

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97146480

※ 申請日期： 97.11.28

※IPC 分類：

G08L 1/04, (2006.01)  
107/10, (2006.01)  
107/12, (2006.01)  
G08K 3/36, (2006.01)  
9/06, (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

低折射率組合物，耐磨抗反射塗層，及形成耐磨抗反射塗層之方法

LOW REFRACTIVE INDEX COMPOSITION, ABRASION RESISTANT  
ANTI-REFLECTIVE COATING, AND METHOD FOR FORMING  
ABRASION RESISTANT ANTI-REFLECTIVE COATING

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 保羅 葛格利 貝基亞利安  
BEKIARIAN, PAUL GREGORY
2. 寇斯坦帝諾 克塔基  
KOURTAKIS, KOSTANTINOS

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年11月30日；60/991,294

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於低折射率組合物、由該等低折射率組合物形成之耐磨抗反射塗層，及由該等低折射率組合物形成用於光學顯示器基板之耐磨抗反射塗層的方法之領域。低折射率組合物為具有至少一個固化位點之含氟彈性體、多烯烴交聯劑、自由基聚合引發劑及奈米二氧化矽複合物之反應產物，該奈米二氧化矽複合物包含奈米二氧化矽粒子及具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解產物及/或縮合產物。

### 【先前技術】

光學材料之特徵在於其折射率。只要光自一種材料傳播至另一具有不同折射率的材料中，一些光就會被反射。可藉由以指定厚度在光學物品之表面上提供抗反射塗層來使不良反射大體上降低。對於具有折射率 $n$ 之光學物品而言，為達到最大有效性，抗反射塗層之光學厚度(物理厚度乘以其自身折射率)應為入射光波長的約四分之一且折射率為 $n$ 的平方根。大多數光學物品具有1.4至1.6範圍內之折射率。

已知可由氟化聚合物製備低折射率抗反射塗層。氟化聚合物之折射率與聚合物中氟之量有關。聚合物中氟含量增加使聚合物之折射率降低。大量工業關注已指向含有氟化聚合物之抗反射塗層。

可溶於有機溶劑中之具有低結晶度的含氟聚合物形成具有不良機械特性之塗層，諸如不良耐磨性及含氟聚合物塗

層與下伏光學顯示器基板(諸如塑膠及玻璃)之間的不良界面黏著性。已對各種改質加以研究以改良其耐磨性及對於基板之黏著性。

在工業中，在光學顯示器領域，對具有低可見光反射性以及對光學顯示器基板之良好黏著性及良好耐磨性之抗反射塗層存在持續需要。

### 【發明內容】

本發明藉由提供用以形成具有低可見光反射性及對光學顯示器基板薄膜之最佳黏著性及優良耐磨性的抗反射塗層之低折射率組合物而滿足該等需要。

簡單說明且根據本發明之一態樣，提供一種包含以下各物之反應產物的低折射率組合物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合引發劑；(iv)奈米二氧化矽複合物，該奈米二氧化矽複合物包含：(iv-a)複數個奈米二氧化矽粒子及(iv-b)具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，其中水解及縮合產物中之至少一者係在有機酸及低碳烷醇存在下，藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約3至約9莫耳之水與水接觸而形成。

依據本發明之另一態樣，提供一種抗反射薄膜，其包含具有耐磨抗反射塗層之基板，該耐磨抗反射塗層在由方法1(如本文所教示)磨損之後具有如方法4(如本文所教示)所測定之約10或小於10之刮痕百分比，耐磨抗反射塗層包含以下各物之反應產物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈

性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合引發劑；及(iv)奈米二氧化矽複合物，該奈米二氧化矽複合物包含：(iv-a)複數個構成抗反射塗層之至少約10體積%的奈米二氧化矽粒子；及(iv-b)具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，且其中水解及縮合產物中之至少一者係在有機酸及低碳烷醇存在下，藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約3至約9莫耳之水與水接觸而形成；其中使奈米二氧化矽複合物在至少約25°C之溫度下老化至少約1小時，隨後形成反應產物。

依據本發明之另一態樣，提供一種於基板上形成耐磨抗反射塗層之方法，該耐磨抗反射塗層在由方法1(如本文所教示)磨損之後具有如方法4(如本文所教示)所測定之約10或小於10之刮痕百分比，該方法包含：(i)使(i-a)具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，其中水解及縮合產物中之至少一者係在有機酸及低碳烷醇存在下，藉由使氧基矽烷以每莫耳與鍵結氧基矽烷之矽的可水解官能基約3至約9莫耳之水與水接觸而形成，與(i-b)複數個固體奈米二氧化矽粒子組合以形成奈米二氧化矽複合物前驅體，該等複數個固體奈米二氧化矽粒子構成耐磨抗反射塗層之至少約10體積%；(ii)在至少約25°C之溫度下使該奈米二氧化矽複合物前驅體老化至少約1小時以形成奈米二氧化矽複合物；(iii)組合該奈米二氧化矽複合物、具有至少一個固化位點之含氟彈性體、多烯烴交聯劑及自由基聚合引發劑以形成未固化組合物；(iv)將未固化組合物之

塗層塗覆於基板上以於基板上形成未固化組合物塗層；及  
(v)固化該未固化組合物塗層且藉此於基板上形成耐磨抗反  
射塗層。

儘管將結合本發明之較佳實施例來描述本發明，但應瞭  
解不欲將本發明限於彼實施例。相反，欲涵蓋可包括於如  
隨附申請專利範圍所界定之本發明之精神及範疇內的所有  
替代、修改及等效形式。

### 【實施方式】

本發明之低折射率組合物包含未固化組合物之反應產  
物，該未固化組合物包含：(i)具有至少一個固化位點之含  
氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合引發劑；  
(iv)奈米二氧化矽複合物，該奈米二氧化矽複合物包含：  
(iv-a)複數個奈米二氧化矽粒子及(iv-b)具有碳-碳雙鍵之氧  
基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，其中水解及縮合  
產物中之至少一者係在有機酸存在下，藉由使氧基矽烷以  
每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約3至約9莫耳  
之水與水接觸而形成。

本文之術語未固化組合物係指包含經固化以形成本發明  
之低折射率組合物之組份的混合物。未固化組合物之組份  
包括具有至少一個固化位點之含氟彈性體(本文交替稱為  
"含氟彈性體")、多烯烴交聯劑(本文交替稱為"交聯劑")、  
自由基聚合引發劑(本文交替稱為"引發劑")及包含奈米二  
氧化矽粒子(本文交替稱為"奈米二氧化矽")及具有碳-碳雙  
鍵之氧基矽烷之水解及縮合產物中之至少一者(本文交替

稱為"氧基矽烷水解產物及/或縮合產物")之奈米二氧化矽複合物。未固化組合物可進一步包含諸如極性非質子性溶劑之其他組份以有利於加工及塗佈。

在一實施例中，本發明之低折射率組合物具有約1.20至約1.49之折射率。在一實施例中，本發明之低折射率組合物具有約1.30至約1.44之折射率。

未固化組合物之一種組份為具有至少一個固化位點之含氟彈性體。有用實例固化位點包括溴、碘及乙烯基。含氟彈性體含有至少約65重量%之氟、較佳至少約70重量%之氟且為特徵在於在共聚物主鏈中具有碳-碳鍵之大體上非晶形共聚物。含氟彈性體包含由兩種或兩種以上類型之單體產生的重複單元且具有允許交聯以形成三維網路之固化位點。第一種單體類型產生具有結晶趨勢之直鏈含氟彈性體鏈段。將具有龐大基團之第二種單體類型相隔一定距離併入含氟彈性體鏈中以打破該結晶趨勢且產生大體上非晶形彈性體。直鏈段所用之單體為彼等無龐大取代基之單體且包括：偏二氟乙烯(VDF)， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ；四氟乙烯(TFE)， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ；三氟氯乙烯(CTFE)， $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ；及乙烯(E)， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。適用於破壞結晶度之具有龐大基團之單體包括六氟丙烯(HFP)， $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ；1-氫五氟丙烯， $\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ；2-氫五氟丙烯， $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ ；全氟(烷基乙烯基醚)類(例如，全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)， $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ )；及丙烯(P)， $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 。含氟彈性體由 A. Moore 概括描述於 **Fluoroelastomers Handbook: The**

**Definitive User's Guide and Databook**, William Andrew Publishing, ISBN 0-8155-1517-0 (2006)中。

在一實施例中，含氟彈性體具有至少一個選自由溴、碘(鹵素)及乙烯基組成之群的固化位點。固化位點可位於含氟彈性體主鏈上或與含氟彈性體主鏈連接之基團上，且在此情況下藉由在製備含氟彈性體之聚合反應中包括固化位點單體而產生。鹵化固化位點亦可位於含氟彈性體鏈末端且在此情況下藉由在製備含氟彈性體之聚合反應中使用鹵化鏈轉移劑而產生。使含有固化位點之含氟彈性體經受亦稱為固化(例如，熱或光化學固化)之反應條件，其使得在未固化組合物中之含氟彈性體與其他組份之間形成共價鍵(亦即，交聯)。使得形成位於含氟彈性體主鏈上或與含氟彈性體主鏈連接之基團上的固化位點之固化位點單體一般包括溴化烯烴及溴化不飽和醚(產生溴固化位點)、碘化烯烴及碘化不飽和醚(產生碘固化位點)及含有至少一個不與其他碳-碳不飽和度或碳-氧不飽和度共軛之乙烯基官能基之二烯烴(產生乙烯基固化位點)。另外或其他，由於在製備含氟彈性體之聚合反應期間使用鏈轉移劑，故碘原子、溴原子或其混合物可存在於含氟彈性體主鏈末端。有用之含氟彈性體一般含有以包含含氟彈性體之單體的重量計約0.25重量%至約1重量%之固化位點，較佳約0.35重量%之固化位點。

含有溴固化位點之含氟彈性體可藉由在形成含氟彈性體之聚合反應期間使溴化固化位點單體共聚合至含氟彈性體

中而獲得。溴化固化位點單體具有碳-碳不飽和度，其中溴連接於雙鍵或分子中其他地方，且可含有包括H、F及O之其他元素。實例溴化固化位點單體包括溴三氟乙烯、溴乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、全氟烯丙基溴、4-溴-1,1,2-三氟丁烯、4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、4-溴-1,1,3,3,4,4-六氟丁烯、4-溴-3-氟-1,1,3,4,4-五氟丁烯、6-溴-5,5,6,6-四氟己烯、4-溴全氟-1-丁烯及3,3-二氟烯丙基溴。其他實例包括溴化不飽和醚，諸如2-溴-全氟乙基全氟乙烯基醚，及 $\text{BrCF}_2(\text{全氟伸烷基})\text{OCF}=\text{CF}_2$ 類別之氟化化合物，諸如 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，及 $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ 及 $\text{ROCF}=\text{CF}_2$ 類別之氟乙烯基醚，其中R為低碳烷基或氟烷基，諸如 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ 及 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ 。

