



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101213084 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200680023601.8

B29C 59/02 (2006.01)

(22) 申请日 2006.06.27

G02B 5/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

05105911.1 2005.06.30 EP

(56) 对比文件

US 6185043 B1, 2001.02.06, 全文.

US 6555236 B1, 2003.04.29, 全文.

US 5234717 A, 1993.08.10, 全文.

US 6291070 B1, 2001.09.18, 全文.

CN 1592506 A, 2005.03.09, 全文.

WO 98/30923 A, 1998.07.16, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.12.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2006/052133 2006.06.27

(87) PCT申请的公布数据

W02007/004128 EN 2007.01.11

审查员 张旭

(73) 专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬市

(72) 发明人 M·A·弗斯丘乌伦

M·P·J·皮特斯 P·J·沃克曼

J·苏里安托

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴立明

(51) Int. Cl.

B44F 1/00 (2006.01)

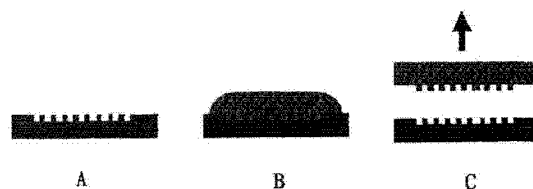
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于提供带有装饰的器具的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于提供带有借助光学干涉光栅来形成的装饰的器具的方法。该器具被提供有溶胶-凝胶前体,该前体被用柔性模印进行模压以创建光学干涉光栅。该干涉光栅可被提供有比溶胶-凝胶层的折射率更高的折射率的材料的第一前体,并被提供有透明无散射的外涂层。本发明还涉及一种涂有提供有光学干涉光栅的有机硅烷层的装置,例如熨斗和剃须刀。



1. 用于提供带有装饰的器具的方法,其中所述器具被提供有形成一层的第一溶胶-凝胶前体,所述层通过放置柔性模印进行模压以创建光学干涉光栅,并且其中所述层被凝固,其特征在于:

a. 所述干涉光栅被提供有比所述第一溶胶-凝胶层的折射率更高的折射率的材料第二溶胶-凝胶前体,

b. 所述第二前体被凝固,因此形成高折射光栅。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述高折射光栅被提供有透明无散射的外涂层。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶胶-凝胶前体包括一化合物,该化合物吸收所述干涉光栅被设计成折射光的波长范围内的光。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶胶-凝胶前体是包括有机硅烷化合物的混合溶胶-凝胶前体。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述有机硅烷化合物包括甲基三甲氧基硅烷 MTMS 或甲基三乙氧基硅烷 MTES。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶胶-凝胶前体包括甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 MEMO。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二溶胶-凝胶前体是基于原钛酸四烷基酯。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中所述外涂层包括填充了二氧化硅和 PTFE 悬浮液的有机硅烷化合物。

9. 包括装饰的熨斗,其中所述装饰是通过权利要求1所述的方法获得的。

用于提供带有装饰的器具的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于提供带有装饰的器具的方法。

背景技术

[0002] 虽然在本申请中装饰被假定为装饰品,但是它还可以是图像、数字或文字。器具,并且尤其是个人护理器具,可被提供漆涂层。已经发现,许多个人护理组合物包含侵蚀漆涂层的成分。特别地,发现诸如须前水和须后水之类的剃须洗液对漆涂层有侵蚀性。通过包含水解浓缩有机硅烷化合物的网状物的漆涂层可以获得良好的抗酸、碱和溶解性。包含水解浓缩有机硅烷化合物的网状物的漆涂层本身是已知的。通常是借助溶胶-凝胶工艺来获得这些材料。

