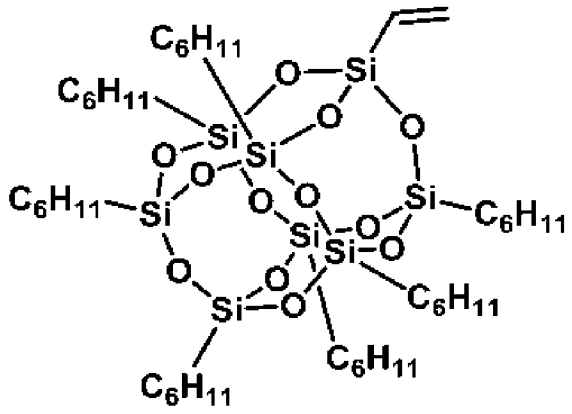
(β-5)

【0167】



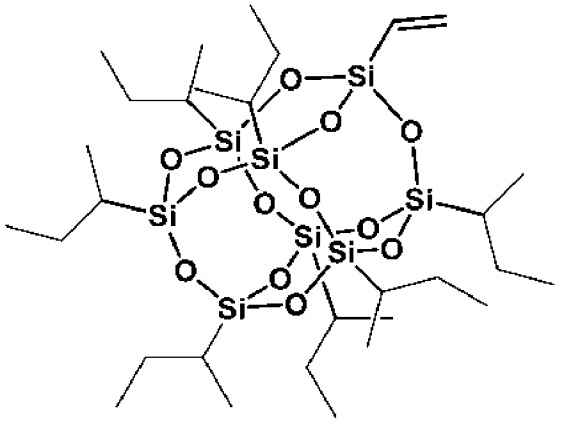
(β-6)

【0168】



(β-7)

【0169】



(β-8)

【0170】 所述例子中，列舉了化合物 β 中與 R^3 對應的部分的結構為-CH=CH_2 和-CH_2CH=CH_2 者，於欲導入碳數 4～12 的伸烷基作為 R^3 的情況下，與以下的基對應。

-CH_2CH_2CH=CH_2、

-$CH_2CH_2CH_2CH$=CH_2、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH$=CH_2、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH$=CH_2、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH$=$CH_2$、

-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH$=$CH_2$、

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$、

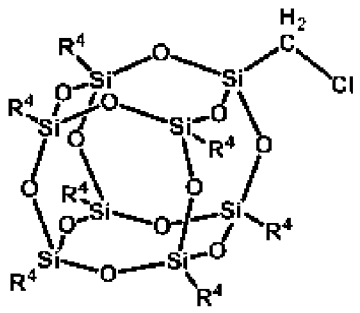
$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$、

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$。

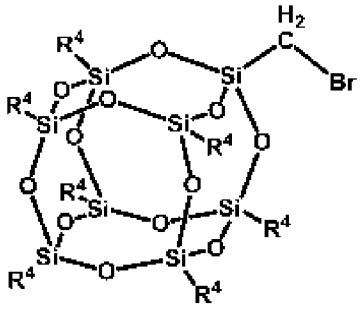
【0171】 藉由使該些化合物（β）與矽氧烷聚合物中間體（α）發生加成反應，可製造本發明的矽氧烷聚合物。加成反應的較佳例已知有使用卡斯特觸媒（Karstedt catalyst）的氫化矽烷化反應（hydrosilylation reaction）。

【0172】 另外，於導入 R^3 為$-CH_2-$的側鏈的情況下，作為（β），可選擇如以下般的化合物作為原料。

【0173】



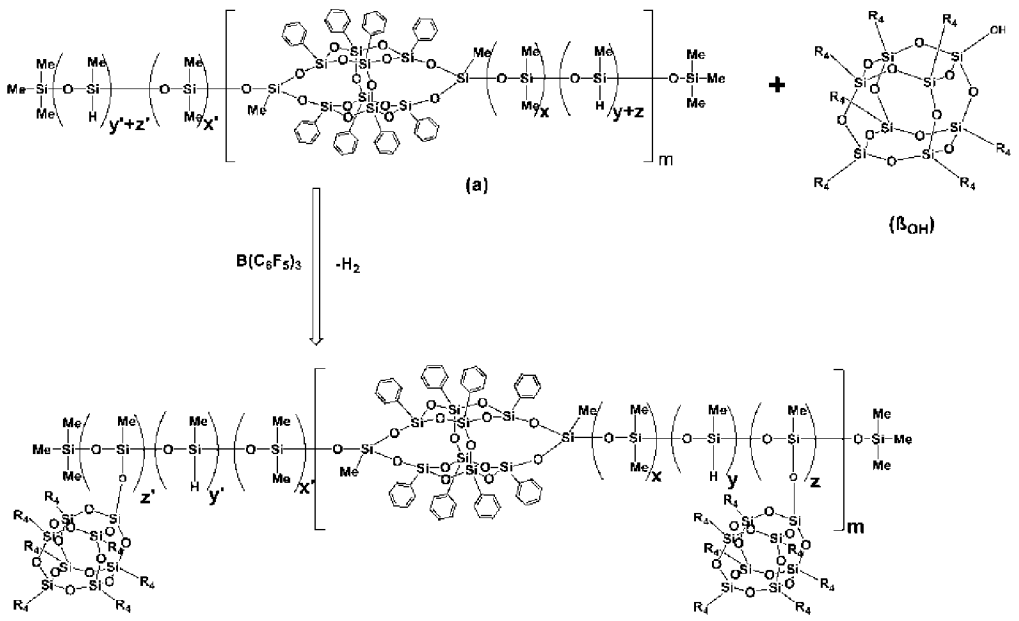
$(\beta_{C1\text{-}Cl})$



$(\beta_{C1\text{-}Br})$

【0174】 另外，於導入 R^3 為-O-的側鏈的情況下，可如以下的反應式所示藉由利用脫氫反應將化合物（β）所表示的化合物導入至矽氧烷聚合物中間體（α）中來製造。

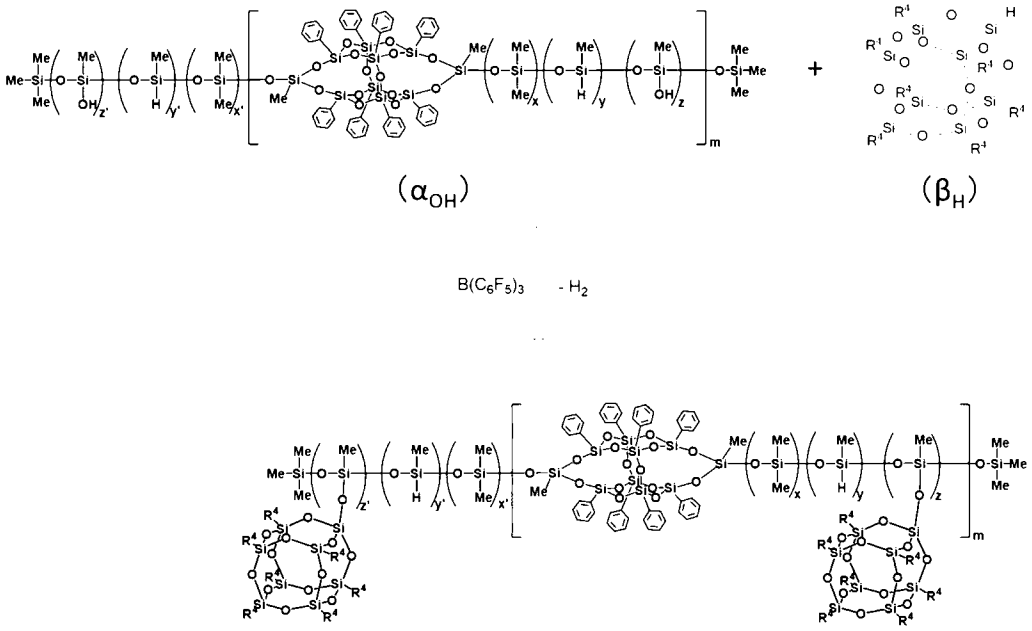
【0175】



【0176】 所述化合物（β_{OH}）與側鏈 A 對應，所述例子中，末端的矽醇基於矽氧烷聚合物中間體（α）的氫化矽烷基與硼化合物觸媒的存在下進行脫氫反應。

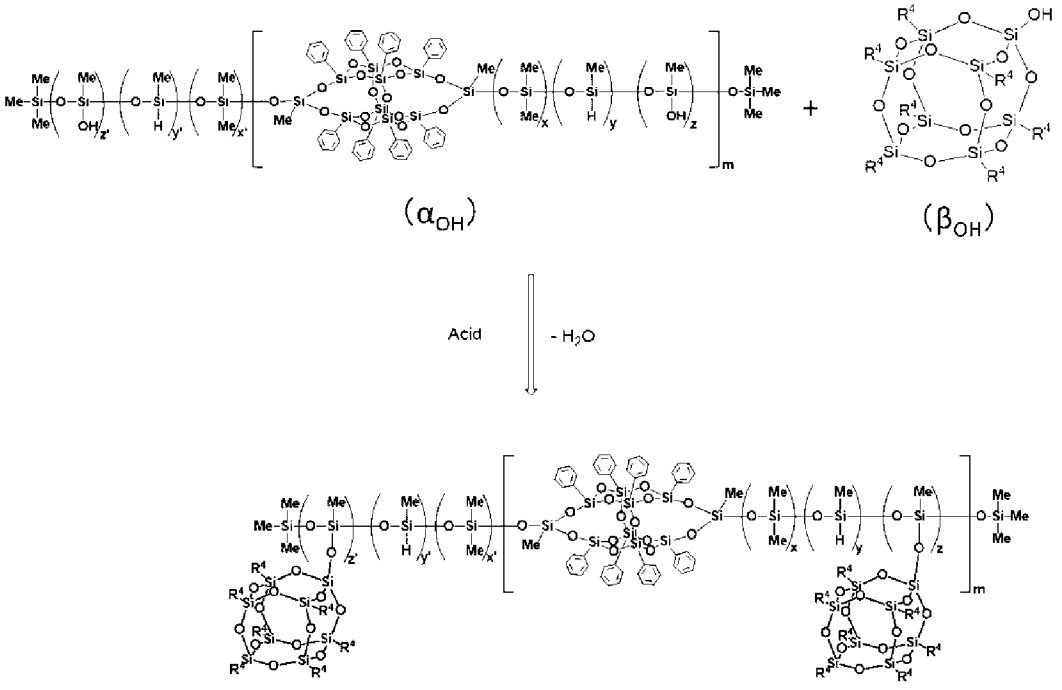
【0177】 另外，可藉由 R^2 的一部分為羥基的矽氧烷聚合物中間體（α_{OH}）與化合物（β）的脫離反應或取代反應來製造本發明的矽氧烷聚合物。

