



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105802489 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201410837810.2

(22)申请日 2014.12.29

(71)申请人 广州慧谷化学有限公司

地址 511356 广东省广州市萝岗区永和经
济技术开发区新业路62号

(72)发明人 郑海庭 李碧霞 何海 朱经纬
黄光燕

(74)专利代理机构 深圳众鼎专利商标代理事务
所(普通合伙) 44325

代理人 朱业刚 黄章辉

(51)Int.Cl.

C09D 183/07(2006.01)

C09D 183/05(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C03C 17/30(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

玻璃防碎胶组合物及玻璃制品及应用

(57)摘要

为了克服现有技术的工艺复杂、需高温烘烤等缺陷,本发明提供了一种玻璃防碎胶组合物,包括:(A)每一分子具有至少两个与硅键合的链烯基的直链结构有机聚硅氧烷;(B)每一分子具有至少两个与硅键合的氢原子的直链结构聚有机氢化硅氧烷;(C)包括 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的固态三维结构有机聚硅氧烷;(D)目数为200-4000目的气相二氧化硅;(E)用量足以促进该组合物固化的氢化硅烷化催化剂。本发明还提供了一种玻璃制品,以及所述玻璃防碎胶组合物在玻璃制品上的应用方法。本发明生产工艺简单,只需要低温烘烤,生产效率高。

1. 一种玻璃防碎胶组合物,其特征在于,包括:

(A) 每一分子具有至少两个与硅键合的链烯基的直链结构有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷的粘度为 3000-9000mPa·s;

(B) 每一分子具有至少两个与硅键合的氢原子的直链结构聚有机氢化硅氧烷,所述聚有机氢化硅氧烷的氢摩尔含量为 0.7-1.6 摩尔/100g;

(C) 包括 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的固态三维结构有机聚硅氧烷, R^1 选自相同或不相同的链烯基、不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烷基;

(D) 目数为 200-4000 目的气相二氧化硅;

相对于 100 重量份的组合物总量,所述组分 (C) 的用量为 20-40 重量份,所述组分 (D) 气相二氧化硅的用量为 3-10 重量份。

(E) 用量足以促进该组合物固化的氢化硅烷化催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,相对于 100 重量份的组合物总量,组分 (A) 的用量为 20-75 重量份,组分 (B) 的用量为 1-30 重量份。

3. 根据权利要求 1 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,所述 (A) 组分为包括 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单元和 $R^2_2SiO_{2/2}$ 单元的液态直链结构有机聚硅氧烷, R^1 和 R^2 选自相同或不相同的链烯基、不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,所述组分 (B) 为包括 $R^3_3SiO_{1/2}$ 单元和 $R^4_2SiO_{2/2}$ 单元的液态直链结构聚有机氢化硅氧烷, R^3 和 R^4 选自相同或不相同的不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烷基和氢原子。

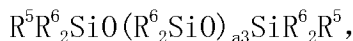
5. 根据权利要求 1 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,所述组分 (B) 中的与硅键合的氢原子与组分 (A) 和 (C) 中的链烯基的总摩尔量之比为 0.9-3.0。

6. 根据权利要求 1 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,所述 (C) 具有下述平均单元分子式,



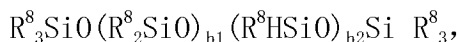
其中 R^7 选自相同或不相同的链烯基,所述链烯基的含量为 0.01-0.30mol/100g, R^6 选自相同或不相同的单价取代或未取代的烷基, $0.5 < a1 < 0.99$, $0.01 < a2 < 0.5$, 且 $a1 + a2 = 1$ 。

7. 根据权利要求 3 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,所述 (A) 具有下述平均单元分子式,



其中 R^5 选自相同或不相同的链烯基,所述链烯基的含量 0.001-0.05mol/100g, R^6 选自相同或不相同的单价取代或未取代的烷基, $65 < a3 < 900$ 。

8. 根据权利要求 4 所述的玻璃防碎胶组合物,其特征在于,所述 (B) 具有下述平均单元分子式,



其中 R^8 选自相同或不相同的单价取代或未取代的烷基, $0.2 < b1 < 0.8$, $0.2 < b2 < 0.8$, 且 $b1 + b2 = 1$ 。

9. 一种玻璃制品,包括玻璃本体,其特征在于,所述玻璃本体上涂布有权利要求 1-10 任一项所述的玻璃防碎胶组合物的固化物。

10. 玻璃防碎胶组合物在玻璃制品上的应用,其特征在于,包括如下步骤:

稀释 :将权利要求 1-10 任一项所述的组合物用有机溶剂进行稀释 ;

涂覆 :将所述稀释后的组合物涂覆在玻璃制品上 ;

固化 :将涂覆有所述组合物的玻璃制品在 80-150℃温度下固化 ;

冷却 :冷却至室温。

11. 根据权利要求 10 所述的玻璃防碎胶组合物在玻璃制品上的应用,其特征在于,所述稀释步骤中,对所述组合物稀释至粘度 10-100mPa · s ;涂覆步骤中,涂覆在玻璃制品上的组合物涂层厚度为 20-200 μm 。

玻璃防碎胶组合物及玻璃制品及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机硅组合物,特别涉及一种玻璃防碎胶组合物及其应用,以及涂覆有所述组合物的玻璃制品。

背景技术

[0002] 随着清洁能源的发展,特别是 LED 灯及光伏产业的发展,对相关玻璃制品的性能要求也越来越高。除了美观,高透光性等要求之外,对玻璃制品的抗冲击强度要求也具有更高的要求。

[0003] 提高玻璃制品的抗冲击强度通常具有如下方式,一是通过改进玻璃配方或工艺方法等手段来提高玻璃制品本身的强度;二是给玻璃制品上贴一层防爆强化膜,例如汽车玻璃防爆膜;三是通过给玻璃制品表面涂覆一层涂料并加以固化,实现玻璃制品的抗冲击性能。

[0004] 现有技术中,对于第三种方式,CN100569685C 公开了一种玻璃防碎胶的生产工艺,是将有机硅树脂、有机硅橡胶、醋酸丁酯、有机硅树脂固化剂或有机硅橡胶固化剂按重量比常温下混合、搅拌、研磨、过滤,得到乳白色玻璃涂料,再将涂料喷涂在玻璃上,再经 80-100℃ 低温烘干和 180-220℃ 高温烘干。此外,CN101724340A 也公开了一种玻璃防碎胶用涂料的生产方法及其应用方法,将卤磷酸钙粉或硅微粉、有机硅树脂、二氧化硅消光剂、有机硅树脂固化剂、无机颜料、溶剂分散均匀,通过过滤机滤除杂质,静置 10-36 小时,得白色胶状的防碎涂料,将涂料喷涂在玻璃上,再经 180-250℃ 高温烘干。

[0005] 上述现有技术的不足之处在于玻璃涂料的生产工艺及其应用步骤较复杂,且均需要高温烘烤,不利于提高生产效率。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的上述缺陷,提供一种生产工艺简单,只需要低温烘烤,生产效率高的玻璃防碎胶组合物。

[0007] 本发明提供的一种玻璃防碎胶组合物,包括:

[0008] (A) 每一分子具有至少两个与硅键合的链烯基的直链结构有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷的粘度为 3000-9000mPa·s;

[0009] (B) 每一分子具有至少两个与硅键合的氢原子的直链结构聚有机氢化硅氧烷,所述聚有机氢化硅氧烷的氢摩尔含量为 0.7-1.6 摩尔/100g;

[0010] (C) 包括 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的固态三维结构有机聚硅氧烷, R^1 选自相同或不相同的链烯基、不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烷基;

[0011] (D) 目数为 200-4000 目的气相二氧化硅;

[0012] 相对于 100 重量份的组合物总量,所述组分 (C) 的用量为 20-40 重量份,所述组分 (D) 气相二氧化硅的用量为 3-10 重量份。

[0013] (E) 用量足以促进该组合物固化的氢化硅烷化催化剂。

[0014] 为解决上述技术问题,本发明还提供了一种玻璃制品,包括玻璃本体,其中,所述玻璃本体上涂布有本发明所述的玻璃防碎胶组合物的固化物。

[0015] 为解决上述技术问题,本发明还提供了一种玻璃防碎胶组合物在玻璃制品上的应用,其特征在于,包括如下步骤:

[0016] 稀释:将权利要求 1-8 任一项所述的组合物用有机溶剂进行稀释;

[0017] 涂覆:将所述稀释后的组合物涂覆在玻璃制品上;

[0018] 固化:将涂覆有所述组合物的玻璃制品在 80-150℃ 温度下固化;

