



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796146 B

(45) 授权公告日 2013.09.04

(21) 申请号 200880105896.2

G02B 1/11 (2006.01)

(22) 申请日 2008.09.02

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/970,541 2007.09.07 US

US 2006/0147674 A1, 2006.07.06, 权利要求 24, 说明书第 0041 段.

WO 2006/030721 A, 2006.03.23, 说明书第 3 页第 3 行至第 65 页第 17 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010.03.05

CN 1791635 A, 2006.06.21, 说明书第 2 页第 9 行至第 18 页第 18 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/074988 2008.09.02

US 2007/0286994 A1, 2007.12.13, 权利要求 24.

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/035874 EN 2009.03.19

审查员 钱慧河

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 理查德·J·波科尔尼

托马斯·P·克伦

马克·D·拉德克利夫

罗伯特·F·卡姆拉特

克里斯托弗·B·小沃克

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C09D 5/00 (2006.01)

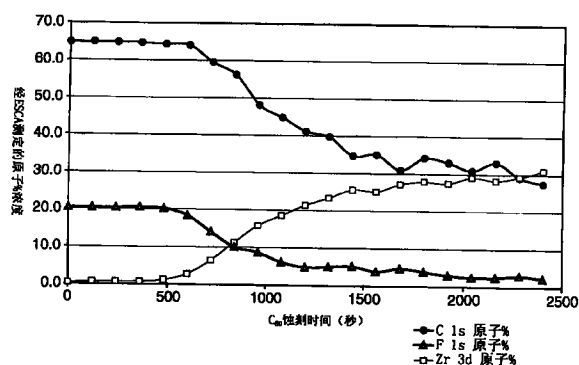
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

包含经表面改性的高折射率纳米粒子的自组装抗反射涂层

(57) 摘要

本发明描述了自组装抗反射 (“AR”) 涂料组合物, 所述涂料组合物包含经表面改性的高折射率纳米粒子。本发明还描述了多种制品, 例如保护膜、光学显示器和窗体, 所述制品包含此类 AR 涂层, 例如干燥和固化的 AR 涂层。



1. 一种自组装抗反射涂料组合物, 包含:
溶剂;
低折射率有机组合物, 所述低折射率有机组合物具有小于 1.5 的折射率和低表面张力;
至少 15 重量%的无机纳米粒子, 所述无机纳米粒子具有至少 1.6 的折射率;
其中所述无机纳米粒子经过表面张力大于所述有机组合物的表面张力的表面处理剂表面改性。
2. 根据权利要求 1 所述的自组装抗反射涂料组合物, 表面处理剂具有至少 5 达因 / 厘米的表面张力, 所述表面张力大于所述低折射率有机组合物的表面张力。
3. 根据权利要求 1 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述表面处理剂包含有机金属化合物或它们的混合物, 其中所述化合物或混合物具有至少 25 达因 / 厘米的表面张力。
4. 根据权利要求 3 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述有机金属化合物或它们的混合物为非氟化的。
5. 根据权利要求 4 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述表面处理剂包含 (甲基) 丙烯酰基硅烷和聚醚硅烷或环氧硅烷的混合物。
6. 根据权利要求 1 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述低折射率有机组合物包括烯键式不饱和氟化单体、烯键式不饱和氟化聚合物或它们的混合物。
7. 根据权利要求 6 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述聚合物是低聚物。
8. 根据权利要求 6 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述低折射率有机组合物包括烯键式不饱和氟化聚合物。
9. 根据权利要求 8 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述氟化聚合物为氟代 (甲基) 丙烯酸酯聚合物。
10. 根据权利要求 9 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中固体含量为 14.5 重量%的所述氟代 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的乙酸乙酯溶液在 22℃ 下的溶液粘度在 2 厘泊至 8 厘泊的范围内。
11. 根据权利要求 9 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中存在的所述氟代 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的浓度为干燥的涂料组合物的至少 10 固体重量%。
12. 根据权利要求 9 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述氟代 (甲基) 丙烯酸酯聚合物包含以下物质的反应产物:
 - i) 至少一种多官能的可自由基聚合的材料, 所述材料的氟含量为至少 25 重量%, 以及
 - ii) 可任选的至少一种多官能的可自由基聚合的材料, 所述材料的氟含量在大于或等于 0 且低于 25 重量%的范围内,其中基于固体重量%, 所述多官能材料的总量为至少 25 重量%。
13. 根据权利要求 1 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述低折射率有机组合物还包含至少 10 重量%的非氟化交联剂, 所述非氟化交联剂包含至少三个 (甲基) 丙烯酸酯基团。
14. 根据权利要求 1 所述的自组装抗反射涂料组合物, 其中所述溶剂为非氟化有机溶剂。
15. 一种制备抗反射膜的方法, 包括:

提供权利要求 1-14 中任一项所述的涂料组合物；

将所述涂料组合物涂敷到基底或隔离衬片上；

干燥所述涂料组合物,使得所述涂料组合物分离为低折射率层和高折射率层;以及在干燥后固化所述涂料组合物。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,在干燥后将所述涂料组合物暴露于紫外辐射,从而使其固化。

17. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,在干燥和固化后所述涂料组合物包括介于所述低折射率层和所述高折射率层之间的界面。

18. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,在干燥和固化后所述低折射率层在 20℃下具有不大于 35 达因 / 厘米的表面张力。

19. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,在干燥和固化后所述低折射率层对于至少 20nm 的厚度具有基本上恒定的折射率。

20. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述高折射率层对于至少 20nm 的厚度具有基本上恒定的折射率。

包含经表面改性的高折射率纳米粒子的自组装抗反射涂层

背景技术

[0001] 人们已经描述了多种抗反射 (“AR”) 聚合物膜。AR 膜经常由交替的具有适当光学厚度的高折射率 (“RI”) 和低折射率 (“RI”) 聚合物层构成。对于可见光来说, 该厚度大约为被反射光的波长的四分之一。肉眼对 550nm 左右的光最敏感。因此, 期望以这样的方式设计低折射率和高折射率涂层的厚度, 即, 该方式使上述光学范围内的反射光的量达到最小 (例如, 3% 或以下)。

[0002] 在一种装置中, 将高折射率层 (例如硬覆层) 涂覆于 (任选地涂底漆的) 可透光基底 (例如 PET) 上。同时或随后将低折射率层涂覆于该高折射率层上。

[0003] 但是作为另外一种选择, 可由能分离或自组装为具有不同折射率的层的涂料组合物制备 AR 涂层。参见例如美国专利 No 6, 605, 229 (Steiner 等人)、6, 737, 145 (Watanabe 等人)、美国专利 No 7, 125, 926 (Satoh 等人) 和美国 2006/0074172 (Yang 等人)。

发明内容

[0004] 在一个实施例中, 描述了包含以下成分的自组装 AR 涂料组合物: (例如非氟化有机) 溶剂; 折射率小于 1.5 且表面张力低的低折射率有机组合物; 以及折射率至少为 1.6 的至少 15 重量% 的无机纳米粒子, 其中无机纳米粒子通过表面处理剂进行了表面改性, 表面处理剂的表面张力大于有机组合物的表面张力。

[0005] 在另一个实施例中, 描述了一种包含以下步骤的 AR 膜制备方法: 提供本文所述的自组装 AR 涂料组合物; 将该组合物涂覆于基底或隔离衬片上; 让涂料干燥, 使涂料组合物分离为低折射率层、渐变层和高折射率层; 以及固化经过干燥的涂料组合物。随后优选地将经过干燥的涂料组合物暴露于紫外辐射中以使其固化。

[0006] 还描述了包含以下成分的 AR 膜: 具有交联氟化有机材料的低折射率层; 具有分散于交联有机材料中的经表面改性的无机纳米粒子的高折射率层, 经表面改性的无机纳米粒子的折射率至少为 1.6。在一些实施例中, 可通过界面而非介于低折射率层和高折射率层之间的渐变层来区分这种 AR 膜与其他自组装 AR 膜。在一些实施例中, 可通过高折射率层和 / 或低折射率层来区分这种 AR 膜与双层 AR 膜, 其中高折射率层包含浓度范围为 0.5 原子重量% 至约 5 原子重量% 的原子氟, 低折射率层包含经表面改性的无机纳米粒子的随机分布的聚集体, 经表面改性的无机纳米粒子的折射率至少为 1.6。

[0007] 在这些实施例中的每一个中, 自组装 AR 涂料组合物、方法或 AR 膜可具有本文所述的各种属性中的任何一种或任何组合。

附图说明

[0008] 图 1 为具体光学显示器制品的透视图。

[0009] 图 2 为沿着示出具体 AR 膜的线 2-2 截取的图 1 制品的剖面图, 该 AR 膜具有低折射率层、渐变层和高折射率层。

[0010] 图 3 为具体的 AR 膜制品。

[0011] 图 4 为根据 X 射线光电光谱测量数据所作的图,示出沿具体抗反射膜深度方向的碳、氟和锆原子重量%。

[0012] 图 5 和 6 为具体 AR 膜的横截面的透射电子显微图。

具体实施方式

[0013] 本文描述自组装抗反射 (“AR”) 涂料组合物。还描述各种制品,例如包含此类(例如干燥和固化的)AR 涂料的光学显示器和窗体。

[0014] 现在参见图 1,其为具有连接于壳体 14 中的光学显示器 12 的制品(图中为电脑显示器 10)的透视图。该光学显示器 12 包括基本上透明的可透光材料,用户可通过该可透光材料查看文本、图形或其他所示信息。

[0015] 在显示面板、窗体和其他制品中采用了光亮和亚光两种透光基底 12。该(例如显示器)基底 12 可包含多种非聚合材料中的任何材料或由多种非聚合材料中的任何材料构成,例如玻璃,或各种热塑性聚合材料和交联的聚合材料,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、(如双酚 A)聚碳酸酯、纤维素醋酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚烯烃,如双向拉伸的聚丙烯,其普遍用于各种光学装置中。

[0016] 参照图 2,光学显示器 12 包括在低折射率层 20 下方至少具有一层高折射率层 22 的 AR 膜 18。如图 2 所示,低折射率层 20 通常为暴露于环境中的表面层。

[0017] 高折射率层的折射率为至少约 1.50、并且通常为至少约 1.55、1.60 或更高。对于具有分散于交联有机材料中的高折射率无机粒子的高折射率涂层而言,高折射率层的最大折射率可高达 1.75。低折射率层的折射率小于高折射率层的折射率。高折射率层与低折射率层之间的折射率差值通常为至少 0.10、0.15、0.2 或更大。低折射率层的折射率通常小于约 1.5、小于约 1.47、小于约 1.45 或小于约 1.42。低折射率层的最小折射率通常至少为约 1.35。

