(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102471583 B
(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201080032675.4
(22)申请日 2010.07.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102471583 A
(43)申请公布日 2012.05.23
(30)优先权数据
61/227840 2009.07.23 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.01.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/042999 2010.07.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/011655 EN 2011.01.27
(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 L·维尔策克
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孟慧岚 李炳爱
(51)Int.Cl.
C08L 83/08(2006.01)
C09D 183/08(2006.01)
C08K 5/103(2006.01)
C08K 5/54(2006.01)
C08L 101/04(2006.01)
C09D 201/04(2006.01)
(56)对比文件
EP 0761790 A1,1997.03.12,说明书第2页第25-50行,第3页第6行,第4页第38行,第6页第10-11,36、38-39行.
EP 0761790 A1,1997.03.12,说明书第2页第25-50行,第3页第6行,第4页第38行,第6页第10-11,36、38-39行.
JP 特开2000-86996 A,2000.03.28,摘要,说明书第0032-0036段.
审查员 冯刚

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

包含氟化的混合组合物的制品

(57)摘要

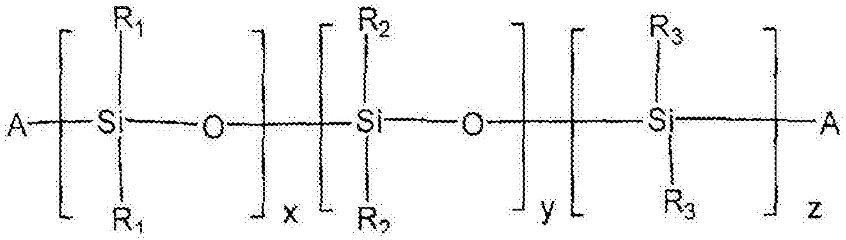
本发明描述了包含涂层的制品,所述涂层包含含氟和含硅的聚合物、以及反应性稀释剂和任选的非反应性低聚物添加剂、交联剂或无机颗粒,所述组合物提供在粘附性、机械特性、抗划伤性、低表面能、排斥性和透明性上的良好的平衡性。所述制品可用作表涂层,尤其是光学应用中的表涂层。

CN 102471583 B

1.包含基材的制品，所述基材涂覆有组合物的反应产物，所述组合物包含：

a)0至95重量%的组分(I)，其包含具有600至100,000的重均分子量的含氟聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团；

b)0.1至75重量%的组分(II)，其包含具有600至100,000的重均分子量的含氟和含硅的聚合物，所述聚合物具有反应性官能团；组分(II)由式(II)来描述



II

其中A为反应性官能团，R_1-R_3各自独立地为任选包含醚键的C_1-C_6烷基，其中至少一个R是至少部分氟化的，并且x、y和z是整数，表示所述聚合物中的重复单元数，其中x、y和z中至少一个大于0；

c)5至99.9重量%的组分(III)，其包含反应性稀释剂，所述反应性稀释剂具有小于600的重均分子量，并且具有至少一个官能团，其中所述反应性稀释剂是指具有至少一个可聚合的多官能反应基团、但没有可聚合的单官能反应基团的低聚物；

d)0至20重量%的组分(IV)，其包含含氟的无官能聚合物，所述聚合物具有小于10,000的数均分子量；和

e)0至80重量%的组分(V)，其包含无机颗粒；

其中0.1至95重量%的所述组合物为组分(I)和组分(II)中的一者或两者，5至99.9重量%的所述组合物为组分(III)，并且所述组合物的剩余部分为组分(IV)至组分(V)中的一者或两者，其中所有重量百分比均基于组分(I)至组分(V)的总重量，并且前提条件是当组分(I)和组分(IV)同时存在时，组分(I)与组分(IV)不同。

2.权利要求1的制品，其中组分(I)以0.1%至2%的重量%存在，并且具有10,000至70,000的重均分子量。

3.权利要求1的制品，其中组分(II)以25%至70%的重量%存在，并且具有600至3,000的重均分子量。

4.权利要求1的制品，其中组分(III)为含氟、含硅或含氟且含硅的反应性稀释剂，具有小于600的重均分子量，并且具有至少一个官能团。

5.权利要求1的制品，其中组分(III)具有200至600的重均分子量，并且以15%至80%的重量%存在。

6.权利要求1的制品，其中组分(IV)以5%至13%的重量%存在，并且具有3,000至8,000的重均分子量。

7.权利要求1的制品，其中组分(IV)为全氟聚烷基醚聚合物。

8.权利要求1的制品，其中组分(V)以10%至40%的重量%存在。

9.权利要求1的制品，其中组分(V)包含导电性或半导电性无机颗粒。

10.权利要求1的制品，其中所述基材为乙酰化的纤维素、聚酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、玻璃、或尼龙。

11.权利要求1的制品,其中所述反应产物为干燥且固化的涂层。

12.权利要求1的制品,其中所述基材包括一种或多种附加的涂层。

13.权利要求1的制品,其中所述制品为显示器表面、光学显示器基材、阴极射线管显示器、等离子体显示面板、电致发光显示器、液晶显示器、显示面板、光学透镜、窗、光学偏振器、滤光器、光面印刷物或照片。

包含氟化的混合组合物的制品

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及被配制用于光学应用的含氟聚合物涂层，以及包含所述含氟聚合物涂层的制品。

