



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104662105 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201380032183. 9

(22) 申请日 2013. 05. 15

(30) 优先权数据

61/661, 567 2012. 06. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/041085 2013. 05. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/191822 EN 2013. 12. 27

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 R·J·波科尔尼 T·P·科伦

M·B·阿里 D·R·克里蒙斯

M·L·托伊

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

C09D 5/00(2006. 01)

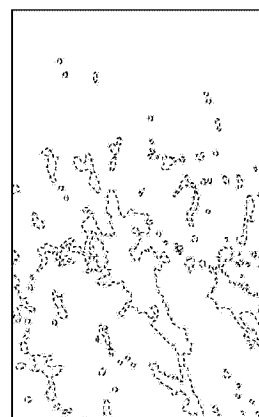
权利要求书2页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

包含表现出降低的指纹可见度的可聚合非离子型表面活性剂的涂料组合物

(57) 摘要

本发明描述了一种涂料组合物,所述涂料组合物包含可聚合的树脂组合物、具有范围为2至6的亲水亲脂平衡值的非离子型不可聚合表面活性剂,以及可聚合表面活性剂。所述表面活性剂以大于10重量%固体的浓度存在。所述非离子型不可聚合表面活性剂和可聚合表面活性剂以小于1.5:1的重量比存在。本发明还描述了包含经固化的涂料组合物的制品。所述经固化的涂层表现出初始可见模拟指纹的可见度在60分钟内降低的特性。



1. 一种涂料组合物,其包含:
可聚合树脂组合物,
具有范围为 2 至 6 的亲水亲脂平衡值的非离子型不可聚合表面活性剂,以及可聚合表面活性剂;其中所述表面活性剂以大于 10 重量%至 25 重量%固体的浓度存在,并且所述非离子型不可聚合表面活性剂和所述可聚合表面活性剂以小于 1.5:1 的重量比存在。
2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述可聚合表面活性剂衍生自非离子型表面活性剂。
3. 根据权利要求 1 至 2 所述的涂料组合物,其中所述可聚合表面活性剂包含(甲基)丙烯酸酯基团。
4. 根据权利要求 1 至 3 所述的涂料组合物,其中所述可聚合表面活性剂具有范围为 2 至 13 的亲水亲脂平衡值。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的涂料组合物,其中所述可聚合的非离子型表面活性剂包含具有至少 12 个碳原子的烷基或烯基基团。
6. 根据权利要求 5 所述的涂料组合物,其中所述可聚合的非离子型表面活性剂包含乙氧基化物重复单元、丙氧基化物重复单元或它们的混合物。
7. 根据权利要求 1 至 6 所述的涂料组合物,其中所述可聚合表面活性剂具有下式:
$$R(OCH_2CH_2)_nOC(O)-C(R^6)H=CH_2$$
其中 R 为具有至少 12 个、或 14 个、或 16 个、或 18 个碳原子的烷基基团;
 R^6 为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基;并且
n 的范围为 1 至小于 20。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述不可聚合的非离子型表面活性剂在环境温度下为液体。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述不可聚合的非离子型表面活性剂包含具有至少 12 个碳原子的烷基或烯基基团。
10. 根据权利要求 9 所述的涂料组合物,其中所述不可聚合的非离子型表面活性剂包含乙氧基化物重复单元、丙氧基化物重复单元或它们的混合物。
11. 根据权利要求 1 至 10 所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物还包含添加剂,所述添加剂包含有机硅基团或氟化基团或它们的组合。
12. 根据权利要求 11 所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含聚二甲基硅氧烷主链和至少一个用(甲基)丙烯酸酯基团封端的烷氧基侧链。
13. 根据权利要求 11 所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含有机硅基团或氟化基团以及疏水基团,所述疏水基团包含具有大于 6、7 或 8 个碳原子的烷基基团。
14. 根据权利要求 11 所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含有机硅基团或氟化基团以及伯羟基基团。
15. 根据权利要求 13 或 14 所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含疏水基团,所述疏水基团包含具有大于 12 个碳原子的烷基基团。
16. 根据权利要求 15 所述的涂料组合物,其中所述添加剂还包含与所述疏水基团键合的乙氧基化物重复单元、丙氧基化物重复单元或它们的混合物。
17. 根据权利要求 11 至 16 所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含至少一个(甲基)

丙烯酸酯基团。

18. 根据权利要求 13 至 17 中任一项所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含一价全氟聚醚部分。

19. 根据权利要求 18 所述的涂料组合物,其中所述全氟聚醚部分为 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$,其中 a 的范围为 4 至 15。

20. 根据权利要求 13 至 19 所述的涂料组合物,其中所述添加剂包含聚氨酯主链或聚(甲基)丙烯酸酯主链。

21. 根据前述权利要求所述的涂料组合物,其中所述可聚合的树脂组合物包含至少一种可自由基聚合的单体、低聚物、聚合物或它们的混合物。

22. 根据权利要求 21 所述的涂料组合物,其中所述可聚合的树脂包含至少一种非氟化粘结剂前体,所述非氟化粘结剂前体包含至少两个可自由基聚合的基团。

23. 根据权利要求 22 所述的涂料组合物,其中所述可聚合的树脂包含至少一种单体,所述单体包含两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团和乙氧基化物重复单元、丙氧基化物重复单元或它们的混合物。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物还包含无机氧化物纳米粒子。

25. 一种制品,其包含经固化的根据前述权利要求中任一项所述的涂料组合物。

26. 根据权利要求 25 所述的制品,其中所述经固化的涂层表现出初始可见模拟指纹的可见度在 60 分钟内降低的特性。

27. 根据权利要求 25 至 26 所述的制品,其中所述经固化的涂层表现出在 60 分钟时的模拟指纹可见度与初始模拟指纹可见度的比率小于 0.80、0.70、0.60 或 0.50。

28. 根据权利要求 25 至 27 所述的制品,其中所述经固化的涂层具有小于 1%的雾度。

29. 根据权利要求 25 至 28 所述的制品,其中所述制品为光学显示器。

30. 根据权利要求 25 至 28 所述的制品,其中所述经固化的涂层设置在透光性聚合物膜上。

包含表现出降低的指纹可见度的可聚合非离子型表面活性剂的涂料组合物

背景技术

[0001] W02008/067262 描述了具有表面层的光学基底,所述表面层包含可聚合混合物的反应产物,所述可聚合混合物包含至少一种全氟聚醚材料,所述全氟聚醚材料包含至少两个可自由基聚合的基团和至少一个具有多于 6 个环氧乙烷重复单元的链段;以及至少一种非氟化粘结剂前体,所述非氟化粘结剂前体包含至少两个可自由基聚合的基团。

[0002] 美国专利 7,153,563 描述了一种硬质涂层膜,所述硬质涂层膜包括基底膜和设置在基底膜的至少一个表面上的硬质涂层,其中所述硬质涂层包含 100 重量份的 (A) 电离辐射固化型树脂和 0.1 至 10 重量份的 (B) 非离子型表面活性剂。所述硬质涂层膜用于对表面(诸如触摸面板和显示器的表面)进行保护。手指在输入操作期间在表面上的指纹附着受到抑制,并且附着的指纹可以轻易擦除。常规的硬质涂层膜的耐刮擦性和耐磨性得以保留。

[0003] 如在美国专利 7,153,563 中的“Description of Related Art”(相关领域的说明)中所述,为了提供防止污物附着和除去附着的污物的能力,通常进行的是将有机硅化合物或氟基化合物加入到具有硬质涂层的常规硬质涂层膜中,所述硬质涂层通过加热固化或使用电离辐射固化而形成并支承在基底膜上。然而,上述获得的高度斥水表面并不总是抑制指纹的附着并且所附着的指纹更清晰可见。常规的硬质涂层膜的缺点是在用手指进行输入操作之后,指纹附着在膜上并且所附着的指纹不易擦除。

发明内容

[0004] 在一个实施例中,描述了一种涂料组合物,所述涂料组合物包含可聚合树脂组合物、具有范围为 2 至 6 的亲水亲脂平衡值的非离子型不可聚合表面活性剂,以及可聚合表面活性剂。所述表面活性剂以大于 10 重量%固体的浓度存在。非离子型不可聚合表面活性剂和可聚合表面活性剂以小于 1.5:1 的重量比存在。

[0005] 还描述了包含经固化的涂料组合物的制品。所述经固化的涂层表现出初始可见模拟指纹的可见度在 60 分钟内降低的特性。

附图说明

[0006] 图 1A 为施加到经固化的涂层的人类指纹在 12X(1.2X 物镜和 10X 倍增器)的显微镜设置下的数码照片。

[0007] 图 1B 为施加到图 1A 的经固化的涂层的人类指纹在五分钟后的数码照片。

[0008] 图 2A 为施加到经固化的涂层的人类指纹在 500X 的显微镜设置下的数码照片。

[0009] 图 2B 为施加到图 2A 的经固化的涂层的人类指纹在四分钟后的数码照片。

[0010] 图 3A 和 3B 分别为图 2A 和 2B 的照片的图解。

[0011] 具体实施方式和优选的实施例

[0012] 本文所述的涂料组合物包含亲脂液体,诸如(例如,非离子型)表面活性剂。此类

(例如,非离子型)表面活性剂通常为不可聚合表面活性剂,意指该表面活性剂不与涂料组合物的其他组分反应或共聚。从而,(例如,非离子型)表面活性剂在经固化的涂料组合物中为不可聚合的。(例如,非离子型)表面活性也可以表征为“游离的”表面活性剂。涂料组合物还包含可聚合表面活性剂与不可聚合表面活性剂的组合。涂料组合物优选地还包含添加剂,所述添加剂包含低表面能基团,诸如,有机硅基团或氟化基团。在一些实施例中,所述添加剂还包含疏水基团或羟基基团。

[0013] 非离子型表面活性剂是两亲性的有机化合物,其包含疏水基团(或“尾”)和亲水基团(或“头”)。通常情况下表面活性剂分子迁移至表面,此处疏水基团可以伸出涂层本体相,而水溶性头部基团保留在涂层本体相中。表面活性剂分子在表面处的这种定向排列和聚集起到改变涂层表面特性的作用。

[0014] 表面活性剂可以根据其头部存在的带形式电荷的基团来分类。离子表面活性剂的头部携带有净电荷。非离子型表面活性剂在其头部不具有带电基团。

[0015] 表面活性剂可以通过多种方法来表征。如本领域中已知的一种通用表征方法为亲水-亲脂平衡值(“HLB”)。虽然已描述多种用于测定如本文中所述的化合物的HLB的方法,但除非另有说明,否则HLB是指通过格里芬方法(Griffin's method)(参见Griffin WC:“Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants,”Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5(1954):259(Griffin WC,“非离子型表面活性剂的HLB值的计算”,化妆品化学家协会杂志,第5卷,1954年,第259页))获得的值。利用来自美国宾夕法尼亚州北威尔士诺格因蒙哥马利化学软件有限公司(Norgwyn Montgomery Software, Inc. (North Wales, PA))的软件程序Molecular Modeling Pro Plus进行计算。

[0016] 根据格里芬方法:

$$[0017] \quad \text{HLB} = 20 * \text{Mh} / \text{M}$$

[0018] 其中Mh为分子的亲水部分的分子质量,并且M为整个分子的分子质量。这种计算提供在0到20标度内的数值结果,其中“0”为高度亲脂性的。

[0019] 格里芬方法通常用于计算单个分子的HLB。然而,多种(例如,市售的)非离子型表面活性剂包含分子的混合物。当表面活性剂包含分子的混合物时,可以用各个分子的HLB与每个分子的重量百分率相乘的总和来计算HLB。

[0020] 广泛的非离子型表面活性剂可以用作添加剂合成中的起始组分。尽管无意于受理论的束缚,但据信添加剂充当在经固化的涂料组合物中未聚合的“游离”表面活性剂的增容剂。在添加剂的合成中用作起始组分的表面活性剂的HLB可以在1至19的范围内。在添加剂的合成中用作起始组分的非离子型表面活性剂通常不含氟和有机硅原子。

