



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105829458 B

(45) 授权公告日 2021. 09. 07

(21) 申请号 201480067605.0

(22) 申请日 2014.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105829458 A

(43) 申请公布日 2016.08.03

(30) 优先权数据  
14/102,880 2013.12.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/069306 2014.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02015/089045 EN 2015.06.18

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司  
地址 美国纽约州

(72) 发明人 K.默鲁格桑 I.拉马克里斯施南  
R.F.海斯 K.J.韦勒

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 孙梵

(51) Int.Cl.  
C09D 5/00 (2006.01)  
C08G 65/336 (2006.01)  
C08K 9/06 (2006.01)  
C08K 9/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1136061 A,1996.11.20  
US 2011245392 A1,2011.10.06

审查员 杨姗姗

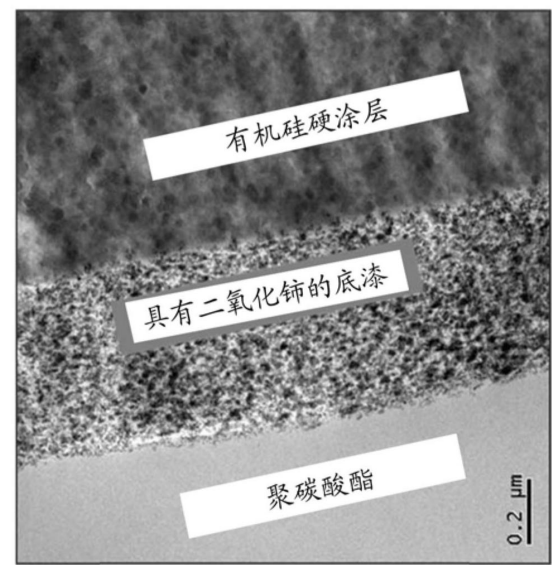
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

稳定的底漆制剂和具有改性的金属氧化物的  
纳米分散体的涂料

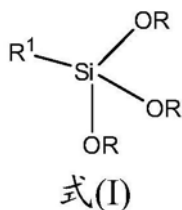
(57) 摘要

本发明涉及一种底漆组合物,其包括:(a)用具有特定官能团的有机官能硅烷部分表面改性的金属氧化物纳米粒子,(b)有机聚合物,(c)一种或多种溶剂;其中所述组合物包括小于4重量%的水,基于所述底漆组合物的总重量。所述组合物制造具有优异的光学和粘着特性、以及优异的耐候性和热稳定性的膜。

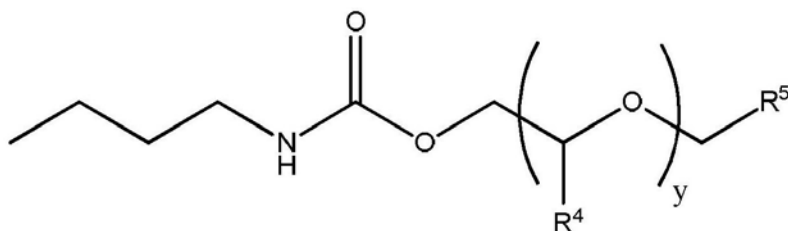


1.底漆组合物,包括:

(a) 用有机官能硅烷部分表面改性的氧化铈纳米粒子,所述有机官能硅烷部分具有式(I)的结构:



其中在式(I)中, $R^1$ 为



或者其中 $R^1$ 为选自氨基甲酸酯的包含官能团的部分;其中R各自为具有1-12个碳原子的烷基; $R^5$ 为具有1-4个碳原子的烷基或者为 $-CO-CH_3$ ;其中 $R^4$ 各自独立地为氢或甲基;和其中y为选自1-50的整数;

(b) 有机聚合物,选自:聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚碳酸酯、氨基甲酸酯六丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基缩丁醛、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯);和

(c) 一种或多种溶剂,

其中水以基于所述底漆组合物的总重量的0.1-4.0wt%的量存在。

2.权利要求1的底漆组合物,其中所述官能团选自 $-CH_2CH_2CH_2NHC(O)OMe$ 、 $-CH_2CH_2CH_2NHC(O)OEt$ 、 $(MeO)_a(EtO)_{3-a}SiCH_2CH_2NHC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、和其组合。

3.权利要求1的底漆组合物,其中y为1-25的整数。

4.权利要求1的底漆组合物,其中y为2-15的整数。

5.权利要求1的底漆组合物,其中所述有机官能硅烷部分选自二缩三丙二醇丙基醚氨基甲酸酯硅烷、三甘醇单丁基醚氨基甲酸酯硅烷、及其组合。

6.权利要求1的底漆组合物,其中所述有机聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯。

7.权利要求1的底漆组合物,其中所述溶剂选自1-甲氧基-2-丙醇、乙酸甲氧基丙基酯、酮、二醇醚、芳烃、饱和烃,和其混合物。

8.权利要求1的底漆组合物,其中所述水以小于2重量%的量存在,基于所述底漆组合物的总重量。

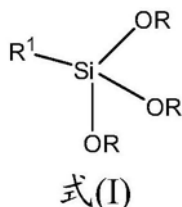
9.权利要求1的底漆组合物,其中在所述组合物中水对氧化铈纳米粒子的重量比为0.01-0.08。

10.权利要求1的底漆组合物,其中所述硅烷部分占0.1-50重量%,基于所述氧化铈纳米粒子的总重量;其中所述溶剂占80-99重量%,基于所述组合物的总重量;和其中所述用有机官能硅烷部分表面改性的氧化铈纳米粒子占0.1-10重量%,基于所述组合物的总重量。

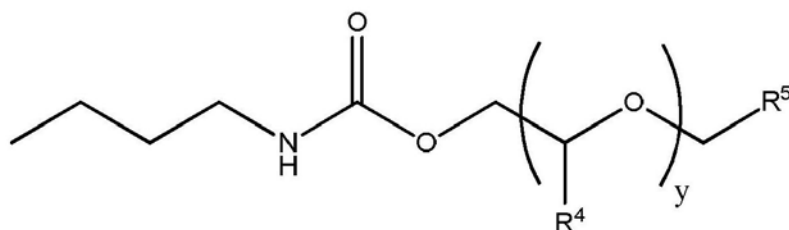
11. 权利要求7的底漆组合物,其中所述酮选自双丙酮醇、乙酰丙酮、环己酮、和其混合物。

12. 基底上的底漆膜,包括:

(a) 0.1-50重量%的用有机官能硅烷部分表面改性的氧化铈纳米粒子,所述有机官能硅烷部分具有式(I)的结构:



其中在式(I)中, R¹为



或者其中R¹为选自氨基甲酸酯的包含官能团的部分;其中R各自为具有1-12个碳原子的烷基;R⁵为具有1-4个碳原子的烷基或者为-CO-CH₃;其中R⁴为氢或甲基;以及,其中y为选自1-50的整数,和

(b) 50-99重量%的有机聚合物,选自:聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚碳酸酯、氨基甲酸酯六丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基缩丁醛、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯),

所述重量百分比基于所述膜的总重量。

13. 用权利要求1的底漆组合物涂覆的基底。

14. 权利要求13的基底,其中所述基底包括聚碳酸酯或聚丙烯酸酯。

15. 涂覆有权利要求12的底漆膜的基底。

16. 权利要求15的基底,其中所述基底包括聚碳酸酯或聚丙烯酸酯。

17. 制品,其包括涂覆有权利要求12的底漆膜和上面涂覆有有机硅硬涂层的基底。

18. 制备涂覆制品的方法,其包括将权利要求1的底漆组合物施加到基底上和除去所述一种或多种溶剂。

## 稳定的底漆制剂和具有改性的金属氧化物的纳米分散体的涂料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及稳定的底漆制剂和具有改性的(修饰的,modified)金属氧化物的纳米分散体的涂料。所述制剂制造具有优异的光学和粘着特性以及高的UV屏蔽能力和热稳定性的膜。

### 背景技术

[0002] 聚合物材料例如聚碳酸酯是在各种应用(包括汽车、运输和建筑装配玻璃(glazing)应用)中担当结构材料的玻璃的有希望的替代物,在这些应用中增加的设计自由、重量减轻和改善的安全特征是高度需要的。然而,普通的聚碳酸酯基底因其缺乏对磨损、化学品、UV和气候的抵抗性而受到限制,因此在前述应用中需要用减轻以上限制的光学透明涂层进行保护。

