



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I534458 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：100137957

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : G02B1/10 (2015.01)

G02B1/11 (2015.01)

(30)優先權：2010/10/20 美國

61/405,015

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：寇吉歐 威廉 多明尼克 COGGIO, WILLIAM DOMENIC (US)；庫瑪 瑞米席
錢德 KUMAR, RAMESH CHAND (US)；惠特力 約翰 艾倫 WHEATLEY, JOHN
ALLEN (US)；史丁尼爾 麥克 里維茲 STEINER, MICHAEL LEWIS (US)；艾德
蒙 威廉 法蘭克 EDMONDS, WILLIAM FRANK (US)；劉 蘭虹 LIU, LAN
HONG (US)；郝恩才 HAO, ENCAI (CN)；凱瑞斯 羅伯特 佛瑞德瑞克
KAMRATH, ROBERT FREDRICK (US)；史崔丁葛 約翰 詹姆士 STRADINGER,
JOHN JAMES (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200719393A

US 2006/0204655A1

US 2008/0292866A1

US 2009/0263653A1

審查人員：劉守禮

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

經保護之低折射率光學元件

PROTECTED LOW REFRACTIVE INDEX OPTICAL ELEMENT

(57)摘要

本發明係關於一種光學物品，其包括一光學元件、一安置於該光學元件上之有效折射率為 1.3 或 1.3 以下的低折射率層及一安置於該低折射率層上之聚合物保護層。該低折射率層包括黏合劑、分散於該黏合劑中之複數個金屬氧化物粒子及複數個互連空隙。該聚合物保護層不會使該光學物品之有效折射率增加大於 10%。

An optical article includes an optical element, a low refractive index layer disposed on the optical element having an effective refractive index of 1.3 or less and a polymeric protective layer disposed on the low refractive index layer. The low refractive index layer includes a binder, a plurality of metal oxide particles dispersed in the binder, and a plurality of interconnected voids. The polymeric protective layer does not increase an effective refractive index of the optical article by greater than 10%.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 光學物品

20 . . . 光學元件

30 . . . 低折射率層

40 . . . 聚合物保護
層

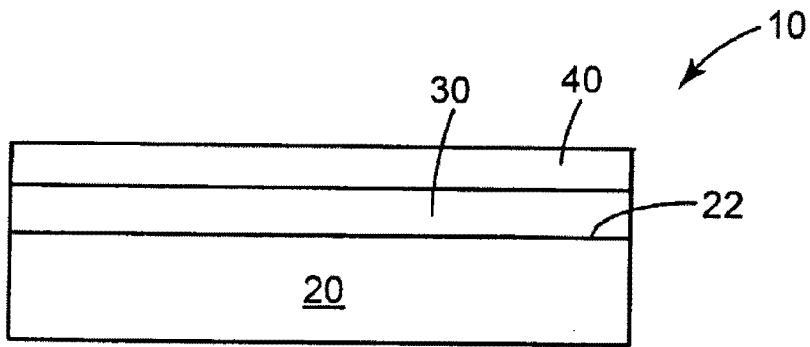


圖 1

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： 100137957 G02B 1/10 (2006.01)

※ 申請日： 100.10.19 ※IPC 分類： G02B 1/11 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經保護之低折射率光學元件

PROTECTED LOW REFRACTIVE INDEX OPTICAL ELEMENT

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種光學物品，其包括一光學元件、一安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層及一安置於該低折射率層上之聚合物保護層。該低折射率層包括黏合劑、分散於該黏合劑中之複數個金屬氧化物粒子及複數個互連空隙。該聚合物保護層不會使該光學物品之有效折射率增加大於10%。

三、英文發明摘要：

An optical article includes an optical element, a low refractive index layer disposed on the optical element having an effective refractive index of 1.3 or less and a polymeric protective layer disposed on the low refractive index layer. The low refractive index layer includes a binder, a plurality of metal oxide particles dispersed in the binder, and a plurality of interconnected voids. The polymeric protective layer does not increase an effective refractive index of the optical article by greater than 10%.

四、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	光學物品
20	光學元件
30	低折射率層
40	聚合物保護層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【先前技術】

具有奈米尺寸孔隙或空隙之結構的物品基於由其具奈米孔之組成提供的光學、物理或機械性質而可適用於若干種應用。舉例而言，具奈米孔之物品包括至少部分包圍孔隙或空隙之聚合固體網狀物或基質。該等孔隙或空隙通常填充有諸如空氣之氣體。具奈米孔之物品中的孔隙或空隙之尺寸一般可描述為具有可在約1奈米至約1000奈米之範圍內的平均有效直徑。國際純化學與應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)已定義三種尺寸類別之奈米多孔材料：空隙小於2 nm之微孔、空隙介於2 nm與50 nm之間的中孔，及空隙大於50 nm之大孔。不同尺寸類別各自可向具奈米孔之物品提供獨特性質。

已使用若干種技術來製造多孔或具有空隙之物品，包括例如聚合誘發性相分離(PIPS)、熱誘發性相分離(TIPS)、溶劑誘發性相分離(SIPS)、乳液聚合，及用發泡劑/起泡劑聚合。通常，由此等方法產生之多孔或具有空隙之物品需要洗滌步驟來移除諸如用於形成結構之界面活性劑、油類或化學殘餘物的材料。該洗滌步驟可限制所產生之孔隙或空隙的尺寸範圍及均一性。此等技術亦在可使用之材料類型方面受限制。

【發明內容】

本發明係關於包括低折射率層及聚合物保護層之光學元

件。詳言之，本發明係關於包括低折射率層及不會使該光學元件之有效折射率增加大於10%的聚合物保護層之光學元件。

在一說明性實施例中，光學物品包括光學元件、安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層及安置於該低折射率層上之聚合物保護層。該低折射率層包括黏合劑、分散於該黏合劑中之複數個金屬氧化物粒子及複數個互連空隙。該聚合物保護層不會使光學物品之有效折射率增加大於10%。

在另一說明性實施例中，光學物品包括光學元件、安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層及安置於該低折射率層上之聚合物保護層。該低折射率層包括黏合劑、分散於該黏合劑中之複數個金屬氧化物粒子及複數個互連空隙。該聚合物保護層由平均分子量為至少50,000 g/mol之聚合物形成。

在另一說明性實施例中，光學物品包括光學元件、安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層及交聯聚合物保護層。該低折射率層包括黏合劑、分散於該黏合劑中之複數個金屬氧化物粒子及複數個互連空隙。

此等及各種其他特點及優點將由閱讀以下詳細描述而顯而易見。

【實施方式】

在結合附圖考慮本發明之各種實施例的以下詳細描述之

情況下，本發明可得到更充分地理解。

在以下描述中，參考形成本文之一部分且經由說明之方式展示之附圖。應瞭解在不脫離本發明之範疇或精神的情況下，涵蓋且可進行其他實施例。因此，以下詳細描述不應在限制性意義上加以理解。

除非另有指示，否則說明書及申請專利範圍中所用之表示特點尺寸、量及物理性質的所有數字均應理解為在所有情況下由術語「約」修飾。因此，除非與此相反地指出，否則以上說明書及隨附申請專利範圍中所示之數值參數為可視熟習此項技術者利用本文所揭示之教示設法獲得的所要性質而變化之近似值。

