



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302693 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201380016597.2

威廉·布莱克·科尔布 铃木俊介

(22)申请日 2013.03.11

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104302693 A

代理人 张爽 郭国清

(43)申请公布日 2015.01.21

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/615,630 2012.03.26 US

C08J 7/04(2006.01)

G02B 1/118(2015.01)

B29C 59/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.25

B05D 7/04(2006.01)

B05D 3/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/030147 2013.03.11

G02B 1/12(2006.01)

B32B 33/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/148129 EN 2013.10.03

(56)对比文件

WO 2011109287 A1,2011.09.09,

WO 2011109284 A1,2011.09.09,

US 5271968 A,1993.12.21,

CN 102325719 A,2012.01.18,

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 程星光

(72)发明人 余大华 莫塞斯·M·大卫

艾伯特·I·埃费拉茨

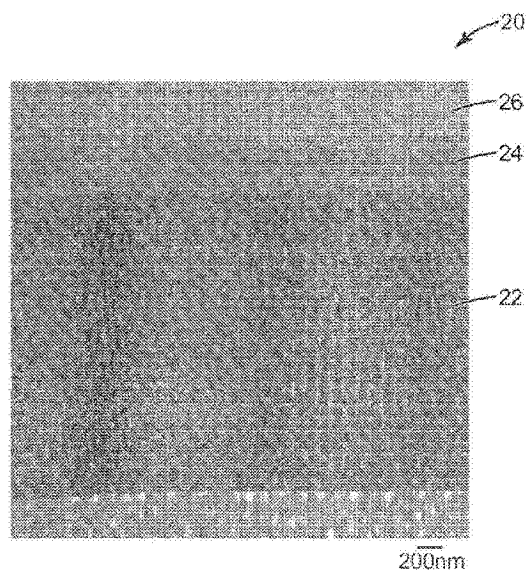
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

制品及其制造方法

(57)摘要

本发明公开了一种制品,所述制品包含相互渗透相。所述制品的实施例可用于例如光学和光电设备、显示器、太阳能电池、光传感器、眼镜、相机镜头和窗用玻璃。



1. 一种制品,所述制品包括:包含厚度、第一和第二大致对置的主表面、以及在所述厚度上的第一和第二区域的材料,其中所述第一区域与所述第一主表面相邻;在所述第一主表面上包含聚合物材料的层;并且所述聚合物材料也与所述材料一起作为单独的相存在于所述第一区域内,其中所述第一区域的厚度为至少0.01微米,所述层表现出随机各向异性纳米结构化表面,所述纳米结构化各向异性表面包含纳米级特征结构,该纳米级特征具有至少2:1的高宽比,和其中所述制品具有至少90%的可见光透射率或小于3%的雾度。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述层包含分散在所述聚合物材料中的纳米级相。

3. 根据权利要求2所述的制品,其中所述纳米级相以尺寸在60nm至90nm范围内、尺寸在30nm至50nm范围内、以及尺寸小于25nm存在,并且其中基于所述聚合物材料和所述纳米级相的总重量计,对于60nm至90nm范围内的尺寸,所述纳米级相以0.25重量%至50重量%的范围存在;对于30nm至50nm范围内的尺寸,所述纳米级相以1重量%至50重量%存在;并且对于小于25nm的尺寸,所述纳米级相以0.25重量%至25重量%存在。

4. 根据权利要求2或3中任一项所述的制品,其中所述纳米级相以尺寸在60nm至90nm范围内、尺寸在30nm至50nm范围内、以及尺寸小于25nm存在,并且其中基于所述聚合物材料和所述纳米级相的总体积计,对于60nm至90nm范围内的尺寸,所述纳米级相以0.1体积%至35体积%的范围存在;对于30nm至50nm范围内的尺寸,所述纳米级相以0.1体积%至25体积%存在;并且对于小于25nm的尺寸,所述纳米级相以0.1体积%至10体积%存在。

5. 根据权利要求2或3中任一项所述的制品,其中所述纳米级相以尺寸在1nm至100nm范围内存在,并且其中基于所述聚合物材料和所述纳米级相的总重量计,所述纳米级相以小于1.25重量%存在。

6. 根据权利要求2或3中任一项所述的制品,其中所述纳米级相包含亚微米粒子。

7. 一种制造权利要求2或3中任一项所述的制品的方法,所述方法包括:

提供包含聚合物前体、溶剂和纳米级相的组合物,其中所述溶剂包含下列中的至少一种:甲氧基丙醇和甲基乙基酮、甲氧基丙醇和乙酸乙酯、甲氧基丙醇和甲基异丁基酮、丙酮和甲基乙基酮、丙酮和乙酸乙酯、丙酮和甲基异丁基酮、异丙醇和甲基乙基酮、异丙醇和乙酸乙酯、或异丙醇和甲基异丁基酮;

使所述聚合物前体、溶剂和纳米级相的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

去除所述溶剂;以及

至少部分地固化所述聚合物前体以提供所述聚合物材料。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述聚合物材料被蚀刻到至少100nm至500nm范围内的深度。

9. 一种制造权利要求2或3任一项所述的制品的方法,所述方法包括:

提供包含聚合物前体、溶剂和纳米级相的组合物,其中所述溶剂包含下列中的至少一种:甲氧基丙醇和甲基乙基酮、甲氧基丙醇和乙酸乙酯、甲氧基丙醇和甲基异丁基酮、丙酮和甲基乙基酮、丙酮和乙酸乙酯、丙酮和甲基异丁基酮、异丙醇和甲基乙基酮、异丙醇和乙酸乙酯、或异丙醇和甲基异丁基酮;

使所述聚合物前体和溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

至少部分地固化所述材料中的聚合物前体以提供所述单相聚合物材料,其中所述纳米级相分散在包含所述聚合物材料的所述层中;以及

使用等离子体各向异性地蚀刻所述聚合物材料的至少一部分以形成随机各向异性纳米结构化表面。

制品及其制造方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于2012年3月26日提交的美国临时专利申请号61/615,630的权益,该专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 功能涂层(诸如防反射、防刮擦、屏障、防静电、防污和电磁屏蔽涂层)逐渐在各种基底上使用。对于高端市场应用诸如显示器和光学设备,涂层与基底之间的固有特性(诸如折射率和化学性质)的失配可显著影响带涂层基底的光学、粘附和机械性能。

[0004] 涂底漆或预处理的基底表面通常用于增强功能涂层与基底之间的相互作用。然而预处理增加了一个附加的处理步骤,并且它们的有效性有时受到涂底漆材料可用性和老化效应限制。

发明内容

[0005] 申请人已发现一种相互渗透的中间相结构,其中在一些实施例中,涂层(层)的一部分和基底可共存以形成折射率梯度以及涂层与基底之间的强界面粘结,其中观察到显著改善的涂层质量、最小化的界面反射以及涂层与基底之间增强的粘附。

[0006] 在一个方面,本发明描述了一种制品,所述制品包括:具有厚度、第一和第二大致对置的主表面、以及在所述厚度上的第一和第二区域的材料,其中所述第一区域与所述第一主表面相邻;在所述第一主表面上包含聚合物材料的层;并且所述聚合物材料也与所述基底一起作为单独的相存在于所述第一区域内,其中所述第一区域的厚度为至少0.01微米(在一些实施例中,至少0.025微米、0.05微米、0.075微米、0.1微米、0.5微米、1微米、1.5微米、或甚至至少2微米;或甚至在0.01微米至0.3微米、0.025微米至0.3微米、0.05微米至0.3微米、0.075微米至0.3微米或0.1微米至0.3微米的范围内。在一些实施例中,所述层包含分散在所述聚合物材料中的纳米级相。在一些实施例中,制品在60度偏角处表现出小于1%(在一些实施例中,小于0.75%、0.5%、0.25%,或小于0.2%)的平均反射。有关在60度偏角处表现出小于1%的平均反射的制品的另外细节可见于2012年3月26日提交的序列号为61/615,646的专利申请,该专利申请的公开内容以引用方式并入本文。

