

發明專利說明書 200418968

(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：92135049

※申請日期：92 年 12 月 11 日

※IPC 分類：

C09K3/18

壹、發明名稱：

(中) 用以製造可抑制水滴形成之塑料物件的方法

(外) Process for producing plastics articles which inhibit water droplet formation

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 羅恩有限兩合公司

(英) ROHM GMBH & CO. KG

代表人：(中) 1. 曼弗瑞德 布朗 2. 麥可 高茲契特

(英) 1. BREHM, MANFRED 2. GOTTSCHALK, MICHAEL

地 址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 湯瑪士 海斯克爾

(英) HASSKERL, THOMAS

地 址：(中) 德國克倫柏格艾柯尼路二號

(英) Altkönigstrasse 2, 61476 Kronberg, Germany

2. 姓 名：(中) 派翠克 貝克

(英) BECKER, PATRICK

地 址：(中) 德國慕透威森格浪路十三號

(英) Im Wiesengrund 13, 64367 Mühltal, Germany

3. 姓 名：(中) 羅夫 尼伯

(英) NEEB, ROLF

地 址：(中) 德國方斯達特洛瑪路十二號

(英) An der Romerstrasse 12, 64319 Pfungstadt, Germany

4. 姓 名：(中) 吉爾梅 賽永

(英) SEYOUM, GHIRMAY

地 址：(中) 德國艾格貝克慕爾路二號

842521

(英) Muhlstrasse 2, 63329 Egelsbach, Germany

肆、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 ; 2002/12/17 ; 10259241.1 ☒ 有主張優先權

地 址：(中) 德國艾格貝克慕爾路二號

842521

(英) Muhlstrasse 2, 63329 Egelsbach, Germany

肆、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 ; 2002/12/17 ; 10259241.1 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關用以製造塑料物件之方法，該塑料物件可抑制水滴形成，而且包括一塑料基板、一層可抑制水滴形成之無機塗層，以及介於該塑料基板與該無機塗層間之促進黏著之中間層。

【先前技術】

存在可抑制水滴形成之塑料表面上的水不會結合形成分離的水滴：反之，此等水滴分佈開來，而且接觸、流在一起，形成一層黏附層。結果使得被水濕潤的表面之光反射增強，以及——在透明塑料情況下——透射性更佳，而且此等水滴較不可能自該塑料物件下面落下。

可多方嘗試製造在撥水塑料表面上之交聯親水聚合物所組成的抗結霧塗層。

根據 DE-A 21 61 645，由一種烷基酯類、羥基烷基酯類與丙烯酸或甲基丙烯酸之四級胺基烷基酯類所組成，並以甲基丙烯酸醯胺之羥甲基醚作為交聯劑之共聚物製造此種類型之塗層。其最初因吸水而潤脹，因此其逐漸轉換成抑制水滴形成之形式。不過，此種潤脹作用使該塗層變軟，而且容易受到機械損壞。

EP-A-0 149 182 亦揭示可抑制水滴形成之物件。此等塑料物件包括一種以 SiO_2 為底質之無機塗層。

EP-A-0 149 182 所述之塑料物件具有良好性質簡況。

(2)

不過，其製造方法有問題。

雖然 EP-A-0 149 182 指出可使用許多不同方法將該塗層塗覆於該塑料基板上，但其實施例中僅描述刮刀法。此種方法的缺點係其機器成本較高，而且該方法所使用之系統的不安定本質。

此外 EP-A-0 149 182 指出鑄塑的可能性。此等方法可能解決上述問題。不過，必須使用流動控制劑確保均勻塗覆該塗層組成物會有問題。不過，其通常會使外層抑制水滴形成之無機塗層的功效降低。

【發明內容】

此處所討論與呈現之先前技術的啓蒙下，本發明目的係提出用以製造可抑制水滴形成之塑料物件的方法，本方法不需要任何較大的機器成本，不會對抑制水滴形成性質形成任何負面影響。

本發明另一目的係提出可抑制水滴形成之塑料物件的方法，而且該塑料物件之抑制水滴形成塗層對於該塑料基板具有特高黏著性。此種性質不會因濕潤而受損。

本發明另一目的係所製得之塑料物件具有高度耐久性，特別是對於 UV 輻射或是儘化之高度抗性。

本發明另一基本目的係提出一種特別簡易進行之方法。例如用以製造該塑料物件之基板必須是以擠出或射出成型或鑄塑法容易製得者。

本發明另一目的在於表示用以製造可抑制水滴形成而

(3)

且具有絕佳機械性質之塑料物件的方法。對於希望具有高度耐衝擊性之塑料物件而言，此種性質特別重要。

此外，以該方法製得之塑料物件必須具有特定良好之光學性質。

本發明另一目的係提出一種用以製造塑料物件的方法，該塑料物件的尺寸與形狀可以配合需求，每種要求不需要新的設備。

【實施方式】

申請專利範圍第 1 項所述之製造可抑制水滴形成之塑料物件的方法達到此等目的，而且亦達到未特別提出，但是在本文所討論環境下很明顯或是必然存在的其他目的。本發明方法之適用改良係受到申請專利範圍第 1 項之依附項保護。

藉由使用流塗法，在一具有中間層（b）之塑料基板上塗覆無機塗層（a），可以提出用以製造可抑制水滴形成之塑料物件而且在不需較大的設備成本下進行，不會對該可抑制水滴形成之塑料物件所具有的性質造成不良影響的方法，其中該流塗法所使用之組成物包括至少一種流動控制劑，其具有至少一個陰離子基團，而且與水之可互混性高。

以本發明方法可以達到之特別優點如下：

- 根據本發明製造之在塑料物件上的抑制水滴形成塗層對於該塑料基板之黏著性特別高，即使曝於濕氣下，此

(4)

種性質仍然不會受損。

- 本發明方法可以特別使用流塗法塗覆大型板，在上下邊緣處該層厚度不會有過大的差異。

- 以本發明方法製得之塑料物件顯示出高度 UV 輻射抗性。

- 本發明方法容易進行，特別是不需要高成本設備。

- 該用以製造塑料物件之方法可配合特定需求。特別是，該塑料物件之尺寸與形狀可以在廣泛範圍內變化，不需要進行複雜的設備調整。此外，本發明亦提出具有優良光學性質之塑料物件。

- 本發明塑料物件具有優良機械性質。

可藉由塗覆塑料基板製得本發明之塑料物件。適用於本發明目的之塑料基板本身已習知。此等基板特別包括聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯，諸如聚對苯二甲酸乙二酯（PET），其亦可能已經乙二醇改良，以及聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）、環烯烴聚合物（COC），及/或聚（甲基）丙烯酸酯。此處較佳者係聚碳酸酯、環烯烴聚合物與聚（甲基）丙烯酸酯，特佳者係聚（甲基）丙烯酸酯。

