



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104540600 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201380041712.1

(22)申请日 2013.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104540600 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(30)优先权数据

12179860.7 2012.08.09 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/066445 2013.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/023716 EN 2014.02.13

(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
司

地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 马尼克斯·鲁伊杰曼斯

凯·玛丽·艾伦·比斯曼斯

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51)Int.Cl.

B05D 5/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101862723 A, 2010.10.20,

CN 101862723 A, 2010.10.20,

EP 0376207 A2, 1990.07.04,

审查员 朱佳

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

辊式涂布方法和设备

(57)摘要

本发明涉及用于在不连续片材上涂覆涂层的辊式涂布方法,其包括下述步骤:1)通过使所述片材在涂布辊和支承辊之间水平经过从而将液态涂料组合物涂覆在所述片材的上表面;2)利用经涂覆片材运送装置运送所述经涂覆片材;其中所述片材在经过涂布辊之后暂时中断所述运送,同时维持停止的片材和旋转的涂布辊之间的液态涂料组合物的弯月形液面,当弯月形液面已消失时,重新启动运送。利用这个方法,可以制造涂覆有光学涂层,如抗反射涂层,的片材,其中所述片材明显展示出较小且较少的可见边缘缺陷,尤其是在后缘处。本发明还涉及适用于操作本发明所述方法的辊式涂布设备,其中所述设备至少包含涂布辊、支承辊、经涂覆片材运送装置和根据片材在所述设备中的位置来操纵所述片材运送装置的控制装置。

1. 用于在不连续片材上涂覆涂层的辊式涂布方法,其包括下述步骤:

i. 通过使所述片材在涂布辊和支承辊之间水平经过从而将液态涂料组合物涂覆在所述片材的上表面;

ii. 利用经涂覆片材运送装置运送所述经涂覆片材;

其中所述片材在经过涂布辊之后停止从而中断所述运送,同时维持停止的片材和旋转的涂布辊之间的液态涂料组合物的弯月形液面,当弯月形液面已消失时,重新启动运送。

2. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其中所述片材为矩形。

3. 根据权利要求1或2所述的辊式涂布方法,其中所述片材是透明玻璃板。

4. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其是正向辊式涂布方法。

5. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其中所述涂布辊具有由弹性材料制成的表层。

6. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其中所述涂布辊具有表面被雕刻的结构。

7. 根据权利要求6所述的辊式涂布方法,其中所述涂布辊的表面带有V型凹槽。

8. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其中利用定量装置将所述液态涂料组合物涂覆在所述涂布辊上。

9. 根据权利要求5-8中任一项所述的辊式涂布方法,其中所述片材运送在所述片材不使所述涂布辊的表面变形的位位置中断。

10. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其中片材传送在经过所述涂布辊之后中断,同时向上移动所述涂布辊。

11. 根据权利要求1所述的辊式涂布方法,其中涂覆光学涂层。

12. 制造抗反射涂层透明基材的方法,其包括下述步骤:利用根据权利要求1-11中任一项所述的辊式涂布方法将液态抗反射涂料组合物涂覆在基材上;以及干燥和固化所述涂覆后的涂层。

辊式涂布方法和设备

[0001] 本发明涉及在不连续片材上涂覆涂层的辊式涂布方法,其包括下述步骤:通过使所述片材在涂布辊和支承辊之间水平经过从而将液态涂料组合物涂覆在所述片材的上表面;和利用经涂覆片材运送装置运送所述片材。

[0002] 本发明还涉及辊式涂布设备,其中所述设备至少包含涂布辊、支承辊和经涂覆片材运送装置。本发明还涉及制造抗反射涂层透明基材的方法。

[0003] 辊式涂布是广泛使用的将均匀的液态涂料组合物薄层涂覆在移动基材上的方法,其中经常涂覆在通常有弹性、连续的基材(如薄金属板或聚合物膜)上,它也被称为连续的或运行的网。这种涂布方法通常包含使用至少两个辊(也被称为辊子);其中利用导向辊或支承辊和涂布辊在二者之间传递和运送基材,其中所述涂布辊将涂布液从供料转移至基材上。例如,E.D.Cohen和E.B.Gutoff在Encyclopedia of Polymer Science and Technology,2001,1期,635-670(或DOI:10.1002/0471440264.pst061)中给出了包括辊式涂布的涂布技术的综述。在典型的辊式涂布方法中,涂布辊被放置为到导向辊上的移动基材表面的距离使得涂布液的弯月形液面(meniscus)被维持,从而桥接辊之间的窄隙或缝隙。离开间隙之后,涂布液一分为二,其中一些粘附在移动基材上并形成涂层,一些粘附在涂布辊上。涂布辊的表层可具有含涂布液的凹处或凹印(如一系列凹槽)以更好地提前计量(pre-meter)涂覆至基材的涂布液的量。如果涂布辊以与基材相同的方向旋转或移动,那么该方法被称为“正向辊式涂布”;但在“反向辊式涂布”中,涂布辊表面以与基材不同的方向移动。许多出版物提出了这种用于连续基材的辊式涂布方法的优化;包括J.Non-Newton.Fluid Mech.14(1984)377-389,J.Non-Newton.Fluid Mech.130(2005)96-109和Annu.Rev.Fluid Mech.36(2004)29-53。涂覆后的涂层的厚度和均一性取决于许多变量,如辊速、辊面硬度和结构、辊之间的距离、基材的运送速度、液态涂料组合物的流变性能和基材表面。例如辊之间的涂布液中夹杂空气以及发生在涂布辊和基材之间的液态薄膜分离的不稳定可造成涂覆后的涂层中的缺陷(如气泡、条痕或肋状物)。

[0004] 除了连续的网状物之外,辊式涂布方法还可被用于将液态涂料组合物层涂覆在长度有限的不连续或间断的基材(也被称为离散的或单独的基材)上。这种不连续的基材可任选地是刚性的;例如平板或板(如玻璃板或木板)。这种方法在本文中被称为“片材涂布”,而术语“网状涂布”被用于连续的基材。通常,加工网状物没有涂布片材复杂且比涂布片材更为灵活;这是因为能够以上辊、脱辊、涂布和再上辊的连续的“辊-至-辊”操作方式提供网状物。通常利用片材送料机向涂布辊供应不连续或离散的基材(下文中也简称为“片材”),经过涂布辊之后,利用经涂覆片材运送装置或运输装置(例如利用辊或运输带)运送片材。在这种片材涂布方法中,通常还使用支承辊,在本说明书的语境中,支承辊被理解为包括辊、以及运输带或传送带、或提供相同功能的其它元件。当涂布辊和支承辊压在基材上时,它们还共同起着使基材移动的作用。典型地,以实质上水平的方位移动和涂布片材,其中涂料被涂覆在片材的上表面,而网状物可以以其它方向涂布。这种片材辊式涂布方法与所谓的弯月形液面涂布方法显著不同,在弯月形液面涂布方法中,通过在基材表面和圆筒的渗透性表面之间形成的涂布液的弯月形液面将涂布液层涂覆在基材的底面上,其中通过圆筒的渗

