

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2012 年 4 月 5 日 (05.04.2012)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/041069 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/074597
- (22) 国际申请日: 2011 年 5 月 24 日 (24.05.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010298901.5 2010 年 9 月 29 日 (29.09.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 陈建峰 (CHEN, Jian-feng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学 35 号信箱, Beijing 100029 (CN)。曾晓飞 (ZENG, Xiaofei) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学 35 号信箱, Beijing 100029 (CN)。沈志刚 (SHEN, Zhigang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学 35 号信箱, Beijing 100029 (CN)。王国全 (WANG, Guoquan) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学 35 号信箱, Beijing 100029 (CN)。刘海涛 (LIU, Haitao) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学 35 号信箱, Beijing 100029 (CN)。
- (74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTCTUAL PORPerty AGENT LTD.); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号知新园 506 室, Beijing 100124 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格(细则 4.17(iv))
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
— 包括经修改的权利要求(条约第 19 条(1))。

(54) Title: UV BLOCKING ENERGY-SAVING FILM WITH HIGH TRANSPARENCY AND PREPARATION METHOD THEREOF BY SOLUTION PHASE TRANSFER

(54) 发明名称: 一种高透明紫外阻隔节能膜及其溶液相转移制备方法

(57) Abstract: A UV blocking energy-saving film with high transparency and a preparation method thereof by solution phase transfer are disclosed. The film comprises from 50 to 99.8wt% of high molecular polymers and from 0.2 to 50wt% of metal oxide nano-particles which comprise at least one metal oxide composite nano-particle having a core-shell structure. The film is prepared by solution phase transfer method comprising the following steps: transferring the metal oxide nano-particles in initial dispersion system into a solvent system capable of dissolving polymers by steps of centrifugal separation and washing and the like, so that a dispersion of the metal oxide nano-particles/thermoplastic polymers/solvent, i.e. a raw liquid for film formation, is obtained; then forming a film by applying said raw liquid on a substrate.

(57) 摘要:

公开了一种高透明紫外阻隔节能膜及其溶液相转移制备方法。其包括: 高分子聚合物 50~99.8wt%和金属氧化物纳米粒子 (至少包括一种核-壳结构复合金属氧化物纳米粒子) 0.2~50wt%。通过溶液相转移法制备膜, 包括以下步骤: 将金属氧化物纳米粒子由初始分散体系, 通过离心分离和洗涤等步骤, 转移到可溶解聚合物的溶剂体系中, 进而制成金属氧化物纳米粒子/热塑性聚合物/溶剂分散液, 即制膜原液, 再将该制膜原液在基片上制备膜。

WO 2012/041069 A1

说明书

一种高透明紫外阻隔节能膜及其溶液相转移制备方法

技术领域

本发明涉及一种高透明紫外阻隔节能膜及其制备方法,属于聚合物-无机纳米粒子复合技术合成复合薄膜领域。

背景技术

紫外线是一种具有特定杀伤力的非可视光线,科学界称其为“无形杀手”。上世纪 20 年代以来,由于碳氟系溶剂和氟利昂的大量使用,地球大气层中臭氧层遭到严重的破坏,使到达地球表面的紫外线不断增加。紫外线按照其波长的长短分为:UV-A 波段的波长为 320 ~ 400nm; UV-B 为 280 ~ 320nm; UV-C 为 100 ~ 280nm; 而波长在 180nm 以下的 UV 很容易被空气吸收。所以,对人体能够产生辐射的紫外线波长范围为 180 ~ 400nm。

具有强辐射性的紫外线主要来自两方面,一方面是太阳光中的紫外线,另一方面是人造光源,如各种紫外灯、电弧等。紫外线是一种电磁波,适量的紫外辐射具有杀菌作用并能促进维生素 D 的合成,有利于人体健康。但在烈日持续照射下,人体皮肤会失去抵御功能,易发生灼伤,出现红斑或水泡。过量的紫外线照射还会诱发皮肤病(如皮炎、色素干皮症),甚至皮肤癌,促进白内障的生成并降低人体的免疫功能。

目前,紫外线应用发展迅速,例如感光油漆、感光油墨等光敏材料的固化、照相制板、光刻、复印、皮肤病及内科疾病的治疗、杀菌消毒、保健、荧光分析等领域的应用都有了快速发展。随着紫外线辐射性及其应用范围的不断扩大,以及人们防紫外线意识的不断提高,防紫外线玻璃也得到越来越广泛的应用。人们也花费相当的人力物力对“无形杀手”采取有效的防护措施,研究开发研制各种防紫外线玻璃;另一方面,防紫外线玻璃在节能方面的应用潜力巨大。

现有的建筑玻璃大多用白玻璃或者有色玻璃,也有表面镀膜的玻璃,镀膜的主要用途大多是装饰。为了阻挡日光的热辐射和紫外辐射,一般选用深色的玻璃作建筑物外墙或者门窗玻璃,但是这样牺牲了大部分可见光部分的日光照射,而且防紫外节能的功能有限。

