



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116925628 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 24

(21) 申请号 202210319342.4 *C08J 7/054* (2020.01)

(22) 申请日 2022.03.29 *C08J 7/056* (2020.01)

(71) 申请人 江苏菲沃泰纳米科技股份有限公司 *C08J 7/046* (2020.01)

地址 214000 江苏省无锡市惠山区经济开 *C08L 69/00* (2006.01)

发区玉祁配套区东环路182号 *B05D 5/00* (2006.01)

(72) 发明人 宗坚

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 骆苏华

(51) Int. Cl.

C09D 171/08 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C08G 65/34 (2006.01)

C08G 69/08 (2006.01)

权利要求书5页 说明书14页

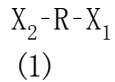
(54) 发明名称

一种防雾涂层及其制备方法、及产品

(57) 摘要

本公开的具体实施方式的防雾涂层,所述涂层由饱和链单体等离子体聚合形成,其中,所述饱和链单体至少在两端具有亲水基团,所述亲水基团为羟基、氨基或羧基;所述饱和链单体中的碳碳连接键之间具有或不具有亚氨基;所述饱和链单体具有或不具有取代基,所述取代基为羟基、氨基或羧基;所述饱和链单体中同一个碳原子上至多连接氨基或羟基中的一个。采用所述饱和链单体等离子体聚合形成的防雾涂层具有优异的亲水性能,且色差小,透光率优异,具有良好的耐磨性能,同时,由于单体中不含双键从而避免了涂层中不稳定的双键残留所导致的在长期使用过程中可能对涂层性造成的不良影响。本公开的具体实施方式的防雾涂层,适合用于透明基材表面的防雾涂层。

1. 一种防雾涂层,其特征在于,所述防雾涂层由基材接触包含式(1)的单体的等离子体形成;

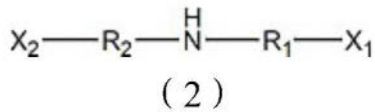


式(1)中,R为C₁-C₃₀的亚烷基或C₁-C₃₀的取代亚烷基,X₁和X₂分别独立的选自羟基、氨基或羧基;

所述取代亚烷基的取代基为羟基、氨基或羧基;

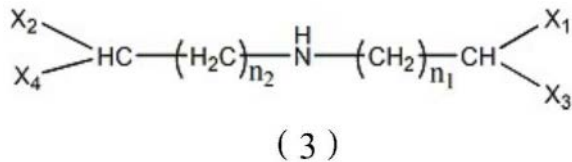
所述C₁-C₃₀的亚烷基或C₁-C₃₀的取代亚烷基的碳碳连接键之间具有或者不具有-NH-;且式(1)中,同一个碳原子上至多连接氨基或羟基中的一个。

2. 根据权利要求1所述的防雾涂层,其特征在于,式(1)的单体具有式(2)所示的结构,



式(2)中,R₁和R₂分别独立的选自C₁-C₁₀的亚烷基或C₁-C₁₀的取代亚烷基。

3. 根据权利要求2所述的防雾涂层,其特征在于,式(1)的单体具有式(3)所示的结构,

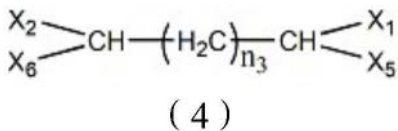


式(3)中,X₃和X₄分别独立的选自氢原子、甲基、羟基、羟甲基、氨基或羧基;n₁为0、1、2、3、4、5、6、7或8;n₂为0、1、2、3、4、5、6、7或8。

4. 根据权利要求3所述的防雾涂层,其特征在于,X₃和X₄均为氢原子,X₁和X₂为相同的基团。

5. 根据权利要求1所述的防雾涂层,其特征在于,所述R为C₁-C₁₆的亚烷基或取代亚烷基。

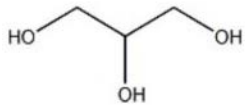
6. 根据权利要求5所述的防雾涂层,其特征在于,式(1)的单体具有式(4)所示的结构,



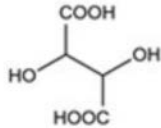
式(4)中,X₅和X₆分别独立的选自氢原子、甲基、羟基、羟甲基、氨基或羧基;n₃为0、1、2、3、4、5、6、7或8。

7. 根据权利要求6所述的防雾涂层,其特征在于,X₅和X₆均为氢原子,X₁和X₂为相同的基团。

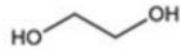
8. 根据权利要求1所述的防雾涂层,其特征在于,式(1)的单体选自于式(1-1)~式(1-48)所示结构的单体,



(1-1)



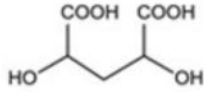
(1-2)



(1-3)



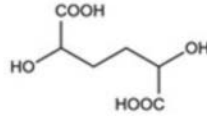
(1-4)



(1-5)



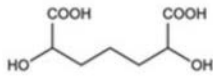
(1-6)



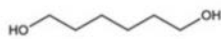
(1-7)



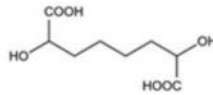
(1-8)



(1-9)



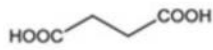
(1-10)



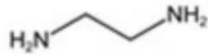
(1-11)



(1-12)



(1-13)



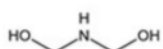
(1-14)



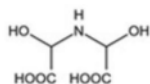
(1-15)



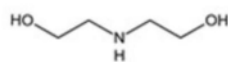
(1-16)



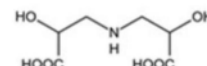
(1-17)



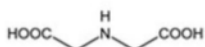
(1-18)



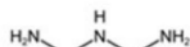
(1-19)



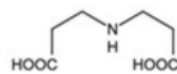
(1-20)



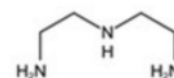
(1-21)



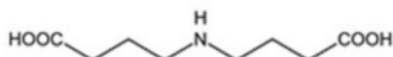
(1-22)



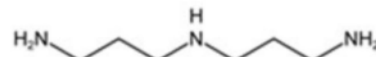
(1-23)



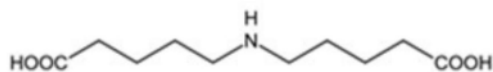
(1-24)



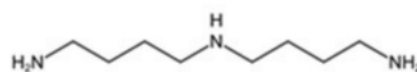
(1-25)



