



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459618 B

(45)授权公告日 2019.06.28

(21)申请号 201580026069.4

R • J • 波科尔尼 余大华

(22)申请日 2015.04.27

G • F • 金 S • P • 马基

(65)同一申请的已公布的文献号

R • R • 欧文斯

申请公布号 CN 106459618 A

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(43)申请公布日 2017.02.22

代理人 陈长会 侯宝光

(30)优先权数据

61/991,124 2014.05.09 US

(51)Int.CI.

C09D 4/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 4/02(2006.01)

2016.11.08

C09D 5/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/027707 2015.04.27

(56)对比文件

CN 1696221 A, 2005.11.16, 全文.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/171340 EN 2015.11.12

EP 1460045 A2, 2004.09.22, 全文.

(73)专利权人 3M创新有限公司

CN 1946818 A, 2007.04.11,

地址 美国明尼苏达州

US 2005/0203202 A1, 2005.09.15, 全文.

审查员 李凌

(72)发明人 R • 帕迪亚斯 杉山直大

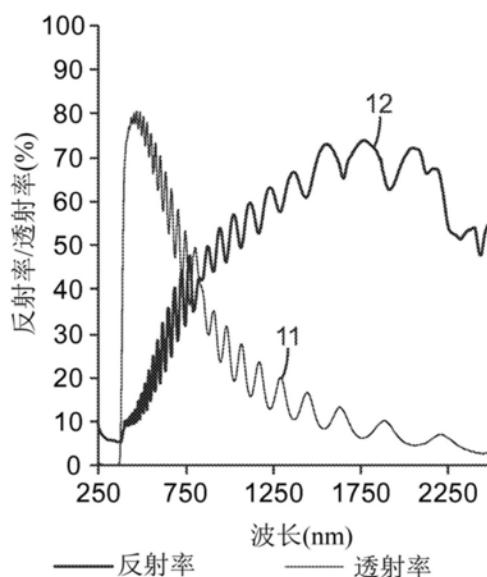
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54)发明名称

具有硬涂层的制品及其制造方法

(57)摘要

本发明提供了一种制品，所述制品包括：具有第一主表面的基材，其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率；以及在所述第一主表面上的暴露硬涂层，所述硬涂层包含粘结剂，其中所述硬涂层的厚度小于200纳米并且其刮擦等级不大于1，如由实施例中的线性磨损测试所测定。本文所述的制品可用于例如具有绝缘特性的太阳控制窗膜。此类膜被施涂在汽车窗或建筑门窗的内表面或外表面上。



1. 一种制品，所述制品包括：

具有第一主表面的基材，其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率；以及

在所述第一主表面上的暴露硬涂层，所述暴露硬涂层包含粘结剂，其中所述粘结剂包含表面活性剂，并且

其中所述暴露硬涂层的厚度小于200纳米，并且其具有由线性磨损测试所测定的不大于1的刮擦等级。

2. 根据权利要求1所述的制品，其中所述暴露硬涂层还包含基于所述暴露硬涂层的总重量计，在40重量%至95重量%范围内的纳米粒子，并且其中所述纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm的范围内。

3. 根据权利要求2所述的制品，其中平均粒径在2nm至20nm范围内的纳米粒子的平均粒径与平均粒径在20nm至100nm范围内的纳米粒子的平均粒径的比率在1:2至1:200的范围内。

4. 根据权利要求2或3所述的制品，其中所述纳米粒子包括SiO₂、ZrO₂或Sb掺杂的SnO₂纳米粒子中的至少一者。

5. 根据权利要求2或3所述的制品，其中所述纳米粒子包括改性的纳米粒子。

6. 根据权利要求2或3所述的制品，其中基于包括所述表面活性剂的所述粘结剂的总重量计，所述粘结剂包含至少10%表面活性剂。

7. 根据权利要求2或3所述的制品，其中所述粘结剂包括固化的丙烯酸酯。

8. 根据权利要求2或3所述的制品，其中所述低辐射率主表面包括金属氧化物、金属氮化物或金属氧氮化物中的至少一者以及银、金、钯或铜中的至少一者。

9. 根据权利要求2或3所述的制品，所述制品还包括所述基材和所述暴露硬涂层之间的底漆层。

10. 根据权利要求2或3所述的制品，所述制品具有由腐蚀测试所测定的不大于3的腐蚀等级。

11. 一种制备权利要求2或3所述的包含纳米粒子的制品的方法，所述方法包括：

提供具有第一主表面的基材，其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率；

将混合物涂覆到所述第一主表面上，所述混合物包括一种包含在5重量%至60重量%范围内的丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者的混合物，其中所述粘结剂包含表面活性剂以及基于所述混合物的总重量计，在40重量%至95重量%范围内的纳米粒子，并且其中所述纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm的范围内；以及

固化所述丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者，以提供所述制品。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中所述固化包括光化辐射。

13. 一种制备权利要求1所述的制品的方法，所述方法包括：

提供具有第一主表面的基材，其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率；

将丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者涂覆到所述主表面上，其中所述粘结剂包含表面活性剂；以及

固化所述丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者，以提供所述制品。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中通过所述单体的气相沉积将所述单体粘结剂涂覆到所述主表面上。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述固化包括光化辐射。

具有硬涂层的制品及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年5月9日提交的美国临时专利申请61/991124的权益，该申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 染色的塑料膜和真空镀膜式塑料膜已经被应用于窗户，以减少因太阳光产生的热负荷。为减少热载荷，可以阻挡太阳光谱的可见光或者红外光部分（即，波长范围为400nm至2500nm或以上）的阳光透射。

[0004] 染色的膜主要通过吸收来控制可见光的透射，因此能够减弱强光。然而，染色膜通常不会阻挡近红外区的太阳能，因此作为阳光控制膜并非完全有效。染色膜还常常会因阳光暴晒而褪色。此外，当膜采用多种染料染色时，各染料会以不同的速度褪色，从而导致膜在使用期限内出现不期望的颜色变化。

[0005] 其他已知的窗膜包括使用真空沉积的灰色金属制成的那些（例如不锈钢、铬镍铁合金、蒙乃尔合金、铬和镍铬合金）。沉积后得到的灰色金属膜对太阳光光谱的可见光区和红外光区的透射程度大致相同。因此，在阳光控制方面，灰色金属膜比染色膜有了改进。灰色金属膜在暴露于光、氧气或湿气时相对稳定，并且在涂层的透射率由于氧化而增加的那些情况下，颜色的变化通常是不可检测的。在施加至透明玻璃之后，灰色金属通过近似等量的太阳能反射和吸收来阻挡光透射。

[0006] 真空沉积层诸如银、铝和铜主要通过反射来控制太阳辐射，并且由于高程度的可见光反射率而仅可用于数量有限的应用中。某些反射材料（诸如铜和银）在通过电介质层（诸如氧化铟锡）粘结在任一侧上时，提供适当程度的选择性（即可见光透射率比红外光透射率高）。

