

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C08K 5/541 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780029155.6

[43] 公开日 2009 年 8 月 5 日

[11] 公开号 CN 101501118A

[22] 申请日 2007.8.3

[21] 申请号 200780029155.6

[30] 优先权

[32] 2006.8.4 [33] US [31] 60/835,581

[86] 国际申请 PCT/US2007/017362 2007.8.3

[87] 国际公布 WO2008/019078 英 2008.2.14

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.4

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 K·库尔塔基斯 M·R·麦基弗

P·G·贝基亚里安

S·苏布拉莫尼

M·佩特鲁奇-萨米亚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 孙秀武

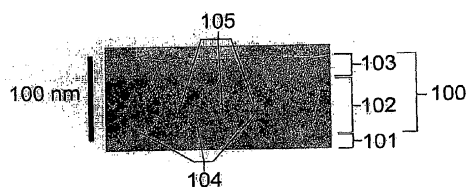
权利要求书 4 页 说明书 39 页 附图 1 页

[54] 发明名称

低折射率组合物

[57] 摘要

提供了包括如下物质的反应产物的低折射率组合物：具有至少一个固化部位的含氟弹性体；多烯烃交联剂；具有至少一个选自丙烯酸氧基和甲基丙烯酸氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；自由基聚合引发剂；和众多实心纳米二氧化硅颗粒，其具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20% 但小于 100% 的反应性硅烷醇。本发明还提供了用于形成低折射率组合物的液体混合物、包括具有防反射涂层的基底的制品、以及用于在基底上形成防反射涂层的方法。



1. 包括以下物质的反应产物的低折射率组合物:

(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体;

(ii)多烯烃交联剂;

(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷, 以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一;

(iv)自由基聚合引发剂; 和

(v)众多具有至少大约 20%但小于 100%的由非反应性取代基官能化的反应性硅烷醇的实心纳米二氧化硅颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述众多实心纳米二氧化硅颗粒的 d_{50} 为大约 30 纳米或更低。

3. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述众多实心纳米二氧化硅颗粒具有至少大约 50%但小于 100%的由非反应性取代基官能化的反应性硅烷醇。

4. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述众多实心纳米二氧化硅颗粒具有至少大约 90%但小于 100%的由非反应性取代基官能化的反应性硅烷醇。

5. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述非反应性取代基包括三烷基甲硅烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述含氟弹性体包括偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和固化部位单体的共聚单元。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述至少一个固化部位选自溴、碘和乙烯基。

8. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述至少一个固化部位是碘。

9. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述多烯烃交联剂是选自具有下式的交联剂的至少一种:

$R(OC(=O)CR'=CH_2)_n$, 其中: R 为直链的或支链的亚烷基、直链的或支链的氧基亚烷基、芳族基团、芳族醚或杂环; R'为 H 或 CH_3 ; 和 n 为 2-8 的整数; 和

$R(CH_2CR'=CH_2)_n$, 其中 R 为直链的或支链的亚烷基、或者直链的或支链的氧基亚烷基、芳族基团、芳族醚、芳族酯或杂环; R'为 H 或

CH₃; 和 n 为 2-6 的整数。

10. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述多烯烃交联剂包括丙烯酸类多烯烃交联剂和烯丙基多烯烃交联剂的混合物。

11. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述自由基聚合引发剂包括至少一种在大约 245 纳米-大约 350 纳米波长范围具有相对强吸收的光引发剂, 和至少一种在大约 350 纳米-大约 450 纳米波长范围具有相对强吸收的光引发剂。

12. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 还包括多孔纳米二氧化硅颗粒。

13. 根据权利要求 12 所述的低折射率组合物, 其中实心纳米二氧化硅颗粒的体积%与多孔纳米二氧化硅颗粒的体积%的比率为大约 0.01:1-大约 4:1。

14. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述氧基硅烷和所述实心纳米二氧化硅颗粒的量为每平方纳米所述实心纳米二氧化硅颗粒表面积大约 0.3-大约 20 分子氧基硅烷。

15. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述氧基硅烷和所述实心纳米二氧化硅颗粒的量为每平方纳米所述实心纳米二氧化硅颗粒表面积大约 2.5-大约 12 分子氧基硅烷。

16. 根据权利要求 12 所述的低折射率组合物, 其中所述氧基硅烷以及所述实心纳米和所述多孔纳米二氧化硅颗粒的量为每平方纳米所述实心纳米和所述多孔纳米二氧化硅颗粒表面积大约 0.4-大约 30 分子氧基硅烷。

17. 根据权利要求 12 所述的低折射率组合物, 其中所述氧基硅烷以及所述实心纳米和所述多孔纳米二氧化硅颗粒的量为每平方纳米所述实心纳米和所述多孔纳米二氧化硅颗粒表面积大约 3.0-大约 12 分子氧基硅烷。

18. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述氧基硅烷由式 $X-Y-SiR^1R^2R^3$ 表示, 其中:

X 为选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团;

Y 选自具有 2-10 个碳原子的任选在其中包括醚、酯和酰胺键的亚烷基基团, 和具有 6-20 个碳原子的任选在其中具有醚、酯和酰胺键的亚芳基基团; 和

R¹⁻³ 独立地选自烷氧基、芳氧基和卤素。

19. 根据权利要求 1 所述的低折射率组合物, 其中所述反应产物在

能够催化所述氧基硅烷水解的化合物基本不存在下形成。

20. 光学薄膜，其包括透明基底并在该基底上具有由权利要求 1 的低折射率组合物形成的涂层。

21. 权利要求 20 的光学薄膜，其划痕百分比在由方法 1 磨损后如方法 4 测定为小于或等于 10。

22. 包括透明基底和提供在该基底上的防反射涂层的防反射薄膜，所述防反射涂层包括由权利要求 1 的低折射率组合物形成的低折射率涂层。

23. 权利要求 22 的防反射薄膜，其划痕百分比在由方法 1 磨损后如方法 4 测定为小于或等于 10。

24. 用于形成低折射率组合物的液体混合物；包括具有溶解在其中的如下物质的溶剂：

- (i) 具有至少一个固化部位的含氟弹性体；
- (ii) 多烯烃交联剂；
- (iii) 具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；和
- (iv) 自由基聚合引发剂；

其中所述溶剂具有悬浮在其中的众多具有至少大约 20%但小于 100%的由非反应性取代基官能化的反应性硅烷醇的实心纳米二氧化硅颗粒。

25. 包括具有防反射涂层的基底的制品，其中所述涂层包括如下物质的反应产物：

- (i) 具有至少一个固化部位的含氟弹性体；
- (ii) 多烯烃交联剂；
- (iii) 具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；
- (iv) 自由基聚合引发剂；和
- (v) 众多具有至少大约 20%但小于 100%的由非反应性取代基官能化的反应性硅烷醇的实心纳米二氧化硅颗粒。

26. 权利要求 25 的制品，其中所述众多实心纳米二氧化硅颗粒位于基本上邻近于所述基底的所述防反射涂层内。

27. 权利要求 25 的制品，其镜面反射率为 1.7%或者更低。

28. 权利要求 25 的制品,其中所述防反射涂层的划痕百分比在由方法 1 磨损后如方法 4 测定为小于或等于 10。

29. 权利要求 25 的制品,其中所述防反射涂层的划痕百分比在由方法 1 磨损后如方法 4 测定为小于或等于 5。

30. 包括具有防反射涂层的基底的制品,其中所述涂层包括如下物质的反应产物:

(i) 含氟弹性体;

(ii) 多烯烃交联剂;

(iii) 选自氧基硅烷、氧基硅烷水解产物和氧基硅烷缩合产物的至少一种;

(iv) 自由基聚合引发剂; 和

(v) 众多实心纳米二氧化硅颗粒; 其中所述众多实心纳米二氧化硅颗粒位于基本上邻近于所述基底的所述防反射涂层内。

31. 用于在基底上形成防反射涂层的方法, 包括:

(i) 制备包括溶剂的液体混合物, 所述溶剂中溶解有: 具有至少一个固化部位的含氟弹性体; 多烯烃交联剂; 具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷, 以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一; 和自由基聚合引发剂; 且其中所述溶剂具有悬浮在其中的众多实心纳米二氧化硅颗粒, 所述纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇;

(ii) 在基底上施涂所述液体混合物的涂层以在所述基底上形成液体混合物涂层;

(iii) 从所述液体混合物涂层除去所述溶剂以在所述基底上形成未固化涂层; 和

(iv) 固化所述未固化涂层由此在所述基底上形成防反射涂层。

32. 权利要求 31 的方法,其中所述众多实心纳米二氧化硅颗粒位于基本上邻近于所述基底的所述防反射涂层内。

33. 权利要求 31 的方法,其中所述施涂涂层通过微凹版涂覆在单个工序中进行。

34. 防反射涂层,其通过方法 1 磨损后如方法 4 测定的 R_{VIS} 小于大约 1.3%和划痕百分比小于或等于 10。

低折射率组合物

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及可用来作为光学显示基底 (display substrates) 的防反射涂层的低折射率组合物领域。所述组合物是含氟弹性体、交联剂、氧基硅烷、引发剂和实心 (solid) 纳米二氧化硅的反应产物。

2. 相关领域的描述

光学材料的特征在于它们的折射率。每当光从一种材料传播到具有不同指标 (index) 的另一材料时, 部分光被反射。可以通过在光学制品的表面上提供规定厚度的防反射涂层来基本上减少不需要的反射。对于折射率为 n 的光学制品, 为了达到最大有效性, 所述防反射涂层应该具有入射光波长的大约四分之一的光学厚度 (物理厚度乘以其拥有的折射率) 且折射率为 n 的平方根。大多数光学制品的折射率为 1.4-1.6。

公知低折射率防反射涂层可以由氟化聚合物制备。氟化聚合物的折射率与聚合物中氟的量有关。聚合物中氟含量的提高会降低聚合物的折射率。相当多的工业注意力已经致力于在防反射涂层中使用氟化聚合物。

可溶于有机溶剂的低结晶度含氟聚合物通常形成具有不合需要的机械性能 (例如差的抗磨性以及含氟聚合物涂层和在下面的光学显示基底如塑料和玻璃之间差的界面粘附) 的涂层。已经寻求各种改性以改善它们的抗磨性和对基底的粘附性。

在工业中, 在光学显示器领域, 对可见光反射率低以及对于光学显示基底具有优良粘附性和良好抗磨性的防反射涂层存在持续需求。

发明概述

本发明通过提供具有低可见光反射率以及对于光学显示器基底薄膜 (film) 的杰出粘附性和优越抗磨性的低折射率组合物来满足这些需求。

简要地说, 并且根据本发明的一方面, 提供了包括如下物质的反应

产物的低折射率组合物：(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；(ii)多烯烃交联剂；(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷（oxysilane），以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；(iv)自由基聚合引发剂；和(v)众多实心纳米二氧化硅颗粒，其具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

依据本发明的另一方面，提供了用于形成低折射率组合物的液体混合物；包括溶剂，该溶剂中溶解有：(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；(ii)多烯烃交联剂；(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；和(iv)自由基聚合引发剂；其中所述溶剂具有悬浮在其中的众多实心纳米二氧化硅颗粒，该纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

依据本发明的另一方面，提供了包括具有防反射涂层的基底的制品，其中所述涂层包括如下物质的反应产物：(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；(ii)多烯烃交联剂；(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；(iv)自由基聚合引发剂；和(v)众多实心纳米二氧化硅颗粒，其具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

依据本发明的另一方面，提供了用于在基底上形成防反射涂层的方法，包括：(i)制备包括溶剂的液体混合物，该溶剂中溶解有：(1)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；(2)多烯烃交联剂；(3)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；(4)自由基聚合引发剂；和；其中所述溶剂具有悬浮在其中的众多实心纳米二氧化硅颗粒，该纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇；(ii)在基底上施涂所述液体混合物的涂层以在所述基底上形成液体混合物涂层；(iii)从所述液体混合物涂层除去溶剂以在所述基底上形成未固化的涂层；和(iv)固化所述未固化的涂层由此在所述基底上形成防反射涂层。

依据本发明的另一方面，提供了 R_{VIS} 小于大约 1.3%和划痕百分比

(scratched percent) 小于或等于 10 的防反射涂层, 如通过方法 1 磨损后由方法 4 测定。

附图

本发明将由下列详细说明、结合附图更加充分地理解, 其中:

