



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103319716 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201310240031. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 17

C08G 77/14 (2006. 01)

(71) 申请人 青岛福凯橡塑新材料有限公司

C08G 77/20 (2006. 01)

地址 266000 山东省青岛市即墨北安街办事处 TCL 大道北侧

C08G 77/44 (2006. 01)

C08G 77/06 (2006. 01)

(72) 发明人 傅秀成

(74) 专利代理机构 北京康盛知识产权代理有限公司 11331

代理人 张良

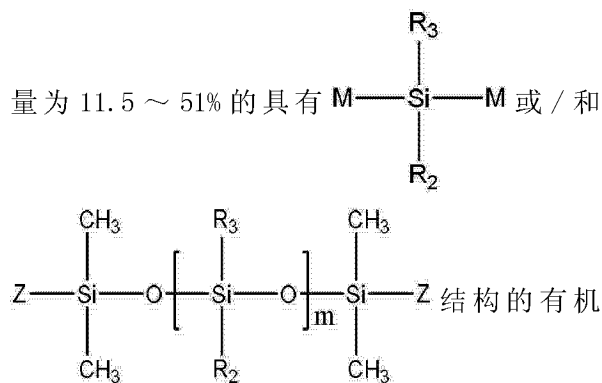
权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

硅树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硅树脂,由以下方法制得:按以下关系配制原料:质量百分含量为 0~76% 的具有 (R<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-Si-(Y)<sub>4-n</sub> 结构的硅烷;质量百分含量为 11.5~51% 的具有 M-Si-M 或 / 和

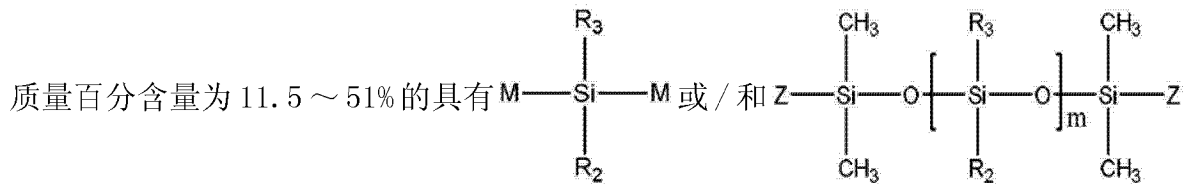


硅化合物;质量百分含量为 1.2~49.3% 的具有环氧基的硅烷;和,质量百分含量为 0.07%~0.14% 的催化剂;将配置好的所述原料混合均匀,在搅拌条件下向所述原料中加入水,反应得到所述硅树脂。本发明还公开了一种制备该硅树脂的方法。本发明的硅树脂在不用表面活性剂的情况下良好地分散在水中,自乳化形成稳定的硅树脂乳液;而且该乳液在交联固化成性能优异的固体膜的过程中,只脱除水和 / 或少量醇,无其它刺激性气体释放。

1. 一种硅树脂,其特征在于,由以下方法制得:

按以下关系配制原料:

质量百分含量为 0 ~ 76% 的具有  $(R_1)_n-Si-(Y)_{4-n}$  结构的硅烷,其中, Y 选自可水解的基团、 $R_1$  选自氢原子、烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基的中一种或多种,  $n=0$  或 1;



结构的有机硅化合物,其中, $R_2$  和  $R_3$  均选自氢原子、未被取代的烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基中的一种或多种, M 选自卤素、C1 ~ C4 的烷氧基、Z 选自氢原子、羟基或者 C1 ~ C4 的烷氧基, m 为  $\geq 0$  的整数;

质量百分含量为 1.2 ~ 49.3% 的具有环氧基的硅烷 ;和,

质量百分含量为 0.07% ~ 0.14% 的催化剂;

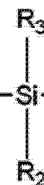
将配置好的所述原料混合均匀,在搅拌条件下向所述原料中加入水,反应得到所述硅树脂。

