

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96143303

※ 申請日期： 96.11.15

※IPC 分類： 63C 17/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B05D 5/08 (2006.01)

具有抗黏性及抗污性非黏著塗層之玻璃物件

GLASS ARTICLES WITH ADHESION AND STAIN RESISTANT NON-STICK COATINGS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 麥可 約瑟夫 麥可茲克
MICHALCZYK, MICHAEL JOSEPH
2. 麥可 J 威區
WITSCH, MICHAEL J.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年11月17日；60/859,731

2. 美國；2007年10月30日；11/927,867

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一黏附於玻璃上之非黏著塗層。更特定言之，本發明係關於一黏附於玻璃基板上之抗污性非黏著塗層。

【先前技術】

已知氟聚合物樹脂之低表面能及非黏著特性以及耐熱性及耐化學性。諸如於美國專利第6,592,977 B2號中所述之已知的非黏著塗層使用3塗層系統提供耐磨性。對於裝飾性炊具，尤其玻璃而言，諸如炊具之裝飾性物件日益需要隨時間推移仍具有良好黏著性及耐久性。亦即，必須抵抗隨時間推移應歸於磨耗及重複清洗之不良黏著。且另外，重要的為將裝飾性炊具審美上令人愉快地作為上菜用盤碟。亦即，在由火爐/烘箱至上菜用之餐桌中，裝飾性炊具除具耐磨性外需要抵抗污，以使得炊具易於適應由烹調裝置至上菜用盤碟。

Strolle之US 3,655,604揭示在2塗層系統中用於塗覆表面以改良碳氟聚合物頂塗層之黏性之組合物。

需要具有兼具對玻璃之良好抗黏性及良好抗污性同時保持良好耐磨性特徵之非黏著塗層。

【發明內容】

簡要說明，且根據本發明之一態樣，提供一包含以下之經塗佈物件：a)一具有表面之玻璃基板及b)一黏附於該基板表面之抗污性非黏著塗層，其中該非黏著塗層包含：i)

一包含氟聚合物及膠狀二氧化矽之底塗層及ii)一包含一或多種含有陶瓷粒子之聚合物層的外塗層。

【實施方式】

本發明藉由在炊具或其他物件上使用層狀塗層系統使非黏著經塗佈炊具或其他物件達成良好抗黏性及抗污性同時保持耐磨性。術語"炊具"意謂用於烹調及加熱之所有物件，包括(但不限於)烘焙器具、高端炊具、可微波用盤碟及具有除烹調外之多種用途(諸如儲存及尤其上菜用)之彼等烹調物件。該等特徵(例如耐磨性、抗污性、非黏著塗層黏著性及耐久性)有益於(例如)使裝飾性炊具能夠由烘箱/火爐至餐桌作為上菜用盤碟，因為炊具之美觀性並不由重複使用炊具進行烹調或清洗而損害/危害(例如刻痕、不良黏著及/或染汙)。該等特徵亦有益於由烹調或上菜至儲存於寒冷溫度下(諸如冷凍箱或冰箱)。本發明之一實施例提供一包含以下之經塗佈物件：a)一具有表面之玻璃基板及b)一黏附於該基板表面之抗污性非黏著塗層，其中該非黏著塗層包含：i)一包含氟聚合物及膠狀二氧化矽之底塗層及ii)一包含一或多種含有無機填料薄膜硬化劑(較佳為陶瓷粒子)之聚合物層的外塗層。

本發明之較佳實施例為塗覆於物件之4塗層系統。本發明之耐久性、抗黏性及抗污性由本文所含之測試方法結果及比較實例展示。4塗層系統包含呈連續次序之4個層，其包括：1)一底塗層、2)一底料層、3)一中塗層或中間層及4)一頂塗層。

將4塗層系統之組成層除底塗層外藉由包括噴霧及浸漬之大量已知習知方法中之任何一者塗覆於物件之表面。經塗佈之物件或基板確定塗覆之最適宜/最適當之塗層方法。非黏著塗層組成為一包含一底塗層及一外塗層之多塗層系統。可藉由習知方法將一或多種含有氟聚合物層之外塗層塗覆至底塗層之後使其乾燥。將底塗層輕微噴於粗糙玻璃基板上。可將底塗層塗覆於基板上直至至多8.0微米，較佳0.1至8.0微米，更佳0.1至5微米，甚至更佳0.25至2.5微米且最佳1.25微米之乾燥薄膜厚度。

