

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年8月30日 (30.08.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/152869 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08K 5/03 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/075918
- (22) 国际申请日: 2017年3月8日 (08.03.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710093142.0 2017年2月21日 (21.02.2017) CN
- (71) 申请人: 中国建筑材料科学研究总院 (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。
- (72) 发明人: 穆元春 (MU, Yuanchun); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 杜大艳 (DU, Dayan); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 徐志伟 (XU, Zhiwei); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 李要辉 (LI, Yaohui); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 徐磊 (XU, Lei); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 付静 (FU, Jing); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 王晋珍 (WANG, Jinzhen); 中国北京市朝阳区管庄东里

1号, Beijing 100024 (CN)。 张凡 (ZHANG, Fan); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。 安远 (AN, Yuan); 中国北京市朝阳区管庄东里1号, Beijing 100024 (CN)。

(74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 (SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY INTERNATIONAL CO., LTD); 中国北京市海淀区海淀南路甲21号中关村知识产权大厦A座5层503, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: FIREPROOF GLUE LIQUID MATRIX AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND FIREPROOF GLUE LIQUID AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种防火胶液基质及其制备方法和防火胶液及其制备方法

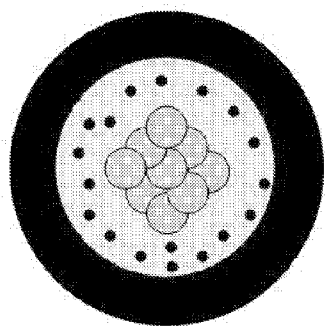


图 1

(57) Abstract: Provided is a fireproof glue liquid matrix, comprising silicon dioxide and also comprising a lubricating matter, wherein the lubricating matter is a copolymer of an aromatic olefin and/or an acrylate. The present invention also relates to a fireproof glue liquid, comprising the fireproof glue liquid matrix. The present invention also relates to a preparation method for the fireproof glue liquid matrix and a preparation method for the fireproof glue liquid. The fireproof glue liquid prepared in the present invention has a viscosity of only 50 - 1000 cp, and can be used for preparing a composite fireproof glass with a fireproof layer thickness of less than 1 mm; and the fireproof layer prepared by the fireproof glue liquid has the advantages of a good fireproof and heat isolation performance, a high hardness, a high transmittance and a good anti-ultraviolet performance.

(57) 摘要: 一种防火胶液基质, 含二氧化硅, 还包含有润滑质, 所述润滑质为芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类的共聚物。还涉及一种防火胶液, 包括所述的防火胶液基质。还涉及一种防火胶液基质制备方法和防火胶液制备方法。本发明制备的防火胶液的粘度仅为50-1000cp, 可以用于制备防火层厚度为小于1mm的复合防火玻璃, 且由上述防火胶液制备的防火层具有防火隔热性能好、硬度大、透过率高和耐紫外性能好的优点。



WO 2018/152869 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种防火胶液基质及其制备方法和防火胶液及其制备方法

技术领域

本发明涉及防火胶液及其制备方法，属于防火安全玻璃领域。

背景技术

防火玻璃是一种具有防火功能的建筑外墙或门窗用玻璃，其不仅具有普通玻璃的常规性能，而且还具有控制火势蔓延、隔烟和隔热等特异性能。目前，防火玻璃主要分为四种：复合防火玻璃、特种防火玻璃、中空防火玻璃和高强度单层铯钾防火玻璃。其中，复合防火玻璃（Laminated Fire-Resistant Glass）具有良好的透光性能，同时因其具有优异的耐火完整性（Integrity, E）和隔热性（Insulation, I）而被归类为 A 类防火玻璃，在火灾中可以使逃生人员和救援人员免遭热辐射伤害，并能将火灾的破坏力降低到最小程度。

从结构上来讲，现有的复合式防火玻璃是由两层或两层以上的玻璃、以及夹在玻璃之间的透明防火胶液层组成；当遇到火灾时，防火胶液层会迅速发泡膨胀，形成绝热的耐火隔热泡沫层，吸收火灾产生的热量，同时防火胶液层还可以粘结破碎的玻璃片，以保持玻璃整体的完整性。

目前，常用的复合防火玻璃专用防火胶液为水和水玻璃的混合物，采用该防火胶液所制备的防火胶液层存在大量微泡，主要原因是：水和水玻璃混合后形成的防火胶液粘度大，在灌注防火层过程中容易形成大量的微

泡，且上述微泡难于使用消泡剂消除。然而微泡的产生不仅会影响复合防火玻璃的透光率和美观性，而且会降低防火胶液层的硬度和耐火隔热性，严重影响防火玻璃的使用效果和使用寿命。

为此，中国专利文献 CN105131761A 公开了一种复合防火玻璃的防火液，其制备方法为，将多元醇、功能单体、耐热稳定剂、固化剂、成碳剂及去离子水进行混合，经搅拌制得第一混合乳液；将第一混合乳液与亲水性纳米二氧化硅颗粒进行混合，经搅拌制得纳米二氧化硅颗粒分散乳液；将苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸丁酯进行混合，经搅拌制得第二混合单体乳液；将第二混合单体乳液、乳化剂、交联剂及去离子水加入到纳米二氧化硅颗粒分散乳液中，并加热至 60°C-65°C，再向纳米二氧化硅颗粒分散乳液中加入氧化还原型引发剂，使纳米二氧化硅颗粒外部包裹一层内壳层，得到低皂种子乳液；将丙烯酸、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸丁酯进行混合，经搅拌制得第三混合单体乳液；将第三混合单体乳液、乳化剂、去离子水、氧化还原型引发剂及交联剂加入到低皂种子乳液中，在 60°C-65°C 反应 3-5 小时，使内壳层的外部包裹外壳层，从而形成两层核壳结构，得到低皂核壳乳液；将低皂核壳乳液和氢氧化钾水溶液进行混合，再加入成碳助剂、离子固定剂、消泡剂、流平剂及固化剂，经搅拌，静置，再过滤，所得滤液为复合防火玻璃的防火液。

