



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105131293 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201510633196.2

(22)申请日 2015.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105131293 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 山东东岳有机硅材料有限公司
地址 256401 山东省淄博市桓台县唐山镇
山东东岳集团技术管理中心

(72)发明人 刘海龙 徐栋 周玲 伊港 张俊
周续忠

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212

代理人 耿霞

(51)Int.Cl.

C08G 77/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 102731788 A,2012.10.17,

CN 104428372 A,2015.03.18,

TW 200631096 A,2006.09.01,

CN 102051154 A,2011.05.11,

审查员 张子平

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

乙酰氧基MQ硅树脂及其制备方法

(57)摘要

本发明属于改性硅树脂技术领域,具体涉及一种乙酰氧基MQ硅树脂,分子式为: $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a[\text{Me}_m(\text{AcO}_{0.5})_3\text{mSiO}_{0.5(4-m)}]_b(\text{SiO}_2)_c$ 其中 $a:b:c=(0.59\sim 1.21):(0.10\sim 0.30):1$, m 为0,1或2。与硅油等产品具有较好的相容性,且在空气中暴露可快速自硫化成为坚硬透明材料,具有较好的应用前景。本发明还提供其制备方法,稀盐酸、乙醇、六甲基二硅氧烷和正硅酸乙酯反应得到硅树脂预聚物,硅树脂预聚物再与乙酰氧基硅烷反应得到乙酰氧基MQ硅树脂。采用该方法制备的乙酰氧基MQ硅树脂含有活性较高的乙酰氧基基团,且制备方法操作简单、原料易得,适用于工业化生产。

1. 一种乙酰氧基MQ硅树脂,其特征在于:乙酰氧基MQ硅树脂的分子式为:
 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a [\text{Me}_m (\text{AcO}_{0.5})_{3-m} \text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b (\text{SiO}_2)_c$ 其中 $a:b:c=(0.59\sim 1.21):(0.10\sim 0.30):1$, m 为0,1或2。
2. 一种权利要求1所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:稀盐酸、乙醇、六甲基二硅氧烷和正硅酸乙酯反应得到硅树脂预聚物,硅树脂预聚物再与乙酰氧基硅烷反应得到乙酰氧基MQ硅树脂。
3. 根据权利要求2所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:稀盐酸的质量浓度为0.5%~5%,稀盐酸的用量为正硅酸乙酯质量的0.18~1倍。
4. 根据权利要求2所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:乙醇、正硅酸乙酯和六甲基二硅氧烷的质量比为(0.1~1):1:(0.23~0.47)。
5. 根据权利要求2所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:乙酰氧基硅烷为四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷或二甲基二乙酰氧基硅烷中的一种。
6. 根据权利要求2所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:乙酰氧基硅烷用量为硅树脂预聚物质量的0.15~0.5倍。
7. 根据权利要求2-6任一所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,包括以下步骤:
 - (1) 在反应容器中加入稀盐酸、乙醇和六甲基二硅氧烷,搅拌使其呈乳化状态;
 - (2) 再向反应容器中以滴加的方式加入正硅酸乙酯,反应;
 - (3) 步骤(2)反应完毕后,静止分层,下层为硅树脂预聚物,取下层,加入溶剂溶解,水洗至中性;
 - (4) 将步骤(3)处理后得到的物料进行干燥,加入乙酰氧基硅烷反应,后处理后得乙酰氧基MQ硅树脂。
8. 根据权利要求7所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)为:体系温度保持在35~55℃,以滴加的方式加入正硅酸乙酯,15~30min滴加完毕,升温至60~75℃,反应2~4h。
9. 根据权利要求7所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:步骤(3)中溶剂为甲苯或二甲苯,溶剂用量为硅树脂预聚物质量的1~3倍。
10. 根据权利要求7所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,其特征在于:步骤(4)中反应为搅拌加热至60~80℃,反应2~6h,后处理为在120~160℃下真空拔出未反应组分、溶剂及低分子。

