(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116209704 A
(43)申请公布日 2023.06.02

(21)申请号 202180060131.7
(22)申请日 2021.07.29
(30)优先权数据
2020-133718 2020.08.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/028078 2021.07.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/030354 JA 2022.02.10
(71)申请人 捷恩智株式会社
地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号(邮递区号:100-8105)
(72)发明人 榎木信雄 诹访和也 木谷绫花 山广干夫 松下武司 石川太郎 及川尚夫
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 贺财俊 臧建明
(51)Int.Cl.
C08G 77/44(2006.01)

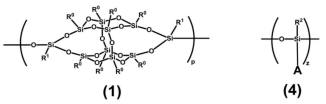
权利要求书3页 说明书51页

(54)发明名称

硅氧烷聚合物、硅氧烷聚合物组合物和成形体

(57)摘要

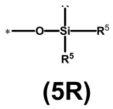
本发明提供在主链含有倍半硅氧烷单元和链状硅氧烷单元、在侧链具有笼型倍半硅氧烷结构的硅氧烷聚合物,且提供利用了所述侧链的笼型倍半硅氧烷的凝聚力(物理交联)的高透明、可挠性的热线膨胀系数低的膜。一种硅氧烷聚合物,具有式(1)和式(4)所表示的重复单元,左右两末端为式(5L)和式(5R)所表示的末端基。A表

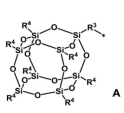

(1)

(4)

示以下的结构。

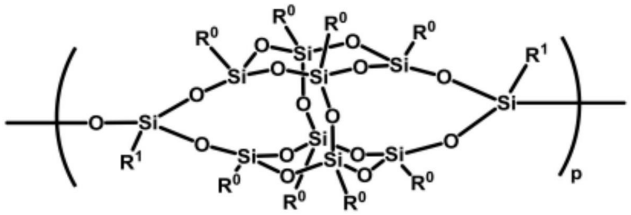

(5L)


(5R)

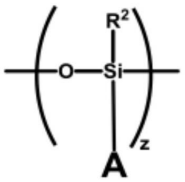

A

CN 116209704 A

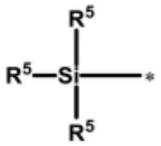
1.一种硅氧烷聚合物，具有式(1)和式(4)所表示的重复单元，左右两末端为式(5L)和式(5R)所表示的末端基；



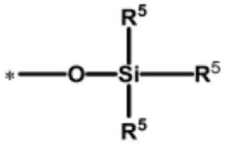
(1)



(4)



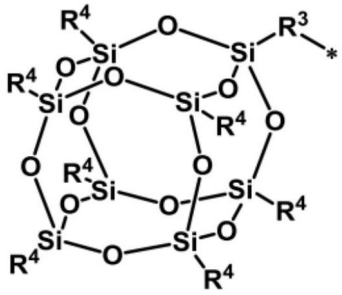
(5L)



(5R)

式(5L)表示与式的左侧键结的末端基，式(5R)表示与右侧键结的末端基；

A表示以下的结构；



A

R^0各自独立地表示碳数6～20的芳基或碳数5～6的环烷基，所述碳数6～20的芳基和所述碳数5～6的环烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代；

R^1各自独立地表示氢原子、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基，所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意的氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

R^2各自独立地表示羟基、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基，所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意的氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

R^3各自独立地表示碳数1～40的亚烷基，所述碳数1～40的亚烷基中，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

R^4各自独立地表示碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数

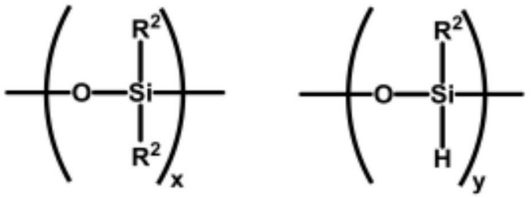
1～40的烷基，所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意的氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

R^5各自独立地表示是为羟基、氢或碳数2～40的烯基的交联性官能基、碳数1～40的烷基、卤素、碳数1～15的酰基、碳数1～15的烷氧基、碳数1～15的肟、可具有取代基的氨基、可具有取代基的碳数1～15的酰胺、可具有取代基的氨基氧基，或者可具有取代基的碳数2～15的乙烯醇残基，具有取代基的氨基和氨基氧基中，取代基的碳数为1～15；

p各自独立地表示1以上的实数，z表示正实数；

*表示键结位置。

2.根据权利要求1所述的硅氧烷聚合物，进而具有式(2)和/或式(3)所表示的重复单元；



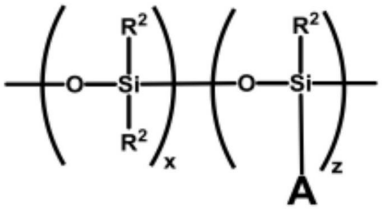
(2)

(3)

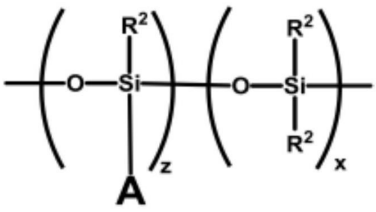
R^2表示与权利要求1中的式(4)中的R^2相同的R^2；

x和y分别独立地表示正实数。

3.根据权利要求1所述的硅氧烷聚合物，具有式(2+4)和/或式(4+2)所表示的重复单元；



(2+4)

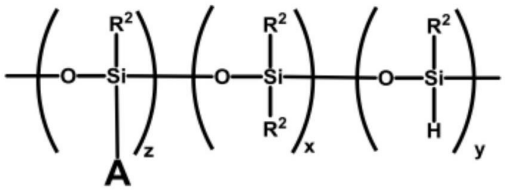


(4+2)

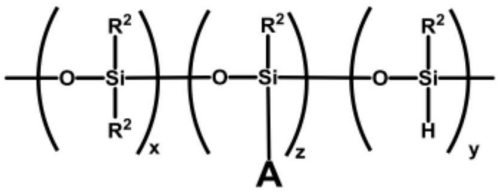
R^2表示与权利要求1中的式(4)中的R^2相同的R^2；

x和z分别独立地表示正实数。

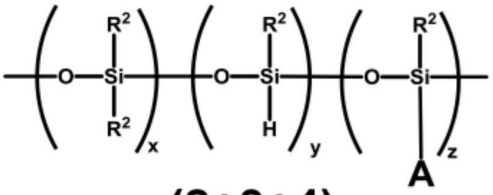
4.根据权利要求1或3所述的硅氧烷聚合物，具有选自式(4+2+3)、式(2+4+3)、式(2+3+4)、式(4+3+2)、式(3+4+2)和式(3+2+4)所表示的重复单元中的至少一个；



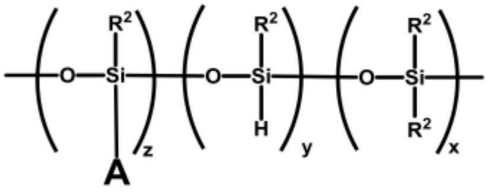
(4+2+3)



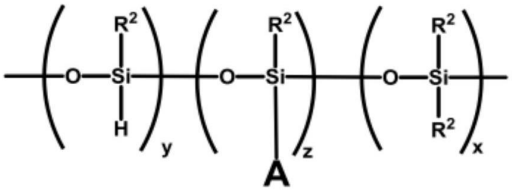
(2+4+3)



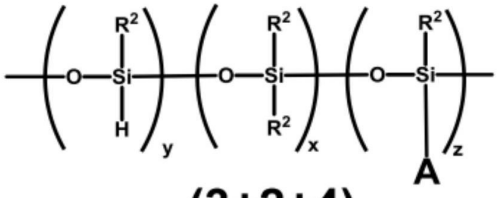
(2+3+4)



(4+3+2)



(3+4+2)



(3+2+4)

R^2表示与权利要求1中的式(4)中的R^2相同的R^2；

x、y和z分别独立地表示正实数。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的硅氧烷聚合物，其中R^2分别独立地为甲基或苯基，R^4分别独立地为苯基、异丁基、环戊基、环己基、三氟丙基、九氟己基或五氟苯基。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的硅氧烷聚合物，其中重量平均分子量为2,000～10,000,000。

7.一种硅氧烷聚合物组合物，含有如权利要求1～6中任一项所述的硅氧烷聚合物和溶媒。

8.一种成形体，是使如权利要求1～6中任一项所述的硅氧烷聚合物或如权利要求7所述的硅氧烷聚合物组合物硬化而成。

9.根据权利要求8所述的成形体，其中雾度值为1％以下，热分解温度为350℃～450℃的范围内，线膨胀系数为200ppm以下。

10.根据权利要求8所述的成形体，具有电绝缘性。

11.一种成形体，包括：使如权利要求1～6中任一项所述的硅氧烷聚合物或如权利要求7所述的硅氧烷聚合物组合物硬化而成的硬化物，以及被所述硬化物覆盖的基材。

12.根据权利要求11所述的成形体，其中所述成形体与所述基材的雾度值的差为1％以下，线膨胀系数为200ppm以下。

13.根据权利要求11所述的成形体，具有电绝缘性。

硅氧烷聚合物、硅氧烷聚合物组合物和成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在包含作为笼型倍半硅氧烷之一的双层(double decker)型倍半硅氧烷与链状硅氧烷的硅氧烷聚合物的侧链导入了笼型倍半硅氧烷的新颖硅氧烷聚合物、含有其的硅氧烷聚合物组合物及成形体。进而涉及一种作为制造该硅氧烷聚合物用的中间体的硅氧烷聚合物化合物。

背景技术

[0002] 通过将三烷氧基硅烷或三氯硅烷类水解、缩合而获得的笼型倍半硅氧烷或双层型倍半硅氧烷具有与包含Si-O键的二氧化硅的基本构成单元类似的刚直的无机骨架，且具有有机基键结于各硅原子而成的结构。另外，与硅原子键结的有机基(反应性基、非反应性基)可根据与各种高分子材料的亲和性提高或反应引起的树脂改质等目的进行选择，因此在有机-无机混合领域中成为合适的研究对象。

[0003] 在主链含有笼型倍半硅氧烷骨架的聚合物中，可大幅改善仅利用有机聚合物无法实现的耐热性、透明性、疏水性等，已知聚酰亚胺系(参照非专利文献1及2)、聚偶氮甲碱系(参照非专利文献3)、聚硅氧烷系(参照非专利文献4)等。

[0004] 在主链含有作为笼型倍半硅氧烷之一的双层型倍半硅氧烷骨架的聚合物中，已知聚酰亚胺系(参照非专利文献5及6)、聚硅氧烷系(参照专利文献1～5、非专利文献7～10)、聚苯并噁嗪系(参照非专利文献11)、聚氨基甲酸酯系(参照非专利文献12)等多种(参照非专利文献13及14)。尤其是在所述聚硅氧烷系中，通过向分子结构中导入交联性官能基与利用交联剂进行化学交联，开发了透明性、耐热性佳的成形体(参专利文献3～5)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开2010-120901号公报

[0008] 专利文献2:日本专利特开2006-22207号公报

[0009] 专利文献3:日本专利特开2008-280420号公报

[0010] 专利文献4:日本专利特开2010-116464号公报

[0011] 专利文献5:日本专利特开2010-116462号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:《化学快报(Chemistry Letters)》2014,43,1532-1534

[0014] 非专利文献2:《英国皇家化学会进展(RSC Advances)》2016,6,31751-31757

[0015] 非专利文献3:《美国化学学会大分子快报(ACS Macro Letters)》2018,7,641-645

[0016] 非专利文献4:《聚合物化学(Polymer Chemistry)》2015,6,7500-7504

[0017] 非专利文献5:《大分子(Macromolecules)》2007,40,5698-5705

[0018] 非专利文献6:《大分子(Macromolecules)》2008,41,3481-3487

[0019] 非专利文献7:《大分子(Macromolecules)》2009,42,3309-3315

[0020] 非专利文献8:《化学快报(Chemistry Letters)》2012,41,622-624

[0021] 非专利文献9:《聚合物(Polymer)》2017,127,8-14

[0022] 非专利文献10:《聚合物(Polymer)》2016,86,113-119

[0023] 非专利文献11:《大分子(Macromolecules)》2018,51,9602-9612

[0024] 非专利文献12:《聚合物化学(Polymer Chemistry)》2013,4,1491-1501

[0025] 非专利文献13:《当代有机化学(Current Organic Chemistry)》2017,21,2794-2813

[0026] 非专利文献14:《聚合物(Polymers)》2019,11,2098

发明内容

[0027] 发明所要解决的问题

[0028] 在基板使用耐热透明塑料膜的可挠性电子元件不仅形状的自由度增加,可扩大元件的设计范围,而且也一并具有元件制造工序中的耐热性,因此推进向要求薄型、轻量化的智能手机或平板计算机、有机电致发光(EL)显示器等新一代元件的搭载。不仅透明聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚醚酮,而且主链含有笼型倍半硅氧烷骨架的聚合物等正在进行猛烈的开发,但在透明性、耐热性、线膨胀系数、平滑性的提高等方面仍残存许多课题。

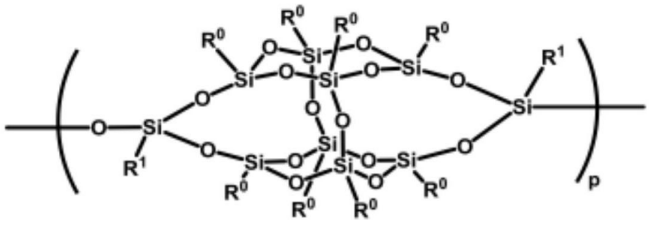
[0029] 例如非专利文献1～2报告了成功合成了主链含笼型倍半硅氧烷骨架的聚酰亚胺,显出优异的耐热性(T_{d5}＝483℃)、低线膨胀性(81.3ppm/K、室温～350℃),但360nm下透过率限于80％水平,稍微确认到黄色着色。非专利文献6报告了成功合成了主链含有作为笼型倍半硅氧烷之一的双层型倍半硅氧烷骨架的聚酰亚胺,也一并具有优异的耐热性(T_{d5}＝500℃)、低介电常数(1MHz:2.63、100KHz:2.65)或低吸水性(40～80℃:<1％),但观察到暗示电荷转移络合物存在的黄色着色。专利文献3～5中成功地合成了主链含双层型倍半硅氧烷骨架的硅氧烷聚合物,通过向分子结构中导入交联性官能基与并用分子间化学交联或交联剂,开发了无色、透明且耐热性(T_{d5}:467～540℃)佳的成形体,但除了分子间化学交联或与交联剂的反应需要时间,可挠性电子元件所要求的高透明性(雾度:<1％、总光线透过率:>90％)以外,在低线膨胀性(<200ppm)等方面仍残存许多技术课题。

[0030] 解决问题的技术手段

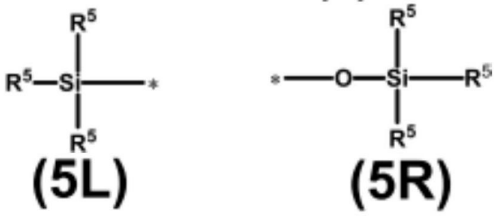
[0031] 本发明者们为了研制不需要化学交联且在主链含有具高透明性、低线膨胀性的双层型倍半硅氧烷骨架的硅氧烷聚合物,对其方案反复作了努力研究,结果相至通过在该种硅氧烷聚合物的侧链导入笼型倍半硅氧烷骨架可抑制分子运动性与强化分子间凝聚力。即,通过本发明可解决所述课题。

[0032] 本发明的实施方式包括以下的结构。

[0033] [1]一种硅氧烷聚合物,具有式(1)和式(4)所表示的重复单元,左右两末端为式(5L)和式(5R)所表示的末端基;

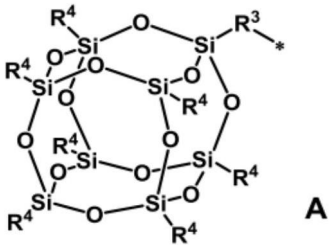
[0034] 





[0035] 式(5L)表示与式的左侧键结的末端基,(5R)表示与右侧键结的末端基;

[0036] A表示以下的结构;

[0037] 

[0038] R^0各自独立表示碳数6～20的芳基或碳数5～6的环烷基,所述碳数6～20的芳基和所述碳数5～6的环烷基中,任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代;

[0039] R^1各自独立表示氢原子、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基,所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中,任意氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代,所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中,任意氢原子可经氟原子取代,任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH=CH-或碳数5～20的亚环烷基取代,所述碳数1～40的烷基中,任意氢原子可独立地经氟原子取代,任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代;

[0040] R^2各自独立表示羟基、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基,所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中,任意氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代,所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中,任意氢原子可经氟原子取代,任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH=CH-或碳数5～20的亚环烷基取代,所述碳数1～40的烷基中,任意氢原子可独立地经氟原子取代,任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代;

[0041] R^3各自独立表示碳数1～40的亚烷基,所述碳数1～40的亚烷基中,任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代;

[0042] R^4各自独立表示碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基,所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中,任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代,所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中,任意的氢原子可经氟原子取代,任意的-CH_2-可独立地经-

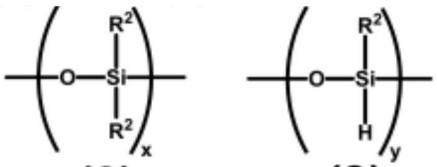
O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

[0043] R^5各自独立表示是为羟基、氢或碳数2～40的烯基的交联性官能基、碳数1～40的烷基、卤素、碳数1～15的酰基、碳数1～15的烷氧基、碳数1～15的肟、可具有取代基的氨基、可具有取代基的碳数1～15的酰胺、可具有取代基的氨基氧基，或者可具有取代基的碳数2～15的乙烯醇残基，具有取代基的氨基和氨基氧基中，取代基的碳数为1～15；

[0044] p表示1以上的实数，z表示正实数；

[0045] *表示键结位置。

[0046] [2]根据所述[1]项所述的硅氧烷聚合物，进而具有式(2)和/或式(3)所表示的重复单元；

[0047] 

(2) (3)

[0048] R^2表示与[1]项中的式(4)中的R^2相同的R^2；

[0049] x和y分别独立地表示正实数。

[0050] [3]根据所述[1]项所述的硅氧烷聚合物，具有式(2+4)和/或式(4+2)所表示的重复单元；

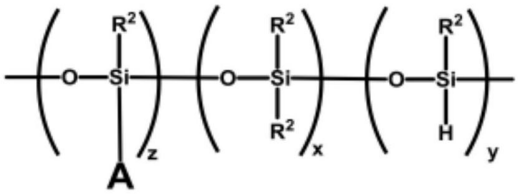
[0051] 

[0052] R^2表示与[1]项中的式(4)中的R^2相同的R^2；

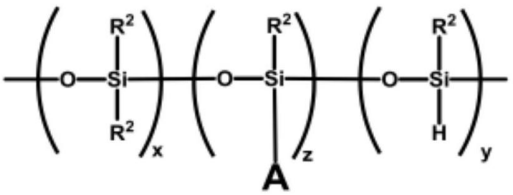
[0053] x和z分别独立地表示正实数。

[0054] [4]根据[1]或[3]项所述的硅氧烷聚合物，具有选自式(4+2+3)、(2+4+3)、(2+3+4)、(4+3+2)、(3+4+2)和(3+2+4)所表示的重复单元中的至少一个；

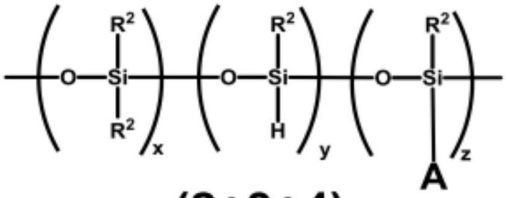
[0055]



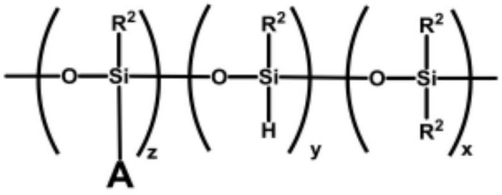
(4+2+3)



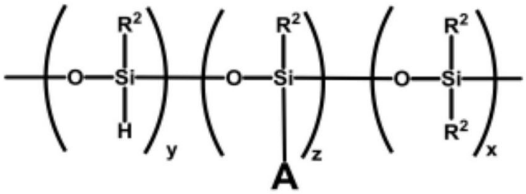
(2+4+3)



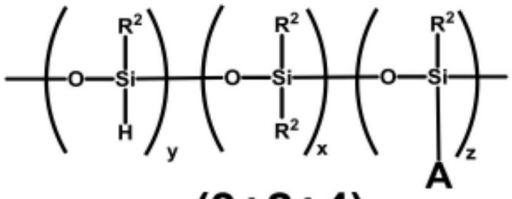
(2+3+4)



(4+3+2)



(3+4+2)



(3+2+4)

[0056] R^2表示与[1]项中的式(4)中的R^2相同的R^2；

[0057] x、y和z分别独立地表示正实数。

[0058] [5]根据所述[1]项～[4]项中任一项所述的硅氧烷聚合物，其中R^2分别独立地为甲基或苯基，R^4分别独立地为苯基、异丁基、环戊基、环己基、三氟丙基、九氟己基或五氟苯基。

[0059] [6]根据所述[1]项～[5]项中任一项所述的硅氧烷聚合物，其中重量平均分子量为2,000～10,000,000。

[0060] [7]一种硅氧烷聚合物组合物，含有根据所述[1]项～[6]项中任一项所述的硅氧烷聚合物和溶媒。

[0061] [8]一种成形体，是使根据所述[1]项～[6]项中任一项所述的硅氧烷聚合物或根据所述[7]项所述的硅氧烷聚合物组合物硬化而成。

[0062] [9]根据所述[8]项所述的成形体，其中雾度值为1％以下，热分解温度为350℃～450℃的范围内，线膨胀系数为200ppm以下。

[0063] [10]根据所述[8]项所述的成形体，具有电绝缘性。

[0064] [11]一种成形体，包括：使根据所述[1]项～[6]项中任一项所述的硅氧烷聚合物或根据所述[7]项所述的硅氧烷聚合物组合物硬化而成的硬化物、以及被所述硬化物覆盖的基材。

[0065] [12]根据所述[11]项所述的成形体，其中所述成形体与所述基材的雾度值的差为1％以下，线膨胀系数为200ppm以下。

[0066] [13]根据所述[11]项所述的成形体，具有电绝缘性。

[0067] 发明的效果

[0068] 通过本发明，可提供在主链含有倍半硅氧烷单元和链状硅氧烷单元、在侧链具有笼型倍半硅氧烷结构的硅氧烷聚合物和所述硅氧烷聚合物的制造方法。另外，通过在基材涂布将所述硅氧烷聚合物溶解于有机溶媒中而成的组合物，在进行煅烧后从基材剥离，可获得利用了侧链的笼型倍半硅氧烷的凝聚力(物理交联)的高透明、可挠性的热线膨胀系数低的膜。

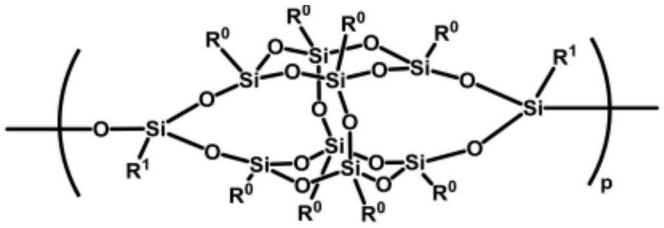
具体实施方式

[0069] 以下详细说明本发明的实施方式，但其是本发明的实施方式的一例(代表例)，本发明不受其内容的任何限定。另本发明的实施方式也可适宜组合。

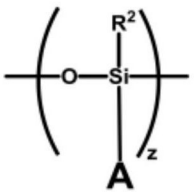
[0070] 再者，本说明书中使用的用语如以下那样定义。烷基和亚烷基在任意情况下均可为直链基，也可为分支的基。此情况在这些基中任意的氢经卤素或环式的基等取代的情况下、任意-CH_2-经-O-、-CH＝CH-、亚环烷基、亚环烯基、亚苯基等取代的情况下也相同。本发明中使用的“任意的”表示不仅位置且个数也为任意。而且，个数为多个时，也可分别经不同的基取代。例如，烷基中两个-CH_2-经-O-与-CH＝CH-取代的情况下，表示烷氧基烯基或烯氧基烷基。所述情况下的烷氧基、亚烯基、烯基和亚烷基中的任意的基均可为直链基，也可为分支的基。其中，记述为任意-CH_2-经-O-取代时，不会有连续多个-CH_2-经-O-取代。即，例如-CH_2-CH_2-不会被取代为-O-O-。

[0071] 本发明的一实施方式的硅氧烷聚合物具有式(1)和式(4)所表示的重复单元，且左右两末端为式(5L)和式(5R)所表示的末端基。再者，所谓“左右两末端”，是指利用结构式表示本发明的硅氧烷聚合物时的表现。

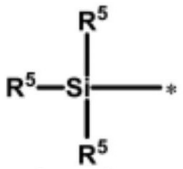
[0072]



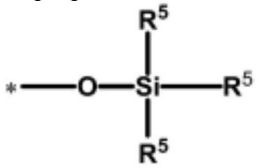
(1)



(4)

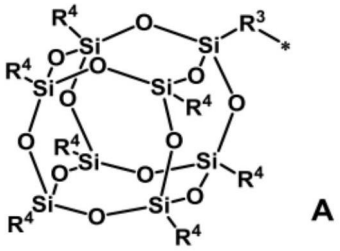


(5L)

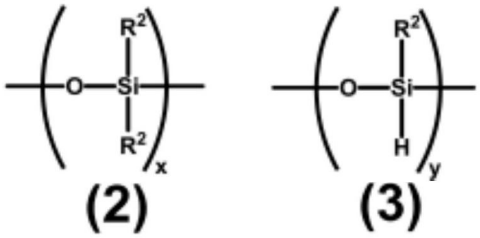


(5R)