上述技术通过使用第一混合乳液、第二混合乳液对二氧化硅颗粒进行一级成壳修饰，并进一步利用第三混合乳液进行二级成壳修饰，当其与氢氧化钾生成防火胶液的过程中，减少了硅羟基的形成，进而降低了防火胶液的部分粘度，从而减少了防火胶液在灌注防火层过程中形成的微泡的量，

提高了防火胶液的透光率和防火隔热性能，同时也增加了防火胶液层的硬度。

超薄型复合防火玻璃是指防火层厚度小于 1mm 的复合防火玻璃，因为工业中，需要采用高度差将防火胶液灌注到两块玻璃之间的空腔中，所以防火胶液层厚度越小，就要求防火胶液粘度越小，但是，上述防火胶液中的两层核壳结构的粒子，从结构上属于正向核壳结构粒子，这种结构不具有触变性，使得防火胶液体系粘度任然较大，无法满足超薄型复合防火玻璃的要求，其仅能制备防火层厚度在 1mm 以上的复合防火玻璃。

发明内容

因此，本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术中的防火胶液粘度过大，无法制备防火层小于 1mm 的超薄复合防火玻璃的问题，从而提供了一种防火胶液基质及其制备方法和防火胶液及其制备方法。

一种防火胶液基质，含二氧化硅，还包含有润滑质，所述润滑质为芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类的共聚物。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述芳香族烯烃为苯乙烯；所述丙烯酸脂类为丙烯酸丁酯。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述润滑质为颗粒。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述防火胶液基质以二氧化硅为核心，成型有包覆于所述二氧化硅外的内壳层，以及包覆在所述内壳层外的外壳层，所述润滑质至少存在于内壳层和二氧化硅之间。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述润滑质还存在于所述内壳层。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述内壳层是由丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺中的一种或几种引发形成的聚合物；

所述外壳层是由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯引发形成的聚合物。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述二氧化硅为纳米级别，其粒径为 60-150nm，比表面积为 60-120m²/g。

优选的是，所述的防火胶液基质中，所述的防火胶液基质为球形。

一种制备防火胶液基质的方法，其包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体和水混合，制得内壳层材料混合液，其中，所述聚合单体为丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺中的一种或几种；

(2) 在惰性气体保护下，向内壳层材料混合液中加入纳米二氧化硅颗粒和氧化还原引发剂，所述聚合单体在所述氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液；

(3) 向所述无皂种子乳液中加入润滑单体、水和氧化还原引发剂，所述润滑单体，在所述氧化还原引发剂的作用下聚合形成润滑质，得到无皂单壳乳液，其中，所述润滑单体为芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类；

(4) 向所述无皂单壳乳液中加入交联单体、水、交联剂混合，再加入氧化还原引发剂，所述交联单体在所述交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在所述内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质；其中所述交联单体为丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯。

优选的是，所述的防火胶液基质制备方法中，所述氧化还原引发剂为摩尔比 1:1 的过硫酸铵与亚硫酸氢钠的混合物；所述交联剂为 1,2-二乙烯基苯。

优选的是，所述的防火胶液基质制备方法中，所述步骤（3）中，所述芳香族烯烃为苯乙烯；所述丙烯酸脂类为丙烯酸丁酯。

优选的是，所述的防火胶液基质制备方法中，

所述步骤（1）中，所述内壳层材料混合液中甘油、聚合单体和水的质量比为 15-20: 2-25: 35-50；

所述步骤（2）中，内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒、氧化还原引发剂的质量比 30-50:20-60:0.01-0.04；

所述步骤（3）中，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂与水的质量比 50-100:1-5:0.01-0.05:1-10；

所述步骤（4）中，无皂单壳乳液、交联单体、交联剂、氧化还原引发剂与水的质量比为 60-110: 1-10: 0.01-0.05: 0.0125-0.05: 1-10。

优选的是，所述的防火胶液基质制备方法中，

所述聚合单体为丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺，其质量比为 2-10:0.01-10:0.01-5；

所述润滑单体为苯乙烯和丙烯酸丁酯，所述苯乙烯和丙烯酸丁酯的质量比为 30-45:30-40；

所述交联单体为丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯，其质量比为 15-20:50-70:10-15。

优选的是，所述的防火胶液基质制备方法中，所述步骤（1）中还包括加入成炭剂、多元醇、热稳定剂、固化剂和氢氧化钾的步骤。

优选的是，所述的防火胶液基质制备方法中，所述内壳层材料混合液中甘油、聚合单体、成炭剂、多元醇、热稳定剂、固化剂、氢氧化钾和水

的质量比为 15-20: 2-25: 0.01-3: 0.02-4: 0.01-0.6: 0.01-0.1: 0.01-0.2: 35-50;

其中, 所述成炭剂为蔗糖、果糖、葡萄糖和砂糖中的一种或几种;

所述热稳定剂为硼砂和/或硼酸;

