



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110114419 B

(45) 授权公告日 2021.11.23

(21) 申请号 201780081493.8

(22) 申请日 2017.12.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110114419 A

(43) 申请公布日 2019.08.09

(30) 优先权数据

62/439,981 2016.12.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/058442 2017.12.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/122749 EN 2018.07.05

(73) 专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 克拉里·哈特曼-汤普森

乔纳森·A·阿尼姆-阿多

贾斯廷·P·迈尔

赛缪尔·J·卡彭特

布赖恩·V·亨特

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 孙微 金小芳

(51) Int.Cl.

G09D 4/00 (2006.01)

G09D 7/62 (2018.01)

H01L 51/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104870594 A, 2015.08.26

CN 104662689 A, 2015.05.27

CN 101124273 A, 2008.02.13

CN 101095065 A, 2007.12.26

审查员 刘浩亮

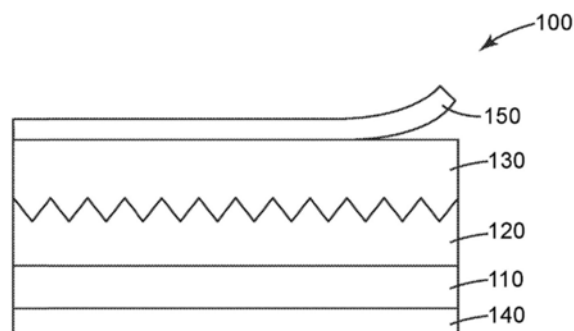
权利要求书5页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

柔性纳米颗粒光学涂料组合物

(57) 摘要

本发明公开了可固化的可涂覆型组合物,所述可固化的可涂覆型组合物包含具有高折射率的硅烷经表面处理的无机纳米颗粒和可固化的反应混合物。所述可固化的反应混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。由所述组合物制备的固化的光学涂层是光学透明的,具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度,并且具有至少1.78的折射率,并且能够通过10毫米芯轴柔性测试。



1. 一种可固化的可涂覆型组合物,所述可固化的可涂覆型组合物包含:

具有至少2.0的高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中所述经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;以及

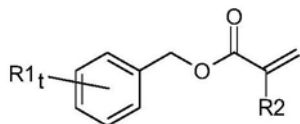
可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:

第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体;

第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率的具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或较低折射率的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体;以及

至少一种引发剂,

其中基于所述可固化的可涂覆型组合物的总固体重量计算,所述无机纳米颗粒占所述可固化的可涂覆型组合物的至少64重量%;其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体占所述可固化的反应混合物的25重量%至75重量%;并且其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体包括式I的化合物:



式 I

其中至少一个R1包括芳族取代基,其中所述芳族取代基包含:

-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团,或

-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且

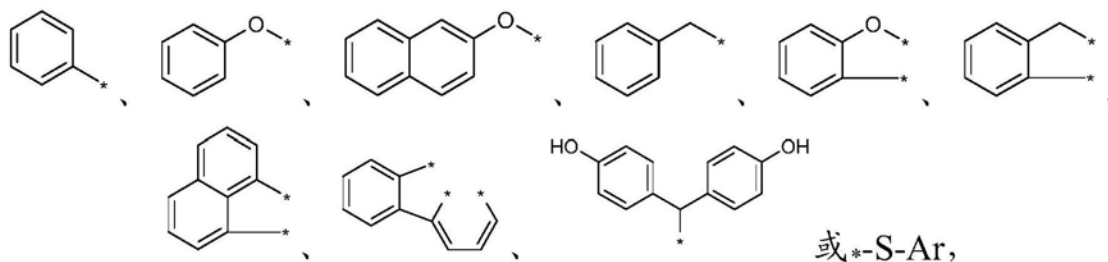
每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团、或2个或更多个烷基基团连接的苯基或取代的苯基基团;

t为1至4的整数;

并且R2为氢或甲基。

2. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述可固化的可涂覆型组合物能够在基底上涂覆并固化以制备光学透明、具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度并且具有至少1.78的折射率的涂层,并且其中所述涂层能够通过10毫米芯轴柔性测试。

3. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述至少一个R1基团包括:

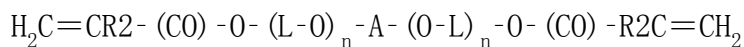


其中每个*表示与式I的芳环的一个或多个附接点;以及

Ar为取代或未取代的苯基、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

4. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体为脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯。

5. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述具有至少一个亚烷基氧连接基团的所述(甲基)丙烯酸酯单体包括式II的化合物:



式II

其中R₂为氢或甲基;

(CO)是羰基基团C=O;

A为包含芳族基团或稠合的芳族基团的二价基团;

基团(O-L)_n表示聚氧化烯基团,其包含重复的-O-L-单元,其中L为二价亚烷基基团;以及

n为10或更大的整数。

6. 根据权利要求5所述的可固化的可涂覆型组合物,

其中A为包含萘基基团或茛基基团的稠合的芳族基团;

L包含亚甲基或亚丙基基团;以及

n为10或20。

7. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述具有高折射率的无机纳米颗粒包括选自氧化锆纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒的金属氧化物纳米颗粒。

8. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中基于所述可固化的可涂覆型组合物的总固体重量,所述无机纳米颗粒占所述可涂覆型组合物的至少70重量%。

9. 根据权利要求1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述可固化的可涂覆型组合物还包含至少一种溶剂。

10. 一种制品,所述制品包括:

具有第一主表面和第二主表面的第一基底;以及

与所述第一基底的所述第二主表面的至少一部分相邻的固化的或可固化的光学涂层,其中所述固化的或可固化的光学涂层由已被涂覆并任选地固化的可固化的可涂覆型组合物制备,其中所述可固化的可涂覆型组合物包含:

具有至少2.0的高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中所述经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;以及

一种可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:

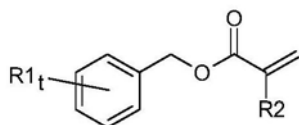
第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体;

第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率的具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或较低折射率的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体;以及

至少一种引发剂,

其中基于所述可固化的可涂覆型组合物的总固体重量计算,所述无机纳米颗粒占所述可固化的可涂覆型组合物的至少64重量%;其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体占所述可固化的反应混合物的25重量%至75重量%;并且其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯

单体包括式I的化合物：



式 I

其中至少一个R1包括芳族取代基，其中所述芳族取代基包含：

-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团，或

-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团，其中X为S或O，并且

每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团、或2个或更多个烷基基团连接的苯基或取代的苯基基团；

t为1至4的整数；

并且R2为氢或甲基。

11. 根据权利要求10所述的制品，还包括介于所述第一基底的所述第二主表面与所述固化的或可固化的光学涂层之间的粘合剂层。

12. 根据权利要求10所述的制品，还包括折射率小于1.55的低折射率层，所述低折射率层与所述固化的或可固化的光学涂层接触，使得在所述固化的或可固化的光学涂层与所述低折射率层之间形成界面。

13. 根据权利要求12所述的制品，其中介于所述固化的或可固化的光学涂层与所述低折射率层之间的所述界面包括纳米结构化表面界面。

14. 一种包括多层光学制品的装置，其中所述装置包括具有附接到装置表面的多层光学制品的所述装置表面，其中所述多层光学制品包括：

与所述装置表面接触的粘合剂层；以及

接触所述粘合剂层的固化的光学涂层，其中所述固化的光学涂层由已涂覆并固化的可固化的可涂覆型组合物制备，其中所述可固化的可涂覆型组合物包含：

具有至少2.0的高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒，其中所述经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理；以及

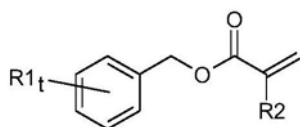
可固化的反应混合物，其中所述可固化的反应混合物包含：

第一(甲基)丙烯酸酯单体，其包含折射率为1.6或更高的高折射率单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体；

第二(甲基)丙烯酸酯单体，其包含折射率小于1.6的较低折射率的具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或较低折射率的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体；以及

至少一种引发剂；以及

其中所述固化的光学涂层为光学透明的，具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度，并且具有至少1.78的折射率，并且能够通过10毫米芯轴柔性测试；其中基于所述可固化的可涂覆型组合物的总固体重量计算，所述无机纳米颗粒占所述可固化的可涂覆型组合物的至少64重量%；其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体占所述可固化的反应混合物的25重量%至75重量%；并且其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体包括式I的化合物：



式 I

其中至少一个R1包括芳族取代基,其中所述芳族取代基包含:

-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团,或

-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团、或2个或更多个烷基基团连接的苯基或取代的苯基基团;

t为1至4的整数;

并且R2为氢或甲基。

15. 根据权利要求14所述的装置,还包括折射率小于1.55的低折射率层,所述低折射率层与所述固化的光学涂层接触,使得在所述固化的光学涂层与所述低折射率层之间形成界面。

16. 根据权利要求15所述的装置,其中介于所述固化的光学涂层与所述低折射率层之间的所述界面包括纳米结构化界面。

17. 根据权利要求15所述的装置,还包括与所述低折射率层接触的至少一个附加层,其中所述至少一个附加层包括粘合剂层、有机层或无机层。

18. 根据权利要求14所述的装置,其中所述装置表面包括OLED装置的表面。

19. 一种制备光学制品的方法,所述方法包括:

提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底;

提供可固化的可涂覆型组合物,所述可固化可涂覆型组合物包含:

具有至少2.0的高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中所述经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;以及

可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:

第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体;

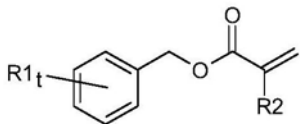
第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率的具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或较低折射率的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体;以及

至少一种引发剂;

将所述可固化的可涂覆型组合物涂覆在所述第一基底的所述第二主表面的至少一部分上,以形成与所述第一基底的所述第二主表面相邻的光学涂层;以及

固化所述光学涂层,

其中基于所述可固化的可涂覆型组合物的总固体重量计算,所述无机纳米颗粒占所述可固化的可涂覆型组合物的至少64重量%;其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体占所述可固化的反应混合物的25重量%至75重量%;并且其中所述单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体包括式I的化合物:



式 I

其中至少一个R1包括芳族取代基,其中所述芳族取代基包含:

-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团,或

-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且

每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团、或2个或更多个烷基基团连接的苯基或取代的苯基基团;

t为1至4的整数;

并且R2为氢或甲基。

20. 根据权利要求19所述的方法,还包括使微结构化工具与所述涂层的所述第二主表面接触,以在固化所述光学涂层之前向所述光学涂层的所述第二主表面赋予微结构。

柔性纳米颗粒光学涂料组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及可用于制备柔性且有高折射率的光学涂层的可固化涂料组合物,并且涉及包括此类涂料组合物的制品和装置。

背景技术

[0002] 光学装置日益变得更加复杂,并且涉及越来越多的功能层。当光行进穿过光学装置的层时,该光可被各层以各种各样的方式改变。例如,光可被反射、折射或吸收。在许多情况下,由于非光学原因而被包括在光学装置中的层会不利地影响光学特性。例如,如果包括的支撑层不是光学透明的,则非光学支撑层对光的吸收会不利地影响整个装置的透光率。

[0003] 具有多层光学装置的一个常见难题是当不同折射率的层彼此相邻时,可在它们的界面处发生光的折射。在一些装置中,光的该折射是期望的,但在其他设备中该折射是不期望的。为了最小化或消除光在两层之间的界面处的该折射,已努力使形成界面的两个层之间的折射率差值最小化。然而,随着光学装置内采用更广泛的材料范围,折射率的匹配可能变得越来越困难。常用于光学装置中的有机聚合物膜和涂层具有有限范围的折射率。由于较高折射率的材料越来越多地用于光学装置中,因此变得越来越难于制备具有适宜的折射率,然而保持有机聚合物的所需特征,诸如易于加工、柔性等特征的有机聚合物组合物。

发明内容

[0004] 本文公开了可固化的可涂覆型组合物,用这些可固化的可涂覆型组合物制备的制品,掺入可固化的可涂覆型组合物的装置以及制备光学制品的方法。

[0005] 在一些实施方案中,可固化的可涂覆型组合物包含具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒和可固化的反应混合物,其中经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理。该可固化的反应混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。

[0006] 本发明还公开了制品,所述制品包括具有第一主表面和第二主表面的第一基底,以及与第一基底的第二主表面的至少一部分相邻的固化的或可固化的光学涂层,其中固化的或可固化的光学涂层由已涂覆并任选地固化的可固化的可涂覆型组合物制备。该可固化的可涂覆型组合物包含具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒和可固化的反应混合物,其中经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理。该可固化的反应混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。

[0007] 本发明还公开了包括多层光学制品的装置。在一些实施方案中,该装置包括具有附接到装置表面的多层光学制品的装置表面,其中多层光学制品包括与装置表面接触的粘合剂层和接触粘合剂层的固化的光学涂层,其中固化的光学涂层由已涂覆并固化的可固化

的可涂覆型组合物制备。该可固化的可涂覆型组合物包含具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒和可固化的反应混合物,其中经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理。该可固化的反应混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。该固化的光学涂层是光学透明的,具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度,其具有至少1.78的折射率,并且能够通过10毫米芯轴柔性测试。

[0008] 本发明还公开了制备光学制品的方法。在一些实施方案中,该方法包括提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底;提供可固化的可涂覆型组合物,将可固化的可涂覆型组合物涂覆在第一基底的第二主表面的至少一部分上,以形成与第一基底的第二主表面相邻的光学涂层;以及固化该光学涂层。该可固化的可涂覆型组合物包含具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒和可固化的反应混合物,其中经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理。该可固化的反应混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。

附图说明

[0009] 参照以下结合附图对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本申请。

[0010] 图1示出了本公开的制品的实施方案的剖面图。

[0011] 图2示出了本公开的装置的剖面图。

[0012] 在所示实施方案的以下描述中,参考了附图并通过举例说明的方式在这些附图中示出了其中可实践本公开的各种实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围的情况下,可利用实施方案并且可进行结构上的改变。图未必按照比例绘制。图中使用的相似数字指代相似的部件。然而,应当理解,在给定图中使用数字指代部件不旨在限制另一图中用相同数字标记的部件。

