



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102634026 A

(43) 申请公布日 2012.08.15

(21) 申请号 201210096422.4

(22) 申请日 2012.04.01

(71) 申请人 北京康美特科技有限公司

地址 100085 北京市海淀区开拓路5号三层
A308

(72) 发明人 李振忠 李平

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

H01L 33/56 (2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

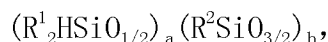
(54) 发明名称

一种含三官能团链节的氢基硅树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含三官能团链节的氢基硅树脂及其制备方法。所述含三官能团链节的氢基硅树脂具有以下结构通式： $(R^1HSiO_{1/2})_a(R^2SiO_{3/2})_b$ ，其中， $a \geq 3$ 且为整数， $b \geq 1$ 且为整数， a 与 b 的关系满足 $0.33 \leq b/a \leq 4$ ， R^1 为 1 ~ 3 个碳原子的烷基， R^2 为苯基或 1 ~ 3 个碳原子的烷基。其制备方法包括以下依次进行的步骤：1) 将三官能度烷氧基硅烷、四烷基二氢二硅氧烷、有机溶剂和酸催化剂混合；2) 加入水，使三官能度烷氧基硅烷水解；3) 蒸出副产物，以得到本发明的氢基硅树脂。本发明的氢基硅树脂可用于 LED 封装材料及其它加成型聚硅氧烷的交联固化反应，其具有固化速度快、所得产物外观平整的特点。

1. 一种含三官能团链节的氢基硅树脂,其具有以下结构通式:



其中, $(R^1_2HSiO_{1/2})_a$ 为单官能团链节, $(R^2SiO_{3/2})_b$ 为三官能团链节, $a \geq 3$ 且为整数, $b \geq 1$ 且为整数, a 与 b 的关系满足 $0.33 \leq b/a \leq 4$, R^1 为具有 1~3 个碳原子的烷基, R^2 为苯基或具有 1~3 个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的氢基硅树脂,其中, a 与 b 的关系满足 $0.4 \leq b/a \leq 2.5$ 。

3. 一种制备根据权利要求 1 所述的氢基硅树脂的方法,其包括以下依次进行的步骤:

1) 将三官能度烷氧基硅烷、四烷基二氢二硅氧烷、有机溶剂和酸催化剂混合,其中,所述四烷基二氢二硅氧烷中的烷基各自独立地包含 1~3 个碳原子,并且所述三官能度烷氧基硅烷与所述四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比为 $(0.67 \sim 8) : 1$;

2) 在 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 下加入水,之后在回流条件下继续反应 1~4 小时;

3) 在 $85^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下蒸馏,将所得剩余物降温至 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 后加入碱性中和剂,过滤,将所得滤液在 $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 下减压蒸馏,从而得到所述氢基硅树脂。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述步骤 1) 中,所述三官能度烷氧基硅烷与所述四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比为 $(0.8 \sim 5) : 1$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述步骤 1) 中,所述三官能度烷氧基硅烷为选自甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

6. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述步骤 1) 中,所述有机溶剂为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、酯类溶剂中的一种或几种;并且其中,所述有机溶剂的用量为所述三官能度烷氧基硅烷和所述四烷基二氢二硅氧烷的质量之和的 $10\% \sim 400\%$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述烃类溶剂选自甲苯、二甲苯和/或溶剂汽油;所述酮类溶剂选自甲乙酮、丙酮、丁酮和/或环己酮;所述醇类溶剂选自甲醇、乙醇和/或异丙醇;所述酯类溶剂选自乙酸乙酯和/或甲酸甲酯。

8. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述步骤 1) 中,所述酸催化剂为选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、磺酸、甲酸、乙酸、草酸、酒石酸、苯甲酸、对甲苯磺酸、氢溴酸、氢碘酸、酸性白土中的一种或几种;并且其中,所述酸性催化剂的用量为所述三官能度烷氧基硅烷和所述四烷基二氢二硅氧烷的质量之和的 $0.1\% \sim 3\%$ 。

9. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述步骤 2) 中,所述水是逐滴加入的,并且所述水的用量为完全水解所述三官能度烷氧基硅烷所需水总质量的 $50\% \sim 200\%$ 。

10. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述步骤 3) 中,所述碱性中和剂为选自碳酸氢钠、四甲基氢氧化铵、吡啶中的一种或几种。

一种含三官能团链节的氢基硅树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种含三官能团链节的氢基硅树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 发光二极管,简称 LED(Light Emitting Diode),是一类电致发光的固体器件,其结构主要由 PN 结芯片、电极和光学系统构成。LED 具有体积小、安全低电压、寿命长、电光转换效率高、响应速度快、节能、环保等优良特性,其被称之为“绿色照明光源”。现今的 LED 应用领域极为广泛,状态显示、标志照明、液晶显示器背光源、交通标志、图文显示全彩屏、以及需要点光源或面光源的室内照明都是 LED 的应用市场。

[0003] LED 封装的结构和工艺复杂,其使用的封装材料直接影响到使用性能和寿命。传统的环氧树脂封装材料在光波辐射和高温作用下质地脆、容易开裂,且其存在黄变、发光效率衰减快等缺陷。与环氧树脂相比,有机硅封装材料具有优异的抗潮性、绝缘性和柔软性,并且以其出色的耐热老化和耐紫外老化性能,以及光衰减极低等特点,成为当前 LED 封装的最佳材料,其正在取代传统的环氧树脂,并得到广泛的应用。

[0004] LED 封装用有机硅材料,通常的主体系组成为,以含乙烯基的聚有机硅氧烷为基础聚合物,含多个 Si-H 键的聚有机硅氧烷为交联剂,在铂系催化剂作用下,于室温或加热条件下进行氢硅化加成反应,从而得到具有交联网络结构的硅橡胶和硅树脂。其中含多个 Si-H 键的聚有机硅氧烷交联剂,通常为低粘度的线型甲基氢聚硅氧烷,俗称含氢硅油。

[0005] 例如,中国专利申请 CN201010239022.5 中公开了一种以八甲基环四硅氧烷、四甲基四氢环四硅氧烷和封头剂为原料,在酸性催化剂下聚合得到线型含氢硅油的制备方法。但是用这种方法合成的交联剂,在进行氢硅化加成反应从而制备 LED 封装用硅橡胶材料的过程中,其反应速度较慢,成品表面易出现褶皱和花纹,影响 LED 封装的生产效率和发光效率。

[0006] 中国专利申请 200910302074 公开了一种制备苯基树脂的方法,该方法在制备过程中不使用溶剂。然而,有机溶剂对制备反应非常有利。若无溶剂,反应过程中原料间非常容易发生网状交联,产生凝胶化甚至成为固体,从而得不到目的产物。此外,该申请的实施例中均使用了二官能度烷氧基硅烷,因此其产物中含有二官能团链节结构。而该含二官能团链节结构的产物在加成交联反应中的反应活性低,从而导致反应速度慢,所得到的加成交联反应产物褶皱有纹路,不能达到外观平整光亮的要求。

发明内容

[0007] 为解决上述现有技术中所存在的问题,本发明提供了一种含三官能团链节的氢基硅树脂及其制备方法。

[0008] 具体而言,本发明提供了:

[0009] (1) 一种含三官能团链节的氢基硅树脂,其具有以下结构通式:

[0010] $(R^1HSiO_{1/2})_a(R^2SiO_{3/2})_b$,

[0011] 其中, $(R^1HSiO_{1/2})_a$ 为单官能团链节, $(R^2SiO_{3/2})_b$ 为三官能团链节, $a \geq 3$ 且为整数, $b \geq 1$ 且为整数, a 与 b 的关系满足 $0.33 \leq b/a \leq 4$, R^1 为具有 1 ~ 3 个碳原子的烷基, R^2 为苯基或具有 1 ~ 3 个碳原子的烷基。

