



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102627410 B

(45) 授权公告日 2014.06.11

(21) 申请号 201210124060.5

(22) 申请日 2012.04.24

(73) 专利权人 奇瑞汽车股份有限公司

地址 241006 安徽省芜湖市经济技术开发区
长春路8号

(72) 发明人 熊建民 陈大华

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 罗建民 邓伯英

(51) Int. Cl.

C03C 17/23 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

审查员 郭鑫

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

憎水玻璃的制备方法及其憎水玻璃

(57) 摘要

本发明提供了一种憎水玻璃的制备方法及其憎水玻璃,该憎水玻璃制备过程中在玻璃表面的憎水膜层中添加了耐久性能良好的纳米弹性体,该纳米弹性体使得憎水膜层在受到空气中的固体颗粒摩擦作用时得到了缓冲保护,减缓甚至消除摩擦对于憎水膜层的破坏作用,该制备方法制得的憎水玻璃不仅仅具有很好的憎水性,而且对摩擦具有更好的耐久性。

1. 一种憎水玻璃的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- (1) 用溶胶凝胶法制备含二氧化硅颗粒的第一溶胶;
- (2) 向所述的第一溶胶中添加硅烷偶联剂和纳米弹性体得到第二溶胶;
- (3) 向所述的第二溶胶中添加憎水的低表面能物质得到第三溶胶;
- (4) 将所述的第三溶胶在玻璃表面形成溶胶膜;
- (5) 将所述的溶胶膜固化形成憎水膜层,得到憎水玻璃;

其中,所述步骤(1)包括:将1~3重量份浓氨水、2~7重量份正硅酸乙酯和/或正硅酸丁酯与5~50重量份有机溶剂混合,得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶;

所述步骤(2)包括:将1~5重量份硅烷偶联剂加入到所述第一溶胶中,然后再加入0.1~2重量份纳米弹性体,得到第二溶胶;

所述步骤(3)包括:向所述第二溶胶加入酸性催化剂,调节所述第二溶胶的pH值为4~6,再向其中加入0.1~3重量份憎水的低表面能物质,得到第三溶胶。

2. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的纳米弹性体为聚甲基丙烯酸甲酯弹性体、聚氨酯弹性体、聚烯烃弹性体、苯乙烯弹性体中的一种或者几种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的硅烷偶联剂为3-氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(异丁烯酰氧)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混合物。

4. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中的憎水的低表面能物质为十三氟辛烷基三乙氧基硅烷、十七氟癸烷基三乙氧基硅烷、羟基硅油、氨基硅油、十八烷基三甲氧基硅烷中的一种或者几种的混合物。

5. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的二氧化硅颗粒的粒径为90~110nm。

6. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中:在加入纳米弹性体后,继续在20~50°C下搅拌90~120分钟得到第二溶胶。

7. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中:在加入憎水的低表面能物质后,继续在20~50°C下搅拌90~120分钟得到第三溶胶。

8. 根据权利要求1所述的憎水玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中加入的酸性催化剂为盐酸、乙酸、硝酸、离子交换树脂中的一种或几种的混合物。

9. 一种憎水玻璃,其特征在于,其是由权利要求1~8任意一项所述的方法制备的。

憎水玻璃的制备方法及其憎水玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及憎水玻璃技术领域，具体涉及憎水玻璃的制备方法及其憎水玻璃。

背景技术

[0002] 玻璃表面具有较高的表面能，产生的表面张力远远高于水的表面张力，因此水对玻璃具有浸润性，水滴在玻璃上无序扩展时会使玻璃的透光性变差，给人们的生活和工作带来很多不便。例如，汽车在雨天高速行驶时，雨水和泥水 1 往往会粘在风挡玻璃或后视镜玻璃表面，严重影响驾驶员视线，即使采用雨刮器也会存在很多死角，增加事故机率；而且，对于侧窗和后视镜，雨刮器也无能为力。

