



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104144991 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201380010025.3

Q·傅 Y·董 H·席

(22)申请日 2013.02.27

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104144991 A

代理人 江侧燕

(43)申请公布日 2014.11.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/604,939 2012.02.29 US

C09D 5/32(2006.01)

13/681,791 2012.11.20 US

C09D 1/00(2006.01)

C09D 183/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.19

(56)对比文件

CN 101489947 A, 2009.07.22, 说明书第2页
第5段, 第4页第3段.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/027840 2013.02.27

CN 101896430 A, 2010.11.24, 说明书第20-
26段, 41段, 63段.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/130489 EN 2013.09.06

CN 101896430 A, 2010.11.24, 说明书第20-
26段, 41段, 63段.

(73)专利权人 沙伯基础全球科技有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

CN 101481218 A, 2009.07.15, 全文.

EP 2141138 B1, 2010.01.06, 全文.

(72)发明人 S·M·加斯沃思 L·郑

J·E·皮克特 H·王 Z·刘

审查员 胡晓培

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

吸收红外辐射的物品及其制造方法

(57)摘要

本发明公开了在一种实施方式中,制造红外辐射吸收涂层的方法包括:形成一ITO涂层混合物,其包含ITO和第一涂层基质,其中第一涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基,其中ITO涂层复合物不含硅胶;形成一硅胶涂层混合物,其包括硅胶和第二涂层基质,其中第二涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物;以及混合ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物以形成组合混合物。两周不搅动,组合的混合物不包含肉眼可见的沉淀物。

1. 一种制造红外辐射吸收涂层混合物的方法, 包括:

形成一ITO涂层混合物, 所述ITO涂层混合物包含ITO和第一涂层基质, 其中第一涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物, 其中n为1或2, 其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基, 其中ITO涂层混合物不含硅胶;

形成一硅胶涂层混合物, 所述硅胶涂层混合物包括硅胶和第二涂层基质, 其中第二涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物, 其中n为1或2, 其中R选自包括1-3个碳原子的烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基; 以及混合ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物以形成红外辐射吸收涂层混合物;

其中, 在不搅动两周后, 所述红外辐射吸收涂层混合物不包含肉眼可见的沉淀物。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中形成ITO涂层混合物进一步包含老化ITO涂层混合物。

3. 根据权利要求1-2中任意一项所述的方法, 其中不添加聚合物分散剂到ITO涂层混合物、硅胶涂层混合物或红外辐射吸收涂层混合物中。

4. 根据权利要求1-2中任意一项所述的方法, 其中第一涂层基质和第二涂层基质相同。

5. 根据权利要求1-2中任意一项所述的方法, 其中, 所述红外辐射吸收涂层混合物包含一定量聚合物分散剂, 使得如果ITO直接与硅胶涂层混合物混合以形成样品混合物, 其具有与所述红外辐射吸收涂层混合物相同量的聚合物分散剂, 在小于或等于一周内不搅动, 在样品混合物中会发生可见沉淀。

6. 一种硅树脂涂层组合物, 包括:

一涂层基质, 包含通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物, 其中n为1或2, 其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基; 硅胶; 和

ITO, ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm。

7. 一种硅树脂涂层组合物, 包括:

一涂层基质, 包含通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物, 其中n为1或2, 其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基; 和 ITO, ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm; 以及 其中硅树脂涂层组合物不含硅胶。

8. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物, 其中, 相对于1重量份ITO, 所述涂层组合物包含小于或等于0.05重量份的聚合物分散剂。

9. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物, 其中, 所述涂层组合物包含0重量份聚合物分散剂。

10. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物, 其中, 多于或等于90%的ITO颗粒的直径小于61nm。

11. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物, 进一步包含UV吸收添加剂。

12. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物, 进一步包含羧酸的季铵盐。

13. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物,进一步包含固化催化剂,其选自四正丁基乙酸铵(TBAA)、四正丁基甲酸铵、四正丁基苯酸铵、四正丁基-2-乙基己酸铵、四正丁基对-乙基苯甲酸铵和四正丁基丙酸铵,以及包含至少一种前述物的组合。

14. 根据权利要求6-7中任意一项所述的硅树脂涂层组合物,其中,所述涂层组合物是被涂覆的玻璃的形式,按照ASTM D1003-11,程序A测定,采用CIE标准光源C,所述被涂覆的玻璃的雾度小于或等于3%。

15. 一种物品,包括:

一塑料基板;和

一固化硅树脂涂层,位于所述基板上,其中所述固化硅树脂涂层由权利要求6-7中任意一项所述的硅胶涂层组合物形成;

其中按照ASTM D1003-11,程序A测定,采用CIE标准光源C,被涂覆的玻璃具有小于或等于3%的雾度。

16. 根据权利要求15所述的物品,其中被涂覆的玻璃的 T_{vis} 大于或等于70%,其 T_{ts} 小于或等于60%。

17. 根据权利要求15所述的物品,其中塑料基板包括一材料,所述材料选自聚碳酸酯树脂、丙烯酸聚合物、聚酯、聚砜树脂、以及包含至少一种前述物的组合。

18. 根据权利要求15所述的物品,其中塑料基板包括聚丙烯酸酯。

19. 根据权利要求15-18中任一项所述的物品,其中雾度小于或等于1%。

20. 根据权利要求15-18中任一项所述的物品,进一步包含UV保护涂层,位于塑料基板的两侧。

21. 根据权利要求15-18中任一项所述的物品,进一步包含UV保护涂层,位于塑料基板的一侧,IR涂层位于塑料基板上的另一侧。

22. 一种物品,包括:

一塑料基板;和

一固化硅树脂涂层,位于所述基板上,其中所述固化硅树脂涂层由一组合形成,所述组合物主要由以下物质组成:

一涂层基质,包含通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物,其中 n 为1或2,其中 R 选自1-3个碳原子的烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基;

硅胶;

ITO, ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm;以及

其中按照ASTM D1003-11,程序A测定,采用CIE标准光源C,被涂覆的玻璃具有小于或等于3%的雾度。

23. 根据权利要求22所述的物品,其中组合物还包括添加剂,选自由以下物质组成的组:UV吸收剂、表面活性剂、增塑剂、IR吸收剂、固化催化剂、着色剂、抗静电剂、抗菌剂、流动助剂、抗氧化剂、分散剂、增容剂和包含至少一种前述添加剂的组合。