所述固化剂为氟硅酸钠、氟硅酸钾和氟化铝中的一种或几种;

所述多元醇为木糖醇和/或季戊四醇。

优选的是, 所述的防火胶液基质制备方法中,

所述步骤(4)中, 还包括将所述交联单体提前混合的步骤;

所述步骤(4)中, 还包括将所述无皂核壳乳液与交联单体、水和交联剂混合后, 进行溶胀的步骤。

一种防火胶液, 包括本发明所述的防火胶液基质。

优选的是, 所述的防火胶液中, 还包括氢氧化钾。

优选的是, 所述的防火胶液中, 防火胶液基质与氢氧化钾的质量比为 70-75: 2-15。

优选的是, 所述的防火胶液中, 所述防火胶液还包括成炭助剂、离子固定剂、消泡剂和固化剂。

优选的是, 所述的防火胶液中, 防火胶液基质、氢氧化钾、成炭助剂、离子固定剂、消泡剂和固化剂的质量比为 70-75: 2-15: 0.01-0.2: 0.01-0.1: 0.01-0.05: 0.01-0.2。

一种制备防火胶液的方法, 其包括上述制备防火胶液基质的步骤, 还包括如下步骤:

将所述防火胶液基质与氢氧化钾混合, 得到所述防火胶液。

优选的是, 所述的防火胶液的制备方法中, 还包括加入成炭助剂、离

子固定剂、消泡剂和固化剂的步骤；

其中，所述成炭助剂为磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸二氢钠及磷酸氢钠中一种或几种；

所述离子固定剂为氧化锌、氧化铝及淀粉中的一种或几种；

所述消泡剂为聚醚改性有机硅或聚氨酯类助剂；

所述固化剂为氟硅酸钠、氟硅酸钾和氟化铝中的一种或几种。

优选的是，所述的防火胶液的制备方法中，还包括在真空度为10-40mbar下搅拌消泡的步骤。

本发明技术方案，具有如下优点：

1.本发明所述的防火胶液基质，重点在采用由芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类的共聚物形成的润滑质对纳米二氧化硅颗粒的修饰，由于润滑质具有较高的弹性，当其与氢氧化钾混合形成防火胶液，增加了防火胶液的触变性，进而大大的降低了防火胶液的粘度。

2.本发明所述的防火胶液基质，其以二氧化硅为核，在其外部修饰两层壳层，在此基础上，在二氧化硅和内壳层之间设置了由芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类的共聚物形成的润滑质，该润滑质具有较高的弹性，增加了二氧化硅颗粒与内壳层的相对形变，进而增大了整个防火胶液基质的触变性，所以其与氢氧化钾或氢氧化钠形成的防火胶液触变性非常好，使得防火胶液的粘度非常低。

3. 本发明所述的一种防火胶液基质的制备方法，在纳米二氧化硅形成内壳层后，添加了润滑单体，利用润滑单体的双亲性，使其在进入纳米二氧化硅与内壳层之间形成液滴状的形态，进而在后续的聚合时，形成颗

粒状的润滑质，避免了润滑质成片的包裹在纳米二氧化硅外部，保证了形成的防火胶液基质具有高触变性。

4. 本发明所述的一种防火胶液，重点在使用本发明所述防火胶液基质与氢氧化钾混合，生成低粘度的防火胶液，上述方法制备出的防火胶液的粘度仅为 50-1000cp，可以用于制备防火层厚度为小于 1mm 的复合防火玻璃，且由上述防火胶液制备的防火层具有防火隔热性能好、硬度大、透过率高和耐紫外性能好的优点。

附图说明

为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例 4 和 8 中制备的防火胶液基质的结构示意图；

图 2 是本发明实施例 4 和 8 中制备的防火胶液的电镜图。

具体实施方式

下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。此外，下面所描述的本发明不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

配制氧化还原型引发剂：将过硫酸铵与亚硫酸氢钠以摩尔比 1:1 混

合，搅拌均匀，得到氧化还原型引发剂。

实施例 1

本实施例提供了一种防火胶液基质的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体和去离子水的按质量比为 15: 2: 50 混合，搅拌均匀，制备得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 2:0.01:0.01 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 60℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 30:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 30:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 50:1:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交

联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 60:1:0.01:0.05:10。

实施例 2

本实施例提供了一种防火胶液基质的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体和去离子水的按质量比为 20: 25: 35 混合，搅拌均匀，制备得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 10:10:5 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺；

(2) 将粒径为 100nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 50:20:0.04；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 60℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 45:40 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100: 1:0.05:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用

用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 20:70:15 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 110: 10:0.01:0.0125:10。

实施例 3

本实施例提供了一种防火胶液基质的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 25: 2: 2: 0.3: 0.05: 0.1: 40 混合，搅拌均匀，制备得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 10:0.01:5 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺，多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 50:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 30:40

混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 50:1:0.05:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 20:70:15 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 110: 1:0.01:0.0125:1。

实施例 4

本实施例提供了一种防火胶液基质的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体和去离子水的按质量比为 15: 6: 30 混合，搅拌均匀，制备得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 1:1:1 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 40:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿

过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，即含有防火胶液基质的乳液，其中所述防火胶液基质的结构如图 1 和 2 所示，图 1 中为防火胶液基质的结构示意图，图 2 为防火胶液基质的电镜图，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 107:10:0.01:0.0125:10。

实施例 5

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、果糖、木糖醇、硼砂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 2: 0.01: 0.02: 0.01: 0.1: 0.2: 50 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 2:0.01:0.01 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺；