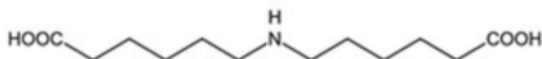
(1-26)



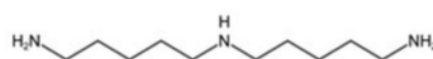
(1-27)



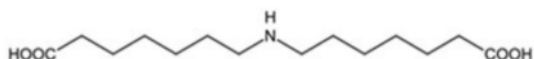
(1-28)



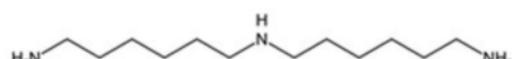
(1-29)



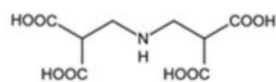
(1-30)



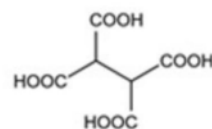
(1-31)



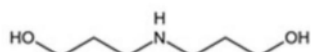
(1-32)



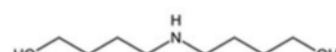
(1-33)



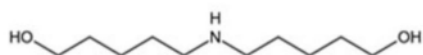
(1-34)



(1-35)



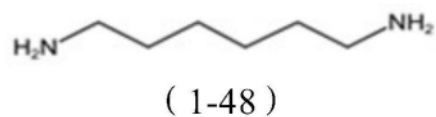
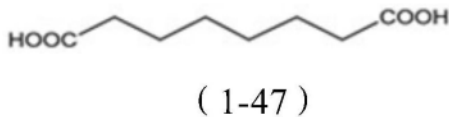
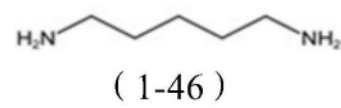
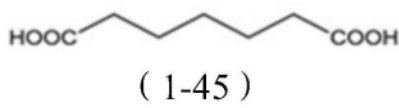
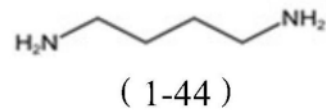
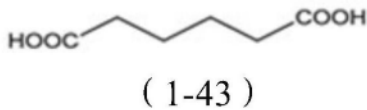
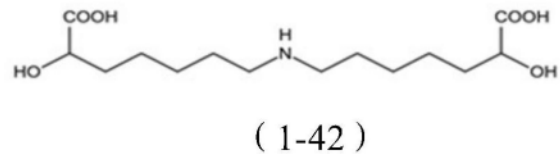
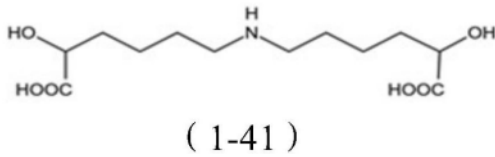
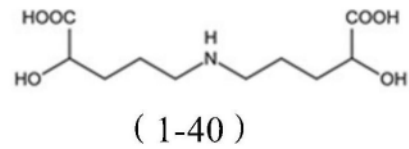
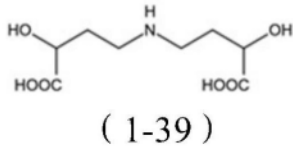
(1-36)



(1-37)



(1-38)



9. 根据权利要求1所述的防雾涂层,其特征在于,所述基材为光学仪器、金属、陶瓷、塑料、玻璃或电子设备。

10. 根据权利要求9所述的防雾涂层,其特征在于,所述光学仪器为镜头、反光镜或镜片。

11. 根据权利要求9所述的防雾涂层,其特征在于,所述基材为透明材料。

12. 根据权利要求1所述的防雾涂层,其特征在于,所述防雾涂层的透光率在90%以上。

13. 根据权利要求1所述的防雾涂层,其特征在于,所述防雾涂层测得的水接触角在 10° 以下。

14. 根据权利要求13所述的防雾涂层,其特征在于,所述防雾涂层在1N载荷下用无尘布摩擦500次后,测得的水接触角在 10° 以下。

15. 一种如权利要求1-14任意一项所述的防雾涂层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供基材,将基材置于等离子体反应器中,将所述式(1)的单体蒸汽通入等离子体反应器,等离子体放电,在所述基材表面等离子体聚合形成所述防雾涂层。

16. 根据权利要求15所述的防雾涂层的制备方法,其特征在于,在所述式(1)的单体蒸汽通入等离子体反应器之前,先通入等离子体源气体,开启等离子体装置连续放电,对基材表面进行预处理。

17. 根据权利要求16所述的防雾涂层的制备方法,其特征在于,所述等离子体源气体为氩气、氙气、氮气、氧气、氢气中的一种或若干种的混合物。

18. 根据权利要求15所述的防雾涂层的制备方法,其特征在于,所述等离子体放电为脉冲等离子体放电,其中,脉冲功率为10W~300W,脉冲占空比为20%~90%,所述脉冲输出的

放电时间为30s~36000s。

19. 根据权利要求15所述的防雾涂层的制备方法,其特征在于,首先将式(1)的单体加入醇溶剂配置成溶液,然后汽化并通入等离子体反应器。

20. 根据权利要求19所述的防雾涂层的制备方法,其特征在于,所述醇为甲醇、乙醇或丙醇中的一种或几种。

21. 一种产品,其特征在于,所述产品的至少部分表面具有权利要求1-14任一项所述的防雾涂层。

一种防雾涂层及其制备方法、及产品

技术领域

[0001] 本公开涉及等离子化学领域,特别涉及一种防雾涂层及其制备方法、及产品。

背景技术

[0002] 透明材料(如玻璃,塑料)在工农业生产和日常生活以及军事领域中有着广泛的用途,例如护目镜、激光防护镜、望远镜及各种摄像设备的镜头、各种机械的观察窗、运动潜水镜、浴室玻璃、化学或生物防护面具、车辆挡风玻璃及后视镜、排爆处理防护设备、头盔、太阳能电池板、测量仪器的观察窗、玻璃罩、温室的玻璃墙等。然而,在冬天哈气时眼镜会让我们“雾里看花”;在寒冷的冬天由于挡风玻璃表面结雾会大大影响我们的能见度,甚至造成事故。雾化问题给人们的工作和生活带来诸多不便,防雾技术与防雾材料的研究与开发倍受科学界和企业界的关注。

[0003] 在透明材料表面设置防雾涂层是一种常见防雾手段,防雾涂层通常有两种类型,一种是在透明材料表面形成亲水表面,水滴在亲水表面铺展成膜,另一种是在透明材料表面形成疏水表面,水滴在疏水表面成珠滚落。后者存在的缺点是在有大量水汽迅速冷凝时,仍会出现雾化现象。前者形成均匀的水膜,以消除光线的漫反射现象而到达防雾的目的。