吸收红外辐射的物品及其制造方法

背景技术

[0001] 本文公开的是红外辐射吸收涂层、包含该涂层的物品,以及制造和使用它们的方法。

[0002] 基于聚合物的玻璃材料使用在汽车应用方面产生了一些问题。至少部分原因是汽车服务条件引起的独特挑战。虽然不是一份详尽的清单,但其中包括:暴露于极端的温度和环境;在汽车正常操作中,通过玻璃材料传递强烈和持久的振动力;偶尔发生随机施加于玻璃材料上的激烈冲击和冲击负载;非故意接触引起的表面刮擦,例如洗车,或灰尘和其他颗粒的冲击;以及常规的但持久的暴露于微弱的环境因素,例如下雨、阳光中的紫外线和红外线辐射。

[0003] 在汽车玻璃应用中,使用基于聚合物的玻璃材料(例如,聚碳酸酯)的另一个问题是需要减少太阳红外辐射透过玻璃到达汽车内部,产生不需要的热负荷,特别是在夏季。而在汽车玻璃应用中,使用基于二氧化硅的玻璃组合物也遇到了相似问题,热负荷问题可以通过使用无机玻璃涂层或添加剂解决,其可在玻璃形成过程中或合适的形成后步骤中整合。迄今为止,对于减少在汽车应用中适合使用的基于聚碳酸酯的玻璃组合物的潜在热负荷的方法和策略存在更多问题。一些遇到的问题包括材料不兼容、性能冲突等。

[0004] 本领域需要的是一种塑料物品,其是透明的,吸收红外辐射、耐磨损并具有低雾度。

[0005] 简短说明

[0006] 本文公开的是硅树脂硬涂层,其包括铟掺杂的二氧化锡(ITO),包含硅氧烷基硬涂层的物品,以及制造它们的方法。

[0007] 在一种实施方式中,制造红外辐射吸收涂层的方法包括:形成一ITO涂层混合物,其包含ITO和第一涂层基质,其中第一涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基,其中ITO涂层复合物不含硅胶;形成一硅胶涂层混合物,其包括硅胶和第二涂层基质,其中第二涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自包括1-3个碳原子的烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基;以及将ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物混合以形成组合混合物。两周不搅动,组合的混合物不包含肉眼可见的沉淀物。

[0008] 在一种实施方式中,硅树脂涂层组合物包括:一涂层基质,包含通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基;硅胶;和ITO,ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm。

[0009] 在另一种实施方式中,硅树脂涂层组合物包括:一涂层基质,包含通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自 C_{1-3} 烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基;ITO,ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm;并且其中硅树脂涂层不含硅胶。

[0010] 以上所述内容和其他特征通过下列图和详细说明进行举例说明。

[0011] 具体描述

[0012] 可取的做法是提供一种物品(例如玻璃物品),例如,用于汽车或建筑应用中,在可视光透光率“ T_{vis} ”(通常越高越好)和太阳光总透过率“ T_{ts} ”(通常越低越好)之间具有指定的平衡。对于给定的 T_{ts} , T_{vis} 更高能够扩展玻璃的颜色范围,从而提供更大的设计灵活性。对于给定的 T_{vis} , T_{ts} 更低能够在炎热的晴天降低空调需求,其能够提高燃油经济性或电行驶里程。但是,这些特点, T_{ts} 和 T_{vis} ,往往是冲突的。更具体地说,对于基于塑料的玻璃来说,最好是实现 T_{vis} 和 T_{ts} 的平衡,同时,在可适用的制造相关的限制内(例如塑料树脂的添加剂浓度),满足外观一致性和光学功能、雾度(即前向光散射)、耐磨性、颜色和耐气候性等应用所依赖的要求。

[0013] 具体而言,最好是提供一种物品,其保持了目前物品的性能,但进一步具有红外(IR)吸收性能。在汽车或玻璃应用中,塑料材料往往不具有足够的耐磨性。一般来说,他们都被涂覆耐气候性和耐磨性涂层。尤其需要的涂层是硅质硬涂层,其包含浓缩的硅烷醇、硅胶和紫外线(UV)吸收剂。示例包括AS4000、AS4010和AS4700,其可从迈图高新材料集团(Momentive Performance Materials)购买到。由于ITO与硅胶不兼容,而且由于许多IR吸收剂赋予组合物颜色,可应用在硅质硬涂层的具体IR吸收剂是非常有限的。因此,例如,金属氧化物纳米颗粒,尤其是ITO的使用受到很大的限制。在使用ITO的尝试中,物品的透光率和热稳定性降低到无法接受的程度(例如,参见Nakae,EP2009057 B1)。

[0014] 本文公开的是玻璃物品,其包含以下要素:一基板(也指一玻璃)、红外吸收(IR)涂层,其在基板的一侧或两侧,和可选的层(例如,耐气候性涂层、底漆,等等)。本文所使用的层包括膜(在结合到物品之前是独立的)和涂层(在物品上形成)。置于物品上的一个或多个位置(例如相同或不同:涂层、膜和/或基板)的可以是两种或更多种不同的添加剂,其具有各自的互补的光谱特性,以获得需要的综合透射谱(例如关于可视光透射比和总的太阳光透射比)。相对于使用玻璃物品的部件(例如汽车或建筑内部或外部)放置,和/或相对于其他功能要素,例如UV吸收和/或耐磨涂层放置,可以有策略地将添加剂置于玻璃物品内。

[0015] 一些添加剂会明显影响主体(基板、膜和/或涂层)的颜色,而其他添加剂则不会。在涂层应用方法(例如流涂或浸涂)倾向于制造一涂层厚度梯度的情形下,最好是将影响颜色的添加剂置于基板或膜内(如果有使用的话)或置于膜内涂层中(例如,共同受让的美国专利,公开号为2008/0265459)或置于在真空下沉积的涂层内,以提供均匀分布,并因而提供统一的功能和外观。并不明显影响颜色(在实际浓度)的添加剂可位于具有厚度梯度的涂层内,而不会生成不统一的外观,并且在涂层厚度范围内能满足功能要求。除了提供适当的光谱特性,添加剂在各自主体内可溶或形成稳定分散体,其并不会赋予不能接受的雾度,并且在制造(例如UV或热固化涂层)和使用过程中都是稳定的。

[0016] 基板可包括塑料(例如透明塑料),例如聚碳酸酯树脂、丙烯酸聚合物、聚丙烯酸酯、聚酯、聚砜树脂,以及包含至少一种前述物的组合。聚碳酸酯树脂可以是芳香族碳酸酯聚合物,其可通过将二元酚与碳酸酯前体如碳酰氯、卤甲酸酯或碳酸酯。可使用的聚碳酸酯的一个实例是LEXAN®聚碳酸酯,可从马萨诸塞州皮茨菲尔德的沙伯基础创新塑料企业(SABIC Innovative Plastics)购买。

