



(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 201100505 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099107181

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C09D133/08 (2006.01)

C09D133/14 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C09D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

歐洲專利局

09003653.4

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：梅爾 海穆特 MEYER, HELMUT (DE)；張忠 ZHANG, ZHONG (CN)；張暉
ZHANG, HUI (CN)；彭珂 PENG, KE (CN)；劉璐琪 LIU, LU-QI (CN)；李洪超 LI,
HONGCHAO (CN)；張慧 ZHANG, HUI (CN)；巴恩米勒 史帝芬
BAHNMUELLER, STEFAN (DE)；席茨布雷克 茱莉亞 HITZBLECK, JULIA (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 34 頁

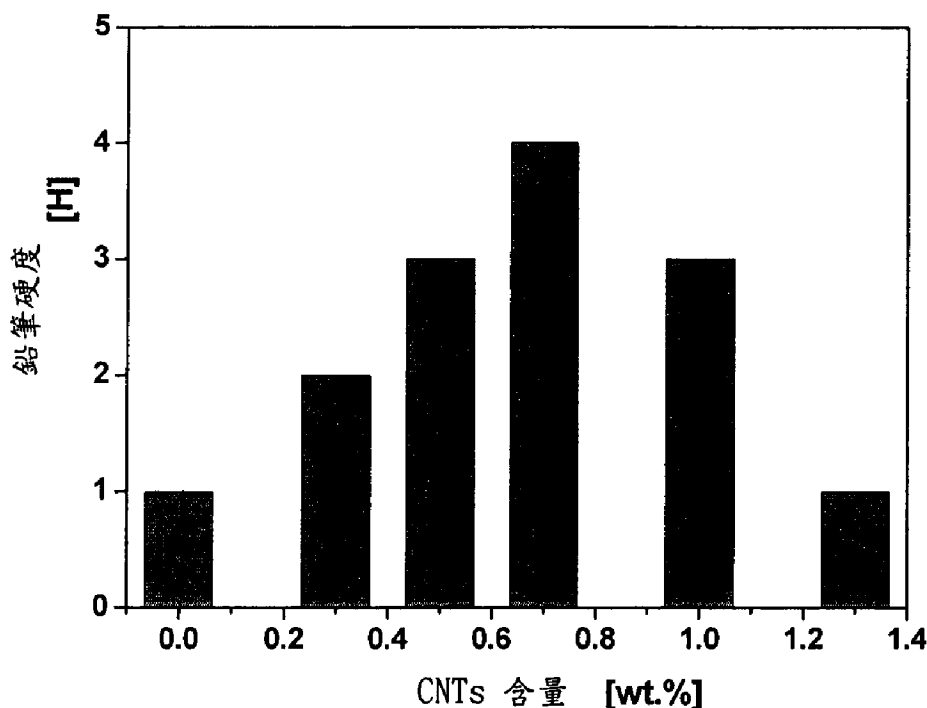
(54)名稱

填充奈米碳管之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料

UV-CURABLE, WEAR RESISTANT AND ANTISTATIC COATING FILLED WITH CARBON
NANOTUBES

(57)摘要

本發明提供一種用於製造填充奈米碳管(CNTs)之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料之方法。該組成物係由 CNTs、以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物及光引發劑之混合物所組成。本發明提供一種塗料，其耐磨及抗靜電的性質與聚合物基板比較有大幅的改進。此種塗料適用於保護多種聚合物基板防止刮傷及靜電累積。





(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 201100505 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099107181

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C09D133/08 (2006.01)

C09D133/14 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C09D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

歐洲專利局

09003653.4

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：梅爾 海穆特 MEYER, HELMUT (DE)；張忠 ZHANG, ZHONG (CN)；張暉
ZHANG, HUI (CN)；彭珂 PENG, KE (CN)；劉璐琪 LIU, LU-QI (CN)；李洪超 LI,
HONGCHAO (CN)；張慧 ZHANG, HUI (CN)；巴恩米勒 史帝芬
BAHNMUELLER, STEFAN (DE)；席茨布雷克 茱莉亞 HITZBLECK, JULIA (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 34 頁

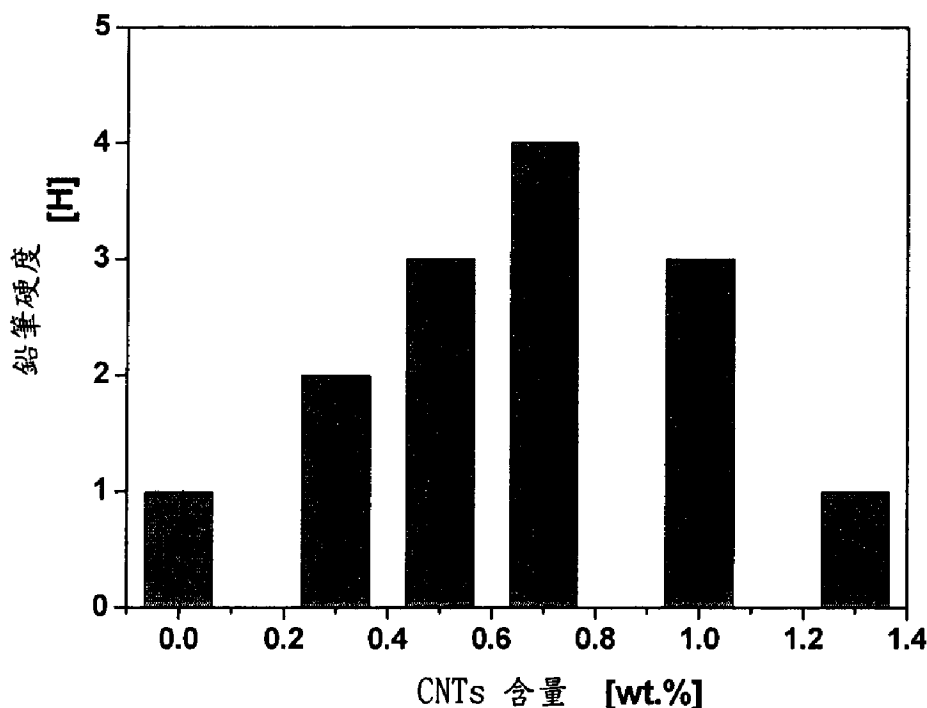
(54)名稱

填充奈米碳管之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料

UV-CURABLE, WEAR RESISTANT AND ANTISTATIC COATING FILLED WITH CARBON
NANOTUBES

(57)摘要

本發明提供一種用於製造填充奈米碳管(CNTs)之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料之方法。該組成物係由 CNTs、以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物及光引發劑之混合物所組成。本發明提供一種塗料，其耐磨及抗靜電的性質與聚合物基板比較有大幅的改進。此種塗料適用於保護多種聚合物基板防止刮傷及靜電累積。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提供一種用於製造填充奈米碳管(CNTs)之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料之方法。該組成物係由 CNTs、以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物及光引發劑之混合物所組成。本發明提供一種塗料，其耐磨及抗靜電的性質與聚合物基板比較有大幅的改進。此種塗料適用於保護多種聚合物基板防止刮傷及靜電累積。

