



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687217 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 200880021594. 7

(22) 申请日 2008. 07. 10

(30) 优先权数据

11/782, 772 2007. 07. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/069577 2008. 07. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/014901 EN 2009. 01. 29

(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 罗伯特·A·亚佩尔

弗朗西斯·M·阿吉雷

约翰·P·巴埃佐尔德

奥莱斯特·小本森

安德鲁·J·亨德森

米切尔·A·F·约翰逊

莱斯利·A·克赖利希

史蒂文·J·麦克曼

戴维·L·菲利普斯

布鲁斯·D·歇尔莱斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

B05D 5/06 (2006. 01)

B32B 27/00 (2006. 01)

B29C 59/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5853801 A, 1998. 12. 29, 说明书第 7 栏第
49 行至第 37 栏第 61 行及附图 1-11.

WO 2005/123083 A1, 2005. 12. 29, 全文.

审查员 周文娟

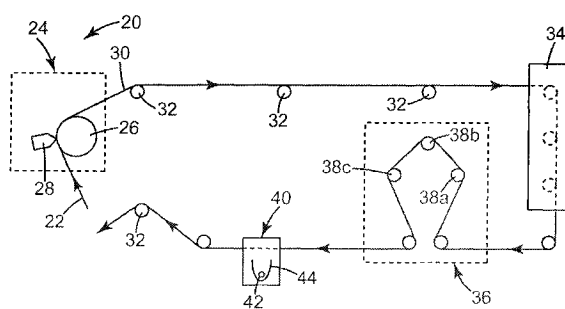
权利要求书3页 说明书18页 附图10页

(54) 发明名称

用于制造具有无光泽涂饰的膜的系统和方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于提供具有无光泽涂饰的膜的系统和方法。所述系统包括：用于提供涂布基底的装置，所述涂布基底包括施用至基底的第一可涂布材料，所述可涂布材料形成所述涂布基底的第一主表面；用于将所述第一可涂布材料的粘度从第一粘度变为第二粘度的装置；具有外表面的正面辊，所述外表面被安置成接触所述涂布基底的第一主表面以在其上赋予无光泽涂饰；和任选地，用于硬化所述第一可涂布材料的装置。本发明的方法包括如下步骤：(1) 提供涂布基底，所述涂布基底包括布置在基底上的可涂布材料，所述可涂布材料提供所述涂布基底的第一主表面；(2) 将所述可涂布材料的粘度从初始粘度变为第二粘度；(3) 使所述涂布基底的第一主表面与至少一个正面辊接触以赋予无光泽涂饰；和(4) 任选地，硬化所述可涂布材料以提供所述膜。



1. 一种用于提供具有无光泽涂饰的膜的系统,所述系统包括:

用于提供涂布基底的装置,所述涂布基底包括施用至基底的第一可涂布材料,其中所述可涂布材料是能够被涂布到表面上的非固体,所述可涂布材料形成所述涂布基底的第一主表面,其中所述可涂布材料具有与所述基底接触的第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面;

用于将所述第一可涂布材料的粘度从第一粘度变为第二粘度的装置;和

具有外表面的正面辊,所述外表面被安置成接触所述涂布基底的第一主表面以在其上赋予无光泽涂饰,其中所述正面辊是指包括直接接触涂布基底第一主表面以赋予所述涂布基底的第一主表面以无光泽涂饰的表面的辊或安装在一个以上驱动辊上并由所述一个以上驱动辊驱动的带,所述无光泽涂饰是指缺少高光泽的粗糙或粒状表面涂饰或纹理,和其中所述第二粘度使得所述第一可涂布材料的第二主表面的最外层粘附到所述正面辊,并然后从其脱离以产生表面形貌,其足以赋予在放大时可以看到细节的无光泽涂饰。

2. 如权利要求1所述的系统,其中所述正面辊的外表面是无特征的。

3. 如权利要求1所述的系统,其中所述正面辊的外表面包括图案,所述图案能够被赋予到所述涂布基底的第一主表面上。

4. 如权利要求1所述的系统,其中所述用于改变所述第一可涂布材料粘度的装置选自:烘箱;选自紫外线辐射源、红外线辐射源、x射线源、 γ 射线源、可见光源和前述两种以上的组合的电磁辐射源;和电子束源。

5. 如权利要求1所述的系统,其还包括超过一个的正面辊,每个正面辊被安置成接触所述涂布基底的第一主表面以在其上赋予无光泽涂饰。

6. 如权利要求5所述的系统,其具有三个正面辊,所述三个正面辊具有不同的横截面直径。

7. 如权利要求1所述的系统,其还包括支承辊,所述正面辊和所述支承辊以夹持排列的方式配置,其中所述正面辊被安置成接触所述第一可涂布材料的第二主表面,同时所述基底被支撑在所述支承辊上,在与所述支承辊相连的致动器运行下,所述支承辊可相对于所述正面辊移动。

8. 如权利要求5所述的系统,其中至少一个所述正面辊的外表面是无特征的,其中至少一个所述正面辊是平滑的且其形貌不显著。

9. 如权利要求1所述的系统,其中所述用于将所述第一可涂布材料的粘度从第一粘度变为第二粘度的装置是热源。

10. 如权利要求1所述的系统,其中所述用于将所述第一可涂布材料的粘度从第一粘度变为第二粘度的装置选自紫外线辐射源、红外线辐射源、x射线源、 γ 射线源、可见光源和前述两种以上的组合;和电子束源。

11. 如权利要求1所述的系统,其中所述可涂布材料包括颗粒,所述颗粒具有的平均粒度分布为0.05微米~60微米。

12. 如权利要求11所述的系统,其中所述颗粒包括表面改性的颗粒。

13. 一种制造具有无光泽涂饰的膜的方法,所述方法包括:

提供涂布基底,所述涂布基底包括布置在基底上的可涂布材料,其中所述可涂布材料是能够被涂布到表面上的非固体,所述可涂布材料提供所述涂布基底的第一主表面,其中

所述可涂布材料具有与所述基底接触的第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面；

将所述可涂布材料的粘度从初始粘度变为第二粘度；和

使所述涂布基底的第一主表面与至少一个正面辊接触以赋予无光泽涂饰，其中使所述涂布基底的第一主表面与至少一个正面辊接触；其中所述正面辊是指包括直接接触涂布基底第一主表面以赋予涂布基底的第一主表面以无光泽涂饰的表面的辊或安装在一个以上驱动辊上并由所述一个以上驱动辊驱动的带，所述无光泽涂饰是指缺少高光泽的粗糙或粒状表面涂饰或纹理，和其中所述第二粘度使得所述可涂布材料的第二主表面的最外层粘附到所述正面辊，并然后从其脱离以产生表面形貌，其足以赋予在放大时可以看到细节的无光泽涂饰。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述正面辊的外表面包括图案，所述图案能够被赋予到所述可涂布基底的第一主表面上。

15. 如权利要求 13 所述的方法，其中提供涂布基底包括向所述基底施用具有初始粘度的可涂布材料。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其中施用可涂布材料包括在所述基底上挤出所述可涂布材料。

17. 如权利要求 15 所述的方法，其中施用可涂布材料通过选自模具涂布、斜板式涂布、幕涂、浸涂、辊涂、照相凹版涂布、流体载运涂布和喷涂中的涂布方法来完成。

18. 如权利要求 15 所述的方法，其中施用可涂布材料还包括提供所述基底，所述基底包括一种以上的光学透明材料，所述光学透明材料选自光学透明的聚酯膜、三乙酸酯膜、双轴拉伸聚丙烯和前述两种以上的组合，其中所述光学透明是指材料的透光率当用反射损失校正时大于 99%，并且材料的低雾度小于 1%。

19. 如权利要求 13 所述的方法，其中通过加热所述可涂布材料以将所述可涂布材料的粘度从初始粘度升至第二粘度，从而完成改变粘度。

20. 如权利要求 13 所述的方法，其中通过将所述可涂布材料暴露于电磁辐射下以将所述可涂布材料的粘度从初始粘度升至第二粘度，从而完成改变粘度。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述电磁辐射包括紫外线 (UV) 辐射、红外线 (IR) 辐射、x 射线、γ 射线、可见光和前述两种以上的组合。

22. 如权利要求 13 所述的方法，其中改变所述可涂布材料的粘度包括将所述可涂布材料暴露于电子束下以将所述可涂布材料的粘度从初始粘度升至第二粘度。

23. 如权利要求 13 所述的方法，其中利用三个辊来完成使所述涂布基底的第一主表面与至少一个正面辊接触。

24. 如权利要求 13 所述的方法，其中利用六个辊来完成使所述涂布基底的第一主表面与至少一个正面辊接触。

25. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述至少一个正面辊与支承辊成对，所述正面辊和所述支承辊以夹持排列的方式配置，其中所述正面辊被安置成接触所述可涂布材料的第二主表面，同时将所述基底支撑在支承辊上，所述支承辊可相对于所述正面辊移动。

26. 如权利要求 25 所述的方法，其中所述夹持排列还包括与所述支承辊相连的致动器，以控制所述支承辊相对于所述正面辊的布置。

27. 如权利要求 15 所述的方法,其中硬化所述可涂布材料以提供所述膜,包括通过选自烘箱和加热所述正面辊中的手段来加热所述可涂布材料。

28. 如权利要求 15 所述的方法,其中硬化所述可涂布材料包括将所述可涂布材料暴露于选自紫外线辐射、红外线辐射、x 射线、 γ 射线、可见光和前述两种以上的组合中的电磁辐射源下。

29. 如权利要求 15 所述的方法,其中硬化所述可涂布材料包括将所述可涂布材料暴露于电子束下。

30. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述可涂布材料是可聚合的。

31. 如权利要求 30 所述的方法,其中所述可聚合的可涂布材料包括在溶剂中的单体。

32. 如权利要求 30 所述的方法,其中所述可涂布材料还包括颗粒,所述颗粒具有的平均粒度分布为 0.05 微米~60 微米。

33. 如权利要求 30 所述的方法,其中所述可涂布材料还包括表面改性的纳米颗粒。

34. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述纳米颗粒包括选自氧化铝、氧化锡、氧化锑、氧化硅、氧化锆、二氧化钛和前述两种以上的组合中的氧化物颗粒。

35. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述纳米颗粒利用表面处理剂进行表面改性,所述表面处理剂选自醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷、钛酸酯和前述两种以上的组合。

36. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述纳米颗粒利用表面处理剂进行表面改性,所述表面处理剂选自异辛基三甲氧基-硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、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)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲乙氧基硅烷、乙烯基二甲乙氧基硅烷、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、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、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、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸和前述两种以上的混合物。

用于制造具有无光泽涂饰的膜的系统和方法

[0001] 本发明涉及提供具有无光泽涂饰 (matte finish) 的膜的系统和方法。

[0002] 背景

[0003] 涂布膜上的图案化涂饰 (Patterned finishes) 是已知的, 且借助于在载体层或基底与布置在基底上的材料 (如可涂布材料) 之间的相互作用可以提供所述图案化涂饰, 所述图案化涂饰在除去所述载体层时形成。使用具有受热表面的辊, 利用干燥技术来产生图案化涂饰, 所述受热表面包括不连续性图案, 当所述辊接触可涂布材料如可固化树脂等时, 在干燥所述可涂布材料的同时在材料表面内产生图案。所得的制品保持源自辊的图案且使得所述可涂布材料部分或全部地干燥、硬化和 / 或固化。

[0004] 压花使用图案化的辊赋予膜以纹理, 且最常用于不考虑膜的耐久性的应用中。例如, 压花一般不用于保护性显示器应用的无光泽硬涂饰中, 且不能满足所述无光泽硬涂饰的需要。另外, 通过首先在工具的图案化表面上涂布可流动和可涂布材料 (例如树脂) 而制成图案化的膜, 所述图案被提供为接收所述可涂布材料的空腔, 使得一旦硬化或部分固化, 就提供耐久的图案化膜。然而, 图案化工具的创建和维护是困难且昂贵的。

[0005] 通过向可涂布材料如树脂或聚合前体添加小球或颗粒并向衬里施加所述材料, 已经制作了具有无光泽涂饰的膜。当硬化或固化时, 所述材料形成膜, 其中所述颗粒或小球在表面处提供物理不规则性, 从而产生无光泽涂饰。必须将颗粒或小球在可涂布材料中均匀共混, 且需要对材料进一步处理 (如泵送、涂布、过滤和干燥) 以提供具有合适涂饰的膜。在可涂布材料中均匀分散小球或颗粒并保持所得共混物的均匀性是困难的。在完成的制品中经常看到点缺陷和条纹, 且仅泵送所述可涂布材料就可能需要特殊的设备来降低对颗粒的损伤。颗粒填充的可涂布材料可能易于形成图案如因干燥过程而引起的斑点。所得的制品典型地具有不期望的光学性质。必须配制旨在用于光学应用的膜以使颗粒的折射率与可涂布材料的折射率匹配, 而这又需要控制粒度分布。在完成的膜内不期望的光散射可能是由于颗粒的折射率相对于可涂布材料主体的不匹配。

[0006] 期望提供制造具有无光泽涂饰的新型系统和方法。

发明内容

[0007] 在一个方面中, 本发明提供一种用于提供具有无光泽涂饰的膜的系统, 所述系统包括:

[0008] 用于提供涂布基底的装置, 所述涂布基底包括施用至基底的第一可涂布材料, 所述可涂布材料形成所述涂布基底的第一主表面;

[0009] 用于将所述第一可涂布材料的粘度从第一粘度变为第二粘度的装置;

[0010] 具有外表面的正面辊 (face-side roller), 所述外表面被安置成接触所述涂布基底的第一主表面以在其上赋予无光泽涂饰; 和

[0011] 任选地, 用于硬化所述第一可涂布材料的装置。

[0012] 在另一个方面中, 本发明提供一种制造具有无光泽涂饰的膜的方法, 所述方法包括:

[0013] 提供涂布基底,所述涂布基底包括布置在基底上的可涂布材料,所述可涂布材料提供涂布基底的第一主表面;

[0014] 将所述可涂布材料的粘度从初始粘度变为第二粘度;

[0015] 使所述涂布基底的第一主表面与至少一个正面辊接触以赋予无光泽涂饰;和

[0016] 任选地,硬化所述可涂布材料以提供所述膜。

[0017] 在还另一个方面中,本发明提供一种用于提供具有无光泽涂饰的膜的系统,所述系统包括:

[0018] 第一站,其用于利用具有初始粘度的可涂布材料来涂布基底,所述可涂布材料和所述基底形成涂布基底,其中所述可涂布材料形成所述涂布基底的第一主表面;

[0019] 第二站,其用于将所述可涂布材料的粘度从初始粘度变为第二粘度;

[0020] 第三站,其包括具有表面的至少一个正面辊,所述表面被安置成接触所述涂布基底的第一主表面以在其上赋予无光泽涂饰;和

[0021] 第四站,其用于固化所述可涂布材料。

[0022] 本文中所使用的各种术语应当理解为根据它们的普通含义来定义,如同本领域中技术人员所已知的。然而,下列术语则应当理解为具有本文中所提出的含义。

[0023] 术语“聚合物”应当理解为包括聚合物、共聚物(例如使用两种以上不同单体形成的聚合物)、低聚物及其组合。包括嵌段共聚物和无规共聚物两者,除非另有说明。

[0024] “聚合物材料”应当理解为例如包括如上所述的聚合物和其它有机或无机添加剂如抗氧化剂、稳定剂、防臭氧剂、增塑剂、染料、UV 吸收剂、受阻胺光稳定剂(HALS)和颜料。