2. 如权利要求 1 所述的硅树脂,其特征在于,所述反应得到所述硅树脂包括:在 5 ~ 80°C 搅拌反应 2 ~ 5h,升温到 80 ~ 100°C 蒸出副产物及水,冷却后,得到所述硅树脂。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的硅树脂,其特征在于:Y 选自卤素、C1 ~ C4 的烷氧基和酰氧基中的一种或多种。

4. 如权利要求 3 所述的硅树脂的制备方法,其特征在于:所述具有  $(R_1)_n-Si-(Y)_{4-n}$  结构的硅烷选自三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、丙基三氯硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三乙酰氧基硅烷、十二烷基三氯硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、氯丙基三氯硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氰乙基三甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、烯丙基氯硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三氯硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷中的一种或多种。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的硅树脂,其特征在于:所述具有  $M-Si-M$  或 / 和



$Z-Si-O-[Si-O]_m-Si-Z$  结构的有机硅化合物选自二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Z-Si-O- \\ | \\ CH_3 \end{array} \left[ \begin{array}{c} R_3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ R_2 \end{array} \right]_m \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si-Z \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基苯基二氯硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷中的一种或多种。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的硅树脂,其特征在於:所述具有环氧基的硅烷选自  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基苯基二乙氧基硅烷中的一种或多种。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的硅树脂,其特征在於:催化剂选自三乙胺、四甲基氢氧化铵、甲酸、乙酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、膦酸和苯磺酸中的一种或者多种。

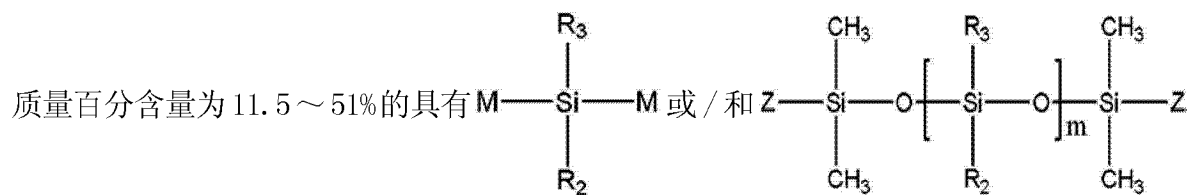
8. 如权利要求 1 所述的硅树脂,其特征在於:水与所述原料的质量比为 0.01 ~ 100。

9. 如权利要求 8 所述的硅树脂,其特征在於:水与所述原料的质量比为 0.16 ~ 0.35。

10. 一种硅树脂制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

按以下关系配制原料:

质量百分含量为 0 ~ 76% 的具有  $(R_1)_n\text{-Si-(Y)}_{4-n}$  结构的硅烷,其中, Y 选自可水解的基团,  $R_1$  选自氢原子、烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基的中一种或多种,  $n=0$  或 1;



结构的有机硅化合物,其中,  $R_2$  和  $R_3$  均选自氢原子、未被取代的烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基中的一种或多种, M 选自卤素、C1 ~ C4 的烷氧基、Z 选自氢原子、羟基或者 C1 ~ C4 的烷氧基, m 为  $\geq 0$  的整数;

质量百分含量为 1.2 ~ 49.3% 的具有环氧基的硅烷;和,

质量百分含量为 0.07% ~ 0.14% 的催化剂;

将配置好的所述原料混合均匀,在搅拌条件下向所述原料中加入水,在 5 ~ 80°C 搅拌反应 2 ~ 5h,升温到 80 ~ 100°C 蒸出副产物及水,冷却后,得到所述硅树脂。

## 硅树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅树脂,具体地说,涉及一种自乳化型硅树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 有机硅树脂以其良好的耐热性、耐候性被广泛应用于涂料、胶粘剂及绝缘材料中。通常的有机硅树脂是溶解于有机溶剂之中的,然而这种体系中因为含有大量挥发性有机溶剂,使得其污染较为严重,而且危险性较大。将有机硅树脂制成乳液的形式是解决上述问题的一个较好的办法。

