

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 94114785

※申請日期： 94.5.6

※IPC 分類：C09D4/00, C08J 7/04
G02B 1/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

斥髒污性光學硬性塗料

STAIN REPELLENT OPTICAL HARD COATING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)：

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)(簽章)

卡洛林 A 貝提斯

BATES, CAROLYN A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 景乃勇
JING, NAIYONG
2. 裘再明
QIU, ZAI-MING
3. 湯瑪士 保羅 克倫
KLUN, THOMAS PAUL
4. 理查 約翰 波寇尼
POKORNY, RICHARD JOHN
5. 喬治 高爾 英尼斯 摩爾
MOORE, GEORGE GOWER INNES
6. 馬克 詹姆斯 皮勒瑞特
PELLERITE, MARK JAMES

國 籍：(中文/英文)

- 1.-6.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年05月07日；60/569,351

2. 美國；2004年05月07日；10/841,159

3. 美國；2004年12月30日；11/026,700

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光學硬性塗料，且具體言之，本發明係關於斥髒污性光學硬性塗料。

【先前技術】

光學硬性塗料聚合物薄膜在顯示器工業中變得日益重要。正在發展新的應用以使硬性塗料薄膜塗覆至(例如)電腦、電視、電器設備、行動電話、航空及自動化工業中之光學顯示器裝置上。

將硬性塗料塗覆至光學顯示器表面以阻止其受到刮傷或劃痕。光學硬性塗料中所要之產物特徵為低百分數之反射光(例如，1.5%或更低)、耐刮傷及耐磨損性，及抗墨水及抗髒汙力之組合。

迄今用以表面保護之材料包括氟化聚合物或含氟聚合物。就高化學惰性(耐酸及耐鹼方面)、耐污垢及耐髒汙性(歸因於低表面能)、低吸潮性及抗氣候及抗日光條件而言，含氟聚合物提供優於習知的以烴為主之材料之優點。

由於阻止令人滿意之黏著之低表面能特徵及阻止優良的機械耐久力之固有的柔軟性，故單獨使用含氟聚合物塗料並非較佳。因此，已研究與改良硬性及黏著至基板之界面黏度的以烴為主之硬性塗料調配物交聯之含氟聚合物。舉例而言，已知當將自由基可固化全氟聚醚添加至金屬陶瓷硬性塗料組合物時其提供排斥來自筆及永久標記物之墨水的優良性質，該等硬性塗料組合物包含複數個膠狀無機氧

化物粒子及自由基可固化黏合劑前驅體，諸如Kang之美國專利第6,238,798號中所述。然而，全氟聚醚衍生物並不充分與金屬陶瓷硬性塗料相容且傾向於致使塗料去濕並產生粗糙表面。

因此，希望形成具有令人滿意之光滑性、耐久力、斥墨水及斥髒污之性質且亦具有優良的光學品質之以含氟聚合物為主之硬性塗料。

【發明內容】

本發明提供一種塗覆於單層中之易於清潔、斥髒污及斥墨水之光學硬性塗料。

在本發明之一較佳之實施例中，用作光學顯示器中之經固化硬性塗層的組合物係由以下各物之混合物形成：包含以烴為主之硬性塗料組合物的自由基反應性材料、具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯部分之單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合物及選自由含氟烷基之相容劑及含氟伸烷基之相容劑組成之群的自由基反應性相容劑。組合物可視情況含有無機粒子("金屬陶瓷"硬性塗料)。如本文所使用的，術語"(甲基)丙烯醯基"係指包括以下各物之官能基：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、 α -氟化丙烯酸酯、硫代丙烯酸酯及硫代甲基丙烯酸酯。同樣，術語"丙烯酸酯"意謂涵蓋所有(甲基)丙烯醯基官能基。

另外，術語"金屬陶瓷"為具有分散於黏合劑基質中之次微米尺寸之無機氧化物粒子(例如矽石)之組合物。習語"金屬陶瓷組合物"意謂指示根據本發明之金屬陶瓷調配物，其

並非為至少部分固化的，且因此為流動的、可塗覆之液體。習語"金屬陶瓷複合物"或"經塗覆層"意謂指示根據本發明之金屬陶瓷調配物，其為至少部分固化的，因此其為大體上非流動之固體。此外，習語"自由基反應性"係指單體、寡聚物、聚合物或其類似物在一旦曝露於合適的固化能量源中時參與交聯反應之能力。

所得塗料提供令人滿意之光滑性、耐久力、斥墨水及斥髒汙性，且進一步具有優良的光學品質。

當考慮以下詳細之描述及附加之申請專利範圍時，且當參考隨附圖式時，本發明之其它目的及優點將變得顯而易見。

【實施方式】

對於下文所定義之術語，除非在申請專利範圍中或在說明書中之其它地方給出不同的定義，否則將應用此等定義。

應瞭解術語"聚合物"包括聚合物、共聚物(例如，使用兩種或兩種以上不同單體之聚合物)、寡聚物及其組合，以及可於可混溶之摻合物中形成之聚合物、寡聚物或共聚物。

藉由終點表示之數字範圍的列舉包括包含在該範圍內之所有數字(例如，範圍1至10包括1、1.5、3.33及10)。

如本說明書中及附加之申請專利範圍中所使用的，除非本文另有清楚地指示，否則單數形式"一(a)"、"一個(an)"及"該"包括複數個指示物。因此，舉例而言，參考含有"一化合物"之組合物包括兩種或兩種以上化合物之混合物。如本說明書中及附加之申請專利範圍中所使用的，除非本文

另有清楚地指示，否則將通常在包括"及/或"之意義上採用術語"或"。

應瞭解，除非另有指示，否則可藉由術語"約"在所有例子中修改說明書中及申請專利範圍中所使用的表示成份之數量、諸如接觸角之特性之量測及其類似物之所有數字。因此，除非完全相反的指示，否則在上述說明書及附加之申請專利範圍中所列舉之數字參數為可視由熟習此項技術者利用本發明之教示設法獲得的所要特性而變化之近似值。在不欲且絕非限制申請專利範疇均等物之教導之應用的情況下，至少應根據經報導之有效數字且藉由應用普通之湊整技術來解釋各數字參數。儘管在本發明之廣泛範疇內所列舉之數字範圍及參數為近似值，但應盡可能精確地報導在特定實例中所列舉之數值。然而，任何數值本身皆含有由於在其各自的測試量測期間所建立之標準偏離而必然導致的某些錯誤。

術語"光學顯示器"或"顯示器面板"可指任何習知的非照明且尤其是照明光學顯示器，其包括(但不限於)諸如液晶顯示器("LCD")、電漿顯示器、前投影顯示器與背投影顯示器、陰極射線管("CRT")及標牌之多字元多行顯示器以及諸如發光二級體("LED")、訊號燈及開關之單字符或二進位顯示器。可將該種顯示器面板之曝露表面稱為"透鏡"。本發明尤其適用於具有對墨水筆、標記物及其它標記裝置、擦拭布、紙製品及其類似物之觸摸或接觸敏感的觀看表面之顯示器。

本發明之保護性塗料可用於多種便攜式及非便攜式資訊顯示器物件中。此等物件包括PDA、手機(包括PDA/手機之組合)、LCD電視(直接發光及邊緣發光)、敏感性觸控螢幕、腕表、汽車導航系統、全球定位系統、測深儀、計算器、電子書籍、CD及DVD播放器、投影電視螢幕、電腦螢幕、筆記型電腦顯示器、計量儀器、儀器面板蓋、諸如圖形顯示器之標牌及其類似物。雖然扁平面板之顯示器較佳，但觀看表面可具有任何習知的尺寸及形狀，且可為平面的或非平面的。塗料組合物或經塗覆之薄膜亦可用於多種其它物件上，諸如(舉例而言)相機透鏡、眼鏡透鏡、雙目鏡透鏡、鏡面、回向反射式薄板、汽車窗、建築物窗、火車窗、輪船窗、飛機窗、車輛頭燈及尾燈、顯示器箱、眼鏡、公路人行道標記物(例如，凸起)及人行道標記帶、高架投影機、立體櫥櫃門、立體蓋、表蓋以及光學及磁光學記錄碟及其類似物。

希望具有低表面能(例如，抗汙跡、耐髒汙、斥油及/或斥水)及耐久力(例如，耐磨損)之組合來用於此等顯示器之塗層，同時維持光學透明性。硬性塗層起降低強光損失且同時改良耐久力及光學透明性之作用。

可由諸如藉由實例中所述之測試方法所判定的接觸角及斥墨水性之各種方法來特徵化表面能。所述之表面層及物件較佳呈現與水至少 70° 之靜態接觸角。更佳地，接觸角為至少 80° 且又佳為至少 90° 。另外或除此之外，與十六烷之前進接觸角為至少 50° 且更佳為至少 60° 。低表面能導致

產生抗污跡性以及供給易於清潔的經曝露之表面。

低表面能之另一指示物係關於當施加至曝露表面時來自筆或標記物之墨水的起珠程度。當可藉由使用諸如可自Kimberly Clark Corporation, Roswell, GA購得之商標名稱為"SURPASS FACIAL TISSUE"的綿紙或紙巾擦拭經曝露之表面來容易地移除來自筆及標記物之墨水時，表面層及物件呈現"斥墨水性"。

現參看圖1，其說明在外罩14內耦合了光學顯示器12之物件(此處為電腦螢幕10)的透視圖。光學顯示器12為具有光學增強特性的大體上透明之材料，使用者可經由該特性察看本文、圖形或其它所顯示之資訊。光學顯示器12包括塗覆至光學基板16之硬性塗層18。

可將各種永久及可移除級別之黏著組合物25塗覆至基板16之相對側上(意即，硬性塗料16之相對側上)，以便使物件可易於安裝至顯示器表面。通常，將黏著區25、基板16及硬性塗層18預封裝成具有連接至黏著區25之釋放層(未圖示)的薄膜27上。隨後將釋放層移除且將黏著層耦合至外殼14或物件10之其它區域以形成光學顯示器12。