[0073] 式(5L)表示与式的左侧键结的末端基，式(5R)表示与右侧键结的末端基，A表示以下的结构。

[0074] 

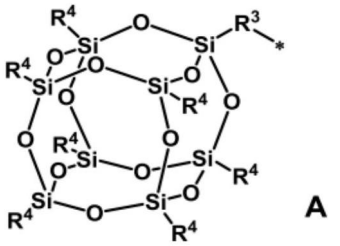
[0075] 本发明的硅氧烷聚合物可进而具有式(2)和/或式(3)所表示的重复单元。

[0076] 

[0077] 关于式中的符号,根据所述[1]项～[2]项所述,将在后面详细叙述。

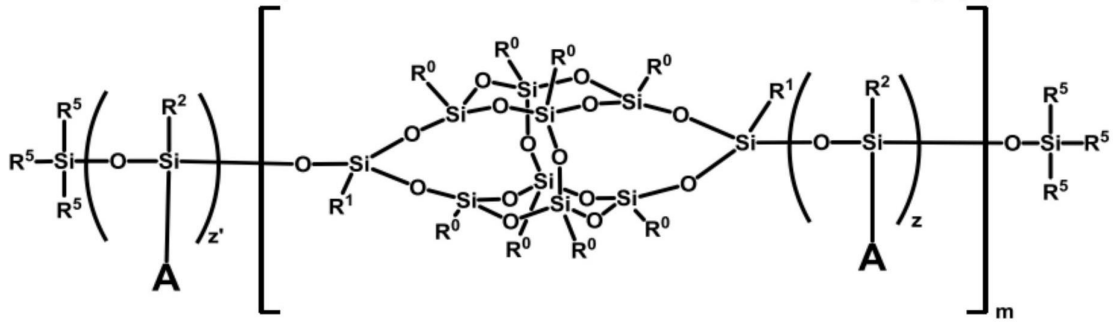
[0078] 本发明的硅氧烷聚合物具有式(1)和式(4)表示的重复单元,该结构成为“主链”。此主链可进而具有式(2)和/或式(3)表示的重复单元。主链的两末端键结有式(5L)和式(5R)表示的末端基。式(5L)表示与式的左侧键结的末端基,(5R)表示与右侧键结的末端基。这些中,式(4)中A作为“侧链”键结。

[0079] A所表示的侧链具有如以下那样的结构。

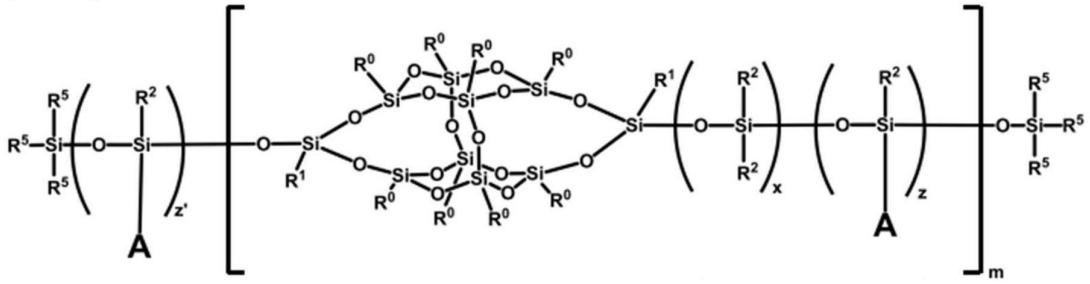
[0080] 

[0081] 1.硅氧烷聚合物的“主链”

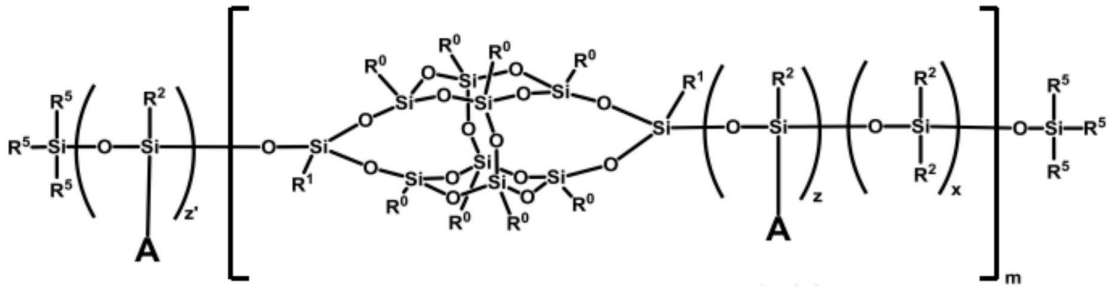
[0082] 着眼于本发明的硅氧烷聚合物的“主链”的结构而例示之。本发明的硅氧烷聚合物例如包含具有下式(主链1)、(主链2-1)～(主链2-8)、(主链3-1)～(主链3-12)、(主链4-1)～(主链4-48)和(主链5-1)～(主链5-36)表示的主链结构的硅氧烷聚合物。这些式中m表示1以上的实数,x'、y'和z'各自独立地具有与x、y和z相同的含义,这些以外的符号的含义依前述[1]～[2]项所述。



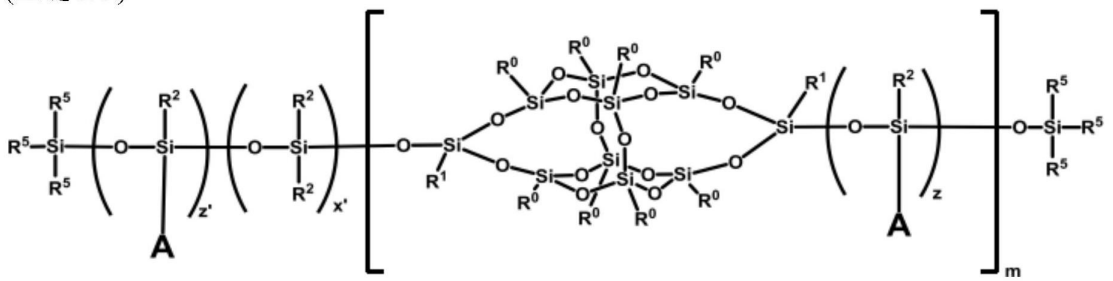
[0083] (主链 1)



(主链 2-1)

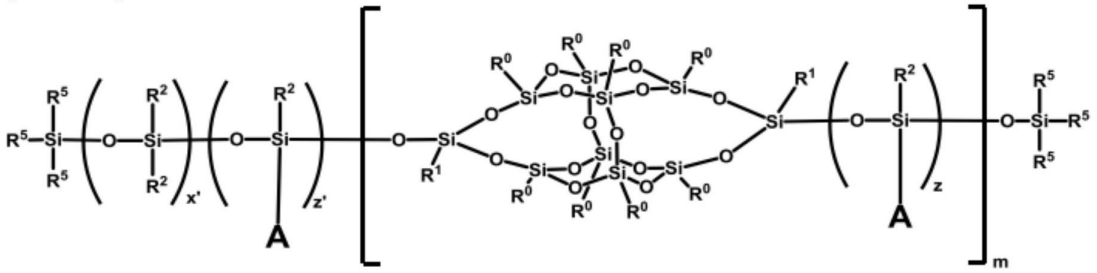


(主链 2-2)

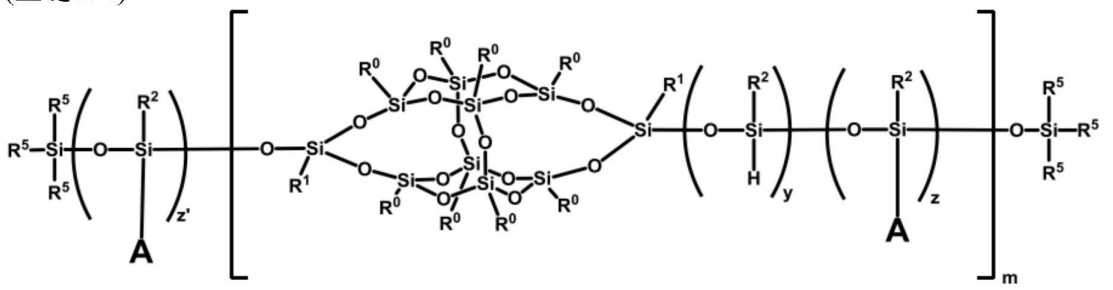


(主链 2-3)

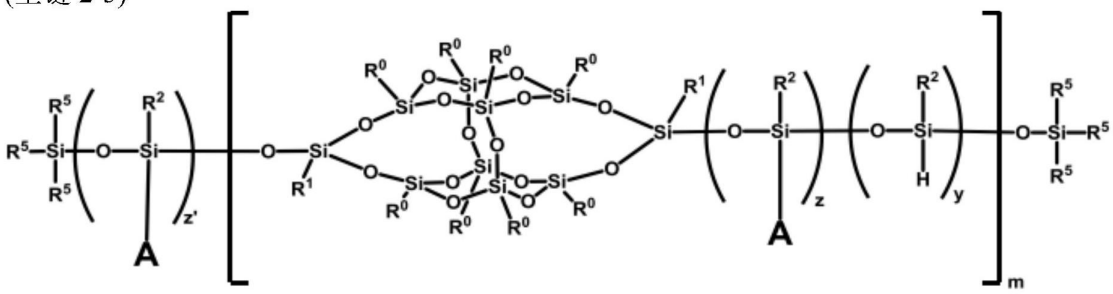
[0084]



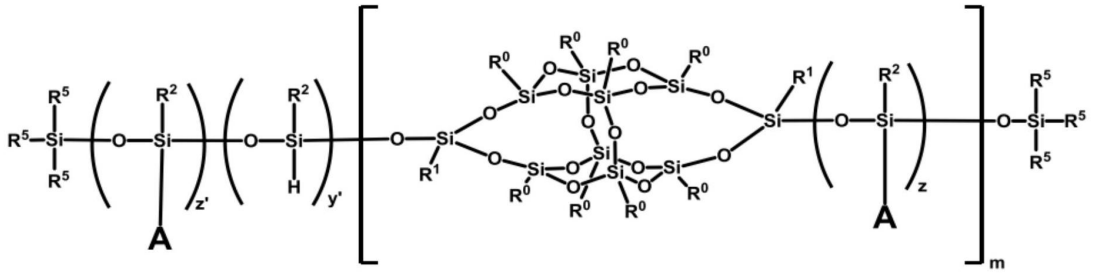
(主链 2-4)



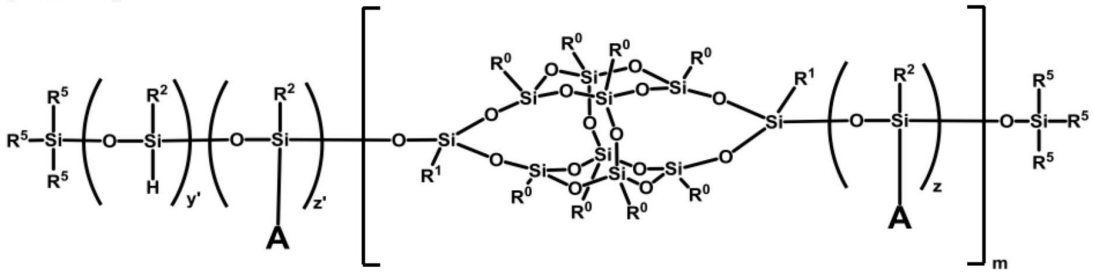
(主链 2-5)



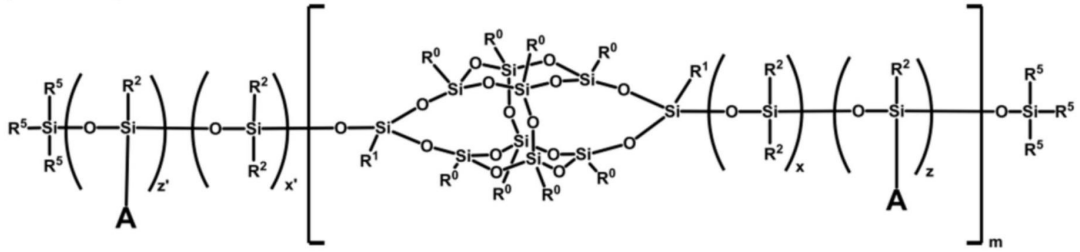
(主链 2-6)



(主链 2-7)

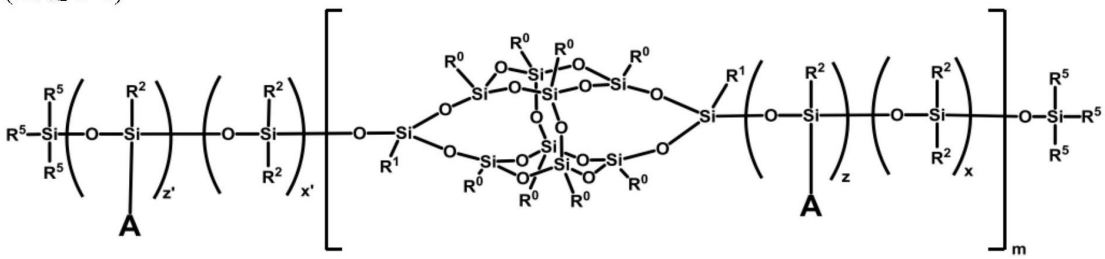


(主链 2-8)

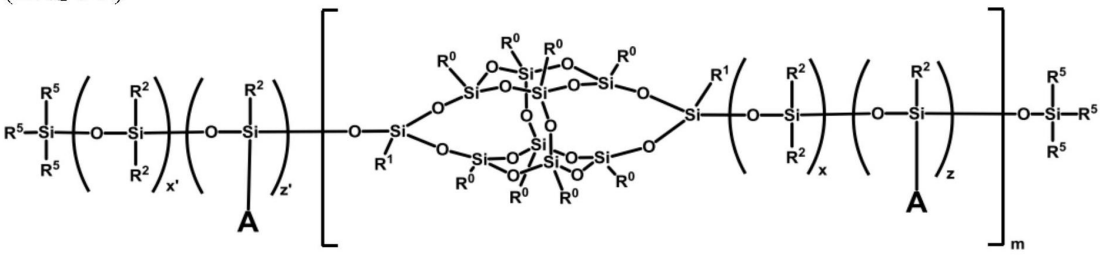


[0085]

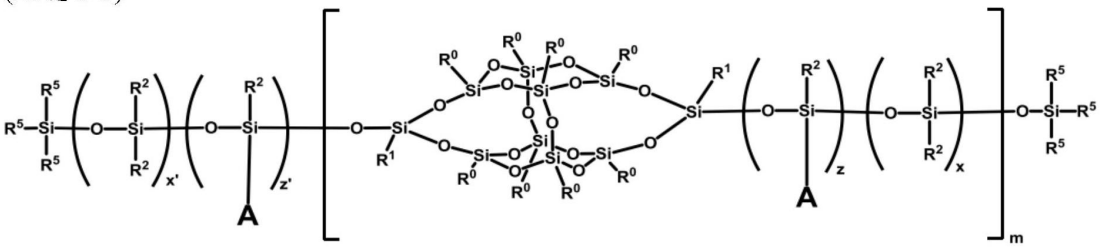
(主链 3-1)



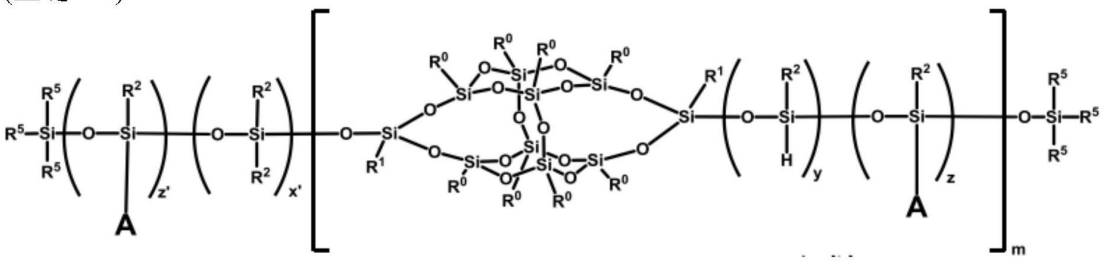
(主链 3-2)



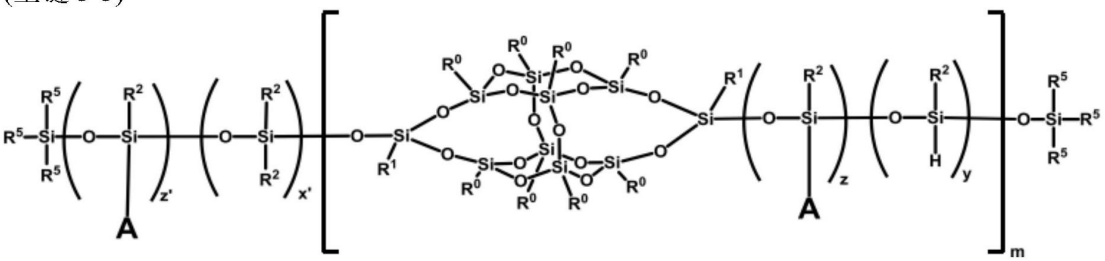
(主链 3-3)



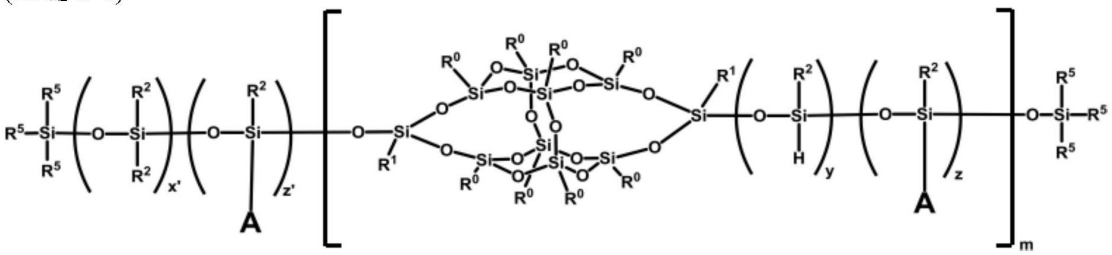
(主链 3-4)



(主链 3-5)

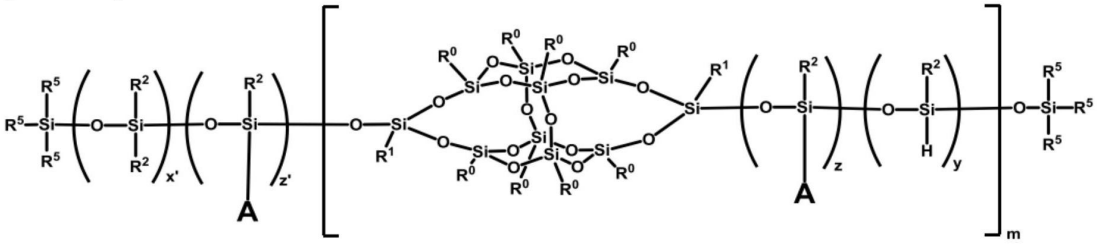


(主链 3-6)

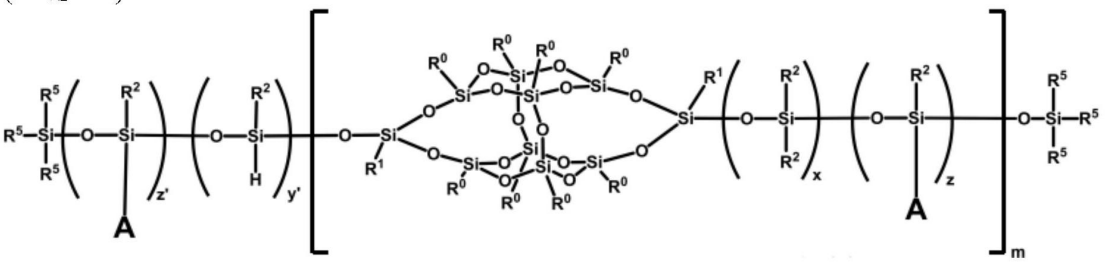


[0086]

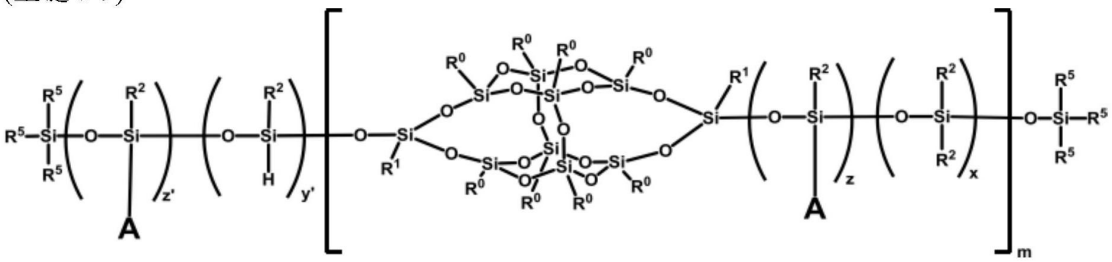
(主链 3-7)



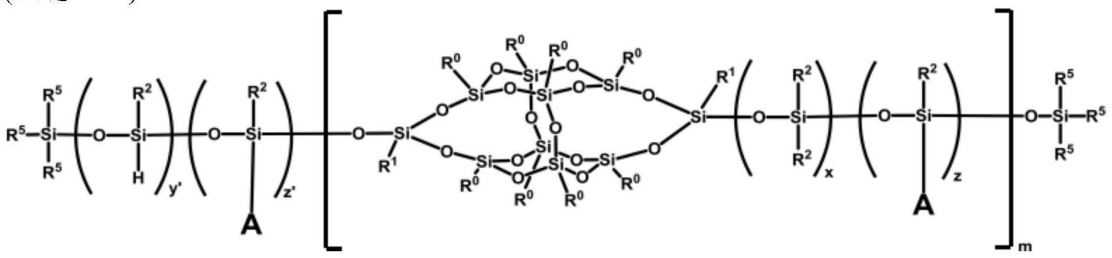
(主链 3-8)



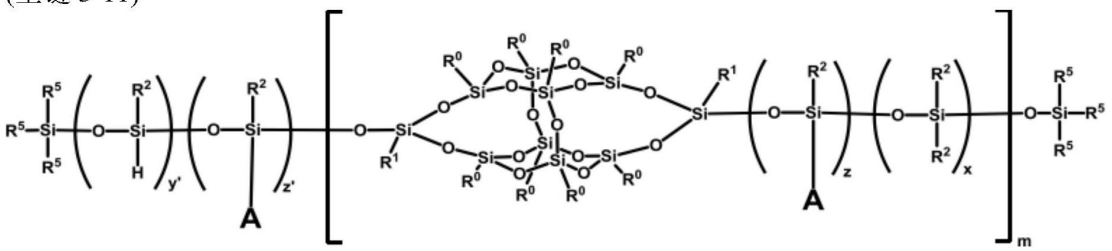
(主链 3-9)



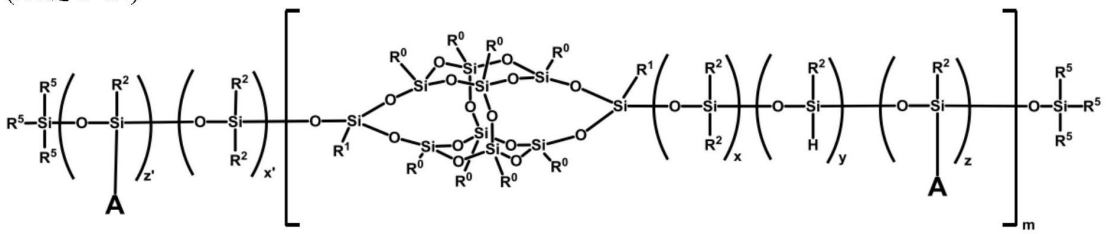
(主链 3-10)



(主链 3-11)

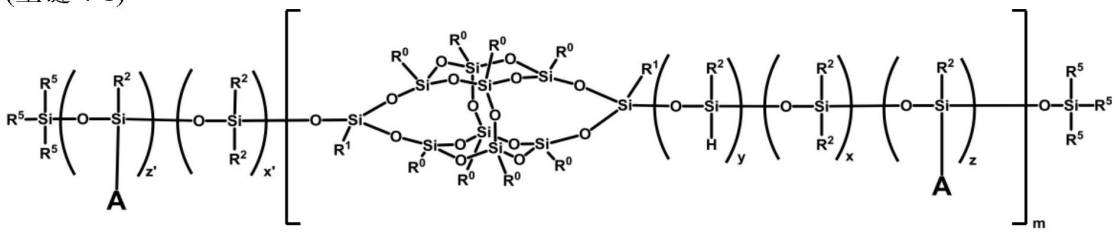


(主链 3-12)

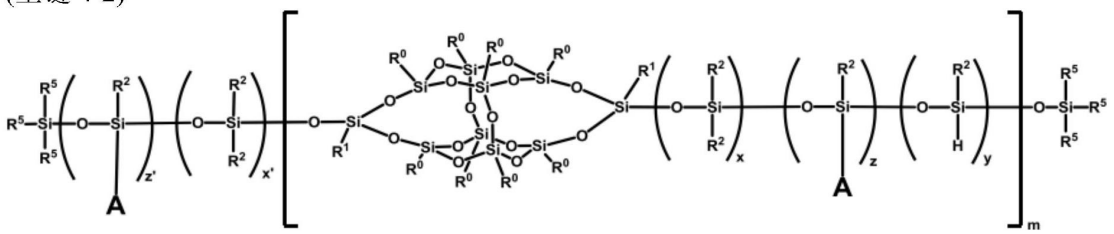


[0087]