[0003] 含氟聚合物已被用作许多应用中的涂层组分。然而，它们性能受限，例如机械强度、抗划伤性和粘附性。持续需要涂层制剂，所述涂层制剂在施用后提供改善的性能特征，尤其是当用作表涂层时，尤其是在光学应用中，所述涂层制剂在粘附性、机械特性、抗划伤性、低表面能、排斥性和透明性上具有良好的平衡性。

[0004] 发明概述

[0005] 本文所述的是包含基材的制品，所述基材涂覆有组合物的反应产物，所述组合物包含：

[0006] a）约0至约95重量％的组分（I），其包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团；

[0007] b）约0至约95重量％的组分（II），其包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟和含硅的聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团；

[0008] c）约5至约99.9重量％的组分（III），其包含反应性稀释剂，所述反应性稀释剂具有小于约600的重均分子量，并且具有至少一个官能团；

[0009] d）约0至约20重量％的组分（IV），其包含含氟的无官能低聚物或聚合物，所述低聚物或聚合物具有小于约10,000的数均分子量；

[0010] 和

[0011] e）约0至约80重量％的组分（V），其包含无机颗粒；

[0012] 其中约0.1至约95重量％的所述组合物为组分（I）和组分（II）中的一者或两者，约5至约99.9重量％的所述组合物为组分（III），并且所述组合物的剩余部分为组分（IV）至组分（V）中的一者或两者，其中所有重量百分比均基于组分（I）至组分（V）的总重量，并且前提条件是当组分（I）和组分（IV）同时存在时，组分（I）与组分（IV）不同。

[0013] 发明详述

[0014] 组合物

[0015] 本文所公开的是组合物，具有包含所述组合物的涂层的制品，以及涂覆方法，所述组合物包含含氟聚合物或含氟和含硅的聚合物、以及反应性稀释剂和任选的非反应性低聚含氟添加剂、交联剂或无机颗粒，所述组合物在固化时提供涂层，所述涂层用作表涂层时，尤其是在光学应用中，在粘附性、机械特性、抗划伤性、低表面能、排斥性和透明性上具有良好的平衡性。

[0016] 本文所述的是组合物，所述组合物包含：

[0017] a）约0至约95重量％的组分（I），其包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团；

[0018] b）约0至约95重量％的组分（II），其包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟和含硅的聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团；

[0019]　c)约5至约99.9重量%的组分(III)，其包含反应性稀释剂，所述反应性稀释剂具有小于约600的重均分子量，并且具有至少一个官能团；

[0020]　d)约0至约20重量%的组分(IV)，其包含含氟的无官能低聚物或聚合物，所述低聚物或聚合物具有小于约10,000的数均分子量；

[0021]　和

[0022]　e)约0至约80重量%的组分(V)，其包含无机颗粒；

[0023]　其中约0.1至约95重量%的所述组合物为组分(I)和组分(II)中的一者或两者，约5至约99.9重量%的所述组合物为组分(III)，并且所述组合物的剩余部分为组分IV和V中的一者或两者，其中所有重量百分比均基于组分(I)至组分(V)的总重量，并且前提条件是当组分(I)和组分(IV)同时存在时，组分(I)与组分(IV)不同。

[0024]　重量百分比基于未固化的组合物中组分(I)至组分(V)的总重量。每种组分可包含一种以上的单独组合物，前提条件是每种单独组合物如该组分所定义。因此，该组分的重量百分比将是该组分中单独组合物之和。

[0025]　“官能团”是指可聚合的多官能团反应基团，而且不是可聚合的单官能反应基团。“可聚合的基团”是指多官能反应基团，其具有形成两个或更多个附加共价键、致使大分子单体互连的能力。具体地讲，可聚合的基团包括能够经由自由基聚合而聚合的基团，和能够经由阳离子、阴离子、配位、开环、加成或异裂聚合反应而聚合的基团。适宜的官能团包括但不限于烯键式或炔键式不饱和基团，例如烃基、异氰酸酯、环醚(例如但不限于环氧化物、环氧乙烷、环状缩醛)、巯基、琥珀酰亚胺、马来酰亚胺、胺、亚胺、酰胺、酰亚胺、酸酐、氰基、羧酸、羟基、磺酸、硅烷和磷酸酯基团。烯键式不饱和基团包括乙烯基(例如乙烯基醚、N-乙烯基酰胺)、烯丙基、不饱和一元羧酸、不饱和二元羧酸、和不饱和三元羧酸，以及相应的不饱和酸酯。不饱和一元羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸。不饱和二元羧酸包括马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸或柠康酸。不饱和三元羧酸包括乌头酸。可聚合的基团还可为此类材料的衍生物，例如丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、以及类似的乙烯基和烯丙基化合物。官能化硅烷基团包括但不限于不饱和的乙烯基、烯丙基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯硅烷基团，烷氧基、酰氧基、苯氧基、卤素、胺、酰胺、脲、咪唑、氨基甲酸酯、酮肟和噁唑烷酮硅烷基团。形成反应基团的化合物将优选地以稳定的活化形式获得，以允许简单掺入到大分子单体中。此类材料的实例是(甲基)丙烯酰氯、丙烯酸酐、和烯丙基缩水甘油醚。可聚合基团优选位于所述大分子单体的一个或更多个端基处。在另一个实施方案中，所述可聚合基团可位于大分子单体内。

[0026]　上述组合物可被用作涂层。在一些实施方案中，所述涂层可具有低表面能，因此具有高排斥性、抗污性、减反射特性、抗划伤性、和/或良好透明性，从而使所述涂层能够用于许多应用中，例如光学应用中。

