

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 3/00

C08J 7/04

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808168. X

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308652A

[22] 申请日 1999.4.29 [21] 申请号 99808168. X

[30] 优先权

[32]1998.5.4 [33]US [31]09/071,968

[86] 国际申请 PCT/US99/09308 1999.4.29

[87] 国际公布 WO99/57185 英 1999.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.2

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 黄自立 J·H·科 朱东伟

B·C·方

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

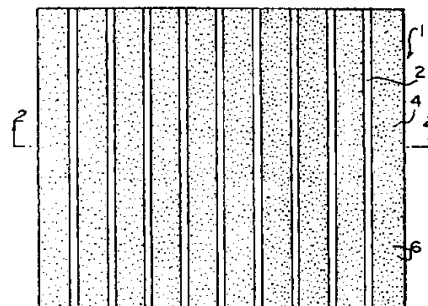
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 2 页

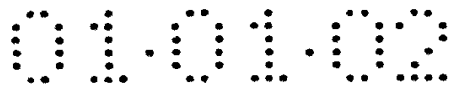
[54] 发明名称 具有交替的亲水和疏水表面区的有图案的制品

[57] 摘要

公开了一种具有含交替的疏水表面区和亲水表面区的有图案表面的制品。所述疏水区足够窄以使在结露条件下聚集在疏水区上的湿气迁移至亲水区,由此防止水滴积聚。在起霜条件下,疏水区保持相对无霜,由此至少保持表面的部分透明度。疏水区表面上的无机氧化物颗粒可提供耐磨性。揭示了用于制备有图案表面的方法,其中进行一种处理来去除有机粘合剂,以使亲水区表面的无机氧化物颗粒露在外面。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种制品，它包含具有多个亲水表面区和疏水表面区的聚合物基体，其特征在于所述基体含有无机氧化物颗粒，至少是亲水表面区包含外露的无机氧化物颗粒，亲水表面区的无机氧化物颗粒浓度高于疏水表面区的该浓度。  
5
2. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于所述聚合物基体含有 30-90%(重量)无机氧化物颗粒，所述无机氧化物颗粒包含二氧化硅。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的制品，其特征在于所述聚合物基体含有含氟聚合物或者丙烯酸酯聚合物。
- 10 4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的制品，其特征在于所述无机氧化物颗粒包含氧化铝或铝酸盐。
5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的制品，其特征在于所述疏水表面区和亲水表面区是交替的，具有一定尺寸的宽度和长度，其中疏水表面区的宽度小于 20 微米。
- 15 6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的制品，其特征在于所述疏水表面区显示超过 40° 的静态水接触角，所述亲水表面区显示低于 30° 的静态水接触角。
7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的制品，其特征在于所述亲水表面区包含暴露于大气的无机氧化物颗粒，所述无机氧化物颗粒包含二氧化硅颗粒，所述疏水表面区基本上没有无机氧化物颗粒。
- 20 8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的制品，其特征在于所述疏水区包含有方形波图案的膜的顶面，所述膜具有深度约 1-5 微米的沟槽，这些沟槽填充有含二氧化硅的聚合物以形成亲水表面区，其中含二氧化硅的聚合物在其外露表面中的二氧化硅颗粒浓度高于其内部的该浓度。
9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的制品，其特征在于所述制品的第二主表面与底材邻接，所述底材选自逆向反射片、窗户、镜子、外科手术用护目镜和潜水呼吸用面罩。
- 25 10. 如权利要求 9 所述的制品，其特征在于所述底材包含逆向反射片。
11. 一种制品，它具有含多个亲水表面区和疏水表面区的有图案表面，其特征在于所述制品包含具有交替的升高表面和凹部沟槽的疏水聚合物，亲水材料位于凹部沟槽中，以使得制品的主表面具有疏水聚合物和亲水材料的交  
30

替外露区。

12. 一种制备权利要求 1 所述制品的方法，该方法包括以下步骤：  
将无机氧化物颗粒分散在聚合物前体组合物中，形成涂料组合物；  
将该涂料组合物施涂到底材上；

5 固化该涂料组合物；

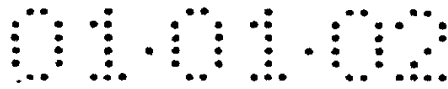
处理至少一部分涂层，以在涂层表面上露出更多的无机氧化物颗粒，形成外露的亲水区。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述无机氧化物颗粒包含二氧化硅颗粒。

10 14. 如权利要求 12-13 中任一项所述的方法，其特征在于所述处理选自电晕处理、等离子体处理和激光处理。

15 15. 如权利要求 12-14 中任一项所述的方法，其特征在于所述底材具有含凹部区和表面区的有沟槽表面，其中所述涂料组合物淀积在凹部区中而不淀积在表面区上；经固化的涂料组合物和有沟槽底材的表面区同时受到电晕处理或等离子体处理。

16. 如权利要求 12-15 中任一项所述的方法，其特征在于对所述表面进行处理以使图案中被处理的部分具有小于 20 微米的宽度。



# 说 明 书

具有交替的亲水和疏水表面区的有图案的制品

## 5 发明领域

本发明涉及在表面上具有交替的亲水区和疏水区图案的制品，以及制备该制品的方法。

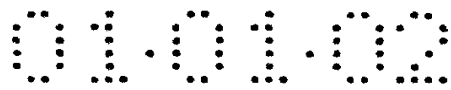
## 引言

10 抗结露涂层通常具有亲水表面，能使水滴在涂层表面上铺展成一薄层。抗结露涂层具有多种用途，例如用在温室或户内水池的玻璃或者塑料表面上，尤其可用在使用逆向反射片的交通标志上。

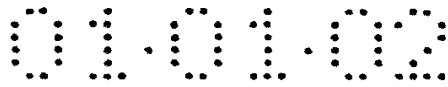
逆向反射片能够将大部分入射光沿发射光线的方向反射回去。这一独特的性能使得逆向反射片常用于交通标志。从汽车头灯射出的光线通过该片材  
15 逆向反射回去，以向汽车驾驶者显示标志上的信息。

交通标志表面上的水滴会削弱向逆向反射交通标志方向和从该标志方向的透光性。影响透光性的凝水主要形式是结露水，这是特别有问题的，因为它主要发生在夜间，而夜间正是逆向反射片发挥作用的时段。交通标志上的水滴会显著地改变入射光和经逆向反射光的光路。这会使得来往的驾驶者更加  
20 难以看清标志上的信息。因此，消除或减少标志表面上的珠状小水滴能降低入射光被标志表面的水滴散射或以其它方式朝错误方向反射的程度，从而提高逆向反射性和清晰性。

为了防止在潮湿状态中形成水滴，已经将涂层施用到标志上，使水均匀地铺展在该涂层上。水铺展涂层(water-spreading coating)通常包括无机颗粒，  
25 还可包括有机粘合剂。例如：Krautter 等的美国专利 4,576,864 揭示了一种水铺展层，它由金属或氧化硅的胶体粒子组成，其中水铺展层可通过粘合剂粘合到塑料底材上。Taniguchi 等的美国专利 4,478,909 和 Hosono 等的 5,134,021 揭示了一种防雾涂层，它具有微细的二氧化硅颗粒分散在聚乙烯醇和有机硅烷氧基化合物或其水解产物的基体中；Swerdlow 的美国专利 4,409,285 揭示了一种水铺展涂层，它包含含胶体二氧化硅和/或氧化铝的大无机颗粒和小无机  
30