[0003] 为了赋予聚合物材料耐磨损性,聚碳酸酯基底通常用可热固化的有机硅硬涂层进行涂覆。另一方面,聚碳酸酯的差的耐候性通过在有机硅硬涂层中加入有机或无机UV吸收材料而解决。然而,在可热固化的有机硅层中加入UV吸收体、特别是基于有机物的UV吸收体常常导致较差的耐磨损性能。

[0004] 用于解决与使用有机UV吸收材料相关的受限的耐磨损性能的途径是使用无机UV吸收材料至少部分地顶替有机吸收材料。预期的益处是避免了在有机硅硬涂层中加入大量有机材料,从而保持耐磨损性不变。此外,鉴于无机UV吸收材料相比于有机UV吸收体的光和氧化稳定性,无机UV吸收材料的使用可潜在地帮助实现长时间的耐候性。

[0005] 已经公开了这样的硬涂料组合物:其可为塑料基底提供UV保护和耐磨损性并且使得它们能够进入户外应用。在涂料制剂中掺入有机UV吸收剂为涂层提供了耐候性特性。然而,有机吸收剂固有的光降解性和挥发性限制这些涂层长时间的耐候性能。而且,在底漆制剂中有机UV吸收剂的加入可由于增塑效应而降低底漆的玻璃化转变温度( $T_g$ )。这将限制涂覆的制品在使用的同时可经历的最大温度。无机金属氧化物,如氧化铈、氧化钛和氧化锌可在涂料制剂中提供UV保护。然而,在涂层基体中粒子的掺入可由于大的粒度(>200nm的直径)以及粒子和基体之间的高的折射率(RI)失配而负面地影响涂层的透明度。尽管市购的无机纳米粒子在含水介质中是可得的,但是这些溶胶的在无水聚合物基体/涂料制剂中的掺入常常导致出现粒子聚集的状况,产生不稳定的涂料制剂。

[0006] 因此,在涂料组合物中存在或者不存在胶体二氧化硅的情况下,将无机UV吸收材料以胶体分散体的形式掺入基于有机物的涂料组合物中在技术上是挑战性的。该挑战涉及获得无机UV吸收体分散体的长期稳定性的能力,即抑制无机UV吸收体的胶体粒子的聚集的能力。在高浓度下的无机纳米粒子的稳定分散体在保持透明度和耐磨损性的同时提供最大的UV屏蔽性质和良好的均匀涂覆的膜。例如,EP0732356A2公开了在丙烯酸类底漆制剂中使用源自氧化铈水溶胶的氧化铈有机溶胶和掺入氧化铈纳米粒子。现有技术公开了在所述制剂中需要水作为助溶剂以使有机聚合物溶液中的氧化铈纳米粒子稳定。EP0732356A2在其

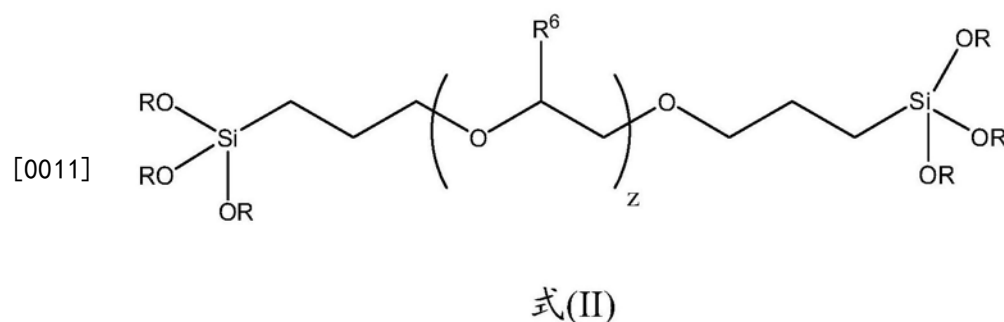
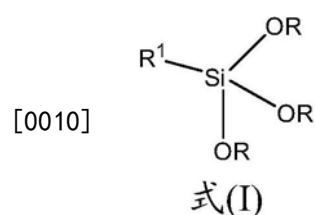
实施例中公开了具有0.09或更大的水对二氧化铈的重量比的包含PMMA的制剂。也应该注意,显示出具有低固体(2.3%)和低水含量(<1.6%)的包含PMMA的制剂得到模糊的底漆膜。尽管公开了具有较高固体含量( $\geq 5.9\%$ )的制剂,但是示出的全部实施例具有高的水含量( $\geq 4.0\%$ )并且没有公开关于由具有高固体含量和低水含量的底漆制剂溶液流延(cast)的涂层的信息。对于实际应用,较高固体含量和较低水含量的底漆制剂是优选的。另外,尽管描述了稳定的涂层溶液并且将其用于流延透明的低混浊的薄膜,但是没有给出关于涂料制剂的贮存稳定性的时长(length)或在延长的水浸接触暴露中对聚碳酸酯的粘着牢固性的信息。如果所述涂料被认为在需要户外暴露的应用中是可用的,则这样的性能属性常常视为是重要的。考虑到水是PMMA以及许多其它丙烯酸类聚合物的抗溶剂是重要的,因此限制底漆制剂中的水的浓度以防止聚合物树脂从溶液中沉淀是重要的。

[0007] 因此,存在对比据本发明人所知的在本领域目前可得的更容易制造的结构体有效地提供耐磨型、长期户外耐候性的聚合物基底的保护性涂层的方法和组合物的持续需求。认为本发明提供该需求的一个答案。

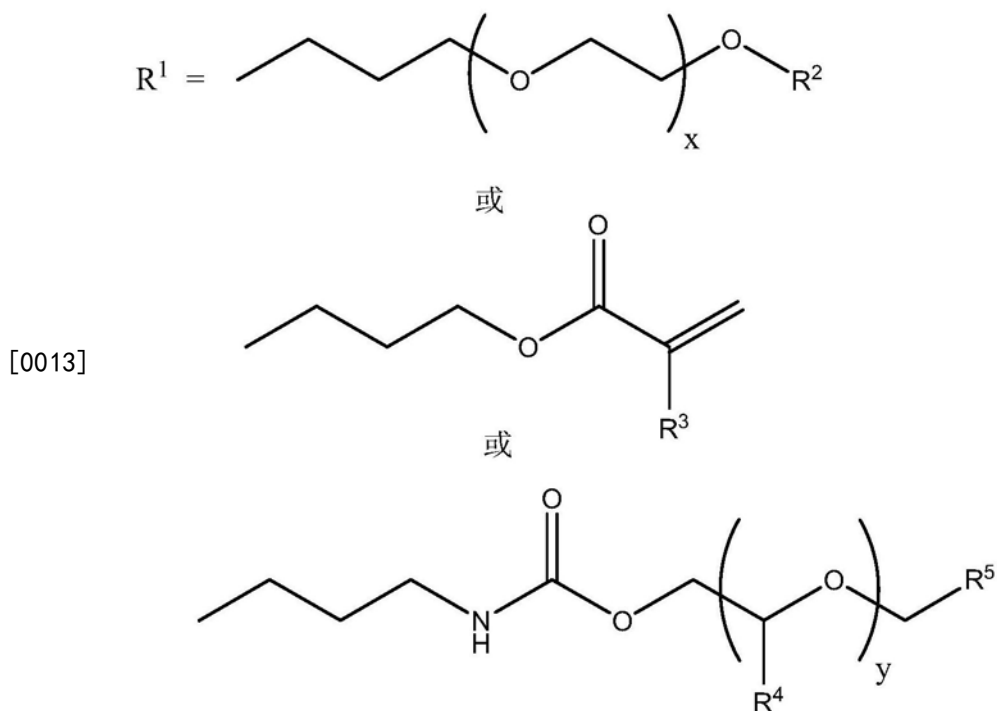
### 发明内容

[0008] 一方面,本发明涉及底漆组合物,包括:

[0009] (a) 用有机官能硅烷部分表面改性的金属氧化物纳米粒子,所述有机官能硅烷部分具有式I或式II的结构,



[0012] 其中在式(I)中, $R^1$ 为



[0014] 或者其中 $R^1$ 为包含官能团的部分；其中 $R$ 各自为具有1-12个碳原子的烷基；其中 $R^2$ 和 $R^5$ 各自独立地为具有1-4个碳原子的烷基或者为 $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ；其中 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^6$ 各自独立地为氢或者甲基；以及，其中 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为选自1-50的整数，