當底料層或中間層及外塗層組合物為水分散體時，較佳在乾燥直至可觸摸之後可將外塗層組合物塗覆於底料層或中間層上。當底料層或中間層藉由塗覆來自有機溶劑之組合物產生且下一層(中間塗層或頂塗層)自水性介質塗覆時，底料層或中間層應乾燥以致移除所有水不容性溶劑之後塗覆該下一層。

可將所得複合結構烘焙至使所有塗層融合同時在基板上形成一非黏著塗層。當氟聚合物為PTFE時，較佳為快速的高烘焙溫度，例如對於5 min而言，係在起始於800°F(427°C)且上升至825°F(440°C)之溫度下。當底料層或外塗層中之氟聚合物為PTFE與FEP(例如，50-70重量% PTFE與50-30重量% FEP)之摻合物時，烘焙溫度可降低至780°F(415°C)，在3分鐘(總烘焙時間)內上升至800°F(427°C)。經烘焙之底料層或中間層厚度用基於渦流原理(ASTM B244)或磁感應原理(ASTM B499)之薄膜厚度儀器量測且通常將

在5-20微米之間。外塗層厚度通常將為10-25微米(對於中間塗層及頂塗層兩者)。

在所得複合結構中，基板較佳為透明玻璃及更佳為硼矽酸鹽。硼矽酸玻璃通常含有二氧化矽(70-80重量%)及氧化硼(7-13重量%)。透明玻璃可為澄清的或淺色的。玻璃基板較佳為粗糙的。硼矽酸玻璃為脆性物質且用噴砂處理法使玻璃表面粗糙具有使玻璃基板弱化之可能。因此，較佳藉由輕噴砂處理使表面粗糙。較佳地，如由Fred V. Fowler Co. Inc., Newton, MA所製造之Pocketsurf 1表面測定器所量測，經噴砂之表面具有大於2微米，且更佳2-4微米之平均粗糙度。隨後，徹底清洗玻璃表面。底塗層組合物之實施例顯示於表1中。

在本發明之一實施例中，本發明之底料層含有碳化矽(SiC)及聚醯胺亞胺(PAI)以對達成經塗佈物件之抗污提供障壁。底料層組合物之實施例顯示於表2、5及6中。

在本發明之一實施例中，底料層及/或一或多種中間層可含有陶瓷粒子。較佳地，陶瓷粒子為碳化矽。在本發明之一實施例中，本發明之經塗佈物件之至少一個聚合物層含有氟聚合物。含有氟聚合物之該聚合物層除氟聚合物外包含於底塗層中。

本發明之另一實施例為經塗佈物件之底料層及/或中間層之一或多層含有氟聚合物及/或陶瓷粒子。舉例而言，底料可含有氟聚合物且中間層可含有陶瓷物質或底料可含有陶瓷物質且中間層可含有氟聚合物。或者，底料可含有

陶瓷粒子與氟聚合物兩者或一個或多個中間層可含有陶瓷粒子與氟聚合物兩者。

底塗層：

底塗層為塗覆於玻璃表面之塗層。底塗層促進抗污性非黏著塗層黏著於玻璃表面上以使得其通過本文所述之洗碗機黏著測試(Dishwasher Adhesion Test)。

底塗層包含氟聚合物及膠狀二氧化矽且視情況進一步包含矽樹脂。用於底塗層之氟聚合物與本文所述用於外塗層之氟聚合物相同。

用於該底塗層之氟聚合物包括彼等以下提及用於外塗層之氟聚合物。氟聚合物以總固體之約20重量%至約90重量%之濃度存在於組合物中。較佳為30-80重量%之濃度；甚至更佳為40-50重量%(濕重)或63-68重量%(乾重)。

用於組合物之膠狀二氧化矽通常呈二氧化矽粒子之水溶膠形式。二氧化矽粒子為不具有內表面積或可偵測之結晶度的二氧化矽之離散均勻圓球。一些表面二氧化矽原子可經鋁原子置換。如參照標準光學量測，粒子具有5-100毫微米，較佳7-25毫微米之大小。在25℃下二氧化矽之水溶膠具有每克125-420平方公尺之比表面積及8.4-9.9之pH值。穩定添加劑亦可以水溶膠形式存在。穩定添加劑之實例為氫氧化鈉、氫氧化銨及鋁酸鈉。該等膠狀二氧化矽之典型物為由E.I.duPont de Nemours and Company出售之彼等物質，如"Ludox HS-40"、"Ludox-HS"、"Ludox-LS"、"Ludox SM-30"、"Ludox TM"、"Ludox-AS"及"Ludox-

