



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400558 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102117874 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C09D1/00 (2006.01)** **C09D7/12 (2006.01)**
 G02B1/11 (2006.01) **C03C17/25 (2006.01)**

(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

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 50 頁

(54)名稱

製作多孔性無機氧化物塗層的組成物及方法

COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING A POROUS INORGANIC OXIDE COATING

(57)摘要

本發明係有關於用於在基體上製作多孔性無機氧化物塗層的塗覆組成物，該組成物係包含作為黏結劑之無機氧化物前驅物、溶劑、及作為造孔劑之合成聚兩性電解質(synthetic polyampholyte)。於塗層中的孔隙大小優異地可藉聚兩性電解質的共聚單體組成物控制，及/或當製作組成物時藉由選擇條件諸如溫度、pH、鹽濃度、及溶劑組成控制。本發明也係有關於製作此種塗覆組成物之方法，使用此種組成物施用塗層至基體上之方法，及此等經塗覆之基體顯示光學及機械性質的特定組合。

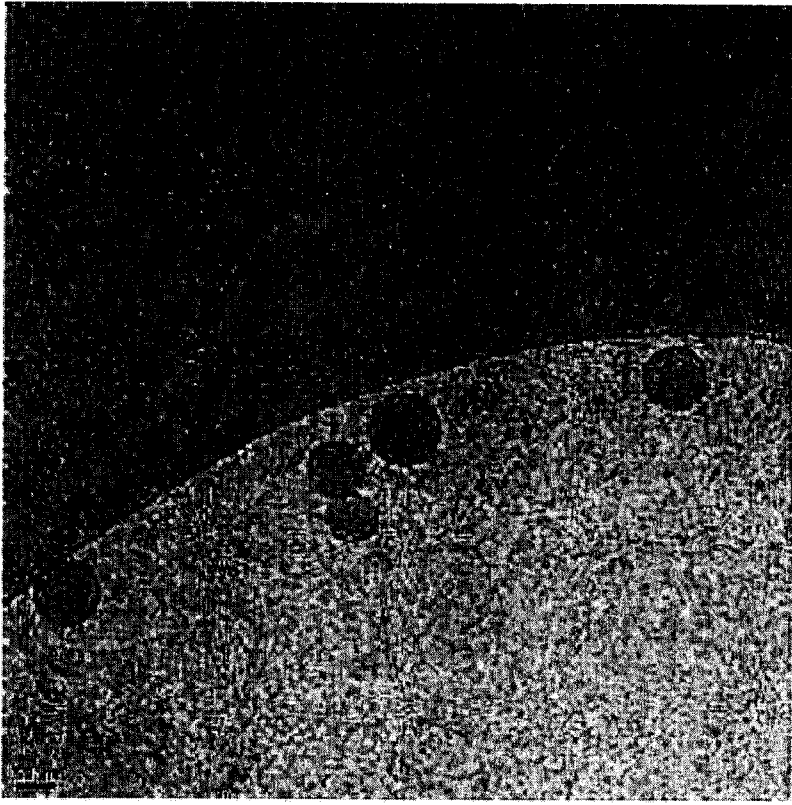


圖3



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201400558 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：102117874 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 21 日

(51) Int. Cl. : **C09D1/00 (2006.01)** **C09D7/12 (2006.01)**
 G02B1/11 (2006.01) **C03C17/25 (2006.01)**

(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

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 50 頁

(54) 名稱

製作多孔性無機氧化物塗層的組成物及方法

COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING A POROUS INORGANIC OXIDE COATING

(57) 摘要

本發明係有關於用於在基體上製作多孔性無機氧化物塗層的塗覆組成物，該組成物係包含作為黏結劑之無機氧化物前驅物、溶劑、及作為造孔劑之合成聚兩性電解質(synthetic polyampholyte)。於塗層中的孔隙大小優異地可藉聚兩性電解質的共聚單體組成物控制，及/或當製作組成物時藉由選擇條件諸如溫度、pH、鹽濃度、及溶劑組成控制。本發明也係有關於製作此種塗覆組成物之方法，使用此種組成物施用塗層至基體上之方法，及此等經塗覆之基體顯示光學及機械性質的特定組合。

發明摘要

※ 申請案號：102117874

※ 申請日：102.5.21

※IPC 分類：

C09D1/00 (2006.01)

B12 (2006.01)

G02B1/11 (2006.01)

C03C17/25 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製作多孔性無機氧化物塗層的組成物及方法

COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING A POROUS
INORGANIC OXIDE COATING

【中文】

本發明係有關於用於在基體上製作多孔性無機氧化物塗層的塗覆組成物，該組成物係包含作為黏結劑之無機氧化物前驅物、溶劑、及作為造孔劑之合成聚兩性電解質(synthetic polyampholyte)。於塗層中的孔隙大小優異地可藉聚兩性電解質的共聚單體組成物控制，及/或當製作組成物時藉由選擇條件諸如溫度、pH、鹽濃度、及溶劑組成控制。

本發明也係有關於製作此種塗覆組成物之方法，使用此種組成物施用塗層至基體上之方法，及此等經塗覆之基體顯示光學及機械性質的特定組合。

【英文】

The invention relates to a coating composition for making a porous inorganic oxide coating layer on a substrate, the composition comprising an inorganic oxide precursor as binder, a solvent, and a synthetic polyampholyte as pore forming agent. The size of the pores in the coating can be advantageously controlled by the comonomer composition of the polyampholyte, and/or by selecting conditions like temperature, pH, salt concentration, and solvent composition when making the composition.

The invention also relates to a method of making such coating composition, to a process of applying a coating on a substrate using such composition, and to such coated substrate showing a specific combination of optical and mechanical properties.

【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)

製作多孔性無機氧化物塗層的組成物及方法
COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING A
POROUS INORGANIC OXIDE COATING

【技術領域】

[0001]本發明係有關於一種於一基體上製作一多孔無機氧化物塗層之塗覆組成物，更明確言之，係有關於此種塗覆組成物用於在透明基體上施用抗反射(AR)塗層之方法，該組成物係包含作為黏結劑之無機氧化物前驅物、溶劑、及作為造孔劑之有機聚合物。

[0002]本發明也係有關於製作此種塗覆組成物之方法，使用此種組成物施用塗層至基體上之方法，及此等經塗覆之基體顯示光學及機械性質的特定組合。

【先前技術】

[0003]多孔無機物氧化物塗層被視為相當薄的塗層，例如厚度小於1微米，實質上係由無機氧化物組成且具有某些孔隙。此等塗層類似於以二氧化矽為主的塗層可用於不同目的，逐漸增多施用於透明基體來減少光線從空氣-基體界面的反射量，及如此增加光線通過基體的透射量。此種塗層可用作為單層或用作為多層塗層(或塗層堆疊體)的一部分。典型地以薄多孔二氧化矽層為主的單層AR塗層已經描述於例如 EP0597490、US4830879、US5858462、EP1181256、WO2007/093339、WO2008/028640、