目前业内制造防紫外线玻璃的方法通常有以下几种:磁控溅射法、PVD、CVD 镀膜法以及热喷雾方法镀膜于玻璃等基材上。例如:中国专利 200410013397 公开了一种采用磁控溅射法制备氮掺杂二氧化钛疏水和防紫外线辐射透明薄膜,但是该薄膜可见光平均透过率仅为 70%~80%;中国专利 02136643 公开了一种镀纳米 ZnO 膜层的玻璃,但只是简单提到使用 CVD 工艺或者真空磁控溅射工艺,而未提到其产业化数据和应用前景;中国专利 01804833 公开了一种含有二氧化铈的抗反射防紫外线多层涂层,以六水合硝酸铈、醇、螯合剂为相应溶剂,来制备防紫外线玻璃,但该方法无法真正实现大批量生产;中国专利 200610135230 公

说明书

开了一种采用在线高温热解喷涂法制造的防紫外线镀膜玻璃，其工艺复杂，该产品紫外线透过率仅低于 8%。

上述方法所制备的薄膜中，其可见光透过率最高仅为 80%，所用的成膜方法或设备价格昂贵，一次性投入大，成本高，对于基材和基材的形状、尺寸都有一定的限制，或不适用于有机基材，产品质量一般，不适于大规模工业生产。

中国专利 200410009078.6 公开了一种含有金属氧化物纳米粒子的阳光控制低辐射涂层溶液的制备方法，以及申请专利 200810103801.5 公开了一种高透明紫外阻隔节能膜及其制备方法中，其金属氧化物纳米粒子包括纳米氧化锌等。但直接采用纳米氧化锌、纳米氧化钛等，对于有机物具有明显的光催化降解作用，用紫外线照射膜，膜在较短时间内会黄变，因此会显著降低膜的使用寿命。而采用核-壳结构的金属氧化物纳米粒子其对有机物的光催化降解作用显著降低，用紫外线照射膜，会明显降低膜黄变的程度，并能提高材料的抗光老化性能。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的缺点与不足，提供一种高透明、紫外阻隔率高、节能、生产工艺简单、成本低、可大面积现场施工、易于工业化生产的薄膜及其制备方法。

本发明所提供的一种高透明紫外阻隔节能膜，其中，各组分及其含量百分比为：高分子聚合物 50~99.8wt%；金属氧化物纳米粒子 0.2~50wt%。

所述的薄膜的厚度为 100 纳米~1 厘米，优选厚度为 100 纳米~300 微米。

其中，金属氧化物纳米粒子为至少包括一种核-壳结构复合金属氧化物纳米粒子，包括氧化锌、氧化锡、氧化钛、氧化铈、氧化钒、氧化铟、掺杂氧化锌、掺杂氧化钛、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟纳米粒子中的一种为核，表面包覆 SiO_2 的核-壳结构复合金属氧化物纳米粒子中的一种或一种以上混合物。

金属氧化物纳米粒子还可包括单层金属氧化物纳米粒子，单层金属氧化物纳米粒子为氧化锡、氧化钒、氧化铟、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟中的一种或一种以上混合物。

所述的掺杂氧化锌中掺杂的金属选自铟、锡、钛、铟、铜、铝、铁、镉、铈、银、镁中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化锌中锌的摩尔比为 0.1-20: 100。

所述的掺杂氧化钛中掺杂的金属选自锡、铟、铟中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化钛中钛的摩尔比为 0.1-20: 100。

所述的掺杂氧化锡中掺杂的金属选自铟、铟、钛、铟、铟、铟、铁、银、铂中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化锡中锡的摩尔比为 0.1-20: 100。

所述的掺杂氧化铟中掺杂的金属选自锡、铟、钛、铟、铟、铟、铁、银、铂中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化铟中铟的摩尔比为 0.1-20: 100。

说明书

由于纳米ZnO颗粒的量子尺寸效应,使其对紫外光的吸收带产生“蓝移现象”和“宽化现象”,导致其对紫外光吸收效果明显。二氧化铈(CeO_2)、氧化钛、掺杂氧化锌、掺杂氧化钛纳米粒子具有与纳米ZnO相似的紫外光吸收效果。氧化锡、氧化铟、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟纳米粒子均为半导体金属氧化物颗粒,对红外光的吸收和反射作用十分显著,具有良好的节能作用。氧化钒为温控材料,可以在一定温度下吸收或释放热量,达到调节膜的温度的效果。

本发明采用核-壳结构纳米粒子,是考虑到纳米氧化锌等金属氧化物纳米粒子对于有机物具有光催化降解的作用,直接采用纳米氧化锌等金属氧化物纳米粒子会使膜层易于降解。而采用氧化锌等氧化物纳米粒子为核,表面包覆二氧化硅(SiO_2)的核-壳结构纳米粒子,粒子表面有二氧化硅保护,膜层聚合物就不会被催化降解。附图1为氧化锌、核-壳结构氧化锌纳米粒子对有机物罗丹明B的催化性能对比图。从图中可以看出,没有包覆二氧化硅的氧化锌对有机物的催化降解作用非常强,在20分钟之内有机物就已经降解完全。而包覆二氧化硅的氧化锌对有机物的降解能力显著降低,在180分钟的时候,有机物的降解率还不到90%。因此,若用单层的氧化锌添加到薄膜中,会使薄膜的使用寿命显著降低,而用核-壳结构的氧化锌由于其吸收紫外线,不仅不会降低薄膜的寿命,反而会增加薄膜抗光老化的能力,延长膜的寿命。

