



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104802476 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201410043563. 9

(22) 申请日 2014. 01. 29

(71) 申请人 上海西门子医疗器械有限公司

地址 201318 上海市浦东新区周祝公路 278 号

(72) 发明人 曹雷 滕长青 赵文江

(51) Int. Cl.

B32B 27/04(2006. 01)

B32B 37/02(2006. 01)

B32B 37/15(2006. 01)

D06M 13/517(2006. 01)

D06M 13/513(2006. 01)

D06M 13/507(2006. 01)

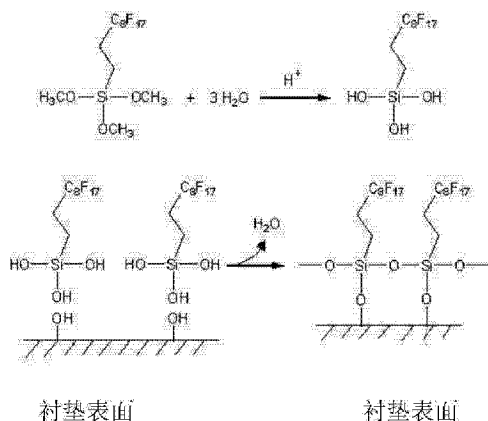
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

具有涂层的制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有涂层的制品及其制备方法,其中所述涂层由具有反应性端基的氟代硅烷化合物形成,所述反应性端基为能够与所述制品的基底层反应的基团,而且所述涂层通过化学键与所述制品的基底层相连。本发明所得涂层耐久性强,而且具有稳定的疏水性,并能够抵抗潮湿环境和外力的滑动摩擦。

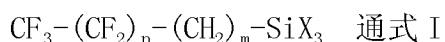


1. 一种具有涂层的制品,其中所述涂层由具有反应性端基的氟代硅烷化合物形成,所述反应性端基为能够与所述制品的基层发生化学接枝反应的基团,而且所述涂层通过化学接枝与所述制品的基层相连。

2. 如权利要求 1 所述的具有涂层的制品,其中所述反应性端基选自酰氯、氯和烷氧基中的至少一种。

3. 如权利要求 2 所述的具有涂层的制品,其中所述烷氧基选自甲氧基、乙氧基和丙氧基中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的具有涂层的制品,其中,所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物为具有通式 I 的全氟代烷基硅烷:



其中 n 为 0 至 12 的整数;m 是 0 至 12 的整数,X 为可水解的基团。

5. 如权利要求 4 所述的具有涂层的制品,其中 X 为酰氯、氯或烷氧基。

6. 如权利要求 1 所述的具有涂层的制品,其中所述氟代烷基为全氟代烷基。

7. 如权利要求 1 所述的具有涂层的制品,其中所述制品在形成涂层之前包含具有硅烷反应性基团或接枝有羟基基团的表面。

8. 如权利要求 1 所述的具有涂层的制品,所述制品的材料选自玻璃、陶瓷、金属、聚合物和无机物。

9. 如权利要求 1 所述的具有涂层的制品,所述制品为聚合物泡沫形成的衬垫。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的具有涂层的制品,其中所述聚合物为对人体无毒的聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的具有涂层的制品,其中所述聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的至少一种。

12. 一种制备如权利要求 1 至 11 中任一项所述具有涂层的制品的方法,包括:

用涂敷液浸渍要进行涂层的制品 10 分钟至 4 小时,或

在用于制备所述制品的模具内表面涂敷所述涂敷液,

其中,所述涂敷液包含:(A) 所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物;(B) 交联剂;和(C) 水。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中在用涂敷液浸渍的所述步骤之前,预处理未涂层的所述制品,以使其易于与所述反应性端基反应。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的方法,其中在模具内侧涂敷所述涂敷液之后,将待涂层的制品放入模具内,然后通过热压工艺将所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物接枝到所述制品的表面。

15. 如权利要求 12 所述的方法,其中,基于所述涂敷液的总重量,所述涂敷液中包含(A) 0.05wt% -15wt% 的所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物;(B) 0.01wt% -40wt% 的所述交联剂;和(C) 0-20wt% 的水。

