



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108865028 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201810515603.3

(22)申请日 2018.05.25

(71)申请人 邹峰

地址 213000 江苏省常州市钟楼区北直街  
35号

(72)发明人 邹峰 赵必花 朱彩娣

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司  
11403

代理人 朱亲林

(51) Int. Cl.

C09J 163/00(2006.01)

C09J 11/08(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,属于石材粘接胶制备技术领域。首先利用硫脲与二乙烯三胺反应合成硫脲改性胺,再将合成的硫脲改性胺与多聚甲醛以及苯酚发生胺甲基化反应得到自制固化剂,本发明中将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨得到研磨粉末,将其与十二烷基苯磺酸钠和去离子水混合搅拌得到混合粉末分散液,其中碳酸钙和亚微米级的硅灰细粒子具有极佳的渗透力,另外利用表面活性剂对云母粉进行改性,有利于干挂胶的粘接强度得到提高,继续向体系中添加聚丙二醇二缩水甘油醚,由于聚丙二醇二缩水甘油醚是一种活性稀释剂,提高体系的固化速度,进一步提高干挂胶低温快速固化性能,具有广泛的应用前景。

1. 一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,其特征在于具体制备步骤为:

(1) 将硫脲和二乙烯三胺混合置于装有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,在氮气保护条件下搅拌,待硫脲完全融化后,加热升温,继续回流反应,冷却出料,得到改性合成物;

(2) 将改性合成物和苯酚混合置于反应釜中搅拌反应,得到反应产物,再向反应产物中加入反应产物质量2%的多聚甲醛,加热升温,继续混合搅拌反应,自然冷却至室温后,减压蒸馏,去除水分,得到自制固化剂;

(3) 将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨过100目筛,收集过筛混合粉末,再将过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水混合置于超声波分散仪中超声处理,得到混合粉末分散液;

(4) 按重量份数计,分别称取36~42份环氧树脂E44、12~15份混合粉末分散液、3~5份聚丙二醇二缩水甘油醚混合置于搅拌机中,在转速为800~1200r/min的条件下搅拌反应,再添加5~6份自制固化剂和2~3份无水乙醇,在转速为600~800r/min的条件下继续混合搅拌反应,即得耐低温快速固化型干挂胶。

2. 根据权利要求1所述的一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的硫脲和二乙烯三胺的质量比为1:4,搅拌温度为65~72℃,搅拌时间为24~32min,加热升温温度为136~142℃,继续回流反应时间为2~3h。

3. 根据权利要求1所述的一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述的改性合成物和苯酚的质量比为2:1,搅拌反应温度为52~55℃,搅拌反应时间为15~18min,加热升温温度为80~85℃,继续搅拌反应时间为1~2h。

4. 根据权利要求1所述的一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述的碳酸钙、硅灰和云母粉的质量比为2:1:2,研磨时间为18~21min,过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水的质量比为4:1:5,超声处理频率为21~24kHz,超声处理功率为200~210W,超声处理时间为35~42min。

5. 根据权利要求1所述的一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,其特征在于:步骤(4)所述的搅拌反应时间为45~55min,继续搅拌反应时间为15~18min,继续搅拌反应温度为65~70℃。

## 一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明公开了一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,属于石材粘接胶制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 干挂胶是一种适用于干挂施工的结构胶,一般是A、B双组分。石材建筑装饰幕墙以其独特的风格使建筑物更具时代感和艺术感,因而在各大城市建筑中广泛应用,成为城市建筑步入现代化的重要标志之一。“干挂”一般是指石材基层用钢骨架,再用不锈钢挂件将钢骨架与石材连接的施工方法。不锈钢挂件固定石材底部及上部的开槽部位,并用结构胶填缝密封,所使用的结构胶即为干挂胶。

[0003] 干挂胶通常为A、B两组构成,一组主要是环氧树脂和填充料,这是干挂胶的主要成分;另一组主要是固化剂和添加剂,这是固化树脂的组分。两种组分在不使用时,均为液态,不会凝固结晶,在使用时,将两组组分混合后便发生固化反应。

[0004] 现有技术中,为了防止因气温低于零度时环氧树脂结晶,通常会加入或使用较贵的改性环氧树脂,如无锡树脂830和台湾生产的170树脂,这些树脂都属于双酚F型环氧树脂,这就大大增加了生产成本。

