



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103936997 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201410178861.9

*C08L 83/04*(2006.01)

(22)申请日 2014.04.29

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103936997 A

CN 1694916 A,2005.11.09,

CN 1517383 A,2004.08.04,

CN 101353479 A,2009.01.28,

US 4357443 A,1982.11.02,

(43)申请公布日 2014.07.23

(73)专利权人 东莞兆舜有机硅科技股份有限公司

审查员 袁海宾

地址 523233 广东省东莞市中堂镇东泊村  
大新围路大新路二街1号

(72)发明人 黄永军 黄安友 刘金明 陈芳

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51)Int.Cl.

*C08G 77/38*(2006.01)

权利要求书3页 说明书7页

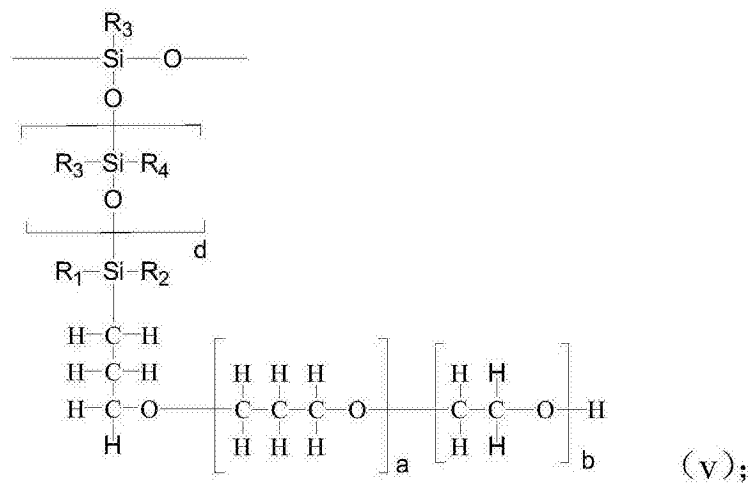
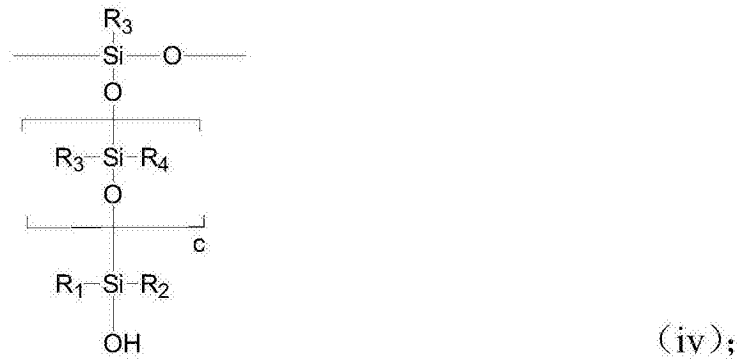
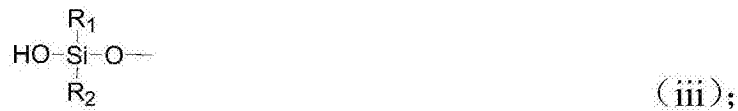
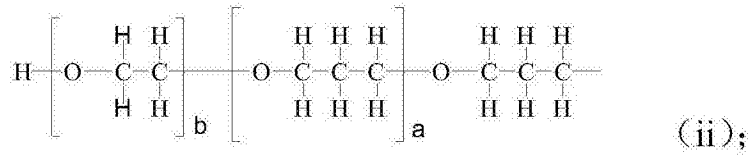
(54)发明名称

一种有机聚硅氧烷、制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷的主链结构为通式(i),以通式(ii)和通式(iii)的结构封端;且所述有机聚硅氧烷主链嵌段有通式(iv)和/或通式(v)的结构。本发明还提供所述有机聚硅氧烷的制备方法。本发明提供的有机聚硅氧烷具有与硅氧烷固化体系混合后,固化层较深,且具有耐高低温性能、柔韧性、耐候性等特点,可用作半导体的封装领域;且具有优异的表面活性和柔顺性;所述有机聚硅氧烷的制备方法简便,易操作。

1. 一种有机聚硅氧烷, 其特征在于, 所述有机聚硅氧烷的主链结构为通式(i), 以通式(ii)和通式(iii)的结构封端; 且所述有机聚硅氧烷主链嵌段有通式(iv)和/或通式(v)的结构:



在通式(iv)和通式(v)中,  $c \geq 0, d \geq 0$ ;

