



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104327272 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201410467689. 9

(22) 申请日 2014. 09. 15

(71) 申请人 杭州师范大学

地址 310036 浙江省杭州市下沙经济开发区  
学林路 16 号

(72) 发明人 杨雄发 蒋剑雄 华西林 陈忠红  
刘佳 来国桥 陈利民 陈道

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公  
司 33109

代理人 王江成 朱实

(51) Int. Cl.

C08G 77/44 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及有机化学领域,具体涉及一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法。该树脂是在封端剂和催化剂存在下,用羟基封端梯形聚倍半硅氧烷引发环硅氧烷开环聚合,制备羟基封端嵌段硅树脂预聚物。然后将嵌段硅树脂预聚物、硅烷偶联剂和缩合型催化剂按照一定比例混合均匀,经真空脱泡,然后在 20℃ -50℃ 内固化 0. 5h-72h, 获得梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂。该硅树脂有良好的机械力学性能和柔韧性,与基材粘接良好,耐冷热冲击、耐紫外辐射、高透光率,可用于以 LED 封装为代表的电子元器件封装。

1. 一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)首先,在溶液中,温度为 $-20-40^{\circ}\text{C}$ ,封端剂存在下,以羟基封端梯形聚倍半硅氧烷为引发剂,采用催化剂催化环硅氧烷进行开环聚合,制备得到嵌段硅树脂预聚物;

羟基封端梯形聚倍半硅氧烷的分子量为 $1000-50000$ ;

羟基封端梯形聚倍半硅氧烷与环硅氧烷摩尔比为 $0.005-0.2:1$ ;

封端剂的用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷与环硅氧烷摩尔数之和的 $0.05-20\%$ ;

(2)然后,将嵌段硅树脂预聚物、固化交联剂和固化催化剂按照比例混合均匀,室温下经真空脱泡 $15-20\text{min}$ ,然后在 $20-50^{\circ}\text{C}$ 内固化 $0.5\text{h}-72\text{h}$ ,得到光学透明嵌段硅树脂,即为最终产品;

固化交联剂的用量为嵌段硅树脂预聚物质量的 $0.01-10\%$ ;

固化催化剂的用量为嵌段硅树脂预聚物质量的 $0.02-0.6\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,羟基封端梯形聚倍半硅氧烷的侧基为甲基、乙基、苯基、 $\gamma-(2,3\text{-环氧丙氧})$ 丙基或 $\gamma\text{-氨丙基}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,溶剂为四氢呋喃、甲苯或二甲苯,溶剂的用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷和环硅氧烷质量之和的 $0.5-5$ 倍。

4. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,溶剂的用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷和环硅氧烷质量的 $0.5-2$ 倍。

5. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,环硅氧烷为六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、DMC、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷或甲基苯基混合环硅氧烷。

6. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述羟基封端嵌段硅树脂预聚物制备中所用催化剂为芳氧基钛系金属络合物或异丙氧基钛系金属络合物中,钛系金属为钛、钴、镍或铁,催化剂用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷与环硅氧烷摩尔数之和的 $0.1-10\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,封端剂为 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha, \omega\text{-羟基聚二甲基硅氧烷}$ 、 $\alpha, \omega\text{-羟基聚甲基苯基硅氧烷}$ 或 $\alpha, \omega\text{-羟基聚二甲基硅氧烷-聚甲基苯基硅氧烷嵌段共聚物}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,固化交联剂为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四异丙酯、正硅酸四丁酯、正硅酸异丁酯、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三异丙氧基硅烷、KH-550、KH-560或KH-570。

9. 根据权利要求1所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,固化交联剂为甲基三丁酮肟或乙基三丁酮肟。

10. 根据权利要求 1 所述的一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,固化催化剂为辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡、钛酸异丙酯、钛酸正丁酯或乙酰丙酮钛。