[0027]　本文所述涂层可具有0.5nm至100微米，1nm至15微米，或1nm至1微米的厚度。

[0028]　本文还描述了基材上的涂层。所述基材可为光学显示基材，例如但不限于阴极管射线显示器(CRT)、等离子体显示面板(PDP)、电致发光显示器(ELD)、和液晶显示器(LCD)、显示面或显示板、光学镜头、窗、光学偏光器、滤光片、光面印刷物和相片、透明聚合物膜等。基材可为透明的或防眩光的，并且包括但不限于乙酰化纤维素(例如三乙酰纤维素(TAC))、聚酯(例如对苯二甲酸乙二醇酯(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。优选的基材是TAC、PET和PMMA。所述基材任选地具有一个或多个附加涂层，例如施加在基材与本发明涂层之间的硬涂层，例如但不限于丙烯酸酯硬涂层。

[0029] 组分(I)

[0030] 组分(I)包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团。“含氟的聚合物”还被称为含氟聚合物，它是指卤素原子和氢原子总数的至少10％为氟原子的聚合物。就本专利申请目的而言，含氟聚合物得自含氟乙烯基单体，包括氟烯烃(例如氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯)、(甲基)丙烯酸的部分或完全氟化的烷基酯衍生物、以及部分或完全氟化的乙烯基醚。从该角度上而言，一般使用含氟乙烯基单体，以在任选可交联的所得聚合物中提供约10重量％至约70重量％，或约30重量％至约50重量％的氟含量。

[0031] 在一个实施方案中，组分(I)为含氟弹性体。含氟弹性体包含来自于两类或更多类单体的重复单元，并且任选具有允许交联以形成三维网络的固化位点。第一类单体型提供趋于结晶的含氟弹性体直链链段。具有大体积基团的第二类单体型间插到含氟弹性体链中，以破坏该结晶趋势，并且生产基本上非晶态的弹性体。用于直链链段的单体是无大体积取代基的那些，并且包括但不限于偏二氟乙烯(VDF)$CH_2=CF_2$；四氟乙烯(TFE)$CF_2=CF_2$；三氟氯乙烯(CTFE)$CF_2=CFCl$；和乙烯(E)$CH_2=CH_2$。可用于中断结晶具有大体积基团的单体包括六氟丙烯(HFP)，$CF_2=CFCF_3$；1-氢五氟丙烯，$CHF=CFCF_3$；2-氢五氟丙烯，$CF_2=CHCF_3$；全氟(烷基乙烯基醚)(如全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)，$CF_2=CFOCF_3$)；和丙烯(P)，$CH_2=CHCH_3$。含氟弹性体一般由A.Moore在Fluoroelastomers Handbook:The Definitive User's Guide and Databook，William Andrew Publishing，ISBN 0-8155-1517-0(2006年)中描述。

[0032] 例如Moore在美国专利4,694,045中所公开的那些包含乙烯、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用于本发明组合物中。还可用于本发明中的是Viton®GF系列含氟弹性体，例如得自DuPont Performance Elastomers(DE,USA)的Viton®GF-200S。

[0033] 在另一个实施方案中，组分(I)为包含醚键、任选具有反应性官能团例如丙烯酸酯的全氟化聚合物，例如得自Sartomer Company,Inc.(Exton,PA,USA)的E10-DA全氟聚醚二丙烯酸酯低聚物。

[0034] 在另一个实施方案中，组分(I)包含至少一个反应性官能团。

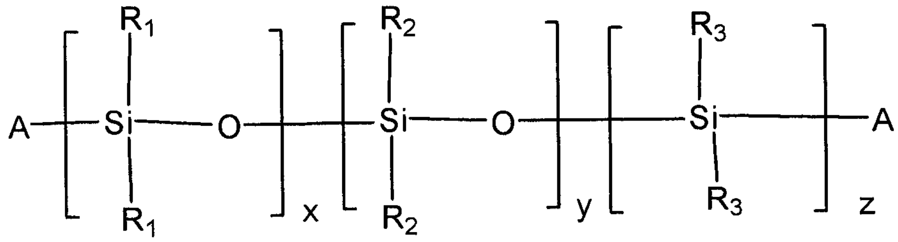
[0035] 在一个实施方案中，组分(I)按本发明组合物中组分(I)至组分(V)的总重量计以约0％至约95％的重量％存在。在另一个实施方案中，组分(I)以约0.1％或约0.5％，至约1％或约2％的重量％存在。

[0036] 在另一个实施方案中，组分(I)具有约10,000至约70,000的重均分子量。

[0037] 组分(II)

[0038] 如上所定义，组分(II)包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟和含硅的聚合物，所述聚合物任选地具有反应性官能团。“含氟和含硅的聚合物”是指如上所定义的含氟聚合物还包含一个或多个硅官能团或非反应性硅基团，或是指在聚合物主链中包含硅、具有低分子量含氟取代基/片段的聚合物。

[0039] 在一个实施方案中，组分(II)由式(II)来描述

[0040] 

II

[0041] 其中A为反应性官能团，R_1-R_6各自独立地为任选包含醚键的C_1-C_6烷基，其中至少一个R是至少部分氟化的，并且x、y和z是整数，表示所述聚合物中的重复单元数，其中x、y和z中至少一个大于0。通常，A为羟基、硅烷、胺、不饱和的一元羧酸、或烯键式不饱和基团。更典型地，A为羟基或$-CH=CH_2$。