EP1674891 、 WO2009/030703 、 WO2009/140482 、
US2009/0220774 、 及 WO2008/143429 。

[0004]於透明基體上的單層抗反射塗層典型地須具有介於基體與空氣的折射率間之折射率，以減少光反射量。舉例言之，以具有折射率1.5之玻璃為例，抗反射層典型地須具有約1.2-1.3之折射率及理想上約為1.22。具有夠高孔隙度的多孔二氧化矽(或其它無機氧化物)層可提供此種低折射率且作為抗反射塗層，只要其層厚度約為光波長的1/4即可；表示於300-800奈米之相關波長範圍內，厚度較佳係於70-200奈米之範圍。如此當然表示於此種塗層中之孔隙大小及幾何形狀須與層厚度為可相容。

[0005]此種多孔性無機氧化物塗層典型地係由包含無機氧化物前驅物及造孔劑的以溶劑為主的塗覆組成物製作。典型地使用溶膠-凝膠法，又稱化學溶液沈積來始於呈溶液或膠體(或溶膠)形式的前驅化合物製作此種(多孔性)無機氧化物，用以形成離散粒子或網絡聚合物的整合網絡(或凝膠)。於此種方法中，溶膠逐漸演進成含有液相及固相的凝膠狀雙相系統。去除剩餘液體(乾燥)通常伴隨著收縮及密化，及影響最終顯微結構及多孔性。隨後，經常施用於升高溫度的熱處理來加強進一步縮合反應(固化)及確保機械穩定性及結構安定性。典型無機氧化物前驅物為金屬環氧化物及金屬鹽，可進行各型水解及縮合反應。須瞭解金屬包括落入於本文上下文的矽。

[0006]此種塗覆組成物含有溶劑及得自有機-金屬前驅

物的有機配體，如此該等化合物將在無機氧化物層誘生某些孔隙度。塗覆組成物內造孔劑的進一步存在協助於最終抗反射層產生穩定孔隙度以提供期望的折射率。適當造孔劑也稱作為造孔原，由先前技術公開文獻已知包括有機化合物例如高沸溶劑、界面活性劑及有機聚合物、及具有次微米粒徑的無機粒子，亦即無機奈米粒子。

[0007]在此等塗覆組成物內作為造孔劑的有機化合物及聚合物在施用塗層至基體後的初期階段可存在為溶解、分散或其它形式。於塗層乾燥後，此等有機物可藉已知方法去除；例如將塗層暴露於化合物或聚合物之溶劑，及從塗層中萃取出有機物。另外，化合物或聚合物可於熱硬化塗層期間藉蒸發去除，例如高於沸點之溫度，或有機聚合物的分解溫度(換言之，藉熱解或煨燒去除)。適當溫度為約250°C至900°C。也可施用溶解及降級/蒸發化合物或聚合物的組合處理。

[0008]作為造孔劑之適當聚合物可從塗層去除，提供小於200奈米之期望孔徑。實施例包括從例如苯乙烯系、丙烯酸系、及烯屬單體衍生的有機聚合物，包括均聚物及共聚物。於US4446171中，描述各種有機聚合物的使用，包括PMMA、硝基纖維素、乙酸丁酸纖維素、聚乙烯醇、及羥基官能丙烯酸系共聚物。聚乙酸乙烯酯係於US5858462施用。於EP0835849、EP1181256及US20080241373中係使用聚環氧乙烷作為造孔劑。

[0009]無機奈米粒子可用在所塗覆層誘生孔隙度；此種

情況下由非理想堆積團聚粒子所產生的孔隙不會完全被無機氧化物基體或黏結劑填補，例如於 US2432484、EP1430001及WO2009/14082。最後一個公開文獻中，使用含有一次粒徑40奈米的二氧化矽奈米粒子，具有 $pK_a \leq 3.5$ 的酸，及選擇性的偶合劑例如原矽酸四乙酯(TEOS)的塗覆溶劑用來製作均勻抗反射塗層。

[0010] 多孔性中空及核-殼無機奈米粒子表示一組特別的無機粒子。於US2009/0220774中，描述由中孔二氧化矽奈米粒子所組成的抗反射塗層，該塗層典型包含直徑2-10奈米的孔隙於中孔粒子內部，及直徑5-200奈米的孔隙於該等粒子間。200奈米或以下直徑的中孔二氧化矽粒子較佳具有六角形排列中孔的孔隙結構，且係使用陽離子性及非離子性界面活性劑的組合製作。

[0011] WO2008/143429描述一種製作抗反射塗層之方法，其中具有10-100奈米粒徑的多孔性二氧化矽粒子係藉下列步驟製造：a)混合有機溶劑、界面活性劑、及尺寸2-50奈米之膠體二氧化矽而形成二氧化矽反向膠束，b)使用矽烷衍生物對該等反向膠束進行表面處理，及c)去除溶劑及界面活性劑。至於界面活性劑，較佳係使用陰離子性或非離子性界面活性劑。核-殼無機-有機奈米粒子為具有金屬氧化物殼及有機核的粒子，類似於如前述塗層硬化期間的有機聚合物，該核可被去除而獲得多孔或中孔粒子嵌入黏結劑內部。類似前文描述，有機核可為有機聚合物。此等核-殼粒子已經描述於無數公開文獻，包括US5100471、

US6685966 、 WO2008028640 、 WO2008028641 、 及 WO2009030703 ， 及其中引用的文件。

[0012] 抗反射塗層之最佳粒徑並非取決於前述塗層厚度，反而係取決於其它期望的效能特性。例如，孔徑不應過大以減少光散射及最佳化透明度。另一方面，若該層含有極小孔隙，則如此可能在周圍條件下透過毛細縮合而導致不可逆的水分吸收；影響折射率且造成塗層更容易被其它成分穢垢。此種毛細縮合效應已經針對所謂的中孔二氧化矽報告，特別具有1-20奈米範圍的孔隙者。孔隙過大也可能使得塗層的機械性質劣化，例如(鉛筆)硬度減低及防蝕性減低。理想上，孔隙可經控制及選擇於10-200奈米之範圍以最佳化抗反射塗層之各種性質，使用先前技術系統難以達成此點。

[0013] 如此業界仍然需要有可製作基於多孔性無機氧化物之抗反射塗層的塗覆組成物，其提供對孔徑及結構之改良控制作為改良塗層使用效能的工具。

【發明內容】

[0014] 因此本發明之一目的係提供此種改良塗覆組成物。

[0015] 前述問題的解決方案係藉如此處描述的及於申請專利範圍各項中特徵化的塗覆組成物達成。如此，本發明提供一種在基體上製作多孔無機氧化物塗層的塗覆組成物，該組成物包含作為黏結劑之無機氧化物前驅物、溶劑、及作為造孔劑之有機聚合物，其中該有機聚合物係包含合

