



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I846402 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：112111262

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09K3/18 (2006.01)

C08J7/054 (2020.01)

C09D171/00 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/29 中國大陸

2022103193424

(71)申請人：大陸商江蘇菲沃泰納米科技股份有限公司 (中國大陸) JIANGSU FAVORED
NANOTECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72)發明人：宗堅 ZONG, JIAN (CN)

(74)代理人：廖俊龍

(56)參考文獻：

TW 201120201A

EP 0396329A1

JP H02-70768A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

一種防霧塗層及其製備方法、及產品

(57)摘要

本發明的具體實施方式的防霧塗層，所述塗層由飽和鏈單體等離子體聚合形成，其中，所述飽和鏈單體至少在兩端具有親水基團，所述親水基團為羥基、氨基或羧基；所述飽和鏈單體中的碳碳連接鍵之間具有或不具有亞氨基；所述飽和鏈單體具有或不具有取代基，所述取代基為羥基、氨基或羧基；所述飽和鏈單體中同一個碳原子上至多連接氨基或羥基中的一個。採用所述飽和鏈單體等離子體聚合形成的防霧塗層具有優異的親水性能，且色差小，透光率優異，具有良好的耐磨性能，同時，由於單體中不含雙鍵從而避免了塗層中不穩定的雙鍵殘留所導致的在長期使用過程中可能對塗層性造成的不良影響。本發明的具體實施方式的防霧塗層，適合用於透明基材表面的防霧塗層。

I846402

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

一種防霧塗層及其製備方法、及產品

【中文】

本發明的具體實施方式的防霧塗層，所述塗層由飽和鏈單體等離子體聚合形成，其中，所述飽和鏈單體至少在兩端具有親水基團，所述親水基團為羥基、氨基或羧基；所述飽和鏈單體中的碳碳連接鍵之間具有或不具有亞氨基；所述飽和鏈單體具有或不具有取代基，所述取代基為羥基、氨基或羧基；所述飽和鏈單體中同一個碳原子上至多連接氨基或羥基中的一個。採用所述飽和鏈單體等離子體聚合形成的防霧塗層具有優異的親水性能，且色差小，透光率優異，具有良好的耐磨性能，同時，由於單體中不含雙鍵從而避免了塗層中不穩定的雙鍵殘留所導致的在長期使用過程中可能對塗層性造成的不良影響。本發明的具體實施方式的防霧塗層，適合用於透明基材表面的防霧塗層。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

一種防霧塗層及其製備方法、及產品

【技術領域】

【0001】本發明涉及等離子化學領域，特別涉及一種防霧塗層及其製備方法、及產品。

【先前技術】

【0002】本發明要求於 2022 年 3 月 29 日提交中國專利局、申請號為 202210319342.4、發明名稱為“一種防霧塗層及其製備方法、及產品”的中國專利申請的優先權，其全部內容通過引用結合在本發明中。

【0003】透明材料(如玻璃，塑膠)在工農業生產和口常生活以及軍事領域中有著廣泛的用途，例如護目鏡、雷射防護鏡、望遠鏡及各種攝影設備的鏡頭、各種機械的觀察窗、運動潛水鏡、浴室玻璃、化學或生物防護面具、車輛擋風玻璃及後視鏡、排爆處理防護設備、頭盔、太陽能電池板、測量儀器的觀察窗、玻璃罩、溫室的玻璃牆等。然而，在冬天哈氣時眼鏡會讓我們“霧裡看花”；在寒冷的冬天由於擋風玻璃表面結霧會大大影響我們的能見度，甚至造成事故。霧化問題給人們的工作和生活帶來諸多不便，防霧技術與防霧材料的研究與開發備受科學界和企業界的關注。

【0004】在透明材料表面設置防霧塗層是一種常見防霧手段，防霧塗層通常有兩種類型，一種是在透明材料表面形成親水表面，水滴在親水表面鋪展成膜，另一種是在透明材料表面形成疏水表面，水滴在疏水表面成珠滾落。後者存在的缺點是在有大量水汽迅速冷凝時，仍會出現霧化現象。前者形成均勻的水膜，以消除光線的漫反射現象而到達防霧的目的。

【0005】目前，親水防霧塗層的技術改進主要集中在於傳統液相處理法，包括凝膠-溶膠法、層層自組裝法、自由基溶液聚合法等。這些方法

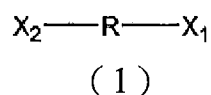
一般使用噴塗或旋塗的方法，將膠水塗布到基材表面，然後使用加熱或紫外線(Ultraviolet, UV)輻照的方法固化。在液相處理方法中，存在一個缺點：溶劑、反應介質的存在，可能與基材發生反應，破壞基材結構，產生潛在的危害。

【0006】等離子體增強化學氣相沉積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 是一種化學氣相沉積工藝，在低壓下使用輝光放電產生的等離子體活化單體，產生高活性的單體自由基或離子片段，沉積到基材表面反應成膜。PECVD 具有：沉積速率快，成膜品質好，針孔較少，不易龜裂的優點，反應過程中不需要液相溶劑，不會對基材產生破壞。因此，使用 PECVD 技術為親水防霧塗層的製備提供了更好的選擇，本發明人在之前的研究，如 CN111501023A 中發明所發現，通過利用丙烯酸單體，採用 PECVD 製備親水塗層，可製備獲得親水防霧塗層，該塗層一方面，其親水性能有待提高；另一方面，所述的塗層的單體包含雙鍵，在反應後不可避免會有不穩定的雙鍵殘留，在長期使用過程中，可能會對塗層的性能造成影響。

