



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104507589 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201380016505.0

(22)申请日 2013.03.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104507589 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30) 优先权数据

61/617,842 2012.03.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/032887 2013.03.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/148407 EN 2013.10.03

(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 迈克尔·L·斯坦纳

威廉·D·科焦

托马斯·J·卢德曼

埃米莉·L·雷克谢森

威廉·R·达德利

史蒂文·J·麦克曼

迈克尔·L·鲁格瑟格尔

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int.Cl.

B05D 5/06(2006.01)

B05D 7/00(2006.01)

G02B 1/14(2015.01)

B05D 1/26(2006.01)

B05D 1/30(2006.01)

审查员 李椰

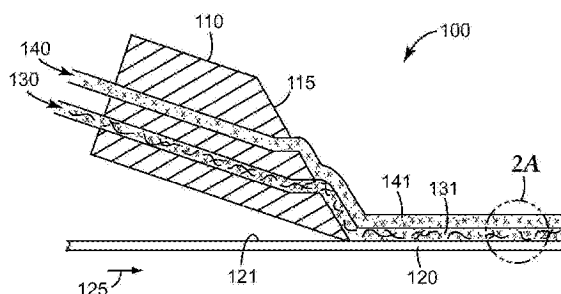
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

低折射率材料的保护涂层

(57)摘要

本发明描述了一种低折射率材料的保护涂层以及一种用于制备受保护低折射率材料的方法。所述保护涂层部分地穿过低折射率材料的孔,从而提供保护所述孔的密封,并且可通过在所述受保护低折射率材料的特性方面形成梯度来加强构造。本发明还提供了一种具有受保护低折射率材料的扩散低折射率光学元件和设置在所述低折射率材料上的扩散层。



1. 一种方法,包括:

将第一溶液涂布在光学元件的主表面上,所述第一溶液包括多个热解法金属氧化物颗粒、粘合剂和溶剂,其中所述粘合剂在所述溶剂中具有第一浓度;

将第二溶液涂布在所述第一溶液上,所述第二溶液包括以第二浓度处于所述溶剂中的所述粘合剂,所述第二浓度不同于所述第一浓度;以及

从所述第一溶液和所述第二溶液中去掉所述溶剂以形成受保护膜,

其中所述受保护膜包括:

设置在所述光学元件的所述主表面上的低折射率层,其中所述低折射率层包括多个互连空隙并且具有1.3或更低的有效折射率,以及

在所述低折射率层上的聚合物保护层,

其中所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比在所述受保护膜的厚度方向上增大。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中涂布所述第一溶液和所述第二溶液是利用坡流涂布机、多层槽式涂布机或它们的组合同时进行的。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中涂布所述第一溶液和所述第二溶液是利用幕帘式涂布机按顺序进行的。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一浓度低于所述第二浓度。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比从所述光学元件近侧的小于1:2增大至所述受保护膜的外表面近侧的大于1:1。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光学元件包括涂布在其上的第三溶液,所述第三溶液包含第二多个金属氧化物颗粒、所述粘合剂和所述溶剂,其中所述粘合剂在所述溶剂中具有第三浓度,并且所述第一溶液涂布在所述第三溶液上。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述第三浓度低于所述第一浓度。

8. 根据权利要求1所述的方法,还包括分散于所述第一溶液或所述第二溶液中的至少一种中的漫射体颗粒。

9. 根据权利要求1所述的方法,还包括:

将第四溶液涂布在所述受保护膜上,所述第四溶液包括第二粘合剂和第二溶剂,其中所述第二粘合剂在所述第二溶剂中具有第四浓度;

将第五溶液涂布在所述第四溶液上,所述第五溶液包括以第五浓度处于所述第二溶剂中的第三粘合剂和多个漫射体颗粒;以及

从所述第四溶液和所述第五溶液中去掉所述溶剂以形成扩散膜。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述第二粘合剂和所述第三粘合剂各自独立地选自包括以下的聚合物:聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,或它们的组合。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述漫射体颗粒包括具有介于0.5微米和10微米之间的直径的珠子。

12. 一种制品,包括:

设置在光学元件的主表面上的第一层,所述第一层包含分散于粘合剂中的热解法金属氧化物颗粒和多个互连空隙;

设置在所述第一层上的第二层,所述第二层包含分散于所述粘合剂中的金属氧化物颗

粒,不存在所述多个空隙;和

设置在所述第二层上的保护层,所述保护层包含所述粘合剂,不存在金属氧化物颗粒并且不存在所述多个空隙。

13.根据权利要求12所述的制品,其中所述第一层中的所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比为1:2或更小。

14.根据权利要求12所述的制品,其中所述第二层中的所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比大于1:2。

15.根据权利要求12所述的制品,还包括设置在所述光学元件和所述第一层之间的第三层,所述第三层包含分散于所述粘合剂中的第二金属氧化物颗粒和第二多个空隙。

16.根据权利要求12所述的制品,还包括分散于所述第一层、所述第二层或所述保护层中的至少一者中的漫射体颗粒。

17.根据权利要求15所述的制品,还包括分散于所述第三层中的漫射体颗粒。

18.根据权利要求12所述的制品,其中所述第一层具有1.3或更小的有效折射率。

19.根据权利要求12所述的制品,还包括:

设置在所述保护层上的第三层,所述第三层包含第二粘合剂;和

设置在所述第三层上的第四层,所述第四层包含多个漫射体颗粒和第三粘合剂。

20.根据权利要求19所述的制品,其中所述第二粘合剂和所述第三粘合剂各自独立地选自包括以下的聚合物:聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,或它们的组合。

低折射率材料的保护层

背景技术

[0001] 具有纳米级孔或空隙结构的制品基于由其纳米空隙组合物提供的光学、物理或机械性能可用于多种应用。例如，纳米空隙制品包括至少部分地围绕孔或空隙的聚合物固体网络或基质。孔或空隙通常被气体(例如空气)填充。纳米空隙制品中的孔或空隙的尺寸总体上可描述为具有可以在约1纳米至约1000纳米范围内的平均有效直径。国际纯粹与应用化学联合会(The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)已定义纳米多孔材料的三个尺寸类别：空隙小于2nm的微孔、空隙在2nm与50nm之间的中孔和空隙大于50nm的大孔。上述不同尺寸类别中的每一种都可为纳米空隙制品提供独特的性质。

发明内容

[0002] 本发明描述了一种低折射率材料的保护层，和一种用于制备受保护低折射率材料的方法。保护层部分地穿过低折射率材料的孔，从而提供保护该孔的密封，并且通过在该受保护低折射率材料的特性方面形成梯度可加强该构造。本发明还提供了一种具有受保护低折射率材料的扩散低折射率光学元件和设置在该低折射率材料上的扩散层。在一个方面，本发明提供了一种方法，该方法包括将第一溶液涂布在基材上，该第一溶液包括多个金属氧化物颗粒、粘合剂和溶剂，其中该粘合剂在该溶剂中具有第一浓度；将第二溶液涂布在第一溶液上，该第二溶液包括以第二浓度处于该溶剂中的粘合剂，该第二浓度不同于第一浓度；以及从第一溶液和第二溶液中去除溶剂以形成受保护膜，其中粘合剂与金属氧化物颗粒的重量比在受保护膜的厚度方向上增大。

[0003] 在另一个方面，本发明提供了一种方法，该方法包括将第一溶液涂布在基材上，该第一溶液包括多个金属氧化物颗粒、粘合剂和溶剂，其中该粘合剂在该溶剂中具有第一浓度；将第二溶液涂布在第一溶液上，该第二溶液包括以第二浓度处于该溶剂中的粘合剂，该第二浓度不同于第一浓度；以及从第一溶液和第二溶液中去除溶剂以形成受保护膜，其中粘合剂与金属氧化物颗粒的重量比在受保护膜的厚度方向上增大。该方法还包括将第四溶液涂布在受保护膜上，该第四溶液具有第二粘合剂和第二溶剂，其中该第二粘合剂在该第二溶剂中具有第四浓度；将第五溶液涂布在第四溶液上，该第五溶液具有以第五浓度处于第二溶剂中的第三粘合剂和多个漫射体颗粒；以及从第四溶液和第五溶液中去除溶剂以形成扩散膜。

[0004] 在另一方面，本发明提供了一种制品，该制品包括基材；设置在基材的主表面上的第一层，该第一层包含分散于粘合剂中的金属氧化物颗粒和多个空隙；设置在第一层上的第二层，该第二层包含分散于粘合剂中的金属氧化物颗粒，不存在所述多个空隙；和设置在第二层上的保护层，该保护层包含粘合剂，不存在金属氧化物颗粒并且不存在多个空隙。

[0005] 在另一方面，本发明提供了一种制品，该制品包括基材；设置在基材的主表面上的第一层，该第一层包含分散于粘合剂中的金属氧化物颗粒和多个空隙；设置在第一层上的第二层，该第二层包含分散于粘合剂中的金属氧化物颗粒，不存在所述多个空隙；和设置在第二层上的保护层，该保护层包含粘合剂，不存在金属氧化物颗粒并且不存在多个空隙。该

制品还包括设置在保护层上的第三层,该第三层具有第二粘合剂;和设置在第三层上的第四层,该第四层具有多个漫射体颗粒和第三粘合剂。

[0006] 上述发明内容并非旨在描述本发明的每个所公开实施例或每种实施方案。以下附图和具体实施方式更具体地举例说明了示例性实施例。

附图说明

[0007] 整个说明书参考附图,在附图中,类似的附图标号表示类似的元件,并且其中:

[0008] 图1示出了在基材上涂布两个层的示意图;

[0009] 图2A示出了图1中涂层的一部分的剖视示意图;

[0010] 图2B示出了图2A在干燥方法的过程中的剖视示意图;

[0011] 图2C示出了受保护膜膜的剖视示意图;

[0012] 图3A示出了图2C中受保护膜上涂层的剖视示意图;并且

[0013] 图3B示出了图3A中干燥构造的剖视示意图。

[0014] 附图未必按比例绘制。附图中使用的类似标号是指类似组件。然而,应当理解,使用标号来指代给定附图中的组件并不旨在限制在另一附图中以相同标号标记的组件。

具体实施方式

[0015] 本发明提供了通过将聚合物控制扩散到低折射率层中来密封和加强低折射率热解法二氧化硅涂层的技术。在一个具体实施例中,可利用两个层的同时涂布来影响扩散。在一些情况下,可利用两个层的顺序涂布;然而,顺序涂布优选地以快速连续的方式进行,同时两个涂布层仍在溶液中。利用这些技术,已制备出先前在物理上不可能的受保护膜。

[0016] 超低和低折射率涂层优选地被密封以保护空气孔,这些空气孔提供了对因相邻层而失能的低折射率特性或对环境的低折射率特性。另外,基于热解法二氧化硅的低折射率涂层利用PSA(压敏粘结剂)通常可被配合至另一个表面。然而,因为低折射率涂层包含开孔多孔网络,则PSA在暴露于热和湿度时可流入低折射率膜的孔中。一旦这些孔内的空气被置换,则损失该涂层的有利折射率特性。相似地,如果将低折射率涂层暴露于周围环境中,则水或油可填充这些孔,从而破坏该涂层的低折射率特性。

[0017] 一种密封这些孔的技术可涉及利用一种材料,该材料不能流入低折射率孔中,或高度严格限制流入这些低折射率孔中。这种技术的实例可见于例如标题为“Protected Low Refractive Index Optical Element(受保护低折射率光学元件)”(代理人案卷号66418US002)的共同未决的美国专利申请序列号61/405015中。在一些情况下,已将胶乳或高分子量聚合物用于实现这种密封。在一些情况下,可选择胶乳使得胶乳内的乳液颗粒在涂布过程中太大而不能流入低折射率涂层的孔中。另外,大粒度的胶乳颗粒降低了胶乳的任何扩散。在干燥之后,胶乳可聚结成连续膜,该连续膜由于两个层之间的材料的少量渗透可导致突然折射率转变。这种技术的缺点可包括在密封-热解法二氧化硅界面处的低层间粘合力 and 低表面雾度(由于粗糙度),并且在干燥该膜后还可易于开裂。

[0018] 在一个方面,本发明提供了一种最小化低折射率密封界面处的表面雾度并且还降低由于干燥应力而使膜开裂的方式。通过层间扩散的小心控制,可易于实现具有两个层之间的聚合物梯度的密封低折射率涂层。本文所描述的技术可需要多层涂布方法(或两种流

体涂料的顺序涂布方法),因为低折射率层和密封层两者优选地同时被涂布和干燥。

[0019] 在以下说明中参考附图,附图形成说明的一部分并且通过举例说明的方式示出。应当理解,在不脱离本发明的范围或实质的情况下,设想了其他实施例并可以进行修改。因此,以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0020] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求中使用的表示特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应该理解为在所有情况下均是由术语“约”来修饰的。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,这些近似值可以变化。

[0021] 除非本文内容以其他方式明确指出,否则本说明书和所附权利要求中使用的“一种”、“该”、“所述”或未指明数量的形式涵盖了具有多个指代对象的具体情况。如本说明书以及附加的权利要求中所使用,术语“或”一般以包括“和/或”的意思使用,除非内容另外清楚声明。

[0022] 与空间相关的术语(包括但不限于“下面”、“上面”、“在...下面”、“在...之下”、“在...之上”和“在顶部”),如果在本文中使用,则用于便于描述一个元件相对于另一个元件的空间关系。此类空间相关术语涵盖除示于附图中并且描述于本文中的特定取向之外的装置在使用或运行中的不同取向。例如,如果图中所示单元翻过来或翻转过来,那么先前描述的在其它元件之下或下面的部分就在这些其它元件之上了。

[0023] 如本文所用,例如当元件、组件或层描述为与另一元件、组件或层形成“一致界面”,或在另一元件、组件或层“上”、“连接到”、“耦合到”或“接触”另一元件、组件或层时,其可以直接在所述元件、组件或层之上,直接连接到,直接耦合到,直接接触所述特定元件、组件或层,或者居间的元件、组件或层可能在所述特定元件、组件或层之上,或连接到、耦合到或接触所述特定元件、组件或层。例如当元件、组件或层被称为“直接在另一元件上”、“直接连接到”、“直接耦合到”或“直接接触”另一元件时,没有例如居间的元件、组件或层。

[0024] 本发明涉及包括低折射率层和聚合物保护层的光学元件。聚合物保护层为在老化后实质上不降低该低折射率层的物理特性的稳定保护层。聚合物保护层包含还用于低折射率层中的粘合剂,并且该粘合剂从低折射率层至该聚合物保护层的外表面形成梯度。本发明描述改善具有低折射率层的膜构造的内聚强度的保护层。虽然本发明不受此限制,但是通过讨论下面提供的实例,将认识到本发明的各个方面。

[0025] 本发明的扩散器涂层、制品或构造的一些实施例包括一个或多个低折射率层,该低折射率层包含分散于粘合剂中的多个空隙。空隙具有折射率 n_v 和介电常数 ϵ_v ,其中 $n_v^2 = \epsilon_v$,且粘合剂具有折射率 n_b 和介电常数 ϵ_b ,其中 $n_b^2 = \epsilon_b$ 。一般来讲,低折射率层与光(如在低折射率层上入射或在低折射率层内传播的光)的相互作用取决于多个膜或层特性,例如,膜或层厚度、粘合剂折射率、空隙或孔折射率、孔形状和尺寸、孔的空间分布、和光的波长。在一些实施例中,在低折射率层上入射或在低折射率层内传播的光“识别”或“感受”有效介电常数 ϵ_{eff} 和有效折射率 n_{eff} ,其中 n_{eff} 可用空隙折射率 n_v 、粘合剂折射率 n_b 和空隙孔隙率或体积分数“ f ”表示。在此类实施例中,光学膜或低折射率层足够厚且空隙足够小,使得光不能分辨单个或分开的空隙的形状和特征。在此类实施例中,至少大部分空隙(如至少60%或70%或80%或90%的空隙)的尺寸不大于约 $\lambda/5$,或不大于约 $\lambda/6$,或不大于约 $\lambda/8$,或不大于约 $\lambda/10$,或不大于约 $\lambda/20$,其中 λ 为光的波长。在一些实施例中,一些空隙可为足够小,使得

它们的主要光学作用为降低有效折射率,而其他一些空隙可降低有效折射率和散射光,而其他另一些空隙可为足够大,使得它们的主要光学作用为散射光。

[0026] 在一些实施例中,在低折射率层上入射的光为可见光,意味着光的波长在电磁光谱的可见范围内。在这些实施例中,可见光具有在约380nm至约750nm、或约400nm至约700nm、或约420nm至约680nm范围内的波长。在这些实施例中,低折射率层具有有效折射率,并包括多个空隙,如果至少大多数空隙(如至少60%或70%或80%或90%的空隙)的尺寸不大于约70nm、或不大于约60nm、或不大于约50nm、或不大于约40nm、或不大于约30nm、或不大于约20nm、或不大于约10nm。

[0027] 在一些实施例中,低折射率层足够厚,使得低折射率层具有有效折射率,所述有效折射率可以以空隙和粘合剂的折射率和空隙或孔体积分数或孔隙率表示。在此类实施例中,低折射率层的厚度不小于约1微米或不小于约2微米,或在1至20微米的范围内。

[0028] 当所公开的低折射率层中的空隙足够小且低折射率层足够厚时,低折射率层具有可如下表示的有效介电常数 ϵ_{eff} : $\epsilon_{\text{eff}} = f\epsilon_v + (1-f)\epsilon_b$

[0029] 在这些实施例中,光学膜或低折射率层的有效折射率 n_{eff} 可表示为: $n_{\text{eff}}^2 = fn_v^2 + (1-f)n_b^2$

[0030] 在一些实施例中,如当孔和粘合剂的折射率之间的差异足够小时,低折射率层的有效折射率可由如下表达式估算: $n_{\text{eff}} = fn_v + (1-f)n_b$

[0031] 在这些实施例中,低折射率层的有效折射率为空隙和粘合剂的折射率的体积加权平均值。在环境条件下,空隙含有空气,因此空隙的折射率 n_v 为大约1.00。例如,空隙体积分数为约50%且具有折射率为约1.5的粘合剂的低折射率层具有约1.25的有效折射率。

