

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 29/89

C09D 4/00 C09D183/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813793.8

[43] 公开日 2003 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1446370A

[22] 申请日 2001.8.7 [21] 申请号 01813793.8
[30] 优先权
[32] 2000. 8. 7 [33] US [31] 09/633,835
[32] 2001.1.11 [33] WO [31] PCT/US01/00996
[86] 国际申请 PCT/US01/24726 2001.8.7
[87] 国际公布 WO02/13224 英 2002.2.14
[85] 进入国家阶段日期 2003.1.31
[71] 申请人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 裘章华 刘军锐
布鲁斯·D·克卢格

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 5 页 说明书 31 页 附图 4 页

[54] 发明名称 信息显示器保护器

[57] 摘要

本发明提供了用于具有信息显示区的显示设备的信息显示器保护器，其包括一叠挠性的几乎透明的板片，所述板片的一面具有粘合剂层，另一面具有硬涂层以及低表面能氟化物，所述硬涂层包含分散在粘结剂基质中的无机氧化物微粒，对所述板片层叠进行适当的切割从而使得板片的大小能够适合信息显示区。所述低表面能氟化物可以是硬涂层的一部分或者是硬涂层上单独的一层。该保护器具有很好的耐磨、耐脏和抗眩光性。所述保护器层叠可以安放在例如个人数字助理或其盖或盒上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用于具有信息显示区的显示设备的信息显示器保护器，其包括基本上透明的挠性板片层叠，所述板片的一面具有粘合剂层，另一面具有硬涂层以及低表面能氟化物，所述硬涂层包含分散在粘结剂基

5 质中的无机氧化物微粒，切割所述层叠以使得所述板片的大小适合所述信息显示区。

2. 权利要求 1 的信息显示器保护器，其中所述硬涂层包含分散在经自由基固化的粘结剂中的胶态无机氧化物微粒。

10

3. 权利要求 2 的信息显示器保护器，其中所述胶态无机氧化物微粒包含胶态氧化硅微粒。

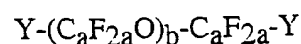
4. 权利要求 1 的信息显示器保护器，其中所述粘结剂由一种或多种可共聚的可经自由基固化的单体、低聚物、聚合物或其组合衍生而来。

15

5. 权利要求 1 的信息显示器保护器，其中所述粘结剂包括导电性聚合物。

20

6. 权利要求 1 的信息显示器保护器，其中所述氟化物从下式的全氟化聚醚衍生而来：

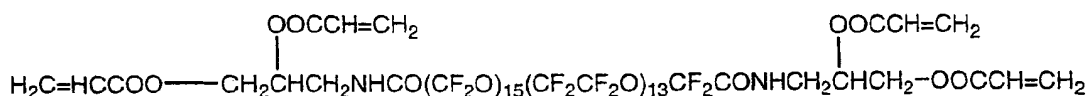
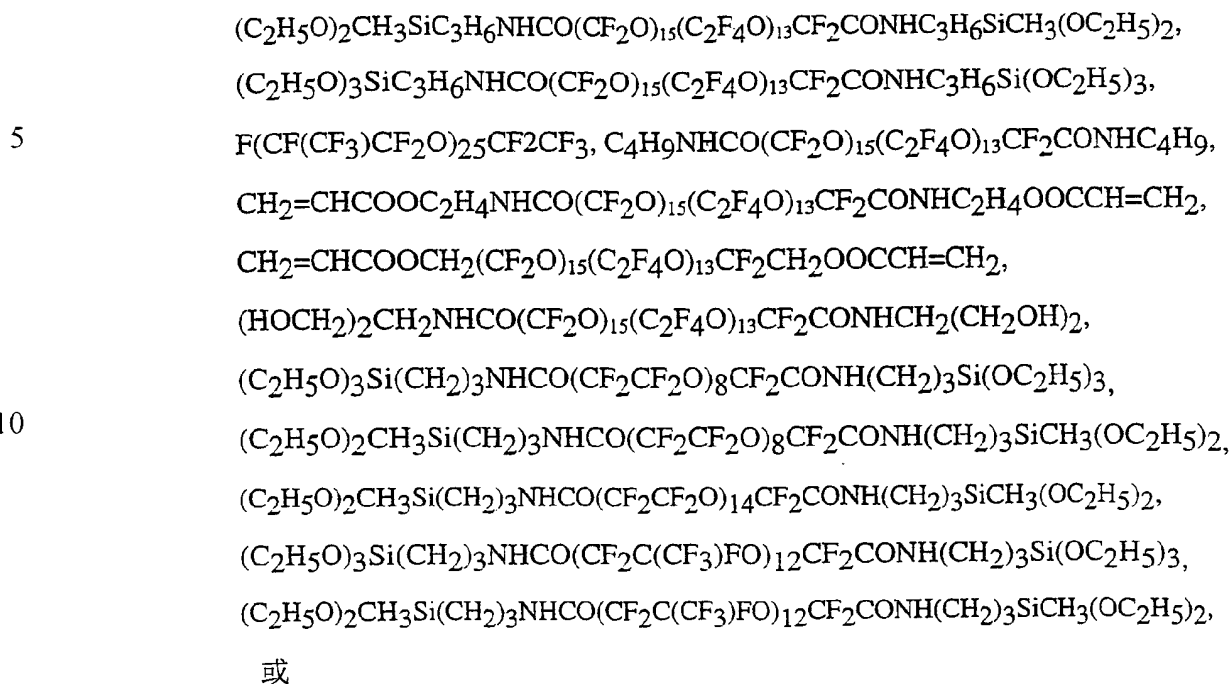


式中每个 Y 包含与随机分布的 $-C_aF_{2a}O-$ 重复单元链相连的可聚合基团，其中每个 a 都独立地为 1 至 7，b 是这些重复单元的数目，并且 b 的数值从 1 至 300，因此全氟化聚醚的数均分子量为约 500 至约 20,000。

25

30

7. 权利要求 1 的信息显示器保护器, 其中所述氟化物包括至少一种如下化合物:



8. 权利要求 1 的信息显示器保护器, 其中所述硬涂层包含所述氟化物。

9. 权利要求 1 的信息显示器保护器, 其中所述硬涂层的厚度为约 1 微米-约 100 微米。

10. 权利要求 1 的信息显示器保护器, 其中所述硬涂层之上的抗染污层包含所述氟化物。

11. 权利要求 10 的信息显示器保护器, 其中所述抗染污层的厚度为约 0.005 微米-约 2 微米。

12. 权利要求 1 的信息显示器保护器, 其还包括基本上透明的粘

合剂层。

13. 权利要求 12 的信息显示器保护器，其中所述粘合剂与皮肤无粘性。

5

14. 权利要求 1 的信息显示器保护器，其中所述基板具有两个主要侧面，在其中一面上是硬涂层，另一面上是粘合剂层。

10

15. 权利要求 14 的信息显示器保护器，在信息显示器保护器的硬涂层一面具有糙化表面，在信息显示器保护器的另一面上具有微观纹理化的粘合剂表面。

15

16. 权利要求 1 的信息显示器保护器，在信息显示器保护器的硬涂层一面具有糙化表面。

20

17. 一种信息显示装置，包括个人数字助理、蜂窝电话、触摸屏、腕表、汽车导向系统、全球定位系统、深度计、计算器、电子图书、CD 播放机、DVD 播放机、投影电视屏幕、计算机监视器、笔记本电脑显示器或仪器量表，所述信息显示装置上附着有如权利要求 1 所述的信息显示器保护器层叠。

25

18. 权利要求 17 的信息显示装置，其中所述层叠附着于个人数字助理的背面。

19. 权利要求 17 的信息显示装置，其中所述层叠附着于个人数字助理的前盖。

30

20. 权利要求 17 的信息显示装置，其中所述个人数字助理包括其上附着有所述层叠的箱体。

21. 制备用于具有信息显示区的电子设备的显示器保护器的方法，包括：

a) 在基本上透明的一般为平面的基板的一面施加可固化硬涂层，所述硬涂层包含分散在可经自由基聚合的粘结剂基质中的无机氧化物微粒，以及低表面能氟化物；

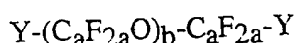
b) 固化所述的硬涂层；

c) 在基板的另一面施加粘合剂层；

d) 使涂覆后的基板形成板片层叠；并且

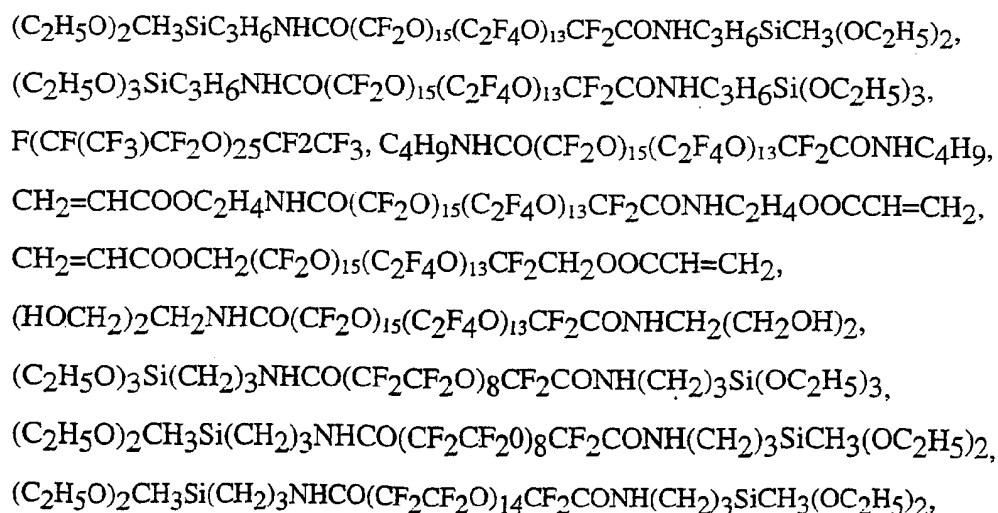
e) 调整所述层叠，使板片适合信息显示区。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述氟化物包括下式全氟化聚醚：

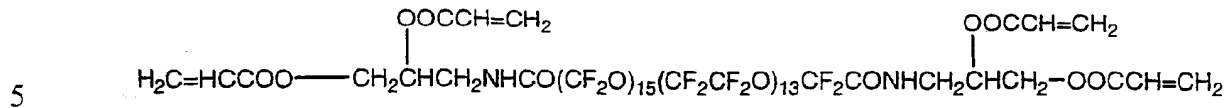


式中每个 Y 包含与随机分布的 $-C_aF_{2a}O-$ 重复单元链相连的可聚合基团，其中每个 a 都独立地为 1 至 7，b 是这些重复单元的数目，并且 b 的数值从 1 至 300，因此全氟化聚醚的数均分子量为约 500 至约 20,000。

23. 权利要求 21 的方法，其中所述氟化物包括至少一种如下化合物：



$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{FO})_{12}\text{CF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3,$
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{FO})_{12}\text{CF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2,$
 或