- 颗粒的混合物；Fukushima 等的美国专利 4,481,254 揭示了一种农用塑料膜，它包含烯烃树脂和非晶态水合硅酸铝凝胶；Imperial College of Science, Technology and Medicine 的英国专利申请 GB 2,249,041A 揭示了一种改性的疏水塑料表面，该表面已进行了氧化处理，具有胶体水合金属氧化物的表面层；
- 5 Yamagishi 等的日本专利公开公报平-3-50288 揭示了一种防雾组合物，它包含带正电荷的胶体二氧化硅和氧化铝颗粒与水溶性铝盐和非离子表面活性剂的混合物，Huang 的美国专利 5,073,404、4,844,946 和 4,755,425 揭示了逆向反射片，它具有透明涂层，该涂层包含胶体二氧化硅和选自脂族聚氨酯、聚氯乙烯共聚物和丙烯酸类聚合物的聚合物。
- 10 其它已知的水铺展层无需无机颗粒。例如，Oshibe 等的美国专利 5,244,935 揭示了可紫外线固化的防雾组合物试剂，它包含具有亲水性聚合物链段和疏水性聚合物链段的丙烯酸酯或丙烯酰胺嵌段共聚物、可光聚合的化合物和光引发剂。可光聚合的化合物的化学式为  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CRHO})_n\text{OCCR}=\text{CH}_2$ ；当  $n=0$  时，不表现防雾性能，当  $n>30$  时，所得膜弱。Nakai 等的美国专利 5,316,825
- 15 揭示了由透明的合成树脂制得的防雾膜，其微凹处最多为深 10 微米，宽 20 微米。
- 其它研究人员报道，通过使底材表面与硅烷醇或者硅氧烷官能的聚合物或含氟聚合物反应，能够赋予玻璃或表面活化的塑料底材以防雾性能。Luckey, Ltd.的欧洲专利申请 No. 0 620 255 A1 报道了防雾涂层可由环氧官能的有机硅
- 20 氧烷、氨基官能的有机硅氧烷、亲水性甲基丙烯酸酯单体和固化催化剂的混合物制得。Mino 等的美国专利 5,270,080 揭示了由硅烷醇官能的含氟聚合物组成的防雾组合物。Matsushita Electric Industrial Co.的欧洲专利申请 0 491 251 A1 和 0 492 575 A2 报道了由甲硅烷氧基官能的疏水化合物制得的防水防油防雾膜。这些参考文献均报道了塑料表面可通过电晕处理该表面而变得对羟基有
- 25 反应性或者亲水性。
- 其它技术能得到非均质表面。Rickert 的美国专利 4,536,420 揭示了由胶体丙烯酸类树脂和胶体二氧化硅的混合物制得的水润湿性涂层，该涂层固化时具有泥开裂的图案，由此在表面内形成会分散水滴的沟道。Mitsubishi Monsanto Kasei Vinyl K.K.的日本公开专利公报 59-176,329 揭示了具有亲水区和疏水区的有图案表面的透明模制材料。在其实施例中是将有图案的疏水材料印刷到
- 30 亲水膜上。



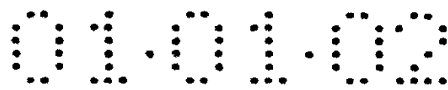
## 发明概述

在第一个实施方案中，本发明提供了一种具有有图案表面的制品，该制品包含一种聚合物，其中无机氧化物颗粒分散在整个聚合物中。该制品的有图案表面上具有较高浓度和较低浓度的无机氧化物颗粒的交替区。具有较高浓度的表面无机氧化物颗粒的区域是亲水性的，而表面上具有较低或不具有无机氧化物颗粒的区域是疏水性的。在另一个实施方案中，本发明包含交替的亲水表面区和疏水表面区，其中亲水表面区具有暴露于大气中的无机氧化物颗粒，疏水表面区基本上没有无机氧化物颗粒。在另一个实施方案中，本发明提供了一种抗结露和/或防起霜的制品，该制品包含有图案的疏水/亲水表面，疏水表面区应足够窄以防露滴生成和/或抑制霜的形成。

本发明还提供了制备具有含疏水区和亲水区的有图案表面制品的方法。在一种方法中，将无机氧化物颗粒在聚合物前体组合物中的涂料混合物涂覆到具有含沟槽表面的基膜上。将涂料混合物仅淀积在沟槽内而不覆盖整个表面。在一个较佳实施方案中，然后将整个表面进行除去聚合物的处理(如电晕或氧等离子体)，以使无机氧化物颗粒露在外面，由此形成亲水/疏水性有图案的表面，其中涂层混合物的表面是亲水性的，未涂覆的沟槽顶部保持疏水性。

在另一种方法中，将无机氧化物颗粒分散在用于形成制品的聚合物基体中，所述制品通常是片材或涂料。然后将掩模(如隔板)放在制品上以使该掩模能保护表面的选定区域，而得以对表面上未被保护的区域进行处理。然后对该表面进行处理，以有选择性地除去聚合物基体，使未被保护区域的氧化物颗粒露在外面。用隔板保护的区域保持疏水聚合物表面。因此，该方法获得与隔板图案相匹配的有图案表面。

本发明方法和制品的多个实施方案提供了多种优点和用途。在较佳的实施方案中，本发明制品是抗结露和/或防起霜的；这意味着该制品降低了结露或起霜的倾向。例如，在制品是涂料的较佳实施方案中，被涂覆的底材与未被涂覆的底材相比，往往较不容易起雾或起霜。在结露条件下，空气中的湿气被有图案表面的亲水区所吸引，而疏水区保持无结露。在起霜条件下，有图案表面的疏水区可保持相对无霜，由此使光线能透过制品并减少衍射，易于破坏亲水区之间形成冰。在起霜条件下，当本发明制品置于逆向反射底材上时，亲水区上往往会起霜；然而，疏水区保持相对无霜，由此使入射光能逆向反射回光源。



本发明的制品还提供了光学性能(如透明性)、经济性、耐磨性和耐久性(包括耐水损性和抗菌性)。因此,本发明宜用于逆向反射标志、路面标记中的逆向反射体、面板(如外科手术面罩或潜水呼吸用面罩)和窗户。该制品是轻质的,可以保护底下的底材。使用含氟聚合物基体的本发明制品还可提供防涂画性能,可防油和防沾污,可以较容易且经济地清洁。

本发明的方法使表面得以用高度规则和受控的方式来改性,并以特定最终用途所需的方式成形或取向。与常规印刷方法不同,本发明的方法较好地利用了仅数微米( $\mu\text{m}$ )宽的有图案的表面区。在较佳实施方案中,本发明较好地提供了有图案的膜或涂层,它们能够用同一组合物以单步涂覆获得。

10

### 附图的简要说明

图 1 是具有交替的亲水表面区(有点的)和疏水表面区(白色)的制品的顶视图,它由有沟槽的表面形成,含无机氧化物的聚合物位于有沟槽表面的凹部。

图 2 是图 1 制品沿线 2-2 的剖视图。

15 图 3 是有沟槽疏水膜的示意侧视图,它具有 4 微米(顶部) $\times$ 4 微米(底部) $\times$ 5 微米(深度)的方形波图案。

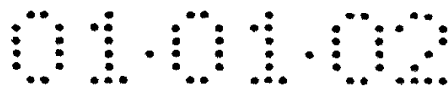
图 4 是具有交替的亲水表面区(有点的)和疏水表面区(白色)的制品的一个实施方案的顶视图。

20 图 5 是图 4 制品沿线 5-5 方向的剖视图,所述制品含分散在整个聚合物基体中的二氧化硅颗粒,并在亲水表面区中具有较高浓度的二氧化硅颗粒。

### 详细说明

25 图 1 的制品 1 具有交替的疏水表面区 2 和亲水表面区 4。如图 2 所示,亲水区由含无机氧化物颗粒 6 的聚合物基体 5 制得。如图 2 和 3 所示,含无机氧化物颗粒 6 的聚合物基体 5 位于有沟槽的疏水聚合物层 8 的凹部。有沟槽的疏水聚合物层 8 的组合物可以与聚合物基体 5 相同或不同。较好是,有沟槽的疏水聚合物层 8 不含有显著量的无机氧化物颗粒。与亲水区不同,疏水聚合物层 8 的电晕处理不能在表面上得到足以使表面具有亲水性用量的无机氧化物颗粒。较好是疏水聚合物含有少于 40%(重量)的无机氧化物颗粒,更好是少于 30%(重量)的无机氧化物颗粒。

图 4 和 5 所示的制品 10 具有交替的疏水表面区 12 和亲水表面区 14。在



这一实施方案中，该制品由含无机氧化物颗粒 16 的聚合物基体 15(“无机氧化物聚合物复合体”)制得。如图 5 所示，涂层可放在透明的膜底材 17 上，该底材通常是透光底材。将无机氧化物-聚合物复合材料涂覆在底材上并固化后，复合材料的表面是疏水性的；然而，从选定区域除去聚合物(例如通过高能量  
5 处理方法)能在选定区域表面上得到较高浓度的二氧化硅颗粒，这些选定区域变成亲水性的。

