



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818229.7

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344709C

[22] 申请日 2003.3.17 [21] 申请号 03818229.7

[86] 国际申请 PCT/KR2003/000516 2003.3.17

[87] 国际公布 WO2004/083319 英 2004.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.28

[73] 专利权人 李海旭

地址 韩国大邱广域市

[72] 发明人 李海旭 朴晋弘

[56] 参考文献

KR10-0231790B1 1999.6.15

KR2000-0066670A 2000.11.15

JP9-108621A 1997.4.28

JP9-316363A 1997.12.9

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有  
限责任公司

代理人 薛俊英 王维玉

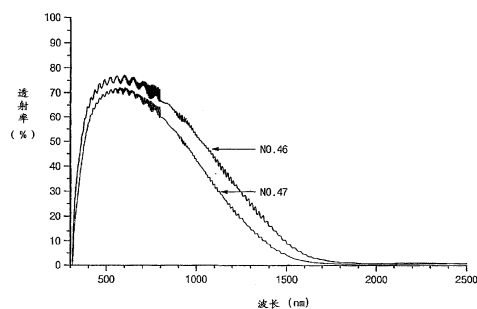
权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 5 页

## [54] 发明名称

用于隔离热射线的组合物,由此形成的膜以及  
形成该组合物和膜的方法

## [57] 摘要

本发明公开了热射线隔离组合物、薄膜和它们的使用方法。所述热射线隔离组合物通过将导电纳米颗粒分散在含有酸和分散溶胶的两性溶剂中而制成,由于该两性溶剂适用于任何树脂粘合剂,而无需区分树脂粘合剂的种类(水性或醇性或抗水性),因此可以实现低成本生产热射线隔离薄膜。



1. 一种用于制备热射线隔离膜的组合物，其特征在于含有均匀分散于两性溶剂中的导电纳米颗粒，其中所述的导电纳米颗粒是具有导电性的金属氧化物纳米颗粒。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述导电纳米颗粒包括掺杂铟的氧化锡、掺杂锡的氧化铟和掺杂铟的氧化锡。
3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述导电纳米颗粒的粒径低于 200nm，并且在 1-80wt%范围内，两性溶剂占 20-99wt%。
4. 如权利要求 3 所述的组合物，其中所述两性溶剂包括乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚或乙二醇单丁基醚。
5. 如权利要求 1 所述的组合物，其中进一步含有用于调节导电纳米颗粒表面电荷的酸，所述酸包括有机酸、无机酸或聚合物酸。
6. 如权利要求 5 所述的组合物，其中所述导电纳米颗粒为含 5-20wt%Sb 的掺杂铟的氧化锡纳米颗粒，以及所述酸的量相对于纳米颗粒为  $5 \times 10^{-4}$ - $3.5 \times 10^{-3}$ g。
7. 如权利要求 1-5 之一所述的组合物，其中进一步含有用于稳定导电纳米颗粒的分散剂。
8. 如权利要求 7 所述的组合物，其中所述分散剂的量为导电纳米颗粒的 1-30wt%，分散剂包括含有胺基团的分散剂、含有酸基团的分散剂或中性分散剂。
9. 如权利要求 7 所述的组合物，其中进一步包括抗水性树脂粘合剂和水性或醇性树脂粘合剂中的一种以上的树脂粘合剂。

10. 如权利要求 9 所述的组合物,其中所述树脂粘合剂在 1-95wt% 的范围内。

11. 如权利要求 10 所述的组合物,其中所述水性树脂粘合剂包括水溶性醇酸树脂、聚乙烯醇、聚丁基醇、丙烯酸、烯丙酰苯乙烯或超酸乙烯;所述醇性树脂粘合剂包括聚乙烯醇缩丁醛或聚乙烯醇缩乙醛;以及所述抗水性树脂粘合剂包括热固化树脂粘合剂或紫外固化的树脂粘合剂,所述热固化树脂粘合剂包括丙烯酸、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚氨酯、三聚氰胺、醇酸树脂、聚酯或环氧树脂,所述紫外固化的树脂粘合剂包括环氧丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯或聚氨酯改性的丙烯酸酯。

12. 如权利要求 9 所述的组合物,其中所述导电纳米颗粒的粒径低于 200nm,并且在 1-80wt%范围内,两性溶剂占 20-99wt%。

13. 如权利要求 12 所述的组合物,其中所述两性溶剂包括乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚或乙二醇单丁基醚。

14. 如权利要求 12 所述的组合物,其中所述导电纳米颗粒为含 5-20wt%Sb 的掺杂锑的氧化锡纳米颗粒,所述酸的量相对于纳米颗粒为  $5 \times 10^{-4}$ - $3.5 \times 10^{-3}$ g。

15. 如权利要求 12 所述的组合物,其中所述分散剂的量为导电纳米颗粒的 1-30wt%,分散剂包括含有胺基团的分散剂、含有酸基团的分散剂、或中性分散剂。

16. 一种形成用于制备热射线隔离膜的组合物的方法,其特征在于该方法包括将导电纳米颗粒均匀分散于两性溶剂中,其中所述的导电纳米颗粒是具有导电性的金属氧化物纳米颗粒。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中所述导电纳米颗粒的粒径低于 200nm，并且在 1-80wt%范围内，两性溶剂占 20-99wt%。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的方法，其中借助于分散剂和用于调节导电纳米颗粒表面电荷的至少一种酸，将所述导电纳米颗粒分散于两性溶剂中。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述导电纳米颗粒为含 5-20wt%Sb 的 ATO 纳米颗粒，所述酸的量相对于纳米颗粒为  $5 \times 10^{-4}$ - $3.5 \times 10^{-3}$ g，所述分散剂的量为导电纳米颗粒的 1-30wt%，以及所述分散剂包括含有胺基团的分散剂、含有酸基团的分散剂或中性分散剂。

20. 一种形成热射线隔离膜的方法，该方法包括下列步骤：

将按照权利要求 16-19 任意一项的方法制备的组合物与抗水性树脂粘合剂和水性或醇性树脂粘合剂中的一种以上的树脂粘合剂混合；  
和

将混合得到的复合物沉积在衬底上，并通过采用紫外线或电子射线的化学射线或者通过加热固化所沉积的复合物。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述树脂粘合剂的量为 1-95wt%。

22. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述衬底选自玻璃、陶瓷、塑料、金属以及前者的制品中的任意一种，以及含有所述树脂粘合剂的组合物在 50-500°C 的塑性条件下进行处理。

23. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述衬底为聚碳酸酯系列树脂、聚（甲基）丙烯酸酯系列树脂、饱和脂肪酸或者环烯烃树脂，并通过紫外固化。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其中在 500-1500mJ/cm 范围内进行紫外辐射，并在 15-50m/min 的速率下进行固化处理。

25. 通过权利要求 18 定义的方法制得的热射线隔离膜。

26. 通过权利要求 19-24 定义的方法制得的热射线隔离膜。

27. 如权利要求 26 所述的热射线隔离膜，其中所述膜具有  $10^6\Omega\cdot\text{cm}$  的表面电阻。

28. 如权利要求 26 所述的热射线隔离膜，其中所述膜的厚度低于  $5\mu\text{m}$ ，铅笔硬度高于 1H，可见光透射率大于 50%，热射线隔离率为 50%。

