



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101622279 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200880006192. X

内森·K·奈史密斯

(22) 申请日 2008. 02. 27

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(30) 优先权数据

代理人 丁业平 戚秋鹏

60/891, 812 2007. 02. 27 US

60/891, 840 2007. 02. 27 US

60/912, 751 2007. 04. 19 US

60/917, 827 2007. 05. 14 US

(51) Int. Cl.

C08F 2/44 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

G02B 1/04 (2006. 01)

C09D 133/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/055058 2008. 02. 27

(56) 对比文件

WO 2006007286 A3, 2006. 02. 23,

CN 1216114 A, 1999. 05. 05,

(87) PCT申请的公布数据

W02008/121465 EN 2008. 10. 09

审查员 李宗剑

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 布兰特·U·科尔布

克林顿·L·琼斯 戴维·B·奥尔森

特温·L·麦肯齐

权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

包含具有改善的抗裂性的纳米复合结构的增亮膜

(57) 摘要

本发明描述了诸如增亮膜之类的微结构化膜、包含有机组分和表面改性的纳米颗粒的可聚合树脂组合物以及表面改性的纳米颗粒。所述微结构化膜具有聚合结构,所述聚合结构包含所述可聚合树脂组合物(如,折射率为至少 1.58 的可聚合树脂组合物)的反应产物。固化的纳米复合物(如结构)可表现出改善的抗裂性。在一些实施例中,以圆柱轴柄弯曲测试性能表示柔性(如小于 6mm 的失效轴柄尺寸或根据公式 $D = 1000(T/0.025 - T)$ 计算的失效轴柄尺寸),其中 T 为(例如)预成形基层的以厘米为单位的厚度。在其他实施例中,以拉伸和伸长性能表示柔性(如至少 25MPa 的断裂拉伸强度和至少 1.75% 的断裂伸长率)。

1. 一种具有聚合结构的增亮膜,所述聚合结构包含折射率为至少 1.58 的可聚合树脂组合物的反应产物,所述可聚合树脂组合物包含有机组分、小于 5 重量%的具有至少三个烯键式不饱和基团的交联剂和至少 10 重量%的表面改性的无机纳米颗粒,所述有机组分含有至少一种二(甲基)丙烯酸酯芳族单体和至少一种单官能联苯单体,其中所述增亮膜的失效轴柄尺寸小于 6mm。

2. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述可聚合树脂组合物的折射率为至少 1.61。

3. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述可聚合树脂组合物的折射率为至少 1.645。

4. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述联苯单体具有小于 450g/ 摩尔的 Mn。

5. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述联苯单体在 60℃下的粘度小于 500cp。

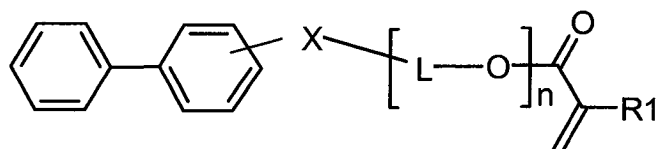
6. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中存在的所述一种或多种联苯单体的量的范围是所述有机组分的 25 重量%至 75 重量%。

7. 根据权利要求 6 所述的增亮膜,其中存在的所述一种或多种联苯单体的量的范围是所述有机组分的 30 重量%至 50 重量%。

8. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述联苯单体具有未取代的芳环。

9. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述联苯单体包含(甲基)丙烯酸酯基。

10. 根据权利要求 9 所述的增亮膜,其中所述联苯单体的通式为:



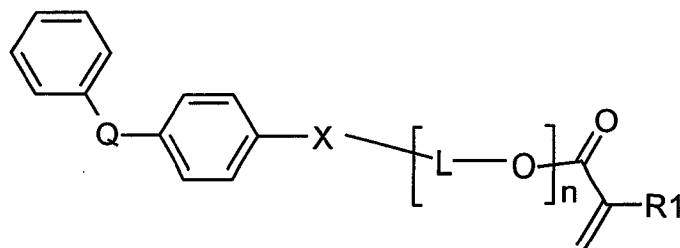
其中 R1 为 H 或 CH₃;

X 为 O 或 S;

n 的范围是 0 至 10;并且

L 为具有 1 至 5 个碳原子的烷基,所述烷基可任选地被羟基取代。

11. 根据权利要求 9 所述的增亮膜,其中所述联苯单体的通式为:



其中 R1 为 H 或 CH₃;

X 为 O 或 S;

Q 选自 -(C(CH₃)₂)-、-CH₂-、-C(O)-、-S(O)- 和 -S(O)₂-;

n 的范围是 0 至 10;并且

L 为具有 1 至 5 个碳原子的烷基,所述烷基可任选地被羟基取代。

12. 根据权利要求 9 所述的增亮膜,其中所述联苯单体包含丙烯酸酯基。

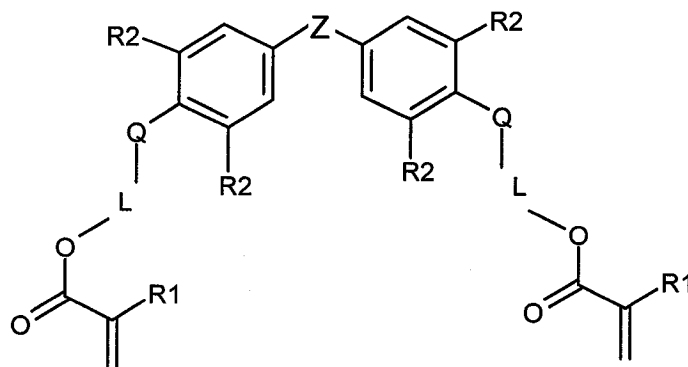
13. 根据权利要求 10 所述的增亮膜,其中所述联苯单体包含丙烯酸酯基。

14. 根据权利要求 11 所述的增亮膜,其中所述联苯单体包含丙烯酸酯基。

15. 根据权利要求 12 所述的增亮膜,其中所述联苯单体选自由以下物质组成的组: 2-苯基-苯基丙烯酸酯、4-(2-苯基-2-丙基)苯基丙烯酸酯、2-苯基-2-苯氧乙基丙烯酸酯以及它们的混合物。

16. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述二(甲基)丙烯酸酯芳族单体的量的范围是所述有机组分的 5 重量%至 80 重量%。

17. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述二(甲基)丙烯酸酯芳族单体的主要部分具有以下结构:



其中 R1 独立地为氢或甲基,

R2 独立地为 H 或 Br,

Z 独立地为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_2-$, 并且

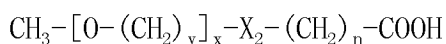
L 为独立地选自直链或支链的 C_2-C_{12} 烷基的连接基团,其中所述碳链可任选地被一个或多个氧基取代、和 / 或所述碳原子可任选地被一个或多个羟基取代。

18. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述有机组分还包含多达 25 重量%的一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体,所述(甲基)丙烯酸酯单体的折射率小于所述联苯单体的折射率。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的增亮膜,其中所述无机纳米颗粒包含吸附的非反应性挥发性酸,并且所述增亮膜的酸含量小于 5 重量%。

20. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的增亮膜,其中所述可聚合树脂组合物不含硅烷表面处理剂。

21. 根据权利要求 1 所述的增亮膜,其中所述无机纳米颗粒包含具有以下通式的第一表面处理剂:



其中 X_2 选自由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}$ 组成的组; n 的范围是 1-3; x 的范围是 1-10; 并且 y 的范围是 1-4。

22. 根据权利要求 21 所述的增亮膜,其中所述第一表面处理剂选自由以下物质组成的组: 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、琥珀酸单[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]酯、马来酸单[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]酯、和戊二酸单[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]酯、琥珀酸单 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基酯以及它们的混合物。

23. 根据权利要求 1、21 或 22 所述的增亮膜,其中所述无机纳米颗粒包含表面处理剂,所述表面处理剂选自由以下物质组成的组: 琥珀酸单(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、马来酸单

(2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯、和戊二酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯、马来酸单 (4- 丙烯酰氧基 - 丁基) 酯、琥珀酸单 (4- 丙烯酰氧基 - 丁基) 酯、戊二酸单 (4- 丙烯酰氧基 - 丁基) 酯。

24. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的增亮膜, 其中所述无机纳米颗粒的量的范围是 40 重量%至 60 重量%。

25. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的增亮膜, 其中所述无机纳米颗粒的折射率为至少 1.68。

26. 根据权利要求 25 所述的增亮膜, 其中所述无机纳米颗粒选自由氧化锆、二氧化钛以及它们的混合物组成的组。

27. 根据权利要求 26 所述的增亮膜, 其中所述无机纳米颗粒由氧化锆组成。

28. 根据权利要求 1 所述的增亮膜, 其中所述可聚合树脂组合物包含 40 重量%至 60 重量%的表面改性的无机纳米颗粒, 所述纳米颗粒的折射率为至少 1.68。

包含具有改善的抗裂性的纳米复合结构的增亮膜

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求以下专利的优先权：提交于 2007 年 2 月 27 日的美国临时申请序列号 60/891812；提交于 2007 年 4 月 19 日的美国临时申请序列号 60/912751；提交于 2007 年 2 月 27 日的美国临时申请序列号 60/891840 和提交于 2007 年 5 月 14 日的美国临时申请序列号 60/917827。

背景技术

[0003] 某些微复制型光学产品（例如在美国专利 No. 5, 175, 030 和 5, 183, 597 中所描述的）通常被称为“增亮膜”。增亮膜在许多电子产品中用于增加诸如液晶显示器 (LCD) 之类的背光平板显示器的亮度，包括用于电致发光板、膝上型计算机、文字处理器、台式监视器、电视机、摄像机的那些，以及汽车和飞机的显示器。

[0004] 增亮膜有利地显示具有特定的光学和物理特性，包括与产生亮度增益（即“增益”）有关的增亮膜折射率。亮度的改善使得照明显示器使用较少的能量就能使电子产品更有效地运作，从而减少能量消耗、对元件的热负荷更低，并延长产品的使用寿命。

[0005] 增亮膜由具有高折射率的固化或聚合单体制成。

[0006] 增亮膜由包含诸如氧化锆、二氧化硅和二氧化钛之类的无机颗粒的可聚合树脂组合物制成，如在美国专利 No. 6, 844, 950、美国专利公开 No. 2005/0059766、2005/0151119、已公布的美国专利申请 2006/0204676、2006/0204745、2006/0210726 和美国专利申请 2006/0204745 中所描述。

