

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102574151 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080046867. 0

吕菲 迈克尔·本顿·弗里

(22) 申请日 2010. 10. 22

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

(30) 优先权数据

有限公司 11112

61/254, 674 2009. 10. 24 US

代理人 丁业平 金小芳

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2012. 04. 17

B05D 1/36 (2006. 01)

B05D 5/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/053669 2010. 10. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02011/050232 EN 2011. 04. 28

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 亚当·D·哈格 威廉·F·埃德蒙兹

杰森·S·佩泰耶

埃里克·W·纳尔逊

威廉·布雷克·科尔布 郝恩才

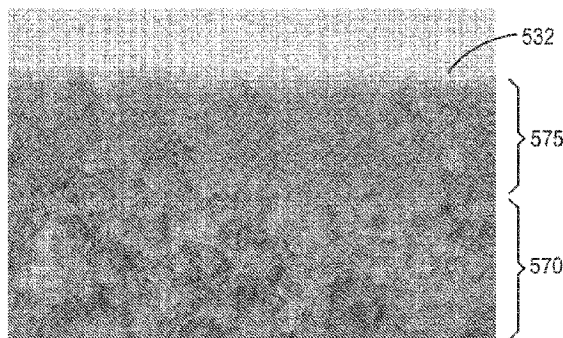
权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 15 页

(54) 发明名称

用于梯度纳米空隙制品的方法

(57) 摘要

本发明描述了用于产生梯度纳米空隙制品、具有梯度纳米空隙的涂层和梯度低折射率涂层的方法和装置。所述方法包括提供可聚合材料在溶剂中的第一溶液, 并且提供邻近所得涂层的第一区域的第一环境和邻近该涂层的相邻区域的不同第二环境。所述方法还包括至少部分地聚合所述可聚合材料以形成包含不溶性聚合物基质和第二溶液的组合物。所述不溶性聚合物基质包括被第二溶液填充的多个纳米空隙, 并且从第二溶液移除绝大部分的溶剂。所述多个纳米空隙在邻近所述涂层的所述第一区域处的第一体积分数小于所述多个纳米空隙在邻近所述涂层的所述相邻区域处的第二体积分数。本发明还描述了用于所述方法的装置, 所述装置包括料片传送线、涂布区段、部分聚合区段以及溶剂移除区段。



1. 一种用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法,所述方法包括:
向基材上涂布在溶剂中包含可聚合材料的第一溶液;
提供邻近所得涂层的第一区域的第一环境和邻近该涂层的相邻区域的不同的第二环境;
至少部分地聚合所述可聚合材料,以形成与多个纳米空隙和第二溶液双连续的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙被所述第二溶液填充,
其中所述多个纳米空隙在邻近所述涂层的所述第一区域处的第一体积分数小于所述多个纳米空隙在邻近所述涂层的所述相邻区域处的第二体积分数;以及
从所述第二溶液中移除绝大部分的所述溶剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一环境包括聚合抑制剂。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述聚合抑制剂包括氧气、对苯二酚、吩噻嗪或吡啶,或它们的组合或衍生物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中邻近所述第一区域的氧气浓度大于邻近所述第二区域的氧气浓度。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一区域中的聚合引发剂浓度小于所述相邻区域中的聚合引发剂浓度。
6. 根据权利要求1所述的方法,还包括在所述第一溶液中的光化辐射吸收性材料。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中涂布所述第一溶液包括多层涂布,并且所述第一溶液包括具有不同组成的多个分层。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述多个分层中的至少两者包含不同浓度的光引发剂。
9. 根据权利要求1所述的方法,还包括施加在经涂布的所述第一溶液上的场。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述场包括磁场、电场或热场,或它们的组合。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可聚合材料包括可交联材料,并且至少部分地聚合的步骤包括交联所述可交联材料。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂包括至少两种有机溶剂的共混物。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中移除绝大部分的所述溶剂的步骤包括在热烘箱中干燥、用红外或其他辐射光源干燥、真空干燥、间隙干燥或它们的组合。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液的固体重量百分比大于约10%。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液的固体重量百分比介于约10%和90%之间、介于约10%和60%之间或介于约30%和50%之间。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液还包含纳米粒子,所述纳米粒子中的至少一部分在所述聚合步骤期间结合到所述不溶性聚合物基质上。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述纳米粒子包括表面改性的纳米粒子。
18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述表面改性的纳米粒子包括反应性纳米粒子、非反应性纳米粒子或它们的组合。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中大部分的所述反应性纳米粒子与所述不溶性聚合物基质形成化学键。
20. 根据权利要求18所述的方法,其中大部分的所述非反应性纳米粒子与所述不溶性

聚合物基质形成物理键。

21. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述可聚合材料与所述纳米粒子的重量比范围为约 30 : 70 至约 90 : 10。

22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中至少部分地聚合所述可聚合材料的步骤包括用光化辐射对所述第一溶液进行辐照。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述第一溶液还包含光引发剂。

24. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述光化辐射包括紫外线 (UV) 辐射。

25. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述紫外线辐射由至少一个发光二极管 (LED) 产生。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述至少一个 LED 包括在 365、385、395 或 405 纳米处的峰值波长。

27. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一区域邻近所述涂层的第一表面,所述相邻区域邻近所述涂层的相反表面。

28. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在辊上提供所述基材,并连续执行所述涂布、所述至少部分地聚合和所述移除的步骤。

29. 一种用于产生梯度低折射率涂层的方法,所述方法包括:

将光引发剂涂布到基材的表面上;

将分散体涂布到所述光引发剂上,所述分散体包含:

可紫外线 (UV) 辐射固化的材料;

溶剂;以及

多个纳米粒子;

用紫外线辐射对所述分散体进行辐照以至少部分地聚合所述可紫外线辐射固化的材料,形成结合所述多个纳米粒子并包括多个纳米空隙的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙由其中所述可聚合材料和所述纳米粒子已被消耗的所述分散体填充,

其中所述多个纳米空隙在邻近所述基材的所述表面处的第一体积分数大于所述多个纳米空隙在邻近所述不溶性聚合物基质的相反表面处的第二体积分数;以及

在至少部分地聚合所述可聚合材料后,从所述分散体中移除绝大部分的所述溶剂。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述可紫外线辐射固化的材料包括可交联材料。

31. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述纳米粒子包括与所述聚合物基质形成化学键的反应性纳米粒子。

32. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述溶剂包括至少两种有机溶剂的共混物。

33. 根据权利要求 29 所述的方法,其中移除绝大部分的所述溶剂的步骤包括在热烘箱中干燥、用红外或其他辐射光源干燥、真空干燥、间隙干燥或它们的组合。

34. 根据权利要求 29 所述的方法,其中在所述聚合步骤期间,所述分散体的固体重量百分比介于约 10%和 90%之间、介于约 10%和 60%之间或介于约 30%和 40%之间。

35. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述紫外线辐射由至少一个发光二极管产生。

36. 根据权利要求 29 所述的方法,还包括在移除所述溶剂后使所述分散体聚合。

37. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述低折射率涂层在邻近所述基材的所述表面

处的折射率小于约 1.4。

38. 根据权利要求 29 所述的方法,其中对所述分散体进行辐照的步骤还包括邻近所述分散体提供至少 100 份 / 百万份 (ppm) 的氧气氛。

39. 一种用于产生梯度低折射率涂层的方法,所述方法包括:

将分散体涂布在基材的表面上,所述分散体包含:

可紫外线 (UV) 辐射固化的材料;

光引发剂;

溶剂;以及

多个纳米粒子;

邻近所述分散体提供至少 100 份 / 百万份 (ppm) 的氧气氛;

用紫外线辐射对所述分散体进行辐照以至少部分地聚合所述可紫外线辐射固化的材料,形成结合所述多个纳米粒子并包括多个纳米空隙的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙由其中所述可聚合材料和所述纳米粒子已被消耗的所述分散体填充,

其中所述多个纳米空隙在邻近所述基材的所述表面处的第一体积分数大于所述多个纳米空隙在邻近所述不溶性聚合物基质的相反表面处的第二体积分数;以及

在至少部分地聚合所述可聚合材料后,从所述分散体中移除绝大部分的所述溶剂。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述氧气氛包含高于 500ppm 的氧气。

41. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述氧气氛包含高于 1000ppm 的氧气。

42. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述氧气氛包含高于 2000ppm 的氧气。

43. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述氧气氛包含高于 3000ppm 的氧气。

44. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述可紫外线辐射固化的材料包括可交联材料。

45. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述纳米粒子包括与所述聚合物基质形成化学键的反应性纳米粒子。

46. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述溶剂包括至少两种有机溶剂的共混物。

47. 根据权利要求 39 所述的方法,其中移除绝大部分的所述溶剂的步骤包括在热烘箱中干燥、用红外或其他辐射光源干燥、真空干燥、间隙干燥或它们的组合。

48. 根据权利要求 39 所述的方法,其中在所述聚合步骤期间,所述分散体的固体重量百分比介于约 10% 和 90% 之间、介于约 10% 和 60% 之间或介于约 30% 和 50% 之间。

49. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述光引发剂包含至少两种不同的光引发剂的共混物。

50. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述紫外线辐射由至少一个发光二极管产生。

51. 根据权利要求 39 所述的方法,还包括在移除所述溶剂后使所述分散体聚合。

52. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述低折射率涂层在邻近所述基材的所述表面处的折射率小于约 1.4。

53. 一种用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法,所述方法包括:

向基材上涂布在溶剂中包含可聚合材料的第一溶液;

至少部分地聚合所述可聚合材料,以形成与多个纳米空隙和第二溶液双连续的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙被所述第二溶液填充;

从所述第二溶液中除去绝大部分的所述溶剂以形成具有纳米空隙的涂层,该涂层具有自由表面;

将第三溶液涂布在所述自由表面上以至少部分地填充所述具有纳米空隙的涂层;以及固化所述第三溶液,

其中所述多个纳米空隙在邻近所述涂层的所述自由表面处的第一体积分数小于所述多个纳米空隙在邻近所述涂层的相反表面处的第二体积分数。

54. 根据权利要求 53 所述的方法,其中所述第三溶液包含第二溶剂,并且固化包括移除所述第二溶剂。

55. 根据权利要求 53 所述的方法,其中所述第三溶液包含可固化材料,并且固化包括使所述可固化材料固化。

56. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述可固化材料包括可紫外线辐射固化的材料,并且固化包括利用紫外线辐射聚合。

57. 一种用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法,所述方法包括:

向基材上涂布在溶剂中包含可聚合材料的第一溶液;

至少部分地聚合所述可聚合材料,以形成第一层,所述第一层包含与多个纳米空隙和第二溶液双连续的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙被所述第二溶液填充;

将第三溶液涂布在所述第一层上以形成第二层;

固化所述第三溶液;以及

从所述第二和第三溶液中除去绝大部分的所述溶剂以形成具有梯度纳米空隙的涂层,

其中在所述第一层内的所述多个纳米空隙的第一体积分数不同于在所述第二层内的多个纳米空隙的第二体积分数。

58. 根据权利要求 57 所述的方法,其中所述第三溶液包含第三溶剂,并且固化包括移除所述第三溶剂。

59. 根据权利要求 57 所述的方法,其中所述第三溶液包含可固化材料,并且固化包括使所述可固化材料固化。

60. 根据权利要求 57 所述的方法,其中所述可固化材料包括可紫外线辐射固化的材料,并且固化包括利用紫外线辐射聚合。

用于梯度纳米空隙制品的方法

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请与 2009 年 4 月 15 日提交且以引用方式并入的下述美国专利申请相关：“Optical Construction and Display System Incorporating Same”（光学构造和包括所述光学构造的显示系统）（代理人案卷号 65354US002）；“Retroreflecting Optical Construction”（回射光学构造）（代理人案卷号 65355US002）；“Optical Film for Preventing Optical Coupling”（防止光学耦合的光学膜）（代理人案卷号 65356US002）；“Backlight and Display System Incorporating Same”（背光源和包括所述背光源的显示系统）（代理人案卷号 65357US002）；“Process and Apparatus for Coating with Reduced Defects”（具有减少的缺陷的涂布方法和装置）（代理人案卷号 65185US002）；和“Process and Apparatus for a Nanovoiced Article”（用于纳米空隙制品的方法和装置）（代理人案卷号 65046US002）。

[0003] 本专利申请还与随其同一日提交且以引用方式并入的下述美国专利申请相关：“Gradient Low Index Article and Method”（梯度低折射率制品和方法）（代理人案卷号 65716US002）；“Immersed Reflective Polarizer with High Off-Axis Reflectivity”（具有高偏轴反射率的浸没式反射型偏振器）（代理人案卷号 65809US002）；“Immersed Reflective Polarizer with Angular Confinement in Selected Planes of Incidence”（在选定入射平面内具有角度限制的浸没式反射型偏振器）（代理人案卷号 65900US002）；和“Light Source and Display System Incorporating Same”（光源和包括所述光源的显示系统）（代理人案卷号 65782US002）。

背景技术

[0004] 具有纳米级孔或空隙结构的制品可用于多种应用，这些应用基于由其纳米空隙组合物提供的光学、物理或机械性能。例如，纳米空隙制品包括至少部分地围绕孔或空隙的聚合物固体网络或基质。孔或空隙通常被气体（例如空气）填充。纳米空隙制品中孔或空隙的尺寸通常可被描述为具有可在约 1 纳米至约 1000 纳米范围内的平均有效直径。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）提供了纳米多孔材料的三种尺寸类别：空隙小于 2nm 的微孔，空隙介于 2nm 和 50nm 之间的中孔，以及空隙大于 50nm 的大孔。上述不同尺寸类别的每一种都可为纳米空隙制品提供独特的性质。

[0005] 数种技术已用于产生多孔或有空隙的制品，包括例如聚合诱导相分离（PIPS）、热致相分离（TIPS）、溶剂诱导相分离（SIPS）、乳液聚合以及使用起泡剂/发泡剂的聚合技术。通常，由这些方法制得的多孔或有空隙的制品需要另外的工艺步骤如洗涤步骤，以除去用于形成该结构的材料，例如表面活性剂、油或化学残留物。洗涤步骤会限制产生的孔或空隙的尺寸范围和均匀度。这些技术还受到可用材料类型的限制。因此需要可快速、可靠制备纳米空隙制品的技术，该技术不需要洗涤步骤。

发明内容

[0006] 在一方面,本发明提供一种用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法,所述方法包括将含有在溶剂中的可聚合材料的第一溶液涂布到基材上并且提供邻近所得涂层的第一区域的第一环境和邻近该涂层的相邻区域的不同第二环境。用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法还包括至少部分地聚合可聚合材料以形成与多个纳米空隙和第二溶液双连续的不溶性聚合物基质,以及从第二溶液中移除绝大部分的溶剂。所述多个纳米空隙在邻近涂层的第一区域处的第一体积分数小于所述多个纳米空隙在邻近涂层的相邻区域处的第二体积分数。

[0007] 在另一方面,本发明提供一种用于产生梯度低折射率涂层的方法,所述方法包括将光引发剂涂布到基材的表面上,将分散体涂布到光引发剂上,用紫外线辐射对所述分散体进行辐照以至少部分地聚合可紫外线辐射固化的材料,以及在至少部分地聚合可聚合材料之后从所述分散体中移除绝大部分的溶剂。该分散体包含可紫外线(UV)辐射固化的材料、溶剂和多个纳米粒子。此外,用紫外线辐射对所述分散体进行辐照以至少部分地聚合可紫外线辐射固化的材料形成了结合多个纳米粒子并且包括多个纳米空隙的不溶性聚合物基质。所述多个纳米空隙由其中可聚合材料和纳米粒子已被消耗的分散体所填充。此外,所述多个纳米空隙在邻近基材表面处的第一体积分数大于所述多个纳米空隙在邻近不溶性聚合物基质的相反表面处的第二体积分数。

[0008] 在又一方面,本发明提供一种用于产生梯度低折射率涂层的方法,所述方法包括将分散体涂布到基材的表面上,邻近分散体提供至少 100 份 / 百万份 (ppm) 的氧气氛,用紫外线辐射对所述分散体进行辐照以至少部分地聚合可紫外线辐射固化的材料,以及在至少部分地聚合可聚合材料之后从所述分散体中移除绝大部分的溶剂。该分散体包含可紫外线(UV)辐射固化的材料、光引发剂、溶剂和多个纳米粒子。此外,用紫外线辐射对所述分散体进行辐照以至少部分地聚合所述可紫外线辐射固化的材料,形成结合所述多个纳米粒子并包括多个纳米空隙的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙由其中所述可聚合材料和所述纳米粒子已被消耗的分散体填充。此外,所述多个纳米空隙在邻近基材表面处的第一体积分数大于所述多个纳米空隙在邻近不溶性聚合物基质的相反表面处的第二体积分数。

[0009] 在又一方面,本发明提供一种用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法,所述方法包括将包含在溶剂中的可聚合材料的第一溶液涂布到基材上并且至少部分地聚合可聚合材料以形成与多个纳米空隙和第二溶液双连续的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙被第二溶液填充。用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法还包括从第二溶液中移除绝大部分的溶剂以形成具有自由表面的纳米空隙的涂层,将第三溶液涂布到所述自由表面上以至少部分地填充具有纳米空隙的涂层,以及固化所述第三溶液。此外,所述多个纳米空隙在邻近涂层的自由表面处的第一体积分数小于所述多个纳米空隙在邻近涂层的相反表面处的第二体积分数。

[0010] 在还一方面,本发明提供一种用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法,所述方法包括将包含在溶剂中的可聚合材料的第一溶液涂布到基材上并且至少部分地聚合可聚合材料以形成第一层,所述第一层包含与多个纳米空隙和第二溶液双连续的不溶性聚合物基质,所述多个纳米空隙被第二溶液填充。用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法还包括将第三溶液涂布到所述第一层上以形成第二层,固化所述第三溶液,以及从第二溶液和第三溶液中移除绝大部分的溶剂以形成具有梯度纳米空隙的涂层。此外,在第一层内的所

述多个纳米空隙的第一体积分数不同于在第二层内的所述多个纳米空隙的第二体积分数。

[0011] 上述发明内容并非意图描述本公开的每个公开实施例或每种实施方案。以下附图和具体实施方式更具体地说明示例性实施例。

附图说明

[0012] 整个说明书中都参考了附图,其中类似的附图标记表示类似的元件,并且其中:

[0013] 图 1A-1B 为用于梯度纳米空隙制品的方法的示意图;

[0014] 图 2A-2B 为用于梯度纳米空隙制品的方法的示意图;

[0015] 图 3A 为用于具有梯度纳米空隙的涂层的方法的示意图;

[0016] 图 3B 为图 3A 的聚合区段的示意图;

[0017] 图 3C 为图 3B 的聚合区段的示意图;以及

[0018] 图 4A 为梯度光学膜的横截面显微图;

[0019] 图 4B 为图 4A 中的显微图的更高倍放大图;

[0020] 图 5A 为梯度光学膜的横截面显微图;

[0021] 图 5B 为图 5A 中的显微图的更高倍放大图;

[0022] 图 6A-6C 为梯度光学膜的横截面显微图;并且

[0023] 图 7A-7C 为梯度光学膜的横截面显微图。

[0024] 附图未必按比例绘制。在附图中使用的相同的标号表示相同的部件。然而,应当理解,在给定附图中使用标号指示部件并非意图限制另一个附图中用相同标号标记的部件。

具体实施方式

[0025] 描述了用于产生具有独特梯度形貌的纳米空隙制品的装置和数种独特的方法。一般而言,该方法涉及在溶剂存在于溶液中的同时使溶液中的材料聚合。可对这些材料进行热聚合,或可使用光化辐射进行聚合。在溶剂中包含可辐射固化的材料的溶液可尤其适用于梯度纳米空隙制品的制备。溶剂可为多种溶剂的混合物,特别适合的是那些不与可聚合材料反应的溶剂。在聚合期间,所形成的聚合物的溶剂溶解度降低,聚合物从溶液中分离出来,从而得到包含不溶性聚合物基质和富含相分离溶剂的网络的组合物。