[0025] “可涂布材料”是指可以涂布到表面上的非固体(例如液体或凝胶状)材料。

[0026] “正面辊”是指包括直接接触涂布基底表面以赋予可涂布材料的表面以无光泽涂饰的辊或其它设备。尽管所述实施方案利用了实际的辊,但是正面辊可以包括各种构造中的任意一种,所述构造包括而限于安装在一个以上驱动辊上并由所述一个以上驱动辊驱动的带。

[0027] “光学透明”是指材料的透明性,典型地允许高水平的透光率(例如,当用反射损失校正时大于 99%)和低雾度(例如小于 1%)。

[0028] “无光泽涂饰”是指缺少高光泽的粗糙或粒状表面涂饰或纹理。所述无光泽涂饰摸起来可能光滑,但通常没有明显的光亮或辉亮部分。

[0029] 术语“phr”是指在 100 重量份聚合物材料的涂布组合物中成分的重量份单位。

[0030] 本领域技术人员还应当考虑公开内容的剩余内容理解本发明的实施方案,所述公开内容包括具有附图的具体实施方式和所附的权利要求书。

附图说明

[0031] 在描述本发明的实施方案时,参考各个附图,其中附图标记表示实施方案的所述特征且类似的附图标记表示类似的结构,其中:

[0032] 图 1 为根据本发明实施方案在膜上提供无光泽涂饰的系统的示意图;

[0033] 图 2 为根据本发明的第二实施方案在膜上提供无光泽涂饰的系统的一部分的示意图;

[0034] 图 3 为根据本发明的第三实施方案在膜上提供无光泽涂饰的系统的一部分的示

意图；

[0035] 图 4 为根据本发明的第四实施方案在膜上提供无光泽涂饰的系统的一部分的示意图；

[0036] 图 5 为将实施例 1 中所述膜的光学透明度表示为涂层厚度的函数的图；

[0037] 图 6 为将实施例 1 中所述膜的雾度表示为涂层厚度的函数的图；

[0038] 图 7 为将实施例 1 中所述膜的 60° 光泽度表示为涂层厚度的函数的图；

[0039] 图 8 为在 50X 放大倍率下对本发明制品的无光泽表面的一部分进行拍摄而得到的显微照片；

[0040] 图 9 为在 125X 放大倍率下对本发明制品的无光泽表面的一部分进行拍摄而得到的显微照片；

[0041] 图 10 为将实施例 2 中所述膜的平均透明度表示为柱面夹持压力 (cylinder nip pressure) 的函数的图；

[0042] 图 11 为将实施例 2 中所述膜的平均雾度表示为柱面夹持压力的函数的图；

[0043] 图 12 为将实施例 2 中所述膜的平均 60° 光泽度表示为柱面夹持压力的函数的图；

[0044] 图 13 为将按实施例 3 中所述而共混的可涂布材料在 20 秒^{-1} 剪切速率下的表观粘度表示为温度的函数的图；

[0045] 图 14 为将实施例 3 中所述膜的平均透明度表示为表观粘度的函数的图；

[0046] 图 15 为将实施例 3 中所述膜的平均雾度表示为表观粘度的函数的图；

[0047] 图 16 为将实施例 3 中所述膜的平均 60° 光泽度表示为表观粘度的函数的图；

[0048] 图 17 为将实施例 3 和实施例 4 的可涂布材料的表观粘度表示为剪切速率的函数的图；

[0049] 图 18 为对实施例 4 中制成的膜的平均 60° 光泽度进行比较的柱状图；

[0050] 图 19 为对实施例 4 中制成的膜的平均透明度进行比较的柱状图；和

[0051] 图 20 为对实施例 4 中制成的膜的平均雾度进行比较的柱状图。

具体实施方式

[0052] 本发明提供用于制造具有无光泽涂饰的膜的系统和方法。在制造无光泽涂饰的膜的方法中，提供涂布基底，所述涂布基底包括位于基底或衬里上的可涂布材料。在某些实施方案中，预先制备涂布基底并将预先制备的涂布基底原样放入制造方法中。在某些实施方案中，制造涂布基底作为整体制造方法的一部分，其中将可涂布材料施用至（例如涂布在）基底上以提供涂布基底。将可涂布材料支撑在基底上并进行处理以将所述可涂布材料的粘度从第一或初始粘度变为第二粘度。在某些实施方案中，第一粘度低于第二粘度，使得通过变稠或部分固化而改变可涂布材料。在某些实施方案中，可涂布材料可以具有比第二粘度高的初始粘度，使得改变所述可涂布材料的粘度可能需要可涂布材料的至少一定程度的软化。一旦可涂布材料的粘度为第二粘度，则使材料经历正面压力以在其上赋予无光泽涂饰。关于其无光泽涂饰，例如所述可涂布材料可以任选地被进一步硬化、固化或凝固，并将所得的膜传送至另一个加工站如切割站或传送至卷绕辊。通常可以在不添加小球、颗粒或其它消光剂的条件下，制备用于本发明方法中的可涂布材料。另外，不需要昂贵的工具赋予无光

泽涂饰。

[0053] 现在参考各个附图,显示并将描述本发明的实施方案。图 1 为可以实施本发明制造方法的涂布系统 20 的一个实施方案的示意图。用于提供涂布基底的手段包括系统 20 内的涂布方法。在所述的实施方案中,制造涂布基底作为系统 20 内的整体制造方法的一部分。从来源(未示出)如挤出机、供应辊等向系统 20 供应未涂布基底 22。尽管基底 22 可以在其至少一个表面上涂底漆,但是将基底 22 以未涂布状态传送至第一站 24,并且所述基底行进至利用支承辊 26 将其承载的第一站 24,使得基底 22 的主表面与支承辊和导辊 32 接触,以推进基底 22 通过系统 20。基底 22 的另一个主表面接收可涂布材料,从而提供涂布基底 30。

[0054] 在本发明的实施方案中,用于提供涂布基底的手段包括预涂布基底的原料,所述原料包括涂布在衬里主表面上的聚合物。借助于第一站 24,可以将预涂布基底从供应辊(未示出)直接供应至系统 20 而不需要附加的涂布步骤。在这样的实施方案中,可以将预涂布基底导入任选的如下所述的第二站、第三站等中。

[0055] 各种材料中的任意一种均可以适合用作基底 22,所述材料例如包括挠性材料如机织织物材料、编织材料、膜(例如聚合物膜)、无纺布、金属片、金属箔、玻璃等。在最终膜产物旨在用于光学应用如光学显示器的某些实施方案中,将部分地根据目的用途所需的光学和力学性质来选择基底材料。力学性质可以包括挠性、尺寸稳定性和抗冲击性。在某些实施方案中,可能会期望光学透明材料(例如,透明的材料)。合适的光学透明材料的实例包括光学透明的聚酯膜、三乙酸酯(TAC)膜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、纤维素乙酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚烯烃如双轴拉伸聚丙烯(BOPP)和双轴同步拉伸聚丙烯(S-BOPP)。基底 22 可以包括如下材料或由如下材料组成:聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环氧等。

[0056] 基底 22 的厚度可以变化且通常取决于最终制品的目的用途。在某些实施方案中,基底厚度小于约 0.5mm 且典型地为约 0.02~约 0.2mm。使用常规的制膜技术(例如挤出和任选的挤出膜的单轴或双轴拉伸),可以形成聚合物基底材料。可以处理基底 22 以提高基底和可涂布材料层之间的粘附力。这类处理的实例包括化学处理、电晕处理(如空气或氮气电晕)、等离子体、火焰或光化辐射。使用施加至基底 22 和/或可涂布材料的任选复合薄膜粘结层或底漆也可以提高层间粘附力。

[0057] 在完成的制品旨在用于显示板的情况下,基底 22 典型地为透光的,意味着光可以透过基底 22 使得显示器可以被观看。合适的透光的光学膜包括而不限于多层的光学膜、微结构膜如回射薄片和增亮膜(例如反射或吸收)、偏振膜、扩散膜以及(例如双轴)延迟膜和补偿膜,例如在 2004 年 1 月 29 日提交的美国专利申请公布 2004/0184150 A1 号中所述,其完整内容通过参考并入本文中。

[0058] 如在美国专利申请公布 2003/0217806 A1 号中所述,其完整内容通过参考并入本文中,多层光学膜为通过具有不同折射率的微层的排列至少部分提供所需的透射和/或反射性能。各个微层足够薄,以致于在多个这类界面处反射的光发生建设性或破坏性干涉,从而给膜以反射或透射性能。关于为了反射紫外、可见或近红外波长的光而设计的光学膜,各个微层通常具有的光学厚度(即物理厚度乘以其折射率)小于约 1 微米。还可以包括更厚的层如在膜外表面处的表层,或位于膜内的分隔微层包装的保护性边界层。多层光学膜体

还可以包括一个以上的厚粘合剂层,以将多层光学膜的两个以上的片结合成层压体。

[0059] 多层光学膜的反射和透射性质为各个微层折射率的函数。通过平面内折射率 n_x 、 n_y 和与膜的厚度轴相关的折射率 n_z ,可以至少在膜内的局部位置处对各个微层进行表征。这些折射率代表处理材料对于沿相互垂直的 x -、 y -和 z -轴偏振的光的折射率。实际上,所述折射率由审慎的材料选择和加工条件控制。通过对两种交替聚合物(聚合物A、B)的多层典型地为数十或数百层进行共挤出、然后任选地传送所述多层挤出物通过一个以上的倍增模具(multiplication die)、然后对挤出物进行拉伸或其它方式定向以形成最终膜,可以制成合适的膜。所得的膜由多个(例如数十个或数百个)微层构成,调节所述多个微层的厚度和折射率以在所需的光谱区域如可见光谱或近红外光谱内提供一个以上的反射带。

[0060] 在PCT公布WO 99/36248(Neavin等人)中可以发现能够用于制造聚合物多层光学膜的示例性材料,其完整内容通过参考并入本文中。期望地,至少一种材料为应力光学系数具有大的绝对值的聚合物。换句话说,当拉伸时,聚合物优选显现出大的双折射(至少约0.05,更优选至少约0.1、甚至0.2)。根据多层膜的用途,能够在膜平面内的两个垂直方向之间、在一个以上平面内方向和垂直于膜平面方向之间或这些的组合显现出双折射。在未拉伸聚合物层之间的各向同性折射率大大分开的特殊情况下,在至少一种聚合物中对大的双折射的优选可以放宽,尽管双折射仍为通常所期望的。这类特殊情况可能会引起使用双轴法形成的镜面膜和偏振膜的聚合物的选择,所述双轴法在两个正交的平面内方向上拉伸膜。此外,期望聚合物在拉伸之后可以保持双折射,使得赋予完成的膜以所需的光学性能。可以为多层膜的其它层选择第二聚合物,使得在完成的膜中,第二聚合物的折射率,至少是在一个方向上,明显不同于第一聚合物在相同方向上的折射率。为了方便,在挤出过程期间,可以仅使用两种不同的聚合物材料且交织这些材料来制造交替层A、B、A、B等,从而制造膜。然而,仅交织两种不同的聚合物材料不是必须的。相反,可以由在膜中未发现的唯一的材料或共混物构成多层光学膜的各个层。优选地,共挤出的聚合物具有相同或相近的熔化温度。

[0061] 提供足够的折射率差和足够层间粘附力的示例性双聚合物组合包括:(1)用于利用主要单向拉伸的方法制成的偏振多层光学膜,PEN/coPEN、PET/coPET、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/Eastar™ 聚酯和PET/Eastar™ 聚酯,其中“PEN”是指聚萘二甲酸乙二醇酯,“coPEN”是指基于萘二羧酸的共聚物或共混物,“PET”是指聚对苯二甲酸乙二醇酯,“coPET”是指基于对苯二甲酸的共聚物或共混物,“sPS”是指间同立构聚苯乙烯及其衍生物,Eastar™ 是指商购自伊士曼化学公司(Eastman Chemical Co.)的聚酯或共聚多酯(据信包括环己烷二亚甲基二醇单元和对苯二甲酸酯单元)的商品名;(2)用于通过控制双轴拉伸过程的加工条件而制成的偏振多层光学膜,PEN/coPEN、PEN/PET、PEN/PBT、PEN/PETG和PEN/PETcoPBT,其中“PBT”是指聚对苯二甲酸丁二醇酯,“PETG”是指使用第二种二醇(通常为环己烷二甲醇)的PET共聚物,“PETcoPBT”是指对苯二甲酸的共聚多酯或其与乙二醇和1,4-丁二醇混合物的酯;(3)用于镜面膜(包括彩色镜面膜),PEN/PMMA、coPEN/PMMA、PET/PMMA、PEN/Ecdel™ 热塑性聚酯、PET/Ecdel™ 热塑性聚酯、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/coPET、PEN/PETG和PEN/THV™ 氟聚合物,其中“PMMA”是指聚甲基丙烯酸甲酯,Ecdel™ 为商购自伊士曼化学公司的热塑性聚酯或共聚多酯(据信包括环己烷二羧酸酯单元、聚四亚甲基醚乙二醇单元和环己烷二甲醇单元)的商品名,THV™ 为商购自St. Paul, MN的3M公司(3M Company)的氟

聚合物的商品名。

[0062] 在美国专利 5,882,774 号 (Jonza 等人) 和 PCT 公布 WO 95/17303 号 (Ouder Kirk 等人) 和 WO 99/39224 号 (Ouder Kirk 等人) 中,可以发现合适的多层光学膜和相关结构的其它细节,其完整内容通过参考并入本文中。聚合物多层光学膜和膜体还可以因其它层和涂层的光学、力学和 / 或化学性质而选择的其它层和涂层。所述聚合物膜和膜体还可以包括无机层如金属或金属氧化物涂层或层。

[0063] 在其它实施方案中,基底 22 可以包括多种非聚合物材料中的任意一种或由多种非聚合物材料中的任意一种组成,所述多种非聚合物材料如玻璃、金属片、纸、编织材料、织物等。

[0064] 应当理解,第一站 24 提供用于向基底 22 施用可涂布材料以形成涂布基底 30 的装置,其中所述可涂布材料具有与所述基底接触的第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面。在图 1 中所示的实施方案中,可以以不连续的形式或单件来提供基底 (例如预切割或预制以适合具体应用)。

[0065] 尽管与图 1 的实施方案相关的第一站具有模具涂布设备如挤出模具,但是预期了其它涂布方法并且这些涂布方法在本领域中那些实用技术范围内。应当理解,模具涂布的使用仅是示例性的,其它涂布方法可以是同样适合的,如斜板式涂布、幕涂、浸涂、辊涂、照相凹版涂布、流体载运涂布 (fluid bearing coating)、喷涂等。在共同转让的美国专利 5639305 号中大体描述的类型模具涂布机,适合于制造本发明的无光泽涂饰的膜,其内容通过参考并入本文中。另外,在根据本发明的涂布基底过程中,可以使用收起和放下装置、喷墨和其它喷涂技术。在例如美国专利 6737113 号、6878408 号、6899922 号和 6969540 号中描述了合适的收起和放下装置,其内容通过参考以其完整的形式并入本文中。

