



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106833506 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710114593.8

(22)申请日 2017.02.28

(71)申请人 东莞优邦材料科技有限公司

地址 523000 广东省东莞市大岭山镇大塘
管理区

(72)发明人 刘良军

(74)专利代理机构 深圳市智圈知识产权代理事
务所(普通合伙) 44351

代理人 韩绍君

(51) Int. Cl.

C09J 183/06(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 11/08(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶

(57)摘要

本发明公开了一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,包括以下重量份数的组分制成:具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷60~100份、交联剂0.5~20份、填料1~100份、甲基硅油0~40份、着色剂0~10份、粘接助剂0~5份、催化剂0.2~5份,其中具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷为25℃下粘度1000~1000000mPa.s的端硅羟基聚二甲基硅氧烷。与现有技术相比,本发明的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,合理选材优化配比,利用聚硅酸烷氧基酯和丁酮肟硅烷经反应得到交联剂,显著提高了局部交联密度,使得密封胶固化后可长期浸泡甲基硅油后仍能保持优异的力学性能和粘接密封性能。

1. 一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,包括以下重量份数的组分制成:具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷60~100份、交联剂0.5~20份、填料1~100份、甲基硅油0~40份、着色剂0~10份、粘接助剂0~5份、催化剂0.2~5份。

2. 如权利要求1所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷为25℃下粘度1000~1000000mPa.s的端硅羟基聚二甲基硅氧烷。

3. 如权利要求1所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的甲基硅油在25℃下的粘度为50~10000mPa.s。

4. 如权利要求1所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的交联剂是由丁酮肟硅烷和聚硅酸烷氧基酯在氮气保护下经加热恒温反应后冷却而得的,其中所述的丁酮肟硅烷为甲基三丁酮肟硅烷或乙烯基三丁酮肟硅烷中的至少一种,所述的聚硅酸烷氧基酯为聚硅酸乙酯或聚硅酸甲酯中的至少一种。

5. 如权利要求4所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的交联剂包含以下结构:

$\text{RSi}(\text{ONCCCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_m(\text{OR}_1)_n$, 且 $m>0, n>0, m+n=3$, 以及

$(\text{Si}-\text{O})_{3-4}(\text{ONCCCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_x(\text{OR}_1)_y$, 且 $x>0, y>0, x+y=8\sim 10$ 。

6. 如权利要求1所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的填料包括补强填料和功能性填料,补强填料为白炭黑、硅微粉、硅藻土、滑石粉、高岭土、碳酸钙、云母粉中的至少一种,功能性填料为钛白粉、高岭土、片状滑石粉、云母粉中的至少一种。

7. 如权利要求6所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的白炭黑为气相法白炭黑或沉淀法白炭黑,气相法白炭黑为比表面积大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水气相法白炭黑;所述的碳酸钙为超细轻质碳酸钙或表面有机酸包覆改性的纳米级碳酸钙中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的着色剂为炭黑、钛白粉中的至少一种;所述的催化剂为有机锡类催化剂,为二月桂酸二丁基锡,二醋酸二丁基锡,二甲氧基二丁基锡,二乙酰丙酮络合二丁基锡中的至少一种。

9. 如权利要求1所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,其特征在于,所述的粘接助剂为氨基或环氧基硅烷类硅烷偶联剂,为胺丙基三乙氧基硅烷、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

10. 一种权利要求1-9任一所述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

按设定的配比称取原料,先将具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷、甲基硅油和填料在捏合机或者高速分散机中混合均匀,经真空脱水、碾磨分散之后转移到真空行星搅拌设备中,添加交联剂、粘接助剂、着色剂和催化剂,经搅拌混合以及真空脱泡后,包装入塑料管中,得到成品。

一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子技术技术领域,特别涉及一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶。

背景技术

[0002] 单组份硅橡胶密封胶因具有优异的粘接性、密封性、耐高温、耐寒性、耐老化等性能,被广泛用于建筑、电子、汽车、光伏等行业,单组份硅橡胶在提供粘接固定性能的同时,还需要考虑到硅橡胶应用的环境和老化的影响,对配方做针对性的功能化调整、改进后可适用于许多特定的场合。在某些行业如汽车装配、动力电池、机械装配方面,可能使用硅油如甲基硅油作为防潮绝缘、热传递、减震的功能材料,采用传统密封圈密封时,在长期工作振动、冷热环境、外力冲击、热胀冷缩、密封圈老化等情况下可能存在密封面的变形、配合的紧密程度下降等问题,硅油从密封件中渗出,降低器件的使用可靠性,溢出的硅油也会污染附近的器件。为了解决该问题,通常采用优化密封件设计、定期更换密封件、定期检查等方式,这虽然一定程度上降低了硅油渗出的风险,但始终存在隐患。