[0005] 中国幅员辽阔,南北气候温差大。秦岭淮河以北的北方地区特别是东北每年一到十一、十二月份之后,室外温度常常出现零度及以下的温度。而目前市场上的石材干挂胶一般以常温慢干型居多,在5℃及以下低温环境中不宜施工,并且需要使用云石胶来快速定位,否则粘结的石材就要出现位移,甚至可能坠落。用不饱和聚酯树脂调配的云石胶虽有固化速度快、价格低廉、便于操作的特点,但在潮湿的环境下,主体树脂会逐渐水解,尤其在酸雨、碱性等环境下更为明显,会导致粘接强度下降,况且不饱和聚酯树脂根本达不到建筑结构胶所需的粘结强度和耐候性,国家相关标准明文规定不饱和聚酯树脂胶粘剂只能做填缝、修补、定位等的用胶,不能作为干挂石材胶。

[0006] 因此,发明一种耐低温性好且快速固化的干挂胶对石材粘接胶制备技术领域具有积极意义。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题:针对目前常见干挂胶存在耐低温性差,在温度为5℃及以下低温环境中不宜施工,同时其存在胶固化速度慢,另外在潮湿的环境下,其主体树脂会逐渐水解,尤其在酸雨、碱性等环境下更为明显,会导致粘接强度下降的缺陷,提供了一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用如下所述的技术方案是:

一种耐低温快速固化型干挂胶的制备方法,其特征在于具体制备步骤为:

(1)将硫脲和二乙烯三胺混合置于装有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,在氮气保护条件下搅拌,待硫脲完全融化后,加热升温,继续回流反应,冷却出料,得到改性合成

物；

(2) 将改性合成物和苯酚混合置于反应釜中搅拌反应,得到反应产物,再向反应产物中加入反应产物质量2%的多聚甲醛,加热升温,继续混合搅拌反应,自然冷却至室温后,减压蒸馏,去除水分,得到自制固化剂;

(3) 将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨过100目筛,收集过筛混合粉末,再将过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水混合置于超声波分散仪中超声处理,得到混合粉末分散液;

(4) 按重量份数计,分别称取36~42份环氧树脂E44、12~15份混合粉末分散液、3~5份聚丙二醇二缩水甘油醚混合置于搅拌机中,在转速为800~1200r/min的条件下搅拌反应,再添加5~6份自制固化剂和2~3份无水乙醇,在转速为600~800r/min的条件下继续混合搅拌反应,即得耐低温快速固化型干挂胶。

[0009] 步骤(1)所述的硫脲和二乙烯三胺的质量比为1:4,搅拌温度为65~72℃,搅拌时间为24~32min,加热升温温度为136~142℃,继续回流反应时间为2~3h。

[0010] 步骤(2)所述的改性合成物和苯酚的质量比为2:1,搅拌反应温度为52~55℃,搅拌反应时间为15~18min,加热升温温度为80~85℃,继续搅拌反应时间为1~2h。

[0011] 步骤(3)所述的碳酸钙、硅灰和云母粉的质量比为2:1:2,研磨时间为18~21min,过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水的质量比为4:1:5,超声处理频率为21~24kHz,超声处理功率为200~210W,超声处理时间为35~42min。

[0012] 步骤(4)所述的搅拌反应时间为45~55min,继续搅拌反应时间为15~18min,继续搅拌反应温度为65~70℃。

[0013] 本发明与其他方法相比,有益技术效果是:

(1) 本发明以环氧树脂E44为基体,混合粉末分散液作为促进剂,再以聚丙二醇二缩水甘油醚作为活性稀释剂,并辅以自制固化剂和无水乙醇等制备得到耐低温快速固化型干挂胶,首先利用硫脲与二乙烯三胺反应合成硫脲改性胺,再将合成的硫脲改性胺与多聚甲醛以及苯酚发生胺甲基化反应得到自制固化剂,通过合成反应使硫脲物态从固态变为液态,将其与周围的物质从固液界面接触转变成液体间分子接触,并在单位时间内参加反应的物质质量增多,导致反应速率加快,同时其硫原子对基体的环氧基中C<sup>+</sup>离子的进攻活性比氮原子更强,使得硫脲加成多胺产物的活性比多胺高,从而改善了体系的固化温度,在低温条件下,干挂胶的初凝时间会随自制固化剂含量增加而缩短,达到快速固化的效果;