24. 权利要求 21 的方法, 其中所述氟化物被掺合到硬涂层中。

25. 权利要求 21 的方法, 其中所述硬涂层厚度为约 1 微米-约 100 微米。

10

26. 权利要求 21 的方法, 其中所述低表面能氟化物作为单独的抗染污层施加在硬涂层之上。

15

27. 权利要求 26 的方法, 其中所述抗染污层的厚度为约 0.005 微米至约 2 微米。

28. 权利要求 21 的方法, 其中所述所述粘合剂与皮肤无粘性。

20

29. 权利要求 21 的方法, 其还包括在信息显示器保护器的硬涂层一面形成糙化表面。

30. 权利要求 21 的方法, 其还包括在粘合剂上形成微观纹理化的表面。

信息显示器保护器

5 发明领域

本发明涉及信息显示设备的保护膜。

发明背景

10 光学显示设备，尤其触摸板显示设备，通常有一个暴露的由热塑性膜或板制成的观看面。通常使用的热塑性聚合物具有非常好的光透性、尺寸稳定性和抗冲击性，但不幸的是却具有很弱的耐磨性。光学显示设备，例如个人数字助理（“PDA”）、蜂窝电话、触摸显示屏和可移动计算机滤波器会经常与使用者的脸部或手指、触针、珠宝和其他物体接触。例如，面部的油脂会不利地影响蜂窝电话显示屏的对比度、色彩饱和度或亮度。投影电视和膝上型计算机的屏幕较少受到触摸，但是有时仍会受到触碰、刮擦或染污。结果，在日常的使用中显示设备的表面易于划伤、磨损和变脏。这会导致显示设备失去清晰度和透明度，有时甚至不能辨认或失去作用。可以使用保护膜或涂层来保护这些显示设备。

20

用于 PDA、蜂窝电话和其他显示设备的保护膜可以从很多商业途径获得，包括 A.R.M（SECURER™ 屏幕保护器），CompanionLink Software, Inc.（COMPANIONLINK™ PDA 屏幕保护器），EC Film（PDA 屏幕保护器），Fellowes Corporation（WrightRIGHT™ PDA 屏幕保护器），PerfectData Coporation（SILKYBOARD™ PDA 键盘和屏幕保护器），25 ROTA Technology Inc.（RT-PDS 屏幕保护器和 RT-MPS 移动电话屏幕保护器），Swann Communications（PDA PLUS™ 屏幕保护器），Sanwa Supply Inc.（LCD-PDA 屏幕保护器）和 VSPS（V. S. 保护屏）。通常这些产品以按规格裁切好的平纹塑料膜单板形式出售，30 但是有些产品至少在膜的部分表面有织纹或带色彩。据说以上提到的

部分保护膜能使 PDA 屏幕不被染污。观看屏保护装置也出现在例如美国专利 No.4,907,090 (Ananian) ; 6,059,628 (Yoo 等) ; 6,250,765 (Murakami) 和 Re.35,318 (Warman) 中。日本已公开的专利申请 2000-020240 (Kokai) 中提到了最外层为粗糙面的触摸板装置。

5

硬涂层也被用于保护信息显示设备的表面。这些硬涂层通常包含无机氧化物微粒, 例如, 以纳米尺寸分散在粘结剂前体树脂基质中的氧化硅, 这些硬涂层有时被称为“陶瓷体”(ceramers)。例如, 美国专利 No.5,104,929 (Bilkadi '929) 中描述了 UV 固化性的陶瓷体涂层, 其包含分散在质子基团取代的丙烯酸酯或酰胺中的胶态氧化硅颗粒。Bilkadi '929 中描述并已命名为 3M 906 抗磨损涂层的陶瓷体已经在信号装置 (signage) 上作为硬涂层使用。

10

美国专利 No.6,132,861 (Kang 等, '861), 6,238,798B1 (Kang 等, '798) 和 6,245,833B1 (Kang 等, '833) 及已公开的 PCT 申请 WO99/57185 (Huang 等) 中描述了含无机氧化物胶体微粒、可固化粘结剂前体和某种氟化物的混合物的陶瓷体组合物。这些组合物以单层涂层的形式形成抗污、抗磨损的硬涂层。

15

PCT 公开申请 No.WO 00/24576 (Janssen 等) 中提到了防涂写的透明板片层叠。整个板片层叠应用于玻璃或塑料窗户、信号装置或显示设备上, 一旦最上层的板片破损可以将其移走。板片层叠中板片可以包含可任选的防粘层。该防粘层据说优选包含选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃、硅树脂、氟化物例如碳氟化合物, 及以上物质混合物的材料。在实施例 7 中, 3M 906 抗磨损涂层作为板片层叠中聚碳酸酯板片上的抗磨损防粘层使用。在美国专利 No.5,002,326 (Westfield 等) 和 Offenlegungsschrift DE 36 37 188 A1 (Altmann 等) 中提到了用于汽车窗上的可移除的塑料板片层叠。

20

25

美国专利 No.5,851,674 (Pellerite 等) 中描述了自组装的氟化硅

30

烷膜，其可以应用于多层抗反射膜的顶层从而形成具有抗染污性的涂层。

5 美国专利 No.6,204,350 (Liu 等) 中描述了包括含有氟化聚合物的烷氧基硅烷的可固化涂层组合物。

发明概述

10 由 3M 906 抗磨损涂层制成的涂层容易形成污迹、着色和钢笔或铅笔痕迹。要将 Kang 等的`798 和 Kang 等的`833 组合物组分混合而不产生絮凝是很困难的。由于氟化物及其在硬涂层的应用的高昂的成本，这些组合物也相对昂贵。Pellerite 等的薄膜对从 3M 906 抗磨损涂层等陶瓷体制备而来的薄膜的粘附力不够。

15 本发明一方面为具有信息显示区（例如，屏幕）的显示设备提供了保护器，所述的保护器包括一叠基本上透明的挠性板片。所述板片的一面具有粘合剂层，另一面具有硬涂层和低表面能氟化物，所述硬涂层包含分散在粘结剂基质中的无机氧化物微粒。对板片层叠进行适当的切割从而使得板片的大小能够适合信息显示区。低表面能氟化物可以混入硬涂层中或者是硬涂层上单独的一层。

20

本发明另一方面也为具有信息显示区的电子设备提供了一种制备信息显示器保护器的方法，所述的方法包括：

25 a) 在基本上透明的一般为平面的基板上涂布可固化硬涂层，所述硬涂层包含分散在可经自由基聚合的粘结剂基质中的无机氧化物微粒，以及低表面能氟化物；

b) 固化所述硬涂层；

c) 在基板的另一面施加一粘合剂层；

d) 使涂覆后的基板形成板片层叠；并且

e) 调整板片层叠使其适合信息显示区。

30

本发明的信息显示器保护器具有很好的耐磨、耐脏和防眩目性及非常好的耐用性。信息显示器保护器层叠可以安装在显示设备上（例如，在 PDA 或 PDA 盖或盒上）。

5 附图简要描述

图 1 是现有技术的屏幕保护器的简要侧视图。

图 2 是现有技术的另一个屏幕保护器的透视图。

图 3 是本发明的信息显示器保护器的简要侧视图。

10 图 4 是 PDA 的平面图，其屏幕已经被图 3 的信息显示器保护器所覆盖。

图 5 是本发明的层叠屏幕保护器的透视图。

图 6 是 PDA 的透视图，其屏幕已经被图 3 的信息显示器保护器所覆盖，内前盖上附着有图 5 的保护器层叠。

图 7 是用来评价抗墨性的等级图。

15

详细描述

20 本发明中的信息显示器保护器和其组分在此有时使用表示取向的词例如“上部”，“顶上”，“上方”或“前面”等来表示或描述。使用这些以及类似的术语只是为了便于指代朝向显示设备的正常观察者的一般方位（相对于通过信息显示设备的光路而言）。同样地，在此使用表示取向的词例如“下方”，“在....之下”，“在.....下面”，或“在.....后面”等来表示或描述本发明的信息显示器保护器及其组分。使用这些以及类似的术语只是为了便于指代朝向显示设备的一般方位（相对于光路而言）。本领域技术人员应当理解，本发明的信息

25 显示器保护器可以多种取向和位置使用。

30 本发明的信息显示器保护器可用于多种具有不同信息显示区构造的信息显示器。这些显示器包括多字符显示器，尤其是多字符多行显示器，例如液晶显示器（“LCD”），等离子体显示器，前投影和背投显示器，阴极射线管（“CRT”）和信号装置。本发明的信息显示

器保护器也可用于单字符显示器或二进制显示器例如发光二极管（“LED”），信号灯和开关。本发明的信息显示器保护器可用于发光或非发光显示器。本发明的信息显示器保护器尤其适用于信息显示区是观看屏形式的显示器，其观看屏上有一个在正常使用状态下易于损坏的观看表面。

本发明的显示器保护器可以在很多便携式和非便携式信息显示器设备中使用，包括 PDA、蜂窝电话（包括 PDA/蜂窝电话的组合）、触摸屏、腕表、汽车导航系统、全球定位系统、深度计、计算器、电子图书、CD 或 DVD 播放机、投影电视屏幕、计算机监视器、笔记本电脑显示器、计量器、仪表面板盖、信号装置例如图形显示器（包括室内和室外图形、缓冲器粘贴板等），反射板等等。这些设备具有平面的观看面，或非平面的观看面，例如通常 CRT 的稍微弯曲表面。通常显示元件安装在信息显示设备的观看面之上或贴近于观看面，而不是放置在距之一定距离之外。

图 1 显示了现有技术的屏幕保护器，通常标记为 10，并且常用于 PDA 屏幕上。屏幕保护器 10 是乙烯基膜 12 上涂布了粘合剂 14 并粘附在衬片 16 上的单板。这样的屏幕保护器常松散地放在盒子里或封装在零售的安装卡里，以衬片上一套板片的形式出售。层叠通常与 PDA 分开储存，当使用者想要在 PDA 上安装新的屏幕保护器时必须进行定位。屏幕保护器 10 具有一个没有抗磨性或耐脏性的较软表面。相反地，屏幕保护器 10 主要作为一种牺牲性的薄膜对下面的 PDA 屏幕的顶层薄膜起到防护作用。

图 2 显示了现有技术的另一种屏幕保护器，通常标记为 20，其具有弯曲的下边缘 21，并且其总尺寸适用于 PALM™ V PDA（Palm, Inc）之上。和屏幕保护器 10 一样，屏幕保护器 20 以单板的形式出售，其中膜 22 上涂布粘合剂 24 并粘附到衬片 26 上。但是，屏幕保护器 20 的部分上表面 27 具有无光修整区域 28，所述的无光修整区域 28 提供

一定的抗眩光性，并使 PDA 屏幕上书写区对书写笔的触感得到一定改进。区域 28 并不具备耐脏性，因此易于着色、留下指纹、墨水和铅笔的痕迹。屏幕保护器 20 上表面 27 的其余部分较软，并且不具有抗磨性和耐脏性。

