



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102655953 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201080057555. X

US 2006116482 A1, 2006. 06. 01,

(22) 申请日 2010. 12. 17

FR 2904431 A1, 2008. 02. 01,

US 6657001 B1, 2003. 12. 02,

(30) 优先权数据

61/287, 555 2009. 12. 17 US

审查员 姜玉梅

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/060915 2010. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/084661 EN 2011. 07. 14

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 景乃勇 贾斯汀·A·里德尔

陈雪花 埃里克·D·奥尔森

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

B08B 3/08(2006. 01)

C11D 1/12(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004044062 A1, 2004. 05. 27,

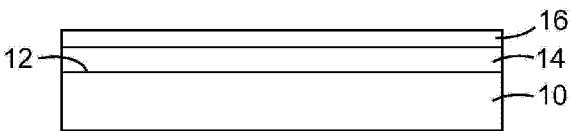
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

磺酸根官能涂层和方法

(57) 摘要

一种具有用磺酸根官能涂层涂覆的基底的经涂覆制品, 以及制备和使用方法。



1. 一种涂料组合物,其包含:
两性离子化合物,其包含 (i) 磺酸根官能团和 (ii) 烷氧基硅烷基团和 / 或硅烷醇官能团;
醇和 / 或水 ;以及
四烷氧基硅烷及其寡聚物、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、二氧化硅或它们的组合。
2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述两性离子化合物由下式 (II) 表示:
$$(R^1O)_p-Si(R^2)_q-W-N^+(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-SO_3^-$$

(II)
其中:
各个 R^1 独立地为氢、甲基或乙基;
各个 R^2 独立地为甲基或乙基;
各个 R^3 和 R^4 独立地为饱和或不饱和的、直链、支链或环状的有机基团,其可任选地由基团 W 的原子连接在一起形成环;
W 为有机连接基团;
p 和 m 为 1 至 3 的整数;
q 为 0 或 1 ;并且
 $p+q = 3$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述两性离子化合物为烷氧基硅烷化合物。
4. 一种处理基底表面的方法,所述方法包括:
将底漆涂料组合物施加至所述基底表面,以形成底漆涂层,该底漆涂层具有其上具有 -OH 基团的涂底漆表面;
使所述其上具有 -OH 基团的涂底漆表面与根据权利要求 1 所述的涂料组合物接触 ;以及
干燥所述涂料组合物以形成磺酸根官能涂层,所述磺酸根官能涂层包括至少单层的通过硅氧烷键与所述底漆涂层键合的两性离子化合物;
其中可用擦拭从所述干燥的磺酸根官能涂层组合物清除指纹。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中将底漆涂料组合物施加至所述基底表面包括:
使所述基底表面与含纳米粒子的涂料组合物接触,其中所述含纳米粒子的涂料组合物包含:
pH 小于 5 的水性分散体,其包含:
平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子,和
 $pK_a \leq 3.5$ 的酸 ;以及
干燥所述含纳米粒子的涂料组合物,从而在所述基底表面上提供二氧化硅纳米粒子底漆涂层。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述二氧化硅纳米粒子的平均粒径为 20 纳米或更小。
7. 一种处理包含金属或有机聚合物表面的基底以改善指纹清除性的方法,所述方法包括:

使所述金属或有机聚合物表面与根据权利要求 1 所述的涂料组合物接触 ; 以及干燥所述涂料组合物以形成磺酸根官能涂层, 所述磺酸根官能涂层包括至少单层的通过硅氧烷键与所述基底表面键合的所述两性离子化合物 ;

其中可用擦拭从所述干燥的磺酸根官能涂层清除指纹。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中可用水和 / 或水蒸汽以及擦拭从所述干燥的磺酸根官能涂层清除指纹。

9. 一种经涂覆制品, 其包括基底表面, 设置在所述基底表面上的底漆涂层以及通过硅氧烷键与所述底漆涂层键合的磺酸根官能涂层, 其中所述磺酸根官能涂层衍生自根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 并且所述底漆涂层在所述基底表面上提供 -OH 基团。

10. 一种经涂覆制品, 其包括基底表面, 设置在所述基底表面上的含纳米粒子的底漆以及通过硅氧烷键与所述含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能涂层, 其中所述含纳米粒子的底漆包括平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子的凝聚物, 所述凝聚物包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络, 并且所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合, 和其中所述磺酸根官能涂层衍生自根据权利要求 1 所述的涂料组合物。

磷酸根官能涂层和方法

背景技术

[0001] 具有能够容易地清除指纹的表面的制品对于多种应用而言是非常需要的,特别是计算机屏幕表面、手机表面等。目前用于此类产品的可用涂料组合物并未提供可容易地清除指纹的表面。

发明内容

[0002] 本发明涉及具有用磷酸根官能涂层涂覆的基底表面的经涂覆制品。优选地,该涂层包含至少单层的磷酸根官能化合物。本发明还提供了方法,包括制备经涂覆基底(即处理基底表面)的方法和从所述经涂覆基底清除指纹的方法。

[0003] 重要的是,对于本文所述的其上具有磷酸根官能涂层的基底,只需简单施加轻柔的擦拭就可以清除基本上所有的如指纹沉积的皮肤油;然而,对于优选的实施例,只需水(例如,环境温度下的自来水)和/或水蒸汽(例如,一个人呼出的水汽)以及擦拭(例如,最多用薄纸、纸巾、布轻抚若干次)就可以清除基本上所有的如指纹沉积的皮肤油。

[0004] 在一个实施例中,提供了处理基底表面的方法。所述方法包括:将底漆涂料组合物施加至基底表面,以形成其上具有-OH基团的涂底漆表面;使其上具有-OH基团的涂底漆表面与磷酸根官能涂料组合物接触,其中该磷酸根官能涂料组合物包括包含磷酸根官能团和烷氧基硅烷基团和/或硅烷醇官能团的两性离子化合物。所述方法还包括干燥磷酸根官能涂料组合物以形成磷酸根官能涂层,所述磷酸根官能涂层包括至少单层通过硅氧烷键键合至底漆涂层的磷酸根官能化合物;其中可用水和/或水蒸汽以及擦拭从干燥的磷酸根官能涂层清除指纹。

[0005] 在一个实施例中,提供了处理基底表面的方法。所述方法包括:将底漆涂料组合物施加至基底表面,以形成包含纳米粒子的涂底漆表面;使涂底漆表面与磷酸根官能涂料组合物接触,其中该磷酸根官能涂料组合物包括包含磷酸根官能团和烷氧基硅烷基团和/或硅烷醇官能团的非两性离子化合物。所述方法还包括干燥磷酸根官能涂料组合物以形成磷酸根官能涂层,所述磷酸根官能涂层包括至少单层通过硅氧烷键键合至底漆涂层的磷酸根官能化合物;其中可用水和/或水蒸汽以及擦拭从干燥的磷酸根官能涂层清除指纹。

[0006] 在某些实施例中,将底漆涂料组合物施加至基底表面包括使基底表面与含纳米粒子的涂料组合物接触。含纳米粒子的涂料组合物包含pH小于5的水性分散体,所述水性分散体包含平均粒径为40纳米或更小的二氧化硅纳米粒子和 $pK_a \leq 3.5$ 的酸。所述方法还包括干燥含纳米粒子的涂料组合物,从而在基底表面上提供二氧化硅纳米粒子底漆涂层。在某些实施例中,如果需要,所述含纳米粒子的涂料组合物还包含四烷氧硅烷。

[0007] 在另一个实施例中,本发明提供了处理包括金属或有机聚合物表面的基底以改善指纹清除性的方法。所述方法包括:使金属或有机聚合物表面与磷酸根官能涂料组合物接触,其中该磷酸根官能涂料组合物包括包含磷酸根官能团和烷氧基硅烷基团和/或硅烷醇官能团的两性离子化合物;以及干燥磷酸根官能涂料组合物以形成磷酸根官能涂层。所述磷酸根官能涂层包括至少单层通过硅氧烷键键合至基底表面的磷酸根官能化合物。

[0008] 在另一个实施例中,本发明提供了处理包括金属或有机聚合物表面的基底以改善指纹清除性的方法。所述方法包括:使金属或有机聚合物表面与磺酸根官能涂料组合物接触,其中该磺酸根官能涂料组合物包括包含磺酸根官能团和烷氧基硅烷基团和/或硅烷醇官能团的非两性离子化合物;以及干燥磺酸根官能涂料组合物以形成磺酸根官能涂层。所述磺酸根官能涂层包括至少单层通过硅氧烷键键合至基底表面的磺酸根官能化合物。

[0009] 有利地是,可用擦拭,并且优选地用水和/或水蒸汽以及擦拭从干燥的磺酸根官能涂层清除指纹。例如,当表面被水/呼出的水汽湿透时,可只通过轻柔的擦拭从磺酸根官能表面容易地清除指纹。

[0010] 本发明还提供了由本发明的方法制备的亲水性制品。

[0011] 具体地讲,在一个实施例中,提供了包括基底表面、设置在基底表面上的底漆涂层以及通过硅氧烷键与底漆涂层键合的磺酸根官能两性离子涂层的经涂覆制品。

[0012] 在另一个实施例中,提供了包括基底表面、设置在基底表面上的含纳米粒子的底漆以及通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能两性离子涂层的经涂覆制品。含纳米粒子的底漆包括平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子的凝聚物,所述凝聚物包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,并且二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0013] 在另一个实施例中,提供了包括基底表面、设置在基底表面上的含纳米粒子的底漆以及通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能涂层的经涂覆制品。含纳米粒子的底漆包括平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子的凝聚物和平均粒径大于 50 纳米的二氧化硅纳米粒子,所述凝聚物包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,并且二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0014] 在另一个实施例中,提供了包括基底表面、设置在基底表面上的含纳米粒子的底漆以及通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能非两性离子涂层的经涂覆制品。含纳米粒子的底漆包括平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子的凝聚物,所述凝聚物包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,并且二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0015] 在所述经涂覆制品的某些实施例中,基底表面包括金属表面、陶瓷表面、有机聚合物表面或它们的组合。在所述经涂覆制品的某些实施例中,基底表面包括金属表面、有机聚合物表面或它们的组合。

[0016] 在所述经涂覆制品的某些实施例中,磺酸根官能涂层包括至少单层的通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能化合物。

[0017] 在所述经涂覆制品的某些实施例中,含纳米粒子的底漆涂层为 100 埃(Å)至 10,000 Å 厚。在所述经涂覆制品的某些实施例中,磺酸根官能涂层为不大于 10 微米厚,并且通常不大于 1 微米厚。

