



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104540905 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201380015736.X

(22)申请日 2013.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104540905 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(30)优先权数据

61/614,297 2012.03.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/031249 2013.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/142239 EN 2013.09.26

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 S·C·克利尔 R·帕迪亚斯

G·W·拉施曼辛 M·A·斯托贝尔

S·S·麦基 景乃勇

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 郑书发

(51)Int.Cl.

C09D 133/12(2006.01)

C09D 4/06(2006.01)

(56)对比文件

US 2007213427 A1, 2007.09.13,

CN 1400265 A, 2003.03.05,

CN 1667004 A, 2005.09.14,

CN 1800281 A, 2006.07.12,

CN 101033358 A, 2007.09.12,

审查员 张金龙

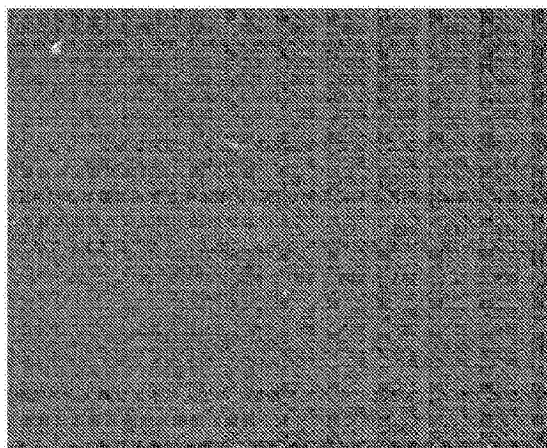
权利要求书1页 说明书30页 附图2页

(54)发明名称

基于聚甲基丙烯酸甲酯的硬质涂膜组合物
和涂覆制品

(57)摘要

本发明公开了一种涂料组合物。所述涂料组合物包含具有至少50,000g/mol重均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物;单体,所述单体包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者,其中亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯的至少一者提供至少80重量%的单体;和抗紫外光的稳定剂。本发明还公开了一种在基底的表面上包括涂层的制品和制备所述制品的方法。所述基底表面上的涂层通过固化所公开的涂料组合物来获得。



1. 一种可用于室外应用的涂料组合物,所述涂料组合物包含:
具有至少50,000g/mol重均分子量的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物;
单体,所述单体包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者,其中亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯的至少一者提供至少80重量%的单体;和
抗紫外光的稳定剂,其中所述稳定剂包含UV吸收剂或受阻胺光稳定剂中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述聚甲基丙烯酸甲酯聚合物具有至少75,000g/mol的重均分子量。
3. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述聚甲基丙烯酸甲酯聚合物为:
 - 1) 聚甲基丙烯酸甲酯;或
 - 2) 甲基丙烯酸甲酯和C₂-C₈烷基丙烯酸酯、C₂-C₈烷基甲基丙烯酸酯、C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或C₃-C₈环烷基甲基丙烯酸酯中的至少一者的共聚物。
4. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述单体亚烷基二丙烯酸酯或单体亚烷基二甲基丙烯酸酯包含1,6-二丙烯酸己二醇酯、1,6-二甲基丙烯酸己二醇酯、或二甲基丙烯酸新戊二醇酯中的至少一者。
5. 根据权利要求1所述的涂料组合物,还包含含有有机硅的丙烯酸类共聚物。
6. 根据权利要求1所述的涂料组合物,还包含具有至多500纳米平均粒度的二氧化硅粒子,其中所述二氧化硅粒子为任选用聚甲基丙烯酸甲酯改性的表面改性的二氧化硅粒子。
7. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其还包含含有有机硅的丙烯酸类单体。
8. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与所述聚甲基丙烯酸甲酯聚合物的重量比在0.75:1至10:1范围内。
9. 根据权利要求1所述的涂料组合物,还包含有机溶剂或光引发剂中的至少一者。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的涂料组合物,其中所述抗紫外光的稳定剂包含苯并三唑、二苯酮、三嗪或受阻胺光稳定剂中的至少一者。
11. 根据权利要求1、2、3和8中任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物是共聚物。
12. 一种制品,包括聚合物基底和所述聚合物基底表面上的第一涂层,其中所述第一涂层通过固化权利要求1至11中任一项的涂料组合物来获得。
13. 根据权利要求12所述的制品,其中所述聚合物基底为热塑性塑料,所述热塑性塑料包含丙烯酸类树脂、聚酯、聚碳酸酯中的至少一者或聚偏二氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的共混物。
14. 根据权利要求13所述的制品,其中所述聚合物基底包含聚甲基丙烯酸甲酯,并且其中所述聚合物基底的表面为氮气电晕处理的。
15. 根据权利要求12所述的制品,还包括设置在所述第一涂层上的第二涂层,其中所述第二涂层包括具有至多500纳米平均粒度的二氧化硅粒子。
16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述二氧化硅粒子的至少一部分具有至多40纳米的平均粒度。

基于聚甲基丙烯酸甲酯的硬质涂膜组合物和涂覆制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2012年3月22日提交的美国临时申请No.61/614,297的优先权,其公开内容以引用方式全文并入本文。

[0003] 关于联邦资助的研究或开发的声明

[0004] 本发明是用能源部授予的合同号DE-FC36-08G018027下的政府支持作出的。政府拥有本发明组中的某些权利。

背景技术

[0005] 聚合物膜和其它基底可用于多种室内和室外应用中。常常期望聚合物膜和基底具有不含波纹、刮痕和其它缺陷的表面光洁度。然而,聚合物表面可能趋于为稍软的和易于刮伤或损伤的。吹过或换句话说讲接触磨料粒子可能刮伤未受保护的聚合物表面,并且接触清洁操作也可能相似地损伤未受保护的聚合物表面。为了克服这些趋势,有时在聚合物膜和基底上使用保护性涂层。可将紫外光和其它辐射可固化的丙烯酸类涂料组合物施加到一些聚合物表面并固化以提供保护性涂层,有时称为硬质涂膜。

发明内容

[0006] 本公开提供了可施加到聚合物表面的涂料组合物。所得涂层通常甚至在暴露于加速风化之后很好地附着到聚合物基底,这可使得它们可用于例如太阳能转换的领域中。涂料组合物通常提供了比聚合物基底本身更耐磨的涂层,如在落砂磨损评估之后通过雾度测量所确定。在一些实施例中,本文所公开的涂覆制品为可易于清洁的和/或抵抗粉尘的积聚。

[0007] 在一个方面,本公开提供了一种涂料组合物。涂料组合物包含聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物、单体和抗紫外光的稳定剂。聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物具有至少50,000g/mol的重均分子量。单体可为单个单体或单体的混合物,包括亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者。亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯、和/或亚环烷基二甲基丙烯酸酯提供了至少80重量%的单体。

[0008] 在另一方面,本公开提供了包括基底和基底表面上的第一涂层的制品。第一涂层通过固化本文所公开的涂料组合物来获得。在一些实施例中,制品还包括设置在第一涂层上的第二涂层。在这些实施例的一些中,第二涂层包含具有至多500纳米平均粒度的二氧化硅粒子。

[0009] 在另一方面,本公开提供了一种制备制品的方法。该方法包括使基底的表面与本文所公开的涂料组合物接触;从涂料组合物移除有机溶剂(当存在时);并且使涂料组合物暴露于光化辐射,以在聚合物基底的表面上提供第一涂层。通常,在该方法中,涂料组合物包含光引发剂。

[0010] 在该制品的前述方面或制备该制品的方法的一些实施例中,基底为聚合物基底。

在一些实施例中,基底为热塑性基底。在这些实施例的一些中,基底包含丙烯酸类树脂、聚酯、聚碳酸酯、PVDF和PMMA的共混物、或它们的组合。

[0011] 在本申请中,诸如“一个”、“一种”和“所述”的术语不旨在仅指单一实体,而是包括一般类别,其具体实例可用于例证。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“...中的至少一种(一个)”和“包括(包含)...中的至少一种(一个)”是指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。除非另外指明,否则全部数值范围均包括它们的端点以及端点之间的非整数。

[0012] “烷基基团”、“亚烷基”和前缀“烷”包含直链和支链基团二者。“亚烷基”为“烷基”的二价形式。除非另外指明,否则本文的烷基或亚烷基基团具有至多20个碳原子。环烷基和亚环烷基基团可为单环或多环的,并且除非另外指明,具有3至10个环碳原子。烷基、亚烷基、环烷基和亚环烷基基团仅包含碳原子和氢原子。

[0013] 术语“溶剂”是指在25℃下能够至少部分地溶解本文所公开的涂料组合物的均匀液体材料,其可为单一化合物或化合物的组合,并且其可包含或不包含水。

[0014] 术语“聚合物”是指具有包含多个重复单元的结构分子,所述重复单元事实上或概念上衍生自低相对分子质量的分子。

[0015] 术语“单体”是指可与其它分子组合以形成聚合物的低相对分子质量的分子,所述聚合物可为丙烯酸类聚合物或共聚物。

[0016] 术语“丙烯酸类树脂”是指丙烯酸类聚合物和甲基丙烯酸类聚合物,所述聚合物可为由一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其它含乙烯基的单体制成的共聚物。

[0017] 本公开的上文发明内容不旨在描述本公开的每个所公开实施例或每种实施方式。以下描述更具体地例示了例证性实施例。因此,应当理解,附图和以下描述仅用于例证的目的,并且不应被理解为以某种方式不当地限制本公开的范围。

附图说明

[0018] 结合附图,结合以下对本公开的多个实施例的详细说明,可更全面地理解本公开,其中:

[0019] 图1为加速风化之后实例1C的代表性表面的60,000x放大的扫描电子显微图;

[0020] 图2为加速风化之后实例1D的代表性表面的60,000x放大的扫描电子显微图;并且

[0021] 图3为加速风化之后实例3B的代表性表面的60,000x放大的扫描电子显微图。

具体实施方式

[0022] 其中可使用的耐磨聚合物表面的一个领域为其中将日光转换成电能的太阳能转换领域。集光型太阳能发电(CSP,也称为“集光太阳能发电”)技术使用导向热传递流体的日光,该热传递流体变热并且其热能然后被转移(例如,用于加热)或转变成电力(例如,通过使用涡轮发电机)。CSP系统通常使用透镜或反射器来将大面积的日光聚焦成小光束。然后将聚集的日光用作常规发电设备(例如,蒸汽驱动的涡轮发电机)的热源。集光或集光型光伏(CPV)系统包括将日光内的能量转变成电能的光伏电池或其它光伏材料。使用反射性、折射性或反射性和折射性两种元件来将日光聚集到光伏电池或材料上。反射性和/或折射性材料的使用降低了系统中所需的更昂贵光伏材料的量。

[0023] 为了允许太阳能转换比传统电源更具竞争性,人们持续努力寻求降低成本和/或改善太阳能转换系统的效率。代替基于玻璃的镜面系统的基于镀银聚合物镜面膜的镜面组件具有降低太阳能领域的安装系统成本20%或更多的潜能,但是与其基于玻璃的相似物比较,聚合物镜面膜可为较不耐磨的和较不可清洁的。

[0024] 有效地清洁用于太阳能转换系统中的反射器和透镜而不损伤它们的能力是重要的,因为脏污表面和表面刮痕不利地影响来自这些元件的光照方向的准确度。来自脏污表面和表面刮痕的不利影响的实例包括降低的来自镜面膜的镜面反射率,来自菲涅尔透镜的光集中度的损耗,以及来自逆向反射元件的受损的回射性。镜面反射率的损耗直接等同于损失收入。因此,期望改善聚合物镜面膜的表面的镜面反射率的耐久性,以接近基于玻璃的镜面系统的性能。

[0025] 根据本公开的涂料组合物可通常在聚合物表面上提供耐磨涂层。涂料组合物通常甚至在暴露于风化条件之后很好地附着到聚合物表面。此外,在一些实施例中,涂层为可清洁的或耐粉尘积聚的。