【發明內容】

【0007】本發明的實施方式提供一種防霧塗層，所述防霧塗層不具有殘留雙鍵，同時所述防霧塗層具有優異的親水性能、透光率、良好的耐磨性，具體方案如下：

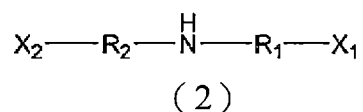
一種防霧塗層，所述防霧塗層由基材接觸包含式(1)的單體的等離子體形成；



式(1)中，R 為 C₁-C₃₀ 的亞烷基或 C₁-C₃₀ 的取代亞烷基，X₁ 和 X₂ 分別獨立的選自羥基、氨基或羧基；所述取代亞烷基的取代基為羥基、氨基或羧基；所述 C₁-C₃₀ 的亞烷基或 C₁-C₃₀ 的取代亞烷基的碳碳連接鍵之間具有或者不具有-NH-；且式(1)中，同一個碳原子上至多連接氨基或羥基中

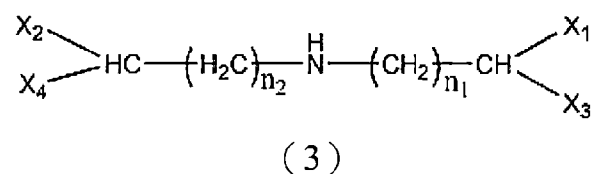
的一個。

【0008】可選的，式（1）的單體具有式（2）所示的結構，



式（2）中， R_1 和 R_2 分別獨立的選自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的亞烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的取代亞烷基。

【0009】可選的，式（1）的單體具有式（3）所示的結構，

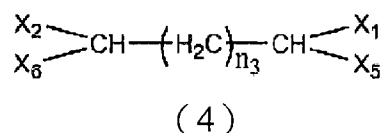


式（3）中， X_3 和 X_4 分別獨立的選自氫原子、甲基、羥基、羥甲基、氨基或羧基； n_1 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8； n_2 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8。

【0010】可選的， X_3 和 X_4 均為氫原子， X_1 和 X_2 為相同的基團。

【0011】可選的，所述 R 為 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 的亞烷基或取代亞烷基。

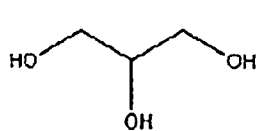
【0012】可選的，式（1）的單體具有式（4）所示的結構，



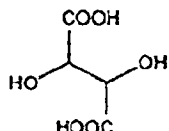
式（4）中， X_5 和 X_6 分別獨立的選自氫原子、甲基、羥基、羥甲基、氨基或羧基； n_3 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8。

【0013】可選的， X_5 和 X_6 均為氫原子， X_1 和 X_2 為相同的基團。

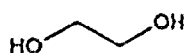
【0014】可選的，式(1)的單體選自於式(1-1)~式(1-48)所示結構的單體，



(1-1)



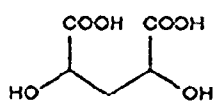
(1-2)



(1-3)



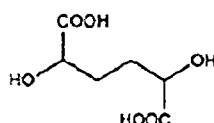
(1-4)



(1-5)



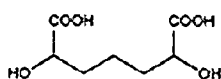
(1-6)



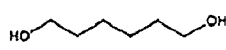
(1-7)



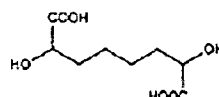
(1-8)



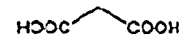
(1-9)



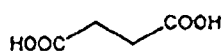
(1-10)



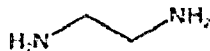
(1-11)



(1-12)



(1-13)



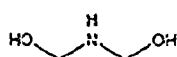
(1-14)



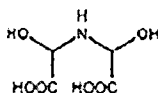
(1-15)



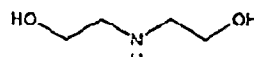
(1-16)



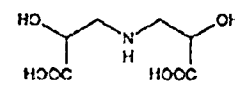
(1-17)



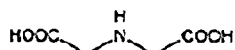
(1-18)



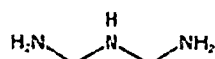
(1-19)



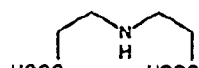
(1-20)



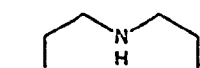
(1-21)



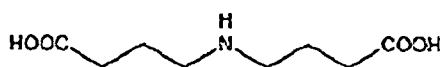
(1-22)



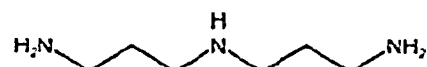
(1-23)



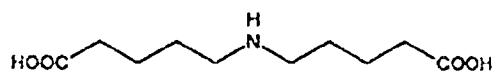
(1-24)



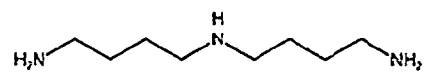
(1-25)



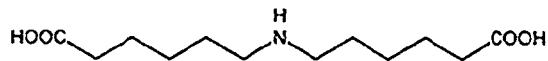
(1-26)



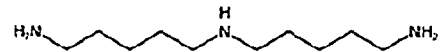
(1-27)



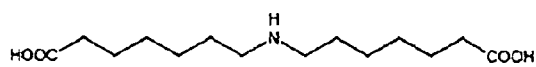
(1-28)



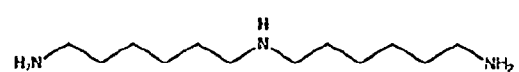
(1-29)



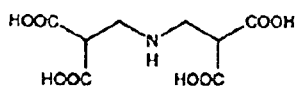
(1-30)



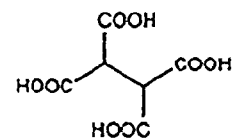
(1-31)



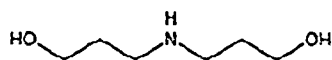
(1-32)



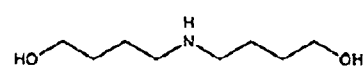
(1-33)



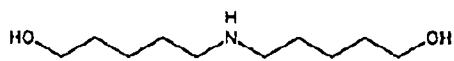
(1-34)



