(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101646716 B
(45)授权公告日 2012.07.18

(21)申请号 200780026639.5
(22)申请日 2007.06.13
(30)优先权数据
60/833,648 2006.07.27 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.01.13
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/013836 2007.06.13
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/113971 EN 2009.09.17
(73)专利权人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
(72)发明人 朱弼忠
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 张钦
(51)Int.Cl.
C08G 77/06(2006.01)
C08G 77/48(2006.01)

(56)对比文件
US 6399733 B1,2002.06.04, 说明书第7栏5-17行.
US 3650852 ,1972.03.21, 说明书摘要.
US 4618666 ,1986.10.21, 说明书第2栏第60行-第6栏第40行,第8栏第12-15行,说明书摘要.
US 4618666 ,1986.10.21, 说明书第2栏第60行-第6栏第40行,第8栏第12-15行,说明书摘要.

审查员 韩晓洁

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54)发明名称

制备硅氧烷树脂的方法

(57)摘要

本发明涉及制备硅氧烷树脂的方法,所述方法包括以下步骤:使至少一种卤代乙硅烷和任选的至少一种卤代硅烷与至少一种醇在有机溶剂的存在下反应以生产醇解产物;使所述醇解产物与水反应以生产水解产物;和加热所述水解产物以生产所述树脂。

CN 101646716 B

1. 制备硅氧烷树脂的方法，所述方法包括：

(i) 使至少一种式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ 的卤代乙硅烷和任选的至少一种式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷与至少一种式 R^2OH 的醇在有机溶剂的存在下反应，以生产醇解产物，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基，R^2 是烷基或环烷基，Z 为卤素，a = 0、1 或 2，和 b = 0、1、2 或 3；

(ii) 使所述醇解产物与水在 0-40℃的温度下反应，使得所述醇解产物中至少 85mol% 的与硅键合的 $-OR^2$ 水解，以生产水解产物；和

(iii) 加热所述水解产物以生产所述树脂。

2. 权利要求 1 的方法，其中在有机溶剂的存在下，所述卤代乙硅烷和卤代硅烷都与醇反应，以生产醇解产物。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述溶剂是酮。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述酮是甲基异丁基酮。

5. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (i) 是通过将醇加入到卤代乙硅烷、卤代硅烷和有机溶剂的混合物中来进行的。

6. 权利要求 1 的方法，其中卤代硅烷与卤代乙硅烷的摩尔比为 0.5-80。

7. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (ii) 在 0-20℃的温度下进行。

8. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (iii) 在 40-100℃的温度下进行。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述硅氧烷树脂具有式 $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基；a 为 0、1 或 2；b 为 0、1、2 或 3；v 为 0.01-1，w 为 0-0.84；x 为 0-0.99；y 为 0-0.99；z 为 0-0.95；和 v+w+x+y+z = 1。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述硅氧烷树脂的数均分子量为 500-150,000。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述硅氧烷树脂包含 5-50% w/w 的与硅键合的羟基。

制备硅氧烷树脂的方法

相关申请的交叉引用

[0001] 根据 35U.S.C. § 119(e)，本申请要求 2006 年 7 月 27 日提交的美国专利临时申请 60/833,648 的权益。美国专利临时申请 60/833,648 被并入本文作为参考。

发明领域

[0002] 本发明涉及制备硅氧烷树脂的方法，更具体地，涉及包括以下步骤的方法：使至少一种卤代乙硅烷和任选的至少一种卤代硅烷与至少一种醇在有机溶剂的存在下反应以生产醇解产物；使所述醇解产物与水反应以生产水解产物；和加热所述水解产物以生产所述树脂。

发明背景

[0003] 从乙硅烷制备硅氧烷材料的方法在本领域中是已知的。例如，Chassot 的美国专利 736,971 披露了生产在其分子中同时包含 -Si-Si- 和 -Si-O-Si- 键的有机基硅树脂的方法，其包括使通式 $(CH_3)_mSi_nX_p$ 的有机基聚硅烷经历水解并且同时缩合，其中 X 表示可水解的基团，n 是大于 1 的整数，并且 m、p、和 n 通过等式 m+p = 2n+2 关联。

