



(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 I546559 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：104115996

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : G02B1/11 (2015.01)

G02B1/111 (2015.01)

C09D183/04 (2006.01)

C09D183/05 (2006.01)

(71)申請人：長興材料工業股份有限公司(中華民國) ETERNAL MATERIALS CO., LTD. (TW)
高雄市三民區建工路 578 號(72)發明人：林盛偉 LIN, SHENG WEI (TW)；葉茂榮 YEH, MAO JUNG (TW)；吳建成 WU,
CHIEN CHEN (TW)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201024377A2

TW 201035586A1

TW 201130654A1

TW 201434986A

TW 201500203A

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 27 頁

(54)名稱

增光穿透塗料組合物及由其所形成之塗層

COATING COMPOSITION FOR ENHANCING LIGHT TRANSMITTANCE AND COATING LAYER
FORMED THEREFROM

(57)摘要

本發明係關於一種塗料組合物，其包含：(A)聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體、矽氧烷寡聚物或其組合之單元；(B)無機粒子，其包含第一 SiO₂ 粒子，其具有在 15nm 至 100nm 範圍內之粒徑，及第二 SiO₂ 粒子，其具有在 3nm 至<15nm 範圍內之粒徑。

本發明亦關於一種由該塗料組合物所形成之增光穿透塗層。本發明利用添加至少二種具特定粒徑之無機粒子，以幾何形式堆疊，增加許多孔隙的空間，可增加孔隙率，藉此降低塗層的光折射率，達到增進光穿透率之效果。

The present invention relates to a coating composition, including: (A) a polysiloxane resin including units derived from siloxane monomers, siloxane oligomers or a combination thereof; (B) inorganic particles including first SiO₂ particles having a particle size ranging from 15 nm to 100 nm, and second SiO₂ particles having a particle size ranging from 3 nm to <15 nm.

The present invention also relates to a light transmittance enhancing coating layer formed by said coating composition. The present invention introduces more pores to the coating layer and increases its porosity by adding at least two kinds of inorganic particles with specific particle size to form geometric stack and increase the size of pores, so that light refraction of the coating layer can be reduced and light transmittance can be enhanced.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 第一 SiO₂ 粒子

2 . . . 第二 SiO₂ 粒子

3 . . . TiO₂ 粒子

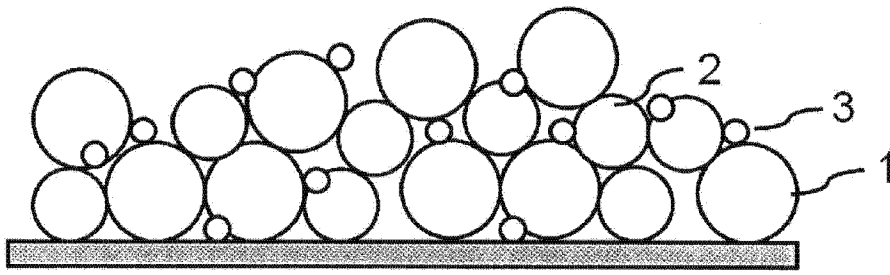


圖1(b)

公告本

發明摘要

※ 申請案號：104115996

※ 申請日：104. 5. 19

※IPC 分類：G02B 1/11 (2015.01)
G02B 1/111 (2015.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 183/05 (2006.01)

【發明名稱】

增光穿透塗料組合物及由其所形成之塗層

COATING COMPOSITION FOR ENHANCING LIGHT TRANSMITTANCE AND
COATING LAYER FORMED THEREFROM

● 【中文】

本發明係關於一種塗料組合物，其包含：

- (A) 聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體、矽氧烷寡聚物或其組合之單元；
- (B) 無機粒子，其包含第一SiO₂粒子，其具有在15 nm至100 nm範圍內之粒徑，及第二SiO₂粒子，其具有在3 nm至<15 nm範圍內之粒徑。

本發明亦關於一種由該塗料組合物所形成之增光穿透塗層。本

● 發明利用添加至少二種具特定粒徑之無機粒子，以幾何形式堆疊，增加許多孔隙的空間，可增加孔隙率，藉此降低塗層的光折射率，達到增進光穿透率之效果。

【英文】

The present invention relates to a coating composition, including:

- (A) a polysiloxane resin including units derived from siloxane monomers, siloxane oligomers or a combination thereof;
- (B) inorganic particles including first SiO_2 particles having a particle size ranging from 15 nm to 100 nm, and second SiO_2 particles having a particle size ranging from 3 nm to <15 nm.

The present invention also relates to a light transmittance enhancing coating layer formed by said coating composition. The present invention introduces more pores to the coating layer and increases its porosity by adding at least two kinds of inorganic particles with specific particle size to form geometric stack and increase the size of pores, so that light refraction of the coating layer can be reduced and light transmittance can be enhanced.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1(b))圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1 第一SiO₂粒子

2 第二SiO₂粒子

3 TiO₂粒子

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

增光穿透塗料組合物及由其所形成之塗層

COATING COMPOSITION FOR ENHANCING LIGHT TRANSMITTANCE AND
COATING LAYER FORMED THEREFROM

【技術領域】

本發明係關於一種增光穿透塗料組合物，尤其是一種包含兩種不同粒徑之無機粒子之增光穿透塗料組合物及由其所形成之塗層。

【先前技術】

由於能源短缺、溫室效應等環保問題日益嚴重，目前各國已積極研發各種可能替代能源，尤其以太陽能發電最受各界重視。當太陽光自空氣中由透明前板進入太陽能電池組件後，會在太陽能電池單元進行光電轉換，將光能轉變成電能後輸出。然而，目前已知之太陽能電池組件之發電效率並不理想。以應用最廣泛之單晶與多晶矽太陽能電池組件而言，其發電效率約15%左右，換言之，其僅能將15%之太陽光轉換成可用電能，其餘85%之太陽光都將浪費或成為無用之熱能。如何提高太陽能電池組件的發電效率一直是目前業界研究的重點之一。