成聚兩性電解質(synthetic polyampholyte)。

[0016]於本案之上下文中，合成聚兩性電解質係定義為兩性電解質或兩性共聚物，亦即得自具有正電機之至少一個共聚單體，具有負電機之至少一個共聚單體，及選擇性地中性共聚單體之合成(或人造)共聚物或聚電解質。如此聚兩性電解質包含在不同單體或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。

[0017]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。

[0018]本發明之塗覆組成物包含合成聚兩性電解質，較佳係呈具有10至200奈米範圍之平均粒徑的膠體粒子或聚合形式；該粒徑可優異地藉聚兩性電解質之共聚單體組成控制，及/或當製作組成物時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，許可始於聚兩性電解質製作具有不同粒徑的膠體有機粒子

分散液；該尺寸影響從組成物所得之固化塗層的孔徑。

[0019]本發明之又一優點為塗覆組成物於不同條件下極為安定；延長其儲存壽命或儲存時間，許可例如變更其濃度及溶劑系統，使得組成物適合各種不同的用途要求。

[0020]本塗覆組成物之又一優點為透過不同途徑，包括選擇性溶解或從塗層加熱去除有機物可製作多孔塗覆層。本發明之塗覆組成物之又一特定優點為於加熱處理期間於與塑膠基體可相容的相對低溫，亦即也與玻璃加工可相容的高硬化溫度可在基體上形成具有抗反射性質的塗層。

[0021]依據本發明之塗覆組成物包含至少一種無機氧化物前驅物作為黏結劑。該黏結劑係作為成膜劑或欲從該組成製造的塗層之基體；及如此主要決定所形成之塗層之機械及化學性質，及其對基體的黏著性。從前驅物形成無機氧化物較佳也可於高溫進行，許可藉由於250-900°C之溫度加熱而許可黏結劑的同時硬化及有機聚合物的去除。

【圖式簡單說明】

[0022]圖1顯示本案一實施例於20-50奈米範圍改變pH及溫度二者對粒徑的影響；

圖2顯示本案一實施例中粒徑隨pH值及溫度改變的線圖；

圖3顯示本案一實施例之具有核-殼結構及約60-90奈米直徑的球形粒子的TEM照片。

【實施方式】

[0023]於本發明之塗覆組成物中之適當無機氧化物前

驅物為可透過水解及/或縮合反應而反應以形成相對應氧化物的該等無機氧化物，如溶膠-凝膠化學技藝界眾所周知。實例包括化合物例如金屬烷氧化物、金屬螯合物及金屬鹽，較佳為得自金屬如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。較佳地，金屬為選自Si、Al、Ti及Zr中之至少一種元素。無機氧化物前驅物可為金屬鹽或金屬螯合物，或有機金屬化合物，例如烷氧基、芳氧基、鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽化合物、及其組合。較佳前驅物包括烷氧基矽烷，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。更佳前驅物包含TMOS及/或TEOS。

[0024]於本發明之上下文中，無機氧化物前驅物也可為無機氧化物前驅化合物與(相對應)無機氧化物之混合物。此種混合物例如可以導致下述情況，前驅化合物已經部分預先反應或預先水解以形成寡聚物，典型地係呈具有1-20奈米的奈米級粒子形式；此乃眾所周知的溶膠-凝膠技術程序。

[0025]於較佳實施例中，於本發明之塗覆組成物中之黏結劑包含具有不同無機氧化物前驅物之混合物，該種情況下典型形成混合物及氧化物，如例如針對不同玻璃所已知。於此種混合氧化物中，各個元素透過氧原子連結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

物的實體混合物。於本文揭示之脈絡中，混合無機氧化物係指此種定義。混合氧化物的形成例如可藉評估氧化物的等電點改變，例如於從不同組成物所形成的薄層形式，或藉分析技術例如IR及固態NMR評估決定。雖言如此，技藝界習知藉針對各個金屬的存在量以理論量之無機氧化物定義此等混合物及氧化物組成；例如從矽氧化物及鋁氧化物前驅物製成的鋁矽酸鹽組成物典型係以二氧化矽及氧化鋁含量表示。於混合氧化物作為黏結劑之情況下，只要金屬元素較佳係選自於Si、Al、Ti及Zr，及第二元素係選自於Si、Al、Be、Bi、B、Fe、Mg、Na、K、In、Ge、Hf、La及鑷系元素、Sb、Sn、Ti、Ta、Nb、Y、Zn及Zr；主要元素對第二元素之莫耳比為約75:25至99:1。

[0026]較佳於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前驅物之混合物，作為所形成的混合氧化物顯示高戶外耐性或耐用性。

[0027]依據本發明之塗覆組成物包含至少一種溶劑。溶劑表示液體成分含有呈溶解或分散或膠體態的其它塗覆成分，如此也可稱作為稀釋劑。於本發明之塗覆組成物中之至少一種溶劑典型地包含水。水作為組成物之溶劑或稀釋劑，但水也可與無機氧化物前驅物反應，例如與烷氧基矽烷反應。因此存在於組成物中之水量較佳至少為此等期望反應的需要量，例如四乙氧基矽烷之(部分)水解。於針對TEOS完全水解之情況下，組成物須含有至少水對矽之4:1莫耳比。取決於黏結劑及選擇性可能存在的其它成分之性

質，於本發明之組成物中可使用多種其它溶劑，包括非質子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。適當其它溶劑與水可相溶混，或至少溶解某種量的水。實例包括1,4-二噁吡、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。較佳溶劑包含水及可溶混於水或可溶解於水的有機溶劑。更佳溶劑包含低碳(C1-C8)脂肪族醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇或1-甲氧基丙-2-醇；更佳溶劑包含乙醇或異丙醇，及(某種量的)水。

[0028] 溶劑之用量可改變以獲得塗覆組成物的期望黏度，該黏度可能相對低以許可容易呈薄膜施用於基體，例如用在光學塗層。典型地，塗覆組成物之黏度至少約為0.6 mPa.s，較佳至少約1.0或2.0 mPa.s。針對其它應用及取決於施用方法或沈積方法，黏度可高達1000 mPa.s。較佳黏度為至多500、300或200 mPa.s以獲得均質厚度的薄層。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，或使用布汝克斐(Brookfield)黏度計。於依據本發明之塗覆組成物中，合成聚兩性電解質為共聚物，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。

[0029]此等兩性電解質加成共聚物及其製備為先前技術所已知，例如從US4749762及其中引用之多個文件為已知。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)。

