



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101305301 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200680041840. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 11. 15

G02B 5/02 (2006. 01)

G02B 5/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/737, 000 2005. 11. 15 US

(56) 对比文件

CN 1289054 A, 2001. 03. 28, 说明书第 7 页第 7 行至第 21 页第 25 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 05. 09

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2006/044377 2006. 11. 15

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/059228 EN 2007. 05. 24

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 戴维·B·奥尔森 克林顿·L·琼斯

布兰特·U·科尔布

埃米莉·S·根纳

马克·J·亨德里克森

特温·L·麦肯齐

审查员 李国琛

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

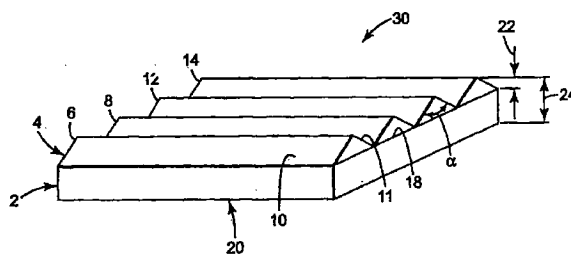
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

增亮膜以及对无机纳米颗粒进行表面处理的方法

(57) 摘要

本文描述的是包含可聚合树脂的反应产物和经表面改性的无机纳米颗粒的光学制品(例如增亮膜)、无机纳米颗粒的表面改性方法、以及经表面改性的无机纳米颗粒。表面处理剂包含:至少一种折射率至少为 1.50 的一元羧酸,和/或至少一种 Mn 至少为 200g/摩尔、并且具有烯键式不饱和基团的一元羧酸,和/或至少一种二元羧酸。



1. 一种增亮膜,其包含可聚合树脂组合物的反应产物,所述组合物包含经一元羧酸表面处理剂表面改性的无机纳米颗粒,所述一元羧酸表面处理剂的折射率至少为 1.50 并且具有式 A-B,其中 A 是能够连接到纳米颗粒表面上的羧酸基团,并且 B 是具有芳基的相容性基团。

2. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述表面处理剂具有邻苯二甲酸酯基。

3. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述表面处理剂还包含至少一种聚醚一元羧酸。

4. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述无机纳米颗粒包含吸附的挥发性酸,并且所述增亮膜中的所述挥发性酸的含量低于 3 重量%。

5. 根据权利要求 4 所述的增亮膜,其中所述挥发性酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸、或它们的混合物。

6. 根据权利要求 4 所述的增亮膜,其中所述增亮膜包含非挥发性酸,其含量最多为 15 重量%。

7. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述无机纳米颗粒的含量范围为 40 重量%至 60 重量%。

8. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述无机纳米颗粒选自:氧化锆、二氧化钛、以及它们的混合物。

9. 一种光学制品,其包含可聚合树脂组合物的反应产物,所述组合物包含经表面改性的无机纳米颗粒,所述表面改性采用的是具有至少一个极性基团的一元羧酸增容剂以及选自下面的至少一种表面处理剂:

i) 至少一种折射率至少为 1.50 并且具有式 A-B 的一元羧酸,其中 A 是能够连接到纳米颗粒表面上的羧酸基团,并且 B 是具有芳基的相容性基团;

ii) 至少一种 Mn 至少为 200g/摩尔、并且与所述可聚合树脂共聚合的一元羧酸;

iii) 至少一种二元羧酸。

10. 根据权利要求 9 所述的光学制品,其中所述表面处理剂不含硅烷。

11. 根据权利要求 9 所述的光学制品,其中所述光学制品为具有微结构化表面的薄膜。

12. 一种通过使无机纳米颗粒与表面处理剂结合来对该无机纳米颗粒进行表面改性的方法,所述表面处理剂包含具有至少一个极性基团的一元羧酸增容剂以及至少一种折射率至少为 1.50 并且具有式 A-B 的一元羧酸,其中 A 是能够连接到纳米颗粒表面上的羧酸基团,并且 B 是具有芳基的相容性基团。

13. 权利要求 12 所述的方法,其中所述无机纳米颗粒选自:氧化锆、二氧化钛、以及它们的混合物。

14. 权利要求 12 所述的方法,其中所述表面处理剂还包含至少一种 Mn 至少为 200g/摩尔、并且具有烯键式不饱和基团的一元羧酸。

15. 权利要求 12 或 14 所述的方法,其中所述表面处理剂还包含至少一种二元羧酸。

16. 一种包含表面处理剂的无机纳米颗粒,所述表面处理剂包含具有至少一个极性基团的一元羧酸以及至少一种折射率至少为 1.50 并且具有式 A-B 的一元羧酸,其中 A 是能够连接到纳米颗粒表面上的羧酸基团,并且 B 是具有芳基的相容性基团。

17. 权利要求 16 所述的无机纳米颗粒,该无机纳米颗粒选自:氧化锆、二氧化钛、以及

它们的混合物。

18. 权利要求 16 所述的无机纳米颗粒,其中所述表面处理剂还包含至少一种 Mn 至少为 200g/ 摩尔、并且具有烯键式不饱和基团的一元羧酸。

19. 权利要求 16 或 18 所述的无机纳米颗粒,其中所述表面处理剂还包含至少一种二元羧酸。

增亮膜以及对无机纳米颗粒进行表面处理的方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于 2005 年 11 月 15 日的美国临时专利申请 No. 60/737000 的优先权。

背景技术

[0003] 如美国专利 No. 5, 175, 030 和 No. 5, 183, 597 中所描述的某些微复制型的光学产品通常被称为“增亮膜”。增亮膜在许多电子产品中被用于增加背光平板显示器的亮度, 所述背光平板显示器例如为液晶显示器 (LCD), 包括在电致发光板、膝上型计算机显示器、文字处理器、台式监视器、电视机、摄像机、以及用于汽车和飞机的显示器中所用的那些。

[0004] 增亮膜有利地表现出特定的光学和物理性能, 这些性能包括与所产生的亮度增益 (即“增益”) 有关的增亮膜折射率。亮度的改善使得电子产品更有效地工作, 这通过在显示器照明中使用更低的功率、从而减少耗电、使电子产品的元件产生较低的热负荷、并且延长产品的使用寿命的方式实现。

[0005] 增亮膜已经由具有高折射率的经固化或聚合的单体得, 如在美国专利 No. 5, 908, 874、No. 5, 932, 626、No. 6, 107, 364、No. 6, 280, 063、No. 6, 355, 754 以及 EP 1014113 和 WO 03/076528 中所描述的那样。

[0006] 美国专利 No. 6, 376, 590 描述了氧化锆溶胶以及由氧化锆溶胶制成的复合材料。

[0007] 增亮膜已经由包含无机颗粒 (如氧化锆、二氧化硅和二氧化钛) 的可聚合树脂组合物得, 如美国专利 No. 6, 844, 950、美国专利申请公开 No. 2005/0059766、No. 2005/0151119、以及美国专利申请公开 No. 2006/0055918、No. 2006/0204676、No. 2006/0204745 和 No. 2006/0210726 中所述的那样。

发明内容

[0008] 本文描述的是包含可聚合树脂的反应产物和经表面改性的无机纳米颗粒的光学制品 (例如, 增亮膜)、无机纳米颗粒的表面改性方法、以及经表面改性的无机纳米颗粒。

[0009] 在一个实施例中, 描述了这样的光学制品 (例如, 增亮光学制品), 该光学制品包含可聚合树脂组合物的反应产物, 该组合物包含带有表面处理剂的无机纳米颗粒, 该表面处理剂包含至少一种折射率至少为 1.50 的一元羧酸。高折射率的表面处理剂通常具有芳基, 如邻苯二甲酸酯基团。在一个实施例中, 表面处理剂是邻苯二甲酸单酯。

[0010] 在另一个实施例中, 描述了一种对无机纳米颗粒进行表面改性的方法。该方法包括使无机纳米颗粒与表面处理剂结合, 所述表面处理剂包含具有至少一个极性基团的一元羧酸 (例如聚醚一元羧酸) 与选自下面的一种或多种表面处理剂的组合:

[0011] i) 至少一种折射率至少为 1.50 的一元羧酸增容剂;

[0012] ii) 至少一种 Mn 至少为 200g/摩尔、并且具有至少一个烯键式不饱和基团的一元羧酸;