透性表面提供涂布液；如US4370356和US5639517中所述。

[0005] 与连续的基材相比，通过辊式涂布方法被涂布的片材还倾向于展示出一些额外的涂层缺陷。由于片材被供应给涂布辊和支承辊的组合，稍后又离开，因此涂布方法需要启动每块片材、使其变得稳定并终止它们。这可导致涂层厚度在靠近表面的侧面的区域(边缘)与在片材中心明显不同；更具体地，在开始处(在片材上表面前缘的“第一次接触”)和末端处(在片材后缘的“最后一次接触”)与在片材中心明显不同。尤其地，在末端处，离边缘几厘米的区域的涂层可比中心的涂层厚多达5-10倍；这种厚的涂层边缘区域或带也被称为“厚边”。这种涂层厚度变化是人眼容易看到的。例如，在光学涂层(例如抗反射(AR)涂层)的情况下，由于区域具有不同颜色、透明度和/或光泽而能够看到厚度变化；其在商业上通常不能被接受。虽然辊式涂布方法中的多个参数已被(建议)评估以减少这些边缘缺陷，参见例如J.P.F.Charpin等人, Proceedings ESGI82(2011), 4-25(通过<http://www.macsilulie/esgi82/>可获得)，但还没有发现令人满意的解决途径(尤其是对于正向辊式涂布)。但片材涂布是商业相关的技术，因为一些材料很难或不可能被切割成期望的尺寸(如钢化玻璃或安全玻璃)。

[0006] 因此，工业上仍然需要导致经涂覆片材展示出较少边缘缺陷(如厚边)的片材涂布方法。

[0007] 因此，本发明的目标是提供这种经改良的方法。

[0008] 通过提供如下文所述和如权利要求中所表征的方法获得了以上问题的解决方案。

[0009] 因此，本发明提供在不连续片材上涂覆涂层的辊式涂布方法，其包括下述步骤：

[0010] i. 通过使所述片材在涂布辊和支承辊之间水平经过从而将液态涂料组合物涂覆在所述片材的上表面；

[0011] ii. 利用经涂覆片材运送装置运送所述经涂覆片材；

[0012] 其中所述片材在经过涂布辊之后停止从而中断所述运送，同时维持停止的片材和旋转的涂布辊之间的液态涂料组合物的弯月形液面，当弯月形液面已消失时，重新启动运送。

[0013] 在本申请的语境中，不连续的片材被定义为：具有某一有限长度的间断或离散的基材，其具有上表面、底面和侧面。优选地，本发明所述方法中的片材是平板或板，其厚度显著小于长度和宽度。这种片材可具有一些柔韧性以允许一定程度的弯曲，但其典型地无柔韧性、为刚性(即当样品在距离约1m的点被局部支持时，在其自身负荷下能自我支持)。片材的几何结构和尺寸并不关键，但优选地，片材具有均匀的厚度和尺寸以允许可重现的和均质的涂层。使用矩形的刚性片材是优选的，因为根据本发明所述方法的优势在其边缘处最明显。片材的边缘可具有多种不同形式，其可以是锐利的(例如约90°)、圆形的或多面的。

[0014] 发明人发现，利用本发明所述辊式涂布方法，可以制造具有由液态涂料组合物涂覆的涂层的片材，其中所述经涂覆片材明显展示出较小且较少的可视边缘缺陷，尤其是在后缘处。本发明所述方法可被有利地用于由多种液态涂料组合物(例如具有宽范围内的粘度，包括低粘度溶胶-凝胶涂料组合物)涂覆涂层。

[0015] 在根据本发明所述方法中，通过使所述片材在涂布辊和支承辊之间水平经过从而将液态涂料组合物涂覆在所述片材的上表面。所述方法还可包括干燥经涂覆涂层的步骤，其中片材同样被保持水平——例如直至涂层已被固化——以保障均质的层厚度。在本申请

的语境中，“水平地”（或“实质上水平”）被理解为包括完全水平的板和它的小偏差，其中所述小偏差不显著影响形成具有均质厚度的涂层。相对于水平的容许偏差可取决于多个参数，如液态涂料组合物的粘度和被涂覆的湿层的厚度。在涂覆涂层、运送和任选地干燥期间，相对于水平面的偏差典型地为最多 10° （度），优选地最多 5° 或 3° 、 1° 、 0.5° 、 0.1° 。

[0016] 根据本发明所述方法还可以包括下述步骤：

[0017] i. 利用片材送料机向涂布辊供应片材；

[0018] ii. 通过使所述片材在涂布辊和支承辊之间水平经过从而将液态涂料组合物涂覆在所述片材的上表面；和

[0019] iii. 利用经涂覆片材运送装置运送经涂覆片材。

[0020] 优选地，片材送料机向涂布辊和支承辊提供处于实质水平位置且与这些辊对齐的片材。送料机可包括多个辊、运输带或传送带、或如本领域技术人员已知的其它装置。

[0021] 优选地，在根据本发明所述方法中，在涂布辊和支承辊之间传递矩形片材，其侧面与前进方向平行和垂直；这表示：矩形片材的引导（前）边缘和后（末端）边缘与涂布辊的轴（和表面）对齐且实质上平行。“实质上平行”表示：边缘可与所述轴形成小的角度，但优选地与涂布辊完全对齐。片材可以是有弹性的或刚性的，其可由塑料或玻璃材料制成。

[0022] 如本领域技术人员所知，根据本发明所述方法还可包括一个或多个清洗和/或预处理片材的步骤以除去任何污物或改善待被涂覆的涂层的铺展或粘附。预处理片材还可包括涂覆另外的涂层以增强粘附或涂层的其它特性。

[0023] 在根据本发明所述方法的优选实施方式中，片材是透明的（例如聚碳酸酯、PET或玻璃板），其例如具有光学涂层。在本说明书的语境中，“光学涂层”被理解为光学组件上的涂层，该涂层改变组件的光反射或光透射，其干层厚度低于 $1\mu\text{m}$ ；例如抗反射（AR）涂层。

