

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/00

C03C 17/28 C03C 19/00

G02F 1/133 G09F 9/35



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00101972.4

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1137864C

[22] 申请日 2000.2.2 [21] 申请号 00101972.4

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 2 [33] EP [31] 99400225.1

[32] 1999. 2.26 [33] US [31] 09/258,630

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 W·伯奇 A·R·E·卡雷

D·C·伯克白德 D·L·特勒特

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称 临时保护玻璃制品的方法

[57] 摘要

提供通过涂覆玻璃制品的表面来对其进行临时保护的方法。该方法包括在玻璃制造步骤的后期,当玻璃仍处于高温(如高于 175℃)时在玻璃表面上形成稳定、疏水性的可除去薄膜。该薄膜减少玻璃切割和研磨产生的碎片在玻璃表面上的粘附。切割和研磨后,除去该薄膜,使玻璃用于例如制造液晶显示器(LCD)这种用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种至少具有一个基本平的表面的玻璃的处理方法, 它包括:

- 5 (a) 作为玻璃制造方法的一部分, 用含至少一种浓度为 10^{-6} 摩尔/升至 0.5 摩尔/升的表面活性剂的水溶液施涂玻璃表面, 在该表面上形成疏水性涂层, 其中:
- (1) 所述玻璃制造方法在高温下制造新形成的玻璃;
- (2) 该新形成的玻璃首次与所述水溶液接触时, 其温度高于 175°C ;
- (3) 所述表面活性剂选自阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或内铵盐; 该表面活性剂含有超过 8 个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的或者芳族的烃, 和
- 10 (4) 该涂层减少了玻璃碎片在所述玻璃表面上的粘附;
- (b) 切割该玻璃;
- (c) 研磨和/或抛光被切割玻璃的至少一个边缘; 和
- (d) 从玻璃表面上除去涂层; 其中
- 15 (i) 在步骤(b)和(c)的至少一个步骤中将水溶液或含水溶液施加至所述涂覆表面上; 和
- (ii) 在步骤(b)和(c)后该涂层的静置液滴的接触角至少为 40° 。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在步骤(a)中所述玻璃是垂直的, 并且在整个步骤(a)中玻璃保持足够高的温度, 使得该表面上无水滴。
- 20 3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在步骤(a)的后期, 玻璃的温度至少为 150°C 。
4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于当所述新形成的玻璃首次与水溶液接触时, 其温度超过 250°C 。
5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于通过喷雾将所述水溶液施加至所述表面上。
- 25 6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述表面活性剂是阳离子型表面活性剂, 它具有至少一个直链或支链的烃链, 该烃链平均至少有 8 个碳原子, 但不超过 18 个碳原子。
7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述阳离子型表面活性剂具有两条直链或支链烃链, 它们各自平均至少具有 8 个碳原子, 但不超过 18 个碳原子。
- 30 8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述表面活性剂是二椰油烷基二甲基铵盐。

9. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述表面活性剂是二癸基二甲基铵盐。
10. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在水溶液中所述表面活性剂的浓度约为 10^{-6} –0.5 摩尔/升。
- 5 11. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在可比条件下, 与未涂覆表面上粘附的玻璃碎片数相比, 所述涂层使粘附在表面上的玻璃碎片数至少减少 80%。
12. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于粘附在表面上的玻璃碎片数至少减少 90%。
13. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括向涂层施加含有洗涤剂的水溶液。
- 10 14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括向涂层施加超声波能量。
15. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括刷洗所述表面。
16. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括向涂层施加超声波
- 15 能量并刷洗所述表面。
17. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括至少氧化涂层的外表面。
18. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括至少氧化涂层的外表面。
- 20 19. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括至少氧化涂层的外表面。
20. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括至少氧化涂层的外表面。
21. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于步骤(d)包括至少氧化涂层的外
- 25 表面。
22. 如权利要求 17 所述的方法, 其特征在于涂层的外表面是使用臭氧氧化的。
23. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于所述臭氧是用电晕放电法制得的。
- 30 24. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于臭氧是用紫外光制得的。
25. 如权利要求 17 所述的方法, 其特征在于涂层的外表面是使用含臭氧的水氧化的。

26. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在步骤(b)和(c)后, 静置液滴接触角至少为 50° 。

27. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在步骤(d)后该表面的静置液滴接触角小于 10° 。

5 28. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在步骤(b)和(c)中的至少一步中, 将步骤(a)使用的含表面活性剂的含水溶液施加在涂覆表面上。

29. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于用水漂清后并且在步骤(d)之前, 涂层薄得足以用裸眼透过涂层检查玻璃。

10 30. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述玻璃具有两个基本平的表面, 并且在步骤(a)中在两个表面上均形成涂层。

31. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(d)后, 该玻璃用于制造液晶显示器。

临时保护玻璃制品的方法

5 本发明涉及一种临时保护玻璃制品的方法，尤其涉及保护玻璃制品(如液晶显示屏(LCD)玻璃)表面的方法。本方法适用于例如保护玻璃制品免遭环境污染的影响，和在切割或研磨玻璃制品的过程中防止粘附玻璃碎片。

 许多玻璃(包括 LCD 玻璃)的用途要求有很清洁的玻璃表面，基本无灰尘和有机污染物。当置于环境中时，玻璃会很快地被有机污染物污染，在数分钟内就可
10 观察到受污染。目前用于清洁 LCD 玻璃的清洁方法通常包括数个步骤并需要各种化学试剂。因此，在制造、运输和储存过程中需要一种保护玻璃表面免遭环境污染

 目前用于切割和研磨玻璃表面和边缘的方法常会产生细小的玻璃碎片(如尺寸大于 1 微米但小于约 100 微米的碎片)。部分这些颗粒会不可逆地粘附在清
15 洁的玻璃表面，使该玻璃不适用于大多数用途。在 LCD 玻璃表面的情况下这尤其是一个严重的问题。

 LCD 玻璃可通过熔融拉制法制得，该方法产生平而光滑的玻璃表面，它可切割或研磨成所需的尺寸。在切割加工中产生的部分玻璃碎片来源于玻璃表面。当
20 这些碎片的平表面与玻璃板的表面接触时，在碎片和玻璃表面之间会有很大的接触面积，促进强的粘附。如果水膜冷凝在这两个表面之间，则会产生永久的化学键合，在这种情况下玻璃碎片和该表面的粘合变成是不可逆的，导致该玻璃不适用于 LCD 用途。

 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面上施涂聚合物薄膜，以便在刻划、切割和斜切过程中保护玻璃。在一种典型的方法中，一个主表面具有用粘合剂粘合的聚合物薄膜，另一个主表面具有通过静电
25 电荷粘附的薄膜。在玻璃片边缘精加工(切割或研磨)完成后除去第一层薄膜，而在精加工前除去第二层薄膜。尽管背面涂有粘合剂的薄膜保护表面免遭加工设备的划伤，但是它会产生其它问题。例如，聚合物会吸附精加工过程中产生的玻璃碎片，导致玻璃碎片积聚和玻璃表面划痕，尤其在靠近表面边缘处。这种薄膜的
30 另一个问题是它在玻璃表面上会留下粘合剂残留物。因此，需要一种保护玻璃表面免遭碎片粘附的方法，它不会在玻璃表面上残留涂料，并需要一种临时保护玻璃的方法，从而可容易地获得具有清洁无残留涂料表面的玻璃制品，供以后使

用。

使用有机涂层保护玻璃表面已有许多年了。参见 Smay, G.L. 的玻璃技术 1985, 26, 46-59。通常施涂油酸或硬脂酸溶液以形成润滑涂层, 以便在制造过程中使玻璃瓶相互滑动, 不产生瑕疵或裂缝。油酸和硬脂酸具有长的脂肪链, 使之相对不溶解于水。因此, 如果例如要喷涂润滑层时, 需要醇/水溶液。对于制造玻璃, 尤其是 LCD 玻璃, 该醇/水溶液中的醇会造成严重问题, 因为当喷涂在热的玻璃表面上时, 醇会快速蒸发, 并会产生易燃易爆的空气和醇蒸汽的混合物。

