



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105916675 B

(45)授权公告日 2019.02.19

(21)申请号 201480069238.8

(22)申请日 2014.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105916675 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(30)优先权数据
61/918,093 2013.12.19 US(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.17(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/070492 2014.12.16(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/095123 EN 2015.06.25(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 陈葵 C·M·伊利塔罗 杨宇
卢永上 A·L·莱文 (续)(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈文平

(51)Int.Cl.
B32B 7/02(2006.01) (续)(56)对比文件
JP 2002022905A, 2002.01.23, (续)

审查员 李吻

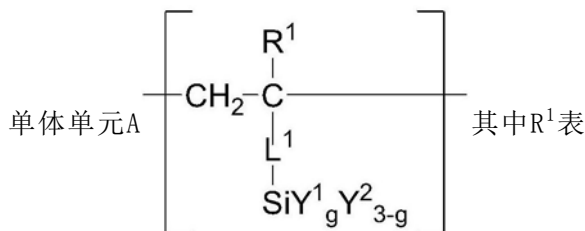
权利要求书4页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

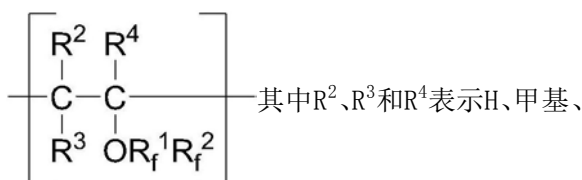
多层复合材料制品

(57)摘要

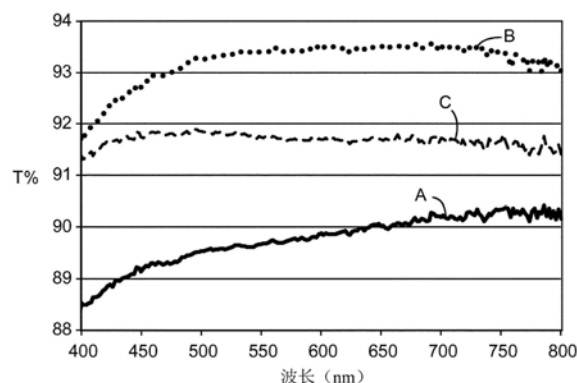
本文所述的是复合材料制品,其包括基材;以及在基材的至少一个面上设置于其上的多层涂层。多层涂层包括(i)相邻于基材的耐磨层,其中耐磨层包含无机氧化物纳米粒子和聚合物粘结剂;以及(ii)与基材相对的相邻于耐磨层的抗反射层,其中抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中氟硅烷聚合物包含:至少一个由下式(I)表示的



示H或甲基,L¹表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,每个Y¹独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,每个Y²独立地表示可水解基团;g为0、1或2;以及至少一个由下式(I)表示的二价单体单元B



三氟甲基或F,其中R²、R³和R⁴中的至少一个为F, R_f¹表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团:-(CF₂O)_a-, -(CF₂CF₂O)_b-, -(CF₂CF₂CF₂O)_c-, -(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_d-, -(CF₂CF(CF₃)O)_e-以及它们的组合,其中a、b、c、d和e表 (续)



[转续页]

[接上页]

(72)发明人 H·L·莱彻格 S·H·空
S·S·伊耶 I·N·豪根
M·B·阿里

C08L 27/12(2006.01)

(56)对比文件

US 6210858B1 ,2001.04.03,
JP 2002022905A ,2002.01.23,

(51)Int.Cl.

B32B 9/00(2006.01)

(57)摘要

≤ 130 ,并且 R_f^2 为全氟烷基基团。

示0至130范围内的整数,并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e$

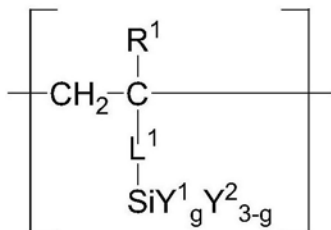
1. 一种复合材料制品,所述复合材料制品包括:

基材;以及在所述基材的至少一个面上所设置的多层涂层,其中所述多层涂层包括:

(i) 相邻于所述基材的耐磨层,其中所述耐磨层具有大于1.55的折射率,其中所述耐磨层包含无机氧化物纳米粒子和聚合物粘结剂,其中所述耐磨层的厚度为至少0.5微米;以及

(ii) 与所述基材相对的相邻于所述耐磨层的抗反射层,其中所述抗反射层具有小于1.48的折射率,并且其中所述抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中所述氟硅烷聚合物包含:

至少一个由下式表示的单体单元A



其中

R^1 表示H或甲基,

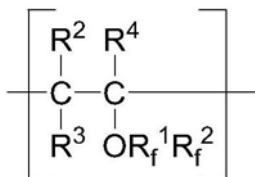
L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

每个 Y^2 独立地表示可水解基团,

g 为0、1或2;以及

至少一个由下式表示的二价单体单元B



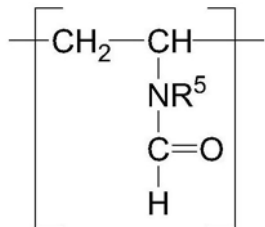
其中

R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

R_f^2 为全氟烷基基团;以及

p 个由下式表示的单体单元C



其中 R^5 表示H或甲基,其中 p 为正整数。

2. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述氟硅烷聚合物含有小于或等于0.49重量%的氟化烯烃。

3. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述至少一个单体单元B与所述至少一个单体单元A的重量比为至少0.8。

4. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述至少一个单体单元A与所述至少一个单体单元B的平均摩尔比为至少1。

5. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述基材为弯曲的膜或复合曲线。

6. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述基材包括塑料膜、眼镜镜片、眼镜保护和安全防护件中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述抗反射层还包含各向异性的二氧化硅纳米粒子。

8. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述无机氧化物纳米粒子包含氧化锆纳米粒子。

9. 根据权利要求1所述的复合材料制品,其中所述聚合物粘结剂包含含有季铵基团的丙烯酸类聚合物。

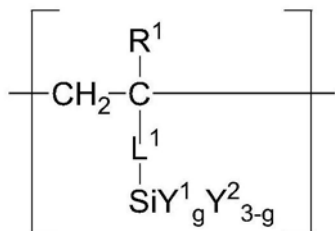
10. 一种制备复合材料制品的方法,所述方法包括:

提供基材;

在所述基材的至少一部分上设置耐磨层,其中所述耐磨层具有大于1.55的折射率,其中所述耐磨层包含无机氧化物纳米粒子和聚合物粘结剂,其中所述耐磨层的厚度为至少0.5微米;以及

在所述耐磨层的至少一部分上设置与所述基材相对的抗反射层,其中所述抗反射层具有小于1.48的折射率,并且其中所述抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中所述氟硅烷聚合物包含:

至少一个由下式表示的单体单元A



其中

R^1 表示H或甲基,

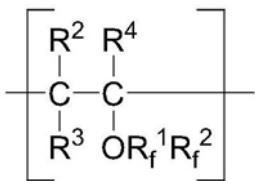
L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

g 为0、1或2;以及

至少一个由下式表示的二价单体单元B



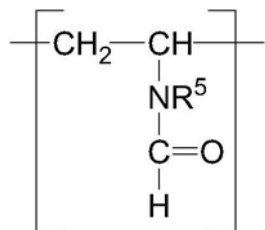
其中

R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(CF_2O)_a-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_b-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_c-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_d-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)_e-$ 以及它们的组合,其中a、b、c、d和e表示0至130范围内的整数,并且其中 $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

R_f^2 为全氟烷基基团;以及

p个由下式表示的单体单元C

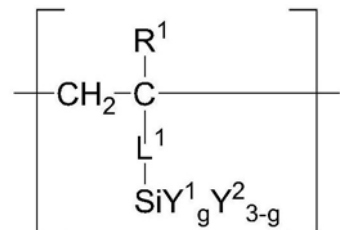


其中 R^5 表示H或甲基,其中p为正整数。

11. 一种组合物,所述组合物包含:

a) 氟硅烷聚合物,所述氟硅烷聚合物包含:

至少一个由下式表示的单体单元A



其中

R^1 表示H或甲基,

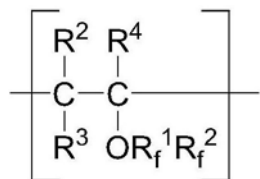
L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

g为0、1或2;以及

至少一个由下式表示的二价单体单元B



其中

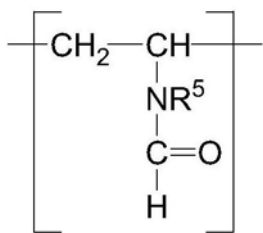
R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、

R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(CF_2O)_a-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_b-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_c-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_d-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)_e-$ 以及它们的组合,其中a、b、c、d和e表示0至130范围内的整数,并且其中 $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

R_f^2 为全氟烷基基团;以及

p个由下式表示的单体单元C



其中 R^5 表示H或甲基,其中p为正整数;以及

b) 无机纳米粒子,其平均颗粒直径为至多100nm。

12. 一种制品,所述制品包含根据权利要求11所述的组合物。

多层复合材料制品

技术领域

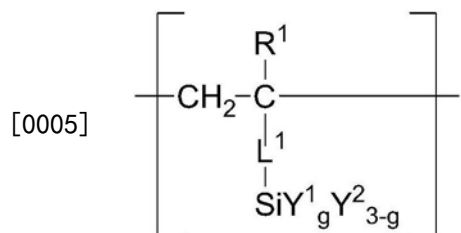
[0001] 本发明描述了具有良好耐磨性和良好抗反射特性的多层复合材料制品。

发明内容

[0002] 存在开发涂料组合物的需要,该涂料组合物可施加至宽形状范围的基材(包括复合弯曲的基材)。还存在识别涂料组合物的愿望,该涂料组合物更节省成本和/或在相对较低的温度下可固化。理想的是,这些涂料组合物可通过例如浸涂、流涂、旋涂或辊到辊涂应用而施加至宽范围的基材。还期望识别制品,其具有抗反射、耐磨、防静电和 /或易清洁的特征。

[0003] 在一个方面,描述了复合材料制品,其包括:基材;以及在基材的至少一个面上所设置的多层涂层,其中多层涂层包括:(i) 相邻于基材的耐磨层,其中耐磨层具有大于1.55的折射率,其中耐磨层包含无机氧化物纳米粒子和聚合物粘结剂;以及(ii) 与基材相对的相邻于耐磨层的抗反射层,其中抗反射层具有小于1.48的折射率,并且其中抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中氟硅烷聚合物包含:

[0004] 至少一个由下式表示的单体单元A



[0006] 其中

[0007] R^1 表示H或甲基,

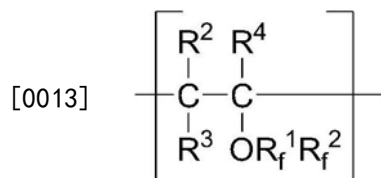
[0008] L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

[0009] 每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

[0010] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

[0011] g 为0、1或2;以及

[0012] 至少一个由下式表示的二价单体单元B



[0014] 其中

[0015] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

[0016] R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

[0017] R_f^2 为全氟烷基基团。

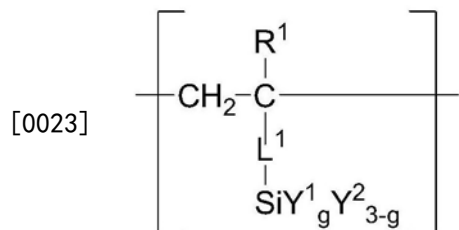
[0018] 在另一个方面,描述了制备复合材料制品的方法,所述方法包括:

[0019] 提供基材;

[0020] 在所述基材的至少一部分上设置耐磨层,其中所述耐磨层具有大于1.55的折射率,其中所述耐磨层包含无机氧化物纳米粒子和聚合物粘结剂;以及

[0021] 在所述耐磨层的至少一部分上设置抗反射层与基材相对,其中所述抗反射层具有小于1.48的折射率,并且其中所述抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中所述氟硅烷聚合物包含:

[0022] 至少一个由下式表示的单体单元A



[0024] 其中

[0025] R^1 表示H或甲基,

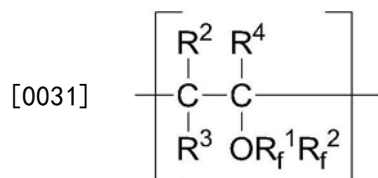
[0026] L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

[0027] 每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

[0028] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

[0029] g 为0、1或2;以及

[0030] 至少一个由下式表示的二价单体单元B



[0032] 其中

[0033] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

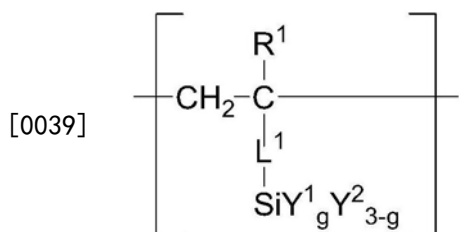
[0034] R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(CF_2O)_a-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_b-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_c-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_d-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

[0035] R_f^2 为全氟烷基基团。

[0036] 在另一个方面,描述了组合物,其包含:

[0037] a) 氟硅烷聚合物,其包含:

[0038] 至少一个由下式表示的单体单元A



[0040] 其中

[0041] R^1 表示H或甲基，

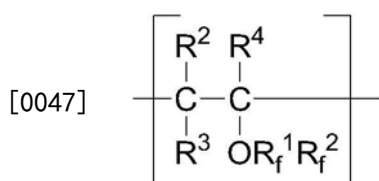
[0042] L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团，

[0043] 每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团，

[0044] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团；

[0045] g 为0、1或2；以及

[0046] 至少一个由下式表示的二价单体单元B



[0048] 其中

[0049] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F，其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F，

[0050] R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团： $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合，其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数，并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ ，并且

[0051] R_f^2 为全氟烷基基团；以及

[0052] b) 无机纳米粒子。

[0053] 上述发明内容并非旨在描述每个实施方案。本发明的一个或多个实施方案的细节还在下面的说明书中给出。根据本说明书和权利要求书，其它特征、目标和优点将显而易见。

附图说明

[0054] 图1为根据本公开的示例性复合材料制品10的示意性侧视图。

[0055] 图2为三种不同样品基材A、涂覆有ARC-6的基材A和涂覆有 ARC-11的基材A的%透射率(%T)与波长的曲线图。

[0056] 应当理解，本领域的技术人员可设计出落入本公开原理的范围和实质内的许多其它修改和实施方案。附图可不按比例绘制。

具体实施方式

[0057] 如本文所用，术语

[0058] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并指一个或多个；

[0059] 术语“脂族”是指不含芳族部分的任何有机基团或分子；

[0060] 术语“烯烃”是指由碳原子和氢原子组成的烯键式不饱和化合物；并且

[0061] 术语“氟化烯烃”是指其中一个或多个氢原子已被氟原子取代的烯烃。

[0062] 前缀“(甲基)丙烯酰基”意指“丙烯酰基”和/或“甲基丙烯酰基”。

[0063] 以及

[0064] “和/或”用于指示所说明的情况的一者或两者均可发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0065] 另外,本文中由端点表述的范围包括该范围内所包括的所有数值(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0066] 另外,本文中“至少一个”的表述包括一个及以上的所有数目(例如,至少2个、至少4个、至少6个、至少8个、至少10个、至少25个、至少50个、至少100个等)。

[0067] 将抗反射涂料施加至制品,诸如光学装置(例如,镜片、显示器),以降低反射和/或改善透光率。传统上,节省成本的一层抗反射性能是通过在基材与空气之间的接触面处施加低折射率组合物的薄层来实现的。通常,抗反射涂料需要UV固化(例如,如公开于美国专利公布号2006/0147723中),其对于非平坦的基材,诸如复合弯曲的基材或紫外线不稳定的样品,是不理想的。另选地,高温烧结方法可用于固化抗反射涂料,然而,该方法对于可在烧结温度下熔化的塑料基材是不理想的。在另一个方法中,诸如公开于美国专利号6816310中,化学气相沉积用于将抗反射层施加至基材上,然而,该方法可能是昂贵的。对于需要浸涂方法的应用,诸如当涂覆复杂形状的对象,尤其是由有机聚合物制成的那些时,需要相对较低温度的可通过加热来固化的组合物。

[0068] 本公开涉及包括施加到基材上的至少两个可通过加热来固化的涂层的多层复合材料制品。相邻于基材的第一涂层为具有相对较高折射率的耐磨组合物,而第二涂层为具有相对较低折射率的抗反射组合物。第一层向基材提供良好的粘附性和/或增加耐久性,而第二层包含氟硅烷聚合物并且提供抗反射特性以及防污的低表面能涂层。

[0069] 本公开的示例性复合材料制品示于图1。复合材料制品10包括基材12和在一个面上的包括耐磨层14和抗反射层16的多层涂层。抗反射层16被定位以暴露于大气环境,而耐磨层14被定位在基材12和抗反射层16之间。虽然图1仅举例说明了包括多层涂层的基材的一个面,但是基材的其它面也可包括多层涂层。

[0070] 虽然未示出,但除了抗反射层和耐磨层之外其它层可并入复合材料制品中,所述其它层包括但不限于,其它硬涂层、粘合剂层、底漆层、光漫射涂层、衍射光栅以及其它微结构等等。优选地,抗反射层联接到耐磨层。

[0071] 基材

[0072] 本公开的基材可为有机基材(意味着基材包括碳原子),或无机基材。示例性基材包括聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚氯乙烯(PVC)、乙酸丁酸纤维素(CAB)、玻璃以及它们的组合。

[0073] 基材可为平坦的、弯曲的或复合弯曲的。本文所公开的构造对于非平坦的基材,例如具有多于一个曲线的注模基材,可为特别有用的。

[0074] 在其上可设置多层涂层的基材包括例如塑料膜、模制塑料零件、涂漆的和/或透明涂覆的机动车车身面板、船体表面(例如,外壳和外装)、摩托车零件、触摸屏和光学显示器。

[0075] 耐磨层

[0076] 耐磨层为高折射率层,其具有大于1.55、1.58或甚至1.60的折射率。耐磨层的最大

反射率通常不大于1.80。

[0077] 耐磨层包含聚合物粘结剂。此类聚合物粘结剂包括具有单和多丙烯酸酯的交联体系、聚氨酯和聚酰胺的常规碳基聚合物组合物。示例性聚合物粘结剂包括：丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚酰胺。在一个实施方案中，丙烯酸类聚合物包含季铵基团。

[0078] 在一个实施方案中，可使用交联剂。示例性交联剂可包括碳二酰胺(carbodiimide)交联剂，诸如以商品名“V-04”购自日本的日清纺工业有限公司(Nisshinbo Industries, Inc. Japan)的那些；和三聚氰胺交联剂，诸如以商品名“XR-9174”购自美国斯塔公司(Stahl USA)和以商品名“CYMEL 27”购自氰特表面技术有限公司(CYTEC Surface Specialties, Inc.)的那些。优选的交联剂包括脂族和芳族聚异氰酸酯，诸如以包括Desmodur L-75和的Desmodur XP2838的商品名“DESMODUR”购自拜耳材料科技公司(Bayer Materials Science)。交联剂的混合物也可为可用的。

[0079] 耐磨层可例如，通过使用在期望波长下操作的H灯泡或其它灯暴露于紫外线辐射；或通过对流烘箱中加热或通过暴露于下文红外线辐射，如本领域中已知的来交联。

[0080] 在一个实施方案中，耐磨层是透明的，意味着其具有至少85%或甚至90%的可见光(400nm-700nm)透射率。

[0081] 在一个实施方案中，耐磨层是防静电的，意味着其表现出小于60 秒的静电荷耗散时间，或在摩擦测试之后具有-200V与+200V之间的静电荷保持，如描述于下文所述的防静电效率测量的测试方法中。

[0082] 在一个优选的实施方案中，耐磨层的机械耐久性可通过引入无机粒子，特别是高折射率粒子来增强。

[0083] 已知多种高折射率粒子，包括例如单独或组合的氧化锆(“ZrO₂”)、二氧化钛(“TiO₂”)、氧化锑、氧化铝和氧化锡。也可采用混合金属氧化物。该高折射率粒子的折射率为至少1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.90、1.95或2.00。

[0084] 在一个实施方案中，无机粒子为氧化锆。在耐磨层中使用的氧化锆可以商品名“NALCO 00SS008”购自纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.)和以商品名“BBYHLER ZIRCONIA Z-WO SOL”购自瑞士乌茨维尔的布勒AG公司(Buhler AG Uzwil, Switzerland)。氧化锆纳米粒子也可如描述于美国专利号7,241,437和美国专利号 6,376,590中的进行制备。