本發明係關於一種用於製造填充奈米碳管(CNTs)之耐磨及抗靜電的塗料之方法。在 UV 照射下聚合的該塗料包含奈米碳管(CNTs)、作為稀釋劑之以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物、光引發劑以及其他添加劑。與沒有 CNTs 之塗料比較，本發明塗料在約 0.7 重量%之最適化 CNT 濃度時，其導電性、耐刮性及耐磨蝕性(fretting resistance)都有大幅改善。此種塗料有很大的潛力用於保護聚合物基板防止刮傷及靜電累積。

【先前技術】

廣為熟知熱塑性聚合物板及膜，特別是透明者(例如 PMMA、PC 及 PVC)具有不良的耐磨性且容易被硬的物體刮傷。刮傷及磨損後，此種聚合物製成的產品之表面品質及透明性明顯衰敗。此缺陷嚴重影響其使用壽命並且也阻礙其應用。

另一方面，大部分聚合物基板是電性絕緣，以致於其

在與其他物體摩擦/接觸時，具有在其表面產生靜電荷之傾向。在聚合物表面出現的此電荷聚集，吸引漂浮在空氣中的大量塵垢，並因此降低聚合物之表面性質，例如光學透明性及光澤。

在過去數十年，進行許多努力以改善聚合物基板之耐磨及耐刮性。在U.S. 5698270中，一種稱為「硬質塗料」或「有機/無機混合塗料」施加至聚合物基板，與未經塗佈的聚合物基板比較，提供其優越的硬度及耐磨損性。硬質塗料通常是以丙烯酸酯樹脂或其衍生物為主，例如在US 5242719，其可以在紫外光/電子束或在某些溫度下藉由自由基聚合作用而固化或交聯。

CN1556162A描述硬質塗料，其含有無機奈米粒子(例如奈米二氧化矽、奈米氧化鋁粒子)且其可以藉由溶膠-凝膠法或機械混合而摻混至以丙烯酸酯為主之基質內。值得注意的是為了得到所要程度的硬度及耐刮性以滿足在許多應用中的耐磨標準，通常負載相當多的無機奈米粒子。典型的值實質上從5%-30%之範圍，例如揭示在CN1556162A及CN1112594A。

但是，較高的奈米粒子負載使得塗料組成物非常黏著且此造成加工問題。而且，含有較高奈米粒子負載的聚合物基質變脆且當進行衝擊負載時可能會破裂。揭示在US 0286383的一種解決脆性及破裂問題的方法是添加柔軟的成份至塗料組成物中，但是，同時降低硬度及耐刮性。

而且，為了避免在絕緣性聚合物表面上的靜電荷，導電性必須高於 10^{-6}Sm^{-1} 。達成此導電性的傳統實務是使用導

電性填充劑，例如金屬粉末、碳黑、共軛的聚合物或其他。近年來，因為CNTs的高導電性及高縱橫比，其吸引許多研究人員之注意。含有奈米碳管的複合物之滲流閾值(percolation threshold)可以低至0.1重量%，其至今遠低於使用傳統的導電性填充劑。

奈米碳管(NTs)是非常強、重量輕的導電材料，其近年來得到無數的關注，尤其是關於其在聚合物奈米複合物中的用途。

根據先前技藝，奈米碳管被理解為主要係指具有直徑是在3及100奈米之間且長度是直徑的數倍之圓柱碳管。這些管子是由一或多層規則的碳原子組成且在形態學上有不同的核心。這些奈米碳管也稱為例如「碳纖維(carbon fibrils)」或「中空碳纖維」。

奈米碳管在技術文獻中已知有一段時間。雖然通常認為是Iijima (publication: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991)發現奈米碳管，但是這些材料，尤其是有數個石墨層之纖維石墨材料，自從1970年代或1980年代早期就已知。Tates及Baker (GB 1469930A1, 1977及EP 56004 A2, 1982)第一次揭示從碳氫化合物之觸媒分解而沈積非常細的碳纖維。但是，以短鏈碳氫化合物為主所製造的碳纖維關於其直徑未經詳細描述。

這些碳管之傳統結構是彼等圓柱形。圓柱結構分成單壁單奈米碳管及多壁圓柱奈米碳管。其傳統的製造方法是例如電弧放電法、雷射剝離法、化學氣相沈積法(CVD法)

及觸媒化學氣相沈積法(CCVD法)。

此種圓柱形奈米碳管也可以藉由電弧放電法製備。Iijima, Nature 354, 1991, 56-8揭示藉由電弧放電法形成奈米碳管，其由二或多個石墨烯層，其捲成無縫密閉的圓柱並嵌套在另一個的內部所組成。取決於捲起向量(rolling vector)，沿著碳纖維縱軸之碳原子可能有對掌及非對掌性排列。

Bacon et al., J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90第一次揭示類似的碳管結構，其中一連續(cohesive)石墨烯層(稱為卷軸形)或一中斷的石墨烯層(稱為洋蔥形)是基於奈米碳管之結構。此結構通常稱為卷軸形。類似的結構後來也被Zhou et al., Science, 263, 1994, 1744-47及Lavin et al., Carbon 40, 2002, 1123-30發現。

發展較大規模的製造方法，尤其是用於多壁奈米管(MWNTs)，使得此化合物之應用越來越有吸引力。為了得到最少可能量的添加物，較佳使用單壁奈米管(SWNTs)，但是這些在大規模上仍不可行。

【發明內容】

在本發明中，揭示一種製造填入CNTs的耐磨及抗靜電的塗料之方法。其發現藉由加入CNTs可以同時改善耐磨(包括耐刮性及耐磨蝕性(fretting resistance))及表面導電性。而且，該塗料在奈米管存在下不會失去其延展性。因為用於本發明的塗料之設備滿足工業標準，本發明的塗料可以容易擴大製造規模且據此非常有前景於多種潛在的應用。

在本發明中，使用臭氧化的多壁奈米碳管(MWCNTs)作為強化的填充劑以改善塗料之機械、摩擦及電性性質。較佳在水蒸汽存在下進行臭氧分解使有效地將MWCNTs官能化。與使用強力液體氧化劑之傳統氧化法比較，臭氧分解更方便於加工，環保以及較更佳。