[0004] Porte 的美国专利 4,618,666 披露了包含重复的乙硅烷单元的有机基硅树脂，其包括有机基氯硅烷和有机基氯乙硅烷的混合物在非均质溶剂介质中同时发生共水解和缩合反应得到的反应产物。

[0005] Albrecht 等的德国专利公布 DE 4,033,157A 的德温特世界专利索引摘要披露了生产可溶性甲基烷氧基聚（二甲硅烷基）硅氧烷，其包括从甲基氯硅烷合成得到的含乙硅烷的蒸馏残余物 (A) 或分离的乙硅烷 (A′) 的单步骤烷氧基化和水解。使 (A) 或 (A′) 与由浓 HCl（其提供与起始原料中的 Si-Cl 含量等摩尔的水）和低级烷醇组成的水解介质在与所述介质不混溶的惰性有机溶剂的存在下进行回流反应。(A) 或 (A′) 与醇的重量比是 1 ： 0.5 到 1 ： 4，而 (A) 或 (A′) 与溶剂的重量比为 1 ： 9 到 1 ： 0.2。

[0006] 尽管上述参考文献披露了从乙硅烷制备硅氧烷材料的方法，但是仍需要生产可固化、基本上不含凝胶、并且高度可溶于有机溶剂的硅氧烷树脂的方法。

发明内容

[0007] 本发明涉及制备硅氧烷树脂的方法，所述方法包括：(i) 使至少一种式 $Z_{3-a}R^1{}_aSi-SiR^1{}_bZ_{3-b}$ 的卤代乙硅烷和任选的至少一种式 $R^1{}_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷与至少一种式 R^2OH 的醇在有机溶剂的存在下反应，以生产醇解产物，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基，R^2 是烷基或环烷基，Z 为卤素，a = 0、1 或 2，和 b = 0、1、2 或 3；(ii) 使所述醇解产物与水在 0-40℃的温度下反应，以生产水解产物；和 (iii) 加热所述水解产物以生产所述树脂。

[0008] 本发明的方法产生可固化、基本上不含凝胶、并且高度可溶于有机溶剂的硅氧烷树脂。此外，所述方法可用于生产高分子量的硅氧烷树脂。此外，可以容易和有效地将所述

硅氧烷树脂从反应混合物除去。另外，可以使用容易得到的起始原料经济地实施所述方法。另外，所述方法可以放大为工业生产方法。

[0009] 本发明方法的硅氧烷树脂产物可用于在用于许多电子器件的基片上形成固化涂层，所述电子器件包括半导体器件、液晶、发光二极管、有机发光二极管、光电子器件、光学器件、光伏电池、薄膜电池和太阳能电池。

发明详述

[0010] 本发明的制备硅氧烷树脂的方法包括：(i) 使式 $Z_{3-a}R^1{}_aSi-SiR^1{}_bZ_{3-b}$ 的至少一种卤代乙硅烷和任选的式 $R^1{}_bSiZ_{4-b}$ 的至少一种卤代硅烷与至少一种式 R^2OH 的醇在有机溶剂的存在下反应，以生产醇解产物，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基，R^2 为烷基或环烷基，Z 为卤素，a = 0、1 或 2，b = 0、1、2 或 3；(ii) 使所述醇解产物与水在 0-40℃的温度下反应，以生产水解产物；和 (iii) 加热所述水解产物以生产所述树脂。

