



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103168026 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201080040459.4

(22) 申请日 2010.08.24

(30) 优先权数据

61/237,992 2009.08.28 US

61/289,072 2009.12.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/046411 2010.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/031442 EN 2011.03.17

(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 凯文·M·莱万多夫斯基

拉里·R·克列普斯基 王一中

乔尔·D·奥克斯曼 朱培旺

布赖恩·N·霍姆斯

托马斯·P·克伦 布赖恩·V·亨特

(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.

C07C 229/16(2006.01)

(56) 对比文件

EP 1724290 A1, 2006.11.22,

JP 2007280912 A, 2007.10.25,

CN 1013990245 A, 2009.03.18,

JP 2009179671 A, 2009.08.13,

审查员 邹雯

权利要求书4页 说明书21页

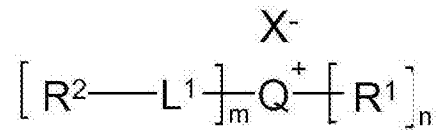
(54) 发明名称

包含多官能阳离子的可聚合离子液体及抗静电涂料

(57) 摘要

本发明描述了一种多官能可聚合离子液体，其包含阴离子和阳离子基团，具有至少两个烯键式不饱和的可聚合基团，所述烯键式不饱和的可聚合基团各自经由二价非烷基连接基团与所述阳离子基团相连。多官能连接基团独立地包含杂原子如氧或氮。连接基团可独立地包含一个或多个键，例如酰胺、脲或醚键，更通常是氨基甲酸酯或酯键。烯键式不饱和可聚合基团通常为（甲基）丙烯酸酯基团。本发明还描述了涂料和涂布制品。

1. 一种多官能可聚合离子液体,其空气固化-氮气固化放热比率为至少0.70,其中所述多官能可聚合离子液体具有式



其中:

Q为氮或磷;

R<sup>1</sup>独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基或它们的组合;

R<sup>2</sup>独立地为选自(甲基)丙烯酰基或乙烯基醚的烯键式不饱和基团;

L<sup>1</sup>独立地为连接基团,所述连接基团包括一个或多个选自酰胺、氨基甲酸酯、脲或酯的键;

m为2至4的整数;

n为0至2的整数;

且m+n=4;

X为阴离子;

其中当n为2时,X为有机阴离子。

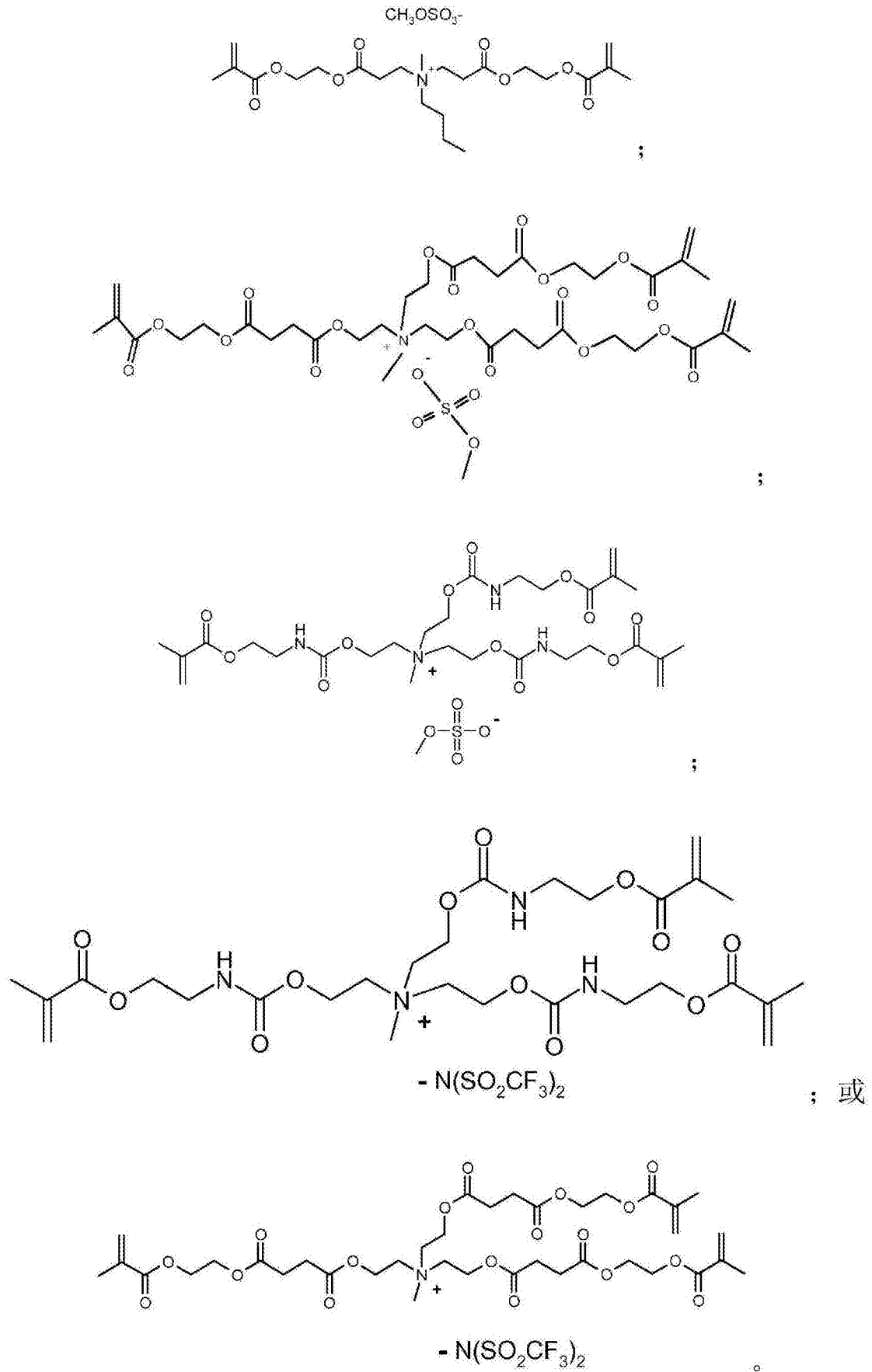
2. 根据权利要求1所述的多官能可聚合离子液体,其中L<sup>1</sup>独立地包含氨基甲酸酯或酯键。

3. 根据权利要求1所述的多官能可聚合离子液体,其中Q为氮。

4. 根据权利要求1所述的多官能可聚合离子液体,其中n至少为1,R<sup>1</sup>为1-4个碳原子的低级烷基。

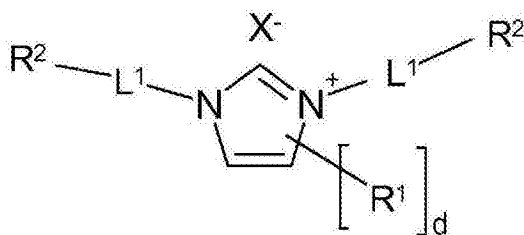
5. 根据权利要求1所述的多官能可聚合离子液体,其中R<sup>2</sup>为(甲基)丙烯酸酯。

6. 根据权利要求1所述的多官能可聚合离子液体,其中所述可聚合离子液体具有式



7. 一种多官能可聚合离子液体,其空气固化-氮气固化放热比率为至少0.70,其中所述

可聚合离子液体具有式



其中：

R<sup>1</sup>独立地包含氢、烷基、芳基、烷芳基或它们的组合；

R<sup>2</sup>独立地为选自(甲基)丙烯酰基或乙烯基醚的烯键式不饱和基团；

L<sup>1</sup>独立地为连接基团,所述连接基团包括一个或多个选自酰胺、氨基甲酸酯、脲或酯的键；

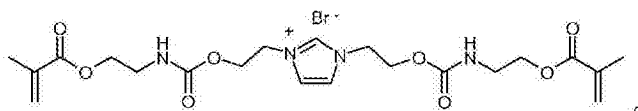
d为0-3的整数；

X为阴离子。

8. 根据权利要求7所述的多官能可聚合离子液体,其中L<sup>1</sup>独立地包含氨基甲酸酯或酯键。

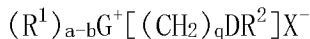
9. 根据权利要求7所述的多官能可聚合离子液体,其中R<sup>2</sup>为(甲基)丙烯酸酯。

10. 根据权利要求7所述的多官能可聚合离子液体,其中所述可聚合离子液体具有式



11. 一种涂料,其包含根据权利要求1-10中任意一项所述的多官能可聚合离子液体,并且所述涂料还包含单官能可聚合离子液体。

12. 根据权利要求11所述的涂料,其中所述单官能可聚合离子液体具有式：



其中

各个R<sup>1</sup>独立地包含氢、烷基、芳基、烷芳基或它们的组合；

G为氮、硫或磷；

当G为硫时a为3,当G为氮或磷时a为4；

b为1；

q为1至4的整数；

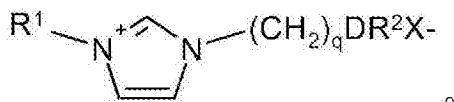
D为氧、硫或NR,其中R为H或具有1至4个碳原子的低级烷基；

R<sup>2</sup>为(甲基)丙烯酰基；

X<sup>-</sup>为阴离子。

13. 根据权利要求12所述的涂料,其中G为铵阳离子的氮。

14. 根据权利要求12所述的涂料,其中G含在咪唑鎓阳离子的环中,且所述单官能可聚合液体具有式：



15. 根据权利要求12-14中任一项所述的涂料,其中 $R^2$ 为(甲基)丙烯酸酯,D为(甲基)丙烯酸酯基团的氧原子。

16. 根据权利要求12-14中任一项所述的涂料,其中 $R^1$ 为1-4个碳原子的低级烷基。

17. 根据权利要求12-14中任一项所述的涂料,其中X为卤素阴离子或含氟有机阴离子。

18. 根据权利要求12-14中任一项所述的涂料,其中所述单官能可聚合离子液体的空气固化-氮气固化放热比率至少为0.70。

19. 根据权利要求12-14中任一项所述的涂料,其中所述涂料为抗静电涂料。

20. 一种涂布基材,其包括基材和固化在所述基材的表面上的根据权利要求11-14中任一项所述的涂料。

21. 根据权利要求1-10中任一项所述的多官能可聚合离子液体,其中所述空气固化-氮气固化放热比率至少为0.75。

22. 根据权利要求1-10中任一项所述的多官能可聚合离子液体,其中所述空气固化-氮气固化放热比率至少为0.80。

23. 根据权利要求1-10中任一项所述的多官能可聚合离子液体,其中所述空气固化-氮气固化放热比率至少为0.85。

24. 根据权利要求1-10中任一项所述的多官能可聚合离子液体,其中所述空气固化-氮气固化放热比率至少为0.90。

25. 根据权利要求1-10中任一项所述的多官能可聚合离子液体,其中所述空气固化-氮气固化放热比率至少为0.95。

## 包含多官能阳离子的可聚合离子液体及抗静电涂料

### 背景技术

[0001] 离子液体(IL)为其中阳离子和阴离子弱配位的盐。离子组分中的至少一个是有机且离子中的一个具有离域电荷。通常在室温下,及按照定义至少在低于100°C下,这将阻止稳定晶格的形成并使得这样的材料以液体存在。例如,氯化钠,一种典型的离子盐,熔点为约800°C,而离子液体N-甲基咪唑鎓氯化物的熔点为约75°C。