[0013] iii) 至少一种二元羧酸。

[0014] 在另一个实施例中,描述了经上述表面处理剂进行表面改性的无机纳米颗粒。

[0015] 在其它实施例中,描述了这样的光学制品(例如,增亮光学制品),该光学制品包含可聚合树脂组合物的反应产物,该组合物包含上述经表面改性的无机纳米颗粒。

[0016] 无机纳米颗粒通常包含位于其表面上的吸附的酸。该吸附的酸可为挥发性酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸。经表面改性后,光学制品(例如,增亮膜)吸附的挥发性酸的含量通常小于3重量%。此外,非挥发性酸(即,本文所述的各种一元羧酸增容剂)的含量可以达到约15重量%。表面处理剂通常不含硅烷。

附图说明

[0017] 图1是本发明的示例性的带微结构的光学制品的透视图。

具体实施方式

[0018] 增亮膜通常增强照明装置的轴向亮度(在本文中称为“亮度”)。增亮膜可以是透光性的微结构化薄膜。微结构的形貌可以是位于薄膜表面上的多个棱柱,使得该薄膜可以通过反射和折射来改变光的方向。棱柱的高度范围通常为约1至约75微米。当微结构化光学薄膜用于光学显示器(例如,那些存在于膝上型计算机、手表等中的光学显示器)时,微结构化光学薄膜可通过如下方式来增强光学显示器的亮度:将从显示器中逃逸出的光限制在一对被设置成与穿过该光学显示器的法线轴成所需角度的平面之内。因此,从显示器射出的超出该容许范围的光被反射回显示器中,其中这些光中的一部分可以“再循环”,并且以允许其逃逸出显示器的角度返回到微结构化薄膜中。这种再循环是有用的,因为它能够降低为显示器提供所需亮度水平所需的功耗。

[0019] 增亮膜包括具有由对称的顶棱和凹槽构成的规则重复图案的带微结构制品。凹槽图案的其它实例包括这样的图案,其中顶棱和凹槽不对称、并且顶棱和凹槽的尺寸、取向或者距离也不一致。增亮膜的实例在美国专利 No. 5, 175, 030 (Lu 等人) 和美国专利 No. 5, 183, 597 (Lu) 中有所描述。

[0020] 参见图1,增亮膜30可包含基层2和光学层4。光学层4具有由规则的直角棱柱(图中标记为棱柱6、8、12和14)构成的线型排列。每个棱柱(例如棱柱6)均具有第一棱面10和第二棱面11。棱柱6、8、12和14在基层2上形成,基层2具有在其上形成所述棱柱的第一表面18以及基本上平坦或呈平面的并与第一表面18相背的第二表面20。直角棱柱是指顶角 α 通常为约 90° 的棱柱。然而,该角度的范围可以是 70° 至 120° ,也可以是 80° 至 100° 。此外,顶角可以是尖的、圆的、平的或截平的。棱柱的各个面无须一定相同,并且棱柱可以彼此相对倾斜。光学制品的总厚度24与棱柱的高度22之间的关系可以变化。然而,通常理想的是,使用相对较薄、具有确切的棱面的光学层。棱柱高度22与总厚度24的典型比值通常在 $25/125$ 和 $2/125$ 之间。

[0021] 增亮膜的基层可以具有适用于光学产品(即,被设计用于控制光线流动的产品)的性质和组成。许多材料都可用作基材,只要其在光学上足够透明并且在结构上足够结实,以便被组装到或应用于具体的光学产品中即可。优选的是,选择对温度和老化具有足够的耐受性的基材,从而使得光学产品的性能不会随着时间而下降。

[0022] 用于任意光学产品的基材的具体化学组成和厚度可取决于对将要构造的具体光

学产品的要求。也就是说,在强度、透明度、耐温性、表面能、对光学层的粘附性等要求之间进行平衡。基层的厚度通常为至少约 0.025 毫米 (mm),并且更通常为至少约 0.25mm。此外,基层通常具有不超过约 1mm 的厚度。

[0023] 可用的基层材料包括乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、间规立构聚苯乙烯、聚萘二甲酸乙二醇酯、基于萘二甲酸的共聚物或共混物、以及玻璃。可任选的是,所述基材可以包含这些材料的混合物或组合物。例如,基层可以是多层的,或可以包含悬浮或分散在连续相中的分散相。示例性基层材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚碳酸酯。可用的 PET 膜的例子包括照相级聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和可从 DuPontFilms 公司 (Wilmington, Delaware) 以商品名“Melinex”商购获得的 PET。

[0024] 基层材料可具有光学活性,并且可起到偏振材料的作用。已知许多基层材料可用作偏振材料。例如,可以通过在薄膜材料中引入选择性地吸收透射光的二向色性偏振成分来使透过薄膜的光发生偏振。也可以通过引入无机材料(如取向的云母片)或者通过分散在连续薄膜中的不连续相(如分散在连续薄膜中的成滴状的光调制液晶)来实现光的偏振。作为一种选择方式,可以由不同材料的超薄层制备薄膜。例如,可以通过使用(例如)拉伸薄膜、施加电场或磁场以及涂敷技术之类的方法将所述薄膜中的偏振材料调到偏振方向上。

[0025] 偏振薄膜的例子包括在美国专利 No. 5, 825, 543 和 No. 5, 783, 120 中所述的偏振薄膜。美国专利 No. 6, 111, 696 中描述了这些偏振薄膜与增亮膜的结合使用。偏振薄膜的另一实例在美国专利 No. 5, 882, 774 中有所描述。多层偏振薄膜由 3M 公司 (St. Paul, MN) 以商品名 DBEF(反射式偏光增亮膜)出售。此类多层偏振光学薄膜在增亮膜中的用途在美国专利 No. 5, 828, 488 中有所描述。

[0026] 其它偏振和非偏振薄膜也可用作本发明的增亮膜的基层,如美国专利 No. 5, 612, 820 和 No. 5, 486, 949 等所述的那些薄膜。

[0027] 在一个实施例中,描述了包含聚合结构的增亮膜。该聚合结构可以由基层和光学层构成的光学元件或光学产品。基层和光学层可以由相同的聚合物材料或者不同的聚合物材料形成。该聚合结构包含可聚合树脂组合物的反应产物以及分散在可聚合树脂组合物内的经表面改性的无机纳米颗粒。

[0028] 经表面改性的(例如,胶态)纳米颗粒在聚合结构中的含量应能有效地提高制品或光学元件的耐久性和/或折射率。经表面改性的无机纳米颗粒在可聚合树脂或光学制品中的总含量可为至少 10 重量%、20 重量%、30 重量%或 40 重量%。该浓度通常低于 70 重量%,并且更通常地低于 60 重量%,以便可聚合树脂组合物具有适合用于制造微结构薄膜的浇铸和固化工艺中的粘度。

[0029] 此类颗粒的大小被选择为避免产生显著的可见光散射。可能希望使用多种类型的无机氧化物颗粒的混合物,以便使光学性能或材料性能达到最优,并降低组合物的总成本。经表面改性的胶态纳米颗粒可以是(例如,非缔合)初级粒度或缔合粒度大于 1nm、5nm 或 10nm 的氧化物颗粒。初级粒度或缔合粒度通常小于 100nm、75nm、或 50nm。通常,初级粒度或缔合粒度小于 40nm、30nm、或 20nm。优选的是,纳米颗粒为非缔合的。可基于透射电子显微镜 (TEM) 对这些颗粒进行测量。纳米颗粒可包括金属氧化物(例如氧化铝、氧化锆、二氧

化钛、它们的混合物或它们的混合氧化物)。经表面改性的胶态纳米颗粒可以是基本上完全凝聚的。

[0030] 完全凝聚的纳米颗粒(除二氧化硅之外)的结晶度(以分离的金属氧化物颗粒的形式测量)通常大于 55%,优选大于 60%,并且更优选大于 70%。例如,结晶度可达到约 86%或更高。结晶度可由 X-射线衍射技术测定。凝聚的结晶纳米颗粒(例如,氧化锆纳米颗粒)具有高折射率,而无定形的纳米颗粒通常具有低折射率。

[0031] 氧化锆纳米颗粒和二氧化钛纳米颗粒的粒度可以是 5 至 50nm,或 5 至 15nm,或 8nm 至 12nm。氧化锆纳米颗粒在耐久性制品或光学元件中的含量可以是 10 至 70 重量%,或 30 至 60 重量%。用于本发明的组合物和制品的氧化锆可从 Nalco Chemical 公司以商品名“Nalco 00SS008”和从 Buhler AG Uzwil 公司(Switzerland)以商品名“Buhler zirconia Z-WO sol”商购获得。