[0017] 丙烯酸聚合物可从单体制备,如甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸

甲酯、丁基丙烯酸甲酯、环己基丙烯酸甲酯等,以及包含至少一种前述物的组合。可使用取代的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如羟乙基丙烯酸酯、羟丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯和正丁基丙烯酸酯。

[0018] 聚酯可以通过例如有机聚羧酸(例如邻苯二甲酸、六氢化苯二甲酸、己二酸、马来酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、十二烷二酸等等)或者其具有有机多元醇的酸酐的聚酯化来制备,其中该有机多元醇包含一级或二级羟基(例如,乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇和环己烷二甲醇)。

[0019] 聚氨酯是另一类可用于形成基板材料。聚氨酯可以通过聚异氰酸与多元醇、聚胺或水的反应制备。聚异氰酸酯的实例包括己二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯和双缩脲,以及这些二异氰酸酯的硫代氰酸酯(thiocyanurate)。多元醇的实例包括:低分子量的脂肪族多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、脂肪醇等。

[0020] 可形成基板的其他材料的实例包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物,VALOX*(聚对苯二甲酸丁酯,可从沙伯基础创新塑料企业购买)、XENOY*(LEXAN*和VALOX*的混合物,可从沙伯基础创新塑料企业购买)等。还包括上述基板材料的任意组合。

[0021] 基板可以通过多种方式形成,例如注射制模、挤出、冷成型、真空成型、吹塑、压缩模塑、传递模塑、热成型法等等。该物品可以是任意形状并不需要是市售成品,即,其可以是板材或膜,可以切割或剪裁或机械成型成一成品。

[0022] 透明塑料基板可包括双酚A聚碳酸酯和其他树脂等级(如分支或取代的),以及与其他聚合物如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)(ABS)、聚芳酯或聚乙烯的共聚或混合。

[0023] 透明塑料基板可以进一步包含多种添加剂,如着色剂、脱模剂、抗氧化剂、表面活性剂、增塑剂、红外吸收剂、抗静电剂、抗菌剂、流动助剂、分散剂、增容剂、紫外线吸收剂和包含至少一种前述添加剂的组合。

[0024] 可选地,将风化层应用到基板的一侧或两侧。该层可以是,例如,厚度小于或等于100微米(μm),具体而言,4 μm 至65 μm 。风化层可包括UV吸收材料(例如羟基二苯甲酮、羟基苯基苯并三唑、羟基苯基三嗪、聚芳酰基间苯二酚(polyaroylresorcinol)和氰丙烯酸酯,以及包含至少一种前述物的组合)。风化层可以是,例如,聚氨酯(例如,聚氨酯-丙烯酸酯)、丙烯酸酯、硅树脂基材料、氟碳化合物(如聚偏二氟乙烯)、丙烯酸材料,以及包含至少一种前述物的组合。最好是,风化层的Taber抗刮擦指数(耐磨性测试)小于10%,特别是小于或等于5%。此处所使用的Taber抗刮擦指数是根据ASTM D1044-08,使用CS-10F砂轮,500g装载量,500个循环确定。

[0025] 红外涂层可以是具有金属氧化物纳米颗粒的硅树脂质硬涂层。这种涂层可以提供低雾度、耐气候性、紫外线吸收和耐磨性。此处所使用的耐气候性是指在佛罗里达州室外以5度的角度进行至少3年的耐气候性测试后,没有开裂(肉眼具有正常的20/20视力)和没有剥离(每次胶带测试根据ASTM D3359-08进行)。这可进行以下模拟:根据ASTM G155-05,使用采用日光滤光镜的方案,在氙弧老化设备中暴露于至少9兆焦每平方米每纳米($\text{MJ}/\text{m}^2/\text{nm}$),在340纳米(nm)处测定。此处所使用的雾度是按照ASTM D1003-11,程序A采用CIE标准光源C(见ISO/CIE10526)测定。最好是,涂覆涂层的玻璃(具有IR涂层的基板)具有小于5%

的雾度,特别是小于或等于3%,或更特别的,小于或等于1.5%以及进一步特别的,小于或等于1%。

[0026] 金属氧化物纳米颗粒的实例包括铟掺杂的二氧化锡(ITO)、锑掺杂的二氧化锡(ATO)、氟掺杂的二氧化锡(FTO)、镓掺杂的二氧化锌(GZO)、铝掺杂的二氧化锌(AZO)、铟掺杂的二氧化锌(IZO)和包含至少一种前述物的组合。最好是,由动态光散射(DLS)法测定的金属氧化物纳米颗粒的平均颗粒尺寸小于或等于60纳米(nm),特别地,小于或等于45纳米,更特别地,小于或等于40纳米,更特别地,是10纳米至30纳米。特别地,多于或等于90%的颗粒的直径小于61nm,更特别地,多于或等于95%的颗粒的直径小于或等于71纳米。可在添加到涂层基质之前通过在溶液中悬浮金属氧化物纳米颗粒;通过合适的纳米颗粒表面修饰;和/或通过观察浓度限值来阻止纳米颗粒的互相聚集。

[0027] ITO已被证明对IR吸收尤其有用,但是之前在维持耐气候性和耐磨性(例如Taber抗刮擦指数)应用中,没有轻易地使用。ITO通常以分散体的形式购买。当ITO分散体与硅胶涂层混合物(即包含部分缩合的硅烷醇和硅胶的涂层混合物)结合时,发生聚集(表现为沉淀和/或高浑浊度)。聚集的严重程度是肉眼可见。换句话说,当ITO分散体与硅胶涂层混合物结合时,在一周或一周之内发生沉淀。除非另外指定,本文所指的可见是指肉眼可见。此处所使用的肉眼是指正常的20/20视力。

[0028] 在一种实施方式中,二和/或三烷氧基硅烷(不含硅胶),以及可选地包括添加剂等,与ITO(此处也指ITO分散体,其为从供应商获取的ITO)混合以形成ITO涂层混合物。收到的ITO是分散体形式,易于处理,例如,分散在一溶剂如水,醇(例如异丙醇(IPA))中,或包含至少一种前述物的组合中。例如,ITO可从上海沪正纳米科技有限公司购买,其产品型号为ITO-MP030,包含30wt%的ITO和70wt%的异丙醇。该ITO涂层混合物可涂覆到基板上以获得需要的IR保护。因为硅胶不存在于该实施方式中,其提供的优势(例如耐磨性)也不存在。