[0085] 在一个实施方案中，无机粒子的表面是改性的。粒子的表面可用设计成具有烷基或氟化的烷基基团的聚合物涂层、以及它们的对聚合物粘结剂有反应性官能团的混合物来改性。此类官能团包括硫醇、乙烯树脂、丙烯酸酯和被认为增强无机粒子与聚合物粘结剂之间的相互作用的其它物质，尤其是含有氯、溴、碘或烷氧基硅烷固化位点单体的那些。由本发明所设想的具体表面改性剂包括但不限于3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A174, OSI特种化学品公司(OSI Specialties Chemical))、乙烯基三烷氧基硅烷，诸如三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷以及六甲基二硅烷(购自奥德里奇公司(Aldrich Co))。

[0086] 表面改性剂的组合可为可用的，其中所述剂中的至少一种具有与可硬化树脂可共聚的官能团。表面改性剂的组合可造成较低粘度。例如，聚合基团可为烯键式不饱和官能团或易于开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可为(例如)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基基团。易于开环聚合的环状官能团通常含有杂原子(诸如氧、硫或氮)，并且优选

为含有氧的三元环(诸如环氧化物)。

[0087] 粒子的表面改性可以多种已知的方式而实现,诸如先前引用的美国专利号7,241,437和美国专利号6,376,590中所述;这些专利以引用方式并入本文。

[0088] 无机粒子优选具有基本上单分散性的粒度分布,或具有通过共混两种或更多种基本上单分散性的分布而获得的多峰分布。另选地,可引入这样的无机粒子,其具有通过将粒子碾磨至期望的粒度范围而获得的粒度范围。无机氧化物粒子通常是非聚集的(基本上离散的),因为聚集可造成无机氧化物粒子的光学散射(雾化)或沉淀,或发生胶凝化。无机氧化物粒子在尺寸上通常为胶态的,其平均粒径为5纳米至100纳米。表面改性的无机粒子的粒度优选小于约50nm,以便为充分透明的。可使用透射电子显微镜计数给定直径的无机氧化物粒子的数目来测量无机氧化物粒子的平均粒度。为了具有透明性,优选单峰粒子分布。

[0089] 无机纳米粒子的浓度通常不大于干燥涂层的80wt%固体。在一些实施方案中,优选的是在耐磨层中包括35wt%固体至70wt%固体的无机纳米粒子。

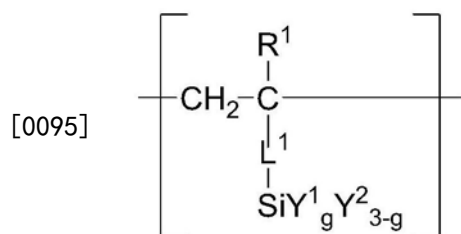
[0090] 在一个实施方案中,耐磨层的厚度小于总构造的10%、1%或甚至0.5%。在一个实施方案中,耐磨层的厚度通常为至少0.5微米、1微米或甚至2微米;并且通常不大于10微米。

[0091] 抗反射层

[0092] 抗反射层为低折射率层,其具有小于1.48、1.46、1.44或甚至1.40的折射率。抗反射层的最低折射率通常为至少约1.35。耐磨层与抗反射层之间的折射率差值通常为至少0.05或甚至0.1。

[0093] 抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中氟硅烷聚合物包含:至少一个二价单体单元A和至少一个二价单体单元B。

[0094] 单体单元A由下式表示



[0096] 其中R¹表示H或甲基。

[0097] L¹表示共价键(即,在碳原子和硅原子之间)或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团。合适的二价脂族基团的示例包括:二价亚烷基基团(例如,亚甲基、亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,6-亚己基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基和1,10-亚癸基);和-C(=O)O(CH₂)_v-,其中v表示2、3、4或5;-O(CH₂)_p-,其中p表示2、3、4、5或6。在一些实施方案中,L¹优选为共价键。

[0098] 每个Y¹独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团、具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团(通常不可水解)。Y¹的示例包括甲基、乙基、丙基、异丁基、戊基、环己基和苯基。

[0099] 每个Y²独立地表示可水解基团。与本发明有关的是,术语“可水解基团”是指如下基团,该基团能够在典型的缩合反应条件下直接进行缩合反应,或者能够在这些条件下水解,从而产生能够进行缩合反应的化合物。可水解基团的示例包括卤素基团(例如,氯代、溴

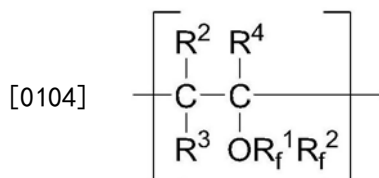
代、碘代)、烷氧基基团(例如,具有1个碳原子至4个碳原子,优选1个碳原子或2个碳原子的烷氧基基团)、芳氧基基团(例如,苯氧基基团)、羟基以及具有2个碳原子至4个碳原子的烷酰基氧基基团(例如,乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基)。典型的缩合反应条件包括酸性条件或碱性条件。

[0100] g为0、1或2,优选0。

[0101] 此类单体单元可来源于诸如烯键式不饱和的可水解的硅烷的单体,它们的制备方法描述于W0 98/28307A1 (Ceska等人)中。单体单元也可来源于可商购获得的单体,诸如,可自由基聚合的可水解的硅烷,其包括:烯丙基三氯硅烷;烯丙基三乙氧基硅烷;烯丙基三甲氧基硅烷;乙烯基三叔丁氧基硅烷;乙烯基三乙氧基硅烷;乙烯基三氯硅烷;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(1-甲氧基-2-丙氧基)硅烷;和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷,所有这些均可购自宾夕法尼亚州莫里斯维尔市的Gelest公司(Gelest, Inc., Morrisville, Pennsylvania)。其它合适的单体包括乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷。

[0102] 合适的单体单元还可来源于乙烯基烷氧基硅烷,其可通过烷氧基硅烷与乙炔的催化硅氢加成反应来制备。另一个方法涉及乙烯基氯硅烷与醇的反应。制备方法描述于美国专利号2,637,738 (Wagner); 4,579,965 (Kenner等人)和5,041,595 (Yang等人)中。乙烯基烷氧基硅烷也可从例如西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co.)和Gelest公司(Gelest Inc)商购获得。

[0103] 单体单元B由下式表示



[0105] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F。在一些实施方案中, R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少两个为F。在一些实施方案中, R^2 和 R^3 为F,并且 R^4 为F或三氟甲基。

[0106] R_f^1 表示共价键或选自以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中a、b、c、d和e表示0至130范围内的整数。

[0107] 在一些实施方案中, $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ 。在一些实施方案中, $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ 。在一些实施方案中,a、b、c、d或e中的至少一个表示1或2至130范围内的整数,优选1或2至80范围内的整数,更优选1或2至50范围内的整数,并且更优选1或2至40范围内的整数。在一些实施方案中,a、b、c、d或e中的至少一个表示1或2至10范围内的整数,优选1或2至5范围内的整数。在一些实施方案中, $1 \leq a+b+c+d+e \leq 50$ 。在一些实施方案中, $2 \leq a+b+c+d+e \leq 50$ 。在一些实施方案中, $10 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ 。在一些实施方案中, $10 \leq a+b+c+d+e \leq 50$ 。在一些实施方案中, $30 \leq a+b+c+d+e \leq 60$ 。在一些实施方案中, $4 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,优选 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 80$,更优选 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 50$,更优选 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 40$,并且甚至更优选 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 40$ 。

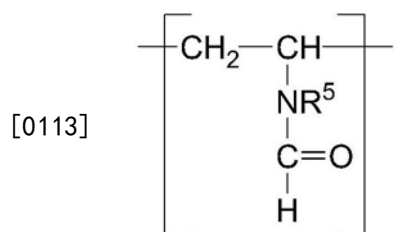
[0108] R_f^1 中的一些示例包括 $-(CF_2O)_{20-30}-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_{30-40}-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_{40-50}-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{20-30}-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)_{4-8}-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)_{30-40}-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_{30-40}(CF_2CF(CF_3)O)_{30-40}-$ 和 $-(CF_2O)_{20-30}(CF_2CF_2O)_{85-100}-$ 。当以组合形式存在时,单元 $-(CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)-$ 和 $-(CF_2CF(CF_3)O)-$ 可以随机或伪随机顺序和/或嵌段存在。

[0109] R_f^2 为全氟烷基基团。优选地, R_f^2 具有1个碳原子至6个碳原子。合适的全氟烷基基团的示例包括三氟甲基、五氟乙基、九氟丁基、九氟异丁基、全氟戊基和全氟己基。

[0110] 用于可来源于氟化乙烯基醚的单体单元B的合适单体单元可例如根据本领域熟知的方法来制备;例如,如美国专利号6,255,536B1 (Worm等人)中所描述的。

[0111] 在一些实施方案中,一个或多个单体单元A与一个或多个单体单元B的平均摩尔比为至少1(例如,至少10、至少40、至少80、至少100、至少125,或甚至至少150)。在一些实施方案中,一个或多个单体单元B与一个或多个单体单元A的重量比为至少0.8(例如,至少5、至少10、至少20、至少25,或甚至至少30)。

[0112] 在一个实施方案中,氟硅烷聚合物还包含p个由下式表示的单体单元C



[0114] 其中 R^5 表示H或甲基,其中p为正整数。

[0115] 如果存在,那么基于存在的单体的总重量,单体单元C优选以小于20重量%,更优选小于10重量%,更优选地小于2重量%的个量或组合量存在。

[0116] 单体单元C可来源于包含含有可光交联基团的光交联基团的可自由基聚合的单体,诸如美国专利号4,737,559 (Kellen等人)中所公开的那些。具体示例包括对-丙烯酸氧基二苯甲酮、对-丙烯酸氧基乙氧基二苯甲酮、对-N-(甲基丙烯酸氧基乙基)氨甲酰基乙氧基二苯甲酮、对-丙烯酸氧基苯乙酮、邻-丙烯酰胺基苯乙酮和丙烯酸化的蒽醌。

[0117] 在一些实施方案中,单体单元C可来源于单体,诸如,具有4个碳原子至22个碳原子的烷基(甲基)丙烯酸酯(例如,丁基丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯)、具有4个碳原子至22个碳原子的烷氧基烷基甲基丙烯酸酯、具有6个碳原子至22个碳原子的环氧基丙烯酸酯(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯)、具有6个碳原子至22个碳原子的异氰酰烷基(甲基)丙烯酸酯(例如,3-异氰酰丙基(甲基)丙烯酸酯)以及它们的组合。

[0118] 优选地,用于形成单体单元C的附加的单体不包含多个将引起交联的可自由基聚合的基团,尽管可接受例如产生浆的非常少量的交联。

[0119] 在一些实施方案中,在氟硅烷聚合物中混合在一起的所有可自由基聚合的单体为小于或等于0.49重量%(优选小于0.3重量%,更优选小于0.1重量%)的氟化烯烃。在一些实施方案中,用于氟硅烷聚合物的混合在一起的所有可自由基聚合的单体不含氟化烯烃。

