

發明專利說明書

200528527

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93138970

C_{09D} 183/04

※申請日期：93年12月15日

※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 以聚矽氮烷為主之親水性塗層

(英) Polysilazane-based hydrophilic coating

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 克萊瑞特國際股份有限公司

(英) CLARIANT INTERNATIONAL LTD.

代表人：(中) 1. 迪特 當沃德 2. 多利 崔文森

(英) 1. DUNNWALD, DIETER 2. TREVISAN, DORLI

地址：(中) 瑞士木田茲羅梭斯街六十一號

(英) Rothausstrasse 61, 4132 Muttenz, Switzerland

國籍：(中英) 瑞士 SWITZERLAND

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 安德魯 迪爾多夫

(英) DIERDORF, ANDREAS

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 修伯特 利比

(英) LIEBE, HUBERT

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 安卓斯 偉克

(英) WACKER, ANDREAS

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 剛特 莫滋

(英) MOTZ, GUNTER

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2004/01/07 ; 102004001288.1 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種以聚矽氮烷為主並結合以供增加親水性用之離子性試劑的透明且永久親水性之塗層。

【先前技術】

親水性表面特徵在於良好之水潤濕性，其在測量上以小的接觸角來顯明。此種親水性表面適於作為例如鏡子，汽車之擋風玻璃及類似者之除霧整理及供產製易清潔之表面，其中潤濕水膜將任何存在之塵粒洗出。

不同之選擇依基底而定在供產製親水性表面之文獻中是已知的。

首先，某些清潔劑適於對表面賦予短暫的親水性。此種配方長久以來已可被得到且特別地被用來作為供眼鏡及光學裝置之除霧組成物，雖然這些組成物並不黏在表面上且因此僅短時間地顯出效果。

EP-0 498 005 A1 描述一種以乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物為主之水性/醇性配方，其係作為供眼鏡之除霧組成物。

其他之親水性塗層材料由含有極性基團之有機聚合物或共聚物組成。這些塗層之特徵在於他們能吸水且因此表面被水膜所潤濕。此種塗層之缺點是其低的耐磨損性且水之吸收也導致聚合物之膨脹而由表面脫附或脫離。再者，需要紫外線熟化或熱處理以熟化此聚合物系統，其一方面

(2)

與高的技術費用有關且因此與成本有關且在另一方面不適用於熱感性基底。

EP-0 339 909 B1 描述一種可熱熟化之塗層組成物，其包括由甲基丙醯胺及另外之親水性單體之縮合物所構成之極性共聚物。此配方被塗在聚碳酸酯及 PMMA 上且在 80 至 120°C 下熟化。

EP-1 118 646A1 描述一種以聚氧化烯 二(甲基)丙烯酸酯，羥基烷基(甲基丙基酸酯)及烷聚醇聚(甲基丙烯酸酯)為底之具有減低霧性質的紫外線可熟化的塗層組成物，其塗至聚碳酸片上且熟化時，會導致起霧之減低。

在銳鈦礦修飾型中之細分的二氧化鈦具有光催化性且也適合供親水性地修飾表面。然而，與之有關之光催化效果及親水性僅是在這些粒子受到紫外線照射時才發生，亦即他們不適用於室內。再者，因其光催化活性這些粒子隨著時間具有破壞在其附近之有機基底或黏合劑系統之傾向。相關之二氧化鈦粒子因此僅適用於無機基底。

EP-0 913 447 A1 描述一種以光催化活性之奈米金屬氧化物為主之配方，其當塗至玻璃窗且進一步用紫外線照射時，在其上呼氣時一點也沒有起霧。在應用實例 A1 中，此除霧塗層之黏合性被測試，其中在用橡皮擦擦拭二至三次後塗層可以被完全除去。

矽酸鹽的表面如玻璃及陶瓷或由氧化金屬製之表面可以用帶有親水性取代基之鹵基-或烷氧基矽烷來塗覆。這些與氧化物表面反應且如此做時是共價鍵結的。由於基底

(3)