[0018] 参照图 3,具体的 AR 膜保护制品可包含膜基底 16。高折射率层 22 设置于膜基底 16 和低折射率层 20 之间。AR 保护膜还可包含其他层。可将各种永久性和可移除的粘合剂组合物 30 置于膜基底 16 的背面。对于采用压敏粘合剂的实施例而言,AR 膜制品通常包括可移除的隔离衬片 40。施用于显示器表面时,将隔离衬片移除,从而使 AR 膜制品粘附至显示器表面。粘合剂可具有微结构以利于将保护膜施用于制品上。

[0019] 对于保护膜用于透光制品(例如光学显示器和窗体)的实施例而言,基底 16 和粘合剂 30 也是透光的,因为这些材料也在制品的光路中。在此类实施例中,粘合剂的折射率优选地与基底 12 的折射率指数匹配(在 0.02 或 0.01 以内)或介于膜 16 和基底 12 之间。透光材料的折射率通常为至少 80%、至少 85% 并且优选至少 90%。

[0020] 对于保护膜用于不透光制品(例如车辆和建筑物上的商用图形)的实施例而言,基底和粘合剂可为不透明的。

[0021] 适合的粘合剂组合物包括(如氢化的)嵌段共聚物,例如可以商品名“Kraton G-1657”从 Kraton Polymers(Westhollow, TX)商购获得的那些组合物,以及其他(如类似的)热塑性橡胶。其他示例性粘合剂包括丙烯酸基、氨基甲酸酯基、硅氧烷基、和环氧基粘合剂。优选的粘合剂应具有足够的光学质量和光稳定性,以使得粘合剂不会随时间或因暴露于环境中而变黄,进而降低光学显示器的观看质量。可使用多种已知的涂布技

术涂覆粘合剂,例如转移涂布、刮涂、旋涂、模具涂布等。示例性粘合剂在美国专利申请公开 No. 2003/0012936 中有所描述。若干种此类粘合剂可以商品名 8141、8142 和 8161 从 3M Company, St. Paul, MN 商购获得。

[0022] 可部分地根据所需的光学和机械性能(例如柔韧性、尺寸稳定性和抗冲击性)来选择 AR 膜基底 16。基底 16 和光学显示器 12 一样可包含热塑性聚合物材料和交联聚合物材料中的任何一种或由热塑性聚合物材料和交联聚合物材料中的任何一种组成。基底 16 还可包含聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环氧树脂等或由聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环氧树脂等组成。

[0023] 已知多种适于用作膜基底 16 的透光性光学膜,其包括但不限于多层光学膜、微结构化膜(例如逆向反射片材和增亮膜)、(如反射或吸收)偏光膜、散射膜以及(如双轴)延迟膜和补偿膜,例如提交于 2004 年 1 月 29 日的美国专利申请公开 No. 2004/0184150 中所述的膜。

[0024] 膜基底 16 可包含既具有有机组分又具有无机组分的杂化材料。

[0025] 膜基底 16 的厚度通常也将取决于预期的用途。对于多数应用而言,基底厚度优选小于约 0.5mm,更优选的为约 0.02 至约 0.2mm。优选采用自支撑聚合膜。可用传统的成膜技术,例如通过挤出法并任选地对挤出膜进行单轴或双轴取向来使聚合材料形成膜。可对基底进行处理,以改善基底与相邻层之间的粘附力,如化学处理、电晕处理(例如空气或氮气电晕)、等离子体处理、火焰处理、或光化学辐射处理。如果需要,可将任选的粘结层或底漆涂覆至基底和/或硬覆层以增加层间粘附力。

[0026] 可将任选的硬覆层置于基底 12 或 16 和高折射率层 22 之间。如果存在的话,硬覆层的厚度通常为至少 0.5 微米,优选至少 1 微米,更优选至少 2 微米。硬覆层的厚度一般不大于 25 微米。优选地,厚度在 3 微米到 5 微米的范围内。

[0027] 任选的硬覆层通常包含(如经表面改性的)纳米大小的分散于粘合剂基底中的无机氧化物粒子。通常硬覆层通过这样形成:将可固化液态陶瓷组合物涂布至基底上,并在原位对组合物进行固化以形成硬化的膜。合适的涂布方法包括随后所述的用于涂覆(例如含氟化合物)自组装抗反射涂层的那些方法。有关硬覆层的详细信息可见于美国专利 Nos. 6,132,861 (Kang 等人' 861)、6,238,798 B1 (Kang 等人' 798)、6,245,833 B1 (Kang 等人' 833) 和 6,299,799 (Craig 等人' 799)。

[0028] AR 膜在 450nm 至 650nm 的平均反射率优选地小于 3% 或 2%,以 λ 900 分光光度计 (Perkin Elmer Life And Analytical Sciences, Inc. Waltham, MA) 在 450 至 650nm 处以反射模式进行测定。

[0029] 另一种方法通过最小反射和最小波长来表示 AR 膜抗反射特性。对于 450nm 至 650nm 之间的波长,最小反射小于 3%,优选地小于 2%。为了在所述可见光谱的整个波长范围内得到良好的抗反射特性,最小反射优选地出现在接近该范围中心的波长处,即接近 550nm $\pm$ 20nm。

[0030] 就光亮 AR 膜而言,AR 膜的雾度优选地小于 5%、4%、3% 或 2%,更优选小于 1.0%、0.8% 或 0.6%。然而,具有较高雾度的 AR 膜适合涂覆至亚光和不透明基底上。

[0031] 自组装 AR 涂料组合物初始为基本均匀的稳定分散体。该涂料组合物包含经表面改性的纳米粒子和分散于(例如有机)溶剂中的可聚合的有机组合物。该可聚合的有机组

合物包含一种或多种烯键式不饱和单体、低聚物、聚合物或它们的混合物,优选在暴露于紫外辐射时发生交联。该有机组合物(即不存在经表面改性的高折射率纳米粒子)具有低折射率。优选地,通过引入一种或多种氟化烯键式不饱和单体、低聚物、聚合物或它们的混合物来实现有机材料的低折射率。

[0032] 自组装 AR 涂料组合物包含具有高折射率(即至少为 1.6)的经表面改性的纳米粒子。AR 涂料组合物可任选地包含其他无机粒子,例如低折射率纳米粒子。

[0033] 已知多种高折射率粒子,包括(例如)单独的氧化锆(ZrO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铈、氧化铝、氧化锡或这些物质组成的混合物或混合金属氧化物。高折射率层中所用的氧化锆可以商品名“Nalco00SS008”得自 Nalco Chemical Co. 以及以商品名“Buhler zirconia Z-W0 sol”得自 Buhler AG Uzwil, Switzerland。氧化锆纳米粒子也可以按照(例如)提交于 2004 年 12 月 30 日的美国专利申请公开 No. 2006/0148950 和美国专利 No. 6,376,590 中所述的方法进行制备。

[0034] 自组装 AR 涂料组合物中高折射率纳米粒子的浓度通常为至少约 10 固体重量%、15 固体重量%或 20 固体重量%。无机粒子的浓度通常不大于约 60 固体重量%,并且更优选地为约 40 固体重量%至约 50 固体重量%。

[0035] 通过表面处理剂对高折射率纳米粒子进行表面改性,充分提高纳米粒子的表面张力,使之显著高于低折射率可聚合的有机材料,从而使纳米粒子能与已经组装的低折射率表面层分开。在不受理论束缚的前提下说明:据推测,经表面改性的纳米粒子与可聚合的有机组合物之间的表面张力差值促使自组装 AR 涂料组合物分离为低折射率层和高折射率层。

[0036] 参考图 4,该图根据 X 射线光电子光谱测量结果绘制,显示了具体抗反射膜的深度方向上碳、氟和锆的原子重量%,在 AR 膜的最上(如表面)层处形成低折射率层(即 0 至约 500 秒蚀刻时间)。低折射率层通常为使用制品或保护膜期间暴露于环境中的表面层。高折射率层(即约 1500 至约 2500 秒蚀刻时间)在渐变层下方形成。

[0037] 低折射率层和高折射率层的厚度可独立变化。这些层中每一层的最小厚度通常至少为约 20nm。每一层的厚度可独立地高达约 30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm 或 100nm。

[0038] 在图示实施例中,低折射率表面层中高折射率金属(如锆)的浓度小于 1 原子重量%。然而,低折射率层中的浓度即使高达 2 至 3 原子%,合适的抗反射特性仍可以不受影响。低折射率层包含交联的有机材料,因此具有较高的碳含量。在这个具体实施例中,原子碳的浓度为约 65 重量%。在其他实施例中,例如当低折射率层还包含经表面改性的低折射率纳米粒子时,原子碳的浓度可以更低,例如至少 25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%或 60 重量%。低折射率层还包含浓度较高的氟或其他低表面能原子。在这个具体实施例中,低表面能原子(如氟)在高折射率层中的量为至少 15 原子重量%或 20 原子重量%。氟的存在有利于确保低折射率层具有折射率低和表面能相对较低等特性。低折射率层通常具有至少 15 达因/厘米并且不超过约 35 达因/厘米的表面张力。在一些实施例中,低折射率层的表面张力小于 30 达因/厘米、25 达因/厘米或 20 达因/厘米。

[0039] 原子碳、原子氟和原子锆的浓度在低折射率层的(平面平均)整个厚度上基本一

致,即其变化不大于 2%、1.5%或 1%。由于低折射率层的组分浓度基本一致,低折射率层的折射率在整个这样的厚度上也基本一致,即其变化不超过 0.05、0.02 或 0.01。

[0040] 原子碳、原子氟和原子锆的浓度在高折射率层的(平面平均)整个厚度上也基本一致。然而,相对于低折射率层的组分变化而言,组分浓度的变化程度可以更大(1 原子重量%、2 原子重量%、3 原子重量%、4 原子重量%或 5 原子重量%)。高折射率层包含大量高折射率纳米粒子。例如,高折射率层通常包含至少 10 原子重量%、15 原子重量%、20 原子重量%或 25 原子重量%的高折射率金属,例如锆、钛或它们的混合物。浓度足够高的高折射率纳米粒子和低浓度原子氟共同提高了组装后高折射率层的折射率。