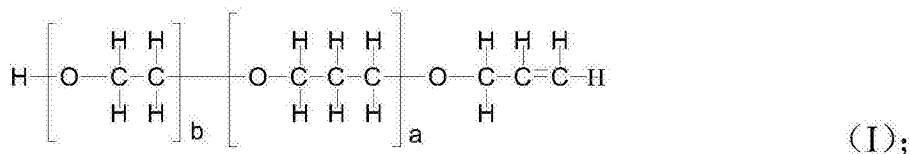
在通式(ii)、通式(iii)、通式(iv)和通式(v)中,  $a \geq 0, b \geq 1, c \geq 0, d \geq 0, n \geq 0$ ; 且  $2 \leq a + b \leq 15; 5 \leq n + c + d \leq 290$ ;

通式(ii)、通式(iii)、通式(iv)和通式(v)中,  $R_1, R_2, R_3$ 和 $R_4$ 独立的选自甲基、乙基、苯基、乙烯基、甲氧基或乙氧基中的任意1种。

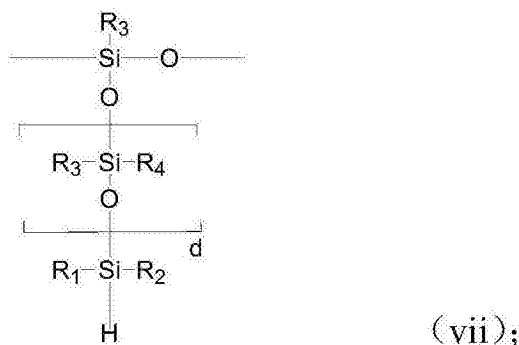
2. 如权利要求1所述的有机聚硅氧烷, 其特征在于,  $0 \leq a \leq 10, 1 \leq b \leq 10$ 。

3. 如权利要求1所述的有机聚硅氧烷, 其特征在于, 所述有机聚硅氧烷主链嵌段的通式(iv)和/或通式(v)的结构个数之和为5-8个。

4. 一种如权利要求1~3之一所述有机聚硅氧烷的制备方法, 其特征在于, 所述方法为将聚硅氧烷原料和具有通式(I)的化合物进行加成反应, 获得权利要求1~3之一所述的有机聚硅氧烷:



其中, 所述聚硅氧烷原料的主链结构为通式(i), 以通式(vi)和通式(iii)的结构封端; 且所述聚硅氧烷原料的主链嵌段有通式(iv)和/或通式(vii)的结构:



其中, 通式(i)、通式(iii)、通式(vii)、a、b、c、d、n的限定与权利要求1~3之一的限定相同。

5. 如权利要求4所述的方法, 其特征在于, 所述聚硅氧烷原料的粘度为5~500cps。

6. 如权利要求4所述的方法, 其特征在于, 所述有机聚硅氧烷主链嵌段的通式(iv)和/或通式(vii)的结构个数之和为5-8个。

7. 如权利要求4所述的方法, 其特征在于, 所述加成反应在铂催化剂的催化下进行。

8. 如权利要求7所述的方法, 其特征在于, 所述铂催化剂选自氯铂酸的醇溶液、氯铂酸的乙烯基硅氧烷螯合物、负载在碳材料上的氯铂酸或负载在三氧化二铝上的氯铂酸中的任意1种。

9. 如权利要求7所述的方法, 其特征在于, 以铂原子的质量份计, 所述铂催化剂的添加量为1~10ppm。

10. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述方法中,每100g聚硅氧烷原料中,添加具有通式(I)的化合物质量为0.5~50g。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述方法中,每100g聚硅氧烷原料中,添加具有通式(I)的化合物质量为0.5~10g。

12. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述加成反应的时间为0.5~20h。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于,所述加成反应的温度为40~90℃。

14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述加成反应的温度为60℃。

## 一种有机聚硅氧烷、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机聚硅氧烷、制备方法及应用,属于有机硅助剂类产品的制备领域。

### 背景技术

[0002] 有机聚硅氧烷(简称聚硅氧烷),是一类以重复的Si-O键为主链,硅原子上直接连接有机基团的聚合物,是第一个工业上获得应用的元素高分子,由于有机聚硅氧烷结构特殊,它具有很多优异的物理和化学性能,如耐高低温性能、耐辐射性能、抗氧化性能、高透气性、耐候性、脱模性、憎水性及生理惰性等,是高分子材料中性能独特的品种。目前有机聚硅氧烷已经在电工与电子、化工和冶金、建筑、航天、航空、医药材料等十几个领域中得到广泛的应用。

