

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D141/00

C09D 5/24



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97117840.2

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1107095C

[22] 申请日 1997.8.19 [21] 申请号 97117840.2

[30] 优先权

[32] 1996.8.19 [33] DE [31] 19633311.3

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 F·乔那斯 K·勒尔赫

U·刚特尔曼

[56] 参考文献

CN1021231A 1989.03.08

CN1096306A 1994.12.14

DE4229192A 1994.03.03

EP0017187A 1980.10.15

EP0440957A 1991.08.14

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

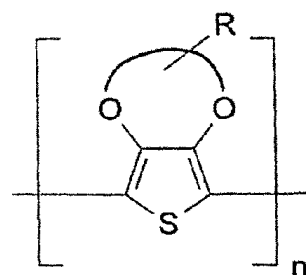
代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 抗划伤导电涂料

[57] 摘要

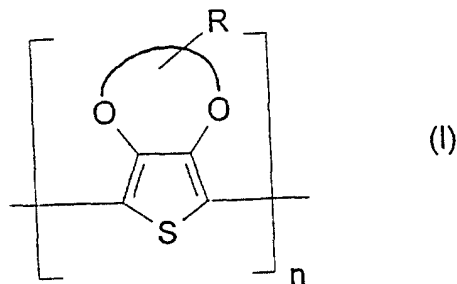
导电聚噻吩盐(聚噻吩)⁺An⁻以及部分水解的硅氧烷的制剂,其中所述聚噻吩包含正电的和下式(I)非荷电的重复单元,其中所述硅氧烷在导电聚噻吩盐的存在下已水解,并用于生产抗划伤的导电涂层。所述式(I)为(式中:n代表5—100的整数,和R代表H、可选取代的具有1—20个碳原子的烷基、-CH₂-OH或具有6—14个碳原子的芳基,和An⁻代表聚阴离子)。



(I)

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 导电聚噻吩盐(聚噻吩)⁺An⁻和部分水解的硅氧烷的制剂, 其中所述聚噻吩包含带正电荷的和不带电荷的下式(I)的重复单元,
5 所述式(I)为



式中:

n 代表 5-100 的整数, 和

R 代表 H、任选取代的具有 1-20 个碳原子的烷基、-CH₂-OH
或具有 6-14 个碳原子的芳基, 和

An⁻ 代表聚阴离子,

其中所述硅氧烷已在导电聚噻吩盐的存在下水解。

2. 权利要求 1 的制剂, 其中将 3,4-聚亚乙基二氧噻吩用作导电聚
20 噻吩盐。

3. 权利要求 1 的制剂, 其中将四烷氧基硅烷和/或甲基三烷氧基硅
烷用作可水解的硅氧烷。

4. 权利要求 1 的制剂, 其中水解在无机酸或有机酸存在下进行。

5. 权利要求 1 的制剂用于生产抗划伤的、导电或抗静电的涂料。

6. 权利要求 1 的制剂用于生产阴极射线管上的抗划伤的、导电或
25 抗静电涂层。

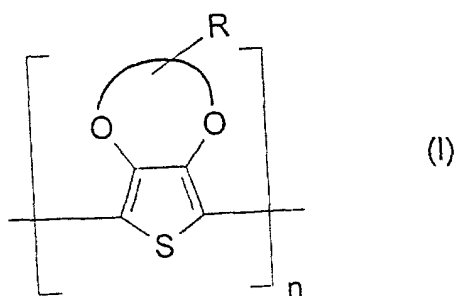
抗划伤导电涂料

5 通过摩擦或施用电荷的方法可以使由玻璃或塑料制成的模制零件静电充电(例如在电视机显像管中的电子辐射)。这些电荷吸引灰尘颗粒使得该模制零件很快地聚集灰尘。因此必须防止这些模制零件静电充电。这可通过例如表面电阻为 $<10^{10} \Omega/\square$ 的抗静电涂层来达到这一目的。如果涂层的表面电阻 $<1000 \Omega/\square$, 则抗静电效果将伴随着对电
10 磁/静电幅射的屏蔽效果。

对于实际应用而言这些涂层也必须具有足够的力学强度和粘合强度。特别是当使用玻璃作为载体时, 为了避免涂层表面的清洗期间因对涂层的伤害而导致抗静电效果或导电效果的丧失, 涂层必须具有足够的抗划伤性。