【0178】



【0179】 所述化合物（β_H）與側鏈 A 對應，所述例子中，末端的氫化矽烷基於矽氧烷聚合物中間體（α_{OH}）的矽醇基與硼化合物觸媒的存在下進行脫氫反應。

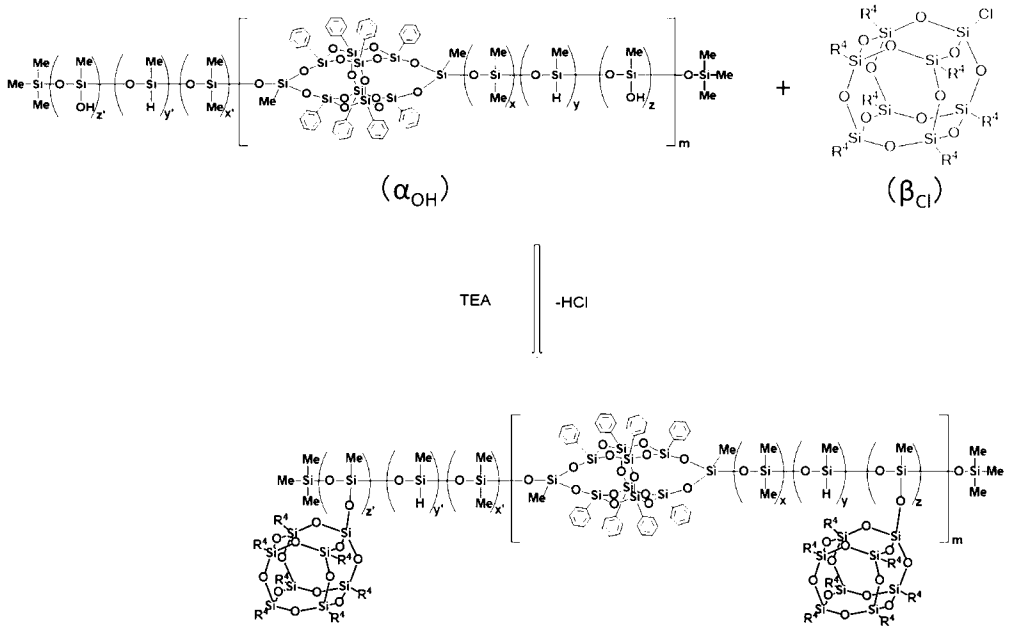
【0180】



【0181】 所述化合物（β_{OH}）與側鏈 A 對應，所述例子中，末端

的矽醇基與矽氧烷聚合物中間體（α_{OH}）的矽醇基於酸性條件下進行脫水縮合。

【0182】



（α_{OH}）　（β_{Cl}）

【0183】 所述化合物（β_{Cl}）與側鏈 A 對應，所述例子中，末端的氯矽烷與矽氧烷聚合物中間體（α_{OH}）的矽醇基發生脫氯化氫反應。藉由添加三乙胺（Triethylamine，TEA）等具有胺基的化合物或顯示鹼性的有機化合物，可容易地促進所述反應。

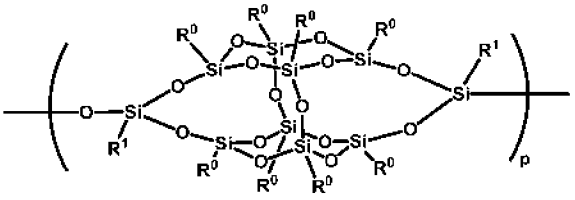
【0184】 4-1-a.矽氧烷聚合物中間體（α）

矽氧烷聚合物中間體（α）（以下簡稱為「中間體（α）」）作為製造本發明的矽氧烷聚合物的原料有用。另外，如後所述，中間體（α）亦可設為藉由於過渡金屬觸媒的存在下將 Si-H 的氫原子轉換為矽醇基來製造中間體（α_{OH}）的原料。另外，中間體（α）本身亦並非僅作為「中間體」，而成為可使其硬化後使用的材料。

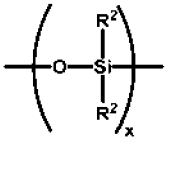
因此，中間體（α）亦可理解為有用的發明。

【0185】 此處，於將中間體（α）理解為發明的情況下，如以下所示重新定義為矽氧烷聚合物（α'）。

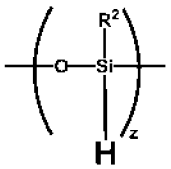
【0186】 [1'] 一種矽氧烷聚合物（α'），具有式（1）、式（2）和式（4_H）所表示的重複單元，左右兩末端為式（5L）和式（5R）所表示的末端基；



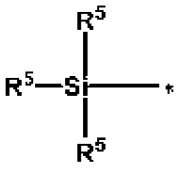
(1)



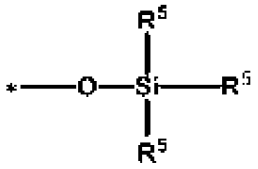
(2)



(4_H)



(5L)



(5R)

（式（5L）表示與式的左側鍵結的末端基，式（5R）表示與右側鍵結的末端基；

R^0 分別獨立地表示碳數 6～20 的芳基或碳數 5～6 的環烷基，所述碳數 6～20 的芳基和所述碳數 5～6 的環烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代；

R^1 分別獨立地表示氫原子、碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6

的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基，所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

R^2 分別獨立地表示羥基、碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基，所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

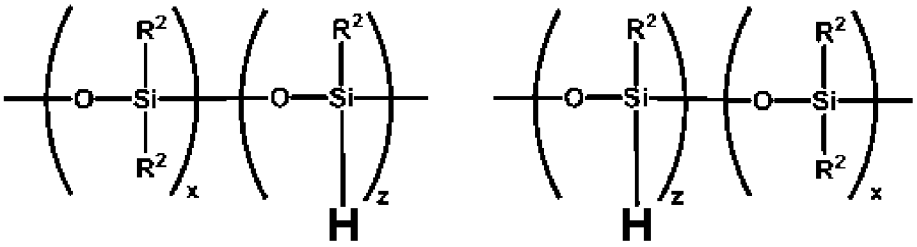
R^5 分別獨立地表示羥基、氫、作為碳數 2～40 的烯基的交聯性官能基、碳數 1～40 的烷基、鹵素、碳數 1～15 的醯基、碳數 1～15 的烷氧基、碳數 1～15 的肟、可具有取代基的胺基、可具有取代基的碳數 1～15 的醯胺、可具有取代基的胺基氧基、或者可具有取代基的碳數 2～15 的乙烯醇殘基，具有取代基的胺基和胺

基氧基中，取代基的碳數為 1～15；

p 表示 1 以上的實數，x 和 z 分別獨立地表示正實數；

*表示鍵結位置）。

【0187】 [2'] 如[1']項所述的矽氧烷聚合物（α'），具有式（$2+4_H$）和/或式（4_H+2）所表示的重複單元；



$(2+4_H)$ (4_H+2)

（R^2 表示與[1']項中的式（4_H）中的 R^2 相同的 R^2；

x 獨立地表示 0 或正實數，z 獨立地表示正實數）。

【0188】 [3'] 如[1']項或[2']項所述的矽氧烷聚合物（α'），其中 R^2 分別獨立地為甲基或苯基。

【0189】 [4'] 如[1']項～[3']項中任一項所述的矽氧烷聚合物（α'），其中重量平均分子量為 2,000～10,000,000。

【0190】 [5'] 一種矽氧烷聚合物組成物，含有如[1']項～[4']項中任一項所述的矽氧烷聚合物（α'）和溶媒。

【0191】 [6'] 一種成形體，是使如[1']項～[4']項中任一項所述的矽氧烷聚合物（α'）或如[5']項所述的矽氧烷聚合物組成物硬化而

成。

【0192】 [7'] 如[6']項所述的成形體，具有電絕緣性。

【0193】 [8'] 一種成形體，包括：使如[1']項～[4']項中任一項所述的矽氧烷聚合物（α'）或如[5']項所述的矽氧烷聚合物組成物硬化而成的硬化物、以及被所述硬化物覆蓋的基材。

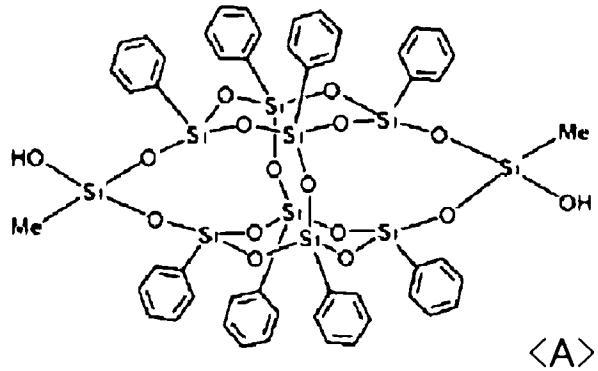
【0194】 [9'] 如[8']項所述的成形體，具有電絕緣性。

【0195】 作為矽氧烷聚合物（α'）的發明的效果不僅提供了於主鏈含有倍半矽氧烷單元和鏈狀矽氧烷單元的矽氧烷聚合物（α'）和該矽氧烷聚合物（α'）的製造方法，而且藉由於基材塗佈將該矽氧烷聚合物（α'）溶解於有機溶媒中的組成物並進行加熱硬化，可獲得 Si-H 基成為交聯點、耐熱性優異的硬化皮膜。進而，該矽氧烷聚合物（α'）可向 Si-H 基導入功能性基，因此作為用於製造能夠高度控制耐熱性或機械特性的矽氧烷聚合物的中間體亦有用。