## 一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学领域,具体涉及一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 嵌段硅树脂具有优异的性能。黄德骏等 [黄德骏,任化利,塑料工业,1988,20-24] 采用线型  $\alpha, \omega$ -羟基二甲基硅油与氯硅烷共水解,获得含部分柔性聚二甲基硅氧链段的羟基封端嵌段硅树脂预聚物,然后制备了缩合型嵌段硅树脂,提高了硅树脂固化物的抗冷热冲击性能。胡春野等 [胡春野,郭哲,潘勇等.弹性体,1996,6(3):14~19] 用苯基烷氧基硅烷与长链  $\alpha, \omega$ -羟基二甲基硅油,在氨水催化下共水解制备了羟基封端嵌段硅树脂预聚物。将所得预聚物制备缩合型硅树脂,改善了硅树脂的柔韧性和机械力学性能。这些嵌段硅树脂的刚性链段和柔性链段不够长,使得硅树脂的机械力学强度和韧性仍有不足。并且,这些硅树脂固化物都是不透明的,难以用于光学透明器件。

[0003] 梯形聚倍半硅氧烷是一种结构明确、规整的双链结构聚合物,具有高强度、优良的耐热性和耐辐射性等优点 [A. Sandeau, S. Mazières, M. Destarac, Polymer[J], 2012, 53, 5601~5618]。其分子特殊的结构使它在耐热抗氧化性、绝缘性、耐热性、耐辐射性和气体渗透性等方面比一般高分子材料有显著的优势,有望在电子领域、航天和航空材料和光学器件涂层等方面获得广泛应用。王安营等向脱醇型 RTV-1 硅橡胶中添加适量的梯形甲基聚倍半硅氧烷和导热填料(氧化锌和氧化镁),考察了梯形甲基聚倍半硅氧烷对硅橡胶性能的影响(王安营等,有机硅材料,2012,26(4):221-226)。但至今未见含梯形聚倍半硅氧烷的缩合型光学透明嵌段硅树脂的报道。也未有相关的产品。

### 发明内容

[0004] 为了解决上述的问题,本发明提供一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法。

[0005] 为了达到上述发明目的,本发明采用以下技术方案:

一种含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂的制备方法,包括以下步骤:

(1)首先,在溶液中,温度为  $-20-40^{\circ}\text{C}$ ,封端剂存在下,以羟基封端梯形聚倍半硅氧烷为引发剂,用催化剂催化环硅氧烷进行开环聚合,制备得到嵌段硅树脂预聚物;

羟基封端梯形聚倍半硅氧烷的分子量为 1000-50000;

羟基封端梯形聚倍半硅氧烷与环硅氧烷摩尔比为 0.005-0.2:1;

封端剂的用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷与环硅氧烷摩尔数之和的 0.05-20%;

(2)然后,将嵌段硅树脂预聚物、固化交联剂和固化催化剂按照比例混合均匀,室温下经真空脱泡 15-20min,然后在  $20-50^{\circ}\text{C}$  内固化 0.5h-72h,得到光学透明嵌段硅树脂;即为最

终产品；

固化交联剂的用量为嵌段硅树脂预聚物质量的 0.01-10%；

固化催化剂的用量为嵌段硅树脂预聚物质量的 0.02-0.6%。

[0006] 作为优选，步骤(1)中，羟基封端梯形聚倍半硅氧烷的侧基为甲基、乙基、苯基、 $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基或  $\gamma$ -氨丙基。

[0007] 作为优选，步骤(1)中，溶剂为四氢呋喃、甲苯或二甲苯，溶剂的用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷和环硅氧烷质量之和的 0.5-5 倍。

[0008] 作为优选，溶剂用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷和环硅氧烷质量的 0.5-2 倍。

[0009] 作为优选，步骤(1)中，环硅氧烷为六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)、DMC(市售产品，是 D3、D4、十甲基环五硅氧烷(D5)和少量线性体混合物)、三甲基三苯基环三硅氧烷( $D^{MePh}_3$ )、四甲基四苯基环四硅氧烷( $D^{MePh}_4$ )或甲基苯基混合环硅氧烷( $D^{MePh}_3$ ， $D^{MePh}_4$ 和五甲基五苯基环五硅氧烷等的混合物)。

[0010] 作为优选，步骤(1)中，所述羟基封端嵌段硅树脂预聚物制备中所用催化剂为芳氧基钛系金属络合物或异丙氧基钛系金属络合物中，钛系金属为钛、钴、镍或铁，催化剂用量为羟基封端梯形聚倍半硅氧烷与环硅氧烷摩尔数之和的 0.1-10%。