AM"。可使用二氧化矽之混合物。

膠狀二氧化矽以總固體之約10重量%至80重量%，較佳10-50重量%，更佳20-35重量%之濃度存在組合物中。

視情況，底塗層可含有聚矽氧樹脂。在底塗層中，聚矽氧樹脂包含具有0-3重量%(乾重或濕重)之烷基苯基聚矽氧樹脂。

外塗層：

外塗層包含塗覆於底塗層上之一或多個聚合物層。外塗層可包括一底料層及/或一或多個中間層(例如中間層)及一頂塗層。用於該外塗層之較佳聚合物為氟聚合物。

由於在調配組合物中之簡單性及在氟聚合物中PTFE具有最高熱穩定性之事實，故用於本發明之氟聚合物較佳為在380°C下具有至少 1×10^8 Pa·s之熔融黏度的聚四氟乙烯(PTFE)。該PTFE亦可含有少量在烘焙(稠合)期間改良成膜能力之共聚單體改質劑，諸如全氟烯烴，尤其為六氟丙烯(HFP)；或全氟代(烷基乙稀基)醚，尤其其中烷基含有1至5個碳原子，較佳為全氟代(丙基乙稀基醚)(PPVE)。該改質劑之量將不足以使PTFE具有可熔融加工性，通常為不大於0.5莫耳%。PTFE亦簡單地可具有單一熔融黏度，通常至少 1×10^9 Pa·s，但可將具有不同熔融黏度之PTFE的混合物用於形成氟聚合物組份。組合物中使用單一氟聚合物(其為較佳條件)意謂氟聚合物具有單一化學特性及熔融黏度。

當較佳為PTFE時，氟聚合物組份亦可為可熔融劑加工

之氟聚合物，可與PTFE組合(摻合)或可替代其。該等可熔融加工之氟聚合物之實例包括TFE與至少一種氟化之可共聚合單體(共聚單體)之共聚物，該氟化之可共聚合單體以足量存在於聚合物中以使共聚物之熔點大體上降低至低於TFE均聚物、聚四氟乙烯(PTFE)之熔點，例如降至不大於315°C之熔融溫度。具有TFE之較佳共聚單體包括全氟化之單體，諸如具有3-6個碳原子之全氟烯烴；及全氟代(烷基乙烯基醚)(PAVE)，其中烷基含有1-5個碳原子，尤其1-3個碳原子。尤其較佳共聚單體包括六氟丙烯(HFP)、全氟代(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟代(丙基乙烯基醚)(PPVE)及全氟代(甲基乙烯基醚)(PMVE)。較佳TFE共聚物包括FEP(TFE/HFP共聚物)、PFA(TFE/PAVE共聚物)、其中PAVE為PEVE及/或PPVE及MFA之TFE/HFP/PAVE(其中PAVE之烷基具有至少2個碳原子之TFE/PMVE/PAVE)。除在底料塗覆中可熔融加工之四氟乙烯共聚物足以成膜及能夠持續模製形狀以使其具有完整性外，可熔融加工之四氟乙烯共聚物的分子量不重要。通常，如在372°C下根據ASTM D-1238所測定，熔融黏度將為至少 1×10^2 Pa·s且可在約 $60-100 \times 10^3$ Pa·s之範圍內。

氟聚合物組份通常以聚合物於水中之分散液形式市售，其為便於塗覆且環境可接受之本發明組合物之較佳形式。"分散液"意謂使氟聚合物粒子穩定地分散於水性介質中，以致在將使用分散液之時間內不發生粒子之沈澱；此由通常大約0.2微米之小尺寸氟聚合物粒子及分散液製造商於

水性分散液中使用界面活性劑來達成。該等分散液可由稱為分散聚合之方法直接獲得，之後視情況濃縮及/或進一步添加界面活性劑。

或者，氟聚合物組份可為氟聚合物粉末，諸如 PTFE 超細粉。在此情況下，通常有機液體用以達成氟聚合物與聚合物黏合劑之均勻混合物。因為黏合劑溶解於彼特定液體中，故可選擇有機液體。若在該液體內黏合劑不溶解，隨後可將黏合劑精細分開且與氟聚合物分散於液體中。所得塗層組合物可包含分散於有機液體中之氟聚合物及分散於液體中或溶解以達成所要之均勻混合物之聚合物黏合劑。有機液體之特徵將視聚合物黏合劑之特性及溶液或其分散液是否係所要的而定。該等液體之實例中包括 N-甲基吡咯啉酮、丁內酯、高沸點芳族溶劑、醇、其混合物。有機液體之量將視用於特定塗層操作之所要流動特性而定。