及矽烷間之化學鍵結，親水性取代基永久性地固定至表面且其效果被保留。US 6,489,499 B1 描述一種產製經親水性修飾之玻璃表面之方法，其中經矽氧烷修飾之乙二胺三羧酸鹽的溶液被使用。在此方法中，然而，關於接觸角沒有定量的陳述，僅確立：其上塗有一滴水之經塗覆之玻璃表面的潤濕比沒有塗覆者要好。缺點是：這些矽烷不與不含有氧化物或氫氧化物基團的表面反應。例如，塑膠，塗料及樹脂不能用親水性矽烷來精製以使之有親水效果。這些親水化試劑之進一步之缺點是：因其低的分子量，在極有吸收性之表面或具有大孔之表面上，他們擴散入基底卻沒有充分地覆蓋表面使之有親水性效果。

聚矽氮烷適於產製薄層，用此薄層可以保護基底使之例如不受刮壞或腐蝕。WO 02/088269 A1 描述一種以聚矽氮烷為主之去污塗層溶液，但卻沒有用進一步之親水化試劑來後處理。用聚矽氮烷來單一塗覆表面且隨後在空氣中熟化會得到具有 30-40°C 之接觸角的相對親水性表面。

總之，可以確立：在此技藝中供產製親水性表面已知的系統既不能永久地保持此親水性也不能普遍地用在大部分不同之表面上且/或具有以下缺點：塗層僅能藉在高溫下或藉紫外光照射而熟化，此首先與經增加之費用有關且進一步不適用於熱敏感性基底。

【發明內容】

本發明之目的是要發展一種易於塗覆之塗層，用此塗

(4)

層可能提供永久性的親水效果給大部分不同的材料，如玻璃，陶瓷，金屬，塑膠，塗料，樹脂及多孔性表面。

令人驚訝地，現已發現結合聚矽氮烷及離子性試劑可以將永久性的親水性效果提供給表面，該效果遠優於純粹的聚矽氮烷塗層所提供者。

本發明因此提供一種供表面用之親水性塗層，其包括一或多聚矽氮烷及供增加親水性之離子性試劑或離子性試劑之混合物。藉應用離子性試劑至聚矽氮烷塗層，電荷被固定在基底表面上而導致具有高表面能量之表面以容易地被水所潤濕。在此，電荷是陽離子性或陰離子性並不重要。聚矽氮烷是一種極具反應性之無機或有機聚合物，其因這種高的反應性會首先藉進入永久性的化學鍵結而極良好地黏附至大部分不同的表面且進一步能與所應用之試劑產生化學反應且因此同樣地永久性地結合這些試劑。

【實施方式】

依本發明，親水性塗層包括至少一式 1 之聚矽氮烷，



其中 R'，R''，R'''可以相同或不同且是氫或有機或有機基金屬基團且其中 n 是使聚矽氮烷具有 150 至 150,000 克 / 莫爾之數目平均分子量者，較佳地全氫聚矽氮烷 (R'=R''=R'''=H)，其中 n 是使全氫聚矽氮烷具有 150 至

150,000 克 / 莫爾之數目平均分子量者。

親水化試劑是離子性化合物，通常以經溶解的形式被應用至經起初塗覆之聚矽氮烷塗層上，與其反應且因此永久性地黏在其上。這些可以是大部分不同之試劑，其當與聚矽氮烷結合時有所要之永久親水性效果。

這些離子性親水化試劑可以是例如羧酸之鹽，特別是羧基羧酸之鹽如葡萄糖酸鈣，鈉或鉀，酒石酸，檸檬酸，蘋果酸，乳酸或糖酸之鹽。這些鹽之溶液也可以直接藉反應相關之酸與鹼而得到。

此外，經取代之離子性鹵基，羧基，烷氧基或烷基矽烷如 N-(三甲氧基矽基丙基)乙二胺三乙酸三鈉鹽，N-三甲氧基矽基丙基-N,N,N-三甲基鉍氯化物，N-(3-三乙氧基矽基丙基)葡萄糖醯胺，N-(三乙氧基矽基丙基)-O-聚乙烯化氧尿烷，1-三羧基矽基丙酸二鈉鹽是合適的親水化試劑。

