

發明專利說明書 200534918

(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： 941, 2251

※ 申請日期： 94 1 10 ※IPC 分類： B01J 3/30, B01F 17/00

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米顆粒

NANOPARTICLES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 夏特勒

SCHUTTLE

2. 依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬瑟斯 考奇
KOCH, MATTHIAS
2. 維克特 賀倫諾夫
KHRENOV, VICTOR
3. 馬克斯 克拉普
KLAPPER, MARKUS
4. 克勞斯 暮倫
MUELLEN, KLAUS

國 籍：(中文/英文)

- 1.3.4.均德國 GERMANY
- 2.俄羅斯 RUSSIA

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. 德國；2004年01月27日；102004004210.1

2. 歐洲專利機構；2004年09月28日；04023003.9

☐ 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】

本發明係關於經聚合物改質之奈米顆粒、產製該等顆粒之方法及其在聚合物中UV保護之用途。

【先前技術】

將無機奈米顆粒併入於聚合物基質中不僅可影響基質的機械性能(諸如(例如)衝擊強度)亦改質其光學特性(諸如(例如)視波長而定之透射率、顏色(吸收光譜)及折射率)。在光學應用之混合物中，因為加入具有與基質之折射率不同之折射率的物質不可避免地導致光散射且最終導致不透光，所以粒徑起很重要的作用。經過混合物時所定義波長的輻射強度之降低顯示對無機顆粒直徑之高依賴性。

此外，大量聚合物對UV輻射敏感，此意謂該等聚合物必須UV穩定化以用於實際用途。遺憾地，原則上此處適合作穩定劑之許多有機UV濾光劑本身係光不安定的，且因此繼續存在對用於長期應用之適合材料的需求。

因此，適合之物質必須於UV區吸光、於可見區顯得盡可能透明且直接併入聚合物。儘管許多金屬氧化物吸收UV光，然而由於以上所提之原因其僅可困難地併入聚合物而不損害機械特性或可見光區之光學特性。

開發分散在聚合物中之適合奈米材料不僅需控制粒徑亦需控制顆粒之表面特性。親水顆粒與疏水聚合物基質之簡單混合(如藉由擠壓)導致整個聚合物中顆粒的不均勻分佈且另外導致其聚集。因此，為將無機顆粒均勻併入聚合物，

其表面必須至少經疏水改質。此外，詳言之，奈米顆粒材料顯示形成凝聚物之較大傾向，其亦經受得住隨後的表面處理。

現已驚奇地發現，若將某些無規共聚物作為乳化劑採用，則藉由適當表面改質可自乳液中直接沉澱出奈米顆粒，且實際上無凝聚物產生。

由於顆粒可經由簡單措施均勻地分佈在聚合物中且於可見區實質上不吸收輻射，所以以此方式得到之顆粒就併入疏水聚合物中而言係尤其有利的。

【發明內容】

因此，本發明首先係關於適合作為聚合物中之UV穩定劑的經聚合物改質奈米顆粒，該等奈米顆粒之特徵為其可藉由以下方法得到，其中在步驟a)中借助於至少一種含疏水基單體及至少一種含親水基單體之無規共聚物來製備包含該等奈米顆粒之一或多種水溶性前驅物之反乳液或融合物，且在步驟b)中產製顆粒。

此外，本發明係關於產製經聚合物改質奈米顆粒之方法，其特徵為，在步驟a)中借助於至少一種含疏水基單體及至少一種含親水基單體之無規共聚物來製備包含該等奈米顆粒之一或多種水溶性前驅物之反乳液或融合物，且在步驟b)中產製顆粒。

通常，產製奈米顆粒之乳化技術係已知的。因而，M.P. Pileni在J. Phys. Chem. 1993, 97, 6961-6973中描述了在反乳液中產製半導體顆粒，諸如CdSe、CdTe及ZnS。

然而，合成無機材料常需要前驅物材料在乳液中之高鹽濃度，而該濃度在反應期間又變化。低分子量界面活性劑對於此高鹽濃度起反應，且因此難以達到乳液的穩定性(Paul Kent及Brian R. Saunders；Journal of Colloid and Interface Science 242, 437-442 (2001))。詳言之，粒徑僅能控制到有限程度(M.-H. Lee, C. Y. Tai, C. H. Lu, Korean J. Chem. Eng. 16, 1999, 818-822)。