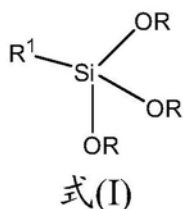
[0015] (b) 有机聚合物；和

[0016] (c) 一种或多种溶剂。

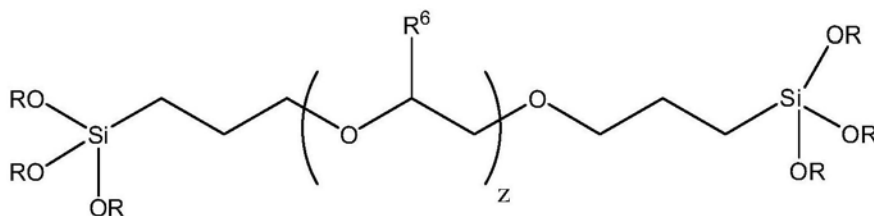
[0017] 有利地， $R^1$ 的包含官能团的部分选自氨基、氨基甲酸酯、乙烯基、酰胺、酯、羧酸酯及其组合。示例性地， $R^1$ 的包含官能团的部分合适地选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OEt}$ ， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(i\text{-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ 、 $(i\text{-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、及其组合。

[0018] 另一方面，本发明涉及在基底上的底漆膜，其包括：

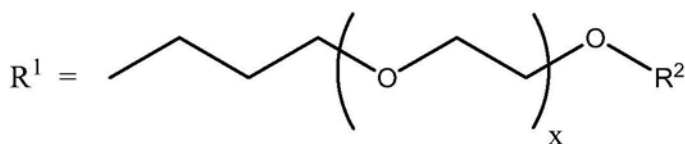
[0019] (a) 约0.1-约50重量%的用有机官能硅烷部分表面稳定化的金属氧化物纳米粒子，所述有机官能硅烷部分具有式I或式II的结构：



[0020]

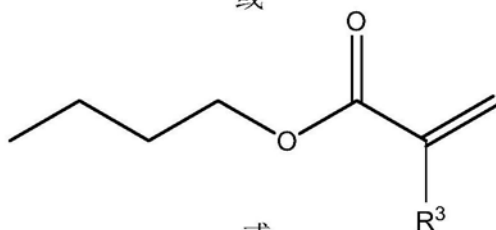


式(II)

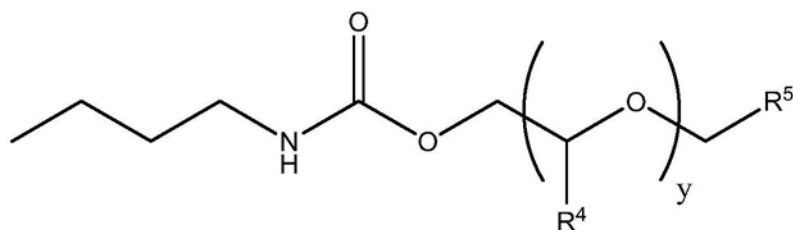
[0021] 其中在式(I)中,  $\text{R}^1$ 为

或

[0022]



或



[0023] 或者,其中 $\text{R}^1$ 为包含官能团的部分,其中R各自为具有1-12个碳原子的烷基;其中 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^5$ 各自独立地为具有1-4个碳原子的烷基或者为 $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ;其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为氢或甲基,以及其中x、y和z独立地为选自1-50的整数,和

[0024] (b) 约50-约99重量%的有机聚合物,所述重量百分比是基于所述膜的总重量的。

[0025] 有利地, $\text{R}^1$ 的包含官能团的部分选自氨基、氨基甲酸酯、乙烯基、酰胺、酯、羧酸酯及其组合。示例性地, $\text{R}^1$ 的包含官能团的部分合适地选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{OEt}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(i\text{-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OMe}$ 、 $(i\text{-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{Si}$

$(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 及其组合。

[0026] 另一方面,本发明涉及用以上底漆组合物涂覆的基底,例如聚碳酸酯基底或者丙烯酸酯基底。

[0027] 另一方面,本发明涉及用以上底漆膜涂覆的基底,例如聚碳酸酯或丙烯酸酯基底。该基底也可用有机硅硬涂层涂覆。

[0028] 在又一方面,本发明涉及包括用以上底漆膜涂覆的并且用有机硅硬涂层再涂覆的基底的制品。

## 附图说明

[0029] 当结合若干图时,将更好地理解本发明的以下详细描述,其中:

[0030] 图1是显示本发明的包含二氧化铈的底漆制剂的UV吸光度的图;

[0031] 图2是显示本发明的组合物的动态光散射数据的图;

[0032] 图3是本发明的具有硬涂层组件的包含二氧化铈的底漆(底漆制剂实施例8,表2)的TEM照片。

## 具体实施方式

[0033] 本发明涉及在涂料组合物中使用表面改性的无机纳米粒子作为UV吸收体而取代常规的有机UV吸收体。所述无机纳米粒子通过用官能化的硅烷对其表面进行改性并且在没有聚集的情况下使其均匀地分散在涂层中而与底漆基体相容,从而使对最终涂覆的基底的光学性质的负面影响最小化并且提供涂层溶液的长的贮存寿命。最终涂覆的基底具有良好的光学性质以及在苛刻测试条件中良好的长期粘着性。在一种实施方式中,使用官能硅烷对氧化铈的表面进行改性,并且在有机介质中制备稳定的纳米氧化铈。生成的底漆涂层以及有机硅顶部涂层表现出较高的透光度、较低的雾度、和在如例如汽车和建筑装配玻璃的应用所需要的正常和苛刻的条件下对聚碳酸酯基底的良好粘着性。

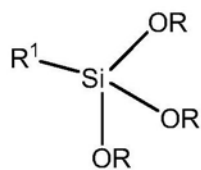
[0034] 通常纳米粒子可被定义为具有1至几百纳米范围的尺寸的粒子。对于透明涂层的应用,需要纳米粒子的尺寸应该低于一定的限度以使穿过涂层的光不散射。通常认为,具有小于 $\lambda/2$ 的尺寸的纳米粒子不散射 $\lambda$ 的光,其中 $\lambda$ 是光的波长,并且因此不会干扰将它们掺入其中的基体的透明度。因此,具有<190nm直径的粒子可在不干扰穿过涂覆膜的可见光的透射或雾度的情况下用于透明涂层。

[0035] 本发明的底漆组合物包括(a)用有机官能硅烷部分表面改性的金属氧化物纳米粒子;(b)有机聚合物;和(c)一种或多种溶剂。以下更具体地各自描述这些组分。

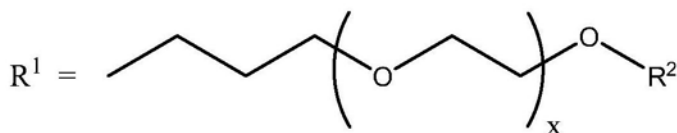
[0036] 对于本发明的组合物的金属氧化物纳米粒子没有特别限制。合适的实例包括但不限于氧化铈纳米粒子、氧化钛纳米粒子、氧化锌纳米粒子及其组合。在一种实施方式中,金属氧化物纳米粒子为氧化铈纳米粒子。在本发明的组合物中用有机官能硅烷部分表面改性的金属氧化物纳米粒子的量优选在约0.1-约10重量%、更优选地约0.1-约5重量%、和最优选地约0.5-约3重量%的范围内,全部基于所述组合物的总重量。在不希望受到任何具体理论的限制的情况下,认为在金属氧化物和有机官能部分之间的结合力的本性是非共价键结。此外,认为单独的硅烷部分由于可归因于硅烷部分的空间排斥而为悬浮体中的表面改性的纳米粒子提供物理稳定性。



[0037] 在本发明的组合物中使用的有机官能硅烷部分优选地具有式I或式II的结构：

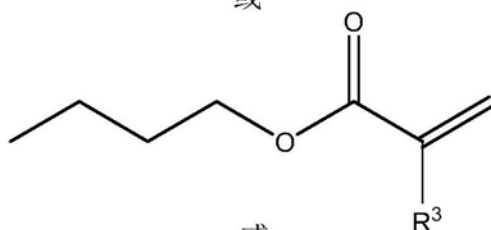


式(I)