发明内容

[0007] 本文描述的是微结构化膜（例如增亮膜）、包含有机组分和表面改性的纳米颗粒的可聚合树脂组合物，以及表面改性的纳米颗粒。微结构化膜具有聚合结构，该聚合结构包含可聚合树脂组合物（如折射率为至少 1.58 的可聚合树脂组合物）的反应产物。固化的纳米复合物（如结构）可表现出改善的抗裂性。

[0008] 在一些实施例中，可聚合树脂组合物包含至少 10 重量%的表面改性的无机纳米颗粒并且表现出改善的柔性。在一些实施例中，以圆柱轴柄弯曲测试性能表示柔性（如小于 6mm 的失效轴柄尺寸或根据公式 $D = 1000(T/0.025 - T)$ 计算的失效轴柄尺寸），其中 T 为诸如预成形基层的以毫米为单位的厚度。在其他实施例中，以拉伸和伸长性能表示柔性（如至少 25MPa 的断裂拉伸强度和至少 1.75% 的断裂伸长率）。

[0009] 在一个实施例中，可聚合树脂组合物的有机组分包含至少一种二（甲基）丙烯酸酯芳族单体。在另一个实施例中，表面改性的无机纳米颗粒包含吸附的非反应性挥发性酸。在一个优选的实施例中，可聚合树脂组合物包含 40 重量%至 60 重量%的表面改性的无机纳米颗粒并且纳米颗粒的折射率为至少 1.68。

[0010] 一种可表现出这样的柔性的优选的可聚合树脂（如增亮膜的聚合结构）组合物包含以下物质：

- [0011] 含有一种或多种烯键式不饱和单体或低聚物的有机组分；以及
- [0012] 至少 10 重量%的无机纳米颗粒，该无机纳米颗粒用以下物质进行表面改性：
- [0013] 包含至少一种具有非反应性相容性基团的一元羧酸的第一表面处理剂，和
- [0014] 包含至少一种具有与有机组分反应的共聚基团的非挥发性一元羧酸的第二表面处理剂；
- [0015] 其中纳米颗粒的第二表面处理剂的化学计算量大于第一表面处理剂的化学计算量。
- [0016] 另一种可显示出这样的柔性的优选的可聚合树脂组合物包含含有一种或多种总量为至少 10 重量%的单官能联苯单体的有机组分和至少 10 重量%的无机纳米颗粒，该无机纳米颗粒用以下物质进行表面改性：
- [0017] 包含至少一种具有水溶性链端的一元羧酸的第一表面处理剂，和
- [0018] 包含至少一种通过脂族酸酐和丙烯酸羟基烷基酯的反应而制备的丙烯酸酯官能化表面改性剂的第二表面处理剂。
- [0019] 在另一个实施例中，描述了表面改性的无机纳米颗粒。纳米颗粒包含第一表面处理剂和第二表面处理剂，第一表面处理剂包含至少一种具有非反应性相容性基团的一元羧酸，第二表面处理剂包含至少一种具有可与有机组分反应的共聚基团的非挥发性一元羧酸。纳米颗粒的第二表面处理剂的化学计算量大于第一表面处理剂的化学计算量。

具体实施方式

[0020] 通常，增亮膜能增强发光装置的轴向亮度（本文称为“亮度”）。增亮膜可以是透光的微结构化膜。微结构化的形貌特征可以是膜表面上的多个棱柱，使得该膜可用于通过反射和折射来改变光的方向。棱柱的高度通常在约 1 微米至约 75 微米的范围内。当用于光学显示器（例如，存在于膝上型计算机、手表等中的光学显示器）时，微结构化光学薄膜可通过如下方式来增强光学显示器的亮度：将从显示器逸出的光限制在与其法向轴成所需角度的一对平面内透过该光学显示器。因此，从显示器射出的在该容许范围外的光被反射回显示器中，这些光中的一部分可以被“循环利用”，并且以使得光能逸出显示器的角度返回到微结构化膜。这种循环利用是有用的，因为其能够减少使显示器具有所需亮度级别所需的能量消耗。

[0021] 如美国专利 No. 5, 183, 597 (Lu) 和美国专利 No. 5, 175, 030 (Lu 等人) 中所述，具有微结构的制品（如增亮膜）的制备方法包括以下步骤：(a) 制备可聚合组合物；(b) 使可聚合组合物以仅足以填充母板腔体的量沉积在母板的微结构化模铸表面的相对表面上；(c) 通过使可聚合组合物小珠在预成形的基底和母板（两者中的至少一个是柔性的）之间移动来填充腔体；和 (d) 固化该组合物。该母板可以是金属，例如镍、镀镍铜或镀镍黄铜，或者可以是在聚合条件下稳定的，并且优选具有使得聚合材料能从母板上干净地移除的表面能的热塑性材料。可任选将基膜的一个或多个表面上底或处理以提高光学层对基底的附着力。

[0022] 本文描述的是用于制备诸如增亮膜之类的光学（如膜）制品或其他微结构化制品的可聚合树脂组合物。光学薄膜具有包含可聚合树脂的反应产物的聚合结构，该可聚合树脂包含分散于有机组分中的表面改性的无机纳米颗粒。

[0023] 如本文所用，“可聚合组合物”是指包括有机组分和表面改性的无机纳米颗粒在内

的总组合物。“有机组分”是指组合物中除了表面改性的无机纳米颗粒之外的所有组分。由于表面处理剂通常被吸附或连接到无机纳米颗粒的表面,故认为表面处理剂不是有机组分的一部分。表面改性的无机纳米颗粒的重量百分比高于单独的无机纳米颗粒的浓度。表面改性的纳米颗粒的重量百分比通常比无机纳米颗粒的重量百分比高约 20%。例如,包含 40 重量%的无机纳米颗粒的组合物包含约 56 重量%的表面改性的无机纳米颗粒。

[0024] 该聚合结构可以是由基层和光学层构成的光学元件或光学产品。基层和光学层可以由相同的聚合物材料或者不同的聚合物材料形成。

[0025] 本文描述的是包含聚合(如棱柱)结构的增亮膜。该聚合结构包含可聚合树脂组合物的反应产物,该可聚合树脂组合物具有(即,可聚合)有机组分和至少 10 重量%的表面改性的无机纳米颗粒。

[0026] 膜的拉伸强度和伸长特性是薄膜材料的物理特性。如 ASTM D882-02 中所述,塑性薄片的拉伸特性为标准测试方法。可将常规薄膜材料切成(如狗骨形)样本用于测试。某些(甲基)丙烯酸酯单体(如脂族聚氨酯二丙烯酸酯和脂族聚氨酯三丙烯酸酯)的 UV 固化均聚物的拉伸强度和伸长特性由此类材料的供应商提供。虽然其他类型单体(如各种单官能(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯酸酯交联剂)的均聚产物通常不会形成适合进行拉伸测试的薄膜材料,但是可测定由包含此类材料的可聚合混合物形成的薄膜的拉伸强度和伸长率。

[0027] 申请人已发现,可聚合树脂组合物的拉伸强度和伸长特性与增亮膜的抗裂性相关。申请人已发现,通过选择具有一定拉伸强度和伸长特性的可聚合树脂组合物可改善增亮膜的抗裂性。

[0028] 通过采用拉伸强度和伸长率测试,可迅速且便利地筛选多种可聚合树脂组合物,而不需将该可聚合树脂真正制成增亮膜。根据 ASTM D 882-02,采用实例中示出的指定的测试样本制备方法和测试参数来测试拉伸强度和伸长率。由于仅需要少量测试样本用于测试,因此通过在有机硅模具中固化可聚合树脂组合物来制备单个测试样本十分方便。有机硅模具还用于将难以处理的材料(例如压敏粘合剂)模制成测试样本。

[0029] 适用于制备本文所述增亮膜的聚合结构的可聚合树脂组合物的断裂拉伸强度为至少 25MPa、30MPa、35MPa、40MPa、45MPa 或 50MPa。断裂拉伸强度通常不超过约 200MPa。在一些实施例中,拉伸强度为至少 55MPa 或 60MPa。可聚合树脂组合物的断裂伸长率还可以为至少 1.75%或 2%。在一些实施例中,伸长率为至少 2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6.0%、6.5%、7.0%、7.5%或 8%。伸长率通常小于 20%并且在一些实施例中不大于 15%。

[0030] 过“软”的可聚合树脂组合物可表现出所述的伸长特性,然而拉伸值显著低于上述目标值。反之,过“硬”的可聚合树脂组合物可表现出拉伸强度特性,然而因伸长特性较差而易于断裂。既表现出拉伸强度又表现出伸长率标准的可聚合树脂组合物可提供薄膜硬度和柔性的协同平衡。

[0031] 可聚合树脂组合物的玻璃化转变温度(Tg)通常为至少 35℃、40℃或 45℃。添加表面改性的纳米颗粒可提高可聚合树脂组合物的 Tg。因此,有机组分可具有低于可聚合树脂组合物(即含纳米颗粒的可聚合树脂组合物)的 Tg。可聚合树脂组合物在约 20℃下的动态拉伸模量通常为至少 1×10^9 。

[0032] 通过使用具有上述拉伸强度和伸长特性的可聚合树脂组合物,所得增亮膜表现出改善的抗裂性,这根据圆柱轴柄弯曲测试 ISO 1519:2002(E) 测定。失效轴柄尺寸(即导致增亮膜的聚合结构断裂的轴柄尺寸)小于 6mm、5mm 或 4mm。在一些实施例中,轴柄尺寸为 3mm 或 2mm 时未产生断裂。虽然增亮膜的老化会导致轴柄失效尺寸某种程度上的增加,但是具有由本文所述可聚合树脂组合物制备的棱柱的优选的老化增亮膜在轴柄为 6mm 时不会失效。

[0033] 当采用此前引用的 Lu 和 Lu 等人所述的方法制备微结构化膜(如增亮微结构化膜)时,微结构设置在预成形的基底上。

[0034] 在圆柱轴柄弯曲测试 ISO 1519:2002(E) 弯曲测试中,棱柱表面处的张力(即 $\epsilon_{\text{表面}}$)取决于弯曲半径和与中和轴的距离,该距离取决于薄膜厚度和包含该薄膜的层的几何形状。通常,弯曲测试过程中薄膜表面处的张力可使用如下公式估算:

[0035]
$$\epsilon_{\text{表面}} = (T/2) / [(T/2) + (D/2)]$$

[0036] 其中 T 为预成形的基膜的总厚度, D 为弯曲测试轴柄直径。下表示出了由各种预成形基底厚度和各种弯曲测试轴柄直径所计算的张力。

[0037]