K. Landfester (Adv. Mater. 2001, 13, No. 10, 765-768)建議使用高分子量界面活性劑(PEO-PS嵌段共聚物)與超音波結合自金屬鹽中產製粒徑在約150至約300奈米範圍內的奈米顆粒。

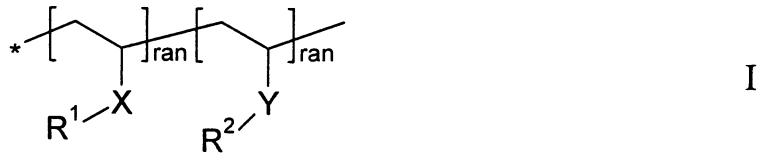
至少一種含疏水基單體與至少一種含親水基單體之無規共聚物的選擇現已能夠提供乳化劑，其藉由控制粒徑及粒徑分佈自反乳液中產製無機奈米顆粒。同時，由於各個顆粒直接藉由聚合物塗層形成，所以該等新穎乳化劑之使用能使奈米顆粒自實際上不具有凝聚物下之分散液中析出。

另外，可藉由此方法得到之奈米顆粒能特別簡單地且均勻地分散到聚合物中，且詳言之，可能大體上避免在可見光下聚合物之透光度之不當損害。

根據本發明，採用之較佳的無規共聚物顯示在該等無規共聚物中含疏水基之結構單元與含親水基之結構單元之重量比，其係在1:2至500:1之範圍內，較佳在1:1至100:1之範圍內且尤其較佳在7:3至10:1之範圍內。該等無規共聚物之重量平均分子量通常在 $M_w=1000$ 至 $1,000,000$ g/mol之範

圍，較佳地在1500至100,000 g/mol之範圍尤其較佳地在2000至40,000 g/mol之範圍。

本文中已發現尤其符合式I之共聚物



其中：

X及Y對應於習知的非離子或離子單體基，且

R¹代表氫或較佳地選自具有至少四個碳原子之支鏈或非支鏈烷基的疏水側基，其中一個或多個(較佳地係所有)氫原子可由氟原子置換，且

R²代表親水側基，其較佳具有磷酸二基、磺酸基、多元醇基或聚醚基，

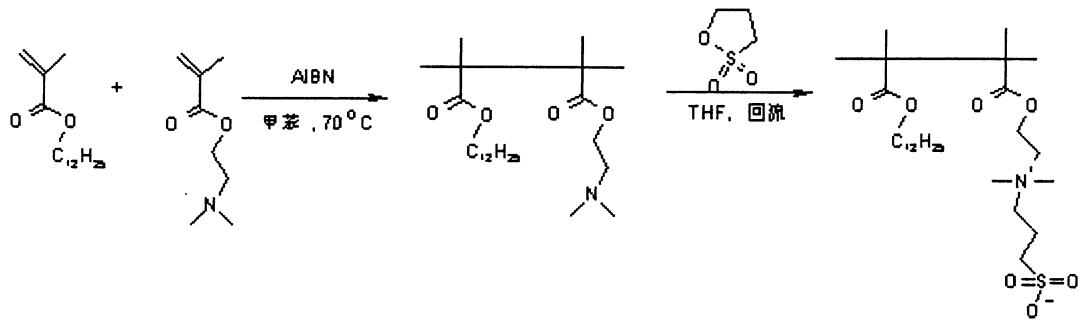
且其中-X-R¹及-Y-R²可各具有多種不同含義，其在分子中以特定方式滿足根據本發明之要求。

根據本發明尤其較佳者係其中-Y-R²代表甜菜鹼結構之聚合物。

接著本文中尤其較佳者係式I之聚合物，其中X及Y彼此獨立代表-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-(CH₂)_n-、伸苯基或吡啶基。此外，可有利地採用其中至少一個結構單元含有至少一個四級氮原子之聚合物，其中R²較佳代表-(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-SO₃側基或-(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-PO₃²⁻側基，其中m代表自1至30範圍內的整數，較佳係自1至6範圍內的整數，尤佳較佳為2且n代表自1至30範圍