[0030]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。

[0031]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)。

[0032]依據本發明之塗覆組成物較佳包含得自下列之共聚物作為聚兩性電解質

- 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)。

[0033]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。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，共聚物可包含少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。

[0034]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%)。

[0035]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。

[0036]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%。

[0037]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。

[0038]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。

[0039]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。

[0040]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。

[0041]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。

[0042]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。

[0043]適合用於本發明之組成物中的加成聚合兩性電解質之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基單體，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)。

[0044]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)丙烯酸醯胺可用作為單體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。

[0045]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%。

[0046]於依據本發明之塗覆組成物之較佳實施例中，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。

[0047]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， M_w 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。

[0048] 聚兩性電解質典型地係以分散膠體粒子或團聚體之形式存在於依據本發明之塗覆組成物。由於發現此等膠體粒子之大小對從該組成物所製成的硬化多孔性無機塗層的孔徑有影響，或甚至反映在孔徑，於水性分散液上使用動態光繞射(DLS)測量的膠體粒子之平均粒徑較佳係於10-300奈米之範圍，更佳膠體粒子之平均粒徑為至少約15、20、25或30奈米，及至多約250、200、150、100或75奈米。發現分散膠體聚兩性電解質粒子之粒徑不僅取決於聚兩性電解質之分子組成，同時也受分散條件控制，例如溶劑組成、pH、溫度、鹽濃度等。選擇性地，可存在有界面活性劑來進一步穩定化分散粒子。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型別及條件。

[0049] 藉DLS測量的膠體粒子之粒徑可能與已硬化塗層中的孔徑略有不同。使用DLS技術，獲得聚合物團聚體的特別較大粒子的流體動力學體積。雖言如此，從已硬化塗層的水敏感度觀察得膠體粒子大小與孔隙大小間之關係。已經發現從具有某種最小膠體粒子大小的組成物製作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於周圍條件下吸收水而幾乎不會解吸附的塗層。

[0050]分散的膠體聚兩性電解質粒子並不視為由只有聚兩性電解質所組成的「硬性」粒子，反而含有水(及有機溶劑)之溶劑合或溶脹聚兩性電解質；亦即包含聚兩性電解質及溶劑的膠體粒子。膠體有機粒子可描述為實質上由至少部分溶劑合的聚兩性電解質團聚體組成。進一步可能離子基主要存在於外層，聚合物鏈突出進入水性介質，非離子基在粒子的較為內部。由觀察也可獲得粒子內存在有溶劑的結論，於相對低硬化溫度可獲得具有抗反射性質的塗層，於該條件下不可能出現從塗層去除聚兩性電解質；反而溶劑可能蒸發。

[0051]於依據本發明之塗覆組成物中也可能至少部分無機氧化物前驅物實際上係位在聚兩性電解質粒子的外表面層。不欲受理論所限，發明人認為部分水解無機氧化物前驅物之奈米粒子可與具有相反電荷之聚兩性電解質粒子錯合或沈積於其上，該聚兩性電解質用作為樣板。藉此方式，可形成包含無機氧化物(前驅物)的殼層於膠體粒子上，結果導致獲得混成有機-無機膠體粒子或核-殼奈米粒子。存在此種核-殼粒子的優點為有關於周圍條件下的粒徑及黏度，該塗覆組成物顯示極佳儲存安定性，但仍然可有效製作及反應成為抗反射塗層。

[0052]於依據本發明之塗覆組成物中之黏結劑及造孔劑之相對量取決於塗層中期望的孔隙度可有寬廣變化。為

了獲得高抗反射性質，以固體含量為基準，聚兩性電解質之含量例如可為多於50質量%，較佳多於60或70質量%；但為了獲得更佳機械性質，以固體含量為基準，黏結劑之含量可為50重量%，較佳大於60或70重量%。組成物之固體濃度或固體含量為塗覆組成物已經施用至基體上及隨後乾燥後理論上留下的全部非揮發性成分的總量。又為了實際理由，理論上可形成之無機氧化物量而非添加至組成物之無機氧化物量用來計算固體含量。

[0053]除了聚兩性電解質及黏結劑，依據本發明之塗覆組成物可選擇性地包含其它非揮發性或固體成分，以固體為基準，較佳不超過20或10重量%，更佳不超過5重量%。可添加此等成分來影響塗層的其它功能或協助塗覆組成物的加工處理。其它成分之實例包括額外有機黏結劑、緩衝劑、催化劑、偶合劑、界面活性劑、消泡劑、螯合劑、滑動劑及均平劑。

[0054]於較佳實施例中，於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。

[0055]本發明之塗覆組成物典型地具有固體含量占總組成物小於約20、15或10重量%，及最低固體含量為約0.1重量%，較佳至少0.2、0.5或1.0重量%。

[0056]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而不受黏度或分散粒子大小的顯著影響。

[0057]本發明進一步係有關於一種製作依據本發明之

塗覆組成物之方法，包含下列步驟

a)提供該合成聚兩性電解質之膠體粒子之水性分散液；及

b)添加至少一個無機氧化物前驅物。

[0058]於依據本發明之方法中，提供聚兩性電解質於水性介質之膠體分散液之步驟可如熟諳技藝人士已知進行，例如以其一般知識為基準，基於前述文件之說明進行，及選擇性地以若干實驗證實。典型地，分散可以適當攪拌於溫和條件下進行。溫度並無特殊限制，溫度可高達100°C，但典型為周圍溫度，亦即約5至40°C。pH係選擇於酸性或鹼性範圍，取決於聚兩性電解質之類別：以陽離子性聚兩性電解質為例，pH較佳係於2-6，更佳3-5或3-4.5之範圍；若使用陰離子性聚兩性電解質，則pH較佳約為8-12，更佳約為9-11或9-10。舉例言之，若陽離子性聚兩性電解質係藉溶液聚合製備，則所得溶液選擇性地於部分去除溶劑後，可分散於甲酸於水之酸性溶液，典型地於周圍條件(例如參考EP2178927)。(水性或醇性)分散液之pH典型係使用標準pH電極測量。

[0059]於依據本發明之方法中，此種聚兩性電解質分散液可具有於寬廣範圍之濃度，例如約1-45或2-40重量%，較佳約10-25重量%(聚合物以分散液為基準)。

[0060]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連結形成，可藉各種技術監視，例如藉DLS監視。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；也如前文說明。有機溶劑之用量係經選擇使得共聚物係分散而非溶解。如前文指示，有機溶劑也可存在於膠體粒子。

[0061]若有所需，依據本發明之方法可包含於分散期間添加界面活性劑來方便分散共聚物團聚體的形成及進一步穩定化所得的分散液。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之類別及條件，例如pH。此種情況下，於依據本發明之方法中的膠體粒子如此包含(或實質上組成爲)合成聚兩性電解質、水、有機溶劑及界面活性劑。