15 本文公开了用于生产抗静电或导电涂料的导电聚合物如聚噻吩。

从 EP-A 440957 和 DE OS 4211459 中可知道使用包含聚噻吩盐(聚噻吩) $^+ \text{An}^-$ (其中聚噻吩包含带正电荷和不带电荷的下式(I)的重复单元)的聚噻吩制剂用于生产导电或抗静电涂料。所述式(I)为:



式中:

n 代表 5-100 的整数, 和

R 代表 H、可选取代的具有 1-20 个碳原子的烷基、 $-\text{CH}_2\text{-OH}$
或具有 6-14 个碳原子的芳基, 和

5 An^- 代表聚阴离子。

使用这些聚噻吩盐用于玻璃的抗静电处理已见述于 DE-OS
4229192 中。

然而已有资料显示在实践中对于一些应用而言, 这些涂料还不够
抗划伤。因此存在着改进所述聚噻吩涂料以获得在实际条件下具有足
10 够抗划伤性的需要。

在 DE-A 19524132 中提出了为改善抗划伤性将通过电离辐射而固
化的粘合剂加入到聚噻吩盐制剂中的方法。但这些混合对于导电涂料
的实际应用如电视机或监测器阴极射线管的抗静电处理而言抗划伤性
仍不够。

15 此外, EP-A 17187 公开了基于水解的硅氧烷的抗划伤涂料。然
而已有资料显示这些涂料与导电聚噻吩盐制剂不相容。

已经发现如果将所述硅氧烷化合物在聚噻吩制剂存在下水解, 则
可进行部分水解的硅氧烷和上述导电聚噻吩制剂的混合以制成抗划伤
涂料。

20 因此本发明提供一种基于上述聚噻吩制剂和部分水解的硅氧烷
的、用于由玻璃或塑料制成的非导电模制零件的强烈粘合、抗划伤、
导电或抗静电涂料。

使用四烷氧基硅烷和烷基或芳基三烷氧基硅烷作为硅氧烷。

被水解的烃-三烷氧基硅烷对应于通式(II):

25



式中:

R' 意指具有 1 - 4 个碳原子的烷基、苯基或乙烯基, 和

R'' 为具有 1 - 4 个碳原子的芳基。

优选甲基三乙氧基硅烷。

5 被水解的四烷氧基硅烷对应于通式(III):



10 式中:

R'' 具有与上述相同的意义。

相对于部分水解硅氧烷的干残渣计, 根据本发明的制剂包含 0.1-200 %、优选 1-50 % 导电聚噻吩盐。

优选 3,4-聚亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐用作导电聚噻吩盐。

15 可将填充剂如二氧化硅、二氧化钛、氧化锌加入到本发明的制剂中。优选粒径为 $<0.5 \mu\text{m}$ 的填充剂如胶体二氧化硅用于生产透明涂料。

根据本发明的制剂可包含提高对相应底物粘合力的各种添加剂。环氧硅烷如 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷已被证明对于在玻璃上的应用是成功的。

20 对于塑料的应用, 例如封端的异氰酸酯或醚化的羟甲基蜜胺, 那些用于 EP-A 17187 中的添加剂是适宜的。

可将水可混溶的溶剂例如醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和甘油, 酮如丙酮、甲基乙基酮, 胺如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮加入到本发明的溶液中。

25 根据本发明的制剂可通过向聚噻吩制剂中搅拌下加入各组分来制得。对于硅氧烷的水解, 制剂在温度为 0 - 100 °C、优选在 20 - 50 °C 下搅拌。一般而言需要的时间间隔为几分钟至几小时。

可用已知的方法如通过印刷法如照相凹板印刷、苯胺印刷、丝网印刷或铲刮清洗或辊涂施工系统或幕式淋涂或喷涂或旋转涂漆的方法施用本发明的制剂。

施用的涂层可在 20 - 300 °C、优选在 40 - 200 °C 下干燥。

5 根据所需要的表面电阻，溶剂蒸发后涂层的厚度可为 0.05-100 μm 、优选 0.05-30 μm 。

涂层可调节的表面电阻为 10^{10} -0.1 $\Omega/\square$ 、优选在 10^8 -100 $\Omega/\square$ 之间。

10 为了获得小于 400 $\Omega/\square$ 的低表面电阻，如见述于 EP-A 686662 中可将包含二羟基或多羟基和/或羧酸或酰胺-或内酰胺基团的化合物如山梨醇加入到根据本发明的制剂中。