[0007] 低辐射涂层已用于降低建筑窗户中的辐射热传递。通常，通过电介质层大致粘结在任一侧上的半透明金属用于得到高可见光透射率、高近红外反射和低辐射率。由于这些层易于通过大气元素降解，它们需要受到相对厚聚合物膜的保护。

[0008] 多种硬涂层材料可用于保护基材，这些基材包括在日常使用中易于刮擦的塑料基材。硬涂层材料的示例包括由粘结剂（例如，丙烯酸酯）和经光固化性硅烷偶联剂改性的SiO₂纳米粒子制成的那些。除耐刮擦性之外，柔韧性也是用于一些应用的硬涂层材料的所需特征，但通常提高柔韧性易于降低硬涂层材料的耐刮擦性。聚合物或其他红外吸收涂层在低辐射层上的应用提高了表面的辐射率，从而否定这些涂层作为透明绝缘膜在窗应用中的实用性。

[0009] 因此，一直需要高可见光透射率（即>70%）和低辐射率（即，小于0.2）的抗刮窗膜。通常还期望窗膜耐受大气元素。

发明内容

[0010] 在一个方面，本公开描述了一种制品，其包括：

[0011] 具有第一主表面的基材,其中该主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);以及

[0012] 第一主表面上的暴露硬涂层,该硬涂层包含粘结剂,其中粘结剂通常包含表面活性剂(基于包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,粘结剂包含至少5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含在5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂),并且

[0013] 其中暴露硬涂层的厚度小于200纳米(在一些实施方案中,小于150纳米,或甚至小于100纳米),并且其刮擦等级不大于1,如由实施例中的线性磨损测试所测定。

[0014] 在另一方面,本公开描述了一种制造本文所述的制品的方法,该方法包括:

[0015] 提供具有第一主表面的基材,其中该主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);

[0016] 将混合物涂覆到第一主表面上,该混合物包括在5重量%至60重量%范围内的丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,其中该粘结剂通常包含表面活性剂(基于包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,粘结剂包含至少5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂),以及基于该混合物的总重量计,40重量%至95重量%范围内(在一些实施方案中,30重量%至85重量%范围内)的纳米粒子,并且其中纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm范围内;并且

[0017] 固化丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,以提供制品。

[0018] 在另一方面,本公开描述了一种制造本文所述的制品的方法,该方法包括:

[0019] 提供具有第一主表面的基材,其中该主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);

[0020] 将丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者涂覆到该主表面上,其中粘结剂通常包含表面活性剂(基于包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,粘结剂包含至少5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含在5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂),并且

[0021] 固化丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,以提供制品。

[0022] 本文所述的制品可用于例如具有绝缘特性的太阳控制窗膜。这类膜被施涂在汽车窗或建筑门窗的内表面上。

附图说明

[0023] 图1A和1B分别示出CE-1的透射率与波长、CE-2和EX-3的透射率分别与波长的关系以及CE-1的反射率与波长、CE-2和EX-3的反射率分别与波长的关系。

[0024] 图2A和2B分别示出CE-2的透射率和反射率与波长的关系。

[0025] 图3A和3B分别示出EX-3的透射率和反射率与波长的关系。

具体实施方式

[0026] 示例性的粘结剂包括丙烯酸类树脂(例如,有机硅丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸低聚物或单体(例如,含氟丙烯酸酯),并且其可以商品名“SARTOMER”从例如德克萨斯州克利尔

莱克的阿科玛集团(Arkema Group,Clear Lake,TX)商购获得。示例性的表面活性剂包括以商品名“KY1203”购自日本东京的信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co.,Tokyo,Japan)和以商品名“TEGORAD 2500”购自阿拉巴马州莫比尔的赢创工业集团(Evonik Industries AG,Mobile,AL)的那些。

[0027] 在一些实施方案中,暴露硬涂层还包含基于暴露硬涂层的总重量计,在40重量%至95重量%范围内(在一些实施方案中,在30重量%至85重量%范围内)的纳米粒子,并且其中纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm范围内。

[0028] 在一些实施方案中,平均粒径在2nm至20nm范围内的纳米粒子的平均粒径与平均粒径在20nm至100nm范围内的纳米粒子的平均粒径的比值在1:2至1:200的范围内。

[0029] 示例性的纳米粒子包括SiO₂、ZrO₂或Sb掺杂的SnO₂纳米粒子。SiO₂纳米粒子可商购得自例如日本东京的日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries,Ltd.,Tokyo,Japan);日本东京的C.I.Kasei有限责任公司(C.I.Kasei Company,Limited,Tokyo,Japan);以及伊利诺斯州纳波维尔的纳尔科公司(Nalco Company,Naperville,IL)。ZrO₂纳米粒子可商购得自例如日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries)。Sb掺杂的SnO₂纳米粒子可商购得自例如韩国先进纳米产品公司(Advanced Nanoproducts,Sejong-si,South Korea)。

[0030] 示例性的纳米粒子包括SiO₂或ZrO₂纳米粒子。纳米粒子可基本上由或由诸如二氧化硅的单一氧化物组成,或可包含氧化物的组合,或一种类型的氧化物(其上沉积了另一种类型的氧化物)的芯(或除金属氧化物之外的材料的芯)。纳米粒子通常以溶胶的形式提供,该溶胶含有无机氧化物粒子在液体介质中的胶态分散体。可使用多种技术并以多种形式制备溶胶,包括水溶胶(其中水用作液体介质)、有机溶胶(其中有机液体作为介质)和混合溶胶(其中液体介质含有水和有机液体)。

[0031] 水性胶态二氧化硅分散体可以商品名“NALCO胶态二氧化硅”从例如伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.,Naperville,IL)商购获得,例如产品1040,1042,1050,1060,2327,2329,以及2329K或以商品名“SNOWTEX”从德克萨斯州休斯敦的日产化学美国公司(Nissan Chemical America Corporation,Houston,TX)商购获得。胶态二氧化硅的有机分散体可以商品名“ORGANOSILICASOL”从日产化学公司(Nissan Chemical)商购获得。合适的热解法二氧化硅包括(例如)可以商品名“AEROSIL系列OX-50”以及产品号-130、-150和-200购自新泽西州帕西波尼的赢创德固赛公司(Evonik Degusa Co.(Parsippany,NJ))的产品。热解法二氧化硅也可以商品名“CAB-0-SPERSE 2095”、“CAB-0-SPERSE A105”和“CAB-0-SIL M5”购自例如伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp.,Tuscola,IL)。

[0032] 可能希望使用多种类型的氧化物粒子的混合物,以便使光学性能或材料性能达到最优,或降低组合物的总成本。

[0033] 在一些实施方案中,硬涂层可包含各种高折射率无机纳米粒子。此类纳米粒子具有至少1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.90、1.95、2.00或更高的折射率。高折射率无机纳米粒子包括氧化锆(“ZrO₂”)、二氧化钛(“TiO₂”)、氧化锑、氧化铝、氧化锡中的单独一种或组合。也可使用混合的金属氧化物。

