



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103168259 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180049218. 0

(22) 申请日 2011. 10. 14

(30) 优先权数据

61/405, 141 2010. 10. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/056250 2011. 10. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/054318 EN 2012. 04. 26

(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 威廉·D·科焦 威廉·B·布莱克

迈克尔·F·韦伯 台会文

(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.

G02B 5/08(2006. 01)

G02B 5/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003035972 A1 , 2003. 02. 20,

US 2004066556 A1 , 2004. 04. 08,

US 2006290843 A1 , 2006. 12. 28,

US 2008037127 A1 , 2008. 02. 14,

US 6210858 B1 , 2001. 04. 03,

WO 2010044402 A1 , 2010. 04. 22,

审查员 李卓

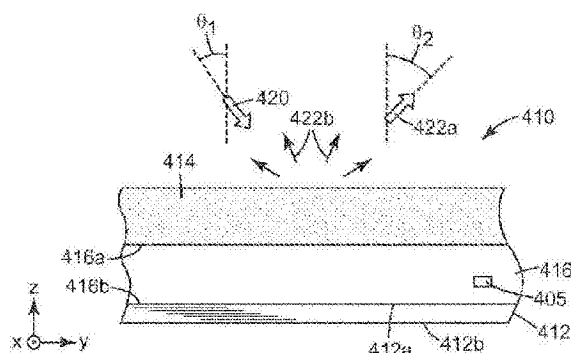
权利要求书2页 说明书34页 附图8页

(54) 发明名称

包含纳米空隙聚合物层的宽带半镜面反射镜膜

(57) 摘要

一种低损耗、高反射率宽带反射镜膜,所述低损耗、高反射率宽带反射镜膜提供镜面反射与漫反射或散射的所需混合,以提供半镜面反射。反射镜膜通常包括具有宽反射谱带的镜面反射型多层光学膜(MOF)和散射层。在一些情况下,低折射率TIR层夹在所述MOF与所述散射层之间。在其他情况下,所述散射层与所述MOF直接接触。在包括TIR层的实施例,所述TIR层优选具有纳米空隙形态,并包括多个颗粒和聚合物粘结剂。在散射层与MOF直接接触的实施例,所述散射层优选也具有纳米空隙形态,并包括多个颗粒和聚合物粘结剂。



1. 一种反射膜,其包括:

多层光学反射镜膜,其具有第一主表面并包括多个微层,所述微层被构造为提供随入射角的变化而偏移的宽反射谱带;和

与所述第一主表面接触的漫射层,所述漫射层适于在一定范围的角度内将可见光散射到所述多层光学膜中,使得所述散射的光能基本上由所述宽反射谱带反射;

其中所述漫射层具有纳米空隙形态,并包括聚合物粘结剂。

2. 根据权利要求 1 所述的膜,其中所述宽反射谱带对于垂直入射光的长波长谱带边缘位于不大于 1000nm 的波长处,其中所述反射膜提供与小于 80% 的传送比对应的可见光散射,并且其中当所述反射膜的后表面与吸收材料接触时,所述反射膜对可见光的总半球反射率为至少 97%。

3. 根据权利要求 2 所述的膜,其中所述传送比小于 80%。

4. 根据权利要求 2 所述的膜,其中所述传送比小于 40%。

5. 根据权利要求 1 所述的膜,其中所述漫射层的空隙体积分数为至少 30%。

6. 根据权利要求 1 所述的膜,其中所述漫射层还包括多个颗粒。

7. 根据权利要求 6 所述的膜,其中所述颗粒包括二氧化硅或氧化铝。

8. 根据权利要求 6 所述的膜,其中所述多个颗粒通过包括小颗粒和所述小颗粒的聚集体的尺寸分布来表征。

9. 根据权利要求 6 所述的膜,其中颗粒在所述漫射层中的重量百分比为至少 50%。

10. 根据权利要求 9 所述的膜,其中所述重量百分比为至少 66%。

11. 根据权利要求 10 所述的膜,其中所述重量百分比为至少 75%。

12. 根据权利要求 11 所述的膜,其中所述重量百分比为至少 80%。

13. 根据权利要求 1 所述的膜,其中所述漫射层通过由垂直入射可见光束照射时,向具有折射率 n_s 的基底中的散射分布来表征,其中 n_s 是所述多个微层的最小折射率,并且其中所述散射分布在所述基底中的掠射角处显著减小。

14. 根据权利要求 1 所述的膜,其中所述漫射层通过由垂直入射可见光束照射时,向具有折射率 n_s 的基底中的散射分布来表征,其中 n_s 是所述多个微层的最小折射率,并且其中所述散射分布在 0 度的散射角度(即,所述基底内相对于所述垂直入射光束的偏离角度)处具有值 S_0 ,在 60 度的散射角度处具有值 S_{60} ,并且其中 S_{60} 小于 S_0 的 10%。

15. 根据权利要求 14 所述的膜,其中所述散射分布在 70 度的散射角度处具有值 S_{70} ,并且其中 S_{70} 也小于 S_0 的 10%。

16. 根据权利要求 14 所述的膜,其中所述散射分布在 50 度的散射角度处具有值 S_{50} ,并且其中 S_{50} 也小于 S_0 的 10%。

17. 根据权利要求 5 所述的膜,其中所述漫射层的空隙体积分数为至少 50%。

18. 根据权利要求 5 所述的膜,其中所述漫射层的空隙体积分数为至少 60%。

19. 一种反射膜,包括:

多层光学反射镜膜,其具有第一主表面并包括多个微层,所述微层被构造为提供随入射角的变化而偏移的宽反射谱带;和

漫射层,其适于将可见光散射到第一角部分和第二角部分中,所述第一角部分如果耦合到所述多层光学膜中,则能够基本上由所述宽反射谱带反射,所述第二角部分如果耦合

到所述多层光学膜中,则基本上不能由所述宽反射谱带反射;

夹在所述多层光学膜和所述漫射层之间的低折射率层,其中被散射到所述第二角部分中的可见光通过所述低折射率层处的全内反射而基本上被阻止进入所述多层光学膜;

其中所述低折射率层具有纳米空隙形态和聚合物粘结剂。

20. 根据权利要求 19 所述的膜,其中所述低折射率层的折射率小于 1.3 或小于 1.25。

21. 根据权利要求 19 所述的膜,其中所述宽反射谱带对于垂直入射光的长波长谱带边缘位于不大于 1000nm 的波长处,其中所述反射膜提供与小于 80% 的传送比对应的可见光散射,并且其中当所述反射膜的后表面与吸收材料接触时,所述反射膜对可见光的总半球反射率为至少 97%。

22. 根据权利要求 21 所述的膜,其中所述传送比为小于 80%。

23. 根据权利要求 21 所述的膜,其中所述传送比为小于 40%。

24. 根据权利要求 19 所述的膜,其中所述漫射层的空隙体积分数为至少 30%。

25. 根据权利要求 19 所述的膜,其中所述低折射率层还包括多个颗粒。

26. 根据权利要求 25 所述的膜,其中所述颗粒包括二氧化硅或氧化铝。

27. 根据权利要求 25 所述的膜,其中所述漫射层中的所述颗粒与所述漫射层中的所述聚合物粘结剂的重量比为至少 1。

28. 根据权利要求 27 所述的膜,其中所述重量比为至少 2。

29. 根据权利要求 28 所述的膜,其中所述重量比为至少 4。

30. 根据权利要求 29 所述的膜,其中所述重量比为至少 6。

31. 根据权利要求 24 所述的膜,其中所述漫射层的空隙体积分数为至少 50%。

32. 根据权利要求 24 所述的膜,其中所述漫射层的空隙体积分数为至少 60%。

包含纳米空隙聚合物层的宽带半镜面反射镜膜

技术领域

[0001] 本发明整体涉及光学膜,所述光学膜的反射和透射特性在很大程度上取决于从所述膜内的微层之间的界面反射的光的相长和相消干涉,特别应用于这样的膜:所述膜对扩展波长范围内的光具有非常高的反射率和低的透射率。本发明还涉及相关的制品、系统和方法。

背景技术

[0002] 多层光学膜为已知的。这种膜通常包括大量极薄的由不同光透射材料形成的层,所述层称为微层,这是因为它们足够薄以使得光学膜的反射和透射特性在很大程度上取决于从层界面反射的光的相长干涉或相消干涉。根据各个微层所具有的双折射(如果有的话)的值和相邻微层的相对折射率差值并且另外根据其他设计特性,可将多层光学膜制备成具有这样的反射和透射特性:其可(例如)在一些情况下被表征为反射型偏振器,而在其他情况下被表征为反射镜。

[0003] 由多个微层构成的反射型偏振器为人们所知已有一段时间,所述多个微层的面内折射率被选择成提供沿着面内阻光轴的相邻微层之间的显著折射率失配和沿着面内透光轴的相邻微层之间的显著折射率匹配,并且具有足够数量的层以确保对于沿一个主方向(称为阻光轴)偏振的垂直入射光具有高反射率、同时对于沿正交主方向(称为透光轴)偏振的垂直入射光保持低反射率和高透射率。参见例如美国专利 No. 3, 610, 729 (Rogers)、No. 4, 446, 305 (Rogers 等人)和 No. 5, 486, 949 (Schrenk 等人)。

[0004] 近来,3M 公司的研究人员已经指出此类膜沿垂直于膜的方向(即 z 轴)的层对层折射率特性的重要性,并且显示出这些特性如何对膜在斜入射角下的反射率和透射率起重要作用。参见例如美国专利 5, 882, 774 (Jonza 等人)。Jonza 等人提出,除了别的以外,相邻微层之间的 z 轴折射率失配(简称为 z 折射率失配或 Δn_z)可被调控,以允许构造布鲁斯特角(p 偏振光在界面处的反射率变为零的角度)非常大或不存在的多层叠堆。这又允许构造这样的多层反射镜和偏振器:其 p 偏振光的界面反射率随着入射角增加而缓慢减小,或与入射角无关,或随着入射角偏离垂直方向而增大。因此,可以获得在宽带宽内对 s 偏振光和 p 偏振光均具有高反射率的多层膜(对于反射镜以任何入射方向,对于偏振器以选定的方向)。

[0005] 一些多层光学膜被设计用于窄带操作(即,在窄波长范围上),而其他多层光学膜被设计用于在宽波长范围上使用,例如,在基本上整个可见光或明度光谱、或者(例如)外加近红外波长的可见光或明度波长范围上。

[0006] 一些反射膜被设计为将光镜面反射,使得准直入射光束被反射成为准直或基本准直(如,半峰全宽功率不超过 1.0 度或者不超过 0.3 度)的反射光束。传统家用或汽车用反射镜是镜面反射膜的例子。其他反射膜被设计为将光漫反射,使得准直入射光束被反射成不同散射方向的较大光锥(例如,整个半球形) - 例如,反射光的半峰全宽功率可为至少 15 度或至少 45 度)。“消光白 (Flat white)”油漆是漫反射膜的例子。

[0007] 在一些情况下,可取的是反射膜提供镜面反射与漫反射的混合或适当平衡。我们将此类膜称为“半镜面”反射膜。此类膜的一个应用可以是在扩展区域内发射光的侧光式光学腔,其可(例如)用作背光源。图 1a、图 1b 和图 1c 中示出三个这样的腔。边缘安装式光源可安装在各腔的左端,但为了概括图中将其省略。

[0008] 纯镜面反射器根据光学规则“反射角等于入射角”来操作。这可从图 1a 的中空腔 116a 看出。这里,前反射器 112a 和后反射器 114a 均为纯镜面的。初始发射的斜光线 150a 的一小部分透射穿过前反射器 112a,但剩余的光线以相等的角度被反射至后反射器 114a,并且再以相等的角度被反射至前反射器 112a,依此类推。该布置方式能在整个腔 116a 内提供光的最大侧向传送,因为循环光线在其腔 116a 内的侧向路径内畅通行进。然而,腔中不会进行角混合,因为不存在将以给定入射角传播的光转换为以其他入射角传播的光的机制。

[0009] 另一方面,纯朗伯曲线(漫)反射器可在所有方向等几率地重新引导光线。这可从图 1b 的中空腔 116b 中看出,这里前反射器 112b 和后反射器 114b 均为纯朗伯曲线的。初始发射的相同斜光线 150b 立刻被前反射器 112b 在所有方向散射,散射的光中的大多数被反射回腔 116b 中,但一些光线透射穿过前反射器 112b。一些反射光“向前”(在图中看大致向右)传播,但也有等量的光“向后”(大致向左)传播。我们所说的向前散射是指反射光的侧向或面内(平行于所考虑散射表面的平面内)传播分量。当重复时,此过程在若干反射之后使向前引导的光线分量大大减少。光束迅速分散,从而产生最小程度的侧向传送。

[0010] 半镜面反射器提供了镜面特性与漫射特性的平衡。在图 1c 的中空腔 116c 中,前反射器 112c 是纯镜面的,但后反射器 114c 是半镜面的。初始发射的相同斜光线 150c 的反射部分照射后反射器 114c,并以受控的量被基本上向前散射。然后,反射光锥被部分透射,但大部分被(镜面)反射回后反射器 114c,同时所有的光在很大程度上仍以“向前”的方向传播。

[0011] 因此,可见半镜面反射器提高了整个循环腔内的侧向光传播,同时仍提供光线方向和偏振态的足够混合。因此,部分漫射但又具有基本上向前导向的分量的反射器可在整个更长的距离上传送更多的光,且光线的全反射变少。参考 PCT 专利公开 W02008/144644(Weber 等人)。

[0012] 在将漫射层与 MOF 结合时出现了某些设计挑战。就这一方面参考 PCT 专利公开 W02007/115040(Weber)“Wide Angle Mirror System”(广角反射镜系统)。这些设计挑战源于 MO 有效地光学浸入折射率大于空气的介质中,使得被散射层以大斜角散射的光可按照比 MOF 浸入空气时的临界角更倾斜的角度(“超临界”角)传播通过 MOF 的微层。这一效果与随着传播角增大,MOF 的反射谱带向更短的波长偏移的事实,以及反射谱带的谱宽受 MOF 中所使用的微层的光学重复单元(ORU)的数量限制的事实相结合,可导致一些散射的光(尤其是波长较长的光)穿过 MOF 一直传播到其后主表面或背主表面。任何灰尘或其他干扰物(例如,存在于此类后主表面上的吸收材料)可能使得该光被吸收,或者换句话说讲损耗,从而使构造的总反射率减小。对这些设计挑战的一些解决方案在‘040PCT 专利公开中有所讨论。然而,另外的解决方案对于光学系统制造商和设计者而言将是有益的。

发明内容

[0013] 我们发现,半镜面反射型反射镜膜可用于提供高效的光导,其即使在光源位于装置的一端或边缘的情况下(如,在使用一个或多个边缘安装式 LED 光源的背光源或其他扩展区域光源的情况下),也可在整个背光区域或显示区域上均匀地分布光。本文中进一步描述的半镜面反射镜膜可用于各种应用中,例如,使用更少且更亮的 LED 光源的高能效显示装置,和/或具有高效率和/或高空间均匀度的直接照明式荧光或 LED 照明装置,和/或被设计为在日光下使用而由边缘安装式或面板安装式光源不提供或提供很少的补充照明的透反型显示器。其他潜在应用包括将半镜面反射镜膜用于室内照明、隐蔽式照明、台灯、边光反射器、光管、装饰性照明装置、用于标牌应用(例如,广告展示箱)的显示器、用于控温显示器的照明装置、热模制反射器以及用于照明的其他制品。

[0014] 本文所公开的半镜面反射镜膜通常涉及镜面反射型多层光学膜(MOF)与至少一个散射层的组合,所述散射层层合或以其他方式附接到 MOF 的前主表面,其可选地具有一个或多个基本上固体的光透射材料的居间层,但散射层与 MOF 之间不存在居间光厚空气间隙。根据预期应用中所需的镜面反射与漫反射的混合,可将散射层所提供的散射量或雾度调控为较小、中等、或较大。

[0015] 我们已开发出半镜面反射镜膜,其包含具有宽反射谱带的多层光学膜(MOF)和散射层。可调控散射量以提供镜面反射与漫反射的所需混合,以提供半镜面反射。在一些实施例中,低折射率 TIR 层夹在 MOF 与散射层之间;在其他实施例中,散射层与 MOF 直接接触。在包括 TIR 层的实施例中,所述 TIR 层优选具有纳米空隙形态,并包括聚合物粘结剂和多个颗粒。在散射层与 MOF 直接接触的实施例中,所述散射层优选也具有纳米空隙形态,并包括聚合物粘结剂和多个颗粒。在任何情况下,所得半镜面反射镜膜可被制成在诸如可见光谱的宽波长谱带内具有非常高的总反射率且对应的损耗低,并且还可被调控以得到散射和镜面反射的受控共混或混合。

[0016] 因此,本申请公开了(特别是)这样的反射膜,其包括多层光学反射镜膜(MOF)以及与 MOF 的第一主表面接触的漫射层。所述 MOF 包括多个微层,所述微层被构造为提供宽反射谱带,并且所述反射谱带随入射角的变化而偏移。所述漫射层适于在一定范围的角度内将可见光散射到所述多层光学膜中,使得散射的光能基本上由所述宽反射谱带反射。另外,所述漫射层具有纳米空隙形态并包括聚合物粘结剂,并且优选地还包括多个颗粒。

[0017] 所述 MOF 的宽反射谱带对于垂直入射光的长波长谱带边缘可位于不大于 1000nm、或不大于 1200nm、或不大于 1400nm、或不大于 1600nm 的波长处,并且所述反射膜可提供与小于 80% 的传送比对应的可见光散射,并且当所述反射膜的后表面与吸收材料接触时,所述反射膜还可具有对可见光的至少 97% 的总半球反射率。在一些情况下,所述膜所提供的散射可足够高,以使得所述传送比小于 60% 或小于 40%。

[0018] 所述漫射层的空隙体积分数可为至少 40%、50% 或 60%。在漫射层包括多个颗粒的情况下,所述颗粒可包括二氧化硅或氧化铝。所述漫射层中的颗粒还可通过包括小颗粒、所述小颗粒的聚集体和团聚物的尺寸分布来表征。漫射层中的颗粒与漫射层中的聚合物粘结剂的重量比可为至少 1、或至少 2、或至少 4、或至少 6、或至少 7。

[0019] 所述漫射层可通过由垂直入射可见光束照射时,向具有折射率 n_s 的基底中的散射分布来表征,其中 n_s 是 MOF 中的所述多个微层的最小折射率。在一些情况下,所述散射分布可在所述基底中的掠射角处显著减小。所述散射分布在 0 度的散射角度(即,所述基底内相

对于垂直入射光束的偏离角度)处可具有值 S_0 , 在 60 度的散射角度处具有值 S_{60} , 并且 S_{60} 可小于 S_0 的 10%。所述散射分布还可在 70 度的散射角度处具有值 S_{70} , 并且 S_{70} 可相似地小于 S_0 的 10%。所述散射分布可在 50 度的散射角度处具有值 S_{50} , 并且 S_{50} 也可小于 S_0 的 10%。