	棱柱的基膜厚度(微米)			
D (mm)	150	200	275	525
2	0.070	0.091	0.121	0.208
3	0.048	0.063	0.084	0.149
4	0.036	0.048	0.064	0.116
5	0.029	0.038	0.052	0.095
6	0.024	0.032	0.044	0.080
8	0.018	0.024	0.033	0.062
10	0.015	0.020	0.027	0.050
12	0.012	0.016	0.022	0.042
16	0.009	0.012	0.017	0.032
20	0.007	0.010	0.014	0.026
25	0.006	0.008	0.011	0.021
32	0.005	0.006	0.009	0.016

[0038] 使用该估算方法可计算出,当薄膜表面处的张力大于或等于 0.025 时,薄膜不能通过弯曲测试。当 $\epsilon_{\text{表面}}$ 等于 0.025 时,通过解出公式中的 D,该估算方法可用于确定具有不同厚度的预成形基膜的微结构化膜的等效失效轴柄尺寸。因此, $D = 1000(T/0.025 - T)$ 。

[0039] 使用该公式,可计算出 150 微米厚的薄膜在弯曲测试中经过 6mm 轴柄大约等效于 200 微米厚的薄膜经过 8mm 轴柄,而后者大致等效于 275 微米厚的薄膜经过 12mm 轴柄以及 525 微米厚的薄膜经过 25mm 轴柄。

[0040] 优选的是,有机组分以及可聚合组合物基本上不含溶剂。“基本上不含溶剂”是指可聚合组合物含有小于 5 重量%、4 重量%、3 重量%、2 重量%、1 重量%和 0.5 重量%的溶剂(如有机溶剂)。溶剂的浓度可通过已知的方法确定,例如气相色谱法。优选的是,溶剂浓度小于 0.5 重量%。

[0041] 优选选择有机组分的组分使得该有机组分具有低的粘度。通常,有机组分的粘度基本上低于前面采用的组合物的有机组分。有机组分的粘度低于 1000cp,并且通常低于

900cp。有机组分在涂布温度下的粘度可低于 800cp、低于 700cp、低于 600cp 或低于 500cp。如本文所用,用动态应力流变仪在 25mm 的平行板上测量(剪切速率高达 1000sec⁻¹) 粘度。此外,有机组分在涂布温度下的粘度通常为至少 10cp,更通常地为至少 50cp,甚至更通常为至少 100cp,并且最通常为至少 200cp。

[0042] 涂布温度通常在环境温度(即 25℃)至 180° F(82℃)的范围内。涂布温度可低于 170° F(77℃)、低于 160° F(71℃)、低于 150° F(66℃)、低于 140° F(60℃)、低于 130° F(54℃)或低于 120° F(49℃)。有机组分可以为固体或包含固体组分,前提条件是可聚合组合物的熔点低于涂布温度。在环境温度下有机组分可以是液体。

[0043] 对于大多数产品应用,有机组分以及可聚合组合物的折射率为至少 1.47;而转向薄膜的可聚合树脂组合物的折射率可低至 1.44。有机组分或可聚合组合物的折射率可以为至少 1.48、1.49、1.50、1.51、1.52、1.53、1.54、1.55、1.56、1.57、1.58、1.59 或 1.60。包含纳米颗粒的可聚合组合物的折射率可高达 1.70(例如,至少 1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、1.68 或 1.69)。通常还优选在可见光光谱中具有高透射比。

[0044] 可聚合组合物的能量固化的时间尺度优选少于五分钟(例如,对于 75 微米厚的增亮膜而言)。可聚合组合物优选充分交联以提供通常大于 45℃的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度可以通过本领域已知的方法测量,例如差示扫描量热法(DSC)、调制 DSC 或动态力学分析法。可聚合组合物可通过常规自由基聚合方法聚合。

[0045] 可聚合树脂通常包含烯键式不饱和单体的混合物。该混合物通常包括至少一种双官能芳族(甲基)丙烯酸酯单体和多量的(如芳族)单官能(甲基)丙烯酸酯单体,该单官能(甲基)丙烯酸酯单体的分子量小于 450g/mol 并且折射率为至少 1.50、1.51、1.52、1.53、1.54、1.55、1.56、1.57 或 1.58。

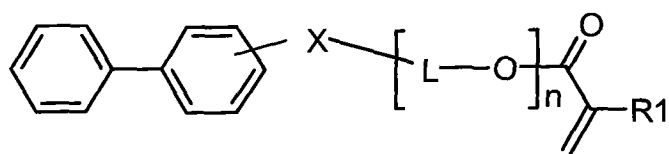
[0046] 在一些实施例中,有机组分优选包含与至少一种具有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的芳族(甲基)丙烯酸酯单体结合的一种或多种联苯单体(例如单官能联苯单体)。

[0047] 单官能联苯单体包含末端联苯基(其中两个苯基是未稠合的,但是通过化学键连接)或含有两个通过连接基(如 Q)连接的芳族基团的末端基团。例如,当连接基为甲烷时,末端基团为联苯甲烷基。作为另外一种选择,其中连接基为 $-(C(CH_3)_2)-$,末端基团为 4- 枯基苯基。单官能联苯单体还包含单个烯键式不饱和基团,该基团优选可通过暴露于辐射(如 UV)聚合。单官能联苯单体优选包含单个(甲基)丙烯酸酯基或单个硫代(甲基)丙烯酸酯基。通常优选丙烯酸酯官能团。在一些方面,联苯基直接结合到烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)基团上。这种类型的一个示例性单体为 2- 苯基 - 苯基丙烯酸酯。单(甲基)丙烯酸联苯酯或硫代(甲基)丙烯酸联苯酯单体还可包含可任选被一个或多个羟基取代的烷基(如 1 至 5 个碳原子的烷基)。这种类型的一个示例性物质为 2- 苯基 - 2- 苯氧乙基丙烯酸酯。

[0048] 有机组分可包含单个(甲基)丙烯酸联苯酯单体或者两个或更多个(甲基)丙烯酸联苯酯单体的组合。此类联苯单体的总量通常为有机组分的至少 10 重量%、15 重量%、20 重量%或 25 重量%。单官能联苯单体的总量不大于 90 重量%,更通常不大于约 75 重量%(如小于 70 重量%、65 重量%、60 重量%)。在一些实施例中,联苯单体的总量在有机组分的 30 重量%至 50 重量%的范围内。

[0049] 在一个实施例中,采用由以下通式表示的单官能(甲基)丙烯酸联苯酯单体:

[0050]



[0051] 其中 R1 为 H 或 CH₃;

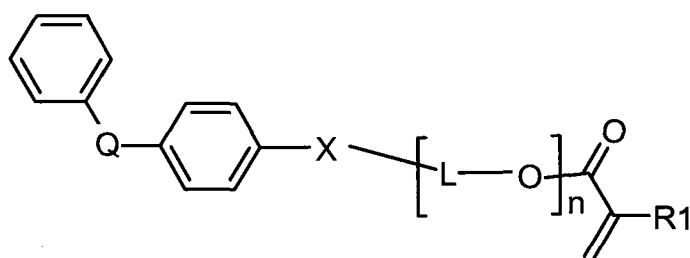
[0052] X 为 O 或 S;

[0053] n 在 0 至 10 的范围内(如 n 为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10);并且

[0054] L 为具有 1 至 5 个碳原子的烷基(即甲基、乙基、丙基、丁基或戊基),该烷基可任选被羟基取代。

[0055] 在另一个实施例中,单官能(甲基)丙烯酸联苯酯由以下通式表示:

[0056]



[0057] 其中 R1 为 H 或 CH₃;

[0058] X 为 O 或 S;

[0059] Q 选自 -(C(CH₃)₂)-、-CH₂-、-C(O)-、-S(O)- 和 -S(O)₂-;

[0060] n 在 0 至 10 的范围内(如 n 为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10);以及

[0061] L 为具有 1 至 5 个碳原子的烷基(即甲基、乙基、丁基或戊基),该烷基可任选被羟基取代。

[0062] 可从日本的 Toagosei Co. Ltd. 商购获得的一些具体单体包括例如以商品名“TO-2344”获得的 2-苯基-苯基丙烯酸酯、以商品名“TO-2345”获得的 4-(2-苯基-2-丙基)苯基丙烯酸酯和以商品名“TO-1463”获得的 2-苯基-2-苯氧乙基丙烯酸酯。

[0063] 添加单官能联苯(如(甲基)丙烯酸酯)单体可通过降低粘度,同时提高有机组分的折射率和改善可聚合组合物的加工性能。当采用相对较高浓度(即大于 25 重量%)的(如较低折射率的)双官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物时,这些单体特别有利。

[0064] 有机组分优选包含至少 5 重量%并且通常不多于约 80 重量%的双官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物。

[0065] 合适的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯可以商品名“CN965”、“CN968”、“CN981”、“CN983”、“CN984”、“CN972”和“CN978”从 Sartomer 商购获得;以商品名“Photomer 6210”、“Photomer 6217”、“Photomer 6230”、“Photomer 6623”、“Photomer 6891”和“Photomer 6892”从 Cognis 商购获得;以及以商品名“Ebecryl11290”、“Ebecryl 2001”和“Ebecryl 4842”从 UCB 商购获得。

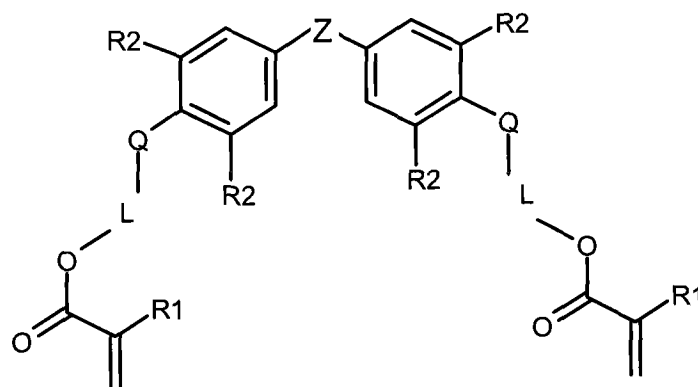
[0066] 合适的聚酯(甲基)丙烯酸酯可以商品名“CN292”从 Sartomer 商购获得;以商品名“Photomer 5010”、“Photomer 5429”、“Photomer5430”、“Photomer 5432”、“Photomer

5662”、“Photomer 5806”和“Photomer 5920”从 Cognis 商购获得；以及以商品名“Ebecryl 80”、“Ebecryl 81”、“Ebecryl 83”、“Ebecryl 450”、“Ebecryl 524”、“Ebecryl 525”、“Ebecryl 585”、“Ebecryl 588”、“Ebecryl 810”和“Ebecryl 2047”从 UCB 商购获得。

