



(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 201326327 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100146933

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C09D5/00 (2006.01)** **C09D7/12 (2006.01)**
G02B1/11 (2006.01)

(71)申請人：長興化學工業股份有限公司 (中華民國) ETERNAL CHEMICAL CO., LTD. (TW)
高雄市三民區建工路 578 號

(72)發明人：林琪筌 LIN, CHI CHUAN (TW)；阮莉雯 JUAN, LI WEN (TW)；黃瑞村 HUANG, HUI ISUN (TW)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：4 共 33 頁

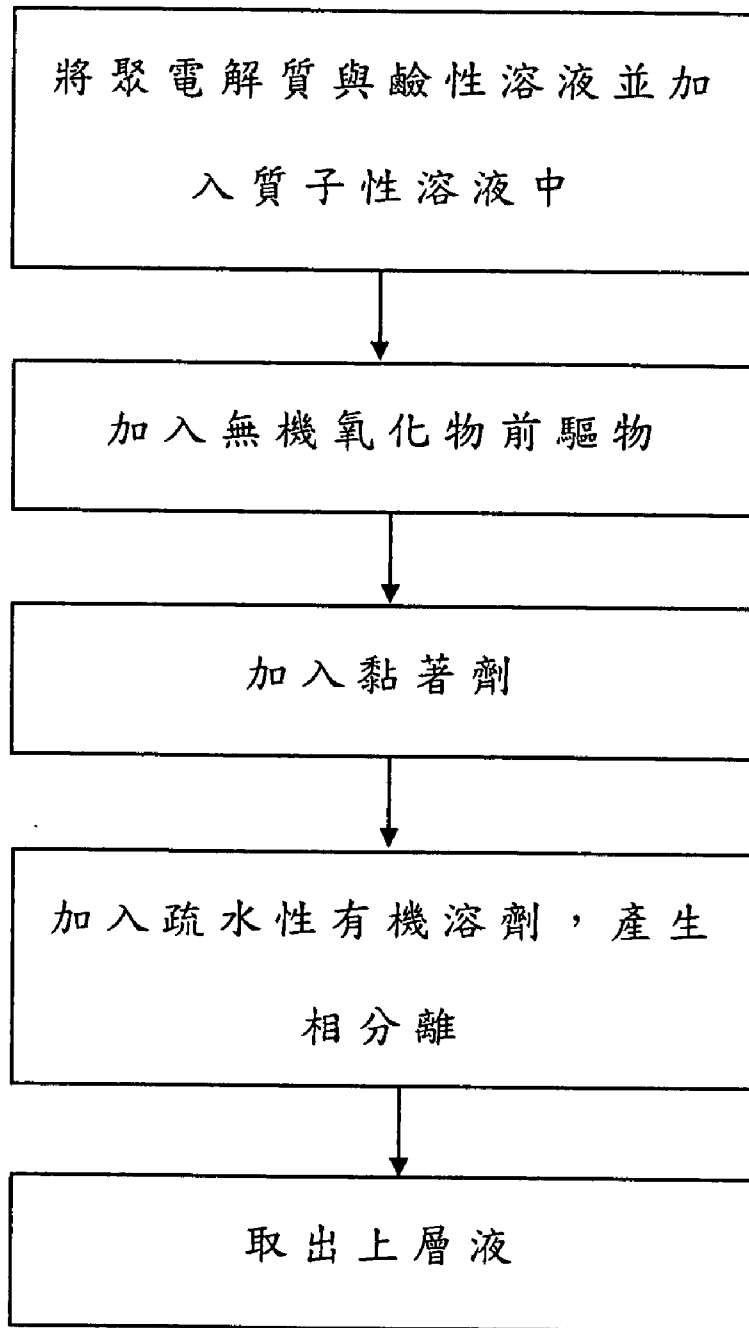
(54)名稱

抗反射塗料組合物及其製備方法

ANTI-REFLECTION COATING COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

(57)摘要

本發明係關一種抗反射塗料組合物，包含中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑，其中該中空粒子相對於該黏著劑固形份之重量比例係介於 1:2 至 1:20 之範圍內。本發明另提供一種製備上述塗料組合物之方法。



發明專利說明書

(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：100146933

※ 申請日：100.12.16

※IPC 分類：C09D 5/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

G02B 1/11 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

抗反射塗料組合物及其製備方法

ANTI-REFLECTION COATING COMPOSITION AND PROCESS FOR
PREPARING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係關一種抗反射塗料組合物，包含中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑，其中該中空粒子相對於該黏著劑固形份之重量比例係介於1:2至1:20之範圍內。本發明另提供一種製備上述塗料組合物之方法。

三、英文發明摘要：

The present invention pertains to an anti-reflection coating composition comprising hollow microparticles, an adhesive, and a hydrophobic organic solvent, where the weight ratio of the hollow microparticles to the solids content of the adhesive ranges from 1:2 to 1:20. The present invention also pertains to a method for producing the anti-reflection coating composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種含中空粒子之塗料組合物，特別係一種可用以製備抗反射塗層之塗料組合物。本發明亦關於一種製備該含中空粒子之塗料組合物之方法。

【先前技術】

當光線由空氣進入另一介質時，由於兩介質之折射率不同會使部分光線被反射回空氣中，造成不欲之眩光或光損耗。因此，具有抗反射特性之塗料及塗膜逐漸應用各種領域，例如，顯示器領域、太陽能領域或其他光電領域，以達到降低反射光線之目的。

習知抗反射塗料係藉由在基材上形成一或多個塗層，使基材(以玻璃基材而言，其折射率約1.52)與空氣(折射率約1)之間的折射率產生梯度變化，從而可降低因折射率差異過大所致之反射光損耗。過去塗層材料的選擇以在樹脂中添加實心粒子最廣為業界使用，惟實心粒子仍舊折射率偏高，因此，以實心粒子製作之抗反射塗層效果有限。

中空粒子內部具有孔洞，可藉由孔洞中充填之空氣層或樹脂進一步降低粒子之折射率。因此，利用中空粒子製備具低折射率之抗反射塗層已成為相關領域研究之重點之一。但是，相較於一般實心粒子的製備而言，中空粒子的製備方法複雜、成本高且難度較大，因此，難以達到工業化生產之目的。

目前，業界製造中空粒子的方法係以模板法為主。模板

法係藉由一模板作為核心，在該模板表面由所欲之粒子材料形成一殼層，最後利用如蝕刻或高溫煅燒等方法移除模板，從而製備一中空粒子。例如美國專利公開號第2010/0015433A1號，係先製備一種含核-殼(core-shell)粒子的抗反射塗料，將其塗佈於基材上後，再藉由高溫處理以移除進行核心材料。然而，這種在塗佈後藉由高溫加熱移除核心材料或模板材料之技術，由於需使用高溫處理，不適用於一般習知之塑膠基材，例如PET、PC、PMMA等。