[0018] 本发明还提供从表面清除指纹的方法。

[0019] 在从表面清除指纹的一个实施例中,所述方法包括:接纳经涂覆制品,所述经涂覆制品包括基底表面和通过硅氧烷键与基底表面键合的磺酸根官能两性离子涂层;和通过擦拭指纹从磺酸根官能表面清除指纹。

[0020] 在从表面清除指纹的一个实施例中,所述方法包括:接纳经涂覆制品,所述经涂覆

制品包括基底表面,该基底表面包含设置在基底表面上的底漆(优选含纳米粒子的底漆),和通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能两性离子涂层;和通过擦拭指纹从磺酸根官能表面清除指纹。

[0021] 出人意料的是,已发现当两性离子的正电荷来源于季铵部分时,磺酸根官能两性离子化合物相比类似的羧酸酯官能两性离子化合物提供容易得多的指纹清除。

[0022] 在从表面清除指纹的一个实施例中,所述方法包括:接纳经涂覆制品,所述经涂覆制品包括基底表面,该基底表面包含设置在基底表面上的含纳米粒子的底漆,和通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能非两性离子涂层;和通过擦拭指纹从磺酸根官能表面清除指纹。

[0023] 在一些实施例中,从磺酸根官能表面清除指纹的方法包括将水和/或水蒸汽施加至指纹并擦拭。

[0024] 在另一个实施例中,本发明提供涂料组合物,所述涂料组合物包含:含有磺酸根官能团和烷氧基硅烷基团和/或硅烷醇官能团的两性离子化合物;醇和/或水;以及四烷氧基硅烷、其寡聚物、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、二氧化硅或它们的组合。

[0025] 在另一个实施例中,本发明提供涂料组合物,所述涂料组合物包含:含有磺酸根官能团和烷氧基硅烷基团和/或硅烷醇官能团的非两性离子化合物;醇和/或水;以及四烷氧基硅烷、其寡聚物、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、二氧化硅或它们的组合。

[0026] 定义

[0027] 当术语“包含”及其变型型式出现在说明书和权利要求书中时,这些术语不具有限制性含义。

[0028] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下,可以提供某些有益效果的本发明实施例。然而,在相同的情况或其他情况下,其他实施例也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施例的表述并不暗示其他实施例是不可用的,且并非意图将其他实施例排除在本发明范围之外。

[0029] 本文所用的“一种(个)”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种或多种(一个或多个)”可互换使用。

[0030] 如本文所用,术语“或”一般以其包含“和/或”的意义使用,除非内容清楚地另外指明。术语“和/或”意指所列元素中的一个或全部,或所列元素中的任意两个或更多个的组合。

[0031] 如本文所用,所有数字假定用术语“约”修饰,并优选用术语“精确地”修饰。尽管阐述本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,仍尽可能精确地记录具体实例中所述的数值。但是,所有数值自然地含有某些不可避免地由存在于各自的试验测量中的标准偏差所导致的误差。

[0032] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内的所有数值(如1-5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0033] 术语“在范围中”或“在范围内”(以及类似的表述)包括所述范围的端值。

[0034] 本文所公开的可选元素的分组或实施例不应理解为限制。每个组成员可以单独引用和受权利要求书保护或与组中的其他成员或其中发现的其他元素以任何组合方式引用和受权利要求书保护。可以预料的是组中的一个或多个成员可因便利性和/或专利性原因

包含在组中或从组中删除。当任何此类添加或删除发生时,本文的说明书被视为包含修改的组,从而实现对所附权利要求书中使用的所有 Markush 形式的组的书面说明。

[0035] 当在本文所述的式中多次出现基团时,各基团是被“独立地”选择的,而不论是否明确指出。例如,当式中存在不止一个 Y 基团时,每个 Y 基团被独立地选择。此外,这些组内包含的子组也被独立地选择。例如,当每个 Y 基团包含 R,则每个 R 也被独立地选择。

[0036] 如本文所用,术语“有机基团”是指被归类为脂族基团、环状基团、或脂族基团和环状基团的组合(例如,烷芳基和芳烷基)的烃基(除了碳和氢之外具有任选的元素,例如氧、氮、硫和硅)。在本发明的上下文中,有机基团为不妨碍可擦拭掉指纹的表面的形成的那些。术语“脂族基团”是指饱和或不饱和的直链或支链烃基。该术语用于涵盖(例如)烷基、烯基和炔基。术语“烷基”是指饱和直链或支链烃基,包括(例如)甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等。术语“亚烷基”为二价烷基。术语“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的不饱和直链或支链烃基,例如乙烯基。术语“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的不饱和直链或支链烃基。术语“环状基团”是指被归类为脂环烃基、芳族基团或杂环基团的闭环烃基。术语“脂环烃基”是指具有类似于脂族基团的性质的性质的环状烃基。术语“芳族基团”或“芳基”是指单环或多环芳香烃基。术语“杂环基团”是指环中的一个或多个原子为除碳之外的元素(例如,氮、氧、硫等)的闭环烃基。可为相同或不同的基团被称为“独立的”基团。

[0037] 取代预期在本发明的复合物的有机基团上。作为对本专利申请全文中使用的某些术语的讨论和表述的简化手段,术语“基团”和“部分”用于区分允许取代或可被取代的化学物类和不允许或不能如此被取代的化学物类。因此,当术语“基团”用于描述化学取代基时,所描述的化学材料包括未取代的基团以及例如在链中具有 O、N、Si 或 S 原子的基团(如在烷氧基中)以及羰基或其他常规取代。当术语“部分”用于描述化合物或化学取代基时,其旨在仅包括未取代的化学材料。例如,短语“烷基”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等,而且包括带有本领域已知的其他取代基例如羟基、烷氧基、烷磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等的烷基取代基。因此,“烷基”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟烷基、磺基烷基等。另一方面,短语“烷基部分”仅限于包括仅纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等。

[0038] 术语“原生粒度”是指非团聚的单个二氧化硅粒子的平均粒度。

[0039] 如本文所用,“亲水的”用于指被水溶液润湿,并且未表现出该层是否吸收水溶液的表面。水或水溶液的小滴在其上显示具有小于 50° 的静态水接触角的表面称为“亲水的”。疏水的基底的水接触角为 50° 或更大。

[0040] 如本文所用,“至少单层的磺酸根官能化合物”包括单层或较厚层的与基底表面或基底表面上的底漆共价键合(通过硅氧烷键)的分子,其中此类分子衍生自磺酸根官能化合物。如果磺酸根官能化合物包括单体分子的二聚物、三聚物或其他寡聚物,则“至少单层”将包括单层的此类二聚物、三聚物、或其他寡聚物、或此类寡聚物与单体的混合物。

[0041] 本公开的以上概述并非意图描述本发明每一个公开的实施例或每种实施方式。以下具体实施方式更具体地举例说明了示例性实施例。在本专利申请全文的若干处中,通过实例列表提供指导,可以多种组合使用这些实例。在每一种情况下,被引用的列表均仅用作一个代表性的组,并且不应当被理解为是排他性列表。

附图说明

[0042] 图 1 示出根据本发明的一个实施例的基底,其表面上涂覆有底漆和其上的磷酸根官能涂层。

具体实施方式

[0043] 本发明涉及具有用磷酸根官能涂层涂覆的基底表面的经涂覆制品。优选地,该涂层包含至少单层的磷酸根官能化合物。

[0044] 重要的是,可用擦拭,优选在首先将水和 / 或水蒸汽(例如通过哈气)施加至指纹后从本发明的磷酸根官能涂层容易地清除指纹。通常,本发明的方法包括通过仅施加水(例如,室温下的自来水)和 / 或水蒸汽(例如,人呼出的水汽)以及擦拭从磷酸根官能表面清除指纹(在此是指基本上所有的如指纹沉积的皮肤油)。本文中,“擦拭”是指轻柔擦拭,通常通过手用(例如)薄纸、纸巾或布无需重压(例如一般不超过 350 克)地进行一次或多次轻抚或刮擦(通常仅需要几次)。

[0045] 具体地讲,在一个实施例中,提供了包括基底表面、设置在基底表面上的底漆(优选含纳米粒子的底漆)以及设置在涂底漆的表面上的磷酸根官能涂层的经涂覆制品。参见例如图 1。

[0046] 图 1 示出根据本发明的一个实施例的基底 10,其表面 12 上涂覆有底漆涂层 14 和其上的磷酸根官能涂层 16。磷酸根官能涂层优选以单层厚度涂覆,但其厚度可达 10 微米。所述底漆涂层的厚度优选在 100 埃($\text{\AA}$)至 10,000 $\text{\AA}$ 范围内,并且很多情况下为 500 $\text{\AA}$ 至 2500 $\text{\AA}$ 。

[0047] 硅氧烷($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)键用于将磷酸根官能团化学连接至表面,无论其直接连接至基底表面或连接至基底表面上的底漆涂层。优选地,对于每个表面磷酸根基团存在三个硅氧烷键使得该化学键比形成一个或两个硅氧烷键的情况相对更加稳定。

[0048] 在一个具体实施例中,经涂覆制品包括基底表面、设置在基底表面上的含纳米粒子的底漆以及通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磷酸根官能涂层。含纳米粒子的底漆包括平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子的凝聚物,所述凝聚物包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,并且二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0049] 在一个实施例中,提供了处理基底表面的方法。所述方法包括:将底漆涂料组合物施加至基底表面,以形成其上具有 $-\text{OH}$ 基团的涂底漆表面;使其上具有 $-\text{OH}$ 基团的涂底漆表面与磷酸根官能涂料组合物接触,其中该磷酸根官能涂料组合物包括包含磷酸根官能团和烷氧基硅烷基团和 / 或硅烷醇官能团的有机化合物。所述方法还包括干燥磷酸根官能涂料组合物以形成磷酸根官能涂层,所述磷酸根官能涂层包括至少单层通过硅氧烷键键合至底漆涂层的磷酸根官能化合物;其中可通过擦拭,或优选通过施加水和 / 或水蒸汽(例如通过呼气)与擦拭从干燥的磷酸根官能涂层清除指纹。在某些实施例中,磷酸根官能有机化合物为两性离子化合物,而在某些实施例中,其为非两性离子化合物。

[0050] 本发明的磷酸根官能涂料组合物可用于多种基底表面,包括(例如)金属表面、有机聚合物表面或它们的组合。所述方法包括:使金属或有机聚合物表面与磷酸根官能涂料组合物接触,其中该磷酸根官能涂料组合物包括包含磷酸根官能团和烷氧基硅烷基团和 /

或硅烷醇官能团的有机化合物；以及干燥磺酸根官能涂料组合物以形成磺酸根官能涂层。所述磺酸根官能涂层包括至少单层通过硅氧烷键键合至基底表面的磺酸根官能化合物。在某些实施例中，磺酸根官能有机化合物为两性离子化合物，而在某些实施例中，其为非两性离子化合物。