[0067] 合适的（甲基）丙烯酸酯化丙烯酸低聚物也可以商购获得或者可以通过本领域已知的方法制备。

[0068] 可聚合组合物可包含芳族双官能（甲基）丙烯酸酯单体，该单体的主要部分具有以下一般结构：

[0069]



[0070] 其中每个 R1 独立地为氢或甲基。每个 R2 独立地为氢或溴。每个 Z 独立地为 $-\text{C}(\text{H}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_2-$ ，并且每个 Q 独立地为 O 或 S。在一些实施例中，Z 优选为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，并且 Q 优选为 O。通常，R1 基团是相同的。通常，R2 基团也彼此相同。L 为连接基。L 可独立地包含支链或直链的 C_2 - C_{12} 烷基（即 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 或 C_{12} ）。烷基的碳链可任选被一个或多个氧基取代。此外，烷基的碳原子可任选被一个或多个羟基取代。例如 L 可为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 。通常，连接基是相同的。在一个实施例中，烷基为 C_{10} 。在另一个实施例中，烷基包含不超过 8 个碳原子、不超过 6 个碳原子或不超过 4 个碳原子。

[0071] 二（甲基）丙烯酸酯单体可以合成或购买。如本文所用，主要部分是指至少 60-70 重量%的含有上述具体结构的单体。通常认为，其他反应产物通常也以此类单体的合成副产物形式存在。

[0072] 二（甲基）丙烯酸酯单体可以是四溴双酚 A 二缩水甘油醚和丙烯酸的反应产物。第一单体可以商品名“RDX-51027”得自 UCB Corporation (Smyrna, GA)。该物质的主要部分为 2-丙烯酸、(1-甲基亚乙基)双[(2,6-二溴-4,1-亚苯基)氧代(2-羟基-3,1-丙二基)]酯。

[0073] 多种（甲基）丙烯酸酯化的芳族环氧低聚物可商购获得。例如，（甲基）丙烯酸酯化的芳族环氧树脂（描述为改性的环氧丙烯酸酯）可以商品名“CN118”、“CN115”和“CN112C60”得自 Sartomer (Exton, PA)。（甲基）丙烯酸酯化的芳族环氧低聚物（描述为环氧丙烯酸酯低聚物）可以商品名“CN2204”得自 Sartomer。此外，（甲基）丙烯酸酯化的芳族环氧低聚物（描述为与 40% 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共混的环氧酚醛丙烯酸酯）可以商品名“CN112C60”得自 Sartomer。

[0074] 在一些实施例中，芳族环氧丙烯酸酯衍生自双酚 A，例如具有此前所述结构的那些。在其他实施例中，芳族环氧丙烯酸酯衍生自不同于双酚 A 的单体。

[0075] 一种示例性的乙氧基化的双酚 A 二丙烯酸酯单体可以商品名“SR602”(据报道在 20℃ 下的粘度为 610cp 并且 T_g 为 2℃) 从 Sartomer 商购获得。另一种示例性的双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯单体可以商品名“SR601”(据报道在 20℃ 下的粘度为 1080cp 并且 T_g 为 60℃) 从 Sartomer 商购获得。

[0076] 有机组分可任选包含多达约 50 重量%(如 0 至 50 重量%范围内的任何量)的活性稀释剂(即除单官能联苯单体之外)。活性稀释剂为单烯键式不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸酯或单体的 N-取代或 N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺,尤其是丙烯酰胺。这些丙烯酰胺包括 N-烷基丙烯酰胺和 N,N-二烷基丙烯酰胺,尤其是那些含有 C₁₋₄ 烷基的丙烯酰胺。实例有 N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺。

[0077] 稀释剂的折射率可大于 1.50(如大于 1.55)。此类活性稀释剂可以为卤代的或非卤代的(如非溴代的)。一种示例性的高折射率可选单体为可以商品名“BR-31”从 Daiichi Kogyo Seiyaku Co.Ltd (Kyoto, Japan) 商购获得的 2,4,6-三溴苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0078] 合适的活性稀释剂包括例如(甲基)丙烯酸苯氧乙酯;苯氧基-2-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯;苯氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯;3-羟基-2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯;苄基(甲基)丙烯酸酯;苯硫基乙基丙烯酸酯;2-萘硫基乙基丙烯酸酯;1-萘硫基乙基丙烯酸酯;2,4,6-三溴苯氧基乙基丙烯酸酯;2,4-二溴苯氧基乙基丙烯酸酯;2-溴苯氧基乙基丙烯酸酯;1-萘氧基乙基丙烯酸酯;2-萘氧基乙基丙烯酸酯;苯氧基-2-甲基乙基丙烯酸酯;苯氧基乙氧基乙基丙烯酸酯;3-苯氧基-2-羟基丙基丙烯酸酯;2,4-二溴-6-仲丁基苯基丙烯酸酯;2,4-二溴-6-异丙基苯基丙烯酸酯;丙烯酸苄酯;丙烯酸苯酯;2,4,6-三溴苯基丙烯酸酯。也可使用其他高折射率单体,例如五溴苄基丙烯酸酯和五溴苯基丙烯酸酯。

[0079] (甲基)丙烯酸联苯酯单体通常与具有低于该联苯单体的折射率的单官能活性稀释剂结合使用。

[0080] 一种优选的稀释剂为(甲基)丙烯酸苯氧乙酯,特别是丙烯酸苯氧乙酯(PEA)。丙烯酸苯氧乙酯可以从不止一个来源商购获得,包括以商品名“SR339”从 Sartomer 商购获得;以商品名“Etermer 210”从 EternalChemical Co.Ltd. 商购获得;以及以商品名“T0-1166”从 Toagosei Co.Ltd 商购获得。丙烯酸苄酯可从 AlfaAeser Corp(Ward Hill, MA) 商购获得。

[0081] 有机组分可任选包含具有至少三个(甲基)丙烯酸酯基团的交联剂。在一些实施例中,交联剂可以至少约 2 重量%的量存在于可聚合组合物中。通常,交联剂的量不大于约 25 重量%。交联剂可以约 5 重量%至约 15 重量%范围内的任何量存在。

[0082] 在一些实施例中,有机组分包含少于 5 重量%的交联剂或基本上不含交联剂。

[0083] 在一些实施例中,优选可聚合树脂组合物基本上不含(即含小于 1 重量%)溴。在其他实施例中,溴和氯的总量小于 1 重量%。在一些方面,可聚合树脂组合物基本上是非卤代的(即包含的溴、氯、氟和碘的总量小于 1 重量%)。

[0084] 可 UV 固化的可聚合组合物包含至少一种光引发剂。可在本发明的增亮膜中使用单一光引发剂或其共混物。一般来讲,光引发剂是至少部分可溶的(例如,在树脂的加工温

度下可溶),并且聚合后基本上无色。光引发剂可以是有色的(例如黄色),前提条件是光引发剂在暴露于 UV 光源后变成基本上无色。

[0085] 合适的光引发剂包括单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物。可商购获得的单酰基膦氧化物或双酰基膦氧化物光引发剂包括 2,4,6-三甲基苯甲酰基联苯氧化膦(可以商品名“Lucirin TP0”从 BASF(Charlotte,NC) 商购获得);乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦(也可以商品名“Lucirin TP0-L”从 BASF(Charlotte,NC) 商购获得);和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(可以商品名“Irgacure 819”从 Ciba Specialty Chemicals 商购获得)。其他合适的光引发剂包括 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(可以商品名“Darocur 1173”从 Ciba Specialty Chemicals 商购获得)和其他光引发剂(可以商品名“Darocur 4265”、“Irgacure 651”、“Irgacure 1800”、“Irgacure 369”、“Irgacure 1700”和“Irgacure 907”从 Ciba Specialty Chemicals 商购获得)。

[0086] 可以使用浓度为约 0.1 至约 10 重量%的光引发剂。更优选地,使用浓度为约 0.5 至约 5 重量%的光引发剂。鉴于有引起增亮膜的泛黄的趋势,大于 5 重量%通常是不利的。还可适当采用其他由本领域普通技术人员确定的一种或多种光引发剂。

[0087] 可任选将表面活性剂(例如含氟表面活性剂和基于有机硅的表面活性剂)包含在可聚合组合物中,以降低表面张力、改善润湿性、使涂层更光滑并且使涂层的缺陷更少等。

[0088] 表面改性的(例如,胶态)纳米颗粒以有效增强制品或光学元件的耐用性和/或折射率的量存在于聚合结构中。存在于可聚合树脂或光学制品中的表面改性的无机纳米颗粒的总量为至少 10 重量%、20 重量%、30 重量%或 40 重量%。浓度通常低于 70 重量%,并且更通常低于 60 重量%,从而使得可聚合树脂组合物具有合适的粘度以便用于制造微结构薄膜的浇铸和固化工艺。

[0089] 选择这类颗粒的大小以避免显著的可见光散射。可能有利的是采用无机氧化物颗粒类型的混合物以优化光学性质或者材料特性以及降低总组合物成本。表面改性的胶态纳米颗粒可以是含有(非缔合)原生粒度或缔合粒度大于 1nm、5nm 或 10nm 的氧化物颗粒。原生或缔合粒度通常小于 100nm、75nm 或 50nm。通常,原生或缔合粒度小于 40nm、30nm 或 20nm。优选的是未缔合的纳米颗粒。对这些颗粒的测量可基于透射电子显微镜(TEM)。纳米颗粒可包括金属氧化物,例如氧化铝、氧化锆、二氧化钛以及它们混合物,或它们的混合氧化物。表面改性的胶态纳米颗粒可以是基本上完全凝聚的。

[0090] 完全凝聚的纳米颗粒(除二氧化硅之外)的结晶度(作为分离的金属氧化物颗粒测量)通常大于 55%,优选大于 60%,更优选大于 70%。例如,结晶度的范围最多可为约 86%或更高。结晶度可通过 X-射线衍射技术测定。凝聚的晶体(如氧化锆)纳米颗粒具有高折射率,而无定形纳米颗粒通常具有较低的折射率。

[0091] 氧化锆和二氧化钛纳米颗粒的粒度可以是 5 至 50nm,或 5 至 15nm,或 8 至 12nm。氧化锆纳米颗粒在耐用制品或光学元件中的含量可以是 10 至 70 重量%,或 30 至 60 重量%。用于本发明的组合物和制品的氧化锆可以商品名“Nalco 00SS008”从 Nalco Chemical Co. 获得,还可以商品名“Buhler zirconia Z-W0 sol”从 Buhler AG Uzwil(Switzerland) 获得。

[0092] 氧化锆颗粒可使用已公布的美国专利申请 No. 2006/0148950 中所述的水热合成技术来制备。更具体地讲,含有锆盐的第一给料经过第一水热合成处理形成含锆中间体和