離子性寡聚物或聚合的化合物如表面活性劑或分散添加劑如 Byk®-151，Byk®-LPN6640，Anti-Terra®-203，Disperbyk®-140，Byk®-9076，Byk®-154，Disperbyk®，Disperbyk®-181 同樣地是適合的親水化試劑。

也適合的是鹽類如磷酸鈦，其類似於二氧化鈦之銳鈦礦修飾型者會因紫外光之照射而變成"超親水性"。然而，與銳鈦礦相比，磷酸鈦具有不會對有機材料有侵略性且不破壞他們的優點。

所有這些親水化助劑的一般特徵是：塗覆有聚矽氮烷之表面的接觸角小於沒有使用這些試劑者所觀察到的。

(6)

本發明進一步提供一種包括一或多聚烯氮烷及離子性試劑或離子性試劑之混合物的親水性塗層的製造方法，其中在第一步驟中表面被至少一聚矽氮烷所塗覆且在第二步驟中在溶劑中之離子性親水化試劑或離子性親水化試劑的混合物被塗覆。

所用之聚矽氮烷特別是上述之化合物。本發明進一步提供一種可藉著用上述之聚矽氮烷及離子性親水化試劑塗覆而得之親水性表面。

使用依本發明之親水性塗層，可能選擇塗覆大部分的基底表面。合適的基底是例如：

- 金屬，例如鐵，不鏽鋼，白鋼，鋅，鋁，鎳，銅，鎂及其合金，銀及金，

- 塑膠，例如聚甲基丙烯酸甲酯，聚胺基甲酸乙酯，聚碳酸酯，聚酯，如聚對酞酸伸乙酯，聚醯亞胺，聚醯胺，環氧樹脂，ABS 聚合物，聚乙烯，聚丙烯，聚氧伸甲基，

- 多孔性礦物材料，如混凝土，黏土磚，大理石，玄武岩，瀝青，壤土，陶瓦，

- 經塗覆之表面例如塑膠乳膠塗料，丙烯酸式塗料，環氧塗料，三聚氰醯胺樹脂，聚胺基甲酸乙酯樹脂及醇酸樹脂塗料及

- 有機材料如木材，皮革，羊皮紙及紡織品

- 玻璃，

以上僅指出一些。

(7)

具有聚矽氮烷之塗覆可以藉直接之聚矽氮烷或聚矽氮烷溶液之擦拭，浸漬，噴霧或旋轉塗覆來實施。為達成所要之親水性效果，僅需要聚矽氮烷之薄塗層，其是透明且因此不會不利地影響基底之光學外觀。因此種薄的塗層厚度，僅極少量之材料被需要，這就成本及生態而論是有利的且欲被塗覆之基底僅稍微變重。在溶劑蒸發及熟化後之聚矽氮烷塗層之塗層厚度在 0.01 至 10 微米間，較佳地 0.05 至 5 微米間，特別較佳地 0.1 至 1 微米間。在此，可能首先用一底漆預先處理欲被塗覆之表面。

用親水化試劑之隨後塗覆同樣可能藉浸漬，噴霧，旋轉塗覆或擦拭而實施。

用聚矽氮烷之塗覆及用離子性試劑之隨後應用較佳地發生在 5 至 40°C 範圍之溫度下，在室溫下之應用是特別有利地，其亦使得熱敏感性基底能被塗覆。

藉著稍微加熱含離子性試劑之溶液，塗覆時間可被明顯地縮短。

提供有由聚矽氮烷及進一步之親水化試劑組成之親水性塗層之表面特徵在於顯著較低之起霧傾向及易於清潔之表面。塗層也可以具有抗畫性 (antigraffiti properties)。因此例如耐水性亞丁筆 (Edding pen) 標示可以容易地藉溫水或蒸氣來除去。

供聚矽氮烷之適合溶劑特別是不含有水及反應性基團 (如羥基或胺基) 之有機溶劑。這些是例如脂族或芳族烴，鹵化烴，酯類如乙酸乙酯或乙酸丁酯，酮類如丙酮或甲基

(8)