[0066] 在分配到基底 22 上时,所述可涂布材料具有第一或初始粘度且与基底 22 的表面接触。可涂布材料的相对面形成涂布基底的第一主表面。提供将涂布材料的粘度从第一或初始粘度变为第二粘度的装置。在某些实施方案中,用于改变粘度的装置包括将可涂布材料的粘度从第一较低粘度 (例如,作为液体、浆体或凝胶状材料) 升至第二较高粘度 (例如,部分固化、增稠、稍微硬化的固体) 的装置。在其它实施方案中,用于改变可涂布材料的粘度的装置包括用于将可涂布材料的粘度从第一较高粘度降至第二较低粘度的装置。

[0067] 在本文中所述方法的其余部分之前已经制备或得到了涂布基底 (即以预涂布基底的形式供应涂布基底) 的实施方案中,所述可涂布材料已经布置在基底上且有可能已经处于部分固化、增稠或半硬化状态。在这些实施方案中,用于改变可涂布材料粘度的装置可以包括用于降低可涂布材料的粘度以将其软化并准备涂布基底第一表面以利用正面辊进行处理的装置,如同本文中所述。在这种实施方案中,在用正面辊进行处理以在其上赋予无光泽涂饰之前,可以对预涂布基底进行处理以软化可涂布材料。可以以任意合适方式如通过加热来完成所述涂布基底的软化。

[0068] 在图 1 的系统 20 中,将涂布基底 30 在导辊 32 上传送至第二站 34,在此处使所述涂布基底经历若干条件,以通过将可涂布材料的粘度从初始或第一粘度升至第二粘度来改变粘度,所述第二粘度高于所述初始粘度。在本发明的实施方案中,当首先向基底施用可涂布材料时,所述可涂布材料典型地为液体或凝胶状且可流动或可铺展,以便在基底 22 的主表面上形成材料的液体或凝胶状膜。所述可涂布材料可以包含至少一种可固化成分。

[0069] 在某些实施方案中,所述可涂布材料包括至少一种溶剂,且将所述可涂布材料直接施用至基底 22 上。在其它的实施方案中,所述可涂布材料可以不含溶剂(例如 100% 的固体),且可以将所述可涂布材料直接施用至辊,然后转印至基底 22。

[0070] 第二站 34 提供用于改变可涂布材料粘度的装置。在所述实施方案中,用于改变粘度的装置为升高所述可涂布材料粘度的装置。在所述可涂布材料包括至少一种溶剂的实施方案中,用于升高可涂布材料粘度的装置可以以热源如烘箱、加热元件等的形式提供,其中使所述可涂布材料经历升高得足以除去可涂布材料中的溶剂和 / 或部分固化所述可涂布材料中的至少一种成分的温度。同时在第二站 34 中,将可涂布材料的粘度升至第二或更高粘度以使得所述可涂布材料充分硬化、干燥和 / 或固化,从而承受进一步的加工,如同本文中所述。所述第二站 34 的确切温度部分地取决于可涂布材料的组成、在可涂布材料离开第二站 34 之后所述可涂布材料所需的粘度和涂布基底停留在所述站 34 内的时间量。

[0071] 在某些实施方案中,所述可涂布材料可以为可聚合的材料,其中通过施加电磁辐射来引发聚合反应。在那些实施方案中,用于升高可涂布材料粘度的装置可以包括电磁辐射源即紫外线 (UV) 辐射、红外线 (IR) 辐射、x 射线、 γ 射线、可见光等。在某些实施方案中,用于升高可涂布材料粘度的装置包括电子束 (e 束) 源,且所述可涂布材料在暴露于 e 束下时可固化或以其它方式硬化。在改变可涂布材料粘度的装置涉及用于加热或冷却所述可涂布材料以使其从第一粘度变为第二粘度的温度控制的本发明实施方案中,预期各种机理。在某些实施方案中,用于改变可涂布材料粘度的装置为控温室或烘箱,使涂布基底穿过所述控温室或烘箱来调节所述可涂布材料的粘度。在其它实施方案中,用于改变可涂布材料粘度的装置包括在涂布基底 30 行进穿过所述系统 20 时接触涂布基底 30 的控温辊。在某些实施方案中,用于改变可涂布材料粘度的装置包括多个控温辊。在其它实施方案中,用于改变可涂布材料粘度的装置可以包括控温气体源。在另外其它实施方案中,用于改变第一可涂布材料粘度的装置包括控温液体。

[0072] 在某些实施方案中,将可涂布材料作为不含溶剂(例如 100% 固体)的组合物施用至基底,所述组合物可以通过冷却来硬化。而且,初始可以对可涂布材料进行加热以降低其初始粘度,从而有助于将可涂布材料初始施用至基底 22 上。其后,可以冷却所述涂布基底 30 以增加可涂布材料的粘度。

[0073] 在其它实施方案中,为了获得可接受的第二粘度,可以不需要对可涂布材料进行加热或冷却。关于某些系统中的某些可涂布材料,将涂布基底暴露于环境条件下的空气中可以足以使可涂布材料硬化,而允许进一步加工,如本文中所述。

[0074] 再次参考图 1 的系统 20,将涂布基底 20 从第二站 34 传送至第三站 36,其中所述可涂布材料的第二主表面直接接触一个以上正面辊 38。在图 1 中所示的实施方案中,正面辊包括三个辊 38a、38b、38c。应当理解,在第三站 36 内可以包括更少的正面辊(例如少于三个)或附加的正面辊(例如四个以上)。以足够张力将涂布基底 30 保持在正面辊 38 周围,以在可涂布材料的第二主表面上产生无光泽涂饰,本文中将进一步描述。

[0075] 在获得无光泽涂饰过程中,当通过挤出模具 28 首先分配可涂布材料时,可涂布材料会处于第二粘度下,此时当将所述可涂布材料原样压在正面辊 38 上时其不易变形。在适当环境(例如光、电磁辐射、温度、湿度等)下,可涂布材料不会过分硬化而达到通过正面辊 38 不能赋予前体第二主表面涂饰的点。正面辊 38 可以选自由不同材料制成的多种辊中的

任意一种,所述不同材料包括但不限于钢、铝、铬钢、弹性体或弹性体覆盖的辊如腈橡胶表面辊、木材、聚合物、陶瓷、塑料等。在本发明的实施方案中,正面辊的表面相对平滑且其形貌不显著。然而,在某些实施方案中,正面辊 38 可以包括设计图案或其它可识别的表面特征以在可涂布材料的第二主表面上赋予非随机图案和形貌。然而,这类附加特征并非典型地是造成赋予所需的无光泽涂饰的原因。如图 1 中所示,所述正面辊 38 以有助于正面辊和涂布基底的主表面之间接触的方式来安置。

[0076] 在某些实施方案中,可以对所述正面辊 38 进行加热,使得可涂布材料随着接触辊 38 也被加热。在其它实施方案中,可以使正面辊 38 变冷或冷却,使得所述可涂布材料随着接触辊 38 的表面也变冷或冷却。

[0077] 不希望束缚于任何特殊理论,据信通过可涂布材料的第二主表面与正面辊的不显著表面之间的相互作用,赋予第二主表面以无光泽涂饰,从而所述可涂布材料具有足够粘性,使得前体材料的一部分粘附到正面辊的表面。在所述过程中的这一点,使可涂布材料在第二站 34 经历若干条件,使得当将可涂布材料压在正面辊上时,前体内聚并耐流动,且不会过分转印至正面辊 38 的表面上或变形。然而,可涂布材料第二主表面的最外层,粘附到正面辊,并然后从其脱离以产生表面形貌,其足以赋予在放大时可以看到细节的无光泽涂饰。

[0078] 此外,不希望束缚于任何理论,在某些实施方案中,初始可以将少量可涂布材料粘附到正面辊 38 上。随着可涂布材料以近乎相同的速率从所述正面辊 38 上连续脱离,典型地实现稳态条件,此时通过正面辊承载可涂布材料。换句话说,涂布基底 30 的引入部分包括接触正面辊的可涂布材料,其中已经利用源自涂布基底上游部分的相同可涂布材料对所述正面辊进行了预润湿。随着可涂布材料的部分接触所述正面辊,所述正面辊承载已经沉积在辊上的一些可涂布材料。随着涂布基底的相同部分脱离正面辊,所以涂布基底上的可涂布材料表面层的一部分分裂,使得一些可涂布材料残留在正面辊上,此时,残留在基底上的可涂布材料的净量平均等于引入到正面辊的可涂布材料的量。

[0079] 本发明的方法提供无光泽涂饰,而不是盲目地复制所述正面辊的表面特征,且本发明的方法不是常规的压花方法。在对正面辊表面和所得的可涂布材料第二主表面上的无光泽涂饰的微观检查期间进行的比较表明,正面辊表面和所得的无光泽涂饰不是彼此的镜像。

[0080] 在通过正面辊 38 赋予所述涂布基底 30 表面以无光泽表面涂饰的情况下,涂布基底 30 离开第三站 36。以任选的第四站 40 的形式提供用于进一步硬化可涂布材料的装置,其中将涂布基底 30 暴露于若干条件下以硬化或固化可涂布材料。所述第四站 40 是任选的,因为可涂布材料可能不需要这样的处理。

[0081] 在图 1 中所示的系统 20 中,第四站 40 包括源 42,所述源可以为热源或诸如紫外线(UV)或红外线(IR)辐射、可见光、x 射线、γ 射线、e 束等的电磁辐射源。在某些实施方案中,所述第四站为可以热固化可涂布材料的烘箱。在其它的实施方案中,所述第四站为可以在可涂布材料内引发固化反应的辐射源。在另外其它实施方案中,所述第四站 40 可以包括热固化和辐射固化的组合,任选地进行强制风干或本领域技术人员所已知的其它特征。在另外其它实施方案中,所述第四站可以包括多个单独的站或与源 42 相似或类似的多个源。在某些实施方案中,第四站 40 可以配置成施加与第二站 34 所施加的处理相同类型的处理

(例如,加热或冷却)。任选的偏转器或屏蔽 44 将从源 42 发射的热或辐射偏转,并将其引向涂布基底 30 上的可涂布材料。

[0082] 在某些实施方案中,用于硬化可涂布材料的装置包括在例如在可涂布材料内的自由基聚合过程反应结束的同时,暴露于环境条件下。

[0083] 硬化之后,可以将涂布基底 30 传送至另一站(未示出)如切割站,以将连续的涂布基底切割成更小的离散部分。或者,例如可以将涂布基底导向卷绕站,在此处将连续的涂布基底卷绕在卷取辊上。系统 20 中可以包括其它加工站(例如包装站),这取决于最终制品的用途。

[0084] 本发明提供具有无光泽涂饰的膜等,所述膜等借助于与一个以上正面辊接触而由可涂布材料制成。本发明使用初始可流动、低粘度、可涂布材料可以制造无光泽涂饰的光学膜等。而且,使用这类可流动、低粘度、可涂布材料可以制造在合适基底上涂布有薄膜的制品。在某些实施方案中,所得的薄膜为至少约 1 微米厚。在某些实施方案中,所得的薄膜在基底顶部上具有约 1 微米~约 10 微米的厚度。在另外其它实施方案中,所得的膜的涂布厚度大于约 10 微米。

[0085] 在前述实施方案中,可以以其它排列和构造提供多个正面辊 38,所有都预期在本发明的范围内。下述实施方案中正面辊的各种排列可以改变最终无光泽涂饰的性质。另外,通过在第三站 36 内控制涂布基底温度,可以影响最终的无光泽涂饰。如上所述,在制造方法的这个阶段内对涂布基底进行热控制可以进一步影响正面辊 38 上可涂布材料的粘度和所述可涂布材料的性能,其中位于涂布基底上的可涂布材料表面层的一部分与残留在正面辊上的一些可涂布材料分裂,同时,净量的可涂布材料残留在基底上。用于硬化可涂布材料的手段可以包括通过例如加热正面辊而实施的第三站 36 的加热或冷却,使得涂布基底 30 也被加热,由此改变可涂布材料的性质(如粘度)和其中可涂布材料的表面可能会在正面辊和基底之间分裂的方式。通过改变涂布基底与正面辊相互作用方式,也可以改变无光泽涂饰的质量和/或性质(例如光学性质)。

[0086] 在某些实施方案中,随着所述可涂布材料暴露于正面辊下,以影响所述可涂布材料粘度的方式将正面辊和涂布基底两者暴露于加热或冷却条件下。通过封闭第三站 36 以加热/冷却其中的气氛,可以完成第三站 36 的热控制。

[0087] 在其它实施方案中,通过直接加热或冷却正面辊和/或支承辊,可以实现正面辊 38 的热控制。这种加热和冷却可以以已知的方式(例如通过使用加热线圈或通过使流体循环通过辊)完成,从而改变第一可涂布材料的粘度。用于第三站 36 和/或正面辊 38 的热控制的其它排列都在本领域实用的那些技术范围内。

[0088] 在某些实施方案中,可以封闭整体系统 20 以阻止正面辊 38 上的可涂布材料(例如树脂)在环境光下硬化(例如聚合)。可以以建造起来的屏蔽物的形式来提供这样的封闭物,以阻止光或其它电磁辐射的透过,同时足够透明以有助于观察进程。在某些实施方案中,可以构造所述封闭物或屏蔽物,使得它可以进行吹扫(例如利用经过滤的气体)以进一步降低在正面辊上的污染。而且,在使用可聚合材料作为可涂布材料的系统中,选择所述吹扫气体以阻止过早固化。还可以安装所述封闭物以收集挥发的或气溶胶分散的涂布材料。

[0089] 可以期望在“清洁”环境下操作前述方法,以阻止例如由可涂布材料中一个以上杂散颗粒引起的在涂层中形成缺陷。不必要的颗粒可以中断涂布膜和正面辊之间的所需接

触,因而在颗粒附近产生“点”缺陷。

[0090] 参考图 2,示意性地显示了根据本发明的正面辊排列的另一个实施方案。在图 2 中,单个正面辊 138 向布置在基底 122 上的可涂布材料提供无光泽涂饰。可以将正面辊 138 插入图 1 中所示系统 20 中,以代替第三站 36 内的正面辊 38a、38b 和 38c。

[0091] 在另一个实施方案中,例如可以使用更大数量的正面辊,如图 3 中所示。在所述实施方案中,使用六个正面辊 238a ~ f 以在基底 222 上布置的可涂布材料上赋予无光泽涂饰。在所述排列中,将正面辊 238 分成两组,每组三个,辊 238a ~ c 为第一组正面辊,辊 238d ~ f 为第二组正面辊。导辊 232 在两组正面辊之间引导涂布基底 222。再次参考图 1 中的系统 20,可以在系统 20 中使用图 3 的多个正面辊 238 来代替第三站 36 中的正面辊 38a ~ c。

[0092] 还预期了正面辊的其它组合。在另一个实施方案中,例如使用如图 4 中所示的夹持排列 (nip arrangement) 可以使正面辊与可涂布材料的第二表面接触。在该实施方案中,正面辊 338 与支承辊 346 成对。所述正面辊接触涂布基底 322 上的可涂布材料的第二表面,所述涂布基底支撑在支承辊 346 上。利用能够相对于正面辊 346 移动的支承辊,在正面辊 338 和支承辊 346 之间传送涂布基底 322,从而移动涂布基底 322 上的可涂布材料的第二表面与正面辊 338 接触,以及调节使得第二表面保持靠在正面辊 338 上的力。在图 4 的实施方案中,提供致动器 348 以控制涂布基底 322 相对于正面辊 338 的布置。致动器 348 可以为任意一种合适的设计,所述设计包括但不限于气动、液压、压电、电动机械等。以这种方式,通过致动器 348 以受控方式在正面辊 338 上施加压力。