[0026] 根据本公开的涂料组合物包含聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)聚合物,其可为均聚物或共聚物。PMMA聚合物或共聚物具有至少50,000g/mol的重均分子量。在一些实施例中,PMMA聚合物或共聚物具有至少75,000g/mol、100,000g/mol、120,000g/mol、125,000g/mol、150,000g/mol、165,000g/mol或180,000g/mol的重均分子量。PMMA聚合物或共聚物可具有至多500,000g/mol,在一些实施例中,至多400,000g/mol,并且在一些实施例中,至多250,000g/mol的重均分子量。一般应当理解,PMMA聚合物或共聚物为线性聚合物或共聚物。如上文实施例中任一项所述,当PMMA聚合物或共聚物具有至少50,000g/mol的重均分子量时,其具有足够长的聚合物链,以在固化之后与二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯以互穿网络缠结。不受理论的束缚,据信在暴露于UV光时可能出现的任何断链将不完全解开固化涂料组合物中的PMMA聚合物或共聚物链。

[0027] 重均分子量可使用本领域中已知的技术,例如通过凝胶渗透色谱法(即,尺寸排阻色谱法(SEC))测量。一般来讲,用于实践本公开的PMMA聚合物或共聚物具有如上文实施例中任一项所指定的重均分子量,如通过SEC,用4“PL-GEL”(英国的聚合物实验室(Polymer Labs,England)柱(30×0.78cm,串联,其中凝胶粒径为5微米并且各个柱的标称孔隙率分别为:500、103、104和105)来确定。在蒸馏的四氢呋喃中制备样品溶液(大约0.2%(重量/体积)的浓度),四氢呋喃还是色谱分离洗脱液。在注入之前,将溶液在0.45微米的薄膜注射器过滤器上过滤。注入体积为200微升,并且洗脱液流速设定为1立方厘米/分钟。可将o-二氯苯添加到聚合物溶液,作为流速内部标准物。可用PMMA窄分布标准物(英国的聚合物实验室)来执行柱校准,并且可由回归分析获得三阶多项式方程。为了比较从不同样品获得的色谱图,可将峰面积归一化。该方法描述于Lazzari,M.和Chiantore,0的聚合物(Polymer) 41 (2000) 6447-6455中。

[0028] PMMA的可用共聚物包括由C₂-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸甲酯组合而制成的那些。在一些实施例中,PMMA的共聚物包括丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯中的至少一者。在一些实施例中,共聚物由起始单体制成,起始单体包含基于单体的总重量计50重量%至90重量%(在一些实施例中,60至85重量%)范围内的甲基丙烯酸甲酯和10重量%至50重量%

(在一些实施例中,15重量%至40重量%)范围内的C₂-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或者C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在这些实施例的一些中,C₂-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或者C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯为丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸正丁酯。PMMA的可用共聚物可以商品名“PARALOID”从(例如)密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, Mich.),以及以商品名“PERSPEX”和“ELVACITE”从田纳西州孟菲斯的璐彩特国际公司(Lucite International, Inc., Memphis, Tenn.)商购获得。在上述聚合物制品中,以商品名“PARALOID B44”购自陶氏化学公司的共聚物被报告为由70.3摩尔%的甲基丙烯酸甲酯、28摩尔%的丙烯酸乙酯和约1摩尔%的甲基丙烯酸丁酯制成的共聚物,并且具有105,000g/mol的重均分子量。另外,在该制品中,以商品名“PARALOID B48N”购自陶氏化学公司的共聚物被报告为由74.5摩尔%的甲基丙烯酸甲酯和25.5摩尔%的丙烯酸丁酯制成的共聚物,并且具有184,000g/mol的重均分子量。在一些实施例中,将甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯的共聚物用于本文所公开的涂料组合物中改善了涂料组合物的耐磨性,如下文的实例中(例如,在实例2和实例1B中的比较中)所述的在暴露于落砂之后减小的雾度所证实的那样。

[0029] 鉴于本文所公开的涂料组合物中的PMMA聚合物或共聚物的相对高分子量,本文所公开的涂料组合物中的PMMA聚合物或共聚物将不被认为是“大分子”,例如国际专利申请公布No. WO 98/27171 (Christian)所描述的那些。此外,PMMA聚合物或共聚物通常为非官能的。即,PMMA聚合物或共聚物通常不包含反应性官能团,诸如羧酸、磺酸、氨基基团和可聚合碳-碳双键。

[0030] 根据本公开的涂料组合物包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯。亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯在室温下可便利地为液体。亚烷基二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯通常为在亚烷基或亚环烷基基团上不具有取代基的C₂-C₁₀亚烷基二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯或者C₄-C₆亚环烷基二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯。根据定义,二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯中的亚烷基基团不包含插入碳链的任何杂原子或官能团,并且根据定义,二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯中的亚环烷基基团不包含环中的任何杂原子。亚烷基基团可为直链或支化的。不受理论的束缚,在一些实施例中,据信亚烷基基团中的支化可导致具有较低模量的固化涂层,这可增加固化涂料组合物的耐磨性。可用的双官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯包含二丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯、新戊二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸新戊二醇酯。

[0031] 已发现,本文所公开的涂料组合物甚至在丙烯酸类单体中不存在亚烷氧基基团的情况下在固化之后对聚合物基底具有良好的粘附力。相比之下,一些可固化保护性涂层和墨依赖于用于粘附力或柔韧性的亚烷氧基基团(见例如美国专利No. 7,943,681 (Lee等人)和美国专利申请公布No. 2008/0026334 (Williamson等人)。当暴露于UV光时,固化涂层中的烷氧基基团可随时间推移具有氧化趋势。因此,亚烷基或亚环烷基二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯不是由烷氧基化二醇制备的并且不含乙烯氧基和丙烯氧基基团。

[0032] 在本文所公开的涂料组合物中,亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯、和/或亚环烷基二甲基丙烯酸酯提供了至少80重量%的单体。在一些实施例中,亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯、和/或亚环烷基二

甲基丙烯酸酯提供了至少85、90、95、96、97、98、99或甚至100重量%的单体。换句话说讲,除亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯、和/或亚环烷基二甲基丙烯酸酯之外,基于涂料组合物中的单体总重量计,单体(例如,丙烯酸类单体)构成不超过(例如,小于)20、15、10、5、4、3、2或1重量%。在一些实施例中,除亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯、和/或亚环烷基二甲基丙烯酸酯之外,涂料组合物可被认为基本上不含单体(例如,丙烯酸类单体)。在一些实施例中,涂料组合物中的单体可被认为由亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯、亚环烷基二甲基丙烯酸酯、或它们的组合组成。

[0033] 因此,本文所公开的涂料组合物不具有显著量的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的“显著”量为可降低交联密度并降低耐磨性的量。单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的“显著”量可被认为基于涂料组合物中单体的总重量计大于约15重量%。在一些实施例中,单体包含基于涂料组合物中单体的总重量计不超过15、10、5、4、3、2或1重量%的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0034] 另外,本文所公开的涂料组合物不具有显著量的三、四或更高官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。三、四或更高官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的“显著”量为以下量,该量可引起固化组合物易碎,具有太高的模量,或者可导致固化组合物中未反应的丙烯酸类或甲基丙烯酸类官能团,其中任一项均可影响涂料组合物的风化性能。三、四或更高官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的“显著”量可被认为基于涂料组合物中单体的总重量计大于约10重量%。在一些实施例中,单体包含基于涂料组合物中单体的总重量计不超过7.5、5、4、3、2或1重量%的三、四或更高官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0035] 当涂层的模量太高时,在环境暴露之后,模量失配可引起破裂或分层。在下文的例证性实例1中提供了高模量涂层的例证。在暴露于风化装置中仅一个循环之后,使用下文的实例中描述的粘附力评估,仅由1,6-己二醇二丙烯酸酯和光引发剂制备的高模量涂层易于从PMMA基底移除。此外,例证性实例2例证了由以商品名“SR-9041”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer USA, LLC (Exton, Penn.))的五丙烯酸酯制备的涂层,例证性实例2在风化时比例证性实例1具有更高的雾度,这样可得到未反应的丙烯酸酯基团。此类结果可被认为典型用于高度交联的涂层,例如,如果将显著量的三、四或更高官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯用于本文所公开的涂料组合物中将得到的那些。

[0036] 在一些实施例中,由本文所公开的涂料组合物制备的涂层具有小于50%(在一些实施例中,小于25%或小于10%)的伸长率。在其实施例的任一项中,涂料组合物一般不包含趋于降低模量并增加伸长率的丙烯酸聚氨酯,或者包含基于涂料组合物中单体的总重量计不超过10、5、3或1重量%的丙烯酸聚氨酯。另外,根据定义,亚烷基或亚环烷基二丙烯酸酯或者二甲基丙烯酸酯不是由聚氨酯制备的并且不含聚氨酯和脲基团。

[0037] 在本文所公开的涂料组合物中,包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物的多种比率可为可用的。在上述PMMA聚合物或共聚物或单体的实施例的任一项中,包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物的重量比可在0.75:1至15:1范围内。另外,在前述实施例的任一项中,单体可以基于组合物的非挥

发性组分的总重量计20重量%至90重量% (在一些实施例中, 20重量%至80重量%或23重量%至75重量%) 的范围存在于组合物中。PMMA聚合物或共聚物可以基于组合物的非挥发性组分的总重量计2重量%至40重量% (在一些实施例中, 4重量%至小于40重量%, 诸如至多39、38或37重量%) 的范围存在于组合物中。在一些实施例(例如, 其中涂料组合物不包含任何填料的实施例) 中, 包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与聚(甲基丙烯酸甲酯) 聚合物或共聚物的重量比在0.75:1至5:1、1:1至4:1或1.5:1至3:1范围内。在这些实施例的任一项中, 单体可以基于组合物的非挥发性组分的总重量计40重量%至90重量% (在一些实施例中, 41、42、43、44或45重量%至90或80重量%) 的范围存在于组合物中, 并且PMMA聚合物或共聚物可以基于组合物的非挥发性组分的总重量计20重量%至40重量% (在一些实施例中, 20重量%至小于40重量%, 例如至多39、38或37重量%) 的范围存在于组合物中。在一些实施例(例如, 其中涂料组合物包含如下文中更详细描述填料的实施例) 中, 包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与聚(甲基丙烯酸甲酯) 聚合物或共聚物的重量比在0.75:1至15:1、0.75:1至12.5:1或1:1至10:1范围内。

[0038] 根据本公开的涂料组合物很好地附着到聚合物基底, 并且在一些实施例中, 明显地耐受在暴露于风化时可能出现的热膨胀系数失配或湿度膨胀系数失配的有害影响。在一些实施例(例如, 其中包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与PMMA聚合物或共聚物中的重量比在1:1至10:1范围内的实施例) 中, 根据本公开的涂料组合物令人意外地很好地附着到聚合物基底(例如, 丙烯酸类基底)。

[0039] 根据本公开的涂料组合物包含抗UV光稳定剂。稳定剂可为UV吸收剂(UVA)、受阻胺光稳定剂(HALS)、或它们的组合。UVA通常为能够吸收或阻断波长小于400nm的电磁辐射而在大于400nm的波长下保持基本上透明的化合物。UVA能够消散从UV射线吸收的光能(如通过可逆分子内质子传递的热)为本领域中技术人员已知的。此类化合物可干涉光诱导的降解的物理和化学过程。UVA通常以足以吸收至少70% (在一些实施例中, 至少80%或大于90%的在180nm至400nm波长区域中的UV光) 的量包含于本文所公开的涂料组合物中。通常, 期望UVA高度可溶于聚合物中、高度吸收性、光持久, 并且在200℃至300℃温度范围内热稳定。UVA还可为高度合适的, 如果它们可通过自由基聚合与本文所公开的涂料组合物中的单体共聚。在一些实施例中, 本文所公开的涂料组合物中的稳定剂为红移UVA(RUVA)。RUVA通常在长波UV区域中具有增强的光谱覆盖率, 使得其能够阻挡可在聚合物中引起泛黄的高波长UV光。HALS通常为可清除自由基的化合物, 该自由基可由光降解得到。