熟悉本技術之人士已習知聚碳酸酯。聚碳酸酯通常被視為由碳酸與脂族或芳族二羥基化合物所組成的聚酯。在聚縮反應或轉酯化反應中，藉由反應二甘醇或雙酚與碳醯氯或碳酸二酯，很容易製得彼。

此處較佳者係衍生自雙酚之聚碳酸酯。其中特別的雙酚係 2,2-雙（4-羥基苯基）丙烷（雙酚 A）、2,2-雙（4-

(5)

羥基苯基) 丁烷 (雙酚 B)、1,1-雙 (4-羥基苯基) 環己烷 (雙酚 C)、2,2'-仲甲基二酚 (雙酚 F)、2,2-雙 (3,5-二溴-4-羥基苯基) 丙烷 (四溴雙酚 A) 與 2,2-雙 (3,5-二甲基-4-羥基苯基) 丙烷 (四甲基雙酚 A)。

經常藉由界面聚縮作用或轉酯化作用製備此等芳族聚碳酸酯，其細節示於 *Encycl. Polym. Sci. Engng.* 11, 648-718。

在界面聚縮作用中，呈鹼性水溶液形式之雙酚係於惰性有機溶劑中乳化，此等溶劑係諸如二氯甲烷、氯苯或四氫呋喃，並在一反應相關階段中與碳醯氯反應。使用胺作為觸媒，在位阻雙酚情況下，使用相轉化觸媒。所形成之聚合物可溶於所使用之有機溶劑。

經由選擇該雙酚，該聚合物之性質可以大幅改變。若一起使用不同雙酚，亦可在多階段聚縮反應中構成嵌段聚合物。

使用環烯烴可以製得環烯烴聚合物，特別係使用多環烯烴。

環烯烴包括例如單環烯烴，諸如環戊烯、環戊二烯、環己烯、環庚烯、環辛烯以及此等具有 1 至 3 個碳原子之單環烯烴（其實例係甲基、乙基或丙基）的烷基衍生物，例如甲基環己烯或二甲基環己烯，以及此等單環化合物之丙烯酸酯及 / 或甲基丙烯酸酯衍生物。此外，具有烯烴側鏈之環烷類亦可作為環烯烴，其實例之一係甲基丙烯酸環戊酯。

(6)

較佳者係橋連環烯烴化合物。此等多環烯烴化合物在該環中可能具有雙鍵，在此種情況下，其係橋連多環環烯，或者該雙鍵在側鏈中。在該情況下，其為多環環烷化合物之乙烯基衍生物、烯丙基氧羰基衍生物或是（甲基）丙烯氧衍生物。此等化合物亦可能具有烷基、芳基或芳烷基取代基。

在不希望受到所形成任何限制之前提下，多環化合物之實例係雙環[2.2.1]庚-2-烯（原冰片烯）、雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯（2,5-原冰片二烯）、乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯（乙基原冰片烯）、亞乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯（亞乙基-2-原冰片烯）、戊基雙環[2.2.1]庚-2-烯、雙環[4.3.0]壬-3,8-二烯（原冰片烯）、三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯、三環[4.3.0.1^{2,5}]-3,8-癸烯-（3,8-二羥二環戊二烯）、三環[4.4.0.1^{2,5}]-3-十一碳烯、四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]-3-十二碳烯、甲基氧羰基四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]-3-十二碳烯、亞乙基-9-乙基四環[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]-3-十二碳烯、五環[4.7.0.1^{2,5},0,0^{3,13},1^{9,12}]-3-十五碳烯、五環[6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-十五碳烯、六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七碳烯、二甲基六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七碳烯、雙（烯丙基氧羰基）三環[4.3.0.1^{2,5}]癸烯、雙（甲基丙烯氧）三環[4.3.0.1^{2,5}]癸烯、雙（丙烯氧）三環[4.3.0.1^{2,5}]癸烯。

使用至少一種上述之環烯烴化合物，特別是多環烴化合物，製備該環烯烴聚合物。

(7)

此外，該多環聚合物之製備方法可使用能與上述環烯烴單體共聚之其他烯烴。其實例係乙烯、丙烯、異戊間二烯、丁二烯、甲基戊烯、苯乙烯與乙烯基甲苯。

大部分上述烯烴，特別是該環烯烴與多環烯烴可以工業製得。此外，有許多環烯烴與多環烯烴可以 Diels-Alder 加成反應製得。

該環烯烴聚合物可以習知方式製備，如特別是日本專利說明 11818/1972、43412/1983、1442/1986 與 19761/1987 以及公開之日本專利申請案第 75700/1975、129434/1980、127728/1983、168708/1985、271308/1986、221118/1988 與 180976/1990，以及歐洲專利申請案 EP-A-0 610 851（原文照抄）、EP-A-0 6 485 893（原文照抄）、EP-A-0 6 407 870（原文照抄）與 EP-A-0 6 688 801（原文照抄）。

該環烯烴聚合物可於例如一種溶劑中聚合，其中使用鋁化合物、鈮化合物、鎢化合物或硼化合物作為觸媒。

假設，視該條件而定，特別是視所使用觸媒而定，該聚合作用可伴隨開環作用或是該雙鍵之開啓作用進行。

亦可使用光或是一種起始劑（諸如游離基產生劑），藉由游離基聚合作用製得環烯烴聚合物。此方法特別適用於該環烯烴及/或環烷類之丙烯醯衍生物。此種聚合作用可於溶液中或是整塊發生。

其他較佳塑料基板包括聚（甲基）丙烯酸酯。此等聚合物通常係游離基聚合包括（甲基）丙烯酸酯之混合物

(8)

所製得。(甲基)丙烯酸酯一辭包括甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯，以及此二者之混合物。

已習知此等單體。其中，特別是衍生自飽和醇類之(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯以及(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯；衍生自不飽和醇類之(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸 2-丙炔酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯；(甲基)丙烯酸芳酯，諸如(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯，其中各個芳基可為未經取代或是具有至多四個取代基；

(甲基)丙烯酸環烷酯，諸如(甲基)丙烯酸 3-乙炔基環己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯；(甲基)丙烯酸羥基烷酯，諸如(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3,4-二羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯；二(甲基)丙烯酸乙二醇酯，諸如二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、醚醇之(甲基)丙烯酸酯類，諸如(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、(甲基)丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙酯；(甲基)丙烯酸酯之醯胺類與脲類，例如 N-(3-二甲基胺基丙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(二乙基亞磷羧基)(甲基)丙烯酸醯胺、1-甲基丙烯酸醯基醯胺基-2-甲基-2-丙醇；含硫甲基丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸乙基亞磺醯乙酯、(甲基)丙烯酸 4-硫代

