



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104736650 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201280065135.5

(22)申请日 2012.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104736650 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据

61/581,536 2011.12.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/072097 2012.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/102099 EN 2013.07.04

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 戴维·M·马利

罗伯特·A·亚帕尔

贾斯廷·A·里德尔

米切尔·A·F·约翰逊

摩西·M·戴维

弗雷德里克·J·古斯塔夫森

兰·H·刘 杨宇 景乃勇

凯莱布·T·纳尔逊

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

G09D 183/04(2006.01)

B43L 1/00(2006.01)

(56)对比文件

US 5936703 A, 1999.08.10, 权利要求1.

WO 2011/094350 A1, 2011.08.04, 全文.

KR 10-2011-0097162 A, 2011.08.31, 全文.

US 6040053 A, 2000.03.21, 全文.

US 2010/0171929 A1, 2010.07.08, 全文.

CN 102947105 A, 2013.02.27, 说明书第1页
0008段, 第2页0013段, 第13-15页0148段-0158
段, 第18页0190-0191段.

CN 101818014 A, 2010.09.01, 全文.

WO 2011/041135 A2, 2011.04.07, 说明书第
2页第25-31行, 说明书第8页第4-6行, 第19-20
行, 说明书第23页第7-24行, 说明书第29页第27-
32行, 说明书第30页第1-2行, 第7-14行.

WO 2011/163175 A1, 2011.12.29, 说明书第
1段-46段, 权利要求1-11.

审查员 陈帅

权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

可清洁制品及其制备及使用方法

(57)摘要

本发明公开了具有外覆层的可清洁制品,所述外覆层具有亲水性前表面并且以硅氧烷的形式与下面的主体构件键合。以及制造和使用此类制品的方法。

1. 一种用于制备可清洁制品的方法,所述方法包括:(a) 提供具有前表面的主体构件,其中所述前表面的至少一部分能够以硅氧烷的形式键合,所述主体构件包含含有纳米颗粒的聚合物基体,其中所述基体已经通过下列方式进行了处理:使所述基体的前表面的至少一部分暴露于等离子体、电晕和火焰处理中的至少一种,以便暴露出能够以硅氧烷的形式键合的纳米颗粒;(b) 将外覆层组合物施用至所述能够以硅氧烷的形式键合的表面的至少一部分,所述外覆层组合物包含能够以硅氧烷的形式键合的组分;以及(c) 固化所述外覆层组合物以形成亲水性外覆层,所述亲水性外覆层具有与所述主体构件的所述前表面结合的硅氧烷键。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述主体构件包含可固化混合物的反应产物,所述可固化混合物包含至少一种选自(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯低聚物的可固化组分。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可固化混合物还包含多个表面改性的无机纳米颗粒。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述主体构件包括能够以硅氧烷的形式键合的面层。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述面层为钻石样玻璃膜。

6. 一种使用可清洁制品的方法,所述方法包括:(a) 提供权利要求1所述的可清洁制品;以及(b) 在其前表面上书写标记。

7. 根据权利要求6所述的方法,所述方法还包括(c) 擦除所述标记的至少一部分。

可清洁制品及其制备及使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有可清洁表面的制品,它们的制备方法,以及它们的使用方法。

背景技术

[0002] 表面的易清洁性,如灰尘与污垢的去除、涂鸦、或可擦除表面是一项长久以来期望的特征。期望易清洁性的示例性应用包括窗户、电子装置屏幕、工作台表面、电器、门与墙壁的表面、标记等。其它示例性应用包括可书写表面例如干擦板、文件夹、笔记本等,其中期望有效书写以及书写随后易于去除。

[0003] 由提供各种性质组合的多种材料制备具有可书写清洁表面的制品。通常认可的实施例包括某些标签材料、干擦制品、信纸、具有可清洁卷标的文件夹等。

[0004] 由于干擦板的便利性和多用性,其用作书写表面已有多年。所述板提供了一种表达装置,其消除了粉笔板的脏乱和麻烦。

[0005] 干擦制品面临的持续挑战为,找到易于清洁、用永久性记号笔书写时抗染色、用常规干擦记号笔书写时易于擦除、耐用等的表面。玻璃与瓷器表面长时间以来一直在干擦制品表面使用,但是期望改善的性能,例如,尽管它们的多孔表面易于用干擦记号笔书写并在一天后易于擦除,随着时间笔迹与板之间的粘附性变得难于甚至不可能由干擦擦拭去除。无法用干擦器移除的干擦笔迹通常称为残影(ghosting)。此外,永久性标记往往会良好粘附且不易于移除。例如,此类笔迹通常仅能用诸如异丙醇的溶剂移除。市场上正用含有水、表面活性剂及少量百分比的低挥发性有机溶剂的清洁剂取代基于溶剂的清洁剂。此类清洁剂并不总能从干擦板移除永久性记号笔笔迹。具有相同清洁问题的其它常用干擦表面包括涂覆膜、三聚氰胺以及涂漆塑料和钢。

[0006] 一直需要可清洗可书写的表面表现出稳固耐用性能;对多种情况下以多种书写器具书写的改善的接受性;以及改善的可擦拭性与可清洁性,表现低残影性质。

发明内容

[0007] 本发明涉及提供令人惊奇的性能的可清洁制品。它还涉及制备此类制品的方法,以及使用此类制品的方法。

[0008] 简而言之,本发明用于制备可清洁制品的方法包括:(a)提供具有前表面的主体构件,其中所述前表面的至少一部分能够以硅氧烷的形式键合;(b)施用外覆层组合物至所述能够以硅氧烷的形式键合的表面,所述外覆层组合物包含能够以硅氧烷的形式键合的组分;以及(c)固化所述外覆层组合物以形成亲水性外覆层,所述亲水性外覆层具有与主体构件的前表面结合的硅氧烷键,从而得到可清洁的制品。

[0009] 简单概括,本发明的可清洁制品包括:(a)具有前表面的主体构件;和(b)经由硅氧烷键与主体构件的前表面键合的亲水性外覆层。

[0010] 简单概括,使用此类可清洁制品的本发明的示例性方法包括,例如:(a)提供如本文所述的可清洁制品;(b)在其上的亲水性外覆层之上书写图例。以及(c)任选地用水或其

它溶剂擦拭以去除此图例的至少一部分。

[0011] 已发现,本文所述制备的可清洁制品表现出令人惊奇的性能,即,它们可容易并有效的反复去除。本发明的制品可用在多种有需要的应用中,例如,它们尤其适用于干擦表面。它们用于干擦记号笔表现优异的可书写性,而用持久性记号笔的笔迹可用水和布或擦拭物轻易去除。不需要特殊溶剂或工具。本发明的制品提供此前未曾获得的效用及耐久性。为方便起见,本发明参考重复书写制品进行说明。然而应理解本发明的有利效果可以在许多其它应用中实现。

附图说明

[0012] 结合附图对本发明进行进一步说明,其中:

[0013] 图1为本发明的可清洁制品示例性实施例的示意图。

[0014] 这些图未按比例绘制,它们仅是用于展示,并不限制本发明。

关键词和术语表

[0016] 本文使用的多种术语应根据其普通意义所定义的理解,如本领域技术人员所已知的。然而,以下术语应理解为具有本文所规定的意义。

[0017] 术语“一个”、“一种”、“所述”、“至少一种(个)”和“一种(个)或多种(个)”可互换使用。

[0018] 如本文中所用,所有数字假定用术语“约”修饰,并优选用术语“精确地”修饰。尽管阐述本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,仍尽可能精确地记录具体实例中所述的数值。但是,所有数值自然地含有某些不可避免地由存在于各自的试验测量中的标准偏差所导致的误差。

[0019] 术语“可涂覆型材料”指能够被涂覆至某个表面上的非固体(如液体或凝胶状)材料。

[0020] 当术语“包括”及其变型出现在说明书和权利要求中时,这些术语不具有限制的意思。

[0021] 术语“干擦板”包括已知的干擦表面,诸如玻璃、瓷钢(porcelainsteel)、涂漆钢、涂漆金属、涂漆硬板、三聚氰胺、涂覆膜、涂覆纸、涂覆纤维板以及当前市场上已知的其它干擦表面。

[0022] 术语“在范围中”或“在范围内”(以及类似的表述)包括所述范围的端值。

[0023] 术语“无光表面”指缺少高光泽度或光泽的粗糙或颗粒状的表面或纹理。无光表面可能摸起来光滑,但基本上无显著的光照与光线。

[0024] 术语“光学透明的”指材料的透明性,通常允许高水平的透光率(如,当校正反射损失后大于约99%)与低雾度(如低于约1%)。

[0025] 术语“聚合物”应理解为包括聚合物、共聚物(例如用两种或更多种不同的单体形成的聚合物)、低聚物和它们的组合以及可通过例如共挤出或者反应(包括酯交换反应)成为可混溶的共混物的聚合物、低聚物或共聚物。除非另有指明,否则嵌段共聚物和无规共聚物都包括在内。

[0026] 术语“聚合物材料”应理解为包括如上定义的聚合物和其它有机或无机添加剂,例如抗氧化剂、稳定剂、抗臭氧剂、增塑剂、染料、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂(HALS)和颜

料。

[0027] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可以提供某些有益效果的本发明实施例。然而,在相同的情况或其它情况下,其它实施例也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施例的表述并不暗示其它实施例不是可用的,并且并非意图从本发明的范围中排除其它实施例。

[0028] 术语“或”一般以其包含“和/或”的意义使用,除非内容清楚地另外指明。术语“和/或”意指所列元素中的一个或全部,或所列元素中的任意两个或更多个的组合。

[0029] 本文中,由端点描述的数字范围包括合在该范围内的所有数字(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0030] 本文公开的替代要素或实施例的分组不应理解为限制性的。各个组组员可以单独地或者以与所述组的其它组员或者本文内的其它要素任意组合被指代且要求保护。预期组的一个或更多个组员可以由于方便和/或专利性的原因包含在组中或从组中删除。当出现任何这类包含或删除时,说明书在本文中被认为包含所改进的组,从而满足用于所附权利要求中的所有马库什组的写作说明。

[0031] 当一个基团在本文所述的化学式中存在超过一次时,无论是否明确指出,均“独立地”选择每个基团。例如,当式中存在不止一个Y基团时,每个Y基团被独立地选择。此外,这些组内包含的子组也被独立地选择。例如,当每个Y基团包含R,则每个R也被独立地选择。

[0032] 如本文所用,以下术语具有指定的含义:“有机基团”是指烃基(具有除碳和氢以外的任选元素,如氧、氮、硫及硅),其被归类为脂族基团、环状基团或脂族基团与环状基团的组合(例如烷芳基和芳烷基),在本发明的上下文中,有机基团为不妨碍擦除式干擦及永久性标记表面的形成的基团;“脂族基团”是指饱和或不饱和直链或支链烃基,该术语用于涵盖(例如)烷基、烯基和炔基;“烷基”是指饱和直链或支链烃基,包括(例如)甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等。“亚烷基”为二价烷基;“烯基”是指具有一个或多个碳碳双键的不饱和直链或支链烃基,例如乙烯基;“炔基”是指具有一个或多个碳碳三键的不饱和直链或支链烃基;“环状基团”是指被归类为脂环族基团、芳族基团或杂环基团的闭环烃基;“脂环族基团”是指具有类似于脂族基团的性质的性质的环状烃基;“芳族基团”或“芳基”是指单环或多环芳香烃基;以及“杂环基团”是指其中一个或多个原子为除碳之外的元素(例如,氮、氧、硫等)的闭环烃基。可为相同或不同的基团被称为“独立的”基团。

[0033] 取代预期在本发明的复合物的有机基团上。作为对本专利申请全文中使用的某些术语的讨论和表述的简化手段,术语“基团”和“部分”用于区分允许取代或可被取代的化学物类和不允许或不能如此被取代的化学物类。因此,当术语“基团”用于描述化学取代基时,所描述的化学物质包括未取代的基团以及例如在链中具有O、N、Si或S原子的基团(如在烷氧基中)以及羰基或其它常规取代。当术语“部分”用于描述化合物或化学取代基时,其旨在仅包括未取代的化学物质。例如,短语“烷基”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等,而且包括带有本领域已知的其它取代基例如羟基、烷氧基、烷磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等的烷基取代基。因此,“烷基”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟烷基、磺烷基等。另一方面,短语“烷基部分”仅限于包括仅纯开链饱和烃烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等。

[0034] 术语“原生粒度”是指非团聚的单个二氧化硅颗粒的平均粒度。

[0035] 如本文所用,“亲水的”用于指被水性溶液润湿,并且未表现出该层是否吸收水性溶液的表面。水或水性溶液的小滴在其上显示具有小于 50° 的静态水接触角的表面称为“亲水性”。疏水性基底的水接触角为 50° 或更大。

[0036] 如本文所用,“至少一个亲水性官能化合物的单层”包括例如(1)(经硅氧烷键)与基底的表面或基底表面上的底漆共价键合的分子的单层或较厚层,其中此类分子衍生自亲水性官能化合物,和(2)与基底的表面或基底表面上的底漆共价键合的水溶性聚合物的单层或较厚层。如果亲水性官能化合物包括单体分子的二聚物、三聚物或其它低聚物,则“至少一个单层”将包括此类二聚物、三聚物、或其它低聚物、或此类低聚物与单体的混合物的单层。

[0037] 本发明的上述发明内容并不意在描述本发明的每个公开的实施例或每种实施方式。以下描述更具体地例示了示例性实施例。在本专利申请全文的若干地方,通过实例列表提供指导,实例可用于多种组合中。在每一种情形下,所列举的列表仅仅作为代表性群组,而不应被理解为排他性列表。

具体实施方式

[0038] 图1示出本发明可清洁制品的示例性实施例10,所述实施例包括主体构件12,所述主体构件具有与其前表面16键合的外覆层14硅氧烷。在示出的实施例中,主体构件12包括基底构件15,所述基底构件具有在其前表面上的面层13。制品10还包括任选的粘合剂层18,以及在主体构件12的背部表面22上任选的可移除的衬里20。