含有碘固化位點之含氟彈性體可藉由在形成含氟彈性體之聚合反應期間使碘化固化位點單體共聚合至含氟彈性體中而獲得。碘化固化位點單體具有碳-碳不飽和度，其中碘連接於雙鍵或分子中其他地方，且可含有包括H、Br、F及O之其他元素。實例碘化固化位點單體包括碘乙烯、碘三氟乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、3-氟-4-碘-3,4,4-三氟丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-(乙烯基氧基)乙烷、2-碘-1-(全氟乙烯基氧基)-1,1,2,2-四氟乙烯、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙烯基氧基)丙烷、2-碘乙基乙烯基醚及3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯。其他實例包括式 $\text{CHR}=\text{CHZCH}_2\text{CHRI}$ 之烯烴，其中每一R獨立地為H或 $\text{CH}_3$ ，且Z為直鏈或支鏈、視情況含有一或多個醚氧原子

之  $C_1-C_{18}$ (全)氟伸烷基，或(全)氟聚氧伸烷基。有用碘化固化位點單體之其他實例為式  $I(CH_2CF_2CF_2)_nOCF=CF_2$  及  $ICH_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF=CF_2$  之不飽和醚，其中  $n=1-3$ 。

含有乙烯基固化位點之含氟彈性體可藉由在形成含氟彈性體之聚合反應期間使含乙烯基固化位點單體共聚合至含氟彈性體中而獲得。乙烯基固化位點單體具有碳-碳不飽和度，其中乙烯基官能基不與其他碳-碳或碳-氧不飽和度共軛。因此，乙烯基固化位點可由具有至少兩個碳-碳不飽和點且視情況含有包括 H、Br、F 及 O 之其他元素的非共軛二烯產生。一個碳-碳不飽和點係併入(亦即，聚合)至含氟彈性體主鏈中，另一點側接於含氟彈性體主鏈且可用於反應性固化(亦即，交聯)。實例乙烯基固化位點單體包括非共軛二烯及三烯，諸如 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、8-甲基-4-亞乙基-1,7-辛二烯及其類似物。

較佳固化位點單體為溴三氟乙烯、4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯及 4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯-1。

在一實施例中，鹵素固化位點可由於在含氟彈性體之聚合反應期間使用溴及/或碘(鹵化)鏈轉移劑而存在於含氟彈性體主鏈末端。該等鏈轉移劑包括在聚合物鏈之一個末端或兩個末端產生結合鹵素之鹵化化合物。有用之實例鏈轉移劑包括二碘甲烷、1,4-二碘全氟-正丁烷、1,6-二碘-3,3,4,4-四氟己烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,6-二碘全氟-正己烷、1,3-二碘-2-氟全氟丙烷、1,2-二(碘二氟甲基)全氟環丁烷、單碘全氟乙烷、單碘全氟丁烷、2-碘-1-氫全氟乙

烷、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷及1-碘-2-溴-1,1-二氟乙烷。較佳為含有碘與溴兩者之鏈轉移劑。

含有固化位點之含氟彈性體可藉由在本體中、在溶液中、在惰性溶劑中、在水性乳液中或在水性懸浮液中藉助於自由基引發劑使適當單體混合物聚合而製備。可連續、分批或半分批進行聚合。有用之一般性聚合過程論述於上述 Moore Fluoroelastomers Handbook 中。一般含氟彈性體製備方法揭示於美國專利第 4,281,092 號、第 3,682,872 號、第 4,035,565 號、第 5,824,755 號、第 5,789,509 號、第 3,051,677 號及第 2,968,649 號中。

含有固化位點之含氟彈性體的實例包括：固化位點單體偏二氟乙烯、六氟丙烯及視情況四氟乙烯之共聚物；固化位點單體偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯及三氟氯乙烯之共聚物；固化位點單體偏二氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)及視情況四氟乙烯之共聚物；固化位點單體四氟乙烯、丙烯及視情況偏二氟乙烯之共聚物；及固化位點單體四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)、較佳全氟(甲基乙烯基醚)之共聚物。含有由偏二氟乙烯產生之聚合單元的含氟彈性體較佳。在一實施例中，含氟彈性體包含固化位點單體偏二氟乙烯、六氟丙烯及四氟乙烯之經共聚單元。

包含乙烯、四氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)及含溴固化位點單體之含氟彈性體(諸如 Moore 於美國專利第 4,694,045 號中所揭示彼等含氟彈性體)適用於本發明之低折射率組合物。亦有用者為可獲自 DuPont Performance Elastomers,

DE, USA之Viton® GF-系列含氟彈性體，例如Viton® GF-200S。

未固化組合物之另一組份為至少一種多烯烴交聯劑。  
"多烯烴"意謂其含有至少兩個不彼此共軛之碳-碳雙鍵。

多烯烴交聯劑以每100重量份含有固化位點之含氟彈性體約1至約25重量份(phr)、較佳約5至約15 phr之量存在於未固化組合物中。有用之多烯烴交聯劑包括含有丙烯酸官能基(例如，丙烯醯基氧基、甲基丙烯醯基氧基)及烯丙基官能基之彼等多烯烴交聯劑。

丙烯酸多烯烴交聯劑包括由式 $R(OC(=O)CR'=CH_2)_n$ 所示之彼等交聯劑，其中：R為直鏈或支鏈伸烷基、直鏈或支鏈氧基伸烷基、芳族基、芳族醚或雜環基；R'為H或 $CH_3$ ；且n為2至8之整數。可製備丙烯酸多烯烴交聯劑之代表性多元醇包括：乙二醇、丙二醇、三乙二醇、三羥甲基丙烷、參(2-羥基乙基)異氰脲酸酯、異戊四醇、雙三羥甲基丙烷及二異戊四醇。代表性丙烯酸多烯烴交聯劑包括1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、參

(2-羥基乙基)異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯及其組合。本文中，名稱“(甲基)丙烯酸酯”意謂涵蓋丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯兩者。

烯丙基多烯烴交聯劑包括彼等由式 $R(CH_2CR'=CH_2)_n$ 所示之交聯劑，其中R為直鏈或支鏈伸烷基、直鏈或支鏈氧基伸烷基、芳族基、芳族醚、芳族酯或雜環基；R'為H或 $CH_3$ ；且n為2至6之整數。代表性烯丙基多烯烴交聯劑包括異氰脲酸1,3,5-三烯丙酯、氰尿酸1,3,5-三烯丙酯及苯-1,3,5-三甲酸三烯丙酯。

使未固化組合物固化以形成本發明之低折射率組合物。較佳經由自由基引發機制使未固化組合物固化。自由基可藉由若干已知方法產生，諸如藉由使視情況包括於未固化組合物中之有機過氧化物、偶氮化合物、過氧硫酸鹽、氧化還原引發劑及其組合熱分解，或藉由輻射，諸如紫外線(UV)輻射、 $\gamma$ 輻射或電子束輻射。較佳經由以UV輻射照射使未固化組合物固化。

未固化組合物之另一組份為至少一種自由基聚合引發劑。

在使用UV輻射引發來固化未固化組合物之實施例中，

未固化組合物一般包括1與10 phr之間、較佳5與10 phr之間的光引發劑。光引發劑可單獨使用或以兩種或兩種以上之組合使用。有用之自由基光引發劑包括一般適用於UV固化丙烯酸酯聚合物之彼等光引發劑。有用之實例光引發劑包括：二苯甲酮及其衍生物；安息香、 $\alpha$ -甲基安息香、 $\alpha$ -苄基安息香、 $\alpha$ -烯丙基安息香、 $\alpha$ -苄基安息香；安息香醚，諸如安息香雙甲醚 (benzil dimethyl ketal)(可以 Irgacure® 651 購得 (可獲自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NY, USA 之 Irgacure® 產品))、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香正丁基醚；苯乙酮及其衍生物，諸如 2-羥基-2-甲基-1-苄基-1-丙酮 (以 Darocur® 1173 購得 (可獲自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NY, USA 之 Darocur® 產品)) 及 1-羥基環己基苯基酮 (以 Irgacure® 184 購得)；2-甲基-1-[(4-甲基硫基)苄基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮 (以 Irgacure® 907 購得)；烷基苯甲醯基甲酸酯，諸如甲基苯甲醯基甲酸酯 (以 Darocur® MBF 購得)；2-苄基-2-(二甲胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苄基]-1-丁酮 (以 Irgacure® 369 購得)；芳族酮，諸如二苯甲酮及其衍生物及蒽醌及其衍生物；鎘鹽，諸如重氮鹽、鎂鹽、鎢鹽；鈦錯合物，諸如以 "CGI 784 DC" 購得，亦來自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 之彼鈦錯合物；鹵甲基硝基苯；及單及雙醯基磷，諸如可以商品名 Irgacure® 1700、Irgacure® 1800、Irgacure® 1850、Irgacure® 819、Irgacure® 2005、Irgacure® 2010、Irgacure® 2020 及

Darocur® 4265 獲自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 之 彼等單及雙醯基磷。此外，感光劑，諸如 2-異丙基噻噸酮 及 4-異丙基噻噸酮(可以 Darocur® ITX 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)，可與上述光引發劑結合使用。

通常藉由具有約 254 nm 與約 450 nm 之間的波長之入射光 活化光引發劑。在一實施例中，藉由來自具有約 260 nm、 320 nm、370 nm 及 430 nm 波長之強發射的高壓汞燈之光使 未固化組合物固化。在此實施例中，使用至少一種在較短 波長(亦即，245-350 nm)下具有相對強吸收之光引發劑與 至少一種在較長波長(亦即，350-450 nm)下具有相對強吸 收之光引發劑之組合來固化本發明之未固化組合物。該引 發劑混合物使得最有效使用由 UV 光源發出之能量。在較 短波長下具有相對強吸收之光引發劑的實例包括安息香二 甲基縮酮(Irgacure® 651)及甲基苯甲醯基甲酸酯(Darocur® MBF)。在較長波長下具有相對強吸收之光引發劑的實例 包括 2-異丙基噻噸酮及 4-異丙基噻噸酮(Darocur® ITX)。 該光引發劑混合物的一實例為 10 重量份之 Irgacure® 651 與 Darocur® MBF 之 2:1 重量比混合物，至 1 重量份之 Darocur® ITX。