[0034] 用于高折射率层中的氧化锆可例如以商品名“NALCO OOSS008”购自纳尔科化学公

司(Nalco Chemical Co.)或以商品名“BUHLER氧化锆Z-WO溶胶”购自瑞士乌兹维尔的布勒公司(Buhler AG,Uzwil,Switzerland)并且以商品名“NANOUSE ZR”购自日产化学美国公司(Nissan Chemical America Corporation)。氧化锆纳米粒子还可以按照在诸如美国专利7,241,437(Davidson等人)和美国专利6,376,590(Kolb等人)中所描述的方法进行制备。包含由氧化铈覆盖的氧化锡和氧化锆的混合物的纳米粒子分散体(RI~1.9)可以商品名“HX-05M5”商购得自例如日产化学美国公司(Nissan Chemical America Corporation)。氧化锡纳米粒子分散体(RI~2.0)可以商品名“CX-S401M”商购得自例如日产化学公司(Nissan Chemicals Corp.)。

[0035] 具有辐射率不大于0.2(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1)的主表面的基材可通过本领域已知的方法制备(参见例如,美国专利5,344,718(Hartig等人)和美国专利5,776,603(Zagdoun等人))。辐射率不大于0.2的示例性表面包括那些包括金属氧化物(例如,氧化铟)、金属氮化物(例如,氮化硅)或金属氧氮化物(例如,氧氮化硅)中的至少一者以及银、金、钯或铜中的至少一者的表面。例如,辐射率不大于0.2(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1)的表面包括那些包括金属氧化物(例如,氧化铟)、金属氮化物(例如,氮化硅)或金属氧氮化物(例如,氧氮化硅)中的至少一者以及银、金、钯或铜中的至少一者的表面。

[0036] 其上主表面的辐射率不大于0.2(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1)的基材的示例包括通常按以下顺序具有以下层的基材:

[0037] (a) 辐射层(在一些实施方案中,其厚度在7nm至15nm的范围内)以及聚酯膜(在一些实施方案中,其厚度在50微米至100微米的范围内);

[0038] (b) 固化的丙烯酸酯层(在一些实施方案中,其厚度在10nm至200nm的范围内)、铝掺杂的氧化锌(在一些实施方案中,其厚度在1nm至25nm的范围内)、金银合金(例如,15重量%金、85重量%银)(在一些实施方案中,其厚度在7nm至15nm的范围内)、铝掺杂的氧化锌(在一些实施方案中,其厚度在1nm至25nm的范围内)、二氧化硅、氮化硅或氮氧化硅层或类似介电层(在一些实施方案中,其厚度在15nm至40nm的范围内)以及通过电子束或紫外线辐射固化的瞬间蒸发丙烯酸酯层(在一些实施方案中,其厚度在500nm至2500nm的范围内);

[0039] (c) 铝掺杂的氧化锌(在一些实施方案中,其厚度在1nm至25nm的范围内)、金银合金(例如,15重量%金、85重量%银)(在一些实施方案中,其厚度在7nm至15nm的范围内)、铝掺杂的氧化锌(在一些实施方案中,其厚度在1nm至25nm的范围内)、二氧化硅、氮化硅或氮氧化硅层(在一些实施方案中,其厚度在15nm至40nm的范围内)以及固化的丙烯酸酯层(在一些实施方案中,其厚度在500nm至2500nm的范围内);以及

[0040] (d) 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(在一些实施方案中,其厚度在10微米至130微米的范围内)、氧化铟锡(ITO)层(在一些实施方案中,其厚度在5nm至50nm的范围内)、银层(在一些实施方案中,其厚度在7nm至20nm的范围内)以及ITO层(在一些实施方案中,其厚度在5nm至50nm的范围内)。

[0041] 一种具有辐射率不大于0.2的表面的示例性基材包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(例如,76.2微米(3密耳)厚(以商品名“MELINEX454”购自美国弗吉尼亚州切斯特的杜邦公司(DuPont,Chester,VA,USA)))、ITO层(例如,约35nm厚)、银层(例如,约12nm)和ITO层(例如,约35nm)。

[0042] 这些层可采用本领域中的方法(包括DC磁控溅镀工艺)进行沉积。

[0043] 在一些实施方案中,本文所述的制品还包括基材和暴露硬涂层之间的底漆层。示例性的底漆包括聚偏二氯乙烯、交联的丙烯酸聚合物。用于施涂底漆层的方法在本领域中是已知的,并且包括辊涂、凹版涂布和线绕棒涂。

[0044] 一种用于制备本文所述的示例性制品的示例性方法,该方法包括:

[0045] 提供具有第一主表面的基材,其中该主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);

[0046] 将混合物涂覆到第一主表面上,该混合物包括在5重量%至60重量%范围内的丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,其中该粘结剂包含表面活性剂(基于包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,粘结剂包含至少5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂),以及基于该混合物的总重量计,40重量%至95重量%范围内(在一些实施方案中,30重量%至85重量%范围内)的纳米粒子,并且其中纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm范围内;并且

[0047] 固化(例如,光化辐射(例如,紫外线或电子束))丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,以提供制品。

[0048] 在一种示例性的方法中,可通过下列步骤制备本文所述的示例性制品:

[0049] 提供具有第一主表面的基材,其中该主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);

[0050] 将丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者涂覆到该主表面上,其中粘结剂通常包含表面活性剂(基于包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,粘结剂包含至少5,6,7,8,9,10,15,20,或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含在5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂);并且

[0051] 固化(例如,光化辐射(例如,紫外线或电子束))丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,以提供制品。在一些实施方案中,通过单体的气相沉积将单体粘结剂涂覆到主表面上。

[0052] 在一些实施方案中,本文所述的暴露硬涂层的厚度小于200纳米(在一些实施方案中,小于150纳米,或甚至小于100纳米)。

[0053] 在一些实施方案中,如由实施例中的腐蚀测试所测定,本文所述的制品具有不大于3(在一些实施方案中,不大于2、不大于1或甚至为0)的腐蚀等级。

[0054] 本文所述的制品可用于例如具有绝缘特性的太阳控制窗膜。这类膜被施涂在汽车窗或建筑门窗的内表面或外表面上。

示例性实施方案

[0056] 1A.一种制品,所述制品包括:

[0057] 具有第一主表面的基材,其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);以及

[0058] 在所述第一主表面上的暴露硬涂层,所述暴露硬涂层包含粘结剂,其中所述粘结剂通常包含表面活性剂(基于包含所述表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,所述粘结剂包含至少5,6,7,8,9,10,15,20,或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施

方案中,包含在5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂),并且其中所述暴露硬涂层的厚度小于200纳米(在一些实施方案中,小于150纳米,或甚至小于100纳米),并且其刮擦等级不大于1,如由实施例中的线性磨损测试所测定。