具有涂层的制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理领域,具体涉及一种具有疏水耐磨涂层的制品及其制备方法。

背景技术

[0002] 在诸如医用设备、科研或生产操作台、休闲设备如健身器材等诸多设备都需要有疏水的表面,最好还具有自清洁的功能。现在大部分疏水涂层都是模拟荷叶的微结构特征,其原理在于结合了小表面粗糙度和低表面自由能。当水滴落到荷叶上时,很难润湿荷叶表面,水滴容易滚落。氟化物官能化的涂层结合了低表面能和化学惰性的性质,从而该涂层能够用于多种应用。

[0003] 易于理解的是,各种材料的可湿性取决于其物理和化学性质。目前大部分设备的疏水涂层都是通过诸如含氟丙烯酸酯或聚四氟乙烯等含氟化合物的物理涂敷制备。但是,这种涂敷最大的缺点是牢固性差,当表面接触水时,大部分氟化涂层通常会非常易于进行快速分子重排,导致其疏水、自清洁等性质变差。因此,在干燥表面上观察到的高接触角在水溶液中会快速降低。对于潮湿环境中的长期应用,这是一个问题。而且,在表面上可能会施加力的实际应用中,例如在滑动摩擦的情况下,通过物理吸附形成的疏水涂层容易损坏甚至脱落。因此,疏水涂层应该具有良好的耐磨特性。

[0004] 目前,用于生产病人用的衬垫的材料包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氨酯(PU)和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物。为了得到防水性和生物相容性的性质,还需要在衬垫材料外再粘贴另一功能层。这必需要采用额外的粘结和热压缩工艺,因此会增加产品的成本。

[0005] 迄今为止,仍然缺乏具有经济效益,能够节约成本的制备具有防水性和耐磨性的涂层制品的方法。

发明内容

[0006] 为了解决上述问题,本发明提供了一种制备方法简单廉价,而且所得涂层耐久性强,具有稳定的疏水性,并能够抵抗潮湿环境和外力的滑动摩擦。

[0007] 本发明提供了一种具有涂层的制品,其中所述涂层由具有反应性端基的氟代硅烷化合物形成,所述反应性端基为能够与所述制品的基底层反应的基团,而且所述涂层通过化学接枝与所述制品的基底层相连。由于本发明的涂层通过化学接枝与基底层键合,从而增强了涂层与制品表面的结合强度,其结合强度大大优于物理吸附所形成的涂层。因此,即使在滑动摩擦的情况下有外力施加到涂层上,也很难甚至不会影响涂层的完整性。显然,相对于现有技术中物理吸附形成的涂层而言,本发明的具有涂层的制品改善了涂层的耐磨性。而且,由于硅烷分子已经化学固定到制品表面,即使在潮湿的环境下,本发明的涂层性质也不会由于分子重排而改变。

[0008] 在本发明的一个实施方式中,所述反应性端基选自酰氯、氯和烷氧基中的至少一

种。这些反应性端基为可水解的基团。以烷氧基为例,在与水反应之后,生成连接在 Si 上的羟基,其与制品表面上的羟基反应,脱水形成与制品表面的共价连接,反应方程式参见图 1。共价连接的涂层能够更加牢固地结合到制品表面,从而防止了接触水时有可能引发的分子重排,避免了疏水性的损失,并增强了耐久性。

[0009] 所述烷氧基的碳原子数并无特殊限制,只要其能够被水解,从而能够与所述制品的基底层反应即可。在一个优选实施方式中,所述烷氧基可以为 C_1 至 C_6 烷氧基中的至少一种,优选甲氧基、乙氧基和 / 或丙氧基。

[0010] 在一个优选的实施方式中,所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物为具有通式 I 的全氟代烷基硅烷:

[0011] $CF_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-SiX_3$ 通式 I

[0012] 其中 n 为 0 至 12 的整数;m 是 0 至 12 的整数,X 为可水解的基团。在一个优选实施方式中,其中 X 为酰氯、氯或烷氧基。

[0013] 在一个优选实施方式中,所述制品在涂层之前包含具有硅烷反应性基团或接枝有羟基基团的表面。在此情况下,涂层能够更加容易地与制品表面反应,形成牢固的共价结合,从而得到耐磨的疏水涂层。