內的整數，較佳係自1至8範圍內的整數，尤佳較佳為3。

根據如下流程可製備尤其較佳地採用之無規共聚物。



在此係藉由習知方法，較佳地係經由添加AIBN而藉由甲苯中自由基而將所要量之甲基丙烯酸月桂基酯(LMA)與甲基丙烯酸二甲胺乙基酯(DMAEMA)共聚。隨後藉由習知方法由胺與1,3-丙烷磺內酯反應得到甜菜鹼結構。

可採用之較佳的替代共聚物可含有苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、鹵化苯乙烯或甲氧基苯乙烯，其中該等實例不代表限制。在本發明之另一同樣較佳的實施例中，應用特徵在於至少一個結構單元係寡聚物或聚合物，較佳係巨單體之聚合物，其中尤其較佳的巨單體係聚醚、聚烯烴及聚丙烯酸酯。

對無機奈米顆粒適合之前驅物係水溶性金屬化合物，較佳係矽、鈾、鈷、鉻、鎳、鋅、鈦、鐵、鈮及/或鋇化合物，其中該等前驅物較佳與酸或鹼水反應產製相應的金屬氧化物顆粒。此處可藉由相應前驅物之適當混合以簡單方式得到混合氧化物。適合前驅物之選擇對熟習此項技術者而言不造成困難；適合之化合物係適合於自水溶液沉澱相應目標化合物之所有彼等化合物。舉例而言，在K. Osseo-Asare

"Microemulsion-mediated Syn-thesis of nanosize Oxide Materials"(其出現於Kumar P., Mittal KL, (編者), Handbook of microemulsion science and technology, New York: Marcel Dekker, Inc., 第559-573頁中)之表6中給出對製備氧化物適合之前驅物的概述, 其內容明顯地屬於本申請案之揭示內容。

在本發明之意義中, 親水融合物同樣充當奈米顆粒之前驅物。在此情形下為產製奈米顆粒之化學反應不是絕對必需。

較佳產製之奈米顆粒係基本由矽、鈾、鈷、鉻、鎳、鋅、鈦、鐵、鈮及/或鋇之氧化物或氫氧化物組成之彼等。

借助於激光奈米粒徑暨界面電位量測儀(Malvern ZETASIZER)(動態光散射)或穿透式電子顯微鏡測定, 顆粒較佳有3至200奈米, 詳言之20至80奈米且特定言之較佳地30至50奈米之平均粒徑。在本發明之特定的同樣較佳實施例中, 粒徑分佈係有限的, 意即變化範圍小於平均值之100%, 尤其較佳係平均值之50%的最大範圍。

在聚合物中用於UV保護之該等奈米顆粒之使用情形中, 若該等奈米顆粒具有300-500奈米範圍內, 較佳高達400奈米範圍內之吸收最大值, 則其係尤其較佳的, 其中詳言之, 尤其較佳之奈米顆粒在UV-A區吸收輻射。

本文中乳液方法可以不同方式進行:

如已敘述, 顆粒通常在步驟b)中藉由前驅物之反應或融合物之冷卻產製。視選擇之方法變體而定, 前驅物可在此

與酸、鹼液、還原劑或氧化劑反應。

為產製所要粒徑範圍之顆粒，若在乳液中液滴尺寸係在5至500奈米之範圍，較佳地在10至200奈米之範圍，則係尤其有利的。此處所給系統中液滴尺寸係以熟習此項技術者已知之方式來設定，其中由熟習此項技術者將油相各自地與反應系統相配。舉例而言，為產製ZnO顆粒，甲苯及環己烷作為油相已證實成功。

在某些情況下，除無規共聚物之外採用另一輔助乳化劑，較佳係非離子界面活性劑可能係有幫助的。較佳之輔助乳化劑係視情況經乙氧基化的或丙氧基化的、具有不同乙氧化作用或丙氧化作用程度之相對長鏈烷醇或烷基苯酚(例如具有自0至50莫耳伸烷基氧化物的加合物)。

