



(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 I565520 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：102117876

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : **B01J13/02 (2006.01)****C08F220/34 (2006.01)****G02B1/11 (2015.01)**

(30)優先權：2012/05/22 歐洲專利局

12168870.9

2012/05/22 歐洲專利局

12168873.3

(71)申請人：D S M智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：阿福斯特 那寧 J ARFSTEN, NANNING JOERG (DE)；哈貝斯 羅伯圖 A D
M HABETS, ROBERTO ARNOLDUS DOMINICUS MARIA (NL)；凡迪捷克 麥
可 A C J VAN DIJCK, MICHAEL ALPHONSUS CORNELIS JOHANNES (NL)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 101966344A

US 2002/0064541A1

WO 01/80823A2

審查人員：張曉韻

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 48 頁

(54)名稱

有機－無機混成奈米粒子

HYBRID ORGANIC-INORGANIC NANO-PARTICLES

(57)摘要

本發明係有關於一種製作有機-無機混成核-殼奈米粒子之方法，包含下列步驟：a)提供包含合成聚兩性電解質的膠體有機粒子作為樣板；b)添加至少一個無機氧化物前驅物；及 c)在該樣板上從該前驅物形成殼層以獲得核-殼奈米粒子。利用此種方法，可製作具有平均粒徑於 10 至 300 奈米之範圍的膠體有機樣板粒子；該粒徑可藉聚兩性電解質之共聚單體組成物，及/或藉選擇分散液條件加以控制。

本發明也係有關於利用此種方法獲得的有機-無機或中空-無機核-殼奈米粒子，包含此等奈米粒子之組成物，該等奈米粒子及組成物之不同用途，及包含該等奈米粒子及組成物或由彼等所製作的產物，包括抗反射塗層及複合材料。

The invention relates to a method of making hybrid organic-inorganic core-shell nano-particles, comprising the steps of a) providing colloidal organic particles comprising a synthetic polyampholyte as a template; b) adding at least one inorganic oxide precursor; and c) forming a shell layer from the precursor on the template to result in core-shell nano-particles. With this method it is possible to make colloidal organic template particles having an average particle size in the range of 10 to 300 nm; which size can be controlled by the comonomer composition of the polyampholyte, and/or by selecting dispersion conditions.

The invention also relates to organic-inorganic or hollow-inorganic core-shell nano-particles obtained with this method, to compositions comprising such nano-particles, to different uses of said nano-particles

and compositions, and to products comprising or made from said nano-particles and compositions, including anti-reflective coatings and composite materials.

指定代表圖：



圖3

發明摘要

公告本

※ 申請案號：102117876

※ 申請日：102.5.21

※ IPC 分類：

B01J 13/02 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

G02B 1/11 (2015.01)

【發明名稱】(中文/英文)

有機-無機混成奈米粒子

HYBRID ORGANIC-INORGANIC NANO-PARTICLES

【中文】

本發明係有關於一種製作有機-無機混成核-殼奈米粒子之方法，包含下列步驟：a)提供包含合成聚兩性電解質的膠體有機粒子作為樣板；b)添加至少一個無機氧化物前驅物；及c)在該樣板上從該前驅物形成殼層以獲得核-殼奈米粒子。利用此種方法，可製作具有平均粒徑於10至300奈米之範圍的膠體有機樣板粒子；該粒徑可藉聚兩性電解質之共聚單體組成物，及/或藉選擇分散液條件加以控制。

本發明也係有關於利用此種方法獲得的有機-無機或中空-無機核-殼奈米粒子，包含此等奈米粒子之組成物，該等奈米粒子及組成物之不同用途，及包含該等奈米粒子及組成物或由彼等所製作的產物，包括抗反射塗層及複合材料。

【英文】

The invention relates to a method of making hybrid organic-inorganic core-shell nano-particles, comprising the steps of a) providing colloidal organic particles comprising a synthetic polyampholyte as a template; b) adding at least one inorganic oxide precursor; and c) forming a shell layer from the precursor on the template to result in core-shell nano-particles. With this method it is possible to make colloidal organic template particles having an average particle size in the range of 10 to 300 nm; which size can be controlled by the comonomer composition of the polyampholyte, and/or by selecting dispersion conditions.

The invention also relates to organic-inorganic or hollow-inorganic core-shell nano-particles obtained with this method, to compositions comprising such nano-particles, to different uses of said nano-particles and compositions, and to products comprising or made from said nano-particles and compositions, including anti-reflective coatings and composite materials.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

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)

有機-無機混成奈米粒子

HYBRID ORGANIC-INORGANIC NANO-PARTICLES

【技術領域】

[0001]一種製作有機-無機混成核-殼奈米粒子之方法，更特別該方法係包含下列步驟

- a)提供膠體有機粒子作為樣板；
- b)添加至少一個無機氧化物前驅物；及
- c)在該樣板上從該前驅物形成無機殼層以獲得核-殼奈米粒子。

[0002]本發明也係有關於利用此種方法獲得的有機-無機或中空-無機核-殼奈米粒子，包含此等奈米粒子之組成物，該等奈米粒子及組成物之不同用途，及包含該等奈米粒子及組成物或由彼等所製作的產物，包括抗反射塗層及複合材料。

【先前技術】

[0003]過去十年間許多研究小組致力於研究混成核-殼奈米粒子及無機中空奈米粒子的合成及性質。由此研究工作所得大量科學及專利公開文獻已經綜論於數篇文章；包括Adv. Mater. 2010, 22, 1182-1195；今日奈米2009，4，494-507；J. Coll. Interf. Sci. 2009, 335, 1-10；及Adv. Mater. 2008, 20, 3987-4019可區別製作中空無機粒子的多種不同

合成策略。典型辦法將微米級或奈米級有機結構施用於溶劑系統作為樣板或骨架來形成無機氧化物外層(也稱作為以無機氧化物塗覆)，結果導致混成核-殼(或經塗覆的)奈米粒子作為中間產物。包含二氧化矽的殼層通常係根據所謂的Stöber法，使用溶膠-凝膠法製作，其中四烷氧基矽烷係在含氨之水/醇混合液內水解與縮合。

[0004]於本案之上下文中，樣板被視為實質上由有機化合物組成，例如具有以C及選擇性地O、N、S等為主的主幹之聚合物，使得樣板或核心可實質上例如藉溶解或熱降解及氣化(熱解或煅燒)而從核-殼粒子去除。藉選擇性去除有機核心，可獲得中空粒子；可就此形成或作為組成物或產物的一部分形成。於許多情況下，所形成的無機殼包含或實質上由(改性)二氧化矽組成。使用二氧化矽作為塗層或殼材料提供多項優點；例如於合成途徑的多樣性，合成性質的調整及相對低成本。

[0005]核-殼及/或中空奈米粒子可用於多種不同用途。其封裝化合物例如藥劑或催化劑的能力可應用於化學製程至藥物遞送及生醫應用。例如低密度、高表面積等特性使得此等奈米粒子對於作為催化劑的撐體、填充材料及光學塗層成分例如抗反射(AR)層成分具有吸引力。

[0006]此等奈米粒子之特定性質及組成特性係取決於目標應用。為了用於抗反射塗層(舉例)，粒子的粒徑為重要參數。透明基材上的單層抗反射塗層典型須具有基體與空氣間之折射率的一折射率，為了減少在基體-空氣界面反射

的光量，及增加透射通過基體的光量。例如以具有折射率1.5之玻璃為例，抗反射層典型具有約1.2-1.3，及理想上約1.22之折射率。具有夠高孔隙度之多孔性二氧化矽或其它無機氧化物層可提供如此低折射率及抗反射塗層功能，若其層厚度約為光波長的1/4；表示於300-800奈米之相關波長範圍內，該厚度較佳係於70-200奈米之範圍。如此當然表示於此種塗層之孔隙大小及幾何形狀須與該層厚度可相容。

[0007] 多孔性抗反射塗層可使用各種造孔劑藉不同辦法製作；其中使用多孔性粒子或中空粒子於黏結劑或基體材料表示控制孔隙度及孔徑的優異方式。包含預先製作中空無機奈米粒子及以二氧化矽前驅物為主的基體形成黏結劑之塗覆組成物例如描述於EP1447433。許多參考文獻使用有機-無機核-殼奈米粒子於抗反射塗覆組成物解決此項問題。於硬化塗層之形成期間，有機核心例如可藉熱降解及氣化或選擇性溶解去除，也取決於所使用的基體或黏結劑類別。WO2008028640表示施用此種具有犧牲有機核心的混成奈米粒子之公開文獻實例。於本文件中，聚合物膠束或陽離子安定化聚合物膠乳粒子用作為有機樣板來製作混成核-殼奈米粒子及抗反射塗覆組成物。

[0008] 此種抗反射塗層之最佳孔徑不僅取決於前述塗層厚度，同時也取決於其它期望的效能特性。例如，若該層含有極小孔隙，則如此可能透過毛細縮合而導致非可逆的水分吸收；影響折射率且使得塗層更容易以其它成分穢垢。此種效應已經對所謂的具有孔隙於1-20奈米範圍的中

孔二氧化矽報告。另一方面，孔隙過大可能使得塗層的機械強度劣化，例如防蝕性減低或導致混濁。理想上，孔徑可經控制及設定於20-200奈米範圍以最佳化塗層之各項性質。

[0009]以混成核-殼奈米粒子施用來製作抗反射塗層為例，粒子之大小及形狀高度取決於所使用的有機樣板。因此於某些應用中樣板也稱作為結構導向劑。於前述公開文獻及其中引用的參考文獻中，曾經描述無數有機化合物例如可形成膠體團聚體的界面活性劑及(嵌段)-共聚物作為樣板。膠體團聚體之實例包括膠束、蠕蟲狀、囊泡、晶格、及混合結構。