[0011] 作为优选，步骤(1)中，封端剂为 H<sub>2</sub>O、 $\alpha$ ， $\omega$ -羟基聚二甲基硅氧烷、 $\alpha$ ， $\omega$ -羟基聚甲基苯基硅氧烷或  $\alpha$ ， $\omega$ -羟基聚二甲基硅氧烷-聚甲基苯基硅氧烷嵌段共聚物。

[0012] 作为优选，步骤(2)中，固化交联剂为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、正硅酸四异丙酯、正硅酸四丁酯、正硅酸异丁酯、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三异丙氧基硅烷、KH-550、KH-560 或 KH-570。

[0013] 作为优选，步骤(2)中，固化交联剂为甲基三丁酮肟或乙基三丁酮肟。

[0014] 作为优选，步骤(2)中，固化催化剂为辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡、钛酸异丙酯、太酸正丁酯或乙酰丙酮钛。

[0015] 本发明与现有技术相比，有益效果是：

本发明采用羟基封端梯形聚倍半硅氧烷和环硅氧烷在水或羟基封端封端剂存在下，共聚合制备羟基封端嵌段硅树脂预聚物。然后将预聚物、交联剂和催化剂按照一定比例混合均匀，经真空脱泡，在设定条件下固化成型，获得光学透明嵌段硅树脂。该硅树脂有优良的机械力学性能和柔韧性，与基材粘接良好，耐冷热冲击、耐紫外辐射、高透光率，可用于以 LED 封装为代表的电子元器件封装。

[0016] 制备的最终产品，经过测验后，透光率 >95%，硬度 20-70 Shore A，拉伸强度 0.6-5.4MPa，断裂伸长率 60-300%。可用于以 LED 封装为代表的各类光学电子元器件封装。

## 具体实施方式

[0017] 下面通过具体实施例对本发明的技术方案作进一步描述说明。

[0018] 若无特殊说明，本发明的实施例中所采用的原料均为本领域常用的原料，实施例中所采用的方法，均为本领域的常规方法。

[0019] 以下各实施例中的光学透明嵌段硅树脂即为含梯形聚倍半硅氧烷的嵌段光学透明缩合型有机硅树脂。

**[0020] 实施例 1**

(1) 向 1L 干净、氮气保护的三口瓶中加入分子量 1000, 侧基为甲基的羟基封端梯形聚倍半硅氧烷 40 g (0.04 mol), D3 444g (2 mol), H<sub>2</sub>O 0.18 g (0.01mol), 四氢呋喃 242g, 芳氧基钛 0.001 mol, 在 -20 °C 下聚合 72 h, 蒸出溶剂, 获得嵌段硅树脂预聚物 345g。

[0021] (2) 取(1)中所得嵌段硅树脂预聚物 40g, 加入甲基三丁酮脒 4 g, 辛酸亚锡 0.24 g, 混合均匀后, 室温下脱泡 15-20 min 后, 在 30°C 下固化 72 h, 获得透光率 96.0 %, 硬度 45 Shore A, 拉伸强度 3.2 MPa, 断裂伸长率 300 % 的光学透明嵌段硅树脂。

**[0022] 实施例 2**

(1) 向 1L 干净、氮气保护的三口瓶中加入分子量 5000, 侧基为甲基的羟基封端梯形聚倍半硅氧烷 50 g (0.01mol), D4 296g (1 mol), 分子量 1000 的  $\alpha, \omega$ -羟基聚二甲基硅氧烷 10.0 g (0.01mol), 甲苯 356 g, 芳氧基钛 0.1mol, 在 0 °C 下聚合 24 h, 蒸出溶剂, 获得嵌段硅树脂预聚物 240 g。

[0023] (2) 取(1)中所得嵌段硅树脂预聚物 40 g, 加入正硅酸甲酯 2 g, 正硅酸乙酯 4 g, 二丁基二月桂酸锡 0.24 g, 混合均匀后, 室温下脱泡 15-20 min 后, 在 20 °C 下固化 72 h, 获得透光率 95.0%, 硬度 30 Shore A, 拉伸强度 1.4 MPa, 断裂伸长率 400 % 的光学透明嵌段硅树脂。