表面改質的MWCNTs是在最適化條件下機械摻混其他成份，同時施加高剪力至混合物。藉由此方法，達到滿意的MWCNTs之均勻分散，尤其是用於本發明之臭氧化的MWCNTs。

發明概述

本發明提供一種用於製造填充CNTs之耐磨及抗靜電的塗料之方法。該塗料組成物包含CNTs、作為稀釋劑及反應成份之以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物、光引發劑以及其他添加劑。塗料之硬化是在紫外光(UV)照射下藉由聚合或交聯進行。

在本發明中使用的CNTs包括單壁奈米碳管(SWCNTs)及多壁奈米碳管(MWCNTs)。CNTs之純度是大於95重量%。MWCNTs之直徑是低於100奈米。MWCNTs之長度是從1至100微米。

在本發明中的塗料組成物包括具有C=C雙鍵之以丙烯酸酯為主的單體，其可以藉由自由基打開並在UV照射或高溫下聚合/交聯。

在本發明中的塗料組成物包含多官能的胺基甲酸酯-

丙烯酸酯寡聚物，其係在UV照射或高溫下與以丙烯酸酯為主的單體共聚合。改變塗料組成物中單體對寡聚物之比率，可以調節發明塗料的微結構及最終性質至部份程度，例如形成膜的品質、塗料的交聯密度、耐磨性、塗料與基板之間的黏著性。

在本發明中的塗料組成物也可以視情況地包含不同的扁平化劑(flattening agents)、表面活性劑及觸變劑用於黏度控制。這些添加劑熟知於此項技藝。

本發明提供在聚合物基質中均勻分散CNTs之方法。根據本發明之一個具體實施例，可以UV固化的塗料組成物是藉由將CNTs、以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物、光引發劑以及視情況地添加劑摻混而製備。摻混方法包括高速混合、三輥研磨、超音波震動或這些方法之組合。加工後，CNTs是均勻分散在基質材料之成份中且分散液可以長時間安定。

操作時，CNTs、以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物及其他添加劑之摻合物可以藉由旋塗、刀塗、輥塗、刷塗、噴塗等施加在聚合物基板上。這些方法不需要有害的溶劑。在本發明中使用的方法是工程中的常見實務且因此可以容易擴大製造規模。

含有奈米碳管之溼膜不需額外加熱而可以在環境溫度下快速UV固化。固化時間持續數秒至數分鐘，其主要取決於紫外光的強度。乾的塗膜較佳在約10-40微米之厚度施加。

與未經塗佈的聚合物基板比較，固化的塗層顯現優越的硬度、耐刮/耐摩擦以及耐化學性。隨著增加奈米管的負載，塗層之導電性大幅增加。在約0.7重量%的奈米碳管負載下形成導電網(conducting network)。

發明之詳細說明

在本發明中使用的CNTs是單壁奈米碳管(SWCNTs)或多壁奈米碳管(MWCNTs)。SWCNT是一種單層奈米碳管，其直徑約0.7奈米至約2.5奈米且長度高達1毫米或更長。MWCNT包含多個增加直徑之奈米管。

根據本發明之奈米碳管包括全部的單壁或多壁以圓柱形、卷軸型或洋蔥型結構為主的奈米碳管結構。較佳是圓柱形、卷軸形或其混合物之多壁奈米碳管。

較佳使用具有長度對直徑的比例大於5之奈米碳管，最佳大於100。

最佳使用聚集物形式之奈米碳管，其中該聚集物之平均直徑是在從 0.05 至 5 毫米之範圍，較佳是 0.1 至 2 毫米，最佳是 0.2 至 1 毫米。

奈米碳管之平均直徑是從 3 至 100 奈米，較佳從 5 至 80 奈米，特別較佳從 6 至 60 奈米。

不同於在文獻中所述的先前 CNTs，其卷軸型結構只有一個連續或中斷的石墨烯層，在碳的新穎結構形式中，多個石墨烯層結合而形成捲起形式(多卷軸形)之堆積。這些奈米碳管及奈米碳管聚集物是例如官方申請號 102007044031.8 尚未公開的德國專利申請案之主題，其關

於 CNT 及其製造之內容併入此申請案之揭示內容。就如同多壁圓柱單奈米碳管(圓柱 MWNTs)至單壁圓柱奈米碳管(圓柱 SWNTs)的結構而言，此 CNT 結構表現已知的簡單卷軸形奈米碳管。

不同於在先前技藝中仍然偶爾敘述的洋蔥形結構，在新穎的奈米碳管中的個別石墨烯或石墨層，當從截面觀看時，明顯從 CNTs 的中心連續至外圍而沒有中斷。此點可以例如改進且更快速插入其他材料至管子結構中，因為與具有單卷軸結構之 CNTs (Carbon 34, 1996, 1301-3)或具有洋蔥形結構之 CNTs (Science 263, 1994, 1744-7)比較，有更開放的邊緣作為插入之進入區。

迄今已知用於製造奈米碳管之方法，包括電弧放電法、雷射剝離法及觸媒法。在許多這些方法中，形成碳黑、非晶質的碳及具有大直徑的纖維作為副產物。在觸媒法之情形中，可以分成沈積在支撐的觸媒粒子上，及沈積在原位形成且具有直徑在奈米範圍之金屬位置上(稱為流動法)。在反應條件下從氣相的碳氫化合物藉由碳的觸媒沈積(以下稱為 CCVD：觸媒碳氣相沈積)而製造之情形中，提到的可能碳供體為乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、苯及其他含碳的起始物。較佳使用可以從觸媒法得到的 CNTs。

觸媒通常包括金屬、金屬氧化物或可以分解或還原的金屬成份。例如，先前技藝提到的金屬是 Fe、Mo、Ni、V、Mn、Sn、Co、Cu 及其他。雖然大部分的個別的金屬傾向於形成奈米管，但根據先前技藝，使用含有上述金屬之組

合的金屬觸媒有利於達成高產量及低的非晶質碳含量。較佳使用藉由使用混合的觸媒可以得到的 CNTs。

用於合成 CNTs 之特別有利的系統是以金屬或金屬化合物之組合為主，其含有二或多種從 Fe、Co、Mn、Mo 及 Ni 系列的元素。

奈米碳管之形成及形成的管子之性質在複雜的方式取決於作為觸媒使用的金屬成份或多種金屬成份之組合、所使用的支撐材料及觸媒與支撐物之間的相互作用、起始物氣體及分壓、氫氣或其他氣體的混合、反應溫度及滯留時間或所使用的反應器。