为加快所述硅氧烷化合物的水解，可将有机酸或无机酸加入到本发明的制剂中。

适宜的无机酸例如盐酸、硫酸、氢氟酸和硝酸。

15 适宜的有机酸例如脂族酸或芳族羧酸如乙酸、丙酸、苯甲酸、脂族或芳族磺酸如甲磺酸、甲苯磺酸。

相对于可水解的硅氧烷化合物可加入 0-20 % (重量) 的酸。

可按照根据本发明的方法来提供一种抗划伤导电涂层给下述作为底物的物质：由塑料制成的模制体和片材，如聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯，聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、ABS、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈，纤维素衍生物如乙酸纤维素、聚酰胺、聚氯乙烯，可选地用玻璃-纤维补强的环氧树脂塑料或其共聚物和共混物。根据本发明的制剂特别适用于例如玻璃或陶瓷如氧化铝陶瓷或四氯化三硅陶瓷制成的无机模制体的抗划伤、抗静电处理。根据本发明的制剂最好用于玻璃阴极射线管的抗静电或导电涂

20

25 料。

根据本发明的涂料其特征在于高透明度及高抗划伤性。被涂覆的模制体吸灰尘被降低到显著减少的程度。另外，根据本发明涂覆的塑

料或玻璃适用于屏蔽例如来自电视机显像管的电磁辐射。

比较例:

5 将 10 克固体含量为 1.3%(重量)的 3,4-亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸酯溶液 (Bayer AG Leverkusen 的 BAYTRON[®] P)通过搅拌与 5.4 克基于按照 EP 17187 实施例 C2 的四乙氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷的部分水解的硅氧烷混合。在溶液中形成固体颗粒, 即该溶液不再能够处理成清彻透明的涂料。

10 实施例 1:

将 35.4 克固体含量为 1.3%(重量)的 3,4-聚亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐溶液(Bayer AG Leverkusen 的 BAYTRON[®] P)经搅拌与
4.4 克四乙氧基硅烷
3.5 克甲基三甲氧基硅烷
15 35.4 克异丙醇
14.1 克去离子水
和 7.1 克 0.1 摩尔盐酸混合然后搅拌 6 小时。得到一澄清的溶液, 经 5 μ m 滤布过滤后可直接用于玻璃的涂覆。

20 实施例 2:

将 34.5 克固体含量为 1.3%(重量)的 3,4-聚亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐溶液(Bayer AG Leverkusen 的 BAYTRON[®] P)经搅拌与
5.2 克四乙氧基硅烷
3.5 克甲基三甲氧基硅烷
25 35.0 克异丙醇
13.8 克去离子水
和 8.7 克 0.1 摩尔盐酸混合然后搅拌 6 小时。得到一澄清的溶液, 经 5 μ m 滤布过滤后可直接用于玻璃的涂覆。

实施例 3:

将 19.25 克固体含量为 1.3%(重量)的 3,4-聚亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐溶液(Bayer AG Leverkusen 的 BAYTRON[®] P)经搅拌与

1.0 克四乙氧基硅烷

5 10.0 克异丙醇

19.5 克去离子水

和 0.25 克 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷混合然后搅拌 1.5 小时。得到一澄清溶液可直接用于玻璃的涂覆。

10 **实施例 4:**

将 38.5 克固体含量为 1.3%(重量)的 3,4-聚亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐溶液(Bayer AG Leverkusen 的 BAYTRON[®] P)经搅拌与

1.0 克四乙氧基硅烷

10.0 克异丙醇

15 和 0.5 克 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷混合然后搅拌 1.5 小时。得到一澄清溶液可直接用于玻璃的涂覆。

实施例 5:

20 将 38.5 克固体含量为 1.3%(重量)的 3,4-聚亚乙基二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐溶液(Bayer AG Leverkusen 的 BAYTRON[®] P)经搅拌与