副产物。移除第一水热合成处理期间形成的副产物的至少一部分来制备第二给料。然后让第二给料接受第二水热合成处理形成含有氧化锆颗粒的氧化锆溶胶。

[0093] 第一给料通过形成含有锆盐的前体水溶液来制备。通常选择锆盐的阴离子使得在制备氧化锆溶胶工艺的随后步骤中可以将其移除。另外，阴离子经常选择成是非腐蚀性的，这允许在选择用作处理设备（如水热反应器）的材料类型时有更大的灵活性。

[0094] 在一种至少部分地移除前体溶液中的阴离子的方法中，可以将前体溶液加热以使阴离子以酸的形式蒸发。例如，具有不超过四个碳原子的羧酸盐阴离子可以作为相应的羧酸移除。更具体地讲，乙酸阴离子可以作为乙酸移除。虽然游离的乙酸可被移除，但是乙酸的至少一部分通常吸附在（如氧化锆）纳米颗粒表面上。因此，纳米颗粒通常包含吸附的挥发性酸。

[0095] “挥发性酸”指含有六个或更少碳原子的一元羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸以及它们的混合物。其中，乙酸不与有机组分反应；而丙烯酸和甲基丙烯酸均为反应性挥发性树脂，这是因为这些酸的（甲基）丙烯酸酯基可以与有机组分的单体的（甲基）丙烯酸酯基共聚合。

[0096] 表面改性涉及将表面改性剂连接至无机氧化物（例如氧化锆）颗粒以改变表面特性。对无机颗粒进行表面改性的总体目标是使得树脂的组分均匀并优选具有低粘度，使其能制成（例如通过浇铸和固化工艺制成）具有高亮度的薄膜。

[0097] 经常对纳米颗粒进行表面改性以提高与有机基质材料的相容性。有机基质材料中的表面改性的纳米颗粒常常是非缔合的、非凝聚的或它们的组合。所得的含有这些表面改性的纳米颗粒的光控制薄膜往往具有高光学清晰度和低雾度。与仅包含聚合有机材料的薄膜相比，高折射率的表面改性的纳米颗粒（例如氧化锆）的加入可提高增亮膜的增益。

[0098] 据推测，吸附于纳米颗粒表面上的非反应性挥发性酸（例如乙酸）被这些各种（例如非挥发性）羧酸置换。除了利用表面处理剂，如增亮膜还可经过额外的工艺步骤（例如加热处理）来减少非反应性挥发性酸的含量。虽然可能存在可检出的量（0.01 重量%至 0.1 重量%），但是增亮膜的非反应性挥发性酸的含量通常低于 5 重量%。非挥发性酸与反应性挥发性酸（如具有可与有机组分聚合的基团的那些酸）的总含量可能显著更高，高达约 20 重量%。例如，表面改性颗粒、聚合树脂或聚合结构的非挥发性酸的总含量可以为 1 重量%、2 重量%、3 重量%、4 重量%、5 重量%、6 重量%、7 重量%、8 重量%、9 重量%、10 重量%、11 重量%、12 重量%、13 重量%、14 重量%、15 重量%、16 重量%、17 重量%、18 重量%、19 重量%或 20 重量%。同样，表面改性颗粒、聚合树脂或聚合结构的反应性挥发性酸的总含量可以为 1 重量%、2 重量%、3 重量%、4 重量%、5 重量%、6 重量%、7 重量%、8 重量%、9 重量%、10 重量%、11 重量%、12 重量%、13 重量%、14 重量%、15 重量%、16 重量%、17 重量%、18 重量%、19 重量%或 20 重量%。

[0099] 一元羧酸表面处理剂优选包含相容性基团。一元羧酸可用化学式 A-B 表示，其中 A 基团是能够连接至纳米颗粒（如氧化锆或二氧化钛纳米颗粒）表面的基团（如一元羧酸），B 是含有多种不同官能团的相容性基团。羧酸基团可通过吸附和 / 或形成离子键而连接到表面。一般选择相容性基团 B 以使得它与光学制品（如增亮光学制品）的可聚合树脂相容。相容性基团 B 可以是反应性的或非反应性的，并且可以是极性的或非极性的。

[0100] 可赋予氧化锆颗粒非极性的性质的相容性基团 B 包括（例如）直链或支链芳烃或

脂族烃。含有羧酸官能团的非极性改性剂的代表性实例包括辛酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸以及它们的组合。

[0101] 可选地,相容性基团 B 可以是反应性的,使得其能与光学制品(如增亮光学制品)的有机基质共聚合。例如,诸如(甲基)丙烯酸相容性基团之类的可自由基聚合基团能与(甲基)丙烯酸酯官能有机单体共聚合,以生成均一性良好的增亮制品。

[0102] 优选本文所述的无机纳米颗粒(如氧化锆纳米颗粒)优选两种不同的表面处理剂进行表面改性。

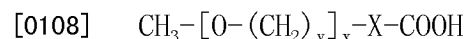
[0103] 在一些实施例中,无机纳米颗粒包含第一表面处理剂,该第一表面处理剂包含至少一种具有非反应性相容性基团的一元羧酸。“非反应性”意指相容性基团不与有机组分发生反应。第二表面处理剂包含至少一种具有与有机组分反应的可共聚基团的一元羧酸。以这样的量使用表面处理剂的组合,该量使得纳米颗粒包含主要量的与有机组分反应的表面处理剂。因此,第二表面处理剂的化学计算量大于第一表面处理剂。

[0104] 例如 ii) 与 i) 的比率可以为 1.1 : 1 或 1.5 : 1 或 2 : 1 或 3 : 1 或 4 : 1 或 5 : 1。

[0105] 第一表面处理剂包含至少一种含有非反应性相容性基团的一元羧酸(即每个分子含有一个羧酸基团)。这类相容性基团通常包含极性基团,例如水溶性链端(如聚醚基团)。这种表面处理剂能赋予氧化锆或二氧化钛颗粒极性。

[0106] 聚醚链端包含通式为 $-O-R-$ 的重复双官能烷氧基。优选的 R 基团的通式为 $-C_nH_{2n}-$, 包括(例如)亚甲基、乙烯基和丙烯基(包括正丙烯基和异丙烯基)或它们的组合。R 基团的组合可以是(例如)无规共聚物或嵌段共聚物。

[0107] 优选的一类具有聚醚链端的一元羧酸通常可由下面的化学式表示:



[0109] 其中

[0110] X 为二价有机连接基;

[0111] x 在约 1-10 的范围内;并且

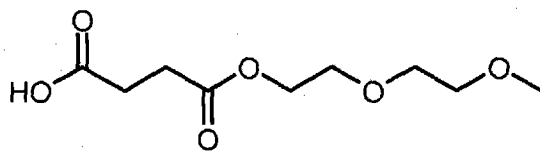
[0112] y 在约 1-4 的范围内。

[0113] X 的代表性实例包括 $-X_2-(CH_2)_n-$, 其中 X_2 是 $-O-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)NH-$, 其中 n 在约 1-3 的范围内。

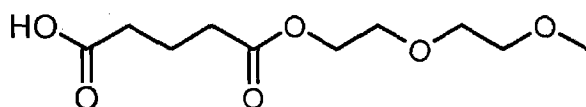
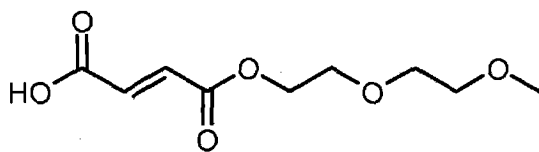
[0114] 优选的聚醚羧酸的实例包括 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,其化学结构为 $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_2COOH$ (在下文中简称 MEEAA);以及 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸,其化学结构为 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2COOH$ (在下文中简称 MEAA)。MEAA 和 MEEAA 可从 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wis.) 商购获得,目录号为 40,701-1 和 40,700-3。

[0115] 具有聚醚相容性链端的其他表面改性剂包括通常由脂族酸酐和聚氧化烯单醚的反应而制备的那些表面改性剂。这类表面改性剂包括琥珀酸单[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯、马来酸单马来酸单[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯和戊二酸单[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯。这些分子显示如下:

[0116]



[0117]

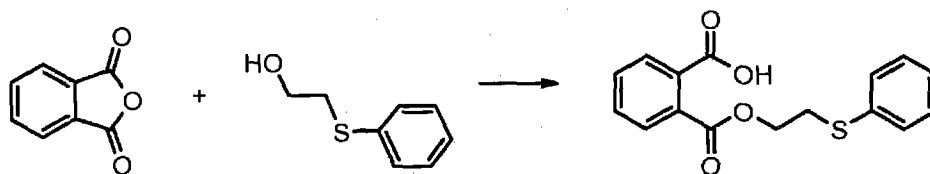
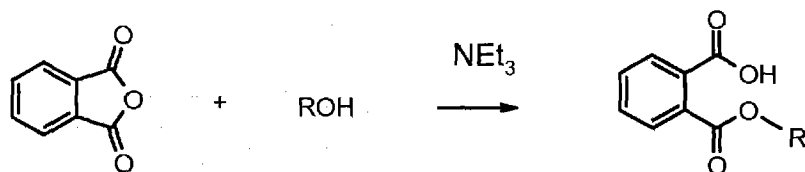


[0118] 也可采用两种或更多种聚醚羧酸的混合物。

[0119] 在其他方面,具有相对较高折射率(如,RI为至少1.50)的增容剂在诸如增亮膜之类的光学制品的制备中是有利的。含有一种或多种芳基(例如邻苯二甲酸基团)的增容剂有利地具有高折射率,因此添加增容剂可提高总体可聚合组合物的折射率。提高折射率的其他方法包括使表面改性剂分子包含硫或溴原子。

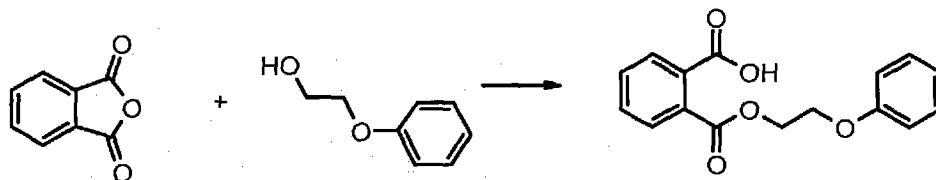
[0120] 可通过如下反应方案制备多种基于邻苯二甲酸酯的物质。

[0121]