[0026] 在一个具体实施方案中,不溶性聚合物基质与富含相分离溶剂的网络的体积比在整个组合物的厚度方向上变化。随后除去溶剂,留下孔和空隙,这产生梯度纳米空隙制品。可将溶液涂布在基材上,以在基材上提供具有梯度纳米空隙的涂层。在一些实施方案中,随后可移除基材,留下梯度纳米空隙制品。

[0027] 在一个具体实施方案中,不溶性聚合物基质与富含相分离溶剂的网络的体积比可以在整个组合物的厚度方向上保持基本恒定。在一些情况下,第二不溶性组分如多个粒子,可以在整个厚度方向上变化,从而改变孔隙率(例如,使一部分组合物“致密化”)。随后除去溶剂,留下孔和空隙,这产生梯度纳米空隙制品。可将溶液涂布在基材上,以在基材上提供具有梯度纳米空隙的涂层。在一些实施方案中,随后可移除基材,留下梯度纳米空隙制品。

[0028] 一般而言,如本文所用的“孔”和“空隙”是指在纳米空隙制品内可被聚合物基质部分或完全包围的不含聚合物的区域。“空隙”是较宽泛的术语,是指任何不含聚合物的区

域,而不管其体积有多小,并且仅仅受限于纳米空隙制品的尺寸。“孔”是“空隙”的子集,一般是指基本上延伸穿过聚合物基质的不含聚合物的区域。“孔”可遍及整个纳米制品,并在一些实施例中连接制品的一个表面与另一个表面,如本文中其他地方所述。

[0029] 任何孔或空隙的有效直径可指与该孔或空隙具有相同横截面积的圆的直径,并且此有效直径可在制品的整个维度上平均,从而得到平均有效直径。纳米空隙制品可为“开孔”结构,其中孔或空隙与制品周围的环境连通。或者,纳米空隙制品可为“闭孔”结构,其中孔或空隙被固体网络或基质围绕,将它们与制品周围的环境隔绝。在许多情况下,纳米空隙制品包括开孔和闭孔结构的组合。

[0030] 纳米空隙制品中孔和空隙的平均有效直径通常的大小范围可低于约 1000nm、低于 100nm、或甚至低于约 10nm。在某些应用中,特别是在包括与光相互作用的应用中,孔和空隙的平均有效直径在大小上与所用光的波长相当。若干示例性纳米空隙制品和纳米空隙制品的用途可见于,例如:共同未决的名称为 OPTICAL FILM(光学膜)的代理人案卷号 65062US002;名称为 BACKLIGHT AND DISPLAY SYSTEM INCORPORATING SAME(背光源以及包括该背光源的显示系统)的 65357US002;名称为 OPTICAL FILM FOR PREVENTING OPTICAL COUPLING(防止光学耦合的光学膜)的 65356US002;名称为 OPTICAL CONSTRUCTION AND DISPLAY SYSTEM INCORPORATING SAME(光学结构及包括该光学结构的显示系统)的 65354US002;以及名称为 RETROREFLECTING OPTICAL CONSTRUCTION(回射光学结构)的 65355US002,所有这些专利均于 2009 年 4 月 15 日提交。纳米空隙制品的使用可取决于聚合物基质的机械性能。在一个具体实施例中,聚合物基质的模量和强度足以在除去溶剂时保持空隙空间。

[0031] 在一些实施例中,聚合物基质的模量和强度不足以在除去溶剂后保持空隙空间,从而得到无纳米空隙的“塌陷”涂层。在一个这样的实施例中,均匀的组合物包括聚合物凝胶。聚合物凝胶是在流体(在这种情况下为溶剂)作用下整个体积发生膨胀但在除去溶剂后无法自支承的聚合网络。这种塌陷涂层可提供对于具有减少涂层缺陷的均匀涂层的制备的改进,例如在 2009 年 4 月 15 日提交的共同未决的名称为 PROCESS AND APPARATUS FOR COATING WITH REDUCED DEFECTS(制备缺陷减少的涂层的方法和装置)的代理人案卷号 65185US002 中所述。

[0032] 本发明的方法使得能够控制孔在整个制品中的尺寸和分布。在一个具体的实施方案中,纳米空隙制品中的孔和空隙可以均匀地分散在整个制品中,如,例如在 2009 年 4 月 15 日提交的共同未决的名称为 PROCESS AND APPARATUS FOR A NANOVOIDED ARTICLE(用于纳米空隙制品的方法和装置)的代理人案卷号 65046 中所述。

[0033] 在如本文所述的一个具体实施方案中,孔和空隙可以非均匀地分散在例如梯度纳米空隙制品中,或者它们在整个梯度纳米空隙制品中的尺寸、形状和分布可以改变。在一些情况下,孔和空隙的至少一部分在整个制品中是连续的,即,存在将每个孔和空隙连接到制品表面的连续但可能曲折的通道。连续通道(通常由双连续相产生)使得可从制品中方便地将溶剂除去,而非在聚合物基质聚合期间将溶剂截留在闭孔结构中。在一个具体的实施方案中,空隙的体积分数在整个制品中改变,使得基本上所有的空隙在一个表面上闭合,并且所述表面变得基本上不可透过溶剂,如其他地方所述。由所公开的技术制得的梯度纳米空隙制品可以用作梯度光学膜,例如在附随其同一天提交的共同未决的名称为 GRADIENT

LOW INDEX ARTICLE AND METHOD(梯度低折射率制品和方法)的代理人案号 65716US002 中所述的那些。

[0034] 在一个具体实施方案中,聚合装置使用最近开发的紫外发光二极管(UV LED)系统。UV LED系统可以具有小尺寸并且辐照非常少的红外辐射或不用于自由基聚合的其他波长的光。不可用波长辐射的减少可以产生较少的涂层加热。此外,这些特性可以使其暴露可紫外线固化组合物更安全且更实用,尤其是在存在涂层溶剂的环境中。UV LED系统可配置为在多个所需的峰值波长(例如 365nm、385nm、395nm、405nm 等等)下工作。可使用其他辐射源,例如紫外激光器、紫外灯、可见光灯、闪光灯等等;可使用其他高能粒子装置,包括例如电子束(EB)源等等。

[0035] 聚合反应可迅速进行,并且可将聚合装置置于涂布站和常规的溶剂移除系统之间。还可将聚合装置置于常规干燥装置中或一系列常规干燥装置之间,只要在固化开始时仍有相当一部分溶剂存在于涂布的膜中即可。

[0036] 工艺参数可影响所得的梯度纳米空隙制品,这些参数包括例如料片速度、涂层厚度、光化辐射(例如,UV LED)光谱和峰值波长、强度、剂量、温度以及聚合开始时的涂层组成。其他可影响所得的梯度纳米空隙制品的工艺参数包括聚合期间的涂层组成,以及环境控制,包括例如气相组成、气流场和气体流量。气相组成可包括溶剂组成和浓度,以及氧气浓度(特别是聚合区域附近)。从涂层涂覆到聚合方法中,需要对涂布膜的环境进行控制,这可通过能够供应和除去调节气体的控温封闭装置实现。在一些情况下,固化(聚合)和干燥可同时进行。干燥技术也可影响薄膜形态和均匀度。

[0037] 聚合物基质应具有足够的模量和机械完整性以在除去溶剂后保持空隙空间。在一些实施例中,聚合物基质为在溶剂移除期间和移除后能抗变形的交联基质,例如三维聚合物基质。可将颗粒填料(如,诸如纳米粒子的粒子)添加到聚合物基质中以影响纳米空隙制品的形成和强度。在一些情况下,纳米粒子的添加可提高经聚合材料的有效模量,增加或降低孔/空隙在整个制品中的平均有效直径和分布,降低可聚合材料在凝胶点的转化率,增加固化之前和固化期间的溶液粘度,影响基质的梯度致密化,或者这些和其他影响的组合。

[0038] 在一些实施方案中,用于产生具有梯度纳米空隙的涂层的方法通常包括:1)为涂布装置供应溶液;2)采用多种涂布技术之一将涂布溶液施加到基材上;3)将涂布的基材传送到聚合装置(可对环境进行控制,以按所需的组成递送薄膜涂层);4)在溶剂存在于涂层中的同时至少部分地聚合(可在环境条件下或受控的环境下进行聚合);5)任选地将调节过的气体供应到聚合装置的上游、下游或其内以控制聚合环境;6)将聚合的涂层传送到干燥装置(干燥可在此传送步骤中自然进行,除非装置在适当的位置阻止它);7)干燥聚合的涂层;以及8)任选地对干燥的聚合涂层进行后处理,例如,通过额外的热、可见光、紫外线或电子束固化进行后处理。

[0039] 在一个具体的实施方案中,可以通过在制品的整个厚度上在不同区域控制固化环境来制备梯度纳米空隙制品。固化环境可以通过固化参数的改变来控制,所述固化参数包括,例如光引发剂浓度、聚合抑制剂浓度、光引发剂类型、能够吸收光致引发光的化合物的类型和浓度等,或者它们的组合。

[0040] 在一个具体的实施方案中,例如,基材上的涂布制品,聚合引发剂浓度可以用来控制梯度纳米空隙制品的不同区域中的固化环境。例如,聚合引发剂浓度可以在邻近基材处

低于或高于基材主体中或相对基材的自由表面上的浓度。在一些情况下,可以通过在将可聚合溶液涂布到基材上之前将引发剂涂布到基材的表面上,而使聚合引发剂浓度在邻近基材处提高。在一些情况下,这样的涂布的聚合引发剂向聚合溶液中的扩散速率可以通过用可溶性聚合物外涂覆来得以控制。在一些情况下,可以通过将引发剂涂布到自由表面上而使聚合引发剂浓度在邻近相对基材的自由表面处提高。在一些情况下,可以采用如多层涂布领域中已知的例如坡流涂布、多层槽式涂布、帘式涂布等,将具有不同的光引发剂浓度的多种涂层相继或同时涂布到基材上。

[0041] 在一个具体的实施方案中,例如,基材上的涂布制品,聚合抑制剂浓度可以用来控制梯度纳米空隙制品的不同区域中的固化环境。例如,聚合抑制剂浓度可以在邻近基材处低于或高于基材主体中或相对基材的自由表面上的浓度。聚合抑制剂是公知的,并且包括例如氧气;对苯二酚如对苯二酚单甲醚(MEHQ);吩噻嗪;或哌啶如 2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-氧基(TEMPO)等等;或它们的组合或衍生物。在一些情况下,氧气是公知的可用的自由基聚合抑制剂,并且氧气的浓度在涂布制品的自由表面上可以较高。可以引发邻近自由表面的聚合,使得组成的变化导致纳米空隙浓度的变化,例如通过减少纳米空隙的体积分数,如其他地方所述。

[0042] 在一个具体的实施方案中,例如,基材上的涂布制品,基于吸光度的技术可以用来改变整个涂层中的固化环境。产生 z-轴梯度涂层的基于吸光度的技术可以依赖于穿过涂层的吸光度的 Beer 法则。Beer 法则声称样品的吸光度与摩尔吸收率、路径长度和样品中的材料浓度成比例。

[0043] 在一些情况下,例如,光致引发的光可以从涂层的基材侧进入,所述涂层可以被视为一系列的分层(strata)。第一分层拦截光的全部强度、基于凝胶涂层中所有物质的摩尔吸收率和浓度吸收该光的一部分,使较低强度的光穿透至下一分层,以此类推。如果涂层足够厚,或者材料的摩尔吸收率足够高,则沿着涂层的厚度可以产生可观的光强度分布,从而产生具有梯度纳米空隙的涂层。

[0044] 在一个具体的实施方案中,涂层中的组分之一可以是高度吸光材料或者被高度吸光材料代替。在一些情况下,溶剂、纳米粒子或聚合物可以使用吸收光致引发的光的材料。在一些情况下,固化波长可以改变为材料高度吸收的波长。在一些情况下,可以将吸收光致引发的光的材料添加到涂层,但随后可以在二次步骤例如热降解、升华或溶剂萃取中移除。

[0045] 在一些情况下,例如,用于产生纳米空隙制品的溶剂通常是异丙醇(IPA)和丙二醇甲醚(Dowanol PM)的混合物,二者在固化波长处均不吸收。梯度纳米空隙制品可以通过用在固化波长处高度吸收的溶剂例如在小于 400nm 的波长处吸收的三氯乙烯和硝基甲烷,或者通常在 < 330nm 处吸收的酮类代替这些典型的溶剂来制得。可能需要调整光引发剂的类型和固化波长,这取决于所用的吸收性物质。

[0046] 在一个具体的实施方案中,例如,基材上的涂布制品,基于粒子的技术可以用来改变整个涂层中的固化环境。基于粒子的技术可以使用涂层中的粒子来产生梯度。在一些情况下,例如,可以向涂层施加外场来促使由于场中组分不同迁移性而造成的分离。所述场可以是,例如重力场、离心场、磁场、热场、电场等。可以有区别地分离涂层中组分的任何场均可以是可接受的。

[0047] 在一些情况下,涂层中的一部分粒子可以用磁性粒子来代替。置于未固化涂层上的电磁体可以引起粒子优先迁移到涂层的表面。当固化时,这些迁移的粒子可以在表面处形成比无磁力时更致密的层。在一些情况下,涂层中的一部分粒子可以用电泳粒子来代替。置于未固化涂层周围的电场可以引起粒子优先迁移到涂层的表面,并且这些迁移的粒子可以在表面处形成比无电场时更致密的层。其他这样的场诱导的粒子迁移对于本领域技术人员而言是已知的。

[0048] 在一个具体的实施方案中,例如,基材上的涂布制品,多层涂布技术可以用来改变整个涂层中的固化环境。多层涂布技术可以使用具有不同配方的层叠堆,所述不同配方在叠堆固化之前相继或连续地沉积。可以自紧密相邻设置的多个涂层模头,或者如本领域技术人员已知的任何其他方法,包括例如坡流涂布、多个狭槽进料刮涂、帘式涂布或它们的组合,来施加多个涂层。

[0049] 在一些情况下,第一组的层可以改变纳米粒子在各个配方中的数量,并且整个叠堆可以同时固化。顶层可以形成不溶性聚合物基质,但是也可能随后由于缺乏结构支承而坍塌。在一些情况下,另一组的层可以自疏水性变成亲水性。然后水基外涂层可以在后续步骤中施加,并且将仅仅渗透穿过亲水层,留下下方无外涂层的疏水层。在一些其他情况下,一组层可以改变涂层中的光引发剂或抑制剂的量,并因此改变固化和聚合物基质形成,其中底层的量不同于顶层中的量,如其他地方所述。在一些情况下,一组层可以包含通过不同的固化机制固化的组合物,例如,可以相继或同时固化的热固化层和辐射固化层。

[0050] 在一个具体的实施方案中,例如,基材上的涂布制品,受控填充技术可以用来产生致密化区域或以其他方式修饰涂层以形成梯度,特别是在固化后。受控填充技术可以使用涂布到固化纳米空隙制品上的材料层(例如,外涂层),有效地密封顶表面。在一些情况下,相反,受控填充技术可以例如通过将另外的溶剂涂布到贫溶剂涂层上,如其他地方所述的,用来促进互连的空隙在表面处的更大空隙体积分数的形成。层向固化的纳米空隙制品中的渗入可以通过控制所施加的外涂层的体积或迁移性来得以控制。涂布方法可以包括,例如模具涂布、凹版涂布、刮涂、喷涂等。

[0051] 在一些情况下,涂层向固化的纳米空隙制品中的渗入可以通过在纳米空隙制品固化后、而且在将溶剂从涂层中移除之前(如其他地方所述的)涂布外涂层来得以控制。在一些情况下,涂层的化学性可以用来,例如通过仅稍微润湿凝胶涂层使得外涂层不会芯吸到表面中而从固化的纳米空隙的涂层排除外涂层。在一些情况下,可以以类似于改变粒子尺寸或浓度的方式来使用含乳液或胶体的层,从而减少互连的空隙在纳米空隙制品的一个区域中的体积分数。在一些情况下,又一技术可以用等离子体或火焰处理来处理固化的纳米空隙制品以活化表面,从而限制外涂层向表面被活化之处的渗透。

[0052] 图 1A 示出了根据本发明的一个方面用于形成梯度纳米空隙制品 170 的方法 100 的示意图。提供在溶剂 120 中包含可聚合材料 130 的第一溶液 110。邻近第一溶液 110 的相对部分提供第一固化环境“A”和第二固化环境“B”。第一和第二固化环境 A、B 中的每一个均可代表用于改变涂层的不同区域中的固化环境的上述技术中的任一种,例如邻近固化环境 A 的光引发剂浓度可以不同于邻近固化环境 B 的光引发剂浓度,等等。第一和第二固化环境 A、B 可以分别被第一溶液 110、组合物 140 和梯度纳米空隙制品 170 的第一至第三厚度(t_1, t_2, t_3)分开。在一个实施方案中,第一至第三厚度(t_1, t_2, t_3)中的每一个都不

同。

[0053] 使第一溶液 110 的可聚合材料 130 至少部分地聚合以形成组合物 140, 其包含第二溶液 160 中的不溶性聚合物基质 150。邻近第一固化环境 A 的第一区域 142 可以具有与邻近第二固化环境 B 的第二区域 144 不同体积分数的不溶性聚合物基质 150, 如其他地方所述。例如, 图 1 示出第一区域 142 具有比第二区域 144 更低体积分数的不溶性聚合物基质 150。

[0054] 从第二溶液 160 中除去大部分溶剂 120 以形成梯度纳米空隙制品 170。邻近第一固化环境 A 的第一区域 172 可以具有与邻近第二固化环境 B 的第二区域 174 不同体积分数的不溶性聚合物基质 150 (和不同体积分数的纳米空隙), 如其他地方所述。例如, 图 1A 示出第一区域 172 具有比第二区域 174 更低体积分数的不溶性聚合物基质 150 (和更高体积分数的纳米空隙)。

[0055] 从第二溶液 160 中的可聚合材料 130 被消耗; 然而, 一些可聚合材料 130 仍可留在第二溶液 160 中, 如本文其他地方所述。梯度纳米空隙制品 170 包括不溶性聚合物基质 150 和具有平均有效直径 190 的多个空隙 180。平均有效直径 190 和空隙 180 的体积分数均可以在整个梯度纳米空隙制品 170 中变化。虽然在图 1A 中并未示出, 但是应当理解可将第一溶液 110 涂布在基材 (未示出) 上, 以在基材上形成具有梯度纳米空隙的涂层。在一些情况下, 梯度纳米空隙制品 170 可以是可进一步经历最终固化步骤 (如其他地方所述) 的中间梯度纳米空隙制品 170。

[0056] 可聚合材料 130 可以为可通过多种常规的阳离子或自由基聚合技术进行聚合的任何可聚合材料, 这些聚合技术可为化学、热或辐射引发的, 包括如溶剂聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合和辐射聚合, 辐射聚合包括如使用光化辐射的方法, 包括如可见光和紫外光、电子束辐射等, 以及它们的组合。

[0057] 光化辐射固化型材料包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氨基甲酸酯、环氧树脂等的单体、低聚物以及聚合物。适用于本发明实施的能量固化基团的代表性例子包括环氧基、(甲基)丙烯酸酯基、烯炔碳-碳双键、烯丙氧基、 α -甲基苯乙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、氰酸酯基、乙烯基醚基以及它们的组合等等。优选可自由基聚合的基团。在一些实施例中, 示例性材料包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体, 特别是可使用在聚合时可形成交联网络的多官能单体, 如本领域中所已知。可聚合材料可包括单体、低聚物和聚合物的任何混合物; 但是该材料必须至少部分地可溶于至少一种溶剂中。在一些实施例中, 材料应可溶于溶剂单体混合物中。