[0021] 涂料组合物的不可聚合的(例如,非离子型)表面活性剂的亲脂性强于亲水性,即,HLB小于10。在有利的实施例中,HLB为至少2或2.5并且不大于约6或5.5。在一些有利的实施例中,涂料组合物包含具有至少3、或3.5、或4.0的HLB的(例如,非离子型)表面活性剂。涂料组合物的不可聚合的(例如,非离子型)表面活性剂通常不为脂解酶,诸如脂肪酶。脂解酶通常亲水性强于亲脂性,其具有大于6的HLB。尽管无意于受理论的束缚,但据推测表面活性剂的亲脂基团可以物理地吸收指纹的身体油。

[0022] 此类(例如,非离子型)表面活性剂通常包含具有至少12个、14个、16个或18个碳原子的烷基或烯基基团。这种相对长链的烷基或亚烷基基团通常被称为“脂肪”基团。碳

原子的数目可以大于 18 个碳原子,只要(例如,非离子型)表面活性剂在环境温度(例如,25°C)下为液体。液态(例如,非离子型)表面活性剂还可包含最多 20 重量%的固体比率。在一些实施例中,烷基或烯基基团具有不超过 24 个碳原子。在一些有利的实施例中,这种烷基基团是非支化的。烷基或烯基基团可以任选地包含取代基,前提条件是(例如,非离子型)表面活性剂为充分亲脂的,例如,具有如前所述的 HLB。不可聚合的非离子型表面活性剂也通常不含氟和有机硅原子。

[0023] 具有优选的 HLB 范围(例如,通过包含脂肪基团)的表面活性剂通常是非离子型表面活性剂。然而,其他类型的表面活性剂也可能是合适的,只要此类表面活性剂如本文所述的那样为充分亲脂的即可。

[0024] 多种类型的非离子型表面活性剂是已知的,包括例如脂肪醇类、脂肪酸类、脂肪胺类、脂肪酰胺类以及它们的衍生物。

[0025] 在一些实施例中,例如,在添加剂的合成中用作起始化合物,所述非离子型表面活性剂为脂肪醇。脂肪醇类通常具有通式

[0026] $R-OH$

[0027] 其中 R 为如前所述的(例如,直链或支链)烷基或烯基基团,其可以任选地在可用位置中被 N、O 或 S 原子取代。多种脂肪醇是已知的,包括十二烷醇、鲸蜡醇 $CH_3(CH_2)_{15}OH$ 、硬脂醇(也称为十八烷醇或 1-十八醇)以及油醇。

[0028] 在一些实施例中,非离子型表面活性剂为脂肪醇的衍生物。一种有利的衍生物为包含环氧乙烷重复单元和/或环氧丙烷重复单元的脂肪醇、酯或其衍生物。此类衍生物也可以称为多乙氧基化的和/或多丙氧基化的脂肪醇、酯或其衍生物。此类衍生物为涂料组合物的有利的不可聚合的非离子型表面活性剂,并且还可以在添加剂的合成中用作起始化合物。这种类型的一种示例性市售表面活性剂作为“Brij 02”可得自禾大公司(Croda),其据报道具有 4.9 的 HLB。这种多乙氧基化醇包括具有以下通式的分子的混合物

[0029] $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH$

[0030] 如果“n”为 1,则此结构具有 3.6 的计算 HLB。此外,如果“n”为 2,则此结构具有 5.4 的计算 HLB。如果“n”为 0,则此结构(即,油醇)具有 1.1 的计算 HLB。

[0031] 在其它实施例中,非离子型表面活性剂为脂肪酸的衍生物。脂肪酸通常具有下式

[0032] $RC(O)OH$

[0033] 其中 R 为(例如,直链)烷基或烯基基团,如此前所述。

[0034] 一类脂肪酸衍生物可以通过使脂肪酸与短链烷基乙二醇单烷基醚反应而制备。这种类型的示例性非离子型表面活性剂在下表中描述。

[0035]

表面活性剂	HLB
油酸和二甘醇单乙醚的反应产物	4.7
油酸和双丙二醇单甲醚的反应产物	2.8
油酸和三甘醇单乙醚的反应产物	6.2

油酸和三甘醇单正丁醚的反应产物	5.1
油酸和 1- 甲氧基 -2- 丙醇的反应产物	2.0
油酸和乙二醇单甲醚的反应产物	3.1

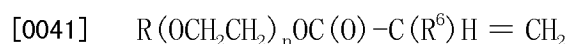
[0036] 如前所述, 具有不大于 6 的 HLB 的此类衍生物还是涂料组合物的有利的不可聚合的非离子型表面活性剂, 并且还可以在添加剂的合成中用作起始化合物。HLB 值为 6 或更大的衍生物可以用于添加剂的合成中。

[0037] (例如, 游离的) 表面活性剂的分子量通常为至少 150 克 / 摩尔, 并通常不大于 600 克 / 摩尔。在一些实施例中, 表面活性剂的分子量为至少 200 克 / 摩尔、250 克 / 摩尔或 300 克 / 摩尔。

[0038] 涂料组合物包含 (例如, 以自由基方式) 可聚合的非离子型表面活性剂与未聚合的表面活性剂的组合。可聚合的和不可聚合的非离子型表面活性剂的浓度为大于涂料组合物的 10 重量% 固体, 并通常不大于 30 重量%、或 25 重量%、或 20 重量%。如本文所用, “重量% 固体”是指涂料组合物的总非挥发性组分。添加 (例如, 以自由基方式) 可聚合的非离子型表面活性剂有助于将游离的表面活性剂增容。这种添加可以提供较高浓度的游离表面活性剂与较低雾度 (例如与不具有可聚合表面活性剂情况下相同浓度的游离表面活性剂相比) 组合。在一些实施例中, 游离表面活性剂与可聚合表面活性剂的重量比小于 1.5:1, 诸如 1.4:1、1.3:1、1.2:1、1.1:1、1:1。在有利的实施例中, 可聚合表面活性剂的量超过了游离表面活性剂的浓度。因此, 可聚合表面活性剂与游离表面活性剂的重量比大于 1:1。可聚合表面活性剂与游离表面活性剂的重量比可为至少 1.5:1、或 2:1、或 2.5:1、或 3:1, 并且在一些实施例中, 为至少 4:1、5:1, 或 6:1 至最多约 10:1、15:1 或 20:1。

[0039] 本领域中已经描述了可聚合表面活性剂。可以通过以下方式形成包含 (甲基) 丙烯酸酯基团的非离子型表面活性剂: 使前述其脂肪醇衍生物的羟基基团与 (甲基) 丙烯酸或 (甲基) 丙烯酰卤化物或官能的 (甲基) 丙烯酸酯化合物 (诸如异氰酸基官能的 (甲基) 丙烯酸酯化合物) 反应。在一些实施例中, 可聚合表面活性剂具有范围为 2 至 6 的 HLB。将单个羟基基团替换为 (甲基) 丙烯酸酯基团通常不显著改变 HLB。因此, 可聚合表面活性剂的 HLB 与衍生可聚合表面活性剂的不可聚合表面活性剂的 HLB 大约相同。在一些实施例中, 可聚合表面活性剂具有范围为 2 至 13 的 HLB。

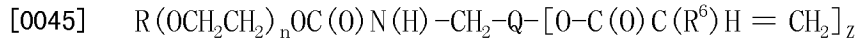
[0040] 可聚合表面活性剂通常包含疏水基团、亲水基团和 (以自由基方式) 可聚合的基团。在一些实施例中, 可聚合表面活性剂具有以下通式:



[0042] 其中 R 为如前所述的脂肪基团, 并且 n 为环氧乙烷重复单元的数量, 并且 R⁶ 为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基。在一些实施例中, n 为至少 1、2 或 3 并且平均不大于 20、19、18、17、16、15、14、13、12、11 或 10。在一些实施例中, 可聚合表面活性剂包含其中 n 为 1 和 n 为 2 的分子的混合物。在一些实施例中, R 为具有至少 12、或 14、或 16、或 18 个碳原子的烷基基团。

[0043] 该类型的可聚合表面活性剂可通过多乙氧基化醇 R(OCH₂CH₂)_nOH 与 (甲基) 丙烯酰氯、甲基丙烯酸或丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸酐反应得到。

[0044] 在一些实施例中,可聚合表面活性剂具有以下通式:



[0046] 其中 R 为如前所述的脂肪基团, Q 为化合价为至少 2 的连接基团, R^6 为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且 z 为 1 或 2。

[0047] 该类型的可聚合表面活性剂可通过(甲基)丙烯酸异氰酸基烷基酯诸如丙烯酸异氰酸乙酯、甲基丙烯酸异氰酸乙酯或 1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯与多乙氧基化醇 $R(OCH_2CH_2)_nOH$ 反应得到。

[0048] 在有利的实施例中,涂料组合物包含添加剂,所述添加剂包含低表面能基团,诸如有机硅基团或氟化基团。添加剂可以涂料组合物的至少 0.01、或 0.05、或 0.10、或 0.20、或 0.30、或 0.5 重量%固体至最多约 10 重量%固体的量存在。在一些实施例中,添加剂的浓度不大于涂料组合物的约 5 重量%、4 重量%或 3 重量%或 2 重量%或 1 重量%固体。

[0049] 在一些实施例中,包含添加剂提供了在相同的表面活性剂浓度随时间变化的较低指纹可见度。在该实施例中,还包含添加剂的涂料组合物可以具有与前述相同的非离子型表面活性剂浓度。添加剂也可以在较低雾度的情况下允许较高浓度的非离子型表面活性剂。

[0050] 这种有机硅基团或氟化基团通常降低涂料组合物的表面能,并从而表征为低表面能基团。有机硅基团通常为聚有机硅氧烷基团;而氟化基团可包含一个或多个全氟烷基基团或全氟聚醚基团。此外,添加剂可包含此类低表面能基团的组合。

[0051] 当以商品名“Sharpie”商购获得的钢笔的墨水聚集成离散液滴并可通过用面巾纸或纸巾擦拭暴露的表面而轻易地去除时,该固化的表面层和涂覆制品可呈现出“斥墨性”,所述面巾纸或纸巾诸如为以商品名“SURPASS 面巾纸 (SURPASS FACIAL TISSUE)”得自美国佐治亚州罗斯韦尔的金佰利公司 (Kimberly Clark Corporation (Roswell, GA)) 的面巾纸。

[0052] 包括本文所述的经固化的涂层的表面优选地显示与水至少 70 度的高前进接触角。更优选地,与水的前进接触角为至少 80 度,并且更优选地为至少 90 度。包含氟化添加剂和有机硅添加剂(例如,TEGO[®] Rad 2100)的经固化的涂料组合物通常表现出具有与水的高前进接触角。

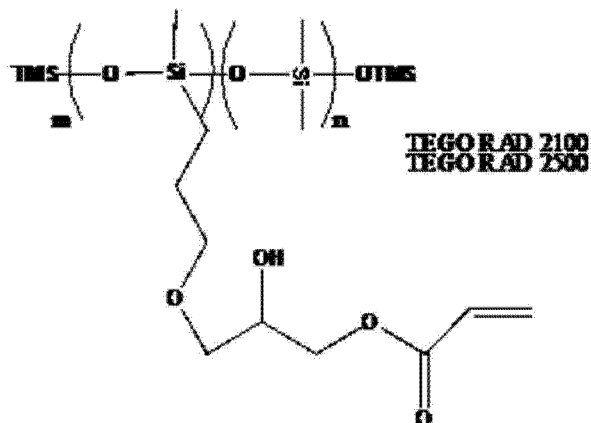
[0053] 包括本文所述的经固化的涂层的表面对十六烷优选地表现出至少 40、45 或 50 度并通常不大于 60 度的后退接触角。