採用分散輔助劑亦可能是有利的，較佳地係水溶性、高分子量、含極性基之有機化合物，諸如聚乙烯吡咯烷酮、丙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯與乙烯吡咯烷酮之共聚物、丙烯酸酯與丙烯腈之部分皂化共聚物、具有不同殘餘乙酸酯含量之聚乙醇類、纖維素醚類、明膠、嵌段共聚物、改質澱粉、低分子量含羧基及/或磺基之聚合物或該等物質之混合物。

尤其較佳的保護膠體係具有殘餘乙酸酯含量低於40莫耳%詳言之5至39莫耳%之聚乙醇類及/或具有乙烯酯含量低於35重量%詳言之5至30重量%之乙烯吡咯烷酮-丙烯酸乙酯共聚物。

所需奈米顆粒之所要的特性組合可藉由調節反應條件諸

如溫度、壓力及反應持續時間以目標方式來調整。該等參數之相應設定對熟悉此項技術者絕對不造成困難。舉例而言，對許多目的，操作可在大氣壓及室溫下進行。

在一較佳之方法變體中，第二乳液與來自步驟a)之前驅物乳液在步驟b)混合，在該第二乳液中用於前驅物之反應物係以乳化形態存在。此二乳液(two-emulsion)方法容許產製具有尤其窄範圍粒徑分佈之顆粒。此處藉由超音波作用將兩種乳液互相混合係尤其有利的。

在另一同樣較佳之方法變體中，前驅物乳液在步驟b)中與溶在乳液之連續相中之沉澱劑混合。接著，藉由沉澱劑之擴散至含前驅物之膠束中來實現沉澱。舉例而言，藉由吡啶之擴散至含鈦氧基氯化物之膠束中來得到二氧化鈦顆粒或藉由長鏈醛之擴散至含硝酸銀之膠束中來得到銀顆粒。

詳言之，根據本發明奈米顆粒係用於聚合物中UV保護。在此應用中，或是顆粒保護聚合物本身抵抗藉由UV輻射之降解，或接著將包含奈米顆粒之聚合物組合物(例如以保護膜的形式)作為用於其他材料之UV保護。因此，本發明進一步係關於根據本發明之奈米顆粒對於聚合物UV穩定作用及UV-穩定的聚合物組合物的相關應用，該等聚合物化合物基本上由至少一種聚合物(其特徵為該聚合物包含根據本發明之奈米顆粒)組成。根據本發明之奈米顆粒可完全地併入的聚合物為，詳言之，聚碳酸酯(PC)、聚對苯二甲酸乙二酯(PETP)、聚醯亞胺(PI)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或包含該等聚合物之一的至少一部分的共聚物。

此處合併可藉由用於製備聚合物組合物的習知方法來進行。舉例而言，聚合物材料可較佳地在擠壓機或混配機中與根據本發明之奈米顆粒混合。

視使用之聚合物而定，也可能採用混配機。

根據本發明之顆粒之特別優勢在於，與先前技術相比，僅需要低能量輸入用於聚合物中顆粒的均勻分佈。

舉例而言，此處聚合物也可係聚合物之分散液諸如油漆。此處合併可藉由習知的混合操作來進行。

根據本發明包含奈米顆粒之聚合物組合物此外亦特定適合於表面塗層。其能使位於塗層下之表面或材料受到保護，例如抵抗UV輻射。

【實施方式】

如下實例意欲更詳細解釋本發明而非對其進行限制。

實例

實例1：大型界面活性劑之合成

第一步驟包含甲基丙烯酸十二烷基酯(月桂基甲基丙烯酸酯；LMA)與甲基丙烯酸二甲胺乙基酯(DMAEMA)之無規共聚物的合成。分子量之控制藉由加入巰基乙醇來達成。為提供飽和基團以此方式得到之共聚物可借助於1,3-丙烷磺內酯來改質。

為此目的，以對應於如下表1之量，最初將7 g之LMA及DMAEMA引入12 g甲苯中，且在藉由加入0.033 g AIBN於1 ml甲苯中之混合物起始反應之後於70°C在氬下經受自由基聚合。此處鏈增長可藉由加入2-巰基乙醇(參看表1)來控

制。將粗聚合物洗滌、冷凍乾燥且隨後與1,3-丙烷磺內酯反應，如在 V. Butun, C. E. Bennett, M. Vamvakaki, A. B. Lowe, N. C. Billingham, S. P. Armes, J. Mater. Chem., 1997, 7(9), 1693-1695 中所述。