[0003] 目前,也有一些尝试使用密封胶来防止硅油渗漏的方案,但是由于硅油如甲基硅油的表面张力低,界面润湿性强,在采用如聚氨酯密封胶密封时,如果表面被甲基硅油粘附后,聚氨酯密封胶很难形成良好的粘接密封性,必须采用溶剂等清洗表面,另外甲基硅油会扩散到聚氨酯密封胶中,不断的溶胀导致聚氨酯胶体积膨胀,强度下降、粘接失效等问题;在采用传统单组份有机硅密封胶密封时,也存在和其它密封胶类似问题,同时甲基硅油在硅橡胶中的溶胀较大,更不适合用于密封甲基硅油。鉴于固化的缩合型硅橡胶中交联位置的T链节结构{甲基硅(三硅氧烷)}的化学稳定性不如D链节结构{二甲基硅(二硅氧烷)}稳定,因此,适当改善在固化时形成交联点的交联剂的结构,提高交联密度是有效的方法。为了解决固化后的硅橡胶在甲基硅油中的浸泡溶胀大以及高温浸泡甲基硅油后粘接下降的问题,针对脱脲型室温固化硅橡胶的固化体系,从交联剂结构适当的做一些设计是有效的。

[0004] 有鉴于此,开发出可以耐甲基硅油长期浸泡的单组份室温固化的硅橡胶密封胶,提高有机硅类密封胶在甲基硅油中浸泡的耐溶胀和高温老化性能,扩展单组份硅橡胶密封胶的应用领域,显得十分重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对现有技术的上述不足,提供一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,利用聚硅酸烷氧基酯和丁酮脲硅烷经反应得到交联剂,显著提高了局部交联密度,使得密封胶固化后可长期浸泡甲基硅油后仍能保持优异的力学性能和粘接密封性能。

[0006] 本发明为达到上述目的所采用的技术方案是:

[0007] 一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,包括以下重量份数的组分制成:具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷60~100份、交联剂0.5~20份、填料1~100份、甲基硅油0

~40份、着色剂0~10份、粘接助剂0~5份、催化剂0.2~5份。

[0008] 优选地,所述的具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷为25℃下粘度1000~1000000mPa.s的端硅羟基聚二甲基硅氧烷。

[0009] 本发明在固化时交联剂可以与扩散入端硅羟基聚二甲基硅氧烷中的水分室温反应,逐步交联形成粘接弹性体,无需加热,使用方便,固化收缩率小,内应力低,固化后具有一定的拉伸强度和粘接强度,体现良好的橡胶弹性和密封性能,同时利用多聚硅酸烷基酯和丁酮肟硅烷的反应产物作为交联剂,提高局部交联密度,提升固化后的硅橡胶在甲基硅油浸泡后的力学性能和粘接性能,可以在经常接触甲基硅油环境中使用,能承受甲基硅油长期接触并仍保持良好力学性能和粘接密封性能。

[0010] 优选地,所述的甲基硅油在25℃下的粘度为50~10000mPa.s。添加一定量的甲基硅油可以用于调整和优化橡胶弹性以及加工挤出性。

[0011] 优选地,所述的交联剂是由丁酮肟硅烷和聚硅酸烷基酯在氮气保护下经加热恒温反应后冷却而得的,其中所述的丁酮肟硅烷为甲基三丁酮肟硅烷或乙烯基三丁酮肟硅烷中的至少一种,所述的聚硅酸烷基酯为聚硅酸乙酯或聚硅酸甲酯中的至少一种。

[0012] 优选地,所述的交联剂包含以下结构:

[0013] $\text{RSi}(\text{ONCCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_m(\text{OR}_1)_n$,且 $m>0, n>0, m+n=3$,以及