當 UV 固化時，亦可將熱引發劑連同光引發劑一起使 用。適用熱引發劑包括(例如)偶氮物、過氧化物、過氧硫 酸鹽及氧化還原引發劑。

本發明之未固化組合物的 UV 固化可在實質上無氧存在 下進行，該氧會負面影響某些 UV 光引發劑之效能。為排

除氧氣，可在諸如氮氣之惰性氣體氣氛下進行UV固化。

可在周圍溫度下進行本發明之未固化組合物的UV固化。可使用約60°C至約85°C之高溫，且較佳為約75°C之溫度。在高溫下進行UV固化使得固化更完全。

當使用有機過氧化物之熱分解來產生用於固化未固化組合物之自由基時，該未固化組合物一般包括1與10 phr之間、較佳5與10 phr之間的有機過氧化物。適用自由基熱引發劑包括(例如)偶氮物、過氧化物、過氧硫酸鹽及氧化還原引發劑及其組合。有機過氧化物較佳，且實例有機過氧化物包括：1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,5,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)環己烷、2,2-雙(第三丁基過氧基)辛烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸酯、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、過氧化2,5-二甲基己烷-2,5-二羥基、過氧化二第三丁基、過氧化第三丁基異丙苯、過氧化二異丙苯、 $\alpha,\alpha'$ -雙(第三丁基過氧基-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烯-3、過氧化苯甲醯、第三丁基過氧基苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)-己烷、第三丁基過氧基順丁烯二酸及第三丁基過氧基異丙基碳酸酯。過氧化苯甲醯為較佳有機過氧化物。有機過氧化物可單獨或以兩種或兩種以上之組合形式使用。

未固化組合物之另一組份為奈米二氧化矽複合物。

一種用以形成奈米二氧化矽複合物之組份為具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者。在形成

奈米二氧化矽複合物中 useful 之氧基矽烷水解產物及/或縮合產物係獲自氧基矽烷，該等氧基矽烷包含：i) 含有碳-碳雙鍵之官能基，ii) 氧基矽烷官能基，及 iii) 連接含碳-碳雙鍵官能基及氧基矽烷官能基之二價有機基團。氧基矽烷可由式  $X-Y-SiR^1R^2R^3$  表示。X 表示含碳-碳雙鍵之官能基，諸如乙烯基 ( $CH_2=CH-$ )、丙烯醯基氧基 ( $CH_2=CHC(=O)O-$ ) 及甲基丙烯醯基氧基 ( $CH_2=C(CH_3)C(=O)O-$ )。Y 表示與含碳-碳雙鍵官能基及氧基矽烷官能基共價鍵結之二價有機基。Y 基團之實例包括具有 1 至 10 個碳原子之經取代及未經取代之伸烷基，及具有 6 至 20 個碳原子之經取代或未經取代之伸芳基。伸烷基及伸芳基視情況於其中另外具有醚、酯及醯胺鍵。其他取代基包括鹵素、巰基、羧基、烷基及芳基。 $SiR^1R^2R^3$  表示含有三個取代基 ( $R^{1-3}$ ) 之氧基矽烷官能基，其中之一個、兩個或三個能夠藉由(例如，親核)取代被置換。舉例而言， $R^{1-3}$  取代基中之至少一者為諸如烷氧基、芳氧基或鹵素之基團，且取代基包含諸如水上所存在之羥基之基團、氧基矽烷水解或縮合產物、或存在於基板薄膜表面上之等效反應性官能基。代表性氧基矽烷官能基取代包括  $R^1$  為  $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基或鹵素，且  $R^2$  及  $R^3$  獨立地選自  $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、 $C_7-C_{30}$  芳烷基、 $C_7-C_{30}$  烷芳基、鹵素及氫之情況。 $R^1$  較佳為  $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_6-C_{10}$  芳基氧基或鹵素。實例氧基矽烷包括：烯丙基三甲氧基矽烷、丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 (APTMS,  $H_2C=CHCO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ )、

丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷及甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷。較佳氧基矽烷為APTMS。

使用氧基矽烷之水解及縮合產物中之至少一者來形成奈米二氧化矽複合物。氧基矽烷水解產物意謂 $R^{1-3}$ 取代基中之至少一者已經羥基置換之氧基矽烷。舉例而言， $X-Y-SiR_2OH$ 、 $X-Y-SiR(OH)_2$ 及 $X-Y-Si(OH)_3$ 。氧基矽烷縮合產物意謂由一或多種氧基矽烷及/或氧基矽烷水解產物之縮合反應所形成之產物。舉例而言，縮合產物包括： $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ 、 $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ 、 $X-Y-Si(OH)_2OSi(R^1)(OH)-Y-X$ 、 $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ 及 $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ 。

氧基矽烷水解產物及/或縮合產物係藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約3至約9莫耳之水與水接觸而形成。在 $25^\circ C$ 下24小時之後認為氧基矽烷之水解完成，此係因為在水解之後存在小於1重量%之APTMS殘餘物。在一較佳實施例中，氧基矽烷水解產物及/或縮合產物係藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約4至約9莫耳之水與水接觸而形成。在一更佳實施例中，氧基矽烷水解產物及/或縮合產物係藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約5至約7莫耳之水與水接觸而形成。存在200 g

砒碼下小於10刮痕%之耐磨性，尤其在25°C下24小時之後水之量為5-9莫耳之情況下(其限制條件為使用適當量之經水解矽烷及奈米二氧化矽)。與氧基矽烷官能基連接之含碳-碳雙鍵官能基不受用以形成氧基矽烷水解產物及/或縮合物之條件影響。

氧基矽烷水解產物及/或縮合產物係在低碳烷醇溶劑存在下藉由使氧基矽烷與水接觸而形成。代表性低碳烷醇溶劑包括脂族及脂環族C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及環戊醇。較佳低碳烷醇溶劑為乙醇。

氧基矽烷水解產物及/或縮合產物係在催化氧基矽烷取代基R<sup>1-3</sup>中之一個、兩個或三個水解且可進一步催化所得氧基矽烷水解產物之縮合的有機酸存在下藉由使氧基矽烷與水接觸而形成。有機酸催化氧基矽烷取代基(諸如烷氧基及芳氧基)之水解，且使得在其位置形成羥基(矽烷醇)基團。有機酸包含元素碳、氧及氫，視情況包含氮及硫，且含有至少一個不穩定(酸性)質子。實例有機酸包括羧酸，諸如乙酸、順丁烯二酸、草酸及甲酸，以及磺酸，諸如甲烷磺酸及甲苯磺酸。在一實施例中，有機酸具有至少約4.7之pK<sub>a</sub>。較佳有機酸為乙酸。

在一實施例中，使用濃度為約0.1重量%至約1重量%之於低碳烷醇溶劑中之有機酸以自氧基矽烷形成氧基矽烷水解產物及/或縮合產物。在一實施例中，使用濃度為約0.4重量%之於低碳烷醇溶劑中之有機酸以自氧基矽烷形成氧基矽烷水解產物及/或縮合產物。

本文所教示用於在有機酸及低碳烷醇存在下使氧基矽烷與水反應之條件使得小於約1 mol%之未水解氧基矽烷(X-Y-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)仍留在所形成之氧基矽烷水解產物及/或縮合產物中。

用以形成奈米二氧化矽複合物之另一組份為複數個固體及/或多孔奈米二氧化矽粒子。

有用之固體奈米二氧化矽粒子可為任何形狀(包括球形及橢圓形)且尺寸相對均一且保持大體上非凝集。在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有約1 nm至約90 nm之中值粒子直徑 $d_{50}$ 。在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有約5 nm至約60 nm之 $d_{50}$ 。在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有約15 nm至約30 nm之 $d_{50}$ 。在不存在多孔奈米二氧化矽粒子情況下使用固體奈米二氧化矽粒子之一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有約30 nm及小於30 nm之 $d_{50}$ 。在將固體奈米二氧化矽粒子與多孔奈米二氧化矽粒子一起使用之一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有約1 nm至約50 nm之 $d_{50}$ 。中值粒子直徑( $d_{50}$ )為以下直徑，其中一半體積或質量之粒子群由具有小於此值之直徑的粒子組成，且一半體積或質量之粒子群由具有大於此值之直徑的粒子組成。

固體奈米二氧化矽粒子的凝集不合意地產生可使未固化組合物之均一塗層難以實現之沈澱、膠凝化及溶膠黏度顯著增加。固體奈米二氧化矽粒子可凝集以在膠體中形成凝集粒子，其中凝集粒子中之每一者包含複數個較小尺寸之

固體奈米粒子。在塗佈之前膠體中之平均凝集固體奈米二氧化矽粒徑合意地小於約90 nm。

適用於形成奈米二氧化矽複合物之固體奈米二氧化矽粒子係由氧化矽之溶膠(例如, 固體矽奈米粒子於液體介質中之膠狀分散液)、尤其非晶形、半結晶及/或結晶型二氧化矽之溶膠產生。該等溶膠可藉由多種技術製備且呈多種形式, 該等形式包括水溶膠(其中水用作液體介質)、有機溶膠(其中有機液體用作液體介質)及混合溶膠(其中液體介質包含水與有機液體兩者)。參見, 例如美國專利第2,801,185號、第4,522,958號及第5,648,407號中所給出之技術及形式的說明。在其他未固化組合物組份(例如, 含氟彈性體)不可溶之非質子性溶劑(例如, 水、醇)中產生固體奈米二氧化矽溶膠之情況下, 較佳用在使用溶膠形成奈米二氧化矽複合物之前其他未固化組合物組份可溶之溶劑置換該質子性溶劑之至少約90體積%、更佳至少約97體積%。已知該溶劑置換之方法為(例如)在減壓下蒸餾。固體奈米二氧化矽粒子可以於其他未固化組合物組份可溶之極性非質子性溶劑中之膠態分散液或溶膠形式購得, 例如 Nissan MEK-ST(含有約0.5重量%之水的甲基乙基酮中之固體二氧化矽膠體, 中值奈米二氧化矽粒子直徑 $d_{50}$ 為約16 nm, 30-31重量%之二氧化矽, 可獲自 Nissan Chemicals America Corporation, Houston, TX, USA)。