[0020] 我们还公开了这样的反射膜, 其包括多层光学反射镜膜 (MOF)、漫射层以及夹在所述 MOF 与漫射层之间的低折射率层 (也称为 TIR 层)。所述 MOF 包括多个微层, 所述微层被构造为提供宽反射谱带, 并且所述反射谱带随入射角的变化而偏移。所述漫射层适于将可见光散射到第一角部分和第二角部分中, 所述第一角部分如果耦合到所述多层光学膜中, 则能够基本上由所述宽反射谱带反射, 所述第二角部分如果耦合到所述多层光学膜中, 则基本上不能由所述宽反射谱带反射。所述反射膜优选被构造为使得, 被散射到所述第二角部分中的可见光通过所述低折射率层处的全内反射而基本上被阻止进入所述多层光学膜。低折射率层 (有时也称为 TIR 层) 具有纳米空隙形态并包括聚合物粘结剂, 并且还优选包括多个颗粒。例如, 所述低折射率层的折射率可小于 1.3 或小于 1.25 或小于 1.2。

[0021] 所述宽反射谱带对于垂直入射光的长波长谱带边缘可位于不大于 1600nm、或不大于 1400nm、或不大于 1200nm、或不大于 1000nm 的波长处, 并且所述反射膜可提供与小于 80% 的传送比对应的可见光散射, 并且当所述反射膜的后表面与吸收材料接触时, 所述反射膜还可具有对可见光的至少 97% 的总半球反射率。所述宽反射谱带对于垂直入射光的短波长谱带边缘可位于 400nm 处或附近, 例如, 在 350-450nm 范围内。在一些情况下, 反射膜的传送比可小于 60% 或小于 40%。

[0022] 所述低折射率层的空隙体积分数可为至少 40%、50% 或 60%。所述低折射率层中的颗粒可包括二氧化硅。所述低折射率层中的颗粒与所述低折射率层中的聚合物粘结剂的重重量比可为至少 1、或至少 2、或至少 4、或至少 6、或至少 7。

[0023] 本发明还讨论了相关方法、系统和制品。

[0024] 本专利申请的这些和其他方面从以下具体实施方式中将显而易见。然而, 在任何情况下都不应将上述发明内容理解是对要求保护的题目的限制, 该主题仅由所附权利要求书限定, 并且在审查期间可以进行修改。

附图说明

[0025] 图 1a 是采用镜面反射器的光学腔的示意性侧视图;

[0026] 图 1b 是采用漫反射器的光学腔的示意性侧视图;

[0027] 图 1c 是采用半镜面反射器的光学腔的示意性侧视图;

[0028] 图 2a 是一卷多层光学膜或成品半镜面反射镜膜的示意性透视图;

[0029] 图 2b 是多层光学膜的示意性侧视图或截面图, 其示出内部微层按照层组布置以形成一系列光学重复单元;

[0030] 图 3a 是浸入空气中的多层光学膜的示意性侧视图或截面图, 并且图 3b 是浸入折射率更高的介质中的相同膜的类似视图;

[0031] 图 4a 是包含纳米空隙 TIR 层和宽带 MOF 反射镜膜的半镜面反射镜膜的示意性侧视图或截面图;

[0032] 图 4b 是包含纳米空隙散射层和宽带 MOF 反射镜膜的半镜面反射镜膜的示意性侧视图或截面图;

- [0033] 图 5a 是初级颗粒组织成聚集颗粒的示意图；
- [0034] 图 5b 是聚集颗粒组织成具有介孔结构的团聚物的示意图；
- [0035] 图 5c 是包含介孔结构和粘结剂的半镜面反射镜膜的示意性侧视图或截面图；
- [0036] 图 5d 是适合用于图 4a 和图 4b 的反射镜膜的纳米空隙层的一部分的放大示意图；
- [0037] 图 6 是用于测量光学漫射体的透射型散射特性的光学系统的示意性侧视图；
- [0038] 图 7 是用于测量光学漫射体的反射型散射特性的光学系统的示意性侧视图；
- [0039] 图 8a 是用于测量光学样品的总半球反射率的光学系统的示意性透视图，并且图 8b 是图 8a 的系统的示意性截面图；
- [0040] 图 9a 是对比膜的散射强度对散射角度的图线；和
- [0041] 图 9b 是若干示例性膜的散射强度对散射角度的一组图线。
- [0042] 在这些附图中，类似参考标号指代类似元件。

具体实施方式

[0043] 如上所述，我们在这里描述（除了别的以外）半镜面反射镜膜，其有利地包含至少一个纳米空隙层，所述纳米空隙层具有聚合物粘结剂，以在所关注的宽的波长范围（例如，可见光谱）内实现高的总反射率 and 对应低的损耗。纳米空隙层的空隙体积分数，即，空隙所占的层的体积分数（本文中有时也称为“孔隙度”）可为至少 40%，或者至少 50% 或 60%。高的空隙体积分数与非常小的空隙尺寸分布相结合，得到这样的纳米空隙层，其特征不在于非常低的有效折射率（前提条件是层的散射或雾度足够低，以允许测量折射率），例如小于 1.3 或小于 1.25 或小于 1.2，但大于 1。纳米空隙层还优选包含多个颗粒。所述颗粒可包括二氧化硅或其他无机或有机材料。在纳米空隙层中粘结剂与颗粒的重量比优选介于 1:7 至 1:2 之间，或者约 87.5% 颗粒至 66.7% 颗粒之间。可调控纳米空隙层的设计细节，以在一些情况下提供显著大的散射或雾度，而在其他情况下很少或没有显著的散射或雾度。在前一种情况下，多个颗粒在整个纳米空隙层上的尺寸分布可通过小颗粒群以及小颗粒聚集体的单独的群来表征。这样的分布可为双峰的。如果纳米空隙层被制为具有显著的雾度，则其优选地直接设置在宽带多层光学反射镜膜的顶部，以提供低损耗高反射率的半镜面反射镜膜。如果纳米空隙层被制为具有很少或没有显著的雾度，则其优选地设置在散射层与宽带多层光学反射镜膜之间，以提供低损耗高反射率的半镜面反射镜膜。

[0044] 本发明所公开的半镜面反射镜膜与大容量连续滚筒式制造工艺相容，但也可根据需要使用诸如批量制造工艺的其他工艺。图 2a 示出一卷多层光学膜 (MOF) 210，其可出现于进一步施加散射层（以及在一些情况下，低折射率或 TIR 层）之前或之后以形成半镜面反射膜。在下面的讨论中，我们为了简明起见假设 MOF210 还未与散射层或 TIR 层组合。

[0045] 宽带 MOF 反射镜膜

[0046] 尽管在本申请所关注的大多数应用中，MOF210 被设计为在所关注的波长谱带（例如，可见光谱）内对所有偏振和所有实际入射角均具有高反射率，通常所述膜可对任何给定波长、入射方向和偏振态的光呈现出一定量的透射、反射和吸收。通常，MOF 对任何给定入射光线的透射率 (T) 加反射率 (R) 加吸收率 (A) 为 100%，或者 $T+R+A=100\%$ 。在示例性实施例中，MOF 可完全由在可见波长光谱的至少绝大部分内具有低吸收率的材料构成。在这种情况下，吸收率 A 可能很小而可忽略，如，小于 1%，并且上述关系可表示为：

[0047] $T+R \approx 100\%$ 。

[0048] 现在转向图 2b, 这里我们在示意性侧视图中看到 MOF210 的一部分, 以显示包括其内层的膜的结构。膜基于局部 x-y-z 笛卡尔坐标系示出, 其中膜平行于 x 轴和 y 轴延伸, 并且 z 轴垂直于膜及其组成层且平行于膜的厚度轴。膜 210 不必是完全平坦的, 而是可弯曲或以其他方式成形为偏离平面, 并且即使在那些情况下, 膜的任意小的部分或区域也可如图示与局部笛卡尔坐标系相关。

[0049] 多层光学膜包括各个层, 该各个层具有不同折射率, 以使得一些光在相邻层之间的界面处被反射。这些层(有时称作“微层”)足够薄, 以使在多个界面处反射的光经受相长干涉或相消干涉, 从而赋予 MOF 以所需的反射或透射性质。对于设计用于反射紫外光、可见光或近红外波长光的多层光学膜而言, 每一层微层的光学厚度(物理厚度乘以折射率)一般都为小于约 $1\ \mu\text{m}$ 。然而, 也可包括较厚的层, 例如多层光学膜的外表面处的表层, 或设置在多层光学膜内以分隔微层的相干分组(称为“叠堆”或“层组”)的保护性边界层(PBL)。在图 2b 中, 微层被标记为“A”或“B”, “A”层由一种材料构成, 并且“B”层由不同的材料构成, 这些层以交替布置的方式层叠, 从而形成如图所示的光学重复单元或单位单元 ORU1、ORU2、... ORU6。通常, 如果需要高反射率, 则完全由聚合物材料构成的多层光学膜将包括不止 6 个光学重复单元。位于该图底部的显著较厚的层 212 可代表外表层或 PBL, 所述 PBL 将图中所示的微层叠堆从另一微层叠堆或微层层组(未示出)分隔开来。如果需要, 可(如)利用一层或多层厚粘结剂层或利用压力、热或其它方法将两种或更多种单独的多层光学膜层合在一起, 以形成层合膜或复合膜。

[0050] 在一些情况下, 微层的厚度和折射率值可对应于 $1/4$ 波长叠堆, 即微层被布置成光学重复单元, 每一个光学重复单元均具有两个等光学厚度(f -比率 = 50%, f -比率为组成层“A”的光学厚度与完整光学重复单元的光学厚度的比率)的相邻微层, 这类光学重复单元通过相长干涉有效地反射光, 被反射光的波长 λ 为光学重复单元总光学厚度的两倍, 其中物体的“光学厚度”是指其物理厚度与其折射率的乘积。在其他情况下, 光学重复单元中微层的光学厚度可彼此不同, 由此 f -比率大于或小于 50%。在图 2b 的实施例中, 为了概括“A”层被描绘为比“B”层薄。每一示出的光学重复单元(ORU1、ORU2 等)的光学厚度(OT_1 、 OT_2 等)等于其组成层“A”和“B”的光学厚度之和, 并且每一光学重复单元反射波长 λ 为其总光学厚度两倍的光。由一般而言用于多层光学膜中的微层叠堆或层组所提供的反射性质上通常是基本上镜面反射而非漫反射, 因为在微层之间具有大体光滑的界限清晰的界面, 并且在典型的构造中使用低雾度材料。

[0051] 在示例性实施例中, 光学重复单元的光学厚度可根据沿 z 轴或膜厚方向的厚度梯度而不同, 从而光学重复单元的光学厚度随着其从叠堆的一侧(如顶部)到叠堆的另一侧(如底部)前进而增大、减小或遵循某些其它函数关系。可使用这种厚度梯度, 从而得到加宽的反射谱带, 从而在所关注的扩展波长谱带以及所关注的所有角度上得到光的大致光谱上平坦的透射和反射。也可使用厚度梯度, 所述厚度梯度被调控成可在高反射和高透射之间的波长过渡区中锐化谱带边缘, 如美国专利 6,157,490 (Wheatley 等人)“Optical Film With Sharpened Bandedge”(具有锐化谱带边缘的光学膜)中所述。对于聚合物多层光学薄膜, 反射谱带可被设计成具有锐化的谱带边缘以及“平顶”的反射谱带, 其中所述反射特性基本上在应用的整个波长范围内都是恒定的。还可以想到其他层布置方式, 例如光学重

复单元包括不止两个微层的多层光学膜。

[0052] 对于涉及可见光的应用,聚合物多层光学膜可被制成具有合理数量的微层以及能够生成基本上在整个可见光谱上扩展的反射谱带的厚度梯度,以使得对于普通观察者而言,反射光具有很少或没有可观察到的“颜色”。对于这样的膜,厚度梯度的最小值(即,最薄的 ORU)可被选择为使得反射谱带的短波长谱带边缘(如,对于垂直入射光,反射率降至半峰处的短波长)落在 400nm 处或附近,例如,在 350 至 450nm 的范围内。厚度梯度的最大值可被选择为使得反射谱带的长波长谱带边缘(如,对于垂直入射光,反射率降至半峰处的长波长)落在超出约 700nm 的可见红光极限之外的红外波长处或附近。长波长谱带边缘可被调控以落在(例如)约 900–1600nm、或约 900–1400nm、或约 900–1200nm、或约 900–1000nm 的范围内的红外波长处或附近,但这些范围仅是示例性的,不应认为是限制。长波长谱带边缘针对这样的近红外波长进行设计,使得 MOF 能够对以非垂直入射角入射在膜上的所关注的波长范围内的光保持高反射率。因此,随着光以越来越倾斜的入射角入射在膜上,MOF 的反射谱带(及其短和长谱带边缘)向越来越短的波长偏移。在设计极限处,对于最大预期入射角的光,在垂直入射时驻留在近红外的长波长谱带边缘向可见红光极限(如,在 650–750nm 的范围内)处或附近的位置偏移。系统设计者通常不考虑同时增加的短波长谱带向紫外区域中的位置的偏移。

[0053] 读者将会知道,即使对于完美地关于垂直入射光对称的 MOF 反射镜膜(无论偏振如何,反射率相同),以倾斜入射的光照射通常将生成不同的反射率以及不同位置的反射谱带的短波长和长波长谱带边缘,这取决于是否考虑这样的倾斜光的 s 偏振分量还是 p 偏振分量。除非另外相反指明,出于本申请的目的,忽略 s 偏振和 p 偏振反射率之间这样的差值。

[0054] 如上所述,多层光学膜的相邻微层具有不同的折射率,以使得某些光在相邻层之间的界面处被反射。将微层中的一个(如图 2b 中的“A”层)对沿 x 轴、y 轴和 z 轴偏振的光的折射率分别称为 n_{1x} 、 n_{1y} 和 n_{1z} 。将相邻微层(如图 2 中的“B”层)沿相同轴的折射率分别称为 n_{2x} 、 n_{2y} 、 n_{2z} 。将 A 和 B 层之间沿 x 方向、沿 y 方向和沿 z 方向的折射率差值分别称为 $\Delta n_x (=n_{1x} - n_{2x})$ 、 $\Delta n_y (=n_{1y} - n_{2y})$ 和 $\Delta n_z (=n_{1z} - n_{2z})$ 。这些折射率差值的性质与膜中(或膜的给定叠堆中)的微层数量及其厚度分布相结合,控制 MOF (或 MOF 的给定叠堆)的反射和透射特性。

[0055] 例如,为了制备对任何偏振态的垂直入射光具有高反射率的类似反射镜的反射膜,调控 MOF 以使得相邻微层沿着两个正交面内方向均具有较大的折射率失配,即 Δn_x 较大,并且 Δn_y 较大。就这一点而言,出于本申请的目的,反射镜膜可被视作这样的光学体:如果波长在层组的反射谱带内,则其会强反射沿一条面内轴偏振的垂直入射光,并且还强反射沿正交的面内轴偏振的此类光。“强反射”可根据预期应用或使用领域而具有不同的含义,但在许多情况下,MOF 反射镜膜将对特定光具有至少 70%、80%、90% 或 95% 的反射率。对于这两个正交的面内轴,反射镜膜的反射率可相同(但不是必须的)。就这一点而言,反射镜膜与偏振膜之间的区别在一些情况下可取决于将使用的所述膜的应用或系统。在示例性实施例中,对于沿 x 轴偏振的光以及沿 y 轴偏振的光,MOF 反射镜膜被设计为对垂直入射光具有至少 90% 或至少 95% 的反射率(在可见光谱内取平均)。本文所称反射率通常可利用近似式 $R+T \approx 100\%$ 转换为对应的透射率。

[0056] 在上述实施例的变型中,相邻微层可沿 z 轴呈现折射率匹配或失配($\Delta n_z \approx 0$ 或

Δn_z 大), 并且该失配可具有与面内折射率失配相同或相反的极性或符号。 Δn_z 的这种调控对倾斜入射光的 p 偏振分量的反射率是随入射角的增大而增大、减小、还是保持不变起关键作用。在示例性实施例中, MOF 反射镜膜即使对高度倾斜的光也尽可能保持高反射率, 甚至可在斜角下提供增大的反射率, 只要光的波长在特定倾斜入射角的反射谱带内。为了帮助实现这一行为, 可将相邻微层之间的 Δn_z 选择为基本上为零, 或者选择为非零, 但极性或符号与面内折射率失配相反。

[0057] 示例性多层光学反射镜膜由聚合物材料构成, 并且可利用共挤出、浇铸和取向工艺来制备。参见美国专利 5,882,774 (Jonza 等人) “Optical Film” (光学膜)、美国专利 6,179,949 (Merrill 等人) “Optical Film and Process for Manufacture Thereof” (光学膜及其制造工艺)、和美国专利 6,783,349 (Neavin 等人) “Apparatus for Making Multilayer Optical Films” (制备多层光学膜的装置)。多层光学膜可以如上述参考文献中任何一项所述对聚合物进行共挤出而形成。优选的是, 选择各种层的聚合物使之具有相似的流变性(如熔体粘度), 以使得它们可进行共挤出而没有显著的流体扰动。选择挤出条件以便以连续稳定的方式将各自的聚合物充分地进料、熔融、混合、以及泵送为进料流或熔融流。用于形成和保持熔融流中的每一股的温度可以选定为在下述范围内, 所述范围避免冻结、结晶、或该温度范围的低端处的不当高压下降、并且避免该范围的高端处的材料降解。

[0058] 简而言之, 该制备方法可包括: (a) 提供至少第一树脂流和第二树脂流, 所述至少第一树脂流和第二树脂流与有待用于成品膜中的第一聚合物和第二聚合物对应; (b) 利用合适的送料区块将第一树脂流和第二树脂流分成多个层, 例如包括以下设施的送料区块: (i) 梯度板, 其具有第一流动通道和第二流动通道, 其中第一通道的横截区沿该流动通道从第一位置变化到第二位置, (ii) 进料管板, 其具有与第一流动通道流体连通的第一多个导管和与第二流动通道流体连通的第二多个导管, 各个导管均向其自身的相应狭槽模具进料, 各个导管均具有第一末端和第二末端, 导管的第一末端与流动通道流体连通, 并且导管的第二末端与狭槽模具流体连通, 和 (iii) 任选的邻近所述导管设置的轴向棒形加热器; (c) 使复合材料流穿过挤出模具以形成多层料片, 其中每一层都大致平行于相邻层的主表面; 以及 (d) 将多层料片浇铸到冷却辊(有时称为浇铸轮或浇铸辊)上, 以形成浇铸的多层膜。该浇铸膜可以与成品膜具有相同的层数, 但该浇铸膜的层通常比成品膜的层厚得多。此外, 浇铸膜的层通常都是各向同性的层。