(9)

氰基丁酯、(甲基)丙烯酸甲基亞磺醯甲酯、雙(((甲基)丙烯酸氧乙基)硫醚；多官能基(甲基)丙烯酸酯，諸如三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯以及三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯。

本發明一較佳實施樣態中，相對於單體重量，此等混合物包括至少 40 重量 % 之甲基丙烯酸甲酯，至少 60 重量 % 為佳，至少 80 重量 % 特佳。

除了上述(甲基)丙烯酸酯之外，該欲聚合組成物亦可包括其他不飽和單體，其可與甲基丙烯酸甲酯以及上述(甲基)丙烯酸酯共聚。

其實例係 1-烯類，諸如 1-己烯、1-庚烯；分枝烯類，諸如乙烯基氯己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二異丁烯、4-甲基-1-戊烯。

丙烯腈；乙烯基酯類，諸如醋酸乙烯酯、苯乙烯、側鏈中具有一個烷基取代基之經取代苯乙烯，例如， α -甲基苯乙烯與 α -乙基苯乙烯、該環中具有一個烷基取代基之經取代苯乙烯，例如甲苯乙烯與對-甲基苯乙烯、經鹵化苯乙烯，諸如一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯以及四溴苯乙烯；雜環乙烯基化合物，諸如 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基六氫吡啶、9-乙烯基呋唑、3-乙烯基呋唑、4-乙烯基呋唑、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯

(10)

烷、N-乙 烯 基 己 內 醯 胺、N-乙 烯 基 丁 內 醯 胺、乙 烯 基 茂 烷、乙 烯 基 呋 喃、乙 烯 基 噻 吩、乙 烯 基 蒂 奧 綸 (vinylthiolane)、乙 烯 基 噻 唑 與 經 氫 化 乙 烯 基 噻 唑、乙 烯 基 噁 唑 與 經 氫 化 乙 烯 基 噁 唑；

乙 烯 基 與 異 戊 間 二 烯 基 醚；

順 式 丁 烯 二 酸 衍 生 物，諸 如 順 式 丁 烯 二 酸 酐、甲 基 順 式 丁 烯 二 酸 酐、順 式 丁 烯 二 醯 抱 亞 胺；以 及

二 烯 類，諸 如 二 乙 烯 基 苯。

相 對 於 該 單 體 重 量，此 等 共 聚 單 體 之 用 量 通 常 自 0 至 60 重 量 %，自 0 至 40 重 量 %為 佳，自 0 至 20 重 量 %特 佳，而 且 此 處 之 化 合 物 可 以 分 別 使 用 或 是 以 混 合 物 形 式 使 用。

該 聚 合 作 用 通 常 係 以 習 知 之 游 離 基 起 始 劑 引 發。較 佳 之 起 始 劑 實 例 係 熟 悉 本 技 術 之 人 士 詳 知 之 偶 氮 起 始 劑，例 如 AIBN 與 1,1-偶 氮 雙 環 己 烷 腈 以 及 過 氧 化 合 物，諸 如 過 氧 化 甲 基 乙 酮、過 氧 化 乙 醯 丙 酮、二 月 桂 基 化 過 氧、過 -2-乙 烯 基 己 酸 第 三 丁 酯、過 氧 化 酮、過 氧 化 甲 基 異 丁 酮、過 氧 化 環 己 酮、二 苯 甲 醯 化 過 氧、過 氧 苯 酸 第 三 丁 酯、碳 酸 第 三 丁 基 過 氧 異 丙 酯、2,5-雙 (2-乙 基 己 醯 過 氧) -2,5-二 甲 基 己 烷、第 三 丁 基 過 氧 2-乙 基 己 酸 酯、第 三 丁 基 過 氧 3,5,5-三 甲 基 己 酸 酯、二 枯 基 化 過 氧、1,1-雙 (第 三 丁 基 過 氧) 環 己 烷、1,1-雙 (第 三 丁 基 過 氧) -3,5,5-三 甲 基 環 己 烷、枯 基 過 氧 氫、第 三 丁 基 過 氧 氫、雙 (4-第 三 丁 基 環 己 基) 過 氧 二 碳 酸 酯，上 述 化 合 物 之 兩 種 或 以 上 混 合 物

(11)

，以及上述化合物與同樣可形成游離基之非上述化合物的混合物。

相對於該單體重量，此等化合物之用量通常自 0.01 至 3 重量%，自 0.05 至 1 重量%為佳。

上述聚合物可以分別使用或以混合物形式使用。此處亦可使用各種聚碳酸酯、聚（甲基）丙烯酸酯或環烯烴聚合物，其在例如分子量或單體組成方面不同。

本發明之塑料基板可由例如上述聚合物之模製組成物所製得。因此，通常使用熱塑成型法，諸如擠出或射出成型。

根據本發明，可作為製造該塑料基板之模製組成物之同元聚合物及/或聚合物的重量平均分子量 M_w 可在廣泛範圍內變化，該分子量通常與該應用以及用以處理該模製組成物之方法匹配。不過，在不希望受到所形成限制之前提下，該分子量通常在 20 000 至 1 000 000 g/mol 範圍內，自 50 000 至 500 000 g/mol 為佳，自 80 000 至 300 000 g/mol 尤佳。測定此變數的方法實例之一係凝膠滲透層析術。

亦可藉由單元鑄塑製造該塑料基板。其中，例如將適用之（甲基）丙烯酸混合物裝入一個模並聚合之。此等（甲基）丙烯酸聚合物通常包括上述（甲基）丙烯酸酯，特別是甲基丙烯酸甲酯。該（甲基）丙烯酸混合物另外包括上述共聚物，以及特別為了調整黏度，亦可包括聚合物，特別是聚（甲基）丙烯酸酯。

(12)

以單元鑄塑法製備之聚合物的重量平均分子量 M_w 通常高於模製組成物中所使用之聚合物的分子量。其提供許多習知優點。在不希望受到所形成限制之前提下，以單元鑄塑法製備之聚合物的重量平均分子量通常在 500 000 至 10 000 000 g/mol 範圍內。

由 Rohm GmbH & Co. KG. 可購得以該單元鑄塑法製備之較佳塑料基板，其商標為®Plexiglas GS。

用以製造該塑料基板之模製組成物以及該丙烯酸樹脂亦可包括任何種類之習用添加劑。其實例係抗靜電劑、抗氧化劑、脫模劑、阻燃劑、潤滑劑、染料、流動性改良劑、填料、光吸收劑與有機磷化合物，諸如亞磷酸鹽、磷雜環己烷、磷雜茂戊環或磷酸鹽、顏料、候化安定劑以及增塑劑。不過，添加劑之數量依該應用而有所限制。