当制品要用于光学表面(如逆向反射片或窗户)时，用于本发明的聚合物材料应能够透光。在较佳实施方案中，聚合物材料是含氟聚合物或包含含氟聚合物的聚合物共混物。含氟聚合物膜的一个优点是高度惰性，即使经过氧化  
10 处理(如电晕处理和等离子氧化)后仍保持疏水性。在一些实施方案中含氟聚合物和丙烯酸酯是较佳的，因为它们往往具有良好的户外稳定性，对于微生物侵蚀通常是惰性的。较佳的含氟聚合物的例子包括：透明的聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以约 80:20 至 20:80 的重量比混合，如美国专利 5,042,924 中所述；PVDF 与六氟丙烯(HFP)的共聚物；PVDF 与四氟乙烯(TFE)  
15 的共聚物；PVDF 与三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物；TFE、HFP 和偏二氟乙烯(VDF)的共聚物。还可使用含有含氟聚合物层(较好是最外的表面层)与其它透明的聚合物层的多层膜。例如，有机聚合物膜(如 PMMA、脂族聚氨酯或透明的聚烯烃共聚物)可以与含氟表面层混用。另外，合适的透明聚合物材料包括丙烯酸酯聚合物，如 PMMA、丙烯酸类橡胶改性的 PMMA、聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃  
20 和脂族聚氨酯。

亲水区可包括含二氧化硅的聚合物涂层。(合适的含二氧化硅的聚合物包括美国专利 5,073,404、4,844,976、4,755,425、4,885,332、5,104,929 和 5,258,225  
中所述的聚合物)。用于基体 5 和 15 的聚合物材料包括脂族聚氨酯、聚丙烯酸酯、具有小部分含羧酸或羟基部分的共聚单体的聚氯乙烯聚合物，和多官能的  
25 丙烯酸类聚合物。在较佳实施方案中，通过与多官能的丙烯酸类聚合物反应来改性二氧化硅颗粒的表面。

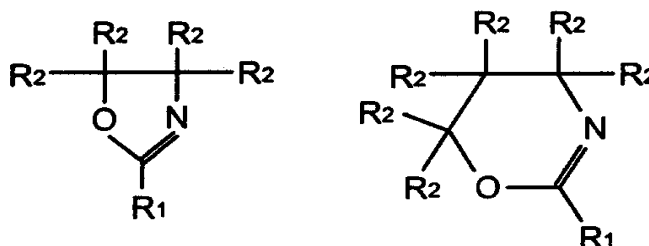
亲水区还可以由含二氧化硅的含氟聚合物制得。在这种情况下，含氟聚合物基体含有能够使含氟聚合物与二氧化硅颗粒混合并形成复合物的部分。较好是含氟聚合物含有在溶液中为阴离子的部分。这类聚合物包括例如在美国  
30 专利 5,382,564 中所述的聚合物。

较佳的含二氧化硅的聚合物的例子描述于美国专利 5,608,003 中。未固化



的含氟聚合物较好包含至少一种含氟脂族部分，能够由烯键式不饱和单体加成聚合制得，所述烯键式不饱和单体如丙烯酸全氟烷基酯，如  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  或者氟烷基乙烯基醚，如  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ ，以及它们的混合物。

- 5 用于制备含二氧化硅的含氟聚合物的混合物较好还包含水溶性或水分散性的噁嗪或者噁唑啉聚合物，它由含噁嗪或者噁唑啉的烯键式不饱和单体加成聚合制得，所述单体例如 2-异丙烯基-2-噁唑啉 (IPO) 以及由如下通式结构表示的化合物：



- 10 式中， $\text{R}^1$  表示烯键式不饱和的有机基团，该基团具有 2-10 个碳原子，能进行加成聚合，例如 a-b 烯键式不饱和基团； $\text{R}^2$  各自表示氢原子、卤原子或者含 1-6 个碳原子的取代的有机基团。较好是  $\text{R}^2$  为氢。可任选地将含有脂族或含氟脂族基团的烯键式不饱和单体，例如丙烯酸酯（如  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ ）、乙烯基醚或者苯乙烯单体与含噁嗪或噁
- 15 唑啉的烯键式不饱和单体共聚合。

- 无机氧化物颗粒较好是二氧化硅颗粒，通常得自胶体二氧化硅分散体。二氧化硅颗粒可以是纯二氧化硅或者可以部分由其它元素(如铝)组成。二氧化硅颗粒是较好的，原因有多方面，包括：水铺展层的优良性能、低成本、亲水性、耐紫外线性，以及与聚合物的相容性。在较佳实施方案中，用氧化铝
- 20 或铝盐浸渍二氧化硅颗粒以得到更好的耐候性。在一些实施方案中，金属氧化物颗粒(如氧化铝、二氧化钛或者氧化锆)可用来代替二氧化硅颗粒。无机颗粒提供的耐磨性通常优于其它亲水性材料。

- 多种多样的胶体二氧化硅颗粒可用于本发明的含二氧化硅的聚合物层。许多这类胶体二氧化硅分散体可用如下商品名购得：Ludox™ (得自 E.I. Dupont de Nemours and Co. Inc., Wilmington, Del.)、Nyacol™ (Nyacol Co., Ashland Mass.)
- 25 和 Nalco™ (Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill.)。据发现有用的二氧化硅溶胶的例子包括：Nalco™ 2327 和 2329，二氧化硅粒度分别约为 20 和 75 纳米(nm)，

在水中的浓度约为 40%(重量); Ludox™ AS-40, 其粒度约为 22 nm, 具有氨抗衡离子, 在水中的浓度约为 40%(重量)。二氧化硅颗粒的平均颗粒直径较好为 1-100 nm, 更好为 5-50 nm。其它合适的胶体二氧化硅的例子如美国专利 5,126,394 中所述。

- 5 较好是对二氧化硅颗粒进行官能化, 用于与聚合物基体更好地粘合。通常可通过向含水的胶体二氧化硅中加入甲硅烷基丙烯酸酯对二氧化硅颗粒进行官能化。丙烯酸酯官能化的胶体二氧化硅的例子说明于美国专利 4,491,508; 4,455,205; 4,478,876; 4,486,504 和 5,258,225。

- 10 含二氧化硅的聚合物层中的胶体二氧化硅颗粒用量较好是 30-90%(重量)、更好是 40-80%(重量), 再好约为 50-70%(重量)。

在一些实施方案中, 疏水表面区较好是基本上不含二氧化硅或其它无机氧化物颗粒。在那些实施方案中, 疏水区可含有少量或附带量的无机氧化物颗粒但不足以明显地影响疏水区性能。这些疏水区较好是含有少于 5%(重量)的氧化物颗粒, 更好是少于 3%。

- 15 已知聚合物材料会通过多种机理发生降解。可弥补这一点的常用添加剂已知是稳定剂、吸收剂、抗氧化剂等。本发明的涂料组合物还可以包括一种或多种如下物质: 紫外线稳定剂、紫外线吸收剂、臭氧稳定剂、热稳定剂/抗氧化剂。本发明的制品较好是基本上没有表面裂缝。

- 20 各种添加剂也可以加入用于本发明的聚合物组合物中。这些添加剂包括表面活性剂、偶合剂、固化剂(如热引发剂或光引发剂)等。较佳的表面活性剂包括得自 3M Corporation, St. Paul, MN 的 Fluorad™ 牌号的阴离子氟化物表面活性剂(全氟烷基磺酸钾)。其它官能团可任选地加入表面活性剂或交联聚合物组分中, 如可聚合的 UV 吸收剂, 如得自 Noramco Inc. New Brunswick, NJ 的 Norbloc™ 7966(2-(2'-羟基-5-甲基丙烯酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑)。表面活性剂聚合物组分、交联聚合物组分和二氧化硅水溶胶可以任意顺序和混合方式  
25 通过用任何常规方式(如机械搅拌、超声搅拌、搅拌等)的直接混合来混合。例如, 二氧化硅水溶胶可加入混合的聚合物配方(即表面活性剂聚合物组分和交联聚合物组分的混合物)中。或者可以在进行混合配制之前加入到表面活性剂聚合物组分或交联聚合物组分中。较好是将交联组分和/或表面活性剂组分加  
30 到二氧化硅水溶胶中, 同时保持混合物的 pH 值大于 8, 从而避免一种或多种组分沉淀。

合适的 UV 吸收剂包括苯并三唑、二苯甲酮、N,N'-草酰二苯胺和苯甲酸芳基酯。一种合适的紫外线吸收剂是得自 BASF, Parsippany, NJ 的 Uvinul™ N-539 (2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯)。除了紫外线吸收剂以外, 合适的 UV 稳定剂包括受阻胺和酚类抗氧化剂。合适的紫外线吸收剂和稳定剂包括得自 Ciba-Geigy Corp. of Ardsley, NY 的 Tinuvin™ 292, 328 和 1130。紫外线吸收剂和稳定剂可以改进涂层的耐候性并减少泛黄。紫外线稳定剂或吸收剂的存在量较好是最多约 10%(重量), 更好约 1-5%, 以无溶剂的涂料前体组合物的总重量计。如有必要, 还可使用不同的紫外线稳定剂和吸收剂。