图 1 是具有本发明公开的防反射涂层的薄膜的截面的透射式电子显微镜照片。

图 2 是具有本发明公开的防反射涂层的薄膜的截面的透射式电子显微镜照片。

尽管本发明将关联至其优选的实施方案进行描述, 但应该理解本发明并不意欲限制于那些实施方案。相反地, 其意欲覆盖本发明精神和范围内的所有备选方案、修改和等同物, 正如所附权利要求所定义。

详细说明

图 1 是本发明实施例 1 的分层(stratified)防反射涂层 100 的截面的透射式电子显微镜照片(TEM), 其中所述涂层是如下物质的反应产物: (i) 具有固化部位的含氟弹性体; (ii) 多烯烃交联剂; (iii) 自由基聚合引发剂; 和(iv)复合物, 包括: (iv-a)众多实心纳米二氧化硅颗粒, 和(iv-b)具有丙烯酸氧基官能团的氧基硅烷。所述分层的防反射涂层 100 在抗静电处理过的、丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰纤维素(TAC)薄膜 101(基底)上。为了形成分层的防反射涂层组合物 100, 将液态的未固化组合物微凹版(micro-gravure)涂覆到基底 101 上, 所述液态的未固化组合物包括 Viton® GF200S(包含固化部位的含氟弹性体)、Sartomer SR533(三烯丙基异氰尿酸酯(交联剂))、Sartomer SR454(乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(交联剂))、Ciba® Irgacure® 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(光引发剂))、Rahn Genocure® MBF(甲基苯甲酰基甲酸酯(光引发剂))、Ciba® Darocur® ITX(2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物(光引发剂))、Nissan MEK-ST 实心纳米二氧化硅颗粒(中值粒径 d_{50} 大约 16 纳米)和丙烯酸氧基丙基三甲基氧基硅烷(氧基硅烷)的复合物, 以及乙酸丙酯(溶剂)。通过蒸发除去溶剂, 并通过在 85°C 暴露于紫外辐射大约 5 分钟固化所述组合物。将所得涂覆的 TAC 薄膜在室温下超薄切片(ultramicrotome)以产生 80-100 纳米厚的截面。使所述截面漂浮在邻近于

超薄切片机的金刚石刀的去离子水舟皿上并从水拾取至多孔的碳涂覆的 TEM 格栅(200 目 Cu 格栅)上。薄截面(thin sections)在配备有 Link 光元素能量散射光谱学(EDS)分析仪的 Philips CM-20 Ultratwin TEM 中成像。TEM 在 200kV 的加速电压下操作并以高分辨率(HR)模式获得感兴趣的截面区的明视野图像并记录在 SO-163 页式胶片上。样品中感兴趣区的元素分析(EDX(能量散射 X 射线显微分析))通过以选择区域(SA)模式操作 TEM 并使用直径小于 50 纳米的电子探针而实施。这种小的探针使得能够有效辨别防反射涂层 100 的个体层的元素组成。所得防反射涂层 100 为大约 100 纳米厚并包括位于基本上邻近基底 101 的第一层 102 和位于所述第一层之上的第二层 103。TEM 和 EDX 显示所述第一层 102 包含含氟弹性体、交联剂以及纳米二氧化硅和氧基硅氧烷的复合物的反应产物,而所述第二层 103 包含含氟弹性体和交联剂的反应产物,且所述第二层 103 基本上不含纳米二氧化硅。纳米二氧化硅颗粒和氧基硅氧烷的复合物 104 在整个第一层 102 明显可见,认为包含含氟弹性体、交联剂和氧基硅氧烷的反应产物的区 105 也是这样。

图 2 是本发明实施例 15 的分层防反射涂层 200 的截面的透射式电子显微镜照片(TEM),其中所述涂层是如下物质的反应产物:(i)具有固化部位的含氟弹性体;(ii)多烯烃交联剂;(iii)自由基聚合引发剂;和(iv)纳米二氧化硅复合物,包括:(iv-a)众多实心(solid)纳米二氧化硅颗粒,和(iv-b)众多中空(hollow)纳米二氧化硅颗粒和(iv-c)具有丙烯酰氧基官能团的氧基硅烷。分层的防反射涂层 200 在硬涂覆的三乙酰纤维素(TAC)薄膜上,201 对应于丙烯酸类硬涂层厚度的一部分。为了形成分层的防反射涂层组合物 200,将液态的未固化组合物微凹版涂覆到丙烯酸化的硬涂层基底 201 上,所述液态的未固化组合物包括 Viton® GF200S(包含固化部位的含氟弹性体)、Sartomer SR533(三烯丙基异氰尿酸酯(交联剂))、Ciba® Irgacure® 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(光引发剂))、Rahn Genocure® MBF(甲基苯甲酰基甲酸酯(光引发剂))、Ciba® Darocur® ITX(2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物(光引发剂))、Nissan MEK-ST 实心纳米二氧化硅颗粒(中值粒径 d_{50} 大约 16 纳米)、SKK 中空纳米二氧化硅颗粒(中值粒径 d_{50} 大约 41 纳米)和丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(氧基硅烷)的复合物,以及乙酸丙酯(溶剂)。通过蒸发除去溶剂,并通过在 85°C 暴露于紫外辐射 5 分钟固化所述组合物。通过 TEM

使用 EDX 分析所得涂覆的 TAC 薄膜,如本发明先前对于图 1 所述。EDX 使得能够有效辨别防反射涂层 200 的个体层的元素组成。所得防反射涂层 200 为大约 100 纳米厚并包括位于基本上邻近丙烯酸酯硬涂覆的基底 201 的第一层 202 和位于所述第一层之上的第二层 203。TEM 和 EDX 分析显示所述第一层 202 包含含氟弹性体、交联剂以及实心和中空纳米二氧化硅和氧基硅氧烷的纳米二氧化硅复合物的反应产物,而所述第二层 203 包含含氟弹性体和交联剂的反应产物,且所述第二层 203 基本上不含实心和中空纳米二氧化硅。实心纳米二氧化硅颗粒 204 和中空纳米二氧化硅颗粒 205 在整个第一层 202 明显可见。

本发明的低折射率组合物包括未固化组合物的反应产物,所述未固化组合物包括:(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体;(ii)多烯烃交联剂;(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷,以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一;(iv)自由基聚合引发剂;和(v)众多实心纳米二氧化硅颗粒,其具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

本发明术语未固化组合物表示包括至少一个组分以固化或反应而形成本发明低折射率组合物的混合物。所述未固化组合物的组分包括具有至少一个固化部位的含氟弹性体(本发明也称为“含氟弹性体”)、多烯烃交联剂(本发明也称为“交联剂”)、具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷(本发明也称为“氧基硅烷”)、以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一、自由基聚合引发剂(本发明也称为“引发剂”)、和实心纳米二氧化硅颗粒,该纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇(本发明也称为“实心纳米二氧化硅”)。未固化组合物还可包括其它组分例如极性非质子溶剂以有利于处理和涂覆。

本发明低折射率组合物的折射率为大约 1.20-大约 1.49,优选大约 1.30-大约 1.44。

所述未固化组合物的一个组分是具有至少一个固化部位的含氟弹性体。固化部位的实用性实例包括溴、碘和乙烯基。含氟弹性体包含至少大约 65 重量%氟,优选至少大约 70 重量%氟,并且基本上是以在共聚物主链中具有碳-碳键为特征的无定形共聚物。含氟弹性体包括来自两种或更多种类型单体的重复单位并具有允许交联以形成三维网络的固

化部位。第一单体类型导致具有结晶倾向的直含氟弹性体链段。具有大体积基团 (bulky group) 的第二单体类型被间隔地引入含氟弹性体链以瓦解这种结晶趋向并产生基本上无定形的弹性体。用于直链段的实用性单体是没有大体积取代基的那些并包括: 偏二氟乙烯(VDF)、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$; 四氟乙烯(TFE)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$; 三氟氯乙烯(CTFE)、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$; 以及乙烯(E)、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。可用于破坏结晶性的具有大体积基团的单体包括六氟丙烯(HFP) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$; 1-氢五氟丙烯 $\text{CHF}=\text{CFCF}_3$; 2-氢五氟丙烯 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$; 全氟(烷基乙烯醚)类(例如全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$); 以及丙烯(P) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 。含氟弹性体概要地描述于 A. Moore 的 Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook, William Andrew Publishing, ISBN 0-8155-1517-0 (2006)。

在一个实施方案中, 含氟弹性体具有至少一个选自溴、碘(卤素)和乙烯基的固化部位。所述固化部位可位于含氟弹性体主链上或位于连接至所述含氟弹性体主链的基团上, 并且在这一情况下来自在聚合中包括固化部位单体以制造所述含氟弹性体。卤化的固化部位也可以位于含氟弹性体链端并且在这一情况下来自在聚合中卤化的链转移剂的使用以制造所述含氟弹性体。包含固化部位的含氟弹性体经历反应性条件, 也称为固化(例如, 热或光化学固化), 其导致在含氟弹性体和未固化组合物中的其它组分之间形成共价键(即, 交联)。导致形成的固化部位位于含氟弹性体主链上或位于连接至所述含氟弹性体主链的基团上的固化部位单体通常包括溴化的链烯和溴化不饱和醚(导致溴固化部位)、碘化链烯和碘化不饱和醚(导致碘固化部位)、以及包含至少一个不与其它碳-碳不饱和或碳-氧不饱和共轭的乙烯基官能团的二烯(导致乙烯基固化部位)。另外, 或备选地, 由于在聚合期间使用链转移剂以制造含氟弹性体, 碘原子、溴原子或其混合物可存在于所述含氟弹性体链端。有用的含氟弹性体通常包含大约 0.25 重量%-大约 1 重量%的固化部位, 优选大约 0.35 重量%的固化部位, 基于包括所述含氟弹性体的单体重量。

包含溴固化部位的含氟弹性体可以通过在聚合以形成含氟弹性体期间将溴化的固化部位单体共聚为含氟弹性体而获得。溴化的固化部位单体具有碳-碳不饱和且溴连接至双键或分子中的其它地方并且可以包含其它元素, 包括 H、F 和 O。溴化的固化部位单体实例包括溴三氟乙烯、乙烯基溴、1-溴-2,2-二氟乙烯、全氟烯丙基溴、4-溴-1,1,2-三氟丁烯、

4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、4-溴-1,1,3,3,4,4-六氟丁烯、4-溴-3-氯-1,1,3,4,4-五氟丁烯、6-溴-5,5,6,6-四氟己烯、4-溴全氟1-丁烯、和3,3-二氟烯丙基溴。其它实例包括溴化的不饱和醚如2-溴-全氟乙基全氟乙烯基醚和 $\text{BrCF}_2(\text{全氟亚烷基})\text{OCF}=\text{CF}_2$ 类别的氟化化合物,例如 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$,和 $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ 和 $\text{ROCF}=\text{CF}_2$ 类别的氟乙烯基醚,其中R为低级烷基或氟烷基,例如 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ 。

包含碘固化部位的含氟弹性体可以通过在聚合以形成含氟弹性体期间将碘化的固化部位单体共聚为含氟弹性体而获得。碘化的固化部位单体具有碳-碳不饱和且碘连接至双键或分子中的其它地方并且可以包含其它元素,包括H、Br、F和O。碘化的固化部位单体实例包括碘乙烯、碘三氟乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、3-氯-4-碘-3,4,4-三氟丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-(乙烯基氧基)乙烷、2-碘-1-(全氟乙烯基氧基)-1,1,2,2-四氟乙烯、1,1,2,3,3,3-六氟2-碘-1-(全氟乙烯基氧基)丙烷、2-碘乙基乙烯基醚、和3,3,4,5,5,5-六氟4-碘戊烯。其它实例包括式 $\text{CHR}=\text{CHZCH}_2\text{CHRI}$ 的烯烃,其中每一R独立地为H或 CH_3 ,和Z为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ (全)氟亚烷基,直链的或支链的,任选包含一个或多个醚氧原子,或为(全)氟聚氧亚烷基。实用性碘化固化部位单体的其它实例为式 $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ 的不饱和醚,其中 $n=1-3$ 。

包含乙烯基固化部位的含氟弹性体通过聚合以形成含氟弹性体期间将包含乙烯基的固化部位单体共聚为含氟弹性体而获得。乙烯基固化部位单体具有碳-碳不饱和,该碳-碳不饱和具有不与其它碳-碳或碳-氧不饱和共轭的乙烯基官能团。因此,乙烯基固化部位可以来自具有至少两个碳-碳不饱和位点并任选包含其它元素(包括H、Br、F和O)的非共轭二烯。碳-碳不饱和的一个位点引入(即,聚合)至含氟弹性体主链中,另一个侧接至含氟弹性体主链并可用于反应性固化(即,交联)。乙烯基固化部位单体的实例包括非共轭二烯和三烯如1,4-戊烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、8-甲基-4-亚乙基-1,7-辛二烯等等。

