

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02119336.3

[51] Int. Cl.

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/28 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

B08B 3/12 (2006.01)

B08B 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1235823C

[22] 申请日 2002.5.8 [21] 申请号 02119336.3

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 8 [33] US [31] 60/289,465

[32] 2001. 8. 27 [33] US [31] 09/941,182

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 何 琳 A·M·鲍威尔-约翰逊

施友纯

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 白益华

权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于液晶显示器玻璃的水可除去的涂层

[57] 摘要

提供一种在切割、研磨、运输和/或储存时保护玻璃片，尤其是 LCD 玻璃片的可除去涂层。它包括一种或多种多糖，较好的多糖是直链淀粉和支链淀粉分子的混合物组成的淀粉。可使用水溶液（如淡的洗涤剂溶液）结合例如超声波清洗和/或刷洗从玻璃片上除去该涂层。除去后，该玻璃片具有与未经处理的玻璃片基本相同的表面特性和化学性质，其颗粒/污染程度等于保存在干净环境中的对照玻璃片。

1. 一种临时保护玻璃使之免遭玻璃碎屑和/或刮伤影响的方法，所述玻璃至少具有一个基本平的表面，所述方法包括：
- 5 (A)用下列步骤保护所述表面：
- (i)将至少含一种多糖的水溶液施涂在所述表面上，所述至少一种多糖包括至少一种淀粉，在施涂所述水溶液前所述表面的接触角小于或等于 8° ；和
- (ii)从水溶液中除去水，在所述表面上留下厚度至少 0.01 微米的含多糖涂层；和
- 10 (B)随后使用水溶液从所述表面上除去含多糖的涂层；
- 其中在步骤(B)后所述表面的接触角小于或等于 8° 。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤(B)后所述表面用原子力显微镜测得的 RMS 表面粗糙度小于或等于 0.36 纳米。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述至少一种多糖包括直链多糖
- 15 分子和支链多糖分子。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述至少一种淀粉包括直链淀粉分子和支链淀粉分子。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(A)作为玻璃制造方法的一部分。
- 20 6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述制造方法在高温下制得新形成的玻璃，所述步骤(A) (i) 和步骤(A) (ii) 是在制造过程中的一个位置通过将所述水溶液施涂至新形成的玻璃上而基本同时实施的，刚好在与所述水溶液接触之前所述新形成的玻璃的温度高于 150°C 。
7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于刚好在与所述水溶液接触之前所
- 25 述新形成的玻璃的温度低于 300°C 。
8. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于刚好在与所述水溶液接触之前所述新形成的玻璃的温度低于 250°C 。
9. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于在步骤(A)所述玻璃处于垂直位置，并且在整个步骤(A)所述玻璃保持足够高的温度，从而在所述表面上不产生流挂现象。
- 30 10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于在步骤(A)的末尾所述玻璃的温

度至少为 100℃。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(A)(i)，所述水溶液是喷涂在所述表面上的。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(A)(i)中，在施涂至
5 所述表面上以前所述水溶液经过加热。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(A)和(B)之间它包括附加步骤：

(a) 切割玻璃；和

(b) 研磨和/或抛光该切割玻璃的至少一个边缘，其中：

10 在至少一个步骤(a)和(b)中向涂覆表面施加水或含水溶液；

在步骤(a)和(b)之前所述涂层表面具有第一接触角，在步骤(a)和(b)之后具有第二接触角，所述第一接触角和第二接触角相差小于 5°。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(A)(i)的水溶液中多糖的浓度为 0.1-30 重量%。

15 15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(A)(i)的水溶液的粘度为 0.1-100 厘泊。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(A)(i)的水溶液包括杀菌剂。

17. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(A)(i)的水溶液包括
20 增塑剂。

18. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含多糖的涂层厚度小于 50 微米。

19. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含多糖的涂层的厚度为 0.1-20 微米。

25 20. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(B)的水溶液包括洗涤剂。

21. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述步骤(B)包括一个或多个下列步骤：加热步骤(B)的水溶液，向涂层施加超声波能量和/或刷洗所述表面。

22. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于与粘附在未涂覆的表面上的玻璃碎屑数相比，在可比的条件下所述涂层能使粘附在所述表面上的玻璃碎屑数
30 至少下降 90%。

23. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于粘附在所述表面上的玻璃碎屑数至少下降 95%。

24. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述玻璃至少具有两个基本平的表面, 步骤(A)在这两个表面上形成涂层。

5 25. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(B)后将所述玻璃用于制造液晶显示器。

26. 一种制品, 它包括:

(a) 至少具有一个基本平的表面的玻璃片; 和

10 (b) 在所述表面上至少含一种多糖的涂层, 所述至少一种多糖包括至少一种淀粉, 所述涂层的厚度至少为 0.01 微米;

其中:

(i) 所述涂层保护所述表面免遭玻璃碎屑和/或刮伤的影响; 和

(ii) 通过施加水溶液可从所述表面上除去所述涂层。

15 27. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于施涂涂层前, 所述表面的接触角小于或等于 8° ; 并且

该涂层可完全除去, 以便除去涂层后所述表面的接触角小于或等于 8° 。

28. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于除去涂层后, 所述表面用原子力显微镜测得的 RMS 表面粗糙度小于或等于 0.36 纳米。

20 29. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于所述至少一种多糖包括直链多糖分子和支链多糖分子。

30. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于所述至少一种淀粉包括直链淀粉分子和支链淀粉分子。

31. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于所述涂层包括杀菌剂。

32. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于所述涂层包括增塑剂。

25 33. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于所述涂层的厚度小于 50 微米。

34. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于所述涂层的厚度为 0.1-20 微米。

30 35. 如权利要求 26 所述的制品, 其特征在于与粘附在未涂覆的表面上的玻璃碎屑数相比, 在可比的条件下所述涂层能使粘附在所述表面上的玻璃碎屑数至少下降 90%。

36. 如权利要求 35 所述的制品, 其特征在于粘附在所述表面上的玻璃碎屑

数至少下降 95%。

37. 如权利要求 26 所述的制品，其特征在于所述玻璃包括两个基本平的表面，两个表面均带有至少含一种多糖的涂层，各层涂层的厚度至少为 0.01 微米。

- 5 38. 如权利要求 26 所述的制品，其特征在于所述玻璃适合作为液晶显示器的基片。

用于液晶显示器玻璃的水可除去的涂层

5 发明的领域

本发明涉及临时保护玻璃片的方法，具体地说，涉及临时保护用于制造液晶显示器(LCD)的玻璃片表面的方法。本发明用于例如保护这种片材免遭环境污染的影响，在切割和研磨过程中防止玻璃碎屑粘附在玻璃片上。另外，本发明可保护玻璃片免遭刮伤。

10

发明的背景

玻璃(包括 LCD 玻璃)的许多用途需要非常洁净的玻璃表面，基本无灰尘和有机污染物。当将玻璃置于环境中，它会很快被有机污染物污染，在数分钟内就可观察到其受污染。

15 用于切割和研磨玻璃表面和边缘的现有方法常产生细小的玻璃碎屑(例如尺寸大于 1 微米但小于约 100 微米的碎屑)。部分这些碎屑不可逆地粘附在干净的玻璃表面上，使玻璃不能用于许多用途。对于 LCD 玻璃表面这是特别严重的问题。

LCD 玻璃可由熔融拉制法制得，该方法形成平的光滑的玻璃表面，可切割
20 或研磨成所需的尺寸。切割过程产生的部分玻璃碎屑来自该玻璃的表面。当这些碎屑的平表面与玻璃板表面接触时，在碎屑和玻璃表面之间可产生大的接触区域，从而有助于强的粘附。如果一层水膜凝结在这两个表面之间，则会产生永久化学键合，此时玻璃碎屑与所述玻璃表面的粘附是不可逆的。

保护玻璃片(尤其是 LCD 玻璃片)的一种已知的方法是在玻璃的两个主表
25 面上涂覆一层聚合物膜，以便在划线、切割和磨边的加工中保护该玻璃。在典型的方法中，一个主表面上带有用粘合剂附着的聚合物膜，另一个主表面上带有用静电电荷附着的膜。在玻璃片边缘抛光(切割或研磨)完成后除去第一膜，在抛光加工前除去第二膜。尽管背面带粘合剂的膜可保护玻璃表面免遭加工设备产生的刮伤，但是它会产生其它问题。例如，聚合物会夹杂抛光过程中产生
30 的玻璃碎屑，导致玻璃碎屑积聚并刮伤玻璃表面(尤其在靠近表面边缘处)。与该膜有关的另一个问题在玻璃表面会遗留粘合剂残余物。覆膜方法的另一个问