然而，以模板製造中空粒子之方法，不論是採用有機聚合物或無機物作為模板，所需的製程不是水熱法就是加熱製程，都需要以高溫煅燒或是以強酸(例如氫氟酸)或強鹼腐蝕的方式去除模板，不但製程繁瑣且成本高，不適合應用於工業化生產。

中國專利公開號第1931718A號揭示一種製備二氧化矽中空粒子之方法，該方法利用溶膠-凝膠法使二氧化矽前驅物在聚電解質上聚合，最後藉由多次離心、洗滌使聚電解質與二氧化矽分離而製備中空粒子。惟該技術除製程繁瑣外，所採用的離心法也不利於工業量產。

一般製備抗反射塗層之方法，例如，揭露於中國專利公開號第101312909A號及第1989070A號中之方法，係先製備粉狀中空粒子後，將其與黏著劑及溶劑混合製備抗反射塗料，隨後將其塗佈於基材上以製備塗層。惟，所得中空粒子為奈米級粒子，在混合時該等中空粒子易因碰撞而產生凝聚，不易保持尺寸穩定性。此外，尚須使該等中空粒

子在塗料中具有良好分散性，避免中空粒子於塗層中分布不均，影響抗反射效果。

有鑑於此，本發明提供一種包含中空粒子之抗反射塗料組合物及其製備方法，以解決前述問題。本發明之抗反射塗料組合物具有良好分散性，可使中空粒子均勻分佈在塗層中，發揮抗反射功效以提高光線穿透率。此外，本發明之方法可在常溫下操作，由於不需要以高溫加熱或強酸強鹼處理以去除模板，因此可有效簡化製備步驟、降低能源消耗、節省成本且有利於工業量產。

【發明內容】

本發明主要目的在於提供一種抗反射塗料組合物，包含中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑，其中該等中空粒子係分散於黏著劑中並與黏著劑產生化學鍵結，且該等中空粒子相對於黏著劑之重量比例係介於1:2至1:20之範圍。

本發明之另一目的在於提供一種在常溫下製備上述塗料組合物之方法。

【實施方式】

本發明塗料組合物所含之中空粒子為含有選自由矽、鈦、鋯及其組合所組成之群之元素的無機氧化物粒子，較佳為含矽之無機氧化物粒子，例如二氧化矽中空粒子(hollow silica microparticle)。

上述中空粒子之大小並無特殊限制，可為奈米或微米尺寸，較佳介於10 nm至100 nm之間，更佳介於50 nm至80 nm之間。

本發明所用之黏著劑具有疏水性基團 (Hydrophobic group)，因此，可有效溶解、分散於疏水性有機溶劑中。上述疏水性基團例如但不限於苯基 (phenyl)、苄基 (benzyl)、烷基 (alkyl) 或其組合，上述烷基較佳為 C_{1-5} 烷基。此外，本發明所用之黏著劑尚具有 $-Si(OR^1)_n(R^2)_{3-n}$ 基團，其中 n 為選自 2 或 3 之整數， R^1 各自獨立為 H 或 C_{1-4} 烷基，且 R^2 各自獨立為 H 或 C_{1-4} 烷基，藉此，本發明之黏著劑能與中空粒子表面上的羥基通過縮合反應產生化學鍵結，使得中空粒子能均勻分散於黏著劑中，避免產生凝聚或沈降現象。

上述黏著劑之種類並無特殊限制，其例如但不限於：經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂或聚矽氧烷樹脂。本發明所屬技術領域中具有通常知識者可視反射塗層所需之物化性質或欲塗佈基材之種類而定，選擇與基材之附著力佳之黏著劑。舉例言之，當基材為玻璃時，可選用聚矽氧烷樹脂；當基材為塑膠，例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、聚碳酸酯 (PC)、聚丙烯 (PP)、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 時，可選用經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂或聚矽氧烷樹脂。

上述聚丙烯酸樹脂係以一或多種下列單體作為聚合單元：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基

乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯及甲基丙烯酸2-羥基丙酯。

可用於本發明進行改質之含矽化合物較佳為末端具有反應性基團之有機矽烷。上述反應性基團，例如但不限於：具有胺基(amino group)、羥基(hydroxyl group)、巯基(mercapto group)、異氰酸酯基(isocyanate group)、環氧基(epoxy group)、乙烯基(vinyl group)或(甲基)丙烯醯氧基((meth)acryloxy group)的有機基團。

上述含矽化合物之實例，例如但不限於：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -(甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、或 γ -巯基丙基三甲氧基矽烷；較佳係選自由乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -(甲氧基乙氧基)矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基

基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷及其組合所組成之群組。

上述聚矽氧烷樹脂係以一種或多種矽氧化物單體作為聚合單元，該矽氧化物單體具有下式： $\text{SiR}^3(\text{OR}^4)_3$ ，其中 R^3 為乙烯基(vinyl group)、苯基或 C_{1-5} 烷基，及 R^4 各自獨立為H或 C_{1-4} 烷基。

可用於本發明之市售矽氧化物單體之實例，例如但不限於：KBE-903、KBM-1003、KBM-1403、KBM-303、KBM-403、KBE-402、KBM-503、KBM-502、KBE-502、KBM-603、KBM-602、KBE-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9007、KBE-9103、KBM-573、KBM-802、KBM-803、KBM-103及KBM-13(信越化學)。

根據本發明，中空粒子相對於黏著劑固形份之重量比係介於1:2至1:20之範圍，較佳係介於1:3至1:20之範圍，更佳係介於1:3至1:10之範圍。粒子含量過低，無法有效降低反射光；粒子含量過高，則不利於對基材的密著性，且黏著劑無法完全包覆中空粒子，所以中空粒子無法有效分散於黏著劑中。

本發明所用之疏水性有機溶劑並無特殊限制，其例如但不限於芳香族烴類、脂肪族烴類或酯類。上述芳香族烴類例如但不限於：苯、甲苯或二甲苯；上述脂肪族烴類例如但不限於：己烷、環己烷或庚烷；上述酯類例如但不限於：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯。較佳地，本發明所

用之疏水性有機溶劑係選自由甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯及其組合所組成之群。

上述之疏水性有機溶劑之用量並無特殊限制，主要係可有效溶解樹脂成分及便於塗佈即可。根據本發明之一實施態樣，疏水性有機溶劑之重量相對於中空粒子及黏著劑固形份之總重量之比例係介於1.5:1至40:1之範圍，較佳係介於2:1至15:1之範圍，最佳係介於2:1至11:1之範圍。

