

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：96128693

※ 申請日期：96.8.3

※IPC 分類：C08L 57/12 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5754 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

低折射率組合物

LOW REFRACTIVE INDEX COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

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；2006年08月04日；60/835,581

2.

☐ 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】

本發明係關於作為抗反射塗層用於光學顯示器基材之低折射率組合物。該組合物係含氟彈性體、交聯劑、氧基矽烷、起始劑及實心奈米二氧化矽之反應產物。

【先前技術】

光學材料之特徵在於其折射率。當光自一種材料傳播至另一不同折射率材料時，一些光被反射。可藉由在一光學物件之表面上提供給定厚度之抗反射塗層來實質上降低不期望反射。對於折射率為 n 之光學物件而言，為獲得最大效率，該抗反射塗層之光學厚度(物理厚度乘以其自身折射率)應為入射光波長的約四分之一且折射率為 n 的平方根。大多數光學物件具有介於1.4至1.6之間之折射率。

習知，低折射率抗反射塗層可由氟化聚合物製備。氟化聚合物之折射率與聚合物中氟數量有關。聚合物中氟含量增加，則該聚合物之折射率降低。對氟化聚合物在抗反射塗層中之用途已給予極大工業關注。

具有低結晶度溶於有機溶劑中之含氟聚合物通常形成具有不合意機械性質之塗層，例如耐磨性差且含氟聚合物塗層與下伏光學顯示器基材(例如塑膠及玻璃)間之介面黏著差。為改良其耐磨性及對基材之黏著，已研究各種改變。

工業上在光學顯示器領域仍需要具有低可見光反射率以及對光學顯示器基材之良好黏著及良好耐磨性之抗反射塗層。

【發明內容】

本發明係藉由提供具有低可見光反射率及對光學顯示器基材薄膜之優良黏著及優異耐磨性之低折射率組合物來滿足該等需要。

簡言之，且根據本發明之一態樣，提供一種低折射率組合物，其包含以下物質之反應產物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；(iv)自由基聚合起始劑；及(v)複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

根據本發明之另一態樣，提供一種形成低折射率組合物之液體混合物；該液體混合物包含其中溶有以下物質之溶劑：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；及(iv)自由基聚合起始劑；其中該溶劑其中懸浮有複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

根據本發明之另一態樣，提供一種包含具有抗反射塗層之基材的物件，其中該塗層包含以下物質之反應產物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯

劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；(iv)自由基聚合起始劑；及(v)複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

根據本發明之另一態樣，提供一種在基材上形成抗反射塗層之方法，該方法包含：(i)製備一液體混合物，其包含其中溶有以下物質之溶劑：(1)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(2)多烯烴交聯劑；(3)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；(4)自由基聚合起始劑；且其中該溶劑中懸浮有複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇；(ii)將該液體混合物之塗層施加於基材以在該基材上形成液體混合物塗層；(iii)自該液體混合物塗層移除溶劑以在該基材上形成未固化塗層；及(iv)固化該未固化塗層藉此在該基材上形成抗反射塗層。

根據本發明之另一態樣，提供一種 R_{VIS} 小於約1.3%且如藉由方法1磨損後藉由方法4所測定劃傷百分比小於或等於10之抗反射塗層。

【實施方式】

圖1係本發明實例1之分層抗反射塗層100截面之透射式電子顯微照片(TEM)，其中該塗層係以下物質之反應產

物：(i)具有若干固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合起始劑；及(iv)包含以下物質之複合材料：(iv-a)複數個實心奈米二氧化矽粒子、及(iv-b)具有丙烯醯氧基官能基之氧基矽烷。分層抗反射塗層100係位於經抗靜電處理、丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素(TAC)薄膜101(基材)上。為形成分層抗反射塗層組合物100，將一液體未固化組合物微凹版塗佈於基材101上，該組合物包含Viton® GF200S(包含若干固化位點之含氟彈性體)、Sartomer SR533(三烯丙基異氰酸酯(交聯劑))、Sartomer SR454(乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(交聯劑))、Ciba® Irgacure® 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(光起始劑))、Rahn Genocure® MBF(苯甲醯甲酸甲酯(光起始劑))、Ciba® Darocur® ITX(2-異丙基噻噸酮與4-異丙基噻噸酮之混合物(光起始劑))、Nissan MEK-ST實心奈米二氧化矽粒子(中值粒徑 d_{50} 為約16奈米)與丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷(氧基矽烷)之複合材料、及乙酸丙酯(溶劑)。藉由蒸發移除溶劑，並將該組合物藉由暴露於UV輻射於85℃下固化約5分鐘。將所得經塗佈TAC薄膜於室溫下進行超微切片以製備80-100奈米厚截面。該等截面漂浮於去離子水舟上靠近超微切片機之金剛石刀並自水中揀拾至多孔碳塗佈之TEM格柵(200網目Cu格柵)上。使該等薄切片在配備有Link輕-元素能量色散光譜(EDS)分析儀之Philips CM-20 Ultratwin TEM中成影像。該TEM係在200 kV之加速電壓下運行且在高分辨率(HR)模式下獲得感興趣截面區

域之明視場影像並記錄於SO-163膠片上。該試樣中感興趣區域之元素分析(EDX(能量色散X-射線微量分析))係藉由在選區(SA)模式下運行該TEM並使用直徑小於50奈米之電子探針來實施。此一小探針允許有效識別抗反射塗層100個別層之元素組成。所得抗反射塗層100為約100奈米厚且包含實質上位於靠近基材101之第一層102、及位於該第一層上之第二層103。TEM與EDX揭示，第一層102包含含氟彈性體、交聯劑及奈米二氧化矽與氧基矽氧烷之複合材料的反應產物，且第二層103包含含氟彈性體與交聯劑之反應產物，其中第二層103實質上無奈米二氧化矽。奈米二氧化矽粒子與氧基矽氧烷之複合材料104顯然存在於整個第一層102中，如同相信區域105包含含氟彈性體、交聯劑與氧基矽氧烷之反應產物一樣。

圖2係本發明實例15之分層抗反射塗層200截面的透射式電子顯微照片(TEM)，其中該塗層係以下物質之反應產物：(i)具有若干固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)自由基聚合起始劑；及(iv)包含以下物質之奈米二氧化矽複合材料：(iv-a)複數個實心奈米二氧化矽粒子、(iv-b)複數個中空奈米二氧化矽粒子及(iv-c)具有丙烯酸酯官能基之氧基矽氧烷。分層抗反射塗層200係位於丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素(TAC)薄膜201上，相當於丙烯酸硬塗層厚度之一部分。為形成分層抗反射塗層組合物200，將一液體未固化組合物微凹版塗佈於丙烯酸酯化硬塗佈基材201上，該組合物包含Viton® GF200S(包含若

干固化位點之含氟彈性體)、Sartomer SR533(三烯丙基異氰酸酯(交聯劑))、Ciba® Irgacure® 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(光起始劑))、Rahn Genocure® MBF(苯甲醯甲酸甲酯(光起始劑))、Ciba® Darocur® ITX(2-異丙基噻噸酮與4-異丙基噻噸酮之混合物(光起始劑))、Nissan MEK-ST實心奈米二氧化矽粒子(中值粒徑 d_{50} 為約16奈米)、SKK中空奈米二氧化矽粒子(中值粒徑 d_{50} 為約41奈米)、及丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷(氧基矽烷)之奈米二氧化矽複合材料、及乙酸丙酯(溶劑)。藉由蒸發移除溶劑，並將該組合物藉由暴露於UV輻射於85°C下固化5分鐘。如本文先前針對圖1所述，藉由TEM使用EDX分析所得經塗佈TAC薄膜。EDX允許有效識別抗反射塗層200個別層之元素組成。所得抗反射塗層200為約100奈米厚且包含實質上位於靠近丙烯酸酯硬塗佈基材201之第一層202、及位於該第一層上之第二層203。TEM與EDX揭示，第一層202包含含氟彈性體、交聯劑及實心與中空奈米二氧化矽與氧基矽烷之奈米二氧化矽複合材料的反應產物，且第二層203包含含氟彈性體與交聯劑之反應產物，其中第二層203實質上無實心與中空奈米二氧化矽。實心奈米二氧化矽粒子204與中空奈米二氧化矽粒子205顯然存在於整個第一層202中。

本發明低折射率組合物包含未固化組合物之反應產物，該未固化組合物包含：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯

氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；(iv)自由基聚合起始劑；及(v)複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

此處，術語未固化組合物係指包含至少一種可經固化或反應以形成本發明低折射率組合物之組份的混合物。該未固化組合物之組份包含具有至少一個固化位點之含氟彈性體(此處或者稱為「含氟彈性體」、多烯烴交聯劑(此處或者稱為「交聯劑」、具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群的官能基及至少一個氧基矽烷之水解及縮合產物之氧基矽烷(此處或者稱為「氧基矽烷」、自由基聚合起始劑(此處或者稱為「起始劑」、及具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇的實心奈米二氧化矽粒子(此處或者稱為「實心奈米二氧化矽」)。未固化組合物可進一步包含其他組份(例如極性非質子溶劑)以有助於處理及塗佈。

本發明低折射率組合物之折射率係自約1.20至約1.49、較佳約1.30至約1.44。

該未固化組合物之一組份係具有至少一個固化位點之含氟彈性體。有用之實例固化位點包含溴、碘及乙烯基。含氟彈性體包含至少約65重量%氟、較佳至少約70重量%氟，且係特徵在於在共聚物主鏈中具有碳-碳鍵之實質上非晶形共聚物。含氟彈性體包含源於兩種或更多種單體之

重複單元且具有能夠交聯以形成三維網絡之固化位點。第一單體類型產生易於結晶之直含氟彈性體鏈段。具有龐大基團之第二單體類型以一定間隔納入該含氟彈性體鏈中以打破該結晶傾向並產生實質上非晶形彈性體。直鏈段之有用單體係彼等無龐大取代基者且包含：二氟乙烯(VDF)， $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ；四氟乙烯(TFE)， $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ；氯三氟乙烯(CTFE)， $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ；及乙烯(E)， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。具有龐大基團用於破壞結晶性之單體包含六氟丙烯(HFP)， $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ；1-氫五氟丙烯， $\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ；2-氫五氟丙烯， $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ ；全氟(烷基乙烯基醚)(例如，全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)， $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$)；及丙烯(P)， $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 。含氟彈性體通常由 A. Moore 闡述於 Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook, William Andrew Publishing, ISBN 0-8155-1517-0 (2006) 中。

在一實施例中，含氟彈性體具有至少一個選自由溴、碘(鹵素)及乙烯基所組成之群的固化位點。該等固化位點可位於該含氟彈性體主鏈上或位於連接至主鏈之基團上，且在此情況下係源於在聚合以製備該含氟彈性體時包含固化位點單體。鹵化固化位點亦可位於含氟彈性體鏈末端，且在此情況下係源於在聚合以製備該含氟彈性體時使用鹵化鏈轉移劑。使包含若干固化位點之含氟彈性體經受反應條件(亦稱為固化(例如，熱或光化學固化))以使得在該含氟彈性體與未固化組合物中其他組份之間形成共價鍵(亦

即，交聯)。導致形成位於該含氟彈性體主鏈上或連接至該主鏈之基團上之固化位點的固化位點單體通常包含溴化烯烴及溴化不飽和醚(產生溴固化位點)、碘化烯烴及碘化不飽和醚(產生碘固化位點)、及包含至少一個不與其他碳-碳不飽和或碳-氧不飽和共軛之乙烯基官能基的二烯烴(產生乙烯基固化位點)。另外或或者，由於在聚合以製備該含氟彈性體期間使用鏈轉移劑，在含氟彈性體鏈末端可存在碘原子、溴原子或其混合物。以構成該含氟彈性體之單體重量計，有用含氟彈性體通常包含約0.25重量%至約1重量%的固化位點、較佳約0.35重量%固化位點。