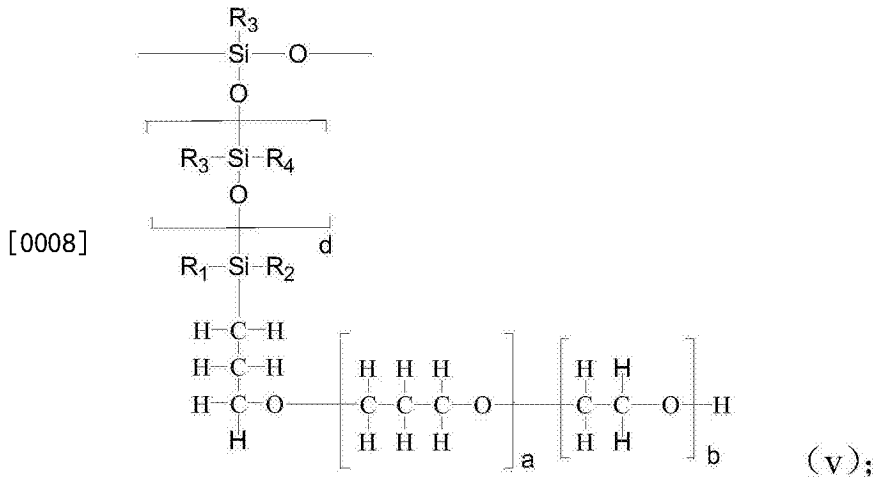
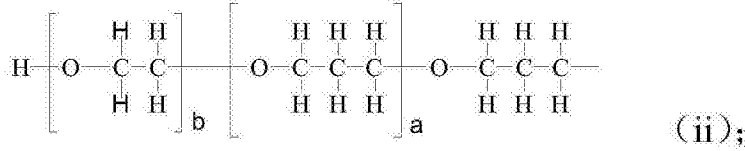
[0003] 近年来,一系列具有特殊官能团(例如环氧基、乙烯基以及氨基等)、特殊结构(嵌段结构)、特种性能的改性有机聚硅氧烷相继在实验室合成并产业化,在保留了上述有机聚硅氧烷优异性能的同时,又赋予其新的性能,包括可以采用低温辐射固化技术进行固化、与有机聚合物中官能团的反应性、对水及醇的相容性、易乳化性、赋予界面活性等。

[0004] 本领域需要开发一种性能优异的有机聚硅氧烷,其具有较好的耐高低温性能、柔韧性、耐候性、深层固化性、表面活性和柔顺性,可以作为电子封装材料和纤维材料的柔顺剂使用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种有机聚硅氧烷。本发明提供的有机聚硅氧烷与硅氧烷固化体系混合后,固化层较深,且具有耐高低温性能、柔韧性、耐候性等特点,可用作半导体的封装领域;另外,本发明提供的有机聚硅氧烷还具有优异的表面活性和柔顺性。

[0006] 本发明所述的有机聚硅氧烷的主链结构为通式(i),以通式(ii)和通式(iii)的结构封端;且所述有机聚硅氧烷主链嵌段有通式(iv)和/或通式(v)的结构:



[0009] 在通式(iv)和通式(v)中,  $c \geq 0, d \geq 0$ ;

[0010] 在通式(ii)、通式(iii)、通式(iv)和通式(v)中,  $a \geq 0, b \geq 1, c \geq 0, d \geq 0, n \geq 0$ ; 且  $2 \leq a+b \leq 15; 5 \leq n+c+d \leq 290$ ;  $R_1, R_2, R_3$ 和 $R_4$ 独立的选自C1~C3的烷基、苯基、乙烯基、C1~C3的烷氧基中的任意1种。

[0011] 本发明提供的有机聚硅氧烷中,式(iii)所示的结构在缩合反应进行时,其与硅氧烷固化体系中的主体树脂反应,一同被固化,形成一个整体达到透明的效果;式(ii)所示的

结构体现极性特征,当本发明提供的有机聚硅氧烷加入比例较小(如≤5%)时,其与硅氧烷固化体系中的极性基团形成一个极性通道,在固化过程中,为水分子提供一个流动通道,达到深层固化的目的;另一方面,当本发明提供的有机聚硅氧烷加入比例较大(如≥50%)时,式(ii)所示的结构与硅氧烷固化体系中的主体树脂的主链连接在一起,改变了整个硅氧烷体系中的亲水亲油平衡值,使之具有一定的极性作用,从而达到消除静电的作用。