[0012] (2) 根据 (1) 所述的氢基硅树脂, 其中, a 与 b 的关系满足 $0.4 \leq b/a \leq 2.5$ 。

[0013] (3) 一种制备根据 (1) 所述的氢基硅树脂的方法, 其包括以下依次进行的步骤:

[0014] 1) 将三官能度烷氧基硅烷、四烷基二氢二硅氧烷、有机溶剂和酸催化剂混合, 其中, 所述四烷基二氢二硅氧烷中的烷基各自独立地包含 1 ~ 3 个碳原子, 并且所述三官能度烷氧基硅烷与所述四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比为 $(0.67 \sim 8) : 1$;

[0015] 2) 在 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 下加入水, 之后在回流条件下继续反应 1 ~ 4 小时;

[0016] 3) 在 $85^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下蒸馏, 将所得剩余物降温至 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 后加入碱性中和剂, 过滤, 将所得滤液在 $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 下减压蒸馏, 从而得到所述氢基硅树脂。

[0017] (4) 根据 (3) 所述的方法, 其中, 在所述步骤 1) 中, 所述三官能度烷氧基硅烷与所述四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比为 $(0.8 \sim 5) : 1$ 。

[0018] (5) 根据 (3) 所述的方法, 其中, 在所述步骤 1) 中, 所述三官能度烷氧基硅烷为选自甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

[0019] (6) 根据 (3) 所述的方法, 其中, 在所述步骤 1) 中, 所述有机溶剂为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、酯类溶剂中的一种或几种; 并且其中, 所述有机溶剂的用量为所述三官能度烷氧基硅烷和所述四烷基二氢二硅氧烷的质量之和的 $10\% \sim 400\%$ 。

[0020] (7) 根据 (6) 所述的方法, 其中, 所述烃类溶剂选自甲苯、二甲苯和 / 或溶剂汽油; 所述酮类溶剂选自甲乙酮、丙酮、丁酮和 / 或环己酮; 所述醇类溶剂选自甲醇、乙醇和 / 或异丙醇; 所述酯类溶剂选自乙酸乙酯和 / 或甲酸甲酯。

[0021] (8) 根据 (3) 所述的方法, 其中, 在所述步骤 1) 中, 所述酸催化剂为选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、磺酸、甲酸、乙酸、草酸、酒石酸、苯甲酸、对甲苯磺酸、氢溴酸、氢碘酸、酸性白土中的一种或几种; 并且其中, 所述酸性催化剂的用量为所述三官能度烷氧基硅烷和所述四烷基二氢二硅氧烷的质量之和的 $0.1\% \sim 3\%$ 。

[0022] (9) 根据 (3) 所述的方法, 其中, 在所述步骤 2) 中, 所述水是逐滴加入的, 并且所述水的用量为完全水解所述三官能度烷氧基硅烷所需水总质量的 $50\% \sim 200\%$ 。

[0023] (10) 根据 (3) 所述的方法, 其中, 在所述步骤 3) 中, 所述碱性中和剂为选自碳酸氢钠、四甲基氢氧化铵、吡啶中的一种或几种。

[0024] 本发明与现有技术相比具有以下优点和积极效果:

[0025] 1. 本发明提供了一种含三官能团链节的氢基硅树脂, 与现有技术中的线型含氢硅油相比, 其具有反应活性高、反应速度快等优点, 特别适于用作 LED 有机硅封装材料的交联剂, 亦可在其它用途的加成型聚硅氧烷的交联固化反应中, 作为交联剂使用。

[0026] 2. 本发明的含三官能团链节的氢基硅树脂其透明度高, 折射率为 $1.41 \sim 1.53$, 并且具有耐辐射, 耐高低温, 耐候等优点。使用本发明的含三官能团链节的氢基硅树脂制得的 LED 产品具有外观平整光亮的特性, 这可提高 LED 封装的生产效率和发光效率。

具体实施方式

[0027] 以下通过具体实施方式的描述对本发明作进一步说明,但这并非是对本发明的限制,本领域技术人员根据本发明的基本思想,可以做出各种修改或改进,但是只要不脱离本发明的基本思想,均在本发明的范围之内。