在一實施例中, 將多孔奈米二氧化矽粒子與固體奈米二氧化矽粒子一起使用以進一步降低本發明之低折射率組合

物的折射率。具有約1.15至約1.40、較佳約1.20至約1.35之折射率，具有約5 nm至約90 nm、較佳約5 nm至約70 nm之中值粒子直徑 $d_{50}$ 的多孔奈米二氧化矽粒子適用。當在此情況下使用時，折射率係指粒子總體之折射率。多孔奈米二氧化矽粒子可具有任何形狀之孔，其限制條件為該等孔不具有使存在於未固化組合物中之更高折射率組份進入該等孔中之尺寸。一實例為孔包含形成於氧化矽(例如，中空奈米二氧化矽粒子)之殼內的具有較低密度及低折射率的空隙(例如，含有空氣之空隙)。殼之厚度影響奈米粒子之強度。若使中空矽石粒子具有降低之折射率及增加之孔隙率，則殼之厚度降低且使得奈米粒子之強度(抗破裂性)降低。具有低於約1.15之折射率的中空奈米二氧化矽粒子不合需要，此係因為該等粒子將具有不可接受之強度。假定粒子內部之空隙的半徑為 $x$ 且粒子之外殼的半徑為 $y$ ，如由式 $P=(4\pi x^3/3)/(4\pi y^3/3)\times 100$ 所示之孔隙率( $P$ )一般為約10%至約60%，且較佳為約20%至約60%。

已知產生該等中空奈米二氧化矽粒子之方法，如(例如)JP-A-2001/233611及JP-A-2002/79616中所述。

未固化組合物中固體奈米二氧化矽之量可在約1體積%至約45體積%、較佳約1體積%至約30體積%之範圍內。未固化組合物中多孔奈米二氧化矽之量可在約1體積%至約60體積%之範圍內。在使用未固化組合物以形成耐磨抗反射塗層之實施例中，固體及多孔奈米二氧化矽之總體積百分比為至少約10體積%、較佳約15體積%至約35體積%、

更佳約25體積%。在由方法1磨損之後，此產生具有如方法4所測定之約10或小於10之刮痕百分比的經固化耐磨抗反射塗層。本文將奈米二氧化矽粒子之體積百分比定義為100乘無水奈米二氧化矽粒子之體積除以具有固化位點、多烯烴交聯劑及奈米二氧化矽粒子之無水含氟彈性體之體積的和之商。在未固化組合物另外包含固化後仍留在低折射率組合物中之組份的實施例中，分母之和另外包括該等無水組份之體積。

在一實施例中，在形成奈米二氧化矽複合物中一起使用固體奈米二氧化矽粒子及多孔奈米二氧化矽粒子。此產生與單獨使用固體奈米二氧化矽粒子之彼等塗層相比具有較低 $R_{VIS}$ 之抗反射塗層。固體奈米二氧化矽粒子及多孔奈米二氧化矽粒子可以上述體積%及中值粒子直徑範圍內之任何比例一起使用。一般使用固體奈米二氧化矽粒子之體積%與多孔奈米二氧化矽粒子之體積%之約1:10至約10:1之比率。

在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有至少約50%，但小於100%之經不反應取代基官能化之反應性矽烷醇。在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有至少約60%，但小於100%之經不反應取代基官能化之反應性矽烷醇。在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有至少約75%，但小於100%之經不反應取代基官能化之反應性矽烷醇。在一實施例中，固體奈米二氧化矽粒子具有至少約90%，但小於100%之經不反應取代基官能化之反應性矽烷醇。

醇。反應性矽烷醇意謂在奈米二氧化矽粒子表面上在官能化之前可用以作為親核試劑反應之矽烷醇。經不反應取代基官能化意謂該等經官能化矽烷醇與不允許經官能化矽烷醇與未固化組合物之任何組份反應的取代基鍵結。不反應取代基意謂對於未固化組合物之任何組份不反應之取代基。有用之不反應取代基包括三烷基矽烷基，例如三甲基矽烷基。

對固體奈米二氧化矽反應性矽烷醇經不反應取代基取代之程度的表徵可藉由已知方法進行。舉例而言，使用吡啶作為探針且藉由DRIFTS(擴散反射率傅里葉變換紅外光譜(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy))監控之奈米二氧化矽之氣相滴定的使用允許對固體奈米二氧化矽粒子反應性矽烷醇經不反應取代基取代之程度的表徵。

在一實施例中，形成本發明之水解產物及/或縮合產物之氧基矽烷與用以形成奈米二氧化矽複合物之固體奈米二氧化矽粒子的相對量為每100 g膠態奈米二氧化矽之固體奈米二氧化矽粒子平均約0.8 g至約110 g、較佳約4 g至約77 g、更佳約7 g至約77 g之氧基矽烷。

在另一實施例中，形成本發明之水解產物及/或縮合產物之氧基矽烷與用以形成奈米二氧化矽複合物之多孔奈米二氧化矽粒子的相對量為每100 g膠態奈米二氧化矽之多孔奈米二氧化矽粒子平均約0.8 g至約120 g、較佳約4 g至約60 g、更佳約6 g至約48 g之氧基矽烷。在另一實施例

中，在藉由方法1(如本文所教示)磨損之後，每100 g奈米二氧化矽(不論為固體或中空或兩者之摻合物)約18 g至約40 g氧基矽烷之範圍產生具有由方法4(如本文所教示)測定之在200 g砧碼下小於10刮痕%之所要耐磨塗層結果。

將奈米二氧化矽與氧基矽烷水解產物及/或縮合產物組合以形成奈米二氧化矽複合物前驅體。使奈米二氧化矽複合物前驅體在室溫或高溫下老化。將奈米二氧化矽溶膠與氧基矽烷水解產物及/或縮合產物組合以形成奈米二氧化矽複合物前驅體，使該前驅體在約25°C下老化至少約1小時以形成奈米二氧化矽複合物，該奈米二氧化矽複合物在藉由方法1(如本文所教示)磨損之後具有由方法4(如本文所教示)測定之在200 g砧碼下小於10刮痕%之耐磨性(其限制條件為使用適當量之APTMS-H及奈米二氧化矽)。在一實施例中，可將奈米二氧化矽溶膠與氧基矽烷水解產物及/或縮合產物組合以形成奈米二氧化矽複合物前驅體，在約25°C下使該前驅體老化約20小時至約7日(168小時)以形成奈米二氧化矽複合物。老化產生與奈米二氧化矽複合物前驅體未經老化之類似塗層相比具有較高耐磨性之經固化耐磨抗反射塗層。在一實施例中，將奈米二氧化矽複合物前驅體在高溫下老化。舉例而言，在至多約50°C之溫度下。在此實施例中，老化時期會比前述短(例如)約1至24小時，其將提供在由方法1(如本文所教示)磨損之後藉由方法4(如本文所教示)所測定之在200 g砧碼下小於10刮痕%之耐磨性(其限制條件為使用適當量之APTMS-H及奈米二氧化矽)

矽)。

在固體及多孔奈米二氧化矽一起用於奈米二氧化矽複合物中之一實施例中，可分別形成各自具有氧基矽烷水解產物及/或縮合產物之奈米二氧化矽複合物前驅體且使其單獨老化。在固體及多孔奈米二氧化矽一起用於奈米二氧化矽複合物中之一實施例中，可形成包含固體及多孔奈米二氧化矽與氧基矽烷水解產物及/或縮合產物之奈米二氧化矽複合物前驅體且使其老化。在每一此類實施例中，可使奈米二氧化矽複合物前驅體在室溫下或在高溫下老化，隨後與其他組份組合以形成未固化組合物。

在周圍條件下，氧基矽烷水解產物及/或縮合產物上之含碳-碳雙鍵官能基不與未固化組合物之其他組份反應。然而，當將未固化組合物曝露於能量(例如，熱、光)或化學處理(例如，過氧化物自由基聚合引發劑)時，碳-碳雙鍵可與未固化組合物之其他組份反應，例如含氟彈性體固化位點、多烯烴交聯劑、光引發劑以及塗佈未固化組合物之基板薄膜的表面上所存在之官能基。本發明之奈米二氧化矽複合物可與其他未固化組合物反應性組份組合，而不會不合意地導致未固化組合物反應性組份在固化之前反應(交聯)。

在形成本發明之低折射率組合物中 useful 之未固化組合物視情況含有不反應組份，諸如有利於塗佈以及處理及轉移之溶劑。因此，本發明進一步包括形成用於形成抗反射塗層之低折射率組合物所用的液體混合物，該液體混合物包

含其中已溶解或分散有以下各物之溶劑：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合引發劑；(iv)奈米二氧化矽複合物，該奈米二氧化矽複合物包含：(iv-a)複數個奈米二氧化矽粒子，及(iv-b)具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，其中水解及縮合產物中之至少一者係在有機酸存在下藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約3至約9莫耳之水與水接觸而形成。

為有利於塗佈，較佳將溶劑包括於未固化組合物中以降低未固化組合物之黏度。含有溶劑之未固化組合物之適當黏度程度視各種因素而定，諸如抗反射塗層之所要厚度、將未固化組合物塗覆於基板之技術及未固化組合物所欲塗覆之基板，且可在無不當實驗之情況下由一般熟習此領域者測定。一般而言，未固化組合物中溶劑之量為約85重量%至約97重量%。

溶劑經選擇以使得其不會不利地影響未固化組合物之固化特性或侵蝕光學顯示器基板。另外，溶劑經選擇以使得將該溶劑添加至未固化組合物中不會導致(例如)奈米二氧化矽絮凝或含氟彈性體沈澱。此外，溶劑應經選擇以使得其具有適當乾燥速率。亦即，溶劑不應乾燥過慢，乾燥過慢會不合乎需要地延遲由未固化組合物製備抗反射塗層之過程。其亦不應乾燥過快，乾燥過快會在所得抗反射塗層中產生缺陷，諸如小孔或凹坑。有用之溶劑包括極性非質子性有機溶劑，且代表性實例包括脂族及脂環族：酮，諸

如甲基乙基酮及甲基異丁基酮；酯，諸如乙酸丙酯；及其組合。較佳溶劑包括乙酸丙酯及甲基異丁基酮。低碳烷基烴基醇(例如，甲醇、乙醇、異丙醇等)可存在於溶劑中，但應構成溶劑之約15重量%或小於15重量%。