【0196】 4-1-b.中間體（α）的製造方法

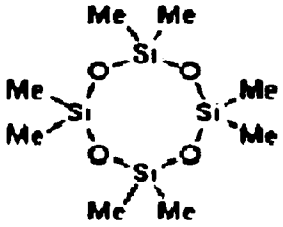
關於製造中間體（α）的方法，已知有很多例子，例如可藉由於酸觸媒的存在下將以下的化合物＜A＞、化合物＜B＞與化合物＜C＞進行平衡聚合而獲得。化合物＜A＞可藉由使以下的化合物＜D＞與化合物＜E＞或化合物＜F＞反應，進而進行水解而獲得（例如，參照日本專利特開 2006-022207 號公報的 0032 段落）。然而，中間體（α）或矽氧烷聚合物（α'）的特定結構尚未知曉。

【0197】

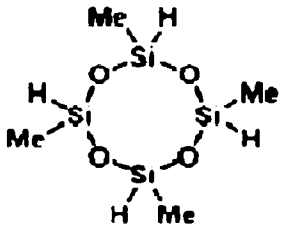


〈A〉

【0198】

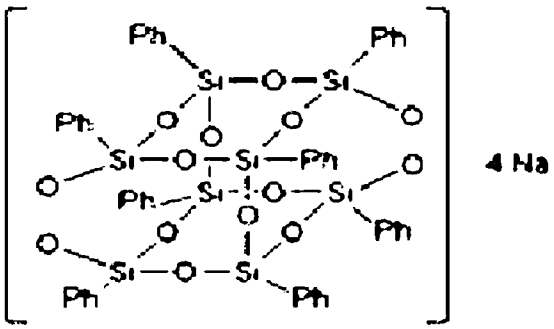


〈B〉



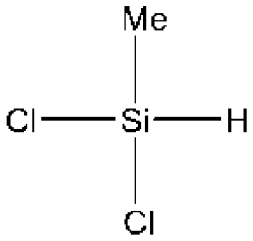
〈C〉

【0199】

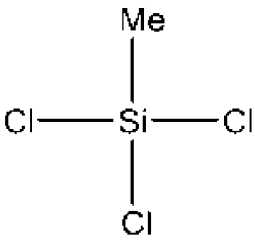


〈D〉

【0200】



<E>

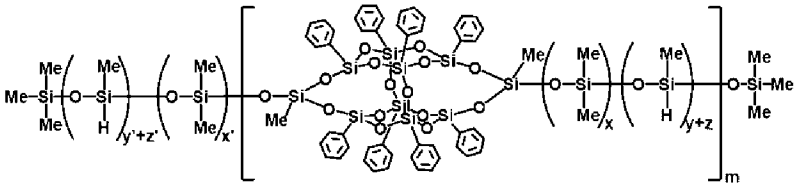


<F>

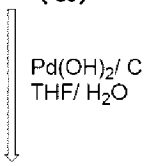
【0201】 4-2.中間體（α_{OH}）的製造方法

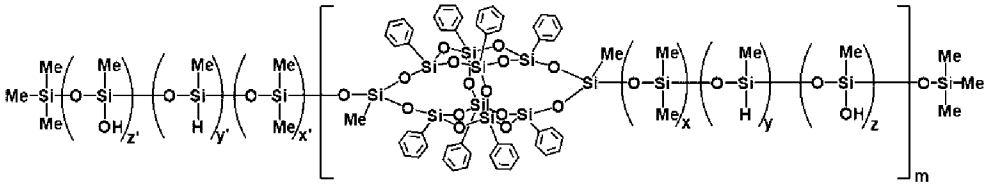
關於製造中間體（α_{OH}）的方法，例如可藉由於過渡金屬觸媒的存在下將中間體（α）轉換為矽醇基來製造。

【0202】



(α)





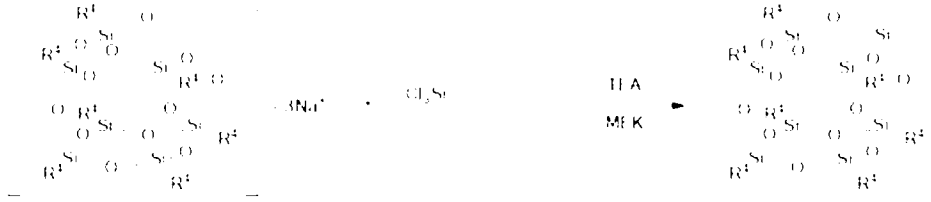
(α_{OH})

【0203】 4-3.化合物（β）的製造方法

對化合物（β）的製造方法亦進行說明。

化合物（β）可使化合物（β-0）與烯丙基三氯矽烷反應來製造。

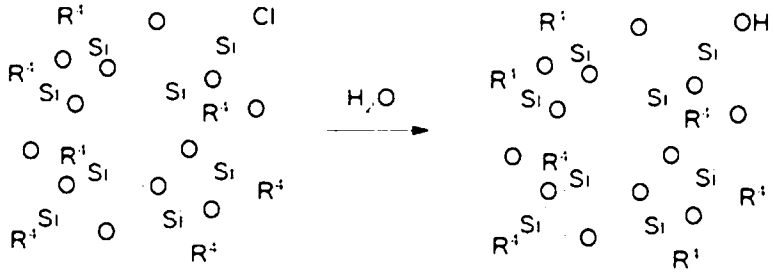
【0204】



(β-0)　　(β)

【0205】 化合物（β_{OH}）可藉由將化合物（β-0）水解來製造。

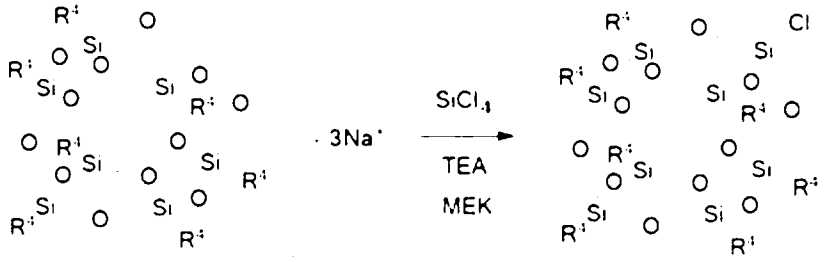
【0206】



(β_{Cl})　　(β_{OH})

【0207】 化合物（β_{Cl}）可使化合物（β-0）與四氯矽烷發生反應來製造。

【0208】

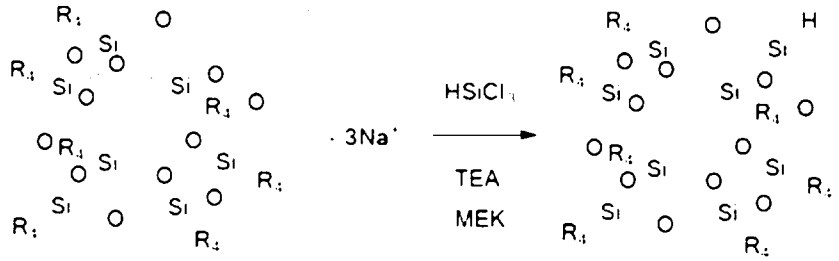


(β-0)　　(β_{Cl})

【0209】 化合物（β_H）可使化合物（β-0）與三氯矽烷發生反應來

製造。

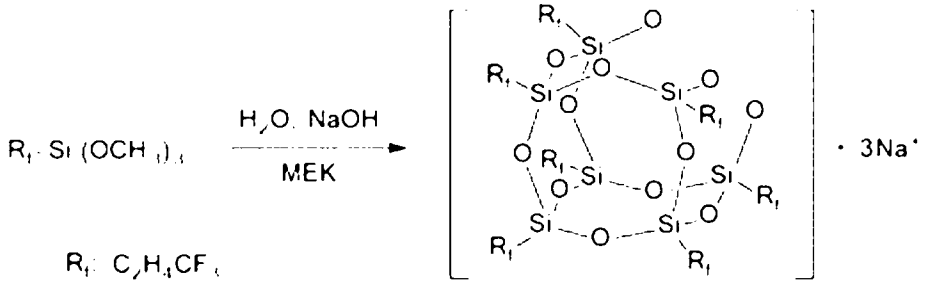
【0210】



(β-0)　　(βH)

【0211】 關於製造化合物（β-0）的方法，已知有很多例子，例如可藉由於鹼金屬氫氧化物的存在下使三氟丙基三甲氧基矽烷水解、縮聚來製造。

【0212】



(β-0)

【0213】 關於該些製造方法，例如記載於日本專利特開2005-15738號公報的32段中。

【0214】 5.溶媒

本發明的矽氧烷聚合物可作為進而含有溶媒的矽氧烷聚合物組成物使用。此種溶媒較佳為能夠溶解所述矽氧烷聚合物的溶媒

且不與交聯性矽化合物或交聯性化合物縮合的溶媒。作為此種溶媒，例如可列舉己烷或庚烷等烴系溶媒、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶媒、二乙醚、四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF）、二噁烷等醚系溶媒、二氯甲烷、四氯化碳等鹵化烴系溶媒、以及乙酸乙酯等酯系溶媒。所述溶媒可為單一溶媒，亦可為兩種以上的溶媒。例如就塗佈性的觀點而言，所述溶媒的含量較佳為所述矽氧烷聚合物的含量成為 20 質量%～80 質量%的量，更佳為成為 30 質量%～70 質量%的量，進而佳為成為 40 質量%～60 質量%的量。

【0215】 6.煅燒物和膜

藉由對含有本發明的矽氧烷聚合物或溶媒的矽氧烷聚合物組成物進行煅燒，可獲得高透明、可撓性的熱線膨脹係數低的煅燒物。煅燒溫度較佳為 150℃～250℃。所述煅燒物可作為膜利用。