[0059] 2A.根据示例性实施方案1A所述的制品,其中所述暴露硬涂层还包含基于所述暴露硬涂层的总重量计,在40重量%至95重量%范围内(在一些实施方案中,在30重量%至85重量%范围内)的纳米粒子,并且其中所述纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm范围内。

[0060] 3A.根据示例性实施方案2A所述的制品,其中平均粒径在2nm至20nm范围内的纳米粒子的平均粒径与平均粒径在20nm至100nm范围内的纳米粒子的平均粒径的比率在1:2至1:200的范围内。

[0061] 4A.根据示例性实施方案2A或3A所述的制品,其中所述纳米粒子包括SiO₂、ZrO₂或Sb掺杂的SnO₂纳米粒子中的至少一者。

[0062] 5A.根据示例性实施方案2A至4A中任一项所述的制品,其中所述纳米粒子包括改性的纳米粒子。

[0063] 6A.根据前述示例性实施方案中任一项所述的制品,其中所述粘结剂包括固化的丙烯酸酯。

[0064] 7A.前述示例性实施方案中任一项所述的制品,其中所述低辐射率表面包括金属氧化物(例如,氧化铟)、金属氮化物(例如,氮化硅)或金属氧氮化物(例如,氧氮化硅)中的至少一者以及银、金、钯或铜中的至少一者。

[0065] 8A.根据前述示例性实施方案中任一项所述的制品,其还包括基材和暴露硬涂层之间的底漆层。

[0066] 9A.根据前述示例性实施方案中任一项所述的制品,其具有不大于3(在一些实施方案中,不大于2、不大于1或甚至为0)的腐蚀等级,如由实施例中的腐蚀测试所测定。

[0067] 1B.一种制备示例性实施方案2A至9A中任一项所述包含纳米粒子的制品的方法,所述方法包括:

[0068] 提供具有第一主表面的基材,其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1);

[0069] 将混合物涂覆到所述第一主表面上,所述混合物包括在5重量%至60重量%范围内的丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,其中所述粘结剂通常包含表面活性剂(基于所述包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,所述粘结剂包含至少5,6,7,8,9,10,15,20,或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂),以及基于所述混合物的总体积计,40重量%至95重量%范围内(在一些实施方案中,30重量%至85重量%范围内)的纳米粒子,并且其中所述纳米粒子的平均粒径在2nm至100nm范围内;以及

[0070] 固化丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,以提供所述制品。

[0071] 2B.根据示例性实施方案1B所述的方法,其中所述固化包括光化辐射(例如,紫外线或电子束)。

[0072] 3B.一种制备示例性实施方案1A或6A至9A中任一项所述不包含纳米粒子的制品的方法,所述方法包括:

[0073] 提供具有第一主表面的基材,其中所述主表面具有不大于0.2的辐射率(在一些实

施方案中,不大于0.15或甚至不大于0.1) ;

[0074] 将丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者涂覆到所述主表面上,其中所述粘结剂通常包含表面活性剂(基于所述包含表面活性剂的粘结剂的总重量计,在一些实施方案中,粘结剂包含至少5,6,7,8,9,10,15,20,或甚至至少25%的表面活性剂;在一些实施方案中,包含在5%至15%或甚至10%至25%范围内的表面活性剂);以及

[0075] 固化所述丙烯酸、(甲基)丙烯酸低聚物或单体粘结剂中的至少一者,以提供所述制品。

[0076] 4B.根据示例性实施方案3B所述的方法,其中通过单体的冷凝沉积将单体粘结剂涂覆到主表面上。

[0077] 5B.根据示例性实施方案3B所述的方法,其中所述固化包括光化辐射(例如,紫外线或电子束)。

[0078] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0079] 实施例

[0080] 材料

[0081]

化学品	描述	来源
“A-174”	3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷	以商品名“SILQUEST™ A-174”得自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
“4H-2,2,26,6-TMP 1-O”	4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (5 重量%)	以商品名“PROSTAB”得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)
“NALCO 2326”	5nm 直径 SiO ₂ 溶胶	以商品名“NALCO 2326”得自伊利诺斯州纳波维尔的纳尔科公司(Nalco Co., Naperville, IL)
“NALCO 2327”	20nm 直径 SiO ₂ 溶胶	以商品名“NALCO 2327”得自纳尔科公司(Nalco Company)
“NALCO 2329”	75nm 直径 SiO ₂ 溶胶	以商品名“NALCO 2329”得自纳尔科公司(Nalco Company)
“SR368”	三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯	以商品名“SARTOMER SR368”得自德克萨斯州克利尔莱克的阿科玛集团(Arkema Group, Clear Lake, TX)
“KRM8762”	酸改性的环氧丙烯酸酯	以商品名“KRM8762”得自日本东京的大赛璐-氰特株式会社(Daicel-Allnex, Ltd., Tokyo, Japan)
“KY1203”	UV/EB 可固化的氟化表面活性剂	以商品名“KY-1203”得自日本东京的信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co., Tokyo, Japan)
“ESACURE 1”	双官能 α 羟基酮	以商品名“ESACURE ONE”得自意大利加拉拉泰的宁柏迪集团(Lamberti, Gallarate, Italy)
“ASPU-112”	烷氧基硅烷改性的聚氨酯	以商品名“ASPU-112”得自日本东京的 DIC 公司(DIC Corp., Tokyo, Japan)
“TEGORAD 2250”	均化剂	以商品名“TEGORAD 2250”得自阿拉巴马州莫比尔的赢创工业集团(Evonik Industries AG, Mobile, AL)
“IRGACURE 127”	光引发剂	以商品名“IRGACURE 127”得自伊利诺伊州万达利亚的巴斯夫公司(BASF, Vandalia, IL)
“MEK”	甲基乙基酮, 溶剂	得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company)
1-甲氧基-2-丙醇	溶剂	得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company)
“SARTOMER SR833”	丙烯酸酯	以商品名“SARTOMER SR-833”得自阿科玛集团(Arkema Group)

[0082]

“CN 147”	酸性丙烯酸酯低聚物	以商品名“SARTOMER CN 147”得自阿科玛集团(Arkema Group)
“CN 120”	环氧丙烯酸酯	以商品名“SARTOMER CN 120”得自阿科玛集团(Arkema Group)
“EBECRYL 8301”	脂族聚氨酯六丙烯酸酯	得自佐治亚州阿法乐特的湛新美国公司(Allnex Americas, Alpharetta, GA)
4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基	自由基抑制剂	得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical)
氯化钠		得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company)
冰醋酸		得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company)
硫化铵		得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company)
硅铝	硅铝(90:10)合金溅射靶	得自缅因州比迪福德的索莱爱斯公司(Soleras, Biddeford, ME)
AZO	铝掺杂的氧化锌溅射靶	得自新墨西哥州奥兰珠市的 DHF 技术产品公司(DHF Technical Products, Rio Rancho, NM)
金银	金银(85:15)合金溅射靶	得自 DHF 技术产品公司(DHF Technical Products)

