



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107955579 B

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201711341380.5

(22)申请日 2017.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107955579 A

(43)申请公布日 2018.04.24

(73)专利权人 成都硅宝科技股份有限公司  
地址 610000 四川省成都市高新区新园大道16号  
专利权人 成都硅宝新材料有限公司

(72)发明人 向青云 邹明晶 杨亮 王天强  
王有治

(74)专利代理机构 四川省成都市天策商标专利  
事务所 51213  
代理人 谭德兵

(51)Int.Cl.

C09J 183/04(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 11/08(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 1793272 A,2006.06.28,

CN 1576337 A,2005.02.09,

CN 105368378 A,2016.03.02,

CN 1654584 A,2005.08.17,

审查员 蔡文倩

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

单组分可涂饰室温硫化硅橡胶及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种单组分可涂饰室温硫化硅橡胶及其制备方法,它的组分按重量份数计的  
含量如下:  $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷100份,交联剂  
3-20份,填料5-200份,催化剂0.01-2份,增粘剂  
0.1-10份,增塑剂0-30份,迁移型有机硅活性剂  
0.5-3份。本发明的迁移型有机硅活性剂,其两端  
基团可反应,侧链上带有大量亲水型官能团,通  
过向硅橡胶表面迁移,少量添加即可显著增强硅  
橡胶的表面可涂饰性,所得到的可涂饰改性室温  
硫化硅橡胶生产及施工方便,环境友好,粘接性  
能优良,储存性能稳定;水性涂料和真石漆等  
在本发明的可涂饰改性室温硫化硅橡胶上具有良  
好的涂饰性及粘接性。



5. 根据权利要求1或2所述的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶,其特征在於所述填料为表面未经处理或经硬脂酸、硅烷类、钛酸酯类偶联剂处理的活性碳酸钙、纳米碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、沉淀法白炭黑、气相法白炭黑其中的一种或几种复合。

6. 根据权利要求1或2所述的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶,其特征在於所述催化剂为有机羧酸锡及其螯合物或有机钛酸酯及其螯合物中的一种或几种。

7. 根据权利要求1或2所述的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶,其特征在於所述增粘剂为 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或几种的混合物。

8. 根据权利要求1或2所述的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶,其特征在於所述增塑剂为二甲基硅油、MDT硅油、氨基硅油、聚醚改性硅油、白矿油中的一种或一种以上的混合物。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶的制备方法,其特征在於步骤如下:

(1) 迁移型有机硅活性剂与 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷进行混合;

(2) 将步骤(1)的混合物与填料在真空条件下密闭混合均匀,再高温脱水,得到密封胶基料;

(3) 在得到的有机硅密封胶基料中加入交联剂、催化剂、增粘剂、增塑剂,混合均匀,真空下脱出气泡后即可得到成品。

## 单组分可涂饰室温硫化硅橡胶及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硅橡胶制备技术领域,具体涉及一种单组分可涂饰室温硫化硅橡胶及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知,硅酮密封胶在硫化后具有优异的耐紫外、耐老化和耐高低温性能,并且对基材的粘接性好、施工方便,因此其在建筑、工业、汽车等领域得到了广泛应用。但硅酮胶分子主链的螺旋线结构使得硅氧键的极性降低或抵消,且非极性的甲基基团处于螺旋结构外侧,当硅酮胶固化后,其表面能极低、表面张力小,涂料对其不浸润,涂层在硅橡胶表面会产生收缩现象,且粘接力低,极易脱落。而在一些需要进行外观装饰、外部粘接的地方,如航空航天、高速铁路、装配式建筑等领域,由于硅酮胶的表面不可涂饰性,其应用受到了很大的限制。

[0003] 专利CN1654584A公开了一种表面可修饰性的有机硅密封胶及其制备方法,其大量使用了含不饱和键、酰胺和羧基基团的羟基封端改性聚有机硅氧烷,用量需达到10-50份,不利于降低成本,且合成路线长,方法复杂。

[0004] 专利CN1793272A公开了单组分表面可修饰性有机硅密封材料的制备方法,其引入1-3份含氰基和仲氨基的硅烷偶联剂,用以提升油性涂料对改性有机硅密封材料的涂饰,但仍难以满足水性涂料对有机硅密封材料的涂饰。

[0005] 专利CN102597117A提出用硅烷封端聚氨酯和聚硅氧烷合成可涂饰弹性体,存在成本高,硅烷封端聚氨酯在体系中用量大,容易存在体系相容性问题,不利于耐候性。