[0062]所得膠體粒子或團聚體之平均粒徑(及藉DLS測量)發現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、pH、溫度、鹽濃度等。

[0063]進一步發現於所得分散液中膠體團聚體之粒徑在某個溫度或pH範圍相當穩定，但可將分散液接受條件的較大改變，或改變pH及溫度二者加以調整。雖然發明人不期望受任何理論所限，但相信共聚物的兩親特性扮演獨特角色，例如藉具有相對電荷之旁出離子基的分子內及/或分子間聯結。

[0064]如此使用本發明方法發現可彈性控制膠體粒子的粒徑，不僅藉聚兩性電解質之特性例如共聚單體之組成及莫耳重量控制，同時也藉選擇條件控制，例如溫度、pH、鹽濃度、及溶劑組成。如此許可製作膠體聚兩性電解質粒子之分散液，可調整之平均粒徑係在前述範圍內，及隨後

始於一種聚兩性電解質，製作具有可調整平均粒徑之含造孔劑的塗覆組成物。

[0065]因此本發明也係關於一種製作依據本發明之塗覆組成物之方法，其中提供合成聚兩性電解質之膠體粒子之水性分散液，包含分散合成聚兩性電解質於水性介質，及藉改變pH及溫度而調整粒徑。例如，以含約14莫耳% DMAEMA、3.5莫耳% MAA及82.5莫耳% MMA之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，當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90°C時維持相對恆定。但將pH調整至低於約4及加熱至高於約60°C，導致約20奈米的粒子。也發現此等粒子之分散液為穩定；只有藉將pH升高至接近聚兩性電解質的等電點，此等粒子的大小才再度增加，及結果導致凝膠形成。使用本發明方法，如此可能製作聚兩性電解質粒子的膠體分散液，及藉變更起始聚兩性電解質之組成及/或藉改變分散液條件而調整平均粒徑。

[0066]本發明方法可進一步包含添加有機化合物至所得分散液之步驟，使得有機化合物主要係含於分散的聚兩性電解質粒子。典型地，此種化合物將具有有限的水中溶解度，因此偏好由膠體粒子吸收；也被考慮為水包油型分散液。有機化合物之實例包括有機溶劑，後來可從粒子及塗覆組成物蒸發而獲得無機氧化物塗層之孔隙度增加，或於相對低溫之孔隙度形成增加，取決於其揮發性。較佳地，有機化合物具有至多為250°C，或至多200、175或150°C之

沸點。此種情況之造孔劑可視為包含合成聚兩性電解質及有機化合物。

[0067]依據本發明之方法包含步驟b)添加至少一種無機氧化物前驅物至聚兩性電解質分散液。適當及較佳無機氧化物前驅物包括金屬鹽及螯合物，及有機金屬化合物，及其於此等方法中，與聚兩性電解質的相對量係類似於前文對塗覆組成物所述，包括全部較佳實施例及組合。於相同或不同條件下於一或多個步驟可添加至少一種無機氧化物前驅物。

[0068]如前文對分散步驟所述，添加無機氧化物前驅物典型地係於溫和條件下或於水性介質進行。如前述，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；較佳醇例如甲醇、乙醇或異丙醇。一般而言，無機氧化物前驅物當添加時藉與水反應而部分水解形成奈米粒子之溶膠，典型地具有1-20奈米之直徑。溫度並非具有特殊限制，反而可有寬廣變化，只要聚兩性電解質分散液不受破壞即可。典型溫度為周圍溫度，亦即約15至40°C。由於該水解反應為放熱，故冷卻可用以控制溫度。取決於聚兩性電解質的類別，選用之pH係在酸性或鹼性範圍：以陽離子性聚兩性電解質為例，pH較佳係於2-6，更佳於3-5或3-4.5之範圍；若使用陰離子性聚兩性電解質，則pH較佳約為8-12，更佳9-11或9-10。應用此種條件之優點為從前驅物形成的且典型帶有電荷的奈米粒子可至少部分沈積於具有相反電荷的膠體聚兩性電解質粒子上。此種方式可

環繞聚兩性電解質粒子形成開放性或「鬆散的」或甚至更爲緻密的無機氧化物(前驅物)層。當粒子不再有淨電荷時此種殼形成過程可能中止。於原位獲得的混成有機-無機粒子也稱作爲核-殼粒子。

[0069]前述根據本發明之方法之步驟典型地係於周圍壓力形成，但也可施加增高的(或減低的)壓力。

[0070]於依據本發明之方法中，例如可藉DLS監視當添加無機氧化物前驅物時，分散聚兩性電解質之粒徑的可能變化。雖然DLS技術有其缺點，例如主要檢測較大型粒子，但DLS爲簡單方便的方法。粒徑增加例如可藉化合物例如吸收由前驅物水解所釋放的醇類化合物而誘生，或藉於離子上形成無機氧化物殼而誘生。若形成殼時，典型厚度有限；例如於1-20奈米，較佳1-10奈米之範圍。所形成的核-殼奈米粒子之殼厚度及其型態也可使用例如TEM之技術尤其低溫TEM、SAXS、SANS、或AFM評估。

[0071]如此所得塗覆組成物包含具有平均粒徑於前述聚兩性電解質分散液指示的類似範圍之分散粒子，選擇性地具有核-殼結構。

[0072]使用依據本發明方法獲得的組成物較佳可使用前述溶劑稀釋分散液至低於例如5或3重量%，及/或藉改變pH而安定化。於低溫較佳低於室溫，更佳低於15或10°C但高於冰點儲存也可延長塗覆組成物的儲存壽命。

[0073]於較佳實施例中，依據本發明之方法進一步包含步驟(c)藉將pH改變至無機氧化物前驅物及其反應產物不

會起反應包括只有極微緩慢的反應所得分散液之安定化，以防止分散粒子的團聚及組成物的膠凝。舉例言之，當該方法施用二氧化矽前驅物時，pH較佳係調整至約2-3(使用pH電極測量)。

[0074]使用依據本發明方法直接獲得的產物為包含聚兩性電解質及無機氧化物前驅物可能已經部分水解的分散液。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，表示分散液顯示比較其它基於溶膠-凝膠法的分散液更少改變黏度或膠凝傾向。藉添加額外溶劑較佳為醇，分散液也可經稀釋來減低組成物之固體含量。

[0075]進一步發現安定分散液甚至可暴露於升溫；允許至少部分溶劑包括水藉蒸發去除，有或無減壓，如此增加分散液之固體含量。出乎意外地，此種濃縮分散液於進一步處理期間也顯示良好安定性。如此針對使用所得分散液於大量應用的可能性大增。例如可在使用以形成塗層之前不久藉添加溶劑再度稀釋組成物至期望的濃度。也可能添加額外黏結劑溶液或分散液，例如有機黏結劑或無機氧化物前驅物。較佳此種額外黏結劑為無機氧化物前驅物，額外前驅物可與在本發明之方法步驟b)中已經添加至塗覆組成物之無機氧化物前驅物相同、相似或不同。依據本發明方法因此較佳含有額外步驟d)藉部分去除溶劑，藉添加額外溶劑，藉添加額外黏結劑，或藉其組合調整組成物之固體含量。