[0032] 氧化锆颗粒可使用如美国专利申请公开 No. 2006/0148950 中所述的水热技术来制备。更具体地讲,将含有锆盐的第一原料进行第一水热处理,以形成含锆中间物和副产物。通过除去至少一部分在第一水热处理中形成的副产物来制备第二原料。然后,将第二原料进行第二水热处理,从而形成含有氧化锆颗粒的氧化锆溶胶。

[0033] 通过形成含有锆盐的前体水溶液来制备第一原料。锆盐的阴离子通常被选择为使得其能在氧化锆溶胶制备过程的后续步骤中被除去。另外,阴离子通常被选择为非腐蚀性的阴离子,以使得在选择用于加工设备(如水热反应器)的材料类型时具有更大的灵活性。

[0034] 在至少部分地除去前体溶液中的阴离子的一种方法中,可以将前体溶液加热,以使阴离子以酸的形式蒸发出来。例如,含有不超过四个碳原子的羧酸根阴离子可以以其相应的羧酸的形式被除去。更具体地讲,乙酸根阴离子可以以乙酸的形式被除去。虽然游离的乙酸可被除去,但是乙酸的至少一部分通常吸附在纳米颗粒(例如,氧化锆纳米颗粒)表面上。因此,纳米颗粒通常包含吸附的挥发性酸。

[0035] 本发明描述的是包含可聚合树脂的反应产物和经表面改性的无机纳米颗粒的光学制品(例如,增亮膜)、无机纳米颗粒的表面改性方法、以及经表面改性的无机纳米颗粒。

[0036] 对无机颗粒进行表面改性的总体目标是使得树脂的组分均匀并优选具有低粘度,以便可以将该树脂制成(例如,使用浇铸和固化方法实现)具有高的亮度改善效果的薄膜。

[0037] 表面改性涉及到将表面改性剂附连到无机氧化物(例如氧化锆)颗粒上,以对其表面性质进行改性。通常对纳米颗粒进行表面改性,以提高其与有机基质材料的相容性。经表面改性的纳米颗粒在有机基质材料中通常是非缔合的、非聚集的、或它们的组合。所得的含有这些经表面改性的纳米颗粒的光控制薄膜往往具有高透光度和低雾度。与仅含聚合物材料的薄膜相比,加入这些经表面改性的纳米颗粒能增加增亮膜的增益。

[0038] 可采用多种表面处理剂。在一个方面,采用具有高折射率(例如,至少为 1.50)的一元羧酸。在另一方面,采用具有高分子量(例如, Mn 至少为 200g/摩尔)以及一个或多个烯键式不饱和基团(例如,可与聚合型树脂共聚的基团)的一元羧酸。在另一方面,采用至少一种二元羧酸。通常将上述的这些一元羧酸表面处理剂中的每一种与水溶性一元羧酸(例如聚醚一元羧酸)组合使用。

[0039] 据推测,吸附于纳米颗粒表面上的挥发性酸(例如乙酸)被上述的各种羧酸(例如非挥发性羧酸)置换。通常还可以对聚合结构(例如增亮膜)进行其它处理步骤(例

如,热处理步骤)以减少挥发性酸的含量。虽然可以存在可检测量(0.01重量%至0.1重量%)的挥发性酸,但增亮膜中的挥发性酸的含量一般低于3重量%。非挥发性酸含量可以明显更高,其达到约15重量%。

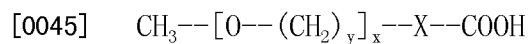
[0040] 一元羧酸表面处理剂优选具有相容性基团。一元羧酸可由式A-B表示,其中A基团是能够连接到纳米颗粒(例如氧化锆纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒)表面上的羧酸基团,并且B是包括多种不同官能团的相容性基团。羧酸基团可通过吸附和/或形成离子键而连接到所述表面上。相容性基团B通常被选择为使得其与光学制品(例如,增亮光学制品)的聚合物树脂或可聚合树脂相容。相容性基团B可为反应性的或非反应性的,并且可为极性的或非极性的。

[0041] 可赋予氧化锆颗粒非极性特征的相容性基团B包括(例如)直链或支链的芳烃或脂肪烃。具有羧酸官能团的非极性改性剂的代表性实例包括辛酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸、以及它们的组合。

[0042] 可任选的是,相容性基团B可为反应性的,以使得其能与光学制品(例如,增亮光学制品)的有机基质共聚。例如,可自由基聚合的基团(如(甲基)丙烯酸酯类相容性基团)能与(甲基)丙烯酸酯官能性有机单体共聚,从而产生均匀性良好的增亮制品。

[0043] 表面处理剂通常包含至少一种具有水溶性尾端(例如聚醚类水溶性尾端)的一元羧酸(即,每个分子含有一个羧酸基团)。这样的表面处理剂能赋予氧化锆或二氧化钛颗粒极性。聚醚尾端包含重复的双官能烷氧基,其通式为 $-\text{O}-\text{R}-$ 。优选的R基团具有通式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$,并且包括(例如)亚甲基、亚乙基和亚丙基(包括正亚丙基和异亚丙基)或它们的组合。R基团的组合可以是(例如)无规或嵌段型共聚物的形式。

[0044] 优选的一类一元羧酸可以概况性地用下列化学式表示:



[0046] 其中:

[0047] X是二价有机连接基团;

[0048] x的范围为约1-10;并且

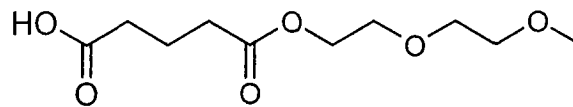
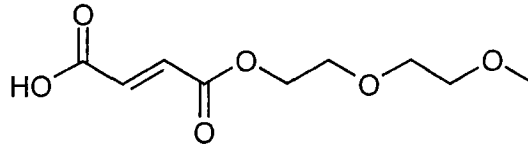
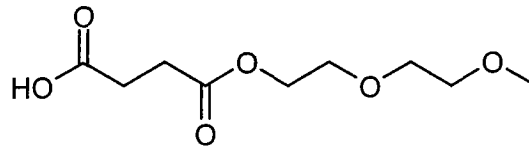
[0049] y的范围为约1-4。

[0050] X的代表性实例包括 $-\text{X}_2-(\text{CH}_2)_n-$,其中 X_2 是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$,其中n的范围为约1-3。

[0051] 优选的聚醚羧酸的实例包括:2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,其化学结构为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (下文简称MEEAA);和2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸,其化学结构为 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$ (下文简称MEAA)。MEAA和MEEAA分别可从Aldrich Chemical公司(Milwaukee, Wis.)以分类号40,701-1和40,700-3商购获得。

[0052] 其它带有聚醚类相容性尾端的表面改性剂也可用于本专利申请中。可能用于本专利申请的分子的实例有琥珀酸单-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯、马来酸单-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯、和戊二酸单-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯。这些分子结构显示如下:

[0053]



[0054] 本发明还涵盖使用一种以上的聚醚羧酸的混合物。

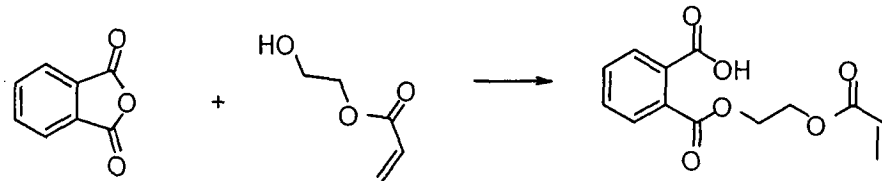
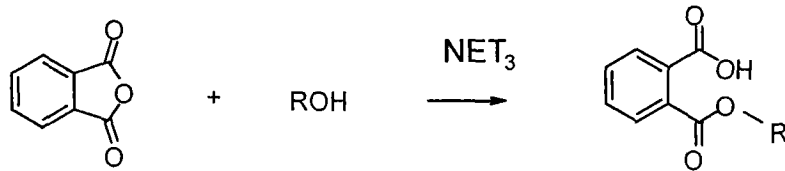
[0055] 在一些方面,水溶性一元羧酸(例如聚醚一元羧酸)表面处理剂与至少一种二元羧酸组合使用。优选的是分子量相对较低的二元羧酸。该二元羧酸可为直链或支链的二元羧酸。优选的是羧基之间具有最多6个碳原子的二元羧酸。这些二元羧酸包括(例如)马来酸、琥珀酸、辛二酸、邻苯二甲酸和衣康酸。