[0059] 冷却后, 可拉延或拉伸多层料片以制备近成品多层光学膜, 其细节可见于上述引用的参考文献中。拉延或拉伸实现以下两个目标: 它将层薄化到其所需的最终厚度, 并且它将层取向, 使得层中的至少一些变为双折射的层。取向或拉伸可沿横维方向(如经由拉幅机)、沿纵维方向(如经由长度取向机)、或其任何组合(无论同时还是依次进行)而实现。如果仅沿一个方向拉伸, 则该拉伸可为“无约束的”(其中膜允许在垂直于拉伸方向的面内方向在尺寸上松弛)或“受约束的”(其中膜为受约束的并因而不允许在垂直于拉伸方向的面内方向在尺寸上松弛)。如果沿两个面内方向拉伸, 则该拉伸可为对称的(即沿正交的面内方向相等)或非对称的拉伸。或者, 膜可以通过批量工艺进行拉伸。在任何情况下, 也都可将后续或共存拉延减小、应力或应变平衡、热定形、和其它处理操作应用至膜。

[0060] 多层光学膜和膜主体也可包括附加层和涂层, 该层根据其光学、机械、和/或化学特性进行选择。例如, 可在膜的一个或两个主表面上添加 UV 吸收层, 以保护膜不会发生由

UV 光引起的长期降解。附加层和涂层也可包括抗刮涂层、抗撕层和硬化剂。参见(如)美国专利 6,368,699 (Gilbert 等人)。

[0061] 图 3a 示出薄膜干涉叠堆 300 的示意性横截面,例如浸入折射率 $n_0=1$ 的空气介质中的 MOF 镜面反射型反射镜膜。出于参考目的,也示出了笛卡尔坐标系 $x-y-z$ 。特定波长和偏振的光 312 以角度 θ_0 入射到叠堆上,与该叠堆相互作用,产生反射光束 312a 和透射光束 312b。该叠堆通常包括数十、数百或数千个微层 314a、314b,这些微层分别由布置在干涉叠堆(例如四分之一波叠堆)中的光学材料 a、b 构成。光学材料 a、b 可以是已知可用于干涉叠堆的任何合适的材料,但优选为有机材料,并且更具体地讲,聚合物材料,例如聚羧二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、丙烯酸类树脂以及其他传统聚合物材料,例如美国专利 5,882,774 (Jonza 等人) 中所公开的那些材料。首先,为了说明方便,我们讨论入射光束 312 与叠堆 300 的相互作用,假设微层是各向同性的,但结果也可容易地扩展至双折射微层。

[0062] 微层 314a、314b 各自的光学厚度为光波长的分数。如上所述,微层被布置为重复的图案(称为光学重复单元 (ORU)),例如其中 ORU 的光学厚度是所关注的波长范围内将被反射的光的波长的一半。

[0063] 为了举例说明的简明,图 3a 中仅示出了入射光 312 的折射部分,但是读者应当理解,在微层的界面处也产生了反射光的小波,并且这些小波的相干叠加形成了反射光束 312a。当入射光 312 与叠堆 300 相遇时,其从空气中的角度 θ_0 折射为微层 314a 中的角度 θ_a 。从这里开始,随着它进入微层 314b,它进一步朝着表面法向(平行于 z 轴)弯曲,获得传播角 θ_b 。在交替的 a、b 层内经历更多次折射后,光作为透射光束 312b 射出,该光束也可以理解为透射穿过叠堆 300 的所有小波的相干叠加。

[0064] 现在我们来考虑改变入射光方向的效果。如果对入射光的方向没有限制,例如,如果我们从空气中的所有方向照射该叠堆,则入射角 θ_0 的范围为 0 至 90° 。微层中的光传播角也会改变,但是由于不同的折射率,它们不会形成 90 度的半角。相反地,它们形成 θ_{ac} (对于层 314a) 和 θ_{bc} (对于层 314b) 的半角。角度 θ_{ac} 和 θ_{bc} 分别是 314a 层和 314b 层的“临界角”。当叠堆 300 浸入空气中时,给定微层的临界角表示来自叠堆外部的光将传播通过微层的最大角度(在给定微层本身中相对于表面法向或 z 轴测量),前提条件是叠堆或膜的外表面基本上光滑且平坦。临界角 θ_{ac} 可被计算为 $\sin^{-1}(1/n_a)$, 其中 n_a 是层 314a 的折射率,并且临界角 θ_{bc} 可被计算为 $\sin^{-1}(1/n_b)$, 其中 n_b 是层 314b 的折射率。

[0065] 图 3b 示意性地示出当相同的叠堆 300 浸入折射率 n_0 大于空气的折射率,但约等于或小于叠堆中最低折射率微层的折射率(即, $1 < n_0 \leq n_a$) 的较密介质中时会发生什么。在这种情况下,入射光束 322 同样与叠堆 300 相互作用,以产生反射光束 322a 和透射光束 322b,并且反射光束 322a 的反射角和透射光束 322b 的透射角同样等于原始光束的入射角 θ_0 。然而,与图 3a 不同的是光如何传播通过叠堆的微层。假设图 3b 的入射角 θ_0 与图 3a 的入射角相同,图 3b 中的反射角 θ_a 和 θ_b 比图 3a 中的对应角更大(更倾斜)。这是斯涅耳定律的结果。

[0066] 我们再考虑改变入射光方向的效果,但现在针对光来自图 3b 的较密介质的情况。如果对入射光的方向没有限制,例如,如果我们从较密介质中的所有方向照射该叠堆(例如,其中较密介质包含散射中心),则入射角 θ_0 在 0 至 90° 范围内,并且微层中的光传播角

根据斯涅耳定律改变。如果 $n_0 \approx n_a$, 则“a”微层中的传播角形成全 90 度的半角, 而“b”微层中的传播角形成小于 90 度的半角。如果 $1 < n_0 < n_a$, 则“a”和“b”微层中的传播角均形成小于 90 度的半角。然而, 在这两种情况下, 各微层中的传播角均形成大于其在空气中的相应临界角的半角。换言之, 从较密介质入射的高度倾斜的光将以比其临界角更大(更倾斜)的角度传播通过各微层。这样的光(称为超临界光)以称为超临界角的角度传播通过微层叠堆。

[0067] 除非采取适当步骤, 否则由于两个因素, 此超临界光会导致 MOF 膜的反射率降低至可接受的水平以下: (1) 叠堆中相邻微层之间的各电介质 / 电介质界面对光的 p 偏振分量的反射率随入射角的增大而减小, 当角度增大至布鲁斯特角时减小至最小值零; (2) 随着入射角增大, 叠堆的反射谱带朝着更短的光波长偏移, 在极端入射角下该反射谱带偏移得如此之远, 以至于其不再涵盖所关注的整个波长范围, 或者甚至于如此之远, 以至于其不再涵盖所关注的波长范围的任何部分。关于因素 (1), 美国专利 5,882,774 (Jonza 等人) 提出了这样的指导: 如何能够通过利用叠堆内的至少一些双折射微层, 并通过选择相邻微层的折射率来解决该问题, 以减少、消除、或者甚至逆转该 p 偏振光反射率随入射角增大而降低的常见行为(表现在各向同性的微层中)。这种方法并不能解决因素 (2)。在一些情况下, 因素 (2) 可这样解决: 仅仅给 MOF 设计增加更多的微层, 以扩展 ORU 厚度梯度, 使得反射谱带的垂直入射长波长谱带边缘被进一步向外推到近红外波长范围中, 并且使得最大预期倾斜入射角处的长波长谱带边缘落在可见红光极限(例如, 在 650–750nm 范围内)处或附近, 从而在所关注的整个波长范围内保持高反射率。

[0068] 然而, 在许多情况下, 因素 (2) 无法仅通过给叠堆增加更多的微层(以及更多的 ORU) 以扩展反射谱带来解决。此类情况会出现在尝试将 MOF 反射镜膜与一个或多个散射层结合的实施例中, 所述散射层以这样的方式光学耦合至 MOF, 以允许极端水平的超临界光传播通过 MOF。在此类情况下, 超临界光的高度倾斜的传播角会如此大, 以至于“蓝移”反射谱带允许所关注的波长范围内的一些光(例如, 可见波长范围内的红光和黄光波长) 或者甚至所关注的波长范围内的基本上所有的光(例如, 所有可见波长) 全部传播通过 MOF。以这样的方式传播通过 MOF 反射镜膜的光理论上会反射出 MOF 的后或前主表面, 前提条件是表面光滑、清洁且暴露于空气, 但灰尘、油、粘结剂、刮痕和 / 或其他导致损耗的元件或特征会导致光在该表面处被吸收或以其他方式损耗, 因此使总反射率以及反射镜构造的总效率降低。

[0069] 半镜面反射镜膜构造

[0070] 为了解决这一问题, 我们转向图 4a 和图 4b 所示的半镜面反射镜设计之一或二者。

[0071] 在图 4a 中, 半镜面反射镜膜 410 包含镜面反射型宽带 MOF 反射镜膜 412、散射层 414 和纳米空隙 TIR 层 416。散射层 414 具有后表面, 该后表面与 TIR 层 416 的前表面 416a 一致, TIR 层 416 具有后表面 416b, 该后表面与反射镜膜 412 的前表面 412a 一致。反射镜膜 412 的后表面 412b 也是半镜面反射镜膜 410 的后表面。

[0072] 光束 420 被示出为以入射角 θ_1 入射在膜 410 的前表面上。该光可在所关注的波长范围中具有窄波长谱带, 或者其可为宽带, 例如涵盖所关注的整个波长范围(例如, 可见光谱)。该光的一部分被镜面反射, 从而得到镜面反射光 422a (例如, 通过穿过层 414、416,

被 MOF 反射镜膜 412 反射,并返回穿过层 416、414)。镜面反射光 422a 以角度 $\theta_2 = \theta_1$ 反射。基本上入射光的剩余部分基本上在限定膜 410 前面(而非后面)的空间的立体角度的整个半球内被漫反射。该散射的光在图中由散射的光线 422b 来表示。半镜面反射镜膜 410 被有利地设计为不仅具有高的总反射率和低损耗,而且还使得很少或没有入射光能够到达 MOF 反射镜膜 412 的后表面 412b,因为该表面上的灰尘或其他导致损耗的元件或特征会降低膜半镜面膜 410 的总反射率。

[0073] 此设计目标以如下方式实现。散射层 414 在层内的所有方向上散射入射光。散射的光包括第一部分,该第一部分如果耦合到 MOF 膜 412 中,则可基本上由宽反射谱带反射(例如,反射率为至少 80%、85%、90% 或 95% 或更大)。散射的光还包括第二部分,该第二部分如果耦合到 MOF 膜 412 中,则无法基本上由宽反射谱带反射(例如,其可具有小于 95%、90%、85%、80%、70%、60% 或 50% 的反射率)。散射的光的第二部分在散射层 414 内的传播方向比散射的光的第一部分更倾斜。有利地,半镜面反射镜膜 410 在散射层 414 与 MOF 膜 412 之间包含 TIR 层 416,以便阻止散射的光的第二部分到达 MOF 膜 412。TIR 层由折射率大于空气的折射率(约 1.0)的材料构成,但该材料的折射率被调控至足够低,以使得散射的光的第二部分在散射层与 TIR 层 416 之间的界面 416a 处基本上全部反射。同时,TIR 层的折射率足够高,以使得散射的光的第一部分不在界面 416a 处全内反射,而是传播通过 TIR 层 416 并由 MOF 反射镜膜 412 的(蓝移)反射谱带反射。TIR 层具有纳米空隙形态并包括聚合物粘结剂,并且优选还包括多个颗粒,如下面进一步讨论的。

[0074] 例如,TIR 层 416 的折射率可小于 1.3、或小于 1.25、或小于 1.2,但大于 1、或大于 1.1。此外,其空隙体积分数可为至少 30%、40%、50% 或 60%。如果 TIR 层中包括颗粒,则所述颗粒可包括二氧化硅或其他合适的材料。TIR 层中的颗粒与 TIR 层中的聚合物粘结剂的重量比可为至少 1、或至少 2、或至少 4、或至少 6、或至少 7。

[0075] MOF 反射镜膜 412 的宽反射谱带对于垂直入射光的长波长谱带边缘可位于不大于 1600nm、或不大于 1400nm 或不大于 1200nm 或不大于 1000nm 的波长处,对于垂直入射光的短波长谱带边缘位于 400nm 处或附近(例如,350–400nm 范围内)的波长处。此类 MOF 反射镜膜在并入诸如图 4a 所示的半镜面反射膜构造中时,当 MOF 反射镜膜的后表面与吸收材料接触时可对可见光提供至少 97% 的总半球反射率,并且可对可见光提供与小于 80%、或小于 60%、或小于 40% 的传送比对应程度的散射。

[0076] 图 4b 中示出可供选择的半镜面反射镜设计。在该图中,半镜面反射镜膜 450 包含镜面反射型宽带 MOF 反射镜膜 452 和纳米空隙散射层 454。反射镜膜 452 可与图 4a 的 MOF 反射镜膜 412 相同或类似。散射层 454 具有如下面进一步描述的纳米空隙形态。散射层 454 的后表面与 MOF 反射镜膜 452 的前表面 452a 一致,反射镜膜 452 的后表面 452b 也是半镜面反射镜膜 450 的后表面。可选的密封层 457 可设置在纳米空隙散射层 454 的暴露的主表面上,以便密封纳米空隙层并防止液体、气体或熔融物质渗入纳米空隙层中。

[0077] 光束 460 被示出为以入射角 θ_1 入射在膜 450 的前表面上。该光可在所关注的波长范围中具有窄波长谱带,或者其可为宽带,例如涵盖所关注的整个波长范围(例如,可见光谱)。该光的一部分被镜面反射,从而得到镜面反射光 462a(例如,通过穿过层 454,被 MOF 反射镜膜 452 反射,并返回穿过层 454)。镜面反射光 462a 以角度 $\theta_2 = \theta_1$ 反射。基本上入射光的剩余部分基本上在限定膜 450 前面(而非后面)的空间的立体角度的整个半球内被漫

反射。该散射的光在图中由散射的光线 462b 表示。类似图 4a 的半镜面反射镜膜,半镜面反射镜膜 450 也被有利地设计为不仅具有高的总反射率和低损耗,而且还使得很少或没有入射光能够到达 MOF 反射镜膜 452 的后表面 452b,因为该表面上的灰尘或其他导致损耗的元件或特征会降低膜半镜面膜 450 的总反射率。

[0078] 此设计目标以如下方式实现。散射层 454 被调控以在一定角度范围内将光散射到 MOF 反射镜膜中,使得散射的光可基本上由宽反射谱带反射。为此,散射层 454 可具有纳米空隙形态并包括聚合物粘结剂,并且其优选还包括多个颗粒,如下面进一步讨论的。

[0079] 散射层可具有至少 40%、50% 或 60% 的空隙体积分数。在散射层包括多个颗粒的情况下,所述颗粒可包括二氧化硅。散射层中的颗粒还可通过包括小颗粒、聚集体、以及小颗粒的团聚物的尺寸分布来表征。散射层中的颗粒与散射层中的聚合物粘结剂的重量比可为至少 1、或至少 2、或至少 4、或至少 6、或至少 7。

[0080] 纳米空隙散射层可通过由垂直入射可见光束照射时,向具有折射率“ n_s ”的基底中的散射分布来表征,其中“ n_s ”是 MOF 反射镜膜中的多个微层的最小折射率。在一些情况下,纳米空隙散射层可被调控以得到随散射方向变化的不均匀的散射分布。有利地,该散射分布可在基底中在掠射角处显著减小,使得很少或没有产生的高度倾斜的散射的光会传播到 MOF 反射镜膜的后表面。例如,纳米空隙散射层 454 的散射分布在 0 度的散射角(即,基底内相对于垂直入射光束的偏离角)处可具有值 S_0 ,在 60 度的散射角处具有值 S_{60} ,并且 S_{60} 可小于 S_0 的 10%。该散射分布还可在 70 度的散射角处具有值 S_{70} ,并且 S_{70} 可类似地小于 S_0 的 10%。散射分布可在 50 度的散射角处具有值 S_{50} ,并且 S_{50} 也可小于 S_0 的 10%。

[0081] 在一些情况下,可能难以测量或量化纳米空隙散射层 454 的折射率,尤其是当散射程度或雾度较高时。例如,当这样的层经受所谓的棱镜耦合折射率测量方法时,较高的散射会使得难以用任何精度检测反射光束。因此,在一些情况下,根据纳米空隙散射层所提供的散射量,可能无法以折射率来表征这样的层。

[0082] MOF 反射镜膜 452 的宽反射谱带对于垂直入射光的长波长谱带边缘可位于不大于 1600nm、或不大于 1400nm 或不大于 1200nm 或不大于 1000nm 的波长处,对于垂直入射光的短波长谱带边缘位于 400nm 处或附近(例如,350–400nm 范围内)的波长处。此类 MOF 反射镜膜在并入诸如图 4b 所示的半镜面反射膜构造中时,当 MOF 反射镜膜的后表面与吸收材料接触时可对可见光提供至少 97% 的总半球反射率,并且可对可见光提供与小于 80%、或小于 60%、或小于 40% 的传送比对应程度的散射。

[0083] 纳米空隙层

[0084] 本发明的半镜面反射镜膜的一些实施例包括一个或多个低折射率层,所述低折射率层包括分散于粘结剂中的多个空隙。空隙具有折射率 n_v 和介电常数 ϵ_v ,其中 $n_v^2 = \epsilon_v$,且粘结剂具有折射率 n_b 和介电常数 ϵ_b ,其中 $n_b^2 = \epsilon_b$ 。通常,低折射率层与光(如在低折射率层上入射或在低折射率层内传播的光)的相互作用取决于多个膜或层特性,例如,膜或层厚度、粘结剂折射率、空隙或孔穴折射率、孔穴形状和尺寸、孔穴的空间分布、和光的波长。在一些实施例中,在低折射率层上入射或在低折射率层内传播的光“识别”或“感受”有效介电常数 ϵ_{eff} 和有效折射率 n_{eff} ,其中 n_{eff} 可以以空隙折射率 n_v 、粘结剂折射率 n_b 、和空隙孔隙度或体积分数“ f ”表示。在这种实施例中,低折射率层足够厚且空隙足够小,使得光不能分辨单个或分开的空隙的形状和特征。在这种实施例中,至少大部分空隙(如至少 60% 或 70% 或

80% 或 90% 的空隙) 的尺寸不大于约 $\lambda/5$ 、或不大于约 $\lambda/6$ 、或不大于约 $\lambda/8$ 、或不大于约 $\lambda/10$ 、或不大于约 $\lambda/20$, 其中 λ 为光的波长。在一些实施例中, 一些空隙可为足够小, 使得它们的主要光学效应为降低有效折射率, 而其他一些空隙可降低有效折射率和散射光, 而其他另一些空隙可为足够大, 使得它们的主要光学效应为散射光。

