

發明專利說明書

中文說明書替換頁(103年6月)

(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：096145191

G02B 1/0 (2006.01)

※ 申請日期：96年11月28日

※IPC 分類：

C09D 175/08 (2006.01)

C08L 75/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/58 (2006.01)

光學顯示器、游離自由基可聚合組合物及具有表面層之基板

OPTICAL DISPLAY, FREE-RADIALLY POLYMERIZABLE
COMPOSITION AND SUBSTRATE HAVING A SURFACE LAYER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

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

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 湯瑪士 保羅 可隆
KLUN, THOMAS PAUL
2. 瑞查德 約翰 波可尼
POKORNY, RICHARD JOHN
3. 喬恩 瑪莉 娜尤拉
NOYOLA, JOAN MARIE

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 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11月29日；11/564,463

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。

五、中文發明摘要：

本發明闡述具有表面層之光學基板及包含該等光學基板之光學顯示器。該表面層包含可聚合混合物之反應產物，該可聚合混合物包含至少一種全氟聚醚材料，該材料包含至少兩個游離自由基可聚合基團及至少一個具有6個以上環氧乙烷重複單元之段；及至少一種包含至少兩個游離自由基可聚合基團之未氟化黏合劑前體。

六、英文發明摘要：

Presently described are optical substrates having a surface layer and optical displays comprising such optical substrates. The surface layer comprises the reaction product of a polymerizable mixture comprising at least one perfluoropolyether material comprising at least two free-radically polymerizable groups and at least one segment with greater than 6 ethylene oxide repeat units; and at least one non-fluorinated binder precursor comprising at least two free-radically polymerizable groups.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【先前技術】

硬塗層已經用於保護光學顯示器的面。硬塗層通常含有奈米尺寸分散於黏合劑前體樹脂基質中之無機氧化物粒子(例如二氧化矽)，且有時稱為"陶瓷"。

美國專利第6,132,861號(Kang等人，'861)；第6,238,798 B1號(Kang等人，'798)；第6,245,833 B1號(Kang等人，'833)；第6,299,799號(Craig等人)及公開的PCT申請案第WO 99/57185號(Huang等人)闡述陶瓷組合物，其含有膠狀無機氧化物粒子、可固化黏合劑前體及某些含氟化合物。

美國專利第6,660,388號；第6,660,389號；第6,841,190號(Liu等人)以及美國專利第7,101,618號闡述適用作顯示器裝置保護膜之防汙硬罩膜。

WO 2005/111157闡述(摘要)用作光學顯示器上抗汙單層之硬塗層組合物。該硬塗層組合物包含具有至少一單價六氟環氧丙烷衍生物之單或多(甲基)丙烯酸酯及含游離自由基反應性氟烷基或氟伸烷基之丙烯酸酯相容劑。

WO2006/102383及WO 03/002628闡述各種可聚合全氟聚醚胺基甲酸酯添加劑及其在硬塗層中之用途。

WO 03/002628闡述(摘要)一種含全氟聚醚之組合物，其對未氟化基板具有親和力且可在其表面上形成牢固地黏附至該表面之膜。該組合物係一種含碳-碳雙鍵的組合物，其包含(A)藉由二異氰酸酯三聚獲得之三異氰酸酯及(B)至少兩種具有活性氫化合物之組合，組份(B)包含(B-1)具有

至少一個活性氫原子之全氟聚醚及(B-2)具有一個活性氫原子及碳-碳雙鍵之單體。

【發明內容】

本發明所闡述者係包含具有表面層之(例如透光光學)基板的物件(例如光學顯示器)，該表面層包含含以下之可聚合混合物的反應產物：至少一種全氟聚醚(例如胺基甲酸酯)材料，其包含至少兩個游離自由基可聚合基團及至少一個具有6個以上環氧乙烷重複單元之段；及至少一種未氟化黏合劑前體，其包含至少兩個游離自由基可聚合基團。在另一實施例中，闡述一種包含以下之反應產物混合物的游離自由基可聚合組合物：i)至少一種聚異氰酸酯；ii)至少一種異氰酸酯反應性全氟聚醚化合物；iii)至少一種包含6個以上環氧乙烷重複單元之異氰酸酯反應性化合物；及iv)至少一種包含至少兩個游離自由基可聚合基團之異氰酸酯反應性未氟化交聯劑。該組合物可為分散於含醇溶劑中之塗料，其尤其用於塗佈光學基板(例如聚碳酸酯、丙烯酸、乙酸纖維素及三乙酸纖維素)。

在該等實施例之每一個中，該全氟聚醚(例如胺基甲酸酯)材料較佳包含至少兩個(甲基)丙烯酸酯基團，例如具有至少兩個(甲基)丙烯酸酯基團之末端基團。該全氟聚醚胺基甲酸酯可包含單價全氟聚醚部分基團，例如 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ，其中"a"介於4至15之間。通常使用較佳包含至少一種包含至少三個游離自由基可聚合基團之(例如未氟化)烴交聯劑的黏合劑前體。在一些態樣中，該

表面層或可聚合組合物進一步包含無機氧化物粒子。在其他態樣中，包含無機氧化物粒子之硬塗層佈置於該基板與該(例如不含無機粒子的)表面層之間。

【實施方式】

本發明所闡述者係包括透光光學基板之物件(例如光學顯示器)。該光學基板之表面層包含含以下可聚合混合物之反應產物：至少一種遊離自由基可聚合全氟聚醚(例如胺基甲酸酯)材料，其具有至少一個包含環氧乙烷重複單元之段；及至少一個未氟化黏合劑前體，其包含至少兩個遊離自由基可聚合基團。

一種實例性遊離自由基可聚合全氟聚醚材料係包含以下反應產物之混合物的全氟聚醚胺基甲酸酯材料：

- i) 至少一種聚異氰酸酯，
- ii) 至少一種異氰酸酯反應性全氟聚醚化合物，
- iii) 至少一種含有6個以上環氧乙烷重複單元之異氰酸酯反應性化合物，及
- iv) 至少一種包含兩個或以上游離自由基可聚合基團之異氰酸酯反應性(例如未氟化)烴交聯劑。

該全氟聚醚化合物(亦即ii)及含環氧乙烷重複單元之化合物(亦即iii)較佳包含至少一個(例如末端)醇、硫醇或胺基團。通常，該全氟聚醚化合物及該環氧乙烷化合物二者皆含有(例如末端)反應性醇基團。

在一個實施例中，單官能團全氟聚醚化合物及單官能團含環氧乙烷重複單元之化合物連同該聚異氰酸酯皆用作反

應物。在另一實施例中，使用多官能團全氟聚醚化合物及單官能團含環氧乙烷重複單元之化合物。在又一實施例中，使用多官能團全氟聚醚化合物及多官能團含環氧乙烷重複單元之化合物。當在合成中使用至少兩個多官能團異氰酸酯反應性化合物時，反應產物通常包括大量全氟聚醚聚合材料。

該烴交聯劑(亦即iv)通常包含(甲基)丙烯醯基，例如(甲基)丙烯酸酯基團。通常使用實質上過量的烴交聯劑(亦即iv)以便該全氟聚醚胺基甲酸酯聚合材料以及該反應混合物之其他反應產物包含可隨後藉由(例如)輻射(例如UV)固化來固化之未反應游離自由基可聚合基團。

通常，該全氟聚醚胺基甲酸酯組合物係藉由以下製得：聚異氰酸酯首先與含醇、硫醇或胺基團之全氟聚醚化合物反應，隨後與含醇、硫醇或胺基團的含一或多個環氧乙烷重複單元之化合物反應。然後將該全氟聚醚胺基甲酸酯添加劑與該(例如未氟化)異氰酸酯反應性多官能團游離自由基可聚合(例如(甲基)丙烯酸酯)交聯劑組合。或者，該等全氟聚醚胺基甲酸酯可藉由其他反應順序形成，例如該聚異氰酸酯首先與該交聯劑反應，然後添加含環氧乙烷重複單元之化合物。此外，該全氟聚醚胺基甲酸酯添加劑可藉由所有四種組份同時反應來製得。

儘管該等反應順序通常在不含羥基之溶劑(例如MEK)中在觸媒(例如有機錫化合物)之存在下實施，但由此形成之組合物與含羥基溶劑(通稱為醇)具有經改良相容性。基於

醇之塗料組合物尤其用於塗佈透光基板(例如聚碳酸酯、丙烯酸、乙酸纖維素及三乙酸纖維素)，該等基板對因諸如酮(例如MEK)、芳族溶劑(例如甲苯)、及酯(例如乙酸酯溶劑)等有機溶劑之膨脹、開裂、或龜裂敏感。

在製備該全氟聚醚胺基甲酸酯時使用一或多種聚異氰酸酯材料。在製備該全氟聚醚胺基甲酸酯聚合材料時各種聚異氰酸酯可用作組份i)。

"聚異氰酸酯"係指在單一分子中具有兩個或以上反應性異氰酸酯(--NCO)基團之任何有機化合物，例如二異氰酸酯、三異氰酸酯、四異氰酸酯等及其混合物。可有效使用環狀及/或直鏈聚異氰酸酯分子。為改良耐候性並減少變黃，該異氰酸酯組份之聚異氰酸酯通常為脂肪族。