具體而言，煅燒只要於將矽氧烷聚合物組成物塗敷於基材後，使用烘箱等進行加熱即可。

關於煅燒的溫度、時間，若可將矽氧烷聚合物製成膜（自支撐膜），則並無特別限定。煅燒的矽氧烷聚合物於放冷後，可作為膜自基材剝離。

基材若為能夠耐受煅燒的溫度且將形成於基材上的膜自基材剝落並作為自支撐膜取出的基材，則並無特別限定，例如可使用石英、鋇硼矽酸玻璃、鋁硼矽酸玻璃等玻璃基板；氟化鈣基板；氧化銦錫（Indium Tin Oxide，ITO）等金屬氧化物基板；陶瓷基板；聚碳酸酯（Polycarbonate，PC）膜、矽酮系膜、聚對苯二甲

酸乙二酯（Polyethylene Terephthalate，PET）膜、聚萘二甲酸乙二酯（Polyethylene Naphthalate，PEN）膜、環烯烴聚合物（Cycloolefin Polymer，COP）膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、丙烯酸聚合物膜、聚乙烯醇膜、三乙醯基纖維素膜、聚醯亞胺（Polyimide，PI）膜等塑膠膜；聚四氟乙烯（Polytetrafluoro ethylene，PTFE）、全氟烷氧基烷烴（Perfluoroalkoxy Alkane，PFA）等氟樹脂基板；於玻璃等塗佈氟樹脂的積層基板；SUS、銅等金屬基板等。

[實施例]

【0216】 以下，參照實施例對本發明進行更詳細的說明，但本發明的範圍不由該些記載限定。

【0217】 實施例中的各測定以如下方式進行。

【0218】 ·GPC（Gel Permeation Chromatography）凝膠滲透層析

＜測定條件＞

管柱：昭和電工（股）製造的索得克斯（Shodex）KF-804L 300 mm×8.0 mm

昭和電工（股）製造的索得克斯（Shodex）KF-805L 300 mm×8.0 mm 2根串聯

移動相：THF

流速：1.0 ml/min

溫度：40℃

檢測器：RI

分子量標準樣品：分子量已知的聚甲基丙烯酸甲酯樹脂

（Polymethyl methacrylate，PMMA）

【0219】 ·DMA（Dynamic Mechanical Analysis）動態黏彈性測定

＜測定條件＞

日立高新技術科學（Hitachi High-Tech Science）DMS6100

5℃/min、樣品面積 10 mm×1 mm

負荷 10 mN、測定頻率 10 Hz

【0220】 ·TMA（Thermal Mechanical Analysis）熱機械分析

＜測定條件＞

日立高新技術科學（Hitachi High-Tech Science）SS/TMA6100

拉伸模式、10℃/min、長度 20 mm、剖面積 0.3 mm^2

負荷 9.8 mN

【0221】 ·TG-DTA （ Thermogravimetric Differential Thermal Analysis）熱重差熱分析

＜測定條件＞

測定裝置：精工儀器（Seiko Instruments） 艾科斯塔（EXSTAR）6000TG/DTA6300

鍋：Pt

標準試樣：氧化鋁（10 mg）

樣品質量：約 10 mg

溫度程式：25℃～800℃

升溫速度：10℃/min

【0222】 ·總光線透過率：使用霧度計 NDH5000（日本電色工業

（股）製造），基於日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K 7361-1 測定總光線透過率。

【0223】 ·HAZE：使用霧度計 NDH5000（日本電色工業（股）製造），基於 JIS K7136 測定 HAZE（陰暗度、霧度）。

【0224】 ·玻璃轉移溫度：於利用 DMA 的動態黏彈性測定中，損失彈性係數（E''）的峰頂的溫度。

【0225】 ·交聯密度：根據式（1）所表示的計算式計算出交聯密度。

$$n=E'/3RT\cdots(1)$$

式（1）中，n：交聯密度（mol/m^3）、E'：儲存彈性係數（Pa）、R：氣體常數（（$Pa\cdot m^3$）/K·mol））、T：溫度（K）

【0226】 ·線膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion，CTE）：藉由 TMA 進行測定。根據 40℃～250℃的溫度範圍的第一次掃描（第一次升溫、升溫速度：10℃/min）的 TMA 的結果計算出的線膨脹係數。

【0227】 ·熱分解溫度（T_{d5}）：藉由 TG-DTA 進行測定。重量減少 5%時的溫度。

【0228】 ·彈性係數：使用滕喜龍（Tensilon）萬能試驗機 RTF-1310（A&D（股）製造），藉由拉伸速度 5 mm/min、室溫下的拉伸試驗進行測定。試驗片製作使用 8 號啞鈴，膜發生塑性變形前的應

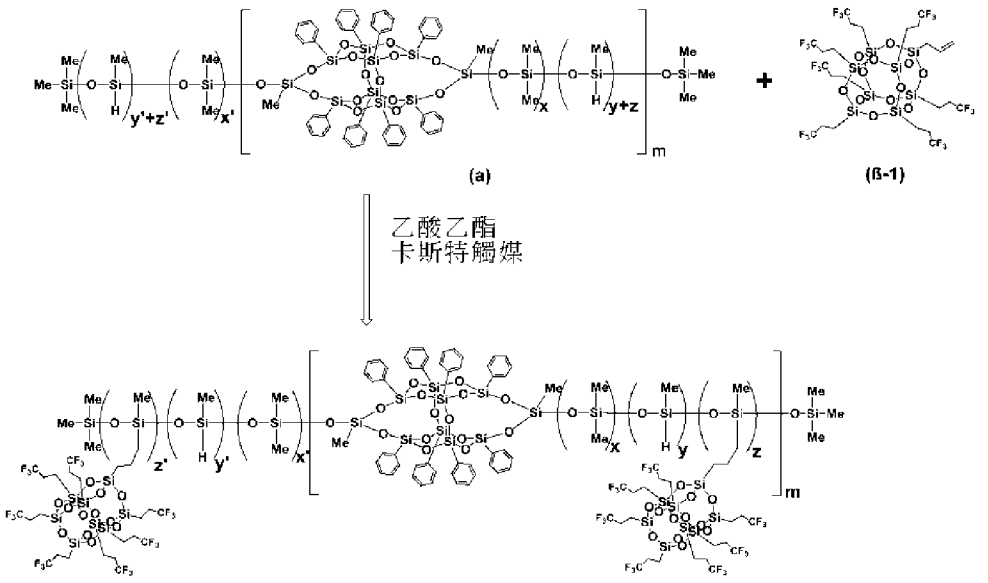
力/應變曲線的最大傾斜的切線。

【0229】 ·最大應力：使用滕喜龍(Tensilon)萬能試驗機 RTF-1310（A&D（股）製造），藉由拉伸速度 5 mm/min、室溫下的拉伸試驗進行測定。試驗片製作使用 8 號啞鈴，試驗片斷裂前測量的應力的最大值。

【0230】 ·體積電阻率：使用毫微微皮安表（Femto Picoammeter）B2981A、控制器 GP-32、控制器 GP-HV、測試夾具（Test Fixture）N1259A（是德科技（Keysight Technologies）股份有限公司製造），根據施加電壓 250 V 時的電阻值計算出體積電阻率。試驗片使用旋塗機於鍍 Cr 的基板將矽氧烷聚合物成膜並進行煅燒後，使用 Al 蒸鍍的基板。

【0231】 按照以下所示的反應式製造矽氧烷聚合物（實施例 1～實施例 3），評價物性。將所獲得的矽氧烷聚合物按照表 3 所示的組成製備溶液，塗佈於塗佈有氟樹脂的基材上，於 180℃以上的溫度下加熱 3 小時以上後，放冷後自基材剝下膜，獲得自支撐膜。

【0232】



【0233】 將實施例 1～實施例 3 中的中間體（α）、化合物（β-1）和生成物中的 x、y 和 z 的關係示於表 1 中。

【0234】 [表 1]

實施例	（α）	（β-1）	生成物
1	x=平均 3.2，y+z=平均 0.8	相對於中間體（α）的 y+z 為 0.5 倍 mol	（x=3.2，y：0.41，z：0.39） z：所有單元的 7.6%
2	同上	相對於中間體（α）的 y+z 為 0.7 倍 mol	（x=3.2，y：0.24，z：0.56） z：所有單元的 11.2%
3	x=平均 2.1，y+z=平均 2.0	相對於中間體（α）的 y+z 為 0.6 倍 mol	（x=2.1，y：0.79，z：1.21） z：所有單元的 23.7%

【0235】 [實施例 1]

將化合物（α）5 g、化合物（β-1）1.5 g、乙酸乙酯 15.0 g 加入至 100 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 70℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）2.1 μL，於回流溫度下攪拌

5 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 2.8 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。向所述濃縮液中加入丙二醇單甲醚乙酸酯（Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate，PGMEA），藉由減壓濃縮去除乙酸乙酯，藉此獲得固體成分濃度 60%的（A）溶液 10.9 g。

利用 GPC 測定(A)的分子量。重量平均分子量 Mw 為 47,000、多分散度 Mw/Mn=4.0。藉由 ^{1}H-核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）、^{29}Si-NMR 測定計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 3.2，y 平均為 0.41，z 平均為 0.39。

【0236】（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、2.34(CF_3CH_2)、1.51～1.60(CH_2)、1.02($CF_3CH_2CH_2$)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

（^{29}Si-NMR 測定結果）

^{29}Si-NMR（99 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：9.9、-21.9～-18.3、-37.6.9～-34.8、-65.0～-64.0、-67.2～-66.8、-67.6～-67.2、-70.1、-79.6～-78.6

【0237】[實施例 2]

將化合物（α）5 g、化合物（β-1）2.2 g、乙酸乙酯 16.0 g 加入至 100 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 70℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）2.1 μL，於回流溫度下攪拌

5 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 5.0 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。向所述濃縮液中加入 PGMEA，藉由減壓濃縮去除乙酸乙酯，藉此獲得固體成分濃度 60% 的（B）溶液 11.6 g。