除非本文另外明確指示，否則如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，單數形式「一」及「該」涵蓋具有複數個指示物之實施例。除非本文另外明確指示，否則如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，術語「或」一般以包括「及/或」之意義使用。

為了便於描述，使用包括(但不限於)「下部」、「上部」、「下面」、「下方」、「上方」及「上面」(若本文中使用的)之空間相關術語來描述一個元件與另一個元件之空間關係。該等空間相關術語涵蓋除圖中所描繪及本文所述之特定方位外在使用或操作時裝置之不同方位。舉例而言，若圖中所描繪之單元翻過來或翻轉，先前描述為位於其他元件下方或下面之部分隨後將位於彼等其他元件上方。

如本文中所使用，當元件、組件或層例如被描述為與另一元件形成「重合界面」，或「位於另一元件、組件或層上」，「連接於」另一元件、組件或層，或「與另一元件、組件或層耦接」，或「與另一元件、組件或層接觸」時，其可直接位於特定元件、組件或層上，直接連接於特定元件、組件或層，直接與特定元件、組件或層耦接，直接與特定元件、組件或層接觸，或例如介入元件、組件或層可位於特定元件、組件或層上，連接於特定元件、組件或層，與特定元件、組件或層耦接，與特定元件、組件或層接觸。當元件、組件或層例如被稱為開始「直接位於另一元件上」、「直接連接於」另一元件、「直接與另一元件耦接」或「直接與另一元件接觸」時，不存在例如介入元件、組件或層。

本發明係關於包括低折射率層及聚合物保護層之光學元件。詳言之，本發明係關於包括低折射率層及不會使該光學元件之有效折射率增加大於10%的聚合物保護層之光學元件。該聚合物保護層為在老化後不使光學元件或低折射率層之物理性質實質上降級的穩定保護層。聚合物保護層不實質上擴散至奈米多孔低折射率層中。本發明描述呈膜形式之積體光學器件，其可適用於顯示器應用。本發明描述改良具有低折射率層之膜構造的内聚強度之保護層。雖然本發明並不如此受限，但將經由論述以下所提供之實例來獲得對本發明之各種態樣的瞭解。

本發明之漫射塗層、物品或構造的一些實施例包括一或

多個低折射率層，其包括分散於黏合劑中之複數個空隙。該等空隙具有折射率 n_v 及電容率 ϵ_v ，其中 $n_v^2 = \epsilon_v$ ，且該黏合劑具有折射率 n_b 及電容率 ϵ_b ，其中 $n_b^2 = \epsilon_b$ 。一般而言，低折射率層與光(諸如入射於低折射率層上或傳播於低折射率層中之光)之相互作用視多種膜或層特徵而定，例如膜或層厚度、黏合劑折射率、空隙或孔隙折射率、孔隙形狀及尺寸、孔隙之空間分佈及光之波長。在一些實施例中，入射於低折射率層上或傳播於低折射率層中之光「可見」或「經歷」有效電容率 ϵ_{eff} 及有效折射率 n_{eff} ，其中 n_{eff} 可以空隙折射率 n_v 、黏合劑折射率 n_b 及空隙孔隙率或體積分率「 f 」表示。在該等實施例中，光學膜或低折射率層足夠厚且空隙足夠小以使得光無法解析單一或分離空隙之形狀及特點。在該等實施例中，至少大部分空隙(諸如至少60%或70%或80%或90%之空隙)之尺寸不大於約 $\lambda/5$ 、或不大於約 $\lambda/6$ 、或不大於約 $\lambda/8$ 、或不大於約 $\lambda/10$ 、或不大於約 $\lambda/20$ ，其中 λ 為光之波長。在一些實施例中，一些空隙可足夠小以使得其主要光學效應為降低有效折射率，而一些其他空隙可降低有效折射率並散射光，而一些其他空隙可足夠大以使得其主要光學效應為散射光。

在一些實施例中，入射於低折射率層上之光為可見光，此意謂光之波長在電磁波譜之可見範圍內。在此等實施例中，可見光之波長在約380 nm至約750 nm、或約400 nm至約700 nm、或約420 nm至約680 nm之範圍內。在此等實施例中，低折射率層具有有效折射率且若至少大部分空隙

(諸如至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 之空隙) 之尺寸不大於約 70 nm、或不大於約 60 nm、或不大於約 50 nm、或不大於約 40 nm、或不大於約 30 nm、或不大於約 20 nm、或不大於約 10 nm，則包括複數個空隙。

在一些實施例中，低折射率層足夠厚以使得低折射率層具有有效折射率，其可以空隙及黏合劑之折射率及空隙或孔隙體積分率或孔隙率表示。在該等實施例中，低折射率層之厚度不小於約 1 微米、不小於約 2 微米、或在 1 至 20 微米之範圍內。

當所揭示低折射率層中之空隙足夠小且低折射率層足夠厚時，低折射率層具有可如下表示之有效電容率 ϵ_{eff} ：

$$\epsilon_{\text{eff}} = f \epsilon_v + (1-f) \epsilon_b \quad (1)。$$

在此等實施例中，光學膜或低折射率層之有效折射率 n_{eff} 可如下表示：

$$n_{\text{eff}}^2 = f n_v^2 + (1-f) n_b^2 \quad (2)。$$

在一些實施例中，諸如當孔隙與黏合劑之折射率之間的差異足夠小時，低折射率層之有效折射率可藉由以下陳述式來估計：

$$n_{\text{eff}} = f n_v + (1-f) n_b \quad (3)。$$

在此等實施例中，低折射率層之有效折射率為空隙及黏合劑之折射率的體積加權平均值。在周圍條件下，空隙含有空氣，且因此空隙之折射率 n_v 為約 1.00。舉例而言，具有約 50% 之空隙體積分率及折射率為約 1.5 之黏合劑的低折射率層之有效折射率為約 1.25。

在一些實施例中，低折射率層之有效折射率不大於(或
小於)約 1.3、或小於約 1.25、或小於約 1.2、或小於約
1.15、或小於約 1.1。在一些實施例中，折射率介於約 1.14
與約 1.30 之間。在一些實施例中，低折射率層包括黏合
劑、複數個粒子及複數個互連空隙或互連空隙網狀物。在
其他實施例中，低折射率層包括黏合劑及複數個互連空隙
或互連空隙網狀物。

複數個互連空隙或互連空隙網狀物可在許多方法中出
現。在一種方法中，在黏合劑混合物中使用高度結構化、
高表面積煙霧狀金屬氧化物(諸如煙霧狀二氧化矽)的固有
孔隙率以形成組合黏合劑、粒子、空隙及視情況存在之交
聯劑或其他輔助材料的複合結構。所需黏合劑與粒子比率
視用於形成互連空隙結構之方法類型而定。

雖然黏合劑樹脂並非形成多孔煙霧狀二氧化矽結構之必
要條件，但通常需要結合某種類型之聚合樹脂或黏合劑與
金屬氧化物網狀物以改良最終構造之加工、塗佈品質、黏
著力及耐久性。適用黏合劑樹脂之實例為衍生自熱固性、
熱塑性及UV可固化聚合物之黏合劑樹脂。實例包括聚乙
烯醇(PVA)、聚乙烯醇縮丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯啉酮
(PVP)、聚乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙酸丁酸纖維素
(CAB)、聚胺基甲酸酯(PUR)、聚甲基丙烯酸甲酯
(PMMA)、聚丙烯酸酯、環氧化物、聚矽氧及氟聚合物。
黏合劑可溶於適當溶劑中，諸如水、乙酸乙酯、丙酮、2-
丁酮及其類似物，或其可以分散液或乳液形式使用。適用