[0003] 为了给予器具有吸引力的外观,例如金属似的外观,涂层可包含金属粒子,诸如所谓的珍珠母颜料。还可以通过丝网印刷术将这种颜料应用于装饰形式。

[0004] 用水解浓缩有机硅烷化合物的网状物提供装饰的另一应用是在熨斗中。熨斗可包括阳极氧化铝底板,其可以在溶胶-凝胶层的基础上涂有保护性的低摩擦涂层。熨斗通常具有溶胶-凝胶底层,因为溶胶-凝胶底层有良好的耐高温性。于是,保护性涂层一般包括底涂层和外涂层。外涂层可以由二氧化硅、PTFE(聚四氟乙烯)和/或 iriodine(也即云母粒子)来填充以降低它的摩擦系数或获得所期望的光学效果。这里,装饰可被印在外涂层之下底涂层之上。这还可以通过丝网印刷带颜料油墨的溶胶-凝胶来完成。然而,丝网印刷术的分辨率局限在大约 50 至 100 微米,其限制了装饰的质量。

发明内容

[0005] 本发明的一目的是提供一种生产具有较高分辨率的装饰的方法。

[0006] 该目的和其它目的是通过一种用于提供带有装饰的器具的方法来实现的,所述装饰诸如图像、数字或文字之类的装饰品,其中所述器具被提供有形成一层的第一溶胶-凝胶前体,所述层通过放置柔性模印进行模压以创建光学干涉光栅,并且其中所述层被凝固,其特征在于:

[0007] a. 所述干涉光栅被提供有比所述第一溶胶-凝胶层的折射率更高的折射率的材料第二溶胶-凝胶前体,

[0008] b. 所述第二前体被凝固,因此形成高折射光栅。

[0009] 使用本发明的方法可以生产分辨率在数百纳米数量级的装饰。干涉光栅一般包括与光的波长相同数量级的尺寸的柱状特征。对于可见光,这些尺寸在 100nm 到几微米之间。光栅在某些角度折射某些波长,给予它鲜明的色彩。已知的干涉光栅是通过使用光刻和真空溅射沉积技术来制作的。这些是昂贵的处理步骤并且由此不可以应用到熨斗底板。使用柔性(例如橡胶)模印,可以用快速而便宜的方式来复制 100nm 的特征。

[0010] 通过本发明的方法实现了若干其它优点。首先,干涉光栅提供一种制造有吸引力且防伪的装饰的新方法。

[0011] 本发明的方法的另一优点是,装饰的颜色在高温应用(例如熨斗的底板)中不受限制。在已知的装饰中,当提供常遭受高温的颜料油墨时,由于某些颜料油墨的热稳定性不够的原因颜色的选择受到局限。

[0012] 在本发明的方法中,器具被提供有第一溶胶-凝胶前体。溶胶-凝胶前体一般包括有机硅烷化合物和二氧化硅粒子,特别是胶态二氧化硅粒子。优选的有机硅烷化合物是硅烷,其形成混合溶胶-凝胶前体。包括有机硅烷化合物的混合溶胶-凝胶前体被理解成是包括硅和 2 或 3 个可水解的有机基团的化合物,其中所述硅被键合到至少一个不可水解的有机基团上。

[0013] 特别地,混合溶胶-凝胶前体可包括来自烷基烷氧基硅烷类的有机硅烷化合物。优选地,混合溶胶-凝胶前体可包括胶态二氧化硅(例如硅溶胶)和甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和/或甲基三乙氧基硅烷(MTES)。已知诸如 MTMS 和 MTES 之类的混合溶胶-凝胶前体具有高至 450°C 的极好的温度稳定性。喷溅涂覆是用于将溶胶-凝胶前体施加到基底上的众所周知的方法。

[0014] 然而,为了更好地控制涂层的厚度,丝网印刷是一种更为精确的技术。在本发明中,优选地从浓缩的预聚合溶胶-凝胶前体获得涂层。通过使用这种浓缩的预聚合溶胶-凝胶前体,在凝固期间的收缩量显著减少。减少的收缩量使得能够使用精确的丝网印刷技术在基底上施加涂层。