固化部位单体中优选的是溴三氟乙烯、4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯和4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯-1。

在一个实施方案中,由于在含氟弹性体的聚合期间使用溴和/或碘(卤化)链转移剂,卤素固化部位可存在于含氟弹性体链端。这种链转移剂包括卤化化合物,其导致在聚合物链的一端或两端结合卤素。实用性

链转移剂的实例包括二碘甲烷、1,4-二碘全氟正丁烷、1,6-二碘-3,3,4,4-四氟己烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,6-二碘全氟正己烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,2-二(碘二氟甲基)全氟环丁烷、一碘全氟乙烷、一碘全氟丁烷、2-碘-1-氢全氟乙烷、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、和 1-碘-2-溴-1,1-二氟乙烷。优选同时包含碘和溴的链转移剂。

包含固化部位的含氟弹性体可以通过适当的单体混合物借助于散装的 (in bulk)、在惰性溶剂中的溶液中的、在水性乳液中的或者在水性悬浮体中的自由基引发剂聚合而制备。聚合可以连续、分批或以半分批过程进行。有用的一般性聚合过程在上述 Moore Fluoroelastomers Handbook 中论述。一般性的含氟弹性体制备方法公开于美国专利号: 4,281,092; 3,682,872; 4,035,565; 5,824,755; 5,789,509; 3,051,677; 和 2,968,649。

包含固化部位的含氟弹性体的实例包括: 固化部位单体、偏二氟乙烯、六氟丙烯和任选四氟乙烯的共聚物; 固化部位单体、偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和氯三氟乙烯的共聚物; 固化部位单体、偏二氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)和任选四氟乙烯的共聚物; 固化部位单体、四氟乙烯、丙烯和任选偏二氟乙烯的共聚物; 以及固化部位单体、四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚) (优选全氟(甲基乙烯基醚)) 的共聚物。优选包含来自偏二氟乙烯的已聚合单元的含氟弹性体。在一个实施方案中, 含氟弹性体包括固化部位单体、偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯的共聚单元。

包括乙烯、四氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)和含溴固化部位单体的含氟弹性体, 例如 Moore 在美国专利 4,694,045 中公开的那些, 适用于本发明的组合物。还在本发明中有用的是 Viton® GF-系列含氟弹性体, 例如 Viton® GF-200S, 可以从 DuPont Performance Elastomers, DE, USA 获得。

所述未固化组合物的另一组分是至少一种多烯烃交联剂。“多烯烃”表示其包含至少两个彼此不共轭的碳-碳双键。

多烯烃交联剂以每 100 重量份包含固化部位的含氟弹性体大约 1-大约 25 重量份(phr)的量存在于未固化组合物中, 优选大约 1-大约 10phr。有用的多烯烃交联剂包括包含丙烯酸类(例如丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基)和烯丙基官能团的那些。

丙烯酸类多烯烃交联剂包括由式 $R(OC(=O)CR'=CH_2)_n$ 表示的那些，其中：R 为直链的或支链的亚烷基、直链的或支链的氧基亚烷基 (oxyalkylene)、芳族基团 (aromatic)、芳族醚、或杂环化合物；R' 为 H 或 CH_3 ；和 n 为 2 到 8 的整数。可以由其制备丙烯酸类多烯烃交联剂的代表性多元醇包括：乙二醇、丙二醇、三甘醇、三羟甲基丙烷、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、季戊四醇、双三羟甲基丙烷和二季戊四醇。代表性的丙烯酸类多烯烃交联剂包括二(甲基)丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、乙氧基化的双酚-A 二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的双酚-A 二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、乙氧基化的三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸甘油酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、乙氧基化的四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化的四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、和其组合。本文中，名称“(甲基)丙烯酸酯”意味着既涵盖丙烯酸酯也涵盖甲基丙烯酸酯。

烯丙基的多烯烃交联剂包括由式 $R(CH_2CR'=CH_2)_n$ 表示的那些，其中：R 为直链的或支链的亚烷基、直链的或支链的氧基亚烷基、芳族基团、芳族醚、芳族酯或杂环；R' 为 H 或 CH_3 ；和 n 为 2-6 的整数。代表性的烯丙基多烯烃交联剂包括异氰尿酸 1,3,5-三烯丙基酯、氰尿酸 1,3,5-三烯丙基酯、和苯-1,3,5-三羧酸三烯丙基酯。

在使用 UV 固化来固化所述未固化组合物的实施方案中，有用的是丙烯酸类多烯烃交联剂和烯丙基多烯烃交联剂的混合物。例如，丙烯酸类与烯丙基多烯烃交联剂的大约 2:1-大约 1:2 重量比的混合物是合意的，优选大约 1:1。在该实施方案中，丙烯酸类交联剂优选为烷氧基化的聚丙烯酸多元醇酯，尤其是乙氧基化的(3 摩尔)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，并且烯丙基交联剂优选为异氰尿酸 1,3,5-三烯丙基酯。

在未固化组合物的一个实施方案中：含氟弹性体具有至少一个选自

溴和碘（优选碘）的固化部位；所述多烯烃交联剂为烯丙基多烯烃交联剂，优选异氰尿酸 1,3,5-三烯丙基酯；所述未固化组合物不包含丙烯酸类多烯烃交联剂；所述纳米二氧化硅包括众多实心和中空纳米二氧化硅颗粒；所述氧基硅烷包括丙烯酰氧基烷基三烷基硅烷和所述丙烯酰氧基烷基三烷基硅烷的水解和缩合产物至少之一；所述未固化组合物包含光引发剂和极性非质子有机溶剂；并使用 UV 固化。

在一个实施方案中，氧基硅烷和纳米二氧化硅基本上同时与未固化组合物的其它组分合并。在另一实施方案中，氧基硅烷和纳米二氧化硅在与未固化组合物的其它组分合并之前合并以形成复合物。

未固化组合物的另一组分是具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%反应性硅烷醇的众多实心纳米二氧化硅。

有用的实心纳米二氧化硅颗粒可以是任何形状，包括球形和长形（oblong），并且是相对大小均匀的且保持为基本上非聚集的。在一个实施方案中，实心纳米二氧化硅颗粒的中值粒径 d_{50} 为大约 1 纳米-大约 90 纳米。在一个实施方案中，实心纳米二氧化硅颗粒的中值粒径 d_{50} 为大约 5 纳米-大约 60 纳米。在一个实施方案中，实心纳米二氧化硅颗粒的中值粒径 d_{50} 为大约 15 纳米-大约 30 纳米。在一个实施方案中，实心纳米二氧化硅颗粒的中值粒径 d_{50} 为大约 5 纳米-大约 30 纳米。在使用实心纳米二氧化硅颗粒而没有多孔纳米二氧化硅颗粒的一个实施方案中，优选所述实心纳米二氧化硅颗粒的 d_{50} 为大约 30 纳米及更低。在实心纳米二氧化硅颗粒与多孔纳米二氧化硅颗粒一起使用的一个实施方案中，优选所述实心纳米二氧化硅颗粒的 d_{50} 为大约 1 纳米-大约 50 纳米。中值粒径(d_{50})是一半体积或质量的颗粒群体由直径小于该值的颗粒组成，而一半体积或质量的颗粒群体由直径大于该值的颗粒组成的直径。

实心纳米二氧化硅颗粒的聚集体不合意地导致沉淀、凝胶化、以及溶胶粘度显著的提高，其可能使得未固化组合物的均匀涂层难以实现。实心纳米二氧化硅颗粒可能在胶体中聚集以形成聚集颗粒，其中每一聚集颗粒包括众多更小尺寸的实心纳米颗粒。胶体中的平均聚集实心纳米二氧化硅粒径在涂覆以前合意地小于大约 90 纳米，但可以大于 90 纳米。

用于形成本发明的低折射率组合物的有用实心纳米二氧化硅颗粒由二氧化硅的溶胶(例如，在液体介质中的实心硅纳米颗粒的胶态分散体)产生，尤其是无定形的、半结晶的、和/或结晶二氧化硅的溶胶。此类溶

胶可以通过多种技术并且以多种形式制备,其包括水溶胶(其中水充当液体介质)、有机溶胶(其中有机液体充当液体介质)、以及混合溶胶(其中液体介质同时包括水和有机液体)。例如,参见美国专利号: 2,801,185; 4,522,958; 和 5,648,407 中给出的技术和形式的描述。当实心纳米二氧化硅溶胶在质子溶剂(例如水、醇)中产生时,优选在本发明低折射率组合物的形成中使用溶胶以前由非质子溶剂替换至少 90 体积%的此类质子溶剂。更优选在本发明低折射率组合物的形成中使用溶胶以前,至少 97 体积%的此类质子溶剂被替换为非质子溶剂。用于此类溶剂替换的方法是已知的,例如减压蒸馏。实心纳米二氧化硅颗粒可以作为分散在极性非质子溶剂中的胶态分散体或溶胶商业地获得,例如 Nissan MEK-ST, 包含大约 0.5 重量%水、中值粒径 d_{50} 为大约 16 纳米、30-31wt%二氧化硅的甲基乙基酮中的实心二氧化硅胶体, 可以从 Nissan Chemicals America Corporation, Houston, TX, USA 获得。

在一个实施方案中,多孔纳米二氧化硅颗粒与实心纳米二氧化硅颗粒一起使用以进一步降低本发明低折射率组合物的折射率。有用的多孔纳米二氧化硅颗粒折射率为大约 1.15-大约 1.40, 优选大约 1.20-大约 1.35, 中值粒径 d_{50} 为大约 5 纳米-大约 90 纳米, 优选大约 5 纳米-大约 70 纳米。如本文中使用的, 折射率指的是颗粒整体来看的折射率。多孔纳米二氧化硅颗粒可以具有任何形状的孔, 条件是此类孔的大小不会使得未固化组合物中存在的更高折射率的组分能够进入所述孔。一个实例是其中所述孔包括在二氧化硅壳体内形成的较低密度和低折射率的空隙(例如, 包含空气的空隙)(例如, 中空纳米二氧化硅颗粒)。所述壳体的厚度影响纳米颗粒的强度。如果所述中空硅石微粒被赋予降低的折射率和提高的孔隙度, 则壳体的厚度降低并导致所述纳米颗粒的强度(抗断裂性)减小。折射率低于大约 1.15 的中空纳米二氧化硅颗粒是不合需要的, 因为这样的颗粒将具有不可接受的强度。假定颗粒内部的空隙半径是 x 且颗粒外壳体的半径是 y , 由式 $P=(4\pi x^3/3)/(4\pi y^3/3)\times 100$ 表示的孔隙度(P)通常为大约 10-大约 60%, 并优选大约 20-大约 60%。

用于产生此类中空纳米二氧化硅颗粒的方法是已知的, 例如, 如 JP-A-2001/233611 和 JP-A-2002/79616 中所述。

在本发明未固化组合物中的实心纳米二氧化硅的量可以为大约 1 体积%-大约 40 体积%, 优选大约 1 体积%-大约 30 体积%。在本发明未固

化组合物中的多孔纳米二氧化硅的量可以为大约 1 体积%-大约 60 体积%。实心纳米二氧化硅的总体积%优选为至少大约 10 体积%。本文中纳米二氧化硅颗粒的体积%定义为 100 乘以干燥纳米二氧化硅颗粒的体积份额除以具有固化部位的干燥含氟弹性体、多烯烃交联剂和纳米二氧化硅颗粒的体积之和。在未固化组合物另外包括在固化后保留在低折射率组合物中的组分的实施方案中,所述分母中的和另外包括此类干燥组分的体积。例如,在未固化组合物包含引发剂以及具有固化部位的含氟弹性体、多烯烃交联剂和纳米二氧化硅颗粒的实施方案中,纳米二氧化硅颗粒的体积%为 100 乘以干燥纳米二氧化硅颗粒的体积份额除以具有固化部位的干燥含氟弹性体、多烯烃交联剂、纳米二氧化硅颗粒和引发剂的体积之和。