[0003] 制备有机硅树脂乳液常用的方法有两种,一是采用乳液聚合法直接由单体制备有机硅树脂乳液;二是先制备有机硅树脂,然后采用多种表面活性剂进行乳化,也称为后乳化法。这两种方法制备的硅树脂乳液中都要使用大量的表面活性剂,而表面活性剂的存在势必会影响硅树脂的性能,从而影响其使用效果。

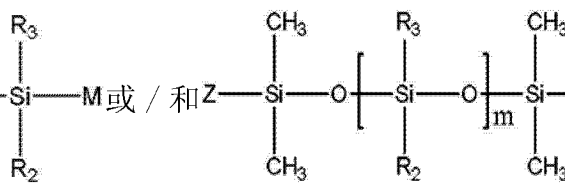
### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是现有技术的硅树脂在乳化时需要使用大量的表面活性剂,无法自乳化形成微乳液。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种硅树脂,由以下方法制得:按以下关系配制原料:质量百分含量为 0 ~ 76% 的具有  $(R_1)_n-Si-(Y)_{4-n}$  结构的硅烷,其中,Y 选自可水解的基团、 $R_1$  选自氢原子、烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基的中一种或多种,  $n=0$  或 1;质量

百分含量为 11.5 ~ 51% 的具有  $M-Si-M$  或 / 和  $Z-Si-O-[Si-O]_m-Si-Z$  结构的有



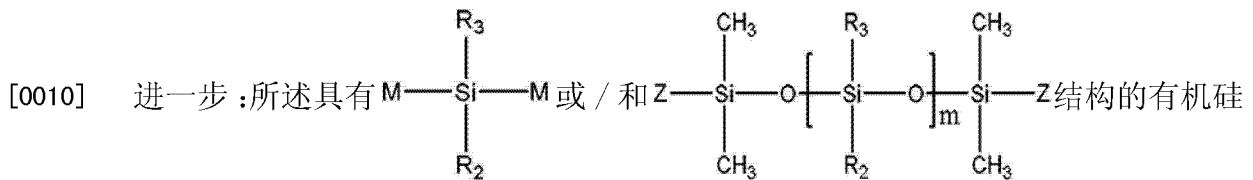
机硅化合物,其中, $R_2$  和  $R_3$  均选自氢原子、未被取代的烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基中的一种或多种,M 选自卤素、C1 ~ C4 的烷氧基、Z 选自氢原子、羟基或者 C1 ~ C4 的烷氧基,  $m$  为  $\geq 0$  的整数;质量百分含量为 1.2 ~ 49.3% 的具有环氧基的硅烷;和,质量百分含量为 0.07% ~ 0.14% 的催化剂;将配置好的所述原料混合均匀,在搅拌条件下向所述原料中加入水,反应得到所述硅树脂。

[0007] 进一步,所述反应得到所述硅树脂包括:在 5 ~ 80°C 搅拌反应 2 ~ 5h,升温到 80 ~ 100°C 蒸出副产物及水,冷却后,得到所述硅树脂。

[0008] 进一步:Y 选自卤素、C1 ~ C4 的烷氧基和酰氧基中的一种或多种。

[0009] 进一步:所述具有  $(R_1)_n-Si-(Y)_{4-n}$  结构的硅烷选自三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、丙基三氯硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三乙酰氧基硅烷、十二烷

基三氯硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、氯丙基三氯硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氰乙基三甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基氯硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三氯硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷中的一种或多种。



化合物选自二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基苯基二氯硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0011] 进一步:所述具有环氧基的硅烷选自  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基苯基二乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0012] 进一步:催化剂选自三乙胺、四甲基氢氧化铵、甲酸、乙酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、磷酸和苯磺酸等酸或碱中的一种或者多种。