本發明之一個較佳具體實施例是使用藉由根據 WO 2006/050903 A2 的方法製備之奈米碳管。

在上述使用不同的觸媒之所有不同方法中，製造不同結構之奈米碳管，其由此些方法通常以奈米碳管聚集物形式而獲得。

就本發明而言，較佳適合的奈米碳管可以藉由揭示在下面參考文獻中的方法取得：

製造具有直徑低於 100 奈米之奈米碳管第一次是揭示在 EP 205 556 B1。在此情形中，製造時使用輕(亦即短-及中度-鏈脂族或單-或雙-核的芳族)碳氫化合物及以鐵為主的觸媒，其中碳載體化合物是在高於 800 至 900°C 的溫度分解。

WO86/03455A1 揭示製造碳絲(filaments)，其具有固定直徑是 3.5 至 70 奈米之圓柱結構，長寬比(長度對直徑之比率)大於 100 及一核心區域。這些纖維係由許多圍繞著纖維

之同心圓柱軸排列的規則碳原子之互連層所組成。這些圓柱形奈米管是藉由 CVD 法從含碳之化合物藉由含金屬之粒子在 850°C 及 1200°C 的溫度下製造。

由 WO2007/093337A2 亦已知一種製造觸媒之方法，該觸媒適用於製造具有圓柱結構之傳統奈米碳管。在固定床中使用此種觸媒時，得到相對高產量之具有直徑在從 5 至 30 奈米範圍的圓柱形奈米碳管。

一種製造圓柱形奈米碳管之完全不同的途徑是藉由 Oberlin、Endo 及 Koyam (Carbon 14, 1976, 133) 描述。芳族碳氫化合物例如苯藉此在金屬觸媒上反應。所得碳管展現充分定義、石墨中空的核心，其具有約觸媒粒子之直徑，其上面存在較低程度石墨規則的碳。作者認為石墨核心藉由快速催化成長而先形成，隨後其他碳藉由熱解 (pyrolytically) 沈積。整個管可以藉由在高溫 (2500°C - 3000°C) 處理而石墨化。

大部分上述方法 (電弧放電、噴霧裂解或 CVD) 是目前用於製造奈米碳管。但是，單壁圓柱形奈米碳管之製造在設備上非常昂貴，且根據已知方法進行時，具有非常低的形成率且經常伴隨著許多副反應，其導致高比例之不要的雜質，也就是此方法之產量相當低。因此，製造此奈米碳管，即是在目前，仍然非常昂貴，且其在少量下只用於高度專業化的應用。雖然，其亦可以想像用在本發明，但是比不上使用圓柱形或卷軸形的多壁奈米碳管。

目前，製造為經嵌套的無縫圓柱管之形式，或者為卷軸或洋蔥型結構的形式之多壁奈米碳管，是在大量下藉由

使用觸媒法而商業化進行。這些方法通常導致比電弧放電或其他已知方法呈現較高的產量，且典型是在公斤規模下(亦即每天製造數公斤)進行。從此方法所得的奈米碳管通常比單壁奈米碳管更有成本效率，且因此在不同材料中作為用於增進產物性能之添加物使用。

本發明之標的是一種塗料組成物，其包含 A)胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物、B)奈米碳管、C)至少一種以丙烯酸酯為主的單體(作為稀釋劑及反應成份)及 D)一種光引發劑。

一種較佳的組成物，其特徵在於至少一部份的奈米碳管 B)具有含氧的官能基，視情況地具有藉由奈米碳管的氧化作用獲得之含氧的官能基。

另一種較佳的組成物，其特徵在於該具有含氧的官能基之奈米碳管是藉由使用含臭氧的氣體氧化而得到。

在本發明中，較佳使用的 CNTs 是在水蒸汽存在下藉由臭氧處理而表面改質者，以便改良 CNTs 之分散性並增加 CNTs 對基質材料之相容性。CNTs 被臭氧化而得到連接至其表面、末端及側壁之化學基團。經臭氧改質的 CNTs 含有連接至其末端及側壁之含氧基團，也就是羧基、羰基、羥基等。

在本發明組成物之一個特別較佳的形式中，奈米碳管同時藉由在氣相中的氧氣/臭氧處理而氧化，其包含下列步驟

- a) 將奈米碳管放入反應區內
- b) 將臭氧、氧氣及水之混合物通過奈米碳管。

另一個特別較佳的組成物，其特徵在於該奈米碳管是

藉由施加連續通過奈米碳管聚集物之臭氧、氧氣及水之混合物而氧化。

另一個特別較佳的組成物，其特徵在於在奈米碳管氧化程序的過程中，反應區的溫度是保持在至少 200°C，較佳至少 120°C，更佳從 0 至 100°C，最佳 10 至 60°C。

較佳地，在奈米碳管氧化程序的過程中，奈米碳管的臭氧分解之反應時間是高達 120 分鐘，較佳高達 60 分鐘，最佳高達 30 分鐘。

在奈米碳管氧化程序的過程中，奈米碳管之暴露特別較佳使用含有從 1 體積%至約 11 體積%的臭氧百分比之臭氧/氧氣混合物進行。

另一個特別較佳的組成物，其特徵在於在奈米碳管氧化程序的過程中，臭氧、氧氣及水的混合物之流速是每 1 克奈米碳管從約 100 升/小時至約 1000 升/小時，較佳從約 100 升/小時至約 200 升/小時。

在一個較佳變化的奈米碳管氧化程序的過程中，在反應區內的水蒸汽之相對濕度是高達 100%，較佳至少 10% 至高達 100%，特別較佳 10% 至 90%。

一個特別較佳的組成物，其特徵在於奈米碳管 B) 的量是從 0.1 至 5 重量%，較佳從 0.2 至 3 重量%，特別較佳從 0.2 至 2 重量%之組成物。

在本發明中使用的以丙烯酸酯為主的單體 C) 較佳是二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三羥甲基丙

烷三丙烯酸酯(TMPTA)、乙氧基化的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPEOTA)、丙氧基化的甘油三丙烯酸酯(GPTA)、乙氧基化的甘油三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)及其他多官能的丙烯酸酯單體。較佳的單體是 TMPTA 及 HDDA。

以丙烯酸酯為主的單體 C)之量的變化是從約 1 重量%至約 80 重量%，且較佳從約 20 重量%至約 50 重量%，其相對於本發明塗料組成物之總重量。該塗料組成物較佳含有至少一種這些單體。

在本發明中使用的寡聚物 A)是胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物，其作為主要的膜形成成份並主導塗料之主要表現，例如固化速度、撓性、耐磨性、耐溶劑性等。本發明之此胺基甲酸酯-丙烯酸酯較佳是脂族胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物，特別是具有莫耳質量範圍從 300 克/莫耳至 8000 克/莫耳，較佳從 400 克/莫耳至 6000 克/莫耳，及其組合。特別較佳使用的脂族胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物 A)是 CYTEC Industries Inc.的產品之寡聚物，例如 Ebecryl® 284、Ebecryl® 1290、Ebecryl® 4820、Ebecryl® 5129 及 Ebecryl® 8406 (Ebecryl 是 CYTEC Industries Inc.的商標)。