实心纳米二氧化硅颗粒和多孔纳米二氧化硅颗粒在本发明低折射率组合物的形成中可以一起使用。这导致低折射率组合物相对于其中单独使用实心纳米二氧化硅颗粒或多孔纳米二氧化硅颗粒的那些具有改善的抗磨性。实心纳米二氧化硅颗粒和多孔纳米二氧化硅颗粒可以在上述体积%范围内以任何比例一起使用。通常,有用的是大约 0.1:1-大约 4:1 比率的体积%实心纳米二氧化硅颗粒对体积%多孔纳米二氧化硅颗粒。具有上述中值粒径的实心纳米二氧化硅颗粒和多孔纳米二氧化硅颗粒在本发明低折射率组合物的形成中可以一起使用。所述实心纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。优选,所述实心纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 50%但小于 100%的反应性硅烷醇;或所述实心纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 60%%但小于 100%的反应性硅烷醇;或所述实心纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 75%但小于 100%的反应性硅烷醇;或所述实心纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 90%但小于 100%的反应性硅烷醇。反应性硅烷醇表示在官能化之前在纳米二氧化硅颗粒表面上的可以用来作为亲核试剂反应的硅烷醇。由非反应性取代基官能化的表示此类官能化的硅烷醇键接至不会使得官能化硅烷醇与未固化组合物的任何组分反应的取代基。非反应性取代基表示对于未固化组合物的任何组分来说没有反应性的取代基。有用的非反应性取代基包括三烷基甲硅烷基,例如三甲基甲硅烷基

实心纳米二氧化硅反应性硅烷醇由非反应性取代基取代的程度的表征可以通过已知方法进行。例如,使用吡啶作为探针(probe)并通过DRIFTS(漫反射红外傅里叶变换光谱法)的纳米二氧化硅的气相滴定的使用使得能够表征实心纳米二氧化硅颗粒反应性硅烷醇由非反应性取代基取代的程度。

根据本发明,在低折射率组合物中的形成有用的氧基硅烷是包括以下物质的化合物: i)丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基官能团, ii)氧基硅烷官能团, 和 iii)连接所述丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基官能团和所述氧基硅烷官能团的二价有机基团。氧基硅烷包括由式 $X-Y-SiR^1R^2R^3$ 表示的那些。X 表示丙烯酰氧基($CH_2=CHC(=O)O-$)或甲基丙烯酰氧基($CH_2=C(CH_3)C(=O)O-$)官能团。Y 表示共价键接至所述丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基官能团和所述氧基硅烷官能团的二价有机基团。Y 基团的实例包括具有 2-10 个碳原子的取代的和未取代的亚烷基,以及具有 6-20 个碳原子的取代的或未取代的亚芳基。所述亚烷基和亚芳基任选在其中另外具有醚、酯和酰胺键。取代基包括卤素、巯基、羧基、烷基和芳基。 $SiR^1R^2R^3$ 表示包含三个取代基(R^{1-3})的氧基硅烷官能团,其中一个至全部取代基能够通过(例如亲核的)取代替换。例如, R^{1-3} 取代基中的至少一个是例如烷氧基、芳氧基或卤素的基团且取代基团包括例如在氧基硅烷水解或缩合产物上存在的羟基或在基底薄膜表面上存在的等效反应性官能团的基团。代表性的 $SiR^1R^2R^3$ 氧基硅烷取代包括其中 R^1 为 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳氧基、或卤素,且 R^2 和 R^3 独立地选自 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{30} 芳烷基、 C_7-C_{30} 烷芳基、卤素、和氢。 R^1 优选为 C_1-C_4 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳氧基或卤素。氧基硅烷实例包括: 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(APTMS, $H_2C=CHCO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$)、丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、和甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。氧基硅烷中优选的是 APTMS。

氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一与氧基硅烷存在于用于形成本发明低折射率组合物的有用未固化组合物中。氧基硅烷水解产物表示其中氧基硅烷 R^{1-3} 取代基中的至少一个已经被羟基替代的化合物。例如, $X-Y-SiR_2OH$ 。氧基硅烷缩合产物表示通过一种或多种氧基硅烷和/或氧基硅烷水解产物的

缩合反应形成的产物。例如，缩合产物例如： $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(OH)_2OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ ；以及
 $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ 。

用于形成本发明低折射率组合物的有用氧基硅烷和实心纳米二氧化硅颗粒的相对量为胶态纳米二氧化硅的每平方纳米实心纳米二氧化硅颗粒表面积平均大约 0.3-大约 20，优选大约 1.5-大约 14，更优选大约 2.5-大约 14 分子氧基硅烷。用于形成本发明低折射率组合物的有用氧基硅烷和多孔纳米二氧化硅颗粒的相对量为胶态纳米二氧化硅的每平方纳米多孔纳米二氧化硅颗粒表面积平均大约 0.4-大约 30，优选大约 2.0-大约 15，更优选大约 3.0-大约 12 分子氧基硅烷。

在实践中，用以实现所选择的每平方纳米纳米二氧化硅颗粒的氧基硅烷分子数目所需要的以克计的氧基硅烷重量(L)可以通过以下方程确定：

$$L = (I \times A \times K \times 5 \times 10^{-3}) \div (R \times D)$$

其中：

I=所选择的每平方纳米纳米二氧化硅颗粒表面积的氧基硅烷分子数目；

A=以克计的纳米二氧化硅颗粒的干燥重量；

K=以克计的分子重量/摩尔氧基硅烷；

R=以纳米计的纳米二氧化硅颗粒中值半径；和

D=以 g/cm^3 计的干燥纳米二氧化硅颗粒的密度。

以纳米计的纳米二氧化硅颗粒的中值半径由形成本发明氧基硅烷和实心纳米二氧化硅复合物或低折射率组合物之前的电子显微照片确定。为了确定所述中值半径，扫描纳米二氧化硅的大视野透射式电子显微镜照片负片以产生数字图象。使用运行 Khoros 2000 软件的 SUN 工作站来分析所述数字图象并从其中获得粒度分布。通常，分析几百个纳米二氧化硅颗粒，并计算近似为球体的纳米二氧化硅颗粒的中值颗粒半径数。

在一个实施方案中，在形成本发明的未固化组合物中有用的复合物通过合并实心纳米二氧化硅和氧基硅烷形成。例如，实心纳米二氧化硅溶胶与氧基硅烷的合并（任选在极性非质子溶剂的存在下同时加热）形

成复合物。所得复合物可以与构成未固化组合物的其它组分结合。

本发明的一个实施方案是在用于光学显示器的防反射涂层中使用的低折射率组合物，所述组合物包括如下物质的反应产物：i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；ii)多烯烃交联剂；(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；(iv)自由基聚合引发剂；和(v)众多实心纳米二氧化硅颗粒，其具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

在一个实施方案中，在本发明的低折射率组合物的形成中有用的未固化组合物可以在涂覆到基底上之前以及固化期间形成并保持基本上不含能够催化所述氧基硅烷水解的化合物(即，水解催化剂)。水解催化剂指的是除了纳米二氧化硅以外也可催化任何的氧基硅烷取代基 R^{1-3} 水解的任何化合物。例如，水解催化剂包括：无机酸例如盐酸、硫酸、和硝酸；有机酸例如草酸、乙酸、甲酸、甲磺酸、和甲苯磺酸；无机碱例如氢氧化钠、氢氧化钾和氨；有机碱例如三烷基胺和吡啶；以及金属螯合物和金属醇盐例如三异丙氧基铝和四丁氧基锆。此类水解催化剂可通过水催化氧基硅烷取代基如烷氧基、芳氧基或卤素的置换，并导致羟基(硅烷醇)基团在它们的位置形成。本文中，“基本上没有”和“基本上不含”表示包括氧基硅烷和纳米二氧化硅的未固化组合物或复合物包含大约 0.02 重量%或更少的水解催化剂。

在一个实施方案中，包括氧基硅烷和纳米二氧化硅的未固化组合物或复合物包含大约 8 重量%或更少的质子化合物。当所述质子化合物是水时，包括氧基硅烷和纳米二氧化硅的未固化组合物或复合物优选包含大约 1.5 重量%或更少，并且甚至大约 0.5 重量%或更少的水，但多于 0 重量%水。

在一个实施方案中，在将未固化组合物涂覆于基底之上和通过固化未固化组合物形成本发明的低折射率反应产物期间和以后没有采取专门的预防措施以排除水解催化剂或质子化合物如水。

在一个实施方案中，包含大于 0%水的实心纳米二氧化硅溶胶与氧基硅烷结合以形成复合物或未固化组合物。可使所述复合物或未固化组合物在室温或升温下熟化。例如，实心纳米二氧化硅可与氧基硅烷接触以形成复合物，使该复合物在室温或升温下熟化大约 1 小时-大约 7 天的

一段时间。这种熟化使得能够水解氧基硅烷的至少一部分以实施并允许氧基硅烷的水解和缩合产物中的至少之一能够形成。在所述复合物或未固化组合物在升温下(例如在大约 90℃ 的温度下或大约在混合物所用溶剂的回流温度)熟化的实施方案中,熟化时段可比以上所述的更短,例如为大约 1-大约 12 小时。

在实心和多孔纳米二氧化硅一起使用的一个实施方案中,其各自与氧基硅烷的复合物可单独形成并使得单独熟化。在实心和多孔纳米二氧化硅一起使用的一个实施方案中,可形成包括实心和多孔纳米二氧化硅两者以及氧基硅烷的复合物并使其熟化。在每个这样的实施方案中,可使复合物在与未固化组合物的其它组分组合之前在室温或在升温下熟化。

在一个实施方案中,氧基硅烷和纳米二氧化硅基本上同时与未固化组合物的其它组分合并并使所得未固化组合物在涂覆和固化之前于室温或升温下熟化。

氧基硅烷上的丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基官能团以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物不会与未固化组合物的其它组分在环境条件下反应。但是,当未固化组合物暴露于能量(例如,热量、光)或化学处理(例如,过氧化物自由基聚合引发剂)时,丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基官能团将与未固化组合物的其它组分反应,例如与含氟弹性体固化部位、多烯烃交联剂以及其上涂覆有所述未固化组合物的基底薄膜表面上存在的官能团。在一个实施方案中,氧基硅烷和纳米二氧化硅复合物可与其它未固化组合物反应性组分合并而不会不合意地引起所述未固化组合物反应性组分在固化之前反应(交联)。

固化未固化组合物以形成本发明低折射率组合物。所述未固化组合物优选经由自由基引发机理固化。自由基可以通过若干已知方法产生,例如通过热分解任选包括在所述未固化组合物中的有机过氧化物、偶氮化合物、过硫酸盐、氧化还原引发剂和其组合,或通过辐射如紫外(UV)辐射、 γ 辐射或电子束辐射。所述未固化组合物优选经由紫外射线的照射固化。

在使用紫外线引发来固化未固化组合物的实施方案中,所述未固化组合物包括光引发剂,通常 1-10phr,优选 5-10phr 的光引发剂。光引发剂可以单独使用或者以两种或更多种的组合使用。有用的自由基光引

发剂包括通常适用于 UV 固化丙烯酸酯聚合物的那些。有用光引发剂的实例包括二苯甲酮及其衍生物；苯偶姻， α -甲基苯偶姻， α -苄基苯偶姻， α -烯丙基苯偶姻， α -苄基苯偶姻；苯偶姻醚例如偶苯酰二甲基酮缩醇(作为 Irgacure® 651 商售(Irgacure®产品可以从 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NY, USA 获得))，苯偶姻甲醚，苯偶姻乙醚，苯偶姻正丁醚；苯乙酮及其衍生物如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(作为 Darocur® 1173 商售(Darocur®产品可以从 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NY, USA 获得))及 1-羟基环己基二苯酮(作为 Irgacure® 184 商售)；2-甲基-1-[4-甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(作为 Irgacure® 907 商售)；烷基苯甲酰基甲酸酯如甲基苯甲酰基甲酸酯(作为 Darocur® MBF 商售)；2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(作为 Irgacure® 369 商售)；芳族酮如二苯甲酮及其衍生物和蒽醌及其衍生物；镧盐如重氮镧盐、碘镧盐、铈盐；钛络合物，例如作为“CGI 784 DC”商售的那些，也来自 Ciba Specialty Chemicals Corporation；卤代甲基硝基苯；以及单和双酰基膦如可以从 Ciba Specialty Chemicals Corporation 以商品名 Irgacure® 1700, Irgacure® 1800, Irgacure® 1850, Irgacure® 819, Irgacure® 2005, Irgacure® 2010, Irgacure® 2020 和 Darocur® 4265 获得的那些。进一步地，敏化剂例如 2-和 4-异丙基噻吨酮，由 Ciba Specialty Chemicals Corporation 作为 Darocur® ITX 商售，可以与上述光引发剂结合使用。