题是在从玻璃(尤其是大和/或薄玻璃片)表面剥离薄膜的过程中玻璃会碎裂。因此需要一种保护玻璃表面不粘附碎屑并且不会在玻璃表面遗留残余涂层的方法,并且需要一种临时保护玻璃表面的方法,从而能容易地得到具有洁净的无涂层表面的玻璃制品,以便进一步使用。

- 5 用于临时保护 LCD 玻璃的涂层的关键点在于可除去性能。制造液晶显示器采用 LCD 玻璃作为复杂制造工艺的第一步,它通常包括在玻璃基片上形成半导体器件(如薄膜晶体管)。为避免对这种制造方法产生不利影响,在开始制造 LCD 前必须能容易地除去任何保护 LCD 玻璃的涂层。

 鉴于上述原因,本领域需要一种保护玻璃片(尤其是 LCD 玻璃片)的方法,
10 它具有如下特征:

 (1)该方法最好应该是能容易地加入形成玻璃的总体方法(尤其是形成玻璃方法的末尾)中,从而使新制得的玻璃一经制得基本立即受到保护,为满足该要求,涂覆材料应(a)能够承受玻璃生产线的环境(例如高温),和(b)施涂涂料的方法应能安全地用于这种环境;

- 15 (2)涂层必须能保护玻璃以免粘附玻璃片切割和/或研磨产生的碎屑,以免粘附玻璃片在使用前储存和运输过程中接触的其它污染物(如颗粒);

 (3)涂层必须具有足够的强度,以便在大量水(在切割和/或研磨过程中通常与玻璃片接触的水)作用后能够持续地提供保护;

- (4)在装卸、运输和储存过程中涂层最好能保护玻璃片免遭刮伤(本文中,
20 刮伤包括磨损);

 (5)在例如用于制造液晶显示器的最终用途前必须能从玻璃上基本完全除去涂层;和

 (6)在加工、运输和储存过程中在玻璃上的涂层应保护原始的玻璃表面,不改变玻璃表面的化学性质或光滑性。

- 25 本发明致力于并满足该本领域长期确定的需求。

发明的概述

 本发明提供一种临时保护玻璃片表面使之免遭(1)环境污物、(2)粘附碎屑和(3)(在一个较好实例中)划伤影响的方法。

- 30 本发明的第一方面提供一种临时保护玻璃使之免遭玻璃碎屑和/或刮伤影响的方法,所述玻璃至少具有一个基本平的表面,所述方法包括:

(A)用下述方法保护所述表面：

(i)向所述表面施涂至少含一种多糖(如淀粉)的水溶液，在施涂所述水溶液前所述表面的接触角小于或等于 8° ；

(ii)从所述水溶液中除去水，在所述表面上留下厚度至少为0.01微米的
5 含多糖的涂层(涂覆表面的接触角通常至少约 25° ，例如约 30°)；和

(B)随后使用一种水溶液从所述表面上除去所述含多糖的涂层；

其中在步骤(B)后所述表面的接触角小于或等于 8° 。

在所述步骤(A)和(B)之间所述本发明方法还包括下列附加步骤：

(a)切割该玻璃；和

10 (b)研磨和/或抛光该切割玻璃的至少一个边缘；其中
在至少一个步骤(a)和(b)中向该涂覆的玻璃施加水或一种含水溶液；
在步骤(a)和(b)之前所述涂层表面具有第一接触角，在步骤(a)和(b)之后
具有第二接触角；和

所述第一和第二接触角之差小于 5° 。

15 本发明第二方面提供一种制品，它包括：

(a)至少具有一个基本平的表面的玻璃片；和

(b)在所述表面上至少含一种多糖的涂层，所述涂层的厚度至少0.01微米；其中

(i)所述涂层保护所述表面免遭玻璃碎屑和/或刮伤的影响；和

20 (ii)通过施加一种水溶液从所述表面上除去涂层。

在本发明的一些较好的实例中，形成含多糖涂层的步骤是玻璃制造方法的一部分，其中所述玻璃的制造方法在高温下制得新形成的玻璃，并且该新形成的玻璃刚与含多糖的水溶液接触时的温度高于 150°C 。尽管本发明步骤可加入玻璃的制造方法，但是如有必要也可离线实施本发明。

25 在其它较好的实例中，涂料被喷涂在热玻璃上。可使用其它施涂涂料的方法，例如蘸涂、弯月面(meniscus)涂覆、毛细管(wick)涂覆等，但是当本发明作为玻璃制造方法的一部分时所述其它涂覆方法不是很好，因为在所述方法的末尾，尤其当采用溢流向下拉制(downdraw)法时热的玻璃常呈现明显的来回移动。

30 在另一些较好的实例中，使用洗涤剂水溶液(例如市售的洗涤剂包装物)较好还结合刷洗和/或超声波洗涤来除去所述涂层。通常，将用于除去涂层的

洗涤剂水溶液加热至 40-75℃ 的温度。

下面将详细描述本发明的其它方面。

附图简述

5 图 1 说明在玻璃基片上测定水滴的接触角(也称为固定滴接触角)。

图 2 和图 3 是表面光度仪轨迹, 说明本发明涂层的抗刮伤性。

发明的详细描述

如本文概括并大致描述的那样, 本发明通过在玻璃片表面提供可除去的涂
10 层提供临时保护玻璃片表面的方法。

对于液晶显示器玻璃, 无颗粒的玻璃片(基片)是非常重要的, 因为它们
决定形成于玻璃片上 LCD 薄膜晶体管质量的第一个步。如上所述, 玻璃颗粒粘
附在基片上是 LCD 玻璃制造领域长期存在的问题。具体地说, 在基片制造过程
中, 在拉制的下部(BOD)划痕是粘附颗粒的主要来源。超声波洗涤和刷洗可除
15 去部分短时粘附的颗粒。但是, 洗涤方法对基片上沉积超过数天的颗粒无效,
尤其是处于湿热的储存环境。

因此, 在拉制的下部很需要能防止玻璃颗粒粘附在 LCD 玻璃表面的保护涂
层。另外, 要求该防颗粒涂层具有耐磨性。除了保护基片免遭玻璃颗粒污染和
磨损以外, 还必须能采用温和的洗涤方法用合理的洗涤动力学除去该涂层, 例
20 如包括在 40℃ 结合部分刷洗(例如用 2%SEMICLEAN KG)的超声波洗涤剂洗涤的
清洗方法。出于健康、环境和安全的考虑, 用有机溶剂洗涤不是最好。

许多市售产品是水溶性的, 但是由于它们与玻璃表面强的相互作用, 因此
不一定使用上述洗涤条件能从玻璃表面上洗去。例如, 许多有机涂层在较高温
度下具有良好的水溶性。但是, 40℃ 的清洗温度对多数这类涂层来说太低, 难
25 以将其从玻璃表面上完全除去。另外, 尽管良好的水溶性是必需的, 但是涂层
不应具有太高的吸湿性, 因为它必须承受湿热环境而不降低其涂覆效果。另
外, 为了不改变玻璃的表面化学性质, 涂层不应是化学活性的。

A. 多糖涂层

30 如上所述, 本发明涂层包括至少一种多糖。更具体地说, 本发明涂层较好
主要由多糖组成。在本文中术语“主要由...组成”不包括对涂层会产生实质影

响的其它组分。因此，“涂层主要由至少一种多糖组成”含有至少一种多糖，并可包括不对涂层产生实质性影响的其它组分，例如粘合剂、溶剂等。

- 各种多糖的性质是已知的。多糖和多糖化学的概述可参见下列文献，其相关部分在此引为参考：Greenway, T.M. “水溶性纤维素衍生物及其工业用途”
5 纤维素聚合物、掺混物和复合物, R. D. Gilbert 编撰, Hanser Publishers, New York, 1994, 173-188; Evans, R. B. 和 Wurzburg, O. B. “淀粉糊精的制备和使用” 淀粉：化学和技术, Volume 2, R/L/Whistler 和 E. F. Paschall 编撰, Academic Press, New York, 1967, 254-278; Kitamura, S. “淀粉聚合物，天然和合成” 聚合物材料百科全书, J. C. Salamone 编撰, CRC Press, Boca Raton,
10 Florida, 1996, 7915-7922; 和“多糖 I：结构和功能”以及“多糖 II：化学改性及其应用” 碳水化合物化学基础, J. F. Robyt 编撰, Springer, New York 1998, 157-227 和 228-244。