(2) 将粒径为 150nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 60℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的

作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 30:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 30:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 50:1:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 60:1:0.01:0.05:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、氧化锌、聚氨类助剂和氟硅酸钾，在真空度为 25mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、氧化锌、聚氨类助剂和氟硅酸钾的质量比为 70:2:0.2:0.1:0.05:0.01。

实施例 6

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、果糖、木糖醇、硼酸、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 20: 25: 3: 4: 0.6: 0.01: 0.01: 35 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 10:10:5 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺；

(2) 将粒径为 80nm 的二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 50:20:0.04；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 60℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 45:40 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100: 1:0.05:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 20:70:15 混合形成，

无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 110: 10:0.01:0.0125:10;

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合, 搅拌 20min, 再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠, 在真空度为 10mbar 下搅拌 30min, 消除液体中气泡, 保持该真空度冷却至室温后, 再缓慢升压恢复到常压, 静置消泡后, 用 100 目筛网过滤后得到防火胶液, 本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 7

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法, 包括如下步骤:

将实施例 3 制备的防火胶液基质与氢氧化钾混合, 搅拌 20min, 再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠, 在真空度为 40mbar 下搅拌 30min, 消除液体中气泡, 保持该真空度冷却至室温后, 再缓慢升压恢复到常压, 静置消泡后, 用 100 目筛网过滤后得到防火胶液, 本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 75:10:0.01:0.035:0.01:0.15。

实施例 8

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合, 搅拌均匀, 得到内壳层材料混合液, 本步骤中聚合单体包括质量比为 1:1:1 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺, 多元醇包括质量比为 1:1 的

木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 40:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，即含有防火胶液基质的乳液，其中所述防火胶液基质的结构如图 1 和 2 所示，图 1 中为防火胶液基质颗粒的结构示意图，图 2 为防火胶液基质的电镜图，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 107:10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 9

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 2:10: 0.1 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺，多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 40:50:0.03；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无

皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 30:40 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 80:5:0.03:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 20:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 107: 10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 72:6:0.1:0.1:0.03:0.08。

实施例 10

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 2:10:5 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺，多元醇包括质量比为 1:1

的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 60℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 50:50:0.02；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 30:40 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 60:4:0.04:2；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 60℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 20:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 70:5:0.03:0.03:5；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅

拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 73:9:0.05:0.05:0.02:0.15。

实施例 11

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、丙烯酸、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 40:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 70:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 80:10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 12

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、甲基丙烯酸、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的

作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 35:45:0.04；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 75:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100:10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 13

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚丙烯酰胺、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 45:25:0.02；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 90:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交

联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100: 10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 14

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，得到内壳层材料混合液，本步骤中聚合单体包括质量比为 1:1 的丙烯酸和甲基丙烯酸，多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，升温至 65℃，在转速 250rpm 下，充氮气保护后，加入氧化还原引发剂，聚合 30min，使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应，在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 40:60:0.01；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，润滑单体渗透并穿过内壳层，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质，分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 95:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 110:10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02

实施例 15

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢

氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合, 搅拌均匀, 得到内壳层材料混合液, 本步骤中聚合单体包括质量比为 1:1 的丙烯酸和聚丙烯酰胺, 多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇, 热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸;

(2) 将粒径为 60nm 的纳米二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合, 超声分散后, 静置 24h, 升温至 65°C, 在转速 250rpm 下, 充氮气保护后, 加入氧化还原引发剂, 聚合 30min, 使聚合单体在氧化还原引发剂的作用下发生聚合反应, 在纳米二氧化硅颗粒外部聚合形成内壳层, 得到无皂种子乳液, 本步骤中内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒与氧化还原引发剂的质量比为 50:60:0.01;

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合, 升温至 65°C, 通入氮气, 在转速 250rpm 下, 加入氧化还原引发剂, 润滑单体渗透并穿过内壳层, 在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min 形成润滑质, 分布在纳米二氧化硅颗粒与内壳层之间, 得到无皂单壳乳液, 本步骤中润滑单体由苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成, 无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100:2:0.02:3;

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合, 搅拌 5h, 静置溶胀 24h 以上, 升温至 65°C, 在氮气保护下, 加入氧化还原引发剂, 再继续保温熟化 2h, 交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联, 在内壳层的外部形成外壳层, 得到防火胶液基质, 本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成, 无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水

的质量比为 95:8:0.04:0.04:4;

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合, 搅拌 20min, 再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠, 在真空度为 20mbar 下搅拌 30min, 消除液体中气泡, 保持该真空度冷却至室温后, 再缓慢升压恢复到常压, 静置消泡后, 用 100 目筛网过滤后得到防火胶液, 本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 75:15:0.15:0.1:0.04:0.2。

实施例 16

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法, 包括如下步骤:

将实施例 1 制备的防火胶液基质与氢氧化钾混合, 搅拌 20min, 再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠, 在真空度为 20mbar 下搅拌 30min, 消除液体中气泡, 保持该真空度冷却至室温后, 再缓慢升压恢复到常压, 静置消泡后, 用 100 目筛网过滤后得到防火胶液, 本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 17

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法, 包括如下步骤:

将实施例 2 制备的防火胶液基质与氢氧化钾混合, 搅拌 20min, 再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠, 在真空度为 20mbar 下搅拌 30min, 消除液体中气泡, 保持该真空度冷却至室温后, 再缓慢升压恢复到常压, 静置消泡后, 用 100 目筛网过滤后得到防火胶液, 本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性