[0093] 应当理解,与支承辊 346 成对的正面辊 338 的夹持排列可以与正面辊的其它构造结合,所述构造包括关于图 1 ~ 3 的已经讨论过的那些实施方案。在图 1 的系统 20 内可以配置夹持排列,例如在将涂布材料暴露于足以实现最终硬化或固化的条件下之前接收从正面辊 38c 所供应的涂布基底,这在第四站 40 中提供。类似地,正面辊 338 和支承辊 346 可以与图 2 的正面辊结合,使得离开正面辊 138 的涂布基底 122 例如通过图 4 的夹持排列来发送。同样地,正面辊 338 和支承辊 346 可以与图 3 的正面辊结合,使得离开正面辊 238a 的涂布基底 222 例如通过图 4 的夹持排列来发送。或者,类似于图 4 中所述夹持排列的单个或多个夹持排列,可以在任意数目的正面辊和排列之间前进或停留。

[0094] 在本发明的实施方案中,在产生所需涂饰的过程中,使用多个(例如两个以上)正面辊。在某些实施方案中,所述多个正面辊具有不同的直径。在这些实施方案的一部分中,各个正面辊会具有不同的直径。对于本领域普通技术人员而言,正面辊的其它排列应当是显而易见的,预期所有这类排列都在本发明的范围内。本领域技术人员还可以改变各个正面辊周围的基底和涂层的包角,以赋予不同水平的无光泽涂饰和光学性质。

[0095] 在本发明的另一个方面中,提供了一种提供具有无光泽涂饰的膜的方法。所述方法包括提供涂布基底,所述涂布基底包含位于基底上的可涂布材料。在某些实施方案中,所述提供步骤包括提供预涂布基底,可以将所述预涂布基底直接供应至本文中所述的系统中。在其它实施方案中,所述提供步骤包括通过向基底上施用可涂布材料来制备涂布基底的步骤,所述可涂布材料具有初始粘度,所述可涂布材料和基底形成涂布基底,其中所述可涂布材料具有与基底的第一主表面接触的第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面。一旦提供了涂布基底,本发明的方法就包括将可涂布材料的粘度从初始粘度变为

第二粘度；使可涂布材料的第二主表面与至少一个正面辊接触以赋予无光泽涂饰；和任选地，硬化所述可涂布材料以提供具有无光泽涂饰的膜。

[0096] 适用于本发明中的可涂布材料可以包括多种成膜材料中的任意一种。在某些实施方案中，可涂布材料为在溶剂中的由一种以上聚合物和 / 或低聚物构成的聚合物材料。在某些实施方案中，所述可涂布材料为一种以上单体、低聚物和 / 或聚合物于一种以上溶剂中的混合物。在其它实施方案中，可涂布材料包括于一种以上溶剂中的前述低聚物、单体和 / 或聚合物以及一定体积的颗粒或纳米颗粒。

[0097] 可以对纳米颗粒进行表面改性，这是指纳米颗粒具有改性的表面使得纳米颗粒提供稳定分散体的事实。“稳定分散体”是指在环境条件如室温（约 20 ~ 22℃）和大气压下且无极端电磁力下静置一段时间如约 24 小时之后胶体纳米颗粒不会附聚的分散体。

[0098] 表面改性的胶体纳米颗粒可以任选地存在于聚合物涂层中，所述聚合物涂层用作本文中的可涂布组合物，所述可涂布组合物具有以有效提高完成的或光学元件的耐久性的量存在的纳米颗粒。本文中所述的表面改性的胶体纳米颗粒具有各种不同的所需性质，所述性质包括例如纳米颗粒与可涂布组合物的相容性，使得纳米颗粒在可涂布组合物中形成稳定分散体；纳米颗粒与可涂布组合物的反应性，使得复合材料更耐久；和低的冲击性或未固化组合物粘度。可以使用表面改性的组合以控制组合物的未固化和固化性质。表面改性的纳米颗粒可以在提高了可涂布组合物中加载的固体体积的同时，改进例如可涂布组合物的光学和物理性质如改进的树脂力学强度、最小化的粘度变化，以及在提高了可涂布组合物中加载的固体体积的同时，保持光学透明度。

[0099] 在某些实施方案中，纳米颗粒为表面改性的纳米颗粒。合适的表面改性的胶体纳米颗粒可以包括氧化物颗粒。纳米颗粒可以包括给定材料的已知粒度分布的一定范围的粒度。在某些实施方案中，平均粒度可以在约 1nm ~ 约 100nm 范围内。可以以包括例如透射电子显微镜 (TEM) 在内的已知方式来确定粒度和粒度分布。合适的纳米颗粒可以包括多种材料如选自氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛或前述两种以上的组合中的金属氧化物中的任意一种。基本上可以完全浓缩表面改性的胶体纳米颗粒。

[0100] 在某些实施方案中，二氧化硅纳米颗粒具有的粒度可以为约 5 ~ 约 75nm。在某些实施方案中，二氧化硅纳米颗粒具有的粒度可以为约 10 ~ 约 30nm。二氧化硅纳米颗粒存在于可涂布组合物中的量可以为约 10 ~ 约 100phr。在某些实施方案中，二氧化硅纳米颗粒存在于可涂布组合物中的量可以为约 25 ~ 约 80phr，在其它实施方案中，二氧化硅纳米颗粒存在于可涂布组合物中的量可以为约 30 ~ 约 70phr。适用于本发明可涂布组合物中的二氧化硅纳米颗粒可以产品名 NALCOCOLLOIDAL SILICAS 商购自纳尔科化学公司 (Nalco Chemical Co.) (Naperville, Ill.)。合适的二氧化硅产品包括 NALCO 产品 1040、1042、1050、1060、2327 和 2329。合适的煅制二氧化硅的产品包括例如，得自德固萨有限公司 (DeGussa AG,) (Hanau, Germany) 的以商品名为 AEROSIL 系列 OX-50、-130、-150 和 -200 出售的产品与得自卡博特公司 (Cabot Corp.) (Tuscola, Ill.) 的 CAB-O-SPERSE 2095、CAB-O-SPERSEA105、CAB-O-SIL MS。表面处理纳米尺寸颗粒可以在可涂布组合物（例如聚合物树脂）中提供稳定分散体。优选地，表面处理稳定了纳米颗粒，使得颗粒会良好地分散在可涂布组合物中并制得基本上均匀的组合物。而且，可以利用表面处理剂在纳米颗粒表面的至少一部分上对纳米颗粒进行改性，使得稳定的颗粒在固化期间可以与可涂布组合物

共聚或反应。

[0101] 可以利用表面处理剂对金属氧化物纳米颗粒进行处理。通常,表面处理剂具有会连接到颗粒表面的第一端(共价、离子或通过强物理吸附)和在固化期间赋予颗粒与可涂布组合物相容性和/或与可涂布组合物反应的第二端。表面处理剂的实例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸酯。处理剂的类型可以取决于金属氧化物表面的本性。例如,典型地优选硅烷用于二氧化硅和其它硅质填料。可在与可涂布组合物混合随后或混合之后,完成表面改性。在硅烷的情况下,可以优选在并入可涂布组合物之前使硅烷与颗粒或纳米颗粒表面发生反应。表面改性剂的量可以取决于诸如粒度、颗粒类型、改性剂分子量和改性剂类型的因素。通常,将单层改性剂连接到颗粒的表面。所需要的连接过程或反应条件也取决于所使用的表面改性剂。关于硅烷,可以在高温下、酸性或碱性条件下、在1小时~高达约24小时的时间内进行表面处理。

[0102] 适合于包括在可涂布组合物中颗粒的表面处理剂包括例如化合物如异辛基三甲氧基-硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯(PEG3TES)、Silquest A1230、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯(PEG2TES)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯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)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、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、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、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、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、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 -羧乙基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸和前述两种以上的混合物。

[0103] 可以以多种方式完成胶体分散体中颗粒的表面改性。所述方法涉及无机分散体与表面改性剂以及任选的助溶剂如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-吡咯烷酮的混合物。可以添加所述助溶剂以提高表面改性剂和表面改性的颗粒的溶解度。含无机溶胶和表面改性剂的混合物随后在室温或高温下、在搅拌或不搅拌下进行反应。在一种方法中,所述混合物可以在约85°C下反应约24小时,从而制得表面改性的溶胶。在对金属氧化物进行表面改性的一种方法中,金属氧化物的表面处理可以涉及向颗粒表面上吸附酸性分子。优选在室温下进行重金属氧化物的表面改性。

[0104] 在某些实施方案中,完成的制品会包括例如适合于特殊用途如磨料应用的颗粒。在这类实施方案中,所使用颗粒的类型、平均粒度和粒度分布将根据目的用途来确定,这是本领域技术人员所已知的。而且,用于制造这类制品的颗粒包括但不限于含前述材料的颗粒以及旨在用于特殊磨料应用中的颗粒如含金刚石、氧化铝、刚玉、金刚砂和前述两种以上的组合的颗粒。

[0105] 在某些实施方案中,平均粒度(例如粒径)可以在约0.05微米~约60微米范围

内。除了前述粒度,还预期使用更小和更大的平均粒度。在本发明的实施方案中,至少一部分前述颗粒可以按上述方式进行表面改性。在其它实施方案中,所有颗粒都进行表面改性。在另外其它实施方案中,没有颗粒进行表面改性。

[0106] 前述制造方法的末端产物为在其上具有无光泽涂饰的膜。所述膜可以用于多种应用中的任意一种。在某些实施方案中,将得自前述方法的膜在光学应用中用作电子显示屏如计算机显示器、电视屏幕、游戏控制台等的盖子。在其它实施方案中,可以将无光泽涂饰的膜用作覆盖表面上的装饰性缺陷的膜或带如汽车涂层等。在后面的用途中,可以向基底的与施用可涂布材料的面相对的主表面施用粘合剂层。

[0107] 在其它实施方案中,可以将得自前述制造方法的制品用于装饰应用,其中在可涂布材料的预定离散部分上提供无光泽涂饰。在这类实施方案中,一个以上的正面辊可以包括图案化表面,以便提供离散的无光泽涂饰区域。在另外其它实施方案中,可以利用前述方法来提供用于计算机屏幕、窗户、光学面板 / 表面 / 基底等上的防窥片或膜。

[0108] 在某些实施方案中,利用前述方法来制造如上所述的制品,其中所述可涂布材料包括超过一个相。在该实施方案的方面中,向基底施用可涂布材料以提供在其上具有相分离的可涂布材料的涂布基底。所述可涂布材料可以配制并施用至基底上,使得其在施用至基底之后形成两个以上相。在另一方面中,可涂布材料可以配制并在将其施用至基底之前使其相分离。然后,在任一方面中,如上所述可以硬化所得的可涂布材料,从而在基底主表面上制得相分离的膜层。然后,根据本发明对相分离的膜层进一步加工以提供无光泽表面。

[0109] 在另外的实施方案中,包括本发明的方法作为能够提供具有前述光学性质和其它性质的制品(例如膜)的更大或更复杂方法的一部分。例如,可以期望具有更硬聚合物涂层的制品。根据所使用的材料,更硬的涂层可能需要最小的厚度,从而获得所需的力学性质如耐磨性,同时获得无光泽涂饰所需的光学性质可能需要可涂布材料的更薄涂层或层。在串联的方法中,根据本发明,将第一可涂布材料的第一涂层施用至基底以获得所需要的厚度,随后可以将第二可涂布材料施用至第一可涂布材料的表面上。所述第一可涂布材料可以凝固(例如固化)而不用正面辊对其进行处理。然后,可以将第二可涂布材料施用至第一可涂布材料的表面上并按本文中所述用正面辊进行处理,以在完成的制品表面上获得所需的无光泽涂饰。

[0110] 在本发明的其它实施方案中,提供一种方法来制造制品(例如膜),其中依次或同时向基底的两面上施用可涂布组合物。在依次双面涂布方法中,参考图 1 如上所述制备制品,涂布基底 30 可以从第四站 40 再次导入第一站 24,其中将可涂布材料的第二层施用至基底 22 的相对面或预先未涂布的面上。其后,以与前面关于系统 20 所述相同的方式对可涂布材料的第二层进行加工。在某些实施方案中,还利用正面辊对可涂布材料的第二层进行处理以在其上赋予无光泽涂饰,使得所得的制品在其各个主表面上包括具有硬化的可涂布材料层的基底,且其中所述硬化的可涂布材料的各个层包括无光泽涂饰。在其它实施方案中,将可涂布材料的第二层施用至基底预先未涂布的主表面上并硬化,而不用正面辊对第二层进行表面精加工。以前述方法提供的制品包括在其各个主表面上具有硬化的可涂布材料层的基底,其中所述硬化的可涂布材料的仅一层包括无光泽涂饰。在前述实施方案中,预期硬化的可涂布材料的各个层可以是相同的组成或它们可以不同。

[0111] 在同时的双面涂布方法中,将第一和第二可涂布材料同时施用至基底的两个面上

以提供双面涂布基底,其中第一可涂布材料位于基底的第一主表面上,第二可涂布材料位于基底的第二主表面上。合适的涂布方法包括垂直涂布,其中垂直供应基底以通过用于同时向基底的两面施用第一可涂布材料和第二可涂布材料的涂布站。第一和第二可涂布材料可以为相同的材料或者它们可以不同。其后,与前面关于系统 20 所述相同的方式,通过利用热源、e 束源、电磁辐射源、前述的组合等来同时硬化第一可涂布材料和第二可涂布材料,从而对可涂布材料的第二层进行加工。其后,可以利用正面辊对第一可涂布材料和 / 或第二可涂布材料进行处理以在其上赋予无光泽涂饰,使得所得的制品包括在其各个主表面上具有硬化的可涂布材料层的基底,其中所述硬化的可涂布材料层的一个或两个包括无光泽涂饰。以前述同时的方法提供的制品包括在其各个主表面上具有硬化的可涂布材料层的基底。预期硬化的可涂布材料的各个层可以是相同的组成或者它们可以不同。

