



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107033836 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201710397101.0

(22)申请日 2017.05.31

(71)申请人 江苏海川卓越密封材料有限公司
地址 212400 江苏省镇江市句容市天王镇
浦溪工业集中区浦一西路17号

(72)发明人 吴德斌

(74)专利代理机构 南京苏创专利代理事务所
(普通合伙) 32273

代理人 王华

(51) Int. Cl.

C09J 183/06(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

长效防霉的密封胶组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种长效防霉的密封胶组合物，由三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷、纳米银防霉剂、羟基清除剂、交联剂、偶联剂和催化剂组成，所述羟基清除剂为硅氮杂环化合物。与现有技术相比，本发明的长效防霉的密封胶组合物采用硅氮杂环化合物作为羟基清除剂，能与醇型硅酮密封胶体系相容性好，能显著改善单组份脱醇型硅橡胶贮存期，并且能有效提高基材粘接性；引入纳米银抗菌剂能通过电离持续稳定地释放银离子进入细菌体内，使其穿透细胞壁进入胞内，并与SH基反应，使蛋白质凝固，破坏细胞合成酶的活性后又重新游离出来，从而长期保持防霉抗菌功效，具备环保、无毒、高效、稳定、长效的防霉抗菌功效。

1. 一种长效防霉的密封胶组合物,其特征在于由以下质量份数的原料组成:

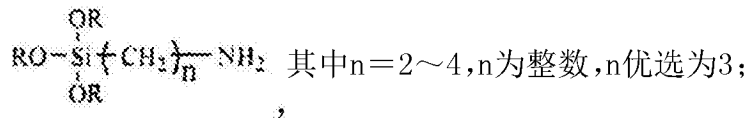
三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷50-80份、纳米银防霉剂8-15份、羟基清除剂1-6份、交联剂5~12份、偶联剂3~10份、催化剂0.1~2份;

所述羟基清除剂为硅氮杂环化合物。

2. 根据权利要求1所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于所述原料的质量份数为:三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷68份、纳米银防霉剂10份、硅氮杂环化合物3份、交联剂7份、偶联剂5份、催化剂0.5份组成。

3. 根据权利要求1所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于:所述硅氮杂环化合物采用以下方法获得:将摩尔比为1:500~1500的酸催化剂和硅烷化合物投入反应釜中,进行分子内环化反应,加热至回流状态,反应时间为5-20h,反应不再生成醇时停止反应,并蒸馏得到所述硅氮杂环化合物。

4. 根据权利要求3所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于:所述的硅烷化合物如下式所示:



所述的酸为三氟甲磺酸、氟磺酸、苯磺酸、甲磺酸中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于:所述纳米银防霉剂采用以下方法获得:

步骤一、将葡萄糖溶解于去离子水中,配置成摩尔浓度为0.5-1.5mol/L的溶液,置于水热反应釜中140-180℃进行反应,反应时间为8-20h;反应完成后,将所得混合液离心分离,并使用去离子水和无水乙醇分别洗涤,在干燥箱中干燥24h,即得碳微球;

步骤二、将碳微球加入质量浓度为0.05-0.3%的水合肼溶液中,振摇混合均匀后,加入摩尔浓度为0.1-0.3mol/L的硝酸银溶液;再将上述混合液置于温度40-60℃的水浴中,待其变色稳定后,室温静置10-20小时,得到所述纳米银防霉剂。

6. 根据权利要求、2、3或4所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于:所述催化剂为钛酸异丙酯、二(乙酰丙酮)二(异丙氧基)钛酸酯络合物、二月桂酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡中的一种或两种以上混合物。

7. 根据权利要求6所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于:所述偶联剂为γ-氨丙基三乙氧基硅烷、β-氨乙基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷中的一种。

8. 根据权利要求7所述的长效防霉的密封胶组合物,其特征在于:所述交联剂为甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷中的至少一种。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的长效防霉的密封胶组合物的制备方法,其特征在于按以下步骤进行:

步骤一、分别制备纳米银防霉剂和硅氮杂环化合物;

