



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105246985 B

(45)授权公告日 2017. 11. 03

(21)申请号 201480030468.3

J·T·彼得林 景乃勇

(22)申请日 2014.04.25

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 陈长会 吕小羽

申请公布号 CN 105246985 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 1/00(2006.01)

61/828,836 2013.05.30 US

B05D 7/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C03C 17/38(2006.01)

2015.11.26

C09K 3/18(2006.01)

C09D 5/16(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08J 7/04(2006.01)

PCT/US2014/035450 2014.04.25

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

EP 0437902 A1,1991.07.24,

W02014/193573 EN 2014.12.04

CN 101579672 A,2009.11.18,

(73)专利权人 3M创新有限公司

EP 0770658 A2,1997.05.02,

地址 美国明尼苏达州

W0 2009/140482 A1,2009.11.19,

(72)发明人 P·B·阿姆斯特朗 J·A·里德尔

W0 2011/137005 A1,2011.11.03,

K·金达尔 S·J·卡彭特

W0 2012/173803 A1,2012.12.20,

G·W·拉施曼辛 W·R·达德利

审查员 蔡畅

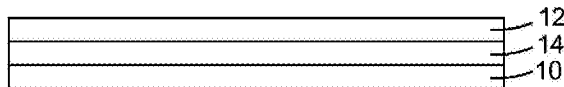
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

交联聚(乙烯醇)和二氧化硅纳米颗粒多层涂层以及方法

(57)摘要

本发明提供了具有交联聚(乙烯醇)(PVA)和二氧化硅纳米颗粒多层涂层的制品。更具体地,提供了包括基底和附接至该基底的多层涂层的制品。所述多层涂层包括第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层和第一二氧化硅层。所述第一交联PVA层为所述多层涂层的最外层。所述第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。所述PVA和二氧化硅纳米颗粒多层涂层可用于广泛种类的基底上,并且趋于耐湿和耐干磨耗、耐刮痕和耐撞击。



1. 一种制品,所述制品包括:
 - a. 基底,和
 - b. 附接至所述基底的多层涂层,所述多层涂层包括
 - i. 第一交联PVA层,所述第一交联PVA层为所述多层涂层的最外层,其中PVA指聚乙烯醇、其衍生物、以及聚乙烯醇和其衍生物的混合物,并且其中所述第一交联PVA层包含50重量%或更多的PVA;和
 - ii. 第一二氧化硅层,所述第一二氧化硅层设置在所述基底的表面和所述最外侧交联PVA层之间,所述第一二氧化硅层包含被布置为形成连续三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒,其中所述多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒是已经受pKa小于3.5的酸酸化到pH为2至5的范围内的二氧化硅纳米颗粒,并且其中第一二氧化硅层包含75重量%或更多的二氧化硅纳米颗粒。
2. 根据权利要求1所述的制品,所述制品还包括一个或多个第二PVA层,所述一个或多个第二PVA层设置在所述第一交联PVA层和所述第一二氧化硅层之间、所述第一二氧化硅层和所述基底之间、或两者。
3. 根据权利要求2所述的制品,其中所述第二PVA层包含交联PVA。
4. 根据权利要求1所述的制品,其中所述第一二氧化硅层还包含PVA。
5. 根据权利要求1所述的制品,其中所述第一交联PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。
6. 根据权利要求1所述的制品,其中所述二氧化硅纳米颗粒具有双峰尺寸分布。
7. 根据权利要求6所述的制品,其中所述二氧化硅纳米颗粒的平均粒径为至多20纳米。
8. 根据权利要求2或3所述的制品,其中所述第一交联PVA层、所述第二PVA层、或两者包含硅烷改性的PVA。
9. 根据权利要求1所述的制品,所述制品还包括设置在所述第一二氧化硅层和所述第一交联PVA层之间的一个或多个第二二氧化硅层。
10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述第二二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。
11. 根据权利要求10所述的制品,其中所述第二二氧化硅层还包含PVA。
12. 一种制备制品的方法,所述方法包括
 - a. 提供基底;
 - b. 将多层涂层附接至所述基底的表面,所述附接包括
 - i. 形成与所述基底相邻的第一二氧化硅层,所述第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒,其中形成所述第一二氧化硅层包括制备含有二氧化硅纳米颗粒的分散体,该二氧化硅纳米颗粒被pKa小于3.5的酸酸化到pH为2至5的范围内,将所述分散体涂布于所述基底上,以及干燥所述涂层以形成所述多个酸烧结二氧化硅纳米颗粒,其中所述第一二氧化硅层包含75重量%或更多的二氧化硅纳米颗粒;以及
 - ii. 形成第一交联PVA层,其中所述第一交联PVA层为所述多层涂层的最外层,其中PVA指聚乙烯醇、其衍生物、以及聚乙烯醇和其衍生物的混合物,并且其中所述第一交联PVA层包含50重量%或更多的PVA。

13. 根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括形成第二PVA层,所述第二PVA层设置在所述第一二氧化硅层和所述第一交联PVA层之间。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述第一交联PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。

15. 根据权利要求12至14中任一项所述的方法,其中所述第一二氧化硅层还包含PVA。

16. 根据权利要求12所述的方法,其中所述第一交联PVA层包含硅烷改性的PVA。

交联聚(乙烯醇)和二氧化硅纳米颗粒多层涂层以及方法

技术领域

[0001] 本发明提供了具有交联聚(乙烯醇)和二氧化硅纳米颗粒多层涂层的制品和制备该制品的方法。

背景技术

[0002] 酸烧结纳米二氧化硅涂层已通过将纳米级颗粒的水性胶态悬浮液酸化至小于5(例如2-3)的pH来进行制备。此类二氧化硅纳米颗粒涂层包括例如描述于共同拥有的美国专利申请公布2011/0033694(Jing等人)和2010/0035039(Jing等人)以及共同拥有的国际申请公布WO 2012/064646(Riddle等人)、WO 2011/139573(Pett等人)和WO 2012/047422(Hebrink等人)中的那些。在2-3的pH下,颗粒具有少量净电荷或不具有净电荷,并因此可聚集和熔融。在干燥时,颗粒在远低于非酸化所需的温度下烧结。结果为硬多孔亲水性涂层,其可施加至各种基底。干燥污垢和粉尘相对于常见玻璃或聚合物基底表现出对纳米二氧化硅涂布的表面的减小的粘附力,并且纳米二氧化硅涂布的表面具有防雾和防垢特性。虽然酸烧结纳米二氧化硅涂层已示出对湿气和UV光具有可接受的稳定,但它们对于一些应用不具有足够的冲击和/或耐磨性。

发明内容

[0003] 本发明提供了具有基底和附接至该基底的多层涂层的制品。更具体地,多层涂层包括第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层和第一二氧化硅层。第一交联PVA层为多层涂层的最外层。二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。多层涂层可用于广泛种类的基底上,并且趋于耐湿和耐干磨损、耐刮痕和耐冲击。

[0004] 在第一方面,提供了一种制品,该制品包括(a)基底和(b)附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括(i)第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层,该第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层为多层涂层的最外层;和(ii)第一二氧化硅层,该第一二氧化硅层设置在基底的表面和最外侧交联PVA层之间。第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。

[0005] 在第二方面,提供了一种制备制品的方法。该方法包括(a)提供基底以及(b)将多层涂层附接至该基底。该附接包括(i)形成第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层,该第一交联聚(乙烯醇)层为多层涂层的最外层;以及(ii)形成第一二氧化硅层,该第一二氧化硅层设置在基底的表面和最外侧交联PVA层之间。

附图说明

[0006] 图1A为未进行二氧化硅纳米颗粒的酸烧结而形成的比较例二氧化硅层的透射电子显微图。图1B为使用酸烧结的二氧化硅纳米颗粒形成的示例性二氧化硅层的透射电子显微图。

[0007] 图2为基底上两层的多层涂层的示意性示意图。

[0008] 图3为基底上三层的多层涂层的示意性示意图。

[0009] 图4为基底上四层的多层涂层的示意性示意图。

[0010] 虽然可不按比例绘制的以上附图示出了本公开的各个实施例,但还可以想到其它的实施例,如在具体实施方式中所指出的。

具体实施方式

[0011] 本发明提供了具有附接至基底的多层涂层的制品。更具体地,该制品包括基底、第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层和第一二氧化硅层,该第一交联聚(乙烯醇)层为多层涂层的最外层,该第一二氧化硅层设置在基底的表面和第一交联PVA层之间。第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。多层涂层可用于广泛种类的基底上,并且趋于耐湿和耐干磨耗、耐刮痕和耐冲击。

[0012] 通过端点表述的任何数值范围意在包括该范围的端点、该范围内的所有数以及该范围内的任何较窄的范围(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。除非另外指明,否则说明书和实施例中所使用的所有表达数量或成分、性质量度等的数值在一切情况下应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和附加实施例列表中列出的数值参数可以随本领域的技术人员使用本发明的教导内容寻求获得的期望特性而变化。在最低程度上,并且不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施例的范围内,至少应该根据所记录的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0013] 对于以下定义术语的术语表,除非在权利要求书或说明书中的别处提供不同的定义,否则整个申请应以这些定义为准。

[0014] 术语表

[0015] 在整个说明书和权利要求书中使用的某些术语虽然大部分为人们所熟知,但可能仍然需要作一些解释。应当理解,如本文所用:

[0016] 术语“一个(种)”和“该”与“至少一个(种)”可互换使用,意指一个(种)或多个(种)所描述的要素。

[0017] 术语“和/或”意指任一者或两者。例如,表达“A和/或B”意指A、B,或A和B的组合。

[0018] 术语“涂料组合物”是指包含这些组分(例如,PVA、二氧化硅纳米颗粒、溶剂、添加剂等)的溶液或分散体,该组分适于作为涂层施加至基底的主表面上,施加于存在于基底上的另一涂料组合物上,或施加于存在于基底上的层上。

[0019] 术语“层”是指一种涂料组合物,该涂料组合物已施加于基底的主表面上,或施加于基底上的另一层上,并且是指干燥工艺之后保留的组分。

[0020] 术语“流体层”是指一种涂料组合物,该涂料组合物在进行干燥工艺之前已施加于表面上,例如施加于基底的主表面上或施加于基底上的另一流体层上。

[0021] 术语“最外层”是指多层涂层的最上层,即,距基底的主表面最远的层,在该基底上施加多层涂层。

[0022] 术语“PVA”是指聚(乙烯醇)、其衍生物、以及聚(乙烯醇)和其衍生物的混合物。PVA或其衍生物的水解度为50%至100%,或70%至100%,或85%至100%。例如,PVA可包含至多50%的聚乙酸乙烯酯。