高分子聚合物包括水溶性的和非水溶性的。水溶性的包括聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸酯、环氧树脂、聚乙烯吡咯烷酮,非水溶性的包括丙烯酸酯类聚合物、丙烯酸乳液、聚苯乙烯、聚氨基甲酸酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氯乙烯、有机硅聚合物中的一种或两种。所述丙烯酸酯类聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物等。以上高分子聚合物均为通用光学透明高分子聚合物。

所述的节能膜中进一步含有其它助剂,包括:环氧乙烷的加成物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、硅油、甲基纤维素中的一种或两种,其含量百分比为0~5wt%。

本发明高透明紫外阻隔节能膜的制备方法,为溶液相转移法,包括如下步骤:

1) 将金属氧化物纳米粒子由初始分散体系,即在溶剂A中的分散体系,通过离心分离,将金属氧化物纳米粒子分离出来;

2) 用溶剂B对步骤1)分离出的金属氧化物纳米粒子进行洗涤,将金属氧化物纳米粒子转移到溶剂B体系中,经磁力搅拌、超声分散得到金属氧化物纳米粒子在溶剂B中的分散液;

3) 在步骤2)制备的金属氧化物纳米粒子/溶剂B分散液中,补充适量的溶剂B,再加入高分子聚合物,充分搅拌,使高分子聚合物溶解,再经超声分散,制成金属氧化物纳米粒子/高分子聚合物/溶剂B分散液,即为制膜原液,制膜原液中高分子聚合物在分散介质中的浓度

说明书

为 4~10wt%，高分子聚合物和金属氧化物纳米粒子的质量比为 499~1:1；

4) 将步骤 3) 中得到的制膜原液通过提拉、旋涂、喷涂、浸渍、刮涂、转印或直接成型方法，在基片上制备出高透明紫外阻隔节能膜，其中，所述的基片选自玻璃或有机高透明材料基片。

本发明还可以按照常规技术在步骤 4) 的过程中加入其他助剂。

上述高透明紫外阻隔节能膜制备方法中，溶剂 A 选自水、甲醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、正己烷中的一种；溶剂 B 选自水、乙醇、乙酸、甲苯、二甲苯、环己酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二酸二甲酯、丙酸乙酯、丙二酸二乙酯中的一种。其中，溶剂 A 为初始分散体系所采用的溶剂；溶剂 B 则是能够溶解某一种高分子聚合物的溶剂。本发明中，氧化锌纳米粒子初始分散体系由新加坡纳米材料科技有限公司提供，溶剂为水、甲醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、正己烷中的一种（即溶剂 A）。为进一步制备金属氧化物纳米粒子/高分子聚合物/溶剂分散液，应采用能够溶解某一种高分子聚合物的溶剂（即溶剂 B），因而，需要上述的从一种溶剂“转移”到另一种溶剂中的过程。

如果初始分散体系的溶剂（即溶剂 A）可以溶解实施例中所用的聚合物，也可以直接采用初始分散体系制备制膜原液，如实施例 4、5。但这样的情况并不普遍，所以，在多数情况下，仍然需要上述的从一种溶剂“转移”到另一种溶剂中的过程。

本发明所述的“溶液相转移法”，是指将纳米粒子从溶剂相中转移到聚合物相的全过程。因而，无论从一种溶剂“转移”到另一种溶剂中的过程是否存在，将纳米粒子从溶剂相中转移到聚合物相的过程都是存在的。

与现有技术相比较，本发明具有以下优点：

1) 本发明所提供的节能膜可见光透过率高于 85%，紫外线屏蔽性能优异，紫外光线透过率不大于 5%，优选的不大于 2%，节能效果显著，还具有阻隔红外线、抗静电性和抗电磁辐射的性能。

2) 纳米氧化锌等金属氧化物纳米粒子对于有机物具有光催化降解的作用，直接采用纳米氧化锌等会使膜层易于降解。本发明采用 ZnO 等纳米粒子为核，表面包覆 SiO₂ 的核-壳结构纳米粒子，粒子表面有二氧化硅保护，膜层聚合物就不会被催化降解。