29. 一种屏蔽热射线的方法，该方法包括将权利要求 25-28 任意一项所述的热射线隔离膜附着于装有饮用水的容器上，防止热射线进出容器以保持饮用水的温度。

30. 一种用热射线隔离膜屏蔽热射线的方法，该方法包括以下步骤：

将导电纳米颗粒均匀分散在两性溶剂中形成组合物，其中所述的导电纳米颗粒是具有导电性的金属氧化物纳米颗粒；

将该组合物与抗水性树脂粘合剂和水性或溶性树脂粘合剂中的一种以上的树脂粘合剂混合；

将该组合物和树脂粘合剂混合得到的复合物沉积在衬底上，然后通过采用紫外线或电子射线的化学射线或者通过加热固化所沉积的复合物，形成热射线隔离膜；和

将该热射线隔离膜涂覆于装有内容物的容器表面。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其中所述导电纳米颗粒的粒径低于 200nm，并且在 1-80wt%范围内，两性溶剂占 20-99wt%。

32. 如权利要求 30 或 31 所述的方法，其中通过使用分散剂和用于调节导电纳米颗粒表面电荷的至少一种酸，将所述导电纳米颗粒分散于两性溶剂中。

33. 如权利要求 32 所述的方法，其中所述导电纳米颗粒为含 5-20wt%Sb 的 ATO 纳米颗粒，所述酸的量相对于纳米颗粒为  $5 \times 10^{-4}$ - $3.5 \times 10^{-3}$ g，所述分散剂的量为导电纳米颗粒的 1-30wt%，该分散剂包括含有胺基团的分散剂、含有酸基团的分散剂或中性分散剂。

34. 如权利要求 30 所述的方法，其中所述树脂粘合剂的量为 1-95wt%。

35. 如权利要求 30 所述的方法，其中所述衬底为聚碳酸酯系列树脂、聚（甲基）丙烯酸酯系列树脂、饱和脂肪酸或者环烯烃树脂，并通过紫外辐射固化。

36. 如权利要求 30 所述的方法，其中所述容器由金属、陶瓷或者塑料制成，装有饮用水或食物。

用于隔离热射线的组合物，  
由此形成的膜以及形成该组合物和膜的方法

### 技术领域

本发明涉及用于隔离热射线的组合物，更具体地，本发明涉及用于隔离热射线的与水性或醇性以及抗水性树脂粘合剂相容的组合物，由此形成的膜，以及形成所述组合物和膜的方法。

### 背景技术

有效隔热的透明薄膜，在与防止集成电路或电子元件故障，或者通过减少由窗户进出房间和汽车的太阳能的量而降低冷却或加热成本的手段相结合方面具有优势。此外，当它们用于各种制品时，如用于光学纤维、遮阳板、PET 容器、包装膜、眼镜、纺织品、加热器的窥视孔、加热装置等时，可以提供屏蔽红外线的效果。

已经开发了数种薄膜，它们能够传输可见光范围内的 380-780nm 波长的光，而反射红外线范围附近 800-2500nm 波长的光，其通过下列方法形成：（1）通过喷涂处理的方法形成具有氧化锡和氧化铟成分的膜（参见 JP03-103341）；（2）通过物理气相沉积、化学气相沉积、或溅射的方法在玻璃衬底上形成掺杂锡的氧化铟（下文称为“ITO”）薄膜；以及（3）借助于有机溶剂和有机粘合剂，在衬底上涂覆有机染料类型的近红外吸收剂，如酞菁系列、蒽醌系列、萘醌系列、花青系列、萘菁(naphthalocannine)系列、稠合偶氮聚合物和吡咯系列，或者将近红外吸收剂转变为涂层。

但是，方法（1）中由于膜的隔绝热射线的性能很差，因此需要很厚的膜，从而导致对可见光的透射率很低。方法（2）由于需要将环境控制在高真空度和准确度的装置，因此成本很高，在涂层膜的尺寸和

形状上受到限制，并且由于批量生产率不高而不利于实施。方法（3）由于对可见光和深色的透射率低，并且仅限于吸收 690-1000nm 波长的近红外光线，因此不足以提高隔热效率。尽管方法（1）和（2）可以隔绝紫外线和热射线，但是它们不能接收移动电话、电视、或收音机的电波，这是因为它们的材料表面电阻小，即高导电性，因此会反射这些电波。

为了克服这些问题，日本专利 JP56-156606、JP58-117228 和 JP63-281837 公开了几种技术，其中，它们分别是将掺杂铟的氧化锡（下文中称为“ATO”）与树脂粘合剂混合，将 ATO 直接加入溶解在有机溶剂中的树脂粘合剂中，以及沉积将有机粘合剂和氧化锡纳米颗粒加入可分解的表面活性剂中而制备的涂层组合物以形成热射线隔离膜。但是仍然需要足够厚的膜来实现红外线隔离功能，该膜对可见光具有很低的透射率从而降低了透明度。

另一方面，日本专利 JP07-24957、JP07-70363、JP07-70481、JP07-70842、JP07-70445 和 JP08-41441 公开了下列方法：在惰性气氛中处理或制备 ITO 纳米颗粒来制得具有优异隔绝热射线性能的粉末；通过将有机/无机粘合剂与由不使用有机溶剂而使用水或醇溶剂制得的分散溶胶混合，形成热隔离膜，其在 100nm 波长的条件下能够隔离超过 90%的热射线。然而，由于 ITO 纳米颗粒的成分是昂贵的铟，并需要在惰性气氛中处理两次得到，因此其由于生产成本低而在实践中受到限制。而且，当 ITO 纳米颗粒与紫外固化树脂粘合剂混合时它们会导致分层或团聚，并且保存性能差。

日本专利 JP09-324144、JP09-310031、JP09-316115、JP09-316363、JP10-100310 和 JP12-169765 提出了下列方法：将第一热射线隔离纳米颗粒和第二热射线隔离组合物（近红外吸收剂或 6-硼纳米颗粒）的分散溶胶混合，或者混合各自的涂层组合物。然而，在这种情况下，其具有下列缺点：可见光线透射率大大降低，或者在制备第二热射线隔

离组合物的分散溶胶时不易引起分散，这就使热射线隔离膜无法进行低成本大量生产。

日本专利 JP06-262717、JP06-316439、JP06-257922、JP08-281860、JP09-108621 和 JP09-151203，以及公开号为 2002/0090507 的美国专利公开了下列方法：形成 ATO 水分散溶胶和有机 ATO 的有机溶剂分散溶胶（即通过将 ATO 的亲水表面转化为疏水表面来增强对有机溶剂的共用性(co-usability)），并分别形成水性粘合剂和有机树脂粘合剂的热射线隔离涂层膜。但是，水性 ATO 溶胶不能充分地有机树脂粘合剂共用，并且有机 ATO 溶胶不能充分地水性树脂粘合剂共用。此外，有机 ATO 溶胶需要二次处理以将亲水表面转化为疏水表面，这造成了生产成本的增加。

因此，希望开发一种改进的、具有优异隔离热射线性能的涂层膜。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种热射线隔离组合物，其具有高透射率和改进的隔离热射线的性能，本发明还提供一种通过能有效隔离热射线的导电纳米颗粒形成所述热射线隔离组合物的方法。

本发明的另一目的是提供一种用有效隔离热射线的导电纳米颗粒通过沉积或常规的制备技术形成涂层膜和成形制品的方法，本发明还提供了通过所述方法低成本制得的涂层膜和成形制品。

为了实现本发明的上述目的，本发明的特征在于提供一种热射线隔离组合物，即一种分散溶胶，其无需额外的工艺来处理粉末以将纳米颗粒转变为疏水性条件，而是通过将导电纳米颗粒高浓度的分散于两性溶剂中而形成，有利于工业共用。如此制备的分散溶胶可实现以低成本制备热射线隔离膜和成形制品，所述产品具有优异的稳定性，并具有与水性（hydrolic）或醇性树脂粘合剂以及抗水性（anti-hydrolic）树脂粘合