具体实施方式

[0013] 对于各种各样的应用和装置,需要范围广泛的光学层。这些光学层可包括膜和涂层,并且通常包括膜和涂层的组合。利用光学层的应用和装置的示例为OLED装置。OLED装置为有机发光二极管装置。

[0014] 许多光学应用在它们的构造中利用多层光学制品。这些多层制品可包括光学膜和光学涂层。涂层尤其可用于范围广泛的光学应用中。这些涂层通常通过将可固化涂料组合物涂覆到基底上并固化所述涂料组合物来制备。已制备用于光学应用的范围广泛的涂料组合物,诸如例如用来保护光学元件的光学透明的硬涂层,用来将光学膜粘附到一起的光学透明的粘合剂,以及范围广泛的专业涂层。

[0015] 期望在光学应用中使用的特殊涂层包括具有高折射率的涂层。如本文所用,术语高折射率是指具有至少1.7的折射率的材料。具体地,期望具有高折射率的涂层。

[0016] 在涂层上实现高折射率非易事。通常,涂层由有机聚合物制得,并且有机聚合物以

及用于制备它们的单体具有过低的折射率,而不能用于高折射率涂层中。通常有机聚合物具有在1.3-1.6的范围内的折射率。已开发出具有较高折射率的特殊聚合物,但此类聚合物往往较昂贵,并且制备仅包括有机聚合物的高折射率涂层通常是不可行的。一般来讲,将具有高折射率的无机纳米颗粒添加到有机聚合物中以提高整个涂层的折射率。通常需要高含量的无机纳米颗粒以获得高折射率。

[0017] 包括分散在有机聚合物基体中的高折射率纳米颗粒的涂层已用于多种光学应用中。例如,在美国专利公布号2014/0370307 (Hao等人) 中,高折射率纳米颗粒被用于形成光学耦合层。

[0018] 然而,由于高折射率涂层的用途已增加,对这些涂层的要求已变得更加严格。对于这些涂层,变得越来越重要的一个特征是柔性。如在该上下文中所用,柔性是指弯曲而不断裂或开裂的能力。由于高折射率涂层包含高含量的刚性无机纳米颗粒,因此它们往往易碎并且缺乏柔性。

[0019] 在本公开中,描述了能够形成不仅具有期望的高折射率、高可见光透射率和低雾度的光学特性,而且具有柔性的涂层的涂料组合物。如将在下文和实施例部分中详细描述,涂层的柔性可通过芯轴弯曲测试来测量。因此,本公开的涂料组合物为可固化涂料组合物,这意味着涂料组合物可被涂覆并固化以形成涂层。由此形成的涂层可为连续的或不连续的。

[0020] 因此,本公开的可固化的可涂覆型组合物具有范围广泛的特性,其中这些特性中的许多彼此相反并且需要特性的平衡。例如,可固化的可涂覆型组合物是可涂覆的,这意味着它们能够被涂覆。这需要平衡可包括的无机纳米颗粒的量相对于可固化的有机单体的量。为了获得可涂覆型组合物,人们期望具有足够高含量的可固化有机单体。由于需要具有高折射率,这种平衡更加复杂。由于无机纳米颗粒提高折射率并且有机聚合物降低涂层的折射率,为了获得高折射率,人们希望具有尽可能高含量的无机纳米颗粒。

[0021] 为了实现期望的特性的平衡,本公开的可固化的可涂覆型组合物使用两种不同的(甲基)丙烯酸酯基单体的混合物。(甲基)丙烯酸酯基单体的混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体,和有助于向固化的组合物提供增强的柔性的第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体。下面将更详细地描述这些单体中的每一个。

[0022] 因此,本公开的涂料组合物出乎意料地提供了通常相反范围的可涂覆特性,并与所期望的光学性能(至少90%的可见光透射率、小于5%的雾度和大于1.7的高折射率)和柔性(如通过芯轴弯曲测试)的固化后特性相组合。

[0023] 本文还公开了由本公开的可固化的可涂覆型组合物制备的光学涂层而制备的制品;包括多层制品的装置,所述多层制品包括由本公开的可固化的可涂覆型组合物制备的光学涂层;以及制备光学制品的方法,所述光学制品包括由本公开的可固化的可涂覆型组合物制备的光学涂层。所有这些制品和方法在下文中更详细地描述。

[0024] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的表达特征尺寸、量和物理特性的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容来寻求获得的期望特性而变化。用端值来表述的数值

范围包括该范围内所包含的所有数字(如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)及该范围内的任何范围。

[0025] 除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施方案。例如,对“一层”的引用涵盖了具有一个层、两个层或更多个层的实施方案。除非内容另外明确指明,否则如本说明和所附权利要求书中使用的,术语“或”一般以包括“和/或”的意义使用。

[0026] 如本文所用,术语“回填材料”或“回填层”是指填入不规则表面或结构化表面以产生新表面的材料层,该新表面可用作基部以构建附加分层元件并且为热稳定的。

[0027] 如本文所用,术语“纳米结构”是指最长尺寸在约1纳米至约1000微米范围内的特征并且包括微结构。

[0028] 如本文所用,术语“结构化表面”是指这样的表面,该表面上包括可呈规则图案或随机分布的纳米结构。如本文所用,“微结构化材料”是指包括具有一个或多个微观特征的至少一个表面的材料。

[0029] 如本文所用,“微结构化”表面是指表面具有特征的构型,其中特征的至少2个维度为微观的。如本文所用,术语“微观”是指具有足够小尺寸的特征,以致当从观察平面观察时,肉眼需要光学辅助器才能确定其形状。一个标准可见于W.J.Smith, McGraw-Hill的“Modern Optical Engineering (现代光学工程)”(1966)的第104-105页,其中视敏度是“依据可以被识别的最小字符的角大小来进行定义和测量的”。正常视敏度被认为是最小可识别的字母对向视网膜上5弧分的角高度时的情况。在250mm(10英寸)的典型工作距离处,这得出该物体的侧向尺寸为0.36mm(0.0145英寸)。

[0030] 术语“凝固”、“固化”和“反应”可互换使用,以描述反应性组合物中的反应性基团反应或聚合以形成不再具有反应性的聚合物组合物。凝固、固化或反应可以涉及或者可以不涉及交联。

[0031] 术语“室温”和“环境温度”可互换使用,意指20℃至25℃范围内的温度。

[0032] 术语“T_g”和“玻璃化转变温度”可互换使用。如果测量,除非另有说明,否则T_g值通过差示扫描量热法(DSC)以10℃/分钟的扫描速率测定。通常,不测量共聚物的T_g值,而是使用熟知的Fox公式,使用由单体供应商为均聚物提供的单体T_g值来计算,如本领域技术人员所理解的

[0033] 如本文所用,术语“烃基团”是指主要含有或只含有碳原子和氢原子的任何一价基团。烃基团的示例为烷基基团和芳基基团。

[0034] 术语“烃基层”是指主要包含碳和氢的层,并且还可包含杂原子或杂原子基团,诸如硅、氧、氮、硫等原子,(甲基)丙烯酸酯基团、有机硅基团等。

[0035] 如本文所用,术语“相邻”在针对两层时意指,这两层相互毗邻,其间没有居间的敞开空间。它们可以彼此直接接触(例如,层合在一起)或者可以存在居间层。

[0036] 术语“烷基”是指为烷烃的基团的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团含有1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。烷基基团的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0037] 术语“芳基”是指为芳族和碳环的一价基团。芳基可具有与芳族环相连或稠合的一至五个环。其它环结构可为芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基基团的示例包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、苝基、茈基和芴基。

[0038] 术语“亚烷基”是指为烷烃基的二价基团。亚烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。亚烷基通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,亚烷基包含1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。亚烷基的基团中心可在相同碳原子(即烷叉基)或不同碳原子上。

[0039] 术语“亚杂烷基”是指包括至少两个通过硫基、氧基或-NR-连接的亚烷基基团的二价基团,其中R为烷基。亚杂烷基可以是直链的、支链的、环状的、被烷基基团取代的、或它们的组合。一些亚杂烷基为聚氧化烯,其中杂原子为氧,诸如例如-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂-。

[0040] 术语“亚芳基”是指为碳环和芳族的二价基团。该基团具有相连、稠合或它们的组合的一至五个环。其它环可为芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施方案中,亚芳基基团具有至多达5个环、至多达4个环、至多达3个环、至多达2个环或一个芳环。例如,亚芳基基团可为亚苯基。

[0041] 术语“亚杂芳基”是指为碳环和芳族并且包含杂原子诸如硫、氧、氮或卤素诸如氟、氯、溴或碘的二价基团。

[0042] 术语“亚芳烷基”是指式-R^a-Ar^a-的二价基团,其中R^a为亚烷基,并且Ar^a为亚芳基(即,亚烷基键合到亚芳基)。

[0043] 术语“(甲基)丙烯酸酯”是指醇的单体和低聚的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体或低聚物在本文中通称为“(甲基)丙烯酸酯”。称为“(甲基)丙烯酸酯官能”或“(甲基)丙烯酸酯基”的材料为包含一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团的材料。

[0044] 术语“自由基聚合性的”和“烯键式不饱和的”可互换使用,并且是指包含能够经由自由基聚合机制聚合的碳-碳双键的反应性基团。

[0045] 除非另外指明,否则“光学透明的”是指制品、膜或粘合剂在可见光谱(约400nm至约700nm)的至少一部分上具有高透光率。通常,光学透明制品具有至少90%的可见光透射率。术语“透明膜”是指具有一定厚度的膜,使得当该膜设置在基底上时,图像(设置在基底上或邻近基底)透过该透明膜的厚度可见。在许多实施方案中,透明膜允许在不明显损失图像清晰度的情况下透过膜的厚度看到图像。在一些实施方案中,透明膜具有无光表面或光泽表面。

[0046] 除非另外指明,否则“视觉上澄清的”是指在可见光谱(约400nm至约700nm)的至少一部分上具有至少88%的高透光率并表现出低雾度(通常小于约5%,或者甚至小于约2%)的粘合剂或制品。在一些实施方案中,视觉上澄清的制品表现出在50微米厚度下小于1%或者甚至在50微米的厚度下0.5%的雾度。在一些实施方案中,视觉上澄清的制品具有至少90%、通常更高诸如95%、97%、98%或者甚至99%或更高的可见光透射率。视觉上澄清的制品或涂料在CIE Lab色标上一般是中性颜色的,其中a或b值小于0.5。

[0047] 如本文所用,术语“剥离表面”是指为粘合剂,尤其是压敏粘合剂提供低粘合强度的表面。剥离表面的示例包括剥离衬件的表面。

[0048] 如本文所用,术语“剥离衬件”是指包括至少一个剥离表面的制品。当附着到粘合

剂层时,剥离衬件只是轻轻地附着在上面,可以轻易移除。剥离衬件可为单层(仅具有基部层)或其可为多层构造(除了基部层之外还有一个或多个涂层或另外的层)。剥离衬件还可以含有诸如微结构的结构或图案。

[0049] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的示例为热活化粘合剂和压敏粘合剂。

[0050] 热活化粘合剂在室温下不发粘,但在升高的温度下变得发粘并能够粘结到基底。这些粘合剂通常具有高于室温的 T_g 或熔点(T_m)。当温度升至高于 T_g 或 T_m 时,储能模量通常会降低并且粘合剂变得发粘。

[0051] 本领域普通技术人员熟知压敏粘合剂组合物具有包括如下在内的室温下的特性:(1)有力且持久的粘着性,(2)用手指轻轻一压就能粘附,(3)能够充分地粘着于粘附体,和(4)有足够的内聚强度以从粘附体干净地移除。已经发现可良好地用作PSA的材料是这样的聚合物,这种聚合物被设计和配制成表现出所需的粘弹性,从而获得粘着力、剥离粘附力以及剪切保持力的期望平衡。获得特性的适当平衡不是简单的方法。

[0052] 本文公开了可固化的可涂覆型组合物,由这些可固化的可涂覆型组合物制备的制品,包括由这些可固化的可涂覆型组合物制备的制品的装置,以及制备制品和装置的方法。

[0053] 本文公开了涂料组合物,该涂料组合物为可固化可涂覆型组合物,其包含具有高折射率(通常2.0或更大)的经表面处理的无机纳米颗粒和可固化的反应混合物。经表面处理的无机纳米颗粒的表面处理剂包含硅烷表面处理剂。该可固化的反应混合物包含第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。

[0054] 可固化的可涂覆型组合物具有如上所述的特性平衡。该组合物为可涂覆型,意味着它们能够通过常规的涂覆技术涂覆并因此具有适用于这些涂覆技术的粘度。该组合物也是可固化的,意味着它们包含可被固化以形成聚合物基体的可固化的反应混合物,所述聚合物基体为经表面处理的无机纳米颗粒提供粘结剂基体。如将在下文中更详细地描述,可固化的反应混合物以在固化时提供高折射率和期望柔性的期望特性那样的方式配制。

[0055] 本公开的可固化的可涂覆型组合物包含具有高折射率的无机纳米颗粒。在该上下文中,高折射率指的是2.0或更高的折射率。这些无机纳米颗粒为经表面处理的纳米颗粒,这意味着表面处理剂已施加到无机纳米颗粒上以至少部分地改性无机纳米颗粒的表面。表面处理通常吸附或以其它方式附接到无机纳米颗粒的表面。尤其适宜的无机纳米颗粒的示例为金属氧化物纳米颗粒。

[0056] 表面改性(例如胶态的)纳米颗粒可以有效增强在其中包括它们的可涂覆型可固化的组合物的折射率的量存在于聚合结构中。在一些实施方案中,表面改性的无机纳米颗粒的总量可以以至少64重量%的量存在于可涂覆型可固化的组合物中。在一些实施方案中,表面改性的无机纳米颗粒的总量可以以至少70重量%的量存在于可涂覆型可固化的组合物中。可涂覆型可固化组合物中此类高含量的无机纳米颗粒可预期制得的组合物不仅难以涂覆,而且在固化时将不会预期固化的组合物具有期望的应用所需的柔性。因此,本公开的可涂覆型可固化的组合物的特性令人惊讶且出乎意料。