[0051] 有利的是，可用擦拭，并且优选用水和 / 或水蒸汽以及擦拭从干燥的磺酸根官能涂层清除指纹。例如，当表面被水 / 呼出的水汽湿透时，可只通过轻柔的擦拭从磺酸根官能表面容易地清除指纹。

[0052] 因此，本发明的方法可用于在很多种基底的表面上制备亲水性制品，从而提供“可擦拭掉指纹的表面”。该表面为其上具有磺酸根官能涂层的表面，所述磺酸根官能涂层可只通过用布、纸巾、薄纸等施加轻柔的擦拭清除基本上所有的如指纹沉积的皮肤油。优选地，此“可擦拭掉指纹的表面”为可通过擦拭，或优选通过施加水（例如，环境温度下的自来水）和 / 或水蒸汽（例如，一个人呼出的水汽）以及擦拭（例如，最多用薄纸、纸巾、布轻抚若干次）清除基本上所有的如指纹沉积的皮肤油的那些表面。

[0053] 在所述经涂覆制品的某些实施例中，磺酸根官能涂层包括至少单层的通过硅氧烷键与基底表面键合的磺酸根官能化合物。在所述经涂覆制品的某些实施例中，磺酸根官能涂层包括至少单层的通过硅氧烷键与底漆键合的磺酸根官能化合物。在所述经涂覆制品的某些实施例中，磺酸根官能涂层包括至少单层的通过硅氧烷键与含纳米粒子的底漆键合的磺酸根官能化合物。本发明还提供了由本发明的方法制备的亲水性制品。

[0054] 本发明还提供从表面清除指纹的方法。

[0055] 一般来讲，此类方法包括：接纳经涂覆制品，所述经涂覆制品包括基底表面，该基底表面任选地包含设置在基底表面上的底漆（例如，含纳米粒子的底漆），和通过硅氧烷键与基底表面或底漆键合的磺酸根官能涂层；和通过擦拭指纹从磺酸根官能表面清除指纹。优选地，从磺酸根官能表面清除指纹的方法包括将水和 / 或水蒸汽施加至指纹并擦拭。

[0056] 在另一个实施例中，本发明提供了涂料组合物，该涂料组合物包含：含有磺酸根官能团和烷氧基硅烷基团和 / 或硅烷醇官能团的有机化合物（在某些实施例中，为两性离子化合物，而在某些实施例中，为非两性离子化合物）；醇和 / 或水；以及四烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷的寡聚物、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、二氧化硅（例如二氧化硅粒子，如二氧化硅纳米粒子）或它们的组合。

[0057] 磺酸根官能涂层

[0058] 磺酸根官能涂层可由磺酸根官能化合物制备。这些化合物具有用于与基底表面键合的烷氧基硅烷和 / 或硅烷醇官能团。它们还包含用于给基底表面提供亲水性的磺酸根基团 (SO_3^-)。

[0059] 对于某些实施例，含磺酸根化合物为两性离子的，而对于某些实施例，其为非两性离子的。

[0060] 例子包括非两性离子磺酸根 - 有机硅烷醇化合物，诸如美国专利 No. 4, 152, 165 (Langager 等人) 和 No. 4, 338, 377 (Beck 等人) 中公开的那些。

[0061] 在某些实施例中，用于本发明的溶液和组合物中的非两性离子磺酸根 - 有机硅烷醇化合物具有下式 (I)：

[0062]
$$[(\text{MO})(\text{Q}_n)\text{Si}(\text{XCH}_2\text{SO}_3^-)_{3-n}]_{\text{Y}_{2/\text{nr}}}^{+\text{r}} \text{ (I)}$$

[0063] 其中：

[0064] 各个 Q 独立地选自羟基、含有 1 至 4 个碳原子的烷基和含有 1 至 4 个碳原子的烷氧基；

[0065] M 选自氢、碱金属和平均分子量小于 150 且 pKa 大于 11 的强有机碱的有机阳离子；

[0066] X 为有机连接基团；

[0067] Y 选自氢、碱土金属(如镁、钙等)、平均分子量小于 200 且 pKa 小于 11 的质子化弱碱(例如, 4-氨基吡啶、2-甲氧基乙胺、苄胺、2, 4-二甲基咪唑、3-[2-乙氧基(2-乙氧基乙氧基)]丙胺)的有机阳离子、碱金属以及平均分子量小于 150 且 pKa 大于 11 的强有机碱的有机阳离子(例如, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$), 前提条件是当 Y 选自氢、碱土金属和所述质子化弱碱的有机阳离子时, M 为氢；

[0068] r 等于 Y 的化合价；并且

[0069] n 为 1 或 2。

[0070] 优选地, 式 (I) 的非两性离子化合物为烷氧基硅烷化合物(例如, 其中 Q 为含有 1 至 4 个碳原子的烷氧基)。

[0071] 式 (I) 的这些化合物中的氧的重量百分比为至少 30%, 并且优选为至少 40%。最优选地其在 45% 至 55% 范围内。这些化合物中硅的重量百分比为不大于 15%。这些百分比中的每一个均基于无水酸形式的化合物的重量。

[0072] 式 (I) 的有机连接基团 X 优选选自亚烷基、亚环烷基、烷基取代的亚环烷基、羟基取代的亚烷基、羟基取代的一氧杂亚烷基、具有一氧杂主链取代的二价烃基、具有一硫杂主链取代的二价烃基、具有一氧-硫杂主链取代的二价烃基、具有二氧-硫杂主链取代的二价烃基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基以及取代的烷基亚芳基。最优选地, X 选自亚烷基、羟基取代的亚烷基和羟基取代的一氧杂亚烷基。

[0073] 式 (I) 的非两性离子化合物的合适例子描述于美国专利 No. 4, 152, 165(Langager 等人) 和 No. 4, 338, 377 (Beck 等人) 中, 并且包括(例如) 下列化合物：

[0074] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ；

[0075] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ；

[0076] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ；

[0077] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ；

[0078] $(\text{HO})_2\text{Si}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+]_2$ ；

[0079] $(\text{HO})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ；

[0080] $(\text{NaO})(\text{HO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ；和

[0081] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{K}^+$ 。

[0082] 两性离子磺酸根官能化合物的例子包括美国专利 No. 5, 936, 703 (Miyazaki 等人) 和国际公开 No. WO 2007/146680 和 No. WO2009/119690 中公开的那些。

[0083] 在某些实施例中, 用于本发明的溶液和组合物中的两性离子磺酸根-有机硅烷醇化合物具有下式 (II), 其中：

[0084] $(\text{R}^1\text{O})_p-\text{Si}(\text{R}^2)_q-\text{W}-\text{N}^+(\text{R}^3)(\text{R}^4)-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_3^-(\text{II})$

[0085] 其中：

[0086] 各个 R^1 独立地为氢、甲基或乙基；

[0087] 各个 R^2 独立地为甲基或乙基；

[0088] 各个 R^3 和 R^4 独立地为饱和或不饱和的、直链、支链、或环状的有机基团，其可任选地由基团 W 的原子连接在一起形成环；

[0089] W 为有机连接基团；

[0090] p 和 m 为 1 至 3 的整数；

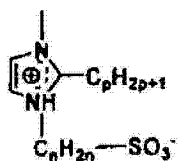
[0091] q 为 0 或 1；并且

[0092] $p+q=3$ 。

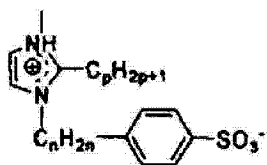
[0093] 式 (II) 的有机连接基团 W 优选选自饱和或不饱和的、直链、支链、或环状的有机基团。连接基团 W 优选为亚烷基，其可包括羰基、氨基甲酸酯基团、脲基、诸如氧、氮和硫之类的杂原子以及它们的组合。合适的连接基团 W 的例子包括亚烷基、亚环烷基、烷基取代的亚环烷基、羟基取代的亚烷基、羟基取代的一氧杂亚烷基、具有一氧杂主链取代的二价烃基、具有一硫杂主链取代的二价烃基、具有一氧-硫杂主链取代的二价烃基、具有二氧-硫杂主链取代的二价烃基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基以及取代的烷基亚芳基。

[0094] 式 (II) 的两性离子化合物的合适例子描述于美国专利 No. 5, 936, 703 (Miyazaki 等人) 和国际公开 No. WO 2007/146680 和 No. WO2009/119690 中，并且包括下列两性离子官能团 $(-W-N^+(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-SO_3^-)$ ：

[0095]



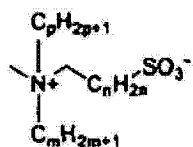
磺烷基咪唑鎓盐



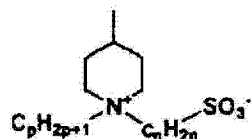
磺芳基咪唑鎓盐



磺烷基吡啶鎓盐



磺烷基铵盐 (磺基甜菜碱)



磺烷基哌啶鎓盐

[0096] 在某些实施例中，用于本发明的溶液和组合物中的磺酸根-有机硅烷醇化合物具有下式 (III)，其中：

[0097] $(R^1O)_p-Si(R^2)_q-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_m-SO_3^-$ (III)

[0098] 其中：

[0099] 各个 R^1 独立地为氢、甲基或乙基；

[0100] 各个 R^2 独立地为甲基或乙基；

[0101] p 和 m 为 1 至 3 的整数；

[0102] q 为 0 或 1；并且

[0103] $p+q=3$ 。

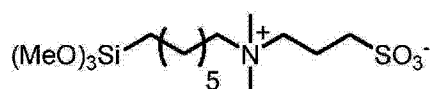
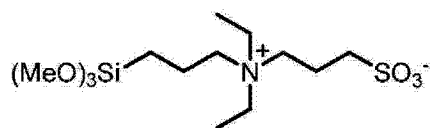
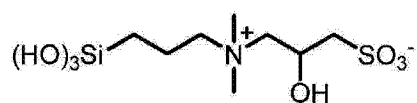
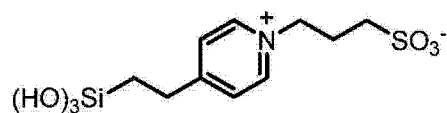
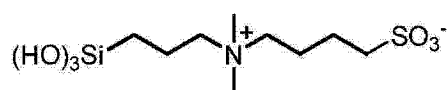
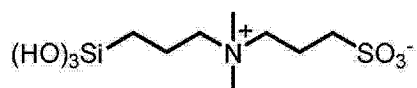
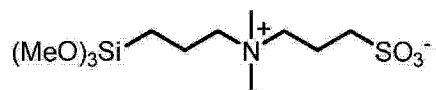
[0104] 式 (III) 的两性离子化合物的合适例子描述于美国专利 No. 5, 936, 703 (Miyazaki 等人) 中, 包括 (例如)：