[0011] 在制备硅氧烷树脂的方法的步骤 (i) 中，使式 $Z_{3-a}R^1{}_aSi-SiR^1{}_bZ_{3-b}$ 的至少一种卤代乙硅烷和任选的至少一种式 $R^1{}_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷与至少一种式 R^2OH 的醇在有机溶剂的存在下反应，以生产醇解产物，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基，R^2 为烷基或环烷基，Z 为卤素，a = 0、1 或 2，和 b = 0、1、2 或 3。本文中使用的术语“醇解产物”是指通过用基团 $-OR^2$ 置换卤代乙硅烷和卤代硅烷（当存在时）中的与硅键合的卤素原子形成的产物，其中 R^2 如以下描述和例举的。

[0012] 所述卤代乙硅烷是至少一种式 $Z_{3-a}R^1{}_aSi-SiR^1{}_bZ_{3-b}$ 的卤代乙硅烷，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基，Z 为卤素，a = 0、1 或 2，和 b = 0、1、2 或 3。由 Z 表示的卤素原子的实例包括 -F、-Cl、-Br 和 -I。

[0013] 由 R^1 表示的烃基基团典型地具有 1-10 个碳原子，或者 1-6 个碳原子，或者 1-4 个碳原子。包含至少三个碳原子的非环烃基基团可具有支化或非支化的结构。烃基基团的实例包括但不限于：烷基，例如甲基、乙基、丙基、1- 甲基乙基、丁基、1- 甲基丙基、2- 甲基丙基、1,1- 二甲基乙基、戊基、1- 甲基丁基、1- 乙基丙基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、1,2- 二甲基丙基、2,2- 二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基；环烷基，例如环戊基、环己基和甲基环己基；芳基，例如苯基和萘基；烷芳基，例如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，例如苄基和苯乙基；链烯基，例如乙烯基、烯丙基和丙烯基；芳烯基，例如苯乙烯基和苯丙烯基；和炔基，例如乙炔基和丙炔基。

[0014] 由 R^1 表示的取代的烃基基团可以包含一个或多个相同或不同的取代基，条件是所述取代基不会妨碍所述醇解产物、水解产物或硅氧烷树脂的形成。取代基的实例包括但不限于 -F、-Cl、-Br、-I、-OH、$-OR^3$、$-OCH_2CH_2OR^4$、$-CO_2R^4$、$-OC(=O)R^3$、$-C(=O)NR^4{}_2$、其中 R^3 为 C_1-C_8 烃基和 R^4 为 R^3 或 -H。

[0015] 由 R^3 表示的烃基基团典型地具有 1-8 个碳原子，或者具有 3-6 个碳原子。包含至少 3 个碳原子的非环烃基基团可具有支化或非支化的结构。烃基的实例包括但不限于支化或非支化的烷基，例如甲基、乙基、丙基、1- 甲基乙基、丁基、1- 甲基丙基、2- 甲基丙基、1,1- 二甲基乙基、戊基、1- 甲基丁基、1- 乙基丙基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、1,2- 二甲基丙基、2,2- 二甲基丙基、己基、庚基和辛基；环烷基，例如环戊基、环己基和甲基环己基；苯基；烷芳基，例如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，例如苄基和苯乙基；链烯基，例如乙烯基、烯丙基

和丙烯基；芳烯基，例如苯乙烯基；和炔基，例如乙炔基和丙炔基。

[0016] 卤代乙硅烷的实例包括但不限于下式的乙硅烷：$Cl_2MeSiSiMeCl_2$、$Cl_2MeSiSiMe_2Cl$、$Cl_3SiSiMeCl_2$、$Cl_2EtSiSiEtCl_2$、$Cl_2EtSiSiEt_2Cl$、$Cl_3SiSiEtCl_2$、$Cl_3SiSiCl_3$、$Br_2MeSiSiMeBr_2$、$Br_2MeSiSiMe_2Br$、$Br_3SiSiMeBr_2$、$Br_2EtSiSiEtBr_2$、$Br_2EtSiSiEt_2Br$、$Br_3SiSiEtBr_2$、$Br_3SiSiBr_3$、$I_2MeSiSiMeI_2$、$I_2MeSiSiMe_2I$、$I_3SiSiMeI_2$、$I_2EtSiSiEtI_2$、$I_2EtSiSiEt_2I$、$I_3SiSiEtI_2$ 和 I_3SiSiI_3，其中 Me 为甲基和 Et 为乙基。