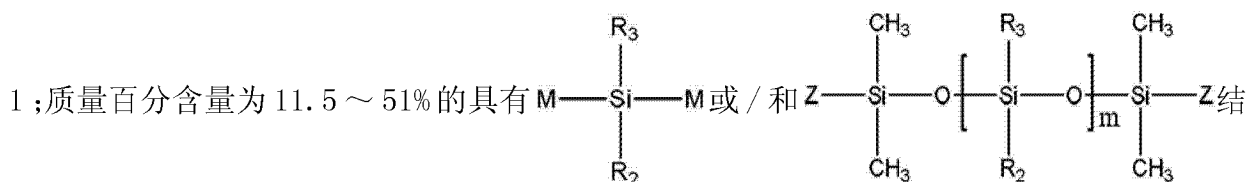
[0013] 进一步:水与所述原料的质量比为 0.01 ~ 100。

[0014] 进一步:水与所述原料的质量比为 0.16 ~ 0.35。

[0015] 本发明所要解决的另一技术问题是现有技术的硅树脂制备方法得到的硅树脂在乳化时需要使用大量的表面活性剂,无法自乳化形成微乳液。

[0016] 本发明的另一技术方案如下:

[0017] 一种硅树脂制备方法,包括以下步骤:按以下关系配制原料:质量百分含量为 0 ~ 76% 的具有  $(\text{R}_1)_n-\text{Si}-(\text{Y})_{4-n}$  结构的硅烷,其中, Y 选自可水解的基团,  $\text{R}_1$  选自氢原子、烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基的中一种或多种,  $n=0$  或



构的有机硅化合物,其中,  $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  均选自氢原子、未被取代的烷基、被卤素、巯基或者氰基取代的烷基、芳基、乙烯基和甲基丙烯酰氧基中的一种或多种, M 选自卤素、C1 ~ C4 的烷氧基、Z 选自氢原子、羟基或者 C1 ~ C4 的烷氧基, m 为  $\geq 0$  的整数;质量百分含量为 1.2 ~ 49.3% 的具有环氧基的硅烷;和,质量百分含量为 0.07% ~ 0.14% 的催化剂;将配置好的所述原料混合均匀,在搅拌条件下向所述原料中加入水,在 5 ~ 80°C 搅拌反应 2 ~ 5h,升温到 80 ~ 100°C 蒸出副产物及水,冷却后,得到所述硅树脂。

[0018] 本发明的技术效果如下:

[0019] 1、本发明提供了一种能够自乳化的硅树脂,该硅树脂可在不用表面活性剂的情况

下良好地分散在水中,自乳化成稳定的硅树脂乳液;而且该乳液在水分挥发后,可交联固化成性能优异的固体膜,固化过程中只脱除水和/或少量醇,无其它刺激性气体释放。

[0020] 2、本发明的制备硅树脂的方法简单灵活,操作方便。

[0021] 3、本发明的硅树脂为自乳化型,可被作为原料而广泛应用于涂料、胶粘剂、脱模剂等领域。

[0022] 4、本发明的硅树脂通过将具有亲水性官能团引入到有机硅树脂分子结构中,使得有机硅树脂的亲水性增强,从而使它更容易乳化。

[0023] 5、本发明的制备硅树脂的方法采用的原料包括具有环氧官能团的硅烷,该硅烷的环氧基在一定条件下可以开环水解成两个醇羟基,使它的亲水性增强。

## 具体实施方式

[0024] 实施例 1 硅树脂制备

[0025] 在三口烧瓶中加入 156 克甲基三乙氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、16 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,混合均匀后在搅拌条件下逐滴加入 80 克水,并于 80°C 下搅拌反应 4 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90°C,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0026] 实施例 2 硅树脂制备

[0027] 在三口烧瓶中加入 156 克甲基三乙氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、3 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 80 克水,并于 80°C 下搅拌反应 4 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90°C,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0028] 实施例 3 硅树脂制备

[0029] 在三口烧瓶中加入 156 克甲基三乙氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、48 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 85 克水,并于 80°C 下搅拌反应 4 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90°C,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0030] 实施例 4 硅树脂制备