通常，寡聚物 A)的量是從約 1 重量%至約 80 重量%，且較佳從約 20 重量%至約 50 重量%，其相對於本發明塗料組成物之總重量。值得注意的是其他種類之寡聚物，例如環氧丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯或其組合，也合適於本發明之塗料組成物。

在本發明中，可以 UV 固化之塗料組成物包含光引發

劑 D)的含量是足以引發丙烯酸酯單體 C)與聚胺基酸酯-丙烯酸酯寡聚物 A)在減壓、氮氣壓或即使在空氣中的自由基聚合反應。如果使用相對低紫外光強度時，建議在氮氣壓或減壓下固化塗料組成物以便防止因為氧氣的某些抑制作用。

通常，光引發劑 D)的量是從約 0.05 重量%至約 10 重量%，且較佳從約 0.1 重量%至約 5 重量%，其相對於本發明塗料組成物之總重量。要注意的是使用較大量的光引發劑製造具有較短的固化時間的塗料。

以二苯基酮及經取代的二苯基酮為主的多種合適的 UV 光引發劑可以在本發明中使用，例如 1-羥基環己基-苯基-酮(IRGACURE 184)、2-羥基-2-甲基丙醯苯(DAROCUR 1173)、2-羥基-1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(IRGACURE 2959)、IRGACURE 500 (50 重量%的 IRGACURE 184 及 50%二苯基酮之混合物)、IRGACURE 1000。其他合適的光引發劑包括但不限於：苯乙酮及經取代的苯乙酮；安息香及其烷基酯；吡酮及經取代的吡酮；二乙氧基-苯乙酮；胺基酮類例如 IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 1300；二苯乙二酮二甲基-縮酮，例如 α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮(IRGACURE-651)、雙-醯基-磷氧化物(BAPO)及其摻合物，例如 IRGACURE 819、DAROCUR 4265 (50 重量%的 DAROCUR TPO 及 50% DAROCUR 1173 之混合物)、IRGACURE 1700、IRGACURE 1800 及 IRGACURE 1850 及其混合物(全部都可商業化得自 Ciba Specialty Chemicals, Inc.)。

在本發明中製造的塗料組成物可以另外與其他物質及添加劑混合。這些包括不同的填料、平滑劑、脫氣劑例如聚丙烯酸酯、偶合劑例如胺基烷基三烷氧基矽烷及扁平化劑(flattening agents)例如聚矽氧烷類，其是在以丙烯酸酯為主的塗料技藝中通常使用的量使用。為了改進對氣候影響例如陽光的耐受，可以添加一般量的 UV 吸收劑至塗料組成物中。也可能使用在自由基聚合反應中惰性的溶劑，其隨後在此 UV-固化系統之固化過程前移除，如果需要時藉由進行加熱及脫氣。

根據本發明之 UV 可固化的以 CNT 為主之塗料，合適於多種基板例如玻璃、塑膠材料特別是透明者例如聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯板(PVC)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、金屬例如鋁或不鏽鋼板其可以視情況地進行預先處理、礦物材料例如水泥、陶瓷。也可以塗佈由數種上述材料所組成之基板。根據本發明之塗料組成物較佳在塑膠材料例如 PMMA、PC、PVC 及其他塑膠上作為耐磨及抗靜電塗層使用。

塗佈固化或未經固化的根據本發明組成物之基板也是本發明之標的。本發明之另一個標的是從根據本發明的固化組成物得到之塗層或膜。

本發明之另一個標的是本發明可以固化的組成物用於製造汽車及建築施工零件的塗料之用途。

該塗料組成物是藉由在漆技術中已知的傳統方法施加至基板材料，例如刀塗、輥塗、離心式旋轉塗佈、澆注、浸漬塗佈、及真空噴霧塗佈。液體可以 UV 固化的樹脂通

常藉由照射紫外線或電子束而固化。固化方法是在已知方式下在 UV 燈(例如 LED 輻射器、汞中壓輻射器及汞高壓輻射器)下進行。

本發明也關於均勻分散 CNTs 之方法。分散方法包括高速混合、三輥研磨、超音波震動或這些方法之組合。在混合的第一個步驟中，將以丙烯酸酯為主的單體及較高負載的 CNTs 藉由使用高速 Dissolver (DISPERMAT)混合在一起，其提供高剪力並打破大尺寸的 CNTs 聚集物。通常，旋轉速度變化從 1000 rpm 至 5900 rpm，較佳從 3000 rpm 至 5000 rpm，且旋轉時間控制在 0.5 小時至 2 小時。

此外，上述混合物還可以藉由三輥研磨機(EXAKT 80E)隨著逐漸減少輥之間的縫隙而進一步加工。最小間隙值是小於或等於 5 微米且第一輥之旋轉速度變化從 30 rpm 至 300 rpm，較佳從 60 rpm 至 180 rpm。經由這些程序所得的分散液是鮮黑色且含有約 3 重量%的 CNTs。在後面章節中稱其為母料。

在後續的混合步驟中，藉由適量的以丙烯酸酯為主之單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物以及光引發劑將母料稀薄化以便製備含有不同負載量的 CNTs 之塗料。少量的添加劑(輔助劑)例如扁平化劑、表面活性劑及觸變劑等可以添加至母料中。此分散液在室溫下強烈攪拌。

在最後步驟中，視情況地使用其中一種下面方法將適量的此分散液施加至聚合物基板例如 PC、PMMA 或 PVC 板(厚度~1 毫米)上，例如旋轉塗佈、噴霧塗佈、刀塗、輥塗或刷塗。隨後使用配備 UV 單元的熱壓系統 HEX01

(JENOPTIK Mikrotechnik GmbH)，其在 365 奈米的波長提供 1.5 毫瓦/平方公分之 UV 光強度，將溼的膜在室溫下 UV 固化經 10 秒至 10 分鐘。通常，乾燥塗層膜具有約 1 至 100 微米，較佳從 10 至 40 微米的厚度。

【實施方式】

提供下面特定實例是使本發明所屬技術領域中具有通常知識者更加理解本發明。可以理解這些實例只是要說明而不是要以任何方式限制本發明。

實例 1

在混合的第一個步驟中，將 194 克三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及 6 克多壁奈米碳管(德國專利申請案號 102007044031.8)藉由使用高速 Dissolver (DISPERMAT)而混合在一起。旋轉速率設定在 3000 rpm，且旋轉時間控制在 2 小時。