包括聚（甲基）丙烯酸酯之特佳模製組成物係得自 Cyros Inc. USA.，商標為 Acrylite®。包括環烯烴聚合物之較佳模製組成物可購自 Ticona，商標為®Topas 以及購自 Nippon Zeon 之®Zeonex。聚碳酸酯模製組成物係購自例如 Bayer，商標為®Makrolon 或是購自 General Electric 之®Lexan。

相對於該基板總重，該塑料基板包括至少 80 重量%之聚（甲基）丙烯酸酯、聚碳酸酯及/或環烯烴聚合物尤佳，特別是至少 90 重量%。該塑料基板係由聚甲基丙烯酸甲酯組成尤佳，此種聚甲基丙烯酸甲酯可包括習用添加劑。

(13)

在一較佳實例中，根據 ISO 179/1，塑料基板之耐衝擊強度至少為 10 kJ/m^2 ，至少為 15 kJ/m^2 為佳。

對於本發明而言，該塑料基板之形狀以及尺寸並不重要。常用之基板的形狀經常為片狀或是板狀，其厚度在 1 mm 至 200 mm，特別是自 5 至 30 mm。

在該塑料基板上塗覆塗層之前，可以適用方法活化彼，以改善黏著性。爲了，例如可以化學及/或物理方法處理該塑料基板，此處之特定方法係視該塑料基板而定。

首先本發明之塑料物件提供一層促進黏著之中間層 (b)，其位於該塑料基板與該無機塗層之間。

該促進黏著之中間層之重要性質係其黏著性——對於塑料基板與對抑制水滴形成層二者之黏著性——大於該抑制水滴形成層對於塑料基板之黏著性。雖然有很多有機聚合物材料可在良好地黏附撥水塑料表面上，但是對於抑制水滴形成層之適當黏著性需要特定性質。

此等性質係以具有極性基團之聚合物以及位於該促進黏著之中間層爲基礎，此等聚合物在水中之溶解度低，而且潤脹度低。該中間層之聚合物的溶解度通常低於 1 g/l 。

通常經由極性基團達成此種極性，該極性基團係主鏈及/或側鏈的構份之一。

因此，可以藉由加聚反應或是聚縮反應製得該聚合物。此處之實例係聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、環氧樹脂以及聚醯胺。

(14)

聚乙炔基化合物係適於作為該聚合物之另一種化合物。其實例係聚烯烴，諸如聚丙烯、聚乙烯；聚芳基化合物，諸如聚苯乙烯；聚（甲基）丙烯酸酯與聚醋酸乙烯酯。前文已提出適於製備此等聚合物之乙炔基化合物。

為了使此等聚合物具有上述促進黏著作用，此等聚合物可包括極性基團。可以經由例如選擇適當共聚物，將此等基團混入該聚合物中。此外，亦可藉由接枝共聚作用將此等基團接枝於一聚合物上。

可提出之特定極性基團係羥基、羧基、磺醯、甲醯胺、腈以及矽烷醇基。其係亦含有非極性基團（諸如烷基、伸烷基、芳基、伸芳基）之巨分子化合物的構份為佳。

選擇該聚合物中之極性與非極性基團的比率，以達到對於撥水（即，非極性）塑料表面以及對於抑制水滴形成層（即，親水層）二者之黏著性。該極性水準必須夠高，如此可使該促進黏著之中間層本身具有水溶性或是水潤脹性。於 20℃ 以水飽和之潤脹度不大於 10 體積%，不大於 2 體積%為佳。

不過，亦不希望該聚合物之極性水準低到該材料完全可溶於非極性溶劑，諸如石油腦中。大部分該可溶性材料可溶於具有適當極性之有機溶劑，諸如經氯化烴、酯類、酮類、醇類或醚類，或是此等溶劑與芳族化合物之混合物。

若該促進黏著層之材料包含 100 g 該聚合物材料中之 0.4 至 100 毫當量的極性基團，通常可以達到此二相鄰層

(15)

所需之親和力平衡。

極性基團之極化作用各不相同。其依下列順序增加：腈、羥基、一級甲醯胺、羧基、磺醯、矽烷醇。極化作用愈強，該聚合物材料中所需之含量愈低。雖然在低極性基團情況下，100 g 聚合物材料中使用 4 至 100 毫當量之極性基團，但是 0.4 至 20 毫當量/100 g 高極性基團即已足夠。若所選用之極性基團含量過低，該抑制水滴形成層的黏著性不足。反之，若該極性基團含量過高，水潤脹性增加過多，因此反而降低黏著性。

特別是，可以藉著與矽烷反應，提高由聚縮作用或加聚作用，以及包括羥基所獲得之聚合物極性，該矽烷每個矽原子具有至少兩個可水解基團，諸如鹵素原子、烷氧基及/或芳氧基。

此等化合物之實例係四烷氧基矽烷，諸如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷；三烷氧基矽烷，諸如甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷；二烷氧基矽烷，諸如二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二正丙基二甲氧基矽烷、二正丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丙基二乙氧基矽烷。

亦可改良游離聚合乙烯基化合物所製得之聚合物，諸如可藉由聚縮或加聚作用製得之聚合物。

為改良此等聚乙烯基化合物，特別可使用包括不會水

(16)

解之乙烯基的矽烷。特別適用之乙烯矽烷化合物實例係 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 與 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{SiCl}_3$ 。

較佳者亦為具有可於形成該中間層 (b) 期間及 / 或之後導致交聯作用之基團的聚合物。具有 3 個可水解基團以及一個乙烯基之矽烷特別適於此目的，前文已提出此等矽烷之實例。

該極性聚合物可以獨立存在或以混合物形式存在該促進黏著之中間層 (b) 中。

該中間層 (b) 可另外包括習用添加劑。此等添加劑之特定實例係流動控制劑，其亦可包括界面活性劑。

根據本發明一特定實施樣態，該中間層係經由塗覆一種溶液所製得，該溶液包括一種揮發性指數小於或等於 20 之溶劑，揮發性指數小於或等於 15 為佳。

該揮發性指數 (VI) 係針對試驗液體所測得之蒸發時間相對於對照液體二乙醚 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) 之蒸發時間比，其試驗條件描述於 DIN 53 170。

若該塗層 (a) 與 (b) 之總層厚度不大於 700 nm，此方法可提供熱成形塑料物件。

已習知此種化合物，而且有市售產物。使用羧酸酯為

(17)

佳，此處以醋酸乙酯、醋酸丙酯與醋酸丁酯尤佳。

本發明一特定實施樣態中，該中間層（b）係由一種溶液所塗覆製得，該溶液包括至少 70 重量 % 之一或多種揮發性指數小於或等於 20 的溶劑，包括至少 90 重量 % 此等溶劑為佳。