[0105] $(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$ ；和

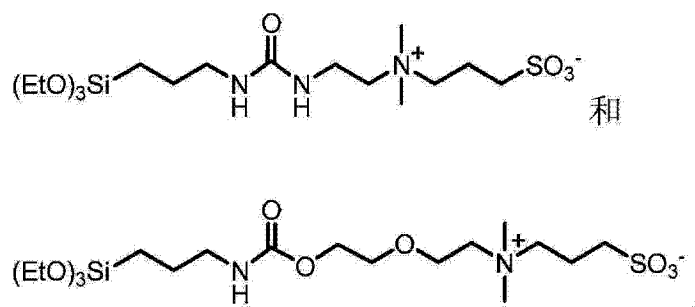
[0106] $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$ 。

[0107] 可使用实例部分举例说明的标准技术制备的合适两性离子化合物的其他例子包括下列化合物：

[0108]



[0109]



[0110] 用于制备本发明的涂料组合物和涂层的合适磺酸根官能化合物的优选例子描述于实验部分。

[0111] 基于涂料组合物的总重量计,磺酸根官能涂料组合物包含的磺酸根官能化合物的量通常为至少 0.1 重量%,并且常常为至少 1 重量%。基于涂料组合物的总重量计,磺酸根官能涂料组合物包含的磺酸根官能化合物的量通常不大于 20 重量%,并且常常不大于 5 重量%。一般来讲,对于单层涂层厚度,使用相对稀释的涂料组合物。或者,可使用较浓的涂料组合物,随后进行冲洗。

[0112] 磺酸根官能涂料组合物优选包含醇、水或水醇溶液(即醇和/或水)。通常,此类醇为低级醇(例如, C₁至 C₈醇,并且更通常地为 C₁至 C₄醇),例如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇等。优选地,磺酸根官能涂料组合物为水溶液。如本文所用,术语“水溶液”是指含水溶液。此类溶液可使用水作为唯一溶剂或它们可使用水和诸如醇和丙酮之类的有机溶剂的组合。有机溶剂还可包含在亲水性处理组合物中以改善其冻融稳定性。通常,溶剂的存在量最多至组合物的 50 重量%并且优选在组合物的 5-50 重量%范围内。

[0113] 磺酸根官能涂料组合物可为酸性、碱性或中性的。涂层的性能耐久性可受 pH 影响。例如,包含磺酸根官能两性离子化合物的涂料组合物优选为中性的。

[0114] 磺酸根官能涂料组合物可以各种粘度提供。因此,例如,粘度可在类似水的低粘度至类似糊剂的高粘度之间变化。它们还可以凝胶形式提供。此外,多种其他成分可掺入组合物中。

[0115] 因此,例如,可使用常规表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。还可使用洗涤剂和润湿剂。通常,阴离子表面活性剂、洗涤剂和润湿剂,例如以下针对底漆组合物所述的那些,也可用于本发明的磺酸根官能涂料组合物中。

[0116] 在某些实施例中,磺酸根官能涂料组合物还包含四烷氧基硅烷(例如,原硅酸四乙酯 (TEOS))、其寡聚物,例如聚硅酸烷基酯(例如聚(二乙氧基硅氧烷))、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、二氧化硅(例如,二氧化硅粒子)或它们的组合,其可提供增强的耐久性。在一些实施例中,应限定包含于涂料组合物中的此类偶联剂的量以防止破坏涂层的减反射性或防雾性质。偶联剂的最佳量是通过实验确定的并且取决于偶联剂的种类、分子量和折射率。添加到组合物中的偶联剂(当存在时)的含量通常为涂料组合物的 0.1 重量%至 20 重量%,并且更优选为涂料组合物的 1 重量%至 15 重量%。

[0117] 优选利用常规技术(例如棒涂、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、喷涂、或浸涂技术)将磺酸根官能涂料组合物涂覆到制品上。优选的方法包括棒涂和辊涂、或调节厚度的气刀涂布。

[0118] 本发明的磺酸根官能涂层优选以单层厚度涂覆。通常,如使用诸如 Gaertner Scientific Corp Model No. L115C 之类的椭率计测定的,磺酸根官能涂层不大于 10 微米

厚,并且优选不大于 1 微米厚。

[0119] 如果需要,可将本发明的磺酸根官能涂层涂覆到基底的两侧面上。作为另外一种选择,可将本发明的涂层涂覆到基底的一个侧面上。一旦涂覆,通常在循环烘箱中于 20℃至 150℃的温度下干燥磺酸根官能制品。可循环惰性气体。可进一步地增加温度以加速干燥过程,但必须注意避免对基底的损害。

[0120] 磺酸根官能涂料组合物给涂覆有该组合物的表面提供防雾性能。防雾性能是通过涂层抵制水滴形成(这往往会显著降低经涂覆基底的透射率)的趋势来证明的。来自(例如)人呼吸的水蒸汽往往会以薄的均一水膜而非水滴形式冷凝在经涂覆基底上。这种均一膜不会显著降低基底的清晰度或透射率。

[0121] 底漆涂层

[0122] 在本发明的某些实施例中,在基底表面上形成底漆涂层。该底漆涂层在基底表面上提供 -OH 基团。优选地,该底漆涂层由涂覆在基底表面上并进行干燥的含纳米粒子的涂料组合物形成。

[0123] 其他底漆组合物或工艺可用于提供 -OH 基团。此类组合物的例子包含四烷氧基硅烷、其寡聚物、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、二氧化硅(例如二氧化硅粒子)或它们的组合。在某些实施例中,可通过常规气相涂覆或气相沉积工艺对本发明中所述表面进行表面改性以形成美国专利 No. 4, 338, 377 中所述的 SiO 或 SiO₂薄层底漆。基底的表面改性还可包括气相涂覆或气相沉积烷氧基硅烷。尽管以下讨论关注于含纳米粒子的底漆涂层,但所述的各种特征(例如,涂层厚度)适用于其他底漆涂层。

[0124] 在某些实施例中,含纳米粒子的底漆涂料组合物包含 pH 小于 5 的水性分散体,所述水性分散体包含平均粒径为 40 纳米或更小的二氧化硅纳米粒子和 $pK_a \leq 3.5$ (优选 < 2.5 , 最优选小于 1) 的酸。

[0125] 在另一个实施例中,含纳米粒子的底漆涂料组合物包含具有双峰分布的二氧化硅纳米粒子。

[0126] 这些酸化的二氧化硅纳米粒子底漆涂料组合物可在无需有机溶剂或表面活性剂的条件下直接涂覆到疏水性有机和无机基底上。这些无机纳米粒子水性分散体在疏水性表面(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯(PC))上的润湿性能随分散体的 pH 以及酸的 pK_a 而变化。当利用 HCl 将底漆涂料组合物酸化至 pH=2 至 3、在一些实施例中甚至酸化至 5 时,它们可涂覆到疏水性有机基底上。相比之下,底漆涂料组合物于中性或碱性 pH 下会在有机基底上形成小珠。

[0127] 水介质中的无机二氧化硅溶胶在本领域中是众所周知的,且是商业上可得的。水或水-醇溶液中的二氧化硅溶胶可以商品名 LUDOX (由 E. I. duPont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE) 制造)、NYACOL (可得自 Nyacol Co. (Ashland, MA)) 或 NALCO (由 Onda Nalco Chemical Co. (Oak Brook, IL) 制造) 商购获得。一种可用的二氧化硅溶胶为 NALCO 2326,其可作为平均粒度为 5 纳米、pH 值为 10.5、固体含量为 15 重量%的二氧化硅溶胶获得。其他市售的二氧化硅纳米粒子包括可从 NALCO Chemical Co. 商购获得的“NALCO 1115”和“NALCO1130”、可从 Remet Corp. 商购获得的“Remasol SP30”和可从 E. I. Du Pont de Nemours Co., Inc. 商购获得的“LUDOX SM”,以及可得自 Nissan Chemical Co. 的 Snowtex ST-0UP、Snowtex ST-UP、Snowtex ST-PS-S。

[0128] 也可以使用非水性二氧化硅溶胶(也称为二氧化硅有机溶胶),所述溶胶是其中液相为有机溶剂或水性有机溶剂的二氧化硅溶胶分散体。在本发明的实践中,选择二氧化硅溶胶使得其液相通常为水性溶剂或水性有机溶剂。然而,观察到钠稳定的二氧化硅纳米粒子在用诸如乙醇之类的有机溶剂稀释之前应首先被酸化。酸化之前进行稀释可能会产生不良或不均匀的涂层。通常可按任何顺序稀释和酸化铵稳定的二氧化硅纳米粒子。

[0129] 底漆涂料组合物包含酸或酸的组合,各种酸的 $pK_a(H_2O) \leq 3.5$,优选 <2.5 ,最优选小于 1。可用的酸包括有机酸和无机酸两者,并且可举例如下:草酸、柠檬酸、 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、 CF_3CO_2H 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 $HBrO_3$ 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 CF_3CO_2H 和 CH_3SO_2OH 。最优选的酸包括 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 。在一些实施例中,希望提供有机酸和无机酸的混合物。在一些实施例中,可使用下述酸的混合物,其包含 $pK_a \leq 3.5$ (优选 <2.5 ,最优选小于 1) 的那些酸,任选地以及少量的 $pK_a > 0$ 的其他酸。已经发现的是, $pK_a > 4$ 的较弱酸,诸如乙酸,不提供具有所需的透射率、清洁性和/或耐久性的性质的均一涂层。具体地讲,具有诸如乙酸之类的较弱酸的底漆涂料组合物通常在基底的表面上形成小珠。

[0130] 底漆涂料组合物通常包含足够的酸,从而得到小于 5、优选小于 4、最优选小于 3 的 pH。在一些实施例中,已经发现的是,将所述 pH 降至小于 5 之后,涂料组合物的 pH 可调整至 pH 5-6。这允许涂覆 pH 敏感型基底。

[0131] 四烷氧基偶联剂,尤其是四烷氧基硅烷,例如原硅酸四乙酯 (TEOS),以及四烷氧基硅烷的寡聚物形式,例如聚硅酸烷基酯(例如聚(二乙氧基硅氧烷)),也可用于提高二氧化硅纳米粒子之间的结合。应限定包含于涂料组合物中的偶联剂的量以便避免破坏涂层的减反射性质或防雾性能。偶联剂的最佳量是通过实验确定的并且取决于偶联剂的种类、分子量和折射率。添加到组合物中的偶联剂(当存在时)的含量通常为二氧化硅纳米粒子浓度的 0.1 重量%至 50 重量%(wt-%),并且更优选为二氧化硅纳米粒子的 1 重量%至 15 重量%。