[0041] 与由两种单独的涂料组合物(即低折射率涂料组合物和高折射率涂料组合物)形成的 AR 膜相比,本文所述的自组装 AR 膜的高折射率层中通常还包含至少微量的氟或其他低表面能组分。原子氟的浓度大于残余量(如至少 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或 1 原子重量%)。氟或其他低表面能组分的浓度通常小于 5 原子重量%、4 原子重量%、3 原子重量%或 2 原子重量%。

[0042] 图 5 至 6 示出了具体 AR 膜的横截面的透射电子显微图。在图 5 中,低折射率层具有约 97nm 的厚度,而下方的高折射率层具有约 51nm 至约 90nm 范围内的厚度。在图 6 中,低折射率层具有约 88nm 的厚度,而下方的高折射率层具有约 45nm 至约 83nm 范围内的厚度。

[0043] 通过透射电子显微镜分析约 1 微米的横截面,对比图 4 中用 X 射线光电子光谱法分析的 $200\ \mu\text{m}^2$ 区域。尽管 X 射线光电子光谱一直被用作推断低折射率层和高折射率层之间存在渐变层的基础,但图 5 和 6 示出,本文所述 AR 膜的特征在于具有介于高折射率层和低折射率层之间的明显界面。该界面的厚度通常不大于 5nm 至 10nm。介于低折射率层和高折射率层之间的界面基本上为平面并且平行于顶部表面层。介于高折射率层和 PET 基底之间的界面是不规则的。据推测,这种不规则是由 PET 基底上底漆层的不均匀引起的。在其他实施例中,介于基底和高折射率层之间的界面基本上为平面并且平行于顶部表面层。

[0044] 如图 5 至图 6 所示,还可以(或作为另外一种选择)利用低折射率层中经表面改性的高折射率无机纳米粒子的无规分布聚集体来区分本文所述的 AR 膜和双层 AR 膜。如图 5 所示,在某些情况下,聚集体从高折射率层中突出。在其他情况下,聚集体被低折射率有机基质材料围绕。当聚集体上方的低折射率有机组合物具有 $1/4$ 波光学厚度时,聚集体的存在对反射特性没有整体上的影响。然而,当高折射率聚集体存在于表面时,被聚集体占据的特定表面区域不抗反射。因此,包含高折射率聚集体的 AR 膜的总表面积优选地小于 10% (例如小于 9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或 1%),以将 AR 膜的平均反射率控制在目标范围内。

[0045] 据信,由于聚集体的存在,在约 500 秒至 1500 秒的蚀刻时间范围内锆呈增加趋势的区域(图 4 所示)具有低折射率层中高折射率纳米粒子的平均量。

[0046] 提高溶剂浓度和/或降低干燥速率和/或提高干燥温度使(如氟化)低折射率有机组合物更“彻底地”与经表面改性的高折射率纳米粒子分离,从而降低高折射率层中原子氟的浓度以及降低低折射率层中高折射率表面聚集体的浓度。

[0047] 高折射率和任选的低折射率无机纳米粒子优选地具有几乎完全的单分散粒度分布或通过共混两种或更多种几乎完全的单分散分布形成多峰分布。作为另外一种选择,可以引入这样的无机粒子,该无机粒子具有通过将颗粒研磨至期望的粒度范围而得到的一定

的粒度范围。无机氧化物粒子通常是非聚集的（几乎完全分立），因为聚集可导致无机氧化物粒子发生光学散射（雾化）或沉淀，或发生胶凝作用。无机氧化物粒子通常为胶体，其平均粒径在 5 纳米至 100 纳米之间。高折射率无机粒子的粒度优选小于约 50 纳米，以便具有足够的透明度。利用透射电子显微镜确定给定直径的无机氧化物粒子的数量，可以测得无机氧化物粒子的平均粒度。

[0048] 自组装 AR 涂料组合物可任选地包含（如经表面改性的）低折射率（如小于 1.50）纳米粒子。此类低折射率纳米粒子优选具有约等于低折射率可聚合的有机组合物表面张力的表面张力，以使此类低折射率纳米粒子与低折射率（如表面）层实现相分离或组装。

[0049] 已知多种低折射率无机氧化物纳米粒子，例如氮化物、硫化物和卤化物（如氟化物）。优选的低折射率粒子包括胶态二氧化硅、氟化镁和氟化锂。低折射率组合物中所用的二氧化硅可以商品名“Nalco CollodialSilicas”（如产品 1040、1042、1050、1060、2327 和 2329）从 NalcoChemical Co., Naperville, IL 商购获得。合适的热解二氧化硅包括例如以商品名“Aerosil series 0X-50”以及产品编号 -130、-150 和 -200 从 DeGussa AG, (Hanau, Germany) 商购获得的产品。热解二氧化硅还可以商品名“CAB-O-SPERSE 2095”、“CAB-O-SPERSE A105”和“CAB-O-SILM5”从 Cabot Corp., Tuscola, I, 商购获得。

[0050] 表面改性剂可表示为 A-B，其中 A 为能附接至纳米粒子（如氧化锆、二氧化钛）表面的基团，B 为相容基团。可通过吸附、形成离子键、形成共价键或通过这些方法的组合将 A 基团附接至纳米粒子表面。A 基团的合适实例包括例如醇、胺、羧酸及其盐、磺酸及其盐、磷酸及其盐、膦酸及其盐以及硅烷、钛酸盐等。增容基团可为反应性的或非反应性的，并且可为极性或非极性的。

[0051] 通过一种或多种表面处理剂处理高折射率纳米粒子，所述表面处理剂具有大于可聚合的有机组合物（即扣除溶剂的自组装 AR 涂料组合物的余量）的表面张力（如至少约 5 达因 / 厘米）。用于高折射率纳米粒子的优选的表面处理剂通常为非氟化的并且具有至少 25、30、35 或 40 达因 / 厘米的表面张力。相比之下，优选一种或多种（如氟化的）有机金属化合物对低折射率纳米粒子进行表面处理，有机金属化合物通常具有小于 30 达因 / 厘米或 25 达因 / 厘米的折射率。然而应该理解，可结合使用高表面张力表面处理剂和低（如氟化）表面张力表面处理剂，前提条件是纳米粒子的净表面张力如前所述。

[0052] 文献报道了各种聚合物、低聚物和有机硅烷化合物的表面张力，例如相关描述可见于 John Wiley & Sons 出版的 Polymer Handbook, 第 4 版，编辑：J. Brandrup、E. H. Immergut 和 E. A., 版权 1999。各种合适的表面处理剂的表面张力或近似表面张力报道如下：

[0053]

有机硅烷化合物	表面张力 达因 / 厘米
γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（在碱石灰玻璃上） （类似于 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷）	44.8
缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷（在碱石灰玻璃上）	49.4

聚(氧乙烯)-二甲基-醚 M = 1000000 (类似于聚亚烷氧基烷基硅烷酯)	44.2
γ -全氟异丙氧基丙基三甲氧基硅烷(在二氧化硅上)	22.8

[0054] 用不同的金属原子取代有机硅烷化合物的硅原子时,其表面张力与相应有机硅烷的报道值大致相同。

[0055] 在一个方面,有机金属化合物优选地包含烯键式不饱和端基,例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,或者可与自组装 AR 涂料组合物的可聚合的有机组分共聚的乙烯基。

[0056] 合适的可共聚有机金属化合物可具有通式:

[0057] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_m \text{M}(\text{OR})_n$ 或者

[0058] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_m \text{C} = \text{OOAM}(\text{OR})_n$

[0059] 其中 m 为 0 或 1,

[0060] R 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基,

[0061] A 为二价有机连接基,

[0062] M 为金属,例如 Si、Ti、Al、Zn、Sn 和 Fe,并且

[0063] n 在 1 至 3 之间。

[0064] 具体的实例包括 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲基硅烷、3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、

[0065] 3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、

[0066] 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷以及它们的混合物。

[0067] 为了减轻雾度,优选采用可共聚表面处理剂和包含表面处理剂的极性基团的组合。例如可将聚醚硅烷或环氧硅烷化合物与(甲基)丙烯酰硅烷结合使用。

[0068] 可以多种已知的方式对纳米粒子进行表面改性,诸如此前引用的 2004 年 12 月 30 日提交的美国专利申请公开 No. 2006-0148950 和美国专利 No. 6,376,590 中所述的方法。

[0069] 可以在与单体混合之前进行表面改性或者在混合完成后进行表面改性。通常优选在掺入树脂中之前将有机硅烷表面处理化合物与纳米粒子混合。所需的表面改性剂的量取决于几个因素,例如粒径、粒子类型、改性剂的分子量以及改性剂的类型。一般来说,优选的是,使大约单层改性剂附着到至粒子表面上。附着过程或所需的反应条件也取决于所使用的表面改性剂。对于有机硅烷,优选在酸性或碱性的高温条件下表面处理大约 1 至 24 小时。

[0070] 自组装 AR 涂料组合物优选地包含烯键式不饱和氟化聚合物,例如具有相对较高分子量的氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体。例如,在室温(22℃)下,含有 14.5% 固体的氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物的乙酸乙酯溶液的溶液粘度通常为至少 2 厘泊并且小于 8 厘泊。

[0071] 优选的氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体还在 2007 年 5 月 4 日提交的 PCT 专

利申请 No. PCT/US2007/068197 中有所描述。

[0072] A) 氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体通常包含反应产物 i) 具有至少约 25 重量%氟含量的至少一种氟化多(甲基)丙烯酸酯单体;和 ii) 任选地具有 0 至小于 25 重量%范围内氟含量的一种或多种多(甲基)丙烯酸酯材料。因此, ii) 的多(甲基)丙烯酸酯材料的氟含量小于 i) 的多(甲基)丙烯酸酯材料的氟含量。基于可聚合的有机组合物固体重量%,多(甲基)丙烯酸酯材料的总量通常为至少 25 重量%。

[0073] 据推测,氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体溶液包含未反应的可自由基聚合的起始物质、低聚物质和具有超支化结构的聚合物质的混合物。超支化聚合物被定义为其中重复结构单元具有大于两个结点的任何聚合物,可将该定义扩展至超交联聚合物(其中存在大环,但不能扩展至梯型聚合物和螺形高聚物)。

[0074] 通常采用两步法制备自组装 AR 组合物的低折射率有机部分。第一(如,溶液)聚合反应利用稀释有机溶剂条件以形成超支化氟代丙烯酸酯聚合物(如纳米凝胶)。然后在基本上 100%固体条件下将超支化氟代丙烯酸酯用作第二(如,光)聚合反应的反应物,从而形成氟化交联体系,据推测,该氟化交联体系为交联的(甲基)丙烯酸酯主体中的(纳米凝胶)聚合物互穿网络。