[0015] 预聚合的有机硅烷前体一般是网状物,其包括以下单元中的一个或多个: $R_1R_2R_3SiO_{0.5}$, R_1R_2SiO , $R_1SiO_{1.5}$, 和 $SiC_{4/2}$, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 是独立地选自氢和 1-20 个碳原子的烃。烃可以包括诸如甲基、乙基、丙基、丁基等烷基,诸如乙烯基、烯丙基等烯基,以及诸如苯基之类的芳基。因为期望在最终凝固的产品中有更高的交联度,预聚合溶胶-凝胶前体的硅原子上的烃基的平均数目应当接近 1。包含各种各样的反应基的可凝固有机硅烷组合物在现有技术中是已知的。存在于预聚合溶胶-凝胶前体上的反应基的类型是由被用来凝固组合物的反应所确定的。当组合物由在缺少辐射或由其它自由基生成剂引发的化学反应来凝固时,该反应基通常是羟基基团、烷氧基基团或烯基自由基,并且通常位于预聚合有机硅烷前体中的每个分子的末端硅原子上。

[0016] 预聚物混合物在这里也是有用的。在本发明的优选的实施例中,因为结果得到的凝固的有机硅烷化合物的高抗氧化性的原因,上面的 R 基团中的至少一个是甲基。这种材料常常形成较好的涂层并在高温处具有改进的特性。特别优选的硅酮树脂包括结构单元 $MeSiC_{3/2}$, $MePhSiO_{2/2}$, $PhSiC_{3/2}$ 和 $Ph_2SiO_{2/2}$ 。这种树脂在现有技术中是已知的并且是可商业获得的(例如 Wacker Silres 610)。

[0017] 溶胶-凝胶前体一般被稀释/溶解在溶剂中用于此处的处理。合适的溶剂在现有技术中是已知的并且可以包括例如:诸如芳烃(例如二甲苯、苯、甲苯)、烷烃(例如 n-庚烷、癸烷或十二烷)、醇、酮、酯、醚之类的有机溶剂,或诸如低分子量二甲基聚硅氧烷之类的无机溶剂。虽然所使用的溶剂的量依赖于树脂、任何添加剂和处理而变化,但是例如可以在大约树脂重量的 10% wt. 到 90wt. % 的范围内。

[0018] 为了限定收缩量,所给的溶剂的量少于 40wt. %。在更为优选的实施例中,溶剂的量是 15wt. % -25wt. %。

[0019] 随后,溶胶-凝胶前体被通过放置柔性模印来进行模压以创建光学干涉光栅。该

柔性模印可以例如是橡胶模印。合适用于模印的优选的橡胶是像聚二甲基硅烷 (PDMS) 之类的基于硅酮的橡胶。基于硅酮的橡胶具有以下优点:用于前体的大多数溶剂被模印的硅橡胶吸收,其有利于在移除模印之前固化溶胶-凝胶层。如果溶胶-凝胶层是借助 UV 来固化的,则模印还应当最好是半透明的。对于将图案从模印转移到溶胶-凝胶层,存在若干原则。

[0020] 第一印刷原则包括将模印和溶胶-凝胶层彼此相对地按压,其中模印和溶胶-凝胶层通过一平面彼此接触。该第一印刷原则的一个重要优点是,模印和溶胶-凝胶层彼此间的调准可以被非常精确地执行。该印刷原则的一个重大缺点是,当模印和溶胶-凝胶层彼此相对地移动时,空气可能被夹在薄片之间。作为结果,图案的转移可能不完善。然而,这种缺点可以通过在减小的压力下执行上述过程来克服。于是,压力应当被减小到稍微高于溶胶-凝胶层中的溶剂的蒸汽压力。在减小的压力下进行模压在弯曲表面处特别地有利。