[0007] 任选地,本文所述的制品具有与所述第二主表面相邻的第二区域;在所述第二主表面上包含第二聚合物材料的第二层;并且所述第二聚合物材料也与所述基底一起作为单独的相存在于所述第二区域内,其中所述第二区域的厚度为至少0.01微米(在一些实施例中,至少0.025微米、0.05微米、0.075微米、0.1微米、0.5微米、1微米、1.5微米、或甚至至少2微米;或甚至在0.01微米至0.3微米、0.025微米至0.3微米、0.05微米至0.3微米、0.075微米至0.3微米或0.1微米至0.3微米的范围内。在一些实施例中,所述第二层包含分散在所述聚合物材料中的纳米级相。

[0008] 在另一个方面,本发明描述了一种制造本文所述的制品的方法,所述方法包括:

[0009] 提供包含聚合物前体和任选的溶剂的组合物;

[0010] 使所述聚合物前体和任选的溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层；

[0011] 去除所述溶剂,如果存在的话(如,通过干燥);以及

[0012] 至少部分地固化所述聚合物前体以提供聚合物基体。在一些实施例中,所述组合物还包含分散于其中的纳米级相。

[0013] 在另一个方面,本发明描述了一种制造本文所述的制品的方法,所述方法包括:

[0014] 提供包含聚合物前体和任选的溶剂的组合物;

[0015] 使所述聚合物前体和任选的溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

[0016] 去除所述溶剂,如果存在的话(如,通过干燥);

[0017] 至少部分地固化所述材料中的聚合物前体以提供所述单相聚合物材料和聚合物基体,其中所述纳米级相分散在层中;以及

[0018] 使用等离子体(如, O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2 /Ar、 O_2 / CO_2 、 C_6F_{14} / O_2 或 C_3F_8 / O_2 等离子体)各向异性地蚀刻所述聚合物基体的至少一部分以形成随机各向异性纳米结构化表面。

[0019] 例如,本文所述的制品可用于形成高性能、低条纹效应、抗反射的光学制品。

[0020] 本文所述的制品的实施例可用于例如许多应用,包括光学和光电设备、显示器、太阳能电池、光传感器、眼镜、相机镜头和窗用玻璃。

附图说明

[0021] 图1是在整个厚度上包括第一和第二区域以及包括含纳米级分散相的层的本文所述材料的横截面视图的示意图。

[0022] 图2是实例4的横截面的透射电子显微镜(TEM)数字显微照片。

[0023] 图3是比较例的横截面的透射电子显微镜(TEM)数字显微照片。

具体实施方式

[0024] 参见图1,本文所述的制品10包括分别具有第一区域14和第二区域12的材料,以及聚合物材料16。

[0025] 包括所述第一和第二区域的材料例子包括无定形聚合物,诸如三醋酸纤维素(TAC)、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、热塑性聚氨酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、无定形聚酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、丙烯腈丁二烯苯乙烯、苯乙烯丙烯腈、环烯烃共聚物、聚酰亚胺、硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物、含氟聚合物以及热塑性弹性体。半结晶聚合物(诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯和聚萘二甲酸乙二醇酯)也可通过用闪光灯或火焰预处理而用于形成无定形外皮。通常这些材料具有4微米至750微米的范围(在一些实施例中,在25微米至125微米的范围)的厚度。对于显示器用光学膜应用,低双折射聚合物基底(诸如三醋酸纤维素、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯和环烯烃共聚物)可为尤其期望的,以最小化或避免与光学显示装置中的其它光学组件诸如偏振片、电磁干扰功能层或传导性触控功能层的取向诱导偏振或二向色性干扰。

[0026] 前体的例子包括可聚合树脂,所述可聚合树脂包含至少一种低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。通常,所述低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯为多(甲基)丙烯酸酯。术语

“(甲基)丙烯酸酯”用于表示丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,并且“多(甲基)丙烯酸酯”表示包含一个以上(甲基)丙烯酸酯基团的分子,此与通常表示(甲基)丙烯酸酯聚合物的“聚(甲基)丙烯酸酯”相对。通常,多(甲基)丙烯酸酯为二(甲基)丙烯酸酯,但其它实例包括三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯。

[0027] 低聚的氨基甲酸酯多(甲基)丙烯酸酯可以商品名“PHOTOMER6000系列”(如,“PHOTOMER 6010”和“PHOTOMER 6020”),以商品名“CN 900系列”(如,“CN966B85”、“CN964”和“CN972”)购自例如沙多玛公司(Sartomer)。低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯也可以商品名“EBECRYL 8402”、“EBECRYL 8807”和“EBECRYL 4827”购自例如表面特种公司(Surface Specialties)。低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯也可例如通过式OCN-R3-NC0的亚烷基或芳族二异氰酸酯与多元醇的初始反应而制备,其中R3为C2-100亚烷基或亚芳基基团。最常见的是,多元醇为式H0-R4-OH表示的二醇,其中R4为C2-100亚烷基基团。取决于过量使用的是二异氰酸酯或是二醇,则中间产物为氨基甲酸酯二异氰酸酯或氨基甲酸酯二醇。随后,氨基甲酸酯二异氰酸酯可与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯发生反应,或者氨基甲酸酯二醇可与异氰酸酯官能化(甲基)丙烯酸酯诸如甲基丙烯酸异氰根合乙酯发生反应。适合的二异氰酸酯包括2,2,4-三甲基亚己基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。亚烷基二异氰酸酯总体上为优选的。这种类型的特别优选的化合物可由2,2,4-三甲基亚己基二异氰酸酯、聚(己内酯)二醇和甲基丙烯酸2-羟乙基酯制备。在至少某些情况下,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯优选地为脂肪族。

[0028] 可聚合树脂可以是包含至少一种其它单体(即,不同于低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)的辐射固化性组合物。所述其它单体可降低粘度和/或改善热机械性质和/或提高折射率。所述单体也可有利于扩散到基底中并与基底相互渗透,并且随后固化而与基底一起形成单独的相,这可通过透射电子显微镜表征为无相分离的均匀域。具有这些特性的单体包括:丙烯酸单体(即,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)、苯乙烯单体和烯键式不饱和氮杂环化合物。得自沙多玛公司(Sartomer)的紫外固化性丙烯酸酯单体的例子包括“SR238”、“SR351”、“SR399”和“SR444”。

[0029] 合适的丙烯酸单体包括单体(甲基)丙烯酸酯。它们包括(甲基)丙烯酸烷基酯(如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸1-丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸异辛酯、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、甲氧基乙氧基乙基丙烯酸酯以及丙烯酸叔丁酯)。还包括具有其它官能团的(甲基)丙烯酸酯。这类化合物示例为:2-(N-丁基氨基甲酰)乙基(甲基)丙烯酸酯、2,4-二氯苯基丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯基丙烯酸酯、三溴苯氧基乙基丙烯酸酯、叔丁基苯基丙烯酸酯、丙烯酸苯酯、硫代丙烯酸苯酯、苯基硫代乙基丙烯酸酯、烷氧基化丙烯酸苯酯、丙烯酸异冰片酯和丙烯酸苯氧乙酯。四溴双酚A二环氧化物和(甲基)丙烯酸的反应产物也是合适的。

[0030] 其它单体也可以为单体N-取代的或N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺,特别是丙烯酰胺。它们包括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。例子为N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺和N,N-二乙基丙烯酰胺。

[0031] 其它单体还可以是多元醇多(甲基)丙烯酸酯。这些化合物通常由包含2-10个碳原子的脂族二醇、三醇和/或四醇制备。合适的聚(甲基)丙烯酸酯的例子为二丙烯酸乙二醇酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇三丙烯酸酯(三羟甲基丙烷三丙

烯酸酯)、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、所述多元醇的烷氧基化(通常为乙氧基化)衍生物的相应甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯。具有至少两个烯键式不饱和基团的单体可用作交联剂。

[0032] 另一适用作其他单体的苯乙烯系化合物包括苯乙烯、二氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、2,4,6-三溴苯乙烯、4-甲基苯乙烯和4-苯氧基苯乙烯。烯键式不饱和氮杂环化合物包括N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。