[0004] 目前,亲水防雾涂层的技术改进主要集中于传统液相处理法,包括凝胶-溶胶法、层层自组装法、自由基溶液聚合法等。这些方法一般使用喷涂或旋涂的方法,将胶水涂布到基材表面,然后使用加热或UV辐照的方法固化。在液相处理方法中,存在一个缺点:溶剂、反应介质的存在,可能与基材发生反应,破坏基材结构,产生潜在的危害。

[0005] 等离子体增强化学气相沉积(PECVD)是一种化学气相沉积工艺,在低压下使用辉光放电产生的等离子体活化单体,产生高活性的单体自由基或离子片段,沉积到基材表面反应成膜。PECVD具有:沉积速率快,成膜质量好,针孔较少,不易龟裂的优点,反应过程中不需要液相溶剂,不会对基材产生破坏。因此,使用PECVD技术为亲水防雾涂层的制备提供了更好的选择,本申请人在之前的研究,如CN111501023A中公开所发现,通过利用丙烯酸单体,采用PECVD制备亲水涂层,可制备获得亲水防雾涂层,该涂层一方面,其亲水性能有待提高;另一方面,所述的涂层的单体包含双键,在反应后不可避免会有不稳定的双键残留,在长期使用过程中,可能会对涂层的性能造成影响。

发明内容

[0006] 本公开的实施方式提供一种防雾涂层,所述防雾涂层不具有残留双键,同时所述防雾涂层具有优异的亲水性能、透光率、良好的耐磨性,具体方案如下:

[0007] 一种防雾涂层,所述防雾涂层由基材接触包含式(1)的单体的等离子体形成;

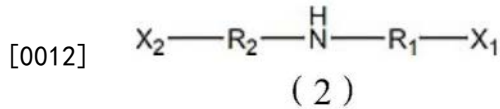
[0008] X_2-R-X_1

[0009] (1)

[0010] 式(1)中,R为 C_1-C_{30} 的亚烷基或 C_1-C_{30} 的取代亚烷基, X_1 和 X_2 分别独立的选自羟基、氨基或羧基;所述取代亚烷基的取代基为羟基、氨基或羧基;所述 C_1-C_{30} 的亚烷基或 C_1-C_{30} 的

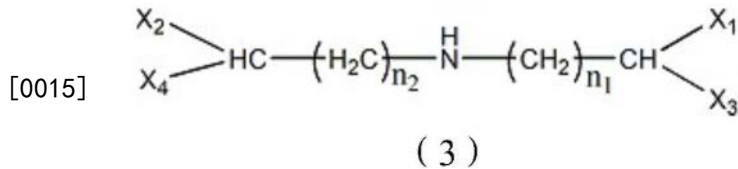
取代亚烷基的碳碳连接键之间具有或者不具有-NH-；且式(1)中，同一个碳原子上至多连接氨基或羟基中的一个。

[0011] 可选的，式(1)的单体具有式(2)所示的结构，



[0013] 式(2)中， R_1 和 R_2 分别独立的选自 C_1 - C_{10} 的亚烷基或 C_1 - C_{10} 的取代亚烷基。

[0014] 可选的，式(1)的单体具有式(3)所示的结构，

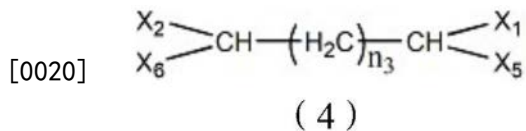


[0016] 式(3)中， X_3 和 X_4 分别独立的选自氢原子、甲基、羟基、羟甲基、氨基或羧基； n_1 为0、1、2、3、4、5、6、7或8； n_2 为0、1、2、3、4、5、6、7或8。

[0017] 可选的， X_3 和 X_4 均为氢原子， X_1 和 X_2 为相同的基团。

[0018] 可选的，所述R为 C_1 - C_{16} 的亚烷基或取代亚烷基。

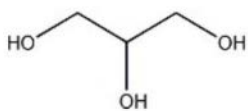
[0019] 可选的，式(1)的单体具有式(4)所示的结构，



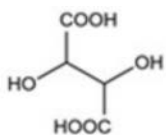
[0021] 式(4)中， X_5 和 X_6 分别独立的选自氢原子、甲基、羟基、羟甲基、氨基或羧基； n_3 为0、1、2、3、4、5、6、7或8。

[0022] 可选的， X_5 和 X_6 均为氢原子， X_1 和 X_2 为相同的基团。

[0023] 可选的，式(1)的单体选自于式(1-1)~式(1-48)所示结构的单体，



(1-1)



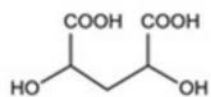
(1-2)



(1-3)



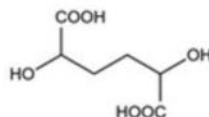
(1-4)



(1-5)



(1-6)

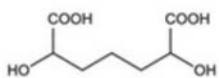


(1-7)



(1-8)

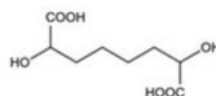
[0024]



(1-9)



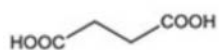
(1-10)



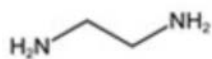
(1-11)



(1-12)



(1-13)



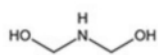
(1-14)



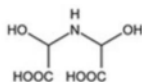
(1-15)



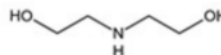
(1-16)



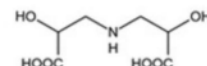
(1-17)



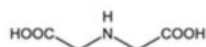
(1-18)



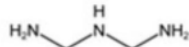
(1-19)



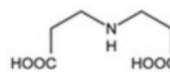
(1-20)



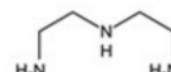
(1-21)



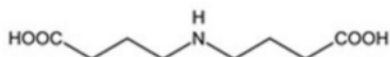
(1-22)



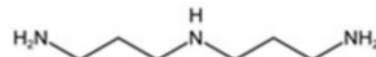
(1-23)



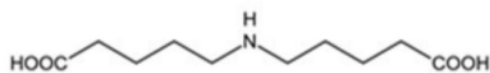
(1-24)



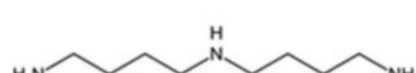
(1-25)