[0014] $(\text{Si}-\text{O})_{3-4}(\text{ONCCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_x(\text{OR}_1)_y$,且 $x>0, y>0, x+y=8\sim 10$ 。

[0015] 本发明针对单组份室温固化硅橡胶密封胶的固化体系,结合固化后硅橡胶密封胶在高温下浸泡甲基硅油后的溶胀、拉伸强度、粘接强度保持等方面的特定要求,优选通过丁酮肟硅烷和聚硅酸烷基酯混合反应后,形成(丁酮肟基烷氧基)多聚硅氧烷混合物作为交联剂,用于脱肟型密封胶,可以局部提高交联密度,固化后在甲基硅油高温浸泡老化测试中仍能保持良好的力学性能和粘接性能。

[0016] 优选地,所述的填料包括补强填料和功能性填料,补强填料为白炭黑、硅微粉、硅藻土、滑石粉、高岭土、碳酸钙、云母粉中的至少一种,功能性填料为钛白粉、高岭土、片状滑石粉、云母粉中的至少一种。补强填料可以提高固化后的硅橡胶密封胶的力学强度,同时片状的滑石粉、云母粉可以降低甲基硅油在固化后的硅橡胶密封胶中的扩散速度,保证产品质量,添加如高岭土等结合力更高的填料,可以进一步改善和提高交联密度。

[0017] 优选地,所述的白炭黑为气相法白炭黑或沉淀法白炭黑,气相法白炭黑为比表面积大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水气相法白炭黑;所述的碳酸钙为超细轻质碳酸钙或表面有机酸包覆改性的纳米级碳酸钙中的至少一种。这些填料的加入可以提高硅橡胶密封胶的力学性能和粘接性能。

[0018] 优选地,所述的着色剂为炭黑、钛白粉中的至少一种;所述的催化剂为有机锡类催化剂,为二月桂酸二丁基锡,二醋酸二丁基锡,二甲氧基二丁基锡,二乙酰丙酮络合二丁基锡中的至少一种。

[0019] 优选地,所述的粘接助剂为氨基或环氧基硅烷类硅烷偶联剂,为胺丙基三乙氧基硅烷、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。粘接助剂可以与具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷、交联剂等进一步交联,提高硅橡胶密封胶的力学性能和粘接性能。

[0020] 一种前述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶的制备方法,包括以下步骤:

[0021] 按设定的配比称取原料,先将具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷、甲基硅油和填料在捏合机或者高速分散机中混合均匀,经真空脱水、碾磨分散之后转移到真空行星搅拌设备中,添加交联剂、粘接助剂、着色剂和催化剂,经搅拌混合以及真空脱泡后,包装入塑料管中,得到成品。

[0022] 与现有技术相比,本发明的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,合理选材,精心配比,而且利用聚硅酸烷氧基酯和丁酮肟硅烷经反应得到交联剂,显著提高了局部交联密度,使得密封胶固化后对多种基材有优异的粘接力,且粘接物长期浸泡甲基硅油后仍能保持优异的力学性能和粘接密封性能,特别适用于需要长期接触和承受甲基硅油的环境中进行密封粘接的场所。

[0023] 上述是发明技术方案的概述,以下结合具体实施方式,对本发明做进一步说明。

具体实施方式:

[0024] 为了使本发明的目的和技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例作详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0025] 实施例1:制备原料交联剂,本实施例提供一种交联剂的制备方法:

[0026] 在三颈烧瓶中,加入200g甲基三丁酮肟硅烷、100g聚硅酸乙酯(聚合度3~4),在氮气保护下搅拌,升温到100℃,恒温反应5小时,冷却,得到交联剂A。

[0027] 在三颈烧瓶中,加入200g乙烷基三丁酮肟硅烷、100g聚硅酸乙酯(聚合度3~4),在氮气保护下搅拌,升温到90℃,恒温反应6小时,冷却,得到交联剂B。

[0028] 在三颈烧瓶中,加入200g甲基三丁酮肟硅烷、100g聚硅酸甲酯(聚合度3~4),在氮气保护下搅拌,升温到95℃,恒温反应5.5小时,冷却,得到交联剂C。

[0029] 以上所得的交联剂A、B、C中都包含以下结构:

[0030] $\text{RSi}(\text{ONCCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_m(\text{OR}_1)_n$, 且 $m>0, n>0, m+n=3$, 以及