[0040] 任何类别的UVA可为可用的。可用类别的实例包括二苯酮、苯并三唑、三嗪、肉桂酸酯、氰丙烯酸酯、二氰基乙烯、水杨酸酯、草酰替苯胺和对氨基苯甲酸酯。合适的UVA包括三嗪(例如, 羟苯基取代的三嗪, 诸如2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]苯酚和2-羟苯基-s-三嗪); 羟基苯甲酮; 和苯并三唑(例如, 5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -异丙苯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二- α -异丙苯基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3- α -异丙

苯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑和2-(3-叔丁基2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑)。合适的HALS包括癸二酸、双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯。合适的UVA和HALS包括例如以商品名“TINUVIN”和“CHIMASSORB”得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)的那些。

[0041] 在前述实施例的任一项中,根据本公开的涂料组合物可包含自由基引发剂。自由基引发剂可为热引发剂,例如偶氮化合物(例如,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)或偶氮-2-氰基戊酸);氢过氧化物(例如,异丙苯、叔丁基或叔戊基氢过氧化物);二烷基过氧化物(例如,二叔丁基或二异丙苯基过氧化物);过氧基酯(例如,叔丁基过苯甲酸酯或二叔丁基过氧邻苯二甲酸酯);和二酰基过氧化物(例如,过氧化苯甲酰或月桂基过氧化物)。自由基引发剂有利地也可作为光引发剂。可用光引发剂的例子包括苯偶姻醚(例如,苯偶姻甲醚或苯偶姻丁醚)、苯乙酮衍生物(例如,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮或2,2-二乙氧基苯乙酮)、1-羟基环己基苯基酮、和酰基膦氧化物衍生物和酰基膦酸酯衍生物(例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物、二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基膦氧化物、异丙氧基苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基膦氧化物或二甲基新戊酰膦酸酯)。在一些实施例中,光引发剂不是六芳基二咪唑光引发剂。在一些实施例中,光引发剂不包含脲酯官能团。许多光引发剂以商品名“IRGACURE”购自例如巴斯夫公司(BASF)。当本文所公开的涂料组合物包含光引发剂时,可将涂料组合物施加到基底,并且然后暴露于光(例如,UV光),以在基底的表面上形成固化涂层。

[0042] 根据本公开的涂料组合物可包含有机溶剂。可溶解PMMA聚合物或共聚物的任何溶剂可为可用的。非挥发性组分(即,除溶剂之外的组分)可以任何合适的浓度存在于溶剂中。例如,非挥发性组分可以基于涂料组合物的总重量计约5重量%至约90重量%、约30重量%至约70重量%或约40重量%至65重量%的范围存在。合适溶剂的例证性实例包括脂族烃和脂环族烃(例如,己烷、庚烷和环己烷)、芳族溶剂(例如,苯、甲苯、二甲苯)、醚(例如,二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和二异丙醚)、酯(例如,乙酸乙酯、乙酸丁酯)、醇(例如,乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇)、和酮(例如,丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮)。在一些实施例中,溶剂包括甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇和甲苯中的至少一者。也可能的是,在一些实施例中,涂料组合物基本上不含有有机溶剂。即,涂料组合物可包含基于涂料组合物的总重量计小于5重量%的溶剂。

[0043] 在具有或不具有有机溶剂的情况下,根据本公开的涂料组合物通常为均匀的溶液或分散体,该溶液或分散体能够在交联之后提供PMMA聚合物或共聚物和单体的互穿网络。换言之,本文所公开的涂料组合物中,PMMA聚合物或共聚物以及包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体基本上还未交联(例如,在将其施加到基底并将其固化之前)。PMMA聚合物或共聚物能够溶解在有机溶剂或单体中,并且因此可一般被认为是线性聚合物。并且应当理解,有关单体的术语二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯是指仍具有其反应性官能团并且还未聚合的化合物。

[0044] 在一些实施例中,根据本公开的涂料组合物包含无机粒子,该无机粒子可为无机氧化物粒子。无机氧化物粒子可包含单一氧化物(例如,二氧化硅)、氧化物的组合(例如,二氧化硅和氧化铝)或一种类型的氧化物(在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)。合适的无机氧化物粒子的例子包括二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化锑、氧化铝、氧化锡、这些的组合或这些的混合金属氧化物。在一些实施例中,本文所公开的涂料组合物包含二氧化硅(在一些实施例中,具有至多500纳米的平均粒度)。

[0045] 在其中包含它们的实施例的任一项中,无机粒子(例如,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化锑、氧化铝、氧化锡、这些的组合或这些的混合金属氧化物)可具有至多500纳米(nm)的平均粒度,所述平均粒度可在5nm至500nm、10nm至300nm、5nm至100nm或5nm至20nm范围内。“平均粒度”是指粒子的最大横截面尺寸,就球形粒子而言,可指直径。使用透射电子显微镜来计数给定尺寸的无机粒子的数目,可测量无机粒子的平均粒度。无机粒子可具有基本上单分散的尺寸分布或通过共混两种或更多种基本上单分散的分布而获得的多峰分布。

[0046] 无机氧化物粒子常常以溶胶的形式提供,所述溶胶包含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,多种形式包括水溶胶(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(其中液体介质包含水和有机液体二者),例如,如美国专利No.5,648,407(Goetz等人)、No.5,677,050(Bilkadi等人)和No.6,299,799(Craig等人)中所述。可采用水溶胶(例如,无定形二氧化硅)。溶胶通常包含基于溶胶的总重量计至少2重量%(wt.%)、至少10重量%、至少15重量%、至少25重量%和常常至少35重量%的胶态无机氧化物粒子。胶态无机氧化物粒子的量通常不超过50重量%(例如,不超过45重量%)。粒子的尺寸可例如通过选择具体溶胶来确定。作为另外一种选择,可引入具有通过将无机氧化物粒子研磨至期望的尺寸范围而获得的一定范围粒度的无机粒子。无机氧化物粒子通常是非聚集的(基本上离散的),因为聚集可导致无机氧化物粒子的光学散射(雾化)或沉淀,或胶凝。

[0047] 包括上文实施例中任一项所述的那些的无机粒子通常用表面处理剂处理。表面处理无机氧化物粒子(例如,具有至多500nm平均粒度的那些)可在涂料组合物中提供稳定的分散体。在一些实施例中,无机粒子的表面可为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化的(例如,在美国专利No.5,677,050(Bilkadi等人)中所述),这允许粒子上的表面处理与本文所公开的涂料组合物中的单体反应。单体的共价键可导致更韧性且更均匀的聚合物/粒子网络。

[0048] 一般来讲,表面处理剂具有将附接到粒子表面(例如,共价地、离子地或通过强物理吸附)的第一端部,以及赋予粒子与单体和/或PMMA聚合物或共聚物相容性和/或在固化期间与单体反应的第二端部。处理剂(例如醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐)的类型可部分地基于金属氧化物表面的化学性质来选择。例如,对于二氧化硅和其它硅质填料,硅烷为可用的。一般来讲,在将无机氧化物粒子掺入本文所公开的涂料组合物中之前,用表面处理剂来处理无机氧化物粒子。可用于处理无机氧化物粒子的表面改性剂的量取决于若干因素,例如,粒度、粒子类型、改性剂分子量和改性剂类型。在一些实施例中,将大约单层的改性剂附接到粒子的表面。附接程序或所需的反应条件也取决于所用的表面改性剂。例如,可在升高的温度下将硅烷与二氧化硅或其它硅质填料在酸性或碱性条件下组合大约1至24小时。也可根据美国专利No.7,101,616(Arney等人)中所述的方法来进行表面改性。表面处理剂的组合可为可用的。例如,表面改性剂的组合可导致包含表面改性的无机粒子的涂料组合物的更低粘度。

[0049] 在一些实施例中,用于本文所公开的涂料组合物中的无机粒子的一种或多种表面

处理剂包括3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、或疏丙基三甲氧基硅烷中的至少一者。在一些实施例中,可与本文所公开的涂料组合物中的单体反应的此类表面处理剂和具有非反应性端部(例如,丙基三甲氧基硅烷或己基三甲氧基硅烷)的表面处理剂的组合可为可用的。

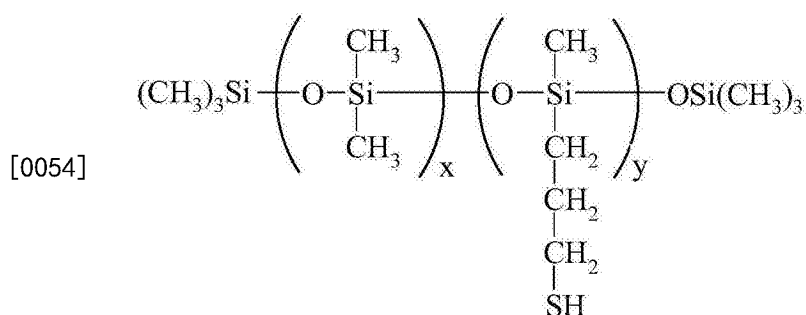
[0050] 在其中无机粒子包括具有至多500nm(包括上述尺寸范围内的任一个)的平均尺寸的二氧化硅粒子的一些实施例中,二氧化硅粒子为在其表面上具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团的表面改性的二氧化硅粒子,其中如果表面改性的二氧化硅粒子在其表面上具有丙烯酸酯官能团,则单体包含亚烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二丙烯酸酯中的至少一者,并且其中如果表面改性的二氧化硅粒子在其表面上具有甲基丙烯酸酯官能团,则单体包含亚烷基二甲基丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者。不想要受理论的束缚,据信当单体的反应性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯匹配二氧化硅粒子的反应性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯时,固化涂层和二氧化硅粒子之间的共价键合根据反应条件(例如,由于单体的聚合和表面处理的可比动力学)发生。因此,热膨胀和湿度膨胀效应在这些实施例中可为较不明显的,可实现更好的风化性能。

[0051] 在其中无机粒子包括具有至多500纳米(包括所述粒度范围中的任何一个)的平均尺寸的二氧化硅粒子的一些实施例中,二氧化硅粒子为用PMMA表面改性的。例如,如上所述制备的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯表面改性的二氧化硅粒子可在合适的溶剂中与甲基丙烯酸甲酯单体和自由基引发剂组合,并且加热或暴露于光照,以提供PMMA表面改性的二氧化硅粒子。诸如那些本领域中公知和使用的自由基引发剂可用于引发组分的聚合。自由基引发剂的例子包括偶氮化合物(例如,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)或偶氮-2-氰基戊酸);氢过氧化物(例如,异丙苯、叔丁基或叔戊基过氧化氢);二烷基过氧化物(例如,二-叔丁基或二异丙苯基过氧化物);过氧基酯(例如,过苯甲酸叔丁酯或过氧苯二甲酸二叔丁酯);二酰基过氧化物(例如,过氧化苯甲酰或月桂基过氧化物)。本领域中技术人员可基于诸如试剂的溶解度、使用具体引发剂所需的温度和所需的分子量的考虑来选择用于具体用途的温度和溶剂。一般来讲,合适的温度在约30℃至约200℃(在一些实施例中,约40℃至约100℃,或甚至约50℃至约80℃)范围内。接枝于二氧化硅粒子上的PMMA与PMMA聚合物或共聚物和单体相容。因此,由包含PMMA接枝的二氧化硅粒子的涂料组合物制成的涂层在长期风化之后是稳定的,并且在一些实施例中,具有良好的耐磨性。

[0052] 在一些实施例中,由包含PMMA接枝的二氧化硅粒子的涂料组合物制成的涂层在长期风化之后比由包含用甲基丙烯酸类基团表面改性的二氧化硅粒子的涂料组合物制成的涂层更稳定。例如,图1示出了实例1C在已暴露于746MJ/m²的总UV剂量之后的扫描电子显微图,实例1C为包含用甲基丙烯酸类基团表面改性的二氧化硅粒子的固化涂层。为了比较,图3示出了实例3A在已暴露于746MJ/m²的总UV剂量之后的扫描电子显微图,实例3A为包含