[0006] 专利CN105368378A提出一种可涂饰硅酮胶的制备方法,通过接枝改性的硅油改善表面亲水性,但添加量大,成本高昂,且亲水硅油与硅酮结构的相容性容易存在问题。

[0007] 目前市场上急需一种综合性能良好、表面可涂饰且成本可接受的硅酮密封胶产品,以满足其耐候、高效粘接、表面可涂饰的应用技术需求。

### 发明内容

[0008] 本发明克服了现有技术的不足,提供一种综合性能良好的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶及其制备方法。

[0009] 考虑到现有技术的上述问题,根据本发明公开的一个方面,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种单组分可涂饰室温硫化硅橡胶,按重量份数计的组分包括:

	$\alpha$ , $\omega$ -二羟基聚硅氧烷	100份
	交联剂	3-20份
	增粘剂	0.1-10份
[0011]	增塑剂	0-30份
	迁移型有机硅活性剂	0.5-3份
	填料	5-200份
	催化剂	0.01-2份。

[0012] 其中:迁移型有机硅活性剂为两端带可反应基团、侧链有大量亲水官能团的有机硅聚合物。

[0013] 为了更好地实现本发明,进一步的技术方案是:

[0014] 根据本发明的一个实施方案,所述组分包括:

	$\alpha$ , $\omega$ -二羟基聚硅氧烷	100份
	交联剂	4-10份
	增粘剂	0.5-2份
[0015]	增塑剂	5-15份
	迁移型有机硅活性剂	1-2份
	填料	80-120份
	催化剂	0.1-1份。

[0016] 根据本发明的另一个实施方案,所述 $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基聚硅氧烷其粘度为500-500000cp。

[0017] 根据本发明的另一个实施方案,所述交联剂为含有两个以上可湿气水解的酮肟基硅烷或烷氧基硅烷。

[0018] 根据本发明的另一个实施方案,所述填料为表面未经处理或经硬脂酸、硅烷类、钛酸酯类偶联剂处理的活性碳酸钙、纳米碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、沉淀法白炭黑、气相法白炭黑其中的一种或几种复合。

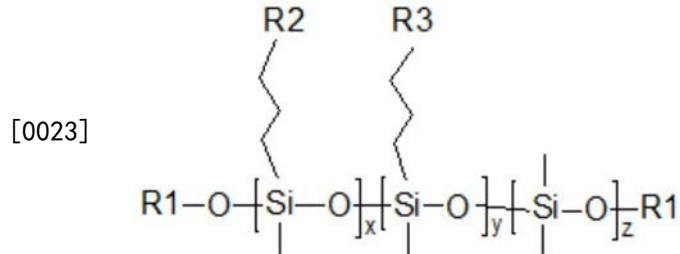
[0019] 根据本发明的另一个实施方案,所述催化剂为有机羧酸锡及其螯合物或有机钛酸酯及其螯合物中的一种或几种。

[0020] 根据本发明的另一个实施方案,所述增粘剂为 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰

氧)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或几种的混合物。

[0021] 根据本发明的另一个实施方案,所述增塑剂为二甲基硅油、MDT硅油、氨基硅油、聚醚改性硅油、白矿油中的一种或一种以上的混合物。

[0022] 根据本发明的另一个实施方案,所述迁移型有机硅活性剂的分子式为:



[0024] 其中,  $2 \leq x+y+z \leq 50$  且  $0.8 \leq (R2+R3)/Si \leq 1$ ; R1为氢基、甲基、乙基基团; R2、R3为环氧基、异氰酸酯基、氨基或丙烯酸酯基的亲水型官能团。

[0025] 本发明还可以是:

[0026] 一种单组分可涂饰室温硫化硅橡胶的制备方法,步骤如下:

[0027] (1) 迁移型有机硅活性剂与 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷进行混合;

[0028] (2) 将步骤(1)的混合物与填料在真空条件下密闭混合均匀,再高温脱水,得到密封胶基料;

[0029] (3) 在得到的有机硅密封胶基料中加入交联剂、催化剂、增粘剂、增塑剂,混合均匀,真空下脱出气泡后即可得到成品。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果之一是:

[0031] 本发明的一种单组分可涂饰室温硫化硅橡胶及其制备方法,通过迁移型有机硅活性剂的引入可以提高硅酮胶的表面亲水性,使其在硫化后,表面的粘接性能得到改善;能够被聚氨酯、丙烯酸酯等一系列水性及油性常规涂料涂敷粘接;且生产施工方便,容易维护;所得的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶对环境友好无污染,对各种低材粘接性良好,储存性能稳定。

### 具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0033] 一种单组分可涂饰室温硫化硅橡胶,按重量份数计的组分包括:

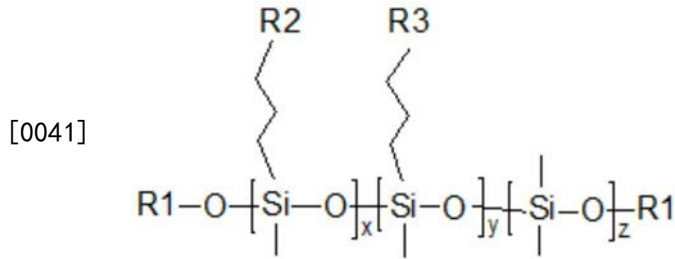
	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	3-20 份
	增粘剂	0.1-10 份
[0034]	增塑剂	0-30 份
	迁移型有机硅活性剂	0.5-3 份
	填料	5-200 份
	催化剂	0.01-2 份。
[0035]	上述组分按重量组分计的优选为：	
	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	4-10 份
	增粘剂	0.5-2 份
[0036]	增塑剂	5-15 份
	迁移型有机硅活性剂	1-2 份
	填料	80-120 份
	催化剂	0.1-1 份。

[0037] 其中,所述 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷的粘度优选500-500000cp,所述交联剂优选含有两个以上可湿气水解的酮肟基硅烷或烷氧基硅烷,所述填料为表面未经处理或经硬脂酸、硅烷类、钛酸酯类偶联剂处理的活性碳酸钙、纳米碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、沉淀法白炭黑、气相法白炭黑其中的一种或几种复合,所述催化剂为有机羧酸锡及其螯合物或有机钛酸酯及其螯合物中的一种或几种。

[0038] 所述增粘剂为 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或几种的混合物。

[0039] 所述增塑剂为二甲基硅油、MDT硅油、氨基硅油、聚醚改性硅油、白矿油中的一种或一种以上的混合物。

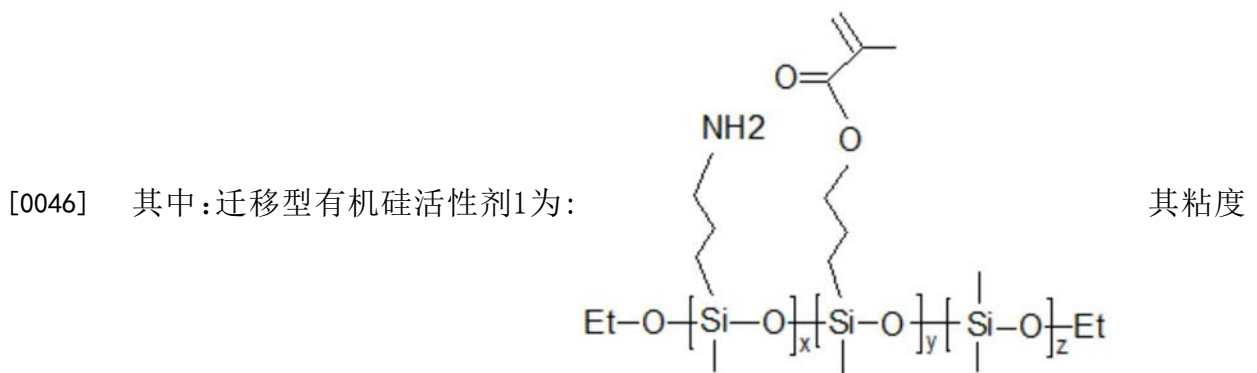
[0040] 所述迁移型有机硅活性剂的分子式为：



[0042] 其中,  $2 \leq x+y+z \leq 50$  且  $0.8 \leq (R2+R3) / Si \leq 1$  (R2与R3的数量之和比Si原子的数量); R1为氢基、甲基、乙基基团; R2、R3为环氧基、异氰酸酯基、氨基或丙烯酸酯基等亲水型官能团。与普通改性硅油相比, 粘度适中的有机硅活性剂可在聚硅氧烷体系中向表面迁移富集, 少量添加即可改变表面性能。另外, 有机硅活性剂两端的基团可通过与硅橡胶体系反应而产生结合力, 使其不会渗出硅橡胶体系导致渗油。