[0014] 本发明的实施方式中对于制品的材料并无特别限制,所述制品的材料可以选自玻璃、陶瓷、金属、聚合物和无机物。在一个优选实施方式中,所述制品为聚合物泡沫形成的衬垫。在一个更优选的实施方式中,所述聚合物为对人体无毒的聚合物,从而达到其安全性,避免人体接触时可能产生的毒性、过敏等问题。

[0015] 所述聚合物可选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的至少一种。

[0016] 本发明还提供了一种制备上述具有涂层的制品的方法,包括:用涂敷液浸渍要进行涂层的制品 10 分钟至 4 小时,或在模具内侧涂敷所述涂敷液,其中,所述涂敷液包含:(A) 所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物;(B) 所述交联剂;和 (C) 水。

[0017] 在一个优选的实施方式中,在用涂敷液浸渍的所述步骤之前,预处理未涂层的所述制品,以使其易于与所述反应性端基反应。优选所述预处理使制品表面产生羟基,以便于与涂敷液中的硅烷化合物共价结合。

[0018] 在另一个优选的实施方式中,在模具内侧涂敷所述涂敷液之后,将待涂层的制品放入模具内,然后通过热压工艺将所述具有反应性端基的硅烷接枝到所述制品的表面。

[0019] 基于所述涂敷液的总重量,所述涂敷液中可包含 (A) 0.05wt% -15wt% 的所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物;(B) 0.01wt% -40wt% 的所述交联剂;和 (C) 0-20wt% 的水。

附图说明

[0020] 图 1 为示意性说明表面处理工艺的化学反应的反应方程示意图;

[0021] 图 2 为本发明涂层处理之前和之后的聚合物织物的表面形态,(A) 为未进行表面处理时水滴落上之后的织物表面形态;(B) 为表面处理之后滴水之后的聚合物织物表面形态。

具体实施方式

[0022] 下文中将详细地说明本发明的实施方式。应理解的是，下文中所列出的实施方式仅为示例说明本发明的目的而提供，不应理解为对本发明范围的限制。本发明的范围由权利要求书限定。

[0023] 需要说明的是，本发明所用术语“制品”包括需要具有上述涂层的任何形式的产品，包括试验台、操作台、衬垫、健身器材等。

[0024] 诸多设备（制品）都需要兼具疏水性、自清洁性和耐磨性的表面，例如，科学研究中实验操作台的台面，其清洁非常重要，而且会经历多次擦拭，所以耐磨性对其非常重要。另外，临床检查用的病人衬垫和一些休闲设备如健身器材的一些保护装置，由于需要直接接触人的皮肤，需要具有防水、自清洁和非粘性等性质。例如，大部分临床检查用的病人衬垫由聚合物泡沫和聚合物膜制成。除了图像质量方面的要求之外，最好还具有防水性、不粘患者皮肤的性质和生物相容性。疏水涂层结合了防水性、自清洁和非粘性的性质，在上述设备上具有多种用途。表面化学修饰或涂层是简单而且廉价的制备疏水性表面的方法，其关键步骤是将含氟化合物接枝到基底表面上。

[0025] 本发明公开了一种在上述有需要的设备上制备疏水表面的便利方法，该疏水表面具有持久耐用的防水性。该疏水表面可以直接应用到衬垫组件的表面上，无论该衬垫组件是塑料、陶瓷还是金属基质。该涂层方法与基质的形状和表面形状无关，无论是平坦的盘状、管状、弯曲的导管，还是奇怪形状的表面都可以形成涂层。这些表面可以用具有反应性端基的氟代硅烷化合物，优选可水解的全氟代烷氧基硅烷化合物涂敷，来为上述基质或制品提供耐用的疏水或防水涂层或膜。