油酸和硬脂酸涂层也不适合保护 LCD 玻璃, 因为其链-链相互作用非常强。结果, 即使用碱性洗涤剂洗涤也难以除去涂层。

10 用于临时保护 LCD 玻璃的涂层的关键点在于可除去性。液晶显示器的制造者使用 LCD 玻璃开始复杂的制造过程, 它通常包括在玻璃基片上形成半导体元件(如薄膜晶体管)。为不影响这种方法, 用于保护 LCD 玻璃的涂层必须在开始 LCD 制造前能容易地被除去。

某些材料(如硅烷和硅氧烷)能定性地满足可除去性的标准, 即在适当的条件下, 能基本完全地将其从玻璃表面上除去, 但是按同样的标准这些材料仍不能适用于 LCD 玻璃。因为液晶显示器的制造者认为这些材料对 LCD 生产过程具有潜在的破坏性, 从而即使微量的这些材料残留物也是不可接受的。因此, 尽管这些材料基本上可被除去, 但是它们仍不能满足实践中的可除去性的标准(即保护层必须达到的除去水准与涂料的组成有关)。

20 另一类需要避免用于制造液晶显示器玻璃的材料是含碱材料。这是因为碱(甚至是少量的碱)已知会损害薄膜晶体管。同样, 金属, 尤其是重金属, 是不合需求的, 因为它们会改变玻璃表面的电气特性。

如上面所述的油酸和硬脂酸涂层那样, 阴离子和阳离子型表面活性剂被施涂在玻璃表面上。尽管大多数阴离子型表面活性剂可溶于水, 但是在水存在下它们不能在玻璃上形成良好的稳定涂层。下面的数据表明, 这些表明活性剂不适合用于保护 LCD 玻璃。

鉴于对胶体氧化硅分散体的了解, 许多研究者研究了在溶液中阳离子型表面活性剂在氧化硅上的吸附。参见 Goloub, T.P., Koopal, L.K., Bijsterbosch, G.H. *Langmuir* 1986, 12, 3188-3194; Goloub, T.P., Koopal, L.K., *Langmuir* 1997, 13, 673-681; Zajac, J., Tompette, J.L., Partyka, S., *Langmuir* 1996, 12, 1357-1367; Rosen, M.J. 表面活性剂和界面现象, J. Wiley & Sons, New York, 1989, 第二章; 和 Harell, J.H., Scamehorn, J.F. 在混合的表面活性剂体系,

表面活性剂系列第 46 卷, Ogino, K, 和 Abe, M, 编辑, Marcel Dekker, Inc. New York, 1992, pp. 263-281 上题为“从混合的表面活性剂体系的吸附”的文章。在中性 pH 条件下, 硅酸表面通常是带负电荷的, 从而易于吸附阳离子物质。在水沸点之下的温度, 将阳离子表面活性剂涂布在玻璃上的方法已揭示在 Evans 的美国专利 4, 544, 395 中。

如下面详细描述的那样, 本发明发现各种阳离子型表面活性剂(以及非离子型表面活性剂和内铵盐)能在热玻璃上(即温度高于 175℃的玻璃)快速排列起来, 形成涂层, 该涂层具有足够的疏水性(即静置(sessile)液滴的接触角至少为 40°), 以明显降低玻璃碎片与玻璃的粘合性(例如将尺寸大于 1 微米的玻璃碎片的粘合性降低至少 80%)。使用阳离子型表面活性剂和玻璃的现有技术未公开或提出该重要的结果。

概括地说, 本领域需要一种保护玻璃制品, 尤其是 LCD 玻璃片的方法, 它具有下列特性:

(1) 该方法必须能容易地融入总的玻璃制造方法中, 尤其融入该制造方法的后阶段, 使得新制得的玻璃基本上一经制成就受保护, 此外, 为满足该标准, 涂覆材料必须 (a) 能承受玻璃生产线的环境(即高温), (b) 施涂该方法必须能安全地用于该环境;

(2) 涂层必须具有足够的疏水性, 以保护玻璃不粘附在切割和/或研磨玻璃片时产生的碎片, 并且不粘附使用前玻璃储存和运输过程中接触的其它污染物, 如颗粒;

(3) 涂层必须足够耐用, 以便在切割和/或研磨过程中暴露在大量水中以后还能继续保护玻璃;

(4) 在最终用途之前, 例如用于制造液晶显示器之前, 该涂层必须能从玻璃上被基本完全除去; 和

(5) 涂层必须由玻璃的最终用途中允许少量存在的材料构成。

本发明致力于并满足本领域的这个长期未满足的要求。

本发明提供一种临时保护玻璃制品表面使之不受环境污染物影响的方法, 以及临时保护玻璃制品表面使之不粘附玻璃碎片的方法。

本发明的第一方面是提供一种通过用可除去的疏水性薄膜(在本文中也称为疏水性涂层或简称为涂层)涂覆玻璃制品的表面来临时对其进行保护的方法。薄膜的厚度约为 1-10 个分子, 或者如有必要, 其厚度可大于 10 个分子。

本发明的第二方面是提供一种在制造切割或研磨玻璃制品时减少玻璃碎片

粘附的方法，它包括(A)在玻璃制品表面上形成稳定的疏水性薄膜；(B)切割或研磨玻璃制品；和(C)除去薄膜。同样，该薄膜的厚度约为1-10个分子，或者如果需要，其厚度可大于10个分子。

根据这两个方面，本发明提供一种至少具有一个基本平表面的玻璃的处理方法：

(a)作为玻璃制造方法的一部分，用含至少一种表面活性剂的水溶液施涂玻璃表面，在该表面上形成疏水性涂层，其中：

(1)所述玻璃制造方法在高温下制造新形成的玻璃；

(2)该新形成的玻璃首次与所述水溶液接触时，其温度高于175℃(较高于200℃)；

(3)所述表面活性剂选自阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或内铵盐；和

(4)该涂层减少了玻璃碎片在所述玻璃表面上的粘附；

(b)切割该玻璃；

(c)研磨和/或抛光被切割玻璃的至少一个边缘；和

(d)从玻璃表面上除去涂层；其中

(i)在步骤(b)和(c)的至少一个步骤中将水溶液或含水溶液施加至所述涂覆表面上；和

(ii)在步骤(b)和(c)后该涂层的静置液滴接触角至少为40°。

在一些较好的实例中，涂层是喷涂在热玻璃上的。可使用其它方法施涂涂层，如蘸涂、弯液面涂覆机、毛细效应涂覆机等，但是由于在玻璃制造方法的后期，尤其使用浮法(overflow downdraw)工艺时，热玻璃通常会明显地前后移动，因此这些方法不是最好。

在另一个较好的实例中，使用洗涤剂水溶液(如市售洗涤制剂)，最好还结合刷洗和/或超声波清洗来除去涂层。另外，在与洗涤剂溶液接触前将涂层表面置于氧化性气氛中。氧化性气氛/洗涤剂溶液的组合最好还结合刷洗和/或超声波清洗。氧化性气氛可通过电晕放电、使用紫外光产生臭氧或用氧等离子体产生。还可使用含臭氧的水。氧化性气氛本身也可用于除去涂层，尽管这不是最好。

下面将详细描述本发明的其它方面。

图1表示在平衡条件下离子型表面活性剂在带相反电荷的表面的理想吸附等温线；

图2是同样在平衡条件下将长链季胺盐吸附在石英上的典型的表面活性剂

吸附等温线;

图 3 是水滴在涂覆玻璃基片上静置液滴接触角的测量方法;

图 4 是阳离子型表面活性剂氯化二椰子油基二甲基铵(实心方块数据点)和氯化二癸基二甲基铵(空心圆数据点)的喷雾液中, 接触角对表面活性剂浓度的所作

5 作的图;