合適之黏著組合物25包括(例如，氫化)嵌段共聚物，諸如彼等市售之來自Kraton Polymers, Westhollow, Texas之商標名稱為"Kraton G-1657"的共聚物以及其它(例如，類似的)熱塑性橡膠。其它例示性黏著劑包括以丙烯酸為主之黏著劑、以胺基甲酸酯為主之黏著劑、以聚矽氧為主之黏著劑及以環氧物為主之黏著劑。較佳之黏著劑具有充分之光學

品質及光穩定性，以便使黏著劑不會隨時間或於曝露在氣候下時變黃而因此降低光學顯示器之觀看品質。可使用諸如轉移塗覆法、刮刀塗覆法、旋塗法、模塗法及其類似方法之多種已知的塗覆技術來應用黏著劑。美國專利申請案公開案第2003/0012936號中描述了例示性黏著劑。可由3M公司，St. Paul, Minnesota購得商標名稱為8141, 8142及8161的若干該等黏著劑。

基板層16可包含以下任何材料或由以下任何材料組成：諸如玻璃之非聚合材料，或各種熱塑性及交聯聚合材料，諸如聚乙烯對苯二甲酸酯(PET)、(例如，雙酚A)聚碳酸酯、乙酸纖維素、聚(甲基丙烯酸甲酯)、諸如常用於各種光學裝置中之雙軸定向之聚丙烯之聚烯烴。基板亦可包含以下材料或由以下材料組成：聚醯胺、聚醯亞胺、酚系樹脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、環氧物及其類似物。通常將部分地基於用於預期用途之所要光學及機械特性來選擇基板。該等機械特性通常將包括可撓性、空間穩定性及耐衝擊性。基板厚度通常亦視預期用途而定。對於大部分應用而言，小於約0.5 mm之基板厚度較佳，且更佳為約0.02至約0.2 mm。自行支撐聚合薄膜較佳。可使用諸如藉由擠壓及經擠壓薄膜之可選擇單軸或雙軸定向之習知薄膜製造技術來使聚合材料形成至薄膜。可處理基板以改良基板與硬性塗層之間的黏度，該處理諸如化學處理、諸如空氣電暈或氮電暈之電暈處理、電漿、燃燒或光化輻射。若須要，可將可選擇連接層或底漆塗佈至基板及/或硬性塗層以增

加層間黏度。

在顯示器面板之狀況下，該基板為透光的，意謂光可投射過基板16以便可觀看顯示器。透明(例如，有光澤)與亞光透光基板16均可用於顯示器面板10中。亞光基板16通常具有比典型的有光澤薄膜更低之透射率及更高之濁度。亞光薄膜呈現此特性通常係歸因於漫射光之諸如矽石之微米尺寸散佈的無機填充劑之出現。可由U.S.A. Kimoto Tech, Cedartown, GA購得商標名稱為"N4D2A"的例示性亞光薄膜。在透明基板之狀況下，對於塗覆有硬性塗料之透明基板以及包含透明基板之顯示器物件而言，濁度較佳為小於5%，更佳小於2%且尤其較佳小於1%。另外或除此之外，透射率較佳為大於約90%。

已知各種透光之光學薄膜，包括(但不限於)多層光學薄膜、諸如回向反射式薄板及增亮薄膜之微結構薄膜、(例如，反射或吸收的)偏振薄膜、漫射薄膜，以及(例如雙軸)延遲薄膜及補償薄膜，諸如2004年1月29日申請之美國專利申請案公開案第2004/0184150號中所述。

如美國專利申請案第2003/0217806號中所述的多層光學薄膜，意即，至少部分地藉由排列不同折射率之微層來提供所要的透射率及/或反射特性之薄膜。微層具有不同之折射率特徵以便使有些光在鄰近微層之間的界面處反射。微層足夠地薄以便在複數個界面處所反射之光經受相長干擾或相消干擾，從而賦予薄膜體所要之反射或透射特性。對於經設計以在紫外線、可見光或在近紅外線波長下反射光

之光學薄膜而言，各微層通常具有小於約 $1\ \mu\text{m}$ 之光學厚度（意即，物理厚度乘以折射率）。然而，其中亦可包括較厚層諸如在薄膜之外部表面處的外皮層，或將微層包進行分離之安置於薄膜內的保護性邊界層。多層光學薄膜體亦可包含一或多個厚的黏著層以於層壓期間黏合多層光學薄膜之一或多個薄板。

多層光學薄膜體之反射及透射特性為個別微層之折射率之函數。藉由平面內折射率 n_x 、 n_y 及與薄膜厚度軸線相關聯之折射率 n_z 而至少在薄膜中之限定位置處特徵化各微層。此等指標表示用於使光沿著相互正交的 x -、 y -及 z -軸線而偏振之主材料之折射率。實務上，折射率受合適的材料選擇及處理條件之控制。可按以下步驟來製造薄膜：共同擠壓通常為數十層或數百層之兩個交替聚合物 A、B，接著視情況將多層壓出物穿過一或多個倍增之模具，且隨後拉伸壓出物或者對其進行定向以形成最終之薄膜。所得薄膜包含通常為數十層或數百層之個別微層，該等微層之厚度及折射率經調整於在諸如可見光或近紅外線之所要的光譜區域提供一或多個反射帶。為了使具有合理數目之層達成較高的反射率，鄰近微層較佳呈現出折射率之差異 (δn_x) 以使光沿著至少 0.05 之 x 軸線而偏振。若需要較高之反射率來用於兩個正交偏振，則鄰近微層亦較佳呈現出折射率之差異 (δn_y) 以使光沿著至少 0.05 之 y 軸線而偏振。另外，折射率差異可小於 0.05 且較佳為約 0 以產生通常反射一偏振狀態之入射光且通常傳輸正交偏振狀態之入射光的多層堆疊。若須

要，則亦可調整鄰近微層之間的折射率差異(δn_z)以使光沿著z軸線偏振來為傾斜入射光之p偏振組分達成所要的反射率特性。

可在PCT公開案WO 99/36248(Neavin等人)中發現可用於構造聚合多層光學薄膜之例示性材料。吾人希望材料中之至少一種為具有大的絕對值之應力光學係數之聚合物。換言之，聚合物較佳於被拉伸時顯現大的雙折射率(至少約0.05，更佳為至少約0.1或甚至為0.2)。視多層薄膜之應用而定，可在薄膜平面中之兩個正交方向之間、在一或多個平面內方向與垂直於薄膜平面之方向之間或此等方向之組合中顯現雙折射率。在非拉伸聚合物層之間的各向同性折射率廣泛分離之特殊狀況下，儘管雙折射率仍然係常常所要的，但聚合物中至少一種的大雙折射率之優選可不受約束。該等特殊狀況可在對使用雙軸處理所形成之鏡面薄膜及偏振器薄膜之聚合物進行選擇時產生，該雙軸處理在兩個正交平面內方向上拉動薄膜。另外，希望聚合物能夠在拉伸之後維持雙折射率，以便將所要光學特性賦予經修整之薄膜。可選擇第二種聚合物來用於多層薄膜之其它層，以便在經修整之薄膜中第二聚合物之折射率(至少一方向上)與第一聚合物之折射率在相同的方向上顯著不同。為方便起見，可僅使用兩種截然不同之聚合物材料並於擠壓處理期間將彼等材料交錯來構造薄膜以產生交替層A、B、A、B等等。然而，無需僅將兩種之截然不同之聚合物材料交錯。實情為，多層光學薄膜之各層可包含在薄膜中之其它

地方未發現之唯一的材料或摻合物。較佳地，經共同擠壓之聚合物具有相同或類似的熔體溫度。

提供足夠的折射率差異與足夠的層間黏度之例示性雙聚合物組合包括：(1)對於使用採用支配性單軸拉伸之處理而製造之偏振多層光學薄膜而言，PEN/coPEN、PET/coPET、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/EastarTM及PET/EastarTM，其中，"PEN"係指聚萘二酸乙二酯，"coPEN"係指基於萘二羧酸之共聚物或摻合物，"PET"係指聚乙烯對苯二甲酸酯，"coPET"係指基於對苯二甲酸之共聚物或摻合物，"sPS"係指間規聚苯乙烯及其衍生物，且"EastarTM"為可購自Eastman Chemical Co.之聚酯或共聚酯(咸信其包含環己烷二亞甲基二醇單元及對苯二甲酸酯單元)；(2)對於藉由操縱雙軸拉伸處理之處理條件而製造之偏振多層光學薄膜而言，PEN/coPEN、PEN/PET、PEN/PBT、PEN/PETG及PEN/PETcoPBT，其中，"PBT"係指聚丁烯對苯二甲酸酯，"PETG"係指採用第二乙二醇(通常為環己烷二甲醇)之PET之共聚物，且"PETcoPBT"係指對苯二甲酸或其酯與乙二醇及1,4-丁二醇之混合物的共聚酯；(3)對於鏡面薄膜(包括彩色鏡面薄膜)而言，PEN/PMMA、coPEN/PMMA、PET/PMMA、PEN/EcdelTM、PET/EcdelTM、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/coPET、PEN/PETG及PEN/THVTM，其中，"PMMA"係指聚甲基丙烯酸甲酯，EcdelTM為可購自Eastman Chemical Co.之熱塑性聚酯或共聚酯(咸信其包含環己烷二羧酸單元、聚伸丁醚二醇單元及環己烷二甲醇單元)，且

THV™為可購自3M公司之含氟聚合物。

在美國專利第5,882,774號(Jonza等人)及PCT公開案WO 95/17303(Ouderkirk等人)及WO 99/39224(Ouderkirk等人)中可發現合適的多層光學薄膜及相關結構之其它細節。聚合多層光學薄膜及薄膜體可包含經選擇而用於其光學、機械及/或化學特性的額外層及塗料。參看美國專利第6,368,699號(Gilbert等人)。聚合薄膜及薄膜體亦可包含諸如金屬或金屬氧化物塗料或層之無機層。

在一較佳之實施例中，硬性塗層18係自固化塗料組合物而形成，其中將少量具有至少一個單價聚(六氟氧化丙烯)(HFPO)部分之單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合物及諸如經氟烷基或氟伸烷基取代之丙烯酸酯或多丙烯酸酯之相容劑添加至可視情況含有無機粒子("金屬陶瓷"硬性塗料)之以烴為主的硬性塗料組合物中。