聚合物黏合劑：

外塗層，特定為底料層及/或中間層較佳含有耐熱聚合物黏合劑。黏合劑組份由當加熱至融合時成膜之聚合物組成且亦為熱穩定的。此組份於用於非黏著塗覆層、用於將含有氟聚合物之底料層黏附於基板上、及用於在其中成膜且作為底料層之一部分的底料塗覆中係習知者。氟聚合物本身幾乎不黏著於平滑基板上。黏合劑通常為不含氟的且仍黏附於氟聚合物上。較佳黏合劑為可溶或溶解於水或水與用於黏合劑之有機溶劑之混合物中者，其溶劑為可與水混合的。此溶解性有益於以水性分散液形式摻合黏合劑與

碳氟化合物組份。

黏合劑組份之實例為當烘焙組合物形成底料層時轉化為聚醯胺亞胺(PAI)之聚醯胺酸鹽。該黏合劑係較佳的，因為在由烘焙聚醯胺酸鹽獲得之完全亞胺化形式中，該黏合劑具有超過250°C之連續使用溫度。聚醯胺酸鹽通常可以固有黏度至少為0.1之聚醯胺酸形式獲得，如在30°C下於0.5重量%之N,N-二甲基乙醯胺溶液中所量測。如美國專利第4,014,834號(Concannon)中所更詳述者，其溶解於諸如N-甲基吡咯啉酮之聚結劑及諸如呋喃甲基醇之降黏劑中，且與三級胺，較佳三乙基胺反應，以形成可溶於水之鹽。含有聚醯胺酸鹽之所得反應介質隨後可與氟聚合物水性分散液摻合，且因為聚結劑及降黏劑可於水中混合，故摻合產生均勻塗層組合物。可由簡單混合液體且不使用過度攪拌以便避免氟聚合物水性分散液之凝聚來完成摻合。可使用之其他黏合劑包括聚醚砜(PES)及聚苯硫醚(PPS)。

不論底料組合物是否以液體介質(其中液體為水及/或有機溶劑)形式塗覆，當乾燥及烘焙底料層且同時烘焙下一氟聚合物塗覆層以形成基板之非黏著塗層時，以上所述之黏著特性本身將顯示出。

為簡單起見，可僅使用一種黏合劑以形成本發明組合物之黏合劑組份。然而，本發明中之使用亦涵蓋多種黏合劑，尤其當某些最終使用特性係所要特性時(諸如可撓性、硬度或腐蝕保護)。常用組合包括PAI/PES、PAI/PPS及PES/PPS。

氟聚合物與黏合劑之比例(尤其當將組合物用作平滑基板上之底料層時)較佳在0.5至2.0:1之重量比內。本文所揭示之氟聚合物對黏合劑之重量比係基於藉由烘焙之塗覆於其基板上之後之組合物而形成之塗覆層中的該等組份之重量。烘焙驅離存在於塗層組合物中之揮發性物質，包括聚醯胺酸鹽的鹽部分，因為在烘焙期間形成醯亞胺鍵。為方便起見，當黏合劑為聚醯胺酸鹽時，其由烘焙階段轉化為聚醯胺亞胺時，黏合劑之重量可視為起始組合物中之聚醯胺酸的重量，藉此氟聚合物對黏合劑之重量比可由於起始組合物中之氟聚合物與黏合劑之量確定。當本發明之組合物較佳為水性分散液形式時，該等組份將構成總分散液之約5至50重量%。

無機填料薄膜硬化劑：

用於本發明之外塗層，較佳底料層及/或中間層含有無機填料薄膜硬化劑。無機填料薄膜硬化劑組份為一或多種填料型物質，該等填料型物質相對於組合物之其他組份為惰性的且在融合底料之氟聚合物與黏合劑之最後烘焙溫度下為熱穩定的。填料薄膜硬化劑為水不溶的以致其通常可均勻地分散而不溶解於本發明組合物之水性分散液形式中。通常，本發明之填料薄膜硬化劑較佳包含具有至少10微米，較佳14至60微米且更佳至少20至25微米之平均粒徑的陶瓷粒子。

另外，無機薄膜硬化劑之陶瓷粒子較佳具有至少1200且更佳至少1500之努氏硬度(Knoop hardness)。努氏硬度為

用於描述物質對壓痕或刻痕之抗性的度量。將礦物質及陶瓷之硬度值列於以來自 Shackelford 及 Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton Fla., 1991 之參考材料為基礎之 Handbook of Chemistry, 第 77 版, 12-186,187 中。薄膜硬化劑組份藉由偏轉施加於塗層表面之研磨力及藉由抵抗已穿入氟聚合物外塗層之鋒利物體之穿入賦予基板上塗覆為塗層之非黏著氟聚合物組合物耐久性。