3) 本发明所提供的薄膜、贴膜，应用于玻璃或塑料视窗，是增加玻璃和视窗防紫外节能性能的方便易行的方法，并对已安装的玻璃仍然适用；

4) 本发明所提供的膜的制备方法生产工艺简便易行，可大面、现场施工，受场地、气候、环境限制小；

5) 本发明所提供的膜的制备方法生产成本低，对薄膜尺寸和基材材料没有限制；

说明书

6) 本发明所提供的膜的制备方法可克服溶液储存稳定性差的缺点, 对环境污染小。

7) 本发明所提供的高透明紫外阻隔节能膜在建筑玻璃、汽车挡风玻璃、泳镜或太阳眼镜镜片和软性与硬性隐形眼镜的防紫外线和防红外线中有巨大应用前景。

附图说明

图 1、空白 PET 样品和实施例 1 制备的薄膜样品在 200~800nm 透射率光谱图。

图 2、空白 PMMA-PS 样品和实施例 2 制备的薄膜样品在 200~800nm 透射率光谱图。

以下结合附图和具体实施方式对本发明所进一步描述。

具体实施方式

本发明中所使用的核-壳结构氧化锌纳米粒子初始分散体系由新加坡纳米材料科技有限公司提供, ITO 纳米粒子为市售商品。

采用 UV-2501 型紫外-可见分光光度计测定本发明所制备的薄膜的光学性能。

实施例 1

1) 将核-壳结构氧化锌纳米粒子甲醇溶液初始分散体系, 经离心分离、洗涤后, 转移到无水乙醇中, 经磁力搅拌、超声分散, 制成核-壳结构氧化锌纳米粒子乙醇分散液; 分散液中核-壳结构氧化锌纳米粒子的浓度为 5.88wt%, 呈长棒状, 径长约 50nm;

2) 取 16ml 步骤 1) 中的分散液, 加入 4ml 无水乙醇, 磁力搅拌混合均匀, 超声处理 4h 后, 再加入 0.8g PVB 粉末, 磁力搅拌混合均匀, 超声分散 0.5h, 制得制膜原液。所得制膜原液体系如表 1-1;

ZnO 在 EtOH 中浓度(g/ml)	PVB 在 EtOH 中浓度(g/ml)	ZnO/(PVB+ZnO)(wt%)
0.04	0.04	50

表 1-1

3) 选用 PET 基片提拉成膜: 将 PET 基片用去离子水、酒精进行预处理后, 将其固定在提拉膜机的夹片上, 将 PET 基片浸泡在步骤 2) 得到的制膜原液中, 提拉成膜, 提拉速度为 2mm/min, 所得薄膜厚度为 200nm。光学性能测试结果如表 1-2。

可见光透过率(%) (550nm)	紫外光屏蔽率(%) (350nm)
89.46	99.8

表 1-2

实施例 2

1) 将核-壳结构 ZnO 纳米粒子正己烷初始分散体系经离心分离、洗涤后, 转移到甲苯中,

说明书

经超声分散制成核-壳结构氧化锌纳米粒子甲苯分散液，分散液中核-壳结构氧化锌纳米粒子的浓度为 5wt%的，呈圆球形，粒径为 10~20nm；

2) 分别按表 2-1 的比例量取甲苯、PMMA-PS 共聚物、和步骤 1) 中的核-壳结构氧化锌纳米粒子甲苯分散液，磁力搅拌、超声分散混合均匀，得到制膜原液；

ZnO 在甲苯中浓度(g/ml)	PMMA-PS 在甲苯中浓度(g/ml)	ZnO/(PMMA-PS+ZnO)(wt%)
0.001	0.1	1

表 2-1

3) 将步骤 2) 得到的制膜原液浇铸在模具中直接成型，所得薄膜厚度为 300 μ m。光学性能测试结果如表 2-2。

可见光透过率(%) (550nm)	紫外光屏蔽率(%) (350nm)
85.41	99.3

表 2-2

实施例 3

1) 将核-壳结构 ZnO 纳米粒子正己烷初始分散体系经离心分离、洗涤后，转移到乙酸乙酯中，经超声分散制成核-壳结构氧化锌纳米粒子乙酸乙酯分散液，分散液中核-壳结构氧化锌纳米粒子的浓度为 5wt%的，呈圆球形，粒径为 10~20nm；

2) 分别按表 2-1 的比例量取乙酸乙酯、AC-PU 共聚物、和步骤 1) 中的核-壳结构氧化锌纳米粒子乙酸乙酯分散液，磁力搅拌、超声分散混合均匀后，向上述溶液中加入表面处理后的氧化铟锡 (ITO) 乙酸乙酯分散液，搅拌均匀，得到 ZnO/氧化铟锡 (ITO) /AC-PU 的制膜原液；

ZnO 在乙酸乙酯中浓度(g/ml)	AC-PU 在乙酸乙酯中浓度(g/ml)	ITO 在乙酸乙酯中浓度(g/ml)	ZnO/(AC-PU+ZnO+ITO)(wt%)	ITO/(AC-PU+ZnO+ITO)(wt%)
0.018	0.2	0.009	8	4

表 3-1

3) 将步骤 2) 得到的制膜原液在 PET 基片上刮涂成膜，所得薄膜厚度为 20 μ m。光学性能测试结果如表 3-2。

可见光透过率(%) (550nm)	紫外光屏蔽率(%) (350nm)	红外光阻隔率(%) (1350nm)
-------------------	-------------------	--------------------