利用 GPC 測定（B）的分子量。重量平均分子量 Mw 為 128,000、多分散度 Mw/Mn=4.0。藉由 ^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR 測定計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 3.2，y 平均為 0.24，z 平均為 0.56。

【0238】（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.65(Ph)、4.64～4.82(Si-H)、2.33(CF_3CH_2)、1.49～1.58(CH_2)、1.01($CF_3CH_2CH_2$)、0.61～0.89(CH_2)、0.26～0.39(O_3SiMe)、-0.06～0.12(O_2SiMe_2)。

（^{29}Si-NMR 測定結果）

^{29}Si-NMR（99 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：9.9、-21.9～-18.5、-37.6.9～-34.8、-65.0～-64.0、-66.4～-66.1、-67.7～-67.2、-70.1、-79.6～-78.6

【0239】[實施例 3]

將化合物（α）5 g、化合物（β-1）4.4 g、乙酸乙酯 22.0 g 加入至 100 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 70℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）6.0 μL，於回流溫度下攪拌 5 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 8.0 g，攪拌一整夜。對活

性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。向所述濃縮液中加入 PGMEA，藉由減壓濃縮去除乙酸乙酯，藉此獲得固體成分濃度 60% 的（C）溶液 15.5 g。

利用 GPC 測定（C）的分子量。重量平均分子量 Mw 為 163,000、多分散度 Mw/Mn=4.8。藉由 ^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR 測定計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 2.1，y 平均為 0.79，z 平均為 1.21。

【0240】 （^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.23～7.69(Ph)、4.67～4.86(Si-H)、2.36(CF_3CH_2)、1.52～1.62(CH_2)、1.04($CF_3CH_2CH_2$)、0.64～0.89(CH_2)、0.29～0.43(O_3SiMe)、0.00～0.17(O_2SiMe_2)。

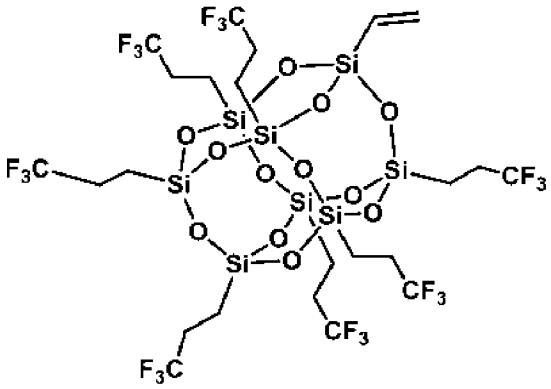
（^{29}Si-NMR 測定結果）

^{29}Si-NMR（99 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：9.9、-21.9～-18.3、-36.3～-34.7、-65.0～-64.0、-66.1～-66.3、-67.9～-67.2、-70.1、-79.4～-78.9

【0241】 [實施例 4]

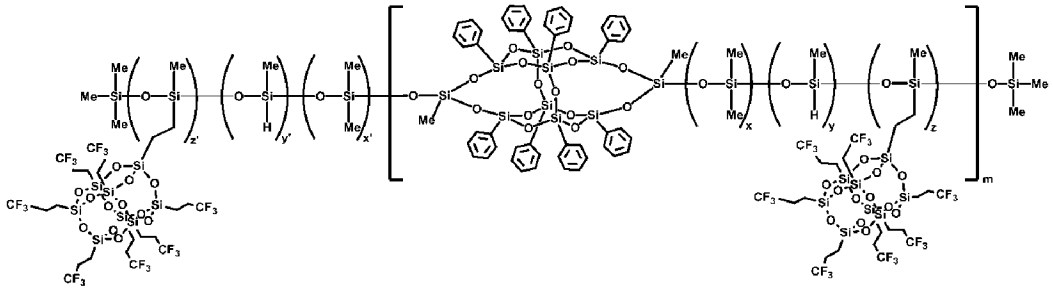
使用（β-5）作為化合物（β）。

【0242】



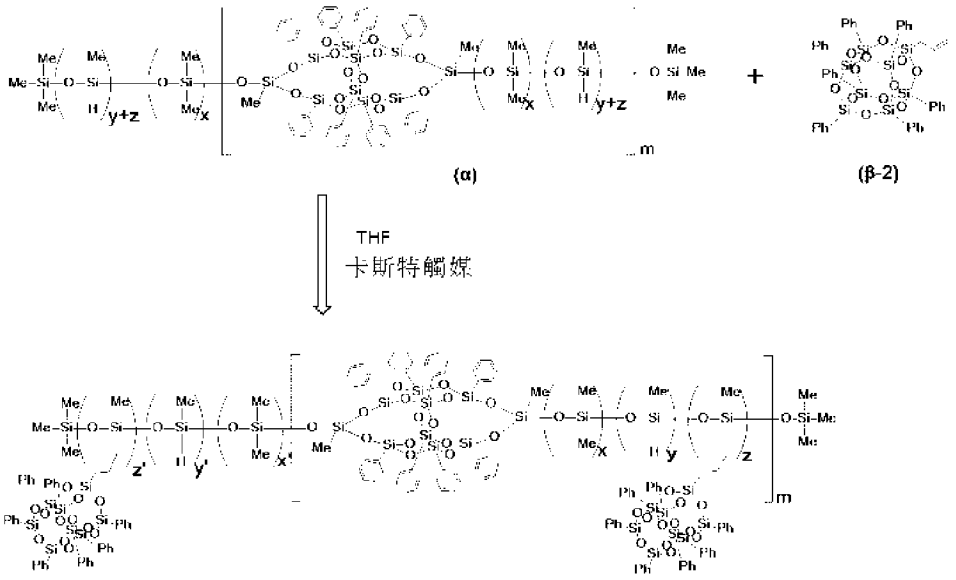
(β-5)

【0243】 藉由與實施例 1 同樣的製造方法可獲得下式的矽氧烷聚合物。



【0244】 按照以下所示的反應式製造矽氧烷聚合物（實施例 4～實施例 9），評價物性。將所獲得的矽氧烷聚合物按照表 3～表 4 所示的組成製備溶液，塗佈於塗佈有氟樹脂的基材上，於 180℃以上的溫度下加熱 3 小時以上後，放冷後自基材剝下膜，獲得自支撐膜。

【0245】



【0246】 將實施例 4～實施例 9 中的中間體（α）、化合物（β-2）和生成物中的 x、y 和 z 的關係示於表 2 中。

【0247】 [表 2]

實施例	（α）	（β-1）	生成物
4	x=平均 3.6，y+z=平均 0.8	相對於中間體（α）的 y 為 0.4 倍 mol	（x=3.6，y：0.48，z：0.32）z：所有單元的 6.0%
5	x=平均 3.3，y+z=平均 1.1	相對於中間體（α）的 y 為 0.4 倍 mol	（x=3.3，y：0.68，z：0.42）z：所有單元的 7.7%
6	x=平均 2.8，y+z=平均 1.6	相對於中間體（α）的 y 為 0.3 倍 mol	（x=2.8，y：1.12，z：0.48）z：所有單元的 8.9%
7	同上	相對於中間體（α）的 y 為 0.2 倍 mol	（x=2.8，y：1.33，z：0.27）z：所有單元的 5.1%
8	同上	相對於中間體（α）的 y 為 0.4 倍 mol	（x=2.8，y：0.91，z：0.69）z：所有單元的 12.7%
9	x=平均 3.8，y+z=平均 1.2	相對於中間體（α）的 y 為 0.4 倍 mol	（x=3.8，y：0.78，z：0.42）z：所有單元的 7.0%

【0248】 [實施例 4]

將化合物（α）5 g、化合物（β-2）1.3 g、THF 14.7 g 加入至 50 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 60℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）2.1 μL，於回流溫度下攪拌 3 小

時。進而，添加 Pt-VTSC×3.0 2.1 μL，於回流溫度下繼續攪拌 3 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 1.8 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。將所述濃縮液滴加至 200 mL 的庚烷中，獲得白色聚合物的沈澱 4.2 g。

利用 GPC 測定聚合物的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 115,000、多分散度 Mw/Mn=2.1。藉由 ^{1}H-NMR 計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 3.6，y 平均為 0.48，z 平均為 0.32。

（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、1.51～1.60(CH_2)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

【0249】 [實施例 5]

將化合物（α）5.25 g、化合物（β-2）1.33 g、THF 15.8 g 加入至 50 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 60℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）3.0 μL，於回流溫度下攪拌 3 小時。進而，添加 Pt-VTSC×3.0 3.0 μL，於回流溫度下繼續攪拌 4 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 2.5 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。將所述濃縮液滴加至 200 mL 的庚烷中，獲得白色聚合物的沈澱 4.7 g。

利用 GPC 測定聚合物的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 88,000、多分散度 Mw/Mn=2.4。藉由 ^{1}H-NMR 計算出（x、y、z）

的平均值，x 平均為 3.3，y 平均為 0.68，z 平均為 0.42。

（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、1.51～1.60(CH_2)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

【0250】 [實施例 6]

將化合物（α）30 g、化合物（β-2）7.6 g、THF 87.8 g 加入至 200 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 60℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）14 μL，於回流溫度下攪拌 3.5 小時。進而，添加 Pt-VTSC×3.0 14 μL，於回流溫度下繼續攪拌 3 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 7.5 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。將所述濃縮液滴加至 1.5 L 的庚烷中，獲得白色聚合物的沈澱 33.7 g。

利用 GPC 測定聚合物的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 100,000、多分散度 Mw/Mn=2.9。藉由 ^{1}H-NMR 計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 2.8，y 平均為 1.12，z 平均為 0.48。

（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、1.51～1.60(CH_2)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

【0251】 [實施例 7]

將化合物（α）6 g、化合物（β-2）0.9 g、THF 16.1 g 加入至 50 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 60℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）2.5 μL，於回流溫度下攪拌 1.5 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 2.5 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。將所述濃縮液滴加至 300 mL 的庚烷中，獲得白色聚合物的沈澱 6.1 g。