[0028] 本发明提供了一种含三官能团链节的氢基硅树脂,以及一种制备含三官能团链节的氢基硅树脂的方法。

[0029] 具体而言,本发明的一个方面提供了一种含三官能团链节的氢基硅树脂,其具有以下结构通式:

[0030] $(R^1_2HSiO_{1/2})_a(R^2SiO_{3/2})_b$,

[0031] $(R^1_2HSiO_{1/2})_a$ 为单官能团链节, $(R^2SiO_{3/2})_b$ 为三官能团链节, $a \geq 3$ 且为整数, $b \geq 1$ 且为整数, a 与 b 的关系满足 $0.33 \leq b/a \leq 4$, R^1 为具有 1~3 个碳原子的烷基, R^2 为苯基或具有 1~3 个碳原子的烷基。

[0032] 优选地,在上述通式中, a 与 b 的关系优选满足 $0.4 \leq b/a \leq 2.5$ 。

[0033] 本发明的含三官能团链节的氢基硅树脂由于具有三官能团链节结构,因此反应活性高、反应速度快,特别适于用作 LED 封装材料以及其它加成型聚硅氧烷的交联固化反应中的交联剂。

[0034] 此外,本发明的含三官能团链节的氢基硅树脂的透明度高,利用紫外可见分光光度计,在 0.5cm 厚度下、500nm~860nm 间,其透射率均大于 99%。因此本发明的氢基硅树脂具有光学透明的特性,作为交联剂时制得的产品具有外观透明、光亮的特性。

[0035] 本发明的另一个方面提供了一种制备含三官能团链节的氢基硅树脂的方法。该方法包括以下依次进行的步骤:1) 将三官能度烷氧基硅烷、四烷基二氢二硅氧烷、有机溶剂和酸催化剂混合,其中,所述四烷基二氢二硅氧烷中的烷基各自独立地包含 1~3 个碳原子,所述三官能度烷氧基硅烷与所述四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比为 $(0.67 \sim 8) : 1$;2) 在 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 下加入水,之后在回流条件下继续反应 1~4 小时;3) 在 $85^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下蒸出部分溶剂和副产物(例如水、醇),降温至 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 后加入碱性中和剂,过滤,将所得滤液在 $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 下减压蒸馏,以蒸出全部溶剂和副产物(例如水、醇)。

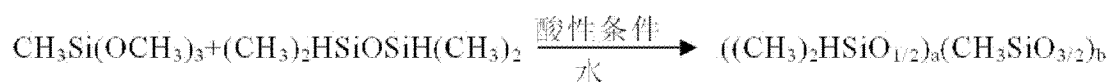
[0036] 优选地,在上述在步骤 1) 中,所述三官能度烷氧基硅烷与所述四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比为 $(0.8 \sim 5) : 1$ 。

[0037] 单官能团链节也称 M 链节,由四烷基二氢二硅氧烷提供,三官能团链节也称 T 链节,由三官能度烷氧基硅烷提供。在本发明中, $R^1_2HSiO_{1/2}$ 即为 M 链节, $R^2SiO_{3/2}$ 即为 T 链节,因此,含三官能团链节的氢基硅树脂也可称为 MT 氢基硅树脂。

[0038] 在步骤 1) 和 2) 中,在酸性条件下,1mol 的四烷基二氢二硅氧烷的 Si-O 键断开,可产生 2mol 的 $R^1_2HSiO_{1/2}$,即 M 链节。并且在酸性和足量水存在下,三官能度烷氧基硅烷可进行水解反应,产生 $R^2SiO_{3/2}$,即 T 链节。同时三官能度烷氧基硅烷自身进行缩合反应,或者与 M 链节进行缩合反应,脱水并生成副产物醇,形成新的 Si-O 链。

[0039] 以甲基三甲氧基硅烷与四甲基二氢二硅氧烷进行反应为例,其反应式为:

[0040]