PMMA接枝的二氧化硅粒子的固化涂层。另外,在暴露于746MJ/m²或更大的总UV剂量之后,实例3A的水接触角测量值降低到远小于实例1C的水接触角。

[0053] 对于上述根据本公开的涂料组合物的实施例中任一项,涂料组合物可包含含有有机硅的丙烯酸类共聚物。例如,含有有机硅的丙烯酸类共聚物可为有机硅丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和C₁-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物。例如,含有有机硅的丙烯酸类共聚物可为C₁-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和含有有机硅的链转移剂(例如,硫醇)的共聚物。当使用有机硅链转移剂时,所得共聚物可包含比在将有机硅丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体用于聚合中时更多的烷基丙烯酸类(例如,PMMA)侧链。含有有机硅的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或含有有机硅的链转移剂可具有至少1000(在一些实施例中,至少2000、2500、5000或7500) g/mol和至多约20,000(在一些实施例中,至多17,500或15,000) g/mol的重均分子量。在一些实施例中,含有有机硅的链转移剂为具有下式的巯基官能有机硅:



[0055] 其中x在50至150范围内,并且y在1至10范围内。具有该结构的巯基官能有机硅例如可以商品名“KF-2001”购自俄该俄州阿克伦的美国信越有机硅公司(Shin-Etsu Silicones of America(Akron,Ohio)),其被报告为具有8000g/mol的分子量和约1,900g/mol的巯基基团当量重量。在一些实施例中,有机硅丙烯酸酯由下式表示:CH₂=C(CH₃)-C(O)-O-(CH₂)₃-Si(CH₃)₂-[OSi(CH₃)₂]_n-O-Si(CH₃)₂-(CH₂)₃-CH₃,其中分子量为约10,000g/mol。此类有机硅丙烯酸酯可通过美国专利No.4,728,571(Clemens等人)中所述的方法制备,并且一些可以商品名“X-22-2406”从例如俄该俄州阿克伦的美国信越有机硅公司(Shin-Etsu Silicones of America,Inc,Akron,Ohio)商购获得。其它有机硅丙烯酸酯还包括以商品名“TEGO RAD 2250”购自例如德国埃森的赢创迪高化学公司(Evonik Tego Chemie GmbH,Essen Germany)的有机硅聚醚丙烯酸酯。

[0056] 可用于本文所公开的一些实施例中的含有有机硅的丙烯酸类共聚物可例如通过将有机硅丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的含有有机硅的链转移剂和C₁-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯在合适的溶剂中组合,并且在自由基引发剂的存在下加热或光聚合来制备。可用的热自由基引发剂的例子包括偶氮化合物(例如,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈);或偶氮-2-氰基戊酸);氢过氧化物(例如,异丙苯、叔丁基或叔戊基氢过氧化物);二烷基过氧化物(例如,二叔丁基或二异丙苯基过氧化物);过氧基酯(例如,叔丁基过苯甲酸酯或二叔丁基过氧邻苯二甲酸酯);二酰基过氧化物(例如,过氧化苯甲酰或月桂基过氧化物)。本领域中技术人员可基于诸如试剂的溶解度、使用具体引发剂所需的温度和所需的分子量的考虑来选择用于具体用途的温度和溶剂。一般来讲,合适的温度在约30℃至约200℃(在一些实施例中,约40℃至约100℃或甚至

约50℃至约80℃)范围内。为了掺入本文所公开的涂料组合物中的简便性,可能期望含有机硅的丙烯酸类共聚物具有0.15至0.50dL/g范围内的特性粘度(如通过佳能芬斯克(Cannon-Fenske)粘度计所测定)。在其中涂料组合物包含含有机硅的丙烯酸类共聚物的实施例中,所得涂层通常比其中不包含含有机硅的丙烯酸类共聚物的对照物更易清洁,如通过下文实例中提供的“可清洁性”评估方法所评估。例如,比较包含PMMA共聚物和HDDA的实例1E与包含相同PMMA共聚物和连同含有机硅的丙烯酸类单体的HDDA的实例4或实例5,在“可清洁性”评估之后,对于实例1E所测量的雾度的量比对于实例所测量的4或5的雾度的量增加更多。

[0057] 在一些实施例中,具有含有机硅的丙烯酸类单体的本文所公开的涂料组合物在暴露于任何加速风化之前提供至少90度的水接触角,在一些实施例中,至少95度或100度。

[0058] 涂料组合物也可根据所需的涂层应用而包含其它添加剂。任选的添加剂包括例如着色剂、增滑改性剂、止泡剂、流速或其它流变特性控制剂、抗氧化剂、光引发剂、稳定剂、光泽剂、杀真菌剂、杀菌剂、流平剂、抗静电剂和分散剂。在一些实施例中,例如在其中需要为光学透明涂层的实施例中,涂料组合物不包含着色剂,如颜料。

[0059] 本公开提供了涂覆有如上所述实施例中任一项所述的涂料组合物的基底。基底可为聚合物膜或片。典型的聚合物材料包括丙烯酸类树脂、聚酯、聚碳酸酯、环烯烃共聚物、有机硅和含氟聚合物。聚合物材料的附加实例包括聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、环烯烃共聚物(COC)、含氟聚合物(例如,乙烯-四氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)和THV)、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚丙烯酸酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、环氧均聚物、与聚二胺的环氧加成聚合物、聚二硫醇、聚乙烯共聚物、氟化表面和纤维素酯(例如,乙酸酯和丁酸酯)。在一些实施例中,基底是柔性的并由聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、环烯烃共聚物(COC)、聚烯烃(例如PP(聚丙烯)或PE(聚乙烯))或PVC(聚氯乙烯))制成。在一些实施例中,基底包含PMMA。在一些实施例中,基底包含PET。在一些实施例中,基底为丙烯酸类聚合物和另一种聚合物(例如,PVDF)的共混物。在一些实施例中,基底为多层光学膜(即,具有光学层叠堆),例如,美国专利申请公布No.2009/0283144(Hebrink等人)和No.2012/0011850(Hebrink等人)中所述的那些。在这些实施例的一些中,多层光学膜反射与所选择的光伏电池的吸收带宽对应的整个波长范围的平均光照的至少大部分,并且不反射光伏电池的吸收带宽之外的光照的大部分。在其它实施例中,多层光学膜可与金属层组合,以提供宽带反射器。在一些实施例中,基底为可具有聚合物层(或多个层)和金属层的镜面膜。在这些实施例的一些中,聚合物层为PMMA层。在这些实施例的一些中,将涂料组合物施加到PMMA层。在一些实施例中,基底为菲涅尔透镜(例如,丙烯酸类菲涅尔透镜)。在一些实施例中,基底为窗膜。在一些实施例中,基底为逆向反射片。

[0060] 可使用常规的制膜技术将基底成形为膜,例如将基底树脂挤出成膜和任选的使挤出膜单轴或双轴取向。合适的商业膜包括可例如以商品名“SOLATUF”购自康涅狄格州瓦林福德的罗兰工业公司(Rowland Industries,Wallingford,CT)的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜和可以商品名“BAYFOL”或“MAKROFOL”购自拜耳材料科学公司(Bayer Material Science)的聚碳酸酯(PC)膜。

[0061] 对于上述基底的实施例中任一项,可处理涂覆有本文所公开的涂料组合物的聚合物基底的主表面,以改善对涂层的粘附力。可用的表面处理包括合适反应性或非反应性气

氛存在下的放电(例如等离子体、辉光放电、电晕放电、电介质阻挡放电或大气压放电);化学预处理;UV闪光灯预处理;或火焰预处理。当制备基底或单独加工时可施加底漆。在一些实施例中,在施加本文所公开的涂料组合物之前电晕处理基底。在这些实施例的一些中,电晕处理为具有任何合适功率(例如,0.5焦耳/平方厘米)的氮气电晕处理。可如美国专利 No.7,442,442 (Strobel等人)中所述来进行氮气电晕处理。

[0062] 为了制备根据本公开的涂覆制品、聚合物基底的表面,可使如上所述处理(例如,电晕处理)的聚合物基底的表面与本文所公开的涂料组合物接触。可使用以下常规涂覆技术接触聚合物基底的表面,例如,刷涂技术、条涂技术、辊涂技术、擦涂技术、帘式涂覆技术、轮转凹版涂覆技术、喷涂技术或浸涂技术。在一些实施例中,使用微凹版涂覆将本文所公开的涂料组合物设置在聚合物基底的表面上。

[0063] 可以任何可用的厚度将涂料组合物施加到聚合物基底,以提供连续涂层。即,一般期望涂层在聚合物基底之上形成层,使得层在被涂覆区域中不具有任何中断或空隙,该涂覆区域可为基底的整个表面。在一些实施例中,施加涂料组合物使得涂层(在下文所述的任何干燥之后)具有至少8微米的厚度。在一些实施例中,基底上涂层的厚度可为至少10、15或20微米并且至多约50微米。

[0064] 在其中涂料组合物包含有机溶剂的实施例中,溶剂可至少部分地通过干燥来移除。干燥可在室温下随时间推移而进行,或者升高的温度可为可用的。在一些实施例中,已与本文所公开的涂料组合物接触的制品可在至少50℃、60℃、70℃或80℃的温度,至多约120℃的温度下烘干,这取决于所选择的基底的温度限值。当通过连续膜加工来制备涂覆制品时,膜可通过具有一系列温度区域(其可在相同温度或依次更高的温度下)的烘箱来导向。

[0065] 在许多实施例中,可通过将涂料组合物暴露于光化辐射来固化本文所公开的涂料组合物,以在聚合物基底的表面上提供涂层。在一些实施例中,如上所述的光引发剂是存在的,并且涂料组合物用来自灯的紫外线辐射来照射(在一些实施例中,在惰性气氛(诸如氮气)中)。如果将电子束辐射用于固化,则不需要使用光引发剂。可用于固化的光化辐射的量取决于多个因素,这些因素包括相关反应物的量和类型、能量源、幅材速度、距能量源的距离和涂料组合物的厚度。紫外线辐射可用于提供约0.1至约10焦耳/平方厘米的总能量暴露,并且电子束辐射的可用量提供了在小于1兆拉德至100兆拉德或更大(在一些实施例中,在1至10兆拉德范围内)范围内的总能量暴露。暴露时间可在小于约1秒至至多10分钟或更长范围内。

[0066] 在一些实施例中,可通过加热基底与所施加的涂料组合物来固化本文所公开的涂料组合物,以在聚合物基底的表面上提供涂层。在这些实施例中,如上所述的热自由基引发剂是存在的,并且加热涂料组合物(在一些实施例中,在惰性气氛(诸如氮气)中)。可由本领域中技术人员基于以下考虑来选择用于具体涂料组合物的温度和溶剂,例如,使用具体引发剂所需的温度、期望的分子量、和基底的温度限值。一般来讲,合适的温度在约30℃至约120℃(在一些实施例中,约40℃至约100℃,或甚至约50℃至约80℃)范围内。

[0067] 在根据本公开的涂覆制品的一些实施例中,在基底上存在第一涂层和第二涂层。第一涂层由根据上述涂料组合物的实施例中任一项的涂料组合物制备,并且第二涂层可在第一涂层的顶部上。第二涂层可用于例如增强涂覆制品的可清洁性或提供具有自清洁性能

的涂覆制品。

[0068] 在一些实施例中,第二涂层包括具有至多500nm、300nm、150nm或100nm平均粒度的二氧化硅粒子。例如,二氧化硅纳米粒子可在1nm至500nm、1nm至300nm、1nm至100nm、2nm至40nm或2nm至25nm范围内。第二涂层可由第二涂料组合物施加,在一些实施例中,第二涂料组合物包含水性连续液相和分散的二氧化硅粒子。在一些实施例中(例如,在其中二氧化硅粒子的至少一部分具有2nm至40nm范围内的尺寸的实施例中),这些二氧化硅涂料组合物在酸化时可直接涂覆到本文所公开的相对更疏水的第一涂层上,而不需要有机溶剂或表面活性剂,尽管在其它实施例中,此类溶剂和表面活性剂可为可用的。例如,在一些实施例中,当用HCL将第二涂料组合物酸化至pH=2至3,并且甚至至5时,可将它们涂覆在第一涂层上。然而,在中性或碱性pH下,可将第二涂料组合物滴在第一涂层上。不希望受理论的束缚,据信二氧化硅粒子的附聚物通过将酸催化的硅氧烷与粒子表面处的质子化硅烷醇基团键合而形成,并且这些附聚物可被涂覆到第一涂层上。