[0057] 此类颗粒的大小被选择为避免产生显著的可见光散射。可能希望使用多种类型的

无机氧化物颗粒的混合物,以便使光学特性或材料特性达到最优,并降低组合物的总成本。表面改性的胶态纳米颗粒可以是(例如,非缔合)原生粒度或缔合粒度大于1nm、5nm或10nm的氧化物颗粒。原生粒度或缔合粒度通常小于100nm、75nm或50nm。通常,原生粒度或缔合粒度小于40nm、30nm或20nm。优选的是,纳米颗粒为非缔合的。它们的测量可基于透射电子显微镜(TEM)。如上所述,纳米颗粒可包括金属氧化物,例如氧化铝、氧化锆、二氧化钛、它们的混合物或它们的混合氧化物。

[0058] 氧化锆纳米颗粒和二氧化钛纳米颗粒的粒度可为5nm至50nm,或5nm至15nm,或8nm至12nm。在本公开的组合物和制品中所用的氧化锆可以商品名“Nalco 00SS008”得自纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.),以及以商品名“布勒氧化锆Z-WO溶胶(Buhler zirconia Z-WO sol)”得自瑞士乌茨维尔的布勒公司(Buhler AG)。二氧化钛纳米颗粒(二氧化钛的纳米颗粒)是尤其适宜的。10nm的二氧化钛纳米颗粒可从日本的昭和电工株式会社(Showa Denko Corp.)以“NTB-1”商购获得。

[0059] 对纳米颗粒进行表面处理以改善与有机基体材料的相容性,并且使纳米颗粒在可涂覆型可固化组合物中保持非缔合、非团聚或它们的组合。用来产生经表面处理的纳米颗粒的表面处理为硅烷表面处理剂。

[0060] 硅烷表面处理剂是熟知的并且易得。各种各样的硅烷表面处理剂是适宜的。在一些实施方案中,可使用多于一种的硅烷表面处理剂。该硅烷表面处理剂具有通式结构: $R^aR^bR^cSi-X$,其中每个 R^a 、 R^b 、 R^c 独立地为烷基或烷氧基基团,前提条件是 R^a 、 R^b 和 R^c 中的至少一者为具有1-3个碳原子的烷氧基基团。许多可商购获得的硅烷处理剂具有 R^a 、 R^b 和 R^c 作为相同的烷氧基基团,通常为甲氧基或乙氧基。 X 基团通常为聚醚基团(烷基封端的杂亚烷基基团)或包含烯属不饱和基团的基团。聚醚基团的示例包括聚环氧乙烷 $(- (O-CH_2-CH_2)_r -T)$ 和聚环氧丙烷 $(- (O-CH_2-CHMe)_r -T)$ 基团,其中 r 为一或更大的整数,并且 T 为末端基团,典型地为氢原子或烷基基团。烯属不饱和基团的示例包括(甲基)丙烯酸酯基团。通常, X 基团的类型为 $-L-O(CO)-R^dC=CH_2$,其中 L 为亚烷基连接基团,典型地具有1-10个碳原子,(CO)为羰基基团, R^d 为氢原子(对于丙烯酸酯基团)或甲基(对于甲基丙烯酸酯基团)。

[0061] 如上所述,通常可期望使用硅烷处理剂的组合。适宜的硅烷表面处理剂包括可商购获得的表面处理剂SILQUEST A-174NT((甲基)丙烯酸酯官能硅烷)和SILQUEST A-1230(聚醚官能硅烷),得自迈图高性能材料公司(Momentive Performance Materials Inc.),纽约州沃特福德。

[0062] 可固化的可涂覆型组合物还包含可固化的反应混合物。该反应混合物为可自由基聚合的反应混合物,并且包含至少三种成分:具有高折射率的第一(甲基)丙烯酸酯单体(出于本公开的目的,其包括折射率为1.60或更高的(甲基)丙烯酸酯单体);具有较低折射率的第二(甲基)丙烯酸酯单体(出于本公开的目的,其包括折射率小于1.60的(甲基)丙烯酸酯单体);以及引发剂。这些成分中的每一个可包含单一材料或可为多于一种材料的共混物。例如,引发剂可为引发剂的混合物,但更典型为单一引发剂,或者第一单体可为(甲基)丙烯酸酯单体的混合物,只要所有第一单体的折射率为1.60或更大即可。

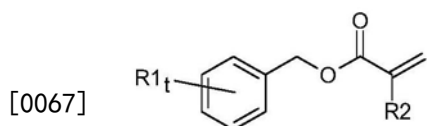
[0063] 可固化的反应混合物用作上述经表面处理的纳米颗粒的粘结剂,并且还提供固化的组合物的期望柔性。如上所述,选择可固化的反应混合物的组分以平衡具有高折射率和期望柔性的相互矛盾的目标。这些目标是矛盾的,因为具有高折射率的单体趋于更具刚性,

而提供良好柔性的单体趋于具有较低的折射率。平衡这些特性的能力是本公开的出乎意料的结果的一部分。

[0064] 此外,如上所述,固化的可固化反应混合物的高折射率和期望柔性的平衡会由于高负载的经表面处理的无机纳米颗粒也存在于可固化的可涂覆型组合物中的事实而进一步复杂化。可固化的可涂覆型组合物典型地包含至少64重量%的经表面处理的无机纳米颗粒,意味着可固化的可涂覆型组合物典型地包含不超过36重量%的可固化的反应混合物。

[0065] 适用于可固化的反应混合物的单体更详细地描述于下文中。为方便起见,仅相对于可固化的反应混合物描述了存在的可固化材料的量。存在于可固化的反应混合物中的可固化材料的量以两种方式中的一种呈现。在一些情况下,使用可固化材料占100%可固化的反应混合物的重量%,在其他情况下,诸如在实施例部分中,描述单体的比率。例如,包含50重量%的单体A和50重量%的单体B的可固化的反应混合物可被描述为包含50重量%的单体A和50重量%的单体B,或者可被描述为单体A:单体B的1:1比率。

[0066] 多种单体适合用作具有高折射率的第一(甲基)丙烯酸酯单体。为了获得具有期望的高折射率和期望的柔性的可固化的反应混合物,通常所述可固化的反应混合物包含折射率为1.60或更高的至少一种单官能(甲基)丙烯酸芳族酯。可使用单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体,或可使用单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体的混合物。一般来讲,至少一种单官能(甲基)丙烯酸芳族酯包括式I的化合物(如下所示):

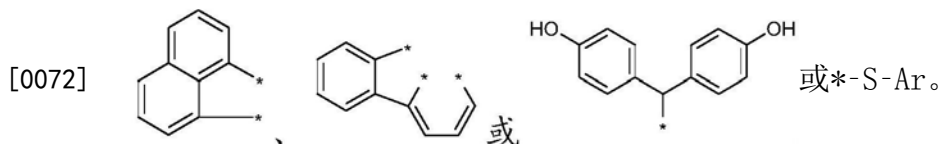
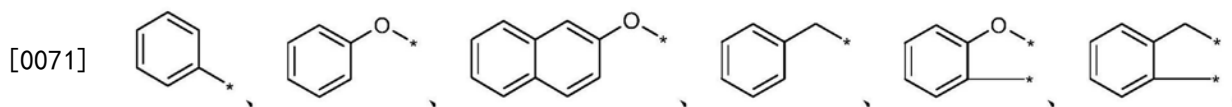


式 I

[0068] 其中至少一个R1包含芳族取代基,t为1至4的整数,并且R2为氢或甲基。

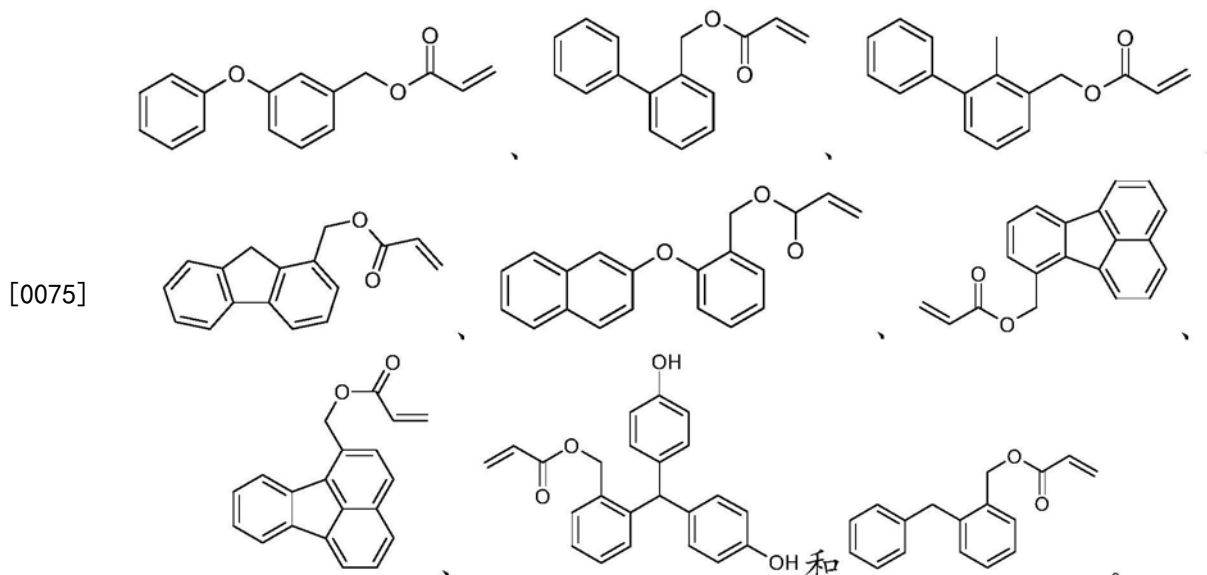
[0069] 各种各样的芳族取代基适用于一个或多个R1基团。通常,至少一个芳族取代基R1包含-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团,或-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

[0070] 因此,一个或多个R1基团可包含各种芳族取代基,诸如:

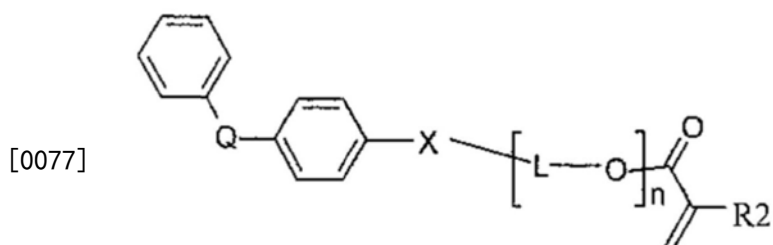


[0073] 芳族取代基R1通常通过至少一个二价(例如亚烷基或醚)连接基团键合到苄基基团的芳族环。因此,R1的芳族环通常不稠合至芳族苄基环,如就萘基而言。在一些实施方案中,芳族取代基R1通过两个或更多个二价(例如亚烷基或醚)连接基团键合至芳族苄基环。每个*表示与式I的芳环的一个或多个附接点;并且Ar为取代或未取代的苯基、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

[0074] 在一些有利的实施方案中,t为1。因此,式I的代表性结构包括:



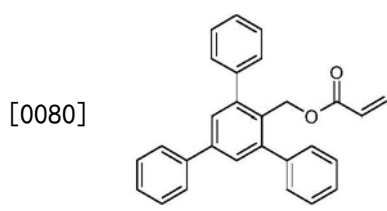
[0076] 在 t 为1并且 R_1 基团为 $^*-S-Ar$ 的一些实施方案中,所述化合物可具有式IA的通式结构:



式 IA

[0078] 其中 R_2 为H或 CH_3 , X 为O、S或单键, Q 为O或S, n 在0至10的范围(例如 n 为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10),并且 L 为具有1至5个碳原子,任选地被羟基取代的亚烷基基团。一种尤其适宜的式IA单体为这样的单体,其中 R_2 为氢, n 为1, L 为 $-CH_2-$ 基团, X 为单键,并且 Q 为硫。

[0079] 在其它实施方案中, t 大于1。在一个实施方案中, t 为3。一个代表性的结构为:



[0081] 得自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)的多种芳香醇可以原料获得,所述原料可通过将所述材料与(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸衍生物反应而转化成(甲基)丙烯酸酯。特别适宜的单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体包括可以以MIRAMER M1192或MIRAMER M1192H从宾夕法尼亚州埃克斯顿的美源特种化学品(Miwon Specialty Chemicals)商购获得的丙烯酸二苯甲酯(其中 R_1 为苯基基团),以及式IA的单体,其中 R_2 为氢, n 为1, L 为 $-CH_2-$ 基团, X 为单键,并且 Q 为硫。

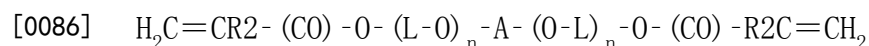
[0082] 在可固化的可涂覆型组合物中所用的单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体的量可变化。通常,单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体的量为可固化的反应混合物的25重量%或更多。有鉴于此,这意味着25重量%或更大的可固化的反应混合物为单官能(甲基)丙烯酸芳族酯

单体。所谓“单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体”是指如果使用一种以上的单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体,则表示存在的所有单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体。在一些实施方案中,单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体包含50重量%、或甚至75重量%或更大的单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体。一般来讲,这些单官能(甲基)丙烯酸芳族酯单体是非卤化的(例如非溴化的)。

[0083] 可固化的反应混合物还包含至少一种具有较低折射率的第二(甲基)丙烯酸酯单体。可使用具有较低折射率的单个(甲基)丙烯酸酯单体,或可使用具有较低折射率的不同(甲基)丙烯酸酯单体的混合物。如上所述,所谓较低折射率意味着单体具有小于1.60的折射率。

[0084] 适宜的具有较低折射率的(甲基)丙烯酸酯单体的类别包括具有至少一个聚亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体和脂族聚氨酯丙烯酸酯。如上所述,具有较低折射率的(甲基)丙烯酸酯单体有助于向固化的聚合物粘结剂基体提供柔性,但代价是会降低固化的聚合物粘结剂基体的折射率。

[0085] 具有至少一个聚亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体的示例包括通式II的二(甲基)丙烯酸酯:



[0087] 式II

[0088] 其中R₂为氢或甲基,(CO)为羰基基团C=O,A为包含芳族基团或稠合的芳族基团的二价基团,基团(O-L)_n表示包含重复的-O-L-单元的聚氧化烯基团,其中L为二价亚烷基基团,并且其中n为10或更大的整数。稠合的芳族基团的示例包括萘基基团、蒽基基团、三联苯基基团和茚基基团。氧化亚烷基基团的示例包括聚环氧乙烷基团(其中基团L为亚乙基基团)、聚环氧丙烷基团(其中基团L为亚丙基基团)等等。

[0089] 尤其适宜的式II单体的示例为这样的单体,其中A为茚基基团,(O-L)为聚环氧乙烷基团,其中n为10或20,并且R₂为H

[0090] 可商购获得的式II单体包括得自韩国美源特种化工有限公司(Miwon Specialty Chemical Co.,Ltd.)的基于茚基的二(甲基)丙烯酸酯单体MIRAMER HR 6100和MIRAMER HR6200。

[0091] 可固化的反应混合物还可包含第二(甲基)丙烯酸酯单体,其中该(甲基)丙烯酸酯单体为脂族聚氨酯二丙烯酸酯单体。适宜的脂族聚氨酯二丙烯酸酯单体的示例包括可从伊利诺伊州圣查尔斯的艾坚蒙树脂公司(IGM Resins)商购获得的PHOTOMER 6210。

[0092] 可固化的可涂覆型组合物还包含至少一种引发剂。一般来讲,该引发剂为光引发剂,意味着引发剂被光(通常是紫外(UV)光)活化。光引发剂是(甲基)丙烯酸酯聚合领域的技术人员所充分理解的。适宜的自由基光引发剂的示例包括可从北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF)商购获得的IRGACURE 4265、IRGACURE 184、IRGACURE 651、IRGACURE 1173、IRGACURE 819、IRGACURE TPO、IRGACURE TPO-L。

[0093] 通常,相对于总的反应性组分为100重量份,光引发剂以0.01重量份至1重量份,更典型地以0.1重量份至0.5重量份的量使用。

[0094] 可固化的可涂覆型组合物可包含附加的反应性或非反应性组分,但此类组分不是必需的,只要所添加的组分不会损害所形成的(甲基)丙烯酸酯基基体的最终特性即可。

[0095] 在一些实施方案中,可固化的可涂覆型组合物可包含至少一种溶剂。溶剂的使用可有助于降低可固化的可涂覆型组合物的粘度。适宜的溶剂的示例包括醇、醚、酯、烃等等。通常,当将可固化的可涂覆型组合物涂覆到基底上时,在可固化的反应混合物固化之前将其干燥以移除溶剂。

[0096] 如上所述,本公开的可固化的可涂覆型组合物能够在基底上涂覆并固化以制备涂层。用来制备可固化的可涂覆型组合物的组分用来提供特性的平衡,尤其是光学特性和物理特性的平衡。在本公开的经涂覆和固化的涂层中作为重要考虑因素的光学特性包括光学透明性和折射率。作为重要考虑因素的物理特性包括柔性,这在该上下文中通常是指非刚度,或弯曲而不断裂的能力。在许多实施方案中,固化的涂层是光学透明的,具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度,并且具有至少1.78的折射率。另外,固化的涂层能够通过10毫米芯轴柔性测试。该芯轴柔性测试的细节在实施例部分中呈现。

[0097] 本文还公开了制品,尤其是多层制品,所述制品包括具有第一主表面和第二主表面的第一基底,以及与第一基底的第二主表面的至少一部分相邻的固化的或可固化的光学涂层,其中固化的或可固化的光学涂层具有第一主表面和第二主表面,第一主表面与第一基底的第二主表面相邻,并且固化的或可固化的光学涂层通过已被涂覆的和/或固化的可固化的可涂覆型组合物制备。固化的或可固化的光学涂层包含上述可固化的可涂覆型组合物。在一些实施方案中,可能期望涂覆并固化可固化的可涂覆型组合物,在其他实施方案中,可能期望涂覆可固化的可涂覆型组合物,并且将一个或多个附加层施加到可固化涂层的暴露表面上并在稍后的时间固化该层。

[0098] 该光学涂层可具有任何适宜的厚度。一般来讲,光学涂层包括相对薄的层。光学涂层通常具有1-5微米或甚至2-3微米的厚度。如上所述,固化的光学涂层具有1.78或以上的折射率。

[0099] 范围广泛的基底适合用作该第一基底。适宜的第一基底包括各种各样的柔性基底和非柔性基底。例如,第一基底可以是玻璃或相对厚的聚合物材料层,诸如PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)或PC(聚碳酸酯)。另选地,第一基底可为柔性聚合物膜,诸如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、聚酰亚胺、PEEK(聚醚醚酮)等的膜。尤其适宜的柔性基底为剥离基底,诸如剥离衬件,因为本文所述的制品可用作装置中的元件,并且因此当第一基底为剥离衬件时,其是可移除的,从而允许制品容易地结合到装置中。剥离基底和剥离衬件在本领域中熟知的为具有低粘附力表面的制品。

[0100] 各种各样的剥离基底是适合的。通常,剥离基底是剥离衬件或其它膜,可以从其容易地移除粘合剂层。示例性剥离衬件包括由纸材(例如,牛皮纸)或聚合物材料(例如,聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、乙酸乙烯酯、聚氨酯、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯等、以及它们的组合)制备的那些剥离衬件。至少一些剥离衬件涂覆有剥离剂层,诸如含有机硅的材料或含碳氟化合物的材料。示例性的剥离衬件包括但不限于可以商品名“T-30”和“T-10”从弗吉尼亚州马丁斯维尔的CP膜公司(CP Film, Martinsville, Va.)商购获得的衬件,该衬件在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上具有有机硅剥离涂层。

[0101] 固化的或可固化的光学涂层可直接与第一基底的第二主表面接触,或者在第一基底的第二主表面与固化的或可固化的层之间可存在一个或多个居间层。在一些实施方案中,粘合剂层位于第一基底的第二主表面与固化的或可固化的层之间。通常,该粘合剂层为

适用于将固化的或可固化的层粘附到装置表面的光学透明的粘合剂层。此类粘合剂层可以为压敏粘合剂或热活化粘合剂。

[0102] 尤其适宜的一类粘合剂是光学透明的压敏粘合剂。在一些实施方案中,光学透明的粘合剂的透射率%为95%或更大,或者甚至为99%或更大。此外,在一些实施方案中,光学透明的粘合剂的浊度值为3%或更小、或者甚至为1%或更小。在一些实施方案中,光学透明的粘合剂的透明度值为99%或更大。在一些实施方案中,粘合剂是一种光学透明的压敏粘合剂。压敏粘合剂组分可以是单一的压敏粘合剂或者压敏粘合剂可以是两种或更多种压敏粘合剂的组合。

[0103] 在本公开中可用的光学透明的压敏粘合剂包括,例如,基于聚脲压敏粘合剂聚合物、嵌段共聚物压敏粘合剂聚合物、有机硅压敏粘合剂聚合物或(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂聚合物的那些,如下所述。如本领域的技术人员所充分理解地,并非所有压敏粘合剂都是光学透明的,而是光学透明的压敏粘合剂一般是压敏粘合剂的选择子集。

[0104] 可用于本公开的聚脲压敏粘合剂包括例如美国专利公布号2011/0123800 (Sherman等人)中公开的那些。这些聚脲压敏粘合剂通常不含硅氧烷重复单元,并且通常包含聚亚烷基氧重复单元。

[0105] 嵌段共聚物压敏粘合剂一般包含A-B型弹性体或A-B-A型弹性体,其中A表示热塑性聚苯乙烯嵌段,而B表示聚异戊二烯、聚丁二烯或聚(乙烯/丁烯)和树脂的橡胶态嵌段。可用于嵌段共聚物压敏粘合剂中的各种嵌段共聚物的示例包括直链、放射状、星形和递变苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物,诸如可购自壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)的“KRATON D1107P”,和可购自埃尼化工弹性体美洲有限公司(EniChem Elastomers Americas, Inc.)的“EUROPRENE SOL TE 9110”;直链苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物,诸如可购自壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)的“KRATON G1657”;直链苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物,诸如可购自壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)的“KRATON G1750X”;以及直链、放射状和星形苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,诸如可购自壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)的“KRATON D1118X”,和可购自埃尼化工弹性体美洲有限公司(EniChem Elastomers Americas, Inc.)的“EUROPRENE SOL TE 6205”。聚苯乙烯嵌段往往会形成球状、圆柱状或片状的域,这使得嵌段共聚物压敏粘合剂具有两相结构。与橡胶相相关的树脂通常产生压敏粘合剂中的粘性。橡胶相相关树脂的示例包括:脂族烯烃衍生的树脂,诸如可购自固特异公司(Goodyear)的“ESCOREZ 1300”系列和“WINGTACK”系列;松香酯,诸如均可购自赫克力士公司(Hercules Inc.)的“FORAL”系列和“STAYBELITE”酯10;氢化烃,诸如可购自埃克森公司(Exxon)的“ESCOREZ 5000”系列;聚萘烯,诸如“PICCOLYTE A”系列;以及衍生自石油或松节油来源的萘烯酚醛树脂,诸如可购自赫克力士公司(Hercules, Inc.)的“PICCOFYN A100”。与热塑性相相关的树脂往往使压敏粘合剂变硬。热塑性相相关树脂包括聚芳族,诸如可购自赫克力士公司(Hercules Inc.)的“PICCO 6000”系列芳香烃树脂;香豆酮-茚树脂,诸如可购自Neville公司的“CUMAR”系列;以及其他衍生自煤焦油或石油并具有高于约85°C的软化点的高溶解度参数树脂,诸如可购自阿莫科公司(Amoco)的“AMOCO 18”系列的 α -甲基苯乙烯树脂、可购自赫克力士公司(Hercules, Inc.)的“PICCOVAR 130”烷基芳族聚茚树脂,以及可购自赫克力士公司(Hercules)的“PICCOTEX”系列的 α -甲基苯乙烯/乙烯基甲苯树脂。可以出于特殊目的而添加其他材料,包括橡胶相增塑烃油,诸如可购自利安德石油化工公司

(Lyondell Petrochemical Co.)的“TUFFLO 6056”、可购自雪佛龙公司(Chevron)的聚丁烯-8、可购自威特科公司(Witco)的“KAYDOL”,以及可购自壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)的“SHELLFLEX 371”;颜料;抗氧化剂,诸如均可购自汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corp.)的“IRGANOX 1010”和“IRGANOX 1076”,可购自优耐陆化工公司(Uniroyal Chemical Co.)的“BUTAZATE”,可购自美国氰胺公司(American Cyanamid)的“CYANOX LDTP”,以及可购自孟山都公司(Monsanto Co.)的“BUTASAN”;抗臭氧剂,诸如“NBC”,一种可购自杜邦公司(DuPont)的二丁基二硫代氨基甲酸镍;液体橡胶,诸如“VISTANEX LMMH”聚异丁烯橡胶;和紫外光抑制剂,诸如可购自汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corp)的“IRGANOX 1010”和“TINUVIN P”。

[0106] 有机硅压敏粘合剂通常包含聚合物或凝胶和增粘树脂两种主要组分。聚合物通常是高分子量聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷,其在聚合物链的末端含有残余的硅醇官能团(SiOH),或者是包含聚二有机硅氧烷软链段和脲或草酰胺封端硬链段的嵌段共聚物。增粘树脂一般为由三甲基硅氧基(OSiMe_3)封端并还包含一些残余硅醇官能团的三维硅酸酯结构。增粘树脂的示例包括SR 545(得自通用电气公司,有机硅树脂事业部(General Electric Co.,Silicone Resins Division),纽约州沃特福德)和MQD-32-2(得自美国信越硅酮有限公司(Shin-Etsu Silicones of America,Inc.),加利福尼亚州托伦斯)。美国专利号2,736,721(Dexter)中描述了典型有机硅压敏粘合剂的制造。美国专利号5,214,119(Leir等人)中描述了硅氧烷脲嵌段共聚物压敏粘合剂的制造。可以出于特殊目的而添加其他材料,包括颜料、增塑剂和填料。填料的用量通常为每100份有机硅压敏粘合剂中的0份至10份的量。可被使用的填料的示例包括氧化锌、二氧化硅、炭黑、颜料、金属粉末和碳酸钙。一种特别适宜的含硅氧烷的压敏粘合剂类别是具有草酰胺封端的硬链段的那些,诸如描述于美国专利号7,981,995(Hays)和美国专利号7,371,464(Sherman)中的那些。

[0107] (甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂通常具有约 0°C 或更低的玻璃化转变温度,并且可包含从100重量百分比至80重量百分比的 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 烷基酯组分,诸如例如丙烯酸异辛基酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸正丁酯,以及从0重量百分比至20重量百分比的极性组分,诸如例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯-乙酸乙烯酯单元、N-乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯大分子单体。一般来讲,丙烯酸类压敏粘合剂包含0重量百分比至20重量百分比的丙烯酸和100重量百分比至80重量百分比的丙烯酸异辛基酯。丙烯酸类压敏粘合剂可为自发粘或发粘的。用于丙烯酸树脂的可用增粘剂是诸如可购自赫克力士公司(Hercules Inc.)的“FORAL 85”的松香酯、诸如“PICCOTEX LC-55WK”的芳族树脂、诸如可购自赫克力士公司(Hercules Inc.)的“PICCOTAC 95”的脂族树脂以及诸如可以商品名“PICCOLYTE A-115”和“ZONAREZ B-100”购自亚利桑那化学公司(Arizona Chemical Co.)的 α -蒎烯和 β -蒎烯的萜烯树脂。可以出于特殊目的而添加其他材料,包括氢化丁基橡胶、颜料和用于使粘合剂部分地硫化的固化剂。

[0108] 在一些实施方案中,包括第一基底和固化的或可固化的光学涂层的制品可通过将可固化的可涂覆型组合物涂覆到第一基底的第二主表面上并任选地干燥和/或固化光学涂层来直接制备。在其他实施方案中,在光学涂层固化后,通过将粘合剂层压体施加到光学涂层的暴露的第一主表面上来进一步扩展该方法。粘合剂层压体通常包括层压到剥离基底的粘合剂层,并且该层压体的暴露的粘合剂表面接触到固化的光学涂层的暴露的第一主表面。该方法产生以下类型的层合构造:剥离基底/粘合剂/固化的光学涂层/第一基底。可从