本發明之相容劑使習知的以烴為主之硬性塗料組合物或金屬陶瓷與HFPO衍生物之間的不相容問題最小化。結果為如藉由視覺檢驗所見的通常更光滑之硬性塗料外部表面。以層12之總的乾固體組合物介於約2與15重量%之間且更佳介於約2至10重量%之間時添加該相容劑。相容劑必須以HFPO單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合物之量的至少3倍且較佳至少5倍之量存在。

自由基反應性含氟烷基或含氟伸烷基之相容劑具有各自的化學式： $R_fQ(X)_n$ 及 $(X)_nQR_{f2}Q(X)_n$ ，其中， R_f 為氟烷基， R_{f2} 為氟伸烷基， Q 為包含伸烷基、伸芳基、伸芳基-伸烷基

或伸烷基-伸芳基之連接基，且Q可包含可含有諸如O、N及S之雜原子之直鏈或支鏈連接基，X為選自由(甲基)丙烯鹽基、-SH、烯丙基或乙烯基組成之群的自由基反應基，且n為1至3。典型的Q基包括： $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中，R為H或1至4個碳原子之低碳烷基，且m為1至6。氟烷基或氟伸烷基較佳為全氟烷基或全氟伸烷基。

在一較佳之實施例中，相容劑為經全氟烷基或全氟伸烷基取代之具有連接至丙烯酸酯部分之至少5個碳原子之碳鏈的相容劑，且相容劑含有至少30重量%之氟。

滿足用於硬性塗層18之組合物中之此等標準的一類較佳之經氟烷基或氟伸烷基取代之相容劑為經全氟丁基取代之丙烯酸酯相容劑。滿足此等標準及適用於本發明之例示性、非限制性的經全氟丁基取代之丙烯酸酯相容劑包括 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 或 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 中之一或多種。

可用於硬性塗層18之組合物中的較佳經氟烷基取代之相容劑的其它非限制性實例包括可自Lancaster Synthesis，Windham，NH購得的1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯。在Hulme-Lowe等人之美國專利第4,968,116號及Babirad等人之美國專利第5,239,026號(包括全氟環己基甲基丙烯酸甲酯)中提及亦可用於硬性塗層18之組合物中之具有全氟烷基部分之眾多其它(甲基)丙烯鹽基化合物。滿足此等標準且

可被利用之其它含氟化合物(甲基)丙烯酸酯包括(例如)2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己二醇二丙烯酸酯及 ω -氫2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基丙烯酸酯($\text{H-C}_4\text{F}_8\text{-CH}_2\text{O-C(O)-CH=CH}_2$)。在Kang等人之美國專利第6,238,798號中描述可單獨使用或可作為混合物使用之其它含氟化合物(甲基)丙烯酸酯類。

在另一較佳實施例中，塗料組合物將具有至少一個單價聚(六氟氧化丙烯)(HFPO)部分之一或多種單(甲基)丙烯鹽基或多(甲基)丙烯鹽基化合物，及諸如經氟烷基或氟伸烷基取代之硫醇或聚硫醇之相容劑添加至金屬陶瓷硬性塗料組合物中。此類型相容劑之非限制性實例包括以下材料中之一或多種： $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 及 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH(OC(O)CH}_2\text{SH)CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{SH}$ 。

如實例中所用，除非另有說明，否則"HFPO-"係指甲酯 $\text{F(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_a\text{CF(CF}_3\text{)C(O)OCH}_3$ 之端基 $\text{F(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_a\text{CF(CF}_3\text{)-}$ ，其中，"a"平均為約6.8，且甲酯具有1,211 g/mol之平均分子量且其可根據美國專利第3,250,808號(Moore等人)中所報導之方法藉由分餾進行純化的方式製得。

具有至少一個單價聚(六氟氧化丙烯)(HFPO)部分之單(甲基)丙烯鹽基或多(甲基)丙烯鹽基化合物較佳呈單丙烯酸酯且更佳呈多丙烯酸酯之形態。此等材料具有化學式： $\text{R}_{\text{fpe}}\text{Q(X)}_n$ ，其中， R_{fpe} 為單價HFPO部分之殘基，Q為包含伸

烷基、伸芳基、伸芳基-伸烷基或伸烷基-伸芳基之連接基，且Q可包含可含有諸如O、N及S之雜原子之直鏈或支鏈連接基，X為選自由(甲基)丙烯醯基、-SH、烯丙基或乙烯基組成之群的自由基反應基，且n為1至3。n=1時，典型的Q基可包括： $-(CH_2)_m-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_3-$ 及 $-C(O)NRCH_2CH_2-$ ，其中R為H或1至4個碳原子之低碳烷基且m為1至6。

一類具有至少一個單價聚(六氟氧化丙烯)(HFPO)部分之多(甲基)丙烯醯基化合物包含2004年5月7日申請之美國臨時申請案第60/569,351號(檔案號碼59795US002)題為"Fluoropolyether Polyacryl Compounds"中所述之化合物。

其它具有至少一個單價聚(六氟氧化丙烯)(HFPO)部分之單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合物包含為HFPO胺衍生物與多丙烯酸酯之麥克加成物之化合物，在2004年5月7日申請的美國申請案第10/841,792號題為"Polymerizable Compositions, Methods Of Making The Same, And Composite Articles Therefrom"(檔案號碼59644)中描述了該等化合物。

HFPO-多丙烯酸酯可呈現許多不同形態。下文表I包括可用於本發明之三種較佳的HFPO-多丙烯酸酯。在另一較佳實施例中，HFPO衍生物具有以下結構： $F-(CF(CF_3)CF_2O)_aCFC(=O)NHCH_2CH_2OAc$ ，其中，Ac表示(甲基)丙烯醯基。

在層18之總的乾固體組合物介於約0.01與1.0重量%之間添加HFPO衍生物。更佳地，在層18之總的乾固體組合物介

於約0.06至0.75重量%之間且最佳在層18之總的乾固體組合物介於0.10與0.24重量%時添加HFPO衍生物。

在任何較佳實施例中用於層18之組合物中之以煙為主的硬性塗料組合物為彼等一般光學技術者所熟知的以煙為主之材料。以煙為主之材料最佳為以丙烯酸酯為主之硬性塗料材料。適用於本發明之一較佳硬性塗料材料係以PETA(異戊四醇三/四丙烯酸酯)為主。

用於硬性塗料組合物中之有用的交聯劑亦可包括(例如)選自由以下各物組成之群的聚(甲基)丙烯酸酯基單體：(a)含二(甲基)丙烯酸酯基之化合物，諸如，1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇單丙烯酸酯單甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、經己內酯改質之新戊二醇羥基特戊酸酯二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(10)雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(3)雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(30)雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)雙酚A二丙烯酸酯、經羥基新戊醛改質之三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯；(b)含三(甲基)丙烯酸酯基

之化合物，諸如，甘油三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯類(例如，乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、異戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯類(例如，丙氧基化(3)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(5.5)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸酯三丙烯酸酯；(c)含較高官能度(甲基)丙烯鹽基之化合物，諸如，二三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二異戊四醇戊丙烯酸酯、乙氧基化(4)異戊四醇四丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、經己內酯改質之二異戊四醇戊六丙烯酸酯；(d)寡聚(甲基)丙烯鹽基化合物，諸如(舉例而言)，丙烯酸胺基甲酸酯類、聚酯丙烯酸酯類、環氧丙烯酸酯類；前述之聚丙烯鹽胺類似物；及其組合。舉例而言，可自諸如 Sartomer Company, Exton, PA；UCB Chemicals Corporation, Smyrna, GA；及 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI之賣主廣泛購得該等化合物。額外有用的(甲基)丙烯酸酯材料包括(例如)如美國 4,262,072(Wendling等人)中所述的含乙內鹽脲部分之聚(甲基)丙烯酸酯。

在另一實施例中，將微粒消光劑併入層 18之組合物中，以便賦予層 18抗亮光特性。微粒消光劑亦阻止藉由與硬性塗層相關聯之干擾所致使的反射係數降低及非均勻染色。

微粒消光劑較佳應為透明的，其呈現出大於約90%之透射率值。另外或除此之外，濁度較佳為小於約5%，且更佳為小於約2%，且最佳為小於約1%。

舉例而言，在美國專利第6,693,746號中描述了將消光劑併入至硬性塗層但具有一不同的硬性塗料組合物之例示性系統。另外，例示性亞光薄膜可以商標名稱"N4D2A"購自U.S.A. Kimoto Tech of Cedartown, Georgia。

所添加之微粒消光劑之量視層18之厚度而定介於總的固體組合物之約0.5與10%之間，較佳量為約2%。抗亮光層18較佳具有0.5至10微米、更佳0.8至7微米之厚度，其通常在與有光澤硬性塗料相同的厚度範圍內。

微粒消光劑之平均粒子直徑具有部分視層厚度而定之一預定最小值及最大值。然而，一般而言，低於1.0微米之平均粒子直徑不提供足以保護內含物之抗亮光程度，而超過10.0微米之平均粒子直徑破壞了透射圖像之清晰度。因此，平均粒子尺寸係根據Coulter方法所量測之平均數值較佳介於約1.0與10.0微米之間，且更佳為介於1.7與3.5微米之間。

將無機粒子或樹脂粒子作為微粒消光劑使用，例如，該等無機粒子或樹脂粒子包括非晶系矽石粒子、 TiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、諸如彼等由交聯聚(甲基丙烯酸甲酯)製造之交聯丙烯酸聚合物粒子、交聯聚苯乙烯粒子、三聚氰胺樹脂粒子、苯胍胺樹脂粒子及交聯的聚矽氧烷粒子。藉由在製造處理期間考慮塗料混合物中抗亮光層及/或硬性塗層之