[0039] 如上所述,制备本发明的可清洁制品的方法包括:(a)提供具有前表面的主体构件,其中所述前表面的至少一部分能够以硅氧烷的形式键合;(b)施用外覆层组合物至能够以硅氧烷的形式键合的前表面的至少一部分,所述外覆层组合物包含能够以硅氧烷的形式键合的组分;以及(c)固化所述外覆层组合物以形成外覆层,所述外覆层具有与主体构件的前表面结合的硅氧烷键,以得到可清洁制品。

[0040] 主体构件

[0041] 主体构件通常基本上构成本发明的可清洁表面所需要的制品的主要部分。例如,其可以为门的面板、窗户、顶篷、或其它建筑表面,柜子或家具表面,标牌或白板的表面,个人物品的表面,例如笔记本、写字板等。本领域的技术人员能够使用多种具有适合预期应用的构造与结构的主体构件来实施本发明。

[0042] 除了表现出其它所期望的性质,主体层的前表面必须表现出能够以硅氧烷的形式键合的特性。在一些实施例中,主体构件能够以硅氧烷的形式键合的能力通过结合能够以硅氧烷的形式键合的层作为主体构件的前表面而获得,如,通过在下方的基底构件上形成合适的层。在其它实施例中,主体构件的能够以硅氧烷的形式键合的能力通过在主体构件的前表面上结合能够以硅氧烷的形式键合的组分而实现,如从其突出合适的能够以硅氧烷的形式键合的纳米颗粒。

[0043] 主体构件的前表面

[0044] 主体构件的前表面的至少一部分以及基本上其整个前表面能够以硅氧烷的形式键合,即,与适当配制的外覆层能够形成硅氧烷键。此特性可为组成主体构件的前部的物质

的固有特性,所述物质如在聚合物基体中含有的暴露的能够以硅氧烷的形式键合的颗粒,或者提供能够以硅氧烷的形式键合的面层作为主体构件的前表面,如在聚酯膜基底构件的表面上“钻石样玻璃”面层的形成。

[0045] 在一些示例性实施例中,主体构件包括一种混合物的反应产物层,所述混合物包含至少一种选自(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯低聚物的可固化组分。根据本发明的其它实施例可选择其它可固化材料。

[0046] 适用于本发明的可涂覆型材料可以包括多种成膜材料中的任何一种。在一些实施例中,可涂覆型材料为由溶剂中的一种或多种聚合物和/或低聚物组成的聚合物材料。在一些实施例中,可涂覆型材料为一种或多种溶剂中的一种或多种单体、低聚物和/或聚合物的混合物。在其它实施例中,可涂覆型材料包含一种或多种溶剂中的上述低聚物、单体和/或聚合物,以及一定体积的颗粒或纳米颗粒。

[0047] 在一些实施例中,主体构件包含纳米颗粒。本发明的主体构件中可以使用的纳米颗粒的示例性例子包括氧化铝、氧化铟锡、碱式水杨酸铋、薄水铝石、碳酸钙、磷酸钙、二氧化铈、石墨烯、多水高岭土、硼化镧、碳酸锂、银、无定形二氧化硅、胶态二氧化硅、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化锆或二氧化锆。合适的纳米颗粒可为多种形状,所述形状包括规则与不规则形状,纳米管、纳米板、圆柱形等。

[0048] 在某些实施例中,将底漆涂料组合物施用至书写表面包括使基底表面与含有纳米颗粒的涂料组合物接触。含纳米颗粒的涂料组合物包含pH小于约5的水分散体,所述水分散体包含平均粒径为约40纳米或更小的二氧化硅纳米颗粒和pKa为约 ≤ 3.5 的酸。该方法还包括干燥含纳米颗粒的涂料组合物,从而在基底表面上提供二氧化硅纳米颗粒底漆涂层。在某些实施例中,如果需要,所述含纳米颗粒的涂料组合物还包含四烷氧硅烷。在涂覆制品的某些实施例中,包含纳米颗粒的底漆涂层厚约100埃($\text{\AA}$)至约10,000 $\text{\AA}$ 。在被涂覆的制品的某些实施例中,磺酸根官能化涂层的厚度不超过约10微米且通常不超过约1微米。

[0049] 纳米颗粒可以是经表面改性的,这指纳米颗粒具有改性的表面使得纳米颗粒提供稳定分散体的事实。“稳定分散体”指这样的分散体:其中胶态纳米颗粒在环境条件下例如在室温(约20至约22 $^{\circ}\text{C}$)、大气压力以及无极端电磁力下静置一段时间例如约24小时后不团聚。

[0050] 经表面改性的胶态纳米颗粒可任选地存在于用作本文中的可涂覆型组合物的聚合物涂料中,其中纳米颗粒的量能有效地提高成品或光学元件的耐久性。本文中所述的经表面改性的胶态纳米颗粒可具有多种所需的属性,包括例如:纳米颗粒与可涂覆型组合物的相容性,以使得纳米颗粒在可涂覆型组合物内形成稳定的分散体;纳米颗粒与可涂覆型组合物的反应性,从而使得所述复合物更耐用;以及低影响或未固化组合物的粘度。可使用表面改性的组合来控制组合物的未固化和固化性质。经表面改性的纳米颗粒可改善可涂覆型组合物的光学和物理性质,例如,提高树脂的机械强度,在提高可涂覆型组合物中固体体积载量的同时使粘度变化最小化,以及在提高可涂覆型组合物中固体体积载量的同时保持光学透明度。

[0051] 在一些实施例中,纳米颗粒为经表面改性的纳米颗粒。合适的经表面改性的胶态纳米颗粒可包括氧化物颗粒。对于给定的材料,纳米颗粒可以在已知的粒度分布上具有一系列粒度。在一些实施例中,平均粒度可以在约1nm至约100nm范围内。粒度和粒度分布可以

采用已知的方式确定,包括(例如)用透射电子显微镜(TEM)进行确定。合适的纳米颗粒可包含多种材料中的任何一种,例如选自氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛以及上述两者或更多者的组合的金属氧化物。经表面改性的胶态纳米颗粒可基本上完全凝聚。