於混合物中之一些市售黏合劑的實例為購自 Kuraray-USA, Wacker Chemical, Dyneon LLC及 Rhom及 Haas者。儘管黏合劑可為聚合系統，但其亦可以可聚合單體系統形式添加，諸如UV或熱可固化或可交聯系統。該等系統之實例將為UV可聚合丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、多官能基丙烯酸酯、胺基甲酸酯-丙烯酸酯及其混合物。一些典型實例將為1,6己二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯。該等系統容易購自諸如 Neo Res(Newark, DE)、Arkema(Philadelphia, PA)或 Sartomer (Exton, PA)之供應商。諸如電子束(E束)、 γ 及UV輻射之光化輻射為適用於引發此等系統之聚合的方法，其中許多實施例使用UV活性系統。其他適用黏合劑系統亦可為陽離子聚合系統，該等系統可以乙烯基醚及環氧化物形式得到。

聚合黏合劑亦可用可與聚合黏合劑化學鍵結而形成交聯網狀物之交聯劑調配。儘管形成交聯並非形成多孔結構或低折射率光學性質之必要條件，但出於其他功能原因通常需要如此以改良塗層之內聚強度、與基板之黏著力或抗濕性、或耐熱性及耐溶劑性。交聯劑之特定類型視所用之黏合劑而定。用於聚合黏合劑(諸如PVA)之典型交聯劑將為二異氰酸酯、鈦酸酯(諸如TYZOR-LATM(購自DuPont, Wilmington, DE))、聚(表氯醇)醯胺加合物(諸如PolyCup 172(購自Hercules, Wilmington, DE))、多官能氮丙啶(諸如CX100(購自Neo-Res, Newark, DE))及硼酸、二環氧化物、

二酸及其類似物。

聚合黏合劑可與粒子聚集體形成分相或可以將聚集體「結合」在一起成為經由直接共價鍵形成或分子間相互作用(諸如離子、偶極子、凡得瓦爾力(van Der Waals forces)、氫鍵及與金屬氧化物物理纏結)與金屬氧化物粒子連接之結構的方式而在粒子聚集體之間相互分散。

例示性粒子包括煙霧狀金屬氧化物或熱解金屬氧化物，例如煙霧狀二氧化矽或氧化鋁。在一些實施例中，可使用高度分支或結構化之粒子。該等粒子防止黏合劑基質中之有效填充並允許形成格隙空隙或孔隙。例示性材料包括高度分支或結構化粒子，包括 Cabo-Siltm煙霧狀二氧化矽或二氧化矽分散液，例如以商標 EH5、TS 520 出售之材料；或預分散之煙霧狀二氧化矽粒子，諸如以 Cabo-Spersetm PG 001、PG 002、PG 022、1020K、4012K、1015(購自 Cabot Corporation)購得之材料。煙霧狀氧化鋁亦為適用於形成低折射率系統之結構化粒子，儘管二氧化矽可能較佳，因為與氧化鋁相比，其具有固有較低骨架折射率。氧化鋁之實例可以商品名稱 Cabo-Sperse 購得，例如以商標 Cabo-SperseTM PG003 或 Cabot Spec-AlTM 出售之氧化鋁。在一些實施例中，此等例示性煙霧狀金屬氧化物之聚集體包括複數個範圍為約 8 nm 至約 20 nm 之初始粒子，且形成高度分支結構，其具有範圍為約 80 nm 至大於 300 nm 之廣泛尺寸分佈。在一些實施例中，此等聚集體隨機填充於單位體積之塗層中以形成具有通道、隧道及孔隙之複雜雙連續

網狀物的中孔結構，該等通道、隧道及孔隙將空氣截留於該網狀物中並因此降低塗層之密度及折射率。其他適用多孔材料衍生自天然存在之無機材料，諸如黏土、硫酸鋇、氧化鋁、矽酸鹽及其類似物。

煙霧狀二氧化矽粒子亦可用表面處理劑處理。金屬氧化物粒子之表面處理可提供(例如)在聚合黏合劑中之改良分散、改變的表面性質、增強的粒子-黏合劑相互作用及/或反應性。在一些實施例中，表面處理使粒子穩定以使得粒子良好地分散於黏合劑中，從而產生實質上更均質的組合物。可例如定製表面改質無機粒子之結合以增強粒子與黏合劑之共價鍵結，由此提供更耐久且更均質的聚合物/粒子網狀物。

較佳類型之處理劑部分地由金屬氧化物表面之化學性質來決定。矽烷對於二氧化矽及其他矽質填充劑為較佳的。在矽烷之情況下，較佳可使矽烷與粒子表面反應，隨後併入黏合劑中。表面改質劑之所需量視若干種因素而定，例如粒徑、粒子類型、改質劑分子量及/或改質劑類型。矽烷改質劑可具有在粒子與黏合劑之間形成共價鍵的反應性基團，例如羧基、醇、異氰酸酯、丙烯醯氧基、環氧基、巰基或胺。相反地，矽烷改質劑可具有非反應性基團，例如烷基、烷氧基、苯基、苯氧基、聚醚或其混合物。該等非反應性基團可使塗層表面改質以改良例如防汙性及抗汙性或改良靜電消散。表面改質二氧化矽粒子之市售實例包括例如 Cabo-Sil™ TS 720及TS 530。有時可能需要在粒子

表面上結合官能基與非官能基之混合物以獲得此等所需特點之組合。

適合用於本發明組合物中之表面處理劑的代表性實施例包括例如胺基甲酸N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、胺基甲酸N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基三第三丁氧基矽烷、乙烯基參異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙烯氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、 β -羧基乙基丙烯酸酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸及其混合物。

粒子體積濃度(PVC)及臨界粒子體積濃度(CPVC)可用於表徵用於製備塗層之粒子黏合劑系統的孔隙率。術語PVC及CPVC為油漆及顏料文獻中明確定義之術語且在常常參考之文章及技術性書籍中進一步定義，例如 *Paint Flow and Pigment Dispersion*, Patton, T.C., 第2版, J. Wiley Interscience, 1978, 第5章, 第126頁及 *Modeling Cluster Voids and Pigment Distribution to Predict Properties and CPVC in Coatings*. 第1部分: *Dry Coating Analysis*及 Sudduth, R.D; *Pigment and Resin Technology*, 2008, 37(6). 第375頁。

當粒子之體積濃度大於CPVC時，塗層為多孔的，因為無足夠的黏合劑來填充塗層之粒子與格隙區之間的所有間隙。塗層接著變成黏合劑、粒子及空隙之混合物。發生此情況之體積濃度與粒徑及粒子結構、濕潤及/或形狀有關。體積濃度高於CPVC之調配物在混合物中具有由空氣置換之樹脂體積虧損。CPVC、PVC及孔隙率之間的關係為：

$$\text{孔隙率} = 1 - \frac{\text{CPVC}}{\text{PVC}}。$$

如關於CPVC之此論述中所用，術語「顏料」相當於粒子且術語「樹脂」相當於黏合劑。在某些黏合劑-粒子系統中，當粒子之體積濃度超過已知臨界值時，如CPVC，混合物變得多孔。因此，塗層基本上變成黏合劑、粒子及空氣之混合物，因為無足夠的黏合劑來填充粒子與塗層格