[0076]依據本發明之塗覆組成物可用以於基體上製作

塗層，特別為基體上的多孔性無機氧化物塗層。塗層之孔隙度將取決於組成物之造孔有機成分之相對用量，及取決於形成塗層期間其被去除量。又，塗層之施用厚度可取決於例如固體含量及濕層厚度改變；表示具有不同性質用於不同用途的塗層可從該組成物製作，包括硬塗層、低摩擦塗層、及抗反射塗層。

[0077]如此於本發明之又一面向係有關一種於基體上製作多孔性無機氧化物塗層之方法包含下列步驟

- 將依據本發明或依據本發明之方法獲得的塗覆組成物施用至該基體；及
- 乾燥及硬化該所施用的塗層。

[0078]於本發明之較佳實施例中，係有關於一種製作抗反射(AR)塗覆透明基體之方法包含下列步驟

- 將依據本發明或依據本發明之方法獲得的塗覆組成物施用至該基體；及
- 乾燥及硬化該所施用的塗層

[0079]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，可為有機或無機且可具有不同幾何形狀。較佳該基體至少對可見光為透明。適當基體包括無機玻璃(例如硼矽酸玻璃、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。較佳該基體為玻璃，例如硼矽酸鹽玻璃；較佳為平板玻璃例如具有光滑或圖案化表面的浮面玻璃。

[0080]本發明之塗覆組成物可直接施用至基體，但也可施用至已經存在於基體上的另一個塗覆層；例如強鹼離子的屏蔽層，或黏著促進層。

[0081]依據本發明之方法也可施用多於一個塗層，在施用各層後進行中間乾燥步驟。於若干實施例中，於施用部分或全部層後，進行中間乾燥及硬化。

[0082]於依據本發明之方法中，塗覆組成物可使用各種沈積技術如熟諳技藝人士已知用以製造薄均質塗層的技術而施用至基體上。適當方法包括旋塗法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、開縫壓模塗法。較佳方法為浸塗法、輥塗法、及開縫壓模塗法。欲施用至濕塗層之厚度係取決於塗覆組成物中之固體膜形成成分之用量，及取決於隨後乾燥及硬化後期望的層厚度。熟諳技藝人士將能視情況而定選擇適當方法及條件。

[0083]塗覆組成物較佳係以於乾燥及硬化後獲得約20奈米或以上之厚度的此種濕厚度施用至基體來製造(單層)抗反射塗層，較佳施用後之硬化塗層具有至少約50或70奈米及至多約200、180、160或140奈米之層厚度。以多層塗層為例，熟諳技藝人士可選擇不同的層厚度。

[0084]於依據本發明之方法中，乾燥及硬化施用的塗覆組成物之步驟將包含乾燥以蒸發去除至少部分溶劑及其它揮發性成分，及然後硬化以將黏結劑完全反應成例如無機氧化物，及選擇性地去除殘餘非揮發性有機成分例如聚兩性電解質。

[0085]乾燥較佳係於周圍條件(例如15-30°C)進行，但也可使用升溫(例如至多約250°C，更佳至多100、50或40°C)以縮短總乾燥時間。藉施用惰性氣流或減壓來促進乾燥。特定乾燥條件可由熟諳技藝人士根據欲蒸發去除的溶劑或稀釋劑決定。

[0086]乾燥期間，含在分散聚兩性電解質粒子中的溶劑也可至少被部分去除；結果導致形成多孔性或中空粒子，仍然可包含聚兩性電解質。此種方法如此也導致某些空隙度及塗層之抗反射性質，即便未完全去除全部有機物包括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，允許使用具有有限耐熱性的基體，例如塑膠基體。於進行本發明方法之此種方式中，也可於與基體可相容之溫度進行硬化步驟。於硬化基體後，使用混成有機-無機塗層塗覆基體，如此獲得顯示抗反射性質的基體。

[0087]於乾燥後，亦即於實質上去除揮發性成分後，所施用層較佳經硬化。硬化可使用多項技術進行，包括熱硬化、急速加熱、紫外光硬化、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。熟諳技藝人士可選擇適當技術及條件。用於無機氧化物前驅物作為黏結劑以高於250°C溫度之熱硬化塗覆為較佳。此等條件通常對塑膠基體為不可能。此種情況下，可優異地施用急速加熱來減少基體暴露於高溫；如WO2012037234所述。

[0088]硬化塗層後，包括聚合物造孔劑的有機物可選擇性地藉已知方法(進一步)去除；例如藉將塗層暴露於溶劑及從塗層中萃取該有機化合物。另外，有機化合物或聚合物可藉於高於有機聚合物亦即聚兩性電解質之分解溫度的溫度加熱去除。適當溫度為約250°C至900°C，較佳高於300、400、450、500、550或600°C，歷時至少數分鐘。此種加熱將促進從無機氧化物前驅物之氧化物形成，特別於氧存在時，結果導致藉煨燒而硬化及去除有機物二者。也可施用溶解與降解/蒸發化合物或聚合物的組合處理。

[0089]於較佳實施例中，有機物係藉加熱組合熱硬化塗層去除。例如，以無機玻璃基體為例，硬化可藉於相對高溫進行；高達玻璃的軟化點。此種藉加熱硬化較佳係於空氣存在下進行且例如於玻璃業俗稱為燒製。若有所需，空氣可包含增加量之水(水蒸氣)來進一步促進無機氧化物塗層的硬化及成形。藉此方法獲得的產物典型為全然無機多孔性塗層。

[0090]於更佳實施例中，此等硬化步驟係組合玻璃退火步驟；亦即已塗層的玻璃基體加熱至約600-700°C歷時數分鐘，接著淬熄，結果獲得抗反射塗覆之強化玻璃或安全玻璃。

[0091]本發明進一步係有關於藉根據本發明之方法可獲得(或已獲得)之抗反射塗層透明基體，如此處說明，包括所指示的各項特徵及實施例之全部組合及微擾。

[0092]抗反射(AR)或反光減少塗層為於5度入射角測量

可減少於425奈米至675奈米之一或多個波長光從基體表面反射的塗層。測量係於經塗覆及未經塗覆之基體進行。較佳反射的減少為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低係等於 $100 \times (\text{未經塗覆基體的反射} - \text{經塗覆基體的反射}) / (\text{未經塗覆基體的反射})$ 。