利用 GPC 測定聚合物的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 112,000、多分散度 Mw/Mn=2.6。藉由 ^{1}H-NMR 計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 2.8，y 平均為 1.33，z 平均為 0.27。

（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、1.51～1.60(CH_2)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

【0252】 [實施例 8]

將化合物（α）6 g、化合物（β-2）2.0 g、THF 19.5 g 加入至 50 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 60℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）3.3 μL，於回流溫度下攪拌 3 小時。進而，添加 Pt-VTSC×3.0 3.3 μL，於回流溫度下繼續攪拌 2 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 2.5 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。將所述濃縮液滴加至 300

mL 的庚烷中，獲得白色聚合物的沈澱 7.4 g。

利用 GPC 測定聚合物的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 92,000、多分散度 Mw/Mn=2.9。藉由 ^{1}H-NMR 計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 2.8，y 平均為 0.91，z 平均為 0.269。

（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、1.51～1.60(CH_2)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

【0253】 [實施例 9]

將化合物（α）6 g、化合物（β-2）1.4 g、THF 17.9 g 加入至 50 mL 四口圓底燒瓶中，設置溫度計、回流管、攪拌器、油浴，進行攪拌，並通入氮氣。於 60℃下添加 Pt-VTSC×3.0（日本優美科（Umicore Japna）（股）製造）2.7 μL，於回流溫度下攪拌 7 小時。於放冷至室溫後，加入活性碳 2.5 g，攪拌一整夜。對活性碳進行過濾分離，將濾液於 50℃下濃縮。將所述濃縮液滴加至 200 mL 的庚烷中，獲得白色聚合物的沈澱 5.4 g。

利用 GPC 測定聚合物的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 116,000、多分散度 Mw/Mn=2.8。藉由 ^{1}H-NMR 計算出（x、y、z）的平均值，x 平均為 3.8，y 平均為 0.78，z 平均為 0.42。

（^{1}H-NMR 測定結果）

^{1}H-NMR（400 MHz, $CO(CD_3)_2$）δ：7.17～7.66(Ph)、4.65～4.74(Si-H)、1.51～1.60(CH_2)、0.65～0.87(CH_2)、0.27～

0.41(O_3SiMe)、-0.04～0.13(O_2SiMe_2)。

【0254】 [比較例 1]

將包含所述[1]項和[2]項記載的式（1）、式（2）、式（3）的（不包含式（4））聚合物溶液塗佈於塗佈有氟樹脂的基材上，於180℃以上的溫度下加熱 3 小時以上後，放冷後自基材剝下膜，獲得自支撐膜。

【0255】 [比較例 2]

向聚合物溶液中加入 MKC（註冊商標）矽酸酯 MS51（三菱化學（股），商品名）、二月桂酸二丁基錫（Dibutyltin Dilaurate，DBTL），塗佈於阿弗萊克（Afrex）（AGC（股），商品名）基材上，於 70℃下煅燒 10 分鐘，於 90℃下煅燒 1 小時，於 110℃下煅燒 40 分鐘，於 220℃下煅燒 2 小時後，放冷後自基材剝下膜，獲得自支撐膜。

【0256】 [比較例 3]

於包含所述[1]項和[2]項記載的式（1）、式（2）、式（3）的（不包含式（4））聚合物溶液中混合、攪拌化合物（β-5）後，塗佈於塗佈有氟樹脂的基材上，於 70℃下煅燒 10 分鐘，於 90℃下煅燒 1 小時，於 110℃下煅燒 40 分鐘，於 220℃下煅燒 2 小時，但發生白濁，自我保持性低，無法獲得透明的膜。

【0257】 將以上的實施例 1～實施例 9 及比較例 1～比較例 3 的結果匯總示於表 3～表 4 中。

【0258】 [表 3]

項目		單位	實施例					
			1	2	3	4	5	6
矽氧烷聚合物								
Mw		g/mol	47,000	128,000	163,000	115,000	88,000	100,000
Mw/Mn		-	4	4	4.8	2.1	2.4	2.9
x		單元	3.2	3.2	2.1	3.2	3.2	2.8
y		單元	0.4	0.2	0.8	0.5	0.7	1.0
z		單元	0.4	0.6	1.2	0.3	0.4	0.6
化合物（β-1）含量		%	8	11	24	-	-	-
化合物（β-2）含量		%	-	-	-	6	8	9
矽氧烷聚合物組成物								
矽氧烷聚合物		g	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
化合物（β-1）		g	-	-	-	-	-	-
交聯劑	MS51	μl	-	-	-	-	-	-
觸媒	DBTL	ppm	-	-	-	-	-	-
溶媒	PGMEA	g	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
光學特性								
總光線透過率		%	93.2	92.5	93.7	92.3	92.8	92.5
霧度（Haze）		%	0.4	0.9	0.7	0.5	0.4	0.3
DMA								
玻璃轉移溫度		℃	69.6	69.5	83.7	111.6	97.7	103.9
交聯密度_200℃		mmol/cc	0.09	0.11	0.21	0.12	2.77	11.7
交聯密度_250℃		mmol/cc	0.08	0.08	0.13	0.09	0.77	5.6
TMA								
CTE	40℃-250℃	ppm/K	142	194	181	161	155	171
	40℃-100℃		-	-	-	-	-	-
TG-DTA								
T_{d5}		℃	417	381	372	432	425	421
機械特性								
彈性係數		GPa	0.69	0.86	0.80	0.91	0.98	1.12
最大應力		MPa	16	16	23	25	28	33

【0259】 [表 4]

項目		單位	實施例			比較例		
			7	8	9	1	2	3
矽氧烷聚合物								
Mw		g/mol	112,000	92,000	116,000	29,000	39,000	26,000
Mw/Mn		-	2.6	2.9	2.8	1.9	1.9	1.7
x		單元	2.8	2.8	3.8	3.2	4.3	2.5
y		單元	1.3	0.9	0.8	0.8	0	0.6
z		單元	0.3	0.7	0.4	-	-	-
化合物（β-1）含量		%	-	-	-	-	-	7
化合物（β-2）含量		%	5	13	7	-	-	-
矽氧烷聚合物組成物								
矽氧烷聚合物		g	0.5	0.5	0.5	0.6	2.6	0.6
化合物（β-1）		g	-	-	-	-	-	0.15
交聯劑	MS51	μl	-	-	-	-	270	-
觸媒	DBTL	ppm	-	-	-	-	2500	-
溶媒	PGMEA	g	0.5	0.5	0.5	0.4	1.8	0.4
光學特性								
總光線透過率		%	92.5	92.4	92.5	91.4	91	無法測定
霧度		%	0.8	0.4	0.3	2.5	11.8	無法測定
DMA								
玻璃轉移溫度		℃	104.8	115.7	91.7	49.7	61.4	無法測定
交聯密度_200℃		mmol/cc	8.8	5.2	0.6	0.07	0.10	無法測定
交聯密度_250℃		mmol/cc	4.5	1.1	0.4	0.07	0.09	無法測定
TMA								
CTE	40℃-250℃	ppm/K	164	155	139	-	238	無法測定
	40℃-100℃		-	-	-	4018	-	無法測定
TG-DTA								
T_{d5}		℃	420	421	436	484	479	-
機械特性								
彈性係數		GPa	1.17	1.21	1.07	0.31	0.68	-
最大應力		MPa	32	32	28	8	16	-

【0260】 對實施例 6 和比較例 1～比較例 2 進行體積電阻率（Ω·cm）的測定。將其結果示於表 5 中。

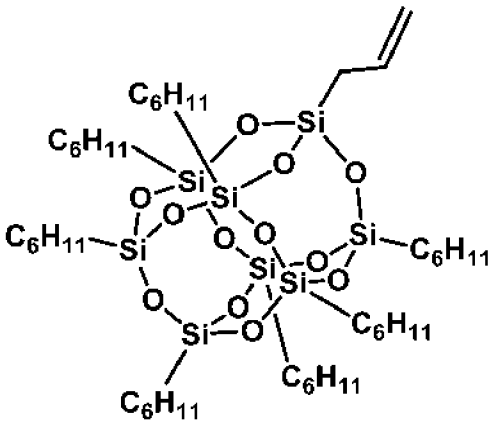
【0261】 [表 5]

項目		單位	實施例	比較例	
			6	1	2
矽氧烷聚合物					
Mw		g/mol	100,000	29,000	39,000
Mw/Mn		-	2.9	1.9	1.9
x		單元	2.8	3.2	4.3
y		單元	1.0	0.8	0
z		單元	0.6	-	-
化合物（β-1）含量		%	-	-	-
化合物（β-2）含量		%	9	-	-
矽氧烷聚合物組成物					
矽氧烷聚合物		g	0.5	0.6	2.6
化合物（β-1）		g	-	-	-
交聯劑	MS51	μl	-	-	270
觸媒	DBTL	ppm	-	-	2500
溶媒	PGMEA	g	0.5	0.4	1.8
電特性					
體積電阻率_DC250V		Ω·cm	2.3×10^{16}	1.8×10^{16}	1.0×10^{16}

【0262】 [實施例 10]

使用（β-3）作為化合物（β）。

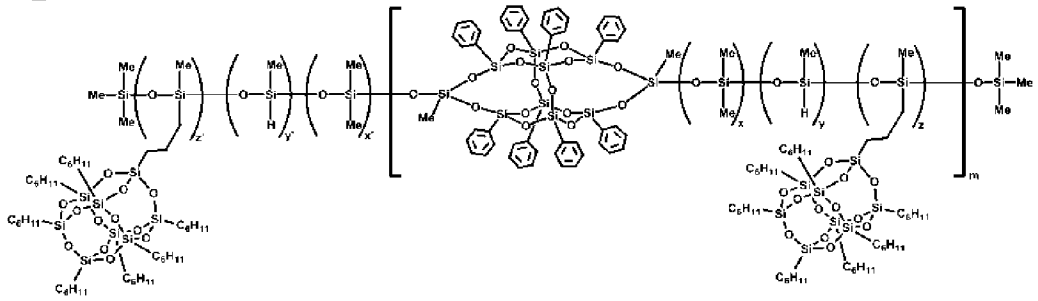
【0263】



(β-3)