在形成本發明之低折射率組合物中 useful 之未固化組合物視情況含有在使基板上之未固化組合物塗層乾燥及固化後降低摩擦係數(亦即，改良滑動)及/或改良調平行為之添加劑。在一些實施例中，添加劑可溶於未固化組合物中。在一些實施例中，添加劑之量在未固化組合物之約0.01至約3重量%之範圍內。該等添加劑為一般熟習此領域者所已知，且包括(例如)基於聚矽氧或聚矽氧烷之化合物，諸如：矽油、高分子量聚二甲基矽氧烷、聚醚改質之聚矽氧及聚矽氧二醇共聚物界面活性劑。

本發明進一步包括一種於基板上形成耐磨抗反射塗層之方法，該耐磨抗反射塗層在藉由方法1磨損(如本文所教示)之後具有如由方法4(如本文所教示)所測定約10或小於10之刮痕百分比，該方法包含：(i)使(i-a)具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，其中水解及縮合產物中之至少一者係在有機酸及低碳烷醇存在下，藉由使氧基矽烷以每莫耳與鍵結氧基矽烷之矽的可水解官能基約3至約9莫耳之水與水接觸而形成，與(i-b)複數個固體奈米二氧化矽粒子組合以形成奈米二氧化矽複合物前驅體，該等複數個固體奈米二氧化矽粒子構成耐磨抗反射塗層之至少約10體積%；(ii)在至少約25°C之溫度下使奈米二氧化矽

複合物前驅體老化至少約1小時以形成奈米二氧化矽複合物；(iii)組合奈米二氧化矽複合物、具有至少一個固化位點之含氟彈性體、多烯烴交聯劑及自由基聚合引發劑以形成未固化組合物；(iv)將未固化組合物之塗層塗覆於基板上以於該基板上形成未固化組合物塗層；(v)視情況，減少液體混合物塗層中溶劑之量以於基板上形成(溶劑經減少之)未固化組合物；及(vi)使該未固化組合物塗層固化且藉此於基板上形成耐磨抗反射塗層。

用以形成抗反射塗層之本發明之方法使複數個固體奈米二氧化矽粒子位於大體上鄰近於基板之抗反射塗層內。

本發明之方法包括組合氧基矽烷水解產物及/或縮合產物及固體奈米二氧化矽以形成奈米二氧化矽複合物前驅體之步驟。可藉由已知方法進行該組合，諸如稱出適當量之組份且將該等組份轉移至靜態或攪動容器。

本發明之方法包括使該奈米二氧化矽複合物前驅體老化以形成奈米二氧化矽複合物之步驟。本文先前描述奈米二氧化矽複合物前驅體之老化。

本發明之方法包括組合奈米二氧化矽複合物、具有至少一個固化位點之含氟彈性體、多烯烴交聯劑及自由基聚合引發劑以形成未固化組合物之步驟。可藉由已知方法進行該組合，諸如稱出適當量之組份且將該等組份轉移至靜態或攪動容器中。在一實施例中，未固化組合物藉由將奈米二氧化矽複合物添加至包含未固化組合物之其他組份及極性非質子性有機溶劑之混合物中形成。

本發明之方法包括將未固化組合物之塗層塗覆於光學顯示器基板上以在基板之表面上形成未固化組合物塗層之步驟。在一實施例中，可以單一塗佈步驟進行塗佈之步驟。適用於以單一塗佈步驟將未固化組合物塗層塗覆於基板上之塗佈技術為能夠於基板上形成液體之薄、均一層之彼等技術，諸如微凹板塗佈(例如，如美國專利公開案第2005/18733號中所述)。

本發明之方法包括在未固化組合物塗層中減少溶劑之量以於基板上形成(溶劑經減少之)未固化組合物塗層的可選步驟。可藉由例如加熱、真空及接近於經塗佈液體混合物之情性氣體流的已知方法減少未固化組合物塗層中溶劑之量。在此實施例中，在固化之前自未固化組合物塗層中移除至少約95重量%之溶劑。

本發明之方法包括使未固化組合物塗層固化且藉此於基板上形成抗反射塗層之步驟。如本文先前所述，較佳藉由自由基引發機制使未固化組合物塗層固化。可藉由已知方法產生自由基，諸如藉由未固化組合物視情況包括之有機過氧化物的熱分解，或藉由諸如紫外(UV)輻射、 $\gamma$ 輻射或電子束輻射之輻射。未固化組合物較佳經UV固化，此係因為當以工業規模塗覆時此固化技術之相對低之成本及速率。

經固化抗反射塗層具有小於約120 nm且大於約80 nm，且較佳小於約110 nm且大於約90 nm，最佳約100 nm之厚度。

本發明進一步包括包含具有耐磨抗反射塗層之透明基板的物品，其中該耐磨抗反射塗層包含以下各物之反應產物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合引發劑；(iv)奈米二氧化矽複合物，該奈米二氧化矽複合物包含(iv-a)複數個構成耐磨抗反射塗層之至少約10體積%的固體奈米二氧化矽粒子，及(iv-b)具有碳-碳雙鍵之氧基矽烷的水解及縮合產物中之至少一者，其中水解及縮合產物中之至少一者係在有機酸及低碳烷醇存在下藉由使氧基矽烷以每莫耳與氧基矽烷之矽鍵結的可水解官能基約3至約9莫耳水與水接觸而形成；其中使奈米二氧化矽複合物在至少約25°C之溫度下老化至少約1小時，隨後形成反應產物。

複數個固體奈米二氧化矽粒子係位於大體上鄰近於基板之抗反射塗層(亦即粒子分層抗反射塗層)內。

具有本發明之低折射率組合物之耐磨抗反射塗層之基板可用作顯示器表面、光學透鏡、窗口、光學偏光器、光學濾光片、光面印刷及照片、清晰聚合物薄膜及其類似物。基板可為透明的或防眩光的且包括乙醯化纖維素(例如，三乙醯基纖維素(TAC))、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET))、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、玻璃、乙烯樹脂、耐綸及其類似物。較佳基板為TAC、PET及PMMA。基板視情況具有塗覆於基板與抗反射塗層之間的硬塗層，諸如(但不限於)丙烯酸酯硬塗層。

如本文所用之術語"鏡面反射"及"鏡面反射率"係指以鏡面角為中心之頂角約2度之出射錐中之光線的反射率。術語"漫反射"或"漫反射率"係指以上所界定之鏡面圓錐體外部的光線反射。由本發明之低折射率組合物於透明基板上所形成之抗反射塗層之鏡面反射率為約2.2%或小於2.2%，較佳為約1.7%或小於1.7%。

本發明之低折射率組合物具有當用作顯示器基板上之抗反射塗層時優越耐磨性及低 $R_{VIS}$ 。本發明包括具有小於約1.3%之 $R_{VIS}$ 及在由方法1磨損(如本文所教示)之後如由方法4(如本文所教示)測定之小於或等於10、較佳小於或等於7之刮痕百分比的抗反射塗層。

### 實例

材料/製造商：

**APTMS**：丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，92%氧基矽烷，可獲自Aldrich, Saint Louis, Mo, USA

**APTMS**：烯丙基三甲氧基矽烷，95%氧基矽烷，可獲自Aldrich, Saint Louis, Mo, USA

**Darocur® ITX**：2-異丙基噻噸酮及4-異丙基噻噸酮之混合物，可獲自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA之光引發劑

**HTES**：5-己烯基三乙氧基矽烷，95%氧基矽烷，可獲自Gelest Inc., Morrisville, Pa, USA

**Irgacure® 651**：2,2 -二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮，可獲自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA之光

引發劑。

**Irgacure® 907**：2-甲基-1[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮，可獲自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA 之光引發劑

**Nissan MEK-ST**：於含有約 0.5 重量% 水之 甲基乙基酮 (MEK) 中之 二氧化矽膠體，中值粒子直徑  $d_{50}$  為約 10-16 nm，30-32 重量% 二氧化矽、乾密度為約  $2.32 \text{ g/cm}^3$ ，可獲自 Nissan Chemical America Co., Houston, TX, USA。藉由固態  $^{29}\text{Si}$  及  $^{13}\text{C}$  NMR (核磁共振) 光譜分析檢驗 Nissan MEK-ST 揭示 MEK-ST 奈米 二氧化矽 粒子之表面 (反應性矽烷醇) 係經 三甲基矽烷基 取代基 官能化。

對 Nissan MEK-ST 固體 奈米 二氧化矽 反應性矽烷醇 經 三 甲基矽烷基 取代基 取代之程度 的表徵：

對固體 奈米 二氧化矽 反應性矽烷醇 經 不反應 取代基 取代之程度 的表徵 可藉由 DRIFTS (擴散反射率傅里葉變換紅外光譜) 進行。對 Nissan MEK-ST 固體 奈米 二氧化矽 反應性矽烷醇 經 不反應 三甲基矽烷基 取代基 取代之程度 的表徵 可如下 藉由 DRIFTS 進行。

藉由在室溫下蒸發來移除 奈米 二氧化矽 膠體 中之 溶劑 以產生 氧化矽 奈米 膠體 粉末。藉由使用 Biorad FTS 6000 FTIR 光譜儀 中之 Harrick 'praying Mantis' DRIFTS 附件 進行 DRIFTS 量測。將樣品 於 KCl 中 稀釋 至 10% 之 濃度 以供 DRIFTS 分析。在製備 稀釋液 中 避免 研磨 以 避免 改變 奈米 二氧化矽 表面 之 性質。使用 GRAMS/32 光譜儀 軟體 套件 藉

由 Thermo Scientific 進行資料處理。基線偏移校正之後，使用 Kubelka-Munk 變換將資料變換以線性化對樣品濃度之回應。將光譜正規化至均與樣品濃度之微小差異的校正相比接近  $1874\text{ cm}^{-1}$  之二氧化矽泛頻譜帶之高度。將 Nissan MEK-ST 之樣品與 Nissan IPA-ST 之樣品相比較 (Nissan IPA-ST 為異丙醇中之未官能化 Nissan MEK-ST)。對樣品獲得 DRIFTS 光譜。接著將樣品引入含有 APTMS 之開口容器之密閉容器中且在標準條件下於容器中維持 1 小時。在不破壞樣品之情況下，接著獲得樣品之 DRIFTS 光譜。在約  $3737\text{ cm}^{-1}$  處觀察到之頻帶與反應性矽烷醇基團相對應。對於 Nissan IPA-ST 而言，此頻帶之強度因將該樣品曝露於 APTMS 而明顯降低。不希望受理論束縛，本發明之發明者咸信此係應歸於與 APTMS 相互作用之未官能化反應性矽烷醇。對於 Nissan MEK-ST 而言，此頻帶之強度因將該樣品曝露於 APTMS 而大體上無變化。不希望受理論束縛，本發明之發明者咸信此係應歸於 Nissan MEK-ST 表面上用以與 APTMS 相互作用之反應性矽烷醇之相對缺少。基於由 Nissan IPA-ST 樣品衍生之  $3737\text{ cm}^{-1}$  處反應性矽烷醇頻帶之積分強度，估計覆蓋於 Nissan MEK-ST 樣品上之反應性矽烷醇小於 5% 之對 Nissan IPA-ST 樣品所觀察到之覆蓋。因此，約 95% 或大於 95% 之 Nissan MEK-ST 表面上之反應性矽烷醇經不反應取代基 (三甲基矽烷基) 取代。