含溴固化位點之含氟彈性體可藉由在聚合以形成該含氟彈性體期間將溴化固化位點單體共聚至該含氟彈性體中來獲得。溴化固化位點單體具有碳-碳不飽和，其中溴連接至該雙鍵或者在分子中，且可包含其他元素(包含H、F及O)。實例溴化固化位點單體包含溴三氟乙烯、溴乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、全氟烯丙基溴、4-溴-1,1,2-三氟丁烯、4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、4-溴-1,1,3,3,4,4-六氟丁烯、4-溴-3-氟-1,1,3,4,4-五氟丁烯、6-溴-5,5,6,6-四氟己烯、4-溴全氟-1-丁烯、及3,3-二氟烯丙基溴。其他實例包含溴化不飽和醚(例如2-溴-全氟乙基全氟乙烯基醚)及 BrCF_2 (全氟伸烷基) $\text{OCF}=\text{CF}_2$ 類氟化化合物(例如 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)、及 $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ 及 $\text{ROCF}=\text{CF}_2$ 類氟乙烯基醚(其中R係低碳烷基或氟烷基)(例如 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ 及 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$)。

含碘固化位點之含氟彈性體可藉由在聚合以形成該含氟

彈性體期間將碘化固化位點單體共聚至該含氟彈性體中來獲得。碘化固化位點單體具有碳-碳不飽和，其中碘連接至該雙鍵或者在分子中，且可包含其他元素(包含H、Br、F及O)。實例碘化固化位點單體包含碘乙烯、碘三氟乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、3-氟-4-碘-3,4,4-三氟丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-(乙烯基氧基)乙烷、2-碘-1-(全氟乙烯基氧基)-1,1,2,2-四氟乙烯、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙烯基氧基)丙烷、2-碘乙基乙烯基醚、及3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯。其他實例包含式 $\text{CHR}=\text{CHZCH}_2\text{CHRI}$ 之烯烴，其中各R係獨立為H或 CH_3 ，且Z為 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ (全)氟伸烷基基團(為直鏈或具支鏈，視情況包含一或多個醚氧原子)或(全)氟多氧基伸烷基基團。有用碘化固化位點單體之其他實例係式 $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ 及 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ 之不飽和醚，其中 $n=1-3$ 。

含乙烯基固化位點之含氟彈性體係藉由在聚合以形成該含氟彈性體期間將含乙烯基固化位點單體共聚至該含氟彈性體中獲得。乙烯基固化位點單體具有碳-碳不飽和，其中乙烯基官能基不與其他碳-碳或碳-氧不飽和共軛。因此，乙烯基固化位點可源於具有至少兩個碳-碳不飽和點且視情況包含其他元素(包含H、Br、F及O)之非共軛二烯。一個碳-碳不飽和點納入(亦即，聚合)該含氟彈性體主鏈中，另一個懸垂於該含氟彈性體主鏈上且可用於反應固化(亦即，交聯)。實例乙烯基固化位點單體包含非共軛二

烯及三烯，例如 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、8-甲基-4-亞乙基-1,7-辛二烯及諸如此類。

該等固化位點單體中較佳者係溴三氟乙烯、4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯及 4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯-1。

在一實施例中，作為含氟彈性體聚合期間使用溴及/或碘(鹵化)鏈轉移劑之結果，含氟彈性體鏈末端可存在鹵素固化位點。該等鏈轉移劑包含在聚合物鏈之一端或兩端產生鏈結鹵素之鹵化化合物。有用之實例鏈轉移劑包含二碘甲烷、1,4-二碘全氟-正-丁烷、1,6-二碘-3,3,4,4-四氟己烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,6-二碘全氟-正-己烷、1,3-二碘-2-氟全氟丙烷、1,2-二(碘二氟甲基)全氟環丁烷、單碘全氟乙烷、單碘全氟丁烷、2-碘-1-氫全氟乙烷、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、及 1-碘-2-溴-1,1-二氟乙烷。較佳者係包含碘及溴二者之鏈轉移劑。

含固化位點之含氟彈性體可藉由適宜單體混合物借助自由基起始劑在本體中、在存於惰性溶劑之溶液中、在水性乳液或水性懸浮液中聚合來製備。該等聚合可在連續、間歇或半連續製程中實施。有用之一般聚合方法論述於上述 Moore 之 Fluoroelastomers Handbook。一般含氟彈性體製備方法揭示於美國專利：第 4,281,092 號；第 3,682,872 號；第 4,035,565 號；第 5,824,755 號；第 5,789,509 號；第 3,051,677 號；及第 2,968,649 號中。

含固化位點之含氟彈性體的實例包含：固化位點單體、二氟乙烯、六氟丙烯及視情況四氟乙烯之共聚物；固化位

點單體、二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯及氯三氟乙烯之共聚物；固化位點單體、二氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)及視情況四氟乙烯之共聚物；固化位點單體、四氟乙烯、丙烯及視情況二氟乙烯之共聚物；及固化位點單體、四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)(較佳全氟(甲基乙烯基醚))之共聚物。包含源於二氟乙烯之聚合單元的含氟彈性體較佳。在一實施例中，含氟彈性體包含固化位點單體、二氟乙烯、六氟丙烯及四氟乙烯之共聚單元。

包含乙烯、四氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)及含溴固化位點單體之含氟彈性體(例如彼等由 Moore 在美國專利第 4,694,045 號中所揭示者)可用於本發明組合物。在本發明中亦有用者係 Viton® GF-系列含氟彈性體，例如自 DuPont Performance Elastomers, DE, USA 購得之 Viton® GF-200S。

該未固化組合物之另一組份係至少一多烯烴交聯劑。「多烯烴」意味著其包含至少兩個彼此不共軛之碳-碳雙鍵。

多烯烴交聯劑係以約 1-約 25 重量份數/100 重量份數包含固化位點之含氟彈性體(phr)、較佳約 1-約 10 phr 之量存在於該未固化組合物中。有用多烯烴交聯劑包含彼等包含丙烯酸型(例如，丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基)及烯丙基型官能基者。

丙烯酸型多烯烴交聯劑包含彼等由式 $R(OC(=O)CR'CH_2)_n$ 表示者，其中：R 係直鏈或具支鏈伸烷基、直鏈或具

支鏈氧基伸烷基、芳族、芳族醚、或雜環；R'為H或CH₃；且n係2至8的整數。可製備丙烯酸型多烯烴交聯劑之代表性多元醇包含：乙二醇、丙二醇、三乙二醇、三羥甲基丙烷、異氰脲酸叁-(2-羥乙基)酯、異戊四醇、二三羥甲基丙烷及二異戊四醇。代表性丙烯酸型多烯烴交聯劑包含1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚-A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化雙酚-A二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、叁(2-羥乙基)異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、及其組合。此處，名稱「(甲基)丙烯酸酯」意欲涵蓋丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯二者。

烯丙基型多烯烴交聯劑包含彼等由式 $R(CH_2CR'=CH_2)_n$ 代表者，其中R係直鏈或具支鏈伸烷基、直鏈或具支鏈氧基伸烷基、芳族、芳族醚、芳族酯或雜環；R'為H或CH₃；且

n係2至6的整數。代表性烯丙基型多烯烴交聯劑包含1,3,5-三烯丙基異氰脲酸酯、1,3,5-三烯丙基氰脲酸酯、及苯-1,3,5-三甲酸三烯丙基酯。

在其中使用UV固化來固化該未固化組合物之實施例中，丙烯酸型多烯烴交聯劑與烯丙基型多烯烴交聯劑之混合物係有用的。舉例而言，期望約2:1至約1:2、較佳約1:1之丙烯酸型對烯丙基型多烯烴交聯劑之重量比混合物。在此實施例中，該丙烯酸型交聯劑較佳為烷氧基化多元醇多丙烯酸酯、尤其乙氧基化(3莫耳)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，且烯丙基型交聯劑較佳為1,3,5-三烯丙基異氰脲酸酯。

在未固化組合物之一實施例中：該含氟彈性體具有至少一個選自由溴及碘所組成之群、較佳為碘之固化位點；該多烯烴交聯劑係烯丙基型多烯烴交聯劑、較佳1,3,5-三烯丙基異氰脲酸酯；該未固化組合物包含非丙烯酸型多烯烴交聯劑；該奈米二氧化矽包含複數個實心及中空奈米二氧化矽粒子；該氧基矽烷包含丙烯醯基烷基三烷基矽烷及該丙烯醯基烷基三烷基矽烷之水解及縮合產物至中少一個；該未固化組合物包含光起始劑及極性非質子有機溶劑；且使用UV固化。

在一實施例中，氧基矽烷與奈米二氧化矽實質上係大致同時與該未固化組合物之其他組份結合。在另一實施例中，氧基矽烷及奈米二氧化矽係在與該未固化組合物之其他組份組合之前組合以形成複合材料。

該未固化組合物之另一組份係複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

有用之實心奈米二氧化矽粒子可為任何形狀(包含球形及橢圓形)，且尺寸相對均勻且保持實質上不結塊。在一實施例中，該等實心奈米二氧化矽粒子具有約1奈米至約90奈米之中值粒徑 d_{50} 。在一實施例中，該等實心奈米二氧化矽粒子具有約5奈米至約60奈米之 d_{50} 。在一實施例中，該等實心奈米二氧化矽粒子具有約15奈米至約30奈米之 d_{50} 。在一實施例中，該等實心奈米二氧化矽粒子具有約5奈米至約30奈米之 d_{50} 。在其中使用實心奈米二氧化矽粒子而無多孔奈米二氧化矽粒子之一實施例中，該等實心奈米二氧化矽粒子較佳具有約30奈米及以下之 d_{50} 。在其中實心奈米二氧化矽粒子與多孔奈米二氧化矽粒子一起使用之一實施例中，該等實心奈米二氧化矽粒子較佳具有約1奈米至約50奈米之 d_{50} 。中值粒徑(d_{50})係其中粒子總體體積或質量的一半體係由直徑小於此值之粒子構成、且此粒子總體體積或質量的一半係由直徑大於此值的粒子構成之直徑。

該等實心奈米二氧化矽粒子結塊不合意的導致沉澱、凝膠化、及溶膠黏度的明顯增加，此可使得難以達成該未固化組合物之均勻塗層。實心奈米二氧化矽粒子可結塊以在膠體中形成聚集粒子，其中各聚集粒子包含複數個更小尺寸實心奈米粒子。期望塗佈前膠體中平均結塊實心奈米二氧化矽粒子直徑小於約90奈米，但亦可大於90奈米。

形成本發明低折射率組合物有用之實心奈米二氧化矽粒子係由氧化矽之溶膠(例如, 實心矽奈米粒子在液體介質中之膠態分散液)、尤其非晶形、半結晶、及/或結晶二氧化矽之溶膠製得。該等溶膠可藉由各種技術製備且可呈各種形式, 其包含水溶膠(其中水作為液體介質)、有機溶膠(其中有機液體作為液體介質)、及混合溶膠(其中該液體介質包含水及有機液體二者)。參見(例如)美國專利: 第2,801,185號; 第4,522,958號; 及第5,648,407號中所給出之技術及形式的闡述。當在質子溶劑(例如, 水、醇)中產生實心奈米二氧化矽溶膠時, 在該溶膠用於形成本發明低折射率組合物之前, 較佳將至少90體積%的質子溶劑用非質子溶劑替代。更佳地, 在該溶膠用於形成本發明低折射率組合物之前, 至少97體積%的質子溶劑用非質子溶劑替代。已經習知該等溶劑替換方法, 例如在降低壓力下蒸餾。實心奈米二氧化矽粒子可作為分散於極性非質子溶劑中之膠態分散液或溶膠自市場上購得, 例如自Nissan Chemicals America公司, Houston, TX, USA購得之Nissan MEK-ST, 其係一種存於含約0.5重量%水之甲基乙基酮中之實心二氧化矽膠體, 中值粒徑 d_{50} 為約16奈米, 包含30-31重量%二氧化矽。

在一實施例中, 多孔奈米二氧化矽粒子係與該等實心奈米二氧化矽粒子一起使用以進一步降低本發明低折射率組合物之折射率。有用者係折射率為約1.15-約1.40、較佳約1.20-約1.35、中值粒徑 d_{50} 為約5奈米至約90奈米、較佳約5