對於其中該全氟聚醚化合物、含環氧乙烷重複單元之化合物及煙交聯劑具有單官能團異氰酸酯反應性之實施例而言，所用異氰酸酯通常為至少三官能團。然而，當一或多個異氰酸酯反應性化合物具有至少二官能團異氰酸酯反應性時，可使用二官能團異氰酸酯。

有用脂肪族聚異氰酸酯包括(例如)雙(4-異氰酸基環己基)甲烷(H₁₂ MDI)，例如自Bayer公司(Pittsburgh, PA)以商品名"Desmodur W"購得者；異氰爾酮二異氰酸酯(IPDI)，例如自Huels America, Piscataway, NJ購得者；六亞甲基二異氰酸酯(HDI)，例如自Aldrich Chemical公司，Milwaukee, WI購得者；三甲基六亞甲基二異氰酸酯，例如自Degussa公司，Dusseldorf, Germany以商品名

"Vestanate TMDI"購得者；及間-四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMIXDI)，例如自Aldrich Chemical公司，Milwaukee, WI購得者。儘管通常較不佳，但亦可使用芳族異氰酸酯，例如二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，例如自Bayer公司，Pittsburgh, PA以商品名"Mondur M"購得者；甲苯2,4-二異氰酸酯(TDI)，例如自Aldrich Chemical公司，Milwaukee, WI購得者；及1,4-伸苯基二異氰酸酯。

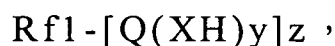
較佳聚異氰酸酯包括以上所列舉單體聚異氰酸酯之衍生物。該等衍生物包括(但不限於)含縮二脲基團之聚異氰酸酯，例如六亞甲基二異氰酸酯(HDI)的縮二脲加合物(自Bayer公司以商品名"Desmodur N-100"購得者)、以HDI為主含異氰酸酯基團之聚異氰酸酯(例如自Bayer公司以商品名"Desmodur N-3300"購得者)、以及含胺基甲酸酯基團、脲二酮基團、碳化二亞胺基團、脲基甲酸酯基團及諸如此類之聚異氰酸酯。由於該等衍生物為聚合物，展示極低蒸氣壓且實質上不含異氰酸酯單體，故其較佳。

可使用之其他聚異氰酸酯係自Pittsburgh, PA之Bayer Polymers LLC以商品名"Desmodur TPLS2294"及"Desmodur N 3600"購得者。

在製備全氟聚醚胺基甲酸酯時使用一或多種異氰酸酯反應性全氟聚醚材料。各種異氰酸酯反應性全氟聚醚材料皆可用作組份ii)。已經習知各種具有(例如末端)異氰酸酯反應性基團(例如OH、SH或NHR，其中R為H或1至4個碳原子之烷基)之全氟聚醚材料的合成。舉例而言，用於製備

該醇之甲基酯材料(例如具有1,211克/莫耳之平均分子量)可根據美國專利第3,250,808號(Moore等人)中所報道之方法製備，其中藉由分餾純化。全氟聚醚醇材料可藉由類似於2002年5月24日提出申請的美國公開案第2004-0077775號中所闡述之程式製得。具有SH基團之全氟聚醚醇材料可使用此相同方法藉由使用胺基乙烷硫醇而非胺基乙烷來製得。全氟聚醚胺材料可如美國專利第2005/0250921號中所述合成。

該等異氰酸酯反應性全氟聚醚材料包括彼等具有下式其中之一或多種化合物：



其中

Rf1為單價(其中z為1)或二價(其中z為2)全氟聚醚；

Q為化合價至少為2之連接基團；

X為O、S或NR，其中R為H或1至4個碳原子之低碳烷基；

y為1或2，且

z為1或2。

Q可包含直鏈或具支鏈鏈或含環之連接基團。

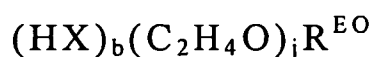
Q可包括伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、伸烷芳基。Q可視情況包括雜原子，例如，O、N及S、及其組合。Q亦可視情況包括含雜原子之官能團，例如，羰基或磺醯基、及其組合。

該全氟聚醚胺基甲酸酯材料較佳自異氰酸酯反應性

HFPO-材料製得。除非另有說明，否則"HFPO-"係指甲基酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 之端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ ，其中"a"平均為2至15。在一些實施例中，"a"平均介於3與10之間或"a"平均介於5與8之間。該等物質通常作為具有一系列"a"值之寡聚物的分佈或混合物存在，因此a之平均值可為非整數。舉例而言，在一個實施例中，"a"平均為6.2。取決於重複單元之數量"a"，該HFPO-全氟聚醚材料之分子量在約940克/莫耳至約1600克/莫耳之間變化，其中1100克/莫耳至1400克/莫耳通常較佳。

在製備全氟聚醚胺基甲酸酯時使用一或多種異氰酸酯反應性含環氧乙烷重複單元之材料。該含環氧乙烷之異氰酸酯反應性化合物通常包含6個以上環氧乙烷重複單元。環氧乙烷重複單元之數量可至少為7、8或9個重複單元。在一些實施例中，該異氰酸酯反應性含環氧乙烷之化合物具有至少10環氧乙烷重複單元。舉例而言，重複單元之數量可為11、12、13、14、15、16、17、18、19、或20。通常，環氧乙烷重複單元之數量不超過約50且可為(例如)至多25、30、或35個重複單元。

該等含環氧乙烷之化合物可由以下式代表：



其中

X為O、S或NR，其中R為H或1至4個碳原子之低碳烷基；

R^{EO} 為H；一個選自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基之基團，

該基團可視情況經雜原子、雜原子官能團(例如-OH、-SH

及 $-\text{NH}_2$ 取代，或視情況經(甲基)丙烯醯基官能團取代；

或 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$

其中 R_2 為 1 至 4 個碳原子的低碳烷基或 H 或 F；

b 介於 1 至 4 之間且通常為 1 或 2；及

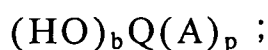
j 介於 7 至 50 之間。

在一些實施例中， R^{EO} 為 H 或 1 至 4 個碳原子之低碳烷基(例如 CH_3)。已經發現該等實施例產生具有低棉絨吸力之表面層。

該含環氧乙烷之化合物亦可包含其他環氧烷烴化合物，例如環氧丙烷。在該等實施例中，大量環氧烷烴重複單元通常為環氧乙烷重複單元。

在合成全氟聚醚胺基甲酸酯聚合材料時可使用各種異氰酸酯反應性未氟化烴交聯劑。該等交聯劑包含至少兩個且較佳三個游離自由基可聚合基團。該等游離自由基可聚合基團較佳為(甲基)丙烯醯基且更佳(甲基)丙烯酸酯基團。

適宜異氰酸酯反應性未氟化烴交聯劑可由下式闡述：



其中

Q 為化合價至少為 2 之連接基團；

A 係(甲基)丙烯醯基官能團，例如 $-\text{XC}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ ，其中

X 為 O、S 或 NR，其中 R 為 H 或 1 至 4 個碳原子之低碳烷基；

R_2 為 1 至 4 個碳原子的低碳烷基或 H 或 F；

b 介於 1 至 4 之間且較佳為 1 或 2；及

p 介於 2 至 6 之間。

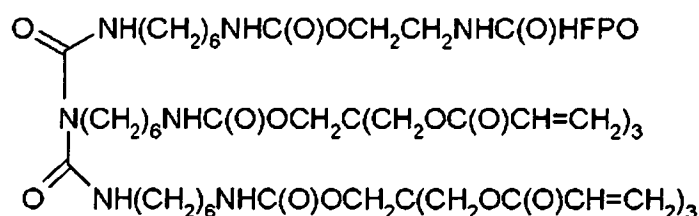
Q 可包含直鏈、具支鏈鏈或含環之連接基團，如先前所述。

實例性異氰酸酯反應性交聯劑包括(例如)自 Versailles, Missouri 之 Echo Resin 公司購得的 1,3-丙三醇二甲基丙烯酸酯及自 Exton, PA 之 Sartomer 以商品名 "SR444C" 購得之異戊四醇三丙烯酸酯。其他有用異氰酸酯反應性(甲基)丙烯酸酯交聯劑包括含乙內醯脲部分基團之聚(甲基)丙烯酸酯，例如如美國專利第 4,262,072 號(Wendling 等人)中所述。

若任意指定異氰酸酯基團之莫耳份數為值 1.0，則製備該全氟聚醚胺基甲酸酯材料所用異氰酸酯反應性基團之總莫耳份數為 1.0 或更大。儘管，本文所述之可聚合組合物通常包含至少 0.2 莫耳份數的交聯劑，但其通常較佳使異氰酸酯反應性交聯劑之濃度達到最大以改良耐久性及與硬塗層黏合劑之相容性。因此，交聯劑之總量可佔異氰酸酯反應物總和的至少 0.5 莫耳份數且可為至少 0.6 莫耳份數、至少 0.7 莫耳份數、至少 0.8 莫耳份數、或至少 0.9 莫耳。該全氟聚醚反應物之莫耳份數通常為至少 0.05 且不大於 0.5。含環氧乙烷重複單元之反應物的莫耳份數通常亦至少 0.05 或 0.10 且不大於 0.7、0.6 或 0.5。