[0054] 在一些实施例中,添加剂包含低表面能基团和羟基基团。据推测,包含羟基基团提供低棉绒吸引力,如通过下面实例中所述的“纤维素表面吸引力测试”所测得。根据纤维素表面吸引力测试,经固化的表面层优选地具有小于 20%,更优选地小于 10%并且甚至更优选地小于 5%、4%、3%、2%或 1%的雾度。

[0055] 例如,也已发现某些有机硅添加剂提供了斥墨性连同低棉绒吸引力,如在以引用方式并入本文的 WO 2009/029438 中所述。此类有机硅(甲基)丙烯酸酯添加剂通常包含聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 主链和端接有(甲基)丙烯酸酯基团的至少一条烷氧基侧链。这种烷氧基侧链可以任选地包含至少一个羟基取代基。此类有机硅(甲基)丙烯酸酯添加剂可从多个供应商处商购获得,例如,以商品名“TEGO Rad 2300”、“TEGO Rad 2250”、“TEGO Rad 2300”、“TEGO Rad 2500”和“TEGO Rad 2700”得自迪高化学公司 (Tego Chemie)。在这些添加剂中,“TEGO Rad 2100”提供了最低的棉绒引力。

[0056] 基于核磁共振分析,据信“TEGO Rad 2100”和“TEGO Rad 2500”具有以下化学结构:

[0057]



[0058] 其中 n 的范围为 10 至 20, 并且 m 的范围为 0.5 至 5。

[0059] 在一些实施例中, n 的范围为 14 至 16, 并且 n 的范围为 0.9 至 3。分子量的范围通常为约 1000 克 / 摩尔至 2500 克 / 摩尔。

[0060] 基于热重量分析 (根据实例中所述的测试方法), 根据纤维素表面吸引力测试, 具有小于 12 重量% 的残基含量的有机硅 (甲基) 丙烯酸酯提供最低的雾度值。

[0061] 在其它实施例中, 添加剂不由具有聚二甲基硅氧烷主链和用丙烯酸酯基团封端的羟基取代侧链的 (例如, 市售的) 添加剂组成。相反, 添加剂包含聚氨酯或聚丙烯酸酯主链, 诸如在美国专利申请公开 No. US2012/0154811 和共同提交的 61/661, 547 中所述; 所述专利申请以引用方式并入本文。羟基基团的至少一部分为伯羟基基团。(即, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 任选地与仲羟基基团 $\text{R}'\text{R}''\text{CHOH}$ 组合, 其中 R' 、 R'' 为二价 (例如, 亚烷基、醚或酯) 基团。

[0062] 在一些实施例中, 诸如在共同提交的 61/661, 547 中所述, 一般通过使烯属不饱和单体诸如包含至少一个 (甲基) 丙烯酸酯基团、(甲基) 丙烯酰胺、 $-\text{SH}$ 、烯丙基或乙烯基基团的单体聚合, 来制备添加剂。此类添加剂可包含聚 (甲基) 丙烯酸酯主链。包含全氟聚醚部分的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物及其制备在 W02009/076389 中有所描述。这些制备例可以采用链转移剂, 例如硫醇以及热引发剂 (例如过氧化物和偶氮化合物)。

[0063] 在一些实施例中, 添加剂可由以下通式表示:

[0064] $-\text{[M}^{\text{L}}\text{]}_1-\text{[M}^{\text{OH}}\text{]}_q-\text{[M}^{\text{A}}\text{]}_p-\text{[M}^{\text{R}^4}\text{]}_o-$ 其中 1、q、p 和 o 为至少 1;

[0065] 或

[0066] $-\text{[M}^{\text{L}}\text{]}_1-\text{[M}^{\text{OH}}\text{]}_q-\text{[M}^{\text{A}}\text{]}_p-\text{[M}^{\text{R}^4}\text{]}_o-\text{[M}^{\text{A}0}\text{]}_n-$ 其中 1、q、p、o 和 n 为至少 1;

[0067] 其中

[0068] $[\text{M}^{\text{L}}]$ 表示衍生自包含低表面能有机硅基团或氟化基团的一个或多个烯属不饱和单体的单元;

[0069] $[\text{M}^{\text{OH}}]$ 表示衍生自一个或多个烯属不饱和单体和至少一个羟基基团的单元;

[0070] $[\text{M}^{\text{A}}]$ 表示包含 $[\text{M}^{\text{OH}}]$ 的残基和可自由基聚合的基团的单元;

[0071] $[\text{M}^{\text{R}^4}]$ 表示衍生自包含烷基基团的一个或多个烯属不饱和单体的单元; 并且 $[\text{M}^{\text{A}0}]$ 表示衍生自具有基团 $\text{R}-(\text{O}-\text{R}_a)_j$ 的一个或多个烯属不饱和单体的单元, 其中 R 为具有大于 6、7 或 8 个碳原子的烷基基团, R_a 独立地为亚烷基基团 C_xH_{2x} , 其中 $x = 2$ 至 4, 并且 j 的范围

为 1 至 50。

[0072] R^4 为 1 至 24 个碳原子的烷基基团。 R^4 可为直链的、支化的, 或包含环烷基部分。在一些实施例中, R^4 为包含至少 1 个、2 个、3 个或 4 个碳原子的低级烷基基团 (诸如对于 R^6 所述)。在其它实施例中, R^4 为包含至少 6 个、7 个或 8 个碳原子的疏水烷基基团。在其它实施例中, R^4 为具有至少 12 个、或 14 个、或 15 个、或 18 个碳原子的脂肪烷基基团。

[0073] 每个相应单元的数目可以是变化的。例如, l、q、p、o 的范围可独立地为 1 至 100; 而 n 的范围可为 0 至 100。

[0074] 1 单元 (即, 包含低表面能基团的单元) 的数目被选择为使得共聚物添加剂包含约 5 至 50 重量% 的 1 单元, 更优选约 10 至 40 重量% 的 1 单元。1 单元的数目等于包含有机硅基团的单元、包含含全氟烷基的基团的单元, 和包含全氟聚醚基团的单元之和。聚丙烯酸酯添加剂还可包含衍生自链转移单元的低表面能基团。

[0075] q 单元 (即, 包含至少一个羟基基团的单元) 的数目被选择为使得共聚物添加剂的 OH EW 的范围为约 200g/ 当量羟基基团至 2000g/ 当量羟基基团, 更优选 250g/ 当量 OH 至 750。基于重量百分比计, 这为约 10 至 50 重量% 的 q 单元的范围。(在使羟基基团的一部分转化为可自由基聚合的基团之前, 共聚物中间体具有比共聚物添加剂更高的羟基含量。)

[0076] 衍生自 q 单元的 p 单元 (即, 包含至少一个可自由基聚合的基团的单元) 的数目被选择为使得共聚物添加剂包含约 1 至 20 重量% 的 p 单元, 并且更优选 1.5 至 10 重量% 的 p 单元。

[0077] o 单元 (即, 包含烷基基团的单元) 的数目被选择为使得共聚物添加剂包含约 5 至 80 重量% 的 o 单元, 并且更优选 20 至 70 重量% 的 o 单元。聚丙烯酸酯添加剂还可包含衍生自链转移单元的烷基基团。 $[M^{R4}]$ 的 o 单元的数目等于衍生自链转移剂的 o 单元和任何烷基单元之和。

[0078] 任选的 n 单元 (即, 包含环氧烷重复单元和疏水基团的单元) 的数目被选择为使得共聚物添加剂包含约 0 至 50 重量% 的 n 单元, 并且更优选 10 至 50 重量% 的 n 单元。

[0079] 其他聚丙烯酸酯添加剂在美国专利申请序列公开 No. US2012/0154811 和 US2012/0270980 中有所描述; 所述专利申请以引用方式并入本文。聚丙烯酸酯添加剂可由以下通式表示:

[0080] $-[M^L]_1-[M^A]_p-[M^{A0}]_n-$ 其中 1、p 和 n 为至少 1;

[0081] 或

[0082] $-[M^L]_1-[M^A]_p-[M^{R4}]_o-[M^{A0}]_n-$ 其中 1、p、o 和 n 为至少 1;

[0083] $[M^L]$ 、 $[M^A]$ 、 $[M^{R4}]$ 、和 $[M^{A0}]$ 以及每个单元优选的重量% 与前述相同。

[0084] 在其它实施例中, 添加剂可包含聚氨酯主链, 诸如在之前所述的美国专利申请公开 No. US2012/0154811 和 US2012/0270980 以及 W02008/067262 和 W02009/076389 中所述; 所述专利申请也以引用方式并入本文。一般通过如下方式制备此类添加剂: 使至少一个多异氰酸酯与具有低表面能基团的异氰酸酯反应性化合物和根据需要具有其他基团的另外异氰酸酯反应性化合物反应。

[0085] 在一个实施例中, 添加剂可由以下通式表示:

[0086] $Ri-(NHC(O)XQR^L)$ 、 $-(NHC(O)OQ(A)_p)$ 、 $-(NHC(O)X(C_2H_4O)_jR)$,

[0087] 其中 Ri 为多异氰酸酯的残基;

- [0088] R^l 为低表面能基团；
- [0089] X各自独立地为O、S或 NR' ，其中 R' 为H或1至4个碳原子的低级烷基；
- [0090] Q分别是化合价为至少2的连接基团；
- [0091] A为(甲基)丙烯酰基官能团，例如 $-XC(O)C(R_2)=CH_2$ ，其中 R_2 为1至4个碳原子的低级烷基或H或F；
- [0092] R为疏水基团，诸如具有至少6个、7个或8个碳原子的烷基或烯基，如前所述；
- [0093] p为2至6；并且
- [0094] j的范围优选为7至50。
- [0095] Q可包含化学键或直链、支链或含环的连接基团。Q可包括亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、烷亚芳基。Q可任选地包含杂原子，诸如O、N、和S、以及它们的组合。Q也可任选地包含含有杂原子的官能团，例如羰基或磺酰基、以及它们的组合。
- [0096] 在其它实施例中，j为0，并且因此所述添加剂包含不存在(相邻的)环氧乙烷基团或环氧乙烷重复单元的疏水基团。环氧乙烷重复单元的数目(即，j)也可1、2、3、4、5或6。
- [0097] 作为环氧乙烷重复单元的替代形式，此类化合物可包含其他(例如，C3-C4)环氧乙烷重复单元，诸如，环氧丙烷重复单元或环氧乙烷重复单元和环氧丙烷重复单元的组合。
- [0098] 在一些实施例中， R^l 是由包含式 $F(R^f cO)_x C d F_2 d-$ 的基团构成的一价全氟聚醚部分，其中每个 $R^f c$ 独立地表示具有1至6个碳原子的氟化亚烷基基团，每个x独立地表示大于或等于2的整数，并且其中d为1至6的整数。在其它实施例中， R^l 包含一个或多个全氟烷基基团或聚有机硅氧烷基团，诸如在之前所述的美国专利申请公开No. US2012/0154811和US2012/0270980中所述。
- [0099] 通常将表面活性剂和添加剂(当存在时)在与(例如，醇基)溶剂组合的情况下分散于硬质涂料组合物中，施加到表面或基底(例如，光学基底)并且进行光固化。硬质涂层是坚韧的耐磨层，其保护光学基底和底下的显示屏免受诸如擦刮、磨损和溶剂引起的损坏。通常硬质涂层通过下列方式形成：将可固化的液态陶瓷聚合物组合物涂布到基底上，并在原位对组合物进行固化以形成硬化的膜。
- [0100] 本文所述的涂料组合物可以用作单层硬质涂料组合物。对于需要高耐久性的实施例，硬质涂料组合物通常还包含(例如，表面改性的)无机粒子，例如二氧化硅。硬质涂层表面层的厚度通常为至少0.5微米，优选至少5微米，并且更优选至少10微米。硬质涂层的厚度一般不大于25微米。优选地，该厚度的范围为5微米至20微米。
- [0101] 另选地，针对不需要耐久性的应用而言，该涂料组合物可以不含无机氧化物粒子。在其它实施例中，不含无机粒子的表面层可以与设置在基底和该表面层之间的含有无机粒子的硬质涂层组合提供。这将称为双层硬质涂层。在这些实施例中，表面层优选地具有范围为约1至10微米的厚度。
- [0102] 本文所述的涂料组合物是充分耐用的，从而根据钢丝棉耐磨性测试方法，使用300g砝码和10次擦拭测试时，经固化的涂层未表现出刮痕的迹象或仅有一些刮痕(例如1至3道)。
- [0103] 对于单层硬质涂层和双层硬质涂层的实施例，单独的或与其他含氟化合物组合的添加剂通常占硬质涂料组合物的总固体的0.01%至10%，并且更优选0.1%至5%。