(1-26)

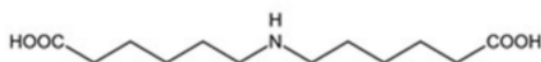


(1-27)

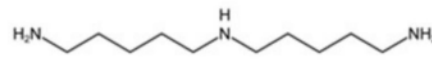


(1-28)

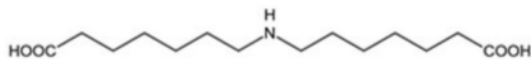
[0025]



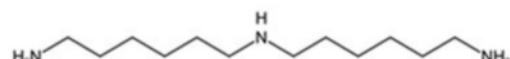
(1-29)



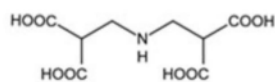
(1-30)



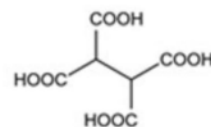
(1-31)



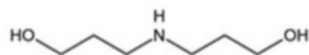
(1-32)



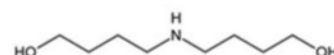
(1-33)



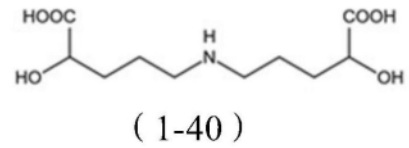
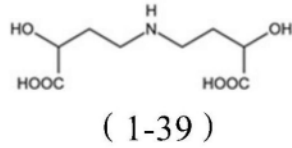
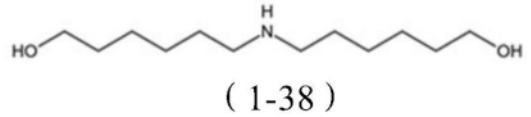
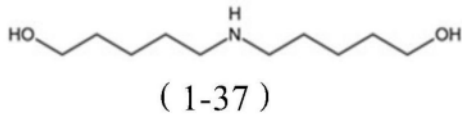
(1-34)



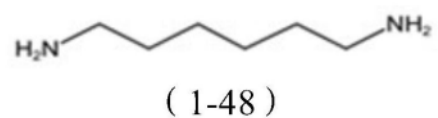
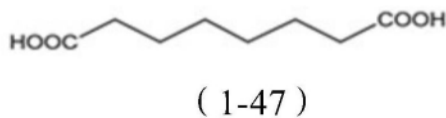
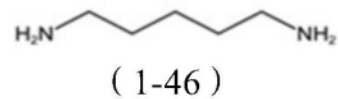
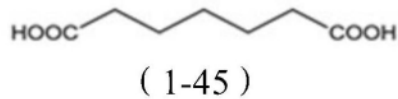
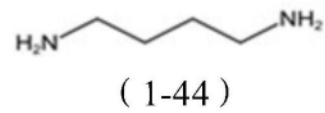
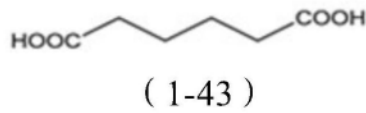
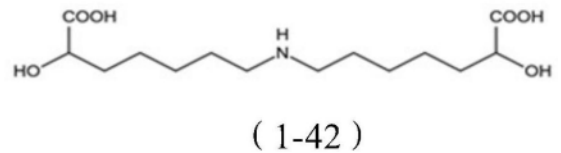
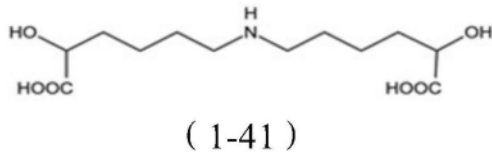
(1-35)



(1-36)



[0026]



[0027] 可选的,所述基材为光学仪器、金属、陶瓷、塑料、玻璃或电子设备。

[0028] 可选的,所述光学仪器为镜头、反光镜或镜片。

[0029] 可选的,所述基材为透明材料。

[0030] 可选的,所述防雾涂层的透光率在90%以上。

[0031] 可选的,所述防雾涂层测得的水接触角在10°以下。

[0032] 可选的,所述防雾涂层在1N载荷下用无尘布摩擦500次后,测得的水接触角在10°以下。

[0033] 本公开的具体实施方式还提供一种防雾涂层的制备方法,用于制备以上所述的防雾涂层,所述防雾涂层的制备方法包括以下步骤:提供基材,将基材置于等离子体反应器中,将所述式(1)的单体蒸汽通入等离子体反应器,等离子体放电,在所述基材表面等离子体聚合形成所述防雾涂层。

[0034] 可选的,在所述式(1)的单体蒸汽通入等离子体反应器之前,先通入等离子体源气体,开启等离子体装置连续放电,对基材表面进行预处理。

[0035] 可选的,所述等离子体源气体为氦气、氩气、氮气、氧气、氢气中的一种或若干种的混合物。

[0036] 可选的,所述等离子体放电为脉冲等离子体放电,其中,脉冲功率为10W~300W,脉冲占空比为20%~90%,所述脉冲输出的放电时间为30s~36000s。

[0037] 可选的,首先将式(1)的单体加入醇溶剂配置成溶液,然后汽化并通入等离子体反应器。

[0038] 可选的,所述醇为甲醇、乙醇或丙醇中的一种或几种。

[0039] 一种产品,所述产品的至少部分表面具有以上所述的防雾涂层。

[0040] 与现有技术相比,本公开实施例的技术方案具有以下有益效果:

[0041] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,所述防雾涂层由基材接触式(1)所示的至少在两端具有羟基、氨基或羧基的饱和链单体等离子体聚合形成,采用所述结构的单体等离子体聚合形成的防雾涂层具有优异的亲水性能,并且色差小,透光率优异,具有良好的耐磨性能,同时,由于单体中不含双键从而避免了防雾涂层中不稳定双键残留所导致的在长期使用过程中可能对防雾涂层性能造成的不良影响。本公开的具体实施方式的防雾涂层,特别适合用于透明基材表面的亲水防雾涂层。

具体实施方式

[0042] 本发明人研究发现,通过采用式(1)所示的饱和链单体等离子体聚合形成的防雾涂层,具有优异的亲水性能、透光率和良好的耐磨性能,同时,由于单体中不含双键从而避免了防雾涂层中不稳定双键残留所导致的在长期使用过程中可能对防雾涂层性能造成的不良影响。本公开的具体实施方式的防雾涂层,特别适合用于透明基材表面的亲水防雾涂层。

