



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I687469 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：103142913

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C08K3/22 (2006.01)* *C08K9/06 (2006.01)*
B82B3/00 (2006.01) *B82Y40/00 (2011.01)*
B82Y30/00 (2011.01) *C08L33/12 (2006.01)*
C09D133/12 (2006.01) *C09D7/40 (2018.01)*
B32B27/20 (2006.01) *B32B27/30 (2006.01)*
B32B27/36 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/11 美國 14/102,880

(71)申請人：美商摩曼帝夫特性材料公司 (美國) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC. (US)

美國

(72)發明人：穆魯吉尚 卡迪柯研 MURUGESAN, KARTHIKEYAN (IN)；拉瑪克瑞許南 印度馬西 RAMAKRISHNAN, INDUMATHI (IN)；海斯 羅伯特 F HAYES, ROBERT F. (US)；威勒 凱斯 J WELLER, KEITH J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1136061A

CN 103360935A

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

具有經修飾金屬氧化物之奈米分散液之穩定底漆調配物及塗層

(57)摘要

本發明係關於一種底漆組合物，其包括：(a)表面經具有特定官能度之有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子，(b)有機聚合物；及(c)一或多種溶劑；其中該組合物包括基於該底漆組合物之總重量計低於 4 重量%之水。該組合物產生具有極佳光學及黏附特性、及極佳耐候性及熱穩定性之薄膜。

The present invention is directed to a primer composition, comprising: (a) metal oxide nanoparticles surface-modified with an organofunctional silane moiety having a specific functionality, (b) an organic polymer; and (c) one or more solvents; wherein the composition comprises less than 4wt% of water, based on the total weight of said primer composition. The composition produces films having excellent optical and adhesion characteristics, and excellent weatherability and thermal stability.

指定代表圖：

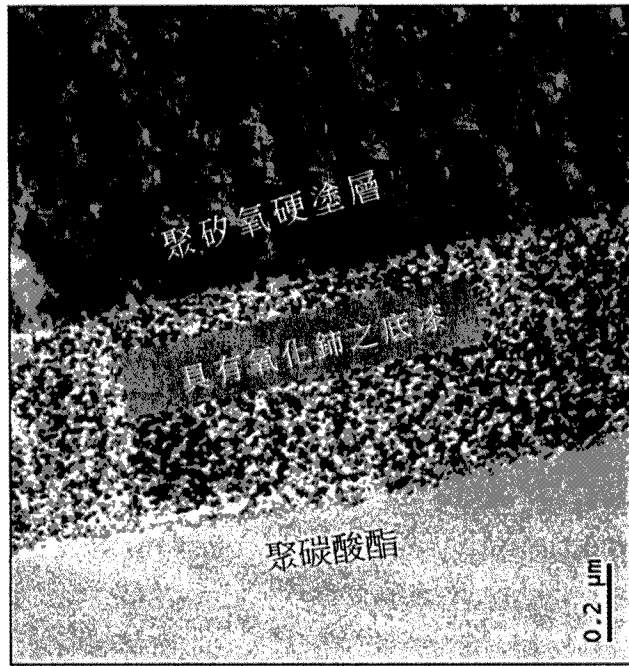
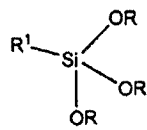
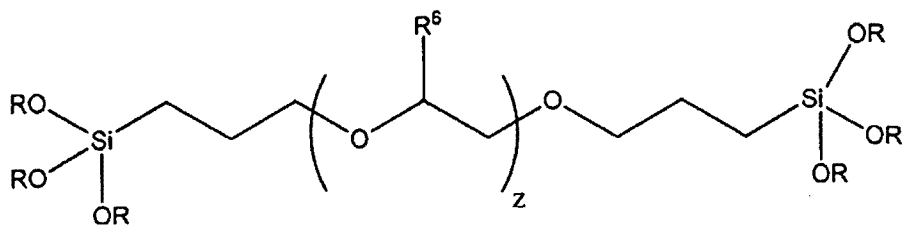


圖3

特徵化學式：



式(I)



式(II)

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

具有經修飾金屬氧化物之奈米分散液之穩定底漆調配物及塗層
STABLE PRIMER FORMULATIONS AND COATINGS WITH
NANO DISPERSION OF MODIFIED METAL OXIDES

【技術領域】

本發明係關於具有經修飾金屬氧化物之奈米分散液之穩定底漆調配物及塗層。該調配物產生具有極佳光學及黏附特性、及高UV屏蔽能力及熱穩定性之薄膜。

【先前技術】

聚合材料(諸如聚碳酸酯)有望替代玻璃在各種應用(包括汽車、運輸及建築上釉應用)中用作結構材料，該等應用中提升之設計自由、重量節省、及改良之安全特徵係高需求的。然而，普通聚碳酸酯基板係受限於其缺乏耐磨損、化學、UV、及氣候性，及由此需要經選擇性透明塗層保護，該塗層會緩解上述應用中之以上限制。

為將耐磨損性賦予給聚合材料，聚碳酸酯基板一般經熱可固化聚矽氧硬塗層塗覆。在另一方面，聚碳酸酯之弱耐候性係由在該聚矽氧硬塗層中添加有機或無機UV吸收材料而解決。然而，UV吸收劑(尤其係基於有機物之吸收劑)併入熱固化聚矽氧層中經常導致劣耐磨損性能。

一種解決與使用有機UV吸收材料相關聯之受限耐磨損性能之方法係使用無機UV吸收材料至少部分替代有機吸收材料。預期之優點係避免在聚矽氧硬塗層中添加大量有機材料，從而保持耐磨損特性完好。此外，提供與有機UV吸收劑相比之無機UV吸收材料之光及氧化

穩定性，使用無機UV吸收材料可潛在地有助於達成延長時期之耐候性。

已揭示硬塗層組合物，其可提供UV保護及耐磨損性給塑膠基板及使其能用於室外應用。併入塗層調配物中之有機UV吸收劑提供耐候特性給塗層。然而，有機吸收劑之固有光致降解及揮發性限制此等塗層在較長一段時期之耐候性能。同時，在底漆調配物中添加有機UV吸收劑可降低該底漆之玻璃化轉變溫度(T_g)，此係由於增塑效應。此將限制該經塗覆物件使用時可承受之最高溫度。無機金屬氧化物如氧化鈾、氧化鈦、及氧化鋅粒子可提供塗層調配物中之UV保護。然而，在塗層基質中併入粒子可不利地影響該塗層之透明度，此係由於大粒度(直徑 $> 200\text{ nm}$)及高折射率(RI)在粒子與基質間不匹配。當市售無機奈米粒子用於水性介質時，將此等溶膠併入非水性聚合物基質/塗層調配物中通常導致粒子聚結會發生，從而產生不穩定塗層調配物之情況。

因此將無機UV吸收材料以膠狀分散液形式併入基於有機物之塗層組合物技術上具有挑戰，不論在該塗層組合物中存在或不存在膠狀二氧化矽。此挑戰係關於獲得無機UV吸收劑分散液之長時期穩定性之能力，即抑制無機UV吸收劑之膠狀粒子聚結之能力。高濃度無機奈米粒子之穩定分散液提供最高UV屏蔽性質及良好經塗覆薄膜均勻性，同時保持透明度及耐磨損性。例如，EP0732356A2揭示衍生自氧化鈾水性溶膠之氧化鈾有機溶膠之用途及在丙烯酸底漆調配物中併入氧化鈾奈米粒子。該先前技術揭示在該調配物中需要水作為助溶劑以使該有機聚合物溶液中之氧化鈾奈米粒子穩定。EP0732356A2在其實施例中揭示，具有水與氧化鈾重量比為0.09或更高的含PMMA之調配物。亦應注意，具有低固含量(2.3%)及低水含量($< 1.6\%$)之含PMMA之調配物顯示出提供模糊底漆薄膜。而揭示高固體含量($\geq 5.9\%$)之調

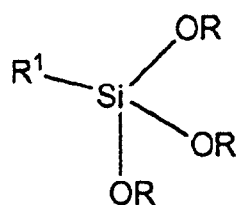
配物時，所提出之全部實例具有高水含量($\geq 4.0\%$)及沒有揭示關於由高固體含量及低水含量之底漆調配物溶液澆鑄之塗層的資訊。就實際應用而言，較高固體含量及較低水含量之底漆調配物較佳。此外，當描述穩定塗層溶液及用於澆鑄透明、低濁度、薄膜時，沒有提供關於該塗層調配物之儲藏穩定性之時長或在延長水浸泡暴露中對聚碳酸酯之黏附之穩固性的資訊。若該塗層在需要室外暴露之應用中使用，則一般認為此等性能屬性係重要的。重要的是考慮水對於PMMA及許多其他丙烯酸聚合物為抗溶劑，由此重要的是限制水在底漆調配物中之濃度，以防止聚合物樹脂自溶液沉澱出。