[0083] 测试方法

[0084] 将根据下述实施例和比较例制备的样品施涂到3mm厚浮法玻璃面板上，并如下评估其性能。

[0085] 用于测量可见光透射率的方法

[0086] 通过使用UV-Vis-NIR光谱仪(以商品名“V-570”购自日本东京的JASCO公司(JASCO Corp., Tokyo, Japan))测量样品在300nm至2500nm波长区域上的透射率。根据JIS A5759 6.3 (2008)计算在380nm至780nm波长区域上的平均值，该文献公开内容以引用方式并入本文。

[0087] 用于测定远红外反射率的方法

[0088] 通过配有镜面反射附件(以商品名“RF-81S”购自JASCO公司)的FTIR光谱仪(以商品名“FTIR-420”购自JASCO公司)，以10°入射角测量样品的远红外反射率。铝镜(以商品名“TFAN-20C03-10”购自日本东京的西格玛光机株式会社(Sigma Koki Co., LTD., Tokyo, Japan))用作反射率标准。反射率在膜的最外面表面处测量。根据JIS R3106 7 (1998)计算在5微米至50微米波长区域上的平均值，该文献公开内容以引用方式并入本文。

[0089] 用于测量遮阳系数的方法

[0090] 通过使用配有镜面反射附件的V-570光谱仪(以商品名“SLM-468”购自JASCO公司)和Al标准镜(以商品名“6217-H101A”购自JASCO公司)测量样品在300nm至2500nm波长区域上的反射率。根据JIS A57596.4 (2008)计算在300nm至2500nm上的透射率，进而得到太阳辐射透射率，该文献公开内容以引用方式并入本文。根据JIS A5759 6.4 (2008)计算在300nm至2500nm上的反射率，进而得到太阳辐射反射率，该文献公开内容以引用方式并入本文。根

据JIS R3106 7(1998)计算远红外光反射率,进而得到辐射率,该文献公开内容以引用方式并入本文。在一些情况下,使用得自德克萨斯州达拉斯的设备和服务公司(Devices and Services,Dallas,TX)的便携式辐射率仪(型号AE1),根据ASTM C1371-04a(2010)e1测量辐射率,该文献公开内容以引用方式并入本文。一般来讲,在两种方法之间得到大致匹配(± 0.03 单位)。

[0091] 根据JIS A5759 6.4(2008)从太阳辐射透射率、太阳辐射反射率和辐射率计算遮阳系数,该文献公开内容以引用方式并入本文。遮阳系数和其他太阳光学特性也可根据美国国家门窗等级评定委员会(NFRC)测试方法300-2004来计算。一般来讲,在两种方法之间得到大致匹配(± 0.02 单位)。

[0092] 用于测定传热系数(U值)的方法

[0093] 根据JIS A5759 6.5(2008)由样品的辐射率计算传热系数(U值),该文献公开内容以引用方式并入本文。还可使用从<http://windows.lbl.gov/software/window/window.html>下载的软件来确定U值。一般来讲,在两种方法之间得到大致匹配($\pm 0.3\text{W/m}^2\text{K}$)。

[0094] 用于测定颜色坐标的方法

[0095] 使用可以商品名“ULTRASCAN-PRO”商购得自弗吉尼亚州雷斯顿的猎人协会实验室公司(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA)的仪器测量带涂层的膜经透射或反射的颜色。

[0096] 用于测定耐磨性的方法(“线性磨损测试”)

[0097] 通过根据下表1观察和评定被刮擦标本的等级,评估硬质PET膜的耐刮擦性。使用适于装配在线性研磨器(型号5750,购自纽约州托纳旺达的泰伯尔工业公司(Taber Industries, Tonawanda, NY))中的30mm直径#0000钢棉垫(#0000级,编号#1113,以商品名“MAGIC SAND”购自密苏里州富尔顿的Hut产品公司(Hut Products, Fulton, MO))使样品发生磨损。将530克载荷以30冲程/分钟的速度通过10次。测试之后评估被刮擦样品的划痕并按照下表1评定等级。

[0098] 表1:

[0099]

观察结果	等级
无划痕	0
只在反射时观察到几个非常浅的划痕	1
若干浅划痕	2
若干浅划痕、几个深划痕	3
容易在反射或透射光中观察到大量深划痕。涂层几乎完全移除。	4

[0100] 用于确定腐蚀等级的方法(“腐蚀测试”)

[0101] 5%氯化钠的蒸馏水(DI)溶液、1重量%冰醋酸的蒸馏水溶液和1%硫化铵溶液用作腐蚀剂来测试涂层的耐腐蚀性。将几滴腐蚀剂放在待测试的涂层的表面上,用表面皿覆盖,并在通风柜中静置过夜。一般来讲,这些试剂在一夜间蒸发,剩下一些残余物(在氯化钠

溶液的情况下,残余物为盐)。在流动蒸馏水下洗涤样品,并风干。仔细观察放置液滴的区域,并备注腐蚀等级。根据下表2评定样品的腐蚀等级。

[0102] 表2:

[0103]

观察结果	等级
0	没有液滴接触的迹象
1	只在严密审查下才检测到液滴接触的迹象
2	在液滴接触区域出现轻微雾浊
3	在接触区域出现中等雾浊(即, 具有一定的雾浊, 但难以看到)
4	在液滴接触区域出现明显表面雾浊, 但仍未变色
5	明显表面雾浊, 轻微变色
6	易于检测的中等变色
7	明显变色, 轻微金属层损失
8	明显变色, 中等金属层损失

[0104]

9	在液滴接触区域出现几乎完全的金属层损失
10	在整个测试试样块上出现金属层损失或变色

[0105] 制备表面改性的二氧化硅溶胶(Sol-1)

[0106] 向玻璃广口瓶中400克二氧化硅溶胶(“NALCO 2329”)和450克1-甲氧基-2-丙醇的混合物中加入5.95克二氧化硅溶胶(“A-174”)和0.5克4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化(“4H-TEMPO-I”),在室温下搅拌10分钟。密封该广口瓶并在80°C的烘箱中放置16小时。然后,在60°C下用旋转蒸发仪从所得的溶液中去除水,直至溶液的固体含量为约45重量%。向所得的溶液中加入200克1-甲氧基-2-丙醇,然后通过使用旋转蒸发仪在60°C下去除剩余的水。再次重复此后的步骤以进一步去除溶液中的水。最后,通过加入1-甲氧基-2-丙醇将总SiO₂纳米粒子的浓度调节至45重量%,得到包含平均粒径为75nm的表面改性的SiO₂纳米粒子的SiO₂溶胶。

[0107] 制备表面改性的二氧化硅溶胶(Sol-2)