乙基酮，醚類如四氫呋喃或二丁基醚及單-及聚伸烷基二醇二烷基醚 (glymes) 或這些溶劑之混合物。

聚矽氮烷溶液之進一步之構成成分可以是增加聚矽氮烷膜之熟化速度的觸媒如三級胺或促進基底潤濕或膜形成之添加劑。

供親水化試劑之合適溶劑特別是水，醇類如甲醇，乙醇，異丙醇，酮類如丙酮或甲基乙基酮，羧酸如甲酸，乙酸或丙酸及酯類如乙酸乙酯或乙酸丁酯或這些溶劑之混合物。

實例

用聚矽氮烷之塗覆是在惰性氣體氣氛下在手套盒中進行以有更佳之再現性。不同之基底使用浸漬設備來塗覆。使用來自 Krüss 之裝置來實施接觸角測量。所用之聚矽氮烷是在不同溶劑中之全氫聚矽氮烷。二甲苯及 Pegasol (命名為 NP) 或二丁基醚 (命名為 NL) 之混合物是普遍地。製造商是 Clariant Japan K.K.。

實驗 1

聚碳酸酯片 (10x10 公分) 使用一帶有 20 公分/秒速率之逐步馬達的浸漬設備以浸入在手套盒中之 20% 強度之全氫聚矽氮烷之正二丁基醚溶液中。在 10 秒之滯留時間後，它再次以 20 公分/秒之速度由溶液中拉出。使之滴瀝而後樣品由手套盒中除去。樣品曝於空氣中靜置 10 分鐘

(9)

而後浸入添加劑 Byk-LP N-6640 之水溶液中(原始溶液是 40%強度，以水稀釋 3 : 1)。樣品在溶液中靜置 24 小時而後用水來清洗。

水之接觸角不能準確地決定，但明顯地少於 10° 。

在經半塗覆之聚碳酸酯片上，使用 Staedtler Permanent Marker 352 筆(耐水性)在經塗覆及未經塗覆表面上作標記。在經塗覆之側上之標記可以使用溫水或蒸氣及紙巾毫無問題地除去。

實驗 2

V2A 不鏽鋼樣品依上述之方法用 20%強度之全氫聚矽氮烷於二甲苯 /pegasol AN45 中所成者來塗覆。樣品而後在空氣中時效 1 小時且浸在添加劑 Byk-LP N-6640 之水溶液中 24 小時。而後用水來清洗。

水之接觸角明顯地少於 10° 。

實驗 3

V2A 不鏽鋼樣品如上述地被塗覆。Byk 添加劑之水溶液被加熱至 50°C 且鋼樣品被浸漬 30 分鐘。水之接觸角明顯小於 10° 。

實驗 4

使用不鏽鋼樣品，實驗是如實驗 2 中所述的。樣品浸入飽和葡萄糖酸鈣水溶液中，而非 Byk 添加劑中。在 24 小

(10)

時後，測量到小於 10° 之接觸角。

實驗 5

使用不鏽鋼樣品，程序如同實驗 4 中所述者。飽和葡萄糖酸鈣溶液被加熱至 50°C 且樣品被時效 30 分鐘。水之接觸角明顯少於 10° 。

實驗 6

使用不鏽鋼樣品，程序如同實驗 2 中所述的。樣品浸入 10% 強度之羧乙基矽烷三醇之二鈉鹽的水溶液中 24 小時，而非 Byk 添加劑中。水之接觸角少於 10° 。

實驗 7

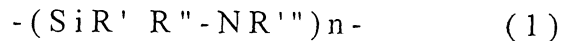
使用不鏽鋼樣品，程序如同實驗 2 中所述者。樣品浸在 1% 強度之磷酸鈦之水溶液中，而非 Byk 添加劑中。再 24 小時之時效後，在經塗覆之不鏽鋼上之水之接觸角是 32° 。樣品而後用紫外線照射 12 小時，接觸角減至 13° 。

五、中文發明摘要

發明之名稱：以聚矽氮烷為主之親水性塗層

一種包括一或多聚矽氮烷及離子性試劑或離子性試劑之混合物的供表面用之親水性塗層。

聚矽氮烷特別是式 1 之聚矽氮烷，



其中 R', R'', R''' 可以相同或不同且是氫或有機或有機基金屬基團且其中 n 是使聚矽氮烷具有 150 至 150,000 克/莫爾之數目平均分子量者。