本發明之塗料組合物可視需要包含任何本發明所屬技術領域具有通常知識者所習知之添加劑，其例如但不限於色料、填充劑、硬化劑、硬化劑促進劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、消光劑、安定劑、散熱助劑或防浮色劑等。

本發明之塗料組合物可塗佈於需抗反射功效之元件或基材上形成抗反射塗層。本發明之塗料組合物由於中空粒子係分散於黏著劑中並與黏著劑產生化學鍵結，特別適合應用在奈米級中空粒子，避免中空粒子產生凝聚或沈降現象；且本發明之組物流動性佳，有利於製備薄的抗反射層，從而可降低因光線穿透塗層時被樹脂或其他成分吸收之損耗。是以，本發明塗料組合物特別適用於顯示器或太陽能領域，可有效減少光能量反射損失並增加光線穿透率，進一步提升其效能。

根據本發明之一實施態樣，本發明之塗料組合物可塗佈基材上，經移除溶劑後，製備一抗反射塗層。

上述塗佈方法可為任何本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者，其例如但不限於：刮刀式塗佈(knife

coating)、滾輪塗佈(roller coating)、微凹版印刷塗佈(micro gravure coating)、流塗(flow coating)、含浸塗佈(dip coating)、噴霧塗佈(spray coating)縫式塗佈法(slot die coating)、旋轉塗佈法(spin coating)及簾塗(curtain coating)。

上述抗反射塗層之厚度並無特殊限制，主要係取決於中空粒子尺寸及將中空粒子固著於基材上所需黏著劑含量。根據本發明之一實施態樣，當中空粒子具有奈米尺寸時，抗反射塗層厚度係介於100 nm至1,000 nm之範圍，較佳係介於100 nm至150 nm之範圍。

上述基材之種類可為任何本發明所屬技術領域具有通常知識者已知者，例如玻璃或塑膠基材。上述塑膠基材並無特殊限制，係為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者，其例如但不限於：聚酯樹脂(polyester resin)，如聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)或聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate, PEN)；聚丙烯酸酯樹脂(polyacrylate resin)，如聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)；聚烯烴樹脂(polyolefin resin)，如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)；聚環烯烴樹脂(polycycloolefin resin)；聚醯胺樹脂，如尼龍6、尼龍66或MXD尼龍(間二甲苯二胺/己二酸共聚物)；聚醯亞胺樹脂(polyimide resin)；聚碳酸酯樹脂(polycarbonate resin)；聚胺基甲酸酯樹脂(polyurethane resin)；聚氯乙烯(PVC)；三醋酸纖維素(triacetyl cellulose, TAC)；聚乳酸(polylactic

acid)；有取代基的烯烴類聚合物，如聚醋酸乙烯酯或聚乙醇；共聚物型樹脂，如EVA、乙烯/乙醇共聚物或乙烯/四氟乙烯共聚物；或上述之組合。

可使用任何習知之中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑進行調配製得本發明之塗料組合物。然而，較佳係使用本發明之方法(詳述於下文中)，藉由使用適當量之反應物及溶劑，原地製得本發明之塗料組合物。

據上，本發明另提供一種製備含中空粒子之抗反射塗料組合物的方法，包含下列步驟：

- (a) 將聚電解質與鹼混合後，加入質子性溶劑中；
- (b) 於步驟(a)所得之溶液中緩慢加入無機氧化物前驅物，使無機氧化物包覆於聚電解質表面上形成複合粒子；
- (c) 於步驟(b)所得之溶液中加入黏著劑；
- (d) 於步驟(c)所得之溶液中加入疏水性有機溶劑，使聚電解質自複合粒子中心溶出以製得中空粒子並發生相分離，使得中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑分布於上層液中，聚電解質、質子性溶劑及其餘成分則分布於下層液中；及
- (e) 取出該上層液以製得本發明之塗料組合物。

圖1為本發明方法的流程圖。

上述步驟(a)所用之聚電解質係用作合成中空粒子所需之模板材料，其組成單元上具有一或多個可解離之基團，並可構成微胞(micelle)結構。可用於本發明之聚電解質例如但不限於：聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸鈉

(PAS)、聚甲基丙烯酸鈉(PMAS)、聚苯乙烯磺酸、聚乙烯磺酸、聚乙烯磷酸、三聚氰胺甲醛膠體粒子、聚乙烯胺、聚乙烯吡啶或聚乙二醇，較佳係聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸鈉(PAS)或聚甲基丙烯酸鈉(PMAS)。

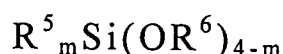
上述步驟(a)所用之鹼可選用有利於形成無機氧化物包覆聚電解質之複合粒子的無機鹼或有機鹼。根據本發明，上述鹼較佳為氨或氨水，更佳為氨水，其可與聚電解質外側的官能基形成離子對(ion pair)，增加聚電解質的親水性，有利於在聚電解質外側以溶膠-凝膠法(sol-gel)將無機氧化物前驅物反應合成無機氧化物，使其包覆於聚電解質外側形成複合粒子，且可使聚電解質在後續之相分離步驟中溶出並留在質子性溶劑中。根據本發明之一具體實例，所使用氨水之濃度，以氨重量百分比計，係介於15~25%之間。

上述步驟(a)所用之質子性溶劑係極性質子性溶劑，其種類並無特殊限制，例如但不限於水、醇類(如甲醇、乙醇或丙醇)、有機酸(如甲酸、乙酸或丙酸)或其組合，較佳為醇類、有機酸或其組合，更佳為醇類。

上述步驟(a)中，聚電解質相對於鹼之重量比係介於1:30至1:60之範圍；質子性溶劑之用量並無特殊限制，然而其用量以使複合粒子合成反應之前後無凝聚或沉澱現象發生為佳。根據本發明，質子性溶劑相對於鹼之重量比係介於1:1至99:1之範圍，較佳係介於5:1至35:1之範圍。根據本發明之具體實施態樣，於加入質子性溶劑後，步驟(a)之溶

液較佳係具有介於9至12的pH值。

上述步驟(b)所用之無機氧化物前驅物係含有選自由矽、鈦、鋯及其組合所組成之群之元素之材料，較佳為含矽材料。上述含矽材料較佳係具下式：



其中 R^5 係各自獨立選自 C_{1-4} 烷氧基、 C_{2-4} 烯基、苯基、 C_{1-4} 烷基及環氧基； R^6 係各自獨立選自 C_{1-4} 烷基；及 m 為0或1，較佳為0。

上述含矽材料之實例，例如但不限於：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷(TEOS)及甲基三乙氧基矽烷及其組合，較佳為四乙氧基矽烷(TEOS)。