[0104] 固化时形成交联的聚合物基质的多种粘结剂前体可以用在硬质涂层中。前述异氰酸酯反应性非氟化的交联材料是合适的粘结剂前体。

[0105] 二(甲基)丙烯酸酯基粘结剂前体包括例如 1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧化脂族二丙烯酸酯、烷氧化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧化己二醇二丙烯酸酯、烷氧化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、双丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯。

[0106] 三(甲基)丙烯酸酯基粘结剂前体包括例如三丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,具有 3 至 20 个乙氧基化物重复单元)、丙氧基化三丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯。包含更高官能度(甲基)丙烯酸酯的化合物包括例如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0107] 季戊四醇三丙烯酸酯(“PET3A”)的一种市售形式为 SR444,并且季戊四醇四丙烯酸酯(“PET4A”)的一种市售形式为 SR295,它们各自得自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company, Exton, Pennsylvania)。

[0108] 在一些实施例中,粘结剂前体包含交联剂(例如,SR444)以及至少一种包含两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团和乙氧基化物重复单元、丙氧基化物重复单元或其混合物的单体(例如,SR344)的混合物。交联剂与此类二(甲基)丙烯酸酯的重量比的范围可为 1:2 至 2:1,并且在一些实施例中为 1:1.5 至 1.5:1。此类粘结剂前体可有助于更少的收缩和更低的卷曲。由于这些特性,可以增加的厚度施加涂层,继而可改善耐久性。

[0109] 低聚(甲基)丙烯酸酯基化合物(例如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯)以及前述聚丙烯酰胺类似物也可以用作粘结剂。

[0110] 在一个实施例中,粘结剂可包含一种或多种如 Bilkadi 等人所述的 N,N-二取代的丙烯酰胺和/或 N-取代的-N-乙烯基酰胺单体。该硬质涂层可以衍生自陶瓷聚合物组合物,所述陶瓷聚合物组合物基于所述陶瓷聚合物组合物中固体的总重量计包含约 20%至约 80%的烯键式不饱和单体和约 5%至约 40%的 N,N-二取代的丙烯酰胺单体或 N-取代的-N-乙烯基酰胺单体。

[0111] 为方便固化,本文所述的可聚合组合物还可包含至少一种自由基热引发剂和/或光引发剂。通常,此类引发剂和/或光引发剂以基于可聚合组合物的总重量计小于约 10 重量%、更通常小于约 5 重量%的量存在。自由基固化技术是本领域中熟知的,并且包括例如热固化法以及辐射固化法(例如电子束或紫外线辐射)。关于自由基热聚合和光聚合技术的另外的详细信息可以在例如美国专利 4,654,233(Grant 等人)、No. 4,855,184(Klun 等人)和 No. 6,224,949(Wright 等人)中找到。

[0112] 可用的自由基热引发剂包括例如偶氮化合物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,以及它们的组合。

[0113] 可用的自由基光引发剂包括例如已知在丙烯酸酯聚合物的紫外线固化中使用的

那些,诸如在 W02006/102383 中所述。

[0114] 用作表面层或基础硬质涂层的可聚合组合物优选地包含表面改性的无机粒子,所述无机粒子增加所得涂层的机械强度和耐久性。

[0115] 多种无机氧化物粒子可以用于硬质涂层中。所述无机氧化物粒子可以基本上由单一氧化物(例如二氧化硅)组成或由单一氧化物(例如二氧化硅)组成、或可包含氧化物的组合(例如二氧化硅和氧化铝)、或一种类型的氧化物(其上沉积了另一种氧化物)的核心(或除金属氧化物之外的材料的核心)。二氧化硅是通用的无机粒子。无机氧化物粒子通常以溶胶的形式提供,所述溶胶包含无机氧化物粒子在液体介质中的胶态分散体。可以使用多种技术且以多种形式制备该溶胶,所述的多形式包括:水溶胶(其中水作为液体介质)、有机溶胶(其中有机液体作为介质)和混合溶胶(其中液体介质包含水和有机液体两者),例如,如美国专利 5,648,407(Goetz 等人)、No. 5,677,050(Bilkadi 等人)和 No. 6,299,799(Craig 等人)中所述。可以采用水溶胶(例如,非晶态二氧化硅的水溶胶)。溶胶一般含有至少 2 重量%、至少 10 重量%、至少 15 重量%、至少 25 重量%并通常至少 35 重量%(基于溶胶的总重量计)的胶态无机氧化物粒子。胶态无机氧化物粒子的量通常为不超过 50 重量%或 45 重量%。无机粒子的表面可以如 Bilkadi 等人所描述那样被“丙烯酸酯官能化”。这些溶胶也可以与粘结剂的 pH 匹配,并且可包含反离子或水溶性化合物(例如铝酸钠),全部如 Kang 等人'798 所描述。

[0116] 可以单独或组合使用各种高折射率无机氧化物粒子,例如氧化锆(“ ZrO_2 ”)、二氧化钛(“ TiO_2 ”)、氧化铈、氧化铝、氧化锡。也可以采用混合的金属氧化物。用于高折射率层中的氧化锆以商品名“Nalco 00SS008”得自纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.)和以商品名“布勒氧化锆 Z-W0 溶胶(Buhler zirconia Z-W0 sol)”得自瑞士乌茨维尔的布勒公司(Buhler AG Uzwil, Switzerland)。也可以如美国专利 7,241,437 和 6,376,590 中所述那样制备氧化锆纳米粒子。

[0117] 无机纳米粒子优选地用表面处理剂处理。表面处理纳米尺度的粒子可以在聚合物树脂中提供稳定的分散体。优选地,表面处理使纳米粒子稳定,从而所述粒子将良好分散于可聚合的树脂中并产生基本上均匀的组合物。此外,可以在纳米粒子表面的至少一部分上用表面处理剂进行改性,从而稳定的粒子可以在固化期间与可聚合的树脂共聚或反应。并入表面改性的无机粒子有助于粒子与可自由基聚合的有机组分发生共价键合,从而提供更坚韧和更均质的聚合物/粒子网络。

[0118] 一般来讲,表面处理剂具有第一末端和第二末端,所述第一末端将连接至粒子表面(通过共价键、离子或强物理吸附作用),所述第二末端赋予粒子与树脂的相容性和/或在固化期间与树脂反应。表面处理剂的例子包括:醇、胺、羧酸、磺酸、磷酸、硅烷和钛酸酯。处理剂的优选类型部分地由金属氧化物表面的化学性质确定。对于二氧化硅,优选使用硅烷,并且对于硅质填料,优选使用其他表面处理剂。对于金属氧化物如氧化锆来说,硅烷和羧酸是优选的。表面改性可在与单体混合之后随即完成,或在混合之后完成。在硅烷的情况下,使硅烷在并入树脂之前与粒子或纳米粒子表面反应是优选的。表面改性剂的所需量取决于若干因素,例如粒度、粒子类型、改性剂的分子量及改性剂的类型。通常,优选为大约单层的改性剂与粒子表面附连。附连过程或所需的反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷,优选在酸性或碱性条件下在升高的温度下表面处理大约 1 至 24 小时。表面处理

剂（如羧酸）可能不需要高温或较长时间。

[0119] 适用于所述组合物的表面处理剂的代表性实施例包括诸如例如下列化合物：异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、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、

[0120] 3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、N-辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、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、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、硫丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、 β -羧乙基丙烯酸酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸，以及它们的混合物。

[0121] 胶态分散体中的粒子的表面改性可通过各种已知的方法来实现，例如美国专利 7, 241, 437 和 6, 376, 590 中所述。

[0122] 可以采用表面改性剂的组合，其中改性剂的至少一种具有与可硬化树脂可共聚的官能团。表面改性剂的组合可以产生较低粘度。例如，所述可聚合基团可以为烯键式不饱和的或者经受开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可为例如丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯、或乙烯基基团。经受开环聚合的环状官能团通常含有杂原子，诸如氧原子、硫原子或氮原子，并且优选地为含氧的三元环（如环氧化物）。

[0123] 表面改性剂的优选组合包括至少一种具有与可聚合的树脂的有机组分可共聚的官能团的表面改性剂和可以充当分散剂的第二表面改性剂（如聚醚硅烷）。第二表面改性剂优选为含聚亚烷基氧化物的改性剂，所述改性剂可任选地是与可聚合组合物的有机组分可共聚的。

[0124] 表面改性的胶态纳米粒子基本上可以充分凝结。不含二氧化硅的充分凝结的纳米粒子通常具有（作为分离的金属氧化物粒子测量）大于 55%，优选地大于 60%，并且更优选地大于 70%的结晶度。例如，结晶度可在至多约 86%或更大的范围内。结晶度可通过 X 射线衍射技术确定。浓缩的结晶（例如氧化锆）纳米粒子具有高折射率，而非晶态纳米粒子通常具有较低折射率。

[0125] 无机粒子优选具有大体上单分散的粒度分布，或者具有通过两种或更多种大体上单分散的分布相混合而得到的多峰分布。另选地，可以引入这样的无机粒子，所述无机粒子具有通过将粒子研磨至期望的粒度范围而获得的一定粒度范围。无机氧化物粒子通常是非聚集的（基本上离散的），因为聚集可以导致无机氧化物粒子发生光学散射（雾化）或沉淀，或凝胶化。无机氧化物粒子通常是胶体尺度的，具有 5 纳米到 100 纳米之间的平均粒径。高折射率无机粒子的粒度优选地小于约 50nm，以形成具有足够透明的高折射率涂层。利用透射电子显微镜计数给定直径的无机氧化物粒子的数目可以测量无机氧化物粒子的

平均粒度。

[0126] 例如通过将涂料组合物施加到表面（例如，基底或制品的表面）并固化涂料组合物的可聚合组分，本文所述的涂料组合物可以用于形成（例如，经固化的）表面层、涂层制品或涂覆表面。一旦存在于涂料组合物中的可聚合组分发生固化，就可以使用合适的溶剂（诸如，在一些实施例中为己烷）来从涂覆表面或经固化的涂料组合物中提取亲脂液体（诸如，不可聚合表面活性剂）。

[0127] 涂覆表面通常包含聚合物有机材料，所述有机材料包括多个孔。虽然经固化的涂料组合物（即，表面层）可以具有纳米尺寸的孔（例如，小于 200 纳米、或 100 纳米、或 50 纳米），但是经固化的涂层通常不含 1 微米或更大的孔。在一些实施例中，孔的平均直径为至少 10 纳米、15 纳米或 20 纳米。

[0128] 孔的一部分互连而形成网络（例如，通道的网络）。亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）存在于聚合物有机材料的孔中。尽管无意于受理论的束缚，但据推测可提取的亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）的重量%与孔的互连性程度以及存在于涂覆表面的涂层中的亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）的浓度相关。已经发现的是当涂料组合物包含少量的不可聚合表面活性剂（例如，约 3 重量%）时，亲脂的可提取物质的量相对于涂料组合物的总重量少于 0.02 重量%。在游离亲脂液体（即，未与聚合物有机材料共价键合）的这种相对低的浓度下，据推测该亲脂液体均匀地分布遍及整个涂覆表面。虽然小部分的亲脂液体暴露于最外表面，但是大部分的亲脂液体位于暴露表面下方的固化涂层内，从而导致亲脂液体的总量的仅一部分是可提取的。