[0093] 典型地，藉依據本發明方法獲得的抗反射塗覆基體顯示良好AR性質組合良好機械效能，例如至少3H的表面硬度，更佳至少4H或5H，藉鉛筆硬度測試測量(容後詳述)。依據本發明之抗反射塗覆基體顯示於塗覆測於某個波長2%或以下之最低反射，較佳約1%或以下，及更佳至多約1.4、1.2、1.0、0.8或0.6%(針對兩側塗覆基體)。針對兩側塗覆基體於425-675奈米波長範圍的平均反射較佳約為3%或以下，及更佳至多約2、1.8、1.7、1.6或1.5%。

[0094] 依據本發明之抗反射塗覆基體可用於多項不同應用及終端用途，例如窗玻璃上釉、太陽能模組的蓋玻璃，包括熱及光伏太陽能系統、或電視螢幕及顯示器的蓋玻璃。如此本發明進一步係有關於使用依據本發明之方法獲得的經抗反射塗覆基體。此等物品之實施例包括太陽能面板，例如熱太陽能面板或光伏模組、監視器、行動電話之觸控螢幕顯示器、平板電腦或多功能個人電腦及電視機。

[0095] 如此處使用，以「固體分量之重量計」或「以固體為基準之重量%」係指去除全部揮發物例如溶劑包括水後，及以無機氧化物為基準計算的重量百分比。於本說明

書全文及申請專利範圍各項中，「包含」及「含有」等詞及此等術語的變化詞，例如「包含(comprising)」及「包含(comprises)」表示「包括但非僅限於」且不意圖(及不)排除其它部分、添加物、成分、整數或步驟。

[0096]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。

[0097]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、方法條件等，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。

[0098]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

[0099]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°C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。

[0100]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。

DLS測量

[0101]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)。

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	

鉛筆硬度

[0102]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

[0103]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。為了測量透射，積分球附

件安裝於試樣隔間內，入射角為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

[0104] 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。

[0105] 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

[0106] 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°C。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

[0107] 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°C。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°C 時粒徑縮小。同理，pH 調整至約 2 後，當加熱時粒徑縮小。

[0108] 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。

[0109] 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

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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%)。

[0113] 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。

[0114]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。

[0115]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。

[0116]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。

[0117]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

[0118]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

[0119]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°C，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)。

[0120]為了製作塗覆組成物，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」/聚兩性電解質比為1.6。浸塗玻璃板顯示良好光學性質不含缺陷及於628奈米之最低反射率為0.4%。

實施例11

[0121]於85°C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為起始劑，硫代乙醇酸異辛酯作為鏈轉移劑，及以磷酸根為主的陰離子性界面活性劑(羅達費克(Rhodafac) RS-710)存在下進行。為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，粒徑約為78奈米(z平均粒徑；PDI 0.1)及Mw 40 kDa (GPC)。

[0122]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)為零電荷電位(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。

[0123]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所示顯微圖顯示具有核-殼結構及約60-90奈米直徑的球形粒子。

[0124]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. 一種用於在一基體上製作一多孔性無機氧化物塗層的塗覆組成物，該組成物係包含作為黏結劑的無機氧化物前驅物、溶劑、及作為造孔劑之合成聚兩性電解質 (synthetic polyampholyte)，該合成聚兩性電解質係為得自具有一正電基的至少一個共聚單體、具有一負電基的至少一個共聚單體、及選擇性地至少一個中性共聚單體的共聚物。
2. 如申請專利範圍第1項之塗覆組成物，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、Ta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。
3. 如申請專利範圍第2項之塗覆組成物，其中該無機氧化物前驅物係包含烷氧基矽烷。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之塗覆組成物，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；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)。
5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之塗覆組成物，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
 - 0-2莫耳%至少一個單體M4。
 6. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之塗覆組成物，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。
 7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之塗覆組成物，其中該聚兩性電解質係呈分散的膠體粒子形式存在。
 8. 如申請專利範圍第7項之塗覆組成物，其中利用動態光散射(DLS)測量，該等聚兩性電解質粒子係具有20-200奈米之平均粒徑。
 9. 一種製作如申請專利範圍第1至8項中任一項之塗覆組成物之方法，該方法係包含下列步驟
 - a)提供該合成聚兩性電解質之膠體粒子的水性分

散液；及

b)添加至少一個無機氧化物前驅物。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中步驟a)係包含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。
11. 如申請專利範圍第9或10項之方法，其係進一步包含步驟c)藉將該pH改變至該無機氧化物前驅物與其反應產物不會起反應的程度而安定化該所得的分散液。
12. 一種製作抗反射塗覆透明基體之方法，該方法係包含下列步驟
 - 將如申請專利範圍第1至7項中任一項之或藉如申請專利範圍第8至11項中任一項之方法獲得的塗覆組成物施用至該基體；及
 - 乾燥及硬化該所施用的塗層。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該基體係為無機玻璃，及硬化係藉於高於聚兩性電解質的分解溫度之溫度加熱進行。
14. 一種抗反射塗覆透明基體，其係可藉如申請專利範圍第12或13項之方法獲得。
15. 如申請專利範圍第14項之抗反射塗覆基體，其係顯示於425-675奈米波長範圍至多為1%之最小反射及至少4H的鉛筆硬度(ASTM D3363，標稱負荷300 g)。