光引发剂通常通过波长为大约 254 纳米-大约 450 纳米的入射光活化。在一个实施方案中，未固化组合物通过来自高压汞灯的光固化，该高压汞灯在波长 260 纳米、320 纳米、370 纳米和 430 纳米附近具有强发射。在该实施方案中，有用的是在较短波长(即 245-350 纳米)具有相对强吸收的至少一种光引发剂，和在较长波长(即 350-450 纳米)具有相对强吸收的至少一种光引发剂的组合以固化本发明的未固化组合物。引发剂的这种混合物导致从紫外光源发出的能量的最有效利用率。在较短波长具有相对强吸收的光引发剂的实例包括偶苯酰二甲基酮缩醇(Irgacure® 651)和甲基苯甲酰基甲酸酯(Darocur® MBF)。在较长波长具有相对强吸收的光引发剂的实例包括 2-和 4-异丙基噻吨酮(Darocur® ITX)。光引发剂的这种混合物的实例是 10 重量份的 Irgacure® 651 和 Darocur® MBF 的 2:1 重量比混合物，对 1 重量份的 Darocur® ITX。

当 UV 固化时，还可以与光引发剂一起使用热引发剂。有用的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。

本发明未固化组合物的 UV 固化可以在基本缺少氧气下进行，其可负面地影响某些 UV 光引发剂的性能。为了排除氧，UV 固化可以在惰性气体如氮气气氛下进行。

本发明未固化组合物的 UV 固化可以在室温下进行。有用的是大约 60°C-大约 85°C 的高温，并优选大约 75°C 的温度。在高温下实施 UV 固化导致更完全的固化。

当使用有机过氧化物的热分解来产生用于固化未固化组合物的自由基时，该未固化组合物通常包括 1-10phr，优选 5-10phr 有机过氧化物。有用的自由基热引发剂包括例如偶氮、过氧化物、过硫酸盐、氧化还原引发剂及其组合。有机过氧化物是优选的，且有机过氧化物的实例包括：1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷；1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷；2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷；正丁基-4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸酯；2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷；2,5-二甲基己烷-2,5-二羟基过氧化物；过氧化二叔丁基；叔丁基枯基过氧化物；过氧化二枯基； α, α' -双(叔丁基过氧基)间异丙基)苯；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烯-3；过氧化苯甲酰；叔丁基过氧基苯；2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)-己烷；叔丁基过氧基马来酸；及叔丁基过氧基异丙基碳酸酯。过氧化苯甲酰是优选的有机过氧化物。有机过氧化物可以单独使用或以两种或更多种的组合使用。

在本发明低折射率组合物的形成中有用的未固化组合物任选包含非反应性组分如有利于涂覆以及处理和转移的溶剂。因此，本发明进一步包括用于形成在防反射涂层中使用的低折射率组合物的液体混合物，该液体混合物包括溶剂，所述溶剂中溶解有：(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；(ii)多烯烃交联剂；(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；和(iv)自由基聚合引发剂；其中所述溶剂具有悬浮在其中的众多实心纳米二氧化硅颗粒，所述纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

溶剂可以包括在未固化组合物中来降低未固化组合物的粘度以有利于涂覆。包含溶剂的未固化组合物的适当粘度水平取决于多种因素如

防反射涂层的所需厚度、施涂技术、以及将在其上施涂该未固化组合物的基底，并且可通过本领域技术人员测定而无需过度实验。通常，未固化组合合物中溶剂的量为大约 10 重量%-大约 60 重量%，优选大约 20 重量%-大约 40 重量%。

选择溶剂以使其不会不利地影响未固化组合物的固化性能或腐蚀光学显示器基底。另外，选择溶剂以使得溶剂向未固化组合物的加入不会导致纳米二氧化硅的絮凝。此外，应该选择所述溶剂以使其具有适当的干燥速率。也就是说，所述溶剂不应该干燥太慢，这可能不合意地延迟从未固化组合物制造防反射涂层的过程。其还应该不会干燥太快，这可能在所得防反射涂层中引起例如针孔或焰口（crater）的缺陷。有用的溶剂包括极性非质子有机溶剂，且代表性实例包括脂族和脂环的：酮例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮；酯例如乙酸丙酯；醚例如二正丁醚；及其组合。优选的溶剂包括乙酸丙酯和甲基异丁基酮。低级烷基烷基醇（例如，甲醇、乙醇、异丙醇等等）可存在于所述溶剂中，但应该包括大约 8 重量%或更少的溶剂。

本发明进一步包括用于在光学显示器基底上形成防反射涂层的方法，包括：

(i) 制备包括溶剂的液体混合物，所述溶剂中溶解有：具有至少一个固化部位的含氟弹性体；多烯烃交联剂；具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；自由基聚合引发剂；且其中所述溶剂具有悬浮在其中的众多实心纳米二氧化硅颗粒，所述纳米二氧化硅颗粒具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

(ii) 在光学显示器基底上施涂液体混合物的涂层以在所述基底上形成液体混合物涂层；

(iii) 从所述液体混合物涂层除去溶剂以在所述基底上形成未固化涂层；和

(iv) 固化所述未固化涂层并由此在所述光学显示器基底上形成防反射涂层。

在一个实施方案中，用于形成防反射涂层的方法导致众多实心纳米二氧化硅颗粒位于基本上邻近所述基底的所述防反射涂层内。

在一个实施方案中，液体混合物的制备在基本没有能够催化如前所述氧基硅烷的水解的化合物的情况下进行。

本发明方法包括在光学显示器基底上涂覆液体混合物以形成液体混合物涂层的步骤。在一个实施方案中，涂覆步骤可以在单个涂覆步骤中进行。可用于在单个涂覆步骤中将未固化组合物施涂在基底上的涂覆技术是能够在基底上形成薄的均匀液体层的那些，例如微凹版（microgravure）涂覆，例如如美国专利公开 No.2005/18733 中所述。

本发明方法包括从液体混合物涂层除去溶剂以在所述基底上形成未固化涂层的步骤。可以通过已知方法除去溶剂，例如加热、真空和接近涂覆的液体混合物的惰性气体流动。

本发明所述方法包括固化所述未固化涂层的步骤。如本文中先前所述，固化所述未固化涂层，优选通过自由基引发机理。自由基可以通过已知方法产生，例如通过任选包含在未固化组合物中的有机过氧化物，或通过辐射如紫外(UV)辐射、 γ 幅射或电子束辐射。由于相对低的成本和以工业规模施涂时该固化技术的速度，未固化组合物优选 UV 固化。

固化的防反射涂层厚度小于大约 120 纳米且大于大约 80 纳米，并优选小于大约 110 纳米并大于大约 90 纳米，最优选大约 100 纳米。

本发明进一步包含制品，该制品包括具有防反射涂层的基底，其中所述涂层包括如下物质的反应产物：(i)具有至少一个固化部位的含氟弹性体；(ii)多烯烃交联剂；(iii)具有至少一个选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的官能团的氧基硅烷，以及所述氧基硅烷的水解和缩合产物至少之一；(iv)自由基聚合引发剂；和(v)众多实心纳米二氧化硅颗粒，其具有由非反应性取代基官能化的至少大约 20%但小于 100%的反应性硅烷醇。

在一个实施方案中，众多实心纳米二氧化硅颗粒位于基本上邻近所述基底的所述防反射涂层内，即分层的防反射涂层。

本发明具有防反射涂层的基底可用作显示器表面、光学透镜、窗户、光学偏振器、光学滤波器、平滑的印刷物和照片、透明聚合物薄膜等等。基底可以是透明或防眩目的并包含乙酰化的纤维素(例如三乙酰基纤维素(TAC))、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET))、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、玻璃、乙烯基、尼龙等等。优选的基底是 TAC、PET 和 PMMA。所述基底任选具有施

涂在该基底和防反射涂层之间的硬涂层，例如但不限于丙烯酸酯硬涂层。

如本文使用的，术语“镜面反射”和“镜面反射度”表示光线的反射进入以反射角为中心具有大约2度顶角的突出锥体(emergent cone)。术语“漫反射”或“漫反射度”表示射线的反射在如上定义的镜面锥体之外。本发明低折射率组合物在透明基底上的镜面反射率为大约2.0%或更低，优选大约1.7%或更低。

本发明的低折射率组合物在作为显示器基底上的防反射涂层使用时具有预料不到的耐磨性和低的 R_{VIS} 。本发明包括了 R_{VIS} 小于大约1.3%和划痕百分比小于或等于10，优选小于或等于7的防反射涂层，如通过方法1磨损后由方法4测定。

实施例

关键&使用的材料

APTMS: 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 氧基硅烷(Aldrich, 92%)

Darocur® ITX: 2-异丙基噻吨酮和4-异丙基噻吨酮的混合物, 可以从 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA 获得的光引发剂

Genocure® MBF: 甲基苯甲酰基甲酸酯, 可以从 Rahn USA Co., IL, USA 获得的光引发剂

Irgacure® 651: 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮, 可以从 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA 获得的光引发剂。

Irgacure® 907: 2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮, 可以从 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA 中获得的光引发剂

Nissan MEK-ST: 包含大约0.5重量%水的甲基乙基酮中的二氧化硅胶体, 中值粒径 d_{50} 为大约10-16纳米, 30-31wt%二氧化硅, 可以从 Nissan Chemical America Co., Houston, TX, USA 获得。Nissan MEK-ST 通过固态 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR(核磁共振)光谱的检查显示 MEK-ST 纳米二氧化硅颗粒的表面(反应性硅烷醇)被三甲基甲硅烷基取代基官能化。

Nissan MEK-ST 实心纳米二氧化硅反应性硅烷醇被三甲基甲硅烷基取代基取代的程度的表征:

实心纳米二氧化硅反应性硅烷醇由非反应性取代基取代的程度的

表征可以通过 DRIFTS(漫反射红外傅里叶变换光谱法)实施。Nissan MEK-ST 实心纳米二氧化硅反应性硅烷醇由非反应性三甲基甲硅烷基取代基取代的程度的表征可以通过 DRIFTS 如下实施。

纳米二氧化硅胶体中的溶剂通过在室温下蒸发除去以产生二氧化硅纳米胶体粉末。DRIFTS 测量通过使用 Biorad FTS 6000 FTIR 分光光度计中的 Harrick 'praying Mantis' DRIFTS 附件进行。稀释样品至在 KCl 中 10% 的浓度以用于 DRIFTS 分析。在稀释液的制备中避免研磨以避免纳米二氧化硅表面性质的改变。使用 Thermo Scientific 的 GRAMS/32 光谱学套装软件进行数据处理。在校正基线偏置以后,使用 Kubelka-Munk 转换来转换数据以直线化对样品浓度的响应。在所有对比中规格化光谱至接近 1874cm^{-1} 的二氧化硅泛频谱带的高度以校正样品浓度中的轻微差异。将 Nissan MEK-ST 的样品与 Nissan IPA-ST 的样品相比较(Nissan IPA-ST 是异丙醇中的未官能化的 Nissan MEK-ST)。在样品上获得 DRIFTS 光谱。随后将样品引入包含 APTMS 的打开容器的密闭容器中并在标准大气条件下在容器中保持 1 小时。无需破坏样品,随后获得样品的 DRIFTS 光谱。在大约 3737cm^{-1} 观察到的带相当于反应性硅烷醇基。对于 Nissan IPA-ST, 该带的强度由于样品暴露至 APTMS 显著降低。不希望受到理论约束,本发明发明人相信这应归于与 APTMS 相互作用的未官能化的反应性硅烷醇。对于 Nissan MEK-ST, 该带的强度由于样品暴露至 APTMS 基本上没有变化。不希望受到理论约束,本发明发明人相信这应归于在 Nissan MEK-ST 表面上相对缺少反应性硅烷醇以与 APTMS 相互作用。基于 3737cm^{-1} 处的反应性硅烷醇的累积强度,这源自 Nissan IPA-ST 样品上,据估计 Nissan MEK-ST 样品上的反应性硅烷醇覆盖度小于在 Nissan IPA-ST 样品上观察到的覆盖度的 5%。因此, Nissan MEK-ST 表面上的大约 95% 或更多的反应性硅烷醇被非反应性取代基(三甲基甲硅烷基)取代。

Nissan MEK-STL: 甲基乙基酮中的二氧化硅胶体,根据 Nissan 文献,中值粒径 d_{50} 为大约 40-50 纳米, 30-31wt% 二氧化硅, 可以从 Nissan Chemical America Co., Houston, TX, USA 获得。

