



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111454662 B

(45) 授权公告日 2021.11.16

(21) 申请号 202010299178.6

C08G 77/44 (2006.01)

(22) 申请日 2020.04.15

审查员 郭敏

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111454662 A

(43) 申请公布日 2020.07.28

(73) 专利权人 重庆中弗聚新材料科技有限公司

地址 404100 重庆市北碚区蔡家岗镇嘉德大道99号3幢2号

(72) 发明人 曲艳斌 吴念 钟成

(74) 专利代理机构 成都时誉知识产权代理事务

所(普通合伙) 51250

代理人 汪林

(51) Int. Cl.

C09D 183/10 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

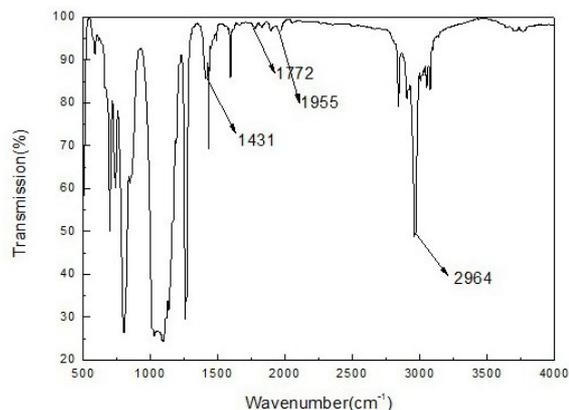
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料及其制备方法

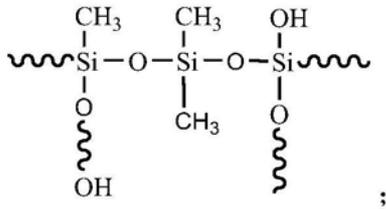
(57) 摘要

本发明公开了一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料及其制备方法,所述可室温固化有机硅树脂敷形涂料主要由以下原料制备:羟基甲基有机硅树脂、烷氧基封端苯基硅油、交联剂和催化剂。本发明对有机硅树脂进行改性,得到引入了二官能链节的有机硅树脂敷形涂料,增加了硅树脂的韧性,并且本发明的有机硅树脂敷形涂料中含有锡催化剂,实现室温下固化。

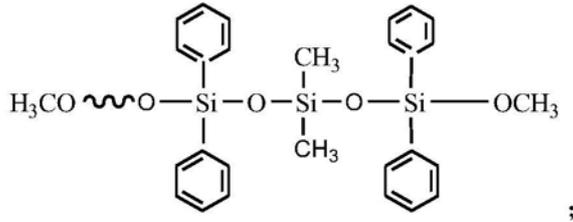


1. 一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料,其特征在于,主要由以下原料制备:羟基甲基有机硅树脂、烷氧基封端苯基硅油、交联剂和催化剂,

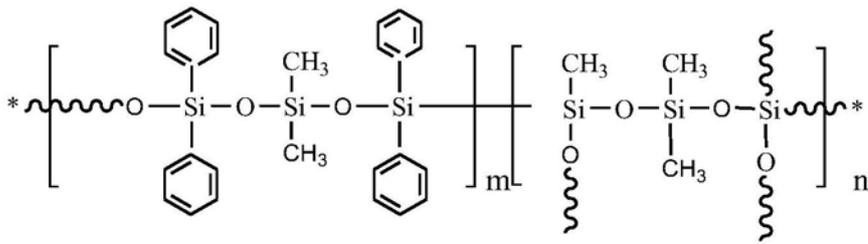
其中所述羟基甲基有机硅树脂的结构式为:



所述烷氧基封端苯基硅油的结构式为:



所述可室温固化有机硅树脂敷形涂料的结构式为:



2. 根据权利要求1所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料,其特征在于,所述催化剂为二月桂酸二丁基锡,所述交联剂为一甲基三甲氧基硅烷。