图 5 是接触角对各种阳离子型表面活性剂链长度所作的图。空心数据点表示用水漂清, 实心数据点表示用 CONTRAD 70 清洗。

研究表面活性剂, 尤其是无机粉末在水性体系和非水性体系中的分散液和絮凝液, 在表面上的吸附已有多年了。参见 Rosen, M. J. 表面活性剂和界面现象, 第 2 版, Wiley-Interscience, New York, 1989, p337-361; Tadros, T.F. 编辑的表面活性剂, Academic Press, Orlando, Florida, 1984, p197-220; Botre, C., De Martiis, F 和 Solinas, M. J. 物理化学, 1964, 68, 3624; Zajac, J., Trompette, J. L., Partyka, S. Langmuir, 1996, 12, 1357; Goloub, T. P., Koopal, L. K., Bijsterbosch, B. H., Sidorova, M. P, Langmuir 1996, 12, 3188 和 Goloub, T. P., Koopal, L. K., Langmuir 1997, 13, 673。

10

15

根据表面活性剂的溶液浓度、离子强度、是否存在其它基团(moieties)和是否用于有限的温度范围, 提出了多种吸附机理。此外, 凝聚在无机介质上的表面活性剂结构是研究的重点。

影响形成良好涂层的因素包括头部基团(head)的大小、疏水性链段的数量和长度、链段的不饱和和支化度、表面活性剂的浓度、溶液的离子强度。溶液中是否存在其它物质和要涂覆表面的性能。石英基和硅酸盐基玻璃一般在 pH7 时具有带负电荷的表面。参见 Zajac, J., Trompette, J. L., Partyka, S. Langmuir, 1996, 12, 1357。

20

对于本发明来说, 文献中报道的对从水溶液中吸附表面活性剂的研究显然是在平衡条件和相对低的温度下进行的。而本发明的表面活性剂涂层是在非平衡条件和高温下形成的。

25

Somasundaran 和 Fuerstenau (Somasundaran, P., Fuerstenau, D. W. 物理化学杂志, 1966, 70, 90)的工作表明, 离子型表面活性剂吸附在浸渍于溶液中的石英上的吸附等温线具有三个区(参见 Rosen, M. J. 表面活性剂和界面现象, 第 2 版 Wiley-Interscience, New York, 1989 中的图 1)。在第一区中, 表面活性剂通过离子交换进行吸附。在第二区中, 疏水性尾部基团的相互作用产生的稳定作用导致吸附速率上升。分子在表面上形成团聚物, 这称为半胶束吸附。在第二区

30

的后期, 吸附的表面活性剂使表面电荷反转。在第三区, 加入各种附加分子需要克服静电排斥, 但是增加了疏水性链段的相互稳定作用。因此吸附速率下降。据文献报道, 第三区的开始与临界胶束浓度(即表面活性剂分子开始形成胶束的浓度)有关。参见Griffith, M. J., Alexander, A. E. 胶体界面科学杂志, 1967, 25, 311; Greenwood, F. G., Parfitt, G. D., Picton, N. H., Wharton, D. G. 水溶液中的吸附 Adv. Chem. Series 79, American Chemical Society, Washington, D. C., 1968, 135; 和 Groot, R. C. 5th Int. Cong, Surface-Active Substances, Barcelona, Spain, September, 1968, II, p. 581.

长链季胺盐在石英上的平衡吸附服从与图 1 相似但不相同的曲线。图 2 表示一种典型的曲线。该图的曲线与 Harell, J. H., Scamehorn, J. F 在混合的表面活性剂体系(Surfactant Series Vol. 46, Ogino, K, and Abe, M, Ed; Marcel Dekker, Inc. New York, 1992, pp 263-281)中的文章“混合的表面活性剂体系中的吸附”的图 1 相似。

如图 2 所示, 开始区域通常是远低于临界胶束浓度的稀表面活性剂溶液特有的。高于该浓度, 加入的表面活性剂在溶液中形成较高密度的胶束, 而不是形成较高密度的游离分子。在第 1 区中, 吸附的分子相对独立, 一般相互无缔合。第 2 区中斜率急剧上升, 这是长链缔合增加的结果。在第 3 区, 表面电荷被中和, 可用于其它表面活性剂分子吸附的区域减少。结果, 斜率显著下降。最后, 在第 4 区, 表面已饱和, 在原来表面上不能再吸附任何物质。第 3 区和第 4 区之间的折点一般位于给定表面活性剂的临界胶束浓度处。

如图 1 那样, 图 2 的曲线用于平衡条件, 因此尽管它给出了通用的框架, 但是它不能直接用于将表面活性剂施涂在玻璃表面上的本发明条件。

正如本文举例并详细说明的那样, 本发明提供一种通过在玻璃制品表面上施涂一层可除去的薄膜来暂时保护玻璃制品表面的方法。所述薄膜的厚度可约为一个成膜材料的分子至约 10 个成膜材料的分子大小。在本文中将一个分子大小数量级的薄膜厚度称为“单层”。如有必要可使用较厚的薄膜, 对许多用途这是较好的, 因为它能承受切割、研磨和玻璃片边缘处理过程中的水洗。

用本发明薄膜保护的玻璃制品可以是任何玻璃制品。在本发明的一个实例中, 所述制品是玻璃片。在本发明另一个实例中, 所述玻璃制品是液晶显示器(LCD)玻璃片。

本发明的一种用途是保护玻璃制品不受环境污染物的影响。根据该方法, 用由阳离子、非离子或内铵盐表面活性剂组成的薄膜涂覆该制品的一个或多个表

面。

涂覆的玻璃可暴露在例如储存或运输过程中的环境污染物中，较好装在密封的塑料或玻璃容器中运输和储存。较好抓住涂覆表面的边缘进行搬运，因为设计的薄膜是不耐刮痕的。开封后，可容易地用任何方法除去该薄膜，包括使用下面
5 所述的洗涤方法，用 UV/臭氧清洗，或使用含蚀刻玻璃表面的组分和湿润剂的溶液进行清洗。形成的表面是清洁的、干燥的并且具有均匀的疏水性。这种方法的优点在于保护薄膜容易施涂和容易除去，而且形成的玻璃制品带有清洁的、干燥的、均匀疏水性的表面。

本发明方法的另一个具体的用途是在制造切割或研磨玻璃制品时作为减少
10 玻璃碎片粘附的方法。如上面所述，在制造切割或研磨玻璃，尤其是制造 LCD 玻璃时，玻璃碎片的粘附会造成大量问题。本发明通过在玻璃制品的表面形成稳定、可除去的疏水性薄膜来防止玻璃碎片的粘附。在本文中，所用的术语“稳定…可除去的”薄膜指粘结在玻璃上的一层薄膜，在加工、储存和运输过程中它不会被除去或明显遭破坏，但是是可除去的。该薄膜通过与玻璃表面上的石英相互作用而粘结在玻璃上，在玻璃制品表面和玻璃碎片之间起阻挡作用。由于该薄膜减少或防止玻璃碎片与玻璃制品表面接触，因此减少了粘附玻璃碎片的机会。另外，疏水性薄膜可减少导致碎片永久粘附的水冷凝。

为防止玻璃碎片粘附，先在玻璃制品表面上形成稳定的可除去的疏水性薄膜，然后切割或研磨该玻璃制品，最后除去薄膜。如保护玻璃不受污染物影响那样，用于保护玻璃不粘附玻璃碎片的薄膜包括阳离子、非离子或内铵盐表面活性剂。
20

薄膜可具有不同的厚度，如约 1-10 个分子大小，或小于数百纳米，或小于 100 纳米，或为数纳米至数百纳米。为用裸眼检查玻璃瑕疵，原先施涂至玻璃上的薄膜或水洗后的薄膜厚度应使得用裸眼看不见该薄膜。看不见是指涂层厚度远
25 低于 1 微米，较好在数纳米至数十纳米数量级，例如一个分子大小。这种厚度使得薄膜能用例如 UV/臭氧清洗或高温分解法容易地除去，而不明显地改变玻璃表面或者留下大量会影响最终产品（此时玻璃涂覆另一种材料）的残留物。

薄膜的涂覆密度应足以完全覆盖玻璃表面。例如，2 纳米数量级厚的薄膜的密度为每 1000 平方米表面约 2 克。密度可如下估算：如果 A 是以纳米为单位的
30 涂层厚度，则以克为单位的每千平方米的涂层密度与 A 的数量级相同。该结果来自下列数量级计算：