[0069] 如上所述,包括多种胶态尺寸的水性二氧化硅溶胶是可商购获得的。可用的二氧化硅粒子可为球形或非球形。可用的非球形二氧化硅粒子(例如,在水性悬浮液中)可以商品名“SNOWTEX”通过日本东京的日产化学工业公司(Nissan Chemical Industries(Tokyo, Japan))购得。在一些实施例中,第二涂料组合物可具有小于40nm的平均粒度。在一些实施例中,第二涂料组合物可具有小于100nm的平均粒度。不同粒度的二氧化硅粒子的混合物可为可用的。例如,二氧化硅粒子的至少一部分可具有2nm至40nm(在一些实施例中,2nm至25nm)范围内的平均粒度,并且其它二氧化硅粒子可为存在的(例如,具有至多150nm或100nm的平均粒度)。

[0070] 第二涂料组合物通常包含具有3.5、2.5的pKa(H₂O)的酸,或者在一些实施例中,小于1。可用的酸包括有机酸和无机酸二者,并且例子包括草酸、柠檬酸、H₂SO₃、H₃PO₄、CF₃CO₂H、HCl、HBr、HI、HBrO₃、HNO₃、HClO₄、H₂SO₄、CH₃SO₃H、CF₃SO₃H和CH₃SO₂OH。在一些实施例中,酸选自HCl、HNO₃、H₂SO₄、H₃PO₄、以及它们的组合。在一些实施例中,有机酸和无机酸的混合物可为可用的。

[0071] 可使用常规涂覆技术(例如,刷涂技术、条涂技术、辊涂技术、擦涂技术、帘式涂覆技术、轮转凹版涂覆技术、喷涂技术或浸涂技术)将第二组合物涂覆于第一涂层上。第二涂料组合物一般包含介于约0.1和10重量%之间的固体。对于用于第二涂料组合物的涂覆方法中的任一种,湿涂层厚度可在例如0.5至300微米或1至250微米的范围内。干燥第二涂层厚度取决于被涂覆的具体组合物,但一般干燥组合物涂层厚度的平均厚度在0.002至5微米之间,在一些实施例中,在0.005至1微米之间。干燥涂层厚度可更大,高达几微米或至多多达100微米厚,这取决于应用。然而,更薄的第二涂层仍提供可用的粉尘积聚抗性,如下文例证性实例3中所述。

[0072] 在一些实施例中,已与第二涂料组合物接触的制品可在至少50℃、60℃、70℃或80℃,并且至多约120℃的温度下烘干,这取决于所选择的基底的温度限值。当通过连续膜加工来制备涂覆制品时,膜可通过具有一系列温度区域(其可在相同温度或依次更高的温度下)的烘箱来导向。一般来讲,将已涂覆有第二涂料组合物的制品加热至多30分钟、至多20分钟、至多10分钟或至多5分钟的时间。然后,可迅速冷却基底表面,或者可使用加热和冷却的变化来调和基底。

[0073] 在一些实施例中,第二涂料组合物可包括表面活性剂。在一些实施例中,第二涂料组合物可包含偶联剂,例如,四烷氧基化合物(例如,原硅酸四乙酯)或低聚偶联剂(例如,聚(二乙氧基硅烷)。在一些实施例中,涂料组合物包含有机聚合物粘合剂。例如,涂料组合物可包含聚合物胶乳,例如脂族聚氨酯。在另一个实例中,涂料组合物可包含丙烯酸和丙烯酰胺或它们的盐的水溶性共聚物。二氧化硅粒子与聚合物粘合剂的重量比一般为至少1:1,并且在具体实例中,其在4:1至9:1范围内。在包含有机聚合物粘合剂的实施例中,第二涂料组合物的pH可为5或更大。

[0074] 在一些实施例中,具有第二涂层的本文所公开的制品提供至多20度,在一些实施例中,至多15度或10度的水接触角,所述第二涂层包含具有至多500nm、300nm、150nm或100nm平均粒度的二氧化硅粒子。关于包括具有至多500纳米平均粒度的二氧化硅粒子的可用的第二涂料组合物以及施加它们的方法的另外的细节可见于,例如,国际专利申请公布No.2012/047867 (Brown等人)和2012/047877 (Brown等人)中,二者均以引用方式并入本文。

[0075] 在沙漠位置中的共同问题是在太阳能系统的光学组件的暴露表面上的粉尘积聚。空中沙漠粉尘通常基本上包括具有不大于100微米直径的粒子,并且常常基本上包括具有不大于50微米直径的粒子。粉尘通常通过引起入射光散射而非通过太阳光学组件聚集或反射到预期的太阳能转化装置上来降低光学性能。通常,经过一段时间,随着灰尘积聚,通过太阳能系统产生的电减少,从而导致相对于原始安装的清洁系统5%-40%的损失。随着设备的计划输出增加,由于粉尘导致的损失不可接受地增加。对于最大的设备,操作人员可能不得不清洁它们的光学表面,常常通过需要使用水的方法。在多数沙漠位置中,水是昂贵且稀有的。因此,需要提供将在沙漠粉尘的存在下将保持光学性能的太阳光学组件。如通过下文例证性实例3所建议,涂覆有本文所公开的第一涂层和第二涂层的制品在暴露于粉尘时可保持它们的光学特性,这指示粉尘趋于不积聚在这些制品上。此外,如下文实例6中所示,第二涂层意外地很好附着到第一涂层,甚至在暴露于风化之后。

[0076] 因此,在一些实施例中,根据本公开的涂料组合物和涂层能够透射可见光和红外光。如本文所用的术语“能够透射可见光和红外光”可指,沿法向轴测量的对光谱的可见和红外部分具有至少约75%(在一些实施例中至少约80、85、90、92、95、97或98%)的平均透射率。因此,在一些实施例中,涂料组合物和/或涂层在400nm至1400nm范围内具有至少约75%(在一些实施例中,至少约80、85、90、92、95、97或98%)的平均透射率。

[0077] 本公开的一些实施例

[0078] 在第一实施例中,本公开提供了一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0079] 具有至少50,000g/mol重均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物;

[0080] 单体,所述单体包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者,其中亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者提供至少80重量%的单体;和

[0081] 抗紫外光的稳定剂。

[0082] 在第二实施例中,本公开提供了第一实施例的涂料组合物,其中所述聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物或共聚物具有至少75,000g/mol的重均分子量。

[0083] 在第三实施例中,本公开提供了第一或第二实施例的涂料组合物,其中所述聚(甲

基丙烯酸甲酯) 聚合物或共聚物具有至少100,000g/mol或至少120,000g/mol的重均分子量。

[0084] 在第四实施例中,本公开提供了第一至第三实施例中任一项的涂料组合物,其中所述聚(甲基丙烯酸甲酯) 聚合物或共聚物为聚(甲基丙烯酸甲酯) 或甲基丙烯酸甲酯和C₂-C₈烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或C₃-C₈环烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯中的至少一者的共聚物。

[0085] 在第五实施例中,本公开提供了第四实施例的涂料组合物,其中所述聚(甲基丙烯酸甲酯) 聚合物或共聚物为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯中的至少一者的共聚物。

[0086] 在第六实施例中,本公开提供了第一至第五实施例中任一项的涂料组合物,其中所述单体包含C₂₋₁₀亚烷基二丙烯酸酯、

[0087] C₂₋₁₀亚烷基二甲基丙烯酸酯、C₄₋₆亚环烷基二丙烯酸酯或C₄₋₆亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者。

[0088] 在第七实施例中,本公开提供了第一至第六实施例中任一项的涂料组合物,其中所述单体包含1,6-二丙烯酸己二醇酯、1,6-二甲基丙烯酸己二醇酯、或二甲基丙烯酸新戊二醇酯中的至少一者。

[0089] 在第八实施例中,本公开提供了第一至第七实施例中任一项的涂料组合物,所述涂料组合物还包含含有机硅的丙烯酸类共聚物。

[0090] 在第九实施例中,本公开提供了第一至第八实施例中任一项的涂料组合物,所述涂料组合物还包含无机填料。

[0091] 在第十实施例中,本公开提供了第一至第八实施例中任一项的涂料组合物,所述涂料组合物还包含具有至多500纳米、300纳米、150纳米或100纳米平均粒度的二氧化硅粒子。

[0092] 在第十一实施例中,本公开提供了第十实施例的涂料组合物,其中所述二氧化硅粒子为在其表面上具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团的表面改性的二氧化硅粒子。

[0093] 在第十二实施例中,本公开提供了第十一实施例的涂料组合物,其中如果所述表面改性的二氧化硅粒子在其表面上具有丙烯酸酯官能团,则所述单体包含亚烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二丙烯酸酯中的至少一者,并且其中如果所述表面改性的二氧化硅粒子在其表面上具有甲基丙烯酸酯官能团,则所述单体包含亚烷基二甲基丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者。

[0094] 在第十三实施例中,本公开提供了第十实施例的涂料组合物,其中所述二氧化硅粒子用聚(甲基丙烯酸甲酯) 改性。

[0095] 在第十四实施例中,本公开提供了第一至第十三实施例中任一项的涂料组合物,其中包含亚烷基二丙烯酸酯、亚烷基二甲基丙烯酸酯、亚环烷基二丙烯酸酯或亚环烷基二甲基丙烯酸酯中的至少一者的单体与所述聚(甲基丙烯酸甲酯) 聚合物或共聚物的比率在0.75:1至10:1范围内。

[0096] 在第十五实施例中,本公开提供了第一至第十四实施例中任一项的涂料组合物,所述涂料组合物还包含有机溶剂。

[0097] 在第十六实施例中,本公开提供了第十五实施例的涂料组合物,其中所述有机溶

剂包含甲基乙基酮、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇、甲苯、丙酮或乙酸乙酯中的至少一者。

[0098] 在第十七实施例中,本公开提供了第一至第十六实施例中任一项的涂料组合物,其中所述抗紫外光的稳定剂包含苯并三唑、二苯酮、三嗪或受阻胺光稳定剂中的至少一者。

[0099] 在第十八实施例中,本公开提供了第一至第十七实施例中任一项的涂料组合物,所述涂料组合物还包含光引发剂。

[0100] 在第十九实施例中,本公开提供了第一至第十八实施例中任一项的涂料组合物,其中所述涂料组合物不包含六芳基二咪唑光引发剂,和/或其中所述涂料组合物不包含含肟酯官能团的光引发剂。

[0101] 在第二十实施例中,本公开提供了包含基底和基底表面上的第一涂层的制品,其中所述第一涂层通过固化第一至第十九实施例中任一项的涂料组合物来获得。

[0102] 在第二十一实施例中,本公开提供了第二十实施例的制品,其中所述基底为聚合物基底。

[0103] 在第二十二实施例中,本公开提供了第二十或第二十一实施例的制品,其中所述基底为热塑性基底,所述热塑性基底包含丙烯酸类树脂、聚酯、聚碳酸酯中的至少一者或聚偏二氟乙烯和聚(甲基丙烯酸甲酯)的共混物。