[0056] 在其它方面,至少一种水溶性一元羧酸(例如聚醚一元羧酸)表面处理剂与分子量相对较高(例如,分子量高于BCEA的分子量)的可共聚一元羧酸表面处理剂组合使用。该表面处理剂的分子量(Mn)通常大于200g/摩尔。可用的表面处理剂的分子量通常小于500g/摩尔,优选小于350g/摩尔。可共聚的一元羧酸还具有烯键式不饱和基团,如(甲基)丙烯酰基和(甲基)丙烯酸酯基。这类高分子量表面改性剂的实例有琥珀酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、马来酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、和戊二酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯。

[0057] 在其它方面,具有相对较高折射率(例如RI至少为1.50)的增容剂在光学制品(如增亮膜)的制备中可能是有利的。具有一个或多个芳基(如邻苯二甲酸酯基团)的增容剂有利地具有高折射率,因此含有该增容剂可提高可聚合组合物的总折射率。提高折射率的其它方法包括在表面改性剂分子中引入硫或溴原子。

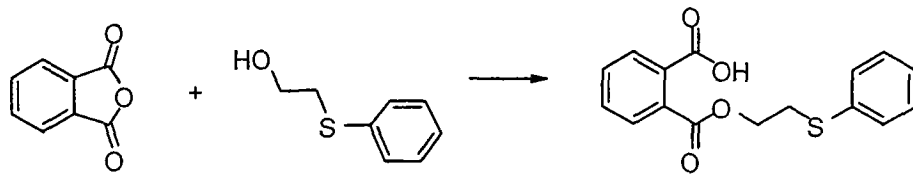
[0058] 如邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯之类的多种邻苯二甲酸酯类材料是已知的,并可通过以下反应方案制备。

[0059]



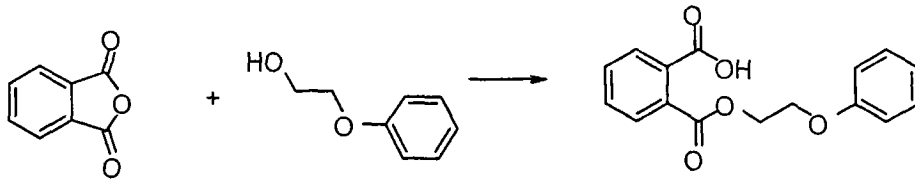
[0060] 邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基乙基)酯

[0061]



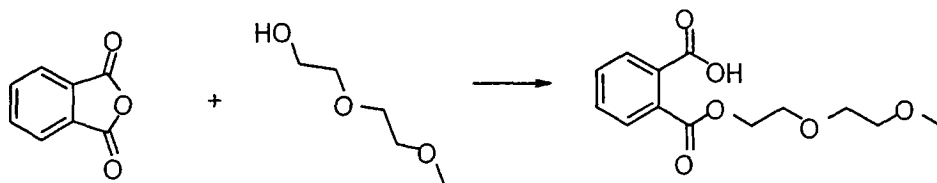
[0062] 邻苯二甲酸单-(2-苯硫基乙基)酯

[0063]



[0064] 邻苯二甲酸单-(2-苯氧乙基)酯

[0065]



[0066] 邻苯二甲酸单-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯

[0067] 在许多情况下,可以使用具有一种以上的所需特性的一元羧酸表面改性剂。例如,在一个方面,可使用具有高折射率(如通过引入芳基实现)、同时还可共聚(如通过引入可自由基聚合的基团实现,如(甲基)丙烯酰基)的表面处理剂。这类表面处理剂的一个实例是邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯。作为另一个实例,可使用具有高折射率(如通过引入芳基实现)以及聚醚类相容性基团的表面处理剂。这类表面处理剂的一个实例是邻苯二甲酸单-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯。这两种分子由邻苯二甲酸酐和脂肪醇在催化剂的存在下进行反应制得。其它类似和可能有用的增容剂可由酸酐(琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、戊二酸酐等)和脂肪醇制得。

[0068] 在优选的实施例中,表面处理剂包含由至少一种水溶性一元羧酸增容剂(例如,

具有聚醚或聚酯尾端)和至少一种高折射率增容剂所构成的组合,其中所述高折射率增容剂与光学薄膜(例如增亮膜)中树脂的有机单体共聚合。附加的增容剂可用于改善多种树脂和薄膜的性质,如树脂粘度和折射率,以及薄膜亮度增益。

[0069] 表面处理还可包括其它表面处理剂,其包括(例如)其它酸类(如其它羧酸以及磺酸、磷酸)、醇、胺以及钛酸酯。

[0070] 对胶态分散体中的颗粒进行的表面改性操作可通过多种方法来实现。该操作通常涉及无机颗粒分散体和表面改性剂的混合物。可任选的是,在此时可以加入助溶剂,如(例如)1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺和1-甲基-2-吡咯烷酮。所述助溶剂能够提高表面改性剂以及经表面改性的颗粒的溶解度。随后将含有无机溶胶和表面改性剂的混合物在室温或高温、搅拌或不搅拌的条件下进行反应。

[0071] 然后可以通过多种方法将经表面改性的颗粒结合到可固化(即可聚合)的树脂组合中。在一个优选的方面,利用溶剂交换法将树脂加入到所述经表面改性的溶胶中,随后通过蒸发除去水和助溶剂(如果使用的话),由此将颗粒分散在可聚合的树脂中。所述蒸发步骤可以通过(例如)蒸馏、旋转蒸发或者烘干完成。在另一方面,可以将经表面改性的颗粒萃取到与水不混溶的溶剂中,然后进行溶剂交换(如果需要的话)。此外,将经表面改性的纳米颗粒结合到可聚合的树脂中的另一个可选方法包括:将经表面改性的颗粒干燥成粉末,随后加入用于分散颗粒的树脂材料。这个方法中的干燥步骤可以通过适合该体系的常规方法(例如,烘干或者喷雾干燥)来完成。

[0072] 可采用上述的各种方法将本发明的经表面改性的无机纳米颗粒与有机基质材料(例如单体、低聚物和聚合物)组合。所得的复合材料可以既具有光学透明和高折射率的特性,又具有聚合物基质的高模量、硬度、以及可加工性和柔韧性。一般来讲,复合材料的折射率随有机基质中氧化锆颗粒的体积分数呈线性增加。为获得高折射率,通常优选具有高折射率的有机基质材料。本发明的氧化锆溶胶中的氧化锆颗粒可用于进一步增加有机基质的折射率。

[0073] 可聚合单体的代表性实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、环氧化物等。另外,还可使用反应性的低聚物,如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯改性的聚酯、聚氨酯或丙烯酸树脂。可以将所得的复合材料成形或涂敷,然后通过(例如)自由基光聚合机理进行聚合。可使用光引发剂来引发光聚合反应,所述光引发剂如可从Ciba Specialty Chemicals公司(Tarrytown, N. Y.)以商品名“IRGACURE 184”商购获得的光引发剂。经表面改性的纳米颗粒可以与其它类型的聚合物结合,所述聚合物例如聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯和聚酰亚胺。适合将溶胶和热塑性聚合物混合的技术包括(例如)挤出、混炼或布拉本德混合。表面改性剂应当被选择为在所需的加工温度下是稳定的。

[0074] 已知有多种可用于光学制品(特别是增亮膜的光学层)的可聚合树脂组合物,如美国专利申请公开No. 2005/0200278和美国专利申请公开No. 2006/0204676中所描述的可聚合树脂组合物。

[0075] 可聚合组合物优选为基本上不含溶剂,即该组合物含有少于5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%和0.5重量%的溶剂(例如,有机溶剂)。溶剂的浓度可通过已知的方法测定,如气相色谱法。溶剂的浓度优选为小于0.5重量%。

[0076] 优选的是,对有机组分的组成物进行选择,以使得有机组分具有较低的粘度。通

常,该有机组分的粘度基本上低于之前所使用的组合物的有机组分的粘度。该有机组分的粘度低于 1000cps,通常低于 900cps。该有机组分在涂敷温度下的粘度可以低于 800cps,低于 450cps,低于 600cps,或低于 500cps。如本文所用,使用动态应力流变仪在 25mm 平行板上测定(剪切速率可高达 1000 秒⁻¹)粘度。此外,有机组分在涂敷温度下的粘度通常至少为 10cps,更通常至少为 50cps,甚至更通常至少为 100cps,最通常至少为 200cps。