該反應產物通常包括各種反應產物之分佈。除聚異氰酸酯與所有三種反應物(ii、iii 及 iv)之反應產物外，亦存在該聚異氰酸酯與該三種中兩種之反應產物以及該聚異氰酸酯與個別反應物之反應產物。

舉例而言，HDI之縮二脲與1當量HFPO寡聚物阿米酚
 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (其中"a"平均為2至15)、且進一步與2當量異戊四醇三丙烯酸酯的反應產物所形成之一個
 代表性結構展示如下



在一個較佳實施例中，該全氟聚醚胺基甲酸酯組合物具有下式：



其中Ri係多異氰酸酯之殘基；

X各自獨立為O、S或NR，其中R為H或1至4個碳原子的低碳烷基；

Q獨立為化合價至少為2之連接基團；

Rf係由包含下式之基團構成之單價全氟聚醚部分基團：

$\text{F(RfcO)}_x\text{CdF}_2\text{d-}$ ，其中各Rfc獨立代表具有1至6個碳原子之氟化伸烷基，各x獨立代表大於或等於2的整數，且其中d係1至6的整數；

A係(甲基)丙烯酸鹽基官能團，例如 $-\text{XC(O)C(R}_2\text{)=CH}_2$ ，其中R2為1至4個碳原子之低碳烷基或H或F；

p為2至6；

j介於7至40之間；且

R^{EO} 為 H；一個選自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基之基團，該基團可視情況經雜原子、雜原子官能團(例如 -OH、-SH 及 -NH₂)取代，或視情況經(甲基)丙烯醯基官能團取代；或 -C(O)C(R₂)=CH₂，其中 R₂ 為 1 至 4 個碳原子的低碳烷基或 H 或 F。

端視所用個別材料之數量以及反應物之官能度而定，可製備具有至少一個此式各個單元之全氟聚醚胺基甲酸酯材料。

與 Rf 基團結合之 Q 係直鏈、具支鏈或含環之連接基團，如先前所述。

在一些實施例中，當 X 為 O 時，Q 通常不為亞甲基且因此含有兩個或更多碳原子。在其他實施例中，X 為 S 或 NR。在一些實施例中，Q 為具有至少兩個碳原子之伸烷基。在其他實施例中，Q 為直鏈、具支鏈、或選自伸芳基、伸芳烷基及伸烷芳基之含環連接基團。在仍其他實施例中，Q 含有雜原子(例如 O、N、及 S)及/或含雜原子之官能團(例如羰基及磺醯基)。在其他實施例中，Q 係具支鏈或含環伸烷基，其視情況包含選自 O、N、S 之雜原子及/或含雜原子之官能團(例如，羰基及磺醯基)。在一些實施例中，Q 含有含氮基團，例如醯胺基團，例如 -C(O)NHCH₂CH₂-、-C(O)NH(CH₂)₆- 及 -C(O)NH(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂-。

在製備全氟聚醚胺基甲酸酯時可包括各種其他反應物，例如闡述於 WO 2006/102383 中者。

本文所述全氟聚醚胺基甲酸酯聚合材料可單獨使用或與

具有至少一個選自氟聚醚、氟烷基及氟伸烷基的部分基團連接至至少一個游離自由基反應性基團的各種其他氟化化合物組合使用。當使用第二氟化化合物時，通常較佳該第二氟化化合物亦包含HFPO-部分基團。可與所述全氟聚醚胺基甲酸酯聚合材料結合使用之各種氟化材料亦闡述於WO 2006/102383中。

該可聚合全氟聚醚胺基甲酸酯組合物通常分散於與(例如基於醇的)溶劑組合之硬塗層組合物中，將其施加於光學基板上並光固化以形成易於清洗、防汙及抗油墨之透光表面層。該硬塗層係硬、耐磨層，其保護光學基板及下伏顯示螢幕免於因諸如劃痕、磨損及溶劑而損壞。通常，該硬塗層係藉由將可固化液體陶瓷組合物塗佈於基板上並原位固化該組合物以形成硬膜而形成。

表面能可藉由各種方法表徵，例如接觸角及拒油墨性，如藉由實例中所闡述之測試方法所測定。在此申請案中，"抗汙性"係指展示與水之靜接觸角至少70度之表面處理。更佳地，該接觸角為至少80度且最佳至少90度。或者，或除此以外，與十六烷之前進接觸角為至少50度且更佳至少60度。低表面能產生防汙及抗汙性以及使暴露表面易於清潔。

低表面能之另一指示涉及當將鋼筆或標記筆之油墨施加於暴露表面時捲成珠的程度。當鋼筆及標記筆之油墨捲起成離散小滴且可藉由用棉紙或紙巾(例如自the Kimberly Clark公司，Roswell, GA以商品名 "SURPASS FACIAL

TISSUE"購得之棉紙)擦拭暴露表面容易地去除時，表面層及物件展示"拒油墨性"。耐久性可根據經改良振動沙測試(方法ASTM F 735-94)如此申請案之測試方法中所述以250 rpm實施5分鐘之結果來定義。較佳地，耐久塗層在此測試中展示拒油墨性損失值為65毫米(75%損失)或更少、更佳40毫米(45%損失)或更少、最佳0毫米(無損失)的拒油墨性(IR)。

本文所述全氟聚醚胺基甲酸酯聚合物可用作一層硬塗層組合物之唯一氟化組份。對於其中期望高耐久性之實施例而言，該硬塗層組合物通常進一步包含(例如表面經修飾的)無機粒子。硬塗層表面層之厚度通常至少0.5微米、較佳至少1微米、且更佳至少2微米。該硬塗層之厚度通常不大於25微米。較佳地，該厚度介於3微米至5微米之間。

或者，可單獨使用不含無機粒子之全氟聚醚胺基甲酸酯聚合物之表面層用於不需要耐久性之用途。其他實施例中，不含無機粒子之全氟聚醚胺基甲酸酯聚合物之表面層可與佈置於該基板與該表面層之間之含無機粒子之硬塗層組合提供。此將稱為兩層硬塗層。在該等實施例中，該表面層之厚度較佳介於約10至200奈米之間。

對於一層硬塗層實施例而言，所有(全)氟化化合物(例如該(等)全氟聚醚胺基甲酸酯單獨或與其他氟化化合物組合)之總和介於硬塗層組合物總固體的0.01%至10%之間、且更佳0.1%至5%。對於兩層硬塗層實施例而言，塗層組合物中該(等)全氟聚醚胺基甲酸酯含量占0.01至50重量%固

體之間，且更佳1至25重量%固體。

該硬塗層中可使用各種會於固化時形成交聯聚合物基質之黏合劑前體。先前所闡述之異氰酸酯反應性未氟化交聯材料係適宜之黏合劑前體。

二(甲基)丙烯酸鹽基黏合劑前體包括(例如)1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇單丙烯酸酯單甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、經己內酯修飾之新戊二醇羥基特戊酸酯二丙烯酸酯、經己內酯修飾之新戊二醇羥基特戊酸酯二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、經羥基特戊醛修飾之三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、及三丙二醇二丙烯酸酯。

三(甲基)丙烯酸鹽基黏合劑前體包括(例如)丙三醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(例如具有3至20個乙氧基化重複單元)、丙氧基化丙三醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰酸酯三丙烯酸酯。含更高官能度(甲基)丙烯酸鹽基之化合物包括(例如)二三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二異戊

四醇五丙烯酸酯、乙氧基化異戊四醇四丙烯酸酯、經己內酯修飾之二異戊四醇六丙烯酸酯。

異戊四醇三丙烯酸酯("PET3A")之一種市售形式係SR444C且異戊四醇四丙烯酸酯("PET4A")之一種市售形式係SR295，其各自自Exton, Pennsylvania之Sartomer公司購得。

寡聚(甲基)丙烯酸酯基(例如胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯)；及前述聚丙烯酸酯基醯胺類似物亦可用作黏合劑。

在一實施例中，如Bilkadi等人所述，黏合劑可包含一個或多個N,N-雙取代丙烯酸酯胺及或N-經取代-N-乙基-醯胺單體。該硬塗層可衍生自自陶瓷組合物衍生，其以陶瓷組合物中固體總重量計含有約20%至約80%的乙烯系不飽和單體及約5%至約40%的N,N-二取代丙烯酸酯胺單體或N-經取代-N-乙基-醯胺單體。

為促使固化，本文所闡述之可聚合組合物可進一步包含至少一種游離自由基熱起始劑及/或光起始劑。通常，若存在此一起始劑及/或光起始劑，其以該可聚合組合物之總重量計佔該可聚合組合物的小於約10重量%、更通常小於約5%。游離自由基固化技術已為該項技術習知且包括(例如)熱固化方法以及輻射固化方法(例如電子束或紫外輻射)。關於游離自由基熱技術及光聚合技術之其他細節可在(例如)美國專利第4,654,233號(Grant等人)；第4,855,184號(Klun等人)；及第6,224,949號(Wright等人)中找到。