[0075] 据推测,所述超支化聚合物具有高分子量,但仍可溶解和分散。初始制备的聚合物中间体可能被充分溶剂化(如,用乙酸乙酯),并且较为容易地进行溶剂交换,从而在其聚合物基质中可以接受其他可自由基聚合的单体分子。当进行涂覆、浓缩或干燥以及最终固化时,中间聚合物变紧并且粘结至单体上或粘结在单体周围,从而加固并初化最终的膜。

[0076] 超支化聚合物与某些文献中描述为微米凝胶或纳米凝胶的材料具有某些相似性。聚合物纳米凝胶材料通过增加聚合反应中存在的溶剂的比率而形成,从而提高了内部环化而非链延伸的可能性。在发生大粒凝胶状态条件下,典型的聚合物或者从溶液中沉淀出来,或者更通常的是,溶液变为凝胶而非流体。在形成本文所述的可溶性纳米凝胶中,微凝胶化状态和大粒凝胶化状态被溶液中聚合物的清晰界定的临界体积分数所分开。该临界体积一定程度上类似于 Flory-Stockmayer 凝胶化理论的凝胶转变。在低于临界体积分数的浓度下,可得到具有至少 10^6 至 10^9 克/摩尔的可溶性超支化聚合物(即,聚苯乙烯等同物)。临界反应浓度取决于分子的交联密度和结构参数。

[0077] 已经发现的是,多官能(甲基)丙烯酸酯可被聚合,但仍可得到可溶性纳米凝胶。此外,如本文所述,增加多官能丙烯酸酯的量可提供改善的涂覆和机械性能。

[0078] A) 氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物的中间体包含以下物质的反应产物:i) 至少一种氟含量为至少约 25 重量%的氟化多(甲基)丙烯酸酯单体。高度氟化的多(甲基)丙烯酸酯单体的特征在于具有低折射率。多种氟含量为至少约 25 重量%的氟化多(甲基)丙烯酸酯单体是已知的。在一些实施例中,低折射率多(甲基)丙烯酸酯单体的氟含量为至少 30 重量%、至少 35 重量%、至少 40 重量%、至少 45 重量%、或至少 50 重量%。

[0079] 为了制备氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体(“FPA”),可以使单一的低折射率氟化多(甲基)丙烯酸酯单体发生均聚。或者,可以使两种或更多种低折射率氟化多(甲基)丙烯酸酯单体相互共聚。此外,可以使一种或更多种低折射率氟化多(甲基)丙烯酸酯单体与其他非氟化和/或氟化的单(甲基)丙烯酸酯材料和多(甲基)丙烯酸酯材料共聚。氟化的单(甲基)丙烯酸酯材料还可具有高氟含量(即,至少 25 重量%)。

[0080] 在一些实施例中,在氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体的制备过程中所采用的多(甲基)丙烯酸酯材料的总量(如,氟化和非氟化的多(甲基)丙烯酸酯单体的总和)为至少 30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%以及甚至 100 重量%,该重量%按反应混合物中有机部分的总固体计算。低折射率的氟化多(甲基)丙烯酸酯(即,具有至少约 25 重量%的氟含量)的总量可为至少 30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%以及甚至 100%,该重量%按反应混合物中有机部分的总固体计算(即,不包括任何无机纳米粒子)。

[0081] 自组装 AR 涂料组合物优选地包含以下反应产物:A)至少一种氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体(“FPA”),B)具有超过三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的至少一种(如,非氟化)(甲基)丙烯酸酯交联材料,以及C)经表面改性的高折射率纳米粒子。该混合物优选地通过暴露于(如,紫外光)辐射进行固化。固化的聚合物组合物可包含A)与B)、A)与C)和/或A)、B)与C)的共聚反应产物。氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体可以通过共价键与低折射率涂料组合物中的其他组分相结合。非氟化交联剂可通过物理缠绕氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体的方式聚合,从而形成互穿网络。

[0082] 自组装 AR 组合物包含至少 5 重量%或 10 重量%并且小于 50 重量%或 40 重量%的非氟化交联剂。在一些实施例中,非氟化交联剂的量在约 15 重量%至约 30 重量%范围内。

[0083] 合适的单体包括(例如):三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(可从Sartomer公司(Exton, PA)以商品名“SR351”商购获得)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(可从Sartomer公司(Exton, PA)以商品名“SR454”商购获得)、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯(可从Sartomer公司以商品名“SR444”商购获得)、五丙烯酸二季戊四醇酯(可从Sartomer公司以商品名“SR399”商购获得)、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯(可从Sartomer公司以商品名“SR494”商购获得)、六丙烯酸二季戊四醇酯以及三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(可从Sartomer公司以商品名“SR368”商购获得)。可采用脂族和芳香族氨基甲酸酯六丙烯酸酯,例如可从UCB Chemicals以商品名“Ebecry8301”和“Ebecry 220”商购获得。在一些方面,可以使用包含乙内酰脲部分的多(甲基)丙烯酸酯化合物,如美国专利 No. 4,262,072(Wendling 等人)中所述的那些。

[0084] 在本文所述氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物的制备过程中,可采用各种氟化单官能和多官能可自由基聚合的单体、低聚物和聚合物。这类材料一般包含自由基聚合型部分以及(全)氟聚醚部分、(全)氟烷基部分和(全)氟亚烷基部分。这些类别中的每一种都是具有高氟含量(如至少 25 重量%)的多官能物质,这些物质可用作 i)。各类中具有小于 25 重量%氟含量的其他物质可用作 ii) 和/或用作辅助性组分。在一些实施例中,辅助性的氟化(甲基)丙烯酸酯单体可有助于增强反应混合物内存在的低折射率材料或其他氟化材料的相容性。

[0085] 可由多种(全)氟聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物(例如 2007 年 5 月 4 日提交的 PCT 专利申请 No. PCT/US2007/068197 中所述的那些)制备低折射率层和氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物。

[0086] 一种优选的含氟量高的材料为(例如全氟聚醚)丙烯酸酯低聚物,供应商报告其折射率为 1.341,可以商品名“CN4000”从Sartomer商购获得。根据此低折射率,据信该材

料具有至少约 50 重量%的氟含量。根据 NMR 分析, CN4000 的分子量 (Mn) 为约 1300 克 / 摩尔。

[0087] 其他市售的低折射率全氟聚醚化合物包括全氟聚醚己内酯二丙烯酸酯化合物, 可以商品名 “FluorN 1939A” 从 Cytonix Corporation (Beltsville, MD) 商购获得, 以及全氟聚醚乙二醇二丙烯酸酯, 也可以商品名 “FluorN 1970A” 从 Cytonix Corporation 商购获得。

[0088] 可采用 US 3,810,874 的实例 15 中所述的方法, 通过市售的全氟聚醚化合物 (例如可以商品名 “Fomblin Zdol 2000” 从 Solvay Solexis 商购获得) 与丙烯酰氯的反应来制备其他高氟全氟聚醚 (甲基) 丙烯酸酯。

[0089] 在一些实施例中, 全氟聚醚基团包含 “HFPO-” 端基, 即端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ (来自甲基酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$), 其中 “a” 的平均值为 2 至 15。在一些实施例中, 平均值在 3 和 10 之间或者平均值在 5 和 8 之间。此类化合物通常以具有一系列 a 值的低聚物的分配物或混合物的形式存在, 以使得 a 的平均值可为非整数。在一个实施例中, a 的平均值为约 6.2。

[0090] 在一些实施例中, 全氟聚醚 (甲基) 丙烯酸酯化合物可以全氟聚醚氨基甲酸酯化合物来表征。这种材料通常包含至少一个可聚合的 (如末端) (甲基) 丙烯酸酯部分和至少一个 (可选地重复) 单元, 该单元包含通过化合价至少为二的连接基键合到氨基甲酸酯或脲桥结构的 (全) 氟聚醚基团。氨基甲酸酯和脲桥的结构通常为 $-NHC(O)X-$, 其中 X 为 O、S 或 NR; 并且 R 为 H 或具有 1 至 4 个碳的烷基。如前所述, 全氟聚醚部分可为 HFPO- 部分。各种合适的化合物在美国专利申请公开 No. 2006/0216524 和 2006 年 3 月 22 日提交的待审美国专利申请 No. 11/277162 中有所描述。一种示例性高氟全氟聚醚氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯为 $HFPO-C(O)NHC_2H_4OC(O)NHC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 。

[0091] 用于制备 FPA 或自组装 AR 组合物的各种全氟烷基多 (甲基) 丙烯酸酯是已知的。多种市售的低折射率物质在下表 1 中有所描述:

[0092] 表 1

[0093]	化学品描述	供应商 (地点)
	氟重量%	
[0094]	2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟己烷 -1,6- 二丙烯酸酯	Exfluor Research Corp.,
	41.06	
[0095]		Round Rock, TX
[0096]	2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟己烷 -1,6- 二甲基丙烯酸	Exfluor Research Corp.
	酯	
[0097]		
[0098]	2,2,3,3- 四氟丁烷 -1,4- 二丙烯酸酯	Oakwood Products Inc.,
	West	
[0099]		Columbia, SC
[0100]	2,2,3,3- 四氟丁烷 -1,4- 二甲基丙烯酸酯	Oakwood Products Inc.
	25.49	
[0101]	氟化四乙二醇二丙烯酸酯	Oakwood Products

Inc.