[0104] 在第二十三实施例中,本公开提供了第二十至第二十二实施例中任一项的制品,其中所述基底的表面是涂底漆的。

[0105] 在第二十四实施例中,本公开提供了第二十三实施例的制品,其中所述基底的表面是氮气电晕处理的。

[0106] 在第二十五实施例中,本公开提供了第二十至第二十四实施例中任一项的制品,其中所述基底为丙烯酸类镜面膜、多层光学膜、透镜、逆向反射片或窗膜。

[0107] 在第二十六实施例中,本公开提供了第二十五实施例的制品,其中所述基底为丙烯酸类镜面膜或多层光学膜。

[0108] 在第二十七实施例中,本公开提供了第二十至第二十六实施例中任一项的制品,所述制品还包括设置在第一涂层上的第二涂层,其中所述第二涂层包含具有至多500纳米、300纳米、150纳米或100纳米平均粒度的二氧化硅粒子。

[0109] 在第二十八实施例中,本公开提供了第二十七实施例的制品,其中所述二氧化硅粒子的至少一部分具有至多40nm的平均粒度。

[0110] 在第二十九实施例中,本公开提供了第二十至第二十八实施例中任一项的制品,其中所述第一涂层具有至少8微米的厚度。

[0111] 在第三十实施例中,本公开提供了第二十至第二十九实施例中任一项的制品,其中所述第一涂层能够透射可见光和红外光。

[0112] 在第三十一实施例中,本公开提供了第二十至第三十实施例中任一项的制品,其中所述制品暴露于日光。

[0113] 在第三十二实施例中,本公开提供了一种制备制品的方法,所述方法包括:

[0114] 使基底的表面与第一至第十九实施例中任一项的涂料组合物接触;

[0115] 从所述涂料组合物移除有机溶剂(当存在时);以及

[0116] 使所述涂料组合物暴露于光化辐射,以在所述基底的表面上提供第一涂层。

[0117] 在第三十三实施例中,本公开提供了第三十二实施例的方法,所述方法还包括在

使所述基底的表面与所述涂料组合物接触之前,物理地或化学地对所述基底的表面涂底漆。

[0118] 在第三十四实施例中,本公开提供了第三十二或第三十三实施例的方法,其中所述基底为聚合物基底。

[0119] 在第三十五实施例中,本公开提供了第三十二至第三十四实施例中任一项的方法,其中所述基底为热塑性基底,所述热塑性基底包含丙烯酸类树脂、聚酯、聚碳酸酯中的至少一者或聚偏二氟乙烯和聚(甲基丙烯酸甲酯)的共混物。

[0120] 在第三十六实施例中,本公开提供了第三十二至第三十五实施例中任一项的方法,其中所述基底为丙烯酸类镜面膜、多层光学膜、透镜、逆向反射片或窗膜。

[0121] 在第三十七实施例中,本公开提供了第三十二至第三十六实施例中任一项的方法,其中所述基底为丙烯酸类镜面膜和/或包含聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0122] 在第三十八实施例中,本公开提供了第三十七实施例的方法,所述方法还包括用氮气电晕处理来对所述基底涂底漆。

[0123] 在第三十九实施例中,本公开提供了第三十二至第三十八实施例中任一项的方法,所述方法还包括使所述第一涂层与第二涂料组合物接触,其中第二涂料组合物具有至多为5的pH并且包含水和分散在水中的具有至多500纳米、300纳米、150纳米或100纳米平均粒度的二氧化硅粒子。

[0124] 在第四十实施例中,本公开提供了第三十九实施例的方法,其中所述二氧化硅粒子中的至少一些具有至多40纳米的平均粒度。

[0125] 在第四十一实施例中,本公开提供了第三十九或第四十实施例的方法,所述方法还包括干燥第二涂料组合物,以移除至少一些水。

[0126] 为了可更完全地理解本公开,示出以下实例。应当理解,这些实例仅为例证性目的,并且不应理解为以任何方式限制本公开。

[0127] 实例

[0128] 除非另有说明,在实例和说明书其余部分中的全部份数、百分比、比率等均按重量计,并且实例中使用的全部试剂均得自(或购自)一般化学品供应商,诸如(例如)密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri),或者可通过常规方法合成。

[0129] 材料

[0130]

“PARALOID B44”	“PARALOID™ B-44”100%的固体热塑性丙烯酸类树脂（甲基丙烯酸甲酯共聚物），可从密西根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, Mich)商购获得。
“PARALOID B48N”	“PARALOID™ B-48N”100%的固体热塑性丙烯酸类树脂（甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚物），可从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)商购获得。
“KF-2001”	巯基官能有机硅，可以“KF-2001”从俄亥俄州阿克伦的美国信越有机硅公司(Shin-Etzu Silicones of America (Akron, Ohio))商购获得。
SiMac	具有下式的聚二甲基硅氧烷大分子单体： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ，其中分子量为约 10,000g/mol，以“C-3B”如美国 4,728,571 中所述制得。
溶胶 B	根据 US 7,101,616 中“甲基丙烯酰氧基表面官能化的二氧化硅溶胶((溶胶 B (Preparation of a Methacryloxysilane Surface Functionalized Silica

[0131]

	Sol)”下所述在 1-甲氧基-2-丙醇中制备 44 固体%的表面官能化的 20nm 二氧化硅溶胶。
“NALCO 1050”	具有 20nm 平均粒径的水性阴离子胶态二氧化硅溶胶，可从伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL)商购获得。
“NALCO 8699”	NALCO 8699 可以具有 2-4 纳米平均粒度的二氧化硅溶胶从纳尔科公司(Nalco Company)商购获得。
HDDA	1,6-二丙烯酸己二醇酯，可以商品名“SR238B”从宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA)商购获得。
HDDMA	1,6-二甲基丙烯酸己二醇酯，可以商品名“SR239A”从美国沙多玛公司(Sartomer USA, LLC)商购获得。
NGDMA	二甲基丙烯酸新戊二醇酯，可以商品名“SR248”从美国沙多玛公司(Sartomer USA, LLC)商购获得。
TDDA	1,6 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯，可以商品名“SR833S”从美国沙多玛公司(Sartomer USA, LLC)商购获得。
“SR-9041”	五丙烯酸酯，可以商品名“SR-9041”从美国沙多玛公司(Sartomer USA, LLC)商购获得。
PMMA 膜	聚(甲基丙烯酸甲酯)膜(91 微米(3.6 密耳))，可以商品名“CP-82”从加利福尼亚州康普顿的 Plaskolite West 公司(Plaskolite West Inc, Compton, CA)商购获得，然后通过添加附加的 UV 稳定剂进一步加工。
PM	1-甲氧基-2-丙醇，可以商品名“DOWANOL PM”从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)

[0132]

	商购获得。
“IRGACURE 184”	“IRGACURE [®] 184”1-羟基-环己基-苯基-酮光引发剂， 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)。
“IRGACURE 819”	“IRGACURE [®] 819”氧化磷，苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰) 光引发剂，可从巴斯夫公司(BASF)商购获得。
“TINUVIN 479”	“TINUVIN [®] 479”2-羟苯基-s-三嗪紫外线吸收剂，购自巴斯夫公司(BASF)。
“TINUVIN 123”	“TINUVIN [®] 123”癸二酸，双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯受阻胺光稳定剂，可从巴斯夫公司(BASF)商购获得。
MMA	甲基丙烯酸甲酯，可从宾夕法尼亚州费城的陶氏化学公司的子公司罗门哈斯化学公司(Rohm and Haas Chemicals, a subsidiary of The Dow Chemical Company, Philadelphia, PA)商购获得。
“VAZO 67”	“VAZO [®] 67”2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，自由基引发剂，可从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington DE)商购获得。
SPUT 浆液	在去离子水中的 2 重量%的 3M 标准地毯测试垢(SPS-2001, 98-0211-3494-9)的混合物。
Arizona 测试粉尘	Arizona 测试粉尘，0-70 微米，可从明尼苏达州伯恩斯维尔的粉体技术公司(PTI (Powder Technology, Inc.), Burnsville, MN)商购获得。

[0133] 制备例

[0134] PMMA接枝的二氧化硅

[0135] 通过在玻璃瓶中组合溶胶B (6.9克 (g) 的44%固体于1-甲氧基-2-丙醇中)、甲基丙烯酸甲酯 (27.0g)、自由基引发剂“VAZ067” (0.15g) 和2-丁酮 (66.1g) 来制备接枝的样品。用氮气吹扫瓶,并且密封。将溶液的瓶在65℃水浴中震荡24小时 (hrs)。允许将溶液的瓶冷却至环境温度 (22℃)。将固体确定为保持在105℃下60分钟 (min) 的样品损失为30.75重量%。

[0136] 含有机硅的丙烯酸类共聚物A

[0137] 通过在玻璃瓶中组合巯基官能有机硅“KF-2001” (22.5g)、甲基丙烯酸甲酯 (67.5g)、自由基引发剂“VAZ067” (0.45g) 和乙酸乙酯 (210g) 来制备有机硅丙烯酸类共聚物。用氮气吹扫瓶,并且密封。将溶液的瓶在65℃水浴中震荡60小时。允许将溶液的瓶冷却至环境温度 (22℃)。将固体确定为保持在105℃下60分钟的样品损失为29.6重量%。通过常规方式使用Cannon-Fenske#50粘度计在控制在27℃下的水浴中测量10毫升 (mL) 的聚合物溶液 (0.5g聚合物/分升四氢呋喃) 的流动时间来测量特性粘度 (IV) 并且确定为0.18分升/克 (dL/g)。

[0138] 含有机硅的丙烯酸类共聚物B

[0139] 通过在玻璃瓶中组合有机硅甲基丙烯酸酯“SiMac” (22.5g)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 67.5g)、自由基引发剂“VAZ067” (0.45g) 和乙酸乙酯 (210g) 来制备有机硅丙烯酸类共聚物。用氮气吹扫瓶,并且密封。将溶液的瓶在65℃水浴中震荡60小时。允许将溶液的瓶冷却至环境温度 (22℃)。将固体确定为保持在105℃下60分钟的样品损失为29.1重量%。通过常规方式使用Cannon-Fenske#50粘度计在控制在27℃下的水浴中测量10mL的聚合物溶液 (1.0g聚合物/分升四氢呋喃) 的流动时间来测量特性粘度 (IV) 并且确定为0.25dL/g。

[0140] 评估方法

[0141] 在磨蚀处理 (如ASTM D968-05e1中详述的落砂) 之前和之后得到涂覆的PMMA膜的雾度测量值。在风化之前和之后使附接到玻璃的涂覆的PMMA膜经受以下评估: 固着水接触角、透射率、雾度和粘附力测试。将附接到玻璃的样品如下制备。将粘合剂 (可以商品名“3M8171OPTICALLY CLEAR ADHESIVE”购自3M公司) 层合到玻璃板,并且然后将PMMA膜的未涂覆侧用辊层合到粘合剂,以确保在任何接口处不存在截留的气泡。

[0142] 风化暴露

[0143] 对于风化,将膜暴露于风化装置中,根据ASTM G155Cycle1的高辐射率版本,在略高的温度下运行。对来自氙弧源的辐射进行适当地过滤,以便优异地匹配太阳光谱的紫外线部分。在任何暴露于这些加速风化条件之前测试样品,并且然后在373MJ/m²的总UV剂量间歇处移除以用于评估。

[0144] 光学性质

[0145] 雾度 (H%) 和透射性 (T%) 使用Haze-Gard Plus (马里兰州哥伦比亚的美国毕克-加特纳公司 (BYK-Gardner USA (Columbia,MD))) 测量。

[0146] 水接触角

[0147] 用静态接触角测量装置 (VCA-2500XE (得自马萨诸塞州比尔里卡的AST公司 (AST Products (Billerica,MA)))) 使用通过过滤系统 (得自马萨诸塞州比尔里卡的米利波尔公司 (Millipore Corporation (Billerica,MA))) 过滤的可直接使用的去离子水来测量水接触角。用于静态测量的滴体积为约5μL。

[0148] 耐磨性

[0149] 使用落砂磨损测试机-型号820(纽约州北托纳旺达的泰伯尔磨损仪工业公司(Taber Industries, North Tonawanda, NY))根据ASTM D968-05e1来磨损样品。