[0043] 本公开提供一种如下具体实施方式的防雾涂层,所述防雾涂层为由基材接触包含式(1)的单体的等离子体形成的等离子体聚合涂层,

[0044] X_2-R-X_1

[0045] (1)

[0046] 式(1)中,R为 C_1-C_{30} 的亚烷基或取代亚烷基, X_1 和 X_2 分别独立的选自羟基、氨基或羧基;所述取代亚烷基的取代基为羟基、氨基或羧基;所述 C_1-C_{30} 的亚烷基或取代亚烷基的碳碳连接键之间具有或者不具有-NH-;且式(1)中,同一个碳原子上至多连接氨基或羟基中的一个。

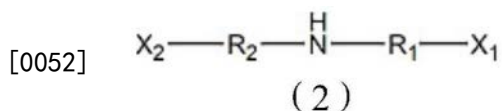
[0047] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, X_1 和 X_2 相互独立, X_1 和 X_2 可以为相同的基团,例如 X_1 和 X_2 均为羟基、羧基或者氨基; X_1 和 X_2 也可以为不同的基团,例如 X_1 为羟基、 X_2 为羧基,例如 X_1 为羟基、 X_2 为氨基。

[0048] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,同一个碳原子上至多连接氨基或羟基中的一个,是指:同一个碳原子只连接一个羟基、同一个碳原子只连接一个氨基、或者同一个碳原子上既不具有羟基也不具有氨基。

[0049] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,所述 C_1-C_{30} 的亚烷基或 C_1-C_{30} 的取代亚烷基可以为直链或支链的亚烷基,但考虑到更好的耐磨性能和亲水性能,在一些具体的实施例中,所述 C_1-C_{30} 的亚烷基或 C_1-C_{30} 的取代亚烷基为直链的 C_1-C_{30} 的亚烷基或取代亚烷基。

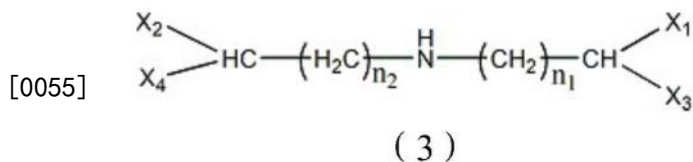
[0050] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体的实施例中,所述 C_1-C_{30} 的亚烷基或取代亚烷基的碳碳连接键之间具有-NH-。

[0051] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体的实施例中,所述式(1)的单体具有式(2)所示的结构,



[0053] 式(2)中, R_1 和 R_2 分别独立的选自 C_1 - C_{10} 的亚烷基或取代亚烷基。

[0054] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 在一些具体的实施例中, 所述式(1)的单体具有式(3)所示的结构,



[0056] 式(3)中, X_3 和 X_4 分别独立的选自氢原子、甲基、羟基、羟甲基、氨基或羧基; n_1 为0、1、2、3、4、5、6、7或8; n_2 为0、1、2、3、4、5、6、7或8。

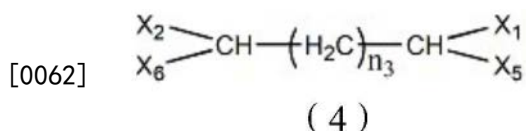
[0057] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 考虑到更好的亲水性能, 在一些具体的实施例中, 式(3)中, n_1 为0、1或2, n_2 为0、1或2。

[0058] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 考虑到更好的亲水性能, 在一些具体的实施例中, 式(3)中, X_3 和 X_4 均为氢原子, X_1 和 X_2 同时为羟基、氨基、或羧基。

[0059] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 考虑到更好的亲水性能, 在一些具体的实施例中, 式(1)中, R 为 C_1 - C_{16} 的亚烷基或取代亚烷基。

[0060] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 在一些具体的实施例中, 所述 C_1 - C_{30} 的亚烷基或取代亚烷基的碳碳连接键之间不具有 $-\text{NH}-$ 。

[0061] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 在一些具体的实施例中, 所述式(1)的单体具有式(4)所示的结构,

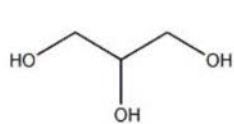


[0063] 式(4)中, X_5 和 X_6 分别独立的选自氢原子、甲基、羟基、羟甲基、氨基或羧基; n_3 为0、1、2、3、4、5、6、7或8。

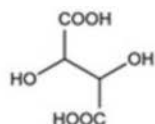
[0064] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 考虑到更好的亲水性能, 在一些具体的实施例中, 式(4)中, n_3 为0、1、2、3或4。

[0065] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 考虑到更好的亲水性能, 在一些具体的实施例中, 式(4)中, X_5 和 X_6 均为氢原子, X_1 和 X_2 同时为羟基、氨基、或羧基。

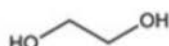
[0066] 本公开的具体实施方式的防雾涂层, 在一些具体的实施例中, 式(1)的单体选自于式(1-1)~式(1-48)所示结构的单体,



(1-1)



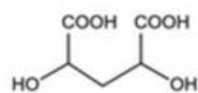
(1-2)



(1-3)



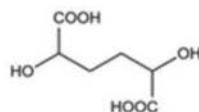
(1-4)



(1-5)



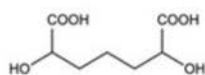
(1-6)



(1-7)



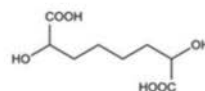
(1-8)



(1-9)



(1-10)



(1-11)



(1-12)



(1-13)



(1-14)

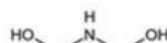


(1-15)

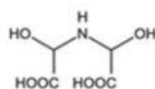


(1-16)

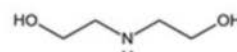
[0067]



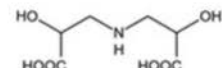
(1-17)



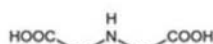
(1-18)



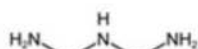
(1-19)



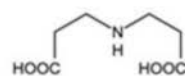
(1-20)



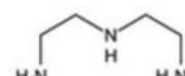
(1-21)



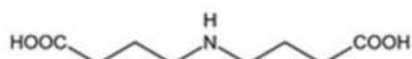
(1-22)



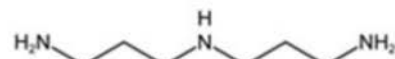
(1-23)



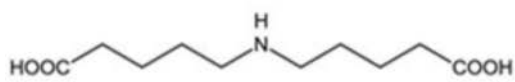
(1-24)