[0023] 术语“PVA层”是指包含50重量%或更多的PVA的层。

[0024] 术语“交联PVA”是指已通过任何合适手段(包括使用交联剂)进行交联的PVA。

[0025] 术语“最外层”是指多层涂层的最上层,即,距基底的主表面最远的层,在该基底上施加多层涂层。

[0026] 术语“最外侧交联PVA层”是指包含聚(乙烯醇)(PVA)的多层涂层的最外层,并且与术语“第一交联PVA层”可互换使用。顶部交联PVA层包含交联PVA。

[0027] 术语“酸烧结二氧化硅纳米颗粒”意指这样的二氧化硅纳米颗粒,该二氧化硅纳米颗粒已经受 pK_a 小于3.5的酸而酸化至某一 pH ,使得二氧化硅纳米颗粒的分散体具有2至5范围内的 pH 。通常,二氧化硅的热烧结需要约1400–1700°C的熔点温度的约70%的温度,然而,酸烧结二氧化硅纳米颗粒可替代地通过酸进行化学烧结。任选地,酸烧结二氧化硅纳米颗粒在涂覆制品的干燥/固化工艺期间还暴露于高达约120°C的温度。

[0028] 术语“二氧化硅层”是指包含75重量%或更多的二氧化硅纳米颗粒的层。二氧化硅纳米颗粒优选地为酸烧结二氧化硅纳米颗粒,然而二氧化硅纳米颗粒不要求进行酸烧结。

[0029] 术语“中间层”是指多层涂层的一个层,该层位于多层涂层中的任何位置,作为距基底的主表面的最远层除外,即,中间层不是顶(即,最外侧)层。相反,中间层设置在顶层和基底之间。在一些实施例中,中间层位于顶层和衔接至基底的主表面的层之间,而在其它实施例中,中间层作为底层衔接至基底的主表面。

[0030] 术语“底层”是指多层涂层中衔接至基底的主表面的层。如果底层配置成有助于将另一层粘附至基底,则其通常称为底漆层。充当底漆的底层优选地包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒。第一二氧化硅层通常为底层。

[0031] 参考与基底相邻的第一层的术语“相邻”意指该第一层可与基底的表面接触或可通过一个或多个中间层从基底的表面分开。类似地,参考与第二层相邻的第一层的术语“相邻”意指该第一层可与第二层接触或可通过一个或多个中间层与第二层分开。

[0032] 在第一方面,提供了制品,该制品包括(a)基底和(b)衔接至该基底的多层涂层。多层涂层包括(i)第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层,该第一交联聚(乙烯醇)层为多层涂层的最外层;和(ii)第一二氧化硅层,该第一二氧化硅层设置在基底的表面和最外侧交联PVA层之间。第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。

[0033] 制品的主表面上的多层涂层包括至少两个层:第一交联PVA层和第一二氧化硅层。在一些实施例中,多层涂层包括三个层、四个层、五个层、或六个层或更多个层。另外,任何其它层通常包含PVA、二氧化硅纳米颗粒、或它们的组合。在这些附加层中的任一者中,PVA可为交联的或非交联的。这些附加层中的任一者中的二氧化硅包括二氧化硅纳米颗粒,这些二氧化硅纳米颗粒可(但不需要)为被布置为形成连续的三维多孔网络的酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。在一些实施例中,顶层(即,最外层)包含交联PVA,与基底相邻的底层包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒,并且每个任选中间层包含二氧化硅纳米颗粒、PVA、或二氧化硅纳米颗粒和PVA的复合物。

[0034] 已发现,交联PVA的最外层(即,第一交联PVA层)的存在相对于其中PVA未交联的相同结构(或仅具有第一二氧化硅层的制品)改善了制品的耐久性,该制品具有多层涂层,例如通过铅笔硬度测试、圆形泰伯尔磨耗测试和/或通过落砂测试所测量。具体地,交联PVA

的最外层提供了对干燥和湿磨耗的耐性。不受理论的束缚,据信包含PVA的至少一个层的存在由于PVA的柔韧性改善了涂层的韧性,该韧性使应力和应变消散从而使多层涂层的裂痕最小化。另外,PVA的交联改善了PVA对液体(诸如水)的耐性。在一些实施例中,涂覆制品为可更易于清洁的。“可清洁的”是指涂料组合物在固化时提供耐油性和防垢性以有助于防止涂覆制品因暴露于污染物诸如油或外来污垢而被污染。多层涂层也可使得涂层在被污染时较易于清洁,这样仅需要在水中简单的冲洗来去除污染物。

[0035] 在一些实施例中,本发明的多层涂层将防雾特性赋予涂布其的基底。如果涂覆基底抵制形成下述密度的小的、冷凝的水滴,则认为涂层是防雾的,该密度足以显著降低涂覆基底的透射率,从而使其在暴露于反复人类呼吸(直接在制品上)之后和/或在将制品固定在蒸汽源上方之后不能被充分地看透。即使在涂覆基底上形成均一水膜或少量的大水滴,仍可将涂层视为防雾的,只要涂覆基底的透射率未显著减低到使得其不易于被看透。在多种情况下,当基底已暴露于蒸汽源之后,将留下不显著降低该基底的透射率的水膜。存在许多情况,其中如果制品引起光散射或炫光或被制品表面上的雾形成模糊化的趋势可被降低,那么光学透明制品的值将提高。例如,建筑窗用玻璃、装饰性玻璃架、机动车辆窗口和挡风玻璃均可散射光,散射方式引起令人讨厌的和破坏性的炫光。通过在制品的表面上形成湿气雾也可能不利地影响此类制品的使用。理想的是,在优选实施例中,本发明的涂覆制品具有特殊的防雾性能,同时还分别具有对550nm的光大于90%的透射率。聚合物基底可包括聚合物片材、膜、或模制材料。

[0036] PVA为已知的且可商购获得的聚合物。通常,PVA通过将乙酸酯基团水解成羟基基团来制备。本发明的多层涂层的实施例中采用PVA、硅烷改性的PVA、交联PVA、以及它们的组合。据信,硅烷改性的PVA提供了对PVA的改善强度,增强了PVA对存在于多层涂层的其它层中的二氧化硅的粘附性,和/或有助于PVA的交联。合适的硅烷改性的聚乙烯醇包括本领域中已知的那些,诸如经由以一种或多种烯键式不饱和含硅烷单体在升高的温度下处理乙烯醇而制备的硅烷改性的PVA。参见例如美国专利7,723,424 (Hashemzadeh等人)。另选地,美国专利4,567,221 (Maruyama等人)公开了通过共聚乙酸乙烯酯和乙烯基烷氧基硅烷,随后水解乙酸酯基团而合成甲基硅烷化PVA。可采用任何合适的PVA,例如KURARAY R-2105,其为可从日本的可乐丽株式会社(Kuraray Co.LTD,Japan)商购获得的硅烷改性的聚乙烯醇聚合物的商品名。另一合适的PVA为KURARAY PVA 235,其为也可从日本的可乐丽株式会社(Kuraray Co.LTD,Japan)商购获得的聚乙烯醇聚合物的商品名。合适的PVA聚合物通常包括介于约16,000克/摩尔和200,000克/摩尔之间的分子量。

[0037] 用于形成第一交联PVA层的组合物包含至少一种合适的交联剂。各种合适的方法可用于交联PVA,诸如使用交联剂,该交联剂包括但不限于硅烷、酸、和多官能醛。例如,四乙氧基硅烷(TEOS)和二氧化硅纳米颗粒的组合用作硅烷改性的PVA的交联剂,其中交联发生在硅烷改性的PVA上的硅烷与二氧化硅上的水解TEOS基团或硅烷之间。参见例如美国专利4,567,221 (Maruyama等人)和欧洲专利0662102B1 (Sharp)。戊二醛、三聚氰胺-甲醛,以及醛和酚或萘酚化合物的组合为合适的多官能醛交联剂的示例。利用醛的交联涉及醛和PVA的羟基基团之间的乙缩醛或缩醛胺形成。参见例如美国专利4,859,717 (Hoskin等人)。硼化合物诸如硼酸和碱性硼酸酯也为对PVA有效的交联剂,可能由于PVA和硼酸酯基团之间的硼酸酯形成。参见例如美国专利3,692,725 (Duchane)。在一些实施例中,包含PVA和至少一种交

联剂的涂层在升高的温度(诸如在至少50℃或80℃的温度下)下干燥并固化至少四分钟、或至少六分钟、或至少八分钟、或至少十分钟。

[0038] 包含于PVA涂料组合物(例如,第一PVA涂料组合物)中的交联剂的量可为取决于例如特定应用和所需特性的任何合适的量。在许多实施例中,PVA涂料组合物可包含基于PVA涂料组合物的总重量计至多50重量%、至多40重量%、至多30重量%、至多20重量%、或至多10重量%的交联剂。例如,交联剂可在1重量%至50重量%、1重量%至40重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%、1重量%至10重量%、1重量%至5重量%、或1重量%至3重量%的范围内。

[0039] 一般来讲,包含PVA的涂料组合物中PVA的总重量基于涂料组合物的总重量计为至少0.1重量%。涂料组合物通常含有至多100重量%、至多80重量%、至多60重量%、至多40重量%、至多30重量%、或至多20重量%的PVA。例如,涂料组合物可包含至少1重量%、至少2重量%、或至少5重量%的PVA。涂料组合物中PVA的量可例如在0.1重量%至99重量%的范围内、在0.1重量%至80重量%的范围内、在1重量%至60重量%的范围内、在1重量%至40重量%的范围内、在1重量%至10重量%的范围内、在15重量%至50重量%的范围内、在20重量%至40重量%的范围内、或在0.5重量%至25重量%的范围内。在某些实施例中,其中二氧化硅纳米颗粒包含于还含有0.1重量%至2重量%的PVA的涂料组合物中,二氧化硅纳米颗粒优选地具有10纳米(nm)至500nm,或20nm至300nm的平均粒度。另外,在此类实施例中,二氧化硅纳米颗粒与PVA的比率优选地为70:30。

[0040] 多层涂层的第一二氧化硅层包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒的多孔网络。术语“纳米颗粒”是指亚微米尺寸的二氧化硅颗粒。纳米颗粒具有不大于500纳米、不大于200纳米、不大于100纳米、不大于75纳米、不大于50纳米、不大于40纳米、不大于25纳米、或不大于20纳米的平均粒度,平均粒度通常是指颗粒的平均最长尺寸。平均粒度通常使用透射电子显微镜测定,但也可使用各种光散射方法测定。平均粒度是指用于形成二氧化硅层涂层的主要二氧化硅纳米颗粒的平均粒度。平均粒度通常是指二氧化硅的非团聚和/或非聚集和/或非烧结的单纳米颗粒的平均尺寸。也就是说,平均粒度是指在酸性条件下烧结之前主要二氧化硅纳米颗粒的平均粒度。