[0002] 离子液体通常包含与无机阴离子耦合的有机阳离子,例如取代的铵或含氮杂环,例如取代的咪唑鎓。但是,其中阳离子和阴离子均为有机的物质也已见描述。当离子液体包含至少一个可聚合基团时,这样的离子液体为可聚合离子液体("PIL")。

### 发明内容

[0003] 虽然多种可聚合离子液体已见描述,但工业上将在新型多官能可聚合离子液体中找到优势。

[0004] 在一个实施例中,描述了一种多官能可聚合离子液体,其包含阴离子和阳离子基团,并且具有至少两个烯键式不饱和的可聚合基团,所述烯键式不饱和的可聚合基团各自经由二价非烷基连接基团与所述阳离子基团相连。多官能连接基团独立地包含杂原子如氧或氮。连接基团可独立地包含一个或多个键,例如酰胺、脲或醚键,更通常是氨基甲酸酯或酯键。烯键式不饱和可聚合基团通常为(甲基)丙烯酸酯基团。

[0005] 在另一实施例中,描述了一种(例如抗静电)涂料,其或单独包含本文中所述的任何多官能可聚合离子液体,或与其他(甲基)丙烯酸酯组分如单官能(例如单(甲基)丙烯酸酯)可聚合离子液体组合地包含本文中所述的任何多官能可聚合离子液体。

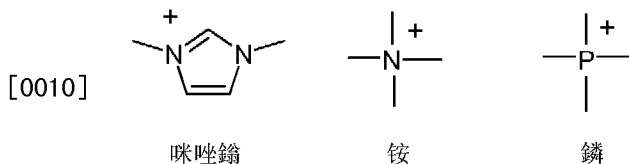
[0006] 在又一实施例中,描述了一种涂布基材,其包括(例如膜)基材和固化在所述基材的表面上的本文中所述的涂料。

[0007] 在又一实施例中,描述了一种多官能可聚合离子液体,其包含引发剂,其空气固化-氮气固化放热比率至少为0.70。所述可聚合离子液体包含至少一个经由二价非烷基连接基团与阳离子基团相连的烯键式不饱和可聚合基团。当所述多官能可聚合离子液体具有足够高的空气固化-氮气固化放热比率时,可聚合离子液体可在空气中固化,而不是需要在无氧的情况下固化(例如通过在氮气的存在下固化)。

### 具体实施方式

[0008] 本发明描述的是可聚合离子液体,其包含弱配位的阳离子和阴离子。这样的可聚合离子液体的熔点( $T_m$ )低于约100°C。这些化合物的熔点更优选在约60°C、50°C、40°C或30°C以下,最优选在约25°C以下,以方便在或不在涂料制剂中的溶剂载体的帮助下用于各种可聚合的组合物如(例如抗静电)涂料中。熔点在25°C以下的可聚合离子液体在环境温度下为液体。

[0009] 合适的阳离子基团(也称鎓盐)包括取代的铵盐、取代的磷盐和取代的咪唑鎓盐。这类鎓盐的阳离子的结构示意图如下:



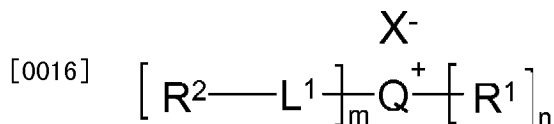
[0011] 阴离子可以是有机或无机的，通常为单价阴离子，即具有的电荷为-1。

[0012] 本文中所述的可聚合离子液体包含至少两个可聚合基团，并因此被描述为多官能可聚合离子液体，而不是具有单个可聚合基团的单官能可聚合离子液体。所述可聚合离子液体通常包含两个或三个可聚合基团。可聚合基团为烯键式不饱和的端部可聚合基团，包括(甲基)丙烯酰基如(甲基)丙烯酰胺( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCON}-$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CON}-$ )及(甲基)丙烯酸酯( $\text{CH}_2\text{CHCOO}-$ 和 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ )。其他烯键式不饱和的可聚合基团包括乙烯基( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ )，包括乙烯基醚( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}-$ )。

[0013] 所述可聚合离子液体起反应性单体的作用并因此在可固化的(例如抗静电)涂料组合物被施用于(例如膜)基材之时在所述可固化的组合物中是基本未聚合的。固化时，所述可固化的组合物经由所述多官能可聚合离子液体的烯键式不饱和基团的聚合而硬化。

[0014] 本文中描述的多官能可聚合离子液体的特征可在于具有多官能阳离子，具有两个或更多个可聚合基团，所述可聚合基团各自经由二价非烷基连接基团与同一阳离子基团相连。本文中用到的连接基团指(例如单个)阳离子与烯键式不饱和端基之间的原子链的全体。虽然连接基团可以并经常包含例如1-4个碳原子的低级烷基链段，但连接基团还在碳主链内包含其他原子和/或在(例如碳)主链上包含其他侧基。最通常的是，连接基团包含杂原子如硫、氧或氮，更通常是氧或氮。连接基团可包含键如酰胺( $-\text{CONR}-$ )、脲( $-\text{RNCONR}-$ )或醚( $-\text{COC}-$ )键，更通常是氨基甲酸酯( $-\text{ROCONR}-$ )或酯键( $-\text{COOR}-$ )；其中R为1-4个碳原子的低级烷基。

[0015] 对于其中阳离子为铵或磷的实施例，可聚合离子液体可具有通式：



[0017] 其中：

[0018] Q为氮或磷

[0019]  $\text{R}^1$ 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基或它们的组合；

[0020]  $\text{R}^2$ 独立地为烯键式不饱和基团；

[0021]  $\text{L}^1$ 独立地为连接基团，前提条件是所述连接基团的至少两个不为烷基连接基团；

[0022] m为2至4的整数；

[0023] n为0至2的整数；

[0024] 和 $m+n=4$ ；以及

[0025] X为阴离子。

[0026] 所述连接基团 $\text{L}^1$ 中的至少两个优选为包含一个或多个杂原子如氮、氧或硫的连接基团。在有利的实施例中，连接基团 $\text{L}^1$ 中的至少两个包含氮或氧杂原子，例如包含酰胺、脲、醚、氨基甲酸酯或酯键的连接基团。连接基团可包含超过一个这样的键。

[0027] 虽然与各个连接基团相连的各个端部烯键式不饱和基团 $\text{R}^2$ 可包含不同的烯键式

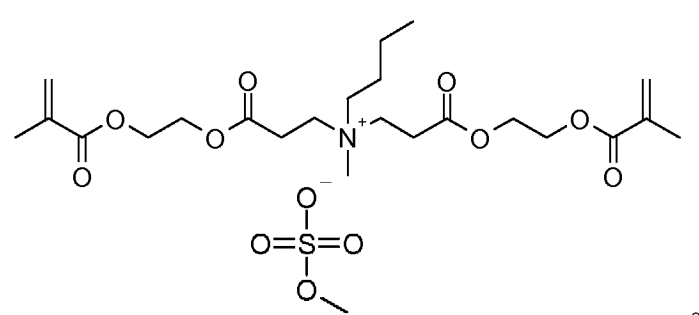
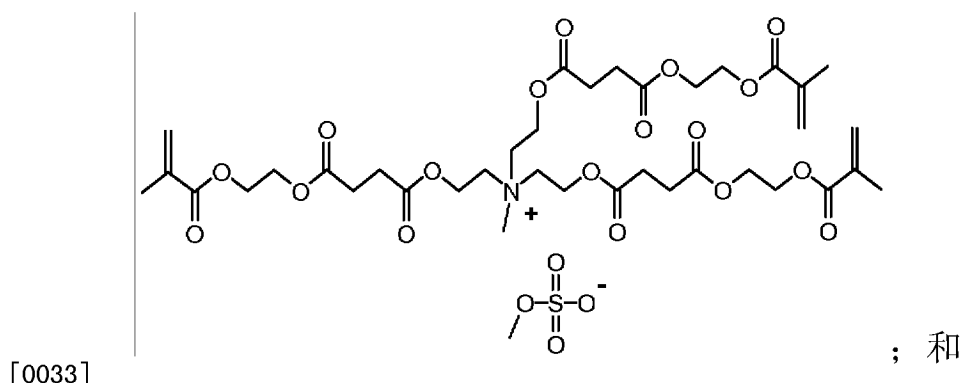
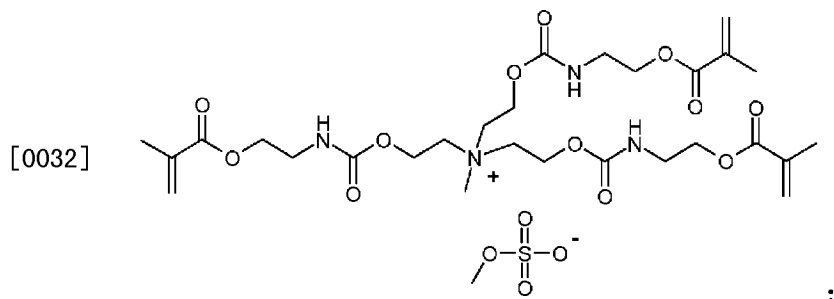
不饱和基团,但端部烯键式不饱和基团R<sup>2</sup>通常为相同的烯键式不饱和可聚合基团,例如相同的乙烯基、(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸酯基团。

[0028] 在一些实施例中,m为3,因此,可聚合离子液体为三官能(例如三(甲基)丙烯酸酯)可聚合离子液体。在其他实施例中,m为2,因此,可聚合离子液体为二官能(例如二(甲基)丙烯酸酯)可聚合离子液体。

[0029] 在一些实施例中,n至少为1。R<sup>1</sup>通常为氢或1-4个碳原子的直链低级烷基。但R<sup>1</sup>可任选地为支链的或包含环状结构。R<sup>1</sup>可任选地包含磷、卤素、一种或多种杂原子如氮、氧或硫。

[0030] 可用于本发明的阴离子的示例性实例包括各种有机阴离子如羧酸根(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ArCO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、硫酸根(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、磺酸根(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、甲苯磺酸根和含氟有机物(CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、四(五氟苯基)硼酸根)。作为替代方案,阴离子可以是无机阴离子如ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、含氟无机物(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)和卤素阴离子(Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>)。在一些实施例中,阴离子优选磺酸根。这类示例性阴离子无烯键式不饱和基团,故为不可聚合的阴离子。

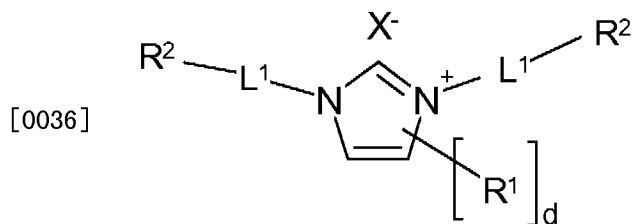
[0031] 其中阳离子为铵的优选可聚合离子物质包括:



[0034] 刚刚描述的这些物质可含各种其他阴离子,例如含氟有机阴离子。

[0035] 对于其中阳离子为咪唑鎓的实施例,可聚合离子液体可具有通式:





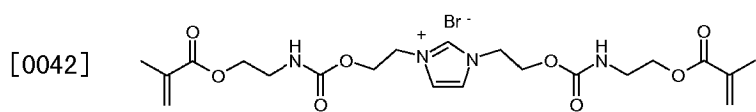
[0037] 其中

[0038] X、R<sup>1</sup>、L<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与前面描述的相同；

[0039] 并且d为0至3的整数。

[0040] 虽然可聚合基团示意为经由连接基团与咪唑鎓阳离子的氮原子相连，但一个或两个可聚合基团可任选地经由连接基团L<sup>1</sup>连接在咪唑鎓环的其他位置处。