[0102] 2,2,3,3,4,4-六氟戊烷-1,5-二丙烯酸酯
35.6

SynQuest Laboratories,

[0103]

Inc. Alachua, FL

[0104] 可以合成其他低折射率全氟烷基多(甲基)丙烯酸酯化合物。例如, $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OC(O)CH=CH_2)_2$ (分子量Mn为567.9, 氟含量为30.11%) 和 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2)_2$ (Mn为595.99, 氟含量为28.69%) 可以通过下述方法合成: 首先如美国专利 No. 3,734,962(1973) 中第5列、第31行和图9中所述制备含氟化合物二醇 FBSEE ($C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$), 然后通过授予 Savu 等人的 WO 01/30873 的实例2B中所述的方法制备丙烯酸酯衍生物。

[0105] 氟代丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体或自组装 AR 组合物的制备可任性地包括各种氟化单丙烯酸酯材料, 这些氟化单丙烯酸酯材料包括例如(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一氟己酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟庚酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛酯、(甲基)丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十九氟癸酯、(甲基)丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-三氟甲基-4,4,4-三氟丁酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2,2,3,3,3-五氟丙酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4-六氟环丁酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟环戊酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟环己酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟环庚酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十四氟环辛酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基环丁酯、(甲基)丙烯酸 3-三氟甲基环丁酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基环戊酯、(甲基)丙烯酸 3-三氟甲基环戊酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基环己酯、(甲基)丙烯酸 3-三氟甲基环己酯、(甲基)丙烯酸 4-三氟甲基环己酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基环庚酯、(甲基)丙烯酸 3-三氟甲基环庚酯、以及(甲基)丙烯酸 4-三氟甲基环庚酯。

[0106] 氟代丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体或自组装 AR 组合物的制备可任性地包括多种全氟聚醚单(甲基)丙烯酸酯化合物。一种此类示例性低折射率材料为 $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$, 经计算含有 62.5 重量%的氟。其他可以类似的方式制备的低折射率全氟聚醚单(甲基)丙烯酸酯化合物是经计算含有 59.1 重量%的氟的 $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$, 经计算含有 60.2 重量%的氟的 $HFPO-C(O)NH(CH_2)_6OC(O)CH=CH_2$, 以及经计算含有 57.3 重量%的氟的 $HFPOC(O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 。这类化合物在提交于 2006 年 3 月 22 日的美国专利申请 No. 11/277,162 中有所描述(例如制备 31a-31d)。

[0107] 氟代丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体或自组装 AR 组合物的制备可任性地包括多种非氟化的双官能(甲基)丙烯酸酯单体。多种双官能(甲基)丙烯酸酯单体是本领域已知的, 包括例如: 二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸

1,6-己二醇酯、1,6-己二醇丙烯酸甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性新戊二醇羟三甲基乙酸二丙烯酸酯、己内酯改性新戊二醇羟三甲基乙酸二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、双丙甘醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯 ($M_n = 200$ 克/摩尔, 400 克/摩尔, 600 克/摩尔)、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯。

[0108] 低浓度的低聚二(甲基)丙烯酸酯化合物(例如氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、以及它们的组合)可任选地用于氟代丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体或自组装 AR 组合物的制备中。

[0109] 氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体和自组装 AR 涂料组合物的制备中通常使用至少一种自由基引发剂。可用的自由基热引发剂包括(例如)偶氮、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,以及它们的组合。有用的自由基光引发剂包括(例如)已知可用于 UV 固化丙烯酸酯聚合物的那些。在一些方面,氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物(如中间体)是使用热引发剂通过溶液聚合形成,而自组装 AR 组合物优选地采用光聚合。

[0110] 可加入其他添加剂。这些添加剂包括(但不限于):树脂流动助剂、光稳定剂、高沸点溶剂、以及本领域的技术人员熟知的其他相容剂。

[0111] 可以在相容(如,非氟化)的有机溶剂中形成、溶解或分散氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物(如,中间体)。氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体通常以至少 5 固体重量%的浓度存在。在一些实施例中,氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体的浓度为至少约 10 重量%。当该浓度超过 15 重量%时,组合物会形成凝胶。通常优选的是,氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物的浓度接近但小于引起凝胶转变的浓度,从而使氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物的分子量最大。

[0112] 可通过以下方法制备自组装 AR 涂料组合物:将氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物溶液与(甲基)丙烯酸酯交联剂、经表面改性的纳米粒子和光引发剂混合,并且使用另外的溶剂任选地将该混合物稀释至约 1 至 10% 固体。

[0113] 氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物(如,中间体)和自组装 AR 组合物的制备中,可采用单一有机溶剂或溶剂的共混物。根据采用的可自由基聚合的材料,合适的溶剂包括:醇,例如异丙醇(IPA)或乙醇;酮,例如甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、二异丁基酮(DIBK);环己酮或丙酮;芳香烃,例如甲苯;异佛乐酮;丁内酯;N-甲基吡咯烷酮;四氢呋喃;酯,例如乳酸酯、醋酸酯(包括丙二醇单甲醚醋酸酯(例如可以商品名“3M Scotchcal Thinner CGS10”(“CGS10”)从 3M 商购获得)、2-丁氧基乙酸乙酯(例如可以商品名“3M Scotchcal Thinner CGS50”(“CGS50”)从 3M 商购获得)、二乙二醇乙醚醋酸酯(DE 醋酸酯)、乙二醇丁醚醋酸酯(EB 醋酸酯)、二丙二醇单甲醚醋酸酯(DPMA)、异烷基酯(例如醋酸异己酯、醋酸异庚酯、醋酸异辛酯、醋酸异壬酯、醋酸异癸酯、醋酸异十二烷基酯、醋酸十三烷基酯或其他异烷基酯);这些物质的组合等等。

[0114] 优选地在不存在氟化溶剂的情况下,氟代(甲基)丙烯酸酯聚合物中间体以及自组装 AR 涂料组合物形成相容涂料。虽然可以采用多种氟化溶剂,但是在一个方面,组合物可以不含氟化溶剂。相容的涂料组合物为透明的,而非浑浊的。相容的涂层基本上无可见

缺陷。当使用不相容涂层时可以观察到的可见缺陷包括（但不限于）：雾霾、麻点、鱼眼、斑点、团块或显著的波纹，或光学和涂层领域的普通技术人员已知的其他视觉指示物。

[0115] 形成AR涂覆的制品或AR保护膜的方法包括提供（如，可透光）基层并且在（任选地涂底漆的）基层上提供组合物。该方法通常包括使用足够的紫外辐射照射经涂覆的基底直至其交联。或者，可通过以下方法形成转印型抗反射膜：将组合物涂覆到隔离衬片上，使其至少部分地固化，随后使用热转移或光辐射应用技术将其从隔离层转移到基底上。

[0116] 可将组合物以单层或多层直接涂覆至制品（例如光学显示器或窗体）上，或者使用常规膜应用技术将其直接涂覆到膜基底上。尽管膜基底通常可以方便地为连续纤维网卷的形式，但涂料可以涂覆到单独的薄片上。

[0117] 可使用多种技术进行薄膜涂覆，包括浸涂、正向和反向辊涂、线绕棒涂和模具涂布。模具涂布机包括刮刀式涂布机、槽式涂布机、滑动涂布机、液压轴承涂布机、滑动幕式涂布机、模具幕式涂布机以及挤出涂布机。许多类型的模具涂布机在以下文献中有所描述：例如 Edward Cohen 和 Edgar Gutoff 的 *Modern Coating and Drying Technology*（现代涂覆和干燥技术），VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7，以及 Gutoff 和 Cohen 的 *Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems*（涂覆和干燥缺陷：操作问题探寻），Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0。

[0118] 将涂料组合物进行干燥以去除溶剂，然后进行固化，例如暴露于所需波长的紫外辐射（如使用 H 灯或其他灯），优选的是在惰性气氛下（氧含量低于 50ppm）或电子束下进行。光固化使组装的 AR 涂料组合物发生交联。据推测，此类交联使氟代（甲基）丙烯酸酯聚合物相与（甲基）丙烯酸酯相显著缠绕，从而形成互穿聚合物网络或 IPN。

[0119] AR 涂料组合物的氟化组分提供了低表面能。低折射率层的表面能可以通过多种方法来表征，例如接触角和斥墨性。固化的低折射率层与水的静态接触角通常为至少 80° 。更优选地，该接触角为至少 90° ，并且最优选地为至少 100° 。作为另外一种选择，或除此之外，与十六烷的前进接触角为至少 50° ，更优选地为至少 60° 。低的表面能有助于增强防垢去污的性能，并且使外露表面易于清洁。

[0120] 可将自组装 AR 涂料涂覆于光亮或亚光表面上。例如，可将表面粗糙化或纹理化以提供亚光的表面。这可以通过本领域已知的多种方式实现，所述方式包括使用已经通过喷丸处理或以其他方式粗糙化的合适工具对低折射率表面进行压印，以及通过将组合物在合适的粗糙母模上固化来实现，如美国专利 No. 5, 175, 030 (Lu 等人) 和 No. 5, 183, 597 (Lu) 中所述的那样。

[0121] 亚光涂层也可以通过向组合物中添加粒度合适的颗粒填料（如硅砂或玻璃珠）来制备。这种亚光粒子通常远远大于表面改性的低折射率粒子。例如，其平均粒度通常在约 1 至 10 微米之间。这种亚光粒子的浓度可以在至少 2 重量%到约 10 重量%或以上的范围内。在小于 2 重量%（如 1.8 重量%、1.6 重量%、1.4 重量%、1.2 重量%、1.0 重量%、0.8 重量%、0.6 重量%）的浓度下，该浓度通常不足以使光亮度（即雾度）以理想的程度降低。

[0122] 在又一个方面，可通过在亚光膜基底上提供自组装 AR 涂料组合物来制备亚光 AR 膜。示例性的亚光膜可以商品名“N4D2A”从 U. S. A. KimotoTech, Cedartown, GA 商购获得。

[0123] 亚光 AR 膜通常具有比典型的光亮膜更低的透射和更高的雾度。例如，按照 ASTM D1003 进行测定，雾度通常为至少 5%、6%、7%、8%、9%、或 10%。而光亮表面通常具有小

于 5%、4% 或 3% 的雾度。

[0124] 本文所述的自组装 AR 涂层和膜适合用于光学显示器 (“显示器”)。显示器包括多种照明和非照明显示器面板。此类显示器包括多字符并且尤其是多字行多字符显示器, 例如液晶显示器 (“LCD”)、等离子体显示器、前后投影显示器、阴极射线管 (“CRT”)、标志以及单字符或二元显示器 (如发光管 (“LED”))、信号灯和开关。

[0125] 自组装 AR 涂层和膜可与多种便携式和非便携式信息显示制品一起使用。这些制品包括但不限于, PDA、LCD-TV (边缘照明式和直接照明式)、手机 (包括组合式 PDA/ 手机)、触敏屏、腕表、汽车导航系统、全球定位系统、深度探测器、计算器、电子书、CD 及 DVD 播放器、投影电视屏、计算机监视器、笔记本电脑显示器、仪表、以及仪器面板盖。这些装置可具有平面或曲面观看表面。

[0126] 自组装 AR 涂层和膜也可用于多种其他制品, 例如照相机透镜、眼镜透镜、望远镜透镜、反射镜、逆反射片材、汽车车窗、建筑物窗、火车车窗、船舶窗、飞机窗、车辆前大灯和尾灯、显示器壳、眼镜、高射投影仪、立体式橱柜门、立体声系统盖、手表壳、以及光学和磁光记录磁盘等。

[0127] 还可将自组装 AR 涂层涂覆到多种其他制品上, 包括 (如, 逆反射) 标志和用于多种广告、促销和公司标识用途的商售图形显示器膜。

[0128] 由端点描述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值 (例如, 从 1 到 10 的范围包括 1、1.5、3.33 和 10)。