因此，持續需要一種用於聚合物基板之保護性塗層方法及組合物，其有效地以比本發明者知識在本技術中當前可獲得者更易於製造之結構提供典型耐磨損性、長時期室外耐候性。據信本發明提供該需求之一種答案。

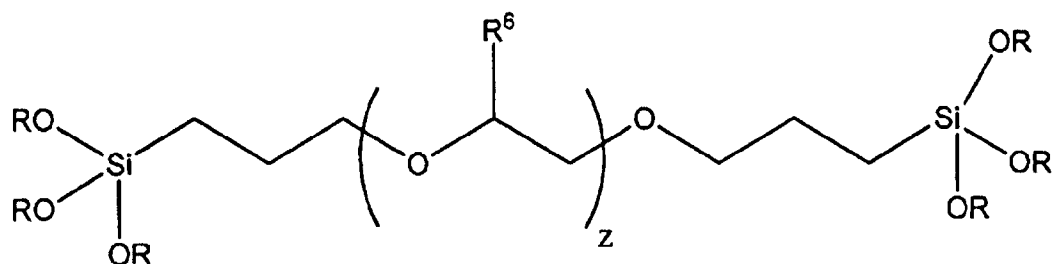
【發明內容】

在一態樣中，本發明係關於一種底漆組合物，其包括：

(a)表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子，該有機官能性矽烷部分具有式I或II之結構，

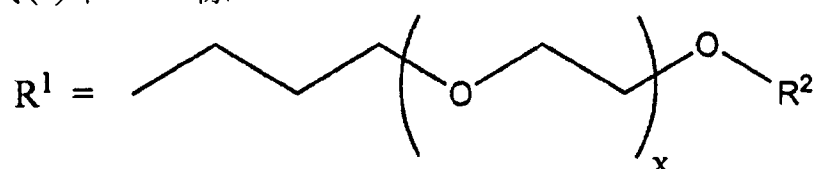


式I

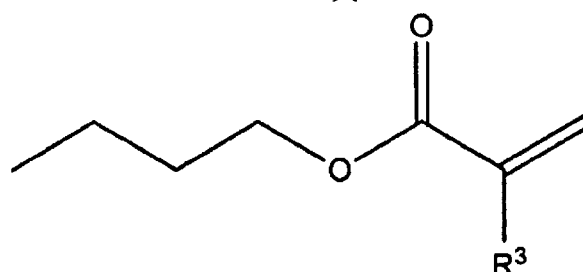


式II

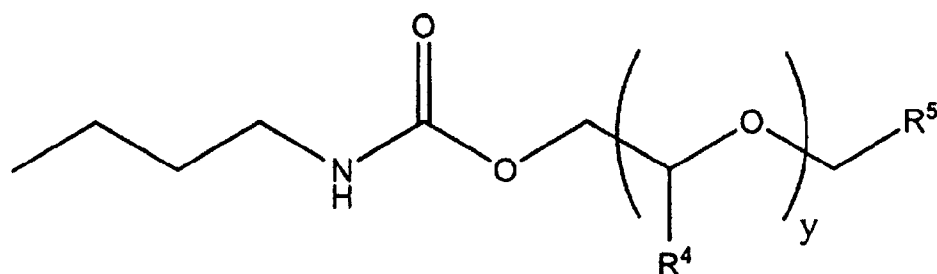
其中在式(I)中， R^1 係



或



或



或其中 R^1 係含官能基之部分；其中各個 R 係具有1至12個碳原子之烷基；其中各個 R^2 及 R^5 獨立地係具有1至4個碳原子之烷基或 ---CO---CH_3 ；其中各個 R^3 、 R^4 及 R^6 獨立地係氫或甲基；及，其中 x 、 y 及 z 各係獨立地選自1至50之整數，

(b)有機聚合物；及

(c)一或多種溶劑。

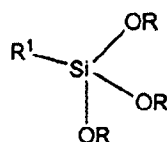
有利地，該含官能基之部分 R^1 係選自胺基、胺基甲酸酯、乙烯基、醯胺、酯、羧酸酯、及其組合。說明性地，該含官能基之部分 R^1 適宜地係選自 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)OMe}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)OEt}$ 、 CH=CH_2 、 $\text{C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{C(O)O}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ 、

(i-

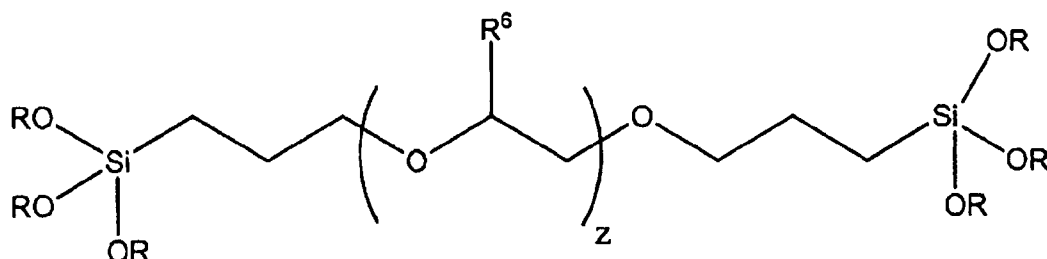
$\text{PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH=CH}_2$ 、
 $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OMe}$ 、
 $\text{PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ 、
 $(\text{MeO})_3\text{Si(CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH(CH}_2)_3\text{Si(OMe)}_3$ 、
 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$ 、及其組合。

在另一態樣中，本發明係關於一種在基板上之底漆薄膜，其包括：

(a)約0.1至約50重量%之表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子，該有機官能性矽烷部分具有式I或II之結構：

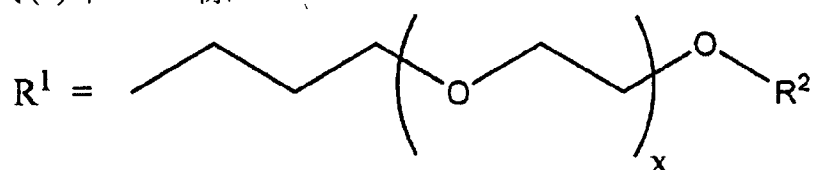


式(I)

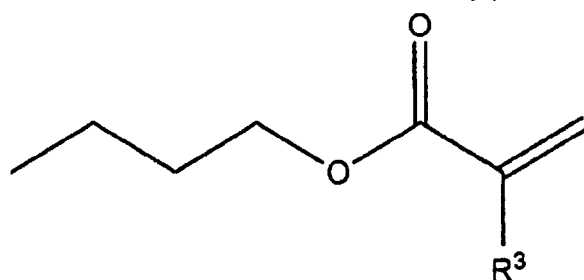


式(II)

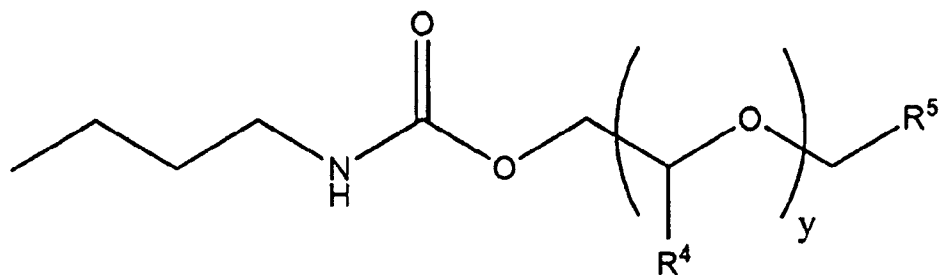
其中在式(I)中， R^1 係



或



或



或其中 R^1 係含官能基之部分；其中各個 R 係具有1至12個碳原子之烷基；其中各個 R^2 及 R^5 獨立地係具有1至4個碳原子之烷基或係 $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ；其中各個 R^3 、 R^4 及 R^6 獨立地係氫或甲基；及，其中 x 、 y 及 z 各係獨立地選自1至50之整數，及

(b)約50至約99重量%之有機聚合物，該重量百分數係基於該薄膜之總重量計。

有利地，該含官能基之部分 R^1 係選自胺基、胺基甲酸酯、乙烯基、醯胺、酯、羧酸酯、及其組合。說明性地，該含官能基之部分 R^1 適宜地係選自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OEt}$ 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ 、 $(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、及其組合。