奈米至約70奈米之多孔奈米二氧化矽粒子。如本文上下文中所用，折射率總體上係指粒子之折射率。多孔奈米二氧化矽粒子可具有任何形狀之孔，限制條件係該等孔之尺寸不允許該未固化組合物中所存在較高折射率組份進入該等孔。一個實例係其中該孔包含在氧化矽殼(例如，中空奈米二氧化矽粒子)中所形成較低密度及低折射率之空隙(例如，含空氣之空隙)。該殼之厚度影響該等奈米粒子之強度。若使該中空二氧化矽粒子具有降低之折射率及增加之孔隙率，則該殼之厚度將減小且導致該等奈米粒子之強度(破裂強度)降低。不期望折射率低於約1.15之中空奈米二氧化矽粒子，此乃因該等粒子將具有不可接受之強度。假設粒子內部空隙之半徑為 x 且該粒子外殼之半徑為 y ，則由式 $P=(4\pi x^3/3)/(4\pi y^3/3)\times 100$ 表示之孔隙率(P)通常為約10-約60%、且較佳約20-約60%。

已習知製造該等中空奈米二氧化矽粒子之方法，例如於日本專利第JP-A-2001/233611號及日本專利第JP-A-2002/79616中所闡述者。

本發明未固化組合物中實心奈米二氧化矽之量可介於約1體積%至約40體積%之間、較佳約1體積%至約30體積%。本發明未固化組合物中多孔奈米二氧化矽之量可介於約1體積%至約60體積%之間。實心與多孔奈米二氧化矽之總體積%較佳為至少約10體積%。在本文中奈米二氧化矽粒子之體積%係定義成100乘以乾燥奈米二氧化矽粒子之體積除以具有若干固化位點之乾燥含氟彈性體、多烯烴交聯

劑及奈米二氧化矽粒子體積之和的商數。在其中該未固化組合物額外包含固化後留在該低折射率組合物中之組份的實施例中，分母之和額外包含該等乾燥組份之體積。舉例而言，在其中該未固化組合物包含起始劑以及具有若干固化位點之含氟彈性體、多烯烴交聯劑及奈米二氧化矽粒子之實施例中，奈米二氧化矽粒子之體積%係100乘以乾燥奈米二氧化矽粒子之體積除以具有若干固化位點之乾燥含氟彈性體、多烯烴交聯劑、奈米二氧化矽粒子及起始劑體積之和的商數。

實心奈米二氧化矽粒子與多孔奈米二氧化矽粒子可一起使用形成本發明低折射率組合物。此獲得優於彼等其中單獨使用實心奈米二氧化矽粒子或多孔奈米二氧化矽粒子者具有經改良耐磨性之低折射率組合物。實心奈米二氧化矽粒子與多孔奈米二氧化矽粒子可以任一在上述體積%範圍中之比例一起使用。通常，體積%實心奈米二氧化矽粒子對體積%多孔奈米二氧化矽粒子之約0.1:1至約4:1比例係有用的。上述中值粒徑之實心奈米二氧化矽粒子及多孔奈米二氧化矽粒子可一起使用形成本發明低折射率組合物。該等實心奈米二氧化矽粒子具有至少約20%但小於100%的經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。較佳地，該等實心奈米二氧化矽粒子具有至少約50%但小於100%的經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇；或該等實心奈米二氧化矽粒子具有至少約60%但小於100%的經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇；或該等實心奈米二氧化矽粒子具

有至少約75%但小於100%的經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇；或該等實心奈米二氧化矽粒子具有至少約90%但小於100%的經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。反應性矽烷醇係指官能化之前該等奈米二氧化矽粒子表面上可用於作為親核劑反應之矽烷醇。用非反應性取代基官能化係指使該等官能化矽烷醇鍵結至使該等官能化矽烷醇不能與未固化組合物之任何組份反應之取代基。非反應性取代基係指不與未固化組合物之任何組份反應之取代基。有用之非反應性取代基包含三烷基甲矽烷基，例如三甲基甲矽烷基。

可藉由習知方法實施實心奈米二氧化矽反應性矽烷醇被非反應性取代基取代之程度的表徵。舉例而言，使用吡啶作為探子利用奈米二氧化矽氣相滴定同時藉由DRIFTS(漫反射紅外傅立葉變換光譜)監測來表徵實心奈米二氧化矽粒子反應性矽烷醇被非反應性取代基取代的程度。

形成本發明低折射率組合物有用之氧基矽烷係包含以下之化合物：i)丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基官能基、ii)氧基矽烷官能基、及iii)連接該丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基官能基與氧基矽烷官能基之二價有機基團。氧基矽烷包含彼等由式 $X-Y-SiR^1R^2R^3$ 表示者。X代表丙烯醯氧基($CH_2=CHC(=O)O-$)或甲基丙烯醯氧基($CH_2=C(CH_3)C(=O)O-$)官能基。Y代表以共價鍵結至該丙烯醯氧基或該甲基丙烯醯氧基官能基及該氧基矽烷官能基之二價有機基團。Y基團之實例包含具有2-10個碳原子之經取代或未經取代伸烷

基、及具有6-20個碳原子之經取代或未經取代伸芳基。該等伸烷基及伸芳基視情況額外具有醚、酯及醯胺鍵於其中。取代基包含鹵素、巰基、羧基、烷基及芳基。 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 代表包含3個取代基(R^{1-3})之氧基矽烷官能基，其中一個至所有官能基皆可藉由(例如，親核)取代而被置換。舉例而言，該等 R^{1-3} 取代基中至少之一係諸如烷氧基、芳氧基或鹵素等基團且該取代基團包含一諸如氧基矽烷水解或縮合產物上存在之羥基、或基材薄膜表面上所存在之等效反應性官能基等基團。代表性 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 氧基矽烷取代包含其中 R^1 為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基、或鹵素，且 R^2 與 R^3 皆獨立選自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 烷芳基、鹵素、及氫者。 R^1 較佳為 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳氧基或鹵素。氧基矽烷之實例包含：丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷(APTMS 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)、丙烯醯基丙基三乙氧基矽烷、丙烯醯基丙基甲基二甲氧基矽烷、甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯基丙基三乙氧基矽烷、及甲基丙烯醯基丙基甲基二甲氧基矽烷。該等氧基矽烷中之較佳者係 APTMS 。

該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少之一係與該氧基矽烷一起存在於用於形成本發明低折射率組合物之未固化組合物中。氧基矽烷水解產物係指其中該等氧基矽烷 R^{1-3} 取代基中至少一者被羥基取代之化合物。舉例而言， $\text{X-Y-SiR}^2\text{OH}$ 。氧基矽烷縮合產物係指藉由一或多個氧基矽烷及

/或氧基矽烷水解產物之縮合反應所形成之產物。舉例而言，縮合產物例如： $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(OH)_2OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ ；及 $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ 。

用於形成本發明低折射率組合物之氧基矽烷與實心奈米二氧化矽粒子之相對量係為每平方奈米膠態奈米二氧化矽之實心奈米二氧化矽粒子表面積上平均有約0.3至約20、較佳約1.5至約14、更佳約2.5至約14個氧基矽烷分子。用於形成本發明低折射率組合物之氧基矽烷與多孔奈米二氧化矽粒子之相對量係為每平方奈米膠態奈米二氧化矽之多孔奈米二氧化矽粒子表面積上平均有約0.4至約30、較佳約2.0至約15、更佳約3.0至約12個氧基矽烷分子。

實際上，達成所選每平方奈米奈米二氧化矽粒子表面積氧基矽烷分子數目所需之氧基矽烷重量(以克表示)(L)可由以下等式確定：

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

其中：

I =氧基矽烷分子之所選數目/平方奈米奈米二氧化矽粒子表面積；

A =該等奈米二氧化矽粒子之乾燥重量(以克表示)；

K =氧基矽烷之分子量(以克/莫耳表示)；

R =該等奈米二氧化矽粒子之中值半徑(以奈米表示)；及

D =該等乾燥奈米二氧化矽粒子之密度(以克/立方公分表

示)。

該等奈米二氧化矽粒子之中值半徑(以奈米表示)係根據該等奈米二氧化矽粒子形成本發明氧基矽烷與實心奈米二氧化矽複合材料或低折射率組合物之前的電子顯微照片來確定。為確定中值半徑，掃描大面積奈米二氧化矽之透射式電子顯微照片底片以獲得數位影像。使用運行Khoros 2000軟體之A SUN工作站分析該數位影像並由其中獲得粒徑分佈。通常，分析數百個奈米二氧化矽粒子，並計算近似為球體之奈米二氧化矽粒子的數量中值粒徑。

在一實施例中，用於形成本發明未固化組合物之複合材料係藉由將實心奈米二氧化矽與氧基矽烷組合形成。舉例而言，將實心奈米二氧化矽溶膠與氧基矽烷視情況在極性非質子溶劑之存在下同時加熱來組合形成一複合材料。所得複合材料可與構成該未固化組合物之其他組份組合。

本發明之一實施例係用於光學顯示器之抗反射塗層的低折射率組合物，該組合物包含以下物質之反應產物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；(iv)自由基聚合起始劑；及(v) 複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

在一實施例中，用於形成本發明低折射率組合物之未固化組合物可形成並在塗佈於基材之前以及固化期間維持實

質上沒有能夠催化該氧基矽烷水解之化合物(亦即，水解觸媒)。水解觸媒係指除奈米二氧化矽以外可催化任一氧基矽烷取代基 R^{1-3} 之水解的任何化合物。舉例而言，水解觸媒包含：無機酸，例如鹽酸、硫酸、及硝酸；有機酸，例如草酸、乙酸、甲酸、甲烷磺酸、及甲苯磺酸；無機鹼，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀及氨；有機鹼，例如，三烷基胺及吡啶；及金屬螯合物及金屬醇鹽，例如，三異丙氧基鋁及四丁氧基銻。該等水解觸媒可催化氧基矽烷取代基(例如烷氧基、芳氧基或鹵素)與水之置換，並同時在其位置上形成羥基(矽烷醇)基團。此處，「實質上缺乏」及「實質上不含」係指該未固化組合物或包含氧基矽烷與奈米二氧化矽之複合材料包含約0.02重量%或以下的水解觸媒。

在一實施例中，該未固化組合物或包含氧基矽烷與奈米二氧化矽之複合材料包含約8重量%或以下的質子化合物。當該質子化合物為水時，該未固化組合物或包含氧基矽烷與奈米二氧化矽之複合材料較佳包含約1.5重量%或以下、且甚至約0.5重量%或以下的水，但包含大於0重量%的水。

在一實施例中，在將該未固化組合物塗佈於一基材上且藉由固化未固化組合物形成本發明低折射率反應產物期間及之後，未採取特定措施來排除水解觸媒或質子化合物(例如，水)。

在一實施例中，將包含0%以上水的實心奈米二氧化矽溶膠與氧基矽烷組合以形成複合材料或未固化組合物。可

將該複合材料或未固化組合物於室溫或於高溫下熟化。舉例而言，實心奈米二氧化矽可接觸氧基矽烷以形成複合材料，使該複合材料於室溫或於高溫下熟化約1小時至約7天之時期。該等熟化使得至少一部分氧基矽烷發生水解並形成該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少之一。在其中該複合材料或未固化組合物於高溫(例如約90℃之溫度下或約混合物溶劑之回流溫度下)下熟化之實施例中，熟化時期可較上述為短，例如約1至約12小時。

在一實施例中，當實心與多孔奈米二氧化矽一起使用時，可分別形成各自與氧基矽烷之複合材料並使其分別熟化。在一實施例中，當實心與多孔奈米二氧化矽一起使用時，可形成包含實心與多孔奈米二氧化矽二者與氧基矽烷之複合材料並使其熟化。在每一該實施例中，在該複合材料與該未固化組合物之其他組份結合之前使其於室溫或高溫下熟化。