[0033] 在一些实施例中,基于包含聚合物材料的区域的总重量计,第一区域内存在的聚合物材料在5重量%至75重量%的范围内。

[0034] 在一些实施例中,本文所述的材料的主表面上的层包括纳米分散相并且该纳米级相包括亚微米粒子。在一些实施例中,亚微米粒子的平均粒度在1nm至100nm(在一些实施例中,1nm至75nm、1nm至50nm,或甚至1nm至25nm)的范围内。在一些实施例中,亚微米粒子共价结合到层中的聚合物基体。

[0035] 在本文所述的制品的一些实施例中,层包括纳米结构化材料。在一些实施例中,纳米结构化材料表现出随机各向异性纳米结构化表面。

[0036] 在一些实施例中,层的厚度为至少500nm(在一些实施例中,至少1微米、1.5微米、2微米、2.5微米、3微米、4微米、5微米、7.5微米,或甚至至少10微米)。

[0037] 聚合物材料可由上述单体材料,以及四氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟烷氧基、氟化乙烯-丙烯、乙烯四氟乙烯、乙烯三氟氯乙烯、全氟聚醚、全氟聚氧杂环丁烷、六氟环氧丙烷、硅氧烷、有机硅、硅氧化物、环氧乙烷、环氧丙烷、丙烯酰胺、丙烯酸、马来酸酐、乙烯基酸、乙烯醇、乙烯基吡啶和乙烯基吡咯烷酮制成。在一些实施例中,聚合物基体包含丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂、含氟聚合物或硅氧烷中的至少一种。

[0038] 纳米级相的例子包括亚微米粒子。在一些实施例中,亚微米粒子的平均粒度在1nm至100nm(在一些实施例中,1nm至75nm、1nm至50nm,或甚至1nm至25nm)的范围内。在一些实施例中,亚微米粒子共价结合到层中的聚合物基体。

[0039] 在本文所述的纳米结构化材料的一些实施例中,基于聚合物基体和纳米级相的总重量计,纳米级相以小于1.25重量%(在一些实施例中,小于1重量%、0.75重量%、0.5重量%,或甚至小于0.35重量%)存在。

[0040] 在本文所述的纳米结构化材料包括尺寸在60nm至90nm范围内、尺寸在30nm至50nm范围内,以及尺寸小于25nm的纳米级相的一些实施例中,其中基于基体和纳米级相的总重量计,对于60nm至90nm范围内的尺寸,纳米级相以0.25重量%至50重量%的范围(在一些实施例中,1重量%至25重量%、5重量%至25重量%,或甚至10重量%至25重量%)存在;对于30nm至50nm范围内的尺寸,纳米级相以1重量%至50重量%(在一些实施例中,1重量%至25重量%,或甚至1重量%至10重量%)存在;以及对于小于25nm的尺寸,纳米级相以0.25重量%至25重量%(在一些实施例中,0.5重量%至10重量%、0.5重量%至5重量%,或甚至0.5重量%至2重量%)存在。

[0041] 在本文所述的纳米结构化材料包括尺寸在60nm至90nm范围内、尺寸在30nm至50nm范围内,以及尺寸小于25nm的纳米级相的一些实施例中,其中基于基体和纳米级相的总体积计,对于60nm至90nm范围内的尺寸,纳米级相以0.1体积%至35体积%的范围(在一些实

施例中,0.5体积%至25体积%、1体积%至25体积%,或甚至3体积%至15体积%)存在;对于30nm至50nm范围内的尺寸,纳米级相以0.1体积%至25体积%(在一些实施例中,0.25体积%至10体积%,或甚至0.25体积%至5体积%)存在;以及对于小于25nm的尺寸,纳米级相以0.1体积%至10体积%(在一些实施例中,0.25体积%至10体积%,或甚至0.1体积%至2.5体积%)存在。

[0042] 在包括尺寸在1nm至100nm范围内的纳米级相的本文所述的纳米结构化材料的一些实施例中,其中基于基体和纳米级相的总体积计,纳米级相以小于1.25体积%的范围(在一些实施例中,小于1重量%)存在。

[0043] 在一些实施例中,本文所述的纳米结构化材料表现出随机各向异性纳米结构化表面。纳米结构化各向异性表面通常包括高宽比为至少2:1(在一些实施例中,至少5:1、10:1、25:1、50:1、75:1、100:1、150:1,或甚至至少200:1)的纳米特征结构。纳米结构化各向异性表面的示例性纳米特征结构包括纳米柱(nano-pillars)或纳米柱子(nano-columns),或包括纳米柱、纳米柱子、各向异性纳米洞或各向异性纳米孔的连续纳米壁。优选地,纳米特征结构具有大致垂直于功能层涂布的基底的陡峭侧壁。在一些实施例中,纳米特征结构被分散相材料封盖。纳米结构化表面的平均高度可为100nm至500nm,标准偏差在20nm至75nm的范围内。纳米结构化特征结构基本上在平面方向上随机化。

[0044] 在具有包括纳米级相的纳米结构化材料的本文所述的纳米结构化材料的一些实施例中,纳米级相包括亚微米粒子。在一些实施例中,亚微米粒子的平均粒度在1nm至100nm(在一些实施例中,1nm至75nm、1nm至50nm,或甚至1nm至25nm)的范围内。在一些实施例中,亚微米粒子共价结合到聚合物基体。

[0045] 分散于基体中的亚微米粒子的例子具有小于1微米的最大尺寸。亚微米粒子包括纳米粒子(如,纳米球和纳米管)。亚微米粒子可以是缔合的或未缔合的或这两者。

[0046] 亚微米粒子可包括碳、金属、金属氧化物(如, SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、硅酸镁、氧化铟锡和氧化铟锡)、碳化物(如, SiC 和 WC)、氮化物、硼化物、卤化物、氟碳固形物(如,聚(四氟乙烯))、碳酸盐(如,碳酸钙)和其混合物。在一些实施例中,亚微米粒子包括以下粒子中的至少一种: SiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子、 ZnO 粒子、 Al_2O_3 粒子、碳酸钙粒子、硅酸镁粒子、铟锡氧化物粒子、铟锡氧化物粒子、聚(四氟乙烯)粒子或碳粒子。金属氧化物粒子可为完全凝聚的。金属氧化物粒子可为结晶的。

[0047] 在一些实施例中,亚微米粒子可为单分散的(所有均呈一种尺寸或单峰)或具有分布(如,双峰或其它多峰)。

[0048] 示例性二氧化硅可以商品名“NALCO COLLOIDAL SILICA”,例如产品2329、2329K和2329PLUS购自例如伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化工公司(Nalco Chemical Co, Naperville, IL)。例如,示例性热解二氧化硅包括可购自Evonik Degussa Co, Parsippany, NJ的热解二氧化硅,商品名为“AEROSIL系列OX-50”,以及产品编号为-130、-150和-200;以及以商品名“PG002”、“PG022”、“CAB-O-SPERSE 2095”、“CAB-O-SPERSE A105”和“CAB-O-SIL M5”得自伊利诺伊州塔斯科拉卡博特公司(Cabot Corp., Tuscola, IL)的那些。其它示例性胶态二氧化硅可以商品名“MP1040”、“MP2040”、“MP3040”和“MP4040”得自例如日产化学公司(Nissan Chemicals)。

[0049] 在一些实施例中,亚微米粒子为经表面改性的。优选地,表面处理使亚微米粒子稳

定化,因此所述粒子良好地分散于可聚合树脂中,并且产生基本上均匀的组成。亚微米粒子可在其表面的至少一部分上用表面处理剂改性,从而使稳定化粒子可在固化期间与可聚合树脂共聚合或反应。

[0050] 在一些实施例中,用表面处理剂来处理亚微米粒子。通常,表面处理剂具有将附接到粒子表面(共价地、离子键地或通过强的物理吸附进行附接)的第一端,及在固化期间赋予粒子与树脂的相容性和/或与树脂反应的第二端。表面处理剂的例子包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。处理剂的优选类型部分地由金属氧化物表面的化学性质确定。对于二氧化硅,优选使用硅烷,并且对于硅质填料,优选使用其它表面处理剂。硅烷和羧酸优选地用于金属氧化物,例如氧化锆。表面改性可在与单体混合之后随即完成,或在混合之后完成。就硅烷而言,优选地使硅烷与粒子表面或纳米粒子表面反应,然后才将其合并到树脂中。所需要的表面改性剂的量取决于若干因素,例如粒度、粒子类型、改性剂的分子量和改性剂类型。