[0085] 在一些实施例中, 在低折射率层上入射的光为可见光, 意味着光的波长在电磁光谱的可见范围内。在这种实施例中, 可见光具有在约 380nm 至约 750nm、或约 400nm 至约 700nm、或约 420nm 至约 680nm 范围内的波长。在这种实施例中, 低折射率层具有有效折射率, 并包括多个空隙, 如果至少大多数空隙(如至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 的空隙) 的尺寸不大于约 70nm、或不大于约 60nm、或不大于约 50nm、或不大于约 40nm、或不大于约 30nm、或不大于约 20nm、或不大于约 10nm。

[0086] 在一些实施例中, 低折射率层足够厚, 使得低折射率层具有有效折射率, 所述有效折射率可以以空隙和粘结剂的折射率和空隙或孔穴体积分数或孔隙度表示。在此类实施例中, 低折射率层的厚度不小于约 1 微米, 或不小于约 2 微米, 或在 1 至 20 微米范围内。

[0087] 当本发明所公开的低折射率层中的空隙足够小且低折射率层足够厚时, 低折射率层具有可如下表示的有效介电常数 ϵ_{eff} :

$$[0088] \quad \epsilon_{\text{eff}} = f \epsilon_v + (1-f) \epsilon_b \quad (1)$$

[0089] 在这种实施例中, 光学膜或低折射率层的有效折射率 n_{eff} 可表示为:

$$[0090] \quad n_{\text{eff}}^2 = f n_v^2 + (1-f) n_b^2 \quad (2)$$

[0091] 在一些实施例中, 如当孔穴和粘结剂的折射率之间的差异足够小时, 低折射率层的有效折射率可由如下表达式估算:

$$[0092] \quad n_{\text{eff}} = f n_v + (1-f) n_b \quad (3)$$

[0093] 在这种实施例中, 低折射率层的有效折射率为空隙和粘结剂的折射率的体积加权平均。在环境条件下, 空隙含有空气, 因此空隙的折射率 n_v 为大约 1.00。例如, 空隙体积分数为约 50% 且具有折射率为约 1.5 的粘结剂的低折射率层具有约 1.25 的有效折射率。

[0094] 在一些实施例中, 低折射率层的有效折射率不大于(或小于)约 1.3, 或小于约 1.25, 或小于约 1.23, 或小于约 1.2, 或小于约 1.15。在一些实施例中, 折射率为约 1.14 至约 1.30。在一些实施例中, 低折射率层包括粘结剂、多个颗粒、以及多个互连空隙或互连空隙的网络。

[0095] 多个互连空隙或互连空隙的网络可存在于多种方法中。在一种工艺中, 在粘结剂混合物中利用高度结构化、高表面积气相金属氧化物(如气相二氧化硅)的固有孔隙度以形成结合粘结剂、颗粒、空隙和任选的交联剂或其他辅助材料的复合结构。理想的粘结剂与颗粒的比率取决于用于形成互连空隙结构的方法类型。

[0096] 尽管粘结剂树脂不是形成多孔气相二氧化硅结构的先决条件, 但通常理想的是掺入一些类型的聚合物树脂或粘结剂与金属氧化物网络一起, 以改进最终构造的加工、涂层品质、粘附力和耐久性。可用的粘结剂树脂的例子为衍生自热固性、热塑性和 UV 可固化聚合物的那些。例子包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙酸丁酸纤维素 (CAB)、聚氨酯 (PUR)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯酸酯、环氧树脂、有机硅和含氟聚合物。粘结剂可溶解于诸如水、乙酸乙酯、丙酮、2-丁酮等的适当溶剂中, 或者它们可用作分散体或乳状液。可用于所述混合物的一

些市售粘结剂的例子为可得自可乐丽(美国)公司(Kuraray-USA)、瓦克化学公司(Wacker Chemical)、Dyneon 有限责任公司(Dyneon LLC)和罗门哈斯公司(Rohm and Haas)的那些粘结剂。尽管粘结剂可为聚合物体系,其也可作为可聚合单体体系(如UV可固化或可热固化或可交联体系)加入。这种体系的例子可为UV聚合型丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、和它们的混合物。一些典型例子可为1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯。诸如电子束和UV的光化辐射活性体系是熟知的,可容易地得自例如特拉华州纽瓦克的尼奥瑞斯公司(Neo Res(Newark, DE))、宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司(Arkema(Philadelphia, PA))、或宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛公司(Sartomer(Exton, PA))的供应商。其他可用的粘结剂体系为阳离子可聚合体系,例如乙烯基醚和环氧树脂。

[0097] 聚合物粘结剂也可与交联剂一起配制,所述交联剂可与聚合物粘结剂化学结合以形成交联网络。尽管交联的形成不是形成多孔结构或低折射率光学性质的先决条件,但由于其他功能性原因,交联的形成通常是理想的,所述其他功能性原因例如改进涂层的粘合强度、对基材的粘合或耐湿性、耐热性及耐溶剂性。交联剂的特定类型取决于所用的粘结剂。用于诸如PVA的聚合物粘结剂的典型交联剂可为二异氰酸酯、诸如TYZOR-LA™(可得自特拉华州威明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE))的钛酸盐、诸如PolyCup172(可得自特拉华州威明顿的大力神公司(Hercules, Wilmington, DE))的聚(环氧氯丙烷)酰胺加合物、诸如CX100(可得自特拉华州纽瓦克的尼奥瑞斯公司)的多官能氮丙啶、以及硼酸、二环氧化物二元酸等。

[0098] 聚合物粘结剂可与颗粒聚集体形成分离相,或可以一定方式分散于颗粒聚集体之间,所述方式为通过直接共价键的形成或分子相互作用(如离子力、偶极力、范德华力、氢键和与金属氧化物的物理缠结)将聚集体“结合”在一起形成与金属氧化颗粒连接的结构。

[0099] 示例性的颗粒包括气相金属氧化物或焦化金属氧化物,例如气相二氧化硅或氧化铝。在一些实施例中,可使用高度支化或结构化的颗粒。这种颗粒抑制了在粘结剂基质中的有效堆积,并允许形成空隙或孔穴。包括高度支化或结构化颗粒的示例性材料包括Cabo-Sil™气相二氧化硅或二氧化硅分散体(例如以商品名TS520销售的那些),或预分散的气相二氧化硅颗粒(如可作为Cabo-Sperse™、PG001、PG002、1020K、1015得到的那些)。尽管由于二氧化硅具有固有的比氧化铝低的骨架折射率而优选二氧化硅,但气相氧化铝也是可用的结构化颗粒以形成低折射率体系。氧化铝的例子可以商品名Cabo-Sperse得到,例如以商品名Cabo-Sperse™PG003或Cabot Spec-Al™销售的那些。

[0100] 现在参照图5a,在一些实施例中,这些示例性气相金属氧化物的聚集体505包含多个约8nm至约20nm的初级颗粒515,并形成具有约80nm至大于300nm的广泛尺寸分布的高度支化的结构。现在参照图5b,在一些实施例中,初级颗粒515的这些聚集体505在涂层的单位体积内随机堆积,以形成具有介孔结构的团聚物525,其具有通道、隧道和孔穴535的复杂双连续网络以将空气夹带于网络中,因此降低了涂层的密度和折射率。其他可用的多孔材料衍生自天然存在的无机材料,例如粘土、硫酸钡、铝、硅酸盐等。当金属氧化物为二氧化硅时,低折射率层的有效折射率为1.23或更小,当金属氧化物为氧化铝时,为1.33或更小。

[0101] 现在参照图5c,在一些实施例中,初级颗粒515、聚集体505以及具有介孔结构的

团聚物 525 与粘结剂 565 结合,并作为 TIR 层 555 沉积在基底 545 上。在一些实施例中,粘结剂 565 未填充通道、隧道和孔穴 535 的双连续网络,这使得 TIR 层 555 成为纳米空隙层。根据组成和结构的细节,纳米空隙 TIR 层 555 可表示图 4a 中的层 416,和 / 或图 4b 中的层 454。

[0102] 气相二氧化硅颗粒也可用表面处理剂进行处理。金属氧化物颗粒的表面处理可提供,例如,改进的在聚合物粘结剂中的分散性、改变的表面性质、提高的颗粒 - 粘结剂相互作用、和 / 或反应性。在一些实施例中,表面处理稳定颗粒,使得颗粒良好分散于粘结剂中,从而得到基本上更均匀的组合物。可调控表面改性的无机颗粒的掺入,例如以提高颗粒与粘结剂的共价键合并由此提供更持久和更均匀的聚合物 / 颗粒网络。

[0103] 优选的处理剂类型部分地由金属氧化物表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅和其它含硅填料来说是优选的。在硅烷的情况中,可优选的是在掺入至粘结剂之前使硅烷与颗粒表面反应。表面改性剂的所需量取决于若干因素,例如颗粒尺寸、颗粒类型、改性剂分子量、和 / 或改性剂类型。硅烷改性剂可具有在颗粒和粘结剂之间形成共价键的反应性基团,例如,羧基、醇、异氰酸酯、丙烯酰氧基、环氧、硫醇或胺。反之,硅烷改性剂可具有非反应性基团,例如,烷基、烷氧基、苯基、苯氧基、聚醚、或它们的混合物。这种非反应性基团可改性涂层的表面以改进例如防污性和防尘性,或改进静电耗散。表面改性的二氧化硅颗粒的市售例子包括,例如,Cabo-Sil™TS720 和 TS530。有时也理想的是在颗粒表面上引入官能团和非官能团的混合物以获得这些理想特征的组合。

[0104] 适合在本发明的组合物中使用的表面处理剂的代表性实施例包括,例如,N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、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、乙氧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、乙氧基甲基二乙酰氧基硅烷、乙氧基甲基二乙氧基硅烷、乙氧基三乙酰氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、乙氧基三异丙氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三苯氧基硅烷、乙氧基三叔丁氧基硅烷、乙氧基三异丁氧基硅烷、乙氧基三异丙氧基硅烷、乙氧基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙氧基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、 β -羧基乙基丙烯酸酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸、和它们的混合物。

[0105] 颗粒体积浓度(PVC)和临界颗粒体积浓度(CPVC)可用于表征涂层的孔隙度。术语 PVC 和 CPVC 是在油漆和颜料文献中明确定义的术语,并参照下列文章和科技书籍进一步明确定义,如油漆流动和颜料分散(Paint Flow and Pigment Dispersion),巴顿(Patton),T. C.,第2版,约翰威立(J. Wiley)Interscience,1978,第5章,第126页;和模型化群集空隙和颜料分布以预测涂层的性质和 CPVC(Modeling Cluster Voids and Pigment Distribution to Predict Properties and CPVC in Coatings)第1部分:干法涂布分析(Dry Coating Analysis)和萨杜斯(Sudduth),R. D.;颜料和树脂技术(Pigment and Resin

Technology), 2008, 37 (6). _ 第 375 页。当颗粒体积浓度大于 CPVC 时,涂层为多孔层,因为不存在足够的粘结剂来填充颗粒之间的所有间隙和涂层的空隙区域。所述涂层则变为粘结剂、颗粒、和空隙的混合物。发生该情况的体积浓度与颗粒尺寸以及颗粒结构和 / 或形状相关。体积浓度在 CPVC 以上的配制物具有在混合物中树脂的体积缺陷,所述体积缺陷被空气取代。CPVC、PVC 和孔隙度之间的关系为:

[0106]

$$\text{孔隙度} = 1 - \frac{\text{CPVC}}{\text{PVC}}$$

[0107] 在 CPVC 的该讨论中所用的术语“颜料”等同于颗粒,术语“树脂”等同于粘结剂。在某些粘结剂-颗粒体系中,当颗粒的体积浓度超过称为 CPVC 的临界值时,所述混合物变得多孔。因此,涂层基本上变为粘结剂、颗粒、和空气的混合物,因为存在不足的粘结剂以填充颗粒之间的所有间隙和涂层的空隙区域。当这发生时,体积浓度与颜料颗粒尺寸分布、润湿、和颗粒结构或形状的至少一个相关。提供所需低折射率性质的材料具有亚微米孔穴,所述孔穴衍生自高度结构化的配制为它们的 CPVC 以上的颗粒-粘结剂混合物。在一些实施例中,光学制品具有不大于(或小于)约 60%、或小于约 50%、或小于约 40% 的 CPVC 值。

[0108] 如上所述,高度支化或结构化的颗粒抑制了在粘结剂基质中的有效堆积,并允许形成空隙或孔穴。相比之下,在所需 CPVC 以下的材料组合将不足够多孔。BET 法(上文所述)可有助于测定 CPVC 以及低折射率材料的孔隙度,因为 BET 法分析直径小于 200nm、直径小于 100nm、或甚至直径小于 10nm 的孔穴。BET 数据可协助表征满足用于形成多孔结构的最少要求的材料。

[0109] 通过 PVC/CPVC 关系描述的颗粒的体积浓度也与颗粒的重量浓度相关。因此可以确立在 CPVC 以上的颗粒重量范围。重量比或重量百分比的使用为配制具有所需 CPVC 值的混合物的一种方式。对于本发明的光学构造,1:1 至 1:10 的粘结剂与颗粒的重量比是所需的。1:1 的重量比为约 50wt% 的颗粒的等同形式,而 1:8 等同于约 89wt% 的颗粒。示例性的粘结剂与金属氧化物颗粒的比例为小于 1:2 (小于 33% 的粘结剂)、小于 1:3、小于 1:4、小于 1:5、小于 1:6、小于 1:7、小于 1:8、小于 1:9、和小于 1:10 (约 8-10% 的粘结剂)。粘结剂的下限可由所需的折射率决定。粘结剂的下限可由所需的物理性质,例如加工或最终耐用性特性决定。因此粘结剂与颗粒的比率将根据所需的最终用途和所需的光学制品性质而变化。

[0110] 通常,低折射率层可具有在应用中可能理想的任何孔隙度、孔穴尺寸分布、或空隙体积分数。在一些实施例中,在低折射率层中的多个空隙的体积分数不小于约 20%、或不小于约 30%、或不小于约 40%、或不小于约 50%、或不小于约 60%、或不小于约 70%、或不小于约 80%、或不小于约 90%。

[0111] 在一些实施例中,一些颗粒具有反应性基团,其他颗粒不具有反应性基团。例如,在一些实施例中,约 10% 的颗粒具有反应性基团且约 90% 的颗粒不具有反应性基团,或约 15% 的颗粒具有反应性基团且约 85% 的颗粒不具有反应性基团,或约 20% 的颗粒具有反应性基团且约 80% 的颗粒不具有反应性基团,或约 25% 的颗粒具有反应性基团且约 75% 的颗粒不具有反应性基团,或约 30% 的颗粒具有反应性基团且约 60% 的颗粒不具有反应性基团,或约 35% 的颗粒具有反应性基团且约 65% 的颗粒不具有反应性基团,或约 40% 的颗粒具有反

反应性基团且约 60% 的颗粒不具有反应性基团,或约 45% 的颗粒具有反应性基团且约 55% 的颗粒不具有反应性基团,或约 50% 的颗粒具有反应性基团且约 50% 的颗粒不具有反应性基团。在一些实施例中,一些颗粒可使用反应性基团和非反应性基团在相同颗粒上进行官能化。

[0112] 颗粒的集合可包括尺寸、反应性和非反应性颗粒和不同类型颗粒的混合物,不同类型颗粒例如,有机颗粒,包括聚合物颗粒,如丙烯酸类、聚碳酸酯、聚苯乙烯、有机硅等;或无机颗粒,如玻璃或陶瓷,包括例如二氧化硅和氧化锆等。

[0113] 在一些实施例中,低折射率层或材料具有大于约 40% (其对应于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如通过 BET 法确定) 的 BET 孔隙度,大于约 50% (其对应于约 $65\text{--}70\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如通过 BET 法确定) 的孔隙度,大于约 60% (其对应于约 $80\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如通过 BET 法确定) 的孔隙度,且最优选介于约 65% 和约 80% 之间(其对应于值大于约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的在一定程度上更高的表面积值,如通过 BET 法确定) 的孔隙度。在一些实施例中,在低折射率层中的多个互连空隙的体积分数不小于(或大于)约 20%,或大于约 30%,或大于约 40%,或大于约 50%,或大于约 60%,或大于约 70%,或大于约 90%。通常可表现为表面积越大表明孔隙度百分比越高,因而折射率越低,但这些参数之间的关系复杂。这里所示的值仅出于指导目的,而非意在证明这些性质之间的限制相关性。BET 表面积和孔隙度百分比的值将由平衡低折射率和其他重要性能性质(例如,涂层的粘合强度)的需要所决定。如本文所用,术语“BET 法”是指布鲁尼尔、埃梅特和特勒 (Braunauer, Emmett and Teller) 表面积分析(参见 S. 布鲁尼尔, P. H. 埃梅特和 E. 特勒,美国化学会志, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309)。BET 法是用于确定固体物质的孔穴尺寸、表面积、和孔隙度百分比的熟知方法。BET 理论涉及气体分子在固体表面上的物理吸附,并用作用于获得有关固体表面的表面积和孔隙度的物理信息的基础。

[0114] 本领域已知有许多涂布技术可用于制备本文所描述的实施例。较常用的技术是(但不限于)熟知的滚筒式自动化工艺,如刮刀、狭槽模、坡流、帘式、辊式和凹槽辊涂布技术。还有可能使用不连续法来涂布这些溶液,如喷墨、网版、橡皮版印刷、浸渍和喷雾涂布技术。尽管确切的涂布技术并非获得低折射率性质的关键,但一些技术允许将多个层同时涂布到基底上,这提高了涂布工艺的经济性。所需最终应用将决定哪一技术是优选的。

[0115] 图 5d 是适用于图 4a 和图 4b 的半镜面反射镜膜构造的可供选择的纳米空隙层的一部分 500 的放大示意图。例如,纳米空隙层部分 500 可表示图 4a 中的层 416 的体积部分 405,和 / 或图 4b 中的层 454 的体积部分 455。

[0116] 示例性纳米空隙层 500 包括分散在粘结剂 510 中的多个互连空隙或空隙网络 520。多个空隙或空隙网络中的至少一些空隙通过中空隧道或中空隧道状通道彼此连接。互连空隙可以是溶剂互连块体的残留物,该溶剂形成了最初涂布膜的一部分,并在可聚合材料固化之后,通过烘箱或其他装置从该膜驱除。构造和制造的进一步细节可见于共同转让的提交于 2010 年 1 月 13 日的美国专利申请序列号 61/294,610 (代理人案卷号 66015US002)。空隙网络 520 可视为包括如图 5 所示的互连空隙或孔穴 520A-520C。空隙不一定完全不含物质和 / 或颗粒。例如,在一些情况下,空隙可包括一个或多个小纤维状或线丝状物体,所述物体包括(例如)粘结剂和 / 或纳米颗粒。本发明所公开的一些纳米空隙层可包括多组互连空隙或多个空隙网络,其中各组互连空隙或空隙网络中的空隙都是互连的。在一些情况下,