剂的共用性。

根据本发明，通过将疏水性表面的导电纳米颗粒分散于两性溶剂中，克服了与水性或醇性树脂粘合剂以及抗水性树脂粘合剂共用的问题，从而能获得涂层膜、薄膜、或其它成形制品，并增强了可见光透射性、热射线隔离性能、耐用性和耐候性，降低了成本。

通过本发明改进的组合物保存稳定性好，并且当其沉积于各种膜、塑料制品或玻璃上并固化以后，可提供高可见光透射率和热射线隔离性能。

此外，由于导电纳米颗粒，如 ITO、ATO 和 AZO 分散于两性溶剂中，因此，即使使用了水性或醇性树脂粘合剂以及有机树脂粘合剂，也很容易通过紫外线或电子射线固化。而且，还可以通过加热或常温固化处理的方式制备薄膜。

本发明改善了热射线隔离膜与水性或醇性树脂粘合剂以及抗水性树脂粘合剂的共用性，并提供了使涂层组合物适于进行常温固化、热固化、紫外线或电子射线固化处理的两性溶剂。通过向该两性溶剂分散溶胶中添加水性或醇性树脂粘合剂或者抗水溶性树脂粘合剂，可以制备热射线隔离膜或其成形制品。因为不需要为了使用抗水性树脂粘合剂而对水分散溶胶进行二次加工因此生产成本比以前更为低廉。

## 附图说明

图 1 表示由实施例 3 得到的、含 ITO 涂层膜的透射光谱图。

图 2 表示由实施例 4 得到的、含 ATO 涂层膜的透射光谱图。

图 3 表示由实施例 4 得到的、有不同比例 Sb 的含 ATO 涂层膜的透射光谱图。

图 4 表示由实施例 4 得到的、含 ATO 的附着膜的透射光谱图。

图 5 表示由实施例 4 得到的、含导电纳米颗粒的热射线隔离涂层膜通过扫描电镜 (SEM) 得到的显微图像。

## 具体实施方式

### [制备两性溶剂分散溶胶]

#### 导电纳米颗粒

本发明的导电纳米颗粒采用具有优异导电性的金属氧化物纳米颗粒，如ATO、ITO和掺杂铟的氧化锌（AZO）。所述金属氧化物纳米颗粒的粒径低于200nm，优选低于100nm，更优选在10-80nm的范围内，并且这些纳米颗粒被分散于两性溶剂中，使超过60%的颗粒的粒径在100nm内。粒径低于200nm的小颗粒不能导致在可见光范围内的分散，可保持涂层膜的透明度。对于本发明形成隔离热射线的涂层膜的组合物，可使用导电纳米颗粒，如ATO、ITO、AZO等，并根据需要改变精细粉末的组分比例。该导电纳米颗粒通过常规方法制备，如由PMT Co.、Keeling & Walker Co.、Nano Korea Co.等制造的产品或具有适当精细组分比的组合物粉末。

尽管对用于分散在两性溶剂中的导电纳米颗粒的用量没有限制，但是建议在1-80wt%的范围内，优选在20-60wt%的范围内。

#### 两性溶剂

通常，用于将导电纳米颗粒分散于其中的溶剂使用的是诸如水或醇的极性有机溶剂，或者诸如甲苯或二甲苯的非极性有机溶剂。如果通过上述条件制备的分散溶胶的溶剂是诸如水或醇的极性溶剂，则不能与抗水性树脂粘合剂相适应。相反，如果分散溶胶的溶剂是非极性有机溶剂，则不能与水性树脂粘合剂相适应。因此，由于不能将单一的分散溶胶用于多种不同的树脂粘合剂，故而在应用方面受到限制。此外，由于导电纳米颗粒中的粉末表面表现出亲水性能，因此需要制备另外的粉末以将粉末表面转化为能分散在非极性有机溶剂中的疏水性能的工艺，该工艺延长了时间并增加了成本。

因此,本发明通过使用两性溶剂制备分散溶胶,使之可能将纳米颗粒与各种树脂粘合剂混合,而无需诸如将导电纳米颗粒的粉末表面转化为疏水性能的二次处理工艺。有很多种可使用的、适用于将导电纳米颗粒分散的两性溶剂,如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚等,但是不限于上述物质,其它种类的两性溶剂也可以使用。尽管对将颗粒分散于其中的两性溶剂的量没有限制,但是建议在20-99wt%的范围内,优选在50-80wt%的范围内。

### 添加剂

当导电纳米颗粒被分散于两性溶剂中时,可以添加数种添加剂,如表面电荷调节剂和分散剂,以提高表面性能的效率 and 所形成的分散溶胶的分散性。

(1) 表面电荷调节剂: 通过静电排斥分散。

分散溶胶中的导电纳米颗粒在其表面上有电荷存在。表面电荷调节剂能够使该表面电荷更强,并使所有的纳米颗粒具有相同的电荷。平衡离子围绕着纳米颗粒表面电荷形成双电层。该双电层越厚,则该分散溶胶越稳定。

但是,用于本发明的导电纳米颗粒表面的等电点是根据所述纳米颗粒的种类和状态而变化的,ATO的pH等电点=3.7,而ITO的pH等电点=8.5。因此,ATO的悬浮液在pH>8的条件下是稳定的,而ITO的悬浮液在pH<6的条件下是稳定的。优选根据分散体的条件确定表面电荷调节剂的用量和种类,因为它们随着纳米颗粒的组成、类型和添加剂的量而变化。当使用盐酸作为含10wt%铟的ATO的表面电荷调节剂时,每1g纳米颗粒可以使用 $5 \times 10^{-4}$ - $3.5 \times 10^{-3}$ g的酸。

所述ITO纳米颗粒具有较高的、不同于与ATO纳米颗粒的等电点,对其表面电荷的调节可根据分散溶胶的目的和使用来确定。在制备高浓度且低粘度的分散溶胶时,优选在将颗粒分散于两性溶剂后用分散剂对其进

行处理，无需调节其表面电荷。可用于本发明的酸的种类为有机酸、无机酸、以及聚合物酸。有机酸包括醋酸或冰醋酸，无机酸包括盐酸、硝酸、磷酸、硫酸等。聚合物酸包括作为实例的聚丙烯酸。所述酸的种类不限于此，其它酸也可以使用。

(2) 分散剂：通过位阻效应分散。

通过位阻起作用的分散剂具有下述两种不同的结构。

a. 由于分散剂具有一个或多个对导电纳米颗粒有亲和性的官能团，因此它能够吸附性地粘合于导电纳米颗粒的表面，对颜料表面保持很强的附着力。

b. 将有很好的共用性的烃类本体吸附于导电纳米颗粒上以后，该烃类本体悬挂于导电纳米颗粒周围的两性溶剂上。烃类本体从两性溶剂悬垂下来并被吸附于导电纳米颗粒表面上的这种状态，被称作位阻或熵稳定。

分散剂的聚合物部分和两性溶剂之间的相互作用，使得包围在导电纳米颗粒周围的被层变厚，从而增强了其稳定性。这样的稳定作用使得分散溶胶能够适应于所有部分使用抗水性树脂粘合剂和溶剂的水性树脂粘合剂。所述分散剂有助于将导电纳米颗粒分散于两性溶剂中，或有助于将导电纳米颗粒与表面电荷调节剂一起分散于两性溶剂中。因此，通过保持纳米颗粒之间、由静电排斥或位阻导致的距离，分散剂能够有效降低粘度，并能够有效地防止由于吸附于分散在两性溶剂中的分散溶胶而产生的纳米颗粒的再团聚。

分散剂被划分为具有胺基团的一类和具有酸基团的另一类。具体而言，可以使用 anti-terra-203、anti-terra-204、anti-terra-205、anti-terra-206、anti-terra-U、anti-terra-U100、anti-terra-U80、BYK-154、BYK-220S、BYK-P104、BYK-P104S、BYK-P105、BYK-9075、BYK-9076、BYK-9077、Byklumen、Disperbyk、Disperbyk-101、Disperbyk-102、Disperbyk-103、