[0019] 冷却:冷却至室温。

[0020] 本发明的有益效果:与现有技术相比,本发明的玻璃防碎胶组合物,生产工艺简单,只需要低温烘烤,涂层保持着良好的外观和出光效率,表面流平好、固化后外观无色透明,具有优异的防碎性能。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明。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。

[0022] 以下描述中,Vi 指代为乙烯基,Me 指代为甲基,MQ 构型指具有 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的三维结构,MD 构型指具有 $\text{SiO}_{2/2}$ 单元的直链结构。

[0023] 本发明提供的一种玻璃防碎胶组合物,包括:

[0024] (A) 每一分子具有至少两个与硅键合的链烯基的直链结构有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷的粘度为 3000-9000mPa·s;

[0025] (B) 每一分子具有至少两个与硅键合的氢原子的直链结构聚有机氢化硅氧烷,所述聚有机氢化硅氧烷的氢摩尔含量为 0.7-1.6 摩尔/100g;

[0026] (C) 包括 $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的固态三维结构有机聚硅氧烷, R^1 选自相同或不相同的链烯基、不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烃基;

[0027] (D) 目数为 200-4000 目的气相二氧化硅;

[0028] 相对于 100 重量份的组合物总量,所述组分 (C) 的用量为 20-40 重量份,所述组分 (D) 气相二氧化硅的用量为 3-10 重量份。

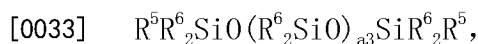
[0029] (E) 用量足以促进该组合物固化的氢化硅烷化催化剂。

[0030] 其中,所述组分 (A) 是本发明组合物的主要成分,组分 (A) 和 (C) 中的链烯基共同与组分 (B) 中的与硅键合的氢原子相互反应,形成交联键,并进行固化。组分 (A) 的分子结构是每一分子具有至少两个与硅键合的链烯基的直链分子链结构。作为优选实施方式,所述组分 (A) 优选为包括 $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的液态直链结构有机聚硅氧烷,其中 R^1 和 R^2 选自相同或不相同的链烯基、不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烃基。

[0031] 直链结构的组分 (A) 和三维结构的组分 (C) 共混后,其中的链烯基共同与组分 (B) 中的与硅键合的氢原子相互反应,形成交联键,并进行固化。组分 (A) 中的链烯基可用乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基为代表,最优选为乙烯基。所述组分 (A) 中的不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烃基,可包括下述基团:甲基、乙基、

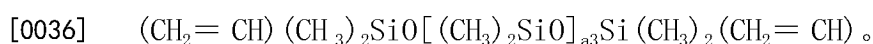
丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,氯代甲基、3-氯丙基或类似的卤代烷基,最优选为甲基。为了进一步提高所述组分(A)和组分(B)的反应性,所述链烯基的含量优选为0.001-0.05mol/100g;本发明对在组分(A)的粘度限定为3000-9000mPa·s,当组分(A)的粘度小于3000mPa·s时,则表现为玻璃防碎性能差;当组分(A)的粘度大于9000mPa·s时,则漆膜流平差,具体表现为流平时间变长,或者是漆膜厚度难以达到均一。

[0032] 作为本发明的优选实施方式之一,所述(A)具有下述平均单元分子式,



[0034] 其中 R^5 选自相同或不不同的链烯基, R^6 选自相同或不不同的单价取代或未取代的烷基, $65 < a3 < 900$ 。其中 R^5 中的链烯基可用乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基为代表,最优选为乙烯基。所述 R^6 中的单价取代或未取代的烷基,可包括下述基团:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,最优选为甲基。

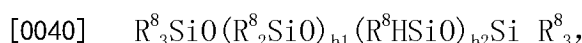
[0035] 例如,所述组分(A)可包括如下分子式作为代表:



[0037] 所述组分(B)是本发明组合物的主要成分之一,这一组分中的与硅键合的氢原子与组分(A)和组分(C)中的链烯基相互反应,形成交联键,并进行固化。组分(B)的分子结构是每一分子具有至少两个与硅键合的氢原子的直链分子链结构。作为优选实施方式,所述组分(B)优选为包括 $R^3_3SiO_{1/2}$ 单元和 $R^4_2SiO_{2/2}$ 单元的液态直链结构聚有机氢化硅氧烷, R^3 和 R^4 选自相同或不不同的不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烃基和氢原子。组分(B)中的不含芳烃且不含脂肪族不饱和键的单价取代或未取代的烃基,可包括下述基团:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,氯代甲基、3-氯丙基或类似的卤代烷基,最优选为甲基。本发明对在组分(B)中与硅键合的氢摩尔含量限定为0.7-1.6mol/100g。当组分(B)的氢摩尔含量小于0.7mol/100g时,则表现为固化物的断裂伸长率比较低,影响了玻璃防碎性能;当组分(B)的氢摩尔含量大于1.6mol/100g时,也表现为固化物的断裂伸长率比较低,影响了玻璃防碎性能。