本發明一特定實施樣態中，當該塑料基板與具有揮發性指數小於或等於 20 之化合物的接觸時，基板發生軟化作用。可以藉由提高 Tabert 試驗（DIN 52347）旋轉 10 次之後的濁度值，測定該揮發性指數小於或等於 20 之化合物的增塑作用。DIN 52347 試驗係施加 5.4 N 之力道，以及使用 Teledyne Taber 公司之 "CS10F" 砂輪進行。同 5.3.1 部分之試驗方法 A，測得該濁度值。為此，將該塑料基板浸於適當溶劑中 60 分鐘。較佳之揮發性指數小於或等於 20 之化合物在旋轉 10 次砂輪之後的 Taber 試驗中，顯示至少 4% 之 Δ 濁度，至少 6% 為佳，特佳者係 6.8%。此處，PMMA 係特佳基板。

不過，在其他較佳實例中，於塗覆該中間層時，該塑料基板不會變濁。該揮發性指數小於或等於 20 之化合物必須具有最長作用期間，該最長作用期間係指該塑料基板與該揮發性指數小於或等於 20 之化合物接觸後尚未變渾濁的時間。可以經由簡單的預備試驗測定該作用期間的極限，該時間係測量該揮發性指數小於或等於 20 之化合物作用期間，該塑料基板發生可見渾濁為止。可以 DIN 52347 中所述之測量濁度方法，特別是 5.3.1 部分試驗方

(18)

法 A，將濁度值提高 20%，測定與揮發性指數小於或等於 20 之化合物接觸時所發生之渾濁。該作用期間最好 60 分鐘，至少 240 分鐘為佳。

可以習知方法將上述塗覆混合物塗覆於該塑料基板。其實例係浸漬法、噴淋法、刮刀法、流塗法以及以滾筒或滾動塗覆。其中，特佳者係流塗法。

熟悉本技術之人士已習知流塗法。通常將一種液體倒在該材料上。此處之壓力通常低到足以使該液體與該基板時，不會產生任何液滴。將過多的塗層組成物收集在一個水槽中，若情況適合，再塗覆作為填料。該塗覆處理中通常使用噴嘴，但是所選用的壓力較低。以機械裝置將此等噴嘴通到該片狀物或是沿著該片邊緣，如此以非常低壓力塗覆之液體會產生流幕，均勻塗覆該基板。選定該液體數量以及噴射通過該基板的推進速率，以均勻塗覆該塗層。與此相關之其他細節詳見 Brock/Groteklaes/Mischke "Lehrbuch der Lacktechnologie" [塗層技術教科書 (Textbook of coatings technology)]，第 2 版，1998，Vincentz Verlag。

該流塗法所使用之塗層組成物通常包括 0.01 至 5 重量 % 範圍內之固體含量，在 0.1 至 3 重量 % 範圍內為佳，以達到塗層厚度薄。

如此塗覆之塗層通常可以在相當短時間——例如在 1 分鐘至 1 小時——內以及相當低溫下硬化或乾燥，通常在約 3 分鐘至至 30 分鐘內硬化或乾燥，在約 5 分鐘至 20 分

(19)

鐘內硬化或乾燥為佳，該溫度係例如 70 至 110℃，約 80℃ 為佳。

該中間層之厚度並無特定限制。不過，為了塗層均勻緣故，可能的話，選擇較薄者為佳，其下限係由塗層（a）與（b）整體之安定性所決定。不過，在不希望受到所形成任何限制之前提下，該促進黏著之中間層硬化後的厚度通常在 0.05 μm 至 10 μm 範圍內，自 0.1 μm 至 2 μm 為佳，自 0.2 μm 至 1 μm 尤佳。若製造熱成形塑料物件，在不希望受到所形成任何限制之前提下，該中間層之厚度在 50 nm 至 400 nm 範圍內為佳，自 100 nm 或 200 nm 為佳。可以透射電子顯微鏡（TEM）測得該塗層（a）及/或（b）之層厚度，通常以該層該範圍之積分方式測得平均值。

乾燥該促進黏著之中間層（b）之後，可於其上塗覆一層抑制水滴形成之無機塗層（a）。

「抑制水滴形成」一辭意指表面上水滴形成之接觸角至多 20°，至多 10°為佳。此變數係於 20℃ 下，使用得自漢堡 Krüss 公司之 G40 接觸角測量系統所測定。

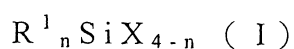
為了本發明目的，無機一辭意指，相對於該無機塗層（a）之重量，該無機塗層之碳含量不多於 25 重量%，不多於 17 重量%為佳，特佳情況係不多於 10 重量%。此變數係由元素分析所測定。

可塗覆之特佳無機塗層係聚矽氧烷、矽烷共縮合物與氧化矽溶膠，其碳含量在上述範圍限制內。

(20)

可用以製造塗層 (a) 之矽烷共縮合物本身已習知，而且係作為聚合上光材料之添加劑。其無機特徵使其對於 UV 輻射與候化效應的具有良好抗性。

此等矽烷共縮合物尤其可以經由縮合或水解通式 (I) 之有機矽化合物製得



其中， R^1 係具有 1 至 20 個碳原子之基團， X 係具有 1 至 20 個碳原子之烷氧基或一個鹵素， n 係自 0 至 3 之整數，以 0 或 1 為佳，而且其中在各種情況下， X 或 R^1 相同或不同。

「具有 1 至 20 個碳原子之基團」一辭的特徵係，具有 1 至 20 個碳原子之有機化合物的基團。其包括具有 1 至 20 個碳原子之烷基、環烷基、芳族基團、烯基與炔基，以及特別是除了碳原子與氫原子外，具有氧原子、氮原子、硫原子與磷原子之雜脂族與雜芳族基團。上述基團可為分枝或未分枝，基團 R^1 係經取代或未經取代。其中，該取代基特別是鹵素、具有 1 至 20 個碳原子之基團、硝基、磺酸根、烷氧基、環烷氧基、烷醯基、烷氧基羰基、硫酸酯基、亞磺酸根、亞磺酸酯基、硫醇基、氰基、環氧基、(甲基)丙烯醯基、胺基與羥基。就本發明目的而言，「鹵素」一辭意指氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

其中，較佳烷基係甲基、乙基、丙基、異丙基、1-丁

(21)

基、2-丁基、2-甲基丙基、第三丁基、戊基與2-甲基丁基。

較佳環烷基實例係環丙基、環丁基、環戊基、環己基與環庚基，以及該環辛基，若情況適當，此等基團可被分枝或未分枝烷基取代。

較佳烷氧基之實例係甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、第三丁氧基、己氧基、2-甲基己氧基，以及癸氧基或十二烷氧基。