[0029] 硅树脂涂层基质可包含通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩合物的低级脂肪醇-水混合物,其中n为1或2,其中R选自包含1-3个碳原子的烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基。可选地,多于或等于70wt%的硅烷醇可以是 $CH_3Si(OH)_3$ 。当一种混合物是用硅树脂涂层基质制成时,该混合物可包含硅胶或ITO,也可包含10-50wt%的固体,该固体包含10-90wt%的部分缩合物。可选地,混合物可包含足够的酸,其pH为3.0-6.0。

[0030] 硅胶涂层混合物包含硅胶分散体和硅树脂涂层基质。硅胶涂层混合物可包含10-50wt%的固体,该固体包含10-80wt%的硅胶和20-90wt%的部分缩合物,并可选地包含足够的酸以提供3.0-6.0的pH值。硅胶涂层混合物的实例披露在Clark的美国专利中,专利号为3,986,997。硅胶涂层混合物的进一步的实例包括硅树脂涂层溶液例如AS4010或AS4700(从迈图高新材料集团(Momentive Performance Materials)可购买到)。在硅胶分散体和硅树脂涂层基质结合之前或之后可引入添加剂。

[0031] ITO涂层混合物包含ITO分散体和硅树脂涂层基质。ITO涂层混合物可包含10-50wt%的固体,该估计包含10-70wt%的硅胶和30-90wt%的部分缩合物,并可选的包含足够的酸以提供3.0-6.0的pH值。在ITO分散体和硅树脂涂层基质结合之前或之后可引入添加剂。可通过合适的工艺步骤以及在合适的工艺条件下将ITO纳米颗粒组合到硅树脂涂层基质中,以产生ITO涂层基质,例如通过大于或等于24小时搅拌。

[0032] 如上文所述,当ITO直接结合硅胶涂层混合物时,通常(例如不添加聚合物分散剂)会发生ITO纳米颗粒和硅胶(CS)的聚集。但是,已经发现,ITO和硅胶的不兼容性可以克服,即现在可以使ITO和硅胶在一种共同的涂层混合物中共存,而不会发生ITO纳米颗粒的聚集,例如两周或两周后不会发生可见的浑浊或沉淀。甚至可以不用添加聚合物分散剂(例如聚甲基丙烯酸甲酯)到从供应商收到的ITO分散体就可获得这种兼容性。也就是说,ITO涂层混合物相对于1重量份ITO可包含小于或等于0.05重量份的聚合物分散剂,特别地,相对于1重量份ITO包含小于或等于0.01重量份聚合物分散剂,更特别地,包含0重量份聚合物分散剂。人们发现,ITO和硅胶可分别引入单独制备的硅树脂涂层基质,在获得的涂层混合物单独老化后,其可组合以形成组合的混合物,包含涂层基质、ITO、硅胶和可选的添加剂。也就是说,组合的混合物可具有一些聚合物分散剂,使得如果ITO(例如ITO分散体)直接与硅胶涂层混合物混合,形成与组合的混合物具有相同量聚合物分散剂的样品混合物,那么,在小于或等于一周内不搅动,在样品混合物中会发生沉淀。

[0033] 一种单独制备的混合物,ITO涂层混合物,包含硅树脂涂层基质、ITO,不含硅胶(例如基于ITO涂层混合物的总重量含0wt%的硅胶),并可选的进一步包含固化催化剂,UV吸收剂和可选的其他添加剂。另一种混合物,硅胶涂层混合物,包含硅树脂涂层基质、硅胶、不含ITO(例如基于硅胶涂层混合物的总重量含0wt%的ITO),并可选的进一步包含固化催化剂,UV吸收剂和可选的其他添加剂。每一种混合物,ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物,可以在形成单种混合物,即组合的混合物之前进行老化。老化时间取决于精确的公式,具有足够的时间和搅动从而获得组合的混合物(ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物的组合),若至少两周不搅动,其显示出无(肉眼)可见沉淀。可通过搅动(例如,室温条件下搅拌)大于或等于1天(例如,1天到2周)实现老化,或通过加热到35℃至65℃并搅动(例如,搅拌)大于或等于一个小时(例如,一小时至一天)实现老化。

[0034] 可与涂层混合物使用的可能的添加剂包括着色剂、抗氧化剂、表面活性剂、增塑剂、红外吸收剂(例如除ITO外)、抗静电剂、抗菌剂、流动助剂、分散剂、增容剂、固化催化剂、紫外线吸收剂和包含至少一种前述添加剂的组合。

[0035] 一旦ITO涂层混合物被老化,然后可通过组合(例如混合)单独制备的ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物形成组合的混合物。最好是,在ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物被老化后就形成组合的混合物。如上文所述,一种或两种单独制备的混合物(即ITO涂层混合物和/或硅胶涂层混合物)可包含UV吸收剂(UVA)、固化催化剂以及其他所需添加剂。UV吸收剂、固化催化剂和其他可选的添加剂可在混合时或之后根据需要添加到组合的混合物中。

[0036] 在多种实施方式中,硅胶涂层混合物(含有硅胶,不含ITO)可以是硅树脂质硬涂层混合物例如AS4010或AS4700(从迈图高新材料集团(Momentive Performance Materials)可购买到)。待与ITO混合的涂层基质与用于形成硅胶混合物的涂层基质可以是相同的组合物(例如是AS4010或AS4700,不含硅胶)。这允许在ITO涂层混合物中使用相同装载量的相同的UV吸收剂,在组合的混合物中获得与标准硅树脂质硬涂层中相同的UV吸收剂装载量,例如像目前为了获得所需性能采用的那样,其额外的益处是具有改善的IR吸收性能。

[0037] 此外,硅胶涂层混合物具有比标准UV吸收剂和/或硅胶更高的装载量,以补偿不含硅胶以及可选地不含UV吸收剂的ITO涂层混合物的稀释。该组合的混合物(即ITO和硅胶涂层组合的混合物)可因此具有与传统硅树脂质硬涂层混合物中相同的UV吸收剂和硅胶装载

量,但是添加了ITO。换句话说,每种组分在涂层混合物中的装载量可通过组合混合物(包括ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物)所需装载量确定。而且,由于这种制造组合的混合物的方法,ITO和硅胶可以组合在一种单一的混合物中,无需添加额外的聚合物分散剂。除了可选的纯化ITO分散体和/或ITO涂层混合物,可以使用从供应商购买的ITO分散体。在一些实施方式中,组合的混合物不含聚合物分散剂。