[0010]雖言如此，仍然需要有一種製作對樣板粒徑及結構有改良控制的混成有機-無機核-殼奈米粒子之方法作為工具來改良其使用中的效能，例如用於如此獲得的包含核-殼奈米粒子之抗反射塗覆組成物。

【發明內容】

[0011]因此本發明之一目的係提供此種改良方法。

[0012]前述問題之解決辦法可藉提供如後文詳細說明且如申請專利範圍各項中加以特徵化之方法達成。

[0013]因此，本發明提供一種製作有機-無機混成核-殼奈米粒子之方法，更特別該方法係包含下列步驟

- a)提供膠體有機粒子作為樣板；
- b)添加至少一個無機氧化物前驅物；及
- c)在該樣板上從該前驅物形成無機殼層以獲得核-殼奈米粒子，

其中該樣板包含合成聚兩性電解質，或換言之其中該膠體有機粒子係以合成聚兩性電解質為主。

【圖式簡單說明】

[0014] 圖1顯示於20-50奈米範圍改變pH及溫度二者，於加熱前及後測量粒徑及pH的結果；

圖2顯示呈溫度之函數測量粒徑之線圖，pH改變重複試驗；

圖3所示顯微圖顯示自組成物的試樣使用低溫TEM檢查的結果。

【實施方式】

[0015] 於本案之上下文中，聚兩性電解質係定義為兩性電解質或兩性共聚物，亦即得自具有正電基之至少一個共聚單體，具有負電基之至少一個共聚單體之合成(或人造)共聚物或聚電解質。如此聚兩性電解質包含在不同旁出基團上的相反電荷。在相同旁出基團上包含不同電荷的共聚物表示特殊型別，通常稱作為兩性離子性聚合物。

[0016] 須瞭解具有帶正電基或負電基的共聚單體包括容易藉改變溶劑系統的pH而離子化的官能基的共聚單體，例如羧酸基或第三胺基。換句話說，聚兩性電解質為含有陽離子基及陰離子基之共聚單體或聚電解質，及/或其相對應之可離子化基且具有於所施用條件下的淨電荷。某些作者定義聚兩性電解質為攜帶鹼性基及酸性基二者的帶電聚合物。取決於分子組成及條件，聚兩性電解質可具有正或負淨電荷；該電荷例如可藉測量其 ζ 電位決定(於溶液/於分

散液)。正淨電荷之共聚物將稱作為陽離子性聚兩性電解質；帶有負淨電荷共聚物將稱作為陰離子性聚兩性電解質。

[0017]使用本發明方法，發現可從合成聚兩性電解質製作膠體粒子或團聚體，該等膠體粒子具有10至300奈米範圍之平均粒徑。此種粒徑可藉聚兩性電解質之單體組成控制，及/或藉選擇條件例如溫度、pH、鹽濃度及溶劑組成控制。選擇及改變條件來設定粒子維度，許可製造膠體有機粒子分散液，及隨後始於一種聚兩性電解質製作具有不同粒徑的核-殼奈米粒子。本方法之進一步優點為所得核-殼奈米粒子分散液於不同條件下極為安定；延長其儲存壽命或儲存時間，及允許例如變更其濃度及溶劑系統，使得分散液適合各種不同的應用要求。

[0018]使用本發明方法，可獲得核-殼、及選擇性地多孔性或中空粒子，可優異地應用於不同用途；包括官能化合物及成分的封裝，作為組成物之填充劑材料用於輕質或隔離材料，或作為減低材料例如塗層的折射率之成分，或用於具有低光澤(表面粗度)的塗層。

[0019]於WO2001/80823A2及US2002/0064541A1中，描述包含核-殼微囊用於治療或化妝品用途之組成物。較佳8-50微米直徑微囊典型地係藉提供包含無機氧化物之殼環繞欲封裝的活性成分之乳化粒子典型製備。於製作此種乳化核心離子中，可使用濕潤劑，濕潤劑可為界面活性劑或聚合物界面活性劑。聚合物界面活性劑可為陰離子性、陽離子性、兩親性或非離子性；且可為烴或聚矽氧聚合物。

於一長串適當聚矽氧聚合物中，值得一提者為聚矽氧兩親性聚合物，但該等文件並未提供進一步資訊也未說明使用此種非有機界面活性劑的潛在功效。

[0020]本發明之進一步特定優點為包含核-殼粒子之塗覆組成物可於與塑膠基體可相容的相對低溫，以及於玻璃加工可相容的高硬化溫度，透過加熱處理製作成在基體上具有抗反射性質之塗層。

[0021]於依據本發明之方法中，用作為樣板粒子的合成聚兩性電解質為有機共聚物，包含具有陽離子電荷的至少一種單體單位，具有陰離子電荷的至少一種單體單位，及選擇性地至少一種中性共聚單體。聚合物可為隨機共聚物，但也可為嵌段共聚物。聚兩性電解質可為縮合聚合物，例如聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯等；或加成聚合物包含苯乙烯系、丙烯酸系、甲基丙烯酸系、烯屬、及/或乙烯系共聚單體。於本案之上下文中，全部此等單體合稱為烯屬不飽和單體或乙烯單體；包括含甲基-乙烯基之甲基丙烯酸酯。丙烯酸系及甲基丙烯酸系化合物典型地於技藝界合稱為(甲基)丙烯酸系單體。較佳，依據本發明之組成物中，使用的聚兩性電解質為加成聚合物，其可優異地使用從適當數目之適合單體製造的各種聚合技術；提供聚兩性電解質之寬廣組成範圍。

[0022]此種用於依據本發明方法之兩親性加成共聚物之製備從先前技術所已知，例如從US4749762及其中引用的多個參考文獻為已知。更明確言之，US4749762描述用以從

(甲基)丙烯酸系單體製作聚兩性電解質的兩個替代途徑。於一種方法中，丙烯酸、甲基丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯(DMAEMA)或甲基丙烯酸N,N-二乙基胺基乙酯(DEAEMA)、及選擇性地，烷基(甲基)丙烯酸酯於強酸存在下於溶液內聚合，於該期間胺基被質子化。另外此等混合物或共聚單體但包含丙烯酸甲酯係經(乳液)聚合，接著為選擇性水解丙烯酸酯共聚單體(比甲基丙烯酸酯類的水解遠更快速)。

[0023]從各種烯屬不飽和單體合成聚兩性電解質也描述於US6361768及其中引用的參考文獻。典型地，自由基聚合係在無機溶劑進行，及選擇性地存在有界面活性劑以防止所形成的共聚物的團聚。

[0024]於EP2178927中，陽離子性兩性電解質共聚物之分散液之製造係經由首先於本體內或溶液內聚合單體混合物，例如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、DMAEMA及甲基丙烯酸(MMA)；接著將所得共聚物分散於水性介質(及於分散前或分散中中和非離子性官能基)。

[0025]於依據本發明之方法中，聚兩性電解質較佳為得自下列的一種共聚物

- 至少一個陽離子性或鹼性單體(M1)，包括具有可與質子結合的一側鏈基之化合物；例如具有第三胺基之單體；

- 至少一個陰離子性或酸性單體(M2)，包括具有可獲得質子的一側鏈基之化合物；例如含有羧酸基之單體；
- 至少一個中性或非離子性單體(M3)；及
- 選擇性地至少一個交聯單體(M4)。

[0026]離子性共聚單體M1及M2將增加共聚物於水性系統的溶解度及分散度；而非離子性單體單位M3的存在將減低溶解度，但促進團聚體的形成。M3含量過高將導致共聚物的不可溶及/或沈澱。如此M3的類別及數量係較佳選擇來使得聚合物仍然可分散於水性介質而形成為膠體粒子，M3單位藉非極性或斥水性交互作用而促進自我連結。選擇性地，共聚物可包含小量二官能或多官能單體M4，其將感應某個交聯程度而將進一步穩定化所形成的膠體粒子。典型地，此種隨機共聚物已經在水性介質內形成適當團聚體；如此免除使用更複雜的製作嵌段共聚物的合成途徑。

[0027]於較佳實施例中，依據本發明之組成物中使用的聚兩性電解質為得自下列成分的此種共聚物

- 0.1-40莫耳%至少一個單體M1；
- 0.1-40莫耳%至少一個單體M2；
- 18-98.8莫耳%至少一個單體M3；及
- 0-2莫耳%至少一個單體M4 (M1、M2、M3及M4之和加總至100%)。

[0028]M1比M2莫耳過量獲得陽離子性聚兩性電解質，M2比M1過量獲得陰離子性聚兩性電解質也取決於例如

pH等條件。較佳地，依據本發明之組成物中使用的聚兩性電解質為陽離子性共聚物，更特別此種陽離子性共聚物係得自

- 5-40莫耳%至少一個單體M1；
- 0.5-20莫耳%至少一個單體M2；
- 38-94.5莫耳%至少一個單體M3；及
- 0-2莫耳%至少一個單體M4；

聚兩性電解質包含比M2單體單位更多的M1單體單位及具有淨正電荷。

[0029]於進一步較佳實施例中，依據本發明之組成物中之聚兩性電解質為得自下列之陽離子性共聚物：至少6、7、8、9或10莫耳%至至多35、30、25、20或16莫耳%至少一種單體M1；至少0.6、0.7、0.8、0.9或1莫耳%至至多15、10、8、6、5或4莫耳%至少一種單體M2；及至少一種單體M3且含量使得M1、M2及M3之和為100莫耳%。

[0030]於本發明之實施例中，其中使用陰離子性聚兩性電解質，M1對M2之較佳範圍係類似如陽離子性聚兩性電解質所述的M2對M1之範圍。

[0031]適合透過加成聚合反應而用來形成依據本發明之組成物中之聚兩性電解質的陽離子性單體M1包括具有旁出胺基官能基之乙烯單體；可為非離子性單體，可於共聚物形成期間或其後中和、具有已經中和之胺基官能基之單體、或具有持久性第四銨基之乙烯單體。