(2) 本发明中将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨得到研磨粉末,将其与十二烷基苯磺酸钠和去离子水混合搅拌得到混合粉末分散液,其中碳酸钙和亚微米级的硅灰细粒子具有极佳的渗透力,有效地填充或堵塞体系中的孔隙,提高了体系的致密度,增强其粘接强度和防水性能,同时硅灰在反应过程中生成了水化硅酸钙,在填料粒子表面形成C-Si-H凝胶薄层,在表面活性剂的桥接作用下,使水化硅酸钙与基体构成三维网络结构,也提高体系的防水性能,使得干挂胶的粘接强度提高,另外利用表面活性剂对云母粉进行改性,使云母粉均匀分散在基体内部,其中云母粉作为片状惰性填料,具有良好的防腐蚀性,同时片状填料能够层叠在一起,形成致密的网络结构,阻碍了腐蚀介质在基体中的穿透,提高了体系的耐腐蚀性,有利于干挂胶的粘接强度得到提高,继续向体系中添加聚丙二醇二缩水甘油醚,由于聚丙二醇二缩水甘油醚是一种活性稀释剂,将其与自制固化剂发生开环反应,反应速度较快,

同时释放出较多热量,提高体系的固化速度,缩短固化时间,从而提高了干挂胶的固化速率,进一步提高干挂胶低温快速固化性能,具有广泛的应用前景。

### 具体实施方式

[0014] 按质量比为1:4将硫脲和二乙烯三胺混合置于装有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,在温度为65~72℃、氮气保护条件下搅拌24~32min,待硫脲完全融化后,加热升温至136~142℃,继续回流反应2~3h,冷却出料,得到改性合成物;将改性合成物和苯酚按质量比为2:1混合置于反应釜中,在温度为52~55℃的条件下搅拌反应15~18min,得到反应产物,再向反应产物中加入反应产物质量2%的多聚甲醛,加热升温至80~85℃,继续混合搅拌反应1~2h,自然冷却至室温后,减压蒸馏,去除水分,得到自制固化剂;按质量比为2:1:2将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨18~21min过100目筛,收集过筛混合粉末,再将过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水按质量比为4:1:5混合置于超声波分散仪中,在频率为21~24kHz、功率为200~210W的条件下超声处理35~42min,得到混合粉末分散液;按重量份数计,分别称取36~42份环氧树脂E44、12~15份混合粉末分散液、3~5份聚丙二醇二缩水甘油醚混合置于搅拌机中,在转速为800~1200r/min的条件下搅拌反应45~55min,再添加5~6份自制固化剂和2~3份无水乙醇,在转速为600~800r/min、温度为65~70℃的条件下继续混合搅拌反应15~18min,即得耐低温快速固化型干挂胶。

#### [0015] 实例1

按质量比为1:4将硫脲和二乙烯三胺混合置于装有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,在温度为65℃、氮气保护条件下搅拌24min,待硫脲完全融化后,加热升温至136℃,继续回流反应2h,冷却出料,得到改性合成物;将改性合成物和苯酚按质量比为2:1混合置于反应釜中,在温度为52℃的条件下搅拌反应15min,得到反应产物,再向反应产物中加入反应产物质量2%的多聚甲醛,加热升温至80℃,继续混合搅拌反应1h,自然冷却至室温后,减压蒸馏,去除水分,得到自制固化剂;按质量比为2:1:2将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨18min过100目筛,收集过筛混合粉末,再将过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水按质量比为4:1:5混合置于超声波分散仪中,在频率为21kHz、功率为200W的条件下超声处理35min,得到混合粉末分散液;按重量份数计,分别称取36份环氧树脂E44、12份混合粉末分散液、3份聚丙二醇二缩水甘油醚混合置于搅拌机中,在转速为800r/min的条件下搅拌反应45min,再添加5份自制固化剂和2份无水乙醇,在转速为600r/min、温度为65℃的条件下继续混合搅拌反应15min,即得耐低温快速固化型干挂胶。

#### [0016] 实例2

按质量比为1:4将硫脲和二乙烯三胺混合置于装有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,在温度为68℃、氮气保护条件下搅拌28min,待硫脲完全融化后,加热升温至140℃,继续回流反应2.5h,冷却出料,得到改性合成物;将改性合成物和苯酚按质量比为2:1混合置于反应釜中,在温度为54℃的条件下搅拌反应17min,得到反应产物,再向反应产物中加入反应产物质量2%的多聚甲醛,加热升温至82℃,继续混合搅拌反应1.5h,自然冷却至室温后,减压蒸馏,去除水分,得到自制固化剂;按质量比为2:1:2将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨20min过100目筛,收集过筛混合粉末,再将过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水按质量比为4:1:5混合置于超声波分散仪中,在频率为23kHz、功率为205W的条件下超声