[0026] 本发明提供了制备疏水性表面的方法，该方法可适用于各种有此需求的设备表面。该方法可以通过两种方式来实现，设备表面直接液体涂敷法和模具内表面涂敷法。

[0027] 在设备表面直接液体涂敷法中，采用反应性端基的氟代硅烷化合物、交联剂和水的涂敷液。在有水存在的情况下，反应性端基的氟代硅烷化合物水解产生可反应基团，与设备表面发生反应，从而在涂敷过程中含反应性端基的氟代硅烷化合物接枝到设备表面上。优选涂敷液进一步含有酸，以增强所述反应性端基的水解。在此方法中，通过化学反应，含氟硅烷化合物牢固地共价结合于设备表面，从而保证了其耐久性、耐磨性和防水性。由于共价键的稳定性，使得制备好的产品即使再接触水，也不会像现有技术中物理吸附形成的涂层那样引起分子的重排而丧失其疏水性甚至破坏涂层，从而保证了其疏水性的稳定，可以在潮湿环境中使用。同时，还能够抵抗一定程度的外力摩擦。对于实验台、操作台、病人衬垫和健身器材等诸多设备的表面，都会经常经受一些类似摩擦之类的外力，例如擦拭、人体接触、撞击等，因此，耐磨性对于上述表面也是必需的。另一方面，由于其氟代端基带来的稳定的疏水性，本发明得到的涂层还具有自清洁性能。水等液体滴落到本发明的涂层上时，不能贴附，而是直接滚落，从而减少了受到液体污染的可能性，减少擦拭次数，减少磨损，从而更进一步延长了其使用期限。

[0028] 在模具内表面涂敷法中，将含有反应性端基的氟代硅烷化合物、交联剂和水的涂敷液喷到磨具的内表面，然后将待涂层的制品放入模具内，通过热压工艺，将所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物接枝到所述制品的表面。通过此方法，含反应性端基的氟代硅烷化合物可以与制品表面扩散结合，并化学接枝。

[0029] 在上述两种涂覆法中,所用到的涂敷液优选包括溶于溶剂中的(A)含反应性端基的氟代硅烷化合物,(B)交联剂和(C)水。所述溶剂包括醇类、酮、醚等,包括但不限于乙醇、丙醇、丙酮、乙醚等。基于涂敷液总重量,所述涂敷液包含:(A)0.05-15wt%的所述含反应性端基的氟代硅烷化合物;(B)0.01-40wt%的所述交联剂;和(C)0-20wt%的水。交联剂包括但不限于烷氧基硅烷和酯类硅烷,例如乙基三乙氧基硅烷、正硅酸丙酯、正硅酸乙酯等。交联剂不但有助于将具有反应性端基的氟代硅烷交联到基层上,还可以在具有反应性端基的氟代硅烷之间形成交联,以得到更加稳固的涂层。所述反应性端基选自酰氯、氯和烷氧基中的至少一种。所述烷氧基选自甲氧基、乙氧基和丙氧基中的至少一种。所述具有反应性端基的氟代硅烷化合物为具有通式 I 的全氟代烷基硅烷:

[0030] $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{SiX}_3$ 通式 I

[0031] 其中 n 为 0 至 12 的整数;m 是 0 至 12 的整数,X 为可水解的基团。其中 X 可为酰氯、氯或烷氧基。

[0032] 在一个优选实施方式中,在形成涂层之前,对待涂敷的表面进行预处理。预处理包括能够在待涂敷表面产生羟基的方法,例如利用超声、紫外线照射、双氧水氧化、化学接枝、化学电镀、溶胶-凝胶法和电镀方法等。在一个实施方式中,在待涂敷的制品(例如医用衬垫)表面通过热压缩等方法产生 10nm 至 10 μm 的低粗糙度,以增加其疏水性,然后浸入 40℃-100℃的热水中。接下来再进行相关涂敷操作。

[0033] 在一个示例性实施方式中,通过热压缩,可在衬垫表面上产生约 50nm 至 1 μm 的表面微结构。然后,将衬垫浸入 40℃-100℃的热水中。通过将低表面能的含反应性端基的氟代硅烷化合物结合到表面上,来进行进一步的改性,以降低临界表面张力。衬垫表面上的水解氟代烷基三甲氧基硅烷涂层产生了接触角大于 150° 的超疏水膜。在该工艺中,该涂层强扩散结合至衬垫上。