[0042] 在一个实施方案中，组分(II)按本发明组合物中组分(I)至组分(V)的总重量计以约0至约95％的重量％存在。在另一个实施方案中，组分(II)以约0.1％或约4％或约10％或约25％，至约30％或约65％或约75％的重量％存在。

[0043] 在一个实施方案中，组分(II)具有约600至约3,000的重均分子量。

[0044] <u>组分(III)</u>

[0045] 组分(III)包含具有小于约600的重均分子量并且具有至少一个官能团的反应性稀释剂。

[0046] 如上定义，“反应性稀释剂”是指具有至少一个可聚合的多官能反应基团，但没有可聚合的单官能反应基团的低聚物。适宜的反应性稀释剂包括但不限于含氟低聚物、含硅低聚物、含氟和含硅的低聚物。反应性稀释剂，也被称为反应性稀释介质或反应性溶剂，通常为具有约200至小于约600g/mol分子量的液体化合物，并且依照DIN 55945用简化的表达式代表较长的命名：1996-09(Deutsches Institut für Normung,Paints and Varnishes)，其描述了在涂料组合物中最初担当溶剂的稀释剂，并且其中，所述稀释剂在薄膜经历化学反应形成期间，通过不依赖粘合剂的自交联，或依靠反应性基团共价地掺入到粘合剂中以成为粘合剂的一部分。它们通常是烯属不饱和单体，包含至少一个双键，具体地讲包含至少两个双键。实例包括但不限于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、三羟甲基丙基甲基醚二丙烯酸酯、己二醇乙氧基化二丙烯酸酯、己二醇丙氧基化二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙基三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五/六丙烯酸酯，以及硅烷官能化反应性稀释剂例如水解反应性烷氧基-、羧基-、氨基-、胺氧基-、卤素-取代的硅烷。反应性稀释剂概述于“Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben”(Georg Thieme Verlag,Stuttgart,N.Y.,1998,第491页，“Reactive diluents”)中。

[0047] 在一个实施方案中，组分(III)按本发明组合物中组分(I)至组分(V)的总重量计以约5％至约99.9％的重量％存在。在另一个实施方案中，组分(III)以约15％或约30％，至约80％或约95％的重量％存在。

[0048] 在一个实施方案中，存在重均分子量为约200至小于约600的组分(III)。

[0049] 在一个实施方案中，组分(III)包含组分(IIIa)，其包含具有小于约600的重均分子量并且具有至少一个官能团(包括但不限于一个或多个丙烯酸酯基团)的含氟反应性稀释剂，例如2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯和2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇二

丙烯酸酯。

[0050] 在另一个实施方案中，组分(III)包含组分(IIIb)，其包含具有小于约600的重均分子量并且具有至少一个官能团的含硅反应性稀释剂，包括但不限于烷基或烷氧基取代的硅烷，例如四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、和甲基三(二甲基氨基)硅烷。

[0051] 在另一个实施方案中，组分(III)包含组分(IIIc)，其包含具有小于约600的重均分子量并且具有至少一个官能团的含氟和含硅的反应性稀释剂，包括但不限于氟化的烷基或烷氧基取代的硅烷，例如1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷和1H,1H,2H,2H-全氟辛基三甲氧基硅烷。

[0052] 组分(IV)

[0053] 组分(IV)包含含氟的无官能低聚物或聚合物，其具有小于约10,000的数均分子量。“含氟的无官能低聚物或聚合物”是指重均分子量限定小于约10,000并且不具有官能团的含氟低聚物或聚合物。含氟低聚物得自含氟乙烯基单体，包括氟烯烃(例如氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯)、(甲基)丙烯酸的部分或完全氟化的烷基酯衍生物、以及部分或完全氟化的乙烯基醚。一般使用含氟乙烯基单体，以在任选可交联的所得聚合物中提供约10重量%或约30重量%或约50重量%，至约50重量%或约70重量%或约90重量%的氟含量。适宜低聚物或聚合物的一个实施方案是全氟聚醚，其还被称为全氟聚烷基醚。另一个实施方案为具有以下化学结构的低聚物：$F-(CF(CF_3)-CF_2-O)_n-CF_2CF_3$其中n为约10至约60。一个适宜的实例是Krytox®氟化油类(得自E.I.duPont de Nemours and Company (Wilmington,DE))。

[0054] 在一个实施方案中，组分(IV)的数均分子量为约3,000至约8,000。

[0055] 在一个实施方案中，组分(IV)按本发明组合物中组分(I)至组分(V)的总重量计以约0至约20%的重量%存在。在另一个实施方案中，组分(IV)以约0.1%或约5%，至约13%或约20%的重量%存在。

[0056] 组分(V)

[0057] 组分(V)包含无机颗粒。

[0058] 在一个实施方案中，组分(V)按本发明组合物中组分(I)至组分(V)的总重量计以约0至约80%的重量%存在。在另一个实施方案中，组分(V)以约0.1%或约5%或约10%或约20%，至约30%或约40%或约80%的重量%存在。