10 较好的偶合剂是硅烷偶合剂。硅烷偶合剂的例子包括甲基丙烯酰氧基、氨基环氧基或者巯基官能的硅烷(或者硅氧烷)和美国专利 5,258,225 中所述的偶合剂。

较好的自由基热引发剂的例子包括得自 DuPont Wilmington, DE 的 VAZO-64。

15 在可见光辐照下能产生自由基源的光引发剂的例子包括但不限于二苯甲酮。在紫外线辐照下能产生自由基源的光引发剂的例子包括但不限于有机过氧化物、偶氮化合物、醌、二苯甲酮、亚硝基化合物、丙烯酰卤、脞(hydrozones)、巯基化合物、吡喃噻化合物、三丙烯酰基咪唑(tracrylimidazoles)、二咪唑(bisimidazoles)、氯代烷基三嗪、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚和甲基苯偶姻, 二酮, 如偶苯酰和联乙酰, 20 苯某酮, 如苯乙酮、2,2,2-三溴-1-苯基乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2,2-三溴-1(2-硝基苯基)乙酮、二苯甲酮和 4,4-二(二甲基氨基)二苯甲酮。市售的紫外线光引发剂的例子包括但不限于得自 Ciba-Geigy 的商品名为 Irgacure™ 184 (1-羟基环己基苯基酮)、Irgacure™ 369(2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮)和 Darocur™ 1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-25 1-丙酮)。如果使用引发剂的话, 前体组合物中所含的引发剂量通常能实现所需的固化程度和固化速率。引发剂的用量较好约为 0.1-10%, 更好是 2-4%(重量), 以无溶剂的涂料前体组合物的总重量计。如有必要可使用不同的引发剂。

本发明的涂料组合物除了引发剂以外, 还可包含光敏剂。光敏剂有助于形成引发组合物固化的自由基, 尤其在空气气氛中。合适的光敏剂包括但不限于芳族酮和叔胺。合适的芳族酮包括但不限于二苯甲酮、苯乙酮、偶苯酰、苯甲醛和邻氯苯甲醛、咕吨酮、噻吨酮(tioxanthone)、9,10-蒽醌和许多其它芳

族酮。合适的叔胺包括但不限于甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺、三乙醇胺、苯基甲基乙醇胺、苯甲酸二甲基氨基乙基酯等。如果使用引发剂，前体组合

物中所含的引发剂量通常能实现所需的固化程度和固化速率。本发明组合

物中光敏剂的用量较好约为 0.01-10%，更好是 0.05-5%，最好约为 0.25-3%(重量)，

5 以无溶剂的涂料前体组合物的总重量计。如有必要可使用不同的光敏剂。

臭氧稳定剂也可加入聚合物材料中。臭氧稳定剂的例子包括但不限于受阻胺，如得自 Ciba-Geigy 的 Irgonox™ 1010 和购自 Aldrich 的苯酚三嗪。涂料

组合物可包含一定含量的臭氧稳定剂以赋予所需结果。臭氧稳定剂的存在量

较好是最多约 1%(重量)，更好约为 0.1-1.0%(重量)，最好约为 0.3-0.5%，以无

10 溶剂的涂料前体组合物的总重量计。如有必要可使用不同的臭氧稳定剂。

还可以向聚合物材料中加入热稳定剂/抗氧化剂，以减少天候老化引起的

黄化现象。这些材料的例子包括但不限于低熔融温度的受阻酚和三酯。具体

例子包括 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，以商品名 Ultrinox™ 226 抗氧化剂购自

Borg Warner Chemicals, Inc., Parkersburg, NY; 3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸十八

15 烷基酯，以商品名 Isonox™ 132 抗氧化剂得自 Schenectady Chemicals, Inc.,

Schenectady, NY)或者以 Vanox™ 1320 抗氧化剂购自 Vanderbilt Co., Inc.,

Norwalk, CT。涂料前体组合物可包含一定用量的热稳定剂/抗氧化剂以赋予所

需的结果。热稳定剂/抗氧化剂的存在量较好是最多约 3%(重量)，更好约 0.5-

1%，以无溶剂的涂料前体组合物的总重量计。如有必要可使用不同的热稳定

20 剂/抗氧化剂。

具有沟槽的疏水性有图案膜的一个例子如图 3 所示，较好是具有方形波

的图案，平底约为 1-20 微米，平顶约为 1-20 微米，深度约为 1-10 微米，更

好是平底约为 2-10 微米，平顶约为 2-10 微米，深度约 2-5 微米。除了线形沟

道以外，可能的图案包括圆形、三角形、方形、不规则形状等。为了得到防

25 结露和防霜的最佳效果，顶平面和凹部区的最大宽度应小于 20 微米，更好是

小于 10 微米。宽度窄被认为是更有效的，因为开始在疏水区上形成的水滴与

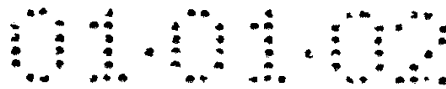
相邻的亲水区接触，铺展成一层薄膜。

本发明通常在底材上进行。本发明的涂料通常施加到玻璃或塑料上。较

佳的底材包括逆向反射片、交通标志、窗户(如温室、建筑物、冷冻机门、汽

30 车窗户等)、镜子、外科手术用护目镜和潜水呼吸用面罩。逆向反射底材的例

子包括 Scotchlite Diamond Grade LDP 3970 和 VIP 3990，以及 High Intensity



Sheeting 3870 (均得自 3M St. Paul, MN)。在一些实施方案中，粘合剂层可用来改进涂层在底材上的粘合力。在另一个较佳实施方案中，本发明的片材具有一层压敏粘合剂层(如 Scotch Tape 9172 MP，得自 3M, St. Paul, MN)，在该压敏粘合剂层上放置一层剥离衬垫。以这种方式，本发明的片材可贮存，供随后施加到底材上。

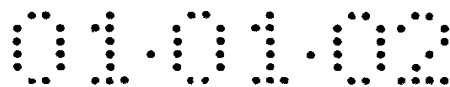
微结构的膜表面可以模制成具有多种形状，如沟槽、圆形、三角形、方形、不规则形状等。较好是该表面具有方形的波形沟槽，如图 1-3 中所示。在该较佳实施方案中，毛细作用力能减少水滴的形成；然而，有沟槽的表面衍射光线，降低了透明度，从而明显降低了从底下的逆向反射底材逆向反射的光强。透光度通过向沟槽填充无机氧化物-聚合物复合物得到明显的改进。较好的是，无机氧化物-聚合物复合物的折射率与底材的折射率相匹配。因此，二氧化硅-含氟聚合物复合物较好是用于低折射率的有沟槽底材(如含氟聚合物膜)上。被填充的沟槽离开底材顶部平面的深度较好是低于 1 微米，更好是低于 0.5 微米，再好是低于 0.25 微米。

本发明的一个重要方面是有图案表面的疏水/亲水性质。较好是亲水区具有静态接触角(static contact angle)，在室温对 0.01 毫升(ml)的水滴测量，该静态接触角小于 30°，更好是小于 20°，最好是小于 15°。较好是疏水区的静态接触角超过 40°，更好是超过 50°，再好是超过 60°。

当有图案的涂层位于逆向反射底材上时，经涂覆的逆向反射底材对可见光的逆向反射光强较好是未经涂覆底材的逆向反射强度的至少 50%，更好是至少 70%，再好是至少 80%。有图案的制品对可见光的透光率较好是至少 90%。

在聚合物材料或聚合物前体中分散有无机颗粒的涂料可通过如喷涂、刮刀式涂覆、浸渍涂覆、流涂、刮条涂覆、辊涂等技术施涂到底材上。在一些实施方案中，可以在施涂之前将聚合物材料分散到有机溶剂中。

本发明的涂料组合物可以基本上任何所需厚度施涂到底材上。据发现，薄至数微米的涂层能提供优良的耐磨性和低表面能。然而，较厚的涂层(如最多约 20 微米或更多)可以通过在底材上施涂单层较厚的涂层或者通过逐次施涂涂层而获得。逐次施涂涂层可如下进行：向底材施涂一层涂料组合物，然后干燥而不进行彻底固化，例如于约 75°C 加热经涂覆底材约 1 分钟。然后向干燥但未固化的涂层上逐次施涂多层涂层。这一过程可以重复进行，直至获得所需涂层厚度。