粒子的分散穩定性及沉降穩定性，從而認定樹脂粒子係較佳的，且尤佳使用交聯聚苯乙烯粒子，此係由於樹脂粒子具有用於黏合劑材料之高親和力及低比重。

至於微粒消光劑之形狀，可使用球形或非晶系粒子。然而，為獲得連續的抗亮光特性，球形粒子為所要的。亦可組合使用兩種或兩種以上的粒子材料。

層18之以煙為主之硬性塗料組合物較佳包括向所得塗料添加機械強度之表面改質無機粒子，且因此更為適當地將硬性塗料組合物描述為金屬陶瓷組合物。該等粒子之一實例為與諸如A-174(可自Natrochem, Inc.購得)的經甲基丙烯醯基取代之矽烷偶合劑、諸如N,N二甲基丙烯醯胺之其它分散助劑及各種其它的添加劑(穩定劑、引發劑等等)反應之膠狀矽石。

在Kang等人之美國專利第6,238,798號中亦描述可用於此較佳實施例中之金屬陶瓷組合物之特定實例。在美國專利第5,677,050號之第10欄第25-39行及實例1中描述製造一種該金屬陶瓷硬性塗料。

任一較佳實施例之所得塗層18對物件10提供經改良之特性。此等特性包括與未經塗覆之光學裝置相比或與塗覆有習知硬性塗料材料之光學裝置相比的經改良之光學特性(包括經降低的亮光及經改良之光學透射率)、經改良之抗污跡性及經改良之斥墨水及斥髒污性。

為方便固化，根據本發明之可聚合組合物可進一步包含至少一種自由基熱引發劑及/或光引發劑。通常，若存在該

引發劑及/或光引發劑，則其係以可聚合組合物之總重量計包含小於約10重量%、更一般為小於約5%重量之可聚合組合物。自由基固化技術係在此項技術中熟知的且該等技術包括(例如)熱固化方法以及諸如電子束或紫外線輻射之輻射固化方法。舉例而言，可在美國專利第4,654,233號(Grant等人)、第4,855,184號(Klun等人)及第6,224,949號(Wright等人)中發現關於自由基熱技術及自由基光聚合作用技術之其它細節。

有用的自由基熱引發劑包括(例如)偶氮物、過氧化物、過氧硫酸鹽及氧化還原作用引發劑，及其組合。

有用的自由基光引發劑包括(例如)已知的用於丙烯酸酯聚合物之紫外線固化中之彼等光引發劑。該等引發劑包括二苯甲酮及其衍生物；安息香、 α -甲基安息香、 α -苯基安息香、 α -烯丙基安息香、 α -苄基安息香；安息香醚，諸如安息香雙甲醚(可自 Ciba Specialty Chemicals Corporation of Tarrytown, New York 購得之商標名稱為 "IRGACURE 651")、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香正丁基醚；苯乙酮及其衍生物，諸如 2-羥-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(可自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 購得之商標名稱為 "DAROCUR 1173")及 1-羥基環己基苯甲酮(亦可自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 購得之商標名稱為 "IRGACURE 184")；2-甲基-1-[4-(甲硫)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮(亦可自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 購得之商標名稱為 "IRGACURE 907")；2-苄基-2-(二甲胺

基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(可自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 購得之商標名稱為 "IRGACURE 369")；諸如二苯基酮及其衍生物之芳族酮及蒽醌及其衍生物；鎘鹽諸如重氮鹽、碘鎘鹽、銻鹽；諸如(舉例而言)商標名稱為 "CGI 784 DC" 之亦由 "Ciba Specialty Chemicals Corporation" 購得之鈦錯合物；鹵代甲基硝基苯類；及諸如彼等可自 "Ciba Specialty Chemicals Corporation" 購得之商標名稱為 "IRGACURE 1700"、"IRGACURE 1800"、"IRGACURE 1850"、"IRGACURE 819"、"IRGACURE 2005"、"IRGACURE 2010"、"IRGACURE 2020" 及 "DAROCUR 4265" 之單鹽基磷或雙鹽基磷類。可使用兩種或兩種以上光引發劑之組合。另外，可結合諸如 "IRGACURE 369" 之光引發劑使用諸如由 "First Chemical Corporation, Pascagoula, MS" 購得之 2-異丙基噻噸酮之增感劑。

可使用多種技術將薄塗層 18 塗覆至基板 16 上，該等塗覆技術包括浸漬式塗覆法、正向及逆向滾動塗覆法、鋼絲纏繞棒塗覆法及模塗法。模具塗覆機包括刀塗覆機、狹縫塗覆機、滑動塗覆機、流體承載塗覆機、滑動幕簾塗覆機、下落式模具幕簾塗覆機及擠壓塗覆機。諸如 Edward Cohen 及 Edgar Gutoff 所著之 "Modern Coating and Drying Technology" VCH 出版社，NY 1992，ISBN 3-527-28246-7，以及 Gutoff 及 Cohen 所著之 "Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems"，Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0 的文獻中描述許多類型之模具塗覆

機。

模具塗覆機一般係指利用第一模具組件及第二模具組件來形成一歧管穴及一模具狹縫之設備。塗料流體在壓力下流經歧管穴並流出模具狹縫以形成塗料材料帶。可將塗料塗覆為單層或兩個或兩個以上之疊加層。儘管使基板呈連續的網之形式通常係方便的，但單基板亦可為一連串的離散薄板。在基板(例如，光學薄膜)之主表面上提供硬性塗層之替代方法包括經塗覆之薄膜的熱層壓及經塗覆薄膜的黏著性黏合(例如，壓敏性黏著、輻射可固化黏著)。在一實施方法中，藉由在成型模具之內部穴內提供薄膜、封閉該模具及注入熔融聚合材料來大體填滿內部穴(藉此來藉由採用黏著劑將保護性薄膜附著來使光學基板同時地成型)、冷卻該熔融聚合材料及自成型模具移除該光學基板，從而將在相對表面上包含熱塑性黏著層之薄膜熱耦合至一基板(例如，透鏡)上。

為證明根據上述之本發明之各較佳實施例的硬性塗料調配物之有效性，對具有給定組合物之樣本硬性塗料進行調配且將其塗覆至PET基板上，並將其與不具有所有所要組分之硬性塗料調配物相比。可視覺地檢驗及測試塗料之斥墨水性、耐久力及表面粗糙性。下文描述實驗程序及列表式結果：

I 實驗程序：

A：成份

如在實例中所用的，除非另有說明，否則"HFPO-"係指端

基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ ，其中 a 平均為約 6.8。可根據美國專利第 3,250,808 號 (Moore 等人) 中所報導之方法藉由分餾進行純化來製備具有 1,211 g/mol 之平均分子量的 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)COOCH_3$ (HFPO-C(O)OCH₃)，其中 a 平均為約 6.8。

自 Sartomer Company, Exton, PA 獲得商標名稱為 "SR351"(AC-1) 之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 ("TMPTA")。

自 Sartomer Company 獲得商標名稱為 "SR295" 之異戊四醇四丙烯酸酯 ("PETA")。

自 Sigma-Aldrich of Milwaukee, WI 獲得胺類三乙胺、二異丙基乙胺、N-甲基-1,3-丙二胺、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇及 2-胺基-1,3-丙二醇、2-胺基乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇及 3-胺基-1,2-丙二醇。

自 Sigma-Aldrich of Milwaukee Wisconsin 獲得丙烯醯氯。

自 Ciba Specialty Products, Tarrytown, NY 及在商標名稱為 "Irgacure 184" 下售出之產品獲得所用之紫外線光引發劑、1-羥基環己基苯基酮。

自 Ciba Specialty Products, Tarrytown, NY 及在商標名稱為 "Irgacure 907" 下售出之產品獲得所用之光引發劑 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮。

B：實驗材料之製備

1. 單官能全氟聚醚丙烯酸酯 (MP-1)-HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ (HFPO-AEA) 之製備

a. HFPO-C(O)-NH-CH₂CH₂-OH 起始材料 (意即 HFPO-

AE-OH)之製備

將 50.0 g HFPO-C(O)OCH₃(意即，分子量=1211 g/mol)置於 200 ml 圓底燒瓶中。以氮淨化該圓底燒瓶並將其置於水浴中以維持 50°C 或更低的溫度。向此燒瓶中添加 3.0 g (0.045 mol) 2-胺基乙醇。攪拌該反應混合物歷時約 1 小時，在該段時間之後，反應混合物之紅外線光譜顯示 1790 cm⁻¹ 之甲酯波段的完全損失及 1710 cm⁻¹ 之強的醯胺羰基拉伸之出現。將 200 ml 甲基第三丁基醚 (MTBE) 添加至反應混合物中，且以水/HCL (約 5%) 萃取有機相兩次以移除未反應的胺及甲醇。以硫酸鎂乾燥 MTBE 層。減壓下移除 MTBE 以產生澄清、黏性液體。質子 (¹H) 核磁共振光譜法 (NMR) 及紅外線光譜法 (IR) 證實上文所鑑定之化合物之形成。

b.(MP-1)自起始材料之製備

在配備有一機械攪拌器、一回流冷凝器、加料漏斗及一連接至氮氣源之管道配接器之 3-頸圓底燒瓶中使 HFPO-AE-OH (600 g) 與乙酸乙酯 (600 g) 及三乙胺 (57.9 g) 組合。在氮氣氛下攪拌混合物且將其加熱至 40°C。經約 30 分鐘將丙烯醯氯 (51.75 g，自 Aldrich Chemical 獲得) 自加料漏斗逐滴添加至燒瓶中。於 40°C 下攪拌混合物隔夜。隨後容許將混合物冷卻至室溫，以 300 mL 之 2N 含水 HCl 來稀釋並將其轉移至分液漏斗。移除水層且以另一 300 ml 份之 2N HCl 來萃取乙酸乙酯層。隨後將有機相以 5 重量 % 之含水 NaHCO₃ 萃取一次、分離、經由硫酸鎂來乾燥且過濾。使用旋轉式汽化器移除揮發性組分導致產生 596 g 產物 (93% 之