[0150] 粘附力

[0151] 用工具刀将样品刻痕,并且然后将一英寸块的3M™“MAGIC TAPE810”施加到涂层的刻痕区域上。然后将条带平滑地拉离基底,并且检查样品以证明涂层从PMMA基底的移除。

[0152] 可清洁性

[0153] 使用装有玻璃的样品来评估某些涂层的可清洁性。如上所述来得到初始透射率和雾度测量值。然后,用SPUT浆液对样品挑战染污测试。将SPUT浆液置于测量为(81cm(32英寸(in.))×38cm(15in.)×27cm(10.5in.))的丙烯酸类树脂槽中,并且使用与空气马达装配在一起的锚桨持续搅拌。使用“3M BODY SCHUTZ™ APPLICATOR GUN”(购自3M公司(3M Company),部件号08997)(其中喷嘴末端距面板前表面74cm(29in.)),在20psig(1.38×10^5 Pa)的标准压力下,将SPUT浆液朝测试面板喷射2秒钟。在脏污之后,移除面板并在50℃下直立干燥5分钟。再重复该循环两次。在第三干燥步骤之后,将面板加载到测量为(84cm(33in.)×41cm(16in.)×36(14in.))的单独清洁水槽中并且使用60psig(4.14×10^5 Pa)的水压和去离子水喷射(其中喷嘴末端距面板前表面81cm(32in.))5秒钟,并且不存在任何机械洗擦。使样品在50℃下经受最终干燥步骤。

[0154] 在该清洗程序之后,在样品上的三个位置测量透射率和雾度,并且求平均值。

[0155] 干燥粉尘测试

[0156] 用黑色条带遮蔽2mm厚的透光玻璃(2.75in.(70mm)×2.70in.(69mm))的一侧。然后,将样品安装在玻璃上的黑色条带的相对侧上,使用辊来消除气泡。用micro-TRI-glossu光泽计(马里兰州哥伦比亚的美国毕克-加特纳公司(BYK-Gardner USA, Columbia, MD)在20度和60度角下获取样品的初始和最终光泽度测量值。在记录初始读数之后,将样品转移到具有密封盖的塑料容器中,并且添加约10克的Arizona测试粉尘。将塑料容器封盖并手动水平摇动1分钟。然后,将样品从容器移除,并且在工作台上在竖直方向上轻敲样品来移除过量的粉尘。在移除过量的粉尘之后,记录最终光泽度测量值。

[0157] 比较例

[0158] 比较例1(CE1)

[0159] 使已用如美国专利No.7,442,442(Strobel等人)中所述的 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 氮气电晕处理的PMMA膜经受上文“评估方法”中所述的评估。结果示于表2至4中。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 的加速风化暴露之后,获取PMMA膜的代表性表面的60,000x扫描电子显微图。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 之后,观察到表面中的孔蚀,但表面整体为十分平坦的。该风化的膜对于表2中所列出的全部暴露间歇对肉眼为透光且无色的。在可清洁性评估之前和之后,测量的透射率分别为91.6%和86.7%,并且雾度分别为0.6%和27%。

[0160] 比较例2(CE2)

[0161] 测试用丙酮清洁的碱石灰浮法玻璃,以提供比较例2。根据上文评估方法来评估比较例2的耐磨性。结果示于表4中。也可使用上文评估方法来评估比较例2的可清洁性。在可清洁性评估之前和之后,透射率分别为91.8%和90.0%,并且雾度分别为0.4%和14.7%。

[0162] 例证性实例1(IE1)

[0163] 通过根据表1中所列的配方组合HDDA、稳定剂、甲乙酮(MEK)和1-甲氧基-2-丙醇来

制备涂料溶液。将组分在暗容器中混合,所述暗容器被置于搅动器上直到全部组分溶解并变得均匀混合。用美国专利No.7,442,442(Strobel等人)中所述的 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 氮气电晕处理来处理PMMA膜。在15cm(6in.)宽度处,执行硬质涂膜的涂覆。经由反向微凹版涂覆用70行/英寸(lpi)滚花辊施加涂层,以实现25微米(1密耳)的涂层厚度。使膜以6米/分钟(m/min)(20英尺/分钟(fpm))穿过具有以下三个连续温度区域的3m(10英尺)烘箱:分别为 60°C 、 70°C 和 80°C 。在溶剂移除之后,将干燥的涂层暴露于Fusion UV系统(Gaithersburg, Maryland)“D”灯泡,在70%功率设定下UV固化,以提供比较例2。根据上文“评估方法”来评估该膜的样品。结果示于表2至5中。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 的加速风化暴露之后,获取代表性样品的60,000x扫描电子显微图。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 之后,观察到表面中的孔蚀,但表面整体为十分平坦的,尽管不如比较例1那么平坦。该风化的膜在表2所列出的全部暴露间歇处对肉眼为透光且无色的。如表5中所注释,在暴露于加速风化之后,该配方不保持对PMMA基底的粘附力。

[0164] 例证性实例2(IE2)

[0165] 根据具有以下修改的例证性实例1的方法来制备例证性实例2。组分为“SR-9041”、五丙烯酸酯(45%)、“IRGACURE184”光引发剂(0.4%)、“IRGACURE819”光引发剂(0.4%)、得自巴斯夫公司(BASF)的“TINUVIN928”UVA(3.0%)、“TINUVIN123”HALS(0.4%)、MEK(22.5%)和PM(28.1%)。将组合物涂覆并固化在PET基底上,代替PMMA基底。在风化暴露之前和之后,根据上述评估方法来评估例证性实例2的样品的雾度。初始雾度为2%,并且在总UV暴露 $820\text{MJ}/\text{m}^2$ 的剂量之后,例证性实例2的所测量雾度为100%。对于比较,除使用HDDA代替“SR-9041”五丙烯酸酯之外,使用相同的配方来制备另一种涂料组合物。也将该组合物涂覆并固化在PET基底上,并且在风化暴露之前和之后评估雾度。初始雾度为0.6%,并且在总UV暴露 $820\text{MJ}/\text{m}^2$ 的剂量之后,所测量的雾度为4.4%。

[0166] 实例1A-1E

[0167] 将用于实例1A-1E的表1中所示的组分量在暗容器中组合,其在摇动器上混合直到全部组分溶解并变得均匀混合。对于实例1A-1E的“二氧化硅分散体”,使用“溶胶B”胶态二氧化硅溶液。用美国专利No.7,442,442(Strobel等人)中所述的 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 氮气电晕处理来处理PMMA膜。在15cm(6in.)宽度处,执行实例的涂覆。经由反向微凹版涂覆用70lpi滚花辊施加涂层,以实现25微米(1密耳)的涂层厚度。使该膜以6m/min(20fpm)行进穿过具有以下三个连续温度区域的3m(10ft)烘箱:分别为 60°C 、 70°C 和 80°C 。在移除溶剂之后,将干燥的涂层暴露于Fusion UV系统“D”灯泡,在70%功率设定下UV固化,以提供实例1A-1E。根据上文“评估方法”来评估该膜的样品。结果示于表2至5中。 $746\text{MJ}/\text{m}^2$ 的加速风化暴露之后的实例1C的代表性表面的60,000x扫描电子显微图示于图1中。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 的加速风化暴露之后,获取实例1D的代表性表面的60,000x扫描电子显微图,并且示于图2中。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 之后,观察实例1D,没有观察到孔蚀,并且表面整体为十分平坦的,尽管不如比较例1那么平坦。在 $1119\text{MJ}/\text{m}^2$ 的暴露之后,实例1A、1B和1C对肉眼全部表现出颜色。在表2中所列出的全部暴露间隔之后,不包含胶态二氧化硅的实例1D和1E为对肉眼透光且无色的。在可清洁性评估之前和之后,所测量的实例1E的透射率分别为91.7%和87.3%,并且测量的雾度分别为0.4%和27.3%。

[0168] 实例2

[0169] 根据实例1A-1E的方法来制备和评估实例2,不同的是将表1中所示的配方用于实

例2的涂层。实例2在表2中评估的全部暴露间歇之后对肉眼为透光且无色的。

[0170] 实例3A-3B

[0171] 根据实例1A-1C的方法来制备和评估实例3A和3B,不同的是将表1中所示的配方用于实例3A和实例3B的涂层。使用如上所述制备的PMMA接枝的二氧化硅的分散体来代替“溶胶B”。在746MJ/m²的加速风化暴露之后,获取实例3A和3B的代表性表面的60,000x扫描电子显微图。该暴露之后两个表面均为十分平坦的。风化之后的实例3A的表面示于图3中。在1492MJ/m²的总UV剂量之后,实例3A和3B对肉眼为无色且透光的。

[0172] 实例4

[0173] 根据实例1A-1E的方法来制备和评估实例4,不同的是将表1中所示的配方用于实例4的涂层。“有机硅”为如上所述制备的含有机硅的丙烯酸类共聚物A。在1492MJ/m²的风化暴露之后,样品为无色且透光的。在可清洁性评估之前和之后,测量的实例4的透射率分别为91%和88%,并且测量的雾度分别为0.4%和13%。

[0174] 实例5

[0175] 根据实例1A-1E的方法来制备和评估实例5,不同的是将表1中所示的配方用于实例5的涂层。“有机硅”为如上所述制备的含有机硅的丙烯酸类共聚物B。在可清洁性评估之前和之后,测量的实例5的透射率分别为91%和87.7%,并且测量的雾度分别为0.6%和11.3%。

[0176] 实例6

[0177] 根据实例1A-1E的方法来制备和评估实例6,不同的是将表1中所示的配方用于实例6的涂层。然后,将Nalco8699:Nalco1050胶态二氧化硅的50:50重量%混合物的水性二氧化硅分散体制备为10固体%(w/w)的水溶液,并且用硝酸将pH调节至2-3。将该涂料分散体作为第二涂层涂覆在第一涂层的顶部上。经由反向微凹版涂覆,用2001pi滚花辊(其中凹版辊速度设定为5.5米/分钟(18英尺/分钟))施加涂料分散体,目标是1微米的干燥涂层厚度。使带涂层的膜以3米/分钟(10英尺/分钟)行进穿过具有三个连续温度区域(各自设定为80℃)的3米(10英尺)烘箱。在施加第二涂层之后,根据上文“评估方法”来评估该膜的样品。结果示于表2至5中。

[0178] 实例7

[0179] 根据实例1A-1E的方法来制备实例7,不同的是将表1中所示的配方用于实例7的涂层。使用HDDMA代替HDDA。对于膜的涂层,在每个区域中三个连续温度区域均保持恒定在80℃下,并且在90%的功率设定下完成UV固化。测量初始雾度,并且在耐磨性评估之后使用上述评估方法再次测量雾度。结果示于表4中。

[0180] 实例8

[0181] 根据实例1A-1E的方法来制备实例8,不同的是将表1中所示的配方用于实例8的涂层。使用NGDMA代替HDDA。对于膜的涂层,使膜以3m/min(10fpm)行进穿过具有在每个区域中均保持恒定在80℃下的三个连续温度区域的3m(10ft)烘箱,并且在85%的功率设定下完成UV固化。测量初始雾度,并且在耐磨性评估之后使用上述测试方法再次测量雾度。结果示于表4中。

[0182] 实例9

[0183] 根据实例1A-1E的方法来制备实例9,不同的是将表1中所示的配方用于实例9的涂

层。使用TDDA代替HDDA。根据上文的评估方法,在评估耐磨性之前和之后,评估带涂层的样品的雾度,并且将结果示于下文的表4中。另外,根据上文评估方法测量水接触角,并且将结果示于下文的表3中。