在一實施例中，該氧基矽烷與奈米二氧化矽實質上同時與該未固化組合物之其他組份結合並在塗佈及固化之前使所得未固化組合物於室溫或高溫下熟化。

氧基矽烷及該氧基矽烷之水解及縮合產物上之丙烯醯氧基與甲基丙烯醯氧基官能基在環境條件下不與該未固化組合物之其他組份反應。然而，當該未固化組合物暴露於能量(例如，熱、光)或化學處理(例如，過氧化物自由基聚合起始劑)時，丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基官能基將與該未固化組合物之其他組份(例如，含氟彈性體固化位點、

多烯烴交聯劑)、以及該未固化組合物塗佈於其上之基材薄膜表面上所存在之官能基反應。在一實施例中，氧基矽烷與奈米二氧化矽複合材料可與其他未固化組合物反應性組份合併而不會不合意的導致該未固化組合物反應性組份固化之前反應(交聯)。

未固化組合物固化形成本發明低折射率組合物。該等未固化組合物較佳經由自由基起始機制固化。自由基可藉由若干習知方法產生，例如，藉由視情況該未固化組合物中所包含之有機過氧化物、偶氮化合物、過硫酸鹽、氧化還原起始劑、及其組合的熱分解、或藉由輻射(例如，紫外(UV)輻射、 γ 輻射、或電子束輻射)。該等未固化組合物較佳利用UV輻射經由輻照來固化。

在其中使用UV輻射輻照固化該未固化組合物之實施例中，該未固化組合物包含通常介於1與10 phr之間、較佳介於5與10 phr之間的光起始劑。光起始劑可單獨使用或兩種或以上結合使用。有用之自由基光起始劑包含彼等通常用於UV固化丙烯酸酯聚合物者。有用之實例光起始劑包含二苯甲酮及其衍生物；苯偶姻、 α -甲基苯偶姻、 α -苄基苯偶姻、 α -烯丙基苯偶姻、 α -苄基苯偶姻；苯偶姻醚，例如，聯苯醯二甲基縮酮(以Irgacure® 651自市場上購得(自Ciba Specialty Chemicals公司，Tarrytown, NY, USA購得之Irgacure®產品))、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻正丁基醚；苯乙酮及其衍生物，例如，2-羥基-2-甲基-1-苄基-1-丙酮(以Darocur® 1173自市場上購得(自Ciba

Specialty Chemicals 公司，Tarrytown, NY, USA 購得之 Darocur® 產品))及 1-羥基環己基苯基酮(以 Irgacure® 184 自市場上購得)；2-甲基-1-[4-甲硫基)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮(以 Irgacure® 907 自市場上購得)；苯甲醯基甲酸烷基酯，例如，苯甲醯基甲酸甲酯(以 Darocur® MBF 自市場上購得)；2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(以 Irgacure® 369 自市場上購得)；芳族酮，例如，二苯甲酮及其衍生物及蒽醌及其衍生物；鎢鹽，例如，重氮鹽、碘鎢鹽、鎢鹽；鈦錯合物，例如彼等以「CGI 784 DC」亦自 Ciba Specialty Chemicals 公司購得者；鹵代甲基硝基苯；及單-及雙-醯基磷，例如，彼等自 Ciba Specialty Chemicals 公司以商標名 Irgacure® 1700、Irgacure® 1800、Irgacure® 1850、Irgacure® 819、Irgacure® 2005、Irgacure® 2010、Irgacure® 2020 及 Darocur® 4265 購得者。此外，敏化劑(例如，自 Ciba Specialty Chemicals 公司以 Darocur® ITX 購得之 2-及 4-異丙基噻噸酮)可與上述光起始劑結合使用。

光起始劑通常藉由波長介於約 254 奈米與約 450 奈米之間的入射光活化。在一實施例中，該未固化組合物係藉由來自在約波長 260 奈米、320 奈米、370 奈米及 430 奈米處具有強發射之高壓汞燈的光來固化。在此實施例中，有用的係至少一在較短波長(亦即 245-350 奈米)處具有較強吸收之光起始劑與至少一在較長波長(亦即 350-450 奈米)處具有較強吸收之光起始劑之組合來固化本發明未固化組合物。此一

起始劑混合物獲得自UV光源發射之能量的最有效利用。在較短波長處具有較強吸收之光起始劑實例包含聯苯醯二甲基縮酮(Irgacure® 651)及苯甲醯甲酸甲酯(Darocur® MBF)。在較長波長處具有較強吸收之光起始劑實例包含2-及4-異丙基噻噸酮(Darocur® ITX)。此光起始劑混合物之一實例係10重量份數Irgacure® 651與Darocur® MBF之2:1重量比混合物至1重量份數Darocur® ITX。

當UV固化時熱起始劑亦可與光起始劑一起使用。有用熱起始劑包含(例如)偶氮、過氧化物、過硫酸鹽及氧化還原起始劑。

本發明未固化組合物之UV固化可在實質上不存在氧之情況下實施，此乃因氧可不利地影響某些UV光起始劑之性能。為排除氧，UV固化可在惰性氣體(例如，氮)之氣氛下進行。

本發明未固化組合物之UV固化可在環境溫度下實施。約60℃至約85℃之高溫係有用的，且較佳為約75℃之溫度。在高溫下實施UV固化獲得更完全固化。

當使用有機過氧化物之熱分解產生自由基以固化該未固化組合物時，該未固化組合物通常包含介於1與10 phr之間、較佳介於5與10 phr之間的有機過氧化物。有用的自由基熱起始劑包含(例如)偶氮、過氧化物、過硫酸鹽及氧化還原起始劑、及其組合。有機過氧化物較佳且實例有機過氧化物包含：1,1-雙(第三-丁基過氧基)-3,5,5-三甲基環己烷；1,1-雙(第三-丁基過氧基)環己烷；2,2-雙(第三-丁基過

氧基)辛烷；正丁基-4,4-雙(第三-丁基過氧基)戊酸酯；2,2-雙(第三-丁基過氧基)丁烷；2,5-二甲基己烷-2,5-二羥基過氧化物；二-第三-丁基過氧化物；第三-丁基過氧化異丙苯；過氧化異丙苯； α,α' -雙(第三-丁基過氧基-間-異丙基)苯；2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基過氧基)己烷；2,5-二甲基-2,5-二(第三-丁基過氧基)己烯-3；過氧化苯甲醯；第三-丁基過氧基苯；2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)-己烷；第三-丁基過氧基馬來酸；及過氧基異丙基碳酸第三-丁基酯。過氧化苯甲醯係較佳有機過氧化物。有機過氧化物可單獨使用或兩種或以上結合使用。

用於形成本發明低折射率組合物之未固化組合物視情況包含非反應性組份，例如，有助於塗佈以及處理及轉移之溶劑。因此，本發明進一步包含一用於形成用於抗反射塗層之低折射率組合物的液體混合物，該液體混合物包含其中溶有以下物質之溶劑：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；及(iv)自由基聚合起始劑；其中該溶劑其中懸浮有複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

該未固化組合物中可包含溶劑以降低該未固化組合物之黏度以有助於塗佈。包含溶劑之未固化組合物的適宜黏度水平取決於各種因素，例如，抗反射塗層之期望厚度、施

加技術、及該未固化組合物欲施加於其上之基材，且由熟悉該項技術者無需過多試驗即可確定。通常，該未固化組合物中溶劑之量為約10重量%至約60重量%、較佳約20重量%至約40重量%。

溶劑係經選擇以便其不會不利地影響該未固化組合物之固化性質或侵蝕光學顯示器基材。此外，溶劑係經選擇以便將該溶劑添加於該未固化組合物中不會使奈米二氧化矽凝聚。此外，溶劑應經選擇以便其具有適宜乾燥速率。換言之，溶劑不能乾的太慢，此可不合意的延遲自該未固化組合物製備抗反射塗層之進程。其亦不能乾的太快，此可造成缺陷，例如，所得抗反射塗層中有針孔或凹坑。有用之溶劑包含極性非質子有機溶劑，且代表性實例包含脂肪族及環脂族：酮，例如，甲基乙基酮及甲基異丁基酮；酯，例如，乙酸丙酯；醚，例如，二-正-丁基醚；及其組合。較佳溶劑包含乙酸丙酯及甲基異丁基酮。低碳烷基烴基醇(例如，甲醇、乙醇、異丙醇等)可存在於該溶劑中，但應佔該溶劑重量的約8%或以下。

本發明進一步包含一種在光學顯示器基材上形成抗反射塗層之方法，該方法包含：

(i) 製備一液體混合物，該液體混合物包含其中溶有以下物質之溶劑：具有至少一個固化位點之含氟彈性體；多烯烴交聯劑；具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；自由基聚合起始劑；且其

中該溶劑其中懸浮有複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇；

(ii)將該液體混合物之塗層施加於一光學顯示器基材上以在該基材上形成液體混合物塗層；

(iii)自該液體混合物塗層移除溶劑以在該基材上形成未固化塗層；及

(iv)固化該未固化塗層且由此在該光學顯示器基材上形成抗反射塗層。

在一實施例中，形成抗反射塗層之方法使得複數個實心奈米二氧化矽粒子位於該抗反射塗層中實質上靠近該基材處。

在一實施例中，該液體混合物之製備係在實質上缺乏能夠催化該氧基矽烷水解之化合物的情況下實施，如本文先前所述。

本發明方法包含將該液體混合物塗佈於光學顯示器基材上形成液體混合物塗層之步驟。在一實施例中，該塗佈步驟可在單一塗佈步驟中實施。用於在單一塗佈步驟中將未固化組合物施加於基材上之塗佈技術係彼等能夠在一基材上形成薄均勻液體層者，例如，微凹版塗佈(例如美國專利公開案第2005/18733號中所闡述者)。

本發明方法包含一自該液體混合物塗層移除溶劑以在該基材上形成未固化塗層之步驟。該溶劑可藉由習知方法移除，例如，熱、真空及一接近經塗佈液體混合物之惰性氣

體流。

本發明方法包含一固化該未固化塗層之步驟。如本文先前所討論，該未固化塗層較佳藉由自由基起始機制來固化。自由基可藉由習知方法產生，例如，藉由視情況該未固化組合物中所包含有機過氧化物之熱分解、或藉由輻射(例如，紫外(UV)輻射、 γ 輻射、或電子束輻射)。未固化組合物較佳藉由UV固化，此乃因當該固化技術以工業規模實施時其相對低成本及速度。

固化抗反射塗層之厚度小於約120奈米且大於約80奈米、且較佳小於約110奈米且大於約90奈米、最佳為約100奈米。

本發明進一步包含一物件，該物件包含一具有抗反射塗層之基材，其中該塗層包含以下物質之反應產物：(i)具有至少一個固化位點之含氟彈性體；(ii)多烯烴交聯劑；(iii)具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；(iv)自由基聚合起始劑；及(v)複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

在一實施例中，複數個實心奈米二氧化矽粒子係位於該抗反射塗層中實質上靠近該基材，亦即經分層抗反射塗層。

具有本發明抗反射塗層之基材可用於顯示器表面、光學透鏡、窗戶、光學偏光器、濾光器、光亮膠片及照片、清

晰聚合物薄膜、及諸如此類。基材可為透明或防眩光且包含乙醯化纖維素(例如，三乙醯基纖維素(TAC))、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET))、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯、聚乙醇醇、聚苯乙烯、玻璃、乙烯基化合物、耐綸、及諸如此類。較佳基材係TAC、PET及PMMA。該等基材視情況具有施加於該基材與該抗反射塗層之間之硬塗層，例如(但不限於)丙烯酸酯硬塗層。

本文所用術語「鏡面反射」及「鏡面反射率」係指進入一以鏡面角為中心約2度頂角之出射錐的光線反射率。術語「漫反射」或「漫反射率」係指在上文所定義鏡面錐以外之光線反射。透明基材上本發明低折射率組合物之鏡面反射率為約2.0%或以下、較佳約1.7%或以下。

當本發明低折射率組合物用作顯示器基材上之抗反射塗層時，其具有優越耐磨性及低 R_{VIS} 。本發明包含 R_{VIS} 小於約1.3%且如藉由方法1磨損後藉由方法4所測定劃傷%小於或等於10、較佳小於或等於7之抗反射塗層。