[0108] 向玻璃广口瓶中400克二氧化硅溶胶(“NALCO 2327”)和450克1-甲氧基-2-丙醇的混合物中加入25.25克3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(“A-174”)和0.5克4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化(“4H-TEMPO-I”),在室温下搅拌10分钟。密封该广口瓶并在80°C的烘箱中放置16小时。然后,在60°C下用旋转蒸发仪从所得的溶液中去除水,直至溶液的固体含量为约45重量%。向所得的溶液中加入200克1-甲氧基-2-丙醇,然后通过使用旋转蒸发仪在60°C下去除剩余的水。再次重复此后的步骤以进一步去除溶液中的水。最后,通过加入1-甲氧基-2-丙醇将总SiO₂纳米粒子的浓度调节至45重量%,得到包含平均粒径为20nm的表面改性的SiO₂纳米粒子的SiO₂溶胶。

[0109] 制备表面改性的二氧化硅溶胶(Sol-3)

[0110] 向玻璃广口瓶中的400克NALCO 2326和450克1-甲氧基-2-丙醇的混合物中加入28.64克3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(“A-174”)和0.5克4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物(“4H-TEMPO-I”),在室温下搅拌10分钟。密封该广口瓶并在80°C的烘箱中放置16小时。然后,在60°C下用旋转蒸发仪从所得的溶液中去除水,直至溶液的固体含量为约21.2重量%。向所得的溶液中加入200克1-甲氧基-2-丙醇,然后通过使用旋转蒸发仪在60°C下去除剩余的水。再次重复此步骤以进一步去除溶液中的水。最后,通过加入1-甲氧基-2-丙醇将总SiO₂纳米粒子的浓度调节至21.2重量%,得到包含平均粒径为5nm的表面改性的SiO₂纳米粒子的SiO₂溶胶。

[0111] 硬涂层前体(HC-1)的制备

[0112] 将4.326克Sol-1、2.330克Sol-2、0.799克丙烯酸酯(“SARTOMERSR368”)、0.779克酸改性的环氧丙烯酸酯(“KRM8762”)、1.331克烷氧基硅烷改性的聚氨酯(“ASPU-112”)混合。向该混合物中加入0.01克均化剂(“TEGORAD 2250”)、0.15克光引发剂(“IRGACURE 127”)和50.0克MEK。通过添加1-甲氧基-2-丙醇将该混合物固体含量调节至5.15重量%,得到硬涂层前体HC-1。

[0113] 硬涂层前体(HC-2)的制备

[0114] 将4.65克Sol-2、0.835克丙烯酸酯(“SARTOMER SR368”)、0.557克酸改性的环氧丙烯酸酯(“KRM8762”)、0.696克20%表面活性剂MEK溶液(“KY1203”)、0.104克均化剂(“TEGORAD 2500”)和0.209克双官能α羟基酮(“ESACURE 1”)加入43克1-甲氧基-2-丙醇和48.26克MEK中,得到硬涂层前体HC-2。

[0115] 硬涂层前体(HC-3)的制备

[0116] 将4.65克Sol-2和1.392克丙烯酸酯(“SARTOMER SR368”)混合。向该混合物中加入0.348克均化剂(“TEGORAD 2500”)作为均化剂,并加入0.209克光引发剂(“ESACURE 1”)和48.26克MEK。通过加入45.698克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至4.0重量%,得到硬涂层前体HC-3。

[0117] 硬涂层前体(HC-4)的制备

[0118] 将4.65克Sol-2和1.392克丙烯酸酯(“SARTOMER SR368”)混合。向该混合物中加入0.696克表面活性剂(“KY1203”)、0.14克均化剂(“TEGORAD 2500”)、0.209克光引发剂(“ESACURE 1”)和48.26克MEK。通过加入45.12克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至4.0重量%,以提供硬涂层前体HC-4。

[0119] 硬涂层前体(HC-5)的制备

[0120] 将2.976克Sol-2、3.544克Sol-3和1.392克脂族聚氨酯六丙烯酸酯(“EBECRYL8301”)混合。向该混合物中加入0.348克均化剂(“TEGORAD 2500”)、0.209克光引发剂(“ESACURE 1”)和48.26克MEK。通过加入43.503克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至4.0重量%,以提供硬涂层前体HC-5。

[0121] 硬涂层前体(HC-6)的制备

[0122] 将3.968克Sol-2、4.725克Sol-3和0.696克环氧丙烯酸酯(“CN 120”)混合。向该混合物中加入0.348克均化剂(“TEGORAD 2500”)、0.209克光引发剂(“ESACURE 1”)和48.206克MEK。通过加入42.35克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至4.0重量%,以提供硬涂层前体HC-6。

[0123] 比较例1至2(CE-1至CE-2)和实施例3(EX-3)

[0124] CE-1样品为低辐射膜(以商品名“PX7000A”购自日本大阪的日东电工株式会社(Nitto Denko Corp., Osaka, Japan))。通过使用3M Scotch胶带移除低辐射膜(“PX7000A”)(CE-1)样品的顶层暴露金属层而制备CE-2样品。

[0125] 通过下列步骤制备EX-3样品:将CE-2样品膜施加在50mm×150mm×3mm的碱石灰玻璃板上,然后用4号迈耶棒将硬涂层前体溶液HC-1涂覆在基材上。在空气中、60℃下干燥5分钟之后,使被涂覆的基材在氮气气氛下穿过紫外辐照器(型号DRS,H灯泡,购自美国马里兰州盖瑟斯堡的福深紫外线系统有限公司(Fusion UV System Inc., Gaithersburg, MD))两次。在辐照过程中,900mJ/cm²、700mW/cm²紫外线(UV-A)完全照射在被涂覆的表面上。所得硬涂层的厚度为100–120nm。

[0126] 比较例4(CE-4)和实施例5至6(EX-5至EX-6)

[0127] 通过遵循美国专利公开US2010/0316852A1的通用教导,得到CE-4低辐射率基材,该文献的公开内容以引用方式并入本文。将一卷0.075mm厚、508mm宽PET膜(购自美国弗吉尼亚州切斯特的杜邦帝人薄膜公司(DuPont Teijin Films, Chester, VA)的MELINEX™454)装载到与公布于2009年10月1日的PCT公布号WO2009085741中所述装置类似的卷对卷装置中,该专利公开内容以引用方式并入本文。将室中压力降低至 3×10^{-4} 托(0.04Pa),并将筒308冷却到-18℃。在氮等离子体中,将PET膜暴露于使用在200W直流电下操作的钛靶磁控管的等离子体预处理。然后,以7.2英尺/分钟(2.2m/min)的幅材速度,用脱气、闪蒸过的丙烯酸酯单体混合物(94% SARTOMER SR833丙烯酸酯和6% CN147酸性丙烯酸酯低聚物)涂覆PET膜的经等离子体处理侧。通过将其暴露约 1×10^{-3} 托(0.13Pa)的压力去除单体混合物中的气体,并且接着通过超声喷雾器将其泵送到保持在274℃下的蒸汽室中来将其闪蒸。闪蒸过的丙烯酸酯混合物从室内喷涂到移动的PET膜上,由于筒的温度低,丙烯酸酯混合物在此凝结。然后,使用在7.5kV和4mA下操作的电子束枪将凝结的丙烯酸酯单体混合物与电子束辐射在真空下交联。交联的丙烯酸酯基部涂层的最终厚度为大约1500nm。通过在氧气(15%)和氮气(85%)的存在下操作在16kW下的反应溅射,从旋转硅铝靶中将氮氧化硅层涂覆在该交联的丙烯酸酯层上。这样得到的涂层的厚度为约23nm,如由横截面透射电子显微镜所测得的。预处理、丙烯酸酯涂覆和交联以及氮氧化物沉积在单程中顺序进行。幅材方向被反向,然后通过DC溅射工艺沉积铝掺杂的氧化锌(AZO)层和金银(AgAu)合金层,分别得到小于3nm AZO和约12nm AgAu。幅材方向再次被反向,并沉积第二AZO层。AZO层小于3nm。