[0077] 涂敷温度通常在环境温度(即 25°C)至 180° F(82°C)的范围内。涂敷温度可低于 170° F(77°C),低于 160° F(71°C),低于 150° F(66°C),低于 140° F(60°C),低于 130° F(54°C),或低于 120° F(49°C)。有机组分可为固体或包含固体组分,条件是可聚合组合物的熔点低于涂敷温度。有机组分在环境温度下可以是液体。

[0078] 在大多数产品应用中,有机组分和可聚合组合物的折射率至少为 1.47;而转向薄膜的可聚合树脂组合物的折射率可低至 1.44。有机组分或可聚合组合物的折射率可至少为 1.48、1.49、1.50、1.51、1.52、1.53、1.54、1.55、1.56、1.57、1.58、1.59 或 1.60。包含纳米颗粒的可聚合组合物的折射率可高达 1.70(例如至少为 1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、1.68 或 1.69)。通常还优选在可见光谱中具有高透射率。

[0079] 可聚合组合物为能量固化型的,其固化时间优选为少于五分钟(如针对 75 微米厚的增亮膜而言)。可聚合组合物优选为充分地进行交联,以提供通常大于 45°C 的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度可以用本领域已知的方法测量,所述方法如差示扫描量热法(DSC)、调制 DSC 法、或动态力学分析法。可聚合组合物可通过常规的自由基聚合方法进行聚合。

[0080] 合适的单体包括(例如):丙烯酸苯氧乙酯;(甲基)丙烯酸苯氧基-2-甲基乙酯;(甲基)丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯;(甲基)丙烯酸 3-羟基-2-羟丙酯;(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸 4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧乙酯;丙烯酸苯硫基乙酯;丙烯酸 2-萘硫基乙酯;丙烯酸 1-萘硫基乙酯;丙烯酸 2,4,6-三溴苯氧乙酯;丙烯酸 2,4-二溴苯氧乙酯;丙烯酸 2-溴苯氧乙酯;丙烯酸 1-萘氧基乙酯;丙烯酸 2-萘氧基乙酯;丙烯酸苯氧基-2-甲基乙酯;丙烯酸 3-苯氧基-2-羟丙酯;丙烯酸 2-苯基苯氧乙酯;丙烯酸 4-苯基苯氧乙酯;丙烯酸 2,4-二溴-6-仲丁基苯酯;丙烯酸 2,4-二溴-6-异丙基苯酯;丙烯酸苯酯;丙烯酸苯酯;丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯;乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯;以及它们的混合物。

[0081] 可聚合组合物中的至少一种成分具有至少两个烯键式不饱和基团。优选的是,有机组分包含至少一种具有两个或多个(甲基)丙烯酸酯基的成分。如果使用的表面改性纳米颗粒包含足够多的可聚合(甲基)丙烯酸酯基,那么有机组分的所有单体都可以是单官能性的。

[0082] 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯基的单体也被称为交联剂。合适的交联剂包括(例如)二丙烯酸己二醇酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、和丙氧基化三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯。可使用任一种交联剂或它们的组合。由于甲基丙烯酸酯基的反应性往往比丙烯酸酯基的反应性更低,因此交联剂优选不含甲基丙烯酸酯官能团。

[0083] 当含有交联剂时,优选的是,交联剂在可聚合组合物的有机组分中的含量至少为约 2 重量%。通常,交联剂的含量不大于约 25 重量%。

[0084] 各种交联剂可商购获得。例如,三丙烯酸季戊四醇酯 (PETA) 可从 Sartomer 公司 (Exton, PA) 以商品名“SR444”商购获得;可从 Osaka Organic Chemical Industry 有限公司 (Osaka, Japan) 以商品名“Viscoat#300”商购获得;可从 Toagosei 有限公司 (Tokyo, Japan) 以商品名“Aronix M-305”商购获得;可从 Eternal Chemical 有限公司 (Kaohsiung, Taiwan) 以商品名“Etermer 235”商购获得。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 可从 Sartomer 公司以商品名“SR351”商购获得。TMPTA 也可从 Toagosei 有限公司以商品名“Aronix M-309”商购获得。此外,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和乙氧基化三丙烯酸季戊四醇酯可从 Sartomer 公司分别以商品名“SR454”和“SR494”商购获得。

[0085] 只要有有机组分和可聚合组合物作为整体具有所需的折射率,则有机组分可包含其它的单体(例如较低折射率的单体)。合适的单体可提供其它有益特性,如使附着力增大或使粘度降低。合适的单体包括单官能或双官能的烯键式不饱和单体,如(甲基)丙烯酸酯或者 N-取代或 N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺单体(尤其是丙烯酰胺)。这些丙烯酰胺包括 N-烷基丙烯酰胺和 N,N-二烷基丙烯酰胺,尤其是含有 C₁₋₄ 烷基的那些丙烯酰胺。其实例为 N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺。

[0086] 如 Lu 和 Lu 等人所述,带微结构的制品(例如增亮膜)可以通过包括以下步骤的方法制备:(a) 制备可聚合组合物(即本发明的可聚合组合物);(b) 以刚好能够填满母模空腔的量将可聚合组合物沉积在母模的微结构化的负模表面上;(c) 在预成型的基层和母模(两者中的至少一个是挠性的)之间通过使可聚合组合物的融珠移动的方式来填充空腔;(d) 将该组合物固化。母模可以是金属的(如镍、镀镍的铜或黄铜),或者可以为这样的热塑性材料,该热塑性材料在聚合条件下是稳定的并且优选具有使得经聚合的材料可以从母模上干净地脱除的表面能。基膜的一个或多个表面可任选地被涂上底漆,或以其它方式被处理,以提高光学层对基层的附着力。

[0087] 对于以下所定义的术语,除非在权利要求中或在本说明书的其它位置给出不同的定义,否则使用以下这些定义。

[0088] 本文所用的“微结构”如美国专利 No. 4, 576, 850 中所定义和说明的那样。因此,“微结构”是指表面的构造,所述构造描绘或表征出带有所述微结构的制品所具有的预定的所需用途或功能。从剖面来看,在所述制品的表面上形成的诸如凸起和凹陷之类的不连续物会偏离穿过微结构的平均中心线,使得中心线以上的表面轮廓所包围的总面积等于该线以下的总面积,其中所述中心线与制品的标称表面(带微结构)基本平行。通过光学或电子显微镜对表面上的代表性特征长度(例如 1-30 μ m)进行测量,所述偏离的高度通常将为约 ± 0.005 至 ± 750 微米。所述平均中心线可以是钢琴形、凹线、凸线、非球面线或它们的组合。其中所述偏离的程度较低(例如,从 ± 0.005 至 ± 0.1 或优选 ± 0.05 微米),并且所述偏离出现的频率低或次数少(即,表面没有任何显著的不连续物)的制品是带有微结构的表面基本上为“平坦”或“平滑”表面的那些,此类制品可用作(例如)精密光学元件或具有精密光学界面的元件,如验眼透镜。其中所述偏离的程度较低并且频繁出现的制品包括那些具有减反射微结构的制品。具有如下特点的制品是诸如逆向反射棱柱片、微结构化模具(例如,用于模制糊剂以制备屏蔽肋的模具)、线性菲涅耳透镜、光盘和增亮膜之类的制品,所述的特点为:所述偏离的程度较高(例如从 ± 0.1 至 ± 750 微米)并且该

偏离可归属于包括多个有效的不连续物（其是相同或不同的，并且以随机或有序的方式在空间上分开或相连）的微结构。带微结构的表面可同时包含偏离程度较低和偏离程度较高的有效不连续物。带微结构的表面可含有额外的或无效的不连续物，只要它们的数量或类型不显著干扰或不会不利地影响所述制品的预定所需用途即可。

[0089] “有机组分”是指组合物中除了无机纳米颗粒以外的所有组分。

[0090] “折射率”或“折射指数”是指某一种材料（例如单体）的绝对折射率，它被理解为电磁辐射在真空中的传播速度与该辐射在该材料中的速度的比值。折射率可通过已知方法测量，并且一般使用阿贝折射计（可商购自（例如）Fisher Instruments 公司（Pittsburgh, PA））在可见光区域测量。通常可以理解的是，所测得的折射率可能会因仪器而有一定程度的变化。