隙區之間的所有間隙。當發生此情況時，體積濃度與顏料粒徑分佈、潤濕及粒子結構或形狀中之至少一者有關。提供所要低折射率性質之材料具有來源於高度結構化且調配成高於其CPVC之粒子-黏合劑混合物的次微米孔隙。在一些實施例中，光學物品之CPVC值不大於(或小於)約60%、或小於約50%、或小於約40%。

如上文所述，高度分支或結構化之粒子防止黏合劑基質中之有效填充且允許形成格隙空隙或孔隙。相比之下，下降至低於所要CPVC之材料組合將不為足夠多孔的。BET方法(本文所述)可有助於測定低折射率材料之CPVC及因此孔隙率，因為BET方法分析直徑小於200 nm、小於100 nm或甚至小於10 nm之孔隙。如本文中所使用，術語「BET方法」係指Braunauer、Emmett及Teller表面積分析(參見S. Brunauer, P. H. Emmett及E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309)。BET方法為用於測定固體物質之孔徑、表面積及孔隙率百分比的熟知且經科學證實之方法。BET理論係關於氣體分子以物理方式吸附於固體表面上且用作獲得關於固體表面之表面積及孔隙率之物理資訊的基本原理。BET資料可有助於表徵滿足形成多孔結構的最小要求之材料。

由PVC/CPVC關係描述之粒子的體積濃度亦與粒子之重量濃度有關。因此，有可能確定高於CPVC之粒子重量範圍。使用重量比或重量百分比係一種調配具有所需CPVC值之混合物的方法。對於本發明之光學構造，需要黏合劑

與粒子之重量比為1:1至1:8。1:1之重量比相當於約50 wt% 粒子，而1:8相當於約89 wt%粒子。例示性黏合劑與金屬氧化物粒子之比率小於1:2(小於33%黏合劑)、小於1:3、小於1:4、小於1:5、小於1:6、小於1:7、小於1:8、小於1:9及小於1:10(約8-10%黏合劑)。黏合劑之上限可由所要折射率決定。黏合劑之下限可由所要物理性質決定，例如加工或最終耐久性特徵。因此，黏合劑與粒子之比率將視所要最終用途及所要光學物品性質而變化。

一般而言，低折射率層可具有在應用中可能需要之任何孔隙率、孔徑分佈或空隙體積分率。在一些實施例中，低折射率層中複數個空隙之體積分率不小於約20%、或不小於約30%、或不小於約40%、或不小於約50%、或不小於約60%、或不小於約70%、或不小於約80%。

在一些實施例中，低折射率層之部分可表現一些低折射率性質，即使低折射率層具有高光學濁度及/或漫反射率。舉例而言，在該等實施例中，低折射率層之部分可支援在對應於小於黏合劑之折射率 n_b 之折射率的角度下的光學增益。

在一些實施例中，一些粒子具有反應性基團而其他粒子不具有反應性基團。舉例而言，在一些實施例中，約10%之粒子具有反應性基團且約90%之粒子不具有反應性基團，或約15%之粒子具有反應性基團且約85%之粒子不具有反應性基團，或約20%之粒子具有反應性基團且約80%之粒子不具有反應性基團，或約25%之粒子具有反應性基

團且約75%之粒子不具有反應性基團，或約30%之粒子具有反應性基團且約60%之粒子不具有反應性基團，或約35%之粒子具有反應性基團且約65%之粒子不具有反應性基團，或約40%之粒子具有反應性基團且約60%之粒子不具有反應性基團，或約45%之粒子具有反應性基團且約55%之粒子不具有反應性基團，或約50%之粒子具有反應性基團且約50%之粒子不具有反應性基團。在一些實施例中，一些粒子可經官能化使得在同一粒子上同時具有反應性基團與非反應性基團。

粒子集合可包括各種尺寸、反應性及非反應性粒子以及不同類型之粒子的混合，例如有機粒子，包括聚合粒子，諸如丙烯酸系物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚矽氧及其類似物；或無機粒子，諸如玻璃或陶瓷，包括例如二氧化矽及氧化鋯及其類似物。

在一些實施例中，低折射率層或材料之BET孔隙率大於約30%(其對應於如藉由BET方法所測定的約50 m²/g之表面積)、孔隙率大於約50%(其對應於如藉由BET方法所測定的約65-70 m²/g之表面積)、大於約60%(其對應於如藉由BET方法所測定的約80-90 m²/g之表面積)且最佳介於約65%與約80%之間(其對應於如藉由BET方法所測定的值大於約100 m²/g之略微較高表面積)。在一些實施例中，低折射率層中複數個互連空隙之體積分率不小於(或大於)約20%、或大於約30%、或大於約40%、或大於約50%、或大於約60%、或大於約70%、或大於約90%。一般，顯示較

高表面積指示較高孔隙率百分比及因此較低折射率；然而，此等參數之間的關係為複雜的。本文所示之值僅用於指導目的且不欲例示此等性質之間的限制性相關。BET表面積及孔隙率百分比值將由平衡低折射率與其他關鍵性效能性質(諸如塗層之內聚強度)之需要來決定。

本發明之光學構造可具有任何所要光學濁度。在一些實施例中，低折射率層之光學濁度不小於(或大於)約20%、或大於約30%、或大於約40%、或大於約50%、或大於約60%、或大於約70%、或大於約80%、或大於約90%、或大於約95%。在一些實施例中，低折射率層具有低光學濁度。舉例而言，在一些實施例中，低折射率層之光學濁度小於約20%、小於約10%、小於約5%、小於約3%、小於約2%、小於約1.5%或小於約1%。

在一些實施例中，光學構造中的每兩個相鄰層之相鄰主要表面的部分彼此實體接觸。舉例而言，光學構造中的各別相鄰層之相鄰主要表面的部分彼此實體接觸。舉例而言，兩個相鄰主要表面之至少30%、或至少40%、或至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%、或至少95%彼此實體接觸。

在一些實施例中，光學構造中的每兩個相鄰層之相鄰主要表面(彼此面對或彼此相鄰之主要表面)的部分彼此實體接觸。舉例而言，在一些實施例中，可能存在一或多個安置於低折射率層與光學元件之間的額外層，其在圖中未明確展示。在該等實施例中，光學構造中的每兩個相鄰層之

相鄰主要表面的相當大部分彼此實體接觸。在該等實施例中，光學構造中的每兩個相鄰層之相鄰主要表面的至少30%、或至少40%、或至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%、或至少95%彼此實體接觸。

此項技術中已知存在適用於製備本發明之實施例的多種塗佈技術。更常見技術為(但不限於)熟知之卷軸式自動方法，諸如刮棒塗佈、槽模式塗佈、滑桿塗佈、簾式塗佈、滾塗及凹版塗佈技術。亦可使用不連續方法來塗佈此等溶液，諸如噴墨印刷、網版印刷、平版印刷、浸漬塗佈及噴塗技術。雖然確切的塗佈技術對於獲得低折射率性質並不至關重要，但一些技術能夠同時將多個層塗佈於基板上，此舉可改良塗佈方法之經濟性。所要最終應用將決定何種技術較佳。