3. 一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、制备羟基甲基有机硅树脂液:将反应单体、溶剂投入反应釜中,室温下滴加浓HCl与蒸馏水混合物,滴加完毕,升温至60℃回流反应5小时,升温至70-80℃,蒸出反应产生的甲醇及水,然后再升温至110℃,回流反应8小时后,降温至60℃加入六甲基二硅氮烷,再升温到110℃浓缩至固含量为60%的树脂液,降温待用,所述反应单体为甲基三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、二甲基二甲氧基硅烷一种或多种;

S2、制备烷氧基封端苯基硅油:将八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、封端剂和碱胶混合均匀,然后150℃反应5h,升温至180℃反应30min,然后在此温度下真空脱低8小时,得烷氧基封端苯基硅油;

S3、制备可室温固化有机硅树脂敷形涂料:将羟基甲基有机硅树脂液、烷氧基封端苯基硅油、催化剂加入到反应釜中,回流反应半小时,降温,过滤,再加入交联剂搅拌均匀得产物。

4. 根据权利要求3所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,S1中,所述溶剂为甲苯或者二甲苯中的一种或两种。

5. 根据权利要求3所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,S1中,所得羟基甲基有机硅树脂液的固含量为60%。

6. 根据权利要求3所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,S1中,制备羟基甲基有机硅树脂液的原料:反应单体、溶剂、浓HCl的质量比为40-60:60-40:0.5-1.5,蒸馏水用量为浓HCl用量的5~10倍。

7. 根据权利要求3所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,S2中,所述封端剂为1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

8. 根据权利要求7所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,S2中,八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、碱胶、1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的重量比为70-80:20-32:0.5-2:1-5。

9. 根据权利要求3所述的一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,其特征在于,S3中,羟基甲基有机硅树脂液、烷氧基封端苯基硅油、二月桂酸二丁基锡的重量比为70-90:10-30:0.05-0.1,交联剂占羟基甲基有机硅树脂液含量的3~8%。

## 一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明有机硅树脂材料领域,具体涉及一种可室温固化的有机硅树脂敷形涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 有机硅材料是以硅氧键(-Si-O-Si-)独特结构为骨架组成的聚硅氧烷,兼备无机和有机材料的性能,具有耐候性好、耐高低温等基本性质,并具有电气绝缘、抗氧化稳定性、憎水、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性优异特性。不仅用于航天航空、军事等特殊行业,而且也广泛应用于有机合成、建材、照明、日化、家电、纺织整理、汽车、机械制造、造纸及医药工程等各个行业,是现代工业不可缺少的化工新型材料。

[0003] 近年来,有机硅材料由于具有良好的耐高低温性能,良好的电绝缘性能,已发展成为电子器件敷形材料的主要类型。

[0004] 目前,常用有机硅敷形材料通常为硅橡胶产品,使用时靠接触空气中水分固化,但此种敷形涂料不阻燃,固化后硬度及强度较低,因此应用上受到一定的限制。而有机硅树脂涂料固化后的强度及硬度都比较好,但未经改性往往需要高温固化且固化后涂层韧性较差,受高低温冲击时易出现龟裂,无法满足应用需求。

[0005] 目前,有不少现有技术利用线性聚合物对苯基硅树脂进行共聚的思路增加有机硅树脂的柔韧性,从而对有机硅树脂进行改性。例如,公开号为CN102304323A的中国发明专利公开了一种可室温固化的苯基硅树脂敷形涂料,主要由苯基硅树脂与线性聚硅氧烷的嵌段共聚物或甲基苯基硅树脂与线性聚硅氧烷的嵌段共聚物、烷氧基硅烷、有机钛化合物、助剂和溶剂等组成,固化后具有很高的透明度强性及韧性;公开号为CN101591504A的中国发明专利公开了一种单组份有机硅阻燃敷形涂料,由苯基硅树脂与线性聚硅氧烷的嵌段聚合物、交联剂、阻燃剂及溶剂制得的,具有不同硬度、弹性和热塑性的敷形涂料;公开号为CN110317343A的中国发明专利公开了一种含MQ结构单元单组份室温固化有机硅树脂及其制备方法,所述有机硅树脂是在含氢MQ硅树脂与苯基羟基硅油或苯基羟基硅树脂缩合反应后,再加入烷基烷氧基硅烷在催化剂存在下进行封端而得到。