[0052] 在一些实施例中,二氧化硅纳米颗粒的粒度可为约5nm至约75nm。在一些实施例中,二氧化硅纳米颗粒的粒度可为约10nm至约30nm。在一些实施例中,二氧化硅纳米颗粒可以约10重量%至约95重量%的量存在于可涂覆型组合物中。在一些实施例中,二氧化硅纳米颗粒可以约25重量%至约80重量%的量存在于可涂覆型组合物中。而在其它实施例中,二氧化硅纳米颗粒可以约30重量%至约70重量%的量存在于可涂覆型组合物中。适用于本发明的可涂覆型组合物中的二氧化硅纳米颗粒可以产品名NALCOTM胶态二氧化硅自伊利诺伊州纳波维尔的纳尔科化学公司(NalcoChemical Co. (Naperville, Ill.))商购获得。合适的二氧化硅产品包括NALCOTM产品1040、1042、1050、1060、2327和2329。合适的热解法二氧化硅产品包括(例如)可得自德国哈瑙的德固赛公司(DeGussa AG)的以商品名AEROSILTM系列OX-50、-130、-150和-200出售的产品,以及可得自伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司Cabot Corp. (Tuscola, Ill.))的CAB-O-SPERSETM2095、CAB-O-SPERSETM A105、CAB-O-SILTM MS。对纳米颗粒进行表面处理可在可涂覆型组合物(例如聚合物树脂)中提供稳定的分散体。优选地,表面处理使纳米颗粒稳定,以使得这些颗粒很好地分散在可涂覆型组合物中并得到基本上均匀的组合物。此外,纳米颗粒可在其表面的至少一部分上用表面处理剂进行改性,以使得稳定的颗粒可在固化过程中共聚或与可涂覆型组合物反应。

[0053] 金属氧化物纳米颗粒可以用表面处理剂处理,以使它们适用于本发明。一般来讲,表面处理剂具有第一末端和第二末端,所述第一末端将附接至颗粒表面(通过共价键、离子键或强物理吸附作用),所述第二末端使颗粒与可涂覆型组合物相容,和/或在固化过程中与可涂覆型组合物反应。表面处理剂的例子包括:醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸酯。处理剂的类型可取决于金属氧化物表面的性质。例如,对于二氧化硅和其它含硅填料,硅烷通常是优选的。表面改性可紧随与可涂覆组合物混合完成,或在混合后完成。就硅烷而言,优选在颗粒或纳米颗粒被掺入可涂覆组合物之前使硅烷与颗粒或与纳米颗粒的表面发生反应。表面改性剂的量取决于若干因素,例如粒度、颗粒类型、改性剂分子量、和改性剂类型。一般来讲,单层的改性剂附接至颗粒表面。附接过程或所需的反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷,表面处理可在酸或碱的条件下在高温下进行约1小时到至多约24小时的时间。

[0054] 适用于所述可涂覆型组合物中包含的颗粒的表面处理剂包括以下化合物,例如异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG3TES)、SILQUESTTMA1230、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG2TES)、3-甲基丙烯酰氧基丙基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三

乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸、以及前述中两种或更多种的混合物。

[0055] 胶态分散体中的颗粒的表面改性可以多种方式实现。所述方法涉及无机分散体与表面改性剂以及任选地共溶剂的混合物，所述共溶剂例如1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺和1-甲基-2-吡咯烷酮。添加所述共溶剂能够提高表面改性剂及经表面改性的颗粒的溶解度。随后，在混合或不混合的情况下，包含无机溶胶和表面改性剂的混合物在室温或高温下反应。在一种方法中，可使混合物在约85℃下反应约24小时，从而得到表面改性的溶胶。在对金属氧化物进行表面改性的一种方法中，金属氧化物的表面处理可涉及将酸性分子吸附到颗粒表面。重金属氧化物的表面改性优选地在室温下进行。

[0056] 在一些实施例中，平均粒度(例如粒径)可在约0.05微米至约60微米的范围内。除前述粒度外，还可以想到使用更小或更大的平均粒度。在本发明的实施例中，至少一部分前述颗粒可以以上面描述的方式表面改性。在其它实施例中，所有颗粒均经表面改性。在还其它的实施例中，所有颗粒均不经表面改性。

[0057] 取决于所期望的应用，主体构件的前表面可以具有无光表面或光泽表面。

[0058] 在一些实施例中，主体构件通过施用适当的涂料组合物至基底的前表面的至少一部分并固化所述组合物而形成，以在基底上原位得到主体构件，所述基底如家具、门、窗等的表面。在其它实施例中，本发明的预形成的主体构件或预形成的可清洁制品与所述基底的前表面的至少一部分键合，如层合与自粘附或胶粘剂或其它接合层的使用。

[0059] 主体构件的前表面的至少一部分，在一些例子当中基本上其整个前表面能够以硅氧烷的形式键合，即，与适当配制的外覆层能够形成硅氧烷键。此特性可为组成主体构件的前部的物质的固有特性，所述物质如在聚合物基体中的暴露的能够以硅氧烷的形式键合的颗粒，或者提供能够以硅氧烷的形式键合的面层作为主体构件的前表面，如在聚酯膜的表面上的“钻石样玻璃”面层的形成。

[0060] 在一些实施例中，主体构件的能够以硅氧烷的形式键合的能力通过暴露聚合物基体中的能够以硅氧烷的形式键合的颗粒而实现。实现这一点的方法的示例性例子为用等离子蚀刻、电晕等处理前表面。

[0061] 美国专利6,696,157 (David等人)公开了钻石样玻璃(有时称为“DLG”)膜以及其制备方法，所述方法可在本发明中使用。此类物质的一个优点为，在主体构件上提供能够以硅氧烷的形式键合的前表面，此类物质提供与外覆层的强键合，此类层还可提供起到支撑外覆层作用的刚度和尺寸稳定性，使得所得的可清洁制品耐久并抗结合。这在基底构件下面的组分相对较软的时候尤其有益。

[0062] 适用于本发明的示例性钻石样玻璃材料包含含有碳、硅、氢和氧的富碳钻石样无定形共价体系。通过将基底置于射频(“RF”)化学反应器中的通电电极上，在离子轰击条件下沉积包含碳、硅、氢和氧的致密无规共价体系而生成DLG。在特定的实施中，在四甲基硅烷和氧混合物的强烈离子轰击条件下沉积DLG。通常，DLG在可见光与紫外光区表现可忽略的

光学吸收,即约250至约800nm。另外,与其它类型的含碳膜相比,DLG通常对挠曲断裂表现出改善的抗性,并对包括陶瓷、玻璃、金属和聚合物的许多基底表现出优异的粘附性。

[0063] DLG包含至少约30原子%的碳,至少约25原子%的硅,以及小于或等于约45原子%的氧。DLG通常包含约30原子%至约50原子%的碳。在特定的具体实施中,DLG可包含约25原子%至约35原子%的硅。另外,在某些具体实施中,DLG包含约20原子%至约40原子%的氧。在特定有利的具体实施中,在不含氢的基础上,DLG包含约30原子%至约36原子%的碳,约26原子%至约32原子%的硅,以及约35原子%至约41原子%的氧。“不计氢”指的是通过诸如化学分析电子光谱(ESCA)的方法确定的物质的原子组成,所述方法即使薄膜中存在大量的氢也不检测氢。

[0064] 主体构件的基底构件

[0065] 通常,基底构件基本上由包括玻璃、陶瓷、瓷器、纸材、金属或塑料的片材的表面组成或具有包括玻璃、陶瓷、瓷器、纸材、金属或塑料的片材的表面。在一些实施例中,基底构件为聚合物膜。示例性颗粒包括聚合物膜,所述聚合物膜选自聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、烯烃(如聚丙烯、聚乙烯)、聚氯乙烯、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚丙烯酸酯例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、均相环氧聚合物、聚二胺环氧加成聚合物、聚二硫醇、聚乙烯共聚物、氟化表面、纤维素酯例如醋酸酯和丁酸酯、生物共聚物、聚乳酸、以及它们的共混物。