圖1為說明性光學物品10之示意圖側面正視圖。光學物品10包括光學元件20、安置於光學元件20上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層30及安置於低折射率層30上之聚合物保護層40。低折射率層30係如上文所述且包括黏合劑、分散於該黏合劑中之複數個金屬氧化物粒子及複數個互連空隙。聚合物保護層40係安置於低折射率層30上。聚合物保護層40不會使光學物品10之有效折射率增加大於10%。

聚合物保護層40及低折射率層30可具有任何適用厚度。在一些實施例中，聚合物保護層40之厚度係在1至20微米

或1至15微米之範圍內且低折射率層30之厚度係在1至30微米或1至20微米之範圍內。在許多實施例中，若低折射率層30之厚度大於10-12微米，則保護層厚度可為類似厚度或更厚。

光學物品10可具有任何適用濁度值。在許多實施例中，光學物品10之濁度值為20%或20%以上、50%或50%以上、70%或70%以上、75%或75%以上、或90%或90%以上。在一些實施例中，第二低折射率層(未圖示)安置於光學元件20或聚合物保護層40上或視需要位於低折射率層30與聚合物保護層40之間。第二低折射率層之有效折射率可為1.3或1.3以下，且可類似於低折射率層30。

光學元件20可為任何適用光學元件。在許多實施例中，光學元件20為偏光膜、漫射膜、反射膜、延遲器、光導或液晶顯示器面板。在一些實施例中，光學元件20為可見光透明基板。在一些實施例中，光學元件20可為吸收偏光器或反射偏光器。反射偏光器包括例如纖維、多層、膽固醇及線柵反射偏光器。多層反射偏光器包括亮度增強膜(BEF)及雙亮度增強膜(DBEF)，兩者皆可購自3M Company, St. Paul, MN。在一些實施例中，光學元件20可為光重新定向膜且為繞射及/或折射性。在一些實施例中，光學元件20可為圖形膜、三乙酸纖維素或光學黏著劑。

在一些實施例中，聚合物保護層40係由平均分子量為至少50,000 g/mol之聚合物形成。在一些實施例中，聚合物

保護層 40 係由平均分子量為至少 100,000 g/mol、或至少 250,000 g/mol、或至少 500,000 g/mol 之聚合物形成。

在一些實施例中，聚合物保護層 40 係由交聯聚合物形成。聚合物保護層可藉由許多化學反應交聯，諸如催化或非催化之自體反應性官能基，諸如環氧化物、氮丙啶、異氰酸酯、N-甲醇胺基、氮雜內酯或鈦酸酯。該交聯可經由酯、醯胺、縮合反應、醇脫水、狄爾斯-阿爾德反應 (Diels-Alder) 及酸鹼反應進行或藉由 UV 或熱聚合催化。交聯反應可僅在保護層中進行或亦可在與多孔低折射率層之界面處進行。後者為界面反應之一實例，其可增加奈米多孔層與保護層之間的界面內聚強度。

在一些實施例中，聚合物保護層 40 由多官能單體形成，諸如三甲醇丙烷三丙烯酸酯 (SR 351) 或二異戊四醇四丙烯酸酯 (SR 499，購自 Sartomer, Exton PA)。

在一些實施例中，聚合物保護層 40 由水性乳液形成。諸如乙烯乙酸伸乙酯分散液，可以指定商品名稱 VinapassTM 192、VinapassTM 400、VinapassTM 420 (Wacker Chemie, Burghausen, Germany) 購得；丙烯酸胺基甲酸酯分散液，諸如 NeoCryl XK-98、A614 及 Neo Pac R 9699、NeoRes (購自 DSM, Newark, DE)；或丙烯酸酯分散液，可以商品名稱 Rhoplex 購得，諸如 Rhoplex HA-12 及 Rhoplex TR 407 (Rohm Haas, Philadelphia, PA)。Rhoplex HA-12 為自體交聯、非離子性穩定之水性丙烯酸系乳液。在一些實施例中，聚合物保護層 40 由 T_g 為 60°C 或 60°C 以上之熱塑性聚合

物形成。

在一些實施例中，聚合物保護層40為壓敏性黏著劑。諸如可以商品名稱OCA 8171或8172(3M Company, St. Paul, MN)作為層合PSA購自3M Company之彼等材料。在此等實施例之許多中，此壓敏性黏著劑層不包括增黏劑或不含易為低分子量材料的增黏劑。

在一些實施例中，聚合物保護層40為經有機改質之聚矽氧，其不僅將維持低折射率，而且可充當抗油、抗水及抗指紋印塗層。另外，此等經有機改質之聚矽氧將向保護塗層提供彈性特徵以減輕乾燥或處理經塗佈低折射率膜時之破裂。經有機改質之聚矽氧包含經(甲基)丙烯酸酯改質之聚矽氧、經聚矽氧改質之(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧-聚脲、聚矽氧-聚胺基甲酸酯-聚脲及聚矽氧聚醯胺或聚矽氧聚乙二醯胺。此等材料可以水或水/2-丙醇分散液形式塗覆。此等材料之實例可見於讓予給3M Company之美國專利第5,032,460號、第5,202,190號、第5,154,962號中。

在一些實施例中，聚合物保護層40包括分散於聚合物保護層40中之複數個產生濁度之粒子。該等產生濁度之粒子可為任何適用粒子，諸如聚苯乙烯粒子。產生濁度之粒子可具有任何適用直徑，諸如0.5至5微米，或例如平均橫向尺寸為1微米或1微米以上。典型產生濁度之粒子(諸如Soken KSR 3A及SX 350H)購自Soken Chemical and Engineering Co. Ltd. Sayama-Shi, Saitama-Ken, Japan。

實例

所有保護塗層均如下文所述來製備。將本發明之保護塗飾層塗佈於PET基板S1上。藉由將低濁度、低折射率塗佈溶液塗佈於PET膜上來製備該基板S1。此溶液由聚乙烯醇(PVA)與煙霧狀二氧化矽Cab-O-Sperse™ PG022之混合物製備。PVA樹脂，Poval™ PVA 235為購自Kuraray-USA之88%水解聚乙烯醇。在典型程序中，將5000 g Cab-O-Sperse™ PG 022分散液(20 wt%固體)添加至裝備有氣動實驗室混合器及加熱套之20 L塑膠容器中。輕輕地攪拌二氧化矽分散液且升溫至45-50°C。當該分散液在此溫度範圍內平衡時，將90 g預升溫之5 wt%硼酸水溶液(購自Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)(對應於35 g硼酸或每公克二氧化矽0.035 g硼酸)添加至二氧化矽分散液中且混合約30分鐘。此時間後，將100 g低發泡界面活性劑(10 wt% Tergitol™ Min-Foam 1X水溶液，購自Dow Chemical Midland, MI)添加至二氧化矽-硼酸混合物中，隨後添加168 g聚乙烯醇。PVA以2315 g之7.2 wt%水溶液形式添加。添加PVA後，混合物變得極具黏性且再添加4350 g DI水以降低黏度並確保充分混合。在溫和條件下再攪拌混合物20分鐘。此時間後，將塗佈溶液轉移至裝備有氣動攪拌器及真空系統之30 L壓力罐容器中且在約600-700 mm Hg下脫氣30-45分鐘。使混合物脫氣後，檢查固體且測得混合物含有10.2%固體。最終混合物包含以乾重計1份PVA樹脂比6份二氧化矽(1:6 PVA-Si比率，14.3重量% PVA)。