[0024] 发明人出乎意料地发现：当片材正要离开涂布辊和支承辊之间的空隙时，经涂覆片材的运输暂时停止，同时（最初）维持涂布辊和支承辊之间的涂布液的弯月形液面，这可以降低厚边效应。虽然不想被任何理论束缚，但本发明现在将通过讨论辊式涂布方法并参考一些典型附图和如图所示的实施方式来更详细解释本发明。优选地，本发明所述方法被应用为正向辊式涂布方法。

[0025] 图1通过部分所用设备的简易横断面侧视图示意性地阐明了正向辊式涂布片材的方法。图2a和图2b示意性地阐明了在现有技术方法中厚边的形成，但图3a和图3b展示了本发明所述方法中的情景。通常，本文中所给出的图可能不展示在辊式涂布方法中所用的装置的所有部分或组件，或者可能不按比例表示。在各个图中用相同数字表示相似部分。

[0026] 图1中描绘了具有后缘1a的扁平矩形片材1。从左边（例如利用片材送料机；未被显示）向涂布辊2和支承辊3（用箭头表明旋转方向）之间的空隙供应片材，片材以向右的方向移动（用箭头表示）。片材在实质上水平的平面上移动并被涂覆，以导致经涂覆的湿涂层的均匀厚度。还可以使用运输带或诸如此类的装置代替辊作为支承辊。辊通常由硬质材料（例如金属或陶瓷）制成以获得良好的尺寸控制和工艺稳定性。辊（尤其是涂布辊2）可任选地具有表层2a，其中所述表层由与辊的其余部分不同的材料制成。在本发明的优选实施方式中，涂布辊具有可变形的表层，优选地是由弹性材料（如EPDM橡胶或（热塑性）聚氨酯）制成的表层。关于此点的优势在于：可利用窄隙，或甚至利用比待被涂布的基材的厚度小的间隙或缝隙（也被称为“负间隙”；区别于比基材厚度大且通常使用刚性辊的“正间隙”）来操作该方

法。在这种情况下,涂布辊挤压基材和支承辊,这导致薄涂层的均质性得到改善。表层的弹性材料可具有选自宽广范围的硬度,但优选地使用相对柔软的材料;例如具有约20-90 Shore A,优选地35-60或40-55 Shore A的硬度。

[0027] 在本发明所述方法的另一个优选方面,使用具有表面被雕刻的结构涂布辊,其也被称为凹印辊。这种表面带有凹处的辊是优选的,因为它能够保留并且向基材传递量被良好控制的液态涂料组合物(尤其是低粘度的液态涂料组合物)。辊可具有多种类型的雕刻,例如作为一系列凹印,如以不同模式排列的锥形、四边形或六角形单元。凹印可以是单独的或通过通道相互连接。优选地,表面具有凹槽。凹槽可以是不连续的或连续的,如至少一个在辊周围螺旋的凹槽。凹槽可具有多种不同设计;优选地使用三角形或V形凹槽。典型的三角形凹槽的角度为约50-120°或65-115°,优选地为70-90°。应该意识到:事实上,V形凹槽可具有圆形的底和边缘;因为很难制造真正的三角形凹槽且辊的表面(包括凹槽)在使用期间经受磨损。凹槽的类型和数目可因所用的涂料组合物和期望的涂层厚度而异。利用具有约70-120 TPE(每英寸磁轨数)的带槽辊获得了良好结果,优选地,具有90-115 TPI的辊被用于低粘度涂料组合物。

[0028] 优选地,本发明所述方法中的涂布辊具有可变形的表层,其中所述表层带有如上所述的雕刻结构。这种涂布辊可被用于涂布具有相当不同粘度(从约0.7mPa.s至高于10000mPa.s的低剪切粘度)的涂布液,但其尤其适用于约1-1500mPa.s或1-500mPa.s的(极其)低粘度的涂料组合物。另外一个优势在于:它允许沉积厚度低至1μm的湿涂层。

[0029] 本发明所述方法中使用的涂布辊能够具有不同直径,这也取决于其长度。较大的长度将导致更硬且尺寸更稳定的辊,从而更好控制涂层的厚度和均质性;而较低的辊直径可导致较小的偏移(末端缺陷)。通常,在根据本发明所述方法中,使用直径为100-500mm,优选地为200-400mm的涂布辊。辊的长度可变化很大,其取决于应该被涂布的片材的宽度。

[0030] 可通过垂直移动涂布辊至相对于支承辊的不同位置来控制 and 调节涂布辊相对于支承辊的位置,其中所述支承辊通常处于固定的位置。以这种方式,支承辊和涂布辊之间的距离(间隙)可被精确设置。间隙甚至可被设置为稍微小于片材1的厚度(被称为“负间隙”),从而导致可变形的辊2在接触片材表面之后稍微变形和更好控制沉积在片材上的涂布液的量。

[0031] 在本发明的优选实施方式中,利用具有可变形表层的涂布辊和支承辊之间的负间隙操作所述方法。

[0032] 在根据本发明所述方法中,可利用多种已知方法将液态涂料组合物的表层涂覆在涂布辊2上,优选地,通过利用计量或定量装置(例如利用定量辊4)涂覆液态涂料组合物来控制液态涂料组合物的量。典型地,在根据本发明所述方法中,如此多涂布液被涂覆在辊上以致于至少在基材表面和涂布辊之间形成上游液体水坑5(puddle),任选地形成薄膜裂缝处的下游水坑6;在薄膜裂开之后,一些涂布液残留在辊表面和/或凹处中(图中以灰色代表涂布液)。水坑5很重要,因为它起着充分润湿辊2的表面的功能,并起着辊表面上凹处的闭包或密封的作用以防止夹杂空气(否则这将导致涂布液中的气泡和涂层缺陷)。经过辊之后,利用运送装置7将经涂覆片材运输至例如随后的干燥和固化步骤。

[0033] 图2示意性地展示了在片材涂布方法中怎样形成厚边(按照发明人所述)。从图1中所示的情况开始,该方法演化成了图2a的情况,其中片材几乎离开间隙区域(仅部分片材,

支承辊未被展示)。发明人观察到:此时至少部分液体水坑5和6被转移到移动片材的后缘并在此处(在片材的边缘)形成相对厚的涂层8(图2b)。由于重力并取决于涂料性能(粘度、表面张力、干燥时间等)和基材,这种“过量”的涂布液可部分弄平并在较大区域扩展;从而导致任选的干燥和固化涂层步骤之后同样较厚的涂层。如从文献所知以及如以下所示,可通过优化多个工艺参数来一定程度减少这种厚边形成。