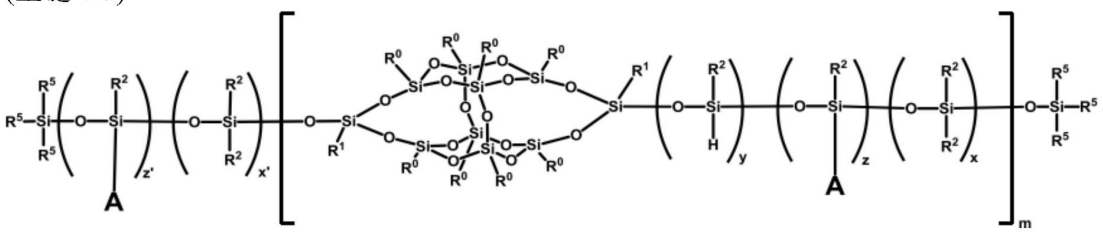
(主链 4-1)



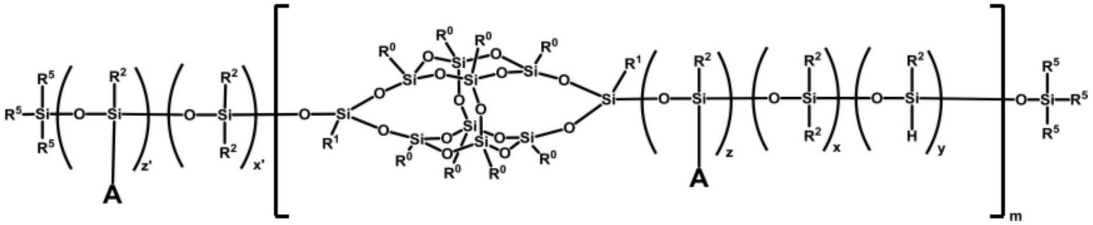
(主链 4-2)



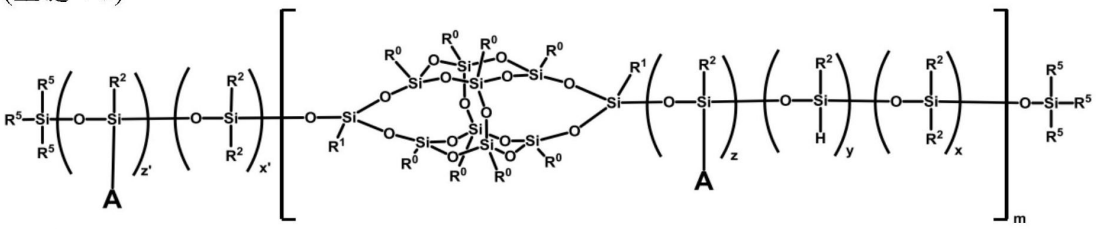
(主链 4-3)



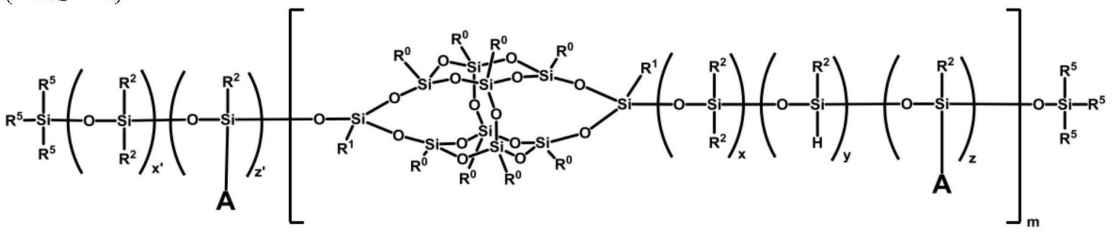
(主链 4-4)



(主链 4-5)

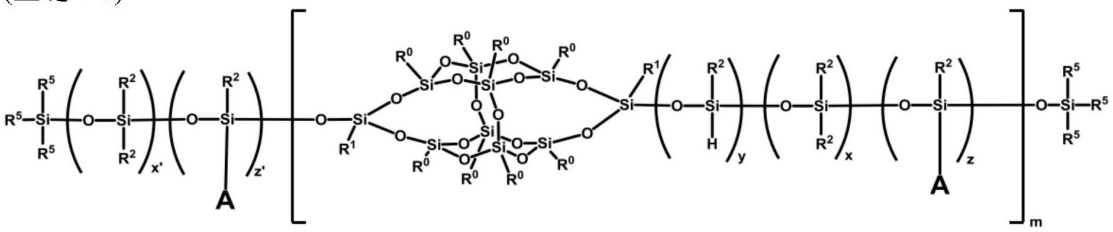


(主链 4-6)

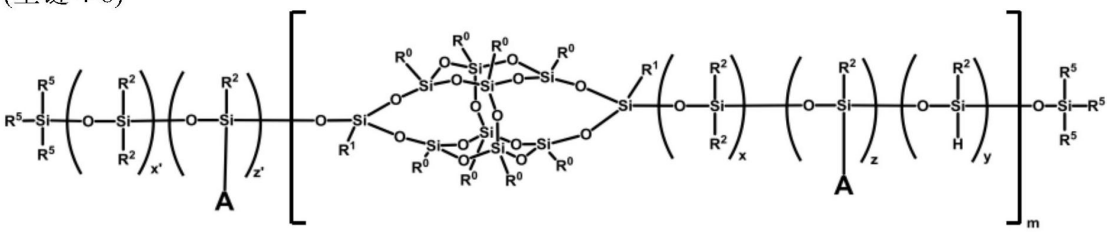


(主链 4-7)

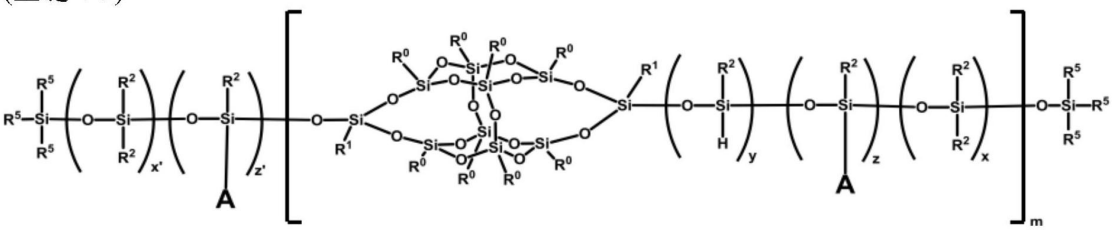
[0088]



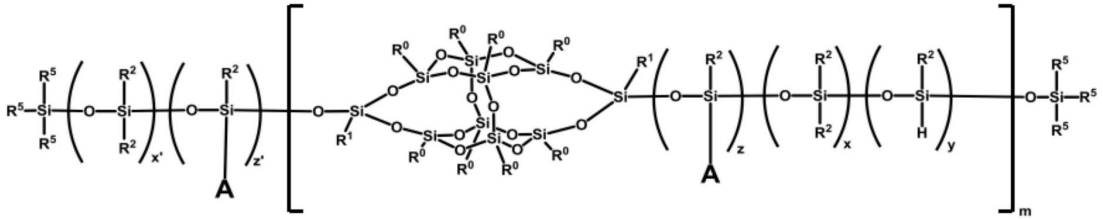
(主链 4-8)



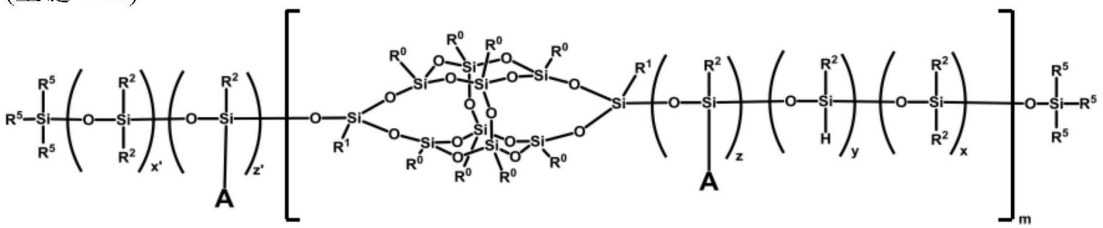
(主链 4-9)



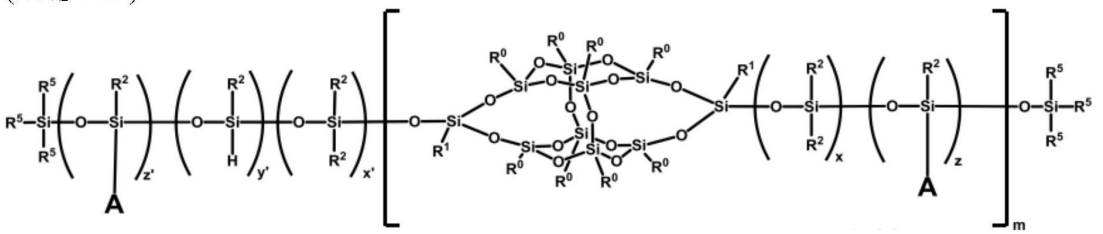
(主链 4-10)



(主链 4-11)

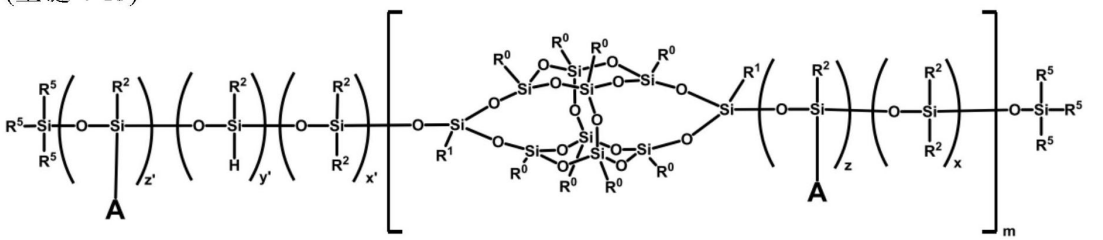


(主链 4-12)

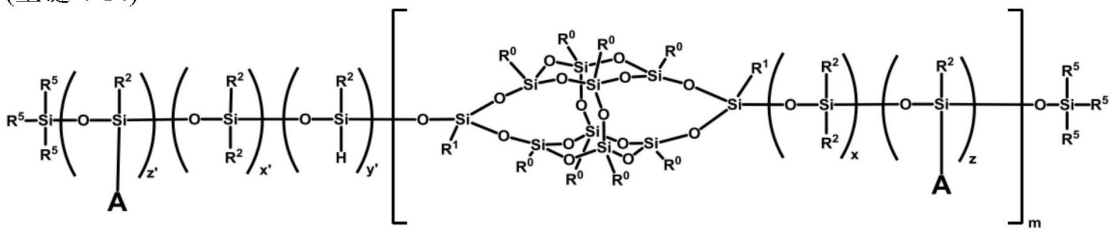


(主链 4-13)

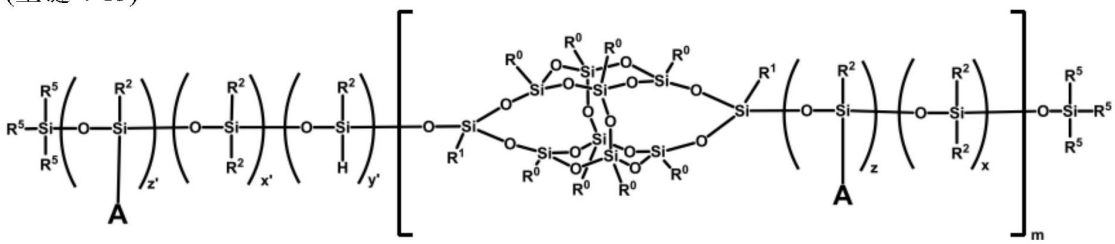
[0089]



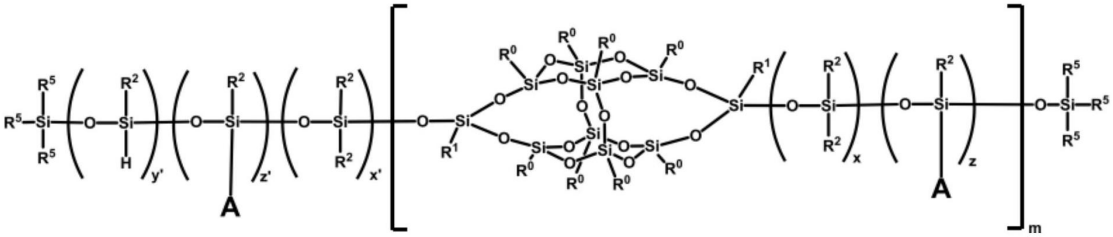
(主链 4-14)



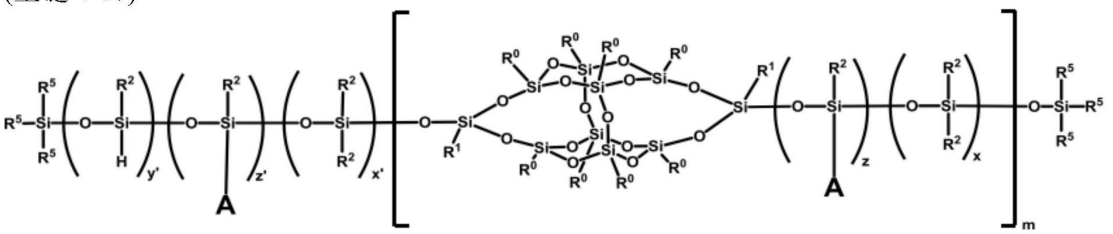
(主链 4-15)



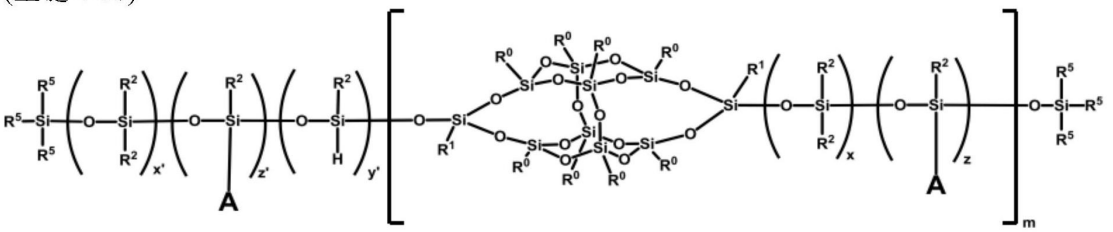
(主链 4-16)



(主链 4-17)

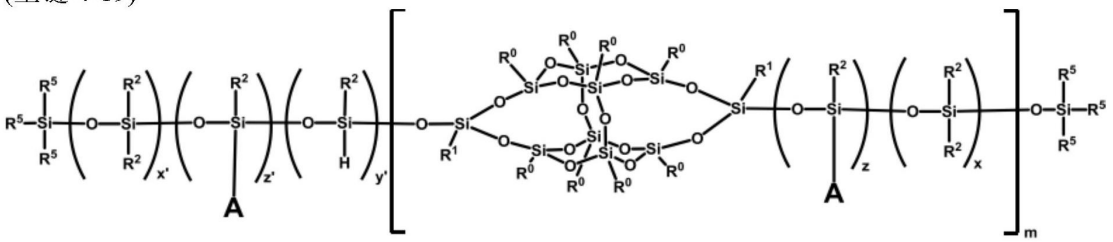


(主链 4-18)

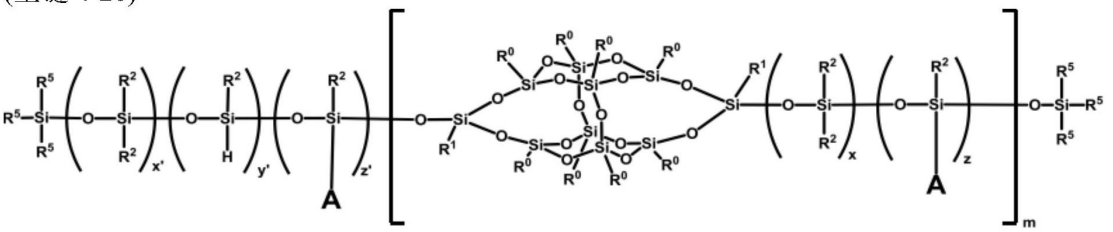


(主链 4-19)

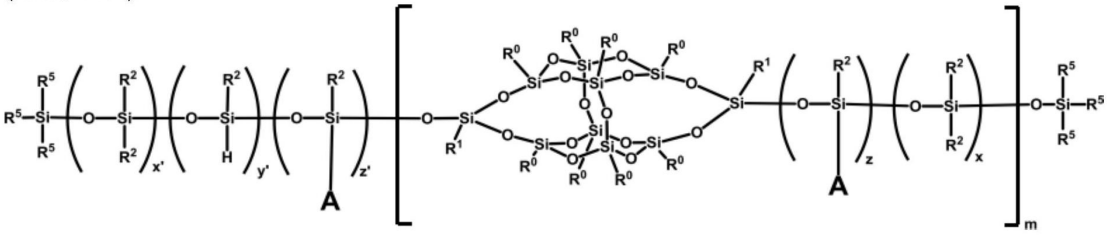
[0090]



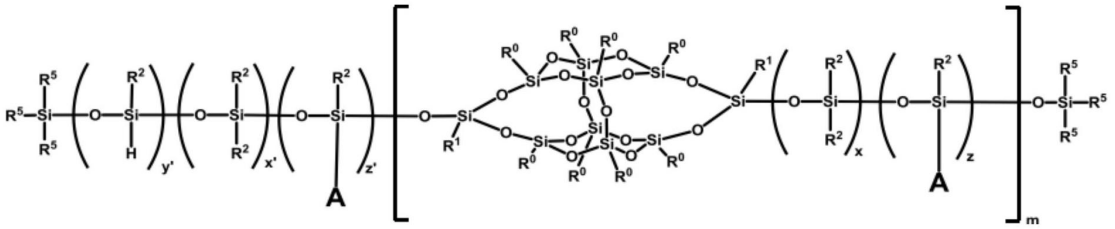
(主链 4-20)



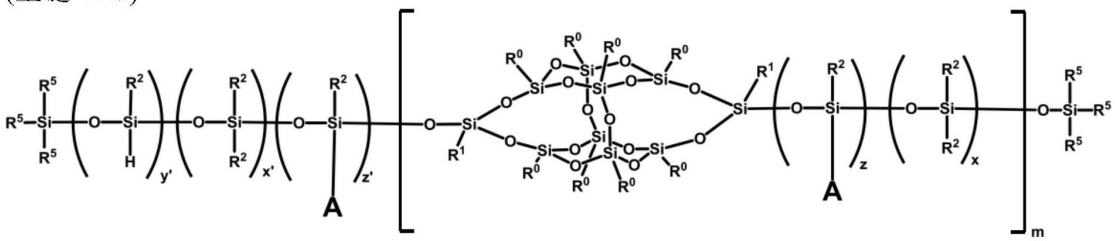
(主链 4-21)



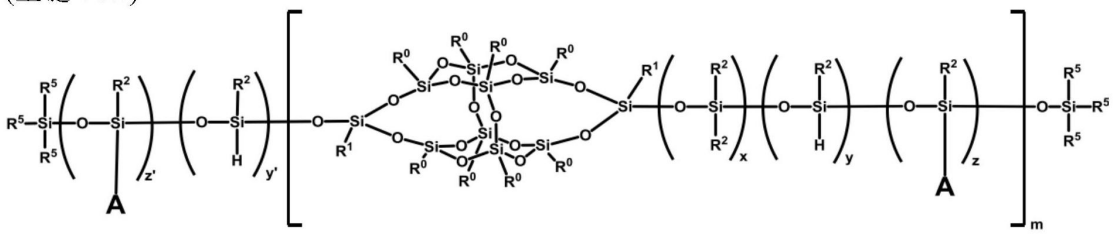
(主链 4-22)



(主链 4-23)

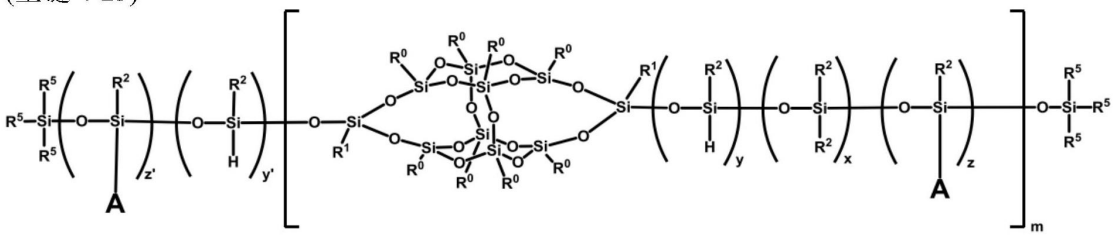


(主链 4-24)

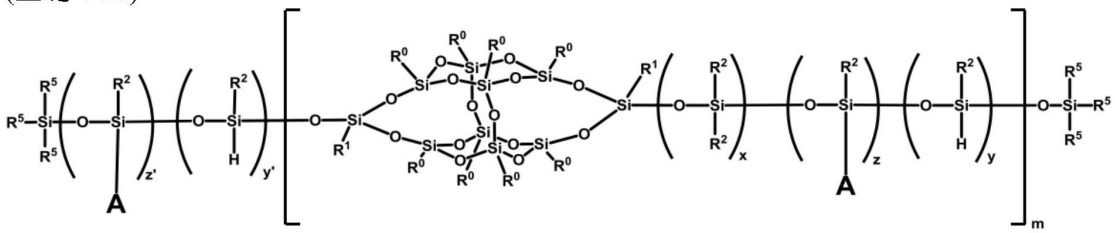


(主链 4-25)

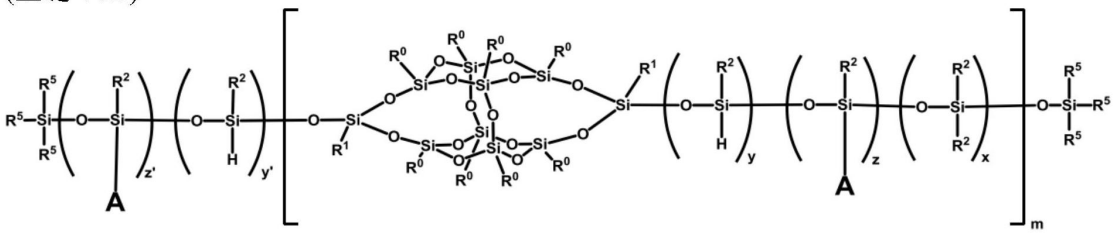
[0091]



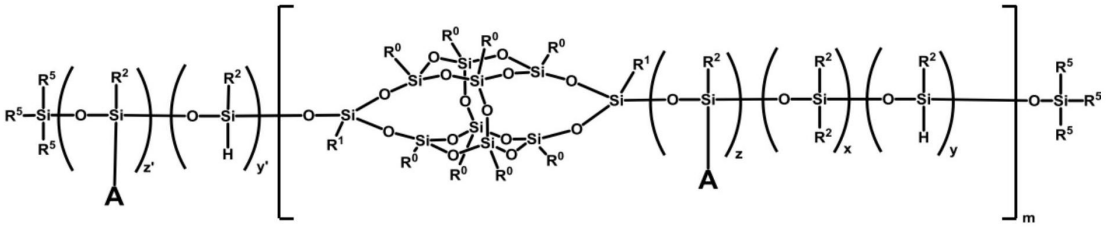
(主链 4-26)



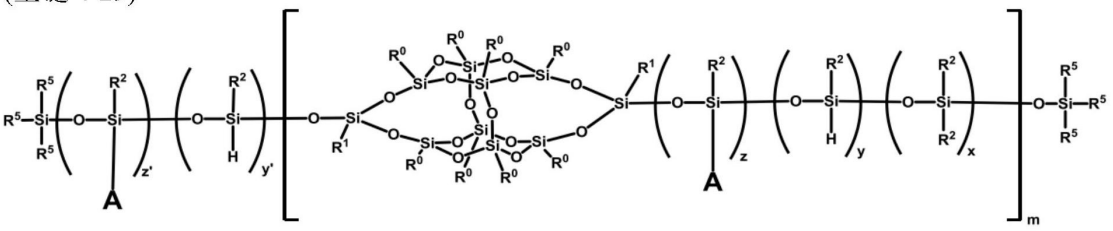
(主链 4-27)



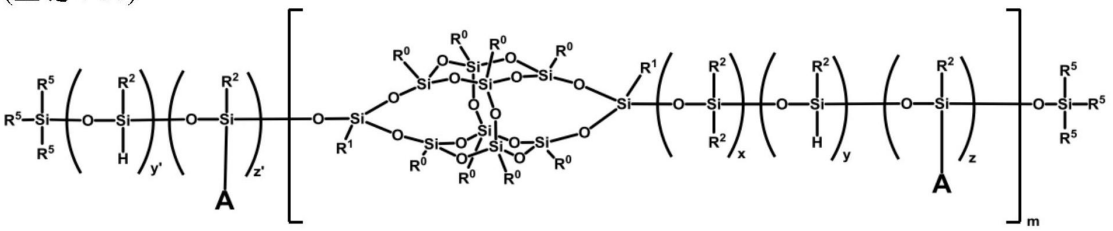
(主链 4-28)



(主链 4-29)

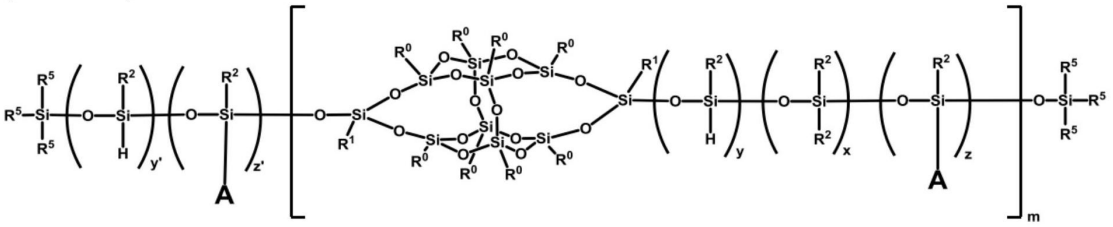


(主链 4-30)