假定涂层材料的密度为 1000kg/m^3

涂层体积 = 厚度×表面积

质量(g) = $A(\times 10^{-9}\text{m} \times 1000\text{m}^2 \times 1000\text{kg}/\text{m}^3 \times 1000\text{g}/\text{kg})$

为检验薄膜是否能够减少或防止粘附玻璃碎片，可测定薄膜的湿润性。这可通过测量液滴在涂覆表面上的接触角而容易地测得，接触角的测量可采用本领域已知的各种技术。接触角测量方法的示意图见图 3，其中 θ_c 是静置液滴接触角。静置水滴的接触角较好至少为 40°，最好至少为 50°。这种接触角使玻璃碎片的粘附至少减少约 80-90%。

可使用各种技术测定玻璃碎片粘附量。例如，可将用本发明涂层保护的玻璃板切成两半，并一起抛光其新露出的表面来产生玻璃碎片，此时可将这些碎片沉积在未保护的玻璃接受板上，或沉积在用本发明涂层保护的玻璃接受板上。作为对照物，也可使用未保护的玻璃板来产生碎片并使这些碎片洒落在未保护的玻璃板上。接受玻璃板的尺寸可为例如 4"×4"或 6"×6"。

随后将沉积碎片的玻璃板在 95%相对湿度，保持在 25℃的室中储存 3-6 星期，以模拟玻璃包装、运输和储存条件。在测量碎片前洗涤玻璃板以除去未粘附的碎片，计点粘附碎片的数量。

作为测量碎片粘附减少的另一个技术，可将玻璃粉施加在涂覆和未涂覆的玻璃板上，随后储存在 85%湿度/85℃条件下，接着清洗并计点碎片数量。测定碎片粘附量的进一步变化对本领域的普通技术人员是显而易见的。

如上所述，本发明的涂层包含表面活性剂。更具体而言，本发明的涂层基本上是由表面活性剂组成的。本文中所用短语“基本上由……组成”将其它对该膜有实质影响的组分排除在外。因此，“基本上由至少一种表面活性剂组成的膜”包含至少一种表面活性剂，还可以包含其它对该膜没有实质影响的组分，如粘合剂、溶剂等。

合适的表面活性剂的例子包括阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和内铵盐。本文中所用的术语“表面活性剂”包含那些由于双官能度而具有表面活性的化合物，它们由于具有至少一个可溶性亲水端基和至少一个不溶性疏水端基而具有双官能度。本领域中已知，内铵盐是一种通常具有羧酸端基和季铵端基的极性分子（当处于 pH 值对应于或高于分子等电点的溶液中时是两性离子）。

具有疏水尾部和带正电荷头部的阳离子型表面活性剂可用于本发明，如溴化十六碳烷基三甲铵(CTAB)。包含阳离子型表面活性剂的膜易于通过带正电荷头部和玻璃表面上负电荷间的吸引作用粘附到玻璃表面上，例如可以在玻璃制品处于高温时将表面活性剂的水溶液喷到该制品上进行施涂。表面活性剂还可以通过

浸涂、旋转涂覆或任何其它能使表面活性剂溶液与玻璃表面接触的方法来进行施涂，尽管这些方法不是优选的。施涂步骤也可以接在漂洗步骤之后。

该膜可以任选地包含一种表面活性剂或多种表面活性剂的混合物，如两种、三种或更多种表面活性剂的混合物。该膜可以包含阳离子型表面活性剂的混合物、非离子型表面活性剂的混合物、内铵盐的混合物，或者它们的组合，如阳离子型表面活性剂和/或非离子型表面活性剂的混合物。或者可以将多层膜（每层膜包含一种不同的表面活性剂）依次施涂到表面上。例如，可以将包含不同阳离子型表面活性剂、不同非离子型表面活性剂、不同内铵盐或者它们的不同组合的膜施涂到表面上。例如当被涂覆的玻璃表面不具有均匀的负表面电荷或者具有不同电荷（正、负或中性）的区域时，使用表面活性剂的混合物或多层膜是有利的。当使用在溶液中易聚集的表面活性剂时，它们较好的是用作按顺序施涂膜的组分，以避免当它们存在于单一溶液中会发生的聚集现象（即避免强于由它们的两亲性能引起的力的吸引）。对于不会在溶液中发生不可逆聚集的表面活性剂，这些表面活性剂可以混合，并使用上述技术将混合物的水溶液直接施涂到玻璃上。

较佳的阳离子型表面活性剂是具有 1-2 根平均长度为 8-18 碳的烷基链（或烷基/烯烃混合链）的季铵盐。这是具有化学式 $(R_1)_a(R_2)_bNX$ 的一类化合物的一部分，其中 R_1 是饱和或不饱和的含 8-24 个碳原子的直链或支链， R_2 是含 1-6 个碳原子的饱和或不饱和的基团， $a=1, 2$ 或 3 ， $b=(4-a)$ ， N 是氮， X 是阴离子（包括但不限于氟离子、氯离子、溴离子和碘离子和乙酸根离子）。链中除了碳原子以外，还可以包含杂原子。

R_2 通常是甲基，但也可以是乙基、丙基（正丙基或异丙基）或丁基（正丁基、2-丁基或叔丁基）。然而，随着这些基团变大，头部会限制表面活性剂在表面上的堆积密度，由链:链间相互作用产生的稳定性会下降。

季铵表面活性剂的原料是合成材料或天然材料（如植物(如椰子和大豆)或动物(如牛脂、貂、猪)的油）。天然材料通常具有链长分布（如参见表 1）。

如果将恰当浓度和用量的溶液喷到玻璃表面上，能在该表面上形成一层表面活性剂的连续层。由于玻璃表面具有初始总负电荷，因此阳离子型表面活性剂的阳离子头部位于表面上，而亲水尾部朝着远离表面的方向。用自来水或去离子水冲洗，除去多余的表面活性剂，在表面上留下一单层表面活性剂。在具有一单层此类表面活性剂的表面上，水滴的接触角为 60-75°。

良好的涂层取决于表面活性剂的浓度、纯度和链长。小于 8 个碳原子的链长不能在用水漂洗之后的玻璃表面上提供疏水性的涂层。也就是说，冲洗后的接触

角小于 8° 表明在表面上基本上什么也没有。随着链长的增加，链间相互作用也增加，赋予表面涂层更大的稳定性。

具有一根或两根长烷基链的阳离子型表面活性剂通常形成最好的涂层。也可以使用具有三根长烷基链的表面活性剂，但这种表面活性剂可能难以溶解在水溶液中。类似地，链长大于 16 个碳原子或更长的表面活性剂可能难以溶解在水溶液中。

膜宜按如下步骤施涂到表面上：将表面活性剂和含水溶剂（如去离子水）的溶液（乳状液）喷到表面上，使含水溶剂蒸发，形成膜。如上所述，该膜最好是紧接在玻璃形成过程后就施涂到新形成的玻璃片上。具体而言，当玻璃温度高于 175°C 、较好是高于 200°C ，更好是高于 250°C 时，将水溶液施涂到该玻璃上，玻璃的温度较好用本领域常用类型的红外探测器测量。在施涂涂层过程开始时，玻璃温度较好是低于 400°C ，例如在 300°C 附近。

在制造过程中的这一时刻施涂该膜是有利的，因为玻璃是清洁的，该膜会在余下的制造过程中保护该玻璃。向处于该温度的玻璃施涂膜意味着施涂时间必须较短，这取决于形成玻璃的速率和施涂过程结束时允许的最低玻璃温度（参见下文）。

该玻璃可以用多种不同的方法形成，包括浮法、槽拉法(slot-draw processes)、熔融拉法。例如参见美国专利 3,338,696 和 3,682,609，它们的全部内容参考结合于本发明中。在槽拉法和熔融拉法中，新形成的玻璃片是垂直方向取向的。在这些情况下，施涂水溶液应该在不会形成液滴的条件下进行，因为液滴会干扰玻璃的切割，如液滴会导致玻璃开裂。一般来说，可以通过调节喷涂液的用量以使在整个涂覆过程中玻璃保持在高于 150°C 的温度，如此避免滴水。当调节喷涂液的用量（如减少用量）时，也必需调节溶液中表面活性剂的浓度（如增加该浓度）以确保足量的表面活性剂达到表面以完全涂覆玻璃表面。