[0038] 金属氧化物纳米颗粒,即ITO在组合混合物中的浓度取决于最终固化涂层中所需的浓度。ITO纳米颗粒在最终固化涂层中所需的浓度部分取决于涂覆物品的具体应用(例如允许的雾度和所需的透射性)。一般而言,基于固化涂层的总重量(即最终固化涂层中的总涂层固体重量),其可以是2wt%-40wt%,特别地,是5wt%-40wt%,更特别地,是5wt%-35wt%,更特别地,是5wt%-20wt%或15wt%-25wt%。为了满足在美国国家标准学会ANSI Z26.1-1996规格中的对用于摩托车的类目2玻璃的光透射比的要求,基于固化涂层的总重量(即最终固化涂层的涂层固体总重量),金属氧化物纳米颗粒的浓度可以是10wt%-40wt%,特别地,15wt%-35wt%,更特别地,20wt%-30wt%。在类目3玻璃应用中(例如其中基板性能限制较少,使得其可以包含更多的IR吸收剂),然而,(例如,用于一车身顶窗(rooflite)),基于固化涂层的总重量(即最终固化涂层的涂层固体总重量),金属氧化物纳米颗粒的浓度可以是2wt%-25wt%,特别地,是5wt%-15wt%。

[0039] 在各种实施方式中,添加ITO纳米颗粒到硅胶混合物中,不可接受地增加了用其涂覆的物品的起始雾度。例如,起始雾度大于或等于20%。我们发现,包括铵稳定的硅胶(例如从Nalco公司购买的Nalco2327)或者酸稳定的硅胶(例如从Nalco公司购买的Nalco1034A)的硅胶涂层混合物表现相同。即,(i)添加硅胶(例如酸稳定或铵稳定的)到ITO/IPA分散体中导致聚集;(ii)将ITO/IPA分散体和包含硅胶(例如酸稳定或铵稳定的)的硅树脂硬涂层混合物组合也导致聚集。但是,使用包含涂层混合物的铵稳定的硅胶时,采用本文公开的方法(即在老化后组合ITO涂层混合物和包含Nalco1034A的硅胶涂层混合物(后者老化约10小时)),获得较低雾度的涂层,即没有聚集。

[0040] 不受理论限制,有时,我们发现与没有ITO时相比,ITO的存在,或ITO中可能存在杂质,在组合涂层混合物中导致涂覆物品较高的Taber抗刮擦指数。因此,进一步减小Taber抗刮擦指数可以通过在更多的ITO涂层混合物、硅胶涂层混合物以及组合涂层混合物中的一种中添加固化催化剂来实现。羧酸的季铵盐可以用作固化催化剂。固化催化剂的特殊实例包括四正丁基乙酸铵(TBAA)、四正丁基甲酸铵、四正丁基苯酸铵、四正丁基2-乙基己酸铵、四正丁基对-乙基苯甲酸铵和四正丁基丙酸铵。基于总涂层基质中固体的总重量,固化催化剂的量可以少于或等于2重量百分比(wt%),特别地,是0.01wt%-2wt%,更特别地,是0.05wt%-1.5wt%,更特别地是,0.1wt%-1wt%。对可能的固化催化剂的进一步讨论可见Factor等人的美国专利,专利号为4,863,520。

[0041] 这些IR吸收涂层可单独或结合添加剂用于IR吸收物品上。在有添加剂的情形下,添加剂(例如ATO和LaB6)的位置不受限制(例如在基板和/或层中),这些添加剂的位置由实际考虑决定。例如,因为在基板中有时比在涂层中获得更均匀的添加剂装载量(例如基板可以模制成统一厚度,而涂层具有更大的厚度差异,这取决于涂覆方法),添加剂通常位于基板中(例如,在聚碳酸酯组合物中)。ITO通常与聚碳酸酯不兼容(即不能将其添加到聚碳酸酯中,例如,见Nakae的专利EP2009057 B1第[0002]段)。因此,ITO位于涂层中。因此,添加剂

(非ITO)能通常位于物品中的任何位置(涂层和/或基板)。例如,一种有机添加剂(例如Lumogen*IR765,巴斯夫公司的一种商业产品)和/或一种无机添加剂(例如LaB6)和/或ATO,可以在聚碳酸酯基板中,结合涂层中的透明导电氧化物(例如,ITO(铟掺杂二氧化锡),和/或ATO(锡掺杂二氧化锡))。

[0042] 可选的,一个或多个涂层可用膜代替(例如,聚碳酸酯或聚乙烯醇缩丁醛),通过一种方法,例如层压或薄膜嵌入成型注塑工艺应用到基板上。该膜或凭借其本身包含的添加剂,或凭借该膜带有的光谱选择性多层结构,而具有光谱特性,其通常与他们各自的添加剂补充了基板和/或任何涂层的光谱特性。在这种情况下,涂层可应用于膜和/或基板一侧,与膜相对的一侧。

[0043] 已经认识到,在汽车或建筑物外侧,紫外线辐射阻挡要素和耐磨要素必须通常符合更严格的要求,然而补充基板内的IR吸收添加剂的IR吸收涂层或膜在内侧也有效。因此对于应用,例如汽车车身顶窗(Rooflite),紫外线阻挡涂层可能提供耐磨性能,既恰当又优于IR吸收涂层,UV和IR涂层可分别位于玻璃外侧和内侧。在其他应用中,当等离子体沉积耐磨涂层应用到任意其他涂层上,例如,具有IR阻挡功能时,其他涂层的位置是可选的,不用考虑其耐磨性。例如,在一种实施方式中,硅树脂质硬涂层包含ITO和硅胶,其位于基板的两侧(内侧和外侧)。在另一种实施方式中,例如,当体系除了包括IR吸收要素,还包括IR反射要素,其中反射波长覆盖IR吸收要素吸收的波长时,最好是在光到达IR吸收要素之前先接触IR反射要素。因此,在这种情形下,IR反射要素可位于基板的外部和/或里面,而IR吸收要素可位于内侧,形成非对称涂层体系(例如非对称湿涂层体系)。