5 一个较佳实施方案使用了疏水的有沟槽聚合物,它具有交替的升高表面(如方形波的顶部)和凹部沟槽。有沟槽的聚合物,包括有沟槽的聚合物膜可以用具有相反的所需图案的模具通过压制在铜模或镍模中的聚合物或聚合物前体而复制得到。有沟槽的聚合物膜(在填充沟槽之前)具有较低的透光性,通常低

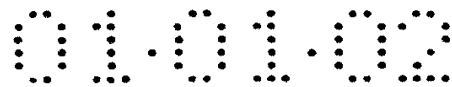
10 于 85%。  
有沟槽的聚合物较好是用辊涂法涂覆,以用含二氧化硅的聚合物填充沟槽;由此留下顶面(即沟槽外部的表面)未涂覆。或者,过量的含二氧化硅聚合物可以从凹部沟槽之间的表面上刮去。涂料组合物较好是在干燥和固化期间显示最小的收缩率(如果有收缩率的话),以得到完全填充的沟槽。涂料组合物较好是无溶剂的。

15 在成膜或涂覆过程后,含二氧化硅的聚合物通常热固化或光化学固化。在这一阶段的过程中,涂层或膜的表面通常是疏水性的。涂料组合物较好是于升高温度或室温固化,如约 20-125°C。使用升高温度(如 50-125°C)会得到较快的固化,是较好的。

20 然后,对制品的一个主表面进行处理,以将部分表面转化成亲水表面。可采用多种方法。外露的主表面可以进行电晕处理,氧等离子体处理(例如参见美国专利 4,772,488,参考结合于本发明中),化学处理,例如用化学蚀刻剂或臭氧处理。当使用电晕处理时,能级通常为至少 1 焦耳/厘米<sup>2</sup> (j/cm<sup>2</sup>),较好约为 2-20 j/cm<sup>2</sup>。电晕处理使层 5 中的二氧化硅颗粒 6 露在外面,以制得亲水区,而不含二氧化硅颗粒的聚合物 8 保持疏水性。申请日为 1996 年 6 月 14 日、名称为“具有改进亲水性的聚合物制品及其制备方法”的美国专利申请 08/663,965 中记载并详细说明了这种类型的表面处理。

25 对于整个基体由含无机氧化物颗粒的聚合物制得的制品(如片材或涂料),可通过对聚合物表面的选定部分进行屏蔽而获得图案。在一个较佳实施方案中,将介电隔板置于电晕处理能源和制品表面之间。掩模的开放区使得电晕弧或等离子体弧能摧毁掉最外层的有机聚合物粘合剂层,使无机氧化物颗粒露在外面。被掩模保护的区域保持疏水性。在该实施方案中,疏水表面区(即被屏蔽的区域)较好是宽约 1-10 微米,更好是小于 5 微米。亲水区(即外露区)较好是宽度小于 10 微米。

30 在以下实施例中进一步说明本发明的优点和其它细节,但实施例中引用的具体材料和用量以及其它条件和细节不应认为是对本发明进行了不恰当的



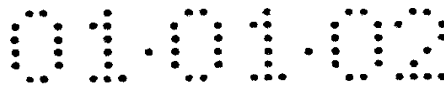
限制。除非另外说明，实施例中的所有温度均以摄氏度计，所有份数和百分数均以重量计。

## 实施例

### 5 缩写

实施例中用到了以下缩写：

FX-13™	丙烯酸 2-(N-乙基全氟辛烷磺酰氨基)乙酯，得自 3M, St. Paul, MN
CX-WS-300™	异丙烯基噁唑啉/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯三元共聚物 (85/5/10(重量%))，得自 Nippon Shokubai Co., Ltd.
Ludox™ AS-40	胶体二氧化硅水溶胶，平均直径为 22 nm，得自 Dupont, Wilmington, DE
MPTS	巯基丙基三甲氧基硅烷，得自 Aldrich Chemical Co.
IPO	2-异丙烯基-2-噁唑啉
Zonyl™-TM	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ ，得自 DuPont, Wilmington, DE
MeFOSEA	丙烯酸 2-(N-甲基全氟辛烷磺酰氨基)乙酯，得自得自 3M, St. Paul, MN
MAA	甲基丙烯酸，得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
Ludox™ TM-50	胶体二氧化硅水溶胶，平均直径为 22 nm，得自 DuPont, Wilmington, DE
Ludox™ TM-30	胶体二氧化硅水溶胶，平均直径为 7 nm，得自 DuPont, Wilmington, DE
FC-405	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，得自 3M, St. Paul, MN
BuFOSEA	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ，得自 3M, St. Paul, MN
FOMA	$\text{C}_7\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ，得自 3M, St. Paul, MN
Darocure™-1173	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮，得自 Ciba-Geigy, Tarrytown, NY
LDP-3970	Scotchlite LDP Diamond Grade Reflective Sheeting™ No. 3970，得自 3M, St. Paul, MN
VIP-3990	Scotchlite VIP Diamond Grade Reflective Sheeting™ No. 3990，得自 3M, St. Paul, MN
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯，得自 Rohm-Haas Co., Philadelphia, PA
PVDF	聚偏二氟乙烯，得自 Solvay and Cie, Brussels, Belgium



- Norblock™ 7966 2-(2'-羟基-5-甲基丙烯酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑，得自 Noramco Inc., New Brunswick, NJ
- XL-29SE 交联剂，得自 Union Carbide, Danbury, CT
- Silane A-174  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷，得自 Union Carbide, Danbury, CT

### 含二氧化硅的含氟聚合物的润湿性和耐磨性

在以下实施例和比较例中，基本上如美国专利 5,382,639、5,294,662、5,006,624 和 4,764,564 中所述制备前体聚合物，例如表面活性剂组分聚合物和  
5 交联组分聚合物。制备涂料组合物，施涂到聚对苯二甲酸乙二醇酯膜底材上，固化，评定低表面能特性和耐磨性。

使用美国专利 5,294,662 中所述的“钢笔试验”。该试验包括用得自 Sanford Company 的黑色 Sharpie™ 细笔尖永久记号笔在经涂覆薄膜上画细线。根据所得线的外观，确定 0-3 的值。这些值如下定义。3：完全不可润湿的，墨水反  
10 润湿，形成不连续线；2：墨水部分反润湿，形成非常细的连续线；1：一些程度的反润湿；0：完全可润湿，与未处理的表面相同。为了说明该方法，画在聚四氟乙烯表面上的线稍有反润湿，确定为 1。

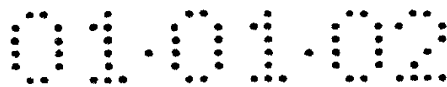
用 ASTM D-1044-90 在 Teledyne Tabor 研磨机上以 500 克的负荷和一对  
15 CS-10F Calibrase™ 轮测量膜样品得到的雾度%，由此测得涂层的耐磨性。由研磨造成的雾度越小，涂层的耐磨性越高。

还对所得涂层进行静态水接触角试验，使用 0.01 ml 的水滴，基本上用 Zisman, W.A.在“接触角，润湿性和粘合性”，Advances in Chemistry, 丛书 43, 美国化学学会，Washington D.C. (1964)中所述的方法。对 6 mm×6 mm 的一部分经涂覆样品用 Fison F Inspector™ ESCA 分析仪评定表面氟含量。从 0 电  
20 子伏特到 1100 电子伏特对该样品扫描，对四次扫描平均，得到结果。

### 实施例 1

向 5 升配有机械搅拌器、冷却冷凝器和温度控制装置三颈烧瓶的中加入 FX-13™ 丙烯酸酯(600 克)、丙烯酸 2-羧乙酯(400 克)、偶氮二异丁腈(AIBN, 6.0  
25 克)、N-甲基吡咯烷酮(400 克)、异丙醇(600 克)。用氮气吹扫该溶液约 3 分钟，加热至引发聚合反应。随着反应变成放热，将温度控制调节至 70℃，并在该





温度继续加热约 2.5 小时。用蒸馏冷凝器代替冷却冷凝器，从反应混合物中蒸馏出异丙醇。通过加入氨水和水来中和所得聚合物直至溶液呈碱性(pH=7.5-8.5)。

5 向 30 克上述丙烯酸酯共聚物溶液(8.1 g 固体、22.5 毫摩尔羧基)中加入 CX-WS-300™ 三元共聚物(3.2 g 固体、24.8 毫摩尔噁唑啉基)的水溶液，然后加入 2.5 克 N-甲基吡咯烷酮。通过加入氨水将所得溶液的 pH 值调节至 7.5-8。下文将该制剂称为“WXF 制剂”(水性可交联的氟化物涂料体系)。