[0059] 所述无机颗粒通常为无机氧化物，例如但不限于氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锑、氧化锆、氧化铟锡、氧化锑锡、混合的钛/锡/锆氧化物、以及一种或多种阳离子的二元、三元、四元以及更高级复合氧化物，所述阳离子选自钛、铝、锑、锆、铟、锡、铌、钽、和锌。可通过组合形式使用一种以上的颗粒。在其它情况下，可使用颗粒复合材料(例如单或多核/壳结构)，其中在一个颗粒中，一种氧化物胶囊包封另一种氧化物。所述颗粒还可为表面官能化的。

[0060] 所述颗粒可为任何形状，包括球形和长方形，并且尺寸通常较均匀，并且基本上保持非聚集。它们可为中空的、多孔的、或实心的。颗粒直径小于约100微米，优选地小于70微米。

[0061] 在一个实施方案中，所述颗粒是导电性或半导电性的，以制得具有抗静电特性的

涂层。可用于该实施方案中的典型的含金属颗粒包括氧化铟锡、氧化锑锡、Sb_2O_3、Sb_2O_5、In_2O_3、SnO_2、氧化锑锌、氧化锌、氧化铝锌、氧化钨、氧化钼、氧化钒和氧化铁。

[0062] 涂覆方法

[0063] 本发明的另一个方面是包含上述组合物的涂层。

[0064] 本文描述了在基材上制备涂层的方法,所述方法包括以下步骤:

[0065] a)提供溶于适宜溶剂中的涂层组合物,所述涂层组合物包含:

[0066] (i)约0至约95重量%的组分(I),其包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟聚合物,所述聚合物任选地具有反应性官能团;

[0067] (ii)约0至约95重量%的组分(II),其包含具有约600至约100,000的重均分子量的含氟和含硅的聚合物,所述聚合物任选地具有反应性官能团;

[0068] (iii)约5至约99.9重量%的组分(III),其包含反应性稀释剂,所述反应性稀释剂具有小于约600的重均分子量,并且具有至少一个官能团;

[0069] (iv)约0至约20重量%的组分(IV),其包含含氟的无官能低聚物或聚合物,所述低聚物或聚合物具有小于约10,000的数均分子量;和

[0070] (v)约0至约80重量%的组分(V),其包含无机颗粒;

[0071] 其中约0.1至约95重量%的涂料组合物为组分(I)和组分(II)中的一者或两者,约5至约99.9重量%的涂料组合物为组分(III),并且所述涂料组合物的剩余部分为组分(IV)和组分(V)中的一者或两者,其中所有重量百分比均基于组分(I)至组分(V)的总重量,并且前提条件是当组分(I)和组分(IV)同时存在时,组分(I)与组分(IV)不同;

[0072] b)将所述涂层组合物施加到基材;

[0073] c)任选从所述涂层组合物中至少部分移除所述溶剂;以及

[0074] d)固化所述涂层组合物。

[0075] 步骤(b)中,所述涂层可由本领域已知的任何方法制得。一种适宜的方法包括在单个涂层步骤中将所述组合物涂覆到基材上,以在基材上形成液体混合物涂层。涂覆前,所述组合物可任选与适宜的溶剂混合。单个涂层步骤中用于将所述组合物施用到基材上的涂覆技术是能够在基材上形成均匀液体薄层的那些,如美国专利公布No.2005/187333中描述的微凹版涂覆。

[0076] 适宜的溶剂包括不会不利地影响所述组合物固化特性或攻击基材的那些,并且可为单一溶剂或适宜溶剂的混合物。此外,选择溶剂,使得将所述溶剂加入到未固化的组合物中而不会导致存在于所述组合物中的任何颗粒絮凝。此外,应选择溶剂,使得它具有适宜的干燥速率。它还不应过快干燥,这可在所得涂层中造成缺陷例如针孔或坑洞。所用溶剂包括但不限于极性非质子有机溶剂,并且代表性实例包括脂族和脂环族:酮例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮;酯例如乙酸丙酯;醚例如二正丁基醚;以及它们的组合。优选的溶剂包括乙酸丙酯和甲基异丁基酮。在另一个实施方案中,所述溶剂可含氟,这尤其可用于包含高含量氟的聚合物。

[0077] 所述方法可包括步骤(c):从基材上的所述液体混合物涂层中至少部分地移除所述溶剂,以在所述基材上形成涂层。所述溶剂可通过已知的方法来移除,例如热、真空、和/或接近基材上涂覆液体分散体的惰性气体流。如果采用热来移除溶剂,则通常通过任选在高湿度条件下(就水分可固化的硅烷基团而言尤其如此),在大于环境温度并且小于约100

℃，或小于约70℃的温度下将涂层基材加热至多约三小时，或2至3小时之间来实施。如果采用惰性气体流，则通常通过使氮气在涂层基材上流动至多约10分钟，或约1至约3分钟来实施。

[0078] 涂层方法还可包括步骤(d)：在基材上固化所述液体混合物涂层。“固化”是指涂层中的可交联的组分和/或反应性组分基本上被交联和/或发生反应，以形成“固化的”涂层。术语“基本上”是指已发生至少一半固化，然而进一步固化可随时间的推移而发生。

