



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110894421 A

(43)申请公布日 2020.03.20

(21)申请号 201911211730.5

(22)申请日 2019.12.02

(71)申请人 烟台德邦科技有限公司

地址 264006 山东省烟台市开发区开封路
3-3号

(72)发明人 孙刚 王建斌 陈田安

(51)Int.Cl.

C09J 183/07(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 11/08(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种单组分双固化体系有机硅密封胶

(57)摘要

本发明涉及一种单组分双固化体系有机硅密封胶,原料按质量份包括:甲基乙烯基硅树脂4-5份,基胶50-60份,交联剂1.3-1.5份,粘接剂4-5份,抑制剂0.15-0.2份,催化剂0.35-0.40份,过氧化物0.2-0.3份;所述基胶按照如下质量份:甲基乙烯基硅油A450份,甲基乙烯基硅油B300份,六甲基二硅氮烷15份,气相法白炭黑150份。本发明制备的密封胶性能能够达到或超过进口产品,满足客户性能和成本的需求,硅氢加成与过氧化物双固化体系、低温储存、粘接性优异。

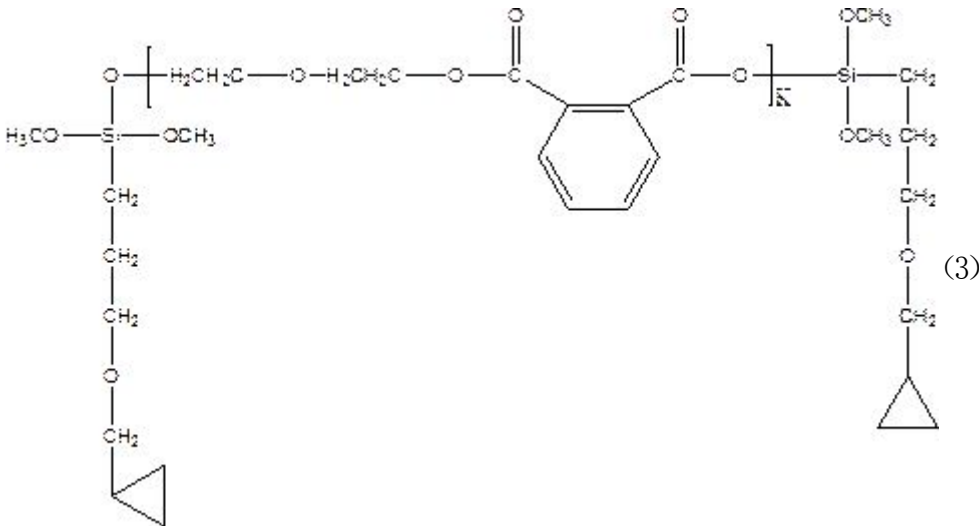
1. 一种单组分双固化体系有机硅密封胶,其特征在于,原料按质量份如下:

甲基乙烯基硅树脂	4-5份
基胶	50-60份
交联剂	1.3-1.5 份
粘接剂	4-5 份
抑制剂	0.15-0.2 份
催化剂	0.35-0.40份
过氧化物	0.2-0.3份

所述基胶按照如下质量份:

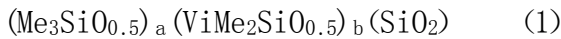
甲基乙烯基硅油A	450份
甲基乙烯基硅油B	300份
六甲基二硅氮烷	15份
气相法白炭黑	150份

所述粘接剂为结构式(3)



其中,K=5-8。

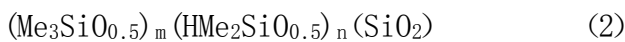
2. 根据权利要求1所述的单组分双固化体系有机硅密封胶,其特征在于,所述甲基乙烯基硅树脂如结构式(1):



其中,a=0.9~1.1,b=0.20~0.23,a+b=1.1~1.3;

所述甲基乙烯基硅油A为乙烯基双封端甲基乙烯基聚硅氧烷,粘度为100000mPa.s,乙烯基含量0.1-0.3wt%;所述甲基乙烯基硅油B为乙烯基双封端甲基乙烯基聚硅氧烷,粘度为5000mPa.s,乙烯基含量0.1~0.3wt%;气相法白炭黑为R974。