[0132] 涂底漆的制品包括具有二氧化硅纳米粒子凝聚物的连续网络的基底表面。

[0133] 在一个实施例中,粒子的平均原生粒度优选为 40 纳米或更小,优选为 20 纳米或更小,并且更优选为 10 纳米或更小。较小的纳米粒子,即 20 纳米或更小的那些粒子,在酸化时且无需诸如四烷氧基硅烷、表面活性剂或有机溶剂之类的添加剂的条件下通常提供更好的底漆涂层。此外,纳米粒子的表面积通常大于 $150m^2/g$,优选地大于 $200m^2/g$,且更优选地大于 $400m^2/g$ 。粒子优选地具有较窄的粒度分布,也就是说,多分散度(即粒度分布)为 2.0 或更小,优选地为 1.5 或更小。如果需要,可以添加较大的二氧化硅粒子,其含量不应不利地降低组合物在选定基底上的可涂覆性。

[0134] 在另一个实施例中,粒子优选具有至少双峰分布,其中一种二氧化硅纳米粒子平均粒径为 40 纳米或更小而另一种二氧化硅纳米粒子平均粒径大于 50 纳米。二氧化硅纳米粒子的平均粒径高达 500 纳米。在一个实施例中,二氧化硅纳米粒子的双峰分布的第一分布在 2 纳米至 15 纳米范围内且第二分布在 20 纳米至 500 纳米范围内;第一分布在 2 纳米至 20 纳米范围内且第二分布在 30 纳米至 500 纳米范围内,或甚至第一分布在 5 纳米至 15 纳米范围内且第二分布在 20 纳米至 100 纳米范围内。在另一方面,在一些实施例中,第一分布纳米粒子与第二分布纳米粒子的重量比在 1:99 至 99:1;10:90 至 90:10;20:80 至 80:20;或甚至 30:70 至 70:30 的范围内。在一个实施例中,第一分布纳米粒子与第二分布纳米粒子的重量比在 1:99 至 99:1 范围内。

[0135] 本发明中所述的纳米二氧化硅可为球形或非球形的。二氧化硅纳米粒子优选未进行表面改性。

[0136] 可使用透射电子显微镜测定平均粒度。如本文所用,术语“连续”是指覆盖基底表面,且实际上在涂覆凝胶网络的区域中不存在中断或间隙。术语“网络”是指连接在一起形成多孔三维网络的纳米粒子聚集物或凝聚物。本文所用的术语凝聚是指将纳米粒子连接在一起(或烧结纳米粒子),如 W0 2009/140482 的图 1 中所示和所述。术语“原生粒度”是指未凝聚的单个二氧化硅粒子的平均粒度。

[0137] 术语“多孔的”是指当纳米粒子形成连续涂层时在所产生的二氧化硅纳米粒子之间存在空隙。对于单层底漆涂层而言,已知的是,为了最大化在空气中穿过光学透明基底的透光率以及最小化基底的反射,涂层的折射率应尽可能地接近等于基底的折射率的平方根并且涂层的厚度应为大约入射光的光学波长的四分之一(1/4)。涂层中的空隙在二氧化硅纳米粒子之间提供了多个亚波长间隙,其中折射率(RI)从空气的折射率(RI=1)突变至金属氧化物粒子的折射率(如,对于二氧化硅,RI=1.44)。通过调整孔隙度,可以产生计算的折射率(如美国专利 No. 4,816,333 (Lange 等人)中所示)非常接近基底的折射率的平方根的底漆涂层。通过利用具有最佳折射率、涂层厚度等于入射光的光学波长的大约四分之一的底漆涂层,使穿过经涂覆基底的光的透射率百分比最大化并且使反射最小化。

[0138] 优选的是,当干燥时,网络的孔隙度为 25 体积%至 45 体积%、更优选地为 30 体积%至 40 体积%。在一些实施例中,孔隙度可更高。可根据诸如 W. L. Bragg, A. B. Pippard, Acta Crystallographica, 第 6 卷,第 865 页(1953)中公布的程序由涂层的折射率计算孔隙度。利用二氧化硅纳米粒子,该孔隙度使得涂层具有 1.2 至 1.4、优选 1.25 至 1.36 的折射率,其大约等于聚酯、聚碳酸酯、和聚(甲基丙烯酸甲酯)基底的折射率的平方根。例如,将折射率为 1.25 至 1.36 的多孔二氧化硅纳米粒子底漆涂层以厚度 1000-2000Å 涂覆到聚对苯二甲酸乙二醇酯基底(RI=1.64)上时能够提供高度减反射的表面。底漆涂层厚度可较高,例如高达数微米或密耳厚,这取决于应用,例如用于非期望微粒的移除的易于清洁性而非减反射中。当涂层厚度增加时,机械性能可预期得到改善。

[0139] 为了将得自水性体系的底漆组合物均一涂覆到疏水性基底上,可能有利的是,增加基底的表面能和/或降低涂料组合物的表面张力。可在利用电晕放电或火焰处理方法进行涂覆之前通过氧化基底表面来增加表面能。这些方法也可改善涂层对基底的粘合力。能够增加制品的表面能的其他方法包括使用诸如聚偏二氯乙烯(PVDC)薄涂层之类的底漆。作为另外一种选择,可通过添加低级醇(C₁至C₈)来降低涂料组合物的表面张力。然而在某些情况下,为了改善涂层亲水性以得到所需的性质并确保得自水性或水醇溶液的制品涂层均匀,可以有益地将润湿剂添加至底漆组合物中,所述润湿剂通常为表面活性剂。

[0140] 本文所用的术语“表面活性剂”描述下述分子,即在同一分子上具有能够降低涂料溶液的表面张力的亲水性(极性)和疏水性(非极性)区域。可用的表面活性剂可包括美国专利 No. 6,040,053 (Scholz 等人)中公开的那些。

[0141] 对于二氧化硅纳米粒子的典型浓度(例如,相对于总涂料组合物为 0.2 重量%至 15 重量%),大部分表面活性剂的含量低于涂料组合物的 0.1 重量%、优选为 0.003 重量%至 0.05 重量%,以便保持涂层的减反射性。应该指出的是,利用某些表面活性剂,在超过实现防雾性能所需的浓度下会获得斑点涂层。

[0142] 当添加以改善所得涂层的均匀度时,阴离子表面活性剂在底漆涂料组合物中是优选的。可用的阴离子表面活性剂包括(但不限于)具有下述分子结构的那些,所述分子结构包括(1)至少一个疏水部分,例如 C_6 - C_{20} 烷基、烷芳基、和/或烯基,(2)至少一个阴离子基团,例如硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等等,和/或(3)这些阴离子基团的盐,其中所述盐包括碱金属盐、铵盐、叔铵盐等等。可用的阴离子表面活性剂的代表性商业例子包括月桂基硫酸钠,以商品名 TEXAPON L-100 得自 Henkel Inc. (Wilmington, DE) 或以商品名 POLYSTEP B-3 得自 Stepan Chemical Co. (Northfield, IL);月桂基乙醚硫酸钠,以商品名 POLYSTEP B-12 得自 Stepan Chemical Co. (Northfield, IL);月桂基硫酸铵,以商品名 STANDAPOL A 得自 Henkel Inc. (Wilmington, DE);和十二烷基苯磺酸钠,以商品名 SIPONATE DS-10 得自 Rhone-Poulenc, Inc. (Cranberry, NJ)。

[0143] 如果底漆涂料组合物不包含表面活性剂或需要改善涂层均匀度时,可能有益的是添加另一润湿剂(包括不会赋予耐久防雾性能的那些)从而确保得自水性或水醇溶液的制品涂层均匀。可用的润湿剂的例子包括多乙氧基化烷基醇(例如可从 ICI Americas, Inc. 商购获得的“BrijTM30”和“BrijTM35”,以及可从 Union Carbide Chemical and Plastics Co. 商购获得的“TergitolTM TMN-6TM Specialty Surfactant”)、多乙氧基化烷基酚(例如,得自 Union Carbide Chemical and Plastics Co. 的“TritonTM X-100”、得自 BASF Corp. 的“IconolTM NP-70”)以及聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物(以商品名“TetronicTM 1502 Block Copolymer Surfactant”、“TetronicTM 908 Block Copolymer Surfactant”和“Pluronic TMF38 Block Copolymer Surfactant”商购获得,均得自 BASF, Corp.)。当然,如果需要减反射性或防雾性等特性时,所包含的任何添加的润湿剂必须为下述含量,即所述含量将不会破坏涂层的这些特性。一般来讲,根据二氧化硅纳米粒子的量,润湿剂的用量低于涂料组合物的 0.1 重量%、优选为涂料组合物的 0.003 重量%至 0.05 重量%。在水中清洗或浸渍经涂覆制品可有利于移除过量的表面活性剂或润湿剂。

[0144] 优选利用常规技术(例如棒涂、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、喷涂、或浸涂技术)将底漆涂料组合物涂覆到制品上。优选的方法包括棒涂和辊涂、或调节厚度的气刀涂布。为了确保膜的均一涂覆和润湿,可能有利的是在利用电晕放电或火焰处理方法进行涂覆之前氧化基底表面。能够增加制品的表面能的其他方法包括使用诸如聚偏二氯乙烯(PVDC)之类的底漆。

[0145] 本发明的底漆涂层优选涂覆为均一的平均厚度,变化程度小于 $200\text{\AA}$ 、并且更优选小于 $100\text{\AA}$,以便避免涂层中的可见干涉色的变化。最佳的平均干燥涂层厚度取决于具体的底漆涂料组合物,但一般来讲,涂层的平均厚度为 $100\text{\AA}$ 至 $10,000\text{\AA}$ 、优选为 $500\text{\AA}$ 至 $2500\text{\AA}$ 、更优选为 $750\text{\AA}$ 至 $2000\text{\AA}$ 、并且甚至更优选为 $1000\text{\AA}$ 至 $1500\text{\AA}$,这是利用诸如 Gaertner Scientific Corp Model No. L115C 之类的椭率计测得的。高于和低于上述范围,则涂层的减反射性能可显著降低。然而应该指出的是,尽管平均涂层厚度优选为均一的,但实际的涂层厚度可从涂层上的一个特定点到另一个点而变化相当大。这种厚度变化,当在视觉上不同区域上相互关联时,可实际上由于有助于涂层的宽谱带减反射性能而为有益的。