[0051] 表面处理剂的代表性实施例包括以下化合物,例如异辛基三-甲氧基-硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基-乙氧基乙基氨基甲酸酯(PEG3TES)、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯(PEG2TES)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙氧基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙氧基甲基二乙酰氧基硅烷、乙氧基甲基二乙氧基硅烷、乙氧基三乙酰氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、乙氧基三异丙氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三苯氧基硅烷、乙氧基三叔丁氧基硅烷、乙氧基三异丁氧基硅烷、乙氧基三异丙氧基硅烷、乙氧基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、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)、丙烯酸 β -羧乙基酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及其混合物。例如,一个示例性硅烷表面改性剂可购自西弗吉尼亚州康普顿南查尔斯顿的OSI特种品公司(OSI Specialties,Crompton South Charleston,WV),商品名为“SILQUEST A1230”。对于包括硅醇基团的单官能化硅烷偶联剂来说,硅烷试剂可与纳米粒子的表面上的羟基基团反应并与其形成共价键。对于包括硅醇基团和其它官能团(如,丙烯酸酯基、环氧基和/或乙烯基)的双官能化或多官能化硅烷偶联剂来说,硅烷试剂可与纳米粒子表面上的羟基基团和聚合物基体中的官能团(如,丙烯酸酯基、环氧基和/或乙烯基)反应并与其形成共价键。

[0052] 胶态分散体中的粒子的表面改性可以多种方式实现。所述方法涉及无机分散体与表面改性剂的混合。任选地,此时可添加共溶剂,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。所述共溶剂可增强表面改性剂以及经过表面改性的粒子的溶解度。随后,在混合或不混合的情况下,包括无机溶胶和表面改性剂的混合物随后在室温或高温下反应。在一个方法中,混合物可在约85℃反应约24小时,从而得到表面改性的溶胶。在其中金属氧化物被表面改性的另一个方法中,金属氧化物的表面处理可优选地涉及将酸性分子吸附到粒子表面。重金属氧化物的表面改性优选地发生在室温下。

[0053] 以硅烷对 ZrO_2 进行的表面改性可在酸性条件或碱性条件下实现。在一个例子中,将硅烷在酸性条件下加热适合的时间段。此时,将分散体与氨水(或其它碱)混合。此方法允许自 ZrO_2 表面移除与酸抗衡的离子,以及允许与硅烷反应。在另一个方法中,粒子自分散体析出并与液相分离。

[0054] 可使用表面改性剂的组合,例如,其中所述试剂中的至少一个具有可与可交联树脂共聚合的官能团。例如,所述聚合基团可为烯键式不饱和的,或经受开环聚合的环状基团。例如,烯键式不饱和聚合基团可为丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,或乙烯基。经受开环聚合的环状官能团通常含有杂原子,例如氧、硫或氮,并且优选含有氧的3元环(如,环氧化物)。

[0055] 任选地,所述亚微米粒子中的至少一些用至少一种多官能硅烷偶联剂进行官能化,所述偶联剂包含硅醇以及丙烯酸酯基、环氧基或乙烯基官能团中的至少一种。通常,在高温(如,大于80℃的温度)下将偶联剂和亚微米粒子混合于溶剂中,使硅醇偶联剂与亚微米粒子表面上的羟基反应,并与粒子形成共价键。

[0056] 虽然不想受到理论的限制,但据信与亚微米粒子形成共价键的偶联剂在亚微米粒子之间提供空间位阻以降低或防止在溶剂中团聚和沉淀。偶联剂上的其它官能团诸如丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、环氧基或乙烯基可进一步增强官能化亚微米粒子在涂层单体或低聚物中和在溶剂中的分散。

[0057] 在本文所述的制品的一些实施例中,层还包括在1微米至10微米粒度范围内的0.01重量%至0.5重量%范围内的粒子。在本文所述的制品的一些实施例中,所述层还包含蜡、聚四氟乙烯(PTFE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯、聚乳酸(PLA)或二氧化硅中的至少一种。这些微米级粒子可用上述偶联剂进行官能化并通过混合器或超声波仪分散在涂料溶液中。粒子通常以基于涂层的总固体含量计的0.01-0.5重量%的范围的量添加到涂层树脂粘结剂。虽然不想受到理论的限制,但据信粒子可在纳米结构化材料的整个表面上形成“起伏”(波状突出/凹陷)从而形成在与另一种材料的表面接触时提供抗牛顿环特性的表面形状。该抗牛顿方法也可适用于其它抗反射技术诸如传统亚波长级表面光栅、多层抗反射涂层、超低或低折射率涂层,其使用纳米空心球、多孔热解二氧化硅或任何其它纳米多孔涂层方法以提供抗牛顿抗反射功能。另外细节可以见于,例如,美国专利No.6,592,950(Toshima等人)中,其公开内容以引用方式并入本文。

[0058] 在一些实施例中,包括第一和第二区域的材料是层。在一些实施例中,该层附接到基底。

[0059] 示例性的基底包括聚合物基底、玻璃基底或玻璃窗口、以及功能装置(如,有机发光二极管(OLED)、显示器和光伏装置)。通常,所述基底的厚度在约12.7微米(0.0005英寸)至约762微米(0.03英寸)的范围内,但也可使用其它厚度。

[0060] 用于基底的示例性聚合物材料包括:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚萘二甲酸乙二醇酯、苯乙烯丙烯腈、硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物、含氟聚合物、三醋酸纤维素、环烯烃共聚物和热塑性弹性体。对于需要良好的机械强度和尺寸稳定性的应用,半结晶性聚合物(如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))可为尤其理想的。对于其它光学膜应用,例如三醋酸纤维素、

聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和环烯烃共聚物的低双折射聚合物基底可为尤其期望的,以最小化或避免与光学显示装置中的其它光学组件(例如,偏振片、电磁干扰功能层或传导性触控功能层)的取向诱导偏振或二向色性干扰。

[0061] 聚合物基底可通过以下方式形成:例如,熔体挤出浇注、熔体挤出压延、熔体挤出与双轴拉伸、吹膜工艺以及任选地具有双轴拉伸的溶剂浇注。在一些实施例中,基底是高度透明的(如,在可见光谱中为至少90%的透射率)具有低雾度(如,小于1%)和低双折射(如,小于50纳米的光学延迟量)。在一些实施例中,基底具有微结构化表面或填料,以提供模糊或漫射的外观。

[0062] 任选地,基底是偏振片(如,反射偏振片或吸光偏振片)。可使用多种偏振膜作为基底,包括例如由全部为双折射光学层,一些为双折射光学层或全部为各向同性光学层中的一些组合组成的多层光学膜。所述多层光学膜可具有十个或小于十个层、数百个或甚至数千个层。示例性多层偏振膜包括在多种应用(例如液晶显示器装置)中使用的多层偏振膜,以提高亮度和/或降低显示器面板处的炫光。偏振膜也可以是在太阳镜中使用的类型以减少光强度和炫光。偏振膜可包括偏振膜、反射偏振膜、吸光偏振膜、漫射膜、增亮膜、转向膜、镜面膜,或其组合。示例性的反射偏振膜包括以下文献中报道的那些:美国专利No.5,825,543(Ouderkirk等人)、5,867,316(Carlson等人)、5,882,774(Jonza等人)、6,352,761B1(Hebrink等人)、6,368,699B1(Gilbert等人)和6,927,900B2(Liu等人)、美国专利申请公布No.2006/0084780A1(Hebrink等人)和2001/0013668A1(Neavin等人),以及PCT公布No.W095/17303(Ouderkirk等人)、W095/17691(Ouderkirk等人)、W095/17692(Ouderkirk等人)、W095/17699(Ouderkirk等人)、W096/19347(Jonza等人)、W097/01440(Gilbert等人)、W099/36248(Neavin等人)和W099/36262(Hebrink等人),所述专利的公开内容以引用方式并入本文。示例性反射偏振膜还包括可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN),商品名为“VIKUITI DUAL BRIGHTNESS ENHANCED FILM(DBEF)”、“VIKUITI BRIGHTNESS ENHANCED FILM(BEF)”、“VIKUITI DIFFUSE REFLECTIVE POLARIZER FILM(DRPF)”、“VIKUITI ENHANCED SPECULAR REFLECTOR(ESR)”和“ADVANCED POLARIZER FILM(APF)”的反射偏振膜。示例性吸光偏振膜可购自(例如)日本东京的三立株式会社(Sanritz Corp, Tokyo, Japan),商品名为“LLC2-5518SF”。