[0041] 其中阳离子为咪唑鎓的优选可聚合离子物质包括



[0043] 优选的多官能可聚合离子液体具有高的空气固化-氮气固化放热比率，所述比率可通过光差扫描量热法(photo DSC)按实例中描述的测试方法测得。空气固化-氮气固化比率通常至少为0.70或0.75。在优选的实施例中，空气固化-氮气固化放热比率通常至少为0.80、0.85、0.90或0.95。虽然所示例的组合物在氮气的存在下固化，但已发现，当空气固化-氮气固化比率足够高时，可聚合离子液体可有利地在空气(即富氧环境)中基本完全固化而不是需要在无氧的情况下固化。

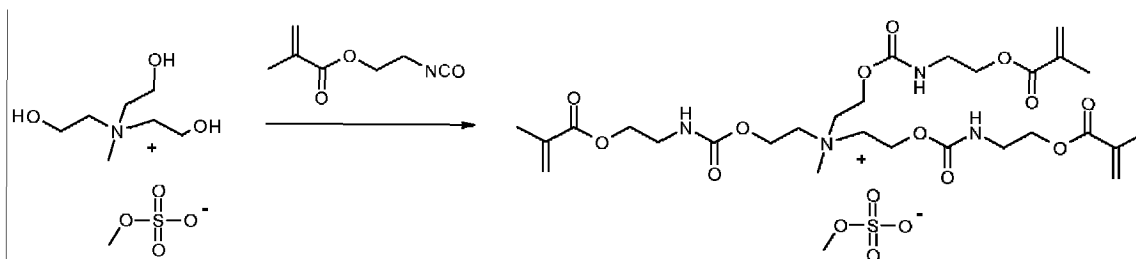
[0044] 对于其中组合物待在空气中固化且多官能可聚合离子液体与不同的例如(甲基)丙烯酸酯如表现出高的空气固化-氮气固化放热比率的单官能可聚合离子液体组合的实施例，本文中所述多官能可聚合离子液体的空气-氧气固化放热比率可甚至低于0.70。

[0045] 一种可与多官能可聚合离子液体组合的合适的单官能可聚合离子液体为空气固化-氮气固化放热比率为约0.98的(丙烯酰氧乙基)-N,N,N-三甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺。

[0046] 完全固化的(即硬化的)可聚合离子液体在25°C下为固体并基本无未固化的可聚合离子液体。当存在未固化的可聚合离子液体时，其通常导致具有“湿”外观的表面残留物。最小表面抑制不仅提供更完全的固化，而且使固化程度较低的氧抑制表面层的形成最小化。固化程度可通过本领域已知的各种方法测定。一种常见方法是通过溶剂萃取测定未固化材料的量。在优选的实施例中，未固化的可萃取的可聚合离子液体的量低于固化组合物的10重量%，更优选低于5%，最优选低于1%。

[0047] 本文中所述可聚合离子液体可通过若干方法制得。一种方法包括羟基官能离子前体与可聚合异氰酸酯反应，例如下面的反应图式所示：

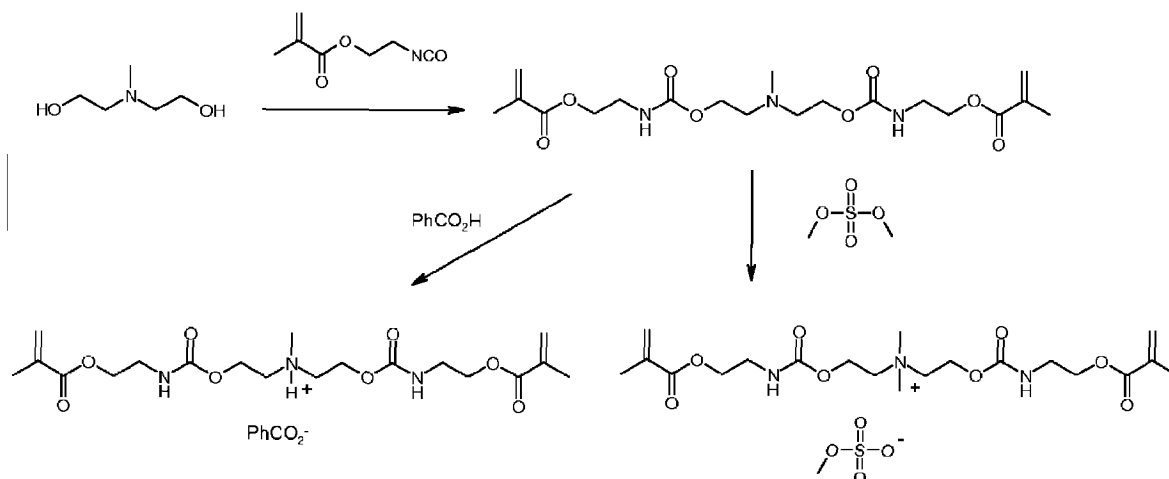
[0048]



[0049] 市售起始原料包括可获自BASF的三-(2-羟乙基)-甲基硫酸甲酯铵盐(BASIONIC FS01)、二乙醇胺盐酸盐、2-氨基-1,3-丙二醇盐酸盐和三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐。离子产物可用如“Ionic Liquids”, Meindersma, G., W., Maase, M. 和 De Haan, A. B., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007中所述的阴离子置换作用进一步反应以交换阴离子。

[0050] 另一方法包括羟基官能胺前体与可聚合异氰酸酯反应、然后是烷基化或酸化, 例如下面的反应图式所示:

[0051]

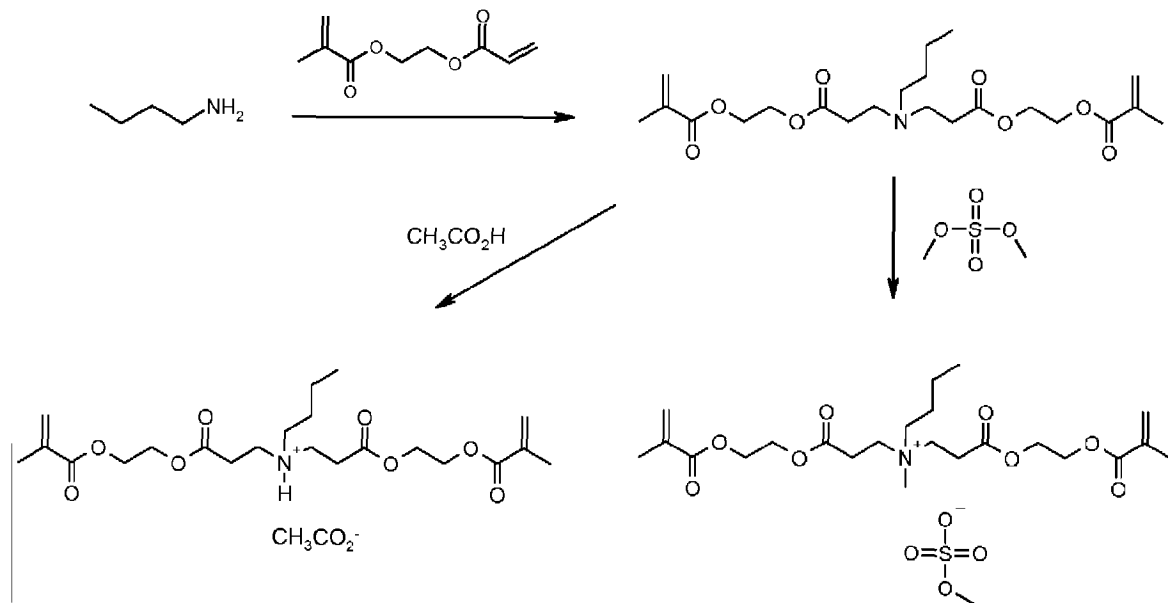


[0052] 市售起始原料包括二乙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、三乙醇胺、1-[N,N-双(2-羟乙基)-氨基]-2-丙醇、三异丙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇、3-(二甲基氨基)-1,2-丙二醇、3-(二乙基氨基)-1,2-丙二醇、3-(二丙基氨基)-1,2-丙二醇、3-(二异丙基氨基)-1,2-丙二醇、2-氨基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)氨基甲烷、双(2-羟乙基)氨基-三(羟甲基)甲烷、2,2-双(羟甲基)-2,2',2''-次氨基三乙醇、N,N'-双(2-羟乙基)-乙二胺、N-N-N'-N'-四(2-羟丙基)-乙二胺、1,3-双[三(羟甲基)-甲基氨基]丙烷、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、3-哌啶基-1,2-丙二醇和1,4-双(2-羟乙基)-哌嗪。

[0053] 可用的烷基化剂包括卤代烷、硫酸酯和磷酸酯, 例如碘甲烷、碘乙烷、溴甲烷、溴乙烷、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和甲基磷酸二甲酯。可用的酸化剂包括羧酸、有机磺酸和有机磷酸及无机酸如氢氯酸、氢氟酸、氢溴酸、磷酸、硝酸等。

[0054] 另一方法包括胺与丙烯酸酯化合物反应给出可聚合的胺前体、然后是烷基化或酸化, 例如下面的反应图式所示:

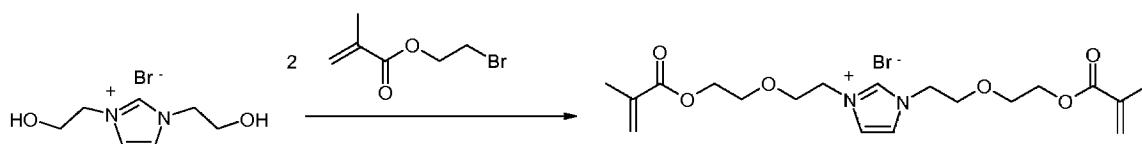
[0055]



[0056] 市售起始原料包括胺如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、异丙胺、异丁胺、1-甲基丁胺、1-乙基丙胺、2-甲基丁胺、异戊胺、1,2-二甲基丙胺、1,3-二甲基丁胺、3,3-二甲基丁胺、2-氨基庚烷、3-氨基庚烷、1-甲基庚胺、2-乙基己胺、1,5-二甲基己胺、环丙胺、环己胺、环丁胺、环戊胺、环庚胺、环辛胺、2-氨基降莰烷、1-金刚烷胺、烯丙胺、四氢糠胺、乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、苄胺、苯乙胺、3-苯基-1-丙胺、1-氨基茛菪满、乙二胺、二氨基丙烷和己二胺。