有用的游離自由基熱起始劑包括(例如)偶氮、過氧化物、過硫酸鹽及氧化還原起始劑、及其組合。

有用的游離自由基光起始劑包括(例如)彼等習知用於丙烯酸酯聚合物UV固化者，例如闡述於WO2006/102383中者。

用作表面層或下伏硬塗層之可聚合組合物較佳包含為所得塗層增加機械強度及耐久性之表面經修飾無機粒子。

許多無機氧化物粒子可用於硬塗層。無機氧化物粒子可基本上由或完全由單一氧化物(例如二氧化矽)組成，或可包含氧化物之組合(例如二氧化矽與氧化鋁)，或一種類型氧化物之核(或不為金屬氧化物之材料的核)，其上沈積另一類型氧化物。二氧化矽係常用無機粒子。該等無機氧化物粒子通常以含無機氧化物粒子存於液體介質中之膠狀分散液的溶膠形式提供。該溶膠可使用各種技術製備且呈各種形式，其包括水溶膠(其中水作為液體介質)、有機溶膠(其中如此使用有機液體)、及混合溶膠(其中該液體介質含有水及有機液體二者)，例如闡述於美國專利第5,648,407號(Goetz等人)；第5,677,050號(Bilkadi等人)及第6,299,799號(Craig等人)中者。可使用(例如非晶形二氧化矽的)水性溶膠。溶膠通常以溶膠的總重量計含有至少2重量%、至少10重量%、至少15重量%、至少25重量%且通常至少35重量%的膠狀無機氧化物粒子。膠狀無機氧化物粒子的數量通常不超過50重量%(例如45重量%)。如Bilkadi等人所述，該等無機粒子之表面可"經丙烯酸酯官能化"。溶膠亦

可與黏合劑之pH相匹配，且可含有抗衡離子或水溶性化合物(例如鋁酸鈉)，所有皆如Kang等人在'798中所述。

可使用各種高折射率無機氧化物粒子，例如氧化鋯("ZrO₂")、二氧化鈦("TiO₂")、氧化銻、氧化鋁、氧化錫，其可單獨或組合使用。亦可使用混合金屬氧化物。用於高折射率層之氧化鋯係自Nalco Chemical公司以商品名"Nalco OOSOO8"購得者且自Buhler AG Uzwil, Switzerland以商品名"Buhler氧化鋯Z-WO溶膠"購得者。亦可製備氧化鋯奈米粒子，例如美國專利第7,241,437號及第6,376,590號中所闡述。

該等無機奈米粒子較佳經表面處理劑處理。表面處理奈米尺寸之粒子可在聚合物樹脂中提供穩定分散相。較佳地，表面處理穩定該等奈米粒子以使該等粒子良好的分散於可聚合樹脂中並產生實質均勻組合物。此外，該等奈米粒子其至少一部分表面可用表面處理劑修飾，以在固化期間經穩定粒子可與可聚合樹脂共聚或發生反應。表面經修飾無機粒子之納入適用於該等粒子共價鍵結至游離自由基可聚合有機組份，藉此提供更堅韌且更均勻聚合物/粒子網絡。

一般而言，表面處理劑具有一將附著至粒子表面(以共價、離子方式或藉助強物理吸附)之第一端及在固化期間使粒子與樹脂相容及/或與樹脂反應之第二端。表面處理劑之實例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、矽烷及鈦酸鹽。較佳類型之處理劑可部分地由金屬氧化物表面之化學

性質決定。矽烷較佳用於二氧化矽且其他表面處理劑用於矽質填充劑。對於金屬氧化物(例如氧化鋁)而言，矽烷及羧酸較佳。表面修飾可在與單體混合的同時或混合後實施。在矽烷之情況下，較佳使矽烷與粒子或奈米粒子表面反應然後納入樹脂中。所需表面修飾劑之量取決於若干因素，例如粒徑、粒子類型、修飾劑分子量及修飾劑類型。一般而言，大約修飾劑之單層附著至粒子表面較佳。所需附著程式或反應條件亦取決於所用表面修飾劑。對於矽烷而言，較佳係在高溫下在酸性或鹼性條件下將表面處理約1-24小時。表面處理劑(例如羧酸)不需要高溫或長時間處理。

適用於組合物之表面處理劑的代表性實施例包括諸如下化合物：異辛基三甲氧基-矽烷、N-(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯、N-(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯基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、乙烯基三-異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙烯氧基矽烷、乙烯基三(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。

存於膠狀分散液中之粒子的表面修飾可以各種習知方式達成，例如闡述於美國專利第7,241,437號及第6,376,590號中者。

可使用表面修飾劑之組合，其中至少一試劑具有與可固化樹脂共聚合之官能團。表面修飾劑之組合可產生更低黏度。舉例而言，該聚合基團可為乙烯系不飽和基團或經受開環聚合之環狀官能團。乙烯系不飽和聚合基團可為(例如)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基。經受開環聚合之環狀官能團通常含有一雜原子(例如氧、硫或氮)，且較佳為含氧之3員環(例如環氧化物)。

表面修飾劑之較佳組合包括至少一具有能與可固化樹脂有機組份共聚合之官能團的表面修飾劑及一可用作分散劑之第二修飾劑(例如聚醚矽烷)。該第二修飾劑較佳為含聚環氧烷烴之修飾劑，其視情況可與可聚合組合物之有機組

份共聚合。

表面經修飾之膠狀奈米粒子實質上可完全凝聚。不含二氧化矽之完全凝聚奈米粒子通常具有大於55%、較佳大於60%、且更佳大於70%之結晶度(如針對經分離金屬氧化物粒子所量測)。舉例而言，結晶度可高達約86%或更高。結晶度可藉由X-射線繞射技術測定。經凝聚結晶(例如，氧化鋇)奈米粒子具有高折射率，而非晶形奈米粒子通常具有較低折射率。

該等無機粒子較佳具有實質上單分散粒徑分佈或藉由摻合兩種或以上實質上單分散分佈所得之多峰態分佈。或者，可引入藉由將粒子研磨成所需尺寸範圍所獲得的具有一定粒徑範圍之無機粒子。該等無機氧化物粒子通常未結塊(實質上離散)，若結塊則可導致光散射(渾濁)或無機氧化物粒子之沈澱或凝膠化。該等無機氧化物粒子通常具有膠體尺寸，平均粒徑為5奈米至100奈米。高折射率無機粒子之粒徑較佳小於約50奈米以提供足夠透明高折射率塗層。無機氧化物粒子之平均粒徑可使用透射式電子顯微鏡來量測以計算給定直徑之無機氧化物粒子的數量。

具有本文所述含全氟聚醚胺基甲酸酯之表面層的光學膜可具有光澤或無光澤表面。無光澤膜通常具有較典型光澤膜為低的透射率及為高的濁度值。舉例而言，濁度通常為至少5%、6%、7%、8%、9%、或10%，如根據ASTM D1003所量測者。而光澤表面通常具有之至少130之光澤度，如根據ASTM D 2457-03以60°所量測者；無光澤表面

具有小於120之光澤度。

可將顆粒狀消光劑納入該可聚合組合物中以賦予該表面層防眩光性。該顆粒狀消光劑可防止由與相關聯硬塗層之干涉造成之不均勻著色。

將消光劑納入硬塗層、但具有不同硬塗層組合物之實例性系統闡述於(例如)美國專利第6,693,746號中。此外，實例性無光澤膜係自 Cedartown, Georgia之 U.S.A. Kimoto Tech以商品名 "N4D2A"購得者。

所添加顆粒狀消光劑之量介於該組合物總固體的約0.5%與10%之間，此取決於層的厚度，其中較佳量為約2%。

該顆粒狀消光劑之平均粒徑具有預定義最小值及最大值，該最大值部分地取決於該層的厚度。然而一般而言，低於1.0微米之平均粒徑不足以為所允許內含物提供足夠防眩光程度，而超過10.0微米之平均粒徑損害透射圖像之清晰度。因此，根據藉由Coulter方法所量測之數量平均值，平均粒徑較佳介於約1.0與10.0微米之間，且更佳介於1.7與3.5微米之間。

就顆粒狀消光劑而言，使用無機粒子或樹脂粒子，其包括(例如)非晶形二氧化矽粒子、 TiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、經交聯丙烯酸聚合物粒子(例如彼等由經交聯聚(甲基丙烯酸甲酯)製得者)、經交聯聚苯乙烯粒子、三聚氰胺樹脂粒子、苯胍胺樹脂粒子、及經交聯聚矽氧烷粒子。計及製造期間分散液穩定性及在用於防眩光層及/或硬塗層之塗料混合物中粒子之沈降穩定性，樹脂粒子更佳，且尤佳使用