上述無機氧化物前驅物之用量為相對於鹼之重量比係介於20:1至1:10之範圍，較佳(相對重量比範圍)係介於6:1至1:6之範圍。

根據本發明，可視需要在步驟(b)之後及步驟(c)之前進行水洗步驟，以移除多餘的鹼。

上述步驟(b)係在攪拌下進行，其反應時間並無特殊限制，可視所需中空粒子大小及壁厚決定反應時間，使無機氧化物前驅物充分在聚電解質上反應形成無機氧化物並包覆於聚電解質上。根據本發明之一實施態樣，步驟(b)之反應時間於常溫下係介於1至12小時之範圍，較佳係介於5至8小時之範圍。

上述步驟(c)係在攪拌下進行，其反應時間並無特殊限制，主要係使黏著劑可與包覆於聚電解質上無機氧化物產

生化學鍵結，使步驟(b)所製得之粒子均勻分散於黏著劑中與黏著劑整體形成一樹脂態。根據本發明之一實施態樣，步驟(c)之反應時間於常溫下係介於1至12小時之範圍，較佳係介於5至8小時之範圍。

上述步驟(c)所用黏著劑之種類係如本文先前所定義。

上述步驟(c)所用黏著劑之固形份含量相對於步驟(b)無機氧化物前驅物之重量比，係介於2:1至20:1之範圍。上述無機氧化物前驅物之重量即為所製得之中空粒子之重量。

根據本發明之一較佳實施態樣，所用黏著劑為經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂或聚矽氧烷樹脂，包覆於聚電解質上之無機氧化物係二氧化矽，其表面上之矽原子可與溶液分子形成-Si-OH鍵結，並利用此鍵結與黏著劑上之-Si-OR基團產生鍵結反應，使中空粒子均勻分散於其中與黏著劑整體形成一樹脂態。因此，不但可避免中空粒子產生凝聚或沈降現象，且可將中空粒子有效固定、均勻分佈在塗層中並避免脫落。

上述步驟(d)所用疏水性有機溶劑之種類係如本文先前所定義。

上述步驟(d)所用疏水性有機溶劑之量並無特殊限制，可慢慢添加至聚電解質自複合粒子中心溶出製得中空粒子並發生相分離。疏水性有機溶劑之用量為相對於無機氧化物前驅物與黏著劑固形份之總重量比計，係介於1.5:1至40:1之範圍，較佳係介於2:1至15:1之範圍，最佳係介於2:1至11:1之範圍。

上述步驟(a)至(e)係在常溫下進行操作，然而為促進反應之進行亦可於加溫下進行操作，例如，在25℃至60℃之間之溫度進行操作。

本發明之方法可在常溫下進行操作，藉由添加疏水性有機溶劑可使親水性之聚電解質自粒子中心溶出，同時發生相分離，藉此可輕易製得一包含中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑之塗料組合物。由於本發明方法的所有步驟均可在室溫下操作，不需要以高溫煅燒或是用氫氟酸腐蝕的方式即可去除粒子中心之模板，因此，相較於習知技術而言，本發明之方法相對簡單，可達簡化製程步驟、降低製造時間、能源及成本，進而可達快速量產之目的。

本發明之方法所製得之塗料組合物不需再經調配或處理，即可直接用於進行塗佈形成塗層，從而可減輕後段製程繁瑣之問題。然而，若需要亦可將本發明所製得之組合物進行後續處理，再應用至其他需要中空粒子之技術領域。

再者，本發明之塗料組合物在塗佈後僅需移除溶劑，不需進行固化或加熱移除模板之步驟，因此，可應用於適合低溫塗佈製程之塑膠基材，如：聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯及聚對苯二甲酸乙二醇酯，並降低中空粒子產生聚集或沈降之現象。此外，本發明之塗料組合物分散性良好，故能製備均質性佳且具良好抗反射效果的塗層

本發明塗料組合物在塗佈後形成之塗層，一般具有45%至70%之孔隙度。孔隙度係指散粒狀材料堆積體中，顆粒

之間的空隙體積所占的比例。於本發明中，孔隙度為影響所製塗層折射率的因子之一，而常用以測量孔隙度之儀器為光學膜厚儀或橢偏儀。根據本發明之較佳實施態樣所獲得的塗層，較佳具有上述範圍的孔隙度。

以下實施例係用於對本發明作進一步說明，唯非用以限制本發明之範圍。任何熟悉此項技藝之人士可輕易達成之修飾及改變均包括於本案說明書揭示內容及所附申請專利範圍之範圍內。

製備例1 (製備經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂)

取107公克正丁醇與乙酸丁酯等比例混合之溶劑，將其加熱至120℃後持溫，接著將10公克丙烯酸(台灣塑膠工業股份有限公司)、50公克甲基丙烯酸(台灣塑膠工業股份有限公司)、40公克甲基丙烯酸正丁酯(台灣塑膠工業股份有限公司)與0.1公克熱起始劑：偶氮二異丁腈(V60，廣州曉雨化工有限公司)共混均勻後，緩慢滴入上述持溫溶劑中，反應3~8個小時。接著進一步加入6.5公克 γ -縮水甘油氧基丙基三甲基矽烷(KBM403，信越公司)，再加入0.1公克催化劑：三苯基磷(安徽省沃土化工有限公司)，於110℃反應4-6小時後，獲得213.7公克經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂(固含量約50%)。以凝膠滲透色譜(Gel permeation chromatography) (型號：Waters 2414 RI)測得重量平均分子量(Mw)：12,000。

製備例2 (製備聚矽氧烷樹脂)

將100公克異丁醇與1.5公克醋酸加入反應燒瓶中，加熱

至 45℃ 持溫，接著將 20 公克乙烯基三甲氧基矽烷 (KBM1003，信越公司) 緩慢滴入反應瓶中歷時約 1 小時，滴完後升溫至 75℃ 並持溫，隨後將 15 公克苯基三甲氧基矽烷 (KBM103，信越公司) 與 15 公克甲基三甲氧基矽烷 (KBM13，信越公司) 緩慢滴入反應瓶中歷時約 2 小時，滴完後持溫反應 4 小時，即可獲得聚矽氧烷樹脂，固含量約 30%。以凝膠滲透色譜 (Gel permeation chromatography) GPC (型號：Waters 2414 RI) 測得重量平均分子量 (Mw)：3,000。

實施例 1 (中空粒子:黏著劑固形份=1:3)