[0058] 如本文所用的术语“单体”是指相对较低分子量的材料 (即, 分子量小于约 500 克/摩尔), 具有一个或多个可能量聚合的基团。“低聚物”是指相对中间分子量的材料, 其具有约 500 至最多约 10,000 克/摩尔的分子量。“聚合物”是指相对较高分子量的材料, 其具有至少约 10,000 克/摩尔, 优选 10,000 至 100,000 克/摩尔的分子量。除非另有明确说明, 否则此说明书全篇中所用的术语“分子量”是指指数均分子量。

[0059] 示例性单体可聚合材料包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲

基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、 β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、脂环族环氧树脂、 α -环氧化物、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙基己内酰胺、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、羟基官能化聚己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、它们的组合等等。

[0060] 低聚物和聚合物也可共同称为“较高分子量的组分或物质”。可将合适的较高分子量的组分掺入本发明的组合物中。此类较高分子量的组分可提供众多优点,包括粘度控制、固化时减少收缩、耐久性、柔韧性、对多孔和无孔基材的附着性、户外耐候性等等。掺入到本发明的流体组合物中的低聚物和/或聚合物的量可随例如所得组合物的预期用途、反应性稀释剂的性质、低聚物和/或聚合物的性质和重均分子量等因素在宽范围内变化。低聚物和/或聚合物本身可为直链的、支链的和/或环状的。支链低聚物和/或聚合物往往比分子量相当的直链对应物具有更低的粘度。

[0061] 示例性可聚合的低聚物或聚合物包括脂族聚氨酯、丙烯酸类、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、环氧聚合物、聚苯乙烯(包括苯乙烯共聚物)和取代苯乙烯、含硅树脂的聚合物、氟化聚合物、它们的组合等等。对于某些应用,聚氨酯和含丙烯酸的低聚物和/或聚合物可具有改善的耐久性和耐候性。此类材料还往往易溶于由辐射固化型(甲基)丙烯酸官能化单体形成的反应性稀释剂。

[0062] 由于低聚物和/或聚合物的芳族组分往往具有较差的耐候性和/或较差的耐光照性,因此可将芳族组分的含量限制到低于 5 重量%,优选地低于 1 重量%,并且可基本上从本发明的低聚物和/或聚合物和反应性稀释剂中排除。因此,对于形成要用于户外应用的低聚物和/或聚合物,直链、支链和/或环状的脂族和/或杂环族成分是优选的。

[0063] 用于本发明的合适的可辐射固化的低聚物和/或聚合物包括但不限于:(甲基)丙烯酸酯化氨基甲酸酯(即氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化环氧树脂(即环氧(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化聚酯(即聚酯(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化硅树脂、(甲基)丙烯酸酯化聚醚(即聚醚(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯化油。

[0064] 溶剂 120 可为能形成包含所需可聚合材料 130 的溶液的任何溶剂。溶剂可为极性或非极性溶剂、高沸点溶剂或低沸点溶剂,可优选多种溶剂的混合物。可选择溶剂或溶剂混合物,以使得形成的不溶性聚合物基质 150 至少部分地不溶于溶剂(或溶剂混合物的至少一种溶剂)中。在一些实施例中,溶剂混合物可为溶解可聚合材料的溶剂和非溶剂混合物。在聚合期间,第一溶液 110 发生分离,形成第二溶液 160 和聚合成不溶性聚合物基质 150 的富含聚合物的溶液。在一个具体实施例中,不溶性聚合物基质 150 可以是三维聚合物基质,其具有提供三维骨架的聚合物链键合 155。聚合物链键合 155 可防止除去溶剂 120 后不溶性聚合物基质 150 发生变形。在一个具体的实施方案中,溶剂 120 可以包括吸收用来使涂层聚合的辐射的溶剂,如其他地方所述。

[0065] 在一些实施方案中,如图 1A 中所示,第二溶液 160 可包含一些剩余的未掺入不溶

性聚合物基质 150 中的可聚合材料 135 (即, 第二溶液 160 变成可聚合材料 135 耗尽的状态, 但一些可聚合材料仍可能存在)。在一个具体的实施方案中, 优选的是, 通过最大化组合物 140 的聚合程度, 使第二溶液 160 中剩下的可聚合材料 135 的量降至最低。在一个具体的实施方案中, 可能有利的是邻近固化环境 A 或 B 中之一保持较高比例的可聚合材料 135, 以降低梯度纳米空隙制品 170 在第一或第二区域 142、144 中的孔隙率, 如其他地方所述。

[0066] 在一个实施例中, 可通过干燥容易地从组合物 140 中除去溶剂 120, 例如, 在温度不超过不溶性聚合物基质 150 或基材 (如果包括的话) 的分解温度的条件下。在一个具体实施方案中, 将干燥期间的温度保持在基材易变形时的温度以下, 例如基材的翘曲温度或玻璃化转变温度以下。示例性溶剂包括直链、支链和环状的烃、醇、酮和醚, 包括例如, 诸如 DOWANOL™ PM 丙二醇甲醚之类的丙二醇醚; 异丙醇、乙醇、甲苯、乙酸乙酯、2-丁酮、乙酸丁酯、甲基异丁基酮、水、甲基乙基酮、环己酮、丙酮、芳烃; 异佛尔酮; 丁内酯; N-甲基吡咯烷酮; 四氢呋喃; 酯类, 例如乳酸酯、乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯 (PM 乙酸酯)、二甘醇乙醚乙酸酯 (DE 乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯 (EB 乙酸酯)、二丙二醇单甲基乙酸酯 (DPM 乙酸酯)、异烷基酯、乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷基酯、乙酸异十三烷基酯或其他异烷基酯; 这些物质的组合等。

[0067] 第一溶液 110 也可包含其他成分, 包括例如引发剂、固化剂、固化促进剂、催化剂、交联剂、增粘剂、增塑剂、染料、表面活性剂、阻燃剂、偶联剂、颜料、抗冲改性剂 (包括热塑性或热固性聚合物)、流动控制剂、发泡剂、填料、玻璃, 以及聚合物微球和微粒, 其他粒子包括导电粒子、导热粒子、磁性粒子、纤维、抗静电剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等。

[0068] 引发剂 (例如光引发剂) 可按能有效地促进存在于第一溶液 110 中的单体发生聚合的量使用。光引发剂的量可根据例如引发剂的类型、引发剂的分子量、所得不溶性聚合物基质 150 的预期应用以及聚合工艺 (包括例如工艺温度和所用光化辐射的波长) 而变化。可用的光引发剂包括 (例如) 以商品名 IRGACURE™ 和 DAROCURE™ (包括 IRGACURE™ 184 和 IRGACURE™ 819) 得自 Ciba Specialty Chemicals 的那些引发剂。

[0069] 在一些实施方案中, 引发剂混合物和引发剂类型可用于 (例如) 控制方法不同区段中的聚合。在一个实施例中, 任选的后处理聚合可以是需要热生成的自由基引发剂的热引发聚合。在其他实施例中, 任选的后处理聚合可以是需要光引发剂的光化辐射引发聚合。后处理光引发剂可与用于使溶液中的聚合物基质发生聚合的光引发剂相同或不同。

[0070] 可使不溶性聚合物基质 150 发生交联, 以提供更具刚性的聚合物网络。可使用例如 γ 或电子束辐射的高能辐射在含或不含交联剂的情况下完成交联。在一些实施例中, 可以将交联剂或交联剂组合加到可聚合的单体的混合物中。交联可在聚合物网络发生聚合期间使用本文其他地方所述的任何光化辐射源进行。

[0071] 可用的辐射固化交联剂包括多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 例如在美国专利 No. 4, 379, 201 (Heilmann 等人) 中所公开的那些, 包括 1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、1,2-乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三 / 四 (甲基) 丙烯酸酯、三乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、甘油三 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二 (甲基) 丙烯酸酯、可共聚的芳族酮共聚单体 (例如在美国专利 No. 4, 737, 559 (Kellen 等人) 中所公开的那些), 等等, 以及它们的组合。

[0072] 第一溶液 110 还可包含链转移剂。链转移剂优选地在聚合前可溶于单体混合物。合适的链转移剂的例子包括三乙基硅烷和硫醇。在一些实施例中,溶剂也可发生链转移;但这种情况可能不是优选的机理。

[0073] 在一个具体的实施方案中,聚合步骤优选包括在具有低氧气浓度的气氛中使用辐射源。已知氧气可使自由基聚合反应猝灭,从而导致固化程度降低。在一个具体的实施方案中,聚合步骤包括在具有升高的氧气浓度,例如高于约 100 份 / 百万份 (ppm)、高于约 500ppm、高于约 1000ppm、高于约 2000ppm、高于约 3000ppm 或更高的气氛中的辐射源。

[0074] 用于实现聚合和 / 或交联的辐射源可以是光化辐射 (例如波长在光谱的紫外线或可见光区的辐射)、加速粒子 (例如电子束辐射)、热辐射 (例如热或红外辐射) 等。在一些实施例中,能量为光化辐射或加速粒子,因为这些能量可对聚合和 / 或交联的引发和速率进行极好的控制。另外,光化辐射和加速粒子可用于在相对低的温度下固化。使用热固化技术时可能需要相对较高的温度来引发能量固化基团的聚合和 / 或交联,而上述技术则避免了可能对相对较高的温度敏感的组分发生降解或蒸发。合适的固化能量源包括 UV LED、可见光 LED、激光器、电子束、汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、闪光灯、日光、低强度紫外光 (黑光) 等等。

[0075] 在溶剂移除的步骤中除去绝大部分的溶剂 120,以制备梯度纳米空隙制品 170。所谓绝大部分溶剂是指按重量计大于 90%、80%、70%、60% 或大于 50% 的溶剂。溶剂的移除可通过以下方法完成:在可包括空气浮选 (floatation) / 对流的热烘箱中干燥、用红外或其他辐射光源干燥、真空干燥、间隙干燥、或干燥技术的组合。干燥技术的选择尤其可取决于所需的处理速度、溶剂的移除程度以及期望的涂层形态。在一个具体实施例中,间隙干燥在移除溶剂方面可具有优势,因为间隙干燥能在最小的空间内进行快速的干燥。

[0076] 图 1B 示出了根据本发明的一个方面用于形成梯度纳米空隙制品 170 的方法 100 的示意图。图 1B 中所示的元件 110-190 中的每一个都对应于图 1A 中所示的此前描述过的类似标记元件 110-190。例如,图 1A 中第一溶液 110 的描述对应于图 1B 中第一溶液 110 的描述,以此类推。

[0077] 提供在溶剂 120 中包含可聚合材料 130 的第一溶液 110。可聚合材料 130 和溶剂 120 可分别与图 1A 中所述的可聚合材料 130 和溶剂 120 相同。使第一溶液 110 的可聚合材料 130 至少部分地聚合以形成组合物 140,其包含第二溶液 160 中的不溶性聚合物基质 150。从第二溶液 160 中除去绝大部分溶剂 120 以形成纳米空隙制品 170'。从第二溶液 160 中的可聚合材料 130 被消耗;然而,一些可聚合材料 130 仍可留在第二溶液 160 中,如本文其他地方所述。纳米空隙制品 170' 包括不溶性聚合物基质 150 和具有第一平均有效直径 190' 的多个空隙 180。虽然在图 1 中并未示出,但是应当理解可将第一溶液 110 涂布在基材 (未示出) 上,以在基材上形成纳米空隙的涂层。

[0078] 纳米空隙制品 170' 可被进一步加工以产生梯度纳米空隙制品 170。在一个具体的实施方案中,可以使纳米空隙制品 170' 在邻近第二固化环境 B 处致密化 (即,减少纳米空隙的体积分数)。在一些情况下,受控填充技术 (在其他地方描述过) 可以用来填充空隙 180 的一部分以减小纳米空隙制品 170' 的第一有效直径 190',从而在梯度纳米空隙制品 170 的第二区域 174 中产生空隙 180 的第二有效直径 190。在一些情况下,多层涂布技术 (在其他地方描述过) 可以用来形成第二区域 174,所述第二区域 174 具有不溶性聚合物基

质 150 的不足结构支承,导致纳米空隙制品 170' 在第二区域 174 中坍塌。在一个实施方案中,第一溶液 110、组合物 140 和梯度纳米空隙制品 170 的第一至第三厚度 (t_1 , t_2 , t_3) 分别不同。

[0079] 图 2A 示出了根据本发明的另一方面用于形成梯度纳米空隙制品 280 的方法 200 的示意图。提供在溶剂 220 中包含可聚合材料 230 和纳米粒子 240 的第一溶液 210。邻近第一溶液 210 的相对部分提供第一固化环境“A”和第二固化环境“B”。第一和第二固化环境 A、B 中的每一个均可代表用于改变涂层的不同区域中的固化环境的上述技术中的任一种,例如邻近固化环境 A 的光引发剂浓度可以不同于邻近固化环境 B 的光引发剂浓度,等等。第一和第二固化环境 A、B 可以分别被第一溶液 210、组合物 250 和梯度纳米空隙制品 280 的第一至第三厚度 (t_1 , t_2 , t_3) 分开。在一个实施方案中,第一至第三厚度 (t_1 , t_2 , t_3) 中的每一个都不同。

[0080] 使第一溶液 210 至少部分地聚合以形成组合物 250,其包含在第二溶液 270 中结合到不溶性聚合物基质 260 上的纳米粒子 240。邻近第一固化环境 A 的第一区域 242 可以具有与邻近第二固化环境 B 的第二区域 244 不同体积分数的不溶性聚合物基质 260,如其他地方所述。例如,图 2A 示出第一区域 242 具有比第二区域 244 更低体积分数的不溶性聚合物基质 260。

[0081] 从第二溶液 270 中除去绝大部分的溶剂 220 以形成梯度纳米空隙制品 280。邻近第一固化环境 A 的第一区域 282 可以具有与邻近第二固化环境 B 的第二区域 284 不同体积分数的不溶性聚合物基质 260(和不同体积分数的纳米空隙),如其他地方所述。例如,图 2A 示出第一区域 282 具有比第二区域 284 更低体积分数的不溶性聚合物基质 260(和更高体积分数的纳米空隙)。

[0082] 在一个具体实施例中,不溶性聚合物基质 260 可以是三维聚合物基质,其具有提供三维骨架的聚合物链键合 265。聚合物链键合 265 可防止除去溶剂 220 后不溶性聚合物基质 260 发生变形。

[0083] 在一些实施方案中,如图 2A 中所示,第二溶液 270 可包含一些剩余的未掺入不溶性聚合物基质 260 中的可聚合材料 235(即,第二溶液 270 变成可聚合材料 235 耗尽的状态,但一些可聚合材料仍可能存在)。在一个具体的实施方案中,优选的是,在聚合步骤之后,使第二溶液 270 中剩余的可聚合材料 235 的量降至最低。在一个具体的实施方案中,可能有利的是邻近固化环境 A 或 B 中之一保持较高比例的可聚合材料 235,以降低梯度纳米空隙制品 280 在第一或第二区域 282、284 中的孔隙率,如其他地方所述。

[0084] 在一些实施方案中,第二溶液 270 也可包含未结合到不溶性聚合物基质 260 上的较少部分的纳米粒子 245,如图 2A 中所示(即第二溶液 270 变成纳米粒子 240 耗尽的状态,但一些纳米粒子仍可能存在)。通常需要在聚合的步骤后尽可能减少未结合到不溶性聚合物基质 260 上的纳米粒子 245 的量。然而,在一个具体的实施方案中,可能有利的是邻近固化环境 A、B 中之一提高纳米粒子 245 的量,以降低梯度纳米空隙制品 280 在第一或第二区域 282、284 中的孔隙率,如其他地方所述。如本文所用,纳米粒子“结合到”聚合物基质上意在包括:完全嵌入聚合物基质中的纳米粒子、部分嵌入聚合物基质中的纳米粒子、附接至聚合物基质表面上的纳米粒子、或它们的组合。

[0085] 在一个具体实施例中,纳米粒子 240 可以是化学结合到不溶性聚合物基质 260 上

的表面改性反应性纳米粒子。在一个具体实施例中,纳米粒子 240 可以是物理结合到不溶性聚合物基质 260 上的表面改性非反应性纳米粒子。在一个具体实施例中,纳米粒子 240 可以是表面改性反应性和非反应性纳米粒子的混合物。在一些情况下,纳米粒子中的一些可利用在同一粒子上的反应性基团和非反应性基团二者进行官能化。

[0086] 梯度纳米空隙制品 280 包含结合到不溶性聚合物基质 260 上的纳米粒子 240 和具有平均有效直径 295 的多个空隙 290。平均有效直径 295 和空隙 290 的体积分数均可以在整个梯度纳米空隙制品 280 中变化。虽然在图 2A 中并未示出,但是应当理解可将第一溶液 210 涂布在基材上,以在基材上形成具有梯度纳米空隙的涂层。

[0087] 可聚合材料 230 和溶剂 220 可分别与图 1A 所述的可聚合材料 130 和溶剂 120 相同。在一个实施方案中,纳米粒子 240 可为无机纳米粒子、有机(例如聚合物)纳米粒子,或为有机和无机纳米粒子的组合。在一个具体实施方案中,纳米粒子 240 可为多孔粒子、中空粒子、实心粒子或者它们的组合。合适的无机纳米粒子的例子包括二氧化硅和金属氧化物纳米粒子,包括氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝/二氧化硅以及它们的组合。纳米粒子的平均粒径可小于约 1000nm、小于约 100nm、小于约 50nm、或为约 3nm 至约 50nm。在一些实施例中,纳米粒子的平均粒径可为约 3nm 至约 50nm、或约 3nm 至约 35nm、或约 5nm 至约 25nm。如果纳米粒子聚集,则聚集粒子的最大横截面尺寸可在上述任何范围内,还可大于约 100nm。在一些实施方案中,还包括“热解法”纳米粒子,例如主要尺寸小于约 50nm 的二氧化硅和氧化铝,例如得自 Cabot Co. Boston, MA 的 CAB-O-SPERSE[®] PG 002 热解法二氧化硅、CAB-O-SPERSE[®] 2017A 热解法二氧化硅和 CAB-O-SPERSE[®] PG003 热解法氧化铝。

[0088] 在一些实施例中,纳米粒子 240 包含选自疏水基团、亲水基团以及它们的组合的表面基团。在其他实施例中,纳米粒子包含衍生自选自硅烷、有机酸、有机碱以及它们的组合的试剂的表面基团。在其他实施例中,纳米粒子包含衍生自选自烷基硅烷、芳基硅烷、烷氧基硅烷以及它们的组合的试剂的有机硅表面基团。

[0089] 术语“表面改性的纳米粒子”是指包含附接到粒子表面上的表面基团的粒子。表面基团使粒子的特性改变。术语“粒径”和“粒度”是指粒子的最大横截面尺寸。如果粒子以聚集体形式存在,则术语“粒径”和“粒度”是指聚集体的最大横截面尺寸。在一些实施例中,粒子可为大纵横比的纳米粒子(例如热解法二氧化硅粒子)聚集体。

[0090] 表面改性的纳米粒子具有改变纳米粒子的溶解度特性的表面基团。通常选择表面基团使得粒子与第一溶液 210 相容。在一个实施例中,可选择表面基团与第一溶液 210 的至少一种组分缔合或反应,以成为聚合网络的化学结合部分。

[0091] 多种方法都可用于使纳米粒子的表面改性,包括例如向纳米粒子(例如呈粉末或胶状分散体的形式)中添加表面改性剂并使表面改性剂与纳米粒子反应。其他可用的表面改性方法在例如美国专利 No. 2, 801, 185(Iler) 和 No. 4, 522, 958(Das 等人)中有述,并且并入本文。

[0092] 可用的表面改性二氧化硅纳米粒子包括用硅烷表面改性剂进行表面改性的二氧化硅纳米粒子,所述硅烷表面改性剂包括例如 Silquest[®] 硅烷(例如得自 GE Silicones 的 Silquest[®] A-1230)、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅

烷、3- 巯丙基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、4-(三乙氧基甲硅烷基)- 丁腈、(2- 氰乙基) 三乙氧基硅烷、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯 (PEG3TMS)、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯 (PEG2TMS)、3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基) 甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、三苯氧基乙烯基硅烷、三叔丁氧基乙烯基硅烷、三异丁氧基乙烯基硅烷、乙烯三 [(1- 甲基乙基) 氧] 硅烷、乙烯基三 (2- 甲氧基乙氧基) 硅烷以及它们的组合。可用多种表面改性剂来处理二氧化硅纳米粒子, 所述表面改性剂包括例如醇、有机硅烷 (包括例如烷基三氯硅烷、三烷氧基芳基硅烷、三烷氧基 (烷基) 硅烷、以及它们的组合)、和有机钛酸盐 / 酯、以及它们的混合物。

[0093] 纳米粒子可以胶态分散体的形式提供。可用的市售未改性二氧化硅原料的例子包括: 以产品名 NALCO 1040、1050、1060、2326、2327 和 2329 胶态二氧化硅得自 Nalco Chemical Co., Naperville, Ill 的纳米级胶态二氧化硅; 以产品名 IPA-ST-MS、IPA-ST-L、IPA-ST、IPA-ST-UP、MA-ST-M 和 MA-ST 溶胶得自 Nissan Chemical America Co. Houston, TX 的有机二氧化硅; 以及同样得自 Nissan Chemical America Co. Houston, TX 的 SnowTex[®] ST-40、ST-50、ST-20L、ST-C、ST-N、ST-O、ST-OL、ST-ZL、ST-UP 和 ST-OU。可聚合材料与纳米粒子的重量比可以为约 10 : 90、20 : 80、30 : 70、40 : 60、50 : 50、55 : 45、60 : 40、70 : 30、80 : 20 或 90 : 10 或更大。纳米粒子重量%的优选范围在约 10 重量%至约 60 重量%的范围内, 并可取决于所用纳米粒子的密度和粒度。

[0094] 图 2B 示出了根据本发明的另一方面用于形成梯度纳米空隙制品 280 的方法 200 的示意图。图 2B 中所示的元件 210-290 中的每一个都对应于图 2A 中所示的此前描述过的类似标记元件 210-290。例如, 图 2A 中第一溶液 210 的描述对应于图 2B 中第一溶液 210 的描述, 以此类推。

[0095] 提供在溶剂 220 中包含可聚合材料 230 和纳米粒子 240 的第一溶液 210。可聚合材料 230、溶剂 220 和纳米粒子 240 可以分别与图 2A 中所述的可聚合材料 230、溶剂 220 和纳米粒子 240 相同。使第一溶液 210 至少部分地聚合以形成组合物 250, 其包含在第二溶液 270 中结合到不溶性聚合物基质 260 上的纳米粒子 240。从第二溶液 270 除去绝大部分溶剂 220 以形成纳米空隙制品 280'。在一个具体实施例中, 不溶性聚合物基质 260 可以是三维聚合物基质, 其具有提供三维骨架的聚合物链键合 265。聚合物链键合 265 可防止除去溶剂 220 后不溶性聚合物基质 260 发生变形。

[0096] 在一些实施方案中, 如图 2B 中所示, 第二溶液 270 可包含一些剩余的未掺入到不溶性聚合物基质 260 中的可聚合材料 235 (即, 第二溶液 270 变成可聚合材料 235 耗尽的状态, 但一些可聚合材料仍可能存在)。在一个具体的实施方案中, 优选的是, 在聚合步骤之后, 使第二溶液 270 中剩余的可聚合材料 235 的量降至最低。

[0097] 在一些实施方案中, 第二溶液 270 也可包含未结合到不溶性聚合物基质 260 上的

较少部分的纳米粒子 245, 如图 2 中所示 (即第二溶液 270 变成纳米粒子 240 耗尽的状态, 但一些纳米粒子仍可能存在)。通常需要在聚合的步骤后尽可能减少未结合到不溶性聚合物基质 260 上的纳米粒子 245 的量。

[0098] 纳米空隙制品 280' 包含结合到不溶性聚合物基质 260 上的纳米粒子 240 和具有第一平均有效直径 295' 的多个空隙 290。虽然在图 2B 中并未示出, 但是应当理解可将第一溶液 210 涂布在基材上, 以在基材上形成纳米空隙的涂层。

[0099] 纳米空隙制品 280' 可被进一步加工以产生梯度纳米空隙制品 280。在一个具体的实施方案中, 可以使纳米空隙制品 280' 在邻近第二固化环境 B 处致密化 (即, 减少纳米空隙的体积分数)。在一些情况下, 受控填充技术 (在其他地方描述过) 可以用来填充空隙 290 的一部分来减小纳米空隙制品 280' 的第一有效直径 295', 从而在梯度纳米空隙制品 280 的第二区域 284 中产生空隙 290 的第二有效直径 295。在一些情况下, 多层涂布技术 (在其他地方描述过) 可以用来形成第二区域 284, 所述第二区域 284 具有不溶性聚合物基质 260 的不足结构支承, 导致纳米空隙制品 280' 在第二区域 284 中坍塌。在一个实施方案中, 第一溶液 210、组合物 250、纳米空隙制品 280' 和梯度纳米空隙制品 280 的第一至第四厚度 (t1, t2, t3, t4) 分别不同。

[0100] 图 3A 示出了根据本发明的一个方面用于在基材 302 上形成具有梯度纳米空隙的涂层 356 的方法 300 的示意图。图 3A 中所示的方法 300 为连续方法, 但是应当理解该方法可代而以分步方式进行, 即如下所述的涂布、聚合和移除溶剂的步骤可采用不连续操作中在各个基材片上进行, 以形成具有梯度纳米空隙的涂层。

[0101] 图 3A 中所示的方法 300 使基材 302 穿过涂布区段 310、任选的涂层调节区段 315、聚合区段 320、第一溶剂移除区段 340 以及任选的第二溶剂移除区段 350, 以在基材 302 上形成具有梯度纳米空隙的涂层 356。然后, 基材 302 上的具有梯度纳米空隙的涂层 356 穿过任选的第二聚合区段 360, 以在基材 302 上形成任选地经后固化的具有梯度纳米空隙的涂层 366, 然后卷绕作为输出辊 370。在一些实施例中, 方法 300 可包括在制备基于料片的材料中常见的额外处理装置, 包括 (例如) 惰辊、张紧辊、操纵机构、表面处理机 (例如电晕或火焰处理机)、层压辊等等。在一些实施例中, 方法 300 可采用不同的料片路径、涂布技术、聚合装置、聚合装置位置、干燥炉、调节区段等等, 并且上述某些区段为任选的。

[0102] 基材 302 可为任何已知的适于在料片传送线中进行滚筒式卷材加工的基材, 包括例如聚合物基材、金属化聚合物基材、金属箔、它们的组合等等。在一个具体实施例中, 基材 302 为光学质量的聚合物基材, 它适用于光学显示器, 例如液晶显示器。在一个具体的实施方案中, 基材 302 可以是具有底漆涂层例如光引发剂或聚合抑制剂的基材, 如其他地方所述。底漆涂层 (如果提供的话) 可以就在涂布区段 310 之前涂布 (未示出) 或者其可以在单独的步骤中在作为输入辊 301 装载之前被涂布。

[0103] 基材 302 从输入辊 301 上退绕, 越过惰辊 303 并接触涂布区段 310 中的涂布辊 304。第一溶液 305 流过涂布模具 307 在基材 302 上形成第一溶液 305 的第一涂层 306。第一溶液 305 可包含溶剂、可聚合材料、任选的纳米粒子、光引发剂以及本文其他地方所述的任何其他第一溶液组分。设置在涂布区段 310 中的涂布模具 307 与任选涂层调节区段 315 中的涂层调节区域 309 之间的覆盖物 308 可提供围绕第一溶液 305 的第一受控环境 311。在一些实施例中, 覆盖物 308 和任选的涂层调节区段 315 为任选的, 例如当聚合反应在第一溶液

305 的组成发生实质性变化之前发生时。然后,具有第一溶液 305 的第一涂层 306 的基材 302 进入聚合区段 320,在聚合区段中,第一溶液 305 如本文中其他地方所述发生聚合。

[0104] 涂布模具 307 可包括任何已知的涂布模具和涂布技术,并且不限于涂层薄膜的任何特定模具设计或技术。涂布技术的例子包括如本领域技术人员已知的刮涂、凹版涂布、坡流涂布、槽式涂布、狭槽进料刮涂、帘式涂布、多层涂布等。梯度纳米空隙制品的多种应用可包括需要精确厚度且无缺陷的涂层,并且可能需要使用位置正对精密涂布辊 304 的精密槽式涂布模头 307,如图 3A 中所示。可按任意厚度施加第一涂层 306;但是优选薄涂层,例如小于 1000 微米厚、小于约 500 微米厚、小于约 100 微米厚,或甚至小于约 10 微米厚的涂层可提供具有示例性质的梯度纳米空隙制品。

[0105] 因为第一涂层 306 包含如本文其他地方所述的至少一种溶剂和可聚合材料,因此覆盖物 308 被定位成可减少涂层中任何不期望的溶剂损耗,并且还用于保护涂层免受会抑制聚合反应的氧气影响。覆盖物 308 可为例如紧邻第一涂层 306 设置的成型铝片,并在涂布模具 307 和涂布辊 304 周围形成密封,从而可维持第一受控环境 311。在一些实施方案中,覆盖物 308 也可以用来保护涂层免受周围室内条件,或者提供富氧气氛,如其他地方所述。

[0106] 第一受控环境 311 可包含用以控制氧含量的惰性气体如氮气、用以减少溶剂损失的溶剂蒸气,或气体如空气、惰性气体如氮气和溶剂蒸气的组合。氧气浓度可影响聚合的速率和程度,因此在一个实施例,将第一受控环境 311 中的氧气浓度降低到低于 1000 份每一百万份 (ppm)、低于 500ppm、低于 300ppm、低于 150ppm、低于 100ppm、或甚至低于 50ppm。在一些情况下,能够获得的最低氧气浓度是优选的。在一个具体的实施方案中,第一受控环境中的氧气浓度增加至高于 100ppm、高于 500ppm、高于 1000ppm、高于 2000ppm、高于 5000ppm,或更高,从而抑制邻近涂层的自由表面处的聚合,如其他地方所述。

[0107] 任选的涂层调节区段 315 中的涂层调节区域 309 为覆盖物 308 的延伸,它提供在进入聚合区段 320 前对第一涂层 306 改性的额外能力。仍可在涂层调节区域 309 中维持第一受控环境 311。在其他实施例,可提供额外的加热、冷却或注气和排气以调整或维持第一涂层 306 的组成。例如,可将溶剂蒸气引入注气中,以在聚合反应前减少溶剂从第一涂层 306 中的蒸发。在一个具体的实施方案中,可以在任选的涂层调节区段 315 中向涂层施加外场以使得颗粒迁移到第一涂层的不同区域,如其他地方所述。

[0108] 加热装置(例如,如美国专利 5,694,701 中所述的间隙干燥器)可用于升高或降低第一涂层 306 的温度、驱出额外的溶剂以调整第一涂层 306 的组成、或发挥这两种作用。例如当涂层的最佳组成(如固体百分含量)不同于聚合时的最佳组成时,也可采用间隙干燥器在聚合区段前移除一部分溶剂,从而通过改变组成来能够得到所需的薄膜形貌。通常,涂层调节区域 309 可起到为第一涂层 306 提供额外时间使之稳定的作用,例如,在聚合前使任何表面波纹或条纹平滑。

[0109] 图 3B 为根据本发明的一个方面如图 3A 中所示方法 300 的聚合区段 320 的示意图。图 3B 示出了沿着基材 302 的路径向下观察时聚合区段 320 的横截面。聚合区段 320 包括壳体 321 和石英板 322,它们提供部分围绕基材 302 上第一涂层 306 的第二受控环境 327 的边界。辐射源 323 产生穿过石英板 322 并使基材 302 上的第一涂层 306 聚合的光化辐射 324。代替单一辐射源 323,图 3B 所示的辐射源阵列 325 可为聚合方法提供改善的聚合均匀度和速率。辐射源阵列 325 可提供对辐射源 323 的单独控制,例如,可按需产生横维

或顺维分布。可将吸热器 326 设置为通过移除由辐射源阵列 325 中每个辐射源 323 产生的热量而控制温度。

[0110] 壳体 321 可为专门设计成围绕基材 302、第一涂层 306 以及至少部分聚合的第二涂层 336 的简单机罩（如图 3C 中所示），或者壳体 321 也可以包括附加的元件，例如，可调整第二受控环境 327 的温度的控温板（未示出）。壳体 321 具有足够的内部尺寸“h3”和“h2”以包封基材 302 和第一涂层 306，从而提供第二受控环境 327。气流场会影响惰化能力、涂层组成、涂层均匀度等。如图 3B 中所示，壳体 321 包括将第二受控环境 327 与辐射源阵列 325 中的辐射源 323 分离开来的顶部石英板 322。将辐射源阵列 325 设置成与基材 302 的距离为“h1”，从而为第一涂层 306 提供均匀的光化辐射 324。在一个实施例中，“h1”和“h3”分别为 1 英寸（2.54cm）和 0.25 英寸（0.64cm）。在一些实施例中（未示出），可倒置聚合区段 320 以使得石英板 322 和辐射源 323 位于基材 302 下方，而光化辐射 324 在使第一涂层 306 聚合前穿过基材 302。在其他实施例中（也未示出），聚合区段 320 可包括位于基材上方和下方的两块石英板 322 和两个辐射源 323，以使第一涂层 306 聚合。

[0111] 辐射源 323 可为如本文中其他地方所述的任何光化辐射源。在一些实施例中，辐射源 323 为能够产生紫外线辐射的紫外 LED。以不同波长发射的辐射源组合可用于控制聚合反应的速率和程度。UV-LED 或其他辐射源可在操作期间生成热，而吸热器 326 可由经空气或水冷却的诸如铝的金属制成，从而通过移除生成的热来控制温度。

[0112] 图 3C 为根据本发明的一个方面如图 3A 中所示方法 300 的聚合区段 320 的示意图。图 3C 示出了沿着基材 302 的边缘观察时聚合区段 320 的横截面。聚合区段 320 包括壳体 321 和石英板 322，它们提供第二受控环境 327 的边界。第二受控环境 327 部分地围绕基材 302 上的第一涂层 306 和至少部分聚合的第二涂层 336。至少部分聚合的第二涂层 336 包含如本文其他地方所述的第二溶液中的不溶性聚合物基质。

[0113] 现在将描述第二受控环境 327。壳体 321 包括可调整的入孔 328 和出孔 329，以在基材 302、基材 302 上的涂层 306 与相应孔之间提供任何所需的间隙。可通过对壳体 321 的温度进行控制，以及对第一注气 331、第二注气 333、第一排气 335 和第二排气 334 的温度、组成、压力和流量进行正确控制，从而维持第二受控环境 327。对入孔 328 和出孔 329 尺寸的适当调整可分别有助于对第一排气 335 和第二排气 334 的压力和流量进行控制。

[0114] 第一排气 335 可从第二受控环境 327 穿过入孔 328 然后流入到任选的涂层调节区段 315 的第一受控环境 311，如图 3A 中所示。在一些实施例中，调整第二受控环境 327 和第一受控环境 311 中的压力，以阻止两个环境间的流动，并且第一排气 335 可从壳体 321 中的另一位置（未示出）流出第二受控环境 327。第二排气 334 可从第二受控环境 327 穿过出孔 329 然后流入第一溶剂移除区段 340（如图 3A 中所示），或者第二排气 334 可从壳体 321 中的另一位置（未示出）流出第二受控环境 327。

[0115] 将第一注气歧管 330 设置为与靠近入孔 328 的壳体 321 相邻，以在第一涂层 306 的整个宽度上分布所需均匀度的第一注气 331。将第二注气集合管 332 设置为与靠近出孔 329 的壳体 321 相邻，以在第二涂层 336 的整个宽度上分布所需均匀度的第二注气 333。第一注气 331 和第二注气 333 可按需要分布在料片上方、料片下方或者料片上方和下方的任意组合。第一注气 331 和第二注气 333 可为相同的或者也可不同的，并且可包含惰性气体，例如氮气，其可降低氧气浓度，而众所周知的是氧气会抑制聚合反应。第一注气 331 和

第二注气 333 也可包含在聚合前或聚合中可有助于减少第一涂层 306 中溶剂损耗的溶剂蒸气,如本文其他地方所述。可独立地控制第一注气 331 和第二注气 333 每一者的相对流量、流速、涂层上的撞击流或流向以及温度,并可对这些因素进行调整以减少聚合前第一涂层 306 中的缺陷。如本领域中所已知,缺陷可由对涂层的扰动引起。在一些情况下,仅第一注气 331 和第二注气 333 之一可流动。

[0116] 现在回到图 3A,将描述方法的其余部分。离开聚合区段 320 后,基材 302 上的第二聚合涂层 336 进入第一溶剂移除区段 340。第一溶剂移除区段 340 可为常规的干燥炉,其通过对第二聚合涂层 336 加热以蒸发溶剂从而移除溶剂。优选的第一溶剂移除区段 340 为间隙干燥器,例如在如美国专利 5,694,701 和 7,032,324 中所述。间隙干燥器可提供对干燥环境的更强控制,而这可能是某些应用中所需的。任选的第二溶剂移除区段 350 还可用于确保大部分溶剂被移除。

[0117] 基材 302 上的具有梯度纳米空隙的涂层 356 离开任选的第二溶剂移除区段 350,然后穿过任选的第二聚合区段 360,以在基材 302 上形成任选地经后固化的具有梯度纳米空隙的涂层 366。任选的第二聚合区段 360 可包括此前所述的任何光化辐射源,并可提高具有梯度纳米空隙的涂层 356 的固化程度。在一些实施方案中,提高固化程度可包括在移除溶剂后聚合剩余的可聚合材料(即剩余的可聚合材料 135、235,分别如图 1 和图 2 中所示)。基材 302 上的具有梯度纳米空隙的涂层 356 离开任选的第二聚合区段 360,然后被卷绕作为输出辊 370。在一些实施方案中,输出辊 370 可具有层合到具有梯度纳米空隙的涂层上并同时卷绕在输出辊 370 上的其他所需膜(未示出)。在其他实施方案中,另外的层(未示出)可以在具有梯度纳米空隙的涂层 356 或基材 302 上被涂布、固化和干燥,如其他地方所述。

[0118] 图 4A 是根据本发明的一个方面的涂布在基材 410 上的梯度光学膜 400 的横截面显微图。梯度光学膜 400 包括邻近基材 410 的第一主表面 430,和邻近第一主表面 430 的互连空隙的第一局部体积分数 470。梯度光学膜还包括为“自由”表面(即,邻近固化环境)的第二主表面 432,和邻近第二主表面 432 的互连空隙的致密化第二局部体积分数 475。在富含氧气的环境(3578ppm 氧气,根据下文实例 1 中的样品 1a)中制备梯度光学膜 400,这抑制邻近第二主表面 432 的聚合。图 4B 为图 4A 中的显微图的较高倍放大图,更清晰示出互连空隙的第一局部体积分数 470 大于互连空隙的致密化第二局部体积分数 475,所述互连空隙的致密化第二局部体积分数 475 已因受抑聚合作用而变得致密化。

[0119] 图 5A 为根据本发明的一个方面的涂布在基材 510 上的梯度光学膜 500 的横截面显微图。梯度光学膜 500 包括邻近基材 510 的第一主表面 530,和靠近第一主表面 530 的互连空隙的第一局部体积分数 570。梯度光学膜还包括为“自由”表面(即,邻近固化环境)的第二主表面 532,和靠近第二主表面 532 的互连空隙的致密化第二局部体积分数 575。与图 5A-5B 的梯度光学膜 500 相比,梯度光学膜 500 是在较低富含氧气的环境(1707ppm 氧气,根据下文实例 1 中的样品 3a)中制得。富含氧气的环境抑制邻近第二主表面 532 的聚合。图 5B 为图 5A 中的显微图的较高倍放大图,并且更清晰示出互连空隙的第一局部体积分数 570 大于互连空隙的致密化第二局部体积分数 575,所述互连空隙的致密化第二局部体积分数 575 已因受抑聚合作用变得致密。互连空隙的致密化第二局部体积分数 475 和 575 的相对厚度的比较表明,在固化化境中致密化区域的厚度随氧气浓度的增加而增加。