Disperbyk-106 、 Disperbyk-107 、 Disperbyk-108 、 Disperbyk-110 、  
Disperbyk-111 、 Disperbyk-112 、 Disperbyk-115 、 Disperbyk-116 、  
Disperbyk-130 、 Disperbyk-140 、 Disperbyk-142 、 Disperbyk-160 、  
Disperbyk-161 、 Disperbyk-162 、 Disperbyk-163 、 Disperbyk-164 、  
Disperbyk-166 、 Disperbyk-167 、 Disperbyk-169 、 Disperbyk-170 、  
Disperbyk-171 、 Disperbyk-174 、 Disperbyk-176 、 Disperbyk-180 、  
Disperbyk-181 、 Disperbyk-182 、 Disperbyk-183 、 Disperbyk-184 、  
Disperbyk-185 、 Disperbyk-187 、 Disperbyk-190 、 Disperbyk-191 、  
Disperbyk-192 、 Disperbyk-2000 、 Disperbyk-2001 、 Disperbyk-2050 、  
Disperbyk-2070、Disperbyk-2150、Lactimon、Lactimon-WS 等 (BYK Chemie GmbH)。

通过本发明方法制备的使用两性溶剂分散溶胶的涂层膜具有大于  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  的高表面电阻, 由于它能够传输移动电话、电视、或收音机发射的无线电频率, 因此有利于用于各种通讯设备的声频系统, 以及用于汽车中。分散剂的用量相当于导电纳米颗粒的重量比为 1-30wt%。

#### 光聚合引发剂

为了在暴露于射线(紫外、红外)时易于固化本发明的分散溶胶, 可以添加光聚合引发剂。该光聚合引发剂包括 1-羟基-环-己基-苯基-酮、苄基-二甲基-缩酮、羟基-二甲基-乙酰-苯酮、苯偶姻、苯偶姻-甲基-醚、苯偶姻-异丙基醚、苯偶姻-丁基-醚、苄基、苯酮、2-羟基-2-甲基苯基乙基甲酮、2,2-二乙氧基-苯基甲基甲酮 (diethoxy-ethophenone)、抗转导醌 (anthraquinone)、氯代抗转导醌、乙基抗转导醌、丁基抗转导醌、2-chlorothyoxantone、 $\alpha$ -氯代甲基萘和蒽。具体而言, 有 Lucirin (BASF Co.)、Darocur MBF、Irgacure-184、Irgacure-651、Irgacure-819、Irgacure-2005 (Ciba Geigy Co.) 等等。可以将上述光聚合引发剂中的多种结合使用。相对于 100wt% 的分散溶胶, 光聚合引发剂的比例优选为 0.1-10wt%, 更优选为 1-5wt%。

## [热射线隔离涂层膜]

### 1. 树脂粘合剂

尽管对组成涂层膜组合物的树脂粘合剂种类没有特别的限制,但优选使用能形成具有优异透明度的涂层膜的树脂粘合剂,并且可以根据固化的条件,如当树脂粘合剂间存在共用性时的紫外固化,选择一种或两种以上。水性树脂粘合剂包括水溶性醇酸树脂、聚乙烯醇和聚丁基醇;水性乳液型树脂粘合剂包括烯丙酯、烯丙酯苯乙烯和超酸乙烯(super-acid vinyl)。醇性树脂粘合剂包括聚乙烯醇缩丁醛和聚乙烯醇缩乙醛。抗水性热固化树脂粘合剂包括烯丙酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚氨酯、三聚氰胺、醇酸树脂、聚酯、以及环氧树脂,紫外固化的树脂粘合剂包括环氧丙烯酸酯(acrylylate)、聚醚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、以及聚氨酯改性的丙烯酸酯。

相对于 100wt%的涂层化合物,树脂粘合剂的用量为 1-95wt%,优选大约为 5-40wt%。

### 2. 制备热射线隔离涂层溶液

通过将树脂粘合剂与溶胶混合,能够很容易以低成本制备在可见光传输和热射线隔离方面具有优异性能的热射线隔离涂层组合物,所述溶胶通过将导电纳米颗粒分散在两性溶剂中获得。

可以将导电纳米颗粒分散溶胶和树脂粘合剂的配比设定为 97:3 至 30:70 重量比,优选 95:5 至 70:30。

## [热射线隔离涂层膜的性能]

现有多种涂覆以屏蔽热射线为特征的组合物,如旋涂法、深度涂布法、滚轴涂布法、棒式涂布法、丝网印刷涂布法、光凹版涂布法、微

凹版涂布法、胶版涂布法等。

本发明制备的热射线隔离涂层膜具有导电纳米颗粒在水性或醇性、或抗水性树脂粘合剂中均匀分散的结构。在具有同样类型的装置、导电颗粒和添加剂相同的条件下，伴随着其中使用大量导电纳米颗粒，这种热射线隔离涂层膜显示出更高的隔离热射线性能。使用相同量的导电纳米颗粒和相同量的添加剂，由于导电纳米颗粒的电导性更好即电阻率降低，就能让隔离热射线的效果更好。例如，其电导率随着其中铈的化合比而变化的ATO纳米颗粒优选具有低于 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率，优选低于 $3.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。在本发明中，对应于最低电阻率的含有10wt%铈的ATO显示出隔离热射线的最佳特征。

然而，随铈用量的上升，也会有使可见光透射率升高的倾向。随着铈用量的升高，ATO纳米颗粒粉末的颜色从蓝灰色变为暗蓝灰色，从而使涂层膜的颜色从蓝色变成黄绿色。这些颜色的变化导致吸收峰值在550nm波长附近变化，使其可预计到可见光透射率的变化。可见光吸收在蓝色系较高而在黄色系较低。

#### [热射线隔离涂层膜的评估]

通过以下方法对本发明制备的涂层膜进行评估。

##### 1. 光学特征

使用UV/VIS/NIR分光计(CARY 5G, Varian Co.)测定200nm到2500nm范围内光的透射率。

##### (1) 可见光透射率(VLT)

使用光谱光度计，在380nm到780nm的范围内，以10nm为间隔在41个波长点测定光谱透射率后，按照ASTM E903-82(JIS R 3106, KS L2514)标准计算出太阳光的透射光束与入射光束的比率，所得到的值就代表可见光透射率。太阳光意味着在混合的直射和散射光范围内各个光谱

发光的分布，如国际照明委员会（CIE）提供的用于有计划照明的复合太阳光。光束是指具有光谱发射通量和光谱发光效率产物的波长整体。

## （2）IR 隔离

IR 隔离表示在 800nm 到 1800nm 的波长范围内使用光谱光度计测定透射率后，透射面积的整体值除以整个尺寸的面积比。

### 2. 耐磨损（测定表面硬化）

根据 JIS K5651-1966 标准测定铅笔硬度（pencil hardening intensity）。

### 3. 粘合性能

对硬化的涂层膜使用交叉切口纸胶带进行层压试验。

具体地，将纸胶带在涂层膜上粘附和剥离三次，其中以 1mm 为间隔，插入到达基底的断开线，数量达到具有成百个  $1\text{mm}^2$ ，将所述断开线以横向和纵向数各为 11 布局。

○：交联硬化涂层膜没有层压结构。

△：层压数目为 1~50 的情况。

×：层压数目为 50~100 的情况。

### 4. 表面光滑度

硬化后通过目视或使用电子显微镜进行涂层膜的平整度检测。

○：象镜面一样良好。

△：表面上有一些不规则。

×：表面有许多皱纹。

## 5. 耐候性

“○”表示在碳弧阳光耐候计中照射 2000 小时后，可见光和太阳光透射同时维持在其初始值的 80%以上，而“×”表示在其初始值的 80%以下。

## 6. 保存稳定性

它表示相分离、附着、和粘度上升的变化随时间推移而恶化。

[生产导电纳米颗粒分散溶胶]