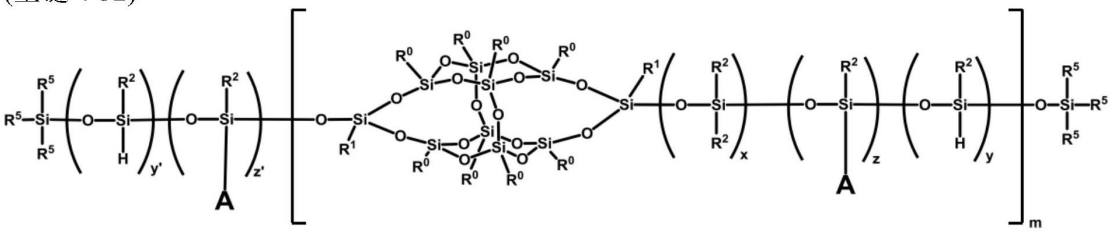


(主链 4-31)

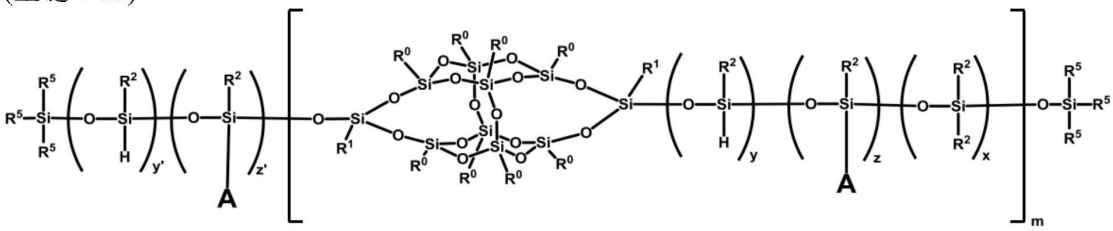
[0092]



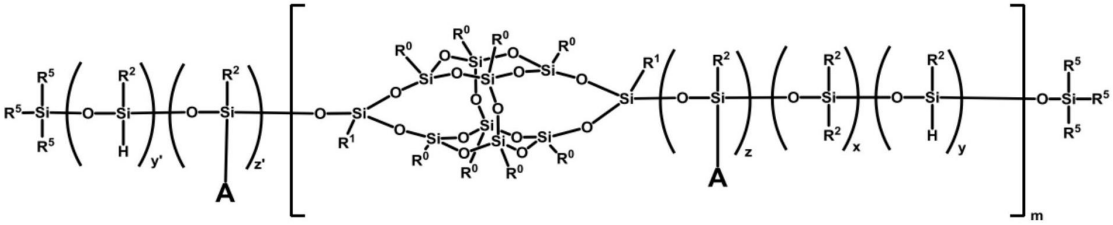
(主链 4-32)



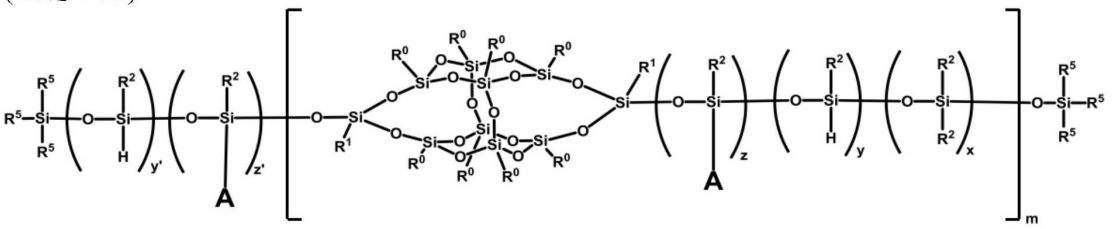
(主链 4-33)



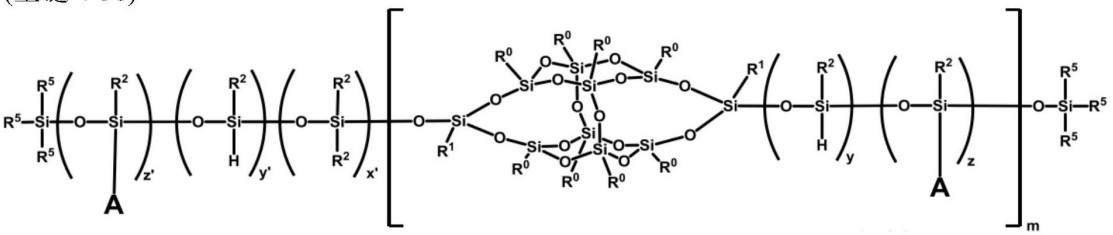
(主链 4-34)



(主链 4-35)

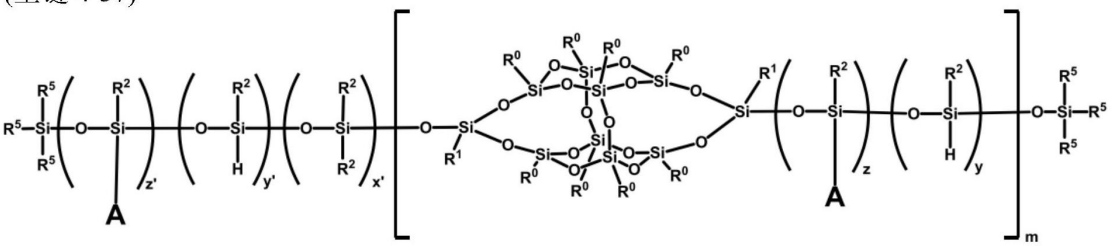


(主链 4-36)

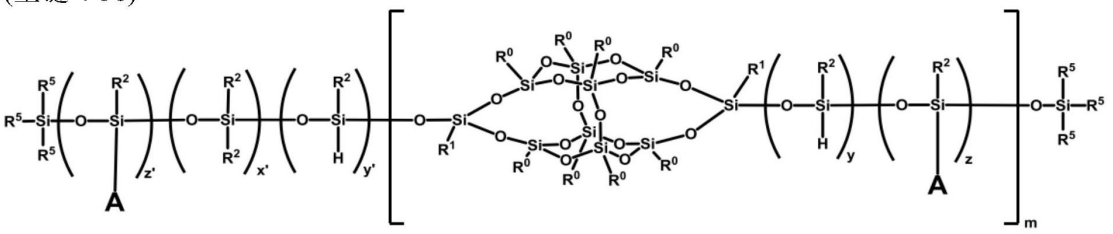


(主链 4-37)

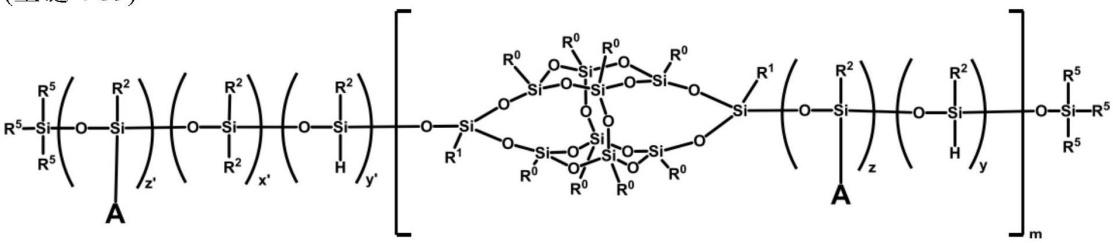
[0093]



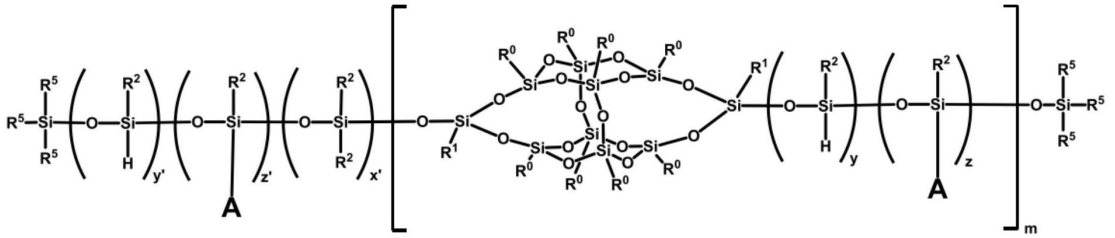
(主链 4-38)



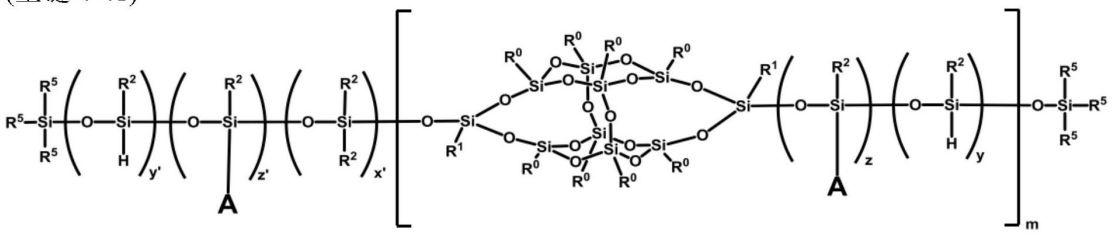
(主链 4-39)



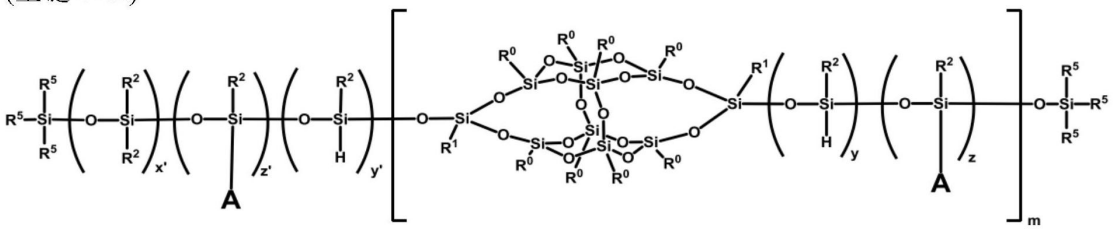
(主链 4-40)



(主链 4-41)

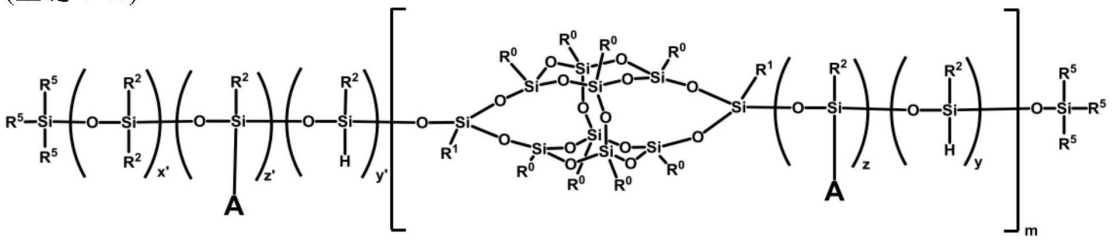


(主链 4-42)

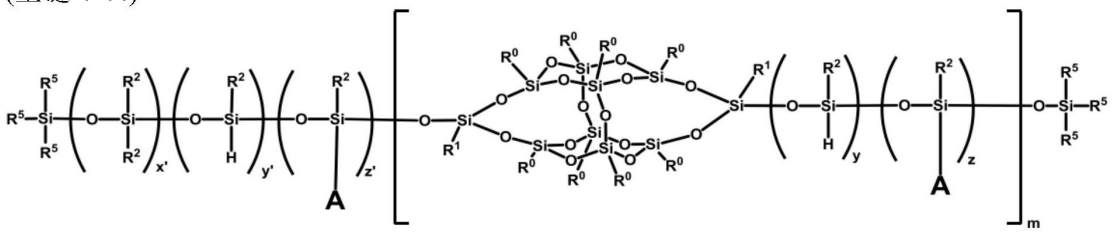


(主链 4-43)

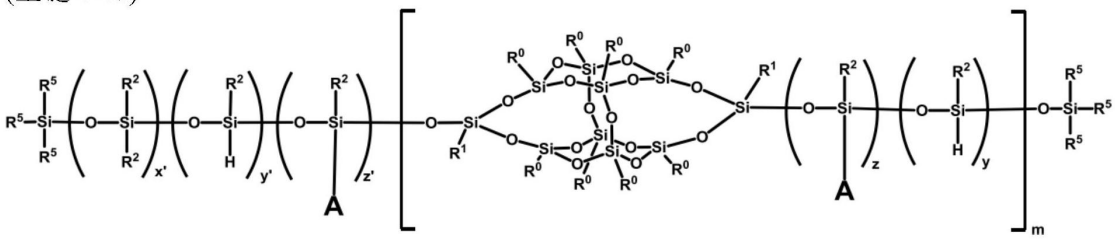
[0094]



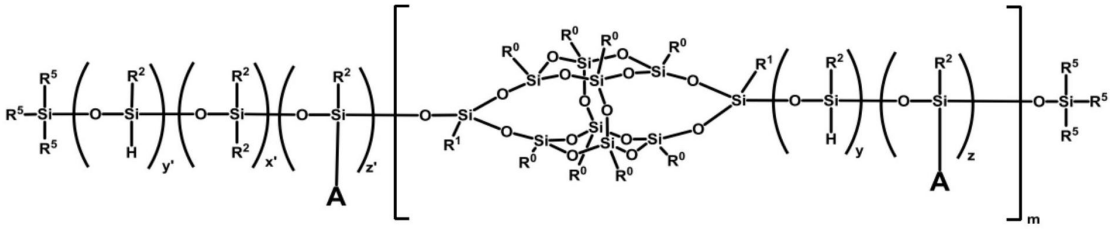
(主链 4-44)



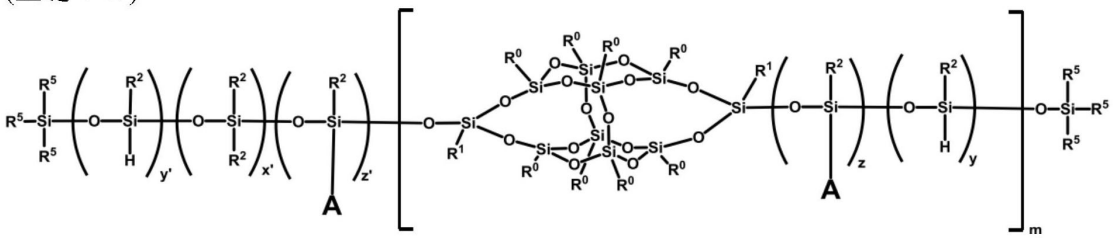
(主链 4-45)



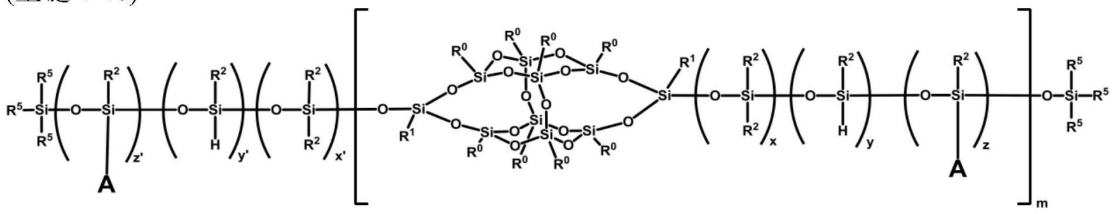
(主链 4-46)



(主链 4-47)

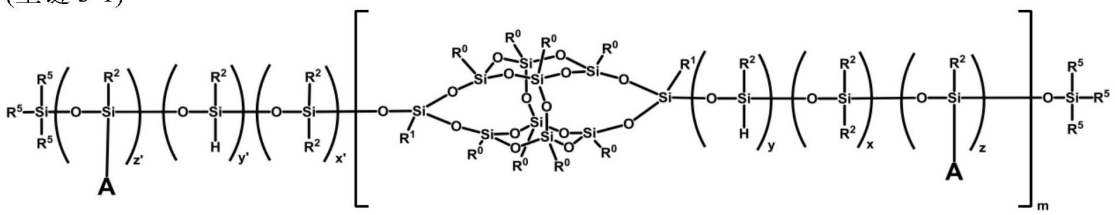


(主链 4-48)

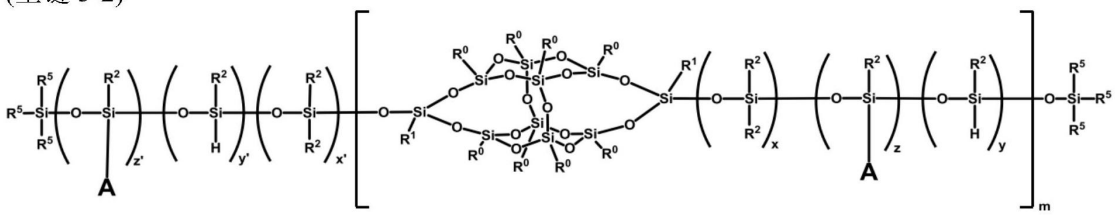


(主链 5-1)

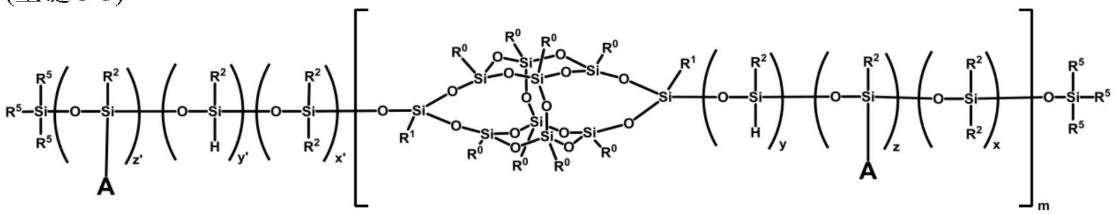
[0095]



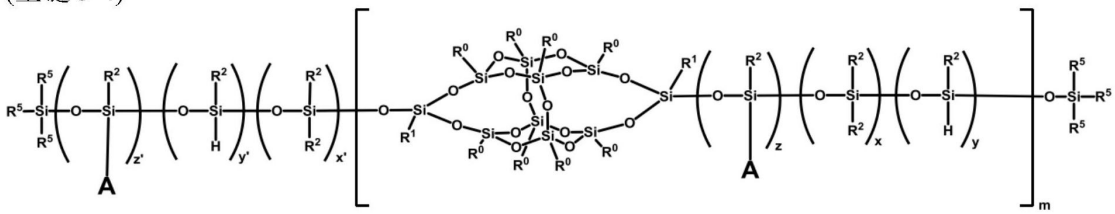
(主链 5-2)



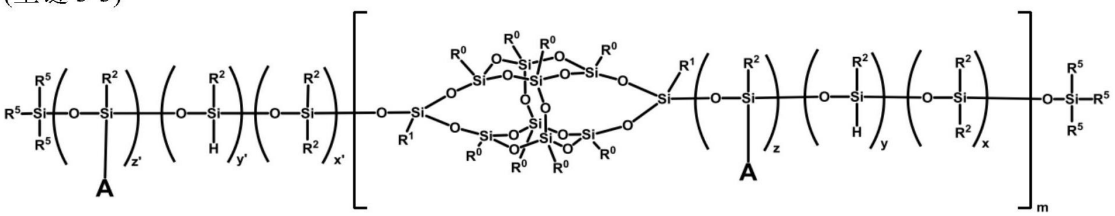
(主链 5-3)



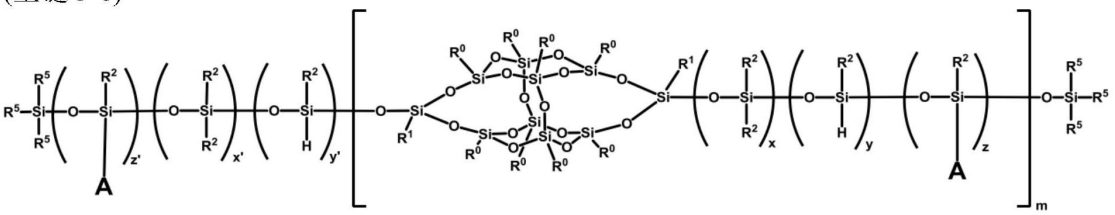
(主链 5-4)



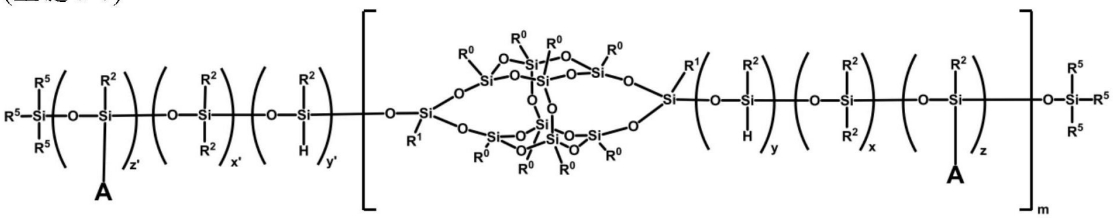
(主链 5-5)



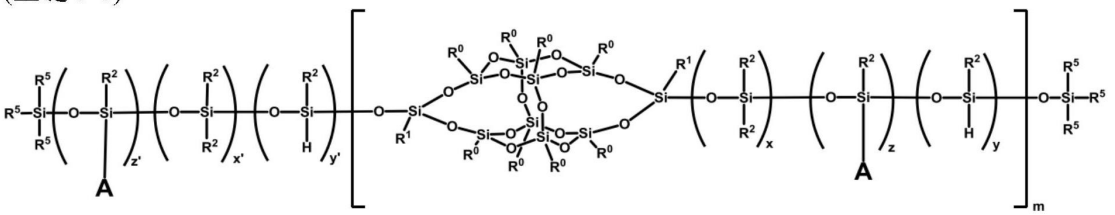
(主链 5-6)



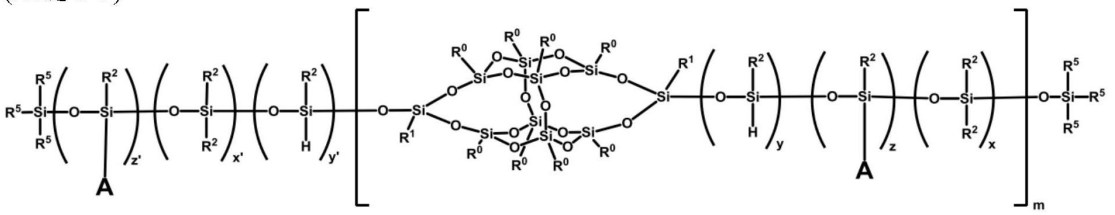
(主链 5-7)



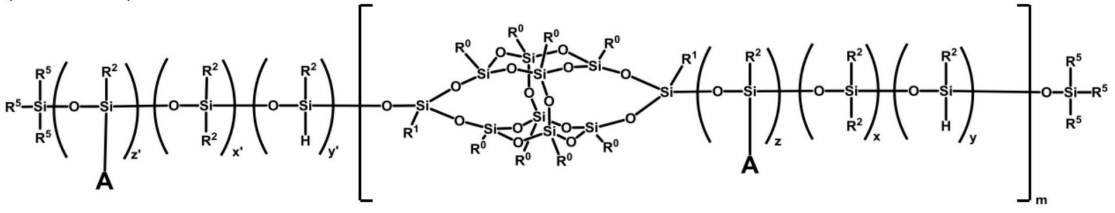
[0096] (主链 5-8)



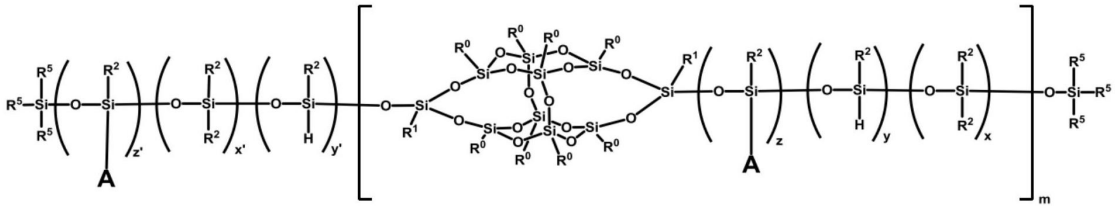
(主链 5-9)



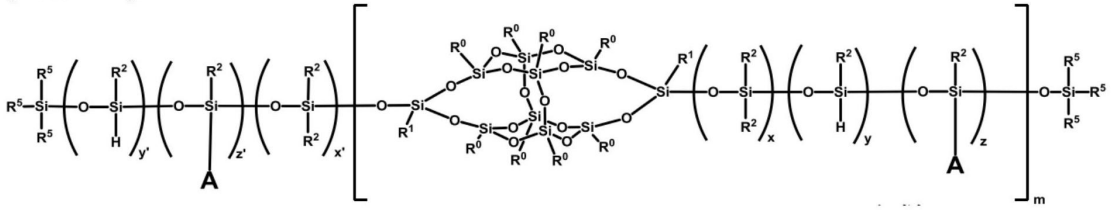
(主链 5-10)



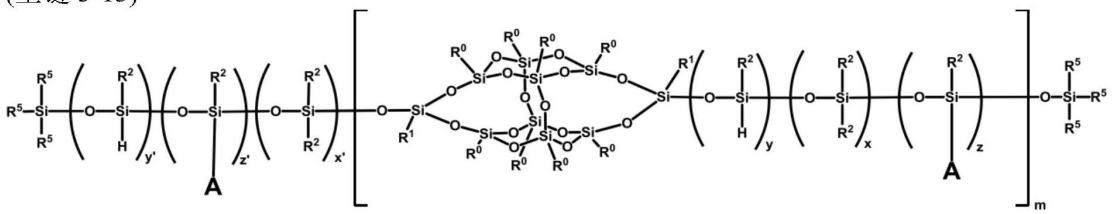
(主链 5-11)