除了多种或多组互连空隙以外,该纳米空隙层还包括多个闭合或不连接的空隙,即,这些空隙未通过隧道连接至其他空隙。在空隙网络 520 形成从第一主表面延伸到纳米空隙层 500 的相对第二主表面的一个或多个通道的情况下,可将层 500 描述为多孔层。

[0117] 一些空隙可驻留在纳米空隙微结构化层的表面或将其阻断,并可视作表面空隙。例如,如果如图 5 所示的体积 500 的上界和下界表示纳米空隙层的相对主表面,则空隙 520D 和 520E 将驻留在纳米空隙层的一个主表面处,并可视作表面空隙 520D 和 520E,并且空隙 520F 和 520G 将驻留在纳米空隙层的相对主表面处,并可视作表面空隙 520F 和 520G。一些空隙(例如空隙 520B 和 520C)设置在纳米空隙层的内部内并且远离外表面,因此可视作内部空隙 520B 和 520C,即使内部空隙可通过一个或多个其他空隙连接至主表面亦是如此。

[0118] 空隙 520 的尺寸为 d_1 ,可通过选择合适的组成和制造方法(例如涂布、干燥和固化条件)进行总体控制。通常, d_1 可为任何所需的值范围内的任何所需值。例如,在一些情况下,空隙中的至少大部分(例如空隙中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%)的尺寸在所需范围内。例如,在一些情况下,空隙中的至少大部分(例如空隙中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%)的尺寸不大于约 10 微米、或不大于约 7、或 5、或 4、或 3、或 2、或 1、或 0.7 或 0.5 微米。

[0119] 在一些情况下,多个互连空隙 520 的平均空隙或孔穴尺寸不大于约 5 微米、或不大于约 4 微米、或不大于约 3 微米、或不大于约 2 微米、或不大于约 1 微米、或不大于约 0.7 微米或不大于约 0.5 微米。

[0120] 在一些情况下,一些空隙可足够小,以使得其主要光学效应为降低有效折射率,而一些其他空隙可降低有效折射率并散射光,同时还有一些其他空隙可足够大,以使得其主要光学效应为散射光。

[0121] 纳米空隙层 500 可具有任何可用的厚度(层的相对主表面之间的直线距离)。在许多实施例中,纳米空隙层的厚度为不小于约 100nm 或不小于约 500nm 或不小于约 1,000nm 或在 0.1 至 10 微米的范围内或在 1 至 100 微米的范围内。

[0122] 在一些情况下,纳米空隙层可足够厚,以使得纳米空隙层可适当地具有可以空隙和粘结剂的折射率,以及空隙或孔穴的体积分数或孔隙度表达的有效折射率。在此类情况下,纳米空隙层的厚度例如不小于约 500nm、或不小于约 1,000nm、或在从 1 至 10 微米的范围内、或在从 500 至 100 微米的范围内。

[0123] 当本发明所公开的纳米空隙层中的空隙足够小而且纳米空隙层足够厚时,纳米空隙层的有效介电常数 ϵ_{eff} 可表达为:

$$[0124] \quad \epsilon_{\text{eff}} = (f) \epsilon_v + (1-f) \epsilon_b, \quad (1)$$

[0125] 其中 ϵ_v 和 ϵ_b 分别为空隙和粘结剂的介电常数, f 为纳米空隙层中空隙的体积分数。在此类情况下,纳米空隙层的有效折射率 n_{eff} 可表达为:

$$[0126] \quad n_{\text{eff}}^2 = (f)n_v^2 + (1-f)n_b^2, \quad (2)$$

[0127] 其中 n_v 和 n_b 分别是空隙和粘结剂的折射率。在一些情况下,例如当空隙与粘结剂的折射率差值足够小时,纳米空隙层的有效折射率可由下式近似表示:

$$[0128] \quad n_{\text{eff}} \approx (f)n_v + (1-f)n_b, \quad (3)$$

[0129] 在此类情况下,纳米空隙层的有效折射率为空隙和粘结剂的折射率的体积加权平

均数。例如,根据公式 (3) 计算,具有 50% 体积分数的空隙和折射率为 1.5 的粘结剂的纳米空隙层的有效折射率为约 1.25,而根据更精确的公式 (2) 计算,有效折射率为约 1.27。在一些示例性实施例中,纳米空隙层的有效折射率可在 1.15 至 1.35 的范围内。在一些实施例中,纳米空隙微结构化层的有效折射率可在 1.16 至 1.30 的范围内。

[0130] 还示出图 5d 的纳米空隙层 500 除了包括分散在粘结剂 510 中的多个互连空隙或空隙网络 520 之外,还包括大致均匀分散在粘结剂 510 内的任选的多个纳米颗粒 540。

[0131] 纳米颗粒 540 的尺寸为 d_2 ,其可为任何所需的值范围内的任何所需值。例如,在一些情况下,颗粒中的至少大部分(例如颗粒中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%) 的尺寸在所需范围内。例如,在一些情况下,颗粒中的至少大部分(例如颗粒中的至少 60% 或 70% 或 80% 或 90% 或 95%) 的尺寸不大于约 1 微米、或不大于约 700、或 500、或 200、或 100、或 50 纳米。在一些情况下,所述多个纳米颗粒 540 的平均粒度可不大于约 1 微米,或不大于约 700、或 500、或 200、或 100、或 50 纳米。

[0132] 在一些情况下,一些纳米颗粒可足够小使得它们主要影响有效折射率,而其他一些颗粒可影响有效折射率并散射光,还有一些颗粒可足够大使得它们的主要光学效应为使光散射。

[0133] 纳米颗粒 540 可被官能化或未被官能化。在一些情况下,一些、大多数或基本上所有的纳米颗粒 540 (例如纳米颗粒 540B) 未被官能化。在一些情况下,一些、大多数或基本上所有的纳米颗粒 540 被官能化或经表面处理,使得它们可分散在所需的溶剂或粘结剂 510 中而没有或极少有凝集。在一些实施例中,纳米颗粒 540 可被进一步官能化,以便化学键合到粘结剂 510 上。例如,诸如纳米颗粒 540A 的纳米颗粒可经表面改性或表面处理,以具有反应性官能团或基团 560 以便化学键合到粘结剂 510 上。纳米颗粒可根据需要通过多种化学物质官能化。在此类情况下,至少大部分纳米颗粒化学 540A 键合到粘结剂上。在一些情况下,纳米颗粒 540 不具有化学键合到粘结剂 510 上的反应性官能团。在此类情况下,纳米颗粒 540 可以物理结合到粘结剂 510 上。

[0134] 在一些情况下,一些纳米颗粒具有反应性基团,而另一些不具有反应性基团。纳米颗粒的集合可包括不同尺寸、反应性和非反应性和不同种类的颗粒(例如二氧化硅和氧化锆)。在一些情况下,纳米颗粒可包括经表面处理的二氧化硅纳米颗粒。

[0135] 纳米颗粒可为无机纳米颗粒、有机(例如聚合物)纳米颗粒或为有机和无机纳米颗粒的组合。此外,纳米颗粒可为多孔颗粒、中空颗粒、实心颗粒或其组合。合适的无机纳米颗粒的例子包括二氧化硅和金属氧化物纳米颗粒,包括氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝/二氧化硅以及它们的组合。纳米颗粒的平均粒径可小于约 1000nm、或小于约 100 或 50nm,或平均粒径可在从约 3 至 50nm、或从约 3 至 35nm、或从约 5 至 25nm。如果纳米颗粒聚集,则聚集颗粒的最大横截面尺寸可在上述任何范围内,还可大于约 100nm。在一些实施例中,还包括“气相”纳米颗粒,例如主要尺寸小于约 50nm 的二氧化硅和氧化铝,例如得自麻萨诸塞州波士顿的卡博特公司 (Cabot Co. Boston, MA) 的 CAB-O-SPERSE[®] PG002 气相二氧化硅、CAB-O-SPERSE[®] 2017A 气相二氧化硅和 CAB-O-SPERSE[®] PG003 气相氧化铝。

[0136] 纳米颗粒可包含选自疏水基团、亲水基团以及它们的组合的表面基团。或者,纳米

颗粒可包含衍生自选自硅烷、有机酸、有机碱以及它们的组合的试剂的表面基团。在其他实施例中，纳米颗粒包含有机硅表面基团，有机硅表面基团衍生自选自烷基硅烷、芳基硅烷、烷氧基硅烷以及它们的组合的试剂。

[0137] 术语“表面改性的纳米颗粒”是指包含附接到颗粒表面的表面基团的颗粒。表面基团使颗粒的特性改变。术语“粒径”和“粒度”是指颗粒的最大横截面尺寸。如果颗粒以聚集体形式存在，则术语“粒径”和“粒度”是指聚集体的最大横截面尺寸。在一些情况下，颗粒可为大长宽比的纳米颗粒(例如气相二氧化硅颗粒)聚集体。

[0138] 表面改性的纳米颗粒具有改变纳米颗粒的溶解度特性的表面基团。通常选择表面基团使得颗粒与涂层溶液相容。在一些情况下，可选择表面基团与涂层溶液的至少一种组分缔合或反应，以成为聚合网络的化学键合部分。

[0139] 多种方法可用于对纳米颗粒表面进行改性，包括(例如)向纳米颗粒中添加表面改性剂(如以粉末或胶态分散体的形式)，然后使该表面改性剂与纳米颗粒反应。其他可用的表面改性方法在例如美国专利 2,801,185(Iler)和 4,522,958(Das 等人)中有所描述。

[0140] 可用的表面改性二氧化硅纳米颗粒包括用硅烷表面改性剂进行表面改性的二氧化硅纳米颗粒，这些表面改性剂包括(例如) Silquest[®] 硅烷(例如得自 GE Silicones 的 Silquest[®] A-1230)、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甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、4-(三乙氧基硅基)丁腈、(2-氰乙基)三乙氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG3TMS)、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG2TMS)、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、三苯氧基乙烯基硅烷、三叔丁氧基乙烯基硅烷、三异丁氧基乙烯基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷以及它们的组合。可用多种表面改性剂来处理二氧化硅纳米颗粒，所述表面改性剂包括例如醇、有机硅烷(包括例如烷基三氯硅烷、三烷氧基芳基硅烷、三烷氧基(烷基)硅烷以及它们的组合)以及有机钛酸盐以其混合物。

[0141] 纳米颗粒可以胶态分散体的形式提供。可用的商购未改性的二氧化硅起始材料的例子包括可以产品名称 NALCO1040、1050、1060、2326、2327 和 2329 胶态二氧化硅得到的纳米尺寸的胶态二氧化硅(得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, Ill));以产品名称 IPA-ST-MS、IPA-ST-L、IPA-ST、IPA-ST-UP、MA-ST-M 和 MA-ST 溶胶得自得克萨斯州休斯敦的美国尼桑化学公司(Nissan Chemical America Co. Houston, TX)的有机二氧化硅;以及同样得自得克萨斯州休斯敦的美国尼桑化学公司的 SnowTex[®] ST-40、ST-50、ST-20L、ST-C、ST-N、ST-O、ST-OL、ST-ZL、ST-UP 和 ST-0UP。可聚合材料与纳米颗粒的重量比可为在约 30:70、40:60、50:50、55:45、60:40、70:30、80:20

或 90:10 或更大的范围内。纳米颗粒重量 % 的优选范围在约 10 重量 % 至约 60 重量 % 的范围内,并可取决于所用纳米颗粒的密度和粒度。

[0142] 在一些情况下,纳米空隙层 300 可具有低光学雾度值。在此类情况下,纳米空隙微结构化层的光学雾度可不超过约 5%,或不大于约 4%、3.5%、3%、2.5%、2%、1.5% 或 1%。对于垂直入射到纳米空隙微结构化层 300 上的光而言,“光学雾度”(除非另外指明)可指偏离法向大于 4 度的透射光与总透射光的比率。光学透射率、清晰度和雾度可(例如)利用 Haze-Gard Plus™雾度计或 Haze-Gloss™计(均得自马里兰州银泉的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Silver Springs, MD))来测量。下面讨论表征雾度和散射的替代技术。

[0143] 在一些情况下,纳米空隙层 500 可具有高光学雾度值。在此类情况下,纳米空隙微结构化层 500 的雾度可为至少约 40%,或至少约 50%、60%、70%、80%、90% 或 95%。在其他情况下,纳米空隙层 500 可被制成具有少量或极少量的雾度或散射。

[0144] 通常,纳米空隙层 500 可具有可在应用中期望的任何孔隙度或空隙体积分数。在一些情况下,纳米空隙层 500 中的多个空隙 520 的体积分数为至少约 10%,或至少约 20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 或 90%。

[0145] 粘结剂 510 可为或包括在应用中所需的任何材料。例如,粘结剂 510 可为形成聚合物(例如交联聚合物)的光可固化材料。通常,粘结剂 510 可为任何可聚合材料,例如可辐射固化的可聚合材料。在一些实施例中,粘结剂 510 可为任何可聚合材料,如可热固化的可聚合材料。

[0146] 可聚合材料 510 可以通过各种常规的阴离子、阳离子、自由基或其他聚合技术聚合的任何可聚合材料,所述聚合技术可以是化学地、热学地或光化辐射引发的,例如使用光化辐射(包括例如可见光和紫外光、电子束辐射和它们的组合)的方法,等等可在其中进行聚合的介质包括(例如)溶剂聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等等。

[0147] 光化辐射可固化材料包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚氨酯、环氧树脂等的单体、反应性低聚物以及聚合物。适合实施本发明的光化辐射可固化基团的代表性例子包括环氧基、烯键不饱和基例如(甲基)丙烯酸酯基、烯炔碳碳双键、烯丙氧基、 α -甲基苯乙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、氰代酯基、乙烯基醚基以及它们的组合等等。优选可自由基聚合的基团。在一些实施例中,示例性材料包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能化单体、低聚物和聚合物,特别是可使用在聚合时可形成交联网络的多官能单体,如本领域中所已知。可聚合材料可包括单体、低聚物和聚合物的任何混合物;然而,所述材料应该能够至少部分地溶解于至少一种溶剂中。在一些实施例中,材料应可溶于溶剂单体混合物中。

[0148] 如本文所用的术语“单体”是指相对较低分子量的材料(即,分子量小于约 500 克/摩尔),具有一个或多个可聚合的基团。“低聚物”是指相对中间分子量的材料,其具有约 500 至最多约 10,000 克/摩尔的分子量。“聚合物”是指相对较高分子量的材料,其具有至少约 10,000 克/摩尔,优选 10,000 至 100,000 克/摩尔的分子量。除非另有明确说明,否则此说明书全篇中所用的术语“分子量”是指数均分子量。

[0149] 示例性单体可聚合材料包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲

基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、 β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、脂环族环氧树脂、 α -环氧化物、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、羟基官能化聚己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、它们的组合等等。

[0150] 在本文中官能化的低聚物和聚合物也可统称为“较高分子量的组分或物质”。可将合适的较高分子量的组分掺入本发明的组合物中。此类较高分子量的组分可提供众多优点,包括粘度控制、固化时减少收缩、耐久性、柔韧性、对多孔和无孔基底的附着性、户外耐候性等等。掺入到本发明的流体组合物中的低聚物和/或聚合物的量可随例如所得组合物的预期用途、反应性稀释剂的性质、低聚物和/或聚合物的性质和重均分子量等因素在宽范围内变化。低聚物和/或聚合物本身可为直链的、支链的和/或环状的。支链低聚物和/或聚合物往往比分子量相当的直链对应物具有更低的粘度。

[0151] 示例性可聚合低聚物或聚合物包括脂族聚氨酯、丙烯酸类、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、环氧聚合物、聚苯乙烯(包括苯乙烯共聚物)和取代的苯乙烯、含聚硅氧烷的聚合物、氟化聚合物,它们的组合等等。对于某些应用,聚氨酯和丙烯酸酯低聚物和/或聚合物可具有改善的耐久性和耐候性。此类材料还往往易溶于由辐射固化型(甲基)丙烯酸官能化单体形成的反应性稀释剂。

[0152] 由于低聚物和/或聚合物的芳族组分往往具有较差的耐候性和/或较差的耐候性,因此可将芳族组分的含量限制到低于 5 重量%,优选地低于 1 重量%,并且可基本上从本发明的低聚物和/或聚合物和反应性稀释剂中排除。因此,对于形成要用于户外应用的低聚物和/或聚合物,直链、支链和/或环状的脂族和/或杂环族成分是优选的。

[0153] 适用于本发明的辐射固化型低聚物和/或聚合物包括(但不限于):(甲基)丙烯酸酯化氨基甲酸酯(即氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化环氧树脂(即环氧(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化聚酯(即聚酯(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化硅树脂、(甲基)丙烯酸酯化聚醚(即聚醚(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸化油。

[0154] 在制造纳米空隙层过程中所使用的溶剂可以是与所需可聚合材料形成溶液的任何溶剂。溶剂可为极性溶剂或非极性溶剂、高沸点溶剂或低沸点溶剂,并在一些实施例中,溶剂包括多种溶剂的混合物。可选择溶剂或溶剂混合物,以使得形成的纳米空隙层至少部分地不溶于溶剂(或溶剂混合物中的至少一种溶剂)中。在一些实施例中,溶剂混合物可为用于可聚合材料的溶剂和非溶剂的混合物。在一个具体实施例中,不溶性聚合物基质可以是三维聚合物基质,其具有提供三维骨架的聚合物链键合。聚合物链键合可在移除溶剂后抑制层变形。

[0155] 在一些情况下,例如,可在不超过不溶性聚合物基质或其所在基底的分解温度的温度下,通过干燥容易地从充满溶剂的微结构化层中移除溶剂。在一个具体实施例中,将干燥期间的温度保持在低于基底易变形时的温度,如低于基底的翘曲温度或玻璃化转变温

度。示例性溶剂包括直链、支链和环状的烃、醇、酮和醚,包括(例如):诸如 DOWANOL™PM 丙二醇甲醚之类的丙二醇醚;异丙醇、乙醇、甲苯、乙酸乙酯、2-丁酮、乙酸丁酯、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、环己酮、丙酮、芳烃;异佛尔酮;丁内酯;N-甲基吡咯烷酮;四氢呋喃;酯类,例如乳酸酯、乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PM 乙酸酯)、二甘醇乙醚乙酸酯(DE 乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB 乙酸酯)、二丙二醇单甲基乙酸酯(DPM 乙酸酯)、异烷基酯、乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷基酯、乙酸异十三烷基酯或其他异烷基酯、水;这些物质的组合等。

[0156] 在制造纳米空隙层过程中所使用的涂层溶液也可包含其他成分,包括例如引发剂、固化剂、固化促进剂、催化剂、交联剂、增粘剂、增塑剂、染料、表面活性剂、阻燃剂、偶联剂、颜料、抗冲改性剂(包括热塑性或热固性聚合物)、流动控制剂、发泡剂、填料、玻璃和聚合物微球和微粒、包括导电颗粒、导热颗粒的其他颗粒、纤维、抗静电剂、抗氧化剂、光学下转换器(例如荧光体)、紫外线吸收剂等。