[0120] 氟硅烷聚合物通常具有至少10000g/mol、至少20000g/mol、至少50000g/mol、至少150000g/mol和/或甚至至少200000g/mol的数均分子量和/或重均分子量,但这不是必需的。为了获得高分子量,优选地在不添加链转移剂(例如,硫醇)的情况下进行聚合。

[0121] 此类组合物公开于美国专利申请号US 61/839122中(2013年6月25日提交),公开内容以引用方式并入本文。

[0122] 在一个实施方案中,抗反射层是透明的,意味着其具有至少85%或甚至90%的可见光(400nm-700nm)透射率。

[0123] 在一个实施方案中,抗反射层具有感兴趣波长的约1/4波的光学厚度。此类厚度通常小于1微米,更通常小于约0.5微米,并且通常为约90nm至200nm。例如,在一个实施方案中,抗反射层具有可见光(400nm-700nm)的约四分之一波长或其倍数的光学厚度。此类厚度通常为约90nm至180nm,并且优选大约125nm。在一个实施方案中,抗反射层具有红外光(700nm-1mm)的约四分之一波长或其倍数的光学厚度,例如,此类厚度可为约170nm至500nm。

[0124] 除抗反射层的折射率和抗反射层的厚度之外,抗反射层的表面粗糙度也可影响所得的涂覆制品的反光特性。对于增加的抗反射特性,希望具有带有高空间频率的表面粗糙度。低频率粗糙度将散射光并且不减少反射。完全平滑的表面将根据菲涅耳公式反射光。添加带有高空间频率的粗糙度具有提供抗反射特性的潜力。在一个实施方案中,纳米结构化抗反射层,这意味着其具有粗糙表面。

[0125] 表面粗糙度为表面的粗糙度的量度。表面粗糙度应使用诸如可解析在纳米范围(例如,至少1nm至100nm或甚至5nm至50nm)内的特征结构的原子力显微镜(AFM)的技术来测量。当描述表面粗糙度时,可使用平均粗糙度(Ra)或均方根粗糙度(Rq)。图像Rq为取自平均图象数据平面的高偏差的均方根平均值,其表示为:

[0126] 图像
$$Rq = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}}$$

[0127] 其中,N为点的总数,并且Z为在每个点处的高度(相对于平均高度)。

[0128] 图像Ra为由平均平面测量的表面高度偏差的绝对值的算术平均值,其表示为:

[0129] 图像
$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j|$$

[0130] 其中,N为点的总数,并且Z为在每个点处的高度(相对于平均高度)。

[0131] 原始数据的傅立叶分析可用于检查在不同特征结构尺寸或空间频率下的粗糙度。高空间频率滤波器可用于确定来自纳米级特征结构的粗糙度贡献。另选地,低通空间频率滤波器可用于确定来自大的特征结构(例如,纳米级和更大的特征结构)的粗糙度贡献,这趋于散射光。当使用低通空间频率滤波器时,高通空间频率滤波器可与低通滤波器一起使用以除去样品表面中的波纹度(即,带通滤波器)。可使用矩形傅立叶滤波窗口,然而,如果在滤波后的数据中观察到振铃现象,那么可使用高斯傅里叶滤波窗口代替,如本领域中所公知的。参见例如,ASME标准B46.1-2009:“表面纹理:表面粗糙度、波纹度和纹理(Surface Texture:Surface Roughness,Waviness,and Lay)”。本领域的普通技术人员可理解,粗糙度测量必须在没有杂物或缺陷(例如,无意气泡、凹坑、划痕等)的样品区域中进行而具有意义。可使用软件程序,诸如,可以商品名“VISION”购自加利福尼亚州圣巴巴拉市的布鲁克公司(Bruker Corp., Santa Barbara, CA)的那些,或可使用数据处理软件,诸如可以商品名

“MATLAB”购自马萨诸塞州纳蒂克的迈斯沃克公司(MathWorks,Natick,MA)的那些。

[0132] 对于高空间频率滤波器,人们希望选择比期望光(例如,可见光)的空间频率高但比采样数据的分辨率极限低的频率。在一个实施方案中,当高空间频率滤波器为 5000mm^{-1} 时,抗反射层的Rq值大于0.4nm、0.5nm、1nm、2nm、4nm或甚至6nm。在一个实施方案中,当高空间频率滤波器为 10000mm^{-1} 时,对于抗反射层的Rq值大于0.3nm、0.4nm、0.5nm、1nm、2nm或甚至2.5nm。

[0133] 在一个实施方案中,当低空间频率通带滤波器为 200mm^{-1} 至 2000mm^{-1} 时,抗反射层的Rq值小于30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、7nm或甚至5nm。

[0134] 在一个实施方案中,抗反射层还包含二氧化硅纳米粒子。

[0135] 二氧化硅纳米粒子的初级粒子的平均直径为至少25nm、20nm、15nm、10nm、5nm或甚至3nm;至多约200nm、100nm、50nm、30nm、20nm或甚至10nm,这取决于所用的无机纳米粒子。抗反射层中所用的无机纳米粒子通常是未聚集的。如果无机纳米粒子为初级粒子的聚集,那么聚集的纳米粒子的最大横截面尺寸在约3nm至约100nm、约3nm至约50nm、约3nm至约20nm或甚至约3nm至约10nm的范围内。

[0136] 抗反射层的无机纳米粒子可不同于诸如热解法二氧化硅、高热所产生的二氧化硅、沉淀二氧化硅等材料。本领域的技术人员已知此类二氧化硅材料由初级粒子组成,所述初级粒子在不存在高剪切力混合的情况下基本上以聚集体形式不可逆地结合在一起。这些二氧化硅材料具有大于100nm(例如,通常至少200纳米)的平均尺寸,且不可能直接从其提取单个初级粒子。

[0137] 这些无机纳米粒子可为胶态分散体的形式。可用的可商购获得的未改性二氧化硅纳米粒子的示例包括商业胶态二氧化硅溶胶,其可以商品名“NALCO COLLOIDAL SILICAS”购自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.(Naperville,IL))。例如,此类二氧化硅包括NALCO产品1040、1042、1050、1060、2327和2329。可用的可商购获得的二氧化硅纳米粒子的其它示例包括以商品名“ORGANOSILICASOL”出售可购自德克萨斯州休斯敦的日产化学品公司(Nissan Chemicals(Houston,TX))的那些,诸如“ORGANOSILICASOL IPA-ST”和“ORGANOSILICASOL IPA-ST-L”。在一个实施方案中,无机纳米粒子包括各向异性的纳米粒子(例如,细长的纳米粒子)。细长的二氧化硅纳米粒子的示例包括以商品名“ORGANOSILICASOL”出售可购自德克萨斯州休斯敦的日产化学品公司(Nissan Chemicals(Houston,TX))的那些,诸如“ORGANOSILICASOL IPA-ST-UP”。无机纳米粒子可或不使用上述化学品来表面改性。

[0138] 在一个实施方案中,抗反射层中所用的二氧化硅纳米粒子基本上为球形。球形度是指粒子呈球形的程度。粒子的球形度的程度为设定体积的球体的表面积与具有相同体积的粒子的表面积的比率。基本上球形意指在完美球体的理论球形度为1.0时,多个微球的平均球形度程度为至少0.75、0.8、0.85、0.9、0.95或甚至0.99。

[0139] 本领域的技术人员认识到以上所公开的耐磨层和/或抗反射层可包含其它任选的辅助剂,诸如表面活性剂、抗静电剂(例如,导电聚合物)、生物杀灭剂、防腐剂、均化剂、光敏剂、紫外线(“UV”)吸收剂、稳定剂、消泡剂、抗氧化剂、润滑剂、悬浮剂等等。

[0140] 耐磨层和抗反射层可通过常规方法形成,包括喷涂、旋涂、刷涂、浸渍、流涂、模涂等,但通常通过浸涂施用。模具涂布机包括刮刀涂布机、槽式涂布机、滑动式涂布机、液压轴

承涂布机、滑动幕式涂布机、降模幕式涂布机以及挤出涂布机等等。如本领域熟知的，涂覆操作可以单阶段或通过多阶段涂覆过程来进行。

[0141] 有利地，本文所公开的涂料组合物可通过浸涂方法施用。此类涂覆方法特别适合于非平坦物体，例如，具有一个或多个曲线的注模基材。

[0142] 在一个实施方案中，基材与第一涂料组合物接触以形成耐磨涂层。在一个实施方案中，耐磨涂层可在从室温到200℃、从约90℃到140℃的温度下从几分钟到几个小时通过加热来固化，以形成耐磨层。然后，涂覆对象与第二涂料组合物接触以形成抗反射涂层。抗反射涂层可在从室温到200℃、从约90℃到140℃的温度下从几分钟到几个小时通过加热来固化，以形成抗反射层。一般来讲，用于固化的温度越高，固化时间越短。典型的固化时间可为约30分钟到3小时。

[0143] 在另一个实施方案中，在将耐磨涂层施用到基材上之后，基材在升高的温度下干燥，直到溶剂大部分蒸发为止。然后，将抗反射涂层施用到部分固化的耐磨层的顶部，之后在从室温到200℃、从约90℃到140℃的温度下从几分钟到几个小时同时通过加热来固化两个层。该涂覆和固化方法具有改善两个涂层之间的层间粘附性的优点。此外，该实施方案缩短最终产品的制造时间。

[0144] 为了有利于涂覆和/或处理，可用溶剂稀释所述第一涂料组合物和/或第二涂料组合物；例如，以获得期望的固体含量和/或粘度。合适溶剂的示例包括：水、脂族烃（例如，己烷、庚烷、环己烷）；芳族溶剂（例如，苯、甲苯、二甲苯）；醚（例如，二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二异丙醚）；酯（例如，乙酸乙酯、乙酸丁酯）；醇（例如，乙醇、异丙醇）；酮（例如，丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮）；亚砜（例如，二甲基亚砜）；酰胺（例如，N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺）；卤化溶剂（例如，氯仿乙酯、二氯乙烯、三氟甲苯）；以及它们的组合。

[0145] 第一涂料组合物和/或第二涂料组合物的固化（例如，至少部分固化）通常通过涂料组合物的水解和缩合而发生，并且通常在空气（例如，含有水蒸气的空气）中涂料的静置和/或溶剂蒸发时自发发生以形成交联（例如，通过Si-O-Si键）反应产物。热和/或蒸汽（例如，过热的蒸汽）可用于加速和/或推进涂料组合物的固化。