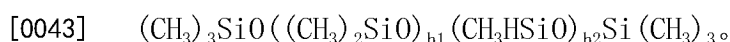
[0038] 进一步,所述组分(B)中的与硅键合的氢原子与组分(A)和(C)中的链烯基的摩尔量之比为0.9-3.0。

[0039] 作为本发明的优选实施方式之一,所述(B)具有下述平均单元分子式,



[0041] 其中 R^8 选自相同或不不同的单价取代或未取代的烷基, $0.2 < b1 < 0.8$, $0.2 < b2 < 0.8$,且 $b1+b2=1$ 。所述 R^8 可包括下述基团:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,氯代甲基、3-氯丙基或类似的卤代烷基,最优选为甲基。

[0042] 例如,所述组分(B)可包括如下分子式作为代表:



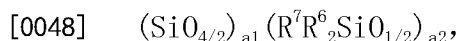
[0044] 本发明中,对组分(A)和组分(B)的用量没有特别限定,可以作为本领域常规用量使用,例如组分(A)的组分(B)重量用量比为1:99-99:1。更优选为相对于100重量份的组合物总量,组分(A)的用量为20-75重量份,组分(B)的用量为1-30重量份。

[0045] 组分(C)的分子结构是固态三维结构分子链结构,且在一个分子中应当含有 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元。组分(C)中的链烯基可用乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基为代表,最优选为乙烯基。所述组分(C)中的不含芳烃且不含脂肪族不饱和键

的单价取代或未取代的烷基,可包括下述基团:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,氯代甲基、3-氯丙基或类似的卤代烷基,最优选为甲基。为了进一步提高所述组分(C)和组分(B)的反应性,所述链烯基的含量为0.01-0.30mol/100g,优选为0.02-0.25mol/100g。

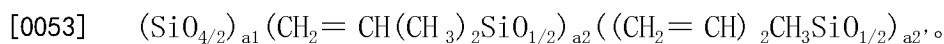
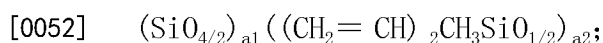
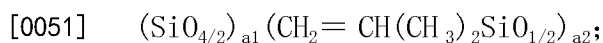
[0046] 本发明中,相对于100重量份的组合物总量,所述组分(C)的用量限定为20-40重量份,当组分(C)的用量小于20重量份时,则固化物的硬度偏低,拉伸强度和断裂伸长率均偏低,具体表现为固化物偏软,防碎性能差;当组分(C)的用量大于40重量份时,则硬度偏高,拉伸强度高但断裂伸长率偏低,表现为偏脆,防碎性能也差。

[0047] 作为本发明的优选实施方式之一,所述(C)具有下述平均单元分子式,



[0049] 其中 R^7 选自相同或不相同的链烯基, R^6 选自相同或不相同的单价取代或未取代的烷基, $0.5 < a1 < 0.99$, $0.01 < a2 < 0.5$,且 $a1 + a2 = 1$ 。其中 R^7 中的链烯基可用乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基为代表,最优选为乙烯基,单价取代或未取代的烷基以甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,最优选为甲基。所述 R^6 中的单价取代或未取代的烷基,可包括下述基团:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基,最优选为甲基。

[0050] 例如,所述组分(C)可包括如下分子式作为代表:



[0054] 本发明中,组分(D)作为主要成分之一,在组合物中起增韧补强的作用。组分(D)为气相二氧化硅,其目数限定为200-4000目,当小于200目时,表现为固化后漆膜浑浊,影响灯泡出光;大于4000目时,成本太高。本发明中,相对于100重量份的组合物总量,所述组分(D)的用量限定为3-10重量份,当组分(D)的用量小于3重量份时,表现为玻璃防碎性能差;当组分(D)的用量大于10重量份时,表现为漆膜流平差。