[0120] 本发明所公开的膜、层、构造和系统的某些优点还通过以下实例进行说明。本实例

中列出的特定材料、量和尺寸以及其他条件和细节不应被解释为不当地限制本发明。

[0121] 在实例中,折射率是使用 Metricon 2010 型棱镜耦合器(可得自 Metricon Corp. (Pennington, NJ))测得的。光学透射比、清晰度、和雾度是使用 Haze-Gard Plus 雾度计(可得自 BYK-Gardner (Silver Springs, MD))测得的。

[0122] 实例

[0123] 实例 A- 打底在 DBEF 上以产生梯度的光引发剂

[0124] 将光引发剂涂布在基材上以产生从基材界面到空气界面的密度变化。通过在 MEK 中混合 0.3 重量%的 Irgacure 819 来制备光引发剂涂布溶液。利用 43.2cm (17 英寸)宽的狭槽式涂布模具将此光引发剂溶液涂布到 DBEF 膜上。以 127 克/分钟的速率和 30.5 米/分钟(100 英尺/分钟)的线速度涂布所述溶液。然后在 150° F (66°C) 的烘箱中干燥涂层。这产生光引发剂打底的基材。

[0125] 制备涂布溶液“A”。首先,在快速搅拌下,在装有冷凝器和温度计的 2 升三颈烧瓶中,将 360 克 NaIco 2327 胶态二氧化硅颗粒(40 重量%的固体,平均粒径为约 20 纳米)和 300 克 1-甲氧基-2-丙醇一起混合。接下来,加入 22.15 克 Silquest A-174 硅烷,并搅拌混合物 10 分钟。然后加入额外的 400 克 1-甲氧基-2-丙醇,并且使用加热套在 85°C 下对混合物加热 6 小时。将所得溶液冷却至室温,并且使用旋转蒸发仪在 60°C 水浴下去除水和 1-甲氧基-2-丙醇溶剂中的大部分(约 700 克)。所得溶液为澄清的 A-174 改性的二氧化硅溶液,所述溶液具有分散于 1-甲氧基-2-丙醇中的 44 重量%的 A-174 改性的 20nm 的二氧化硅。

[0126] 涂布溶液“A”由 18.0 重量%的澄清的 A-174 改性的二氧化硅溶液(具有分散于 1-甲氧基-2-丙醇中的 44 重量%的 A-174 改性的 20nm 的二氧化硅)、23.9 重量%的 1-甲氧基-2-丙醇、46.1 重量%的 IPA、12.0 重量%的 SR444 构成。将 Irgacure 819 以 0.15 份/百份(pph)的比率加入到涂布溶液“A”中。以 15.2 克/分钟的速率将涂布溶液 A 抽吸(使用压力罐)到 43.2 厘米(17 英寸)宽的狭槽式涂布模具中。狭槽式涂布模头以 1.52 米/分钟(10 英尺/分钟)的速率将 43.2cm 宽的涂层均匀地分布到光引发剂打底的基材上。

[0127] 随后,通过使被涂布基材经过 UV-LED 固化室来聚合涂层,所述固化室包括用以通过 UV 辐射的石英窗口。UV-LED 固化室包括 160 个 UV-LED(幅材纵向 4 个 × 幅材横向 40 个(大约覆盖 42.5cm × 4.5cm 的区域))组成的矩形阵列。LED(可得自 Nichia Inc., Tokyo Japan)在 385nm 的标称波长下工作并在 8 安培下运行,从而得到 0.052 焦耳/平方厘米的 UV-A 剂量。通过 Lambda GENH 60-12.5-U 电源(可得自 TDK-Lambda, Neptune NJ)对 UV-LED 阵列供电并吹风制冷。这些 UV-LED 设置在距离基材大约 2.5 厘米的固化室石英窗口的上方。向 UV-LED 固化室以 141.6 升/分钟(5 立方英尺/分钟)的流速提供氮气流。将空气引入氮气供应源内以控制 UV-LED 室中的总氧气含量。通过变化气流速度来改变 UV-LED 固化室中的氧气含量,并且使用 Series 3000 氧分析仪(可得自 Alpha Omega Instruments, Cumberland RI)来监测氧气含量。

[0128] 经 UV-LED 聚合之后,通过以 10 英尺/分钟的幅材速度将经涂布的基材输送到 150° F (66°C) 的干燥烘箱中保持 2 分钟,来除去固化涂层中的溶剂。接下来,使用配备 D-灯泡的 Fusion System Model I600(可得自 Fusion UV Systems, Gaithersburg MD)后

固化干燥的涂层。向 UV Fusion 室中提供氮气流,使室中的氧气浓度达到约 50ppm。

[0129] 实例 B- 梯度光学膜上的体积漫射体外涂层

[0130] 通过将 27.4 克 1- 甲氧基 -2- 丙醇、27.2 克甲醇、29.6 克 KSR3 聚苯乙烯珠、8.1 克 Photomer 6210、3.6 克 SR833S、4.2 克 SR9003、和 0.4 克 Darocur 4265 混合在一起来制备体积漫射体涂布溶液 ‘B’。

[0131] 使用凹口棒涂布装置将体积漫射体涂布溶液 ‘B’ 以 127 微米的间隙厚度涂布到基材上。将涂层在 150° F (66°C) 下干燥 2 分钟、随后使用 Fusion System Model I600 (Fusion UV Systems, Gaithersburg MD) 在 13.7 米 / 分钟下进行固化。Model I600 被构造为具有 D- 灯泡并且在 100% 功率下工作。向 UV Fusion 室中提供氮气流,使固化室中的氧气浓度达到约 50ppm。

[0132] 实例 1- 梯度光学膜中的折射率和致密层变化

[0133] 按照实例 A 将涂布溶液 A 涂布在光引发剂打底的 DBEF 反射型偏振器膜上,以制备一系列经涂布膜。各个经涂布膜的固化条件相同,但具有可变的空气流速和氧气含量。

[0134] 利用 BYK-Gardner Haze-Gard 来测量透射比和雾度。利用 2010 型棱镜耦合器 (可得自 Metricon Corp, Pennington NJ) 来测量涂层的折射率 (RI)。2010 型 Metricon 被构造为具有在 632.8nm 的波长下工作的 HeNe 激光器和光学棱镜 (代码 6567.9)。在 TE 和 TM 模式中进行测量。为了测定涂层的膜侧折射率,样品被加载为使得基材与棱镜耦合器紧密接触。为了测定涂层的空气侧折射率,样品被加载为使得涂层与棱镜耦合器紧密接触。涂层中的每一个的测量结果概述于表 1 中。

[0135] 表 1

[0136]

样品	空气流量(立方厘米/分钟)	O ₂ (ppm)	透射比 (%)	雾度 (%)	RI (空气侧)	RI (膜侧)	ΔRI
1a	2000	3578	48.1	8.4	1.47	1.32	0.15
2a	3000	5640	48.7	0.8	1.49	1.49	0.00
3a	1000	1707	47.8	6.4	1.44	1.27	0.17

[0137] 获得梯度光学膜的扫描电子显微图 (SEM)。首先,选择梯度光学膜的代表性样品。接着,在液氮中冷冻该样品。然后,从液氮中取出样品后立即破碎样品,以沿着厚度方向暴露梯度光学膜的横截面。接着,使用大约 1nm 厚的金 / 钼合金层溅射该样品,以减少在后续加工中样品带电。然后使用扫描电镜对梯度光学膜的顶部表面和横截面成像。

[0138] 图 6A-6C 示出了得自依次增加氧气含量的实例 1 的样品的 SEM。图 6A 示出了在 1707ppm 的氧气含量下固化的样品 3a。图 6B 示出了在 3578ppm 下固化的样品 1a。图 6C 示出了在 5640ppm 下固化的样品 2a。空气界面的多孔性低于靠近基材界面的层。致密层的厚度取决于氧气浓度,其中较高的氧气含量产生较厚的致密层。

[0139] 实例 2- 不具有梯度的外涂布对照光学膜

[0140] 利用溶液外涂布梯度光学膜,以确定该溶液是否将渗入孔。将涂布溶液 ‘B’ 涂布到梯度光学膜 (样品 9146-1,其是通过名称为 “OPTICAL FILM” (光学膜) 共同待审的专利申请 (代理人案卷号 65062US002) 中所述的方法制备的) 上。通过将 Irgacure 819 (0.15pph) 和 Irgacure 184 (0.45pph) 混合到涂布溶液 “A” 中来制备涂布溶液。以 9.14 米 / 分钟

的线速度将该溶液涂布到 TOPQ 反射型偏振器上。使用速率为 43 克 / 分钟且涂布宽度为 20.3cm(8 英寸) 的狭槽式模具来递送溶液。使用 395nm 的 UV-LED(Cree, Inc., Durham NC) 的阵列来聚合涂层。UV-LED 在 2.25 安培下工作并且递送 0.03 焦耳 / 平方厘米的 UV-V 剂量。所述阵列经测量具有幅材纵向 16 个 LED× 幅材横向 22 个。使用狭槽式歧管将氮气引入固化室以保持惰性气氛。使用 Series 3000 Alpha Omega 分析仪来测量室中的氧气浓度并将其保持在 100ppm 之下。固化之后,将涂层在 150° F(66C) 下进行干燥、随后使用 Fusion System Model I600(Fusion UV Systems, Gaithersburg MD) 在 70° F(21C) 下进行后固化。Model I600 被构造为具有 D- 灯泡并且在 100% 功率下工作。向 UV Fusion 室中提供氮气流,使后固化室中的氧气浓度达到约 50ppm。后续光学膜如在别处所述进行表征,并且具有 RI = 1.23 的空气侧折射率和 RI = 1.23 的膜侧折射率,从而导致 $\Delta RI = 0$ 。然后利用实例 B 中所述的方法将涂布溶液 'B' 涂布到光学膜(样品 9146-1) 上。所述方法的产物(样品 9146-1 OC) 为 TOP-Q 反射型偏振器的两遍涂层。使用 2010 型 Metricon 来测量第一涂层的膜侧折射率在涂覆第二涂层之前(RI = 1.22) 和之后(RI = 1.49) 的变化。膜侧折射率在涂布之后显著增加,这指示出光学膜内的孔不再填充有空气。

[0141] 实例 3- 外涂布的梯度光学膜

[0142] 利用溶液外涂布梯度光学膜(样品 9211-30),以确定该溶液是否将渗入孔。将 Irgacure 819 以 0.06pph 的含量加入到涂布溶液 A。使用线速度为 6.1 米 / 分钟且流速为 40 克 / 分钟的 20.3cm(8 英寸) 狭槽式模具来将涂布溶液 'A' 涂覆至 2 密耳的 PET 膜。使用 395nm 的 UV-LED(Cree, Inc., Durham NC) 的阵列来聚合涂层。UV-LED 在 5 安培下工作并且递送 0.1 焦耳 / 平方厘米的 UV-V 剂量。所述阵列经测量具有幅材纵向 16 个 LED× 幅材横向 22 个 LED。使用狭槽式歧管将氮气以 118 升 / 分钟的流速引入固化室。将空气与氮气供应源一起混合以保持 UV-LED 固化室中的 5012ppm 的氧气浓度。使用 Series 3000 Alpha Omega 分析仪来测量室中的氧气浓度。固化之后,将涂层在 150° F(66C) 下进行干燥、随后使用 Fusion System Model I600(Fusion UV Systems, Gaithersburg MD) 在 70° F(21C) 下进行后固化。Model I600 被构造为具有 D- 灯泡并且在 100% 功率下工作。向 UV Fusion 室中提供氮气流,使后固化室中的氧气浓度达到约 50ppm。后续梯度光学膜(样品 9211-30) 如在别处进行表征,并且具有 RI = 1.47 的空气侧折射率和 RI = 1.26 的膜侧折射率,从而导致 $\Delta RI = 0.21$ 。

[0143] 然后按照实例 B 中所述将涂布溶液 'B' 涂覆至梯度光学膜。使用 2010 型 Metricon 来测量第一涂层的膜侧折射率在涂覆第二涂层之前(RI = 1.26) 和之后(RI = 1.26) 的变化。经涂覆第二涂层,膜侧折射率存在可忽略不计的变化,这指示出第一涂层为密封的从而防止渗透。

[0144] 实例 4- 向光学膜内的粘合剂渗透

[0145] 使用光学透明的压敏粘合剂(8171, 可得自 3M 公司) 将得自实例 2 的光学膜样品 9146-1 的经涂布侧层合至玻璃。将样品在 85°C 下热老化 150 小时的时间段。使用 2010 型 Metricon 来测量经涂布层的膜侧折射率在对压敏粘合剂层热老化之前(RI = 1.23) 和之后(RI = 1.33) 的变化。膜侧折射率在老化之后得以增加,这指示出光学膜内的孔中的一些不再填充有空气。

[0146] 实例 5- 向梯度光学膜内的粘合剂渗透

[0147] 使用光学透明的压敏粘合剂(8171,可得自3M公司)将得自实例3的光学膜样品9211-30的经涂布侧层合至玻璃。将样品在85℃下热老化150小时的时间段。使用2010型Metricon来测量经涂布层的膜侧折射率在对压敏粘合剂层热老化之前($RI = 1.26$)和之后($RI = 1.26$)的变化。在热老化之后,膜侧折射率存在可忽略不计的变化,这指示出光学膜为密封的从而防止渗透。

[0148] 实例 C- 因单体选择产生的改善耐久性

[0149] 制备涂布溶液“C”。首先,在快速搅拌下,在装有冷凝器和温度计的2升三颈烧瓶中,将360克Nalco 2327胶态二氧化硅颗粒(40重量%的固体,平均粒径为约20纳米)和300克1-甲氧基-2-丙醇一起混合。接下来,加入22.15克Silquest A-174硅烷,并搅拌混合物10分钟。然后加入额外的400克1-甲氧基-2-丙醇,并且使用加热套在85℃下对混合物加热6小时。将所得溶液冷却至室温,并且使用旋转蒸发仪在60℃水浴下去除水和1-甲氧基-2-丙醇溶剂中的大部分(约700克)。所得溶液为澄清的A-174改性的二氧化硅溶液,所述溶液具有分散于1-甲氧基-2-丙醇中的44重量%的A-174改性的20nm的二氧化硅。

[0150] 接下来,通过搅拌将120克A-174改性的二氧化硅溶液、17.6克CN2302、35.2克SR444、1.05克TEGO Rad 2250、0.264克Irgacure 819、0.81克Irgacure 184、和156克异丙醇混合在一起以形成均匀的涂布溶液C。

[0151] 实例 D- 中等雾度的涂布溶液

[0152] 制备涂布溶液“D”。首先,在配备有冷凝器和温度计的2升三颈烧瓶内,在迅速搅拌下将309克Nalco 2327(40重量%的固体)和300克1-甲氧基-2-丙醇混合在一起。接下来,加入9.5克Silquest A-174和19.0克Silquest A-1230,并搅拌所得混合物10分钟。使用加热套在80℃下对混合物加热1小时。加入额外的400克1-甲氧基-2-丙醇,并且将混合物在80℃下保持16小时。将所得溶液冷却至室温,并且使用旋转蒸发仪在60℃水浴下去除水和1-甲氧基-2-丙醇溶剂中的大部分(约700克)。所得溶液为澄清的A174/A1230改性的二氧化硅溶液,所述溶液具有分散于1-甲氧基-2-丙醇中的48.7重量%的A-174/A1230改性的20nm的二氧化硅。

[0153] 接下来,通过搅拌将63.4克澄清的A174/A1230改性的二氧化硅溶液、30.8克SR444、0.46克Irgacure 184、和98克异丙醇混合在一起以形成均匀的涂布溶液D。

[0154] 实例 E- 具有75微米的二氧化硅颗粒的涂布溶液

[0155] 制备涂布溶液“E”。在配备有冷凝器和温度计的1升烧瓶内,在迅速搅拌下将300克Nalco 2329二氧化硅颗粒(40重量%的固体,平均粒度为75nm)和300克1-甲氧基-2-丙醇混合在一起。接下来,加入7.96克Silquest A-174,并搅拌所得混合物10分钟。加入额外的400克1-甲氧基-2-丙醇,并使用加热套在85℃下对所得混合物加热6小时。将所得溶液冷却至室温,并且使用旋转蒸发仪在60℃水浴下去除水和1-甲氧基-2-丙醇溶剂中的大部分(约720克)。所得溶液为A-174改性的75nm的二氧化硅溶液,所述溶液具有分散于1-甲氧基-2-丙醇中的45重量%的A-174改性的75nm的二氧化硅。

[0156] 接下来,通过搅拌将54.6克的A-174改性的75nm的二氧化硅溶液、24.6克SR444、70克异丙醇、0.122克Irgacure 819和0.368克Irgacure 184混合在一起形成均匀的涂布溶液E。

[0157] 实例 F- 具有细长颗粒的涂布溶液

[0158] 制备涂布溶液“F”。在配备有冷凝器和温度计的 2 升三颈烧瓶内,在迅速搅拌下将 960 克 IPA-ST-UP 有机硅细长颗粒、19.2 克去离子水、和 350 克 1- 甲氧基 -2- 丙醇混合在一起。所述细长颗粒具有约 9nm 至约 15nm 的直径和约 40nm 至约 100nm 的长度。颗粒分散于 15.2 重量%的 IPA 中,并且将 22.8 克 Silquest A-174 硅烷加入烧瓶。将所得的混合物搅拌 30 分钟。

[0159] 将混合物在 81°C 下保持 16 小时。接下来,将溶液冷却至室温,并使用旋转蒸发仪在 40°C 水浴下去除在溶液中的约 950 克溶剂,从而得到澄清的 A-174 改性的细长二氧化硅溶液,所述溶液具有分散于 1- 甲氧基 -2- 丙醇中的 41.7 重量%的 A-174 改性的细长二氧化硅。

[0160] 接下来,将 200 克澄清的 A-174 改性的细长二氧化硅溶液、83.4 克 SR444、1.6 克 TEGO Rad 2250、1.25 克 Irgacure 184、和 233 克异丙醇混合在一起并进行搅拌,从而产生具有 32.5 重量%的固体的均匀涂布溶液 F。

[0161] 实例 G- 涂布工序

[0162] 建立涂布工序“G”。首先,用注射器以 6 立方厘米 / 分钟的速率将涂布溶液抽吸到 10.2cm(4 英寸)宽的狭槽式涂布模具。狭槽式涂布模具将 10.2cm 宽的涂层均匀地分布到以 152 厘米 / 分钟(10 英尺 / 分钟)的速率移动的基材上。

[0163] 随后,通过使经涂布基材经过 UV-LED 固化室来聚合涂层,所述固化室包括用以通过 UV 辐射的石英窗口。UV-LED 排灯包括由 160 个 UV-LED(幅材纵向 8 个 × 幅材横向 20 个(约覆盖 10.2cm × 20.4cm 的区域)组成的矩形阵列。LED(可得自 Cree, Inc., Durham NC)在 385nm 的标称波长下工作,并在 45 伏、8 安培下运行,得到 0.212 焦耳 / 平方厘米的 UV-A 剂量。通过 TENMA 72-6910(42V/10A)电源(可得自 Tenma, Springboro OH)对 UV-LED 阵列供电并吹风制冷。这些 UV-LED 设置在距离基材大约 2.5 厘米的固化室石英窗口的上方。UV-LED 固化室提供有流速为 46.7 升 / 分钟(100 立方英尺 / 小时)的氮气流,从而在固化室中产生大约 150ppm 的氧气浓度。提供额外的氧气流以控制 UV-LED 室中的总氧气含量。