經交聯聚苯乙烯粒子，此乃因樹脂粒子對黏合劑材料具有高親和力及小比重。

就該顆粒狀消光劑之形狀而言，可使用球形及非晶形粒子。然而，為獲得一致的防眩光性，所需者係球形粒子。亦可使用兩種或更多種微粒材料的組合。

一種平均粒徑為3.5微米之市售二氧化矽顆粒狀消光劑係自 W.R. Grace and Co., Columbia, MD 以商品名 "Syloid C803" 購得者。

含全氟聚胺基甲酸酯硬塗層表面對棉絨之吸力可藉由包括抗靜電劑進一步降低。舉例而言，可將抗靜電塗層施加於該(例如視情況塗底層)基板，然後塗佈該硬塗層。該抗靜電層之厚度通常至少20奈米且通常不大於400奈米、300奈米或200奈米。

該抗靜電塗層可包含至少一種導電聚合物作為抗靜電劑。習知各種導電聚合物。有用導電聚合物之實例包括聚苯胺及其衍生物、聚吡咯、及聚噻吩及其衍生物。一種尤其適宜聚合物係聚(伸乙基二氧基噻吩) (PEDOT)，例如摻雜有聚(苯乙烯磺酸)之聚(伸乙基二氧基噻吩) (PEDOT:PSS)，其自 H.C. Starck, Newton, MA 以商品名 "BAYTRON P" 購得。此導電聚合物可以低濃度添加於磺基聚酯分散液中以提供抗靜電組合物，該組合物尤其為聚酯及乙酸纖維素基板提供良好抗靜電性能以及良好黏結性。

在其他實施例中，該抗靜電塗層或硬塗層組合物可包含

含導電金屬之粒子，例如金屬或半導體性金屬氧化物。該等粒子亦可闡述為粒徑或締合粒徑大於1奈米且小於200奈米之奈米粒子。已習知各種顆粒狀、標稱球形、細粒子之結晶半導體性金屬氧化物。該等導電粒子通常為摻雜有適宜供體雜原子或含氧缺陷之二元金屬氧化物。較佳經摻雜導電金屬氧化物粒狀粒子包括Sb摻雜之氧化錫、Al摻雜之氧化鋅、In摻雜之氧化鋅、及Sb摻雜之氧化鋅。

各種抗靜電粒子係以基於水及基於溶劑之分散液出售。可使用之氧化錫銻(ATO)奈米粒子分散液分散液包括自Air Products以商品名"Nano ATO S44A"購得之分散液(25重量%固體，水)、自Advanced Nano Products有限公司(ANP)購得之30奈米及100奈米(20重量%固體，水)分散液、亦自ANP購得之30奈米及100奈米ATO IPA溶膠(30重量%)、自Keeling & Walker有限公司以商品名"CPM10C"購得之分散液(19.1重量%固體)、及自Ishihara Sangyo Kaisha有限公司以商品名"SN-100 D"購得之分散液(20重量%固體)。此外，氧化錫鋅(AZO) IPA溶膠(20奈米，20.8重量%固體)係自Nissan Chemical America, Houston TX以商品名"CELNAX CX-Z210IP"、"CELNAX CX-Z300H"(於水中)、"CELNAX CX-Z401M"(於甲醇中)、及"CELNAX CX-Z653M-F"(於甲醇中)購得者。

對於奈米粒子抗靜電劑，該抗靜電劑係以至少20重量%之量存在。對於導電無機氧化物奈米粒子，含量可高達80重量%固體用於折射率改良。當使用導電聚合物抗靜電劑

時，由於導電聚合物在可見區域之強吸收，故其通常較佳盡可能少的使用。因此，濃度通常不大於20重量%固體，且較佳小於15重量%。在一些實施例中，導電聚合物之量介於乾燥抗靜電層的2重量%至5重量%固體之間。

該全氟聚醚胺基甲酸酯聚合材料可單獨或與硬塗層組合物組合分散於溶劑中以形成稀釋塗層組合物。該塗層組合物中固體之量通常至少20重量%且通常不大於約50重量%。對於一些光學基板(例如聚碳酸酯、丙烯酸、乙酸纖維素及三乙酸纖維素)而言，較佳使用基於醇之溶劑(其包括例如甲醇、乙醇、異丙醇、丙醇等)以及二醇醚(例如丙二醇單甲醚或乙二醇單甲醚等)。對於該等光學基板而言，該等塗層組合物可主要含有醇溶劑。然而，對於其他應用而言，基於醇的溶劑可與其他(亦即非醇)溶劑組合。

薄塗層可使用各種技術施加於該光學基板，其包括浸塗、正向及反向輥塗佈、鋼絲纏繞棒式塗佈及模塗。模具塗佈機尤其包括刮刀式塗佈機、縫隙式塗佈機、滑動塗佈機、流體軸承式塗佈機、滑動幕塗佈機、鍛模幕塗機及擠塗機。許多類型之模具塗佈機闡述於文獻(例如)Edward Cohen 及 Edgar Gutoff 之 *Modern Coating and Drying Technology* (VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7) 及 Gutoff 與 Cohen 之 *Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems* (Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0) 中。

模具塗佈機通常係指利用第一模具塊及第二模具塊以形

成歧管腔及模縫之設備。塗層流體在壓力下流過歧管腔並流出塗佈縫以形成塗層材料之帶狀物。塗層可作為單一層或作為兩層或更多疊加層施加。儘管該基板通常方便的呈連續網形式，但該基板亦可為一系列不連續板。

術語"光學顯示器"或"顯示面板"可指任何常用光學顯示器，其包括(但不限於)多字元多線顯示器(例如液晶顯示器("LCD")、電漿顯示器、前及後投影顯示器、陰極射線管("CRT")、及標記系統)以及單字元或二進制顯示器(例如發光二極體("LED")、信號燈及開關)。該等顯示面板之暴露表面可稱為"透鏡"。本發明尤其用於具有觀看表面的顯示器，該觀看表面對觸摸或墨水筆、標記筆及其他標記器件、擦布、紙製物品及諸如此類之接觸敏感。本發明之保護塗層可用於各種便攜式及非便攜式資訊顯示器物件。該等物件包括PDA、行動電話(包括組合PDA/行動電話)、LCD電視(直接照明及邊緣照明)、觸敏螢幕、手錶、汽車導航系統、全球定位系統、測深器、計算器、電子圖書、CD及DVD播放器、投影電視螢幕、電腦監視器、筆記型電腦顯示器、儀器儀錶、儀錶盤蓋、標記系統(例如圖形顯示器)及諸如此類。該等觀看表面可具有任何常用尺寸及形狀且可為平面或非平面，但較佳者係平板顯示器。該塗層組合物或經塗佈膜同樣可用於各種其他物件上，例如，攝像機鏡頭、眼鏡片、雙目鏡片、鏡子、回射板、汽車窗戶、建築物窗戶、火車窗戶、船窗戶、飛機窗戶、車輛頭燈及尾燈、陳列櫥、道路路面標記物(例如凸起的)及

路面標誌帶、高架式投影機、立體櫃門、立體蓋、表蓋、以及光學及磁光記錄磁碟及諸如此類。

本發明物件中可利用各種基板。適宜基板材料包括玻璃以及熱固性或熱塑性聚合物，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")、聚烯烴(例如聚丙烯或"PP")、聚胺基甲酸酯、聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二醇酯或"PET")、聚醯胺、聚醯亞胺、酚醛樹脂、二乙酸纖維素、三乙酸纖維素、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、環氧樹脂及諸如此類。一般而言，基板可部分根據既定用途所期望之光學及機械性質選擇。該等機械性質通常包括撓性、尺寸穩定性及抗衝擊性。基板厚度通常亦取決於既定之用途。對於大多數應用而言，基板厚度較佳小於約0.5毫米，且更佳約0.02至約0.2毫米。自支撐聚合物膜較佳。由聚酯(例如PET)或聚烯烴(例如PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)及PVC(聚氯乙烯))製成之薄膜尤佳。聚合物材料可使用常用膜製造技術(例如藉由擠出及視情況經擠出膜之單軸或雙軸定向)形成膜。該基板可經處理以改良該基板與該硬塗層間之黏著力，例如化學處理、電暈處理(例如，空氣或氮電暈)、電漿、火焰或光化輻射。若需要，可將一可選黏結層或底層施加於該基板及/或硬塗層以增加層間黏著力。

已習知各種透光光學膜，其包括(但不限於)多層光學膜、微結構化膜(例如，回射板及亮度增強膜)、(例如，反射或吸收)偏光膜、漫射膜、以及(例如，雙軸)位相差膜及

補償膜(例如，闡述於美國專利申請公開案第2004/0184150號中者)。

如美國專利公開案第2003/0217806號中所述，多層光學膜可至少部分地藉由不同折射率的微層排列提供所需透射及/或反射性質。該等微層具有不同折射率特性以便在相鄰微層間之介面反射部份光。該等微層夠薄至足使數個介面處所反射的光受到構造型或破壞性干擾，以便賦予該膜本體所需的反射或透射性質。設計用於反射紫外光、可見光或近紅外光波長之光學膜中，各個微層之光學厚度(即，物理厚度乘以折射率)通常小於約1微米。然而，亦可包括較厚層，例如，該膜外表面處之表層或佈置於該膜內以隔離微層包裝之保護性邊界層。多層光學膜本體亦可包含一或多個厚黏結層以使兩個或以上多層光學膜薄板結合成層壓板。