[0063] 光学膜可具有至少一个非光学层(即,不显著参与光学膜光学特性的测定的一个或多个层)。所述非光学层可用于(例如)赋予或提高机械、化学或光学特性;防撕裂或穿刺;耐候性;或耐溶剂性。

[0064] 示例性玻璃基底包括玻璃片(如,钠钙玻璃),例如通过使熔融玻璃漂浮在熔融金属床上来制备。对于显示器应用玻璃诸如液晶显示器玻璃,硼硅酸盐玻璃、化学钢化玻璃等也是可用的。在一些实施例(如,对于建筑学和汽车应用)中,可期望在玻璃的表面上包括低辐射(低-E)涂层来提高玻璃的能量效率。在一些实施例中其它涂层也可能是可取的,以提高玻璃的电光性质、催化性质或传导性质。

[0065] 用于制造本文所述的制品的方法包括:

[0066] 提供包含聚合物前体和任选的溶剂的组合物;

[0067] 使所述聚合物前体和任选的溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

[0068] 去除所述溶剂,如果存在的话(如,通过干燥);以及

[0069] 至少部分地固化所述聚合物前体以提供聚合物基体。在一些实施例中,所述组合物还包含分散于其中的纳米级相。在一些实施例中,所述溶剂包含甲氧基丙醇和甲基乙基酮、甲氧基丙醇和乙酸乙酯、甲氧基丙醇和甲基异丁基酮、丙酮和甲基乙基酮、丙酮和乙酸乙酯、丙酮和甲基异丁基酮、异丙醇和甲基乙基酮、异丙醇和乙酸乙酯、以及异丙醇和甲基异丁基酮(在一些实施例中,以60:40至75:25范围内的重量比存在)。

[0070] 影响材料诸如聚合物材料的表面溶胀的因素可包括增塑以及材料与涂层组合物(包括单体和任选的溶剂)之间的热力学相容性。溶剂品质是溶剂热力学参数与聚合物材料热力学参数的接近性的量度。如本文所用,“溶剂”是指有机溶剂(包括以上列出的那些)和可聚合树脂中的单体两者。可使用共溶剂混合物,聚合物线团在所述共溶剂混合物中比在两种单独的液体的任一者中更有效溶剂化,继而可使聚合物材料的表面有效地溶胀以有利于在包含共溶剂的混合物中的可聚合前体渗入聚合物材料的表面中。在干燥和固化后,可聚合前体可进一步固化,从而在聚合物材料的主表面附近形成相互渗透的中间相层。因此,相互渗透的中间相层包含基底和可聚合树脂两者的组分。相互渗透的中间相的形成提供材料主表面上的层之间的更强界面粘结,和有效折射率以使层与材料之间的界面反射最小化,继而改善带涂层制品的涂层质量和光学外观。

[0071] 在另一个方面,本发明描述了一种制造本文所述的制品的方法,所述方法包括:

[0072] 提供包含聚合物前体和任选的溶剂的组合物;

[0073] 使所述聚合物前体和任选的溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

[0074] 至少部分地固化所述材料中的聚合物前体以提供所述单相聚合物材料和聚合物基体,其中所述纳米级相分散在层中;和

[0075] 使用等离子体(如, O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2 /Ar、 O_2 / CO_2 、 C_6F_{14} / O_2 或 C_3F_8 / O_2 等离子体)各向异性地蚀刻所述聚合物基体的至少一部分以形成随机各向异性纳米结构化表面。在一些实施例中,所述溶剂包含甲氧基丙醇和甲基乙基酮、甲氧基丙醇和乙酸乙酯、甲氧基丙醇和甲基异丁基酮、丙酮和甲基乙基酮、丙酮和乙酸乙酯、丙酮和甲基异丁基酮、异丙醇和甲基乙基酮、异丙醇和乙酸乙酯、以及异丙醇和甲基异丁基酮(在一些实施例中,以60:40至75:25范围内的重量比存在)。在一些实施例中,所述纳米结构化表面用等离子体(如, O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2 /Ar、 O_2 / CO_2 、 C_6F_{14} / O_2 或 C_3F_8 / O_2 等离子体)处理至少第二次。在一些实施例中,所述方法使用圆柱形反应离子蚀刻以卷对卷(roll-to-roll)的方式执行。在一些实施例中,蚀刻在约1毫托至约20毫托的压力下进行。

[0076] 在一些实施例中,基体被蚀刻到至少100nm至500nm范围内的深度。通常需要在高真空和高偏压下的高度定向电离等离子体蚀刻以实现大于200nm的更深蚀刻。在高真空和偏压下形成有效定向反应和物理离子轰击以允许等离子体更深地渗入表面中,同时使侧面蚀刻最小化。

[0077] 在另一个方面,在通过以下实例中的工序2来测量时,本文所述的纳米结构化材料具有小于2%(在一些实施例中,小于1.5%或甚至小于0.5%)的反射率。在通过以下实例中的工序3来测量时,本文所述的纳米结构化材料可具有小于3%(在一些实施例中,小于2%、1.5%或甚至小于1%)的雾度。

[0078] 任选地,本文所述的制品还包括功能层(即,透明导电层或气体阻挡层中的至少一者),如例如在提交于2011年2月28日的PCT申请No.US2011/026454,以及提交于2011年3月14日的美国专利申请No.61/452,403和61/452,430中所述,所述专利申请的公开内容以引用的方式并入本文。

[0079] 任选地,本文所述的制品还包括设置在基底的第二表面上的光学透明的粘合剂。如下文实例部分所述,在针对光学透明的粘合剂进行雾度测试和透射率测试中,在25微米厚的样品上测量的,可用于本发明中的光学透明的粘合剂优选是表现至少约90%或甚至更高的光学透射率,以及低于约5%或甚至更低的雾度值的粘合剂。适合的光学透明的粘合剂可具有抗静电特性,可与易腐蚀层相容,并且可以通过拉伸所述粘合剂而自基底剥离。示例性光学透明的粘合剂包括在以下文献中描述的那些:PCT公布No.WO 2008/128073 (Everaerts等人),涉及抗静电光学透明的压敏粘合剂;美国专利申请公布No.US2009/0229732A1 (Determan等人),涉及拉伸剥离光学透明的粘合剂;美国专利申请公布No.US 2009/0087629 (Everaerts等人),涉及氧化锡锡相容的光学透明的粘合剂;美国专利申请公布No.US2010/0028564 (Everaerts等人),涉及具有光透射粘合剂的抗静电光学构造;美国专利申请公布No.2010/0040842 (Everaerts等人),涉及与腐蚀敏感层相容的粘合剂;PCT公布No.WO 2009/114683 (Determan等人),涉及光学透明的拉伸剥离粘合剂胶带;以及PCT公布No.WO2010/078346 (Yamanaka等人),涉及拉伸剥离粘合剂胶带。在一个实施例中,所述光学透明的粘合剂的厚度至多约5微米。