该层合构造上移除第一基底以暴露光学涂层的第一主表面,以生成以下类型的层合构造:固化的光学涂层/粘合剂/剥离基底。移除剥离基底以暴露粘合剂层产生适用于结合到装置中的制品,或者可通过将一个或多个层添加到固化的光学涂层的暴露的第一主表面来改性层合构造。在许多实施方案中,低折射率层在固化的光学涂层的暴露的表面上形成。在下文更详细地描述该低折射率层。在其他实施方案中,包括其上设置有固化的或可固化的光学涂层的第一基底的制品还可通过将其中一个或多个层添加到固化的或可固化的光学涂层的暴露的第二主表面而进一步改性。

[0109] 本公开的制品还可包括低折射率层。该低折射率层与上述固化的或可固化的层相邻并接触。低折射率层具有第一主表面和第二主表面,其中低折射率层的第一主表面与固化的或可固化的光学涂层的第二主表面接触,使得在固化的光学涂层的第二主表面和低折射率层的第一主表面之间形成界面。通常,低折射率层具有小于1.55的折射率。

[0110] 在制品包括固化的光学涂层的实施方案中,低折射率层在固化后接触到光学涂层的固化的表面。在制品包括可固化的光学涂层的实施方案中,低折射率层在固化之前接触到光学涂层的表面。

[0111] 在一些实施方案中,介于固化的或可固化的光学涂层与低折射率层之间的界面可以是结构化界面。有鉴于此,这意味着该界面不是平滑和平坦的界面。所谓不平滑和平坦,这意味着界面具有刻意的图案,并且不是指对任何表面而言是天然的正常表面粗糙度。该界面可以是微结构化图案或更典型地纳米结构化图案。

[0112] 介于固化的或可固化的光学涂层与低折射率层之间的结构化界面可通过使结构化工具接触到固化的或可固化的光学涂层的暴露表面而产生。此类结构化工具在本领域中众所周知是用于向暴露表面赋予结构化图案。适宜的结构化工具的示例包括结构化膜工具,诸如结构化剥离衬件,即其表面上存在结构化图案的剥离衬件。

[0113] 范围广泛的结构化工具,诸如其表面上存在结构化图案的剥离衬件(很多情况下被称为微结构化的剥离衬件)是适宜的。通常,通过压印制备微结构化剥离衬件。这意指剥离衬件具有可压印表面,在施加压力和/或热的情况下,可压印表面与结构化工具接触以形成压印表面。这种压印表面为结构化表面。压印表面上的结构是工具表面上结构的反转,也就是说,工具表面上的突出部将在压印表面上形成凹陷,并且工具表面上的凹陷将在压印表面上形成突出部。纳米结构化剥离衬件可以相同的方式制备。

[0114] 范围广泛的低折射率层适用于本公开的制品中。特别适宜的是用来制备美国专利号8,012,567 (Gaides等人)中所述的准直膜制品的可聚合树脂。

[0115] 所述可聚合树脂优选包含第一和第二可聚合组分的组合,所述第一和第二可聚合组分选自双官能(甲基)丙烯酸酯单体、双官能(甲基)丙烯酸酯低聚物以及它们的混合物。如本文所用的,“单体”或“低聚物”是可转变成聚合物的任何物质。术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯化合物两者。

[0116] 所述可聚合组合物可包含(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯低聚物、(甲基)丙烯酸酯化的环氧低聚物、(甲基)丙烯酸酯化的聚酯低聚物、(甲基)丙烯酸酯化的酚低聚物、(甲基)丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物以及它们的混合物。

[0117] 在一个实施方案中,选择可聚合树脂中的组分以使得所述可聚合树脂具有低粘度。提供低粘度的可聚合树脂便于增加生产速率。如本文所用的,粘度是依照实例中所述测

试方法采用流变技术测定。所述可聚合树脂组合物的粘度在25℃下通常小于50,000cps。所述粘度优选在25℃下小于25,000cps,并且更优选在25℃下小于15,000cps(例如在25℃下小于12,000cps、小于11,000cps或小于10,000cps)。所述可聚合树脂组合物在高温下具有甚至更低的粘度。例如,所述可聚合树脂在60℃下可具有小于5000cps、4000cps、3000cps、2000cps并且甚至小于1000cps的粘度。通常,所述粘度在60℃下为至少100cps。

[0118] 在一个实施方案中,所述微结构化(如光准直)膜是包含至少两种不同(例如双官能的)可聚合组分的可聚合树脂的反应产物。所述组分优选为(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯低聚物或至少一种单体和至少一种低聚物的混合物。所述第一组分和第二组分在可聚合组合物中的含量通常各自为至少约20重量%(如30重量%、35重量%、40重量%、45重量%和50重量%以及介于上述值之间的任何量)。这些组分中任一种的量通常不超过约70重量%。

[0119] 通常,所述第一可聚合组分与所述第二可聚合组分的比率在4:1至1:4的范围内。在一些实施方案中,所述比率可以在3:1至1:3的范围内,或可以在2:1至1:2的范围内。此外,这些两种组分的组合通常在可聚合树脂总组合物的约50重量%至约90重量%的范围内。所述第一可聚合组分在60℃下通常具有至少约5000cps的粘度。所述第二可聚合组分通常具有小于所述第一可聚合组分的粘度。例如,所述第二可聚合组分可具有不大于所述第一可聚合组分粘度的25%、30%、35%、40%、45%或50%的粘度。

[0120] 所述低粘度可聚合组合物优选基本上不含溶剂。“基本上不含溶剂”是指所述可聚合组合物具有小于1重量%和0.5重量%的(如有机)溶剂。溶剂的浓度可通过已知的方法测定,如气相色谱法。溶剂浓度低于0.5重量%是优选的。

[0121] 还优选选择可聚合单体和低聚物的类型和量,以达到某种弹性模量标准。在一个实施方案中,使用双官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物,其中根据ASTM D5026-01测定,低聚物单体的均聚物在80°F(26.7℃)下具有小于 1×10^8 Pa的弹性拉伸模量。将这种单体或低聚物与在80°F或更高温度下具有至少 1×10^8 Pa弹性拉伸模量的不同双官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物组合。在80°F下弹性模量的差值通常为至少 5×10^7 Pa。在一些实施方案中,高弹性模量组分可具有在80°F下至少 2×10^8 Pa、 4×10^8 Pa、 6×10^8 Pa、 8×10^8 Pa或至少 1×10^9 Pa的弹性模量。该高模量组分通常具有在80°F下不大于 8×10^9 Pa的拉伸弹性模量。

[0122] 固化(例如,透明)膜的弹性模量可根据进一步描述于示例中的方法通过纳米压痕来表征。

[0123] 具有过高弹性模量的可聚合组合物在制备期间往往不能从模具中脱模。而具有过低弹性模量的组合物在从模具脱模出来时往往在粘着性上失效。

[0124] 可采用多种类型和量的可聚合单体和低聚物,以提供满足所述透射率、粘度和弹性模量标准中任一种或其组合的组合物。

[0125] 在一个实施方案中,描述了包含至少约20重量%(如脂肪族)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物;和至少约20重量%的双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的可聚合树脂组合物。

[0126] 所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在所述可聚合组合物中的含量为至少约20重量%(如25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%和50重量%以及任何介于其间的量)。通常,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的量不超过约70重量%。

[0127] 同样,双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体在所述可聚合组合物中的含量为至少约20

重量% (如25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%和50重量%以及任何介于其间的量)。通常,双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的含量不超过约70重量%。

[0128] 通常,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物与双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的比率在4:1至1:4的范围内。在一些实施方案中,该比率为3:1至1:2,或1至1.4。

[0129] 一个示例性(如脂肪族)聚氨酯二丙烯酸酯可以商品名“Photomer 6010”从Cognis公司商购获得(据报导,该商品在60℃下具有5,900mPa.s的粘度,伸长率为45%,玻璃化转变温度为-7℃)。也可能适用的具有低粘度的其它聚氨酯二丙烯酸酯包括例如“Photomer 6217”和“Photomer 6230”(据报导,二者在60℃下均具有3,500mPa.s的粘度,伸长率分别为27%和69%,玻璃化转变温度分别为35℃和2℃);“Photomer 6891”(据报导,其在60℃下具有8,000mPa.s的粘度,伸长率为60%,玻璃化转变温度为28℃);以及“Photomer 6893-20R”(据报导,其在60℃下具有2,500mPa.s的粘度,伸长率为42%,玻璃化转变温度为41℃)。推测具有更高的玻璃化转变温度(即高于Photomer 6010的Tg)的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯可与均聚物的玻璃化转变温度低于60℃(即SR602的玻璃化转变温度)的第二可聚合单体共混使用。其它聚氨酯二丙烯酸酯可从Sartomer公司以及UCB商购获得。

[0130] 一种示例性的双酚A乙氧基化二丙烯酸酯单体可以商品名“SR602”(据报道,其在20℃下的粘度为610厘泊,而Tg为2℃)从沙多玛公司(Sartomer)商购获得。

[0131] 在另一个实施方案中,描述了包含至少约40重量%的双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的可聚合树脂组合物。将第一双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体(例如SR 602)与第二双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体(例如以商品名“SR601”(据报导,其在20℃下具有1080cps的粘度,玻璃化转变温度为60℃)从Sartomer公司商购获得)混合。所述第一双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的均聚物具有与所述第二双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体均聚物不相同的玻璃化转变温度。所述第一双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体具有低于25℃的玻璃化转变温度(例如低于20℃、15℃、10℃或甚至低于0℃),而所述第二双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体具有高于25℃的玻璃化转变温度(例如高于30℃、35℃、40℃、45℃、50℃或甚至高于55℃)。所述第一和第二双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体均聚物的玻璃化转变温度的差值通常为至少20℃、30℃、40℃或甚至50℃。

[0132] 所述第一和第二双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体在所述可聚合组合物中的含量通常各自为至少约20重量%(如25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%和50重量%,以及介于其间的任何量),前提条件双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的总量通常不超过约90重量%。

[0133] 第一双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体与第二双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯单体的比率在3:1至1:3的范围内。在一些实施方案中,此比率为约2:1至1:1。

[0134] 可用于所述可聚合组合物中的其它双官能(甲基)丙烯酸酯单体包括(例如)二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯;二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯;二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯;二(甲基)丙烯酸二甘醇酯;和二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯。

[0135] 任选地,所述可聚合树脂还优选另外包含至少一种具有三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的交联剂。当存在交联剂时,其优选以至少约2重量%的量存在于可聚合组合物中。通常,交联剂的含量不大于约25重量%。所述交联剂的含量可以为约5重量%至约15重

量%范围内的任何量。

[0136] 适用的交联剂包括例如三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸二戊赤藓醇、六(甲基)丙烯酸二戊赤藓醇酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸丙氧基化季戊四醇酯和二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯。可使用任一种交联剂或它们的组合。鉴于甲基丙烯酸酯基团的反应活性往往低于丙烯酸酯基团,所以交联剂优选不含甲基丙烯酸酯官能。

[0137] 多种交联剂可商购获得。例如,三丙烯酸季戊四醇酯(PETA)和五丙烯酸二戊赤藓醇酯可分别以商品名“SR444”和“SR399LV”从Sartomer公司(Exton,PA)商购获得。PETA也可以商品名“Viscoat#300”购自大阪有机化工有限公司(Osaka Organic Chemical Industry,Ltd.)(日本大阪);以商品名“Aronix M-305”购自东亚合成株式会社(Toagosei Co.Ltd.)(日本东京);以及以商品名“Etermer 235”购自永恒化工有限公司(Eternal Chemical Co.,Ltd.)(中国台湾高雄)。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯(二-TMPTA)可以商品名“SR351”和“SR355”从沙多玛公司(Sartomer)商购获得。TMPTA还可以商品名“Aronix M-309”从东亚合成株式会社(Toagosei Co.Ltd.)商购获得。此外,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和乙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯可分别以商品名“SR454”和“SR494”从沙多玛公司(Sartomer)商购获得。

[0138] 所述可聚合组合物可选地包含(如单官能)反应性稀释剂,例如具有不大于450g/mol的数均分子量的反应性稀释剂。当存在时,反应性稀释剂的量可在1重量%至约10重量%的范围内。适用的反应性稀释剂包括,例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异癸基酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸酯己内酯、丙氧基化(甲基)丙烯酸烯丙酯,甲氧基化聚单甲基丙烯酸乙二醇酯、乙氧基化(甲基)丙烯酸羟甲酯、聚单甲基丙烯酸丙二醇酯、烷氧基化(甲基)丙烯酸四氢糠酯和乙氧基化(甲基)丙烯酸壬基苯酚酯。

[0139] 辐射(例如紫外光)可固化组合物通常包含至少一种光引发剂。光引发剂或光引发剂组合的使用浓度为约0.1重量%至约10重量%。更优选地,所述光引发剂或其组合的使用浓度为约0.2重量%至约3重量%。

[0140] 一般来讲,光引发剂是至少部分可溶的(例如,树脂的加工温度下),并且聚合后基本上无色。光引发剂可以有色的(如黄色),前提条件是光引发剂在暴露于UV光源后变得基本上无色。

[0141] 适用的光引发剂包括单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物。可商购获得的单酰基膦氧化物或双酰基膦氧化物光引发剂包括2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(可从巴斯夫公司(BASF)(北卡罗莱那州夏洛特)以商品名“Lucirin TPO”商购获得);乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦(也可从巴斯夫公司(BASF)以商品名“Lucirin TPO-L”商购获得);以及可以商品名“Irgacure 819”从汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals)商购获得的二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物。其他合适的光引发剂包括:可以商品名“Darocur 1173”从汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals)商购

获得的2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮以及可以商品名“Darocur 4265”、“Irgacure 651”、“Irgacure 1800”、“Irgacure 369”、“Irgacure 1700”和“Irgacure 907”从汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals)商购获得的其他光引发剂。