光的反射現象發生於二種具有不同折射率(refractive index)之介質的介面處。例如，當光由空氣(折射率為1)垂直入射進入一基材(假設折射率為1.8)時，利用光穿透率 $=\frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2}$ ，其中 n_1 及 n_2 分別為空氣及基材之折射率，可知此時光穿透率約為91.84%，其餘則為反射所造成之光損耗。一般而言，基材與空氣介面所生反射光大約佔4%至8.5%。在光學元件，如照相機鏡頭、顯示器等成像系統中，光

反射不僅會減少成像強度，還會在像平面造成雜散光，使影像的對比度及解析度下降。在太陽能電池系統中，光反射則會降低太陽能的利用率。因此，如何減少太陽能電池系統中之光反射現象係開發具有高效率太陽能電池之研究方向之一。

入射光進入太陽能電池組件的比例係影響太陽能電池組件之光電轉換效率的重要因素之一。目前大多使用具有高透光率及經塗覆抗反射膜層之玻璃基材作為太陽能電池組件的前側以保護組件，透過調整玻璃基材及塗覆於其上之膜層的折射率或厚度，減少入射光在玻璃基材上的反射現象及減少光破壞性干涉現象，以增加入射光的比例，藉此提高光的利用率及增進太陽電池的光電轉換效率。

習知抗反射塗料係藉由在基材上形成一或多個塗層，使基材(以玻璃基材而言，其折射率約1.52)與空氣(折射率約1)間的折射率產生梯度變化，從而可降低因折射率差異過大所致之反射光損耗。過去塗層材料的選擇以在樹脂中添加實心粒子最廣為業界使用，惟實心粒子仍舊折射率偏高，因此，以實心粒子製作之抗反射塗層效果有限。中空粒子內部具有孔洞，可藉由孔洞中充填之空氣層或樹脂進一步降低粒子之折射率。但是，相較於一般實心粒子而言，中空粒子的製備方法複雜、成本高且難度較大，因此，難以達到工業化生產之目的。

先前技術提出多種抗反射膜層之塗料組成物，如中國專利申請案CN 200710170356.X提出一種用於製造抗反射薄膜的化合物組合物，其含有直鏈型矽氧烷低聚物及氟代矽氧烷基單體；中華民國第I357432號專利揭示一種抗反射塗料組成物，其包含烷氧基矽烷和氟化烷氧基矽烷之水解縮合物、折射率小於或等於1.40之呈粒子型態之金屬氟化物以及增進分散之液態螯合劑；中國專利申請案CN 02146838.9揭示一種形成抗反射膜之溶液，其包含矽氧烷寡聚物及具有氟代烷基結構和聚矽氧烷結構的化合物。

另有先前技術揭示一種利用數個集光單元以提高集光效果之構成之太陽能電池組件，各集光單元之主要元件包含菲聶爾透鏡、具有散熱器之玻璃基板及框架，惟，上述元件均以玻璃製備，故其重量相當大，不利於組裝。另一種習知技術係在玻璃前板上進行加工，製備具規則性圖案之壓花玻璃用以提升光穿透。然而，此種技術需要精密的製造技術且製造成本高，不利於大面積的生產。

【發明內容】

本發明主要目的在於提供一種塗料組合物，其包含：

- (A) 聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體、矽氧烷寡聚物或其組合之單元；
- (B) 無機粒子，其包含第一 SiO_2 粒子，其具有在15 nm至100 nm範圍內之粒徑，及第二 SiO_2 粒子，其具有在3 nm至<15 nm範圍內之粒徑。

本發明之另一目的在於提供一種由該塗料組合物所形成之增光穿透塗層。

本發明之塗料組合物能有效增進光穿透率，可解決先前技術之問題。具體言之，本發明之塗料組合物，藉由添加不同尺寸的無機粒子，導入更多孔洞，可增加塗層之孔隙率，藉此可將折射率降低至1.21至1.25，故能有效地發揮抗反射功效，提高光線穿透率。再者，本發明之塗料組合物可透過一般的塗佈方式塗覆於一基材上以供後續利用，其製作過程相對簡易、便宜，故可有效簡化製備步驟、降低能源消耗、節省成本且有利於工業量產。

【圖式簡單說明】

圖1(a)為包含不同粒徑大小 SiO_2 (第一 SiO_2 及第二 SiO_2 粒子)膜層中粒子堆積示意圖。

圖1(b)為包含不同粒徑大小 SiO_2 (第一 SiO_2 及第二 SiO_2 粒子)及

TiO₂之膜層中粒子堆積示意圖。

圖2為以TEM觀察包含不同粒徑大小SiO₂(第一SiO₂及第二SiO₂粒子)及TiO₂之膜層所得之粒子分散情況。

圖3(a)為以實施例1、比較例2及比較例3之塗料組合物拉提成膜後所量得之穿透度圖譜。

圖3(b)為以實施例1、4及5之塗料組合物拉提成膜後所量得之穿透度圖譜。

圖3(c)為以實施例1及6之塗料組合物拉提成膜後所量得之穿透度圖譜。

圖3(d)為以實施例7至11之塗料組合物拉提成膜後所量得之穿透度圖譜。

【實施方式】

為便於理解本文所陳述之揭示內容，茲於下文中定義若干術語。

術語「約」意謂如由一般熟習此項技術者所測定之特定值的可接受誤差，其部分地視如何量測或測定該值而定。

在本發明中，「粒徑」係指粒子之平均粒徑(算數平均粒徑)，其可藉由如以TEM量測多個粒子(100顆以上)之粒子直徑，計算其平均值而得，然不以此為限。

本發明之塗料組合物，其包含：(A)聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體、矽氧烷寡聚物或其組合之單元；(B)無機粒子，其包含兩種具不同粒徑範圍之無機粒子。本發明塗料組合物所含之無機粒子為含有選自由矽、鈦、鋯及其組合所組成之群之元素的無機氧化物粒子，較佳為含矽之無機氧化物粒子，例如二氧化矽(SiO₂)粒子。