Sartomer SR454: 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 可以从 Sartomer Co., Exton, PA, USA 获得的非氟化多烯烃交联剂

Sartomer SR533: 三烯丙基异氰尿酸酯, 可以从 Sartomer Co.,

Exton, PA, USA 获得的非氟化多烯烃交联剂

SKK Hollow Nanosilica: 在甲基异丁基酮中的“ELCOM”级中空纳米硅氧化物胶体, 中值粒径 d_{50} 为大约 41 纳米, 大约 20.3wt% 二氧化硅, 可以从 Shokubai Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan 获得

Viton® GF200S: 偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯和固化部位单体的共聚物, 可以从 DuPont Performance Elastomers, DE, USA 获得的含氟弹性体

方法

方法 1: 表面磨损

将涂有本发明防反射涂层的基底薄膜的 3.7 厘米乘 7.5 厘米片 (涂覆的表面向上) 通过由胶带将所述薄膜的边缘紧固至平玻璃板而安装在所述板上。将 Liberon 级# 0000 钢丝绒切成略大于 1 乘 1cm 的片。将切成 1 乘 1cm 的软(柔顺的)泡沫衬垫放置在所述钢丝绒衬垫上并将保持在滑动配合的 Delrin®套筒中的 200 克黄铜砝码放置在所述泡沫衬垫的顶端。通过步进马达驱动的平移阶段型 (translation stage model) MB2509P5J-S3 CO18762 移动所述套筒。VELMEX VXM 步进马达控制器驱动所述步进马达。将钢丝绒和砝码组合件放置在薄膜表面上并在薄膜表面上以 5 厘米/秒的速度相对于 3 厘米的距离来回摩擦 10 个周期(通过 20 次)。

方法 2: 镜面反射率(R_{VIS})的测量

制备涂有本发明防反射涂层的基底薄膜的 3.7 厘米 X 7.5 厘米片用于通过如下进行测量: 以排除夹带的空气气泡的方式将一条黑色 PVC 绝缘带(Nitto Denko, PVC 塑料带# 21)粘附至未涂覆的薄膜侧面, 以破坏背面反射。然后使所述薄膜保持为垂直于光度计的光路。捕获在法向入射大约 2 度范围内的反射光并送往红外扩展范围的分光光度计(Filmetrics, F50 型)。所述分光光度计由背面粗糙化并黑化(blackened)的低反射率标准 BK7 玻璃在 400 纳米和 1700 纳米之间校准。镜面反射测量为接近角大约 2 度的法向入射。以大约 1 纳米的间隔在 400 纳米至 1700 纳米范围内记录反射光谱。通过使用长的检测器积分时间获得低噪声光谱以使得所述仪器处于全量程或由大约 6% 反射饱和(saturated)。通过平均所述光谱的 3 次或更多次单独测量进一步降噪。报告的来自所记

录光谱的反射率是 x 、 y 和 Y 的颜色计算的结果，其中 Y 报告为镜面反射率(R_{vis})。由 C 类型光源对 10 度标准观察者进行颜色坐标计算。

方法 3: 雾度 (haze)

使用可以从 BYK-Gardner USA, Columbia, MD 获得的“BYK Gardner Haze-Guard Plus”，根据 ASTM D 1003 方法“Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics”测量雾度。

方法 4: 量化表面磨损

本方法包括成像通过方法 1 磨损的薄膜并通过图像的软件处理量化磨损薄膜上的划痕百分比面积。

没有覆盖所有可能性的单独的图像分析程序存在。本领域技术人员将理解进行的图像分析是非常特定的。在本文中未指明的参数在本领域技术人员能够认识的范围内而无需过度实验为条件给出一般性指导。

该分析假定同时存在样品的“轴上的”和“轴外的”照明并以反射光相对于法向入射大约 7 度获得图像。还假定划痕在图像内的垂直方向。本领域技术人员可以建立适当的图像对比度而无需过度实验。通过光强度、相机白色和黑暗参考设定、基底的折射率、低折射率组合物的折射率和厚度来控制图像对比度。还为了提高所述图像的对比度，将一块黑色电工胶布粘附至基底背上。这样的效果是破坏背面反射。

用于分析通过方法 1 产生的薄膜上的划擦面积的图像由连接到电脑中的图像采集卡 (frame grabber card) 的摄像机获得。该图像是 640 乘 480 像素的灰度图像。相机上的光学器件放大磨损面积以使得图像区域的宽度为 7.3 毫米(这为磨损的 1 厘米宽区域的大部分。)

带有用于 PhotoShop 的 Reindeer Graphic's Image Processing Toolkit 插件的 Adobe PhotoShop V7 被用来如下所述地处理所述图像。

将第一图像转变为灰度图像(如果不是已经这样的话)。进行所述划痕方向的 25 像素的动态模糊以突出划痕并不再突出对薄膜的噪音和无关的损害。该模糊在三个方面整理所述图像。首先，在除磨损方向外的其它方向中的薄膜损害通过平均背景除去。第二，个体白色点通过平均背景除去。第三，划痕中任何小的缺口通过线划痕之间的平均填满。

在图像中的像素强度的自动对比度校正中，选择左上角附近的四个像素。这些像素以 200(在 255 中)的强度填充。该步骤确保如果在所述

图像中没有明亮的划痕,在所述图像中存在一些不同于未磨损材料的黑暗背景的标记。这具有限制自动对比度校正的效果。使用的自动对比度校正被称作“直方图限制: max-min”,其改变图像的对比度以使得直方图填充 8 位灰度图像中可用的 0-255 水平。

然后将常规滤波器施用于在水平方向获得导出物(derivative)的图像并随后将原始图像添加回导出的图像。这具有突出垂直划痕边缘的效果。

以 128 灰度级施加双水平阈值。在 128 或更高水平的像素被设置为白色(255)且低于 128 的亮度的像素被设置为黑色(0)。然后反转图像使得黑色像素变白而白色像素变黑。这将调节最终步骤中使用的全局测量特征,其为黑色区域的全局测量的应用。结果依据图像中黑色像素百分比给出。这是通过方法 1 划擦的总面积百分比(即,划痕%)。整个程序每图像使用几秒钟。多个磨损的样品可通过该方法不依赖常规方法中所需的操作员快速且可重复地进行评估。

方法 5: 涂覆方法

使用 Yasui-Seiki Co. Ltd., Tokyo, Japan, 微凹版涂覆装置如 U.S. 专利 No.4,791,881 中所述地由未固化组合物涂覆基底薄膜。所述装置包括刮刀(doctor blade)和 Yasui-Seiki Co. 凹版辊#230(230 线/英寸), 1.5-3.5 微米湿厚度范围), 具有 20 毫米的辊直径。使用 6.0rpm 的凹版辊旋转和 0.5 米/分钟的传输线速度进行涂覆。

表 1

表 1 报告下列参数和对于实施例 1-10 和对比例 A-D 的结果。表 1 栏标题定义如下:“热或 UV 固化”(用于涂覆的固化方法);“体积%纳米二氧化硅”(100 乘以干燥纳米二氧化硅颗粒的体积份额除以干燥具有固化部位的含氟弹性体、多烯烃交联剂、纳米二氧化硅颗粒和引发剂的体积之和),“重量%纳米二氧化硅”(100 乘以干燥纳米二氧化硅颗粒的重量份额除以具有固化部位的干燥含氟弹性体、多烯烃交联剂、纳米二氧化硅颗粒和引发剂的重量之和),“氧基硅烷”(使用的氧基硅烷),“氧基硅烷(分子/nm²)”(用来形成复合物的胶态纳米二氧化硅的每平方纳米纳米二氧化硅颗粒表面积的平均氧基硅烷分子),“R_{vis}”(通过方法 2 测定的镜面反射率),“雾度”(通过方法 3 测定的雾度),和“划痕%”(通过方法 4 测量的量化(百分比面积)的表面磨损)。

表 1

EX.#	热或 UV 固化	体积%纳米 二氧化硅	重量%纳米 二氧化硅	氧基硅烷	氧基硅烷 (分子/nm ²)	R _{vis} (%)	雾度	划痕%
1	热	25	32	APTMS	3.8	1.54	0.51	<1
2	热	16	21	APTMS	3.8	1.31	0.5	5-10
3	UV	27	36	APTMS	7.7	1.96	0.78	5
4	UV	18	24	APTMS	3.8	1.3	0.97	6
5	UV	27	36	APTMS	3.8	1.75	0.77	4
6	热	16	21	APTMS	3.8	1.16	0.98	5
7	热	25	32	APTMS	0.32	1.49	0.51	6
8	热	25	32	APTMS	1.6	1.44	0.51	6
9	热	25	32	APTMS	3.8	1.46	0.8	1
10	热	25	32	APTMS	7.7	1.51	0.85	7
A	热	25	32	ATMS ^I	3.8	1.39	0.5	17
B	热	25	32	HTMS ^{II}	3.8	1.14	1.13	99
C	热	25	32	APTMS	0.16	2.03	1.08	19
D	UV	0	0	0	NA	1.20	0.84	61

I:ATMS=烯丙基三甲氧基硅烷

II:HTMS=十七氟-1,1,2,2-四氢癸基三甲氧基硅烷

实施例 1

通过在室温下使 1.32 克 APTMS 与 16.67 克 Nissan MEK-ST(干燥密度 2.32 克/立方厘米)形成复合物。所述复合物在进一步使用之前于室温下保持大约 24 小时。在该时期之后,所述复合物包含 APTMS 以及 APTMS 的水解和缩合产物。

Nissan MEK-ST 中的纳米二氧化硅颗粒的 d_{50} 粒径通过下列程序测定。扫描大视野的纳米颗粒透射式电子显微镜照片负片以产生数字图象。将使用 Khoros 2000 软件的 SUN 工作站用于粒度分布的图像分析。分析大约 150 个颗粒,并测量得 16 纳米的 d_{50} 。

通过合并 45 克乙酸丙酯中的 10wt%Viton® GF200S(干燥密度 1.8 克/立方厘米)、0.45 克过氧化苯甲酰(干燥密度 1.33 克/立方厘米)和在 60.14 克乙酸丙酯中的 0.45 克 Sartomer SR533(干燥密度 1.16 克/立方厘米)形成包括含氟弹性体的混合物。

在室温下将 8.94 克复合物加入至包括含氟弹性体的混合物中,以形成未固化组合物。该未固化组合物然后经由 0.47 微 Teflon® PTFE 膜式过滤器过滤并用于在二至五个小时的制备内涂覆。

通过方法 5(涂覆方法)由未固化组合物涂覆 40.6 厘米乘 10.2 厘米的抗静电处理过的丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜条。将该涂覆薄膜切成 10.2 厘米乘 12.7 厘米部分并通过在 120°C 氮保护气氛下加热 20 分钟固化。固化的涂层厚度为大约 100 纳米。

该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。磨损的薄膜部分的 R_{VIS} 通过方法 2(镜面反射率的测量)测量。磨损的薄膜部分的雾度通过方法 3(雾度)测量。磨损的薄膜部分的划痕%通过方法 4(量化表面磨损)测量。结果报道于表 1 中。

实施例 2

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。将 Viton® GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 40.33 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 5.22 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

实施例 3

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。该复合物由 2.65

克 APTMS 制成。包括含氟弹性体的混合物通过合并如下物质形成: 35.35 克 Viton® GF200S(乙酸丙酯中 10wt%)、0.39 克 Sartomer SR533、0.50 克 Sartomer SR454(干燥密度 1.1 克/立方厘米)、0.05 克 Darocur ITX、0.35 克 Irgacure 651 和在 40.74 克乙酸丙酯中的 0.18 克 Genocure MBF (Darocur ITX、Irgacure 651 和 Genocure MBF 的干燥密度是 1.15 克/立方厘米)。将 9.24 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。该涂覆薄膜通过在氮保护气氛下于 85℃加热并由 VWR 型 B100P 紫外光源照射 5 分钟而固化。将灯放置在距离涂覆薄膜中心二英寸, 且在该距离处的灯能流 (energy flux) 在 365 纳米是 2,100-8,400mJ/cm²。结果报道于表 1 中。

实施例 4

遵循实施例 3 的程序进行该实施例, 具有下列改动。该复合物由 1.32 克 APTMS 制成。将包括 Viton® GF200S、Sartomer SR533、Sartomer SR454、Darocur ITX、Irgacure 651 和 Genocure MBF 的混合物溶于 41.03 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 5.71 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。结果报道于表 1 中。