步骤二、将三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷、纳米银防霉剂加入真空捏合机中,真空度为-0.04~-0.1MPa,捏合1~10小时,制成基胶,再用三辊机研磨,然后移入高速混合机中真空脱除气泡,真空度为-0.04~-0.1MPa,得到均一混合物A;

步骤三、将偶联剂、催化剂置于反应釜中,抽空搅拌,并将温度升至60℃~100℃反应1

~4小时,制成催化剂混合物;降温至室温,将混合物A、硅氮杂环化合物和交联剂加入高速分散机中,抽空搅拌,真空度为-0.04~-0.1MPa,转速为50~1000rpm,搅拌时间为15~120min后得成品。

长效防霉的密封胶组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及密封胶组合物领域,特别涉及一种长效防霉的密封胶组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 硅酮密封胶具有优异的耐老化性、抗紫外线、抗震性、耐高低温,在恶劣的气候环境中能保持弹性等特点,因此被广泛的应用在建筑、汽车、电子电气、机械、化工等行业脱醇型室温硫化硅橡胶硫化过程中释放出醇,相比于脱酸型、和脱酮肟型,具有环保、无腐蚀的优点。

[0003] 现有技术的缺陷:硅酮密封胶的硫化性能随着贮存时间的延长而逐渐下降甚至不硫化,主要原因是脱醇型室温硫化硅橡胶中的游离醇在有机金属催化剂的存在下与聚硅氧烷发生平衡化反应,形成无交联功能的 $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 端基;普通的硅酮密封胶在长期处于长期浸水或长期湿热环境时,易滋生霉菌,随着霉菌的繁衍侵蚀,会使密封胶基体遭到破坏,影响甚至丧失密封效果。

发明内容

[0004] 为解决以上技术问题,本发明提供长效防霉的密封胶组合物及其制备方法,以解决储存稳定、具有优良力学性能,并能满足在长期水浸、湿热或其他易滋生霉菌条件下使用的密封和防霉菌要求的问题。

[0005] 本发明采用的技术方案如下:一种长效防霉的密封胶组合物,关键在于由以下质量份数的原料组成:

[0006] 三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷50-80份、纳米银防霉剂8-15份、羟基清除剂1-6份、交联剂5~12份、偶联剂3~10份、催化剂0.1~2份;

[0007] 所述羟基清除剂为硅氮杂环化合物。

[0008] 优选的,所述原料的质量份数为:三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷68份、纳米银防霉剂10份、硅氮杂环化合物3份、交联剂7份、偶联剂5份、催化剂0.5份组成。

[0009] 优选的,所述硅氮杂环化合物采用以下方法获得:将摩尔比为1:500~1500的酸催化剂和硅烷化合物投入反应釜中,进行分子内环化反应,加热至回流状态,反应时间为5-20h,反应不再生成醇时停止反应,并蒸馏得到所述硅杂环化合物。

[0010] 优选的,所述的硅烷化合物如下式所示:

[0011]
$$\text{RO}-\underset{\text{OR}}{\overset{\text{OR}}{\text{Si}}}\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{NH}_2$$
 其中n=2~4,n为整数,n优选为3;

[0012] 所述的酸为三氟甲磺酸、氟磺酸、苯磺酸、甲磺酸中的一种。

[0013] 优选的,所述纳米银防霉剂采用以下方法获得:

[0014] 步骤一、将葡萄糖溶解于去离子水中,配置成摩尔浓度为0.5-1.5mol/L的溶液,置于水热反应釜中140-180℃进行反应,反应时间为8-20h;反应完成后,将所得混合液离心分

离,并使用去离子水和无水乙醇分别洗涤,在干燥箱中干燥24h,即得碳微球;

[0015] 步骤二、将碳微球加入质量浓度为0.05-0.3%的水合肼溶液中,振摇混合均匀后,加入摩尔浓度为0.1-0.3mol/L的硝酸银溶液;再将上述混合液置于温度40-60℃的水浴中,待其变色稳定后,室温静置10-20小时,得到所述纳米银防霉剂。

[0016] 优选的,所述催化剂为钛酸异丙酯、二(乙酰丙酮)二(异丙氧基)钛酸酯络合物、二月桂酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡中的一种或两种以上混合物。

[0017] 优选的,所述偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 β -氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷中的一种。