[0091] “（甲基）丙烯酸酯”既指丙烯酸酯化合物，也指甲基丙烯酸酯化合物。

[0092] “可聚合组合物”是指总的组合物，其包含有机组分（包含至少一种可聚合单体）和无机纳米颗粒。

[0093] 本文中的术语“纳米颗粒”被定义为直径小于约 100nm 的颗粒（初级颗粒或缔合的初级颗粒）。

[0094] “经表面改性的胶态纳米颗粒”指的是这样的纳米颗粒，其中每个纳米颗粒都具有经改性的表面，从而使得这些纳米颗粒可提供稳定的分散体。

[0095] “聚集”是指初级颗粒之间的强烈的缔合作用，所述颗粒可通过化学键相互结合。将聚集体分解成更小的颗粒是很难实现的。

[0096] “团聚”是指初级颗粒之间的弱的缔合作用，它们可能是通过电荷或极性而保持在一起，并能被分开而形成较小的个体。

[0097] “初级粒度”是指单个颗粒（非聚集体、非团聚体）的平均直径。

[0098] “挥发性酸”是指具有六个或更少碳原子的一元羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸、以及它们的混合物。

[0099] 由端值表述的数值范围包括该范围内的所有数值（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）。

[0100] 如本说明书和所附权利要求中所用，某一名词前所用的单数形式“一种”、“该”、“所述”和未指明数量的情况包括所指对象多于一个的情况，除非所述内容清楚地表示为其它含义。因此，例如，包含“化合物”的组合物包括两种或多种化合物的混合物。本说明书和所附权利要求中使用的术语“或”的含义通常包括“和 / 或”，除非所述内容清楚地表示不是那样。

[0101] 除非另外指明，否则本说明书和权利要求中所用的表示成分含量、性质量度等的所有数字在所有情况下都用词语“约”来修饰。

[0102] 本发明不应当被认为局限于本文所述的具体实例，而应当被理解为涵盖所附权利要求书中清楚阐述的本发明的各个方面。可适用本发明的各种修改形式、等同形式、以及许多结构对本发明所属领域的技术人员来说，在阅览本发明的说明书之后都是显而易见的。

[0103] 实例

[0104] 以下成分被用于制备实例中的可聚合组合物。

[0105] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（“TMPTA”），可得自 Sartomer 公司（Exton, PA）。

[0106] 丙烯酸三溴苯氧基乙酯 (“BR-31”), 可得自 DAI-ICHI KOGYOSEIYAKU 有限公司 (Kyoto, Japan)。

[0107] 丙烯酸苯氧基乙酯 (SR-339), 可得自 Sartomer 公司 (Exton, PA)。

[0108] 根据提交于 2004 年 12 月 30 日的美国专利申请 No. 11/027426 中所述的方法制备 ZrO_2 溶胶, 从而得到含 45.78% 固体的溶胶。根据以下 ZrO_2 测试方法测试 ZrO_2 :

[0109] 光子相关光谱法 (PCS)

[0110] 使用 Malvern 系列 4700 粒度分析仪 (可得自 Malvern Instruments 公司 (Southborough, MA)) 通过光子相关光谱法 (PCS) 测定体积平均粒度。使用注射器施加的压力将稀释的氧化锆溶胶样品通过 $0.2 \mu m$ 过滤器过滤到玻璃比色杯中, 然后将其盖住。在开始数据采集之前, 将样品室的温度在 $25^\circ C$ 平衡。用所提供的软件进行 CONTIN 分析, 分析角度为 90° 。CONTIN 是一种广泛用于分析一般逆变换问题的数学方法, 在 S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 27, 229 (1982) 中对其有进一步论述。使用 24 个数据接受器 (24 data bins) 进行分析。在计算中使用下列值: 水的折射率等于 1.333, 水的粘度等于 0.890 厘泊, 氧化锆颗粒的折射率等于 1.9。

[0111] 根据 PCS 数据计算两次粒度测定的结果。以纳米为单位的强度平均粒度等于与散射光强分布平均值相对应的粒度。散射光强度与粒径的六次方成正比。同样以纳米为单位的体积平均粒度由体积分布得出, 其中体积分布是在把氧化锆颗粒的折射率和分散介质 (即, 水) 的折射率考虑在内的条件下、从散射光强度分布计算得出的。体积平均粒度等于与体积分布平均值相对应的粒度。

[0112] 强度平均粒度除以体积平均粒度便得到表示粒度分布的比值。

[0113] 晶体结构和尺寸 (XRD 分析)

[0114] 通过使用玛瑙研钵和研杵进行手工研磨来减小干态氧化锆样品的粒度。用刮刀将足量的样品施加到显微镜玻璃载玻片上, 该载玻片已粘附有一段双面胶带。用刮刀刀片将样品压向胶带, 从而使得样品被压入该胶带上的粘合剂中。用刮刀刀片的刃部刮除样品区域内的过量样品, 而留下粘附在粘合剂上的颗粒薄层。通过将显微镜载玻片对着硬表面有效地轻轻叩击, 而除去刮后留下的粘附较弱的材料。以相似的方式制备金刚砂 (Linde $1.0 \mu m$ 氧化铝抛光粉, 批号 C062, Union Carbide 公司 (Indianapolis, IN)), 并且将其用于校正衍射仪的仪器加宽。

[0115] 用菲利普立式衍射仪获取 X 射线衍射扫描结果, 该衍射仪具有反射光路 (reflection geometry)、铜 K_α 辐射、和散射辐射正比检测器记录。该衍射仪配有可变的入射光狭缝、固定的衍射光狭缝、和衍射束石墨单色器。采用 0.04° 的步长、8 秒的停留时间在 2θ 为 25° 至 55° 的范围内进行检测扫描。X 射线发生器的设定值采用 45kV 和 35mA。对几块单独的金刚砂样品架各自的三个不同的区域进行金刚砂标准品的数据采集。在薄层样品架的三个不同区域采集数据。

[0116] 通过以下的方法对观测到的衍射峰进行鉴定: 将其与国际衍射数据中心 (ICDD) 的粉末衍射数据库中的参考衍射图形 (ICDD 中的第 1-47 组, Newton Square, PA) 进行比较, 并将其归属于氧化锆的立方晶型 / 四方晶型 (C/T) 或单斜晶型 (M)。由于立方晶相的 (111) 峰和四方晶相的 (101) 峰无法分开, 因此这些晶相被记录在一起。对各种氧化锆晶型的量进行相对评价, 并将具有最强衍射峰的氧化锆晶型的相对强度值规定为 100。将其余的

氧化锆晶型的最强谱线相对于上述被规定为 100 的最强谱线来按比例计算,结果得到 1 至 100 之间的值。

[0117] 通过峰形拟合的方式测定所观察到的由金刚砂引起的衍射峰的峰宽。通过将这些数据进行多项式拟合而得到用于评价金刚砂实验范围内任何峰位的仪器宽度的连续函数,从而确定金刚砂的平均峰宽与金刚砂的峰位置 (2θ) 之间的关系。通过对所测氧化锆的衍射峰进行峰形拟合,而测得由氧化锆引起的衍射峰的峰宽。根据观察到的氧化锆晶相评价以下衍射峰的宽度:

[0118] 立方晶型 / 四方晶型 (C/T) : (111)

[0119] 单斜晶型 (M) : (-111) 和 (111)

[0120] 在所有情况下,都采用带有 K_{α_1} 和 K_{α_2} 波长成分的 Pearson VII 峰形模型进行计算,并均采用线性背景模型。以半峰全宽 (FWHM) 作为峰宽值 (单位为度)。利用 JADE 衍射软件包的功能来完成峰形拟合操作。对收集自同一薄层样品架的三个不同区域的采集数据进行样品峰宽的评价。

[0121] 通过内插法由金刚砂仪器校正的仪器宽度值对样品峰进行仪器加宽校正,并将校正后的峰宽度转换为弧度单位。用谢乐方程 (Scherrer equation) 计算原晶尺寸。

[0122] 晶粒尺寸 (D) = $K\lambda / \beta (\cos \theta)$

[0123] 在谢乐方程中:

[0124] K = 形状系数 (此处为 0.9);

[0125]

$$\lambda = \text{波长 (1.540598 \AA)};$$

[0126] β = 在仪器加宽校正后计算得出的峰宽度 (以弧度计) = [峰 FWHM 的计算值 - 仪器宽度] (转换为弧度), 其中 FWHM 为半峰全宽; 并且