[0006] 从上述三件中国发明专利可知,现有技术在对有机硅树脂进行改性时,采用的技术路线为:利用线性聚合物对苯基硅树脂进行共聚的思路增加有机硅树脂的韧性。但是,该技术路线存在以下缺陷:由于苯基硅树脂的中苯环的存在,导致苯基硅树脂的空间位阻变大,从而导致苯基硅树脂在聚合时,反应条件较为苛刻,例如CN102304323A中反应条件需要氮气(惰性气体)、反应5-7小时(反应时间长)、加入甲苯(另需溶剂)、减压蒸馏出溶剂(工艺步骤长);CN110317343A中加入了Pt催化剂和二月桂酸二丁基锡(两种催化剂)、加入甲苯(另需溶剂)、真空脱低(工艺步骤长)。另外,由于苯基硅树脂的空间位阻较大容易导致产物结构不均匀而影响产品的性能。

[0007] 因此,一种使用方便、高性价比的有机硅敷形材料的开发已经成为必要。

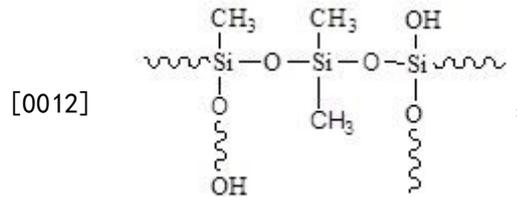
## 发明内容

[0008] 为了解决上述问题,本发明提供一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料及其制备方法,本发明可室温固化,并且通过引入二官能链节增加硅树脂的韧性,以满足此种涂料的应用需求。

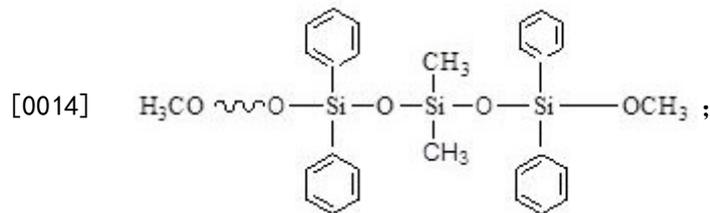
[0009] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料,由以下原料制备:羟基甲基有机硅树脂液、烷氧基封端苯基硅油、封端剂和催化剂,

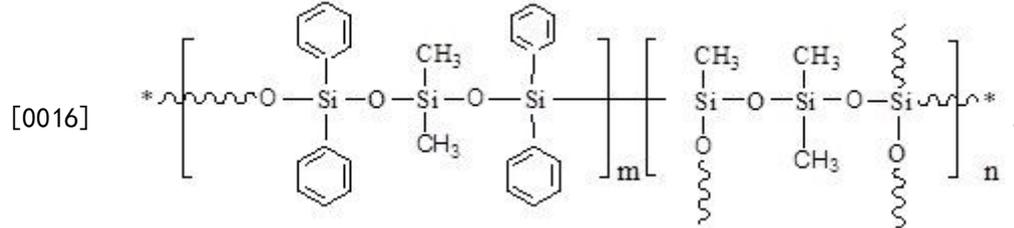
[0011] 其中所述羟基甲基有机硅树脂液中的羟基甲基有机硅树脂结构式为:



[0013] 所述烷氧基封端苯基硅油的结构式为:



[0015] 所得可室温固化有机硅树脂敷形涂料的结构式为:



[0017] 进一步的,所述催化剂为二月桂酸二丁基锡。

[0018] 进一步的,所述交联剂为一甲基三甲氧基硅烷。

[0019] 一种可室温固化有机硅树脂敷形涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0020] S1、制备羟基甲基有机硅树脂液:将反应单体、溶剂投入反应釜中,室温下滴加浓HCl与蒸馏水混合物,滴加完毕,升温至60℃回流反应5小时,升温至70-80℃,蒸出反应产生的甲醇及水,然后再升温至110℃,回流反应8小时后,降温至60℃加入六甲基二硅氮烷,再升温到110℃浓缩至固含量为60%的树脂液,降温待用,所述反应单体为甲基三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、二甲基二甲氧基硅烷一种或多种;

[0021] S2、制备烷氧基封端苯基硅油:将八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、封端剂和碱胶混合均匀,然后150℃反应5h,升温至180℃反应30min,然后在此温度下真空脱低8小时,得烷氧基封端苯基硅油;

[0022] S3、制备可室温固化有机硅树脂敷形涂料:将羟基甲基有机硅树脂液、烷氧基封端苯基硅油、催化剂加入到反应釜中,回流反应半小时,降温,过滤,再加入交联剂搅拌均匀得

产物。

[0023] 进一步的, S1中, 所述溶剂为甲苯或者二甲苯中的一种或两种。

[0024] 进一步的, S1中, 所得羟基甲基有机硅树脂液的固含量为60%。

[0025] 进一步的, S1中, 制备羟基甲基有机硅树脂液的原料: 反应单体、溶剂、浓HCl的质量比为40-60:60-40:0.5-1.5, 蒸馏水用量为浓HCl用量的5~10倍。

[0026] 进一步的, S2中, 所述封端剂为1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

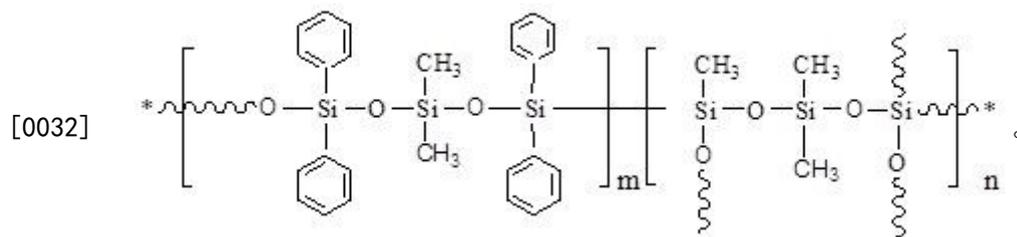
[0027] 进一步的, S2中, 八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、碱胶、1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的重量比为70-80:20-32:0.5-2:1-5。

[0028] 进一步的, S3中, 羟基甲基有机硅树脂液、烷氧基封端苯基硅油、二月桂酸二丁基锡的重量比为70-90:10-30:0.05-0.1, 交联剂占羟基甲基有机硅树脂液含量的3~8%。

[0029] 与现有技术相比, 本发明的有益效果在于:

[0030] (1) 本发明可室温固化有机硅树脂敷形涂料的选用的原料主要为羟基甲基有机硅树脂和烷氧基封端苯基硅油, 由于羟基甲基有机硅树脂无苯环, 空间位阻小, 与烷氧基封端苯基硅油共聚形成嵌段式结构, 而虽然烷氧基封端苯基硅油中含有苯环, 但是由于其是线性聚合物, 因此其空间位阻同样较小, 以此二种物质为原料, 通过减小反应物的空间位阻从而实现使其反应更加容易, 从上述本发明的制备方法可以看出, 在整个制备过程中, 只有在制备羟基甲基有机硅树脂液时使用了溶剂甲苯或者二甲苯, 而在后续制备过程中, 未另外添加溶剂, 且在直接制备产物的步骤中, 反应物一锅加入反应釜中, 反应温度为回流反应, 无惰性气体保护, 因未另外添加溶剂, 则产品无需经减压蒸馏溶剂则直接得到, 制备工艺简洁。