[0018] 优选的,所述交联剂为甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0019] 一种长效防霉的密封胶组合物的制备方法,关键在于按以下步骤进行:

[0020] 步骤一、分别制备纳米银防霉剂和硅氮杂环化合物;

[0021] 步骤二、将三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷、纳米银防霉剂加入真空捏合机中,真空度为-0.04~-0.1MPa,捏合1~10小时,制成基胶,再用三辊机研磨,然后移入高速混合机中真空脱除气泡,真空度为-0.04~-0.1MPa,得到均一混合物A;

[0022] 步骤三、将偶联剂、催化剂置于反应釜中,抽空搅拌,并将温度升至60℃~100℃反应1~4小时,制成催化剂混合物;降温至室温,将步骤二中得到的混合物A、硅氮杂环化合物和催化剂入高速分散机中,抽空搅拌,真空度为-0.04~-0.1MPa,转速为50~1000rpm,搅拌时间为15~120min后得成品。

[0023] 有益效果:与现有技术相比,本发明的长效防霉的密封胶组合物采用硅氮杂环化合物作为羟基清除剂,能与醇型硅酮密封胶体系相容性好,能显著改善单组份脱醇型硅橡胶贮存期,并且能有效提高基材粘接性,原因在于羟基清除剂室温下它就能与体系中游离醇反应,生成氨基硅烷,氨基硅烷正是脱醇型室温硫化硅橡胶常用的一种增粘剂;引入纳米银抗菌剂能通过电离持续稳定地释放银离子进入细菌体内,使其穿透细胞壁进入胞内,并与SH基反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性后又重新游离出来,从而长期保持防霉抗菌功效,具备环保、无毒、高效、稳定、长效的防霉抗菌功效,防霉抗菌等级达到JIS Z2911标准的最高级,对流行性杆菌、食木霉菌、变色菌等具有较强的杀灭作用;本发明的长效防霉的密封胶组合物制备方法操作简单、反应可控,安全系数高。

具体实施方式

[0024] 为使本领域技术人员更好的理解本发明的技术方案,下面结合附表和具体实施方式对本发明作详细说明。

[0025] 一、一种长效防霉的密封胶组合物

[0026] 实施例1:长效防霉的密封胶组合物中各原料的配制比例

[0027] 将长效防霉的密封胶组合物中各原料分别按表1所述质量份数进行混合,得到3组不同混合比例的长效防霉的密封胶组合物I~III。

[0028] 表1不同混合比例(质量份数)的长效防霉的密封胶组合物

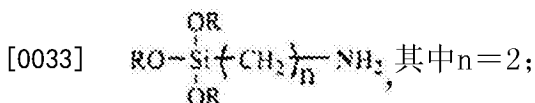
[0029]

组别	I	II	III
三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷	50	80	68
纳米银防霉剂	8	15	10
羟基清除剂	1	6	3
交联剂	5	12	7
偶联剂	3	10	5
催化剂	0.1	2	0.5

[0030] 实施例2:长效防霉的密封胶组合物的制备方法

[0031] 步骤一、硅氮杂环化合物的制备:将摩尔比为1:1500的三氟甲磺酸和硅烷化合物投入反应釜中,进行分子内环化反应,加热至回流状态,反应时间为5-20h,反应不再生成醇时停止反应,并蒸馏得到所述硅氮杂环化合物。

[0032] 所述的硅烷化合物如下式所示:



[0034] 所述的酸为、氟磺酸、苯磺酸、甲磺酸中的一种。

[0035] 纳米银防霉剂的制备:将葡萄糖溶解于去离子水中,配置成摩尔浓度为1.5mol/L的溶液,置于水热反应釜中140-180℃进行反应,反应时间为8-20h;反应完成后,将所得混合液离心分离,并使用去离子水和无水乙醇分别洗涤,在干燥箱中干燥24h,得到碳微球;然后将碳微球加入质量浓度为0.3%的水合肼溶液中,振摇混合均匀后,加入摩尔浓度为0.3mol/L的硝酸银溶液;再将上述混合液置于温度40-60℃的水浴中,待其变色稳定后,室温静置10-20小时,得到所述纳米银防霉剂。