有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

实施例 18

本实施例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

将实施例 4 制备的防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

对比例

本对比例提供了一种防火胶液的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体、蔗糖、多元醇、热稳定剂、氟硅酸钠、氢氧化钾和去离子水的按质量比为 15: 6: 1: 2: 0.6: 0.05: 0.15: 30 混合，搅拌均匀，本步骤中聚合单体包括质量比为 1:1:1 的丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺，多元醇包括质量比为 1:1 的木糖醇和季戊四醇，热稳定剂包括质量比为 1:1 的硼砂和硼酸；

(2) 将粒径为 60nm 的二氧化硅颗粒与内壳层材料混合液混合，超声分散后，静置 24h，得到无皂种子乳液，本步骤中内壳层材料混合液和纳米二氧化硅颗粒质量比为 40:60；

(3) 将无皂种子乳液、去离子水和润滑单体混合，升温至 65℃，通入氮气，在转速 250rpm 下，加入氧化还原引发剂，在氧化还原引发剂的作用下聚合 30min，得到无皂单壳乳液，本步骤中润滑单体由苯乙烯

和丙烯酸丁酯按质量比为 35:30 混合而成，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 100:2:0.01:5；

(4) 将无皂单壳乳液、去离子水、交联单体和 1,2-二乙烯基苯混合，搅拌 5h，静置溶胀 24h 以上，升温至 65℃，在氮气保护下，加入氧化还原引发剂，再继续保温熟化 2h，交联单体在交联剂和氧化还原引发剂的作用下交联，在内壳层的外部形成外壳层，得到防火胶液基质，本步骤中交联单体由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯按质量比为 15:50:10 混合形成，无皂单壳乳液、交联单体、1,2-二乙烯基苯、氧化还原引发剂和去离子水的质量比为 107:10:0.01:0.0125:10；

(5) 将防火胶液基质与氢氧化钾混合，搅拌 20min，再依次加入磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠，在真空度为 20mbar 下搅拌 30min，消除液体中气泡，保持该真空度冷却至室温后，再缓慢升压恢复到常压，静置消泡后，用 100 目筛网过滤后得到防火胶液，本步骤中防火胶液基质、氢氧化钾、磷酸二氢钾、淀粉、聚醚改性有机硅和氟硅酸钠的质量比为 70:10:0.1:0.05:0.02:0.02。

效果例

1.粘度检测

采用粘度计对由实施例 5-18 制备的防火胶液和由对比例制备的防火胶液的粘度进行检测，粘度检测结果见表 1。

表 1

	粘度 (cp)
实施例 5	364.2
实施例 6	394.6
实施例 7	333.2
实施例 8	243.4
实施例 9	287.9
实施例 10	299.7
实施例 11	457.8
实施例 12	490.1
实施例 13	520.9
实施例 14	545.3
实施例 15	470.8
实施例 16	374.2
实施例 17	384.6
实施例 18	265.4
对比例	2400.5

从表 1 中可以看出,由实施例 5-18 制备的防火胶液的粘度值明显低于由对比例制备的防火胶液的粘度值。

2.防火性能、耐紫外线辐照时间和透过率检测

测试玻璃的制备

a、选取 5 片厚度为 4mm 的面型为曲面异形结构的玻璃,且每层玻璃的曲面面型一致;

b、在对上述任意一片玻璃的凸起面涂布厚度为 0.1mm 的单层二氧化硅 (SiO₂) 减反层;

c、利用宽度小于 5mm、厚度为 0.75mm 的耐候性围边密封条将上述

5 块玻璃逐一层合，形成四个 0.75mm 厚的封闭空腔体、每层腔体上方仅留一个宽度 10mm 左右的灌注口，且带有减反层的玻璃放置在最外层；

d、将由实施例 5 制备得到的防火胶液分别逐层灌注到每个空腔中，静置、消泡、封口；

e、向上述灌注好的玻璃放入蒸压釜中加压到 0.5 Mpa，同时同步升温至 80℃左右蒸压 120min，冷却至室温后取出，得到具有 5 层玻璃 4 层防火层的复合防火玻璃，该复合防火玻璃编号为 1，其中每层防火层厚度为 0.75mm；

f、按照上述方法制备防火层分别为由实施例 5-18 制备的防火胶液浇灌而成的复合防火玻璃，制备的复合防火玻璃的相应编号为 2-14。

检测编号为 1-14 的复合防火玻璃的防火性、耐紫外线时间和透过率，检测结果见表 2。

根据中国国家标准《GB/T12513-2006》对测编号为 1-14 的复合防火玻璃进行耐火性能试验，测试结果见表 2；根据中国国家标准《GB 15763.1-2009 建筑用安全玻璃 第 1 部分：防火玻璃》对测编号为 1-14 的复合防火玻璃的耐紫外线辐照时间进行检测，检测结果见表 2；根据中国国家标准《GB 15763.1-2009 建筑用安全玻璃 第 1 部分：防火玻璃》对测编号为 1-14 的复合防火玻璃的透过率进行检测，检测结果见表 2；测编号为 1-14 的复合防火玻璃的表观质量通过肉眼观测形式获得，结果见表 2；