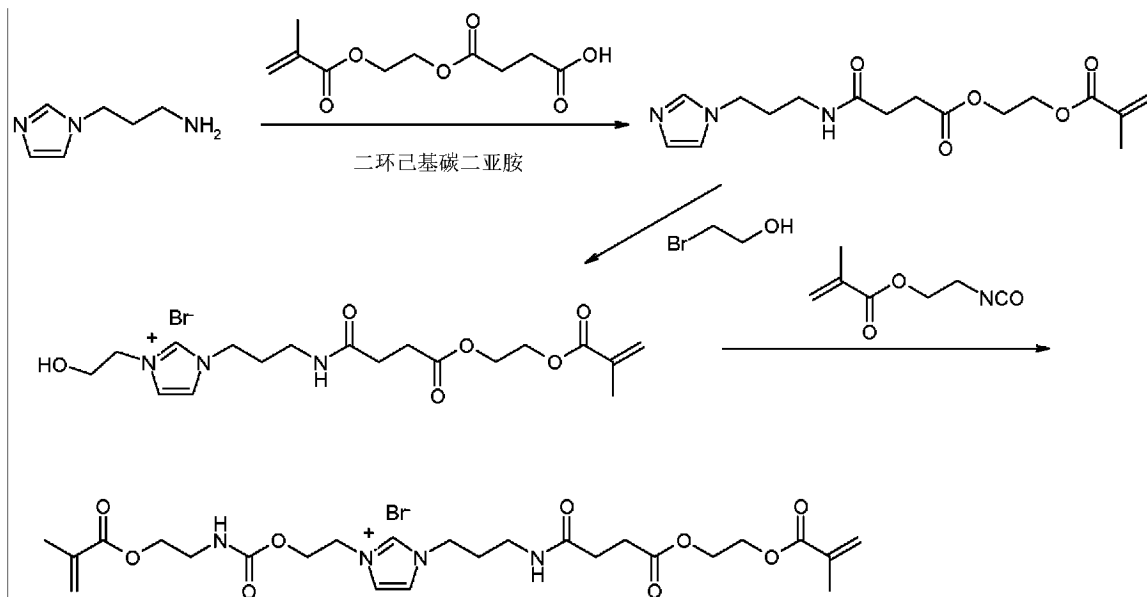
[0057] 提供含醚连接基团的可聚合离子液体的另一方法包括羟基官能前体与官能化(甲基)丙烯酸酯分子的反应,例如下面的反应图式所示:

[0058]



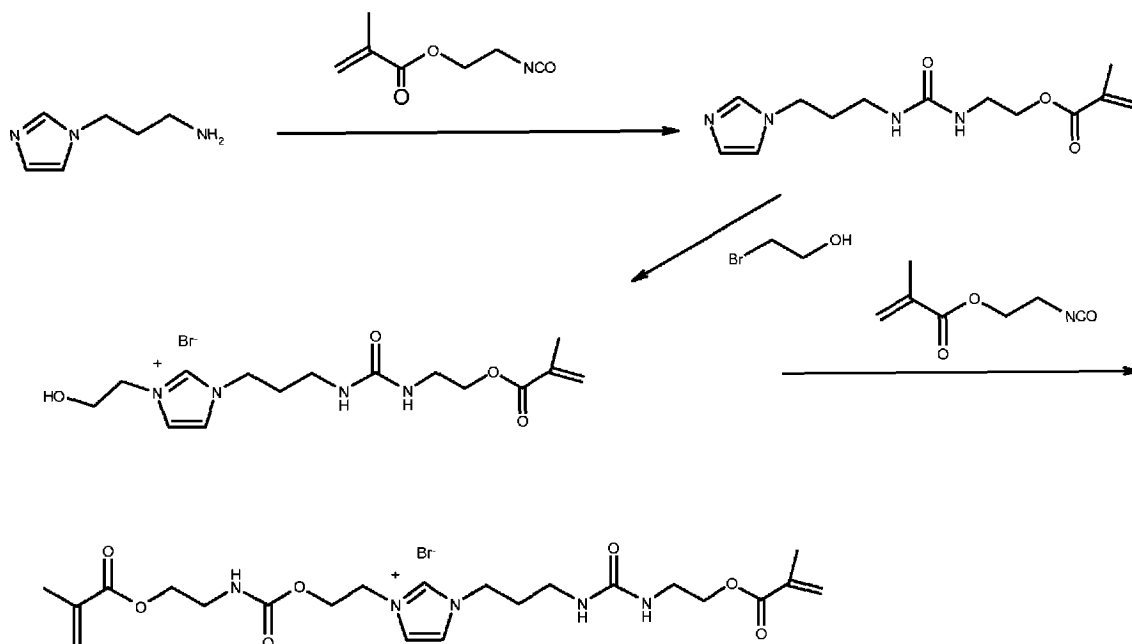
[0059] 提供含酰胺连接基团的可聚合离子液体的另一方法包括胺官能前体与官能化(甲基)丙烯酸酯分子的反应,例如下面的反应图式所示:

[0060]



[0061] 提供含脲连接基团的可聚合离子液体的另一示例性方法由下面的反应图式所示：

[0062]



[0063] 本文中所述的具有多官能阳离子(即具有两个或更多个烯键式不饱和基团的阳离子)的可聚合离子液体可用在各种可聚合的组合物中,例如可用于制备光学膜的抗静电层的抗静电涂料。

[0064] 在一些实施例中,抗静电涂料由如本文中所述的具有多官能阳离子的可聚合离子液体构成而无任何其他烯键式不饱和的可聚合(例如(甲基)丙烯酸酯)组分。

[0065] 在其他实施例中,抗静电层包含至少一种如本文中所述的具有多官能阳离子的可聚合离子液体与至少一种单官能(例如单(甲基丙烯酸酯))可聚合离子液体的组合。在其他实施例中,抗静电层还包含至少一种可聚合的有机硅单体、低聚物或聚合物。在抗静电层中,可聚合离子液体可以1-99.95%、10-60%或30-50%的重量百分数存在。丙烯酸酯官能盐比甲基丙烯酸酯盐优选,因为其具有更快和更程度的固化。

[0066] 在任一实施例中,通常向多官能可聚合离子液体中或向包含至少一种如本文中所述的多官能可聚合离子液体的可聚合成分的混合物中加入引发剂。引发剂能充分地树脂体系溶解,从而使得它们易溶于可聚合组合物(和阻止与可聚合组合物的分离)。应理解,可聚合离子液体的阴离子可能影响可聚合离子液体的溶解性,特别是具有引发剂体系的离子液体。当可聚合离子液体包含含氟有机阴离子时,应小心选择引发剂的适宜类别和浓度。

[0067] 通常,引发剂以有效量存在于组合物中,例如占组合物的总重量的约0.1重量%至约5.0重量%。

[0068] 在一些实施例中,多官能可聚合离子液体或包含其的组合物是光致聚合型且组合物包含一用光化辐射照射将引发组合物的聚合(或硬化)的光引发剂(即光引发剂体系)。上述光致聚合型组合物可以是可自由基聚合的。光引发剂的功能波长通常在约250nm至约800nm范围内。

[0069] 适于使可自由基光致聚合型组合物聚合的光引发剂(即包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元和三元体系。代表性的三元光引发剂包含碘鎓盐、光敏剂和电子给体化合物,如美国专利No.5,545,676(Palazzotto等人)中所述。碘鎓盐包括二芳基碘鎓盐,例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐和二苯基碘鎓四氟硼酸盐。一些优选的光敏剂包括在约300nm至约800nm(优选约400nm至约500nm)的范围内吸收一些光的单酮和二酮(例如 $\alpha$ 二酮),例如樟脑醌、联苯酰、联咪喃甲酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌和其他环状 $\alpha$ 二酮。其中,通常优选樟脑醌。优选的电子给体化合物包括取代胺,例如4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯。

[0070] 其他适于使可自由基式光聚合的组合物发生聚合的光引发剂包括氧化膦类别,其功能波长通常在约380nm至约1200nm范围内。优选的功能波长在约380nm至约450nm范围内的氧化膦自由基引发剂为酰基氧化膦和双酰基氧化膦。

[0071] 当以大于约380nm至约450nm波长范围照射时能够进行自由基引发的市售氧化膦光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819,Ciba Specialty Chemicals,Tarrytown,N.Y.)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI 403,Ciba Specialty Chemicals)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮按重量计的25:75混合物(IRGACURE 1700,Ciba Specialty Chemicals)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮按重量计的1:1混合物(DAROCUR 4265,Ciba Specialty Chemicals)和2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸乙酯(LUCIRIN LR8893X,BASF Corp.,Charlotte,N.C.)。

[0072] 叔胺还原剂可与酰基氧化膦联合使用。可用于本发明中的示例性叔胺包括4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯。以组合物的总重量计,胺还原剂当存在时在光致聚合型组合物中的存在量为约0.1重量%至约5.0重量%。

[0073] 在一些实施例中,可固化的牙科用组合物可用紫外(UV)光线照射。对于该实施例,合适的光引发剂包括以商品名IRGACURE和DAROCUR得自Ciba Speciality Chemical Corp.,Tarrytown,N.Y.的那些,包括1-羟基环己基苯基甲酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IRGACURE 651)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-

吗啉代丙-1-酮(IRGACURE 907)和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。

[0074] 光致聚合型组合物通常通过混合组合物的各种组分制备。对于其中光致聚合型组合物不在空气的存在下固化的实施例,光引发剂在“安全光”条件(即不引起组合物的过早硬化的条件)下合并。如果需要,当制备混合物时,可采用合适的惰性溶剂。合适的溶剂的实例包括丙酮和二氯甲烷。

[0075] 硬化通过使组合物暴露于辐射源、优选可见光源实现。可方便地采用发出250nm至800nm之间的光化辐射(特别是波长380-520nm的蓝光)的光源如石英卤素灯、钨-卤素灯、汞弧、碳弧、低-、中-和高-压汞灯、等离子弧、发光二极管和激光器。通常,可用的光源的强度在0.200-1000W/cm<sup>2</sup>范围内。可使用多种方便的光来硬化这类组合物。

[0076] 暴露可以若干方式实现。例如,可以使可聚合组合物在整个硬化过程中连续地暴露于辐射(例如约2秒至约60秒)。还可以将组合物暴露于单一辐射剂量,然后移除辐射源,从而使聚合发生。在一些情况下,可使材料经受从低强度向高强度匀变的光源。当采用双重暴露时,各个剂量的强度可相同或不同。同样,各个暴露的总能量可相同或不同。

[0077] 多官能可聚合离子液体或包含其的组合物可以是可化学硬化的,即组合物包含可以聚合、固化或以其他方式硬化所述组合物而不依赖于光化辐射照射的化学引发剂(即引发剂体系)。这样的可化学硬化(例如可聚合或可固化)的组合物有时被称为“自固化”组合物并可以包含氧化还原固化体系、热固化体系及它们的组合。此外,所述可聚合组合物可包含不同引发剂的组合,所述引发剂中的至少一者适合引发自由基聚合。

[0078] 可化学硬化的组合物可以包含氧化还原固化体系,所述氧化还原固化体系包含可聚合的组分(例如,烯键式不饱和的可聚合组分)和氧化还原剂(包括氧化剂及还原剂)。

[0079] 还原剂和氧化剂互相反应或以其他方式互相协作产生能够引发树脂体系(例如,烯键式不饱和组分)的聚合的自由基。这种固化是暗反应,也就是说,它不依赖于光的存在,并且可在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选是充分架藏稳定的并且不具有不期望的着色作用,以使它们可在典型的条件下储存和使用。

[0080] 可用的还原剂包括抗坏血酸、抗坏血酸衍生物和金属络合的抗坏血酸化合物,如美国专利No.5,501,727(Wang等人)中所述;胺,尤其是叔胺,诸如4-叔丁基二甲基苯胺;芳族亚磺酸盐,诸如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,诸如1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲和1,3-二丁基硫脲、以及它们的混合物。其它次级还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、肼、羟胺(取决于氧化剂的选择)、连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐、以及它们的混合物。所述还原剂优选为胺。

[0081] 合适的氧化剂也会是本领域技术人员所熟知的,包括但不限于过硫酸及其盐,如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。其它氧化剂包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰、氢过氧化物诸如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢,以及过渡金属盐,诸如氯化钴(III)和氯化亚铁、硫酸铈(IV)、过硼酸及其盐、高锰酸及其盐、过磷酸及其盐、以及它们的混合物。

[0082] 可理想地使用一种以上的氧化剂或一种以上的还原剂。还可加入少量过渡金属化合物以加快氧化还原固化速率。所述还原剂和氧化剂可被微胶囊包封,如美国专利5,154,762(Mitra等人)中所述。这通常可增强所述可聚合组合物的架藏稳定性,并且如果需要,可将还原剂和氧化剂包装在一起。例如,通过适当选择胶囊密封材料可使氧化剂和还原剂与