实施例 5

遵循实施例 3 的程序进行该实施例, 具有下列改动。该复合物由 1.32 克 APTMS 制成。将包括 Viton® GF200S、Sartomer SR533、Sartomer SR454、Darocur ITX、Irgacure 651 和 Genocure MBF 的混合物溶于 45.40 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 9.79 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。结果报道于表 1 中。

实施例 6

遵循实施例 1 的程序进行该实施例, 具有下列改动。将 Viton® GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 50.33 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 5.22 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

实施例 7

遵循实施例 1 的程序进行该实施例, 具有下列改动。该复合物由 0.11 克 APTMS 制成。将 Viton® GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 60.74 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 8.34 克复合

物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

实施例 8

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。该复合物由 0.55 克 APTMS 制成。将 Viton[®] GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 60.52 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 8.56 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

实施例 9

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。将 Viton[®] GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 60.14 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 8.95 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

实施例 10

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。该复合物由 2.65 克 APTMS 制成。将 Viton[®] GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 59.48 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 9.60 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

对比例 A

遵循实施例 10 的程序进行该实施例,具有下列改动。复合物由 0.84 克烯丙基三甲氧基硅烷(ATMS)代替 APTMS 制成。结果报道于表 1 中。

对比例 B

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。复合物由 2.95 克十七氟-1,1,2,2-四氢癸基三甲氧基硅烷(HTMS)代替 APTMS 制成。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

对比例 C

遵循实施例 1 的程序进行该实施例,具有下列改动。该复合物由 0.06 克 APTMS 制成。将 Viton[®] GF-200S、过氧化苯甲酰和 Sartomer SR533 溶于 60.77 克乙酸丙酯以形成包括含氟弹性体的混合物。将 8.31 克复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。涂覆的薄膜是丙烯酸酯硬涂覆的

三乙酰基纤维素薄膜。结果报道于表 1 中。

对比例 D

遵循实施例 3 的程序进行该实施例，具有下列改动。在 25.69 克乙酸丙酯中形成包括含氟弹性体的混合物。没有纳米二氧化硅和氧基硅烷的复合物加入到包括含氟弹性体的混合物中。结果报道于表 1 中。

表 2

表 2 报道实施例 11-19 和对比例 E 至 H 的结果。表 2 标题栏和单元定义与表 1 类似标题栏相同。

实施例 11

通过在室温下使 2.65 克 APTMS 与 16.67 克 Nissan MEK-ST 合并形成实心纳米二氧化硅混合物。通过在室温下使 0.96 克 APTMS 与 11.33 克 SKK Hollow Nanosilica 合并形成中空纳米二氧化硅混合物。这些混合物在进一步使用之前于室温下保持分离大约 24 小时。在该时期之后，所述实心纳米二氧化硅混合物包含 APTMS 以及 APTMS 的水解和缩合产物。

Nissan MEK-ST 中的实心纳米二氧化硅颗粒和 SKK Hollow Silica 中的中空纳米二氧化硅颗粒的中值粒径 d_{50} 通过下列程序测定。扫描大视野的实心纳米颗粒的透射式电子显微镜照片负片以产生数字图象。将使用 Khoros 2000 软件的 SUN 工作站用于粒度分布的图像分析。分析大约 150 个实心纳米二氧化硅颗粒，并测量得大约 16 纳米的 d_{50} 。分析大约 150 个中空纳米二氧化硅颗粒，并测量得大约 41 纳米的 d_{50} 。

包括含氟弹性体的混合物通过合并以下物质形成：35.14 克的 Viton® GF200S 在乙酸丙酯中的 10wt% 溶液、0.39 克 Sartomer SR533、0.05 克 Darocur ITX、0.35 克 Irgacure 651、和 40.55 克乙酸丙酯中的 0.18 克 Genocure MBF。

向包括含氟弹性体的混合物中加入 4.48 克实心纳米二氧化硅混合物和 2.61 克中空纳米二氧化硅混合物。

表 2

EX.#	热或 UV 固化	体 积 % 实 心 纳 米 二 氧 化 硅	重 量 % 实 心 纳 米 二 氧 化 硅	体 积 % 中 空 纳 米 二 氧 化 硅	重 量 % 中 空 纳 米 二 氧 化 硅	每 实 心 纳 米 二 氧 化 硅 的 氧 基 硅 烷 (分 子 /nm ²)	每 中 空 纳 米 二 氧 化 硅 的 氧 基 硅 烷 (分 子 /nm ²)	R _{VIS} (%)	雾 度	划 痕 %
11	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.33	0.98	1.4
12	UV	9.1	12.7	9.1	8.7	7.68	9.84	1.25	0.46	1.9
13	UV	14.0	19.1	23.3	21.8	7.68	9.84	1.23	0.37	1.9
14	UV	13.3	18.7	8.9	8.6	7.68	9.84	1.44	0.97	3
15	热	16.6	21.7	5.7	7.4	3.84	4.92	1.38	1.05	0.3
16	UV	14.1	19.2	28.1	26.3	7.68	9.84	1.03	0.28	8
17	UV	11.5	15.9	30.2	28.5	7.68	9.84	0.99	0.22	6
E	UV	11.5	15.9	30.2	28.5	7.68	9.84	0.66	0.86	100
F	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.06	0.67	26
18	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.10	0.34	3.9
19	UV	17.3	21.6	0	0	12	NA	1.03	0.54	1.5
G	UV	17.3	21.2	0	0	NA	NA	1.18	0.28	98.4
H	UV	17.3	21.2	0	0	NA	NA	1.22	0.22	99.5

所得未固化组合物然后经由 0.47 微 Teflon® PTFE 膜式过滤器过滤并用于在二至五个小时的制备内涂覆。

通过方法 5(涂覆方法)由未固化组合物涂覆 40.6 厘米乘 10.2 厘米的丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜条。

将该涂覆薄膜切成 10.2 厘米乘 12.7 厘米部分并通过在氮保护气氛下于 85°C 加热并由 VWR 型 B100P 紫外光源照射 5 分钟而固化。将灯放置在距离涂覆薄膜中心二英寸，且在该距离处的灯能流在 365 纳米是 2,000-8,400J。

该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。磨损的薄膜部分的 R_{VIS} 通过方法 2(镜面反射率的测量)测量。磨损的薄膜部分的雾度通过方法 3(雾度)测量。磨损的薄膜部分的划痕%通过方法 4(量化表面磨损)测量。结果报道于表 2 中。

实施例 12

遵循实施例 11 的程序进行该实施例，具有下列改动。在 34.7 克乙酸丙酯中形成包括含氟弹性体的混合物。向包括含氟弹性体的混合物中加入 2.80 克实心纳米二氧化硅混合物和 2.44 克中空纳米二氧化硅混合物。结果报道于表 2 中。

实施例 13

遵循实施例 11 的程序进行该实施例，具有下列改动。在 43.1 克乙酸丙酯中形成包括含氟弹性体的混合物。向包括含氟弹性体的混合物中加入 5.60 克实心纳米二氧化硅混合物和 8.14 克中空纳米二氧化硅混合物。结果报道于表 2 中。

实施例 14

遵循实施例 11 的程序进行该实施例，具有下列改动。该包括含氟弹性体的混合物另外包含 0.5 克 Sartomer SR454。在 40.5 克乙酸丙酯中形成包括含氟弹性体的混合物。向包括含氟弹性体的混合物中加入 4.99 克实心纳米二氧化硅混合物和 2.90 克中空纳米二氧化硅混合物。结果报道于表 2 中。

实施例 15

遵循实施例 11 的程序进行该实施例，具有下列改动。通过在室温下使 1.32 克 APTMS 与 16.67 克 Nissan MEK-ST 合并形成实心纳米二氧化硅混合物。通过在室温下使 0.48 克 APTMS 与 11.33 克 SKK Hollow

Nanosilica 合并形成中空纳米二氧化硅混合物。包括含氟弹性体的混合物通过合并 45 克的 Viton® GF200S 在乙酸丙酯中的 10wt%溶液、0.45 克过氧化苯甲酰和在 60.18 克乙酸丙酯中的 0.45 克 Sartomer SR533 形成。向包括含氟弹性体的混合物中加入 5.96 克实心纳米二氧化硅混合物和 2.68 克中空纳米二氧化硅混合物。涂覆薄膜通过在氮保护气氛中在 120°C 加热 20 分钟固化。结果报道于表 2 中。

实施例 16

遵循实施例 11 的程序进行该实施例，具有下列改动。

通过在室温下使 2.65 克 APTMS 与 16.67 克 Nissan MEK-ST 合并形成实心纳米二氧化硅混合物。通过在室温下使 2.65 克 APTMS 与 12.14 克 SKK 中空纳米二氧化硅合并形成中空纳米二氧化硅混合物。该混合物在进一步使用之前保持大约 24 小时。

包括含氟弹性体的混合物通过合并以下物质形成：35.30 克的 Viton® GF200S 含氟弹性体在 MIBK(甲基异丁基酮)中的 10wt%溶液、0.39 克 Sartomer SR533 和 0.350 克 Irgacure 651、以及 51.47 克 MIBK。

向包括含氟弹性体的混合物中加入 5.80 克实心纳米二氧化硅混合物和 10.79 克中空纳米二氧化硅混合物。

使用如下装置固化涂覆的薄膜：由 Fusion UV Systems/Gaithersburg MD 供应的 UV 曝光装置，由偶联至 DRS Conveyor/UV Processor(15 厘米宽)的 LH-I6P1 紫外源(200w/cm)组成，相对于 10 至 1,000ppm 氧的测量范围具有受控的氮惰性 (inerting) 能力。

设置灯能量和传输机速度以使用 500-600 毫焦耳/cm²(UV-A 照射)的测得能量密度以大约 0.7-1.0 米/分钟的传输速率产生薄膜固化。将 EIT UV Power Puck®辐射计用来测量 UV-A 带宽中的 UV 总能量。

如表 3 中所示，LH-I6P1 中使用的“H”灯泡 (bulb) 除了以上提及的 UV-A 之外还具有 UV-B、UV-C 和 UV-V 波段中的光谱输出。

表 3

2.5m/min 下的“H”灯泡光谱性能, 50%能量

频带	范围	功率	能量	时间 (秒)	线速度	试验区域
	(nm)	(w/cm ²)	(J/cm ²)		(m/min)	(cm)
UV-C	250-260	0.107	0.079	0.7	2.5	3.1
UV-B	280-320	0.866	0.648	0.7	2.5	3.1
UV-A	320-390	0.891	0.667	0.7	2.5	3.1
UV-V	395-445	0.603	0.459	0.8	2.5	3.2

所述单元中的氧含量使用氮气吹扫控制在 350ppm 或更低。将固化的薄膜放置在预热至 70℃的金属基底上然后将其放置在固化传输带上。

该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。结果报道于表 2 中。

实施例 17

遵循实施例 11 的程序进行该实施例, 具有下列改动。

通过在室温下使 5.29 克 APTMS 与 33.33 克 Nissan MEK-ST 合并形成实心纳米二氧化硅混合物。通过在室温下使 3.83 克 APTMS 与 48.54 克 SKK 中空纳米二氧化硅合并形成中空纳米二氧化硅混合物。这些混合物在进一步使用之前于室温下保持分离大约 24 小时。

包括含氟弹性体的混合物通过合并以下物质形成: 35.88 克的 Viton® GF200S 含氟弹性体在 MIBK(甲基异丁基酮)中的 9.85wt%溶液、0.39 克 Sartomer SR533 和 0.350 克 Irgacure 651、0.05 克 Darcur ITX、0.18 克 Genocure MBF 以及 50.29 克 MIBK。

向包括含氟弹性体的混合物中加入 4.96 克实心纳米二氧化硅混合物和 11.34 克中空纳米二氧化硅混合物。

所述涂覆薄膜通过与实施例 16 相同的程序固化。该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。结果报道于表 2 中。

对比例 E

遵循实施例 11 的程序进行该实施例, 具有下列改动。

将 61.63 克 Nissan MEK-ST 实心纳米二氧化硅与 73.89 克六甲基二

硅氮烷(HMDS, 来自 Sigma Aldrich)结合。将该混合物放置在旋转蒸发器上并施加真空直到大约大于 50 体积%的溶剂被除去。这导致具有类似糖浆的稠度的混合物。将该材料放入具有氮气流的真空干燥箱中, 并以大约 6 小时的过程加热至大约 90°C(在 90°C 4.5 小时)。所得 HMDS-处理的 Nissan MEK-ST 通过红外光谱的分析显示在大约 3737cm^{-1} 观察没有对应于反应性硅烷醇基团的频带。所得 HMDS-处理的 Nissan MEK-ST 是干燥粉末, 将其再分散于 MEK 中以产生包含 30wt% 的 HMDS-处理的 Nissan MEK-ST 纳米二氧化硅的胶体。