[0032] 在一些实施例中,低折射率层的有效折射率不大于(或小于)约1.3,或小于约1.25,或小于约1.2,或小于约1.15,或小于约1.1。在一些实施例中,折射率介于约1.14和约1.30之间。在一些实施例中,低折射率层包含粘合剂、多个颗粒、和多个互连空隙或互连空隙的网络。在其他实施例中,低折射率层包含粘合剂和多个互连空隙或互连空隙的网络。

[0033] 多个互连空隙或互连空隙的网络可存在于多种方法中。在一种方法中,在粘合剂混合物中利用高度结构化、高表面积热解法金属氧化物(如热解法二氧化硅)的固有孔隙率以形成结合粘合剂、颗粒、空隙和任选的交联剂或其他辅助材料的复合结构。理想的粘合剂与颗粒的比率取决于用于形成互连空隙结构的方法类型。

[0034] 尽管粘合剂树脂不是形成多孔热解法二氧化硅结构的先决条件,但通常理想的是掺入一些类型的聚合物树脂或粘合剂与金属氧化物网络一起,以改善最终构造的加工、涂层品质、粘附力和耐久性。可用的粘合剂树脂的例子为衍生自热固性、热塑性和UV可固化聚合物的那些。实例包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙酸乙烯基酯共聚物(EVA)、乙酸丁酸纤维素(CAB)聚氨酯(PUR)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯酸酯、环氧化物、有机硅和含氟聚合物,或它们的组合。粘合剂可溶于适当溶剂中,诸如水、乙酸乙酯、丙酮、2-丁酮、异丙醇、甲基乙基酮等,或它们可用作分散体或乳液。一些可用的呈混合物形式的市售粘合剂的例子为可从美国可乐丽公司(Kuraray-USA)、瓦克化学品公司(Wacker Chemical)、泰良公司(Dyneon LLC)和罗门哈斯公司(Rohm and Haas)商购的那些。尽管粘合剂可为聚合物体系,其也可作为可聚合单体体系(如UV可固化或可热固化或可交联体系)加入。这种体系的例子可为UV聚合型丙烯酸酯、甲

基丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、以及它们的混合物。一些典型例子可为1,6己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯。这种体系易得自供应商,如美国特拉华州纽华克的尼奥瑞斯公司(Neo Res(Newark,DE))、美国宾西法尼亚州费城的阿科玛公司(Arkema (Philadelphia,PA))或美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer (Exton,PA))。光化辐射,如电子束(E-束)、 γ 和紫外线辐射为用于引发这些体系聚合的可用方法,其中许多实施例利用紫外线活性体系。其它可用粘合剂体系也可以进行阳离子聚合,这种体系可作为乙烯基醚和环氧化物得到。

[0035] 聚合物粘合剂也可与交联剂一起配制,所述交联剂可与聚合物粘合剂化学结合以形成交联网络。尽管交联的形成不是形成多孔结构或低折射率光学性质的先决条件,但由于其它功能性原因,交联的形成通常是理想的,所述其它功能性原因如改善涂层的内聚强度、对基材的粘合或者耐湿性或耐热性及耐溶剂性。交联剂的特定类型取决于所用的粘合剂。用于聚合物型粘合剂,如PVA的典型交联剂将为二异氰酸酯;钛酸酯,如TYZOR-LA™(可得自美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont,Wilmington,DE));聚(表氯醇)酰胺加合物,如PolyCup172(可得自美国特拉华州威尔明顿的大力神公司(Hercules,Wilmington,DE));多官能团氮丙啶,如CX100(可得自美国特拉华州纽华克的尼奥瑞斯公司(Neo-Res,Newark,DE));和硼酸、二环氧化物、二酸等等。

[0036] 聚合物粘合剂可与颗粒聚集体形成分离相,或可以一定方式分散于颗粒聚集体之间,该方式为通过直接共价键的形成或分子相互作用(如离子力、偶极力、范德华力、氢键和与金属氧化物的物理缠结)将聚集体“结合”在一起形成与金属氧化物颗粒连接的结构。

[0037] 示例性的颗粒包括热解法金属氧化物或焦化金属氧化物,例如热解法二氧化硅或氧化铝。在一些实施例中,可使用高度支化或结构化的颗粒。这种颗粒抑制了在粘合剂基体中的有效堆积,并允许形成空隙或孔。包括高度支化或结构化颗粒的示例性材料包括Cabo-Sil™热解法二氧化硅或二氧化硅分散体(如以商品名EH5、TS520销售的那些),或预分散的热解法二氧化硅颗粒(如可作为Cabo-Sperse™PG001、PG002、PG022、1020K、4012K、1015得到的那些)(可得自卡博特公司(Cabot Corporation))。尽管由于二氧化硅具有固有地比氧化铝更低的骨架折射率而可能优选二氧化硅,但气相氧化铝也是可用于形成低折射率体系的结构化颗粒。氧化铝的例子可以商标名Cabo-Sperse得到,诸如例如以商标名Carbo-Sperse™PG003或Carbo Spec-Al™出售的那些。在一些实施例中,这些示例性热解法金属氧化物的聚集体包括在约8nm至约20nm范围内的多个原生颗粒且形成高度支化结构,所述高度支化结构具有在约80nm至大于300nm范围内的宽尺寸分布。在一些实施例中,这些聚集体在涂层的单元体积中无规堆积以形成具有通道、隧道、和孔的复杂双连续网络的介孔结构,所述通道、隧道、和孔将空气夹带在网络中并由此降低涂层的密度和折射率。其它可用多孔材料是衍生自天然存在的无机材料,如粘土、硫酸钡、氧化铝、硅酸盐等等。

[0038] 热解法二氧化硅颗粒也可用表面处理剂进行处理。金属氧化物颗粒的表面处理可提供例如改善的在聚合物粘合剂中的分散、改变的表面性质、增强的颗粒粘合剂相互作用、和/或反应性。在一些实施例中,表面处理稳定了颗粒,使得颗粒良好分散于粘合剂中,从而得到基本上更均匀的组合物。可调整表面改性的无机颗粒的并入,例如以提高颗粒与粘合剂的共价结合,由此提供更持久和更均匀的聚合物/颗粒网络。

[0039] 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,并且对于含硅填料,优选使用其他表面处理剂。在硅烷的情况中,可优选的是在掺入粘合剂中之前使硅烷与颗粒表面反应。表面改性剂的所需量取决于若干因素,诸如例如颗粒尺寸、颗粒类型、改性剂分子量、和/或改性剂类型。硅烷改性剂可具有在颗粒和粘合剂之间形成共价键的反应性基团,诸如例如羧基、醇、异氰酸酯、丙烯酰氧基、环氧基、硫醇或胺。反之,硅烷改性剂可具有非反应性基团,诸如例如烷基、烷氧基、苯基、苯氧基、聚醚、或它们的混合物。这种非反应性基团可改性涂层的表面以改善例如防污性和防尘性,或改善静态耗散。表面改性的二氧化硅颗粒的市售例子包括例如Cabo-Sil™TS720和TS530。有时也理想的是在颗粒表面上引入官能团和非官能团的混合物以获得这些理想特征的组合。

[0040] 适合在本发明的组合物中使用的表面处理剂的代表性实施例包括例如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、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、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰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)丙基二甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲氧基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯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、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、疏丙基三甲氧基硅烷、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)、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、和它们的混合物。

[0041] 颗粒体积浓度(PVC)和关键颗粒体积浓度(CPVC)可用于表征用于制造涂层的颗粒粘合剂体系的孔隙率。术语PVC和CPVC为油漆和颜料文献中明确定义的术语,并且还定义于很多情况下参考的论文和技术书籍中,如油漆流动和颜料分散(Paint Flow and Pigment Dispersion),巴顿(Patton),T.C.,第2版,约翰威立(J.Wiley)Interscience,1978,第5章,第126页;和模型化群集空隙和颜料分布以预测涂层的性质和CPVC(Modeling Cluster Voids and Pigment Distribution to Predict Properties and CPVC in Coatings)。第1部分:干法涂布分析(Dry Coating Analysis)和萨杜斯(Sudduth),R.D;颜料和树脂技术(Pigment and Resin Technology),2008,37(6)。第375页中。

[0042] 当颗粒体积浓度大于CPVC时,涂层为多孔层,因为不存在足够的粘合剂来填充颗粒之间的所有间隙和涂层的空隙区域。所述涂层则变为粘合剂、颗粒和空隙的混合物。发生这种情况的体积浓度与颗粒尺寸和颗粒结构、湿润情况和/或形状有关。体积浓度在CPVC以上的配制物具有在混合物中树脂的体积缺陷,所述体积缺陷被空气取代。CPVC、PVC和孔隙率之间的关系为:孔隙率=CPVC/PVC。

[0043] 在CPVC的该讨论中所用的术语“颜料”等同于颗粒,并且术语“树脂”等同于粘合剂。在某些粘合剂-颗粒体系中,当颗粒的体积浓度超过称为CPVC的临界值时,所述混合物变得多孔。因此,涂层基本上变为粘合剂、颗粒和空气的混合物,因为存在不足的粘合剂以填充颗粒之间的所有间隙和涂层的空隙区域。当这发生时,体积浓度与颜料颗粒尺寸分布、

润湿、和颗粒结构或形状中的至少一者相关。提供所需低折射率性质的材料具有亚微米孔，所述孔衍生自高度结构化的且配制为它们的CPVC以上的颗粒-粘合剂混合物。在一些实施例中，光学制品具有不大于(或小于)约60%、或小于约50%、或小于约40%的CPVC值。