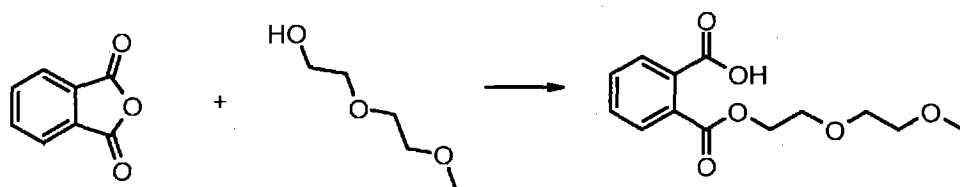
[0122] 邻苯二甲酸单(2-苯硫基乙基)酯

[0123]



[0124] 邻苯二甲酸单(2-苯氧乙基)酯

[0125]

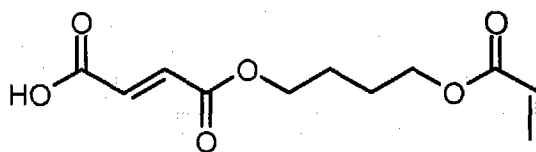
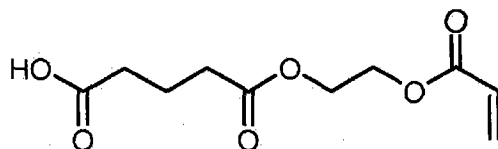
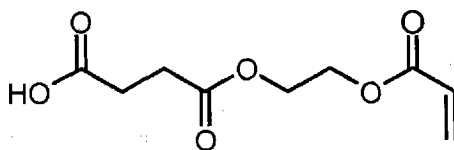
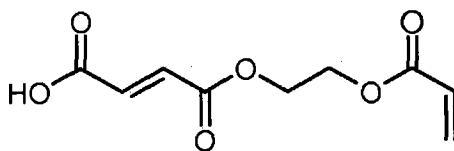


[0126] 邻苯二甲酸单 [2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基] 酯

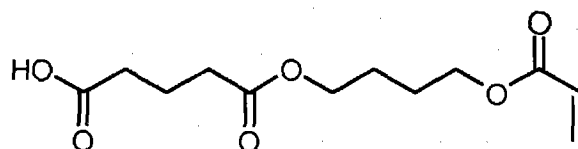
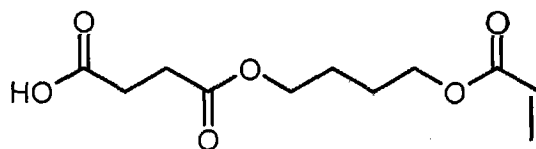
[0127] 第二表面处理剂包含至少一种具有可与有机组分共聚合的活性基团的一元羧酸（如非反应性一元羧酸）。在一个实施例中，优选第二表面处理剂为通过脂族酸酐或芳族酸酐与羟基（甲基）丙烯酸烷基酯的反应而制备的（甲基）丙烯酸酯官能化表面处理剂。

[0128] 这类表面改性剂的实例有琥珀酸单（2-丙烯酰氧基-乙基）酯、马来酸单马来酸单（2-丙烯酰氧基-乙基）酯和戊二酸单（2-丙烯酰氧基-乙基）酯、马来酸单马来酸单（4-丙烯酰氧基-丁基）酯、琥珀酸单（4-丙烯酰氧基-丁基）酯、戊二酸单（4-丙烯酰氧基-丁基）酯。这些物质示出如下：

[0129]



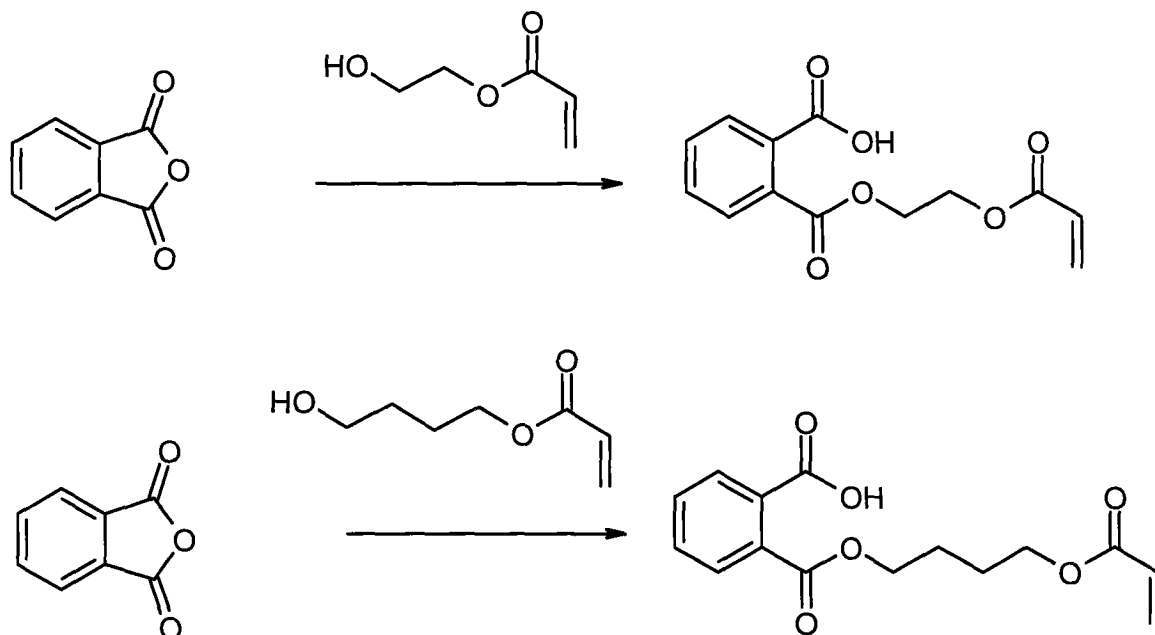
[0130]



[0131] 其他这类脂族表面改性剂可包括单(甲基)丙烯酰氧基聚乙二醇琥珀酸酯,或由马来酸酐或戊二酸酐制备的类似物质。

[0132] 其他这类表面改性剂可由芳族酸酐制得。这类分子的实例有邻苯二甲酸单(2-丙烯酰氧基-乙基)酯和邻苯二甲酸单(2-丙烯酰氧基-丁基)酯,这些均可以邻苯二甲酸酐为原料制备。它们可通过如下反应方案制备:

[0133]



[0134] 另一种反应性表面改性剂是 β -羧基丙烯酸乙酯。

[0135] 除了第一和第二表面处理剂外,表面处理可另外包含一元羧酸或二元羧酸。代表性实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸以及各种二羧酸。二羧酸优选具有相对较低的分子量。二羧酸可以是直链或支链的。优选的是羧酸基团之间具有多达6个碳原子的二羧酸。这些二羧酸包括(例如)马来酸、琥珀酸、辛二酸、邻苯二甲酸和衣康酸。

[0136] 胶态分散体中的颗粒的表面改性可以以多种方式实现。工艺通常涉及无机颗粒分散体和表面改性剂的混合物。可任选地,在此时可以加入助溶剂,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。助溶剂能够提高表面改性剂及经表面改性的颗粒的溶解度。含有无机溶胶和表面改性剂的混合物随后在室温或高温下通过混合来反应或者无需混合而反应。

[0137] 然后可将表面改性颗粒通过各种方法掺入可固化(即可聚合的)树脂组合物中。在一个优选的方面,利用溶剂交换步骤,藉此将树脂加入到表面改性的溶胶中,随后通过蒸发除去水和助溶剂(如果使用的话),从而让颗粒分散在可聚合的树脂中。蒸发步骤可通过(例如)蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥来完成。在另一方面,表面改性颗粒可被提取进不能与水混溶的溶剂中,然后进行溶剂交换(如果需要的话)。作为另外一种选择,将表面改性的纳米颗粒掺入可聚合树脂中的另一个方法涉及将经表面改性的颗粒干燥成粉末,随后加入树脂材料,颗粒分散于该树脂材料中。在这个方法中的干燥步骤可以通过适合该体系的常规方法(例如烘箱干燥或者喷雾干燥)来完成。

[0138] 光学层可直接与基底层接触或与基底层光学对准,并且光学层的尺寸、形状和厚度使得光学层可引导或集中光流。光学层可具有结构化或微结构化的表面,该表面可具有

例如美国专利 No. 7, 074, 463 中所述和示出的多个可用图形中的任一种。微结构化表面可以是沿着薄膜的长度或宽度延伸的多个平行纵向脊。这些脊可由多个棱柱顶端形成。这些顶端可以是尖的、圆的或变平的或截头的。例如,可使脊变圆,使其半径在 4 至 7 至 15 微米的范围内。

[0139] 这些包括规则或不规则的棱柱图形,可为环形棱柱图形、立体角图形或任何其他透镜状微结构。一种有用的微结构是用作增亮膜时可充当完全内反射膜的规则棱柱图形。另一种可用的微结构是用作反射膜时充当逆反射薄膜或元件的三直角锥棱柱图形。另一种可用的微结构是用于光学显示器中时充当光学元件的棱柱图形。另一种可用的微结构是用于光学显示器中时充当光学转向薄膜的棱柱图形。

[0140] 基底层可以是适用于光学产品(即设计用于控制光流的产品)的天然物和组合物。只要在光学上足够透明并且在结构上坚固得足以组装到或应用于具体的光学产品中,几乎任何材料都可用作基材。可以选择具有足够耐温和抗老化性能的基材,从而使得光学产品的性能不会随着时间推移而下降。

[0141] 用于任何光学产品的基材的具体化学组成和厚度可取决于对将要构造的具体光学产品的要求。也就是说,在强度、透明度、耐温性、表面能、对光学层的粘附性等要求之间进行平衡。

[0142] 可用的基材包括(例如)苯乙烯-丙烯腈、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚萘二甲酸乙二醇酯、基于萘二甲酸的共聚物或共混物、聚环烯烃、聚酰亚胺和玻璃。可任选的是,所述基材可以含有这些材料的混合物或组合物。在一个实施例中,基底可以是多层式的,或者可以含有悬浮或分散在连续相中的分散组分。

[0143] 对于某些光学产品例如带微结构的产品(例如增亮膜)而言,优选的基材的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚碳酸酯。可用的 PET 膜的实例包括光学级别的聚对苯二甲酸乙二醇酯和得自 DuPont Films(Wilmington, Del) 的 MELINEX™ PET。

[0144] 一些基材可以是光学活性的,并可作为偏振材料。多种基底(在本文中也称为薄膜或基板)在光学产品领域中已知可用作偏振材料。例如,通过在薄膜材料中引入二向色性偏振片来选择性地吸收通过的光,从而可以使通过薄膜的光发生偏振。也可以通过引入无机材料(例如定向的云母晶片)或者通过分散在连续薄膜中的非连续相(例如分散在连续薄膜中的成微珠的光调制液晶)来实现光偏振。作为一种选择,可以用不同材料的超薄层制备薄膜。例如,可以通过采用诸如拉伸薄膜、施加电场或磁场以及涂覆技术等方法使所述薄膜内的偏振材料沿偏振方向定向。