[0112] 实施例

[0113] 在下面的非限制性实施例中进一步描述本发明的实施方案。

[0114] 实施例 1 和比较例 A

[0115] 在商购自 Nara, JP 的日本国平野金属株式会社 (Hirano Tecseed Company, Ltd.) 的 HIRANO MULTI COATER™-200 型涂布机上设置类似于图 1 中所示的系统。线速度为 10 英尺 / 分钟 (3.05 米 / 分钟), 使用在共同转让的美国专利 5639305 号中所述类型的涂布模具, 以在商购的预涂底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜的 9 英寸 (22.86cm) 宽、5 密耳 (0.127mm) 厚的基底上以各种厚度沉积 4 英寸 (10.16cm) 宽的可涂布材料层, 所述膜以商品名 MELINEX 618 得自美国杜邦帝人薄膜公司 (DuPont Teijen Films U.S.)。所述可涂布材料 (本文中称作“PETA”) 为可光聚合的分散体, 其中固体主要由 51 重量%的季戊四醇三丙烯酸酯 (得自 Exton, PA 的沙多玛公司 (Sartomer Company, Inc.) 的“SR-444”) 及 37 重量%的胶体二氧化硅 (得自 Naperville, IL 的纳尔科公司的“Nalco2327”) 和 3- 甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯 (得自 Wilton, CT 的迈图高新材料公司 (Momentive Performance Materials) 的“A 174”) 的反应产物构成。其它固体添加剂为 8 重量%的 N, N- 二甲基丙烯酰胺 (得自 St. Louis, MO 的西格玛 - 奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Company) 的“NNDMA”)、2.4 重量%的 1- 羟基 - 环己基 - 苯基酮 (得自 Newport, DE 的汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals) 的“Irgacure 184”)、2 重量%的二 (五甲基 -1, 2, 2, 6, 6 哌啶基 -4) 癸酸酯 (得自 Newport, DE 的汽巴精化公司的“Tinuvin 292”)、50ppm 的吩噻嗪 (West Patterson, NJ 的氰特工业公司 (Cytec Industries, Inc.)) 和 400ppm 的 2, 6- 二 - 叔丁基 - 对 - 甲酚 (Houston, TX 的美索美国有限责任公司 (Merisol USA, LLC))。从约 50 重量%固体在 2- 丙醇稀释剂中的分散体制备 30 重量%固体的组合物。常规的泵将可涂布材料供应至模具。将涂布基底传送入在 158° F (70°C) 下运行的对流烘箱中, 所述对流烘箱的风扇速度设置成提供 18 英尺 / 秒 (5.49m/s) 的强制通风速度, 从而除去挥发性溶剂并升高可涂布材料的粘度以提供在其上具有更高粘度的可涂布材料的涂布基底。将升高了粘度的可涂布材料导向用正面辊对其进行处理的站, 所述正面辊如表 1 中所述以几种不同的构造排列。一旦离开所述站, 更高粘度的可涂布材料就获得了无光泽涂饰, 且将涂布基底导入另一个安装有 UV 源 (H 灯泡) 的另一个站内, 所述 UV 源商购自 Gaithersburg, Maryland 的辐深紫外系统公司 (Fusion UV Systems, Inc.)。将更高粘度的可涂布材料暴露于 UV 能量下以将聚合物固化并提供在基底顶部具有 2、4、6 和 12 微米厚度的涂层。

[0116] 以与上述相同的方式制备比较例(比较例A),但不利用正面辊对PETA可涂布材料进行表面处理,由此制得在基底顶部的2、4和6微米干燥厚度的有光泽膜。

[0117] 表1

[0118]

构造	数量和 辊类型	直径	规格
A	1, 腈覆盖的	2.711 英寸 (6.89cm)	腈盖, 65 肖氏 A 硬度 (durometer)
B	1, 钢	2.86 英寸 (7.26cm)	无
C	3, 腈覆盖的	2.05 英寸 (5.21cm)、2.6 英寸 (6.6 cm)、2.73 英寸 (6.93cm)	串联的腈覆盖的辊
D	6, 腈覆盖的	2.865 英寸 (7.28cm)、2.76 英寸 (7.01 cm)、2.711 英寸 (6.89cm)、2.05 英寸 (5.21cm)、2.6 英寸 (6.6cm)、2.73 英寸 (6.89cm)	串联的腈覆盖的辊, 在第一个辊上的包角为 90°
E	6, 腈覆盖的	2.865 英寸 (7.28cm)、2.76 英寸 (7.01 cm)、2.711 英寸 (6.89cm)、2.05 英寸 (5.21cm)、2.6 英寸 (6.6cm)、2.73 英寸 (6.89cm)	串联的腈覆盖的辊, 在第一个辊上的包角为 180°

[0119] 三个串联的正面辊制造的涂层的特征与通过单个正面辊制造的那些涂层具有类似的尺寸和形状。添加第二组的三个正面辊, 总计六个, 在由第一组的三个正面辊产生的图案顶部制造另外的图案。另外的辊接触看起来提供了沿涂布宽度平均涂层厚度的变化。在涂层厚度为 4 μm 以上时, 涂层厚度的交叉网络 (cross-web) 变化更加显著。通过从 1 个正面辊变换为 3 个正面辊, 最小化了由微粒或由受损的正面辊表面产生的点缺陷。

[0120] 对有光泽和无光泽涂饰的膜的光学性质进行了测量并与比较例(未进行正面辊处理)的光泽涂层进行了比较。使用商购自 Columbia, Maryland 的毕克-加特纳公司 (BYK-Gardner) 的“Haze-Gard Plus”仪器测量透明度、雾度, 并使用同样得自毕克-加特纳公司的“Micro-Gloss”仪器测量 60° 光泽度。将这些测量结果绘制曲线并图示在图 5、6 和 7 中。图 5 显示了在比较例的有光泽涂层和用各种构造的正面辊处理的涂层之间透明度的显著差异。关于在基底顶部厚度为 2、4 和 6 微米的涂层, 比较例 A 的有光泽的膜的透明度为接近 100%。

[0121] 利用光学显微镜检查了各种制品的无光泽表面。图 8 和 9 为使用构造 A(表 1) 中正面辊制成的一种膜的一部分无光泽涂饰的显微图像。可涂布材料在基底顶部提供了约 2 微米厚的膜。图 8 为放大 50X 下, 图 9 为放大 125X 下的相同表面。

[0122] 实施例 2 和比较例 B

[0123] 在商购自 Nara, JP 的日本国平野金属株式会社的 HIRANO MULTICOATER™M-200 型

涂布机上设置类似于图 1 中所示的系统。线速度为 100 英尺 / 分钟 (30.5 米 / 分钟), 使用在共同转让的美国专利 5639305 号中所述类型的涂布模具, 以在 9 英寸 (22.86cm) 宽、5 密耳 (0.127mm) 厚商购的预涂底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜上以各种厚度沉积 4 英寸 (10.16cm) 宽的可涂布材料层, 所述膜以商品名 MELINEX 618 得自美国杜邦帝人薄膜公司。所述可涂布材料 (本文中称作“60 : 40 二-PETA”) 为可光聚合的分散体, 其中固体主要由 58 重量%的 2-季戊四醇五丙烯酸酯 (得自 Exton, PA 的沙多玛公司的“SR-399”) 及 40 重量%胶体二氧化硅 (得自 Naperville, IL 的纳尔科公司的“Nalco 2327”) 与 3-三甲氧基甲基硅烷基丙基甲基丙烯酸酯 (得自 Wilton, CT 的迈图高新材料公司的“A174”) 和异辛基三甲氧基硅烷 (得自 Adrian, MI 的瓦克化学公司的“BS1316”) 的 60 : 40 摩尔共混物的反应产物构成。其它固体添加剂为 2 重量%的 1-羟基-环己基-苯基酮 (得自 Newport, DE 的汽巴精化公司的“Irgacure 184”)、71ppm 的吩噻嗪 (West Patterson, NJ 的氰特工业公司) 和 71ppm 的 2,6-二-叔丁基-对-甲酚 (Houston, TX 的美索美国有限责任公司)。在涂布之前, 将该混合物在 2-丙醇与甲苯的重量比为 90 : 10 的共混物中稀释至 50 重量%。常规的泵将可涂布材料供应至模具。

[0124] 将涂布基底传送入保持在 158° F (70°C) 下的对流烘箱中, 所述对流烘箱的风扇速度设置成提供 18 英尺 / 秒 (5.49m/s) 的强制通风速度, 从而除去挥发性溶剂并升高可涂布材料的粘度以提供在其上具有更高粘度材料的涂布基底。随着传送所述涂布基底通过正面辊和支承辊之间的夹持排列, 将更高粘度的可涂布材料导向用正面辊对其进行处理的站。利用具有不同肖氏-A 硬度的腈橡胶弹性体盖子的正面辊和支承辊。利用肖氏-A 硬度为 90 的腈覆盖的正面辊和肖氏-A 硬度为 30 的腈覆盖的支承辊来制造无光泽涂饰。也使用由铝制成的硬辊作为支承辊。利用类似于图 4 中所示构造的致动器将所述正面辊与涂布基底接触, 使得能够控制靠在支承辊上的负荷的强度。

[0125] 一旦离开所述夹持点 (nip), 可涂布材料就获得了无光泽涂饰, 且将涂布基底导入另一个安装有 UV 源的站内, 所述 UV 源商购自 Gaithersburg, Maryland 的辐深紫外系统公司。将硬化的可涂布材料暴露于 UV 能量 (H 灯泡) 下以固化聚合物并提供在基底顶部具有 3 和 4 微米厚度的涂层。

[0126] 按实施例 1 中的方式制备比较例 (比较例 B), 但不利用正面辊对 PETA 可涂布材料进行表面处理, 从而提供在基底顶部的 4 微米干燥厚度的膜。

[0127] 对有光泽和无光泽涂饰的膜的光学性质进行了测量。使用商购自 Columbia, Maryland 的毕克-加特纳公司的“Haze-Gard Plus”仪器测量透明度和雾度, 并使用同样得自毕克-加特纳公司的“Micro-Gloss”仪器测量作为柱面压力函数且作为线性负荷函数的 60° 光泽度。比较例的涂布膜的透明度为接近 100%。图 10、11 和 12 为膜的透明度、雾度和 60° 光泽度-分别作为夹持点的气动柱面压力函数的曲线图。通过调节夹持辊的线性负荷来调节恒定平均膜厚度的涂层的光学性质。

[0128] 实施例 3

[0129] 在商购自 Nara, JP 的日本国平野金属株式会社的 HIRANO MULTICOATER™-200 型涂布机上设置类似于图 1 中所示的系统。使用在共同转让的美国专利 5639305 号中所述类型的涂布模具, 以在商购的预涂底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜的 9 英寸 (22.86cm) 宽、5 密耳 (0.127mm) 厚的基底上以各种厚度沉积 4 英寸 (10.16cm) 宽的可涂布材料层, 所

述膜以商品名 MELINEX 618 得自美国杜邦-帝人薄膜公司。所述可涂布材料是以实施例 1 中所述的 PETA 材料为基础的。常规的泵将可涂布材料供应至模具。将附加量的己二醇二丙烯酸酯单体添加至可涂布材料中,目的是改变(例如降低)离开增稠站的可涂布材料的粘度。

[0130] 将涂布基底传送入在 158° F(70℃) 下运行的对流烘箱中,所述对流烘箱的风扇速度设置成提供 18 英尺/秒 (5.49m/s) 的强制通风速度,从而升高可涂布材料的粘度,以提供在其上具有更高粘度可涂布材料的涂布基底。将更高粘度的可涂布材料导向用正面辊接触对其进行处理的站。利用具有不同肖氏-A 硬度的腈橡胶弹性体盖子的多种正面辊和支承辊。也使用由铝制成的硬辊作为支承辊。随着将涂布基底夹持在正面辊和支承辊之间,使用气动致动器使正面辊与涂布基底的可涂布材料接触。使用致动器中的空气压力来控制靠在支承辊上的负荷的强度。一旦离开所述站,就观察到,可涂布材料的透明和有光泽的外观变为无光泽涂饰。利用使用汞源(H 灯泡)的 UV 照明系统来固化具有无光泽涂饰的涂布膜,所述 UV 照明系统商购自 Gaithersburg, Maryland 的辐深紫外系统公司。

[0131] 用于配制可涂布材料中己二醇二丙烯酸酯(HDDA)单体的浓度的升高往往降低可涂布材料的表观粘度。以不同线速度由含 70 : 30(PETA : HDDA)、90 : 10(PETA : HDDA) 和 100 : 0(PETA) 的可涂布材料的共混物制造膜。得自 70 : 30(PETA : HDDA) 和 90 : 10(PETA : HDDA) 的膜的线速度为 100 英尺/分钟 (30.5 米/分钟)。得自 100 : 0(PETA) 组合物的膜的线速度为 10 英尺/分钟 (3.05 米/分钟)。得自具有 10% HDDA 的可涂布材料共混物的膜比不添加 HDDA 配制的组合物(例如,如在实施例 1 中一样)具有更低的表观粘度。添加高达 30% 的 HDDA 而配制的组合物的表观粘度甚至更低。将这些组合物的表观粘度作为温度的函数进行了测量,并将数据列于图 13 的图中。

[0132] 按实施例 1 中所述相同的方式制备比较例,其在基底顶部具有 2 ~ 4 微米厚度的有光泽的 PETA 涂层。本发明试样在基底顶部的涂层厚度为 2 和 4 微米。

[0133] 对有光泽的 PETA 比较例和本发明的无光泽涂饰的膜的光学性质进行了测量。使用商购自 Columbia, Maryland 的毕克-加特纳公司的“Haze-Gard Plus”仪器测量透明度和雾度,并使用同样得自毕克-加特纳公司的“Micro-Gloss”仪器测量 60° 光泽度。将得自 70 : 30、90 : 10 和 100 : 0 共混物的膜的数据曲线图示于图 14 ~ 16 中。

[0134] 实施例 4

[0135] 将可涂布材料准备为固体含量为 30 ~ 47 重量%的可聚合材料的可涂布溶液,各种可涂布材料包括 1.5 重量%的以商品名“Darocur 1173”商购自 Basil, Switzerland 的汽巴精化公司的 UV 光引发剂,。所有可涂布材料不含任意一种添加的微粒(例如纳米颗粒)。所述可涂布材料如下:

[0136] (A) 33% 的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物在 2-丁酮稀释剂中的溶液,所述低聚物以商品名“Photomer 6010”商购自 Cincinnati, Ohio 的科宁北美公司(Cognis North America)。

[0137] (B) 28.9% 的脂肪族聚酯基聚氨酯二丙烯酸酯低聚物在 2-丁酮稀释剂中的溶液,所述低聚物以商品名“CN964”商购自 Exton, Pennsylvania 的沙多玛公司。

[0138] (C) 41.4% 的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物和 10 重量%的 1,6-己二醇二丙烯酸酯单体在 2-丁酮稀释剂中的溶液,所述低聚物以商品名“Photomer 6010”商购获得,所述

单体以商品名“SR-238”商购自 Exton, Pennsylvania 的沙多玛公司。

[0139] (D) 43.7% 的脂肪族聚酯基聚氨酯二丙烯酸酯低聚物和 10 重量% 的 1,6- 己二醇二丙烯酸酯单体在 2- 丁酮稀释剂中的溶液, 所述低聚物以商品名“CN964”商购获得, 所述单体以商品名“SR-238”商购获得。

[0140] (E) 如实施例 1 中配制的 PETA。

[0141] 关于这些可涂布材料, 将表观粘度作为剪切速率的函数进行了测量, 并将数据示于图 17 的图中。另外, 也测量了实施例 3 的可涂布材料。在升高所述可涂布材料粘度之前且在对所得的表面进行正面辊处理之前, 获得所有这些测量结果。

[0142] 利用可涂布材料 (A) ~ (E) 制备具有无光泽涂饰的制品。在商购自 Nara, JP 的日本国平野金属株式会社的 HIRANO MULTICOATER™-200 型涂布机上设置类似于图 1 中所示的系统。使用在美国专利 5639305 号中所述类型的涂布模具, 以在 9 英寸 (22.86cm) 宽、5 密耳 (0.127mm) 厚的商购的预涂底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜上以各种厚度沉积 4 英寸 (10.16cm) 宽的可涂布材料层, 所述膜以商品名 MELINEX 618 得自美国杜邦 - 帝人薄膜公司。常规的泵将可涂布材料供应至模具。将涂布基底传送入在 158° F (70°C) 下运行的对流烘箱中, 所述对流烘箱的风扇速度设置成提供 18 英尺 / 秒 (5.49m/s) 的强制通风速度, 从而升高可涂布材料的粘度并提供具有更高粘度涂层的涂布基底。然后, 将涂布基底传送入具有按实施例 1 的构造 C 排列的三个正面辊的站, 各个正面辊具有腈橡胶弹性体盖子。使用弹性体覆盖的支承辊以将涂布基底夹靠在所述三个正面辊的第三个或最后一个上。接下来, 将涂布基底导入安装有 UV 源 (H 灯泡) (得自 Gaithersburg, Maryland 的辐深紫外系统公司) 的另一个站内, 并 UV 固化可涂布材料以提供在所有本发明的制品的基底顶部的 2 微米厚度以及有光泽的比较例。线速度是变化的。由溶液 (A)、(B) 和 (D) 制成的膜的线速度为 20 英尺 / 分钟 (6.1 米 / 分钟)。由溶液 (C) 制成的膜的线速度为 15 英尺 / 分钟 (4.6 米 / 分钟)。由溶液 (E) 制成的膜的线速度为 10 英尺 / 分钟 (3.05 米 / 分钟)。