[0127] θ = 1/2 峰位 (散射角)。

[0128] 使用 (111) 峰三个区域测量结果的平均值作为立方晶型 / 四方晶型的晶粒尺寸的测量结果。

[0129] 立方晶型 / 四方晶型的平均晶粒尺寸 =

[0130] $[D(111)_{1\text{区}} + D(111)_{2\text{区}} + D(111)_{3\text{区}}] / 3$

[0131] 使用 (-111) 峰的三个区域测量结果和 (111) 峰的三个区域测量结果的平均值作为单斜晶型晶粒尺寸的测量结果。

[0132] 单斜晶型平均晶粒尺寸 =

[0133] $[D(-111)_{1\text{区}} + D(-111)_{2\text{区}} + D(-111)_{3\text{区}} +$

[0134] $D(111)_{1\text{区}} + D(111)_{2\text{区}} + D(111)_{3\text{区}}] / 6$

[0135] 计算立方晶相 / 四方晶相 (C/T) 和单斜晶相 (M) 的加权平均值。

[0136] 加权平均值 = $[(\% \text{ C/T}) (\text{C/T 尺寸}) + (\% \text{ M}) (\text{M 尺寸})] / 100$

[0137] 在该方程式中,

[0138] $\% \text{ C/T}$ = ZrO_2 颗粒中立方晶型和四方晶型晶粒含量的结晶度百分比;

[0139] C/T 尺寸 = 立方晶型和四方晶型的晶粒尺寸;

[0140] $\% \text{ M}$ = ZrO_2 颗粒中单斜晶型晶粒含量的结晶度百分比;

[0141] M 尺寸 = 单斜晶型的晶粒尺寸。

[0142] 分散指数

[0143] 分散指数等于由 PCS 测得的体积平均粒径除以由 XRD 测得的加权平均晶粒尺寸。

[0144] 固体重量百分比

[0145] 通过把 3 至 6 克重的样品在 120℃ 下干燥 30 分钟来测定固体重量百分比。可以使用如下方程式由湿样品的重量（即，干燥前的重量，重量湿）和干样品的重量（即，干燥后的重量，重量干）计算出固体重量百分比。

[0146] 固体重量% = 100(重量干)/重量湿

[0147] 结果如下：

[0148]

	强度平均粒径 (nm)	体积平均粒径 (nm)	强度平均粒径： 体积平均粒径的 比值
ZrO ₂ 溶胶	42.1	17.5	2.41

[0149]

	M 强度	M 尺寸 (nm)	C/T 强度	C/T 尺寸 (nm) 初级粒度	% C/T	XRD 平均尺寸 (nm)	分散 指数
ZrO ₂ 溶胶	9	6.5	100	8.0	92	7.9	2.21

[0150] 邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯的制备

[0151] 在圆底烧瓶中混合 112.1g 邻苯二甲酸酐、87.9g 丙烯酸 2-羟基乙酯和 0.44g 三乙胺。向液体中鼓泡通入少量的干燥空气。混匀并将反应物加热至 75℃。将反应在此温度下保持六小时。冷却至室温。用 NMR 分析产物，确定其为邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯。该产物随着时间推移会部分结晶。

[0152] 实例 1(对照)

[0153] 将 ZrO₂ 溶胶 (100.0g)、MEEAA(6.16g) 和 1-甲氧基-2-丙醇 (50.0g) 加入到 1L 圆底烧瓶中。通过旋转蒸发除去水和醇，从而获得浓缩的 ZrO₂ 溶胶。将比例为 2/3/5 的 TMPTA/PEA/BR31 共混物 (26.55g)、硝基氧受阻胺抑制剂（可从 Ciba Specialty Chemical 公司 (Tarrytown, NY) 以商品名“Prostab 5198”商购获得）的 5% 水溶液 (0.21g) 和 1-甲氧基-2-丙醇 (20.0g) 加入到浓缩的 ZrO₂ 溶胶中。通过旋转蒸发除去水和醇。将甲基丙烯酸 (7.92g) 和 1-甲氧基-2-丙醇 (20.0g) 加入到 ZrO₂ 在树脂中的分散体中。通过旋转蒸发除去残留的醇。所得的在丙烯酸类单体中的 ZrO₂ 分散体的折射率为 1.646，并且含有 52.7% 的 ZrO₂。

[0154] 实例 2

[0155] 将 ZrO₂ 溶胶 (103.17g)、MEEAA(6.08g)、水 (77.00g)、1-甲氧基-2-丙醇 (150.0g)、20.76% 的马来酸的 1-甲氧基-2-丙醇溶液 (6.31g)、比例为 2/3/5 的 TMPTA/PEA/BR31 共混物 (26.82g) 以及 Prostab 5198 的 5% 水溶液 (0.20g) 加入 1L 圆底烧瓶中。通过旋转蒸发除去水和 1-甲氧基-2-丙醇，获得折射率为 1.540 的浓缩 ZrO₂ 溶胶。向

ZrO₂ 溶胶加入 1-甲氧基-2-丙醇 (70.0g) 和水 (50.0g)。通过旋转蒸发除去水和 1-甲氧基-2-丙醇, 获得折射率为 1.554 的浓缩 ZrO₂ 溶胶。将邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基) 酯 (3.28g)、1-甲氧基-2-丙醇 (10.0g) 和水 (6.0g) 加入到浓缩 ZrO₂ 溶胶中。通过旋转蒸发除去水和醇, 获得折射率为 1.645 的 ZrO₂ 在丙烯酸类树脂中的分散体。将 1-甲氧基-2-丙醇 (2.0g) 和水 (0.2g) 加入到 ZrO₂ 分散体中。通过旋转蒸发去除残留的醇和水。所得的在丙烯酸类树脂中的 ZrO₂ 分散体大约含 52.4% 的 ZrO₂, 并且其折射率为 1.6495。

[0156] 实例 3

[0157] 使用中空纤维超滤膜 (型号 M21S-100-01P) 经三次将 ZrO₂ 溶胶的固体含量从 15 重量%超滤到 30 重量%, 该超滤膜可得自 Spectrum Labs 公司 (Rancho Dominguez, CA)。将超滤得到的 ZrO₂ 溶胶 (180.0g)、MEEAA (6.07g)、1-甲氧基-2-丙醇 (100.0g)、马来酸在 1-甲氧基-2-丙醇中的 4.2% 溶液 (31.31g)、比例为 2/3/5 的 TMPTA/PEA/BR31 共混物 (26.82g)、以及 Prostab 5198 的 5% 水溶液 (0.22g) 加入到 1L 圆底烧瓶中。通过旋转蒸发除去水和 1-甲氧基-2-丙醇。将 1-甲氧基-2-丙醇 (60.0g) 和邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基) 酯 (3.20g) 加入到浓缩 ZrO₂ 溶胶中。通过旋转蒸发除去残留的水和醇。将 1-甲氧基-2-丙醇 (10.0g) 加入到 ZrO₂ 分散体中。通过旋转蒸发除去醇。所得的在丙烯酸类树脂中的 ZrO₂ 分散体大约含 52.4% 的 ZrO₂, 折射率为 1.6505。

[0158] 测定总酸的方法:

[0159] 用 HP (Hewlett Packard) 5890 Series 2 气相色谱仪测定树脂中的酸。色谱柱采用 HP-5 (交联的 5% PhMe Silicon), 并且其长度为 30 英尺, 直径为 0.53 英寸, 薄膜厚为 1.5 微米。进样温度为 300°C, 并且检测器温度为 250°C。该方法采用的初始温度为 40°C, 并保持 1 分钟, 然后以 20°C/min 的速度上升到 200°C, 并保持 5 分钟。通过向 3g 的 3% 氢氧化铵水溶液中加入 1g 各种含 ZrO₂ 的树脂而制得样品。用针头式过滤器过滤出沉淀, 并且将滤液注射到 GC 中。

[0160] 表 1- 残留的挥发性羧酸的重量%

[0161]	重量%	重量%
[0162] 实例	乙酸	甲基丙烯酸
[0163] 1 (对照)	1.40	3.15
[0164] 2	0.38	0.00
[0165] 3	0.35	0.00

[0166] 通过将实例 2 和 3 与对照实例 1 比较可见, 未固化树脂中的乙酸含量大约减少了 75%。另外, 也没有使用甲基丙烯酸, 它可能是造成气味并增加工厂洗脱次数的另一个因素。