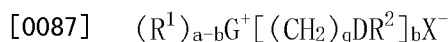
含酸官能团组分以及可选填料混合并保持储存稳定状态。

[0083] 本发明的组合物还可以热的方式或用热活化自由基引发剂固化。典型的热引发剂包括过氧化物如过氧化苯甲酰和偶氮化合物如偶氮异丁腈。

[0084] 具有如本文中所述的抗静电涂料的光学膜是静电耗散型的,将在不到10秒内、优选不到5秒内耗散施加于前表面的5千伏电荷中的90%。US 6,740,413的第13栏描述了静电耗散和表面电阻率的测试方法。这里用到的具体程序将在实验部分中描述。在一些实施例中,静电衰减时间不大于2秒。一些优选的抗静电剂提供的静电衰减时间不大于0.5、0.4、0.3、0.2或0.1秒。

[0085] 一些优势包括:本文中公开的抗静电层(1)良好地粘附到多种光学膜;(2)赋予所得光学器件良好的抗静电性能;(3)可以是耐用的,以便在使用所述光学器件来例如制造显示器时经受处理和操纵;以及(4)是透明和无色的,使得它们良好地适用于各种光管理目的,因为它们可按原样使用或具有赋予其中的额外试剂以提供颜色选择、雾度或其他所需效果。

[0086] 优选的待与所述具有多官能阳离子的可聚合离子液体组合使用的单官能(例如单(甲基丙烯酸酯))可聚合离子液体具有式



[0088] 其中,X、R<sup>1</sup>、和R<sup>2</sup>与前面描述的相同;

[0089] G为氮、硫或磷;

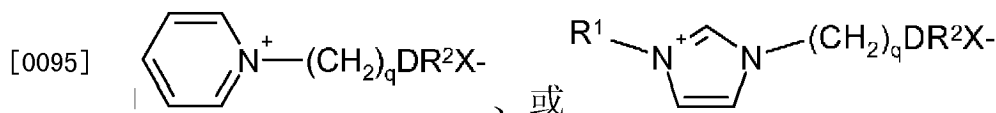
[0090] 当G为硫时a为3,当G为氮或磷时a为4;

[0091] b为1;

[0092] q为1至4的整数;和

[0093] D为氧、硫或NR,其中R为H或具有1-4个碳原子的低级烷基。

[0094] 在其中G含在环中的一些实施例中,盐具有下式之一:



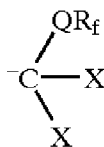
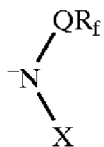
[0096] 在一些实施例中,G为铵阳离子的氮原子。在一些实施例中,D为氧。此外,在一些实施例中,R<sup>1</sup>为1-4个碳原子的低级烷基。

[0097] 可用于本发明的阴离子的示例性实例包括与前面所述相同的阴离子。

[0098] 含氟化合物阴离子能够对抗静电涂料有利。因此,在一些实施例中,阴离子为含氟化合物阴离子。在一些实施例中,如本文中所述的具有多官能阳离子的可聚合离子液体的阴离子为含氟化合物阴离子。在其他实施例中,与所述具有多官能阳离子的可聚合离子液体组合地使用的单官能可聚合离子液体为含氟化合物阴离子。一些示例性实例包括-C(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>、-O<sub>3</sub>SC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>和-N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。由于可得性和成本,通常优选如下含氟化合物阴离子:-O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>、-O<sub>3</sub>SC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>和-N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

[0099] 可用于本文的弱配位含氟有机阴离子的代表性实例包括如下阴离子,如氟化芳基磺酸盐、全氟烷烃磺酸盐、氰基全氟烷烃磺酰胺、双(氰基)全氟烷烃磺酰基甲基化物、双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺、氰基-双-(全氟烷烃磺酰基)甲基化物、双(全氟烷烃磺酰基)甲基化物,和三(全氟烷烃磺酰基)甲基化物等。

[0100] 合适的弱配位含氟有机阴离子的实例包括如下：



[0102] 其中每个 $R_f$ 独立地为氟化烷基或芳基,其可为环状或非环状、饱和或不饱和的,并可任选地含有诸如N、O和S的链中(“处于链中的”)或端部杂原子(例如 $-SF_4-$ 或 $-SF_5$ )。Q独立地为 $SO_2$ 或CO连接基团,且X选自 $QR_f$ 、CN、卤素、H、烷基、芳基、Q-烷基和Q-芳基。可连接任何两个邻接的 $R_f$ 基团以形成环。优选地, $R_f$ 为全氟烷基,Q为 $SO_2$ 且每个X为 $QR_f$ 。

[0103] 如果使用含氟有机阴离子,则依照需要,它们可(在其有机部分内)为完全氟化的(即全氟化的),或部分氟化的。含氟有机阴离子包括包含至少一个高度氟化的烷烃磺酰基(即全氟烷烃磺酰基或部分氟化的烷烃磺酰基)的那些含氟有机阴离子,其中,所有非氟的与碳相连的取代基都与和磺酰基直接相连的碳原子之外的碳原子相连(优选地,所有非氟的与碳相连的取代基都与远离磺酰基超过两个碳原子的碳原子相连)。

[0104] 含氟有机阴离子可以是至少约80%氟化的(即阴离子的至少约80%的与碳相连的取代基为氟原子)。阴离子可以是全氟化的(即完全氟化的,其中所有与碳相连的取代基均为氟原子)。阴离子(包括优选的全氟化的阴离子)可含有一个或多个链中(即处于链中的)或端部杂原子,例如氮、氧或硫(例如 $-SF_4-$ 或 $-SF_5$ )。

[0105] 有机和含氟有机阴离子包括全氟烷烃磺酸根、具有两个或三个磺酸酯基的含氟有机阴离子、双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺和三(全氟烷烃磺酰基)甲基化物;全氟烷烃磺酸根和双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺)。用于一些实施例的优选的阴离子为全氟化的,其中所有的X为 $QR_f$ 且所有的Q为 $SO_2$ ,更优选地,所述阴离子为全氟烷烃磺酸根或双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺,最优选地,所述阴离子为双(全氟烷烃磺酰基)酰亚胺。

[0106] 含氟有机离子可将盐的更大溶解度和相容性提供给非可聚合单体、低聚物或聚合物。这对于向层提供良好的透明度和良好的离子迁移率(这可改善所述层的抗静电性能)是重要的。优选的阴离子包括 $-C(SO_2CF_3)_3$ 、 $-O_3SCF_3$ 、 $-O_3SC_4F_9$ 和 $-N(SO_2CF_3)_2$ 。由于可得性和成本,更优选的阴离子为 $-O_3SCF_3$ 、 $-O_3SC_4F_9$ 和 $-N(SO_2CF_3)_2$ ,而最优选的阴离子为 $-N(SO_2CF_3)_2$ 。

[0107] 可聚合有机硅单体、低聚物和聚合物的示例性实例可以以TEGO®Rad组产品获自Degussa。特别可用的可聚合有机硅为丙烯酸酯官能有机硅聚醚,如TEGO™ Rad 2250。

[0108] 抗静电层也可用含有可聚合全氟聚醚部分的单体、低聚物或聚合物代替如上所述的可聚合有机硅单体、低聚物和聚合物或者除如上所述的可聚合有机硅单体、低聚物和聚合物以外还使用含有可聚合全氟聚醚部分的单体、低聚物或聚合物来制得。美国专利申请公开2006/0216500A1(Klun等人)公开了可用于本文的含有全氟聚醚部分的氨基甲酸酯丙



烯酸酯的合成。美国专利申请公开No. 2008-0124555(Klun等人)公开了可用于本文的含全氟聚醚部分的氨基甲酸酯丙烯酸酯的情况,所述氨基甲酸酯丙烯酸酯含有聚(环氧乙烷)部分。PCT W02009/029438(Pokorny等人)公开了可用于本文的可固化有机硅,其具有含全氟聚醚部分的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0109] 如本领域技术人员所已知,表面哑光涂料常可用于光学膜中,其可能是所需的,以赋予本发明的抗静电涂料这种哑光性质。得自哑光涂料的增加的雾度和降低的透明度有助于提供更均匀的显示,并隐藏来自下方的膜叠堆和背光源的光学缺陷,特别是在液晶显示器(LCD)中。可使用各种方式以提供哑光涂料,并可用于本发明。

[0110] 多相涂层可具有哑光表面结构,所述哑光表面结构由在涂层表面或在涂层本体内部掺入不混溶材料所产生,例如在涂层中夹带粒子如聚甲基丙烯酸甲酯小珠。在一些实施例中,来自涂层本体的具有不同折射率的粒子可用于赋予所需的雾度性质而无需产生哑光表面。尽管可用的粒子可具有任何形状,但通常优选的粒子形状常常为球形或长椭圆形小珠的形式。优选的粒度一般是平均直径为约0.1微米至约20微米。粒子可由与涂料可相容的任何材料制得。用于粒子的合适材料的一些示例性实例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚酰胺、聚硅氧烷和二氧化硅。可用的粒子可获自Ganz Chemical, Sekisui Plastics Co., Ltd.和Soken Chemical & Engineering Co., Ltd,其均为日本公司。

[0111] 特别地,当所述可聚合组合物被用于其中透明性很重要的用途(例如用于光学膜的抗静电层)时,可聚合离子液体和任意的可聚合有机硅内容物以及其他组分(如果有的话)应是相容的,因为它们将混合并聚合形成透明膜。

[0112] 除上述的可聚合离子液体和可聚合有机硅组分之外,本发明的抗静电层还可由还包含可聚合非有机硅单体、低聚物或聚合物的可固化组合物制得。这种材料可用于改变所得层的性质,例如对光学膜的粘附力、柔性或其他机械性质、光学性质(例如其雾度、透明度等);降低成本等。

[0113] 可用于本文的可聚合(即非硅、非氟)单体、低聚物或聚合物的一些示例性实例包括例如选自如下的聚(甲基)丙烯酸酯基单体:(a)含有单(甲基)丙烯酸酯基的化合物,如丙烯酸苯氧乙酯、乙氧基化的丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙氧基乙酯、乙氧基化的丙烯酸四氢糠醛酯和丙烯酸己内酯,(b)含有二(甲基)丙烯酸酯基的化合物,如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的脂族二丙烯酸酯、烷氧基化的环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化的(10)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化的(3)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化的(30)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化的(4)双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯;(c)含有三(甲基)丙烯酸酯基的化合物,如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如乙氧基化(3)三

羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯(例如丙氧基化(3)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(5.5)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;(d)含较高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物如季戊四醇四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改性的双季戊四醇六丙烯酸酯;(e)低聚(甲基)丙烯酰基化合物,例如氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯;前述的聚丙烯酰胺类似物;及它们的组合。这样的化合物可从供应商处广泛获得,供应商例如:Sartomer Company of Exton, Pennsylvania;UCB Chemicals Corporation(Smyrna,Georgia);Cytec Corporation, Cognis,和Aldrich Chemical Company of Milwaukee,Wisconsin。另外的可用的(甲基)丙烯酸酯材料包括含乙内酰脲部分的聚(甲基)丙烯酸酯,例如如美国专利No.4,262,072(Wendling等人)中所述。