無機薄膜硬化劑之陶瓷粒子較佳具有不大於 2.5, 且更佳不大於 1.5 之縱橫比。縱橫比為量化較佳粒子形態之平均值。縱橫比更全面地描述於美國專利第 6,592,977 號中。不同於本發明之較佳粒子具有高縱橫比之粒子為扁平的, 本發明之較佳粒子較佳更球形且更密切近似於理想縱橫比 1。若基板上塗層中之粒子為小粒子且具有高縱橫比, 則其可平行於基板取向且將不能夠偏轉施加於經塗層基板上之研磨力。若粒子為大粒子且具有高縱橫比, 則其可垂直於基板取向且經由塗層凸出。研磨力可對該等粒子頂部按壓從而扭曲塗層且甚至自塗層拉伸粒子從而留下孔穴且使得塗層更迅速磨損。

較佳地, 底料之經烘焙層具有 10-13 微米之乾薄膜厚度 (DFT) 及 40-50 重量%之於底料中之碳化矽及氧化鋁, 且對於含有 14-18 重量%之於中間層中之碳化矽及氧化鋁的中間層而言, 中間層之經烘焙層具有 18-23 微米之乾薄膜厚度。

無機填料薄膜硬化劑之實例包括具有至少1200之努氏硬度的無機氧化物、無機碳化物、無機硼化物及無機氮化物。較佳為鋯、鈮、鈦、鎢、硼、鋁及鉍之無機氧化物、無機氮化物、無機硼化物及無機碳化物。尤其較佳為碳化矽及氧化鋁。通常較佳無機組合物之努氏硬度值為：氧化鋯(1200)；氮化鋁(1225)；氧化鉍(1300)；氮化鋯(1510)；硼化鋯(1560)；氮化鈦(1770)；碳化鈮(1800)；碳化鎢(1880)；氧化鋁(2025)；碳化鋯(2150)；碳化鈦(2470)；碳化矽(2500)；硼化鋁(2500)；硼化鈦(2850)。

其他填料：

除以上所述之無機填料薄膜硬化劑粒子外，本發明之非黏著塗層組合物可含有較小無機填料薄膜硬化劑粒子以及具有小於1200之努氏硬度值之其他填料物質。合適其他填料包括氧化鋁、經鍛燒氧化鋁、碳化矽等之微粒以及玻璃碎片、玻璃珠、玻璃纖維、矽酸鋁或矽酸鋯、雲母、金屬碎片、金屬纖維、細陶瓷粉末、二氧化矽、硫酸鋇、滑石等。

測試方法

1. 洗碟機黏著測試

洗碟機測試：於Hobart工業洗碟機中使用Brewster Products製造之Goal 2液體洗滌劑及由Redy沖洗液體使比較實例1及實例1中之塗層的黏著性及起泡受到測試。

刻痕黏著性測試過程如下：使用刀片將經塗佈玻璃基板畫交叉排線以留下約18 mm×18 mm之柵格，含有100個正

方形。使用相同刀片將X刻於塗層上。使經塗佈玻璃處於洗碟機中且根據製造說明書運作洗碟機以提供一個循環之測試。一個循環通常取小於3 min。在全部10個循環之後，自洗碟機中移除玻璃，冷卻且乾燥。將Scotch® 8981膠帶置放於交叉排線標記及X上且拉伸膠帶以查看是否任何交叉排線正方形或X之部分移動。若一或多個正方形移動，則認為測試失敗。記錄失敗之前完成之循環數。當完成100個循環而無正方形或所指定之X的部分移動時，測試完成且塗層通過測試。任何小於100個循環之測試亦認為係失敗之測試。

2. 加速雞肉焙燒測試

使用加速雞肉焙燒測試方法測試玻璃塗層之污染性。抗污性結果由實例1及比較實例2顯示於表8中。將Vulcan烘箱預熱至200°C。在所測試之經塗佈玻璃上，將50 g黃油置放於烘焙器具上且於烘箱中熔融2分鐘。在200°C下將具有鹽及胡椒之一塊雞肉於經塗佈之玻璃烘焙器具上焙燒1小時。冷卻之後，自烘焙器具移除經烘焙之雞肉及脂肪。塗層之非黏著特性藉由觀察是否經烘焙雞肉之殘餘物黏著於塗層上來量測。隨後將玻璃置放於工業洗碟機中且清洗。將該測試重複30個循環。若30個循環完成，若雞肉可易於自炊具移除而無肉黏著於塗層上則塗層通過測試。若肉黏著於塗層上，則隨後認為測試失敗且記錄失敗之循環數。若塗層完成5個以上循環同時僅有微小塗層變色，則認為污染性通過測試。若污染嚴重，則認為測試失敗且記錄失