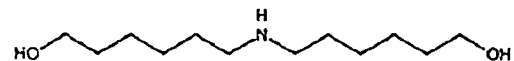
(1-35)



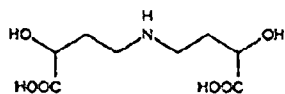
(1-36)



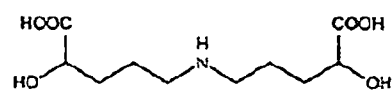
(1-37)



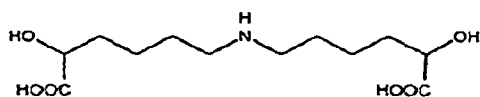
(1-38)



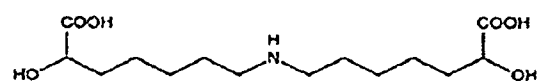
(1-39)



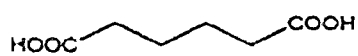
(1-40)



(1-41)



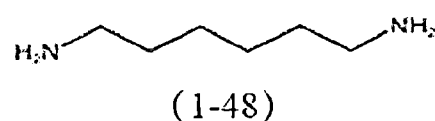
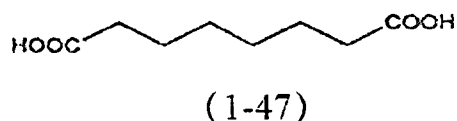
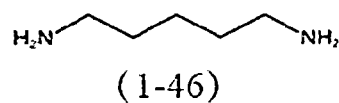
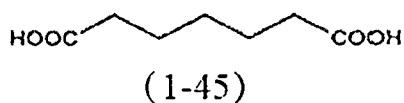
(1-42)



(1-43)



(1-44)



【0015】可選的，所述基材為光學儀器、金屬、陶瓷、塑膠、玻璃或電子設備。

【0016】可選的，所述光學儀器為鏡頭、反光鏡或鏡片。

【0017】可選的，所述基材為透明材料。

【0018】可選的，所述防霧塗層的透光率在 90% 以上。

【0019】可選的，所述防霧塗層測得的水接觸角在 10° 以下。

【0020】可選的，所述防霧塗層在 1N 載荷下用無塵布摩擦 500 次後，測得的水接觸角在 10° 以下。

【0021】本發明的具體實施方式還提供一種防霧塗層的製備方法，用於製備以上所述的防霧塗層，所述防霧塗層的製備方法包括以下步驟：提供基材，將基材置於等離子體反應器中，將所述式(1)的單體蒸汽通入等離子反應器，等離子體放電，在所述基材表面等離子體聚合形成所述防霧塗層。

【0022】可選的，在所述式(1)的單體蒸汽通入等離子反應器之前，先通入等離子體源氣體，開啟等離子裝置連續放電，對基材表面進行預處理。

【0023】可選的，所述等離子體源氣體為氮氣、氬氣、氦氣、氧氣、氫氣中的一種或若干種的混合物。

【0024】可選的，所述等離子體放電為脈衝等離子體放電，其中，脈衝功率為 10W~300W，脈衝占空比為 20%~90%，所述脈衝輸出的放電時間為 30s~36000s。

【0025】可選的，首先將式(1)的單體加入醇溶劑配置成溶液，然後汽化並通入等離子體反應器。

【0026】可選的，所述醇為甲醇、乙醇或丙醇中的一種或幾種。

【0027】一種產品，所述產品的至少部分表面具有以上所述的防霧塗層。

【0028】與現有技術相比，本發明實施例的技術方案具有以下有益效果：

本發明的具體實施方式的防霧塗層，所述防霧塗層由基材接觸式(1)所示的至少在兩端具有羥基、氨基或羧基的飽和鏈單體等離子體聚合形成，採用所述結構的單體等離子體聚合形成的防霧塗層具有優異的親水性能，並且色差小，透光率優異，具有良好的耐磨性能，同時，由於單體中不含雙鍵從而避免了防霧塗層中不穩定雙鍵殘留所導致的在長期使用過程中可能對防霧塗層性能造成的不良影響。本發明的具體實施方式的防霧塗層，特別適合用於透明基材表面的親水防霧塗層。

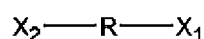
【圖式簡單說明】

【0029】無。

【實施方式】

【0030】本發明人研究發現，通過採用式(1)所示的飽和鏈單體等離子體聚合形成的防霧塗層，具有優異的親水性能、透光率和良好的耐磨性能，同時，由於單體中不含雙鍵從而避免了防霧塗層中不穩定雙鍵殘留所導致的在長期使用過程中可能對防霧塗層性能造成的不良影響。本發明的具體實施方式的防霧塗層，特別適合用於透明基材表面的親水防霧塗層。

【0031】本發明提供一種如下具體實施方式的防霧塗層，所述防霧塗層為由基材接觸包含式(1)的單體的等離子體形成的等離子體聚合塗層，



(1)

式(1)中，R為C₁-C₃₀的亞烷基或取代亞烷基，X₁和X₂分別獨立的選自羥基、氨基或羧基；所述取代亞烷基的取代基為羥基、氨基或羧基；

所述 C₁-C₃₀ 的亞烷基或取代亞烷基的碳碳連接鍵之間具有或者不具有-NH-；且式(1)中，同一個碳原子上至多連接氨基或羥基中的一個。

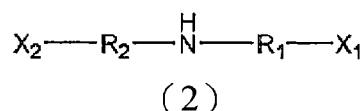
【0032】本發明的具體實施方式的防霧塗層，X₁ 和 X₂ 相互獨立，X₁ 和 X₂ 可以為相同的基團，例如 X₁ 和 X₂ 均為羥基、羧基或者氨基；X₁ 和 X₂ 也可以為不同的基團，例如 X₁ 為羥基、X₂ 為羧基，例如 X₁ 為羥基、X₂ 為氨基。