[0017] 所述卤代乙硅烷可以是单一的卤代乙硅烷或者是包括两种或更多种不同卤代乙硅烷的混合物，所述不同的卤代乙硅烷各自都具有式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$，其中 R^1、Z、a 和 b 如上述描述和例举的。

[0018] 制备卤代乙硅烷的方法为本领域中公知的，这些化合物中有许多都是市售的。此外，卤代乙硅烷可以得自如 WO 03/099828 中教导的用于生产甲基氯代硅烷的直接法中产生的沸点大于 70℃的残余物。分馏所述直接法残余物得到包含氯代乙硅烷的混合物的甲基氯代乙硅烷物流。

[0019] 所述任选的卤代硅烷是至少一种式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ 的卤代硅烷，其中每个 R^1 独立地为 -H、烃基或取代的烃基，Z 是卤素，b = 0、1、2 或 3。

[0020] 卤代硅烷的实例包括但不限于下式的硅烷：$SiCl_4$、$SiBr_4$、$HSiCl_3$、$HSiBr_3$、$MeSiCl_3$、$EtSiCl_3$、$MeSiBr_3$、$EtSiBr_3$、Me_2SiCl_2、Et_2SiCl_2、Me_2SiBr_2、Et_2SiBr_2、Me_3SiCl、Et_3SiCl 和 Me_3SiBr、Et_3SiBr，其中 Me 为甲基和 Et 为乙基。

[0021] 所述卤代硅烷可以是单一的卤代硅烷或者是包括两种或更多种不同卤代硅烷的混合物，所述不同的卤代硅烷各自具有式 $R^1_bSiZ_{4-b}$，其中 R^1、Z 和 b 如上述描述和例举的。另外，制备卤代硅烷的方法为本领域中公知的，这些化合物中有许多都是市售的。

[0022] 所述醇为至少一种式 R^2OH 的醇，其中 R^2 是烷基或环烷基。所述醇的结构可以是直链或支链的。此外，所述醇中的羟基可以连接到伯碳、仲碳或叔碳原子上。

[0023] 由 R^2 表示的烷基基团典型地具有 1-8 个碳原子，或者 1-6 个碳原子，或者 1-4 个碳原子。包含至少 3 个碳原子的烷基基团可以具有支化或非支化的结构。烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、1- 甲基乙基、丁基、1- 甲基丙基、2- 甲基丙基、1,1- 二甲基乙基、戊基、1- 甲基丁基、1- 乙基丙基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、1,2- 二甲基丙基、2,2- 二甲基丙基、己基、庚基和辛基。

[0024] 由 R^2 表示的环烷基基团典型地具有 3-12 个碳原子，或者 4-10 个碳原子，或者 5-8 个碳原子。环烷基基团的实例包括但不限于环戊基、环己基和甲基环己基。

[0025] 醇的实例包括但不限于甲醇，乙醇，1- 丙醇，2- 丙醇，1- 丁醇，2- 丁醇，2- 甲基 -1- 丁醇，1,1- 二甲基 -1- 乙醇，戊醇，己醇，环己醇，庚醇和辛醇。所述醇可以是单一的醇或者是包括两种或更多种不同醇的混合物，所述不同的醇各自如上述描述和例举的。

[0026] 所述有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与卤代乙硅烷、卤代硅烷或硅氧烷树脂产物反应并且可与所述卤代乙硅烷、卤代硅烷和硅氧烷树脂混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。所述有机溶剂可以是不与水混溶的或是可与水混溶的。本文中使用的术语“不混溶的”是指在 25℃下水在所述溶剂中的溶解度小于约 0.1g/100g 溶剂。所述有机溶剂也可以是与卤代乙硅烷和任选地卤代硅烷反应的式 R^2OH 表示的醇，其中 R^2 如上述描述和例举的。