3. 根据权利要求1所述的单组分双固化体系有机硅密封胶,其特征在于,所述交联剂具体结构式如下:



其中,m=0.6~0.9 ,n=1.1~1.4,m+n=1.5~2.0。

4. 根据权利要求1所述的单组分双固化体系有机硅密封胶,其特征在于,所述抑制剂为

四甲基二乙烯基二硅氧烷,所述催化剂为铂-乙烯基硅氧烷配合物,其中铂含量为5000ppm,所述过氧化物为双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物。

一种单组分双固化体系有机硅密封胶

技术领域

[0001] 本发明涉及一种单组分双固化体系有机硅密封胶,特别是涉及一种硅氢加成与过氧化物两种固化体系、低温储存、粘接性优异的单组分有机硅密封胶,属于有机硅密封胶领域。

背景技术

[0002] 近年来,汽车行业飞速发展,汽车零部件产业作为汽车工业发展的根基,成为助力中国自主汽车产业做大做强做优的坚实支撑,国外大量零部件制造商进驻中国,市场广大。而汽车零部件生产过程中涉及到诸多程序和原材料,胶黏剂作为联结各部分重要枢纽,使用量逐年增加,市场前景很好。

[0003] 有机硅密封胶为中性固化硅酮胶,对绝大多数材料均具有较好的粘接强度和密封性能,对于金属包括铜,塑料,陶瓷,玻璃等具有优异的非腐蚀性粘接,且无需使用底漆。并具有良好的耐高低温性能,耐温范围为 $-40^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$,电气性能优良,防潮防电晕、抗震耐老化,广泛用于工业与电子电器粘接和密封。

[0004] 有机硅密封胶在汽车零部件制造中应用尤为广泛,从汽车电子控制单元、传感器、照明或显示模块到密封盖和外壳、底板连接、安装垫圈或连接器密封等。整体市场用胶量巨大,目前主要依赖进口产品,价格高昂,而国产产品性能不能满足要求,企业成本压力很大,降本工作迫在眉睫。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于完成有机硅密封胶国产化,性能能够达到或超过进口产品,满足客户性能和成本的需求,特提供一种硅氢加成与过氧化物双固化体系、低温储存、粘接性优异的单组分有机硅密封胶。该有机硅密封胶具有 5°C 存储,不需要冷冻, 125°C 下固化时间短,同时对Al、PBT、PPA有优异的粘接性。

[0006] 为实现本发明所提出的的优良性能,有如下技术方案:

一种单组分双固化体系有机硅密封胶,原料按质量份如下:

甲基乙烯基硅树脂	4-5份
基胶	50-60份
交联剂	1.3-1.5 份
粘接剂	4-5 份
抑制剂	0.15-0.2 份
催化剂	0.35-0.40份
过氧化物	0.2-0.3份

在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0007] 进一步,所述甲基乙烯基硅树脂如结构式(1):



其中, $a=0.9\sim 1.1$, $b=0.20\sim 0.23$, $a+b=1.1\sim 1.3$;

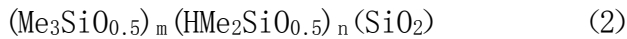
采用上一步的有益效果是:MQ型树脂为主体,可以提供主体的交联框架,保证强度;本树脂自合成,其经过特殊合成工艺,使得原料的分子量分布在1.03,使得产品稳定性更好。

[0008] 进一步,所述基胶按照如下质量份:

甲基乙烯基硅油A	450份
甲基乙烯基硅油B	300份
六甲基二硅氮烷	15份
气相法白炭黑	150份

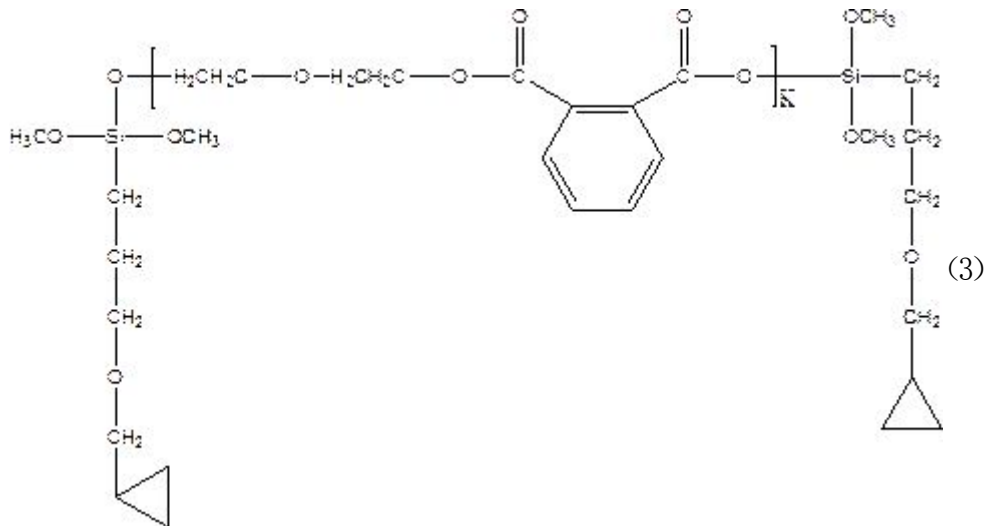
其中,甲基乙烯基硅油A为乙烯基双封端甲基乙烯基聚硅氧烷,粘度为100000mPa.s,乙烯基含量0.1-0.3wt%;甲基乙烯基硅油B为乙烯基双封端甲基乙烯基聚硅氧烷,粘度为5000mPa.s,乙烯基含量0.1~0.3wt%;气相法白炭黑为R974。

[0009] 进一步,所述交联剂为甲基含氢硅树脂,含氢量为0.9~0.95wt%,粘度为50~100mPa.s,所述交联剂为MQ型含氢硅树脂。具体结构式如下:



其中, $m=0.6\sim 0.9$, $n=1.1\sim 1.4$, $m+n=1.5\sim 2.0$ 。

[0010] 进一步,上述粘接剂为结构式(3)



其中, $K=5\sim 8$ 。

[0011] 采用上一步的有益效果是:有效提高了有机硅密封胶对各种基材的粘接性,保证了粘接强度的要求,一定量的苯环、环氧、酯基,具有较强的极性,对基材的粘接起到了关键作用。

[0012] 进一步,所述抑制剂为四甲基二乙烯基二硅氧烷。

[0013] 采用上述抑制剂的有益效果是:此种抑制剂属于反应型抑制剂,添加到体系中后,乙烯基可以参与到基础反应中,同时由于其沸点在133℃以上,其不易挥发,可以保证产品在低温条件下的稳定性。

[0014] 进一步,所述催化剂应该选择铂系催化剂,优选铂-乙烯基硅氧烷配合物,其中铂含量在5000ppm。

[0015] 进一步,所述过氧化物为双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物。

[0016] 采用上一步的有益效果是:通过加入过氧化物双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物,室

温下催化活性很低,当达到80℃时,反应活性释放,促进乙烯基继续进行反应,达到双固化体系的目的,同时使得产品实现了低温存储。

具体实施方式

[0017] 以下结合具体的实施例对本发明中的原理和特征进行描述,所举实例只是为了对本发明进一步的解释说明,并非用来限定本发明的范围。

[0018] 具体过程如下:

1、基胶的生产

(1) 在25℃下,按照顺序依次称取450g甲基乙烯基硅油A,300g甲基乙烯基硅油B,15g六甲基二硅氮烷,150g气相法白炭黑为R974与2L捏合机中;

(2) 在25℃下,先中速预混20min,然后将壁周围的料刮倒釜体中,然后开始升温至120℃,高速搅拌2h;

(3) 继续升温至150℃,并抽真空至-0.9MPa以上,高速搅拌3h;