表 2

	透过率	耐紫外线辐射时间/h	防火时间/h	表观质量

1	80%	1500	70	无微泡, 减反层无腐蚀
2	83%	1700	70	无微泡, 减反层无腐蚀
3	85%	1650	70	无微泡, 减反层无腐蚀
4	87%	2000	75	无微泡, 减反层无腐蚀
5	84%	1800	70	无微泡, 减反层无腐蚀
6	83%	1900	70	无微泡, 减反层无腐蚀
7	83%	1550	65	无微泡, 减反层无腐蚀
8	82%	1850	65	无微泡, 减反层无腐蚀
9	81%	1750	60	无微泡, 减反层无腐蚀
10	80%	1750	60	无微泡, 减反层无腐蚀
11	80%	1850	65	无微泡, 减反层无腐蚀
12	81%	1550	70	无微泡, 减反层无腐蚀
13	81%	1700	70	无微泡, 减反层无腐蚀
14	85%	1950	70	无微泡, 减反层无腐蚀

从表 2 中可以看出, 编号为 1-14 的复合防火玻璃的防火时间均长于 60h, 透过率均达到了 80% 以上。

编号为 1-14 的复合防火玻璃的耐紫外线时间均比国家标准《GB 15763.1-2009 建筑用安全玻璃 第 1 部分: 防火玻璃》规定的耐紫外线时间 100h 长。

举例, 而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种防火胶液基质，含二氧化硅，其特征在于，还包含有润滑质，所述润滑质为芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类的共聚物。
2. 根据权利要求 1 所述的防火胶液基质，其特征在于，
所述芳香族烯烃为苯乙烯；
所述丙烯酸脂类为丙烯酸丁酯。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的防火胶液基质，其特征在于，所述润滑质为颗粒。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的防火胶液基质，其特征在于，所述防火胶液基质以二氧化硅为核心，成型有包覆于所述二氧化硅外的内壳层，以及包覆在所述内壳层外的外壳层，所述润滑质至少存在于内壳层和二氧化硅之间。
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的防火胶液基质，其特征在于，所述润滑质还存在于所述内壳层。
6. 如权利要求 3-5 任一项所述的防火胶液基质，其特征在于，
所述内壳层是由丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺中的一种或几种引发形成的聚合物；
所述外壳层是由丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯引发形成的聚合物。
7. 如权利要求 1-6 任一项所述的防火胶液基质，其特征在于，所述二氧化硅为纳米级别，其粒径为 60-150nm，比表面积为 60-120m²/g。
8. 如权利要求 1-7 任一项所述的防火胶液基质，其特征在于，所述的防火胶液基质为球形。

9. 一种制备权利要求 1-8 任一项所述的防火胶液基质的方法，其包括如下步骤：

(1) 将甘油、聚合单体和水混合，制得内壳层材料混合液，其中，所述聚合单体为丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺中的一种或几种；

(2) 在惰性气体保护下，向内壳层材料混合液中加入纳米二氧化硅颗粒和氧化还原引发剂，得到无皂种子乳液；

(3) 向所述无皂种子乳液中加入润滑单体、水和氧化还原引发剂，得到无皂单壳乳液，其中所述润滑单体为芳香族烯烃和/或丙烯酸脂类；

(4) 向所述无皂单壳乳液中加入交联单体、水、交联剂混合，再加入氧化还原引发剂，得到防火胶液基质，其中所述交联单体为丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯。

10. 根据权利要求 9 所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，所述氧化还原引发剂为摩尔比 1:1 的过硫酸铵与亚硫酸氢钠的混合物；

所述交联剂为 1,2-二乙烯基苯。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，所述步骤 (3) 中，所述芳香族烯烃为苯乙烯；所述丙烯酸脂类为丙烯酸丁酯。

12. 根据权利要求 9-11 任一项所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，

所述步骤 (1) 中，所述内壳层材料混合液中甘油、聚合单体和水的质量比为 15-20：2-25：35-50；

所述步骤（2）中，内壳层材料混合液、纳米二氧化硅颗粒、氧化还原引发剂的质量比 30-50:20-60:0.01-0.04；

所述步骤（3）中，无皂种子乳液、润滑单体、氧化还原引发剂与水的质量比 50-100:1-5:0.01-0.05:1-10；

所述步骤（4）中，无皂单壳乳液、交联单体、交联剂、氧化还原引发剂与水的质量比为 60-110： 1-10： 0.01-0.05： 0.0125-0.05： 1-10。

13. 根据权利要求 9-12 任一项所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，

所述聚合单体为丙烯酸、甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺，其质量比为 2-10:0.01-10:0.01-5；

所述润滑单体为苯乙烯和丙烯酸丁酯，所述苯乙烯和丙烯酸丁酯的质量比为 30-45:30-40；

所述交联单体为丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯，其质量比为 15-20:50-70:10-15。

14. 根据权利要求 9-13 任一项所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中还包括加入成炭剂、多元醇、热稳定剂、固化剂和氢氧化钾的步骤。

15. 根据权利要求 14 所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，

所述内壳层材料混合液中甘油、聚合单体、成炭剂、多元醇、热稳定剂、固化剂、氢氧化钾和水的质量比为 15-20： 2-25： 0.01-3： 0.02-4： 0.01-0.6： 0.01-0.1： 0.01-0.2： 35-50；