[0145] 偏振薄膜的实例包括如美国专利 No. 5, 825, 543 和 5, 783, 120 中所描述的那些。美国专利 No. 6, 111, 696 中描述了这些偏振薄膜与增亮膜的结合使用。

[0146] 可用作基底的偏振薄膜的第二个实例为美国专利 No. 5, 882, 774 中所述的那些薄膜。市售的薄膜为 3M 以商品名 DBEF(反射式偏光增亮薄膜)出售的多层薄膜。此类多层偏振光学薄膜在增亮膜中的用途在美国专利 No. 5, 828, 488 中有所描述。

[0147] 对于以下定义的术语,以这些定义为准,除非在权利要求中或在本说明书其他部分中另外给出了不同的定义。

[0148] 美国专利 No. 4, 576, 850 定义并解释了本文所用的“微结构”。因此,它表示描绘或

表征具有所述微结构的制品的预定理想用途或功能的表面的构造。所述制品表面上诸如凸起和凹陷之类的不连续物在外形上将偏离穿过微结构的平均中心线,使得中心线以上的表面轮廓所围成的面积总和等于该线以下的面积总和,所述中心线与制品的标称表面(带微结构)基本平行。所述偏离的高度将通常为约 ± 0.005 至 ± 750 微米,这通过光学或电子显微镜测量表面的代表性特征长度(例如1-30cm)而得。所述平均中心线可以是钢琴形、凹陷、凸状、非球面或它们的组合。所述偏离是低数量级的(例如从 ± 0.005 至 ± 0.1 或优选 ± 0.05 微米)并且所述偏离频率低或极少发生(即表面没有任何显著的不连续物)的制品的带微结构的表面是基本“平坦”或“平滑”的表面,此类制品可用作(例如)精密光学元件或具有精密光学界面的元件,例如眼科透镜。所述偏离数量级低并且频繁发生的制品包括那些具有抗反射微结构的制品。所述偏离是高数量级的(例如从 ± 0.1 至 ± 750 微米)并且可归因于包括多个有效不连续体(相同或不同,并且以无规或有序的方式在空间上隔开或邻接)的微结构的制品是诸如逆反射棱柱片材、微结构化模具(例如,用于模铸糊剂以制备屏蔽肋)、线性菲涅耳透镜、影碟、光准直保密膜和增亮膜等制品。带微结构的表面可同时包含所述低数量级和高数量级的有效不连续体。带微结构的表面可包含外部的或非有效的不连续体,只要它们的量或类型不显著干扰或不利地影响所述制品的预定理想功用。

[0149] “折射率”或“折射指数”是指材料(例如单体)的绝对折射率,绝对折射率被理解为电磁辐射在真空中的速度与在该材料中的辐射速度的比率。可使用已知方法测定折射率,并且通常使用 Bausch and Lomb 折射计(货号 33.46.10)测定。通常理解的是,取决于所用仪器,测得的折射率一般会有一定程度的变化。

[0150] “(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯化合物和甲基丙烯酸酯化合物两者。

[0151] 术语“纳米颗粒”在本文中定义来表示直径小于约 100nm 的颗粒(原生颗粒或缔合的原始颗粒)。

[0152] “表面改性的胶态纳米颗粒”指每个都具有改性表面的纳米颗粒,这使得纳米颗粒会形成稳定的分散体。

[0153] “稳定分散体”在本文中定义为其中胶态纳米颗粒在环境条件下静置一段时间(例如约 24 小时)后不会团聚的分散体,所述环境条件为例如室温(约 20-22°C)、大气压力并且没有极端的电磁力。

[0154] “聚集”是指原生颗粒之间的强效缔合,所述颗粒可通过化学键相互结合。很难实现将聚集体分解成较小的颗粒。

[0155] “凝聚”是指原生颗粒之间的弱缔合,它们可能是通过电荷或极性相互结合在一起,并能被分解成较小的个体。

[0156] “原生粒度”指单个颗粒(非聚集、非凝聚)的平均直径。

[0157] 由端点表述的数值范围包括包含在该范围内的所有数值(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。

[0158] 本说明书以及所附权利要求中所用的单数形式“一”、“一个”和“所述”包括多个指代物,除非上下文明确指出另外的情形。因此,例如,包含“该化合物”的组合物这一表达方式包括两种或更多种化合物的混合物。本说明书和所附权利要求中使用的术语“或”的含义通常包括“和/或”,除非上下文明确指出另外的情形。

[0159] 除非另外指明,否则应当了解,本说明书和权利要求中所有表示成分含量、性质量度等所有数字在所有情况下都用术语“约”来修饰。

[0160] 本发明不应视为受限于本文所述的具体实例,相反,应该理解为涵盖所附权利要求书中明确阐述的本发明的所有方面。对于本发明所针对的本发明所属领域的技术人员,阅读本说明书后,多种修改形式、等同工艺以及本发明适用的多种结构将是显而易见的。

[0161] 实例

[0162] 1. 增益测试方法

[0163] 用得自 Photo Research, Inc (Chatsworth, CA) 的带有 MS-75 透镜的 SpectraScan™PR-650 分光色度计 (SpectraScan™PR-650 SpectraColorimeter) 测定薄膜的光学性能。将薄膜置于漫透射的中空光箱的顶部。光箱的漫透射和漫反射可以描绘为朗伯模式。光箱是六面的中空立方体,尺寸为大约 12.5cm×12.5cm×11.5cm (长×宽×高),其由厚度为约 6mm 的 PTFE 漫射板制成。选择该光箱的一面作为样品表面。中空光箱的样品表面处的漫反射率测定值为约 0.83 (例如在 400-700nm 波长范围内平均为约 83%,采用下述方法测量)。在增益测试过程中,该光箱通过位于光箱底部的约 1cm 的圆孔从内部照明 (该光箱的底部与样品表面相对,光线从内部照向样品表面)。用稳定的宽带白炽光源提供这种照明,其中该光源连接至用于传导光线的光纤束 (带有直径约 1cm 的光纤束延长线的 Fostec DCR-II,可得自 Schott-Fostec LLC, Marlborough MA 和 Auburn, NY)。在样品箱和照相机之间放置标准的线性吸收偏振片 (如 Melles Griot 03FPG 007)。将照相机聚焦在离相机镜头距离约 34cm 的光箱样品表面上,并且将吸收偏振片置于距离照相机镜头约 2.5cm 处。在放置有偏振片而没有样品薄膜的情况下,测得被照明的光箱的亮度 > 150cd/m²。在样品薄膜平行于光箱样品表面放置 (样品薄膜通常与光箱接触) 时,用 PR-650 测量垂直入射到光箱的样品表面平面上的样品亮度。通过将样品亮度与以相同方式测得的单独光箱的亮度相比较来计算相对增益。整个测定过程都在暗室内进行,以消除杂散光源。

[0164] 用直径为 15.25cm (6 英寸) 的涂有 Spectralon 的积分球、稳定的宽带卤素光源和为光源供电的电源来测量光箱的漫反射率,积分球、光源和电源均由 Labsphere (Sutton, NH) 提供。积分球有三个开口,一个开口为进光口 (直径为 2.5cm),一个是沿第二轴呈 90 度的检测器口 (直径为 2.5cm),第三个开口是沿第三轴 (即与前两个轴都垂直的轴) 呈 90 度的样品口 (直径为 5cm)。将 PR-650 分光色度计 (同上) 聚焦在离其约 38cm 的检测器口上。积分球的反射效率采用由 Labsphere 公司提供的校准用反射率标准片 (SRT-99-050) 进行计算,该标准片具有约 99% 的漫反射率。该标准片由 Labsphere 公司进行校准,并且可查阅 NIST 标准 (SRS-99-020-REFL-51)。积分球的反射效率计算如下:

[0165] 球体亮度比 = $1 / (1 - R_{\text{球体}} \times R_{\text{标准}})$

[0166] 在这种情况下,球体亮度比是用参考样品遮住样品口之后在检测器口处测得的亮度除以没有遮住样品口时在检测器口处测得的亮度所得的比值。当该亮度比和校准用标准片的反射效率 ($R_{\text{标准片}}$) 已知时,即可求得积分球的反射效率 $R_{\text{球体}}$ 。然后再将该值用于类似的公式中,以测量样品 (在这种情况下为 PTFE 光箱) 的反射效率:

[0167] 球体亮度比 = $1 / (1 - R_{\text{球体}} \times R_{\text{样品}})$

[0168] 这时,所测得的球体亮度比为样品位于样品口时的检测器亮度除以没有样品时测得的亮度所得到的比值。由于从以上实验已得知 $R_{\text{球体}}$,因此可计算 $R_{\text{样品}}$ 。按 4nm 的波

长间距计算这些反射率,并且记录这些反射率在 400-700nm 波长范围内的平均值。

[0169] 在竖直方向上(或相对于 E. T. 测试仪中所用的漫射光箱的正面的垂直取向)测定单片增益。在水平或交叉的薄片构造中,薄膜叠堆的底部薄片竖直取向并且顶部薄片与漫射光箱的正面水平或平行。

[0170] 2. 拉伸特性

[0171] 通过将树脂倾注入模具中来使可聚合树脂组合物成型为适用于拉伸特性测试的试件。与可聚合树脂接触的模具的底部由厚度为 0.25 英寸的石英玻璃板构成。

[0172] 石英玻璃板上放置的是矩形的有机硅层(宽度=5 英寸,长度=9 英寸,厚度=约 0.031 英寸),该有机硅层的中间具有矩形开口(宽度=0.5 英寸,长度=7 英寸,厚度=约 0.031 英寸)。该有机硅层形成了模具的侧壁。发现了一种有用的有机硅成形材料,该材料可以货号 86045K321 得自 McMaster-Carr。

[0173] 用可聚合树脂填充模具的矩形凹槽。然后用 5 密耳未涂底漆的 PET 覆盖树脂和模具的暴露表面。然后使用得自 Fusion UV Systems, Inc. (Gaithersburg, MD) 的 600W/in. 可变电源,将填充的模具以 50 英尺/分钟的线速度暴露于来自“D 型灯管”的紫外线辐射中,每面暴露两次,总共 4 次。模制的样品的厚度在 0.038 至 0.043 英寸的范围内。

[0174] 在通风对流烘箱中进行拉伸测试前首先将样品在 65°C 下调节 16 小时。然后将样品在 67-72°F 下和 5-30 的相对湿度下调节以用于测试。