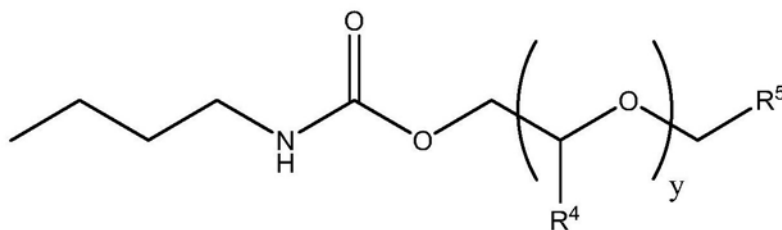


或

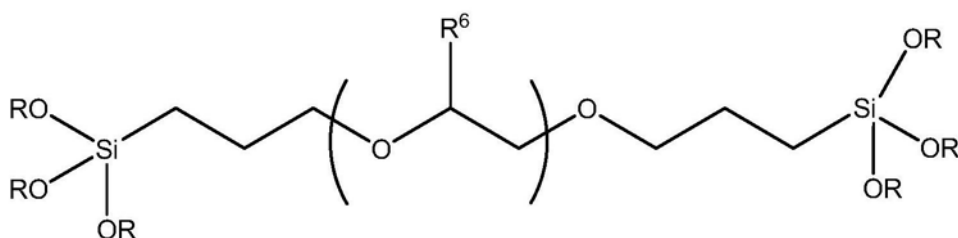
[0038]



或



[0039]



式 (II)

[0040] R=相同的或不同的1-12烷基碳链

[0041] R¹ 可为按照式 (I) 描述的基团和同样的包含氨基的基团 (如 -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂)、氨基甲酸酯 (如 -CH₂CH₂CH₂NHC(O)OMe、-CH₂CH₂CH₂NHC(O)OEt)、乙烯基基团 (-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂)、包含乙烯基&酰胺官能团的硅烷 (如 (MeO)ₐ(EtO)₃₋ₐSiCH₂CH₂NHC(O)C(CH₃)=CH₂)、乙烯基酯硅烷 (如 [CH₃C(O)O]₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂、(i-PrO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂、(CH₃OCH₂CH₂O)₃SiCH=CH₂、(MeO)₃SiCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂C(O)OMe、(i-PrO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂

[0042] (MeO)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃、(EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂)、以及包含氨基、氨基甲酸酯、酯、羧酸酯基官能团和其组合的其它硅烷。

[0043] R²、R⁵=1-4烷基碳链、CO-CH₃

[0044] R³、R⁴、R⁶=H或CH₃

[0045]  $x=1-50$ ; 优选地1-25并且更优选地在5-15之间

[0046]  $y=1-50$ ; 优选地1-25; 并且更优选地在2-15之间

[0047]  $z=1-50$ ; 优选地1-25; 并且更优选地在5-15之间

[0048] 在一些优选的实施方式中, 有机官能硅烷部分为2-甲氧基(聚乙烯氧基)<sub>9-12</sub>丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[(乙酰氧基(聚乙烯氧基)丙基)-三乙氧基硅烷、二缩三丙二醇丙基醚氨基甲酸酯硅烷、二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)聚环氧乙烷、三甘醇单丁基醚氨基甲酸酯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、氨基硅烷、环氧官能硅烷、异氰酸基硅烷、包含醛的硅烷、巯基硅烷、羟基封端的硅烷、丙烯酸酯硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基-三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基-二甲氧基硅烷、二氨基-烷氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷[甲氧基聚(聚乙烯氧基)丙基]-二甲氧基硅烷或者[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-单甲氧基硅烷、及其组合。

[0049] 对金属氧化物纳米粒子进行表面改性的有机官能硅烷部分的量优选在约0.1-约50重量%的范围内, 基于金属氧化物纳米粒子的总重量, 并且更优选地在约5-约30重量%的范围内, 基于金属氧化物纳米粒子的总重量。

[0050] 本发明的有机聚合物组分没有特别限制。在本发明的组合物中可用的合适的聚合物包括但不限于, 烷基丙烯酸酯的均聚物和共聚物、聚氨酯、聚碳酸酯、氨基甲酸乙酯六丙烯酸酯、三丙烯酸季戊四醇酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基缩丁醛、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)以及这些的组合。在一种优选的实施方式中, 所述有机聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯。在本发明的组合物中有机聚合物的量优选在约0.5-约15重量%、更优选地约2-约10重量%、和最优选地约3-约8重量%的范围内, 全部基于所述组合物的总重量。

[0051] 除以上描述的用有机官能硅烷部分改性的金属氧化物纳米粒子和有机(丙烯酸类)聚合物之外, 本发明的底漆组合物还包括溶剂。所述溶剂没有特别限制。示例性溶剂包括醇, 例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、甲氧基丙醇、乙二醇、二甘醇丁基醚或其组合。也可利用其它极性有机溶剂, 例如丙酮、甲乙酮、乙二醇单丁基醚和2-丁氧基乙醇。在优选的实施方式中, 使用的溶剂为选自1-甲氧基-2-丙醇、双丙酮醇(DAA)、乙酰丙酮、环己酮、乙酸甲氧基丙酯、酮、二醇醚和其混合物的一种或多种。本发明的组合物中的溶剂的量优选在约80-约99重量%、更优选地约85-约99重量%、最优选地约90-约97重量%的范围内, 全部基于所述组合物的总重量。本发明的组合物可进一步包括任选的另外添加剂, 例如UV吸收剂、防变色剂(antiblushing agent)、匀染剂(leveling agent)、表面润滑剂、抗氧化剂、光稳定剂、表面活性剂、IR吸收剂及其组合。

[0052] 用有机官能硅烷部分表面改性的金属氧化物纳米粒子可通过如下制备: 在合适的溶剂中混合金属氧化物纳米粒子和有机官能的硅烷, 例如在真空下除去水和溶剂以制造粘性液体或凝胶残余物, 和将所述残余物溶解在有机溶剂例如双丙酮醇或1-甲氧基-2-丙醇中。本发明的底漆组合物可通过在溶剂中简单地混合表面改性的纳米粒子、丙烯酸类聚合物和任何任选的成分而制备。所述组分的混合顺序不是关键的。所述混合可通过本领域技术人员已知的任何手段(例如研磨、共混、搅拌等)而实现。发现, 具有不同负载量的表面改性的纳米粒子CeO<sub>2</sub>的底漆组合物可稳定数月或大于1年。

[0053] 可将本发明的底漆组合物合适地涂覆到聚合物基底例如塑料表面上。这样的塑料的实例包括合成的有机聚合物材料,例如丙烯酸类聚合物(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)等);聚酯(例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)等);聚酰胺,聚酰亚胺,丙烯腈-苯乙烯共聚物,苯乙烯-丙烯腈-丁二烯三聚物,聚氯乙烯,聚乙烯等,聚碳酸酯和共聚碳酸酯(copolycarbonate),耐高温聚碳酸酯。

[0054] 优选的基底由聚碳酸酯或丙烯酸类树脂构成。聚碳酸酯因其优异的物理、机械和化学性质而是透明基底的特别优选的材料。通常,基底的选择最终由预期的最终用途确定。

[0055] 一旦将本发明的底漆组合物通过流涂、浸涂、旋涂或者本领域技术人员已知的任何其它方法涂覆在基底上,就容许通过例如经蒸发除去任何溶剂而干燥,从而留下干燥的涂层。为了有助于溶剂的蒸发,可将所述底漆组合物加热至高至由所述基底的热变形温度所定义的最大温度以提供不含溶剂的底漆层。

[0056] 由本发明的底漆组合物形成的底漆层在提供耐磨损的顶涂层对基底的粘着上是有效的,并且可用作本发明的涂覆制品的部件。因此,按照本发明的另一实施方式,提供了包括聚合物基底、在所述基底的至少一个表面上设置的底漆层、和在所述底漆层上设置的耐磨损的有机硅硬涂层的涂覆制品,其中所述底漆层由本文公开的本发明的任意底漆组合物构成。

[0057] 有机硅硬涂层通过首先将涂料组合物施加到底漆层上、随后使该组合物固化而形成。有机硅硬涂层组合物没有特别限制。包括硅氧醇(siloxanol)树脂/胶体二氧化硅分散体的有机硅硬涂层是可用作顶涂层的涂覆组合物中的一个实例。有机硅硬涂层可包含另外的有机UV吸收剂(如果期望),但是负载量可比在底漆层或硬涂层中不具有无机吸收剂的那些低。因此,保持了磨损完整性,并且在一些情况中通过限制有机UV吸收剂的量改善了磨损完整性,同时改善了耐候性。

[0058] 以下实施例是说明性的并且不理解为限制如本文所公开和要求保护的发明。全部的份数和百分比以重量计,并且全部温度是摄氏度,除非另外明确声明。本文引用的全部专利申请、专利、和其它出版物通过引用整体并入。

[0059] 实施例

[0060] CeO<sub>2</sub>溶胶的制备

[0061] 实施例S-1:使用聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷(PEO硅烷)制备表面官能化的氧化铈溶胶