敗循環數。對於經塗佈玻璃而言，如經由玻璃烘焙器具查看，主要於底料層中觀察到染汙。

實例

氟聚合物

PTFE分散液：30級DuPont TFE氟聚合物樹脂分散液，其可自DuPont Company，Wilmington DE獲得。

FEP分散液：具有54.5-56.5重量%之乾物質含量及150-210奈米之RDPS的TFE/HFP氟聚合物樹脂分散液，樹脂具有9.3-12.4重量%之HFP含量及在372℃下由如美國專利第4,380,618號所述變化之ASTM D-1238方法量測之11.8-21.3之熔融物流動速率。

PFA分散液：335級DuPont PFA氟聚合物樹脂分散液，其可自DuPont Company，Wilmington DE獲得。

聚合物黏合劑

PAI為Torlon® AI-10聚(醯胺-醯亞胺)(Amoco Chemicals Corp.)，含有6-8%剩餘NMP之固體樹脂(其可還原為聚醯胺鹽)。

聚醯胺酸鹽通常可以固有黏度為0.1之聚醯胺酸形式獲得，如在30℃下於0.5重量%之N,N-二甲基乙醯胺溶液中所量測。如美國專利第4,014,834號(Concannon)中所更詳述，其溶解於諸如N-甲基吡咯啉酮之聚結劑及諸如呋喃甲基醇之降黏劑中，且與三級胺，較佳三乙基胺反應以形成可溶於水之鹽。

無機填料薄膜硬化劑

來自 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH(ESK), Munich Germany之碳化矽，由 Micro Abrasives Corp., Westfield, MA經銷。碳化矽之粒徑在14.5至60.9微米之範圍內，平均粒徑為20.8-22.8微米。使用Coulter Multisizer II根據由供應商提供之資訊量測粒徑。Coulter Multisizer II由 Beckman Coulter Incorporated, Fullerton, CA製造。

氧化鋁由 Aluminum Corporation of America(ALCOA), Pittsburgh, PA供應。平均粒徑量測為0.3至0.5微米。

膠狀二氧化矽

Ludox AM聚矽酸鹽自 W.R. Grace, Columbia, MD獲得。

聚矽氧樹脂：

烷基苯基聚矽氧烷樹脂由 Wacker Chemical Corporation 以 Silres®商品名出售。Silres® REN-50為可用於底塗層之聚矽氧烷。

進行2次測試以觀察耐久性、抗黏性及抗污性。該等測試於標題測試方法下詳細描述。為該等實驗測試之目的，如分別參考之表中組合描述，所用之4塗層系統包含一底塗層(表1)、一底料(表2)、一中間層(表3)及一頂塗層(表4)。表5及6提供替代底料。比較試驗所用之3塗層系統不具有底塗層。以下在實例部分進一步詳細描述3塗層及4塗層系統。將塗層塗覆於自 Saint Gobain, San Paulo, Brazil 獲得之 Marinex®玻璃烘焙器具之8"×8"正方形上。來自3M Company, Minneapolis, MN之 Scotch® 8981膠帶用於黏著

性刻痕測試。

表 1：底塗層調配物

成份	重量%
水	13.17
PTFE(水性分散液中之固體)	43.3
三乙醇胺	0.42
二甘醇單丁醚	1.92
烷基苯基聚矽氧烷樹脂	1.73
丙烯酸聚合物	2.36
Ludox AM聚矽酸鹽	29.9
萘磺酸鈉	0.13
烷基苯酚乙氧基界面活性劑	3.04
二氧化鈦	2.68
碳黑	1.35
	100.0

表 2：底料調配物

成份	重量%
PAI	5.16
水	55.22
PTFE(水性分散液中之固體)	7.00
FEP(水性分散液中之固體)	5.18
呋喃甲基醇	3.58
二乙基乙醇胺	0.66
三乙基胺	1.31
乙氧基化炔二醇	0.24
N-甲基吡咯啉酮	2.58
羥丙基纖維素	0.02
Ludox AM聚矽酸鹽	3.15
萘磺酸鈉	0.19
烷基苯酚乙氧基界面活性劑	0.16
深藍顏料	1.76
碳化矽	5.33
氧化鋁	8.15
碳黑	0.31
	100.0