10 通过搅拌下向 Ludox™ AS-40 水溶胶(40 克固体)中加入浓氨水(约 0.5 克)、水(80 克)、N-甲基吡咯烷酮(26 克)和 CX-WS-300™ 三元共聚物(5.2 克固体)得到半透明的溶液(固体含量为 17.5%)。

在剧烈搅拌下向上述 CX-WS-300™ 交联剂/SiO<sub>2</sub> 溶液(1.75 克固体，1.55 克 SiO<sub>2</sub>)中加入“WXF 制剂”溶液(1.75 克固体)，得到半透明的制剂(17.5%固体，以固体计 44% SiO<sub>2</sub>)。

15 使该制剂置于室温下约 1-2 天，然后用#30 Meyer 棒涂覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上，涂层厚度约 10-12 微米。然后在烘箱中于 120℃加热所得涂层 30 分钟。最终得到的膜是透明的，耐溶剂和水。

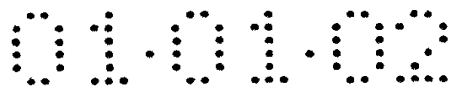
从已知的单体氟含量计算该组合物的氟含量百分数为 11%。用所述“钢笔试验”评定所得膜。结果示于表 1。

20 基本上如上所述对表 1 中的所有实施例试样进行涂覆、固化和评定。类似于实施例 1 制备实施例 2-7 试样。

### 实施例 8-10

25 向 500 毫升配有机械搅拌器、冷凝器和温度控制装置三颈烧瓶的中加入 Zonyl™ 丙烯酸酯(54 克)、丙烯酸 2-羧乙酯(36 克)、AIBN (0.54 克)、巯基丙基三甲氧基硅烷(1.8 克)、N-甲基吡咯烷酮(45 克)和异丙醇(45 克)。用氮气吹扫所得溶液，并加热以引发聚合反应。随着反应变成放热，将温度控制调节至 70℃，并在该温度继续加热约 3.5 小时。在减压下除去异丙醇，通过加入氨水中和所得聚合物直至溶液呈碱性。将部分该溶液(12.9 克固体，35 毫摩尔羧基)与 CS-WS-300™ 三元共聚物(4.6 克固体，35 毫摩尔噁唑啉基)进一步混合，得到 30 透明的涂料制剂。

通过搅拌下向 Ludox™ AS-40 水溶胶(2 克固体)中加入 3 滴浓氨水、5 克



水、以及上述的透明涂料制剂(5.7 克固体)和 CX-WS-300™ 三元共聚物(0.26 克固体), 得到含二氧化硅的制剂(16.5%固体、以固体计 25%SiO<sub>2</sub>)。实施例 9 和实施例 10 的制备类似于实施例 8。

5 实施例 11

用水将 Ludox™ TM-50 水溶胶样品(12 克固体)稀释至总量为 60 克, 然后加入浓氨水以将 pH 值调节至 9。向含 2% MPTS(34.4 克固体)的“WXF 制剂”中加入 CX-WS-300™ 三元共聚物(1.6 克固体), 然后加入 N-甲基吡咯烷酮(1.7 克)和水(6.0 克)。然后, 将两种溶液混合, 以制得含 25% SiO<sub>2</sub> 的最终涂料制剂。

10 用实施例 11 所述原料和大致方法制备实施例 12-14, 但胶体二氧化硅的类型如表 1 进行变化。

表 1: 含氟聚合物膜的实施例

实施例	Wt. % F	Wt. % SiO <sub>2</sub>	雾度% 200 周	涂料组成	ESCA* C/F/Si (%)	钢笔试验	水接触角 (°)
1	11.1	44	5.9	WXF 制剂 + SiO <sub>2</sub>	39/21/7.8	0	136
2	14.2	32	9.8	WXF 制剂 + SiO <sub>2</sub>	46/26/1.8	3	102
3	17.6	18.4	13	WXF 制剂 + SiO <sub>2</sub>	46/28/0.6	3	104
4	10.5	44	8.6	WXF/2%MPTS + SiO <sub>2</sub>	43/25/4.0	1	119
5	14.0	32	10	WXF/2%MPTS + SiO <sub>2</sub>	44/28/1.8	3	106
6	17.5	18.4	13	WXF/2%MPTS + SiO <sub>2</sub>	47/27/0.7	3	104
7	18.4	25	10	WXF/FX-13/IPO (20/80)+SiO <sub>2</sub>	46/26/1.5	3	100
8	19.3	25	10	WXF/2%MPTS&Zonyl 丙烯酸酯 +SiO <sub>2</sub>	46/32/1.1	3	110
9	13.1	25	7.0	WXF/MeFOSEA + SiO <sub>2</sub>	46/32/1.1	3	102
10	16.2	25.5	9.2	WSF/MAA + SiO <sub>2</sub>	46/31/0.7	3	106
11	15.6	25	11.4	Ludox™ TM-50	46/26/1.0	3	102
12	17.2	18.4	11.6	Ludox™ TM-30	45/26/1.9	1	108
13	16.7	25	7.3	Nalco™ 2329 水溶胶, 粒度: 75 mm	50/25/0	3	106
14	13.3	40	4.2	Nalco™ 2329 水溶胶	49/27/0.8	3	105

\*用于化学分析的电子能谱法

ESCA 分析表明，与按整体计算值(bulk calculated value)相比，涂层表面具有比预计高得多的氟含量和低得多的二氧化硅含量。

#### 在电晕处理前后的含二氧化硅的含氟聚合物的水铺展性

- 5 用以下试验测量水滴行为。将含氟聚合物涂层的一半表面用能级为  $14.8 \text{ j/cm}^2$  的电晕进行处理。未经处理区上的水滴保持珠状。放在经处理区和未经处理区边界上的水滴迁移到经处理区，铺展在整个表面上。

#### 实施例 15 和 16

- 10 用类似于实施例 1 的方法，通过混合 39%(重量) MeFOSEA、5%(重量) Norblock™ 7966 苯并三唑、5%(重量)硅烷 A-174、22%(重量)丙烯酸、4%(重量) 巯基丙酸( $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ )和 25%甲基丙烯酸甲酯，制得含氟聚合物组合物。将该含氟分散体与 CX-WS-300™ 三元共聚物以羧基：异丙烯基为 1.0:0.9 摩尔比进行混合。按照实施例 1 的方法，将所得制剂与胶体二氧化硅(Nalco 2329)
- 15 进一步混合，涂覆在 PET 膜上，干燥，于  $120^\circ\text{C}$  固化 5 分钟。

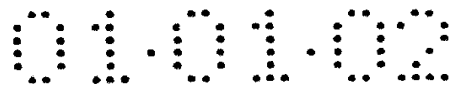
将所得固化膜在空气中经过能级为  $7.75 \text{ j/cm}^2$  的电晕处理机两次，该电晕处理机为 ENI Power Systems, Inc. Rochester, N.Y. 的 EGR-48C 型号。实施例 15 和 16 的静态水接触角如下：

实施例	胶体二氧化硅 含量 (%(重量))	水接触角 ( $^\circ$ )	
		电晕处理前	电晕处理后
15	25	104	37
16	45	111	27

20

#### 实施例 17-22

- 实施例 17-21 如下制得。混合制陶前体组合物(“制陶体(ceramer)”)与氟硅烷或丙烯酸酯官能的氟化物。制陶体含有 45.6%(重量)的胶体二氧化硅颗粒 Nalco™ 1034A (Nalco Co. CAS 7631-86-9)、27.2%(重量)丙烯酸羟乙酯、
- 25 11.3%(重量)  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和 15.9%(重量)三丙烯酸季戊四醇酯(参见美国专利 4,885,332 和 5,104,929)。由 97.0%(重量)制陶体和 0.5%(重量)FOMA 制备实施例 17 试样。由 96.5%(重量)制陶体和 1.0%(重量)FOMA 制



备实施例 18 试样。由 97.0%(重量)制陶体分别与 0.5%(重量) BuFOSEA 和 0.5%(重量) FC-405 制备实施例 19 和 20 的试样。由 96.5%(重量)制陶体和 1.0%(重量) FC-405 制备实施例 21 试样。实施例 22 试样含有 97.5%(重量)制陶体。实施例 17-22 试样均含有 2.5%(重量)光引发剂 Darocure™ -1173 并含有 5 44.0-44.5%(重量)的 SiO<sub>2</sub>。