[0034] 图3阐明了本发明所呈现的解决方案。从图2a中的情况开始,片材的运送被停止以创造3a或3b的情况。在这些情况下,片材传送已经停止但涂布辊继续旋转,在这个位置,涂布液仍然在旋转的涂布辊和已停止片材的边缘之间形成薄膜桥接(涂布液的弯月形液面6a或6b被维持)。原则上,还可以移动片材稍微超过所述点,然后将其向后移动以再次形成弯月形液面。操作工艺的这种方式被认为包括在本发明所述方法中。然而,再次形成弯月形液面可能很困难;且如果成功再次形成弯月形液面,包括这种恢复弯月形液面的步骤的方法可能不太有效地减少厚边,这很可能是因为过量的涂布液在片材的较大表面已被稍微弄平。

[0035] 在这个工艺步骤中,片材边缘上和通过弯月形液面与涂布辊桥接的过量涂布液现在被涂布辊的传递表面(包括任何凹处或凹槽(如果存在于其中))至少部分带走。在这个步骤期间,可观察到弯月形液面的尺寸减小。例如,弯月形液面最初可遍及片材的全宽出现,然后开始从一边到另一边消失。当弯月形液面已被破坏或完全消失时,这种过量涂布液的消除将停止。然后可重新启动经涂覆片材的运送。优选地,涂布辊具有可变形的辊表面,更优选地,所述表面含有凹处,因为已发现这些对这种过量液体消除效果有正面影响。

[0036] 在根据本发明所述方法中,待被涂布的片材优选地是矩形的,特别地,其端侧(厚边可于此处形成)优选地与涂布辊轴和表面完全对齐(即平行)以有效且高效地除去过量涂布液。

[0037] 如图3a中所示,当片材边缘仍然接触涂布辊时,片材的运送可被停止。这种位置的潜在缺点可能是:将额外的涂布液从辊转移至片材的端侧,尤其是如果这种接触使涂布辊表面变形。因此,在本发明的优选实施方式中,在使涂布辊经过片材仅“接触”涂布辊表面(或者更精确地说,片材接触涂布辊表面上的涂布液)的位置之后中断片材的运送,且弯月形液面被维持。

[0038] 在本发明的更优选实施方式中,通过使片材停止在片材末端不使涂布辊表面变形、而仅通过涂布液的弯月形液面接触表面的位置来中断片材运送(参见图3b)。还可以通过停止-启动操作序列来实现片材在这种位置的停止以便将片材边缘定位于相对于涂布辊表面的最佳位置。

[0039] 在本发明所述方法的更优选实施方式中,片材经过涂布辊之后,片材运送中断;然后涂布辊被向上移动至新位置以致于片材不再接触涂布辊表面或者不再使涂布辊表面变形,但停止的片材和旋转的涂布辊之间的液态涂料组合物的弯月形液面被维持。可连续或同时执行这些步骤。优选地,运送的停止和涂布辊的移动同时进行。这种联合动作的优势为:更好地控制涂布液弯月形液面的维持和更有效地从片材边缘移除过量的涂布液;以及由额外工艺步骤引起的总生产力损失极少。

[0040] 在本发明所述方法的其他实施方式中,片材经过涂布辊之后,片材运送中断;然后片材被向下移动以使片材不再接触涂布辊表面或者不再使涂布辊表面变形,但停止的片材

和旋转的涂布辊之间的液态涂料组合物的弯月形液面被维持。例如,可通过降低支承辊和/或片材运送装置使片材稍微移开涂布辊。可连续或同时执行这些步骤。优选地,运送的停止和片材的移动同时进行。

[0041] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述方法还包括下述步骤:在片材运送停止的同时或者在片材运送刚刚停止之后,调节涂布辊的旋转速度以进一步优化移除过量涂布液的效率。增加的速度被发现能够增强和加速带走液体,即缩短最初维持的弯月形液面完全消失的时间,从而降低中断时间并增加总生产力。

[0042] 在根据本发明的方法中,片材运送将被中断时片材和涂布辊之间的距离将取决于一些变量,其可任选地通过向上移动涂布辊(或向下移动片材)被控制;所述变量包括涂布液性能,如流变学或表面张力、运送速度、涂布辊的旋转速度、涂布辊表面性能(凹处、变形)、片材边缘几何学等。本领域技术人员将能够利用一些实验确定合适的条件;最初维持弯月形液面是关键参数。典型地,片材和涂布辊之间的距离将在约0.1-2mm范围内以有效减少厚边。

[0043] 在根据本发明所述方法中,片材运送的中断优选地被维持直至涂布辊尽可能多地带走过量涂布液,随着遍及片材全宽的弯月形液面的消失,这通常是可见的。中断时间取决于一些变量,如上文关于中断的位置所示(片材到涂布辊表面的距离和涂布辊的旋转速度)。本领域技术人员将能够利用一些实验确定合适的时间选择和条件。典型地,经涂覆片材运送的中断时间将为约1-15或2-10秒以有效减少厚边。这个中断时间之后,可再次运送涂料片材以用于进一步的工艺步骤,涂布辊可被移动到它之前的位置,辊速度可被重置为原始值,新片材可被供应至涂布辊和支承辊。

[0044] 在根据本发明所述方法的优选实施方式中,运送经涂覆片材的中断(停止和重启)伴随着同时中断供应待被涂覆的新片材以优化该方法的总效率。

[0045] 根据本发明的方法还可包含有助于进一步抑制边缘缺陷的其它步骤或措施,如从现有技术中所知的那些。例如可使用具有较高固体含量的涂料组合物来降低湿薄膜厚度,或者可使用具有其它粘度的组合物。或者,可调节涂覆和干燥涂料组合物期间的温度以更好地控制例如溶剂蒸发和涂层的流变学性能的变化。

[0046] 在优选的实施方式中,根据本发明所述方法还包括下述步骤:在片材已完全经过涂布辊之前,通过降低被定量供给涂布辊的涂料组合物的量来减少上游的液体水坑,但要注意水坑不能完全消失。可在一个或多个步骤中,或者甚至在涂布单一片材期间连续降低涂料组合物的剂量。优选地,根据片材涂布的进程降低剂量;即仅在片材涂布操作即将结束时降低被定量的涂料的量以使可被转移到片材后缘的过量涂布液减至最少。如果在根据本发明所述方法中使用定量辊,那么定量辊与涂布辊接触时的压力可(动态地)变化以调整被定量的涂布液的量。

[0047] 例如,可通过利用可调计时器或其它控制装置设置间隔来控制根据本发明所述方法中的所述步骤和任选地随后步骤(如重启运送)。可通过实施一些实验确定合适的时间间隔,其将取决于片材的类型及其尺寸,和其它工艺变量。