[0041] 第一二氧化硅层包含多个二氧化硅纳米颗粒,在酸存在下,可通过低温(例如,室温或接近室温)烧结将这些颗粒接合在一起形成三维网络(即,化学烧结)。将二氧化硅层中的二氧化硅纳米颗粒进行酸烧结。多孔网络中的至少一部分相邻的纳米颗粒趋于具有结合键,诸如将它们接合在一起的二氧化硅“颈”。这些二氧化硅颈通常通过二氧化硅纳米颗粒的酸化而形成,并且归因于强酸在制备和破坏硅氧烷键中的催化作用。

[0042] 换句话说,至少一些相邻的二氧化硅纳米颗粒趋于接合在一起,从而形成三维多孔网络结构。术语“网络”是指通过将二氧化硅纳米颗粒连接在一起而形成的连续三维结构。术语“连续的”意指单个二氧化硅纳米颗粒在层涂层的整个尺寸上连接。包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒的二氧化硅层通常在其中涂料组合物施加到基底的区域中几乎没有中断部分或间隙。术语“凝聚的”是指在相互具有多个接触点的二氧化硅颗粒之间的多个键。由于二氧化硅颗粒的颈缩、键合、或缠结,原始的颗粒形状可变形。透射电子显微镜通常显示出所得涂层中的二氧化硅颗粒的至少25%、优选至少50%键合至相邻的颗粒。

[0043] 图1A为在碱性pH下乙醇中的二氧化硅纳米颗粒的层的透射电子显微图。该层不均

一,并且各个颗粒不连接至相邻颗粒。相比于图1A,图1B为包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒的一个示例二氧化硅层的透射电子显微图。与仅为烧结二氧化硅纳米颗粒的链的热解法二氧化硅不同,酸烧结层为可被布置为形成三维层的化学烧结互连纳米颗粒的连续网络。热解法二氧化硅的链未连接在一起,并且通常通过与粘结剂诸如聚合物粘结剂组合而形成层。酸烧结二氧化硅纳米颗粒的二氧化硅层通常不含有机粘结剂。相反,存在于二氧化硅层中的任何有机材料可简单位于互连网络的各个孔(例如,空隙)内。另外,热解法二氧化硅颗粒在相对高的温度诸如在高于300℃、高于400℃、或高于500℃的温度下形成。相比之下,酸烧结层通过在酸存在下以相对低的温度(诸如在室温或接近室温)烧结二氧化硅纳米颗粒而形成。

[0044] 术语“多孔的”是指在连续二氧化硅层内的单个二氧化硅纳米颗粒之间存在空隙。优选地,当干燥时,网络的孔隙度为20体积%至50体积%、25体积%至45体积%、或30体积%至40体积%。在一些实施例中,孔隙度可更高。孔隙度可由涂层的折射率根据诸如W.L.Bragg,A.B.Pippard的《结晶学报》(Acta Crystallographica)第6卷第865页(1953年)中公布的过程计算。孔隙度往往与表面的粗糙度相关。孔隙度往往还与表面的亲水性相关。也就是说,表面粗糙度增大往往导致亲水性增强。表面的孔隙度通常可通过使用具有较大平均粒度的二氧化硅纳米颗粒或通过使用具有不同形状的二氧化硅纳米颗粒的混合物而提高。

[0045] 不希望受任何理论的约束,据信二氧化硅纳米颗粒的凝聚物是通过酸催化硅氧烷与颗粒表面处的质子化硅醇基键合在一起而形成,并且这些凝聚物解释了疏水性有机表面上的可涂覆性,因为这些基团往往键合到、吸附到、或以其它方式持久性地附接到疏水性表面上。尽管纳米颗粒二氧化硅分散体的水性有机溶剂基涂层已得到描述,但水和有机溶剂的此类混合物可受限于不同的蒸发速率,这导致连续变化的液相组合物,因此会改变涂层性质;从而导致不良的均匀度和缺陷。尽管表面活性剂可有助于分散体的润湿性能,但它们可妨碍粒间和界面间的基底粘附性。

[0046] 用于制备酸烧结二氧化硅涂料组合物的主要二氧化硅纳米颗粒可具有任何所需的形状或形状的混合。二氧化硅纳米颗粒可为球形或具有任何所需纵横比的非球形形状(即针状)。纵横比是指纳米颗粒平均最长尺寸与针状二氧化硅纳米颗粒的平均最短尺寸的比率。针状二氧化硅纳米颗粒的纵横比通常为至少2:1、至少3:1、至少5:1、或至少10:1。某些针状纳米颗粒为杆、椭圆体、针等形状。纳米颗粒的形状可为规则或不规则的。涂层的孔隙度可通过改变组合物中规则形状的纳米颗粒和不规则形状的纳米颗粒的量和/或通过改变组合物中球形纳米颗粒和针状纳米颗粒的量来变化。

[0047] 如果二氧化硅纳米颗粒为球形,则平均直径通常为至多500纳米、小于50纳米、小于40纳米、小于25纳米、或至多20纳米。一些纳米颗粒可具有甚至更小的平均直径,诸如小于10纳米或小于5纳米。

[0048] 如果二氧化硅纳米颗粒为针状,则它们通常具有等于至少1纳米、至少2纳米、或至少5纳米的平均宽度(最小尺寸)。针状二氧化硅纳米颗粒的平均宽度通常不大于25纳米、不大于20纳米、或不大于10纳米。针状二氧化硅纳米颗粒可具有通过动态光散射方法测量的平均长度 D_1 ,例如至少40纳米、至少50纳米、至少75纳米、或至少100纳米。平均长度 D_1 (例如较长尺寸)可为至多200纳米、至多400纳米、或至多500纳米。针状胶态二氧化硅颗粒可具有

5至30范围内的伸长度 D_1/D_2 ,其中 D_2 意指通过公式 $D_2=2720/S$ 计算的直径,单位为纳米, S 意指纳米颗粒的比表面积,单位为平方米/克(m^2/g),如美国专利5,221,497 (Watanabe等人)中所述。

[0049] 在许多实施例中,将二氧化硅纳米颗粒选择成具有等于至少 $150m^2/g$ 、至少 $200m^2/g$ 、至少 $250m^2/g$ 、至少 $300m^2/g$ 、或至少 $400m^2/g$ 的平均比表面积。平均比表面积等于至少 $150m^2/g$ 的球形纳米颗粒通常具有小于40纳米、小于30纳米、小于25纳米、或小于20纳米的平均直径。

[0050] 在某些实施例中,二氧化硅纳米颗粒优选地具有不大于50纳米、不大于40纳米、不大于25纳米、或至多20纳米的平均粒度(即,最长尺寸)。如果需要,可按以下有限量添加较大的二氧化硅纳米颗粒,即,该量并非不利地降低二氧化硅涂料组合物在所选基底或另一涂层上的可涂敷性,不降低所得层的所需透射率、和/或不降低所得层的所需亲水性。因此,可组合使用颗粒的各种尺寸和/或各种形状。

[0051] 在某些实施例中,可使用双峰分布的粒度。例如,平均粒度为至少50纳米(例如,在50纳米至200纳米的范围内或在50纳米至100纳米的范围内)的纳米颗粒可与平均直径不大于40纳米的纳米颗粒组合使用。较大与较小纳米颗粒的重量比可在2:98至98:2的范围内、在5:95至95:5的范围内、在10:90至90:10的范围内、或在20:80至80:20的范围内。具有双峰分布的二氧化硅纳米颗粒的涂料组合物可包含0.1重量%至20重量%的平均粒度为40纳米或更小的二氧化硅纳米颗粒以及0至20重量%的平均粒度为50纳米或更大的二氧化硅纳米颗粒。该量基于二氧化硅涂料组合物的总重量计。在某些实施例中,具有双峰分布的二氧化硅纳米颗粒的涂料组合物包含平均直径为约5纳米的颗粒以及平均直径为约20纳米的颗粒。

[0052] 一般来讲,二氧化硅涂料组合物中二氧化硅纳米颗粒的总重量(无论尺寸如何)基于层涂料组合物的总重量计为至少0.1重量%。例如,二氧化硅涂料组合物可包含至少1重量%、至少2重量%、或至少5重量%的二氧化硅纳米颗粒。二氧化硅涂料组合物通常包含至多50重量%、至多40重量%、至多25重量%、至多20重量%、或至多10重量%的二氧化硅纳米颗粒。二氧化硅层涂料组合物中二氧化硅纳米颗粒的量可例如在0.1重量%至50重量%的范围内、在1重量%至40重量%的范围内、在1重量%至25重量%的范围内、在1重量%至20重量%的范围内、在5重量%至20重量%的范围内、在1重量%至10重量%的范围内、在5重量%至10重量%的范围内、或在1重量%至7重量%的范围内。

[0053] 二氧化硅纳米颗粒通常可以二氧化硅溶胶的形式商购获得。一些示例球形二氧化硅纳米颗粒可以水基二氧化硅溶胶的形式获得,例如可以商品名LUDOX(例如LUDOX SM)从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I.DuPont de Nemours and Co.,Inc.,Wilmington,DE)商购获得的那些。其它示例水基二氧化硅溶胶可以商品名NYACOL从马萨诸塞州亚什兰的Nyacol公司(Nyacol Co.,Ashland,MA)商购获得。其它示例水基二氧化硅溶胶可以商品名NALCO(例如NALCO 1115、NALCO 2326和NALCO 1130)从伊利诺伊州橡溪的昂帝欧纳尔科化工公司(Ondea Nalco Chemical Co.,Oak Brook,IL)商购获得。其它示例水基二氧化硅溶胶可以商品名REMASOL(例如REMASOL SP30)从纽约州乌提卡的Remet公司(Remet Corporation,Utica,NY)商购获得以及以商品名SILCO(例如SILCO LI-518)从俄勒冈州波特兰的斯科国际公司(Silco International,Portland,OR)商购获得。其它合适的球形二

氧化硅纳米颗粒可以水基二氧化硅溶胶的形式以商品名SNOWTEX从日本东京的日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries,Tokyo,Japan)获得。

[0054] 合适的非球形(即,针状)二氧化硅纳米颗粒可以水基二氧化硅溶胶的形式以商品名SNOWTEX从日本东京的日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries,Tokyo,Japan)获得。例如,SNOWTEX-UP包括直径在约9纳米至约15纳米范围内、长度在40纳米至300纳米范围内的二氧化硅纳米颗粒。SNOWTEX-PS-S和SNOWTEX-PS-M具有珠链形态。SNOWTEX-PS-M颗粒的直径为约18纳米至25纳米,长度为80纳米至150纳米。SNOWTEX-PS-S的粒径10nm至15nm,长度为80nm至120nm。