[0079] 优选通过自由基机制使未固化的涂层固化。自由基可通过已知的方法来产生，例如通过任选包含在未固化的组合物中的有机过氧化物的热分解，或通过辐射例如紫外线(UV)辐射、γ辐射、或电子束辐射。如果采用辐射，则通常任选在高温下，使涂层基材在辐射下暴露约1至约10分钟。未固化的涂层还可通过硅氧烷化学固化，例如涉及含氢硅烷的硅氢化反应，或包含硅烷的基团经历水解而水解缩合成反应性硅烷醇，其易于缩合形成稳定的硅氧烷键。硅氢化反应可使用自由基引发剂或多种其它催化剂来实现，所述催化剂包括过渡金属，尤其是第VIII族金属例如铂或铑。通常加入催化剂来催化可水解硅烷的水解和缩合。典型的催化剂包括但不限于中等强度的酸或碱和强酸或碱、胺、含锡化合物(例如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二氧化二丁基锡)；钛酸酯(例如钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯(例如DuPont Tyzor®有机钛酸酯))、钛酸铝、铝螯合物、锆螯合物等。

[0080] 制品

[0081] 本发明的另一方面是涂覆有所述组合物的反应产物的基材、或如上所述的干燥的并且固化的涂层、和包括所述基材的制品。

[0082] 适用于本文所述涂层的基材可用于制品中，例如显示面、显示板、光学镜头、窗、光学偏光器、滤光片、光学显示基材，例如但不限于阴极管射线显示器(CRT)、等离子体显示面板(PDP)、电致发光显示器(ELD)、和液晶显示器(LCD)、光面印刷物和相片、透明聚合物膜等。基材可为透明的、抗污的或防眩光的，并且包括但不限于乙酰化纤维素(例如三乙酰纤维素(TAC))、聚酯(例如对苯二甲酸乙二醇酯(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。优选的基材是TAC、PET、PMMA和玻璃。所述基材可任选具有其它涂层，所述涂层可与本文所述涂层相同或不同，施加在基材与本发明涂层之间，或施加在本发明涂层顶部。在一个实施方案中，所述制品具有施加在基材与涂层之间的硬涂层，例如但不限于丙烯酸酯硬涂层，并且任选包括施加在硬涂层或本发明涂层顶部的抗静电层。

[0083] 本发明涂层可任选包含其它添加剂，例如表面活性剂、防静电剂(有机或无机的)、找平剂、光敏剂、紫外线吸收剂、稳定剂、抗氧化剂、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、悬浮剂等。

实施例

[0084] 本发明将在下面的实施例中得到进一步阐述。应当理解，尽管这些实施例说明了本发明的优选实施方案，但仅是以例证的方式给出的。通过上述论述和这些实施例，本领域的技术人员可确定本发明的必要特征，并且在不脱离本发明的实质和范围的前提下，可对本发明进行各种变化和修改以适应多种用途和条件。

[0085] 缩写的含义如下：“cm”是指厘米，“nm”是指纳米，“sec”是指秒，“mm”是指毫米，“g”是指克，“min”是指分钟，“deg”是指度，“h”是指小时，“MW”是指分子量，并且“wt%”是指重

量百分比。

[0086] 镜面反射率的测量(RVIS和RMIN)

[0087] 通过将一条黑色PVC绝缘带(Nitto Denko,PVC塑性带材#21)以排除捕获的气泡的方式粘附到涂覆有本发明的减反射涂层的3.7cm×7.5cm基材膜片的未涂覆面以防止背部表面反射,来制备用于测试的基材膜片。然后将所述膜垂直固定在光度计的光程上。捕获法线入射约2度内的反射光,并且导入至红外扩程光度计(Filmetrics,F50型)。使用背面粗糙并且变黑的BK7玻璃低反射率标准片,在400nm和1700nm之间校准所述光度计。以接收角为约2度的法线入射来测定镜面反射。以约1nm间隔记录400nm至1700nm范围内的反射光谱。通过采用长检波器累积时间,使得仪器在全范围内或被约6%的反射饱和,来获得低噪音光谱。通过将3个或更多个独立测量光谱取平均,来实现噪音的进一步降低。由所记录光谱报导的反射率是x、y和Y的颜色计算的结果,其中Y被报导为镜面反射率(RVIS)。使用C型光源,进行10度标准观察仪的颜色坐标计算。

[0088] 雾度

[0089] 根据ASTM D 1003方法“Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics”,使用得自BYK-Gardner USA(Columbia,MD)的“BYK Gardner Haze-Guard Plus”,测定雾度。

[0090] 表面磨蚀

[0091] 将用本发明减反射涂层涂覆的3.7cm乘7.5cm基材膜片涂覆面向上,通过用粘合带将薄膜边缘固定到平面玻璃板上,以将所述基材膜片安装在所述玻璃板表面上。将Liberon #0000级钢丝绒切成稍大于1乘1cm的片。将切成1乘1cm的软(柔性)泡沫垫放置在钢棉垫上方,并且将保存在滑动贴合的Delrin®套管中的200克黄铜砝码放置在泡沫垫顶部。所述套管由步进马达驱动的MB2509P5J-S3 C018762型平移台模型来移动。VELMEX VXM步进马达控制器驱动步进马达。将钢丝绒和砝码组合件放置在膜表面上并且在膜表面上来回摩擦,以5cm/sec速率在3cm距离内进行10个循环(来回20次)。

[0092] 定量表面磨蚀

[0093] 本发明方法涉及将磨蚀膜成像,并且通过对图像进行软件操作,量化磨蚀膜上刮损面积百分比。

[0094] 不存在涵盖所有可能性的单图像分析方法。普通技术人员将认识到,进行的图像分析是非常具体的。本文给出一般性指导,认识到未指定的参数是普通技术操作人员认知能力范围内的,而不需要过度的实验。