【0033】本發明的具體實施方式的防霧塗層，同一個碳原子上至多連接氨基或羥基中的一個，是指：同一個碳原子只連接一個羥基、同一個碳原子只連接一個氨基、或者同一個碳原子上既不具有羥基也不具有氨基。

【0034】本發明的具體實施方式的防霧塗層，所述 C₁-C₃₀ 的亞烷基或 C₁-C₃₀ 的取代亞烷基可以為直鏈或支鏈的亞烷基，但考慮到更好的耐磨性能和親水性能，在一些具體的實施例中，所述 C₁-C₃₀ 的亞烷基或 C₁-C₃₀ 的取代亞烷基為直鏈的 C₁-C₃₀ 的亞烷基或取代亞烷基。

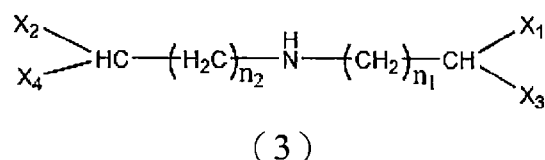
【0035】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述 C₁-C₃₀ 的亞烷基或取代亞烷基的碳碳連接鍵之間具有-NH-。

【0036】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述式(1)的單體具有式(2)所示的結構，



式(2)中，R₁ 和 R₂ 分別獨立的選自 C₁-C₁₀ 的亞烷基或取代亞烷基。

【0037】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述式(1)的單體具有式(3)所示的結構，



式(3)中，X₃ 和 X₄ 分別獨立的選自氫原子、甲基、羥基、羥甲基、氨基或羧基；n₁ 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8；n₂ 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8。

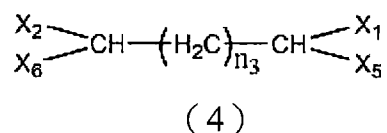
【0038】本發明的具體實施方式的防霧塗層，考慮到更好的親水性能，在一些具體的實施例中，式(3)中， n_1 為0、1或2， n_2 為0、1或2。

【0039】本發明的具體實施方式的防霧塗層，考慮到更好的親水性能，在一些具體的實施例中，式(3)中， X_3 和 X_4 均為氫原子， X_1 和 X_2 同時為羥基、氨基、或羧基。

【0040】本發明的具體實施方式的防霧塗層，考慮到更好的親水性能，在一些具體的實施例中，式(1)中， R 為 C_1 - C_{16} 的亞烷基或取代亞烷基。

【0041】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述 C_1 - C_{30} 的亞烷基或取代亞烷基的碳碳連接鍵之間不具有-NH-。

【0042】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述式(1)的單體具有式(4)所示的結構，

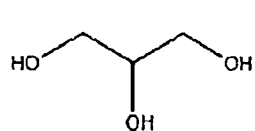


式(4)中， X_5 和 X_6 分別獨立的選自氫原子、甲基、羥基、羥甲基、氨基或羧基； n_3 為0、1、2、3、4、5、6、7或8。

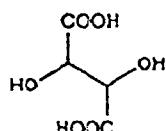
【0043】本發明的具體實施方式的防霧塗層，考慮到更好的親水性能，在一些具體的實施例中，式(4)中， n_3 為0、1、2、3或4。

【0044】本發明的具體實施方式的防霧塗層，考慮到更好的親水性能，在一些具體的實施例中，式(4)中， X_5 和 X_6 均為氫原子， X_1 和 X_2 同時為羥基、氨基、或羧基。

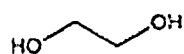
【0045】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，式(1)的單體選自於式(1-1)~式(1-48)所示結構的單體，



(1-1)



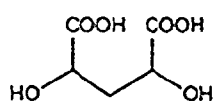
(1-2)



(1-3)



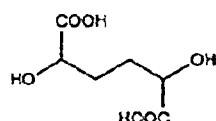
(1-4)



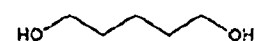
(1-5)



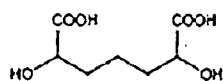
(1-6)



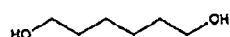
(1-7)



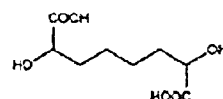
(1-8)



(1-9)



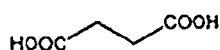
(1-10)



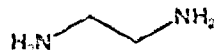
(1-11)



(1-12)



(1-13)



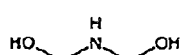
(1-14)



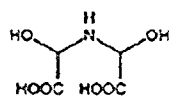
(1-15)



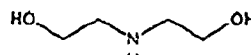
(1-16)



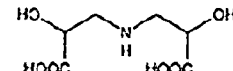
(1-17)



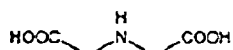
(1-18)



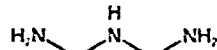
(1-19)



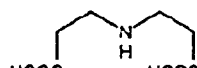
(1-20)



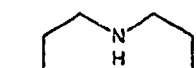
(1-21)



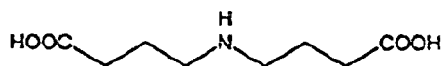
(1-22)



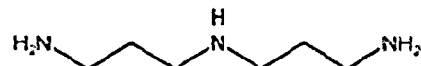
(1-23)



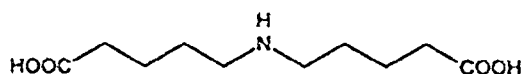
(1-24)



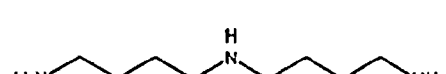
(1-25)



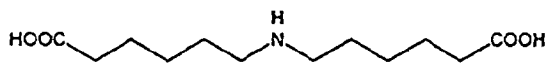
(1-26)