[0055] 可将水或水混溶性有机溶剂用于稀释可商购获得的水基二氧化硅溶胶。

[0056] 二氧化硅涂料组合物(例如,第一二氧化硅涂料组合物)包含 $pK_a(H_2O)$ 值小于或等于3.5的酸。使用更弱的酸例如 pK_a 大于4的那些酸(例如,乙酸)通常不会产生具有所需透射率和/或耐久性的均匀涂层(即,层)。具体地讲,具有更弱的酸诸如乙酸的涂料组合物通常在基底的表面上形成小珠。添加到涂料组合物的酸的 pK_a 通常小于3、小于2.5、小于2、小于1.5、或小于1。可用于调节二氧化硅涂料组合物的pH的可用酸包括有机酸和无机酸两者。示例酸包括但不限于草酸、柠檬酸、 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、 CF_3CO_2H 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 $HBrO_3$ 、 $HN O_3$ 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 CF_3CO_2H 、和 CH_3SO_2OH 。在许多实施例中,酸为 HCl 、 $HN O_3$ 、 H_2SO_4 、或 H_3PO_4 。不受理论的束缚,据信,与酸接触的二氧化硅中的一些经历缩合反应,其中二氧化硅与酸反应以形成硅酸。在将酸化二氧化硅涂料组合物干燥时,硅酸能够形成互连酸烧结二氧化硅纳米颗粒的连续三维多孔网络。在一些实施例中,希望提供有机酸和无机酸的混合物。如果使用可商购获得的酸性二氧化硅溶胶,则添加上列酸中的一种通常产生具有所需均匀度的二氧化硅层。

[0057] 二氧化硅涂料组合物(例如,第一二氧化硅涂料组合物)通常含有足够的酸以提供不大于5的pH。pH通常不大于4.5、不大于4、不大于3.5、或不大于3。例如,pH通常在2至5的范围内。在一些实施例中,在首先将pH降至小于5后,将二氧化硅涂料组合物调节到5至6的范围内的pH。这种pH调节可允许涂布对pH敏感的基底。酸烧结二氧化硅纳米颗粒在pH处于2至4范围内时看起来是稳定的。光散射测量已证实,在2至3范围内的pH下以及在10重量%的二氧化硅纳米颗粒的浓度下,酸化的二氧化硅纳米颗粒可保持相同的尺寸达一周以上或甚至一月以上。如果二氧化硅纳米颗粒的浓度低于10重量%,则此类酸化的二氧化硅涂料组合物预计保持稳定甚至更长的时间。

[0058] 二氧化硅涂料组合物(例如,第一二氧化硅涂料组合物)通常还包含水或水与水混溶性有机溶剂的混合物。合适的水混溶性有机溶剂包括但不限于各种醇(例如乙醇或异丙醇)和二醇(例如丙二醇)、醚(例如丙二醇甲醚)、酮(例如丙酮)和酯(例如丙二醇单甲醚醋酸酯)。包含于二氧化硅涂料组合物中的二氧化硅纳米颗粒通常未进行表面改性。

[0059] 在一些实施例中,可将任选的含有多个反应性甲硅烷基基团的硅烷偶联剂添加至二氧化硅涂料组合物(例如,第一二氧化硅涂料组合物)。一些示例偶联剂包括但不限于四烷氧基硅烷(例如,原硅酸四乙酯(TEOS))和四烷氧基硅烷的低聚形式,诸如聚硅酸烷基酯(例如,聚(二乙氧基硅氧烷))。这些偶联剂可至少在一些实施例中改善二氧化硅纳米颗粒之间的粘结。如果添加,则通常基于涂料组合物中二氧化硅纳米颗粒的重量计,以0.1重量%至30重量%的水平将偶联剂添加至二氧化硅涂料组合物。在一些实例中,基于二氧化

硅纳米颗粒的重量计,偶联剂以0.1重量%至25重量%范围内、1重量%至25重量%范围内、5重量%至25重量%范围内、10重量%至25重量%范围内、0.1重量%至20重量%范围内、1重量%至20重量%范围内、1重量%至15重量%范围内、1重量%至10重量%范围内、或基于二氧化硅纳米颗粒的重量计1重量%至5重量%范围内的量存在。然而,在其它实例中,二氧化硅涂料组合物不包含偶联剂。许多二氧化硅涂料组合物不包含除偶联剂之外的其它类型粘结剂。即,许多二氧化硅涂料组合物不包含典型的聚合物粘结剂,或最多至多25重量%的聚合物树脂,其填充互连二氧化硅颗粒之间的空隙体积而非将二氧化硅纳米颗粒粘结在一起。

[0060] 由于施加至基底表面和/或作为中间层,二氧化硅涂料组合物(例如,第一二氧化硅涂料组合物)为溶胶。在将二氧化硅涂料组合物施加至基底或其它层之后,随着溶胶干燥和二氧化硅纳米颗粒烧结形成连续网络,胶化材料形成。

[0061] 第一二氧化硅层可与任何基底相邻定位,这在下文进行更详细地讨论。参考第一二氧化硅层的术语“相邻”意指该第一二氧化硅层可与基底的表面接触或可通过一个或多个中间层与基底的表面分开。在大多数实施例中,施加第一二氧化硅涂料组合物以与基底接触。基底可为有机材料(例如,聚合物)或无机材料(例如,玻璃、陶瓷或金属)。在许多实施例中,基底为疏水性的。此类第一二氧化硅涂料组合物在疏水性表面(例如,疏水性聚合物基底,诸如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚碳酸酯(PC))上的润湿性取决于第一二氧化硅涂料组合物的pH和用于调节pH的酸的pKa。涂料组合物可例如在酸化到2至5范围内的pH时施加至疏水性基底。相比之下,具有中性或碱性pH的相似二氧化硅涂料组合物往往在疏水性基底上形成小珠。

[0062] 通常使用常规技术诸如例如刮棒涂布、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、刮刀涂布、喷涂、旋涂、浸涂或坡流涂布技术将第一二氧化硅涂料组合物施加至基底表面。通常使用涂布技术诸如刮棒涂布、辊涂和刮刀涂布来调节底层涂层的厚度。第一二氧化硅涂料组合物可涂布于基底的一个或多个侧面上。

[0063] 一旦施加至基底,则涂布的第一二氧化硅涂料组合物通常在20℃至150℃范围内的温度下干燥。具有循环空气或惰性气体(诸如氮气)的烘箱通常用于干燥目的。可进一步提高温度以加速干燥过程,但应注意避免对基底的损害。对于无机基底,干燥温度可高于200℃。

[0064] 第一二氧化硅层的最佳平均干涂层厚度取决于所用的具体第一二氧化硅涂料组合物。一般来讲,(干)第一二氧化硅层的平均厚度在100埃(Å)至10,000Å的范围内、在500Å至2500Å的范围内、在750Å至2000Å的范围内、或在1000Å至1500Å的范围内。可用椭率计(诸如盖特纳科学公司(Gaertner Scientific Corp.)L115C型)测量厚度。虽然实际涂层厚度从一个特定点至另一个点可能变化相当大,但通常理想的是将第一二氧化硅涂料组合物均匀地施加于基底的表面上。例如,为了最大程度减小涂层中可见的干涉色变化,可能有利的是将整个基底上的平均涂层厚度控制在200Å内、150Å内、或100Å内。

[0065] 另选地,二氧化硅层涂层的典型平均(干)涂层厚度在1000Å至100,000Å的范

围内、在1000Å至50,000Å的范围内、在1000Å至20,000Å的范围内、在500Å至15,000Å的范围内、在5000Å至10,000Å的范围内、或在1000Å至10,000Å的范围内。基于干燥二氧化硅层的总重量计,每个二氧化硅层通常包含至少75重量%、至少80重量%、至少85重量%的二氧化硅纳米颗粒。基于干燥二氧化硅层的总重量计,(干)二氧化硅层可包含至多90重量%、至多95重量%、或至多99重量%或更高的二氧化硅纳米颗粒。例如,干二氧化硅层可包含75重量%至高于99重量%、75重量%至95重量%、75重量%至90重量%、75重量%至99重量%、85重量%至99重量%、85重量%至95重量%、80重量%至99重量%、或85重量%至95重量%的二氧化硅纳米颗粒。

[0066] 底层可包含一些水,诸如通常与层和存在于底层环境中的大气湿度之间的平衡相关的水量。基于(干)底层的总重量计,该平衡的水量通常不高于5重量%、不高于3重量%、不高于2重量%、不高于1重量%、或不高于0.5重量%。

[0067] 在许多实施例中,衔接至多层涂层构造中的制品基底的层为第一二氧化硅层,该第一二氧化硅层为酸烧结二氧化硅纳米颗粒的层。在某些实施例中,少量的PVA包含于该第一二氧化硅层中,例如小于20重量%、或小于15重量%、或小于10重量%、或小于5重量%的总第一二氧化硅层。此类层主要地改善了多层涂层对基底的粘附性。通常将含有酸化二氧化硅纳米颗粒的典型第一二氧化硅涂料组合物施加至基底表面,然后进行干燥。在许多实施例中,第一二氧化硅涂料组合物包含(a)平均粒径(即,在酸烧结之前的平均粒径)为至多20纳米的二氧化硅纳米颗粒和(b) pKa (H₂O) 小于或等于3.5的酸。第一二氧化硅涂料组合物的pH小于或等于5,诸如在2至5的pH范围内。

[0068] 在一些实施例中,包含PVA和二氧化硅纳米颗粒两者的复合物的涂料组合物相比于二氧化硅纳米颗粒含有更多PVA(按重量计),在一些实施例中,复合物相比于PVA含有更多的二氧化硅纳米颗粒(按重量计),并且在其它实施例中,复合物含有约等量重量%的PVA和二氧化硅纳米颗粒。为方便起见,如果层含有75重量%或更多(干燥层)的二氧化硅纳米颗粒,则该层在本文中称为“二氧化硅层”。在二氧化硅纳米颗粒为酸烧结二氧化硅纳米颗粒时,二氧化硅层通常形成互连二氧化硅纳米颗粒的连续三维多孔网络,同时该二氧化硅层占干燥二氧化硅层的75重量%或更多。不受理论的束缚,据信,包含于此类二氧化硅层中的附加组分位于酸烧结二氧化硅纳米颗粒的连续网络的孔内。相比之下,为方便起见,如果层含有大于50重量%的(干燥层)PVA,则该层在本文中称为“PVA层”。任何合适的二氧化硅纳米颗粒可包含于PVA层或二氧化硅层内,例如并且不限于可商购获得的二氧化硅纳米颗粒、酸烧结二氧化硅纳米颗粒等。二氧化硅纳米颗粒任选地为酸烧结二氧化硅纳米颗粒或非酸烧结二氧化硅纳米颗粒,但优选地为酸烧结二氧化硅纳米颗粒。另外,为方便起见,层称为“中间层”,而不管该层含有多少PVA、二氧化硅纳米颗粒,或它们的组合,条件是其定位于非作为多层涂层的最外层(即,衔接至基底的主表面,或位于基底和最外层之间的任何位置)的任何位置,如先前所定义。

[0069] 在某些情况中,包含PVA的层中含有二氧化硅纳米颗粒改善了该层对含有二氧化硅颗粒的至少一个相邻层的粘附性。相似地,在某些实施例中,包含大量的二氧化硅纳米颗粒的层中含有少量的PVA改善了该层对含有PVA的至少一个相邻层的粘附性。