- 大多数天然多糖具有低的水溶性，但是制造商对天然产品进行降解和改性（例如酸或酶水解）以适合不同的工业应用（例如食品、纸张、药物、个人护理
15 和涂料）。根据改性，可购得具有不同的水溶性和粘度的多糖。

淀粉衍生物（例如玉米淀粉衍生物和纤维素醚，如购自 Dow Chemical 的 METHOCEL 纤维素醚）是最普通的工业多糖。低分子量产物具有优良的水溶性。它们可形成有光泽的、坚韧的挠性涂层。由于这些材料用于食品和药物工业（如制备药丸），因此由这些材料制成的涂层是无毒性的。

- 20 METHOCEL 族多糖包括两种基本类型的纤维素醚：甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。如淀粉那样，纤维素由 D-葡萄糖单元链组成，但是它具有不同的配糖键构型，即其聚合物主链是完全线型的 β -1, 4-糖苷链。该构型造成纤维素和淀粉之间许多性质差异。例如，天然纤维素不溶于水，具有高达 2, 000, 000 的高分子量。

- 25 根据纤维素的改性方式，纤维素醚产物可具有各种不同的性质，例如，水溶性、表面活性和增稠性。METHOCEL 产物根据其羟基取代度（第一个字母）和粘度（第一个字母后的数字）命名。表 1 和表 2 说明这种 METHOCEL 级别编码体系，其中表 2 的粘度是 METHOCEL A 的粘度。由于一个吡喃葡萄糖环仅有三个羟基，因此最大取代度为 3。

- 30 METHOCEL 纤维素醚是水溶性的，但是当将该纤维素醚的溶液加热至高于预定的温度时，形成凝胶。从 METHOCEL 溶液中蒸去水分可形成 METHOCEL 膜，

形成的膜是透明的、坚韧的、挠性的并且是无毒性的。在低温水溶液中，该膜可再水合成凝胶并溶解成溶液。

除了淀粉和上述纤维素产品，适用于本发明的其它多糖包括羟乙基纤维素衍生物、树胶渗出物及其衍生物、和藻酸盐。在本发明中可单独使用多糖或使用多糖混合物，例如涂层可包括一种多糖或者两种、三种或多种多糖的混合物。或者可在玻璃表面依次施涂多层涂层，各层涂层包括不同的多糖。

所述混合物和/或多层涂层可属于一类多糖(例如淀粉混合物)或者包括不同类的多糖(例如，纤维素醚和淀粉的混合物)。用于本发明的最好的多糖是淀粉。在本文中，术语“淀粉”和“多种淀粉”包括水溶性淀粉和水溶性淀粉衍生物。

B. 淀粉涂层

淀粉是天然聚合物。土豆、玉米、木薯、小麦和许多其它植物是淀粉的工业来源。淀粉的一些主要性质是水溶性和生物降解性(即微生物降解的性质)。

从化学上看，淀粉是通过 α -1,4-或 α -1,6-糖苷键连接的D-葡萄糖聚合物。有两种淀粉聚合物结构，即直链淀粉和支链淀粉结构。直链淀粉是通过 α -1,4-糖苷键形成的线型淀粉分子。支链淀粉是支化淀粉分子，其中数个带有20-25个D-葡萄糖单元的短线型直链淀粉各自通过 α -1,6-糖苷键相连。

天然淀粉是不溶于冷水的颗粒。该颗粒由通过氢键直接相连或者通过水合物相连形成取向的胶束或结晶区的直链淀粉和支链淀粉分子组成。当加入水时，淀粉颗粒吸收水分并溶胀。随着温度的上升，颗粒进一步溶胀并且溶液的粘度增加。在粘度最大点，淀粉颗粒的结构被破坏。随后，粘度逐渐下降，在温度经过粘度最大点后形成透明溶液。

与天然淀粉相比，通过用酸或酶降解天然淀粉或天然淀粉形成的高分子量淀粉产物，适用于本发明的淀粉具有低分子量和低粘度。这种低分子量和低粘度导致涂层非常快速干燥并容易用洗涤剂水溶液从玻璃表面上洗脱。这些经酸或酶降解的淀粉还具有优良的冷水溶解度。有时将这些降解的淀粉产物称为糊精。

水基喷涂是将这些涂层施涂至玻璃基片上防颗粒和磨损的较好方法。对于这种喷涂，水溶液的粘度较好为0.1-100厘泊。可在合理的时间(通常2-15分钟)用相对低温的洗涤剂水溶液(例如30-75℃的水溶液)从保护玻璃表面上除

去涂层。

合适的淀粉的例子有 PURITY GUM 59 (一种蜡质玉米淀粉产物, 经酶降解并经环氧丙烷改性) 和 CRYSTAL TEX 627 (一种酸水解的木薯淀粉糊精)。这两种产物均购自 National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey。它们具有低的溶液粘度(浓度 2.5%时为 1-2 厘泊), 它们形成有光泽和不吸湿的韧性膜, 在常用于除去涂层的温度(即约 40℃)它们不会胶凝。

C. 任选的涂料组分

如上所述, 淀粉涂层是可生物降解的, 这意味着它们受微生物(例如细菌和真菌)的侵蚀。其它多糖也会遭受这种侵蚀。因此, 本发明涂层最好包括杀菌剂以便在储存和运输过程中消除或降低微生物对涂层的侵蚀。用于此目的的市售的杀菌剂的例子有 KATHON LX(Rohm & Haas)和 DOWICIL 75(Dow Chemical Company)。硼酸也可用于控制微生物的生长。

涂料中还可包括一种或多种增塑剂, 它可以是多羟基化合物。合适的多羟基化合物的例子包括山梨糖醇、丙三醇、己二醇、乙二醇、聚乙二醇及其混合物。这种化合物可降低涂层在低湿度下变脆的倾向。它们还可改进涂层的光滑度、耐磨性和伸长。

较好的是, 本发明涂料不包括对玻璃表面具有强粘性从而难以从玻璃表面上除去的有机或其它分子。这种分子的例子包括长碳链(例如多于 18 个碳原子)的离子表面活性剂、硅烷和硅氧烷。

本发明涂料水溶液中组分的浓度通常如下, 其中给出的数据是按溶液最终总重量计的重量百分数:

多糖组分—0.1-30%, 如果多糖(如淀粉)形成高粘度溶液, 则较好为较低的浓度。

杀菌剂—50ppm-0.1%, 取决于杀菌剂的效果。由于杀菌剂会改变涂层的化学和机械性能, 因此杀菌剂的浓度不应超过多糖组分的 20 重量%。

增塑剂—0-30%。

上述任选的组分并非是详尽的, 如有必要在本发明涂料中可加入其它组分。

D. 施涂涂料

本发明涂层最好通过将多糖和水性溶剂（如去离子水）的溶液喷涂在玻璃表面上，并蒸发该水性溶剂形成涂层而施涂在所述玻璃表面上。例如，可使用压力为 20-60psi 的空气喷枪将涂料溶液施涂在温度为 20-250℃ 的玻璃表面上。

如上所述，最好在制造方法后立即将涂料施涂在新形成的玻璃片上。具体地说，在玻璃温度高于 100℃，较好高于 150℃，最好高于 180℃ 时将所述水溶液施涂在该玻璃上，所述玻璃温度最好用玻璃制造领域常用类型的红外探测器测定。

在高于约 250℃，多糖（具体为淀粉）开始分解。因此在施涂涂料时较好的玻璃温度低于 250℃，该温度是例如熔融拉制玻璃制造装置中新形成的玻璃能很快达到的温度。但是，由于施涂多糖/水溶液并且水具有很高的蒸发热，因此在玻璃表面水的蒸发将快速冷却玻璃。从而可将涂料液施涂在例如 300℃ 的玻璃上而不会发生明显分解。