[0044] 如上所述，高度支化或结构化的颗粒抑制了在粘合剂基体中的有效堆积，并允许形成空隙或孔。相比之下，在所需CPVC以下的材料组合将不足够多孔。因为BET法分析直径小于200nm、直径小于100nm、或甚至是直径小于10nm的孔，所以BET法(上文所述)可有助于测定CPVC以及低折射率材料的孔隙率。如本文所用，术语“BET法”是指布鲁尼尔、埃梅特和特勒(Braunauer, Emmett and Teller)表面积分析(参见S. 布鲁尼尔, P. H. 埃梅特和E. 特勒, 美国化学会志(J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309))。BET法用于测定固体物质的孔尺寸、表面积、和孔隙率百分比的公知的经科学验证的方法。BET理论涉及气体分子在固体表面上的物理吸附，并用作用于获得有关固体表面的表面积和孔隙率的物理信息的基础。BET数据可协助表征满足用于形成多孔结构的最少要求的材料。

[0045] 通过PVC/CPVC关系描述的颗粒的体积浓度也与颗粒的重量浓度相关。因此可以确立在CPVC以上的颗粒重量范围。重量比或重量百分比的使用为配制具有理想CPVC值的混合物的一种方式。对于本发明的光学构造，1:1至1:8的粘合剂与颗粒的重量比是所需的。1:1的重量比等同于约50wt%的颗粒，而1:8等同于约89wt%的颗粒。示例性的粘合剂与金属氧化物颗粒的比率小于1:2(小于33%的粘合剂)、小于1:3、小于1:4、小于1:5、小于1:6、小于1:7、小于1:8、小于1:9和小于1:10(约8-10%的粘合剂)。粘合剂的上限可由所需的折射率决定。粘合剂的下限可由所需的物理性质，例如，加工或最终耐用性特性决定。因此粘合剂与颗粒的比率将根据所需的最终用途和所需的光学制品性质而变化。

[0046] 一般来讲，低折射率层可具有在应用中可能所需的任何孔隙率、孔尺寸分布、或空隙体积分数。在一些实施例中，在低折射率层中的多个空隙的体积分数不小于约20%、或不小于约30%、或不小于约40%、或不小于约50%、或不小于约60%、或不小于约70%、或不小于约80%。

[0047] 在一些实施例中，即使低折射率层具有高光学雾度和/或漫反射率，低折射率层的部分也可显示一些低折射率性质。例如，在此类实施例中，低折射率层的部分可在对应于小于粘合剂的折射率 n_b 的折射率的角度下支持光学增益。

[0048] 在一些实施例中，一些颗粒具有反应性基团，而其他颗粒不具有反应性基团。例如，在一些实施例中，约10%的颗粒具有反应性基团且约90%的颗粒不具有反应性基团，或约15%的颗粒具有反应性基团且约85%的颗粒不具有反应性基团，或约20%的颗粒具有反应性基团且约80%的颗粒不具有反应性基团，或约25%的颗粒具有反应性基团且约75%的颗粒不具有反应性基团，或约30%的颗粒具有反应性基团且约60%的颗粒不具有反应性基团，或约35%的颗粒具有反应性基团且约65%的颗粒不具有反应性基团，或约40%的颗粒具有反应性基团且约60%的颗粒不具有反应性基团，或约45%的颗粒具有反应性基团且约55%的颗粒不具有反应性基团，或约50%的颗粒具有反应性基团且约50%的颗粒不具有反应性基团。在一些实施例中，一些颗粒可使用反应性基团和非反应性基团在相同颗粒上进行官能化。

[0049] 颗粒的集合可包括尺寸、反应性和非反应性颗粒以及不同类型颗粒的混合物，不同类型颗粒例如有机颗粒，包括聚合物颗粒，如丙烯酸类、聚碳酸酯、聚苯乙烯、有机硅等；

或无机颗粒,如玻璃或陶瓷,包括例如二氧化硅和氧化锆等。

[0050] 在一些实施例中,低折射率层或材料具有大于约30%的BET孔隙率(其对应于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如通过BET法确定),大于约50%的孔隙率(其对应于约 $65\text{--}70\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如通过BET法确定),大于约60%的孔隙率(其对应于约 $80\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如通过BET法确定),且最优选介于约65%与约80%之间的孔隙率(其对应于大于约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的在某种程度上更高的表面积值,如通过BET法确定)。在一些实施例中,在低折射率层中的多个互连空隙的体积分数不小于(或大于)约20%,或大于约30%,或大于约40%,或大于约50%,或大于约60%,或大于约70%,或大于约90%。总体上可显示,表面积越高表明孔隙率百分比越高而折射率越低,然而,这些参数之间的关系比较复杂。此处显示的值仅用于指导目的,而不欲举例说明这些性质之间的限制性关系。BET表面积和孔隙率百分比的值将通过平衡低折射率和其它重要性能性质,如涂层的内聚强度的需要来决定。

[0051] 本发明的光学构造可具有任何所需的光学雾度。在一些实施例中,低折射率层具有不小于(或大于)约20%,或大于约30%,或大于约40%,或大于约50%,或大于约60%,或大于约70%,或大于约80%,或大于约90%,或大于约95%的光学雾度。在一些实施例中,低折射率层具有较低光学雾度。例如,在一些实施例中,低折射率层的光学雾度小于约20%、小于约10%、小于约5%、小于约3%、小于约2%、小于约1.5%、或小于约1%。

[0052] 在一些实施例中,光学构造中每两个相邻层的相邻主表面的部分彼此物理接触。例如,光学构造中相应的相邻层的相邻主表面的部分彼此物理接触。例如,这两个相邻主表面的至少30%、或至少40%、或至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%、或至少95%彼此物理接触。

[0053] 在一些实施例中,光学构造中的每两个相邻层的相邻主表面(彼此面对或彼此相邻的主表面)的部分彼此物理接触。例如,在一些实施例中,可能有一个或多个额外层,所述额外层未明确展示于图中,设置在低折射率层与光学元件之间。在此类实施例中,在光学构造中的每两个相邻层的相邻主表面的相当大的部分彼此物理接触。在此类实施例中,在光学构造中的每两个相邻层的相邻主表面的至少30%、或至少40%、或至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%、或至少95%彼此物理接触。

[0054] 在本领域中,有许多已知的涂布技术可用于制造本发明的实施例。较常用的技术是但不限于熟知的滚筒式自动化工艺,如刮刀、狭缝模、坡流、帘式、辊式和凹槽辊涂布技术。还有可能使用不连续法来涂布这些溶液,如喷墨、网版、橡皮版印刷、浸渍和喷雾涂布技术。尽管具体涂布技术对获得低折射率特性不是决定性的,但是一些技术实现多个层被同时涂布在基材上,这可实现可用于在低折射率涂层上直接地形成所需保护涂层的涂层的形成。示例性同时涂布技术包括坡流涂布、多层槽式涂布、幕帘式涂布等等。

[0055] 图1示出了根据本发明的一个方面的在基材上坡流涂布两个层的示意图。在图1中,将第一溶液130和第二溶液140泵送通过坡流涂布模具110并作为第一涂布层131和第二涂布层141退出至坡流表面115上。具有主表面121的基材120以速度125移动通过坡流涂布模具110,并且将第一涂布层131和第二涂布层141同时沉积于主表面121上。

[0056] 基材120可为任何可用的光学元件。在许多实施例中,基材120为偏振膜、扩散膜、反射膜、延迟片、光导或液晶显示面板,或它们的组合。在一些实施例中,反射膜可为多层介电膜,诸如购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)的增强镜面反射

(ESR)膜。在一些实施例中,基材120为可见光透明基材,诸如本领域中已知的。在一些实施例中,基材120可为吸收型偏振器或反射型偏振器。反射型偏振器包括例如纤维、多层、胆甾型和线栅反射型偏振器。多层反射型偏振器包括增亮薄膜(BEF)和双倍增亮膜(DBEF),两者可从美国明尼苏达州圣保罗的3M公司商购获得。在一些实施例中,基材120可为光重新定向膜且为衍射和/或折射型。在一些实施例中,基材120可为图形膜、三醋酸酯纤维素或光学粘结剂。

[0057] 图2A示出了根据本发明的一个方面的图1中涂层的部分200的剖面示意图。在图2A中,将第一涂布层131直接地设置在基材120的主表面121上,并且将第二涂布层141直接地设置在第一涂布层131上,其中界面层142在两者之间。第一涂布层131包括多个金属氧化物颗粒138、粘合剂134和溶剂132,其中粘合剂134在溶剂132中具有第一浓度。在一些情况下,可将多个金属氧化物颗粒138凝聚成链136,链136包括分散于粘合剂134中的金属氧化物颗粒138。粘合剂134对金属氧化物颗粒138的比率可为先前所描述的任何范围;然而,在约1:3至约1:7范围内的粘合剂134与金属氧化物颗粒138的重量比可为优选的,并且可尤其优选约1:4至1:6的重量比。

[0058] 第二涂布层141包括以第二浓度分散于溶剂132中的粘合剂134,并且该第二浓度不同于第一浓度,从而生成遍布于界面层142的浓度梯度“C”。在一些情况下,粘合剂134可等同于第一涂布层131和第二涂布层141中的每一个。在一些情况下,第一涂布层131和第二涂布层141之间的粘合剂134的平均分子量可存在差值,例如,相比于第一涂布层131,可在第二涂布层141中使用较高的分子量粘合剂134。