#### [0114] 光学膜

[0115] 通常,本发明的器件中的光学膜将选自反射型偏振器(如具有规则重复层的所谓多层光学膜或“MOF”,所述规则重复层具有交替折射率)、增亮膜和漫反射偏振膜(有时称为具有多相结构的“DRPF”,所述多相结构包含具有交替折射率的域)。反射型偏振器的一个示例性实例为VIKUITI™双增亮膜II(DBEF-II),其可购自3M,并描述于美国专利No.7,345,137(Hebrink等人)中。也可购自3M的合适的棱镜增亮膜(有时称为“BEF”)描述于例如美国专利No.5,771,328(Wortman等人)、No.6,280,063(Fong)和No.6,354,709(Campbell等人),以及美国专利申请公开No.2009/0017256(Hunt等人)中。可用于本文的漫反射偏振膜的示例性实例包括公开于美国专利No.5,825,543(Ouderkirk等人)中的那些。适用于本文的市售光学膜的示例性实例包括VIKUITI™双增亮膜(DBEF)、VIKUITI™增亮膜(BEF)、VIKUITI™漫反射偏振膜(DRPF)、VIKUITI™增强型镜面反射器(ESR)和VIKUITI™高级偏振膜(APF),上述均可得自3M公司。

[0116] 如美国专利No.5,175,030(Lu等人)和No.5,183,597(Lu)中所述,带微结构的制品(如增亮膜)可通过包括如下步骤的方法制备:(a)制备可聚合组合物;(b)将所述可聚合组合物沉积到母板阴模微结构化成型表面上,所用的所述可聚合组合物的量仅足以填充所述母板的空腔;(c)通过在预成型的基板(例如PET膜)和母板之间移动所述可聚合组合物的小珠来填充所述空腔,所述预成型的基板和母板中的至少一个为柔性的;以及(d)固化所述组合物,以在基板上生成微结构化光学元件的阵列。母板可为金属(例如镍、镀镍铜或黄铜),或可为在聚合条件下稳定的热塑性材料,并且优选地是母板具有的表面能使得能将聚合的材料从母板上干净地移除。

[0117] 可用的基材包括(例如)苯乙烯-丙烯腈、乙酸丁酸纤维素、纤维素乙酸丙酸酯、三乙酸纤维素、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚萘二甲酸乙二酯、基于萘二羧酸的共聚物或共混物、聚环烯烃、聚酰亚胺和玻璃。可任选地,所述基材可以包含这些材料的混合物或组合。此外,基板可以是多层的,或可包含悬浮或分散在连续相中的分散组分。

[0118] 对于一些带有微结构的产品(例如增亮膜),优选的基板材料的例子包括聚对苯二

甲酸乙二醇酯(PET)和聚碳酸酯。可用的PET薄膜的例子包括光学级别的聚对苯二甲酸乙二醇酯和可得自DuPont Films(Wilmington, Del)的MELINEX™ PET。

[0119] 一些基材可以是旋光的,并且能作为偏振材料。例如,通过在薄膜材料中引入二向色性偏振成分(dichroic polarizer)来选择性地吸收通过的光,从而可以使通过薄膜的光发生偏振。也可以通过引入无机材料(例如取向的云母晶片)或者通过在连续薄膜中分散不连续相(例如分散在连续薄膜中的光调制液晶的微滴)来实现光偏振。作为另一种选择,可以用不同材料的超薄层来制备偏振膜。例如,通过采用诸如拉伸薄膜、施加电场或磁场以及涂敷技术之类的方法,可将薄膜内的材料沿偏振方向定向。

[0120] 偏振膜的实例包括描述于美国专利No.5,825,543(Ouderkirk等人)和No.5,783,120(Ouderkirk等人)中的那些。与增亮膜组合的这些偏振膜的使用已描述于美国专利No.6,111,696(Allen等人)中。可用作基板的偏振膜的另一实例为描述于美国专利No.5,882,774(Jonza等人)中的那些膜。

[0121] 可任选地对基底膜材料的一个或多个表面涂底漆或以其他方式处理,以提高光学层对基底的粘附力。特别适用于聚酯基膜层的底漆包括磺基聚酯底漆,如描述于美国专利No.5,427,835(Morrison等人)中。底漆层的厚度通常为至少约20nm,且一般不大于约300nm至约400nm。

[0122] 光学元件可具有许多可用图案中的任何图案。这些微结构化表面包括规则或不规则的棱柱图案,所述棱柱图案可为环形棱柱图案、立体角棱柱图案或任何其他透镜状微结构。一种有用的微结构是规则的棱柱图案,其可以起到用作增亮膜的全内反射薄膜的作用。另一种有用的微结构是立体角棱柱图案,其可以起到用作反射膜的逆向反射性薄膜或者元件的作用。再一种有用的微结构是可起到用于光学显示器的光学转向薄膜或者元件作用的棱柱图案。

[0123] 一种具有聚合的微结构化表面的优选光学膜为增亮膜。增亮膜通常增强照明装置的轴向亮度(在本文中称为“亮度”)。微结构化的形貌特征可为薄膜表面上的多个棱柱,使得该薄膜可用于通过反射和折射来重新导向光。棱柱的高度通常在约1微米至约75微米的范围内。当微结构化光学薄膜用于光学显示器(例如,那些存在于膝上型计算机、手表等中的光学显示器)中,微结构化光学薄膜可通过如下方式来增强光学显示器的亮度:从显示器逃离出来的光被限制在与其法向轴成所需角度的一对平面之内通过该光学显示器。因此,从显示器射出的超出该容许范围的光被反射回到显示器中,其中光的一部分可以“再循环”,并且以允许其从显示器逸出的角度返回到微结构化薄膜。这种循环使用是有用的,因为该光的循环使用能够使显示器所需亮度级别所需的功耗降低。

[0124] 增亮膜的微结构化光学元件一般包括沿所述膜的长度或宽度延伸的多个平行纵向脊。这些脊可以由多个棱柱形成。每一个棱镜都具有第一小平面和第二小平面。棱柱形成在基底上,该基底具有其上形成棱柱的第一表面和基本上平直或呈平面并且与第一表面相对的第二表面。所谓直角棱镜意指顶角通常为约90°。然而,该角度可为约70°至约120°,并可为约80°至约100°。这些顶端可为尖的、圆的或平坦的或截平的。例如,所述脊可四舍五入至约4至约7至约15微米的范围内的半径。棱镜峰之间的间隔(或间距)可为约5至约300微米。所述棱镜可以以各种图案(如描述于美国专利No.7,074,463(Jones等人)中)排列。

[0125] 在使用薄增亮膜的本发明的光学装置中,所述间距优选为约10至约36微米,更优

选为约17至约24微米。这对应于优选为约5至约18微米,更优选为约9至约12微米的棱镜高度。棱镜的小面不必相同,并且棱镜也可以彼此相对倾斜。光学制品总厚度与棱镜高度之间的关系可以有差别。然而,通常希望使用具有明确的棱面的相对较薄的光学层。对于在厚度接近约1密耳(约20至约35微米)的基材上的薄增亮膜,棱镜高度与总厚度的典型比例一般在约0.2至约0.4之间。在其他实施例中,将使用更厚的BEF材料,50微米间距和25微米厚的BEF材料。

[0126] 如本领域技术人员所了解,可使用不同于如上所述的那些示例性实例的其他类型的光学层或MOF、BEF或DRPF材料的其他实施例制得本发明的光学装置。

[0127] 在增亮膜上的外层抗静电涂料应赋予最小的吸光度和颜色,以便不妨碍所述膜的增亮性质。所述涂料可增加雾度且降低透明度以提供均匀显示,并隐藏来自下方的膜叠堆和背光源的光学缺陷。它们应提供适当的耐久性。

[0128] 在可能最简单的实施例中,本发明的器件包括光学层,其一个表面上具有如本文所述的抗静电层。在一些实施例中,所述光学器件可在光学层(例如DBEF-II)的每一个表面上都包括本发明的抗静电层,其中所述抗静电层可以是相同的,或可被独立地优化,例如在一个抗静电层中具有PMMA小珠,但在另一个抗静电层中不具有PMMA小珠等。

[0129] 实例

[0130] 参照如下示例性实例解释本发明。除非另外指明,否则所有量都以wt.%表示。

[0131] 测试方法

[0132] 使用如下方法确定平均静电衰减。将测试材料的片材切割成12cm×15cm样品,并在约50%的相对湿度(RH)下适应至少12小时。材料在22-25°C的温度下进行测试。使用ETS 406D型静电衰减试验装置(Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, Pa. 制造),按照MIL-STD 3010方法4046(之前称为联邦测试方法标准10113,方法4046,“材料的抗静电特性(Antistatic Properties of Materials)”)测量静电荷耗散时间。该设备通过使用高电压(5000伏)在平坦测试材料表面上诱导初始静电荷(平均感应静电荷),场强计允许观察表面电压由5000伏(或任何诱导静电荷)至初始诱导电荷的10%的衰减时间。这是静电荷耗散时间。静电荷耗散时间越短,测试材料的抗静电性质越好。本发明中所有报道的静电荷耗散时间值为经历至少3次独立的测定所得的平均值(平均静电衰减速率)。报告为>60秒的值表示测试样品具有不能通过表面导电去除的初始静电荷,且该测试样品是不抗静电的。当测试样品不接受约3000伏或更高的充电时,则不认为该样品已被充分充电而为抗静电的。

[0133] 材料

[0134] DBEF膜(光学层):在各个实例中,使用来自3M的VIKUITI™反射式偏光增亮膜II(或DBEF II)作为光学膜。这种膜可如下制得:

[0135] 使用由聚萘二甲酸乙二醇酯产生的第一光学层和由共(聚萘二甲酸乙二醇酯)产生的第二光学层和由脂环族聚酯/聚碳酸酯共混物产生的表层或非光学层构造多层反射偏振膜,所述脂环族聚酯/聚碳酸酯共混物以商品名“VM365”购自Eastman Chemical Company,并另外与可得自NOVA Chemicals的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物“NAS30”共混。

[0136] 用于形成所述第一光学层的共聚萘二酸亚乙基-六亚甲基酯聚合物(CoPEN5050HH)在间歇式反应器中以如下原料装料进行合成:2,6-萘二甲酸二甲酯(80.9kg)、对苯二甲酸二甲酯(64.1kg)、1,6-己二醇(15.45kg)、乙二醇(75.4kg)、三羟甲基

丙烷(2kg)、乙酸钴(II)(25g)、乙酸锌(40g),和乙酸铈(III)(60g)。在两个大气压( $2 \times 10^5 \text{N/m}^2$ )的压力下将此混合物加热至 $254^\circ\text{C}$ 的温度,让混合物反应,同时移除反应产物甲醇。反应完成且甲醇(约42.4kg)移除完毕后,向反应容器中装入磷酰基乙酸三乙酯(55g),并将压力减至一托( $263 \text{N/m}^2$ ),同时加热至 $290^\circ\text{C}$ 。连续去除冷凝副产物乙二醇,直至产生本征粘度为 $0.55 \text{dl/g}$ 的聚合物,所述本征粘度在酚和邻二氯苯的60/40重量百分比的混合物中测得。利用此方法制得的CoPEN5050HH聚合物通过差示扫描量热法在 $20^\circ\text{C}$ 每分钟的温度匀变速率下测得的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $85^\circ\text{C}$ 。CoPEN5050HH聚合物在 $632 \text{nm}$ 的折射率为1.601。

[0137] 上述PEN和CoPEN5050HH通过多层熔融簇共挤出,以制成具有275层第一和第二光学层交替的多层光学薄膜。此275层多层叠堆被分成3部分,并叠堆成825层。PEN层为第一光学层,并且CoPEN5050HH层为第二光学层。除了所述第一和第二光学层之外,通过另外的熔体口将两组表层共挤出至所述光学层的外侧上。使用与22wt%NAS30共混的VM365形成外部表层组。因此,所述构造为具有如下顺序的层:VM365/NAS30共混物外表层、第一光学层和第二光学层的825个交替层、VM365/NAS30共混物外表层。