[0175] 如针对塑性薄片拉伸特性的 ASTM D 882-02 标准测试方法中所述测定聚合树脂的固化膜的拉伸特性。夹头速度(夹具分离的速率)等于初始夹具间距(4 英寸)乘以初始应变速率(0.025 英寸/英寸分钟)。按照 ASTM D 882-02 的 10.2 部分测定样本的厚度。

[0176] 3. 将如 ISO 1519 中所述的弯曲测试(圆柱轴柄)用于测量增亮膜的抗裂性,记录失效时的轴柄尺寸。

[0177] 用垂直于轴柄轴的棱柱轴和背向轴柄的棱柱进行弯曲测试。将测试的样品在 65°C 下调节 16 小时。

[0178] ZrO₂ 溶胶

[0179] 用于该实例中的 ZrO₂ 溶胶具有以下特性(这按照美国专利申请序列 No. 11/079832 和 11/078468 中所述的光子相关光谱(PCS)、X 射线衍射和热重分析方法测定):

[0180]

	PCS 数据		
分散指数	强度平均尺寸 (nm)	体积平均尺寸 (nm)	(强度平均尺寸) / (体积平均尺寸)
1.0-2.4	23.0-37.0	8.0-18.8	1.84-2.97

[0181]

相对强度		表观结晶尺寸 (nm)					
立方晶/ 四方晶	单斜晶	(C, T) (1 1 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	M 平均尺寸	% C/T	加权平均 XRD 尺寸
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

[0182] % C/T = 原生粒度

[0183] ZrO_2 溶胶的制备在提交于 2005 年 3 月 14 日的美国专利申请序列号 11/079832 和提交于 2005 年 3 月 11 日的 11/078468 中有所描述。

[0184] 邻苯二甲酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯的制备

[0185] 在圆底烧瓶中混合 112.1g 邻苯二甲酸酐、87.9g 2- 羟乙基丙烯酸酯和 0.44g 三乙胺。向液体中鼓泡引入少量干气体。混匀并加热反应物至 75°C。将该反应物在此温度下保持六小时。冷却至室温。用核磁共振分析产物并确定为邻苯二甲酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯。该产物随时间推移而部分结晶。

[0186] 对照

[0187] 将 ZrO_2 溶胶 (103.17g)、MEEAA (6.08g)、水 (77.00g)、1- 甲氧基 -2- 丙醇 (150.0g)、20.76% 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇中的马来酸溶液 (6.31g)、2/3/5 的 TMPTA/PEA/BR31 共混物 (26.82g) 以及 5% 的 Prostab 5198 水溶液 (0.20g) 加入 1L 圆底烧瓶中。通过旋转蒸发去除水和 1- 甲氧基 -2- 丙醇以获得折射率为 1.540 的浓缩 ZrO_2 溶胶。向 ZrO_2 溶胶中加入 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (70.0g) 和水 (50.0g)。通过旋转蒸发去除水和 1- 甲氧基 -2- 丙醇以获得折射率为 1.554 的浓缩 ZrO_2 溶胶。将邻苯二甲酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯 (3.28g)、1- 甲氧基 -2- 丙醇 (10.0g) 和水 (6.0g) 加入浓缩 ZrO_2 溶胶中。通过旋转蒸发去除水和醇以获得折射率为 1.645 的丙烯酸类树脂中的 ZrO_2 分散体。将 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (2.0g) 和水 (0.2g) 加入 ZrO_2 分散体中。通过旋转蒸发去除残留的醇和水。所得的丙烯酸类树脂中的 ZrO_2 分散体大约含 52.4% 的 ZrO_2 , 并且折射率为 1.6495。

[0188] 可聚合树脂组合物 1

[0189] 将 ZrO_2 溶胶 (1400g, 40.87 重量% 固体)、琥珀酸单 [2-(2- 甲氧基乙氧基) - 乙基] 酯 (120.84g, 1- 甲氧基 -2- 丙醇中含 50 重量% 固体)、1- 甲氧基 -2- 丙醇 (966g)、琥珀酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯 (167.2g, 1- 甲氧基 -2- 丙醇中含 50 重量% 固体)、50/25/25 的 2- 苯基 - 苯基丙烯酸酯 /SR601/PEA 共混物 (357.3g) 和 ProStab 5198 (.22g) 加入 1L 的三颈圆底烧瓶中。通过真空蒸馏去除水和醇, 使得所得分散体为丙烯酸树脂中大约 53.3% 的 ZrO_2 。将 0.467 重量% 的 Darocure 1173 加入剥离的复合树脂中。使用 Bausch and Lomb 折射计 (货号 33.46.10) 测定的最终共混物的折射率为 1.649。使用配备有转子 18 号和微量样本接头的 Brookfield DVII+ 粘度计在 60°C 下记录的粘度为 346cP。

[0190] 可聚合树脂组合物 2

[0191] 将 ZrO_2 溶胶 (40.86 重量% ZrO_2)、2-[2-(2- 甲氧基乙氧基) 乙氧基] 乙酸、琥珀酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯、50/30/20 重量% 的 2- 苯基 - 苯基丙烯酸酯 /PEA/SR601 共混物和 ProStab 5198 按照与实例 1b 中所述类似的方法进行混合。向该共混物中加入 26.8 重量% 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇。通过真空蒸馏去除水和醇, 使得所得分散体大致为:

[0192] 3.00 份 2-[2-(2- 甲氧基乙氧基) 乙氧基] 乙酸

[0193] 0.005 份 Prostab5198

[0194] 10.94 份琥珀酸单 (2- 丙烯酰氧基 - 乙基) 酯

[0195] 9.312 份 PEA

[0196] 6.21 份 SR601

[0197] 15.52 份 2- 苯基 - 苯基丙烯酸酯

[0198] 55.00 份 ZrO_2

[0199] 使用 Bausch and Lomb 折射计 (货号 33.46.10) 测定的最终共混物的折射率为 1.6475。使用配备有转子 18 号和微量样本接头的 Brookfield DVII+ 粘度计在 60°C 下记录的粘度为 340cP。将 0.470 重量%的 Darocure1173 加入剥离的复合树脂中。

[0200] 可聚合树脂组合物 3

[0201] 将 ZrO_2 溶胶 (40.86 重量% ZrO_2)、琥珀酸单 [2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基] 酯、琥珀酸单 (2-丙烯酰氧基-乙基) 酯、50/30/20 重量%的 2-苯基-苯基丙烯酸酯/PEA/SR601 共混物和 ProStab 5198 按照与可聚合树脂组合物 1 中所述类似的方法混合。向该混合物中加入 13.9 重量%的 1-甲氧基-2-丙醇。通过真空蒸馏去除水和醇,所得的分散体大致为:

[0202] 5.6 份琥珀酸单 [2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基] 酯

[0203] 0.005 份 Prostab5198

[0204] 8.3 份琥珀酸单 (2-丙烯酰氧基-乙基) 酯

[0205] 9.8 份 PEA

[0206] 6.6 份 SR601

[0207] 16.4 份 2-苯基-苯基丙烯酸酯

[0208] 53.3 份 ZrO_2

[0209] 使用 Bausch and Lomb 折射计 (货号 33.46.10) 测定的最终共混物的折射率为 1.6479。在 60°C 下使用 AR 2000 流变仪记录的粘度为 315cP,该流变仪得自 TA Instruments (New Castle, DE),配备有 0° 40mm 平行板,具有 500 微米的间隙和 1000s^{-1} 的剪切速率。将 0.470 重量%的 Darocure1173 加入剥离的复合树脂中。

[0210] 薄膜制备

[0211] 将一块 8" × 11" 金属母板置于热板上并加热至 140° F,该金属母板由标称节距间隔为 50 微米的 90 度棱柱线性排列组成,该棱柱图形与 VikuitiBEFII (可从 3M Co., St. Paul, MN 商购获得) 上的棱柱几何图形类似。使用一次性吸移管将实例 1-3 的可聚合树脂中每一种的 4ml 小珠分别涂敷到母板工具上。接着,将得自 Dupont Teijin Films 的 MELINEX 623 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (规格 500) 放置在树脂小珠和母板工具上。

[0212] 调整聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的方向,使得线性棱柱的取向与薄膜的高增益轴大致垂直 ($90^\circ \pm 20^\circ$)。然后将母板工具、树脂和聚对苯二甲酸乙二醇酯通过 160° F 的加热压料辊,压料辊施以足够的压力使树脂完全填充母板工具,同时除去任何夹带的空气。然后使用得自 Fusion UV Systems, Inc. (Gaithersburg, MD) 的 600W/in. 可变电源,将填充的母板工具以 50fpm 的线速度在来自“D 型灯管”的紫外线辐射中暴露两次。然后用手将聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜从母板工具上移除。聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上形成的棱柱涂层的涂层厚度为大约 25 微米。

	树脂	单片增益	交叉片增益
[0213]	实例 1	1.825	3.078
	实例 2	1.838	3.113
	实例 3	1.820	

[0214] 使用类似于上述薄膜制备的连续方法制备用于拉伸、伸长率和弯曲测试的增亮膜

样品。

[0215]

可聚合树脂组合物	断裂拉伸强度	断裂伸长率	增亮膜弯曲测试的失效轴柄尺寸
对照	21.7MPa	0.875%	8mm
实例 1	62.5MPa	3.29%	通过 2mm
实例 3	30.6MPa	8.14%	通过 2mm

[0216] 可聚合树脂组合物 4

[0217] 另一种据推测具有目标张力、伸长率和轴柄尺寸的适用于增亮膜的棱柱结构的可聚合树脂如下：

[0218] 可将 ZrO_2 溶胶 (40.86 重量% ZrO_2)、琥珀酸单 [2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基] 酯、琥珀酸单 (2-丙烯酰氧基-乙基) 酯、50/30/20 重量%的 2,4,6-三溴苯氧基丙烯酸乙酯/PEA/SR601 共混物和 ProStab 5198 以与可聚合树脂组合物 1 中所述类似的方式混合。可将 13.9 重量%的 1-甲氧基-2-丙醇加入该共混物中。可通过真空蒸馏去除水和醇,使得所得分散体将大致为：

[0219] 5.6 份琥珀酸单 [2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基] 酯

[0220] 0.005 份 Prostab5198

[0221] 8.3 份琥珀酸单 (2-丙烯酰氧基-乙基) 酯

[0222] 9.8 份 PEA

[0223] 6.6 份 SR601

[0224] 16.4 份 2,4,6-三溴苯氧基丙烯酸乙酯

[0225] 53.3 份 ZrO_2

[0226] 可将 0.470 重量%的 Darocure 1173 加入剥离的复合树脂中。