用 Meyer 绕线棒涂覆法将每种组合物施涂到底材膜上，湿涂层厚度为 32 微米，通过中强度汞灯进行紫外线辐照而固化。

涂覆实施例 18 和 19 试样时，氟化物 FC-405 在与制陶体混合之前先溶解在少量丙酮中以得到更好的混合。通常将 1 克 FC-405 与 10 克丙酮有机溶剂 10 混合。如上所述将涂料混合物涂覆在反射片材外面，在紫外线辐照固化之前，先将湿膜在烘箱中于 80℃加热 3 分钟。

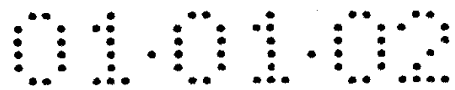
用能级 5.6 j/cm<sup>2</sup> 的高能量电晕两次处理该涂层。在电晕处理后以 -4° 的入射角和 0.2° 的观察角测量逆向反射性。结果示于表 II。

15 表 II: 在电晕处理前后含二氧化硅聚合物的水接触角

	SiO <sub>2</sub> 含量 (wt. %)	DGS 的底材类型	逆向反射性 (cd/lux/m <sup>2</sup> )	逆向反射保持率(%)	水接触角(°)	
					电晕处理前	电晕处理后
底材-LDP	0	LDP-3970	1155	100	75	-----
实施例 17	44.2	LDP-3970	579	50.1	59	9
实施例 18	44.0	LDP-3970	755	65.4	57	9
实施例 19	44.2	LDP-3970	531	46.0	69	8
实施例 20	44.2	LDP-3970	450	39.0	105	-----
实施例 21	44.0	LDP-3970	357	30.9	98	12
底材-VIP	0	VIP-3990	532	100	79	
实施例 22	44.5	VIP-3990	555	104	51	

### 有沟槽和有图案的膜

有沟槽的膜可以通过压印 PMMA 或 PMMA/PVDF(40/60%(重量))共混物来制得。美国专利 4,260,220 和 4,906,070 中说明了制备有沟槽膜的例子。用于压印本发明有方形波沟槽膜的铜模具可通过用精密车床进行金刚石车削得 20



到。将 75 微米厚的膜置于铜模顶部，以约 205℃ 的压花温度和 200-1000 psi (1.4-7 MPa) 的压力进行压印。在压机冷却后，从模具中取出有沟槽的膜。该膜被制成具有方形波图案(尺寸(以微米为单位)：顶部宽度×底部宽度×深度)或者具有 V 形槽。用透明的丙烯酸类压敏粘合剂(Scotch™ 胶带 9172 MP)将膜层压到  
5 逆向反射片 LDP-3970 或 VIP-3990 上。以 -4° 的入射角和 0.2° 的观察角测量这些膜的逆向反射性(参见 ASTM E810-936)。这些膜的逆向反射性示于表 III。

如美国专利 4,844,976 和 5,073,404 中所述，由水性丙烯酸类聚合物 (NeoCryl™ A-614, 33%(重量))、水性脂族聚氨酯(NeoRez™ R-960, 6%)、γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(3%)、铝酸钠(2%)、交联剂 XL-25SE(2%)、UV 吸收  
10 剂(Tinuvin™ 1130, 2%)、UV 光稳定剂(Tinuvin™ 292, 1%)和胶体二氧化硅水分散体(Nalco™ 1140, 51%)的混合物配制含胶体二氧化硅的聚合物组合物。用光滑的圆棒将含二氧化硅的聚合物组合物压入有沟槽膜的沟槽中，从膜表面上刮去多余的聚合物。然后干燥涂层，并于 82℃ 固化 5 分钟。可使用多次涂覆过程，以更完全地填充沟槽。在与涂覆前相同的条件下测量被涂覆膜的逆  
15 向反射性。

表 III: 有沟槽和图案膜的逆向反射性

样品	有沟槽膜材料	微结构的类型	逆向反射性 (cd/lux/m <sup>2</sup> )		
			涂覆前	2次涂覆	3次涂覆
VIP-3390 标准	无	无	529		
方形波	PVDF/PMMA (60/40)	图案-4-12-4	145		
方形波	PVDF/PMMA (60/40)	图案-4-1.5-4	24		
方形波	PVDF/PMMA (60/40)	图案-4-8-3	96		
方形波	PVDF/PMMA (60/40)	图案-4-4-5	57		
方形波	PVDF/PMMA (60/40)	图案-2-8-5	40		
方形波	PVDF/PMMA (60/40)	图案-2-8-3	39		
方形波	PMMA	图案-4-12-4	136	101	283
方形波	PMMA	图案-4-8-3	93		
V形	PMMA	1微米间距	260		
方形波	PMMA	图案-4-1.5-4	23	343	430
方形波	PMMA	图案-4-8-3	93		
方形波	PMMA	图案-4-4-5	58	235	483
方形波	PMMA	图案-2-8-5	49	165	491
方形波	PMMA	图案-2-8-3	46	250	501
方形波	PMMA	图案-2-4-3	36		

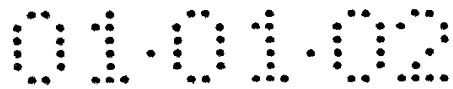
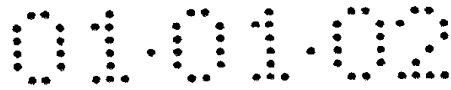


表 IV. 有微沟槽膜的逆向反射性和表面特性

微结构 (微米)	逆向反射性 (cd/m <sup>2</sup> /lux)	水接触角 (°)	水滴外观
标准 VIP-3990	540	53	圆形
<b>A. VIP-3990 与 PMMA 有微沟槽膜层压在一起</b>			
4-12-4	129	42	稍有伸长
4-1.5--5	23	18	沿沟槽伸长
4-4-5	60	19	沿沟槽伸长
4-8-3	94	36	稍有伸长
2-4-3	37	17	沿沟槽伸长
2-8-3	42	24	沿沟槽伸长
2-8-5	48	31	沿沟槽伸长
<b>B. VIP-3990 与 PMMA 有微沟槽膜层压在一起, 并涂有含二氧化硅的聚合物:</b>			
4-12-4	153	47	
4-1.5-5	251	47	
4-4-5	274	---	
4-8-3	251	---	
2-4-3	318	45	
2-8-3	221	44	
2-8-5	192	47	
<b>C. *VIP-3990 与 PMMA 有微沟槽膜层压、涂覆并经电晕处理</b>			
4-12-4	158	6	
4-1.5-5	275	6	
4-4-5	230	5	
4-8-3	238	8	
2-4-3	---	6	
2-8-3	---	6	
2-8-5	---	6	
* 逆向反射性的变化, 如电晕处理前后样品之间观察到的差别可能是由于测量涂层上不同区域而造成的。			



如表 III 和 IV 所示，带有未经涂覆的有方形波沟槽膜的层压件的逆向反射性差，因此使得这些有沟槽膜作为逆向反射底材(如交通标志)上的覆盖物是不可接受的。相比之下，带有经涂覆(即有图案)的膜的层压件显示出可接受的逆向反射性。

5

### 耐磨性试验

用得自 Teledyne Taber, at North Tonawanda, N.Y.的 Taber™ 研磨机型号 503(装配有来自相同生产商的 500 克重物 and Calibrase™ CS-17 磨轮)评定逆向反射片上的有图案的亲水和疏水制品的耐磨性。如前所述，测量试样在研磨试验前后被研磨区的逆向反射性。通过逆向反射性的保留百分数确定耐磨性。逆向反射性的值在定性上是精确的，但显示一些可变性(如对于一些被研磨的经涂覆样品亮度稍高)，这可能是由于对表面上的不同点进行了测量，而其中施加涂层的厚度稍有不同。这些数据表明对于经涂覆膜耐磨性更好。

10



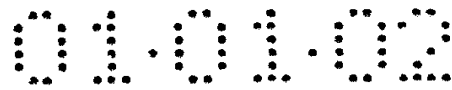
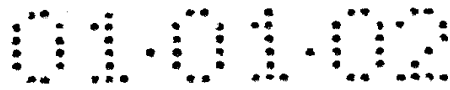


表 V. 层压在 VIP-3990 上的有微沟槽膜的耐磨性

微结构 (微米)	Taber 耐磨性 (周数)	逆向反射性保持率 (%)	
		无涂层	有涂层并经后续电晕处理
4-12-4	0	---	---
	10	53	113
	20	53	100
4-1.5-5	0	---	---
	10	33	90
	20	33	100
4-4-5	0	---	---
	10	25	95
	20	25	95
4-8-3	0	---	---
	10	32	103
	20	32	106
2-4-3	0	---	---
	10	33	125
	20	33	114
2-8-3	0	---	---
	10	29	100
	20	29	100
2-8-5	0	---	---
	10	25	100
	20	25	108