[0157] 引发剂(例如光引发剂)可按能有效地促进存在于涂层溶液中的单体发生聚合的量使用。光引发剂的量可根据(例如)引发剂的类型、引发剂的分子量、所得微结构化层的预期应用以及聚合方法(包括例如工艺温度和所用光化辐射的波长)而变化。可用的光引发剂包括(例如)以商品名 IRGACURE™和 DAROCURE™(包括 IRGACURE™184 和 IRGACURE™819)得自汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)的那些引发剂。

[0158] 在一些实施方案中,引发剂混合物和引发剂类型可用于(例如)控制工艺不同区段中的聚合。在一个实施例中,任选的后处理聚合可以是需要热生成的自由基引发剂的热引发聚合。在其他实施例中,任选的后处理聚合可以是需要光引发剂的光化辐射引发聚合。后处理光引发剂可与用于使溶液中的聚合物基质发生聚合的光引发剂相同或不同。

[0159] 可使纳米空隙层发生交联,从而得到更具刚性的聚合物网络。可使用例如 γ 或电子束辐射的高能辐射在含或不含交联剂的情况下完成交联。在一些实施例中,可以将交联剂或交联剂组合加入可聚合的单体、低聚物或聚合物的混合物。交联可在聚合物网络发生聚合期间使用本文其他地方所述的光化辐射源中的任何者进行。

[0160] 可用的辐射固化交联剂包括多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如在美国专利 4,379,201(Heilmann 等人)中所公开的那些,包括 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三/四(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二(甲基)丙烯酸酯;可共聚的芳族酮共聚单体(例如在美国专利 4,737,559(Kellen 等人)中所公开的那些),等等,以及它们的组合。

[0161] 在制造纳米空隙层过程中所使用的涂层溶液还可包括链转移剂。链转移剂优选地在聚合前可溶于单体混合物。合适的链转移剂的实例包括三乙基硅烷和硫醇。在一些实施例中,链转移也可发生于溶剂;然而,这可能不是优选机制。

[0162] 聚合步骤可包括在氧气浓度低的大气环境中使用辐射源。已知氧气可使自由基聚合反应猝灭,从而导致固化程度降低。用于实现聚合和/或交联的辐射源可以是光化辐射(例如波长在光谱的紫外线或可见光区的辐射)、加速粒子(例如电子束辐射)、热辐射(例如热或红外辐射)等。在一些实施例中,能量为光化辐射或加速粒子,因为这种能量可对聚合

和 / 或交联的引发和速率进行极好的控制。另外,光化辐射和加速粒子可用于相对低温下的固化。使用热固化技术时可能需要相对较高的温度来引发能量固化基团的聚合和 / 或交联,而上述技术则避免了可能对相对较高的温度敏感的组分发生降解或蒸发。合适的固化能量源包括UV LED、可见光LED、激光器、电子束、汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、闪光灯、日光、低强度紫外光(黑光)等等。

[0163] 在一些实施例中,粘结剂 510 可包括多官能丙烯酸酯和聚氨酯。该粘结剂 510 可以是光引发剂、多官能丙烯酸酯和聚氨酯低聚物的聚合产物。多官能丙烯酸酯和聚氨酯低聚物的结合可制得更耐用的纳米空隙层 500。聚氨酯低聚物为烯键式不饱和的。在一些实施例中,聚氨酯或聚氨酯低聚物能与丙烯酸酯反应或由丙烯酸酯“封端”,以便能在本文所述的聚合反应中与其他丙烯酸酯反应。

[0164] 在一个示例性工艺中,制备包含多个纳米颗粒(任选的)和溶于溶剂中的可聚合材料的溶液,其中可聚合材料可包括(例如)一种或多种单体。将可聚合材料涂布到基底上并将工具应用到涂层,同时例如通过应用热或光聚合可聚合材料以在溶剂中形成不溶性聚合物基质。在一些情况下,经过聚合步骤之后,溶剂仍可包括一些可聚合材料,但浓度较低。接下来,通过干燥或蒸发溶液除去溶剂,从而得到纳米空隙微结构化层 500,该层包括分散在聚合物粘结剂 510 中的多个空隙 520 或其网络。纳米空隙微结构化层 500 包括分散在聚合物粘结剂中的多个纳米颗粒 540。这些纳米颗粒结合至粘结剂,其中结合可以是物理的或化学的。

[0165] 可在适合使用有机物质、树脂、膜和支承体的温度范围内使用本文所述的工艺制造本文所述的纳米空隙层 500 和半镜面反射型反射镜制品。在许多实施例中,峰值工艺温度(由对准纳米空隙微结构化层 500 的光学温度计测得)可为 200℃或更低、或 150℃或更低、或 100℃或更低。

[0166] 通常,纳米空隙微结构化层 500 对于粘结剂 510 与多个纳米颗粒 540 的任意重量比可具有期望的孔隙度。因此,该重量比通常可为可在应用中期望的任何值。在一些情况下,粘结剂 510 与多个纳米颗粒 540 的重量比为至少约 1:2.5、或至少约 1:2.3、或 1:2、或 1:1、或 1.5:1、或 2:1、或 2.5:1、或 3:1、或 3.5:1 或、或 4:1、或 5:1。在一些情况下,该重量比在约 1:2.3 至约 4:1 的范围内。

[0167] 纳米空隙层可被调控,以在一些情况下具有很少的散射,而在其他情况下具有显著的散射。这可通过选择颗粒类型和 / 或调节颗粒浓度(相对粘结剂的比例)来进行。如果这以适合于形成大团聚物和 / 或大量大尺寸的聚集体的方式进行,这层将是显著的散射体。如果这以适合于形成少量小尺寸的聚集体的方式进行,这层将具有很少的散射。

[0168] 散射和雾度;半球反射率

[0169] 现在转向图 6、图 7、图 8a 和图 8b 以进一步讨论和说明表征光学体所提供的雾度或散射(图 6 和图 7)以及表征光学体的总半球反射率(图 8a 和图 8b)的技术。

[0170] 我们已经提及了一种表征光学体所提供的雾度或散射的方法,即,利用 Haze-Gard Plus™雾度计(可得自马里兰州银泉的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Silver Springs, Maryland))等测量样品的雾度。概括地讲,这样的仪器计算相对于法向偏离超过 4 度的透射光与总透射光之比。

[0171] 图 6 是用于测量透射型光学体 630 的散射或雾度性质的光学系统 600 的示意性侧

视图。例如,所述光学体可以是具有待研究的纳米空隙散射层的光学透明基底,或者其可以是经由遍及层的体积分布的散射中心散射光的另一体或层。系统 600 可以光轴 690 为中心,可相对于所述光轴测量散射角 θ 。系统 600 包括半球 610,所述半球包括球面 605、平坦底面 615 和折射率“ n_h ”。系统 600 还包括待测试的光学漫射膜 630,该光学漫射膜经由光学粘结剂层 620 层合到半球的底面 615。系统 600 还包括光源 640,该光源发射光 645,光 645 优选基本上准直,并且波长涵盖所关注的波长范围或其一部分。还包括光学检测器 650 以用于检测由测试样品 630 散射的光。检测器 650 如图所示活动安装,以能够在一定范围的散射角 θ (例如, -90 至 $+90$ 度) 内进行测量,从而可确定散射强度对散射角的函数关系。

[0172] 光源 640 所发射的光 645 沿着光轴 690 传播,然后被半球 610 内部的光学体 630 散射,该半球具有相对高的折射率 n_h ,即, n_h 远大于空气的折射率。因此,在存在半球的情况下,光学系统 600 测量光学体在高折射率介质中的散射。在示例性实施例中,半球由固体丙烯酸类树脂制成,其直径为 63mm,折射率为约 1.49,并且光源发射光束直径为约 4mm 的白光,但也可适当地选择其他设计参数。理想的是,散射的光线 660 源自半球面 605 的曲率中心附近。因此,光线 660 没有折射或折射很少地透射穿过表面 605,从而允许在空气中提取并测量实心半球内散射的完整半球范围的光。粘结剂层 620 可以是得自明尼苏达州圣保罗市 3M 公司(3M, St Paul, MN)的光学透明的粘结剂 OCA8171™,其折射率为约 1.47,但也可使用其他透明的粘结剂或者耦合凝胶或液体。优选地,层 620 的折射率约等于半球 610 的折射率。在许多情况下,丙烯酸类树脂半球的折射率约等于宽带聚合物 MOF 反射镜膜内的微层的最低折射率。在这样的情况下,在系统 600 中测量光学体 630 的散射分布基本上揭示了当光学体附接或换句话说讲直接光学耦合到 MOF 反射镜膜时,由光学体散射的光如何在 MOF 反射镜膜的微层内传播。

[0173] 如下面进一步描述的,我们发现纳米空隙散射层可被制成呈现这样的散射分布:相对于朗伯散射体,其有利地在散射层内的非常高的传播角下(以及在 MOF 反射镜膜内,具体地讲,MOF 反射镜膜的最低折射率微层内的非常高的传播角下)提供显著减弱的散射。例如,相对于以 0 度散射的光(沿着层或膜的光轴或厚度轴),在一定范围的掠射入射角内(如, 50 至 90 度,或 60 至 80 度,或 60 至 70 度)散射强度会极大地减小。例如,漫射层可通过当由垂直入射可见光束照射时,向具有折射率“ n_s ”(其中 n_s 是漫射层所耦合至的 MOF 反射镜膜内的微层的最小折射率)的基底中的散射分布来表征。散射分布在 0 度的散射角(即,基底内相对于垂直入射光束的偏离角度)处可具有值 S_0 ,在 60 度的散射角处具有值 S_{60} , S_{60} 可小于 S_0 的 10%。散射分布在 70 度的散射角处可具有值 S_{70} ,在 50 度的散射角处具有值 S_{50} , S_{70} 和 S_{50} 也可小于 S_0 的 10%。

[0174] 系统 600 还可被修改为测量当光学体 630 浸入空气中,而非较高折射率 n_h 的半球 610 中时,光学体的散射分布(散射的光强度对角度)。这可通过如下方式进行:移除半球 610 和粘结剂层 620,以使得从其发射光的光学体 630 的主表面暴露于空气,而非暴露于层 620 和半球 610 的较高折射率的介质。这样,检测器 650 检测并测量漫射型光学体 630 在低折射率介质,即,空气中的光散射。

[0175] 表征光学体的散射或雾度的另一方式是利用类似于图 7 所示的系统测量其“传送比”。传送比也可用作描述给定反射器的半镜面反射程度(即,镜面反射对朗伯反射或散射的相对量)的参数。图 7 示出用于测量反射型光学体 730 的散射或雾度性质的光学系统 700。

例如,光学体 730 可以是如图 4a 或图 4b 所示的半镜面反射镜构造,但其可以是散射性质未知的另一反射镜膜或体。

[0176] 在系统 700 中,基本上准直的光束 745 以角度 θ_{inc} 入射,除非相反地另外指明,假设该角度为 45 度。光 745 的波长涵盖所关注的波长范围或其一部分。除非另外指明,光 745 也是非偏振的。光学检测器(未示出)检测由测试样品 730 散射的光,该检测器能够测量相对于光轴或表面法向 790 在向前方向上散射的所有光之和 705,还能够测量相对于表面法向 790 在向后方向上散射的所有光之和 707。向前散射的通量(这里称为“F”)和向后散射的通量(这里称为“B”)可通过在分别由附图标号 705 和 707 表示的立体角度的四分之一球体范围内对反射强度进行积分来获得。给出针对给定样品测量/计算出的值 F 和 B,则该样品的传送比 T 由下式给出:

[0177] $T = (F - B) / (F + B)$ 。

[0178] 纯镜面反射器将不具有背向散射 ($B=0$),因此 $T=1$ 。纯朗伯反射器将具有相等量的背向散射和前向散射 ($F=B$),因此 $T=0$ 。介于 0 和 1 之间的值指示镜面和朗伯反射的混合。在示例性实施例中,例如,本文所讨论的半镜面反射镜构造(例如,图 4a 和图 4b 中概括示出的那些)所呈现的传送比 T 小于 80%,或小于 60%,或小于 40%。在具有高半球反射率(例如,当反射镜膜的后表面接触吸收材料时,至少 97%)和低损耗的半镜面反射镜膜中可提供这样的传送比,其 MOF 反射镜膜元件可具有宽反射谱带,该宽反射谱带对垂直入射光的长波长谱带边缘位于不必大于 1600nm、或 1400nm、或 1200nm、或 1000nm 的波长处。

[0179] 本发明所公开的半镜面反射镜膜构造的另一显著性能在于即使后表面构造与诸如黑胶带或油漆的吸收材料接触时,其也能够具有低吸收和透射损耗。换句话说,即使构造的后表面与吸收材料接触时,本发明所公开的半镜面反射镜膜构造也具有非常高的总反射率或非常高的半球反射率(例如,至少 97%)。图 8a 和图 8b 概括示出的光学系统 800 可用于测量半球反射率。系统 800 包括壳体 810,低损耗、高反射率积分球 812 置于该壳体内。例如,积分球的内表面上可涂布有 Spectralon™ (新罕布什尔州北萨顿的蓝菲光学有限公司(Labsphere, Inc., North Sutton, NH))反射涂层。如图所示,积分球中在相互垂直的取向上切有三个进入孔或口:样品口 812a、光源口 812b 和检测器口 812c。将待测试的一片反射镜构造置于样品口 812a 处(优选使得这一片反射镜基本上填充所述孔或口)。将发射波长涵盖所关注的波长范围或其一部分的光的光源 815 置于口 812b 处,所述光在积分球 812 内以所有的方向反射,这样的光在空气中从所有的方向入射在口 812a 处的反射镜样品上。将检测器(未示出)置于检测器口 812c 处。

[0180] 通过比较两种条件下的检测器输出来获得反射镜样品的半球反射率:一种条件是反射镜样品在样品口 812a 处;一种条件是反射镜样品已被移除,口 812a 打开。然后,可将这些检测器输出之间的差值与样品的半球反射率相关联。在测试样品之前,可用反射率已知的样品来校准系统 800。

[0181] 需要指出的是,特定样品的半球反射率值本身并不指示样品是漫反射器、镜面反射器、还是半镜面反射器。漫反射器、镜面反射器或半镜面反射器中的任一者通常可呈现非常高、非常低、或中间值的半球反射率。然而,本发明所公开的半镜面反射器有利地当半镜面反射器基于高波长谱带边缘接近 900-1000nm 的传统 MOF 反射镜膜时呈现至少 94% 的半球反射率,当半镜面反射器基于高波长谱带边缘接近 1600nm 的宽带 MOF 反射镜膜时呈现至

少 98% 的半球反射率,即使反射器的后表面与吸收材料接触时亦是如此。这些高反射率表明由于吸收和其他因素引起的损耗非常低(这样的损耗分别小于 6% 和 2%)。

[0182] 实例

[0183] 制备纳米多孔低折射率漫射涂层

[0184] 颗粒

[0185] 气相二氧化硅 (f-SiO₂) 和气相氧化铝 (f-Al₂O₃) 颗粒得自麻萨诸塞州比尔里卡的卡博特公司 (Cabot Corporation, Billerica, MA)。TS-530™是疏水表面改性的 f-SiO₂, 表面积为约 225m²/g。Spec-Al100™是 f-Al₂O₃, 面积大约为 95m²/g。这些气相金属氧化物颗粒作为干燥粉末获得。为了改善将这些颗粒混合为涂层制剂的质量,首先将干燥粉末放入所需溶剂的 10% 固体预混物中。异丙醇或甲基乙基酮可互换地用于 TS530,水用于 Spec-Al100。在溶剂中利用低剪切气动的实验室混合机来混合干燥粉末,然后是配备有 3 刀桨叶的高剪切气动的实验室混合机,直到颗粒均匀分散。

[0186] Cabo-Sperse PG002™和 Cabo-Sperse1020K™(麻萨诸塞州比尔里卡的卡博特公司 (Cabot Corporation, Billerica, MA)) 是 f-SiO₂于水中的 20% 固体分散体。

[0187] 聚四氟乙烯 (PTFE) 微粉 F-300™得自纽约州柏油村的微粉技术构思 (Micropowder Technologies of Tarrytown, NY)。Sekisui-MBX-5™(纽约州纽约市的积水(美国)公司 (Sekisui-USA, New York, NY)) 是 5-8 微米小珠形式的交联聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。利用与上面针对干燥粉末金属氧化物所描述的工序相同的工序来分散这两种类型的无孔漫射体小珠。

[0188] 粘结剂树脂

[0189] Dyneon THV-220™(明尼苏达州欧克戴尔的丹尼昂有限责任公司 (Dyneon LLC, Oakdale, MN))是由四氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯单体制成的含氟热塑性塑料。Dyneon FC2145™(明尼苏达州欧克戴尔的丹尼昂有限责任公司 (Dyneon LLC, Oakdale, MN))是由偏二氟乙烯和六氟丙烯单体制成的含氟弹性体。为了用于制备涂层混合物,首先将 THV-200 小球按照 12% 固体溶解于 97% 甲基乙基酮和 3% 乙酸丁酯的混合物中。将胶状 FC2145 同样按照 10% 固体溶解于甲醇中。通过搅拌在 80-90 °C 下将聚乙烯醇 PVA-235™(德克萨斯州休斯敦的可乐丽(美国)公司 (Kuraray-USA, Houston, TX))按照 7% 固体溶解于水中。PMMA V0-44™(罗门哈斯公司,密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical Co., Midland, MI) 的全资子公司)是甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物。

[0190] Ebecryl18807™(佐治亚州士麦那的氰特工业公司 (Cytec Industries, Inc., Smyrna, GA))是聚氨酯丙烯酸酯大分子单体 (PUA)。利用 1%Esacure KB-1™(意大利加拉拉泰的蓝宝迪股份公司 (Lamberti S.p.A., Gallarate, Italy))作为光引发剂通过紫外线辐射使包含 PUA 的涂层固化。使用 Light Hammer6™(马里兰州盖瑟斯堡的辐深公司 (Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD))系统,其采用 100% 功率下的 500 瓦 H- 灯。用干燥氮气吹扫 UV 固化室。使被涂布的膜在 40fpm 下暴露于 UV 光达 2 次。

[0191] SPU-5K 是由 1,3- 氨丙基聚二甲基硅氧烷与间四甲基二甲苯二异氰酸酯之间的反应形成的有机硅聚脲,如美国专利 No. 6,355,759 (Sherman 等人)的实例 23 中所述。