[0129] 术语 “可自由基聚合的” 指带有当暴露在适当的自由基源中时即参与交联反应的官能团的单体、低聚物、和聚合物。可自由基聚合的基团包括例如 (甲基) 丙烯酰基、-SH、烯丙基、或乙烯基。可自由基聚合的基团可以用例如氟进行卤化, 例如 $-\text{COCF}=\text{CH}_2$ 就是这种情况。

[0130] 优选的可自由基聚合的基团为 “(甲基) 丙烯酰基”, 其包括 (甲基) 丙烯酰胺和可任选地用 (例如) 氟和硫取代的 (甲基) 丙烯酸酯。优选的 (甲基) 丙烯酰基为丙烯酸酯基团。多 (甲基) 丙烯酸酯材料包含至少两个可聚合的 (甲基) 丙烯酸酯基团; 而单 (甲基) 丙烯酸酯材料则具有单个 (甲基) 丙烯酸酯基团。(甲基) 丙烯酸酯基团可为侧基, 但其通常以端基形式存在。

[0131] 如本文所用, “重量 %” 是指除溶剂外的固体组分之和。除非另有说明, 否则通常参照有机组合物 (即, 在加入无机纳米粒子之前) 的固体重量 % 来表示物质的浓度。

[0132] 尽管已通过优选实施例描述了本发明, 但应当理解, 本发明不局限于这些实施例, 因为本领域的技术人员还可对其进行修改, 尤其是按照上述教导内容进行修改。

[0133] 多官能可自由基聚合的氟化组分

[0134] C6DIACRY 是 2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟 -1,6- 己二醇二丙烯酸酯 (通常称为 8F-HDDA) 的商品名, 其分子量为 370.2 克 / 摩尔, 并且至少含 40 重量 % 的氟, 得自 Exflour Research 公司 (Round Rock, Texas)。

[0135] CN 4000 是全氟聚醚丙烯酸酯低聚物的商品名, 供应商报告其折射率为 1.341, 得自 Sartomer 公司 (Exton, PA)。

[0136] OFPMA 为 1H, 1H, 5H- 八氟戊基甲基丙烯酸酯 (Oakwood Products, WestColumbus, SC)。

[0137] 表面处理剂

[0138] 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷得自 Alfa Aesar(Ward Hill, MA) (货物号 30505), 可直接使用。

[0139] 3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷得自 Gelest, Inc(Morrisville, PA) (产品号 SIA0200.0), 可直接使用。

[0140] Silquest A-1230 为 GE Silicones(Friendly, VW) 所提供的专用的聚亚烷基氧烷基硅烷酯的商品名。

[0141] 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷得自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)。

[0142] 非氟化交联剂

[0143] SR399 是五丙烯酸二季戊四醇酯(分子量为 525 克/摩尔)的商品名, 它是得自 Sartomer 公司(Exton, Pennsylvania) 的非氟化的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0144] SR355 为二-三甲氧基丙烷三丙烯酸酯的商品名, 得自 Sartomer 公司。

[0145] SR368 为三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯的商品名, 得自 Sartomer 公司。

[0146] SR247 为新戊基二醇二丙烯酸酯的商品名, 得自 Sartomer 公司。

[0147] SR444C 为季戊四醇三丙烯酸酯的商品名, 其为得自 Sartomer 公司的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0148] Ebecryl 220 为芳香族氨基甲酸酯六丙烯酸酯的商品名, 其为得自 UCBChemicals 的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0149] Ebecryl 8301 为脂族氨基甲酸酯六丙烯酸酯的商品名, 其为得自 UCBChemicals 的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0150] CN 997 为脂族氨基甲酸酯六丙烯酸酯的商品名, 其为得自 Sartomer 公司的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0151] 其他成分

[0152] Vazo 52 为 2,2',-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)的商品名, 其为得自 DuPont(Wilmington, Delaware) 的一种自由基热引发剂。

[0153] Irgacure 127 为 UV 光引发剂的商品名, 可得自 Ciba SpecialtyProducts(Tarrytown, New York), 并且可直接使用。

[0154] Prostab 5198 为 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基(通常称为 4-羟基-TEMPO) 的商品名, 可得自 CIBA Specialty Chemicals(Tarrytown, New York)。

[0155] 高折射率氧化锆纳米粒子

[0156] ZrO_2 溶胶(在水中, 固体含量为 40.8%) 是根据提交于 2005 年 3 月 14 日的美国专利申请公开 No. 2006/0204745 中所述的方法制备的, 所述专利申请公开要求提交于 2005 年 3 月 11 日的美国专利申请 No. 11/078468 的优先权。

[0157] 按照美国专利申请 No. 11/079832 和 11/078468 中所述的光子相关光谱 (PCS)、X 射线衍射图案和热重分析评价所得的 ZrO_2 溶胶。实例中所用的 ZrO_2 溶胶具有以下范围内的特性:

[0158]

PCS 数据			
分散指数	强度平均粒径 (nm)	体积平均粒径 (nm)	(强度平均粒径)/(体积平均粒径)
1.0-2.4	23.0-37.0	8.0-18.8	1.84-2.97

[0159]

相对强度		表观微晶尺寸 (nm)					
立方晶/ 四方晶	单斜晶	(C, T) (11 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	平均 M 尺寸	%C/T	加权平均 XRD 尺寸
100	6-12	7.0-8.5	3.0-6.0	4.0-11.0	4.5-8.3	89%-94%	7.0-8.4

[0160] 经甲基丙烯酸酯硅烷表面改性的氧化锆纳米粒子-(“甲基丙烯酰基”)

[0161] 将 9.3kg 的 10nm 氧化锆纳米粒子的含水分散体(在水中的固体含量为 40.8%)加入 38 升反应器中。在搅拌的同时将 5.9kg 额外的水和 15.1kg 1-甲氧基-2-丙醇加入该反应器中,并且在搅拌的同时将 1.1kg 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷缓慢加入该反应器中。在搅拌的同时将 9.5g 5% 的 Prostab 5198 水溶液加入该反应器中。将所得混合物在 80℃ 下搅拌 18 小时。

[0162] 在真空(24-40 托)下加热反应混合物,将 1-甲氧基-2-丙醇/水的共沸物蒸馏以去除基本上所有的水,同时缓慢加入 32kg 额外的 1-甲氧基-2-丙醇。将 180g 30% 的氢氧化铵加入该反应混合物中。接着通过蒸馏除去 1-甲氧基-2-丙醇将该反应物浓缩至 59.2% 的固体含量。表面改性反应会产生 1-甲氧基-2-丙醇中的、含有 59.2% (按 ZrO_2 重量计)表面改性氧化锆(ZrO_2 -SM)的混合物。将最终混合物用 1 微米过滤器进行过滤。

[0163] 经 90/10 PEG/丙烯酸酯硅烷表面改性的氧化锆-(“90/10 PEG/丙烯酰基”)

[0164] 在装配有加料漏斗、温控仪、桨式搅拌器、油浴和蒸馏头的 1000ml 三颈烧瓶中加入 200g 固体含量为 47.7 重量%的 ZrO_2 分散体。在搅拌的同时向该分散体中加入 243.4g 1-甲氧基-2-丙醇和 0.21g 5 重量%的 Prostab 5198(水溶液)。接着在搅拌的同时加入 2.4g Gelest SIA0200.0(95% 的 3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷)和 46.4g Silquest A1230 的预混物。在透明溶液中形成了白色固体的粗糙、非均匀混合物。用两等份 50g 的 1-甲氧基-2-丙醇漂洗预混物烧杯。将漂洗物加入批料中。该批料仍然是不均匀的,因此将 100g 去离子水加入批料中。随着水的加入,批料变为具有蓝色调的均匀物。将批料加热至 80℃ 并保持约 16 小时。所得混合物为具有蓝色调的半透明分散体。将批料冷却至室温。

[0165] 向 1000ml 单颈烧瓶中加入 340g 上述分散体和 300g 1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物在减压(25 英寸汞柱的真空)下于旋转蒸发器上蒸馏以除去水并使体系浓缩。最终分散体为具有 56.5 重量%固体含量的低粘度半透明分散体。

[0166] 经 50/50 PEG/丙烯酸酯硅烷表面改性的氧化锆-(“50/50 PEG/丙烯酰基”)

[0167] 在装配有加料漏斗、温控仪、桨式搅拌器、油浴和蒸馏头的 2000ml 三颈烧瓶中加入 500g 47.7 重量%固体含量的 ZrO_2 分散体。接着,在烧杯中制备 0.54g 5 重量%的 Prostab 5198(水溶液)和 100g 去离子水的预混物。在搅拌的同时向批料中加入 Prostab/水的预混物。用两等份 50g 去离子水漂洗预混物烧杯。将漂洗物加入批料中。接着在搅拌的

同时向批料中加入 558.6g 1-甲氧基-2-丙醇水。所得混合物为半透明分散体。接着加入 30.1g Gelest SIA0200.0(95%的 3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷)和 64.4g Silquest A1230 的预混物。用三等份 100g 的 1-甲氧基-2-丙醇漂洗预混物烧杯。将漂洗物加入批料中。将批料加热至 80℃并保持约 16 小时。所得混合物为具有蓝色调的半透明分散体。将批料冷却至室温。通过替代的真空蒸馏将水从批料中除去并加入 1000g 1-甲氧基-2-丙醇。再次通过真空蒸馏使该批料浓缩。最终分散体为具有 57.8 重量%固体含量的低粘度半透明分散体。

[0168] 经 5/95 PEG/ 丙烯酸酯硅烷改性的氧化锆 (“5/95 PEG/ 丙烯酰基”)

[0169] 在装配有加料漏斗、温控仪、桨式搅拌器、油浴和蒸馏头的 2000ml 三颈烧瓶中加入 500g 47.7 重量%固体含量的 ZrO_2 分散体。在搅拌的同时向该分散体中加入 200g 去离子水和 0.54g 5 重量%的 Prostab 5198(水溶液)的预混物。接着在搅拌的同时加入 558.6g 1-甲氧基-2-丙醇。然后在搅拌的同时加入 57.26g Gelest SIA0200.0(95%的 3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷)和 6.44g Silquest A1230 的预混物。此时,批料为半透明的蓝绿色分散体。用三等份 100g 的 1-甲氧基-2-丙醇漂洗预混物烧杯。将漂洗物加入批料中。将批料加热至 80℃并保持约 16 小时。所得混合物为均匀的白色不透明分散体。将批料冷却至室温。通过替代的真空蒸馏将水从批料中除去并加入 1000g 1-甲氧基-2-丙醇。再次通过真空蒸馏使该批料浓缩。最终分散体为具有 59.3 重量%固体含量的低粘度半透明分散体。