[0048] 本发明还涉及适用于操作根据本发明所述方法的辊式涂布设备,其中所述设备至少包含涂布辊;支承辊;经涂覆片材运送装置;和根据片材在设备中的位置操纵片材运送装置的控制装置(即停止和重启运送)。

[0049] 根据本发明的设备包含经涂覆片材运送装置和根据片材在设备中的位置操纵片材运送装置的控制装置。片材运送装置是本领域技术人员已知的,其也被称为出口台(outlet table)。合适的装置可包含辊的集合、一个或多个运输带等。在操作期间,根据片材在设备中的位置操纵片材运送装置的装置和其它装置一起用于中断片材的运送,其优选地包括至少一个传感器以确定片材(的边缘)的位置并使运送实际停止在期望的位置。或者,直至完整的涂布操作(包括根据本发明所述方法的如上所述的移除过量液体)已经结束,才利用片材运送装置主动运输经涂覆片材。在这种情况下,最初利用送料机和/或涂布辊/支承辊完成片材的运送,当片材已经过辊时,传送自动停止。优选地,设备的片材运送装置包含阻断机构(如可调节的片材和运送装置的接触表面之间的摩擦力水平),以接受移动的片材(不降低其速度以保障涂覆均匀的涂层厚度)以及一旦移动的片材已经经过过辊,便使经涂敷片材停止在期望的位置。

[0050] 优选地,根据本发明的设备还包含至少一个用于设置可调节间隔的控制器(如定时器)以执行根据本发明所述方法的多个步骤;如重启经涂覆片材的运送。

[0051] 在优选的实施方式中,根据本发明的设备还包含定位工具以上下移动涂布辊至相对于支承辊的不同位置。可在操作设备期间使用这些移动涂布辊的装置来设置和控制涂布辊和支承辊之间的间隙,以及创造涂布辊和片材后缘之间的期望距离,其中在该距离时,运送被中断。优选地,这些装置允许与操作片材运送装置的控制装置协调(如同时)操作。为了使被良好控制的涂布方法成为可能,所述装置优选地能够高精度地放置涂布辊,优选地,涂布辊到支承辊的距离的实际值与设定值的偏差为至多约0.1mm,更优选地至多0.05mm。

[0052] 优选地,根据本发明的设备还包含如上文所述的用于本发明所述方法的,或者如从文献中所知的任何特征和功能。

[0053] 本发明还涉及制造抗反射(AR)涂层透明不连续基材的方法,其包括下述步骤:

[0054] • 利用根据本发明的辊式涂布方法将液态AR涂料组合物涂覆在基材上;和

[0055] • 干燥和固化涂覆后的涂层。

[0056] 液态AR涂料组合物通常包含至少一种粘合剂、至少一种成孔剂和至少一种溶剂。合适的组合物包含基于有机和/或无机化合物的粘合剂,如导致多孔无机氧化物(例如二氧化硅)涂层的那些组合物。许多出版物中已描述了这种组合物,包括EP0597490、US4830879、US5858462、EP118125、W02007/093339、W02008/028640、EP1674891、W02009/030703和W02011/157820。

[0057] 在根据本发明的方法中,使用的液态涂料组合物可包含至少一种无机氧化物前体作为粘合剂,它在干燥和尤其是固化组合物之后将形成薄膜并粘合可能存在于涂层中的颗粒,从而为AR层提供机械性能和对基材的粘附性。无机氧化物前体可以是无机金属盐或有机金属化合物(优选地是金属醇盐)和它们的组合物。在本申请中,硅(Si)被认为是金属。合适的金属包括Si、Al、Ti、Ta、Nb和Zr,以及它们的混合物。优选的前体包括Si醇盐,如四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四异丙醇钛、硝酸铝、丁醇铝、硝酸铋和丁醇锆。这种化合物可已被提前反应或提前水解以形成寡聚物,典型地是纳米颗粒的形式。更优选地,所述至少一种前体包含TMOS和/或TEOS。

[0058] 在根据本发明所述方法中使用的涂料组合物还含有至少一种成孔剂,其有助于在最终AR层中产生合适多孔性以提供期望的折射率。涂料组合物已经含有溶剂和来自有机金

属前体化合物的有机配体。这些化合物本身将已经诱导无机氧化物层的一些多孔性。优选地,组合物包含额外的成孔剂以增加和控制多孔性和孔径。合适的成孔剂包括有机化合物(如较高沸点(即较低挥发性)的溶剂、表面活性剂和有机聚合物)和具有亚微米粒径的无机颗粒,即纳米颗粒。

[0059] 在将涂料涂覆至基材之后的初始阶段,作为成孔剂的有机化合物可以溶解的、分散的或其它形式存在。干燥和/或固化涂层之后,这些化合物可被除去;例如通过蒸发或将涂层暴露至用于(聚合的)化合物的溶剂并从涂层中提取化合物。或者,可在于高于化合物或有机聚合物的分解温度的温度下热固化涂层期间除去成孔剂。还可以应用溶解和降解/蒸发化合物(如聚合物)的联合处理。

[0060] 合适的聚合物包括可从涂层中被除去的那些,其提供约30-150nm或50-125nm的期望孔径。实例包括苯乙烯、丙烯酸和烯属聚合物,包括均聚物和多种共聚物。US4446171中描述了多种合适的有机聚合物,包括PMMA、硝化纤维、乙酸丁酸纤维素、聚乙烯醇和羟基-官能丙烯酸共聚物。US5858462中使用聚乙酸乙烯酯。在EP0835849和US2008/0241373 中,聚氧化乙烯被用作成孔剂。

[0061] 在根据本发明所述方法中,还可以使用无机纳米可以作为涂料组合物中的成孔剂。合适的纳米颗粒包含至少一种无机或金属氧化物或氟化物,或无机或金属氧化物或氟化物前体。合适颗粒的实例是包含氟化锂、氟化钙、氟化钡、氟化镁、二氧化钛、氧化锆、铈掺杂氧化锡、氧化锡、氧化铝、二氧化硅的颗粒。优选地,金属氧化物是氧化铝或二氧化硅。优选地,颗粒包含二氧化硅,更优选地颗粒包含至少60质量%,甚至更优选地至少80质量%,最优选地至少90质量%的二氧化硅。

[0062] 优选地,纳米颗粒的平均粒径低于500nm,更优选地低于250、125、100或50nm。对于非球形颗粒,粒径被定义为 $0.5 \times (\text{长度} + \text{宽度})$;对于球形颗粒,粒径被定义为直径。优选地,平均粒径 $\geq 5\text{nm}$,更优选地 $> 7\text{nm}$ 或 $> 10\text{nm}$ 。可通过下述方法确定粒径:将颗粒的稀释悬浮物分散在表面,然后利用显微技术(优选地是扫描电子显微技术(SEM)或原子力显微技术(AFM))测量单个颗粒的尺寸。优选地,通过测量100个单独颗粒的尺寸来确定平均尺寸。