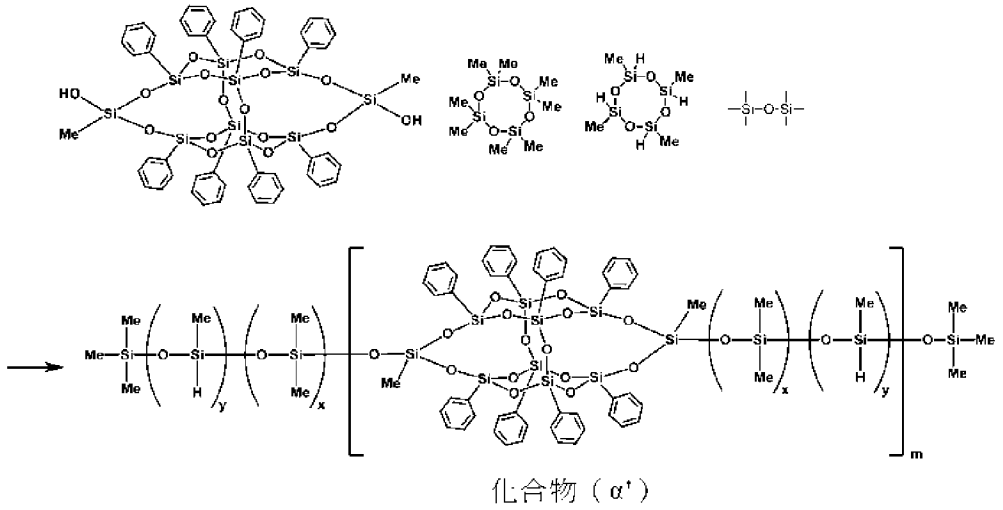
【0264】 藉由與實施例 1 同樣的製造方法可獲得下式的矽氧烷聚合物。

【0265】



【0266】 以下的實施例是與矽氧烷聚合物（α'）有關的實施例。按照以下所示的反應式進行矽氧烷聚合物的製造（實施例 1'～實施例 7'）。

【0267】



化合物（α'）

【0268】 將實施例 1'～實施例 7'的合成條件示於表 6 中，將生成的化合物（α'）的重量平均分子量、多分散度、x 和 y 的關係示於表 7 中。

【0269】 [表 6]

實施例	化合物	化合物＜A＞ XQ1115[g]	化合物＜B＞ D4[g]	化合物＜C＞ D'4[g]	末端密封材		觸媒		單體濃度	反應條件 溫度[℃]/時間[h]
					種類	量[g]	種類	量[g]		
1'	a'-1	100.0	0.0	30.4	MM	1.20	MSA	6.08	50%	75/2
2'	a'-2	50.0	15.0	3.0	MM	0.47	MSA	10.13	50%	80/3
3'	a'-3	50.0	9.4	7.6	MM	0.47	MSA	10.13	50%	80/2
4'	a'-4	30.0	10.8	2.2	MM	0.03	MSA	2.04	50%	80/10
5'	a'-5	45.0	14.8	4.0	MM	0.20	MSA	2.21	60%	80/8
6'	a'-6	150.0	59.1	16.0	MM	0.01	硫酸	5.77	50%	80/3→60/2
7'	a'-7	45.0	15.2	4.1	MM	0.05	硫酸	2.09	50%	75/9

【0270】 [表 7]

實施例	化合物	Mw	PDI	獲取量 [g]	生成物
1'	a'-1	24,700	2.0	88	x=0，y=平均 3.7
2'	a'-2	31,800	1.7	27.5	x=平均 3.2，y=平均 0.8
3'	a'-3	28,100	1.7	29	x=平均 2.1，y=平均 2.0
4'	a'-4	74,000	2.0	19	x=平均 3.6，y=平均 0.8
5'	a'-5	59,400	2.0	41	x=平均 3.2，y=平均 1.1
6'	a'-6	68,000	2.1	121	x=平均 2.8，y=平均 1.6
7'	a'-7	91,000	2.4	36	x=平均 3.8，y=平均 1.2

【0271】 [實施例 1']

向 300 mL 四口圓底燒瓶中加入化合物＜A＞100 g、化合物＜B＞0 g、化合物＜C＞30.4 g、作為末端密封材的六甲基二矽氧烷（MM）1.20 g，利用甲苯與 4-甲基四羥基吡喃的 4：1 混合溶媒稀釋，以使單體濃度成為 50 重量%。設置溫度計、回流管、油浴，一邊利用攪拌葉片攪拌一邊通入氮氣。添加甲磺酸 6.08 g 作為酸觸媒，於 75℃下反應 2 小時。於放冷至 50℃以下後，利用水洗去除體系內的酸。進而，利用共和化學工業（股）製造的吸附劑科沃德（Kyoward）500SN 完全去除酸，將庚烷作為不良溶媒使

固體析出。將析出的固體於 80℃下減壓乾燥 5 小時，獲得白色的化合物（α'-1）88 g。

利用 GPC 測定（α'-1）的分子量，結果重量平均分子量 Mw 為 24,700，多分散度 Mw/Mn=2.0。藉由 ^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR 測定計算出（x、y）的平均值，x 平均為 0，y 平均為 3.7。

【0272】 [實施例 2'～實施例 7']

除了於表 6 所示的條件下反應以外，依照實施例 1'，由化合物（α'-2）獲得化合物（α'-7）。利用實施例 1 的方法測定各自的重量平均分子量、多分散度、x、y，結果為表 7 所示的結果。

【0273】 對於所獲得的矽氧烷聚合物，利用以下所示的方法製作自支撐膜，對物性進行評價（實施例 8'～實施例 10'）。

【0274】 [實施例 8']

對於矽氧烷聚合物，按照表 8 所示的組成製備溶液，塗佈於塗佈有氟樹脂的基材上，於 180℃以上的溫度下加熱 3 小時以上後，放冷後自基材剝下膜，獲得自支撐膜。

【0275】 [實施例 9'～實施例 10']

除了表 8 所示的組成以外，按照實施例 8'獲得自支撐膜。

【0276】 [比較例 1'、比較例 2']

對於矽氧烷聚合物，按照表 8 所示的組成加入 MKC（註冊商標）矽酸酯 MS51（三菱化學（股），商品名）、二月桂酸二丁基錫（DBTL），塗佈於阿弗萊克（Afrex）（AGC（股），商品名）基材上，於 70℃下煅燒 10 分鐘，於 90℃下煅燒 1 小時，於 110℃下煅

燒 40 分鐘，於 220℃下煅燒 2 小時後，放冷後自基材剝下膜，獲得自支撐膜。

「比較例 1'」與所述「比較例 2」相同，為了與實施例 8'～實施例 10'進行比較而再次揭示。

【0277】 將以上的實施例 8'～實施例 10'及比較例 1'、比較例 2'的結果匯總示於表 8 中。

【0278】 [表 8]

項目		單位	實施例			比較例	
			8'	9'	10'	1'	2'
矽氧烷聚合物							
Mw		g/mol	59,400	68,000	91,000	39,000	117,000
Mw/Mn		-	2.0	2.1	2.4	1.9	2.5
x		單元	3.2	2.8	3.8	4.3	4
y		單元	1.1	1.6	1.2	0	0
z		單元	-	-	-	-	-
化合物（β-1）含量		%	-	-	-	-	-
化合物（β-2）含量		%	-	-	-	-	-
矽氧烷聚合物組成物							
矽氧烷聚合物		g	0.5	0.5	0.5	2.6	0.8
化合物（β-1）		g	-	-	-	-	-
交聯劑	MS51	μl	-	-	-	270	22
觸媒	Pt-VTSC×3.0	ppm	1	1	1	-	-
	DBTL	ppm	-	-	-	2500	2500
溶媒	PGMEA	g	0.5	0.5	0.5	1.8	0.6
光學特性							
總光線透過率		%	92.9	92.9	93.2	91.0	91.8
霧度		%	0.8	0.5	0.5	11.8	0.6
DMA							
玻璃轉移溫度		℃	77.6	95.5	85.7	61.4	62.5
交聯密度_200℃		mmol/cc	6.3	9.4	9.0	0.10	0.06
交聯密度_250℃		mmol/cc	3.4	6.9	6.7	0.09	0.05
TMA							
CTE	40℃-250℃	ppm/K	162	156	147	238	250
	40℃-100℃		-	-	-	-	-
TG-DTA							
T_{d5}		℃	415	419	415	479	476
機械特性							
彈性係數		GPa	0.90	0.99	0.90	0.68	0.8
最大應力		MPa	21	25	24	16	19

【0279】 對實施例 9'和比較例 1'進行體積電阻率（Ω·cm）的測定。將其結果示於表 9 中（「比較例 1'」與所述「比較例 2」相同，為了與實施例 9'的體積電阻率進行比較而再次揭示）。

【0280】 [表 9]

項目		單位	實施例	比較例
			9'	1'
矽氧烷聚合物				
Mw		g/mol	68,000	39,000
Mw/Mn		-	2.1	1.9
x		單元	2.8	4.3
y		單元	1.6	0
z		單元	-	-
化合物（β-1）含量		%	-	-
化合物（β-2）含量		%	-	-
矽氧烷聚合物組成物				
矽氧烷聚合物		g	0.5	2.6
化合物（β-1）		g	-	-
交聯劑	MS51	μl	-	270
觸媒	DBTL	ppm	-	2500
溶媒	PGMEA	g	0.5	1.8
電特性				
體積電阻率_DC250V		Ω·cm	1.7×10^{16}	1.0×10^{16}

[產業上的可利用性]

【0281】 對本發明的矽氧烷聚合物進行煅燒而獲得的膜是兼具耐熱性、透明性、熱線膨脹係數的材料，尤其是可較佳地用作電子構件。另外，本發明的矽氧烷聚合物（α'）作為用於製造所述矽氧烷聚合物的中間體有用，進而矽氧烷聚合物（α'）自身的硬化膜亦顯示出耐熱性優異的特性，因此尤其是可較佳地用作電子構件。