5

图 3 显示了本发明的信息显示器保护器，通常标志为 30。挠性薄膜 33 的下表面涂有一层粘合剂 34，其上施加有保护性衬片 32。粘合剂 34 的下表面具有微观纹理。具有微观纹理的粘合剂层的使用是可选择的。当使用于显示屏时，微观纹理可以使气泡从信息显示器保护器 30 的下方逸出，从而在信息显示器保护器 30 和屏幕间产生很好的光耦合。薄膜 33 的上表面涂布了硬涂层 36。硬涂层 36 具有粗糙的上表面 37。是否包含这种粗糙表面是可选择的。这对显示屏提供了眩光保护，并使得容易用书写笔在显示屏上书写。抗染污层 38 含有低表面能氟化物，并且足够薄以致硬涂层 36 的粗糙上表面 37 能复制在观看面 31 上。抗染污层 38 具有抗油性和抗墨性，能够使硬涂层 36 避免由于暴露于污染物，如皮肤油脂、化妆品、铅笔芯、墨水和偶然的污垢中而变脏或染污。若受到染污后，抗染污层 38 也可以使硬涂层的清洗变得容易。因此，如果有必要的话，使用者可以在偶然或有意的情况下用钢笔或铅笔在显示器上进行书写，然后轻而易举地除去铅笔或墨水造成的斑迹。为了阻止灰尘和其他污染物附着在显示器上，也可以选择性地在硬涂层 36 的上方或抗染污层 38 的上方再施加一层抗静电层。

图 3a 显示了本发明的另一种信息显示器保护器，通常标志为 30a。挠性薄膜 33 的下表面涂有一层粘合剂层 34a，其上施加有保护性的衬片 32。粘合剂层 34a 的下表面很光滑，而不是象图 3 中的保护器那样有微观纹理。薄膜 33 的上表面涂布有一层硬涂层 36a。硬涂层 36a 中含有掺杂在该层中的低表面能氟化物，而不是作为在硬涂层 36a 上的单独抗染污层。硬涂层 36a 具有粗糙的上表面 37a，从而为 PDA 屏幕提供了眩光保护。

30

图 4 显示了一个 PDA，通常标明为 40，在其上使用了图 3 所示的信息显示器保护器 30。使用者简单地将粘合剂 34 上的衬片 32 撕掉，将保护器 30 置于屏幕 42 的中央，然后通过按压使保护器 30 贴紧。

5 保护器 30 用做 PDA 屏幕的屏幕保护器，优选将其预切至稍小的尺寸使得保护器 30 的边缘几乎延伸至屏幕 42 的周界，但仍然能够在需要时容易地将保护器 30 去除。糙化的观看面 31 降低了眩光，并使在屏幕 42 上的书写变得更加容易，尤其当使用书写笔的时候。抗染污层 38（未在图 4 中显示）具有抗油污和抗油墨特性，有助于使保护器 30

10 中硬涂层 36（也未在图 4 中显示）避免变脏或受染污。这一点在当使用者无意中使用钢笔或铅笔而不是书写笔在屏幕 42 上进行书写的时候尤其有用。

图 5 显示了一叠 50 四个如图 3 所示类型的 PDA 信息显示器保护器。该层叠 50 具有一个衬片 32，起着保护最下层信息显示器保护器的粘合剂层 34a 的作用。其余的信息显示器保护器可以分别通过将粘合剂层 34b、34c 和 34d 压在抗染污层 38a、38b 和 38c 上而互相粘附。使用者可以将最上层的保护器从层叠中撕下并将其粘附在 PDA 屏幕上，如图 4 所示。如果如此施加的保护器以后变旧或破损，则可以从

15

20 PDA 屏幕上撕下并用层叠 50 中另一保护器替代。

使用者可以将层叠粘附到显示设备或其盒子或盖子上对其进行储存。图 6 显示了一个 PDA，通常标为 60。将保护器 30（在基板 33 上）从层叠 50 的顶层撕下并施加在 PDA 60 的屏幕 42 上。衬片 32 已经从层叠 50 撕下，从而层叠 50 能够粘附在 PDA 前盖 62 的内表面 64 上。尽管没有在图 6 中显示，但是层叠可以粘附在 PDA 60 的后部或单独的 PDA 盒子的任何可用表面上。如果层叠 50 含有较低数目的保护器（例如，10 个以下，更优选 5 个以下），它将不会使前盖上印刷的图形（例如一些 PDA 上提供的印刷 GRAFFITI™ 字母符号指引）变得

25

30 过分模糊，并且粘附在内表面时不会影响 PDA 盖子或盒子的关闭。

由于层叠 50 可以储存在 PDA 上，因此当需要的时候备用的保护器 30 随手可得。这是比当今以单片形式出售的 PDA 屏幕保护器产品的通常储存方式更方便的储存方式。当屏幕 42 上的保护器 30 变旧或破损时，可以从层叠 50 上撕下新的保护器。例如，如图 6 所示，可以通过将粘合剂层 34c 从抗染污层 38b 剥除而撕下层叠 50 中的下一个保护器。

很多种基板材料可以在本发明中使用。基板应该是基本上透明的，也就是，基板在预期的波长和在预期的观看条件下应该具有足够的透明度或半透明度，因此信息显示器保护器不会阻止应用或观看下边的 PDA 屏幕。合适的基板材料包括热固性和热塑性聚合物，例如聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如，聚甲基丙烯酸甲酯或“PMMA”)、聚烯烃(例如，聚丙烯或“PP”)、聚氨酯、聚酯(例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯或“PET”)、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、纤维素二乙酸酯、纤维素三乙酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环氧树脂等。通常部分按照预期使用中要达到的光学和机械性能选择基板。这些机械性能通常包括柔韧性、尺寸稳定性和耐冲击性。基板的厚度通常也取决于预期的用途。在大多数的应用中，优选基板的厚度小于约 0.5mm，更优选在约 0.02mm 至约 0.2mm 之间。优选自承性聚合物膜。特别优选从聚酯例如 PET，或聚烯烃例如 PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)和 PVC(聚氯乙烯)等制备而来的膜。采用常规制膜技术例如将基板树脂挤压成膜，和可任选的对挤出膜单轴或双轴取向，而将基板制成膜。对基板进行处理以改善基板和硬涂层之间的粘合力，可以采用例如，化学处理方法、电晕处理方法例如空气或氮气电晕、等离子体、火焰或光化学辐射法。若需要的话，可在基板和硬涂层之间使用可任选的粘结层以增加层间粘附力。

硬涂层是坚韧的抗磨损层，其可以保护基板和下方的显示屏，使之避免由于刻划、磨损和溶剂的原因而造成的损害。优选硬涂层含有分散在粘结剂基质中的纳米尺寸的无机氧化物微粒，任选包含低表面

能氟化物为硬涂层的组分。通常通过将可固化液体陶瓷体组合物涂布在基板上形成硬涂层，在原位固化组合物形成硬化膜。合适的涂布方法包括，例如，旋转涂布、刮刀涂布、口模式涂布、线材涂布、溢流涂布、填料、喷雾、辊涂、浸涂、刷涂、泡沫应用等。

5

很多的无机氧化物微粒可用于硬涂层中。优选微粒的形状基本为球形，尺寸相对统一。微粒可以是具有基本上为单分散尺寸的分布或通过将两种或多种基本上单分散分布混合而获得的多样式分布。由于聚集会导致无机氧化物微粒的沉淀或硬涂层的凝胶化，因此优选无机氧化物微粒是并且保持基本非聚集状态（基本上是离散的）。优选无机氧化物微粒的大小是胶体尺寸，即，优选具有平均微粒直径从约 0.001 至约 0.2 微米之间，更优选小于约 0.05 微米，最优选小于约 0.03 微米。这些尺寸范围促进了无机氧化物微粒在粘结剂树脂中的分散，并且使陶瓷体具有理想的表面性能和光清晰度。可以通过使用电子透射显微镜法计数给定直径的无机氧化物微粒来测量无机氧化物微粒的平均微粒大小。优选的无机氧化物微粒包括胶态氧化硅、胶态氧化钛、胶态氧化铝、胶态氧化锆、胶态氧化钒（vanadia）、胶态氧化铬（chromia）、胶态氧化铁、胶态氧化铈、胶态氧化锡及其混合物。无机氧化物微粒可以由或基本上由单一氧化物例如氧化硅组成，或可以包含几种氧化物的组合，例如氧化硅和氧化铝，或核心是一种类型的氧化物（或核心为除了金属氧化物以外的材料）且在其上沉积了另一类型的氧化物。氧化硅是特别优选的无机微粒。无机氧化物微粒的理想形式是在液体媒介中含有无机氧化物微粒胶体分散体的溶胶。该溶胶可以通过多种技术制备，并以多种形式存在，包括水溶胶（其中水作为液体媒介），有机溶胶（其中有机液体起同样作用），和混合溶胶（其中的液体媒介同时包括水和有机液体），例如，如美国专利 No.5,648,407（Goetz 等）和 5,677,050（Bilkadi 等）所述，其内容引入本文作为参考。特别优选无定型氧化硅水溶胶。优选的溶胶通常包含基于整个溶胶重量的从约 2 至约 50 重量%，优选从约 25 至约 45 重量%的胶态无机氧化物微粒。优选的溶胶可以从供应商得到，例如 ONDEO Nalco Co.