[0063] 纳米颗粒可以是实心的、多孔的或空心的。在实心颗粒的情况下,涂层中的多孔性主要来源于未被粘合剂充满的非理想包装的颗粒之间的空间。优选地,使用具有不同形状或不同粒径分布的颗粒。例如US2432484和EP1430001以及其中所引用的文件中描述了这种涂层的实例。在涂料组合物中使用多孔纳米颗粒将进一步有助于控制固化的涂层中的多孔性。

[0064] 在实施根据本发明所述方法的优选方式中,使用空心金属氧化物纳米颗粒作为成孔剂。优选地,颗粒的空隙尺寸 $> 5\text{nm}$,更优选地 > 10 、20或30nm。优选地,空心核 $< 500\text{nm}$,更优选地 < 250 、125、100或甚至50nm。合适的颗粒和涂料组合物如US20060182945中所述。

[0065] 涂料组合物还可包含具有金属氧化物壳和有机核的核壳纳米颗粒,与上文所述的有机聚合物类似,所述核在固化涂层期间或之后被除去以导致嵌入涂层的空心颗粒。优选地,有机核的尺寸与早前所述的空心核的尺寸相似。优选地,有机核是有机聚合物(如上述那些),其可通过溶剂提取,和/或热降解和蒸发被除去。

[0066] 多种出版物和其中所引用的文件中已描述了合适的核壳颗粒,包括US5100471、US6685966、W02008028640、W02008028641和W02009030703。

[0067] 优选地,用于AR涂料组合物的合适溶剂可与水混溶或者能够至少溶解一定量的水。实例包括有机溶剂,如酮类、酯类、醚类、醇类和它们的化合物。优选地,溶剂是醇,更优选地是低级脂肪醇,如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。乙醇和异丙醇是特别优选的溶剂。

[0068] AR涂料组合物被涂覆在其上的透明基材可广泛变化,其可以是有机或无机的并可具有多种几何尺寸,但优选地是扁平的矩形片材。优选地,基材对至少可见光是透明的。合适的基材包括无机玻璃(例如硼硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、玻璃陶瓷、铝硅酸盐玻璃)和塑料(例如PET、PC、TAC、PMMA、PE、PP、PVC和PS)或复合材料(如层压制品)。优选地,基材是玻璃(如低铁钠钙玻璃或硼硅酸盐玻璃);优选地是平板玻璃(如浮法玻璃),或者具有光滑表面或有图案表面的辊压玻璃。

[0069] 涂料组合物可被直接涂覆在基材上,但也可被涂覆在已存在于基材上的另一个涂层(如碱离子阻挡层或粘附促进层)上。

[0070] 根据本发明的方法还可被用于涂覆多于一个涂层,其中在涂覆每层之后进行中间干燥。在一些实施方式中,在涂覆一些或所有层之后,进行中间干燥和固化。

[0071] 优选地,涂料组合物被涂覆在基材上以制造(单层)AR涂层,其中所述AR涂层的湿厚度将导致干燥和/或固化后的厚度为约20nm或更高;优选地,涂覆后的固化涂层的层厚度为至少约50或70nm且至多约200、180、160或140nm。在多层涂层的情况下,本领域技术人员可选择不同的层厚度和/或具有不同组合物和折射率的层。

[0072] 在根据本发明的方法中,干燥和固化涂覆后的涂料组合物将包含下述步骤:干燥至蒸发至少部分溶剂和其它挥发组分,然后固化至粘合剂完全反应成例如无机氧化物,任选地除去残渣和不挥发的有机组分。

[0073] 干燥优选地发生于环境条件下(例如15-30℃),但也可以利用提高的温度(例如高达约250℃,更优选地高达100、50或40℃)来缩短总干燥时间。可通过使用惰性气流或降低压力来促进干燥。本领域技术人员可基于待被蒸发的溶剂或稀释剂确定具体的干燥条件。

[0074] 干燥之后,即实质上除去挥发组分之后,优选地固化被涂覆的涂层。可使用多种技术进行固化,包括热固化、快速加热、紫外线固化、电子束固化、激光引发固化、伽马辐射固化、等离子体固化、微波固化和它们的组合。固化条件取决于涂料组合物和粘合剂的固化机制以及基材的类型。本领域技术人员能够选择合适的技术和条件。对于无机氧化物前体作为粘合剂,在例如高于120℃或高于250℃的温度下的热固化涂层是优选的。对于塑料基材,这种条件通常是不可能的。在这种情况下,可有利地利用快速加热以使基材暴露至高温降至最小限度;如例如W02012037234中所述。

[0075] 固化涂层之后,可通过已知方法任选地(进一步)除去包括有机成孔剂的残留有机物;例如通过将涂层暴露至溶剂并从涂层中提取有机化合物。或者可通过在高于有机聚合物的分解温度的温度下加热来除去有机化合物或聚合物。在至少几分钟期间,合适温度为从约250℃至900℃,优选地高于300、400、450、500、550或600℃。这种加热将还促进由无机氧化物前体形成氧化物,尤其是当氧存在时;从而导致通过煅烧固化和除去有机物。

[0076] 在优选的实施方式中,通过加热连同热固化涂层来除去有机物。例如,在无机玻璃基材的情况下,可在相对高的温度(高达玻璃的软化温度)下进行固化。这种加热固化优选地在空气存在时进行,其在例如玻璃产业中常常被称为烧制。如果期望,空气可包含增加量的水(蒸气)以进一步增强固化和无机氧化物涂层的形成。通过这种方法得到的产物通常是

完全的无机多孔涂层。

[0077] 在更优选的实施方式中,将这种固化步骤与玻璃回火步骤结合;即在几分钟内将涂层玻璃基材加热至约600-700℃,随后淬火,以导致AR涂层钢化玻璃或安全玻璃。

[0078] 本发明还涉及通过根据本发明所述方法可得到的(或得到的)AR涂层透明基材,如上文所述,其包括所描述的特征和实施方式的组合和 小变化。

[0079] 抗反射涂层或光反射减少涂层是光从基材表面的反射相对于未被涂覆的基材减少的涂层;优选地在425-675nm之间的可见光谱区内的一种或多种波长。

[0080] 典型地,通过根据本发明所述方法可得到的AR涂层基材展示出良好的AR性能,同时具有人眼可见的缺陷的边缘区域很小。优选地,这种AR涂层基材具有至多10mm,更优选地至多8、6或5mm的具有可见缺陷的边缘区域。