[0143] 也使用 100 : 0PETA 可涂布材料 (E) 制备比较例制品, 但不利用正面辊对涂布基底进行处理。结果, 比较例制品具有有光泽涂层, 而所有本发明的制品具有无光泽涂饰。

[0144] 对比较例制品 (具有有光泽涂层) 和本发明制品 (具有无光泽涂饰) 的性质进行了测量。使用商购自 Columbia, Maryland 的毕克 - 加特纳公司的 “Haze-Gard Plus” 仪器测量透明度和雾度。使用同样得自毕克 - 加特纳公司的 “Micro-Gloss” 仪器测量 60° 光泽度。测量结果图示于图 18 ~ 20 中。

[0145] 参考各种实施方案显示和描述了本发明。本领域技术人员应当理解, 可以对所述实施方案做出变化和修改而不背离本发明的主旨和范围。

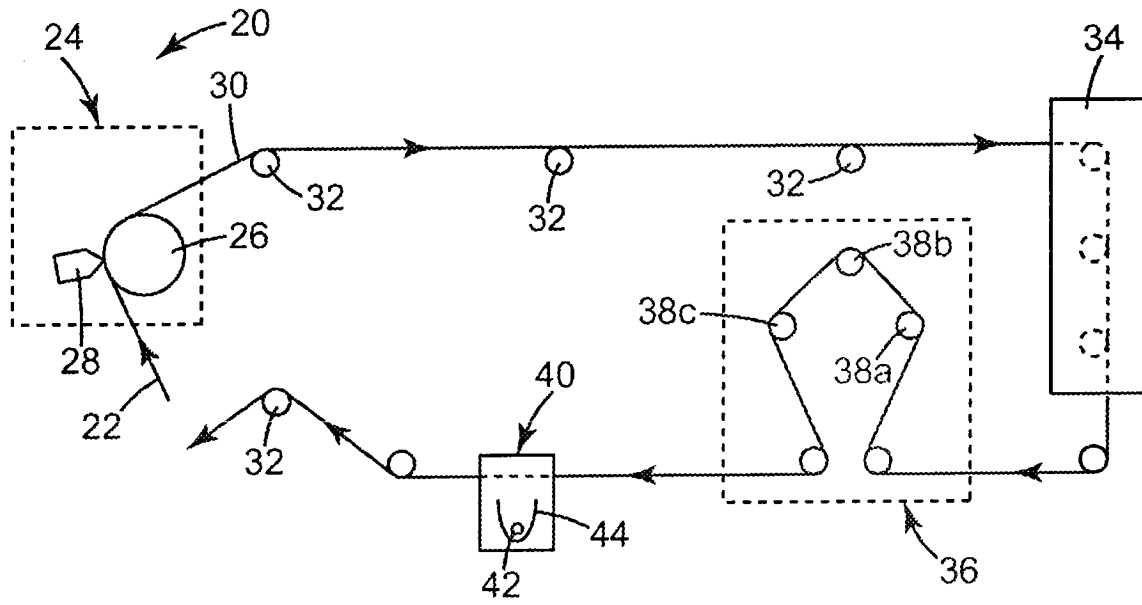


图 1

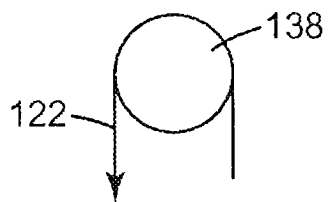