[0080] 在一些实施例中,本文所述的制品还包括硬质涂层,所述硬质涂层包含分散于可交联基体中的SiO₂纳米粒子或ZrO₂纳米粒子中的至少一种,其中所述可交联基体包含多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂、含氟聚合物、聚氨基甲酸酯或硅氧烷(包含其共混物或其共聚物)中的至少一种。市售的基于液态树脂的材料(通常称为“硬质涂层”)可用作基体或用作基体的组分。这种材料包括以商品名“PERMANEW”得自加利福尼亚州圣迭戈的加州硬涂层有限公司(California Hardcoating Co., San Diego, CA)那些;和可以商品名“UVHC”得自纽约州阿尔巴尼的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Albany, NY)的那些。另外,可以使用市售的纳米粒子填充基体,例如可以商品名“NANOCRYL”和“NANOPOX”得自德国盖斯特哈赫特的纳米树脂公司(Nanoresins AG, Geesthacht Germany)的那些。

[0081] 在一些实施例中,本文所述的制品还包括表面保护粘合剂片(层合前掩蔽膜),所述表面保护粘合剂片具有形成在膜的一个侧表面的整个面积上的可剥离粘合剂层,所述膜是(例如)所述制品表面的聚乙烯膜、聚丙烯膜、氯乙烯膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,或通过将上述聚乙烯膜、聚丙烯膜、氯乙烯膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜叠加在所述制品表面上所得。

[0082] 示例性实施例

[0083] 1A. 一种制品,所述制品包括:具有厚度、第一和第二大致对置的主表面、以及在整個所述厚度上的第一和第二区域的材料,其中所述第一区域与所述第一主表面相邻;在所述第一主表面上包含聚合物材料的层;并且所述聚合物材料也与所述基底一起作为单独的相存在于所述第一区域内,并且其中所述第一区域的厚度为至少0.01微米(在一些实施例中,至少0.025微米、0.05微米、0.075微米、0.1微米、0.5微米、1微米、1.5微米、或甚至至少2微米;或甚至在0.01微米至0.3微米、0.025微米至0.3微米、0.05微米至0.3微米、0.075微米

至0.3微米或0.1微米至0.3微米的范围内)。

[0084] 2A. 根据实施例1A所述的制品, 其中所述层包含分散在所述聚合物材料中的纳米级相。

[0085] 3A. 根据实施例2A所述的制品, 其中所述纳米级相以尺寸在60nm至90nm范围内、尺寸在30nm至50nm范围内、以及尺寸小于25nm存在, 并且其中基于所述基体和所述纳米级相的总重量计, 对于60nm至90nm范围内的尺寸, 所述纳米级相以0.25重量%至50重量%的范围(在一些实施例中, 1重量%至25重量%、5重量%至25重量%, 或甚至10重量%至25重量%) 存在; 对于30nm至50nm范围内的尺寸, 所述纳米级相以1重量%至50重量%(在一些实施例中, 1重量%至25重量%, 或甚至1重量%至10重量%) 存在; 并且对于小于25nm的尺寸, 所述纳米级相以0.25重量%至25重量%(在一些实施例中, 0.5重量%至10重量%、0.5重量%至5重量%, 或甚至0.5重量%至2重量%) 存在。

[0086] 4A. 根据实施例2A或3A中任一项所述的制品, 其中所述纳米级相以尺寸在60nm至90nm范围内、尺寸在30nm至50nm范围内、以及尺寸小于25nm存在, 并且其中基于所述基体和所述纳米级相的总体积计, 对于60nm至90nm范围内的尺寸, 所述纳米级相以0.1体积%至35体积%的范围(在一些实施例中, 0.5体积%至25体积%、1体积%至25体积%, 或甚至3体积%至15体积%) 存在; 对于30nm至50nm范围内的尺寸, 所述纳米级相以0.1体积%至25体积%(在一些实施例中, 0.25体积%至10体积%, 或甚至0.25体积%至5体积%) 存在; 并且对于小于25nm的尺寸, 所述纳米级相以0.1体积%至10体积%(在一些实施例中, 0.25体积%至10体积%, 或甚至0.1体积%至2.5体积%) 存在。

[0087] 5A. 根据实施例2A至4A中任一项所述的制品, 其中所述纳米级相以尺寸在1nm至100nm范围内存在, 并且其中基于所述基体和所述纳米级相的总重量计, 所述纳米级相以小于1.25重量%(在一些实施例中, 小于1重量%、0.75重量%、0.5重量%, 或甚至小于0.35重量%) 存在。

[0088] 6A. 根据实施例2A至5A中任一项所述的制品, 其中所述纳米级相包含亚微米粒子。

[0089] 7A. 根据实施例6A所述的制品, 其中所述亚微米粒子的平均粒度在1nm至100nm的范围内(在一些实施例中, 1nm至75nm、1nm至50nm、或甚至1nm至25nm)。

[0090] 8A. 根据实施例6A或7A中任一项所述的制品, 其中所述亚微米粒子共价结合到所述聚合物基体。

[0091] 9A. 根据实施例6A至8A中任一项所述的制品, 其中所述亚微米粒子中的至少一些用至少一种多官能硅烷偶联剂进行官能化, 所述偶联剂包含硅醇以及丙烯酸酯基、环氧基或乙烯基官能团中的至少一种。

[0092] 10A. 根据实施例6A至9A中任一项所述的制品, 其中所述亚微米粒子包含碳、金属、金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物或金刚石中的至少一种。

[0093] 11A. 根据前述实施例A中任一项所述的制品, 其中基于包含所述聚合物材料的区域的总重量计, 所述第一区域内存在的聚合物材料在5重量%至75重量%的范围内。

[0094] 12A. 根据实施例A中任一项所述的制品, 其中所述层表现出随机各向异性纳米结构化表面。

[0095] 13A. 根据实施例12A所述的制品, 其中所述纳米结构化各向异性表面包括高宽比为至少2:1(在一些实施例中, 至少5:1、10:1、25:1、50:1、75:1、100:1、150:1, 或甚至至少

200:1)的纳米级特征结构。

[0096] 14A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中所述层还包括在1微米至10微米粒度范围内的0.01重量%至0.5重量%范围内的粒子。

[0097] 15A.根据实施例14A所述的制品,其中所述层还包含蜡、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乳酸或二氧化硅中的至少一种。

[0098] 16A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其在60度偏角处表现出小于1%(在一些实施例中,小于0.75%、0.5%、0.25%,或小于0.2%)的平均反射。

[0099] 17A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中所述聚合物材料的至少一部分包含以下至少一种:四氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟烷氧基、氟化乙烯-丙烯、乙烯-四氟乙烯、乙烯-三氟氯乙烯、全氟聚醚、全氟聚氧代环丁烷、六氟环氧丙烷、硅氧烷、有机硅、硅氧化物、环氧乙烷、环氧丙烷、羟基、羟胺、丙烯酰胺、丙烯酸、马来酸酐、乙烯基酸、乙烯醇、乙烯基吡啶或乙烯基吡咯烷酮。

[0100] 18A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中所述材料包含以下至少一种:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚萘二甲酸乙二醇酯、苯乙烯丙烯腈、硅氧烷-聚乙二酰胺聚合物、含氟聚合物、三醋酸纤维素、环烯烃共聚物或热塑性弹性体。

[0101] 19A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中所述聚合物材料(即,可交联材料)包含丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂、含氟聚合物或硅氧烷中的至少一种。

[0102] 20A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中所述层的厚度为至少500nm(在一些实施例中,至少1微米、1.5微米、2微米、2.5微米、3微米、4微米、5微米、7.5微米,或甚至至少10微米)。

[0103] 21A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中包括第一和第二区域的材料为层。

[0104] 22A.根据实施例21A所述的制品,其中包括第一和第二区域的材料层被附接到基底的主表面。

[0105] 23A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中基底是偏振片(如,反射偏振片或吸光偏振片)。

[0106] 24A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其中所述基底的第一主表面具有微结构化表面。

[0107] 25A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其雾度小于3%(在一些实施例中,小于2.5%、2%、1.5%、1%、0.75%、0.5%,或甚至小于0.3%)。

[0108] 26A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,其可见光透射率为至少90%(在一些实施例中,至少94%、95%、96%、97%、98%、99%或甚至100%)。

[0109] 27A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,所述制品还包括硬质涂层,所述硬质涂层包含分散于可交联基体中的SiO₂纳米粒子或ZrO₂纳米粒子中的至少一种,所述可交联基体包含多(甲基)丙烯酸酯、聚酯、环氧树脂、含氟聚合物、氨基甲酸酯或硅氧烷中的至少一种。