適宜多層光學膜及相關構造之其他細節可在美國專利第5,882,774號(Jonza等人)及PCT公開案WO 95/17303(Ouderkirk等人)及WO 99/39224(Ouderkirk等人)中發現。聚合物多層光學膜及膜本體可包含經選擇用於其光學、機械及/或化學性質之額外層及塗層。參見美國專利第6,368,699號(Gilbert等人)。該等聚合性膜及膜本體亦可包含無機層，例如，金屬或金屬氧化物塗層或層。

可將各種永久性及其可去除性黏結劑組合物塗佈於基板之反面(亦即硬塗層)，以便該物件可容易地安裝於顯示器表面上。適宜黏結劑組合物包括(例如，氫化)嵌段共聚物(例

如，彼等自 Westhollow, Texas之Kraton Polymers以商品名 "Kraton G-1657"購得者)以及其他(例如，類似)熱塑性橡膠。其他黏結劑實例包括以丙烯酸為主、以胺基甲酸酯為主、以聚矽氧為主及以環氧為主之黏結劑。較佳黏結劑具有足夠光學品質及光穩定性，以免該黏結劑隨時間流逝或當日曬暴露時變黃而降低該光學顯示器之觀看品質。該黏結劑可使用各種習知塗佈技術(例如，轉移塗佈、刮刀式塗佈、旋塗、模塗及諸如此類)施加。黏結劑實例闡述於美國專利申請公開案第2003/0012936號中。若干該等黏結劑係自3M公司 St. Paul, MN以商品名8141、8142及8161購得者。

術語表

對於以下所界定之術語，應用該等定義，除非申請專利範圍中或者此說明書中給出不同定義。

"游離自由基可聚合"係指單體、寡聚物、聚合物或諸如此類當暴露於適宜游離自由基源時參與交聯反應之能力。

"(甲基)丙烯酸鹽基"係指包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯鹽胺、甲基丙烯鹽胺、 α -氟丙烯酸酯、硫丙烯酸酯及硫-甲基丙烯酸酯在內的官能團。較佳(甲基)丙烯酸基係丙烯酸酯。

"單價全氟聚醚部分基團"係指具有一個由全氟烷基封端之端的全氟聚醚鏈。

除非另有說明，否則 "HFPO-" 係指甲基酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 之端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$

，其中"a"平均為2至15。在一些實施例中，a平均介於3與10之間或a平均介於5與8之間。該等物質通常作為具有一系列a值之寡聚物的分佈或混合物存在，因此a之平均值可為非整數。在一個實施例中，a平均為6.2。此甲基酯之平均分子量為1,211克/莫耳，且可根據美國專利第3,250,808號(Moore等人)中報道之方法製備，其中藉由分餾純化。

由端點所列舉之數值範圍包括所有包含在該範圍內之數值(例如，範圍1至10包括1、1.5、3.33及10)。

藉助下文之實例可進一步說明本發明之目標及優點，但不應將該等實例中所引用之特定材料及其量以及其他條件及細節理解為對本發明之不適當限制。

實例

測試方法

1. 斑點：在25平方公分面積上藉由計數斑點數量同時抵靠黑背景夾持塗層目視測定斑點數量。當該組合物包括顆粒狀消光劑(例如二氧化矽)時，該等斑點外觀上為白色且可更容易地偵測。

2. PGX接觸角：實例4-12與水的靜接觸角係使用來自Fibro System AB, Sweden之PGX測角儀量測。使用4微升DI水滴且PGX儀器自動記錄靜接觸角。

3. 拒油墨性之耐久性係使用經改良振動沙方法方法(ASTM F 735-94)評價。An orbital shaker was used (VWR DS-500E, from VWR Bristol, CT)。自樣品切割出直徑89毫米的圓盤，將其放置於16盎司罐蓋(來自Wheaton,

Millville, New Jersey之罐 W216922)，並用 40 克 20-30 網目 Ottawa 沙子 (VWR, Bristol, CT) 覆蓋。將該罐蓋上並放置於設定為 250 rpm 之振蕩器上 5 分鐘。振蕩後，用 Sharpie 永久標記筆沿該圓盤表面之直徑劃線。量測墨水線未卷成珠之部分。89 毫米之量度等於 100% 拒油墨性損失；0 毫米之量度應為完美耐久性或 0% 拒油墨性 (IR) 損失。

4. 纖維素表面吸力測試-製備該經塗佈 PET 膜之後，使其在周圍溫度及 50% +/-10% 相對濕度下經受此條件 24 小時以使其帶電。處理後，將各個經塗佈 PET 樣品用 Simco "Viper" 靜電中和槍清洗以去除任何灰塵。然後將 0.35 克來自 Sigma Chemical 公司 (St. Louis, MO) 之 α -纖維素 (C-8002) 施加於該塗層 7 公分直徑區域的頂部。使該經塗佈膜向後向前傾斜數次以使纖維素均勻塗佈該 7 公分直徑測試區域。然後抖落過量纖維素並根據 ASTM D1003 量測塗層加纖維素之濁度。

全氟聚醚醇起始材料之合成

不同分子量 (938.5、1314、1344 及 1547.2) 之 HFPO- $\text{C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 係藉由 procedure 類似於針對 HFPO-寡聚物醇之合成於 2002 年 5 月 24 日提出申請的標題為 "Fluorochemical Compostion Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith" 的美國公開案第 2004-0077775 號 (代理檔案號 57823) 中所闡述之程式製得，只是 HFPO 甲基酯 $\text{F(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_a\text{CF(CF}_3\text{)C(O)CH}_3$ (其中 $a=6.2$) 分別用 $\text{F(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_a\text{CF(CF}_3\text{)C(O)OCH}_3$ 其

中 $a=4.41$ 、 6.67 、 6.85 及 8.07 代替。

用於製備醇之甲基酯材料可根據美國專利第3,250,808號 (Moore等人)中所報道之方法製備，其中藉由分餾純化。

1. **HFPO-C(O)N(H)(CH₂CH₂O)₃H**, MW 1329係根據用於 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH之程式使用 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)CH_3$ (其中 $a=6.2$)(1211 MW) 並用 $H_2N(CH_2CH_2O)_3H$ 代替 $H_2NCH_2CH_2OH$ 來製備。

2. **HFPO-C(O)N(H)(CH₂)₆OH**, MW 1297 係根據用於 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH之程式使用 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)CH_3$ (其中 $a=6.2$)(1211 MW) 且用 $H_2N(CH_2)_6OH$ 代替 $H_2NCH_2CH_2OH$ 來製備。

聚異氰酸酯係自 Pittsburgh, PA之 Bayer Polymers LLC以商品名 "Desmodur N100"獲得。("DesN100")

聚異氰酸酯係自 Pittsburgh, PA之 Bayer Polymers LLC以商品名 "Desmodur N3300"獲得。("DesN3300")

異戊四醇三丙烯酸酯 ("PET3A")係以商品名 "SR444C"自 Exton, Pennsylvania之 Sartomer公司獲得。

2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯酚 (BHT)及二月桂酸二丁基錫 (DBTDL)各自自 Milwaukee, WI之 Sigma Aldrich購得。

全氟聚醚胺基甲酸酯多丙烯酸酯之合成

實例 1-Des N100/0.85 PET3A/0.10 HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH / 0.10 C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₁₀OH之製備

向 500 毫升配備有磁力攪拌棒之圓底燒瓶裝填 25.0 克 (0.131當量，191 EW, 1.0莫耳份數)Des N100、106.75克甲

基乙基酮(MEK)、及0.05克BHT。使反應形成漩渦以溶解所有反應物，將燒瓶放置於55攝氏度之油浴中，並在乾燥空氣下裝配冷凝器。向反應中添加65微升10%存於MEK中之二月桂酸二丁基錫溶液。經20分鐘後，經由附加漏斗向反應添加17.59克(0.0131當量，1344 EW, 0.10莫耳份數)F(CF(CF₃)CF₂O)_{6.85}CF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OH。添加完成2小時後，在20分鐘內添加9.07克(0.0131當量，692.6 EW, 0.10莫耳份數)C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₁₀OH (Brij 76)。使反應過夜後，在第二天下午，向反應中一次性添加54.99克(0.1115當量，494.3 EW, 0.85莫耳份數) Sartomer SR444C，使反應進行整夜。(SR444C之實際OH當量為421.8，但在計算時所有批料SR444C使用494.3，以便對於任何所製得給定材料，SR444C之重量百分數保持恆定)。藉由FTIR監測反應且最初展示異氰酸酯在2273 cm⁻¹處吸收。反應過夜後此吸收移動，並添加7.40克MEK以步長反應期間MEK損失以調節最終固體為50%固體。