水溶液的温度较好为 20-85℃，即可采用加热的溶液。使用热溶液的一个好处是当玻璃基片的温度低于 150℃ 时有助于干燥涂层。同时，热溶液比室温溶液具有更低的粘度，从而有助于雾化该溶液。当然，对于具有胶凝点的多糖，水溶液的温度应低于所用的多糖的胶凝点。

将施涂涂料作为玻璃制造方法的一部分是有利的，因为该玻璃是干净的，在剩余的制造步骤中所述涂层将保护该玻璃。在高温下将涂层施涂在玻璃上意味着根据形成玻璃的速度和涂覆过程末期所需的最低玻璃温度，需要相对较短的施涂时间（参见下面描述）。

玻璃可用多种不同的方法制得，包括浮法、缝隙拉制法和熔融拉制法。参见例如美国专利 3,338,696 和 3,682,609（在此全文引为参考）。在缝隙拉制法和熔融拉制法中，新形成的玻璃片被定位于垂直方向。在这种情况下，在这样的条件下施涂水溶液即不会形成流挂，因为这种流挂会影响玻璃的切削（例如流挂会导致玻璃开裂）。总体上说，在整个涂覆过程中通过调节喷雾量以便使玻璃保持在高于 100℃ 的温度可避免流挂。当调节（例如降低）喷雾量时，还需要调节（例如增加）溶液中多糖的浓度，以确保适量的多糖到达玻璃表面，以完全涂覆玻璃的表面。

除了喷雾以外，还可由一块浸渍涂料液的挠性材料施涂该涂料。其它涂覆

方法包括蘸涂、弯月面涂覆、辊涂、刷涂、旋转涂覆或其它使涂料液与玻璃表面接触的方法。认为喷涂是最好的方法，因为它容易适应玻璃制造方法产生的玻璃移动。通常，同时在玻璃的两面进行喷涂，尽管如有必要可依次涂覆单个表面。

- 5 涂层的厚度应大于 0.01 微米，最好小于 50 微米。较好的是，涂层厚度为 0.1-20 微米。如果涂层太薄，容易产生针孔，即不能形成连续的多糖层。如果涂层太厚，从玻璃表面上除去涂层所需的时间太长，使用的涂料总量太高。

E. 除去涂层

- 10 成功的保护涂层的关键是其能够存在于制造步骤中并且在需要时可除去之。可在玻璃被第一次划痕前将由多糖组成的涂层施涂在该玻璃上，并且它具有足够的强度，能存在于剩余的玻璃制造步骤中。通过单独使用各种市售的洗涤剂包装物或者结合使用刷洗和/或超声波洗涤可除去该涂层。或者可单独采用涂层的氧化(例如基于臭氧的氧化)或者结合使用其它清除技术，尽管用洗涤剂溶液除去是较好的。
- 15

更具体地说，水基超声波清洗或刷洗或者两者的结合适用于除去本发明多糖涂层。另一方面，需要使用洗涤剂主要除去其它污物，例如油污和颗粒。通常，使用的洗涤剂水溶液的浓度为 2-8%并具有碱性 pH 值。合适的清洗温度为 20-75℃，更高的温度通常能更有效地除去涂层。颗粒和有机污物。清洗时间通常为 2-15 分钟。

20

应注意除去涂层可由玻璃制造者完成，或者可将玻璃运输至最终用户(如液晶显示器的制造者)，让用户从玻璃上除去该涂层。

- 为了确认除去涂层，可在除去涂层的前后测量玻璃表面的湿润性。通过测定表面上液滴的接触角可容易地测定其湿润性，可采用本领域各种已知的技术测定接触角。接触角测定的示意图如图 1 所示，其中 θ_c 是接触角(在本领域中还称为固定滴接触角)。较好的是，在除去涂层后固定水滴在玻璃表面上的接触角数据小于或等于 8°。可用于测定除去涂层的其它方法包括 ESCA 和 TOF-SIMS。
- 25

F. 本发明代表性的有益效果

30

本发明的一个有益效果是能保护玻璃片免遭例如储存或运输过程中玻璃

受到的环境污物的影响。

本发明另一个有益效果是在切割或研磨玻璃片时能减少碎屑的粘附。如上所述，玻璃碎屑的粘附是制造切割或研磨玻璃(尤其是制造 LCD 玻璃)中存在的一个大问题。

- 5 具体地说， 本发明通过在玻璃片表面上提供稳定的可除去涂层减少了碎屑粘附。在本文中，术语“稳定的可除去涂层”是指粘附在玻璃上的涂层，在加工、储存和运输过程中该涂层不会被除去或明显降解，但是在清洗步骤中可被除去。该涂层通过与玻璃表面上的二氧化硅相互作用而粘附在玻璃上，作为玻璃表面和玻璃碎屑之间的阻挡层。由于该涂层减少或防止玻璃碎屑与玻璃片
- 10 表面接触，因此减少了碎屑的粘附。

本发明的另一个优点是在除去涂层后玻璃片的表面与施加涂层前的玻璃片表面具有基本相同的化学性质和光滑度。例如，在除去涂层后用原子力显微镜 (AFM) 测得的玻璃表面的 RMS 表面粗糙度较好小于或等于 0.36nm。

15 实施例

下列实施例详细说明本发明，而非将本发明范围限制在所述的具体实例。

实施例 1

- 从 National Starch and Chemical Company(Bridgewater, New Jersey)
- 20 购得四种淀粉(PURITY GUM 59、N-TACK、NADEX 772 和 CRYSTAL TEX 627)，第五种淀粉(EMSIZE CMS 60)购自 Kalamazoo Paper Chemicals (Richland, Michigan)。这些淀粉产品是用酶或酸水解原料淀粉得到的。尽管它们均由原料淀粉制得，但是它们具有不同的分子量、pH 值和化学改性。它们还由不同的原料制得。

- 25 表 3 给出了这些产品的一些差异。所有这些产品均是多分散的，从而具有相对宽分子量分布。其重均分子量小于天然淀粉但大于 5000。EMSIZE CMS 60 具有最高的平均分子量，PURITY GUM 59 具有次高的平均分子量。平均分子量最低的产物是 CRYSTAL TEX 627 和 NADEX 772。

- 还试验了 7 种购自 Dow Chemical(Midland, Michigan)的 METHOCEL 牌纤
- 30 维素醚。

试验中使用的玻璃基片是美国康宁公司生产的 1737 LCD 玻璃试样(5"×5"

×0.7mm)。每片玻璃片的一个表面用粘合剂覆盖一层聚合物膜，另一个主表面用静电电荷覆盖一层膜。除去该两层涂层膜，并在曾用静电电荷覆盖薄膜的表面上进行喷涂。

- 本实验使用的方法为：(1)预先清洗基片并使用水接触角测定清洁度；(2)
5 加热基片并对其进行喷涂；(3)测定涂覆基材的水接触角；(4)除去涂层；和(5)使用接触角方法再测定除去涂层后基片的清洁度。

预先清洗基片和除去涂层使用下列步骤：(1)将 2% SEMICLEAN KG 喷涂在基片或涂层上，用抹布手工擦洗之；(2)将基片或涂层超声波
(40kHz, 2%SEMICLEAN KG, 40-50℃)清洗 15 分钟；和(3)使用刷洗器(ULTRATECH
10 605 Photomask/Substrate)对基片或涂层进行刷洗并旋转脱水。

喷涂时的基片温度影响涂层的性质。在较高的温度下，涂料更干燥并更倾向于发生化学变化(如分解或氧化)。这些变化对玻璃表面和涂料之间的粘合力会产生很大的影响。如果基片温度太低，涂料干燥非常慢，在表面上涂料会流挂。缓慢干燥和涂料流挂是不合需求的。

- 15 如上所述，本发明涂料可施涂在例如温度为 200-300℃的基片上。为了在实验室装置模拟这些温度，在加热板上预热经预先清洗的冷基片，在从加热板上取下后进行喷涂。使用热电偶测得的刚好在从加热板上取下之前的基片的温度(T1)和刚好在喷雾之前基片的温度(T2)列于表 4。数据表明如果在加热板上基片温度为 300℃，则喷雾温度低于 190℃，如果基片温度稍高于 350℃，则喷
20 雾温度稍高于 200℃。由于手工操作，因此稍有偏差，因此当温度达到约 340±10℃时从加热板上取下基片进行涂覆实验以便开始涂覆的温度约为 200℃。