[0070] 顶层或中间层的典型平均(干)涂层厚度在1000Å至300,000Å的范围内、在

10,000Å 至 200,000Å 的范围内、在 10,000Å 至 100,000Å 的范围内、在 20,000Å 至 80,000Å 的范围内、在 5000Å 至 50,000Å 的范围内、或在 1000Å 至 10,000Å 的范围内。

[0071] 最外侧交联PVA层包含至少50重量%的PVA。例如，交联PVA层可包含50重量%至100重量%、50重量%至99重量%、50重量%至90重量%、50重量%至75重量%、60重量%至99重量%、60重量%至80重量%、70重量%至99重量%、80重量%至99重量%、或90重量%至99重量%。基于(干)中间层的总重量计，含有PVA的附加中间层通常各自含有至少40重量%、至少25重量%、至少15重量%、至少10重量%、至少5重量%、或至少3重量%的PVA。例如，含有PVA的中间层可包含3重量%至99重量%、3重量%至49重量%、5重量%至49重量%、5重量%至40重量%、3重量%至15重量%、3重量%至10重量%、3重量%至7重量%、10重量%至30重量%、或15重量%至25重量%的PVA。

[0072] 图2为基底10上两层的多层涂层的示意性示意图。具体地，图2示出了最外侧(顶部)交联PVA层12和第一中间二氧化硅层14，第一中间二氧化硅层14设置在基底10和最外侧交联PVA层12之间。在某些实施例中，第一中间二氧化硅层14为附接至基底10的底部二氧化硅层14。图3为基底10上三层的多层涂层的示意性示意图。图3示出了最外侧交联PVA层12和第一中间二氧化硅层14以及第二中间层16，第一中间二氧化硅层14设置在基底10和最外侧交联PVA层12之间，第二中间层16设置在第一中间二氧化硅层14和最外侧交联PVA层12之间。图4为基底10上四层的多层涂层的示意性示意图。图4示出了最外侧交联PVA层12和第二中间层16以及第三中间层18和第四中间层20，第二中间层16设置在基底10和最外侧交联PVA层12之间，第三中间层18设置在基底10和第二中间层16之间，第四中间层20设置在第二中间层16和最外侧交联PVA层12之间。第二中间层、第三中间层、和第四中间层(如果存在的话)任选独立地包含PVA、二氧化硅纳米颗粒、交联PVA、以及它们的组合。第二中间层、第三中间层、和第四中间层中的至少一者包含二氧化硅层。其它层也可包含于根据本发明实施例的多层涂层中，包括多层涂层领域中公知的层，诸如接合层、阻氧层、印刷层等等。

[0073] 总体涂层构造可通过每种涂料组合物的顺序涂布(例如，多遍)来施加。优选地，二氧化硅涂料组合物包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒。PVA涂料组合物包含PVA，该PVA任选地为硅烷改性的PVA。

[0074] 在制品的实施例中，优选的基底由聚酯(如，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯)、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚丙烯酸酯诸如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、均环氧聚合物(homo-epoxy polymers)、利用聚二胺的环氧加成聚合物、聚二硫醇、聚乙烯共聚物、氟化表面、纤维素酯诸如醋酸酯和丁酸酯、玻璃、陶瓷、有机复合物表面和无机复合物表面等(包括它们的共混物和层合物)制成。

[0075] 通常，基底为膜、片材、面板或窗格材料的形式并且可为制品(诸如交通标志、太阳能电池板、建筑窗用玻璃、装饰性玻璃框和机动车辆窗和挡风玻璃)的一部分。涂层可任选地根据需要仅覆盖制品的一部分。基底可为平坦的、弯曲的或成型的。优选地，基底选自聚合物膜、聚合物片材、模制聚合物部件、金属、纸材、UV镜、UV稳定基底、玻璃基底、镜、显示器、窗口、或隔离衬件。待涂布的制品可通过吹塑、浇铸、挤拉成型、挤塑、或注塑来制备，也可通过光聚合、压缩模制或反应注模来制备。

[0076] 适合用做基底的聚合物材料包括但不限于聚酯类(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二酯)、聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯类(例如聚甲基丙烯酸甲酯或多种(甲基)丙烯酸酯的共聚物)、聚苯乙烯类、聚砜类、聚醚砜类、环氧聚合物(例如均聚物或与聚二胺类或聚硫醇类的环氧加成聚合物)、聚烯烃类(例如聚乙烯及其共聚物或聚丙烯及其共聚物)、聚氯乙烯类、聚氨酯类、氟化聚合物、纤维素材料、它们的衍生物,等等。

[0077] 合适的材料包括例如纯金属、金属合金、金属氧化物以及其它金属化合物。金属的示例包括但不限于铬、铁、铝、银、金、铜、镍、锌、钴、锡、钢(例如不锈钢或碳钢)、黄铜、它们的氧化物、它们的合金、以及它们的混合物。

[0078] 在一些实施例中,当需要提高透射率时,基底为透明的。术语“透明的”是指透射可见光谱(约400nm-700nm波长)内的入射光的至少85%。透明基底可为着色的或无色的。在其它实施例中,当需要提高亲水性时,基底可为初始疏水性的。可通过多种涂布方法将组合物施加至多种基底。如本文所用,“亲水性”仅用于指下述热塑性聚合物层的表面特性,即,该热塑性聚合物层被水性溶液润湿,并且未表现出该层是否吸收水性溶液。因此,热塑性聚合物层可称为亲水性的,而无论该层是否不可渗透或可渗透水性溶液。其上的水滴或水性溶液显示小于50°的静态水接触角的表面称为“亲水性的”。疏水性基底具有50°或更大的水接触角。本文所述的涂层可使基底的亲水性增加至少10度,优选地至少20度。

[0079] 在一些实施例中,基底为疏水性的。术语“疏水性的”和“疏水性”是指水滴或水性溶液液滴在其上显示具有至少50度、至少60度、至少70度、至少90度、或至少100度静态水接触角的表面。为了均一涂布,或增强界面粘附性,可能有利的是,疏水性基底上得自水性体系的组合物增加基底的表面能和/或降低涂料组合物的表面张力。使用例如化学处理、机械粗糙化、电晕处理(诸如空气或氮气电晕处理)、等离子体处理、火焰处理或光化辐射,可对基底进行处理。如果需要,也可在基底和附加涂料组合物(例如,二氧化硅或PVA涂料组合物)之间施加任选的接合涂料组合物以提高层间粘合力。另选地,通过添加低级醇(例如,具有1至8个碳原子、1至6个碳原子、或1至4个碳原子的醇),可降低底部涂料组合物的表面张力。基底的另一侧面也可使用上述处理法来处理以改善基底和粘合剂之间的粘合力。然而在一些实施例中,为了改善涂层亲水性用于期望的防雾性能以及确保得自水性溶液或水醇溶液的制品的均一涂层,可能有益的是,添加通常为表面活性剂的润湿剂。

[0080] 表面活性剂为具有亲水性(极性)区域和疏水性(非极性)区域两者并能够降低底部涂料组合物的表面张力的分子。可用的表面活性剂可包括例如在美国专利6,040,053(Scholz等人)中所公开的那些。如果添加表面活性剂,基于底部涂料组合物的总重量计,表面活性剂通常以至多5重量%的量存在。例如,该量可为至多4重量%、至多2重量%、或至多1重量%。表面活性剂通常以等于总涂料组合物的至少0.001重量%、至少0.005重量%、至少0.01重量%、至少0.05重量%、至少0.1重量%、或至少0.5重量%的量存在。

[0081] 用于底部涂料组合物(例如,二氧化硅或PVA涂料组合物)中的一些表面活性剂为非离子表面活性剂。可用的阴离子表面活性剂通常具有含以下部分的分子结构:(1)至少一个疏水基团,诸如C₆-C₂₀烷基、烷基芳基和/或烯基基团,(2)至少一个阴离子基团,诸如硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等和/或此类阴离子基团的盐。合适的盐包括碱金属盐、铵盐、叔胺盐等。可用的阴离子表面活性剂的代表性

商业示例包括但不限于十二烷基硫酸钠(例如可以商品名TEXAPON L-100得自特拉华州威尔明顿的汉高公司(Henkel Inc.,Wilmington,DE)以及以商品名POLYSTEP B-3得自伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘化学公司(Stepan Chemical Co.,Northfield,IL));十二烷基醚硫酸钠(例如可以商品名POLYSTEP B-12得自伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘化学公司(Stepan Chemical Co.,Northfield,IL));十二烷基硫酸铵(例如可以商品名STANDAPOL A得自特拉华州威尔明顿的汉高公司(Henkel Inc.,Wilmington,DE));和十二烷基苯磺酸钠(例如可以商品名SIPONATE DS-10得自新泽西州克兰伯里的罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc,Inc.,Cranberry,NJ))。

[0082] 用于底部涂料组合物(例如,二氧化硅或PVA涂料组合物)中的其它可用表面活性剂为非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂包括但不限于多乙氧基化的烷基醇(例如可以商品名BRIJ 30和BRIJ 35得自特拉华州威尔明顿的ICI美国公司(ICI Americas, Inc.,Wilmington,DE))以及以商品名TERGITOL TMN-6得自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical,Midland,MI));多乙氧基化的烷基酚(例如可以商品名TRITON X-100得自德国曼海姆的罗氏公司(Roche,Mannheim,Germany))以及以ICONOL NP-70得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp.,Florham Park,NJ));和聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物(例如可以商品名TETRONIC 1502、TETRONIC 908和PLURONIC F38得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp.,Florham Park,NJ))。

[0083] 在一些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括第一交联PVA层和第一二氧化硅层,该第一交联PVA层为多层涂层的最外层,该第一二氧化硅层设置在基底的表面和最外侧交联PVA层之间。第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。任选地,制品还包括一个或多个第二PVA层,该一个或多个第二PVA层设置在第一交联PVA层和第一二氧化硅层之间、第一二氧化硅层和基底之间、或两者。

[0084] 在一些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括第一交联PVA层和第一中间二氧化硅层,该第一交联PVA层为多层涂层的最外层,该第一中间二氧化硅层设置在基底的表面和最外侧交联PVA层之间。第一中间二氧化硅层包括被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。任选地,制品还包括一个或多个第二中间层,该一个或多个第二中间层设置在第一交联PVA层和第一中间二氧化硅层之间、第一中间二氧化硅层和基底之间、或两者;其中该一个或多个第二中间层各自包含PVA、二氧化硅纳米颗粒、或它们的组合。

[0085] 在一些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括第一交联PVA层和底层,该第一交联PVA层为多层涂层的最外层,该底层附接至基底的表面并设置在基底的表面和第一交联PVA层之间。底层包括被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。在一些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括第一交联PVA层、底层和第一中间层,该第一交联PVA层为多层涂层的最外层,该底层包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒,该第一中间层位于第一交联PVA层和底层之间。在一些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括第一交联PVA层、底层、第一中间层和第二中间层,该第一交联PVA层为多层涂层的最外层,该底层包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒,该第