[0142] 低折射率层可具有任何适宜的厚度。一般来讲,低折射率层与光学涂层一样相对较薄,但可比光学涂层厚。通常,低折射率涂层具有2微米-10微米,或甚至3微米-7微米的厚度。

[0143] 当光学涂层和低折射率层两者通常为可光致固化的层时,多种序列可用来制备包含这些层的制品。例如,可固化的可涂覆型组合物可涂覆到第一基底上或位于该第一基底上的粘合剂层上以形成光学涂层。然后,如果需要,可任选地干燥光学涂层并固化。可向该固化的光学涂层施加可聚合树脂材料以形成低折射率层,并且可聚合树脂材料可被固化。在替代方案中,可固化的可涂覆型组合物可涂覆到第一基底上或位于该第一基底上的粘合剂层上以形成光学涂层。然后,如果需要,可任选地干燥光学涂层。可向该可固化光学涂层施加可聚合树脂材料以形成低折射率层,并且可固化的光学涂层和可聚合树脂材料可同时固化。另外,在固化之前或在可聚合树脂材料的施加之前,结构化膜工具可与光学涂层接触。

[0144] 本公开的制品还可包括附加层。在一些实施方案中,第二基底可邻近低折射率层的第二主表面。该第二基底可与第一基底相同,或可与其不同。在许多实施方案中,第二基底包括剥离基底。这样,该第二基底是可移除的,以有利于在装置中使用本公开的制品。在许多实施方案中,第二基底可具有涂覆在其上的粘合剂层,且该粘合剂层与低折射率层的第二主表面接触。这样,可移除第二基底以暴露粘合剂层,从而有利于将本公开的多层光学制品结合到装置中。

[0145] 图1示出了本公开的多层光学制品的实施方案。图1示出了制品100,即具有层140、110、120、130和150的多层光学制品。层140为与层110接触的基底。在制品100中,基底140为剥离基底,诸如剥离衬件,并且层110为光学粘合剂层。层120为高折射率光学层,并且层130为低折射率层。在图1所示的实施方案中,介于层120和130之间的界面是结构化界面,但并非必须如此。层150与层130接触,并且可包括单个层或多个层。在制品100中,层150可为剥离基底,诸如剥离衬件,或者层150可为粘合剂层,其中层150的粘合剂表面与层130接触,或者层150可为粘合剂层压体,其具有与层130接触的粘合剂层和与粘合剂层接触的剥离基底。

[0146] 本文还公开了包括上述多层光学制品的装置。装置的示例包括OLED装置。图2示出了此类装置的一个示例。图2示出了包括基底280的制品,其中装置260设置在基底280上。层270为钝化层。与上述图1一样,粘合剂层210、高折射率光学层220和低折射率层230与装置260和层270接触。如在图1中,介于层220和层230之间的界面为结构化界面。图2还包括任选的层290,其可为单层或多层,并且可包括有机层和无机层两者,并且可包括粘合剂层、光学层等等。层210(光学粘合剂)、220(高折射率光学层)和230(低折射率层)与上文对于图1所述的相同。

[0147] 另外,本文公开了制备光学制品的方法。这些为多层光学制品的光学制品可用来制备诸如OLED装置之类的装置。该方法包括提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底;提供如上所述的可固化的可涂覆型组合物;将可固化的可涂覆型组合物涂覆在第一基

底的第二主表面的至少一部分上,以形成具有第一主表面和第二主表面的涂层,其中涂层的第一主表面与第一基底的第二主表面相邻;任选地干燥涂层并固化光学涂层。

[0148] 在一些实施方案中,在固化光学涂层之后,可将粘合剂层压体制品与光学涂层的暴露表面接触以产生层合构造。粘合剂层压体制品包括粘合剂层和剥离基底。该第一基底可从层合构造中移除以产生具有以下一般构型的制品:剥离基底/粘合剂层/固化的光学涂层。如果该第一基底包括结构化剥离衬件,则光学涂层的暴露表面因此可为结构化表面。

[0149] 在一些实施方案中,在光学涂层固化之前,使光学涂层的暴露表面接触到结构化工具以生成结构化表面。结构化表面可为微结构化表面或纳米结构化表面。

[0150] 在一些实施方案中,将可固化的低折射率材料涂覆到涂覆的光学涂层的表面上。可在涂覆的光学涂层固化之前或在涂覆的光学涂层固化之后,将该低折射率涂层与涂覆的光学涂层接触。另外,涂覆可固化的低折射率材料的光学涂层可具有如上文所述的结构化表面。可固化的低折射率材料为固化的。如果涂覆的光学涂层未固化,则其可连同低折射率材料同时固化。

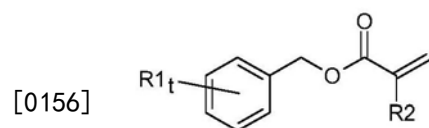
[0151] 在一些实施方案中,第二基底接触到低折射率层。该基底可为剥离基底,诸如剥离衬件。该第二基底可在固化之前接触到低折射率层。在其他实施方案中,该第二基底包括粘合剂层压体制品,该制品包括粘合剂层和剥离基底。将粘合剂层与低折射率层接触以产生层合构造。可将剥离基底从该层合构造中移除以暴露粘合剂层。

[0152] 本公开包括以下实施方案:

[0153] 实施方案包括可固化的可涂覆型组合物。实施方案1包括可固化的可涂覆型组合物,其包含:具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;和可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。

[0154] 实施方案2为实施方案1所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述可固化的可涂覆型组合物能够在基底上涂覆并固化以制备光学透明、具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度并且具有至少1.78的折射率的涂层,并且其中所述涂层能够通过10毫米芯轴柔性测试。

[0155] 实施方案3为实施方案1或2所述的可固化的可涂覆型组合物,其中具有1.6或更大的高折射率的第一(甲基)丙烯酸酯单体包含式I的化合物:

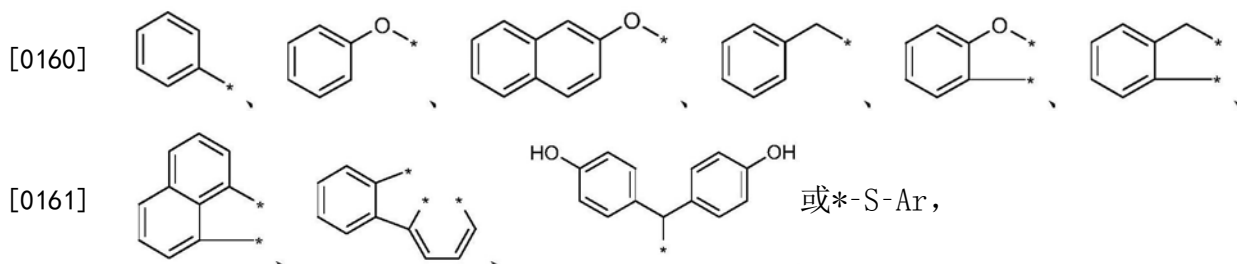


式 I

[0157] 其中至少一个R1包括芳族取代基;t为1至4的整数;并且R2为氢或甲基。

[0158] 实施方案4为实施方案3所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述化合物包含至少一个芳族取代基R1,其包含:-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团;或-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

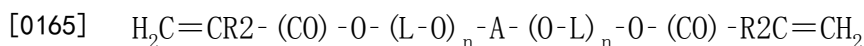
[0159] 实施方案5为实施方案3或4所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述至少一个R1基团包括:



[0162] 其中每个*表示与式I的芳环的一个或多个附接点;并且Ar为取代或未取代的苯基、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

[0163] 实施方案6为实施方案1-5中任一项所述的可固化的可涂覆型组合物,其中包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体的第二(甲基)丙烯酸酯单体包括具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体。

[0164] 实施方案7为实施方案6所述的可固化的可涂覆型组合物,其中具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体包括式II的化合物:



[0166] 式II

[0167] 其中R2为氢或甲基;(CO)是羰基基团C=O;A为包含芳族基团或稠合的芳族基团的二价基团;基团(O-L)_n表示聚氧化烯基团,其包含重复的-O-L-单元,其中L为二价亚烷基基团;并且n为10或更大的整数。

[0168] 实施方案8为实施方案7所述的可固化的可涂覆型组合物,其中A为包含萘基基团或苊基基团的稠合的芳族基团;L包含亚甲基或亚丙基基团;并且n为10或20。

[0169] 实施方案9为实施方案1-8中任一项所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述至少一种引发剂包含至少一种光引发剂。

[0170] 实施方案10为实施方案1-9中任一项所述的可固化的可涂覆型组合物,其中具有高折射率的无机纳米颗粒包括选自氧化锆纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒的金属氧化物纳米颗粒。

[0171] 实施方案11为实施方案1-10中任一项所述的可固化的可涂覆型组合物,其中基于可固化的可涂覆型组合物的总固体重量,该无机纳米颗粒包含至少64重量%的可涂覆型组合物。

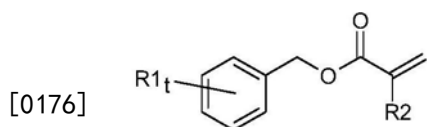
[0172] 实施方案12为实施方案1-11中任一项所述的可固化的可涂覆型组合物,其中所述可固化的可涂覆型组合物还包含至少一种溶剂。

[0173] 本发明还公开了制品。实施方案13包括一种制品,其包括:具有第一主表面和第二主表面的第一基底;以及与所述第一基底的所述第二主表面的至少一部分相邻的固化的或可固化的光学涂层,其中所述固化的或可固化的光学涂层由已涂覆并任选地固化的可固化的可涂覆型组合物制备,其中所述可固化的可涂覆型组合物包含:具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中所述经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;和可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯

酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂。

[0174] 实施方案14为实施方案13所述的制品,其中所述可固化的可涂覆型组合物能够在基底上涂覆并固化以制备光学透明、具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度并且具有至少1.78的折射率的涂层,并且其中所述涂层能够通过10毫米芯轴柔性测试。

[0175] 实施方案15为实施方案13或14所述的制品,其中具有1.6或更大的高折射率的第一(甲基)丙烯酸酯单体包括式I的化合物:

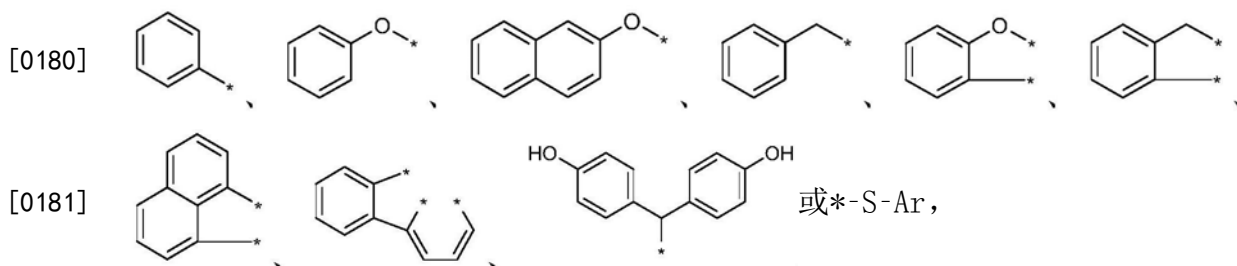


式 I

[0177] 其中至少一个R1包括芳族取代基;t为1至4的整数;并且R2为氢或甲基。

[0178] 实施方案16为实施方案15所述的制品,其中所述化合物包含至少一个芳族取代基R1,其包含:-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团;或-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

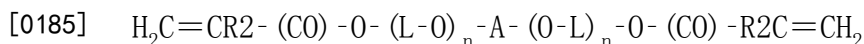
[0179] 实施方案17为实施方案15或16所述的制品,其中所述至少一个R1基团包括:



[0182] 其中每个*表示与式I的芳环的一个或多个附接点;并且Ar为取代或未取代的苯基、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

[0183] 实施方案18为实施方案13-17中任一项所述的制品,其中包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体的第二(甲基)丙烯酸酯单体包括具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体。

[0184] 实施方案19为实施方案18所述的制品,其中具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体包括式II的化合物:



[0186] 式II

[0187] 其中R2为氢或甲基;(CO)是羰基C=O;A为包含芳族基团或稠合的芳族基团的二价基团;基团(O-L)_n表示聚氧化烯基团,其包含重复的-O-L-单元,其中L为二价亚烷基基团;并且n为10或更大的整数。

[0188] 实施方案20为实施方案19所述的制品,其中A为包含萘基基团或茚基基团的稠合的芳族基团;L包含亚甲基或亚丙基基团;并且n为10或20。

[0189] 实施方案21为实施方案13-20中任一项所述的制品,其中所述至少一种引发剂包含至少一种光引发剂。

[0190] 实施方案22为实施方案13-21中任一项所述的制品,其中具有高折射率的无机纳米颗粒包括选自氧化锆纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒的金属氧化物纳米颗粒。

[0191] 实施方案23为实施方案13-22中任一项所述的制品,其中基于可固化的可涂覆型组合物的总固体重量,该无机纳米颗粒包含至少64重量%的可涂覆型组合物。

[0192] 实施方案24为实施方案13-23中任一项所述的制品,其中所述可固化的可涂覆型组合物还包含至少一种溶剂。

[0193] 实施方案25为实施方案13-24中任一项所述的制品,所述制品还包括介于所述第一基底的第二主表面与所述固化的或可固化的光学涂层之间的粘合剂层。

[0194] 实施方案26为实施方案13-24中任一项所述的制品,所述制品还包括与固化的或可固化的光学涂层接触的低折射率层,使得在固化的或可固化的光学涂层与低折射率层之间形成界面。

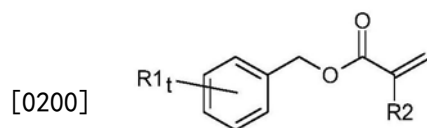
[0195] 实施方案27为实施方案26所述的制品,其中介于所述固化的或可固化的光学涂层与所述低折射率层之间的所述界面包括纳米结构化表面界面。