表 3：中間層調配物

成份	重量%
水	11.88
PTFE(水性分散液中之固體)	47.32
PFA(水性分散液中之固體)	8.35
丙烯酸聚合物	12.83
丁基卡必醇	2.04
三乙醇胺	3.91
油酸	1.03
烴溶劑	2.49
羥丙基纖維素	0.02
白雲母珠狀碎片	0.84
萘磺酸鈉	0.22
烷基苯酚乙氧基界面活性劑	0.69
深藍顏料	0.28
辛酸鈰	0.49
氧化鋁	6.56
碳黑	1.05
	100.0

表 4：頂塗層調配物

成份	重量%
水	4.64
PTFE(水性分散液中之固體)	66.13
PFA(水性分散液中之固體)	3.48
丙烯酸聚合物	12.93
丁基卡必醇	2.42
三乙醇胺	4.59
油酸	1.22
烴溶劑	2.96
白雲母珠狀碎片	0.43
烷基苯酚乙氧基界面活性劑	0.62
辛酸鈰	0.58
	100.0

表 5：底料組合物 A(替代物)

成份	重量%
PAI	3.64
水	51.79
PTFE(水性分散液中之固體)	4.93
FEP(水性分散液中之固體)	3.65
呋喃甲基醇	2.52
二乙基乙醇胺	0.46
三乙基胺	0.93
乙氧基化炔二醇	0.18
N-甲基吡咯啉酮	1.82
羥丙基纖維素	0.02
Ludox AM聚矽酸鹽	2.230
萘磺酸鈉	0.28
烷基苯酚乙氧基界面活性劑	0.07
二氧化鈦	17.97
碳化矽	3.76
氧化鋁	5.75
	100.0

表 6：底料組合物 B(替代物)

成份	重量%
PAI	3.9
水	62.13
PTFE(水性分散液中之固體)	5.28
FEP(水性分散液中之固體)	3.92
呋喃甲基醇	2.7
二乙基乙醇胺	0.5
三乙基胺	0.99
乙氧基化炔二醇	0.18
N-甲基吡咯啉酮	1.95
羥丙基纖維素	0.02
Ludox AM聚矽酸鹽	2.39
萘磺酸鈉	0.12
烷基苯酚乙氧基界面活性劑	0.15
茈紅顏料	5.58
碳化矽	4.03
氧化鋁	6.16
	100.0

比較實例1：無底塗層之3塗層系統的製備

用噴砂方法在30 psi下使用80目砂礫使硼矽酸玻璃烘焙器具之表面機械地變粗糙，認為其係輕噴砂處理。所得玻璃具有3-4微米之粗糙度平均尺寸。將底料(表2)、底料組合物A(表5)或底料組合物B(表6)噴霧於粗糙基板上且在150°F(66°C)下乾燥5分鐘。底料之乾薄膜厚度在10-13微米之間。隨後將中間層(表3)噴霧於經乾燥底料上。中間層之乾薄膜厚度在18-23微米之間。將頂塗層(表4)濕壓濕塗覆(噴霧)於中間層(表3)上。頂塗層之乾薄膜厚度在8-10微米之間。塗層藉由在800°F(427°C)之溫度下烘焙5分鐘來固化。

實例1：4塗層系統之製備

4塗層系統之製備除將表1之底塗層噴射於粗糙玻璃上以產生0.3微米之乾薄膜厚度(DFT)外與3塗層系統一致。底料(表2)濕壓濕塗覆於底塗層上，且將所有其他塗層以如實例1之相同方式塗覆。底料層之乾薄膜厚度在10-13微米之間，中間層之乾薄膜厚度在18-23微米之間且頂塗層之乾薄膜厚度在8-10微米之間。

比較實例2：無底料之3塗層系統的製備

其中省去底料層之3塗層系統的製備以除中間層(表3)直接噴霧於底塗層(表2)外類似於實例1之方式進行。所有其他塗層以如實例1之相同方式塗覆。

表7顯示塗覆底塗層(表1)改良塗層對玻璃基板之黏著性且改良洗碟機效能以使得根據洗碟機黏著測試經塗佈玻璃

器皿符合通過100個循環之目的。

表7-洗碟機黏著測試

底料	系統	循環數	註解
表5	比較實例1	20	失敗
表6	比較實例1	20	失敗
表6	比較實例1	30	失敗
表2	比較實例1	30	失敗
表5	比較實例1	40	失敗
表2	比較實例1	40	失敗
表2	比較實例1	50	失敗
表2	實例1	100	通過
表2	實例1	100	通過
表2	實例1	100	通過
表2	實例1	100	通過