[0041] 其中,四甲基二氢二硅氧烷在酸性条件下生成 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$,甲基三甲氧基硅烷中的甲氧基部分进行水解反应,甲氧基被羟基替代,并且生成副产物甲醇。同时,甲基三甲氧基硅烷水解后彼此进行缩合反应,或者其与 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 进行缩合反应。

[0042] 在步骤 3) 中,蒸出副产物的目的在于将多余的水和醇移出体系,促进反应向缩合方向进行,从而形成大分子产物。此外,可通过控制三官能度烷氧基硅烷和四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比来控制产物结构,即 M 链节与 T 链节的比例。本发明将三官能度烷氧基硅烷与四烷基二氢二硅氧烷的摩尔比控制为 $(0.67 \sim 8) : 1$,优选为 $(0.8 \sim 5) : 1$,由此获得含三官能团链节的氢基硅树脂。

[0043] 在本发明中,优选地,三官能度烷氧基硅烷具有通式 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$,其中, R^2 为苯基或具有 1~3 个碳原子的烷基, R^3 为具有 1~2 碳原子的饱和烃基,包括甲基、乙基。在本发明中,可以使用的三官能度烷氧基硅烷为选自甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

[0044] 在本发明中,可以使用的有机溶剂为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、酯类溶剂中的一种或几种。所述烃类溶剂选自甲苯、二甲苯和 / 或溶剂汽油;所述酮类溶剂选自甲乙酮、丙酮、丁酮和 / 或环己酮;所述醇类溶剂选自甲醇、乙醇和 / 或异丙醇;所述酯类溶剂选自乙酸乙酯和 / 或甲酸甲酯。优选地,本发明所使用的有机溶剂为烃类溶剂,例如甲苯、二甲苯、溶剂汽油中的一种或几种。

[0045] 优选地,步骤 1) 中所使用的有机溶剂的量为所述三官能度烷氧基硅烷和所述四烷基二氢二硅氧烷的质量之和的 10%~400%,优选为 30%~200%。

[0046] 在本发明中,可以使用的酸催化剂为选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、磺酸、甲酸、乙酸、草酸、酒石酸、苯甲酸、对甲苯磺酸、氢溴酸、氢碘酸、酸性白土中的一种或几种,优选为盐酸、硫酸、磺酸、酸性白土中的一种或几种。

[0047] 优选地,步骤 1) 中所使用的催化剂的量为所述三官能度烷氧基硅烷和所述四烷基二氢二硅氧烷的质量之和的 0.1%~3%,优选为 0.15%~2%。

[0048] 在本发明中,优选地,步骤 2) 中所使用的水为去离子水。更优选地,水是逐滴加入的,并且所加入的量为完全水解所述三官能度烷氧基硅烷所需水总质量的 50%~200%,优选为 60%~150%。

[0049] 在本发明中,可以使用的碱性中和剂为选自碳酸氢钠、四甲基氢氧化铵、吡啶中的一种或几种。

[0050] 对步骤 3) 中所使用的碱性中和剂的用量没有具体限定,只要能将之前加入的酸完全中和掉即可。例如,该碱性中和剂的用量为将之前加入的酸完全中和所需总质量的 100%~500%。

[0051] 根据本发明的一种具体实施方案,制备含三官能团链节的氢基硅树脂的方法包括以下依次进行的步骤:1) 将三官能度烷氧基硅烷和四甲基二氢二硅氧烷按摩尔比为 $(0.67 \sim 5) : 1$ 来混合,加入到带有回流和搅拌装置的反应瓶中,同时加入有机溶剂和酸催化剂;2) 在恒定搅拌下,于 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 逐滴加入去离子水,之后继续搅拌并回流 1~4 小时,其中,去离子水的用量为完全水解三官能度烷氧基硅烷所需去离子水总质量的 50%~200%;3) 改成蒸馏装置,升温到 $85^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 蒸出副产物。降温后加入碱性中和剂,过滤,对滤液进行水泵真空减压,在 $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 下蒸馏出低沸物并弃掉,由此获得含三官能团