所得聚合物之特徵在表1中給出。

表1：單體使用量及所得聚合物之特徵

	DMAEMA [g]	DMAEMA 在聚合物中 [莫耳%]	1-巰基乙醇 [g]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	甜菜 鹼基團 [mol%]
E1	1.08	19	0.033	18000	31000	16
E2	1.08	19	0.011	28000	51000	19
E3	1.08	21	0.066	13000	21000	21
E4	1.09	20	---	59000	158000	14.6
E5	0.48	10.7	---	52000	162000	7.5

實例2：ZnO顆粒之沉澱

ZnO顆粒係藉由以下方法來沉澱：

1.在各個情況下，藉超音波製備0.4g Zn(AcO)₂*2H₂O於1.1 g水中之水溶液的反乳液(乳液1)，及0.15 g NaOH於1.35 g水中之水溶液的反乳液(乳液2)。乳液1及乳液2各包含150 mg來自表1之無規共聚物E1-E5。

2.超音波處理乳液1及乳液2之混合物且隨後乾燥。

3.乙酸鈉之純化係藉由用水洗滌所得之固體。

4.乾燥及藉由在甲苯中攪拌而將表面上經乳化劑官能化之聚合物再分散。

FT-IR光譜及X射線繞射顯示ZnO之形成。

此外，在X射線圖表中明顯無乙酸鈉之反射。

因此，實例2產生由合成之大型界面活性劑及氧化鋅顆粒組成之產物。

共聚物	直徑[nm] (光散射)	偏差[nm]	ZnO之比例(重量%)
E1	37	30	30.3
E2	66	53	30.5
E3	50	41	32

比較實例2a：乳化劑ABIL EM 90[®]之使用

如實例2所述之程序用市售乳化劑ABIL EM 90[®](十六基二甲聚矽氧烷共聚醇，Goldschmidt)代替自實例1而來之無規共聚物不能導致穩定乳液。得到之顆粒顯示直徑在500至4000奈米之間。

實例3：聚合物組合物

來自實例2-E1之顆粒在PMMA漆中之分散體藉由混合、塗布到玻璃基板上並乾燥來製備。乾燥後ZnO含量係10重量%。該等膜顯示實際上難以察覺的混濁度。使用UV-VIS光譜儀量測證實此印象(impression)。樣品顯示如下視層厚度而定之吸收值(展示透射中損失的入射光的百分比)。

層厚度	UV-A (350 nm)	VIS (400 nm)
1.2 μm	35%	4%
1.6 μm	40%	5%
2.2 μm	45%	7%

比較：

(ZnO(超純，Merck)於如上PMMA漆中)

2 μm	64%	46%
-----------------	-----	-----

五、中文發明摘要：

本發明係關於適合作為聚合物中之UV穩定劑的經聚合物改質之奈米顆粒，及其在聚合物中之UV保護之用途，該等奈米顆粒之特徵在於其可藉由以下方法得到，其中在步驟a)中藉助於至少一種含疏水基單體及至少一種含親水基單體之無規共聚物，來製備一包含該等奈米顆粒之一或多種水溶性前驅物之反乳液或一融合物，且在步驟b)中產製顆粒。