然後，將上述混合物藉由三輥研磨機(EXAKT 80E)隨著逐漸減少輥之間的縫隙而進一步加工。在間隙模式下，最小間隙值是等於 5 微米，而在力模式下，其小於 1 微米。第一輥之旋轉速度是設定在 180 rpm。經由這些方法所得的分散液是鮮黑色且含有約 3 重量%的 CNTs。在下文中稱其為母料。

在第二個步驟中，藉由適量的胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物(Ebecryl® 1290)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)以及光引發劑 1-羥基環己基-苯基-酮(IRGACURE 184)將母

料稀薄化以便製備含有不同負載量的 CNTs 之塗料。在最終的塗料調製物中，UA 對 TMPTA 之重量比率保持固定 (UA/TMPTA=1/2)。CNT 負載變化從 0.1 重量%至 1.3 重量%。

選擇 3 重量%的 UV 光引發劑 IRGACURE 184 添加至 UA 及 TMPTA 之組成物中。表 1 描述塗料組成物之配方。同時，少量的添加劑(輔助劑)例如扁平化劑、表面活性劑及觸變劑等可以添加至母料中。並將此分散液在室溫下強烈攪拌。

表 1

塗料樣本	MWCNT 含量 [克]	3.0 重量% 母料 [克]	UA [克]	TMPTA [克]	IRGACURE 184 [克]
淨塗料	0	0	3	6.00	0.27
含 0.1 重量% MWCNTs	0.009	0.30	3	5.71	0.27
含 0.3 重量% MWCNTs	0.027	0.90	3	5.12	0.27
含 0.5 重量% MWCNTs	0.045	1.51	3	4.54	0.27
含 0.7 重量% MWCNTs	0.063	2.11	3	3.95	0.27
含 1.0 重量% MWCNTs	0.091	3.03	3	3.06	0.27
含 1.3 重量% MWCNTs	0.119	3.95	3	2.17	0.27

註：

MWCNTs – 德國專利申請案號 102007044031.8

UA - Ebecryl® 1290, Cytec Industries Inc.

TMPTA - Cytec Industries Inc.

IRGCURE 184 - Ciba Specialty Chemicals, Inc.

在最後步驟中，使用刀塗法將適量的此分散液施加至聚碳酸酯(PC)基板(厚度~1 毫米)上。隨後使用配備 UV 單元的熱壓系統 HEX01 (JENOPTIK Mikrotechnik GmbH)，其在 365 奈米的波長提供 1.5 毫瓦/平方公分之 UV 光強度，將溼的塗層在室溫下 UV 固化經 10 分鐘。

含有不同負載量的 CNTs 之所得固體塗層之厚度，主要取決於加工條件及分散液黏度。使用表面輪廓儀(Dektak 150, Veeco, USA)精確測量。對於各組成物施加至 PC 板之塗層厚度列在表 2。

表 2

塗料樣本	塗層厚度[微米]
淨塗料	35.2
含 0.1 重量% MWCNTs	33.5
含 0.3 重量% MWCNTs	34.9
含 0.5 重量% MWCNTs	31.2
含 0.7 重量% MWCNTs	36.0
含 1.0 重量% MWCNTs	32.4
含 1.3 重量% MWCNTs	35.1

鉛筆硬度測試是評估研究的塗層的短期耐刮性之一種典型的工業化方式。在本發明中，塗層之耐刮性是根據標準 GB/T 6739-1996 藉由商業化的鉛筆硬度測試機(Tianjin Testing Equipment, China)鑑定。在 45°角將 10 牛頓的垂直力施加至水平的膜表面作為鉛筆移動經過塗佈的樣本。

儘管 PC 具有優異的物理及光學性質，不良的耐刮性是其應用之缺點。從鉛筆硬度測試的結果發現，沒有保護性塗層的 PC 板之鉛筆等級是 6B。根據圖 1 所示，只有約 0.7 重量%的 CNTs 可以使鉛筆硬度增加三級，也就是從 1H 至 4H，與不含 CNTs 塗層比較。但是，進一步增加 CNTs 將降低鉛筆硬度。此係更高量的 CNTs 阻止紫外光穿透進入塗層，且因此降低塗層的聚合程度(也就是交聯密度)。

用 3H 等級鉛筆測試鉛筆硬度後，拍攝光學顯微照片以便解釋性質改善。未經填充的塗層破裂並沿著刮痕形成魚骨狀裂縫，但是在填充 CNTs 的塗層中，沒有發現明顯的表面裂縫。而且隨著奈米碳管含量增加，刮痕傾向於不清楚。

實例 2

相同於實例 1 的方法製造含 CNT 的塗層，除了使用通用的微摩擦試驗機(UMT-2, Center for Tribology Inc., USA)，其配置示意圖顯示在圖 2，在往復滑動下評估本發明塗層之磨蝕(fretting)行為。使用直徑 4 毫米之鋼球(GCr15，最初表面粗糙度 Ra, Rq 10 奈米)作為對應物。在固定施加 0.4 牛頓的負載且滑動速度是 30 rev/分鐘下，磨

耗(fretting wear)持續 60 分鐘，然後 8 毫米之刮痕長度。在磨蝕(fretting)程序中同時測量正常及切向力以及摩擦係數(COF)。

磨蝕(fretting)測試後，在白光干涉儀(MicroXAM, ADE Phase Shift Inc., USA)下研究磨損的表面。圖 3(a)及(b)提供未經填充及填充 CNT 的塗層樣本之三度空間磨損表面的比較。磨損表面之差異很明顯。

沿著塗層厚度之方向形成許多裂痕，其為典型的材料之表面疲勞，如在圖 3(a)中的箭頭所示。因此，淨塗層樣本之磨損表面看起來非常粗糙。相反地，填入 0.7 重量% CNTs 的塗層，裂縫消失且裂縫數量大幅降低(參見圖 3(b))，且只看到部份不顯眼的凹槽。此表示添加 CNTs 可以抑制裂縫形成及在磨蝕(fretting)程序傳播。

表 3 呈現本發明塗層的磨蝕(fretting)測試之定量結果。因為塗層樣本在磨蝕(fretting)程序中的質量損失太低而無法精確測量，藉由白光干涉儀直接測量磨損體積用於鑑定樣本的磨損速率。從表 3 明顯看出填充 0.7 重量% CNTs 的塗層之耐磨性。添加 0.7 重量% CNTs 後，磨損體積降低超過 60 倍。而且，平均摩擦係數(COF)值，其係從在摩擦曲線中的穩定階段估計，明顯從淨塗層的 0.79 下降至填充 0.7 重量% 奈米碳管的塗層之 0.59，也就是達到 COF 下降 ~25%。