產率)。質子(^1H)NMR及IR光譜法證實上文所鑑定之化合物之形成。

2. 單官能全氟聚醚丙烯酸甲酯(MP-2)之製備

藉由類似於2002年5月24日申請之美國公開案第2004-0077775號(檔案號碼57823)題為"Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith"中所述之程序來製造 $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ (HFPO-AEMA) (MP-2)，以用於合成 $(\text{HFPO})_k$ -甲基丙烯酸酯，其中以 $\text{F(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_a\text{CF(CF}_3\text{)C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($a=6.8$ ，分子量1344)取代 $\text{F(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_a\text{CF(CF}_3\text{)C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($a=10.5$)。

3. 單官能全氟聚醚丙烯酸酯(MP-3)- $\text{HFPO-C(O)N(H)(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{C(O)CH=CH}_2$ 之製備

a. $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OH)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 起始材料之製備

藉由類似於下文在FC-1製備中所述之製備 $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OH)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的方法，將100 g(0.0826 mol) HFPO-C(O)CH_3 與 12.30 g(0.0825 mol) 純的 $\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{H}$ 反應以提供所要產物。

b. (MP-3)自起始材料之製備

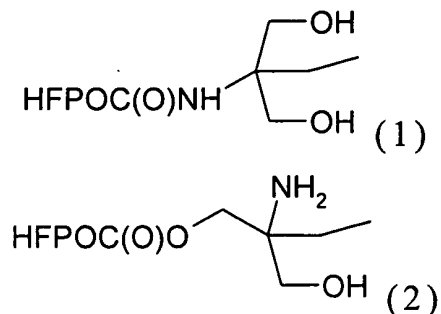
在類似於製備 $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 之方法中，使25 g(0.01822 mol) $\text{HFPO-C(O)N(H)(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{H}$ 起始材料與1.98 g(0.02187 mol)丙烯醯氯及2.83 g(0.02187 mol)二異丙基乙胺在50 g甲基第三丁基醚中反應，以在處理

及層析之後提供呈澄清液體之所要產物。

4. 多官能全氟聚醚丙烯酸酯 HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃ (FC-1) 之製備

a. HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃ 起始材料之製備

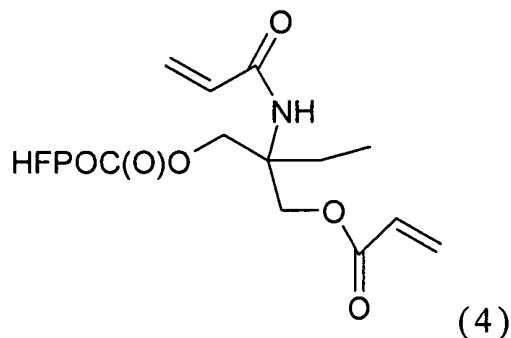
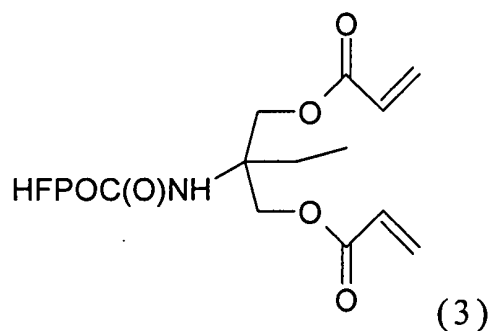
將 11.91 g (0.1 mol) H₂NC(CH₂OH)₂CH₂CH₃ 及 60 g THF 饋入配備有一攪拌桿及一回流冷凝器之 500 ml 的 3-頸圓底燒瓶中。接著，在約 85°C 之浴溫下經約 80 分鐘經由滴液漏斗添加 121.1 g (0.1 mol) HFPO-C(O)OCH₃。起先反應為混濁的，但當反應進行至約 1 小時變澄清。當完成添加之後，關閉加熱浴且容許該反應冷卻 3 天。於 55°C 下在抽吸器真空下濃縮該材料以產生 130.03 g 淺色糖漿。NMR 分析顯示產物為 87:13 之如下結構 I 與結構 II 之之混合物：



b. (FC-1) 自起始材料之製備

將 65 g (0.05 mol) HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃ (上文所產生之產物混合物)、12.65 g (0.125 mol) 三乙胺及 65 g 乙酸乙酯饋入配備有一頂置式攪拌桿之 250 ml 的 3-頸圓底燒瓶中。在室溫下，使用壓力均衡滴液漏斗經 12 分鐘將 11.31 g (0.125 mol) 丙烯鹽氯添加至燒瓶中，期間反應溫度自 25°C 升至最高 40°C。使用添加至反應燒瓶中之 5 g 額外的

乙酸乙酯沖洗滴液漏斗，隨後將其置於40℃之水浴中並容許反應歷時2小時及10分鐘之額外的時段。隨後，藉由65 g 2%之含水硫酸、65 g 2%之含水重碳酸鈉及65 g水連續清洗有機層，以無水硫酸鎂乾燥有機層，過濾，以16 mg甲氧基氫醌(MEHQ)處理有機層，及在45℃下在旋轉式汽化器上濃縮有機層，以產生62.8 g之粗產物。隨後使用25:75之乙酸乙酯:庚烷作為溶離劑在600 ml矽膠(SX0143U-3, 級別62, 60-200網目, EM Science)上對35 g此種材料進行層析。前兩個餾份體積為250 ml，剩餘餾份之體積為125 ml。組合餾份4-10，將8 mg MEHQ添加至餾份中，且在55℃下於旋轉式汽化器上將溶劑移除以提供25.36 g藉由NMR來分析之產物，且發現該產物為88:12之結構III與結構IV之混合物。



5. 多官能全氟聚醚丙烯酸酯 HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂H(FC-2)之製備

a. HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂H起始材料之製備

藉由類似於製備 $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OH)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 之方法，使 106.74 g (0.088 mol) HFPO-C(O)CH_3 與 8.03 g (0.088 mol) 2-胺基-1,3-丙二醇在 51 g THF 中反應以提供為 93:7 之醯胺二醇:酯胺基乙醇的產物。

b.(FC-2)自起始材料之製備

在類似於製備 $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 之方法中，使 50 g (0.3936 mol) $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OH)}_2\text{H}$ 起始材料與 8.55 g (0.0945 mol) 丙烯醯氯及 9.56 g (0.946 mol) 三乙胺在 100 g 乙酸乙酯中反應，以在處理及層析之後提供 93:7 之二丙烯酸酯與丙烯醯胺丙烯酸酯的混合物。

6. 多官能全氟聚醚丙烯酸酯 (FC-3) $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 之製備

a. $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 起始材料之製備

藉由類似於製備 $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OH)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 之方法，使 121.1 g (0.100 mol) HFPO-C(O)CH_3 與 9.11 g (0.100 mol) 1-胺基-2,3-丙二醇在 55.7 g THF 中反應，以提供醯胺二醇:酯胺基乙醇為 86:14 之產物。

b.(FC-3)自起始材料之製備

在類似於製備 $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 之方法中，使 63.5 g (0.050 mol) $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 與 11.26 g (0.0945 mol) 丙烯醯氯及 9.56 g (0.946 mol) 三乙胺在 100 g 乙酸乙酯中反應，以在處理及層析之後提供 86:14 之二丙烯酸酯與丙烯醯胺-丙烯酸酯的混合物。

7. 全氟聚醚丙烯酸酯 $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$

(CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂)₂(FC-4)之製備**a. 多官能 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂OH)₂ 起始材料之製備**

藉由類似於製備 HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃ 之方法，使 100 g (0.0826 mol) HFPO-C(O)CH₃ 與 13.40 g (0.0826 mol) 純的 H₂NCH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂OH)₂ 在 130°C 下反應，以提供深黃液體之所要產物。

b. (FC-4) 自起始材料之製備

在類似於製備 HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃ 之方法中，使 50 g (0.03728 mol) HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂OH)₂ 起始材料與 7.42 g (0.08202 mol) 丙烯醯氯及 10.60 g (0.08202 mol) 二異丙基乙胺在 68 g 甲基-第三丁基醚中反應，以在處理及層析之後提供澄清液體之所要產物。

8. 多官能全氟聚醚丙烯酸酯 (FC-5) HFPO-C(O)N(H)CH₂CHN(C(O)CH=CH₂)CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ 之製備**a. HFPO-C(O)N(H)CH₂CHNHCH₂CH₂OH 起始材料之製備**

將 50.0 g (0.413 mol) 之 HFPO-C(O)OCH₃ 饋入 100 ml 的圓底燒瓶中，且在油浴中加熱至 40°C。自油浴移除燒瓶且將 4.30 g (0.413 mol) 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇饋入燒瓶中。將內容物一起攪動，並於 65°C 下在油浴中伴隨攪拌加熱 3 小時，隨後於 65°C 下在旋轉式汽化器上於抽吸器壓力下濃縮以提供產物。

b. (FC-5) 自起始材料之製備

在類似於製備 HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂

CH₂CH₃ 之方法中，使 64.15 g (0.050 mol) HFPO-C(O)N(H)CH₂CHNHCH₂CH₂OH與 11.26 g(0.125 mol)丙烯醯氯及 12.65 g(0.125 mol)三乙胺在 65 g 乙酸乙酯中反應，以在處理及層析之後提供所要的產物。

9.HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃ 起始材料與 TMPTA之約1:1莫耳比的加成物(FC-6)之製備

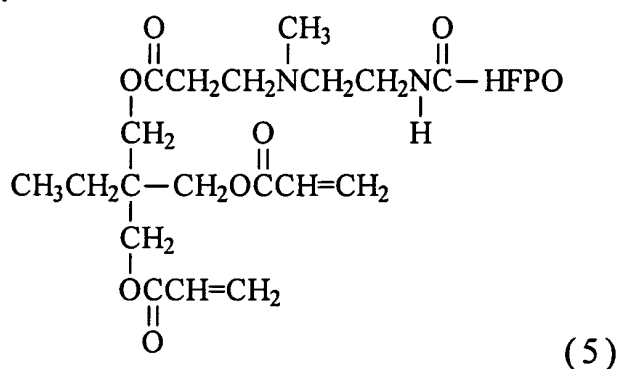
a.HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃起始材料之製備