30

（例如，NALCO™ 1040，1042，1050，1060，2327 和 2329 胶态氧化硅），Nyacol Nano Technologies, Inc.（例如，NYACOL™ AL20 胶态氧化铝和 NYACOL™ A1530，A1540N 和 A1550 胶态五氧化二锑），和 W.R.Grace and Co.（例如，LUDOX™ 胶态氧化硅）。正如 Bilkadi 等描述那样，可以对无机微粒表面进行“丙烯酸酯官能化”。溶胶的 pH 值可以与粘结剂的 pH 相匹配，并可以含有抗衡离子或水溶性化合物（例如，铝酸钠），正如 Kang 等 798 所描述的那样。

硬涂层可以通过将无机氧化物微粒的水溶胶与可经自由基固化的粘结剂前体（例如，在暴露于合适的固化能量源时发生的交联反应中会沉淀的一个或多个可经自由基固化的单体、寡聚物或聚合物）混合而方便地制备。为了基本上地除去所有的水，在使用前，得到的组合物通常要进行干燥。此干燥步骤有时称为“反萃取”。为了增强粘性并有助于陶瓷体组合物对基板的涂布，在使用前通常向得到的陶瓷体组合物中加入有机溶剂。涂布后，干燥陶瓷体组合物以除去任何加入的溶剂，然后为了使可经自由基固化的粘结剂前体至少部分固化，通过将干燥的组合物暴露在合适的能量源下使陶瓷体组合物至少部分硬化。

优选硬涂层中每一百份按重量计的粘结剂含有约 10 至约 50，更优选约 25 至约 40 份按重量计的无机氧化物微粒。更优选硬涂层从含有约 15 至约 40%丙烯酸酯官能化的胶态氧化硅而来，最优选约 15 至约 35%丙烯酸酯官能化胶态氧化硅。

硬涂层中可以使用多种粘结剂。优选粘结剂从可经自由基聚合的前体衍生而来，所述的可聚合前体在硬涂层组合物涂布在基板上后可光致固化。尤其优选 Bilkadi 描述的质子基团取代的丙烯酸酯或酰胺或 Bilkadi 等描述的烯键式不饱和单体等粘结剂前体。合适的粘结剂前体包括多元醇的多丙烯酸或多甲基丙烯酸酯，例如二醇的二丙烯酸或二（甲基丙烯酸）酯，二醇包括 1,2-亚乙基二醇、二缩三（乙二醇）、

2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-环戊二醇、1-乙氧基-2,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,4-环己二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,6-环己二甲醇、间苯二酚、邻苯二酚、双酚 A 和邻苯二甲酸双(2-羟乙基)酯；三元醇的三丙烯酸酯或三(甲基丙烯酸)酯，三元醇包括丙三醇、1,2,3-丙烷三甲醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、1,3,6-己三醇、1,5,10-癸三醇、焦橐酚、间苯三酚和 2-苯基-2,2-羟甲基乙醇；四元醇的四丙烯酸酯或四(甲基丙烯酸)酯，四元醇包括 1,2,3,4-丁四醇、1,1,2,2-四羟甲基乙烷、1,1,3,3-四羟甲基丙烷，以及季戊四醇四丙烯酸酯；五元醇的五丙烯酸酯或五(甲基丙烯酸)酯，五元醇包括核糖醇；六元醇的六丙烯酸或六(甲基丙烯酸)酯，六元醇包括山梨醇、一缩二(季戊四醇)、二羟基乙基乙内酰脲；以及它们的混合物。粘结剂还可以从 Kang 等'798 所述的一个或多个单官能单体而来。优选粘结剂包含 Bilkadi 等所述的一种或多种 N,N-二取代丙烯酰胺和或 N-取代-N-乙烯基-酰胺单体。更优选硬涂层从含有按陶瓷体组合物中固体总重量计的约 20 至约 80% 的烯键式不饱和单体和约 5 至约 40% N,N-二取代丙烯酰胺单体或 N-取代-N-乙烯基-酰胺单体的陶瓷体组合物制备而来。

优选所选择的硬涂层中的无机微粒、粘结剂和其他组分能够使固化的硬涂层具有接近基板的折射率。这有助于减少可能的 Moiré 模式或其他的可见干涉带。

正如以上提到的，硬涂层可以从含水涂层组合物制备得到，所述组合物在进行涂布前通过反萃取除水并任选以溶剂稀释帮助涂布。本领域技术人员将会认识到所需溶剂和溶剂量选择将取决于硬涂层中各个组分的性质及所希望的基板和涂布条件。Kang 等'798 描述了几种有用的溶剂、溶剂量和涂料粘性。

硬涂层可以与不同的试剂交联以增强内聚强度或硬涂层的耐久性。优选的交联试剂具有相对多的可用官能团，并包括三和四丙烯酸酯，例如季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯。当使用的时候，

优选交联试剂的用量按每 100 份粘结剂重量计为小于约 60 重量份，更优选为按重量计约 30 至约 50 份。

本领域技术人员还将会认识到硬涂层可以包含其他可任选的辅助试剂，例如表面处理试剂、表面活性剂、抗静电试剂（例如导电聚合物）、均化剂、引发剂（例如光引发剂）、光敏剂、UV 吸收剂、稳定剂、抗氧化剂、填充料、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、悬浮剂等。Kang 等`798 中对这些辅助试剂进行了详尽的讨论，并推荐了使用量。

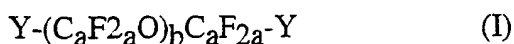
如果通过将胶态无机氧化物微粒水溶液与粘结剂前体混合制备硬涂层，那么优选溶胶的 pH 使微粒具有带负电的表面电荷。例如，如果无机微粒主要是氧化硅微粒的话，优选溶胶的 pH 为大于 7 的碱性，更优选大于 8，最优选大于 9。优选溶胶含有氢氧化铵或类似物，从而 NH_4^+ 可以作为含负表面电荷微粒的抗衡阳离子。如果想对胶态无机氧化物微粒进行表面处理的话，那么可以将适当的表面处理试剂混入溶胶中，例如，正如 Kang 等`833 所描述的，在此通过引用并入该文献的公开内容。然后将可经自由基固化的粘结剂前体加入陶瓷体组合物。将陶瓷体组合物进行反萃取除去基本上所有的水分。例如，除去约 98% 的水分，在陶瓷体组合剩余约 2% 的水分，这是合适的。当所有水分基本上都被除去后，优选加入如 Kang 等`798 所述类型的有机溶剂，加入量为使陶瓷体组合物含有按重量计从约 5% 至约 99% 的固体（优选从约 10 至约 70%）。在加入溶剂后，如果希望得到掺合的硬涂层的话，可以加入低表面能的氟化物，然后加入其他想加的辅助试剂。

优选陶瓷体组合物在涂料重量足以使固化硬涂层的厚度为从约 1 至约 100 微米的条件下进行涂布，更优选从约 2 至约 50 微米，最优选从约 3 至约 30 微米。涂布后，若有溶剂的话，使用热和/或真空等方式将其除去。然后使用适当的能量形式，例如热能、可见光、紫外光或电子束照射等通过照射的方式固化所涂布的陶瓷体组合物。由于

相对低的成本和固化技术的速度原因，当前优选采用在环境条件下的紫外光照射的方式。另外，可以任选性地对硬涂层表面进行粗糙或纹理化处理以形成无光泽表面。可以采用多种本领域技术人员所熟悉的方式完成，包括使用合适的已充珠或粗糙化的工具对硬涂层进行压纹，所述充珠或粗糙化通过如下方式进行：向硬涂层加入石英砂或玻璃珠等适当的小微粒填充料，或针对合适的糙化母件进行固化，如美国专利 No.5,175,030 (Lu 等) 和 5,183,597 (Lu) 所述。

硬涂层或硬涂层顶层上的抗染污层含有低表面能氟化物。当混入硬涂层时，低表面能氟化物优选与粘结剂基质形成相容混合物。如果不相容的话，低表面能氟化物优选向硬涂层的上表面发展形成比硬涂层主体氟化物含量高的耐久非连续或连续区域。如果在硬涂层上方形成单独的抗染污层，低表面能氟化物优选是一种成膜的材料，其可以粘附于硬涂层或在硬涂层与抗染污层之间的可任选的粘结层上。可以使用很多的低表面能氟化物。氟化物可以是全氟化或部分氟化。优选氟化物具有至少一个或多个，更优选两个或多个活性官能团，例如丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、烷氧基硅烷基团、乙酰氧基硅烷基团、环氧基团、乙烯基醚异氰酸酯基团。此类合适的化合物在 Kang 等 '798, Kang 等 '833 和 Liu '350 中已有描述。最优选的是具有两个或多个活性官能团的全氟化聚醚，尤其当作为单独的抗染污层在硬涂层上方应用的时候。优选的全氟化聚醚中含有随机分布的全氟化烯化氧-(C_nF_{2n}O)-重复单元例如为-CF₂O-或-[(CF₂)_n-CF_{2-m}(CF₃)_mO]- (其中 m 是 0 或 1, n 优选为 1 至 7)，侧基 (例如，端基) 可聚合 (例如，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯) 基团。合适的全氟化聚醚包括那些在美国专利 No.3,810,874 (Mitsch 等), 4,321,404 (Williams 等), 4,472,480 (Olson), 4,567,073 (Larson 等 '073), 4,830,910 (Larson 等 '910) 和 5,306,758 (Pellerite) 所述的，在此通过引用这些文献并入其公开内容。

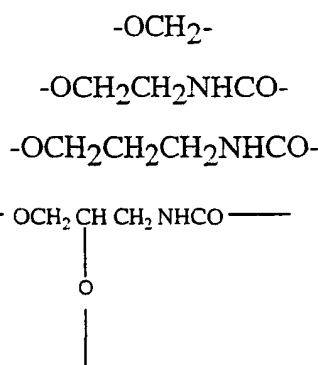
一小类优选的抗染污层从下式的全氟化聚醚衍生而来：



式中每个 Y 包含与随机分布的 $-C_aF_{2a}O-$ 重复单元链相连的可聚合基团，其中每个 a 都独立地为 1 至 7，b 是重复单元的数目，并且 b 的数值从 1 至 300，因此全氟化聚醚的数均分子量从约 500 至约 20,000。

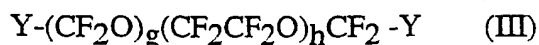
另一小类优选的抗染污层从下式代表的全氟化聚醚衍生来：
(贴 P14 图 2)

式中每个 Z 是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团；m 是 0 或 1；c 和 d 为 0 至 3，条件是 c+d 至少为 2；当 M 是 0 的时候，e 和 f 比 5 大；当 m 是 1 时，e 可以是 0，f 比 5 大；每个 A 是 c+1 或 d+1 价连接基，例如，优选的连接基 A 包括：

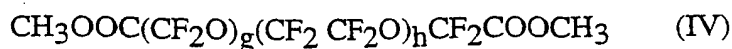


等。

另一小类优选的抗染污层从下式代表的全氟化聚醚衍生而来：

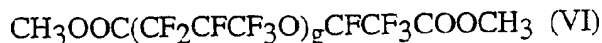


式中每个 Y 与上述的定义一样，g 和 h 大于 5。此类 Y 为丙烯酸酯基团的全氟化聚醚可从下式代表的全氟化聚醚二酯转化而来：

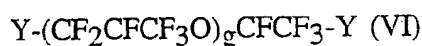


所述二酯可以从 Ausimont USA 以 FOMBLIN™ 二酯形式购买到。

更优选一小类的抗染污层从下式代表的全氟化聚醚衍生来:

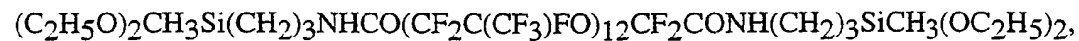
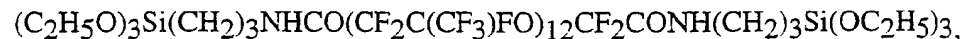
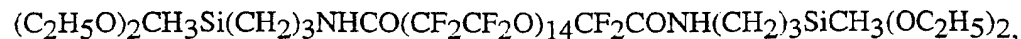
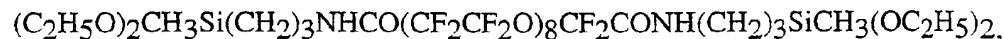
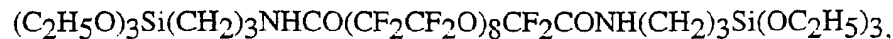
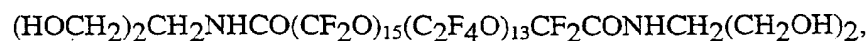
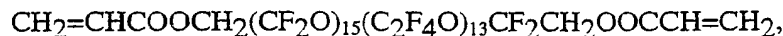
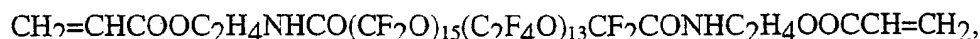
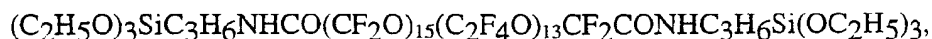