[0032]載有非離子性胺基官能基之乙烯單體之實例包

括(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基己酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N-甲基-N-丁基-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸第三丁基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸2-(1,1,3,3-四甲基丁基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸 β -咪啉基乙酯、4-(β -丙烯醯氧基乙基)吡啶、乙烯基苯甲基胺類、乙烯基苯基胺類、2-乙烯基吡啶類或4-乙烯基吡啶類；對胺基苯乙烯類、二烷基胺基苯乙烯類諸如N,N-二胺基甲基苯乙烯、經取代之二烯丙基胺類、N-乙烯基哌啶類、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑啉、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基吡啶、N-經取代之(甲基)丙烯醯胺類例如2-(二甲基胺基)乙基(甲基)丙烯醯胺、2-(第三丁基胺基)乙基(甲基)丙烯醯胺、3-(二甲基胺基)丙基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺、N-胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、乙烯基醚類例如10-胺基癸基乙烯基醚、9-胺基辛基乙烯基醚、6-(二乙基胺基)己基乙烯基醚、5-胺基戊基乙烯基醚、3-胺基丙基乙烯基醚、2-胺基乙基乙烯基醚、2-胺基丁基乙烯基醚、4-胺基丁基乙烯基醚、2-二甲基胺基乙基乙烯基醚、N-(3,5,5-三乙基己基)胺基乙基乙烯基醚、N-環己基胺基乙基乙烯基醚、N-第三丁基胺基乙基乙烯基醚、N-甲基胺基乙基乙烯基醚、N-2-乙基己基胺基乙基乙烯基醚、N-第三辛基胺基乙基乙烯基醚、 β -吡咯啉基乙基乙烯基醚、或(N- β -羥基乙基-N-甲基)胺基乙基乙烯基醚。也可使用含烯屬不飽和單體之環狀脲基或硫脲例如(甲基)丙烯醯氧基乙基伸乙基脲、(甲基)丙烯醯氧基乙

基伸乙基硫脲、(甲基)丙烯醯胺伸乙基脲、(甲基)丙烯醯胺伸乙基硫脲等。較佳單體為胺基官能(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺；特別N,N-二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯，更特別(甲基)丙烯酸第三丁基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基丙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、或甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯(DEAEMA)，更佳為DMAEMA及DEAEMA。

[0033]前文列舉之適當及較佳非離子性M1單體之實例也可藉由使用酸較佳為有機酸例如羧酸在聚合前處理而以其離子化形式使用。

[0034]具有持久性第四銨基之M1單體之適當實例包括甲基丙烯醯胺基丙基三甲基氯化銨(MAPTAC)、二烯丙基二甲基氯化銨(DADMAC)、2-三甲基銨乙基甲基丙烯醯胺(TMAEMC)及經取代之(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯醯胺基單體的第四銨鹽。

[0035]適合透過加成聚合反應用以形成於根據本發明之組成物中的聚兩性電解質之陰離子性或酸性單體M2包括具有旁出磷酸、磺酸或羧酸基的乙烯基單體。較佳使用具有羧酸基之乙烯基單體，實例包括烯屬不飽和一羧酸及/或二羧酸，例如反丁烯二酸、衣康酸、順丁烯二酸，及特別具有羧酸基之(甲基)丙烯酸系單體，諸如丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)及 β -羧基丙烯酸乙酯。較佳M2單體為丙烯酸及甲基丙烯酸。

[0036]可用以透過加成聚合反應適合用以製作用於依

據本發明方法之聚兩性電解質的中性或非離子性單體M3包括寬廣範圍之烯屬不飽和單體或乙烯單體，包括各種苯乙烯系(甲基)丙烯酸系、烯屬及/或乙烯系共聚單體。至少一種單體M3可為親水性或斥水性或二者之混合物。較佳，兩性電解質共聚物包含某種量之非水溶性或斥水性共聚單體，其將促進共聚物並非完全水溶性，而可於水性介質內自行組裝成為膠體粒子或團聚體。熟諳技藝人士能夠基於本文描述及實驗中揭示之資訊而選擇單體及其含量之適當組合，可能藉助於某些進一步實驗；以及取決於共聚物之組成(例如M1及M2型別及數量)及條件(例如溶劑組成、溫度、pH)。

[0037]適當苯乙烯單體M3包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其它經取代之苯乙烯。適當(甲基)丙烯酸系單體M3包括烷基或環烷基(甲基)丙烯酸酯，較佳為C₁-C₁₈烷基(甲基)丙烯酸酯或C₁-C₈烷基(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯(全部異構物)、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丙酯(全部異構物)。最佳(甲基)丙烯酸系單體包括(甲基)丙烯酸甲酯(MMA)、(甲基)丙烯酸乙酯(EMA)、(甲基)丙烯酸正丁酯(BMA)。同理，N-烷基(甲基)丙烯醯胺可用作為單體M3。又，可與M1及M2共聚合的其它單體也可用作為單體M3，包括丙烯腈、甲基丙烯腈、丁二烯；乙烯基單體例如氯乙烯、乙烯基吡咯啉酮、乙烯酯類諸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙烯基

烷基醚類等。

[0038]二官能或多官能單體M4之適當實例包括甲基丙烯酸烯丙酯、二乙醯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基乙烷酯、及三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯。較佳使用二官能單體，較佳用量以聚兩性電解質為基準為0-1莫耳%。

[0039]於依據本發明之方法之較佳實施例中，該聚兩性電解質為得自下列成分之陽離子性共聚物

- 8-20莫耳%選自於由胺基官能基(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸醯胺所組成的組群中之至少一個單體M1；
- 1-4莫耳%選自於由具有羧酸基的(甲基)丙烯酸系單體所組成的組群中之至少一個單體M2；及
- 76-91莫耳%選自於由C1-C18烷基(甲基)丙烯酸酯所組成的組群中之至少一個單體M3。

[0040]於根據本發明之組成物中之聚兩性電解質之莫耳質量可有寬廣變化。典型地，聚兩性電解質為具有重量平均莫耳質量(Mw)係於1-500 kDa (kg/mol)之範圍的共聚物，較佳用於膠體團聚體的最佳形成，Mw為至少2、5、10、15或20 kDa，但至多約250、200、150、100、50或35 kDa。共聚物之莫耳質量可使用已知莫耳質量之聚甲基丙烯酸甲酯作為標準及六氟異丙醇作為溶劑，藉凝膠滲透層析術(GPC)測定。

[0041]於依據本發明之方法中，提供膠體有機粒子作為

樣本之步驟如從前述文件為已知，包含製作聚兩性電解質於水性介質的膠體分散液。例如，若陽離子性聚兩性電解質係藉溶液聚合製備，則所得溶液可於部分去除溶劑後選擇性地分散於例如甲酸於水之酸性溶液，典型地係於周圍條件進行(參考EP2178927)。以陰離子性聚兩性電解質為例，約為7之pH較佳用於分散。膠體粒子或團聚體的形成，例如藉聚兩性電解質於水性系統的自行聯結，可藉各項技術監視；例如藉動態光散射(DLS)監視。水性介質可包含與水可相溶混或至少溶解於水的有機溶劑，例如醇類、酮類、酯類或醚類。實例包括1,4-二噁啉、丙酮、乙酸二乙酯、丙醇、乙醇、甲醇、丁醇、異丁酮、甲基丙基甲酮、及四氫呋喃。較佳溶劑包含水及低碳(C1-C8)脂肪族醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇或1-甲氧基丙-2-醇；更佳乙醇或異丙醇。有機溶劑之用量係選擇使得共聚物係分散而非溶解。較佳水性介質之溶劑組成物也適合用於隨後殼層之形成步驟。

[0042]若有所需，於依據本發明之方法中，可存在額外界面活性劑，來容易形成分散的共聚物團聚體及進一步穩定化所得分散液。所使用的界面活性劑可為非離子性、陽離子性或陰離子性或其組合，取決於聚兩性電解質的類別及條件，例如pH。較佳只使用小量界面活性劑，例如0.1-1.5重量%，較佳0.2-1.0重量%。

[0043]於依據本發明之方法中，聚兩性電解質分散液可具有於寬廣範圍之濃度，例如1-45重量%或2-40重量%，較佳約10-25重量%(以聚合物分散液為基準)。

[0044]如所得及藉DLS測量之膠體粒子或團聚體的平均粒徑可有寬廣變化，例如由5奈米至500奈米。較佳膠體粒子之平均粒徑至少約為10、15、20、25或30奈米，及至多約300、250、200、150或100奈米，取決於期望用途。發現粒徑不僅取決於聚兩性電解質之分子組成，同時也取決於分散條件，例如溶劑組成、聚兩性電解質濃度、pH溫度、鹽濃度等。

[0045]進一步發現於所得分散液中之膠體團聚體的粒徑於某個溫度或pH範圍內相對穩定，但可藉將分散液接受條件的較大改變或改變pH及溫度二者而做調整。雖然發明人不期望受理論所限，但相信共聚物的兩親特性扮演獨特角色，例如藉具有相反電荷的旁出離子基團之分子內及/或分子間聯結。

[0046]因此本發明係有關於一種製作混成有機-無機膠體粒子之方法，其中該等膠體粒子係藉將合成聚兩性電解質分散於水性介質提供，及藉改變pH及溫度二者而調整粒徑提供。舉例言之，以含有約14莫耳% DMAEMA，3.5莫耳% MAA及82.5莫耳% MMA的陽離子性聚兩性電解質之水性膠體分散液為例，於pH 4.5分散後之初始粒徑約為140奈米，pH從約4.5降至2.5時維持相對恆定，或溫度從周圍溫度升高至約90℃時維持相對恆定。將pH調整至低於約4及加熱至高於約60℃，結果導致約20奈米之粒徑。發現此等粒子也穩定；唯有藉將pH升高至接近聚兩性電解質的等電點，此等粒子的大小再度增加，結果導致凝膠形成。使用本發