表 3

塗層樣本	磨損體積	磨損深度	磨損寬度	摩擦係數
------	------	------	------	------

	[x10 ⁴ 微米 ³]	[微米]	[微米]	
淨塗層	204	20.0	288	0.79
含 0.7 重 量% CNTs	3.2	0.31	168	0.59

實例 3

相同於實例 1 的方法製造含 CNT 的塗層，除了根據 ASTM D257 使用四點接觸直流電導電性測量(4200-SCS, Keithley Instruments Inc., USA)，測定含有不同量的 CNTs 之塗層的表面電阻。為了消除接觸電阻效應，大部分的測量是藉由四點法獲得。將樣本切成 5 毫米 x5 毫米 x40 微米的物件，將銅線索(copper leads)連接至電極且間距約 1 毫米。

圖 4 顯示表面電阻隨著增加 CNT 含量而下降。在較低的 CNT 含量時，表面電阻下降非常快速(6 個數量級)且隨後在較高 CNT 含量時曲線趨於變平。此趨勢實質上吻合填充奈米碳管的聚合物系統的導電性之其他報導。在本發明中，含 CNT 的複合物之滲流閾值是約 0.7 重量%，也就是在此含量形成奈米管之導電網。

實例 4

相同於實例 1 的方法製造含 CNT 的塗層，除了使用空氣作為參考藉由掃描速度是 266.75 奈米 / 分鐘之 UV-vis-NIR 掃描分光光度計(Lambda950, Perkin-Elmer Inc.,

USA)評估本發明塗層在可見光波長範圍之穿透性。圖 5 顯示穿透性隨著增加 CNT 含量而下降。但是，在較低的 CNT 含量時，發現塗層仍然半透明且合適在穿透性不是嚴格要求之領域中使用。降低塗層厚度可能是進一步增加透明度但保持其他有用的性質例如耐磨性及導電性之另一種方法。

實例 5

相同於實例 1 的方法製造含 CNT 的塗層。即使在較高奈米管含量(1.3 重量%)時，自由站立的塗層可以彎曲而沒有裂縫。

【圖式簡單說明】

圖 1：本發明塗層之鉛筆硬度為奈米碳管含量的函數。

圖 2：長期磨蝕(fretting)測試的配置示意圖。

圖 3：磨蝕(fretting)測試後的塗層之 3D 磨損表面：(a)無 CNTs，及(b)具有 0.7 重量% CNTs。

圖 4：本發明塗層之表面電阻為奈米碳管含量的函數。

圖 5：填入不同量的 CNTs 之本發明塗層的透光性。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99107187

COPD 133/08 (2006.01)

※ 申請日：99.3.12

※IPC 分類：

COPD 133/14 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

COPD 5/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

填充奈米碳管之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料

UV-CURABLE, WEAR RESISTANT AND ANTISTATIC

COATING FILLED WITH CARBON NANOTUBES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於製造填充奈米碳管(CNTs)之 UV-可硬化、耐磨及抗靜電的塗料之方法。該組成物係由 CNTs、以丙烯酸酯為主的單體、胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物及光引發劑之混合物所組成。本發明提供一種塗料，其耐磨及抗靜電的性質與聚合物基板比較有大幅的改進。此種塗料適用於保護多種聚合物基板防止刮傷及靜電累積。

三、英文發明摘要：

A methodology is provided for making UV-curable, wear resistant and antistatic coating filled with carbon nanotubes (CNTs). The composition consists of a mixture of CNTs, an acrylate-based monomer, a urethane-acrylate oligomer and a photoinitiator. The present invention provides a coating of which the wear resistance and antistatic properties are dramatically improved in comparison with the polymer substrate. This coating is suitable for protecting a variety of polymer substrates from scratch and electrostatic accumulation.

七、申請專利範圍：

- 1.一種塗料組成物，其包含 A)胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物、B)奈米碳管、C)至少一種以丙烯酸酯為主的單體(作為稀釋劑及反應成份)及 D)一種光引發劑。
- 2.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其特徵在於至少一部份的奈米碳管 B)具有含氧的官能基，視情況地具有藉由奈米碳管的氧化作用獲得之含氧的官能基。
- 3.根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其特徵在於該具有含氧的官能基之奈米碳管是藉由使用含臭氧的氣體氧化而得到。
- 4.根據申請專利範圍第 2 或 3 項中任一項之組成物，其特徵在於該奈米碳管同時藉由在氣相中的氧氣/臭氧處理而氧化，其包含下列步驟
 - a) 將奈米碳管放入反應區內
 - b) 將臭氧、氧氣及水之混合物通過該奈米碳管。
- 5.根據申請專利範圍第 2 至 4 項中任一項之組成物，其特徵在於該奈米碳管是藉由施加連續通過奈米碳管聚集物之臭氧、氧氣及水之混合物而氧化。
- 6.根據申請專利範圍第 4 或 5 項之組成物，其特徵在於在該奈米碳管氧化程序的過程中，反應區的溫度是保持在至少 200°C，較佳至少 120°C，更佳從 0 至 100°C，最佳 10 至 60°C。
- 7.根據申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之組成物，其特徵在於在該奈米碳管氧化程序的過程中，奈米碳管臭氧分解之

反應時間是高達 120 分鐘，較佳高達 60 分鐘，最佳高達 30 分鐘。

8. 根據申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之組成物，其特徵在於在該奈米碳管氧化程序的過程中，奈米碳管之暴露是使用含有從 1 體積%至約 11 體積%的臭氧百分比之臭氧/氧氣混合物進行。
9. 根據申請專利範圍第 4 至 8 項中任一項之組成物，其特徵在於在該奈米碳管氧化程序的過程中，臭氧、氧氣及水的混合物之流速是每 1 克奈米碳管從約 100 升/小時至約 1000 升/小時，較佳從約 100 升/小時至約 200 升/小時。
10. 根據申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之組成物，其特徵在於在該奈米碳管氧化程序的過程中，在反應區內的水蒸汽之相對濕度是高達 100%，較佳至少 10%至高達 100%，特別較佳 10%至 90%。
11. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之組成物，其特徵在於該奈米碳管 B) 的量是從 0.1 至 5 重量%，較佳從 0.2 至 3 重量%，特別較佳從 0.2 至 2 重量%之組成物。
12. 根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之組成物，其特徵在於該胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物 A) 是脂族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物，特別是莫耳質量範圍從 300 克/莫耳至高達 8000 克/莫耳，較佳從 400 克/莫耳至高達 6000 克/莫耳。
13. 根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物，其特徵在於該胺基甲酸酯-丙烯酸酯寡聚物 A) 在組成物中的量是從 1 重量%至 80 重量%，且較佳從 20 重量%至 50 重量%