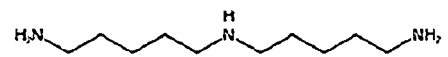
(1-27)



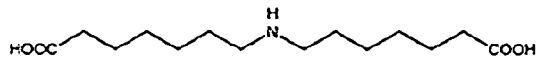
(1-28)



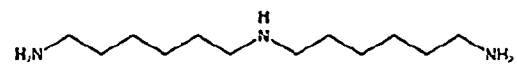
(1-29)



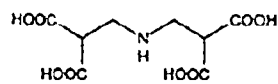
(1-30)



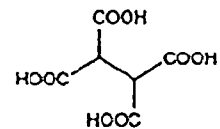
(1-31)



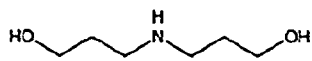
(1-32)



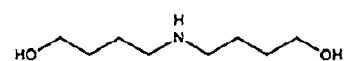
(1-33)



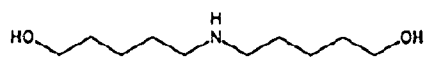
(1-34)



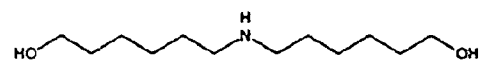
(1-35)



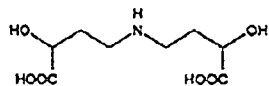
(1-36)



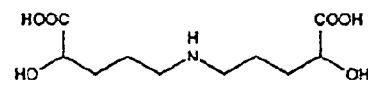
(1-37)



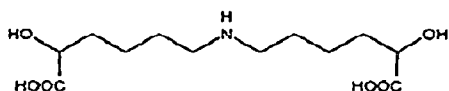
(1-38)



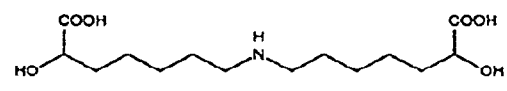
(1-39)



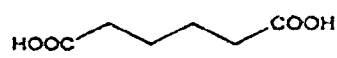
(1-40)



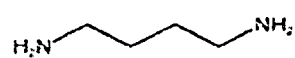
(1-41)



(1-42)



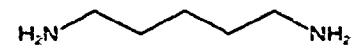
(1-43)



(1-44)



(1-45)



(1-46)



(1-47)



(1-48)

【0046】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述取代亞烷基的取代基為羥基、氨基或羧基。

【0047】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述基材為光學儀器、金屬、陶瓷、塑膠、玻璃或電子設備等。

【0048】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體的實施例中，所述防霧塗層根據 GB/T 30447-2013 測得水接觸角在 10° 以下，水滴能夠鋪展在所述防霧塗層的表面並且形成一層相對均勻的水膜，從而減少光線漫反射，以起到防霧的功能，因此，在一些具體實施方式中，所述防霧塗層特別適用於作為透明材料的防霧塗層，例如，在一些具體實施方式中，所述基材為眼鏡的鏡片、護目鏡、雷射防護鏡、望遠鏡及各種攝影設備的鏡頭、各種機械的觀察窗、運動潛水鏡、浴室玻璃、化學或生物防護面具、車輛擋風玻璃及後視鏡、排爆處理防護設備、頭盔、太陽能電池板、測量儀器的觀察窗、玻璃罩、溫室的玻璃牆等。

【0049】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體實施方式中，所述防霧塗層具有優異的耐磨性和親水性，所述防霧塗層在 1N 的載荷用無塵布摩擦 500 次後，根據 GB/T 30447-2013 測得水接觸角在 10° 以下。

【0050】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體實施方式中，所述防霧塗層的透光率在 90% 以上，這樣不會對於透明基材的透光性能造成過多的影響。

【0051】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體實施方式中，所述防霧塗層為由式 (1) 所示結構的單體的等離子體形成的等離子體聚合塗層，在另外一些具體實施方式中，由於具體實際需要，所述防霧塗層為由式 (1) 所示結構的單體和其它單體的等離子體形成的等離子體聚合塗層。

【0052】本發明的具體實施方式的防霧塗層，在一些具體實施方式中，所述防霧塗層的厚度為 1~1000nm。在一些具體實施方式中，作為超薄

的透明納米塗層，所述防霧塗層的厚度為 1~100nm，具體的例如 49nm、54nm、56nm、61nm、73nm、79nm、82nm、87nm、92nm、93nm、96nm 或 98nm。

【0053】 本發明的具體實施方式還提供一種以上所述防霧塗層的製備方法，包括以下步驟：提供基材，將基材置於等離子體反應器中，將所述式(1)的單體蒸汽通入等離子反應器，等離子體放電，在所述基材表面等離子體聚合形成所述防霧塗層。

【0054】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，對於所述單體及基材如前所述。

【0055】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，為進一步增強等離子體塗層與基材的結合力，在一些具體實施方式中，在通入單體蒸汽前，對所述基材為採用連續等離子體源氣體進行預處理，具體預處理方式例如，在等離子體源氣體的氛圍下，採用等離子體放電功率為 20~500W，放電方式為連續式，持續放電時間 10s~3600s。

【0056】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，通入等離子體源氣體的同時通入單體蒸汽，進行預處理和塗層預沉積。

【0057】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，通入的等離子體源氣體為氮氣、氫氣、氬氣、氧氣、氫氣中的一種或若干種的混合物。

【0058】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，所述單體的等離子體是以脈衝方式激發的等離子體，單體流量為 10~500 μ L/min，具體例如可以是 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。

【0059】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，腔體內的溫度控制在 20 $^{\circ}$ C ~80 $^{\circ}$ C，具體例如可以是 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