[0034] 模内涂层工艺也可用于制备该防水性衬垫。氟化单体喷至模具的内表面上。然后将衬垫体放入模具中,接下来进行热压缩工艺。氟化单体能够接枝到衬垫表面上,以产生疏水和防水功能。

[0035] 在涂敷工艺中使用的涂敷液中可以含有至少一种具有反应性端基的氟代硅烷化合物,每分子中可以包含至少一个所述反应性端基,优选 3 个。具有反应性端基的氟代硅烷化合物优选为具有通式 I 的全氟代烷基硅烷:

[0036] $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{SiX}_3$ 通式 I

[0037] 其中 n 为 0 至 12 的整数;m 是 0 至 12 的整数。X 为可水解的基团,例如酰氯、氯或烷氧基。

[0038] 氟化改性的疏水涂层结合了低摩擦系数、低表面能和化学惰性的性质。对于临床应用,涂层是防水的、生物相容的,而且不粘患者皮肤。防水涂层化学结合到衬垫上,全氟代烷基硅烷化合物在涂层中交联,所以能够显著提高耐久性和耐磨性。该耐久疏水涂层可以用在湿润的环境中。也可以用在有机溶剂和大部分含水液体的环境中。该表面改性的涂层具有耐磨性,因此能够耐受经常的清洗和医院的常规清洁。该表面改性疏水涂层工艺是环境友好的,而且很容易进行大规模生产。

[0039] 这种处理与基底的形状无关,平面盘状、管状、弯曲导管和奇怪形状的表面都能用可水解的全氟代烷氧基硅烷化合物改性,以提供该耐用疏水、防水而且耐磨的涂层。本发明

具有广泛的应用领域。具有硅烷反应性基团的任何基底（例如玻璃、陶瓷、金属、聚合物和无机物等）和接枝有羟基基团的任何基底（利用化学接枝、化学镀、溶胶-凝胶法和电镀方法等）都可以用于产生具有耐磨特性的耐用疏水表面。

[0040] 下文将结合具体实施例说明本发明的效果，应理解的是，这些仅为示例性实施例，并不意味着对本发明范围的限制。

[0041] 实施例 1. 防水表面的涂敷液的制备：将 5g 的九氟己基-三氯硅烷，1g 的水和 2g 的乙基三乙氧基硅烷加入到 100g 的乙醇中，使用前搅拌所得混合物 30 分钟。将聚合物织物用如下步骤处理：(1) 在两个连续的水浴中超声 3 分钟；(2) 室温下干燥清洗该织物的两面；(3) 漂洗。然后在 20℃ 将聚合物织物浸入所述硅烷溶液中 2 小时。可以将织物在乙醇中超声 5 分钟以上以去除未反应的化合物。最后，在 30℃ 干燥上述织物 10 分钟。处理后表面的接触角为 140，而初始状态下的滚动角为 10 作用，处理后小于 5°。

[0042] 图 2 说明了上述织物的防水性和非粘性。图 2B 中所示的样品是表面处理后的聚合物织物，由于疏水效应，水滴不能粘附到其表面上。而对于未处理的样品，水滴则会将其润湿，并沾到其表面上（图 2A）。

[0043] 实施例 2. 防水表面的涂敷液的制备：将 2g 的十七氟辛基-三甲氧基硅烷，0.5g 的水，和 1g 的正硅酸丙酯加入到 100g 的乙醇中，使用前搅拌所得混合物 30 分钟。将聚合物织物用如下步骤处理：(1) 在两个连续的水浴中超声 3 分钟；(2) 室温下干燥清洗该织物的两面；(3) 漂洗。然后在 20℃ 将聚合物织物浸入所述硅烷溶液中 2 小时。可以将织物在乙醇中超声 5 分钟以上以去除未反应的化合物。最后，在 30℃ 干燥上述织物 10 分钟。处理后表面的接触角为 150 以上，而初始状态下的滚动角小于 10，处理之后表面的滚动角小于 5°。