[0129] 然而，当涂料组合物包含较大数量的亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）时，所述（即，固化的）涂料组合物包含至少 0.5、1、2、3、4 或 5 重量%的可溶剂提取的亲脂材料。可以从涂覆表面被溶剂提取的材料浓度通常不大于 15 重量%，并且在有利的实施例中，不大于 10 重量%。

[0130] 随着亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）的浓度增大，孔的数量和 / 或尺寸也增大，从而互连的孔的网络形成。这可以通过亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）与聚合的树脂发生纳米级相分离而引起。如果所有的亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）是能够提取的，则所有的亲脂液体将存在于作为分离的孔、互连的孔或它们的组合而暴露于表面的孔中。因此，100%的所有孔作为分离的孔、互连的孔或它们的组合存在。通常，不是所有的亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）都是从涂覆表面可溶剂提取的。例如，在一些实施例中，通常不大于 90 重量%或 95 重量%的全部亲脂液体（例如，不可聚合表面活性剂）是从经固化的涂层可溶剂提取的。因此，5%或 10%的含亲脂液体的孔作为埋孔未暴露于表面。在一些实施例中，至少 10、15、20、25、30、35、40、45 或 50%的含亲脂液体的孔作为分离的孔、互连的孔或它们的组合暴露于表面。另外，作为分离的孔、互连的孔或它们的组合暴露于表面的含有亲脂液体的孔可以范围最多 75、80、85 或 90%。

[0131] （例如，经固化的）涂层或涂覆（例如，膜）表面的孔体积可以使用本领域的多种技术来确定。其中一种技术由 Brunauer、Emmett 和 Teller 开发，参见 S. Brunauer, “Physical Adsorption” (Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945) (S. Brunauer, 《物理吸附》，美国新泽西州普林斯顿的普林斯顿大学出版社，1945 年)，其通常称为“BET”气体吸附法。在一些实施例中，本文所述的涂覆表面包括多个孔，所述孔具有

至少 0.01cc/g 或 0.02cc/g 的孔体积。在一些实施例中,所述孔体积不大于 0.15cc/g、或不大于 0.10cc/g、或不大于 0.09cc/g、或不大于 0.08cc/g、或不大于 0.07cc/g。BET 气体吸附法还可用于测定表面的表面积。在一些实施例中,本文所述的涂覆表面的表面积为至少 1m²/g、或 5m²/g、或 10m²/g。该表面积通常不大于 50m²/g、或 45m²/g、或 40m²/g、或 35m²/g、或 30m²/g。

[0132] 在一些实施例中,涂覆表面的气体吸附等温线具有 H2 型滞后回线,如在 IUPAC 出版物“Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”,Pure&Applied Chemistry(“特别参考对表面积和孔隙度的测定报告气体/固体系统的物理吸附数据”,《纯粹与应用化学》)第 57 卷第 4 期,第 603-619 页,1985 年中所述。H2 型滞后回线是存在于具有一定程度孔阻塞(即,在引起互连孔之间流动的一定阻力的孔之间存在渐缩或小直径通道)的互连孔的网络中无序孔(即,随机空间排列的孔)体系的特征。

[0133] 具有如本文所述的经固化的涂层的表面层的光学膜可以具有光泽表面或哑光表面。与典型的光泽膜相比,哑光膜通常具有更低的透射和更高的雾度值。然而,根据 ASTM D 2457-03 在 60° 测量时,光泽表面通常具有至少 130 的光泽度;哑光表面具有小于 120 的光泽度。在一些实施例中,如根据 ASTM D1003 测量的,根据预期最终用途,雾度小于 5%、或 2.5% 或 1%。

[0134] 粒状消光剂可以掺入到可聚合组合物中以便赋予表面层抗炫光特性,如 W02008/067262 中所述。粒状消光剂可以防止由干扰相关的硬质涂层而引起的不均匀着色。一种具有 3.5 微米平均粒径的市售二氧化硅粒状消光剂可以按商品名“Syloid C803”从美国马里兰州哥伦比亚的格雷斯公司(W. R. Grace and Co., Columbia, MD) 商购获得。

[0135] 涂料组合物可任选地包含如在 W02008/067262 中所述的抗静电剂。各种防静电粒子可以作为水基和溶剂基物质商购获得。

[0136] 非离子型表面活性剂、添加剂(当存在时)以及硬质涂料组合物可以分散在溶剂中以形成稀的涂料组合物。涂料组合物中固体的量通常为至少 20 重量%,并通常不大于约 75 重量%。对于一些光学基底,例如,聚碳酸酯、丙烯酸树脂、醋酸纤维素以及三乙酸纤维素而言,优选的是采用醇基溶剂,包括例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇等以及乙二醇醚例如丙二醇单甲醚醋酸酯或乙二醇单甲醚等。对于此类光学基底而言,涂料组合物可以主要包含醇溶剂。然而,对于其他用途,醇基溶剂可以与其他(即,非醇的)溶剂组合。

[0137] 薄涂层可以使用多种技术施加到光学基底上,所述多种技术包括浸涂、正向辊涂法及逆向辊涂法、线绕棒涂法和模涂法。模涂机包括刮刀涂布机、狭缝涂布机、滑动式涂布机、液压轴承涂布机、滑动幕式涂布机、降模幕式涂布机以及挤出涂布机等。许多模具涂布机的类型在文献中有所描述,例如 Edward Cohen and Edgar Guttoff, Modern Coating and Drying Technology, VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7 (Edward Cohen 和 Edgar Guttoff,《现代涂布和干燥技术》,VCH 出版社, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7) 和 Guttoff and Cohen, Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems, Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0 (Guttoff 和 Cohen,《涂布和干燥缺陷:操作问题故障诊断》,Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0)。

[0138] 模具涂布机通常是指使用第一模块和第二模块以形成歧管腔和模具狭槽的装置。

涂层流体在压力下流过歧管腔并从涂层狭槽流出以形成涂层材料带。涂层可以作为单层或作为两个或更多个叠层施加。尽管基底通常可以方便地处于连续纤维网形式,但基底也可以是一系列不连续的片材。

[0139] 日常接触到的任何表面可能得益于本文所述的涂料组合物。例子包括光学显示器(例如,电视屏幕、计算机屏幕、手机屏幕、汽车中的控制台显示器)、光学膜(例如,屏保膜、防窥膜)、汽车窗、消费器具(例如,炉灶台面、冰箱的外表面)等。

[0140] 术语“光学显示器”、或“显示面板”可以指任何常规的光学显示器,包括(但不限于)多字符多线路显示器(例如液晶显示器(“LCD”))、等离子显示器、前投和背投显示器、阴极射线管(“CRT”)、和标牌、以及单字符或二进制显示器(例如发光二极管(“LED”)、信号灯和开关)。这种显示面板暴露的表面可以称为“透镜”。本发明对具有观测表面(其易受油墨钢笔、记号笔和其他标记工具、擦拭布、纸张物品等等的触摸或接触影响)的显示器特别有用。

[0141] 本发明的涂层可以应用于各种便携式和非便携式信息显示器制品中。这些制品包括PDA、手机(包括组合PDA/手机)、LCD电视(直接照明式和侧光式)、触感屏、手表、汽车导航系统、全球定位系统、测深仪、计算器、电子书、CD和DVD播放器、投影电视屏、计算机显示器、笔记本电脑显示器、仪器仪表、仪表板面罩、标牌(例如图形显示器等等)。观测表面可以具有任何常规的尺寸和形状,并且可以为平面的或非平面的,但优选的是平板显示器。涂料组合物或涂覆膜也可以用于多种其他制品上,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、道路路面标志(例如,凸起的)和路面标志带、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。

[0142] 可以在本发明的制品中利用多种基底。合适的基底材料包括玻璃,以及热固性或热塑性聚合物,例如聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如聚甲基丙烯酸甲酯或“PMMA”)、聚烯烃(例如聚丙烯或“PP”)、聚氨酯、聚脂(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或“PET”)、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、纤维素二醋酸酯、三乙酸纤维素、聚苯乙烯、苯乙烯丙烯腈共聚物、环氧树脂等等。

[0143] 此类基底相对于水溶液和油两者通常是非吸收性的。

[0144] 通常部分地基于预期用途所需的光学和机械性能来选择基底。这类机械性能通常将包括柔韧性、尺寸稳定性和抗冲击性。基材厚度通常还将取决于预期用途。对于大多数应用,基底厚度优选为小于约0.5mm,更优选为约0.02至约0.2mm。优选采用自支承性聚合物膜。特别优选由聚脂制成的膜,所述聚酯例如是PET或聚烯烃(例如PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)和PVC(聚氯乙烯))。可以采用传统的成膜技术,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。可以处理基底以提高基底和硬质涂层之间的粘附力,如化学处理、电晕处理(例如空气或氮气电晕处理)、等离子体、火焰处理或光化辐射。如果需要,可以将任选的粘结层或底漆施加至基底和/或硬质涂层上以便增加层间附着力。

[0145] 各种透光性光学膜是已知的,它们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)、偏振膜(例如,反射性或吸收性偏振膜)、漫射膜、以及延迟膜(例如,双轴延迟膜)和补偿膜(例如美国专利申请公开2004/0184150中所描述的那些)。

[0146] 如美国专利申请公开 2003/0217806 中所述,多层光学膜至少部分地通过排列具有不同折射率的微层来提供所期望的透射和 / 或反射特性。这些微层具有不同的折射率特征,从而某种光在相邻微层间的界面处被反射。微层的厚度足够薄,使得多个界面处反射的光之间产生相长干涉或相消干涉,从而使膜体具有所期望的反射特性或透射特性。对于设计用来反射紫外、可见或近红外波长处的光的光学膜来说,各微层一般具有小于约 1 微米的光学厚度(即物理厚度乘以折射率)。然而,其中也可包括更厚的层,例如膜外表面的表面层或设置在膜内部、将多个微层组件隔开的保护性边界层。多层光学膜体也可包括一个或多个厚的粘合剂层,以便将叠层中的两片或更多片的多层光学膜粘合。

[0147] 有关多层光学膜及其相关构造的其他细节可见于美国专利 5,882,774(Jonza 等人)和 PCT 公开 W095/17303(Ouderkirk 等人)和 W099/39224(Ouderkirk 等人)。多层聚合物光学膜和膜体可包括为了满足其光学、机械和 / 或化学特性而选择的附加层和涂层。参见美国专利 6,368,699(Gilbert 等人)。聚合物膜和膜体也可包括无机层,例如金属或金属氧化物涂层或层。

[0148] 可以将多种永久的和可移除等级的粘合剂组合物涂覆到基底的相对侧(即,硬质涂层)上,因此该制品可以轻松地安装到显示器表面。合适的粘合剂组合物包括(例如氢化的)嵌段共聚物,例如以商品名“Kraton G-1657”可从美国德克萨斯州 Westhollow 科腾聚合物公司(Kraton Polymers, Westhollow, Texas)商购获得的那些以及其他(例如类似的)热塑性橡胶。其他示例性粘合剂包括基于丙烯酸的粘合剂、基于聚氨酯的粘合剂、基于有机硅的粘合剂和基于环氧的粘合剂。优选的粘合剂具有足够的光学品质和光稳定性,从而该粘合剂不随时间推移或因暴露于环境而变黄,进而降低光学显示器的观看品质。可以使用多种已知的涂布技术涂敷粘合剂,所述技术例如为转移涂布法、刮涂法、旋涂法、模涂法等。示例性的粘合剂在美国专利申请公开 No. 2003/0012936 中描述。此类粘合剂的若干种以商品名 8141、8142 和 8161 可从美国明尼苏达州圣保罗 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得。