除了喷涂以外，涂层还可以用浸渍过包含膜材料的溶液的柔性材料进行施涂。其它可能的方法包括浸涂、弯月面涂覆(meniscus coating)、辊涂、刷涂等。喷涂被认为是最好的，因为它易于适应由玻璃制造工艺引起的玻璃运动。通常同时喷涂玻璃的两面，然而如有必要，也可以对各面进行顺序涂覆。

表面活性剂在水溶液中的浓度通常约为 10^{-6} 摩尔/升至 0.5 摩尔/升。较好的是浓度约为 10^{-4} 摩尔/升至 10^{-2} 摩尔/升。

在施涂完膜以后，经涂覆的玻璃可被固化。固化步骤会增加膜的疏水性。固化可通过任何方式进行，如热固化，或者通过电离辐射照射、等离子体处理、或

紫外辐射照射而形成自由基，它们的用量足以实现固化但不会高得使所需涂层性能变差或除去涂层。较好的是热处理。

在施涂完膜材料之后，在任何固化步骤前或后，也可以冲洗玻璃。冲洗可以用声波处理进行，以改进膜的除去。这一冲洗能除去大多数多余的膜材料，留下一单层分子接在玻璃表面上。

玻璃片的切割和/或研磨通常包括向玻璃片施用水。这些水能够冲洗涂层，以除去多余的膜材料。在一些情况下，切割/研磨过程中使用的水会除去太多的材料。在这些情况下，与其使用水，还不如使用表面活性剂的水溶液，这样会减少从表面上除去的表面活性剂的量。在涂层包含多于一种表面活性剂的情况下，切割/研磨过程中使用的溶液可以包含组成涂层的所有表面活性剂或者只是部分（如仅一种）表面活性剂。

在施涂涂层的过程中，通常应该避免使用可燃性液体，即使是将该液体用作共溶剂。具体来说，应该避免将醇类或酮类用作溶剂，因为它们具有吸附在新制玻璃表面上的硅烷醇基团上的趋势。这样，它们就成为杂质，妨碍所需表面活性剂吸附在新制成的玻璃表面上。

成功的保护涂层的关键在于能够经受制造工艺并且仍然能够在需要时除去。包含上述表面活性剂的涂层可以在玻璃遭受第一次刻划之前施涂于其上，这些涂层足以耐受余下的制造过程。通过单独使用多种市售的洗涤剂制剂或者与刷洗和/或超声清洗结合使用可除去这些涂层。洗涤剂制剂通常包含阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。或者，洗涤剂制剂可以仅包含一种处于强碱 pH 值（如 pH 值在 12 附近）的非离子型表面活性剂。

另一种方案是通过使涂层氧化来去除涂层。根据本发明的一个实施方案，可通过将膜暴露于产生能氧化涂层的臭氧的 UV 辐射（如短波长 UV 辐射）下，能除去膜。UV/臭氧氧化技术可以使用低压汞灯来实现，低压汞灯产生短波长 UV 辐射，将氧气转化成臭氧。波长低于约 300 纳米的 UV 辐射是特别合适的，如由低压汞蒸气灯产生的 184.9 纳米和 253.7 纳米的波长。UV 去除涂层方法的副产物包括臭氧和痕量的二氧化碳与水。二氧化碳和水的量是最小的，因为涂层的密度低。这一去除过程耗时短达一分钟至一小时，使玻璃表面回复到其本来的原始状态，类似于刚形成时的状态。

其它氧化方法包括(1)使用电晕放电产生臭氧，和(2)使用臭氧化的水（即，使用例如电晕放电而溶解了臭氧的水）。氧化可以与洗涤剂制剂和/或刷涂器和/或超声清洁结合使用，在这种情况下，氧化只需以足以影响涂层外表面的强度和

时间（如 30 秒）来进行。

值得注意的是，涂层可以由玻璃制造商去除，或者将玻璃运输到最终使用者（如液晶显示器的制造商），可以由该使用者从玻璃上除去该涂层。

如上所述，本发明的涂层最好在玻璃还热着的时候直接施涂到新制玻璃上，以使污染的可能性降至最低。然而，如果没有这样做（如在实验室环境下测试该涂层），在施涂膜之前就需要对玻璃表面进行清洁。该清洁可以通过多种方式来完成，包括化学清洁方法(本领域中已知)和热解。以下实施例 1 列出了可用于制备玻璃表面的清洁方法。

以下清洁技术用来从玻璃表面上去除吸附的有机分子。这些方法的目的是从玻璃的分子中暴露出羟基和硅氧烷键。用于清洁玻璃基材的对环境无害且无毒的两种较佳方法是 UV/臭氧清洁法和热解。UV/臭氧清洁法是在含氧气的气氛下用低压汞灯进行的，如 Vig 等的 *J. Vac. Sci. Technol. A* 3, 1027, (1985)中所述，其内容参考结合于本发明中。适用于进行这一清洁方法的装置是将 BHK(88-9102-20)的低压汞栅格灯安装在充满空气的钢外壳中。将待清洁的表面放置在离灯约 2 厘米处，该表面可活化约 30 分钟，这以后表面就清洁了。第二种技术是热解，在该方法中将表面缓慢地加热至约 500℃，保持该温度约 4 小时，然后缓慢冷却。当加热和冷却时，温度的上升和下降时间通常约为 5 小时。其它清洁技术包括激光烧蚀和使火焰经过表面。

还可以使用两种酸清洁技术来清洁玻璃。这些技术不是很好，因为它们使用危险的液体。这些技术使用强酸和氧化剂来去除吸附在玻璃表面上的有机分子。一种技术使用新鲜制备且热的（高于约 90℃）的含约 3 份过氧化氢和约 7 份浓硫酸的溶液（这一比例并不固定，可以在约 1:9 至约 1:1 之间变化）。另一种方法使用重铬酸钾在浓硫酸中的饱和溶液，其制法可以是：将 20 克重铬酸钾完全溶解于 90 克水中，然后缓慢地加入 900 克浓硫酸。先通过除去所有可见的灰尘痕迹来清洁玻璃，例如通过在表面活性剂溶液中洗涤。然后，将玻璃浸在氧化酸溶液中约 20 分钟，再用水冲洗。如果使用铬酸的话，然后将样品浸入 6N 盐酸中约 20 分钟，再用水冲洗。最好是使用不含有机物的经两次蒸馏的或同样纯化的水。然后将表面在清洁的氮气流下吹干，或者就湿着使用。为了试验清洁度，表面上的水膜应该薄，形成光学干涉条纹，如以下实施例 1 中详细说明。如果表面去湿(dewet)，就需要重新清洁。这些酸清洁方法会从玻璃表面中浸出碱组分，在某些情况下（如钠钙玻璃），会提高玻璃的耐久性。

以下实施例对本发明进行详细说明，并不意味着本发明的范围局限于此处所

述的具体实施方案。

实施例 1

本实施例说明在玻璃表面上形成阳离子型表面活性剂膜的方法，这种膜会保护该玻璃表面免受周围环境污染物的污染。

1. 玻璃表面的制备

室温下将一片玻璃浸泡于洗液(Solution Chromerge)或新鲜制备的皮拉尼蚀刻液(Pirani Etch)20 分钟进行清洁。洗液由重铬酸钾在浓硫酸中的饱和溶液组成，制法是将 20 克重铬酸钾(Prolabo, France 94120 的试剂纯(Rectapur)等级)完全溶解在 90 克水中。向该溶液中缓慢地加入 900 克试剂级的浓硫酸(Prolabo, France 94120 的普通纯(Normapur)等级)。最终溶液在冷却至室温以后使用。玻璃在洗液中清洁以后，用大量的水进行冲洗，置于 6N 盐酸(HCl)溶液(fisher Scientific, 78996 France 的分析纯(Analypur)等级)浸 20 分钟。盐酸浴用来去除残留在二氧化硅表面上的任何铬离子，其制法是将一体积的水加入一体积的试剂级浓盐酸中。玻璃最终用水冲洗，结束清洁过程。