皆在室溫下將 291.24 g(0.2405 mol)HFPOC(O)OCH₃及 21.2 g(0.2405 mol)N-甲基-1,3-丙二胺饋入1升的圓底燒瓶中，導致產生混濁的溶液。攪動燒瓶且將混合物之溫度升至45℃，且在55℃下將其加熱隔夜以產生水白色液體。隨後在75℃及28英吋之汞真空下將產物置放於旋轉式汽化器上以移除甲醇，從而產生301.88 g微黃的黏性液體，其標稱分子量=1267.15 g/mol。

b.FC-6自約1:1莫耳比之HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃與TMPTA的加成物(FC-6)之製備

將 4.48 g(15.13 mmol)TMPTA、4.45 g四氫呋喃(THF)及 1.6 mg啡噻嗪饋入250 mL的圓底燒瓶中，且在55℃下油浴中加熱。接著，在100 mL的廣口瓶中使 20 g(15.78 mmol) HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃溶解於32 g THF中。將此溶液置於具有壓力均衡側臂的60 mL滴液漏斗中。藉由亦被添加至滴液漏斗中之約3 mL的THF沖洗該廣口瓶，且在空氣氣氛下經38分鐘將漏斗之內容物添加至TMPTA/THF/啡噻嗪混合物中。起先反應為混濁的，但在約30分鐘後變澄

清。在完成添加後20分鐘時，在45-55°C下及在28英尺之汞真空下將反應燒瓶置於旋轉式汽化器上，以產生24.38 g澄清、黏性的黃色液體，其係藉由 ^1H 及 ^{13}C NMR及HPLC/質譜學來表徵。所得材料具有如藉由HPLC/質譜學所判定之以下近似莫耳產物分佈：20% TMPTA、40%之據信其具有式(5)的單加成物



及40%之雙加成物。

10. 氟烷基及氟伸烷基丙烯酸酯

可自賣主購得指示為2,2,2-三氟乙基-甲基丙烯酸酯、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己二醇二丙烯酸酯及丙烯酸1H,1H-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)之材料，可如 Savu 等人之美國專利第5,148,511號之實例1中所述來製備丙烯酸 ω -氟2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基酯 (Oakwood Products, West Columbia, S.C.)及全氟環己基甲基丙烯酸甲酯。

藉由 WO 01/30873A 之實例 2A 及 2B 之程序製得 FBSEA ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$)。

除了以甲基丙烯酸替代丙烯酸使用之外，藉由 WO 01/30873A 之實例 2A 及 2B 之程序製得 FBSEMA

$(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ 。

可如美國專利第3,734,962號(1973年)之第5欄第31行及圖9中所述來製備FBSEE ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$)，一種含氟化合物二醇。

可藉由Kang等人之美國專利第6,238,798號之第25欄第49-63行中的程序來製備FBSAA ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$)。

11. $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$: (FC-SH)之製備

將16.86 g $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (分子量=357; 47.22 mmol; 實例2，來自WO 01/30873之A)、4.35 g $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (分子量=92.12, 47.22 mmol，可自Sigma-Aldrich購得)、2滴 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化劑及120 mL甲苯饋入500 mL的3-頸圓底燒瓶中。在115-120°C下於氮中將該混合物加熱至回流，其中機械攪拌器攪拌歷時8小時。藉由共沸蒸餾將水移除。傅立葉(Fourier)轉換紅外線光譜法(FTIR)分析指示酯之形成。使用旋轉式汽化器洗提甲苯(21.35 g 固體)。

C. 實驗

如Bilkaldi等人之美國專利第5,677,050號第10欄第25-39行及實例1中所述製得用於實例中之金屬陶瓷硬性塗料("HC-1")。

在以約40%固體之異丙醇中製備(例如)表I及表II中所塗覆之溶液，且使用9號鋼絲纏繞棒以約6微米之乾燥厚度將其塗覆至5密耳的Melinex 618聚乙烯對苯二甲酸酯(PET)薄膜(E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE)

上。將HC-1作為習知的金屬陶瓷硬性塗料樹脂使用。在80℃的烘箱內乾燥塗料歷時約2分鐘且隨後將其置放於傳送帶上並在氮中藉由Fusion 500瓦特H燈以35 ft/分鐘經受紫外線輻射，以使塗料固化至PET基板。所有表及實例中之值係指乾燥塗料之各組分的百分比固體。

在表I及表II中，隨後使用KingTM標記物估測此等材料之斥墨水性，其中藉由剃刀刃以一角度切割標記物尖端以容許有寬的標記寬度，且在硬性塗料之頂部表面上以每秒約6英吋之速度拉動標記物。容許墨水經乾燥而留於塗料表面上，且在自1(最大排斥)至5(最小排斥)之等級上將排斥性程度分級。重複該處理三次且記錄下平均分值。

接觸角：在進行水接觸角量測之前，藉由手攪動在IPA中沖洗塗料1分鐘。使用經由可自Millipore Corporation (Billerica, MA)獲得之過濾系統過濾之去離子水，在產品號為VCA-2500XE之可自AST Products(Billerica, MA)購得的視訊接觸角分析器上進行量測。報導值為在液滴右側及左側上所量測之至少三液滴之量測平均值，且其係顯示於表2中。對於靜態量測液滴體積為5 μL ，且對於前進量測及後退量測為1-3 μL 。

光滑性：對於下文的一些表格而言，進行關於所塗佈之乾薄膜之視覺檢驗。雖然藉由視覺檢驗量測光滑性係主觀的判定，但出於本發明之目的認為光滑薄膜為在反射光方面大體上連續且不含可見缺陷之表面層，如藉由以廣泛多種可能角度對塗料表面進行視覺觀察所觀察到的。通常，

藉由關注光源自塗料表面以自垂線呈約 60° 角進行的反射來完成視覺觀察。可觀察到之可見缺陷包括(但不限於)疤痕標記、魚眼、橙皮、結塊或實質波紋,或一般熟習此項技術者已知的光學或塗料領域中其它的可見指示物。因此,下文所述之"粗糙"表面具有此等特徵之一或多種,且其可能指示其中組合物之一或多種組分彼此不相容之塗料材料。反之,,假定出於本發明之目的如下文表徵為"光滑"的大體上光滑塗料具有一種塗料組合物且其進一步具有稍許"粗糙"表面之特徵(若具有),其中該塗料組合物中各種組分在反應最終狀態中形成其中組分彼此相容或組分經改質來彼此相容之塗料。

在表I中,藉由視覺檢驗來評估遞增含量的HFPO-單丙烯酸酯類(HFPO-A)及HFPO-多丙烯酸酯類(HFPO-MA)之表面品質及斥墨水性。

表I: 受HFPO丙烯酸酯類影響之斥標記物的硬性塗料之效能

HC-1 %	MP-1 %	FC-2 %	FC-4 %	FC-5 %	斥墨水性
99.5	0.5				1
99.8	0.2				2-3
99.9	0.1				2-3
99.0		1.0			1
98.0		2.0			1
99.0			1.0		1
98.0			2.0		1
99.0				1.0	1
98.0				2.0	1

如表I所示，添加少量的HFPO-多丙烯酸酯(HFPO-MA)顯示了顯著的斥墨水性效能。另外，在HC-1硬性塗料中添加0.5重量%或更高含量之HFPO-單丙烯酸酯顯現出達成類似最佳的斥墨水性。

然而，此等樣本之表面品質之視覺檢驗指出表面並不光滑。理論得出，此表面非理想性係因為HC-1硬性塗料與HFPO-單丙烯酸酯或多丙烯酸酯之間的不相容問題。

接著，如表II中所示，評估單獨添加或聯合HFPO-單丙烯酸酯類及多丙烯酸酯類添加之各種含氟聚合物之化學相容劑的表面特徵及斥墨水性。

表II：受FC相容劑影響之斥標記物的硬性塗料之效能

HC-1 %	MP-1 %	FC-2 %	FBSEA %	FC-SH %	塗覆表面	斥墨水性
99.8	0.2				粗糙	2-3
89.9	0.1		10		光滑	1-2
95	0.2			4.8	光滑	1
90			10		光滑	3
90				10	光滑	3

表II中之結果表明，聯合HFPO-單丙烯酸酯MP-1添加經全氟丁基取代之丙烯酸酯(此處為以10重量%添加之FBSEA)顯示與單獨地將HFPO-丙烯酸酯添加至HC-1("標準")相比之經改良的表面特徵。在不希望受到理論之束縛之情況下，表II結果提示經全氟丁基取代之丙烯酸酯改良HC-1硬性塗料與HFPO-單丙烯酸酯之間的相容性，且結果為，表面光滑性得到改良。

結果亦顯示，單獨地將經全氟丁基取代之丙烯酸酯(此處

為以10重量%添加之FBSEA)添加至HC-1顯示與標準相比之經改良的表面光滑性，但沒有所要的斥墨水性。

表II亦表明，聯合HFPO-單丙烯酸酯或FC-2添加經全氟丁基取代之硫醇(此處為以4.8重量%添加之FC-SH)顯示與標準相比之經改良的表面特徵及光滑性。然而，添加FC-SH(以10%)而未添加HFPO-單丙烯酸酯達成了所要的光滑性，但沒有所要的斥墨水性。

在以30%之固體的1:1之異丙醇:乙酸乙酯溶劑摻合物中製備如下文表III中通常所述之溶液，且使用9號鋼絲纏繞棒以約4微米之乾燥厚度將其塗覆至5密耳的Melinex 618薄膜上。在80°C烘箱內乾燥塗料歷時1分鐘，且隨後將其置放於耦接至紫外線("UV")光固化裝置之傳送帶上並在氮中藉由Fusion 500瓦特H燈以20 ft/分鐘來經受紫外線固化。

使用經修改之振盪沙法(ASTM F 735-94)(Oscillating Sand Method)測試塗料之耐久力。在此方法中，自經塗覆之基板切割直徑為85 mm之碟，且將其置放於16盎司的廣口瓶蓋(來自Wheaton of Millville, NJ之廣口瓶W216922)中，隨後藉由50 g之20-30網目Ottawa沙(VWR, Bristol, CT)將其覆蓋。將蓋置放於廣口瓶上，且將該總成置放於經設定在每分鐘275轉之軌道震盪器(VWR DE-5000E，來自Bristol, VWR, CT)中。在震盪約10分鐘之後，移除經塗覆之基板且視覺檢驗表面粗糙性。另外，將來自"Sanford Sharpie, Fine Point permanent marker, No. 30001"之墨水塗佈至塗覆碟表面橫跨直徑之線上並觀察。量測其上有墨水弄濕基板且顯