一中间层位于第一交联PVA层和底层之间,该第二中间层位于第一交联PVA层和第一中间层之间。在一些实施例中,制品包括设置在底层和第一交联PVA层之间的第三中间层或第四中间层。第二中间层、第三中间层和第四中间层各自包含PVA、多个二氧化硅纳米颗粒、或两者。

[0086] 在一些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括第一交联PVA层、第一中间层和第二中间层,该第一交联PVA层为多层涂层的最外层,该第一中间层位于第一交联PVA层和基底之间,该第二中间层位于第一交联PVA层和第一中间层之间。在一些实施例中,制品包括设置在第一中间层和基底之间的第三中间层或第四中间层。第一中间层包含PVA。第二中间层包含被布置为形成连续三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。任选的第三中间层和第四中间层各自包含PVA、多个二氧化硅纳米颗粒、交联PVA、或它们的组合。

[0087] 当一个或多个中间层包含PVA时,其任选地为交联PVA。在某些实施例中,PVA包括硅烷改性的PVA。在某些实施例中,底层和第二中间层各自包含酸烧结二氧化硅纳米颗粒,并且第一中间层和第一交联PVA层各自包含PVA。因此,此类制品包含四个交替二氧化硅/PVA/二氧化硅/PVA(例如,无机/有机/无机/有机)涂层,其中一个PVA层为中间层并且另一个为顶部交联PVA层。如上文所讨论,每个无机涂层也可包含一定量的有机材料,并且每个有机涂层也可包含一定量的无机材料。

[0088] 例如,在包括基底和多个涂层的制品中,层可具有下述非限制性示例性结构中的一者:

[0089] 1. 基底/第一二氧化硅层/第一交联PVA层

[0090] 2. 基底/第一中间层/第一二氧化硅层/第一交联PVA层

[0091] 3. 基底/第一二氧化硅层/第一中间层/第一交联PVA层

[0092] 4. 基底/第一二氧化硅层/第一中间层/第二中间层/第一交联PVA层

[0093] 5. 基底/第一中间层/第二中间层/第一二氧化硅层/第一交联PVA层

[0094] 6. 基底/第一中间层/第一二氧化硅层/第二中间层/第一交联PVA层

[0095] 7. 基底/第一中间层/第一二氧化硅层/第二中间层/第三中间层/第一交联PVA层

[0096] 8. 基底/第一二氧化硅层/第一中间层/第二中间层/第三中间层/第一交联PVA层

[0097] 9. 基底/第一中间层/第二中间层/第三中间层/第一二氧化硅层/第一交联PVA层

[0098] 10. 基底/第一中间层/第二中间层/第一二氧化硅层/第三中间层/第一交联PVA层

[0099] 在某些实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括附接至基底表面的底层、附接至底层并含有PVA和多个二氧化硅纳米颗粒的第一PVA层、附接至第一PVA层的第一二氧化硅层、和附接至第一二氧化硅层的交联PVA层。交联PVA层为最外层。优选地,底层和第一二氧化硅层各自包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。任选地,底层和第一二氧化硅层还包含PVA。在其它实施例中,提供了一种制品,该制品包括基底和附接至该基底的多层涂层。多层涂层包括附接至基底的表面的底层、附接至底层并含有多个二氧化硅纳米颗粒和PVA的第一二氧化硅层、附接至第一二氧化硅层的第一PVA层、和附接至第一PVA层的交联PVA层,该交联PVA层为最外层。底层和第一二氧化硅层各自包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。PVA层包含PVA和二氧化硅纳米颗粒。任选地,PVA包括硅

烷改性的PVA。

[0100] 可将少量的其它任选组分添加至涂料组合物,该其它任选组分可赋予所需的性质、可有利于特定的固化方法或条件、或可有利于特定的表面处理应用。其它任选组分的示例包括但不限于催化剂、引发剂、表面活性剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、紫外(UV)吸收剂、自由基淬灭剂等、以及它们的混合物。

[0101] 在第二方面,提供了一种制备制品的方法。该方法包括(a)提供基底以及(b)将多层涂层附接至该基底。多层涂层包括(i)第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层,该第一交联聚(乙烯醇)层为多层涂层的最外层;和(ii)第一二氧化硅层,该第一二氧化硅层设置在基底的表面和最外侧交联PVA层之间。在一些实施例中,该方法还包括在多层涂层中形成一个或多个附加层,包括至少一个中间层。此类中间层设置在第一二氧化硅层和第一交联PVA层之间、基底和第一二氧化硅层之间、或两者。在一些实施例中,至少一个中间层包含PVA,并且该方法任选地还包括交联一个或多个中间层的PVA。PVA的交联未特别地进行限制;例如,使用有效交联剂来执行交联,诸如硅烷(例如,四乙氧基硅烷)、多官能醛(例如,三聚氰胺甲醛),或酸(例如,硼酸),如上文详细地讨论。

[0102] 形成第一二氧化硅层通常包括制备含有二氧化硅纳米颗粒的分散体,该二氧化硅纳米颗粒被 pK_a 小于3.5的酸酸化到2至5范围内的pH;将该分散体涂布于基底上;以及干燥涂层以形成多个酸烧结二氧化硅纳米颗粒。含有二氧化硅纳米颗粒的分散体任选地包含具有双峰尺寸分布的二氧化硅纳米颗粒,和/或含有二氧化硅纳米颗粒的分散体包含平均粒径为至多20纳米的二氧化硅纳米颗粒。

[0103] 优选地,该方法包括根据上文所描述制品的实施例的层。例如,通过该方法所形成的第一中间层可包含多个二氧化硅纳米颗粒,并且通过该方法所形成的第二中间层(如果存在的话)也可包含多个二氧化硅纳米颗粒。相似地,通过该方法所形成的中间二氧化硅层中的至少一个可包含PVA。

[0104] 多层涂料组合物可利用任何合适的施加方法来施加。施加方法通常涉及通过浸涂、旋涂、喷涂、涂擦、辊涂、刷涂、摊开、流涂、气相沉积、槽式涂布、坡流涂布等或它们的组合形成涂层。

[0105] 通常,可将每种涂料组合物施加至基底,使得在固化之后形成多层涂覆制品。即,除第一二氧化硅层之外,至少一个中间层也定位在基底和顶部交联PVA层之间。每个层的湿厚度例如可独立地在0.1微米至100微米的范围内、在0.1微米至50微米的范围内、或在0.1微米至10微米的范围内。

[0106] 在施加至基底之后,涂料组合物可通过暴露于热和/或湿气而固化。如果交联剂包含于多层涂料组合物中,则这些材料可与PVA或硅烷改性的PVA反应以交联PVA。湿固化可在从室温(例如,20℃至25℃)至多达约80℃或以上的范围内的温度下实现。湿固化时间可在从数分钟(例如,在较高的温度下,诸如80℃或更高)至数小时(例如,在较低的温度下,诸如室温)的范围内。

[0107] 下文所描述的多个项为制品或制品的制备方法。

[0108] 项1为一种制品,所述制品包括a)基底和b)与所述基底相邻的多层涂层。所述多层涂层包括(i)第一交联聚(乙烯醇)(PVA)层,所述第一交联聚(乙烯醇)层为所述多层涂层的最外层;和(ii)第一二氧化硅层,所述第一二氧化硅层设置在所述基底的表面和所述最外

侧交联PVA层之间。所述第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。

[0109] 项2为根据项1所述的制品,所述制品还包括一个或多个第二PVA层,所述一个或多个第二PVA层设置在所述第一交联PVA层和所述第一二氧化硅层之间、所述第一二氧化硅层和所述基底之间、或两者。

[0110] 项3为根据项1或项2所述的制品,其中所述第二PVA层包含交联PVA。

[0111] 项4为根据项1至3中任一项所述的制品,其中所述第一二氧化硅层还包含PVA。

[0112] 项5为根据项1至4中任一项所述的制品,其中所述第一交联PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。

[0113] 项6为根据项1至5中任一项所述的制品,其中所述二氧化硅纳米颗粒具有双峰尺寸分布。

[0114] 项7为根据项1至6中任一项所述的制品,其中所述二氧化硅纳米颗粒的平均粒径为至多20纳米。

[0115] 项8为根据项1至7中任一项所述的制品,其中所述多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒由包含所述二氧化硅纳米颗粒的分散体形成,所述二氧化硅纳米颗粒被pKa小于3.5的酸酸化到2至5范围内的pH。

[0116] 项9为根据项1至8中任一项所述的制品,其中所述第一交联PVA层、所述第二PVA层、或两者包含硅烷改性的PVA。

[0117] 项10为根据项1至9中任一项所述的制品,所述制品还包括设置在所述第一二氧化硅层和所述第一交联PVA层之间的一个或多个第二二氧化硅层。

[0118] 项11为根据项10所述的制品,其中所述第二二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒。

[0119] 项12为根据项11所述的制品,其中所述第二二氧化硅层还包含PVA。

[0120] 项13为根据项1至12中任一项所述的制品,其中所述第一交联PVA层包含至少一种交联剂,所述交联剂选自硅烷、多官能醛、和酸。

[0121] 项14为根据项1至13中任一项所述的制品,其中所述第一交联PVA层包含至少一种交联剂,所述交联剂选自四乙氧基硅烷、三聚氰胺甲醛、和硼酸。

[0122] 项15为根据项1至14中任一项所述的制品,其中所述第一交联PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。

[0123] 项16为根据项2所述的制品,其中所述一个或多个第二PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。

[0124] 项17为根据项1至16中任一项所述的制品,其中所述二氧化硅纳米颗粒的平均粒径为至多500纳米。

[0125] 项18为根据项6所述的制品,其中第一分布二氧化硅纳米颗粒与第二分布二氧化硅纳米颗粒的重量比在20:80至80:20的范围内。

[0126] 项19为根据项1至18中任一项所述的制品,其中所述第一二氧化硅层还包含至少85重量%的二氧化硅纳米颗粒。

[0127] 项20为根据项1至19中任一项所述的制品,其中所述第一二氧化硅层还包含表面活性剂。

[0128] 项21为根据项1至20中任一项所述的制品,其中所述二氧化硅纳米颗粒包括针状二氧化硅颗粒。

[0129] 项22为根据项1至21中任一项所述的制品,其中所述基底为聚合物膜、聚合物片材、模制聚合物部件、金属、纸材、UV镜、UV稳定基底、玻璃基底、镜、显示器、窗口、或隔离衬件中的至少一种。

[0130] 项23为根据项1至22中任一项所述的制品,其中所述基底包含聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。