[0095] 该分析假定存在“同轴”和“偏轴”样本照明,并且在距法线入射约7度的反射光下拍摄图像。还假定刮损在图像的垂直取向上。无需普通技术操作人员的过度实验,即可确定适当的图像对比度。图像对比度受光照强度、相机白和暗参考设定、基材折射率、低折射率组合物折射率和厚度的控制。而且,为增加图像对比度,将一片黑色绝缘带粘附在基材背面上。这具有防止背部表面反射的功效。

[0096] 用于分析膜上刮损面积的图像得自摄像机,所述摄像机与计算机中的图像采集卡相连。图像是640乘480像素灰度图像。相机上的光学器件将磨蚀面积放大,使得成像区域宽度为7.3mm(这是1cm宽磨蚀区域的绝大部分)

[0097] 使用具有Reindeer Graphic的用于PhotoShop的Image Processing Toolkit的

Adobe PhotoShop V7来处理如下所述的图像。

[0098] 首先将图像转化成灰度图象(如果它还没有转化的话)。在刮痕方向上进行25像素的模糊移动,以突出刮痕并且淡化噪音和外来薄膜损伤。该模糊做三件事以使图像清晰。首先,通过与背景平均化,清除不是磨蚀方向的其它方向上的薄膜损伤。其次,通过与背景平均化,移除单独的白色点。第三,通过在刮痕条之间平均化,填充刮痕中的任何小间隙。

[0099] 在为图像中像素强度对比度自动调节作准备时,选择邻近左上角的四个像素。这些像素以200强度(从255中)填充。该步骤确保在图像中没有明亮刮痕的情况下,图像中具有与未磨蚀材料的黑色背景不同的某些标记。这具有限制对比度自动调节的功效。所用的对比度自动调节称为"直方图界限:最大-最小",这改变图像对比度,使得直方图填充得自8比特灰度图像中的0至255等级。

[0100] 可将自定义滤镜施加在图像上,获得水平方向上的衍生图像,然后将原图像加回至衍生图像。这具有突出垂直刮痕边缘的效果。

[0101] 在128灰度级处采用两级阈值化。128级或更高级处的像素设为白色(255),低于128亮度的像素设至黑色(0)。然后将图像反转,使得黑色像素为白色,而白色像素为黑色。这是调和最后步骤中采用的全测量特征,这是黑色区域全测量应用。结果以图像中黑色像素百分比形式给出。这是由方法1刮损的总面积百分比(即刮损%)。整个方法花费几秒钟/图像。由该方法可快速并且可重复地评定许多磨蚀样本,与常规方法中所需的操作人员无关。

[0102] 表面张力

[0103] 通过采用固着液滴法测定表面上指定液体的接触角来分析所述样本的表面张力。

[0104] 实施例1

[0105] 形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.2g $CH_2=CHSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O]_x(CH_3)_2SiCH=CH_2$(乙烯基远螯封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,具有聚氢甲基硅氧烷交联剂,分子量(MW)大于1,000和Pt催化剂,F065,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA,USA)),(2)组分(III):0.05g $F(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$,(3)组分(IV):0.03g氟化的油Krytox®GPL105,分子量为300-900(得自E.I.duPont de Nemours and Company(Wilmington,DE)),(4)0.02g 10重量%Pt/ViSiO配合物的甲苯溶液(SIP 6830.3,得自Gelest,Inc.(Morrisville,PA)),(5)0.1g三氟乙酸,(6)1g乙酸丙酯和(7)5g甲苯。通过将玻璃板(得自Motorola)在未固化的组合物中浸泡30分钟将所述未固化的组合物涂覆在所述板上,然后在甲苯中短时浸洗以移除过量组合物,在具有高湿度(来自开口容器内的水)的烘箱中将涂层玻璃在65℃下加热3小时,并且最后在120℃真空炉中烘焙1.5小时。由水(106度)、二碘甲烷(93度)和十六烷(69度)的高接触角示出,所得的澄清透明的无色涂料具有低的表面张力(<18达因/厘米),和对用纸擦拭的可视的抗划伤性。

[0106] 实施例2

[0107] 形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.2g $CH_2=CHSi(CH_3)_2O[Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O]x(CH_3)_2SiCH=CH_2$(乙烯基远螯封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,具有聚氢甲基硅氧烷交联剂,分子量大于1,000,和Pt催化剂,F065,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA)),(2)组分(III):0.1g $F(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$,(3)组分(IV):0.02g氟化的油Krytox®GPL105,分子量为300-900(得自E.I.duPont de Nemours and Company

(Wilmington,DE)),(4)0.03g 10重量%Pt/ViSiO配合物的甲苯溶液(SIP 6830.3,得自Gelest,Inc.(Morrisville,PA)),(5)0.1g三氟乙酸,(6)1g乙酸丙酯和(7)6g甲苯。通过将玻璃板(Motorola)在未固化的组合物中浸泡30分钟将所述未固化的组合物涂覆在所述板上,然后用乙酸丙酯清洗以移除过量组合物,在具有高湿度(来自开口容器内的水)的烘箱中将涂层玻璃在65℃下加热2.5小时,并且最后在120℃真空炉中烘焙2小时。由水(104度)、二碘甲烷(87度)和十六烷(63度)的高接触角示出,所得的澄清透明的无色涂料具有低的表面张力(<18达因/厘米),和对用纸擦拭的可视的抗划伤性。