在另一態樣中，本發明係關於一種基板，諸如聚碳酸酯或丙烯酸酯基板，其經上述底漆組合物塗覆。

在另一態樣中，本發明係關於一種基板，諸如聚碳酸酯或丙烯酸酯基板，其經上述底漆薄膜塗覆。此基板亦可經聚矽氧硬塗層塗

覆。

在又一態樣中，本發明係關於一種包括經上述底漆薄膜塗覆及經聚矽氧硬塗層外塗覆之基板之物件。

【圖式簡單說明】

當結合若干圖時可更好地理解以下本發明之詳細描述，其中：

圖1係顯示本發明之含氧化銻底漆調配物之UV吸光度之圖。

圖2係顯示本發明組合物之動態光散射資料之圖。

圖3係本發明具有硬塗層總成之含氧化銻底漆(底漆調配物實例8，表2)之TEM顯微圖。

【實施方式】

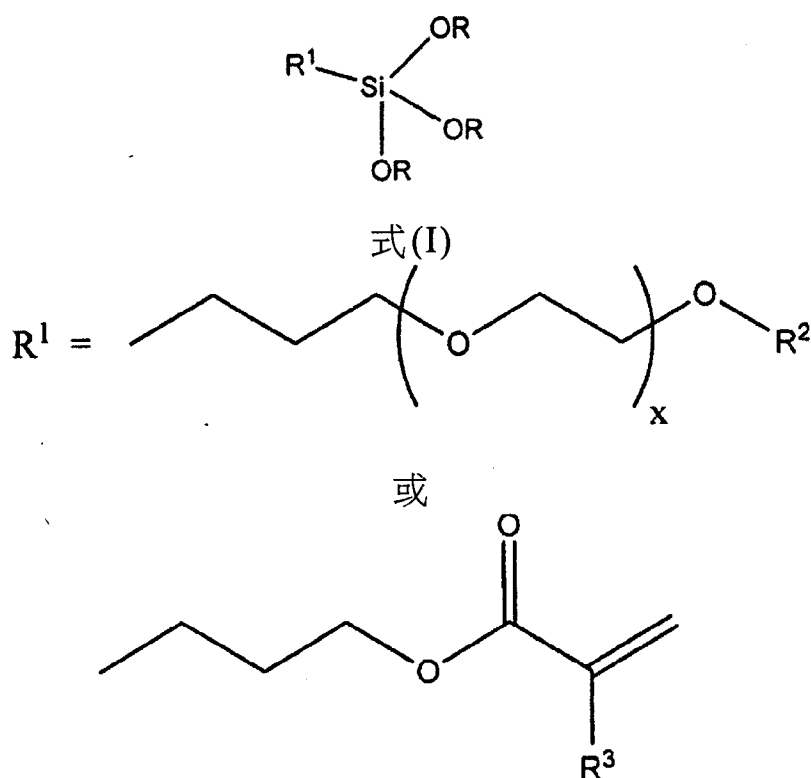
本發明係關於表面經修飾無機奈米粒子作為塗層組合物中之UV吸收劑替代習知有機UV吸收劑之用途。該等無機奈米粒子係藉由以下方式而與底漆基質相容：利用官能化矽烷修飾其表面及將其均勻地分散於塗層中而不聚結，由此最小化對最終經塗覆基板之光學性質之不利影響及提供該塗層溶液之長儲存壽命。該最終經塗覆基板具有良好光學性質及在嚴苛測試條件中之良好長時期黏附性。在一實施例中，使用官能性矽烷來修飾氧化銻表面，及在有機介質中製備穩定奈米氧化銻溶膠。所得底漆塗層及聚矽氧頂塗層顯示較高透光率、較低濁度、及在正常及嚴苛條件下對聚碳酸酯基板之良好黏附性，如諸如汽車及建築玻璃之應用所需。

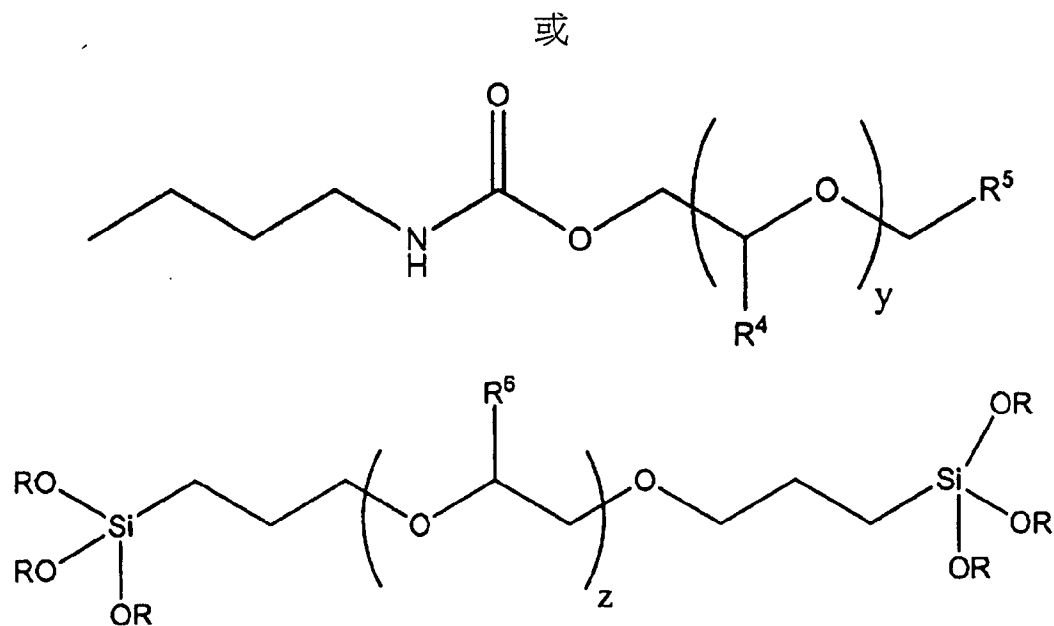
奈米粒子一般可定義為具有一至幾百奈米範圍內尺寸之粒子。對於透明塗層應用，要求奈米粒子尺寸應小於特定界限，以不散射透過該塗層之光。一般應瞭解尺寸小於 $\lambda/2$ 之奈米粒子不散射 λ 之光，其中 λ 係光波長，及由此將不破壞其所併入之基質的透明度。因此，可將直徑 $< 190\text{ nm}$ 之粒子用於透明塗層而不破壞透過塗層薄膜之可見光之透射性或濁度。

本發明之底漆組合物包含(a)表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子；(b)有機聚合物；及(c)一或多種溶劑。各此等組分於下文更詳細描述。

用於本發明組合物中之金屬氧化物奈米粒子不作特定限制。適宜之實例包括但不限於，氧化鈣奈米粒子、氧化鈦奈米粒子、氧化鋅奈米粒子、及其組合。在一實施例中，該金屬氧化物奈米粒子係氧化鈣奈米粒子。本發明之組合物中表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子之含量範圍較佳係從約0.1至約10重量%，更佳地從約0.1至約5重量%，及最佳地從約0.5至約3重量%，全部基於該組合物之總重量計。不希望受任何特定理論限制，咸信該金屬氧化物與該有機官能性部分間結合力之性質係非共價結合。此外，咸信個別矽烷部分提供物理穩定性給呈懸浮之表面經修飾奈米粒子，歸因於可因矽烷部分引起之空間排斥。

用於本發明組合物中之有機官能性矽烷部分較佳地具有式I或II之結構：





R=1至12烷基碳鏈，相同或不同R¹可係以式(I)描述之基團及亦係含胺基之基團(如 -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂)、胺基甲酸酯(如 -CH₂CH₂CH₂NHC(O)OMe、-CH₂CH₂CH₂NHC(O)OEt)、乙烯基(-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂)、含乙烯基及醯胺官能度之矽烷(如 (MeO)_a(EtO)_{3-a}SiCH₂CH₂NHC(O)C(CH₃)=CH₂)、乙烯酯矽烷(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、(MeO)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃、(EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂)及亦含有胺基、胺基甲酸酯、酯、羧酸酯官能度其他矽烷及其組合。