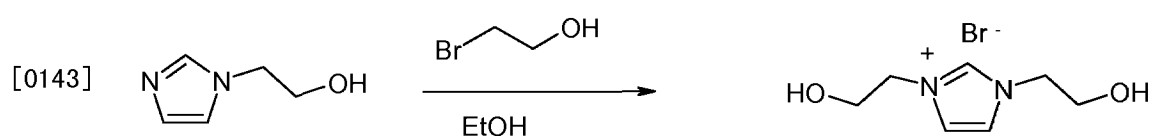
[0138] 以每分钟5米(每分钟15英尺)的速度向冷却辊上流延多层挤出膜,并在 $150^\circ\text{C}$ ( $302^\circ\text{F}$ )的烘箱中加热30秒,然后以5.5:1的拉伸比单轴取向。制得大约150微米(8密耳)厚度的反射偏振膜。

[0139] 测得该多层膜具有42%的雾度水平,所述雾度水平使用Gardner雾度计测得。当暴露于热冲击试验(翘曲试验)时,该多层膜在100小时的自 $-35^\circ\text{C}$ 至 $85^\circ\text{C}$ 的热循环之后具有可接受的翘曲水平。

[0140] 具有多官能阳离子的可聚合离子液体的合成

[0141] PIL A的制备

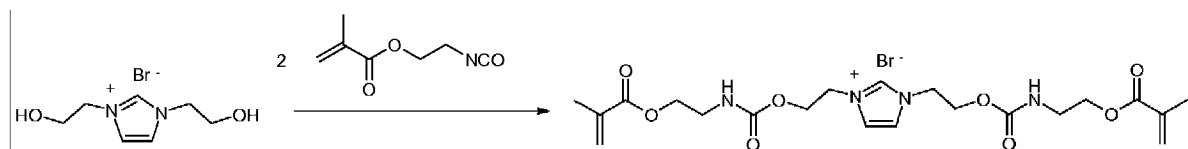
[0142] 步骤1:双羟乙基化咪唑鎓盐的制备。



[0144] 将1-(2-羟乙基)咪唑(25.0g, 0.22mol, 可自Aldrich得到)和2-溴乙醇(27.9g, 0.22mol, 可自Aldrich得到)在乙醇(100mL)中的溶液于回流下加热36小时,然后冷却至室温并减压移除乙醇。剩余的油用4份100mL二氯甲烷萃取,然后减压浓缩,留下呈橙色油的双羟乙基化咪唑鎓盐(50.1g)。该油的NMR分析确认已形成所需的产物。

[0145] 步骤1:双甲基丙烯酸酯离子液体的制备

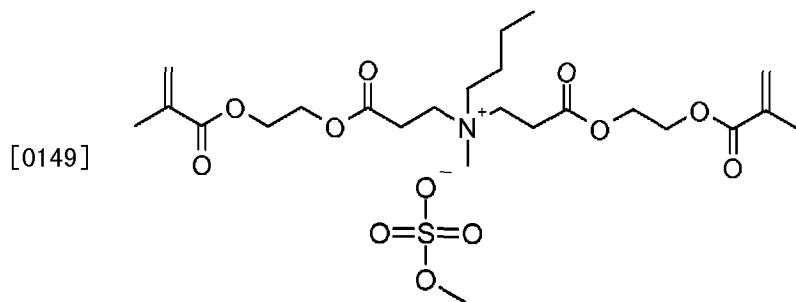
[0146]



[0147] 将来自步骤1的双羟乙基化咪唑鎓盐(4.40g, 18.6mmol)、甲基丙烯酸2-异氰基乙酯(5.75g, 37.1mmol, 可自Aldrich得到)和1滴(约20mg)二月桂酸二丁锡(可自Aldrich得到)在二氯甲烷(50mL)中的混合物于室温下搅拌4天。此时,最初不溶的盐已溶解,红外光谱对反应混合物的分析表明,最初存在的在 $2275 \text{cm}^{-1}$ 处的异氰酸酯吸收没有了。对已从中减压

移除二氯甲烷的反应产物的一部分的NMR分析确认了所需的双甲基丙烯酸酯已形成。将该双甲基丙烯酸酯保存在二氯甲烷溶液中并原样使用。

[0148] PIL B的制备

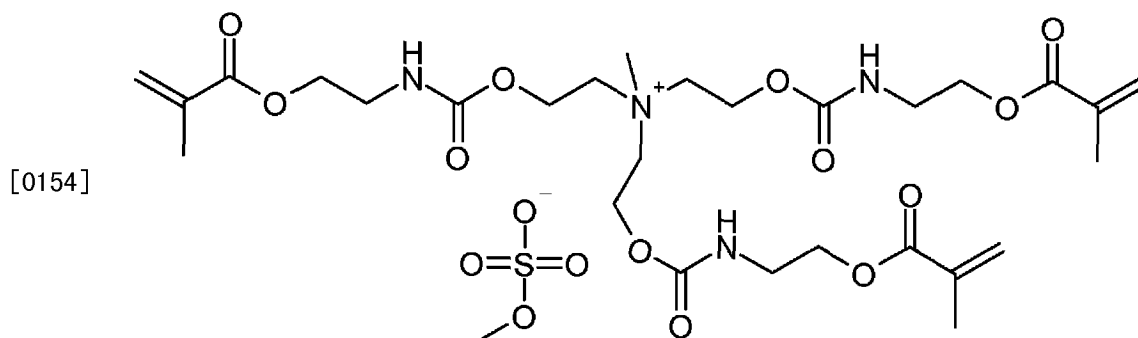


[0150] 将正丁胺(0.993g, 14mmol, Aldrich)和丙烯酸甲基丙烯酰氧乙酯(5.00g, 27mmol, 按Klee, J.E.等人, Macromol. Chem. Phys., 200, 1999, 517制得)的混合物于室温下搅拌24小时。中间产物为无色液体。

[0151] 向来自上面的中间产物(2.00g, 4.5mmol)中逐滴加入硫酸二甲酯(0.57g, 4.5mmol), 10分钟加完。将混合物搅拌17小时, 得到呈粘稠液体的最终PIL产物。

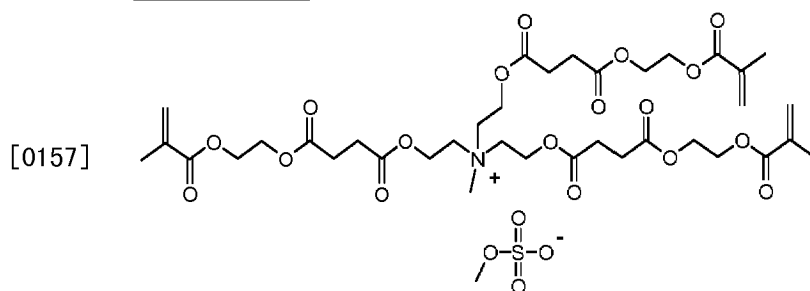
[0152] PIL-C(“POS-2”)的制备

[0153] 可聚合磺盐2(POS-2): 由下式代表:



[0155] 在装配了干燥管和磁力搅拌器的烧瓶中, 向三-(2-羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐(11.58g, 0.04mol, 可自BASF得到)、甲基丙烯酸异氰基乙酯(19.58g, 0.12mol)和2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT, 0.020g, 可自Aldrich得到)在二氯甲烷(50mL)中的溶液中加入一滴二月桂酸二丁基锡。所述溶液在冰浴中冷却, 并搅拌3小时, 然后使该溶液升温至室温, 继续搅拌另外36小时。反应进度通过红外光谱监测, 观察异氰酸酯吸收的消失。当反应完成时, 在减压下去除溶剂, 生成极粘稠的液体。

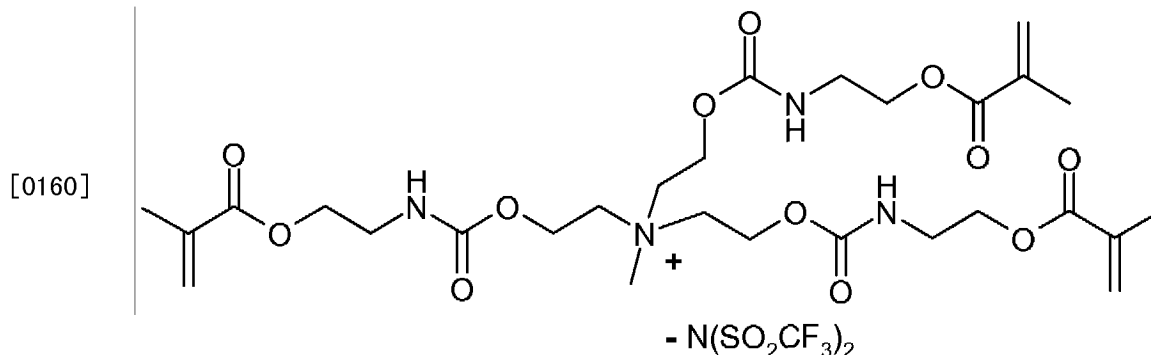
[0156] PIL D的制备



[0158] 向三-(2-羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐(17.38g, 0.06mol)、琥珀酸单-2-(甲基丙烯

酰氧)乙酯(41.42g,0.18mol,可自Aldrich得到)和4-二甲基氨基吡啶(1.098g,0.009mol,可自Aldrich得到)在乙酸乙酯(150mL)中的搅拌着的冰冷却溶液中逐滴加入1,3-二环己基碳二亚胺(DCC,37.1g,0.18mol,可自Aldrich得到)在乙酸乙酯(150mL)中的溶液,2小时加完。加入DCC溶液后,让反应混合物的温度逐渐升温至室温,然后使反应混合物搅拌14小时。然后向烧瓶中加入0.5g去离子水和2.0g硅胶,使反应混合物搅拌1小时。然后过滤混合物并从滤液减压移除溶剂,得到呈淡黄色的非常粘稠的液体产物。

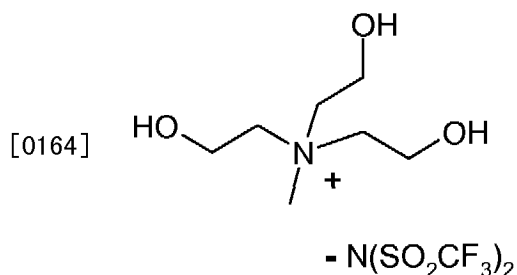
[0159] PIL-E的制备



[0161] 在250mL圆底烧瓶中,向PIL-C(14.09g,0.0190mol)中加入14.09g水,烧瓶在空气下于55℃的浴中加热。然后加入来自3M Company、商品名为“HQ-115”的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂Li<sup>+</sup>N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在水中的80%固体溶液6.82g(0.0190mol),10秒钟加完,沉淀出类白色固体,然后加入0.78g水。将烧瓶移离浴并在搅拌下向反应物中加入50g二氯甲烷。让反应在分液漏斗中分离,下层有机层用15.1g水洗涤。再次分离有机层,用无水硫酸镁干燥,用2mg BHT处理,并在空气下于380mm的压力下于53℃浓缩,得到13.2g透明的稠油。

[0162] PIL-E的替代制备

[0163] 在搅拌下,向在50℃油浴中的250mL烧瓶中的三-(2-羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐(50.0g,0.182mol)在37.5g水中的溶液中加入双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂在水中的80%固体溶液65.18g(0.182mol),20秒钟加完,然后加入6.26g水。在搅拌3分钟后,使反应物在旋转蒸发器上于至高100℃的浴中浓缩,得到101.75g