[0044] 实施例 3. 室温下将实施例 2 中所使用的涂敷液喷到模具的内表面上；通过热压缩，在未处理的衬垫表面上产生约 50nm 至 1 μm 的低粗糙度。然后，将衬垫浸入 40℃-100℃ 的热水中。然后将衬垫体放入模具内，在 100℃ 热压缩工艺进行 3 分钟。通过将低表面能的含反应性端基的氟代硅烷——氟代烷基三甲氧基硅烷结合到表面上，来进行进一步的改性，以降低临界表面张力。衬垫表面上的水解氟代烷基三甲氧基硅烷涂层产生了接触角大于 150 的超疏水膜。而处理前的衬垫体接触角约为 100°。

[0045] 虽然本文中通过示例的方式，结合附图和实施例具体说明了本发明，但是应理解的是，本领域技术人员在不背离本发明精神和范围的条件下可以做出各种修改、变化和等价实施方式，以实施本发明。而这些修改、变化、等价实施方式等应落入本发明范围内。

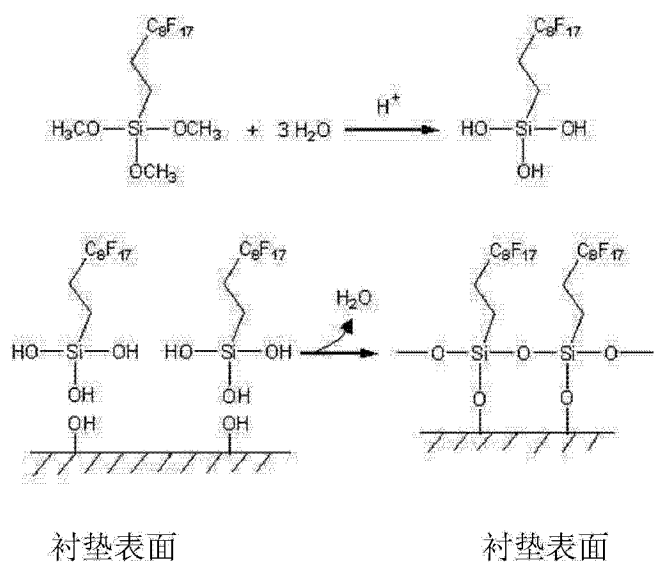


图 1

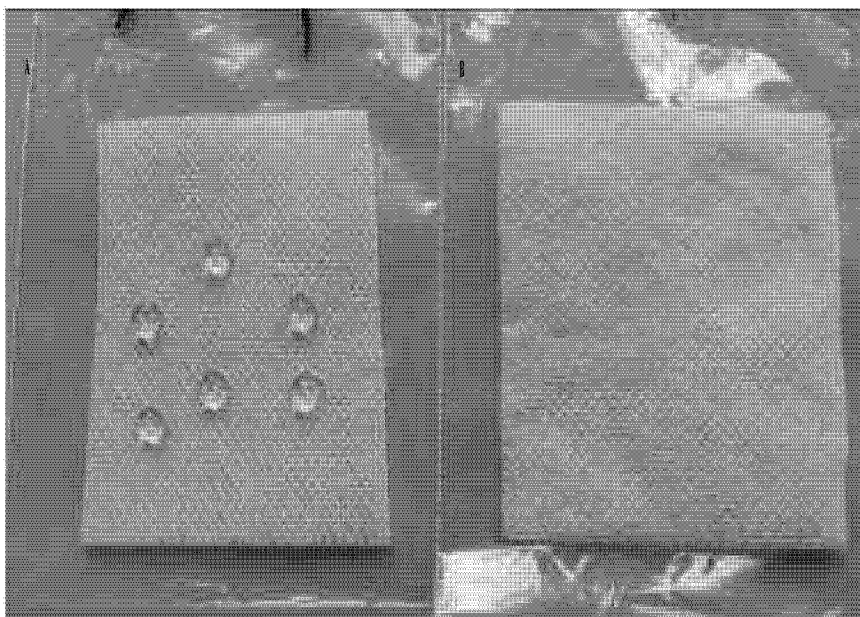


图 2