[0149] 可以通过多种方法测定初始的或随时间变化的指纹可见度。然而,这种评价优选地采用可重现的标准化方法进行。测定涂料组合物的指纹可见度的一种方法包括在基底上提供涂料组合物、将模拟指纹组合物施加到涂覆基底上,以及测量涂覆基底上的模拟指纹组合物的光学特性。如果测量的光学性能是例如透射率或雾度,则施加有涂料组合物的基底为透光(例如透明)基底。然而,如果光学性能是例如光泽度,则基底可以任选地为不透明基底。

[0150] 模拟的指纹组合物通常是高度亲脂的物质。模拟的指纹组合物通常是在环境温度(25°C)主要为固体的脂肪物质和在环境温度(25°C)主要为液体的油性物质的混合物。植物起酥油是合适的固体;而脂性烷基氧化物(其中烷基具有至少 24 个碳原子,其例如以商品名“Triolein”可得自西格玛公司(Sigma))是合适的液体。可以使用多种技术将模拟的指纹施加到(即,固化的)涂层。油性物质可以用例如(例如,醇)溶剂稀释以便降低粘度并均匀地涂覆薄涂层(例如,1.2 微米厚度)。橡皮塞可以方便地用于提供连续涂层。然而,其他橡皮印章设计、或砂纸粗化的橡皮塞或表面可能用来提供不连续涂层。

[0151] 对于其中涂料组合物为可聚合组合物的实施例而言,涂料组合物在施加模拟指纹之前固化。对于其中涂料组合物包含溶剂的实施例而言,涂料组合物在施加模拟指纹之前

进行干燥。

[0152] 可以在一开始的时候和持续一段时间后测量光学性能,例如雾度。所述持续时间可以为 1、2、3、4 或 5 分钟或更长的持续时间,例如 20、40 或 60 分钟。在下文的实例中更详细地描述一种用于测定指纹可见度的合适的方法。

[0153] 通过将最初的(例如,模拟的)指纹可见度与一段持续时间(例如,20 分钟)之后的可见度相比较,可以通过用一段持续时间后的可见度除以初始可见度计算出一个比率。当该比率为 1 时,不存在(例如,模拟的)指纹的可见度随时间变化而变化。随着该比率变得越小,可见度的变化变得越大。在一些实施例中,本文所述的固化涂层表现出在一段持续时间后(例如,在 60 分钟时)的模拟指纹可见度与初始模拟指纹可见度的比率小于 0.80、或 0.70、或 0.60、或 0.50。

[0154] 最初的或随时间变化的实际或模拟指纹可见度也可通过使用目视检测而确实。例如,参照图 1A 和图 1B,可以使用配有数码相机的显微镜,采用各种放大率而捕获指纹的可见度。参照图 1A,指纹最初在例如 12X 的放大率是高度可见的。然而,参照图 1B,在一段持续时间(例如,5 分钟)之后,这种相同的指纹是基本上较不可见的。参照图 2A,在甚至高放大率(例如 500X)下,指纹的油滴最初在固化的涂覆表面上明显。然而,参照图 2B,在一段持续时间(例如,4 分钟)之后,这些油滴是不明显的,推测其由固化的涂料组合物吸收。

[0155] 在本文所述的有利实施例中,固化涂层保持其性能,并且特别保持在 80°C 老化 500 小时后呈现指纹可见度降低的性能。在一些实施例中,所述比率可以增大。然而,所述比率仍小于 0.80、或 0.70、或 0.60、或 0.50。

[0156] 术语表

[0157] 对于以下所定义的术语,除了在权利要求书或说明书的其他地方给出不同定义之外,否则这些定义应当是适用的。

[0158] “可自由基聚合的”是指单体、低聚物和聚合物等一旦暴露于合适的自由基源时即参与交联反应的能力。

[0159] “(甲基)丙烯酸酯基”是指包括丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、 α -氟代丙烯酸酯类、硫丙烯酸酯类和硫代甲基丙烯酸酯类的官能团。优选的(甲基)丙烯酸酯基为丙烯酸酯基团。

[0160] “一价全氟聚醚部分”是指一个末端由全氟烷基封端的全氟聚醚链。

[0161] 除非另有说明,否则“HFPO-”是指甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 的端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$,其中“a”平均为 2 至 15。在一些实施例中,“a”平均在 3 和 10 之间,或“a”平均在 5 和 8 之间。这些种类通常作为具有一系列 a 值的低聚物的分配物或混合物的形式存在,从而 a 的平均值可以为非整数。在一个实施例中,a 平均为 6.2。这种甲酯具有 1,211 克/摩尔的平均分子量,并且可以根据美国专 3,250,808(Moore 等人)所报道的方法进行制备,用分馏法进行纯化。

[0162] 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 至 10 的范围包括 1、1.5、3.33 和 10)。

[0163] 本发明的目的和优点进一步通过以下实例来说明,但这些实例中列举的特定材料及其量,以及其他条件和细节不应解释为对本发明的不当限制。

[0164] 实例

[0165] 除非另外指出,否则所述实例中的所有份数、百分比、比率等均为按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均可购自美国威斯康星州密尔沃基市的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0166] 测试方法

[0167] 指纹测试

[0168] 为了测试样品,使用得自美国马里兰州哥伦比亚毕克-加特纳公司 (BYK-Gardner (Columbia, MD)) 的 Haze-Gard Plus 测量背景雾度,然后将模拟的指纹施加到涂层上,并随后使用 Haze-Gard Plus 再次测量雾度。按如下方式施加模拟的指纹。通过将 0.35 份的 Crisco Shortening (美国俄亥俄州奥维尔的 J. M. 斯马克公司 (J. M. Smucker Company, Orrville, Ohio))、0.35 份的以商品名“Triolein”得自美国密苏里州圣路易斯的西格玛化学公司 (Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO)) 的 $C_{57}H_{104}O_6$ 与 8.0 份的异丙醇混合而制备溶液。使用 26 号线绕棒将溶液涂布到杜邦帝人 PET 膜 (DuPont Teijin PET film), 其中快速拉动所述 #26 号线绕棒横穿所述膜。使样品干燥 30 分钟。将具有约 2.3cm 的底部外径的 #5 塞子 (得自 VWR 科学公司 (VWR Scientific)) 附接到活塞 (得自美国宾夕法尼亚州华盛顿堡的夏季光学公司 (Summer Optical (Fort Washington, PA)) 的 2.5 磅活塞)。将具有塞子的活塞按压到涂布的 PET 上 (使塞子上墨)。接着,将活塞按压到待测试的样品上。立即测量施加的模拟指纹的雾度,并且在 60 分钟后再次测量。记录背景雾度、施加模拟指纹后的初始雾度和施加指纹后 60 分钟的雾度,并测定 60 分钟后的雾度与初始雾度之比。

[0169] 钢丝棉耐久性测试

[0170] 用能够在固化薄膜整个表面上来回摆动附着在触头上的钢丝绒片的机械装置,在涂覆方向的横维方向上测试该膜的耐磨性。触针以 210mm/s (3.5 次擦拭/秒) 的速率在扫过宽度为 60mm 的范围内振荡,其中一次“擦拭”定义为 60mm 的单次行程。触针具有直径为 3.2cm 的平坦圆柱形的基部几何形状。触针被设计与砝码附连以增大由钢丝棉施加的与膜表面垂直的力。0000 号钢丝棉片为得自美国密苏里州富尔顿 Hut 产品公司 (Hut Products (Fulton, MO)) 的神奇磨砂片 (Magic Sand-Sanding Sheet)。0000 号钢丝棉具有 600-1200 粗砂纸的规定等效粒度。从该砂光片冲切 3.2cm 的钢丝棉盘,然后用 3M 牌 Scotch 持久无基材胶带 (3M brand Scotch Permanent Adhesive Transfer tape) 将该钢丝棉盘粘合至 3.2cm 的触针基部。针对每个实例,用 500 克的砝码和 50 次擦拭测试单个样品。然后目视检查样品的划痕。

[0171] 材料

[0172] 非离子型表面活性剂的合成

[0173] 将 50 克 (0.177 摩尔) 的 90% 的油酸 (技术等级)、0.168 摩尔 (0.95 当量) 的二乙二醇单乙醚、100 克环己烷和 1.5 克对甲苯磺酸加入到配有顶置式机械搅拌器、温度探针和具有冷凝器的 Dean-Stark 捕集器的 250mL 圆底烧瓶中。将批料在适度的搅拌下加热至回流,以共沸除去来自酯化反应的水,并且将水收集在 Dean-Stark 捕集器中。在四小时的回流之后,收集到总共 3 克水并且不再有水生成。液相色谱显示少量的残余油酸。

[0174] 使反应冷却至室温。将 60 克水和 6 克碳酸钠的混合物加入到该烧瓶中,并且加入 4.5 克异丙醇。使烧瓶的内容物充分混合,然后使其在分液漏斗中实现相分离。除去下方

的水层。然后加入 70 克饱和氯化钠在水中的混合物,振摇烧瓶,并且使内容物分离。除去下方的水层。使用旋转蒸发器从酯产物中除去残余的环己烷溶剂,以提供 58g 浅黄色产物。液相色谱显示不存在残余的油酸。该表面活性剂的亲水-亲脂平衡 (HLB) 计算值为 4.7。

[0175] 可聚合的表面活性剂 (Brij 02 丙烯酸酯) 的合成

[0176] 将 200g (0.561 摩尔) Brij 02、41.22g (0.572 摩尔) 丙烯酸、0.05g BHT (基于固体约 500ppm)、0.05g 吩噻嗪以及 300g 庚烷加入到配有磁力搅拌棒以及具有冷凝器的被加热带包裹的 Dean-Stark 捕集器的 1 升圆底烧瓶中。在油浴中加热该反应。当内部温度为约 80°C 时,向反应液中加入 2.96g (0.0308 摩尔) 甲磺酸。将油浴升高至 120°C,并开启加热带。在 4 小时的回流后,收集到 10.0ml 的水,将反应冷却至 80°C,并在搅拌下将 4.69g (0.0314 摩尔) 三乙醇胺加入该反应中。在 5 分钟后,将 120g 去离子水加入该反应中 (其中将所述反应搅拌 1 分钟),转移至分液漏斗、振摇并允许其静置过夜。产生三个层:透明的水层 (84.2g)、具有棕色胶粘混合物的中间层 (48.7g) 以及浅棕色顶层。将顶层分离并在具有 120g 2% 的含水碳酸钠的烧瓶中加热至 80°C。使顶层的混合物在分液漏斗中静置,同时加热至 75°C。分离各层,并且水层用 50g 庚烷再提取。将合并的庚烷层在无水硫酸镁上干燥,过滤,并在旋转蒸发器上浓缩,以产生 209.7 克 (91.1% 收率) 的浅棕色油,所述油由 ¹H NMR 表征。(HLB 计算值 = 5.6,认为有两个环氧乙烷重复单元。)

[0177] Brij 03 丙烯酸酯的制备

[0178] 向 1.0 升圆底烧瓶中加入 195.14g (0.4871 摩尔) Brij 03、200g 庚烷、35.80g (0.4967 摩尔) 丙烯酸、0.046g BHT 和 0.046g 吩噻嗪。将反应在有机硅油浴中加热至 120°C。烧瓶顶部设有包裹在加热带中的 Dean-Stark (D-S) 捕集器,其中冷凝器位于 D-S 捕集器顶部。当反应温热时,加入 2.96g (0.0314 摩尔) 甲磺酸并使反应进行 9 小时,此时在 D-S 捕集器中收集到 8.7mL 水。将反应冷却至 95°C,并且加入 4.69g (0.0314 摩尔) 三乙醇胺,并搅拌 5 分钟。相继用 1) 120g 去离子水、2) 120g 2% 的碳酸钠水溶液洗涤该反应,并将有机 (顶) 层用无水硫酸镁干燥。将反应经硅藻土垫流过 C 型多孔性砂芯漏斗进行过滤,用两份 30mL 庚烷洗涤该垫,并在吸气压力和最高 95°C 下在旋转蒸发器上浓缩,以产生 201.9g 产物。(HLB 计算值 = 7.0,认为有三个环氧乙烷重复单元。)