[0003] 目前大多车辆在出厂时其前门侧窗玻璃和外后视镜均采用表面镀憎水膜层技术以解决雨天行驶视野模糊问题，同时，市场上亦出现供汽车保养用的纳米玻璃防雨镀膜产品。这些产品在使用一段时间后憎水功能会失效，存在耐久性差的缺点。由于玻璃表面的憎水膜层容易被空气中的固体颗粒摩擦导致结构破坏，憎水玻璃失去憎水功能。目前，有很多提高玻璃耐久性的方法，比如，在玻璃中添加耐久性化合物，改进玻璃加工工艺，在玻璃表面镀耐磨层，但是这些都无法提高玻璃表面的憎水层的耐磨性。因此，憎水膜层技术在汽车玻璃上尚未得到广泛应用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的上述不足，提供一种憎水玻璃的制备方法及其憎水玻璃，该制备方法制得的憎水玻璃不仅仅具有很好的憎水性，而且对摩擦具有更好的耐久性。

[0005] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种憎水玻璃的制备方法，包括以下步骤：

[0006] (1) 用溶胶凝胶法制备含二氧化硅颗粒的第一溶胶；

[0007] (2) 向所述的第一溶胶中添加硅烷偶联剂和纳米弹性体得到第二溶胶；

[0008] (3) 向所述的第二溶胶中添加憎水的低表面能物质得到第三溶胶；

[0009] (4) 将所述的第三溶胶在玻璃表面形成溶胶膜；

[0010] (5) 将所述的溶胶膜固化形成憎水膜层，得到憎水玻璃。

[0011] 该憎水玻璃制备过程中在玻璃表面的憎水膜层中添加了耐久性能良好的纳米弹性体，该纳米弹性体使得憎水膜层在受到空气中的固体颗粒摩擦作用时得到了缓冲保护，减缓甚至消除摩擦对于憎水膜层的破坏作用。

[0012] 优选的是，所述步骤 (2) 中的纳米弹性体为聚甲基丙烯酸甲酯弹性体、聚氨酯弹性体、聚烯烃弹性体、苯乙烯弹性体中的一种或者几种的混合物，其中，纳米弹性体的颗粒尺寸在纳米级别。

[0013] 优选的是，所述步骤 (2) 中的硅烷偶联剂为 3- 氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷、3-(异丁烯酰氧) 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混合物。

[0014] 优选的是,所述步骤(3)中的憎水的低表面能物质为十三氟辛烷基三乙氧基硅烷、十七氟癸烷基三乙氧基硅烷、羟基硅油、氨基硅油、十八烷基三甲氧基硅烷中的一种或者几种的混合物。

[0015] 优选的是,所述憎水玻璃的制备方法中,

[0016] 所述步骤(1)包括:将1~3重量份浓氨水、2~7重量份正硅酸乙酯和/或正硅酸丁酯与5~50重量份有机溶剂混合;

[0017] 所述步骤(2)包括:将1~5重量份硅烷偶联剂加入到所述的第一溶胶中,然后再加入0.1~2重量份纳米弹性体,得到第二溶胶;

[0018] 所述步骤(3)包括:向所述第二溶胶加入酸性催化剂,调节所述第二溶胶的pH值为4~6,再向其中加入0.1~3重量份憎水的低表面能物质,得到第三溶胶。

[0019] 优选的是,所述步骤(1)包括:将全部浓氨水与有机溶剂的一半混合,并在40~60℃下搅拌15~30分钟,然后将剩余量的有机溶剂与正硅酸乙酯和/或正硅酸丁酯混合,并加入浓氨水与有机溶剂的混合物中,之后在40~60℃下搅拌90~120分钟,搅拌速度为100~300转/分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶。

[0020] 优选的是,所述步骤(1)中的二氧化硅颗粒的粒径为90~110nm。

[0021] 优选的是,所述步骤(1)中的有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮、异丙醇中的一种或几种混合物。

[0022] 优选的是,所述步骤(2)中:在加入硅烷偶联剂后搅拌0.5~3小时;然后加入纳米弹性体,继续在20~50℃下搅拌90~120分钟,搅拌速度为100~300转/分钟,得到第二溶胶。

[0023] 优选的是,所述步骤(3)中:在加入憎水的低表面能物质后,继续在20~50℃下搅拌90~120分钟,搅拌速度为100~300转/分钟,得到第三溶胶。

[0024] 优选的是,所述步骤(3)中加入的酸性催化剂为盐酸、乙酸、硝酸、离子交换树脂中的一种或几种的混合物,该催化剂不仅起到了催化反应的作用,而且调节溶胶的pH值。