[0146] 如果需要,可将本发明的底漆涂层涂覆到基底的两侧面上。作为另外一种选择,可将本发明的涂层涂覆到基底的一个侧面上。

[0147] 一旦涂覆,通常在循环烘箱中于 20℃至 150℃的温度下干燥涂底漆的制品。可循环惰性气体。可进一步地增加温度以加速干燥过程,但必须注意避免对基底的损害。对于无机基底,固化温度可高于 200℃。将底漆涂料组合物施加至基底并且进行干燥之后,涂层优选地包含 60 重量%至 95 重量%(更优选 70 重量%至 92 重量%)的二氧化硅纳米粒子(通常为凝聚的)、0.1 重量%至 20 重量%(更优选 10 重量%至 25 重量%)的四烷氧基硅烷、和任选的 0 重量%至 5 重量%(更优选 0.5 重量%至 2 重量%)的表面活性剂、以及任选的至多 5 重量%(优选 0.1 重量%至 2 重量%)的润湿剂。

[0148] 当将本发明的底漆涂料组合物施加至基底以提供减反射性能时,通过增加经涂覆基底的透光率而减少炫光。优选的是,当与未涂覆的基底相比时,涂底漆的基底可使得波长为 550nm(如,人眼显示具有峰值光视觉反应的波长)的垂直入射光的透射率增加至少 3 个百分点以及高达 10 个百分点或更高。透射百分比取决于入射角度和光波长,并且使用名称为“透明塑料的雾度和光透射率(Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics.)”的 ASTM 测试方法 D1003-92 进行测定。优选的是,当与未涂覆的基底相比时,使用 550nm 的光,经涂覆基底可使得透射百分比增加大于 3%,更优选大于 5%,并且最优选大于 8%。当所需的用途涉及显著“偏轴”(即非垂直)观察或不需要的反射时,能见度的增加可较大,特别是在反射接近或超过视野中对象亮度的地方。

[0149] 当不需要减反射涂层时,底漆涂层厚度可为 1 微米至 10 微米。

[0150] 在一些实施例中,底漆涂料组合物自身提供坚硬的、耐研磨层以保护基底和下面的图形显示使其免受由诸如刮痕、研磨和溶剂之类的原因引起的损害。

[0151] 在多个实施例中,本发明的底漆涂料组合物为架藏稳定的,如,它们不会胶凝、乳浊、或者说是显著变质。此外,在多个实施例中,涂底漆的制品为耐用和耐磨的。

[0152] 经涂覆制品

[0153] 在一些实施例中,本发明的制品包括基底,其优选具有涂底漆的表面,其事实上可具有任何构造,可为透明的至不透明的、可为聚合物、玻璃、陶瓷或金属,具有平坦、弯曲或复杂形状,并且优选在其上形成有凝聚的二氧化硅纳米粒子的连续网络。

[0154] 本发明的优选底漆和磺酸根官能涂料组合物给基底提供亲水性。它们还均可用于赋予用其涂覆的基底防雾性能。并且,对于某些实施例,它们均可赋予用其涂覆的基底减反射性。

[0155] 聚合物基底可包括聚合物片材、膜或模制材料。在一些实施例中,需要增加透射率的地方,基底为透明的。术语透明的是指透射可见光谱(400-700nm 波长)中至少 85% 的入射光。透明基底可为有色的或无色的。

[0156] 在其他实施例中,当需要增强亲水性时,基底最初可为疏水的。可通过多种涂覆方法将组合物施加至多个基底上。如本文所用,“亲水的”用于指被水溶液润湿,并且未表现出该层是否吸收水溶液的表面。水或水溶液的小滴在其上显示具有小于 50° 的静态水接触角的表面称为“亲水的”。疏水的基底的水接触角为 50° 或更大。

[0157] 本发明的涂料组合物可涂覆的基底优选对可见光透明或半透明。优选的基底是由聚酯(如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、诸如聚甲基丙烯酸甲酯之类的聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、均环氧聚合物(homo-epoxypolymers)、利用聚二胺的环氧加成聚合物、聚二硫醇、聚乙烯共聚物、氟化表

面、诸如醋酸酯和丁酸酯之类的纤维素酯、玻璃、陶瓷、有机和无机复合物表面等等(包括它们的混合物和层合物)制成的。

[0158] 在其他实施例中,基底不必为透明的。已经发现的是,所述组合物给诸如用于图形和标牌的柔性膜之类的基底提供容易清洁的表面。由诸如 PET 的聚酯或诸如 PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)和 PVC(聚氯乙烯)的聚烯烃制备的柔性膜是特别优选的。可用常规的制膜技术将基底成型为膜,例如将基底树脂挤出成膜和任选的单轴或双轴取向挤出膜。可对基底进行处理(利用(如)化学处理、电晕处理(例如空气或氮气电晕处理)、等离子体处理、火焰处理、或光化辐射)以改善基底与底漆涂层之间的粘合力。如果需要,也可以在基底和底漆涂料组合物之间施加任选的粘结层以提高层间粘合力。基底的另一个面也可使用上述处理方法进行处理以改善基底与粘合剂之间的粘合力。基底可设置有图形,例如本领域中已知的文字或符号。

[0159] 还在其他实施例中,基底可为金属或具有金属表面(如气相沉积金属),例如铝或不锈钢。

[0160] 通常基底为膜、片、面板或材料窗格形式并且可为制品的一部分,所述制品例如计算机壳体、手机壳体、计算机屏幕、手机屏幕、眼科透镜、建筑玻璃、装饰玻璃框架、机动车辆窗和挡风玻璃、以及保护眼镜(例如外科手术面罩和防护面罩)。可任选的是,如果需要,涂层可仅覆盖制品的一部分,如,可仅涂覆面罩内紧邻眼睛的部分。基底可为平坦的、弯曲的或成形的。待涂覆的基底可通过吹塑、浇注、挤塑或注模来制备。

[0161] 优选将利用本发明的减反射、防雾组合物涂覆的诸如一次性外科手术面罩和防护面罩之类的制品保存在单次使用包装内,从而减少可导致防雾性能下降的环境暴露和污染。可重复使用的制品优选地与保护或完全密封该产品以使其在不使用时免于环境暴露的包装联合使用。用于形成包装的材料由非污染材料构成。已经发现的是,某些材料可导致防雾性能的部分或完全消除。尽管不受任何理论的约束,但当前据信,包含老化时可挥发的增塑剂、催化剂、和其他低分子量材料的材料被吸收到涂层内并且导致防雾性能下降。

[0162] 因此,本发明提供了具有减反射和防雾性能的保护眼镜(例如外科手术面罩和防护面罩)、以及眼科透镜、窗和挡风玻璃。此外,提供了具有可擦拭掉指纹的表面的手机和计算机组件。

[0163] 理想的是,所述磺酸根官能涂层提供指纹容易清除性(即可擦拭掉指纹的表面)。重要的是,对于某些实施例,只需简单施加轻柔的擦拭就可以清除基本上所有的如指纹沉积的皮肤油;然而,对于优选的实施例,只需水(例如,环境温度下的自来水)和/或水蒸汽(例如,一个人呼出的水汽)以及擦拭(例如,最多用薄纸、纸巾、布轻抚若干次)就可以清除基本上所有的如指纹沉积的皮肤油。

[0164] 实例

[0165] 通过以下实例进一步说明了本发明的各种实施例的目标和优点,但不应该将这些实例中所列举的具体材料及其用量以及其他条件和细节理解为是对本发明的不当限制。这些实例仅仅是用于例示的目的,并且无意于限制所附权利要求的范围。

[0166] 除非另外指明,否则实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指出,否则所使用的溶剂及其他试剂均购自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

[0167] 材料

[0168] 聚碳酸酯 (PC) 基底由得自 Sabic Innovative Plastics(Pittsfield, MA) 的“Lexan™ 101”制备。

[0169] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基底由得自 3M Company(St. Paul, MN) 的“Scotchpar™”和使用常规方法处理的小电珠制备。

[0170] 铝 (Al) 基底由得自 McMaster-Carr(Robbinsville, NJ) 的 18 级铝 5052 制备。

[0171] 不锈钢 (SS) 基底由得自 McMaster-Carr(Robbinsville, NJ) 的 26 级 304 不锈钢制备。

[0172] 浮法玻璃板购自 Cardinal Glass(Eden Prairie, MN)。

[0173] 人造皮脂购自德国 WFK-Testgewebe GmbH。

[0174] “Polystep™ A-18”(直链 α 烯烃磺酸钠)购自 Stepan Company(Northfield, IL)。

[0175] “Biosoft™ D-40”(直链烷基苯磺酸钠)购自 Stepan Company(Northfield, IL)。

[0176] NALCO 8691 为 13.3% 固体(标称 13% 固体)水性胶状球形二氧化硅分散体,可以商品名 NALCO 8691 得自 NALCO Chemical Company(Naperville, IL)。

[0177] NALCO 2326 为 16.2% 固体(标称 16% 固体)水性胶状球形二氧化硅分散体,可以商品名 NALCO 2326 得自 NALCO Chemical Company(Naperville, IL)。

[0178] Nissan Snowtex ST-OUP 为 15.8% 固体(标称 16% 固体)水性胶状非球形二氧化硅分散体,可以商品名 Snowtex ST-OUP 得自 Nissan Chemical Company(Houston, TX)。

[0179] NPS 1:[Nalco 8691:Polystep A-18(99:1w/w)] 于水中的 2.5 重量 % 溶液,并且用 1.5M HNO_3 酸化至 pH=2。

[0180] NPS2:[Nalco 8691:Polystep A-18(99:1w/w)] 于水中的 5 重量 % 溶液,并且用 1.5M HNO_3 酸化至 pH=2。

[0181] NPS3:[Nalco 2326:Nissan ST-OUP:Biosoft™ D-40(59.6:39.4:1w/w)] 于水中的 2 重量 % 溶液,并且用 1.5M HNO_3 酸化至 pH=3。

[0182] 甲醇购自 VWR International(West Chester, PA)。

[0183] 四氢呋喃 (THF) 购自 VWR International(West Chester, PA)。

[0184] 二乙基醚购自 VWR International(West Chester, PA)。

[0185] 二氯甲烷购自 VWR International(West Chester, PA)。

[0186] 1,3-丙烷磺酸内酯购自 Aldrich Chemical(St. Louis, MO)。

[0187] 1,4-丁烷磺酸内酯购自 Aldrich Chemical(St. Louis, MO)。

[0188] 3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷购自 Gelest(Morrisville, PA)。

[0189] 2-(4-吡啶基乙基)三乙氧基硅烷购自 Gelest(Morrisville, PA)。

[0190] 3-羟基-1-丙磺酸钠盐购自 Aldrich Chemical(St. Louis, MO)。

[0191] 3-(N,N-二乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷购自 Gelest(Morrisville, PA)。