較佳環烷氧基之實例係其中烴基係上述較佳環烷基其中二者的環烷氧基。

基團係甲基或乙基尤佳。

至於式(I)中基團X之定義與具有1至20個碳原子之烷氧基以及該鹵素有關，可參考上述定義。基團X係甲氧基或乙氧基或是溴或氯原子為佳。

此等化合物可以單獨使用或是以混合物形式使用，以製備矽烷共縮合物。

相對於該可縮合矽烷之重量，使用至少80重量%具有四個烷氧基稅鹵素原子之矽烷化合物為佳，特別是使用至少90重量%。

四烷氧基矽烷包括四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷與四正丁氧基矽烷。

特佳者係四甲氧基矽烷與四乙氧基矽烷。在本發明一特定實施樣態中，相對於所使用之矽烷化合物重量，此等特佳四烷氧基矽烷之比例係至少80重量%，特別是至少

(22)

90 重量 %。

本發明另一實施樣態中，可使用包括膠態分散有 SiO_2 粒子之矽烷縮合物。可以藉由溶膠凝膠法製得此等溶液，特別是縮合四烷氧基矽烷及/或四鹵代矽烷。

水性塗層組成物通常係由上述矽烷化合物所製備，其係以足以進行水解處理之水量水解有機矽化合物製得，即每莫耳欲水解之基團（例如烷氧基）使用 > 0.5 莫耳之水，以酸催化進行為佳。可添加之酸實例係無機酸，諸如氫氟酸、硫酸、磷酸、硝酸等等，或是有機酸，諸如羧酸、有機磺酸等等，或是酸性離子交換劑，水解反應期間之 pH 值通常自 2 至 4.5，以 3 為佳。

混合反應物之後，通常觀察到溫度上升。在特定實例中，必須導入外部熱以開始反應，例如將該混合物加熱至 $40-50^\circ\text{C}$ 。通常必須小心，避免反應溫度超過 55°C 。該反應時間通常相當短，而且經常在少於一小時，例如 45 分鐘。

該矽烷化合物可以縮合製得重量平均分子量 M_w 通常在 100 至 20 000 g/mol 範圍內之聚合物，該重量平均分子量自 200 至 10 000 g/mol 為佳，自 500 至 1500 g/mol 尤佳。測定此分子量之方法實例係 NMR 光譜學。

中止該縮合反應之方法實例係冷卻至低於 0°C ，或是使用適當鹼類提高 pH 值，諸如使用有機鹼，例如胺、鹼金屬氫氧化物或是鹼土金屬氫氧化物。

至於進一步操作，例如藉由蒸餾作用，可以自該反應

(23)

混合物去除某些水/醇混合物與揮發性酸類。

本發明可使用之矽烷共縮合物可包括固化觸媒，例如呈鋅化合物及/或其他金屬化合物之形式，例如鈷化合物、銅化合物或鈣化合物，特別是其辛酸鹽或環烷酸鹽形式。在不希望受到所形成任何限制之前提下，相對於整體矽烷共縮合物，該固化觸媒之含量通常自 0.1 至 2.5 重量%，特別是自 0.2 至 2 重量%。可提出之實例特別是環烷酸鋅、辛酸鋅、醋酸鋅、硫酸鋅等等。

亦可使用特別是半金屬與金屬氧化物製得氧化物層，作為抑制水滴形成層（a）。其中，適當之化合物特別是自矽、鋁、鈦、鋯、鋅及/或鉻衍生出之氧化物與氫氧化物。

此等氧化物可分別使用或以混合物形式使用，例如以混合氧化物形式使用。此等氧化物及/或氫氧化物必須具有在最小之水中溶解度，在 20 ° 水中之溶解度必須例如低於 1000 µg/l，低於 200 µg/l 為佳。

此等氧化物可以例如水解烷氧基化合物所製得之膠態溶液形式塗覆。此等膠態溶液係揭示於例如 EP-A-0 149 182、EP-A-0 826 663、EP-A-0 850 203 以及 EP-1 022 318。

此等氧化物粒子之粒子大小並無限制，但是透明度係視該粒子大小而定。該粒子之大小至多 300 nm 為佳，特別是在 1 至 200 nm 範圍內，自 1 至 50 nm 為佳。

本發明一特定實施樣態中，該膠態溶液係於 pH 值大

(24)

於或等於 7.5 時塗覆為佳，特別是大於或等於 8 為佳，大於或特於 9 更佳。

鹼性膠態溶液比酸性膠態溶液便宜。此外，氧化物粒子之鹼性膠態溶液特別容易貯存，而且可長期貯存。

可由市面購得上述塗層組成物，其商標為®Ludox（購自 Worms，Grace 公司）；®Levasil（購自 Leverkusen 之 Bayer 公司）；®Klebosol（購自 Clariant 公司）。

用以製造無機塗層（a）之塗層組成物另外可包括習用添加劑與處理助劑。其實例特別為流動控制劑，其亦包括界面活性劑。

上述製造無機塗層（a）之塗層組成物係以流塗法塗覆於該塑料基板。

在本發明一特定實例中，以特別長之流塗部分塗覆具有中間層（b）之塑料基板。例如，在不希望受到所形成任何限制之前提下，根據本發明，該流塗部分可能至少 1 m，至少 2 m 為佳，至少 3 m 特佳。此處，該塑料基板下邊界處的塗層（a）厚度對該塑料基板上邊界處的厚度比不大於 3，不大於 2.5 為佳，此處之厚度係於該塗層乾燥後所測定。

使用至少一個陰離子基團以及與水之可互混性高的流動控制劑。特別是，在 1000 g 之 20℃ 水中不會形成分離相（特別是不會形成微膠粒）之可溶解數量至少為 10 g，至少 50 g 為佳，至少 150 g 尤佳。

(25)

就本發明目的而言，流動控制劑係降低水的表面能量之化合物。本發明一特定實施樣態中，一種包括 0.1 重量 % 之流動控制劑與水的水性混合物，其於 20℃ 之表面張力比純水之表面張力低至少 5 mN/m，低至少 10 mN/m 為佳，低至少 15 mN/m 尤佳。該表面張力係如 *Lecompte du Noüy* 根據 DIN 53914 所述，使用 Krüss K8600 E/E 界面張力儀測定。

熟悉本技術之人士已習知具有至少一個陰離子基團之流動控制劑，此等流動控制劑通常具有羥基、磷酸根及 / 或硫酸根。此等流動控制劑包括至少一個磷酸根為佳。具有至少一個陰離子基團之流動控制劑包括陰離子流動控制劑與兩性流動控制劑，其除了陰離子之外，亦包括陽離子基團。其中，較佳者係陰離子流動控制劑。特別是，可能使用陰離子流動控制劑製造成形塑料物件。