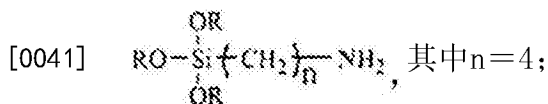
[0036] 步骤二、将50份三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷、8份纳米银防霉剂加入真空捏合机中,真空度为-0.04~-0.1MPa,捏合1~10小时,制成基胶,再用三辊机研磨,然后移入高速混合机中真空脱除气泡,真空度为-0.04~-0.1MPa,得到混合物A;

[0037] 步骤三、将3份γ-氨丙基三乙氧基硅烷、0.1份钛酸异丙酯置于反应釜中,抽空搅拌,并将温度升至60℃~100℃反应1~4小时,制成催化剂混合物;降温至室温,将混合物A、1份硅氮杂环化合物和5份甲基三甲氧基硅烷加入高速分散机中,抽空搅拌,真空度为-0.04~-0.1MPa,转速为50~1000rpm,搅拌时间为15~120min后得组合物I。

[0038] 实施例3:长效防霉的密封胶组合物的制备方法

[0039] 步骤一、硅氮杂环化合物的制备:将摩尔比为1:500的氟磺酸和硅烷化合物投入反应釜中,进行分子内环化反应,加热至回流状态,反应时间为5-20h,反应不再生成醇时停止反应,并蒸馏得到所述硅氮杂环化合物。

[0040] 所述的硅烷化合物如下式所示：



[0042] 所述的酸为、苯磺酸、甲磺酸中的一种。

[0043] 纳米银防霉剂的制备：将葡萄糖溶解于去离子水中，配置成摩尔浓度为0.5mol/L的溶液，置于水热反应釜中140-180℃进行反应，反应时间为8-20h；反应完成后，将所得混合液离心分离，并使用去离子水和无水乙醇分别洗涤，在干燥箱中干燥24h，得到碳微球；然后将碳微球加入质量浓度为0.05%的水合肼溶液中，振摇混合均匀后，加入摩尔浓度为0.1mol/L的硝酸银溶液；再将上述混合液置于温度40-60℃的水浴中，待其变色稳定后，室温静置10-20小时，得到所述纳米银防霉剂。

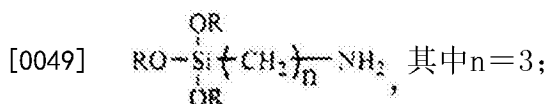
[0044] 步骤二、将80份三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷、15份纳米银防霉剂加入真空捏合机中，真空度为-0.04~-0.1MPa，捏合1~10小时，制成基胶，再用三辊机研磨，然后移入高速混合机中真空脱除气泡，真空度为-0.04~-0.1MPa，得到混合物A；

[0045] 步骤三、将10份β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、2份二月桂酸二丁基锡置于反应釜中，抽空搅拌，并将温度升至60℃~100℃反应1~4小时，制成催化剂混合物；降温至室温，将混合物A、6份硅氮杂环化合物和12份乙烯基三甲氧基硅烷加入高速分散机中，抽空搅拌，真空度为-0.04~-0.1MPa，转速为50~1000rpm，搅拌时间为15~120min后得组合物II。

[0046] 实施例4：长效防霉的密封胶组合物制备方法

[0047] 步骤一、硅氮杂环化合物的制备：将摩尔比为1:1000的苯磺酸和硅烷化合物投入反应釜中，进行分子内环化反应，加热至回流状态，反应时间为5-20h，反应不再生成醇时停止反应，并蒸馏得到所述硅氮杂环化合物。

[0048] 所述的硅烷化合物如下式所示：



[0050] 纳米银防霉剂的制备：将葡萄糖溶解于去离子水中，配置成摩尔浓度为1.2mol/L的溶液，置于水热反应釜中140-180℃进行反应，反应时间为8-20h；反应完成后，将所得混合液离心分离，并使用去离子水和无水乙醇分别洗涤，在干燥箱中干燥24h，得到碳微球；然后将碳微球加入质量浓度为0.3%的水合肼溶液中，振摇混合均匀后，加入摩尔浓度为0.2mol/L的硝酸银溶液；再将上述混合液置于温度40-60℃的水浴中，待其变色稳定后，室温静置10-20小时，得到所述纳米银防霉剂。