[0108] 实施例3

[0109] 形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.06g $HO(Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O)_xH$(硅烷醇封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,分子量为800-1200,FMS-9922,Gelest),(2)组分(III):0.015g $CH_2=CHC(O)OCH_2(CF_2)_4CH_2O(O)CCH=CH_2$(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯,MW=370),(3)组分(III):0.3g 1,6-己二醇二丙烯酸酯,和(4)0.3g乙酸丙酯,(5)0.03g Irgacure®651。使用1密耳刮粉刀膜施用装置将所述未固化的组合物涂覆在Fuji TAC(三乙酰基纤维素)薄膜上,然后用氮气吹扫2分钟,接着在85℃下用紫外灯固化5分钟。所得涂层具有RVIS=1.44(相对于未涂覆的Fuji TAC),RMIN=0.72,雾度=0.53,并且刮损%=100。

[0110] 实施例4

[0111] 形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.04g $HO(Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O)_xH$(硅烷醇封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,MW=800-1200,FMS-9922,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA)),(2)组分(II):0.02g $HO(Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O)_yH$(硅烷醇封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,MW=550-800,FMS-9921,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA)),(3)组分(III):0.05g $CH_2=CHC(O)OCH_2(CF_2)_4CH_2O(O)CCH=CH_2$(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯,MW=370),(4)组分(III):0.3g 1,4-丁二醇二丙烯酸酯,和(5)0.3g乙酸丙酯,(6)0.03g Irgacure®651。使用1密耳刮粉刀膜施用装置将所述未固化的组合物涂覆在Fuji TAC(三乙酰基纤维素)薄膜上,然后用氮气吹扫2分钟,接着在85℃下用紫外灯固化5分钟。所得涂层具有RVIS=1.32(相对于未涂覆的Fuji TAC的4.3),RMIN=0.83,雾度=0.84,并且刮损%=80。

[0112] 实施例5

[0113] 形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.06g $HO(Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O)_yH$(硅烷醇封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,MW=550-800,FMS-9921,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA)),(2)组分(III):0.05g $F(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$,(3)组分(III):0.3g 1,3-丁二醇二丙烯酸酯和(4)0.3g乙酸丙酯,(5)0.03g Irgacure®651。使用1密耳刮粉刀膜施用装置将所述未固化的组合物涂覆在Fuji TAC(三乙酰基纤维素)薄膜上,然后用氮气吹扫2分钟,接着在85℃下用紫外灯固化5分钟。所得涂层具有RVIS=1.24(相对于未涂覆的Fuji TAC的4.3),RMIN=0.98,雾度=0.74,并且刮损%=100。

[0114] 实施例6

[0115] 形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.037g $HO(Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O)_yH$(硅烷醇封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,MW=800-1200,FMS-9922,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA)),(2)组分(I):0.015g E10-DA,全氟聚醚二丙烯酸酯,Mn

＝1200-1500(得自Sartomer Company,Inc.,(Exton,PA),产品编号CN4000)(3)组分(III):0.8g 1,4-丁二醇二丙烯酸酯和(4)0.8g乙酸丙酯,(5)0.08g Irgacure®651。使用1密耳刮粉刀膜施用装置将所述未固化的组合物涂覆在Fuji TAC(三乙酰基纤维素)薄膜上,然后用氮气吹扫2分钟,接着在85℃下用紫外灯固化5分钟。所得涂层具有RVIS＝1.89(相对于未涂覆的Fuji TAC的4.3),RMIN＝1.72,雾度＝0.56,并且刮损％＝21。

[0116]　实施例7

[0117]　形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(II):0.05g $HO(Si(CH_3)(CH_2CH_2CF_3)O)_yH$(硅烷醇封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷,MW＝550-800,FMS-9921,得自Gelest,Inc.,(Morrisville,PA)),(2)组分(I):0.015g E10-DA,全氟聚醚二丙烯酸酯,Mn＝1200-1500(得自Sartomer Company,Inc.,(Exton,PA),产品编号CN4000)(3)组分(III):0.8g 1,3-丁二醇二丙烯酸酯和(4)0.8g乙酸丙酯,(5)0.08g Irgacure®651。使用1密耳刮粉刀膜施用装置将所述未固化的组合物涂覆在Fuji TAC(三乙酰基纤维素)薄膜上,然后用氮气吹扫2分钟,接着在85℃下用紫外灯固化5分钟。所得涂层具有RVIS＝1.73(相对于未涂覆的Fuji TAC的4.3),RMIN＝1.72,雾度＝0.24,并且刮损％＝98。

[0118]　实施例8

[0119]　形成未反应的组合物,所述组合物包含:(1)组分(I):0.011g Viton®GF-200S含氟弹性体,(MW＝30,000-70,000,得自E.I.duPont de Nemours and Company,(Wilmington,DE)),(2)组分(III):2.0g 1,4-丁二醇二丙烯酸酯,和(3)0.19g乙酸丙酯,(4)2.0g Vertrel®XF特定流体(氟化溶剂,得自E.I.duPont de Nemours and Company(Wilmington,DE)),(5)0.0011g Irgacure®651。使用0.5密耳刮粉刀膜施用装置将所述未固化的组合物涂覆在Fuji TAC(三乙酰基纤维素)薄膜上,然后用氮气吹扫2分钟,接着在85℃下用紫外灯固化5分钟。所得涂层示出,十六烷前进接触角为47度并且后退接触角为26度,具有RVIS＝3.36(相对于未涂覆的Fuji TAC的4.3),雾度＝0.62％。