[0170] 经表面改性的二氧化钛 (“Ti”)

[0171] 将 9.1g 异丙氧基钛(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)、6.8g Gelest SIA0200.0(95%的 3-烯丙氧丙基三甲氧基硅烷)和 2.3g 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)溶解于 73g 1-甲氧基-2-丙醇(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)中。将该混合物快速搅拌,同时缓慢加入 0.35g 浓盐酸(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)、2.2g 去离子水和 6.25g 1-甲氧基-2-丙醇(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)的混合物。完成加料后,快速搅拌混合物并将其加热至 70℃保持 1 小时。

[0172] 氟代丙烯酸酯聚合物中间体 1

[0173] 按照以下方法制备超支化共聚物:将 6.5g C6DIACRY、4.2g CN4000、0.42g SR399、87.8g 乙酸乙酯和预溶解于乙酸乙酯中的 1.11g Vazo 52 加入反应容器中。在氮气环境下将反应容器中的内含物进行脱气,然后在 80℃的密封瓶内加热约 1 至 1.5 小时。应特别小心,以避免分子量过大和反应内含物发生凝胶化。适当选择反应混合物内反应物的浓度、反应温度和反应时间,以保证达到该效果,如果使用不同的反应物,则需要调整这些因素中的一个或多个因素。

[0174] 按照与 1 类似的方式制备氟代丙烯酸酯聚合物中间体 2-13

[0175] 通过以下方式制备样品:在小瓶中混合下表 1 中所述的所有成分,用氮气吹扫 1 分钟,然后将该密封小瓶在 80℃下加热 1 小时。

[0176] 表 1- 氟代丙烯酸酯聚合物中间体 - 组分的重量%固体含量

[0177]

FPA	C6DIACRYL	CN 4000	Et. Acet.	VAZO 52	非氟化（甲基）丙烯酸酯交联剂
1	6.5	4.2	87.8	1.11	SR399-0.42
2	8.0	2.8	88.3	0.56	SR399-0.34
3	8.7	2.4	88.3	0.61	
4	0	6.7	88.27	0.73	SR247-4.3
5	8.8	2.5	85.7	3.0	
6	10	1.25	87.5	1.25	

[0178]

7	9.8	1.23	85.8	3.07	
8	10	1.25	86.9	1.25	SR399-0.6
9	9.8	1.22	85.5	3.1	OFPMA-0
10	7.35	1.22	85.5	3.1	OFPMA-2.45
11	4.9	1.22	85.5	3.1	OFPMA-4.9
12	2.45	1.22	85.5	3.1	OFPMA-7.35
13	0	1.22	85.5	3.1	OFPMA-9.8

[0179] AR 配方的涂层

[0180] 通过使用绕线涂敷棒（迈尔棒）进行涂敷。当使用绕线棒时，使用 50/50 的 MEK/环己酮将溶液稀释至 6% 的总固体含量。采用涂敷领域中已知的标准技术。使用 5 号迈尔棒在涂底漆的 5 密耳 PET 膜（得自 Dupont, Melinex 618）表面上涂敷溶液。使涂层在 90℃ 下空气干燥 2 分钟。然后在氮气环境下使用上述 Light Hammer 6 以 100% 功率和 15fpm 使该涂层光固化。

[0181] 表 2- 自组装 AR 涂料组合物（组分 - 重量%固体含量）

[0182]

AR 组分	FPA* 重量% 固体	经表面改性的氧化锆	Irganox 127	非氟化(甲基)丙烯酸酯交 联剂
1	1-33.3	Methacryl-40	3.3	SR 399-23.3
2	1-33.3	5/95 PEG/ 丙烯酸酯基 -40	3.3	SR 399-23.3
3	1-33.3	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -40	3.3	SR 399-23.3
4	1-30	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -43.2	3.9	SR 355-22.9
5	1-30	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -43.2	3.9	SR 368-22.9
6	1-30	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -43.2	3.9	Ebecryl 220-22.9
7	2-33.2	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -43.1	3.8	Ebecryl 8301-19.9
8	3-36.4	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -43	4.0	CN 997-16.6
9	4-34.2	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -34.2 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -10.3	4.1	CN997-17.1
10	5-38.3	Ti-42	3.0	SR 399-16.7
11	6-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5
12	7-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5

[0183]

13	8-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5
----	--------	---	-----	-------------

14	9-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5
15	10-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5
16	11-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5
17	12-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5
18	13-39.5	50/50 PEG/ 丙烯酸酯基 -22 ; 90/10 PEG/ 丙烯酸酯基 -7.7	3.3	SR 399-27.5

[0184] * 为表 1 的氟代丙烯酸酯聚合物 (FPA) 的编号

[0185] 评价 AR 膜的测试方法

[0186] 使用 Lambda 900 分光光度计 (Perkin Elmer Life And Analytical Sciences, Inc. Waltham, Massachusetts) 以 450 至 650nm 的反射方式测定反射。该仪器测定面积为约 1cm² 的反射。绘制反射曲线并记录最小反射的波长。

[0187] 使用拆除后反射器的 Lambda 900 在 450nm 下以透射方式测定雾度。使用 DV-111 型 Brookfield 流变仪 (Brookfield Engineering Lab, Stoughton, MA) 测定 FPA 溶液的粘度。使用 18 号转子, 转速为 20rpm。溶液为乙酸乙酯中固体含量为 14.5% 的溶液。

[0188] X 射线光电子光谱

[0189] 使用 X 射线光电子光谱 (XPS 或 ESCA) 测定由表 2 的 7 号自组装组合物制备的 AR 膜的表面。ESCA 为非破坏性技术, 其可以提供对样本表面上最外侧 30 至 100 Å 的分析。采用 ESCA 获得的光电子光谱可以提供有关固体表面上存在的元素和化学品 (氧化态和 / 或官能团) 浓度的信息。在针对 0.1 至 1 原子 % 浓度范围内的大多数物质的检测限下, 该技术可以检测元素周期表中除了氢和氦之外的所有元素。

[0190] 使用由 C₆₀⁺ 离子组成的离子束在 10KeV 的离子束能量下溅射蚀刻样品的表面。当此类离子撞击聚合物表面时, 蚀刻工艺以良好受控的方式从表面上除去材料, 并且对新鲜暴露的样品造成少量 (或不造成) 化学破坏。以固定的时间进行连续蚀刻, 然后记录 ESCA 光谱, 可以生成具有高深度 (z 轴) 分辨率的“深度分布图”。由于 ESCA 为定量表面分析技术, 因此深度分布图上的纵坐标为浓度, 其单位为原子 %。

[0191] 分析条件和详细信息如下所示:

[0192]

ESCA 仪器:	所有光谱均采用 Kratos Axis Ultra™ ESCA 系统获得, 该系统使用单色 AlKα X 射线激发源和以恒定能量传递模式运行的半球状电子能分析仪。
-----------------	---

分析面积：	$\approx 700 \times 1000 \mu$
光电子 起飞角：	90° 参照具有 $\pm 10^\circ$ 接受立体角的样品表面进行测定。
X 射线源：	单色 Al K _a [1487eV]
阳极功率：	210 瓦特
中和剂电压：	2.0eV
室内压力 分析中：	1×10^{-8} 托
数据处理：	使用 Kratos and CASAXPS™ ESCA Data Reduction Software 提供的标准 Vision2™ 软件进行定量。
C ₆₀ 离子枪：	以分级抽空模式工作的 PHI ER 04-099-A1 C60 型离子枪
C ₆₀ 源操作温度：	430℃
C ₆₀ 源操作压力：	6×10^{-9} 托 [在分级抽空线下测定]
离子束能量：	10KeV
光栅尺寸：	1.5×1.5mm
离子束电流：	25nA [在铜箔上测定]
近似的蚀刻（移除） 速率：	10nm/min 蚀刻时间
入射角：	与样品表面成 20° 夹角

[0193] 结果示于图 4 的图中。

[0194] 透射电子显微镜法

[0195] 使用 Diatome 45° 室温钻石刀和 Leica Ultracut T 超薄切片机制备由表 2 的 14 号自组装组合物制成的 AR 膜的薄横截面。将样品安装在夹具安装座上，分别以 0.15 毫米 / 秒和 0.6 毫米 / 秒的切割速度干切约 150nm 厚的截面和湿切（漂浮在水上）约 100nm 厚的截面。将截面收集至标准 TEM 网格（具有碳 / 聚乙烯醇缩甲醛基底的 200 目 Cu 网格）上。在 HitachiH9000 NAR 透射电子显微镜中于 300KV 加速电压下进行显微镜法。使用 Gatan Utrascan 895 CCD 照相机在显微镜中拍摄数字图像。图 5 和图 6 中示出了两种不同的横截面。

[0196] 表 3-AR 膜测试结果

[0197]

AR 组合物	最小反射	最小波长	雾度	
1	2.2	630	1.3	
2	1.9	620	3.2	
3	1.3	590	0.8	
4	1.2	500	0.8	
5	1.2	520	0.8	
6	1.2	490	0.8	
7	0.8	570	0.6	
8	0.6	600	0.52	
9	0.8	560	0.53	
10	1.1	570	0.5	
11	1.5	490	0.86	FPA 的粘度 (厘泊) 3.2
12	1.7	550	0.86	6.3
13	2.3	550	1.3	8.3
14	1.4	510	0.82	2.4
15	1.5	490	0.82	2.1
16	2.2	500	1.67	2.0
17	2.9	490	2.8	1.5
18	3.4	490	2.1	1.2

[0198] 实例 1 至 6 表明丙烯酰基硅烷表面处理剂与聚醚表面处理剂的组合在多种非氟化 (甲基) 丙烯酸酯交联剂中提供了改善的反射特性和降低的雾度。实例 10 示出了溶胶凝胶衍生的纳米粒子的使用以及环氧硅烷表面处理剂的实用性。实例 7 至 10 展示了良好的抗反射特性和低雾度。实例 11 至 18 说明当氟代丙烯酸酯聚合物的溶液粘度为约 8 厘泊以及更大或氟代丙烯酸酯聚合物的溶液粘度为 2 厘泊以及更小时, 可产生较差的抗反射特性和较高的雾度。