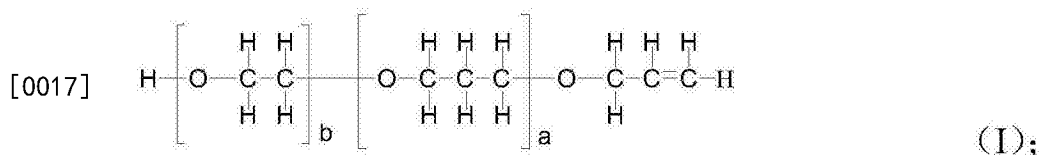
[0012] 作为优选,通式(ii)、通式(iii)、通式(iv)和通式(v)中,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立的选自甲基、乙基、苯基、乙烯基、甲氧基或乙氧基中的任意1种。

[0013] 优选地,0≤a≤10,1≤b≤10。其中a取值为0的意思是指不含有正亚丙基(-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-)的结构。

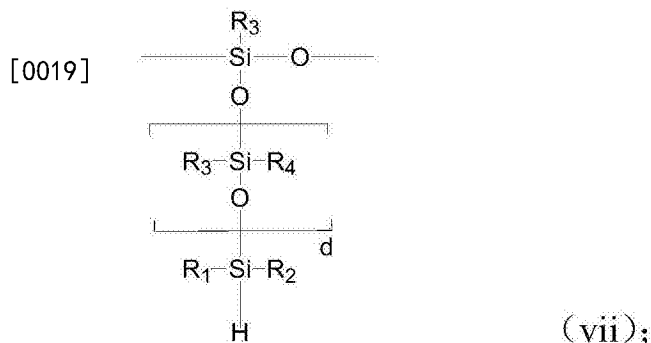
[0014] 优选地,所述有机聚硅氧烷主链嵌段的通式(iv)和/或通式(v)的结构个数之和为5-8个,例如6个、7个等。

[0015] 本发明的另外一个目的是提供上述有机聚硅氧烷的制备方法。

[0016] 本发明所述的有机聚硅氧烷的制备方法为将聚硅氧烷原料和具有通式(I)的化合物进行加成反应,获得目的之一所述的有机聚硅氧烷;



[0018] 其中,所述聚硅氧烷原料的主链结构为通式(i),以通式(vi)和通式(iii)的结构封端;且所述聚硅氧烷原料的主链嵌段有通式(iv)和/或通式(vii)的结构:



[0020] 其中,通式(i)、通式(iii)、通式(vii)、a、b、c、d、n的限定与目的之一中对通式(i)、通式(iii)、通式(vii)、a、b、c、d、n的限定的限定相同。

[0021] 作为优选,所述聚硅氧烷原料的粘度为5~500cps,例如6cps、17cps、35cps、68cps、98cps、106cps、245cps、268cps、369cps、458cps、485cps等。

[0022] 优选地,所述有机聚硅氧烷主链嵌段的通式(iv)和/或通式(vii)的结构个数之和为5-8个。

[0023] 作为优选,所述加成反应在铂催化剂的催化下进行。

[0024] 优选地,所述铂催化剂为氯铂酸,优选自氯铂酸的醇溶液、氯铂酸的乙烯基硅氧烷螯合物、负载在碳材料上的氯铂酸或负载在三氧化二铝上的氯铂酸中的任意1种。

[0025] 优选地,以铂原子的质量份计,所述铂催化剂的添加量为1~10ppm,例如所述铂催化剂的添加量为原料质量(聚硅氧烷原料和具有通式(I)的化合物质量之和)的2ppm、4ppm、6ppm、8ppm、9ppm等。

[0026] 作为优选,所述方法中,每100g聚硅氧烷原料中,添加具有通式(I)的化合物质量为0.5~50g,例如0.7g、0.9g、1.3g、1.6g、2.4g、5g、15g、37g、42g、48g等,优选0.5~10g。

[0027] 作为优选,所述加成反应的时间为0.5~20h,例如0.8h、4h、6h、11h、14h、17h、19h等;反应温度优选为40~90℃,例如42℃、48℃、54℃、59℃、66℃、72℃、77℃、85℃等,优选60℃。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0029] (1)本发明提供的有机聚硅氧烷具有与硅氧烷固化体系混合后,固化层较深,且具有耐高低温性能、柔韧性、耐候性等特点,可用作半导体的封装领域;