(4) 到时间后,趁热将基料出到密封桶中密封好,-20℃条件干燥处储存。

[0019] 2、低温存储时间

将装于针筒中密封好的产品放置在5℃冰箱中,放置前测试初始粘度,放置1年后复测粘度,如粘度不翻倍,则符合要求。

[0020] 3、室温存储时间

将装于针筒中密封好的产品放置在25℃,50%湿度条件下,放置前测试初始粘度,测试粘度翻倍时的时间。

[0021] 4、固化条件

125℃*0.5h

实施例1

称取如结构式(1)的甲基乙烯基硅树脂38g,其中 $a=1.0$, $b=0.22$;上述基胶55g;如结构式(2)的交联剂1.4g,粘度为80mPa.s,其中 $m=0.7$, $n=1.2$, $m+n=1.9$;如结构式(3)的粘接剂4.5g,其中 $K=7$;抑制剂四甲基二乙烯基二硅氧烷0.17g;依次加入上述原料,混合均匀后,将胶体温度降低到室温;加入铂含量为5000ppm铂-乙基硅氧烷配合物催化剂0.38g,混合均匀;再加入双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物0.25g,混合均匀,即得到有机硅密封胶,常温下密封储藏。

[0022] 实施例2

称取如结构式(1)的甲基乙烯基硅树脂35g,其中 $a=0.9$, $b=0.20$;上述基胶50g;如结构式(2)的交联剂1.3g,粘度为50mPa.s,其中 $m=0.6$, $n=1.4$, $m+n=2.0$;如结构式(3)的粘接剂4.0g,其中 $K=5$;抑制剂四甲基二乙烯基二硅氧烷0.15g;依次加入上述原料,混合均匀后,将胶体温度降低到室温;加入铂含量为5000ppm铂-乙基硅氧烷配合物催化剂0.35g,混合均匀;再加入双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物0.20g,混合均匀,即得到有机硅密封胶,常温下密封储藏。

[0023] 实施例3

称取如结构式(1)的甲基乙烯基硅树脂40g,其中 $a=1.1$, $b=0.23$;上述基胶50g;如结构式(2)的交联剂1.5g,粘度为100mPa.s,其中 $m=0.8$, $n=1.1$, $m+n=1.9$;如结构式(3)的粘接剂

5.0g,其中K=8;抑制剂四甲基二乙烷基二硅氧烷0.20g;依次加入上述原料,混合均匀后,将胶体温度降低到室温;加入铂含量为5000ppm铂-乙烷基硅氧烷配合物催化剂0.40g,混合均匀;再加入双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物0.30g,混合均匀,即得到有机硅密封胶,常温下密封储藏。

[0024] 对比实施例1

称取如结构式(1)的甲基乙烷基硅树脂38g,其中a=1.0,b=0.22;上述基胶55g;如结构式(2)的交联剂1.4g,粘度为80mPa.s,其中m=0.7,n=1.2,m+n=1.9;粘接剂KH-560偶联剂4.5g;抑制剂四甲基二乙烷基二硅氧烷0.17g;依次加入上述原料,混合均匀后,将胶体温度降低到室温;加入铂含量为5000ppm铂-乙烷基硅氧烷配合物催化剂0.38g,混合均匀;再加入双(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物0.25g,混合均匀,即得到有机硅密封胶,常温下密封储藏。

[0025] 对比例1的组分与实施例1的组分相比较,使用的是偶联剂KH-560。

[0026] 对比实施例2

道康宁EA-7100有机硅密封胶。

[0027] 对比例2的组分与实施例1的组分相比较,对比例是目前市场具有代表性的进口产品。

[0028] 实施例1-3及对比例1-2的性能参数测试结果如下表:

样品 性能指标	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
低温存储时间	符合要求	符合要求	符合要求	符合要求	符合要求
室温存储时间(h)	800	790	770	780	200
对Al剪切强度(MPa)	6.0	5.9	5.8	3.0	5.8
对PBT剪切强度(MPa)	3.1	3.0	2.9	1.8	2.9
对PPA剪切强度(MPa)	2.6	2.6	2.8	1.5	2.7

通过实施例1与对比例1、对比例2比较,配方中加入新型粘接剂,其对不同基材的粘接力明显提高,并达到甚至超过进口产品性能;

实施例1、2、3与对比例2对比,本发明中的产品低温储存性能达到进口水平,且常温存储时间远超过进口产品。

[0029] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不是用于限制本发明范围,凡是在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均已该包含在本发明的保护范围之内。