[0025] 优选的是,所述步骤(4)中将所述的第三溶胶在玻璃表面形成溶胶膜的方法包括:提拉镀膜、手工刮涂、机械刮涂、喷涂中的任意一种。

[0026] 本发明还提供一种憎水玻璃,其是由上述的方法制备的。

[0027] 该制备方法制得的憎水玻璃不仅仅具有很好的憎水性,而且对摩擦具有更好的耐久性。

具体实施方式

[0028] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细描述。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供一种憎水玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 将1.5重量份的浓氨水与20重量份的甲醇与乙醇(体积比1:2)的混合溶剂混合,并在50℃下搅拌22分钟;然后将2.5重量份的正硅酸丁酯与20重量份的甲醇与乙醇(体积比1:2)的混合溶剂混合并迅速加入到浓氨水、甲醇、乙醇的混合物中,之后在

50℃下搅拌 105 分钟,搅拌速度为 200 转 / 分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶,其中二氧化硅颗粒的平均粒径约为 105nm ;

[0032] (2) 将 2 重量份的 γ -(2,3 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷加入到上述第一溶胶中,搅拌 1 小时 ;然后再加入 0.5 重量份的纳米聚氨酯弹性体,继续在 25℃下搅拌 120 分钟,搅拌速度为 100 转 / 分钟,得到第二溶胶 ;

[0033] (3) 向上述第二溶胶中加入乙酸,调节 pH 值为 6,然后向其中加入 3 重量份的十七氟癸烷基三乙氧基硅烷后,继续在 25℃下搅拌 100 分钟,搅拌速度为 200 转 / 分钟,得到第三溶胶 ;

[0034] (4) 对玻璃进行前处理,之后通过提拉镀膜的方法,将上述第三溶胶在玻璃表面形成透明膜层 ;

[0035] 其中玻璃的前处理包括 :使用硫酸和双氧水溶液在超声波的环境下清洗玻璃,用氧化铈抛光粉抛光,自来水冲洗后再用去离子水冲洗,然后用电风吹干玻璃表面,在玻璃表面形成具有活性的硅羟基基团 ;由于该玻璃的前处理过程是本领域公知的,故在实施例中不再对其详细描述。

[0036] (5) 将具有上述溶胶膜的玻璃放于无尘环境中,在室温和 98% 的相对湿度下处理 100 分钟形成憎水膜层,得到试样表面无斑点,透光率不低于 70%,接触角为 107° 的憎水玻璃。

[0037] 该玻璃制备过程中在玻璃表面的憎水膜层中添加了耐久性能良好的纳米弹性体,该纳米弹性体使得憎水膜层在受到空气中的固体颗粒摩擦作用时得到了缓冲保护,减缓甚至消除摩擦对于憎水膜层的破坏作用。

[0038] 该方法制得的憎水玻璃进行模拟雨刮擦洗试验,耐擦洗测试过程中,汽车雨刮片在 300g/cm 的负载下往返一次为一个循环,在擦洗的同时滴加 0.5% 洗衣粉溶液,擦洗试验结束后分别用自来水和蒸馏水冲洗,吹干后对其进行残余接触角测试,并依据擦洗后的接触角的大小来判定憎水玻璃耐擦洗性能。该方法制备的憎水玻璃擦洗 10000 个周期后,接触角仍然大于 100° 。

[0039] 该制备方法制得的憎水玻璃不仅仅具有很好的憎水性,而且对摩擦具有更好的耐久性。

[0040] 实施例 2

[0041] 本实施例提供一种憎水玻璃的制备方法,包括以下步骤 :

[0042] (1) 将 2 重量份的浓氨水与 10 重量份的丙酮混合,并在 40℃下搅拌 30 分钟 ;然后将 4 重量份的正硅酸乙酯与 10 重量份的丙酮混合并迅速加入到浓氨水与丙酮的混合物中,之后在 40℃下搅拌 120 分钟,搅拌速度为 300 转 / 分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶,其中二氧化硅颗粒的平均粒径约为 100nm ;