[0051] 步骤二、将68份三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷、10份纳米银防霉剂加入真空捏合机中，真空度为-0.04~-0.1MPa，捏合1~10小时，制成基胶，再用三辊机研磨，然后移入高速混合机中真空脱除气泡，真空度为-0.04~-0.1MPa，得到混合物A；

[0052] 步骤三、将5份β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、0.5份二醋酸二丁基锡置于反应釜中，抽空搅拌，并将温度升至60℃~100℃反应1~4小时，制成催化剂混合物；降温至室温，将混合物A、3份硅氮杂环化合物和7份苯基三甲氧基硅烷加入高速分散机中，抽空搅拌，真空度为-0.04~-0.1MPa，转速为50~1000rpm，搅拌时间为15~120min后得组合物III。

[0053] 实施例5对比实施例

[0054] 设备和操作同实施例4,不同的是将硅氮杂环化合物改为六甲基而硅胺烷,其他原料及其用量不变,所得到的密封胶组合物代号为IV。

[0055] 实施例6对比实施例

[0056] 设备和操作同实施例4,不同的是将纳米银防霉剂的用量改为0,其他原料及其用量不变,所得到的密封胶组合物代号为V。

[0057] 二、分别将上述各实施例制备得到的密封胶组合物I~V按照标准《JC/T 885-2016 建筑用防霉密封胶》进行性能测试,结果如下表所示:

[0058] 表2各密封胶组合物性能测试对比表

[0059]

测试项目		组合物 I	组合物 II	组合物 III	组合物 IV	组合物 V
防霉性能	实测值	0 级	0 级	0 级	0 级	1 级
	国家标准	1 级				
表干时间,min	实测值	12	11	10	13	12
	国家标准	≤ 180				
挤出性,s	实测值	7	7	6	8	7
	国家标准	≤ 10				
下垂	实测值	0	0	0	0	0

[0060]

度,mm	国家标准	≤ 3				
弹性恢复率,%	实测值	75	70	90	80	70
	国家标准	≥ 60				
拉伸模量,Mpa	实测值	0.8	0.82	0.92	0.6	0.85
	国家标准	> 0.4				

[0061] 表3各密封胶组合物储存稳定性对比表

[0062]

储存稳定性测试		组合物 I	组合物 II	组合物 III	组合物 IV	组合物 V
表干时间, min	初始状态	12	11	10	13	12
	50℃一个月加速老化	16	15	13	不固化	16
	70℃一周加速老化	15	14	14	不固化	15
	室温自然储存一年	15	14	13	不固化	16

[0063] 从上表的数据可见,本发明的长效防霉的密封胶组合物同未加改性聚氨酯预聚体和活性瓷化粉的密封胶组合物相比,储存稳定性和防霉性能有了大幅度的提高;组合物I~III与组合物V相比,由于引入纳米银防霉剂,除了保留原来的特性外,利用纳米银超细小颗粒形态在胶体中分散均匀的特点,在胶层形成了一道防霉抗菌的屏障,抵御了霉菌的侵袭,并且纳米银这种独特的抗菌机理,使细菌无法产生抗药性,使密封胶具备环保、无毒、高效、稳定、长效的防霉抗菌功效,防霉抗菌等级达到最高防霉等级;组合物I~III与组合物IV相比,使用不同的羟基清除剂制备得到的密封胶在初始状态时的表干时间基本一致,但是通过50℃、70℃加速老化实验以及室温自然老化结果可以看出,采用本专利制备的羟基清除剂胶组合物I~III的性能基本无变化,而采用六甲基而硅胺烷作为羟基清除剂的密封胶IV随着贮存时间延长,表干时间显著延长甚至无法固化。由此说明,本发明提供的羟基清除剂对提高密封胶的贮存稳定性效果显著。

[0064] 最后需要说明,上述描述仅为本发明的优选实施例,本领域的技术人员在本发明的启示下,在不违背本发明宗旨及权利要求的前提下,可以做出多种类似的表示,这样的变换均落入本发明的保护范围之内。