[0021] 在 WO 03/099463 中描述了第二印刷原则,其包括以下步骤:按以下方式来定位模印和溶胶-凝胶层彼此的相对位置,其中模印表面和接收表面彼此面对;在接收表面延伸的方向上固定模印和溶胶-凝胶层彼此的相对位置;沿着基本上垂直于接收表面的方向向前移动模印表面和接收表面中的至少一个的第一部分,从而在模印表面和接收表面之间创建第一转移区域,其中该模印能够局部地将图案转移到溶胶-凝胶层;以及随后沿着基本上垂直于接收表面的方向向前移动模印表面和接收表面中的至少一个的第二部分,从而在模印表面和接收表面之间创建扩大的转移区域,其中该模印能够局部地将图案转移到溶胶-凝胶层。通过这种方法,以可以获得接收表面上的图案而不会包括空气的方式来控制模印表面的各部分的移动是可能的。在已模压的溶胶-凝胶层的固化达到光栅的已模压的结构被保持的程度之后,模印可以被向后移动。

[0022] 有利于模压不平表面的第三印刷原则是在溶胶-凝胶层上展开模印,其是通过被卷在圆柱体上的薄片来形成的。为了获得模印与溶胶-凝胶层之间的充分接触,圆柱体优选地是由柔软到能紧贴该不平表面的泡沫材料来制成。

[0023] 在该层被模压了光学干涉光栅之后,该层被凝固。基于用于凝固该层的温度,模印在凝固之前或之后被移除。在低温情况下,模印可存在于凝固过程中。当在高温情况下发生凝固时,优选的是在凝固之前移除模印。于是,溶胶-凝胶层可以被固化成在模印被移除之后保持光学干涉光栅的层。溶胶-凝胶层在模印被移除后接着被凝固。

[0024] 为了增大折射率,第一溶胶-凝胶前体可基于或包括原钛酸四烷基酯或铝酸酯。

[0025] 在像熨斗这样的某些器具中,期望具有平的表面。为了在光栅的顶部获得平的表面,光栅可以被第二溶胶-凝胶层所覆盖。为了不丢失光栅的折射特性,干涉光栅被提供具有比第一溶胶-凝胶层更高折射率的材料第二前体,其随后被凝固并因此形成高折射率光栅。该第二溶胶-凝胶前体可以是基于原钛酸四烷基酯或铝酸酯;这两种材料都可以从商业渠道获得。

[0026] 对包括具有比第一溶胶-凝胶层更高的折射率的材料第二前体的应用使得第一溶胶-凝胶前体能够包括一化合物,该化合物吸收干涉光栅被设计成折射光的波长范围内的光。这确保了返回到观察者的光仅仅来自光栅。颜色依赖于观看角度。高折射率涂层可以被提供透明无散射的外涂层以获得所期望的平的表面,并且保护光栅结构不受机械损伤。该外涂层优选地尽可能地是透明和无散射的以确保到达光栅的光可以产生干涉而且从

光栅所反射的光不会因为散射的原因变模糊。如果该外涂层对进入的光产生散射,则光栅的光学效果将变弱。

[0027] 本发明的方法还涉及一种涂有有机硅烷层的装置,其特征在于该有机硅烷层提供有光学干涉光栅。这种装置的例子是在其底板带有装饰的熨斗、剃须刀、具有带装饰的扁平烤盘的咖啡装置、平底锅以及关于使用溶胶-凝胶或UV可凝固涂层的其它产品。

附图说明

[0028] 图 1A 到图 1C 示出从母版光栅制造柔性模印。

[0029] 图 2A 到图 2C 示出通过放置柔性模印进行模印以创建光学干涉光栅。

[0030] 图 3A 到图 3C 示出应用具有比第一溶胶-凝胶层更高的折射率的材料的前体。在图 3D 中第二溶胶-凝胶层被施加在所述具有更高的折射率的材料顶部。