[0179] Brij 05 丙烯酸酯的制备

[0180] 向 1.0 升圆底烧瓶中加入 250g (0.5117 摩尔) Brij 05、250g 庚烷、37.66g (0.5220 摩尔) 丙烯酸、0.0575g MEHQ 和 0.0575g Prostab 5198 抑制剂。将反应在有机硅油浴中加热至 120°C。烧瓶顶部设有包裹在加热带中的 Dean-Stark (D-S) 捕集器,其中冷凝器位于 D-S 捕集器顶部。当反应温热时,加入 3.42g (0.03558 摩尔) 甲磺酸并使反应进行 4.5 小时。在 D-S 捕集器中收集到 9.4mL。将反应温度降至 90°C,并且加入 5.55g (0.0372 摩尔) 三乙醇胺。然后将该反应搅拌 5 分钟,此时反应被加热至 70°C,并且加入 100g 蒸馏水。将反应液倒入分液漏斗中,得到黄色顶层和带白色底层。在 1 小时内使各层分离。加入 25g 饱和盐水以助于清洗底层,并且将分液漏斗倾斜数次并使之分离过夜。有机层重 498.8g。将顶层在 90°C 有机硅油浴中加热,同时搅拌。当加热至 70°C 时,将 100g 2% 的 Na₂CO₃ 溶液连同用于确定分离最佳方法的 6g 2% 的 Na₂CO₃、有机层的 1:5 混合物一起加入。将溶液搅拌 3.5 分钟以使内部温度达到 65°C,然后倒入 1 升分液漏斗中。通过加热和搅拌的组合,呈现出清澈底层、带白色的中间层和黄色顶层。第二天出现了良好的分离,将 20g 硅胶加入有机

层中,并在 50℃下在有机硅油浴中搅拌。使用六个 C 型砂芯布氏漏斗来过滤材料(漏斗使用到过于堵塞而不能过滤为止)。用庚烷冲洗漏斗并将材料在 93℃和 28 英寸 Hg 下在旋转蒸发器上浓缩。收率为 212.24g。(HLB 计算值 = 9.2,认为有五个环氧乙烷重复单元。)

[0181] Brij 010 丙烯酸酯的制备

[0182] 向 1.0 升圆底烧瓶中加入 250g(0.352 摩尔)Brij 010、250g 庚烷、15.88g 丙烯酸(0.359 摩尔)、0.0552g MEHQ 和 0.0552g Prostab 5198 抑制剂。将反应在有机硅油浴中加热至 120℃。烧瓶顶部设有包裹在加热带中的 Dean-Stark 捕集器,其中冷凝器位于 D-S 捕集器顶部。当反应温热时,加入 3.58g(0.03725 摩尔)甲磺酸并使反应进行 8 小时。第二天,在 D-S 捕集器中收集到 8.2mL。将反应加热至 52℃并加入 5.72g(0.0383 摩尔)三乙醇胺。然后将该反应搅拌 5 分钟,此时反应被加热至 80℃,加入 50g 的水。分离若干小时后得到少量底层(约 18g)。用 50g 硅胶处理顶层,然后通过 C 型砂芯布氏漏斗过滤。由于发生堵塞,需要 10 个不同过滤器来完成过滤。第二天,在最高 90℃和 85kPa(25 英寸 Hg)真空下在旋转蒸发器上浓缩材料,以提供具有少量粒子的浅褐色油状物。(HLB 计算值 = 12.5,认为有十个环氧乙烷重复单元。)

[0183] 用于合成添加剂的包含疏水基团的组分

[0184] Brij S20 - 主要组分, $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{20}OH$, 其可购自美国新泽西州爱迪生的禾大有限公司(Croda Inc. (Edison, NJ))。制造商报告其具有 HLB = 15.3。

[0185] 包含低表面能全氟聚醚基团的组分

[0186] 通过与其公开内容以引用方式并入本文的美国专利 7,094,829 (Audenaert 等人)中所述类似的工序制备分子量为 1344 的 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH(HFPO 阿米酚),用于合成 HFPO-低聚物醇类,不同之处在于将 HFPO 甲酯 F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)CH₃ (a = 6.2) 替换为 F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)OCH₃ (其中 a = 6.85)。HFPO 甲酯根据美国专利 3,250,808 (Moore 等人)中报告的方法进行制备(所述专利的公开内容以引用方式并入本文),同时通过分馏来纯化。

[0187] 其他组分

[0188] 丙烯酸异氰酸乙酯(IEA)可购自美国纽约州康马克美国 CBC 公司(CBC America Corp (Commack, NY))。

[0189] 丙烯酸羟丁酯可购自美国俄勒冈州波特兰的梯希爱美国公司(TCI America (Portland, OR))。

[0190] 丙烯酸月桂酯可以 SR335 购自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer (Exton, PA))。

[0191] Nalco 2327-20nm 二氧化硅纳米粒子的水分散体(水中 41%固体,用氨稳定),可购自美国伊利诺伊州内伯威尔的纳尔科化学公司(Nalco Chem. Co. (Naperville, IL))。

[0192] PROSTAB 5198-4-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),其可购自美国纽约州塔里敦的汽巴特种化学品公司(CIBA Specialty Chemicals (Tarrytown, NY))。

[0193] Sartomer SR444-季戊四醇三丙烯酸酯(PET3/4),其可购自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company (Exton, PA))。

[0194] Sartomer SR344-聚乙二醇(400)二丙烯酸酯,其可购自美国宾夕法尼亚州埃克

斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Company (Exton, PA))。

[0195] BHT-2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 其可购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich (Milwaukee, WI))。

[0196] Esacure One-2-羟基-1-[1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1, 3, 3-三甲基-茛满-5-基]-2-甲基-丙-1-酮, 其得自意大利加拉瑞泰的蓝宝迪有限公司 (Lamberti SPA (Gallarate, Italy))。

[0197] VAZO 67-聚合引发剂, 其可购自美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE))。

[0198] Des N100-多异氰酸酯 Desmodur™ (Des) N100, 其可购自美国宾夕法尼亚州匹兹堡拜耳聚合物有限责任公司 (Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, PA))。

[0199] DBTDL-二月桂酸二丁基锡, 其可购自美国威斯康星州密尔沃基市的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI))。

[0200] DuPont Teijin PET: 聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 618-500, 其可购自美国维吉尼亚州霍普韦尔的美国杜邦帝人膜有限合作公司 (DuPont Teijin Films U. S. Limited Partnership (Hopewell, VA))。

[0201] 吩噻嗪、乙酸乙酯、乙醇、异丙醇、甲磺酸和三乙醇胺可购自美国威斯康星州密尔沃基市的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI))。

[0202] **TEGO**® Rad 2100 可购自德国埃森的赢创迪高化工有限公司 (Evonik Tego Chemie GmbH (Essen, Germany))。

[0203] Brij 02 - 主要组分 $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_2OH$ (具有 2 个乙烯氧基基团的油醇) (HLB 计算值 5.4), Brij 03 - 主要组分 $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_3OH$ (具有 3 个乙烯氧基基团的油醇) (HLB 计算值 7.0), Brij 05- 主要组分 $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_5OH$ (具有 5 个乙烯氧基基团的油醇) (HLB 计算值 9.3), Brij 010- 主要组分 $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ (具有 10 个乙烯氧基基团的油醇) (HLB 计算值 12.9) 可购自美国新泽西州爱迪生市的禾大公司 (Croda Inc. (Edison, NJ))。

[0204] HFPO 阿米酚丙烯酸酯的制备

[0205] 通过与其公开内容以引用方式并入本文的美国专利 7, 098, 429 (Audenaert 等人) 中所述类似的工序制备分子量为 1420 的 HFPO- $C(O)N(H)CH_2CH_2OH$ (HFPO 阿米酚), 用于合成 HFPO-低聚物醇类, 不同之处在于将 HFPO 甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ (其中 $a = 6.2$) 替换为 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$, 其中 $a = 7.3$ 。HFPO 甲酯根据美国专利 3, 250, 808 (Moore 等人) 中报告的方法进行制备 (所述专利的公开内容以引用方式并入本文), 同时通过分馏来纯化。

[0206] HFPO 阿米酚丙烯酸酯使用 U. S. 6, 995, 222 (Buckanin 等人) 的制备性实例 2 中所述的工序由 HFPO 阿米酚制得。

[0207] 表面改性的纳米二氧化硅分散体的制备

[0208] 将 305 克 Nalco 2327 加入 1 升反应烧瓶中。在搅拌下将 486 克 1-甲氧基-2-丙醇加入反应器中。在搅拌下将 19.38 克 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷缓缓加入反应器中。在搅拌下将 0.15 克 5% 的 PROSTAB 5198 水溶液加入反应器中。将混合物在 90°C 下搅拌 18 小时。

[0209] 将反应混合物在真空下加热, 并且蒸馏出 1-甲氧基-2-丙醇/水共沸物 (例如果

有任何必要的话,再加入 1-甲氧基-2-丙醇),以基本上除去所有的水分。表面改性反应产生在 1-甲氧基-2-丙醇中的含有 40% (按重量计) 表面改性二氧化硅 (平均粒度为 20nm) 的混合物。

[0210] 添加剂 A 的合成 (添加剂 5, 来自美国专利申请公开 US2012/0154811)

[0211] 如下制备 Des N100/0.25HFPO/0.25C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₂₀OH/0.55PET3A 的溶液。向配有磁力搅拌棒的 200mL 圆底烧瓶中加入 6.25 克 (0.03272 当量, 191EW) Des N100 和 29.8 克甲乙酮 (MEK)。使反应涡旋以溶解反应物, 将烧瓶置于 55 摄氏度的油浴中, 并在干燥空气下装配上冷凝器。向反应中加入 22 微升 10% 的二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 的 MEK 溶液 (基于总固体计 50ppm)。在约 20 多分钟后, 将 10.99g (0.008184 当量, 相对于 Des N100 为 0.25 当量分数, 1344EW) 的 F(CF(CF₃)CF₂O)_{6.85}CF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OH 经加料漏斗加入到反应中。在完成添加后两小时, 在 20 分钟内加入 8.66g (0.008184 当量, 相对于 Des N100 为 0.25 当量分数, 1058.5EW) 的 C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₂₀OH (Brij S20), 然后用 5.0g MEK 淋洗加料漏斗。在反应过夜后次日下午, 将 0.013g BHT、然后是 8.90g (0.018 当量, 相对于 Des N100 为 0.55 当量分数, 494.3EW) Sartomer SR444C (PET3A) 一次性加入到反应中, 使所述反应进行过夜。(SR444C 的实际 OH 当量为 421.8, 但是在对全部批次的 SR444C 的计算中使用 494.3, 使得对于制得的任何给定材料, SR444C 的重量百分比保持不变)。反应通过 FTIR 来监控, 并最初显示在 2273cm⁻¹ 下具有异氰酸酯基团吸收。在反应过夜后, 这种吸收消失, 并且加入 1.41g MEK 以补偿反应期间损失的 MEK, 以将最终固体调整到 50% 固体。

[0212] 添加剂 B 的合成

[0213] 在干净的玻璃反应瓶中加入 0.125 份十二烷硫醇、16.47 份 HFPO 阿米酚-丙烯酸酯在 EtOAc (乙酸乙酯) 中的 50% 固体溶液、18.54 份丙烯酸羟丁酯在 EtOAc 中的 50% 溶液、15 份丙烯酸月桂酯在乙酸乙酯中的 50% 溶液、0.125 份 VAZO 67 和 25 份 EtOAc。将溶液用氮气吹扫两分钟。将瓶密封, 然后置于带有旋转装置的恒温水浴中。将溶液在 65°C 下加热 16 小时, 然后冷却至室温。获得中等粘稠的聚合物溶液。