式中每个 Y 和 g 与上述的定义一样。此类 Y 为丙烯酸酯基团的全氟化聚醚可从下式代表的全氟化聚醚二酯转化而来:

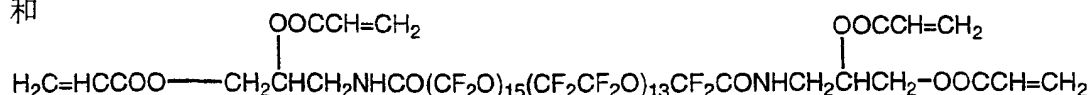


所述二酯可以从 E. I. du Pont de Nemours Co. 以 KRYTOX™ 二酯形式购买到。

尤其优选的全氟化聚醚包括:



和



如果出现在单独的层中, 低表面能氟化物可以与任选的如上讨论的与硬涂层有关的辅助试剂混合使用。但是, 将某些辅助试剂溶于所述低表面能氟化物是有困难的, 因此辅助试剂的选择在一定程度上是

有限的。优选的辅助试剂包括光引发剂。

5 低表面能氟化物优选作为单独的抗染污层应用，使用溶剂以便于将低表面能氟化物涂布到硬涂层或任选的粘结层上。本领域技术人员将会理解所需溶剂和溶剂量选择依赖于硬涂层（或粘结层）中组分和抗染污层的性质以及所希望的涂布条件。在推荐的溶解水平为或高于 20%固体的条件下，优选的溶剂包括氟化溶剂，例如氢氟代醚（hydrofluoroether）和全氟化辛烷（尤其当全氟化聚醚在其骨架上不包含极性连接基的时候），和烃类溶剂，例如甲基·乙基酮和乙酸乙酯。在加入溶剂后，可以加入任何其他所需的辅助试剂。

15 可以采用多种常规的涂布方法，包括以上提到的方法，将低表面能氟化物应用于硬涂层。优选凹槽辊涂布、凹口试杆涂布、逆转辊涂布和幕涂。由于凹口试杆涂布和凹槽辊涂布能够在非常薄层厚度，在约 1 至约 5 微米湿厚度下应用，因此是特别优选的方法。优选低表面能氟化物以涂料重量足以使固化抗染污层的厚度在约 0.005 至约 2 微米进行涂覆，所述厚度更优选约 0.01 至约 0.1 微米，最优选约 0.02 至 0.08 微米。对湿涂料进行干燥，通常采用强迫通风热空气箱。干燥的涂料可以使用能量源进一步固化（至部分或完全固化的状态）。优选的能量源包括能够提供约 5 至 60 毫焦耳/平方厘米（mJ/cm²）UV “C”剂量的紫外灯固化设备。优选在包含少量氧气，例如，小于约 100 份/百万份的环境中进行固化。氮气是优选的环境。

25 信息显示器保护器基板的背面可以任选性地包括粘合剂。优选粘合剂是透明的或足够透明，从而不会影响观看下方的显示设备。粘合剂可以是自然产品（例如，橡胶基粘合剂）而来，或者是合成材料，例如均聚物、无规共聚物、接枝共聚物、或嵌段共聚物。粘合剂可以是交联或未交联的，若需要的话，可以具有压敏性。Dahlquist 标准给出了可接受的压敏粘合剂（PSA）的定量描述，该标准表明储能模量（G'）小于约 3×10^5 帕斯卡（在室温，约 22°C 至 22°C，10 弧度/秒下

测量)的材料具有压敏性,然而 G' 超过此数值的材料则没有压敏性。优选非压敏性的粘合剂,尤其那些具有选择性粘附力的粘合剂,例如,对于皮肤低附着力或无粘性,但是对于目标表面例如显示器的表面具有高粘性的粘合剂。显示设备元件上涂布上这样的非压敏性的粘合剂后很容易处理并应用到显示器表面,而且需要的时候可以清除干净。

5 美国专利 No.5,389,438 (Miller 等), 5,851,664 (Bennett 等), 6,004,670 (Kobe 等) 和 6,099,682 (Krampe 等) 中描述了适用的低附着力或无粘性的粘合剂。尤其优选热塑性嵌段共聚物弹性体(嵌段 A 和 B 嵌段或片段的共聚物,其同时表现出热塑性和弹性)。可用的热塑性嵌段共聚物弹性体包括多嵌段共聚物,其具有放射状、线形 A-B 二嵌段、

10 和线形 A-B-A 三嵌段结构,也包括这些共聚物的混合物。可购买到的适用的热塑性嵌段共聚物弹性体包括 SOLPRENE™ 类材料(Philips Petroleum Co.), FINAPRENE™ 类材料(FINA), TUFPRENE™ 和 ASAPRENE™ 类材料(Asahi), STEREON™ 类材料(Firestone Synthetic Rubber & Latex Co), EUROPRENE SOL T™ 类材料(Enichem), VECTOR™ 类材料(Dexco Polymers)和 CARIFLEX TR™ 类材料(Shell Chemical Co)。其他适用的粘合剂材料包括高度交联的丙烯酸类粘合剂、如美国专利 No.5,670,598 (Leir 等)所述的硅氧烷聚脲弹性体、

15 SEPTON™ 类材料(Kuraray Co. Ltd.)和 KRATON™ 类材料(Shell Chemical Co.)所描述的如 KRATON D-1101, D-1102, D-1107, D-1111, D-1112, D-1113, D-1114PX, D-1116, D-1117, D-1118, D-1119, D-1122X, D-1124, D-1125PX, D-1160, D-1165, D-1161, D-1184, D-1193, D-1300, D-1320X, D-4141, D-4158, D-4433, RP-6485, RP-6409, RP-6614, RP-6906, RP-6912, G-1650, G-1651, G-1652, G-1654, G-1657, G-1701, G-1702, G-1726, G-1730, G-1750, G-1765, G-1780, FG-1901, FG-1921, FG-1924, 和 TKG-101.

20 25 也可以使用粘合剂材料的混合物。

可任选性地对粘合剂(或保护粘合剂使其免受污染并挤压粘合剂的衬片)进行微观纹理处理以使其提供排气和易于处理的特性(正如美国专利 No.6,197,397 描述的)。通常单板片的粘合剂层或板片层叠的最下层会附有衬片。如果粘合剂是粘性粘合剂,那么优选衬片面向

30

粘合剂的一面有防粘涂料，例如硅树脂防粘涂料。如果粘合剂为低附着或无粘性，那么由平纹纸或其他低表面能材料制成的衬片就足够了，不需要防粘涂料。

- 5 可以调整板片的大小（使用本领域技术人员熟悉的技术）以便使之能适合目标信息显示器设备的显示区。可用的技术包括冲切、纵切和激光切割。

10 以下将利用实施例对本发明进一步进行描述。除非另外注明，所有的份数和百分比都是按重量计的。采用了下列测评方法：

抗墨性

15 使用黑色的 SHARPIE™ 细尖永久记号笔（Sanford Corp.），从未涂覆抗染污层的区域向涂覆了抗染污层的区域画一条接近 3cm 长的细线。使用如图 7 所示的等级表，按照所得线的外观相应地标记从 0（完全可润湿的）至 6（完全不可润湿的）的数值。越高的数值代表越优越的抗染污性。

铅笔硬度

20 将一系列硬度值从 6B-1B、HB、F 到 1H-9H 逐渐增加的铅笔以 1kg 的负载附着在一手持辊压测试台上，并且，对于每一个测试的铅笔硬度使之滚动穿过已涂布基板 3 或 5 次。根据对涂层不产生划痕或凹陷的最高铅笔硬度对涂层进行评级。当采用 3 次穿行时，根据 3 次中最高的 2 次进行指定分级；当采用 5 次穿行时，根据 5 次中最高的 3 次进行指定分级。因而，铅笔硬度值越高表示膜硬度越好。理想的涂层等级应该优于 3H 级。

25

耐久性

30 将包裹有干粗平布的 2Kg 砝码或包裹有 0000 级钢丝绒的 200g 砝码在涂布后的基板上来回摩擦几次。定时性地停止摩擦并用上述的

SHARPIN 记号笔在摩擦过的表面上书写。以墨水起珠并能用干软棉纸擦掉而不留下墨迹的最大擦写循环数来确定耐久性等级。对于一些能经历非常高数值摩擦循环的涂层来说，在多次摩擦之后（例如 200 次）停止摩擦，耐久性等级注明为比测试停止时的摩擦数值大。理想的等级应该是粗平布耐久性级别优于 40 次摩擦循环，钢丝绒耐久性级别优于 60 次摩擦循环。

带粘附性

根据 ASTM D3359-97 测试法，通过用尖刀对涂层刻划交叉排线，以及应用并取出经交叉刻划排线的带状剥离条，评估涂料层对基板的粘附力。使用所述测试法中给出的 5 分制级别评价所取出的涂料量。根据 ASTM D-3330 测试法，使用 IMASS™ SP-2000 型剥离测试仪，在 2.3m/分剥离速率下工作（方法 A，180°剥离），评估剥离粘附性。

15 光学性质

使用 MPC 3100 分光光度计（Shimadzu Scientific Instruments）测评反射性。膜样品粘附到背部用黑带敷盖的载玻片上。测量总的反射和第一表面反射并记录为入射照明百分比。使用 HAZE-GARD PLUS™ 测试仪（Byk Gardner, Inc.）测评平均可见光透射率、浊度和透明度。使用 MICRO-TRI-GLOSS™ 仪表（Byk Gardner, Inc.）在 20、60 或 85 度下测评光泽度。

实施例 1-24

如下制备陶瓷体组合物，首先在反应器里将 51.5 份可固化的粘结剂前体 PETA（季戊四醇三丙烯酸酯）加热至接近 49℃。向 PETA 中加入 88 份 NALCO™ 2327 胶态氧化硅溶胶（40%固体，平均微粒尺寸为 20 纳米的氧化硅溶胶，Nalco Corp.）。得到的混合物中含有 32.4 份胶态氧化硅微粒。15.6 份 DMA（N,N-二甲基丙烯酰胺）随后加入混合物中。0.15 份 BHT（丁基化的羟基甲苯）与 0.02 份吩噻嗪混合后加入前述混合物中。将混合物置于温和的真空蒸馏（在 100±20mm