说明书

84.1	96.7	91.5
------	------	------

实施例 4

1) 将核-壳结构 ZnO 纳米粒子正己烷初始分散体系经离心分离、洗涤后, 转移到丁酮中, 经超声分散制成浓度为 5wt% 的核-壳结构氧化锌纳米粒子丁酮分散液, 分散液中核-壳结构氧化锌纳米粒子呈圆球形, 粒径为 10~20nm;

2) 分别按表 4-1 的比例量取丁酮、PMMA-PS 共聚物、和步骤 1) 中的核-壳结构氧化锌纳米粒子丁酮分散液, 磁力搅拌混合均匀, 得到制膜原液;

ZnO 在丁酮中浓度(g/ml)	PMMA-PS 在丁酮中浓度(g/ml)	ZnO/(PMMA-PS+ZnO)(wt%)
0.001	0.1	1

表 4-1

3) 将步骤 2) 得到的制膜原液浇铸在模具中直接成型, 所得薄膜厚度为 300 μ m。光学性能测试结果如表 4-2。

可见光透过率(%) (550 nm)	紫外光屏蔽率(%) (350 nm)
86.35	98.9

表 4-2

实施例 5

1) 分别按表 5-1 的比例量取乙酸乙酯、聚合物 PMMA、和核-壳结构 ZnO 纳米粒子乙酸乙酯分散体系 (初始分散体系), 磁力搅拌混合均匀, 得到制膜原液;

ZnO 在乙酸乙酯中浓度(g/ml)	PMMA 在乙酸乙酯中浓度(g/ml)	ZnO/(PMMA+ZnO)(wt%)
0.001	0.1	1

表 5-1

2) 将上述制膜原液浇铸在模具中直接成型, 所得薄膜厚度为 300 μ m。光学性能测试结果如表 5-2。

可见光透过率(%) (550nm)	紫外光屏蔽率(%) (350nm)
88.34	98.4

表 5-2

实施例 6

1) 量取浓度为 4.1wt% 的核-壳结构 ZnO 纳米粒子水分散体系 (初始分散体系), 体系中核

说明书

-壳结构氧化锌纳米粒子呈圆球状，粒径约为 10~20 nm，加入 0.41g PVP 粉末，磁力搅拌混合均匀，得到制膜原液，体系参数如表 6-1；

ZnO在H ₂ O中浓度 (g/ml)	PVP在H ₂ O中浓度 (g/ml)	ZnO/(PVP+ZnO)(wt%)
0.041	0.041	50

表 6-1

2) 选用石英基片提拉成膜：将石英基片用去离子水、酒精进行预处理后，将其固定在提拉膜机的夹片上，将石英基片浸泡在步骤 1) 得到的制膜原液中，提拉成膜，提拉速度为 4 mm/min，所得薄膜厚度为 260nm。光学性能测试结果如表 6-2。

可见光透过率(%) (550nm)	紫外光屏蔽率(%) (350nm)
91.32	97.7

表 6-2

实施例 7

1) 将核-壳结构氧化锌的正己烷初始分散体系经离心分离、洗涤后，转移到甲苯中，经超声分散制成浓度为 5wt% 的核-壳结构氧化锌纳米粒子甲苯分散液，分散液中核-壳结构氧化锌纳米粒子呈圆球形，粒径为 10~20 nm；

2) 分别按表 7-1 的比例量取甲苯、聚合物 PU 和核-壳结构氧化锌甲苯分散液，磁力搅拌混合均匀，制得提拉薄膜用原液；

ZnO 在甲苯中浓度(g/ml)	PU 在甲苯中浓度(g/ml)	ZnO/(PU + ZnO)(wt%)
0.004	0.1	4

表 7-1

3) 选用石英玻璃基片提拉成膜：先将石英玻璃基片用酒精进行预处理，随后将石英玻璃基片固定在提拉膜机的夹片上，将石英玻璃基片浸泡在制膜原液中，提拉成膜，提拉速度为 4mm/min。所得薄膜厚度为 300 nm，光学性能测试结果如表 7-2。

可见光透过率(%) (550nm)	紫外光屏蔽率(%) (350nm)
88.69	96.3

表 7-2

实施例 8

说明书

1) 分别按表 8-1 的比例量取丁酮、聚合物 PMMA 和核-壳结构氧化锌纳米粒子丁酮分散液, 磁力搅拌混合均匀, 得到制膜原液。

ZnO 在丁酮中浓度(g/ml)	PMMA 在丁酮中浓度(g/ml)	ZnO/(PMMA + ZnO)(wt%)
0.004	0.1	4

表 8-1

2) 将上述制膜溶液浇铸在模具中直接成型, 选所得薄膜厚度为 300 μ m, 光学性能测试结果如表 8-2。

可见光透过率(%)(500nm)	紫外光屏蔽率(%)(360nm)
95.34	99.0

表 8-2

权 利 要 求 书

1、一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，各组分及其含量百分比为：高分子聚合物 50~99.8wt%，金属氧化物纳米粒子 0.2~50wt%；