链节的氢基硅树脂。

[0052] 以下通过例子的方式进一步解释或说明本发明的内容,但这些例子不应被理解为本发明的保护范围的限制。

[0053] 实施例

[0054] 在以下实施例中,甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷购自曲阜晨光化工有限公司,四甲基二氢二硅氧烷购自 ACROS 公司,二甲苯、甲苯、硫酸、盐酸、无水乙醇、无水甲醇、吡啶、碳酸氢钠等常规试剂购自北京化工厂,三氟甲磺酸购自日本大成化学株式会社,真空水泵购自巩义市科瑞仪器有限公司,NDJ-79 型旋转粘度计购自同济大学机电厂。

[0055] 实施例 1

[0056] 将 136g 甲基三甲氧基硅烷、67g 四甲基二氢二硅氧烷、70g 二甲苯和 0.35g 浓硫酸加入 500ml 三口瓶中,在 55℃、恒定搅拌下,逐滴加入 35g 去离子水,进行大约 50 分钟,之后回流 1.5 小时。改成蒸馏装置,升温到 105℃,蒸馏出副产物。降温至 45℃后,加入 0.8g 吡啶,搅拌大约 30 分钟使溶液变为中性。利用滤纸过滤,之后,在 130℃下,利用真空水泵减压蒸馏出溶剂二甲苯和低分子物质,从而得到 123g 无色透明的含三官能团链节的氢基硅树脂。利用 NDJ-79 型旋转粘度计测得其粘度为 15mPa. s,利用核磁共振法测得其活性 H 质量分数为 0.7%。

[0057] 实施例 2

[0058] 将 267g 甲基三乙氧基硅烷、67g 四甲基二氢二硅氧烷、360g 甲苯和 3.3g 浓盐酸加入 1000ml 三口瓶中,在 85℃、恒定搅拌下,逐滴加入 100g 去离子水,进行大约 50 分钟,之后回流 3.5 小时。改成蒸馏装置,升温到 100℃,蒸馏出副产物。降温至 42℃后,加入 3.5g 碳酸氢钠,搅拌大约 30 分钟使溶液变为中性。利用滤纸过滤,之后,在 120℃下,利用真空水泵减压蒸馏出溶剂甲苯和低分子物质,从而得到 150g 无色透明的含三官能团链节的氢基硅树脂。利用与实施例 1 相同的方式,测得其粘度为 21mPa. s,活性 H 质量分数为 0.58%。

[0059] 实施例 3

[0060] 将 102g 甲基三甲氧基硅烷、67g 四甲基二氢二硅氧烷、10g 无水乙醇和 140g 甲苯、0.33g 三氟甲磺酸加入 500ml 三口瓶中,在 60℃恒定搅拌下,逐滴加入 40g 去离子水,进行大约 35 分钟,之后回流 2 小时。改成蒸馏装置,升温到 105℃,蒸馏出副产物。降温至 48℃后,加入 1.5g 碳酸氢钠,搅拌大约 30 分钟使溶液变为中性。利用滤纸过滤,之后,在 130℃下,利用真空水泵减压蒸馏出溶剂甲苯、乙醇和低分子物质,从而得到 109g 无色透明的含三官能团链节的氢基硅树脂。利用与实施例 1 相同的方式,测得其粘度为 12mPa. s,活性 H 质量分数为 0.79%。

[0061] 实施例 4

[0062] 将 31g 甲基三甲氧基硅烷、41g 甲基三乙氧基硅烷、67g 四甲基二氢二硅氧烷、15g 无水甲醇和 150g 溶剂汽油、1.8g 浓度为 70%的高氯酸加入 500ml 三口瓶中,在 70℃恒定搅拌下,逐滴加入 35g 去离子水,进行大约 40 分钟,之后回流 2.5 小时。改成蒸馏装置,升温到 90℃,蒸馏出副产物。降温至 44℃后,加入 4g 碳酸氢钠,搅拌大约 30 分钟使溶液变为中性。利用滤纸过滤,之后,在 85℃下,利用真空水泵减压蒸馏出溶剂汽油、甲醇、乙醇和低分子物质,从而得到 91g 无色透明的含三官能团链节的氢基硅树脂。利用与实施例 1 相同的方式,测得其粘度为 9mPa. s,活性 H 质量分数为 0.95%。