明方法如此可能藉由改變起始聚兩性電解質之H組成及/或藉改變分散液條件而製作具有可調整粒徑的膠體有機粒子之分散液。

[0047]典型地，使用本發明方法如此可能從合成聚兩性電解質獲得膠體分散液，及調整其粒徑至10至300奈米；較佳15-200，15-150，15-100，20-75或25-60奈米之範圍。

[0048]藉DLS測量之膠體粒子之粒徑提供聚合物團聚體，特別大型粒子的流體動力學體積之指示，可能與使用其它技術於此等粒子或隨後製作的粒子測得的粒徑不同。雖言如此，於隨後粒子使用期間可能存在有膠體粒子大小與其它參數間之相關性；如對已硬化塗層的孔徑觀察般。發現以具有某個最小尺寸之粒子為主的塗層顯示可逆性水吸收/解吸附曲線，而小型粒子例如小於20奈米的粒子可能導致塗層其吸收水而於周圍條件下幾乎不會再度解吸附(也稱作為毛細縮合效應)。

[0049]已分散膠體聚兩性電解質粒子不視為只由聚兩性電解質所形成的「硬質」粒子，反而視為含水(及溶劑的)溶脹聚兩性電解質。膠體有機粒子可描述為實質上由至少部分溶劑合聚兩性電解質團聚體組成。進一步可能離子基團主要存在於外層，聚合物鏈突出進入水性介質內，及非離子基團在粒子的較為內部。

[0050]本發明也係關於一種製作混成有機-無機膠體粒子之方法，包含下列步驟：藉將合成聚兩性電解質分散於水性介質而提供膠體有機粒子，及進一步包含添加功能化

合物至所得分散液，使得功能化合物含在有機粒子內部。於隨後從前驅物在樣板上形成殼層而導致核-殼奈米粒子後，功能化合物含在核心內部；或換言之，含在核-殼粒子或微囊內部。如此被封裝的功能化合物可選自寬廣範圍之化合物。典型地，化合物將具有有限水中溶解度，使得偏好由膠體粒子吸收；也可視為水包油型分散液。可藉本方法封裝於核-殼奈米粒子之功能化合物之實例例如包括有機化合物或溶劑，其後來從粒子氯化而導致形成多孔性核心或中空核心；生物或藥學活性化合物用於控制釋放目的；化妝品成分；催化劑；有機染料用作為感測劑或指示劑；及參考文獻說明的其它化合物或應用。功能化合物可從殼層擴散，或可藉某種外界刺激例如(以機械方式)破壞殼層釋放；例如當施用化妝品乳液至皮膚上時。於依據本發明方法中用作為樣板的膠體有機粒子如此包含合成聚兩性電解質、水、有機溶劑、界面活性劑及功能化合物。較佳膠體粒子實質上包含合成聚兩性電解質、水、有機溶劑、及界面活性劑。於本發明之又更佳實施例中，膠體有機粒子實質上係由合成聚兩性電解質、水、有機溶劑及功能化合物組成，更佳係由合成聚兩性電解質、水及有機溶劑組成。

[0051] 依據本發明方法包含下列步驟a)提供膠體有機粒子作為樣板；b)添加至少一個無機氧化物前驅物；及c)在該樣板上從該前驅物形成無機殼層以獲得核-殼奈米粒子。此種無機殼層典型係藉溶膠-凝膠法製作已經敘述於許多公開文獻，包括本案引用的文件，及其中引述的公開文

獻。適當無機氧化物前驅物包括金屬鹽、金屬螯合物、及有機金屬化合物，較佳為金屬烷氧化物及其組合。此等化合物可進行各種水解及/或縮合反應而形成相對應的氧化物或混合氧化物。於本案中，矽(Si)被視為金屬。適當金屬包括Si、Al、Bi、B、In、Ge、Hf、La及鑰系元素、Sb、Sn、Ti、Ta、Nb、Y、Zn及Zr，及其混合物，較佳金屬為Si、Al、Ti及Zr中之至少一者。較佳前驅物包括烷氧基矽烷例如四甲氧基矽烷(TMOS)、四乙氧基矽烷(TEOS)、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、四異丙氧化鈦、硝酸鋁、丁氧化鋁、硝酸鈮及丁氧化鋇。此等前驅化合物可經部分預反應或預水解來形成寡聚體，典型地係呈具有1-20奈米之奈米尺寸粒徑形式；也稱作為溶膠粒子。

[0052]於本發明之較佳實施例中，至少一種無機前驅物包含烷氧基矽烷，更佳為TMOS及/或TEOS。較佳所形成的殼層實質包含二氧化矽；殼層例如包含至少80、85或90莫耳% Si作為金屬於無機氧化物，更佳至少95莫耳% Si。

[0053]於依據本發明之方法中，在樣板上從前驅物形成殼層以獲得核-殼奈米粒子之步驟典型地係於溫和條件及於水性介質進行。如前文說明，水性介質可包含與水可相溶混的有機溶劑，例如醇類、酮類、酯類或醚類；較佳地，醇例如甲醇、乙醇或異丙醇。水係作為組成物之溶劑或稀釋劑，但也可與無機氧化物前驅物反應；例如與烷氧基矽烷反應。因此於組成物中水之存在量較佳至少為此等期望反應之需要量，例如四乙氧基矽烷之(部分)水解。以TEOS

完全水解為例，組成物須含有水對Si至少4:1之莫耳比。

[0054]於本發明方法中，溫度並無極其特殊限制，而可有寬廣變化只要聚兩性電解質分散液不會破壞即可。溫度可高達100℃，但典型為周圍溫度，亦即約15℃至40℃。由於該水解反應為放熱，可使用冷卻來控制此步驟之溫度。取決於聚兩性電解質的類別，pH係選擇於酸性範圍或鹼性範圍：以陽離子性聚兩性電解質為例，pH係於2-6，較佳3-5或3-4.5之範圍；若使用陰離子性聚兩性電解質，則pH約為8-12，較佳9-11或9-10。應用此等條件之優點為從前驅物所製成的且典型具有電荷的奈米粒子將至少部分沈積於具相反電荷的膠體聚兩性電解質粒子上。此種方式可為開放或「疏鬆」，或甚至環繞聚兩性電解質可能生成更緊密的無機氧化物(前驅物)層。

[0055]前述依據本發明方法之步驟典型地係於周圍壓力進行，但也可施用增壓(或減壓)。

[0056]於依據本發明之方法中，於樣板上從前驅物形成殼層典型地係於無機氧化物對有機樣板約0.25至5，較佳0.5-2，更佳1-1.8之重量比進行。

[0057]於依據本發明方法中，在樣板上從前驅物製成殼層可藉例如DLS測量膠體粒子維度的變化監視。雖然DLS技術有其缺點，例如主要檢測較大型粒子，及由於化合物從前驅物釋放而粒徑也改變，例如醇被吸收於核心，此乃簡單方便的觀察殼形成之方法。當膠體粒子的靜電荷已經由具有與聚兩性電解質的電荷之相反電荷的無機氧化物

(前驅物)所減少時，殼的形成可能減慢或停止。某些電荷位準可能仍然維持以保持粒子的分散。由於相信殼的形成係來自於無機奈米粒子與聚兩性電解質的錯合所形成，故預期將形成開放性或疏鬆結構而非緊密殼。

[0058]於依據本發明方法之實施例中形成殼結構，例如其密度或表面性質可藉延長反應時間而進一步最佳化，如技藝界所已知與偶合劑或其它處理反應。如此所形成的殼層厚度典型係於1-20奈米，較佳2-10奈米之範圍。核-殼奈米粒子的殼厚度及其型態可使用例如TEM，特別為低溫TEM、SAXS、SANS、或AFM等技術在粒子上評估。

[0059]於依據本發明方法之特定實施例中，在成長顯然已經停止後殼的形成仍然繼續，藉使用逐層辦法，原先如Caruso等人所述(例如參考WO9947253)。如此藉由添加額外量的具有相同(正或負)淨電荷之聚兩性電解質或其它聚電解質，及無機氧化物前驅物形成多層殼。使用此種方法獲得較厚的殼層，例如高達25、30、40或甚至50奈米。

[0060]使用依據本發明方法製造的核-殼奈米粒子可具有任何適當尺寸，但較佳具有至多500奈米，更佳至多400、300、200、150、100或甚至75奈米的平均奈米粒子。粒子大小係定義為針對非球形粒子 $0.5 \times (\text{長度} + \text{寬度})$ ，及針對球形粒子定義為半徑。較佳平均粒徑為10奈米或以上，更佳至少15、20、25或30奈米。粒子之平均大小之決定方式可將粒子的稀懸浮液展開於一表面上，及藉使用顯微技術較佳為電子顯微術(SEM或TEM)或原子力顯微術(AFM)在某

個數目例如100個乾粒子，或藉動態光散射(DLS)在分散液上測量個別粒子大小。

[0061]於一較佳實施例中，依據本發明之方法進一步包含一步驟，藉使用前述溶劑稀釋分散劑至低於例如5或3重量%及/或藉改變pH而安定化所得分散液。儲存於低溫，較佳低於室溫，更佳低於15°C或10°C但高於冰點也將延長組成物之儲存壽命。

[0062]於又一面向中，依據本發明方法進一步包含一步驟，藉改變pH至無機氧化物及/或其前驅物不會反應的程度，包括至少反應極為緩慢的程度，防止核-殼粒子的團聚而安定化所得分散液；以二氧化矽前驅物為例，較佳係改變至pH約2-3(於水性或醇性分散液上使用標準pH電極測量)。