[0044] 组合的涂层混合物(即涂层基质包括ITO及硅胶)可对称涂覆,即相同涂层混合物可涂覆到基板(例如玻璃)的两侧,即使在组合混合物形成的固化涂层上没有等离子体沉积涂层,也能提供标准硅树脂质硬涂层通常具有的耐磨性和耐气候性。一种具有ITO的对称涂层体系相对于不含ITO的对称涂层,如标准硅树脂硬质涂层,不需要额外的制作步骤。该涂层可用各种方式涂覆,如流涂、浸涂、幕涂等。本工艺用于形成各种物品,如用于汽车玻璃应用。

[0045] 还注意到,由于LaB6是绿色的,如果由于应用方法造成涂层具有厚度梯度(例如流涂和某种其他涂层方法表现出的楔效应),获得的涂层可能显示不统一的颜色或外观。同时,引入到聚碳酸酯基板的ITO纳米颗粒可导致高雾度。

[0046] 下面实例仅仅用于进一步说明本发明涂层基质和涂覆的物品,不用于限制其范围。

[0047] 实例

[0048] 实例1-3(模拟):模拟了IR吸收材料的各种组合对Tts和Tvis的影响。每一种IR吸收剂的吸收系数在300-2500nm波长范围内分别测量。表1中具有各自装载量(mg/cm^2 ;基于物品的总重量)的添加剂混合物通过Lambert-Beer定律确定透射谱。Tvis使用ISO9050:2003的公式1和表1从透射谱确定。太阳光直接透射比是用ISO13837:2008中的表2从透射谱确定。反射谱测量使用了具有4mm厚度和一硅树脂质硬涂层的聚碳酸酯参考样品(即迈图高新材料集团出售的AS4010)。太阳光直接反射比采用ISO13837:2008的表2确定,与测定太阳光直接透射比方式类似,并且表1中的所有实例共同采用。Tts使用ISO13837:2008的Annex B中的方程式(风速为汽车静止时),由太阳光直接透射比和太阳光直接反射比确定。

[0049]

表 1-最小 Tts 或最大 Tvis 时的添加剂装载量 ¹ , 在表明的约束下从预测模型得出								
		添加剂装载量(mg/cm ²)					透射比(%)	
实例	应用	ITO	ATO	LaB ₆	Lumogen IR 765 ⁴	黄 色 染料 R881	Tts ² (%)	Tvis ³ (%)
1a	类目 2	0	0.113	0.0474	0	0	58.82	70.00
1b	类目 2	0.272	0	0.0470	0	0	54.36	70.00
2a	类目 2	0	0.107	0.0436	0	0	60.00	71.05
2b	类目 2	0.277	0	0.0239	0	0	60.00	75.60
3a	车身顶窗 (Rooflite)	0	0.244	0.26	0.026	0.07	30.00	23.83
3b	车身顶窗 (Rooflite)	0.14	0	0.26	0.026	0.07	30.00	25.72

[0050] 粗体数字表示约束值。

[0051] ¹添加剂装载量是添加剂在垂直于样品表面方向上,扫描穿过样品表面的单位体积转换的体积中的总质量。[0052] ²Tts是基于ISO13837:2008,公约A(Convention A)。[0053] ³Tvis是基于ISO13837:2008,公约A(Convention A)。[0054] ⁴Lumogen IR765是quaterylene染料(巴斯夫公司销售)。

[0055] 从表1可以明显看出,添加ITO到物品改善了Tts和Tvis。换言之,Tts降低了和/或Tvis提高了。

[0056] 实例4(在与硅胶涂层混合物组合前,在室温下搅动时,ITO涂层混合物老化时间对涂层雾度的影响):通过搅拌将4.01g聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解到29.36g双丙酮醇和166.53g的1-甲氧基-2-丙醇中,制备底漆溶液。底漆溶液涂覆到聚碳酸酯基板的两面,在室温下蒸发15min,并在烘箱内125℃下烘0.5h。获得的雾度是0.38%,按照ASTM D1003-11,程序A测定,采用CIE标准光源C,厚度为3-5微米(μm)。通过组合6.37g正丁醇和9.95g ITO分散体(30wt%,在异丙醇中)制备ITO涂层混合物。通过搅拌添加7.3g去离子水、0.4g醋酸和18.3g甲基三甲氧基硅烷到该混合物中。通过在室温(20℃)下搅拌经过一段老化期对ITO进行老化。老化的ITO涂层混合物与等体积的硅胶涂层混合物(例如AS4700)组合。搅拌组合的混合物30秒钟,并在室温下储存,不再进一步搅拌。将组合的混合物涂覆到聚碳酸酯基板具有底漆的一侧,在室温下静止15min,并在烘箱中125℃下固化1小时。如表2所示,ITO涂层混合物在室温下搅拌老化时间应该大于或等于24小时,例如为了使获得的固化涂层的雾度小于1%。因此,如果在室温下,最好将ITO涂层混合物搅动(如搅拌)老化大于或等于24小时,特别地,大于或等于48小时,更特别地,大于或等于1周。

[0057]

表 2-老化时间对涂层雾度的影响 (实例 4)		
ITO 涂层溶液的老化时间 (在 20℃ 搅拌)	混合物外观	在具有底漆的 PC 基板上的涂层雾度(%)*
4 h	浑浊	15.8
8 h	浑浊	10.6
10 h	清澈蓝溶液; 无混浊	5.26
12 h	清澈蓝溶液; 无混浊	3.41
16 h	清澈蓝溶液; 无混浊	1.68
24 h	清澈蓝溶液; 无混浊	0.98
18 天	清澈蓝溶液; 无混浊	0.54

[0058] *按照 ASTM D1003-11, 程序 A 测定, 采用 CIE 标准光源 C。

[0059] 底漆涂覆在 PC 基板的双侧; 涂层在一侧

[0060] 在涂覆涂层前, 具有底漆的 PC 基板的雾度是 0.38%。

[0061] 实例 5-10 (ITO 涂层混合物和/或硅胶涂层混合物的老化对涂层雾度的影响); 含有底漆的聚碳酸酯基板的制备与实例 4 相同。ITO 涂层混合物制备如实例 4 所示。硅胶 (CS) 涂层混合物, 例如表 3 实例 7-9, 根据 Clark 的美国专利 3,986,997 的实例 1 制备, 其使用酸稳定的硅胶 (例如从 Nalco 公司购买的 Nalco 1034A) 作为硅胶涂层混合物, 老化时间变成两周。硅胶 (CS) 涂层混合物, 例如表 3 实例 8-10, 根据 Clark 的专利 3,986,997 的实例 2 制备, 使用铵稳定的硅胶 (例如从 Nalco 公司购买的 Nalco 2327) 作为硅胶涂层混合物, 老化时间变成两周。如实例 4 那样形成混合物、涂覆涂层并固化。