[0192] 用于手动铺展的涂布工艺

[0193] 通过在膜基底上涂布低折射率涂层溶液来制备光学品质优良的小型实验室用

手动铺展涂层。利用型号为 4900™ (密歇根州罗彻斯特山的易高公司 (Elcometer Inc., Rochester Hills, MI)) 的水平 14 × 11 英寸 (35.6cm×27.9cm) 真空台来保持膜平坦。利用绕线涂布棒或“迈耶棒”(纽约州韦伯斯特的 RD 精化公司 (RD Specialties, Webster, NY)), 或者对于较薄的涂层, 利用刮刀(可得自密歇根州罗彻斯特山的易高公司 (Elcometer Inc., Rochester Hills, MI)), 来将涂层溶液均匀地铺展在 PET 膜上。将标准的一片白纸 (8.5×11in) 置于真空台与光学膜之间, 以防止与真空台相关的涂层缺陷。利用脱气溶液制备各涂层, 以避免诸如气泡和表面开裂的光学缺陷。将 5-8mL 的涂层溶液样品置于膜的顶部附近, 利用 45 号或 30 号迈耶棒将涂层铺展, 从而分别得到具有 4.5 或 3.0 密耳 (114 或 76.2 微米) 的标称润湿厚度的涂层。当使用刮刀时, 2 至 4 密耳 (50.8-101.6 微米) 的刮刀间隙分别得到具有 1 至 2 密耳 (25.4 至 50.8 微米) 的标称润湿厚度的涂层。允许各润湿涂层在室温下风干约 2-3 分钟, 然后将标本小心地转移到平坦的玻璃片上并置于设定为 50C 的鼓风烘箱中, 以彻底干燥。用适当尺寸的倒置铝盘覆盖涂层, 以减少由于烘箱中的空气流动而在膜上引起的干燥图案。

[0194] 针对实例 4-6 中的 UV 固化涂布制品修改所述工艺。在涂布之后, 将样品简单地在室温下干燥, 然后在 85C 下彻底干燥达 2 分钟。然后利用上述工序使涂层固化。

[0195] 用于自动涂布的涂布工艺

[0196] 涂布机使用狭槽式模头, 膜基底被支撑于支撑辊上。调节狭槽式模头与支撑辊之间的间隙以适应所述膜, 以在整个膜上生成稳定的涂层。使用 2.93cc/rev Zenith™ 齿轮泵 (北卡罗来纳州门罗的天顶泵公司 (Zenith Pumps, Monroe, NC)) 通过 30 微米过滤器 (日本东京的 Roki 技术有限公司 (Roki Techno Co, Ltd., Tokyo, Japan)) 将涂层溶液抽吸到狭槽式模头中。当要涂布 MOF 反射镜膜时, 首先将其在氮气氛中暴露于 750mJ/cm² 电晕放电。当要涂布预涂 PET 膜时, 无需额外的表面准备。在施加涂层之后, 将膜在 80C 的喷射烘箱中干燥, 风速为 20m/s, 停留时间为约一分钟。除非另外指明, 涂布速度为 15 英尺/分钟 (4.57m/min), 涂布宽度为 10 英寸 (25.4cm)。

[0197] 基底膜

[0198] 对于一些光学测量, 使用 2 密耳 (50 微米) 预涂 PET 膜 689™ (弗吉尼亚州切斯特的杜邦-帝人薄膜 (美国) (DuPont - Teijin Films USA, Chester, VA))。利用类似于 3M Vikuiti 增强镜面反射器 (ESR)™ (明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司) 的宽带反射镜膜基底来制备示例性半镜面反射镜膜。市售膜的长波长谱带边缘位于约 900-1000nm 的区域内 (对于垂直入射光而言)。通过以本领域已知的方式修改制备工艺, 即, 通过经例如美国专利 6,783,349 (Neavin 等人) 中所述那些方法修改光学层组或光学叠堆结构 (层厚度分布), 通过改变层组或叠堆数量, 和 / 或通过改变总层数, 制备高波长谱带边缘扩展至 1200nm、1400nm 和 1600nm 的膜。

[0199] 折射率、光学透射率、雾度和清晰度测量

[0200] 在制备于 PET 膜基底上的示例性涂层上获得这些光学测量值, 因为反射镜膜基底是高度反射性的, 因此无透射。

[0201] 利用 Metricon 2010M™ 棱镜耦合器 (新泽西州彭宁顿的麦崔康公司 (Metricon Corp., Pennington, NJ)) 通过棱镜耦合方法确定折射率 (RI) 值。确定 633nm 处的 RI (n)。雾度较高的涂层的折射率的准确确定最好通过经带涂层膜的 PET 侧在 TM 偏振态下测量折

射率来确定。在这一工序中,棱镜与涂层膜的 PET 侧耦合,从 $n=1.55$ 至 $n=1.05$ 扫描 RI 测量值。这一方法检测到两个临界角转变;一个与大约 $n=1.495$ 处的 PET-棱镜界面相关,另一个与 PET-低折射率涂层界面相关。由于该第二转变常常并不急剧,所以分析 Metricon 原始数据以利用 200 点平滑分析程序确定该第二转变临界角,将其应用于该第二临界角的拐点上方和下方的区域。从平滑的数据确定两个线性区域,这两条线的交点对应于曲线拐点,因此对应于低折射率涂层的 RI 或有效 RI。

[0202] 利用 BYK-Gardner Haze Gard Plus™ (马里兰州哥伦比亚市的毕克-加特纳(美国)公司(BYK-Gardner USA, Columbia, MD))确定透射率、雾度和清晰度值。记录的数据表示从带涂层膜上的不同区域采集的至少 3 个测量值的平均值。

[0203] 半球反射率(%R) 测量

[0204] 利用积分球方法测量半球反射率。所述设备示于图 8a 和图 8b 中,并且上面已经进行了描述。半球反射率是样品的总反射率,即,在所有入射角上积分的反射率。

[0205] 将积分球设置为使得任何时候均不直接对样品成像。入射光入射在积分球上并被漫反射。然后,反射光以所有的入射角入射在样品上。利用 ProMetric PR-650™ 相机(华盛顿州雷德蒙德的辐射成像公司(Radiant Imaging, Inc., Redmond, WA))在样品口处测量随波长的变化的强度。

[0206] 针对各测试采集两个测量值,将其用于计算反射率。首先在样品口上具有样品的情況下测量强度,然后移除样品,在口打开的情况下测量强度。这些强度之比是腔增益。然后,从增益公式解出各波长的样品反射率。增益公式为:

$$[0207] \quad g(\lambda) = \frac{1}{1 - R_{\text{sample}}(\lambda) * R_{\text{cavity}}(\lambda)}$$

[0208] 其中 g 是腔增益, R_{sample} 是样品的反射率, R_{cavity} 是腔的反射率, λ 是光的波长。通过首先测量已知的反射率标样,然后从增益公式解出腔反射率来获得腔反射率。使用 Spectralon 参照靶 SRT-99-050™ (新罕布什尔州萨顿的蓝菲光学公司(Labsphere, Inc., Sutton, NH))。

[0209] 为了计算 %R 损耗,进行两次测量。首先记录漫反射器膜的反射率。然后,在吸收材料(黑色乙烯胶带)层合到膜的背面的情况下记录漫反射器膜的反射率。吸收材料允许未被光学叠堆反射并且通常将通过全内反射反射的光逸出,因此第一和第二测量之间的反射率差值是穿过光学叠堆漏出的光量的度量。因此,可取的是使 %R 损耗值尽可能低。

[0210] 光传送比(Tr) 测量

[0211] 利用图 7 中示意性示出并在上面描述的设备来测量传送比。传送比本质上描述了给定反射器或其他元件的镜面或半镜面反射程度。已公布的专利申请 W02008/144644 中给出了关于传送比及其在光学系统设计中的用途的全面描述。

[0212] 半镜面反射程度或传送比 Tr 可通过下面的公式描述:

$$[0213] \quad \text{Tr} = (R_F - R_B) / (R_F + R_B)$$

[0214] R_F = 向前散射光分量的通量

[0215] R_B = 向后散射光分量的通量

[0216] 其中 Tr 可在从 -1 ($R_F=0$, 回射) 至 0 ($R_F=R_B$, 朗伯反射) 至 1 ($R_B=0$, 纯镜面反射) 的范围内。 R_F 和 R_B 可通过在所有立体角度内对反射强度积分来获得。Tr 小于零的情况($R_B > R_F$),

膜构造被视为回射的,因为被引导回光源的光多于被向前反射的光。

[0217] 对于任何实际的反射或透射元件,Tr 取决于光的入射角。出于本专利申请的目的,除非另外指明,在 45 度的入射角 (aoi) 下确定 Tr。

[0218] 为了测量传送比,使用具有可选的反射模式的 ConoScope™ (德国卡尔斯鲁厄的 Autronic-Melchers 公司 (Autronic-Melchers, Karlsruhe, Germany))。为了测量 Tr,以特定入射角 (45 度) 照射样品,然后利用 2mm 孔径通过 ConoScope 测量反射光。使用 Autronic 软件利用上式从该数据计算 Tr。

[0219] 实例 1

[0220] 将 50g 的甲醇和 15g 的 TS530 充入 400mL 的塑料实验室烧杯中,该烧杯配备有气动的 3 刃桨式搅拌器。以小部分将 TS530 粉末添加到搅拌的甲醇中以帮助分散。搅拌器首先缓慢运行,直到颗粒被溶剂润湿。混合物变得非常粘稠,缓慢添加另外约 50g 的甲醇。有必要使用木制刮刀反复将粘附到烧瓶侧面的颗粒推回混合物中。一旦所有颗粒均浸入溶剂中,搅拌速率就增大,另外添加少量甲醇。发现最终混合物的固体含量为 14%。在储存期间,将颗粒混合物置于设定在低速的标准实验室摇动器上,以确保颗粒不会从混合物沉积。利用相同的混合设备,将 30g 的 10%FC2145 甲醇溶液充入 200mL 的塑料烧杯中,混合机被设定为低速。将 64g 的 TS530 甲醇混合物 (其在 14% 固体下对应于 9g 的 TS530 固体) 添加到聚合物溶液中。该添加极大增加了混合物的粘度,增大搅拌速率以确保彻底混合。在组分完全混合之后,将最终混合物转移到棕色玻璃瓶中,密封并置于实验室混合机上,以防止颗粒从混合物沉积。

[0221] 将涂层混合物涂布到带宽为 400nm 至 1600nm 的上述宽带反射镜膜基底上。使用上述手动铺展涂布工艺。

[0222] 实例 2-6

[0223] 以与实例 1 相同的方式制备实例 2-6,不同的是溶剂和树脂改变,如表 1 所示。

[0224] 实例 7-8

[0225] 用于制备实例 7 和 8 的样品的涂层混合物由 PVA-235 与气相二氧化硅分散体 Cab-O-Sperse PG002™ 的混合物来制备。Poly Cup172™ (PC172) 用作制剂中的交联剂。PC172 是聚酰胺-环氧氯丙烷聚合物,可作为 12% 固体水溶液得自新泽西州纽华克的大力神公司 (Hercules Corp. of Newark, DE)。将 100g 的去离子水、0.5mL 的氢氧化铵 (30 重量 %) 和 2.0g 的 PC172 (基于 PVA 含量,2.5 重量 %) 添加到 800mL 的塑料烧杯中,并用搅拌棒彻底混合。然后添加 300g 的 Cab-O-Sperse PG002 气相二氧化硅分散体 (在水中 20 重量 %) 和 2.0g 的表面活性剂 Tergitol Min-Foam1X™ (密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical of Midland, MI)) (在水中 10 重量 %)。一旦这些材料充分混合,就将 138.8g 的 7.2 重量 %PVA235 溶液和另外 160g 的去离子水添加到混合物,然后用搅拌棒进一步搅拌。将涂层混合物转移到 1L 的单口圆底烧瓶中,并置于 40C 和 600mm Hg 真空下的 Rotovap 上以使混合物脱气。将混合物的最终固体含量调节为 10 重量 %。基于干重计,最终混合物具有 1 份数的 PVA 树脂至 6 份数的二氧化硅 (14.3 重量 %PVA)。使用与实例 1 相同的基底和涂布工艺。

[0226] 表 1. 宽带反射镜膜上的纳米多孔低折射率涂层的 Tr 和 %R 损耗值

[0227]

实例	重量%和树脂类型	重量%和颗粒颗粒	溶剂	润湿厚度	Tr(45°)	%R 损耗
1	25% FC 2145	75% TS 530	甲醇	1.5 密耳	0.44	0.86
2	25% SPU-5K	75% TS 530	异丙醇	1.5 密耳	0.24	0.91
3	25% PMMA	75% TS 530	乙酸乙酯	1.5 密耳	0.49	0.75
4	25% PUA	75% TS 530	异丙醇	0.7 密耳	0.98	1.06
5	25% PUA	75% TS 530	异丙醇	1.5 密耳	0.49	0.92
6	25% PUA	75% TS 530	异丙醇	3.0 密耳	0.23	0.88
7	14.3% PVA	85.7% PG002	水	1.2 密耳	0.97	0.57
8	14.3% PVA	85.7% PG002	水	3.0 密耳	0.73	0.56

[0228] 实例 9-11

[0229] 用于制备实例 9-11 的样品的涂层混合物利用与实例 7-8 相同的工序制备,不同的是批量大小增加至 3000g,交联剂 PC172 被氮丙啶 CX100™ (特拉华州威明顿的 DSM 公司 (DSM, Wilmington, DE)) 代替。基于 PVA 固体计,按照 5 重量 % 添加 CX100。使用实验室气动混合机以方便混合处理。使用具有不同带宽的若干不同的基底膜,如表 2 所示。利用先前描述的自动涂布工序涂布所有样品,将涂层混合物调节为 15 重量 % 固体。

[0230] 比较例 C1-C4

[0231] 利用低折射率树脂 THV220 和无孔漫射体颗粒 PTFE 微粉 F300 制备比较例 C1。利用与实例 1-6 所用相同的工序来混合颗粒(或“小珠”)和树脂,不同的是将 PTFE 小珠加载量和树脂加载量调节为如表 2 中所示,批量大小增大至 3000g。相同地制备比较例 C2-C4,不同的是 10 重量 % 的 PTFE F-300 被 Spec A1100™代替,以提高涂层的光散射效果。对于这些比较例,总树脂与小珠之比保持恒定。

[0232] 表 2. 对带宽、Tr 和 %R 损耗的影响

[0233]

实例	重量%和树脂类型	重量%和颗粒类型	膜带宽	溶剂	润湿涂布重量(g/min)	Tr(45°)	%R 损耗
9	14.3% PVA	85.7% PG002	400-1600nm	水	50	0.60	0.50
10	14.3% PVA	85.7% PG002	400-1400nm	水	50	0.84	0.30
11	14.3% PVA	85.7% PG002	400-1200nm	水	30	0.83	0.20
C1	33% THV	67% PTFE	400-1600nm	MEK	57	0.61	1.5
C2	33% THV	60% PTFE 7% Al2O3	400-1600nm	MEK	43	0.5	2.53
C3	33% THV	60% PTFE 7% Al2O3	400-1400nm	MEK	40	0.35	3.3
C4	33% THV	60% PTFE 7% Al2O3	400-1200nm	MEK	40	0.41	4.9

[0234] 所述光学数据表明,与比较的漫射涂层相比,反射镜膜上的示例性纳米多孔涂层具有非常低的 %R 损耗。

[0235] 实例 12-15

[0236] 用于制备实例 12-13 的样品的涂层混合物包含 PVA-235 与气相二氧化硅分散体 Cab-O-Sperse1020K™。将 138.8g 的 7.2 重量 %PVA235 溶液(基于干重计, 10.0g PVA235)充入 800mL 的塑料烧杯中, 然后添加 2.0g 的 10 重量 %Tergitol Min-Foam1X™和 1mL 的浓缩氢氧化铵溶液。使用搅拌棒彻底混合这些组分。添加 300g 的 Cab-O-Sperse1020K™(在水中 20 重量 %), 然后添加 260g 的去离子水。在彻底混合之后, 将内容物转移到 1L 的单口圆底烧瓶中, 并置于 40C 和 600mm Hg 真空下的旋蒸仪(Rotovap)上以使混合物脱气。将最终固体调节为 10 重量 %。基于干重计, 最终混合物具有 1 份数的 PVA 树脂至 6 份数的二氧化硅 (14.3 重量 %PVA)。

[0237] 以相同的方式制备用于制备实例 14-15 的样品的涂层混合物, 不同的是将树脂与二氧化硅之比调节为 1:4 (20 重量 %PVA)。利用上述自动涂布工艺施加涂层混合物。按照 30 和 50mL/min 的涂布重量将涂层施加到带宽为 400-1600nm 的宽带反射镜膜。光学特性总结于表 3 中。

[0238] 比较例 C5-C6

[0239] 使用含氟聚合物 + 涂层混合物来制备比较的半镜面双层涂层。第一层为 2.7-3 微米厚、低雾度、低折射率的 THV 层 (THV200, n=1.36)。第二层(顶层)为常用的体漫射组合物。底部 THV 低折射率层从 12%MEK/BA 溶液(如前所述)涂布到带宽为 400-1600nm 的反射镜膜上。利用上述自动涂布工艺以 132ml/min 的流速施加 THV 涂层溶液。使用与实例 12-15 中相同的基底。涂布有该 THV 层的宽带反射镜膜成为包含聚乙烯缩丁醛 (PVB)、SR454™和 Sekisui-MBX-5™漫射小珠的无孔漫射层的输入膜。Butvar74™(PVB-74)得自密苏里州圣路易的首诺公司 (Solutia Inc. St. Louis Mo)。在添加漫射小珠之前, 将该聚合物以 10% 固体溶解于 93/7 异丙醇 / 丙酮中。SR454™是甲氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(得自宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Corp., Exton, PA.))。最终漫射涂层混合物包括在 93/7IPA/ 丙酮溶剂共混物中, 14 重量 % 的 (PVB-74+SR454) 与 PMMA 小珠的 33/67 重量 % 共混物。PVB-74+SR454 的树脂混合物包括 55 重量 % 的 PVB-74 和 45 重量 % 的 SR454。为了确保小珠彻底分散, 利用在 4000rpm 下运行 5 分钟的 PreMax™单级转子-定子混合机(纽约州哈帕克的查理斯·罗斯父子公司 (Charles Ross&Son Co., Hauppauge, NY)) 以高剪切混合涂层混合物。利用自动涂布工序以 30 和 50mL/min 的流速将涂层溶液施加到 THV 层, 以生成干燥涂层厚度为 6 和 8 微米的两个比较例。利用 0.5 重量 % 的 Esacure KB-1™作为光引发剂(基于 SR454 含量计), 将干燥的涂层暴露于 600W H- 灯以 UV 固化。光学特性总结于表 3 中。

[0240] 表 3. 单层纳米多孔漫射低折射率涂层与双层 + 漫射涂层相比

[0241]

实例	重量%和树脂类型	重量%和颗粒类型	溶剂	润湿涂布重量(mL/min)	重量%固体	Tr (45°)	%R 损耗
----	----------	----------	----	----------------	-------	----------	-------

[0242]