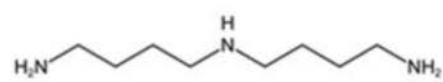
(1-25)



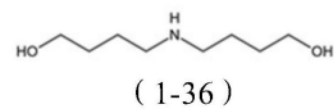
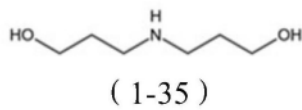
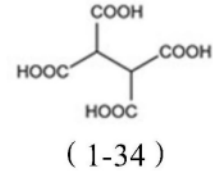
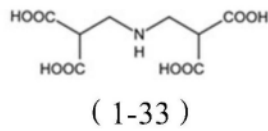
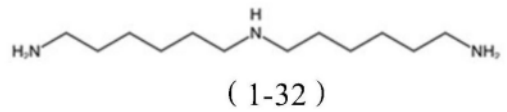
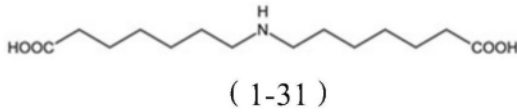
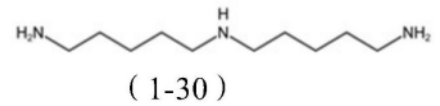
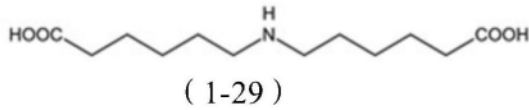
(1-26)



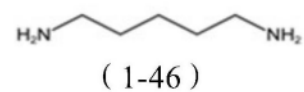
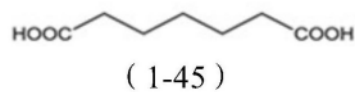
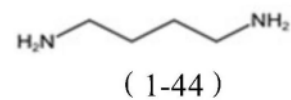
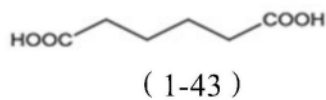
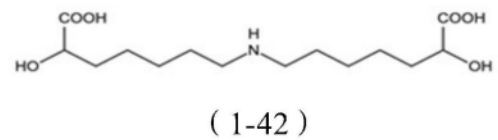
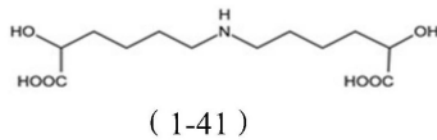
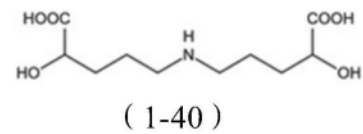
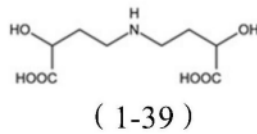
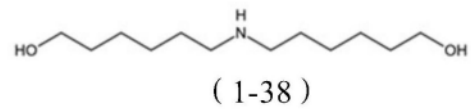
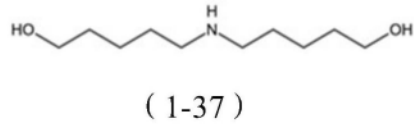
(1-27)



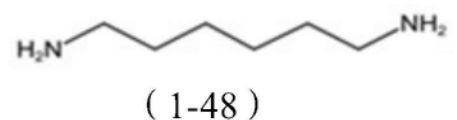
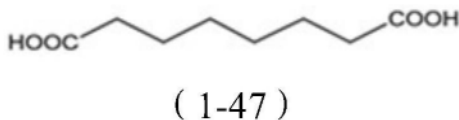
(1-28)



[0068]



[0069]



[0070] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体的实施例中,所述取代亚烷基的取代基为羟基、氨基或羧基。

[0071] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体的实施例中,所述基材为光学仪器、金属、陶瓷、塑料、玻璃或电子设备等。

[0072] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体的实施例中,所述防雾涂层根据

GB/T 30447-2013测得水接触角在 10° 以下,水滴能够铺展在所述防雾涂层的表面并且形成一层相对均匀的水膜,从而减少光线漫反射,以起到防雾的功能,因此,在一些具体实施方式中,所述防雾涂层特别适用于作为透明材料的防雾涂层,例如,在一些具体实施方式中,所述基材为眼镜的镜片、护目镜、激光防护镜、望远镜及各种摄像设备的镜头、各种机械的观察窗、运动潜水镜、浴室玻璃、化学或生物防护面具、车辆挡风玻璃及后视镜、排爆处理防护设备、头盔、太阳能电池板、测量仪器的观察窗、玻璃罩、温室的玻璃墙等。

[0073] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体实施方式中,所述防雾涂层具有优异的耐磨性和亲水性,所述防雾涂层在1N的载荷用无尘布摩擦500次后,根据GB/T 30447-2013测得水接触角在 10° 以下。

[0074] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体实施方式中,所述防雾涂层的透光率在90%以上,这样不会对于透明基材的透光性能造成过多的影响。

[0075] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体实施方式中,所述防雾涂层为由式(1)所示结构的单体的等离子体形成的等离子体聚合涂层,在另外一些具体实施方式中,由于具体实际需要,所述防雾涂层为由式(1)所示结构的单体和其它单体的等离子体形成的等离子体聚合涂层。

[0076] 本公开的具体实施方式的防雾涂层,在一些具体实施方式中,所述防雾涂层的厚度为1-1000nm。在一些具体实施方式中,作为超薄的透明纳米涂层,所述防雾涂层的厚度为1-100nm,具体的例如49nm、54nm、56nm、61nm、73nm、79nm、82nm、87nm、92nm、93nm、96nm或98nm。

[0077] 本公开的具体实施方式还提供一种以上所述防雾涂层的制备方法,包括以下步骤:提供基材,将基材置于等离子体反应器中,将所述式(1)的单体蒸汽通入等离子体反应器,等离子体放电,在所述基材表面等离子体聚合形成所述防雾涂层。

[0078] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,对于所述单体及基材如前所述。

[0079] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,为进一步增强等离子体涂层与基材的结合力,在一些具体实施方式中,在通入单体蒸汽前,对所述基材为采用连续等离子体源气体进行预处理,具体预处理方式例如,在等离子体源气体的氛围下,采用等离子体放电功率为20~500W,放电方式为连续式,持续放电时间10s~3600s。

[0080] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,通入等离子体源气体的同时通入单体蒸汽,进行预处理和涂层预沉积。

[0081] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,通入的等离子体源气体为氦气、氩气、氮气、氧气、氢气中的一种或若干种的混合物。