[0063]依據本發明之方法也包含額外步驟，從核-殼奈米粒子至少部分去除樣板以獲得多孔性或中空核心(為求簡明合稱為中空核心)。核-殼粒子的有機核心包含溶劑合聚兩性電解質團聚體，其為有機聚合物及包括水及有機溶劑之溶劑。此種核心可藉蒸發去除揮發性成分例如溶劑而至少部分去除；及/或藉溶劑萃取或蝕刻、熱降解、催化分解、光分解、電子束或雷射照射及其組合；選擇性地接著蒸發去除已降解的產物。核心材料可部分地或實質上全部地被去除，雖然奈米粒子仍然係呈分散形式，但於粒子從分散液分離用於隨後使用期間或其後，或於施用分散液而形成組成物供隨後使用期間或其後，例如製造塗覆組成物及形成塗

層。當於隨後使用或隨後施用前欲去除核心材料時，可在依據本發明方法中的任何適當點以任一種適當方式達成。

[0064]於本發明方法之較佳實施例中，在所獲得的奈米粒子分散液已經被製作成塗覆組成物用以在基體上形成塗層後，核心至少被部分去除。因此，本發明之範圍涵蓋包含核-殼粒子的塗覆組成物，其中存在有核心，及也包含其中核心已經被部分或全部去除。

[0065]使用依據本發明方法直接獲得的產物為混成有機-無機膠體粒子，或更特別為核-殼奈米粒子之水性分散液（更特別為有機-無機或中空無機核-殼奈米粒子之分散液）。發現此種分散液顯示顯著良好的儲存安定性及處理安定性，表示分散液比較其它基於溶膠-凝膠法的分散液顯示極少改變黏度傾向或膠凝傾向。進一步出乎意外地發現分散液甚至可暴露於升溫；許可至少部分溶劑，包括水，藉蒸發去除，有或無減壓，如此提高分散液的固體含量。出乎意外地，此種濃縮分散液在進一步處理期間也顯示良好安定性。如此使得使用所得分散液於多項不同應用的可能性大增。因此依據本發明方法較佳含有藉部分去除溶劑而提高固體含量的額外步驟。

[0066]為了某些應用，可能期望本發明方法進一步包含從所得分散液分離奈米粒子的選擇性步驟，特別以包含功能化合物的奈米粒子尤為如此（參見後文）。此等分離步驟可包括任一種已知方法；例如過濾、凍乾或噴乾技術。

[0067]因此本發明也係有關於使用依據本發明方法所

得核-殼奈米粒子，或呈混成有機-無機膠體粒子之水性分散液，就此或呈有機-無機核-殼奈米粒子或中空-無機核-殼奈米粒子。於特定實施例中，本發明係有關於包含功能化合物之此種核-殼奈米粒子，或換言之，本發明係有關於使用依據本發明方法獲得功能化合物封裝於核-殼奈米粒子內。

[0068]本發明進一步係有關於使用依據本發明方法獲得的包含有機-無機奈米粒子或中空-無機核-殼奈米粒子之組成物，例如塗覆組成物包括光學塗覆組成物，尤其抗反射塗覆組成物；及此等奈米粒子及組成物，以及包含此等奈米粒子及組成物或由其製造的產物之不同用途，包括抗反射塗層、化妝品組成物、控制釋放藥物、及複合材料。

[0069]有機-無機奈米粒子或中空-無機核-殼奈米粒子的優異性質係與應用合成聚兩性電解質作為樣板的方法逆相關。因此本發明也係有關於如前文定義的聚兩性電解質之使用包括用以製造混成膠體粒子、有機-無機核-殼奈米粒子或中空-無機核-殼奈米粒子及各種塗覆組成物或聚合物組成物之全部較佳特徵及實施例。

[0070]於較佳實施例中，該方法係有關於一種可用以在基體上製造塗層特別在基體上的多孔性無機氧化物塗層之塗覆組成物。塗層之孔隙度將取決於組成物中核-殼粒子的相對含量，及取決於塗層形成過程中從塗層中去除的核心材料。取決於例如組成物之固體含量及施用之塗層厚度，從塗覆組成物可製造用於不同用途之具有不同性質的塗層，包括硬質塗層、低摩擦塗層及抗反射塗層。

[0071]較佳地，本發明也係有關一種適合於基體上製造抗反射層之塗覆組成物，包含使用依據本發明方法獲得的有機-無機核-殼奈米粒子或中空-無機核-殼奈米粒子、至少一種溶劑及選擇性地至少一種黏結劑。溶劑表示一種液體成分含有呈溶解、或分散或膠體狀態的其它塗覆成分，如此也可稱作為稀釋劑。

[0072]於本發明之塗覆組成物中之至少一種溶劑典型包含水，其可部分源自於奈米粒子的製法。取決於可能選擇性存在的黏結劑及其它成分之性質，多種其它溶劑可用於本發明之組成物，包括質子惰性及質子性有機溶劑，例如酮類、酯類、醚類、醇類、二醇類、及其混合物。適當其它溶劑係與水可相溶混或至少可溶解某種量的水。適當溶劑之實例包括1,4-二噁啉、丙酮、乙酸二乙酯、丙醇、乙醇、甲醇、丁醇、異丁酮、甲基丙基甲酮、及四氫呋喃。較佳地，溶劑包含低碳(C1-C8)脂肪族醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇或1-甲氧基丙-2-醇；更佳地溶劑包含乙醇或異丙醇；及某種量的水。

[0073]溶劑用量可改變以獲得塗覆組成物之期望黏度，該黏度可相對低以許可對基材溶液施用為薄膜，例如用作為光學塗層。典型地，塗覆組成物之黏度為至少約0.6 mPa.s，較佳至少1.0或2.0 mPa.s。用於其它用途黏度也可高達1000 mPa.s，例如用於製造硬質塗層或低摩擦塗層，也取決於施用方法或沈積方法。較佳地，為了製造具有均質厚度的薄層，黏度至多為500、300或200 mPa.s。黏度可使用

已知方法測量，例如使用烏貝洛德(Ubbelohde) PSL ASTM IP no 1 (型號27042)特別用於低黏度範圍，或使用布魯克斐(Brookfield)黏度計測量。

[0074]較佳地，塗覆組成物進一步包含黏結劑，黏結劑可為至少一種無機或有機聚合性化合物或可聚合化合物。黏結劑可用作為成膜劑且將奈米粒子固定在一起，結果導致所形成塗層之機械性質改良及當乾燥及/或硬化時，較佳黏著至基體。如熟諳技藝人士已知，適當有機黏結劑包括某個範圍之不同聚合物及可熱硬化或可射線硬化單體。有機黏結劑特別可用於奈米粒子包含揮發性成分於核心或奈米粒子為中空粒子的情況。若奈米粒子包含欲去除的有機聚合物核心，則以無機黏結劑為佳；由於如此許可藉由於約250-900°C之升溫煅燒而同時硬化黏結劑及去除有機核心。

[0075]於本發明之塗覆組成物中之適當無機黏結劑包括無機氧化物前驅物，例如金屬烷氧化物、金屬螯合物及金屬鹽類。須瞭解於本說明之上下文中金屬包括矽(Si)。適當金屬包括選自Si、Al、Be、Bi、B、Fe、Mg、Na、K、In、Ge、Hf、La及鑰系元素、Sb、Sn、Ti、Ta、Nb、Y、Zn及Zr中之至少一種元素；較佳金屬為選自Si、Al、Ti及Zr中之至少一種元素。如技藝界眾所周知，適當無機氧化物前驅物包括可透過水解反應及/或縮合反應而反應形成相對應氧化物之該等化合物。無機氧化物前驅物可為金屬鹽或有機金屬化合物，例如烷氧基、芳氧基、鹵化物、硝酸鹽、或硫酸鹽化合物、及其組合。較佳前驅物包括烷氧基矽烷

類，包括鹵化衍生物，例如四甲氧基矽烷(TMOS)、四乙氧基矽烷(TEOS)、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、四異丙氧化鈦、硝酸鋁、丁氧化鋁、硝酸鈮及丁氧化鈳。更佳地，前驅物包含TMOS及/或TEOS。

[0076]無機氧化物前驅物可為無機氧化物前驅物化合物與相對應無機氧化物之混合物。此種混合物例如可能為前驅化合物已經部分預先反應或預先水解而形成寡聚合物的結果，典型地呈奈米級粒子形式；此乃溶膠-凝膠技術之眾所周知的程序。

[0077]於更佳實施例中，於本發明之塗覆組成物中之黏結劑包含不同無機氧化物前驅物之混合物，於該種情況下例如針對不同玻璃已知典型地形成混合無機氧化物。於此種混合氧化物中，各種元素係透過氧原子連接而形成離子性網絡或共價網絡的一部分，而非存在為不同氧化物的物理混合物。於本文揭示之上下文中，混合無機氧化物係指此種定義。混合氧化物之形成例如可藉評估於氧化物之等電點的改變，例如呈由不同組成物製成的薄層形式決定，或藉分析技術例如IR或固態NMR決定。雖言如此，技藝界習知藉針對存在的各種金屬定義無機氧化物的理論量而界定此種混合無機氧化物之組成；例如從矽-氧化物或鋁-氧化物前驅物製成的鋁矽酸鹽組成物典型係以氧化矽及氧化鋁含量表示。於以混合氧化物作為黏結劑之情況下，主要金屬元素較佳係選自Si、Al、Ti、及Zr，及第二元素係選自Si、Al、Be、Bi、B、Fe、Mg、Na、K、In、Ge、Hf、La及鐳