[0031] 图 4A 和 4B 示出折射光栅的 SEM 图片。在图 4C 和图 4D 中提供了透明无散射的外涂层。

[0032] 图 5A 到图 5B 示出在具有黑色溶胶-凝胶预涂层的铝盘上的干涉颜色的光学图片。

具体实施方式

[0033] 图 1 示出柔性模印的制造,其是从母版光栅进行模塑的。图 1A 示出利用光刻生产的母版,例如硅晶片。在图 1B 中液态聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 前体被倾倒在母版上。在该液体被热凝固或通过 UV 凝固之后,柔性模印被剥离,如图 1C 中所示出。虽然 PDMS 已经被例示用于制作弹性母版,但是也可以采用其它弹性材料。优选的弹性体是期望用于模塑但基本上无粘附的光记录介质。

[0034] 向器具提供第一溶胶-凝胶前体。在基底上喷射或丝网印刷该第一溶胶-凝胶前体之后,该层就处于凝胶状态(图 2A)。在这个状态期间,如图 2B 所示,光栅结构被模压在柔软的溶胶-凝胶中。接着,该溶胶-凝胶被固化成当模印被移除时保持着光学干涉光栅的形状的层(图 2C)。这可以通过干化来实现,例如通过加热到大约 60°C 或通过 UV 辐射。在后一情况下,应该将对 UV 感光的硅前体加到溶胶-凝胶前体。这种可以被使用的 UV 感光硅前体的例子是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MEMO)。在像熨斗或扁平烤盘这样的在高温下使用的器具中,因为 MEMO 材料具有较低的热稳定性的原因,混合物中的 MEMO 的量在重量上相对于烷基烷氧基硅烷的量不应当超过 30wt. %。如果该前体被加到烷基烷氧基硅烷中,则在水解期间丙烯酸酯前体被建成网状物。在短时间的光照步骤之后,该结构将被保持在该层中。

[0035] 图 3A 示出已经剥离模印之后的溶胶-凝胶层。光栅由于折射率的周期性差异(其是光栅材料和空气)的原因反射某些波长。该溶胶-凝胶层包括二氧化硅粒子(需要在 MTMS 基体中达到所期望的厚度)并且具有大约 1.4 的折射率。如果该光栅直接涂上外涂层,优选地包括二氧化硅、PTFE 和 MTMS,并也具有大约 1.4 的折射率,则不再存在折射率的周期性差异,并且因此不存在折射光。由此,光栅的一部分涂上具有更高的折射率的材料。图 3B 示出被用例如溶胶-凝胶氧化钛前体所喷射的光栅。图 3C 示出带有具有更高折射率的凝固的氧化钛溶胶-凝胶层的光栅。

[0036] 可以容易地从湿化学途径来制备钛氧化物溶胶-凝胶。一种典型的制备是从将作为钛源的原钛酸四烷基酯前体开始,其与醇和酸组合。合适的酸是乙酸、蚁酸、顺丁烯二酸和盐酸。这种途径依赖于凝固温度和波长赋予氧化钛溶胶-凝胶层 1.8 至 2.3 之间的折射率。在氧化钛溶胶-凝胶通过凝固形成之后,光栅可以被嵌入在外涂层中,如图 3D 所示。

[0037] 为了达到最优的光学效果,器具必须光滑。当不是这种情况时,例如有点白色散射的铝熨斗底板,则必须施加预涂层。该预涂层优选地吸收该光栅被设计成折射光的波长范围内的光。如果下层通过光栅将光散射到观察者,则光栅的光学效果就损失在背景噪声中。

实施例

[0038] 实施例 1

[0039] 玻璃填充的聚酰胺剃须刀单元被涂上根据本发明的装饰。由此,11.8 克的可水解缩合的化合物 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (Fluke) 和 2.7 克的水被搅拌 1 小时,因此形成溶胶-凝胶溶液。接着,3.28 克的 $\text{Al}(\text{O}-\text{sec}-\text{Bu})_3$ 与 1.75 克的乙酰乙酸乙酯 (Aldrich) 混合。得到的铝化合物被添加到该溶胶-凝胶溶液,其形成清澈的溶液。得到的漆通过喷射被施加到外壳。利用 PDMS 模印施加光学光栅。该涂层在 80°C 下凝固 20 分钟,接着移除该模印。