[0110] 28A.根据前述实施例A中任一项所述的制品,所述制品还包括设置在所述层上的前掩蔽膜。

[0111] 29A.根据实施例1A至27A中任一项所述的制品,所述制品还包括设置在所述基底的第二表面上的光学透明的粘合剂,所述光学透明的粘合剂具有至少90%的可见光透射率和小于5%的雾度。

[0112] 30A.根据实施例29A所述的制品,所述制品还包括附接到所述光学透明的粘合剂的玻璃基底的主表面。

[0113] 31A.根据实施例29A所述的制品,所述制品还包括附接到所述光学透明的粘合剂的偏振片基底的主表面。

[0114] 32A.根据实施例29A所述的制品,所述制品还包括附接到所述光学透明的粘合剂的触控传感器的主表面。

[0115] 33A.根据实施例29A所述的制品,所述制品还包括设置在所述光学透明的粘合剂的第二主表面上的隔离衬片。

[0116] 1B.一种制造实施例1A到26A中任一项所述的制品的方法,所述方法包括:

[0117] 提供包含聚合物前体和任选的溶剂的组合物;

[0118] 使所述聚合物前体和任选的溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

[0119] 去除所述溶剂(如,通过干燥);以及

[0120] 至少部分地固化所述聚合物前体以提供聚合物基体。

[0121] 2B.根据实施例1B所述的方法,其中所述溶剂是存在的并且是下列中的至少一种:甲氧基丙醇和甲基乙基酮、甲氧基丙醇和乙酸乙酯、甲氧基丙醇和甲基异丁基酮、丙酮和甲基乙基酮、丙酮和乙酸乙酯、丙酮和甲基异丁基酮、异丙醇和甲基乙基酮、异丙醇和乙酸乙酯、或异丙醇和甲基异丁基酮(在一些实施例中,以60:40至75:25范围内的重量比存在)。

[0122] 3B.根据实施例1B或2B中任一项所述的方法,其中所述基体被蚀刻到至少100nm至500nm范围内的深度。

[0123] 1C.一种制造实施例2A到26A中任一项所述的制品的方法,所述方法包括:

[0124] 提供包含聚合物前体、溶剂和纳米级相的组合物;

[0125] 使所述聚合物前体和任选的溶剂的至少一部分通过材料的第一主表面渗入所述材料并在所述材料的第一主表面上提供所述组合物的层;

[0126] 至少部分地固化所述材料中的聚合物前体以提供所述单相聚合物材料和聚合物基体,其中所述纳米级相分散在层中;以及

[0127] 使用等离子体各向异性地蚀刻所述聚合物基体的至少一部分以形成随机各向异性纳米结构化表面。

[0128] 2C.根据实施例1C所述的方法,其中所述溶剂是存在的并且是下列中的至少一种:甲氧基丙醇和甲基乙基酮、甲氧基丙醇和乙酸乙酯、甲氧基丙醇和甲基异丁基酮、丙酮和甲基乙基酮、丙酮和乙酸乙酯、丙酮和甲基异丁基酮、异丙醇和甲基乙基酮、异丙醇和乙酸乙酯、或异丙醇和甲基异丁基酮(在一些实施例中,以60:40至75:25范围内的重量比存在)。

[0129] 3C.根据实施例1C或2C中任一项所述的方法,所述方法还包括用等离子体处理所述纳米结构化表面第二次。

[0130] 4C. 根据前述实施例C中任一项所述的方法, 其中所述方法使用圆柱形反应离子蚀刻以卷对卷的方式执行。

[0131] 5C. 根据前述实施例C中任一项所述的方法, 其中所述蚀刻在约1毫托至约20毫托的压力下进行。

[0132] 6C. 根据前述实施例C中任一项所述的方法, 其中所述等离子体是 O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2 /Ar、 O_2 / CO_2 、 C_6F_{14} / O_2 或 C_3F_8 / O_2 等离子体。

[0133] 本发明的优点和实施例进一步通过以下实例说明, 但这些实例中提及的特定材料及其数量以及其它条件和细节不应被视为不当地限制本发明。除非另外指明, 所有份数和百分比均按重量计。

[0134] 实例

[0135] 工序1-卷对卷样品的等离子处理

[0136] PCT公布No. W02010/078306A2 (Moses等人) (其公开内容以引用方式并入) 的图1所示的圆柱形RIE设备用于处理聚合物膜。筒电极的宽度为42.5英寸(108cm)。使用涡轮分子泵进行抽吸。

[0137] 将聚合物薄膜卷安装在室中, 将薄膜卷绕在筒电极上并固定至筒相对侧上的收卷辊。将退绕和收卷张力维持在3磅(13.3N)。关闭室门, 并将室抽至 5×10^{-4} 托的基准压力。然后将氧气引入室内。标称操作压力为5毫托。通过向筒施加5000瓦特功率的射频能, 产生等离子体。旋转筒, 使得膜以所需的速度运输具体实例中所述的具体蚀刻时间。对于块状部件膜(piece-part film), 将样品附接到网状载体或附接到筒电极的表面以便以所需的速度处理具体实例中所述的具体蚀刻时间。

[0138] 工序2-60°偏角平均反射百分比的测量

[0139] 使用UV/Vis/NIR扫描分光光度计(可以商品名“PERKINELMER LAMBDA 950URA UV-VIS-NIR SCANNING Spectrophotometer”购自马萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金埃尔默公司(PerkinElmer, Waltham, MA))测量经等离子体处理过的表面的平均反射百分比(%R)。通过将黑色乙烯胶带施加于样品的背面来制备每种膜的一个样品。使用辊将黑色胶带与样品背面层合, 以确保没有气泡困在黑色胶带与样品之间。通过将样品放入机器中使得无胶带的侧面抵靠小孔, 来测量样品的前表面反射(镜面反射)百分比。在60°偏角处测量反射百分比, 并计算400-700nm波长范围的平均反射百分比。

[0140] 工序3-透射率和雾度的测量

[0141] 根据ASTM D1003-11 (2011) (其公开内容以引用方式并入本文), 使用雾度计(以商品名“BYK HAZEGARD PLUS”购自毕克-加特纳公司(BYK Gardiner))进行平均透射率百分比和雾度的测量。

[0142] 涂层单体和光引发剂

[0143] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)可分别以商品名“SR351”和“SR238”购自沙多玛公司(Sartomer)。光引发剂可以商品名“IRGACURE 184”购自巴斯夫专用化学品公司(BASF Specialty Chemicals)。

[0144] 官能化15nm的SiO₂分散体

[0145] 分散于包含光引发剂的紫外固化性树脂中的官能化15nm的SiO₂的分散体可以商品名“UVHC8558”购自康涅狄格州威尔顿的迈图高新材料公司(Momentive Performance

Materials, Wilton, CT)。分散体中的15nm的SiO₂的重量百分比为约20重量%。

[0146] 官能化20nm的SiO₂分散体

[0147] 包含50重量%的20nm二氧化硅纳米粒子的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)分散体(可以商品名“NANOCRYL C150”购自南卡罗来纳州希尔顿黑德岛的汉莎化学美国公司(Hanse Chemie USA, Inc. Hilton Head Island, SC))。

[0148] 涂层溶液

[0149] 下表1中提供了用于以下实例的涂层组合物。

[0150] 表1

[0151]

	涂层组合物(克)			
	组合物 1	组合物 2	组合物 3	组合物 4
UVHC8558	500	100	25	0
351	350	630	682.5	400
238	150	270	292.5	0
NANOCRYL C150	0	0	0	100
1-甲氧基-2-丙醇	1050	1050	1050	400
甲基乙基酮	450	450	450	0
异丙醇	0	0	0	1600
IRGACURE 184	0	0	0	10