實例

所用關鍵材料

APTMS：丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷，氧基矽烷(Aldrich, 92%)

Darocur® ITX：2-異丙基噻噸酮與4-異丙基噻噸酮之混合物，自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA購得之光起始劑

Genocure® MBF：苯甲醯基甲酸甲酯，自 Rahn USA 公司，IL, USA 購得之光起始劑

Irgacure® 651：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮，自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA 購得之光起始劑。

Irgacure® 907：2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮，自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA 購得之光起始劑

Nissan MEK-ST：存於含約 0.5 重量 % 水之甲基乙基酮中之二氧化矽膠體，中值粒徑 d_{50} 為約 10-16 奈米，30-31 重量 % 二氧化矽，自 Nissan Chemical America 公司，Houston, TX, USA 購得。Nissan MEK-ST 藉由固態 ^{29}Si 及 ^{13}C NMR (核磁共振) 光譜檢驗顯示，該等 MEK-ST 奈米二氧化矽粒子之表面 (反應性矽烷醇) 經三甲基甲矽烷基取代基官能化。

Nissan MEK-ST 實心奈米二氧化矽反應性矽烷醇經三甲基甲矽烷基取代基取代程度之表徵：

實心奈米二氧化矽反應性矽烷醇經非反應性取代基取代程度之表徵可藉由 DRIFTS (漫反射紅外傅立葉變換光譜) 來實施。Nissan MEK-ST 實心奈米二氧化矽反應性矽烷醇經非反應性三甲基甲矽烷基取代基取代程度之表徵係藉由 DRIFTS 如下實施。

藉由於室溫下蒸發移除奈米二氧化矽膠體中之溶劑以產生二氧化矽奈米膠體粉末。使用 Biorad FTS 6000 FTIR 光譜儀中之 Harrick 'praying Mantis' DRIFTS 輔助設備進行

DRIFTS 量測。將樣品在 KCl 中稀釋至濃度為 10% 用於 DRIFTS 分析。製備該等稀釋物時避免研磨以避免改變該奈米二氧化矽表面之性質。使用 Thermo Scientific 之 GRAMS/32 光譜軟體組實施資料處理。進行基線偏移校正後，使用 Kubelka-Munk 變換將資料進行變換以線性化對樣品濃度之響應。在所有比較中將光譜標準化成接近 1874 cm^{-1} 之二氧化矽泛頻帶的高度以校正樣品濃度的微小差異。將 Nissan MEK-ST 樣品與 Nissan IPA-ST 樣品 (Nissan IPA-ST 係存於異丙醇中之未經官能化 Nissan MEK-ST) 進行比較。獲得一樣品之 DRIFTS 光譜。然後將此樣品引入包含 APTMS 之開口容器的密閉容器中並在此容器中於標準條件下維持 1 小時。不破壞該樣品，然後獲得該樣品之 DRIFTS 光譜。在約 3737 cm^{-1} 處觀察到之譜帶對應於反應性矽烷醇基團。對於 Nissan IPA-ST 而言，由於該樣品暴露於 APTMS 此譜帶之強度明顯降低。不欲受限於理論，本發明者相信此係由於未官能化反應性矽烷醇與 APTMS 相互作用之故。對於 Nissan MEK-ST 而言，作為將該樣品暴露於 APTMS 之結果，此譜帶之強度實質上無變化。不欲受限於理論，本發明者相信此係由於 Nissan MEK-ST 表面上相對缺乏與 APTMS 相互作用之反應性矽烷醇之故。根據針對 Nissan IPA-ST 樣品所得出反應性矽烷醇譜帶在 3737 cm^{-1} 處之累積強度，估計該 Nissan MEK-ST 樣品上反應性矽烷醇覆蓋率小於在 Nissan IPA-ST 樣品上所觀察到覆蓋率的 5%。因此，在 Nissan MEK-ST 表面上約 95% 或以上的反應

性矽烷醇被非反應性取代基(三甲基甲矽烷基)取代。

Nissan MEK-STL：存於甲基乙基酮中之二氧化矽膠體，根據Nissan文獻中值粒徑 d_{50} 為約40-50奈米，30-31重量%二氧化矽，自Nissan Chemical America公司，Houston, TX, USA購得。

Sartomer SR454：乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，自Sartomer公司，Exton, PA, USA購得之未氟化多烯烴交聯劑

Sartomer SR533：三烯丙基異氰脲酸酯，自Sartomer公司，Exton, PA, USA購得之未氟化多烯烴交聯劑。

SKK 中空奈米二氧化矽：存於甲基異丁基酮中之「ELCOM」級中空奈米氧化矽膠體，中值粒徑 d_{50} 為約41奈米，約20.3重量%二氧化矽，自Shokubai Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha(日本)購得

Viton® GF200S：二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯及固化位點單體之共聚物，自DuPont Performance Elastomers, DE, USA購得之含氟彈性體。

方法

方法1：表面磨損

將一片3.7公分×7.5公分塗佈有本發明抗反射塗層之基材薄膜藉由用膠帶將該薄膜之邊緣固定至平面玻璃板基材上而安裝於該板表面上，其中經塗佈表面朝上。將Liberon級0000號鋼絲絨切割成稍大於1×1公分之片。將一切割成1×1公分之軟(順從)發泡體墊放置於該鋼絲絨墊之上並將200克

保持於滑配合 Delrin® 襯套中之黃銅砧碼放置於該發泡體墊頂部。藉由步進馬達驅動之 MB2509P5J-S3 CO18762 型平移台移動該襯套。VELMEX VXM 步進馬達控制器驅動該步進馬達。將該鋼絲絨及砧碼總成放置於薄膜表面上並在 3 公分距離上以 5 公分/秒之速度在該薄膜表面上來回摩擦 10 個循環(通過 20 次)。

方法 2：鏡面反射率(R_{VIS})之量測

製備一片 3.7 公分×7.5 公分塗佈有本發明抗反射塗層之基材薄膜，其藉由將黑色 PVC 電膠帶條(Nitto Denko，21 號 PVC 塑膠帶)黏著於該薄膜未塗佈側以排除所捕獲氣泡之方式來破壞背面反射供量測用。然後使該薄膜保持垂直於光譜儀之光程。捕獲在垂直入射約 2 度內之反射光並引導至紅外延伸範圍光譜儀(Filmetrics，F50 型)。該光譜儀係利用其背面粗糙化並塗黑之低反射標準物 BK7 玻璃在 400 奈米與 1700 奈米之間進行校準。以約 2 度之受光角在垂直入射處量測鏡面反射。以約 1 奈米之間隔記錄介於 400 奈米至 1700 奈米之間的反射光譜。藉由使用長偵測器積分時間獲得低雜訊光譜以便該儀器以約 6% 反射而處於全量程或飽和。藉由對該光譜之 3 次或以上單獨量測值求平均達成雜訊進一步降低。根據所記錄光譜報告之反射率係 x 、 y 及 Y 之色彩計算結果，其中 Y 報告為鏡面反射率(R_{VIS})。針對具有 C 型光源之 10 度標準觀察器實施色彩坐標計算。

方法 3：濁度

濁度係根據 ASTM D 1003 之方法「Standard Test Method

for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics」使用自BYK-Gardner USA, Columbia, MD購得之「BYK Gardner Haze-Guard Plus」來實施。

方法4：定量表面磨損

本發明方法涉及使藉由方法1磨損之薄膜成影像並藉由該影像之軟體處理定量該經磨損薄膜上劃傷面積百分比。

不存在涵蓋所有可能性之單一影像分析程序。熟悉該項技術者應瞭解，所實施之影像分析極為精確。本文給出通用導則，同時應瞭解未規定參數在熟悉該項技術者無需過多實驗即可辨別出之能力範圍內。

此分析假設存在該樣品之「同軸」及「離軸」照明二者且在與垂直入射成約7度之反射光中獲得影像。亦假設該等劃痕在該影像中處於垂直定向。適宜影像反差度無需過多實驗即可由熟悉該項技術之專業人員確立。影像反差度係由光照強度、攝影機白色及暗參考設定、基材之折射率、低折射率組合物之折射率及厚度控制。將一片黑電膠帶黏著於基材背面亦使影像反差度增加。此具有破壞背面反射之效果。

用於分析薄膜上藉由方法1所產生劃傷區域之影像係自連接至電腦中影像擷取卡之視訊攝影機獲得。此影像係灰度階640×480像素影像。攝影機上之光學元件將經磨損區域放大以便成像區域之寬度為7.3毫米(其大部分為1公分寬的經磨損區域)。

Adobe PhotoShop V7 連同 Reindeer Graphic 用於

PhotoShop之影像處理工具箱插件用於如下文所述處理該影像。

首先將影像轉化成灰度階影像(如果其還不是)。在刮擦方向上實施25個像素之運動模糊以突出該等劃痕並弱化雜訊及對薄膜之外部損壞。此模糊處理實施三件事情來清理該影像。首先，藉由與背景求平均弱化對該薄膜在除磨損方向以外方向上的損壞。第二，藉由與背景求平均移除個別白點。第三，藉由在成行劃痕之間求平均填充任何該等劃痕中之小間隙。

在準備進行影像中像素強度之自動反差度調節時，選擇四個靠近左上角之像素。將該等像素以200(出自255)之強度填充在內。此步驟確保該影像中有一些不同於未經磨損材料之暗背景的標記，在未經磨損材料之情況下影像中無明亮劃痕。此具有限制自動反差度調節之作用。所用自動反差度調節稱為「直方圖限值：最大-最小」，其改變影像之反差度以便該直方圖填充可用於8-位元灰度階影像中之0-255級。

然後將一傳統濾色器施加於該影像，此在水平方向上獲得派生影像並然後將初始影像添加回至派生影像。此具有突出垂直劃痕邊緣的作用。

在128灰度階處施加雙位準臨限值。將128或更高級處之像素設定為白色(255)且低於128亮度之像素設定為黑色(0)。然後將影像反轉以使黑色像素變成白色且白色像素變成黑色。此旨在適應在最終步驟中使用的總體量測特徵，

該最終步驟係對黑色區域應用總體量測。此結果係以影像中黑色像素的百分比給出。此係藉由方法1所劃傷總面積的百分比(亦即劃傷%)。每個影像整個程序花費數秒鐘。許多經磨損樣品皆可藉由此方法快速並重複地進行評價，此與傳統方法中所需要之人操作者無關。

方法5：塗佈方法

如美國專利第4,791,881號中所述使用 Yasui-Seiki 有限公司(Tokyo, 日本)微凹版塗佈裝置用未固化組合物塗佈一基材薄膜。該裝置包含刮刀及 Yasui-Seiki 公司輥直徑為20毫米之230號凹版輥(230條線/英吋)，1.5-3.5微米濕厚度範圍)。使用6.0 rpm之凹版輥轉數及0.5米/分鐘之傳送線速度實施塗佈。

表1

表1報告實例1-10及比較實例A-D以下參數及之結果。表1行標題係定義如下：「熱或UV固化」(塗層之固化方法)；「體積%奈米二氧化矽」(100乘以乾燥奈米二氧化矽粒子之體積除以具有若干固化位點之乾燥含氟彈性體、多烯烴交聯劑、奈米二氧化矽粒子及起始劑體積之和的商數)、「重量%奈米二氧化矽」(100乘以乾燥奈米二氧化矽粒子之重量除以具有若干固化位點之乾燥含氟彈性體、多烯烴交聯劑、奈米二氧化矽粒子及起始劑重量之和的商數)、「氧基矽烷」(所用氧基矽烷之身份)、「氧基矽烷(分子/奈米²)」(每平方奈米形成複合材料所用膠態奈米二氧化矽之奈米二氧化矽粒子表面積上平均氧基矽烷分子數)、