皮拉尼蚀刻液的制法是：将 7 份浓硫酸(Prolabo, France 94120 的普通纯等级)加入三份过氧化氢溶液(Prolabo, France 94120 的普通纯等级)中。刚一混合该溶液就迅速发热，并立即使用。该清洁步骤之后是用大量超纯水进行冲洗。(电阻率高于 18 莫姆/厘米(Mohms/cm)，有机污染物低于 10 ppm。)

这些过程得到清洁的湿玻璃，它具有亲水性的二氧化硅表面，该表面带有负电荷。这些表面在暴露于环境大气中数日以后仍然保持清洁，这表明环境污染物没有强烈地吸附在玻璃上。

为了证实表面具有均匀的亲水性，可以使最终冲洗后的水膜变薄至显示光学干涉条纹。这些条纹应该产生于整个表面上。如果不是，膜已遭受到由表面污染造成的去湿，应该重新进行清洁操作。使膜变薄之后，玻璃表面应马上用水覆盖，以防来自环境灰尘的污染。

2. 用阳离子型表面活性剂涂覆玻璃表面

将一片清洁的玻璃浸入 0.4 毫摩尔/升(mM)的溴化十六碳烷基三甲铵(CTAB)表面活性剂水溶液中。该表面活性剂通过电荷吸引吸附在玻璃表面上(在 pH 值大于 2 的水中该表面活性剂的头部基团(head group)是带正电荷的，而二氧化硅表面是带负电荷的)。然后，将玻璃板垂直地从溶液中拉出，沥“干”，留下一单层膜。

3. 被保护玻璃的贮存和运输

玻璃装在刚性的塑料或玻璃容器中，该容器通过支承玻璃边缘进行盛装，并进行密封以防灰尘和其它污染物进入。

4. 表面活性剂膜的去除

在打开包装之后，通过将涂覆的玻璃表面在离低压汞灯约 6-8 厘米处放置约 45 分钟，从玻璃片上去除上述阳离子膜。该低压汞灯产生低波长紫外辐射和相关的臭氧。

实施例 2

本实施例说明使用阳离子型表面活性剂氯化二椰子油基二甲铵(dicocodimethyl ammonium chloride)在玻璃表面上形成稳定、疏水性、可去除的涂层。

氯化二椰子油基二甲铵是由椰子油制得的，它包含三肉豆蔻精、三月桂精、三棕榈精和三硬脂精。参见 The Merck Index，第十版，Merck & Co., Inc. Rahway, N.J. 1983。在每个氮原子上有两条脂族长链，在任意给定分子上的链通常具有不同的长度。表 1 示出了由 Akzo Nobel 出售的氯化二椰子油基二甲基铵 ARQUAD 2C-75 的链长分布。由该表可见，大约 20% 的分子会具有至少一根含 16 个或更多个碳原子的链。一些含 18 个碳原子的链具有双键。

将得自 Akzo Nobel 的位于异丙醇中的 ARQUAD 2C-75 (5%(重量)) 稀释在水中形成乳状液。当 ARQUAD 2C-75 以 100-10,000 的比率稀释并喷到温度为 15-400°C 的玻璃上时，玻璃表面变得不润湿。喷涂使用 BINKS 115 喷枪进行。可以使用较高的浓度，但这不是必需的，且会浪费材料。当去除涂层后，ESCA 表明，表面组成与未经涂覆的玻璃相比没有变化。

a) 经过涂覆的，b) 用粉状玻璃污染过的，c) 于 85% 湿度/85°C 贮存过的，然后 d) 洗净的样品显示，涂层能够防止玻璃屑粘附在玻璃表面上。

实施例 3

在本实施例中，试验了多种阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和两性表面活性剂在 LCD 玻璃上提供可去除的疏水性涂层的能力。试验的目的是确定能够减少玻璃屑粘附的涂层，这种涂层不同于提供耐擦伤性的涂层。下述的玻璃制备和施涂操作能在实验室环境下容易地进行，它们提供能预测涂层配方在生产环境中性能的数据。

试验中所用的玻璃是 Corning Incorporated (Corning, New York)生产的 1737 LCD 玻璃。将样品在 60℃ 的 40 kHz 超声波浴中 2% 的洗涤剂溶液(CA05, Semiclean KG 或 CONTRAD 70)中清洁 15 分钟。然后, 将样品放在去离子(DI)水中冲洗, 置于第二个装有去离子水(60℃)的 40 kHz 超声波浴中 15 分钟。然后, 将样品在去离子水中冲洗, 使其进行空气干燥。

将这些表面活性剂稀释于去离子水中, 并混合使其完全分散。将所有样品喷涂到一片已经在热板上预热至 300℃ 的 1737 玻璃(5"×5")上。用 BINKS 115 喷枪喷涂这些样品。涂覆样品直至在玻璃表面上形成湿气。将样品在环境条件下干燥, 然后于去离子水中冲洗, 除去多余的表面活性剂, 并使其干燥。

接触角测量在显微镜载片台上进行, 该显微镜载片台装备有与显示器和打印机连接的 NEC CCD。用 Gilmont GS-1200 微米注射器产生 18 兆欧姆的水滴。拍摄下水滴的照片, 用量角器人工测量角度。每个样品用 4 滴分开的水滴滴到 5"×5"玻璃片上进行测量, 然后求出接触角的平均值。或者, 用 CONNELLY 接触角分析仪测量接触角。该设备使用 CCD 照相机拍摄照片, 使用计算机分析照片并确定接触角。虽然接触角的值可以测量精确到一度的几分之一, 但是测量的偏差通常为 $\pm 3^\circ$ 。因此, 给出的数值是最接近的。所有的测量都是在同一天进行涂覆或去除涂层并作出的, 以消除来自空气的有机物质吸附带来的问题。

由于玻璃被加热至 300℃ 并喷涂涂层, 因此涂料涂布显然不能在平衡状态下进行。虽然如此, 涂层的稠度可以通过接触角测得。在冲洗玻璃除去多余的材料后测得的接触角是涂层中表面活性剂浓度的函数。

图 4 示出了氯化二椰子油基二甲铵和 BTC 1010 (氯化二癸基二甲铵) 的滴定曲线(本文中也称为“等温线”)。在这些曲线中, 永远达不到最低的极限浓度。这些曲线表明, 用于该项工作的喷涂液的浓度大大高于在玻璃上得到良好稠度的层需要的用量。

比较图 2 和图 4 可见, 在水于数秒种内蒸发的温度下施涂这些阳离子型表面活性剂的等温线类似于平衡的低温等温线。在本发明以前, 尚不知道这些表面活性剂能够成功地于这么短的时间内在热表面上组织起来。

如图 4 所示, BTC 1010 实现单层覆盖的浓度是氯化二椰子油基二甲铵浓度的二分之一至三分之一。通常, 较长的脂族链得到较低的临界胶束浓度。在两种不同链长的表面活性剂以受控制的比率混合的研究下, 等温线的斜率不变, 但等温线随着较长链表面活性剂相对浓度的增加而移向较低的溶液浓度方向。参见 Harell, J. H., Scamehorn, J.F. 的“混合表面活性剂体系的吸附”, 混合表面活性

剂体系, 表面活性剂系列卷 46, Ogino, K, and Abe, M, Ed.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, 第 263-281 页。

由于氯化二椰子油基二甲铵和 BTC 1010 的平均链长分别约为 13 个碳原子和 10 个碳原子, 因此预计氯化二椰子油基二甲铵的等温线会在 BTC 等温线的左边。在图 4 中, 等温线与预计的相反, 这表明在 ARQUAD 2C-75 中存在一些杂质, 抑制了最初的表面覆盖度。然而, 氯化二椰子油基二甲铵的区域 2 斜率比 BTC 1010 大, 这与两种材料链长的差别是一致的。如图 4 所示, 使用这两种材料, 得到良好涂层的溶液浓度窗较宽。