[0146] 耐磨层可被定位于基材的一侧或两侧上。抗反射层可被定位于复合材料制品的一侧或两侧上。

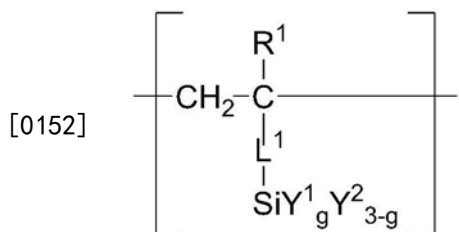
[0147] 因为抗反射层包含氟化组分，所以抗反射层可表现出低表面能。抗反射层的表面能可通过各种方法来表征，诸如动态接触角（即，前进角和后退角）和斥墨性。固化的低折射率层的与水的接触角通常为至少90°。更优选地，该接触角为至少100°，并且最优选地为至少110°。低表面能用于防垢和防墨或去污特性，以及使暴露表面易于清洗。

[0148] 本文所公开的多层构造可用于多种制品，诸如，例如相机镜头、眼镜镜片、双目镜镜头、反射镜、回射片材、汽车窗、建筑物窗、列车窗、船窗、飞机窗、车辆头灯和尾灯、展示柜、眼镜、高架投影仪、立体声橱柜门、立体声系统盖、表盖、PDA、LCD TV（直接照明和边缘照明）、手机（包括组合型PDA/手机）、触摸感应屏、手表、汽车导航系统、全球定位系统、测深器、计算器、电子书籍、CD和DVD播放器、投影电视屏、计算机显示器、笔记本计算机显示器、仪器仪表、仪表板盖、标牌诸如图形显示器，以及光学和磁光记录盘等等。

[0149] 本公开的各种示例性实施方案描述如下：

[0150] 实施方案1.一种复合材料制品,其包括:基材;以及在基材的至少一个面上所设置的多层涂层,其中多层涂层包括:(i) 相邻于基材的耐磨层,其中耐磨层具有大于1.55的折射率,其中耐磨层包含无机氧化物纳米粒子和聚合物粘结剂;以及(ii) 与基材相对的相邻于耐磨层的抗反射层,其中抗反射层具有小于1.48的折射率,并且其中抗反射层包含氟硅烷聚合物,其中氟硅烷聚合物包含:

[0151] 至少一个由下式表示的单体单元A



[0153] 其中

[0154] R^1 表示H或甲基,

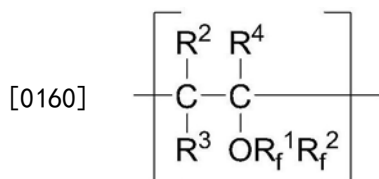
[0155] L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

[0156] 每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

[0157] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

[0158] g 为0、1或2;以及

[0159] 至少一个由下式表示的二价单体单元B



[0161] 其中

[0162] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

[0163] R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

[0164] R_f^2 为全氟烷基基团。

[0165] 实施方案2.根据实施方案1所述的复合材料制品,其中氟硅烷聚合物含有小于或等于0.49重量%的氟化烯烃。

[0166] 实施方案3.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中 R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ 。

[0167] 实施方案4.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中至少一个单体单元B与至少一个单体单元A的重量比为至少0.8。

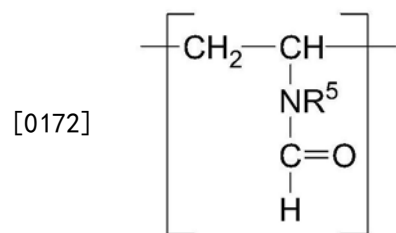
[0168] 实施方案5.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中无机氧化物纳米粒子包含氧化锆纳米粒子。

[0169] 实施方案6.根据实施方案1-实施方案4中任一项所述的复合材料制品,其中无机

氧化物纳米粒子包含表面改性的氧化锆纳米粒子。

[0170] 实施方案7.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中氟硅烷聚合物还包括:

[0171] p个由下式表示的单体单元C



[0173] 其中R⁵表示H或甲基,其中p为正整数。

[0174] 实施方案8.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中至少一个单体单元A与至少一个单体单元B的平均摩尔比为至少1。

[0175] 实施方案9.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中基材为弯曲的膜或复合曲线。

[0176] 实施方案10.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中基材包括塑料膜、眼镜镜片、眼镜保护和安全防护件中的至少一种。

[0177] 实施方案11.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中抗反射层还包含无机纳米粒子。

[0178] 实施方案12.根据实施方案11所述的复合材料制品,其中无机纳米粒子包含各向异性的二氧化硅纳米粒子。

[0179] 实施方案13.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中聚合物粘结剂包含任选地含有季铵基团的丙烯酸类聚合物。

[0180] 实施方案14.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中在施用带有10000mm⁻¹的高通截止频率的傅立叶空间滤波器之后,抗反射层的表面形貌的Rq值大于0.3nm。

[0181] 实施方案15.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中在施用带有200mm⁻¹的低通截止频率和2000mm⁻¹的高通截止频率的傅立叶空间带通滤波器之后,抗反射层的表面形貌的Rq值小于30nm。

[0182] 实施方案16.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中Y²选自由以下项组成的组:具有1个碳原子至4个碳原子的烷氧基基团、具有2个碳原子至4个碳原子的烷酰基氧基基团、羟基基团和Cl。

[0183] 实施方案17.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中R²、R³和R⁴表示F。

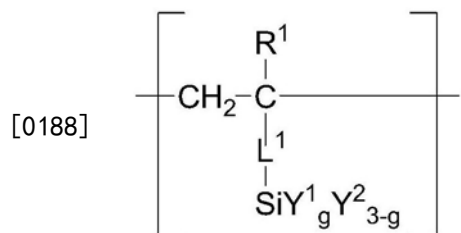
[0184] 实施方案18.根据先前实施方案中任一项所述的复合材料制品,其中至少一个二价单体单元B具有在30至40范围内的平均的a+b+c+d+e总和。

[0185] 实施方案19.根据实施方案1至实施方案17中任一项所述的复合材料制品,其中至少一个二价单体单元B具有在4至8范围内的平均的a+b+c+d+e总和。

[0186] 实施方案20.一种制备复合材料制品的方法,所述方法包括:提供基材;在基材的至少一部分上设置耐磨层,其中耐磨层具有大于1.55的折射率,其中耐磨层包含无机氧化

物纳米粒子和聚合物粘结剂；以及在耐磨层的至少一部分上设置抗反射层与基材相对，其中抗反射层具有小于1.48的折射率，并且其中抗反射层包含氟硅烷聚合物，其中氟硅烷聚合物包含：

[0187] 至少一个由下式表示的单体单元A



[0189] 其中

[0190] R^1 表示H或甲基，

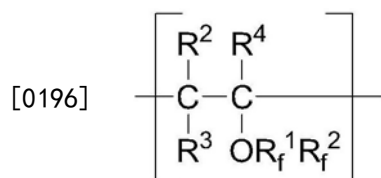
[0191] L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团，

[0192] 每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团，

[0193] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团；

[0194] g 为0、1或2；以及

[0195] 至少一个由下式表示的二价单体单元B



[0197] 其中

[0198] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F，其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F，

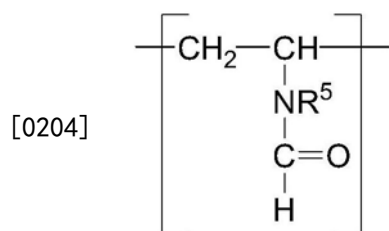
[0199] R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团： $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合，其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数，并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ ，并且

[0200] R_f^2 为全氟烷基基团。

[0201] 实施方案21.根据实施方案20所述的制备复合材料制品的方法，其中至少一个单体单元B与至少一个单体单元A的重量比为至少0.8。

[0202] 实施方案22.根据实施方案20-实施方案21中任一项所述的制备复合材料制品的方法，其中氟硅烷聚合物还包含：

[0203] p 个由下式表示的单体单元C



[0205] 其中 R^5 表示H或甲基，其中 p 为正整数。

[0206] 实施方案23.根据实施方案20-实施方案22中任一项所述的制备复合材料制品的

方法,其中无机氧化物纳米粒子包含氧化锆纳米粒子。

[0207] 实施方案24.根据实施方案20-实施方案23中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中在相对摩尔的基础上,氟硅烷聚合物包含 9摩尔至11摩尔的单体单元A、8摩尔至10摩尔的单体单元B,以及0.5摩尔至1.5摩尔的单体单元C。

[0208] 实施方案25.根据实施方案20-实施方案24中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中氟硅烷聚合物含有小于或等于0.49重量%的氟化烯烃。

[0209] 实施方案26.根据实施方案20-实施方案25中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中基材包括塑料膜、眼镜镜片和安全防护件中的至少一种。

[0210] 实施方案27.根据实施方案20-实施方案26中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中抗反射层还包含二氧化硅纳米粒子。

[0211] 实施方案28.根据实施方案27所述的制备复合材料制品的方法,其中二氧化硅纳米粒子包含各向异性的二氧化硅纳米粒子。

[0212] 实施方案29.根据实施方案20-实施方案28中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中抗反射层还包含丙烯酸类聚合物。

[0213] 实施方案30.根据实施方案29所述的制备组合物制品的方法,其中丙烯酸类聚合物包含季铵基团。

[0214] 实施方案31.根据实施方案20-实施方案30中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中抗反射层具有2nm至20nm的表面粗糙度 R_a 。

[0215] 实施方案32.根据实施方案20-实施方案31中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中 R_f^1 表示共价键或选自以下项组成的组的二价基团: $-(CF_2O)_a-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_b-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_c-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_d-$ 、 $-(CF_2CF(CF_3)O)_e-$ 以及它们的组合,其中a、b、c、d和e表示0至 130范围内的整数,并且其中 $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ 。

[0216] 实施方案33.根据实施方案20-实施方案32中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中至少一个单体单元A与至少一个二价单体单元B的平均摩尔比为至少1。

[0217] 实施方案34.根据实施方案20-实施方案33中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中基材是弯曲的膜或复合曲线。

[0218] 实施方案35.根据实施方案20-实施方案34中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中聚合物粘结剂包含丙烯酸类聚合物。

[0219] 实施方案36.根据实施方案35所述的制备复合材料制品的方法,其中丙烯酸类聚合物包含季铵基团。

[0220] 实施方案37.根据实施方案20-实施方案36中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中 Y^2 选自以下项组成的组:具有1个碳原子至4个碳原子的烷氧基基团、具有2个碳原子至4个碳原子的烷酰基氧基基团、羟基基团和Cl。

[0221] 实施方案38.根据实施方案20-实施方案37中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 表示F。