％，其相對於總塗料組成物之總重量。

14. 根據申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之組成物，其特徵在於該以丙烯酸酯為主的單體 C) 是選自由二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、乙氧基化的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPEOTA)、丙氧基化的甘油三丙烯酸酯(GPTA)、乙氧基化的甘油三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)及其組合所組成之群組，較佳是 TMPTA 及 HDDA。
15. 根據申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之組成物，其特徵在於光引發劑 D) 在組成物中的量是從 0.05 重量%至 10 重量%，且較佳從 0.1 重量%至 5 重量%，其相對於總塗料組成物之總重量。
16. 根據申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之組成物，其特徵在於該光引發劑 D) 是二苯基酮或經取代的二苯基酮、苯乙酮或經取代的苯乙酮、安息香或其烷基酯、吡酮或經取代的吡酮、二乙氧基-苯乙酮、胺基酮、二苯乙二酮二甲基-縮酮，且較佳選自由 1-羥基環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基丙醯苯、2-羥基-1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、 α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮、雙-醯基-膦氧化物及其混合物所組成之群組。
17. 一種塗佈根據申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之固化或未經固化的組成物之基板。

- 18.一種從根據申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之固化的組成物所得之塗層或膜。
- 19.一種根據申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之組成物用於製造汽車及建築施工零件的塗料之用途。

八、圖式：

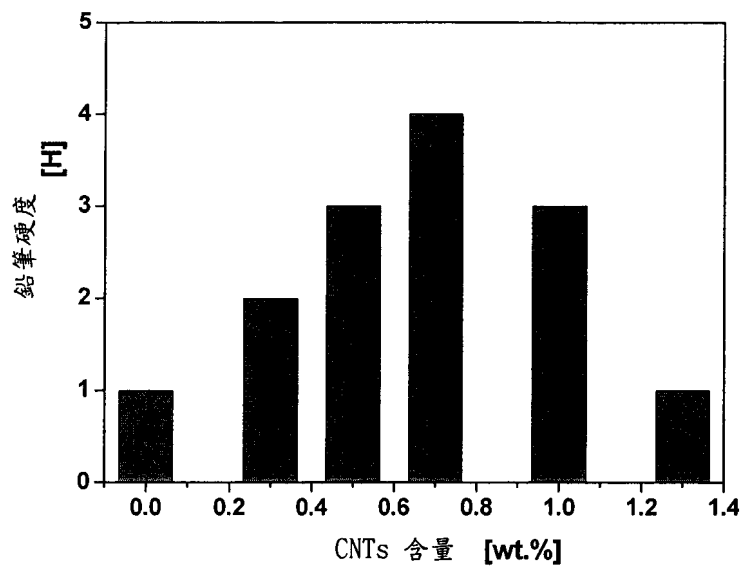


圖 1

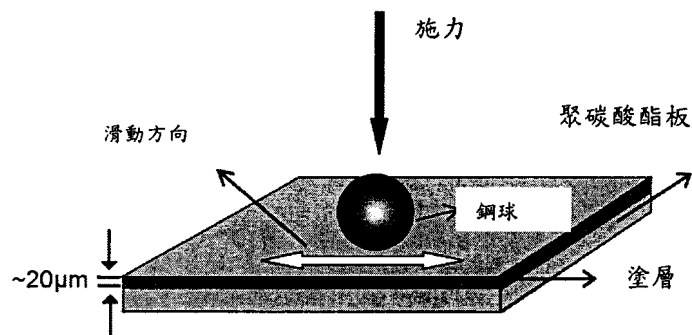


圖 2

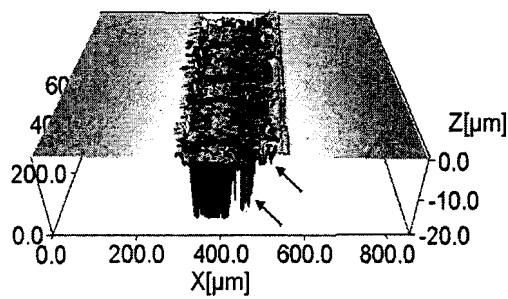


圖 3a

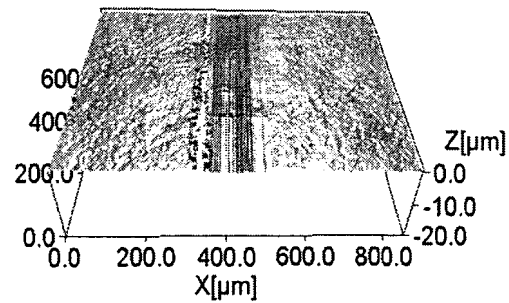


圖 3b

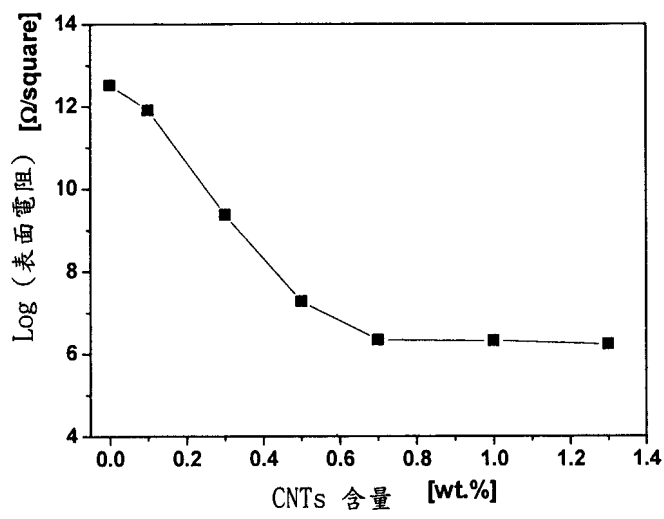


圖 4

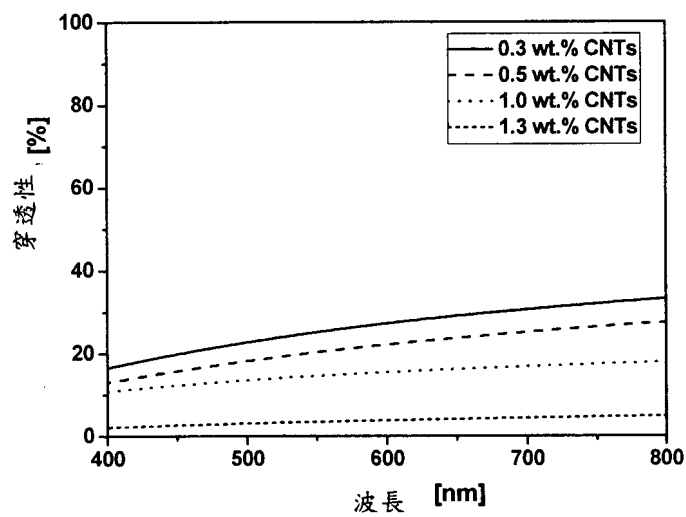


圖 5

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

○

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

○