塗佈方法：使用自動輥襯刀塗佈方法(knife over roll

coating process)將上述低折射率塗佈溶液塗佈於50微米(2密耳)Dupont-Teijin 689已上底漆之PET膜上以產生低折射率經塗佈PET基板S1。該刮刀為41.9 cm(16.5吋)寬且經由蠕動泵將塗佈溶液供應至塗料儲集器。使塗佈溶液脫氣且通過購自Meisner Filtration Products(Camarillo, CA)之含親水性過濾介質之20微米標稱過濾器。使塗佈溶液溫熱傳遞至溶液庫，同時亦將刮刀及支承輥加熱至38-42°C(100.4至107.6°F)以防止溶液膠凝。刮刀塗佈間隙在101.2微米(4密耳)之範圍內。線速度為4.57 m/min(15 fpm)。在雙區對流烘箱中乾燥膜，其中第一區設定為46.1°C(115°F)且第二區設定為79.4°C(175°F)。經乾燥之塗層為約7-8微米厚，如藉由數位測微計所測定。折射率經量測為1.164且膜之透射率-濁度-透明度(T-H-C)值分別為92%、4%及100%。

製備保護塗飾層之方法：使用下文所述之小實驗室規模手動展佈塗佈方法將保護層塗佈於S1上。藉由使用水平14×11吋(35.6 cm×27.9 cm)真空台型號4900(購自Elcometer Inc., Rochester Hills, MI)使基板S1保持平坦。使用購自RD Specialties(Webster NY)之繞線圓塗桿(邁耶桿(Meyer rod))或藉由使用購自Elcometer Inc(Rochester Hills, MI)之刮棒將塗佈溶液均勻地展佈於PET上。在典型程序中，將一張標準白紙(8.5×11吋)置於真空台與光學膜之間以防止與真空台相關聯之塗佈缺陷。使用脫氣溶液來製備所有塗層以避免諸如氣泡及表面裂痕之光學缺陷。將5-8 ml塗佈溶液樣品置於膜頂部附近且使用分別提供標稱濕厚度為114-

76.2微米(4.5或3.0密耳)之塗層的45號或30號邁耶桿製備塗層。當使用刮棒塗佈機時，50.8-101.6微米(2至4密耳)刮棒間隙分別提供標稱濕厚度為25.4及50.8微米(1至2密耳)之塗層。使濕塗層在室溫下風乾約2-3分鐘且接著小心地轉移至平坦玻璃板上並置於50°C強制空氣烘箱中至完全乾燥。用具有適當尺寸之鋁盤覆蓋塗層以減少由烘箱中的空氣移動引起之膜上的乾燥圖案。

折射率量測：藉由使用稜鏡耦合方法，使用購自Meticon Corp(Pennington, NJ)之Meticon 2010M稜鏡耦合器來測定折射率(RI)值。在633 nm下測定RI(n)。較高濁度塗層之折射率的精確測定最好藉由量測在TM偏振態下穿過塗佈膜之PET面之折射率來測定。在此方法中，將稜鏡與塗層之PET面耦合且在 $n = 1.55$ 至 1.05 之間掃描RI量測。此方法可導致偵測到兩種臨界角轉變；一種與 $n = \sim 1.495$ 之PET-稜鏡界面相關聯且另一種與PET-低折射率塗層界面相關聯。藉由使用高於及低於此第二臨界角之拐點的區域之200點平滑分析程式分析Meticon原始資料來測定此第二種轉變之臨界角。自平滑資料測定兩個線性區域且此兩條線之交叉點對應於曲線之拐點及因此對應於低折射率塗層之RI。

水阻止測試：在此等測試中，將塗佈膜之一小(約 10 cm^2 (4吋²))部分置於平坦表面上且將約0.5至1 ml去離子(DI)水置於保護塗佈表面上。水滴之特性提供對保護塗飾層之完整性的定性評估。若保護層提供針對水之障壁，則

水滴將聚集或潤濕表面而非穿透多孔低折射率層。若多孔低折射率層未經保護或經塗飾表面為親水性的，則水將穿透表面。「失敗」評級表示在1分鐘內水吸收至表面中。「通過」評級表示在1分鐘後水未穿透表面。「通過+」評級表示甚至在5分鐘後水亦未穿透表面。

熱老化測試：藉由熱老化測試評估保護塗飾層之熱穩定性。在此等測試中，在如表格中所指示之溫度及時間將塗佈膜之一小(約 10 cm^2 (4吋²))部分置於標準實驗室烘箱中之鋁盤上。膜之折射率值如先前所述來測定並報導於實驗表格中。

經塗佈物品光學器件：使用 BYK-Gardner Haze Gard Plus(購自 BYK-Gardner USA, Columbia, MD)測定透射率、濁度及透明度值。所報導之值表示取自塗佈膜的不同區域之至少3次量測的平均值。透明度值計算使用比率 $(T_2 - T_1)/(T_1 + T_2)$ ，其中 T_1 為偏離法線方向1.6與2度之間的透射光，且 T_2 為距法線方向0度與0.7度之間的透射光。

經塗佈物品光學器件：使用 BYK-Gardner Haze Gard Plus(購自 BYK-Gardner USA, Columbia, MD)測定透射率、濁度及透明度值。所報導之值表示取自塗佈膜的不同區域之至少3次量測的平均值。透明度值計算使用比率 $(T_2 - T_1)/(T_1 + T_2)$ ，其中 T_1 為偏離法線方向1.6與2度之間的透射光，且 T_2 為距法線方向0度與0.7度之間的透射光。

用於製備保護塗飾層溶液之材料：(CE-1及EX-1)乙烯乙酸伸乙酯(Vinnapas™ 400及Vinnapas™ 192)係獲自 Wacker

Chemie of GmbH, Burghausen, Germany。Vinnapas™ 400係描述為非交聯級別之EVA且Vinnapas™ 192係描述為自體交聯級別之EVA。兩種材料皆以51%固體水分散液形式提供。

塗佈溶液CE-1之製備：將100 g Vinnapas™ 400稱量於800 ml塑膠燒杯中。將200 g DI水及0.5 g 10% Tergitol™ Min-Foam 1X(購自Dow Chemical Midland, MI)溶液添加至EVA分散液中。使用氣動實驗室混合器在低剪切力下充分混合組分約5分鐘。將混合物轉移至500 ml單頸圓底燒瓶中且在40℃及600 mm Hg真空下置於旋轉蒸發器系統(可作為Rotovap™購自Buchi GmbH Flawil Switzerland.)上以使混合物脫氣。測定塗佈溶液含有約17%固體且用其製備保護塗飾層CE-1。使用刮棒以50.8微米(2密耳)間隙塗佈溶液CE-1。

實例EX-1：以基本上與CE-1相同之方式製備，但所用分散液為Vinnapas™192。

塗佈溶液CE-2之製備：以基本上與CE-1相同之方式製備，但將33 g Soken KSR 3A交聯聚苯乙烯珠粒添加至混合物中。(KSR 3A係獲自Soken Chemical and Engineering Co. Ltd. Sayama-Shi, Saitama-Ken Japan。)珠粒之添加增加固體及混合物之黏度。因此，再將150 g水添加至混合物中。進一步攪拌此混合物直至珠粒充分分散。如對於CE-1所述使最終混合物脫氣且其為約18%固體。CE-2含有以乾固體計40 wt% KSR3A珠粒及60 wt% Vinnapas™ 400。