將 0.5 公克聚丙烯酸 (型號：06519-250，polyscience 公司；重量平均分子量 (Mw)：5000，固含量 50%) 與 25 公克氨水 (25%) 充分混合後加入 200 公克之 50℃ 乙醇溶液 (95%) 中，再慢慢加入約 4.6 公克四乙氧基矽烷 (TEOS)，持續攪拌反應 5 小時得複合粒子 A。使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析複合粒子 A (含聚丙烯酸模板之殼核型粒子)，結果顯示於圖 2。如圖 2 所示，使用本發明方法可製得粒徑小於 100 nm 之粒子。

將所得的複合粒子 A 經過水洗後，慢慢加入 27.6 公克製備例 1 之聚丙烯酸樹脂 (固含量 50%)，於 50℃ 下持續攪拌反應 5 小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至 25℃ 下向該混合溶液加入 200 公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，即得本發明之塗料組合物。該上層液包含甲苯、黏著劑及中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對

於黏著劑固形份重量比為1:3。

使用穿透式電子顯微鏡(TEM)分析所得之上層液(本發明之塗料組合物)，結果顯示於圖3。如圖3所示，由於粒子(圖中球狀物)被樹脂包附，所以無法看出中空結構，圖中可明顯看出，球體外層包附樹脂，且整體為一相連的樹脂結構。故本發明塗料組合物為一樹脂態。

實施例2 (中空粒子:黏著劑固形份=1:20)

將0.5公克聚丙烯酸(型號：06519-250，polyscience公司；重量平均分子量(Mw)：5000，固含量50%)與25公克氨水(25%)充分混合後加入200公克之50℃乙醇溶液(95%)中，再慢慢加入約4.6公克四乙氧基矽烷(TEOS)，持續攪拌反應5小時。將所得的產物經過水洗後，慢慢加入184公克製備例1之聚丙烯酸樹脂(固含量50%)，於50℃下持續攪拌反應5小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至25℃下向該混合溶液加入200公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，即得本發明之塗料組合物。該上層液包含甲苯、黏著劑及中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對於黏著劑固形份重量比為1:20。

實施例3 (中空粒子:黏著劑固形份=1:10)

將0.5公克聚丙烯酸(型號：06519-250，polyscience公司；重量平均分子量(Mw)：5000，固含量50%)與25公克氨水(25%)充分混合後加入200公克之50℃乙醇溶液(濃度95%)中，再慢慢加入約4.6公克四乙氧基矽烷(TEOS)，持續攪拌反應5小時。將所得的產物經過水洗後，慢慢加入

92公克製備例1之聚丙烯酸樹脂(固含量50%)，於50℃下持續攪拌反應5小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至25℃下向該混合溶液加入200公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，即得本發明之塗料組合物。該上層液包含甲苯、黏著劑及中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對於黏著劑固形份重量比為1:10。

實施例4 (中空粒子:黏著劑固形份=1:3)

將0.5公克聚丙烯酸(型號：06519-250，polyscience公司；重量平均分子量(Mw)：5000，固含量50%)與25公克氨水(25%)充分混合後加入200公克之50℃乙醇溶液(95%)中，再慢慢加入約4.6公克四乙氧基矽烷(TEOS)，持續攪拌反應5小時。將所得的產物經過水洗後，慢慢加入46公克製備例2之聚矽氧烷樹脂(固含量30%)，於50℃下持續攪拌反應5小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至25℃下向該混合溶液加入200公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，即得本發明之塗料組合物。該上層液包含甲苯、黏著劑及中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對於黏著劑固形份重量比為1:3。

實施例5 (中空粒子:黏著劑固形份=1:20)

將0.5公克聚丙烯酸(型號：06519-250，polyscience公司；重量平均分子量(Mw)：5000，固含量50%)與25公克氨水(25%)充分混合後加入200公克之50℃乙醇溶液(95%)中，再慢慢加入約4.6公克四乙氧基矽烷(TEOS)，持續攪拌反應5小時。將所得的產物經過水洗後，慢慢加入307公

克製備例2之聚矽氧烷樹脂(固含量30%)，於50℃下持續攪拌反應5小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至25℃下向該混合溶液加入200公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，即得本發明之塗料組合物。該上層液包含甲苯、黏著劑及中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對於黏著劑固形份重量比為1:20。

比較例1 (僅含黏著劑)

直接將製備例1之聚丙烯酸樹脂與異丙醇配製成含4 wt% 聚丙烯酸樹脂之塗料組合物。

比較例2 (中空粒子:黏著劑固形份=1:1)

將0.5公克聚丙烯酸(型號: 06519-250, polyscience公司; 重量平均分子量(Mw): 5000, 固含量50%)與25公克氨水(25%)充分混合後加入200公克之50℃乙醇溶液(95%)中，再慢慢加入約4.6公克四乙氧基矽烷(TEOS)，持續攪拌反應5小時。將所得的產物經過水洗後，慢慢加入9.2公克製備例1之聚丙烯酸樹脂(固含量50%)，於50℃下持續攪拌反應5小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至25℃下向該混合溶液加入200公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，作為塗料組合物。該上層液僅包含甲苯及黏著劑，不含中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對於黏著劑固形份重量比為1:1。

比較例3 (中空粒子:黏著劑固形份=1:35)

將0.5公克聚丙烯酸(型號: 06519-250, polyscience公司; 重量平均分子量(Mw): 5000, 固含量50%)與25公克

氨水(25%)充分混合後加入200公克之50℃乙醇溶液(濃度95%)中，再慢慢加入約4.6公克四乙氧基矽烷(TEOS)，持續攪拌反應5小時。將所得的產物經過水洗後，慢慢加入322公克製備例1之聚丙烯酸樹脂(固含量50%)，於50℃下持續攪拌反應5小時製得含粒子之混合溶液。於冷卻至25℃下向該混合溶液加入200公克甲苯，使其發生相分離，隨後取出上層液，作為塗料組合物。該上層液包含甲苯、黏著劑及中空粒子。其中經測試方法計算後得中空粒子相對於黏著劑固形份重量比為1:35。

< 測試方法 >

1.測定上層液組成之方法：

- (a)減壓抽除甲苯後，測定所得總固體之重量。
- (b)由於黏著劑不溶於下層液中，因此將總固體重量扣除黏著劑固形份重量，即可得知中空球體含量。
- (c)所得結果記載於上述實施例及比較例中。

2.穿透度測試方法：

- (a)基板材料：玻璃基板(建輝公司提供之100mm超白玻璃)
- (b)待測膜片製備：將上述實施例及比較例所得之上層液，以含浸塗佈方式施加至玻璃基材上，在60℃烘烤加熱5分鐘以移除溶劑，於基材之兩面上各自形成厚度為125 nm之塗層。
- (c)利用紫外光吸收光譜儀(Perkin Elmer公司，Lambda 900)，測定玻璃基板及各待測膜片之穿透度，所得結果記載於