(主链 5-12)

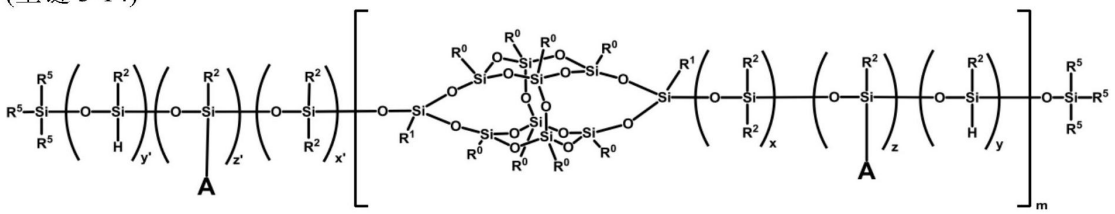


(主链 5-13)

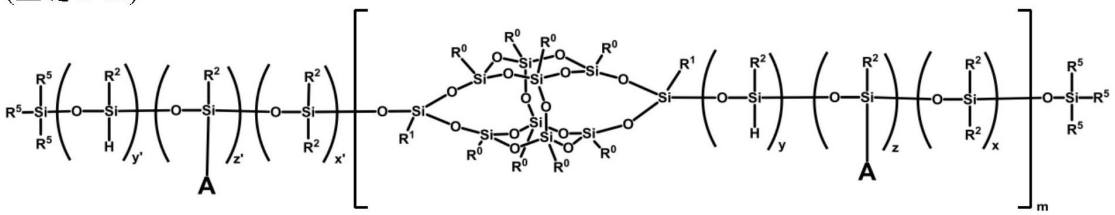


(主链 5-14)

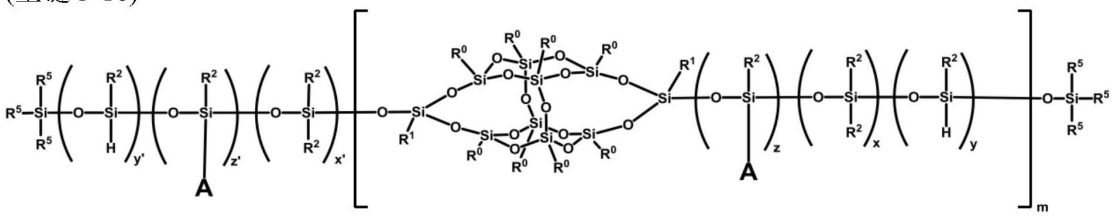
[0097]



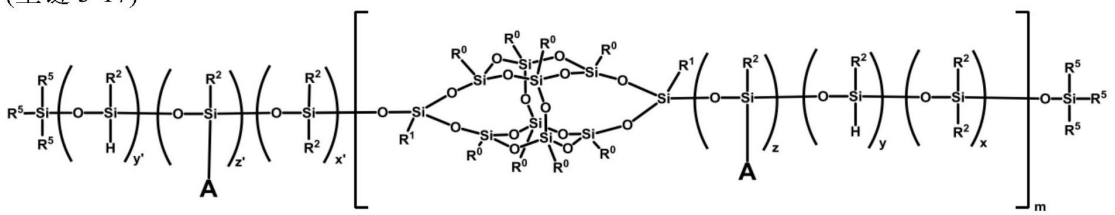
(主链 5-15)



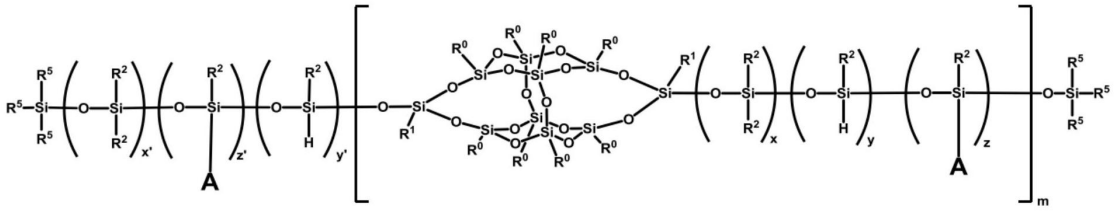
(主链 5-16)



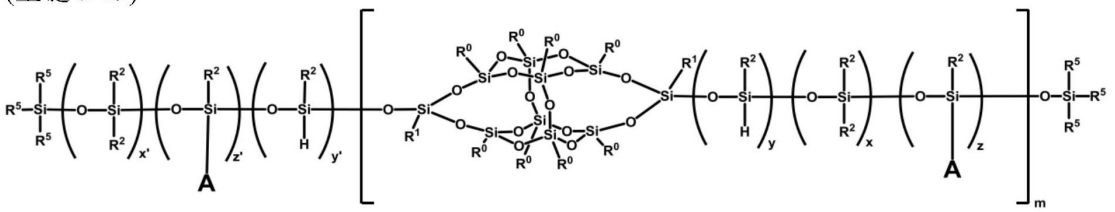
(主链 5-17)



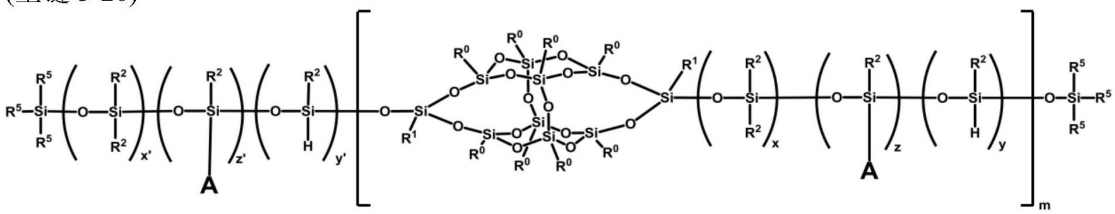
(主链 5-18)



(主链 5-19)

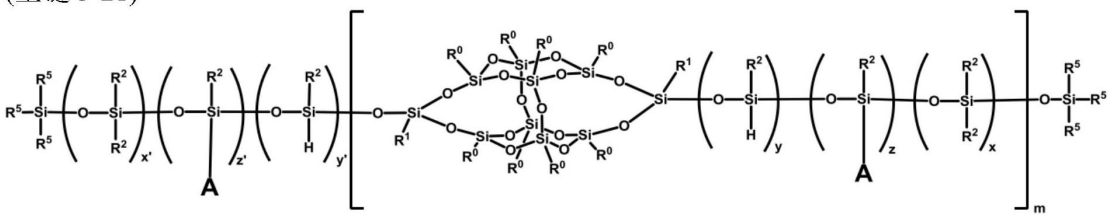


(主链 5-20)

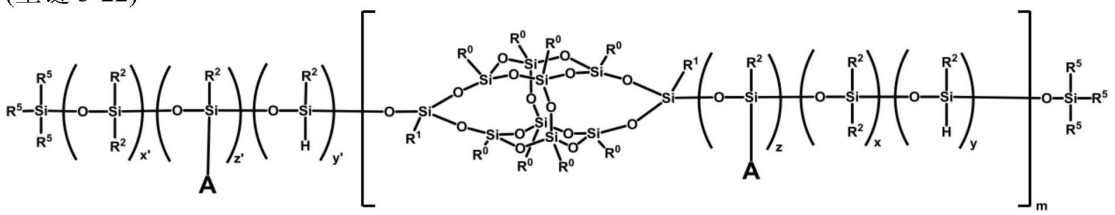


(主链 5-21)

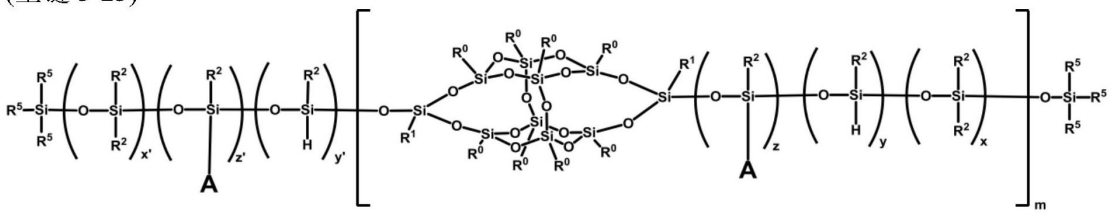
[0098]



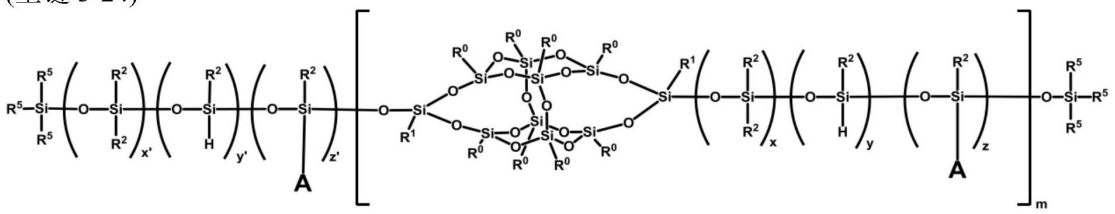
(主链 5-22)



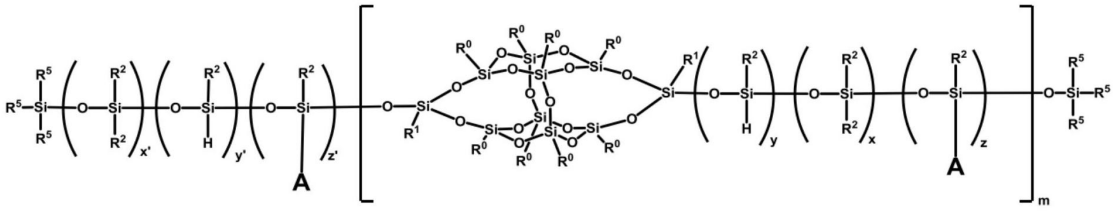
(主链 5-23)



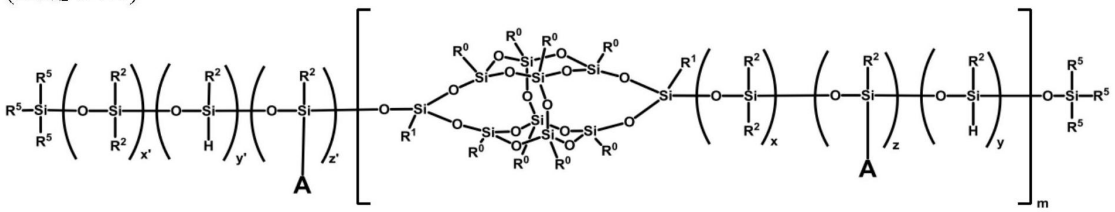
(主链 5-24)



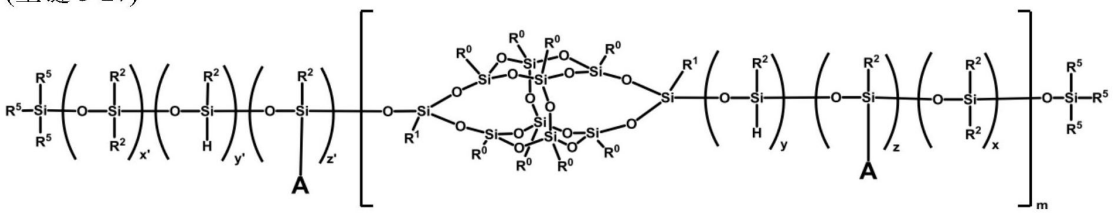
(主链 5-25)



(主链 5-26)

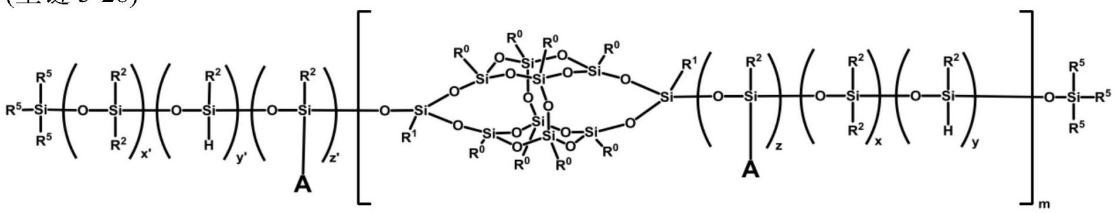


(主链 5-27)

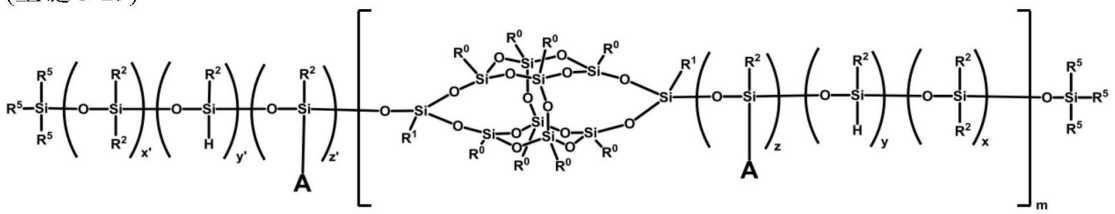


(主链 5-28)

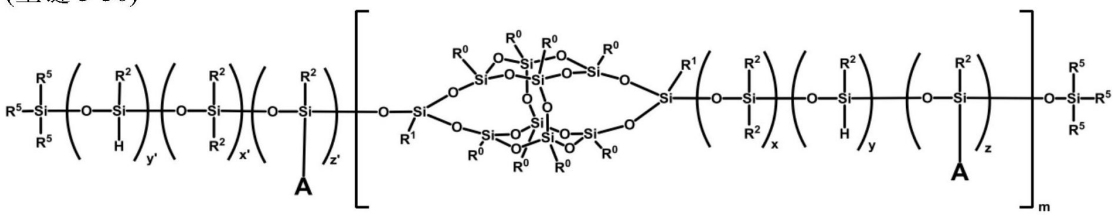
[0099]



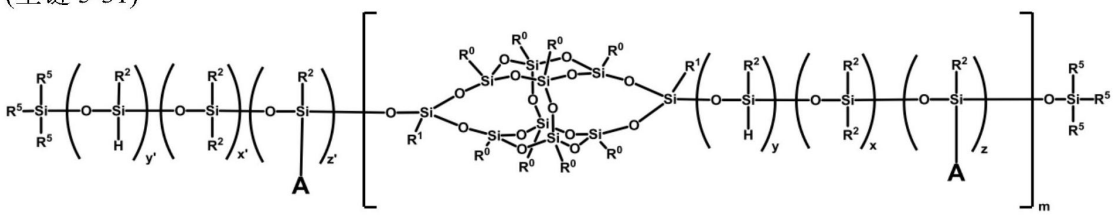
(主链 5-29)



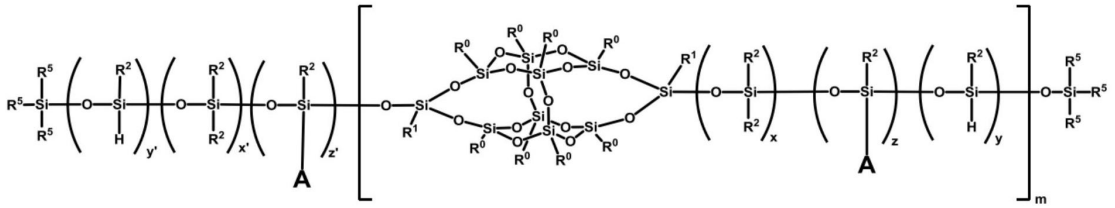
(主链 5-30)



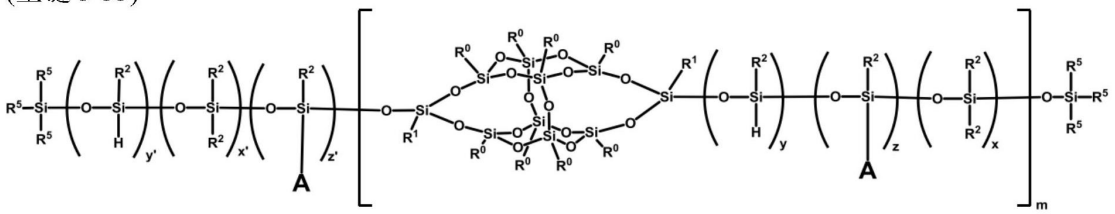
(主链 5-31)



(主链 5-32)

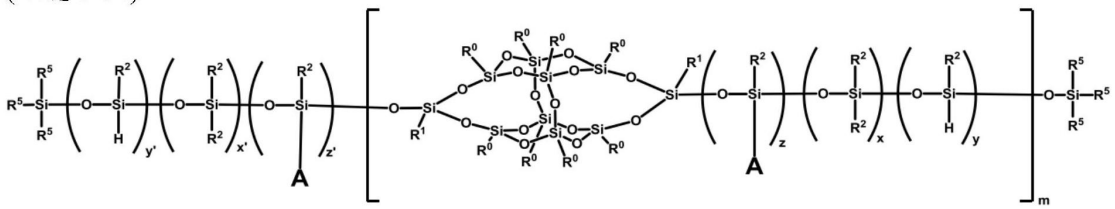


(主链 5-33)

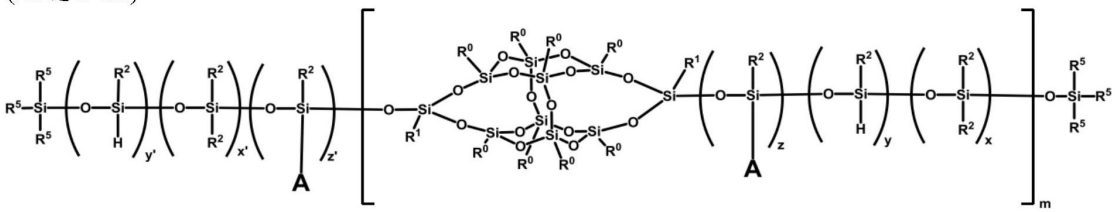


(主链 5-34)

[0100]



(主链 5-35)

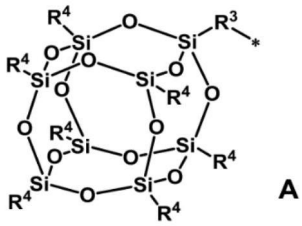


(主链 5-36)

[0101] 2.硅氧烷聚合物的“侧链”

[0102] 本发明中将A所表示的部分结构称为“侧链”。关于侧链A中的R^4和R^3,根据所述[1]项所述。

[0103]

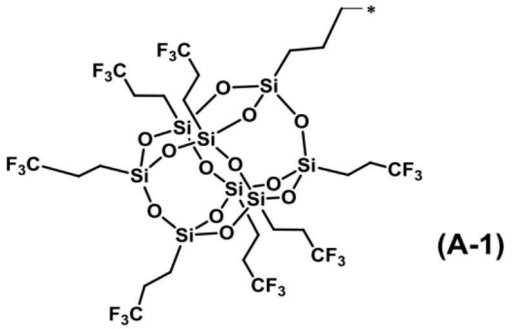


A

[0104] A表示的侧链具体而言包含下述例示的结构(A-1)～结构(A-8)的侧链。

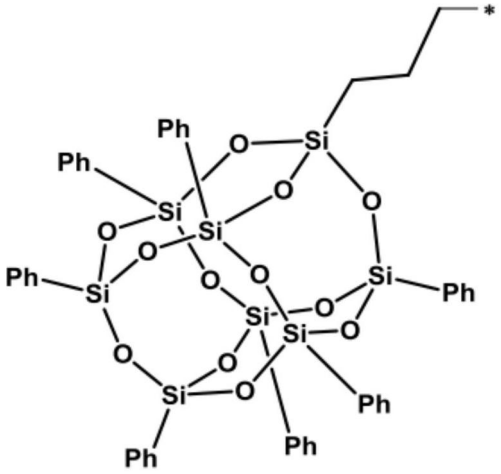
[0105] A中,R^3为$-CH_2CH_2CH_2-$、R^4为$-CH_2CH_2CF_3$的结构(A-1)。

[0106]



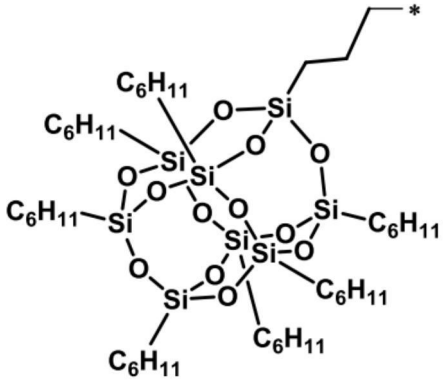
(A-1)

[0107] A中,R^3为$-CH_2CH_2CH_2-$、R^4为苯基的结构(A-2)。

[0108] 

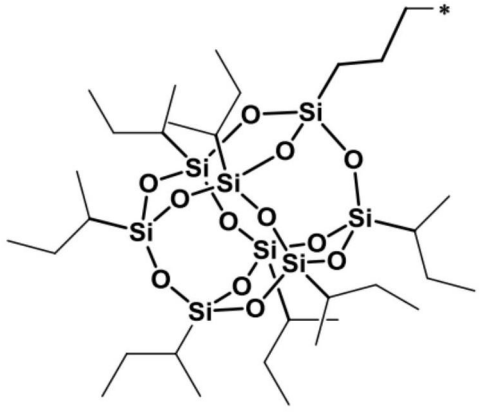
(A-2)

[0109] A中，R^3为$-CH_2CH_2CH_2-$、R^4为环己基的结构(A-3)。

[0110] 

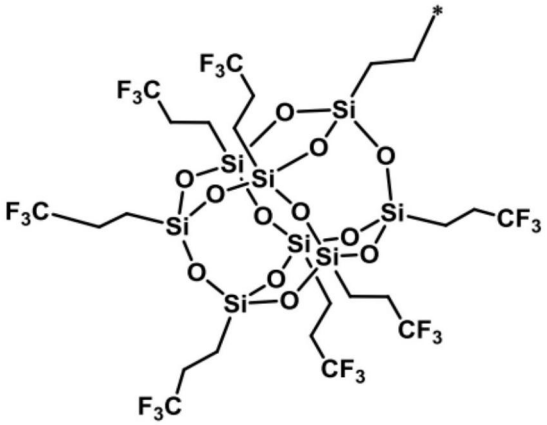
(A-3)

[0111] A中，R^3为$-CH_2CH_2CH_2-$、R^4为异丁基的结构(A-4)。

[0112] 

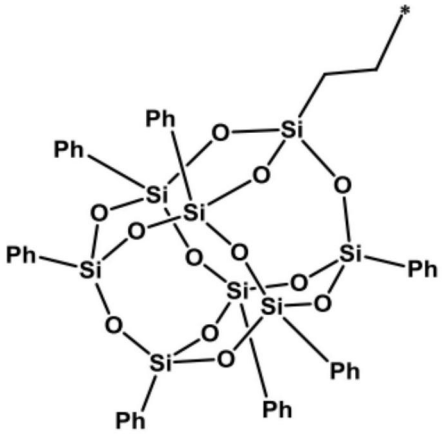
(A-4)

[0113] A中，R^3为$-CH_2CH_2-$、R^4为$-CH_2CH_2CF_3$的结构(A-5)。

[0114] 

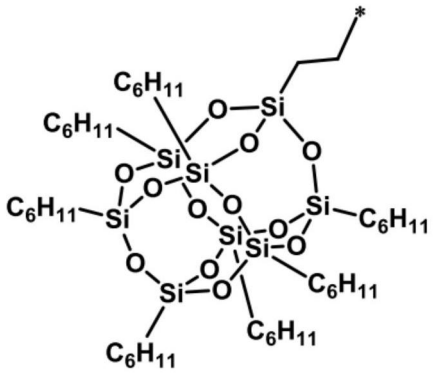
(A-5)

[0115] A中，R^3为-CH_2CH_2-、R^4为-苯基的结构(A-6)。

[0116] 

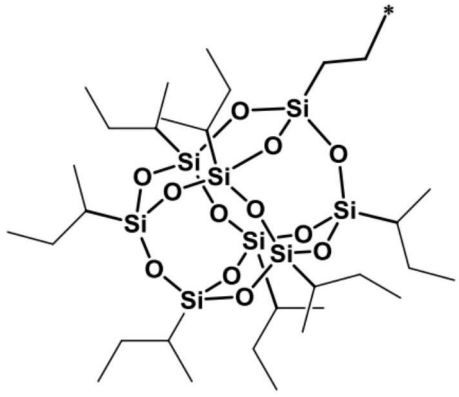
(A-6)

[0117] A中，R^3为-CH_2CH_2-、R^4为环己基的结构(A-7)。

[0118] 

(A-7)

[0119] A中，R^3为-CH_2CH_2-、R^4为异丁基的结构(A-8)。

[0120] 

(A-8)

[0121] 上文列举了R^3为-CH_2CH_2-或-$CH_2CH_2CH_2$-的例子，但R^3的结构并不限定于这些。作为R^3的其他优选例，可列举

[0122] -CH_2-、

[0123] -$CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0124] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0125] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0126] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0127] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0128] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0129] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0130] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、

[0131] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-。

[0132] 另外，除了所述(A-1)～(A-8)以外，可列举R^4为九氟己基、五氟苯基的结构，或者可列举R^4中具有氟化聚醚结构的结构。

[0133] 3.硅氧烷聚合物的部分结构

[0134] 3-1.(R^0)

[0135] R^0独立地表示碳数6～20的芳基或碳数5～6的环烷基。

[0136] 作为碳数6～20的芳基，例如可列举苯基、萘基、蒽基、菲基、三亚苯基、芘基、䓛基、并四苯基、苉基等。这些中，优选为苯基、萘基、蒽基及菲基，更优选为苯基、萘基及蒽基。

[0137] 作为碳数5～6的环烷基，可列举环戊基、环己基。

[0138] 所述碳数6～20的芳基和所述碳数5～6的环烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代。