R²、R⁵=1至4烷基碳鏈、CO-CH₃

R³、R⁴、R⁶=H或CH₃

x=1至50；較佳1至25及更佳5至15間

y=1至50；較佳1至25；更佳2至15間

$z=1$ 至50；較佳1至25；更佳5至15間。

在一些較佳實施例中，該有機官能性矽烷部分係2-甲氧基(聚乙烯氧)₉₋₁₂丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、2-[(乙醯氧(聚乙烯氧))丙基]-三乙氧基矽烷、三丙二醇丙基醚胺基甲酸酯矽烷、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)聚環氧乙烷、三乙二醇單丁醚胺基甲酸酯矽烷、甲基三甲氧基矽烷、胺基矽烷、環氧官能性矽烷、異氰酸矽烷、含醛矽烷、巯基矽烷、經羰基封端之矽烷、丙烯酸酯矽烷、N- β -(胺乙基)- γ -胺丙基-三甲氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基-二甲氧基矽烷、二胺基-烷氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基-二甲氧基矽烷、[甲氧基(聚乙烯氧)丙基]-三甲氧基矽烷、[甲氧基(聚乙烯氧)丙基]-二甲氧基矽烷或[甲氧基(聚乙烯氧)丙基]-單甲氧基矽烷、及其組合。

該表面修飾金屬氧化物奈米粒子之有機官能性矽烷部分之含量範圍較佳地係基於該金屬氧化物奈米粒子之總重量計從約0.1至約50重量%，及範圍更佳地基於該金屬氧化物奈米粒子之總重量計從約5至約30重量%。

本發明之有機聚合物組分係不作特定限制。適宜用於本發明組合物中之聚合物包括但不限於，丙烯酸烷基酯之均聚物及共聚物、聚胺基甲酸乙酯、聚碳酸酯、六丙烯酸胺基甲酸酯、三丙烯酸異戊四醇酯、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯丁縮醛、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、及此等之組合。在一較佳實施例中，該有機聚合物係聚甲基丙烯酸甲酯。本發明組合物中之有機聚合物之含量範圍較佳從約0.5至約15重量%，更佳從約2至約10重量%，及最佳從約3至約8重量%，全部基於該組合物之總重量計。

除上文描述之經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子及有機(例如，丙烯酸)聚合物之外，本發明之底漆組合物包括溶

劑。該溶劑不作特定限制。示例性溶劑包括醇，諸如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、甲氧基丙醇、乙二醇、二乙二醇丁醚、或其組合。亦可利用其他極性有機溶劑諸如丙酮、甲基乙基酮、乙二醇單丙基醚、及2-丁氧基乙醇。在較佳實施例中，使用之溶劑係一或多種選自1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇(DAA)、乙醯丙酮、環己酮、甲氧基丙基乙酸酯、酮、二醇醚、及其混合物。本發明組合物中溶劑之含量範圍較佳地從約80至約99重量%，更佳從約85至約99重量%及最佳從約90至約97重量%，全部基於該組合物之總重量計。本發明之組合物可進一步包括可選之額外添加劑諸如UV吸收劑、防潮劑、整平劑、表面潤滑劑、抗氧化劑、光穩定劑、表面活性劑、IR吸收劑、及其組合。

該表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子可藉由將該金屬氧化物奈米粒子與有機官能性矽烷在適宜溶劑中混合，例如真空下移除水及溶劑，以產生黏性液體或凝膠殘餘物，及將該殘餘物溶解於有機溶劑諸如二丙酮醇或1-甲氧基-2-丙醇中而製備。本發明之底漆組合物可藉由簡單混合該表面經修飾奈米粒子、該丙烯酸聚合物、及任何可選之成分於溶劑中而製備。該等組分之混合順序係非決定性的。該混合可經由任何熟習此項技術者已知之方法，例如，研磨、摻合、攪拌等達成。吾人發現具有表面經修飾奈米粒子 CeO_2 之不同負載之底漆組合物係穩定持續數月或多於1年。

本發明之底漆組合物可適宜地塗覆在聚合基板諸如塑膠表面上。此等塑膠之實例包括合成有機聚合材料，諸如丙烯酸聚合物，例如，聚(甲基丙烯酸甲酯)等；聚酯，例如，聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)等；聚醯胺、聚醯亞胺、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、及共聚碳酸酯、耐高溫聚碳酸酯。

較佳基板由聚碳酸酯或丙烯酸樹脂形成。由於聚碳酸酯之極佳物理、機械及化學性質，故其係透明基板之尤佳材料。一般而言，該基板之選擇最終由預期之最終用途決定。

一旦本發明之底漆組合物藉由流塗、浸塗、旋塗或任何熟習此項技術者已知之方法塗覆在基板上，其允許藉由移除任何溶劑乾燥，例如藉由蒸發，從而餘留乾燥塗層。有助於溶劑蒸發之該底漆組合物之加熱可在高達由該基板之加熱形變溫度定義之最高溫度進行以提供不具有溶劑之底漆塗層。

由本發明底漆組合物形成之底漆層有效地提供耐磨性外塗層與基板之黏附性及可用作本發明經塗覆物件之部分。由此依照本發明之另一實施例，提供一種經塗覆物件，其包括聚合基板、佈置於該基板之至少一表面上之底漆層、及佈置於該底漆層上之耐磨性聚矽氧硬塗層，其中該底漆層係由本發明揭示之任何底漆組合物製造。

聚矽氧硬塗層係藉由首先在該底漆層上施加塗層組合物，隨後固化該組合物而形成。該聚矽氧硬塗層組合物不作特定限制。由矽氧烷醇樹脂/膠體氧化矽分散液組成之聚矽氧硬塗層係可用作外塗層之塗層組合物之一實例。若需要，該聚矽氧硬塗層可含有額外之有機UV吸收劑，但其負載可低於在該底漆層或該硬塗層不具有無機吸收劑時之彼等。由此該磨蝕完好性可保持及在一些情況下藉由限制有機UV吸收劑之含量而改良，同時改良耐候性。

以下實例係闡明性及並不解釋為限制本文揭示及主張的本發明。除非另作明確說明，否則所有部分及百分比係以重量計及所有溫度係攝氏度。本文引用之所有專利申請案、專利案、及其他公開案之全文以引用之方式併入本文中。

實例

製備CeO₂溶膠

實例S-1：使用聚乙炔氧丙基三甲氧基矽烷(PEO矽烷)製備表面官能化氧化鈾溶膠

將50 g 氧化鈾分散液(Aldrich，含水20重量%，經2.5%乙酸穩定化)置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。將1.0 g PEO矽烷(Momentive Performance Materials，A1230)逐滴加入到該氧化鈾分散液，隨後添加40 g 1-甲氧基-2-丙醇。該溶劑之添加使該反應混合物之溫度從25℃提高至34℃。攪拌該反應混合物12 hr後，於50℃真空(30 mbar)下汽提除去揮發性組分。當鍋中殘餘物達成~50重量%之固體時，真空汽提停止。氧化鈾奈米溶膠之最終固體含量係49.76%，最終水含量係26.7%。該溶膠呈現黃色、半透明及穩定達數月。

實例S-2：製備經15重量%聚乙炔氧丙基三甲氧基矽烷(PEO矽烷)矽烷修飾之氧化鈾奈米溶膠

將100 g 氧化鈾分散液(Aldrich，含水20重量%，經2.5%乙酸穩定化)置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。將3.0 g PEO矽烷(Momentive Performance Materials，A1230)逐滴加入至該CeO₂分散液中，隨後添加80 g 1-甲氧基-2-丙醇。該溶劑之添加使該反應混合物之溫度從25℃提升至34℃。隨後於50℃真空(30 mbar)下汽提除去揮發性組分。當鍋中殘餘物達成~50重量%之固體時真空汽提停止。氧化鈾奈米溶膠之最終固體含量係51.72%，最終水含量係25.6%。該溶膠呈現黃色、透明及穩定達數月。

實例S-3：合成基於三乙二醇單丁醚(TEGMBE)胺基甲酸酯矽烷之氧化鈾溶膠

將50 g 氧化鈾分散液(Nyacol，20重量%，經乙酸鹽穩定，10至20 nm，pH 3.0)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。逐滴添加2.0 g

基於三乙二醇單丁醚之胺基甲酸酯矽烷(由三乙二醇單丁醚及異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷合成)及在室溫下攪拌過夜。隨後將80 g 1-甲氧基-2-丙醇添加至該混合物及於50℃真空(30 mbar) 下汽提除去揮發性組分。當鍋中殘餘物達到~33重量%之固體時真空汽提停止。該氧化鈾奈米溶膠之最終固體含量係32.39%及沒有水殘留在該溶液中。該溶膠係穩定、透明、及淺黃色。