**OTMS**：7-辛烯基三甲氧基矽烷，95% 氧基矽烷，可獲自 Gelest Inc., Morrisville, Pa, USA

**SR295**：四丙烯酸異戊四醇酯，可獲自 Sartomer Co., Exton, PA, USA之非氟化多烯烴交聯劑

**SR247**：二丙烯酸新戊二醇酯，可獲自 Sartomer Co., Exton, PA, USA之非氟化多烯烴交聯劑

**SKK中空奈米二氧化矽**：於甲基異丁基酮(MIBK)中之"ELCOM"級中空奈米氧化矽膠體，中值粒子直徑 $d_{50}$ 為約41 nm，約20-23重量%之二氧化矽，乾密度為約1.59 g/cm<sup>3</sup>，可獲自 Shokubai Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan

**TABTC**：三烯丙基-1,3,5-苯三甲酸酯，可獲自 Aldrich, Saint Louis, Mo, USA之非氟化多烯烴交聯劑

**TAC**：氰脲酸三烯丙酯(2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪)，可獲自 Aldrich, Saint Louis, Mo, USA之非氟化多烯烴交聯劑

**TAIC**：異氰脲酸三烯丙酯(1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮)，可獲自 Aldrich, Saint Louis, Mo, USA之非氟化多烯烴交聯劑

**UTMS**：10-十一烯基三甲氧基矽烷，95%氧基矽烷，可獲自 Gelest Inc., Morrisville, Pa, USA

**Viton® GF200S**：偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯及固化位點單體之共聚物，可獲自 DuPont Performance Elastomers, DE, USA之含氟彈性體。

## 方法

### 方法1：表面磨損

藉由將薄膜之邊緣緊固至具有黏合帶之板上而將一片 3.7 cm×7.5 cm之塗佈有本發明之抗反射塗層的基板薄膜安裝於平玻璃板之表面上，其中經塗佈表面向上。將Liberon 級#0000鋼棉切割為略大於1×1 cm之碎片。將切割為1×1 cm之軟(順應性)發泡體墊置放於鋼棉墊上且將束於滑動配合Delrin®套管上之200 g銅砝碼置於發泡體墊頂部。藉由步進馬達驅動轉移平台MB2509P5J-S3 CO18762型移動套管。VELMEX VXM步進馬達控制器驅動步進馬達。使鋼棉及砝碼總成位於薄膜表面上且以5 cm/sec之速度於薄膜表面上經3 cm之距離來回摩擦10個循環(20遍)。

#### 方法2：對鏡面反射率( $R_{VIS}$ )之量測

藉由以排除截留氣泡之方式將一條黑色PVC絕緣膠帶(Nitto Denko, PVC #21塑料膠帶)黏附於薄膜之未塗佈側面上以阻止背表面反射來製備一片3.7 cm×7.5 cm之塗佈有本發明之抗反射塗層的基板薄膜以供量測。接著將薄膜固定垂直於光譜儀之光徑。捕獲在正入射角之約2度內的反射光且使其朝向紅外擴展域光譜儀(Filmetrics, F50型)。光譜儀由背面粗糙且變黑之低反射率標準BK7玻璃在400 nm與1700 nm之間校準。鏡面反射係於正入射下以約2度之受光角量測。在400 nm至1700 nm之範圍內以約1 nm之間隔記錄反射光譜。藉由使用長偵測器積分時間獲得低雜訊光譜，以便使儀器在全範圍內或以約6%反射飽和。雜訊之進一步降低係藉由將3個或3個以上單獨光譜量測結果取平均值來獲得。由所記錄光譜報導之反射率為x、y及Y的顏

色計算結果，其中Y以鏡面反射率( $R_{VIS}$ )形式報導。對於10度標準觀測者使用C型光源進行顏色座標計算。

### 方法3：混濁度

根據ASTM D 1003之方法"透明塑膠之混濁度及光透射率之標準測試方法(Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)"使用可獲自BYK-Gardner USA, Columbia, MD之"BYK Gardner Haze-Guard Plus"量測混濁度。

### 方法4：量化表面磨損

本方法包括使藉由方法1磨損之薄膜成像且藉由影像之軟體操作量化經磨損薄膜上之刮痕百分比面積。

不存在涵蓋所有可能性之單一影像分析程序。一般熟習此項技術者應瞭解所進行之影像分析極具特異性。此處給出一般指導原則，其中應瞭解未指定參數在一般技術從業者不需要過度實驗的辨別能力範圍內。

此分析假定存在樣品之"軸上"與"軸外"照明且在離正入射角約7度之反射光中獲得影像。亦假設在影像中刮痕處於垂直方向。從業者或一般技術者不需過度實驗即可確定適當影像對比度。藉由光強度、攝影機白色及暗色參考設置、基板之折射率、低折射率組合物之折射率及厚度控制影像對比度。亦為增加影像之對比度，將一片黑色絕緣膠帶黏附於基板背面。此具有阻止背面反射之效應。

由與電腦中之幀接收卡連接之視訊攝影機獲得用於分析藉由方法1產生之薄膜上之刮痕面積的影像。影像為灰階

640×480像素影像。攝影機上之光學系統放大磨損面積以便使成像區域之寬度為7.3 mm(其為1 cm寬受磨損區域之大部分)。

使用具有Reindeer Graphic's Image Processing Toolkit plug-ins for PhotoShop之Adobe PhotoShop V7如下所述處理影像。

首先將影像轉化為灰階影像(在其仍未轉化之情況下)。進行刮痕方向上之25像素之運動模糊以強調刮痕且不再強調雜訊及對薄膜之額外損害。此模糊經三種行為以淨化影像。首先，藉由用背景平均來洗淨除磨損方向外其他方向上對薄膜之損傷。第二，藉由用背景平均來移除個別白點。第三，藉由在線條刮痕之間平均來填充刮痕中之任何小間隙。

在影像中像素強度之自動對比度調節的製備中，選擇接近左上端角之4個像素。該等像素以200(與255不相稱)之強度填充。此步驟確保在影像中不存在明亮刮痕之情況下，在影像中存在不同於未經磨損材料之黑暗背景之一些標記。此具有限制自動對比度調節之效應。所用之自動對比度調節稱為"直方圖限：極大-極小"，其改變影像之對比度以便使直方圖填充在8位元灰階影像中可得之0至255色階。

接著將自定義濾鏡施用於影像，其在水平方向獲得衍生影像且接著將原始像反添加至衍生影像。此具有強調垂直刮痕之邊緣的效應。

在128灰階下施加兩階臨限。將128或更高色階之像素設為白色(255)且將亮度128以下之像素設為黑色(0)。接著將影像反轉從而使黑色像素成為白色且白色像素成為黑色。此提供用於最終步驟中之全面量測特徵，其為黑色面積之全面量測的應用。根據影像中黑色像素之百分比給出結果。此為藉由方法1刮擦之總面積的百分比(亦即，刮痕%)。對於每個影像整個程序耗時幾秒。與在習知方法中所需之操作員無關，藉由此方法可快速且反覆評估許多經磨損樣品。

#### 方法5：塗佈方法

使用如美國專利第4,791,881號中所述之Yasui-Seiki Co. Ltd., Tokyo, Japan微凹板塗佈裝置將基板薄膜用未固化組合物塗佈。該等裝置包括刮刀及具有20 mm之輥直徑的Yasui-Seiki Co.凹板輥#230(230線/吋)，1.5至3.5  $\mu\text{m}$ 潤濕厚度範圍。使用3-11 rpm之凹板輥轉數及0.5 m/min運輸線速度進行塗佈。

#### 方法6：固化方法

使用由Fusion UV Systems/Gaithersburg MD提供由與DRS傳送帶/UV處理器(15 cm寬)耦接之LH-I6P1 UV源(200 w/cm)組成之UV曝光單元來固化經塗佈基板，其中受控氮氣惰化能力在10至1,000 ppm氧氣之所測量範圍內。

設置燈功率及傳送帶速度以在約0.7至1.0 m/min傳輸速率下使用500-600毫焦耳/平方公分(UV-A輻射)之所量測能量密度實施薄膜固化。

使用 EIT UV Power Puck® 輻射計以在 UV-A、UV-B、UV-C 及 UV-V 帶寬中量測 UV 總能量。在 UV-A、UV-B、UV-C 及 UV-V 頻帶中在通常用於固化經塗佈基板之燈功率及傳送帶速度設定下，LH-16 中所用之 "H" 燈泡具有以下典型光譜輸出：

在 0.9 m/min，30% 功率下之典型 "H" 燈泡光譜效能

頻帶	範圍 (nm)	能量 (J/cm <sup>2</sup> )	時間 (sec)	線速度 (m/min)	曝光帶 (cm)
UV-V	395-445	0.270	2.1	0.9	3.1
UV-A	320-390	0.570	2.1	0.9	3.1
UV-B	280-320	0.422	2.1	0.9	3.1
UV-C	250-260	0.082	2.1	0.9	3.1

將經塗佈基板薄膜安置於在電爐上預熱至約 70°C-75°C 之表面溫度的金屬板上且藉由框保持與板塊接觸。接著將薄膜及框總成置於 UV 曝光單元之傳送帶上且以約 0.9 m/min 之速度傳輸經過曝光區。將燈功率設置為約 30%。用氮氣淨化曝光帶以便使曝光帶中之氧含量小於 100 ppm 且通常小於 50 ppm。

### 實例 1

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇 (95 體積%，含有 7.7 重量%水) 而形成。

混合物 #1 (氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液) 係藉由在塑料瓶中組合 0.58 g APTMS 及 9.42 g 酸性乙醇且在約 25°C 下攪拌約 24 小時形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時之後仍剩餘小於 1% 之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及 8.7 g 混合物#1而形成。將該混合物維持於25°C下歷時約1小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在 16.85 g 乙酸丙酯中組合並溶解 1.0 g Viton® GF200S、0.1 g TAIC及 0.1 g Irgacure 651而形成。向此混合物中添加 3.44 g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由 0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的 60 cm×10.2 cm 條帶。將經塗佈薄膜切割為 2 部分，每一者為 30 cm×10.2 cm 且藉由方法 6(固化方法)固化。

藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法 2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法 3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法 4(量化表面磨損)量測。結果報導於表 1 中。

## 實例 2

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇(95 體積%，含有 7.7 重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合 0.58 g APTMS及 9.42 g 酸性乙醇且在約 25°C 下攪拌約 24 小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時

之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及 8.7 g 混合物#1而形成。將該混合物維持於25°C下歷時約1小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在 16.55 g 乙酸丙酯中組合並溶解 1.0 g Viton® GF200S、0.1 g TAIC及 0.1 g Irgacure-651而形成。向此混合物中添加 2.4 g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由 0.45 μm 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的 60 cm×10.2 cm 條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為 30 cm×10.2 cm 且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例3

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇(95體積%，含有 7.7 重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合 1.16 g APTMS及 18.84 g 酸性乙醇且在約 25°C

下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合12.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及17.4 g混合物#1而形成。將該混合物維持於25°C下歷時約4小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在80.7 g乙酸丙酯中組合並溶解5.0 g Viton® GF200S、0.5 g TAIC及0.3 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加12.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

#### 實例4

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在

塑料瓶中組合 1.16 g APTMS 及 18.84 g 酸性乙醇且在約 25°C 下攪拌約 24 小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時之後仍剩餘小於 1% 之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 12.0 g Nissan MEK-ST (於 MEK 中之 31.8 重量%  $\text{SiO}_2$ ) 及 17.4 g 混合物 #1 而形成。將該混合物維持於 25°C 下約 24 小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在 40.0 g 乙酸丙酯中組合並溶解 2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC 及 0.15 g Irgacure-907 而形成。向此混合物中添加 8.6 g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由 0.45  $\mu$  玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法 5 (塗佈方法) 用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的 60 cm $\times$ 10.2 cm 條帶。將經塗佈薄膜切割為 2 部分，每一者為 30 cm $\times$ 10.2 cm 且藉由方法 6 (固化方法) 固化。

藉由方法 1 (表面磨損) 磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法 2 (鏡面反射率之量測) 量測磨損薄膜部分之  $R_{\text{VIS}}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法 3 (混濁度) 量測。經磨損薄膜部分之刮痕 % 由方法 4 (量化表面磨損) 量測。結果報導於表 1 中。

### 實例 5

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇 (95 體積%，含有 7.7 重量% 之水) 而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.16 g APTMS及18.84 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及8.7 g混合物#1而形成。將該混合物維持於25°C下歷時約20小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在24.2 g乙酸丙酯中組合並溶解1.5 g Viton® GF200S、0.15 g TAIC及0.09 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加3.6 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

## 實例6

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積

%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.16 g APTMS及18.84 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合12.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及17.4 g混合物#1而形成。將該混合物維持於25°C下歷時約9日以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在45.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加8.6 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

## 實例7

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.16 g APTMS及18.84 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合12.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及17.4 g混合物#1而形成。將混合物維持於25°C下歷時約8日以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在45.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

**實例 8**

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇(95 體積%，含有 7.7 重量%之水)而形成。

混合物 #1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合 1.74 g APTMS 及 28.26 g 酸性乙醇且在約 25°C 下攪拌約 48 小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時之後仍剩餘小於 1% 之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 6.0 g Nissan MEK-ST(於 MEK 中之 31.8 重量% SiO<sub>2</sub>)及 8.7 g 混合物 #1 而形成。將該混合物維持於 50°C 下歷時約 24 小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在 36.4 g 乙酸丙酯中組合並溶解 2.0 g Viton® GF200S、0.2 g TAIC 及 0.12 g Irgacure-907 而形成。向此混合物中添加 6.9 g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由 0.45 μ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的 60 cm×10.2 cm 條帶。將經塗佈薄膜切割為 2 部分，每一者為 30 cm×10.2 cm 且藉由方法 6(固化方法)固化。

藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法 2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法 3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法 4(量化表面磨損)量測。結果

報導於表1中。

### 實例9

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.74 g APTMS及28.26 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及8.7 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在45.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經

磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例10

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.72 g APTMS及28.3 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合16.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及23.12 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約28小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於44.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC、0.075 g及0.015 g Darocur ITX而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之

$R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例 11

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇(95 體積%，含有 7.7 重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合 1.72 g APTMS及 28.3 g 酸性乙醇且在約 25°C 下攪拌約 72 小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時之後仍剩餘小於 1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 16.0 g Nissan MEK-ST(於 MEK 中之 31.8 重量%  $SiO_2$ )及 23.12 g 混合物#1 而形成。將該混合物維持於 50°C 下歷時約 28 小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於 44.5 g 乙酸丙酯中組合並溶解 2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC、0.053g SR295及 0.15 g Irgacure-907 而形成。向此混合物中添加 6.0 g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由 0.45  $\mu$  玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的 60 cm×10.2 cm 條帶。將經塗佈薄膜切割為 2 部分，每一者為 30 cm×10.2 cm 且藉由方法 6(固化方法)固化。

藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部

分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例12

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.72 g APTMS及28.3 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合16.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及23.12 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約28小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於44.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC、0.064 g SR247及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例13

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.72 g APTMS及28.3 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合16.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及23.12 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約28小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在44.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方

法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

#### 實例14

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.72 g APTMS及28.3 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合16.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及23.12 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約28小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在44.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TABTC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經

塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例 15

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.67 g ATMS、1.4 g蒸餾水及11.93 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及8.68 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在44.35 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬

塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例 16

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.67 g ATMS、1.4 g蒸餾水及11.93 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及8.68 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於44.35 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC、0.065 g SR247及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例17

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.04 g ATMS、0.58 g蒸餾水及13.38 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及8.68 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在44.35 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由

0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm $\times$ 10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm $\times$ 10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例 18

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.04 g ATMS、0.58 g蒸餾水及13.38 g酸性乙醇且在約25 $^{\circ}$ C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及8.68 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50 $^{\circ}$ C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於44.35 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC、0.065 g SR247及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0

g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由  $0.45\ \mu$  玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的  $60\ \text{cm} \times 10.2\ \text{cm}$  條帶。將經塗佈薄膜切割為 2 部分，每一者為  $30\ \text{cm} \times 10.2\ \text{cm}$  且藉由方法 6(固化方法)固化。

藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法 2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之  $R_{\text{VIS}}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法 3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法 4(量化表面磨損)量測。結果報導於表 1 中。

#### 實例 19

酸性乙醇係藉由組合  $0.4\ \text{g}$  冰乙酸及  $100\ \text{g}$  乙醇(95 體積%，含有 7.7 重量%之水)而形成。

混合物 #1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合  $0.63\ \text{g}$  ATMS、 $0.03\ \text{g}$  蒸餾水及  $14.34\ \text{g}$  酸性乙醇且在約  $25^\circ\text{C}$  下攪拌約 24 小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時之後仍剩餘小於 1% 之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合  $6.0\ \text{g}$  Nissan MEK-ST(於 MEK 中之 31.8 重量%  $\text{SiO}_2$ )及  $8.67\ \text{g}$  混合物 #1 而形成。將該混合物維持於  $50^\circ\text{C}$  下歷時約 24 小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在  $44.35\ \text{g}$  乙酸丙酯中組合並溶解  $2.5\ \text{g}$  Viton® GF200S、 $0.25\ \text{g}$  TAIC 及  $0.15\ \text{g}$

Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.0 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm $\times$ 10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm $\times$ 10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

## 實例 20

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合0.63 g ATMS、0.03 g蒸餾水及14.34 g酸性乙醇且在約25 $^{\circ}$ C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及8.67 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50 $^{\circ}$ C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於44.35 g乙酸丙酯中組

合並溶解 2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC、0.065 g SR247及 0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加 6.0 g 奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由 0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的 60 cm $\times$ 10.2 cm 條帶。將經塗佈薄膜切割為 2 部分，每一者為 30 cm $\times$ 10.2 cm 且藉由方法 6(固化方法)固化。

藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法 2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之  $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法 3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法 4(量化表面磨損)量測。結果報導於表 1 中。

### 實例 21

酸性乙醇係藉由組合 0.4 g 冰乙酸及 100 g 乙醇(95 體積%，含有 7.7 重量%之水)而形成。

混合物 #1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合 0.87 g HTES 及 14.34 g 酸性乙醇且在約 25 $^{\circ}$ C 下攪拌約 24 小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌 24 小時之後仍剩餘小於 1% 之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 2.46 g Nissan MEK-ST(於 MEK 中之 31.8 重量%  $SiO_2$ )及 4.26 g 混合物 #1 而形成。將該混合物維持於 50 $^{\circ}$ C 下歷時約 24 小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於23.8 g乙酸丙酯及15.9 g甲基異丁基酮中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加6.7 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm $\times$ 10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm $\times$ 10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

## 實例 22

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合0.87 g OTMS及14.34 g酸性乙醇且在約25 $^{\circ}$ C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合2.46 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )及3.41 g混合物#1而

形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於24.3 g乙酸丙酯及16.2 g甲基異丁基酮中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加5.9 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 實例23

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合0.87 g UTMS及14.34 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合 2.46 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及3.41 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於24.3 g乙酸丙酯及16.2 g甲基異丁基酮中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加5.9 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

#### 比較實例A

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合0.58 g APTMS及9.42 g酸性乙醇且在約25°C

下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由在25°C下組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及8.7 g混合物#1而形成。不將該混合物老化且在混合後不久使用。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在16.0 g乙酸丙酯中組合並溶解1.0 g Viton® GF200S、0.1 g TAIC及0.1 g Irgacure-651而形成。向此混合物中添加3.43 g新近製備之奈米二氧化矽複合物前驅體以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 比較實例B

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在

塑料瓶中組合0.58 g APTMS及9.42 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約72小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由在25°C下組合6.0 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)及8.7 g混合物#1而形成。不將混合物老化且在混合後不久使用。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在16.1 g乙酸丙酯中組合並溶解1.0 g Viton® GF200S、0.1 g TAIC及0.1 g Irgacure-651而形成。向此混合物中添加2.4 g新近製備之奈米二氧化矽複合物前驅體以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之R<sub>VIS</sub>。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