[0192] 7-溴庚基三甲氧基硅烷购自 Gelest(Morrisville, PA)。

[0193] 二甲胺(于甲醇中的 2M 溶液)购自 Alfa Aesar(Ward Hill, MA)。

[0194] 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯购自 Aldrich Chemical(St. Louis, MO)。

[0195] N,N-二甲基乙烯基二胺购自 Aldrich Chemical(St. Louis, MO)。

[0196] 1,3-双(二甲基氨基)-2-丙醇购自 Aldrich Chemical(St. Louis, MO)。

[0197] 2-(2-二甲基氨基乙氧基)乙醇购自 TCI America (Portland, OR)。

[0198] Lithisil™ 25 (硅酸锂) 购自 PQ Corporation (Valley Forge, PA)。

[0199] 除非另外指明, 否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为以重量计。

[0200] 制备例 1

[0201] $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 涂料溶液的制备

[0202] 将 3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷 (3.0 克 (g), 14.5 毫摩尔 (mmol)) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 然后加入无水 THF (10g)。经 40 分钟向该混合物中添加 1,3-丙烷磺酸内酯 (1.8g, 14.5mmol)。将该合并的反应混合物加热至 65°C 并混合 14 小时的时间。通过蒸发从反应混合物移除溶剂, 并将固体用甲醇稀释至 1 重量 %。

[0203] 制备例 2

[0204] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 涂料溶液的制备

[0205] 将 3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷 (3.0g, 14.5mmol) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 然后加入去离子水 (5.0g)。经 15 分钟的时间将 1,3-丙烷磺酸内酯 (1.8g, 14.5mmol) 添加至混合物中。将该合并的反应混合物加热至 65°C 并混合 14 小时的时间。将反应混合物用水稀释至 2 重量 %, 从而获得最终的涂料溶液。

[0206] 制备例 3

[0207] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 涂料溶液的制备

[0208] 将 3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷 (49.7g, 239mmol) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 然后加入去离子 (DI) 水 (82.2g) 和 1,4-丁烷磺酸内酯 (32.6g, 239mmol)。将该合并的反应混合物加热至 75°C 并混合 14 小时的时间。将反应混合物用水稀释至 2 重量 %, 从而获得最终的涂料溶液。

[0209] 制备例 4

[0210] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 涂料溶液的制备

[0211] 将 2-(4-吡啶基乙基)三乙氧基硅烷 (2.0g, 7.0mmol) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 然后加入去离子水 (5.0g)。经 15 分钟的时间将 1,3-丙烷磺酸内酯 (0.9g, 7.0mmol) 添加至混合物中。将该合并的反应混合物加热至 65°C 并混合 14 小时的时间。将反应混合物用水稀释至 2 重量 %, 从而获得最终的涂料溶液。

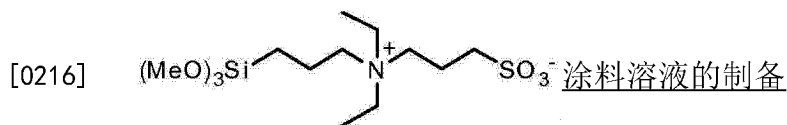
[0212] 制备例 5

[0213] $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 涂料溶液的制备

[0214] 将 3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷 (5.0g, 24.1mmol) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 然后加入去离子水 (9.7g), 然后再加入 3-羟基-1-丙磺酸钠盐 (4.7g, 24.1mmol)。

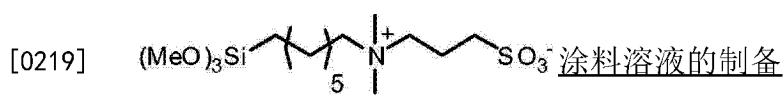
将该合并的反应混合物加热至 65℃并混合 14 小时的时间。将反应混合物用水稀释至 2 重量 %, 从而获得最终的涂料溶液。

[0215] 制备例 6



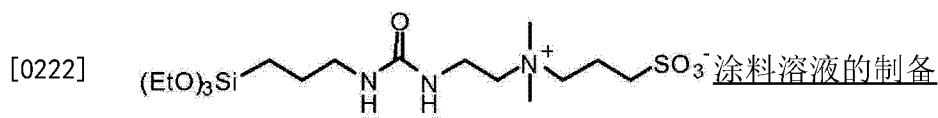
[0217] 将 3-(N,N-二乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷 (3.0g, 14.5mmol) 加入带螺旋盖的广口瓶中, 然后加入无水 THF (10g)。经 15 分钟向该混合物中添加 1,3-丙烷磺酸内酯 (1.8g, 14.5mmol)。将该合并的反应混合物加热至 65℃并混合 14 小时的时间。通过蒸发从反应混合物移除溶剂, 并将固体用甲醇稀释成 1 重量 %。当用水代替 THF 作为溶剂时, 指纹清洁性能降低。

[0218] 制备例 7



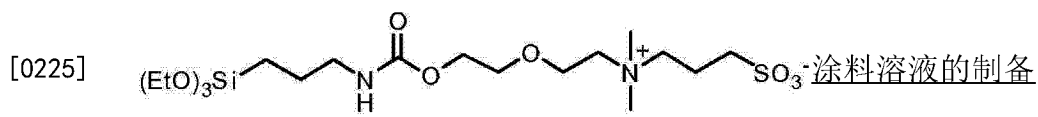
[0220] 将 7-溴庚基三甲氧基硅烷 (5.0g, 16.7mmol) 与二甲胺 (于甲醇中的 2.0M 溶液, 20 毫升 (mL)) 一起加入带螺旋盖的小瓶中, 然后加热至 75℃并保持 14 小时的时间。在通过蒸发将反应混合物浓缩之后, 添加二乙基醚并将混合物过滤、浓缩, 得到 7-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷。将 7-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷 (1.0g, 3.8mmol) 和无水 THF (3.0g) 装入带螺旋盖的小瓶中。经 10 分钟的时间向反应容器中添加 1,3-丙烷磺酸内酯 (0.5g, 3.8mmol)。将该合并的反应混合物加热至 75℃并保持 7.5 小时的时间。从反应混合物移除溶剂, 并将固体用甲醇稀释至 1 重量 %。当用水代替 THF 作为溶剂时, 指纹清洁性能降低。

[0221] 制备例 8



[0223] 将 N,N-二甲基乙二胺 (0.85g, 9.6mmol) 和无水 THF (9mL) 装入带螺旋盖的小瓶中。经 5 分钟的时间向反应容器中添加 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯 (2.60g, 10.6mmol)。将反应物在室温下混合 2 小时之后, 添加 1,3-丙烷磺酸内酯 (1.30g, 10.6mmol)。使反应物在室温下混合 12 小时, 然后从混合物过滤固体并干燥。将所得固体溶解于温甲醇中 (1%) 以用于涂覆。

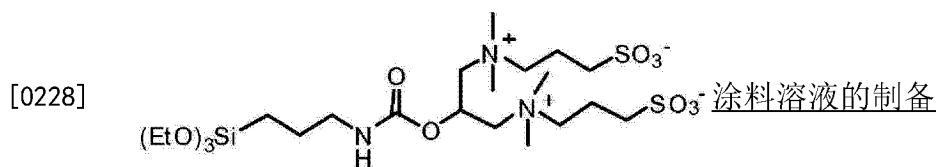
[0224] 制备例 9



[0226] 将 2-(2-二甲基氨基乙氧基)乙醇 (1.3g, 9.6mmol) 和 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯 (2.50g, 10.1mmol) 装入带螺旋盖的小瓶中, 随后加热至 60℃并保持 14 小时。将反应混合物冷却至室温, 然后添加 THF (5mL) 和 1,3-丙烷磺酸内酯 (1.30g, 10.6mmol)。使反应物在 60℃下混合 8 小时, 然后从混合物过滤固体并干燥。将所得固体溶解于温甲醇

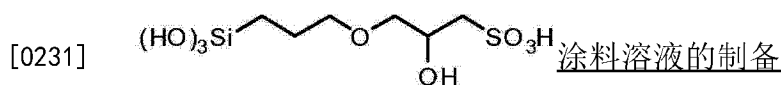
中 (1%) 以用于涂覆。

[0227] 制备例 10



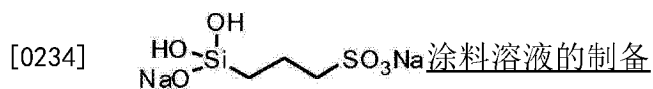
[0229] 将 1,3-双(二甲基氨基)-2-丙醇 (1.4g, 9.6mmol) 和 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯 (2.50g, 10.1mmol) 装入带螺旋盖的小瓶中,随后加热至 60℃ 并保持 14 小时。将反应混合物冷却至室温,然后添加二氯甲烷 (5mL) 和 1,3-丙烷磺酸内酯 (2.80g, 23.0mmol)。使反应物在 60℃ 下混合 8 小时,然后从混合物过滤固体并干燥。将所得固体溶解于水中 (2%) 以用于涂覆。

[0230] 制备例 11



[0232] 如美国专利 No. 4, 338, 377 中所述来制备制备例 11 并稀释至 2 重量 %。

[0233] 制备例 12



[0235] 如美国专利 No. 4, 338, 377 中所述来制备制备例 12 并稀释至 2 重量 %。

[0236] 制备例 13

[0237] 通过用 NaOH(1.0M) 将制备例 11 的 2% 溶液中和至 pH=7 来制备制备例 13 的涂料溶液。

[0238] 制备例 14

[0239] 将制备例 14 的涂料溶液制成【Lithisil™ 25 硅酸锂 :制备例 3 的化合物 (50:50w/w)】于水中的 2.5 重量 % 溶液。

[0240] 制备例 15

[0241] 将制备例 15 的涂料溶液制成【Lithisil™ 25 硅酸锂 :制备例 11 的化合物 (50:50w/w)】于水中的 2.5 重量 % 溶液。

[0242] 制备例 16

[0243] 将制备例 16 的涂料溶液制成【Lithisil™ 25 硅酸锂 :制备例 12 的化合物 (50:50w/w)】于水中的 2.5 重量 % 溶液。

[0244] 制备例 17

[0245] 将制备例 17 的涂料溶液制成【Lithisil™ 25 硅酸锂 :制备例 3 的化合物 (50:50w/w)】于水中的 20 重量 % 溶液。

[0246] 实例 1

[0247] 对于实例 1,使用 Kimwipe™薄页纸(购自 Kimberly Clark(Roswell, GA)),以如制备例 1-12 中所述制备的涂料溶液对一系列的 7.6cm×12.7cm 玻璃板进行涂覆。在涂覆之前,使用 Alconox™洗涤剂(购自 Alconox, Inc. (White Plains, NJ))清洁玻璃板。将经涂覆玻璃板(即样品)在室温下干燥并在 150℃ 下加热 20 分钟。在将样品冷却至室温之后,将其

用去离子水 (600mL/min) 冲洗 30 秒。用压缩空气流干燥所述样品。使用人造皮脂将人工指纹施加至经涂覆表面,并使其在室温下保持大于 10 分钟的一段时间。使用 Taber™线性研磨机(购自 TaberIndustries(North Tonawanda, NY))并施加 350g 的总负载测试从经涂覆表面清除指纹的便利性,所述研磨机配有用 Kimberly-Clark™ L-30Wypall™纸巾(购自 Kimberly Clark(Roswell, GA))包覆的 2.5cm 纽扣状突起。为了开始指纹清除测试,对每个样品呼气 4 秒以在样品表面上形成水汽。完成呼气的同时启动研磨机,并使其擦拭指纹 1 个循环(1 个循环由一次向前擦拭接一次向后擦拭组成)。完成测试后,附接新的纸巾以擦拭下一个样品。然后目视检查样品并进行评价。评价“合格”是指大部分指纹被清除,而评价“未通过”是指仍留有指纹和 / 或被擦模糊。表 1 总结了由制备例 1-12 的涂料溶液制备的玻璃板上涂层以及未涂覆的玻璃板对照的指纹清除测试数据。

[0248] 表 1.