[实施例 1]

将 40~80g ITO 纳米颗粒 (Nano Korea Co.) 与 120~160g 两性溶剂混合后，加入高达 50vol%的氧化锆球体，然后在混合溶液中分散 24 小时。将 2~10g 作为分散剂的 disperbyk-180 (BYK Chemie Co.) 加入其中并用搅拌器混合均匀，从而得到对水性或醇性、或抗水性树脂粘合剂具有良好共用性能的高性能 ITO 纳米颗粒分散溶胶。在将 ITO 纳米颗粒与紫外硬化树脂粘合剂混合的情况下，加入 1~5g 光引发剂 Irgacure184 (Ciba Geigy Co.) 以得到所述的分散溶胶。

[对比例 1]

用同样的工艺条件得到分散溶胶，但是用于分散的溶剂是醇（甲醇、乙醇）。

[实施例 2]

将用于调整 pH 浓度的  $5 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3} \text{g}$  HCl 与 ATO 纳米颗粒 (Keeling & Walker Co.) 组成的溶液混合，该溶液含 5、10、15 和 20wt% 的锑和 120~160g 两性溶剂，加入 50vol%的氧化锆球，然后在该混合溶液中分散 24 小时以控制纳米颗粒的表面电荷。并将 2~10g 作为分散剂的 Anti-Terra-U100 (BYK Chemie Co.) 加入其中，用搅拌器混合均匀，从而

得到对水性或醇性、或抗水性树脂粘合剂具有良好共用性能的高性能 ATO 纳米颗粒分散溶胶。在将 ATO 纳米颗粒与紫外硬化树脂粘合剂混合的情况下，加入 1~5g 光引发剂 Irgacure184 (Ciba Geigy Co.) 以得到所述的分散溶胶。

#### [对比例 2]

用同样的工艺条件得到分散溶胶，但是用于分散的溶剂是有机溶剂（甲苯、苯）。

#### [制备涂覆组合物]

#### [实施例 3]

通过将 ITO 纳米颗粒分散溶胶与硬化沉积膜在搅拌器中均匀混合得到紫外硬化热射线隔离涂层溶液，该沉积膜是由丙烯酸酯系列的紫外硬化树脂（固体粉末 100%，SK-UCB Co.）制得的，其中将导电纳米颗粒：粘合剂的体积比调整为 = 5 : 95~80 : 20。

将热射线隔离涂层组合物用迈耶绕线棒涂布器 Meyer Rod #6~10 以 0.5~5 $\mu\text{m}$  的粉末厚度涂覆到 125 $\mu\text{m}$  厚的聚碳酸酯基底上以后，溶剂通过热空气蒸发，然后涂层膜通过用 100W 的高压水银灯以 20m/min 的输送速度进行照射硬化，从而得到热射线隔离膜。

下表 1 整理了用前述的测试方法对上面工艺生产的各种 ITO 热射线隔离膜进行评估的结果数据。

[表 1: ITO 热射线隔离膜]

样品号	ITO (Vol%)	树脂粘合剂(Vol%)	分散溶胶	Meyer Rod #	VLT	IR-C	粘合	铅笔硬度	Sub.	保存稳定性
1	3.32	37.00	EGPE	10	83.4	70.5	0	2H↑	PC	0
2	3.92	27.27	EGBE	10	82.1	75.1	0	2H↑	PC	0
3	4.20	22.73	EGEE	10	82.3	75.9	0	2H↑	PC	0
4	4.48	18.18	EGPE	10	81.8	77.6	0	2H↑	PC	0
5	4.64	15.45	EGME	10	82.4	77.0	0	2H↑	PC	0
6	4.79	13.06	EGEE	10	76.9	83.1	0	2H↑	PC	0
7	4.97	10.23	EGPE	10	77.5	81.1	0	2H↑	PC	0
8	5.04	9.09	EGBE	10	77.7	80.9	0	2H↑	PC	0
对比例 1	1.81	61.55	MeOH	10	86.0	59.2	-	-	PC	×
对比例 2	4.64	15.45	EtOH	10	82.4	77.0	-	-	PC	×

\*EGME: 乙二醇单甲基醚, EGEE: 乙二醇单乙基醚, EGPE: 乙二醇单丙基醚, EGBE: 乙二醇单丁基醚, MeOH: 甲醇, EtOH: 乙醇。

从表 1 中可以看出, 热射线隔离膜(样品 1~8)的保存稳定性好于其它热射线隔离膜(对比例 1 和 2), 但在可见光透射率(VLT)和热隔离率(IR-C)方面类似。

图 1 描绘了表 1 中所示的样品号 1、3 和 6 涂层膜的透射光谱图。正如举例说明的, 它们显示出了很高的隔离红外线和可见光透射的性能。

#### [实施例 4]

通过将实施例 2 的 ATO 纳米颗粒分散溶胶与硬化沉积膜在搅拌器中均匀混合得到紫外硬化热射线隔离涂层溶液, 该沉积膜由丙烯酸酯系列的紫外硬化树脂(固体粉末 100%, SK-UCB Co.)制备, 其中将导电纳米颗粒: 粘合剂的体积比调整为 = 15 : 85 ~ 80 : 20。

### 1) 用迈耶绕线棒涂布器涂布

将热射线隔离涂层组合物用迈耶绕线棒涂布器 Meyer Rod #6~10 以 0.5~5 $\mu\text{m}$  的粉末厚度涂覆到 25 $\mu\text{m}$  厚的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 基底或 125 $\mu\text{m}$  厚的聚碳酸酯基底上以后, 溶剂通过热空气蒸发, 然后涂层膜通过用 100W 的高压水银灯以 20m/min 的输送速度进行照射硬化, 从而得到热射线隔离膜。下表 2 整理了用前述的测试方法对上面工艺生产的 ATO 热射线隔离膜进行评估的结果数据。

[表 2: ATO 热射线隔离膜]

样品号	ITO (Vol%)	树脂 粘合剂 (Vol%)	溶胶	酸	Meyer Rod #	VLT	IR-C	粘 合	铅笔 硬度	Sub.	保存 稳定性
9	3.30	13.15	EGEE	HCl	10	77.5	71.5	0	2H↑	PET	0
10	3.41	10.25	EGPE	AcOH	10	75.7	72.59	0	2H↑	PET	0
11	3.50	8.17	EGBE	HNO <sub>3</sub>	10	73.8	74.04	0	2H↑	PET	0
12	3.69	3.70	EGBE	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	69.2	72.98	0	2H↑	PET	0
13	3.74	2.49	EGPE	HCl	10	72.8	74.30	0	2H↑	PET	0
14	3.78	1.65	EGBE	HCl	10	73.4	72.79	0	2H↑	PET	0
15	3.81	0.92	EGME	HCl	10	74.3	74.47	0	2H↑	PET	0
16	4.31	9.09	EGME	HCl	7	73.5	71.3	0	2H↑	PET	0
17					8	73.9	71.5	0	2H↑	PET	0
18	4.47	15.45	EGEE	HCl	7	71.7	73.8	0	2H↑	PET	0
19					8	71.8	73.7	0	2H↑	PET	0
20	4.57	13.64	EGBE	HCl	7	72.3	74.0	0	2H↑	PET	0
21					8	71.2	74.3	0	2H↑	PET	0
22	4.68	11.82	EGPE	HCl	7	71.2	75.7	0	2H↑	PET	0
23					8	69.5	77.5	0	2H↑	PET	0
24	4.74	10.91	EGEE	HCl	7	71.6	73.8	0	2H↑	PET	0
25					8	70.6	75.2	0	2H↑	PET	0
26	4.79	10.00	EGME	HCl	7	72.1	73.0	0	2H↑	PET	0
27					8	69.9	78.3	0	2H↑	PET	0
28	4.85	9.09	EGEE	HCl	7	70.0	75.9	0	2H↑	PET	0
29					8	70.3	78.2	0	2H↑	PET	0
30	5.54	9.09	EGME	HCl	10	67.6	82.0	0	2H↑	PET	0
31					8	70.9	75.8	0	2H↑	PET	0
32	6.92	9.09	EGME	HCl	8	65.7	81.9	0	2H↑	PET	0
对比例 3	4.43	-	甲苯	HCl	-	-	-	-	-	-	-
对比例 4	4.79	-	二甲苯	HCl	-	-	-	-	-	-	-
对比例 5	5.54	-	苯	HCl	-	-	-	-	-	-	-