[0139] R^0优选为苯基或环己基。

[0140] 3-2.(R^1)

[0141] R^1独立地表示氢原子、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基。碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基可列举与R^0中说明者相同的基。

[0142] 作为碳数7～40的芳基烷基，例如可列举苄基、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。

[0143] 作为碳数1～40的烷基，例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、十二烷基、十八烷基。

[0144] 所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意的氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH=CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代。

[0145] R^1优选为选自氢原子、苯基、环己基和碳数1～5的烷基，更优选为选自碳数1～5的烷基。

[0146] 3-3.(R^2、R^5)

[0147] R^2、R^5独立地表示羟基、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基。

[0148] 碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基可列举与R^0中说明的相同者。

[0149] 作为碳数7～40的芳基烷基，可列举与R^1中说明的相同者。

[0150] 作为碳数1～40的烷基，可列举与R^1中说明的相同者。

[0151] 所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意的氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代。

[0152] R^2、R^5优选为选自苯基、环己基和碳数1～40的烷基，更优选为选自碳数1～5的烷基。

[0153] 3-4.(p)

[0154] p表示1以上的实数。就制造的观点而言，优选为1以上且3000以下，更优选为1以上且300以下。

[0155] 3-5.(x、y)

[0156] x是依赖于硅氧烷聚合物中具有主链中所含的式(2)的结构的重复单元的量的值，在不包含式(2)的结构的情况下为0。式(2)的重复单元的含量根据作为所述硅氧烷聚合物的原料装入多少与所述结构对应的部分而变化，可通过调节其量来控制硅氧烷聚合物的物性。x的优选范围为0.5～10。

[0157] y是在制造本发明的硅氧烷聚合物的阶段的中间体中以一定的比例含有的重复单元(式(3)所表示的结构)，通过加成反应向所述-Si-H的部分导入侧链A的结构(关于本发明的硅氧烷聚合物的制造方法，将在后面详细叙述)。因此，是依赖于导入侧链A的结构的比例的值。y的值在中间体的-Si-H的部分全部导入了侧链A的结构的情况下为0。y的优选范围为0.1～8。

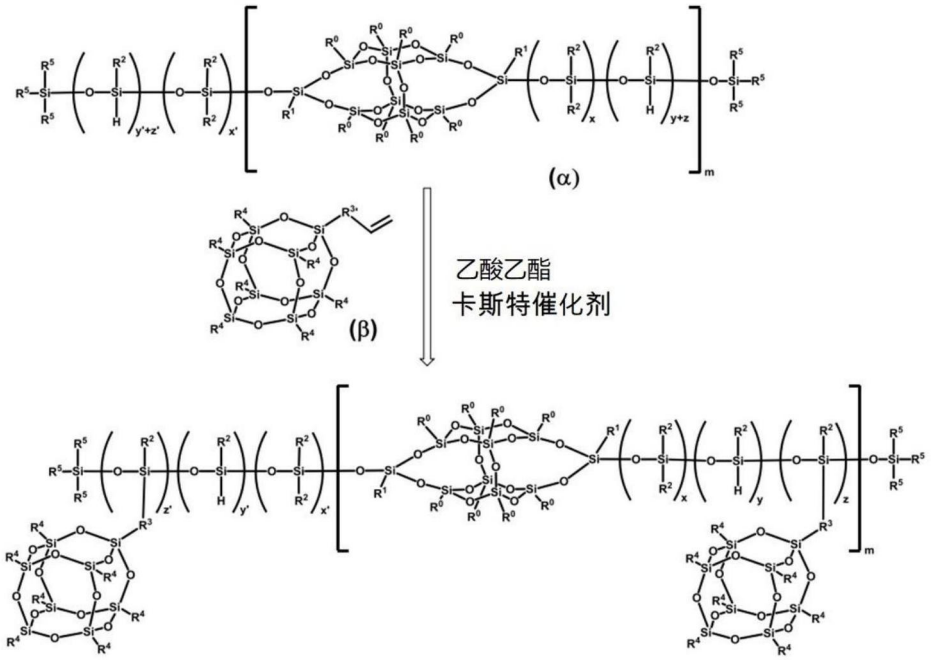
[0158] 3-6.(z)

[0159] z是根据硅氧烷聚合物的侧链中导入了多少A的结构而决定的值。z的优选范围为0.2～5。

[0160] 4.硅氧烷聚合物的制造方法

[0161] 对本发明的硅氧烷聚合物的制造方法进行说明。首先，准备本发明的硅氧烷聚合物的A所表示的部分经取代为氢原子而成的结构的硅氧烷聚合物。在本说明书中将所述硅氧烷聚合物称为“中间体(α)”。通过加成反应、脱离反应或取代反应将与A的结构对应的化合物(β)导入至中间体(α)的-Si-H的部分。

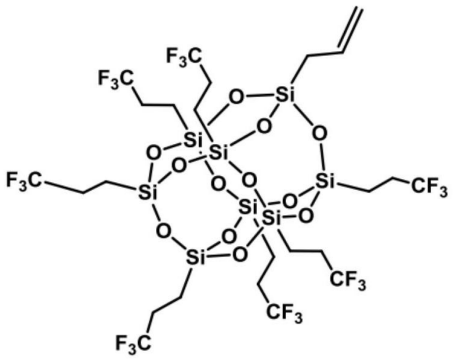
[0162] 例如如以下的反应式所示，可通过在式(α)所表示的硅氧烷聚合物中间体中利用加成反应导入式(β)所表示的化合物来制造。

[0163] 

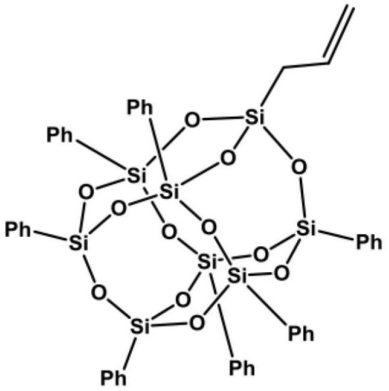
[0164] 所述化合物(β)与侧链A对应，所述例子中，末端的双键与硅氧烷聚合物中间体(α)的硅原子发生加成反应。所述例子中，化合物(β)的R^3'的结构成为从R^3中减去两个碳的结构(两个碳成为-CH＝CH_2而参与加成反应)。

[0165] 与所述侧链A(A-1)～(A-8)对应的化合物(β)分别为下述(β-1)～(β-8)。

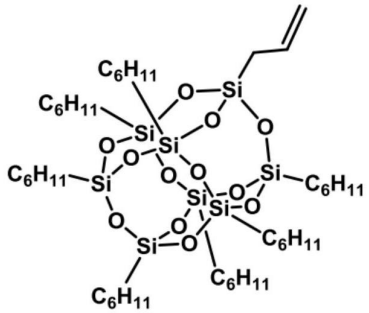
[0166]



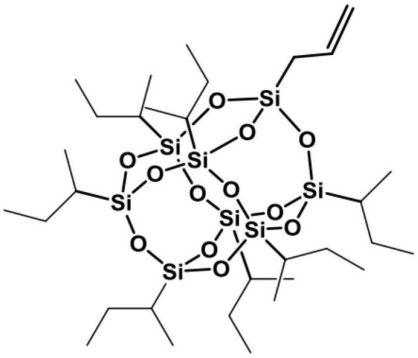
(β-1)



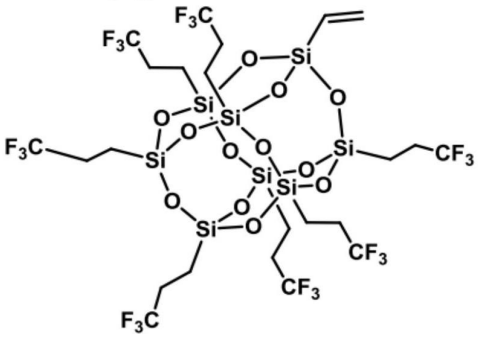
(β-2)



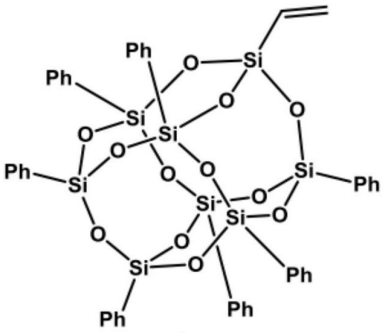
(β-3)



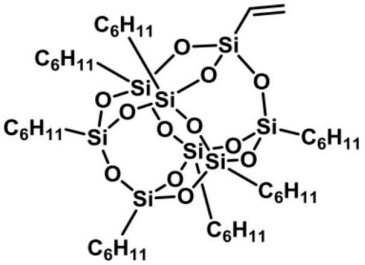
(β-4)



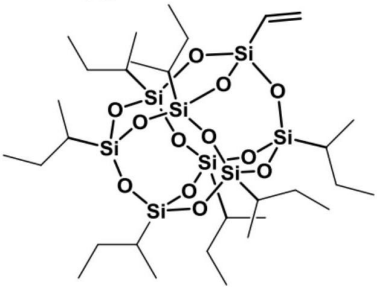
(β-5)



(β-6)



(β-7)



(β-8)

[0167] 所述例子中,列举了化合物β中与R^3对应的部分的结构为-CH=CH_2和-CH_2CH=CH_2的化合物β,在欲导入碳数4～12的亚烷基作为R^3的情况下,与以下的基对应。

[0168] -CH_2CH_2CH=CH_2、

[0169] -$CH_2CH_2CH_2$CH=CH_2、

[0170] -$CH_2CH_2CH_2CH_2$CH=CH_2、

[0171] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$CH=CH_2、

[0172] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$CH=CH_2、

[0173] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$CH=$CH_2$、

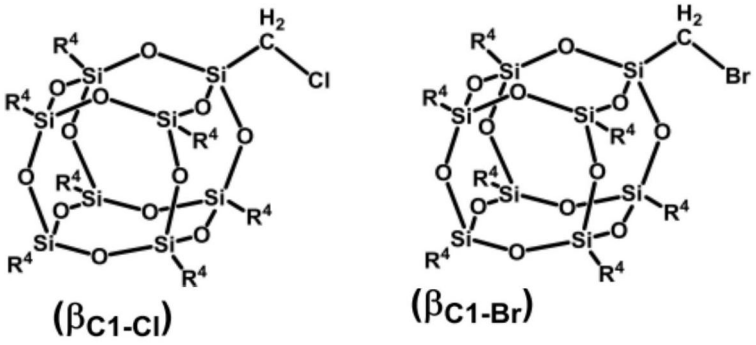
[0174] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$CH=$CH_2$、

[0175] -$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$CH=$CH_2$、

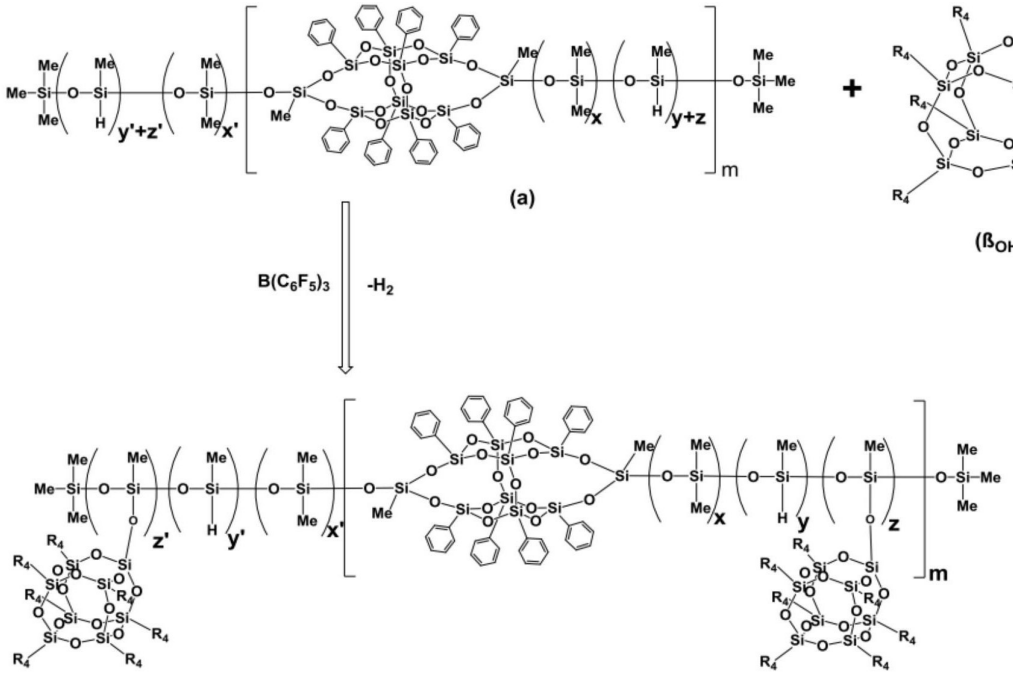
[0176] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$。

[0177] 通过使这些化合物(β)与硅氧烷聚合物中间体(α)发生加成反应,可制造本发明的硅氧烷聚合物。加成反应的优选例已知有使用卡斯特催化剂(Karstedt catalyst)的氢化硅烷化反应(hydrosilylation reaction)。

[0178] 另外,在导入R^3为$-CH_2-$的侧链的情况下,作为(β),可选择如以下那样的化合物作为原料。

[0179] 

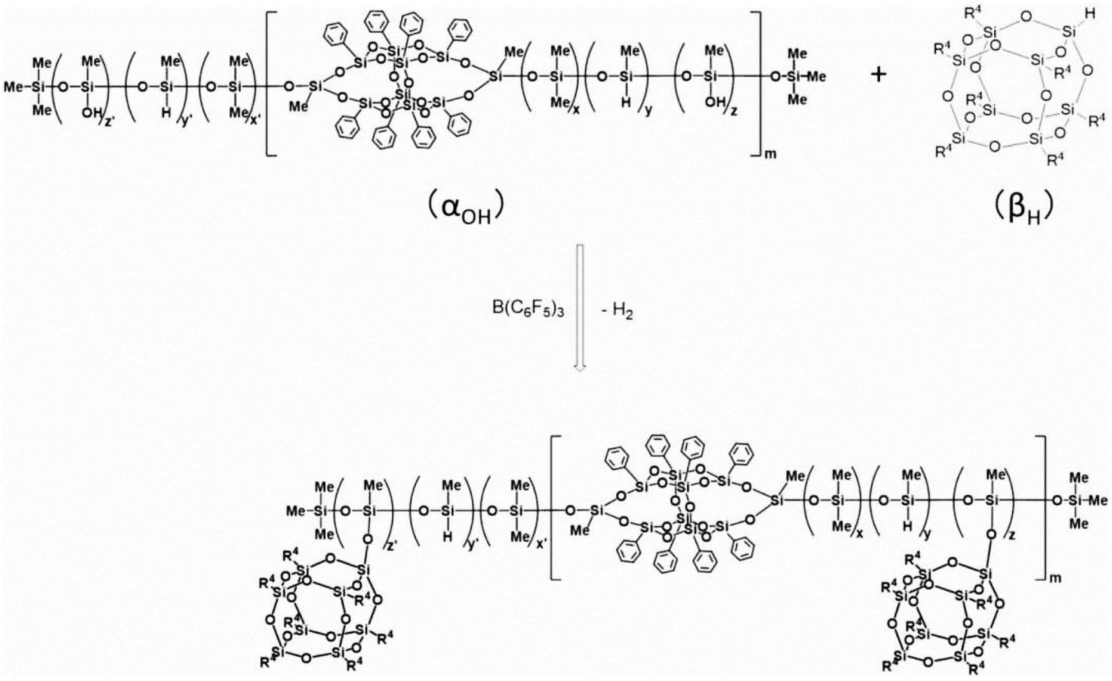
[0180] 另外,在导入R^3为-O-的侧链的情况下,可如以下反应式所示利用脱氢反应将化合物(β)表示的化合物导入至硅氧烷聚合物中间体(α)中来制造。

[0181] 

[0182] 所述化合物(β_{OH})与侧链A对应,所述例子中,末端的硅醇基在硅氧烷聚合物中间体(α)的氢化硅烷基与硼化合物催化剂的存在下进行脱氢反应。

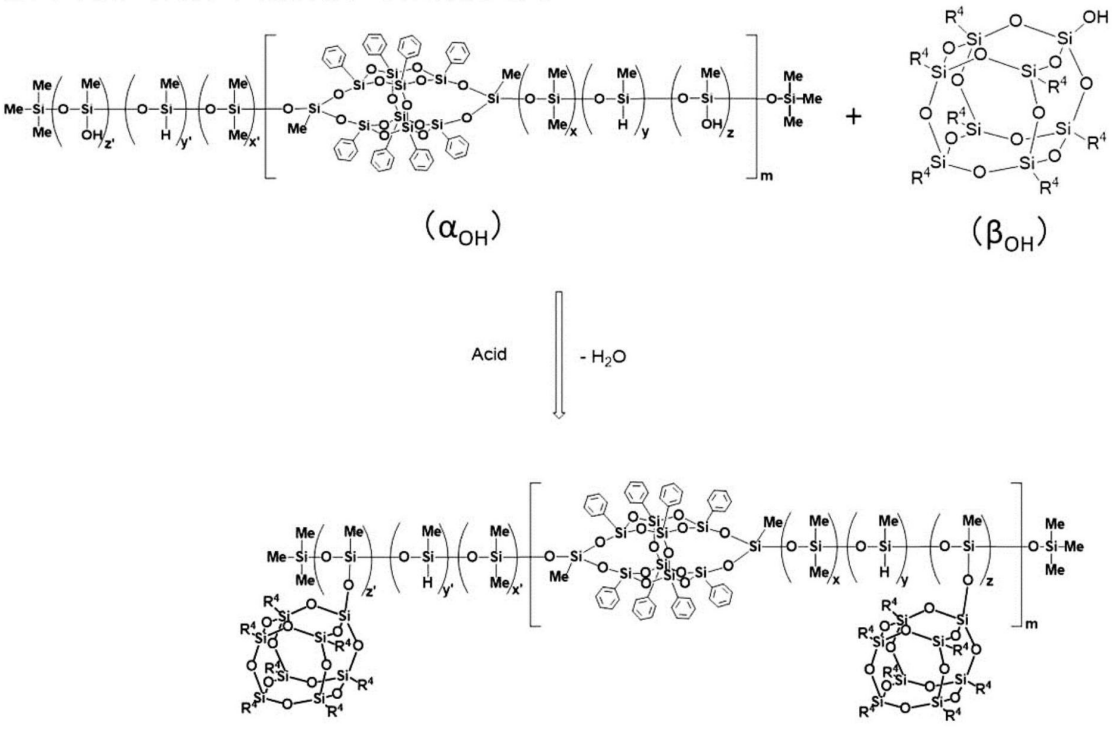
[0183] 另外,可通过R^2的一部分为羟基的硅氧烷聚合物中间体(α_{OH})与化合物(β)的脱离反应或取代反应来制造本发明的硅氧烷聚合物。

[0184]

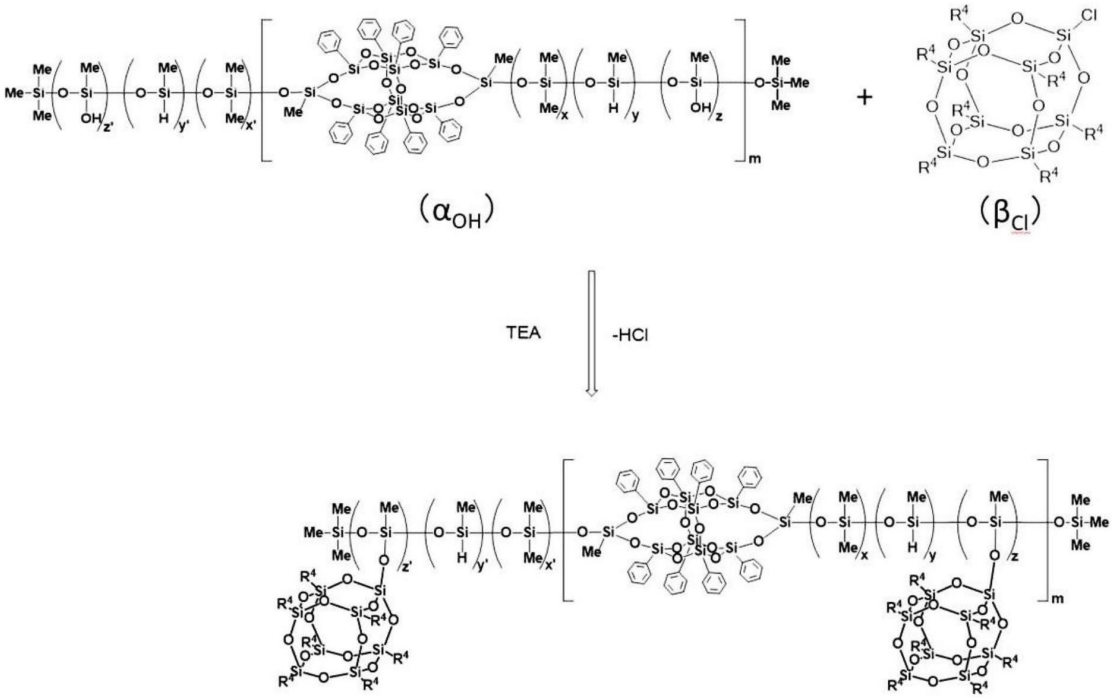


[0185] 所述化合物(β_H)与侧链A对应,所述例子中,末端的氢化硅烷基在硅氧烷聚合物中间体(α_{OH})的硅醇基与硼化合物催化剂的存在下进行脱氢反应。

[0186]



[0187] 所述化合物(β_{OH})与侧链A对应,所述例子中,末端的硅醇基与硅氧烷聚合物中间体(α_{OH})的硅醇基在酸性条件下进行脱水缩合。

[0188] 

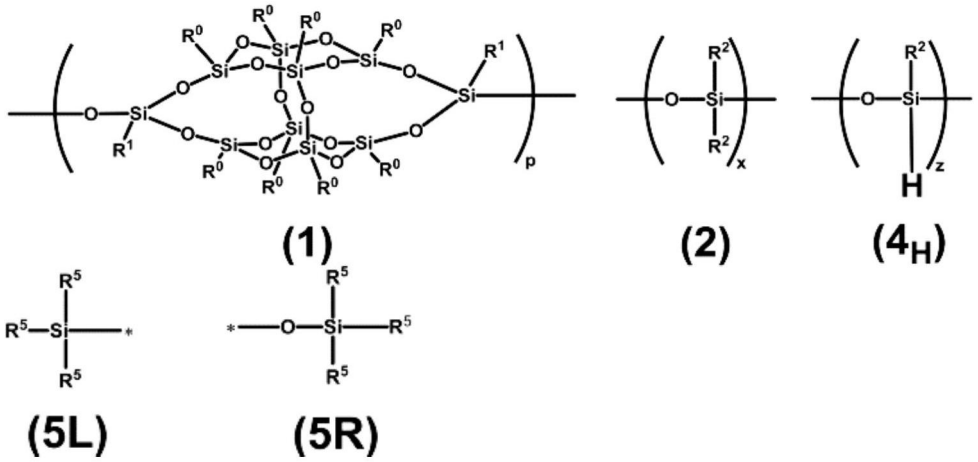
[0189] 所述化合物(β_{Cl})与侧链A对应,所述例子中,末端的氯硅烷与硅氧烷聚合物中间体(α_{OH})的硅醇基发生脱氯化氢反应。通过添加三乙胺(TEA)等具有氨基的化合物或显示碱性的有机化合物,可容易地促进所述反应。

[0190] 4-1-a.硅氧烷聚合物中间体(α)

[0191] 硅氧烷聚合物中间体(α)(以下简称“中间体(α)”)用作制造本发明的硅氧烷聚合物的原料。另外,如后所述,中间体(α)也可设为通过在过渡金属催化剂的存在下将Si-H的氢原子转换为硅醇基来制造中间体(α_{OH})的原料。另外,中间体(α)本身也并非仅作为“中间体”,而成为可使其硬化后使用的材料。因此,中间体(α)也可理解为有用的发明。

[0192] 此处,在将中间体(α)理解为发明的情况下,如以下所示重新定义为硅氧烷聚合物(α')。

[0193] [1']一种硅氧烷聚合物(α'),具有式(1)、式(2)和式(4_H)所表示的重复单元,左右两末端为式(5L)和式(5R)所表示的末端基;

[0194] 

[0195] 式(5L)表示与式的左侧键结的末端基,(5R)表示与右侧键结的末端基;

[0196] R^0各自独立表示碳数6～20的芳基或碳数5～6的环烷基,所述碳数6～20的芳基和

所述碳数5～6的环烷基中，任意的氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代；

[0197] R^1各自独立表示氢原子、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基，所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

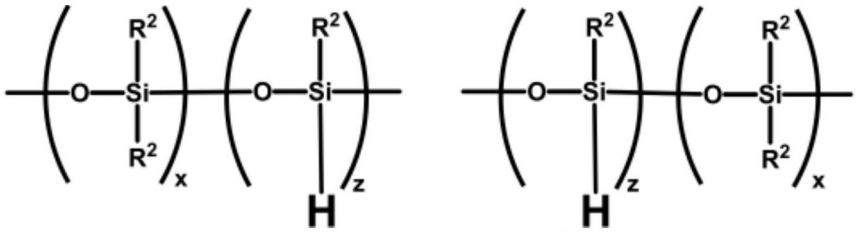
[0198] R^2各自独立表示羟基、碳数6～20的芳基、碳数5～6的环烷基、碳数7～40的芳基烷基或碳数1～40的烷基，所述碳数6～20的芳基、所述碳数5～6的环烷基和所述碳数7～40的芳基烷基中的芳基中，任意氢原子可独立地经氟原子或碳数1～20的烷基取代，所述碳数7～40的芳基烷基中的亚烷基中，任意氢原子可经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-、-CH＝CH-或碳数5～20的亚环烷基取代，所述碳数1～40的烷基中，任意氢原子可独立地经氟原子取代，任意的-CH_2-可独立地经-O-或碳数5～20的亚环烷基取代；