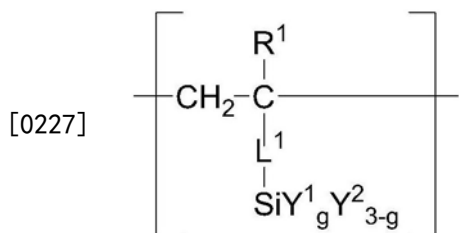
[0222] 实施方案39.根据实施方案20-实施方案38中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中所述至少一个二价单体单元B具有在30 至40范围内的平均的 $a+b+c+d+e$ 总和。

[0223] 实施方案40.根据实施方案20-实施方案38中任一项所述的制备复合材料制品的方法,其中所述至少一个二价单体单元B具有在4至 8范围内的平均的 $a+b+c+d+e$ 总和。

[0224] 实施方案41.一种组合物,所述组合物包含:

[0225] a) 氟硅烷聚合物,其包含:

[0226] 至少一个由下式表示的单体单元A



[0228] 其中

[0229] R^1 表示H或甲基,

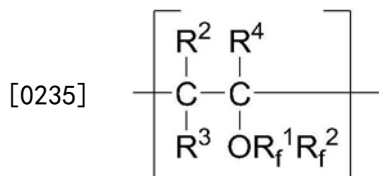
[0230] L^1 表示共价键或具有1个碳原子至10个碳原子的二价脂族基团,

[0231] 每个 Y^1 独立地表示具有1个碳原子至6个碳原子的烃基基团,

[0232] 每个 Y^2 独立地表示可水解基团;

[0233] g 为0、1或2;以及

[0234] 至少一个由下式表示的二价单体单元B



[0236] 其中

[0237] R^2 、 R^3 和 R^4 表示H、甲基、三氟甲基或F,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为F,

[0238] R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $1 \leq a+b+c+d+e \leq 130$,并且

[0239] R_f^2 为全氟烷基基团;以及

[0240] b) 无机纳米粒子。

[0241] 实施方案42.根据实施方案41所述的组合物,其中无机纳米粒子为二氧化硅。

[0242] 实施方案43.根据实施方案41-实施方案42中任一项所述的组合物,其中无机纳米粒子包含各向异性的纳米粒子。

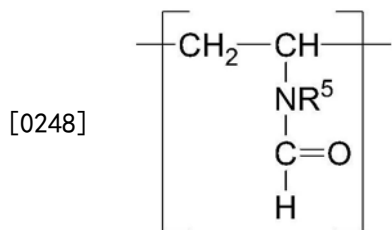
[0243] 实施方案44.根据实施方案41-实施方案43中任一项所述的组合物,其中至少一个单体单元B与至少一个单体单元A的重量比为至少0.8。

[0244] 实施方案45.根据实施方案41-实施方案44中任一项所述的组合物,其中氟硅烷聚合物含有小于或等于0.49重量%的氟化烯烃。

[0245] 实施方案46.根据实施方案41-实施方案45中任一项所述的组合物,其中 R_f^1 表示共价键或选自由以下项组成的组的二价基团: $-(\text{CF}_2\text{O})_a-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_d-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e-$ 以及它们的组合,其中 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示0至130范围内的整数,并且其中 $2 \leq a+b+c+d+e \leq 130$ 。

[0246] 实施方案47.根据实施方案41-实施方案46中任一项所述的组合物,其中氟硅烷聚合物还包含:

[0247] p个由下式表示的单体单元C



[0249] 其中R⁵表示H或甲基,其中p为正整数。

[0250] 实施方案48.根据实施方案41-实施方案47中任一项所述的组合物,其中至少一个单体单元A与至少一个单体单元B的平均摩尔比为至少1。

[0251] 实施方案49.根据实施方案38-实施方案45中任一项所述的组合物,其中Y²选自由以下项组成的组:具有1个碳原子至4个碳原子的烷氧基基团、具有2个碳原子至4个碳原子的烷酰基氧基基团、羟基基团和C1。

[0252] 实施方案50.根据实施方案41-实施方案49中任一项所述的组合物,其中R²、R³和R⁴表示F。

[0253] 实施方案51.根据实施方案41-实施方案50中任一项所述的组合物,其中所述至少一个二价单体单元B具有在30至40范围内的平均的a+b+c+d+e总和。

[0254] 实施方案52.根据实施方案41-实施方案50中任一项所述的组合物,其中所述至少一个二价单体单元B具有在4至8范围内的平均的 a+b+c+d+e总和。

[0255] 实施方案53.一种制品,其包含根据实施方案41-实施方案52中任一项所述的固化组合物。

[0256] 实施方案54.根据实施方案53所述的制品,其中在施用带有 10000mm⁻¹的高通截止频率的傅立叶空间滤波器之后,抗反射层的表面形貌的Rq值大于0.3nm。

[0257] 实施方案55.根据实施方案53-实施方案54中任一项所述的制品,其中在施用带有200mm⁻¹的低通截止频率和2000mm⁻¹的高通截止频率的傅立叶空间带通滤波器之后,抗反射层的表面形貌的Rq值小于 30nm。

[0258] 实施方案56.根据实施方案53-实施方案55中任一项所述的制品,其中制品为塑料膜、眼镜镜片、眼镜保护和安全防护件。

[0259] 实施例

[0260] 以下实施例进一步说明了本公开的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则在这些实施例中,所有百分比、比例和比率按重量计。

[0261] 除非另行指出或是显而易见的,否则所有材料可例如从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,WI)商购获得或是本领域的技术人员已知的。

[0262] 这些缩写用于以下实施例中:g=克,cm=厘米,kV=千伏,mm =毫米,nm=纳米,min=分钟,ml=毫升,L=升,V=伏,S=秒,%=百分比,以及wt=重量。

[0263] 测试方法

[0264] 接触角测试

[0265] 水(通过过滤系统(得自马萨诸塞州比勒利卡的密理博公司(Millipore

Corporation, Billerica, Massachusetts)) 过滤的去离子水) 的接触角使用视频接触角分析仪(可以产品编号 DSA 100E 购自德国汉堡的克吕士公司(Kruss GmbH, Hamburg, 5Germany)) 来测量。所报告的值是在液滴左右侧上测量的至少三滴测量值的平均值。用于前进接触角和后退接触角测量的液滴体积为1微升-5微升。

[0266] 斥墨性测试

[0267] 在表面上使用以商品名“SHARPIE”(购自伊利诺伊州贝尔伍德的桑福德(Sanford, Bellwood, Illinois)) 获得的黑色标记绘制线。在视觉上评价样品外观和排斥标记的能力, 如下: 等级“1”指示墨串珠成离散的半球状小滴; 等级“2”指示墨串珠成离散的细长小滴并且墨线变得不连续; 等级“3”指示墨线显著收窄但仍连续; 等级“4”指示墨线连续并且不收窄。

[0268] 交叉影线粘附性测试

[0269] 使用剃刀刀片, 生成正方形的五个交叉影线图案, 在其上施用以商品名“3M SCOTCH 810”(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN)) 获得的条带。迅速拉动条带, 并且粘附性通过从交叉影线图案中的正方形除去的涂层的量来考核。例如, “通过”指示在任何正方形中没有涂层除去, 而“未通过”指示除去在至少一个正方形中的涂层。

[0270] 泰伯线性磨损测试

[0271] 对于耐磨性的泰伯线性磨损测试按照2010年4月16日的MCEP 采购说明GL-PD 10-12用磨损擦除器和750克附加重量进行修改。擦除器在指示基材上摩擦40次(往返20个循环)。在指示基材上的研磨区域与未研磨区域之间的雾度差值通过具有减小(1/4”直径)的孔的Haze-Gard来测量, 如描述于2010年4月16日的MCEP采购说明 GL-PD 10-12中。结果报告为雾度改变%。

[0272] 防静电效率测量

[0273] 使用宾夕法尼亚州格伦赛德的电子技术系统有限公司的406C型(Electro-Tech Systems, Inc. Model 406C (Glenside, Pa.)) 静电衰减仪, 通过将样品充电至+5kV, 并且测量静电荷衰减至其初始值的 10%所需的时间, 来测量静电荷衰减时间。切制边长约五英寸的膜样品, 并使用磁铁将其安装在测量仪电极之间。测量在30%~40%的环境实验室湿度和22摄氏度的温度下执行。

[0274] 静电荷保持测量如下。样品最初用静电中和剂进行中和, 并且然后用干的微纤维布料摩擦20次。15分钟之后, 用静电荷测量仪(300B 型, 伊利诺伊州芝加哥的ACL公司(ACL, Chicago, IL)) 测量样品表面的静电荷, 其中感测探头和涂层表面的距离为0.5英寸。

[0275] 光学特性测试

[0276] 根据ASTM D1003中所述的过程, 用Haze-Gard Plus雾度计(美国马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Columbia, Maryland, USA)) 来测量总透射率(T%) 和雾度(H%) 作为太阳日照波长范围(CIE D65标准照明体) 的平均值。

[0277] 透射光谱测试

[0278] 用Lambda 950(珀金埃尔默公司(Perkin-Elmer)) 分光光度计以 2nm的间隔获得从400nm到800nm的光透射光谱。

[0279] 反射率测试

[0280] 反射率(R%) 被计算为在如用毕克色彩引导球和光泽度(BYK Color-Guide

Sphere and Gloss)以10nm的间隔获得的400nm至700nm 的反射光谱上反射率的平均值。所报告的反射率和标准偏差为在样品的三个不同位置上测量的平均值。

[0281] 表面粗糙度测试

[0282] 借助Dimension ICON系统使用“PeakForce Tapping”和“ScanAsyst”成像商标技术(加利福尼亚州圣巴巴拉市的布鲁克公司 (Bruker Corporation,Santa Barbara,CA))来执行AFM形貌成像。在“PeakForce Tapping”模式中的表面扫描期间,驱动顶端在远低于其谐振峰值的频率下振荡(z-位置在1kHz-2kHz下调制)。对于该组样品获得以512×512数据点的10μm×10μm的形貌图像。