[0043] 实施列1

	原料	用量	
[0044]	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	粘度为 20000cp (25℃) 的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	甲基三丁酮肟基硅烷; 乙烯基三丁酮肟基硅烷	6 份
	填料	活性纳米碳酸钙	80 份
[0045]	催化剂	二月桂酸二丁基锡	0.1 份
	增粘剂	3-(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷等	1 份
	增塑剂	粘度为 100cp (25℃) 的二甲基硅油	2 份
	迁移型有机硅活性剂	迁移型有机硅活性剂 1	1 份



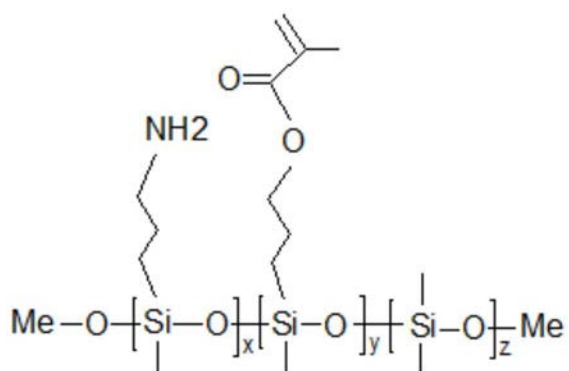
为50mPa.s。

[0047] 实施列2



	原料	用量	
[0048]	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	粘度为 40000cp (25°C) 的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷	8 份
	填料	重质碳酸钙；活性纳米碳酸钙	100 份
	催化剂	螯合锡	0.1 份
	增粘剂	3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷； $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷等	1 份
	增塑剂	粘度为 100cp (25°C) 的二甲基硅油、聚醚硅油	5 份
	迁移型有机硅	迁移型有机硅活性剂 2	1.5 份
[0049]	活性剂		

[0050] 其中,迁移型有机硅活性剂2为:



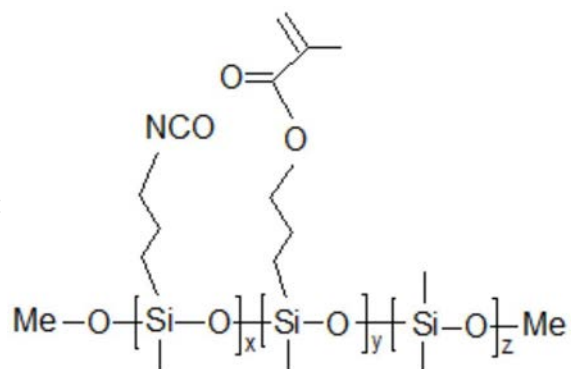
其粘

度为80mPa.s。

[0051] 实施列3

	原料	用量	
[0052]	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	粘度为 80000cp (25°C) 的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	甲基三丁酮肟基硅烷; 乙烯基三丁酮肟基硅烷	5 份
	填料	重质碳酸钙; 活性纳米碳酸钙	120 份
	催化剂	二月桂酸二丁基锡	0.1 份
	增粘剂	3-(2, 3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷等	1 份
	增塑剂	粘度为 100cp (25°C) 的二甲基硅油	1 份
	迁移型有机硅活性剂	迁移型有机硅活性剂 3	2 份

[0053] 其中,迁移型有机硅活性剂3为:



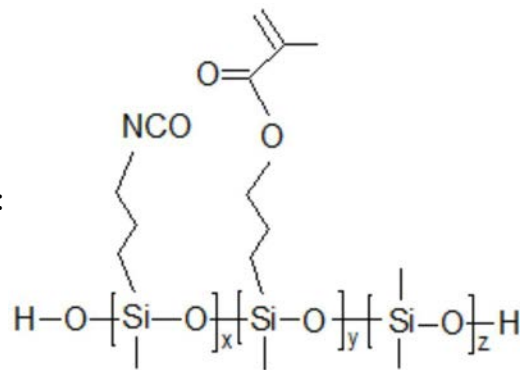
其粘

度为50mPa.s。

[0054] 实施列4

	原料	用量	
[0055]	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	粘度为 80000cp (25°C) 的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	甲基三丁酮肟基硅烷; 乙烯基三丁酮肟基硅烷	5 份
	填料	重质碳酸钙; 活性纳米碳酸钙	120 份
	催化剂	二月桂酸二丁基锡	0.1 份
	增粘剂	3-(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷等	1 份
	增塑剂	粘度为 100cp (25°C) 的二甲基硅油	1 份
	迁移型有机硅活性剂	迁移型有机硅活性剂 4	2 份