實例S-4：基於乙醯氧基聚乙炔氧丙基三甲氧基矽烷之氧化鈾溶膠

將20 g氧化鈾分散液(Nyacol，20重量%，經乙酸鹽穩定，10至20 nm，pH 3.0)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶。逐滴添加0.8 g乙醯氧基聚乙炔氧丙基三甲氧基矽烷(Gelest)及於室溫下攪拌過夜。隨後添加35 g 1-甲氧基-2-丙醇及於50℃真空下(30 mbar)汽提除去揮發性組分。當鍋中殘餘物達到~25%之固體時真空汽提停止。該氧化鈾奈米溶膠係穩定黃色透明溶膠，具有26.59%之最終固體含量及沒有水殘留在該溶液中。

實例S-5：使用5重量% γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷製備表面官能化氧化鈾溶膠

將100 g氧化鈾分散液(Aldrich，含水20重量%，經2.5%乙酸穩定)放置於配備磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。將1.0 g γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷(A174 Momentive Performance Materials)逐滴添加至該CeO₂分散液中，隨後添加80 g乙醇。於80℃攪拌該混合物5 hr後，於50℃真空(30 mbar)下汽提除去揮發性組分。所得殘餘物係凝膠，可將其再溶解於二丙酮醇中以得到穩定氧化鈾溶膠。該再溶解溶膠之最終固體係2.81重量%。該溶膠係暗褐色及外觀半透明。

實例S-6：使用20重量% γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷製備表面官能化氧化鈾溶膠

將50 g氧化鈰分散液(Aldrich, 20重量%, 經2.5重量%乙酸穩定)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。逐滴添加2.0 g γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷(Momentive Performance Materials, A174)。在添加5分鐘內該反應混合物轉化為凝膠。添加約40 g Dowanol至該反應混合物以溶解該凝膠及在真空下(30 mbar)汽提除去揮發性組分。真空汽提持續至鍋中殘餘物之固體達到~15重量%為止。添加15 g雙丙酮醇至該反應混合物及繼續在減壓下之揮發物移除。一旦鍋中殘餘物之固體達到20至22重量%, 即停止汽提。最終溶膠具有22重量%之固體, 最終水含量係24.7%。

相關經修飾製程有助於在較低DAA含量下使氧化鈰穩定及成功地使經修飾氧化鈰在MP及DAA溶劑之混合物中穩定。該修飾實質上係在溶劑混合物汽提時, 如下文實例S-7中給出。

實例S-7：使用20重量% γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷經由經修飾溶劑交換製備表面官能化氧化鈰溶膠

將200 g氧化鈰分散液(Aldrich, 20重量%固體, 經2.5%乙酸穩定)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。逐滴加入8.0 g γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷(來自 Momentive Performance Materials, A174), 隨後添加175 g 1-甲氧基-2-丙醇。在室溫下攪拌該反應混合物2小時, 期間其轉化為不透明溶膠。於70°C在真空下(290 mbar)從該反應混合物中汽提除去85 g揮發性材料。再添加80 g 1-甲氧基-2-丙醇至鍋殘餘物及重複真空汽提以移除額外揮發性組分。重複此過程共三次, 隨後添加30 g二丙酮醇以得到穩定、棕色、半透明氧化鈰溶膠(最終產量105 g), 其具有47%之最終固體, 及沒有水殘留在該溶液中。該溶膠中氧化鈰奈米粒子之尺寸係使用動態光散射(圖2)量測。可觀察到80%氧化鈰粒子具有36 nm之平均半徑。

實例S-8

重複實例S-5以在二丙酮醇中獲得含23.6重量%最終固體之褐黃色氧化鈾溶膠。

實例S-9：使用20重量% N¹-(3-(三甲氧基矽烷)丙基)乙烷-1,2-二胺製備表面官能化氧化鈾溶膠

將20 g氧化鈾分散液(Aldrich，含水20重量%，經2.5%乙酸穩定)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶中。將0.8 g N¹-(3-(三甲氧基矽烷)丙基)乙烷-1,2-二胺(來自Momentive Performance Materials，A1120)逐滴添加至該CeO₂分散液，隨後添加20 g甲氧基丙醇。最初形成之白色沉澱在攪拌幾分鐘後分散以得到半透明綠色溶膠。於25℃攪拌該混合物2 hr後，添加15 g 1-甲氧基-2-丙醇及於50℃真空下(30 mbar)汽提除去揮發性組分。添加1 g乙醯丙酮至殘餘物以得到最終固體含量為8.8%之穩定棕色半透明溶膠。

比較實例CS-1

將50 g氧化鈾分散液(Aldrich，20重量%固體，經2.5%乙酸穩定)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶。在該製程中沒有添加矽烷。隨後添加71 g 1-甲氧基-2-丙醇及揮發性組分於50℃在真空下(30 mbar)汽提。當鍋中殘餘物達到~21%之固體時真空汽提停止。該氧化鈾奈米溶膠係不透明及淡黃色，數分鐘後沉降出固體粒子。最終固體含量係20.79%，水含量係8.3%。

比較實例CS-2

將25.13 g氧化鈾分散液(Aldrich，20重量%固體，經2.5%乙酸穩定)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶。隨後將1.0 g甲基三甲氧基矽烷(Momentive Performance Materials)逐滴添加至該CeO₂分散液及在室溫下攪拌2小時。隨後添加35 g 1-甲氧基-2-丙醇及於50℃在真空下(30 mbar)汽提除去揮發性組分。當鍋中殘餘物達到~20%之固體時真空汽提停止。該氧化鈾奈米溶膠係半透明及黃綠色，其在數分鐘後沉

降出固體粒子。最終固體含量係20.13%，及水含量係13.9%。

比較實例CS-3

將20 g氧化鈾分散液(Aldrich，含水20重量%，經2.5%乙酸穩定)放置於配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶。將0.8 g縮水甘油氧基丙基三甲基(來自Momentive Performance Materials，A-187)矽烷係逐滴加入該CeO₂分散液，隨後添加20 g 1-甲氧基-2-丙醇。在25℃下攪拌該混合物2 hr後再添加15 g 1-甲氧基-2-丙醇至該混合物及隨後於50℃在真空下(30 mbar)汽提除去揮發性組分。所得濃縮溶膠顯示自該溶液氧化鈾形成淺黃色沉澱。最終固體含量係20%，沒有水殘留在該溶液中。

底漆調配物之製備

各種實例之底漆調配物藉由將PMMA溶液與給定之氧化鈾溶膠，及可選之額外溶劑及流動控制劑(表1及表2)混合而製備。該PMMA溶液係藉由在1-甲氧基-2-丙醇(85重量%)與二丙酮醇(15重量%)混合物中溶解PMMA樹脂而製備。溶劑稀釋係以1-甲氧基-2-丙醇:二丙酮醇之85:15(重量比)混合物進行。將組分在適當尺寸玻璃杯或聚乙烯瓶中混合隨後充分搖晃以混合。在塗覆應用前可靜置樣品1 hr。

表1.實例底漆調配物之調配物

實例	PMMA溶液		CeO ₂ 溶膠		溶劑	BYK331	溶膠* 穩定性	底漆穩 定性*
	固體	加料(g)	實例	加料 (g)	加料(g)	加料(g)		
1	4.26%	40.0	S-1	0.38	-	0.017	>12個 月	>12個 月
2	4.26%	40.0	S-1	0.60	-	0.017	>12個 月	>12個 月
3	4.26%	40.0	S-1	0.84	-	0.017	>12個 月	>12個 月
4	4.26%	40.0	S-1	1.10	-	0.017	>12個 月	>12個 月



5	4.26%	40.0	S-1	1.44	-	0.017	>12個月	>12個月
6	4.26%	40.0	S-1	1.80	-	0.017	>12個月	>12個月
7	6.14%	35.0	S-2	1.45	-	0.017	>12個月	>12個月
8	6.14%	35.0	S-2	2.50	-	0.017	>12個月	>12個月
9	6.40%	20.0	S-3	1.70	8.5	0.017	>12個月	>12個月
10	6.40%	20.0	S-3	2.13	10.5	0.017	>12個月	>12個月
11	6.40%	20.0	S-4	2.07	8.5	0.017	>12個月	>8個月
12	6.40%	20.0	S-4	2.59	10.5	0.017	>12個月	>8個月
13	5.10%	50	S-6	1.59		0.0006	>12個月	>12個月
14	5.10%	50	S-6	2.18		0.0006	>12個月	>12個月
15	5.10%	50	S-6	2.95		0.0006	>12個月	>12個月
16	5.10%	50	S-6	3.86		0.0006	>12個月	>12個月
17	5.10%	50	S-6	5		0.0006	>12個月	>12個月
18	4.00%	35	S-7	0.46	-	0.017	>12個月	>12個月
19	4.00%	35	S-7	0.61	-	0.017	>12個月	>12個月
20	4.00%	35	S-7	0.76	-	0.017	>12個月	>12個月
21	4.00%	35	S-7	0.91	-	0.017	>12個月	>12個月
比較 實例 C-1	含有機 UVA之底 漆	-	-	-			NA	>12個月