本案發明人發現在組合物中添加至少兩種不同粒徑大小之無機粒子，以幾何形式堆疊，增加許多孔隙的空間，可增加塗層孔隙度，

有效降低塗層的光折射率。根據本發明之一實施態樣，所述兩種不同粒徑大小之無機粒子包含：第一SiO₂粒子，其具有在15 nm至100 nm範圍之粒徑，較佳係16 nm至50 nm；及第二SiO₂粒子，其具有在3 nm至<15 nm範圍之粒徑，較佳係5 nm至13 nm。

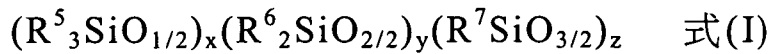
上述第一SiO₂粒子與第二SiO₂粒子之重量比為40:1至1:40，較佳為30:1至1:30，更佳為20:1至1:20。

在本發明之具體實例中，該聚矽氧烷樹脂重量與該無機粒子總重量的比為20:1至1:1，較佳為15:1至1.5:1，更佳為10:1至2:1。在本發明之具體實例中，該聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體之單元，該矽氧烷單體具有通式(R¹)_nSi(OR²)_{4-n}，其中R¹各自獨立為H、苯基、C₁₋₆烷基或末端具有胺基、環氧基、乙烯基、異氰酸酯基、巰基或(甲基)丙烯醯氧基的單價有機基團，R²為C₁₋₃烷基，且n為0至3之整數。根據本發明之一實施態樣，該R¹為H、甲基、乙基、乙烯基、N-(β-胺乙基)-γ-胺丙基、胺丙基、γ-縮水甘油醚氧丙基、β-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(甲基丙烯醯氧)丙基或巰丙基；且R²為甲基或乙基。

在本發明之具體實例中，該矽氧烷單體係選自以下化合物所構成之群組：三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、四乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油醚氧丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油醚氧丙基甲基二乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧)丙基三甲氧基矽烷、N-(β-胺乙基)-γ-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(β-胺乙基)-γ-胺丙基三甲氧基矽烷、γ-胺丙基甲基二乙氧基矽烷(γ-aminopropylmethyldiethoxysilane)、γ-胺丙基三乙氧基矽烷(γ-aminopropyltriethoxysilane)、γ-胺丙基三甲氧基矽烷

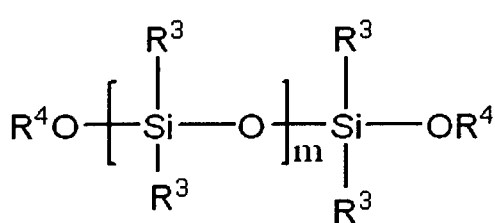
(γ -aminopropyltrimethoxysilane) 及 γ -巯丙基三甲氧基矽烷 (γ -mercaptopropyltrimethoxysilane)。

在本發明之具體實例中，該聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷寡聚物之單元，該矽氧烷寡聚物具有式(I)之結構：

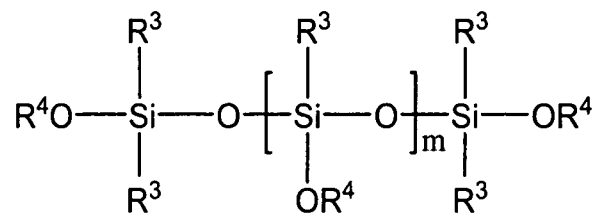


其中 R^5 、 R^6 、 R^7 各自獨立為 C_{1-3} 烷基(較佳為甲基或乙基)、苯基、羥基、或 C_{1-3} 烷氧基(較佳為甲氧基或乙氧基)，各 R^5 可相同或不同，各 R^6 可相同或不同，各 R^7 可相同或不同， $x > 0$ ， $y > 0$ ，及 $z \geq 0$ 。

根據本發明之一實施態樣，該矽氧烷寡聚物為具式(II)或式(III)結構之化合物：



式(II)



式(III)

其中各 R^3 可相同或不同，各自獨立為甲基或苯基；各 R^4 可相同或不同，各自獨立為 H、甲基或乙基，較佳為甲基；及 m 為 2 至 20 之整數，較佳為 5 至 12 之整數。根據本發明之一較佳實施態樣，本發明所使用之矽氧烷寡聚物係式(II)結構之化合物。

為降低折射率，在本發明之具體實例中，該聚矽氧烷樹脂可進一步包含衍生自含氟之矽氧烷單體之單元，藉此產生折射率梯度分布的效果，提高塗層抗反射的能力，進而提高穿透度。該含氟之矽氧烷單體的通式為 $CF_3(CF_2)_a(CH_2)_bSi(X)_c(Y)_{3-c}$ 或 $CH_3(CF_2)_a(CH_2)_bSi(X)_c(Y)_{3-c}$ ，其中 a 為 0 至 14， b 為 1 至 5， c 為 0 至 2， X 為鹵素，較佳為氟， Y 為 C_{1-3} 烷氧基(較佳為甲氧基或乙氧基)。該含氟之矽氧烷單體之單元之含量並無特殊限制，例如可佔總樹脂成分的約 1 至 20 wt%，較佳為 2 至 12 wt%，更