系元素、Sb、Sn、Ti、Ta、Nb、Y、Zn及Zr；具有主要元素對第二元素之莫耳比約75:25至99:1。

[0078]較佳當所形成的混合氧化物顯示高戶外耐性及耐用性時，塗覆組成物中之黏結劑包含二氧化矽前驅物與鋁氧化物或鈮氧化物之前驅物的混合物。

[0079]依據本發明之塗覆組成物也包含無機黏結劑與有機黏結劑之組合，以例如進一步改良所得塗層之性質例如防穢垢表現，或提升對基體的黏著性。此等黏結劑本身可形成聚合物或網絡，但也可共同反應。

[0080]於較佳實施例中，依據本發明之塗覆組成物中之黏結劑實質上係由至少一種無機氧化物前驅物組成。

[0081]依據本發明之塗覆組成物中之奈米粒子含量係取決於其用作為塗層之用途且可有寬廣變化。為了獲得適當抗反射性質，奈米粒子含量以固體為基準可為例如大於50重量%，較佳於終塗層中大於60或70重量%。固體濃度或固體含量為塗覆組成物已經施用至基體後尚未蒸發的全部成分含量，及隨後經乾燥及若有所需經硬化。

[0082]除了奈米粒子及黏結劑外，依據本發明之塗覆組成物可選擇性地包含其它非揮發性成分或固體成分，以固體為基準，較佳不大於20或10重量%，更佳不大於5重量%。可添加此等成分以影響塗層的其它功能或輔助塗覆組成物的加工處理。其它成分之實例包括有機黏結劑、緩衝劑、催化劑、偶合劑、界面活性劑、消泡劑、螯合劑、滑脫劑及均平劑。

[0083]本發明之塗覆組成物具有小於約20、15或10重量%之固體含量，及約0.1重量%，較佳至少0.2、0.5或1.0重量%之最低固體含量。

[0084]發現依據本發明之塗覆組成物顯示隨著時間之經過的良好安定性；亦即液體可儲存於周圍條件下而黏度及分散粒子大小無顯著改變；此點乃出人意表，原因在於以溶膠-凝膠系統爲主的組成物通常顯示有限的儲存壽命。

[0085]於又一面向中，本發明係有關於一種於基體上製造多孔性無機氧化物塗層之方法包含下列步驟：

- 施用依據本發明之塗覆組成物至該基體；及
- 乾燥及硬化所施用的塗層。

[0086]於較佳實施例中，本發明係有關於一種製造抗反射(AR)塗覆透明基體之方法，包含下列步驟

- 施用依據本發明之塗覆組成物至該基體；及
- 乾燥及硬化所施用的塗層。

[0087]於其上可施用依據本發明之塗覆組成物之透明基體可有寬廣變化，可爲有機或無機且可具有各種幾何形狀。較佳該基體對可見光爲透明。適當基體包括無機玻璃(例如硼矽酸鹽玻璃、鈉鈣玻璃、玻璃陶瓷、鋁矽酸鹽玻璃)及塑膠(例如PET、PC、TAC、PMMA、PE、PP、PVC及PS)或複合材料例如層合物。較佳地，基體爲玻璃，例如硼矽酸鹽玻璃；較佳爲平板玻璃例如具有光滑或製作圖案表面的浮面玻璃。

[0088]本發明之塗覆組成物可直接施用於基體，但也可

施用於已經存在於基體上的另一塗層；例如強鹼離子的屏障層或黏著促進層。

[0089]依據本發明之方法也施用多於一層塗覆層，在施用各層後，執行中間乾燥步驟。於若干實施例中，中間乾燥及硬化係在施用該等層中之部分層或全部各層後執行。

[0090]於依據本發明之方法中，如製作薄型均質塗層之熟諳技藝人士已知，塗覆組成物可以各種沈積技術施用至基體。適當方法包括旋塗法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、開縫壓模塗覆法等。較佳方法為浸塗法、輥塗法及開縫壓模塗覆法。欲施用至濕塗層厚度係取決於組成物中形成固體膜之成分含量，及取決於隨後乾燥及硬化後之期望層厚度。熟諳技藝人士能夠視情況而選擇適當方法及條件。

[0091]塗覆組成物係施用至基體來製造(單層)抗反射塗層，具有濕厚度將獲得乾燥及/或硬化後之厚度約為20奈米或以上，較佳施用層具有至少約50或70奈米及至多約160或140奈米的層厚度。以多層塗覆為例，熟諳技藝人士可選擇不同的層厚度。

[0092]於依據本發明之方法中，乾燥及硬化所施用的塗覆組成物之步驟將包含蒸發去除溶劑及其它揮發性成分，反應黏結劑而形成無機氧化物，及從奈米粒子去除有機核心。

[0093]乾燥較佳係於周圍條件(例如15-30℃)下進行，但也可使用升溫(例如至多約250℃，更佳至多100、50或40℃)來縮短總乾燥時間。乾燥也可藉施用惰性氣流或減壓控制。根據欲蒸發去除的溶劑或稀釋劑，特定乾燥條件可由

熟諳技藝人士決定。

[0094]於乾燥期間，含於核-殼粒子的溶劑也可至少部分去除；結果導致孔洞或空隙其可仍然包含聚兩性電解質。此種方法也可獲得塗層的某種空隙度及抗反射性質，即便並未完全去除全部有機物包含聚兩性電解質亦復如此。其優點為可於相對低溫製作抗反射塗層，允許以有限的熱阻而在基體例如塑膠基體上施用抗反射塗層。於執行本發明方法之此種方式中，硬化步驟也可於與基體可相容的溫度進行。硬化後，如此獲得顯示抗反射性質之經以混成有機-無機塗層塗覆的基體。

[0095]乾燥後，亦即實質上去除揮發性成分後，塗層較佳經硬化。硬化可使用多種技術進行包括熱硬化、急速硬化、紫外線硬化、電子束硬化、雷射誘導硬化、 γ 射線硬化、電漿硬化、微波硬化、及其組合。硬化條件係取決於塗覆組成物及黏結劑之硬化機轉，及取決於基體類別。舉例言之，以玻璃基體為例，硬化可於相對高溫進行；例如高達玻璃軟化點的溫度。其優點為存在於塗層中的有機化合物，包括核-殼粒子中的有機核心可被高溫去除。又一優點為硬化可與玻璃退火步驟組合；亦即將玻璃加熱至約600-700°C。接著冷激結果導致韌化玻璃或安全玻璃。

[0096]於基體為有機聚合物之情況下，硬化溫度通常限於低於半晶形聚合物或非晶形聚合物的熔點或軟化點，或須於極短時間內進行。另外，可優異地施用急速加熱來減少基體暴露於高溫；例如描述於WO2012037234。射線可硬

化黏結劑的使用於有機基體具有有限耐熱性之情況下特別有利。另外，於乾燥及選擇性地硬化塗層後，所存在的有機造孔劑可藉其它方法去除；例如將塗層暴露於用於有機核心的溶劑，及從塗層中萃取該化合物及/或聚合物。溶解於降解/蒸發有機化合物之組合處理也可使用。基於特定情況，熟諳技藝人士能夠決定適當條件。

[0097]本發明進一步係有關於一種經抗反射塗覆基體，該基體可使用依據本發明方法或如前文描述之方法獲得，包括全部所指示之特徵及實施例的組合及擾動。

[0098]抗反射(AR)或光反射減少塗層為於5度入射角測量時可減少於425奈米至675奈米間之一或多個波長光從基體較佳為透明基體表面減少反射的塗層。測量係於經塗覆基體及未經塗覆基體上進行。較佳反射的減少為約30%或以上，較佳約50%或以上，更佳約70%或以上，又更佳約85%或以上。以百分比表示，反射的減少係等於 $100 \times (\text{未經塗覆基體之反射} - \text{經塗覆基體之反射}) / (\text{未經塗覆基體之反射})$ 。

[0099]典型地，依據本發明方法可獲得的抗反射塗覆基體顯示良好抗反射性質組合良好機械效能，如藉鉛筆硬度測試測量，例如至少3H、更佳至少4H或5H的表面硬度。依據本發明之抗反射塗覆基體顯示於某個波長在經塗覆側為2%或以下之最低反射率，較佳至多約1.4、1.2、1.0、0.8或0.6%(該基體於兩面上皆具有塗層)。針對兩面塗覆基體於425-675奈米波長範圍之平均反射較佳約為3%或以下，及更佳至多約2、1.8、1.7、1.6或1.5%。

[0100]依據本發明之抗反射塗覆基體可用於許多不同用途及終端用途，例如窗玻璃、太陽能電池模組的蓋玻璃，包括熱太陽能系統及光伏太陽能系統，或電視螢幕及顯示器的蓋玻璃。如此本發明進一步係有關使用根據本發明方法獲得，包含抗反射塗覆基體的物品。此等物品之實例包括太陽能面板，例如熱太陽能面板或光伏模組、監視器、例如用於行動電話的觸控顯示器、平板電腦或一機多功能電腦及電視機。

[0101]如此處使用，「以固體分量之重量」表示或「以固體為基準之重量%」係指於去除全部溶劑包括水及從前驅物形成無機氧化物後的重量百分比。

[0102]於本說明書全文詳細說明部分及申請專利範圍珠，「包含」及「含有」及該詞的變化例如包含(comprising)及包含(comprises)表示「包括但非限制性」且非意圖(及不會)互斥其它部分、添加劑、成分、整數或步驟。

於本說明書全文說明及申請專利範圍中，除非上下文另行要求否則單數形係涵蓋複數形。特別，當使用無線冠詞時，除非上下文另行要求，否則須瞭解說明書意圖涵蓋複數形及單數形。

[0103]於本說明書全文說明及申請專利範圍中，除非上下文另行要求否則單數形係涵蓋複數形。特別，當使用無線冠詞時，除非上下文另行要求，否則須瞭解說明書意圖涵蓋複數形及單數形。