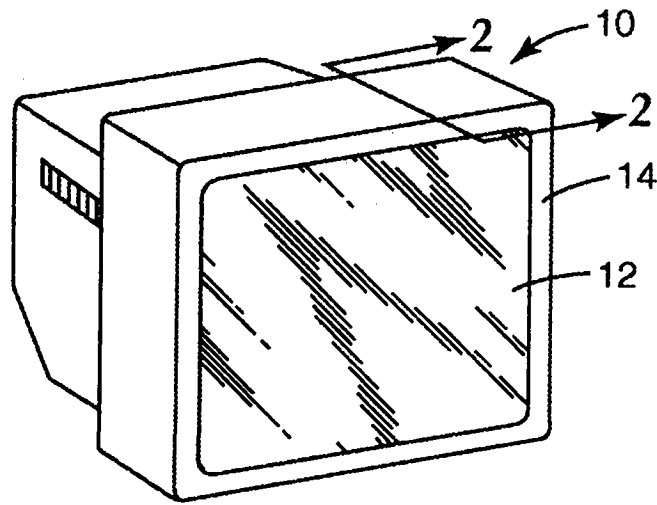


图 1

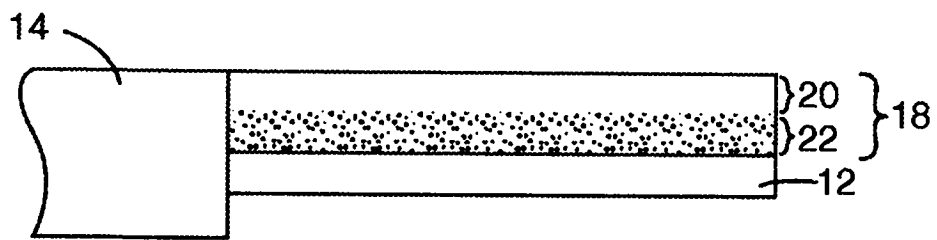


图 2

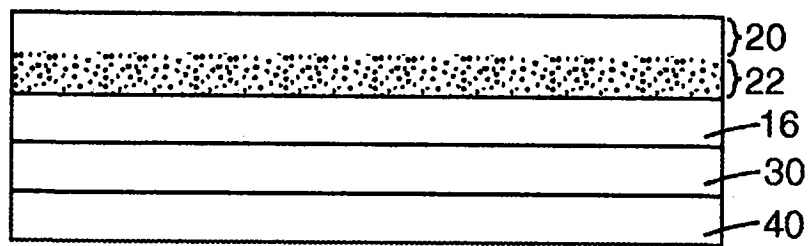


图 3

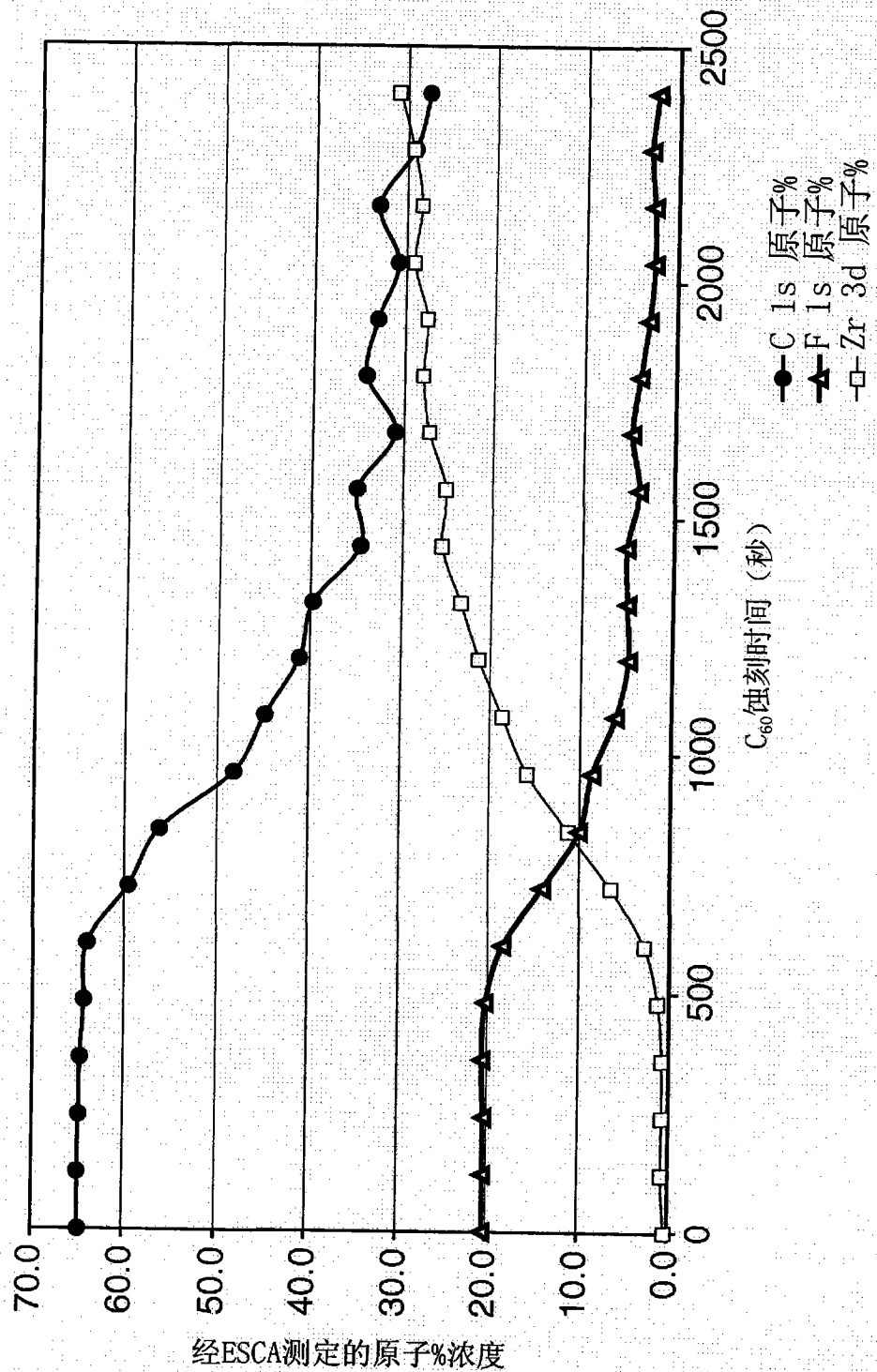


图 4

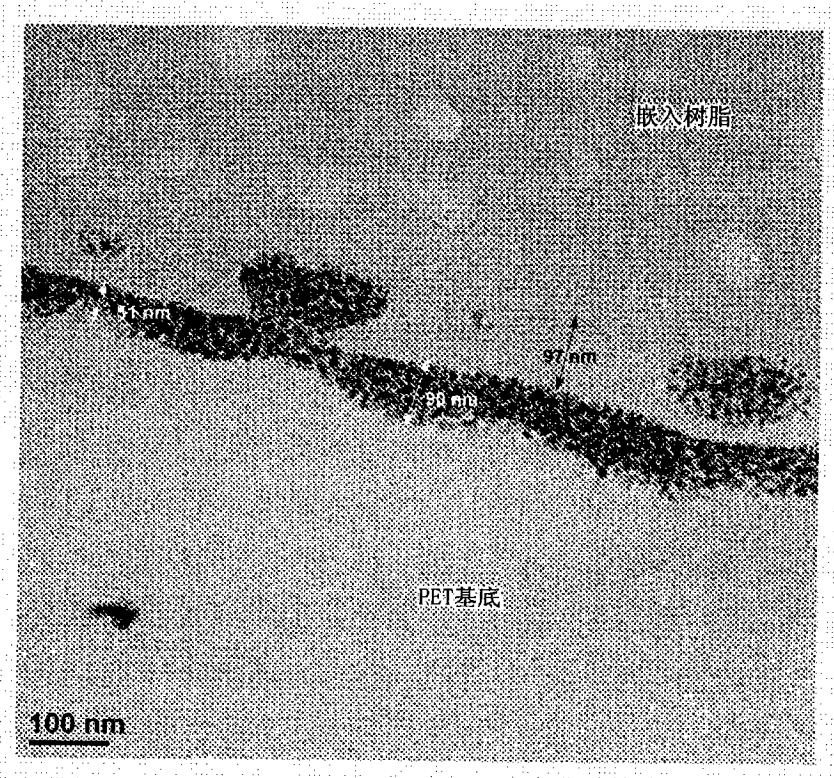


图 5

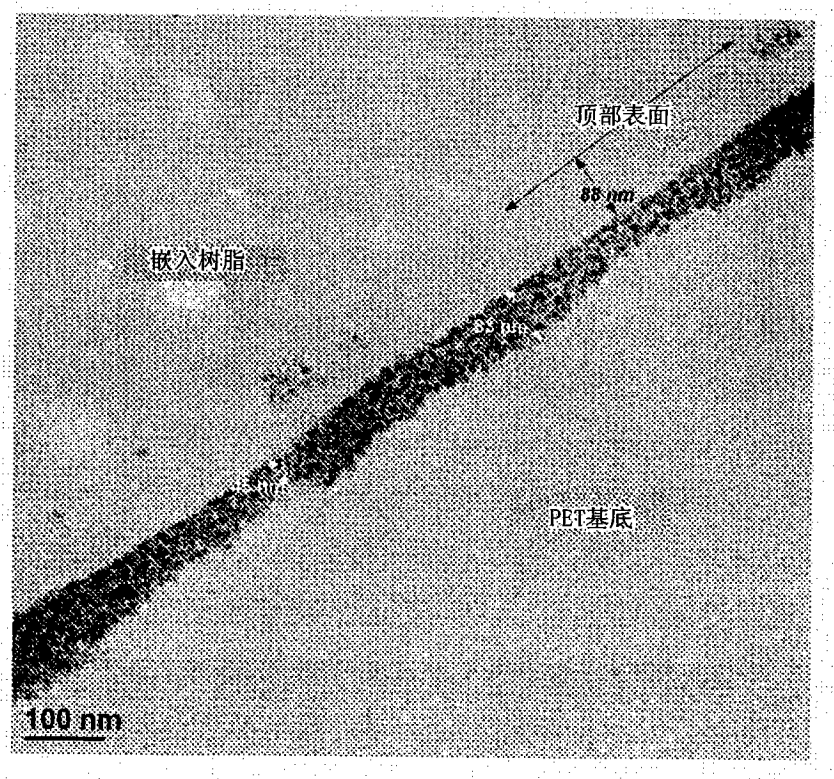


图 6