汞柱和 $52\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下) 进行“反萃取”直到除去大部分液体。少量水分残留在经干燥的产品中。得到的干燥陶瓷体前体用 14/1 异丙醇/蒸馏水混合物稀释至固体量为 50%，然后使用相同的醇/水混合液稀释至固体量为 25%。向稀释后的产品中加入 0.7 份 IRGACURE™ 184 光引发剂 (Ciba Specialty Chemicals) 得到可光致固化的陶瓷体组合物。

使用迈耶棒 (Meyer Rod) 或者凹槽辊将陶瓷体组合物涂布到 0.04mm PET 膜上，组合物的涂布量足以使干燥后的涂层厚度达到约 3 至约 5 微米。湿涂层在 70°C 下进行干燥，并使用 UV H 灯在能量密度为 $10\text{--}60\text{mJ}/\text{cm}^2$ UVC 和氮气氛中进行固化。

将一系列低表面能氟化物溶解在不同量的 HFE-7100™ $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 氢氟代醚溶剂 (3M) 中，然后利用迈耶棒将得到的溶液涂布到固化后的硬涂层样品上，涂布量足以使干燥后的涂层厚度达到约 0.03 至约 0.2 微米，这样就把抗染污层敷在了固化的硬涂层上。湿涂层在 70°C 下进行干燥，并使用 UV H 灯在能量密度为 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ UVC 和氮气吹扫下进行固化。

制备了三个对照组合物和 24 个制剂进行测评。下表 1 列出了每个对照样或实施例的硬涂层涂布方法；低表面能氟化物、光引发剂 (若有) 和辅助试剂 (若有) 的名称；及使用的 HFE 溶剂的量。下表 2 列出了观察到的抗墨性、铅笔硬度、耐久性结果及涂布的对照样和实施例的外观评价。词条“ND”表示没有测量的数值。

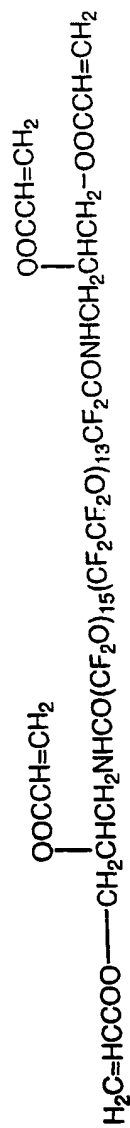
表1

对照或实施例	陶瓷体 涂布方法	低表面能氟化物 (LSEFC)份数	LSEFC中光 引发剂份数	LSEFC中辅助 试剂份数	溶剂份数
对照1 (普通PET)	无	无			
对照2 (仅陶瓷体)	凹槽辊	无			
对照3 (无陶瓷体)	无	0.1 PFPE-A ¹	0.0015 R2074 ⁸		20 HFE ¹⁴
1	迈耶棒	0.1 PFPE-A	0.0015 R2074		20 HFE
2	迈耶棒	0.1 PFPE-A	0.0015 R2074		40 HFE
3	迈耶棒	0.1 PFPE-B ²	0.0015 R2074		40 HFE
4	迈耶棒	0.1 PFPE-A	0.0015 R2074	0.01 A174 ¹²	40 HFE
5	迈耶棒	0.1 PFPE-A/ 0.01 PFPE-C ³	0.0015 R2074		40 HFE
6	迈耶棒	0.1 PFPE-A/ 0.01 PFPE-D ⁴	0.0015 R2074		40 HFE
7	凹槽辊	0.1 PFPE-A/ 0.1 PFPE-E ⁵	0.0015 R2074/ 0.004 DEAP ⁹		40 HFE
8	凹槽辊	0.1 PFPE-F ⁶			20 HFE
9	凹槽辊	0.1 PFPE-F			40 HFE
10	凹槽辊	0.1 PFPE-F	0.004 D-1173 ¹⁰		40 HFE
11	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 I-184 ¹¹		20 HFE
12	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 I-184		80 HFE
13	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 I-184		40 HFE
14	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173		20 HFE
15	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173		20 HFE

对照或实施例	陶瓷体 涂布方法	低表面能氟化物 (LSEFC)份数	LSEFC中光 引发剂份数	LSEFC中辅助 试剂份数	溶剂份数
16	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173		80 HFE
17	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173		160 HFE
18	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173		1600 HFE
19	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173	0.04 A174	40 HFE
20	凹槽辊	0.1 PFPE-E	0.004 D-1173	0.05 K1514	40 HFE
21	凹槽辊	0.1 PFPE-E/	0.004 D-1173		40 HFE
		0.05 PFPE-D			
22	凹槽辊	0.1 PFPE-E/	0.004 D-1173		40 HFE
		0.05 PFPE-A			
23	凹槽辊	0.1 PFPE-E/	0.004 D-1173		40 HFE
		0.05 PFPE-G6			
24	凹槽辊	0.1 PFPE-H7	0.004 D-1173		40 HFE

注释:

1. PFPE-A是 $(C_2H_5O)_2CH_3SiC_3H_6NHCO(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CONHC_3H_6SiCH_3(OC_2H_5)_2$.
2. PFPE-B是 $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NHCO(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CONHC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$.
3. PFPE-C是 KRYTOX™ 1514 全氟代醚流体 $F(CF(CF_3)CF_2O)_{25}CF_2CF_3$ (E.I. DuPont de Nemours & Co.).
4. PFPE-D是 $C_4H_9NHCO(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CONHC_4H_9$.
5. PFPE-E是 $CH_2=CHCOOC_2H_4NHCO(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CONHC_2H_4OOCCH=CH_2$.
6. PFPE-F是 $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CH_2OOCCH=CH_2$.
7. PFPE-G是 $(HOCH_2)_2CH_2NHCO(CF_2O)_{15}(C_2F_4O)_{13}CF_2CONHCH_2(CH_2OH)_2$.
8. PFPE-H是:



9. R2074 是 RHODORSIL™ 2074 二芳基碘𓆗翁四(五氟代苯基硼酸盐), 获自 Rodia.
10. DEAP 是 2,2-二乙氧基乙酞苯
11. D-1173 是 DAROCURE™ 1173 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮, 获自 Ciba Specialty Chemicals.
12. I-184 是 IRGACURE™ 184 1-羟基环己基·苯基酮(Ciba Specialty Chemicals).
13. A-174 是 A-174 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Union Carbide Corp.).
14. HFE 是 HFE-7100™ C₄F₉OCH₃ 氢氟代醚溶剂(3M).

表2

实施例	抗墨性	硬度	透明度	耐久性, 粗平布	耐久性, 钢丝绒
对照A	无	HB	透明	无	无
对照B	无	N	透明	无	无
对照C	4	ND	透明	无	无
1	5	ND	透明	2	7
2	5	ND	透明	5	12
3	5	ND	透明	6	14
4	4	ND	透明	60	100
5	5	ND	透明	15	40
6	4	ND	透明	10	30
7	4	ND	稍混浊	15	60
8	5	>3H	透明	250	1400
9	5	>3H	透明	200	600
10	2	ND	混浊	ND	ND
11	5	ND	透明	300	450
12	5	ND	透明	200	300
13	5	ND	透明	300	450
14	5	>3H	透明	250	500
15	5	ND	透明	>100	>500
16	5	ND	透明	250	500
17	4	ND	透明	100	350
18	1	ND	透明	ND	ND
19	4	ND	透明	250	800
20	4	ND	稍混浊	>100	>300
21	5	ND	透明	>100	>600
22	4	ND	稍混浊	100	200
23	4	ND	透明	300	>600
24	4	ND	透明	100	200

使用烯键式不饱和和低表面能氟化物得到了特别好的结果。尽管抗染污层非常薄，但是它们形成的涂层具有非常好、非常持久的抗墨性。

5

实施例 14 的薄膜用来测量通过膜的平均可见光透射率。测出的透射率为 93.8%，这接近于未经涂覆的 0.13mm 厚的 PET 膜样品的透射率（94.5%）。

10 实施例 25-32

采用实施例 1-24 的方法制备显示元件：在 HFE-7100 溶剂中溶解

不同量的 PFPE-F，并将得到的抗染污涂料溶液涂布到固化后的硬涂层样品上，涂布量足以使干燥后的涂层厚度达到约 0.03 至约 0.2 微米。一半的实施例包含 IRGACURE 184 光引发剂，另一半则没有使用光引发剂。湿涂层在 70℃ 下进行干燥，并使用 UV H 灯在能量密度为 35mJ/cm² UVC 和氮气吹扫下进行固化。表 3 中列出了每个实施例中全氟化聚醚和光引发剂的用量，并列出了观察到的耐久性结果。

表 3

实施例	PFPE-F, %	光引发剂%	耐久性, 粗平布	耐久性, 钢丝绒
25	0.25	无	200	600
26	0.50	无	250	1400
27	1	无	400	1000
28	2	无	300	2000
29	0.25	4	20	60
30	0.50	4	300	1000
31	1	4	300	1800
32	2	4	400	2500

表 3 中的结果表示出很好的耐久性。

实施例 33-37

采用实施例 1-24 的方法，制备显示元件：在 HFE-7100 溶剂中溶解不同量的全氟化聚醚和 0.01% RHODORSIL 2074 光引发剂，并将得到的抗染污涂料溶液涂布到固化后的硬涂层样品上，涂布量足以使干燥后的涂层厚度达到约 0.08 微米。湿涂层在 70℃ 下进行干燥，并使用 UV H 灯在能量密度为 12mJ/cm² UVC 和氮气吹扫下进行固化。表 4 列出了每个实施例中全氟化聚醚的名称和观察到的耐久性结果。

表4

实施例	全氟聚醚	耐久性, 粗平布	耐久性, 钢丝绒
33	PFPE-I ¹	15	50
34	PFPE-J ²	6	8
35	PFPE-K ³	30	15
36	PFPE-L ⁴	2	12
37	PFPE-M ⁵	8	19

1. PFPE-I是 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2CF_2O)_8CF_2CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$.
2. PFPE-J是 $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2CF_2O)_8CF_2CONH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$.
3. PFPE-K是 $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2CF_2O)_{14}CF_2CONH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$.
4. PFPE-L是 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2C(CF_3)FO)_{12}CF_2CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$.
5. PFPE-M是 $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NHCO(CF_2C(CF_3)FO)_{12}CF_2CONH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$.