[0027] 有机溶剂的实例包括但不限于：饱和的脂肪族烃，例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷；环状脂肪族烃，例如环戊烷和环己烷；芳香族烃，例如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯；环状醚，例如四氢呋喃（THF）和二氧杂环己烷；酮类，例如甲基异丁基酮（MIBK）；卤代烷烃，例如三氯乙烷；卤代芳香族烃，例如溴苯和氯苯；和醇类，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1,1-二甲基-1-乙醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇和辛醇。

[0028] 所述有机溶剂可以是单一的有机溶剂或者是包括两种或更多种不同有机溶剂的混合物，所述不同的有机溶剂各自如上述描述和例举的。

[0029] 用于生产醇解产物的卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应可以在适合于使例如卤代硅烷与醇接触的任何标准反应器中进行。适当的反应器包括玻璃和聚四氟乙烯内衬的玻璃反应器。优选地，反应器配备有搅动例如搅拌装置。

[0030] 可以将所述卤代乙硅烷、任选的卤代硅烷、醇和有机溶剂以任何顺序结合。典型地，通过将醇加入到卤代乙硅烷、任选的卤代硅烷和有机溶剂的混合物中而在有机溶剂的存在下将卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷与醇结合。反向加入也是可以的，即，向醇中加入硅烷。典型地使作为反应副产物产生的卤化氢气体（例如，HCl）从反应容器中流到酸中和阱中。

[0031] 对于配备有有效的搅拌装置的1000mL的反应容器来说，向卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷中加入醇的速率典型地为5-50mL/min。若在加入的速率太慢，则反应时间会被不必要地延长。若加入的速率太快，则卤化氢气体的剧烈放出可能是危险的。

[0032] 卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷与醇的反应典型地在室温（～23±2℃）下进行。然而，反应可以在较低或较高的温度下进行。例如，反应可以在10-60℃的温度下进行。

[0033] 反应时间取决于几个因素，包括卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷的结构以及温度。反应典型地进行足以使卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷完全醇解的时间。本文中使用的术语“完全醇解”是指原来存在于卤代乙硅烷和任选的卤代硅烷组合中的与硅键合的卤素原子的至少85mol％被基团$-OR^2$代替。例如，在10-60℃的温度下，反应时间典型地为5-180分钟，或者为10-60分钟，或者为15-25分钟。可以使用以下实施例部分中所述的方法通过常规实验确定最佳反应时间。

[0034] 反应混合物中的卤代乙硅烷的浓度基于反应混合物的总重量典型地为5-95％(w/w)，或者为20-70％(w/w)，或者为40-60％(w/w)。

[0035] 卤代硅烷与卤代乙硅烷的摩尔比典型地为0-99，或者为0.5-80，或者为0.5-60，或者为0.5-40，或者为0.5-20，或者为0.5-2。

[0036] 醇与卤代乙硅烷和卤代硅烷组合中的与硅键合的卤素原子的摩尔比典型地为0.5-10，或者为1-5，或者为1-2。

[0037] 有机溶剂的浓度基于反应混合物的总重量典型地为0-95％(w/w)，或者为5-88％(w/w)，或者为30-82％(w/w)。

[0038] 在所述方法的步骤(ii)中，使所述醇解产物与水在0-40℃的温度下反应，以生产水解产物。

[0039] 典型地通过将醇解产物加入到水中来将醇解产物与水结合。反向加入也是可以的，即，将水加入到醇解产物中。然而，反向加入可以导致形成大量的凝胶。

[0040] 对于配备有有效的搅拌装置的1000mL反应容器来说，向水加入醇解产物的速率典型地为2-100mL/分钟。若加入的速率太慢，则反应时间会被不必要地延长。若加入速率太快，则反应混合物可能形成凝胶。