°C、75°C 或 80°C 等等；腔體內的壓力在 1000 毫托以下，進一步為 500 毫托以下，更進一步為 100 毫托以下。

【0060】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，單體汽化溫度為 50°C~200°C，具體例如可以是 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，且是在真空條件下發生汽化，所述脈衝等離子體通過施加脈衝電壓放電產生，其中，脈衝功率為 10W~300W，具體例如可以是 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，在一些具體實施方式中，所述脈衝功率為 30W~100W；脈衝占空比為 0.1%~90%，具體例如可以是 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，在一些具體實施方式中，考慮到更好的親水性，脈衝占空比為 20%~90%，進一步所述脈衝占空比為 40%~80%，進一步所述脈衝占空比為 45%~75%；所述脈衝輸出的等離子放電時間為 30s~36000s，具體例如可以是 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。

【0061】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，所述等離子放電方式可以是現有的各種放電方式，具體例如，無電極放電（如射頻電感耦合放電、微波放電）、單電極放電（如電暈放電、單極放電所形成的等離子體射流）、雙電極放電（如介質阻擋放電、裸露電極射頻輝光放電）以及多電極放電（如採用浮動電極作為第三個電極的放電）。

【0062】 本發明的具體實施方式的所述防霧塗層的製備方法，在一些具體實施方式中，首先將式（1）的單體加入醇溶劑配製成溶液，然後汽

化進入等離子體反應器，通過該方式可降低單體的氣化溫度，更有利於所述單體的氣化。在一些具體實施方式中，所述醇為甲醇、乙醇或丙醇中的一種或幾種。

【0063】本發明的具體實施方式還提供一種產品，所述產品的至少部分表面具有任一以上所述的防霧塗層，在一些具體實施方式中，所述器件的部分表面或全部表面沉積有上述的防霧塗層。

【0064】以下通過具體實施例對本發明做進一步說明。

【0065】實施例

測試方法說明

塗層厚度測試：使用美國 Filmetrics F20-UV-薄膜厚度測量儀進行檢測。

【0066】塗層水接觸角：根據 GB/T 30447-2013 標準進行測試。

【0067】塗層透光率及色差：根據 GB11186.3-1989 標準進行計算，使用分光測色計檢測，測試結果中 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 色彩模型中的三個顏色通道，L 表示亮度，取值範圍是[0，100]，表示從純黑到純白；a 表示從紅色到綠色的範圍，取值範圍是[127，-128]；b 表示從黃色到藍色的範圍，取值範圍是[127，-128]。

【0068】摩擦性能測試：使用往復式磨耗機在 1N 載荷下用無塵布摩擦 500 次，測試摩擦前後的水接觸角變化。

【0069】實施例 1

將基材透明玻璃板（長：75mm，寬：26mm，厚 1mm）放置於 500L 等離子體真空反應腔體內，對反應腔體連續抽真空使真空度達到 80 毫托，腔體內部溫度為 45℃，通入氦氣，流量為 40sccm；

保持腔體氣壓為 80 毫托，保持氦氣流量為 40sccm，開啟射頻等離子體放電，射頻的能量輸出方式為連續放電，放電時間 30s，放電功率 300w。

【0070】然後，通入式(1-6)所示結構的單體，單體流量為 50 μ L/min，單體氣化溫度為 90℃，保持腔體氣壓為 80 毫托，保持氦氣流量為 40sccm，開啟射頻等離子體放電，射頻的能量輸出方式為脈衝，放電功率 40w，脈

衝占空比 75%，脈衝頻率 50Hz，放電時間 3600s，在透明玻璃板表面形成塗層；



(1-6)

塗層製備結束後，通入空氣，使反應腔體恢復至常壓，打開腔體，取出透明玻璃板進行塗層的厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。

【0071】 實施例 2

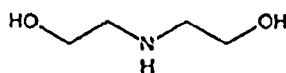
將實施例 1 中的式 (1-6) 所示結構的單體替換為下式 (1-4) 所示結構的單體，式 (1-4) 所示結構的單體氣化溫度為 90°C，其他過程與實施例 1 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。



(1-4)

【0072】 實施例 3

將實施例 1 中的式 (1-6) 所示結構的單體替換為下式 (1-19) 所示結構的單體，式 (1-19) 所示結構的單體氣化溫度為 110°C，其他過程與實施例 1 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。



(1-19)

【0073】 實施例 4

將實施例 1 中的透明玻璃板基材替換為透明聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC) 板基材，其它過程與實施例 1 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。

【0074】 實施例 5

將實施例 2 中的透明玻璃板基材替換為透明 PC 板基材，其它過程與實施例 2 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。

【0075】 實施例 6

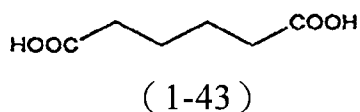
將實施例 3 中的透明玻璃板基材替換為透明 PC 板基材，其它過程與實施例 3 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。

【0076】 實施例 7

將基材透明玻璃板（長：75mm，寬：26mm，厚 1mm）放置於 500L 等離子體真空反應腔體內，對反應腔體連續抽真空使真空度達到 80 毫托，腔體內部溫度為 45°C，通入氬氣，流量為 40sccm；

保持腔體氣壓為 80 毫托，保持氬氣流量為 40sccm，開啟射頻等離子體放電，射頻的能量輸出方式為連續放電，放電時間 30s，放電功率 300w；

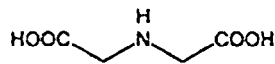
然後將 20g 下式(1-43)所示結構的單體和 100mL 乙醇配製成溶液，將所述溶液在 150°C 下汽化以後以 150 μ L/min 的流量通入反應腔體中，保持腔體氣壓為 80 毫托，保持氬氣流量為 160sccm，開啟射頻等離子體放電，射頻的能量輸出方式為脈衝，放電功率 40w，脈衝頻率 50Hz，脈衝占空比 45%，放電時間 3600s，在透明玻璃板表面形成塗層；