图 2

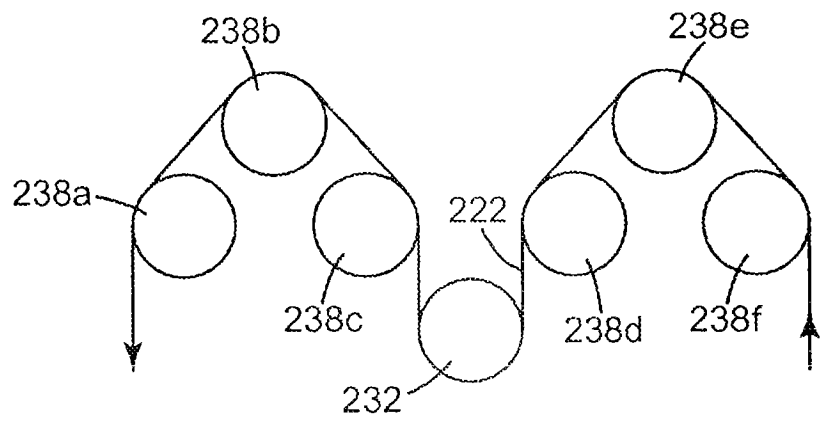


图 3

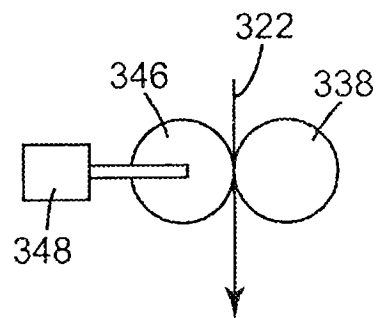


图 4

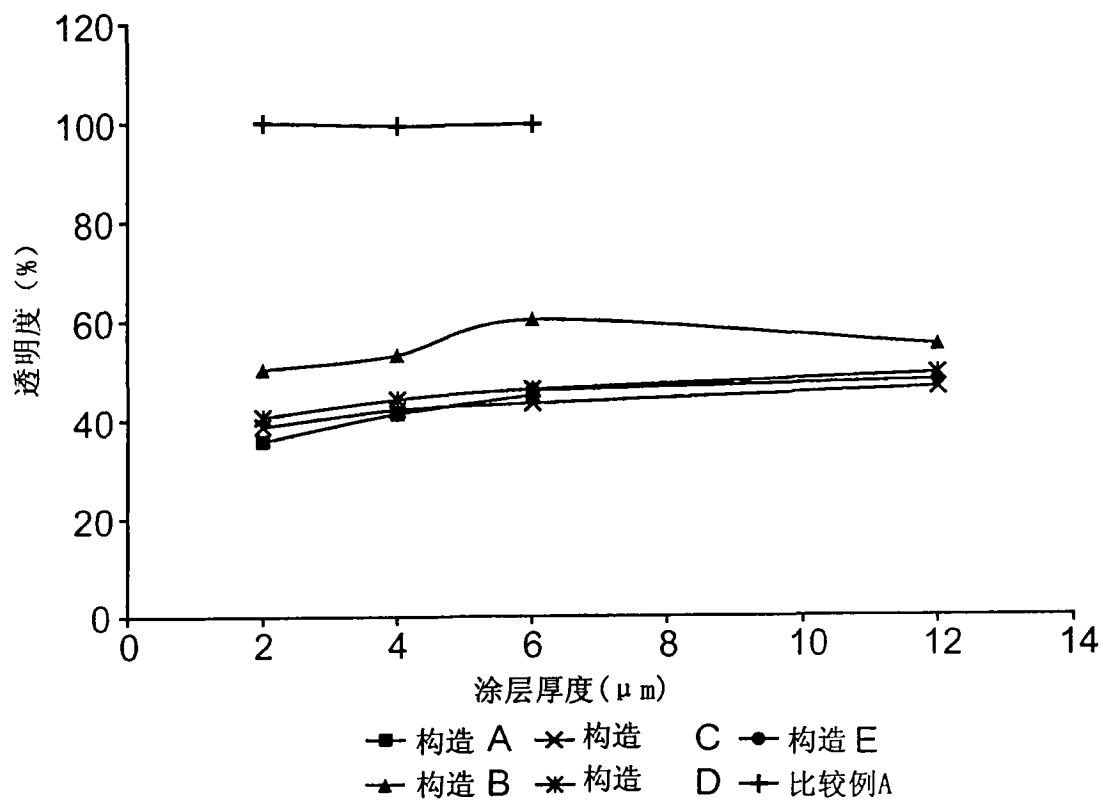


图 5

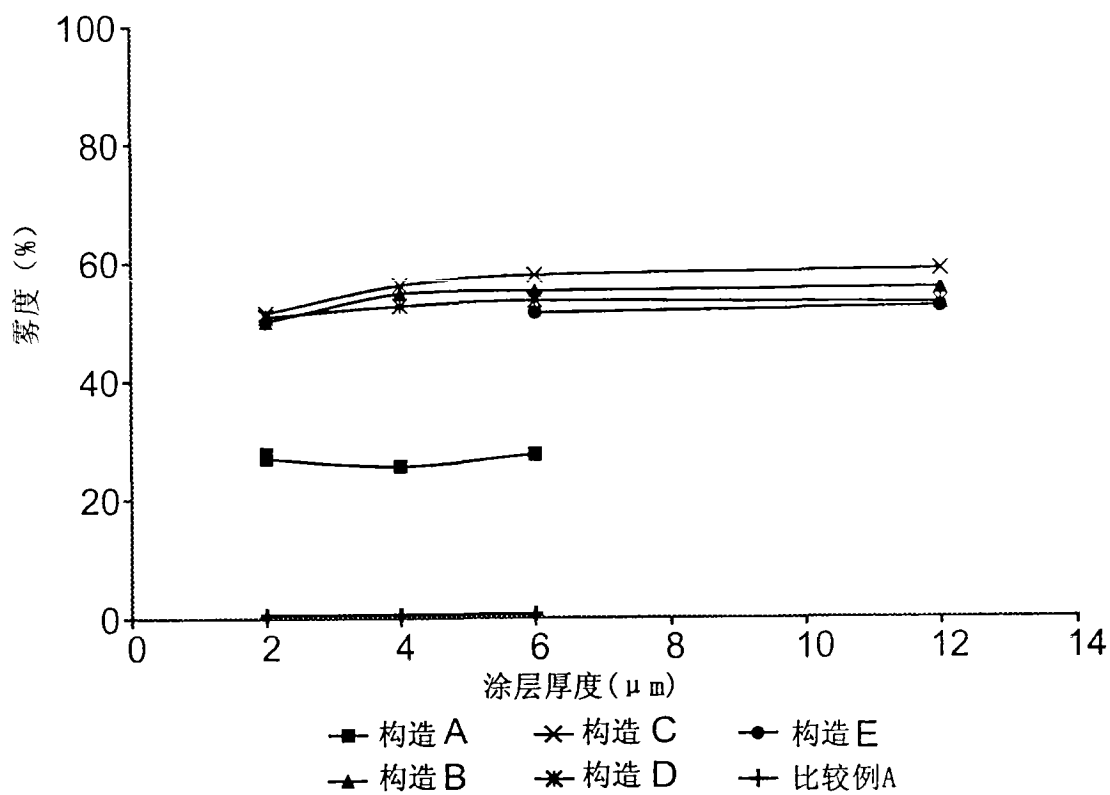


图 6

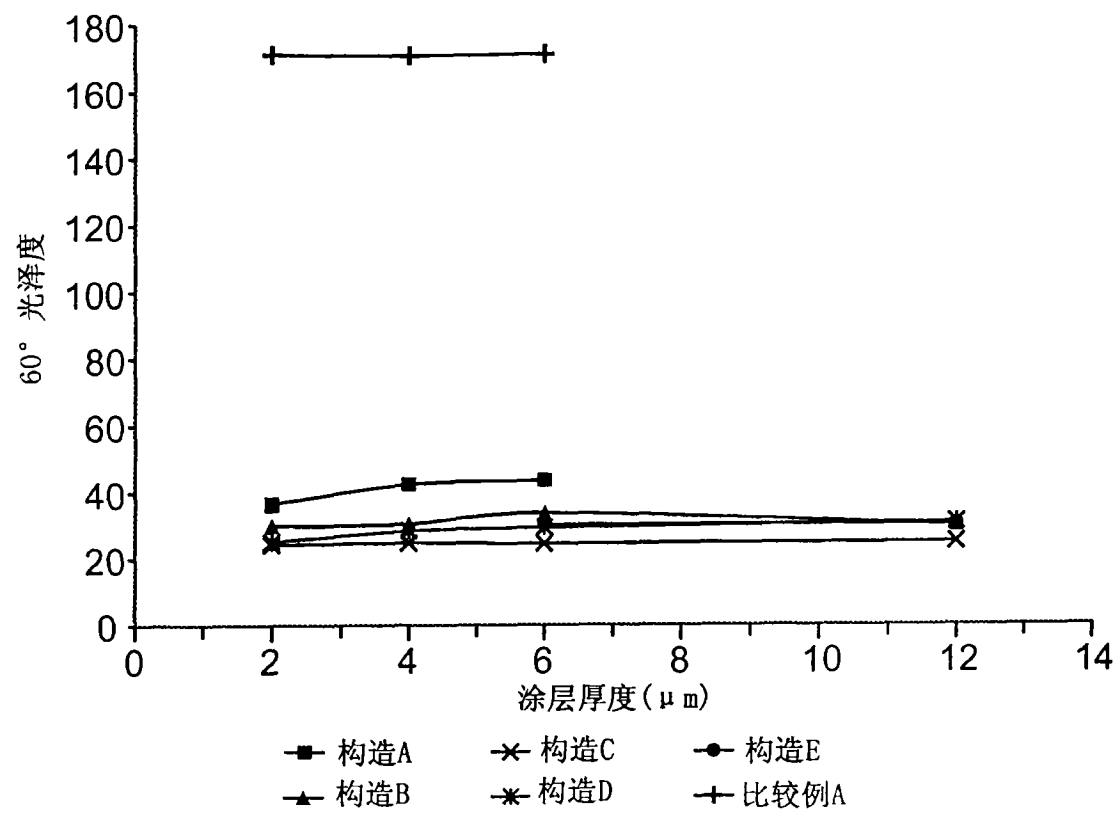


图 7

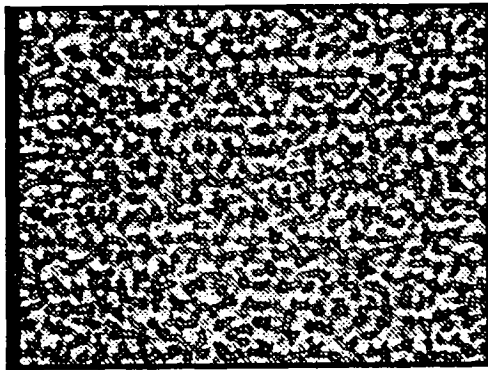


图 8

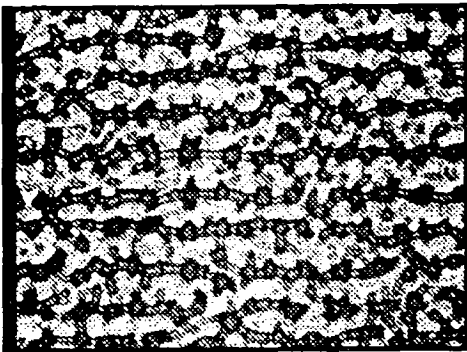


图 9

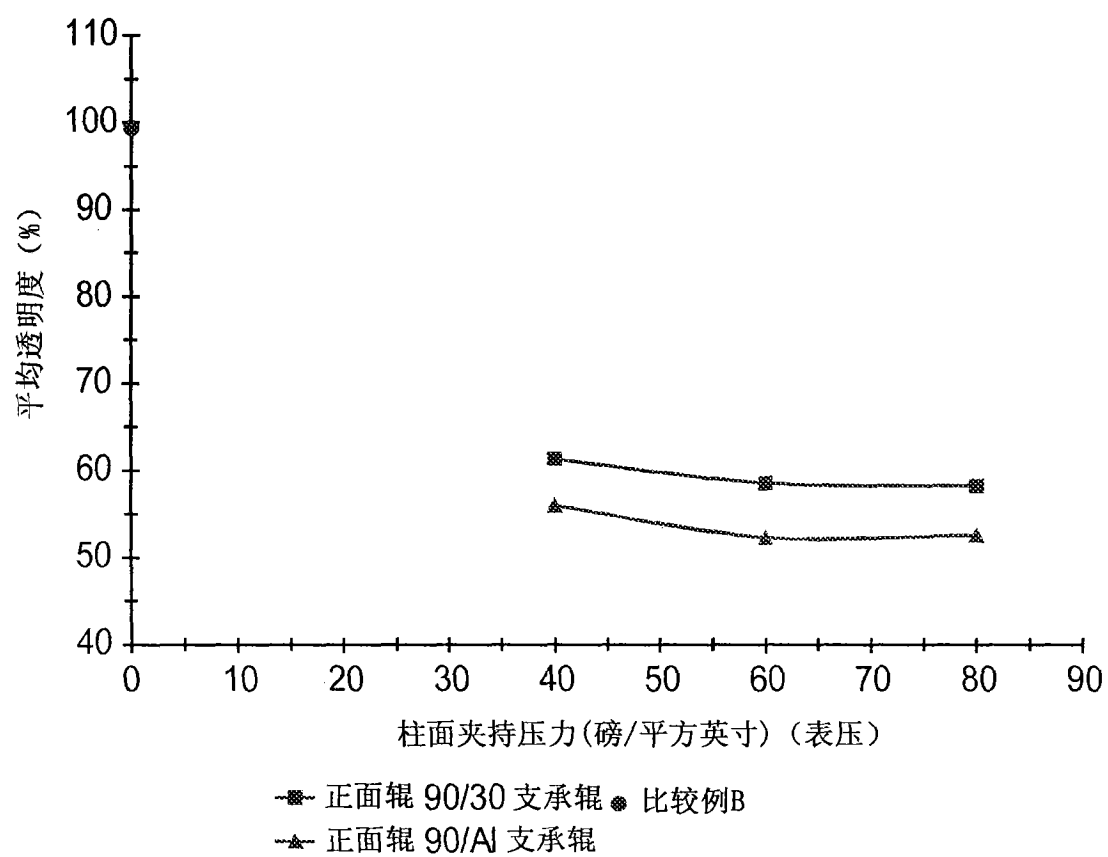


图 10

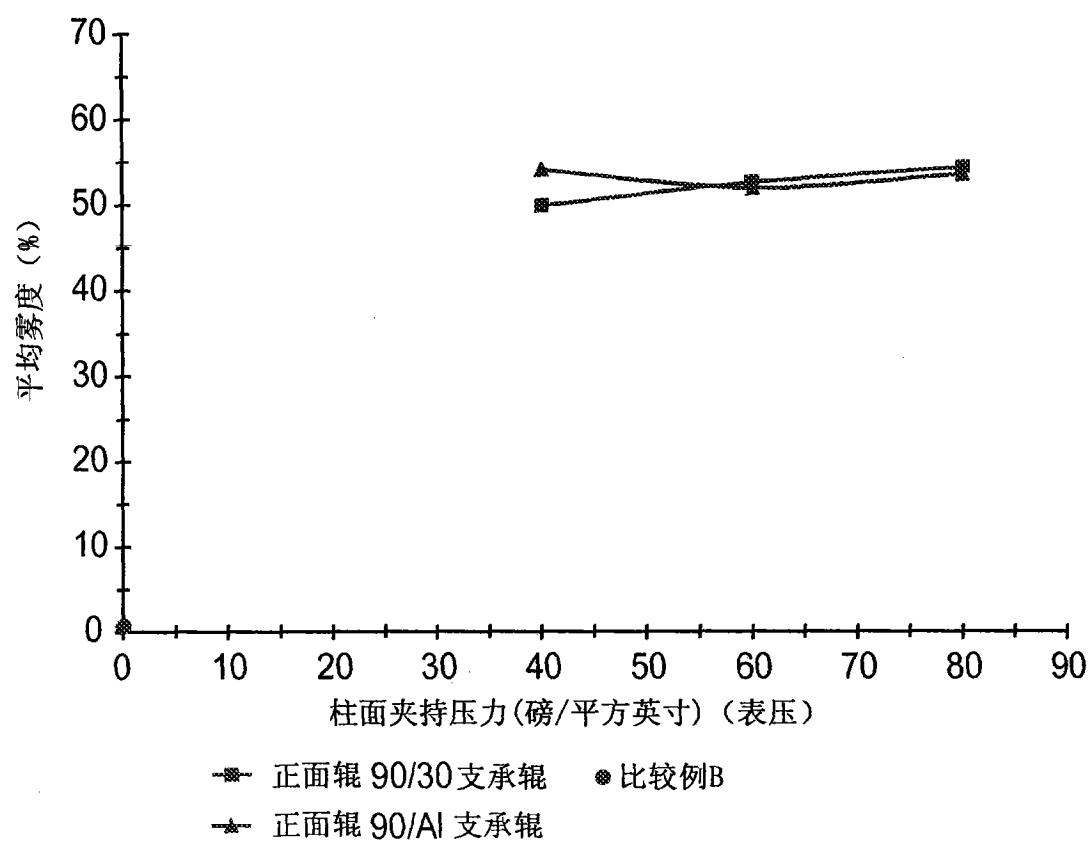


图 11