[0104]雖然已經結合特定或較佳面向說明特徵、整體、

特性、化合物、化學部分或基團，但須瞭解本發明之實施例或實例適用於任何其它面向，除非另行陳述或顯然不可相容，否則實施例或實例係如此處說明。

[0105]將藉下列實施例及比較例進一步舉例說明本發明但非限制性。

實驗

材料及方法

聚兩性電解質分散液

[0106]表1呈示遵照EP2178927實驗部分所述程序獲得的多種呈水性分散液形式的共聚物之若干特性。此等分散液具有約20重量%共聚物於水之濃度及約4之pH(以甲酸酸化)，及以約30分鐘時間於約80℃進行加熱。PA1-PA4表示兩親性三聚物，PE1為比較用之陽離子性共聚物。共聚物具有25-40 kDa範圍之Mw。

[0107]須注意聚兩性電解質PA1-PA4獲得表觀膠體團聚體；聚電解質PE1顯示為溶解，使用DLS並未檢測得離散粒子。

表1

	PA1	PA2	PA3	PA4	PE1
單體組成					
DMAEMA(莫耳%)	5.3	6.4	8.1	14.0	10.9
MAA(莫耳%)	1.3	1.6	2.0	3.5	0
MMA(莫耳%)	93.4	92.0	89.9	82.5	89.1
共聚物分散液					
z-平均粒徑(nm)	151	41	25	13	未檢測
PDI	0.05	0.3	0.1	0.4	

DLS測量

[0108]馬文(Malvern)奈米(Nano) ZS用以測量於25°C及於反向散射模式中於1滴於10毫升水性KCl溶液分散液(1毫莫耳/升)上的分散粒子之粒徑。本裝置也用以測量稀釋試樣上的 ζ 電位(具有M3 PALS及MPT-2單位)。

鉛筆硬度

[0109]塗層之硬度係在製備及硬化塗層後至少1日，使用至基體的名目負荷300 g而在單側塗覆基體上使用佳可(Gardco) 3363鉛筆硬度測試器進行評估。遵照ASTM D3363測試法，忽略判定對表面傷害的最初1厘米。

光學性質

[0110]經塗覆透明基體之反射及透射係使用島津(Shimadzu) UV-2450分光光度計評估。以5度的入射角，附有反射，測量相對鏡面反射比。爲了測量透射，積分球附件安裝於試樣隔間內，入射角爲0度。對425-675奈米之波長範圍計算平均反射值。除非另行指示，否則測量係於雙面塗覆基體進行。

實施例1

[0111]PA3之水性分散液使用10% HCl酸化至約pH 2.5，加熱至高於60°C，冷卻至室溫，然後經稀釋及置於DLS裝置；許可同時測量粒徑、pH、及 ζ 電位。分散液之pH係藉添加整份水性氨而徐緩升高。發現粒徑維持於約25奈米直到約pH 6.5，隨後粒徑快速增加。在此範圍 ζ 電位從約35 mV降至-5 mV，指示淨電荷從正改成負。

[0112]於其它實驗中，更濃分散液之pH於室溫徐緩增高，結果導致於約pH 6.5形成凝膠。

實施例2

[0113]重複實施例1但無DLS需要的稀釋步驟，各次添加水性氨後，分散液加熱至約90℃。於加熱前及後測量粒徑及pH。結果呈示於圖1顯示於20-50奈米範圍改變pH及溫度二者，可調整此種聚兩性電解質膠體分散液之平均粒徑。注意當加熱時，調整至6.5的樣本膠凝。

實施例3

[0114]具有pH 4之PA3試樣經稀釋及置於DLS裝置；呈溫度之函數測量粒徑。線圖顯示於圖2，指示分散液可穩定至高達至少80℃。pH調整至約3後重複實驗，該種情況下當溫度升高至高於約60℃時粒徑縮小。同理，pH調整至約2後，當加熱時粒徑縮小。

[0115]若此試樣隨後經冷卻及pH調整至3，接著再度加熱，則粒徑再度增加。

[0116]此等實驗再度顯示藉改變pH及溫度二者可調整聚兩性電解質膠體分散液之粒徑。

實施例4

[0117]於此實驗中，不等量二氧化矽前驅物添加至PA3分散液，然後所得膠體分散液用來製作塗覆組成物，及隨後製作經塗覆的玻璃基體。

[0118]425克PA3分散液(約20%固體於pH 4之水)於裝配有8厘米磁攪棒的5升錐形瓶內以3835克水稀釋。稀釋

後，DLS z平均粒徑為25.6奈米， ζ 電位為+25 mV，及pH 4.1。然後於21-25°C之溫度於攪拌下以約5分鐘添加300克TMOS。攪拌24小時後，粒徑測得為28.5奈米， ζ 電位+12 mV，及pH 3.8。由此等變化，可獲得結論在聚兩性電解質粒子上形成含矽殼獲得核-殼粒子。計算得SiO₂(由TMOS獲得)對聚兩性電解質之重量比為1.39。

[0119]於具有8厘米攪棒的5升錐形瓶內藉添加339克TEOS至922克乙醇，製備TEOS於乙醇/水之溶膠。隨後添加310克水然後添加34.6克冰醋酸，及於周圍條件下攪拌24小時時間。然後添加965克乙醇及7.2克硝酸(65%)。

[0120]於PA3/TMOS分散液內添加1124克TEOS溶膠作為黏結劑，隨後藉添加硝酸(65%)將pH調整至約2，藉著添加5600克乙醇；及回流1小時。對此塗覆組成物SiO₂(從TMOS及TEOS獲得)對聚兩性電解質計算得之重量比為1.89。

[0121]所得塗覆組成物用以藉浸塗法對玻璃板提供塗層。50x50厘米及2毫米厚度的浮面玻璃板藉浸沒於含有此種組成物之容器內接受浸塗。塗覆浴係維持於周圍條件，亦即於約21°C及50%相對濕度。然後以約6.0毫米/秒之速率從浴槽中垂直上拉該板。經塗覆板隨後於周圍條件乾燥約5分鐘，然後於空氣循環烤爐內於450°C硬化3小時。

[0122]如此所得經塗覆之玻璃對肉眼顯示全透明，並未顯示任何目測缺陷。測量塗覆玻璃板之反射性質；結果摘述於表2。

[0123]於單面浸塗玻璃板上測量以硬化塗層之硬度為鉛筆硬度5H。

[0124]發現中間產物PA3/TMOS分散液及塗覆組成物為穩定。塗覆組成物顯示為目測透明，於周圍條件下儲存至少7個月目測並無任何改變。於該儲存期間重複塗覆實驗，結果獲得類似的塗覆效能。又於至多儲存18個月後，組成物無混濁，可製作成具有類似性質的塗層。

表2

試樣	「SiO ₂ 」/聚兩性 電解質	最低反射 (%)	最低反射之波長 (nm)	平均反射 (%)
實施例4	1.89	0.9	545	1.4
實施例5	1.5	0.3	543	0.8
實施例6	1.75	0.5	546	1.0
實施例7	2.0	0.9	581	1.5
實施例8	2.25	1.2	581	1.8
實施例9	2.5	1.4	579	2.0

實施例5-9

[0125]重複實施例4，但使用不同用量的TMOS及TEOS溶膠之添加量從未添加(實施例5)改成添加量導致SiO₂對聚兩性電解質之比例計算值為2.5。組成資料及測量得之反射性質摘述於表2。獲得結論，TEOS用量增加結果導致略微更多反射(或抗反射性質略減)。可由TEOS作為分散粒子的黏結劑結果導致孔隙度減低，預期增高機械性質加以解釋。

實施例10

[0126]類似實施例4製作膠體PA3/TMOS分散液，然後

使用硝酸酸化至pH 2.5，及於減壓下加熱至約80℃，於該期間觀察得水分蒸發。此分散液之初固體含量約4重量%現在測得為約13.5重量%(仍然透明)。

[0127]爲了製作塗覆組成物，此分散液再度以乙醇稀釋至約3重量%固體，然後添加TEOS溶膠(如前述製作)結果導致「SiO₂」/聚兩性電解質比爲1.6。浸塗玻璃板顯示良好光學性質不含缺陷及於628奈米之最低反射率爲0.4%。

實施例11

[0128]於85℃歷經60分鐘時間，藉MMA與DMAEMA (85:15莫耳比)之乳液聚合反應製備含有MMA、DMAEMA及MAA單體單位之聚兩性電解質，此反應係於過硫酸銨作爲起始劑，硫代乙醇酸異辛酯作爲鏈轉移劑，及以磷酸根爲主的陰離子性界面活性劑(羅達費克(Rhodafac) RS-710)存在下進行。爲了改良如此所得分散液的安定性，添加非離子性界面活性劑。冷卻至室溫後，以30分鐘時間添加甲酸溶液獲得pH 4。所得聚兩性電解質分散液具有20重量%之固體含量，粒徑約爲78奈米(z平均粒徑; PDI 0.1)及Mw 40 kDa (GPC)。

[0129]由於已知DMAEMA可水解而形成酸基(MAA)，分散液之電荷密度使用牧泰克(Mütek) PCD 03 pH粒子電荷檢測器測量。約100毫克試樣以水稀釋至30毫升，添加緩衝於pH 4之1000微升0.1 M乙酸。試樣滴定至使用0.001 N聚伸乙基磺酸鈉(NaPES)爲零電荷電位(以mV表示)。測得的電荷密度比MMA/DMAEMA 85/15共聚物計算得的電荷密度低