[0041] 步骤(ii)的反应典型地在0-40℃的温度下进行，或者在0-20℃的温度下进行，或者在0-5℃的温度下进行。若温度低于0℃，则反应速率一般非常慢。若温度大于40℃，则反应混合物可能形成凝胶。

[0042] 反应时间取决于几个因素，包括醇解产物的结构以及温度。反应典型地进行足以使醇解产物完全水解的时间。本文中使用的术语“完全水解”是指原来存在于醇解产物中的与硅键合的基团 $-OR^2$ 的至少85mol％被羟基代替。例如在0-40℃的温度下，反应时间典型地为0.5分钟-5小时，或者为1分钟-3小时，或者为5分钟-1小时。可以使用以下实施例部分中所述的方法通过常规实验确定最佳反应时间。

[0043] 反应混合物中的水的浓度典型地为足以使醇解产物实现水解的时间。例如，水的浓度典型地为1-50摩尔，或者为5-20摩尔，或者为8-15摩尔，以醇解产物中每摩尔的与硅键合的基团 $-OR^2$ 计。

[0044] 在制备所述硅氧烷树脂的方法的步骤(iii)中，将水解产物加热以生产硅氧烷树脂。典型地将水解产物在40-100℃的温度下加热，或者50-85℃，或者55-70℃。典型地将水解产物加热足以生产数均分子量为200-500,000的硅氧烷树脂的时间段。例如，在55-70℃的温度下，典型地将水解产物加热1-2小时。

[0045] 所述方法可进一步包括回收所述硅氧烷树脂。在步骤(iii)的混合物包含与水不混溶的有机溶剂(例如四氢呋喃)时，可以通过将包含树脂的有机相与水相分离而从反应混合物中回收硅氧烷树脂。分离可以通过如下进行：停止搅拌混合物，使混合物分离为两层，和除去水相或有机相。典型地将有机相用水洗涤。所述水可以进一步包含中性的无机盐例如氯化钠，以最小化洗涤过程中水相和有机相之间的乳液形成。水中的中性无机盐的浓度可以最大为饱和。可以如下洗涤有机相：使其与水混合，使混合物分离为两层，和除去水层。典型地将有机相用分开的水部分洗涤1-5次。每次洗涤的水的体积典型地为有机相体积的0.5-2倍。混合可以通过常规方法例如搅拌或摇动进行。硅氧烷树脂可以不经进一步分离或纯化使用，或者可以通过常规的蒸发方法将树脂与大部分溶剂分离。

[0046] 在步骤(iii)的混合物包含可与水混溶的有机溶剂(例如，甲醇)时，可以通过将树脂与水溶液分离而从反应混合物中回收硅氧烷树脂。例如，所述分离可以通过在大气压力或低于大气压下蒸馏混合物来进行。在0.5kPa的压力下，蒸馏典型地在40-60℃或者60-80℃的温度下进行。

[0047] 或者，可以通过用与水不混溶的有机溶剂(例如，甲基异丁基酮)提取包含树脂的混合物而从水溶液中分离硅氧烷树脂。硅氧烷树脂可以不经进一步分离或纯化使用，或者可以通过常规的蒸发方法将树脂与大部分溶剂分离。

[0048] 根据本发明方法制备的硅氧烷树脂典型地为式 $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$，其中每个 R^1 独立地为-H、烃基或取代的烃基；a为0、1或2；b为0、1、2或3；v为0.01-1，w为0-0.84；x为0-0.99；y为0-0.99；z为0-0.95；和 $v+w+x+y+z=1$。