#### 抗结露(或水铺展)试验

5 模拟的结露环境被用来评定具有有图案亲水/疏水涂层的逆向反射片材的逆向反射性。如上所述制备有图案的试样。结露模拟器包括安装在绝热密封物内部的矩形镀锌钢壁上的铝测试平台(test deck)。将这些试样放在测试平台上。用热交换器将镀锌壁和测试平台冷却至 5-15°C。用增湿器向经冷却的试验板提供湿度。



通过将闪光灯保持离样品前端约 10 米距离进行辐照来评定结露模拟器中试样的逆向反射性。将闪光灯左右移动，以测量不同入射角的逆向反射性。在结露模拟器中进行湿气凝结试验约 60-80 分钟。在干条件或湿条件下样品亮度被评定为等级 1(差)至 5(优)。

5

- 5 优，与初始片材亮度相比无变化
- 4 良，比初始片材亮度稍有下降
- 3 可接受，亮度明显下降
- 2 中等，亮度有相当大的下降
- 1 差，样品几乎不反射或者不反射光线。

**防起霜试验：**

如抗结露试验那样评定逆向反射片的防起霜性，不同的是镀锌壁的温度冷却至 0℃至-5℃。室的双面玻璃门稍微打开一点，以使空气中的湿气凝结在试样表面上。还以等级 1-5 评定了防起霜性能。结果示于表 VI。

表 VI. 有图案的亲水和疏水膜的抗结露和防起霜性能试验

微结构 (微米)	干条件下的亮度	湿条件下的亮度	起霜条件下的亮度
标准 VIP-3990	5	1	1
4-12-4	4	4	3
4-1.5-5	5	5	3
4-4-5	4	4	4
4-8-3	5	5	4
2-4-3	5	5	3
2-8-3	4	4	3
2-8-5	5	5	3

本领域的技术人员在不偏离本发明范围和精神的情况下显然可以做出多种修改和变化。因此，应该理解本发明不限于上述是说明性实施方案，但受到权利要求书及其等同内容的限制。

以上引用的所有专利和专利申请全部参考结合于本发明中。

## 说明书附图

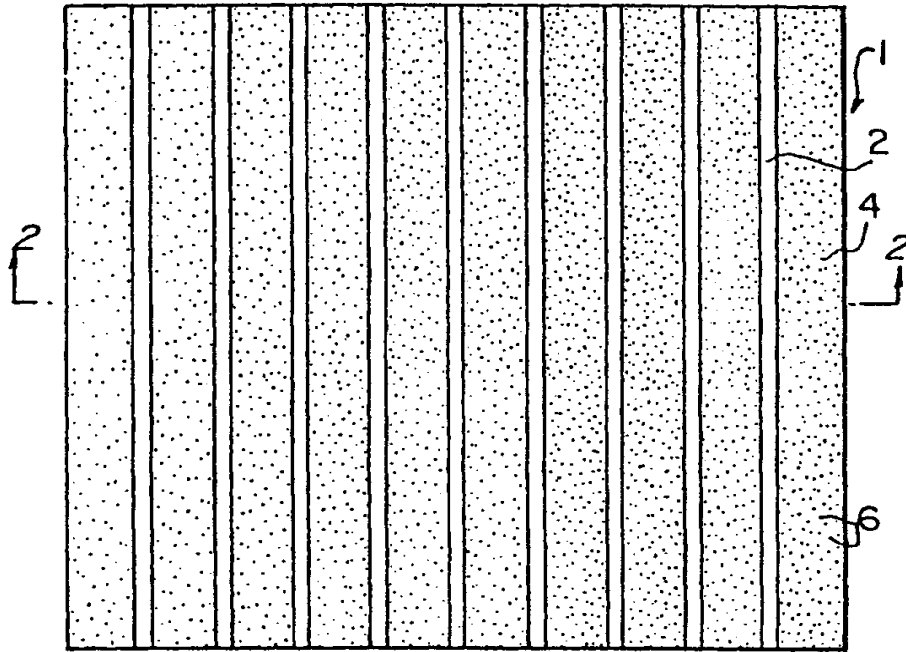


图 1

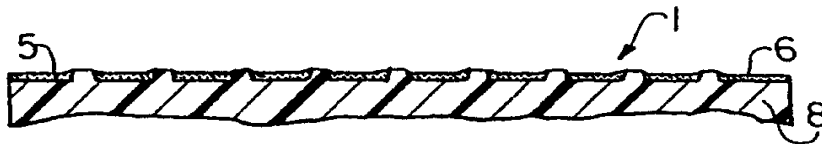


图 2

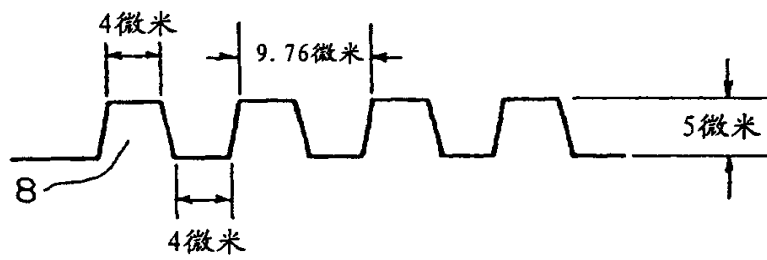


图 3

010102

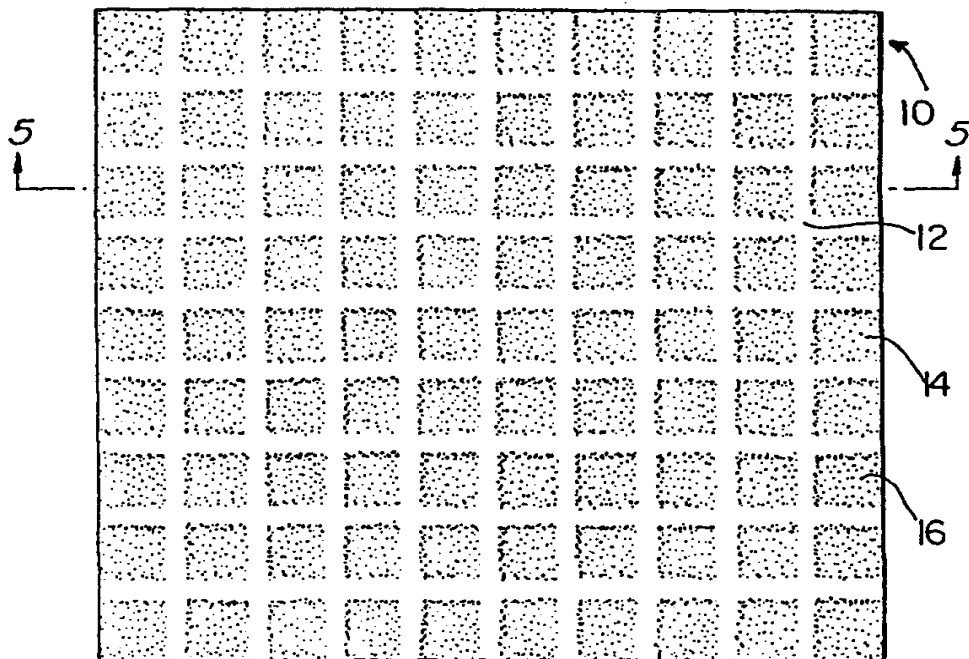


图 4

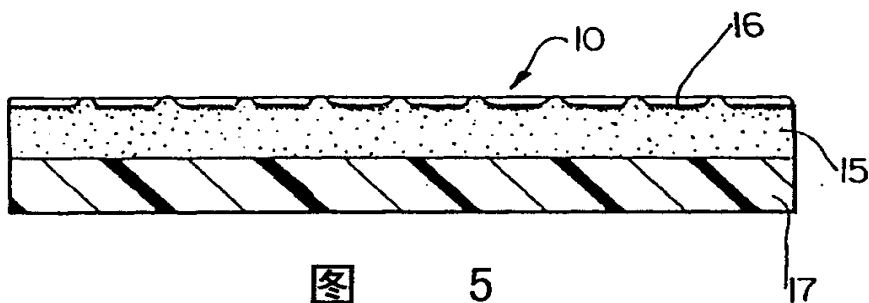


图 5