示去濕或起珠之墨水線部分，並在表 III 中報導長度。認為 85 mm 之值為斥墨水性之完全損失，而認為 0 mm 量測為理想之耐久力。

表 III：

HC-1 %	MP-2 %	含氟化合物丙烯酸酯%	碳鏈長度%，氟 化作用	表面 粗糙？	斥墨 水性 (mm)
90.9	0.10	9.0 2,2,2-三氟乙基-甲基丙烯酸酯	2, 34%	是	69
90.9	0.10	9.0 丙烯酸 ω -氫 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟 戊基酯	5, 50%	否	66
90.9	0.10	9.0 全氟環己基甲基丙烯酸甲酯	7, 51%	否	59
90.9	0.10	9.0 丙烯酸 1H,1H-2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁基酯	4, 51%	是	62
90.9	0.10	9.0 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己二醇 二丙烯酸酯	6, 36%	否	50
90.9	0.10	9.0 FBSAA	8, 34%	否	52
90.9	0.10	9.0 FBSEMA	7, 40%	否	52
90.9	0.10	9.0 FBSEA	7, 41.5%	否	54
99.9	0.10	無	N/A	是	59

如表 III 所示，添加具有至少 5 個碳原子長度之碳鏈的含氟化合物丙烯酸酯且添加超過 30% 之氟含量顯示與控制樣本（僅含有 HC-1 硬性塗料及 0.1 重量 % 之 HFPO 衍生物）相比之經改良的表面粗糙性特徵，且顯示類似的斥墨水性特徵。

另外，具有至少 5 個碳原子長度之碳鏈的含氟化合物丙烯酸酯之添加顯示與具有較短碳鏈長度之樣本相比之經改良的表面粗糙性特徵。

製備 93.62% HC-1/6.3% FBSEA/0.08% FC-6 之 30% 的固體 (在 1:1 之異丙醇:乙酸乙酯的溶劑摻合物中) 樣本。藉由與表 III 實例相同的程序塗覆並固化溶液。在以 270 轉/分鐘執行沙測法 10 分鐘之後，光滑塗料產生 57 之斥墨水性。

製備 94.82% HC-1/5% FBSEA/0.18% FC-1 之 30% 的固體 (在 1:1 之異丙醇:乙酸乙酯的溶劑摻合物中) 樣本。藉由與表 III 實例相同的程序塗覆並固化溶液。在以 270 轉/分鐘執行沙測法 10 分鐘之後，塗料產生 40 之斥墨水性。

接著，在表 IV 中，執行一實驗，其中將變化量之經全氟丁基取代之丙烯酸酯 (此處為 FBSEA) 及 HFPO-單丙烯酸酯添加至 HC-1 樹脂中。評估所得塗料之斥墨水性及後退接觸角 (將水用作為測試液體)。對於此等實驗，以 300 轉/分鐘執行沙測法 15 分鐘。

表 IV

HC-1 %	FBSEA %	MP-2 %	斥筆性	後退接觸角 (度)
85.26	14.5	0.24	15	103.6
88.76	11	0.24	30	103.9
92.26	7.5	0.24	26	99.7
95.76	4	0.24	42	100.6
85.32	14.5	0.18	25	103.1
88.82	11	0.18	15	103.9
92.32	7.5	0.18	35	97.4
95.82	4	0.18	38	101.1
85.38	14.5	0.12	40	98.4
88.88	11	0.12	32	100
92.38	7.5	0.12	30	99
95.88	4	0.12	65	84.2

85.44	14.5	0.06	76	67.8
88.94	11	0.06	75	69.7
92.44	7.5	0.06	62	93.5
95.94	4	0.06	62	98.4

由此可見，對於每種含量之HFPO-單丙烯酸酯衍生物而言，存在最佳的FBSEA含量。在具有較高含量之HFPO-單丙烯酸酯衍生物時，需要較高含量之FBSEA以獲得最佳接觸角。低含量HFPO-單丙烯酸酯與過高含量之FBSEA組合致使產生減少之斥墨水性及降低之接觸角。

在表V中，執行一實驗，其中將變化量之經全氟丁基取代之丙烯酸酯(此處為FBSEA)及HFPO-多丙烯酸酯添加至HC-1樹脂中。在以300轉/分鐘執行沙測法15分鐘之後評估所得塗料之斥墨水性及接觸角(將水用作為測試液體)。

表 V

HC-1 %	FBSEA %	HFPO衍生物%	斥墨水性(mm)	後退水接觸角(度)
91.67	8.25	FC-3, 0.08	30	93.2
93.92	6.00	FC-3, 0.08	0	92.3
95.82	4.10	FC-3, 0.08	0	99.4
91.67	8.25	MP-3, 0.08	85	48.9
93.92	6.00	MP-3, 0.08	0	88.2
95.82	4.10	MP-3, 0.08	0	95.6
91.67	8.25	FC-2, 0.08	45	86.1
93.92	6.00	FC-2, 0.08	25	93.3
95.82	4.10	FC-2, 0.08	12	93.1

如表V中所示，利用聯合HFPO-多丙烯酸酯之少量FBSEA產生與利用較高FBSEA含量之樣本相比更佳之斥墨水性，因此，在折衷地獲得斥墨水性之前，確認存在可添

加至利用 HFPO-多丙烯酸酯衍生物之 HC-1 硬性塗料中的 FBSEA 之最佳最大含量。

執行另一實驗，其中藉由定量、精確之模塗法將 HC-1 塗佈至 5 密耳的 Melinex 618 薄膜上。將硬性塗料在異丙醇中稀釋至 30 重量%之固體並將其塗覆至 5 密耳 PET 背襯物上以達成 5 微米之乾燥厚度。將流量計用來監測及設定材料自受壓容器之流動速率。藉由改變密封容器內迫使液體流出而經過管、經過過濾器、流量計及隨後經過模具之空氣壓力來調整流動速率。將經乾燥及固化之薄膜纏繞在處理捲筒 (take up roll) 上。

於 100°C 下在 10 英尺烘箱中乾燥塗料，並以 300 瓦特 Fusion 系統 H 燈以 100、75、50 及 25% 之功率固化塗料。在式 1 中，使用為經全氟丁基取代之丙烯酸酯之 FBSEA 作為相容劑、MP-2 作為 HFPO 衍生物及 HC-1 作為金屬陶瓷硬性塗料來形成金屬陶瓷。在式 2 中，使用為經全氟丁基取代之丙烯酸酯之 FBSEA 作為相容劑、FC-3 作為 HFPO 衍生物及 HC-1 作為金屬陶瓷硬性塗料來形成金屬陶瓷。在 300 轉/分鐘下執行沙測法 15 分鐘。所得結果係概述於表 VI 中。

表 VI

	HC-1 重量%	FBSEA 重量%	HPFO 化合物重量%	紫外線劑量 % 功率	斥墨 水性
			MP-2		
式 1	89.83	10.00	0.17	100	0
式 1	89.83	10.00	0.17	75	38.5
式 1	89.83	10.00	0.17	50	38.5
式 1	89.83	10.00	0.17	25	64.1

			FC-3		
式2	97.87	2.00	0.13	100	0
式2	97.87	2.00	0.13	75	0
式2	97.87	2.00	0.13	50	0
式2	97.87	2.00	0.13	25	51.3

如表 VI 之結果所證實，如在較高紫外線輻射量時斥墨水性增加所證明，所得式 1 與式 2 之金屬陶瓷在紫外線曝露期間經受了交聯反應。另外，HFPO-多丙烯酸酯 FC-3 中額外之丙烯酸酯官能性提供了固化更為完全之 HFPO-單官能丙烯酸酯 MP-2，尤其在較低之輻射量時。

製得 93.62% HC-1/6.3% FBSEA/0.08% 之 FC-6 樣本。藉由與其它實例相同之程序將其塗覆。在以 270 轉/分鐘執行沙測法 10 分鐘之後，產生具有 57 之斥墨水性之光滑塗料。

製備表 VII 中之實例，除了以占乙酸乙酯之 30% 的固體將含有 PETA 之樣本進行塗覆之外，以與表 III 實例相同之方法將其塗覆及固化。所有的所得塗料皆為光滑的。以 300 轉/分鐘執行沙測法 20 分鐘。

表 VII

HC-1 %	PETA %	MP-2 %	FC-3 %	FBSEA %	Irgacure 907 %	斥墨水性
89.8		0.2		10		52
	89.8	0.2		10	2	46
	97.85		0.15	2	2	0

表 VII 中資料顯示無奈米粒子但含有 HFPO 單丙烯酸酯及多丙烯酸酯加上相容劑之硬性塗料可與硬性塗料同樣良好地發揮效用。

因此，本發明提供眾多用於達成光滑、斥標記物及斥髒

污、低表面能的硬性塗料來用作光學裝置上之單層的新方法。塗料係易於製造及塗佈的。

雖然已根據較佳實施例描述了本發明，但應瞭解，由於熟習此項技術者可對本發明進行(尤其為根據前文教示)修改，故本發明當然不受限於此。

【圖式簡單說明】

圖1說明根據本發明之一較佳實施例所形成的具有硬性經塗覆光學顯示器之物件。

【主要元件符號說明】

- 10 電腦螢幕
- 12 光學顯示器
- 14 外罩
- 16 光學基板
- 18 硬性塗層
- 25 黏著組合物
- 27 薄膜

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種在光學顯示器上用作斥髒污性單層之硬性塗料組合物。該塗料組合物將具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯衍生物之單(甲基)丙烯酸酯或多(甲基)丙烯酸酯之單體及由含氟烷基之丙烯酸酯相容劑或含氟伸烷基之丙烯酸酯相容劑組成之自由基反應性相容劑添加至習知的以烴為主之硬性塗料調配物中。所得塗料大體上光滑且形成一耐久的表面層，該表面層具有斥髒污及斥墨水之低表面能。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	電腦螢幕
12	光學顯示器
14	外罩
16	光學基板
18	硬性塗層
25	黏著劑組合物
27	薄膜