約20%。顯然約20% DMAEMA已經水解成MAA單位；藉等電點測量證實。

[0130]然後以水稀釋聚兩性電解質分散液至10重量%固體含量，接著於約15°C攪拌下添加TMOS；於TMOS/分散聚兩性電解質之重量比為5製備塗覆組成物。16小時後，DLS測量指示120奈米粒徑；然後配方以稀硝酸酸化至pH 1.5，接著以異丙醇稀釋獲得具有約2重量%理論SiO₂含量的組成物。所得組成物為無色及無混濁，於室溫儲存數個月(於40°C儲存數週)。每週目測檢查及DLS測量並未顯示任何可量測的改變。來自組成物的試樣使用低溫TEM檢查；圖3所示微線圖顯示具有核-殼結構及約60-90奈米直徑的球形粒子。

[0131]類似實施例4，玻璃板經浸塗及於650°C硬化2.5分鐘時間。所得塗覆玻璃板為透明而無混濁，並未顯示視覺缺陷。於575奈米之最低反射為0.7%。於周圍條件下儲存期間光學性質顯示對相對濕度的改變不敏感。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種製作有機-無機混成核-殼奈米粒子之方法，該方法係包含下列步驟

- a)提供膠體有機粒子作為樣板；
- b)添加至少一個無機氧化物前驅物；及
- c)在該樣板上從該前驅物形成無機殼層以獲得核-殼奈米粒子；

其中該樣板係包含合成聚兩性電解質。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚兩性電解質係為得自下列之共聚物

- 至少一個陽離子性或鹼性單體(M1)，包括具有可與質子結合的一側鏈基之化合物；其中該單體係具有第三胺基之單體；
- 至少一個陰離子性或酸性單體(M2)，包括具有可獲得質子的一側鏈基之化合物；其中該單體係含有羧酸基之單體；
- 至少一個中性或非離子性單體(M3)；及
- 選擇性地至少一個交聯單體(M4)。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該聚兩性電解質係為得自下列之陽離子性共聚物

- 5-40莫耳%至少一個單體M1；
- 0.5-20莫耳%至少一個單體M2；
- 38-94.5莫耳%至少一個單體M3；及

第 102117876 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.10.6

- 0-2莫耳%至少一個單體M4。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該聚兩性電解質係為得自下列之陽離子性共聚物
 - 8-20莫耳%選自於由胺基官能基(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸醯胺所組成的組群中之至少一個單體M1；
 - 1-4莫耳%選自於由具有羧酸基的(甲基)丙烯酸系單體所組成的組群中之至少一個單體M2；及
 - 76-91莫耳%選自於由C1-C18烷基(甲基)丙烯酸酯所組成的組群中之至少一個單體M3。
 5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等膠體有機粒子係藉將該合成聚兩性電解質分散於水性介質，及藉改變pH及溫度二者而調整粒徑而予提供。
 6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中利用動態光散射(DLS)測量，該等膠體有機粒子係具有20-200奈米之平均粒徑。
 7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等膠體有機粒子實質上係由合成聚兩性電解質、水、及有機溶劑組成。
 8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該無機氧化物前驅物係為選自於由金屬鹽、金屬螯合物及Si、Al、Ti、及Zr之有機金屬化合物所組成的組群中之至少一個化合物。
 9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該無機氧化物前驅物係包含烷氧基矽烷。

第 102117876 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：105.10.6

10. 一種核-殼奈米粒子，其係使用如申請專利範圍第1-9項中任一項之方法獲得。
11. 如申請專利範圍第10項之核-殼奈米粒子，其係進一步包含一功能化合物。
12. 一種如申請專利範圍第10項之核-殼奈米粒子的用途，該核-殼奈米粒子係用作為封裝劑、用作為催化劑撐體、用作為填充劑材料、或用作為光學塗層中的成分。
13. 一種在一基體上製作抗反射層之塗覆組成物，其係包含如申請專利範圍第10或11項之核-殼奈米粒子，至少一個溶劑及選擇性地至少一個黏結劑。
14. 如申請專利範圍第13項之塗覆組成物，其中該黏結劑係為選自於由金屬鹽、金屬螯合物及Si、Al、Ti、及Zr之有機金屬化合物所組成的組群中之至少一個無機氧化物前驅物。
15. 一種製作抗反射塗覆之透明基體之方法，該方法係包含下列步驟
施用如申請專利範圍第13或14項之塗覆組成物至該基體；及
乾燥及硬化所施用的塗層。

圖式

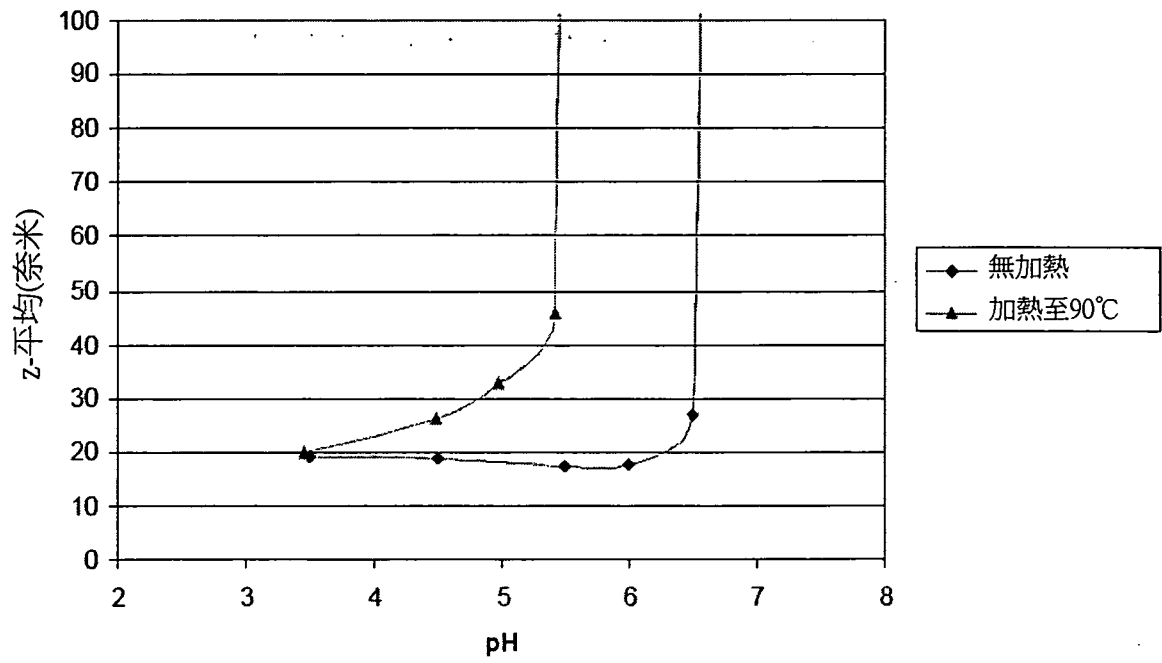


圖1

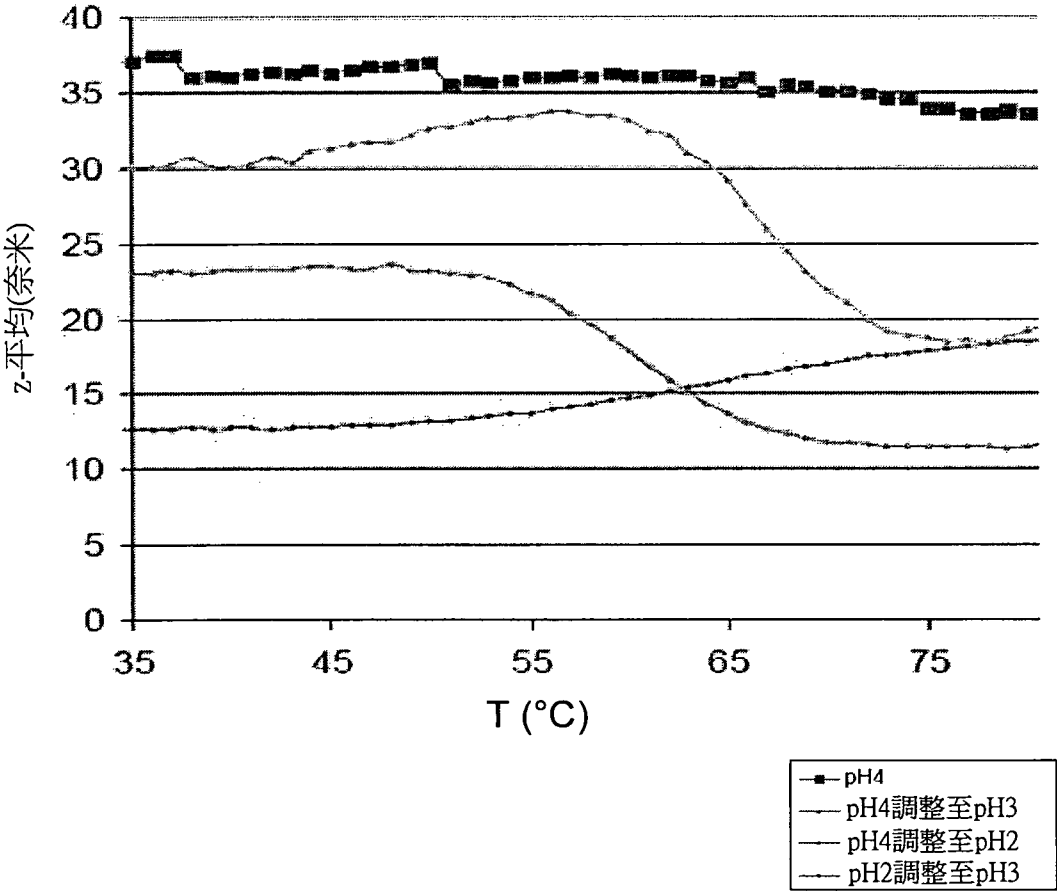


圖2