[0167] 实例 4

[0168] 将 ZrO₂ 溶胶 (130g)、MEEAA (7.2g)、1-甲氧基-2-丙醇 (90g)、邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基) 酯 (1.8g, 50% 固体, 在 1-甲氧基-2-丙醇中)、邻苯二甲酸单-[2-(萘-2-基硫基)-乙基] 酯 (17.4g, 50% 固体, 在 1-甲氧基-2-丙醇中)、比例为 5/3/2 的 BR 31/PEA/TMPTA 共混物 (29.4g) 和 ProStab 5198 (0.015g) 加入 1L 的三颈圆底烧瓶中。通过真空蒸馏除去水和醇, 使得所得的分散体在丙烯酸酯树脂中含大约 53.3% 的 ZrO₂。用带有微量样品适配器、S18 转子的 Brookfield DV II+ 粘度计测定粘度, 并且将恒

温水浴温度设定为 149° F。指示的粘度为 393cP。测得的折射率为 1.6455。

[0169] 实例 5

[0170] 将 ZrO₂ 溶胶 (130g)、MEEAA(6.9g)、1-甲氧基-2-丙醇 (90g)、邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯 (4.6g, 50%固体, 在 1-甲氧基-2-丙醇中)、邻苯二甲酸单-[2-(萘-2-基-硫基)-乙基]酯 (7.4g, 50%固体, 在 1-甲氧基-2-丙醇中)、比例为 5/3/2 的 BR 31/PEA/TMPTA 共混物 (33.3g) 和 ProStab 5198 (0.015g) 加入到 1L 的三颈圆底烧瓶中。通过真空蒸馏除去水和醇, 使得所得的分散体在丙烯酸酯树脂中含大约 53.3% 的 ZrO₂。用带有微量样品适配器、转子 S18 的 Brookfield DVII+ 粘度计测定粘度, 并将恒温水浴的温度设定为 149° F。指示的粘度为 441cP。测得的折射率为 1.6450。

[0171] 增亮膜的制备

[0172] 采用下述方法将实例 4 和 5 中的组合物分别独立地制成增亮膜:

[0173] 将 8 英寸 × 11 英寸的金属母模置于加热板上并加热至 140° F, 该金属母模由标称节距间隔为 50 微米的按线性排列的 90 度棱柱构成, 所述按线型排列的棱柱与 Vikuiti BEF II (可商购自 3M 公司 (St. Paul, MN)) 上的棱柱几何图案类似。用一次性吸移管将 4ml 可聚合树脂融珠施加到母模具上。接着, 将得自 Dupont Teijin Films 公司的 MELINEX 623PET (规格为 500) 放置在树脂融珠和母模具上。

[0174] 将 PET 薄膜定向成使得按线性排列的棱柱与该薄膜的高增益轴近似垂直 (90° +/- 20°) 地取向。然后将母模具、树脂和 PET 在足够的作用力下通过 160° F 的受热压料辊, 以便使树脂完全填充母模具, 同时除去任何夹带的空气。然后将该填满的母模具暴露于使用 P150 电源的“D 型灯”所产生的紫外线辐射下, 并以 50 英尺 / 分钟的线速度通过两次, 所述 D-型灯可得自 Fusion UV Systems 公司 (Gaithersburg, MD)。然后用手将 PET 薄膜从母模具上移走。在 PET 薄膜上形成的棱柱状涂层的厚度大约为 25 微米。

[0175] 比较例 A

[0176] Vikuiti™ BEF II 90/50 薄膜 (BEF II) 由 3M 公司 (St Paul, MN) 出售, 它是一种微复制型的棱柱结构化增亮膜, 棱柱角呈 90 度, 节距 (棱柱峰之间的距离) 为 50 微米。比较例 A 中的棱柱峰是尖的。

[0177] 根据以下增益测试方法评价用实施例 4 和 5 的组合物制备的增亮膜与比较例 A 的增亮膜的增益情况。

[0178] 增益测试方法

[0179] 用得自 Photo Research 公司 (Chatsworth, CA) 的带有 MS-75 透镜的 SpectraScan™ PR-650 分光光度计测定薄膜的光学性能。将薄膜放置在漫透射的中空光箱的顶端。光箱的漫透射和漫反射可描绘为朗伯模式。该光箱为六面的中空立方体, 大小大约为 12.5cm × 12.5cm × 11.5cm (长 × 宽 × 高), 其由约 6mm 厚的漫射 PTFE 薄板制成。选择该光箱的一面作为样品表面。该中空的光箱在样品表面测得的漫反射率为约 0.83 (例如在波长范围为 400-700nm 的条件下平均为约 83%, 测量方法如下所述)。在增益试验过程中, 该光箱通过位于箱底部的约 1cm 的圆孔从内部照明 (所述光箱的底部与样品表面相对, 从内部将光引到样品表面上)。用稳定的宽带白炽灯光源提供这种照明, 其中该光源与用于引导光的光纤束 (带有用约 1cm 直径的光纤束延长的 Fostec DCR-II, 得自 Schott-Fostec LLC 公司 (Marlborough MA 和 Auburn, NY)) 相连。将标准线性吸收偏振片 (如 Melles Griot

03 FPG 007) 放置在样品箱和相机之间。相机聚焦在离相机镜头距离为约 34cm 处的光箱的样品表面上, 并且将吸收偏振片布置在距相机镜头约 2.5cm 处。在放置有偏振片而没有样品薄膜的情况下测得被照明光箱的亮度 $> 150\text{cd}/\text{m}^2$ 。当样品薄膜与光箱样品表面平行地放置(样品薄膜通常与光箱接触)时, 用 PR-650 测量垂直入射到光箱的样品表面平面上的样品亮度。通过将样品亮度与使用相同方式测得的单独光箱的亮度相比较来计算相对增益。整个测量都在暗室内进行, 以消除杂散光源。在对含反射偏振片的薄膜组件的相对增益进行试验时, 使反射偏振片的透光轴与试验系统的吸收偏振片的透光轴对准。具有棱柱状结构的薄膜的相对增益值通常在如下条件下获得: 离吸收偏振片最近的薄膜的棱柱凹槽与该吸收偏振片的透光轴垂直地排列。

[0180] 使用直径为 15.25cm (6 英寸) 的涂覆有 Spectralon 的积分球、稳定的宽带卤素光源、以及该光源的电源测量光箱的漫反射率, 以上元件均由蓝菲公司 (Labsphere) (Sutton, NH) 提供。积分球具有三个开口, 一个开口用于输入光(直径为 2.5cm), 一个是与第二轴成 90 度的检测器开口(直径为 2.5cm), 第三个是与第三轴(即, 与前两个轴都垂直的轴)成 90 度的样品口(直径为 5cm)。PR-650 分光色度计(与上述的相同)聚焦在检测器口上, 两者距离为约 38cm。使用得自蓝菲公司的具有约 99% 的漫反射率的校准用反射率标准片 (SRT-99-050) 计算积分球的反射效率。该标准片由蓝菲公司校准并可查阅 NIST 标准 (SRS-99-020-REFL-51)。积分球的反射效率计算如下:

$$[0181] \quad \text{球体亮度比} = 1 / (1 - R_{\text{球体}} \times R_{\text{标准片}})$$

[0182] 在这种情况下, 球体亮度比是用参考样品覆盖样品口时在检测器口处测得的亮度除以无样品覆盖样品口时在检测器口处测得的亮度的比值。知道该亮度比和校准用标准片的反射效率 ($R_{\text{标准片}}$) 后, 就可计算出积分球的反射效率 ($R_{\text{球体}}$)。然后将该值再次用于类似的公式中以计算出样品的反射效率, 在此情况下 PTFE 光箱:

$$[0183] \quad \text{球体亮度比} = 1 / (1 - R_{\text{球体}} \times R_{\text{样品}})$$

[0184] 这时, 测得的球体亮度比为样品口存在样品时检测器处测得的亮度除以无样品时检测器处测得的亮度的比值。由于 $R_{\text{球体}}$ 从上述实验中已得知, 因此可计算得出 $R_{\text{样品}}$ 。以 4nm 的波长间距计算这些反射率, 并且记录这些反射率在 400-700nm 波长范围内的平均值。

[0185] 在每次对增亮膜进行测试时, 通过将两张相同类型的薄膜(例如, 两张比较例 A 的薄膜)堆叠在一起来制备组件。底部薄膜的棱柱微结构表面与顶部薄膜的底层基底接触, 使得底部薄膜的棱柱与顶部薄膜的棱柱正交。测得的交叉薄片组件的增益值如下。

[0186]	由实例 4 制备的增亮膜	3.06
[0187]	由实例 5 制备的增亮膜	3.13
[0188]	比较例 A	2.77