**[0024] 实施例 3**

(1) 向 1L 干净、氮气保护的三口瓶中加入分子量 50000, 侧基为甲基的羟基封端梯形聚倍半硅氧烷 50 g (0.0001 mol), D<sup>MePh</sup><sub>3</sub> 408g (1 mol), 分子量 2000 的  $\alpha, \omega$ -羟基聚甲基苯基硅氧烷 20g(0.01mol), 二甲苯 458 g, 异丙氧基钛 0.01mol, 在 30°C 下聚合 72 h, 蒸出溶剂, 获得嵌段硅树脂预聚物 335 g。

[0025] (2) 取(1)中所得嵌段硅树脂预聚物 40g, 加入 KH-560 10 g, 辛酸亚锡 0.24 g, 混合均匀后, 室温下脱泡 15-20min 后, 在 30°C 下固化 24 h, 获得透光率 96.0%, 硬度 15 Shore A, 拉伸强度 0.6 MPa, 断裂伸长率 180% 的光学透明嵌段硅树脂。

**[0026] 实施例 4**

(1) 向 3 L 干净、氮气保护的三口瓶中加入分子量 1000, 侧基为乙烯剂的羟基封端梯形聚倍半硅氧烷 40 g (0.04 mol), DMC 444g (相当于 2 mol D3), 分子量 5000 的  $\alpha, \omega$ -羟基聚二甲基硅氧烷-聚甲基苯基硅氧烷嵌段共聚物 500g (0.1mol), 四氢呋喃 1500 g, 异丙氧基镍 0.001mol, 在 10°C 下聚合 24 h, 蒸出溶剂, 获得嵌段硅树脂预聚物 185g。

[0027] (2) 取(1)中所得嵌段硅树脂预聚物 40g, 加入 4g KH-550, 3g KH-560, 正硅酸丁酯 1g, 辛酸亚锡 0.5g, 混合均匀后, 室温下脱泡 15-20min 后, 在 40°C 下固化 12h, 获得透光率 95.0%, 硬度 62 Shore A, 拉伸强度 4.5 MPa, 断裂伸长率 60% 的光学透明嵌段硅树脂。

**[0028] 实施例 5**

(1) 向 1L 干净、氮气保护的三口瓶中加入分子量 50000, 侧基为甲基的羟基封端梯形聚倍半硅氧烷 50 g (0.0001 mol), D<sup>MePh</sup><sub>4</sub> 544 g (1 mol), 分子量 2000 的  $\alpha, \omega$ -羟基聚甲基苯基硅氧烷 20g(0.01mol), 二甲苯 458 g, 异丙氧基钛 0.01mol, 在 30°C 下聚合 72 h, 蒸出溶剂, 获得嵌段硅树脂预聚物 415 g。

[0029] (2) 取(1)中所得嵌段硅树脂预聚物 40g, 加入 KH-560 10 g, 辛酸亚锡 0.24 g, 混合均匀后, 室温下脱泡 15-20min 后, 在 30°C 下固化 24 h, 获得透光率 96.0%, 硬度 12 Shore

A, 拉伸强度 0.5 MPa, 断裂伸长率 180% 的光学透明嵌段硅树脂。

[0030] 实施例 6

(1) 向 1L 干净、氮气保护的三口瓶中加入分子量 50000, 侧基为甲基的羟基封端梯形聚倍半硅氧烷 50 g (0.0001 mol), 甲基苯基混合环硅氧烷 408g (相当于 1 mol  $D^{MePh}_3$ ), 分子量 2000 的  $\alpha, \omega$ -羟基聚甲基苯基硅氧烷 20g (0.01mol), 二甲苯 458 g, 异丙氧基钛 0.01mol, 在 30°C 下聚合 72 h, 蒸出溶剂, 获得嵌段硅树脂预聚物 335 g。

[0031] (2) 取(1)中所得嵌段硅树脂预聚物 40g, 加入 KH-560 10 g, 辛酸亚锡 0.24 g, 混合均匀后, 室温下脱泡 15-20min 后, 在 30°C 下固化 24 h, 获得透光率 96.0%, 硬度 15 Shore A, 拉伸强度 0.6 MPa, 断裂伸长率 180% 的光学透明嵌段硅树脂。