實例 EX-2：以基本上與 CE-2 相同之方式製備，但所用分散液為 Vinnapas™ 192。

以 101.2 微米 (4 密耳) 之刮棒間隙將塗佈溶液 CE-1 及 2 及 EX 1 及 2 塗飾於如上文所述之基板 S1 上以產生 50.8 微米 (2 密耳) 之近似濕塗層厚度。熱老化對折射率之影響展示於表 1 中。

表 1：熱老化對具有保護塗飾層之 ULI 層之 RI 的影響

		90°C 熱老化		
		熱老化後之折射率		
樣品	塗飾層類型	0 小時	37 小時	185 小時
CE-1	僅 EVA 400	1.182	1.243	1.222
EX-1	僅 EVA 192	1.168	1.191	1.189
CE-2	EVA-400 + KSR 3A 珠粒	1.167	1.217	1.239
EX-2	EVA-192 + KSR 3A 珠粒	1.168	1.17	1.174

表 1 中之資料顯示加熱後衍生自自體交聯 EVA 192 之保護層的折射率變化小於衍生自非交聯 EVA 400 之保護層的折射率變化。

塗佈溶液 CE-3 及 EX-3-5 由獲自 Sigma Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI) 之聚甲基丙烯酸甲酯樹脂製備。藉由在室溫下將 PMMA 溶解於 2-丁酮中來製備 10% 固體之 PMMA 塗佈溶液。在標準實驗室振盪混合器上緩慢攪拌混合物 16 小時以確保聚合物完全溶解。一旦聚合物完全溶解，使塗佈溶液在室溫下靜置至少一小時以使得任何溶解之空氣自溶液中消散。使用 15,000 g/mol PMMA 製備樣品 CE-3；由 100,000 g/mol PMMA 製備 EX 3；由 320,000 g/mol PMMA 製備 EX-4，由 990,000 g/mol PMMA 製備 EX-5。對塗層之

RI的影響展示於表2中。

表2：用於保護塗飾層之聚合物分子量對低折射率層之RI的影響

低RI層S1上之PMMA塗飾層：分子量對RI之影響					
	無PMMA	15K g/mol	100K g/mol	320K g/mol	990K g/mol
樣品	S1	CE-3	EX-3	EX-4	EX-5
S1上之初始RI	1.168	1.315	1.212	1.222	1.224
水阻止測試	失敗	通過	通過	通過	通過

表2中之資料展示與較高分子量保護塗飾層相比，較低分子量PMMA能夠穿透孔隙。

以類似於用於CE-2之製備的方式，分別藉由添加40 wt% Soken KSR 3A聚苯乙烯漫射珠粒以製備保護漫射溶液EX-6及EX-7來改質用於EX-3(100,000 g/mol PMMA)及EX-5(990,000 g/mol PMMA)之塗佈溶液。在此等實例中，所用溶劑為MEK而非用於CE-2之水。此等組合物形成改質光學性質並且提供對低折射率多孔層之保護的保護漫射層。此等漫射保護塗飾層之光學資料總結於表3中。

表3：低RI層S1上之PMMA漫射塗飾層：熱老化對RI之影響

樣品	描述	初始RI	在90°C下185小時後之RI	T-H-C
S1	無塗飾層	1.164	1.164	92-4-100
Ex-6	PMMA-100k g/mol + 40% KSR 3A	1.214	1.22	78-98-12
EX-7	PMMA-990k g/mol + 40% KSR 3A	1.20	1.190	88-97-6

宜用作保護塗飾層之另一類別的材料為經有機改質之聚矽氧。經有機改質之聚矽氧包含經(甲基)丙烯酸酯改質之聚矽氧、經聚矽氧改質之(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧-聚脲、聚矽氧-聚胺基甲酸酯-聚脲及聚矽氧聚醯胺或聚矽氧聚乙

二醯胺。使用以下經(甲基)丙烯酸酯改質之聚矽氧樣品製備適用於本發明之保護塗飾層。

EX-8 聚矽氧丙烯酸酯保護塗飾層溶液之製備：向琥珀色夸脫瓶中裝入50 g丙烯酸甲酯(MA)、20 g甲基丙烯酸甲酯(MMA)、5 g甲基丙烯酸(MAA)、25 g巰基官能性聚矽氧(KF-2001, 購自Shin-Etsu)、0.25 g偶氮二異丁腈(AIBN)引發劑及150 g甲基乙基酮(MEK)溶劑。將含有溶液之密封瓶在55°C恆溫浴中翻轉48小時。藉由添加570 g DI H₂O及3.7 g氫氧化銨將39.5%固體之所得聚合物溶液轉化於水中。將混合物置於桌上震盪器上約30分鐘以獲得均質分散液。使所得分散液在約45°C下進行真空洗提以洗去MEK。獲得於H₂O中約15%固體之最終微乳狀外觀之分散液。

藉由使用65 g溶劑摻合物將35 g溶液(含有5.25 g固體聚合物)稀釋至100 g而由此聚合物溶液來製備塗佈溶液EX-8。該摻合物包含77 wt% 2-丙醇(IPA)及13 wt% DI水。此產生於50/50 IPA-水溶劑摻合物中的5%固體之最終塗佈溶液EX-8。使用刮棒, 以101.6微米(4密耳)棒間隙用EX8溶液塗佈基板S1並如先前所述進行乾燥。

EX-9 聚矽氧丙烯酸酯保護塗飾層溶液之製備：以類似於EX-8之方式來製備此聚合物溶液, 除了此聚合物之組成中MMA之量增加而MA之量減少以增加聚合物之T_g。向琥珀色夸脫瓶中裝入18.2 g丙烯酸甲酯(MA)、45.4 g甲基丙烯酸甲酯(MMA)、9.1 g甲基丙烯酸(MAA)、27.3 g巰基官能性聚矽氧(KF-2001, 購自Shin-Etsu)、0.25 g偶氮二異丁

腈(AIBN)引發劑及150 g 甲基乙基酮(MEK)溶劑。將含有溶液之密封瓶在55℃恆溫浴中翻轉48小時。藉由添加900 g DI H₂O及6.5 g 氫氧化銨將39.2%固體之所得聚合物溶液轉化於水中。將混合物置於桌上震盪器上約30分鐘以獲得均質分散液。使所得分散液在約45℃下進行真空洗提以洗出MEK。獲得於H₂O中約10%固體之最終微乳狀外觀之分散液。藉由使用50 g 溶劑摻合物將50 g 溶液(含有5 g 固體聚合物)稀釋至100 g 而由此聚合物溶液製備塗佈溶液EX-9。該摻合物包含77 wt% 2-丙醇(IPA)及13 wt% DI水。此產生於38/62 IPA-水溶劑摻合物中的5%固體之最終塗佈溶液EX-9。使用刮棒，以101.6微米(4密耳)棒間隙用EX-9溶液塗佈基板S1並如先前所述進行乾燥。

表4：低RI層S1上之聚矽氧丙烯酸酯塗飾層：熱老化對RI水阻止測試之影響

樣品	塗飾層類型	90℃熱老化		
		熱老化後之折射率		
		0小時	24小時	水阻止
EX-8	聚矽氧丙烯酸酯20 wt% MMA	1.164	1.185	Pass +
Ex-9	聚矽氧丙烯酸酯45 wt% MMA	1.161	1.168	Pass +