其中，金属氧化物纳米粒子为至少包括一种核-壳结构复合金属氧化物纳米粒子，包括氧化锌、氧化锡、氧化钛、氧化锑、氧化钒、氧化铟、掺杂氧化锌、掺杂氧化钛、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟纳米粒子中的一种为核，表面包覆SiO₂的核-壳结构复合金属氧化物纳米粒子中的一种或一种以上混合物；

高分子聚合物包括水溶性的和非水溶性的，水溶性的包括聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸酯、环氧酯、聚乙烯吡咯烷酮，非水溶性的包括丙烯酸酯类聚合物、丙烯酸乳液、聚苯乙烯、聚氨基甲酸酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氯乙烯、有机硅聚合物中的一种或两种，所述丙烯酸酯类聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物。

2、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化锌中掺杂的金属选自锑、锡、钛、铟、铜、铝、铁、镉、铈、银、镁中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化锌中锌的摩尔比为 0.1-20: 100。

3、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化钛中掺杂的金属选自锡、锌、镧中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化钛中钛的摩尔比为 0.1-20: 100。

4、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化锡中掺杂的金属选自铟、锑、钛、锌、氟、钨、铁、银、铂中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化锡中锡的摩尔比为 0.1-20: 100。

5、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化铟中掺杂的金属选自锡、锑、钛、钨、铜铁中一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化铟中铟的摩尔比为 0.1-20: 100。

6、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，金属氧化物纳米粒子还可包括单层金属氧化物纳米粒子，单层金属氧化物纳米粒子为氧化锡、氧化钒、氧化铟、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟中的一种或一种以上混合物。

7、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的节能膜中进一步含有其它助剂，包括：环氧乙烷的加成物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、硅油、甲基纤维素中的一种或两种，其含量百分比为 0~5wt%。

8、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的薄膜的厚度为 100 纳米~1 厘米。

权 利 要 求 书

9、按照权利要求1的一种高透明紫外阻隔节能膜的制备方法，其特征在于，为溶液相转移法，具体包括如下步骤：

1) 将金属氧化物纳米粒子由初始分散体系，通过离心分离，将金属氧化物纳米粒子分离出来；

2) 用溶剂B对步骤1)分离出的金属氧化物纳米粒子进行洗涤，将金属氧化物纳米粒子转移到溶剂B体系中，经磁力搅拌、超声分散得到金属氧化物纳米粒子在溶剂B中的分散液；

3) 在步骤2)制备的金属氧化物纳米粒子/溶剂B分散液中，补充溶剂B，再加入高分子聚合物，充分搅拌，使高分子聚合物溶解，再经超声分散，制成金属氧化物纳米粒子/高分子聚合物/溶剂B分散液，即为制膜原液，制膜原液中高分子聚合物在分散介质中的浓度为4~10wt%，高分子聚合物和金属氧化物纳米粒子的质量比为499~1:1；

4) 将步骤3)中得到的制膜原液通过提拉、旋涂、喷涂、浸渍、刮涂、转印或直接成型方法，在基片上制备出高透明紫外阻隔节能膜，其中，所述的基片选自玻璃或有机高透明材料基片；

溶剂A为初始分散体系所采用的溶剂；溶剂B则是能够溶解高分子聚合物的溶剂。

10、按照权利要求9的一种高透明紫外阻隔节能膜的制备方法，其特征在于，A选自水、甲醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、正己烷中的一种；溶剂B选自水、乙醇、乙酸、甲苯、二甲苯、环己酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二酸二甲酯、丙酸乙酯、丙二酸二乙酯中的一种。

经修改的权利要求

国际局收到日：2011年11月4日（04.11.2011）

1、一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，各组分及其含量百分比为：高分子聚合物 50 ~ 99.8wt%，金属氧化物纳米粒子 0.2 ~ 50wt%；

其中，金属氧化物纳米粒子为至少包括一种核-壳结构且适用于溶液相转移法直接制备高透明紫外阻隔节能膜的复合金属氧化物纳米粒子，包括氧化锌、氧化锡、氧化钛、氧化铈、氧化钒、氧化铟、掺杂氧化锌、掺杂氧化钛、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟纳米粒子中的一种为核，表面包覆SiO₂的核-壳结构复合金属氧化物纳米粒子中的一种或一种以上混合物；

高分子聚合物包括水溶性的和非水溶性的，水溶性的包括聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸酯、环氧树脂、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或两种，非水溶性的包括丙烯酸酯类聚合物、丙烯酸乳液、聚苯乙烯、聚氨基甲酸酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氯乙烯、有机硅聚合物中的一种或两种，所述丙烯酸酯类聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物中的一种。

2、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化锌中掺杂的金属选自锑、锡、钛、铟、铜、铝、铁、镉、铈、银、镁中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化锌中锌的摩尔比为 0.1-20: 100。

3、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化钛中掺杂的金属选自锡、锌、镧中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化钛中钛的摩尔比为 0.1-20: 100。

4、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺杂氧化锡中掺杂的元素选自铟、锑、钛、锌、氟、钨、铁、银、铂中的一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化锡中锡的摩尔比为 0.1-20: 100。