[0031] (2) 本发明对有机硅树脂进行改性, 得到结构如下式所示的有机硅树脂敷形涂料, 从下式所示结构式可以看出, 本发明引入了二官能链节, 从而增加了硅树脂的韧性, 且相比于现有技术的利用线性聚合物对苯基硅树脂进行共聚, 本发明利用烷氧基封端苯基硅油对羟基甲基有机硅树脂进行共聚, 由于苯基的位置不同, 一方面从制备工艺来讲使得反应更易进行, 另一方面从产品性能来讲, 由于苯基的位置不同, 使得产品的空间结构分布更加均匀, 从而进一步提高了产品的柔性,



[0033] (3) 本发明的可室温固化有机硅树脂敷形涂料, 未添加阻燃剂, 通过引入烷氧基封端苯基硅油对有机硅树脂进行改性, 从而在线性的链节上引入一定量的苯基基团, 增加了产品的阻燃性, 本发明敷形涂料在未添加其他的阻燃剂的情况下, 其阻燃等级达到所需标准。

[0034] 附图说明

[0035] 图1为羟基甲基有机硅树脂的红外谱图;

[0036] 图2为烷氧基封端苯基硅油的红外谱图;

[0037] 图3为本发明产品的红外谱图。

## 具体实施方式

[0038] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,并不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域的普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的其他所有实施例,都属于本发明的保护范围。

### [0039] 实施例1

[0040] 制备羟基甲基有机硅树脂:80g正硅酸乙酯与20g甲基三甲氧基硅烷与140g甲苯混合物投入反应釜中,室温下滴加2g浓HCl+20g蒸馏水混合物,滴加完毕,升温至60℃回流反应5小时,升温至70-80℃蒸出反应产生的甲醇及水,然后再升温至110℃回流反应8小时后,降温至60℃加入3g六甲基二硅氮烷中和HCl,再升温到110℃浓缩至固含量为50%的树脂液,降温待用;

[0041] 制备烷氧基封端苯基硅油:把100g八甲基环四硅氧烷与40g八苯基环四硅氧烷,2g 1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,2g碱胶混合均匀,然后150℃反应5小时,升温至180℃反应30min,然后在此温度下真空脱低8小时,得苯基含量为22%,粘度为1.5万的苯基硅油;

[0042] 配制嵌段硅树脂敷形涂料:把80g羟基甲基有机硅树脂液加入反应釜中,再投入,10g烷氧基封端苯基硅油到反应釜中,加入0.05g二月桂酸二丁基锡回流反应半小时,降温,过滤,再加入4g一甲基三甲氧基硅烷搅拌均匀得到无色透明的液体产品。

[0043] 将制得的羟基甲基有机硅树脂、烷氧基封端苯基硅油和产品分别进行红外分析,如图1-3所示。从图1可知,在1257  $\text{cm}^{-1}$ ,842  $\text{cm}^{-1}$ ,756 $\text{cm}^{-1}$ 处均出现明显的吸收峰,说明产品中含有 $\text{Me}_3\text{SiO}$ 基团,其中Me为甲基,在1078  $\text{cm}^{-1}$ 处的双峰为Si-O-Si的特征吸收峰,在3444  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羟基峰。从图2可知,2964 $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为苯环的C-H伸缩振动峰;1431  $\text{cm}^{-1}$ 处尖锐吸收峰为Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>中苯环的伸缩振动峰;在1772~1955  $\text{cm}^{-1}$ 处4个连续的小吸引峰为苯基的特征吸收峰;1000-1150  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰为Si-O-Si伸缩振动吸收峰,是硅树脂的特征吸收峰。而甲氧基的C—O键在1200~1000处本来有一个吸收峰但被位于1000-1150  $\text{cm}^{-1}$ 处的Si-O-Si宽峰覆盖了,虽然看得不太清楚,但也能发现图2处的宽峰明显比图1的Si-O-Si峰宽一些,且位于1257  $\text{cm}^{-1}$ ,842  $\text{cm}^{-1}$ ,760 $\text{cm}^{-1}$ 处的甲基峰都在,这说明已合成出甲氧基苯基硅油。从图3可知,2964 $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为苯环的C-H伸缩振动峰;1431  $\text{cm}^{-1}$ 处尖锐吸收峰为Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>中苯环的伸缩振动峰;在1772~1955  $\text{cm}^{-1}$ 处4个连续的小吸引峰为苯基的特征吸收峰;1000-1150  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰为Si-O-Si伸缩振动吸收峰,是硅树脂的特征吸收峰。且3444  $\text{cm}^{-1}$ 处的羟基峰消失,说明羟基反应完全。