[0030] (2)本发明提供的有机聚硅氧烷具有优异的表面活性和柔顺性;

[0031] (3)本发明提供的有机聚硅氧烷的制备方法简便,易操作。

## 具体实施方式

[0032] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下:

[0033] 实施例1

[0034] 一种有机聚硅氧烷的制备方法,所述有机聚硅氧烷的主链结构为通式(i),以通式(ii)和通式(iii)的结构封端;且所述有机聚硅氧烷主链嵌段有2个通式(iv)和3个通式(v)的结构;且 $n=129$ , $a=b=5$ , $c=0$ , $d=1$ , $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 均为甲基;所述方法包括如下步骤:

[0035] 将100g原料A和5.68g原料B加入250mL的四口烧瓶,以300r/min的速度搅拌,控温在60℃,之后加入氯铂酸的乙烯基硅氧烷螯合物作为催化剂,以氯铂酸的质量计,所述催化剂的加入量为10ppm,反应6h,得到产物有机聚硅氧烷1;

[0036] 其中,原料A的主链结构为通式(i),以通式(vi)和通式(iii)的结构封端;且所述聚硅氧烷原料的主链嵌段有2个通式(iv)和3个通式(vii)的结构;且 $n=129$ , $c=0$ , $d=1$ , $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 均为甲基;且原料A的粘度为200cps,所述原料A通过如下方法获得:

[0037] 将四甲基二氢二硅氧烷134g,水18g,八甲基环四硅氧烷4000g,甲基三甲氧基硅烷272g、浓硫酸4g混合,60℃下反应20h,加入碳酸氢钠中和2h,过滤,180℃脱除低沸点物质即可。

[0038] 原料B为具有通式(I)的化合物,其中 $a=b=5$ ;所述原料B购自江苏省海安石油化工厂。

[0039] 实施例2

[0040] 一种有机聚硅氧烷的制备方法,所述有机聚硅氧烷的主链结构为通式(i),以通式(ii)和通式(iii)的结构封端;且所述有机聚硅氧烷主链嵌段有3个通式(iv)和5个通式(v)的结构;且 $n=220$ , $a=5$ , $b=10$ , $c=20$ , $d=50$ , $R_1$ 和 $R_2$ 为乙基、 $R_3$ 和 $R_4$ 为甲基;所述方法包括如下步骤:



[0041] 将100g原料A和10g原料B加入250mL的四口烧瓶,以300r/min的速度搅拌,控温在40℃,之后加入负载在碳材料上的氯铂酸作为催化剂,以氯铂酸的质量计,所述催化剂的加入量为5ppm,反应20h,得到产物有机聚硅氧烷2;

[0042] 其中,原料A的主链结构为通式(i),以通式(vi)和通式(iii)的结构封端;且所述聚硅氧烷原料的主链嵌段有2个通式(iv)和3个通式(vii)的结构;且 $n=220$ , $c=20$ , $d=50$ , $R_1$ 和 $R_2$ 为乙基、 $R_3$ 和 $R_4$ 为甲基;且原料A的粘度为5cps,所述原料A通过如下方法获得:

[0043] 将四甲基二氢二硅氧烷134g,水18g,八甲基环四硅氧烷4000g,甲基三甲氧基硅烷272g、浓硫酸4g混合,60℃下反应20h,加入碳酸氢钠中和2h,过滤,180℃脱除低沸点物质即可。

[0044] 原料B为具有通式(I)的化合物,其中 $a=5$ , $b=10$ ;所述原料B购自江苏省海安石油化工厂。

[0045] 实施例3

[0046] 一种有机聚硅氧烷的制备方法,所述有机聚硅氧烷的主链结构为通式(i),以通式(ii)和通式(iii)的结构封端;且所述有机聚硅氧烷主链嵌段有3个通式(iv)和3个通式(v)的结构;且 $n=5$ , $a=1$ , $b=1$ , $c=0$ , $d=0$ , $R_1$ 和 $R_2$ 为甲氧基、 $R_3$ 和 $R_4$ 为苯基;所述方法包括如下步骤:

[0047] 将100g原料A和50g原料B加入250mL的四口烧瓶,以300r/min的速度搅拌,控温在50℃,之后加入氯铂酸的乙醇溶液作为催化剂,以氯铂酸的质量计,所述催化剂的加入量为7ppm,反应16h,得到产物有机聚硅氧烷3;