表4中之資料展示聚矽氧丙烯酸酯可形成不會穿透孔隙且增加折射率之保護塗飾層及塗飾層具有如藉由水阻止測試所量測的改良之抗水性。

Ex 10-12：由胺基甲酸酯及丙烯酸胺基甲酸酯分散液製備之保護塗飾層由NeoCryl XR-98(EX-10)、NeoCryl 614 (EX-11)、NeoPac R-9699(EX-12)製備。該等樹脂可作為約

37%水性分散液形式購自DMS-NeoRes, Wilmington MA。用水將混合物稀釋至22 wt%固體。使用12號繞線桿(獲自RD Specialties, Webster, NY)將溶液塗佈於S1上以形成塗佈溶液之約1.2密耳濕層。接著在65°C烘箱中乾燥塗層2分鐘，量測膜之折射率，如下文總結於表5中。RI係指折射率，且T-H-C分別係指透射率、濁度及透明度。

表5. 所得經保護之低折射率元件的效能評估

樣品	描述	初始RI	在85°C下24小時後之RI	水阻止
S1	無塗飾層	1.164	1.161	失敗
EX-10	NeoCryl XK-98	1.170	1.171	通過 +
EX-11	NeoCryl A-614	1.164	1.167	通過 +
EX-12	Neo Pac R 9699	1.161	1.161	通過 +

表5中之資料展示自體交聯丙烯酸胺基甲酸酯可形成不會穿透孔隙且增加折射率之保護塗飾層及塗飾層具有如藉由水阻止測試所量測的改良之抗水性。

因此，揭示經保護之低折射率光學元件的實施例。上述實施及其他實施係在以下申請專利範圍之範疇內。熟習此項技術者應瞭解本發明可以除所揭示者外之實施例來實踐。所揭示之實施例係出於說明之目的而呈現且無限制，且本發明僅由以下申請專利範圍限制。

【圖式簡單說明】

圖1為說明性光學物品之示意圖側面正視圖；

該圖不一定按比例繪製。圖中所用之類似數字係指類似組件。

【主要元件符號說明】

10	光學物品
20	光學元件
30	低折射率層
40	聚合物保護層

七、申請專利範圍：

1. 一種光學物品，其包含：

光學元件；

安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層，該低折射率層包含：黏合劑；分散於該黏合劑中之複數個煙霧狀二氧化矽或煙霧狀氧化鋁之粒子；其中該低折射率層包括複數個互連空隙；及

安置於該低折射率層上之聚合物保護層，其中該聚合物保護層包括選自由經(甲基)丙烯酸酯改質之聚矽氧、經聚矽氧改質之(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧-聚脲、聚矽氧-聚胺基甲酸酯-聚脲、聚矽氧聚醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺組成之群的經有機改質之聚矽氧；或熱塑性聚矽氧丙烯酸酯共聚物；且其中該聚合物保護層不會使該光學物品之有效折射率增加大於10%。

2. 如請求項1之光學物品，其中該聚合物保護層係由平均分子量為至少50,000 g/mol之聚合物形成。

3. 如請求項1之光學物品，其中該聚合物保護層包含交聯聚合物。

4. 如請求項3之光學物品，其中該聚合物保護層係由水性乳液形成。

5. 如請求項1之光學物品，其中該聚合物保護層包含 T_g 為60°C或60°C以上之熱塑性聚合物。

6. 如請求項1之光學物品，其中該聚合物保護層為壓敏性黏著劑。

7. 如請求項1之光學物品，其中該聚合物保護層包含分散於該保護層中之複數個產生濁度之粒子。
8. 如請求項7之光學物品，其中該等產生濁度之粒子的平均橫向尺寸為1微米或1微米以上。
9. 如請求項1之光學物品，其中該低折射率層之厚度係在1至20微米之範圍內且該聚合物保護層之厚度係在1至15微米之範圍內。
10. 如請求項1之光學物品，其中該黏合劑與該複數個金屬氧化物粒子之重量比為1:2或1:2以下。
11. 如請求項1之光學物品，其中該光學物品之濁度值為至少75%。
12. 如請求項1之光學物品，其中該光學元件包含偏光膜、漫射膜、反射膜、延遲器、光導或液晶顯示器面板。
13. 如請求項1之光學物品，其進一步包含一安置於該光學元件或聚合物保護層上或介於該低折射率層與該聚合物保護層之間的第二低折射率層。
14. 一種光學物品，其包含：

光學元件；

安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層，該低折射率層包含：黏合劑；分散於該黏合劑中之複數個煙霧狀二氧化矽粒子；及其中該低折射率層包括複數個互連空隙；及

聚合物保護層，其包括選自由經(甲基)丙烯酸酯改質之聚矽氧、經聚矽氧改質之(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧-

聚脲、聚矽氧-聚胺基甲酸酯-聚脲、聚矽氧聚醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺組成之群的經有機改質之聚矽氧。

15. 如請求項14之光學物品，其中該聚合物保護層包含交聯聚合物。
16. 如請求項14或15之光學物品，其中該聚合物保護層包含平均分子量為至少100,000 g/mol之聚合物。
17. 如請求項14之光學物品，其中該聚合物保護層包含平均分子量為至少250,000 g/mol之聚合物。
18. 如請求項14之光學物品，其中該聚合物保護層包含平均分子量為至少500,000 g/mol之聚合物。
19. 一種光學物品，其包含：

光學元件；

安置於該光學元件上之有效折射率為1.3或1.3以下的低折射率層，該低折射率層包含：黏合劑；分散於該黏合劑中之複數個煙霧狀二氧化矽粒子；其中該低折射率層包括複數個互連空隙，且其中該低折射率層具有1至20微米之厚度；及

安置於該低折射率層上之聚合物保護層，該聚合物保護層包含交聯之經有機改質之聚矽氧聚合物，其選自由經(甲基)丙烯酸酯改質之聚矽氧、經聚矽氧改質之(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧-聚脲、聚矽氧-聚胺基甲酸酯-聚脲、聚矽氧聚醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺組成之群，其中該聚合物保護層具有1至15微米之厚度。

20. 如請求項19之光學物品，其中該黏合劑與該複數個金屬

氧化物粒子之重量比為1:2或1:2以下。

21. 如請求項19之光學物品，其中該光學物品之濁度值為至少75%。

八、圖式：

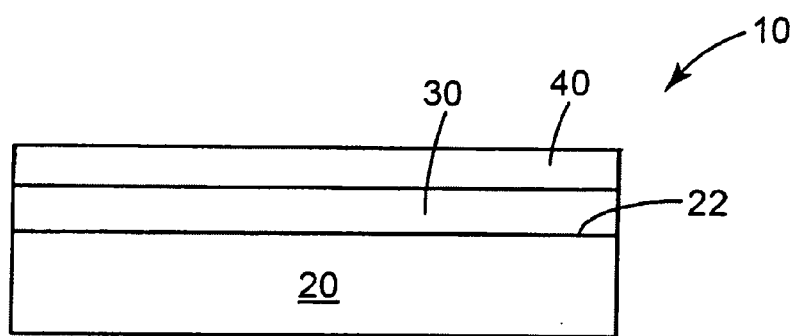


圖 1