其中，所述成炭剂为蔗糖、果糖、葡萄糖和砂糖中的一种或几种；

所述热稳定剂为硼砂和/或硼酸；

所述固化剂为氟硅酸钠、氟硅酸钾和氟化铝中的一种或几种；

所述多元醇为木糖醇和/或季戊四醇。

16. 根据权利要求 9-15 任一项所述的防火胶液基质制备方法，其特征在于，

所述步骤（4）中，还包括将所述交联单体提前混合的步骤；

所述步骤（4）中，还包括将所述无皂核壳乳液与交联单体、水和交联剂混合后，进行溶胀的步骤。

17. 一种防火胶液，其特征在于，包括权利要求 1-8 任一所述的防火胶液基质。

18. 根据权利要求 17 所述的防火胶液，其特征在于，还包括氢氧化钾。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的防火胶液，其特征在于，防火胶液基质与氢氧化钾的质量比为 70-75：2-15。

20. 根据权利要求 17-19 任一项所述的防火胶液，其特征在于，所述防火胶液还包括成炭助剂、离子固定剂、消泡剂和固化剂。

21. 根据权利要求 17-20 所述的防火胶液，其特征在于，

防火胶液基质、氢氧化钾、成炭助剂、离子固定剂、消泡剂和固化剂的质量比为 70-75：2-15：0.01-0.2：0.01-0.1：0.01-0.05：0.01-0.2。