[0249]

涂料溶液	指纹清除评价
制备例 1	合格
制备例 2	合格
制备例 3	合格
制备例 4	合格
制备例 5	合格
制备例 6	合格
制备例 7	合格
制备例 8	合格
制备例 9	合格
制备例 10	合格
制备例 11	合格
制备例 12	合格
未涂覆的玻璃板对照	未通过

[0250] 实例 2-3 和比较例 A

[0251] 对于实例 2 和 3,将若干不锈钢试样块用丙酮清洗并在氮气流下干燥。然后,通过以下方式将试样块用二氧化硅纳米粒子浸涂 :将试样块以 18 毫米 / 分钟 (mm/min) 的速率浸入 NPS1 溶液中,使其在涂料溶液中保持 20 秒,然后以 18mm/min 的速率取出。将样品在室温下干燥,然后在 150℃下加热 10 分钟。随后,以与用于形成二氧化硅纳米粒子涂层相同的方式,将样品浸入制备例 3 的涂料溶液(对于实例 2)或制备例 11 的涂料溶液(对于实例 3)中。使样品在室温下干燥,然后在 150℃下最终热处理 10 分钟。对于比较例 A,将不锈钢试样块用丙酮清洗并在氮气流下干燥,但不进行涂覆。

[0252] 实例 4-5 和比较例 B

[0253] 对于实例 4 和 5,将若干铝试样块用丙酮清洗并在氮气流下干燥。然后,将试样块

浸入 4 重量 %H₂SO₄ 溶液中并保持 30 分钟。将样品用去离子水冲洗并用氮气流干燥。然后, 通过以下方式将试样块用二氧化硅纳米粒子浸涂: 将试样块以 18mm/min 的速率浸入 NPS1 溶液中, 使其在涂料溶液中保持 20 秒, 然后以 18mm/min 的速率取出。将样品在室温下干燥, 然后在 150°C 下加热 10 分钟。随后, 以与用于形成二氧化硅纳米粒子涂层相同的方式, 将样品浸入制备例 3 的涂料溶液(对于实例 4) 或制备例 11 的涂料溶液(对于实例 5) 中。使样品在室温下干燥, 然后在 150°C 下最终热处理 10 分钟。对于比较例 B, 将铝试样块用丙酮清洗并在氮气流下干燥, 但不进行进一步处理或涂覆。

[0254] 实例 6-7 和比较例 C

[0255] 对于实例 6 和 7, 通过使用 NPS1 溶液和梅耶棒 (#6) 以二氧化硅纳米粒子对若干 PET 膜进行涂覆, 并使经涂覆膜在室温下干燥, 然后在 150°C 下热处理 15 分钟。随后, 以与用于形成二氧化硅纳米粒子涂层相同的方式, 用制备例 3 的涂料溶液(对于实例 6) 或制备例 11 的涂料溶液(对于实例 7) 涂覆样品。将经涂覆膜在室温下干燥, 然后在 150°C 下最终热处理 10 分钟。对于比较例 C, 所述 PET 膜未进行涂覆。

[0256] 实例 8-9 和比较例 D

[0257] 对于实例 8 和 9, 通过使用 NPS2 溶液和梅耶棒 (#6) 以二氧化硅纳米粒子对若干 PC 板进行涂覆, 并使经涂覆膜在室温下干燥, 然后在 150°C 下热处理 15 分钟。随后, 以与用于形成二氧化硅纳米粒子涂层相同的方式, 用制备例 3 的涂料溶液(对于实例 8) 或制备例 13 的涂料溶液(对于实例 9) 涂覆样品。将经涂覆 PC 板在室温下干燥, 然后在 150°C 下最终热处理 10 分钟。对于比较例 C, 所述 PC 板未进行涂覆。

[0258] 对得自实例 2-9 和比较例 A-D 的样品进行其清洁性(指纹清洁性)测试以及涂层保持其容易清洁性(指纹清洁性)的耐久性测试。为了测试, 使用护脸油, 将护脸油指纹施加至得自实例 2-9 和比较例 A-D 的样品的经涂覆表面, 并使样品在室温下保持少于 5 分钟的一段时间。然后, 在样品上呼气之后立即用面部薄页纸(得自 Kimberly Clark (Roswell, GA) 的 Surpass™ 面巾纸) 擦拭样品。目视检查指纹清除情况。如果指纹未被清除, 则对该样品不进行进一步的测试。如果指纹被成功清除, 则对那些样品进行进一步的测试: 用去离子水冲洗表面, 然后目视确定水是否形成连续膜(即亲水涂层)。如果水形成连续膜, 则通过使用上述实例 1 中的测试方法对样品进一步测试涂层耐久性。在每个测试循环之后, 将护脸油指纹重新施加至样品上并重复测试。对实例 2-9 的样品中的每一个测定成功清除指纹的总循环数并记录于下表 2 中。对于比较例 A-D, 循环数为零, 因为难以从其上清除指纹。

[0259] 表 2.

[0260]

实例	耐久性 (循环)
2	>20
3	>20
比较例 A	0
4	>20
5	>20
比较例 B	0
6	>20
7	>20
比较例 C	0
8	>20
9	>20
比较例 D	0

[0261] 实例 10-12 和比较例 E

[0262] 对于实例 10-12, 通过使用 NPS3 溶液和梅耶棒 (#6) 以二氧化硅纳米粒子对若干 PET 膜进行涂覆, 并使经涂覆膜在室温下干燥, 然后在 150℃ 下热处理 15 分钟。随后, 以与用于形成二氧化硅纳米粒子涂层相同的方式, 用制备例 14 的涂料溶液 (对于实例 10)、制备例 15 的涂料溶液 (对于实例 11) 或制备例 16 的涂料溶液 (对于实例 12) 涂覆样品。将经涂覆 PET 膜在室温下干燥, 然后在 150℃ 下最终热处理 10 分钟。对于比较例 E, 所述 PET 膜未进行涂覆。

[0263] 对得自实例 10-12 的样品测试其清洁性 (指纹清洁性)。为了测试, 使用护脸油将护脸油指纹施加至得自实例 10-12 的样品的经涂覆表面, 并使样品在室温下保持少于 5 分钟的一段时间。然后, 在样品上呼气之后立即用面部薄页纸 (得自 Kimberly Clark (Roswell, GA) 的 Surpass™ 面巾纸) 擦拭样品。目视检查指纹清除情况。如果指纹被成功清除, 则对那些样品进行进一步的测试: 用去离子水冲洗表面, 然后目视确定水是否形成连续膜 (即亲水涂层)。评价“合格”是指大部分指纹被清除, 而评价“未通过”是指仍留有指纹和 / 或被擦模糊。

[0264] 表 3.

[0265]

实例	指纹清除评价
10	合格
11	合格
12	合格
比较例 E	未通过

[0266] 实例 13

[0267] 对于实例 13, 使用 Kimwipe™ 薄页纸 (购自 Kimberly Clark (Roswell, GA)), 以如制备例 17 中所述制备的涂料溶液对一系列的不锈钢板进行涂覆。在涂覆之前, 使用 Alconox™ 洗涤剂 (购自 Alconox, Inc. (White Plains, NJ)) 清洁不锈钢板。将经涂覆不锈钢板 (即样品) 在室温下干燥并在 150℃ 下加热 30 分钟。

[0268] 对得自实例 13 的样品进行其清洁性 (指纹清洁性) 测试以及涂层保持其容易清洁性 (指纹清洁性) 的耐久性测试。为了测试, 使用护脸油将护脸油指纹施加至得自实例 13 的样品的经涂覆表面, 并使样品在室温下保持少于 5 分钟的一段时间。然后, 在样品上呼气之后立即用面部薄页纸 (得自 Kimberly Clark (Roswell, GA) 的 Surpass™ 面巾纸) 擦拭样品。目视检查指纹清除情况。如果指纹未被清除, 则对该样品不进行进一步的测试。如果指纹被成功清除, 则对该样品进行进一步的测试: 用去离子水冲洗表面, 然后目视确定水是否形成连续膜 (即亲水涂层)。如果水形成连续膜, 则通过使用上述实例 1 中的测试方法对样品进一步测试涂层耐久性。在每个测试循环之后, 将护脸油指纹重新施加至样品上并重复测试。对于实例 13 的样品, 成功清除指纹的循环超过 20 次。

[0269] 将本申请所引用的专利、专利文献和出版物的全部公开内容以引用方式并入本文, 就如同将它们各自单独地并入本申请一样。在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应当理解, 本发明并非意图受本文提出的示例性实施例和实例的不当限制, 并且这种实例和实施例仅以举例的方式提出, 本发明的范围旨在仅受下文提出的权利要求书的限制。

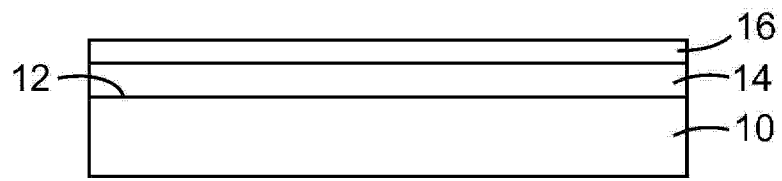


图 1