佳為3至7 wt%。

在本發明之具體實例中，該氟之矽氧烷單體係選自以下化合物所構成之群組：三氟甲基甲基三乙氧基矽烷、十二氟庚基丙基三甲氧基矽烷(Dodecafluoroheptyl-propyl-trimethoxysilane)、十三氟辛基三乙氧基矽烷(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane)、1-甲基十三氟辛基丙基三甲氧基矽烷($C_6F_{13}CH_2CH(CH_3)C_3H_6Si(OCH_3)_3$)、十二氟庚基丙基甲基二甲氧基矽烷(Dodecafluoroheptylpropyl methyl dimethoxysilane)、十七氟癸基三甲氧基矽烷(heptadecafluorodecyltrimethoxysilane)、十七氟癸基三異丙氧基矽烷(heptadecafluorodecyltriisopropoxysilane)。

太陽能電池模組因長期暴露於戶外環境中，環境的水氣及髒污容易累積太陽能電池模組表面。環境中的水氣及髒污可能致使得塗層孔隙度隨著使用時間逐漸減少，導致其所能達到之降低光折射率效果不彰，無法有效增進入射光的穿透率。因此，為展現自我清潔功能，維持長期具有抗反射功效，提高光線穿透率，在本發明之具體實例中，該無機粒子進一步包含 TiO_2 粒子，此塗料組合物不但具有抗反射功效，可提高光線穿透率，且同時展現自我清潔功能。因此，可有效地用作太陽能電池模組/組件之抗反射塗層(但不以此為限)。

在本發明之一較佳具體實例中，本發明塗料組合物之無機粒子組分中進一步包含 TiO_2 粒子，可藉由 TiO_2 經光照後所產生的親水現象，移除該塗料組合物所形成之膜層的表面髒污，達到自潔效果。然而，使用 TiO_2 粒子雖可提供自潔功效，但 TiO_2 粒子高達2.5之折射率將降低塗層的抗反射效果。本案發明人經反覆研究及試驗，發現適當地調整 TiO_2 粒子之特性(如粒徑或結構)及其於該塗料組合物中之用量，可改良該塗料組合物所形成之膜層的整體折射率，解決上述問題。舉例言之，當塗料組合物包含第一 SiO_2 粒子、第二 SiO_2 粒子及 TiO_2 粒子

時，調整該上述粒子之粒徑大小及/或重量比，可增加膜層孔隙度，提高光穿透率，使塗料組合物形成同時兼具有良好的光穿透性以及表面親水自潔功能之膜層。根據本發明之一實施態樣， SiO_2 粒子總重量(該第一及第二 SiO_2 粒子總重量)與 TiO_2 粒子之重量比為15:1至1:1，較佳為10:1至1.5:1，更佳為9:1至2:1。在本發明之具體實例中， TiO_2 粒子具有在小於70 nm範圍之粒徑，較佳為2 nm至65 nm，更佳為5nm至60 nm。根據本發明之一較佳實施態樣，本發明之塗料組合物，其包含：

(A) 聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體和含氟之矽氧烷單體之單元；及

(B) 無機粒子，其包含第一 SiO_2 粒子，其具有在16 nm至50 nm範圍內之粒徑，第二 SiO_2 粒子，其具有在5 nm至15 nm範圍內之粒徑，及 TiO_2 粒子，其具有在5 nm至60 nm範圍內之粒徑，其中該聚矽氧烷樹脂重量與該無機粒子總重量之比為8:1至2:1，該第一 SiO_2 粒子與該第二 SiO_2 粒子之重量比為20:1至5:1，該第一及第二 SiO_2 粒子總重量：該 TiO_2 粒子重量為9:1至2:1，

其中矽氧烷單體及含氟之矽氧烷單體係如前述所定義者。

本發明之塗料組合物可視需要包含任何本發明所屬技術領域具有通常知識者所習知之添加劑，其例如但不限於色料、填充劑、硬化劑、硬化劑促進劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、消光劑、安定劑、散熱助劑或防浮色劑等。

本發明之塗料組合物可塗佈於需抗反射功效之元件或基材上形成增光穿透塗層。本發明之組物流動性佳，有利於製備薄的增光穿透塗層，從而可降低因光線經過增光穿透膜層時被樹脂或其他成分吸收之損耗。是以，本發明塗料組合物特別適用於顯示器或太陽能電池領域，有效減少光反射損失並增加光線穿透率，進一步提升其效能。

根據本發明之一實施態樣，可以溶膠凝膠法(sol-gel)製成本發明之塗料組合物的聚矽氧烷樹脂，將該聚矽氧烷樹脂與無機粒子於溶劑中混合後，直接塗佈於基材上，經熱處理後形成一增光穿透膜層。無機粒子之添加順序及添加時點並無特殊限制，即各組分可以一次性或以任意順序與該聚矽氧烷樹脂混合，且可在製備聚矽氧烷樹脂時添加或於聚矽氧烷樹脂製備後添加。例如，在本發明之一實施態樣中，可將第一SiO₂粒子與矽氧烷單體或寡聚物於溶劑（例如水及醇類溶劑）中混合製備聚矽氧烷樹脂後，再添加第二SiO₂粒子及TiO₂粒子並視需要添加溶劑（例如醚類溶劑），製得本發明之塗料組合物。