[0062] 将50g的氧化铈分散体(Aldrich,20重量%,含水的,用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。然后向所述氧化铈分散体逐滴加入1.0g的PEO硅烷(Momentive Performance Materials,A1230),随后加入40g的1-甲氧基-2-丙醇。所述溶剂的加入使反应混合物的温度从25℃升高至34℃。在将所述反应混合物搅拌12小时之后,在50℃、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。当罐中的残余物到达~50重量%的固体时,停止真空汽提。二氧化铈纳米溶胶的最终固体含量为49.76%,最终水含量为26.7%。所述溶胶在颜色上呈现黄色,半透明的,且稳定数月。

[0063] 实施例S-2:15重量%的用氧化铈纳米溶胶改性的聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷(PEO硅烷)硅烷的制备

[0064] 将100g的氧化铈分散体(Aldrich,20重量%,含水的,用2.5%的乙酸稳定的)置于

装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。然后向所述氧化铈分散体中逐滴加入3.0g的PEO硅烷(Momentive Performance Material, A1230), 随后加入80g的1-甲氧基-2-丙醇。所述溶剂的加入使反应混合物的温度从25℃升高至34℃。然后, 在50℃、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。当罐中的残余物到达~50重量%的固体时, 停止真空汽提。二氧化铈纳米溶胶的最终固体含量为51.72%, 最终水含量为25.6%。所述溶胶在颜色上呈现黄色, 半透明的, 且稳定数月。

[0065] 实施例S-3: 基于二氧化铈溶胶的三甘醇单丁基醚(TEGMBE)氨基甲酸酯硅烷的合成

[0066] 将50g的氧化铈分散体(Nyacol, 20重量%, 乙酸盐稳定的, 10-20nm, pH3.0)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。逐滴加入2.0g的基于三甘醇单丁基醚的氨基甲酸酯硅烷(由三甘醇单丁基醚和异氰酸基丙基三乙氧基硅烷合成的)并且在室温下搅拌过夜。然后向混合物中加入80g的1-甲氧基-2-丙醇, 并且在50℃、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。当罐中的残余物到达~33重量%的固体时, 停止真空汽提。二氧化铈纳米溶胶的最终固体含量为32.39%, 且没有残留在溶液中的水。所述溶胶是稳定的、透明的、且在颜色上为浅黄色。

[0067] 实施例S-4: 基于二氧化铈溶胶的乙酰氧基聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷

[0068] 将20g的氧化铈分散体(Nyacol, 20重量%, 乙酸盐稳定的, 10-20nm, pH3.0)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。逐滴加入0.8g的乙酰氧基聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷(Gelest)并且在室温下搅拌过夜。然后加入35g的1-甲氧基-2-丙醇, 并且在50℃、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。当罐中的残余物到达~25重量%的固体时, 停止真空汽提。二氧化铈纳米溶胶是具有26.59%的最终固体含量的稳定的黄色透明溶胶, 并且没有残留在溶液中的水。

[0069] 实施例S-5: 使用5重量%的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷制备表面官能化的氧化铈溶胶

[0070] 将100g的氧化铈分散体(Aldrich, 20重量%, 含水的, 用2.5%的乙酸稳定化的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。向 $\text{CeO}_2$ 分散体逐滴加入1.0g的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A174 Momentive Performance Materials), 随后加入80g的乙醇。在将混合物在80℃下搅拌5小时之后, 在50℃、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。所得的残余物为可在双丙酮醇中重新溶解以得到稳定的氧化铈溶胶的凝胶。重新溶解的溶胶的最终固体为2.81重量%。所述溶胶在外观上是深褐色和半透明的。

[0071] 实施例S-6: 使用20重量%的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷制备表面官能化的氧化铈溶胶

[0072] 将50g的氧化铈分散体(Aldrich, 20重量%, 用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。逐滴加入2.0g的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Momentive Performance Materials, A174)。使反应混合物在加入的5分钟以内转变成凝胶。向所述反应混合物中加入约40g的Dowanol以使所述凝胶溶解, 并且在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。继续真空汽提直至罐残余物的固体到达~15重量%。向所述反应混合物中加入15g的双丙酮醇, 并且继续进行在减压下的挥发物除去。一旦罐残余物的固体到达20-22重量%就停止汽提。最终溶胶具有22重量%的固体, 最终水含量为24.7%。

[0073] 相关的改性工艺帮助以较低量的DAA稳定二氧化铈并且使改性的二氧化铈在MP和DAA溶剂的混合物中成功稳定。所述改性基本上在如以下实施例S-7中给出的溶剂混合物的汽提中进行。

[0074] 实施例S-7:使用20重量%的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷通过改性溶剂交换制备表面官能化的氧化铈溶胶

[0075] 将200g的氧化铈分散体(Aldrich,20重量%的固体,用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。逐滴加入8.0g的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(来自Momentive Performance Materials,A174)、随后加入175g的1-甲氧基-2-丙醇。将反应混合物在室温下搅拌2小时,在此期间它转变成不透明的溶胶。在真空(290毫巴)下、在70℃下从所述反应混合物中汽提出85g挥发性材料。向罐残余物加入另外80g的1-甲氧基-2-丙醇,并且反复真空汽提以除去另外的挥发性组分。重复该过程一共3次,之后加入30g的双丙酮醇以得到稳定的褐色半透明的二氧化铈溶胶(105g的最终产量),其具有47%的最终固体,并且没有水残留在所述溶液中。所述溶胶中的二氧化铈纳米粒子的尺寸使用动态光散射测量(图2)。观察到,80%的二氧化铈粒子具有36nm的平均半径。

[0076] 实施例S-8

[0077] 重复实施例S-5以得到具有23.6重量%的最终固体的在双丙酮醇中的褐黄色二氧化铈溶胶。

[0078] 实施例S-9:使用20重量%的 $N^1$ -(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)乙烷-1,2-二胺制备表面官能化的氧化铈溶胶

[0079] 将20g的氧化铈分散体(Aldrich,20重量%,含水的,用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。向 $CeO_2$ 分散体中逐滴加入0.8g的 $N^1$ -(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)乙烷-1,2-二胺(来自Momentive Performance Materials,A1120)、随后加入20g的甲氧基丙醇。初始形成的白色沉淀物在搅拌几分钟之后分散而得到半透明的浅绿色溶胶。在将混合物在25℃下搅拌2小时之后,加入15g的1-甲氧基-2-丙醇,并且在50℃在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。向残余物中加入1g的乙酰丙酮以得到具有8.8%的最终固体含量的稳定的褐色半透明的溶胶。

[0080] 对比例CS-1

[0081] 将50g的氧化铈分散体(Aldrich,20重量%的固体,用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。在该过程中不加入硅烷。然后加入71g的1-甲氧基-2-丙醇,并且在50℃在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。当罐中的残余物到达~21%的固体时,停止真空汽提。二氧化铈纳米溶胶是不透明的且颜色上是草黄色的,其中固体粒子在几分钟内沉降。最终固体含量为20.79%,水含量为8.3%。

[0082] 对比例CS-2

[0083] 将25.13g的氧化铈分散体(Aldrich,20重量%的固体,用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。然后向 $CeO_2$ 分散体中逐滴加入1.0g的甲基三甲氧基硅烷(Momentive Performance Materials)并且在室温下搅拌2小时。然后加入35g的1-甲氧基-2-丙醇,并且在50℃、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。当罐中的残余物到达~20%的固体时,停止真空汽提。二氧化铈纳米溶胶是半透明的且颜色上是发绿的草黄色(greenish straw yellow),具有在几分钟内沉降下来的固体粒子。最终固体含量为

20.13%，水含量为13.9%。

[0084] 对比例CS-3

[0085] 将20g的氧化铈分散体(Aldrich, 20重量%，含水的，用2.5%的乙酸稳定的)置于装备有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。向CeO<sub>2</sub>分散体中逐滴加入0.8g的缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(来自Momentive Performance Materials, A-187)、随后加入20g的1-甲氧基-2-丙醇。在将混合物在25℃下搅拌2小时之后，向混合物中加入另外15g的1-甲氧基-2-丙醇，并且然后在50℃下、在真空(30毫巴)下汽提除去挥发性组分。所得的浓缩的溶胶显示出从溶液中形成浅黄色的二氧化铈沉淀。最终固体含量为20%，在溶液中没有残留的水。