在一較佳之具體表現中，聚矽氮烷是全氫之聚矽氮烷 (R' = R'' = R''' = H)。

離子性試劑較佳是羧酸之鹽，特別是羧基羧酸之鹽，或陽離子性或陰離子性矽烷，或寡聚物或聚合物。

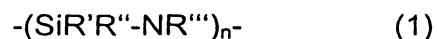
此外，本發明係關於產製上述親水性塗層之方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Polysilazane-based hydrophilic coating

Hydrophilic coating for surfaces comprising one or more polysilazanes and an ionic reagent or mixtures of ionic reagents.

The polysilazane is in particular a polysilazane of the formula 1,



where R', R'', R''' may be identical or different and are either hydrogen or organic or organometallic radicals and in which n is such that the polysilazane has a number-average molecular weight of from 150 to 150 000 g/mol.

In a preferred embodiment, the polysilazane is a perhydropolysilazane (R' = R'' = R''' = H).

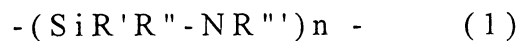
The ionic reagent is preferably a salt of a carboxylic acid, in particular a hydroxycarboxylic acid, or a cationic or anionic silane, or an oligomer or polymer. In addition, the invention relates to a method for producing the abovementioned hydrophilic coatings.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種供表面用之親水性塗層，其包括一或多種聚矽氮烷及離子性試劑或離子性試劑之混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之親水性塗層，其包括至少一種式 1 之聚矽氮烷，



其中 R'，R''，R'''可以相同或不同且是氫或有機或有機金屬基團且其中 n 是使聚矽氮烷具有 150 至 150,000 克/莫爾之數目平均分子量者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之親水性塗層，其中聚矽氮烷是全氫聚矽氮烷 (R'=R''=R'''=H)。

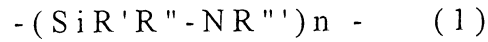
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之親水性塗層，其中離子性試劑是羧酸（特別是羧基羧酸）的鹽，或陽離子性或陰離子性矽烷，或寡聚物或聚合物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之親水性塗層，其中離子性試劑是無機鹽且表面之親水性可藉紫外線之照射而增加。

6. 一種產製包括一或多種聚矽氮烷及離子性試劑或離子性試劑之混合物之親水性塗層的方法，其中在第一步驟中表面用至少一種聚矽氮烷來塗覆而後在第二步驟中則施用在溶劑中之離子性親水化試劑或離子性親水化試劑的混合物。

(2)

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中所用之聚矽氮烷是至少一種式 1 之聚矽氮烷



其中 R'，R''，R'''可以相同或不同且是氫或有機或有機金屬基團且其中 n 是使聚矽氮烷具有 150 至 150,000 克/莫爾之數目平均分子量者。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中聚矽氮烷以在惰性有機溶劑中之溶液形式被使用，其可選擇地也包括觸媒及/或添加劑以供改良表面潤濕及/或膜形成。

9. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中所用之離子性試劑是羧酸（特別是羧基羧酸）之鹽，或陽離子性或陰離子性矽烷，或寡聚物或聚合物。

10. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中所用之離子性試劑是無機鹽，其在表面之親水性方面之效用可藉紫外線之照射而增加。

11. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中離子性試劑溶在以下之溶劑中：水，醇，酮，羧酸，酯或這些溶劑之混合物。

12. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中欲被塗覆之表面選自以下群中：金屬，塑膠，多孔性礦物材料，塗料-或樹脂類表面，有機材料或玻璃。

13. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中表面用

(3)

純的聚矽氮烷或聚矽氮烷溶液來塗覆且聚矽氮烷塗層厚度在溶劑蒸發且熟化後在 0.01 至 10 微米間。

14. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中表面在用聚矽氮烷或聚矽氮烷溶液塗覆前用底漆來預處理。

15. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中用聚矽氮烷之塗覆以及用離子性試劑之塗覆均是在 5 至 40°C 溫度下實施。

16. 一種親水性表面，其可藉著用如申請專利範圍第 1 項之塗層來塗覆表面而得到。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無