[0066] 根据需要,基底构件可以为不透明的、半透明的、透明的或澄清的。在一些实施例中,基底构件为逆反射的。术语“透明的”是指透射可见光谱(约400至约700nm波长)内的入射光的至少约85%。基底可被着色。

[0067] 本文所用的基底构件可根据需要为柔性或非柔性的。

[0068] 在一些实施例中,基底构件为自承式的,即尺寸足够稳定以在其移动、使用、或者操作时保持其形状。在一些实施例中,所述制品以某些方式进一步被支撑,如用加固架、粘附至支撑表面等。

[0069] 如果需要,主体构件可具有在其表面上或嵌入其中的图形(例如本领域已知的词语或符号),所述图形通过外覆层是可见的。

[0070] 在许多实施例中,基底构件基本上为平面的,但应理解也可构造为弯曲或复杂的形状。

[0071] 因此,多种材料中的任何一种可适于用作基底构件15,所述多种材料包括柔性材料,例如织造材料、针织材料、膜(例如,聚合物膜)、非织造物、金属薄片、金属箔、玻璃等。在最终膜产品旨在用于光学显示器等光学应用的一些实施例中,将部分根据预期用途所需的光学和机械性质来选择基底材料。机械性质可包括柔韧性、尺寸稳定性和抗冲击性。在一些实施例中,可能需要光学透明材料(例如,透明材料)。合适的光学透明材料的例子包括光学透明的聚酯膜、三醋酸酯(TAC)膜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、醋酸纤维素、聚(甲基丙烯酸甲酯)、诸如双轴取向聚丙烯(BOPP)以及同时双轴取向的聚丙烯(S-BOPP)的聚烯烃。基座构件可以包括以下材料或由以下材料组成:聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环氧树脂等。

[0072] 基底构件的厚度可以变化并且通常取决于最终制品的预期用途。在一些实施例中,基底厚度小于约0.5mm并且通常介于约0.02和约0.2mm之间。可用传统的制膜技术(例如

挤出并对挤出的膜进行任选的单轴或双轴取向)来形成聚合物材料。如果存在面层,可对基底构件15进行处理以改善与所述面层的粘附性。此类处理的例子包括化学处理、电晕处理(如空气或氮气电晕)、等离子体、火焰或光化辐射。层间粘附力可使用任选的施用的接合层或底漆层来改善。

[0073] 在最终制品旨在用于显示器面板的情况下,基底构件15和制品10的其它组分通常为透光的,意味着光可透过使得可以观看到显示内容。适当的透光性光学膜无限制地包括多层光学膜、微结构化膜(例如逆向反射片材和增亮膜)(例如,反射性或吸收性)、偏振膜、漫射膜、以及延迟膜(例如,双轴延迟膜)和补偿膜,例如美国专利7,099,083 (Johnson等人)中所描述的那些。

[0074] 如美国专利6,991,695 (Tait等人)中所描述,多层光学膜为通过排列具有不同折射率的微层至少提供部分期望的透射和/或反射性质的膜。每个微层足够薄以使得多个此类界面处反射的光经历相长干涉或相消干涉,以赋予膜反射或透射特性。对于设计用来反射紫外光、可见光或近红外波长光的光学膜来说,各微层一般具有小于约1微米的光学厚度(即物理厚度乘以其折射率)。在膜外表面处的表层或设置在膜内的将多个微层组件分隔开的保护性边界层还可以包括更厚的层。多层光学膜体也可以包含一个或多个厚的粘合剂层,以便将叠层中的两片或更多片的多层光学膜粘合。

[0075] 多层光学膜的反射和透射特性为各个微层反射率的函数。每个微层可至少在膜的局部位置处由面内折射率 n_x 、 n_y 、和与膜的厚度轴相关的反射率 n_z 表征。这些折射率表示被测材料对沿互相垂直的 x 、 y 和 z 轴偏振的光的折射率。在实施中,通过合理的材料选择和加工条件来控制折射率。适当的膜可通过如下方式制备:将两个交替的聚合物(聚合物A、B)的多层(通常数十或数百层)共挤出,接下来任选地使多层挤出物通过一个或多个倍增用模具,然后拉伸挤出物或者使挤出物发生取向,以形成成品膜。所得的膜通常由多个(如数十或数百)微层组成,调整所述微层的厚度和折射率,从而在所期望的光谱区域(如可见光区或近红外光区)形成一个或多个反射谱带。

[0076] 可用于制造聚合物多层光学膜的示例材料可见于PCT专利公开W099/36248 (Neavin等人)中。符合需要的是,其中至少一种物质是应力光学系数具有较大绝对值的聚合物。换句话讲,当拉伸时,所述聚合物优选产生较大的双折射率(至少约0.05,更优选为至少约0.1或甚至0.2)。根据该多层膜的应用,可以在该膜平面内的两个正交方向之间、或者在一个或多个平面内方向与垂直于膜平面的方向之间产生双折射,或者这些的组合。在未拉伸的聚合物层之间的各向同性的折射率差异较大的特殊情况下,尽管往往仍希望其具有双折射性,但可以放宽对至少一种聚合物具有较大双折射率这一优选条件的要求。当选择聚合物用于反射镜膜和偏振膜(这些膜采用双轴工艺制成,该工艺在两个正交的平面内方向上对膜进行拉伸)时,会出现这种特殊情况。此外,理想的聚合物应能够在拉伸后保持双折射性,从而将所期望的光学特性赋予成品膜。可选择第二聚合物用于多层膜的其它层,以使得成品膜中的第二聚合物在至少一个方向上的折射率会与第一聚合物在同一方向上的折射率明显不同。为了方便起见,膜可通过如下方式制得:使用仅两种不同的聚合物材料,并在挤出过程中交替将这两种材料,以产生交替的层A、B、A、B等。然而,使两种不同的聚合物材料交错并不是需要的。取而代之的是,多层光学膜的每一层均可以由不在该膜的其它层中存在的独特物质或共混物而组成。优选地,被共挤出的聚合物具有相同或相似的熔融