\*EGME: 乙二醇单甲基醚, EGEE: 乙二醇单乙基醚, EGPE: 乙二醇单丙基醚, EGBE: 乙二醇单丁基醚

从表 2 中可以看出, 通过将导电纳米颗粒分散在两性溶剂或盐酸中而形成的热射线隔离膜(样品号 9~32)的性能类似于表 1 所示的样品号 1~8。

换句话说，本发明使用了不同极性的溶剂的前几个样品，即使使用属于同一系列的树脂粘合剂，即紫外固化树脂，也可以得到相似的结果。相反，在对比例 3~5 的情况中，如甲苯、二甲苯和苯的非极性有机溶剂和盐酸无法让作为导电纳米颗粒的 ATO 分散。为了实现在非极性有机溶剂中的分散，需要生产粉末，以将 ATO 纳米颗粒的表面转换成为疏水性能的额外工序。

图 2 表示表 2 所示的样品号 9、15 和 32 涂层膜的透射光谱图。正如举例说明的，它们显示出很高的隔离红外线和可见光透射的性能。

下表 3 整理了用前述的测试方法根据锑的含量对 ATO 热射线隔离膜进行评估的结果数据。

[表 3: 锑(Sb)含量不同时 ATO 膜的性能]

样品号	Sb (Vol%)	ATO (Vol%)	树脂粘合剂(Vol%)	Meyer Rod #	VLT	IR-C	粘合	铅笔硬度	Sub.	保存稳定性
33	5	4.58	13.64	8	75.8	67.6	0	2H↑	PET	0
34		4.85	9.09	8	73.0	71.6	0	2H↑	PET	0
35	10	4.58	13.64	7	72.3	74.0	0	2H↑	PET	0
36				8	71.2	74.3	0	2H↑	PET	0
37		4.85	9.09	7	70.0	75.9	0	2H↑	PET	0
38				8	70.3	78.2	0	2H↑	PET	0
39	15	4.58	13.64	7	76.1	67.3	0	2H↑	PET	0
40				8	75.8	66.4	0	2H↑	PET	0
41		4.85	9.09	7	76.1	68.1	0	2H↑	PET	0
42				8	77.0	68.8	0	2H↑	PET	0
43				10	70.9	76.4	0	2H↑	PET	0
44	20	4.58	13.64	8	78.0	64.6	0	2H↑	PET	0
45		4.85	9.09	8	76.4	63.1	0	2H↑	PET	0

图 3 表示表 3 中所示的样品号 34、38、42 和 45 涂层膜的透射光谱图。正如举例说明的，它们显示出了很高的隔离红外线和可见光透射的性能。

## 2) 微凹版涂布

通过微凹版印刷头#6H~9H以1.7~3.0 $\mu\text{m}$ 的粉末厚度涂覆热射线隔离涂层组合物后,溶剂通过热空气蒸发30秒钟,然后涂层膜用功率高达1000mJ/cm的高压水银灯以20m/min的输送速度进行照射硬化,得到热射线隔离膜。下表4整理了用前述的测试方法对上面工艺生产的热射线隔离膜进行评估的结果数据。

[表4: 用微凹版涂布的热射线隔离膜]

样品号	ATO (Vol%)	树脂 粘合剂 (Vol%)	输送速度	单元 #	VLT	IR-C	粘合	铅笔 硬度	Sub.	保存 稳定性
46	4.43	9.09	40m/min	6H	75.1	71.8	0	2H↑	PET	0
47				9H	70.4	78.9	0	2H↑	PET	0

图4表示表4中所示的样品号46和47涂层膜的透射光谱图。正如举例说明的,它们显示出了很高的隔离红外线和可见光透射的性能。

图5是从实施例4结果得到的膜的扫描电镜图,显示出热射线隔离膜的厚度为3.10 $\mu\text{m}$ 至3.15 $\mu\text{m}$ 。

### [实施例5]

通过将实施例3的ATO纳米颗粒分散溶胶与硬化沉积膜在搅拌器中均匀混合得到热硬化热射线隔离涂层溶液,该沉积膜由丙烯酸酯系列的热硬化树脂制备,其中将ATO:粘合剂的体积比调整为=15:85~80:20。

### [实施例6]

通过将实施例3的ATO纳米颗粒分散溶胶与常温硬化树脂粘合剂在搅拌器中均匀混合得到常温硬化热射线隔离涂层溶液,该树脂粘合剂是通过将聚乙烯醇溶于蒸馏水或醇而制得的。

## 工业实用性

根据本发明的热射线隔离膜在屏蔽热源方面非常有效,可以便利地与用于防止集成电路或电子元件的故障、或用于通过减少经窗户进出房屋和汽车的太阳能的量来降低用于冷却和加热成本的设备相结合。另外,在它们应用于如光学纤维、遮阳板、PET 容器、包装膜、眼镜、纺织品、加热器窥视孔、加热装置等各种产品时,可以提供隔绝红外线的效果。