### [0044] 实施例2

[0045] 制备羟基甲基有机硅树脂:将70g正硅酸乙酯与10g二甲基二甲氧基硅烷与120g二甲苯混合物投入反应釜中,室温下滴加1g浓HCl+8g蒸馏水混合物,滴加完毕,升温至60℃回流反应5小时,升温至70-80℃蒸出反应产生的甲醇及水,然后再升温至110℃回流反应8小时后,降温至60℃加入3g六甲基二硅氮烷中和HCl,再升温到110℃浓缩至固含量为50%的树脂液,降温待用;

[0046] 制备烷氧基封端苯基硅油:把140g八甲基环四硅氧烷与40g八苯基环四硅氧烷,6g 1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,1.5g碱胶混合均匀,然后150℃反应5小时,升温至180℃反应30min,然后在此温度下真空脱低8小时,得苯基含量为16%,粘度为1万的苯基

硅油；

[0047] 配制嵌段硅树脂敷形涂料：把70g羟基甲基有机硅树脂液加入反应釜中，再将15g烷氧基封端苯基硅油到反应釜中，加入0.08g二月桂酸二丁基锡回流反应半小时，降温，过滤，再加入2.1g一甲基三甲氧基硅烷搅拌均匀包装得产物。

[0048] 实施例3

[0049] 制备羟基甲基有机硅树脂：100g正硅酸乙酯与150g甲苯混合物投入反应釜中，室温下滴加3g浓HCl+15g蒸馏水混合物，滴加完毕，升温至60℃回流反应5小时，升温至70-80℃蒸出反应产生的甲醇及水，然后再升温至110℃回流反应8小时后，降温至60℃加入3g六甲基二硅氮烷中和HCl，再升温到110℃浓缩至固含量为50%的树脂液，降温待用；

[0050] 制备烷氧基封端苯基硅油：把140g八甲基环四硅氧烷与80g八苯基环四硅氧烷，2g 1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，4g碱胶混合均匀，然后150℃反应5小时，升温至180℃反应30min，然后在此温度下真空脱低8小时，得烷氧基封端苯基硅油；得苯基含量为28%，粘度为1.2万的苯基硅油；配制嵌段硅树脂敷形涂料：把90g羟基甲基有机硅树脂液加入反应釜中，再投入30g烷氧基封端苯基硅油到反应釜中，加入0.1g二月桂酸二丁基锡回流反应半小时，降温，过滤，再加入7.2g一甲基三甲氧基硅烷搅拌均匀包装得产物。

[0051] 将实施例1-3所得的敷形涂料进行性能检测，检测方法及检测结果如表1所示。从表1的检测结果可知，本产品的外观为透明液体状，本发明产品的表干时间为5min；在不格外添加阻燃剂的前提下，本发明的阻燃等级可达94V1；本发明产品的柔韧性优良。

[0052] 表1 实施例1-3所得敷形涂料性能检测

项目	试验方法	单位	数值
外观			透明液体
表干时间	GB/T 1728-1989	min	5~30
固化时间 1mm			2小时初步固化
粘度		cP (25℃)	600~1000
固含量%			60~80
[0053] 拉伸强度≥	GB/T 528-2009	MPa	1.5~3
伸长率≥	GB/T 528-2009	%	60~200
UL 阻燃等级	GB/T 2408-2008		94V1
邵尔 D 硬度≥	GB/T 531.1-2008	HD	25~40
柔韧性	GB/T 1731-1993	mm	1
介电常数 $\epsilon$ (100Hz) ≤	GB/T 1409-2006		2.71
损耗角正切值 $\text{tg}\delta$ (2GHZ) ≤	GB/T 7265.1-1987		0.01
体积电阻≥	GB/T 1410-2006	$\Omega \cdot \text{cm}$	$2 \times 10^{15}$