比較 實例 C-2	5.56%	20.0	CS-1	0.74		0.01	不穩定 <30 min 不透明	不穩定 <1 min 不透明
比較 實例 C-3	5.56%	10.0	CS-2	0.69		0.01	不穩定 <30 min 不透明	不穩定 <1 min 不透明
比較 實例 C-4	5.56%	8.3	Aldrich	0.866		0.01	穩定 >2個 月	穩定 <2天

* 「穩定性」係指對於指定時間段在環境儲存條件下未觀察到粒子沉降/相分離。

表2：用於UV-可見光譜及差式掃描量熱法研究之底漆調配物之詳情

實例	PMMA溶液		CeO2溶膠		BYK331	底漆穩定性
	固體	加料(g)	實例	加料(g)	加料(g)	
22	5.99%	50.1	S-8	1.56	0.01	穩定，>12個月
23	5.99%	50.12	S-8	2.20	0.01	穩定，>12個月
24	5.99%	30.19	S-8	1.57	0.01	穩定，>12個月
25	5.99%	35.23	S-8	2.35	0.01	穩定，>12個月
26	4.1%	55.3	S-5	5.10	0.0006	穩定，>12個月
27	4.1%	49.9	S-5	10.78	0.0006	穩定，>12個月
28	4.1%	41.0	S-5	20.43	0.0006	穩定，>12個月

比較實例C-1：含有機UV吸收劑之底漆之製備

在500 mL三頸圓底燒瓶中(RBF)添加41.85 g二丙酮醇及237.15 g 1-甲氧基-2-丙醇。該RBF配備有回流冷凝器及置頂式攪拌器。開始攪拌，隨後經由粉末漏斗緩慢添加15.77 g PMMA樹脂。將該混合物溫和加熱至回流以溶解PMMA。冷卻回至室溫後，將5.20 g 2,4-二苯對苯二酚及0.03 g BYK331添加至該PMMA溶液及允許攪拌~1 hr。製得總量300.0 g淺黃色液體。該溶液具有7.0重量%之固體含量。

比較實例C-2

向20 g 5.56重量%之PMMA溶液加入0.74 g CS-1氧化鈾及0.010 g BYK331。充分搖晃該底漆混合物以分散該氧化鈾溶膠，其產生不透明淡黃色調配物。所製備之調配物係不穩定及變得高黏性及該氧化鈾

粒子沉澱出。

比較實例C-3

向10 g 5.56重量%之PMMA溶液添加0.69 g CS-2氧化鈰及0.010 g BYK331。充分搖晃該底漆混合物以分散該氧化鈰溶膠，其產生不透明淡黃色調配物。

比較實例C-4

向8.3 g PMMA溶液(5.56重量%)逐滴添加0.866 g氧化鈰溶膠(Aldrich，20重量%固體，經2.5%乙酸穩定)，隨後添加0.01 g BYK331及大力搖晃。經由添加該氧化鈰溶膠至該底漆形成之氧化鈰凝膠藉由刮勺搗碎幾分鐘而分散，其產生非常黏滯及黏性之含氧化鈰分散液之底漆調配物。

經塗覆聚碳酸酯板之製備

根據以下程序，將表1中底漆調配物塗覆在聚碳酸酯板上。以N₂氣體流清洗聚碳酸酯(PC)板(6 × 6 × 0.3 cm)以移除任何黏附於該表面之灰塵粒子，隨後用異丙醇沖洗該表面。隨後可在通風櫥中乾燥該板20 min。隨後藉由流塗將該底漆調配物施加於PC板。可在通風櫥中閃蒸~20分鐘(22℃，45%RH)除去底漆塗層溶液中之溶劑及隨後於125℃之經預熱循環空氣烘箱中放置45分鐘。冷卻至室溫後，該底漆PC板隨後經AS4700硬塗層溶液塗覆。在乾燥~20分鐘(22℃，45%RH)後，將該經塗覆板於125℃之經預熱循環空氣烘箱中放置45分鐘。

塗層性質

使用BYK Gardner濁度保護儀ASTM D1003量測光學特性(透光度及濁度)。使用交叉影線黏附儀，根據ASTM D3002/D3359量測初始黏附性。黏附性評定為5B至0B級，5B表示最高黏附性。藉由在65℃熱水中浸漬該經塗覆PC板，隨後藉由交叉影線黏附性量測儀在不同時間間隔進行水浸泡後黏附性。使用Viscotek-動態光散射儀，對含於1-

甲氧基-2-丙醇中之1%溶膠溶液量測氧化鈾奈米粒子之粒度。使用TEM-Tecnai make，於亮視野透射模式下，在切片樣品上研究該塗層之形態。

表3：含氧化鈾之底漆之經塗覆性質

實例	重量%， CeO_2^*	重量%，水	%T	濁度	黏附性		
					初始	水浸泡	持續時間
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

*乾燥薄膜中之氧化鈾%=氧化鈾之總重量 $\times 100$ /總固體

調配物中氧化鈾之總重量=氧化鈾溶膠進料固體 $\times A/100$

A=100-B

B=C x 100/(C+D)

A=該溶膠之非揮發性部分中之氧化鈾之重量%

B=該溶膠之非揮發性部分中之水解矽烷之重量%

C=矽烷水解產物之重量=矽烷莫耳數 x 矽烷之MW

水解矽烷

D=溶膠製劑中市售含水氧化鈾之重量

添加於該底漆調配物之存在於該氧化鈾溶膠之非揮發性部分之氧化鈾部分係如表4顯示計算。

表4：計算在乾燥底漆薄膜中氧化鈾之重量%之詳情

溶膠	矽烷	矽烷之MW	矽烷之重量(g)	水解矽烷之重量(C)(g)	在該溶膠之非揮發性部分中之水解矽烷%(B)	用於溶膠製備之氧化鈾重量(D)	溶膠之非揮發性部分中之氧化鈾%(A)
S-1	聚乙烯氧基丙基三甲氧基矽烷	525	1.00	0.92	8.42	10.00	91.58
S-2	聚乙烯氧基丙基三甲氧基矽烷	525	3.00	2.76	12.13	20.00	87.87
S-3	TEGMBE胺基甲酸酯三乙氧基矽烷	354	2.00	1.53	13.24	10.00	86.76
S-4	乙酸丙基三甲氧基矽烷(500-700)	600	0.80	0.74	15.68	4.00	84.32
S-5	甲基丙氧基丙基三甲氧基矽烷	248.35	1.00	0.83	3.99	20.00	96.01
S-6	甲基丙氧基丙基三甲氧基矽烷	248.35	2.00	1.66	14.25	10.00	85.75
S-7	甲基丙氧基丙基三甲氧基矽烷	248.35	8.00	6.65	14.25	40.00	85.75
CS-2	甲基三甲氧基矽烷	136.22	1.00	0.69	12.10	5.03	87.90

如在實例S-1至S-7中提及製備之氧化鈾溶膠係全部穩定達多於一

年且固體範圍為20至50重量%。一般而言，全部該溶膠顏色呈現淺黃至暗黃色及外觀係透明至半透明。例如，如實例S-1、S-2、S-3及S-4中製備之溶膠係淺至暗黃色及外觀為透明，然而實例S-5、S-6、S-7中溶膠係褐黃色及半透明。另一方面，在比較實例CS-1中描述之溶膠係不透明及白色，同時弱溶液穩定性，製備數小時內有氧化鈾沉澱出。在比較實例CS-2之情況下觀察到外觀及穩定性方面之相似趨勢。此等觀察明確表明氧化鈾之矽烷修飾賦予非常良好之穩定性及有機溶劑中之分散性，其對於高氧化鈾負載之穩定底漆調配物製備係重要的。

在實例S-1至S-7中提及之經氧化鈾溶膠製備之底漆調配物在該乾燥薄膜中氧化鈾負載範圍為10重量%至35重量%的底漆調配物中穩定。該底漆溶液調配物係透明及淺黃色，同時在環境條件下具有多於一年之極佳穩定性。相比之下，各自經氧化鈾溶膠CS-1及CS-2製備之底漆調配物C-2及C-3係不透明及外觀淡黃色。該底漆溶液調配物係不穩定及初始調配之一天內氧化鈾完全沉澱出。底漆調配物CE-4係穩定及半透明但非常黏性，使其難於塗覆。這很可能係由於溶液中作為PMMA之抗溶劑之高水含量所致。