[0031] $(\text{Si}-\text{O})_{3-4}(\text{ONCCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_x(\text{OR}_1)_y$, 且 $x>0, y>0, x+y=8\sim 10$ 。

[0032] 实施例2:本实施例提供一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶及其制备方法:

[0033] 一种耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,由包括如下重量份数的组分制成:具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷60份、交联剂20份、填料100份、甲基硅油40份、着色剂0份、粘接助剂0份、催化剂5份。

[0034] 其中,具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷为25℃下粘度1000~1000000mPa.s的端硅羟基聚二甲基硅氧烷;甲基硅油在25℃下的粘度为50~10000mPa.s;填料包括补强填料和功能性填料,补强填料为白炭黑、硅微粉、硅藻土、滑石粉、高岭土、碳酸钙、云母粉中的至少一种,功能性填料为钛白粉、高岭土、片状滑石粉、云母粉中的至少一种。白炭黑为气相法白炭黑或沉淀法白炭黑,白炭黑优选为气相法白炭黑为比表面积大于100m²/g的疏水气相法白炭黑;碳酸钙为超细轻质碳酸钙或表面有机酸包覆改性的纳米级碳酸钙中的至少一种,碳酸钙优选为表面有机酸包覆改性的纳米级碳酸钙。着色剂为炭黑、钛白粉中的至少一种。催化剂为有机锡类催化剂,为二月桂酸二丁基锡,二醋酸二丁基锡,二甲氧基二丁基锡,二乙酰丙酮络合二丁基锡中的至少一种。粘接助剂为氨基或环氧基硅烷类硅烷偶联剂,为胺丙基三乙氧基硅烷、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。交联剂是由丁酮肟硅烷和聚硅酸烷氧基酯在氮气保护下经加热恒温反应后冷却而

得的,其中所述的丁酮肟硅烷为甲基三丁酮肟硅烷或乙烯基三丁酮肟硅烷中的至少一种,所述的聚硅酸烷氧基酯为聚硅酸乙酯或聚硅酸甲酯中的至少一种,可以为实施例1中制备而得的交联剂A或交联剂B或交联剂C。

[0035] 本实施例的一种前述的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 按设定的配比称取原料,先将具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷、甲基硅油和填料在捏合机或者高速分散机中混合均匀,经真空脱水、碾磨分散之后转移到真空行星搅拌设备中,添加交联剂、粘接助剂、着色剂和催化剂,经搅拌混合以及真空脱泡后,包装入塑料包装管中,得到成品。

[0037] 实施例3:本实施例提供的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,与实施例2的不同之处在于,由包括如下重量份数的组分制成:具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷80份、交联剂10份、填料60份、甲基硅油20份、着色剂2份、粘接助剂3份、催化剂2份。

[0038] 其他与实施例2相同,在此不再赘述。

[0039] 实施例4:本实施例提供的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,与实施例2的不同之处在于,由包括如下重量份数的组分制成:具有缩合反应活性官能团的聚硅氧烷70份、交联剂3份、填料1份、甲基硅油10份、着色剂10份、粘接助剂5份、催化剂1份。

[0040] 其他与实施例2相同,在此不再赘述。

[0041] 实施例5:本实施例提供的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,与实施例2的不同之处在于,由包括如下重量份数的组分制成:100份硅羟基封端的粘度5000mPa·s的聚二甲基硅氧烷、12份气相白炭黑R974(比表面积200m²/g)、60份硬脂酸包覆的轻质纳米碳酸钙(硬脂酸含量2.3%,比表面积23m²/g)、18份交联剂A、0.2份二月桂酸二丁基锡、1份胺丙基三乙氧基硅烷。

[0042] 其制备方法与实施例2相同。

[0043] 实施例6:本实施例提供的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,与实施例5的不同之处在于,以18份交联剂B代替实施例3的交联剂A,其余同实施例5。

[0044] 实施例7:本实施例提供的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,与实施例5的不同之处在于,以18份交联剂C代替实施例4的交联剂A,其余同实施例5。

[0045] 比较例1:

[0046] 以12份甲基三丁酮肟硅烷代替例5的交联剂A,其余同例5。

[0047] 比较例2:

[0048] 以12份乙烯基三丁酮肟硅烷代替例5的交联剂A,其余同例5。

[0049] 比较例3:

[0050] 以12份甲基三丁酮肟硅烷和6份聚硅酸乙酯混合物代替例5的交联剂A,其余同例5。

[0051] 检测方法和过程包括:

[0052] 将实施例5-7以及比较例1-3的包装管中的硅橡胶密封胶压入聚四氟乙烯模具中,刮平,室温固化7天,裁剪后得到力学测试片,测试硬度、拉伸强度以及伸长率。按照GB 7124-86制做铝片的粘接剪切强度测试样件,室温放置7天后测试剪切强度。将力学测试片和粘接剪切强度测试样件浸泡在粘度100mPa·s的甲基硅油中,在150℃浸泡14天,测试重量

变化率、力学性能和粘接剪切强度。

[0053] 其中,力学性能:按照GBT 528-2009硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定标准测试拉伸强度、伸长率。

[0054] 粘接剪切强度:按照GB7124—86胶粘剂拉伸剪切强度测定方法测试硅胶对铝粘接剪切强度,并观察粘接破坏情况。

[0055] 硬度:按照GB/T531-1999橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法测试硅胶硬度(Shore A)。

[0056] 耐甲基硅油浸泡实验:将固化后的硅橡胶密封胶力学测试片,铝-铝粘接剪切测试样件放到盛有粘度为100mPa.s的甲基硅油的容器中完全浸泡,放到150℃,恒温箱中老化14天后,取出,擦去表面硅油,按照上述标准测硬度、拉伸强度和剪切强度,观察粘接破坏情况,并通过浸泡前后的重量变化,计算重量变化程度。

[0057] 以上项目的测试结果如下表1所示:

[0058] 表1为实施例5-7以及比较例1-3的产品性能测试结果

[0059]

项目	例 5	例 6	例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3
表干时间 (min)	18	8	12	30	8	30
硬度 (Shore A)	47	48	49	42	46	44
拉伸强度 (PMA)	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4	1.6
伸长率 (%)	310	290	270	420	380	180
剪切强度 (铝) (MPa)	2.3	2.1	2.2	2.2	2.1	1.5
粘接破坏方式	++	++	++	++	++	+
100mPa.s 甲基硅油中 150℃ 浸泡 14 天后						
硬度 (Shore A)	26	28	28	15	17	12
拉伸强度 (PMA)	1.8	1.9	1.6	1.1	1.0	0.7
伸长率 (%)	440	390	330	580	540	200
剪切强度 (铝) (MPa)	1.6	1.6	1.2	0.7	0.7	0.4
粘接破坏方式	++	++	+	o	o	o
重量变化%	+37	+36	+34	+58	+56	+52

[0060] 注:++:内聚破坏;+:混合破坏;o:界面破坏

[0061] 从表1中可以看出,与比较例1(交联剂为甲基三丁酮肟硅烷)、比较例2(交联剂为乙烯基三丁酮肟硅烷)、比较例3(交联剂为聚硅酸乙酯和甲基丁酮肟硅烷未反应的混合物)相比,本发明的实施例5、6、7的耐甲基硅油的单组份室温固化密封胶,以聚硅酸乙酯或聚硅酸甲酯和丁酮肟硅烷经加热所得含有特定结构的反应物为交联剂,固化后的产品硬度、拉伸强度、剪切强度、与基材的结合力、重量变化等方面均有较大的提升,产品的力学性能和粘接性能优异,因交联密度提高导致伸长率略有下降,但不影响产品整体性能的提升。产品在100mPa.s甲基硅油150℃浸泡14天后,相比对比例1、2、3吸油率明显降低,可长期耐受甲基硅油的浸泡,力学性能和粘接强度仍保持良好,适合作为甲基硅油环境下的密封材料。

[0062] 本发明产品的使用方法如下:

[0063] 将密封胶挤出、固化、制成粘接样件,在室温下放置数天后形成弹性体,并具有良

好的粘接性能,使用时施胶到需要粘接或者密封的材料如铝材、玻璃、塑料等表面,室温下放置数小时或者数天,即可交联形成橡胶弹性的硅橡胶,固化后的密封胶有良好的力学性能和粘接性能,广泛用于建筑、电子、汽车等产品装配,应用范围广,市场前景广阔。

[0064] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。