「 R_{VIS} 」(藉由方法2測定之鏡面反射率)、「濁度」(如藉由方法3測定之濁度)、及「劃傷%」(藉由方法4所量測表面磨損之定量(%面積))。

表 1

實例編號	熱或UV固化	體積%奈米二氧化矽	重量%奈米二氧化矽	氧基矽烷	氧基矽烷(分子/奈米 ²)	R _{vis} (%)	濁度	劃傷%
1	熱	25	32	APTMS	3.8	1.54	0.51	<1
2	熱	16	21	APTMS	3.8	1.31	0.5	5-10
3	UV	27	36	APTMS	7.7	1.96	0.78	5
4	UV	18	24	APTMS	3.8	1.3	0.97	6
5	UV	27	36	APTMS	3.8	1.75	0.77	4
6	熱	16	21	APTMS	3.8	1.16	0.98	5
7	熱	25	32	APTMS	0.32	1.49	0.51	6
8	熱	25	32	APTMS	1.6	1.44	0.51	6
9	熱	25	32	APTMS	3.8	1.46	0.8	1
10	熱	25	32	APTMS	7.7	1.51	0.85	7
A	熱	25	32	ATMS ^I	3.8	1.39	0.5	17
B	熱	25	32	HTMS ^{II}	3.8	1.14	1.13	99
C	熱	25	32	APTMS	0.16	2.03	1.08	19
D	UV	0	0	0	NA	1.20	0.84	61

I: ATMS = 烯丙基三甲氧基矽烷

II: HTMS = 十七氟-1,1,2,2,2-四氫癸基三甲氧基矽烷

實例 1

藉由於室溫下將 1.32 克 APTMS 與 16.67 克 Nissan MEK-ST(乾燥密度 2.32 g/cc)組合形成複合材料。進一步使用之前將此複合材料於室溫下保持約 24 小時。經過此時期後，該複合材料包含 APTMS 及 APTMS 之水解及縮合產物。

Nissan MEK-ST 中該等奈米二氧化矽粒子之 d_{50} 粒徑係藉由以下程序確定。掃描大面積奈米粒子之透射式電子顯微照片底片以獲得數位影像。使用 Khoros 2000 軟體之 A SUN 工作站用於粒徑分佈之影像分析。分析大約 150 個粒子，且經量測 d_{50} 為 16 奈米。

藉由將 45 克 10 重量 %Viton® GF200S(乾燥密度 1.8 g/cc)存於乙酸丙酯中之溶液、0.45 克過氧化苯甲醯(乾燥密度 1.33 g/cc)及 0.45 克 Sartomer SR533(乾燥密度 1.16 g/cc)在 60.14 克乙酸丙酯中組合形成一包含含氟彈性體之混合物。

於室溫下將 8.94 克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中以形成未固化組合物。然後藉助 0.47 微米 Teflon® PTFE 膜過濾器過濾該未固化組合物並在製備 2 至 5 小時內用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈 40.6 公分 $\times$ 10.2 公分經抗靜電處理、丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜條。將經塗佈薄膜切割成 10.2 公分 $\times$ 12.7 公分區段並藉由於 120°C 下在氮氣氛下加熱 20 分鐘固化。經固化塗層具有約 100 奈米之厚度。

藉由方法1(表面磨損)磨損該等經塗佈及固化薄膜區段。藉由方法2(鏡面反射率之量測)量測經磨損薄膜區段之 R_{VIS} 。藉由方法3(濁度)量測經磨損薄膜區段之濁度。藉由方法4(定量表面磨損)量測經磨損薄膜區段之劃傷%。結果報告於表1中。

實例2

此實例遵循實例1之程序，其中有以下改變。將Viton[®] GF-200S、過氧化苯甲醯及Sartomer SR533溶於40.33克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將5.22克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表1中。

實例3

此實例遵循實例1之程序，其中有以下改變。該複合材料係用2.65克APTMS製得。該包含含氟彈性體之混合物係藉由將35.35克Viton[®] GF200S(10重量%存於乙酸丙酯中)、0.39克Sartomer SR533、0.50克Sartomer SR454(乾燥密度1.1 g/cc)、0.05克Darocur ITX、0.35克Irgacure 651、及0.18克Genocure MBF(Darocur ITX、Irgacure 651及Genocure MBF之乾燥密度皆為1.15 g/cc)在40.74克乙酸丙酯中組合而形成。將9.24克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。藉由在85°C在氮氣氛下加熱並利用VWR B100P型UV光源輻照5分鐘來固化該經塗佈薄膜。該燈放置於距經塗佈薄膜之中心為2英吋處，且在此距離處在365奈米下

該燈能通量為2,100至8,400 mJ/cm²。結果報告於表1中。

實例4

此實例遵循實例3之程序，其中有以下改變。此複合材料係用1.32克APTMS製得。將包含Viton® GF200S、Sartomer SR533、Sartomer SR454、Darocur ITX、Irgacure 651及Genocure MBF之混合物溶於41.03克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將5.71克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。結果報告於表1中。

實例5

此實例遵循實例3之程序，其中有以下改變。此複合材料係用1.32克APTMS製得。將包含Viton® GF200S、Sartomer SR533、Sartomer SR454、Darocur ITX、Irgacure 651、及Genocure MBF之混合物溶於45.40克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將9.79克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。結果報告於表1中。

實例6

此實例遵循實例1之程序，其中有以下改變。將Viton® GF-200S、過氧化苯甲醯、Sartomer SR533溶於50.33克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將5.22克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表1中。

實例7

此實例遵循實例1之程序，其中有以下改變。此複合材料係用0.11克APTMS製得。將Viton® GF-200S、過氧化苯

甲醯及 Sartomer SR533 溶於 60.74 克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將 8.34 克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表 1 中。

實例 8

此實例遵循實例 1 之程序，其中有以下改變。此複合材料係用 0.55 克 APTMS 製得。將 Viton[®] GF-200S、過氧化苯甲醯及 Sartomer SR533 溶於 60.52 克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將 8.56 克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表 1 中。

實例 9

此實例遵循實例 1 之程序，其中有以下改變。將 Viton[®] GF-200S、過氧化苯甲醯及 Sartomer SR533 溶於 60.14 克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將 8.95 克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表 1 中。

實例 10

此實例遵循實例 1 之程序，其中有以下改變。此複合材料係用 2.65 克 APTMS 製得。將 Viton[®] GF-200S、過氧化苯甲醯及 Sartomer SR533 溶於 59.48 克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將 9.60 克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表 1 中。

比較實例 A

此實例遵循實例10之程序，其中有以下改變。此複合材料係用0.84克烯丙基三甲氧基矽烷(ATMS)代替APTMS製得。結果報告於表1中。

比較實例 B

此實例遵循實例1之程序，其中有以下改變。此複合材料係用2.95克十七氟-1,1,2,2-四氫癸基三甲氧基矽烷(HTMS)代替APTMS製得。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表1中。

比較實例 C

此實例遵循實例1之程序，其中有以下改變。此複合材料係用製得0.06克APTMS。將Viton® GF-200S、過氧化苯甲醯及Sartomer SR533溶於60.77克乙酸丙酯中以形成包含含氟彈性體之混合物。將8.31克複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。經塗佈薄膜係丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜。結果報告於表1中。

比較實例 D

此實例遵循實例3之程序，其中有以下改變。該包含含氟彈性體之混合物係在25.69克乙酸丙酯中形成。未將奈米二氧化矽與氧基矽烷之複合材料添加於包含含氟彈性體之混合物中。結果報告於表1中。

表 2

表2報告實例11-19及比較實例E至H之結果。表2行標題及單位經定義與表1中之類似標題相同。

實例 11

藉由於室溫下將2.65克APTMS與16.67克Nissan MEK-ST組合形成實心奈米二氧化矽混合物。藉由於室溫下將0.96克APTMS與11.33克SKK中空奈米二氧化矽組合形成中空奈米二氧化矽混合物。進一步使用之前將該等混合物分別於室溫下保持約24小時。經過此時期後，該實心奈米二氧化矽混合物包含APTMS及APTMS之水解及縮合產物。

Nissan MEK-ST中之實心奈米二氧化矽粒子、及SKK中空二氧化矽中之中空奈米二氧化矽粒子之中值粒徑 d_{50} 藉由以下程序確定。掃描大面積奈米粒子之透射式電子顯微照片底片以獲得數位影像。使用Khoros 2000軟體之A SUN工作站用於粒徑分佈之影像分析。分析大約150個實心奈米二氧化矽粒子，且經量測 d_{50} 為約16奈米。分析大約150個中空奈米二氧化矽粒子，且經量測 d_{50} 為約41奈米。

一包含含氟彈性體之混合物係藉由將35.14克10重量%Viton® GF200S存於乙酸丙酯中之溶液、0.39克Sartomer SR533、0.05克Darocur ITX、0.35克Irgacure 651、及0.18克Genocure MBF在40.55克乙酸丙酯中組合來形成。

向該包含含氟彈性體之混合物中添加4.48克實心奈米二氧化矽混合物及2.61克中空奈米二氧化矽混合物。

表 2

實例 編號	熱或 UV固 化	體積%實心 奈米二氧化 矽	重量%實心 奈米二氧化 矽	體積%中空 奈米二氧化 矽	重量%中空 奈米二氧化 矽	氧基矽烷/實 心奈米二氧化 矽 (分子/奈米 ²)	氧基矽烷/中 空奈米二氧化 矽 (分子/奈米 ²)	R _{vis} (%)	濁 度	劃 傷%
11	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.33	0.98	1.4
12	UV	9.1	12.7	9.1	8.7	7.68	9.84	1.25	0.46	1.9
13	UV	14.0	19.1	23.3	21.8	7.68	9.84	1.23	0.37	1.9
14	UV	13.3	18.7	8.9	8.6	7.68	9.84	1.44	0.97	3
15	熱	16.6	21.7	5.7	7.4	3.84	4.92	1.38	1.05	0.3
16	UV	14.1	19.2	28.1	26.3	7.68	9.84	1.03	0.28	8
17	UV	11.5	15.9	30.2	28.5	7.68	9.84	0.99	0.22	6
E	UV	11.5	15.9	30.2	28.5	7.68	9.84	0.66	0.86	100
F	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.06	0.67	26
18	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.10	0.34	3.9
19	UV	17.3	21.6	0	0	12	NA	1.03	0.54	1.5
G	UV	17.3	21.2	0	0	NA	NA	1.18	0.28	98.4
H	UV	17.3	21.2	0	0	NA	NA	1.22	0.22	99.5

然後藉助0.47微米Teflon® PTFE膜過濾器過濾所得未固化組合物並在製備2至5小時內用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈40.6公分×10.2公分丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜條。

將經塗佈薄膜切割成10.2公分×12.7公分區段並藉由於85℃下在氮氣氛下加熱並利用VWR B100P型UV光源輻照5分鐘來固化。該燈放置於距經塗佈薄膜之中心為2英吋處，且在此距離處在365奈米下該燈能通量介於2,000-8,400 J之間。

藉由方法1(表面磨損)磨損該等經塗佈及固化薄膜區段。藉由方法2(鏡面反射率之量測)量測經磨損薄膜區段之 R_{VIS} 。藉由方法3(濁度)量測經磨損薄膜區段之濁度。藉由方法4(定量表面磨損)量測經磨損薄膜區段之劃傷%。結果報告於表2中。

實例 12

此實例遵循實例11之程序，其中有以下改變。該包含含氟彈性體之混合物係在34.7克乙酸丙酯中形成。向包含含氟彈性體之混合物中添加2.80克實心奈米二氧化矽混合物及2.44克中空奈米二氧化矽混合物。結果報告於表2中。

實例 13

此實例遵循實例11之程序，其中有以下改變。該包含含氟彈性體之混合物係在43.1克乙酸丙酯中形成。向包含含氟彈性體之混合物中添加5.60克實心奈米二氧化矽混合物及8.14克中空奈米二氧化矽混合物。結果報告於表2中。

實例 14

此實例遵循實例 11 之程序，其中有以下改變。該包含含氟彈性體之混合物額外包含 0.5 克 Sartomer SR454。該包含含氟彈性體之混合物係在 40.5 克乙酸丙酯中形成。向包含含氟彈性體之混合物中添加 4.99 克實心奈米二氧化矽混合物及 2.90 克中空奈米二氧化矽混合物。結果報告於表 2 中。