5、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的掺

杂氧化铟中掺杂的金属选自锡、锑、钛、钨、铜铁中一种或一种以上的混合物，掺杂金属与氧化铟中铟的摩尔比为 0.1-20: 100。

6、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，金属氧化物纳米粒子还包括单层金属氧化物纳米粒子，单层金属氧化物纳米粒子为氧化锡、氧化钒、氧化铟、掺杂氧化锡、掺杂氧化铟中的一种或一种以上混合物。

7、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，其特征在于，所述的节能膜中进一步含有其它助剂，包括：环氧乙烷的加成物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、硅油、甲基纤维素中的一种或两种，其含量百分比为 0~5wt%。

8、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜，兼具高透明性和紫外阻隔性，其特征在于，所述的节能膜在 550nm 处的可见光透过率大于 80%，350nm 处的紫外线阻隔率大于 96%，膜的厚度为 100 纳米~1 厘米。

9、按照权利要求 1 的一种高透明紫外阻隔节能膜的制备方法，其特征在于，为溶液相转移法，具体包括如下步骤：

1) 将分散于溶剂 A 的金属氧化物纳米粒子初始分散体系，通过离心分离，将金属氧化物纳米粒子分离出来；

2) 用溶剂 B 对步骤 1) 分离出的金属氧化物纳米粒子进行洗涤，将金属氧化物纳米粒子转移到溶剂 B 体系中，经磁力搅拌、超声分散得到金属氧化物纳米粒子在溶剂 B 中的分散液；

3) 在步骤 2) 制备的金属氧化物纳米粒子/溶剂 B 分散液中，补充溶剂 B，再加入高分子聚合物，充分搅拌，使高分子聚合物溶解，再经超声分散，制成金属氧化物纳米粒子/高分子聚合物/溶剂 B 分散液，即为制膜原液，制膜原液中高分子聚合物在分散介质中的浓度为 4~10wt%，高分子聚合物和金属氧化物纳米粒子的质量比为 499~1: 1；

4) 将步骤 3) 中得到的制膜原液通过提拉、旋涂、喷涂、浸渍、刮涂、转印或直接成型方法, 在基片上制备出高透明紫外阻隔节能膜, 其中, 所述的基片选自玻璃或有机高透明材料基片;

溶剂 A 为初始分散体系所采用的溶剂; 溶剂 B 则是能够溶解高分子聚合物的溶剂。

10、按照权利要求 9 的一种高透明紫外阻隔节能膜的制备方法, 其特征在于, A 选自水、甲醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、正己烷中的一种; 溶剂 B 选自水、乙醇、乙酸、甲苯、二甲苯、环己酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二酸二甲酯、丙酸乙酯、丙二酸二乙酯中的一种。