製備2-14、C1及C2之全氟聚醚胺基甲酸酯多丙烯酸酯係藉由實質上相同程式利用1.0莫耳份數(Des N100)異氰酸酯、0.10莫耳份數HFPO-醇且各個改性醇以下表1第5行中所示莫耳份數來製得。1344分子量之HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH阿米酚係用於實例編號C1、C3、2、3、4、5；而1314分子量之HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH阿米酚係用於C2。

實例 編號	商品名	供應商，地址	改性醇 分子量	PET3A/ 醇莫耳份數
C1			無	0.95/0.0
C2		Aldrich, St. Louis, MO	HO(CH ₂) ₁₀ OH 1-10癸烷二醇Mn =174.3克/莫耳	0.75/0.2
C3	Bisomer PEA6	Cognis, Cincinnati, OH	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₆ C(O)CH=C ₂ 聚乙二醇(6)單丙烯酸酯	0.75/0.2
2	MA-100	Nippon Nyukazai, Tokyo, Japan	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ C(O)CH(CH ₃)= CH ₂ 羥基環氧烷烴甲基丙烯酸酯 Mn=517克/莫耳	0.85/0.1
3	NOVEL II 810-10-10	Sasol North America, Huston, TX.	HO-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ C ₈ H ₁₇ 與 HO-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ C ₁₀ H ₂₁ 之50:50摻 合物 Mn=592.4克/莫耳	0.85/0.1
4	CALGENE 40-L	Lambent Technologies, Gurnee, IL	C ₁₁ H ₂₃ C(O)(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ OH Mn=640克/莫耳	0.85/0.1
5	Brij 78	Uniqema, New Castle, DE	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH Mn=1058.5克/莫耳	0.85/0.1

實例6及C4-1.0 DES N3300/PET3A/0.1 HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH/
C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₂₀OH

Brij 78以50%固體存於MEK中。二者皆利用SR444C 421.8
EW.、HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH MW 1314製得，DES
N3300的當量為193。

實例編號	PET3A/醇莫耳份數
C4	0.95/0.0
6	0.85/0.10

實例7及C5-1.0 DES N100/PET3A/0.1 HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH



Brij 78以50%固體存於MEK中。二者皆利用SR444C 421.8 EW.、HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH MW 938.5製得。

實例編號	PET3A/醇莫耳份數
C5	0.95/0.0
7	0.85/0.10

實例8及C6-1.0 DES N100/PET3A/0.1 HFPOC(O)NH(CH₂CH₂O)₃H/



Brij 78以50%固體存於MEK中。

二者皆利用SR444C 421.8 EW.、HFPOC(O)NH(CH₂CH₂O)₃H MW 1329製得。

實例編號	PET3A/醇莫耳份數
C6	0.95/0.0
8	0.85/0.10

實例9及10-1.0 DES N100/0.1 PET3A/0.1 HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH/
改性醇

以50%固體存於MEK中。二者皆利用SR444C 421.8 EW.、HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH MW 1314製得。

實例編號	商品名	供應商，地址	改性醇， 分子量	PET3A/ 醇莫耳份數
9	"Carbowax MPEG 550"	Dow Chemical 公司， Midland, MI	CH ₃ -(OCH ₂ CH ₂) ₁₃ -OH Mn=553克/莫耳	0.85/0.1
10	"Carbowax PEG 900"	Dow Chemical 公司， Midland, MI	H-(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ -OH Mn=900克/莫耳	0.85/0.20

實例 11-12及 C7與 C8之全氟聚醚胺基甲酸酯多丙烯酸酯

係藉由實質上相同程式利用 1.0 莫耳份數 (Des N100) 異氰酸酯及下表 3 第 2 行所示之 HFPO-醇 (MW=1314) 量且第 3 行所示之改性醇以第 4 行所示的當量量來製備。

實例編號	HFPO 莫耳份數	改性醇	PET3A/ 醇莫耳份數
C7	0.25	無	0.8/0.0
11	0.25	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH Brij 78	0.65/0.15
12	0.25	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH Brij 78	0.55/0.25

實例 13 及 C8-1.0 DES N100/PET3A/0.1 HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH/
C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₂₀OH

Brij 78 以 50% 固體存於 MEK 中。二者皆利用 SR444C 421.8
EW、HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH MW 1547 製得。

實例編號	PET3A/醇莫耳份數
C8	0.95/0.0
13	0.85/0.10

包含該等全氟聚醚胺基甲酸酯多丙烯酸酯之陶瓷硬塗層

用於該等實例中之陶瓷硬塗層基本組合物 ("HCB-1"、
"HCB-2" 及 "HCB-3") 係如頒予 Bilkadi 等人之美國專利
5,677,050 中第 10 行第 25-39 列及實例 1 中所述利用以下 (固
體 % 固體) 添加物製得：

材料	HCB-1	HCB-2	HCB-3
實例 1，第 5,677,050 號 (固體)	94.4		
Syloid C803(二氧化矽)	2.8	2.75	2.7

Disperbyk 163(分散劑)	2.8	2.75	2.7
Sartomer SR 295		46.75	
Sartomer SR 238		46.75	
Irgacure 819		1.0	
SM Zirconia			74.1
Irgacure 184			1.4
Sartomer 399			19.1
Syloid C 803係來自 W.R. Grace and Co., Columbia, MD之 細二氧化矽			
Disperbyk 163係來自 Byk-Chemie USA, Wallingford, CT之 分散劑			
Irgacure 819 及 184 係來自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY之光起始劑			
Sartomer SR 295、SR238、SR399所有均為來自 Sartomer公 司，West Chester, PA之多官能團丙烯酸酯單體			

ZrO₂溶膠(40.8%固體存於水中)係根據美國專利公開案第2006/0204745號中所闡述之程式製備，此公開案主張於2005年3月11日提出申請的美國專利申請案第11/078468號的優先權。所得ZrO₂溶膠係利用光子相關光譜(PCS)、X-射線繞射及熱重分析評價，如美國專利公開案第2006/0204745號及申請案第11/078468號中所述。用於該等實例之ZrO₂溶膠具有以下範圍內之性質：

	PCS數據		
分散指數	強度平均粒徑 (nm)	體積-平均粒徑 (nm)	(強度平均粒徑)/ (體積平均粒徑)
1.0-2.4	23.0-37.0	8.0-18.8	1.84-2.97

相對強度		表觀微晶粒徑(nm)					
立方/正方晶系	單斜晶系	(C,T) (1 1 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	平均M 粒徑	% C/T	加權平均 XRD粒徑
100	6-12	7.0-8.5	3.0-6.0	4.0-11.0	4.5-8.3	89%- 94%	7.0-8.4

表面經修飾氧化鋯奈米粒子(SM氧化鋯)

將20.4磅10奈米氧化鋯奈米粒子之水性分散液(40.8%固體存於水中)添加於10加侖反應器中。攪拌的同時將12.9磅額外的水及33.3磅1-甲氧基-2-丙醇添加於該反應器中。攪拌的同時將2.5磅3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷緩慢添加於該反應器中。攪拌的同時將0.021磅5% Prostab 5198的水溶液添加於該反應器中。將混合物於80℃下攪拌18小時。

將反應混合物於真空(24-40托)下加熱並蒸餾出1-甲氧基-2-丙醇/水共沸物以去除實質上所有水，同時緩慢添加70.5磅額外的1-甲氧基-2-丙醇。將0.4磅30%的氫氧化鈉添加於反應混合物中，然後藉由蒸餾出1-甲氧基-2-丙醇將反應濃縮至59.2%固體。此表面修飾反應獲得含59.2重量%存於1-甲氧基-2-丙醇中之表面經修飾氧化鋯(ZrO_2 -SM)的混合物。最終混合物藉助1微米過濾器過濾。

硬塗層組合物在光學膜上之塗佈及固化

製備以30%固體存於1:1異丙醇:丙二醇甲醚溶劑摻合物中之溶液並使用12號鋼絲纏繞棒塗佈於5-密爾Melinex 618膜上以在獲得約4微米之乾燥厚度。將塗層於100攝氏度烘箱中乾燥2分鐘並然後放置於耦聯至紫外("UV")光固化裝置之輸送帶上並在氮氣氛下使用Fusion 500瓦H燈泡以30英尺/分鐘UV固化。下表中報告之值涉及經乾燥塗層各組份之%固體。然後目測檢查該等塗層的表面光滑度(去濕潤)。亦測試該等塗層之拒油墨耐久性。結果展示於下表4及5中。

表4-包含全氟聚醚(PFPE)胺基甲酸酯添加劑之硬塗層組合物

	塗層中之重量%固體 HCB-1	重量%固體 PFPE胺基 甲酸酯	PFPE胺基甲 酸酯實例編號	斑點 (每cm ²)	接觸角
HC-1	99.4	0.6	C1	1.2	100
HC-2	99.4	0.6	C2	0.32	100
HC-3	99.4	0.6	C3	0.36	105
實例14	99.4	0.6	2	0.2	105
實例15	99.4	0.6	1	0.04	102
實例16	99.4	0.6	3	0.08	102
實例17	99.4	0.6	4	0.04	105
實例18	99.4	0.6	5	0	103
HC-4	99.4	0.6	C4	1.6	104
實例19	99.4	0.6	6	0.8	102
HC-5	99.4	0.6	C5	0.04	95
實例20	99.4	0.6	7	0.04	94
HC-6	99.4	0.6	C6	0.28	103
實例21	99.4	0.6	8	0.04	102
實例22	99.4	0.6	9	0.04	105
實例23	99.4	0.6	10	0.12	100
HC-7	99.4	0.6	C7	2.8	103
實例24	99.4	0.6	11	2.8	103
實例25	99.4	0.6	12	0.88	94