實例 15

此實例遵循實例 11 之程序，其中有以下改變。該實心奈米二氧化矽混合物係藉由於室溫下將 1.32 克 APTMS 與 16.67 克 Nissan MEK-ST 組合來形成。該中空奈米二氧化矽混合物係藉由於室溫下將 0.48 克 APTMS 與 11.33 克 SKK 中空奈米二氧化矽組合來形成。該包含含氟彈性體之混合物係藉由將 45 克 10 重量 % Viton® GF200S 存於乙酸丙酯中之溶液、0.45 克過氧化苯甲醯、及 0.45 克 Sartomer SR533 在 60.18 克乙酸丙酯中組合而形成。向包含含氟彈性體之混合物中添加 5.96 克實心奈米二氧化矽混合物及 2.68 克中空奈米二氧化矽混合物。藉由於 120°C 下在氮氣氛中加熱 20 分鐘固化該經塗佈薄膜。結果報告於表 2 中。

實例 16

此實例遵循實例 11 之程序，其中有以下改變。

一實心奈米二氧化矽混合物係藉由於室溫下將 2.65 克 APTMS 與 16.67 克 Nissan MEK-ST 組合而形成。一中空奈米二氧化矽混合物係藉由於室溫下將 2.65 克 APTMS 與 12.14

克SKK中空奈米二氧化矽組合而形成。進一步使用前將此混合物保持約24小時。

一包含含氟彈性體之混合物係藉由將35.30克10重量%Viton® GF200S含氟彈性體存於MIBK(甲基異丁基酮)中之溶液、0.39克Sartomer SR533及0.350克Irgacure 651、及51.47克MIBK組合而形成。

向包含含氟彈性體之混合物中添加5.80克實心奈米二氧化矽混合物及10.79克中空奈米二氧化矽混合物。

該經塗佈薄膜係使用由Fusion UV Systems/Gaithersburg MD提供之UV暴露單元固化，該單元由耦連至DRS輸送器/UV處理器(15公分寬)的LH-I6P1 UV源(200w/cm)構成，其受控氮惰性化能力在10-1,000 ppm氧之量測範圍內。

設定燈功率及輸送速度以使用500-600毫焦耳/公分²(UV-A輻照)之所量測能量密度以約0.7-1.0米/分鐘傳送速率固化薄膜。一EIT UV Power Puck®輻射計用於量測UV-A帶寬中之UV總能量。

LH-I6P1中所用「H」燈泡除以上所提及UV-A以外在UV-B、UV-C及UV-V帶中具有光譜輸出，如表3中所示。

表 3

"H"燈泡在2.5米/分鐘、50%功率下之光譜性能

譜帶	範圍	功率	能量	時間(sec)	線速度	暴露區
	(nm)	(w/cm ²)	(J/cm ²)		(m/min)	(cm)
UV-C	250-260	0.107	0.079	0.7	2.5	3.1
UV-B	280-320	0.866	0.648	0.7	2.5	3.1
UV-A	320-390	0.891	0.667	0.7	2.5	3.1
UV-V	395-445	0.603	0.459	0.8	2.5	3.2

使用氮氣吹掃將該單元中之氧水平控制在350 ppm或以下。將經塗佈薄膜放置於預熱至70℃之金屬基材上，然後將其放置於固化輸送帶上。

藉由方法1(表面磨損)磨損該等經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表2中。

實例17

此實例遵循實例11之程序，其中有以下改變。

一實心奈米二氧化矽混合物係藉由於室溫下將5.29克APTMS與33.33克Nissan MEK-ST組合而形成。一中空奈米二氧化矽混合物係藉由於室溫下將3.83克APTMS與48.54克SKK中空奈米二氧化矽組合而形成。進一步使用之前將該等混合物分別於室溫下保持約24小時。

藉由將35.88克9.85重量%Viton® GF200S含氟彈性體存於MIBK(甲基異丁基酮)中之溶液、0.39克Sartomer SR533及0.350克Irgacure 651、0.05克Darcure ITX、0.18克Genocure MBF及50.29克MIBK組合形成一包含含氟彈性體之混合物。

向包含該含氟彈性體之混合物中添加4.96克實心奈米二

氧化矽混合物及11.34克中空奈米二氧化矽混合物。

藉由與實例16相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表2中。

比較實例E

此實例遵循實例11之程序，其中有以下改變。

將61.63克Nissan MEK-ST實心奈米二氧化矽與73.89克六甲基二矽氮烷(HMDS，來自Sigma Aldrich)組合。將此混合物放置於旋轉蒸發器上並施加真空直至大約50體積%以上的溶劑被移除為止。此獲得具有糊漿狀一致性之混合物。將此材料放置於具有氮流之真空乾燥烘箱中，並在約6小時時期內加熱至約90°C(於90°C下4.5小時)。所得經HMDS處理之Nissan MEK-ST的紅外光譜分析揭示，在約3737 cm^{-1} 處未觀察到對應於反應性矽烷醇基團之譜帶。所得經HMDS處理之Nissan MEK-ST係乾燥粉末，將其再分散於MEK中以產生包含30重量%經HMDS處理之Nissan MEK-ST奈米二氧化矽的膠體。

藉由於室溫下將5.29克APTMS與7.77克以上所製備經HMDS處理之Nissan MEK-ST奈米二氧化矽膠體組合形成一實心奈米二氧化矽混合物。藉由於室溫下將3.83克APTMS與48.54克SKK中空奈米二氧化矽組合形成一中空奈米二氧化矽混合物。進一步使用之前將該等混合物分別於室溫下保持約24小時。

藉由將35.88克9.85重量%Viton® GF200S含氟彈性體存

於MIBK(甲基異丁基酮)中之溶液、0.39克Sartomer SR533及0.350克Irgacure 651、0.05克Darcur ITX、0.18克Genocure MBF及50.29克MIBK組合形成包含含氟彈性體之混合物。

向包含含氟彈性體之混合物中添加4.96克實心奈米二氧化矽混合物及11.34克中空奈米二氧化矽混合物。

藉由與實例16相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表2中。

比較實例F

藉由在惰性氣氛乾燥箱中將10克APTMS與12克甲基乙基酮及0.3克甲基乙醯乙酸二異丙基鋁組合產生APTMS溶膠。將3克水添加於此混合物中。隨後將此混合物於60℃下回流4小時以產生APTMS溶膠。

此實例自此時開始遵循實例11之程序，其中有以下改變。

藉由於室溫下將6.70克APTMS溶膠與5.0克Nissan MEK-ST組合形成一實心奈米二氧化矽混合物。藉由於室溫下將2.42克APTMS溶膠與2.50克SKK中空奈米二氧化矽組合形成一中空奈米二氧化矽混合物。進一步使用之前將該等混合物分別於室溫下保持約24小時。

藉由將35.14克10.06重量%Viton® GF200S含氟彈性體存於乙酸丙酯中之溶液、0.39克Sartomer SR533、0.050克Darocur ITX、及0.350克Irgacure 651、及0.18克Genocure

MBF、26.48克乙酸丙酯組合形成包含含氟彈性體之混合物。

向包含該含氟彈性體之混合物中添加5.42克實心奈米二氧化矽混合物及2.92克中空奈米二氧化矽混合物。添加於此調配物中之APTMS(呈APTMS溶膠狀)當量莫耳數之量與實例11相同。

藉由與實例16相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表2中。

實例18

此實例遵循實例11之程序，其中有以下改變。

實心奈米二氧化矽與中空奈米二氧化矽未與APTMS預先組合。

藉由將35.14克10重量%Viton® GF200S存於乙酸丙酯中之溶液、0.39克Sartomer SR533、0.05克Darocur ITX、0.35克Irgacure 651及0.18克Genocure MBF在40.55克乙酸丙酯中組合形成包含含氟彈性體之混合物。

向包含含氟彈性體之混合物中添加3.87克Nissan MEK-ST膠體及2.36克SKK中空奈米二氧化矽。然後向此混合物中添加0.82克APTMS。進一步使用之前將此混合物於室溫下保持約24小時。

藉由與實例16相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表2中。

實例 19

藉由於室溫下將 1.0 克 APTMS 與 6.0 克 Nissan MEK-ST 組合形成實心奈米二氧化矽混合物。進一步使用之前將此混合物於 25°C 下保持約 24 小時。

藉由將 15.23 克 9.85 重量 %Viton® GF200S 存於乙酸丙酯中之溶液、0.15 克 SR-533、及 0.09 克 Irgacure® 907 在 13.5 克乙酸丙酯中組合形成包含含氟彈性體之混合物。

向包含含氟彈性體之混合物中添加 1.76 克實心奈米二氧化矽混合物。

然後將所得未固化組合物藉助 0.45 微米玻璃微纖維膜過濾器過濾並在製備 24 小時內用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈 40.6 公分×10.2 公分丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜條。

藉由與實例 16 相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表 2 中。

比較實例 G

經乙烯基修飾/HMDS 奈米二氧化矽粒子係使用公開的美國專利申請案第 US2006/0147177A1 號[0127]之程序如下製備。

製備 10 克含 0.57 克乙烯基三甲氧基矽烷之 1-甲氧基-2-丙醇溶液並於環境溫度下緩慢添加於 15 克輕輕攪拌的 Nalco 2327(40.9 重量 % 存於水中之膠態二氧化矽，經氬穩定)中。額外 5.42 克(5 毫升)1-甲氧基-2-丙醇用於沖洗該矽烷溶

液容器並傾倒於二氧化矽混合物中。將反應混合物於90℃下加熱約20小時。

將反應混合物冷卻至環境溫度，然後藉由氮氣流流過表面逐漸蒸發至乾燥。將所得白色顆粒狀固體與50毫升四氫呋喃及2.05克六甲基二矽氮烷(HMDS)組合，然後放置於超音波浴中10小時以重新分散並反應。將所得略微渾濁分散液在真空下在旋轉蒸發器上蒸發至乾燥。將所得固體放置於100℃空氣烘箱中約20小時。此獲得6.52克經乙烯基修飾/HMDS奈米二氧化矽粒子。

藉由將3.00克經乙烯基修飾/HMDS奈米二氧化矽粒子與12.00克甲基乙基酮(MEK)組合並然後放置於超音波浴中12小時以分散來製備經乙烯基修飾/HMDS奈米二氧化矽粒子之分散液。將此分散液藉助0.45微米玻璃微纖維過濾器過濾以移除沉澱物並獲得包含20.4重量%經乙烯基修飾/HMDS奈米二氧化矽粒子存於MEK中之分散液。

藉由將23.23克10.76重量%Viton® GF200S存於乙酸丙酯中之溶液、0.25克Sartomer SR533及0.15克Irgacure® 907在25.8克乙酸丙酯中組合形成一包含含氟彈性體之混合物。

向包含含氟彈性體之混合物中添加3.83克包含20.4重量%經乙烯基修飾/HMDS奈米二氧化矽粒子存於MEK中之分散液。

然後藉助0.45微米玻璃微纖維膜過濾器過濾所得未固化組合物並在製備24小時內用於塗佈。

藉由方法 5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈 40.6 公分×10.2 公分丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜條。

藉由與實例 16 相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法 1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表 2 中。

比較實例 H

A-174/HMDS 奈米二氧化矽粒子係使用公開的美國專利申請案第 US2006/0147177A1 號[0128]之程序如下製備。

製備 10 克含 0.47 克甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基酯(A174)之 1-甲氧基-2-丙醇溶液並於環境溫度下緩慢添加於 15 克輕輕攪拌的 Nalco 2327(40.9 重量%存於水中之膠態二氧化矽，經氮穩定)中。額外 5.42 克(5 毫升)1-甲氧基-2-丙醇用於沖洗該矽烷溶液容器並傾倒於奈米二氧化矽混合物中。將反應混合物於 90°C 下加熱約 20 小時。