圖 4 及 表 1。

圖 4 為使用本發明實施例 1-5 與比較例 1-3 之塗料組合物製得之膜片的穿透度圖譜。

表 1

	中空粒子： 黏著劑固形份	上層液組成	550 nm 之 穿透度 %
玻璃基材	-	-	91.7
實施例 1	1:3	●	96.5
實施例 2	1:20	●	94.6
實施例 3	1:10	●	95.6
實施例 4	1:3	●	96.2
實施例 5	1:20	●	94.2
比較例 1	僅含黏著劑	-	93.6
比較例 2	1:1	X	93.6
比較例 3	1:35	●	93.8

●：上層液含有中空粒子

X：上層液不含有中空粒子

由表 1 及圖 4 比較各膜片於 550 nm 可見光之穿透度可知，使用中空粒子：黏著劑固形份比例為 1:20 之塗料組合物(實施例 2)進行雙面塗佈，可將原玻璃基材之穿透率由 91.7% 增加至 94.6%，增幅為 2.9%；使用中空粒子：黏著劑固形份比例為 1:10 之塗料組合物(實施例 3)進行雙面塗佈，可將原玻璃基材之穿透率由 91.7% 增加至 95.6%，增幅為 3.9%；使用中空粒子：黏著劑固形份比例為 1:3 之塗料組合物(實施例 1)進行雙面塗佈，可將原玻璃基材之穿透率由 91.7% 增加至 96.5%，增幅為 4.8%。結果顯示，使用本發明塗料組合物所製得之塗層可有效增進基材之穿透率，可有效降低反射光線之損耗，且中空粒子含量越高效果越顯著。

相同於實施例 1-2 之穿透率增益的現象，也出現於實施

例4-5之中。結果顯示，本發明之黏著劑不限於經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂，改使用聚矽氧烷樹脂亦可得到相近的穿透率增益之功效。

使用比較例1至3之塗料組合物所製得膜片之穿透率分別僅為93.6%、93.6%及93.8%，顯示中空粒子相對於黏著劑固形份之比例過高或過低時均無法有效增進光穿透。

比較例2雖使用高含量之中空粒子(中空粒子：黏著劑固形份為1:1)，然而，最後所得上層液中僅含有黏著劑與甲苯。由實驗結果可知，當中空粒子含量過高時，黏著劑無法有效與中空粒子鍵結以將中空粒子包覆並分散於其中。因此，在相分離後，上層液中僅含有黏著劑與甲苯，不含中空粒子，所得穿透度值與比較例1(只有黏結劑)相近。

比較例3之組合物中黏著劑固形份比例過高，使中空粒子相對含量較低，因此無法有效增加穿透度，所得穿透度值與僅含黏著劑之比較例1組合物相近。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明製備含中空粒子之塗料組合物之方法的流程圖。

圖2為根據本發明實施例1所形成之殼核型奈米氧化矽顆粒之TEM照片。

圖3為根據本發明實施例1所形成之中空奈米氧化矽顆粒與黏著劑之TEM照片。

圖4為根據本發明實施例1及2與比較例1塗層組合物雙面含浸塗佈與原玻璃基材之穿透度圖譜。

七、申請專利範圍：

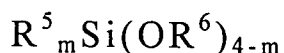
1. 一種抗反射塗料組合物，包含中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑，其中該等中空粒子係分散於黏著劑中並與黏著劑產生化學鍵結，且該等中空粒子相對於該黏著劑固形份之重量比例係介於1:2至1:20之範圍。
2. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該中空粒子係含有選自由矽、鈦、鋅及其組合所組成之群之元素的無機氧化物粒子。
3. 如請求項2之抗反射塗料組合物，其中該中空粒子係二氧化矽中空粒子。
4. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該黏著劑具有選自由苯基、苄基、烷基及其組合所組成之群的疏水性基團；且具有 $-\text{Si}(\text{OR}^1)_n(\text{R}^2)_{3-n}$ 基團，其中 n 為2或3之整數， R^1 各自獨立為H或 C_{1-4} 烷基，且 R^2 各自獨立為H或 C_{1-4} 烷基。
5. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該黏著劑為經含矽化合物改質之聚丙烯酸樹脂或聚矽氧烷樹脂。
6. 如請求項5之抗反射塗料組合物，其中該含矽化合物為末端具有反應性基團之有機矽烷，該反應性基團係為具有胺基、羥基、巰基、異氰酸酯基、環氧基、乙烯基或(甲基)丙烯醯氧基的有機基團。
7. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中中空粒子相對於黏著劑固形份之重量比係介於1:3至1:20之範圍
8. 如請求項7之抗反射塗料組合物，其中中空粒子相對於

黏著劑固形份之重量比係介於1:3至1:10之範圍。

9. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該疏水性有機溶劑係選自由甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯及其組合所組成之群。
10. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中疏水性有機溶劑之重量相對於中空粒子及黏著劑固形份之總重量之比例係介於1.5:1至40:1之範圍。
11. 如請求項10之抗反射塗料組合物，其中疏水性有機溶劑之重量相對於中空粒子及黏著劑固形份之總重量之比例係於2:1至15:1之範圍。
12. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中中空粒子具有介於10 nm至100 nm間之大小。
13. 一種製備如請求項1至12中任一項之抗反射塗料組合物的方法，包含下列步驟：
 - (a) 將聚電解質與鹼混合後，加入質子性溶劑中；
 - (b) 於步驟(a)所得之溶液中緩慢加入無機氧化物前驅物，使無機氧化物包覆於聚電解質表面上形成複合粒子；
 - (c) 於步驟(b)所得之溶液中加入黏著劑；
 - (d) 於步驟(c)所得之溶液中加入疏水性有機溶劑，使聚電解質自複合粒子中心溶出以製得中空粒子並發生相分離，使得中空粒子、黏著劑及疏水性有機溶劑分布於上層液中，聚電解質、質子性溶劑及其餘成分則分布於下層液中；及

(e) 取出該上層液以製得該塗料組合物。

14. 如請求項13之方法，其中步驟(a)至(e)係在25℃至60℃之間之溫度進行操作。
15. 如請求項13之方法，其中該聚電解質包含聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉或聚甲基丙烯酸鈉。
16. 如請求項13之方法，其中該鹼係氨或氨水。
17. 如請求項13之方法，其中該質子性溶劑係選自水、醇類、有機酸及其組合所組成之群。
18. 如請求項17之方法，其中該質子性溶劑為醇類。
19. 如請求項13之方法，其中步驟(a)中，聚電解質相對於鹼之重量比係介於1:30至1:60之範圍。
20. 如請求項13之方法，其中步驟(a)中，質子性溶劑相對於鹼之重量比係介於1:1至99:1之範圍。
21. 如請求項20之方法，其中步驟(a)中，質子性溶劑相對於鹼之重量比係5:1至35:1之範圍。
22. 如請求項13之方法，其中該無機氧化物前驅物係含有選自由矽、鈦、鋯及其組合所組成之群之元素之材料。
23. 如請求項22之方法，其中該無機氧化物前驅物係具下式：