該具有至少一個陰離子基團之流動控制劑包括 2 至 20 個碳原子為佳，自 2 至 10 個碳原子尤佳，而此處之有機基團可包含脂族及 / 或芳族基團。本發明一特定實施樣態中，使用之陰離子流動控制劑包括一種具有 2 至 10 個碳原子之烷基或環烷基。

該具有至少一個陰離子基團之流動控制劑可具有其他極性基團，諸如羥基、硫代羧基或亞胺基、羧酸酯、碳酸酯、硫代羧酸酯、二硫代羧酸酯、硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯及 / 或二硫代碳酸鹽胺基。

特佳者係使用式 (II) 之流動控制劑

(26)



其中，X 分別為氧或硫原子，Y 係式 OR^2 、 SR^2 或 NR^2 之基團，其中 R^2 分別為具有 1 至 5 個碳原子之烷基，具有 1 至 3 個碳原子為佳，而 R^3 係具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基，具有 2 至 4 個碳原子為佳，M 係一個陽離子，特別是鹼金屬離子，特別是鉀或鈉或是銨離子。使用此等化合物特別可製得可特別有效成形之塑料物件。

具有至少一個陰離子基團之流動控制劑的添加量受限於其對於抑制水滴形成塗層基本上沒有不良影響。相對於該塗層組成物總重，通常添加於該塗層組成物之一或多種具有至少一個陰離子基團之流動控制劑的數量係 0.01 至 1 重量%，尤其是 0.03 至 0.1 重量%。

此等化合物可得自 Rasching AG，商標為 Rasching OPX 或 Rasching DPS。

除了具有陰離子基團之流動控制劑外，該塗層組成物可包括其他流動控制劑，特別是非離子流動控制劑。其中，特佳者係乙氧基化物，此處可特別使用者係酯類，以及具有乙氧基之醇類與酚類。其實例係乙氧基化壬基酚。

該乙氧基化物特別包括 1 至 20 個乙氧基，特別是 2 至 8 個乙氧基。該乙氧基化醇與酯之疏水基包括 1 至 40 個碳原子為佳，自 4 至 22 個碳原子為佳，此處可使用者係直鏈及/或分枝醇及/或酯基。

(27)

此等產物可由市面購得，例如商標為®Genapol X80者。

非離子流動控制劑的添加量受限於其對於抑制水滴形成塗層基本上沒有不良影響。相對於該塗層組成物總重，通常添加於該塗層組成物之一或多種非離子流動控制劑的數量係 0.01 至 2 重量%，尤其是 0.1 至 1 重量%。

若於該塗層組成物中添加具有至少一個陰離子基團之流動控制劑與非離子流動控制劑二者以製造該無機塗層，陰離子流動控制劑對於非離子流動控制劑之重量比在 0.01:1 至 1:1 範圍內為佳，自 0.05:1 至 0.3:1 尤佳。

如此塗覆之表面表面塗層通常可以在相當短時間內以及較低溫度下完全硬化，製得具有優良黏著性之塗層，例如在 0.5 分鐘至 1 小時內硬化，通常在約 1 分鐘至 30 分鐘內，在 3 分鐘至 20 分鐘內硬化為佳，該溫度係例如 60 至 110℃，約 80℃ 為佳。

該無機塗層 (a) 之層厚度較無限制。不過，在不希望受到所形成任何限制之前提下，於硬化處理後該變數之值通常自 0.05 μm 至 2 μm ，自 0.05 μm 至 1 μm 為佳，自 0.05 μm 至 0.5 μm 尤佳。若製造熱成形塑料物件，該無機塗層之厚度在 50 nm 至 600 nm 範圍內為佳，自 100 nm 至 400 nm 為佳，自 150 nm 至 250 nm 尤佳。

若該無機塗層 (a) 與該中間層 (b) 的總厚度不大於 700 nm，本發明之塑料物件可以良好地熱成形，不會對抑制水滴形成層造成任何不良影響，該數值在 100 至 500

(28)

nm 範圍內為佳。

熟悉本技術之人士已習知成形處理。此處理當中，加熱該塑料物件，並以適用之樣板成形。成形處理發生之溫度係視製造該塑料物件之基板的軟化點而定。其他參數，例如成形率與成形力同樣視該塑料而定，此等參數係熟悉本技術之人士習知之參數。在成形處理中，特佳者係彎曲處理。此等處理特別用於處理鑄塑透明片。其他細節詳見 "Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten" [Correct machining and use of acrylic sheet and polycarbonate]，H. Kaufmann 等人所著，Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW 編，以及 VDI-Richtlinie [VDI guidelines] 2008 Sheet 1，以及 DIN 8580/9/。

具備抑制水滴形成塗層之本發明塑料物件具有高度耐清洗性。根據 DIN 53778，耐清洗性大於或等於 3000 次，特別是大於或等於 5000 次，尤其是大於或等於 10 000 次。

本發明一特定中，該塑料物件為透明狀，根據 DIN 5033 之透明度 $\tau_{D65/10}$ 至少為 70%，至少 75% 為佳。

在不希望受到所形成任何限制之前提下，根據 ISO 527-2，該塑料物件之彈性模數至少為 1000 MPa，特別是至少 1500 MPa。

本發明之塑料物件通常具有高度耐候化性。例如，根據 DIN 53387 之耐候化性至少為 5000 小時。

(29)

在不希望受到所形成任何限制之前提下，根據 DIN 6167 (D65/10)，即使以 UV 長時間照射 5000 小時以上，較佳塑料物件的黃色指數仍然小於或等於 8，小於或等於 5 為佳。

本發明之塑料物件可用於建築部門，例如特別是用以製造溫室或植物栽培展示溫室，或是可以作為噪音擋板。

下文茲以發明實例與對照實例形式更詳細說明本發明，但是不希望本發明受限於此等發明實例。

發明實例 1

製造促進黏著之中間層

將 87.6% 甲基丙烯酸甲酯與 12.4% 之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷溶解於醋酸丁酯中，該固體含量為 0.7 重量%，並以流塗法在 PMMA 片上塗成薄層，其長度為 3 m。結束之後，於一個 80°C 之爐中乾燥該經塗覆片狀物 20 分鐘。

製造抑制水滴形成層

將 25 重量份數之陰離子氧化矽溶膠（固體含量 30%；得自 Bayer AG 之®Levasil）與 0.05 重量份數之鄰乙基二硫代碳酸之 3-硫代丙酯的鉀鹽（得自 Rasching AG 之®Rasching OPX）與 0.4 重量份數之乙氧基化脂肪醇（®Genapol X80），並以去離子水補足至 100 重量份數，使用 NaOH 調整至 pH 值 9.5，並以流塗法在具備該促進黏