HC-8	99.4	0.6	C8	0.16	106
實例26	99.4	0.6	13	0.04	102
	HCB-2				
HC-9	99.4	0.6	C1	0.36	102
實例27	99.4	0.6	5	0.16	93
	HCB-3				
HC-10	99.4	0.6	C1	0.6	103
實例28	99.4	0.6	5	0.24	94

測試實例16-18之拒油墨耐久性。結果如下：

表 5

	拒油墨耐久性 (%損失)
HC1比較	0
實例16	0
實例17	11
實例18	34

實例 29-32 之全氟聚醚胺基甲酸酯多丙烯酸酯係藉由實質上與實例 1 相同的程式利用 1.0 莫耳份數 (Des N100) 異氰酸酯及第 2 行所示之 HFPO-醇 (MW=1344) 莫耳份數及第 3 行所示之改性醇以第 6 行所示的當量份數來製備。

表 6

實例 編號	HFPO莫 耳份數	商品名	供應商，地址	改性醇， 分子量	PET3A/ 醇當量份數
29	0.10	"Carbowax MPEG 1450 Diol"	Dow Chemical 公司，Midland, MI	H(OCH ₂ CH ₂) ₃₂ -OH Mn約1450克/莫耳	0.85/0.1
30	0.15	"Carbowax MPEG 750"	"	CH ₃ -(OCH ₂ CH ₂) ₁₃ -OH Mn=553克/莫耳	0.60/0.30

31	0.15	"Carbowax MPEG 750"	"	CH ₃ -(OCH ₂ CH ₂) ₁₃ -OH Mn=553克/莫耳	0.30/0.60
32	0.20	"Carbowax MPEG 750"	"	CH ₃ -(OCH ₂ CH ₂) ₁₃ -OH Mn=553克/莫耳	0.35/0.50

塗層組合物之製備 - 向 62.5 克陶瓷硬塗層組合物 (如頒予 Bilkadi 等人之美國專利 5,677,050 中第 10 行第 25-39 列及實例 1 中所述) 中添加 18.75 克乙酸乙酯及 18.75 克甲氧基丙醇。如下表 7 中所述，將各種 HFPO 胺基甲酸酯丙烯酸酯與此經稀釋陶瓷硬塗層組合物組合。

表 7-硬塗層塗層組合物中之添加劑

實例編號	重量%固體HFPO胺基甲酸酯	HFPO胺基甲酸酯類型
33	0.4	29
34	2.5	30
35	2.5	31
36	3.3	32

(對於樣品 36，使用 37.5 克甲氧基丙醇及 0 克乙酸乙酯用於稀釋)

將硬塗層塗佈於抗靜電層上，該抗靜電層係如下形成於 PET 上：藉由將 970.8 克去離子水、19.23 克 PEDOT/PSS (Baytron® P，來自 H.C. Starck，1.3 重量%固體)、7.5 克表面活性劑 (來自 Tomah Products 的 Tomadol® 25-9，10 重量%存於去離子水中)、及 2.5 克 N-甲基吡咯啉酮組合製備塗層溶液。使用 4 英吋模具塗佈機將此深藍色溶液 (0.025 重量% PEDOT/PSS) 塗佈於塗底層的 5 莫耳 PET 膜上 (根據美國專利第 6,893,731 B2 號之實例 29 製得)。捲繞速度為 35 英尺/分

鐘且溶液流率為12.4克/分鐘。在狹縫式乾燥器中熱區溫度為140°F且在烘箱中為140°F、160°F及180°F。使用12號鋼絲纏繞棒將此應塗層溶液塗佈於此抗靜電劑塗佈之聚酯上並於70°C下乾燥2分鐘。然後將厚度為約4微米的乾燥塗層利用Light Hammer 6 UV源使用Fusion H燈泡(Fusion UV Systems公司，Gaithersburg, Maryland)以100%功率在氮氣氛下以30英呎/分鐘進行固化。

表8-測試結果

試樣	水靜接觸角	纖維素表面吸力測試
33	102	7%
34	101	9
35	95	7
36	105	1

十、申請專利範圍：

1. 一種光學顯示器，其包含：

具有表面層之光學基板，該表面層包含含有以下之可聚合混合物的反應產物：

0.01至50重量%固體之多官能團全氟聚醚胺基甲酸酯組合物，其具有通式



其中 Ri 係多異氰酸酯之殘基；

X 各自獨立為 O、S 或 NR，其中 R 為 H 或 1 至 4 個碳原子的低碳烷基；

Q 獨立為化合價至少為 2 的直鏈、具支鏈鏈或含環連接基團；

Rf 係由包含式 $\text{F}(\text{RfcO})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}$ -基團構成之單價全氟聚醚部分基團，其中各 Rfc 獨立代表具有 1 至 6 個碳原子之氟化伸烷基，各 x 獨立代表大於或等於 2 的整數，且其中 d 係 1 至 6 的整數；

A 係(甲基)丙烯醯基官能團 $-\text{XC}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ ，其中 R_2 為 1 至 4 個碳原子之低碳烷基或 H 或 F；

p 為 2 至 6；

j 介於 7 至 50 之間；且

R^{EO} 為 H；選自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基之基團，其可視情況經雜原子、雜原子官能團或(甲基)丙烯醯基官能團取代；或 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ ，其中 R_2 為 1 至 4 個碳原子的低碳烷基或 H 或 F；及

至少一種未氟化黏合劑前體，其包含至少兩個游離自由基可聚合基團。

2. 如請求項1之光學顯示器，其中該未氟化黏合劑前體包含至少三個游離自由基可聚合基團。
3. 如請求項1之光學顯示器，其中該基板係選自聚碳酸酯、丙烯酸、乙酸纖維素及三乙酸纖維素。
4. 如請求項1之光學顯示器，其中該表面層進一步包含無機氧化物粒子。
5. 如請求項1之光學顯示器，其中由包含無機氧化物粒子之硬塗層佈置於該基板與該表面層之間。
6. 如請求項1之光學顯示器，其中該表面層之纖維素表面吸力不大於10%。
7. 如請求項1之光學顯示器，其中該顯示器進一步在該光學基板與該表面層之間包含抗靜電層。
8. 如請求項1之光學顯示器，其中Q包含含氮基團。
9. 如請求項8之光學顯示器，其中Q含有醯胺基團。
10. 如請求項9之光學顯示器，其中Q係選自 $-C(O)NHCH_2CH_2-$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_6-$ 及 $-C(O)NH(CH_2CH_2O)CH_2CH_2-$ 。
11. 一種游離自由基可聚合組合物，其包含以下反應產物之混合物：
 - i) 至少一種聚異氰酸酯；
 - ii) 至少一種異氰酸酯反應性全氟聚醚化合物；
 - iii) 至少一種包含6個以上環氧乙烷重複單元之異氰酸酯反應性化合物；及

iv) 至少一種包含至少兩個游離自由基可聚合基團之異氰酸酯反應性未氟化交聯劑，

其中該反應產物包含多官能團全氟聚醚胺基甲酸酯組合物，其具有通式



其中 Ri 係多異氰酸酯之殘基；

X 各自獨立為 O、S 或 NR，其中 R 為 H 或 1 至 4 個碳原子的低碳烷基；

Q 獨立為化合價至少為 2 的直鏈、具支鏈鏈或含環連接基團；

Rf 係由包含式 $\text{F}(\text{RfcO})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}$ -基團構成之單價全氟聚醚部分基團，其中各 Rfc 獨立代表具有 1 至 6 個碳原子之氟化伸烷基，各 x 獨立代表大於或等於 2 的整數，且其中 d 係 1 至 6 的整數；

A 係(甲基)丙烯醯基官能團 $-\text{XC}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ ，其中 R_2 為 1 至 4 個碳原子之低碳烷基或 H 或 F；

p 為 2 至 6；

j 介於 7 至 50 之間；且

R^{EO} 為 H；選自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基之基團，其可視情況經雜原子、雜原子官能團或(甲基)丙烯醯基官能團取代；或 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ ，其中 R_2 為 1 至 4 個碳原子的低碳烷基或 H 或 F。

12. 如請求項 11 之組合物，其分散於含醇溶劑中。

13. 如請求項 11 之組合物，其中 ii) 及 iii) 包含醇異氰酸酯反應

性基團。

14. 如請求項11之組合物，其中Q包含含氮基團。
15. 如請求項14之組合物，其中Q含有鹽胺基團。
16. 如請求項15之組合物，其中Q係選自 $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
17. 一種具有表面層之基板，該表面層包含如請求項11之可聚合組合物的反應產物。