可用於本發明之溶劑原則上並無任何特別的限制，可為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所習知之適當溶劑，例如但不限於，水、醇類、苯類、醚類、酯類、酮類或其組合。醇類溶劑之非限制性實例包括，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丁醇或其它類似物。苯類溶劑之非限制性實例包括，苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、三甲基苯或苯乙烯或其它類似物。醚類溶劑可為之非限制性實例包括丙醚、丁醚、乙二醇甲醚、丙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯(二甘醇丁醚醋酸酯)或其它類似物。酯類溶劑之非限制性實例如包括，乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸二乙酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙氧基乙酯、乙酸乙氧基丙酯或單甲基醚丙二醇酯或其它類似物。酮類溶劑之非限制性實例包括丙酮、甲基乙基酮或甲基異丁基酮或其它類似物。

習知製備塗層之方式中，物理氣相沉積法具有設備昂貴的缺點，而化學氣相沉積法雖具有快速且便宜之優點，但其所形成之膜層耐磨性差。相較之下，本發明之塗料組合物採用溶膠凝膠法製備聚矽氧烷樹脂，且所得塗料組合物可直接塗佈於基材上，因此不僅低成本，生產速度佳，適合連續生產，且化學

前驅物的替換相對簡單。本發明所用之塗佈方法可為任何本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知者，其例如但不限於：刮刀式塗佈(knife coating)、滾輪塗佈(roller coating)、微凹版印刷塗佈(micro gravure coating)、流塗(flow coating)、含浸塗佈(dip coating)、噴霧塗佈(spray coating) 縫式塗佈法(slot die coating)、旋轉塗佈法(spin coating)及簾塗(curtain coating)。根據本發明之一實施態樣，可以含浸提拉方式達到同時雙面塗佈玻璃基材的效果，所得之膜層具有高光穿透率、密著度佳及耐磨性佳之優點。

一般抗反射塗料組合物塗佈基材上需要經過高溫(600°C以上)燒結過程，才能得到較高的孔隙率，本發明之塗料組合物透過包含不同粒徑範圍的無機粒子，導入更多孔洞，可增加塗層之孔隙率，因此，在低溫(300°C以下)製程也能達到降低折射率的效果。

本發明亦關於一種增光穿透塗層，其係由上述塗料組合物所形成。詳細言之，本發明之增光穿透塗層係將一種塗料組合物塗覆在基材上以形成一塗層後，經熱處理（例如但不限於，於150~700°C下加熱1至5分鐘）所製得。

上述增光穿透塗層之厚度並無特殊限制，主要係取決於無機粒子尺寸及將無機粒子固著於基材上所需聚矽氧烷樹脂含量。根據本發明之一實施態樣，熱處理後所得之增光穿透塗層厚度係介於50 nm至500 nm之範圍，較佳增光穿透塗層厚度小於 $1/4\lambda$ （ λ ：可見光至近紅外線光範圍內之波長）係介於90 nm至275 nm之範圍，更佳係100 nm至200 nm，尤佳係120 nm至180 nm。

本發明所用之基材，可為任何本發明所屬技術領域具有通常知識者所已知者的透明基材，例如玻璃或塑膠。上述塑膠基

材並無特殊限制，其例如但不限於：聚酯樹脂 (polyester resin)，如聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET) 或聚萘二甲酸乙二酯 (polyethylene naphthalate, PEN)；聚甲基丙烯酸酯樹脂 (polymethacrylate resin)，如聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA)；聚醯亞胺樹脂 (polyimide resin)；聚苯乙烯樹脂 (polystyrene resin)；聚環烯烴樹脂 (polycycloolefin resin)；聚烯烴樹脂 (polyolefin resin)；聚碳酸酯樹脂 (polycarbonate resin)；聚胺基甲酸酯樹脂 (polyurethane resin)；三醋酸纖維素 (triacetate cellulose, TAC)；或彼等之混合物。較佳塑膠基材為聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚環烯烴樹脂或其混合物，更佳為聚對苯二甲酸乙二酯。該基材之厚度並無特殊限制，若基材為玻璃一般係介於約0.1cm至0.3cm之間；若為塑膠基材一般係介於約5 μm至約300 μm之間。

本發明之增光穿透膜層具有增加2%以上之全光線穿透率之光學特性，可用於任何需要增加全光線穿透率的組件中，例如，大樓玻璃帷幕或園藝玻璃，以提升光利用率。根據本發明之一實施態樣，不需要改變太陽能電池組件的模組設計，可以本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知之任何方式將上述塗料組合物應用於太陽能電池模組中，例如，直接在太陽能電池組件之元件(例如，前板或密封層)上塗佈上述塗料組合物形成一增光穿透塗層。當光線進入增光穿透塗層時，增加全光線穿透率，經電池元件吸收利用，增加發電效益。

以下茲配合圖式以本發明增光穿透塗層之實施態樣為例作進一步說明，唯非用以限制本發明之範圍。任何此技術技藝中具有通常知識者可輕易達成之修飾及改變均包括於本案說明書

揭示內容。

圖1(a)為根據本發明之一實施態樣之增光穿透塗層中的粒子堆積示意圖，該塗層包含不同粒徑大小之 SiO_2 粒子：粒徑較大之第一 SiO_2 (1)及粒徑較小之第二 SiO_2 粒子(2)。

圖1(b)為根據本發明之另一實施態樣之增光穿透塗層中的粒子堆積示意圖，該塗層包含不同粒徑大小之 SiO_2 粒子：粒徑較大之第一 SiO_2 (1)及粒徑較小之第二 SiO_2 粒子(2)，且包含 TiO_2 粒子(3)。

圖2顯示以TEM觀察包含不同粒徑大小 SiO_2 (第一 SiO_2 粒子及第二 SiO_2 粒子)及 TiO_2 之膜層所得之粒子分散情況及粒徑大小。由圖2可觀察到 SiO_2 粒子及 TiO_2 粒子在塗料組合物中分佈均勻。