[0164] 经 UV-LED 聚合之后,通过以 10 英尺 / 分钟的幅材速度将经涂布的基材输送到 150° F(66°C)的干燥烘箱中保持 1 分钟,来除去固化涂层中的溶剂。然后,使用配备 H- 灯泡的 Fusion System Model I300P(可得自 Fusion UV Systems, Gaithersburg MD)后固化干燥的涂层。向 UV Fusion 室中提供氮气流,使室中的氧气浓度达到约 50ppm。

[0165] 实施例 6- 粘合剂打底的 PET 上的涂层

[0166] 根据实例 H 将涂布溶液 C 涂布在粘合剂打底的 PET 膜(可得自 DuPont Teijin Films)上,其中用 9 安培下的 UV-LED、以及可变的流速和氧气含量。如在别处所述来测量光学特性,包括透射比、雾度、清晰度和有效折射率(RI)。涂层中的每一个的测量结果概述于表 2 中。

[0167] 表 2

[0168]

样品	抽吸速度 (立方厘米/分钟)	N2 (cfh)	空气流速 (cfh)	O2 (ppm)	透射比 %	雾度 %	RI (空气侧)	RI (膜侧)	Δ RI
1b	6	100	0	<100	88.2	14.4	1.1716	1.1653	
2b	6	100	0.5	1000	87.9	13	1.2986	1.1892	0.109
3b	6	100	1	2000	87.1	14.6	1.3386	1.1947	0.144
4b	6	100	2	4000	87.5	17.7	1.4371	1.2102	0.227
5b	6	50	2	6000	89.2	23.9	1.4717	1.2705	0.201
9b	5	100	2	4000	89.5	16	1.4623	1.2351	0.227
10b	7	100	2	4000	86.1	25.3	1.4351	1.2058	0.229
11b	8	100	2	4000	85.5	26.9	1.3829	1.1961	0.187

[0169] 获得梯度光学膜的扫描电子显微图 (SEM)。首先,选择梯度光学膜的代表性样品。接着,在液氮中冷冻该样品。然后,从液氮中取出样品后立即破碎样品,以沿着厚度方向暴露梯度光学膜的横截面。接着,使用大约 1nm 厚的金 / 钼合金层溅射该样品,以减少在后续加工中样品带电。然后使用扫描电镜对梯度光学膜的顶部表面和横截面成像。图 7A 示出了得自实施例 6 的样品 10b 的 SEM ;样品 10b 在实施例 6 所制备的样品中具有最大的 Δ RI。较大的 Δ RI 对应于两个表面中的空隙体积分数的较大差值。

[0170] 实施例 7- 具有中等雾度梯度涂层的光引发剂打底的 PET 基材

[0171] 通过将 0.2 重量%的 Irgacure 819 与 MEK 混合来制备光引发剂 (PI) 涂布溶液。将该 PI 涂布溶液使用压力罐以 1.75 立方厘米 / 分钟穿过 8" 宽的狭槽式模具 (调整为 4" , 速度为 30 英尺 / 分钟 (75.6 厘米 / 分钟)) 来涂布到 2 密耳 (0.05mm) 的 PET 膜上。将涂层在 150° F (66°C) 的烘箱中进行干燥,从而产生底漆 PI 的 2 密耳 (0.05mm) 的 PET 膜。

[0172] 根据实施例 H 将涂布溶液 D 涂布在 PI 打底的 2 密耳 (0.05mm) PET 膜上,不同的是 UV-LED (可得自 Cree, Inc., Durham NC) 在 395nm 的标称波长下工作并在 13 安培下运行。如在别处所述来测量光学特性,包括透射比、雾度、清晰度、和有效折射率 (RI)。涂层中的每一个的测量结果概述于表 3 中。

[0173] 表 3

[0174]

样品	N2 (cfh)	空气 (cfh)	O2 (ppm)	透射比 %	雾度 %	透明度 %	RI (空气侧)	RI (膜侧)	Δ RI
27c	100	0	<100	68	59	99.5	1.1523	1.1616	
28c	100	0.5	1000	67.7	65.5	97.3	1.286	1.1708	0.115
29c	100	1	2000	68.4	63.2	75.1	1.3717	1.1746	0.197
30c	100	2	4000	67.9	68.6	84.1	1.459	1.1924	0.267
31c	50	2	6000	65.7	79.9	71.5	1.4691	1.2158	0.253

[0175] 获得梯度光学膜的扫描电子显微图 (SEM)。首先,选择梯度光学膜的代表性样品。接着,在液氮中冷冻该样品。然后,从液氮中取出样品后立即破碎样品,以沿着厚度方向暴露梯度光学膜的横截面。接着,使用大约 1nm 厚的金 / 钼合金层溅射该样品,以减少在后续加工中样品带电。然后使用扫描电镜对梯度光学膜的顶部表面和横截面成像。图 7B 示出了得自实施例 7 的样品 30c 的 SEM ;样品 30c 在实施例 7 所制备的样品中具有最大的 Δ RI。较大的 Δ RI 对应于两个表面中的空隙体积分数的较大差值。

[0176] 实施例 8- 具有 75 微米二氧化硅的涂布溶液的 PI 打底的 PET 基材

[0177] 根据实施例 H 将涂布溶液 E 涂布在 PI 打底的 2 密耳 (0.05mm) PET 膜上, 其中溶液流速为 5 立方厘米 / 分钟、氧气含量可变、并且 UV-LED 在 9 安培下运行。如在别处所述来测量光学特性, 包括透射比、雾度和有效折射率 (RI)。涂层中的每一个的测量结果概述于表 4 中。

[0178] 表 4

[0179]

样品	N2 (cfh)	空气 (cfh)	O2 (ppm)	透射比 %	雾度 %	透明度 %	RI (空气侧)	RI (膜侧)	Δ RI
13d	100	0	<100	53.2	92.2	98.8	1.1632	1.1532	
14d	100	0.5	1000	53.4	92.8	98.9	1.2166	1.1743	0.043
15d	100	1	2000	53.1	93	98.9	1.2428	1.1909	0.052
16d	100	2	4000	55.3	93.7	98.6	1.3003	1.2145	0.086
17d	50	2	6000	59.9	93.7	98.6	1.439	1.238	0.201

[0180] 获得梯度光学膜的扫描电子显微图 (SEM)。首先, 选择梯度光学膜的代表性样品。接着, 在液氮中冷冻该样品。然后, 从液氮中取出样品后立即破碎样品, 以沿着厚度方向暴露梯度光学膜的横截面。接着, 使用大约 1nm 厚的金 / 钼合金层溅射该样品, 以减少在后续加工中样品带电。然后使用扫描电镜对梯度光学膜的顶部表面和横截面成像。图 7C 示出了得自实施例 8 的样品的 17d 的 SEM; 样品 17d 在实施例 8 所制备的样品中具有最大的 Δ RI。较大的 Δ RI 对应于两个表面中的空隙体积分数的较大差值。

[0181] 实施例 9- 具有细长粒子涂布溶液的 PI 打底的 PET 基材

[0182] 根据实施例 H 将涂布溶液 F 涂布在 PI 打底的 2 密耳 (0.05mm) PET 膜上, 其中溶液流速为 5 立方厘米 / 分钟, UV-LED (可得自 Cree, Inc., Durham NC) 在 395nm 的标称波长下工作并在 13 安培下运行。如在别处所述来测量光学特性, 包括透射比、雾度、清晰度、和折射率 (RI)。涂层中的每一个的测量结果概述于表 5 中。

[0183] 表 5

[0184]

样品	空气 (cfh)	O2 (ppm)	透射比 %	雾度 (%)	RI (空气侧)	RI (膜侧)	Δ RI
19	0	<300	92.7	1.33	1.1555	1.16	
21	0.5	1000	92.6	1.89	1.2258	1.1871	0.0387
23	1	2000	92.4	1.16	1.2525	1.2009	0.0516
25	2	4000	91.5	2.54	1.315	1.2261	0.0889
27	2	6500	91.4	2.62	1.3251	1.2248	0.1003

[0185] 除非另外指明, 否则在说明书和权利要求中使用的表示部件的尺寸、数量和物理特性的所有数字应当被理解为由术语“约”来修饰。因此, 除非有相反的指示, 否则在上述说明书和所附权利要求中所提出的数值参数为近似值, 可根据本领域内的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性而变化。

[0186] 除了与本公开可能直接抵触的程度, 本文引用的所有参考文献及出版物都明确地以引用方式全文并入本文中。虽然本文已经示出和描述了一些具体实施例, 但本领域的普

通技术人员应当理解,在不脱离本发明范围的情况下,可用多种替代和 / 或等同实现方式来代替所示出和描述的具体实施例。本专利申请旨在涵盖本文所讨论的具体实施例的任何修改或变型。因此,本发明仅受权利要求书及其等同内容的限制。