9.7 克甲基吡咯烷酮

0.9 克 3-环氧丙氧基三甲氧基硅烷

和 5.6 克异丙醇混合然后在室温下搅拌 30 分钟。得到一澄清溶液可直接用于玻璃的涂覆。

25

应用实施例:

根据 DIN IEC93 测定表面电阻, 根据 ASTM D 3363 - 92a 测定铅笔硬度, 根据 ASTM D 523 测定光泽。

1) 使用一涂漆离心机将根据实施例 3 的溶液通过 750rpm 旋转涂漆施用于 $10 \times 10\text{cm}^2$ 的玻璃片上, 然后于 50°C 用热空气干燥。在室温下 24 小时后通过涂漆的导电银电极测定其表面电阻, 并测定其抗划伤性。

5 表面电阻: $3 \times 10^5 \Omega/\square$

 铅笔硬度 >4H

2) 使用一涂漆离心机, 将根据实施例 4 的溶液通过 750rpm 旋转涂漆施用于 $10 \times 10\text{cm}^2$ 的玻璃片上, 然后于 50°C 下用热空气干燥。在室温下 24 小时后通过涂漆的导电银电极测定其表面电阻, 并测定其抗划伤性。

10

 表面电阻 $5 \times 10^6 \Omega/\square$

 铅笔硬度 6H

3) 使用一压缩空气喷枪, 将根据实施例 1 的溶液喷涂到 $30 \times 30\text{cm}^2$ 的玻璃片上, 然后在 170°C 下干燥 30 分钟。干燥后试样的厚度为 $1500\text{mg}/\text{m}^2$ 。在室温下 24 小时后通过涂漆的导电银电极测定其表面电阻, 并测定其抗划伤性。

15

 表面电阻: $1 \times 10^5 \Omega/\square$

 铅笔硬度 9H

4) 使用一压缩空气喷枪将根据实施例 2 的溶液喷涂到 $30 \times 30\text{cm}^2$ 的玻璃片上然后干燥。干燥后试样的厚度为 $1600\text{mg}/\text{m}^2$ 。在室温下 24 小时后通过涂漆导电银电极测定其表面电阻, 并测定其抗划伤性。

20

 表面电阻: $2 \times 10^5 \Omega/\square$

 铅笔硬度 >8H

5) 使用一压缩空气喷枪将根据实施例 5 的溶液喷涂到 $30 \times 30\text{cm}^2$ 的玻璃片上然后在 80°C 下干燥 5 分钟。随后将根据实施例 1 的溶液与 2.1 克 N-甲基吡咯烷酮混合并作为第二层喷涂到玻璃片上。在室温下溶剂蒸发后, 玻璃片在 170°C 下干燥 30 分钟。干燥后试样的厚

25

度为 1.4g/m^2 。室温下 24 小时后通过涂漆的导电银片极测定其表面电阻，并测定其抗划伤性。

表面电阻: $4 \times 10^3 \Omega/\square$

铅笔硬度 9H

5 6) 使用一压缩空气喷枪将根据实施例 5 的溶液喷涂到 $30 \times$

30cm^2 的玻璃片上，加热到 80°C 然后在 80°C 下干燥 5 分钟。随后将根据实施例 1 的溶液与 1.3 克甘油混合并作为第二层喷涂到玻璃片上。在室温下溶液蒸发后，该玻璃片在 170°C 下干燥 30 分钟。干燥后试样的厚度为 1.5g/m^2 。室温下 24 小时后通过涂漆的导电银电极测定其表面电阻，并测定其光泽和抗划伤性。

表面电阻: $2 \times 10^3 \Omega/\square$

铅笔硬度: 9H

光泽 66° 77 %

15 7) 用 2.1 克 N-甲基吡咯烷酮稀释根据实施例 1 的溶液然后喷涂到已用一压缩空气喷枪预热至 80°C 的 $30 \times 30\text{cm}^2$ 的玻璃片上。室温下溶剂蒸发后，将玻璃片在 170°C 下干燥 30 分钟。干燥后试样的厚度为 1600mg/m^2 。室温下 24 小时后通过涂漆的导电银电极测定其表面电阻，并测定其光泽和抗划伤性。

表面电阻: $2 \times 10^5 \Omega/\square$

20 铅笔硬度: 9H

光泽 60° 60 %