根据本发明的热射线隔离膜可以便利地用于保持饮用水的新鲜度,特别是在夏季,因为它们附着到装饮用水的容器时可以防止红外线的照射。

此外,根据本发明的热射线隔离膜提供了延缓饮料或食品温度下降的效果,因为它们附着到装饮料或食品的容器时可以防止红外线的照射。

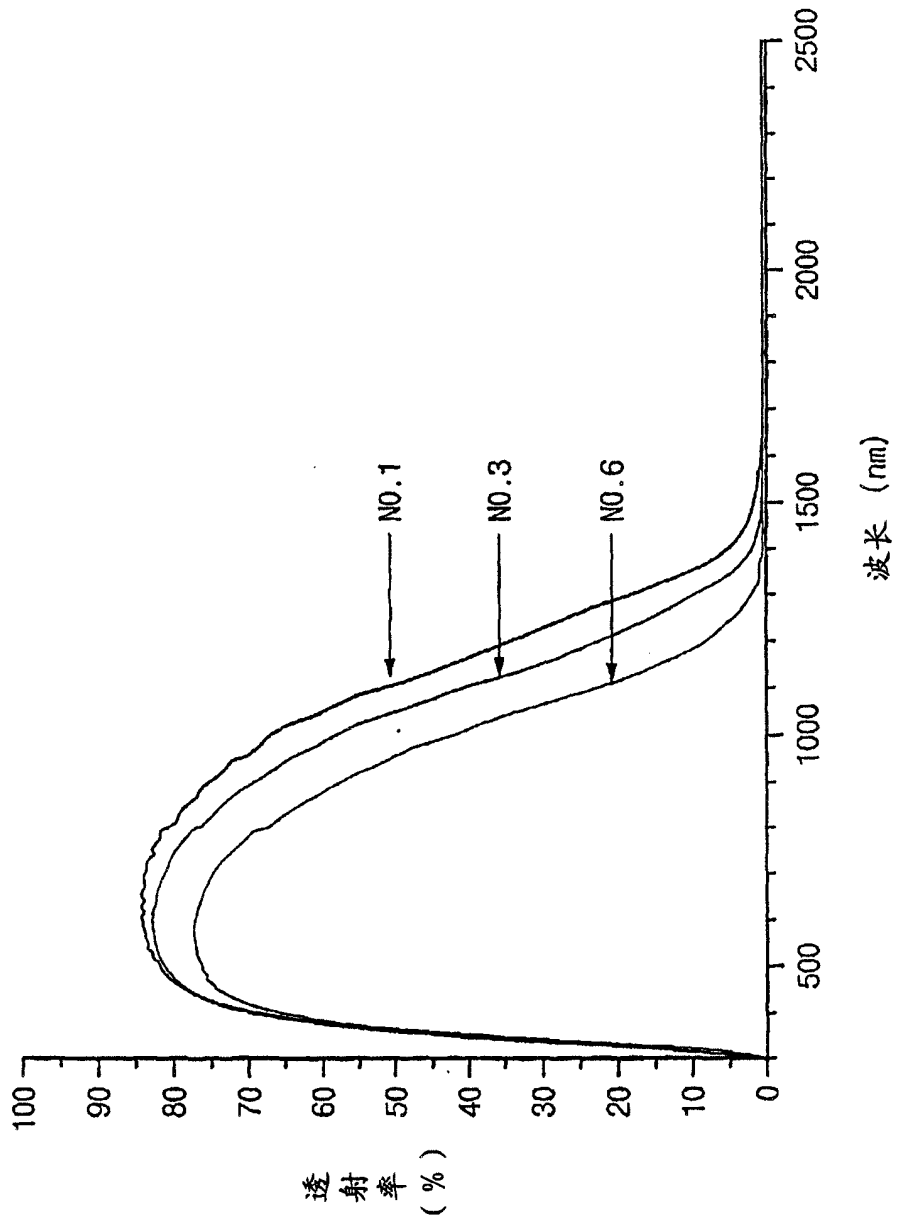


图1