[0184] 例证性实例3

[0185] 根据例证性实例1的方法来制备例证性实例3的基底上的第一涂层,不同的是使用以下配方:溶胶B(39.6%)、HDDMA(18.6%)、“IRGACURE184”光引发剂(0.2%)、“RGACURE819”光引发剂(0.2%)、“TINUVIN479”UVA(2.0%)、“TINUVIN123”HALS(0.4%)、MEK(23.4%)和PM(15.6%),其中全部百分比为重量百分比。对于膜的涂层,在每个区域中三个连续温度区域均保持恒定在80℃下,并且在90%的功率设定下完成UV固化。由50:50重量%的Nalco8699:Nalco1050二氧化硅混合物在用硝酸调节的pH2.5下来制备水性二氧化硅分散体(5固体%(w/w))。将该涂料分散体作为第二涂层涂覆在第一涂层的顶部上。经由反向微凹版涂覆,用1501pi滚花辊(其中凹版辊速度设定为5.5米/分钟(18英尺/分钟))施加涂料分散体,目标是100nm至150nm的干燥涂层厚度。使带涂层的膜以3米/分钟(10英尺/分钟)行进穿过具有三个连续温度区域(各自设定为90℃)的3米(10英尺)烘箱。使用上述评估方法测量在施加第二涂层之后的水接触角为<10。将上述“粘附力”评估方法用于在施加第二涂层之后的样品上,并且发现涂层为附着的。在应用如干燥粉尘测试中所述的脏污挑战之后,例证性实例3在20度下测量时表现出6.1光泽度单位的降低和在60度下测量时6.7光泽度单位的降低。通过比较,具有仅例证性实例3的第一涂层的样品在20度下测量时表现出21.4光泽度单位的降低和在60度下测量时64.6光泽度单位的降低。在干燥粉尘测试之后,还测量例证性实例3的光学特性。在干燥粉尘脏污挑战之后,例证性实例3表现出0.1%的透射率降低和1.3%的雾度增加。通过比较,在干燥粉尘脏污挑战之后,具有仅例证性实例3的第一涂层的样品表现出4.0%的透射率降低和15.2%的雾度增加。

[0186] 表1配方(%w/w)

[0187]

EX	¹ 聚 合物	二氧化 硅分散 体	二(甲 基)丙 烯酸酯	² 引发 剂	UVA TINU -VIN	HALS TINU- VIN 123	有机硅 共聚物	MEK	PM
----	----------------------	-----------------	-------------------	----------------------	---------------------	--------------------------	------------	-----	----

[0188]

					479				
IE1	无	无	HDDA (36.8)	0.4/0.4	2.0	0.4	无	36.0	24.0
EX1A	3.1	溶胶 B (6.6)	HDDA (30.8)	0.3/0.3	2.0	0.4	无	36.0	20.5
EX1B	6.2	溶胶 B (13.1)	HDDA (24.7)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	36.0	17.0
EX1C	3.1	溶胶 B (26.3)	HDDA (21.7)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	36.0	10.0
EX1D	9.3	无	HDDA (27.8)	0.3/0.3	2.0	0.4	无	36.0	24.0
EX1E	14.8	无	HDDA (22.3)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	36.0	24.0
EX2	6.2	溶胶 B (13.2)	HDDA (24.7)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	31.8	21.2
EX3A	3.1	PMMA- 接枝的 (10.0)	HDDA (30.8)	0.3/0.3	2.0	0.4	无	31.8	21.2
EX3B	3.1	PMMA- 接枝的 (40.3)	HDDA (21.7)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	19.3	12.8
EX4	14.1	无	HDDA (21.1)	0.2/0.2	2.0	0.4	A (6.8)	33.1	22.1
EX5	14.5	无	HDDA (21.8)	0.2/0.2	2.0	0.4	B (2.7)	34.9	23.3
EX6	14.8	无	HDDA (22.3)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	36.0	24.0
EX7	6.2	溶胶 B (13.2)	HDD MA	0.2/0.2	2.0	0.4	无	31.8	21.2

[0189]

			(24.7)						
EX8	6.2	溶胶 B (13.2)	NGD MA (24.7)	0.2/0.2	2.0	0.4	无	31.8	21.2
EX9	14.9	无	TDDA (22.3)	0.2/0.2	1.9	0.4	无	27.9	32.1

[0190] 1 聚合物为用于除使用“PARALOID B48N”共聚物的实例2之外的全部实例的“PARALOID B44”共聚物。2 引发剂为“IRGACURE184”和“IRGACURE819”。

[0191] 表2雾度

[0192]

雾度 (%)						
实例	总 UV 剂量 (MJ/m ²)					
	0	373	746	1119	1492	1865
CE1	0.3	0.9	0.7	0.8	1.0	1.2
IE1	0.3	0.5	0.5	0.8	1.0	1.7
EX1A	0.3	0.4	0.5	1.0	2.6	3.6
EX1B	0.3	0.3	0.4	0.8	1.0	2.0
EX1C	0.2	0.4	0.6	2.1	7.0	9.3
EX1D	0.3	0.4	0.5	0.8	1.0	1.0
EX1E	0.3	0.5	0.8	1.3	1.2	-----
EX2	0.4	0.4	-----	-----	-----	-----
EX3A	0.3	0.4	0.6	0.7	0.9	-----
EX3B	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	-----
EX4	0.4	0.6	0.8	1.1	1.3	-----
EX5	0.6	1.2	1.9	1.6	-----	-----
EX6	0.5	0.4	-----	-----	-----	-----

[0193] 表3数据表:水的固着接触角

[0194]

水的固着接触角 (度)						
	总 UV 剂量 (MJ/m ²)					
实例	0	373	746	1119	1492	1865
CE1	70	65	64	64	66	64
IE1	91	65	62	58	63	62
EX1A	90	42	37	0	0	0
EX1B	89	40	39	0	0	0
EX1C	90	20	0	0	0	0
EX1D	93	62	65	62	64	60
EX1E	94	56	67	65	63	-----
EX2	72	53	-----	-----	-----	-----
EX3A	70	59	59	66	~ 64	-----
EX3B	72	64	62	68	~ 64	-----
EX4	96	88	70	69	69.3	-----
EX5	101	78	63	66	-----	-----
EX6	<10	0.0	-----	-----	-----	-----
EX9	90.9	-----	-----	-----	-----	-----

[0195]

表4落砂磨损测试之后的雾度测量

[0196]

落砂磨损测试之后的雾度(%)		
实例	之前	之后
CE1	0.3	27.0
IE1	0.3	11.2
CE2	-----	6.0

[0197]

EX1A	0.3	11.2
EX1B	0.3	11.1
EX1C	0.2	7.4
EX1D	0.3	13.8
EX1E	0.3	18.4
EX2	0.4	10.0
EX3A	0.3	8.8
EX3B	0.3	14.6
EX4	0.4	16.3
EX5	0.6	14.8
EX6	0.5	19.0
EX7	0.4	16.7
EX8	0.6	14.0
EX9	0.3	22.8

[0198]

表5加速风化之前和之后的粘附力

[0199]

紫外线暴露之后对基底的粘附力						
	总 UV 剂量 (MJ/m ²)					
实例	0	373	746	1119	1492	1865
IE1	是	没有	没有	没有	没有	没有
EX1A	是	是	是	是	是	是
EX1B	是	是	是	是	是	是
EX1C	是	是	是	是	是	是
EX1D	是	是	是	是	是	是
EX1E	是	是	是	是	是	是
EX2	是	是	-----	-----	-----	-----
EX3A	是	是	是	是	是	-----

[0200]

EX3B	是	是	是	是	是	-----
EX4	是	是	是	是	是	-----
EX5	是	是	是	是	-----	-----
EX6	是	是	-----	-----	-----	-----

[0201] 本公开不限于上述实施例,但应受以下权利要求书及其任何等同物中提及的条件的约束。本公开可在不存在本文中未具体公开的任何元件的情况下适当地实施。

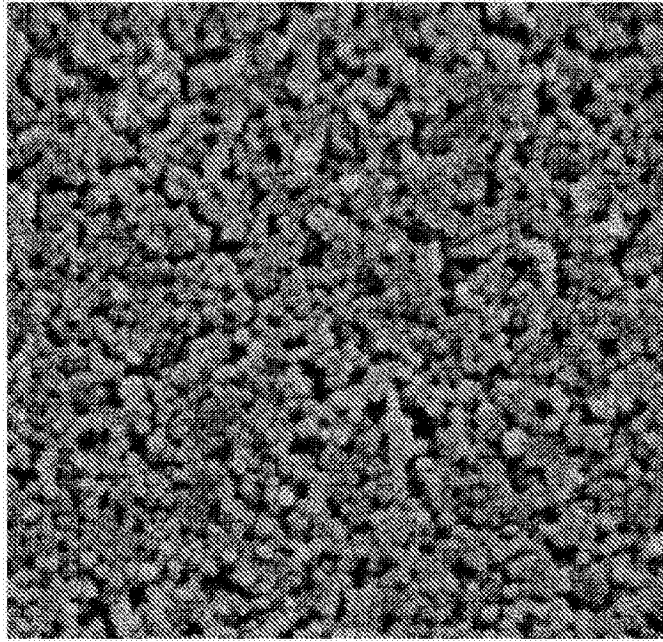


图1

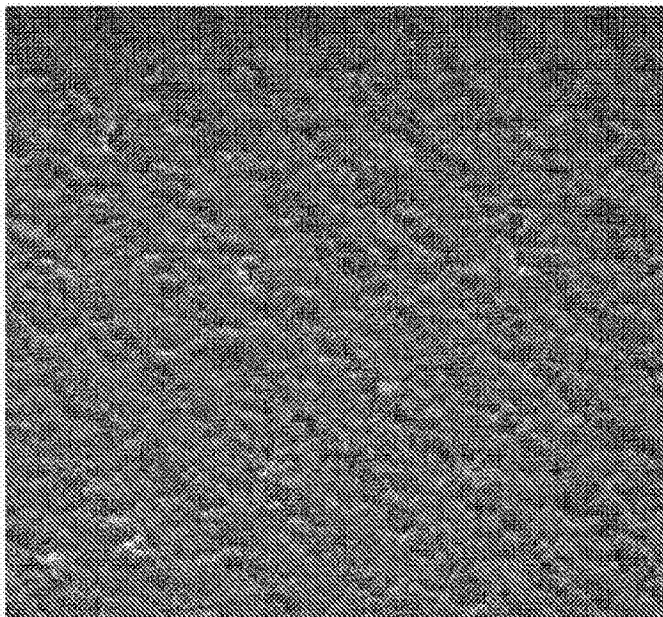


图2

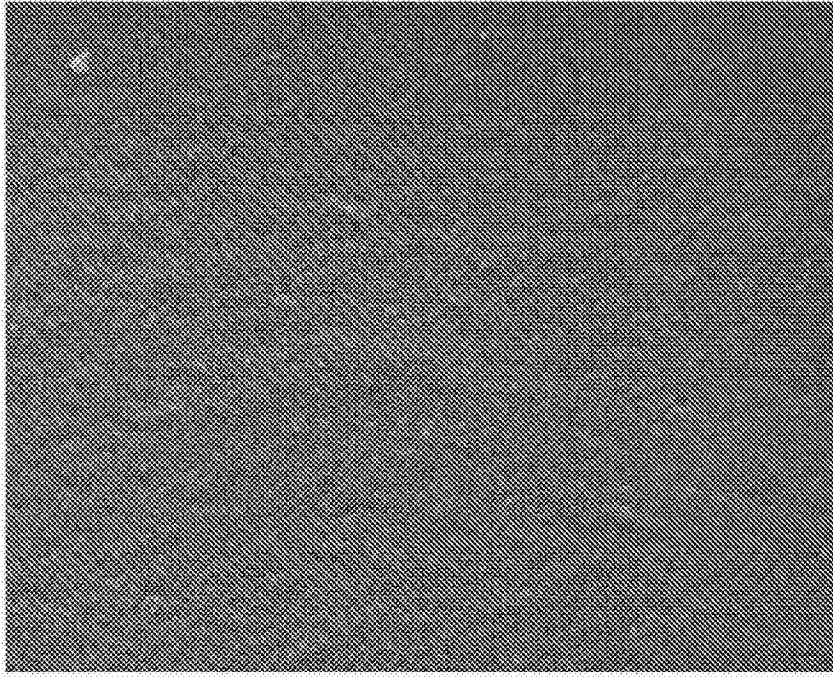


图3