以下實施例係用於對本發明作進一步說明，唯非用以限制本發明之範圍。任何熟悉此項技藝之人士可輕易達成之修飾及改變均包括於本案說明書揭示內容及所附申請專利範圍之範圍內。

<製備例>

分別將矽氧烷單體、第一 SiO_2 粒子水溶液與溶劑依表1所示之配比(克重)預先混合、攪拌，通入氮氣加熱至 $75\pm 2^\circ\text{C}$ 並持溫反應6小時，製備組合物a至d。

表1

製備例	組合物a	組合物b	組合物c	組合物d
甲基三甲氧基矽烷 (DOW CORNING® Z-6070 SILANE)	49.1	49.1	49.1	49.1
四乙氧基矽烷 (DOW CORNING® Z-6697 SILANE)	149.8	149.8	150	149.8
γ -縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷 (DOW CORNING® Z-6040 SILANE)	85.1	85.1	85.1	85.1
十二氟庚基丙基三甲氧基矽烷 (XEOGLA G502)	8.5	0	29	8.5
異丙醇	98.7	98.7	82.8	98.7
水	0	0	0	142.4

第一SiO ₂ 粒子水溶液 固含量20% (Nissan snowtex-o: 17nm~22nm)	178	178	178	0
總重	569.2	560.7	574	533.6
固形份總重量	187.8	185	192.9	170.6
總固含量(註1)	33%	33%	33.6%	32%
SiO ₂ /總固含重(註2)	18.96%	19.24%	18.4%	0
樹脂重/總固含重(註3)	81.04%	80.76%	81.6	100%

註1 總固含量：即為所有固形份佔組合物之比例(重量比)。例如，取組合物秤重，並記錄其實際重量為a(總重)，加熱移除溶劑(例如，以1克組合物而言，以加熱板150°C加熱30分鐘)後再次秤重測得重量為b(固形份總重量)，b/a即為總固含量(%)。

註2 SiO₂/總固含重：即為SiO₂固形份占總固形份之比(%)，以組合物a為例，第一SiO₂粒子水溶液中之固形份重為178*20%=35.6克，組合物之固形份總重量為187.8克，SiO₂粒子/總固含重之比例為35.6/187.8*100%=18.96%。

註3 樹脂重/總固含：即為樹脂固形份占總固形份之比(%)。樹脂重/總固含+ SiO₂/總固含重=100%。

<塗料組合物之製備>

將上述製得之組合物a至d、第二SiO₂粒子水溶液、TiO₂粒子水溶液、及溶劑依表2-1及表2-2所示配比(克重)添加至瓶中，並攪拌均勻，製得塗料組合物。

表2-1

		實施例1	比較例2	比較例3	實施例4	實施例5	實施例6
組合物	a	23.3	23.3	0	23.3	23.3	0
	b	0	0	0	0	0	0
	c	0	0	0	0	0	22.7
	d	0	0	23.3	0	0	0
無機粒子	第二SiO ₂ 粒子水溶液； 固含量2% (Eternal E4501: 8nm~12nm)	6.3	0	72.5	4.5	40	5.5
	TiO ₂ 粒子水溶液； 固含量13% (Eternal E4500: 2nm~12nm)	0	0	0	0	0	0
溶劑	乙二醇甲醚	102.3	102.3	102.3	102.3	102.3	108.2
	二甘醇丁醚醋酸酯	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	19.1

表2-2

		實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11
組合物	a	0	23.3	23.3	23.3	23.3
	b	23.1	0	0	0	0
	c	0	0	0	0	0
	d	0	0	0	0	0
無機粒子	第二SiO ₂ 粒子水溶液；固含量2% (Eternal E4501: 8nm~12nm)	6	6.3	6.35	11.1	6
	TiO ₂ 粒子水溶液；固含量13% (Eternal E4500: 2nm~12nm)	1.3	1.46	2.4	4	4.8
溶劑	乙二醇甲醚	107.8	102.3	119.7	107.7	107.7
	二甘醇丁醚醋酸酯	19.1	18.1	21.2	19	19

各實施例與比較例之各組份比例關係整理如表3-1及3-2：

表3-1

		實施例1	比較例2	比較例3	實施例4	實施例5	實施例6
無機粒子	第一SiO ₂ 粒子(克重)	1.45	1.45	0	1.45	1.45	1.4
	第二SiO ₂ 粒子(克重)	0.126	0	1.45	0.09	0.8	0.11
	TiO ₂ 粒子(克重)	0	0	0	0	0	0
樹脂(克重) (不含溶劑)		6.24	6.24	7.5	6.24	6.24	6.24
樹脂/無機粒子		3.96 (6.24/1.576)	4.3 (6.24/1.45)	5.17 (7.5/1.45)	4.05 (6.24/1.54)	2.77 (6.24/2.25)	4.13 (6.24/1.51)
第一SiO ₂ /第二SiO ₂		11.5	--	0	16	1.8	12.7
總SiO ₂ /TiO ₂		--	--	--	--	--	--

表3-2

		實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11
無機粒子	第一SiO ₂ 粒子(克重)	1.47	1.45	1.45	1.45	1.45
	第二SiO ₂ 粒子(克重)	0.12	0.126	0.127	0.222	0.12
	TiO ₂ (克重)	0.169	0.19	0.31	0.52	0.63
樹脂(克重) (不含溶劑)		6.15	6.24	6.24	6.24	6.24
樹脂/無機粒子		3.5 (6.15/1.759)	3.53 (6.24/1.766)	3.31 (6.24/1.887)	2.85 (6.24/2.192)	2.84 (6.24/2.2)
第一SiO ₂ /第二SiO ₂		12.25	11.5	11.4	6.5	12.1
總SiO ₂ /TiO ₂		9.4	8.3	5.1	3.2	2.5