[0055] 本发明采用粘度3000-9000mPa·s的直链结构有机聚硅氧烷,这种设计使得树脂与气相二氧化硅密炼分散的过程中,能均匀的将附聚体气相二氧化硅分散成聚集体,形成三维网络结构,该三维网络结构即能提高强度、又提高了韧性,使玻璃制品从高处落下时,涂层起到缓冲保护作用,进而防止玻璃破碎。

[0056] 本发明中,组分(E)是促使组分(A)和(C)中的链烯基与组分(B)中的硅键合的氢原子发生氢化硅烷化反应的催化剂。换句话说,组分(E)是促进组合物固化的触媒。其中,本发明对催化剂种类没有特别限定,本领域的常用催化剂均可,例如铂类催化剂、铑类催化剂或钯类催化剂,本发明优选为铂类催化剂。具体实例包括:铂黑、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-链烯基硅氧烷络合物、铂-烯炔络合物等,优选为铂-链烯基硅氧烷络合物,对组分(E)的用量没有特别限制,其用量需足以促进该组合物固化反应即可。本发明采用氯铂酸的辛醇溶液(铂浓度为5wt%)作为催化剂。

[0057] 本发明的可固化的玻璃防碎胶组合物中,还可包括组分(F)加成反应抑制剂,其作用是为了延长本发明的可固化的玻璃防碎胶组合物的储存期,加成反应抑制剂是一种带有温度依赖性的物质,加热到一定程度时迅速失去其抑制性,而使得组合物发生固化反应。

组分 (F) 的加成反应抑制剂的种类重量和添加量没有特别限制,可使用本领域常规抑制剂,添加量可视需要添加,例如,本发明中组分 (F) 为 2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇,添加量为组合物总重量的 0.1%。

[0058] 此外,本发明的玻璃防碎胶组合物中,还可包括组分 (G) 附着力促进剂,其作用是增加防碎胶和玻璃之间的结合力,防止灯具在长期点亮使用后高温带来的防碎胶劣化脱落。组分 (G) 附着力促进剂的种类重量和添加量没有特别限制,可使用本领域常规附着力促进剂,添加量可视需要添加,例如,本发明组分 (G) 附着力促进剂为成都晨光化工研究院生产的牌号为 KH560 的 γ - 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,添加量为组合物总重量的 1%。

[0059] 本发明中,对组分 (A)-(G) 的制备方法没有特别限定,可采用本领域常规方式制备获得,或商购获得。

[0060] 本发明所述玻璃防碎胶组合物的制备方法,先将组分 (A)、(D)、硅氮烷在密炼机混合 2 小时后,在 170℃ 抽真空 2h 后出料,混入其他组分 (各组分按质量份数计),并视需要添加组分 (F) 和 (G) 以及其他添加剂如无机填料、颜料、阻燃剂和耐热剂等,从而制备可固化的玻璃防碎胶组合物。

[0061] 本发明中,提供一种玻璃制品,包括玻璃本体,所述玻璃本体上涂布有本发明所述的玻璃防碎胶组合物的固化物。

[0062] 本发明所述玻璃防碎胶组合物在玻璃制品上的应用,包括:先将上述混合后的组合物在有机溶剂中进行稀释,所述有机溶剂种类没有限定,可以为本技术领域常规有机溶剂,例如,本发明具体实施例中采用醋酸丁酯。稀释浓度优选为稀释至粘度为 10-100mPa · s;然后将稀释后的组合物涂布在所述玻璃本体上,涂层厚度可视需要而选择不同的厚度,例如优选为 20-200 μ m;然后将涂覆有所述组合物的玻璃制品放入烘箱,在 80-150℃ 温度下固化,冷却至室温。

[0063] 本发明所述的玻璃防碎胶组合物,在 100℃ 下保持 1h,然后 150℃ 下保持 3h 固化后,形成在温度 25℃,湿度 60% RH 条件下的拉伸强度大于等于 8.0Mpa,断裂伸长率大于等于 105% 的固化体。使用邵氏 A 型硬度计取三个点测量硬度值取平均值,硬度为大于等于 A70。具有良好的表面流平性和优异的防碎性能的优点。

[0064] 合成实施例 1

[0065] 将八甲基环四硅烷 50.9g,四甲基二乙烯基四甲基二硅氧烷 8.3g 加入烧瓶,搅拌均匀后加入四甲基氢氧化铵 2.5g,升温到 120℃ 反应 18 小时,然后继续升温到 180℃ 反应 2 小时,然后升温到 200℃ 抽真空脱去低沸点物质,得到以下结构树脂:

[0066] $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{84}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{A1})$