其中 R^5 係各自獨立選自 C_{1-4} 烷氧基、 C_{2-4} 烯基、苯基、 C_{1-4} 烷基或環氧基之基團； R^6 係各自獨立選自 C_{1-4} 烷基； m 為0或1。

24. 如請求項23之方法，其中該無機氧化物前驅物係選自由

四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷及甲基三乙氧基矽烷及其組合所組成之群

25. 如請求項24之方法，其中該無機氧化物前驅物係四乙氧基矽烷。
26. 如請求項13之方法，其中步驟(b)之無機氧化物前驅物之用量相對於鹼之重量比係介於20:1至1:10之範圍。
27. 如請求項26之方法，其中步驟(b)之無機氧化物前驅物之用量相對於鹼之重量比係介於6:1至1:6之範圍。
28. 如請求項13之方法，其中步驟(c)係於常溫下操作且反應時間係介於1至12小時之範圍。
29. 如請求項13之方法，其中步驟(c)所用黏著劑之固形份含量相對於步驟(b)無機氧化物前驅物之重量比，係介於2:1至20:1之範圍。

八、圖式：

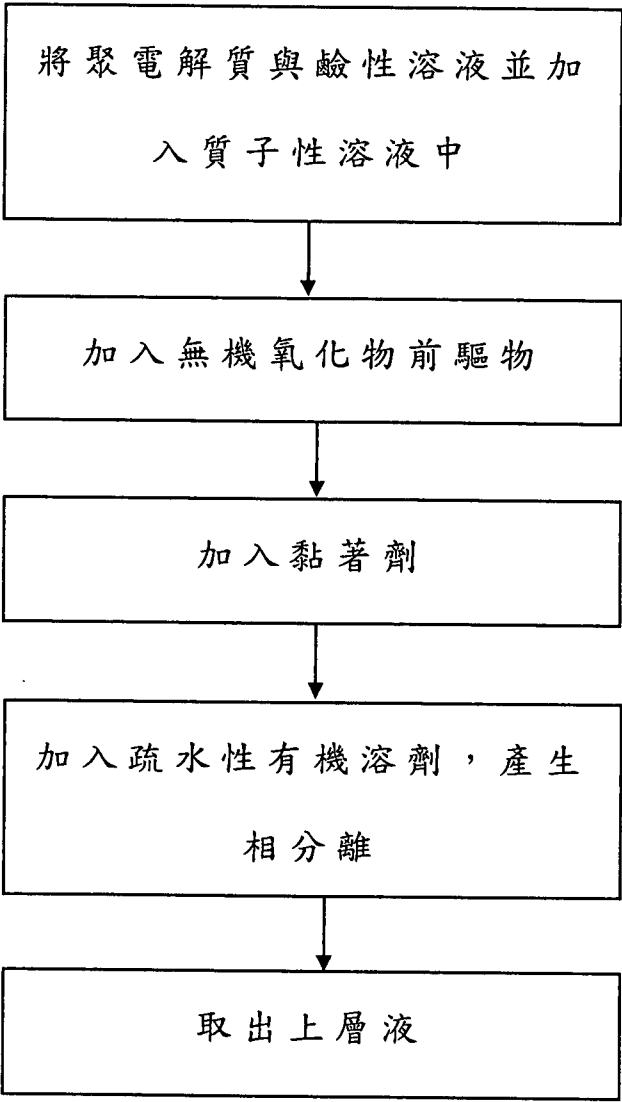


圖 1

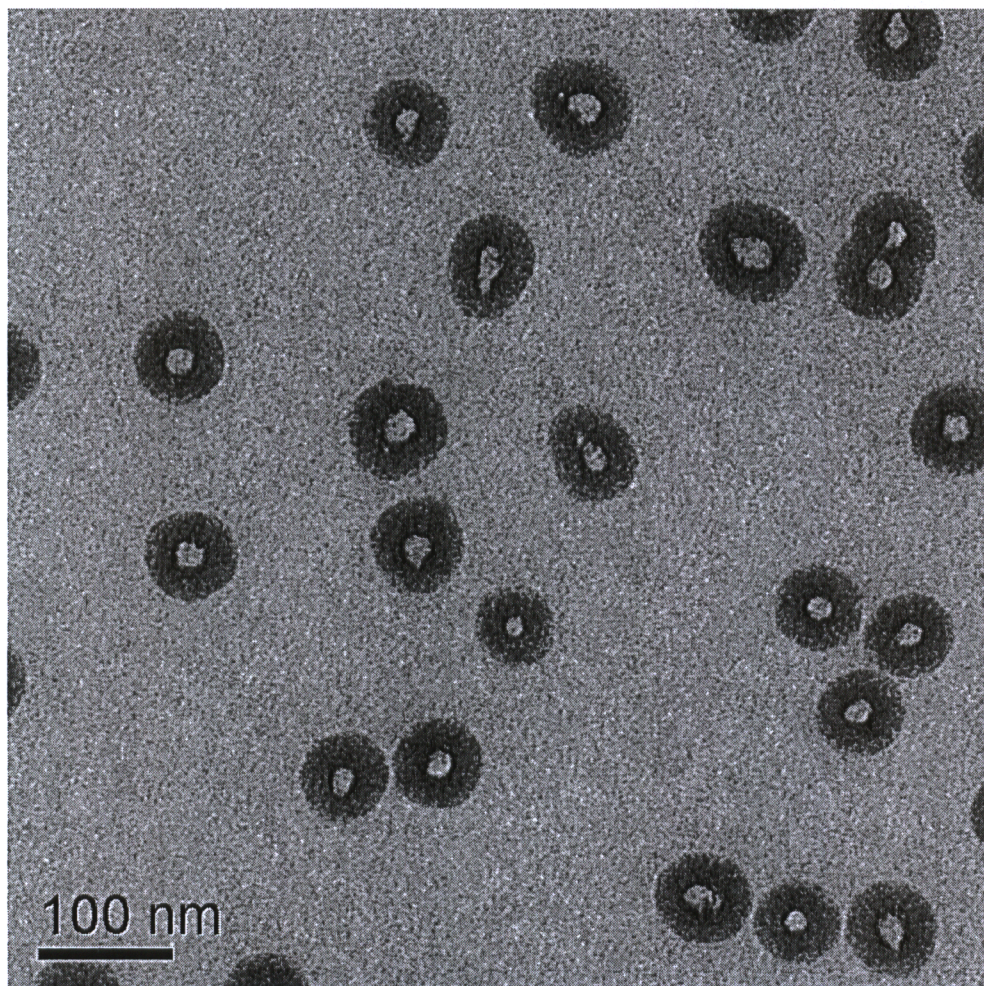


圖 2

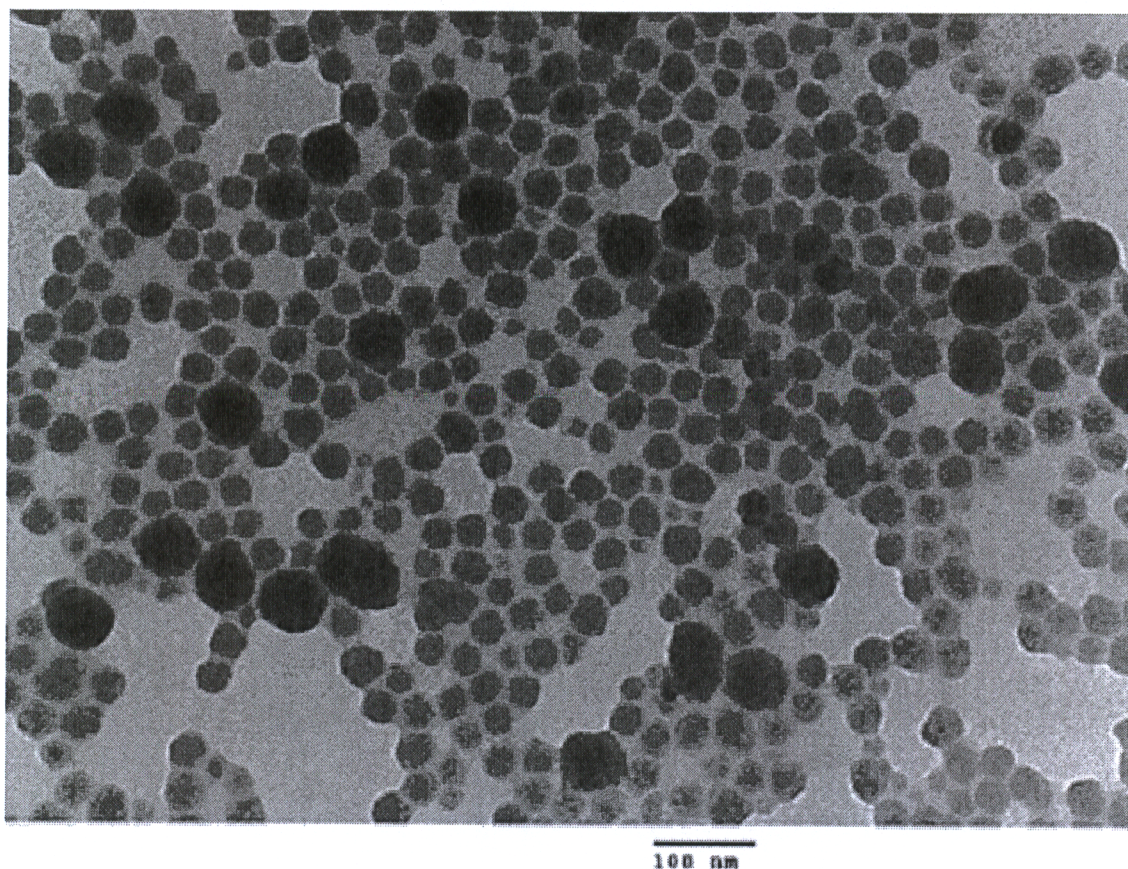


圖 3

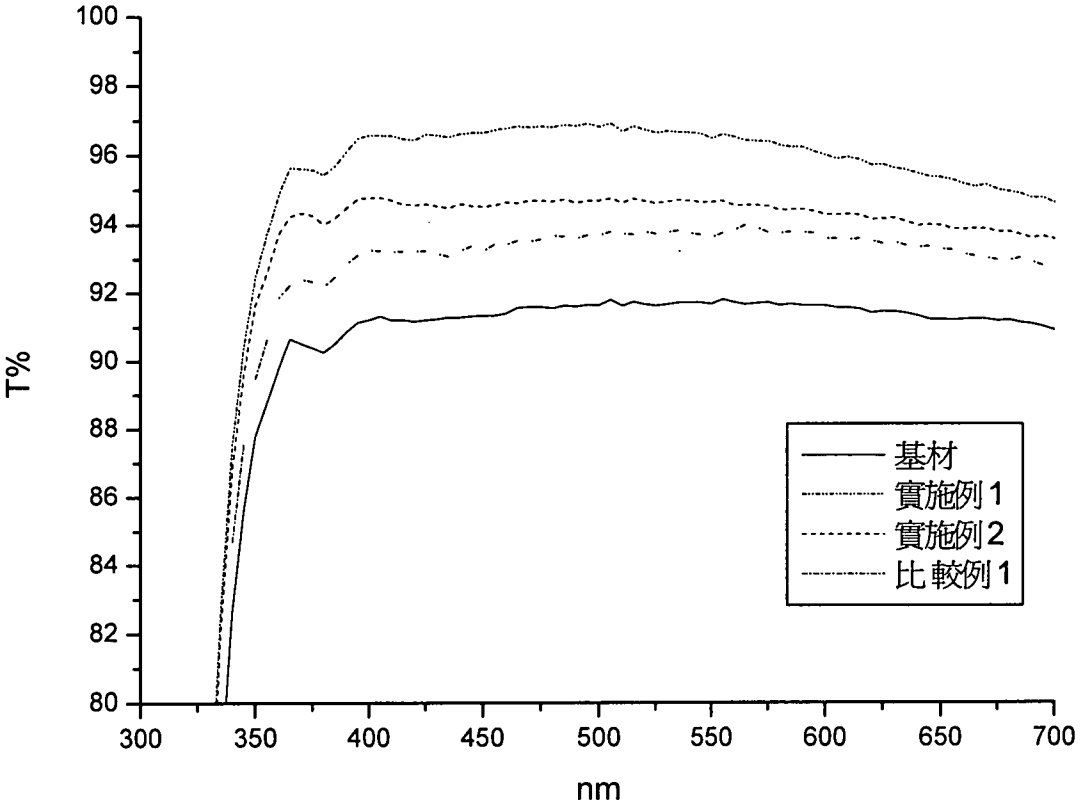


圖 4