由于接触角是最快速便捷的方法，因此使用接触角作为除去涂层的主要表征工具。淀粉和 METHOCEL 是有机聚合物，表面能低于玻璃表面，因此对于这些涂层可观察到较高的水接触角。当玻璃表面非常干净，无聚合物残余物时，
25 由于高表面能玻璃的缘故使水的接触角相当低。因此，可使用除去涂层后水接触角变化表示的清洁玻璃表面与聚合物涂层间表面能的差异来宏观上测定涂层是否被除去。可使用显微镜辅助接触角方法来测定涂层是否完全除去，未留下痕量的残余物(参见实施例 2)。

- 表 5 给出用淀粉和 METHOCEL 试验得到的水接触角。使用的仪器所能测得
30 的最小水接触角是 8°，因此使用该数据作为清洁表面的指示器。也就是说，在施涂涂层前玻璃表面的接触角小于或等于 8°。

发现使用上述清洗方法可除去全部 5 个低粘度淀粉产物。N-TACK 涂层比其余涂层更粘，因此通常不合需求。PURITY GUM 59 和 N-TACK 的 pH 值更接近中性。PURITY GUM 59 是一种完全支链淀粉的聚合物。与线型直链淀粉结构相比，支化的支链淀粉具有更佳的溶解度。EMSIZE CMS 60 具有高的 pH 值，因为它 5 是甲基羧酸的钠盐。这种高 pH 值是不合需求的，因为在长期储存和运输过程中它会腐蚀玻璃表面。

表 5 的数据表明 METHOCEL 涂层中没有一种被全部除去，即便这些产物的分子量与试验的淀粉产物的分子量相当。尽管不愿受具体操作理论的束缚，但是相信不能完全除去 METHOCEL 涂层的原因是 METHOCEL 分子的分子间/分子内 10 氢键的缘故。参见 J. E. Glass, 水溶性聚合物, American Chemical Society, Washington, D. C., 1986, 14。

所有的受试淀粉含有超过 70% 的支链淀粉。在支链淀粉主链结构中，存在许多支化的结构。另一方面，纤维素醚仅具有线型主链。支化结构中断了淀粉分子间的氢键，从而使这种产物比相同分子量的 METHOCEL 产物具有更高的溶 15 解度。线型结构还在纤维素醚分子和玻璃表面之间产生强的氢键。相信所有这些因素均使 METHOCEL 分子比淀粉更难除去。

当在 METHOCEL 溶液中加入硼酸时，所有的 METHOCEL 涂层均可从玻璃表面完全除去。相信加入硼酸减少了 METHOCEL 分子与玻璃表面相互作用的位点。

为了测定杀菌剂对涂层洗涤性的影响，试验了两种常用的杀菌剂，即 Dow 20 Chemical 制的 DOWICIL 75 和 Rohm and Haas 制的 KATHON LX。表 6 的数据表明含杀菌剂的涂层也能用上述清洗方法容易地除去。因此，可使用杀菌剂而不对除去涂层产生不利影响。

在施涂淀粉涂层前对预先清洗的玻璃基片进行热处理以测定“活化的”玻璃表面的影响。具体地说，在实验室加热炉中将基片在 600℃ 预热 20-30 分钟 25 并在从该炉子中取出前将其冷却至 350-380℃。随后将基片置于加热板上并根据上述方法进行涂覆。在从上述加热炉中取出试样后 30-90 分钟内进行涂覆。表 6 列出经这种方法处理的基片的水接触角。由该表可见，可从该活化的表面上除去淀粉涂层。

上述结果表明本发明多糖（具体地说，本发明淀粉）具有优良的水溶性， 30 很少在玻璃表面留下残余物。

实施例 2

试验三种实施例 1 的淀粉涂层(即 PURITY GUM 59/CRYSTAL TEX 627 和 EMSIZE CMS 60)的防颗粒性能。

概括地说, 采用的实验方法包括下列步骤: (1)预先清洗玻璃基片并测定
5 初始的颗粒数量; (2)蘸涂基片并空气干燥所述涂层; (3)将基片加热 2 分钟;
(4)刮擦两片 LCD 玻璃的边缘, 用玻璃颗粒沾污未涂覆的对照基片和涂覆的基
片; (5)在潮湿箱中将受颗粒污染的基片和所有对照试样在 85%湿度/85℃老化
7 天; (6)清洗基片; 和(7)在清洗的基片上计数颗粒。

通过比较加工前后颗粒计数得到基片上颗粒计数的变化。通过比较在涂覆
10 和未涂覆基片上颗粒密度的变化估算涂层的保护效果。

颗粒的污染和老化是在普通化学实验室中进行的。清洗、涂覆和颗粒检测
是在净化室中进行的。在净化室中涂覆的目的是使玻璃基片远离未知的污染
源。喷涂会污染净化室, 因此在净化室中这些实验采用蘸涂。

基片是 5"×5"的 1737 LCD 玻璃方片, 0.7mm 厚。使用手工擦洗随后在
15 2%SEMICLEAN KG 溶液中超声波洗涤预先洗涤该玻璃基片。在用空气干燥经清洗
的基片后测定该基片上的初始颗粒数。

将经清洗的基片逐片浸泡在涂料液(<5 秒)中, 取出后空气干燥过夜。在
200℃将干基片加热 2 分钟以模拟喷涂温度。除了某些对照试样分别保持预先
清洗状态(参见下面描述)以外, 将所有经颗粒污染的试样置于第一敞开 PYREX
20 架上, 将所有未污染的试样置于第二 PYREX 架上, 并将其在温度设定在 100℃
的烘箱中放置 5 分钟。进行这种预热以防止在高温/高湿室中水汽冷凝在冷的
基片上, 否则会洗去部分涂层。将基片快速转移至 TEFLON 架上并放入 85%湿度
和 85℃的潮湿箱中。7 天后从潮湿箱中取出基片进行清洗。

如下进行清洗: (1)用室温的去离子水漂清基片, 随后将基片置于去离子
25 水中以防干燥; (2)在 40℃用 2%的 SEMICLEAN KG 手工擦洗; (3)在 40℃用
2%SEMICLEAN KG 超声波(72kHz)清洗 15 分钟; (4)用去离子水溢流漂洗; (5)
在 40℃的去离子水中超声波(40kHz)清洗 3 分钟; (6)在 40℃的去离子水中超
声波(72kHz)清洗 5 分钟; (7)用去离子水溢流漂洗; 空气干燥。使用各种频率
的超声波以便清洗各种粒度的颗粒。

30 使用 CCD 照相机测定散射光以计数颗粒数目。该设备提供所有粒度的颗粒
以及大于或等于 10 微米颗粒的信息。

如下使用四种不同的对照试样鉴别污染源并作为涂覆试样的基准(参见表 7)：

对照试样 A：未涂覆和未污染。该对照试样保存在预先清洗的 TEFLON 盒内。该盒仅在净化室内打开。

- 5 对照试样 B：未涂覆但是用玻璃颗粒污染。该对照试样用于测定涂层在防颗粒方面的效果。

对照试样 C：未涂覆和未污染。该试样与对照试样 A 之间的差异在于该对照试样置于与涂覆/污染基片完全相同的环境中。因此该对照试样可测定除刮擦玻璃颗粒以外的污染源。

- 10 对照试样 D：涂覆但未用颗粒污染。该对照试样提供与涂层本身污染有关的信息。

表 8-11 给出了从涂覆前(初始)至最终清洗后(最终)不同基片的颗粒密度变化。标题为“大污染区的增加”栏表示严重污染区(即颗粒密度超过 25 个颗粒/mm²的区域)的增加。下一栏表示调整(校正)的颗粒密度增加，它是根据无大污染的区域中最终和初始颗粒密度算得的。各个涂覆液和对照试样重复三个，平均调整密度增加及其标准偏差列于最后一栏。表中的负值是指最终颗粒密度低于初始密度。