[0067] 该组分为在 25℃ 下粘度为 1500mPa · s 的有机硅化合物,且乙烯基摩尔含量在 0.005 摩尔 /100g。

[0068] 合成实施例 2

[0069] 将八甲基环四硅烷 50.2g,四甲基二乙烯基四甲基二硅氧烷 5.2g 加入烧瓶,搅拌均匀后加入四甲基氢氧化铵 2.5g,升温到 120℃ 反应 14 小时,然后继续升温到 180℃ 反应 3 小时,然后升温到 200℃ 抽真空脱去低沸点物质,得到以下结构树脂:

[0070] $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{130}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{A2})$

[0071] 该组分为在 25℃ 下粘度为 3000mPa·s 的有机硅化合物,且乙烯基摩尔含量在 0.003 摩尔/100g。

[0072] 合成实施例 3

[0073] 将八甲基环四硅烷 50.4g,四甲基二乙烯基四甲基二硅氧烷 1.4g 加入烧瓶,搅拌均匀后加入四甲基氢氧化铵 2.5g,升温到 120℃ 反应 15 小时,然后继续升温到 180℃ 反应 2 小时,然后升温到 200℃ 抽真空脱去低沸点物质,得到以下结构树脂:

[0074] $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{280}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})$ (A3)

[0075] 该组分为在 25℃ 下粘度为 5000mPa·s 的有机硅化合物,且乙烯基摩尔含量在 0.002 摩尔/100g。

[0076] 合成实施例 4

[0077] 将八甲基环四硅烷 50.2g,四甲基二乙烯基四甲基二硅氧烷 1.1g 加入烧瓶,搅拌均匀后加入四甲基氢氧化铵 2.5g,升温到 120℃ 反应 12 小时,然后继续升温到 180℃ 反应 4 小时,然后升温到 200℃ 抽真空脱去低沸点物质,得到以下结构树脂:

[0078] $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{360}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})$ (A4)

[0079] 该组分为在 25℃ 下粘度为 9000mPa·s 的有机硅化合物,且乙烯基摩尔含量在 0.0015 摩尔/100g

[0080] 合成实施例 5

[0081] 将八甲基环四硅烷 50.4g,四甲基二乙烯基四甲基二硅氧烷 0.9g 加入烧瓶,搅拌均匀后加入四甲基氢氧化铵 2.5g,升温到 120℃ 反应 15 小时,然后继续升温到 180℃ 反应 6 小时,然后升温到 200℃ 抽真空脱去低沸点物质,得到以下结构树脂:

[0082] $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{450}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})$ (A5)

[0083] 该组分为在 25℃ 下粘度为 12000mPa·s 的有机硅化合物,且乙烯基摩尔含量在 0.001 摩尔/100g。

[0084] 合成实施例 6

[0085] 20.3g $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, 80.2g $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ 以及 50g $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{\text{m}}\text{SiMe}_3$ (成都晨光化工研究院) 混合,加入 7g 份质量百分比 98% 的浓硫酸作催化剂,在室温下平衡 5h,静置分层,除去酸水层,油层用 Na_2CO_3 中和 30min,过滤后得到收率达 95% (质量分数) 的以下产物:

[0086] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_5(\text{Me}_2\text{SiO})_7\text{SiMe}_3$ 。 (B1)

[0087] 该组分为在 25℃ 下粘度为 25mPa·s 的有机硅化合物,且氢摩尔含量在 0.5 摩尔/100g。

[0088] 合成实施例 7

[0089] 20.3g $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, 70g $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ 以及 55.6g $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{\text{m}}\text{SiMe}_3$ (成都晨光化工研究院) 混合,加入 7g 份质量百分比 98% 的浓硫酸作催化剂,在室温下平衡 5h,静置分层,除去酸水层,油层用 Na_2CO_3 中和 30min,过滤后得到收率达 95% (质量分数) 的以下产物:

[0090] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_6(\text{Me}_2\text{SiO})_6\text{SiMe}_3$ 。 (B2)

[0091] 该组分为在 25℃ 下粘度为 34mPa·s 的有机硅化合物,且氢摩尔含量在 0.7 摩尔/100g。

[0092] 合成实施例 8

[0093] 20.3g $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, 40.5g $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ 以及 60g $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_m\text{SiMe}_3$ (成都晨光化工研究院) 混合, 加入 7g 份质量百分比 98% 的浓硫酸作催化剂, 在室温下平衡 5h, 静置分层, 除去酸水层, 油层用 Na_2CO_3 中和 30min, 过滤后得到收率达 95% (质量分数) 的以下产物:

[0094] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_6(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$ 。 (B3)

[0095] 该组分为在 25℃ 下粘度为 30mPa·s 的有机硅化合物, 且氢摩尔含量在 1.0 摩尔/100g。

[0096] 合成实施例 9

[0097] 20.3g $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, 10.2g $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ 以及 80g $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_m\text{SiMe}_3$ (成都晨光化工研究院) 混合, 加入 7g 份质量百分比 98% 的浓硫酸作催化剂, 在室温下平衡 5h, 静置分层, 除去酸水层, 油层用 Na_2CO_3 中和 30min, 过滤后得到收率达 95% (质量分数) 的以下产物:

[0098] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_9(\text{Me}_2\text{SiO})_1\text{SiMe}_3$ 。 (B4)

[0099] 该组分为在 25℃ 下粘度为 30mPa·s 的有机硅化合物, 且氢摩尔含量在 1.5 摩尔/100g。

[0100] 组分【B5】

[0101] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_m\text{SiMe}_3$ (成都晨光化工研究院)

[0102] 该组分为在 25℃ 下粘度为 10mPa·s 的有机硅化合物, 且氢摩尔含量在 1.7 摩尔/100g。

[0103] 合成实施例 10

[0104] 将正硅酸乙酯 10.4g 加入烧瓶, 依次加入无水乙醇 30g 和浓度为质量百分比 37% 的浓盐酸 15g, 70℃ 反应 5 分钟, 加入四甲基二乙烯基四甲基二硅氧烷 1.8g 继续 70℃ 回流 240 分钟, 倒入分液漏斗, 分去酸水层, 有机层水洗到中性 pH, 倒入烧瓶, 加入去离子水 1g, 70℃ 回流 60min, 水泵减压, 得到以下结构的 MQ 树脂:

[0105] 平均组成式 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5})_{0.07}(\text{SiO}_2)_{0.93}$ (C)

[0106] 该组分 25℃ 下为固体, 数均分子量 3400, 乙烯基含量 0.10mol/100g。

[0107] 组分【D1-D4】

[0108] 德国瓦克 H30 气相二氧化硅: D1 是 150 目, D2 是 200 目, D3 是 400 目, D4 是 4000 目

[0109] 组分【E】

[0110] 加成反应催化剂: 氯铂酸的辛醇溶液 (铂浓度为 5wt%)

[0111] 组分【F】

[0112] 抑制剂: 2-苯基-3-丁炔-2-醇

[0113] 组分【G】

[0114] 附着力促进剂: 成都晨光化工研究院 KH560

[0115] 实践实施例 1~7 以及比较例 1~9

[0116] 先将合成实施例制备的树脂 (A)、(D)、硅氮烷在密炼机混合 2 小时后, 在 170℃ 抽真空 2h 后出料, 按照表 1 所示的组合混入其他组分 (各组分按质量份数计), 得到本发明组

合物。

[0117] 通过下述方法来评测得到的组合物的各物化性能。将结果记录于表 1。

[0118] 将得到的组合物倒入模具中,加热固化成型制成胶片,烘烤条件:100℃固化 1 小时,150℃固化 3 小时。并测定获得的胶片的硬度、拉伸强度、断裂伸长率,测试结果见表 1。

[0119] 【硬度】

[0120] 将得到的组合物脱泡后,取 10g 在 100℃下保持 1h,然后 150℃下保持 3h 固化后,在 25℃,60% RH 的条件下使用邵氏 A 型硬度计取三个点测量硬度值,并记录平均值。

[0121] 【拉伸强度和断裂伸长率】

[0122] 将得到的组合物脱泡后,制备 2mm 左右厚度的薄片,在 100℃下保持 1h,然后 150℃下保持 3h 固化后,将片加工成哑铃状,在 25℃,60% RH 的条件下利用万能材料试验机测试其拉伸强度和断裂伸长率。

[0123] 【防摔测试】

[0124] 将得到的组合物用醋酸丁酯开稀到粘度 40mPa·s,在 40W 的玻璃球泡灯表面喷涂,涂层 100um,在 80℃烘箱固化 15 分钟,冷却后,将球泡灯放置在木地板上方,距离地面 1.5m,灯座朝上,球泡朝下,自由落地三次,观察玻璃是否碎裂。