温度。

[0077] 既提供足够的折射率差值又提供足够的层间粘附力的示例性双聚合物组合包括：(1) 对于主要用单轴拉伸方法制备的偏振多层光学薄膜而言，该组合为：PEN/coPEN、PET/coPET、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/Eastar™聚酯和PET/Eastar™聚酯，其中“PEN”指聚萘二甲酸乙二醇酯，“coPEN”指基于萘二羧酸的共聚物或共混物，“PET”指聚对苯二甲酸乙二醇酯，“coPET”指基于对苯二甲酸的共聚物或共混物，“sPS”指间规聚苯乙烯和它的衍生物，并且Eastar™为可从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Co.)商购获得的聚酯或共聚酯(据信包含环己烷二亚甲基二醇单元和对苯二甲酸酯单元)的商品名；(2) 对于通过调控双轴拉伸工艺的工艺条件而制得的偏振多层光学膜，所述组合包括PEN/coPEN、PEN/PET、PEN/PBT、PEN/PETG和PEN/PETcoPBT，其中“PBT”指聚对苯二甲酸丁二醇酯，“PETG”指使用第二二醇(通常为环己烷二甲醇)的PET的共聚物，“PETcoPBT”指对苯二甲酸或其酯与乙二醇和1,4-丁二醇的混合物的共聚酯；(3) 对于反射镜膜(包括着色的反射镜膜)而言，该组合为：PEN/PMMA、coPEN/PMMA、PET/PMMA、PEN/Ecdel™热塑性聚酯、Ecdel™热塑性聚酯、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/coPET、PEN/PETG和PEN/THVTM含氟聚合物，其中“PMMA”指聚甲基丙烯酸甲酯，Ecdel™为热塑性聚酯或共聚酯(据信含有环己烷二羧酸酯单元、聚四亚甲基醚二醇单元和环己烷二甲醇单元)的商品名，并且可从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Co.)商购获得，THVTM为可从3M公司商购获得的含氟聚合物的商品名。

[0078] 有关合适的多层光学膜及其相关构造的进一步的细节可见于美国专利5,882,774 (Jonza等人)和PCT公开W095/17303 (Ouderkerk等人)和W099/39224 (Ouderkerk等人)。聚合物多层光学膜和膜体可以包含为了满足其光学、机械和/或化学特性而选择的附加层和涂层。聚合物膜和膜体也可以包含无机层，例如金属或金属氧化物涂层或层。

[0079] 在其它实施例中，基底构件15可包含多种非聚合材料中的任一种或由多种非聚合材料中的任一种组成，例如玻璃、金属片材、纸材、纸板、针织材料、织物等。

[0080] 外覆层

[0081] 外覆层14通过在主体构件12的前表面16的至少一部分上施用可固化液体外覆层组合物而形成，所述外覆层组合物包含能够以硅氧烷的形式键合的组分。然后固化涂料组合物，使得形成固体外覆层14，所述外覆层与主体构件通过硅氧烷键合。

[0082] 所得外覆层为亲水的，优选高度亲水的。在示例性实施例中，所得的外覆层为约0.3至约1微米厚，并且主体构件的下面的钻石样玻璃面层为约0.1至约2微米厚。此类组合提供耐久可清洁性和抗结合性的有用组合。应当理解本发明的制品可使用组分层的其它厚度制备。

[0083] 在一些实施例中，外覆层包含至少一种选自磷酸盐硅烷与磺酸盐硅烷的两性离子硅烷。此类硅烷包含至少一个磷酸根基团(PO_4^{3-})或磺酸根基团(SO_3^-)，以赋予可清洁表面高亲水性。

[0084] 两性离子磺酸根官能化合物的示例性例子包括美国专利5,936,703 (Miyazaki等人)和PCT专利申请W02007/146680 (Schlenoff)和W02009/119690 (Yamazaki等人)中公开的那些。

[0085] 在某些实施例中，用于本发明的溶液和组合物的两性离子磺酸根-有机硅烷醇化合物具有下式(I)，其中：

[0086] $(R^1O)_p-Si(R^2)_q-W-N^+(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-SO_3^-$ (I)

[0087] 其中:

[0088] 每个 R^1 独立地为氢、甲基或乙基;

[0089] 每个 R^2 独立地为甲基或乙基;

[0090] 每个 R^3 和 R^4 独立地为饱和或不饱和的、直链、支链、或环状的有机基团,其可任选地由基团W的原子连接在一起形成环;

[0091] W为有机连接基团;

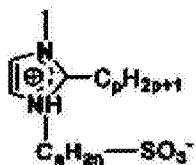
[0092] p和m为1至3的整数;

[0093] q为0或1;并且

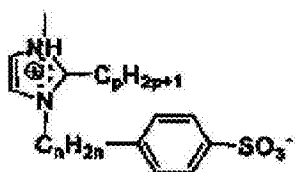
[0094] $p+q=3$ 。

[0095] 式(I)的有机连接基团W优选选自饱和或不饱和的直链、支链、或环状的有机基团。连接基团W优选为亚烷基,其可包括羰基、氨基甲酸酯基团、脲基、诸如氧、氮和硫的杂原子以及它们的组合。合适的连接基团W的例子包括亚烷基、亚环烷基、烷基取代的亚环烷基、羟基取代的亚烷基、羟基取代的一氧杂亚烷基、具有一氧杂主链取代的二价烃基、具有一硫杂主链取代的二价烃基、具有一氧-硫杂主链取代的二价烃基、具有二氧-硫杂主链取代的二价烃基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基以及取代的烷基亚芳基。

[0096] 式(I)的两性离子化合物的合适例子描述于美国专利5,936,703(Miyazaki等人)和PCT公开W02007/146680和W02009/119690中,并且包括下列两性离子官能团($-W-N^+(R^3)(R^4)-(CH_2)_m-SO_3^-$):

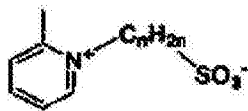


磺烷基咪唑鎓盐

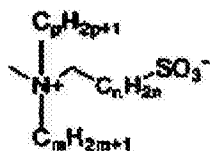


磺芳基咪唑鎓盐

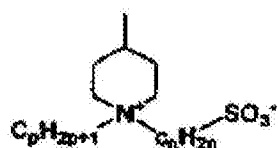
[0097]



磺烷基吡啶鎓盐



磺烷基铵盐(磺基甜菜碱)



磺烷基哌啶鎓盐

[0098] 在某些实施例中,用于本发明的溶液和组合物的磺酸根-有机硅烷醇化合物具有下式(II),其中:



[0100] 其中:

[0101] 每个 R^1 独立地为氢、甲基或乙基;

[0102] 每个 R^2 独立地为甲基或乙基;

[0103] p 和 m 为1至3的整数;

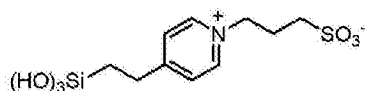
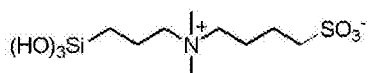
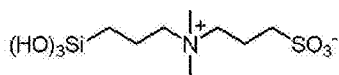
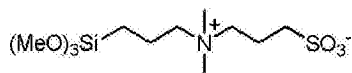
[0104] q 为0或1;并且

[0105] $p+q=3$ 。

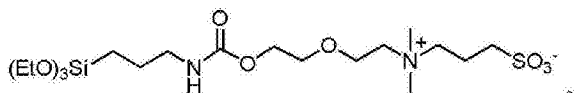
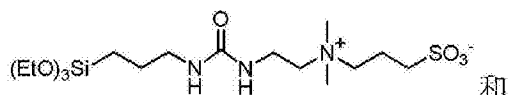
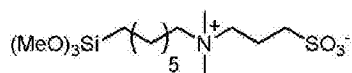
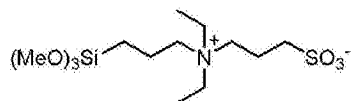
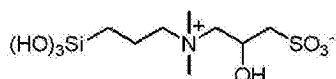
[0106] 式(II)的两性离子化合物的合适例子描述于美国专利5,936,703(Miyazaki等人)中,包括(例如):