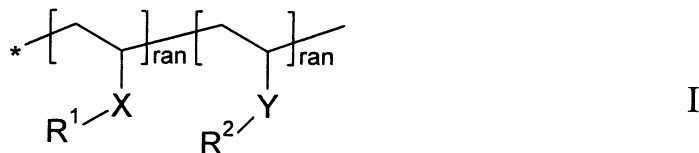
六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種適合作為聚合物中之UV穩定劑的經聚合物改質奈米顆粒，其特徵為其可藉由以下方法得到，其中在步驟a)中借助於至少一含疏水基單體及至少一含親水基單體之無規共聚物來製備包含該等奈米顆粒之一或多種水溶性前驅物的反乳液或融合物，且在步驟b)中產製顆粒。
2. 如請求項1之奈米顆粒，其特徵為該等顆粒基本上由矽、鈾、鈷、鉻、鎳、鋅、鈦、鐵、鈮及/或鋁之氧化物或氫氧化物組成。
3. 如前述請求項中至少一項之奈米顆粒，其特徵為借助於動態光散射或穿透式電子顯微鏡測定，該等顆粒具有3至200奈米，較佳地20至80奈米且更特定言較佳地30至50奈米之平均粒徑，且該粒徑分佈較佳係窄範圍的。
4. 如前述請求項中至少一項之奈米顆粒，其特徵為該最大吸收值在300-500奈米之範圍內，較佳在高達400奈米之範圍內。
5. 一種產製經聚合物改質奈米顆粒之方法，其特徵為，在步驟a)中一包含該等奈米顆粒之一或多種水溶性前驅物的反乳液或一融合物係借助於至少一含疏水基單體及至少一含親水基單體之無規共聚物來製備，且在步驟b)中產製顆粒。
6. 如請求項5之方法，其特徵為顆粒係在步驟b)中藉由反應該等前驅物或冷卻該融合物之產製。
7. 如請求項6之方法，其特徵為該等前驅物與酸、鹼、還原

劑或氧化劑反應。

8. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為該乳液中該液滴尺寸係在5至500奈米之範圍內，較佳地在10至200奈米之範圍內。
9. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為在步驟b)中將第二乳液與來自步驟a)之該前驅物乳液混合，在該第二乳液中用於該等前驅物之反應物係以乳化形態存在。
10. 如請求項9之方法，其特徵為該等兩種乳液係藉由超音波作用而互相混合。
11. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為該一或該等多種前驅物選自水溶性金屬化合物，較佳地為矽、鈾、鈷、鉻、鎳、鋅、鈦、鐵、鈮或鋁化合物，且該等前驅物較佳地與酸或鹼液反應。
12. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為採用一輔助乳化劑，其較佳地係非離子界面活性劑。
13. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為在該等無規共聚物中含疏水基之結構單元與含親水基之結構單元之重量比係在1:2至500:1範圍內，較佳在1:1至100:1範圍內且尤其較佳在7:3至10:1範圍內，且該等無規共聚物之重量平均分子量係在 $M_w=1000$ 至 $1,000,000$ g/mol範圍內，較佳在 1500 至 $100,000$ g/mol範圍內且尤其較佳在 2000 至 $40,000$ g/mol範圍內。
14. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為該等共聚物符合式I



其中

X及Y對應於習知的非離子或離子單體基團，且

R¹代表氫或一較佳地選自具有至少四個碳原子之支鏈或非支鏈烷基的疏水側基，其中一個或多個(較佳地係所有)氫原子可由氟原子置換，且

R²代表親水側基，其較佳具有膦酸二基、磺酸基、多元醇基或聚醚基，

且其中-X-R¹及-Y-R²在分子中可各具有多種不同含義。

15. 如請求項14之方法，其特徵為X及Y彼此獨立代表-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-(CH₂)_n-、伸苯基或吡啶基。
16. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為至少一結構單元含有至少一四級氮原子，其中R²較佳代表-(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-SO₃⁻側基或-(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-PO₃²⁻側基，其中m代表自1至30範圍內的整數，較佳係自1至6範圍內的整數，尤其較佳為2且n代表自1至30範圍內的整數，較佳係自1至8範圍內的整數，尤其較佳為3。
17. 如前述請求項中至少一項之方法，其特徵為至少一結構單元係寡聚物或聚合物，較佳係巨單體，其中尤其較佳的巨單體係聚醚、聚烯烴及聚丙烯酸酯。
18. 一種如請求項1至4中至少一項之奈米顆粒用於聚合物之UV穩定作用之用途。

19. 一種本質上由至少一種聚合物組成之UV穩定聚合物組合物，其特徵為該聚合物包含如請求項1至4中任一項之奈米顆粒。
20. 如請求項19之聚合物，其特徵為該聚合物係聚碳酸酯(PC)、聚對苯二甲酸乙二酯(PETP)、聚醯亞胺(PI)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或具有該等聚合物中之一者至少一部分的共聚物。
21. 一種製備UV穩定之聚合物組合物之方法，其特徵為該聚合物材料與如請求項1至4中至少一項之奈米顆粒較佳地在擠壓機或混配機中混合。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)