乙酰氧基MQ硅树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于改性硅树脂技术领域,具体涉及一种乙酰氧基MQ硅树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] MQ硅树脂是透明的液态物或粉末状,与一般有机化合物有良好的相容性,直接使用分散性好,具有可反应的活性结构基团。MQ硅树脂可用作有机硅压敏胶,液体硅橡胶,由于其良好的透光率,在光学封装方面也有比较广泛的应用。透明态MQ硅树脂的种类主要是乙烯基MQ硅树脂,而用于室温硫化硅橡胶的MQ硅树脂方面的研究很少,专利CN104448322 A公布了一种烷氧基MQ硅树脂的制备方法,该树脂可以用于室温硫化硅橡胶,合成方法中需要用到原料三烷氧基硅烷,该原料市面很少有卖,原料不易得且价格高,不利于产品的工业化。酰氧基相对于烷氧基具有更高的反应活性,关于酰氧基MQ硅树脂的研究更是鲜有报道,乙酰氧基反应后一般生成乙酸,相对于其它酰氧基更加环保,乙酰氧基改性硅树脂材料应用更加有前景。

发明内容

[0003] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种乙酰氧基MQ硅树脂,与硅油等产品具有较好的相容性,且在空气中暴露可快速自硫化成为坚硬透明材料,本发明还提供其制备方法。

[0004] 本发明所述的乙酰氧基MQ硅树脂,乙酰氧基MQ硅树脂的分子式为:

[0005] $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a [\text{Me}_m (\text{AcO}_{0.5})_{3-m} \text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b (\text{SiO}_2)_c$ 其中 $a:b:c = (0.59 \sim 1.21) : (0.10 \sim 0.30) : 1$, m 为 0, 1 或 2。

[0006] 其中:Me代表甲基,Ac代表乙酰基。

[0007] 本发明所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,稀盐酸、乙醇、六甲基二硅氧烷和正硅酸乙酯反应得到硅树脂预聚物,硅树脂预聚物再与乙酰氧基硅烷反应得到乙酰氧基MQ硅树脂。

[0008] 其中:

[0009] 稀盐酸的质量浓度为 0.5%~5%,进一步优选为 1.5%~3.5%,稀盐酸的用量为正硅酸乙酯质量的 0.18~1 倍,进一步优选为 0.3~0.5 倍。

[0010] 乙醇、正硅酸乙酯和六甲基二硅氧烷的质量比为 $(0.1 \sim 1) : 1 : (0.23 \sim 0.47)$,进一步优选为 $(0.3 \sim 0.6) : 1 : (0.31 \sim 0.47)$ 。

[0011] 乙酰氧基硅烷为四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷或二甲基二乙酰氧基硅烷的一种,优选甲基三乙酰氧基硅烷。

[0012] 乙酰氧基硅烷用量为硅树脂预聚物质量的 0.15~0.5 倍。

[0013] 本发明所述的乙酰氧基MQ硅树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 在反应容器中加入稀盐酸、乙醇和六甲基二硅氧烷,搅拌使其呈乳化状态;

- [0015] (2) 再向反应容器中以滴加的方式加入正硅酸乙酯,反应;
- [0016] (3) 步骤(2)反应完毕后,静止分层,下层为硅树脂预聚物,取下层,加入溶剂溶解,水洗至中性;
- [0017] (4) 将步骤(3)处理后得到的物料进行干燥,加入乙酰氧基硅烷反应,后处理后得乙酰氧基MQ硅树脂。
- [0018] 所用的反应容器为具有加热装置、测温装置和搅拌装置的反应容器。
- [0019] 步骤(2)为:体系温度保持在35~55℃,以滴加的方式加入正硅酸乙酯,15~30min滴加完毕,升温至60~75℃,反应2~4h。
- [0020] 步骤(3)中溶剂为甲苯或二甲苯,溶剂用量为硅树脂预聚物质量的1~3倍。
- [0021] 步骤(4)中反应为搅拌加热至60~80℃,反应2~6h。
- [0022] 步骤(4)中后处理为真空条件下120~160℃下拔出未反应组分、溶剂及低分子。
- [0023] 综上所述,本发明具有以下优点:
- [0024] (1) 本发明乙酰氧基MQ硅树脂与硅油等产品具有较好的相容性,且在空气中暴露可快速自硫化成为坚硬透明材料,有望作为填充、防水材料,玻璃陶瓷粘结材料,具有较好的应用前景。
- [0025] (2) 采用本发明制备方法制备的乙酰氧基MQ硅树脂含有活性较高的乙酰氧基基团,且制备方法操作简单、原料易得、安全、易行,适用于工业化生产。