[0031] 在三口烧瓶中加入 74 克二甲基二乙氧基硅烷、72 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 24 克水,并于 80°C 下搅拌反应 4 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90°C,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0032] 实施例 5 硅树脂制备

[0033] 在三口烧瓶中加入 136 克甲基三甲氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、22 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 80 克水,并于 73°C 下搅拌反应 4 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90°C,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0034] 实施例 6 硅树脂制备

[0035] 在三口烧瓶中加入 156 克甲基三乙氧基硅烷、17 克苯基三甲氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、33 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌

条件下逐滴加入 96 克水,并于 78℃下保温反应 5 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 100℃,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0036] 实施例 7 硅树脂制备

[0037] 在三口烧瓶中加入 156 克甲基三甲氧基硅烷、19 克乙烯基三乙氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、16 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 80 克水,并于 70℃保温反应 5 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 80℃,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0038] 实施例 8 硅树脂制备

[0039] 在三口烧瓶中加入 156 克甲基三乙氧基硅烷、20.8 克四乙氧基硅烷、74 克二甲基二乙氧基硅烷、18 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 85 克水,并于 80℃下保温反应 5 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90℃,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0040] 实施例 9 硅树脂制备

[0041] 在三口烧瓶中加入 136 克甲基三甲氧基硅烷、28 克粘度为 40mPa·s 的羟基封端聚二甲基硅氧烷、16 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.2 克乙酸,然后在搅拌条件下逐滴加入 42 克水,并于 73℃下保温反应 5 小时;反应结束后,加入 0.28 克碳酸氢钠中和,然后将釜温升高到 90℃,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0042] 实施例 10 硅树脂制备

[0043] 在三口烧瓶中加入 178 克甲基三乙氧基硅烷、28 克粘度为 40mPa·s 的羟基封端聚二甲基硅氧烷、28 克  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 0.3 克三乙胺,然后在搅拌条件下逐滴加入 56 克水,并于 5℃下保温反应 2 小时;反应结束后,加入 0.18 克乙酸中和,然后将釜温升高到 90℃,蒸出反应产生的醇和水;最后降温出料,即得产品。

[0044] 实施例 11 硅树脂检测

[0045] ①固含量测试:称取一定质量的硅树脂,置于烘箱中于 105℃下烘烤 4 小时,然后冷却再称量,由前后质量差计算固含量。测试结果参见表 1。

[0046] ②粘度测试:称取一定质量的硅树脂,采用斯托默粘度计,在 25℃测试。测试结果参见表 1。

[0047] ③乳液稳定性测试:称取一定质量的硅树脂,搅拌速度为 3000r/min 离心 30 分钟,观察乳液状态。测试结果参见表 1。

[0048] 表 1 本发明的实施例 1-8 的性能测试结果

[0049]

实施例	S/Si 值	固含量(%)	粘度(mPa·s)	乳液外观	乳液稳定性
-----	--------	--------	-----------	------	-------

[0050]

1	1.34	72	335	淡蓝色近透明	不沉淀不分层
2	1.36	68	320	蓝白色不透明	少量沉淀
3	1.31	78	367	淡蓝色透明	不沉淀不分层

4	1.61	85	393	淡蓝色透明	不沉淀不分层
5	1.32	70	341	淡蓝色近透明	不沉淀不分层
6	1.31	75	350	蓝白色不透明	不沉淀不分层
7	1.27	73	315	蓝白色不透明	不沉淀不分层
8	1.22	71	330	蓝白色半透明	不沉淀不分层
9	1.26	77	435	蓝白色半透明	不沉淀不分层
10	1.25	75	450	蓝白色不透明	不沉淀不分层

[0051] 从表 1 可以看出本发明的硅树脂的制备方法制备得到的硅树脂在不用表面活性剂的情况下良好地分散在水中, 自乳化成稳定的硅树脂乳液。