[0131] 项24为一种制备制品的方法,所述方法包括(a)提供基底;以及(b)将多层涂层附接至所述基底的表面。所述附接包括(i)形成与所述基底相邻的第一二氧化硅层;以及(ii)形成第一交联PVA层。所述第一二氧化硅层包含被布置为形成连续的三维多孔网络的多个酸烧结互连二氧化硅纳米颗粒,并且所述第一交联PVA层为所述多层涂层的最外层。

[0132] 项25为根据项24所述的方法,所述方法还包括形成第二PVA层,所述第二PVA层设置在所述第一二氧化硅层和所述第一交联PVA层之间。

[0133] 项26为根据项24或项25所述的方法,其中所述第一交联PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。

[0134] 项27为根据项24至26中任一项所述的方法,其中形成所述第一二氧化硅层包括制备含有所述二氧化硅纳米颗粒的分散体,所述二氧化硅纳米颗粒被pKa小于3.5的酸酸化到2至5范围内的pH;将所述分散体涂布于所述基底上;以及干燥所述涂层以形成所述多个酸烧结二氧化硅纳米颗粒。

[0135] 项28为根据项24至27中任一项所述的方法,其中所述第一二氧化硅层还包含PVA。

[0136] 项29为根据项24至28中任一项所述的方法,其中所述第一交联PVA层包含硅烷改性的PVA。

[0137] 项30为根据项25所述的方法,所述方法还包括交联所述第二PVA层。

[0138] 项31为根据项30所述的方法,其中所述交联利用交联剂执行,所述交联剂选自硅烷、多官能醛、和酸。

[0139] 项32为根据项30或项31所述的方法,其中所述交联利用交联剂执行,所述交联剂选自四乙氧基硅烷、三聚氰胺甲醛、和硼酸。

[0140] 项33为根据项25所述的方法,其中所述第二PVA层还包含多个二氧化硅纳米颗粒。

[0141] 项34为根据项24至33中任一项所述的方法,其中所述二氧化硅纳米颗粒的平均粒径为至多500纳米。

[0142] 项35为根据项24至34中任一项所述的方法,其中所述第一二氧化硅层还包含至少85重量%的二氧化硅纳米颗粒。

[0143] 项36为根据项24至35中任一项所述的方法,其中所述第一二氧化硅层还包含表面活性剂。

[0144] 实例

[0145] 下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体物质和用量以及其它条件和细节不应当解释为是对本发明的不适限制。这些实例仅为了进行示意性的说明,并非旨在限制所附权利要求的范围。

[0146] 材料

[0147] “PET”为聚对苯二甲酸乙二酯(50微米(μm)或100 μm 厚)膜,由SCOTCHPAR制备,可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)。

[0148] “NALCO DVSZN004”是指可从伊利诺伊州内珀维尔纳尔科化学公司(NALCO Chemical Company, Naperville, IL)商购获得的具有41.2重量%固体(标称41重量%固体,和约45纳米的平均粒径)的水性胶态球形二氧化硅分散体的商品名。

[0149] “SILCO LI-0830”是指可购自俄勒冈州波特兰的斯科国际公司(SILCO International LLC, Portland, OR)的具有30.5重量%固体(标称30重量%固体,和约8纳米的平均粒径)的水性胶态球形二氧化硅分散体的商品名。

[0150] “POLYSTEP B430-S”是指可从伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘公司(Stapan Company, Northfield, IL)商购获得的具有29重量%固体的水性表面活性剂溶液的商品名。

[0151] “KURARAY R-2105”是指可从日本的可乐丽株式会社(Kuraray Co. LTD, Japan)商购获得的硅烷改性的聚乙烯醇聚合物的商品名。

[0152] “KURARAY PVA 235”是指可从日本的可乐丽株式会社(Kuraray Co. LTD, Japan)商购获得的聚乙烯醇聚合物的商品名。

[0153] “RESIMENE 730”是指可从佐治亚州玛丽埃塔的英力士三聚氰胺公司(Ineos Melamines, Inc., Marietta, GA)商购获得的甲基化三聚氰胺甲醛树脂的商品名。

[0154] “SNOWTEX ST-0-40”是指可购自德克萨斯州帕萨迪纳的日产化学公司(Nissan Chemical Company, Pasadena, TX)的具有40.8重量%固体(标称41重量%固体,和约40纳米的平均粒径)的水性胶态球形二氧化硅分散体的商品名。

[0155] “TEOS”为可购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)的四乙氧基硅烷。

[0156] 测试方法

[0157] 防雾测试方法

[0158] 在1000毫升(mL)的带盖烧杯中,将400mL的水加热至80 $^{\circ}\text{C}$ 。盖包括4厘米(cm)直径的圆形切口,该切口覆盖有金属板。在移除板之后,将下文所描述的实例和比较例的膜样品立即以涂布侧向下放置于开口上。在60秒之后记录膜上观察到的起雾程度。通过指定下述等级中的一者,将起雾程度分级:P=合格(膜保持完全透明),SF=略不合格(水滴略微地降低通过膜的可见度),F=不合格(显著损失通过膜的可见度),或BF=严重不合格(膜由于雾保持不透明)。

[0159] 湿磨耗测试方法

[0160] 使用由下文所描述的实例和比较例所制备并根据防雾测试方法所测试的样品。将样品在60秒的湿气暴露之后从开口移除,并替换金属板。将样品立即用折叠KIMWIP薄纸(可从威斯康星州宁那的金佰利克拉克公司(Kimberly-Clark Corporation, Neenah, WI)商购获得)摩擦5次。磨耗度以1-5的等级进行分级,其中级别根据下述标准制定:1=严重不合格(涂层的层易于擦掉),2=不合格(涂层的层仅在多次擦拭之后擦掉),3=略微不合格(涂层有刮痕,但层保持完整),4=极轻微不合格(最小限度的涂层刮痕),和5=合格(无可视损伤)。

[0161] 磨耗测试方法

[0162] TABER 5155转台磨耗测试仪(可购自纽约州北托纳旺达的泰伯尔工业公司(Taber

Industries, North Tonawanda, NY)) 配有CS-10F Calibrase轮(可购自纽约州北托纳旺达的泰伯尔工业公司(Taber Industries, North Tonawanda, NY))。将得自下文所描述实例和比较例的样品根据ASTM D0460以500g的负载磨耗500个循环。透射度和雾度测量利用配有泰伯尔轮样本夹持器的BYK-Garner Haze-Gard Plus(马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD))来执行。

[0163] 振荡砂测试方法

[0164] 根据下文所描述实例和比较例制备的样品利用Circle Buttonmaker1806761(可购自内华达州奥马哈的爱酷卡公司(AccuCut, Omaha, NE))和冲切机(可购自内华达州奥马哈的爱酷卡公司(AccuCut, Omaha, NE))进行冲切。样品的初始光泽度、透射度和雾度利用Micro-Tri-Gloss 4528光泽计(可购自马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD))和BYK-Garner Haze-Gard Plus(可购自马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD))进行测量。然后将样品放置于Speedmixer杯(可购自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱泰克公司(FlakTek Inc, Landrum, SC))的盖中,其中将未涂布侧面压贴该盖。将砂(50g, ASTM C-190砂)添加至测试容器。将样品放置于颠倒的摇动器中(摇动器型号3500, 可购自宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际公司(VWR International, Radnor, PA)),使得该砂在样品的顶部上。将样品在摇动器上以450rpm振荡60分钟。在完成时,将样品在用压缩空气干燥之前在去离子水流下冲洗10秒。如果样品看起来有污迹,则将样品重新清洁。然后,将样品从该杯移除,并采集最终光泽度、透射度和雾度数据。

[0165] 制备例1 (PE1)

[0166] 通过顺序地混合下述所列出物品,制备固体含量为4.5重量%的共计3.8千克(kg)的纳米二氧化硅涂料溶液:349克(g)的NALCO DVSZN004(水中40.8重量%的二氧化硅)、67.9g的SILCO LI-0830(水中30.5%的二氧化硅)、3.38kg的去离子水、5.14g的POLYSTEP B-430S(29%) 和21.5g的硝酸(3.0摩尔/L(M))。在搅拌下缓慢加入硝酸,直至pH达到2.5。

[0167] 利用狭缝馈送模涂方法,将该溶液涂布于实验性规模涂布线上的50 μ m厚的PET基底上。溶液流速为14mL/min,涂布宽度为8英寸(20.32cm),并且线速度为20英尺/分钟(ft/min)(6.1米/分钟(m/min)),从而得到11 μ m的湿厚度(计算的干燥厚度为0.5 μ m)。在涂布之后,幅材在室环境中行进10ft(3m)跨度,并然后穿过设定在20 $^{\circ}$ C下的20ft(6.1m)的空气浮选烘箱。在涂布工序之前,将PET基底以闪光灯处理进行涂底漆以改善二氧化硅对PET基底的粘附性。

[0168] 实例1-5 (E1-E4) 和比较例1 (CE1)

[0169] PVA在水中的10重量%溶液通过将水和固体KURARAY R-2105的混合物在90 $^{\circ}$ C下加热过夜来制备。将该溶液稀释至5重量%,然后用4.4M的磷酸溶液酸化至pH2.5。以10重量%的总浓度单独地制备不同比率的柠檬酸和硼酸的水性溶液。将上述KURARAY R-2105溶液加热至70 $^{\circ}$ C,然后在搅拌下逐滴添加柠檬酸和硼酸溶液。允许将所得的涂料溶液在涂布之前冷却至室温。

[0170] 通过利用22号缠线棒(可购自马里兰州哥伦比亚的毕克仪器公司(BYK Instruments, Columbia, MD))将KURARAY R-2105的酸化溶液(无需添加柠檬酸和硼酸)涂布于PE 1的二氧化硅涂底漆的PET基底上,来制备CE1。这得到具有约2 μ m的期望干燥厚度的涂

层。通过放置于120℃下的烘箱中10分钟,将涂层干燥。

[0171] 通过将包含硼酸-柠檬酸混合物的上述涂料溶液涂布于PE1的二氧化硅涂底漆的PET基底上,来制备E1-E5。涂料溶液中硼酸相对于KURARAY R-2105的重量%以及硼酸与柠檬酸的比率改变,如下表1中所记录。类似于CE1,包含硼酸-柠檬酸混合物的PVA溶液利用22号缠线棒进行涂布,并且通过放置于120℃下的烘箱中10分钟进行干燥并固化。然后,E1-E5和CE1样品利用上文所描述的防雾和湿磨耗测试进行测试。结果记录于下表1中。

[0172] 表1:

[0173]

实例	相对于 KURARAY R-2105 的硼酸重量%	柠檬酸:硼酸的比率	60 秒之后的防雾性能	湿磨耗性能
CE1	0	N/A	P	1
E1	5	3:1	P	1
E2	5	1:1	SF	3
E3	5	1:2	SF	3
E4	10	1:1	F	3
E5	10	1:2	F	3