具体实施方式

- [0026] 以下实施例,对本发明做进一步的说明,不用来限制本发明的范围。
- [0027] 实施例1
- [0028] 在配有搅拌器,温度计,冷凝管的三口烧瓶中加入,稀盐酸(质量浓度为0.5%) 200g,乙醇100g,六甲基二硅氧烷62g,搅拌使其呈乳化状态,滴加正硅酸乙酯200g,30min滴加完毕,升温至在60℃,平衡反应2h。反应完毕后,静置分层,得下层为硅树脂预聚物111.5g,取下层硅树脂预聚物加入甲苯334.5g溶解,水洗至中性,干燥,加入甲基三乙酰氧基硅烷55.75g,80℃搅拌处理6h,真空条件下160℃脱除未反应组分、溶剂及低分子,即得到乙酰氧基MQ硅树脂126.5g,其结构为 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a [\text{Me}_m (\text{AcO}_{0.5})_{3-m} \text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b (\text{SiO}_2)_c$,其中a:b:c=0.8:0.27:1,m为1。
- [0029] 实施例2
- [0030] 在配有搅拌器,温度计,冷凝管的三口烧瓶中加入,稀盐酸(质量浓度为2%) 144g,乙醇80g,六甲基二硅氧烷78g,快速搅拌,滴加正硅酸乙酯200g,25min滴加完毕,升温至在65℃,平衡反应2h。反应完毕后,静置分层,得下层为硅树脂预聚物141.9g,取下层硅树脂预聚物加入二甲苯280g溶解,水洗至中性,干燥,加入甲基三乙酰氧基硅烷42.3g,70℃搅拌处理4h,真空条件下140℃脱除未反应组分、溶剂及低分子,即得到乙酰氧基MQ硅树脂148.2g,其结构为 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a [\text{Me}_m (\text{AcO}_{0.5})_{3-m} \text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b (\text{SiO}_2)_c$ 其中a:b:c=1:0.22:1,m为1。
- [0031] 实施例3
- [0032] 在配有搅拌器,温度计,冷凝管的三口烧瓶中加入,稀盐酸(质量浓度为5%) 36g,乙醇60g,六甲基二硅氧烷94g,快速搅拌,滴加正硅酸乙酯200g,15min滴加完毕,升温至在75℃,平衡反应3h。反应完毕后,静置分层,得下层为硅树脂预聚物145.1g,取下层硅树脂预

聚物加入甲苯145.1g溶解,水洗至中性,干燥,加入甲基三乙酰氧基硅烷21.77g,60℃搅拌处理6h,真空条件下120℃脱除未反应组分、溶剂及低分子,即得到乙酰氧基MQ硅树脂154.7g,其结构为 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a[\text{Me}_m(\text{AcO}_{0.5})_{3-m}\text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b(\text{SiO}_2)_c$ 其中a:b:c=1.21:0.10:1,m为1。