[0196] 实施方案28为实施方案26或27所述的制品,所述制品还包括邻近低折射率涂层的可移除基底。

[0197] 实施方案29为实施方案26或27所述的制品,其中所述光学涂层包括折射率为至少1.78的固化的光学涂层。

[0198] 本发明还公开了包括多层光学制品的装置。实施方案30包括包括多层光学制品的装置,其中所述装置包括具有附接到装置表面的多层光学制品的装置表面,其中所述多层光学制品包括:与所述装置表面接触的粘合剂层;和接触所述粘合剂层的固化的光学涂层,其中所述固化的光学涂层由已涂覆并固化的可固化的可涂覆型组合物制备,其中所述可固化的可涂覆型组合物包含:具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中所述经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;和可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂;并且其中该固化的光学涂层是光学透明的,具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度,并且具有至少1.78的折射率,并且能够通过10毫米芯轴柔性测试。

[0199] 实施方案31为实施方案30所述的装置,其中具有1.6或更大的高折射率的第一(甲基)丙烯酸酯单体包括式I的化合物:

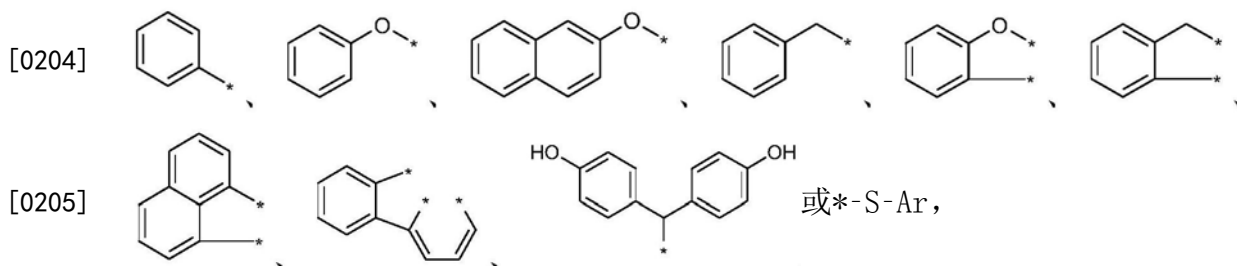


式 I

[0201] 其中至少一个R1包括芳族取代基;t为1至4的整数;并且R2为氢或甲基。

[0202] 实施方案32为实施方案31所述的装置,其中所述化合物包含至少一个芳族取代基R1,其包含:-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团;或-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

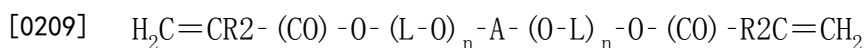
[0203] 实施方案33为实施方案31或32所述的装置,其中所述至少一个R1基团包括:



[0206] 其中每个*表示与式I的芳环的一个或多个附接点;并且Ar为取代或未取代的苯基、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

[0207] 实施方案34为实施方案30-33中任一项所述的装置,其中包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体的第二(甲基)丙烯酸酯单体包括具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体。

[0208] 实施方案35为实施方案34所述的装置,其中具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体包括式II的化合物:



[0210] 式II

[0211] 其中R2为氢或甲基;(CO)是羰基C=O;A为包含芳族基团或稠合的芳族基团的二价基团;基团(O-L)_n表示聚氧化烯基团,其包含重复的-O-L-单元,其中L为二价亚烷基基团;并且n为10或更大的整数。

[0212] 实施方案36为实施方案35所述的装置,其中A为包含萘基基团或茚基基团的稠合的芳族基团;L包含亚甲基或亚丙基基团;并且n为10或20。

[0213] 实施方案37为实施方案30-36中任一项所述的装置,其中所述至少一种引发剂包含至少一种光引发剂。

[0214] 实施方案38为实施方案30-37中任一项所述的装置,其中具有高折射率的无机纳米颗粒包括选自氧化锆纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒的金属氧化物纳米颗粒。

[0215] 实施方案39为实施方案30-38中任一项所述的装置,其中基于可固化的可涂覆型组合物的总固体重量,该无机纳米颗粒包含至少64重量%的可涂覆型组合物。

[0216] 实施方案40为实施方案30-39中任一项所述的装置,其中所述可固化的可涂覆型组合物还包含至少一种溶剂。

[0217] 实施方案41为实施方案30-40中任一项所述的装置,所述制品还包括与固化的光学涂层接触的低折射率层,使得在固化的光学涂层与低折射率层之间形成界面。

[0218] 实施方案42为实施方案41所述的装置,其中介于所述固化的光学涂层与所述低折射率层之间的所述界面包括纳米结构化界面。

[0219] 实施方案43为实施方案41所述的装置,所述装置还包括与所述低折射率层接触的至少一个附加层,其中所述至少一个附加层包括粘合剂层、有机层或无机层。

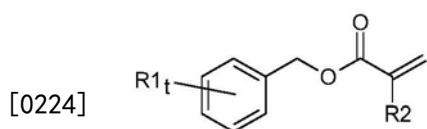
[0220] 实施方案44为实施方案30-43中任一项所述的装置,其中所述装置表面包括OLED装置的表面。

[0221] 本发明还公开了制备光学制品的方法。实施方案45包括一种制备光学制品的方法,其包括:提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底;提供可固化的可涂覆型组合

物,其包含:具有高折射率的经表面处理的无机纳米颗粒,其中经表面处理的无机纳米颗粒已用包含硅烷表面处理剂的表面处理剂处理;和可固化的反应混合物,其中所述可固化的反应混合物包含:第一(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率为1.6或更高的高折射率(甲基)丙烯酸酯单体;第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体;以及至少一种引发剂;将所述可固化的可涂覆型组合物涂覆在所述第一基底的所述第二主表面的至少一部分上,以形成与所述第一基底的所述第二主表面相邻的光学涂层;固化所述光学涂层。

[0222] 实施方案46为实施方案45所述的方法,其中所述可固化的可涂覆型组合物能够在基底上涂覆并固化以制备光学透明、具有至少88%的可见光透射率和5%或更小的雾度并且具有至少1.78的折射率的涂层,并且其中所述涂层能够通过10毫米芯轴柔性测试。

[0223] 实施方案47为实施方案45或46所述的方法,其中具有1.6或更大的高折射率的第一(甲基)丙烯酸酯单体包括式I的化合物:

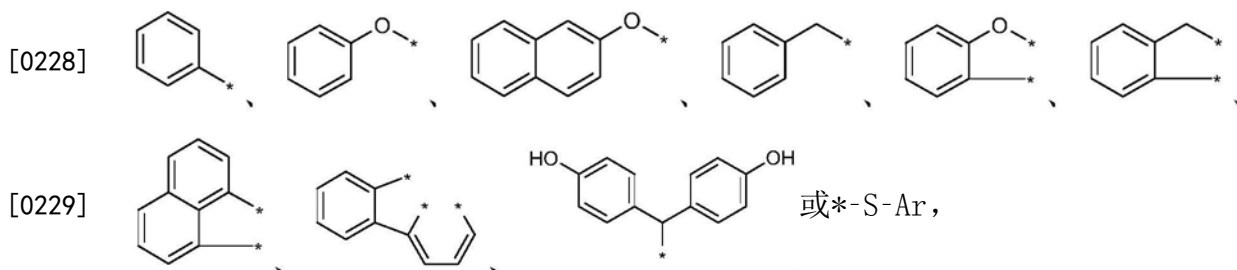


式 I

[0225] 其中至少一个R1包括芳族取代基;t为1至4的整数;并且R2为氢或甲基。

[0226] 实施方案48为实施方案47所述的方法,其中所述化合物包含至少一个芳族取代基R1,其包含:-CH₂-Ar型的取代或未取代的芳族基团;或-X-Ar型的杂原子连接的芳族基团,其中X为S或O,并且每个Ar独立地为取代或未取代的苯基基团、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

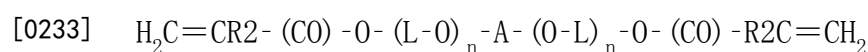
[0227] 实施方案49为实施方案47或48所述的方法,其中所述至少一个R1基团包括:



[0230] 其中每个*表示与式I的芳环的一个或多个附接点;并且Ar为取代或未取代的苯基、稠合的芳族基团或2个或更多个烷基连接的苯基或取代的苯基基团。

[0231] 实施方案50为实施方案45-49中任一项所述的方法,其中包含折射率小于1.6的较低折射率(甲基)丙烯酸酯单体的第二(甲基)丙烯酸酯单体包括具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体。

[0232] 实施方案51为实施方案50所述的方法,其中具有至少一个亚烷基氧连接基团的(甲基)丙烯酸酯单体包括式II的化合物:



[0234] 式II

[0235] 其中R2为氢或甲基;(CO)是羰基C=O;A为包含芳族基团或稠合的芳族基团的二价基团;基团(O-L)_n表示聚氧化烯基团,其包含重复的-O-L-单元,其中L为二价亚烷基基团;

并且n为10或更大的整数。

[0236] 实施方案52为实施方案51所述的方法,其中A为包含萘基基团或茛基基团的稠合的芳族基团;L包含亚甲基或亚丙基基团;并且n为10或20。

[0237] 实施方案53为实施方案45-52中任一项所述的方法,其中所述至少一种引发剂包含至少一种光引发剂。

[0238] 实施方案54为实施方案45-53中任一项所述的方法,其中具有高折射率的无机纳米颗粒包括选自氧化锆纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒的金属氧化物纳米颗粒。

[0239] 实施方案55为实施方案45-54中任一项所述的方法,其中基于可固化的可涂覆型组合物的总固体重量,该无机纳米颗粒包含至少64重量%的可涂覆型组合物。

[0240] 实施方案56为实施方案45-55中任一项所述的方法,其中所述可固化的可涂覆型组合物还包含至少一种溶剂。

[0241] 实施方案57为实施方案45-56中任一项所述的方法,所述方法还包括使纳米结构化工具与所述涂层的第二主表面接触以在固化光学涂层之前向光学涂层的第二主表面赋予纳米结构。

[0242] 实施方案58为根据实施方案45-56中任一项所述的方法,所述方法还包括在固化光学涂层之前或固化光学涂层之后,将可固化低折射率层涂覆在光学涂层上,并固化可固化低折射率层。

[0243] 实施方案59为实施方案58所述的方法,所述方法还包括将粘合剂层压体制品涂覆到固化的低折射率层上,其中所述粘合剂层压体制品包括粘合剂层和剥离基底;并且移除第一基底。

[0244] 实施方案60为实施方案45-56中任一项所述的方法,所述方法还包括将粘合剂层压体施加至固化的光学涂层上,其中所述粘合剂层压体制品包括粘合剂层和剥离基底;并且移除第一基底。

[0245] 实施例

[0246] 柔性的光学涂层由(甲基)丙烯酸酯单体和纳米颗粒制成。这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用的溶剂和其它试剂均得自密苏里州圣路易斯的奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri)。

[0247] 缩写表

	缩写	说明
[0248]	N1	二氧化钛纳米颗粒, 以 NTB-1 (10nm 二氧化钛) 购自日本昭和电工株式会社 (Showa Denko Corp.)
	S1	γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 以 SILQUEST A-174NT 购自纽约州沃特福德的迈图高新材料公司 (Momentive Performance Materials Inc.)

[0249]	S2	聚亚烷基氧烷氧基硅烷, 以 SILQUEST A-1230 购自纽约州沃特福德的迈图高新材料公司 (Momentive Performance Materials Inc.)
	M1	单体, 以 MIRAMER M1192, 折射率 1.600, 购自韩国美源特种化工有限公司 (Miwon Specialty chemical Co. Ltd.)
	M2	单体, 以 SR833, 报告的折射率为 1.500, 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿, 沙多玛-艾柯玛集团 (Sartomer-Arkema Group)
	M3	单体, 以 MIRAMER HR6042, 报告的折射率 1.600, 购自韩国美源特种化工有限公司 (Miwon Specialty chemical Co. Ltd.)
	M4	单体, 以 MIRAMER HR6200, 报告的折射率 1.530, 购自韩国美源特种化工有限公司 (Miwon Specialty chemical Co. Ltd.)
	M5	单体, 以 MIRAMER HR6100, 报告的折射率 1.562, 购自韩国美源特种化工有限公司 (Miwon Specialty chemical Co. Ltd.)
	M6	单体, 以 PHOTOMER 6210, 报告的折射率为 1.490, 购自艾坚蒙树脂公司 (IGM Resins), 伊利诺伊州圣查尔斯
	PH1	光引发剂, 氧化膦, 苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基), 以 IRGACURE 819 购自巴斯夫公司 (BASF), 新泽西州弗洛勒姆帕克
	PH2	光引发剂, 2-羟基-2-甲基苯基-1-丙烷, 以 IRGACURE 1173 购自巴斯夫公司 (BASF), 新泽西州弗洛勒姆帕克
	PH3	光引发剂, 以 DAROCUR 4265 购自巴斯夫公司 (BASF), 新泽西州弗洛勒姆帕克
	FILM 1	5 密耳厚的未涂底漆的聚酯膜
	FILM 2	聚酯膜, 50 微米, 以 MELINEX 453 购自 TEKRA, 威斯康辛州新柏林。
	ADH 1	1 密耳光学透明的粘合剂, 以 8171 购自 3M 公司 (3M Company)
	COATING 1	如美国专利号 8,012,567 的实施例 4 中所述的低折射率涂层

[0250] 测试方法:

[0251] 折射率

[0252] 使用 Metricon 2010 型棱镜耦合器 (美家集团公司 (Metricon Corporation Inc.), 新泽西州彭宁顿) 在 632.8nm 处测量所述光学涂层的折射率。让待测量的光学涂层与金红石棱镜底部接触, 保留约 0.1 μ m 的气隙。来自激光器的光束进入棱镜并入射到棱镜底部。光在棱镜底部全反射到光电检测器。全反射仅在气隙内留下隐失场。来自棱镜的穿过这些隐失场的光波耦合到波导管内。将棱镜、样品和光电检测器安装到旋转台上, 使得激光束的入射角可相应变化。当满足下列相位匹配条件时耦合最强。

$$[0253] \quad \beta_m = \kappa_o n_p \sin(\theta_m)$$

[0254] 其中, β_m 为传播常数, $\kappa_o = \omega/c$, n_p 为棱镜折射率, m 为耦合角度。

[0255] 在某些入射角下, 在与导波模式的激发相对应的光谱内出现反射率急剧下降。这被称为暗模式线状光谱 (dark mode line spectrum), 下降处被称为“暗”- m 线。在 β_m 处, 光被耦合到波导管内, 导致棱镜底部处缺乏反射光, 从而形成暗模式线状光谱。从 β_m 位置开始, 可以确定模式有效折射率、波导管厚度和波导管的折射率 n 。