[0040] 实施例 2

[0041] 通过以下方法制备黑色的溶胶-凝胶:通过混合 7.9 份的 MTMS 和 36.5 份的乙醇并将该混合物添加到 100 份的 Ludox AS-40 来制作溶胶 A。在将溶胶 A 水解 5 分钟之后,添加以下成分:95.3 份的 MTMS、1.8 份的 TEOS、29.9 份的氧化铝 CR-6、4.5 份的 Heucodor Black 100-9 和 18.3 份的乙醇。由此形成的溶胶 B 水解 5 分钟。通过添加 1.76 份的顺丁烯二酸到溶胶 B 并在剧烈的搅拌下水解 45 分钟来制备溶胶 C。所有的份都是以重量计算。

[0042] 阳极氧化铝盘被涂上由此获得的黑色预涂层,其随后在 250°C 下进行凝固。对该黑色涂层进行 10 分钟的 UV-臭氧处理以氧化其表面并使它亲水。这确保了下一层的良好粘附性。随后,透明的溶胶-凝胶层被施加,其通过模压形成结构。透明的溶胶-凝胶层可具有以下组份:8 份在水中是胶态的 Ludox TM 50,7.5 份的 MTMS 和 1.21 份的蚁酸。该透明的溶胶-凝胶层被模压并且干化,直到当模印被移除时该溶胶-凝胶层保持光学干涉光栅为止。移除模印并且在 250°C 下凝固该层。

[0043] 在凝固该已模压了的层以及 UV-臭氧处理之后,施加高折射率材料。这包括稳定的异丙氧化钛溶液并且是由溶胶 D 和溶胶 E 来制备的:

[0044] 通过以下步骤来制备溶胶 D:通过添加 6.15 份的丁氧基乙醇以及随后添加 3.67 份的乙酰丙酮酸乙酯 (ethyl-acteto-acetate) 到 4 克的异丙氧化钛,并搅拌直到获得均匀的混合物为止。

[0045] 溶胶 E 是 6.15 份的丁氧基乙醇和 0.0317 份水的混合物。随后,溶胶 E 被快速地添加到溶胶 D 中。钛与乙酰丙酮酸乙酯形成具有较好耐潮性的复合物。

[0046] 当 TiO_2 溶胶-凝胶层被立刻施加时,以低浓度的溶液施加该 TiO_2 溶胶-凝胶层从而避免对厚于 200 纳米的 TiO_2 层的破坏。典型的浓度是介于 0.07 和 0.7M TiO_2 之间。所施加的 TiO_2 在 250°C 下凝固。图 4A 示出得到的具有 2 层 TiO_2 的已模压的底层,在图 4B 中对其进行了放大。优选地施加两到三层,以便完全地覆盖光栅的表面。

[0047] 接着,光学光栅被透明的外涂层所覆盖。可以根据以下方法来制备透明的 PTFE 填充的外涂层:通过混合 7.9 份的 MTMS 和 36.5 份的乙醇以及在此之后添加 100 份的 Ludox AS-40 来制备溶胶 F。在 5 分钟的水解之后通过将 95.3 份的 MTMS 添加到溶胶 F 来制备溶胶 G。水解溶胶 G 5 分钟并且添加 1.76 份的顺丁烯二酸。在 45 分钟的水解之后添加以下成分到混合物中:51.5 份的去离子水、3.86 份的 Zonyl FS-300、92.1 份的 PTFE 水悬浮液和 7.7 份的 Zonyls FS-300。所有的份以重量计算并且剧烈地搅拌。