处理38min,得到混合粉末分散液;按重量份数计,分别称取39份环氧树脂E44、14份混合粉末分散液、4份聚丙二醇二缩水甘油醚混合置于搅拌机中,在转速为1000r/min的条件下搅拌反应50min,再添加5份自制固化剂和2份无水乙醇,在转速为700r/min、温度为67℃的条件下继续混合搅拌反应17min,即得耐低温快速固化型干挂胶。

#### [0017] 实例3

按质量比为1:4将硫脲和二乙烯三胺混合置于装有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,在温度为72℃、氮气保护条件下搅拌32min,待硫脲完全融化后,加热升温至142℃,继续回流反应3h,冷却出料,得到改性合成物;将改性合成物和苯酚按质量比为2:1混合置于反应釜中,在温度为55℃的条件下搅拌反应18min,得到反应产物,再向反应产物中加入反应产物质量2%的多聚甲醛,加热升温至85℃,继续混合搅拌反应2h,自然冷却至室温后,减压蒸馏,去除水分,得到自制固化剂;按质量比为2:1:2将碳酸钙、硅灰和云母粉混合研磨21min过100目筛,收集过筛混合粉末,再将过筛混合粉末、十二烷基苯磺酸钠和去离子水按质量比为4:1:5混合置于超声波分散仪中,在频率为24kHz、功率为210W的条件下超声处理42min,得到混合粉末分散液;按重量份数计,分别称取42份环氧树脂E44、15份混合粉末分散液、5份聚丙二醇二缩水甘油醚混合置于搅拌机中,在转速为1200r/min的条件下搅拌反应55min,再添加6份自制固化剂和3份无水乙醇,在转速为800r/min、温度为70℃的条件下继续混合搅拌反应18min,即得耐低温快速固化型干挂胶。

#### [0018]

##### 对比例

以常州某公司生产的耐低温快速固化型干挂胶作为对比例 对本发明制得的耐低温快速固化型干挂胶和对比例中的耐低温快速固化型干挂胶进行性能检测,检测结果如表1所示:

##### 测试方法:

耐低温性测试:将实例1~3和对比例中的干挂胶放置在零下15℃的环境下观察表面是否有结晶现象产生;

表干时间测试:将实例1~3和对比例中的干挂胶在标准条件下(温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,相对湿度 $50 \pm 5\%$ ),测得表干时间;

硬化时间测试按手指划压无痕不变形的标准进行检测;

2h钢-钢拉伸剪切强度测试按JC887-2001《干挂石材幕墙用环氧胶粘剂》的标准进行检测;

耐酸性测试方法:将实例1~3和对比例中的干挂胶涂敷在石材表面待其干燥后分别置于质量分数1% HCl中浸泡1h,测得粘结强度;

耐碱性测试方法:将实例1~3和对比例中的干挂胶涂敷在石材表面待其干燥后分别置于质量分数1% NaOH溶液中浸泡1h,测得粘结强度;

粘结强度测试按GB/T7124-2008标准进行检测。

#### [0019] 表1干挂胶性能测定结果

测试项目	实例1	实例2	实例3	对比例
零下15℃的环境下表面变化情况	未出现结晶现象	未出现结晶现象	未出现结晶现象	出现结晶现象
表干时间 (min)	32	31	30	55
硬化时间 (h)	2.5	2.5	2	8
2h 钢-钢拉伸剪切强度 (MPa)	2.8	2.9	3.1	0.8
潮湿环境下粘结强度 (MPa)	24.5	24.7	24.9	12.3
1% HCl 浸泡后粘结强度 (MPa)	22.2	22.3	22.5	5.6
1% NaOH 浸泡后粘结强度 (MPa)	22.5	22.7	22.8	4.9

根据上述中数据可知本发明制得的耐低温快速固化型干挂胶耐低温性能好,在零下15℃的环境下未出现结晶现象,固化速度快,强度高,早潮湿环境和酸碱环境下粘结强度高,具有广阔的应用前景。