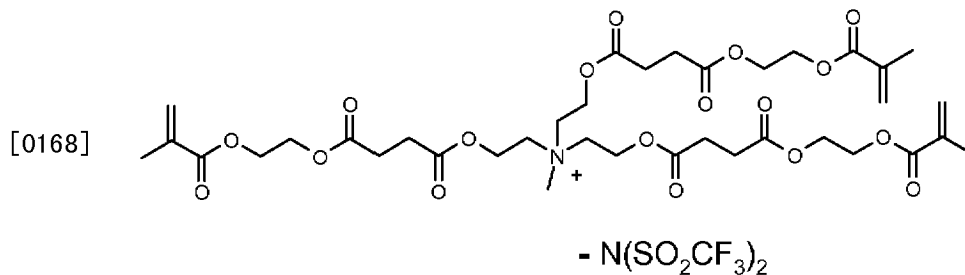


[0165] 和Li<sup>+</sup>-OSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,其为透明液体,其中分散有类白色固体。当均匀时,该材料含78.85重量%的季铵盐。

[0166] 在装配了顶置式搅拌器的二颈250mL圆底烧瓶中,向50g来自前面的反应的混合物(0.0889mol,0.267 OH当量的(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)+N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)中加入56.62g二氯甲烷。将烧瓶置于空气下40℃的油浴中并加入一滴二月桂酸二丁基锡。接着加入甲基丙烯酸异氰基乙酯(41.40g,0.267mol),20分钟加完。用FTIR监测反应,观察2275cm<sup>-1</sup>处异氰酸酯峰的消失,并在反应7小时后判定为完成。搅拌下向室温反应中加入75g二氯甲烷和50g水。让反应

在分液漏斗中分离,下层有机层用无水硫酸镁干燥,用12mg BHT处理并在空气下于380mm的压力下于53°C浓缩约5小时,得到86.76g透明的稠油。

[0167] PIL-F的制备



[0169] 在125mL圆底烧瓶中,向PIL-D(15.74,0.0173mol)中加入15.74g水,烧瓶在空气下于55°C的浴中加热。材料不是非常溶于水中,反应物由浑浊的上相和液体下相组成。然后加入双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂Li<sup>+</sup>N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在水中的80%固体溶液6.20g(0.0173mol),10秒钟加完,沉淀出类白色固体,然后加入5.84g水。将反应物搅拌2小时,然后将浴温降至40°C。接着向反应物中加入50g二氯甲烷,搅拌30分钟。让反应物在分液漏斗中分离,下层有机层用25.0g水洗涤。再次分离有机层,用无水硫酸镁干燥,并在空气下于280mm的压力下于53°C浓缩,得到16.12g浅黄色透明油。

[0170] 空气固化-氮气固化放热比率的测定:

[0171] 单体在N<sub>2</sub>和空气下的光聚合行为用光差扫描量热法(光DSC)测试。光DSC为具有DSC模块2920的TA仪器(New Castle,DE)。光源为汞/氙灯,具有Oriel PN 59480 425nm长通滤光片。使用装配了Model XRL,340A检测器的International Light测光计Model IL 1400测得的光强为3mW/cm<sup>2</sup>。可光固化的样品含0.5%的樟脑醌(Sigma-Aldrich)、1.0%的4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯(Sigma-Aldrich)和1.0%的二苯基碘鎓六氟磷酸盐作为光引发剂组合。使用10mg固化样品作为参比。

[0172] 准确称取约10mg样品用于测试,使用Hermetic Pan(铝样品盘)作为样品托架。样品在37°C下平衡5分钟,然后打开光孔以照射样品。在照射过程中,使样品温度保持在37°C。总的照射时间为30分钟。30分钟后,关闭孔,样品在37°C下再保持5分钟。分别在氮气和空气气氛下测试样品。

[0173] 收集每单位重量的热输出数据(mW/g)。数据用TA Thermal Solutions Universal Analysis软件分析。

[0174] 单体在氮气下试验一次,然后用同样的样品在空气下进行试验。DSC记录了暴露过程中样品固化的热生成量,并对曲线下的区域积分得到总焦耳数/克。用样品在空气中固化时所生成的热除以样品在氮气中固化时所生成的热,得到固化比率。较高的比率代表较低的氧抑制。

[0175] 通过光DSC得到的光固化多官能PIL和二甲基丙烯酸三甘醇酯(TEGDMA,可得自Aldrich)的测试结果

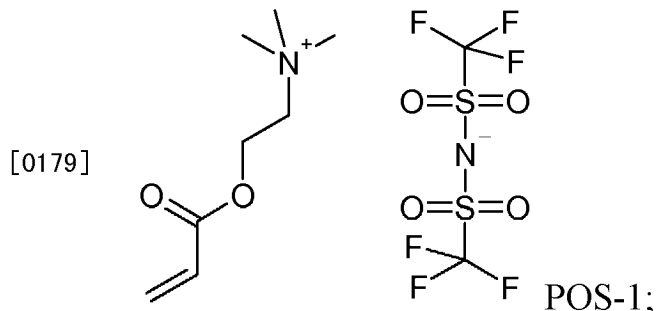
[0176]

样品	固化比率(空气/N <sub>2</sub> )
PIL-C	0.97
TEGDMA	0.36



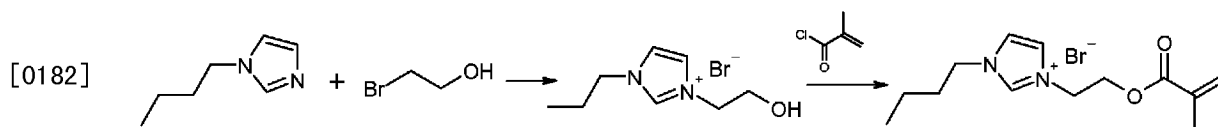
[0177] 与多官能可聚合离子液体组合使用的单官能可聚合离子液体

[0178] 1. 可聚合的鎓盐1 (POS-1)  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ , -(丙烯酰氧乙基)-N,N,N-三甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺



[0180] 如下制得:向装配了顶置式搅拌器的配衡5L三颈圆底烧瓶中装入1486g(在水中79.1%固体,6.069mol)AGEFLEX™ FA1Q80MC\*500,并将内容物加热至40°C。在约1分钟内向所述烧瓶加入2177.33g(在水中,80%固体,6.069mol)HQ-115,随后加入597.6g去离子水。搅拌1小时后,将反应物转移至分液漏斗,将低层有机层(2688.7g)返回至反应烧瓶,并在40°C下用1486g去离子水洗涤30分钟。再次将低层(2656.5g)与水层分离开,并置于装配了顶置式搅拌器、分馏头和空气起泡器的干燥5L三颈圆底烧瓶中。向所述烧瓶中加入2000g丙酮,反应物在大气压下蒸馏6小时,并使用空气喷雾以共沸干燥产品,透明液体产量为2591g,该透明液体缓慢结晶成固体;

[0181] 2. 可聚合的鎓盐1 (“POS-3”) 3-丁基-1-[2-(2-甲基-丙烯酰氧基)-乙基]-3H-咪唑-1-鎓溴化物



[0183] A) 3-丁基-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓溴化物的合成

[0184] 将N-丁基咪唑(新蒸馏出,37.2g,300mmol)和2-溴乙醇(新蒸馏出,37.5g,300mmol)在室温下混合以引起轻微放热的反应。将混合物加热至50°C,保持90小时。得到非常粘稠的液体作为产物。

[0185] B) 3-丁基-1-[2-(2-甲基-丙烯酰氧基)-乙基]-3H-咪唑-1-鎓溴化物的合成

[0186] 向3-丁基-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓溴化物(29.9g,120mmol)中加入20mg BHT和2-甲基丙烯酰氯(13.8g,132mmol)。起始离子液体(IL)不溶于2-甲基丙烯酰氯中。在室温下搅拌混合物。IL逐渐溶解并在约半小时后获得均匀的粉红色溶液。反应4小时后在真空下移除挥发性副产物和起始原料。得到淡棕色液体作为产物。

[0187] 实例1至3

[0188] 制备具有所示配方的三种可聚合透明涂料制剂,涂布在DBEF-II上,干燥,固化,并测试。这些制剂均含有85%甲醇和0.15% CIBA™ DAROCUR™ 4265固化剂。否则,所述制剂如下表1所示变化。混合每个制剂,以确保可溶性组分溶解。再使用#16线材缠绕的Meyer棒将每一制剂涂布到DBEF-II的背侧上,以赋予约3微米的平均干膜厚度。每个涂料在140 ℉的间歇式烘箱中干燥2分钟,然后在氮气环境中以35英尺每分钟两次通过Fusion F600

Microwave驱动的使用D灯泡的中压灯(获自Fusion UV Systems Inc.)下进行UV固化。在35fpm的速度下,发射的UV能量如下:UVA 460mJ/cm<sup>2</sup>、UVB 87mJ/cm<sup>2</sup>、UVC 12mJ/cm<sup>2</sup>、UVV 220mJ/cm<sup>2</sup>。所有涂料提供光滑透明的涂布层,而不妨碍DBEF-II膜的增亮性质。

[0189] 配方和静电衰减结果如表1中所示,其中可以看出通过组合可聚合<sup>1</sup>离子液体与可聚合有机硅而在可聚合透明涂料中得到的抗静电性质出乎意料并显著的改进。

[0190] 表1

[0191]

实例	POS-1 (重量%固体)	PIL-C (POS-2) (重量%固体)	TEGO Rad 2250 可聚合有机硅 (重量%固体)	平均静电衰减 (秒)
实例 1	0	14.9g (99%)	0	4.8
实例 2	0	14.7g (97.8%)	0.18g (1.2)	2.0
实例 3	7.3g (48.9%)	7.3g (48.9%)	0.18g (1.2)	0.04

[0192] 对于实例4和5,将表2中所述组分溶解在2.0克甲醇中。用#12线材缠绕的Meyer棒将各个制剂涂布到PET膜(可自Dupont以商品名“Melinex 618”得到)上,以赋予约10微米的平均干膜厚度。每个涂料在60°C的间歇式烘箱中干燥5分钟,然后在氮气环境中以30英尺每分钟在装配了来自Fusion UV Systems Inc的Fusion UV H灯泡(在高功率100%UV和30英尺每分钟的速度下,其提供58mJ/cm<sup>2</sup>的能量)的6英寸UV固化工艺线上两次通过进行UV固化。所有固化涂料均提供不粘的光滑透明涂布层。

[0193] 如前所述测试固化涂料,不同的是在环境湿度下立即测试固化涂料并取两次独立测定的平均值。

[0194] 表2

[0195]

实例	PIL - A (重量%固体)	PIL-C (重量%固体)	POS-3 (重量%固体)	DAROCUR 1173 光引 发剂	平均静电 衰减 (秒)	表面电阻 欧姆/平方
实例 4	0.0g	2.0g (79.3%)	0.50g (19.8%)	0.023g (0.9%)	0.19	$1.70 \times 10^{11}$
实例 5	3.0g (91.7%)	0.0g	0.25g (7.6%)	0.023g (0.8%)	0.02	$2.60 \times 10^9$

[0196] 尽管对本发明结合其优选实施例并参照附图进行了全面描述,应注意各种变化和修改对于本领域技术人员而言是显而易见的。这种变化和修改应理解为包含于本发明的范围内。

[0197] 本文所引用的专利和专利申请以全文引用方式并入。