评定了许多其它表面活性剂, 如表 2-5 所示。图 5 示出了链长对测得的接触角的影响。在该图中对由三甲基(长链)铵盐制得的涂层的接触角作图。6 个碳原子链的铵盐能容易地从表面上被洗去。8 个碳原子链的铵盐形成非常稳定的涂层, 所得接触角为 60° 或更大。一般来说, 在多余的表面活性剂被洗去之后, 如果接触角 $\geq 40^\circ$ 就认为涂层是良好的, 较好的是接触角 $\geq 50^\circ$ 。该图还示出了在 CONTRAD 70 中能容易地进行清洁。链长大于或等于 14 个碳原子的季铵盐不像链长较短的铵盐那样能容易地从表面上被除去。在除去表面活性剂之后接触角应该 $\leq 10^\circ$, 较好的是 $\leq 8^\circ$ 。

经 ARQUAD 2C-75 涂覆的玻璃在 2% CONTRAD 70 中洗涤后的 AFM 数据表明, 表面粗糙度回到了原来的值。ESCA 数据表明, 表面组成与未经涂覆的玻璃基本相同。由于在进行 ESCA 测量时经常发现在玻璃表面上有残留的碳, 因此对除去涂层的样品进行 ToF-SIMS。未发现表面活性剂粘结在表面上。

如表 2-5 中详细说明, 在形成合适的涂层方面阳离子型表面活性剂是最成功的, 一些非离子型表面活性剂和一些两性表面活性剂也是可接受的, 但是阴离子型表面活性剂不能形成对用水进一步洗涤稳定的层, 因此是不合适的。

以上实施例仅仅是用来说明的, 并不限制本发明的范围。本领域的技术人员显然可以对本发明的过程和组成作出各种修改和变化。因此, 本发明覆盖了这些对本发明的修改和变化, 只要它们是在公布的权利要求书及其等同内容的范围内。

表 1
在 ARQUAD 2C-75 中链长的分布

碳原子数	8	10	12	14	16	18
链百分数	5	6	50	19	10	10

表 2

能形成良好涂层并且容易地被市售水性清洗化合物除去材料

商品名	制造商	类型	接触角(°)/评注
Ammonyx [®] M0	Stepan	胺氧化物 ³	62°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
Amphosol CDB	Stepan	阳离子聚合物	67°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
Arquad 2C-75	Akzo Nobel	阳离子	70°/用 2%Contrad 70(US) 除去; 用 2%CA05 或 2%Semiclean KG 不能除去
Arquad DMCB-80	Akzo Nobel	阳离子	60°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
BRIJ [®] 35	ICI Americas Inc	非离子	55°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
氯化二癸基二甲基铵 (BTC 1010)	Stepan	阳离子	82°/用 2%Contrad 70 以及 2%CA05 和 2%Semiclean 除去
溴化二(十二烷基)二甲基铵	Aldrich	阳离子	67°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
溴化十二烷基三甲基铵	Aldrich	阳离子	55°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
溴化肉豆蔻基三甲基铵	Aldrich	阳离子	62°/用 2% CA05(U/S) 除去
Rewoteric am B-14 LSU	WITCO	内铵盐	64°/用 2%Contrad 70(U/S) 除去
Rewoteric am HC	WITCO	内铵盐	68°/用 2% CA05(U/S) 除去
Tween [®] 85	ICI Americas Inc	非离子	42°/用 2%Contrad 70 除去
Varox 1770	WITCO	胺氧化物 ³	62.6°/用 2%CA05 除去

1. Contrad 70、CA05 和 Semiclean KG 分别是购自 Decon Labs, Inc. (Bryn Mawr, Pennsylvania)、SPC Electronics America, Inc. (Norcross, Georgia) 和
 5 Yokohama Oils and Fats Industry Co., Ltd (Yokohama-Shi Kana Gawa-ken, Japan) 的市售清洗产品。

2. U/S=在 50℃用 40kHz 的超声波洗涤。

3. 胺氧化物在溶液中质子化, 从而变成阳离子型表面活性剂。

表 3

能形成良好涂层但是用市售的水性清洗化合物(洗涤剂)难以除去的材料。尽管未试验,但是预料这些材料能先进行氧化处理,随后用市售的水性清洗化合物除去

商品名	制造商	类型	接触角(°)/评注
溴化二(十六烷基)二甲基铵	Aldrich	阳离子	有涂层时 77°/用 Contrad 70 清洗后 17°
溴化二甲基二(十四烷基)铵	Aldrich	阳离子	有涂层时 76°/用 Contrad 70 清洗后 18°
Ethomeen C/12	Akzo Nobel	乙氧基化胺 ¹	68°/用 2%Contrad 70 清洗后 16°
Ethomeen T/25	Akzo Nobel	乙氧基化胺 ¹	50°/用 2%Contrad 70 清洗后 17°
Ethoquad C/12*NIT	Akzo Nobel	阳离子	62°/用 2%Contrad 70 清洗后 15°
Incroquat-26	Croda	阳离子	58°/用 2%Contrad 70 清洗后 20°
聚酰胺酸	BASF	阳离子聚合物	67°/用 2%Contrad 70 清洗后 13°
Rewoteric am DML-35	WITCO	内铵盐	49°/用 2%CA05 清洗后 9°
UCARE Polymer LR-30M	Amerchol	阳离子聚合物	漂清后初始接触角为 23°, 用 Contrad 70 洗涤后,接触角为 96°
UCARE Polymer LR-400	Amerchol	阳离子聚合物	漂清后初始接触角为 17°, 用 Contrad 70 洗涤后,接触角为 83°

- 5 1. 乙氧基化胺在溶液中质子化,因此变成阳离子型表面活性剂。

表 4

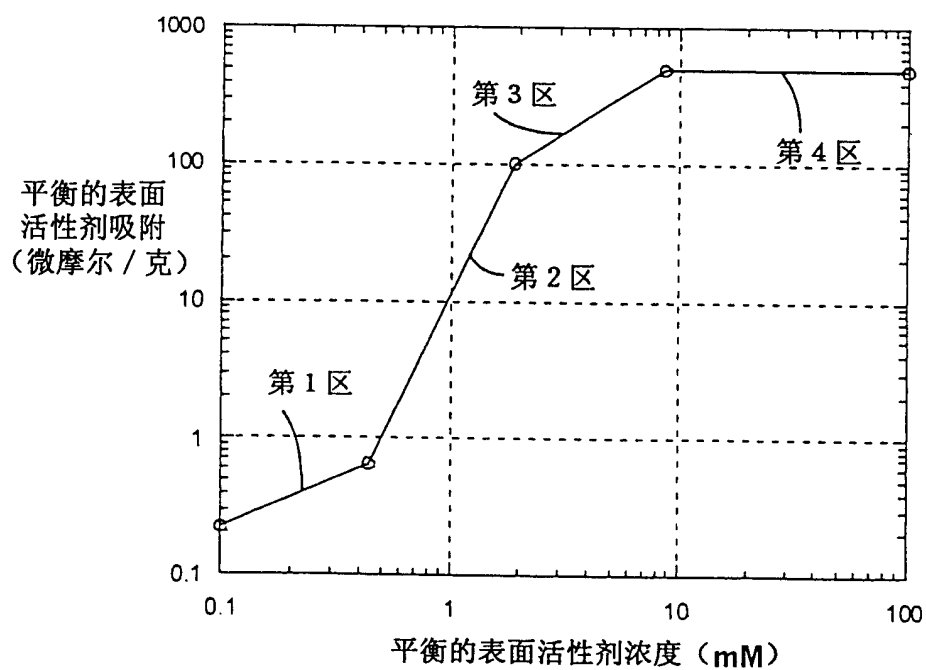
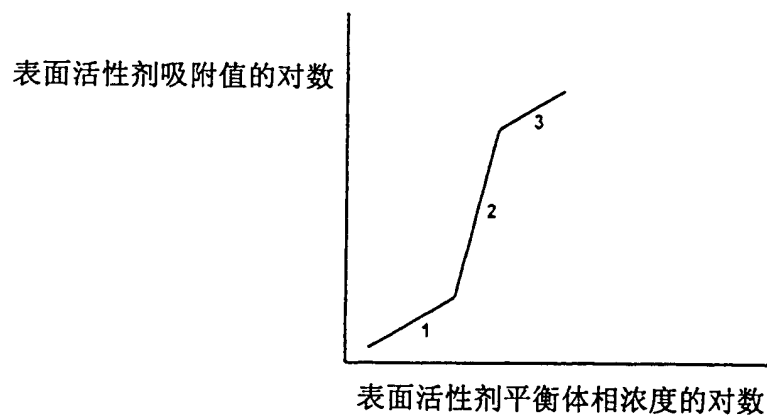
水中溶解度不足以形成有效涂层的材料