表8顯示實例1之4塗層組合物優於比較實例2之3塗層組合物(省去底料層)，且對於本發明底料層用作染汙障壁。

表8-加速雞肉焙燒測試

塗層系統	循環數	說明
實例1	5*次以上	通過
實例1	5*次以上	通過
比較實例2	5	停止，嚴重外部染汙

*實例1之炊具顯示在30個循環下染汙明顯較輕，而比較實例2之炊具僅在5個循環之後即產生污染。

因此，顯然根據本發明提供完全達到目的且其優勢於上文中闡明之抗染汙非黏著經塗佈物件。當本發明已連同其特定實施例一起描述時，顯然多數替代形式、修改形式及變化形式對熟習此項技術者將變得顯而易見。因此，意欲包含適合附加申請專利範圍之精神及寬範疇之所有該等替代形式、修改形式及變化形式。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種用於玻璃炊具之非黏著塗層，其具有良好抗黏性及抗污性而同時保持非黏著塗層之耐磨性。非黏著塗層包含具有氟聚合物及膠狀二氧化矽之底塗層、及包含一或多個含有無機填料薄膜硬化劑之聚合物層的外塗層。

六、英文發明摘要：

The invention provides a non-stick coating for glass cookware that has good adhesion and stain resistance while maintaining the abrasion resistance of the non-stick coating. The non-stick coating comprises a base coat that contains fluoropolymer and colloidal silica and an overcoat comprising one or more polymer layers containing inorganic filler film hardener.

十、申請專利範圍：

1. 一種經塗佈物件，其包含：
 - a)具有表面之玻璃基板，及
 - b)黏附於該基板之表面上的抗污性非黏著塗層，其中該非黏著塗層包含：
 - i)包含氟聚合物及膠狀二氧化矽之底塗層，及
 - ii)包含一或多個含有無機填料薄膜硬化劑之聚合物層的外塗層。
2. 如請求項1之經塗佈物件，其中該無機填料薄膜硬化劑為陶瓷粒子。
3. 如請求項1之經塗佈物件，其中該經塗佈物件為炊具。
4. 如請求項1之經塗佈物件，其中該底塗層進一步包含聚矽氧樹脂。
5. 如請求項2之經塗佈物件，其中該等陶瓷粒子包含大於1200之努氏硬度(Knoop hardness)。
6. 如請求項2之經塗佈物件，其中該等陶瓷粒子包含大於10微米之平均粒徑。
7. 如請求項2之經塗佈物件，其中該等陶瓷粒子包含碳化矽。
8. 如請求項1之經塗佈物件，其中該底塗層具有至多8微米之乾薄膜厚度。
9. 如請求項2之經塗佈物件，其中該外塗層包含底料層及視情況一或多個中間層及頂塗層。
10. 如請求項9之經塗佈物件，其中該外塗層包含之該等層

中之一或多者含有該等陶瓷粒子。

11. 如請求項1之經塗佈物件，其中該玻璃基板為硼矽酸玻璃。
12. 如請求項1之經塗佈物件，其中在塗覆該底塗層之前，使該玻璃基板粗糙。
13. 如請求項12之經塗佈物件，其中該玻璃基板具有大於2微米之平均粗糙度。
14. 如請求項13之經塗佈物件，其中該玻璃基板已藉由噴砂處理而變粗糙。
15. 如請求項1之經塗佈物件，其中該外塗層包含至少一個包含氟聚合物之聚合物層。
16. 如請求項9之經塗佈物件，其中該底料包含氟聚合物。
17. 如請求項9之經塗佈物件，其中該一或多中間層包含氟聚合物。
18. 如請求項9之經塗佈物件，其中該外塗層進一步包含聚合物黏合劑。
19. 如請求項16之經塗佈物件，其中該底料進一步包含聚合物黏合劑。
20. 如請求項17之經塗佈物件，其中該等中間層中之一或多者進一步包含聚合物黏合劑。
21. 如請求項18之經塗佈物件，其中該經塗佈物件具有足以通過加速焙燒雞肉測試(Accelerated Roasted Chicken Test)之抗污性。
22. 如請求項1之經塗佈物件，其中該經塗佈物件通過100個循環的洗碟機黏著測試(Dishwasher Adhesion Test)。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)