[0059] 粘合剂134可为先前所描述的粘合剂中的任一种;然而,聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或它们的组合可为优选的粘合剂。在一些实施例中,粘合剂134可由平均分子量为约40,000g/mol的聚合物。在一些实施例中,粘合剂134可由平均分子量为至少100,000g/mol或至少250,000g/mol或至少500,000g/mol的聚合物形成。在一个具体实施例中,PVA可为优选的粘合剂,并且具有大于约5,000、或大于约10,000、或大于约20,000或甚至大于约30,000的分子量的较高分子量PVA可为特别优选的。溶剂132可为先前所描述的溶剂中的任一种;然而,水、异丙醇、甲基乙基酮或它们的组合可为优选的。

[0060] 图2B示出了根据本发明的一个方面的在干燥方法的过程中的图2A的剖面示意图。在图2B中,干燥涂层部分201示出,随着溶剂132从涂层被驱动,粘合剂134已在方向“D”上从第二涂布层141扩散至第一涂布层131,使得较高浓度的粘合剂134散布遍及全部金属氧化物颗粒138。

[0061] 图2C示出了根据本发明的一个方面的受保护膜202的剖视示意图。受保护膜202包括具有设置在基材120的主表面121上的第一层137的基材120,第一层137包括分散于粘合剂134中的金属氧化物颗粒138和多个空隙135。受保护膜202还包括设置在第一层137上的第二层145,第二层145包括分散于粘合剂134中的金属氧化物颗粒138,不存在多个空隙135。受保护膜还包括设置在第二层145上的保护层147,保护层147包括粘合剂134,不存在金属氧化物颗粒138并且不存在多个空隙135。

[0062] 保护层147、第二层145和第一层137可具有任何可用厚度。第一层137可为如别处所描述的低折射率层,并且可具有约1微米至约30微米、或约1微米至约20微米、或约5微米

至约20微米、或10微米至约15微米或约10微米至12微米范围内的厚度。保护层147和第二层145可为任何所需的厚度；然而，在第二层145和保护层147的形成过程中，应小心确保粘合剂134不渗透太远至第一层137中，使得低折射率显著地增大。在一些实施例中，粘合剂134可扩散至多200纳米或更大至第一涂布层131，所以第二溶液140的干燥涂层厚度优选地为250纳米或更大，使得在扩散之后，至少约50纳米的保护层147余留在受保护膜202的表面143上。在一些实施例中，保护层147具有在大于约50纳米范围内的厚度，并且范围可为约50纳米至5000纳米，或约0.2微米至约1微米。在一些情况下，保护层的范围甚至可为约1微米至20微米，或1微米至15微米。

[0063] 因此，图1至2C示出了一种方法，包括：将第一溶液130涂布在基材120上，第一溶液130包括多个金属氧化物颗粒138、粘合剂134和溶剂132，其中粘合剂134在溶剂132中具有第一浓度；将第二溶液140涂布在第一溶液130上，第二溶液140包括以第二浓度处于溶剂132中的粘合剂134，该第二浓度不同于第一浓度；以及从第一溶液130和第二溶液140去除溶剂132以形成受保护膜202，其中粘合剂134与金属氧化物颗粒138的重量比在受保护膜202的厚度方向上增大。

[0064] 图3A示出了根据本发明的一个方面的图2C的受保护膜上的涂层的剖面示意图。在图3A中，将第四溶液层151涂布在图2C中所描述的受保护膜202的表面143上。第四溶液层151包括第二粘合剂154和第二溶剂152，其中第二粘合剂154在第二溶剂152中具有第四浓度。将第五溶液层161涂布在第四溶液层151上，第五溶液层161包括以第五浓度处于第二溶剂152中的第三粘合剂154'和多个漫射体颗粒156。

[0065] 可将第四溶液层151和第五溶液层161通过任何可接受涂布技术涂布在受保护膜202的表面143上，并且以与图1中所示相同的方式（即，利用坡流涂布机）涂布。第二粘合剂154和第三粘合剂154'可为相同的粘合剂，或它们可为不同的，并且可选自别处所描述的粘合剂中的任一种。在一些情况下，第二粘合剂154和第三粘合剂154'可为相同聚合物粘合剂，但可具有不同的分子量，诸如低分子量第二粘合剂154和较高分子量第三粘合剂154'。在一个具体实施例中，第二粘合剂154可为具有小于约20,000g/gmol的分子量的PVB，并且第三粘合剂154'可为具有大于约20,000g/gmol的分子量的PVB。第二溶剂152可为用于第二粘合剂154和第三粘合剂154'的任何合适溶剂，第二溶剂152不侵蚀或溶解保护层147的粘合剂134。在一个具体实施例中，第一粘合剂154和第二粘合剂154'为PVB，并且第二溶剂为甲基乙基酮(MEK)。

[0066] 例如，漫射体颗粒156可具有任何可用直径（诸如0.5至10微米或2至5微米）或具有约1微米或更大的平均横向尺寸。扩散颗粒可为包括无机材料（诸如玻璃）或聚合物材料（诸如聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、有机硅等）的珠子。典型扩散PS颗粒，如Soken KSR3A和SX350H，可得自日本埼玉县狭山市的综研化学工程株式会社(Soken Chemical and Engineering Co.Ltd.Sayama-Shi,Saitama-Ken,Japan)。

[0067] 图3B示出了根据本发明的一个方面的图3A的干燥构造的剖视示意图。可将第二溶剂152从第四溶液层151和第五溶液层161移除以形成图3B中所示的扩散膜301。扩散膜301可具有任何可用雾度值。在许多实施例中，扩散膜301具有20%或更大、50%或更大、70%或更大、75%或更大或90%或更大的雾度值。在一些实施例中，可将第二低折射率层（未示出）根据需要设置在扩散膜301上或受保护膜202上，或第一层137和基材120之间。第二低折射

率层可以具有1.3或更小的有效折射率,并且可与第一层137的低折射率层相似。

[0068] 11固体%下的典型1:4(聚合物与颜料比率)热解法二氧化硅低折射率涂层可以溶液形式含有2.2重量%的聚乙烯醇(PVA)。如果相邻密封层含有具有小于2.2重量%的浓度的PVA,那么聚乙烯醇聚合物将扩散远离热解法二氧化硅并进入密封层中。所得干燥膜可含有远离密封界面的1:4聚合物与颜料比率,而在密封层附近,可预期1:7或更大的聚合物与颜料比率。另一方面(和更典型地),具有大于2.2%的PVA浓度的密封层将导致PVA从密封层扩散到热解法二氧化硅中。所得干燥膜可含有具有密封表面附近的1:3或更小的聚合物与颜料比率的超低折射率涂层。基本上,聚合物从一个层至相邻层中的扩散通过两个层之间的浓度梯度来驱动。因此,可设计出体系,其中聚合物在相邻层和低折射率层中的浓度为相同的或几乎相同的,并且两个层之间的扩散可被最小化。

[0069] 两个层之间的聚合物扩散的速率通过浓度差值、粘度、分子量、时间和化学反应来控制。一旦两个层接触,则扩散开始,直至将膜干燥或硬化。在实施过程中,扩散速率在干燥方法的过程中几乎从不恒定,从而使得该方法的准确建模困难。

[0070] 具有扩散进入低折射率层的相邻密封(或平滑)层的低折射率涂层可具有加固低折射率涂层的有益效果。我们已发现,如果扩散聚合物层相邻于低折射率涂层,那么需要1:4聚合物与粘合剂比率(因为利用导致开裂的较少的聚合物)的涂层可被更期望的(和雾度较低的)1:6聚合物与粘合剂比率取代。最终结果为无裂缝、较低雾度和较低均匀度构造。扩散层还可在另一侧上(即,涂层基材附近或远处)并且对构造具有相同加固效应。

[0071] 在一个具体实施例中,可制备受保护低折射率扩散ESR膜,即,ESR膜上的四层构造。第一两层利用多层坡流涂布装置来同时涂布。ESR上的底部或第一层为以1:2至1:8比率,优选地以1:4至1:6比率具有热解法二氧化硅的聚乙烯醇共混物。水和异丙醇被添加有表面活性剂以实现可接受涂布体系。第一层以流速来涂布,使得最终干燥厚度在0.5和15微米之间,优选地3和6微米之间。将第二层涂布在第一层的顶部上。第二层以水、异丙醇和表面活性剂的混合物的方式含有聚乙烯醇。将第二层流变特性构造成使得其在坡流涂布机上自由地润湿第一层。第二层以流速来涂布,使得最终干燥厚度在0.01和10微米之间,优选地0.25和1微米之间。然后将涂布的层在180-200°F下的烘箱中干燥2至4分钟。

[0072] 然后,将具有第一两层的ESR用两个另外层来涂布。将顶部两层利用多层坡流涂布装置来同时涂布。底部或第三层为溶解于MEK中的低分子量聚乙烯醇缩丁醛树脂。将分子量选择为向两个层提供粘合力。优选的是小于40,000g/mol。将第三层以流速涂布,使得最终干燥厚度在0.1和3微米之间,优选地在0.2和1微米之间。将第四层涂布在第三层的顶部上。第四层含有溶解于MEK中的聚乙烯醇缩丁醛。将第四层流变特性构造成使得其自由地润湿坡流涂布机上的第一层。第四层以流速涂布,使得最终干燥厚度在0.5和15微米之间,优选地在4和6微米之间。然后将顶部涂布的层在160-180°F下的烘箱中干燥2至4分钟。应注意,MEK为顶部两层的优选溶剂体系,但可使用其它溶剂或组合,只要聚合物可溶于其中。