[0086] 底漆制剂的制备

[0087] 底漆制剂的多个实例是通过混合PMMA溶液和给出的氧化铈溶胶以及任选的另外的溶剂和流动控制剂(表1和表2)而制备的。所述PMMA溶液是通过将PMMA树脂溶解在1-甲氧基-2-丙醇(85重量%)和双丙酮醇(15重量%)的混合物中而制备的。以85:15(重量比)的1-甲氧基-2-丙醇:双丙酮醇的混合物进行溶剂稀释。在适当尺寸的玻璃或聚乙烯瓶中合并组分，然后充分摇动以混合。在涂覆应用之前使样品静置至少1小时。

[0088] 表1. 实施例的底漆制剂的配制

[0089]

实施例	PMMA 溶液		CeO2 溶胶		溶剂	BYK331	溶胶的稳定性*	底漆的稳定性*
	固体	进料量(g)	实施例	进料量(g)	进料量(g)	进料量(g)		
1	4.26%	40.0	S-1	0.38	-	0.017	>12 月	>12 月
2	4.26%	40.0	S-1	0.60	-	0.017	>12 月	>12 月
3	4.26%	40.0	S-1	0.84	-	0.017	>12 月	>12 月
4	4.26%	40.0	S-1	1.10	-	0.017	>12 月	>12 月
5	4.26%	40.0	S-1	1.44	-	0.017	>12 月	>12 月
6	4.26%	40.0	S-1	1.80	-	0.017	>12 月	>12 月
7	6.14%	35.0	S-2	1.45	-	0.017	>12 月	>12 月
8	6.14%	35.0	S-2	2.50	-	0.017	>12 月	>12 月
9	6.40%	20.0	S-3	1.70	8.5	0.017	>12 月	>12 月
10	6.40%	20.0	S-3	2.13	10.5	0.017	>12 月	>12 月
11	6.40%	20.0	S-4	2.07	8.5	0.017	>12 月	>8 月
12	6.40%	20.0	S-4	2.59	10.5	0.017	>12 月	>8 月
13	5.10%	50	S-6	1.59		0.0006	>12 月	>12 月
14	5.10%	50	S-6	2.18		0.0006	>12 月	>12 月
15	5.10%	50	S-6	2.95		0.0006	>12 月	>12 月
16	5.10%	50	S-6	3.86		0.0006	>12 月	>12 月
17	5.10%	50	S-6	5		0.0006	>12 月	>12 月
18	4.00%	35	S-7	0.46	-	0.017	>12 月	>12 月
19	4.00%	35	S-7	0.61	-	0.017	>12 月	>12 月
20	4.00%	35	S-7	0.76	-	0.017	>12 月	>12 月
21	4.00%	35	S-7	0.91	-	0.017	>12 月	>12 月
对比例 C-1	包含有机 UVA 的底漆	-	-	-			NA	>12 月
对比例 C-2	5.56%	20.0	CS-1	0.74		0.01	不稳定 <30 分钟 不透明	不稳定 <1 分钟 不透明
对比例	5.56%	10.0	CS-2	0.69		0.01	不稳定	不稳定

[0090]

C-3							<30 分钟 不透明	<1 分钟 不透明
对比例 C-4	5.56%	8.3	Aldrich	0.866		0.01	稳定 >2 月	不稳定 <2 天

[0091] \*“稳定性”是指在环境存储条件下对于指定时间段没有看到粒子沉积/相分离。

[0092] 表2:用于UV-可见光谱和差示扫描量热研究的底漆制剂的细节

实施例	PMMA 溶液		CeO <sub>2</sub> 溶胶		BYK331	底漆稳定性
	固体	进料量(g)	实施例	进料量(g)	进料量(g)	
22	5.99%	50.1	S-8	1.56	0.01	稳定, >12 月
23	5.99%	50.12	S-8	2.20	0.01	稳定, >12 月
24	5.99%	30.19	S-8	1.57	0.01	稳定, >12 月
25	5.99%	35.23	S-8	2.35	0.01	稳定, >12 月
26	4.1%	55.3	S-5	5.10	0.0006	稳定, >12 月
27	4.1%	49.9	S-5	10.78	0.0006	稳定, >12 月
28	4.1%	41.0	S-5	20.43	0.0006	稳定, >12 月

[0093] 对比例C-1: 包含有机UV吸收体的底漆的制备

[0095] 向500mL 3-颈圆底烧瓶(RBF)中加入41.85g的双丙酮醇和237.15g的1-甲氧基-2-丙醇。所述RBF安装有回流冷凝器和塔顶搅拌器。启动搅拌,然后通过漏粉斗(填料斗, powder funnel)缓慢加入15.77g的PMMA树脂。逐渐加热混合物回流以使PMMA溶解。在冷却回至室温之后,向PMMA溶液中加入5.20g的2,4-二苄基间苯二酚和0.03g的BYK331,并使其搅拌~1小时。产生了总共300.0g的浅黄色液体。所述溶液具有7.0重量%的固体含量。

[0096] 对比例C-2

[0097] 将0.74g的CS-1二氧化铈溶胶连同0.010g的BYK331一起加入至20g的5.56重量%的PMMA溶液中。将底漆混合物充分摇动以使二氧化铈溶胶分散,其产生不透明的草黄色制剂。制备的制剂是不稳定的并且随着二氧化铈粒子的沉淀而变成高粘的。

[0098] 对比例C-3

[0099] 将0.69g的CS-2二氧化铈溶胶连同0.010g的BYK331一起加入到10g的5.56重量%的PMMA溶液中。将底漆混合物充分摇动以使二氧化铈溶胶分散,其产生不透明的草黄色制剂。

[0100] 对比例C-4

[0101] 向8.3g的PMMA溶液(5.56重量%)中逐滴加入0.866g的二氧化铈溶胶(Aldrich, 20重量%的固体,用2.5%的乙酸稳定的)、随后加入0.01g的BYK331,并且剧烈摇动。将由二氧化铈溶胶加入至底漆中而形成的二氧化铈凝胶通过用刮铲捣碎几分钟而分散,其产生具有二氧化铈分散体的非常粘性&粘稠的制剂。

[0102] 涂覆的聚碳酸酯板的制备

[0103] 根据以下程序将表1中的底漆制剂涂覆到聚碳酸酯板上。用氮气流清洁聚碳酸酯(PC)基板(6×6×0.3cm)以除去粘着表面上的任何灰尘粒子,随后用异丙醇清洗所述表面。然后使所述板在通风橱内干燥20分钟。然后将底漆溶液通过流涂施加到PC板。使底漆涂覆溶液中的溶剂在通风橱中闪蒸~20分钟(22℃, 45%RH),并然后将其在预加热的循环空气烘箱中在125℃下放置45分钟。在冷却至室温之后,然后用AS4700硬涂层溶液流涂该涂底漆的PC板。在干燥~20分钟(22℃, 45%RH)之后,将涂覆的板在预加热的循环空气烘箱中在



125℃下放置45分钟。

[0104] 涂覆性质

[0105] 光学特性(透射率和雾度)是使用BYK Gardner雾度防护仪(haze guard instrument)ASTM D1003测量的。初始粘着性是使用百格测试(cross hatch test)根据ASTM D3002/D3359测量的。粘着性在5B-0B的等级内评级,5B表示最高的粘着性。在水浸入之后的粘着性通过将涂覆的PC板浸入到65℃的热水中、随后是不同时间间隔的百格测试而进行。二氧化铈纳米粒子的粒度是使用Viscotek-动态光散射仪器在1-甲氧基-2-丙醇中的1%的溶胶溶液上测量的。使用Tecnai制造的TEM在亮场透射模式下在超薄切片的(microtomed)样品上研究涂层的形态。

[0106] 表3:包含氧化铈的底漆的涂覆性质

[0107]