[0049] 由 R^1 表示的烃基基团和取代的烃基基团如上述对于卤代乙硅烷所描述和例举的。

[0050] 在硅氧烷树脂的式中，下标 v、w、x、y 和 z 是摩尔分数。下标 v 典型地为 0.01-1，或者为 0.2-0.8，或者为 0.3-0.6；下标 w 典型地为 0-0.84，或者为 0.1-0.6，或者为 0.2-0.4；下标 x 典型地为 0-0.99，或者为 0.1-0.8，或者为 0.2-0.6；下标 y 典型地为 0-0.99，或者为 0.2-0.8，或者为 0.4-0.6；和下标 z 典型地为 0-0.95，或者为 0.1-0.7，或者为 0.2-0.5。

[0051] 硅氧烷树脂典型地具有 200-500,000 的数均分子量，或者为 500-150,000，或者为 1,000-75,000，或者为 2,000-12,000，其中分子量是使用折光率检测器和聚苯乙烯标准物通过凝胶渗透色谱法测定的。

[0052] 基于树脂的总重量，所述硅氧烷树脂典型地包含 1-50％ (w/w) 或者 5-50％ (w/w) 或者 5-35％ (w/w) 或者 10％ -35％ (w/w) 或者 10-20％ (w/w) 的与硅键合的羟基，这是通过 ^{29}Si NMR 测定的。

[0053] 本发明的硅氧烷树脂可溶解于各种有机溶剂中。例如，取决于结构、分子量和与硅键合的羟基的含量，在室温（～ 23±2℃）下，所述硅氧烷树脂在有机溶剂中的溶解度典型地为至少 2g/mL，或者为至少 1g/mL。特别地，在室温（～ 23±2℃）下，硅氧烷树脂在甲基异丁基酮中的溶解度典型地为 0.1-2g/mL，或者为 0.2-1g/mL。

[0054] 通过可见光光谱法测定，所述硅氧烷树脂还基本上不含凝胶。例如，使用路径长度 2.54cm 的池测量，包含在有机溶剂中 16％ (w/w) 树脂的溶液对于电磁波谱的可见光谱区（～ 400 至～ 700nm) 的光典型地具有至少 70％或者至少 80％或者至少 90％的透光度。

[0055] 可以通过本发明方法制备的硅氧烷树脂的实例包括但不限于下式的树脂：$(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.9}$、$(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.2}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$、$(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.15}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.65}$、$(O_{1/2}Me_2SiSiO_{3/2})_{0.25}(SiO_{4/2})_{0.5}(MePhSiO_{2/2})_{0.25}$、$(O_{2/2}EtSiSiEt_2O_{1/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.15}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(PhSiO_{3/2})_{0.5}(SiO_{4/2})_{0.2}$、$(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$、$(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.6}$、$(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.5}(Me_2SiO_{2/2})_{0.5}$、$(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(Me_2SiO_{2/2})_{0.4}$、$(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.7}(Me_2SiO_{2/2})_{0.3}$、$(O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_{0.75}(PhSiO_{3/2})_{0.25}$、$(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.25}$、$(O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_{0.5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.2}$、$(O_{2/2}EtSiSiMeO_{2/2})_{0.8}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.15}$、$(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.8}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.5}$、$(O_{2/2}MeSiSiEtO_{2/2})_{0.25}(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.05}$、$(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.25}$、$(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.5}$、$(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.8}$、$(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.4}$、$(O_{3/2}SiSiO_{3/2})_m$、$(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})m$、$(O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_m$、$(O_{3/2}SiSiMe_3)_m$、$(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_m$、$(O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_m$、$(O_{2/2}MeSiSiMe_3)_m$、$(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_m$、$(O_{3/2}SiSiEtO_{2/2})_m$、$(O_{3/2}SiSiEt_2O_{1/2})_m$、$(O_{3/2}SiSiEt_3)_m$、$(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_m$、$(O_{2/2}EtSiSiEt_2O_{1/2})_m$、$(O_{2/2}EtSiSiEt_3)_m$ 和 $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_m$，其中 Me 为甲基、Et 为乙基、Ph 为苯基、m 的数值为使得树脂的数均分子量为 200-500,000 的值，括号外的数字下标表示摩尔分数。此外，在上述式中，未指定单元的顺序。