[0062]

表 3-ITO 和描述的 CS 源的混合物涂层的雾度						
实例	ITO 源*	CS 源*	ITO 源与 CS 源比例	混合物初始外观	混合两周后混合物的外观	具有底漆的 PC 基板上的涂层的雾度 (%)**
5	ITO 涂层溶液, 已老化	CS 分散体, 40 wt% 酸稳定 CS (在水中)	2: 1	沉淀	沉淀	3.69

[0063]

6	ITO 涂层溶液, 已老化	CS 分散体, 40 wt% 铵稳定 CS (在水中)	2: 1	高度浑浊	沉淀	51.9
7	ITO 分散体, 30 wt%(在异丙醇中)	含酸稳定 CS 的 CS 涂层溶液, 已老化	1: 2	高度浑浊	沉淀	10.2
8	ITO 分散体, 30 wt%(在异丙醇中)	含铵稳定 CS 的 CS 涂层溶液, 已老化	1: 2	高度浑浊	沉淀	12.5
9	ITO 涂层溶液, 已老化	含酸稳定 CS 的 CS 涂层溶液, 已老化	1: 1	清澈蓝溶液; 无混浊	清澈蓝溶液; 无混浊	0.69
10	ITO 涂层溶液, 已老化	含铵稳定 CS 的 CS 涂层溶液, 已老化	1: 1	清澈蓝溶液; 无混浊	清澈蓝溶液; 无混浊	0.78

[0064] *ITO涂层混合物和CS涂层混合物在20℃下搅拌老化两个星期。

[0065] **按照ASTM D1003-11,程序A测定,采用CIE标准光源C。

[0066] 底漆涂覆在PC基板的双侧;涂层在一侧

[0067] 在涂覆涂层前具有底漆的PC基板的雾度是0.38%。

[0068] 表3显示了两种老化涂层溶液(实例9和10)的组合产生的涂层,雾度小于1%。这一结论适用酸稳定硅胶(CS)(实例9)和铵稳定硅胶(实例10)。注意到,尽管在实例中老化两周时间,更短的老化时间也相信是可能的,甚至在室温下老化后获得小于1%的雾度。例如,搅动(如搅拌)老化大于或等于24小时,特别地,大于或等于48小时,更特别地,大于或等于1周。加热混合物可使时间进一步减少。

[0069] 实例11-14(Taber耐磨性):添加ITO到硅树脂质硬涂层遇到的问题之一是相对于不含ITO的硅树脂质硬涂层,Taber抗刮擦指数增加。

[0070] 含底漆的聚碳酸酯(PC)基板的制备如实例4所示。如实例11,将硅胶涂层混合物(AS4700)涂覆到具有底漆的聚碳酸酯基板上,在室温下静止15min,并在烘箱125℃下固化1小时。如实例12-14,ITO涂层混合物的制备与实例4所示相同,只是在这些实例中,设定ITO的量,使得在ITO涂层混合物与硅胶涂层混合物按1:2重量比组合后,获得的固化涂层中,ITO装载量与实例3b中相同。ITO涂层混合物在室温(20℃)下搅拌老化14天,然后组合硅胶涂层混合物,形成组合的混合物。将组合的混合物涂覆到具有底漆的聚碳酸酯基板,在室温下静止15min,并在烘箱125℃下固化1小时。

[0071]

表 4-Taber 耐磨性				
实例	混合物重量比 ITO:CS	wt% TBAA*	ITO 涂层混合物 **	Taber 抗刮擦指 数(%)***
11	0: 1	0.4	—	4.1
12	1: 2	0.4	未经提取 (Unextracted)	7.6
13	1: 2	0.4	经过提取 (Extracted)	4.3
14	1: 2	0.6	未经提取 (Unextracted)	4.0

[0072] *基于固化涂层中固体的总重量。

[0073] **在与硅胶涂层混合物(即AS4700)组合前处理ITO涂层混合物;如果原始ITO分散体足够纯的话这一步并不认为是必须的。

[0074] ***Taber方案:ASTM D1044-8、CF10F砂轮、500g装载量,500次循环

[0075] 表4,实例12,说明了当两种涂层均含0.4wt%TBAA并不采取纯化ITO涂层混合物步骤时,与用纯硅胶涂层混合物形成的涂层的Taber抗刮擦指数(4.1%,实例11)相比,按1:2重量比混合物形成的涂层Taber抗刮擦指数更高(7.6%)。表4显示了两种方法可实现与纯硅胶涂层混合物相当的Taber:(i)在与硅胶涂层混合物混合之前至少部分纯化(例如通过提取)ITO分散体(实例13);和/或增加TBAA装载量,例如到0.6%(实例14)。

[0076] 例如实例13,25g ITO涂层混合物用50g水摇匀。在沉淀几分钟后,水相从剩余蓝色浆中移除,重复提取两次每次使用25g水。然后,在足够的1-甲氧基-2-丙醇中重新分散剩余蓝色浆,获得具有与原始ITO涂层混合物相同固体水平的蓝色溶液。将1份该ITO涂层混合物与两份硅胶涂层混合物组合,并调整至含有0.4%TBAA催化剂。将组合的混合物涂覆到具有底漆的聚碳酸酯基板,并在125℃固化1小时。Taber抗刮擦指数是4.3%,与实例11的相当。

[0077] 对于实例14,将1份未经提取的ITO涂层混合物与两份硅胶涂层混合物组合,并调整至含有0.6%TBAA催化剂。将组合的混合物涂覆到具有底漆的聚碳酸酯基板,并在125℃固化1小时。Taber抗刮擦指数是4.0%,与实例11的相当。

[0078] 实例13和14显示了固化抑制,可能是由于ITO不纯,可通过纯化ITO涂层混合物或添加更多固化催化剂补救。替代提取的方法,可以是纯化ITO分散体或ITO涂层混合物(例如通过离子交换)和/或一开始就生产具有足够纯度的ITO分散体。

[0079] 多种添加剂应用于多个不同位置,可使物品的透射光谱可调谐。使用不同的位置也允许使用不兼容的材料(即,如果他们在相同的位置上)。将添加剂分布于多个位置也有助于克服添加剂浓度限值,例如,与雾度产生相关(例如,由于添加剂颗粒的聚集)和/或加工要求(例如注射制模)。它还支持使用普通的用于多种应用的基板树脂(具有一些基础添加剂),结合在玻璃要素中选择性使用非基板中的额外添加剂,以有效适应有光谱范围要求的应用。