[0214] 将该 75.25 重量份的溶液的一半 (37.625 重量份, 包含 12.62 重量份的固体) 连同 75 微升的 10% 的 DBTDL 的 MEK 溶液和 0.25 重量份的 IEM 一起加入配备有磁力搅拌棒的 50mL 的琥珀色广口瓶中, 并置于 55°C 下的油浴中 1 小时 15 分钟。此时, 通过样品的 FTIR 光谱中异氰酸酯峰的消失, 监测反应的完成性。用 5.29 重量份的乙酸乙酯将反应液调至 30% 固体。

[0215] 实例 1 至实例 7

[0216] 通过如下方式制备在 Sartomer SR444/SR 344 中的表面改性纳米二氧化硅: 将 1:1 的 Sartomer SR444 和 SR 344 以及在“表面改性的纳米二氧化硅分散体的制备”中所述的表面改性纳米二氧化硅的 1-甲氧基-2-丙醇分散体以下表中“溶液 1”下给出的重量比混合。然后, 使用旋转蒸发器将 1-甲氧基-2-丙醇蒸发, 得到硬质涂料组合物。

[0217]

材料	溶液 1	硬质涂料组合物
表面改性的纳米二氧化硅	61	38.4

SR 444	19.5	30.8
SR 344	19.5	30.8

[0218] 通过溶解 83.43 重量份硬质涂料组合物、1.54 份 Esacure One 以及下表中在乙醇中 62%固体的指定浓度下的下列表面活性剂和材料,来制备涂料溶液。

[0219]

实例	非离子型表面活性剂	Brij O2 丙烯酸酯	重量比*	重量比**	添加剂类型 - (份数)
实例 A	15	0			A - 0.033
实例 B	13.1	1.9	6.89:1		A - 0.033
实例 C	11.25	3.75	3:1		A - 0.033
实例 D	9.4	5.6	1.68:1		A - 0.033
1	7.5	7.5	1:1	1:1	A - 0.033
2	5.6	9.4	1:0.6	1.68:1	A - 0.033
3	3.75	11.25	1:0.33	3:1	A - 0.033
4	1.9	13.1	1:0.14	6.89:1	A - 0.033
5	0	15			A - 0.033
6	5.6	9.4	1:0.6	1.68:1	B - 0.033
7	5.6	9.4	1:0.6	1.68:1	TEGO [®] Rad 2100 0.033

[0220] * 游离表面活性剂与可聚合表面活性剂的重量比 (第 2 列除以第 3 列)

[0221] ** 可聚合表面活性剂与游离表面活性剂的重量比 (第 3 列除以第 2 列)

[0222] 将这些溶液涂布在根据 U. S. 6, 893, 731 的实例 29 所制备的 127 微米 (5 密耳) 的涂底漆的 PET 膜上。使用 26 号线卷绕棒,将涂层以约 15 微米的干燥厚度涂布。使涂层在空气循环烘箱中在 105°C 下干燥两分钟。然后,使用氮气吹扫的具有 500 瓦 Fusion H 灯泡的 Fusion Light Hammer 6 (美国马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外系统有限公司 (Fusion UV Systems, Inc. (Gaithersburg, Maryland))) 对涂层进行紫外线固化,并置于 12 米 / 分钟 (40 英尺 / 分钟) 的输送带上。进行指纹测试和钢丝棉耐久性测试。初始指纹 (FP)、60 分钟后的指纹、其比率 (FP 比率)、背景雾度和钢丝棉测试结果记录于下表中。

[0223]

实例	0 分钟时的 FP	60 分钟时的 FP	FP 比率	雾度	钢丝棉耐久性
实例 A	12.98	9.60	0.74	0.22	差
实例 B	11.51	9.18	0.80	0.22	合格
实例 C	8.51	5.54	0.65	0.21	合格
实例 D	15.00	9.37	0.62	0.20	合格

[0224]

1	15.70	10.18	0.65	0.15	良好
2	15.80	10.93	0.69	0.19	合格
3	15.04	11.92	0.79	0.19	良好
4	18.82	15.84	0.84	0.24	非常好
5	17.70	16.24	0.92	0.18	非常好
6	17.60	11.13	0.63	0.15	良好
7	16.18	12.16	0.75	0.20	良好

[0225]

实例	非离子型表面活性剂	可聚合的表面活性剂类型	可聚合的表面活性剂量	重量比*	重量比**	添加剂类型 - (份数)
8	8.7	Brij O2 丙烯酸酯	6.3	1.4:1	0.72:1	A - 0.033
9	5	Brij O2 丙烯酸酯	10	1:0.5	2:1	A - 0.033
10	8.7	Brij O3 丙烯酸酯	6.3	1.4:1	0.72:1	A - 0.033
11	5	Brij O3 丙烯酸酯	10	1:0.5	2:1	A - 0.033
12	8.7	Brij O5 丙烯酸酯	6.3	1.4:1	0.72:1	A - 0.033
13	5	Brij O5 丙烯酸酯	10	1:0.5	2:1	A - 0.033
14	8.7	Brij O10 丙烯酸酯	6.3	1.4:1	0.72:1	A - 0.033
15	5	Brij O10 丙烯酸酯	10	1:0.5	2:1	A - 0.033

[0226] * 游离表面活性剂与可聚合表面活性剂的重量比 (第 2 列除以第 4 列)

[0227] ** 可聚合表面活性剂与游离表面活性剂的重量比 (第 4 列除以第 2 列)

[0228] 根据与实例 1 至实例 7 相同的工序涂布、固化和测试实例 8 至实例 15。

[0229]

实例	0 分钟时的 FP	60 分钟时的 FP	FP 比率	雾度	钢丝棉耐久性
8	16.68	12.046	0.72	0.32	合格
9	20.72	15.2	0.73	0.19	良好

10	23.82	17.38	0.73	9.85	合格
11	22.22	18.74	0.84	9.53	合格
12	21.08	16.72	0.79	0.27	合格
13	21.92	16.5	0.75	0.26	合格
14	20.98	15.84	0.76	0.29	良好
15	22.66	20.3	0.90	0.48	良好

[0230]

[0231] 评级为“合格”或更好的钢丝棉耐久性相当于在使用 300g 砝码和 10 次擦拭测试时没有刮痕的迹象或仅有一些刮痕（例如 1 至 3 道）。

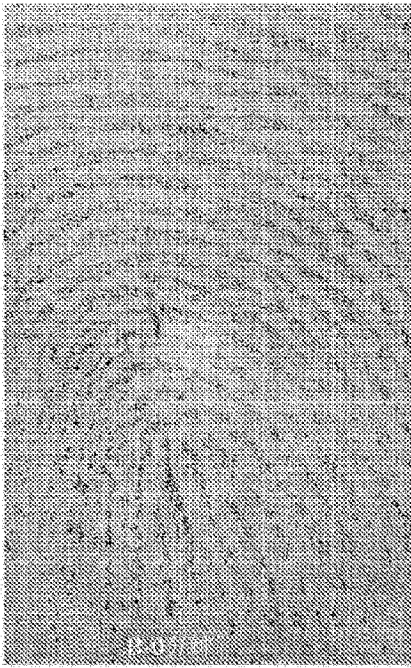


图 1A

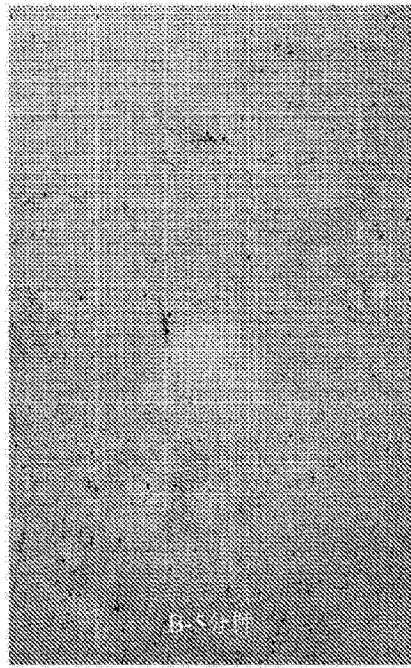


图 1B

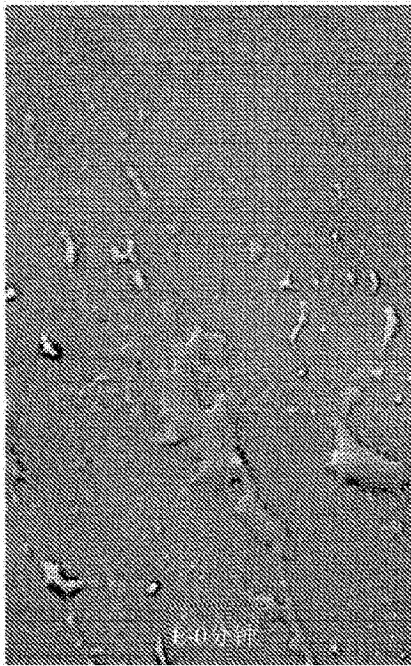


图 2A

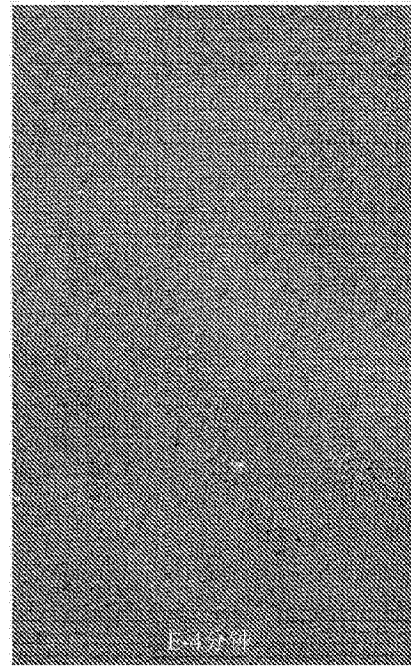


图 2B

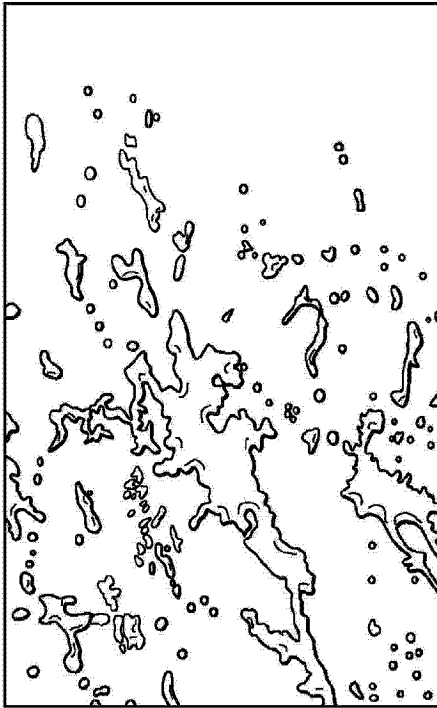


图 3A

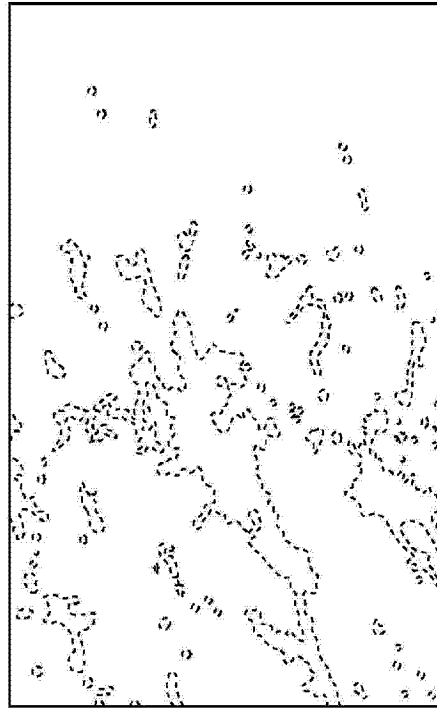


图 3B