[0107] $(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$; 和 $(CH_3CH_2O)_2Si(CH_3)-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$ 。

[0108] 可使用实例部分举例说明的标准技术制备的合适的两性离子化合物的其它例子包括下列化合物:



[0109]



[0110] 基于涂料组合物的总重量计,磺酸根官能化涂料组合物包含的磺酸根官能化化合物的量通常为至少约0.1重量%,并且通常为至少约1重量%。基于涂料组合物的总重量计,磺酸根官能化涂料组合物包含的磺酸根官能化化合物的量通常不大于约20重量%,并且通常不大于5重量%。一般来讲,对于单层涂层厚度,使用较稀的涂料组合物。作为另外一种选择,可使用较浓的涂料组合物,随后进行冲洗。

[0111] 磺酸根官能化涂料组合物优选包含醇、水或水醇溶液(即醇和/或水)。通常,此类醇为低级醇(例如,C₁至C₈醇,并且更典型地为C₁至C₄醇),例如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇等。优选地,磺酸根官能化涂料组合物优选为水性溶液。如本文中所用,术语“水性溶液”是指含有水的溶液。此类溶液可使用水作为唯一溶剂或它们可使用水和诸如醇和丙酮之类的有机溶剂的组合。有机溶剂还可被包含在亲水性处理组合物中以改善其冻融稳定性。通常,溶剂以组合物的至多约50重量%的量存在,并优选以组合物的约5重量%至约50重量%的范围内的量存在。

[0112] 磺酸根官能化涂料组合物可为酸性、碱性或中性的。涂层的性能耐久性可受pH影响。例如,包含磺酸根官能化两性离子化合物的涂料组合物优选为中性的。

[0113] 磺酸根官能化涂料组合物可以各种粘度提供。因此,例如,粘度可在类似水的低粘度至类似糊剂的高粘度之间变化。它们还可以凝胶形式提供。此外,多种其它成分可掺入组合物中。

[0114] 因此,例如,可使用常规表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。还可使用洗涤剂和润湿剂。通常,阴离子表面活性剂、洗涤剂和润湿剂,例如以下针对底漆组合物所述的那些,也可用于本发明的磺酸根官能化涂料组合物。本文所用的术语“表面活性剂”描述下述分子,即在同一分子上包含能够降低涂料溶液的表面张力的亲水性(极性)和疏水性(非极性)区域。可用的表面活性剂可包括美国专利6,040,053(Scholz等人)中公开的那些。

[0115] 对于二氧化硅纳米颗粒的典型浓度(例如,相对于总涂料组合物为约0.2重量%至约15重量%),大部分表面活性剂占涂料组合物的小于约0.1重量%、优选约0.003重量%至约0.05重量%之间,以便保持涂层的抗反射性。应该指出的是,利用某些表面活性剂,在超过实现防雾性能所需的浓度下会获得斑点涂层。

[0116] 当为了改善所得涂层的均匀度时,底漆涂料组合物中优选添加阴离子表面活性剂。可用的阴离子表面活性剂包括但并不限于具有下述分子结构的那些,所述分子结构包含(1)至少一个疏水部分,例如C₆至C₂₀烷基、烷芳基、和/或烯基,(2)至少一个阴离子基团,例如硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等等,和/或(3)此类阴离子基团的盐,其中所述盐包括碱金属盐、铵盐、叔铵盐等。可用的阴离子性表面活性剂的代表性商品实例包括月桂基硫酸钠,例如来自特拉华州威明顿的汉高公司(Henkel Inc.,Wilmington,DE)的TEXAPON™L-100或来自伊利诺州诺斯菲尔德的斯捷潘化工有限公司(StepanChemical Co,Northfield,IL)的POLYSTEP™B-3;月桂基醚硫酸钠,来自伊利诺州诺斯菲尔德的斯捷潘化工有限公司的POLYSTEP™B-12;月桂基硫酸铵,例如来自特拉华州威明顿的汉高公司的STANDAPOL™A;以及十二烷基苯磺酸钠,例如来自新泽西州蔓越莓的罗纳-浦朗克公司(Rhone-Poulenc,Inc.,Cranberry,NJ)的SIPONATE™DS-10。

[0117] 如果底漆涂料组合物不包含表面活性剂或需要改善涂层均匀度时,可能有益的是

添加另一润湿剂(包括不会赋予耐久防雾性能的那些)从而确保来自水性溶液或水醇溶液的制品的涂层均匀。可用的润湿剂的例子包括多乙氧基化烷基醇(例如来自ICI美国公司(ICI Americas, Inc.)的BRIJ™30和BRIJ™35,以及来自联合碳化物公司化工和塑料制品公司(Union Carbide Chemical and Plastics Co.)的TERGITOL™TMN-6™专用表面活性剂),多乙氧基化烷基酚(例如来自联合碳化物公司化工和塑料制品公司的Triton™X-100、来自巴斯夫公司(BASF CORP.)的ICONOL™NP-70)和聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物(例如均来自巴斯夫公司的Tetronic™908嵌段共聚物表面活性剂、Tetronic™1502嵌段共聚物表面活性剂和Pluronic™F38嵌段共聚物表面活性剂)。当然,如果需要涂层的抗反射性或防雾性等特性时,所包含的任何添加的润湿剂必须为下述含量,即所述含量将不会破坏涂层的这些特性。一般来讲,根据二氧化硅纳米颗粒的量,润湿剂的用量小于涂料组合物的约0.1重量%、优选在涂料组合物的约0.003重量%至约0.05重量%之间。在水中冲洗或浸渍经涂覆的制品可有利于除去过量的表面活性剂或润湿剂。

[0118] 优选利用常规技术(例如棒涂、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、喷涂、或浸涂技术)将磺酸根官能化涂料组合物涂覆在制品上。优选的方法包括棒涂和辊涂、或调节厚度的气刀涂布。

[0119] 本发明的磺酸根官能化涂层优选以单层厚度涂覆。通常,使用诸如GaertnerScientificCorpModel No.L115C之类的椭率计测定的磺酸根官能化涂层不大于约10微米厚,并且优选不大于1微米厚。

[0120] 如果需要,可将本发明的磺酸根官能化涂层涂覆在基底的两个面上。作为另外一种选择,可将本发明的涂层涂覆在基底的一个面上。一旦涂覆,通常在循环烘箱中于约20℃至约150℃的温度下干燥磺酸根官能化制品。可使惰性气体循环。可进一步地升高温度以加速干燥过程,但必须注意避免对基底的损害。

[0121] 磺酸根官能化涂料组合物为涂覆有该组合物的表面提供防雾性能。防雾性能是通过涂层抵制水滴形成(这往往会显著降低经涂布的基底的透射率)的趋势来证明的。来自(例如)人呼吸的水蒸汽往往会以薄的均匀水膜而非水滴形式冷凝在经涂布的基底上。这种均匀膜不会显著降低基底的清晰度和透射率。