表 4 中结果证明了多种全氟化聚醚在很低的涂层厚度下的应用。

实施例 38

- 5 在放在冰浴里的第一容器中加入 1 份 BAYTRON™ P 聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯)导电性聚合物溶液 (Bayer Corp.)，然后在搅拌下慢慢加入 6.5 份 N,N-二甲基乙酰胺。在第二容器中，将实施例 1-24 中反萃取后的干燥陶瓷体前体用 14: 1 的异丙醇/蒸馏水混合液稀释至固体含量为 65%，3.1 份得到的稀释组合物与 0.05 份 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物光引发剂混合。搅拌下第二容器里混合物缓慢加入第一容器中已冷却的混合物中。得到的陶瓷体组合物中含有 17%的固体。进一步用 72/9/19 的异丙醇/乙醇/正丁醇溶剂混合液稀释至三个不同的固体含量水平，如下表 5 所示：
- 10

表 5

陶瓷体溶液	陶瓷体	溶剂混合物	%固体
1	50 份	50 份	8.5
2	85 份	15 份	14.45
3	80 份	20 份	13.6

采用实施例 1-24 的方法和第 18 号迈耶棒，将每一陶瓷体溶液都涂布到 0.13mm 厚的 PET 膜上。涂布后的 PET 基板在 93℃干燥 3 分钟，然后使涂层两次通过以能量密度为 400-600mJ/cm² UVA 工作的 UV D 灯进行固化。干燥的陶瓷体涂层厚度为 1 至 2 微米。用序号为 2 或 3 的陶瓷体溶液涂布的一些样品进行了再次涂布并再次固化，因此所得的干燥陶瓷体涂层厚度为 2 至 4 微米。随后用 1 份 PFPE-F (CH₂=CHCOOCH₂(CF₂O)(C₂F₄O)CF₂CH₂OOCCH=CH₂) ， 0.04 份 IRGACURE 184 光引发剂，93 份 HFE-7100 溶剂和 23 份甲基·乙基酮溶剂制备好的全氟化聚醚抗染污涂层溶液涂布已用陶瓷体涂布的样品。所述全氟化聚醚溶液以足以使干燥后抗染污涂层厚度达到约 0.05-0.1 微米的涂布量来施用。采用实施例 1-24 的方法，干燥抗染污涂层，在以能量密度 10-60mJ/cm² UVC 工作的 UV H 灯下进行固化。表 6 列出了陶瓷体溶液编号，陶瓷体溶液涂层的数目，陶瓷体涂层的厚度，所涂布的基板的电导率、抗墨性和带粘附性数值：

表 6

陶瓷体溶液 编号	陶瓷体涂层 数	陶瓷体厚 度，微米	电导率	抗墨性	带粘附性
1	1	1-2	1×10 ¹²	5	5
2	1	1-2	1.5×10 ¹⁰	5	5
2	2	2-4	7×10 ⁹	5	4
3	1	1-2	4×10 ¹⁰	5	5
3	2	2-4	1.5×10 ¹⁰	5	4

20 实施例 39

3 颈反应器上安装真空蒸馏头和冷凝器、机械搅拌、加热套和用于控制加热的热电偶。反应器中加入 6,718 份 NALCO™ 1042 酸性水溶胶（购自 ONDEO Nalco Co., pH 3.5 的溶胶，含有 34%平均直径为

20 纳米的氧化硅微粒), 1,122 份丙烯酸羟乙酯, 562 份甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯, 2 份丁基化的羟基甲苯和 0.2 份吩噻嗪。混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后在加热至 55°C, 保持约 45 分钟。通过真空泵缓缓使容器中压力降低, 以除去挥发物而不产生过度的泡沫。当泡沫减退的时候, 使用高真空以除去挥发物。这需要约 6-7 个小时的蒸馏。解除真空, 然后向反应器中加入 792 份 SR 444 季戊四醇三丙烯酸酯 (Sartomer, Inc.)。再次使用高真空, 除掉残余的挥发物。当蒸馏完成后, 将容器中的物质经细筛目粗平布过滤, 得到不含溶剂的 100%固体陶瓷体硬涂层。

利用充珠法使三个镀铬金属辊粗糙化, 其平均表面粗糙度 (Ra) 值分别达到 0.36、0.44 和 0.57 微米。在一系列采用一个糙化金属辊和一 0.05mm 厚的聚对苯二酸乙二醇酯 (PET) 膜或 0.13mm 厚的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 膜的批次中, 将糙化涂层施加到所述薄膜上, 使用实施例 1-24 中采用的可固化陶瓷体组合物。将可固化陶瓷体组合物沉积到薄膜与金属辊间的辊隙区中, 向辊隙施加压力, 以足以在辊隙中形成陶瓷体组合物珠的速率移动辊, 并使用以能量密度约 400mJ/cm² UVA 工作的 UV D 灯 (Fusion Systems, Inc.) 固化薄膜上的陶瓷体组合物, 从而形成糙化涂层。从辊上取下固化陶瓷体涂层和薄膜。固化陶瓷体涂层表面是糙化辊表面的复写。使用实施例 27 的方法, 将 HFE-7100 溶剂中含 1%PFPE-F 全氟化聚醚的可固化抗染污层施加并固化到已固化的陶瓷体涂层上, 其中使用以能量密度 15mJ/cm² UVC 工作的 UV H 灯。采用装备了 5 微米滤器的携液模具, 将已涂布的薄膜的背面涂布上 35%KRATON™ D-1107 弹性体在甲苯中的溶液, 以获得厚 0.03mm 的非粘性、无孔隙粘合剂涂层。

对已涂覆的薄膜评价反射性、透射性、浊度、透明度、光泽度、抗墨性和耐久性。作为比较, 对普通可商购 PDA 屏幕保护器 (WrightRIGHT™ PDA 屏幕保护器, Fellowes Corporation) 进行类似的评价。结果如下表 7 所示。

表 7

批号	基板/粗糙度	%总反 射率	%第一表 面反射率	%透射率	浊度	透明度	20°光泽 度	60°光泽 度	85°光泽 度	抗墨性	耐久性， 钢丝绒	铅笔硬 度
对照 ¹	PVC/ND ²	7.186	3.999	80.2	28.2	53.6	7.9	38.3	47.8	0	4	2B
39-1	PET/0.36	4.853	2.187	93.9	32.8	58.2	8.9	27.4	57	5	1000	>3H
39-2	PET/0.44	4.068	1.358	93.7	44.8	34.3	3.7	16.9	34	5	500	>3H
39-3	PET/0.57	3.899	1.205	93.6	49.5	29.8	4	15.7	32.7	5	1000	>3H
39-4	PMMA/0.36	4.383	1.46	95.4	32.2	57.6	9.9	28.7	61.4	ND	ND	ND
39-5	PMMA/0.44	3.833	1.392	95.3	43.9	34.1	4.8	18.7	43.9	ND	ND	ND
39-6	PMMA/0.57	3.566	1.14	95.2	48.6	29.6	4.6	16.9	38.4	ND	ND	ND

1 WrightRIGHT™ PDA 屏幕保护器，Fellowes Corporation

2 ND = 未测出

将已涂布的 PET 薄膜的粘合剂涂布面压到普通纸衬片上，然后将所述薄膜冲切成矩形，形成定制的屏幕保护器，其尺寸已被调整为恰好处于类似于图 6 所示 PDA 的 PALM™ Vx PDA (Palm Computing Corp.) 屏幕的周界之内。所述屏幕保护器几乎覆盖了整个屏幕，而在屏幕的曲线型下边缘与在下边缘的端点间延伸的弦之间留下小块未覆盖的区域。所述屏幕保护器还可手动修整，以恰好处于类似于图 4 所示 PDA 的 IPAQ™ 彩色 PDA (Compaq Corp.) 屏幕的周界之内。从衬片上取下屏幕保护器，压置到 PDA 屏幕上，使用信用卡边帮助去除薄膜下的气泡。所述薄膜使户内和户外眩光大大降低，同时并没有不适当地降低 PDA 屏幕的可见度。当本发明的屏幕保护器不存在时，光反射造成难于在某些角度读取屏幕。屏幕保护器上进行的无光修整使得较易于使用触针在屏幕上书写，因为触针头在屏幕上打滑的可能性被降低。也可将钢笔或铅笔用于在 PDA 屏幕保护器上进行书写。少量墨水或石墨移转到屏幕保护器上，但使用织物很容易去除，而不会在屏幕保护器表面留下任何可观测到的损坏。相反，若将钢笔或铅笔用于在未经保护的 PDA 屏幕上直接进行书写，则屏幕通常会被永久性地损坏。

实施例 40

采用标准制垫设备，将 5 层如实施例 39 所述的经粘合剂涂覆的板片彼此直接层压。最下方的板片层压到普通纸衬片上，所得的层叠冲切成型，以形成垫。调整所述垫的尺寸，使之恰好处于如实施例 39 所述的 PALM™ Vx PDA (Palm Computing Corp.) 屏幕的周界之内。从垫上取下衬片，将所述垫附着到 PDA 的内前盖上。从垫片上取下最上方的屏幕保护器，并使用实施例 39 所述的信用卡边将其压置到 PDA 屏幕上。该屏幕保护器的优点如实施例 39 所述，可令 PDA 携带附加的屏幕保护器，以提供备用。

实施例 41

在一系列批次中，在实施例 27 的已涂覆薄膜的背面使用刮刀涂布机涂布上两种不同的粘合剂并在 70℃干燥 15 分钟。得到的涂布了粘合剂的样品施加到玻璃上，停留时间有所变化，然后评价 180°剥离粘附性。表 8 中列出了批号、粘合剂名称、干燥粘合剂厚度和测得的剥离粘附性数值。

表 8

批号	粘合剂	粘合剂厚度， mm	180°剥离强度， g/mm 宽度			
			初始	12 小时， 25℃	72 小时， 70℃	170 小时， 70℃
1	RD-975 ¹	0.03	58	80	110	103
2	RD-975	0.05	74	104	132	127
2	RD-975	0.08	86	117	126	129
3	1107 ²	0.05	6	18	19	14
3	1107	0.08	28	41	39	31

- 1 RD-975 丙烯酸类粘合剂（3M）
- 2 在甲苯中的 28% KRATON™ 1107 弹性体（Shell Chemical Co.）溶液

对于本领域技术人员而言，在不背离本发明范围和精神情况下对本发明作出的多种改进和改变是显而易见的。本发明不应限于此处所列举的内容，这些内容应理解为只是用于解释说明。