[0056] 其中, 迁移型有机硅活性剂4为:



其粘度为

50mPa.s,  $(x+y)/\text{Si}=0.9$ 。

[0057] 以上实施例的单组分可涂饰室温硫化硅橡胶可采用以下制备方法, 步骤如下:

[0058] (1) 迁移型有机硅活性剂与羟基封端聚硅氧烷进行混合;

[0059] (2) 将步骤(1)的混合物与填料在真空条件下密闭混合均匀, 再高温脱水, 得到密封胶基料;

[0060] (3) 在得到的有机硅密封胶基料中加入交联剂、催化剂、增粘剂、增塑剂, 混合均匀, 真空下脱出气泡后即可得到成品。

[0061] 对比例1

	原料	用量	
[0062]	$\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	粘度为 60000cp (25℃) 的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷	100 份
	交联剂	甲基三丁酮肟基硅烷; 乙烯基三丁酮肟基硅烷	6 份
	填料	重质碳酸钙; 活性纳米碳酸钙	100 份
	催化剂	二月桂酸二丁基锡	0.1 份
	增粘剂	3-(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷等	1 份
[0063]	增塑剂	粘度为 100cp (25℃) 的二甲基硅油	4 份

[0064] 具体制备步骤如下:

[0065] 1)  $\alpha, \omega$ -二羟基聚硅氧烷与填料在真空条件下密闭混合均匀, 高温脱水, 得到密封胶基料。

[0066] 2) 在得到的有机硅密封胶基料中加入交联剂、催化剂、增粘剂、增塑剂, 混合均匀, 真空下脱出气泡后即可得到成品。

[0067] 将上述制得的几种单组分室温硫化硅橡胶制成胶条, 在 2mm 深的模具中制成 H 型模块, 于 25℃、50%RH 条件下自然固化干燥后, 按照 GB 16776-2005《建筑密封材料试验方法》和 GB/T9286-1998《涂层附着力划格法测试》测试各项性能。其中涂饰性评定按下表进行:

分级	说明
0	切割边缘平滑、无一格脱落
1	切口处少许脱落、涂层掉落面积不超过 5%
2	交叉口及切口边缘有涂层脱落, 掉落面积明显超过 5%, 但不超过 15%
3	有大块的涂层脱落, 掉落面积明显超过 15%, 但不超过 35%
4	有大块的涂层脱落, 甚至整个方格的涂层掉落, 掉落面积明显超过 35%, 但不超过 65%
5	剥落的程度超过 4 级的描述

[0069] 其中, 达到等级 0、1 说明可涂饰性良好。

[0070] 水性丙烯酸酯涂料在硅橡胶上的涂饰结果如下:

	序号\指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
[0071]	胶固化 7 天后的涂饰性	1 级	0 级	0 级	1 级	5 级
	表干时间 min	34	25	15	19	35
	拉伸强度, Mpa	1.2	1.5	1.7	1.4	1.5
[0072]	断裂伸长率, %	274	330	435	385	352

[0073] 由以上结果可知,迁移型有机硅活性剂的引入大大增强了单组分室温硫化硅橡胶的可涂饰性,且各项指标良好,本发明具有很好的技术可行性。

[0074] 在本说明书中所谈到的“一个实施例”、“另一个实施例”、“实施例”、等,指的是结合该实施例描述的具体特征、结构或者特点包括在本申请概括性描述的至少一个实施例中。在说明书中多个地方出现同种表述不是一定指的是同一个实施例。进一步来说,结合任一实施例描述一个具体特征、结构或者特点时,所要主张的是结合其他实施例来实现这种特征、结构或者特点也落在本发明的范围内。

[0075] 尽管这里参照本发明的多个解释性实施例对本发明进行了描述,但是,应该理解,本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式,这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。更具体地说,在本申请公开和权利要求的范围内,可以对主题组合布局的组成部件和/或布局进行多种变型和改进。除了对组成部件和/或布局进行的变型和改进外,对于本领域技术人员来说,其他的用途也将是明显的。