说明书附图

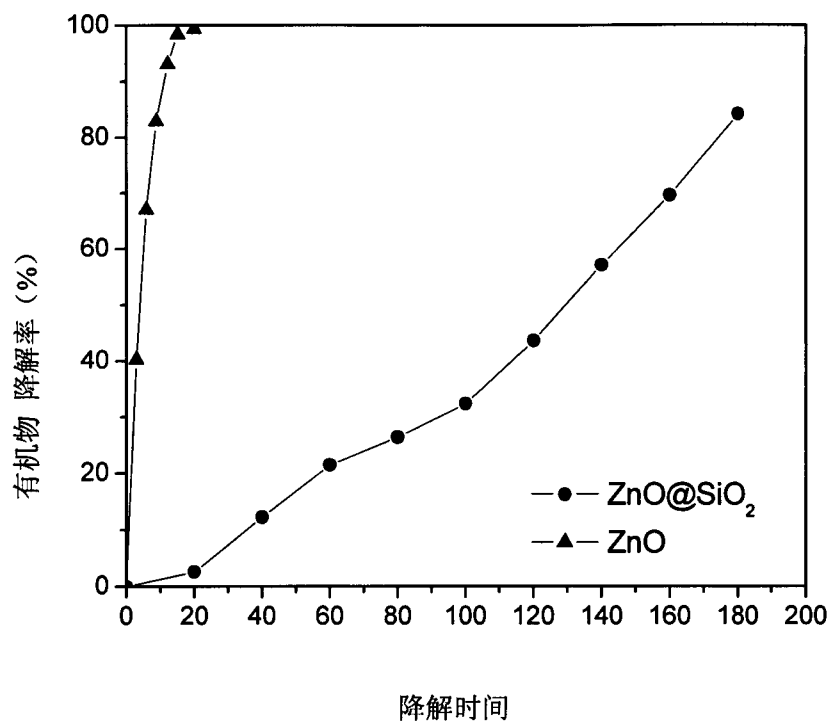


图 1

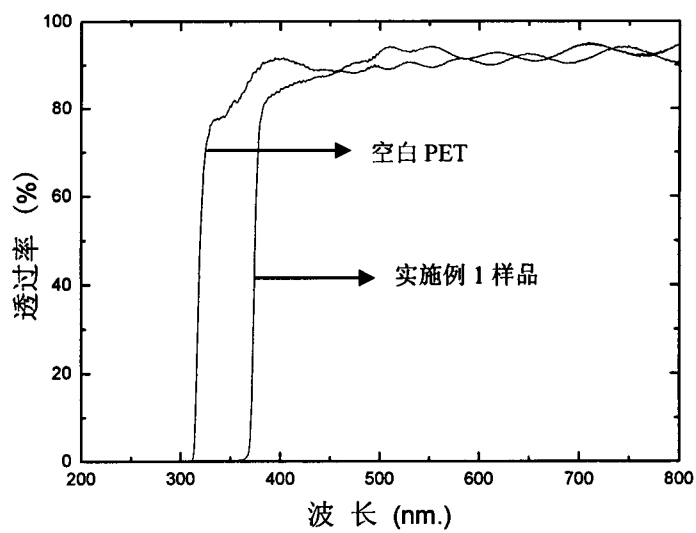


图 2

说明书附图

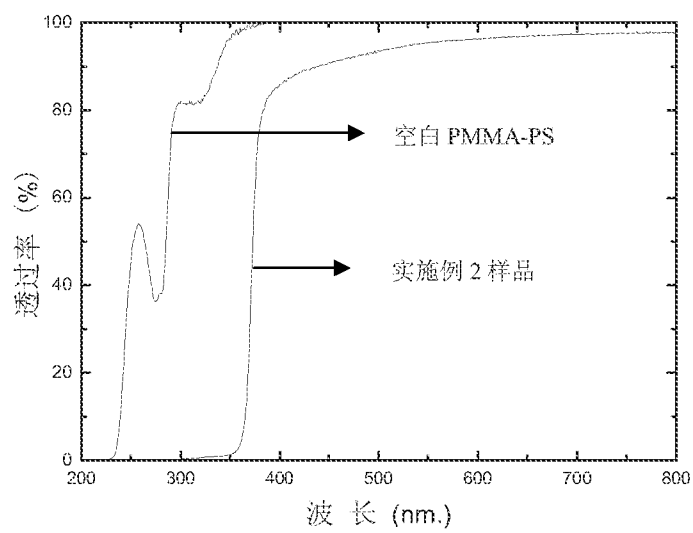


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/074597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08L,C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI;SIPOABS: shell core, silicon oxide, silicon dioxide, silica,SiO₂, membrane, film, ultraviolet or UV, zinc oxide, ZnO, TiO₂, titanium (di)oxide, Nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN101974245A(UNIV BEIJING CHEM TECHNOLOGY) 16 February 2011 (16.02.2011) the whole document	1-10
PX	US2011061728A1(FUJI FILM CORPORATION) 17 March 2011 (17.03.2011) examples	1-8
PX	CN101967299A(UNIV BEIJING CHEM TECHNOLOGY) 09 February 2011 (09.02.2011) claims, examples	1-8
X	CN1552764A(UNIV SHANGHAI COMMUNICATION) 08 December 2004 (08.12.2004) examples	1-8
A	CN101555340A(UNIV BEIJING CHEM TECHNOLOGY et al.) 14 October 2009 (14.10.2009) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 August 2011 (22.08.2011)	Date of mailing of the international search report 01 Sep. 2011 (01.09.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer GAO Feng Telephone No. (86-10)62084431

Information on patent family members

PCT/CN2011/074597

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/074597

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

C08K 3/22 (2006.01) i

C08K 3/36 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/074597

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08L,C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI;SIPOABS: shell core, silicon oxide, silicon dioxide, silica,SiO2, membrane, film, ultraviolet or UV, zinc oxide, ZnO, TiO2, titanium (di)oxide, Nano

CNPAT;CNKI: 核壳, 核-壳, 膜, 二氧化硅, 硅石, 紫外, 氧化锌, 氧化钛, 纳米

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN101974245A (北京化工大学) 16.2 月 2011 (16.02.2011) 全文	1-10
PX	US2011061728A1 (富士胶片株式会社) 17.3 月 2011 (17.03.2011) 实施例	1-8
PX	CN101967299A (北京化工大学) 09.2 月 2011 (09.02.2011) 权利要求, 实施例	1-8
X	CN1552764A (上海交通大学) 08.12 月 2004 (08.12.2004) 实施例	1-8
A	CN101555340A (北京化工大学等) 14.10 月 2009 (14.10.2009) 全文	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
22.8 月 2011 (22.08.2011)

国际检索报告邮寄日期
01.9 月 2011 (01.09.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员
皋锋
电话号码: (86-10) **62084431**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/074597

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101974245 A	16.02.2011	无	
US2011061728A1	17.03.2011	无	
		EP2295491 A1	16.03.2011
		JP2011056907A	24.03.2011
		KR20110029096A	22.03.2011
		CN102019734 A	20.04.2011
CN101967299A	09.02.2011	无	
CN1552764A	08.12.2004	CN1224640C	26.10.2005
CN101555340A	14.10.2009	CN101555340B	12.01.2011

A.主题的分类:

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C08K 3/22 (2006.01) i

C08K 3/36 (2006.01) i