[0174] N/A意指不适用

[0175] 实例6-11 (E6-E11) 和比较例2-3 (CE2-CE3)

[0176] KURARAY R-2105在水中的10重量%溶液通过将水和固体KURARAY R-2105的混合物在90℃下加热过夜来制备。将该溶液稀释至5重量%,然后用4.4M的磷酸溶液酸化至pH2.5。将三聚氰胺-甲醛树脂 (RESIMENE 730) 用水稀释至10重量%固体的浓度。然后,将该稀释树脂以不同量添加至KURARAY R-2105溶液以制备涂料溶液。

[0177] 通过将包含RESIMENE 730的上述涂料溶液涂布于PE1的二氧化硅涂底漆的PET基底上,来制备E6-E8。CE2样品在涂料溶液中不包含任何RESIMENE 730。涂料溶液中RESIMENE 730相对于KURARAY R-2105的重量%改变,如下表2中所记录。将包含RESIMENE 730的涂料溶液利用22号缠线棒(可购自马里兰州哥伦比亚的毕克仪器公司 (BYK Instruments, Columbia,MD))进行涂布,从而得到具有约2μm的期望干燥厚度的涂层。通过放置于120℃下的烘箱中10分钟,将涂层干燥并固化。E9-E11和CE3分别以与E6-E8和CE2相同的方式制备,不同的是用KURARAY PVA 235替换KURARAY R-2105。

[0178] 然后,E6-E11和CE2-3样品利用上文所描述的防雾和湿磨耗测试进行测试。结果记录于下表2中。

[0179] 表2:

[0180]

实例	PVA	相对于 PVA 的 RESIMENE 730 的 重量%	初始防雾 性能	30 秒之后的 防雾性能	60 秒之后的 防雾性能	湿磨耗 性能
CE2	R-2105	0	P	P	P	1
6	R-2105	1	SF	F	F	2
7	R-2105	5	SF	F	F	3
8	R-2105	10	SF	F	F	5
CE3	PVA 235	0	P	P	P	1
9	PVA 235	1	SF	F	F	3
10	PVA 235	5	SF	F	F	4
11	PVA 235	10	SF	F	F	5

[0181] 实例12 (E12) 和比较例4 (CE4)

[0182] KURARAY R-2105在水中的10重量%溶液通过将水和固体KURARAY R-2105的混合物在90℃下加热过夜来制备。将该溶液稀释至5重量%，然后用4.4M的磷酸溶液酸化至pH2.5。将三聚氰胺-甲醛树脂 (RESIMENE 730) 用水稀释至10重量%固体的浓度。然后将该稀释的树脂添加至KURARAY R-2105溶液，使得所得涂料溶液具有相对于KURARAY R-2105的10重量%的RESIMENE 730。

[0183] 向20g的上述涂料溶液中添加20mg的POLYSTEP B-430S。将该溶液用12号缠线棒 (可购自马里兰州哥伦比亚的毕克仪器公司 (BYK Instruments, Columbia, MD)) 涂布于PE1的二氧化硅涂底漆的PET上 (以制备E12样品) 或涂布于100μm厚的PET基底上 (以制备CE4样品)。使E12样品和CE4样品风干15分钟，然后在120℃下的烘箱中固化2分钟。然后，E12样品和CE4样品使用防雾和湿磨耗测试进行测试。结果记录在下表3中。

[0184] 表3:

[0185]

实例	初始防雾性能	30秒之后的防雾性能	60秒之后的防雾性能	湿磨耗性能
CE4	F	F	F	1
E12	P	P	P	5

[0186] 实例13-14 (E13-E14) 和比较例5 (CE5)

[0187] KURARAY R-2105在水中的10重量%溶液通过将水和固体KURARAY R-2105的混合物在90℃下加热过夜来制备。将该溶液稀释至5重量%，然后用4.4M的磷酸溶液酸化至pH2.5。用16g的上文所制备的10重量%的KURARAY R-2105溶液、3.6g的去离子水、0.4g的四乙氧基硅烷 (TEOS) 和27mg的POLYSTEP B-430S溶液 (其在水中被稀释至2.9%固体) 来填充小瓶。通过添加柠檬酸 (对于E13, 水中的15%溶液) 或硝酸 (对于E14, 3.0M溶液)，将悬浮液酸化至2.5的最终pH。CE5的溶液以与E14相同的方式制备，不同的是其不包含TEOS。将所得悬浮液搅拌6小时，此时，其从浑浊转为澄清。单独地，用2.68g的胶态二氧化硅 (SNOWTEX ST-0-40)、8.32g的水、和15mg的POLYSTEP B-430S溶液 (在水中稀释至2.9%固体) 来填充小瓶。然后，通过添加柠檬酸 (对于E13) 或硝酸 (对于E14和CE5)，来将溶液酸化至pH2.5。在搅拌下，向该溶液添加10g的上文所制备的KURARAY R-2105溶液 (包含TEOS和POLYSTEP B-430S) 以制备涂料溶液。

[0188] 然后将所制备的涂料溶液利用12号缠线棒 (可购自马里兰州哥伦比亚的毕克仪器

公司 (BYK Instruments, Columbia, MD)) 涂布于PE1的二氧化硅涂底漆的PET上,从而得到具有约2μm的期望干燥厚度的涂层。使涂层风干10分钟,然后通过放置于80℃下的烘箱中不同时间 (如下表4中所记录) 进行干燥和固化。然后,E13、E14和CE5样品利用防雾和湿磨耗测试进行测试。所有样品在所有时间点的防雾测试合格。湿磨耗测试的结果记录于下表4中。

[0189] 表4:

[0190]

实例	包含 TEOS	下述时间之后的湿磨耗测试				
		30 秒烘箱 时间	1 分钟烘箱 时间	2 分钟烘箱 时间	4 分钟烘箱 时间	10 分钟烘箱 时间
CE5	否	1	1	1	2	2
E13	是	1	1	2	2	4
E14	是	1	3	3	4	5

[0191] 虽然以某些示例性实施例的细节描述了说明书,但应当理解,本领域的技术人员在理解上述内容后,可以很容易地想到这些实施例的改变、变型和等同物。此外,本文引用的所有出版物和专利均以引用的方式全文并入本文中,犹如被特别地和单独地指出的各个单独的出版物或专利都以引用方式并入一般。已对各个示例性实施例进行描述。这些以及其它实施例在以下权利要求书的范围内。

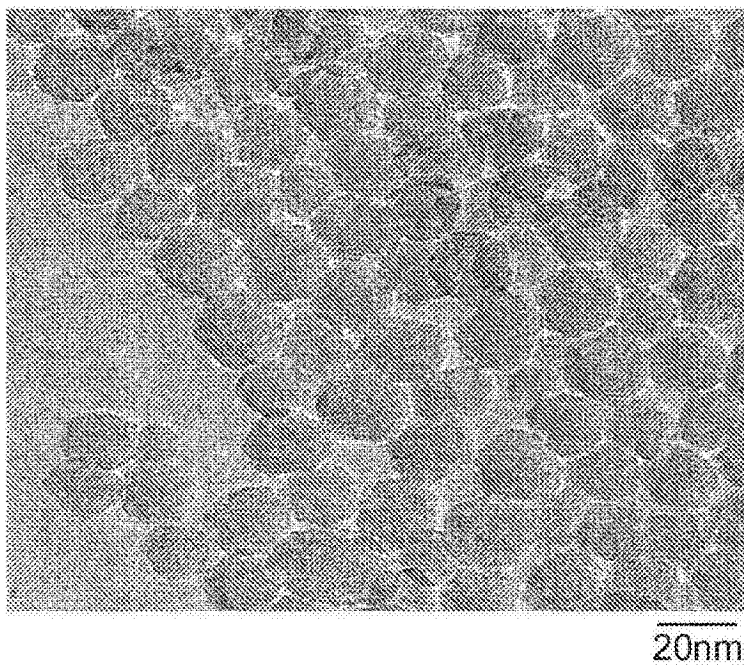


图1A

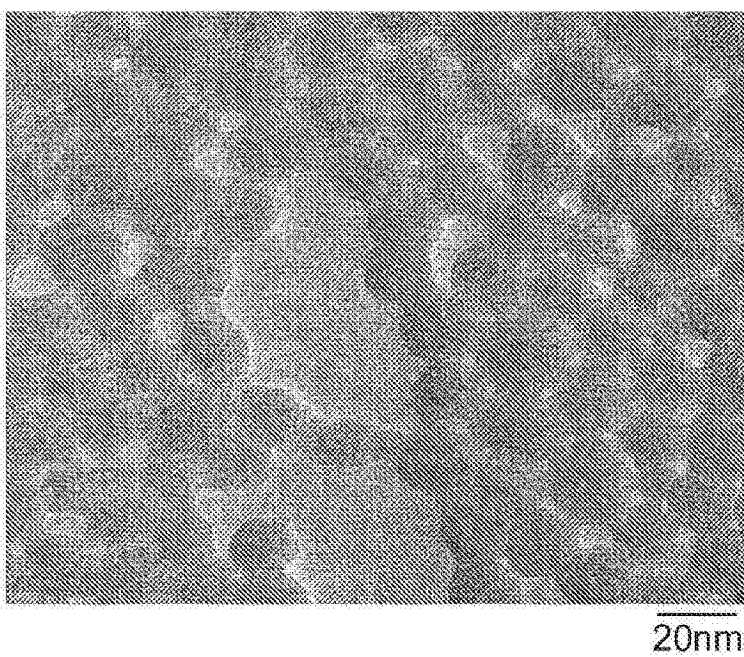


图1B

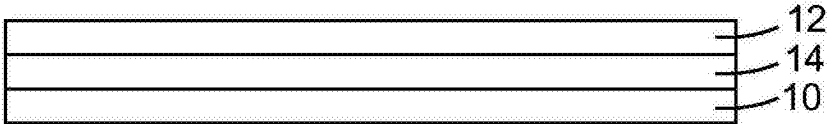


图2

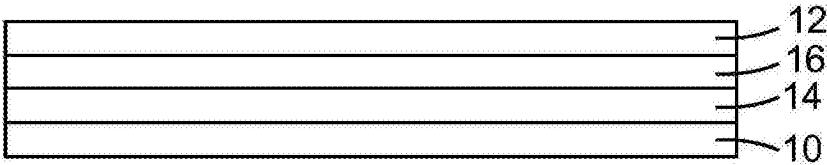


图3

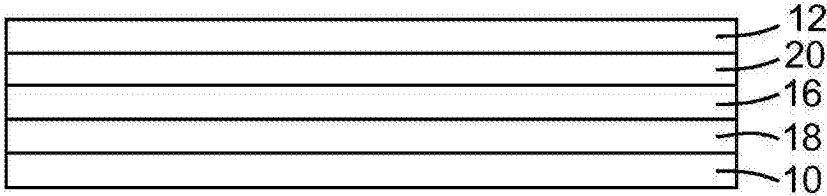


图4