塗層製備結束後，通入空氣，使反應腔體恢復至常壓，打開腔體，取出透明玻璃板進行塗層的厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入表 1 中。

【0077】 實施例 8

將實施例 7 中的式(1-43)所示結構的單體替換為下式(1-21)所示結構的單體，其他過程與實施例 7 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。



(1-21)

【0078】 實施例 9

將實施例 7 中的透明玻璃板基材替換為透明 PC 板基材，其它過程與實施例 7 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。

【0079】 實施例 10

將實施例 8 中的透明玻璃板基材替換為透明 PC 板基材，其它過程與實施例 8 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入下表 1 中。

【0080】 對比例 1

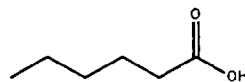
將實施例 1 中的式 (1-6) 所示結構的單體替換為下式 (5) 所示結構的己醇單體，式 (5) 所示結構的己醇單體氣化溫度為 110°C，其他過程與實施例 1 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入表 1 中。



(5)

【0081】 對比例 2

將實施例 4 中的式 (1-6) 所示結構的單體替換為下式 (6) 所示結構的己酸單體，式 (6) 所示結構的己酸單體氣化溫度為 110°C，其他過程與實施例 5 一致，將製得的塗層進行厚度、透光率、色度值、水接觸角和耐摩擦性能測試，測試結果列入表 1 中。



(6)

【0082】 表 1 實施例 1-10 和對比例 1-2 的性能測試結果

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

【0083】根據表 1 的結果可知，實施例 1~10 的摩擦前的塗層均具有 5°~6° 的水接觸角，遠低於對比例 1 和對比例 2 的塗層 77° 和 72° 的水接觸角，從而進一步表明，相比於具有一個親水基團的對比例 1 和對比例 2 的單體，實施例 1~10 中具有兩個親水基團的單體等離子體聚合形成的塗層，具有更好的親水性能和防霧性能。

【0084】同時根據表 1 的結果可知，實施例 1~10 的由兩端具有羥基、氨基或羧基的飽和鏈單體等離子體聚合形成的塗層具有良好的耐磨性能，使用往復式磨耗機在 1N 載荷下用無塵布摩擦 500 次後，其水接觸角變化不超過 4°，並且塗層的色差很小，為 0.5~0.6 之間，以及塗層透光率非常好，相比對

比例 1、對比例 2 以及未沉積塗層的透明玻璃板和 PC 板具有更高的透光率，在一定程度上反而還具有增透作用。

【0085】 另外，由實施例 7~10 可知，對於沸點較高的單體，通過加入乙醇可降低單體沸點，最終獲得的塗層同樣具有優異的親水性、耐磨性，並且色差小，透光率優異。

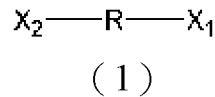
【0086】 雖然本發明披露如上，但本發明並非限定於此。任何本領域技術人員，在不脫離本發明的精神和範圍內，均可作各種更動與修改，因此本發明的保護範圍應當以請求項所限定的範圍為準。

【符號說明】

【0087】 無。

申請專利範圍

【請求項1】一種防霧塗層，其特徵在於，所述防霧塗層由基材接觸包含式(1)的單體的等離子體形成；



式(1)中，R 為 C₁-C₃₀ 的亞烷基或 C₁-C₃₀ 的取代亞烷基，X₁ 選自羥基、氨基或羧基，X₂ 選自羥基或羧基；

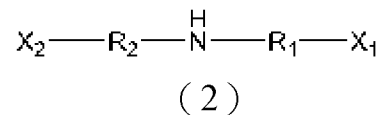
所述取代亞烷基的取代基為羥基或羧基；

所述 C₁-C₃₀ 的亞烷基或 C₁-C₃₀ 的取代亞烷基的碳碳連接鍵之間具有或者不具有-NH-；

且式(1)中，同一個碳原子上至多連接氨基或羥基中的一個；

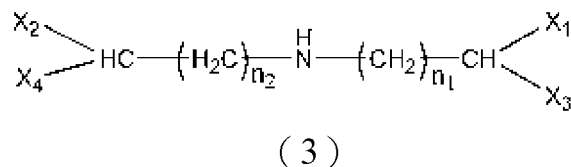
所述防霧塗層的水接觸角在 10° 以下。

【請求項2】如請求項 1 所述的防霧塗層，其中，式(1)的單體具有式(2)所示的結構，



式(2)中，R₁ 和 R₂ 分別獨立的選自 C₁-C₁₀ 的亞烷基或 C₁-C₁₀ 的取代亞烷基。

【請求項3】如請求項 2 所述的防霧塗層，其中，式(1)的單體具有式(3)所示的結構，



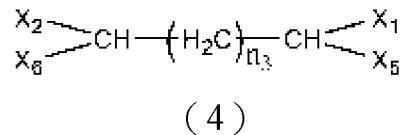
式(3)中，X₃ 和 X₄ 分別獨立的選自氫原子、甲基、羥基、羥甲基或羧基；n₁ 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8；n₂ 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8。

【請求項4】如請求項 3 所述的防霧塗層，其中，X₃ 和 X₄ 均為氫原

子， X_1 和 X_2 為相同的基團。

【請求項5】如請求項 1 所述的防霧塗層，其中，所述 R 為 C_1 - C_{16} 的亞烷基或取代亞烷基。

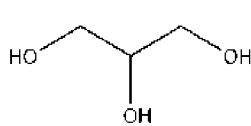
【請求項6】如請求項 5 所述的防霧塗層，其中，式 (1) 的單體具有式 (4) 所示的結構，



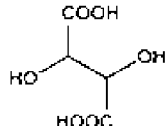
式 (4) 中， X_5 和 X_6 分別獨立的選自氫原子、甲基、羥基、羥甲基或羧基； n_3 為 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8。