[0128] 通过以10英尺/分钟(3m/min)操作的辊到辊模涂工艺将HC-2前体涂覆在CE-4中所制备的基材上而制备EX-5。采用的溶液流速为1.65cm³/min。并且涂层宽度为4英寸(10.2cm)。干涂层使用以300W/英寸(118W/cm)功率操作的H灯泡(购自福深紫外线系统有限公司(Fusion UV System Inc.))经紫外固化。

[0129] EX-6如CE-4中所述那样制成,不同的是第二丙烯酸酯层(94% SARTOMER SR833, 6% CN147以及1% IRGACURE 184)沉积在如CE-4中所述那样制成的基材上。估计第二丙烯酸酯层为80nm厚。然后使用在7kV和5mA下操作的电子束枪使第二丙烯酸酯层交联,从而形成硬涂层。

[0130] 使用上述测试方法测试根据CE-1、CE-2和EX-3至EX-6制备的样品。下表3汇总了测试结果。

表 3:

实施 例	硬涂层的 估计厚度 (nm)	可见光透 射率(%)	辐射率	经反射的颜色			腐蚀等级			线性刮 擦等级	遮阳系数
				L*	a*	b*	5% NaCl	1% (NH ₄) ₂ S	1%乙酸		
CE-1	>1800	71.2	0.13	54.8	7.1	15.4	0	0	0	1-2	0.56
CE-2	无	75.8	0.06								0.54
EX-3	100	74.1	0.06								0.53
CE-4	20	70.9	0.19	54.4	5.6	9.0	NA	10	6	4	
EX-5	165	74.9	0.20	50.1	-0.2	0.5	0	0	2	0	
EX-6	80	82	0.17	32.6	7.8	9.2	0	5	4	1	

[0132] 图1A和1B分别示出CE-1透射率11与波长、CE-2和EX-3透射率11分别与波长的关系以及CE-1反射率12和12A与波长、CE-2和EX-3反射率12和12A分别与波长的关系。

[0133] 图2A和2B分别示出CE-2的透射率21以及反射率22和22A与波长的关系。

[0134] 图3A和3B分别示出EX-3的透射率31和反射率32和32A与波长的关系。

[0135] 实施例7至13 (EX-7至EX-13)

[0136] 如上文针对EX-3所述那样制备EX-7至EX-13, 不同的是基材为如在CE-4中所述那样制备且硬涂层前体不同, 汇总于下表4中。使用上文所述的测试方法测试EX-7至EX-13样品, 测试结果汇总于下表4中。

[0137]

表4:

实施例	硬涂层 前体	估计的硬 涂层厚度 (nm)	可见光透 射比(%)	辐射率	经反射的颜色	腐蚀等级			线性耐刮 擦性
						L	a*	b*	
EX-7	HC-3	32	75.6	0.13	48.78	-0.14	0.1	0	3
EX-8	HC-3	100	70.0	0.14	57.48	11.66	42.96	1	0
EX-9	HC-4	32	75.6	0.13	46.82	0.31	0.01	0	1
EX-10	HC-5	45	75.7	0.18	47.07	-0.12	-2.49	0	0
EX-11	HC-5	125	79.9	0.20	37.04	22.59	-9.71	0	7
EX-12	HC-6	45	76.7	0.18	43.37	0.48	-2.54	0	0
EX-13	HC-6	125	79.8	0.19	40.31	21.39	3.64	0	8
								4	0
								4	1

[0138] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将是显而易见的。本发明不应受限于本申请中为了示例性目的所示出的实施方案。