[0043] (2) 将 3 重量份的 3- 氨丙基三乙氧基硅烷加入到上述第一溶胶中,搅拌 1.75 小时 ;然后再加入 2 重量份的纳米聚甲基丙烯酸甲酯弹性体,继续在 20℃下搅拌 105 分钟,搅拌速度为 200 转 / 分钟,得到第二溶胶 ;

[0044] (3) 向上述第二溶胶中加入盐酸,调节 pH 值为 4,然后向其中加入 1 重量份的羟基硅油后,继续在 20℃下搅拌 120 分钟,搅拌速度为 250 转 / 分钟,得到第三溶胶 ;

[0045] (4) 用与实施例 1 相同的方法对玻璃进行前处理,再通过手工刮涂的方法,将上述

第三溶胶在玻璃表面形成透明膜层；

[0046] (5) 将具有上述溶胶膜的玻璃放于无尘环境中,在室温和 98% 的相对湿度下处理 100 分钟形成憎水膜层,得到试样表面无斑点,透光率不低于 70%,接触角为 110° 的憎水玻璃。

[0047] 该方法制得的憎水玻璃被模拟雨刮擦洗 10000 次后,接触角为 102°,憎水玻璃仍然保持疏水性,其中憎水玻璃被模拟雨刮擦洗 10000 次后相当于该憎水玻璃实际使用两年。

[0048] 实施例 3

[0049] 本实施例提供一种憎水玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1) 将 1 重量份的浓氨水与 2.5 重量份的甲醇混合,并在 45°C 下搅拌 25 分钟;然后将 2 重量份的正硅酸丁酯与 2.5 重量份的甲醇混合并迅速加入到浓氨水与甲醇的混合物中,之后在 45°C 下搅拌 110 分钟,搅拌速度为 250 转/分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶,其中二氧化硅颗粒的平均粒径约为 90nm;

[0051] (2) 将 1 重量份的 N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷加入到上述第一溶胶中,搅拌 0.5 小时;然后再加入 0.1 重量份的纳米聚烯烃弹性体,继续在 30°C 下搅拌 90 分钟,搅拌速度为 300 转/分钟,得到第二溶胶;

[0052] (3) 向上述第二溶胶中加入硝酸,调节 pH 值为 4,然后向其中加入 1.5 重量份的氨基硅油后,继续在 30°C 下搅拌 105 分钟,搅拌速度为 100 转/分钟,得到第三溶胶;

[0053] (4) 用与实施例 1 相同的方法对玻璃进行前处理,再通过机械刮涂的方法,将上述第三溶胶在玻璃表面形成透明膜层;

[0054] (5) 将具有上述溶胶膜的玻璃放于无尘环境中,在室温和 98% 的相对湿度下处理 100 分钟形成憎水膜层,得到试样表面无斑点,透光率不低于 70%,接触角为 115° 的憎水玻璃。

[0055] 该方法制得的憎水玻璃被模拟雨刮擦洗 10000 次后,接触角为 105°,憎水玻璃仍然保持疏水性。

[0056] 实施例 4

[0057] 本实施例提供一种憎水玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0058] (1) 将 2 重量份的浓氨水与 13.5 重量份的异丙醇混合,并在 60°C 下搅拌 15 分钟;然后将 3.5 重量份的正硅酸乙酯和正硅酸丁酯(质量比 1:1)的混合物与 13.5 重量份的异丙醇混合并迅速加入到浓氨水与异丙醇的混合物中,之后在 60°C 下搅拌 90 分钟,搅拌速度为 100 转/分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶,其中二氧化硅颗粒的平均粒径约为 110nm;

[0059] (2) 将 4 重量份的 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷加入到上述第一溶胶中,搅拌 2 小时;然后再加入 1 重量份的纳米苯乙烯弹性体,继续在 50°C 下搅拌 120 分钟,搅拌速度为 200 转/分钟,得到第二溶胶;

[0060] (3) 向上述第二溶胶中加入离子交换树脂,调节 pH 值为 5,然后向其中加入 2 重量份的十八烷基三甲氧基硅烷后,继续在 50°C 下搅拌 90 分钟,搅拌速度为 300 转/分钟,得到第三溶胶;