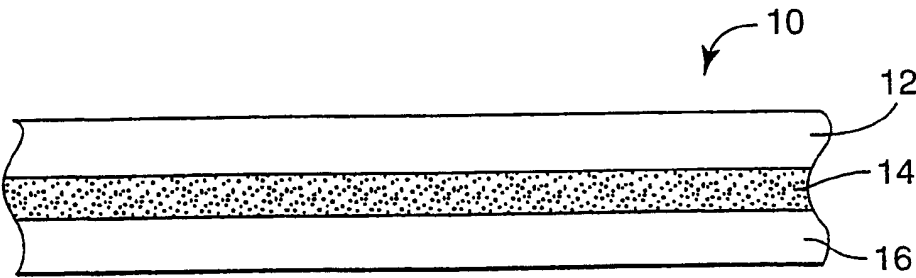


图1
现有技术

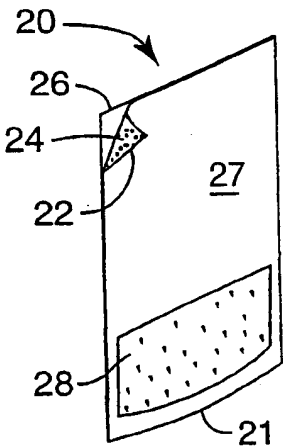


图2
现有技术

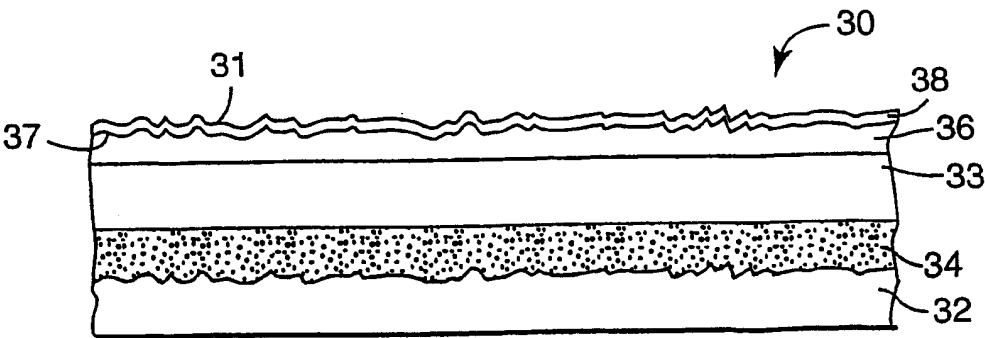


图3

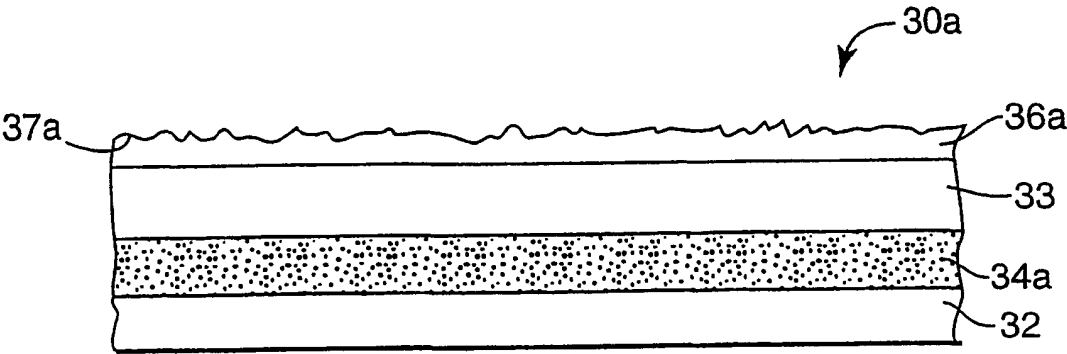


图3a

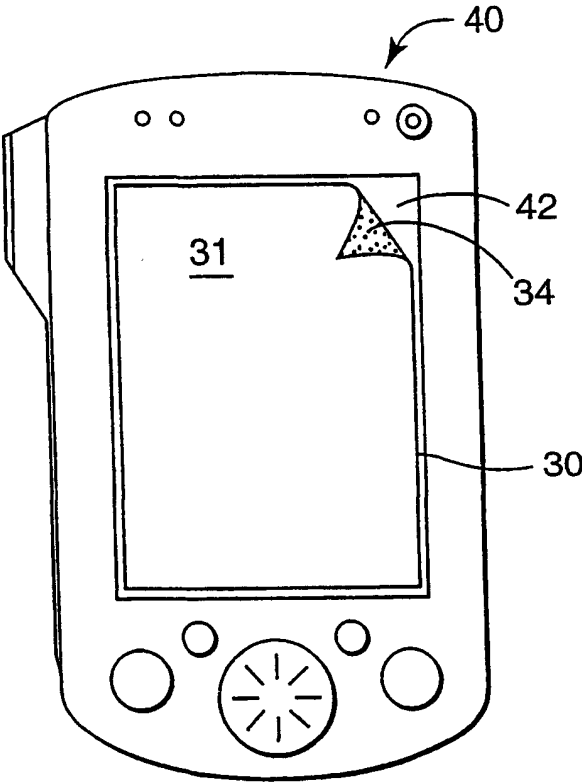


图4

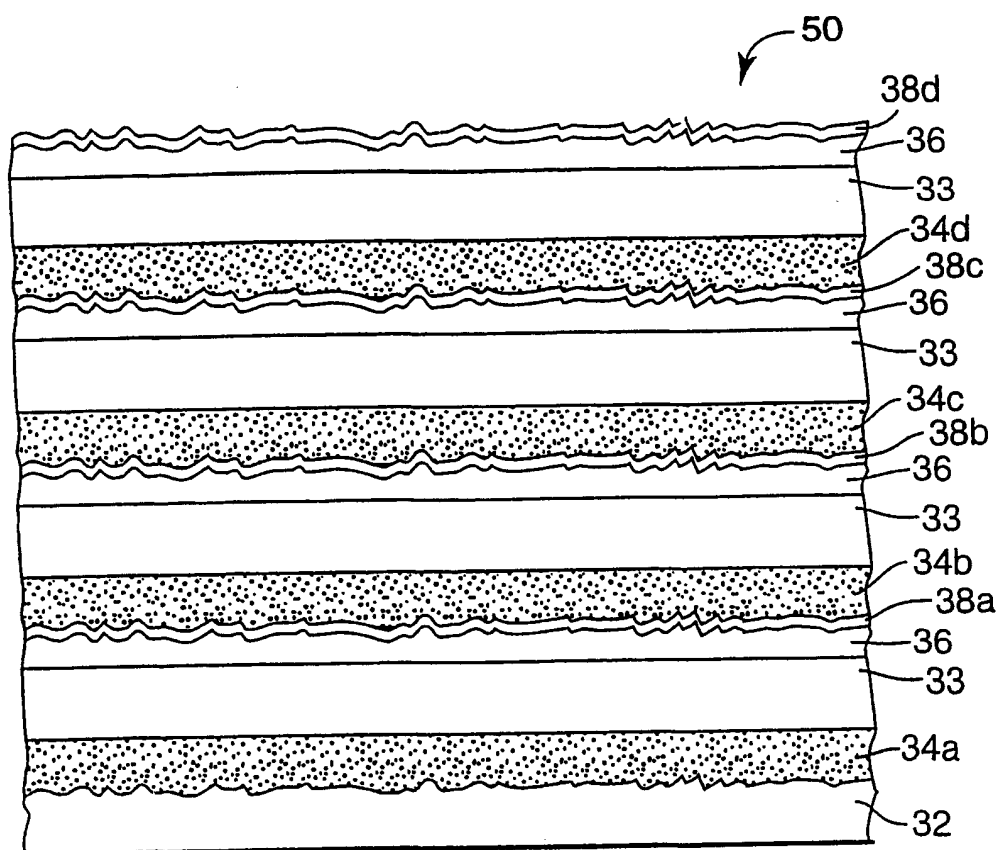


图5

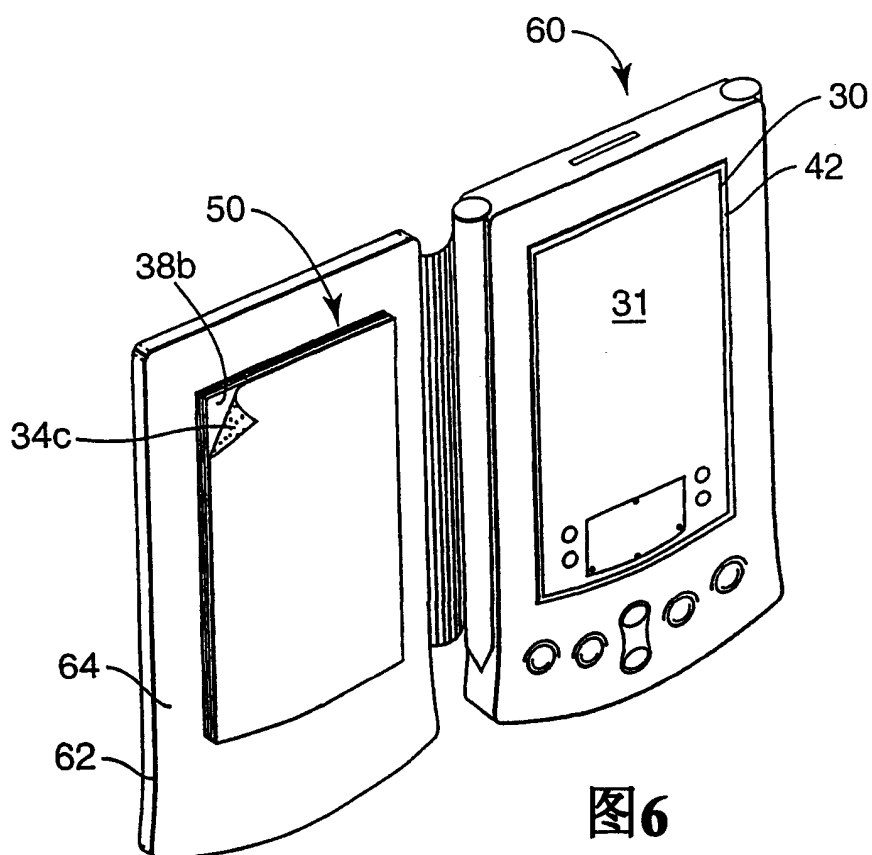


图6

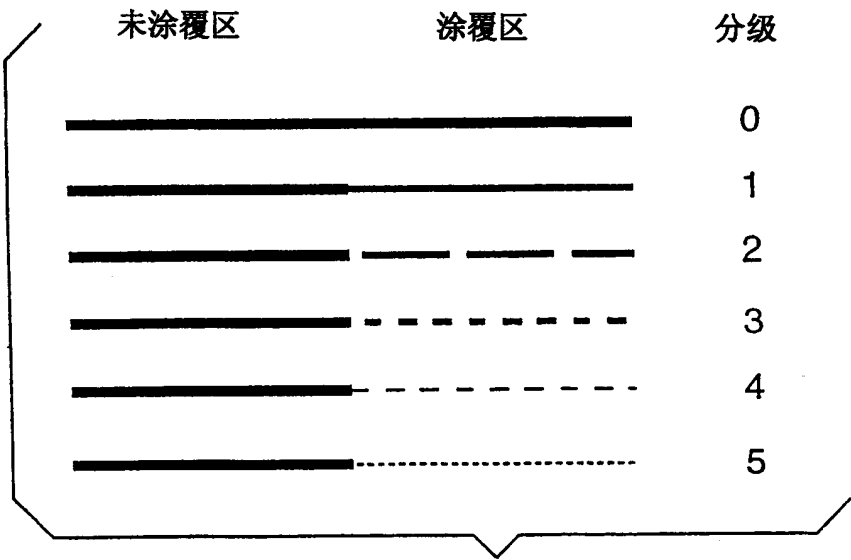


图7