[0048] 在施加该透明的外涂层之后,系统在 250℃下凝固。图 4D 示出具有两层 TiO_2 的、被 PTFE 外涂层所覆盖的已模压的底层。在图 4C 中示出了对它的放大。这些步骤创建了图 5 中所示出的干涉效果。在盘上示出了不同的栅格和周期。

[0049] 本发明的保护范围不限于此处上述的示例性的实施例。本发明是由每个新颖性特征以及这些特征的全部组合所限定。各权利要求中的参考标号不限制其保护的范围。对动词“包括”以及它的变形的使用不排除存在除了权利要求中所提及的那些要素之外的要素。在要素前面使用的非限定性冠词“一”和“一个”不排除存在多个这种要素。



图 1A



图 1B

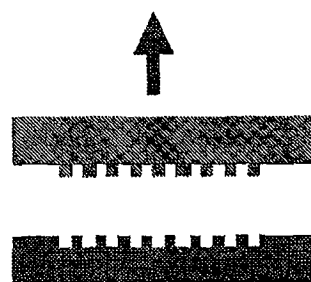


图 1C

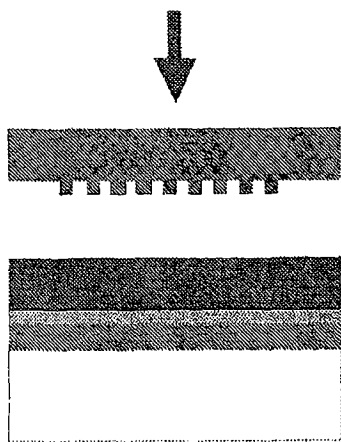


图 2A

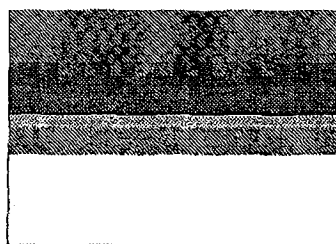


图 2B

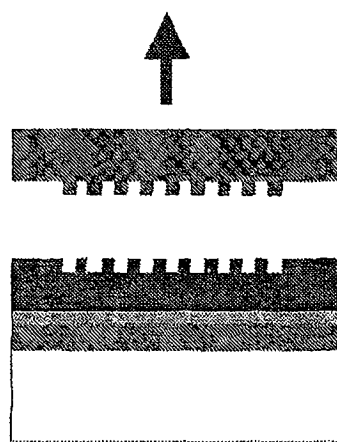