[0256] 透射率、雾度和透明度

[0257] 使用 Haze-Gard Plus 型号 4725 (BYK 加特纳公司 (BYK Gardner), 马里兰州哥伦比亚) 来测量透射率、雾度和透明度。所有测量进行三次, 并且报告平均值。通过将基底放置在雾度端口上且带涂层和固化的样品面向光源来测量透射率和雾度。在透明度测量中, 将涂

覆并固化的材料置于透明端口上并测量。使用ASTM D 1003-13透明塑料雾度和透光率测试方法。报告透射率%、雾度%和透明度值%。

[0258] 柔性-弯曲测试

[0259] 使用Elcometer 1506圆柱形芯轴弯曲测试仪(易高公司(Elcometer Inc.),密歇根州罗彻斯特山)来评估涂层柔性。进行两种类型的弯曲测试:张力和压缩。在弯曲期间,以固化涂层面向杆的方式进行压缩,并且以涂层背离杆的方式进行张力弯曲。测试杆的直径在2mm至30mm的范围内。约2英寸宽和大概5英寸长的带涂层的膜的条被用于测试。将自由端夹紧到位,并且将弯曲杠杆提升/包在杆上。在总共二十个弯曲之后,观察到弯曲区域的可见开裂。报告通过(无可见裂缝)的最小杆直径(mm)。

[0260] 分光光度计颜色测量

[0261] 使用购自美国BYK-加特纳(BYK-Gardner)的Spectro Guide Sphere Gloss#6834进行颜色测量。仪器如下校准:

[0262] 1.按下测量按钮以打开分光测色计(spectro-guide)。

[0263] 2.向右切换至“选项”,向下切换至“校准”,然后再次向右切换以选择“检查绿色”选项(使用测量按钮选择)。

[0264] 3.将分光测色计放置在绿色参照上用于校准,并按下测量按钮。如果校准成功,将出现一条写有“校准完成”的消息—现在可以进行测量。

[0265] 在2"×2"样品进行测量,其中涂层侧朝上放置在黑布上。分光光度计被设定为L、a*、b*配方,样品上有“切割开口”。按下测量按钮,并且将b*读数记录在结果表中。

[0266] 二氧化钛表面改性

[0267] 将48.76磅N1(10nm二氧化钛)转移到具有衬件的两个5-加仑桶中。桶1具有26.41磅的N1,并且桶2具有22.35克的N1;将Amberlyst A23(OH),离子交换树脂(陶氏化学公司(Dow Chemical Company))分别以5重量%的内容物,1.3磅和1.12磅加入到每桶中。将两种溶液搅拌20分钟,此时,溶液的pH从2.5升至大概4,如通过pH试纸测得的。用网袋过滤处理过的溶液并获得重量为46.05磅的最终滤液。将溶液转移至20-加仑的釜中,并且开始搅拌;溶液固体测得为15%。将74磅1-甲氧基-2-丙醇添加到在所述釜中的滤液中。将两个改性剂(S1和S2)以24.34%滤液固体重量,以分别大概4:1的比率,依次添加到所述釜中。在添加改性剂后,使釜内容物搅拌20分钟。将釜夹套温度设定为82℃,并且在近一小时后达到79℃的批料温度。留下釜中的材料反应过夜(大约18小时)。在几乎18小时的反应后断开釜的热源,并使其冷却至室温。去除釜中的水分,最终获得小于0.5%的水分。这通过几次将1-甲氧基-2-丙醇添加到釜中,并最后添加甲基异丁基酮和甲基乙基酮来完成。釜的最终溶液固体为39.29%。通过1微米过滤器过滤该溶液;溶液重量为14.51磅。这产生经处理的N1纳米颗粒溶液。

[0268] 回填配方

[0269] 如在下文表1中所示配对各种单体。

[0270] 表1配方

	实施例	纳米颗粒溶液	树脂混合物	光引发剂
	E1	70%经处理的 N1	30% 3:1 M5/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
	E2	70%经处理的 N1	30% 3:1 M4/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
	E3	70%经处理的 N1	30% 1:3 M6/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
[0271]	E4	64%经处理的 N1	36% 1:1 M5/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
	E5	64%经处理的 N1	36% 1:1 M5/M1	1.5% PH3
	E6	70%经处理的 N1	30% 3:1 M5/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
	E7	70%经处理的 N1	30% 1:3 M6/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
	E8	64%经处理的 N1	36% 1:1 M5/M1	2.5% 1:1 PH1/PH2
[0272]	C1	70%经处理的 N1	30% 3:1 M3/M2	2.5% 1:1 PH1/PH2

[0273] 混合配方实施例E1-E4

[0274] 每种配方重量为100克,且目标配方固体为41重量%。该配方包括经处理的N1纳米颗粒溶液和相关的树脂混合物。该混合物还以1:1比率包含双重光引发剂,其负载量占树脂混合物的2.5重量%。

[0275] 70%经处理的N1纳米颗粒溶液(含39.29%固体)和30%树脂混合物

[0276] 向相应的150ml琥珀色瓶中加入以下物质

[0277] i) 各大约0.15g PH1和PH2

[0278] ii) 各大约7.23g甲基异丁基酮(MIBK)和甲基乙基丙酮(MEK)

[0279] iii) 大约12.3g的树脂混合物(如表1中所示)

[0280] iv) 大约73.2g的经处理的N1纳米颗粒溶液

[0281] 64%经处理的N1纳米颗粒溶液(含39.29%固体)和36%树脂混合物

[0282] 向相应的150ml琥珀色瓶中加入以下物质

[0283] i) 各大约0.16g PH1和PH2

[0284] ii) 各大约8.75g MIBK和MEK

[0285] iii) 大约14.90g的树脂混合物(如表1中所示)

[0286] iv) 大约67.25g的经处理的N1纳米颗粒溶液

[0287] 单层实施例E1-E4和C1

[0288] 使用狭缝模头将溶液涂覆到FILM 1的未涂底漆侧面。通过经过具有1495mJ/cm²剂量的Fusion H灯泡UVA室来固化该涂层。该涂层的大概厚度为2.5微米。将ADH1层压到FILM 2的经处理的侧面,并将该叠堆的开放面粘合剂侧面层压到FILM 1的经涂覆的侧面。然后除去FILM 1,暴露出高折射率涂覆的表面。

[0289] 使用上文所列的测试方法,对每个实施例测量透射率、雾度、透明度、折射率和涂层柔性,并且示于表2中。注意,折射率测量在FILM 1涂覆的样品上进行。

[0290] 结果表2单层涂层

	实施例	透射%	雾度%	透明度%	折射率	芯轴半径 (mm) 张力	b*
[0291]							

[0292]	E1	88.7	2.40	99.7	1.8023	8	-2.51
	E2	88.8	2.46	99.7	1.7933	8	-2.5
	E3	88.8	2.65	99.7	1.8059	8	-2.79
	E4	88.9	2.51	99.7	1.7888	6	-2.66
	C1	na	na	na	na	na	na

[0293] 当移除FILM 1时,C1涂层断裂,不能进行测量。

[0294] 双层实施例 (E5-E8)

[0295] 使用以低折射率层平坦化的高折射率结构化层制备实施例。在环境调节之后评估这些双层实施例的特性。

[0296] E6、E7和E8中的溶液的配方重量为1200克,且目标配方固体为41%。E5的配方重量为500克,且目标配方固体为41%。该固体包括经处理的N1纳米颗粒溶液和相关的树脂混合物。该混合物还以1:1比率包含双重光引发剂,其负载量占树脂混合物的2.5重量%。E5的配方具有1.5%的光引发剂负载量。

[0297] 向相应的1.5L塑料瓶中加入以下物质

[0298] 配方

[0299] 70%经处理的N1纳米颗粒溶液 (含39.29%固体) 和30%树脂混合物 (1200克)

[0300] i) 各大约1.86g PH1和PH2

[0301] ii) 各大约92.55g MIBK和MEK

[0302] iii) 大约147.95g树脂混合物 (如表1中所示)

[0303] iv) 大约858.27g的经处理的N1纳米颗粒溶液

[0304] 64%经处理的N1纳米颗粒溶液 (含39.29%固体) 和36%树脂混合物 (1200克)

[0305] i) 各大约1.86g PH1和PH2

[0306] ii) 各大约92.55g MIBK和MEK

[0307] iii) 大约147.95g树脂混合物 (如表1中所示)

[0308] iv) 大约858.27g的经处理的N1纳米颗粒溶液

[0309] 64%经处理的N1纳米颗粒溶液 (含39.29%固体) 和36%树脂混合物 (500克)

[0310] i) 各大约1.11g PH3 (1.5%)

[0311] ii) 各大约45.50g MIBK和MEK

[0312] iii) 大约74.23g树脂混合物 (如表1中所示)

[0313] iv) 大约327.20g的经处理的N1纳米颗粒溶液

[0314] 使用狭缝模头将每种溶液涂覆到FILM 1的未涂底漆侧面。将节距在500nm至600nm的范围内且高度为300nm的结构化膜工具层合到涂层上。(如美国专利8,659,221中所述的结构化膜工具。1:1三角形节距的周期被选择为500nm和600nm的工具A。该工具被用来创建PET基的结构化膜工具)。通过经过具有1495mJ/cm²剂量的Fusion H灯泡UV室来固化该涂层。该涂层的大概厚度为2.5微米。移除结构化膜工具。用狭缝模头施加COATING 1,以平坦化结构化表面。通过经过具有1495mJ/cm²剂量的Fusion H灯泡UV室来固化该涂层。该涂层的大概厚度为5微米。将ADH1层压到FILM 2的经处理的侧面,并将该叠堆的开放面粘合剂侧层面层压到FILM 1的经涂覆的侧面 (COATING 1)。然后除去FILM 1,暴露出高折射率涂覆的表面。

[0315] 使实施例构造经受湿度-90%/温度-65C (老化) 室达一周。

- [0316] 在一周的老化之前 (0) 和之后 (1) 进行以下测量：
- [0317] 使用上文所列的测试方法，对每个实施例测量透射率、雾度、透明度、颜色和涂层柔性，并且示于表3中。
- [0318] 表3: 双层涂层的结果

[0319]

实施例	时间 周	%透射	%雾度	%透明度	b*	芯轴半径 (mm) 张力
E6	0	88.9	7.45	99.6	-2.57	2
E6	1	89.1	10.6	98.8	-3.49	8
E7	0	88.1	9.11	99.6	-2.92	4
E7	1	88.5	12.1	99.3	-2.71	不适用
E8	0	89.2	7.32	99.5	-2.81	2
E8	1	89.3	9.39	99.5	-2.47	4
E5	0	89.2	7.36	99.5	-2.36	2
E5	1	89.1	9.45	99.5	-2.69	3

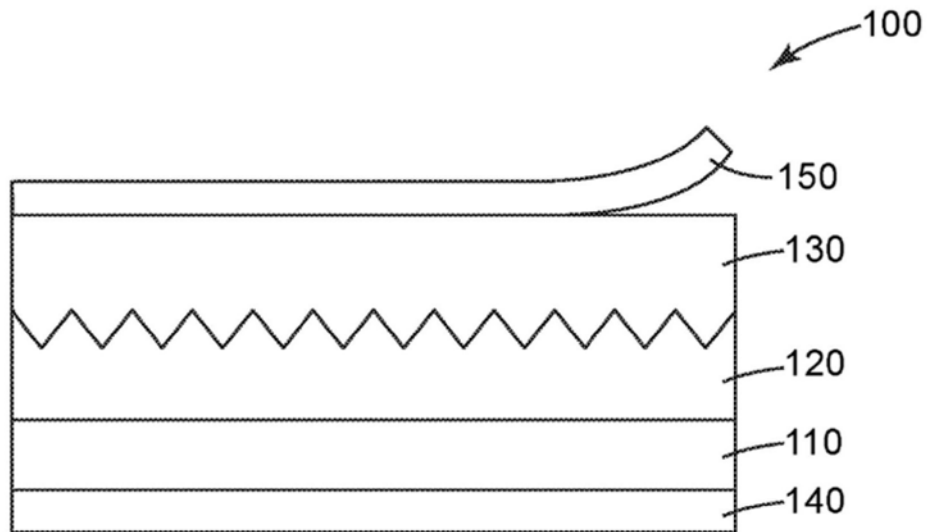


图1

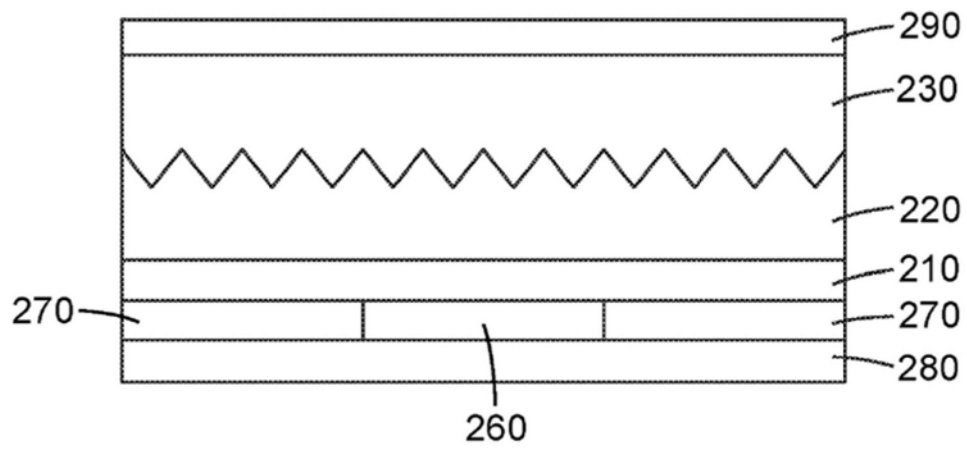


图2