[0073] 实例

[0074] 除非另外指明,否则实例中使用下述材料。

[0075]

Poval PVA 235	聚乙烯醇粘合剂	得克萨斯州休斯敦的可乐丽美国公司 (Kuraray America Inc., Houston TX)
Cab-O-Sperse™ PG-002	水性热解法二氧化硅	马萨诸塞州波士顿的卡博特公司

[0076]

	分散体	(Cabot Corporation, Boston MA)
Cab-O-Sperse™ PG-022	水性热解法二氧化硅分散体	马萨诸塞州波士顿的卡博特公司
柠檬酸	pH 调整值	奥德里奇公司 (Aldrich)
硼酸	PVA 交联剂	Aldrich
Tergitol Minfoam	非离子表面活性剂	密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical, Midland MI)
异丙醇(IPA)	溶剂	奥德里奇公司
BYK 345	有机硅表面活性剂	康涅狄格州瓦林福德 BYK 美国公司 (BYK USA Inc, Wallingford, CT)
甲基乙基酮(MEK)	溶剂	奥德里奇公司
Mowitol B20H	聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂粘合剂	得克萨斯州休斯敦的可乐丽美国公司
Soken PS (SX-350H) beads	3.5μ 的聚苯乙烯珠子	日本的综研化学工程株式会社 (Soken Chem & Eng Ltd., JP)
Solutia Butvar B76	聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂粘合剂	马萨诸塞州印第奥卡德的首诺公司 (Solutia Inc., Indian Orchard MA)

[0077] 在每种溶液制剂中,将PVA添加至水,并保持在90℃的温度下同时搅拌,直至PVA进入溶液。然后冷却混合物并添加其余成分。利用Cowles混合器使最终混合物经受高剪切混合,以均匀地分散组分。

[0078] 例如,在典型复合工序中,低折射率涂料溶液通过首先在转筒中将42.9kg的6.2固体%的Poval235聚乙烯醇(PVA)(Poval235树脂,得自美国的可乐丽公司)的水性溶液与79.8kg的Cab-O-Sperse PG022热解法二氧化硅分散体(得自美国的卡博特公司)共混来制备。然后将该混合物利用Cowles混合器来分散20-30分钟。将低剪切混合用于工序的其余部分。将预溶解于1.301kg水中的0.145kg的柠檬酸(购自威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI))添加至混合物,并继续混合。通过添加59.8kg的去离子水和30.6kg的异丙醇的预共混物来将混合物进一步静置以用于涂布。添加0.113kg的Tergitol Minfoam1X(购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司)在1.02kg的去离子水中的预混合物,然后继续混合。最终,将0.384kg的硼酸(购自威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司)在10.592kg的去离子水中的溶液缓慢地添加至配合料,并混合。最终混合物为8.5固体%,PVA:热解法二氧化硅的比率为1:6。

[0079] 实例1:ESR上的受保护低折射率扩散膜

[0080] 将四层涂层在Vikuiti™ESR膜(购自3M公司)上制备。第一两层利用多层坡流涂布模具来同时涂布。ESR上的底部或第一层为9固体重量%(2%的PVA溶液)的低折射率涂料溶液,其通过混合1.25重量%的Poval PVA235、37.5重量%的Cab-O-Sperse™PG-022、0.07重量%的柠檬酸、0.18重量%的硼酸、0.025重量%的Tergitol Minfoam、16重量%的异丙醇

和44.975重量%的水来制备。第二层为4.2固体重量%(4.2%的PVA溶液)的保护层,其通过混合4.14重量%的Poval PVA235、0.04重量%的柠檬酸、0.025重量%的BYK345、25重量%的异丙醇和70.795重量%的水来制备。制备第二层,使得其自由地润湿坡流涂布机上的第一层。

[0081] 将坡流涂布机以距离以100ft/min(30.48m/min)移动的ESR幅材0.008英寸的间隙来定位。将第一层以400g/min泵送至坡流涂布机,该坡流涂布机具有0.008英寸(0.203mm)的第一狭槽厚度、0.010英寸(0.254mm)的台阶高度和13英寸(33cm)的宽度;并且将第二层以180g/min泵送至坡流涂布机,该坡流涂布机具有0.029英寸(0.737mm)的第二狭槽厚度、0.020英寸(0.508mm)的台阶高度和13英寸(33cm)的宽度。然后将涂布的层在双区烘箱中干燥。第一区为70ft(21.3米)长并保持在75℃下,并且第二区也为70ft(21.3米)长并保持在90℃下,并且导致ESR上的受保护低折射率膜。

[0082] 第二两层也利用多层坡流涂布模具来同时涂布在ESR上的受保护低折射率膜的顶部上。底部或第三层为6固体重量%的载体涂料溶液,其通过混合6重量%的Mowital B20H PVB和94重量%的MEK来制备。第四层为17.5固体重量%的扩散层,其通过混合12.25重量%的Solutia B76PVB、5.25重量%的Soken PS珠子和82.5重量%的MEK来制备。制备第二层,使得其自由地润湿坡流涂布机上的第一层。

[0083] 将坡流涂布机以距离以100ft/min(30.48m/min)移动的ESR幅材上的受保护低折射率膜0.008英寸(0.203mm)的间隙来定位。将第三层以40g/min泵送至坡流涂布机,该坡流涂布机具有0.008英寸(0.203mm)的第一狭槽厚度、0.010英寸(0.254mm)的台阶高度和12.5英寸(31.8cm)的宽度;并且将第二层以320g/min泵送至坡流涂布机,该坡流涂布机具有0.029英寸(0.737mm)的第二狭槽厚度、0.020英寸(0.508mm)的台阶高度和12.5英寸(31.8cm)的宽度。然后将涂布的层在双区烘箱中干燥。第一区为70ft(21.3米)长并保持在55℃下,并且第二区也为70ft(21.3米)长并保持在75℃下,并且导致ESR上的受保护低折射率扩散膜。

[0084] 另一系列的实例根据上文对实例1的四层涂层的第一两层所描述的工序来制备。所使用的溶液与上文所描述的那些相同,不同的是在一些实例中,对Cab-0-SperseTMPG-022取代不同的热解法二氧化硅(Cab-0-SperseTMPG-002)。下文所示的实例使用一些热解法二氧化硅对粘合剂的不同比率、不同涂层厚度、两种不同的热解法二氧化硅、两种不同的基材和不同的涂布条件,如表1中所描述。所使用的两种基材为0.002英寸(0.051mm)厚的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和VicuitiTMESR膜。

[0085] 通过使用棱镜耦合法,利用可得自纽约州潘宁顿的麦崔康公司(Metricon Corp. of Pennington, NJ)的Metricon2010M棱镜耦合器来测定这些构造的折射率(RI)。在633nm下测定RI(n)。准确测定较高雾度涂层的折射率最好通过测量TM偏振态中穿过涂布膜的基材侧的折射率来测定。在此种方法中,耦合棱镜和涂层的基材侧并且在 $n=1.55$ 至 1.05 之间扫描RI测量值。这种方法使得可检测两个临界角转变;一个与 $n \sim 1.495$ 处的基材-棱镜界面相关;而另一个与基材-低折射率涂层界面相关。通过使用这第二个临界角的拐点以上和以下的区域的200点平滑分析程序来分析Metricon原始数据以确定这第二次转变的临界角。从平滑的数据中确定两个线性区域,并且这两条线的交点对应于曲线的拐点,且因而对应于低折射率涂层的RI。

[0086] 表1:受保护低折射率涂层实例

[0087]

实例编号	基材	热解法二氧化硅类型	二氧化硅与粘合剂比率	低折射率厚度, 微米	PVA 密封厚度, 微米	RI	涂层和干燥 (注)
T1	PET	PG-022	6	8	0	1.181	-
T2	PET	PG-022	6	10	0	1.178	-
J1	ESR	PG-022	6	10	0	1.182	-
T3	PET	PG-022	6	10	0.75	1.190	-
T4	PET	PG-022	6	7	0.75	1.190	-
T5	PET	PG-022	6	4	0.75	1.200	-
T6	PET	PG-002	5	12.5	0	1.177	-
T7	PET	PG-002	5	12.5	0.75	1.190	-
T8	PET	PG-002	5	10	0	1.173	-
T9	PET	PG-002	5	10	0.75	1.198	-

[0088]