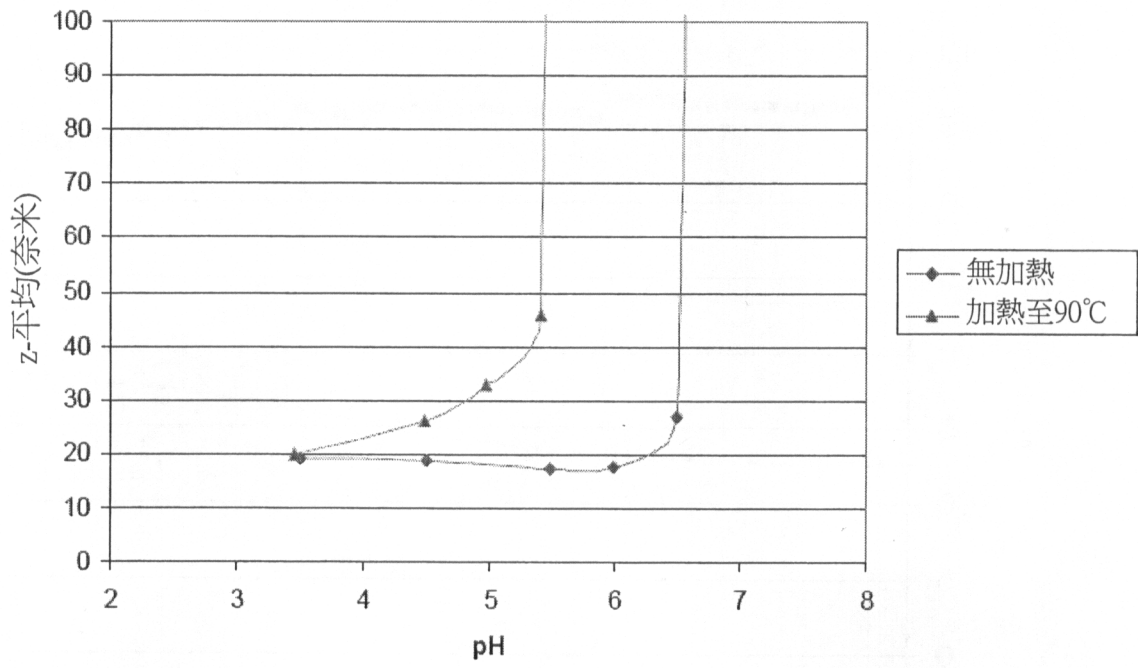


圖1

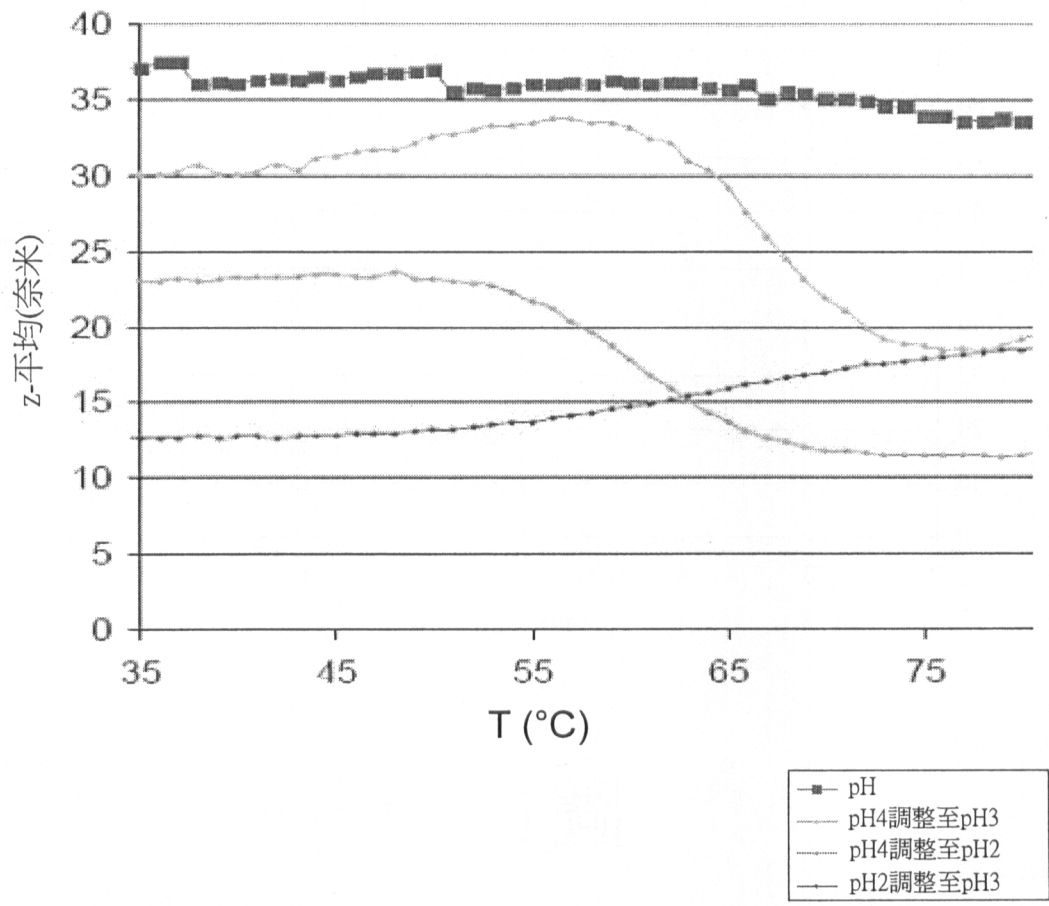


圖2

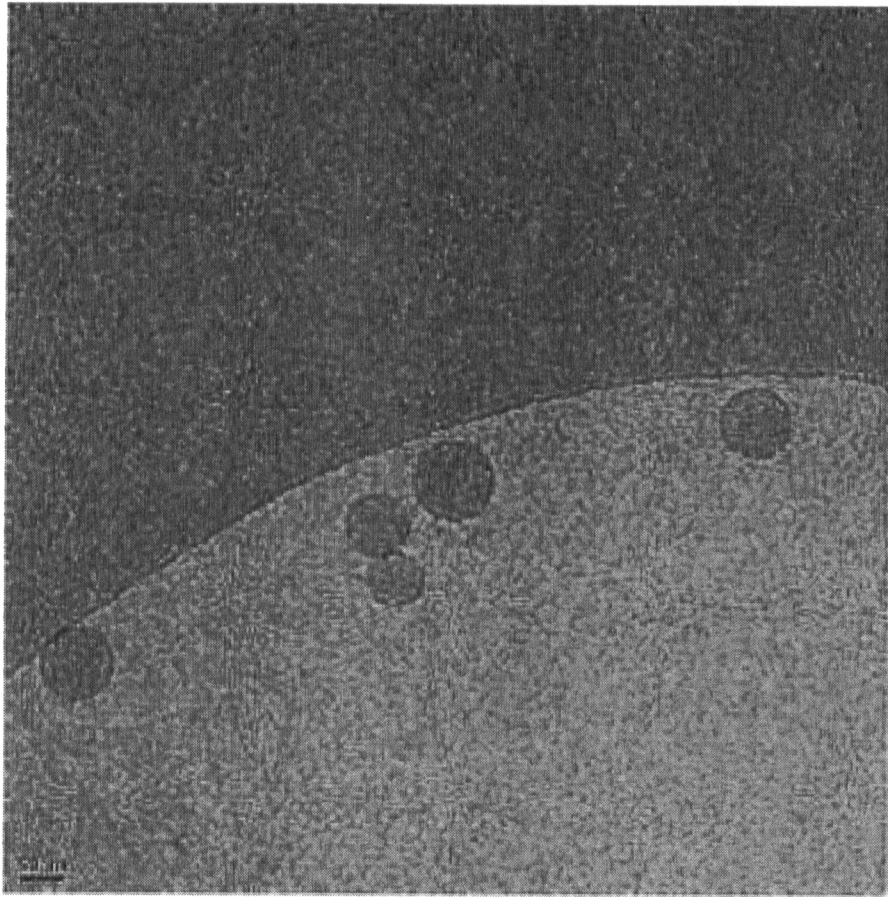


圖3