<增光穿透塗層之製備>

將上述各實施例及比較例所製得之塗料組合物以提拉機在2.1

cm/min的速度之下提拉塗佈於1 mm的玻璃片上，之後將塗佈好的玻璃片在200°C溫度下烘烤2分鐘。塗層厚度約0.125 μm 。

<物性測試>

將上述塗層進行各項測試，包括穿透度、耐溶劑性、耐醇性、密著度、硬度、接觸角及信賴性，各項測試詳述如下：

穿透度：以PerkinElmer Lambda 900量測(未經塗佈之1 mm的玻璃片當作基準，視為穿透度100%)。於表4中記錄樣品於550nm波長（人類視覺最敏感之波長）之穿透度。

耐溶劑性：以二甲苯及甲乙酮在潤濕狀態下來回擦拭150下，觀察塗層有無破損。

耐醇性：以酒精在潤濕狀態下來回擦拭150下，看有無破損。

密著度：百格測試，3M Scotch 600膠帶。

硬度：以三菱標準硬度試驗用鉛筆，在負重1公斤下，測試塗層硬度。

接觸角：以KRUSS公司之的接觸角測量儀，在試片的表面滴水，量測其動態接觸角，並取五個點作平均值。

各項測試的結果列於表4中。

表4

	穿透度	耐溶劑性	耐醇性	密著度	硬度	接觸角	備註
實施例1	108.6	pass	pass	pass	>7H	<30	含第一-SiO ₂ 粒子及第二SiO ₂ 粒子
比較例2	104	pass	pass	pass	>7H	<30	含第一-SiO ₂ 粒子
比較例3	102.3	pass	pass	pass	>7H	<30	含第二SiO ₂ 粒子
實施例4	106.1	pass	pass	pass	>7H	<30	第一-SiO ₂ /第二SiO ₂ =16
實施例5	105	pass	pass	pass	>7H	<30	第一-SiO ₂ /第二SiO ₂ =1.8
實施例6	104.6	pass	pass	pass	>7H	<30	樹脂c,無TiO ₂

實施例7	103.7	pass	pass	pass	>7H	<30	樹脂b, 總 SiO ₂ /TiO ₂ =9.4
實施例8	107.4	pass	pass	pass	>7H	<30	樹脂a, 總 SiO ₂ /TiO ₂ =8.3
實施例9	106.6	pass	pass	pass	>7H	<30	樹脂a, 總 SiO ₂ /TiO ₂ =5.1
實施例10	103.3	pass	pass	pass	>7H	<30	樹脂a, 總 SiO ₂ /TiO ₂ =3.2
實施例11	102.8	pass	pass	pass	>7H	<30	樹脂a, 總 SiO ₂ /TiO ₂ =2.5

圖3(a)至3(d)分別為實施例1、比較例2及比較例3之塗料組合物、實施例1、4及5之塗料組合物、實施例1及6之塗料組合物、實施例7至11之塗料組合物，在2.1cm/min速度下拉提成膜後，所量得之於可見光波長範圍中的穿透度圖譜（同上，以PerkinElmer Lambda 900量測）。

添加不同粒徑之SiO₂粒子對塗層性質之影響：

由實施例1及4至6與比較例2、3可看出，同時添加第一SiO₂粒子與第二SiO₂粒子的塗層之穿透度明顯優於只單純添加第一SiO₂粒子(比較例2)或第二SiO₂粒子(比較例3)者。由圖3(a)所顯示之實施例1、比較2及比較例3之穿透度圖譜觀之甚明，實施例1(即同時添加第一SiO₂粒子與第二SiO₂粒子的塗層)之穿透度高於比較例2(只單純添加第一SiO₂粒子者)或比較例3(只單純添加第二SiO₂粒子者)。

添加TiO₂粒子對塗層性質之影響：

實施例7~11添加不同比例TiO₂，仍可有效提高穿透度2%以上。

TiO₂粒子添加量對塗層性質之影響：

實施例1、8及9中第一SiO₂粒子與第二SiO₂粒子比例相近(11.4~11.5)，其中實施例1不含TiO₂粒子，實施例8及9中實施例9之TiO₂含量較高，其約為實施例8之TiO₂含量的1.6倍。實施例1、8及9所得穿透度分別為108.6%、107.4%及106.6%，可知使用TiO₂粒子雖會

影響增光穿透效果，但控制TiO₂粒子用量在適當範圍仍可達成增光穿透之功效且可藉由TiO₂粒子提供自潔之功效。圖3(d)結果亦顯示，含TiO₂粒子之實施例7至11在可見光波長範圍具備增光穿透之功效（穿透度 > 100%）。

第一SiO₂粒子/第二SiO₂粒子之比例對塗層性質之影響：

實施例1、4及5之塗層同時包含第一SiO₂粒子及第二SiO₂粒子，其中實施例5之第二SiO₂粒子含量最高（0.8克重），實施例1次之（0.126克重）。實施例1、4及5中第一SiO₂粒子/第二SiO₂粒子之比分別為11.5、16及1.8（實施例1、4及5分別提升8.6%、6.1%及5%）。由圖3(b)之結果亦可知，在本發明界定之第一SiO₂粒子/第二SiO₂粒子之比範圍內，所得塗層具有可有提升穿透度之效果。