[0048] 其中,原料A的主链结构为通式(i),以通式(vi)和通式(iii)的结构封端;且所述聚硅氧烷原料的主链嵌段有3个通式(iv)和3个通式(vii)的结构;且 $n=5$ , $c=0$ , $d=0$ , $R_1$ 和 $R_2$ 为甲氧基、 $R_3$ 和 $R_4$ 为苯基;且原料A的粘度为500cps,所述原料A通过如下方法获得:

[0049] 将四甲基二氢二硅氧烷134g,水18g,八甲基环四硅氧烷400g,浓硫酸4g混合,60℃下反应20h,加入碳酸氢钠中和2h,过滤,180℃脱除低沸点物质即可。

[0050] 原料B为具有通式(I)的化合物,其中 $a=b=1$ ;所述原料B购自江苏省海安石油化工厂。

[0051] 应用例1

[0052] 将实施例1、2、3提供的产物有机聚硅氧烷加入至硅氧烷固化体系中,获得防水灌密封胶,分别记为产物1应用例1、产物2应用例1、产物3应用例1,

[0053] 并测试其深层固化效果:

[0054] 取100重量份运动粘度为(25℃)5000cs的 $\alpha$ , $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷,加入4重量份甲基三甲氧基硅烷,2重量份实施例提供的产物有机聚硅氧烷,0.5重量份钛酸酯螯合物,搅拌均匀获得防水灌密封胶,之后在25℃,55%湿度条件下,测试其深层固化效果。

[0055] 对比例1

[0056] 与应用例1的区别仅在于不添加实施例提供的产物有机聚硅氧烷,之后在相同条件下测试深层固化效果。

[0057] 应用例1和对比例1的深层固化效果如表1所示:

[0058] 表1应用例1和对比例1的深层固化效果

[0059]

项目	固化深度 (mm)		
	24h	48h	168h
产物 1 应用例 1	6	9	10
产物 2 应用例 1	6	9.5	11
产物 3 应用例 1	4.5	5.5	6

[0060]

对比例 1	3.5	4	4
-------	-----	---	---

[0061] 由表1可以看出,本发明提供的有机聚硅氧烷与硅氧烷固化体系混合后,能够获得良好的深层固化效果。

[0062] 应用例2

[0063] 将实施例1、2、3提供的产物有机聚硅氧烷加入至硅氧烷固化体系中,获得抗静电型材(板状),分别记为产物1应用例2、产物2应用例2、产物3应用例2,并测试抗静电效果:

[0064] 取100重量份运动粘度为(25℃)5000cs的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷,加入8重量份甲基三甲氧基硅烷,100重量份实施例提供的产物有机聚硅氧烷,1重量份钛酸酯螯合物,搅拌均匀后获得抗静电型材(板状),通过尘埃试验测试分别对产物1应用例2、产物2应用例2、产物3应用例2的抗静电效果进行测试。

[0065] 对比例2

[0066] 与应用例2的区别仅在于不添加实施例提供的产物有机聚硅氧烷,之后在相同条件下测试抗静电效果。

[0067] 尘埃试验:

[0068] 在实验室中,用80mm长的带有三角形横截面的磁性搅拌棒搅拌装与2L烧杯中的1cm厚的尘埃(煤尘/20g活性炭,Riedel-de Haen,Seelze,德国,产品号18003),扬起尘埃后停止搅拌,将产物1应用例2、产物2应用例2、产物3应用例2和对比例2得到的抗静电型材暴露在含尘大气中10s,目测沉积在测试样品上的尘埃,判定抗静电效果。具有尘埃沉积的型材认为抗静电效果差,标记为(-),而实质上没有尘埃沉积的型材认为具有较强的抗静电效果,标记为(+).

[0069] 应用例2和对比例2的抗静电效果如表2所示:

[0070] 表2应用例2和对比例2的抗静电效果

[0071]

项目	抗静电
产物1应用例1	-
产物2应用例1	-
产物3应用例1	-
对比例1	+

[0072] 由表2可以看出,本发明提供的有机聚硅氧烷具有优良的抗静电效果。

[0073] 应该注意到并理解,在不脱离后附的权利要求所要求的本发明的精神和范围的情况下,能够对上述详细描述的本发明做出各种修改和改进。因此,要求保护的技术方案的范围不受所给出的任何特定示范教导的限制。

[0074] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。