[0199] R^5各自独立表示是为羟基、氢或碳数2～40的烯基的交联性官能基、碳数1～40的烷基、卤素、碳数1～15的酰基、碳数1～15的烷氧基、碳数1～15的肟、可具有取代基的氨基、可具有取代基的碳数1～15的酰胺、可具有取代基的氨基氧基，或者可具有取代基的碳数2～15的乙烯醇残基，具有取代基的氨基和氨基氧基中，取代基的碳数为1～15；

[0200] p表示1以上的实数，x和z分别独立地表示正实数；

[0201] *表示键结位置。

[0202] [2']根据[1']项所述的硅氧烷聚合物(α')，具有式$(2+4_H)$和/或式(4_H+2)所表示的重复单元；

[0203] 

[0204] R^2表示与权利要求1中的式(4_H)中的R^2相同的R^2；

[0205] x独立地表示0或正实数，z独立地表示正实数。

[0206] [3']根据[1']项或[2']项所述的硅氧烷聚合物(α')，其中R^2分别独立地为甲基或苯基。

[0207] [4']根据[1']项～[3']项中任一项所述的硅氧烷聚合物(α')，其中重量平均分子量为2,000～10,000,000。

[0208] [5']一种硅氧烷聚合物组合物，含有根据[1']项～[4']项中任一项所述的硅氧烷聚合物(α')和溶媒。

[0209] [6']一种成形体，是使根据[1']项～[4']项中任一项所述的硅氧烷聚合物(α')或根据权利要求5所述的硅氧烷聚合物组合物硬化而成。

[0210] [7']根据[6']项所述的成形体，具有电绝缘性。

[0211] [8']一种成形体，包括：使根据[1']项～[4']项中任一项所述的硅氧烷聚合物

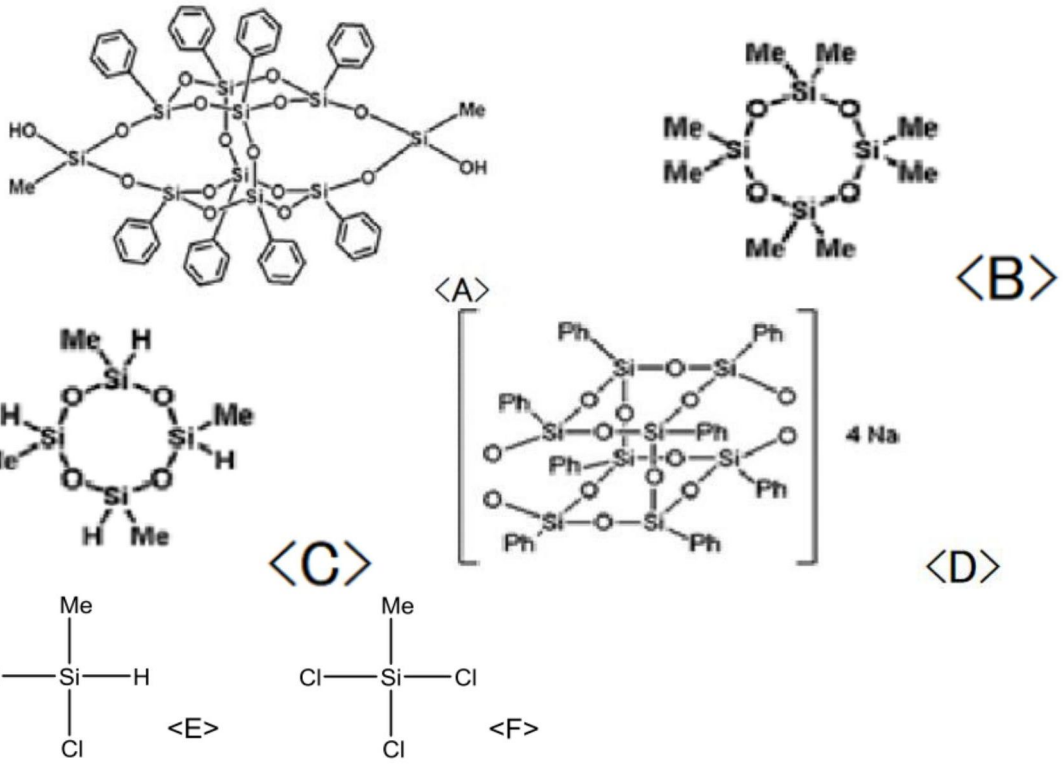
(α')或根据[5']项所述的硅氧烷聚合物组合物硬化而成的硬化物、以及被所述硬化物覆盖的基材。

[0212] [9']根据[8']项所述的成形体,具有电绝缘性。

[0213] 作为硅氧烷聚合物(α')的发明的效果不仅提供了在主链含有倍半硅氧烷单元和链状硅氧烷单元的硅氧烷聚合物(α')和所述硅氧烷聚合物(α')的制造方法,而且通过在基材涂布将所述硅氧烷聚合物(α')溶解于有机溶媒中的组合物并进行加热硬化,可获得Si-H基成为交联点、耐热性优异的硬化皮膜。进而,所述硅氧烷聚合物(α')可向Si-H基导入功能性基,因此作为用于制造能够高度控制耐热性或机械特性的硅氧烷聚合物的中间体也有用。

[0214] 4-1-b.中间体(α)的制造方法

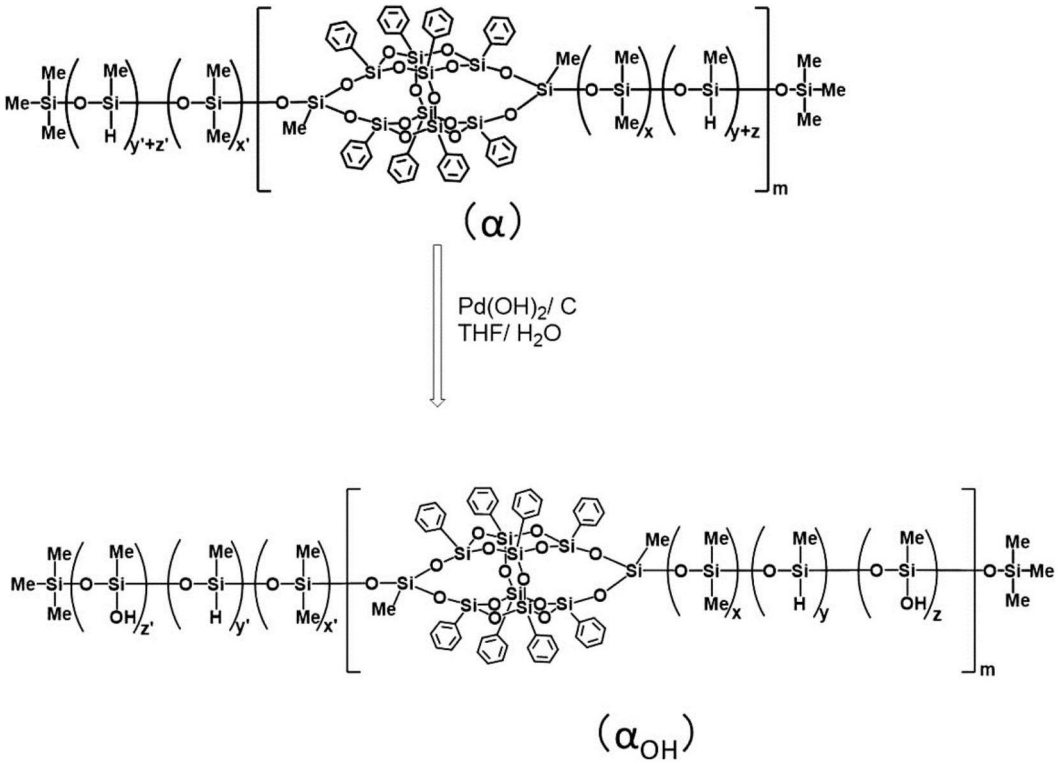
[0215] 关于制造中间体(α)的方法,已知有很多例子,例如可通过在酸催化剂的存在下将以下的化合物<A>、化合物<B>与化合物<C>进行平衡聚合而获得。化合物<A>可通过使以下的化合物<D>与化合物<E>或化合物<F>反应,进而进行水解而获得(例如,参照日本专利特开2006-022207号公报的0032段落)。然而,中间体(α)或硅氧烷聚合物(α')的特定结构尚未知晓。

[0216] 

[0217] 4-2.中间体(α_{OH})的制造方法

[0218] 关于制造中间体(α_{OH})的方法,例如可通过在过渡金属催化剂的存在下将中间体(α)转换为硅醇基来制造。

[0219]

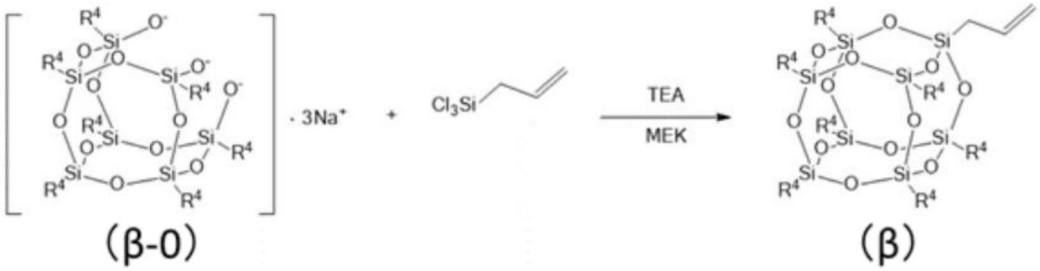


[0220] 4-3.化合物(β)的制造方法

[0221] 对化合物(β)的制造方法也进行说明。

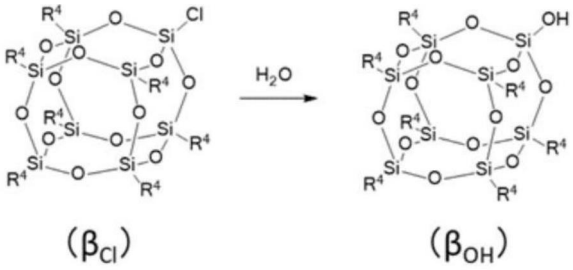
[0222] 化合物(β)可使化合物(β-0)与烯丙基三氯硅烷反应来制造。

[0223]

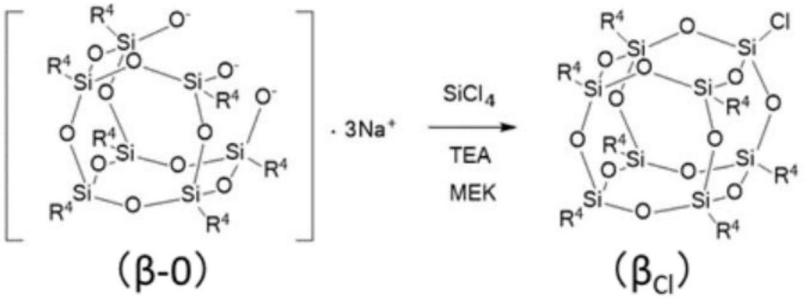


[0224] 化合物(β_{OH})可通过将化合物(β-0)水解来制造。

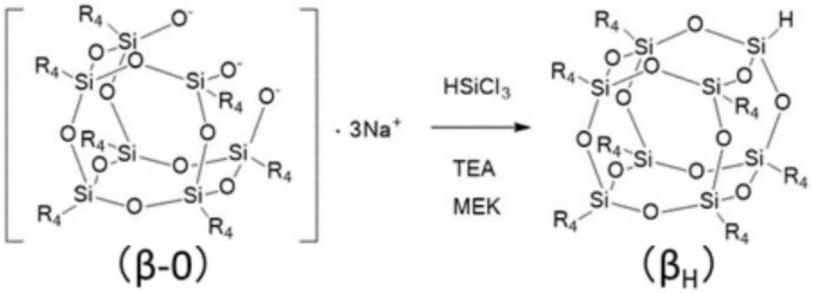
[0225]



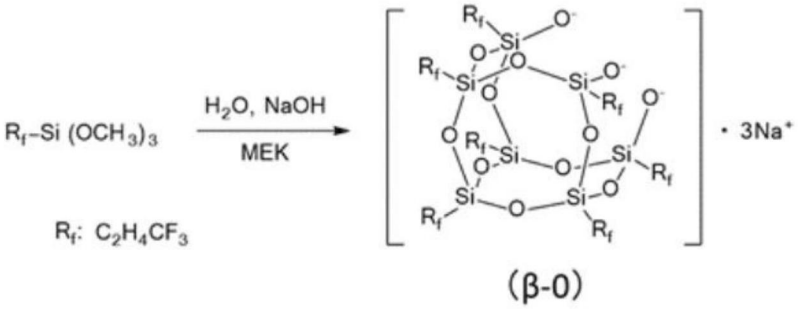
[0226] 化合物(β_{Cl})可使化合物(β-0)与四氯硅烷发生反应来制造。

[0227] 

[0228] 化合物(β_H)可使化合物(β-0)与三氯硅烷发生反应来制造。

[0229] 

[0230] 关于制造化合物(β-0)的方法,已知有很多例子,例如可通过在碱金属氢氧化物的存在下使三氟丙基三甲氧基硅烷水解、缩聚来制造。

[0231] 

[0232] 这些制造方法例如记载于日本专利特开2005-15738号公报的32段中。

[0233] 5.溶媒

[0234] 本发明的硅氧烷聚合物可作为进而含有溶媒的硅氧烷聚合物组合物使用。此种溶媒优选为能溶解所述硅氧烷聚合物且不与交联性硅化合物或交联性化合物缩合的溶媒。此种溶媒可例举已烷或庚烷等烃系溶媒、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶媒、二乙醚、四氢呋喃(THF)、二噁烷等醚系溶媒、二氯甲烷、四氯化碳等卤化烃系溶媒,以及乙酸乙酯等酯系溶媒。所述溶媒可为单一溶媒,也可为两种以上的溶媒。例如就涂布性的观点而言,所述溶媒的含量优选为所述硅氧烷聚合物的含量成为20～80质量%的量,更优选为成为30～70质量%的量,进而优选为成为40～60质量%的量。

[0235] 6.煅烧物和膜

[0236] 通过对含有本发明的硅氧烷聚合物或溶媒的硅氧烷聚合物组合物进行煅烧,可获得高透明、可挠性的热线膨胀系数低的煅烧物。煅烧温度优选为150～250℃。所述煅烧物可作为膜利用。

[0237] 具体而言,煅烧只要在将硅氧烷聚合物组合物涂敷于基材后,使用烘箱等进行加热即可。

[0238] 关于煅烧的温度、时间,若可将硅氧烷聚合物制成膜(自支撑膜),则并无特别限

定。煅烧的硅氧烷聚合物在放冷后,可作为膜从基材剥离。

[0239] 基材若为能耐受煅烧的温度且将形成于基材上的膜从基材剥落并作为自支撑膜取出的基材,则并无特别限定,例如可使用石英、钡硼硅酸玻璃、铝硼硅酸玻璃等玻璃基板;氟化钙基板;氧化铟锡(ITO)等金属氧化物基板;陶瓷基板;聚碳酸酯(PC)膜、硅酮系膜、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)膜、环烯烃聚合物(COP)膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、丙烯酸聚合物膜、聚乙烯醇膜、三乙酰基纤维素膜、聚酰亚胺(PI)膜等塑料膜;聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)等氟树脂基板;在玻璃等涂布氟树脂的层叠基板;SUS、铜等金属基板等。

[0240] 实施例

[0241] 以下参照实施例对本发明作更详细的说明,但本发明的范围不限于此。

[0242] 实施例中的各测定以如下方式进行。

[0243] ·GPC(Gel Permeation Chromatography)凝胶渗透色谱

[0244] <测定条件>

[0245] 管柱:昭和电工(股)制索得克斯(Shodex)KF-804L 300mm×8.0mm

[0246] 昭和电工(股)制索得克斯(Shodex)KF-805L 300mm×8.0mm 2根串联

[0247] 移动相:THF

[0248] 流速:1.0ml/min

[0249] 温度:40℃

[0250] 检测器:RI

[0251] 分子量标准样品:分子量已知的聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA)

[0252] ·DMA(Dynamic Mechanical Analysis)动态粘弹性测定

[0253] <测定条件>

[0254] 日立高新技术科学(Hitachi High-Tech Science)DMS6100

[0255] 5℃/min、样品面积10mm×1mm

[0256] 负荷10mN、测定频率10Hz

[0257] ·TMA(Thermal Mechanical Analysis)热机械分析

[0258] <测定条件>

[0259] 日立高新技术科学(Hitachi High-Tech Science)SS/TMA6100

[0260] 拉伸模式、10℃/min、长度20mm、剖面积0.3mm^2

[0261] 负荷9.8mN

[0262] ·TG-DTA热重差热分析

[0263] <测定条件>

[0264] 测定装置:精工仪器(Seiko Instruments)艾科斯塔(EXSTAR)6000TG/DTA6300

[0265] 锅:Pt

[0266] 标准试样:氧化铝(10mg)

[0267] 样品质量:约10mg

[0268] 温度程序:25℃～800℃

[0269] 升温速度:10℃/min

[0270] ·总光线透过率:使用雾度计NDH5000(日本电色工业(股)制造),基于日本工业标

准(JIS)K 7361-1测定总光线透过率。

[0271] •HAZE:使用雾度计NDH5000(日本电色工业(股)制造),基于JIS K7136测定HAZE(阴暗度、雾度)。

[0272] •玻璃化温度:在利用DMA的动态粘弹性测定中,损失弹性系数(E")的峰顶的温度。

[0273] •交联密度:根据式(1)所表示的计算式计算出交联密度。

[0274] $n=E'/3RT$ •••••• (1)

[0275] 式(1)中,n:交联密度(mol/m^3)、E':储存弹性系数(Pa)、R:气体常数((Pa•m^3)/K•mol))、T:温度(K)

[0276] •线膨胀系数(Coefficient of Thermal Expansion,CTE):通过TMA进行测定。根据40℃～250℃的温度范围的第一次扫描(第一次升温、升温速度:10℃/min)的TMA的结果计算出的线膨胀系数。

[0277] •热分解温度(T_{d5}):通过TG-DTA进行测定。重量减少5%时的温度。

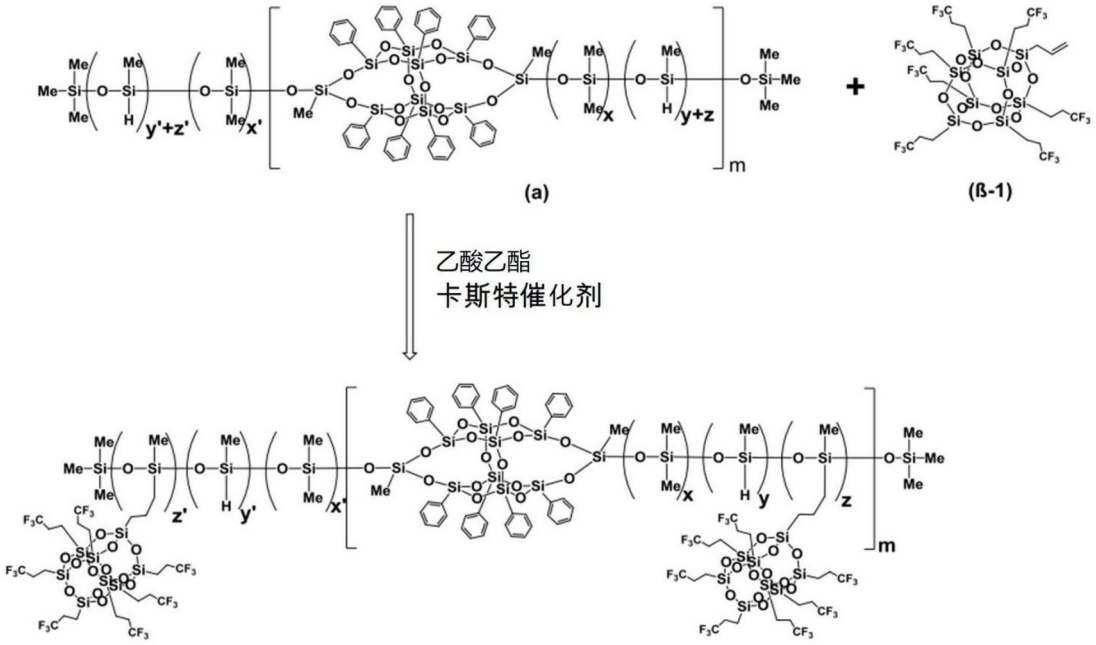
[0278] •弹性系数:使用滕喜龙(Tensilon)万能试验机RTF-1310(A&D(股)制造),通过拉伸速度5mm/min、室温下的拉伸试验进行测定。试验片制作使用8号哑铃,膜发生塑性变形前的应力/应变曲线的最大倾斜的切线。

[0279] •最大应力:使用滕喜龙(Tensilon)万能试验机RTF-1310(A&D(股)制造),通过拉伸速度5mm/min、室温下的拉伸试验进行测定。试验片制作使用8号哑铃,试验片断裂前测量的应力的最大值。

[0280] •体积电阻率:使用毫微微皮安表(Femto Picoammeter)B2981A、控制器GP-32、控制器GP-HV、测试夹具(Test Fixture)N1259A(是德科技(Keysight Technologies)股份有限公司制造),根据施加电压250V时的电阻值计算出体积电阻率。试验片使用旋涂机在镀Cr的基板将硅氧烷聚合物成膜并进行煅烧后,使用Al蒸镀的基板。

[0281] 依下示反应式制造硅氧烷聚合物(实施例1～3),评价物性。将所得硅氧烷聚合物依表3所示组成制备溶液,涂布于涂有氟树脂的基材上,在180℃以上的温度下加热3小时以上后,放冷后从基材剥下膜,获得自支撑膜。

[0282]



[0283] 将实施例1～3中的中间体(α)、化合物(β-1)和生成物中的x、y和z的关系示于表1中。

[0284] 表1

[0285]

实施例	(α)	(β-1)	生成物
1	x=平均3.2，y+z=平均0.8	相对于中间体(α)的y+z为0.5倍mol	（x=3.2，y：0.41，z：0.39） z：所有单元的7.6%
2	同上	相对于中间体(α)的y+z为0.7倍mol	（x=3.2，y：0.24，z：0.56） z：所有单元的11.2%
3	x=平均2.1，y+z=平均2.0	相对于中间体(α)的y+z为0.6倍mol	（x=2.1，y：0.79，z：1.21） z：所有单元的23.7%

[0286] [实施例1]

[0287] 将化合物(α)5g、化合物(β-1)1.5g、乙酸乙酯15.0g加入100mL四口圆底烧瓶，设置温度计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。在70℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)2.1μL，在回流温度下搅拌5小时。放冷至室温后加入活性碳2.8g，搅拌整夜。过滤分离活性碳，在50℃下浓缩滤液。向浓缩液加丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)，通过减压浓缩去除乙酸乙酯，由此获得固体成分浓度60％的(A)溶液10.9g。

[0288] 利用GPC测定(A)的分子量。重量平均分子量Mw为47,000、多分散度Mw/Mn＝4.0。通过^{1}H-核磁共振(^{1}H-NMR)、^{29}Si-NMR测定计算出(x、y、z)的平均值，x平均为3.2，y平均为0.41，z平均为0.39。

[0289] (^{1}H-NMR测定结果)

[0290] ^{1}H-NMR(400MHz,$CO(CD_3)_2$)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)。

[0291] (^{29}Si-NMR测定结果)

[0292] ^{29}Si-NMR(99MHz,$CO(CD_3)_2$)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

[0293] [实施例2]

[0294] 将化合物(α)5g、化合物(β-1)2.2g、乙酸乙酯16.0g加入100mL四口圆底烧瓶，设置温度计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。在70℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)2.1μL，在回流温度下搅拌5小时。放冷至室温后加入活性碳5.0g，搅拌一整夜。对活性碳进行过滤分离，将滤液在50℃下浓缩。向所述浓缩液中加入PGMEA，通过减压浓缩去除乙酸乙酯，由此获得固体成分浓度60％的(B)溶液11.6g。

[0295] 利用GPC测定(B)的分子量。重量平均分子量Mw为128,000、多分散度Mw/Mn＝4.0。通过^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR测定计算出(x、y、z)的平均值，x平均为3.2，y平均为0.24，z平均为0.56。

[0296] (^{1}H-NMR测定结果)

[0297] ^{1}H-NMR(400MHz,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)。

[0298] (^{29}Si-NMR测定结果)

[0299] ^{29}Si-NMR(99MHz,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

[0300] [实施例3]

[0301] 将化合物(α)5g、化合物(β-1)4.4g、乙酸乙酯22.0g加入100mL四口圆底烧瓶，设置温度计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。在70℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)6.0μL，在回流温度下搅拌5小时。放冷至室温后加入活性碳8.0g，搅拌整夜。对活性碳进行过滤分离，将滤液在50℃下浓缩。向所述浓缩液中加入PGMEA，通过减压浓缩去除乙酸乙酯，由此获得固体成分浓度60％的(C)溶液15.5g。

[0302] 利用GPC测定(C)的分子量。重量平均分子量Mw为163,000、多分散度Mw/Mn＝4.8。通过^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR测定计算出(x、y、z)的平均值，x平均为2.1，y平均为0.79，z平均为1.21。

[0303] (^{1}H-NMR测定结果)