如上所述，颗粒计数设备提供大于或等于 10 微米($\geq 10\mu\text{m}$)颗粒的信息以及所有测得颗粒($>0\mu\text{m}$)的信息(大于 0 微米的颗粒数=0-10 微米的颗粒数+ $\geq 10\mu\text{m}$ 的颗粒数)。所有大污染区的数据均基于大于 0 微米的颗粒。表 8 和 10 的数据是所有测得的颗粒($>0\mu\text{m}$)的数据，表 9 和 11 的数据是大于或等于 10 微米($\geq 10\mu\text{m}$)颗粒的数据。

某些试样具有大污染区，其它试样不具有该区域。具有大污染区的试样比提出的调整颗粒密度更严重污染。使用调整颗粒密度值很难比较具有大污染区的试样和不具有大污染区的试样。但是，所有对照试样 A 和几乎所有涂覆淀粉的试样(除了一个试样以外)均不具有大污染区，而所有对照试样 B 和 C 具有大污染区。因此在不牵涉大污染区情况下可将涂覆试样与对照试样 A 比较。在某些情况下考虑到与平均值相比相对大的颗粒密度偏差，使用密度的最大值进行比较。

对照试样结果

由于对照试样 A 置于清洁的环境中,它是最干净的试样。在第一实验(表 8 和 9)中,仅有一种对照试样 A 保存至实验结束。对照实验 A 更精确的统计数据列于表 10 和 11 的第二实验。与对照试样 B 相比,在 >0 微米和 ≥ 0 微米级别上对照试样 A 干净得多。所有对照试样 B 均具有大污染区,但是对照试样 A 不具有大污染区。在 >0 微米的级别,对照试样 A 最大的调整颗粒密度增加为 $0.24+0.25=0.49$ 个颗粒/ cm^2 ,而对照试样 B 为 $3.76+1.35=5.11$ 个颗粒/ cm^2 (参见表 10)。因此,对照试样 A 的干净度大致高 10 倍。在 ≥ 10 微米的级别,对照试样 A 最大的颗粒密度为 $0.00+0.06=0.06$ 个颗粒/ cm^2 ,对照试样 B 为 $1.87+0.42=2.29$ 个颗粒/ cm^2 (参见表 11)。因此对照试样 A 的干净度高 30-40 倍。由于对照试样 A 中不存在大污染区,因此在计算对照试样 B 的调整颗粒密度时不包括大污染区,所以对照试样 B 的污染程度高于其颗粒密度值表示的污染程度。

尽管对照试样 C 未用玻璃颗粒直接污染,但是它们仍出现大污染区。原因是这些试样未受保护,因此它们受到环境污染。不计大污染区,与对照试样 A 相比,这些试样在 >0 级别的颗粒数高约 2 倍, ≥ 10 微米的颗粒数高约 6 倍。

PURITY GUM 59

统计上看,在两种粒度级别,PURITY GUM 涂覆试样与对照试样 A 同样干净,它们均不带有大污染区。一般来说,在不考虑对照试样 B 的大污染区的前提下,涂覆 2.5%这种淀粉溶液的试样的颗粒数为对照试样 B 的(10-20)分之一。

当涂料液浓度由 2.5%增至 10%时,在 >0 微米级别,涂覆基片上颗粒密度稍许上升,但是在 ≥ 10 微米级别则基本保持不变。在涂覆 5%浓度涂料的污染或未污染试样上的颗粒密度几乎相同,这说明在高浓度时小颗粒密度上升不是由刮落的玻璃颗粒造成的。这还说明颗粒密度随涂料液浓度的上升可能是由于高浓度涂料残余物造成的。由于在 ≥ 10 微米级别颗粒密度未发生变化,因此涂料残余物的大小应小于 10 微米。可使用进一步的清洗步骤(例如刷洗)来除去这些残余物,尽管总体上说 <10 微米的残余物不构成严重的问题。

如表 10 和 11 所示,将溴化十六烷基三甲基铵(一种阳离子表面活性剂,具有单根 C16 碳链)加至 5%PURITY GUM 溶液中会导致与相同浓度的同样淀粉但

是无表面活性剂的情况相比颗粒密度上升。

分别列于表 12 和 13 的 AFM 和 ESCA 数据表示最终清洗后, PURITY GUM 涂覆试样的表面的光滑度即便不高于对照试样 A 的光滑度, 也与其光滑度相等, 并且施涂涂层后没有使玻璃的化学组成发生明显变化。(在这些表中, AFM 数据的单位为纳米, ESCA 数据的单位为重量%)。所有的 AFM 数据均由同一基片的两个不同点测定两次得到的。碳数据未列于表 13, 因为所有试样不是在同一天测定的。但是, 所有 PURITY GUM 和 CRYSTALTEX 试样与对照试样 A 一起测定, 所有这些试样的碳浓度在相同的范围内。

10 CRYSTAL TEX 627

CRYSTAL TEX 627(它的粘度低于 PURITY GUM 59)在 5%和 10%的浓度下具有优良的防颗粒性能(参见表 10 和 11), 在两个浓度均未观察到大污染区。在 >0 微米级别和≥10 微米级别该涂层形成的表面均与对照试样 A 同样洁净。如对照试样 D 所示, 在该涂层上的颗粒污染未造成更高的颗粒密度。相信在 2.5%浓度的散射数据是由于该溶液的超低粘度造成的, 超低粘度会造成涂覆缺陷。AFM 和 ESCA 表明该涂层未改变涂覆表面的表面粗糙度和化学组成(参见表 12 和 13)。

20 EMSIZE CMS 60

EMSIZE CMS 60 是这些试验中最粘的淀粉, 尽管它仍被视为是低粘度淀粉。

如表 10 和 11 所示, 在 2.5%的浓度下不存在大污染区, 表明该涂层具有良好的防颗粒性。在≥10 微米的级别, 颗粒密度未明显上升, 但是在>0 微米的级别, 颗粒密度增加至这样的程度即其清洁度仅比未保护的对照试样 B 高约 3 倍。这种颗粒密度是由这种产物的高分子量造成的淀粉涂层残余物形成的。如有必要, 可使用进一步清洗步骤(例如刷洗)以除去这些残余物。但是, 如上所述, <10 微米的残余物一般不会产生特别问题。

表 12 的 AFM 数据表明用 EMSIZE 保护的基片与对照试样 A 同样光滑, 表 13 的 ESCA 数据表明存在有少量钠残余物, 对于 LCD 基片这一般是不合需求的。

总之, 上述数据表明淀粉涂层具有优良的防颗粒性, 各个受试涂层保护 LCD 基片使之与置于无颗粒环境的对照基片实际上同样干净。

实施例 3

在玻璃基片上进行纳米凹痕的划痕试验,所述玻璃基片采用实施例 2 的技术涂覆有 CRYSTAL TEX 627 (5%溶液)。结果列于图 2。每个附图均含有三条痕迹,表明划痕前、划痕过程中(负荷下)和划痕后(移去负荷)沿划痕路径的表面形状。具体地说,最上面的曲线是表面光度仪(PROFILOMETER)轨迹,表示要划痕的表面形状,底部(最深)的轨迹表示在划痕过程中划痕器顶尖的穿透深度,中间的轨迹表示弹性回复后最终划痕深度。涂层估算的厚度为 1500nm。

这些数据和显微镜测定均未观察到存在完全穿透涂层深入玻璃界面的凹陷。即便负荷重量达到 160mN(16g)的最大负荷,也未观察到界面存在凹陷。

图 3 是划痕试验前将涂层在去离子水中浸泡 10 分钟后相应的轨迹图。由于所用设备的性能,在从涂层上除去水分和开始试验之间存在数分钟(2-4 分钟)的延迟时间。

在水中的浸泡改变了涂层的外观,消除了可在原先涂层上观察到的圆圈干燥图案。但是,由图 3 可见,涂层的划痕响应(抗刮性)并未由于水中浸泡而发生变化。

如上所述,图 2 和图 3 是初始涂层厚度为 1500nm 的结果。预计更厚的涂层具有更好的抗刮性,而更薄的涂层的抗刮性稍差。

20 实施例 4

重复实施例 2 的步骤,但是使用 5%CRYSTAL TEX 627 溶液和在 85%湿度/85℃潮湿箱中放置 3 个月而非放置 7 天。结果列于表 14 和 15,其中的颗粒密度针对 ≥ 10 微米级别(表 15 中 AFM 和 ESCA 数据单位分别为纳米和重量%)。由这些表可见,淀粉涂层具有优良的防颗粒性和防环境污染性,即便在该长期储存后也不改变玻璃表面的表面特性或化学性质。