通过在室温下使 5.29 克 APTMS 与 7.77 克上述制备的 HMDS-处理的 Nissan MEK-ST 纳米二氧化硅胶体合并而形成实心纳米二氧化硅混合物。通过在室温下使 3.83 克 APTMS 与 48.54 克 SKK 中空纳米二氧化硅合并形成中空纳米二氧化硅混合物。这些混合物在进一步使用之前于室温下保持分离大约 24 小时。

包括含氟弹性体的混合物通过合并以下物质形成: 35.88 克的 Viton® GF200S 含氟弹性体在 MIBK(甲基异丁基酮)中的 9.85wt% 溶液、0.39 克 Sartomer SR533 和 0.350 克 Irgacure 651、0.05 克 Darcur ITX、0.18 克 Genocure MBF 以及 50.29 克 MIBK。

向包括含氟弹性体的混合物中加入 4.96 克实心纳米二氧化硅混合物和 11.34 克中空纳米二氧化硅混合物。

所述涂覆薄膜通过与实施例 16 相同的程序固化。该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。结果报道于表 2 中。

对比例 F

通过在惰性气氛干燥箱(drybox)中使 10 克 APTMS 与 12 克甲基乙基酮和 0.3 克二异丙基铝甲基乙酰乙酸酯合并产生 APTMS 溶胶。将 3 克水加入到该混合物中。该混合物随后在 60°C 回流 4 小时以产生 APTMS 溶胶。

从此处起遵循实施例 11 的程序进行该实施例, 具有下列改动。

通过在室温下使 6.70 克 APTMS 溶胶与 5.0 克 Nissan MEK-ST 合并形成实心纳米二氧化硅混合物。通过在室温下使 2.42 克 APTMS 溶胶与 2.50 克 SKK 中空纳米二氧化硅合并形成中空纳米二氧化硅混合物。这些混合物在进一步使用之前于室温下保持分离大约 24 小时。

包括含氟弹性体的混合物通过合并以下物质形成: 35.14 克的

Viton® GF200S 含氟弹性体在乙酸丙酯中的 10.06wt%溶液、0.39 克 Sartomer SR533、0.050 克 Darocur ITX、0.350 克 Irgacure 651、和 0.18 克 Genocure MBF、26.48 克乙酸丙酯。

向包括含氟弹性体的混合物中加入 5.42 克实心纳米二氧化硅混合物和 2.92 克中空纳米二氧化硅混合物。加入至该配制剂的 APTMS(在 APTMS 溶胶中)的当量摩尔量等于实施例 11。

所述涂覆薄膜通过与实施例 16 相同的程序固化。该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。结果报道于表 2 中。

实施例 18

遵循实施例 11 的程序进行该实施例，具有下列改动。

实心纳米二氧化硅和中空纳米二氧化硅没有与 APTMS 预结合。

包括含氟弹性体的混合物通过合并以下物质形成：35.14 克的 Viton® GF200S 在乙酸丙酯中的 10wt%溶液、0.39 克 Sartomer SR533、0.05 克 Darocur ITX、0.35 克 Irgacure 651、和 40.55 克乙酸丙酯中的 0.18 克 Genocure MBF。

向包括含氟弹性体的混合物中加入 3.87 克 Nissan MEK-ST 胶体和 2.36 克 SKK 中空纳米硅氧化物。然后向该混合物中加入 0.82 克 APTMS。该混合物在进一步使用之前于室温下保持大约 24 小时。

所述涂覆薄膜通过与实施例 16 相同的程序固化。该涂覆并固化的薄膜部分通过方法 1(表面磨损)磨损。结果报道于表 2 中。

实施例 19

通过在室温下使 1.0 克 APTMS 与 6.0 克 Nissan MEK-ST 合并形成实心纳米二氧化硅混合物。所述混合物在进一步使用之前于 25℃下保持大约 24 小时。

包括含氟弹性体的混合物通过合并15.23克的Viton® GF200S在乙酸丙酯中的9.85wt%溶液、0.15克SR-533和在13.5克乙酸丙酯中的0.09克Irgacure® 907形成。

向包括含氟弹性体的混合物中加入1.76克实心纳米二氧化硅混合物。

所得未固化组合物然后经由0.45微玻璃微纤维膜过滤器过滤并用于在二十四小时的制备内涂覆。

通过方法5(涂覆方法)由未固化组合物涂覆40.6厘米乘10.2厘米的丙

烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜条。

所述涂覆薄膜通过与实施例16相同的程序固化。该涂覆并固化的薄膜部分通过方法1(表面磨损)磨损。结果报道于表2中。

对比例G

使用公开的美国专利申请US2006/0147177A1[0127]如下制备乙烯基改性的/HMDS纳米二氧化硅颗粒。

制备包含0.57克乙烯基三甲氧基硅烷的10克1-甲氧基-异丙醇的溶液并在环境温度下缓慢加入至15克轻柔搅拌的Nalco 2327(水中的40.9wt%胶态二氧化硅, 铵稳定的)中。使用另外的5.42克(5毫升)1-甲氧基-异丙醇来将二氧化硅混合物冲洗进入硅烷溶液容器中。将反应混合物加热至90℃保持大约20小时。

将反应混合物冷却至环境温度然后经由跨表面通氮气流温和地蒸发至干。将所得白色粒状固体与50毫升四氢呋喃和2.05克六甲基二硅氮烷(HMDS)结合, 然后放入超声波浴中10小时以再分散并反应。将所得的略微混浊的分散体在真空下在旋转蒸发器上蒸发至干。将所得固体放入100℃空气烘箱中大约20小时。这得到6.52克乙烯基改性的/HMDS纳米二氧化硅颗粒。

通过使3.00克乙烯基改性的/HMDS纳米二氧化硅颗粒与12.00克甲乙酮(MEK)合并然后放置在超声波浴中12小时至分散来制备乙烯基改性的/HMDS纳米二氧化硅颗粒的分散体。使所述分散体通过0.45微米玻璃微纤维过滤器过滤以除去沉淀物并得到包含MEK中的20.4wt%乙烯基改性的/HMDS纳米二氧化硅颗粒的分散体。

包括含氟弹性体的混合物通过合并23.23克的Viton® GF200S在乙酸丙酯中的10.76wt%溶液、0.25克Sartomer SR533和在25.8克乙酸丙酯中的0.15克Irgacure® 907形成。

向包括含氟弹性体的混合物中加入3.83克的包含MEK中的20.4wt%乙烯基改性的/HMDS纳米二氧化硅颗粒的分散体。

所得未固化组合物然后经由0.45微玻璃微纤维膜过滤器过滤并用于在二十四小时的制备内涂覆。

通过方法5(涂覆方法)由未固化组合物涂覆40.6厘米乘10.2厘米的丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜条。

所述涂覆薄膜通过与实施例16相同的程序固化。该涂覆并固化的薄

膜部分通过方法1(表面磨损)磨损。结果报道于表2中。

对比例 H

使用公开的美国专利申请 US2006/0147177A1[0128]如下制备 A-174/HMDS 纳米二氧化硅颗粒。

制备 10 克包含 0.47 克 3(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯 (A174)的 1-甲氧基-异丙醇溶液并在环境温度下缓慢加入至 15 克轻柔搅拌的 Nalco 2327(水中的 40.9wt%胶态二氧化硅, 铵稳定的)中。使用另外的 5.42 克(5 毫升)1-甲氧基-异丙醇来将纳米二氧化硅混合物冲洗进入硅烷溶液容器中。将反应混合物加热至 90℃保持大约 20 小时。

将反应混合物冷却至环境温度然后经由跨表面通氮气流温和地蒸发至干。将所得白色粒状固体与 50 毫升四氢呋喃和 2.05 克六甲基二硅氮烷(HMDS)结合, 然后放入超声波浴中 10 小时以再分散并反应。将所得的略微混浊的分散体在真空下在旋转蒸发器上蒸发至干。将所得固体放入 100℃空气烘箱中大约 20 小时。这得到 5.0 克 A-174 的/HMDS 纳米二氧化硅颗粒。

通过使 3.00 克 A-174/HMDS 纳米二氧化硅颗粒与 12.00 克甲乙酮 (MEK)合并然后放置在超声波浴中 12 小时至分散来制备 A-174/HMDS 纳米二氧化硅颗粒的分散体。使所述分散体通过 0.45 微玻璃微纤维过滤器过滤以除去沉淀物并得到包含 MEK 中的 20.4wt%A-174/HMDS 纳米二氧化硅颗粒的分散体。

包括含氟弹性体的混合物通过合并23.23克的Viton® GF200S在乙酸丙酯中的10.76wt%溶液、0.25克Sartomer SR533和在25.8克乙酸丙酯中的0.15克Irgacure® 907形成。

向包括含氟弹性体的混合物中加入3.83克的包含MEK中的20.4wt%A-174/HMDS纳米二氧化硅颗粒的分散体。

所得未固化组合物然后经由0.45微玻璃微纤维膜过滤器过滤并用于在二十四小时的制备内涂覆。

通过方法5(涂覆方法)由未固化组合物涂覆40.6厘米乘10.2厘米的丙烯酸酯硬涂覆的三乙酰基纤维素薄膜条。

所述涂覆薄膜通过与实施例16相同的程序固化。该涂覆并固化的薄膜部分通过方法1(表面磨损)磨损。结果报道于表2中。

因此, 明显的是已经根据本发明提供了低折射率组合物、用于形成

低折射率组合物的液体混合物、包括具有防反射涂层的基底的制品以及用于在基底上形成防反射涂层的方法，其充分满足以上列出的目标和优点。尽管本发明已经结合其具体实施方案进行了描述，但显然多种备选方案、改动和变化对本领域技术人员将是显而易见的。因此，其意欲包涵所有这类的属于所附权利要求的精神和宽范围内的备选方案、改动和变化。

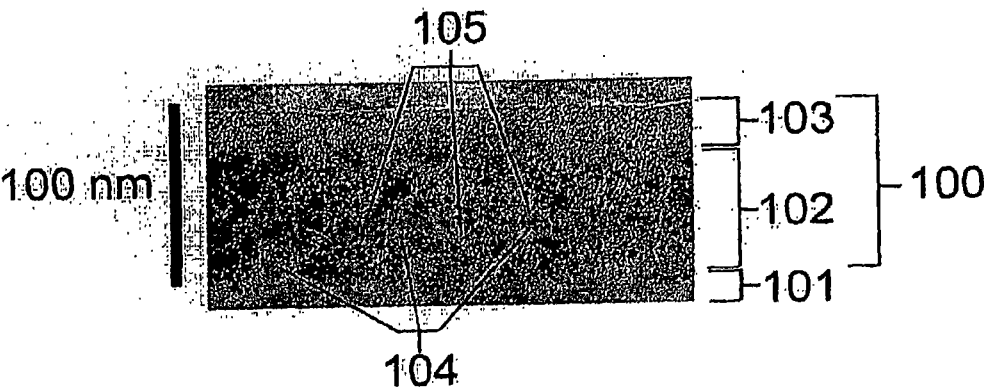


图 1

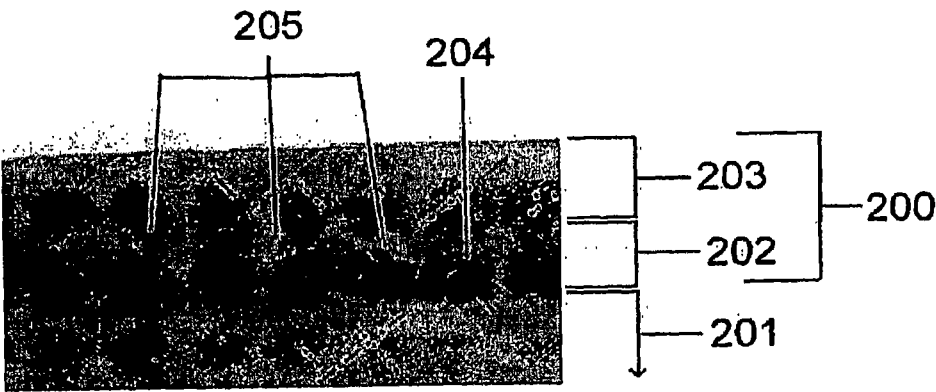


图 2