[0283] 表面粗糙度的确定

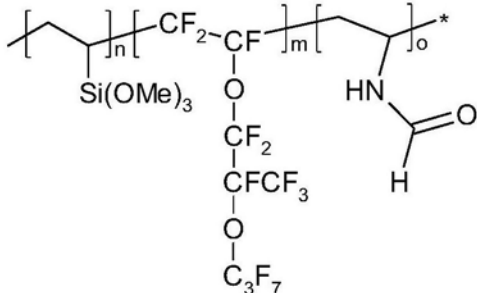
[0284] 使用一阶平面拟合过程(平面拟合模式XY)以除去样品倾斜,并使用零阶平坦化以除去扫描行或z偏置,并且每行各自拟合至中心数据。数据处理使用布鲁克毫微秒示波器分析1.40而实现。然后,数据使用以商品名“VISION”4.20型获得的数据分析软件来调控以施用傅立叶滤波,该软件现在购自加利福尼亚州圣巴巴拉市的布鲁克公司 (Bruker Corporation,Santa Barbara,CA)。计算高频率表面粗糙度和低频率表面粗糙度。对于样品,使用具有高斯傅立叶滤波窗口的 5000mm⁻¹和10,000mm⁻¹的高频率空间滤波器。对于低频率空间滤波,使用具有带有高斯傅立叶滤波窗口的200mm⁻¹低截止和2000mm⁻¹高截止的带通傅立叶滤波器。

[0285] 材料表

[0286]

名称	来源
聚合物 A	按照美国申请号 61/839122 (Yang 等人) 的实施例 12 来合成, 其具有以下结构:

[0287]

	 The chemical structure shows a copolymer backbone consisting of two repeating units. The first unit is a siloxane-containing unit: $[-CH_2-CH(Si(OMe)_3)-]_n$. The second unit is a fluorinated unit: $[-CF_2-CH_2-]_m$. A side chain is attached to the backbone, consisting of a fluorinated ether linkage: $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$. Another side chain is attached to the backbone, consisting of an amide group: $-NH-C(=O)-H$. The backbone is terminated with a star symbol $*$ at the end of the second unit.
纳米粒子 A	细长的二氧化硅纳米粒子（直径 9nm-15nm，并且长度 40nm-100nm，在异丙醇中按重量计 15.6%的固体含量），以商品名“ORGANOSILICASOL IPA-ST-UP”购自德克萨斯州休斯顿的日产化学品公司（Nissan Chemical, Houston, TX）
纳米粒子 B	球形二氧化硅纳米粒子（10nm-15nm 的直径，在异丙醇中按重量计 30.5%的固体含量），以商品名“ORGANOSILICASOL IPA-ST”购自日产化学品公司（Nissan Chemical）
纳米粒子 C	球形二氧化硅纳米粒子（40nm-50nm 的直径，在异丙醇中按重量计 30.8%的固体含量），以商品名“ORGANOSILICASOL IPA-ST-L”购自日产化学品公司（Nissan Chemical）
DMAEA-MCl	丙烯酸二甲胺基乙酯氯甲烷（佐治亚州玛丽埃塔的气巴公司（Ciba, Marietta, GA））
IBMA	甲基丙烯酸异丁酯
AA	丙烯酸
VAZO-67	2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，以商品名“VAZO-67”购自特拉华州威明顿杜邦公司（E.I. du Pont de Nemours & Co, Wilmington, DE）
HCl	盐酸
Zr-溶胶	诸如描述于美国专利号 7,241,437 和美国专利号 6,376,590 中进行制备，其具有在水中 45%的固体含量

[0288] 基材A为在两个侧面上具有光泽表面的7密耳(178微米)厚的聚碳酸酯膜，诸如以商品名“MAKROFOL”购自宾夕法尼亚匹兹堡的拜耳材料科技有限责任公司(Bayer Material Science LLC, Pittsburgh, PA)的聚碳酸酯膜。

[0289] 基材B为由聚碳酸酯制成的弯曲的眼镜镜片。

[0290] 抗反射层

[0291] 带有3%总固体重量百分比的抗反射组合物1至抗反射组合物11 (ARC-1至ARC-11)通过混合如下面的表1A和表1B中所示的组分来制备。

[0292] 表1A

[0293]

量 (克)	ARC-1	ARC-2	ARC-3	ARC-4	ARC-5	ARC-6	ARC-7
聚合物 A	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
纳米粒子 A	3.10	2.84	2.49	2.19	1.88	1.56	1.25
HCl (在水中 5%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
1-甲氧基-2-丙醇	5.25	5.50	5.75	6.00	6.27	6.53	6.79
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	8.13	8.13	8.13	8.13	8.13	8.13	8.13
聚合物 A 与纳米粒子 A 的重量比	0:100	10:90	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40

[0294] 表1B

[0295]

量 (克)	ARC-8	ARC-9	ARC-10	ARC-11
聚合物 A	0.35	0.40	0.45	0.50
纳米粒子 A	0.94	0.64	0.32	0.00
HCl (5%水溶液)	0.20	0.20	0.20	0.20
1-甲氧基-2-丙醇	7.05	7.30	7.55	7.80
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	8.13	8.13	8.13	8.13
聚合物 A 与纳米粒子 A 的重量比	70:30	80:20	90:10	100:0

[0296] 使用#4迈尔棒将以上抗反射组合物中的每个涂覆到基材A的一个侧面上。然后,涂覆样品在烘箱中在130℃下干燥30min。然后,遵循上述反射率测试、对于水的接触角测试和斥墨性测试方法,测试每个样品的涂覆表面。结果报告于表2中。表2中还报告了未涂覆基材A(基材A)的结果。每个样品的涂覆表面和未涂覆基材A(基材 A)也测试了表面粗糙度,并且使用上述测试方法确定表面粗糙度。对于每个样品,通过AFM分析每个样品上的2个位置,并且所报告的Rq值为两个位置的平均值。结果报告于表3中。

[0297] 遵循上述透射光谱测试方法测试涂覆有ARC-6的基材A的涂覆表面、涂覆有ARC-11的基材A的涂覆表面和未涂覆基材A。结果在图2中示出,其中A为基材A,B为涂覆有ARC-6的基材A并且C 为涂覆有ARC-11的基材A。

[0298] 表2

[0299]

抗反射组合物	R% (平均值)	R% (标准偏差)	接触角		斥墨性
			前进 (度)	后退(度)	
基材 A	4.78	0.02	N/A	N/A	4
ARC-1	3.40	0.10	32.5	5.0	4
ARC-2	2.89	0.20	39.9	8.0	4
ARC-3	1.78	0.03	42.5	N/A	4
ARC-4	1.26	0.16	95.0	18.6	4
ARC-5	1.32	0.11	118.5	22.5	4
ARC-6	1.06	0.04	120.0	23.7	4
ARC-7	1.46	0.04	131.9	43.5	4
ARC-8	1.48	0.04	117.2	66.5	4
ARC-9	2.34	0.04	120.1	75.0	3
ARC-10	2.51	0.06	115.8	92.0	2
ARC-11	2.51	0.07	111.6	78.5	1

[0300] N/A意指不可用

[0301] 表3

[0302]

抗反射组合物	Rq (高频率) (nm)		Rq (低频率) (nm)
	5000mm ⁻¹	10000mm ⁻¹	

[0303]

抗反射组	Rq (高频率) (nm)		Rq (低频率)
基材 A	0.36	0.25	0.38
ARC-1	2.85	1.88	1.77
ARC-2	3.20	2.12	1.98
ARC-3	3.55	2.34	2.14
ARC-4	4.19	2.74	2.39
ARC-5	4.97	3.02	4.75
ARC-6	6.20	3.68	4.58
ARC-7	6.98	3.76	8.01
ARC-8	7.34	3.78	10.59
ARC-9	6.33	3.21	18.98
ARC-10	4.36	2.14	14.73
ARC-11	0.47	0.34	1.30

[0304] 抗反射组合物12-抗反射组合物54 (ARC-12至ARC-54) 类似于 ARC1至ARC11进行制备,不同的是在总固体重量百分比(其影响涂层厚度)、所用的纳米粒子类型以及聚合物A与纳米粒子的重量比中的变化,如表4中所指示。使用#4迈尔棒将以上抗反射组合物中的每个涂覆到基材A的一个侧面上。然后,涂覆样品在烘箱中在130℃下干燥30min。然后,遵循上述

反射率测试方法测试每个样品的涂覆表面。至少三个独立涂覆的样品的平均值和标准偏差的结果报告于表 4 中。在表 4 中还报告了未涂覆基材 A (基材 A) 的结果。

[0305] 表 4.

[0306]

抗反射组合物	纳米粒子类型	固体 %	聚合物 A 与纳米粒子的重量比	R% (平均值)	R% (标准偏差)
基材 A	无	无	N/A	4.78	0.02
ARC-12	无	2	100-0	3.41	0.04
ARC-13	无	3	100-0	2.39	0.04
ARC-14	无	4	100-0	2.23	0.20
ARC-15	无	5	100-0	2.40	0.02
ARC-16	A	2	50-50	1.82	0.16
ARC-17	A	3	30-70	0.99	0.03

[0307]

抗反射组合物	纳米粒子类型	固体 %	聚合物 A 与纳米粒子的重量比	R% (平均值)	R% (标准偏差)
ARC-18	A	3	40-60	0.69	0.06
ARC-19	A	3	50-50	0.78	0.12
ARC-20	A	3	60-40	1.42	0.05
ARC-21	A	3	70-30	1.86	0.07
ARC-22	A	4	30-70	2.59	0.47
ARC-23	A	4	40-60	1.72	0.18
ARC-24	A	4	50-50	1.36	0.05
ARC-25	A	4	60-40	1.45	0.04
ARC-26	A	4	70-30	1.66	0.10
ARC-27	A	4	30-70	3.15	0.47
ARC-28	A	4	40-60	2.15	0.41
ARC-29	A	4	50-50	1.53	0.39
ARC-30	A	4	60-40	1.60	0.02
ARC-31	A	4	70-30	1.74	0.02
ARC-32	A	5	30-70	3.64	0.07
ARC-33	A	5	40-60	3.42	0.04
ARC-34	A	5	50-50	2.33	0.12
ARC-35	A	5	60-40	2.20	0.20
ARC-36	A	5	70-30	2.33	0.15
ARC-37	B	2	40-60	2.71	0.02
ARC-38	B	2	50-50	2.93	0.10
ARC-39	B	2	60-40	2.90	0.05
ARC-40	B	3	40-60	1.95	0.13
ARC-41	B	3	50-50	2.06	0.08
ARC-42	B	3	60-40	2.10	0.03
ARC-43	B	4	40-60	1.74	0.10
ARC-44	B	4	50-50	1.48	0.36
ARC-45	B	4	60-40	1.95	0.21
ARC-46	C	2	40-60	2.53	0.18
ARC-47	C	2	50-50	3.10	0.03
ARC-48	C	2	60-40	3.03	0.02
ARC-49	C	3	40-60	2.03	0.10
ARC-50	C	3	50-50	2.00	0.08
ARC-51	C	3	60-40	2.36	0.05
ARC-52	C	4	40-60	1.69	0.04
ARC-53	C	4	50-50	1.85	0.08

[0308]

抗反射组合物	纳米粒子类型	固体 %	聚合物 A 与纳米粒子的重量比	R% (平均值)	R% (标准偏差)
ARC-54	C	4	60-40	1.90	0.01

[0309] 耐磨层。

[0310] 用于耐磨层涂料组合物的粘结剂的合成:将在表5中所示的成分添加到容器中,并且用氮气吹扫混合物几分钟。将容器密封并置于65℃预加热水浴中,同时进行恒定混合。将反应混合物在65℃下保持 17小时。分析粘稠的反应混合物的固体%。为了驱使残余单体反应的完成率>99.5%,将附加的0.1份Vazo-67添加至混合物,用氮气吹扫并密封溶液。在混合的同时将容器置于65℃水浴中并再加热8小时。达到单体(>99.5%)的转化率,如通过固体%的计算所证实。混合物的理论固体为25%。

[0311] 表5.