[0081] 根据本发明的AR涂层基材可被用于许多不同的应用和最终用途中,例如玻璃上釉、用于太阳能组件的保护玻璃(包括热和光电太阳能系统)或用于电视屏幕和显示器的保护玻璃。因此,本发明还涉及包含利用根据本发明所述方法得到的AR涂层基材的物品。这种物品的实例包括太阳能板(如热太阳能板或光电组件)、监视器、用于移动电话的触屏显示器、平板电脑或一体式电脑和电视机。

[0082] 在本说明书和权利要求中,单词“包含”和“含有”以及它们的变体表示“包括但不限于”,并不意欲(且不)排除其它添加剂、组分、部分、整体或步骤。

[0083] 在本说明书和权利要求中,除非上下文另有要求,否则单数包含复数。特别地,当使用不定冠词时,除非上下文另有要求,否则描述的内容将被理解为考虑复数以及单数。

[0084] 当针对特定的或优选的技术方案、实施方式或实施例描述特征、数值、特性、化合物、部件、工艺条件等时,除非另有声明或明显与其矛盾,这些特征、数值、特性、化合物、部件、工艺条件等应被理解为适用于本文所述的任何其它技术方案、实施方式或实施例。

[0085] 本发明将被下述实验进一步阐明,但其不局限于此。

[0086] 辊式涂布

[0087] 两种不同类型的玻璃片材被用作基材:

[0088]

G1	2 mm 厚的浮法玻璃; 650×450 mm; 具有有缝的或 K-边缘 (来自 Guardian 的 UltraWhite™)
G2	3.2 mm 厚的具有粗面的结构化玻璃; 900×650 mm; 具有 圆形的或 C-边缘 (来自 GMB Interfloat, DE 的 SILK)

[0089] 作为涂布液,可以用名为 KhepriCoat® 的AR涂料组合物(DSM Advanced Surfaces BV,NL)来涂覆。

[0090] RCLM-1300正向辊式涂布设备(Buerkle GmbH,DE)被用于所有试验中。该设备装备有涂布辊并具有96TPI/70°V型凹槽,其中所述涂布辊具有由50Shore A EPDM橡胶(5By1,灰色)制成的表面盖层。使用具有光滑镀铬表面的支承辊和定量辊。利用具有多个辊的出口台带走和运送经涂覆片材。

[0091] 在玻璃运送速度为8m/min且涂布辊和定量辊以8m/min旋转时进行实验。将涂布辊和支承辊之间的空隙设置为比将被加工的玻璃片材的厚度小 1.0 ± 0.1 mm。定量辊挤压涂布辊以导致橡胶表面约 0.45 ± 0.05 mm的形变。

[0092] 涂覆湿涂层之后,在室温下干燥片材至少5分钟,然后在650℃下固化2-4分钟。

[0093] 为了对玻璃片材后端处的“厚边”效果的减少进行分类,使用下述三个类别:

[0094]

坚硬	厚重的边缘层;干燥/固化之后导致明显偏离的边缘
中等	中等边缘层;干燥的/固化的涂层中可见颜色差异
柔软	厚度稍有变化;干燥/固化之后,看起来不同,但展示出AR性能

[0095] 对经涂覆片材进行视觉评估和分类,手动测量边缘层的宽度。以中等边缘+柔软边缘的结合给出柔软边缘的宽度。结果被报告为平均值(avg)以及标准偏差(std)和所评估片材的数目(n)。

[0096] 对比实验A

[0097] 如上所示涂布G1类型的玻璃片材。干燥和固化之后,经涂覆片材展示出厚的、偏离的后缘层,其具有不同色彩且是朦胧的。这种边缘缺陷的宽度为约16mm;参见表1。这种类型的厚边带是商业上无法接受的。

[0098] 实施例(Ex)1

[0099] 重复对比实验(CE)A,但在本例中,不驱动出口台的辊,并用若干层的丝质纸($21\text{g}/\text{m}^2$;来自Brangs&Heinrich BV,NL)覆盖它。现在,玻璃片材滑过丝质纸,其不被主动运送。调节纸层的数目和出口台的高度以使得:当片材离开涂布辊时即停止,同时仍然维持涂布辊和片材之间的涂布液的弯月形液面。几秒之后,弯月形液面开始越过片材的全宽从一端到另一端消失,并看到涂布液被旋转的涂布辊带走。约10秒之后,弯月形液面显示出已离开,然后移动经涂覆片材并供应新的片材。

[0100] 如表1所示,产生了边缘缺陷的显著减少;其中可见的偏离边缘区和过渡区为几毫米。这种类型的边缘带在市场上(例如对于太阳能应用)通常是可接受的。

[0101] 对比实验B和实施例2

[0102] 使用G2类型的玻璃片材重复CE A和实施例1。经过涂布辊之后不立即停止片材再次导致厚边。

[0103] 如实施例1那样进行实施例2,但包括:在片材停止在覆盖有丝质纸的出口台的时候,向上移动涂布辊约2.0mm(同时初始维持弯月形液面)。经涂覆片材展示出狭窄的中等边缘带,逐渐变成仅显示出较小的反射颜色差异的区域。

[0104] 实施例3

[0105] 重复实施例2,但现在,当片材已经过涂布辊一半时,另外将定量辊压力的设定值增加0.1mm(以减少定量供给涂布辊的涂料的量)。由此得到的片材仅显示出小于8mm的中等边缘区域。

[0106] 表1

[0107]

实验	玻璃	后缘评估						
		坚硬		中等		中等+柔软		<i>n</i>
		<i>avg (mm)</i>	<i>std</i>	<i>avg (mm)</i>	<i>std</i>	<i>avg (mm)</i>	<i>std</i>	
CE A	G1	16.4	1.4	-		-		7
Ex 1	G1	-		4.0	1.4	6.7	2.8	14
CE B	G2	11.0	0.7	-		-		5
Ex 2	G2	-		4.6	1.0	16.1	2.2	10
Ex 3	G2	-		7.7	2.2	-		9