[0061] (4) 用与实施例 1 相同的方法对玻璃进行前处理,再通过喷涂的方法,将上述第三

溶胶在玻璃表面形成透明膜层；

[0062] (5) 将具有上述溶胶膜的玻璃放于无尘环境中,在室温和 98% 的相对湿度下处理 100 分钟形成憎水膜层,得到试样表面无斑点,透光率不低于 70%,接触角为 112° 的憎水玻璃。

[0063] 该方法制得的憎水玻璃模拟雨刮擦洗 10000 次后,接触角为 103°,憎水玻璃仍然保持疏水性。

[0064] 实施例 5

[0065] 本实施例提供一种憎水玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0066] (1) 将 2.5 重量份的浓氨水与 15 重量份的乙醇混合,并在 55°C 下搅拌 20 分钟;然后将 4.5 重量份的正硅酸乙酯与 15 重量份的乙醇混合并迅速加入到浓氨水与乙醇的混合物中,之后在 55°C 下搅拌 100 分钟,搅拌速度为 115 转/分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶,其中二氧化硅颗粒的平均粒径约为 95nm;

[0067] (2) 将 3 重量份的 γ -(2,3 环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(质量比 2:1)的混合物加入到上述第一溶胶中,搅拌 2 小时;然后再加入 1.5 重量份的纳米聚烯烃弹性体和纳米聚氨酯弹性体(质量比 1:1)的混合物后,继续在 35°C 下搅拌 90 分钟,搅拌速度为 100 转/分钟,得到第二溶胶;

[0068] (3) 向上述第二溶胶中加入盐酸,调节 pH 值为 4.5,然后向其中加入 0.1 重量份的十七氟癸烷基三乙氧基硅烷和十三氟辛烷基三乙氧基硅烷(质量比 1:1)的混合物后,继续在 35°C 下搅拌 100 分钟,搅拌速度为 150 转/分钟,得到第三溶胶;

[0069] (4) 用与实施例 1 相同的方法对玻璃进行前处理,再通过提拉镀膜的方法,将上述第三溶胶在玻璃表面形成透明膜层;

[0070] (5) 将具有上述溶胶膜的玻璃放于无尘环境中,在室温和 98% 的相对湿度下处理 100 分钟形成憎水膜层,得到试样表面无斑点,透光率不低于 70%,接触角为 105° 的憎水玻璃。

[0071] 该方法制得的憎水玻璃模拟雨刮擦洗 10000 次后,接触角为 95°,憎水玻璃仍然保持疏水性。

[0072] 实施例 6

[0073] 本实施例提供一种憎水玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0074] (1) 将 3 重量份的浓氨水与 25 重量份的异丙醇混合,并在 50°C 下搅拌 22 分钟;然后将 7 重量份的正硅酸乙酯与 25 重量份的异丙醇混合并迅速加入到浓氨水与异丙醇的混合物中,之后在 50°C 下搅拌 105 分钟,搅拌速度为 100 转/分钟,反应得到含二氧化硅颗粒的第一溶胶,其中二氧化硅颗粒的平均粒径约为 90nm;

[0075] (2) 将 5 重量份的 N- β -(氨基乙基)- γ -氨基甲基二甲氧基硅烷加入到上述第一溶胶中,搅拌 3 小时;然后再加入 2 重量份的纳米聚甲基丙烯酸甲酯弹性体,继续在 45°C 下搅拌 105 分钟,搅拌速度为 300 转/分钟,得到第二溶胶;

[0076] (3) 向上述第二溶胶中加入硝酸,调节 pH 值为 5.5,然后向其中加入 2.5 重量份的十三氟辛烷基三乙氧基硅烷后,继续在 45°C 下搅拌 110 分钟,搅拌速度为 300 转/分钟,得到第三溶胶;

[0077] (4) 用与实施例 1 相同的方法对玻璃进行前处理,再通过机械刮涂的方法,将上述

第三溶胶在玻璃表面形成透明膜层；

[0078] (5) 将具有上述溶胶膜的玻璃放于无尘环境中,在室温和 98%的相对湿度下处理 100 分钟形成憎水膜层,得到试样表面无斑点,透光率不低于 70%,接触角为 114° 的憎水玻璃。

[0079] 该方法制得的憎水玻璃模拟雨刮擦洗 10000 次后,接触角为 102° ,憎水玻璃仍然保持疏水性。

[0080] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。