量 (克)	粘结剂 1	粘结剂 2	粘结剂 3
DMAEA-MCl	30	0	30
IBMA	50	80	70
AA	20	20	0
异丙醇	300	300	300
VAZO-67	0.5	0.5	0.5

[0312] 用于耐磨层涂料组合物的Zr-GPS的合成:反应瓶装50份Zr- 溶胶(在水中45%)、15份3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPS)、22.6份1-甲氧基-2-丙醇和22.6份异丙醇。将反应瓶密封并在70℃下于耐洗测试仪中加热17小时。混合物的理论固体为34%。

[0314] 比较例A

[0315] 未涂覆基材A。

[0316] 比较例B

[0317] 用#14迈尔棒将2.0g的Zr-GPS涂覆到基材A的一个侧面上,并且在烘箱中在130℃下干燥30min。检测Zr-GPS涂层,并且发现其未完全固化,因为涂层触感柔软。

[0318] 比较例C

[0319] 使用2.0g的Zr-GPS、0.22g的粘结剂1和0.80g的1-甲氧基-2-丙醇来制备耐磨涂料溶液。粘结剂首先与1-甲氧基-2-丙醇组合并混合直到充分共混为止。然后,添加Zr-GPS并且充分混合。用#14迈尔棒首先将耐磨涂料溶液涂覆在基材A的一个侧面上,并且在烘箱中在 130℃下干燥30min。检测耐磨涂层,并且发现其品质良好。

[0320] 遵循上述防静电效率测量方法测试比较例A和比较例B与比较例C的涂覆侧面。比较例A和比较例B具有无穷大的静电荷衰减时间,而比较例C具有13.4秒的静电荷衰减时间。

[0321] 实施例1

[0322] 制备如比较例C中所述的耐磨涂料溶液,并用#14迈尔棒将其涂覆到基材A的一个侧面上,并且在烘箱中在130℃下干燥30min。然后,用#4迈尔棒将ARC-6溶液涂覆在耐磨涂

层的顶部,之后在烘箱中在130℃下干燥30min。

[0323] 遵循上述反射率测试、光学特性测试、交叉影线粘附性测试、泰伯线性磨损测试和防静电效率测量测试方法测试比较例A,和实施例 1的涂覆表面。结果在表6中示出。

[0324] 表6

[0325]

	R%	H%	交叉影线粘附性	泰伯线性磨损	静电荷保持 (V)
比较例 A	4.78	0.6	N/A	55%	+500
实施例 1	0.90	0.4	通过	6%	+100

[0326] N/A=不适用

[0327] 实施例2

[0328] 如比较例C中所述使用1g的粘结剂1g的粘结剂、9g的Zr-GPS 和3g的1-甲氧基-2-丙醇制备耐磨涂料溶液。发现耐磨涂料溶液是均匀的。用#14迈尔棒首先将耐磨涂料溶液涂覆在基材A的一个侧面上,并且在烘箱中在130℃下干燥30min。然后,用#14迈尔棒将ARC-6溶液涂覆在耐磨涂层的顶部,之后在烘箱中在130℃下干燥30min。

[0329] 比较例D

[0330] 如实施例2中所述制备耐磨涂料溶液,不同的是使用粘结剂2替代粘结剂1。耐磨涂料溶液沉淀,并且因此,该溶液不可涂覆。

[0331] 比较例E

[0332] 如实施例2中所述制备样品,不同的是在耐磨涂料溶液中,使用粘结剂3替代粘结剂1,并且发现耐磨涂料溶液是均匀的。

[0333] 遵循上述反射率测试和交叉影线粘附性测试方法测试比较例E 和实施例2中的每个的涂覆表面。结果在表7中示出。

[0334] 表7

	交叉影线粘附性	R% (平均值)	R% (标准偏差)
实施例 2	通过	0.90	0.04
比较例 E	未通过	0.90	0.07

[0336] N/A意指不适用

[0337] 实施例3

[0338] 使用浸涂方法将涂料溶液施用至基材B。金属夹具用于将基材B 附接到Velmex (新泽西州布卢姆菲尔德 (Bloomfield,NY)) Unislide A2浸渍涂布机的金属棒上,使得基材B的底部平行于实验室工作台顶部。将基材B浸入指示涂料溶液中并且以指示的速度逐渐拉出。

[0339] 耐磨涂料溶液通过使23.1g的粘结剂-1与69.2g的1-甲氧基-2-丙醇混合,之后添加207.7g的Zr-GPS并混合直到充分共混来制备。

[0340] 抗反射涂料溶液组合物通过使6.22g的聚合物A、4.97g的5重量%的HCl/水溶液、

374.95g的1-甲氧基-2-丙醇、403.77g的4-羟基-4- 甲基-2-戊酮和38.85g的纳米粒子A混合来制备。

[0341] 首先,将基材B在耐磨涂料溶液组合物中以237mm/min的抽出速度浸涂,并且在烘箱中在130℃下干燥30min。然后,将涂覆制品在抗反射涂料溶液组合物中以186mm/min的抽出速度浸涂,并且在烘箱中在130℃下干燥3小时。

[0342] 实施例4

[0343] 实施例4类似于实施例3进行制备,不同的是所用的抗反射涂料溶液组合物通过使16.67g的聚合物A、26.67g的5重量%的HCl/水溶液、381.67g的1-甲氧基-2-丙醇和405.00g的4-羟基-4-甲基-2-戊酮混合来制备。

[0344] 比较例F

[0345] 未涂覆的基材B。

[0346] 然后,遵循上述光学特性测试、交叉影线粘附性测试和泰伯线性磨损测试方法测试比较例F和实施例3-实施例4中的每个的涂覆表面。结果在表8中示出。

[0347] 表8

[0348]	样品	T%	H%	交叉影线粘附性	泰伯线性磨损
	比较例 F	90.0%	0.3%	N/A	46%
	实施例 3	97.7%	0.4%	通过	18%
	实施例 4	95.4%	0.5%	通过	18%

[0349] N/A意指不适用

[0350] 以上用于专利证书的专利申请中所有引用的参考文献、专利或专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本专利申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。

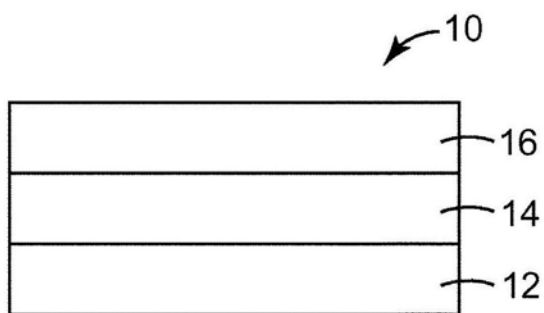


图1

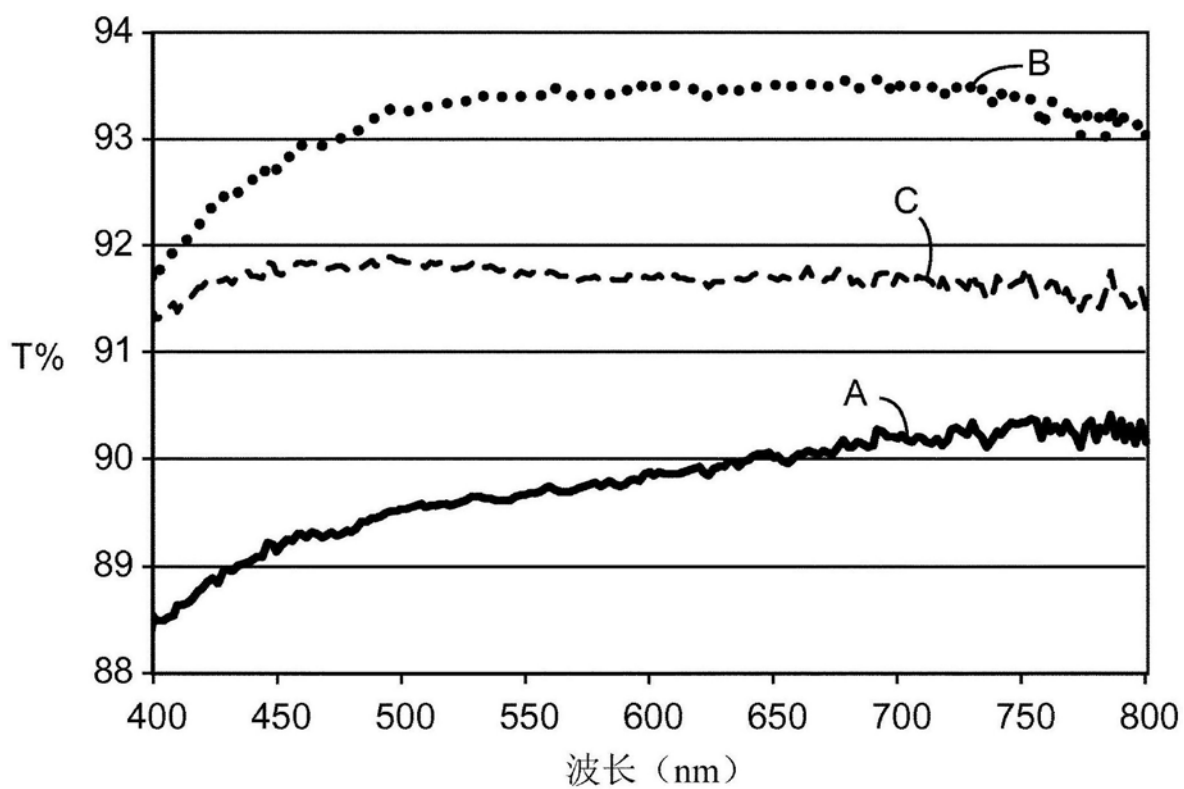


图2