实施例	重量%的 CeO <sub>2</sub> *	重量%的 水	透射率%	雾度	粘着性		
					初始	水浸泡	持续时间
1	9.07	0.30	91.6	0.56	5B	5B	≥10 天
2	13.54	0.39	91.6	0.51	5B	5B	≥10 天
3	17.90	0.55	91.5	0.51	5B	5B	≥10 天
4	22.10	0.71	91.0	0.75	5B	5B	≥10 天
5	26.92	0.93	90.85	0.71	5B	5B	≥10 天
6	31.35	1.15	90.1	2.18	5B	5B	≥10 天
7	22.59	1.02	90.6	0.7	5B	5B	≥10 天
8	32.95	1.71	90.2	0.77	5B	5B	≥10 天
9	26.85	0.00	88.8	0.42	5B	5B	≥10 天
10	31.20	0.00	88.5	0.45	5B	5B	≥10 天
11	25.11	0.00	84	2.47	5B	5B	≥10 天
12	29.28	0.00	86.5	1.66	5B	5B	≥10 天
13	10.34	0.76	91.2	0.11	5B	5B	≥10 天
14	13.57	1.03	89.8	0.35	5B	5B	≥10 天
15	17.39	1.38	89.0	0.3	5B	5B	≥10 天
16	21.42	1.77	85.0	2.0	5B	5B	≥10 天
17	25.84	2.25	80.8	1.52	5B	5B	≥10 天
18	11.52	0.00	91.3	0.88	5B	5B	≥10 天
19	14.57	0.00	90.3	1.23	5B	5B	≥10 天
20	17.37	0.00	90.2	1.3	5B	5B	≥10 天
21	19.96	0.00	89.6	1.76	5B	5B	≥10 天
C-1	-	0.00	91.8	0.69	5B	5B	≥10 天
C-2	12.05	0.30	85.25	29.96	5B	5B	≥10 天
C-3	17.32	0.90	85.92	32.24	5B	5B	≥10 天
C-4	26.86	7.32	83.64	4.41	5B	5B	≥10 天

[0108] \*干膜中的二氧化铈%=二氧化铈的总重量x100/总固体量

[0109] 制剂中二氧化铈的总重量=二氧化铈溶胶进料的固体x A/100

[0110] A=100-B;

[0111] B=C X 100/(C+D)

[0112] A=溶胶的非挥发性部分中的二氧化铈的重量%

[0113] B=溶胶的非挥发性部分中水解的硅烷的重量%

[0114] C=硅烷水解产物的重量=硅烷的摩尔数x硅烷(水解的硅烷)的分子量

[0115] D=溶胶制备中商业含水二氧化铈的重量

[0116] 计算加入到底漆制剂中的二氧化铈溶胶的非挥发性部分中存在的二氧化铈的分数,如表4所示。

[0117] 表4:用于计算干底漆膜中二氧化铈的重量%的细节

[0118]

溶胶	硅烷	硅烷的分子量	硅烷的重量(g)	水解的硅烷的重量(C)(g)	在溶胶的非挥发性部分中水解的硅烷的%(B)	用于溶胶制备而采用的二氧化铈的重量	溶胶的非挥发性部分中二氧化铈的%(A)
S-1	聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷	525	1.00	0.92	8.42	10.00	91.58
S-2	聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷	525	3.00	2.76	12.13	20.00	87.87
S-3	TEGMBE 氨基甲酸酯三乙氧基硅烷	354	2.00	1.53	13.24	10.00	86.76
S-4	乙酰氧基丙基三甲氧基硅烷(500-700)	600	0.80	0.74	15.68	4.00	84.32
S-5	甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	248.35	1.00	0.83	3.99	20.00	96.01
S-6	甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	248.35	2.00	1.66	14.25	10.00	85.75
S-7	甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	248.35	8.00	6.65	14.25	40.00	85.75
CS-2	甲基三甲氧基硅烷	136.22	1.00	0.69	12.10	5.03	87.90

[0119] 制备的如实施例S-1至S-7中提到的二氧化铈溶胶在20-50重量%范围内的固体情况下全部稳定超过1年。通常,全部溶胶颜色上呈现浅黄色至深黄色,并且外观上是透明的至半透明的。例如,制备的如实施例S-1、S-2、S-3和S-4中的溶胶是浅至深黄色的并且外观上是透明的,而实施例S-5、S-6、S-7中的溶胶是褐黄色的并且是半透明的。另一方面,对比例CS-1中描述的溶胶是不透明的并且颜色上是白色的,具有差的溶液稳定性,其中二氧化铈在制备的几小时以内沉淀。在对比例CS-2的情况中观察到关于外观和稳定性的类似趋势。这些观察清楚地表明了二氧化铈的硅烷改性赋予在有机溶剂中非常好的稳定性和分散性,其对于具有高的二氧化铈负载量的稳定的底漆制剂的制备是必要的。

[0120] 在底漆制剂中,在干膜中10重量%至35重量%范围的二氧化铈负载量下,用实施

例S-1至S-7中提到的二氧化铈溶胶制备的底漆制剂是稳定的。底漆溶液制剂是透明的并且颜色上是浅黄色的,具有在环境条件下超过一年的优异的稳定性。作为对比,分别用二氧化铈溶胶CS-1和CS-2制备的底漆制剂C-2和C-3是不透明的并且外观上是草黄色。底漆溶液制剂是不稳定的,并且二氧化铈在初始配制的一天内完全沉淀。底漆制剂CE-4是稳定的且半透明的但是非常粘,这使其难以涂覆。这可能是由于大量水充当溶液中的PMMA的抗溶剂。

[0121] 用包含在实施例S-1至S-7中制备的二氧化铈溶胶的底漆制剂制造的涂料显示接近90%的非常好的透明度和小于1的雾度值。

[0122] 特别是,位于表3中的实施例7和8(其中由包含来自实施例S-2的二氧化铈溶胶的底漆制剂制成涂料)甚至在干膜中二氧化铈负载量分别在22重量%和34重量%下也显示出优异的透明度(>90.0%)和非常低的雾度(<1.0%)。

[0123] 来自表3的实施例1-21的全部涂覆的样品显示出5B的良好初始粘着性等级,并且对于全部样品,在65℃下的水浸泡测试之后的最短10天的粘着性等级为5B,其中几个甚至长达30天也是稳定的。涂层(实施例8,表3)的TEM分析(图3)揭示了二氧化铈纳米粒子在PMMA底漆层中的均匀分布,这对于甚至在高的二氧化铈负载量下得到良好的光学特性是必须的。显然,通过使用硅烷官能化的二氧化铈纳米溶胶可将二氧化铈纳米粒子掺入涂料组合物中而不显著影响涂层组件的光学和粘着性质。

[0124] 在商业未改性的水溶胶中的二氧化铈纳米粒子的平均粒度在5-40nm的范围内。在表面官能化时,粒子用硅氧烷基体覆盖,其导致粒度稍微增大。此外,最终涂层的较高的光透射值是粒度低于其影响最终涂层的光学性质的最小值的证据。使用动态光散射法测量表面官能化的二氧化铈纳米粒子的流体动力学半径。将商业二氧化铈水溶胶和改性二氧化铈溶胶的结果列表于表5中。所述数据支持如下结论:用发现可用于本发明的硅烷对金属氧化物纳米粒子的改性不引起会导致可见光散射的粒度增大。

[0125] 表5:如通过DLS方法得到的粒度测量

条目	二氧化铈溶胶	平均 DLS Rh(体积分数)
[0126]	1 商业未改性的二氧化铈水溶胶	5nm (63%), 22nm(37%)
	2 15%的 A1230 改性的二氧化铈溶胶 (实施例 S-2)	54nm (100%)
	3 20%的 A174 改性的二氧化铈溶胶 (实施例 S-7)	9nm (20%), 35nm (80%)

[0127] UV吸收测量:

[0128] 制备包含5重量%甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的硅烷改性的二氧化铈(S-8)的底漆制剂实施例22-25并将其涂覆在普通康宁载玻片上。所述载玻片用水清洁、擦干、然后用IPA流动清洁。残留的IPA通过将载玻片在通风橱内悬挂20分钟而快速干燥。载玻片用氮气流冲洗然后用制备的制剂流涂。在于通风橱中冲刷溶剂20分钟之后,使载玻片在空气烘箱中在125℃下固化45分钟。制剂各自具有如表2所示的不同二氧化铈负载量。测量这些涂覆的底漆制剂的UV吸收并与来自对比例C-1的底漆制剂进行比较。图1显示了这些涂层

(其在底漆基体中包含10-20重量%的二氧化铈)在~2微米的厚度下的吸光度。如图1所阐述的,在2.0微米厚度下相比于C-1,二氧化铈负载量为20重量%的包含CeO<sub>2</sub>的膜显示出在330nm下的类似吸光度值。

[0129]	<b>表 6: 用于 UV 吸收研究的底漆制剂中的二氧化铈负载量</b> 实施例	涂层中二氧化铈的重量 %
	22	10.45
	23	14.10
	24	16.23
	25	19.88

[0130] 热性质:

[0131] 分别包含5.68、12.33和24.33重量%的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷改性的二氧化铈(来自实施例S-5的溶胶)的底漆制剂实施例26-28是通过混合PMMA溶液和二氧化铈溶胶和如之前底漆实施例描述的BYK331而制备的。然后将一小部分(~1g)放置在铝杯中并且在125℃下加热45分钟以制造底漆的固体薄片。在固体材料上进行DSC以测量固体的T<sub>g</sub>。包含~25%的有机UV吸收体的对比例C-1和纯PMMA的对比例是以类似的方式制备的,并且也使用DSC检查。二氧化铈负载量和T<sub>g</sub>值显示于表7中。

[0132]	<b>表 7: 底漆制剂, 包含纳米二氧化铈的底漆膜的二氧化铈负载量和 T<sub>g</sub> 值。</b> 实施例	二氧化铈%	T <sub>g</sub> (°C)
	26	5.68	120
	27	12.33	118
	28	24.33	117
	C-1	-	81
	PMMA	0%	124

[0133] 纯PMMA的T<sub>g</sub>在124°-121℃左右,其在有机吸收体的存在下降低至81℃,如对比例C-1中的T<sub>g</sub>所表明的。另一方面,表5中的实施例26、27和28的底漆制剂分别显示出120、118和117的T<sub>g</sub>值,显示了甚至在24重量%的二氧化铈的负载量下PMMA的玻璃化转变温度的最小偏离。这提供了超出包含有机UV吸收体的底漆的、在包含二氧化铈的底漆的情况下容许较高使用温度的优势。

[0134] 尽管以上已经参考其具体的实施方式描述了本发明,但是显然,可进行许多改变、更改和变化而不偏离本文公开的发明构思。相应地,意图涵盖落在所附权利要求的精神和宽范围内的全部这样的改变、更改和变化。

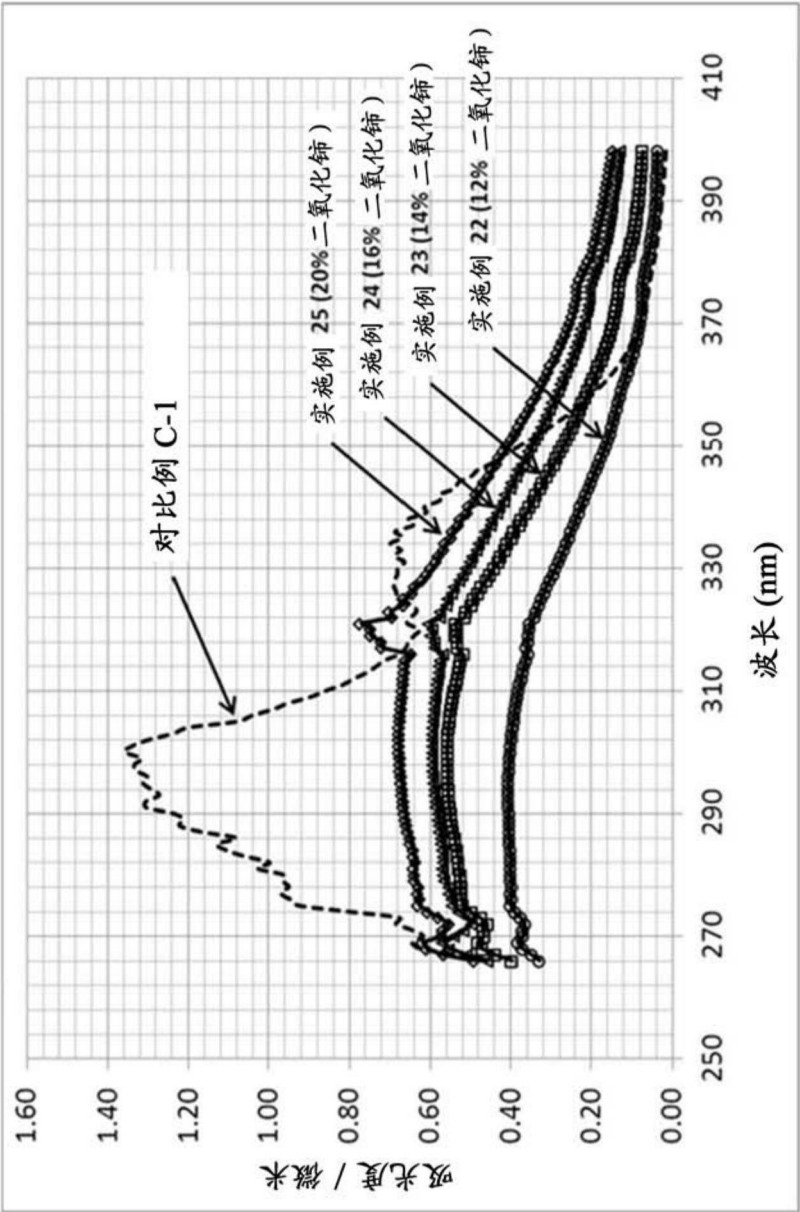


图1

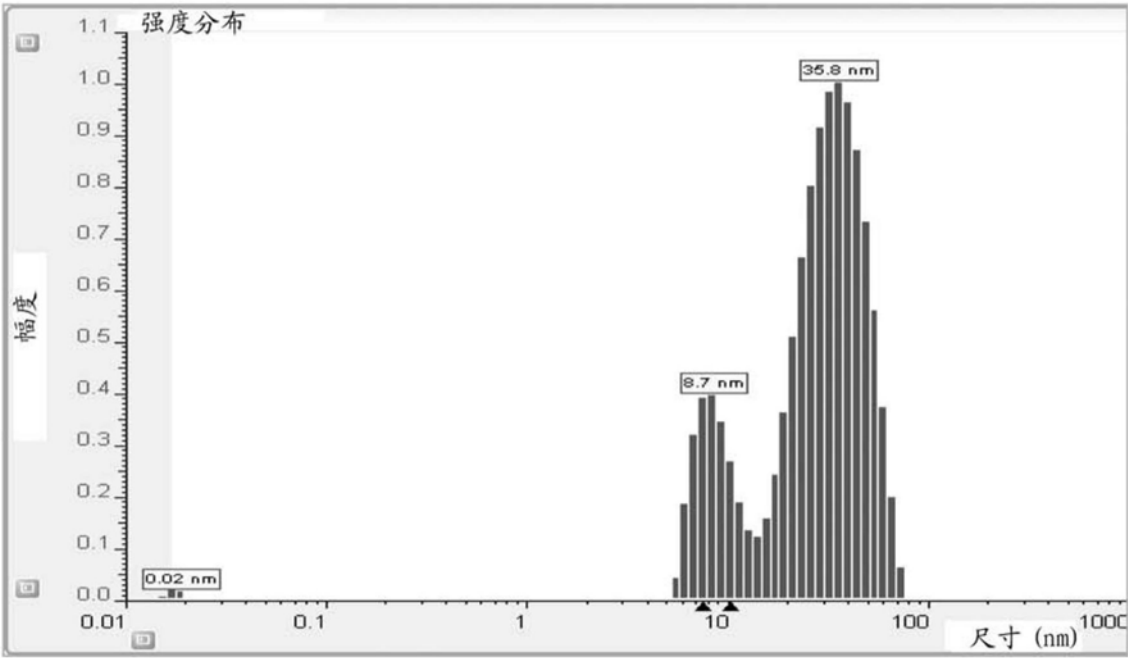


图2

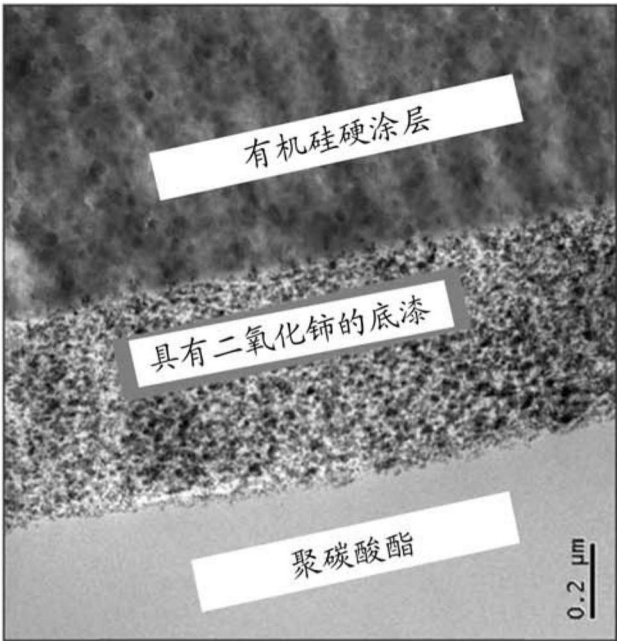


图3