上述实施例仅用于说明而非限定本发明的范围。本领域的普通技术人员可容易地对本发明方法和组成进行各种改进和变化。所附的权利要求书包括这些改进、变化和等同变化。

表 1

产物	甲氧基取代	甲氧基%	羟丙基取代	羟丙基%
METHOCEL A	1.8	30	-	-
METHOCEL E	1.9	29	0.23	8.5
METHOCEL F	1.8	28	0.13	5.0
METHOCEL K	1.4	22	0.21	8.1

表 2

粘度 mPa. s (2%, 20℃)	数均聚合度	数均分子量
5	53	10,000
10	70	13,000
40	110	20,000
100	140	26,000
400 (4M)	220	41,000

表 3

	PURITY GUM 59	N-TACK	CRYSTAL TEX 627	NADEX 772	EMSIZE CMS 60
来源	蜡质种玉米	蜡质种玉米	木薯	玉米	土豆
淀粉类型	支链淀粉	混合淀粉	混合淀粉(25-27%直链淀粉, 73-75%支链淀粉)	混合淀粉	混合淀粉
改性	氧化丙烯醚	无	无	无	羧甲基化
pH (10%溶液)	4.5-6.5	5-6	3-4	3	9.5-11.5
溶液颜色	透明	透明	浅黄	浅棕褐色	透明
生产公司	National starch and Chemical Co.	National starch and Chemical Co.	National starch and Chemical Co.	National starch and Chemical Co.	Emsland starke GMBH

表 4

基片	Ti (°C)	T2 (°C)
1	300	186
1	353	201
2	300	186
2	355	212
3	306	198
3	361	207

表 5

涂料液	清洗前接触角	清洗后接触角
淀粉		
2.5%PURITY GUM 59	31	<8
2.5% N-TACK	29	<8
2.5%CRYSTAL TEX627	32	<8
2.5%NADEX 772	30	<8
2.5% EMSIZE CMS 60	28	<8
METHOCELS (甲基纤维素和羟丙基纤维素)		
2.5%E3LV	39	29
2.5%E6LV	45	29
2.5%A15LV	54	16
0.5%A4M	56	15
2.5%K35LV	42	19
2.5%F50	49	20
0.5%F4M	57	18
METHOCEL+硼酸		
2.5%E6LV+0.4%硼酸	40	<8
0.5%A4M+0.1%硼酸	48	<8
0.5%F4M+0.1%硼酸	57	<8

表 6

涂料液	清洗前接触角	清洗后接触角
杀菌剂		
5%PURITY GUM59+50ppmKATHON LX	46	<8
5%PURITY GUM59+0.1%DOWICIL 75	48	<8
在 600℃处理的基片		
5%PURITY GUM59+50ppmKATHON LX	45	<8
5%CRYSTAL TEX627+50ppm KATHON LX	54	<8

表 7

	试样	涂层	颗粒污染	容器或支架
对照试样 A	3	无	无	清洁盒
对照试样 B	3	无	有	支架 I
对照试样 C	3	无	无	支架 II
对照试样 D	3	有	无	支架 II
涂覆试样	3	有	有	支架 I

表 8

试样	用颗粒污染	颗粒密度 (#/cm ²)	
		初始	最终
对照试样 A	无		
		0.71	1.25
对照试样 B	有	1.50	3.53
		0.75	5.37
		1.08	4.60
对照试样 C	无	3.24	4.24
		2.82	3.21
		0.65	2.09
2.5%PURITY GUM 59	有	1.12	1.34
		1.23	1.29
		1.41	1.83
5% PURITY GUM 59	有	1.01	1.56
		1.16	1.87
		0.57	1.09
5%PURITY GUM 59(对照试样 D)	无	0.93	1.74
		1.88	2.10
		1.44	2.10
10%PURITY GUM 59	有	1.19	1.36
		1.16	2.17
		0.76	2.15

试样	大污染区增加 (cm ²)	校正密度增加 (#/cm ²)	平均密度增加 (#/cm ²)
对照试样 A			0.54
	0	0.54	
对照试样 B	3	2.19	3.65±1.38
	4	4.94	
	3	3.83	
对照试样 C	2	1.19	1.03±0.54
	1	0.43	
	1	1.47	
2.5% PURITY GUM 59	0	0.22	0.23±0.18
	0	0.05	
	0	0.42	
5% PURITY GUM 59	0	0.55	0.60±0.10
	0	0.72	
	0	0.53	
5% PURITY GUM 59 (对照试样 D)	0	0.82	0.57±0.31
	0	0.22	
	0	0.67	
10% PURITY GUM 59	0	0.17	0.85±0.62
	0	1.01	
	0	1.38	

表 9

试样	用颗粒污染	颗粒密度 (#/cm ²)	
		初始	最终
对照试样 A	无		
		0.21	0.03
对照试样 B	有	0.17	1.54
		0.04	2.80
		0.06	1.84
对照试样 C	无	0.72	1.00
		1.38	0.48
		0.10	0.33
2.5%PURITY GUM 59	有	0.08	0.22
		0.07	0.11
		0.21	0.14
5% PURITY GUM 59	有	0.07	0.10
		0.22	0.19
		0.11	0.13
5%PURITY GUM 59(对照试样 D)	无	0.11	0.15
		0.66	0.66
		0.19	0.19
10%PURITY GUM 59	有	0.08	0.15
		0.10	0.07
		0.25	0.15

试样	大污染区增加 (cm ²)	校正密度增加 (#/cm ²)	平均密度增加 (#/cm ²)
对照试样 A			-0.18±0.0
	0	-0.18	
对照试样 B	3	1.44	2.09±0.76
	4	2.92	
	3	1.92	
对照试样 C	2	0.33	-0.11±0.68
	1	-0.89	
	1	0.24	
2.5% PURITY GUM 59	0	0.14	0.04±0.10
	0	0.04	
	0	-0.07	
5% PURITY GUM 59	0	0.03	0.00±0.03
	0	-0.03	
	0	0.01	
5% PURITY GUM 59 (对照试样 D)	0	0.04	0.01±0.02
	0	0.00	
	0	0.00	
10% PURITY GUM 59	0	0.07	-0.02±0.08
	0	-0.03	
	0	-0.10	

表 10

试样	用颗粒污染	颗粒密度(#/cm ²)	
		初始	最终
对照试样 A	无	0.51	0.58
		1.05	1.47
		0.66	0.50
对照试样 B	有	1.01	5.34
		1.15	3.32
		1.09	5.05
对照试样 C	无	0.87	1.51
		0.93	0.94
		0.72	1.70
5%PURITY GUM 59+ 0.2%溴化十六烷基三 甲基铵	有	0.46	3.61
		0.54	1.41
		1.14	0.79
2.5%CRYSTAL TEX 627	有	0.39	1.36
		1.95	1.68
		2.85	3.34
5%CRYSTAL TEX 627	有	0.58	0.82
		0.61	0.69
		0.64	0.76
5% CRYSTAL TEX 627 (对照试样 D)	无	0.62	0.94
		1.40	2.05
		0.48	1.00
10% CRYSTAL TEX 627	有	0.97	1.27
		1.43	1.37
		1.32	1.23
2.5% EMSIZE CMS 60	有	0.57	1.63
		0.72	2.49
		1.30	1.83
2.5% EMSIZE CMS 60 (对照试样 D)	无	0.79	1.23
		1.32	1.47
		0.83	0.76

表 10(续)

试样	大污染区增加 (cm^2)	校正密度增加 ($\#/\text{cm}^2$)	平均密度增加 ($\#/\text{cm}^2$)
对照试样 A	0	0.07	0.24 ± 0.25
	0	0.42	
	0	-0.17	
对照试样 B	4	4.86	3.76 ± 1.35
	1	2.25	
	2	4.16	
对照试样 C	1	0.66	0.57 ± 0.49
	2	0.04	
	1	1.02	
5%PURITY GUM 59+0.2%溴化十六烷 基三甲基铵	9	3.67	1.40 ± 1.96
	1	0.89	
	0	-0.35	
2.5%CRYSTAL TEX 627	2	1.01	0.41 ± 0.65
	0	-0.28	
	0	0.51	
5%CRYSTAL TEX 627	0	0.24	0.15 ± 0.08
	0	0.08	
	0	0.12	
5% CRYSTAL TEX 627 (对照试样 D)	0	0.32	0.49 ± 0.17
	0	0.65	
	0	0.51	
10% CRYSTAL TEX 627	0	0.30	0.06 ± 0.22
	0	-0.06	
	0	-0.08	
2.5% EMSIZE CMS 60	0	1.07	1.11 ± 0.64
	0	1.77	
	-2	0.49	
2.5% EMSIZE CMS 60 (对照试样 D)	0	0.44	0.18 ± 0.26
	0	0.15	
	0	-0.07	