22. 一种制备权利要求 17-21 任一项所述的防火胶液的方法，其包括权利要求 9-16 任一项所述的步骤，还包括如下步骤：

将所述防火胶液基质与氢氧化钾混合，得到所述防火胶液。

23. 根据权利要求 22 所述的防火胶液的制备方法，其特征在于，

还包括加入成炭助剂、离子固定剂、消泡剂和固化剂的步骤；

其中，所述成炭助剂为磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸二氢钠及磷酸氢钠中一种或几种；

所述离子固定剂为氧化锌、氧化铝及淀粉中的一种或几种；

所述消泡剂为聚醚改性有机硅或聚氨酯类助剂；

所述固化剂为氟硅酸钠、氟硅酸钾和氟化铝中的一种或几种。

24. 根据权利要求 21-23 任一项所述的防火胶液的制备方法，其特征在于，

还包括在真空度为 10-40mbar 下搅拌消泡的步骤。

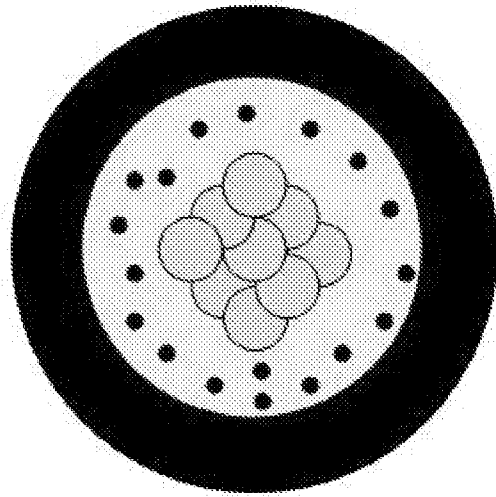


图 1

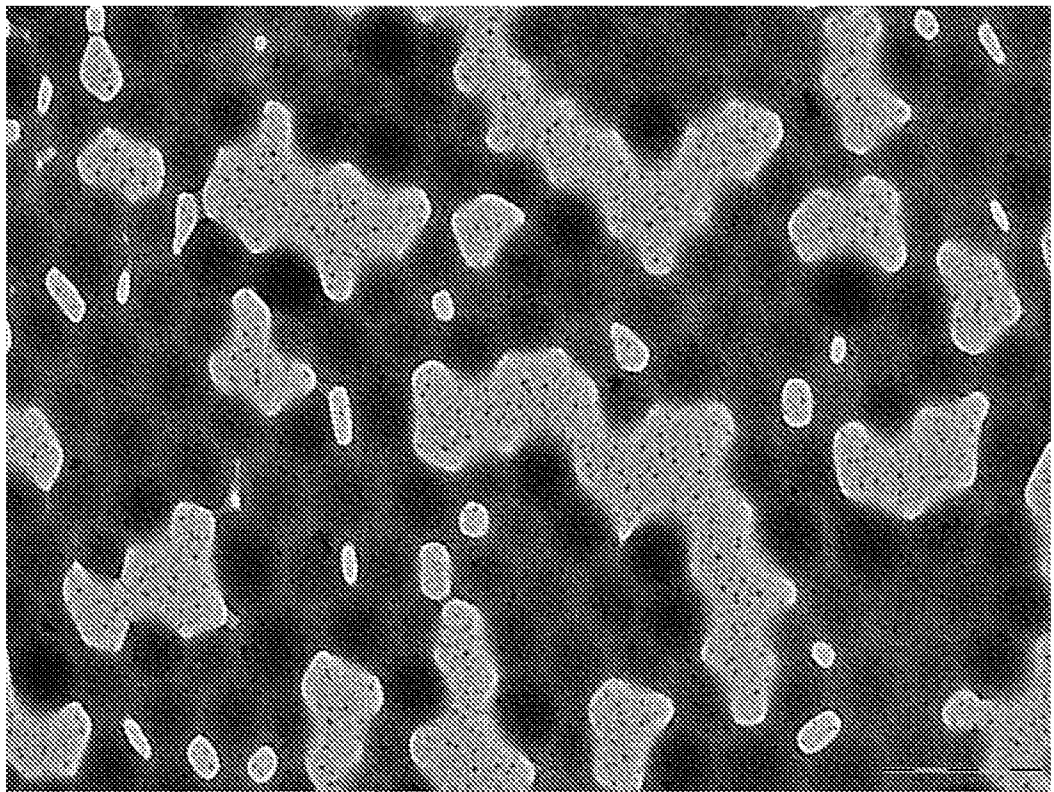


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/075918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/03 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; CNABS; DWPI; SIPOABS: 防火, 耐火, 防火液, 防火胶, 二氧化硅, 丙烯酸丁酯, 苯乙烯, fire prevention, fire resistance, fire protection, fire?proof+, SiO2, silica, silicon dioxide, styrene, butyl acrylate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105131761 A (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY), 09 December 2015 (09.12.2015), description, paragraphs [0004]-[0019]	1-8, 17-21
Y	许乾慰等, “基料树脂对钢结构防火涂料防火性能的影响”, 涂料工业, 40(7), 31 July 2010 (31.07.2010), ISSN: 0253-4312, pages 53-57, (XU, Qianwei et al., “Effect of Styrene-Acrylate Binder on Fireproof Property of Fireproof Coatings for Steel Structures”, Paint & Coatings Industry)	1-8, 17-21
Y	CN 105131873 A (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY), 09 December 2015 (09.12.2015), description, paragraphs [0007]-[0023]	1-8, 17-21
Y	CN 105131872 A (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY), 09 December 2015 (09.12.2015), description, paragraphs [0007]-[0023]	1-8, 17-21
Y	CN 105131868 A (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY), 09 December 2015 (09.12.2015), description, paragraphs [0009]-[0025]	1-8, 17-21
A	CN 105085790 A (HUNAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY et al.), 25 November 2015 (25.11.2015), entire document	1-24
A	CN 104099028 A (SICHUAN FIRE RESEARCH INSTITUTE OF MINISTRY OF PUBLIC SECURITY), 15 October 2014 (15.10.2014), entire document	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
19 October 2017

Date of mailing of the international search report
29 November 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

LIU, Jinna
Telephone No. (86-10) 62085366

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/075918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 495448 A (ASAHI DOW LTD.), 18 January 1974 (18.01.1974), entire document	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/075918

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105131761 A	09 December 2015	None	
CN 105131873 A	09 December 2015	None	
CN 105131872 A	09 December 2015	None	
CN 105131868 A	09 December 2015	CN 105131868 B	30 November 2016
CN 105085790 A	25 November 2015	CN 105085790 B	01 August 2017
CN 104099028 A	15 October 2014	CN 104099028 B	25 May 2016
JP 495448 A	18 January 1974	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/075918

<p>A. 主题的分类 C08K 5/03(2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08K</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI;CNABS;DWPI;SIPOABS: 防火, 耐火, 防火液, 防火胶, 二氧化硅, 丙烯酸丁酯, 苯乙烯, fire prevention, fire resistance, fire protection, fire?proof+, SiO2, silica, silicon dioxide, styrene, butyl acrylate</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105131761 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0004]-[0019]段</td> <td>1-8、17-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>许乾慰等. “基料树脂对钢结构防火涂料防火性能的影响” 涂料工业, 第40卷, 第7期, 2010年 7月 31日 (2010 - 07 - 31), ISSN: 0253-4312, 第53-57页</td> <td>1-8、17-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105131873 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0007]-[0023]段</td> <td>1-8、17-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105131872 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0007]-[0023]段</td> <td>1-8、17-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105131868 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0009]-[0025]段</td> <td>1-8、17-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105085790 A (湖南工学院等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104099028 A (公安部四川消防研究所) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 全文</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 105131761 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0004]-[0019]段	1-8、17-21	Y	许乾慰等. “基料树脂对钢结构防火涂料防火性能的影响” 涂料工业, 第40卷, 第7期, 2010年 7月 31日 (2010 - 07 - 31), ISSN: 0253-4312, 第53-57页	1-8、17-21	Y	CN 105131873 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0007]-[0023]段	1-8、17-21	Y	CN 105131872 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0007]-[0023]段	1-8、17-21	Y	CN 105131868 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0009]-[0025]段	1-8、17-21	A	CN 105085790 A (湖南工学院等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-24	A	CN 104099028 A (公安部四川消防研究所) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 全文	1-24
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 105131761 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0004]-[0019]段	1-8、17-21																								
Y	许乾慰等. “基料树脂对钢结构防火涂料防火性能的影响” 涂料工业, 第40卷, 第7期, 2010年 7月 31日 (2010 - 07 - 31), ISSN: 0253-4312, 第53-57页	1-8、17-21																								
Y	CN 105131873 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0007]-[0023]段	1-8、17-21																								
Y	CN 105131872 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0007]-[0023]段	1-8、17-21																								
Y	CN 105131868 A (中国建筑材料科学研究总院) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0009]-[0025]段	1-8、17-21																								
A	CN 105085790 A (湖南工学院等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-24																								
A	CN 104099028 A (公安部四川消防研究所) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 全文	1-24																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																										
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																									
2017年 10月 19日	2017年 11月 29日																									
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																									
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	刘巾娜																									
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62085366																									

C. 相关文件		
类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 495448 A (ASAHI DOW LTD) 1974年 1月 18日 (1974 - 01 - 18) 全文	1-24

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/075918

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105131761	A	2015年 12月 9日	无	
CN	105131873	A	2015年 12月 9日	无	
CN	105131872	A	2015年 12月 9日	无	
CN	105131868	A	2015年 12月 9日	CN	105131868 B 2016年 11月 30日
CN	105085790	A	2015年 11月 25日	CN	105085790 B 2017年 8月 1日
CN	104099028	A	2014年 10月 15日	CN	104099028 B 2016年 5月 25日
JP	495448	A	1974年 1月 18日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)