[0082] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,所述单体的等离子体是以脉冲方式激发的等离子体,单体流量为10~500 μ L/min,具体例如可以是10 μ L/min、50 μ L/min、100 μ L/min、150 μ L/min、200 μ L/min、300 μ L/min或400 μ L/min等等。

[0083] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,腔体内的温度控制在20 $^{\circ}$ C-80 $^{\circ}$ C,具体例如可以是20 $^{\circ}$ C、25 $^{\circ}$ C、30 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C、45 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、65 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C、75 $^{\circ}$ C或80 $^{\circ}$ C等等;腔体内的压力在1000毫托以下,进一步为500毫托以下,更进一步为100毫托以下。

[0084] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,单体汽化温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,具体例如可以是 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C 、 110°C 、 120°C 、 130°C 、 140°C 、 150°C 、 160°C 、 170°C 、 180°C 、 190°C 、 200°C 等等,且是在真空条件下发生汽化,所述脉冲等离子体通过施加脉冲电压放电产生,其中,脉冲功率为 $10\text{W}\sim 300\text{W}$,具体例如可以是 10W 、 20W 、 30W 、 40W 、 50W 、 70W 、 80W 、 100W 、 120W 、 140W 、 160W 、 180W 、 190W 、 200W 、 210W 、 220W 、 230W 、 240W 、 250W 、 260W 、 270W 、 280W 、 290W 或 300W 等等,在一些具体实施方式中,所述脉冲功率为 $30\text{W}\sim 100\text{W}$;脉冲占空比为 $0.1\%\sim 90\%$,具体例如可以是 0.1% 、 0.5% 、 1% 、 5% 、 10% 、 15% 、 20% 、 25% 、 30% 、 35% 、 40% 、 45% 、 50% 、 55% 、 60% 、 65% 、 70% 、 75% 、 80% 、 85% 或 90% 等等,在一些具体实施方式中,考虑到更好的亲水性,脉冲占空比为 $20\%\sim 90\%$,进一步所述脉冲占空比为 $40\%\sim 80\%$,进一步所述脉冲占空比为 $45\%\sim 75\%$;所述脉冲输出的等离子体放电时间为 $30\text{s}\sim 36000\text{s}$,具体例如可以是 100s 、 500s 、 1000s 、 1800s 、 2000s 、 1000s 、 2000s 、 3000s 、 3600s 、 4000s 、 5000s 、 6000s 、 7000s 、 7200s 、 10800s 、 14400s 、 18000s 、 21600s 、 25200s 、 28800s 、 32400s 或 36000s 等等。

[0085] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,所述等离子体放电方式可以是现有的各种放电方式,具体例如,无电极放电(如射频电感耦合放电、微波放电)、单电极放电(如电晕放电、单极放电所形成的等离子体射流)、双电极放电(如介质阻挡放电、裸露电极射频辉光放电)以及多电极放电(如采用浮动电极作为第三个电极的放电)。

[0086] 本公开的具体实施方式的所述防雾涂层的制备方法,在一些具体实施方式中,首先将式(1)的单体加入醇溶剂配制成溶液,然后汽化进入等离子体反应器,通过该方式可降低单体的汽化温度,更有利于所述单体的汽化。在一些具体实施方式中,所述醇为甲醇、乙醇或丙醇中的一种或几种。

[0087] 本公开的具体实施方式还提供一种产品,所述产品的至少部分表面具有任一以上所述的防雾涂层,在一些具体实施方式中,所述器件的部分表面或全部表面沉积有上述的防雾涂层。

[0088] 以下通过具体实施例对本公开做进一步说明。

[0089] 实施例

[0090] 测试方法说明

[0091] 涂层厚度测试:使用美国Filmetrics F20-UV-薄膜厚度测量仪进行检测。

[0092] 涂层水接触角:根据GB/T 30447-2013标准进行测试。

[0093] 涂层透光率及色差:根据GB11186.3-1989标准进行计算,使用分光测色计检测,测试结果中 ΔE 表示色差, $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$, T 表示透光率; L 、 a 、 b 表示Lab颜色模型中的三个颜色通道, L 表示亮度,取值范围是 $[0, 100]$,表示从纯黑到纯白; a 表示从红色到绿色的范围,取值范围是 $[127, -128]$; b 表示从黄色到蓝色的范围,取值范围是 $[127, -128]$ 。

[0094] 摩擦性能测试:使用往复式磨耗机在 1N 载荷下用无尘布摩擦500次,测试摩擦前后的水接触角变化。

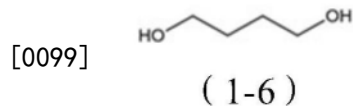
[0095] 实施例1

[0096] 将基材透明玻璃板(长:75mm,宽:26mm,厚1mm)放置于500L等离子体真空反应腔体

内,对反应腔体连续抽真空使真空度达到80毫托,腔体内部温度为45℃,通入氦气,流量为40sccm;

[0097] 保持腔体气压为80毫托,保持氦气流量为40sccm,开启射频等离子体放电,射频的能量输出方式为连续放电,放电时间30s,放电功率300w。

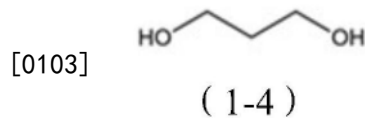
[0098] 然后,通入式(1-6)所示结构的单体,单体流量为50μL/min,单体气化温度为90℃,保持腔体气压为80毫托,保持氦气流量为40sccm,开启射频等离子体放电,射频的能量输出方式为脉冲,放电功率40w,脉冲占空比75%,脉冲频率50Hz,放电时间3600s,在透明玻璃板表面形成涂层;



[0100] 涂层制备结束后,通入空气,使反应腔体恢复至常压,打开腔体,取出透明玻璃板进行涂层的厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。

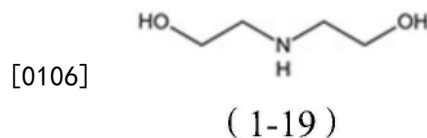
[0101] 实施例2

[0102] 将实施例1中的式(1-6)所示结构的单体替换为下式(1-4)所示结构的单体,式(1-4)所示结构的单体气化温度为90℃,其他过程与实施例1一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。



[0104] 实施例3

[0105] 将实施例1中的式(1-6)所示结构的单体替换为下式(1-19)所示结构的单体,式(1-19)所示结构的单体气化温度为110℃,其他过程与实施例1一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。