商品名	制造商	类型	接触角(°)/评注
溴化十八烷基三甲基铵	Aldrich	阳离子	80°/需助溶剂异丙醇以形成稳定溶液
Arquad 2HT-75	Akzo Nobel	阳离子	水中溶解度太低。溶解在异丙醇/水中能形成溶液

表 5

不能形成良好涂层的材料

商品名	制造商	类型	接触角(°)/评注
溴化苄基三乙基铵	Aldrich	阳离子	32°
BRIJ®30	ICI Americas, Inc	非离子	39°
十二烷基硫酸盐	Aldrich	阴离子	<8°
Merquat 550	Calgon	阳离子聚合物	8°
Mirapol 550	Rhodia	阳离子聚合物	10°
Mirapol A-15	Rhodia	阳离子聚合物	22°
油酸	Fisher	阴离子	室温施用-62°/用 2% Contrad 70 除去后 9° 300℃施用/用 2%Contrad 70 除去后 20°
溴化三乙基己基铵	Aldrich	阳离子	<8°
Varonic K-202	WITCO	非离子	80°/容易用水漂清



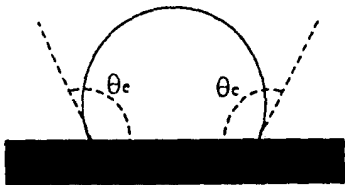


图 3

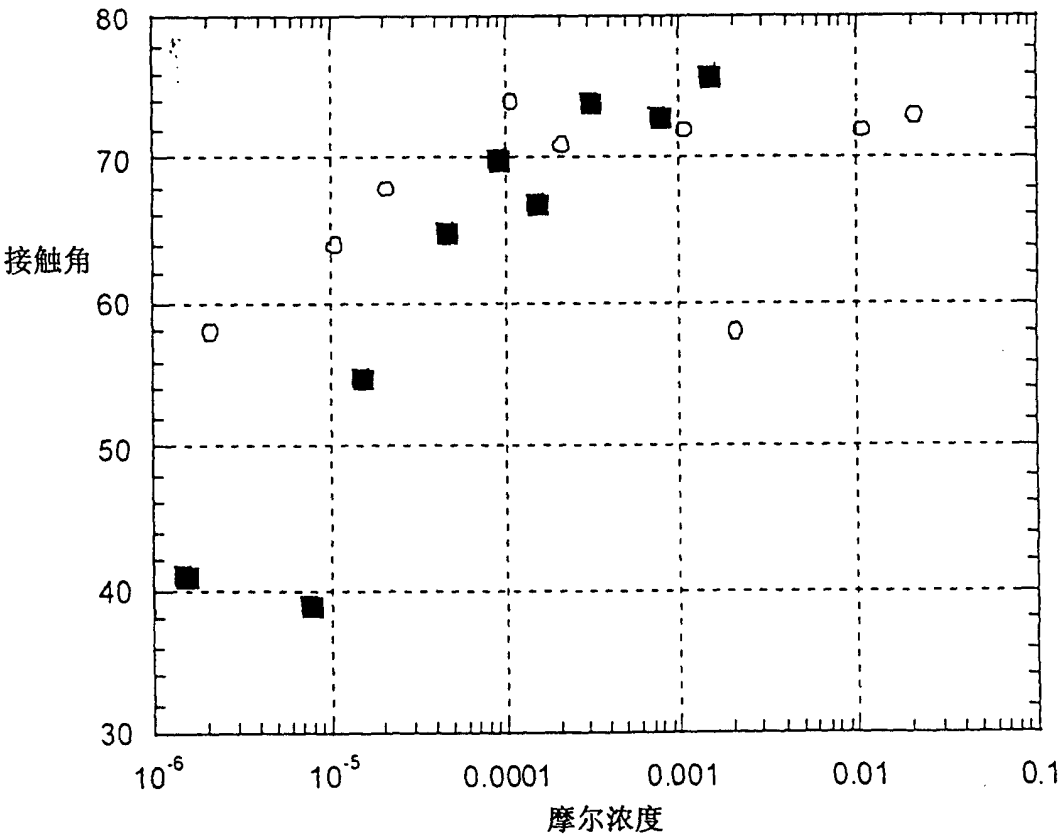


图 4

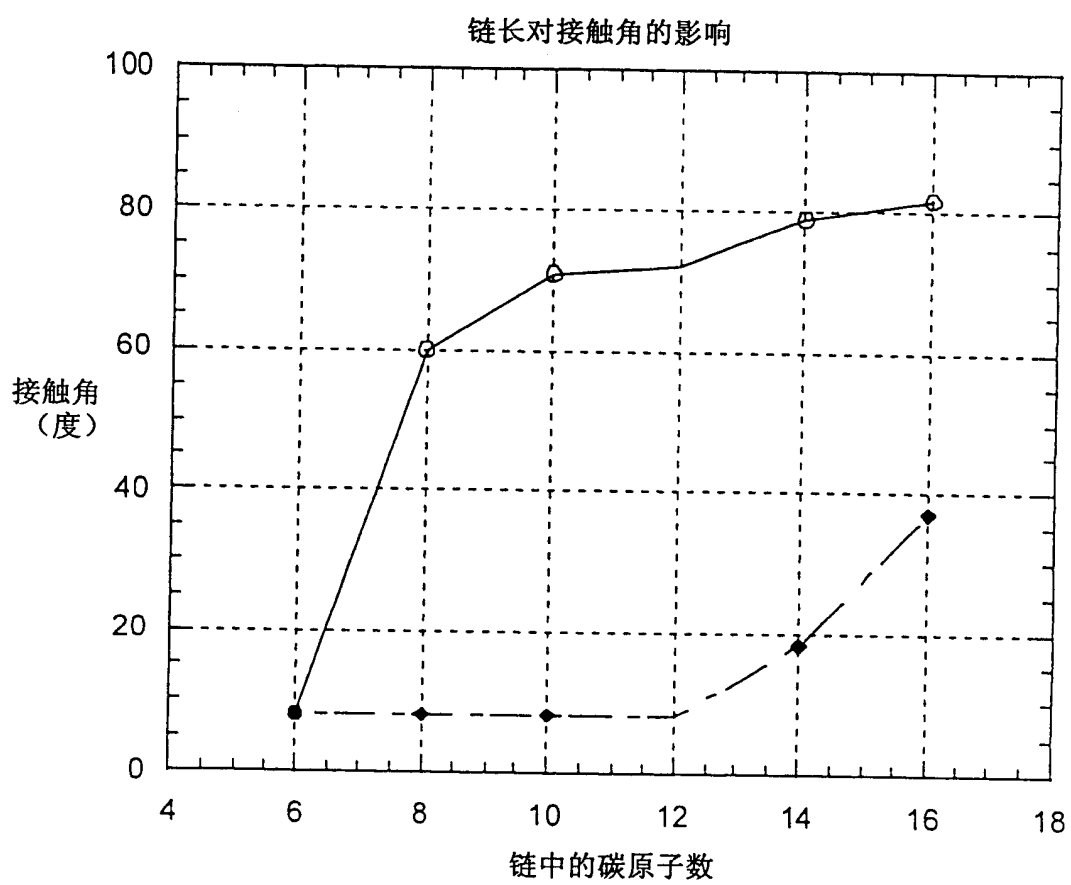


图 5