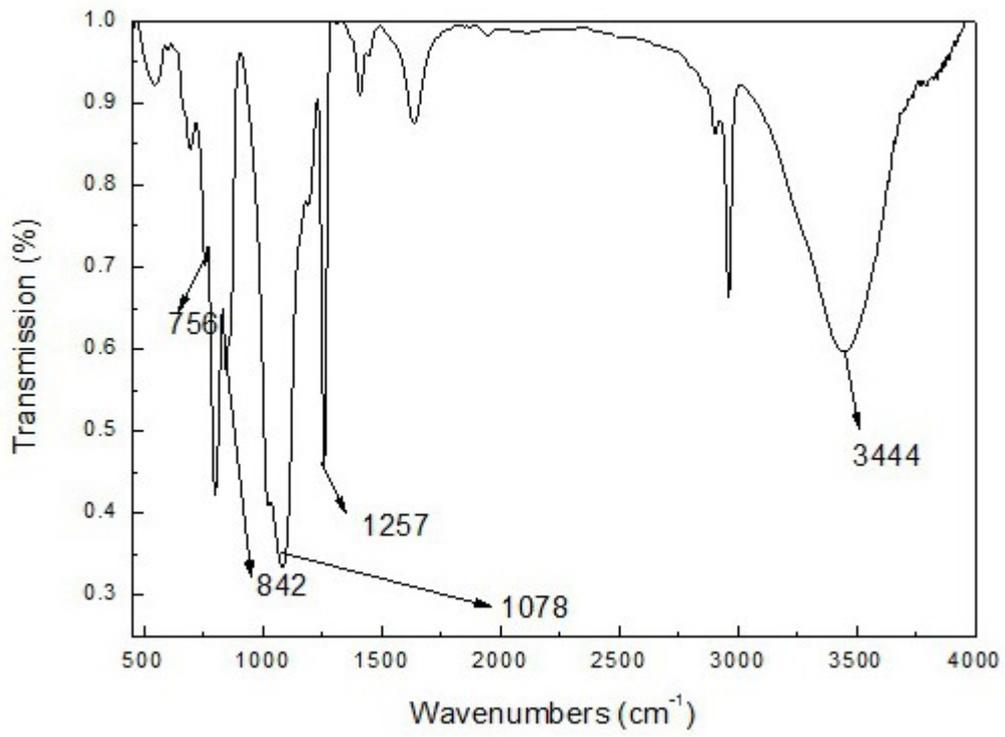


图 1

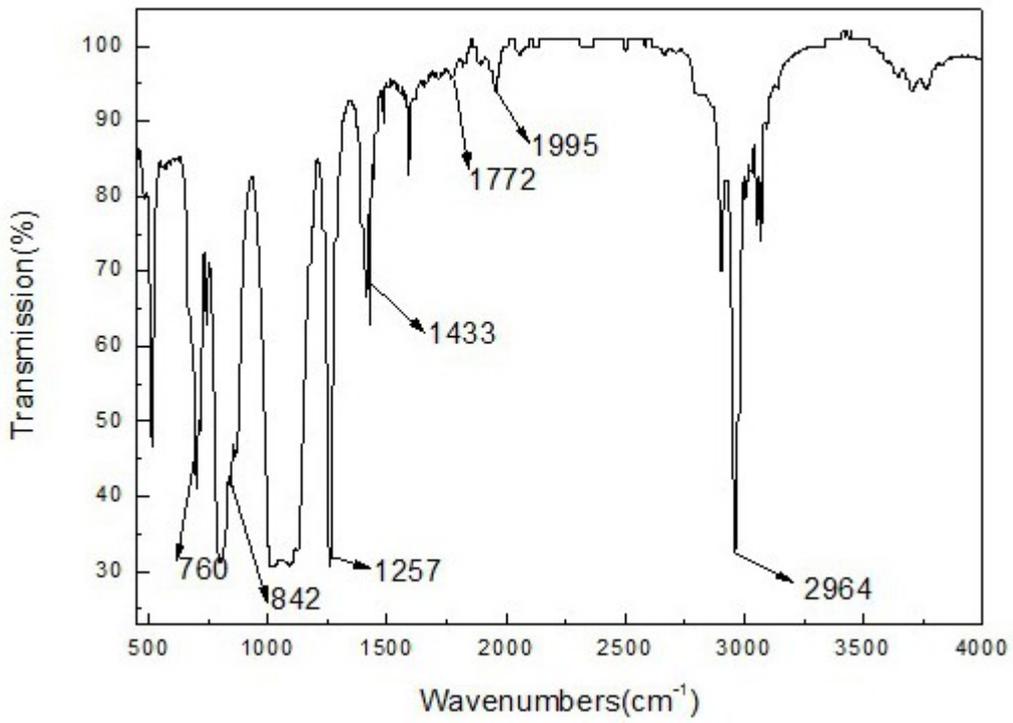