[0107] 实施例4

[0108] 将实施例1中的透明玻璃板基材替换为透明PC(聚碳酸酯)板基材,其它过程与实施例1一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。

[0109] 实施例5

[0110] 将实施例2中的透明玻璃板基材替换为透明PC(聚碳酸酯)板基材,其它过程与实施例2一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。

[0111] 实施例6

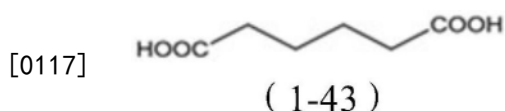
[0112] 将实施例3中的透明玻璃板基材替换为透明PC(聚碳酸酯)板基材,其它过程与实施例3一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。

[0113] 实施例7

[0114] 将基材透明玻璃板(长:75mm,宽:26mm,厚1mm)放置于500L等离子体真空反应腔体内,对反应腔体连续抽真空使真空度达到80毫托,腔体内部温度为45℃,通入氦气,流量为40sccm;

[0115] 保持腔体气压为80毫托,保持氦气流量为40sccm,开启射频等离子体放电,射频的能量输出方式为连续放电,放电时间30s,放电功率300w;

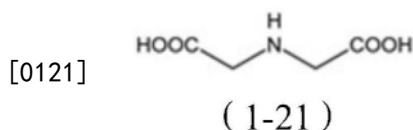
[0116] 然后将20g下式(1-43)所示结构的单体和100mL乙醇配制成溶液,将所述溶液在150℃下汽化以后以150μL/min的流量通入反应腔体中,保持腔体气压为80毫托,保持氦气流量为160sccm,开启射频等离子体放电,射频的能量输出方式为脉冲,放电功率40w,脉冲频率50Hz,脉冲占空比45%,放电时间3600s,在透明玻璃板表面形成涂层;



[0118] 涂层制备结束后,通入空气,使反应腔体恢复至常压,打开腔体,取出透明玻璃板进行涂层的厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入表1中。

[0119] 实施例8

[0120] 将实施例7中的式(1-43)所示结构的单体替换为下式(1-21)所示结构的单体,其他过程与实施例7一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。



[0122] 实施例9

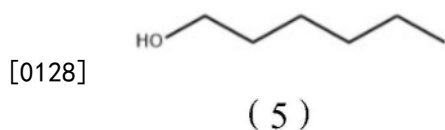
[0123] 将实施例7中的透明玻璃板基材替换为透明PC(聚碳酸酯)板基材,其它过程与实施例7一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。

[0124] 实施例10

[0125] 将实施例8中的透明玻璃板基材替换为透明PC(聚碳酸酯)板基材,其它过程与实施例8一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入下表1中。

[0126] 对比例1

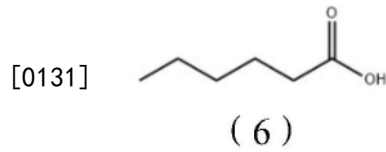
[0127] 将实施例1中的式(1-6)所示结构的单体替换为下式(5)所示结构的己醇单体,式(5)所示结构的己醇单体气化温度为110℃,其他过程与实施例1一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入表1中。



[0129] 对比例2

[0130] 将实施例4中的式(1-6)所示结构的单体替换为下式(6)所示结构的己酸单体,式

(6)所示结构的己酸单体气化温度为110℃,其他过程与实施例5一致,将制得的涂层进行厚度、透光率、色度值、水接触角和耐摩擦性能测试,测试结果列入表1中。



[0132] 表1实施例1-10和对比例1-2的性能测试结果

[0133]

	膜厚 (nm)	水接触角 (°)		ΔE	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	T (%)
		摩擦 前	摩擦 后								
玻璃板	-	54	-	-	96.22	-0.3	0.43	-	-	-	90.55
实施例 1	101	5	8	0.54	96.68	-0.36	0.16	0.46	-0.06	-0.27	91.67
实施例 2	87	5	9	0.53	96.7	-0.33	0.2	0.47	-0.03	-0.23	91.7
实施例 3	79	6	8	0.5	96.66	-0.3	0.19	0.43	0.01	-0.25	91.6
实施例 7	61	6	7	0.57	96.71	-0.37	0.15	0.49	-0.07	-0.28	91.74
实施例 8	49	5	6	0.57	96.72	-0.39	0.14	0.49	-0.08	-0.29	91.74
对比例 1	73	77	81	0.78	96.92	-0.39	0.10	0.70	-0.09	-0.33	90.89
PC 板	-	61	-	-	95.95	0.04	0.36	-	-	-	90.12
实施例 4	96	5	6	0.52	96.39	0	0.09	0.44	-0.04	-0.27	91.23
实施例 5	92	5	7	0.52	96.41	-0.01	0.13	0.46	-0.05	-0.23	91.19
实施例 6	82	5	8	0.56	96.43	0	0.08	0.48	-0.04	-0.28	91.27
实施例 9	56	5	8	0.55	96.41	0.02	0.06	0.46	-0.02	-0.3	91.23
实施例 10	49	5	8	0.55	96.42	-0.04	0.09	0.47	-0.08	-0.27	91.31
对比例 2	69	72	74	0.78	96.67	-0.01	0.06	0.72	-0.05	-0.30	90.56

[0134] 根据表1的结果可知,实施例1~10的摩擦前的涂层均具有5°~6°的水接触角,远低于对比例1和对比例2的涂层77°和72°的水接触角,从而进一步表明,相比于具有一个亲水基团的对比例1和对比例2的单体,实施例1~10中具有两个亲水基团的单体等离子体聚合形成的涂层,具有更好的亲水性能和防雾性能。

[0135] 同时根据表1的结果可知,实施例1~10的由两端具有羟基、氨基或羧基的饱和链单体等离子体聚合形成的涂层具有良好的耐磨性能,使用往复式磨耗机在1N载荷下用无尘布摩擦500次后,其水接触角变化不超过4°,并且涂层的色差很小,为0.5~0.6之间,以及涂层透光率非常好,相比对比例1、对比例2以及未沉积涂层的透明玻璃板和PC板具有更高的透光率,在一定程度上反而还具有增透作用。

[0136] 另外,由实施例7~10可知,对于沸点较高的单体,通过加入乙醇可降低单体沸点,最终获得的涂层同样具有优异的亲水性、耐磨性,并且色差小,透光率优异。

[0137] 虽然本公开披露如上,但本公开并非限定于此。任何本领域技术人员,在不脱离本公开的精神和范围内,均可作各种更动与修改,因此本公开的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。