[0152] 实例1-3

[0153] 将组合物1-3抽吸到涂布模具中并施加到80微米厚的三醋酸纤维素膜(可以商品名“FUJI TAC FILM”购自日本东京的富士胶片公司(FujiFilm Corporation, Tokyo, Japan))。带涂层的基底通过经过设定在70℃的烘箱来干燥,然后通过60fpm(18.3米/分钟)下的紫外源进行固化。用透射电子显微镜(TEM)观察带涂层的样品,观察到在膜的(内部)区域中具有相互渗透的中间相。

[0154] 实例4

[0155] 将组合物1抽吸到涂布模具中并施加到80微米厚的三醋酸纤维素膜(可以商品名“IPI TAC”购自纽约州米尼奥拉的派锐化工公司(Island Pyrochemical Industries Corp, Mineola, NY))。涂层通过经过设定在70℃下的烘箱来干燥,然后通过60fpm(18.3米/分钟)下的紫外源进行固化。用透射电子显微镜(TEM)观察带涂层的样品,观察到在膜的(内部)区域中具有相互渗透的中间相(参见图2,该图示出了具有分别包括第一区域24和第二区域22的材料和聚合物材料26的制品20)。

[0156] 实例5-7

[0157] 将组合物2抽吸到涂布模具中并施加到80微米厚的三醋酸纤维素膜(“FUJI TAC FILM”)。涂层通过经过设定在70℃的烘箱来干燥,然后通过60fpm(18.3米/分钟)下的紫外

源进行固化。该样品通过工序1处理不同蚀刻时间-150秒、180秒和300秒。通过工序2和3评估蚀刻后的样品。结果记录在下表2中。

[0158] 表2

		蚀刻时间(s)	60 度	透射率	雾度
			平均%R		
[0159]	实例 5	150	0.45	97.3	0.42
	实例 6	180	0.48	97.2	0.44
	实例 7	300	0.52	97.1	0.7

[0160] 实例8-10

[0161] 将组合物3抽吸到涂布模具中并施加到80微米厚的三醋酸纤维素膜(“FUJI TAC FILM”)。涂层通过经过设定在70℃的烘箱来干燥,然后通过60fpm(18.3米/分钟)下的紫外源进行固化。该样品通过工序1处理不同蚀刻时间-150秒、180秒和300秒。通过工序2和3评估蚀刻后的样品。结果记录在下表3中。

[0162] 表3

[0163]

	蚀刻时间(s)	60 度平均	透射率	雾度
		%R		
实例 8	150	1.15	97.3	0.5
实例 9	180	0.84	97	0.62
实例 10	300	0.34	97	2.7

[0164] 比较例

[0165] 将组合物4抽吸到涂布模具中并施加到80微米厚的三醋酸纤维素膜(“IPI TAC FILM”)。涂层通过经过设定在120℃的烘箱来干燥,然后通过60fpm(18.3米/分钟)下的紫外源进行固化。通过视觉观察到该样品上的许多涂层缺陷。用透射电子显微镜(TEM)检查样品,在(内部)区域中未发现相互渗透的中间相(参见图3,该图示出了具有材料32和聚合物材料36的制品30。

[0166] 本发明的可预知修改和更改对本领域的技术人员将是显而易见的,而不脱离本发明的范围和实质。为进行示意性的说明,本发明不应限于此专利申请中所列出的实施例。

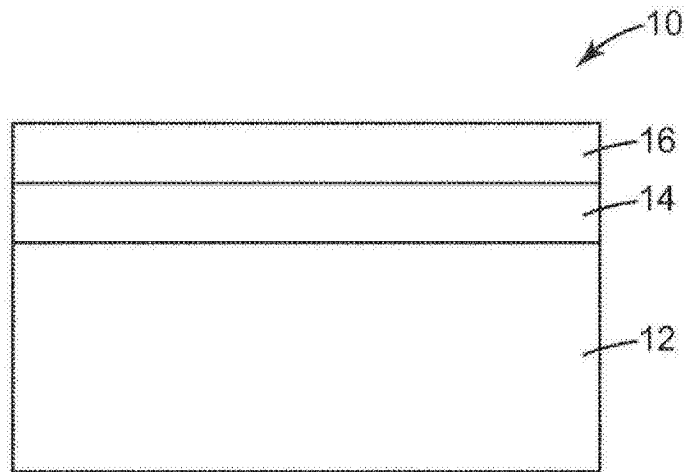


图1

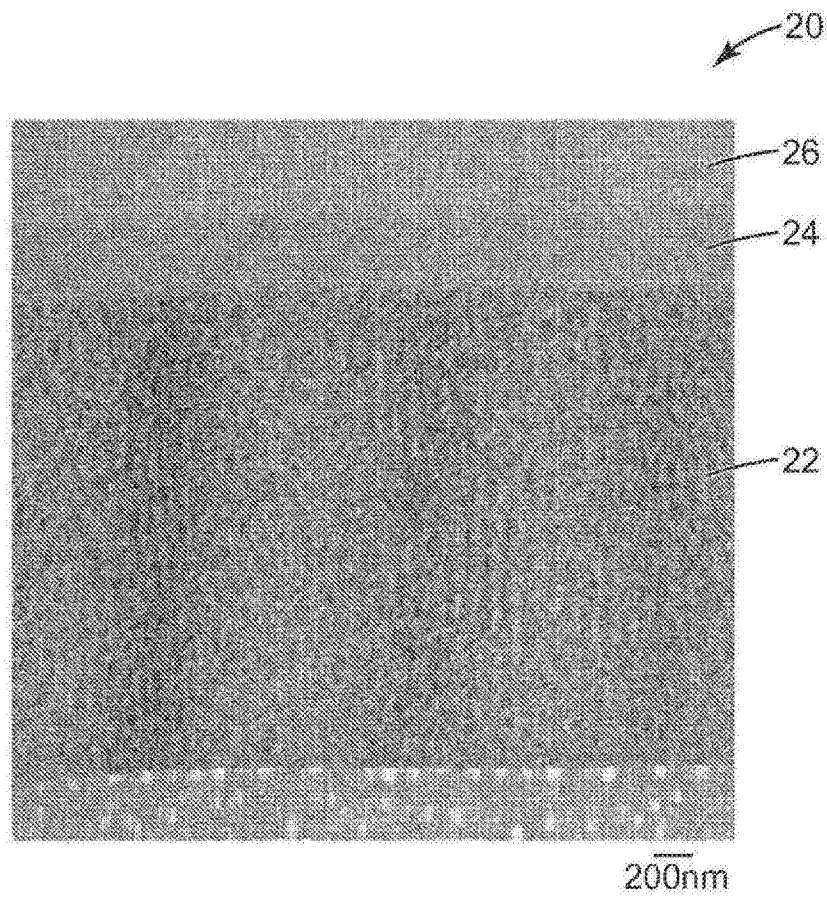


图2

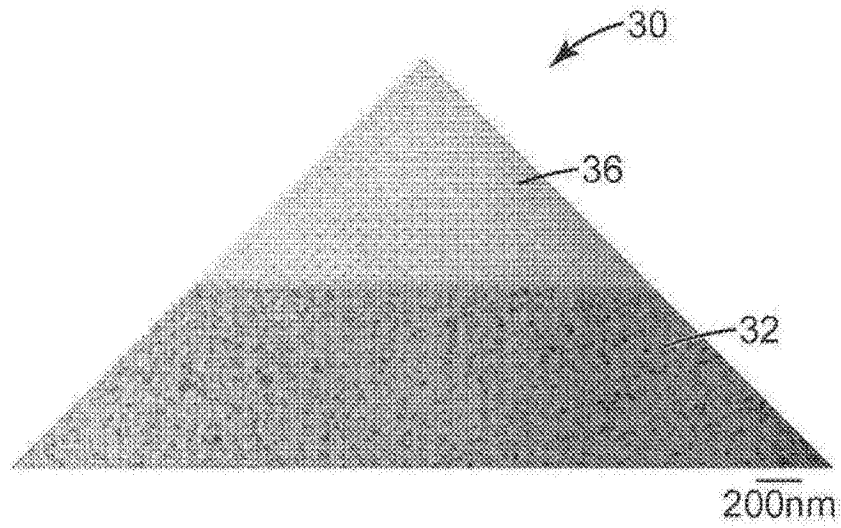


图3