【請求項7】如請求項 6 所述的防霧塗層，其中， X_5 和 X_6 均為氫原子， X_1 和 X_2 為相同的基團。

【請求項8】如請求項 1 所述的防霧塗層，其中，式 (1) 的單體選自於以下結構式所示結構的單體，



(1-1)



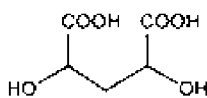
(1-2)



(1-3)



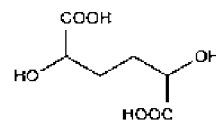
(1-4)



(1-5)



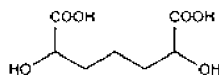
(1-6)



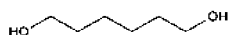
(1-7)



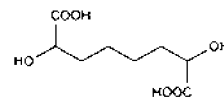
(1-8)



(1-9)



(1-10)



(1-11)



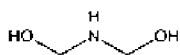
(1-12)



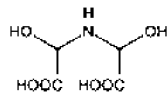
(1-13)



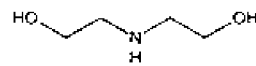
(1-15)



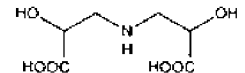
(1-17)



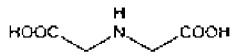
(1-18)



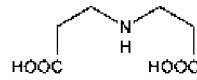
(1-19)



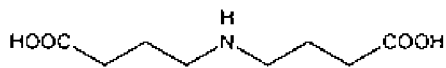
(1-20)



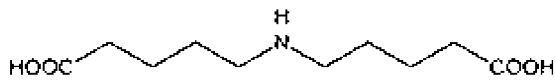
(1-21)



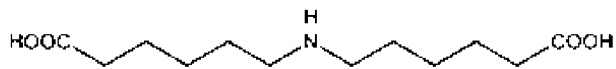
(1-23)



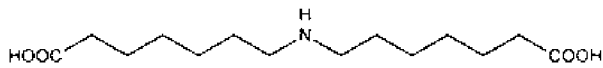
(1-25)



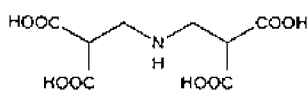
(1-27)



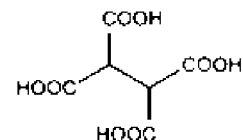
(1-29)



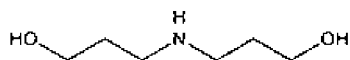
(1-31)



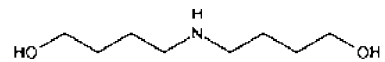
(1-33)



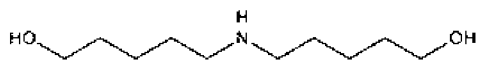
(1-34)



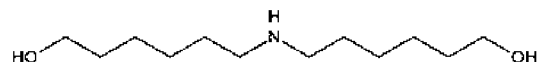
(1-35)



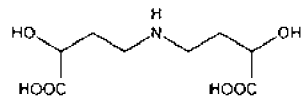
(1-36)



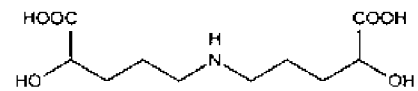
(1-37)



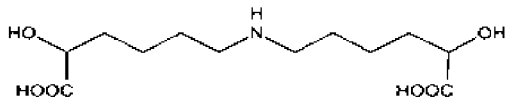
(1-38)



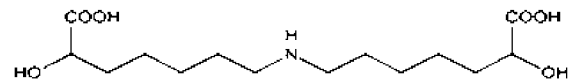
(1-39)



(1-40)



(1-41)



(1-42)



(1-43)



(1-45)



(1-47)

【請求項9】如請求項 1 所述的防霧塗層，其中，所述基材為光學儀器、金屬、陶瓷、塑膠、玻璃或電子設備。

【請求項10】如請求項 9 所述的防霧塗層，其中，所述光學儀器為鏡頭、反光鏡或鏡片。

【請求項11】如請求項 9 所述的防霧塗層，其中，所述基材為透明材料。

【請求項12】如請求項 1 所述的防霧塗層，其中，所述防霧塗層的透光率在 90%以上。

【請求項13】如請求項 1 所述的防霧塗層，其中，所述防霧塗層在 1N 載荷下用無塵布摩擦 500 次後，測得的水接觸角在 10° 以下。

【請求項14】一種如請求項 1 至 13 任意一項所述的防霧塗層的製備方法，其中，包括以下步驟：

提供基材，將基材置於等離子體反應器中，將所述式 (1) 的單體蒸汽通入等離子反應器，等離子體放電，在所述基材表面等離子體聚合形

成所述防霧塗層。

【請求項15】 如請求項 14 所述的防霧塗層的製備方法，其中，在所述式(1)的單體蒸汽通入等離子反應器之前，先通入等離子體源氣體，開啟等離子裝置連續放電，對基材表面進行預處理。

【請求項16】 如請求項 15 所述的防霧塗層的製備方法，其中，所述等離子體源氣體為氮氣、氬氣、氦氣、氧氣、氫氣中的一種或若干種的混合物。

【請求項17】 如請求項 14 所述的防霧塗層的製備方法，其中，所述等離子體放電為脈衝等離子體放電，其中，脈衝功率為 10W~300W，脈衝占空比為 20%~90%，所述脈衝輸出的放電時間為 30s~36000s。

【請求項18】 如請求項 14 所述的防霧塗層的製備方法，其中，首先將式(1)的單體加入醇溶劑配置成溶液，然後汽化並通入等離子體反應器。

【請求項19】 如請求項 18 所述的防霧塗層的製備方法，其中，所述醇為甲醇、乙醇或丙醇中的一種或幾種。

【請求項20】 一種具有防霧塗層的產品，其特徵在於，所述產品的至少部分表面具有請求項 1 至 13 任一項所述的防霧塗層。