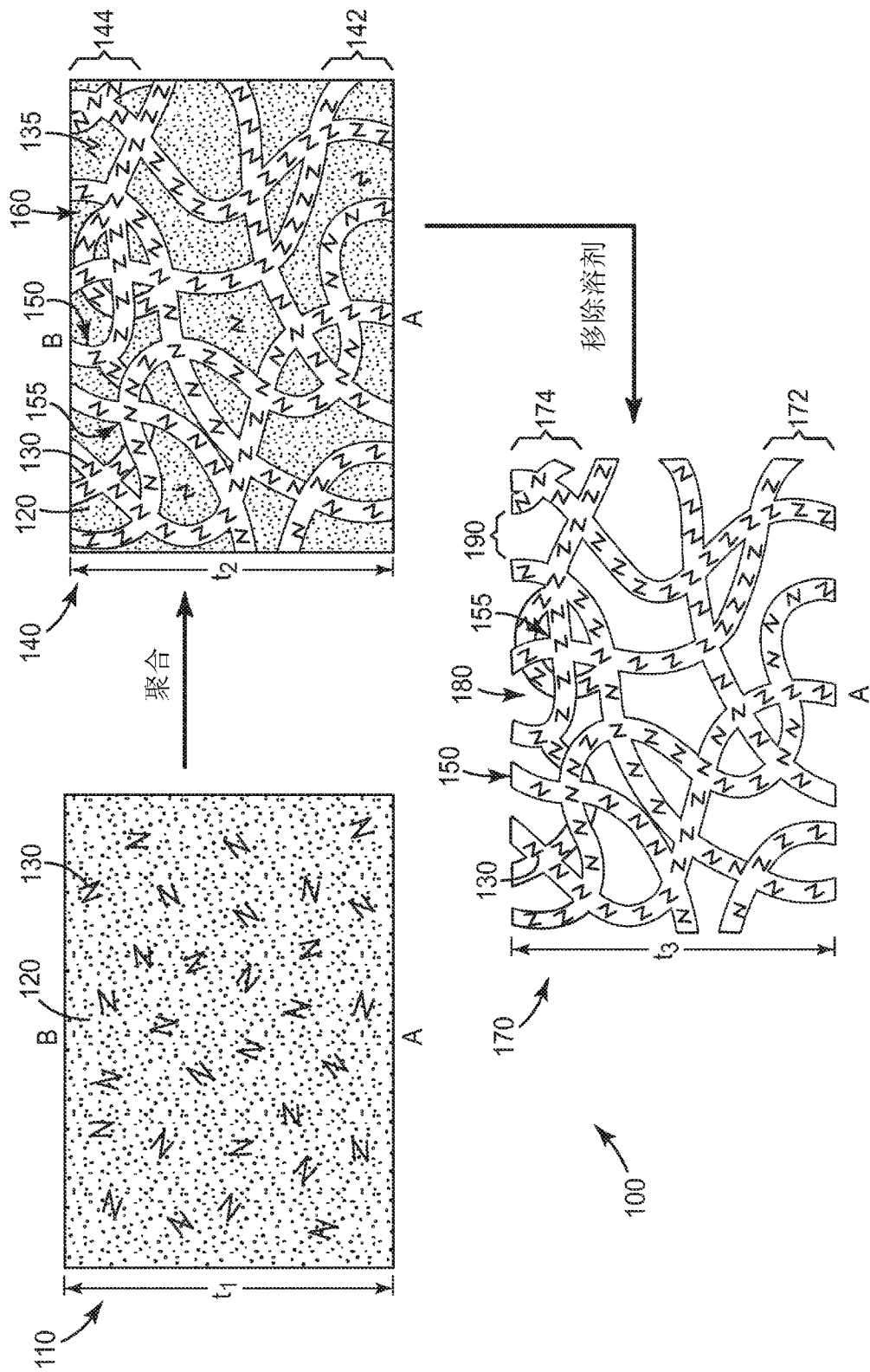


图 1A

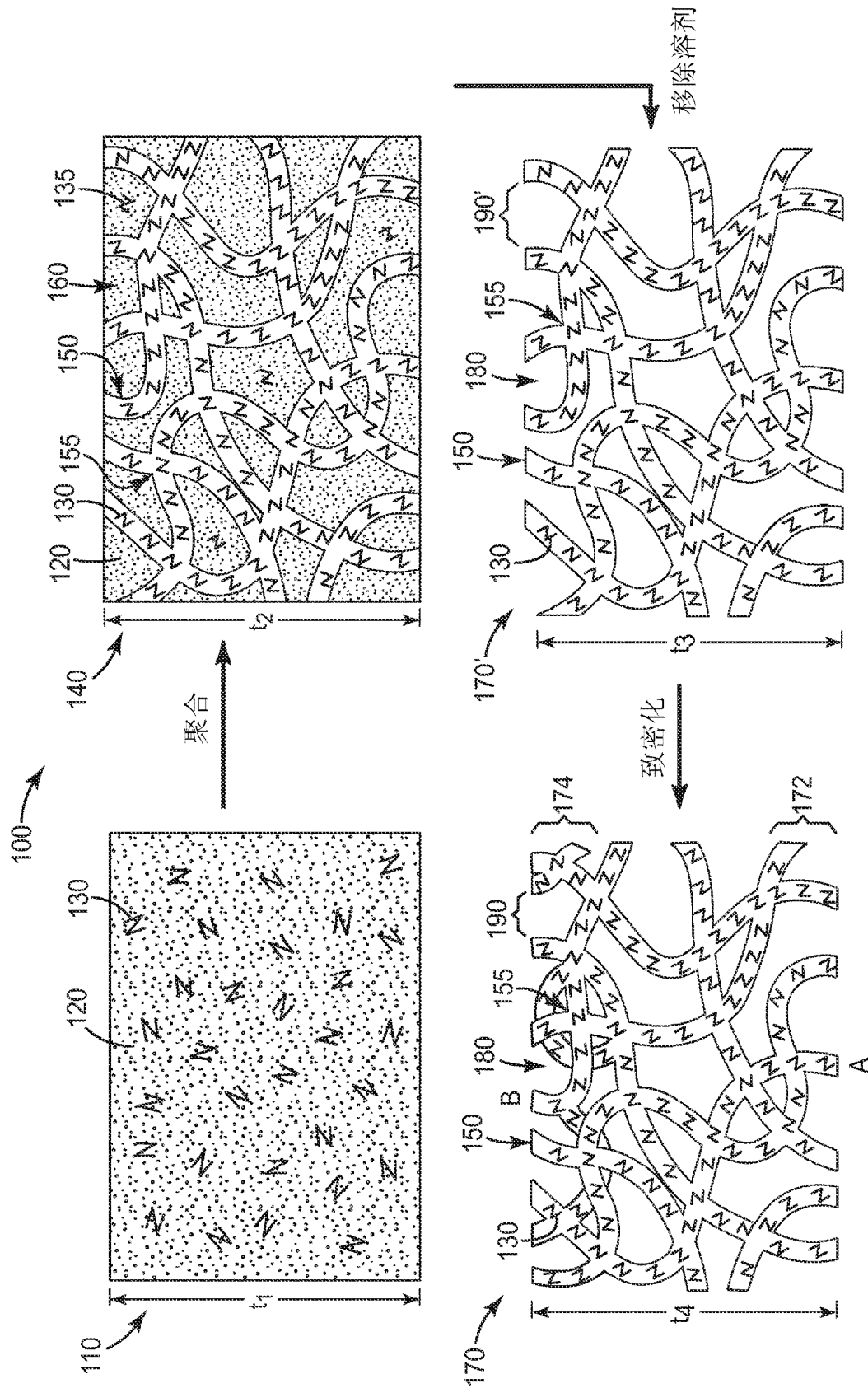


图 1B

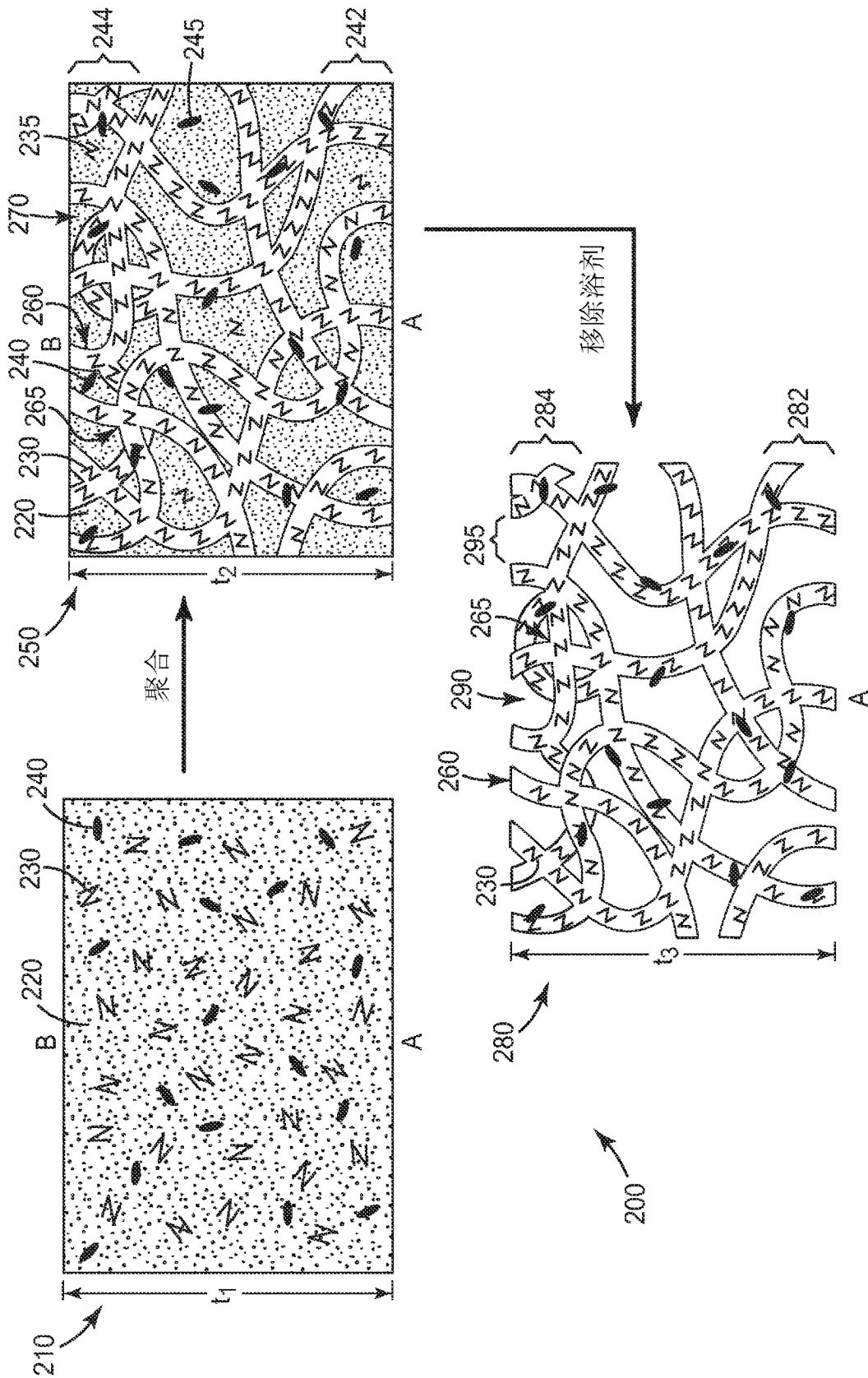


图 2A

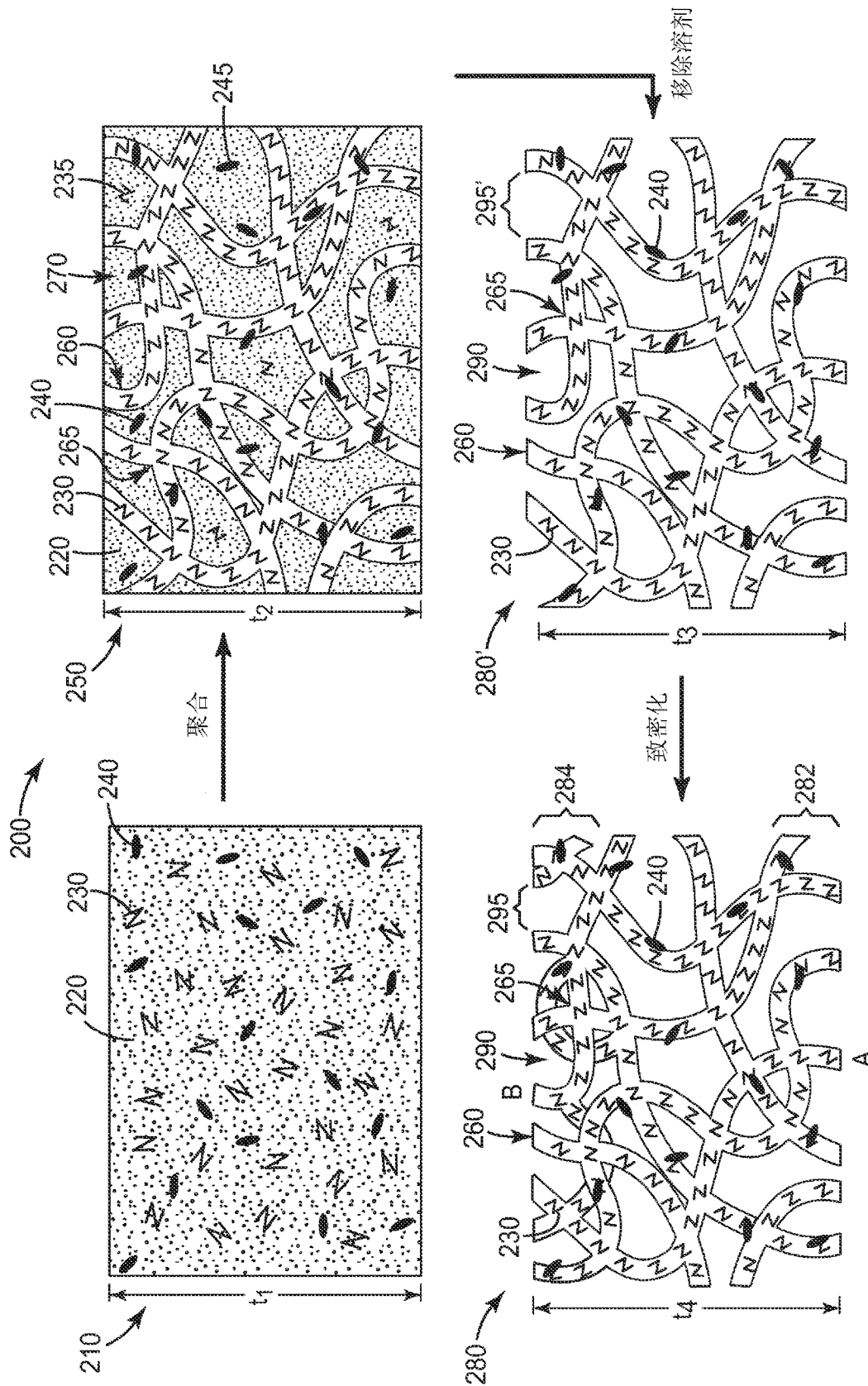


图 2B

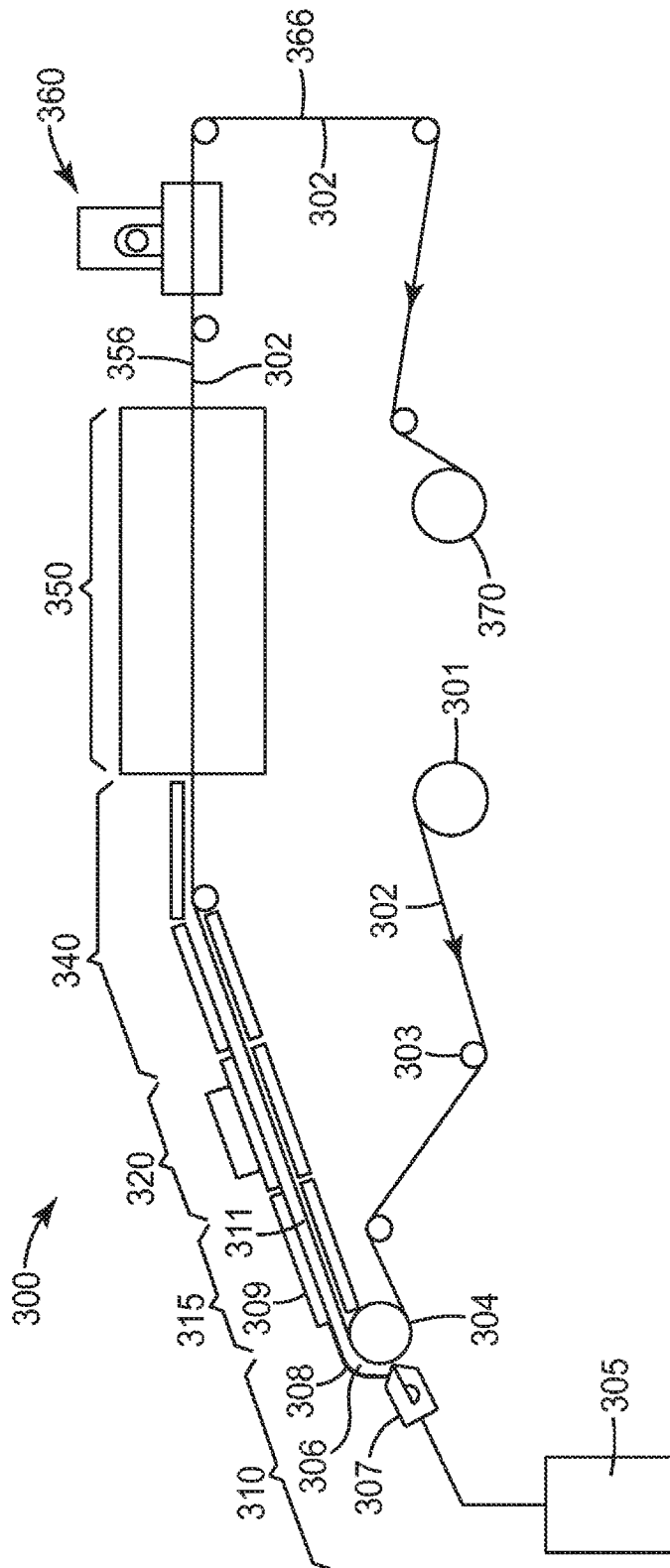


图 3A

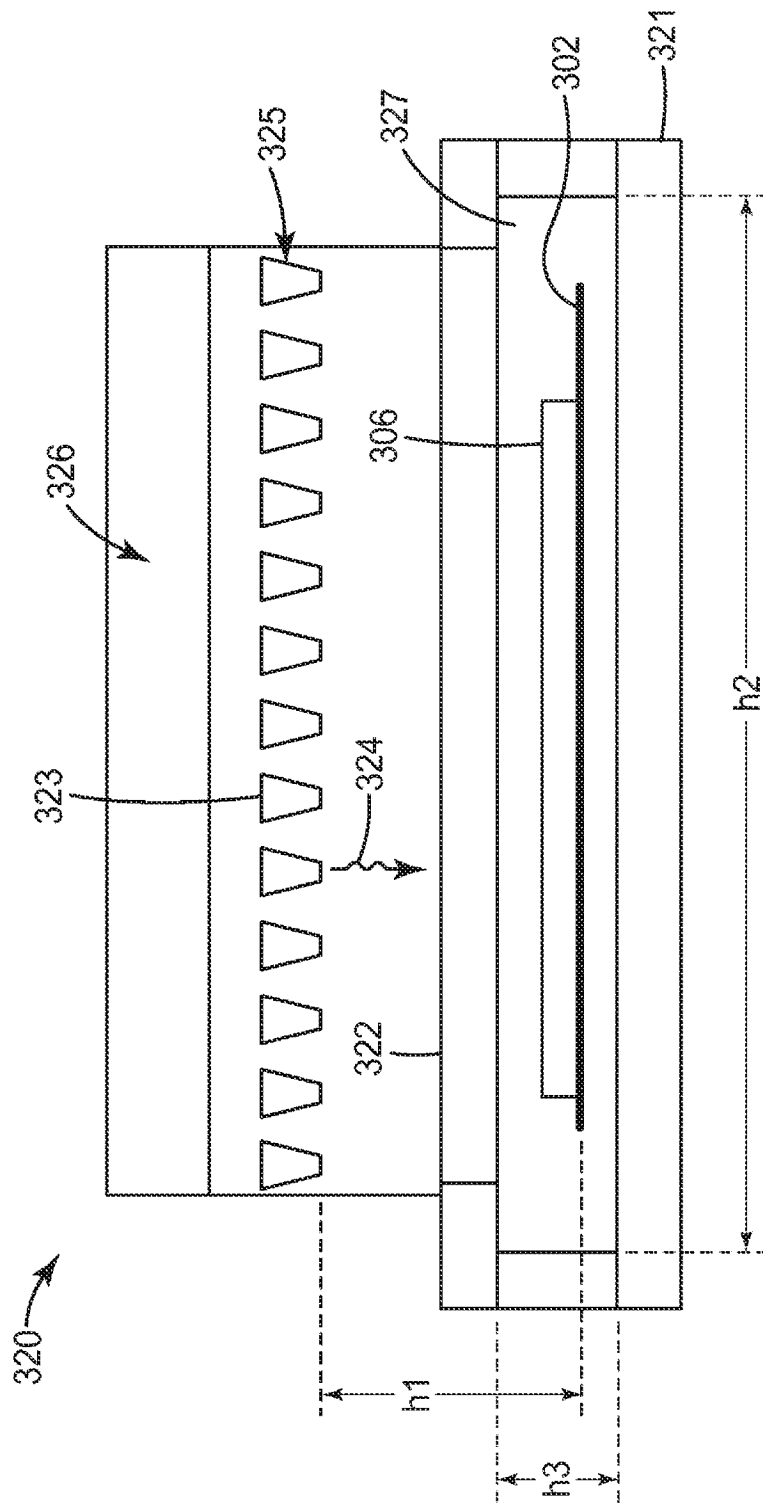


图 3B

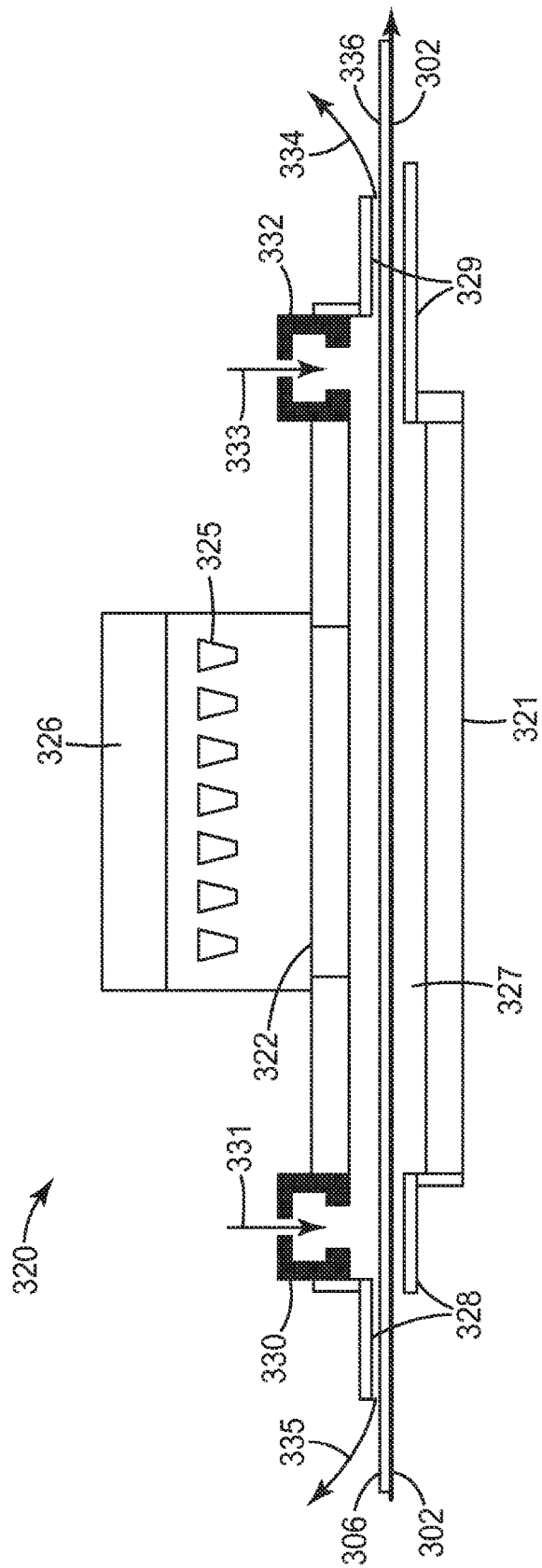


图 3C



图 4A

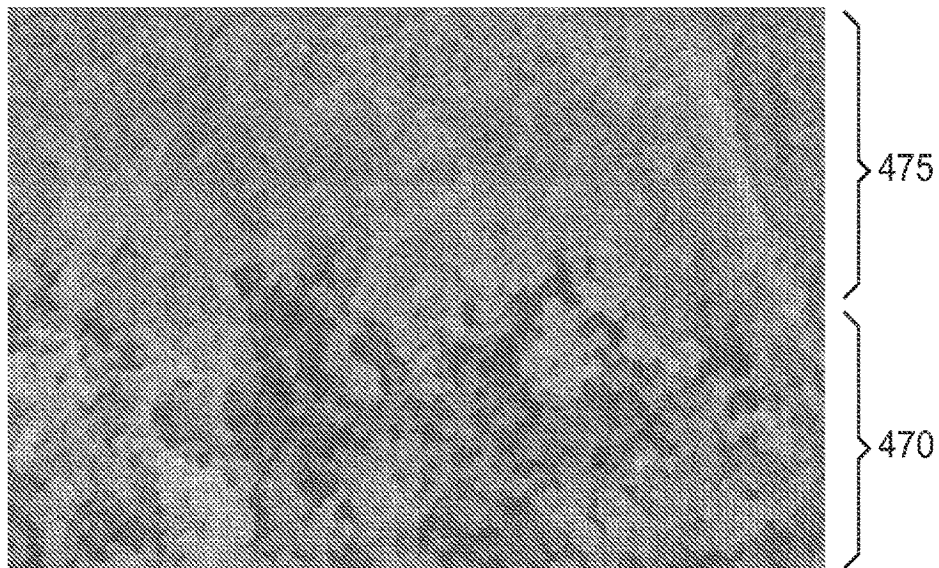