經含實例S-1至S-7中製備之氧化鈾溶膠之底漆調配物製造之塗層顯示出非常良好之透明度，接近90%及濁度值低於1。

特定言之，表3中實例7及8，其中該塗層由含實例S-2之氧化鈾溶膠之底漆調配物製造，顯示出極佳透明度(> 90.0%)及非常低濁度(< 1.0%)，甚至在乾燥薄膜中氧化鈾負載分別為22重量%及34重量%下。

表3中實例1至21之所有經塗覆樣品顯示出5B之良好初始黏附性及所有樣品在65°C水浸泡測試後黏附性為5B達最少10天，其中數個穩定甚至多達30天。該塗層(實例8，表3)之TEM分析(圖3)揭示在PMMA底漆層中氧化鈾奈米粒子之均勻分佈，其對於提供甚至在高氧

化銻負載下之良好光學特性係必要的。顯然，藉由使用矽烷官能化氧化銻奈米溶膠，能將氧化銻奈米粒子併入塗層組合物中而不顯著影響塗層總成之光學及黏附性質。

在市售未經修飾含水溶膠中氧化銻奈米粒子之平均粒度係5至40 nm之範圍。藉由表面官能化，粒子經矽氧烷基質包覆，其導致粒度稍增加。此外，最終塗層之較高透光值係該粒度低於其會影響最終塗層光學性質之最小值的證據。該表面官能化氧化銻奈米粒子之水力半徑係使用動態光散射方法量測。市售含水氧化銻溶膠及經修飾氧化銻溶膠之結果製表於表5中。該資料支持以下結論，即經發現用於本發明之矽烷修飾金屬氧化物奈米粒子不引起會導致可見光散射之粒度增加。

表5：由DLS方法給出之粒度量測

項目	氧化銻溶膠	平均DLS Rh(體積分率)
1	商業未修飾含水氧化銻溶膠	5 nm(63%)，22 nm(37%)
2	15%A1230經修飾氧化銻溶膠(實例S-2)	54 nm(100%)
3	20%A174經修飾氧化銻溶膠(實例S-7)	9 nm(20%)，35 nm(80%)

UV吸收量測

製備含經5重量%甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷矽烷修飾之氧化銻(S-8)之底漆調配物實例22至25及將其塗覆於平坦康寧玻璃載片。該玻璃載片經水清洗，擦乾及隨後經IPA沖洗。殘留之IPA藉由在通風櫥內懸掛該等載片20分鐘閃蒸乾燥。玻璃載片經氮氣流沖洗及隨後經製備之調配物流塗。在通風櫥內閃蒸溶劑20分鐘後，於125℃空氣烘箱中固化載片45分鐘。各調配物具有如表2所示之不同氧化銻負載。量測此等經塗覆底漆調配物之UV吸光度及與比較實例C-1之底漆調配物比較。圖1顯示在厚度為~2微米之此等塗層(其在底漆基質中含10至

20重量%氧化鈮)之吸光度。如圖1闡明，在2.0微米厚度下，與C-1相比，氧化鈮負載為20重量%之含CeO₂薄膜顯示在330 nm下之相似吸光度值。

表6：用於UV吸光度研究之底漆調配物中之氧化鈮負載 實例	塗層中氧化鈮之重量%
22	10.45
23	14.10
24	16.23
25	19.88

熱力學性質

各自含經5.68、12.33、及24.33重量%之甲基丙烯酸酯氧丙基三甲氧基矽烷修飾之氧化鈮(來自溶膠實例S-5)之實例26至28底漆調配物係藉由如先前底漆實例描述混合PMMA溶液及氧化鈮溶膠及BYK331而製備。隨後將小部分(~1 g)置於鋁杯中及在125℃加熱45分鐘以製造該底漆之固體薄片。在該固體材料上進行DSC以量測該固體之T_g。含~25%有機UV吸收劑之比較實例C-1及純PMMA以相似方式製備及亦使用DSC檢測。氧化鈮負載及T_g值顯示於表7中。

表7：含奈米氧化鈮之底漆薄膜之底漆調配物、氧化鈮負載及T _g 值。 實例	氧化鈮%	T _g (°C)
26	5.68	120
27	12.33	118
28	24.33	117
C-1	-	81
PMMA	0%	124

純PMMA之T_g約為124至121℃，其在有機UV吸收劑存在下降低至81℃，如比較實例C-1中之T_g指示。在另一方面，表5中之實例26、27及28之底漆調配物顯示各自T_g值為120、118及117，其顯示甚至在24重量%氧化鈮負載下PMMA之玻璃化轉變溫度之最小偏差。此提供允許含氧化鈮底漆之操作溫度條件高於含有機UV吸收劑底漆之優

點。

儘管上文已參考其特定實施例描述本發明，但是顯然可在不脫離本文揭示之本發明概念下作出許多改變、修飾及變化。由此，希望涵蓋列入隨附申請專利範圍之精神及廣泛範圍中之所有此等改變、修飾、及變化。

【符號說明】

無

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：C09D

【發明名稱】

具有經修飾金屬氧化物之奈米分散液之穩定底漆調配物及塗層
STABLE PRIMER FORMULATIONS AND COATINGS WITH
NANO DISPERSION OF MODIFIED METAL OXIDES

【中文】

本發明係關於一種底漆組合物，其包括：(a)表面經具有特定官能度之有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子，(b)有機聚合物；及(c)一或多種溶劑；其中該組合物包括基於該底漆組合物之總重量計低於4重量%之水。該組合物產生具有極佳光學及黏附特性、及極佳耐候性及熱穩定性之薄膜。

【英文】

The present invention is directed to a primer composition, comprising: (a) metal oxide nanoparticles surface-modified with an organofunctional silane moiety having a specific functionality, (b) an organic polymer; and (c) one or more solvents; wherein the composition comprises less than 4wt% of water, based on the total weight of said primer composition. The composition produces films having excellent optical and adhesion characteristics, and excellent weatherability and thermal stability.

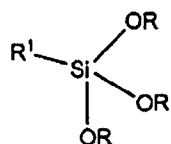
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3 ）圖。

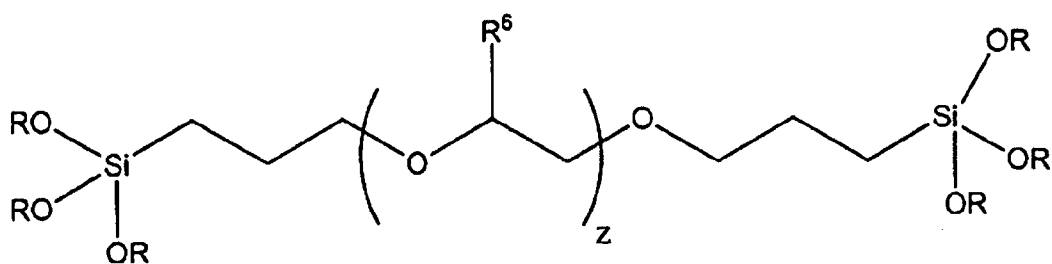
【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



式(I)

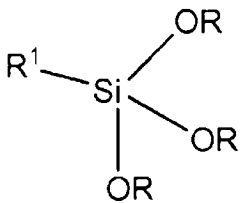


式(II)

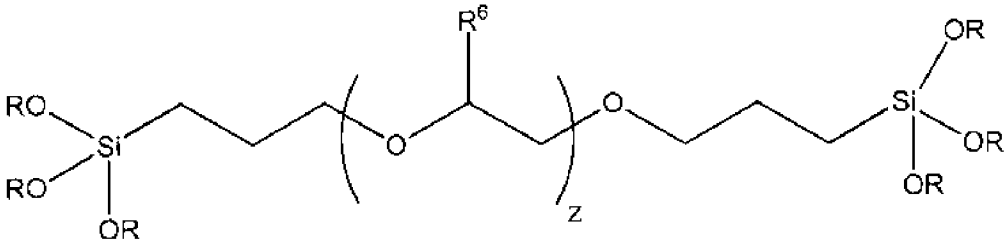
公告本

申請專利範圍

1. 一種底漆組合物，其包括：
- (a) 表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子，該有機官能性矽烷部分具有式I或II之結構：

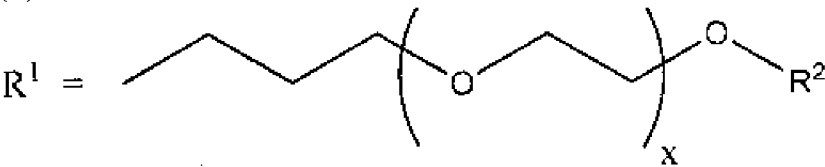


式(I)