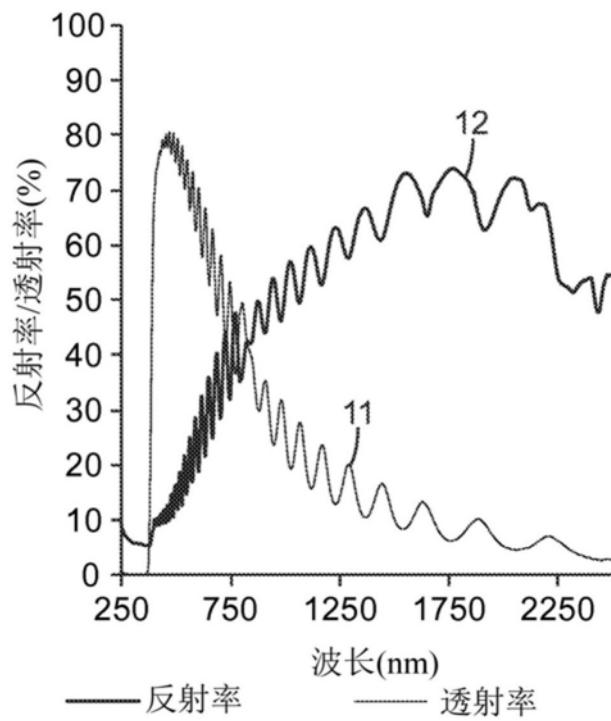


图1A

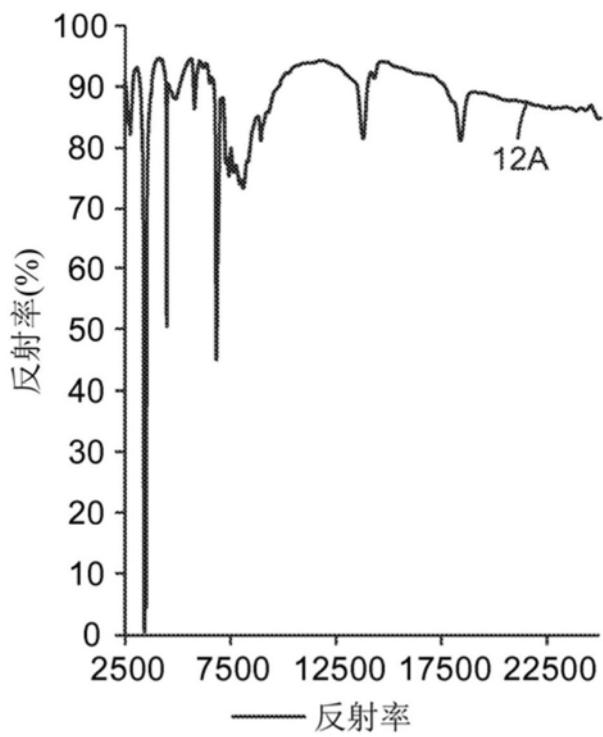


图1B

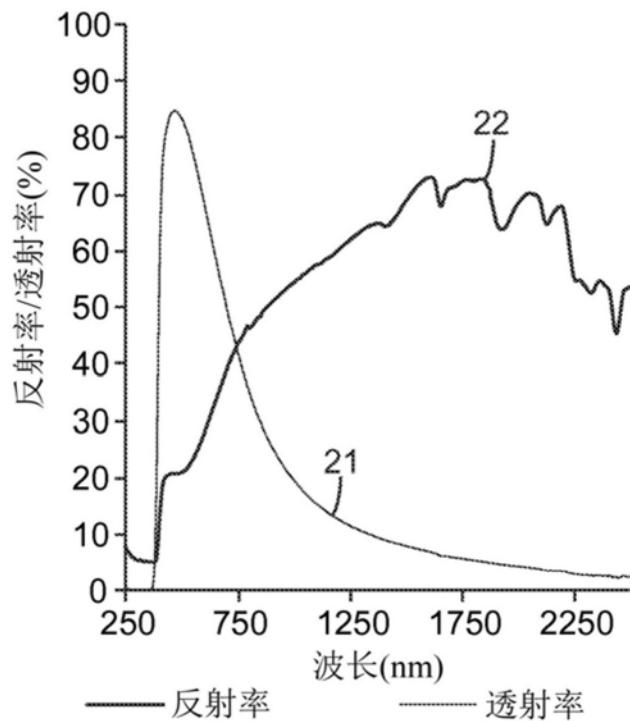


图2A

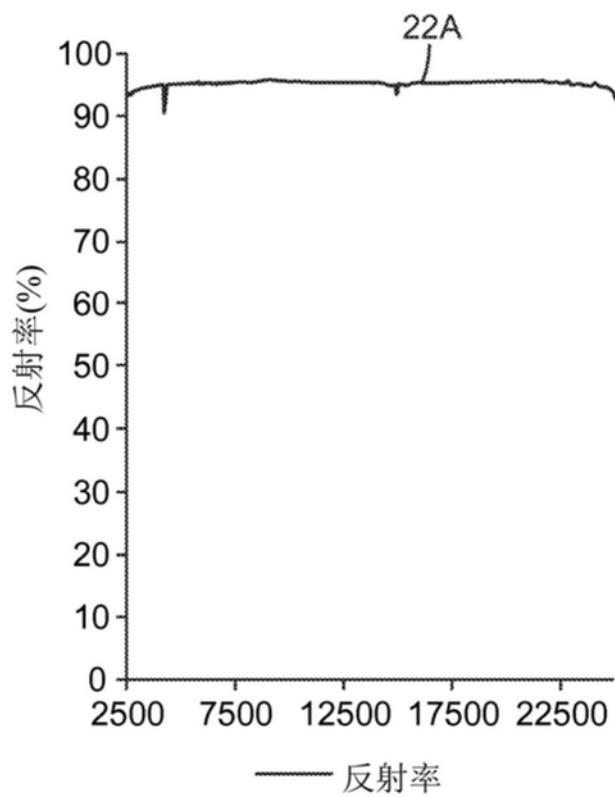


图2B

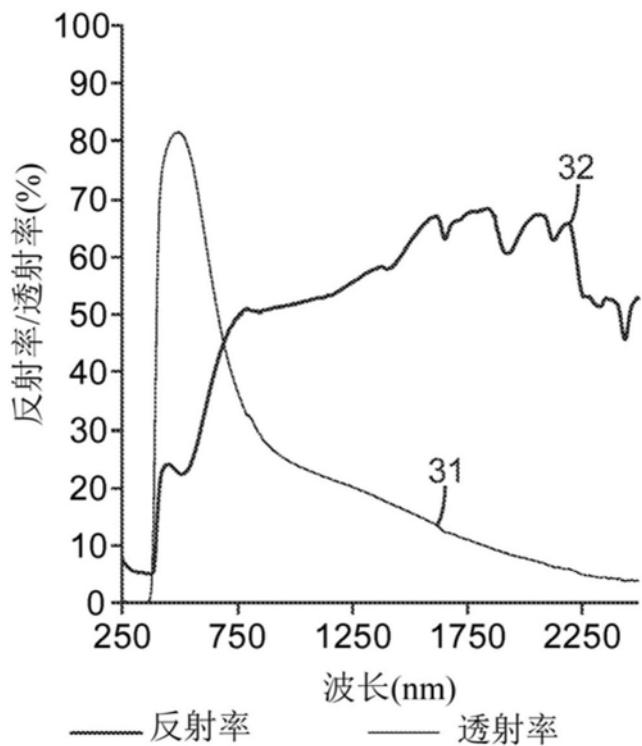


图3A

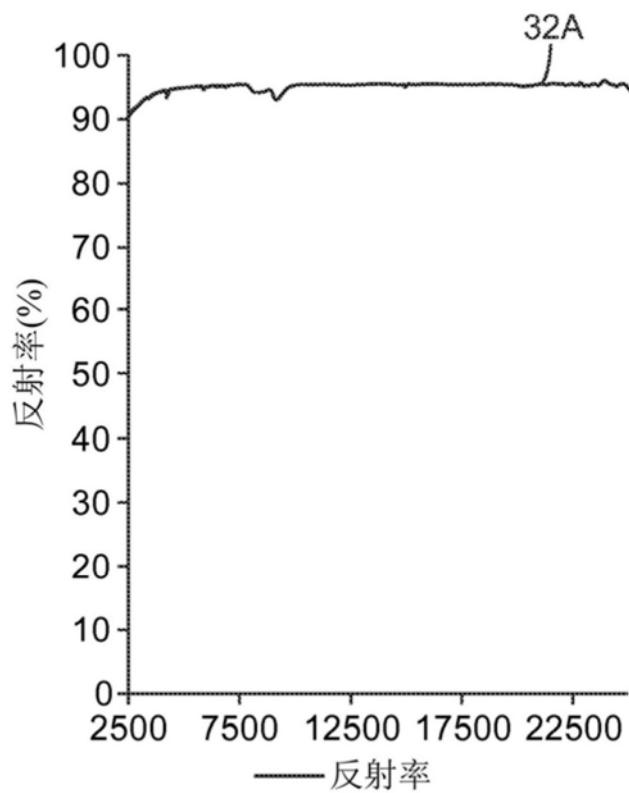


图3B