[0080] 在一种实施方式中,制造红外辐射吸收涂层的方法包括:形成一ITO涂层混合物,其包含ITO和第一涂层基质,其中第一涂层基质包括通式为 $R_nSi(OH)_{4-n}$ 的硅烷醇的部分缩

合物,其中n为1或2,其中R选自C₁₋₃烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基,其中ITO涂层复合物不含硅胶;形成一硅胶涂层混合物,其包括硅胶和第二涂层基质,其中第二涂层基质包括通式为R_nSi(OH)_{4-n}的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自包括1-3个碳原子的烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基;以及将ITO涂层混合物和硅胶涂层混合物混合以形成组合混合物。两周不搅动,组合的混合物不包含肉眼可见的沉淀物。

[0081] 在一种实施方式中,硅树脂涂层组合物包括:一涂层基质,包含通式为R_nSi(OH)_{4-n}的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自C₁₋₃烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基;硅胶;和ITO,ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm。

[0082] 在另一种实施方式中,硅树脂涂层组合物包括:一涂层基质,包含通式为R_nSi(OH)_{4-n}的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自C₁₋₃烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基;ITO,ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm;并且其中硅树脂涂层不含硅胶。

[0083] 在另一种实施方式中,涂覆了的玻璃包括:一塑料基板;和一基板上的固化硅树脂涂层。固化硅树脂涂层由一组合物形成,该组合物主要由一涂层基质组成,涂层基质包含通式为R_nSi(OH)_{4-n}的硅烷醇的部分缩合物,其中n为1或2,其中R选自1-3个碳原子的烷基、乙烯基、3,3,3-三氟丙基、 γ -缩水甘油醚氧基丙基和 γ -甲基丙烯酰氧丙基;硅胶;和ITO,该ITO通过动态光散射法测定的平均颗粒尺寸小于或等于60nm;以及可选的添加剂,其选自由以下物质组成的组:UV吸收剂、表面活性剂、增塑剂、IR吸收剂、固化催化剂、着色剂、抗静电剂、抗菌剂、流动助剂、抗氧化剂、分散剂、增容剂和包含至少一种前述添加剂的组合。按照ASTM D1003-11,程序A测定,采用CIE标准光源C,涂覆了的玻璃具有小于或等于3%的雾度。

[0084] 在各种实施方式中:(i)形成ITO涂层混合物,其进一步包括老化该ITO涂层混合物;和/或(ii)不添加聚合物分散剂到ITO涂层混合物、硅胶涂层混合物或组合的混合物中;和/或(iii)第一涂层基质和第二涂层基质相同;和/或(iv)相对于1重量份ITO,涂层组合物可包含小于或等于0.05重量份的聚合物分散剂;和/或(v)涂层组合物包含0重量份聚合物分散剂;和/或(vi)其中多于或等于90%的ITO颗粒的直径小于61nm;和/或(vii)进一步包含UV吸收添加剂;和/或(viii)进一步包含羧酸的季铵盐;和/或(ix)其中ITO涂层混合物包含羧酸的季铵盐;和/或(x)进一步包含固化催化剂,其选自四正丁基乙酸铵(TBAA)、四正丁基甲酸铵、四正丁基苯酸铵、四正丁基2-乙基己酸铵、四正丁基对-乙基苯甲酸铵和四正丁基丙酸铵,以及包含至少一种前述物的组合;和/或(xi)其中涂覆了的玻璃的T_{vis}大于或等于70%,而其T_{ts}小于或等于60%;和/或(xii)其中塑料基板包括一材料选自聚碳酸酯树脂、丙烯酸聚合物、聚丙烯酸酯、聚酯、聚砜树脂以及包含至少一种前述物的组合;和/或(xiii)其中雾度小于或等于2%;和/或(xiv)其中雾度小于或等于1%;和/或(xv)进一步在塑料基板的两侧包含UV保护涂层;和/或(xvi)进一步在塑料基板的一侧包含UV保护涂层,IR层位于塑料基板的另一侧;和/或(xvii)其中组合物包含一定量聚合物分散剂,使得如果ITO直接与硅胶涂层混合物混合以形成样品混合物,其具有与组合混合物相同量的聚合物分散剂,在小于或等于一周内不搅动,样品混合物中会发生沉淀。

[0085] 一般情况下,本发明可以替代地包含本文公开的任意合适组分,或由其组成,或主

要由其组成。本发明可额外地,或替代地进行阐述,以耗尽或实质上摆脱现有技术组合中使用的任意成分、材料、组分、助剂或物质,或其他实现本发明功能和/或目标不需要的物质。

[0086] 本发明公开的针对相同组分或性能的所有范围均包括端点值,并且端点值是独立地可彼此结合的(例如,范围“高达25wt%,或,更具体地,5wt%到20wt%”是包括端点值以及范围5wt%到20wt%中的所有中间值,例如10wt%到23wt%等)。“组合”包括混合物(blends)、混合物、合金、反应产物等等。此外,词语“第一”、“第二”等在此处不表示任何顺序、数量或重要性,而在于一个因素和另一个因素的区分。本文使用的术语“前”、“后”、“底部”和/或“顶”,除非另有说明,仅仅是为了方便说明,并不限于任何一个位置或空间方位。除另有说明或背景明显抵触外,词语“一(a)”、“一(an)”和“该(the)”在此处不代表数量的限制,而是解释为用于覆盖单数和复数。此处使用的后缀“(s)”旨在包括其修饰的词语的单数和复数,因此包含一个或多个该词语(例如,膜(s)包括一个或多个膜)。通篇说明书中,“一种实施方式”、“另一种实施方式”、“一实施方式”等指的是所描述的与该实施方式相联系的具体因素(例如,特征、结构和/或特性),包含在此处描述的至少一种实施方式中,或出现或不出现在另外的实施方式中。此外,应该理解的是,该描述的因素可以任何合适的方式结合在不同的实施方式中。

[0087] 所有引用专利、专利申请和其他参考文献均通过引用整体并入本文中。但是,如果在本申请中的术语与并入的文献矛盾或冲突,优先采用本申请的术语而非并入文献中的冲突的术语。

[0088] 尽管本发明描述了特定实施方式,申请人或其他本领域技术人员可想到意料之外的或可能是意料之外的替代、修饰、变化、改进和实质等同。相应的,提交的所附权利要求和可能对其进行的修改,旨在包括所有这些替代、修饰、变化、改进和实质等同。