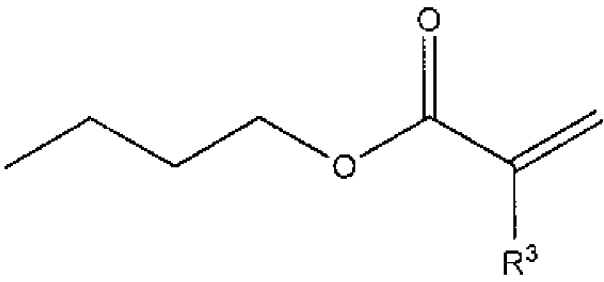


式(II)

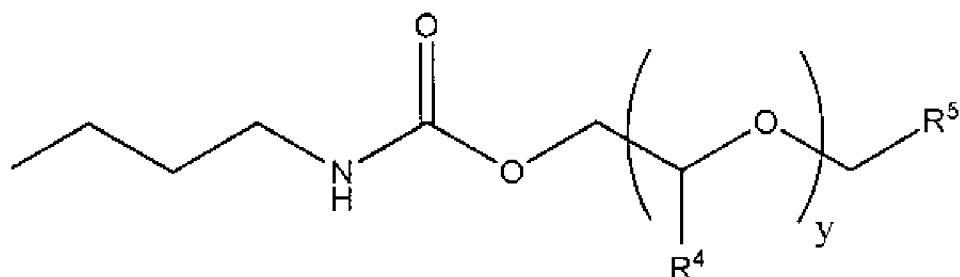
其中在式(I)中，R¹係



或



或



或其中 R^1 係含官能基之部分；其中該 R^1 之含官能基之部分係選自胺基、胺基甲酸酯、乙烯基、醯胺、酯、羧酸酯、及其組合；其中各個 R 係具有1至12個碳原子之烷基；其中各個 R^2 及 R^5 獨立地係 $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ；其中各個 R^3 、 R^4 及 R^6 獨立地係氫或甲基；及，其中 x 、 y 及 z 各係獨立地選自1至25之整數，

(b)有機聚合物；及

(c)一或多種溶劑；

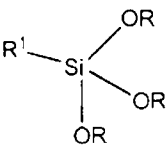
其中存在含量為基於該底漆組合物之總重量計0.1至4重量%之水，及其中在該底漆組合物中水與金屬氧化物之重量比係0.01至0.08。

2. 如請求項1之底漆組合物，其中該官能基係選自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)OEt}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{C(O)O}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、(i- $\text{PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OMe}$ 、(i- $\text{PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、及其組合。

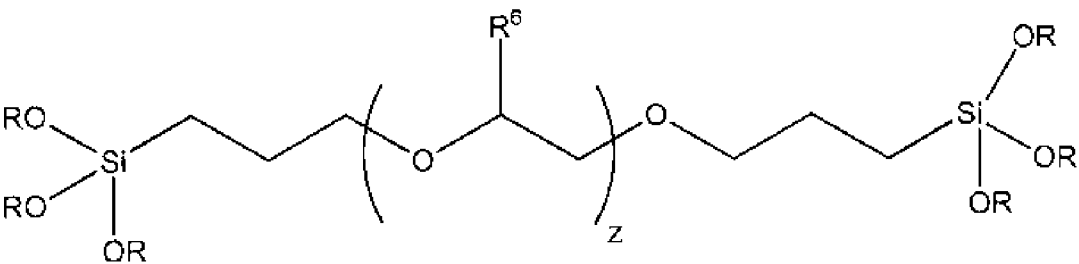
3. 如請求項1之底漆組合物，其中x、y及z獨立地係2至15之整數。
4. 如請求項1之底漆組合物，其中該有機官能性矽烷部分係選自由下列組成之群：2-甲氧基(聚乙烯氧)₉₋₁₂丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、2-[乙醯氧(聚乙烯氧)丙基]-三乙氧矽烷、雙(3-三乙氧甲矽烷基丙基)聚環氧乙烷及N- β -(胺乙基)- γ -胺丙基-三甲氧基矽烷。
5. 如請求項1之底漆組合物，其中該金屬氧化物奈米粒子係選自由下列組成之群：氧化鈾奈米粒子、氧化鈦奈米粒子、氧化鋅奈米粒子、及其組合。
6. 如請求項1之底漆組合物，其中該有機聚合物係選自由下列組成之群：烷基丙烯酸酯之均聚及共聚物、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、胺基甲酸酯六丙烯酸酯、三丙烯酸異戊四醇酯、聚乙烯縮丁醛、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、及其組合。
7. 如請求項6之底漆組合物，其中該有機聚合物係聚甲基丙烯酸甲酯。
8. 如請求項1之底漆組合物，其中該溶劑係選自由下列組成之群：1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇、乙醯丙酮、環己酮、甲氧基丙基乙酸酯、酮、二醇醚、芳族烴、飽和烴、及其混合物。
9. 如請求項1之底漆組合物，其中該水係以基於該底漆組合物之總重量計小於2重量%之含量存在。
10. 如請求項1之底漆組合物，其中基於該等金屬氧化物奈米粒子之總重量計，該矽烷部分佔約0.1至約50重量%，其中基於該組合物之總重量計，該溶劑佔約80至約99重量%，及其中基於該組合物之總重量計，該表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子佔約0.1至約10重量%。

11. 一種在基板上之底漆薄膜，其包括：

(a)約0.1至約50重量%之表面經有機官能性矽烷部分修飾之金屬氧化物奈米粒子，該有機官能性矽烷部分具有式I或II之結構：

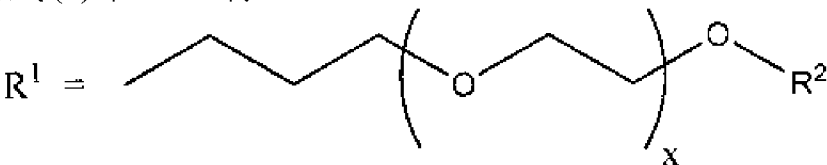


式(I)

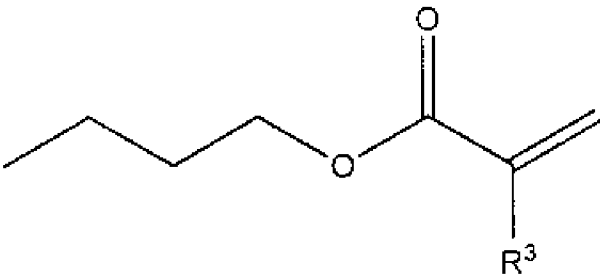


式(II)

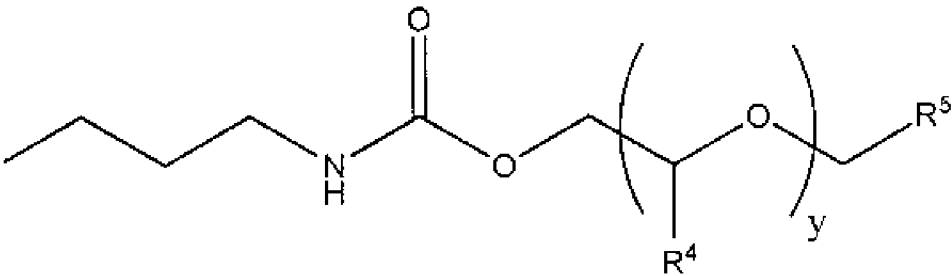
其中在式(I)中，R¹係



或



或



或其中R¹係含官能基之部分；其中該R¹之含官能基之部分

係選自胺基、胺基甲酸酯、乙烯基、醯胺、酯、羧酸酯、及其組合；其中各個R係具有1至12個碳原子之烷基；其中各個R²及R⁵獨立地係-CO-CH₃；其中各個R³、R⁴及R⁶獨立地係氫或甲基；及，其中x、y及z各係獨立地選自1至25之整數，及

(b)約50至約99重量%之有機聚合物，該重量百分數係基於該薄膜之總重量計，

其中存在含量為基於該底漆薄膜之總重量計0.1至4重量%之水，及其中在該底漆薄膜中水與金屬氧化物之重量比係0.01至0.08。

12. 一種基板，其經如請求項1之底漆組合物塗覆。
13. 如請求項12之基板，其中該基板包括聚碳酸酯或聚丙烯酸酯。
14. 一種基板，其經如請求項11之底漆薄膜塗覆。
15. 如請求項14之基板，其中該基板包括聚碳酸酯或聚丙烯酸酯。
16. 一種物件，其包括經如請求項11之底漆薄膜塗覆及經聚矽氧硬塗層外塗覆之基板。