表 11

试样	用颗粒污染	颗粒密度(#/cm ²)	
		初始	最终
对照试样 A	无	0.06	0.06
		0.24	0.29
		0.15	0.10
对照试样 B	有	0.03	2.15
		0.07	1.58
		0.08	1.73
对照试样 C	无	0.08	0.42
		0.01	0.21
		0.06	0.36
5%PURITY GUM 59+ 0.2%溴化十六烷基 三甲基铵	有	0.07	1.19
		0.06	0.14
		0.07	0.04
2.5%CRYSTAL TEX 627	有	0.04	0.35
		0.07	0.00
		0.03	0.18
5%CRYSTAL TEX 627	有	0.07	0.08
		0.06	0.08
		0.04	0.07
5% CRYSTAL TEX 627 (对照试样 D)	无	0.07	0.13
		0.07	0.18
		0.10	0.25
10% CRYSTAL TEX 627	有	0.10	0.06
		0.13	0.17
		0.04	0.01
2.5% EMSIZE CMS 60	有	0.07	0.18
		0.06	0.28
		0.03	0.13
2.5% EMSIZE CMS 60 (对照试样 D)	无	0.07	0.04
		0.06	0.13
		0.07	0.10

表 11(续)

试样	大污染区增加(cm^2)	校正密度增加($\#/\text{cm}^2$)	平均密度增加($\#/\text{cm}^2$)
对照试样 A	0	0.00	0.00±0.06
	0	0.06	
	0	-0.06	
对照试样 B	4	2.35	1.87±0.42
	1	1.55	
	2	1.72	
对照试样 C	1	0.34	0.29±0.07
	2	0.20	
	1	0.31	
5%PURITY GUM 59+0.2%溴化十六烷 基三甲基铵	9	1.29	0.45±0.73
	1	0.08	
	0	-0.03	
2.5%CRYSTAL TEX 627	2	0.31	0.13±0.19
	0	-0.07	
	0	0.16	
5%CRYSTAL TEX 627	0	0.01	0.02±0.01
	0	0.03	
	0	0.03	
5% CRYSTAL TEX 627 (对照试样 D)	0	0.06	0.11±0.05
	0	0.11	
	0	0.15	
10% CRYSTAL TEX 627	0	-0.04	-0.01±0.04
	0	0.04	
	0	-0.03	
2.5% EMSIZE CMS 60	0	0.11	0.14±0.07
	0	0.22	
	-2	0.10	
2.5% EMSIZE CMS 60 (对照试样 D)	0	-0.03	0.02±0.05
	0	0.07	
	0	0.03	

表 12

试样	Rms	Ra
对照试样 A	0.325	0.250
	0.310	0.242
2.5% PURITY GUM 59	0.308	0.245
	0.281	0.222
5.0% PURITY GUM 59	0.224	0.178
	0.224	0.176
5.0%CRYSTAL TEX 627	0.278	0.222
	0.260	0.206
2.5% EMSIZE CMS 60	0.272	0.216
	0.272	0.216

表 13

试样	Al	Si	Ba	Ca	N	O	Sr	Na
对照试样 A	6.5	27.3	0.6	0.7	0.6	64.2	0.3	—
2.5% PURITY GUM 59	7.1	27.7	0.6	0.9	0.9	62.5	0.3	—
5.0% PURITY GUM 59	6.6	25.9	0.6	0.8	0.4	65.4	0.3	—
5.0% CRYSTALTEX 627	6.5	27.1	0.6	0.8	0.3	64.4	0.3	—
2.5% EMSI ZECMS 60	5.9	24.5	0.6	0.7	0.8	67.1	0.2	0.2

表 14

试样	老化时间(星期)	大污染 (%)	颗粒密度(个/cm ²)
未涂覆的对照试样	4	3.2	0.56±0.27
	8	38.8	-0.12±0.44
	13	90.6	17.85±14.97
5%CRYSTAL TEX 627	4	无	0.02±0.02
	8	无	-0.68±0.17
	13	无	0.05±0.03

表 15

	Al	Si	Ba	Ca	N	O	Sr	B	AFM
基线	6.2	26.1	0.6	0.8	0.9	61.7	0.3	3.5	0.27 - 0.36
4 星期	6.0	26.3	0.3	0.6	1.2	62.8	<0.3	2.6	0.30
8 星期	5.9	26.3	0.3	0.6	1.3	62.7	<0.3	2.8	0.28
13 星期	5.4	26.2	0.5	0.6	1.6	61.6	<0.3	4.1	0.32

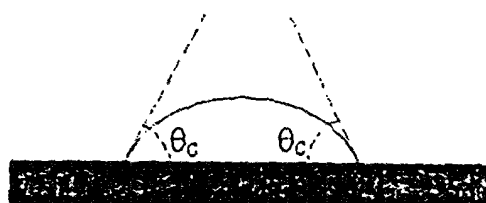


图 1

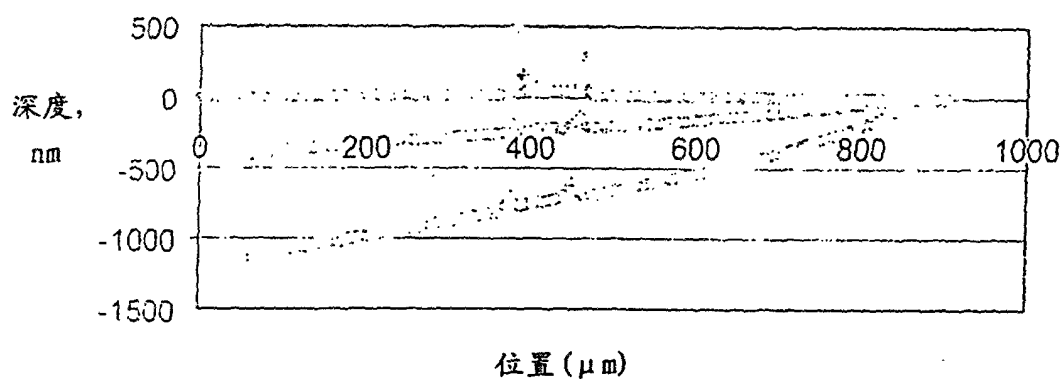


图 2

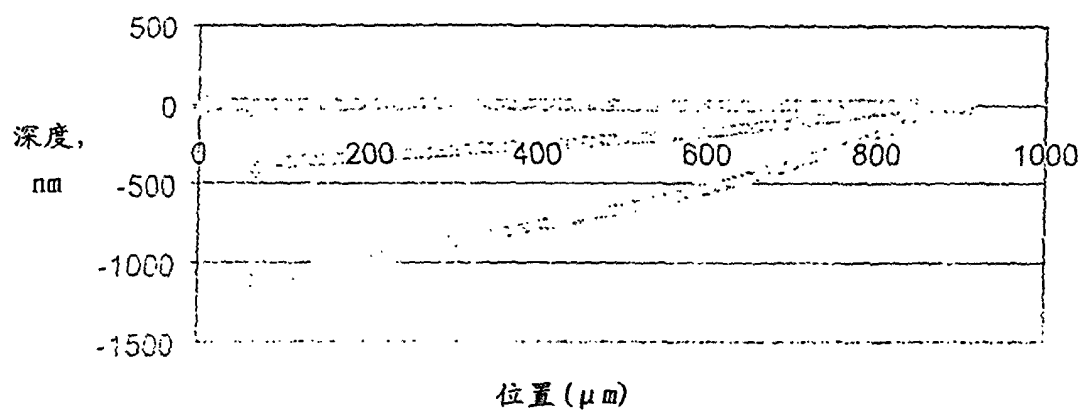


图 3