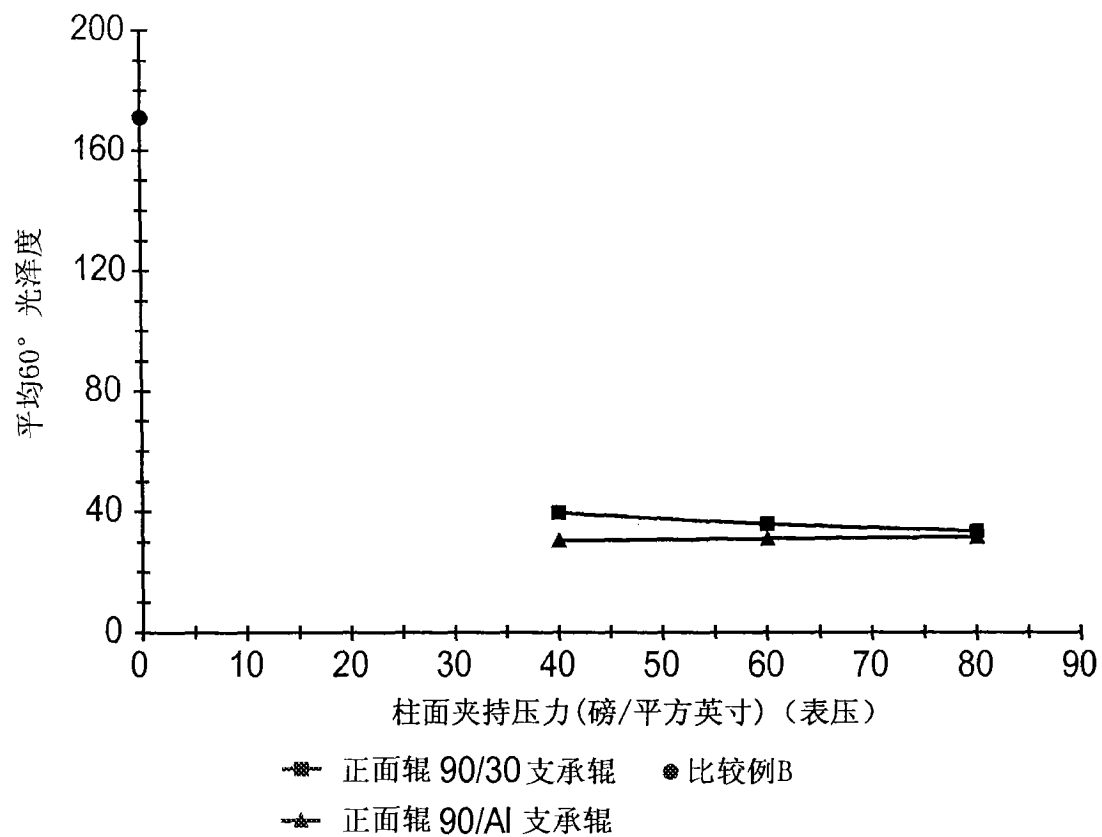


图 12

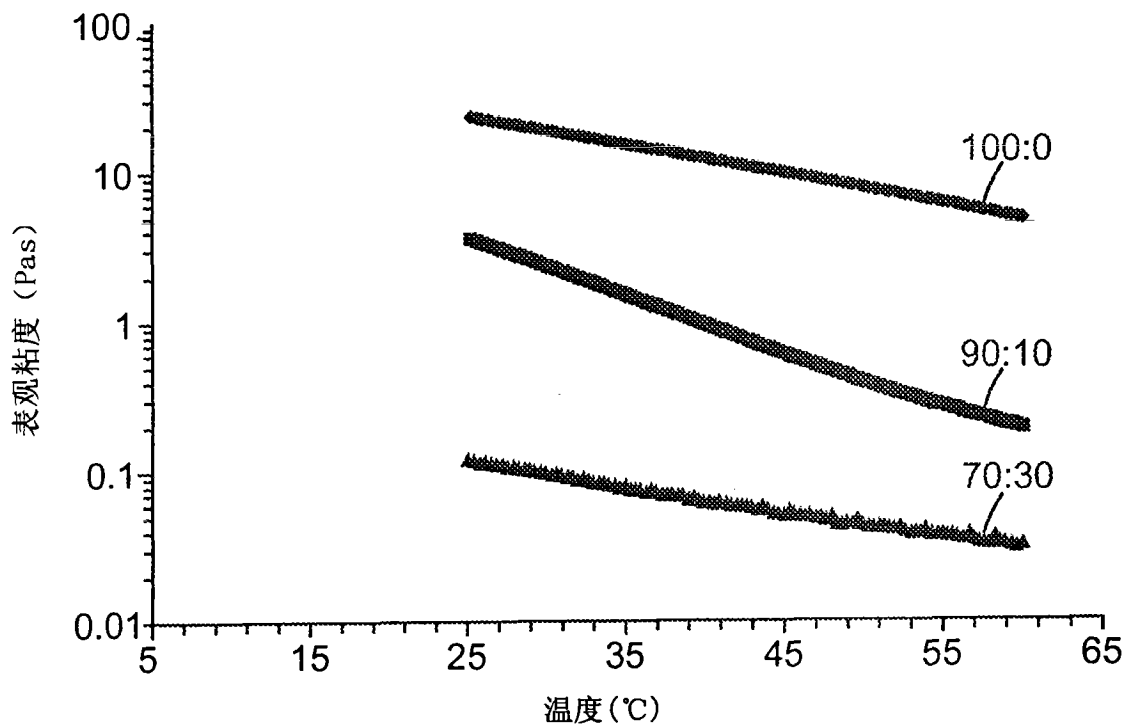


图 13

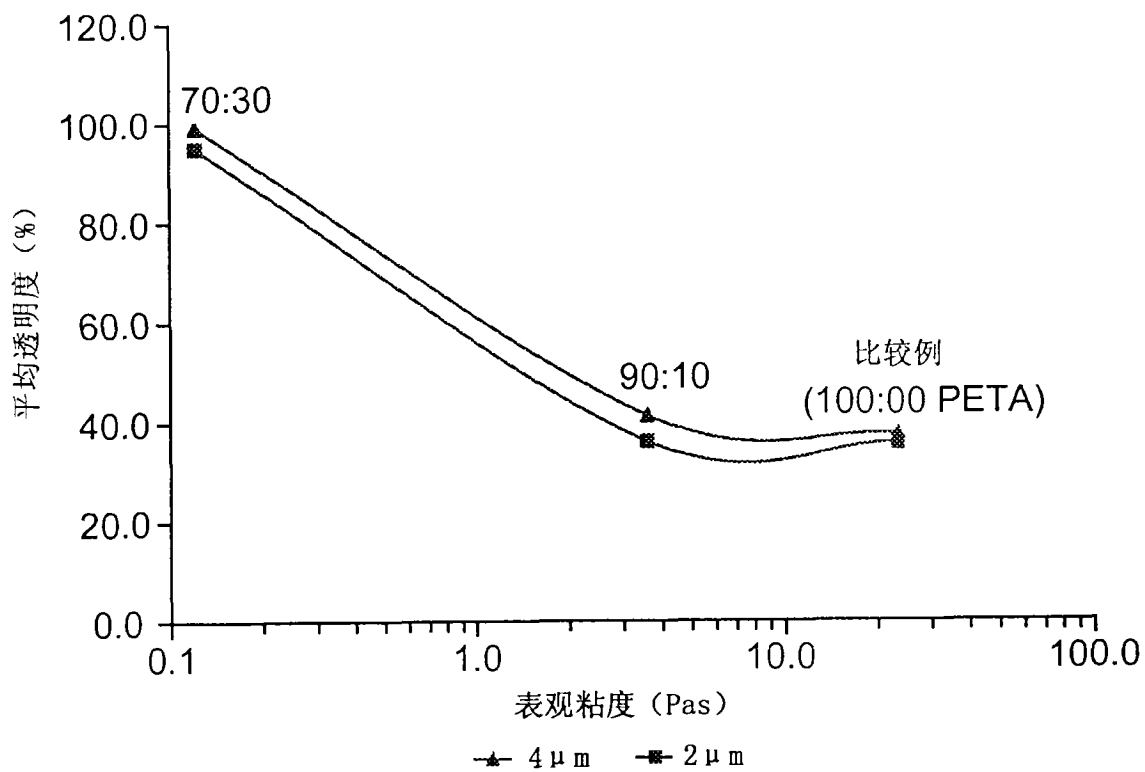


图 14

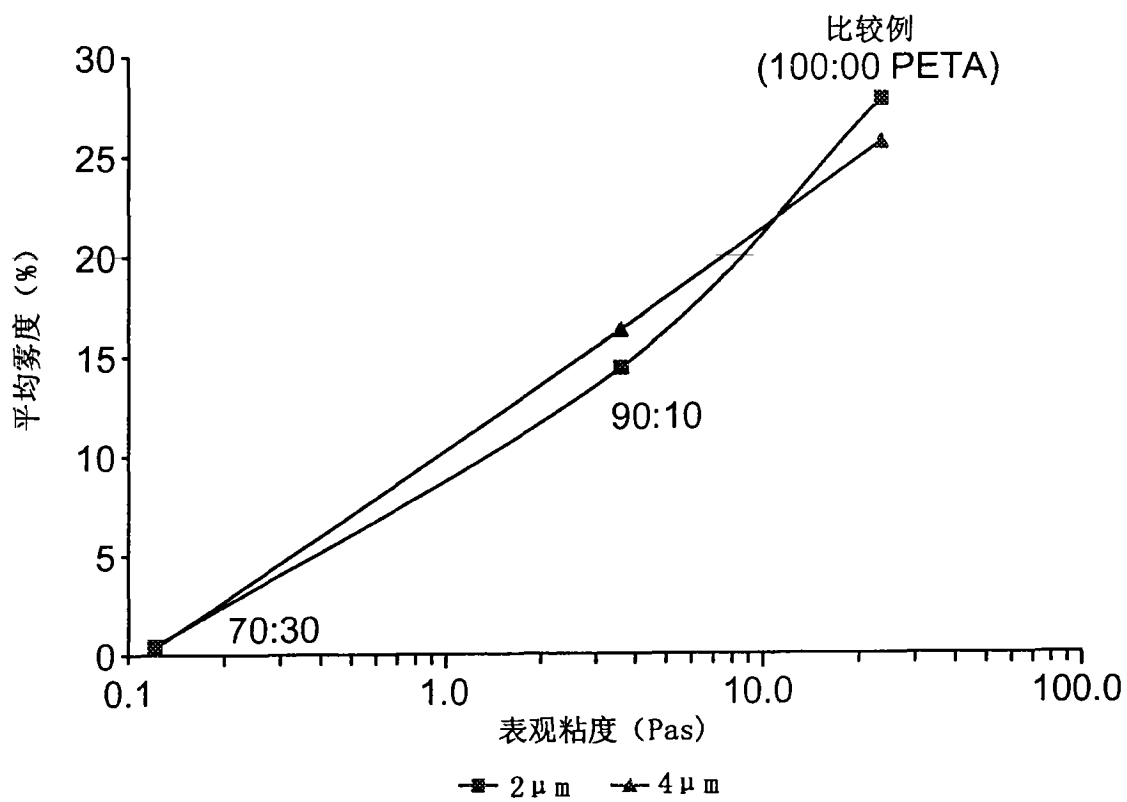


图 15

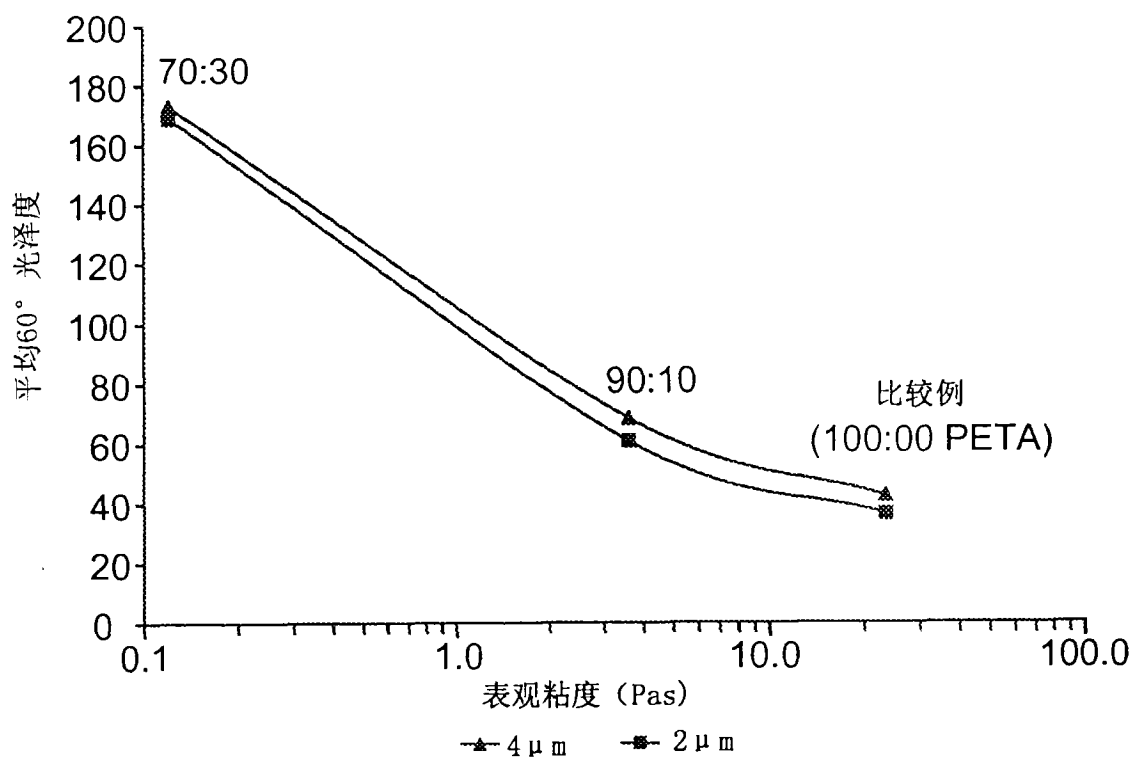


图 16

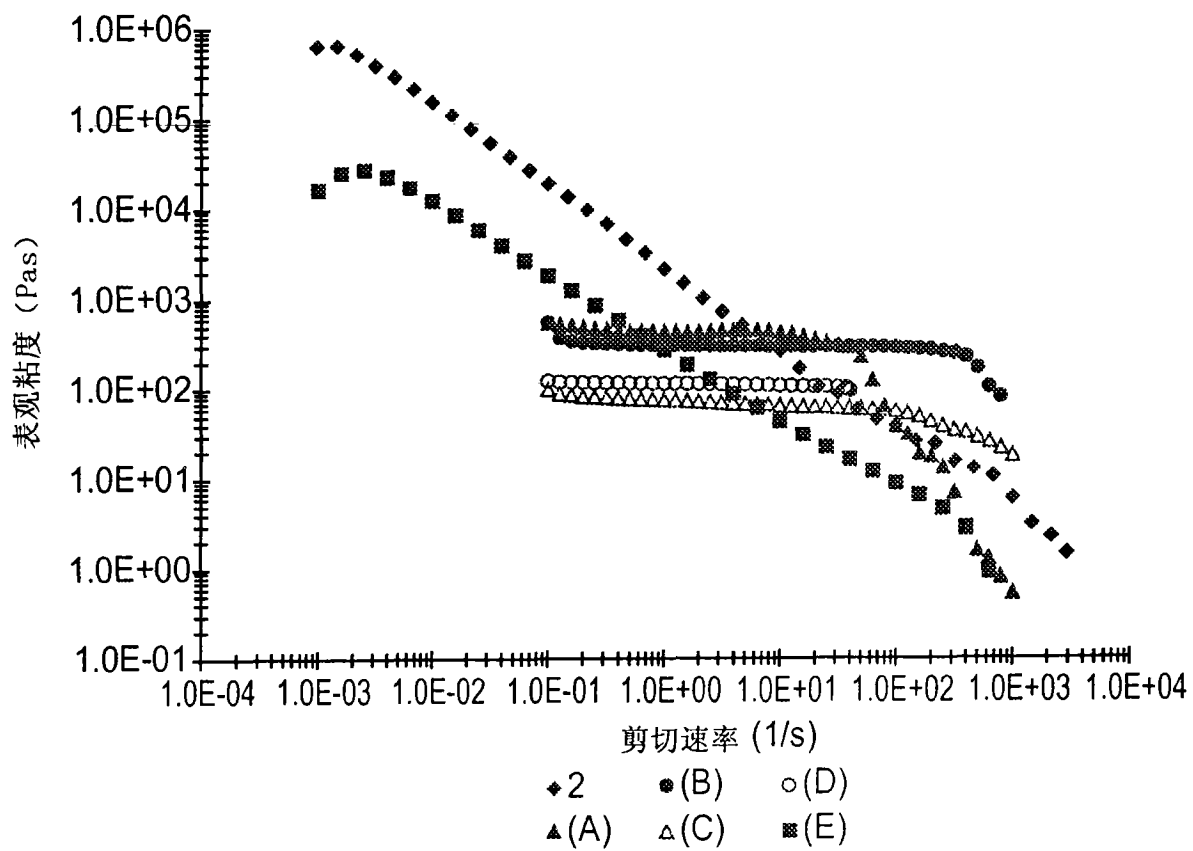


图 17

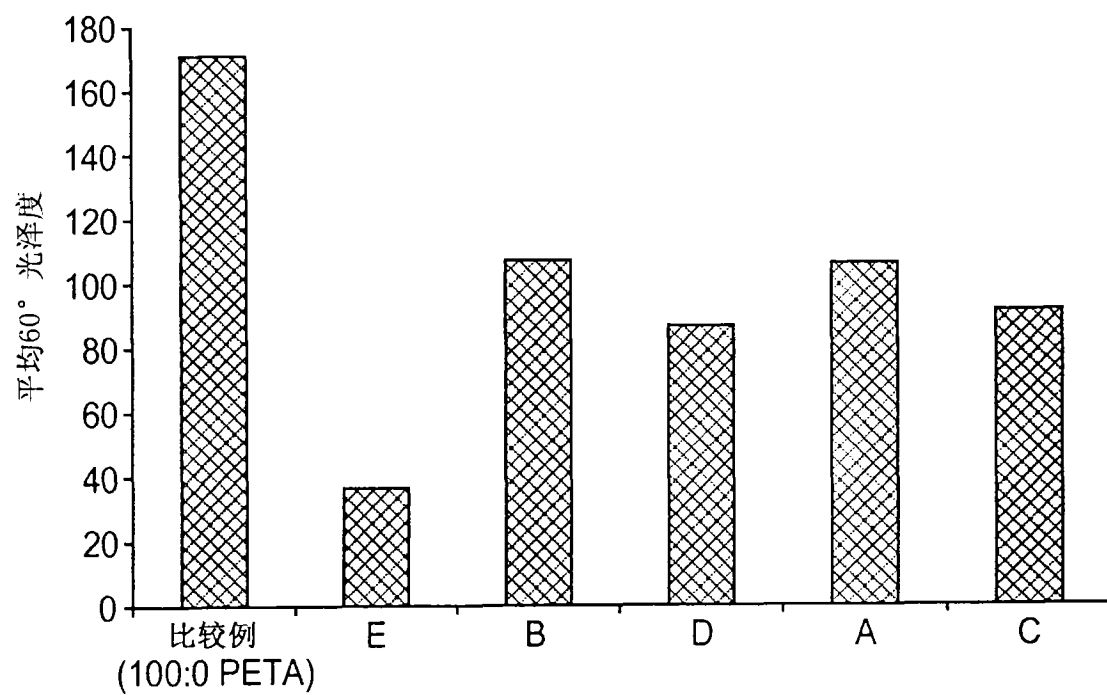


图 18

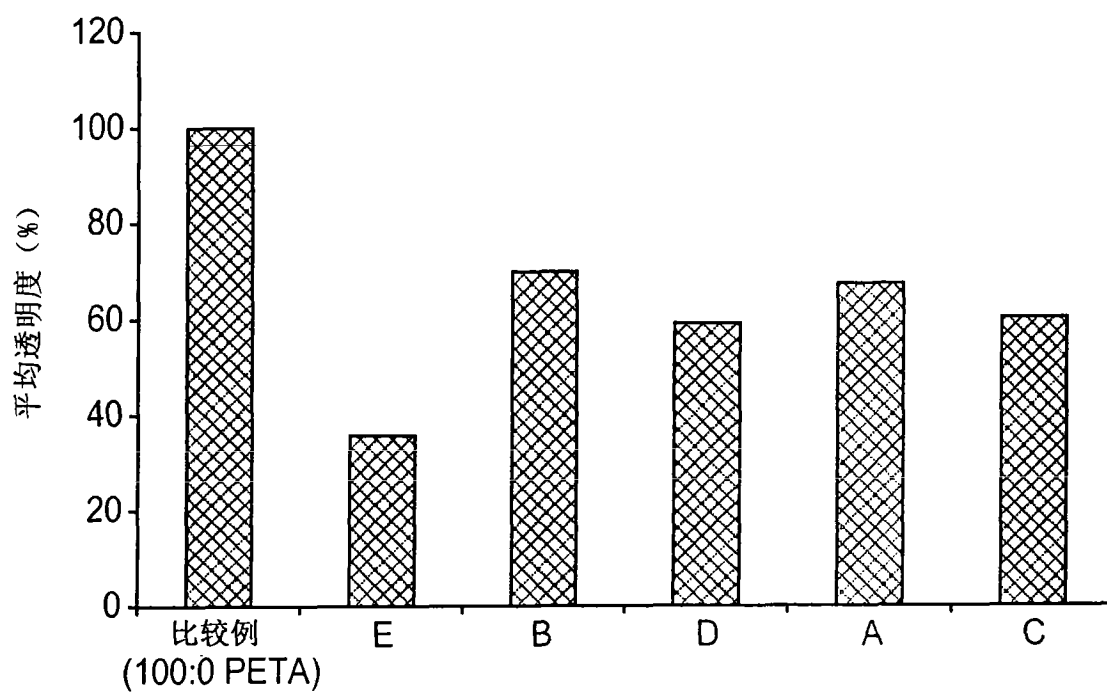


图 19

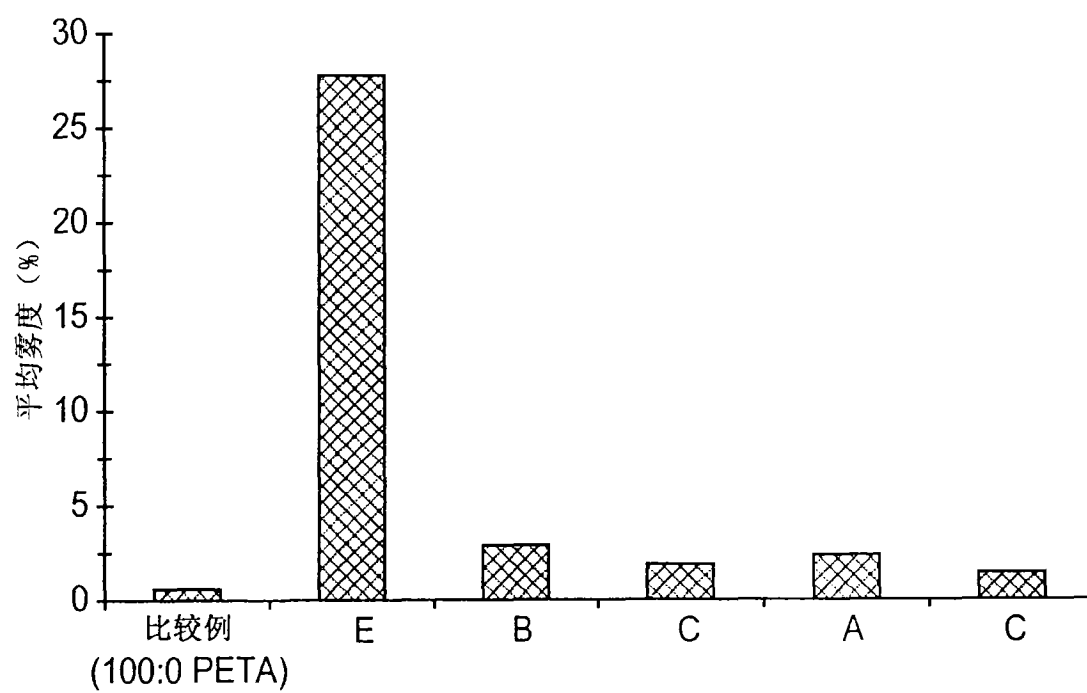


图 20