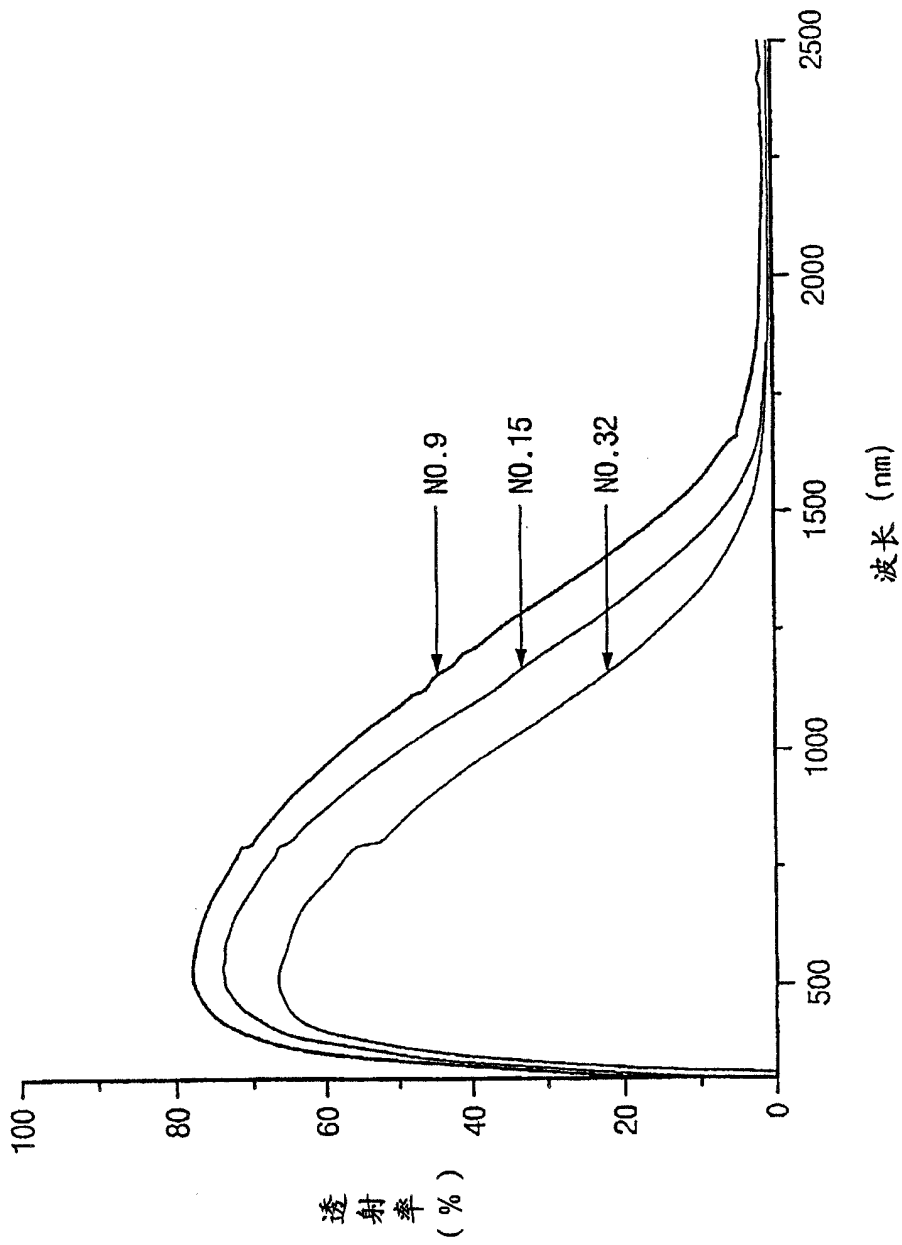


图2

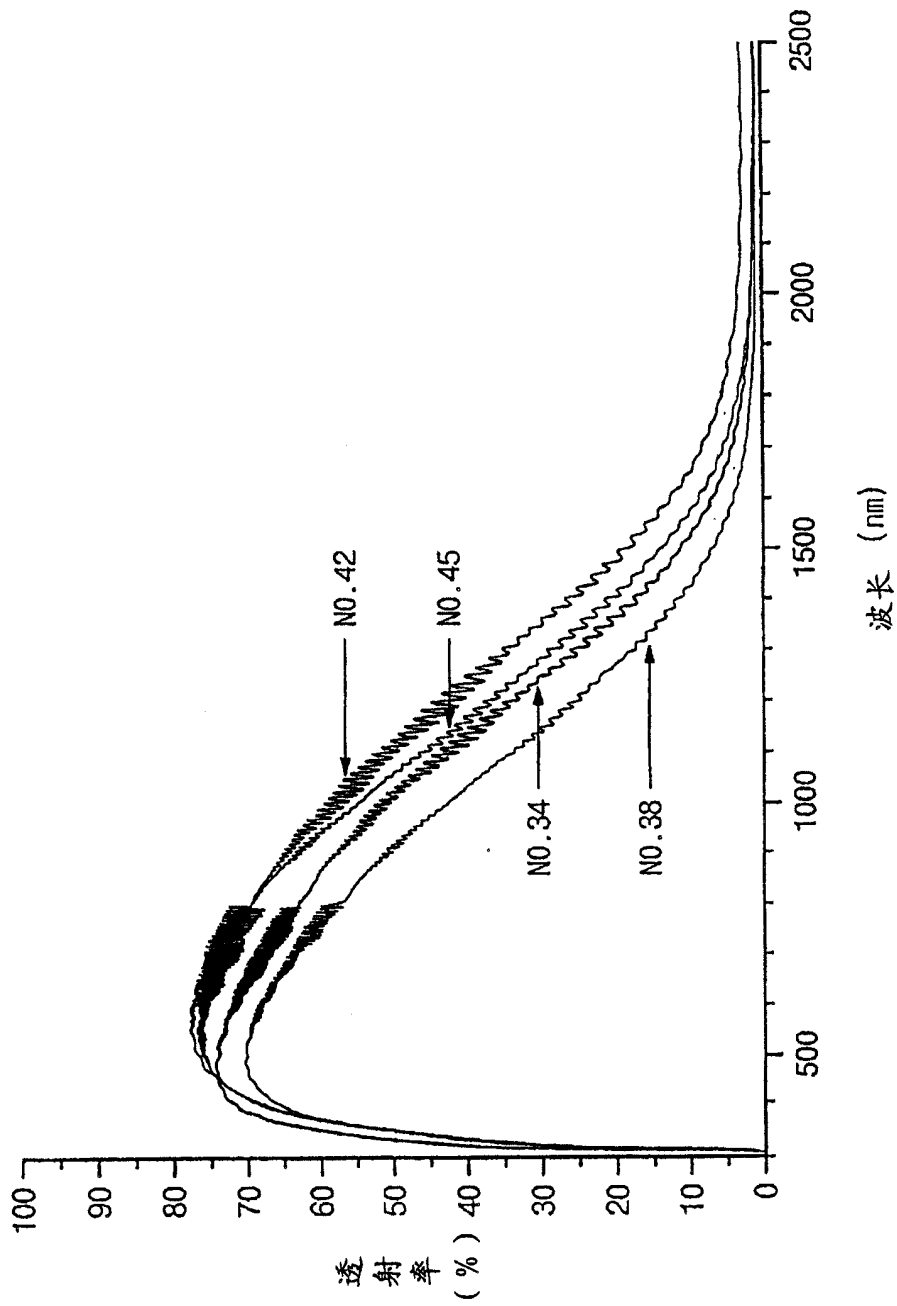


图3

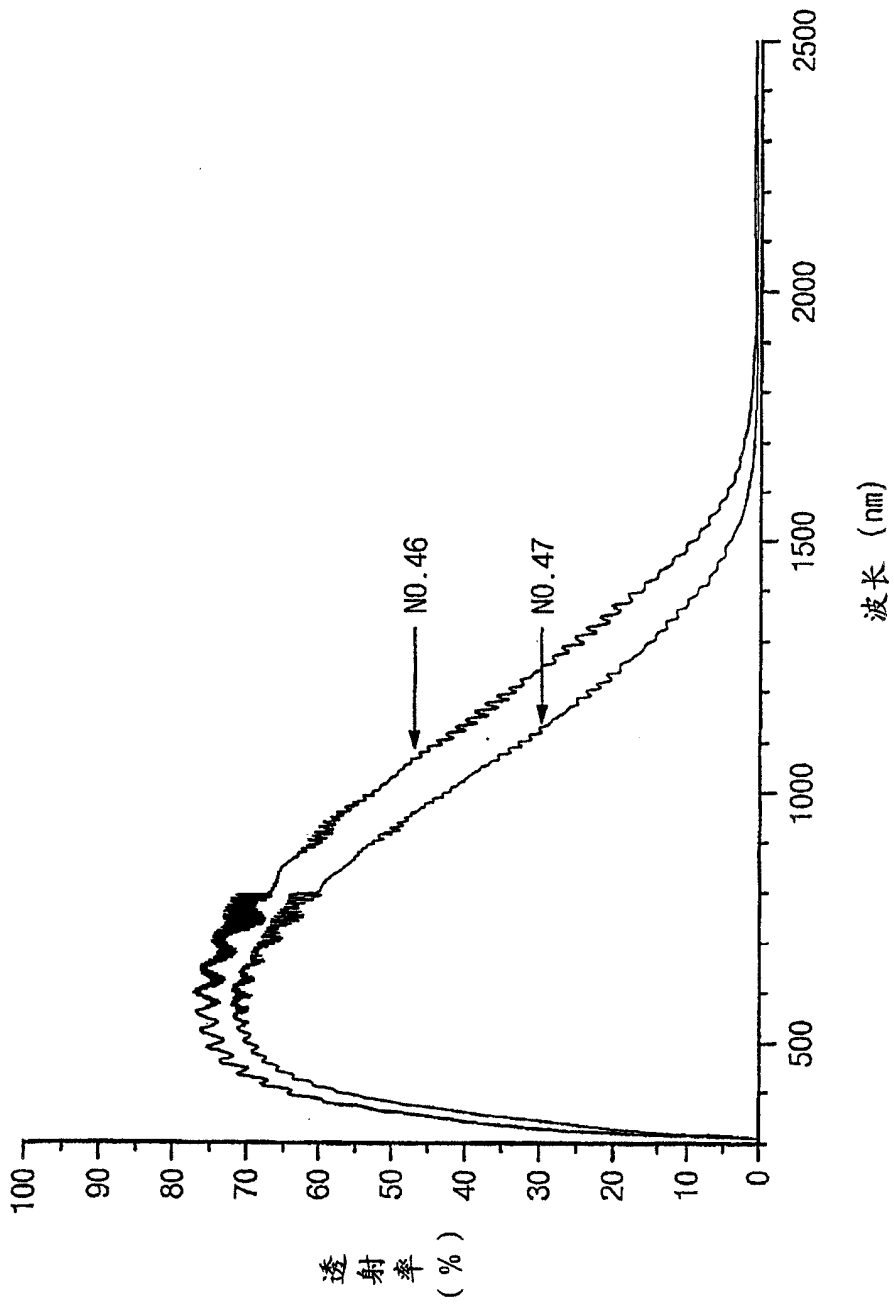


图4

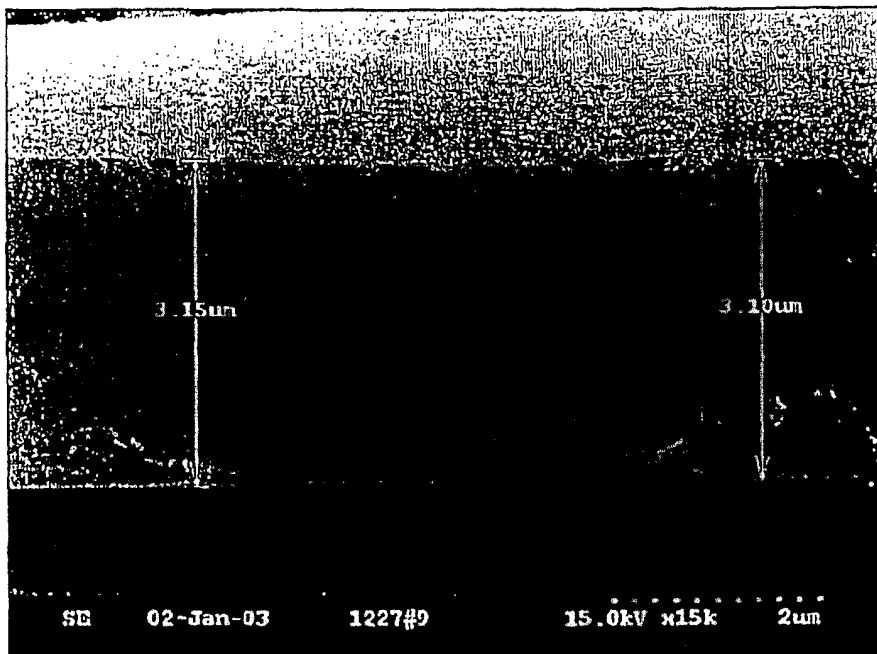


图5