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

101 年 4 月 17 日修正本

1. 一種用於一物件上形成一具有一大體上光滑外部表面之斥髒污性光學顯示器的薄膜，該薄膜包含：
 - 一光學基板；
 - 一安置於該光學基板之主表面上的硬性塗料組合物層，該硬性塗料組合物包含以烴為主之硬性塗料組合物、具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯部分之單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合物及選自由含氟烷基之相容劑及含氟伸烷基之相容劑組成之群的自由基反應性相容劑；
 - 一可選擇黏著材料，其係塗佈至該光學基板之另一側以便使該光學基板定位於該層與該黏著材料之間；及
 - 一塗佈至該黏著材料上的可選擇之可移除釋放層。
2. 如請求項 1 之薄膜，其中該以烴為主之硬性塗料組合物包含金屬陶瓷硬性塗料。
3. 如請求項 2 之薄膜，其中該金屬陶瓷硬性塗料調配物包含多官能以丙烯酸為主之金屬陶瓷硬性塗料調配物。
4. 如請求項 1 之薄膜，其中該具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯部分之單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合物係選自由以下各物組成之群： $\text{HFPO-C(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 、 $\text{HFPO-C(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 及六氟氧化丙烯多丙烯酸酯類。
5. 如請求項 1 之薄膜，其中該具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯部分之單(甲基)丙烯醯基或多(甲基)丙烯醯基化合

物具有如下之化學式： $R_{fpe}Q(X)_n$ ，

其中 R_{fpe} 為單價 HFPO 部分之殘基；

其中 Q 為選自由伸烷基、伸芳基、伸芳基-伸烷基及伸烷基-伸芳基組成之群的連接基；

其中 X 為選自由甲基(丙烯鹽基)反應基、SH-反應基、烯丙基反應基及乙烯基反應基組成之群的自由基反應基；且

其中 n 為 1 至 3。

6. 如請求項 5 之薄膜，其中 Q 係選自由以下各基組成之群：
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中 R 為 H 或 1 至 4 個碳原子之低碳烷基，且 m 為 1 至 6。
7. 如請求項 5 之薄膜，其中 Q 包含含有選自由 O、N 及 S 組成之群的雜原子之直鏈或支鏈連接基。
8. 如請求項 1 之薄膜，其中該具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯部分之單(甲基)丙烯鹽基或多(甲基)丙烯鹽基化合物具有選自由以下各式組成之群的化學式：
 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HFPO}-\text{CO}-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HFPO}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{HFPO}-\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2)(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)$ 及莫耳比為 1:1 之 $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 與 TMPTA 之加成物。
9. 如請求項 1 之薄膜，其中該自由基反應性相容劑包含經全

氟丁基取代之丙烯酸酯相容劑。

10. 如請求項9之薄膜，其中該經全氟丁基取代之丙烯酸酯相容劑係選自由以下各物組成之群：

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 及 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ，及其混合物。

11. 如請求項1之薄膜，其中該含氟烷基之相容劑具有如下之化學式 $\text{R}_f\text{Q}(\text{X})_n$ ；

其中 R_f 為氟烷基；

其中 Q 為選自由伸烷基、伸芳基、伸芳基-伸烷基及伸烷基-伸芳基組成之群的連接基；

其中 X 為選自由甲基(丙烯鹽基)反應基、SH-反應基、烯丙基反應基及乙烯基反應基組成之群的自由基反應基；且

其中 n 為 1 至 3。

12. 如請求項11之薄膜，其中 Q 進一步包含含有選自由 O、N 及 S 組成之群的雜原子之直鏈或支鏈連接基。

13. 如請求項11之薄膜，其中 Q 係選自由以下各基組成之群：

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 基及 $-\text{C}(\text{O})\text{NRCH}_2\text{CH}_2-$ 基，其中 m 為 1 至 6 且其中 R 為 H 或 1 至 4 個碳原子之低碳烷基。

14. 如請求項11之薄膜，其中 R 為 1 至 4 個碳原子之低碳烷基。

15. 如請求項11之薄膜，其中 m 為 1 至 6。

16. 如請求項1之薄膜，其中該含氟伸烷基之相容劑具有如下

化學式： $((X)_nQR_{f2}Q(X)_n)$ ，

其中 R_{f2} 為氟伸烷基；

其中 Q 為選自由伸烷基、伸芳基、伸芳基-伸烷基及伸烷基-伸芳基組成之群的連接基；

其中 X 為選自由甲基(丙烯醯基)基團、SH 基、烯丙基及乙烯基組成之群的自由基反應基；且

其中 n 為 1 至 3。

17. 如請求項 16 之薄膜，其中 Q 進一步包含含有選自由 O、N 及 S 組成之群的雜原子之直鏈或支鏈連接基。

18. 如請求項 16 之薄膜，其中 Q 係選自由以下各基組成之群：
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 基、
 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 基及 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基，其中 m 為 1 至 6
 且其中 R 為 1 至 4 個碳原子之低碳烷基。

19. 如請求項 16 之薄膜，其中 R 為 H 或 1 至 4 個碳原子之低碳烷基。

20. 如請求項 16 之薄膜，其中 m 為 1 至 6。

21. 如請求項 11 之薄膜，其中 X 係選自由硫醇基及聚硫醇基組成之群。

22. 如請求項 1 之薄膜，其中該含全氟烷基之經取代的相容劑包含具有至少 5 個碳原子連接至(甲基)丙烯醯基端基之碳鏈且進一步具有超過該含全氟烷基之經取代的丙烯酸酯相容劑之總重量的 30 重量 % 之氟含量的含全氟烷基之經取代的丙烯酸酯相容劑。

23. 如請求項 22 之薄膜，其中該含全氟烷基之經取代的丙烯

酸酯相容劑係選自由以下各物組成之群：丙烯酸(全氟環己基)甲酯、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸全氟環己基甲酯、丙烯酸 ω -氫2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基酯、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)_2$ 及 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ，及其混合物。

24. 如請求項1之薄膜，其中該自由基反應性相容劑包含佔總重量2%與15%之該硬性塗料組合物。
25. 如請求項1之薄膜，其中在該硬性塗料組合物中該自由基反應性相容劑的含量至少為該單體量之3倍。
26. 一種光學顯示器，包含塗佈及固化在一光學基板上之如請求項1之薄膜。
27. 一種用於形成具有一光學顯示器之物件的方法，該光學顯示器具有一易於清潔及斥髒污之大體上光滑之外部表面，該方法包含：

提供一光學基板；

藉由將具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯衍生物之單(甲基)丙烯酸酯或多(甲基)丙烯酸酯之單體及自由基反應性相容劑引入一以烴為主之硬性塗料組合物中來形成組合物，其中該相容劑係選自由自由基反應性含氟烷基之丙烯酸酯相容劑及自由基反應性含氟伸烷基之丙烯酸酯相容劑組成之群；

將一該組合物之層塗佈至該光學基板上；

將該層固化至該光學基板以形成一大體上光滑之外部

表面；及

視情況將黏著材料塗佈至該光學基板上，以便使該光學基板處於該黏著劑與該經固化層之間。

28. 如請求項27之方法，其中將一該組合物之層塗佈至該光學基板上且將該層光固化至該光學基板上，該方法包含：

將一該組合物之層塗佈至該光學基板上；及

將該層固化至該光學基板以便使該層具有介於4與6微米之間的乾燥厚度。

29. 如請求項27之方法，其中塗佈一組合物之層包含使用一塗佈裝置來塗覆一該組合物之層，該塗覆裝置係選自由一浸漬式塗覆機、一正轉及逆轉滾動塗覆機、一鋼絲纏繞棒塗覆機及一模具塗覆機組成之群。

30. 如請求項27之方法，其進一步包含：

將一釋放層塗佈至該黏著材料上以形成薄膜，該薄膜包含該釋放層、該黏著材料、該光學基板及該組合物之該層；

自該薄膜移除該釋放層；

將該黏著材料耦合至該物件以在該物件上形成該光學顯示器。

31. 一種在光學顯示器中用作大體上光滑之硬性塗層的組合物，該組合物包含：

以煙為主之硬性塗料組合物；

具有至少一個單價六氟聚氧化丙烯部分之單(甲基)丙烯鹽基或多(甲基)丙烯鹽基化合物；及

選自由含氟烷基之相容劑及含氟伸烷基之相容劑組成之群的自由基反應性相容劑。

32. 一種光學顯示器，其包含一塗佈及固化在一光學基板上之如請求項31所形成該組合物之大體上光滑層。
33. 如請求項32之光學顯示器，其進一步包含經塗覆至該基板上以便使該光學基板定位於該組合物之該層與該黏著劑之間的黏著劑。

101年7月16日修正替換頁

十一、圖式：

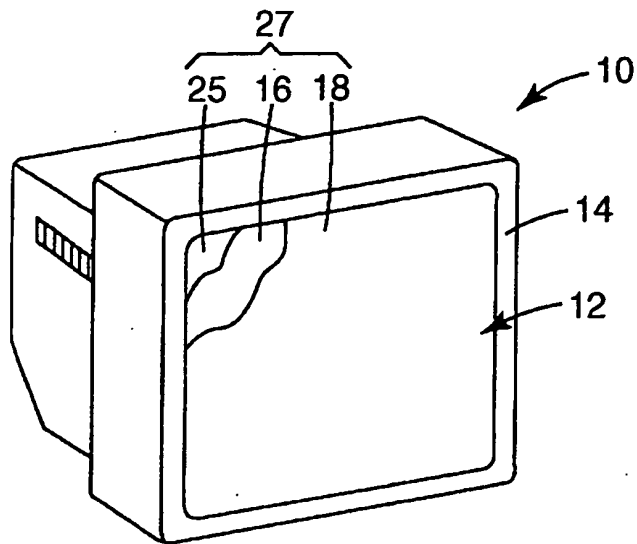


圖 1