### 比較實例 C

如下使用US 2006/0147177 A1 [0127](至3M)之程序製備乙烯基改質/HMDS粒子。

製備含有0.57 g 乙烯基三甲氧基矽烷(Aldrich)之10 g 1-甲氧基-2-丙醇之溶液且在周圍溫度下將其緩慢添加至15 g 輕緩攪拌之Nalco 2327(於水中之40.9重量%膠狀二氧化矽，鉍穩定，可獲自Nalco, Naperville, IL)中。再使用5.42 g (5 ml)1-甲氧基-2-丙醇來沖洗矽烷溶液容器至二氧化矽混合物中。將反應混合物加熱至90°C歷時約20小時。

將反應混合物冷卻至周圍溫度，接著藉由使氮氣流穿過表面輕緩蒸發至乾燥。將所得白色粒狀固體與50 ml四氫呋喃及2.05 g六甲基二矽氮烷(HMDS, Aldrich)組合，接著置於超音波浴中歷時10小時以再分散並反應。將所得略混濁分散液於旋轉式汽化器上在真空下蒸發至乾燥。將所得固體置於100°C空氣烘箱中歷時約20小時。此舉產生6.52 g 乙烯基改質/HMDS粒子。

藉由組合3.00 g 乙烯基改質/HMDS粒子與12.00 g 丁酮(MEK)，接著置於超音波浴中歷時12小時以供分散而製備乙烯基改質/HMDS粒子之分散液。並非所有粒子均分散，因為在分散液中仍存在少量沈降物。分散液易於經由0.45微米玻璃微纖維過濾器過濾以移除沈降物且於MEK中產生含有20.4重量%之乙烯基改質/HMDS粒子的分散液。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在46.5 g 乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加3.83 g於MEK中含有20.4重量%之乙烯基改質/HMDS粒子的分散液以形成未固化組合物。

接著將所得未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維膜過濾器過濾且在製備24小時內用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm $\times$ 10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm $\times$ 10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

#### 比較實例 D

如下使用US 2006/0147177 A1 [0128](至3M)之程序製備A-174/HMDS粒子。

製備含有0.47 g 3-(三甲氧基矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯(A-174, Aldrich)之10 g 1-甲氧基-2-丙醇之溶液且在周圍溫度下將其緩慢添加至15 g輕緩攪拌之Nalco 2327(於水中之40.9重量%膠狀二氧化矽，鉍穩定，可獲自Nalco, Naperville, IL)中。再使用5.42 g(5 ml)1-甲氧基-2-丙醇以沖洗矽烷溶液容器至二氧化矽混合物中。將該反應混合物加熱至90 $^{\circ}$ C歷時約20小時。

將反應混合物冷卻至周圍溫度，接著藉由使氮氣流穿過表面輕緩蒸發至乾燥。將所得白色粒狀固體與50 ml四氫呋喃及2.05 g六甲基二矽氮烷(HMDS, Aldrich)組合，接著

置於超音波浴中歷時10小時以再分散並反應。將所得略混濁分散液於旋轉式汽化器上在真空下蒸發至乾燥。將所得固體置於100°C空氣烘箱中歷時約20小時。此產生5.0 g A-174/HMDS粒子。

藉由組合3.00 g A-174/HMDS粒子與12.00 g 丁酮(MEK)，接著置於超音波浴中歷時12小時以供分散而製備A-174/HMDS粒子之分散液。並非所有粒子均分散，此係因為在分散液中仍存在少量沈降物。分散液易於經由0.45微米玻璃微纖維過濾器過濾以移除沈降物且在MEK中產生含有20.4重量%之A-174/HMDS粒子的分散液。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在46.5 g乙酸丙酯中組合並溶解2.5 g Viton® GF200S、0.25 g TAIC及0.15 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加3.83 g於MEK中含有20.4重量%之A-174/HMDS粒子的分散液以形成未固化組合物。

接著將所得未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維膜過濾器過濾且在製備24小時內用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm $\times$ 10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm $\times$ 10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經

磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表1中。

#### 實例24

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合2.32 g APTMS、1.0 g蒸餾水及16.7 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合1.92 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量% SiO<sub>2</sub>)、3.78 g SKK中空奈米二氧化矽(於MIBK中之22.1重量% SiO<sub>2</sub>)及2.77 g混合物#1而形成。將該混合物維持於25°C下歷時約20小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由在33.5 g乙酸丙酯中組合並溶解1.5 g Viton® GF200S、0.15 g TAIC及0.15 g Irgacure-651而形成。向此混合物中添加全部8.47 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45 μ玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部

分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表2中。

### 實例25

酸性乙醇係藉由組合0.4 g冰乙酸及100 g乙醇(95體積%，含有7.7重量%之水)而形成。

混合物#1(氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液)係藉由在塑料瓶中組合1.44 g APTMS及23.57 g酸性乙醇且在約25°C下攪拌約24小時而形成。氣相層析分析展示在攪拌24小時之後仍剩餘小於1%之未水解氧基矽烷。

奈米二氧化矽複合物前驅體係藉由組合2.55 g Nissan MEK-ST(於MEK中之31.8重量%  $SiO_2$ )、5.04 g SKK中空奈米二氧化矽(於MIBK中之22.1重量%  $SiO_2$ )及7.46 g混合物#1而形成。將該混合物維持於50°C下歷時約24小時以形成奈米二氧化矽複合物。

包含含氟彈性體之混合物係藉由於26.0 g乙酸丁酯及16.55 g甲基異丁基酮中組合並溶解2.0 g Viton® GF200S、0.2 g TAIC及0.12 g Irgacure-907而形成。向此混合物中添加全部15.05 g奈米二氧化矽複合物以形成未固化組合物。接著將未固化組合物經由0.45  $\mu$ 玻璃微纖維過濾器過濾且用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈丙烯酸酯硬塗佈之三乙醯基纖維素薄膜的60 cm×10.2 cm條帶。將經

塗佈薄膜切割為2部分，每一者為30 cm×10.2 cm且藉由方法6(固化方法)固化。

藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈並經固化之薄膜部分。由方法2(鏡面反射率之量測)量測磨損薄膜部分之 $R_{VIS}$ 。經磨損薄膜部分之混濁度由方法3(混濁度)量測。經磨損薄膜部分之刮痕%由方法4(量化表面磨損)量測。結果報導於表2中。

**表 1：**

表1呈示實例1-23及比較實例A-D之參數及資料。表1行標題係如下定義："奈米二氧化矽之phr"(每100重量份含氟彈性體中乾燥奈米二氧化矽之重量份)；"奈米二氧化矽之體積%"(100乘乾燥奈米二氧化矽之體積除以乾燥奈米二氧化矽加上含氟彈性體加上多烯烴交聯劑之體積之和的商)；"氧基矽烷"(所用氧基矽烷)；"每當量可水解Si-OR之水的當量"(用以形成氧基矽烷水解產物及縮合產物溶液之水的莫耳數除以所水解氧基矽烷的莫耳數乘氧基矽烷上之可水解Si-OR基團之數目的乘積之比率)；"氧基矽烷對奈米二氧化矽之pph"(每100重量份乾燥奈米二氧化矽中氧基矽烷之重量份)；"使用氧基矽烷之奈米二氧化矽處理溫度/時間"(使奈米二氧化矽複合物前驅體老化以形成奈米二氧化矽複合物之溫度及在此溫度下之時間)；" $R_{vis}(\%)$ "(如方法2所測定之鏡面反射率)；"混濁度(%)"(如方法3所測定之混濁度)；"刮痕(%)"(由方法1磨損之後藉由方法4所量測之表面磨損之量化)。

## 表 2 :

表 2 呈示實例 24-25 之參數及資料。表 2 行標題係如下定義："固體奈米二氧化矽之 phr" (每 100 重量份含氟彈性體中乾燥固體奈米二氧化矽之重量份)；"固體奈米二氧化矽之體積%" (100 乘乾燥固體奈米二氧化矽之體積除以乾燥固體奈米二氧化矽加上乾燥中空奈米二氧化矽加上含氟彈性體加上多烯烴交聯劑之體積之和的商)；"中空奈米二氧化矽之 phr" (每 100 重量份含氟彈性體中乾燥固體奈米二氧化矽之重量份)；"中空奈米二氧化矽之體積%" (100 乘乾燥中空奈米二氧化矽之體積除以乾燥固體奈米二氧化矽加上乾燥中空奈米二氧化矽加上含氟彈性體加上多烯烴交聯劑之體積之和的商)；剩餘行標題係與表 1 之類似行標題相同定義。

表 1

實例號	奈米二氧化矽之phr	奈米二氧化矽之體積%	氧基矽烷	每當量可水解Si-OR之水的當量	氧基矽烷對奈米二氧化矽之pph	使用氧基矽烷之奈米二氧化矽處理溫度/時間	Rvis (%)	混濁度 (%)	刮痕 (%)
1	44.6	23.0	APTMS	5.40	24	25°C/1小時	1.25	0.43	2.7
2	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/1小時	1.07	0.38	8.6
3	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/4小時	1.01	0.54	3.4
4	44.7	23.1	APTMS	5.40	24	25°C/24小時	1.11	0.39	1.7
5	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/20小時	1.07	0.38	2.3
6	44.7	23.1	APTMS	5.40	24	25°C/9日	1.29	0.52	0.5
7	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/8日	1.07	0.62	0.1
8	44.8	23.1	APTMS	5.40	24	50°C/24小時	1.28	0.55	0.2
9	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	50°C/24小時	1.08	0.45	0.4
10	31.2	17.3	APTMS	5.50	24	50°C/28小時	1.11	0.54	1.4
11	31.2	16.9	APTMS	5.50	24	50°C/28小時	1.05	0.35	5.2
12	31.2	16.8	APTMS	5.50	24	50°C/28小時	1.10	0.39	0.9
13	31.2	17.2	APTMS	5.50	24	50°C/28小時	1.02	0.46	3.2
14	31.2	17.3	APTMS	5.50	24	50°C/28小時	1.03	0.38	2.8
15	31.2	17.3	ATMS	4.18	48	50°C/24小時	0.99	0.45	1.4
16	31.2	16.8	ATMS	4.18	48	50°C/24小時	1.01	0.47	4.2
17	31.2	17.3	ATMS	4.65	30	50°C/24小時	1.04	0.31	1.7
18	31.2	16.8	ATMS	4.65	30	50°C/24小時	1.03	0.32	1.8
19	31.2	17.3	ATMS	5.45	18	50°C/24小時	1.10	0.34	6.4
20	31.2	16.8	ATMS	5.45	18	50°C/24小時	1.01	0.41	1.6