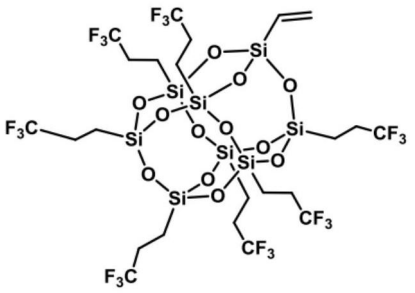
[0304] ^{1}H-NMR(400MHz,CO$(CD_3)_2$)δ:7.23～7.69(Ph)、4.67～4.86(Si-H)、2.36(CF_3CH_2)、1.52～1.62(CH_2)、1.04($CF_3CH_2CH_2$)、0.64～0.89(CH_2)、0.29～0.43(O_3SiMe)、0.00～0.17(O_2SiMe_2)。

[0305] (^{29}Si-NMR测定结果)

[0306] ^{29}Si-NMR(99MHz,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

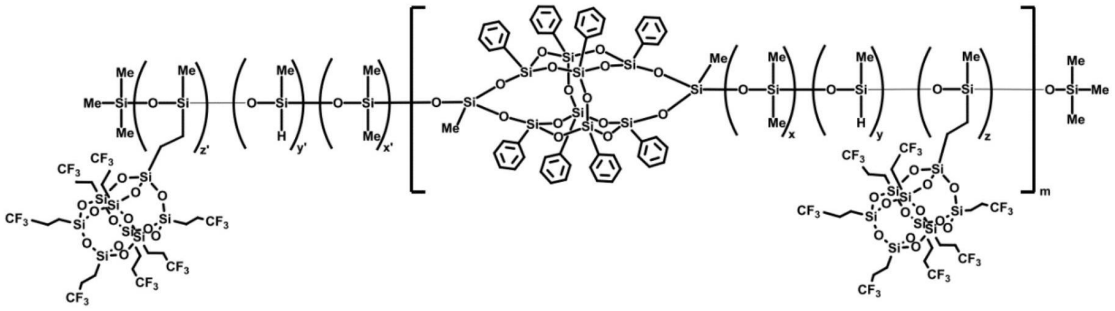
[0307] [实施例4]

[0308] 使用(β-5)作为化合物(β)。

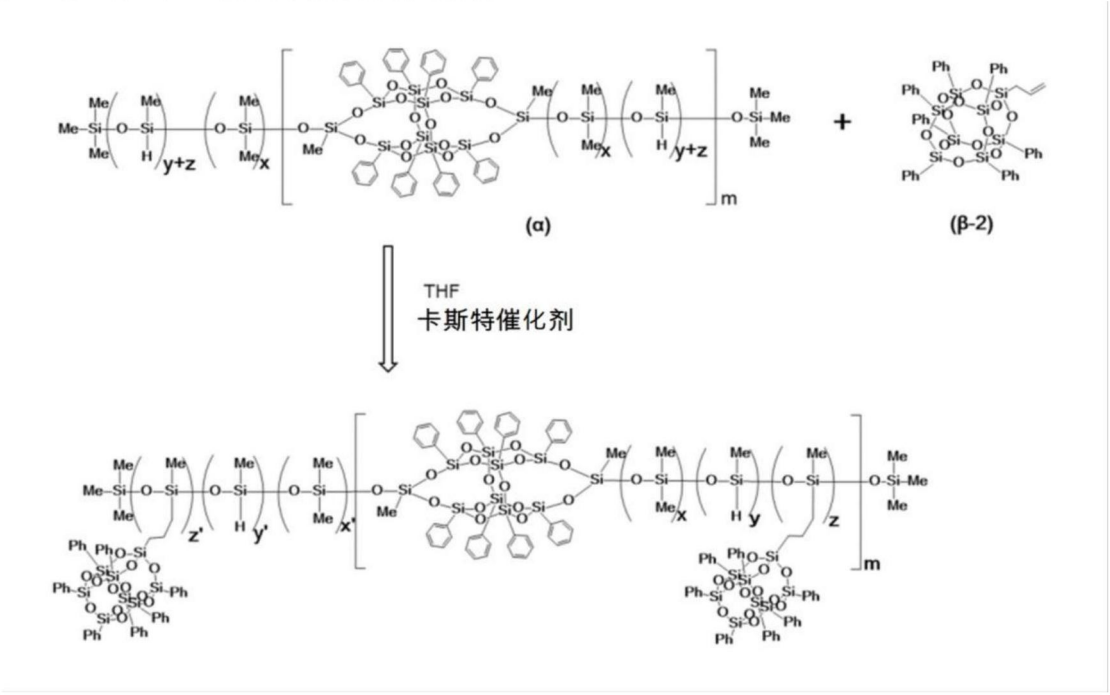
[0309] 

(β-5)

[0310] 通过与实施例1同样的制造方法可获得下式的硅氧烷聚合物。

[0311] 

[0312] 依下示反应式制造硅氧烷聚合物(实施例4～9)，评价物性。将所得硅氧烷聚合物依表3～4所示组成制备溶液，涂布于涂有氟树脂的基材上，在180℃以上的温度下加热3小时以上后，放冷后从基材剥下膜得自支撑膜。

[0313] 

[0314] 将实施例4～9中的中间体(α)、化合物(β-2)和生成物中的x、y和z的关系示于表2中。

[0315] 表2

[0316]

实施例	(α)	(β-1)	生成物
4	x=平均 3.6，y+z=平均 0.8	相对于中间体(α)的 y 为 0.4 倍 mol	(x=3.6，y：0.48，z：0.32) z：所有单元的 6.0%
5	x=平均 3.3，y+z=平均 1.1	相对于中间体(α)的 y 为 0.4 倍 mol	(x=3.3，y：0.68，z：0.42) z：所有单元的 7.7%
6	x=平均 2.8，y+z=平均 1.6	相对于中间体(α)的 y 为 0.3 倍 mol	(x=2.8，y：1.12，z：0.48) z：所有单元的 8.9%
7	同上	相对于中间体(α)的 y 为 0.2 倍 mol	(x=2.8，y：1.33，z：0.27) z：所有单元的 5.1%
8	同上	相对于中间体(α)的 y 为 0.4 倍 mol	(x=2.8，y：0.91，z：0.69) z：所有单元的 12.7%
9	x=平均 3.8，y+z=平均 1.2	相对于中间体(α)的 y 为 0.4 倍 mol	(x=3.8，y：0.78，z：0.42) z：所有单元的 7.0%

[0317] [实施例4]

[0318] 将化合物(α)5g、化合物(β-2)1.3g、THF 14.7g加入50mL四口圆底烧瓶，设置温度

计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。60℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)2.1μL，在回流温度下搅拌3小时。进而添加Pt-VTSC×3.0 2.1μL，在回流温度下继续搅拌3小时。放冷至室温后加活性碳1.8g，搅拌整夜。过滤分离活性碳，在50℃下浓缩滤液。将浓缩液滴加至200mL庚烷中，获得白色聚合物的沉淀4.2g。

[0319] 利用GPC测定聚合物的分子量，结果重量平均分子量Mw为115,000、多分散度Mw/Mn＝2.1。通过^{1}H-NMR计算出(x、y、z)的平均值，x平均为3.6，y平均为0.48，z平均为0.32。

[0320] (^{1}H-NMR测定结果)

[0321] ^{1}H-NMR(400MHz,$CO(CD_3)_2$)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)。

[0322] [实施例5]

[0323] 将化合物(α)5.25g、化合物(β-2)1.33g、THF 15.8g加入50mL四口圆底烧瓶，设置温度计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。60℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)3.0μL，在回流温度下搅拌3小时。再添加Pt-VTSC×3.0 3.0μL，在回流温度下继续搅拌4小时。放冷至室温后加入活性碳2.5g，搅拌整夜。过滤分离活性碳，在50℃下浓缩滤液。将浓缩液滴加至200mL庚烷中，获得白色聚合物的沉淀4.7g。

[0324] 利用GPC测定聚合物的分子量，结果重量平均分子量Mw为88,000、多分散度Mw/Mn＝2.4。通过^{1}H-NMR计算出(x、y、z)的平均值，x平均为3.3，y平均为0.68，z平均为0.42。

[0325] (^{1}H-NMR测定结果)

[0326] ^{1}H-NMR(400MHz,$CO(CD_3)_2$)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)。

[0327] [实施例6]

[0328] 将化合物(α)30g、化合物(β-2)7.6g、THF 87.8g加入200mL四口圆底烧瓶，设置温度计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。在60℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)14μL，在回流温度下搅拌3.5小时。再添加Pt-VTSC×3.0 14μL，在回流温度下继续搅拌3小时。放冷至室温后加活性碳7.5g，搅拌整夜。过滤分离活性碳，在50℃下浓缩滤液。将浓缩液滴加至1.5L庚烷中，获得白色聚合物的沉淀33.7g。

[0329] 利用GPC测定聚合物的分子量，结果重量平均分子量Mw为100,000、多分散度Mw/Mn＝2.9。通过^{1}H-NMR计算出(x、y、z)的平均值，x平均为2.8，y平均为1.12，z平均为0.48。

[0330] (^{1}H-NMR测定结果)

[0331] ^{1}H-NMR(400MHz,$CO(CD_3)_2$)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)。

[0332] [实施例7]

[0333] 将化合物(α)6g、化合物(β-2)0.9g、THF 16.1g加入50mL四口圆底烧瓶，设置温度计、回流管、搅拌器、油浴，搅拌并通入氮气。在60℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)2.5μL，在回流温度下搅拌1.5小时。放冷至室温后加活性碳2.5g，搅拌一整夜。对活性碳进行过滤分离，将滤液在50℃下浓缩。将所述浓缩液滴加至300mL庚烷中，获得白色聚合物的沉淀6.1g。

[0334] 利用GPC测定聚合物的分子量，结果重量平均分子量Mw为112,000、多分散度Mw/Mn＝2.6。通过^{1}H-NMR计算出(x、y、z)的平均值，x平均为2.8，y平均为1.33，z平均为0.27。

[0335] (^{1}H-NMR测定结果)

[0336] ^{1}H-NMR(400MHz,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)。

[0337] [实施例8]

[0338] 将化合物(α)6g、化合物(β-2)2.0g、THF 19.5g加入50mL四口圆底烧瓶,设置温度计、回流管、搅拌器、油浴,搅拌并通入氮气。在60℃下加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)3.3μL,在回流温度下搅拌3小时。再添加Pt-VTSC×3.0 3.3μL,在回流温度下继续搅拌2小时。放冷至室温后加入活性碳2.5g,搅拌整夜。过滤分离活性碳,在50℃下浓缩滤液。将浓缩液滴加至300mL庚烷中,获得白色聚合物的沉淀7.4g。

[0339] 利用GPC测定聚合物的分子量,结果重量平均分子量Mw为92,000、多分散度Mw/Mn=2.9。通过^{1}H-NMR计算出(x、y、z)的平均值,x平均为2.8,y平均为0.91,z平均为0.269。

[0340] (^{1}H-NMR测定结果)

[0341] ^{1}H-NMR(400MHz,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)。

[0342] [实施例9]

[0343] 将化合物(α)6g、化合物(β-2)1.4g、THF 17.9g加入50mL四口圆底烧瓶,设置温度计、回流管、搅拌器、油浴,搅拌并通入氮气。在60℃下添加Pt-VTSC×3.0(日本优美科(Umicore Japan)(股)产)2.7μL,在回流温度下搅拌7小时。放冷至室温后加入活性碳2.5g,搅拌整夜。过滤分离活性碳,在50℃下浓缩滤液。将浓缩液滴加至200mL的庚烷中,获得白色聚合物的沉淀5.4g。

[0344] 利用GPC测定聚合物的分子量,结果重量平均分子量Mw为116,000、多分散度Mw/Mn=2.8。通过^{1}H-NMR计算出(x、y、z)的平均值,x平均为3.8,y平均为0.78,z平均为0.42。

[0345] (^{1}H-NMR测定结果)

[0346] ^{1}H-NMR(400MHz,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)。

[0347] [比较例1]

[0348] 将包含所述[1]项和[2]项记载的式(1)、式(2)、式(3)的(不包含式(4))聚合物溶液涂布于涂布有氟树脂的基材上,在180℃以上的温度下加热3小时以上后,放冷后从基材剥下膜,获得自支撑膜。

[0349] [比较例2]

[0350] 向聚合物溶液中加入MKC™ Silicate MS51(三菱化学(股),商品名)、二月桂酸二丁基锡(Dibutyltin Dilaurate,DBTL),涂布于阿弗莱克(Afrex)(AGC(股),商品名)基材上,在70℃下煅烧10分钟,在90℃下煅烧1小时,在110℃下煅烧40分钟,在220℃下煅烧2小时后,放冷后从基材剥下膜,获得自支撑膜。

[0351] [比较例3]

[0352] 在包含所述[1]项和[2]项记载的式(1)、式(2)、式(3)的(不包含式(4))聚合物溶液中混合、搅拌化合物(β-5)后,涂布于涂布有氟树脂的基材上,在70℃下煅烧10分钟,在90℃下煅烧1小时,在110℃下煅烧40分钟,在220℃下煅烧2小时,但发生白浊,自我保持性低,无法获得透明的膜。

[0353] 将以上的实施例1～9及比较例1～3的结果汇总示于表3～4中。

[0354] 表3

[0355]

项目		单位	实施例					
			1	2	3	4	5	6
硅氧烷聚合物								
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		单元	3.2	3.2	2.1	3.2	3.2	2.8
y		单元	0.4	0.2	0.8	0.5	0.7	1.0
z		单元	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
硅氧烷聚合物组合物								
硅氧烷聚合物		g	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
化合物(β-1)		g	-	-	-	-	-	-
交联剂	MS51	μl	-	-	-	-	-	-
催化剂	DBTL	ppm	-	-	-	-	-	-
溶媒	PGMEA	g	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
光学特性								
总光线透过率		%	93.2	92.5	93.7	92.3	92.8	92.5
雾度（Haze）		%	0.4	0.9	0.7	0.5	0.4	0.3
DMA								
玻璃化温度		℃	69.6	69.5	83.7	111.6	97.7	103.9
交联密度_200℃		mmol/cc	0.09	0.11	0.21	0.12	2.77	11.7
交联密度_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
机械特性								
弹性系数		GPa	0.69	0.86	0.80	0.91	0.98	1.12
最大应力		MPa	16	16	23	25	28	33

[0356] 表4

[0357]

项目		单位	实施例			比较例		
			7	8	9	1	2	3
硅氧烷聚合物								
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		单元	2.8	2.8	3.8	3.2	4.3	2.5
y		单元	1.3	0.9	0.8	0.8	0	0.6
z		单元	0.3	0.7	0.4	-	-	-
化合物(β-1)含量		%	-	-	-	-	-	7
化合物(β-2)含量		%	5	13	7	-	-	-
硅氧烷聚合物组合物								
硅氧烷聚合物		g	0.5	0.5	0.5	0.6	2.6	0.6
化合物(β-1)		g	-	-	-	-	-	0.15
交联剂	MS51	μl	-	-	-	-	270	-
催化剂	DBTL	ppm	-	-	-	-	2500	-
溶媒	PGMEA	g	0.5	0.5	0.5	0.4	1.8	0.4
光学特性								
总光线透过率		%	92.5	92.4	92.5	91.4	91	无法测定
雾度		%	0.8	0.4	0.3	2.5	11.8	无法测定
DMA								
玻璃化温度		℃	104.8	115.7	91.7	49.7	61.4	无法测定
交联密度_200℃		mmol/cc	8.8	5.2	0.6	0.07	0.10	无法测定
交联密度_250℃		mmol/cc	4.5	1.1	0.4	0.07	0.09	无法测定
TMA								
CTE	40-250℃	ppm/K	164	155	139	-	238	无法测定
	40-100℃		-	-	-	4018	-	无法测定
TG-DTA								
T_{d5}		℃	420	421	436	484	479	-
机械特性								
弹性系数		GPa	1.17	1.21	1.07	0.31	0.68	-
最大应力		MPa	32	32	28	8	16	-

[0358] 对实施例6和比较例1～2测定体积电阻率(Ω·cm),其结果示于表5。

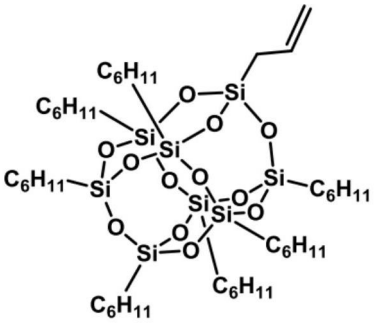
[0359] 表5

[0360]

项目		单位	实施例	比较例	
			6	1	2
硅氧烷聚合物					
Mw		g/mol	100,000	29,000	39,000
Mw/Mn		-	2.9	1.9	1.9
x		单元	2.8	3.2	4.3
y		单元	1.0	0.8	0
z		单元	0.6	-	-
化合物(β-1)含量		%	-	-	-
化合物(β-2)含量		%	9	-	-
硅氧烷聚合物组合物					
硅氧烷聚合物		g	0.5	0.6	2.6
化合物(β-1)		g	-	-	-
交联剂	MS51	μl	-	-	270
催化剂	DBTL	ppm	-	-	2500
溶媒	PGMEA	g	0.5	0.4	1.8
电特性					
体积电阻率_DC250V		Ω·cm	2.3×10^{16}	1.8×10^{16}	1.0×10^{16}

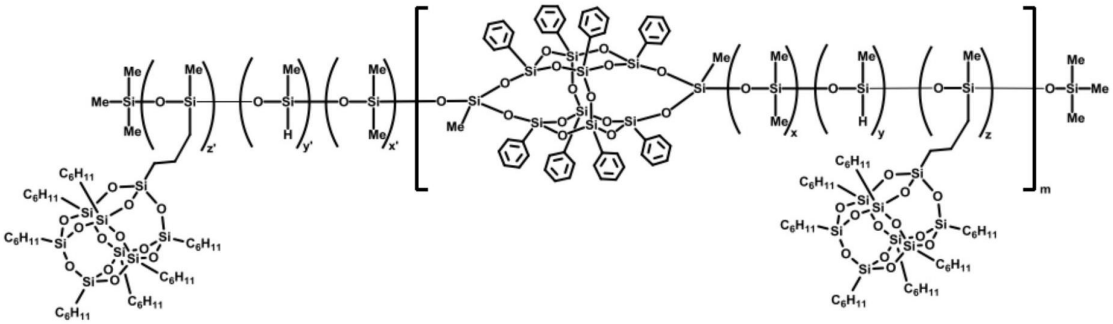
[0361] [实施例10]

[0362] 使用(β-3)作为化合物(β)。

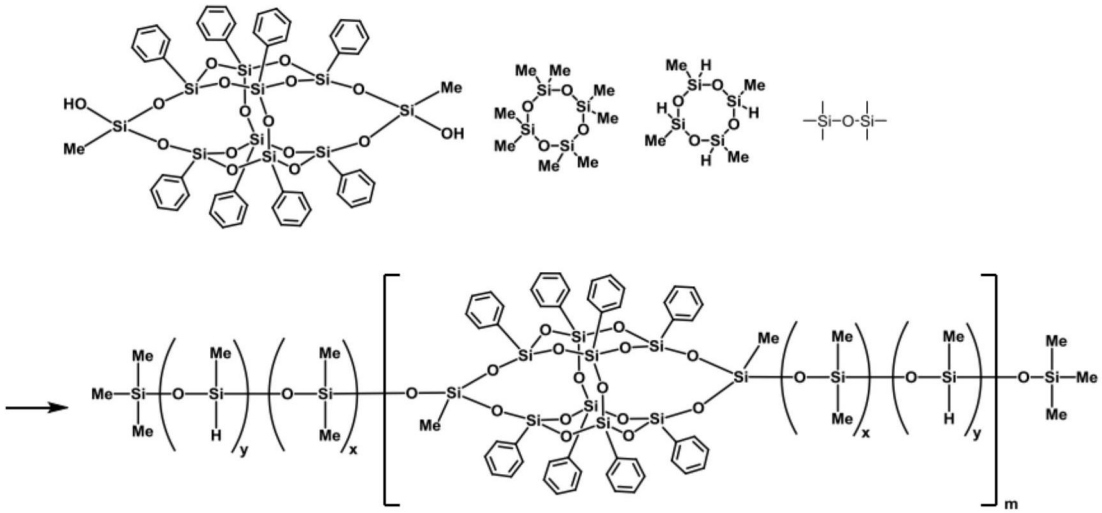
[0363] 

(β-3)

[0364] 通过与实施例1同样的制造方法可获得下式的硅氧烷聚合物。

[0365] 

[0366] 以下的实施例是与硅氧烷聚合物(α')有关的实施例。按照以下所示的反应式进行硅氧烷聚合物的制造(实施例1'～7')。

[0367] 

化合物（α'）

[0368] 将实施例1'～7'的合成条件示于表6中,将生成的化合物(α')的重量平均分子量、多分散度、x和y的关系示于表7中。

[0369] 表6

[0370]

实施例	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		催化剂		单体浓度	反应条件
					种类	量[g]	种类	量[g]		温度[℃]/时间[h]
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

[0371] 表7

[0372]

实施例	化合物	Mw	PDI	获取量[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

[0373] [实施例1’]

[0374] 向300mL四口圆底烧瓶中加入化合物<A>100g、化合物<B>0g、化合物<C>30.4g、作为末端密封材的六甲基二硅氧烷(MM)1.20g,利用甲苯与4-甲基四羟基吡喃的4:1混合溶媒稀释,以使单体浓度成为50重量%。设置温度计、回流管、油浴,一边利用搅拌叶片搅拌一边通入氮气。添加甲磺酸6.08g作为酸催化剂,在75℃下反应2小时。放冷至50℃以下后,利用水洗去除体系内的酸。进而,利用共和化学工业(股)产的吸附剂科沃德(Kyoward)500SN完全去除酸,将庚烷作为不良溶媒使固体析出。将析出的固体在80℃下减压干燥5小时,获得白色的化合物(α’-1)88g。

[0375] 利用GPC测定(α’-1)的分子量,结果重量平均分子量Mw为24,700,多分散度Mw/Mn＝2.0。通过^{1}H-NMR、^{29}Si-NMR测定计算出(x、y)的平均值,x平均为0,y平均为3.7。

[0376] [实施例2’～7’]

[0377] 除了在表6所示的条件下反应以外,依照实施例1’,由化合物(α’-2)获得化合物(α’-7)。利用实施例1的方法测定各自的重量平均分子量、多分散度、x、y,结果为表7所示的结果。

[0378] 对于所获得的硅氧烷聚合物,利用以下所示的方法制作自支撑膜,对物性进行评价(实施例8’～10’)。

[0379] [实施例8’]

[0380] 对于硅氧烷聚合物,按照表8所示的组成调整溶液,涂布于涂布有氟树脂的基材上,在180℃以上的温度下加热3小时以上后,放冷后从基材剥下膜,获得自支撑膜。

[0381] [实施例9’～10’]

[0382] 除了表8所示的组成以外,按照实施例8’获得自支撑膜。

[0383] [比较例1’、2’]

[0384] 对于硅氧烷聚合物，按照表8所示的组成加入™Silicate MS51(三菱化学(股)，商品名)、二月桂酸二丁基锡(DBTL)，涂布于阿弗莱克(Afrex)(AGC(股)，商品名)基材上，在70℃下煅烧10分钟，在90℃下煅烧1小时，在110℃下煅烧40分钟，在220℃下煅烧2小时后，放冷后从基材剥下膜，获得自支撑膜。

[0385] “比较例1’”与所述“比较例2”相同，为了与实施例8’～10’进行比较而再次公开。

[0386] 将以上的实施例8’～10’及比较例1’、2’的结果汇总示于表8中。

[0387] 表8

[0388]

项目		单位	实施例			比较例	
			8'	9'	10'	1'	2'
硅氧烷聚合物							
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		单元	3.2	2.8	3.8	4.3	4
y		单元	1.1	1.6	1.2	0	0
z		单元	-	-	-	-	-
化合物(β-1)含量		%	-	-	-	-	-
化合物(β-2)含量		%	-	-	-	-	-
硅氧烷聚合物组合物							
硅氧烷聚合物		g	0.5	0.5	0.5	2.6	0.8
化合物(β-1)		g	-	-	-	-	-
交联剂	MS51	μl	-	-	-	270	22
催化剂	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
光学特性							
总光线透过率		%	92.9	92.9	93.2	91.0	91.8
雾度		%	0.8	0.5	0.5	11.8	0.6
DMA							
玻璃化温度		℃	77.6	95.5	85.7	61.4	62.5
交联密度_200℃		mmol/cc	6.3	9.4	9.0	0.10	0.06
交联密度_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
机械特性							
弹性系数		GPa	0.90	0.99	0.90	0.68	0.8
最大应力		MPa	21	25	24	16	19

[0389] 对实施例9’和比较例1’进行体积电阻率(Ω·cm)的测定。将其结果示于表9中(“比较例1’”与所述“比较例2”相同，为了与实施例9’的体积电阻率进行比较而再次公开)。

[0390] 表9

[0391]

项目		单位	实施例	比较例
			9'	1'
硅氧烷聚合物				
Mw		g/mol	68,000	39,000
Mw/Mn		-	2.1	1.9
x		单元	2.8	4.3
y		单元	1.6	0
z		单元	-	-
化合物(β-1)含量		%	-	-
化合物(β-2)含量		%	-	-
硅氧烷聚合物组合物				
硅氧烷聚合物		g	0.5	2.6
化合物(β-1)		g	-	-
交联剂	MS51	μl	-	270
催化剂	DBTL	ppm	-	2500
溶媒	PGMEA	g	0.5	1.8
电特性				
体积电阻率_DC250V		Ω·cm	1.7×10^{16}	1.0×10^{16}

[0392] 产业上的可利用性

[0393] 煅烧本发明的硅氧烷聚合物而得的膜是兼具耐热性、透明性、热线膨胀系数的材料，尤其可优选地用作电子构件。另外，本发明的硅氧烷聚合物(α')可用作用于制造所述硅氧烷聚合物的中间体，进而硅氧烷聚合物(α')自身的硬化膜也显示出耐热性佳的特性，因此尤其可优选地用作电子构件。