T12	PET	PG-002	5	8	0.75	1.197	-
J13c	ESR	PG-002	5	8	0.5	1.182	-
J14d	ESR	PG-002	5	10	0.5	1.190	-
J15c	ESR	PG-002	5	6	0.75	1.196	-
T2a	PET	PG-022	6	10	0	1.183	A
T9a	PET	PG-022	6	5.0	0.75	1.187	A
T10a	PET	PG-022	6	2.3	0.00	1.196	A
T11a	PET	PG-022	6	3.0	0.50	1.211	A
T12a	PET	PG-022	6	2.0	0.50	1.226	A
T13a	PET	PG-022	6	1.0	0.50	1.239	A
T14a	PET	PG-022	6	5	0.75	1.190	A
T15a	PET	PG-022	7	2.3	0.00	1.235	A
T16a	PET	PG-022	7	3.0	0.50	1.23	A
T17a	PET	PG-022	7	2.5	0.50	1.23	A
T18a	PET	PG-022	7	2.0	0.50	1.239	A
T27a	PET	PG-002	6	8	0	1.158	A
T28a	PET	PG-002	6	5	0.75	1.17	A
T1b	PET	PG-022	5.2	4.8	0	1.194	A, B
T2b	PET	PG-002	5.2	4.8	0.8	1.203	A, B
T3b	PET	PG-002	5.2	4.1	0.7	1.181	A, B
J6	ESR	PG-022	5.2	5	0.7	1.195	A, B
J7	ESR	PG-002	5.2	5	0.7	1.194	A, B

[0089] 表1注释:所有涂布在下述条件下利用坡流涂布机进行:低折射率涂层间隙和台阶高度为0.010英寸(0.254mm);PVA密封涂层间隙和台阶高度为0.020英寸(0.508mm);坡流涂布机间隙为0.008英寸(0.203mm);坡流涂布机和基材之间的真空为0.5英寸的水;和以60ft/min(18.3m/min)的速度涂布基材。然后将涂布的层在双区烘箱中干燥。第一区为60ft(18.3米)长并保持在165F(74℃)下,并且第二区为80ft(24.4米)长并保持在190°F(88℃)下。该表中所标注的上述内容的例外情形为:(A)真空增大至1.0英寸的水,并且速度增大至75ft/min(22.9m/min);和(B)PVA密封涂层间隙增大至0.030英寸(0.762mm)。

[0090] 以下为本发明各个实施例的列表。

[0091] 项目1为一种方法,包括:将第一溶液涂布在基材上,所述第一溶液包括多个金属氧化物颗粒、粘合剂和溶剂,其中所述粘合剂在所述溶剂中具有第一浓度;将第二溶液涂布在所述第一溶液上,所述第二溶液包括以第二浓度处于所述溶剂中的所述粘合剂,所述第二浓度不同于所述第一浓度;以及从所述第一溶液和所述第二溶液中去除所述溶剂以形成受保护膜,其中所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比在所述受保护膜的厚度方向上增大。

[0092] 项目2为根据项目1所述的方法,其中涂布所述第一溶液和所述第二溶液是利用坡流涂布机、多层槽式涂布机或它们的组合同时进行的。

[0093] 项目3为根据项目1或项目2所述的方法,其中涂布所述第一溶液和所述第二溶液是利用幕帘式涂布机按顺序进行的。

[0094] 项目4为根据项目1至项目3所述的方法,其中去除所述溶剂包括在间隙干燥机、喷射干燥机、浮选干燥机、静态干燥机或它们的组合中干燥所述第一溶液和所述第二溶液。

[0095] 项目5为根据项目1至项目4所述的方法,其中去除所述溶剂包括所述粘合剂扩散遍布于所述第一溶液和所述第二溶液之间的界面。

[0096] 项目6为根据项目1至项目5所述的方法,其中所述第一浓度低于所述第二浓度。

[0097] 项目7为根据项目1至项目6所述的方法,其中所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比从所述基材近侧的小于1:2增大至所述受保护膜的外表面近侧的大于1:1。

[0098] 项目8为根据项目1至项目7所述的方法,其中所述基材包括涂布在其上的第三溶液,所述第三溶液包含第二多个金属氧化物颗粒、所述粘合剂和所述溶剂,其中所述粘合剂在所述溶剂中具有第三浓度,以及将所述第一溶液涂布在所述第三溶液上。

[0099] 项目9为根据项目8所述的方法,其中所述多个金属氧化物颗粒和所述第二多个金属氧化物颗粒包括相同颗粒。

[0100] 项目10为根据项目8至项目9所述的方法,其中所述第三浓度低于所述第一浓度。

[0101] 项目11为根据项目1至项目10所述的方法,还包括分散于所述第一溶液或所述第二溶液中的至少一种中的漫射体颗粒。

[0102] 项目12为根据项目8至项目11所述的方法,还包括分散于所述第三溶液中的漫射体颗粒。

[0103] 项目13为根据项目1至项目12所述的方法,其中所述粘合剂包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,或它们的组合。

[0104] 项目14为根据项目1至项目13所述的方法,其中所述溶剂包括水、异丙醇、甲基乙基酮,或它们的组合。

[0105] 项目15为根据项目1至项目14所述的方法,其中所述粘合剂包括PVA。

[0106] 项目16为根据项目1至项目15所述的方法,还包括:将第四溶液涂布在所述受保护膜上,所述第四溶液包括第二粘合剂和第二溶剂,其中所述第二粘合剂在所述第二溶剂中具有第四浓度;将第五溶液涂布在所述第四溶液上,所述第五溶液包括以第五浓度处于所述第二溶剂中的第三粘合剂和多个漫射体颗粒;以及从所述第四溶液和所述第五溶液中去

[0107] 项目17为根据项目16所述的方法,其中所述第二粘合剂和所述第三粘合剂各自独立地选自包括以下的聚合物:聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,或它们的组合。

[0108] 项目18为根据项目16至项目17所述的方法,其中所述第二溶剂包括水、异丙醇、甲基乙基酮,或它们的组合。

[0109] 项目19为根据项目16至项目18所述的方法,其中所述漫射体颗粒包括具有介于约0.5微米和约10微米之间的直径的珠子。

[0110] 项目20为根据项目16至项目19所述的方法,其中所述第二粘合剂分子量小于所述第三粘合剂分子量。

[0111] 项目21为根据项目16至项目20所述的方法,其中所述第二粘合剂和所述第三粘合剂各自包括PVB。

[0112] 项目22为根据项目1至项目21所述的方法,其中所述基材包括光学膜。

[0113] 项目23为根据项目1至项目22所述的方法,其中所述光学膜包括ESR膜。

[0114] 项目24为一种制品,包括:基材;设置在所述基材的主表面上的第一层,所述第一层包含分散于粘合剂中的金属氧化物颗粒和多个空隙;设置在所述第一层上的第二层,所述第二层包含分散于所述粘合剂中的金属氧化物颗粒,不存在多个空隙;和设置在所述第二层上的保护层,所述保护层包含所述粘合剂,不存在金属氧化物颗粒并且不存在所述多个空隙。

[0115] 项目25为根据项目24所述的制品,其中所述第一层中的所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比为1:2或更小。

[0116] 项目26为根据项目24至项目25所述的制品,其中所述第二层中的所述粘合剂与所述金属氧化物颗粒的重量比大于约1:2。

[0117] 项目27为根据项目24至项目26所述的制品,还包括设置在所述基材和所述第一层之间的第三层,所述第三层包含分散于所述粘合剂中的第二金属氧化物颗粒和第二多个空隙。

[0118] 项目28为根据项目24至项目27所述的制品,其中所述第二金属氧化物颗粒和所述金属氧化物颗粒包括相同颗粒。

[0119] 项目29为根据项目24至项目28所述的制品,还包括分散于所述第一层、所述第二层或所述保护层中的至少一者中的漫射体颗粒。

[0120] 项目30为根据项目24至项目29所述的制品,还包括分散于所述第三层中的漫射体颗粒。

[0121] 项目31为根据项目24至项目30所述的制品,其中所述粘合剂包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,或它们的组合。

[0122] 项目32为根据项目24至项目31所述的制品,其中所述第一层具有1.3或更小的有效折射率。

[0123] 项目33为根据项目24至项目32所述的制品,还包括:设置在所述保护层上的第三层,所述第三层包含第二粘合剂;和设置在所述第三层上的第四层,所述第四层包含多个漫射体颗粒和第三粘合剂。

[0124] 项目34为根据项目33所述的制品,其中所述第二粘合剂和所述第三粘合剂各自独立地选自包括以下的聚合物:聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,或它们的组合。

[0125] 项目35为根据项目33至项目34所述的制品,其中所述漫射体颗粒包括具有介于约0.5微米和约10微米之间的直径的珠子。

[0126] 项目36为根据项目33至项目35所述的制品,其中所述第二粘合剂分子量小于所述第三粘合剂分子量。

[0127] 项目37为根据项目33至项目36所述的制品,其中所述第二粘合剂和所述第三粘合剂各自包括PVB。

[0128] 项目38为根据项目24至项目37所述的制品,其中所述基材包括光学膜。

[0129] 项目39为根据项目38所述的制品,其中所述光学膜包括ESR膜。

[0130] 除非另外指明,否则在说明书和权利要求中使用的表示部件的尺寸、数量和物理特性的所有数字应当被理解为由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的指示,否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,根据本领域内的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性可以变化该近似值。

[0131] 本文中引用的所有参考文献和出版物均明确地以全文引用方式并入本发明中,但其可能与本发明直接冲突的部分除外。尽管本文中已示出和描述了具体实施例,但本领域的普通技术人员应该明白,在不脱离本发明范围的情况下,大量的替代形式和/或同等实施方式可以替代所示出和描述的特定实施例。本专利申请旨在覆盖本文论述的具体实施例的任何改动和变化。因此,预期本发明应仅由权利要求书和其等同形式限制。