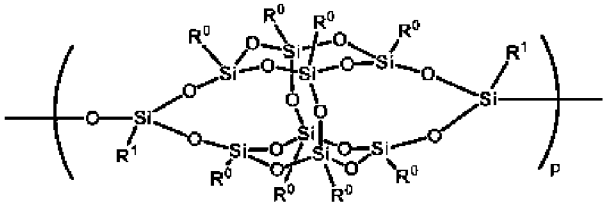
【符號說明】

【0282】

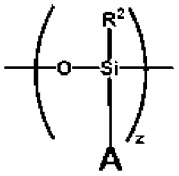
無

【發明申請專利範圍】

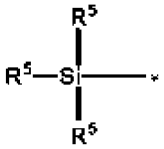
【請求項1】 一種矽氧烷聚合物，具有式（1）和式（4）所表示的重複單元，左右兩末端為式（5L）和式（5R）所表示的末端基；



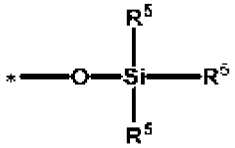
(1)



(4)



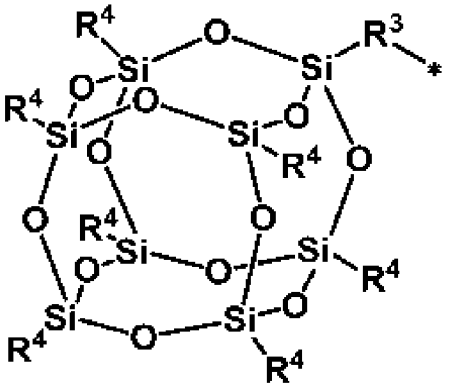
(5L)



(5R)

（式（5L）表示與式的左側鍵結的末端基，式（5R）表示與右側鍵結的末端基；

A 表示以下的結構；



A

R^0分別獨立地表示碳數6～20的芳基或碳數5～6的環烷基，所述碳數6～20的芳基和所述碳數5～6的環烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數1～20的烷基取代；

R^1分別獨立地表示氫原子、碳數6～20的芳基、碳數5～6的環烷基、碳數7～40的芳基烷基或碳數1～40的烷基，所述碳數6～20的芳基、所述碳數5～6的環烷基和所述碳數7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數1～20的烷基取代，所述碳數7～40的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的$-CH_2-$可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數5～20的伸環烷基取代，所述碳數1～40的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的$-CH_2-$可獨立地經-O-或碳數5～20的伸環烷基取代；

R^2分別獨立地表示羥基、碳數6～20的芳基、碳數5～6的環烷基、碳數7～40的芳基烷基或碳數1～40的烷基，所述碳數6～20的芳基、所述碳數5～6的環烷基和所述碳數7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數1～20的烷基取代，所述碳數7～40的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的$-CH_2-$可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數5～20的伸環烷基取代，所述碳數1～40的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的$-CH_2-$可獨立地經-O-或碳數5～20的伸環烷基取代；

R^3分別獨立地表示碳數1～40的伸烷基，所述碳數1～40的

伸烷基中，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

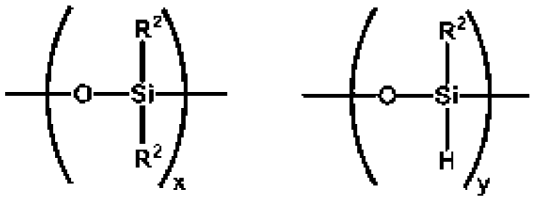
R^4 分別獨立地表示碳數 6～20 的芳基、碳數 5～6 的環烷基、碳數 7～40 的芳基烷基或碳數 1～40 的烷基，所述碳數 6～20 的芳基、所述碳數 5～6 的環烷基和所述碳數 7～40 的芳基烷基中的芳基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子或碳數 1～20 的烷基取代，所述碳數 7～40 的芳基烷基中的伸烷基中，任意的氫原子可經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-、-CH=CH-或碳數 5～20 的伸環烷基取代，所述碳數 1～40 的烷基中，任意的氫原子可獨立地經氟原子取代，任意的-CH_2-可獨立地經-O-或碳數 5～20 的伸環烷基取代；

R^5 分別獨立地表示羥基、氫或作為碳數 2～40 的烯基的交聯性官能基、碳數 1～40 的烷基、鹵素、碳數 1～15 的醯基、碳數 1～15 的烷氧基、碳數 1～15 的肟、可具有取代基的胺基、可具有取代基的碳數 1～15 的醯胺、可具有取代基的胺基氧基、或者可具有取代基的碳數 2～15 的乙烯醇殘基，具有取代基的胺基和胺基氧基中，取代基的碳數為 1～15；

p 分別獨立地表示 1 以上的實數，z 表示正實數；

*表示鍵結位置）。

【請求項2】 如請求項 1 所述的矽氧烷聚合物，進而具有式（2）和/或式（3）所表示的重複單元；

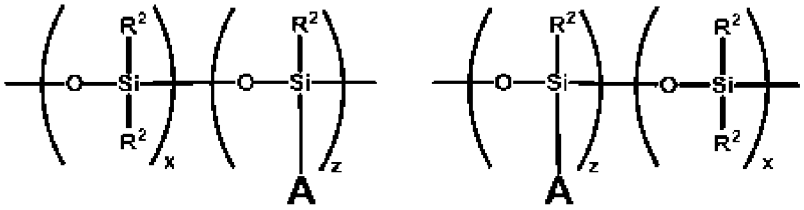


(2)　　(3)

（R^2表示與請求項1中的式（4）中的R^2相同的R^2；

x和y分別獨立地表示正實數）。

【請求項3】 如請求項1所述的矽氧烷聚合物，具有式（2+4）和/或式（4+2）所表示的重複單元；

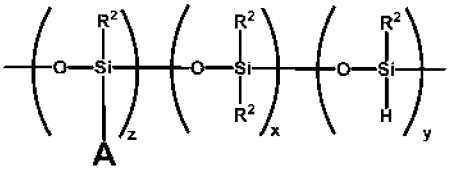


(2+4)　　(4+2)

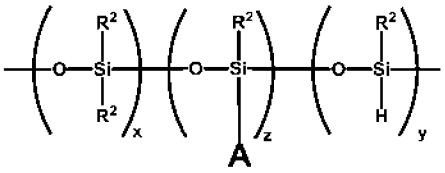
（R^2表示與請求項1中的式（4）中的R^2相同的R^2；

x和z分別獨立地表示正實數）。

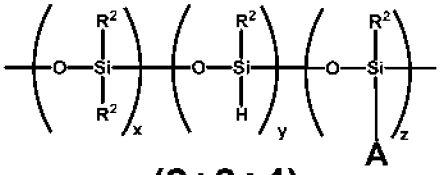
【請求項4】 如請求項1或請求項3所述的矽氧烷聚合物，具有選自式(4+2+3)、式(2+4+3)、式(2+3+4)、式(4+3+2)、式(3+4+2)和式（3+2+4）所表示的重複單元中的至少一個；



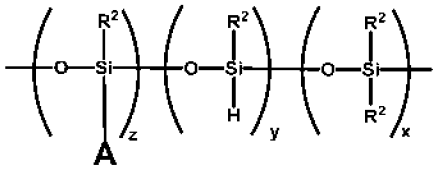
(4+2+3)



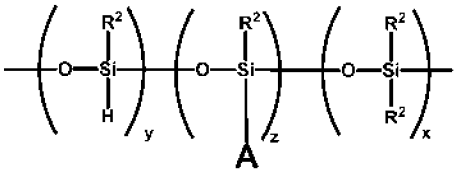
(2+4+3)



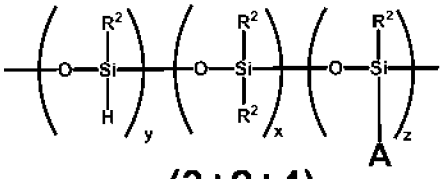
(2+3+4)



(4+3+2)



(3+4+2)



(3+2+4)

（R^2表示與請求項 1 中的式（4）中的 R^2相同的 R^2；

x、y 和 z 分別獨立地表示正實數）。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的矽氧烷聚合物，其中 R^2分別獨立地為甲基或苯基，R^4分別獨立地為苯基、異丁基、環戊基、環己基、三氟丙基、九氟己基或五氟苯基。

【請求項6】 如請求項 4 所述的矽氧烷聚合物，其中 R^2分別獨立地為甲基或苯基，R^4 分別獨立地為苯基、異丁基、環戊基、環己基、三氟丙基、九氟己基或五氟苯基。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的矽氧烷聚合物，其中重量平均分子量為 2,000～10,000,000。

【請求項8】 如請求項 4 所述的矽氧烷聚合物，其中重量平均分

子量為 2,000～10,000,000。

【請求項9】 如請求項 5 所述的矽氧烷聚合物，其中重量平均分子量為 2,000～10,000,000。

【請求項10】 一種矽氧烷聚合物組成物，含有如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的矽氧烷聚合物和溶媒。

【請求項11】 一種成形體，是使如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的矽氧烷聚合物或如請求項 10 所述的矽氧烷聚合物組成物硬化而成。

【請求項12】 如請求項 11 所述的成形體，其中霧度值為 1%以下，熱分解溫度為 350℃～450℃的範圍內，線膨脹係數為 200 ppm 以下。

【請求項13】 如請求項 11 所述的成形體，具有電絕緣性。

【請求項14】 一種成形體，包括：使如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的矽氧烷聚合物或如請求項 10 所述的矽氧烷聚合物組成物硬化而成的硬化物、以及被所述硬化物覆蓋的基材。

【請求項15】 如請求項 14 所述的成形體，其中所述成形體與所述基材的霧度值之差為 1%以下，線膨脹係數為 200 ppm 以下。

【請求項16】 如請求項 14 所述的成形體，具有電絕緣性。