[0056] 本发明的方法产生可固化、基本上不含凝胶和高度可溶于有机溶剂的硅氧烷树脂。此外，所述方法可用于生产高分子量的硅氧烷树脂。此外，可以容易和有效地将所述硅氧烷树脂从反应混合物除去。另外，可以使用容易得到的起始原料经济地实施所述方法。另外，所述方法可以放大为工业生产方法。

[0057] 本发明方法的硅氧烷树脂产物可用于在用于许多种电子器件的基片上形成固化涂层，所述电子器件包括半导体器件、液晶、发光二极管、有机发光二极管、光电子器件、光

学器件、光伏电池、薄膜电池和太阳能电池。

实施例

[0058] 提供以下实施例以便更好地举例说明本发明的方法，但是不将其看作是限制本发明，本发明的范围由随后的权利要求书描述。除非另作说明，在实施例中报告的所有的份和百分比都以重量计。在实施例中使用以下的方法和材料。

分子量的测定

[0059] 硅氧烷树脂的数均和重均分子量 (Mn 和 Mw) 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 在室温 (～ 23℃) 下使用 PLgel(Polymer Laboratories,Inc.)5μm 柱、THF 流动相在 1mL/min 下和折光率检测器测定。使用聚苯乙烯标准物进行线性回归校准。

[0060] 乙硅烷组分 A 是通过分馏在生产甲基氯代硅烷的直接法中产生的残余物所得到的氯代乙硅烷物流。所述组分包含基于总重量的如下物质 :$C_4H_9SiMeCl_2$，7.1％;$Me_3Cl_3Si_2O$，0.3％ ;$Me_4Cl_2Si_2$，8.6％ ;$Me_2Cl_4Si_2O$，1.9％ ;C_{10} 烃，1.9％ ;$Me_3Cl_3Si_2$，25.8％ ;和 $Me_2Cl_4Si_2$，52.8％。

[0061] 乙硅烷组分 B 是通过分馏在生产甲基氯代硅烷的直接法中产生的残余物所得到的氯代乙硅烷物流。所述组分包含基于总重量的如下物质 :$Me_4Cl_2Si_2$，0.1％ ;$Me_3Cl_3Si_2$，30.9％ ;和 $Me_2Cl_4Si_2$，66.2％。实施例 1

[0062] 将乙硅烷组分 A(30g) 与 120g 的甲基异丁基酮和 38.4g 的无水甲醇混合。使由反应产生的 HCl 从烧瓶的开口逸出。将液体混合物置于密封的瓶中，在冰水浴中冷却，然后转移到安装在配备有搅拌器和温度计的三颈圆底烧瓶顶部的加料漏斗中。将去离子水 (120g) 置于烧瓶中，并且用外部的冰水浴冷却到 2-4℃。在 10 分钟时间内将加料漏斗中的混合物连续地加入到冷却的去离子水中，在此期间混合物的温度升高 3-5℃。在加入完成之后，将混合物在冰浴中搅拌 1 小时。然后用水浴将烧瓶加热到 50-75℃并且在该温度保持 1 小时。使混合物冷却到室温，然后用 10g NaCl 在 200mL 水中的溶液洗涤四次。在每次洗涤之后，将水相抛弃。分离有机相，并且在 60℃和 2.7kPa 的压力下浓缩，产生包含在 MIBK 中 39.1％ (w/w) 和 47.5％ (w/w) 的硅氧烷树脂的溶液。所述树脂的重均分子量为约 3500，数均分子量为约 1740，并且包含约 8mol％的与硅键合的羟基。

实施例 2

[0063] 如实施例 1 中所述制备包含在 MIBK 中 16.0％硅氧烷树脂的溶液，不同之处在于用乙硅烷组分 B 代替乙硅烷组分 A。