[0122] 制品

[0123] 此外,本发明的可清洁制品可进一步包括其它任选的组件,诸如框架、用于储存物质及工具(诸如书写器具、擦除器、布、信纸等)的装置、用于载运的手柄、保护盖、用于悬挂于垂直表面上的装置、画架等。

[0124] 使用方法

[0125] 本发明的可清洁性制品可易于清洁,如通过仅用干布、纸巾等擦拭,或在某些情况下,用水与布、纸巾等擦拭。

[0126] 例如,在制品为干擦制品的实施例中,外覆层的表面可易于书写,然后易于清洁。明显地,甚至永久性记号笔的笔迹也可通过擦拭轻易去除,优选在第一次施用水和/或水蒸气(如通过呼吸)之后。通常,本发明的方法包括通过简单地施用水(如室温下的自来水)和/或水蒸气(如人的呼吸)并擦拭而从表面去除永久性记号笔笔迹。如本文所用,“擦拭”是指轻柔擦拭,通常手工使用(例如)薄纸、纸巾或布料无需重压(例如一般不超过350克)地进行一次或多次轻抚或刮擦(通常仅需几次)。

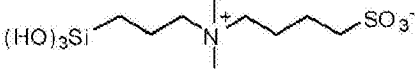
[0127] 在一些情况下,通过使用清洁剂组合物可使清洁表面,如擦拭干擦板变得容易,优选水性清洁剂例如Windex™玻璃清洁剂威斯康辛州拉辛的庄臣有限公司(SC Johnson Co., Racine, WI)。

[0128] 实例

[0129] 下面用示意性的非限制性实例进一步解释本发明。

[0130] 实例中利用的物质包括:

[0131]

物质	说明	来源
1,4-丁烷磺酸内脂		密苏里州圣路易斯的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical, St. Louis, MO)
3-(N,N-二甲氨基丙基)三甲氧基硅烷		宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司 (Gelest, Morrisville, PA)
LITHISIL™ 25	硅酸锂	宾夕法尼亚福治谷的PQ公司(PQ Corporation, Valley Forge, PA)
WPET	MITSUBISHI™ W54B 白色聚酯, 3密耳, 两侧涂底漆	南卡罗来纳州格里尔的三菱PET膜公司 (Mitsubishi PET Film LLC Greer, SC)
SR-351LV	多官能丙烯酸酯单体	宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司
WINDEX™玻璃清洁剂	水基清洁剂	威斯康辛州拉辛的庄臣有限公司

[0132] 使用以下测试方法以评价永久记号笔笔迹的去除。

[0133] 在测试表面上用SHARPIE™黑色永久记号笔书写。室温下24小时后,向所述表面施用水。然后用湿纸巾擦刷所述表面上的笔迹。持续擦刮直至笔迹被去除,或者留在板上的记号的量没有变化。记录笔迹是否由湿纸巾去除。对于难于仅用水去除的永久性记号笔,在笔迹上喷洒一些WINDEX™玻璃清洁剂,然后用纸巾擦拭以去除。

[0134] 用钻石样玻璃涂覆具有带有高光泽度前表面(实例1)以及无光前表面(实例2)的主体构件的可重复书写制品,以在其上形成面层,然后施用下述两性离子硅烷组合物,以形成根据本发明的外覆层。SHARPIE™永久性记号笔的可去除性在24小时干燥之后进行测试。实例2的无光表面制品比实例1的光面制品更耐磨,如第七次使用后观察到的划痕所表明。

[0135] 实例1的外覆层由一种组合物形成,所述组合物通过将3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷(49.7g, 239mmol)加入到螺旋盖广口瓶中,然后加入去离子(DI)水(82.2g)和1,4-丁烷磺酸内酯(32.6g, 239mmol)而制备。将该合并的反应混合物加热至75℃并混合14小时的时间。所得的反应混合物用水稀释至2重量%,以得到最终涂料组合物,然后将所述涂料组合物施用至主体构件的前表面。

[0136] 在实例2中,外覆层由一种组合物形成,所述组合物制备为2重量% [LITHISIL™ 25

硅酸锂:实例1制备组合物(23:77w/w)]的水溶液。

[0137] 使用10次后,100%的SHARPIE™黑色永久记号笔仍然可易于去除。使用七次后,记号笔在光面样品划线,但是滚动导致的光学粗糙的结构化表面未用记号笔划线。因此,通过任何适当工艺进行的硬质涂层表面的微结构化,耐久性得到改善。

[0138]

		实例 1		实例 2	
		湿纸巾	喷洒	湿纸巾	喷洒
擦拭次数	干燥时间	结果	结果	结果	结果
1	5 分钟	100%	100%	100%	100%
2	5 分钟	100%	100%	100%	100%
3	5 分钟	100%	100%	100%	100%
4	5 分钟	100%	100%	100%	100%
5	5 分钟	100%	100%	100%	100%
6	5 分钟	100%	100%	100%	100%
7	5 分钟	100%划痕	100%	100%	100%
8	5 分钟	100%	100%	100%	100%
9	5 分钟	100%划痕	100%	100%	100%
10	24 小时	100%划痕	100%	100%	100%

[0139] 尽管对本发明结合其优选实施例并参照附图进行了全面描述,应注意各种变化和修改对于本领域技术人员而言是显而易见的。这种变化和修改应理解为包含于由所附权利要求书所定义的本发明的范围内,除非它们脱离本发明的范围。本文引用的所有专利、专利文档和专利公开的完整公开内容均以引用方式并入。

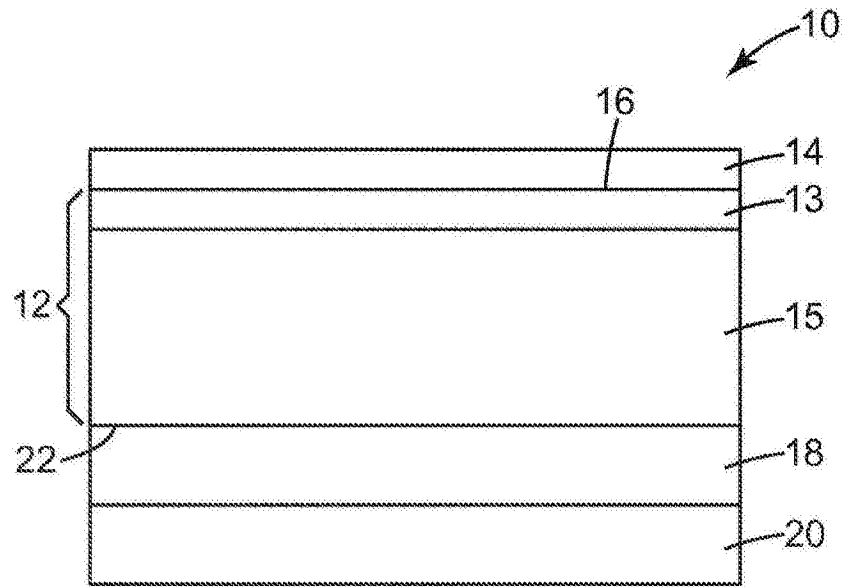


图1