將反應混合物冷卻至環境溫度，然後藉由氮氣流流過表面逐漸蒸發至乾燥。將所得白色顆粒狀固體與 50 毫升四氫呋喃及 2.05 克六甲基二矽氮烷(HMDS)組合，然後放置於超音波浴中 10 小時以重新分散並反應。將所得略微渾濁分散液在真空下在旋轉蒸發器上蒸發至乾燥。將所得固體放置於 100°C 空氣烘箱中約 20 小時。此獲得 5.0 克 A-174/HMDS 奈米二氧化矽粒子。

藉由將 3.00 克 A-174/HMDS 奈米二氧化矽粒子與 12.00 克甲基乙基酮(MEK)組合並然後放置於超音波浴中 12 小時以分散來製備 A-174/HMDS 奈米二氧化矽粒子之分散液。將

此分散液藉助0.45微米玻璃微纖維過濾器過濾以移除沉澱物並獲得包含20.4重量%A-174/HMDS奈米二氧化矽粒子存於MEK中之分散液。

藉由將23.23克10.76重量%Viton® GF200S存於乙酸丙酯中之溶液、0.25克Sartomer SR533及0.15克Irgacure® 907在25.8克乙酸丙酯中組合形成一包含含氟彈性體之混合物。

向包含含氟彈性體之混合物中添加3.83克包含20.4重量%A-174/HMDS奈米二氧化矽粒子存於MEK中之分散液。

然後藉助0.45微米玻璃微纖維膜過濾器過濾所得未固化組合物並在製備24小時內用於塗佈。

藉由方法5(塗佈方法)用未固化組合物塗佈40.6公分×10.2公分丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素薄膜條。

藉由與實例16相同之程序固化該經塗佈薄膜。藉由方法1(表面磨損)磨損經塗佈及固化薄膜區段。結果報告於表2中。

因此，顯而易見根據本發明提供一種低折射率組合物、用於形成低折射率組合物之液體混合物、一種包含具有抗反射塗層之基材的物件及一種在基材上形成抗反射塗層之方法，該等完全滿足在上文中提出之目的及優點。儘管本發明已結合其特定實施例進行闡述，但很明顯許多替代、修改及改變對彼此熟悉該項技術者將顯而易見。因此，本發明意欲涵蓋所有屬於隨附申請專利範圍精神及寬範圍內的所有該等替代、修改及改變。

【圖式簡單說明】

根據以下詳細說明結合隨附圖將更全面的瞭解本發明，其中：

圖1係具有本文所揭示抗反射塗層之薄膜截面的透射式電子顯微照片。

圖2係具有本文所揭示抗反射塗層之薄膜截面的透射式電子顯微照片。

儘管將結合本發明較佳實施例闡述本發明，但應瞭解其並不意欲將本發明限於彼實施例。相反，本發明意欲涵蓋屬於所附申請專利範圍所界定的本發明精神及範圍內的所有替代、修改及等效物。

【主要元件符號說明】

100	分層抗反射塗層
101	經抗靜電處理丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素(TAC)薄膜(基材)
102	第一層
103	第二層
104	複合材料
105	區域
200	分層抗反射塗層
201	丙烯酸酯硬塗佈三乙醯基纖維素(TAC)薄膜
202	第一層
203	第二層

204	實心奈米二氧化矽粒子
205	中空奈米二氧化矽粒子

五、中文發明摘要：

本發明提供一種低折射率組合物，其包含以下物質之反應產物：具有至少一個固化位點之含氟彈性體；多烯烴交聯劑；具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；自由基聚合起始劑；及複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。本發明進一步提供一種用以形成一低折射率組合物之液體混合物、一種包含一具有抗反射塗層之基材之物件、及在一基材上形成抗反射塗層之方法。

六、英文發明摘要：

A low refractive index composition is provided comprising the reaction product of: a fluoroelastomer having at least one cure site; a multiolefinic crosslinker; an oxysilane having at least one functional group selected from the group consisting of acryloyloxy and methacryloyloxy, and at least one of a hydrolysis and condensation product of the oxysilane; a free radical polymerization initiator; and a plurality of solid nanosilica particles having at least about 20% but less than 100% of reactive silanols functionalized with an unreactive substituent. The present invention further provides a liquid mixture for forming a low refractive index composition, an article including a substrate having an anti-reflective coating, and a method for forming an anti-reflective coating on a substrate.

十、申請專利範圍：

1. 一種低折射率組合物，其包含以下物質之反應產物：
 - (i) 具有至少一個固化位點之含氟彈性體；
 - (ii) 多烯烴交聯劑；
 - (iii) 具有至少一個選自由丙烯鹽氧基及甲基丙烯鹽氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；
 - (iv) 自由基聚合起始劑；及
 - (v) 複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。
2. 如請求項1之低折射率組合物，其中該複數個實心奈米二氧化矽粒子具有約30奈米或以下之 d_{50} 。
3. 如請求項1之低折射率組合物，其中該複數個實心奈米二氧化矽粒子具有至少約50%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。
4. 如請求項1之低折射率組合物，其中該複數個實心奈米二氧化矽粒子具有至少約90%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。
5. 如請求項1之低折射率組合物，其中該非反應性取代基包含三烷基甲矽烷基。
6. 如請求項1之低折射率組合物，其中該含氟彈性體包含二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯及固化位點單體之共聚單元。

7. 如請求項1之組合物，其中該至少一個固化位點係選自由溴、碘及乙烯基所組成之群。
8. 如請求項1之低折射率組合物，其中該至少一個固化位點係碘。
9. 如請求項1之低折射率組合物，其中該多烯烴交聯劑係至少一個選自由具有下式之交聯劑所組成之群者：

$R(OC(=O)CR'=CH_2)_n$ ，其中：R係直鏈或具支鏈伸烷基、直鏈或具支鏈氧基伸烷基、芳族、芳族醚、或雜環；R'為H或CH₃；且n係2至8的整數；及

$R(CH_2CR'=CH_2)_n$ ，其中R係直鏈或具支鏈伸烷基、或直鏈或具支鏈氧基伸烷基、芳族、芳族醚、芳族酯或雜環；R'為H或CH₃；且n係2至6的整數。

10. 如請求項1之低折射率組合物，其中該多烯烴交聯劑包含丙烯酸型多烯烴交聯劑與烯丙基型多烯烴交聯劑之混合物。
11. 如請求項1之低折射率組合物，其中該自由基聚合起始劑包含至少一在約245奈米至約350奈米之波長範圍內具有相對強吸收之光起始劑、及至少一在約350奈米至約450奈米之波長範圍內具有相對強吸收之光起始劑。
12. 如請求項1之低折射率組合物，其進一步包含多孔奈米二氧化矽粒子。
13. 如請求項12之低折射率組合物，其中實心奈米二氧化矽粒子之體積%與多孔奈米二氧化矽粒子之體積%之比係約0.01:1至約4:1。

14. 如請求項1之低折射率組合物，其中該氧基矽烷與該等實心奈米二氧化矽粒子之量為每平方奈米該等實心奈米二氧化矽粒子表面積有約0.3至約20個氧基矽烷分子。
15. 如請求項1之低折射率組合物，其中該氧基矽烷與該等實心奈米二氧化矽粒子之量為每平方奈米該等實心奈米二氧化矽粒子表面積有約2.5至約12個氧基矽烷分子。
16. 如請求項12之低折射率組合物，其中該氧基矽烷與該等實心及該等多孔奈米二氧化矽粒子之量為每平方奈米該等實心奈米二氧化矽粒子表面積有約0.4至約30個氧基矽烷分子。
17. 如請求項12之低折射率組合物，其中該氧基矽烷與該等實心及該等多孔奈米二氧化矽粒子之量每平方奈米該等實心奈米二氧化矽粒子表面積有為約3.0至約12個氧基矽烷分子。
18. 如請求項1之組合物，其中該氧基矽烷係由式 $X-Y-SiR^1R^2R^3$ 表示，其中：

X係選自由丙烯醯氧基與甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基；

Y係選自由具有2-10個碳原子且視情況包含醚、酯及醯胺鍵於其中之伸烷基基團，及具有6-20個碳原子且視情況具有醚、酯及醯胺鍵於其中之伸芳基基團所組成之群；且

R^{1-3} 獨立選自由烷氧基、芳氧基及鹵素所組成之群。

19. 如請求項1之低折射率組合物，其中該反應產物係在實

質上缺乏能夠催化該氧基矽烷水解之化合物下形成。

20. 一種光學薄膜，其包含透明基材且其上具有由請求項1之低折射率組合物所形成之塗層。

21. 如請求項20之光學薄膜，其具有藉由方法1磨損後藉由方法4所測定的小於或等於10之劃傷百分比。

22. 一種抗反射薄膜，其包含透明基材及提供於該基材上之抗反射塗層，該抗反射塗層包含由請求項1之低折射率組合物所形成之低折射率塗層。

23. 如請求項22之抗反射薄膜，其具有藉由方法1磨損後藉由方法4所測定的小於或等於10之劃傷百分比。

24. 一種用於形成低折射率組合物之液體混合物，其包含溶有以下物質之溶劑：

(i) 具有至少一個固化位點之含氟彈性體；

(ii) 多烯烴交聯劑；

(iii) 具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之羣之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；及

(iv) 自由基聚合起始劑；

其中該溶劑中懸浮有複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

25. 一種物件，其包含具有抗反射塗層之基材，其中該塗層包含以下物質之反應產物：

(i) 具有至少一個固化位點之含氟彈性體；

(ii) 多烯烴交聯劑；

(iii) 具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；

(iv) 自由基聚合起始劑；及

(v) 複數個實心奈米二氧化矽粒子，其具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇。

26. 如請求項25之物件，其中該複數個實心奈米二氧化矽粒子係位於該抗反射塗層內實質上靠近該基材處。

27. 如請求項25之物件，其具有1.7%或以下之鏡面反射率。

28. 如請求項25之物件，其中該抗反射塗層之劃傷百分比係藉由方法1磨損後藉由方法4所測定且係小於或等於10。

29. 如請求項25之物件，其中該抗反射塗層之劃傷百分比係藉由方法1磨損後藉由方法4所測定且係小於或等於5。

30. 一種物件，其包含一具有抗反射塗層之基材，其中該塗層包含以下物質之反應產物：

(i) 含氟彈性體；

(ii) 多烯烴交聯劑；

(iii) 至少一選自由氧基矽烷、氧基矽烷水解產物及氧基矽烷縮合產物所組成之群者；

(iv) 自由基聚合起始劑；及

(v) 複數個實心奈米二氧化矽粒子；其中該複數個實心奈米二氧化矽粒子位於該抗反射塗層內實質上靠近

該基材處。

31. 一種於一基材上形成抗反射塗層之方法，其包含：

- (i) 製備一液體混合物，該混合物包含溶有以下物質之溶劑：具有至少一個固化位點之含氟彈性體；多烯烴交聯劑；具有至少一個選自由丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基所組成之群之官能基的氧基矽烷，及該氧基矽烷之水解及縮合產物中至少一者；及自由基聚合起始劑；且其中該溶劑中懸浮有複數個實心奈米二氧化矽粒子，該等粒子具有至少約20%但小於100%之經非反應性取代基官能化之反應性矽烷醇；
- (ii) 施加該液體混合物之塗層於一基材上以在該基材上形成液體混合物塗層；
- (iii) 自該液體混合物塗層移除該溶劑以在該基材上形成未經固化塗層；及
- (iv) 固化該未經固化塗層藉此在該基材上形成一抗反射塗層。

32. 如請求項31之方法，其中該複數個實心奈米二氧化矽粒子係位於該抗反射塗層內實質上靠近該基材處。

33. 如請求項31之方法，其中該施加一塗層係在單程中藉由微凹版塗佈實施。

34. 一種抗反射塗層，其具有小於約1.3%之 R_{VIS} 及藉由方法1磨損後藉由方法4所測定且小於或等於10之劃傷百分比。

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：

100	分層抗反射塗層
101	經抗靜電處理丙烯酸酯硬塗佈三乙 醯基纖維素(TAC)薄膜(基材)
102	第一層
103	第二層
104	複合材料
105	區域

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)