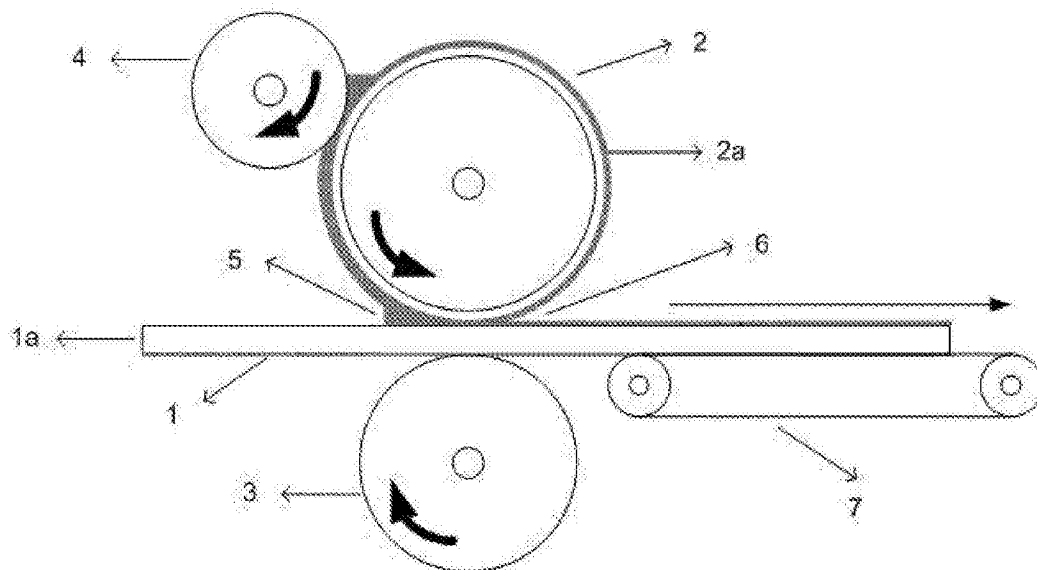


图1

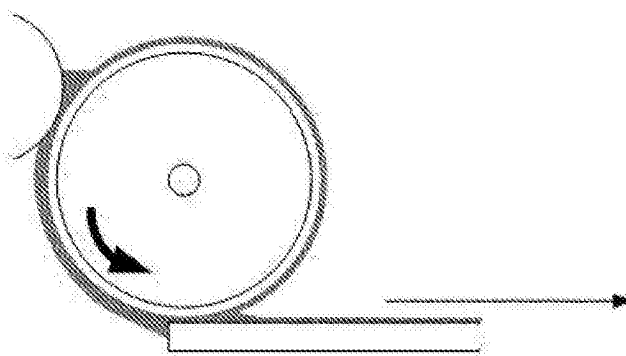


图2a

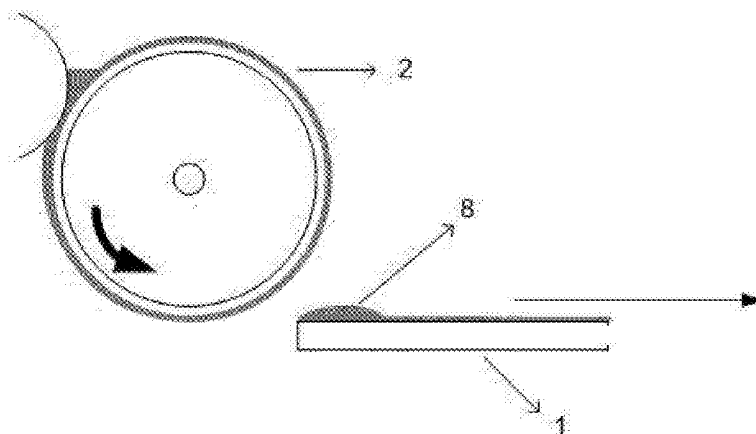


图2b

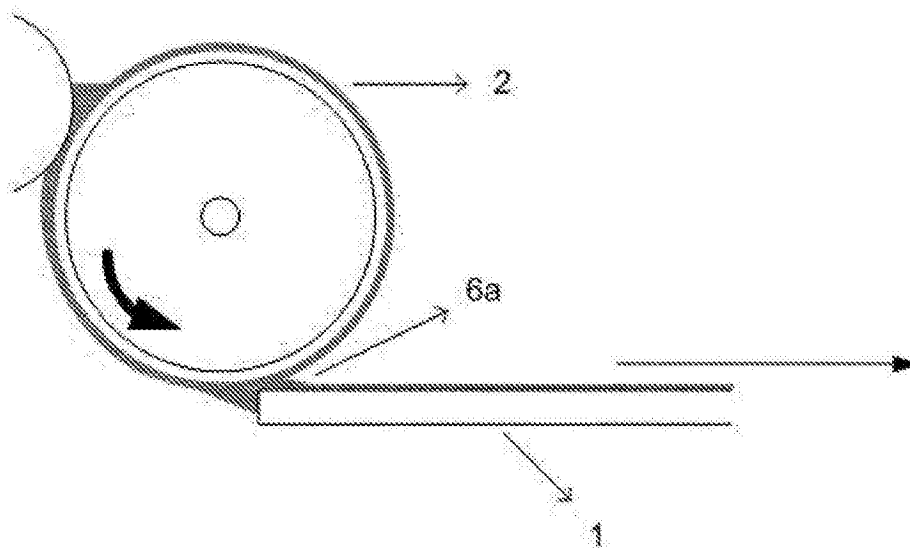


图3a

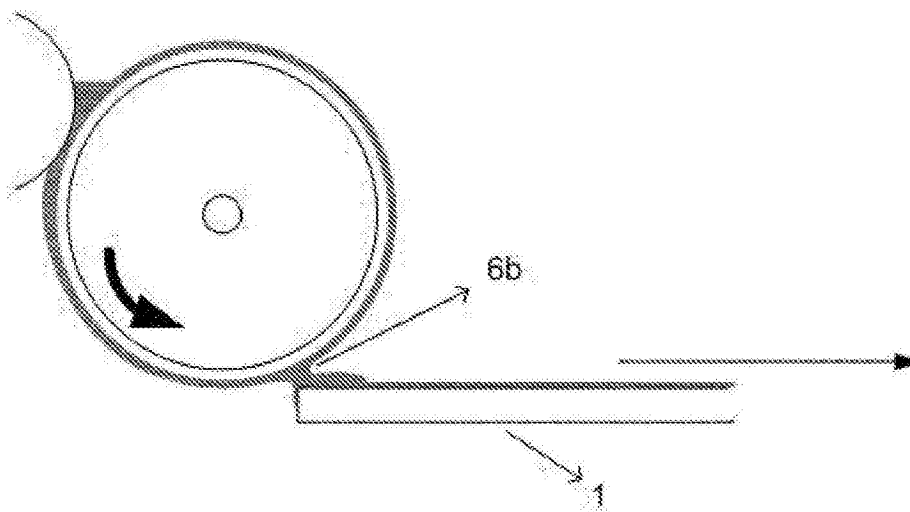


图3b