[0033] 实施例4

[0034] 在配有搅拌器,温度计,冷凝管的三口烧瓶中加入,稀盐酸(质量浓度为0.5%)200g,乙醇100g,六甲基二硅氧烷62g,快速搅拌,滴加正硅酸乙酯200g,30min滴加完毕,升温至在60℃,平衡反应2h。反应完毕后,静置分层,得下层为硅树脂预聚物109.5g,取下层硅树脂预聚物加入甲苯330.5g溶解,水洗至中性,干燥,加入四乙酰氧基硅烷60g,80℃搅拌处理6h,真空条件150℃下脱除未反应组分、溶剂及低分子,即得到乙酰氧基MQ硅树脂135.5g,其结构为 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a[\text{Me}_m(\text{AcO}_{0.5})_{3-m}\text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b(\text{SiO}_2)_c$ 其中a:b:c=0.8:0.26:1,m为0。

[0035] 实施例5

[0036] 在配有搅拌器,温度计,冷凝管的三口烧瓶中加入,稀盐酸(质量浓度为0.5%)200g,乙醇100g,六甲基二硅氧烷46g,快速搅拌,滴加正硅酸乙酯200g,30min滴加完毕,升温至在60℃,平衡反应2h。反应完毕后,静置分层,得下层为硅树脂预聚物107.5g,取下层硅树脂预聚物加入甲苯322g溶解,水洗至中性,干燥,加入二甲基二乙酰氧基硅烷46g,80℃搅拌处理6h,真空条件150℃下脱除未反应组分、溶剂及低分子,即得到乙酰氧基MQ硅树脂126.5g,其结构为 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_a[\text{Me}_m(\text{AcO}_{0.5})_{3-m}\text{SiO}_{0.5(4-m)}]_b(\text{SiO}_2)_c$ 其中a:b:c=0.59:0.3:1,m为2。

[0037] 对实施例1制备得到的乙酰氧基MQ硅树脂进行IR测试,测试结果见表1。

[0038] 表1实施例1产物的IR数据

[0039]

吸收峰波频 cm^{-1}	分析
2620,2917,2828	饱和碳氢键的伸缩振动吸收峰
1708	C=O伸缩振动吸收峰
1735	-CH ₃ 特征吸收峰
1248	C-O伸缩振动吸收峰
1085	Si-O伸缩振动吸收峰
751	Si-C伸缩振动吸收峰

[0040] 实施例1-5制备得到的乙酰氧基MQ硅树脂的乙酰氧基的含量按照如下方法进行测定。

[0041] 称取实施例1-5制备得到的乙酰氧基MQ硅树脂试样5.0~10.0g,于500mL碘量瓶中,加入50mL四氯化碳并使试样全部溶解,加入100mL去离子水,放入磁子,装好球型冷凝管,于电磁加热搅拌器上搅拌加热,设置温度100℃,冷凝回流蒸煮1h,冷却至常温,加入2~3滴酚酞指示剂,使用0.01mol/L的氢氧化钠标准溶液进行滴定,滴时剧烈摇动,滴至上层溶液刚刚变红即为终点。

[0042] 用同样的方法做空白实验。

[0043] 试样中乙酰氧基质量的百分含量(W%)按以下公式计算:

$$[0044] \quad W = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{NaOH} \times 59}{m \times 1000} \times 100$$

[0045] 式中：

[0046] W 为乙酰氧基质量的百分含量%；

[0047] V₁ 为式样滴定消耗的氢氧化钠标准液的体积mL；

[0048] V₂ 为空白滴定消耗的氢氧化钠标准液的体积mL；

[0049] C_{NaOH} 氢氧化钠标准溶液浓度mol/L；

[0050] m 试样质量g。

[0051] 实施例1-5制备得到的乙酰氧基MQ硅树脂试样中乙酰氧基质量的百分含量见表2。

[0052] 表2实施例1-5制备得到的产品的外观及乙酰氧基含量结果

[0053]

产品	外观 (25℃)	乙酰氧基含量 (W%)
实施例1	无色透明固态	18.69%
实施例2	无色透明半固态	14.57%
实施例3	无色透明液态	6.75%
实施例4	微浊固态	25.54%
实施例5	无色透明固态	12.18%