(30)

著層之片狀物上塗覆一層薄層。該流塗路徑長度為 3 m (片狀物長度)，該流塗噴嘴之推進速率為 0.75 m/min。該塗層組成物之濕潤性與流動性非常良好。

空氣乾燥之後，在一 80℃ 之對流爐中乾燥該具備促進黏著層與抑制水滴形成層之片狀物 20 分鐘。

可使用透射電子顯微鏡，以薄部分之方式測定該極薄薄層之厚度。該中間層之厚度在 140 至 220 nm 範圍內，其視流塗之方向而定，而無機塗層之厚度自 170 至 270 nm。

根據 DIN 53778 之濕式清洗試驗，使用得自 Gardner 公司之 M 105/A 濕式清洗試驗機測定該塗層黏著性。當總厚度為 310 nm，測得數值為 10 000 次（該經塗覆片狀物之上面部分，以流塗之方向觀看）。當總厚度為 490 nm 時，測得之數值為 17 000 次（該片狀物之下面部分）。

使用得自漢堡 Krüss 公司之 G40 接觸角測量系統測定與 20℃ 水之接觸角。此角度 < 5°。

該片狀物顯示良好光學性質。

對照實例 1

大致上重複發明實例 1，但是以流塗法，自不存在 Rasching OPX 之混合物塗覆該無機塗層。

該無機塗層組成物對該 PMMA 片之濕潤性差，而且所製得之層不均勻。

(31)

對照實例 2

大致上重複發明實例 1，但是以流塗法，自不存在 Rasching OPX 之混合物塗覆該無機塗層。不過，將乙氧基化脂肪醇（®Genapol X80）之含量增加至 0.8 重量份數。

該無機塗層組成物對該 PMMA 片之濕潤性良好，但是此處之層對於該基板之黏著性不充分。

對照實例 3

大致上重複發明實例 1，但是以流塗法，自不存在 Rasching OPX 之混合物塗覆該無機塗層。不過，將添加 0.05 重量份數之非離子流動控制劑（得自 3M 之 FC 431）。

該無機塗層組成物對該 PMMA 片之濕潤性良好。但是，對於該基板之黏著性太低，以致於不需要較大的機械應力即會使該塗層脫落。

發明實例 2

大致上重複發明實例 1，但是以流塗法，自存在 0.05 重量份數之鄰乙基二硫代碳酸之 3-硫代丙酯的鈉鹽代替 Rasching OPX 之混合物塗覆該無機塗層。

該塗層組成物之流動性良好，而且此片狀物具有良好之抑制水滴形成性質（接觸角 $< 10^\circ$ ）。所製得之片狀物亦顯示良好光學性質。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：用以製造可抑制水滴形成之塑料物件的方法

本發明有關用以製造塑料物件的方法，該塑料物件可抑制水滴形成，而且包括一塑料基板、至少一層無機塗層（a），其抑制水滴形成；以及一層促進黏著之中間層（b），其位於該塑料基板與該無機塗層之間，其中使用流塗法將無機塗層（a）塗覆在具備中間層（b）之塑料基板上，而且該流塗法用之組成物包括至少一種流動控制劑，其具有至少一個陰離子基團，而且與水之可互混性高，不會形成分離相。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

**Process for producing plastics articles which inhibit
water droplet formation**

The present invention relates to processes for producing plastics articles which inhibit water droplet formation and comprise a plastics substrate, at least one inorganic coating (a) which inhibits water droplet formation and an adhesion-promoting intermediate layer (b) located between the plastics substrate and the inorganic coating, where flow coating is used to apply an inorganic coating (a) to a plastics substrate provided with an intermediate layer (b) and the composition used for the flow coating process comprises at least one flow control agent having at least one anionic group and having high miscibility with water without formation of a separate phase.

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種用以製造塑料物件之方法，該塑料物件可抑制水滴形成，而且包括一塑料基板、至少一層無機塗層（a），其抑制水滴形成，以及一層促進黏著之中間層（b），其位於該塑料基板與該無機塗層之間，其特徵係使用流塗法將無機塗層（a）塗覆在具備中間層（b）之塑料基板上，而且該流塗法用之組成物包括至少一種流動控制劑，其具有至少一個陰離子基團，而且與水之可互混性高，不會形成分離相。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵係50 g具有至少一個陰離子基團之流動控制劑可以溶解於20°水中，不會形成分離相。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵係該具有至少一個陰離子基團之流動控制劑具有至少一個磺酸根。

4.如申請專利範圍第3項之方法，其特徵係該具有至少一個磺酸根之離子流動控制劑具有至少一個極性基團，其包括羧基、硫代羧基或亞胺基。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵係該具有至少一個陰離子基團之流動控制劑包括2至10個碳原子。

6.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵係該具有至少一個陰離子基團之流動控制劑係一種陰離子流動控制劑。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其特徵係該流塗法用之組成物包括至少一種非離子流動控制劑。

(2)

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係該具有至少一個陰離子基團之流動控制劑對非離子流動控制劑之重量比在 0.1:1 至 1:1 範圍內。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係該塑料基板包括環烯烴聚合物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯及/或聚（甲基）丙烯酸酯。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係該塑料基板係由聚甲基丙烯酸甲酯所組成。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係根據 ISO 179/1，該塑料基板的耐衝擊強度至少 10 kJ/m^2 。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係該塑料基板之厚度在 1 mm 至 200 mm 範圍內。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係該促進黏著之中間層（b）的厚度在 0.05 與 $2.0 \mu\text{m}$ 範圍內。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係該促進黏著之中間層（b）包括經極性基團改良之乙烯基聚合物。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係相對於塗層（a）之重量，該無機塗層（a）的碳含量至多 17 重量%。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵係用以製備該無機塗層（a）之組成物係無機及/或有機金屬化合物之膠態溶液。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其特徵係該膠態

(3)

溶液係於至少 7.5 之 pH 值下塗覆。

18.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係相對於可縮合矽烷含量，藉由縮合一種包括至少 80 重量 % 之烷基三烷氧基矽烷及 / 或四烷氧基矽烷之組成物，製得該無機塗層 (a)。

19.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係該塗層 (a) 與 (b) 之厚度在 0.1 至 3 μm 範圍內。

20.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係根據 DIN 53778，該塑料物件之耐清洗性係至少 10000 次。

21.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係根據 ISO 527-2，該塑料物件之彈性模數係至少 1500 MPa。

22.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係根據 DIN 53 387，該塑料物件之耐候化性係至少 5000 小時。

23.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係根據 DIN 5033，該塑料物件之透明度係至少 70%。

24.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其特徵係塗層 (b) 係藉由流塗法塗覆。

- 柒、 (一)、本案指定之代表圖為：第 _____ 圖
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無