[0125] 表 1

[0126]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
合成例 1	A1							
合成例 2	A2				44.5			
合成例 3	A3	55	57.95	54.25			50	53.7
合成例 4	A4					64.45		
合成例 5	A5							
合成例 6	B1							
合成例 7	B2	7.14						
合成例 8	B3		6		4.2	3	6.3	6.5
合成例 9	B4			3.2				
合成例 10	C	24.06	31	35	40	20	34.7	31
气相二氧化硅	D1							
	D2							6
	D3						6	
	D4	10	3	5	8	9		
附着力促进剂	G	1	1	1	1	1	1	1
催化剂	E	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抑制剂	F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅氮烷	2.5	0.75	1.25	2	2.25	1.5	1.5
性能测试	流平	好	好	好	好	好	好	好
	固化后外观	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明

[0127]

	硬度	75A	70A	72A	72A	72A	73A	73A
	拉伸强度	9	8	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
	断裂伸长率	120	110	115	115	115	105	105
防摔测试	摔 1 次	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	摔 2 次	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	摔 3 次	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0128] 表 2

[0129]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
合成例 1	A1			46.65						
合成例 2	A2									
合成例 3	A3	51.95	49							
合成例 4	A4					72.8	41.5	43.75	47.95	51.95
合成例 5	A5				55					
合成例 6	B1								9	
合成例 7	B2	7.5	6.9			3.4				
合成例 8	B3			6.3	4.7		7.2	5.7		
合成例 9	B4									
	B5									3
合成例 10	C	38	24.05	37	29	15	45	38	33	35
气相二氧化硅	D1							9		
	D2									
	D3									
	D4	1	15	7	8	6	4		7	7
附着力促进剂	G	1	1	1	1	1	1	1	1	1
催化剂	E	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抑制剂	F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅氮烷	0.25	3.75	1.75	2	1.5	1	2.25	1.75	1.75
性能测试	流平	好	差	好	差	好	好	好	好	好
	固化后外观	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	浑浊	无色透明	无色透明
	硬度	70A	76A	72A	76A	65A	80A	73A	72A	72A
	拉伸强度	7.3	8.9	7.9	8.9	5.1	9.5	8.5	7.9	8
	断裂伸长率	90	130	89	130	76	50	105	60	59
防碎测试	摔 1 次	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	摔 2 次	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	摔 3 次	NG	OK	NG	OK	NG	NG	OK	NG	NG

[0130] 如表 1 所示, 实施例 1-7, 防碎测试通过, 表面流平好、固化后外观无色透明, 具有优异的防碎功能。

- [0131] 如表 1 所示,实施例 1-7,乙烯基树脂的粘度在 3000-9000 之间,组合物性能优异。
- [0132] 如表 1 所示,实施例 1-7,气相二氧化硅的用量在 3-10 份之间,组合物性能优异。
- [0133] 如表 1 所示,实施例 1-7,气相二氧化硅的目数在 200-4000 目之间,组合物性能优异。
- [0134] 如表 1 所示,实施例 1-7,MQ 树脂的用量在 20-40 份之间,组合物性能优异。
- [0135] 如表 1 所示,实施例 1-7,含氢量 0.7-1.6 之间,组合物性能优异。
- [0136] 如表 2 所示,比较例 1-2,气相二氧化硅的用量小于 3 份,玻璃防碎性能差;气相二氧化硅的用量大于 10 份,漆膜流平差。
- [0137] 如表 2 所示,比较例 3-4,乙烯基树脂的粘度小于 3000mPa·s,玻璃防碎性能差;乙烯基树脂的粘度大于 9000mPa·s,漆膜流平差。
- [0138] 如表 2 所示,比较例 5-6,MQ 树脂的用量小于 20 份或大于 40 份,固化物太软或太脆,玻璃防碎性能差。
- [0139] 如表 2 所示,比较例 7,气相二氧化硅的目数小于 200 目,固化后漆膜浑浊,影响灯泡出光。
- [0140] 如表 2 所示,比较例 8-9,含氢量小于 0.7 或大于 1.6,固化物的断裂伸长率比较低,影响了玻璃防碎性能。
- [0141] 本发明的有益效果:与现有技术相比,本发明的玻璃防碎胶组合物,生产工艺简单,只需要低温烘烤,涂层保持着良好的外观和出光效率,表面流平好、固化后外观无色透明,具有优异的防碎性能。
- [0142] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。