图 2

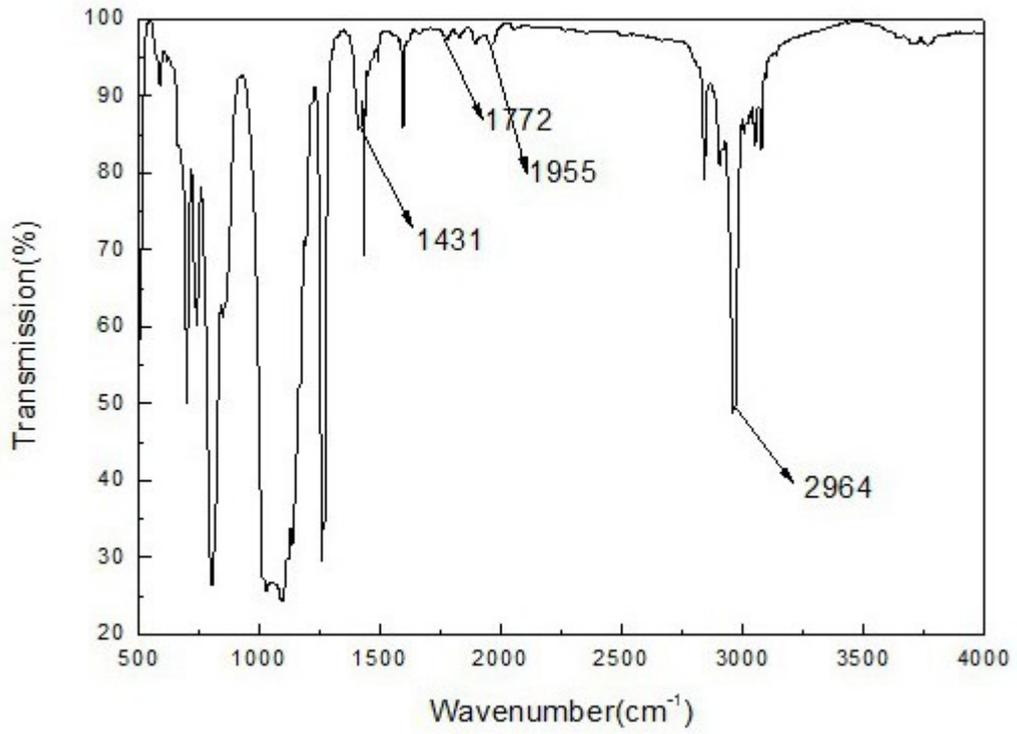


图 3