添加含氟之矽氧烷單體對塗層性質之影響：

實施例7之樹脂不包含衍生自含氟之矽氧烷單體之單元，可有效增進穿透度達3.7%。實施例8組成比例與實施例7相似，但所用樹脂含有衍生自含氟之矽氧烷單體之單元，所得塗層可增進穿透度達7.4%，顯示使用含氟之矽氧烷單體可進一步提高穿透度。

此外，實施例1及實施例6之樹脂均使用含氟之矽氧烷單體。由表4及圖3(c)之結果可知，使用如本發明界定之用量範圍之含氟之矽氧烷單體，可達到增進塗層穿透度之效果。

【符號說明】

- 1 第一SiO₂粒子
- 2 第二SiO₂粒子
- 3 TiO₂粒子

申請專利範圍

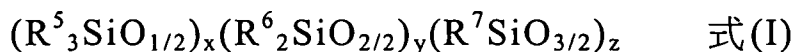
1. 一種塗料組合物，其包含：

(A) 聚矽氧烷樹脂，其包含衍生自矽氧烷單體、矽氧烷寡聚物或其組合之單元；

(B) 無機粒子，其包含第一 SiO_2 粒子，其具有在 15 nm 至 100 nm 之範圍內之粒徑，及第二 SiO_2 粒子，其具有在 3 nm 至 <15 nm 之範圍內之粒徑，

其中該矽氧烷單體具有通式 $(\text{R}^1)_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ ，其中 R^1 各自獨立為 H、苯基、 C_{1-6} 烷基或末端具有胺基、環氧基、乙烯基、異氰酸酯基、巰基或(甲基)丙烯醯氧基的單價有機基團， R^2 為 C_{1-3} 烷基，且 n 為 0 至 3 之整數；

其中該矽氧烷寡聚物具有式(I)之結構：



其中 R^5 、 R^6 、 R^7 各自獨立為 C_{1-3} 烷基、苯基、-OH 基或 C_{1-3} 烷氧基，各 R^5 可相同或不同，各 R^6 可相同或不同，各 R^7 可相同或不同， $x > 0$ ， $y > 0$ ，及 $z \geq 0$ ；

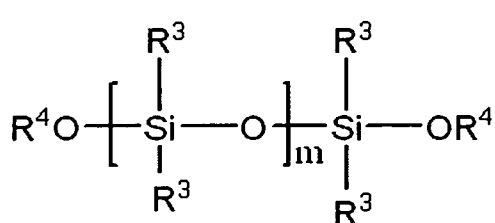
其中該第一 SiO_2 粒子與該第二 SiO_2 粒子之重量比為 40:1 至 1:40；且其中該聚矽氧烷樹脂重量與該無機粒子總重量之比為 20:1 至 1:1。

2. 如請求項 1 之塗料組合物，其中該 R^1 為 H、甲基、乙基、乙烯基、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基、胺丙基、 γ -縮水甘油醚氧丙基、 β -(3,4-環氧環己基)乙基、3-(甲基丙烯醯氧)丙基或巰丙基；且 R^2 為甲基或乙基。

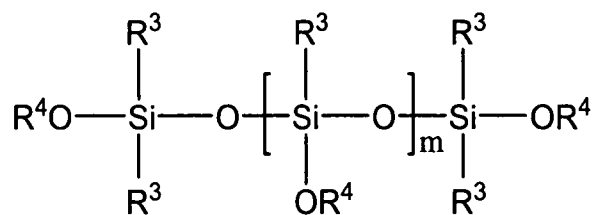
3. 如請求項 1 之塗料組合物，其中該矽氧烷單體係選自以下化合物所構成之群組：三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲

基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、四乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油醚氧丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油醚氧丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧)丙基三甲氧基矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺丙基三甲氧基矽烷及 γ -巰丙基三甲氧基矽烷。

4. 如請求項1之塗料組合物，其中該矽氧烷寡聚物為具式(II)或式(III)結構之化合物：



式(II)



式(III)

其中各 R^3 可相同或不同，各自獨立為甲基或苯基；各 R^4 可相同或不同，各自獨立為H、甲基或乙基；及 m 為2至20之整數。

5. 如請求項1之塗料組合物，其中該第一 SiO_2 粒子具有在16 nm至50 nm範圍之粒徑。
6. 如請求項1之塗料組合物，其中該無機粒子進一步包含 TiO_2 粒子，該 TiO_2 粒子具有小於70 nm範圍之粒徑。
7. 如請求項6之塗料組合物，其中該第一及第二 SiO_2 粒子總重量：該 TiO_2 粒子重量為15:1至1:1。
8. 如請求項1至7中任一項之塗料組合物，其中該聚矽氧烷樹脂進

一步包含衍生自含氟之矽氧烷單體之單元。

9. 如請求項8之塗料組合物，其中該含氟之矽氧烷單體的通式為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b\text{Si}(\text{X})_c(\text{Y})_{3-c}$ 或 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b\text{Si}(\text{X})_c(\text{Y})_{3-c}$ ，其中 a 為0 至14， b 為1至5， c 為0至2， X 為鹵素， Y 為 C_{1-3} 烷氧基。
10. 如請求項9之塗料組合物，其中該含氟之矽氧烷單體為三氟甲基甲基三乙氧基矽烷、十二氟庚基丙基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三乙氧基矽烷、1-甲基十三氟辛基丙基三甲氧基矽烷、十二氟庚基丙基甲基二甲氧基矽烷、十七氟癸基三甲氧基矽烷、十七氟癸基三異丙氧基矽烷或其組合。
11. 一種增光穿透塗層，其係由請求項1至10中任一項之塗料組合物所形成。
12. 如請求項11之塗層，其厚度係在50 nm至500 nm範圍內。
13. 如請求項12之塗層，其厚度係在120 nm至180 nm範圍內。