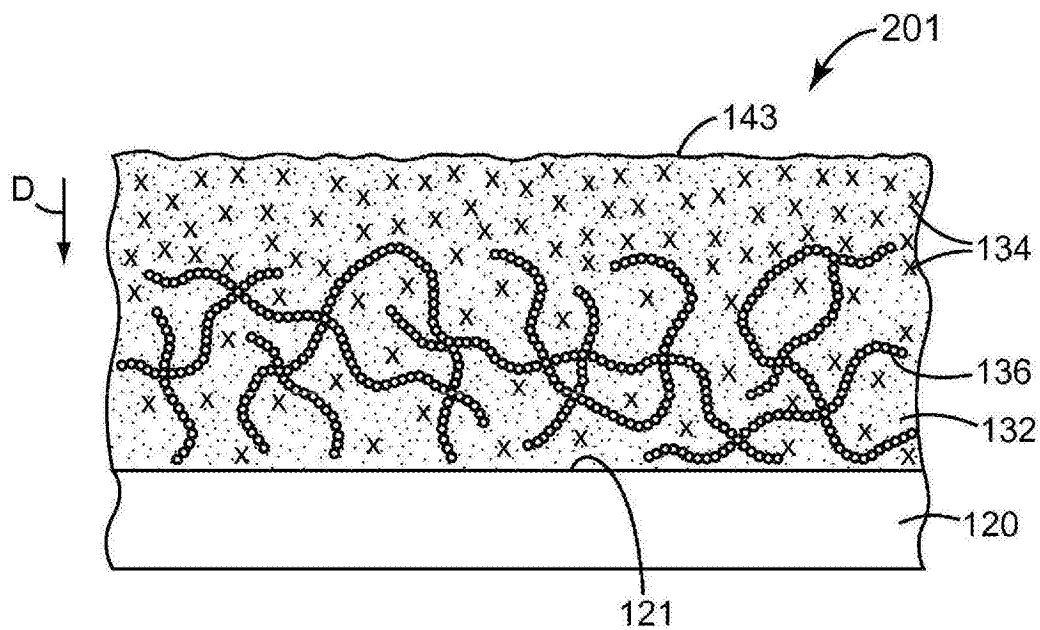


图2B

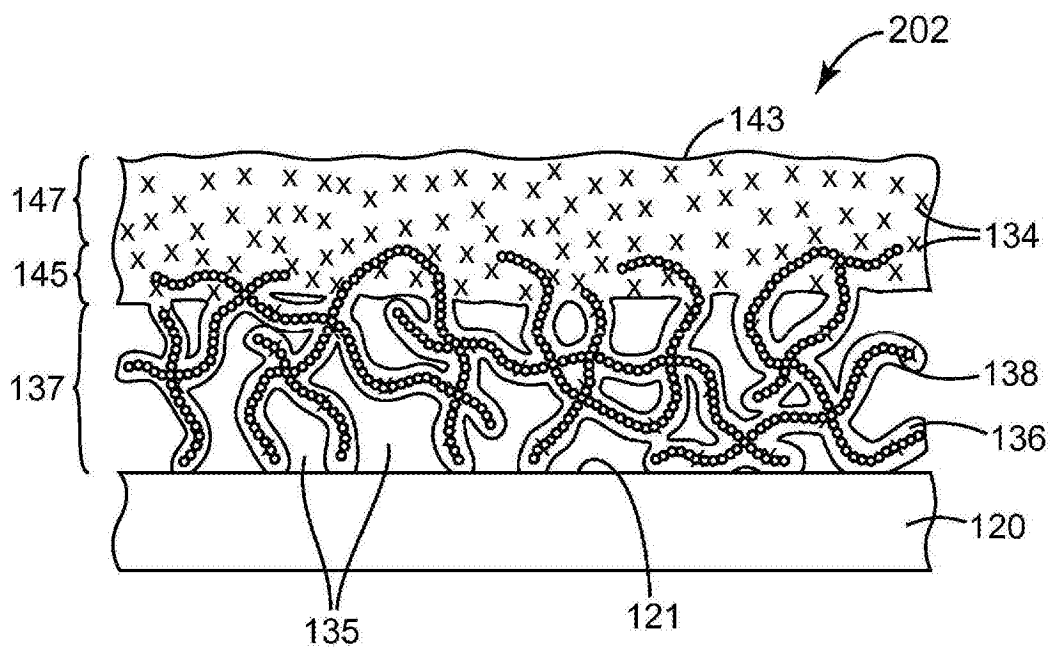


图2C

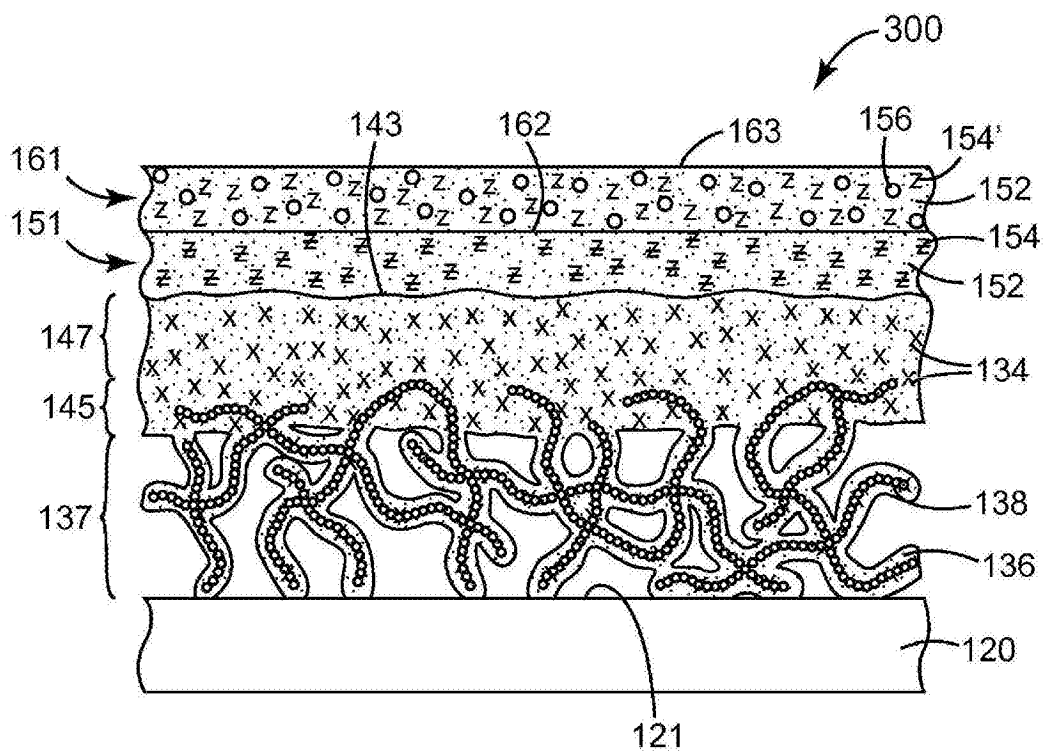


图3A

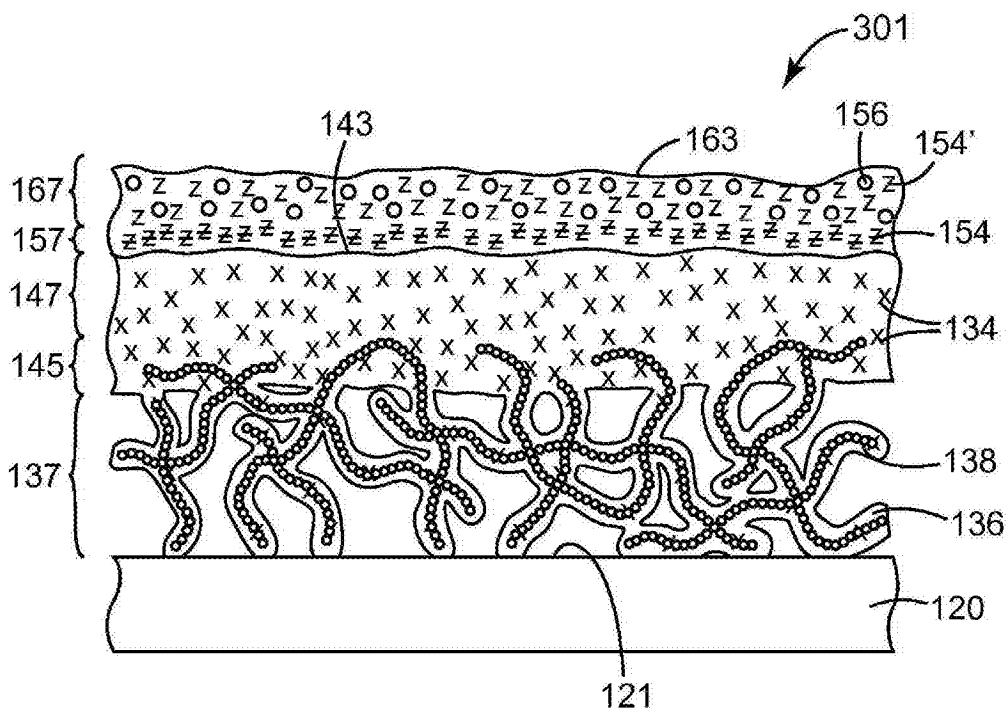


图3B