[0063] 试验例 1

[0064] 将 α, ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷、含乙烯基的 MQ 树脂（其为由单官能团 Si-O 单元（M 单元）与四官能团 Si-O 单元（Q 单元）组成的有机硅树脂）、抑制剂和铂系催化剂混合均匀，形成基础预混物。将几种不同的含氢交联剂（见表 2）分别与上述基础预聚物再次混合均匀，几种不同的含氢交联剂的添加量均使得 Si-H/Si-Vi 的摩尔比为 1.1 : 1。经真空脱泡后，在 $6 \times 6 \text{ cm}$ 的模具中，在 150°C 下烘烤一小时，之后观察所获得的各个硅橡胶样品的外观特征（见表 1）。分别将 20g 上述配制好的各个样品放入烧杯中，在 25°C 下观察它们的凝胶时间，从而进行对比。配方和结果见表 1。

[0065] 表 1

[0066]

	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6
α, ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷 (g)	15	15	15	15	15	15
MQ 树脂 (g)	5	5	5	5	5	5
抑制剂 (g)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
催化剂 (g)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
交联剂 1 (g)	1.666	0	0	0	0	0
交联剂 2 (g)	0	2.01	0	0	0	0
交联剂 3 (g)	0	0	1.476	0	0	0
交联剂 4 (g)	0	0	0	1.228	0	0
交联剂 5 (g)	0	0	0	0	1.943	0
交联剂 6 (g)	0	0	0	0	0	1.476
产品外观 (150°C , 1 小时)	平整光亮	平整光亮	平整光亮	平整光亮	褶皱， 有纹路	褶皱， 有纹路
25°C 凝胶时间 (小时)	40	46	35	27	250	230

[0067] 在上述配方组成中， α, ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷的粘度为 $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，乙烯基质量分数为 0.12%；含乙烯基的 MQ 树脂的 M/Q 值为 0.8，乙烯基的质量分数为 5.4%；抑制剂为 1-乙炔基环己醇；铂系催化剂为 Karstedt 铂催化剂，含铂质量分数为 1%；交联剂 1 为实施例 1 的含三官能团链节的氢基硅树脂；交联剂 2 为实施例 2 的含三官能团链节的氢基硅树脂；交联剂 3 为实施例 3 的含三官能团链节的氢基硅树脂；交联剂 4 为实施例 4 的含三官能团链节的氢基硅树脂；交联剂 5 和交联剂 6 分别为含氢量不同的线型（二官能团链节）含氢硅油 1 和线型含氢硅油 2（购自磐石市大田化工助剂研究所）。这些含氢交联剂的参数见表 2。

[0068] 表 2

[0069]

	交联剂 1	交联剂 2	交联剂 3	交联剂 4	交联剂 5	交联剂 6
种类	实施例 1 产物	实施例 2 产物	实施例 3 产物	实施例 4 产物	线型含氢 硅油 1	线型含氢 硅油 2
粘度 (mPa.s)	15	21	12	9	25	21
活性 H 质量 分数 (%)	0.7	0.58	0.79	0.95	0.6	0.79

[0070] 由表 1 可知,在合成硅橡胶样片的反应中,与线型含氢硅油交联剂相比,本发明的含三官能团链节的氢基硅树脂交联剂使得所获得的产物美观,平整光亮无褶皱现象,这在 LED 封装领域中是极其有利的,这可提高 LED 封装的生产效率和发光效率。

[0071] 此外,由表 1 可知,与线型含氢硅油交联剂相比,本发明的含三官能团链节的氢基硅树脂的凝胶时间大幅减少,这表明其反应活性高,反应速度快,这在 LED 封装领域中也是有利的,其能够消除荧光粉沉降问题,减轻加成固化反应催化剂中毒现象,并且提高生产效率。