图 2C

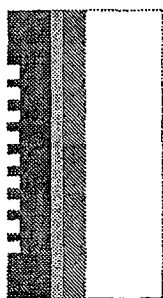


图 3A

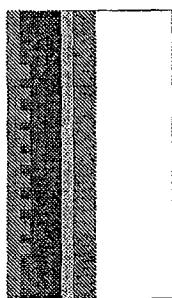


图 3B

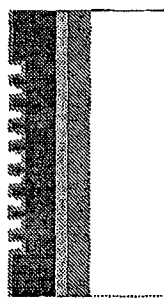


图 3C

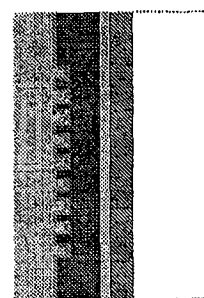


图 3D

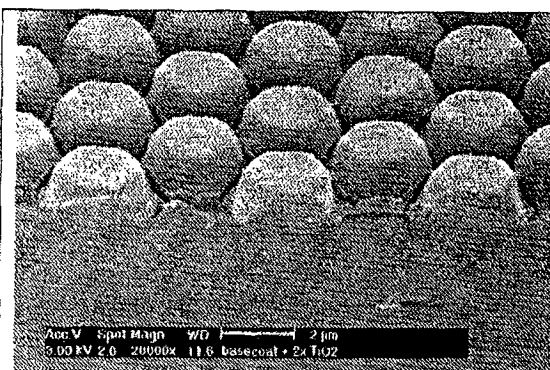


图 4A

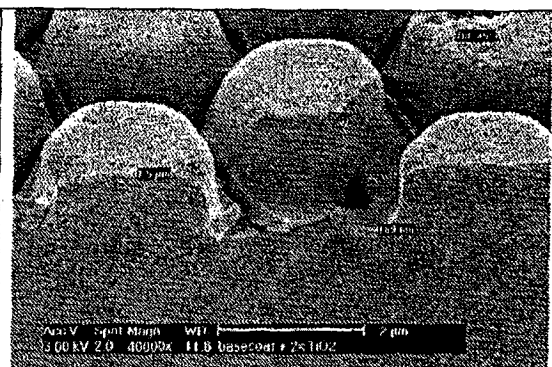


图 4B

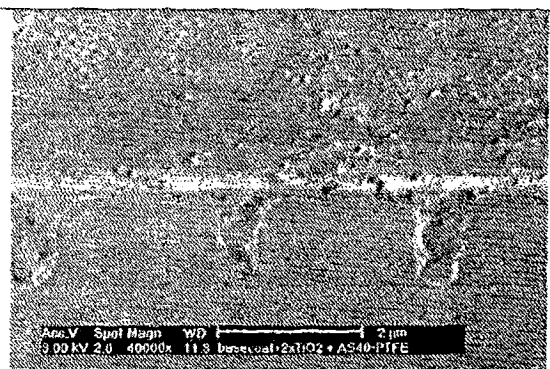


图 4C

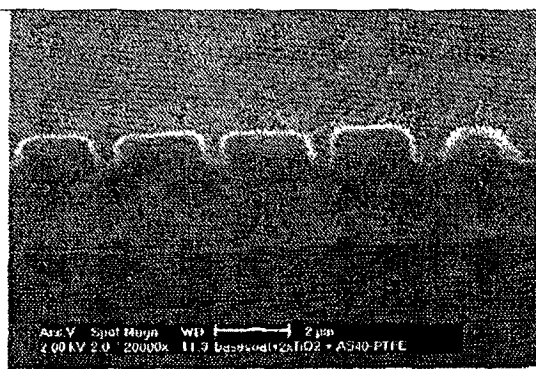


图 4D

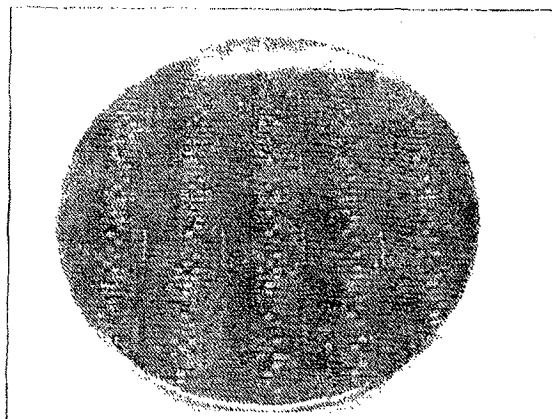


图 5A

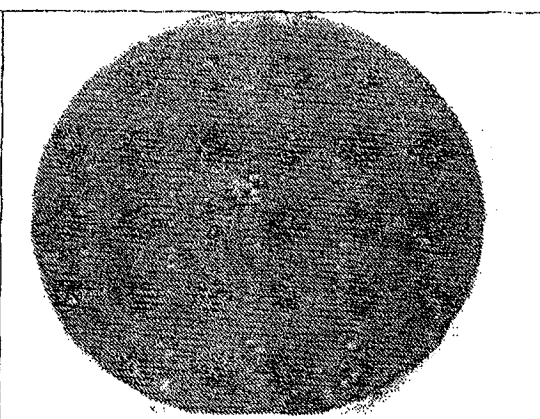


图 5B