图 4B

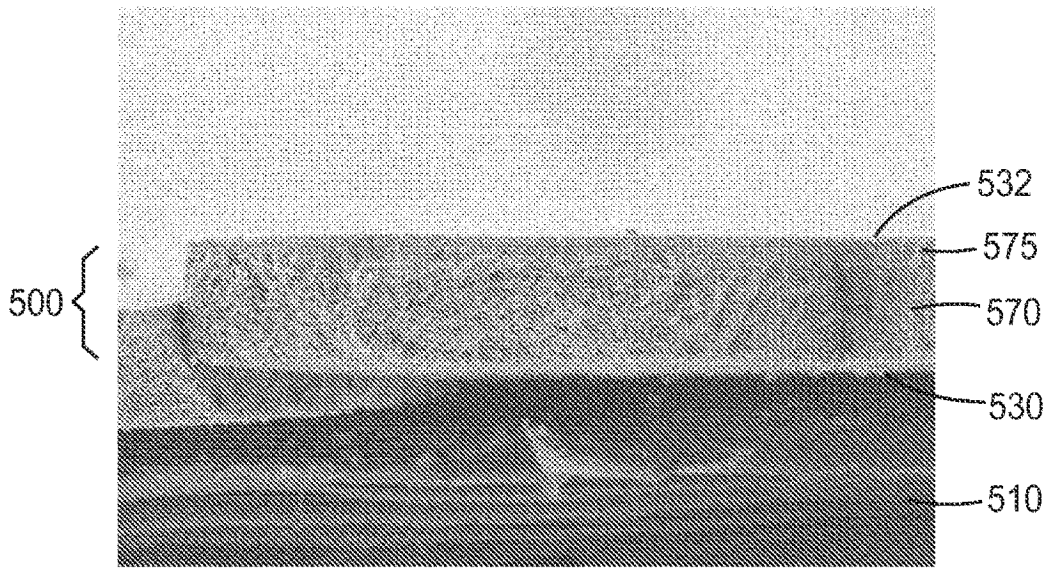


图 5A

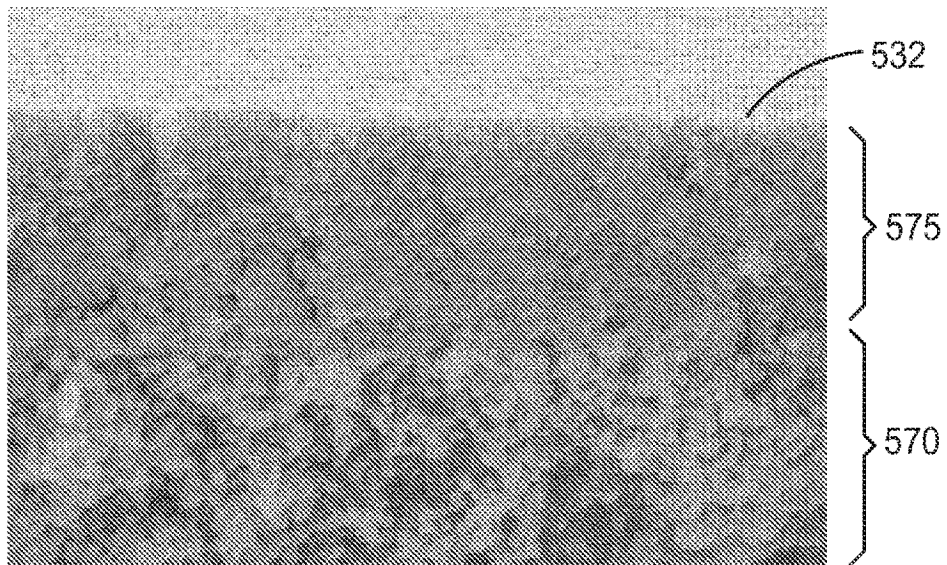


图 5B

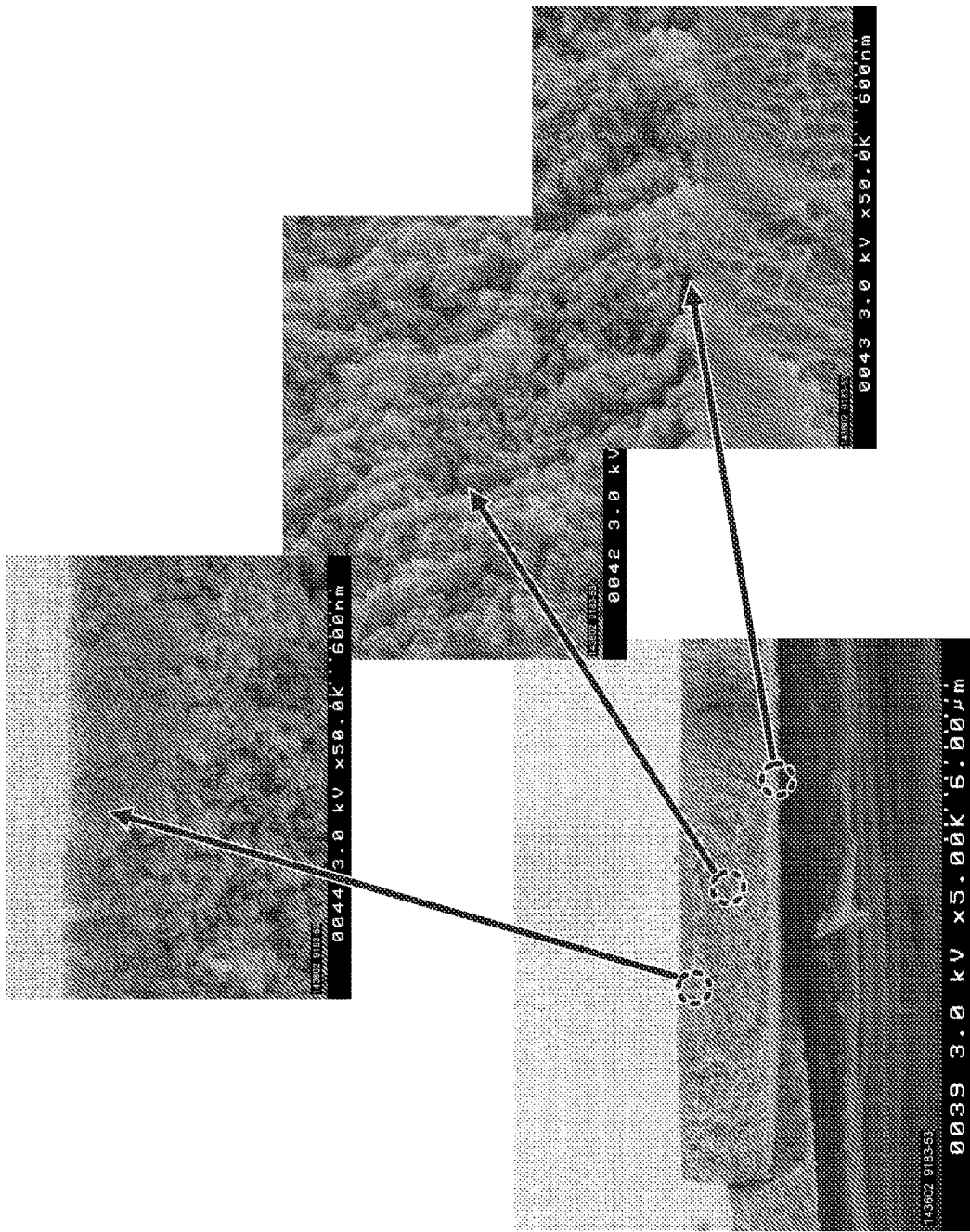


图 6A

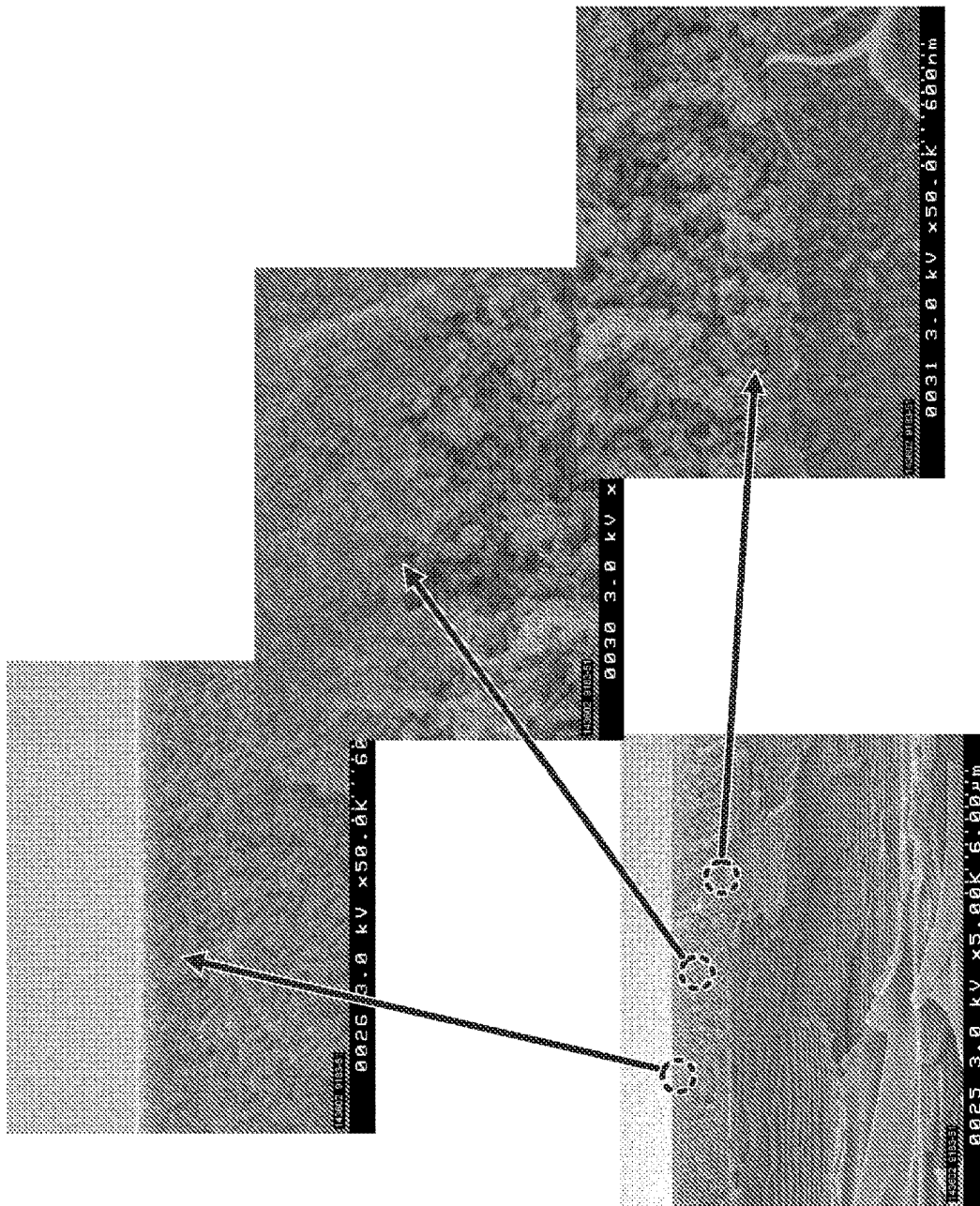


图 6B

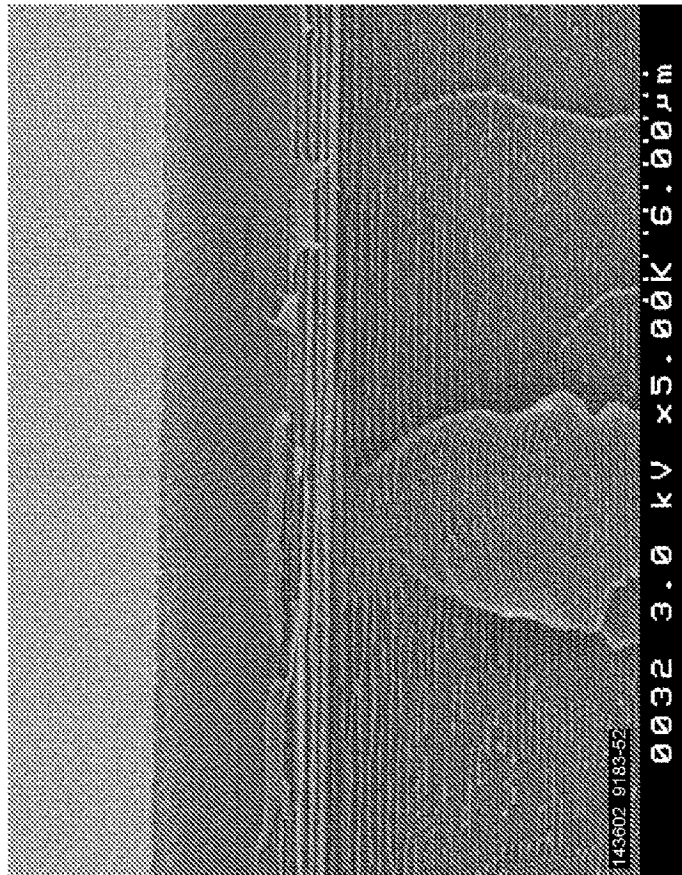


图 6C

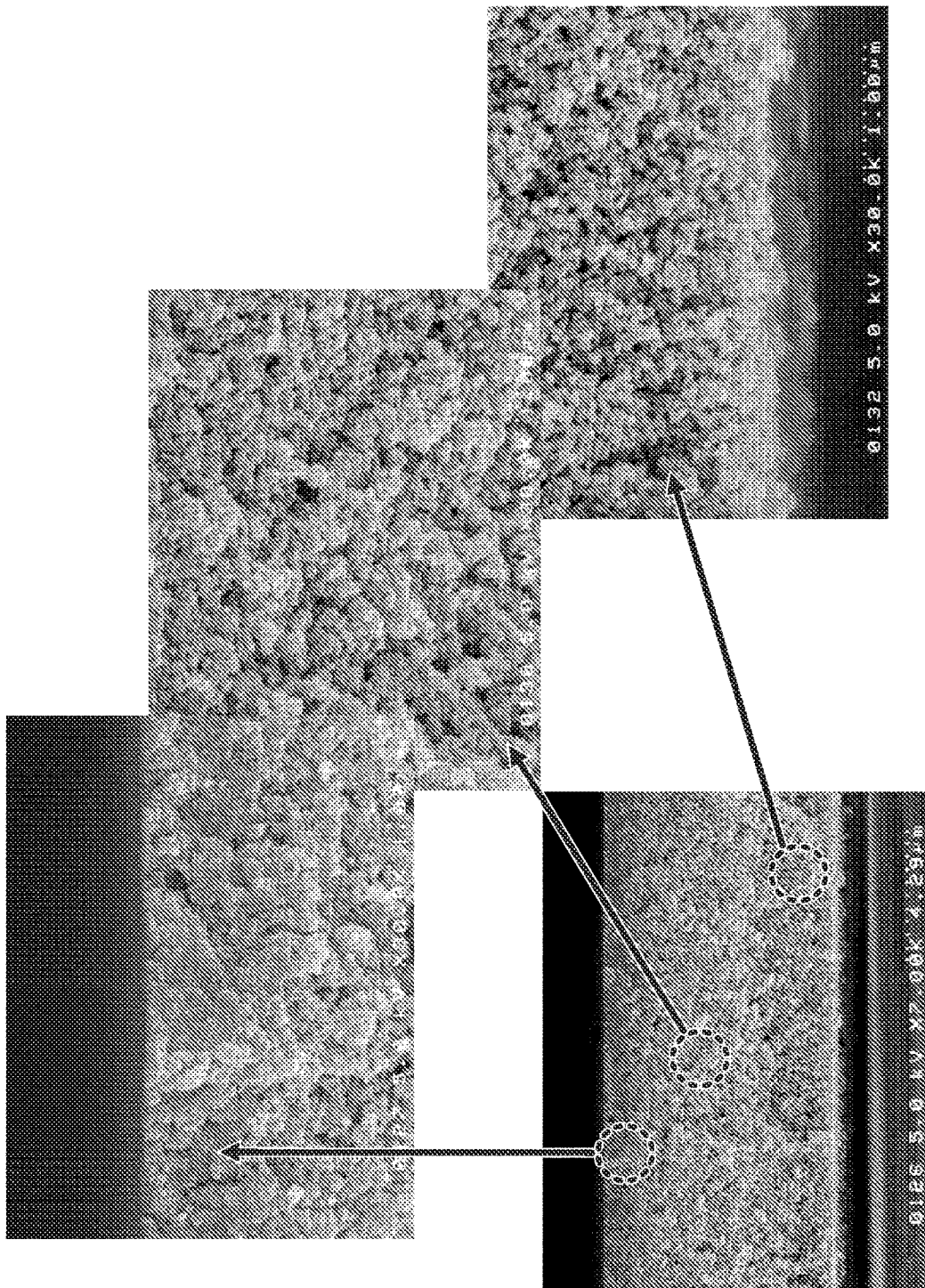


图 7A

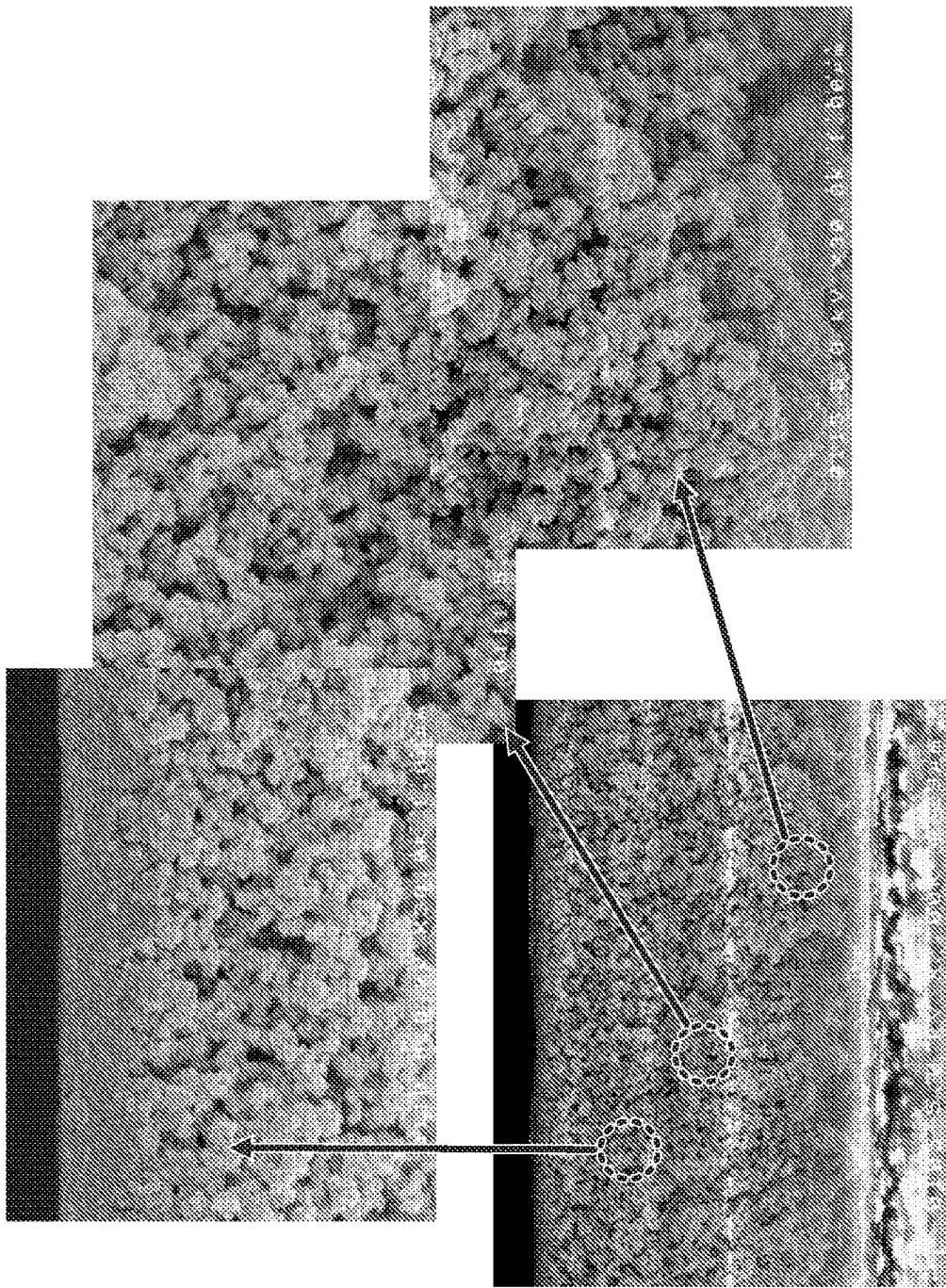


图 7B

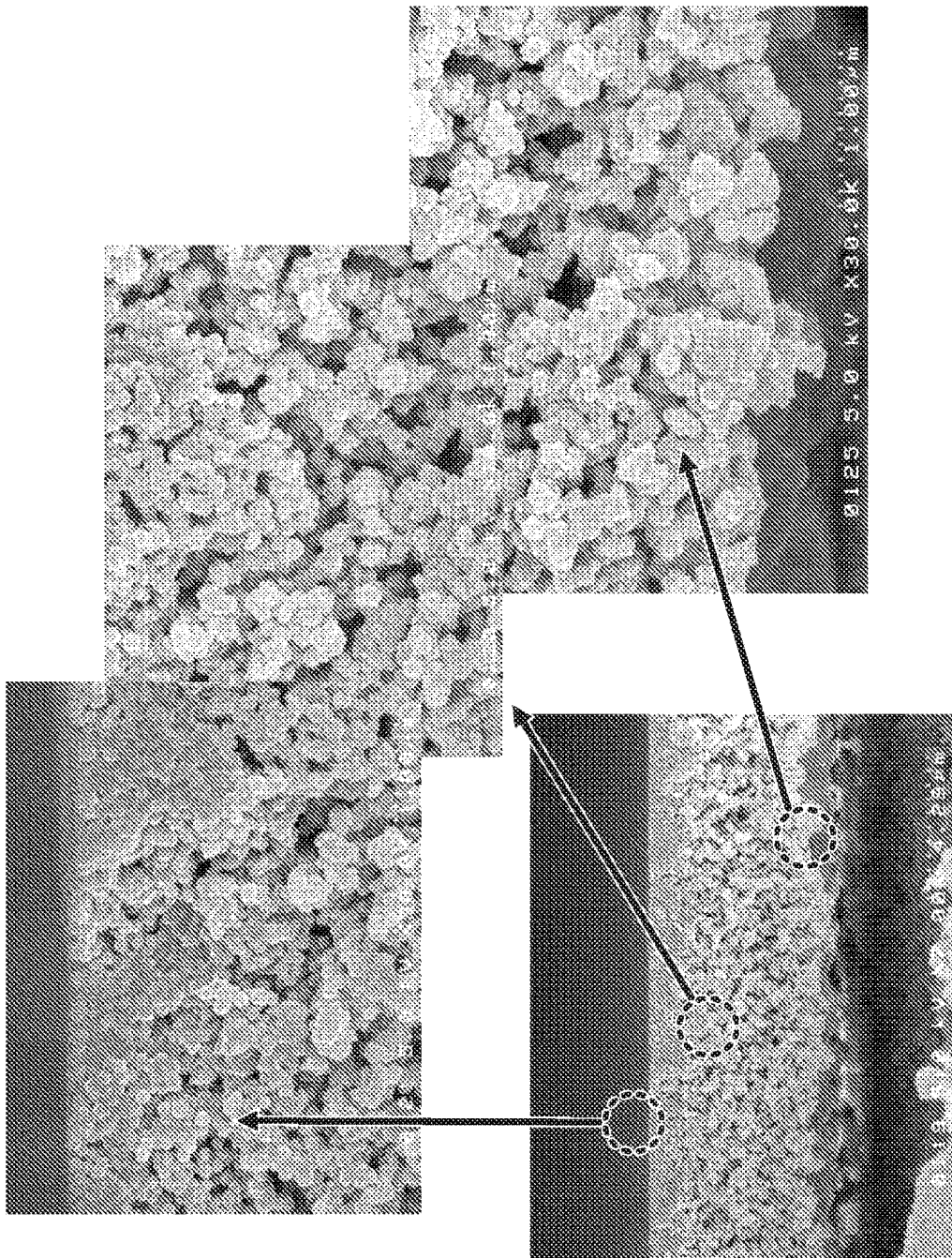


图 7C