12	14.3% PVA	85.7% 1020K	水	30	10%	0.96	0.6
13	14.3% PVA	85.7% 1020K	水	50	10%	0.69	0.8
14	20% PVA	80% 1020K	水	25	10%	0.64	0.8
15	20% PVA	80% 1020K	水	50	10%	0.18	0.6
C5	33 重量% PVB/SR454	67% PMMA MBX-5	97/3 异丙醇 / 丙酮	22	17%	0.86	1.0
C6	33 重量% PVB/SR454	67% PMMA MBX-5	97/3 异丙醇 / 丙酮	40	17%	0.45	1.1

[0243] 实例 16-18

[0244] 用于制备实例 16 和 17 的样品的涂层混合物分别与实例 12 和 13 所述相同。利用与实例 12 相同的工序制备用于制备实例 18 的样品的涂层混合物,不同的是树脂与二氧化硅之比被调节为 1:3 (25 重量 %PVA)。利用手动铺展技术在 4 和 8 密耳的润湿厚度下进行涂布,涂层混合物被调节至 10 重量 % 固体。将涂层施加到 PET 膜,使得可测量要求透明(非反射镜)样品的涂层的光学特性。如前所述测量光学特性。8 密耳润湿厚度的样品的结果示出于表 4 中。

[0245] 表 4. 透明 PET 膜上的涂层光学特性

[0246]

实例	重量 % 和树脂类型	重量 % 和颗粒类型	透射率	雾度	透明度	RI(n)
16	14.3%PVA	85.7%1020K	64%	100%	2%	1.164
17	20.0%PVA	80.0%1020K	55%	100%	8%	1.191
18	25.0%PVA	75.0%1020K	47%	100%	12%	1.204

[0247] 图 9b 示出实例 16-18 的样品上的另外的光学测试的结果。绘制随角度变化(相对于法向测量)的散射强度。使用图 6 所示的设备(如前所述)来生成曲线。曲线 918 涉及以 4 密耳润湿厚度涂布的实例 16。曲线 922 涉及以 8 密耳润湿厚度涂布的实例 16。曲线 914 涉及以 4 密耳润湿厚度涂布的实例 17。曲线 916 涉及以 8 密耳润湿厚度涂布的实例 17。曲线 912 涉及以 4 密耳润湿厚度涂布的实例 18。曲线 920 涉及以 8 密耳润湿厚度涂布的实例 18。

[0248] 曲线 916 在零角度处的小峰值与光学“穿通”现象有关,为了清晰起见已从其他曲线去除。可以看到各曲线呈现出独特的半镜面“标记”- 约 +/-45 度内有明显的散射强度,在更高角度处很少或没有散射强度,散射强度在从 -25 度至 +25 度的明显范围内趋于平坦。

[0249] 实例 19-21

[0250] 在这些实例中,制备包括纳米多孔低雾度低折射率涂层和无孔漫射涂层的 3 层半镜面反射镜。使用与实例 9 中所用相同的涂层混合物来涂布宽带反射镜膜基底。利用上述自动涂布工序以 50g/min 的抽吸速率将该混合物涂布到宽带膜上,以生成干燥厚度大约为 8 微米的多孔低折射率涂层。然后,将用于制备比较例 C4 和 C5 的漫射涂层溶液按照三种不

同的涂布重量涂布在该已涂布一次的膜上并固化,以生成实例 19-21 的带涂层的半镜面涂层。光学特性如表 5 中所示。还包括实例 9 的结果以便于比较。

[0251] 比较例 C7

[0252] 就像实例 21 一样制备比较例 C7,不同的是并未首先用纳米多孔低雾度低折射率层涂布宽带反射镜膜。无孔漫射涂层直接施加于基底膜。光学特性如表 5 中所示。

[0253] 表 5. 包括纳米多孔低雾度低折射率涂层和无孔漫射涂层的 3 层半镜面反射镜

[0254]

实例	重量%和树脂类型	重量%和颗粒类型	漫射体	漫射体润湿涂布重量(g/min)	Tr(45o)	%R 损耗
9	14.3% PVA	85.7% PG002	无	0	0.60	0.50
19	14.3% PVA	85.7% PG002	PVA/SR454 PMMA	35	0.25	0.7
20	14.3% PVA	85.7% PG002	PVA/SR454 PMMA	25	0.10	0.6
21	14.3% PVA	85.7% PG002	PVA/SR454 PMMA	20	0.094	0.7
C7	无	无	PVA/SR454 PMMA	20	0.92	4.8

[0255] 还通过与实例 16-18 相同的工序测试比较例 C7 的膜的随角度变化的散射强度。结果作为图 9a 中的曲线 910 示出。与图 9b 中的所有曲线相比,可以看出 C7 膜更接近朗伯散射体,其在 $\pm 75^\circ$ 的更高的角度内呈现出明显的散射强度,因此其不像半镜面反射镜一样有效。

[0256] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求书中用来表示数量、特性量度等的所有数值都应当理解为由术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则本说明书和权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域内的技术人员利用本专利申请的教导内容想要获得的所需特性而改变。每个数值参数并不旨在将等同原则的应用限制在权利要求书范围内,至少应该根据所记录的有效数位的数目和通过应用惯常的四舍五入法来解释每个数值参数。虽然本发明的大致范围中列出的数值范围和参数是近似值,但就任何数值均在本文所述具体实例中列出来,其记录尽可能地精确并合理。然而,任何数值可以包含与测试或测量限制相关的误差。

[0257] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下,对本发明的各种修改和更改对于本领域内的技术人员将显而易见,而且应当理解,本发明不限于本文所列出的示例性实施例。例如,除非另外指明,否则读者应当假设,所公开的一项实施例的特征也可应用于所公开的所有其他实施例。还应当理解,本文引用的所有美国专利、专利申请公开案和其他专利和非专利文档均在不与上述公开内容相抵触的情况下以引用方式并入。

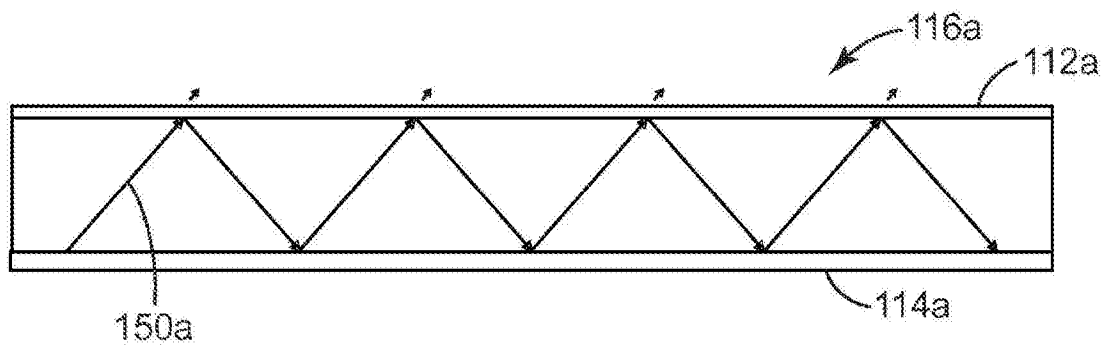


图 1a

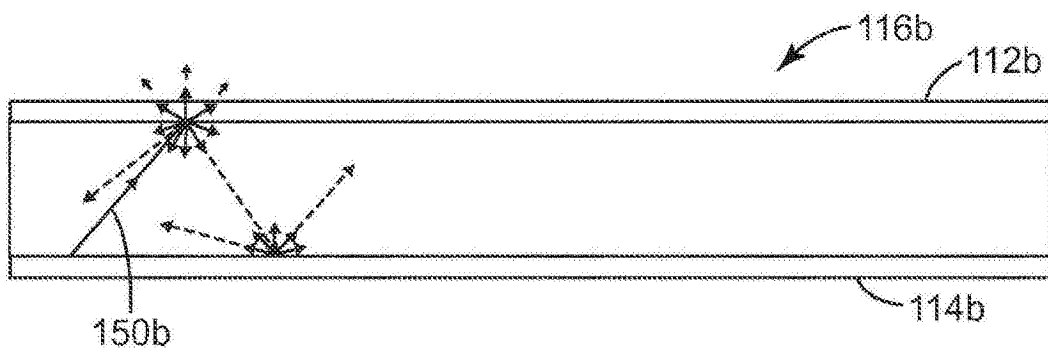


图 1b

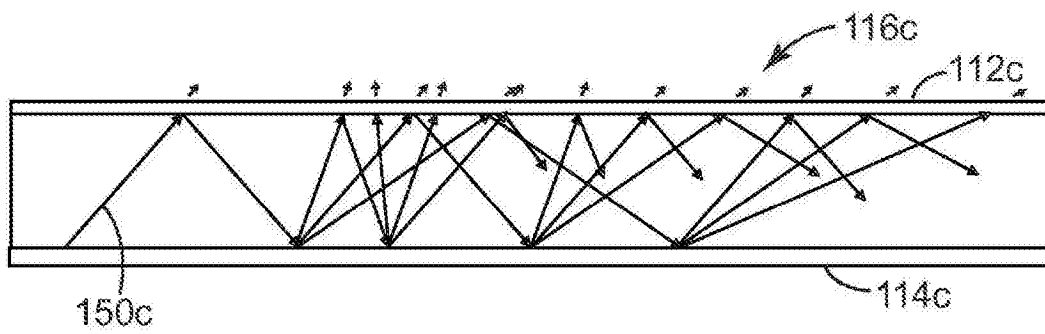


图 1c

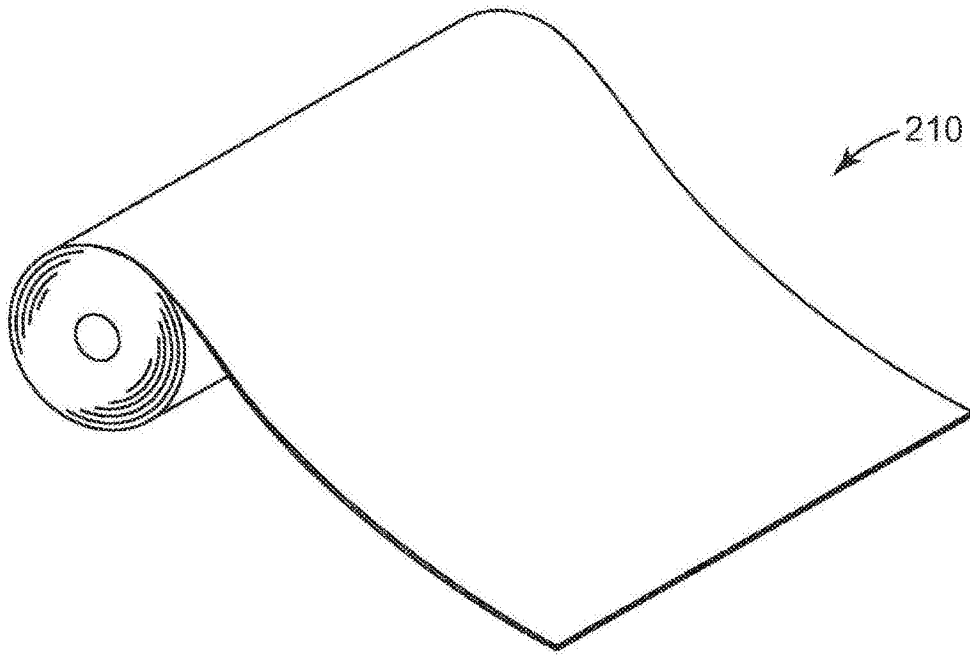


图 2a

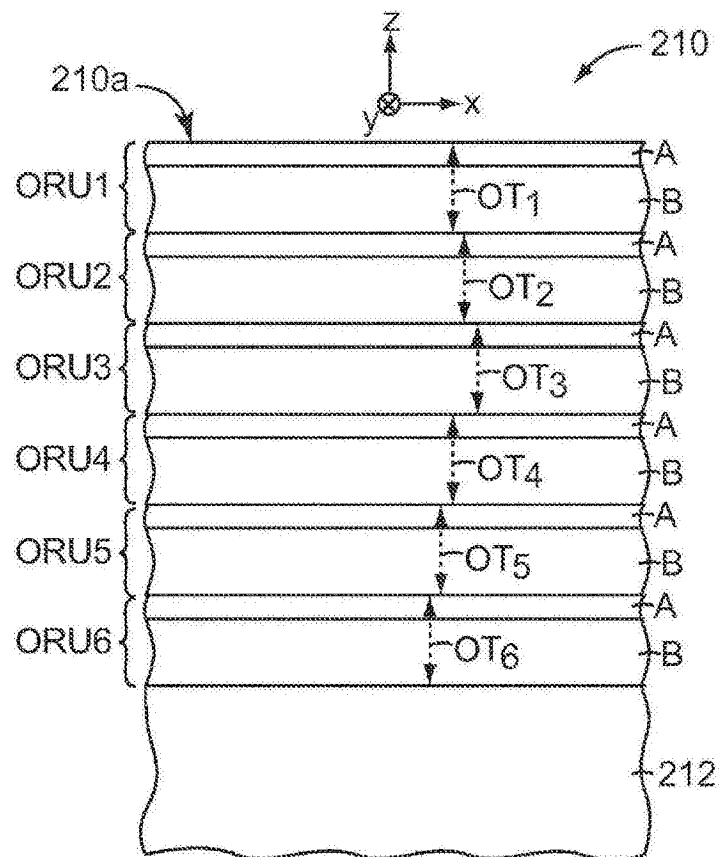


图 2b

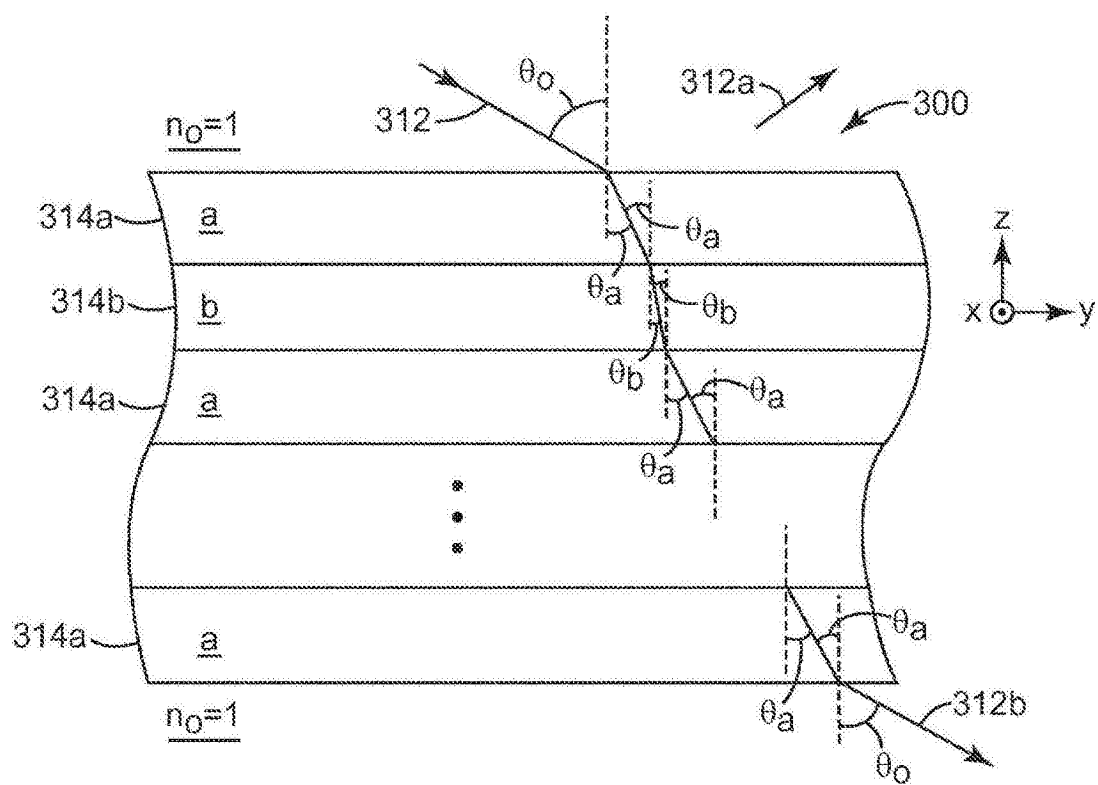


图 3a

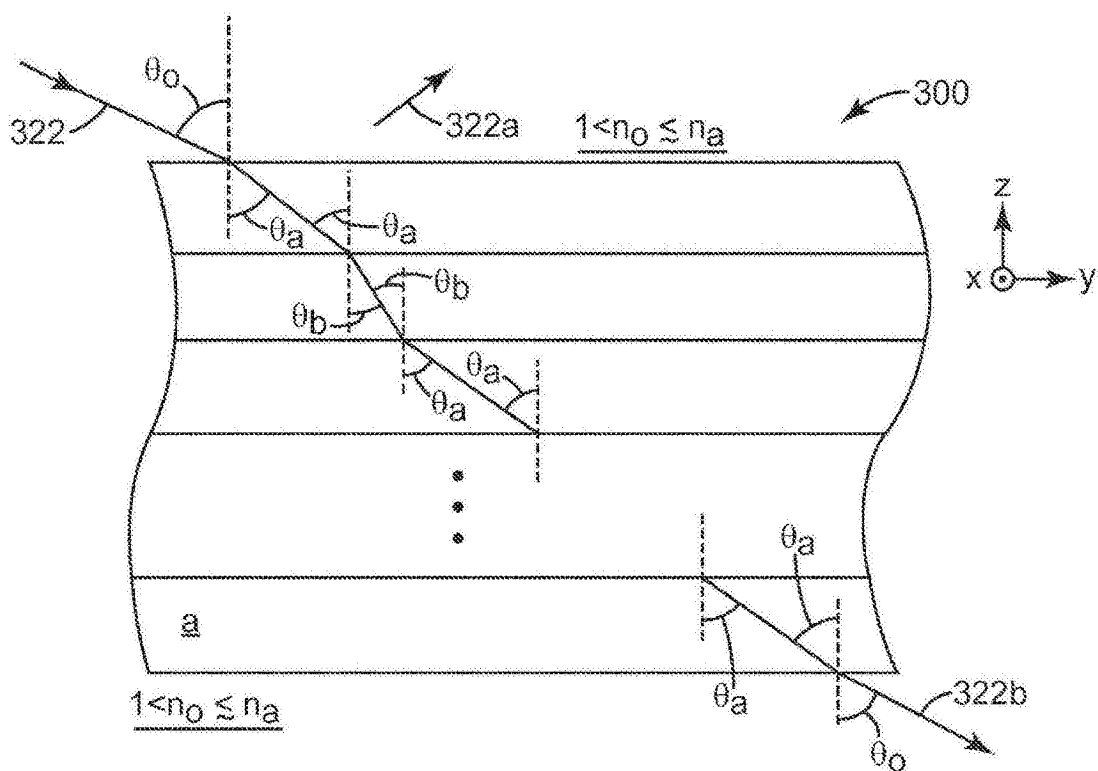


图 3b

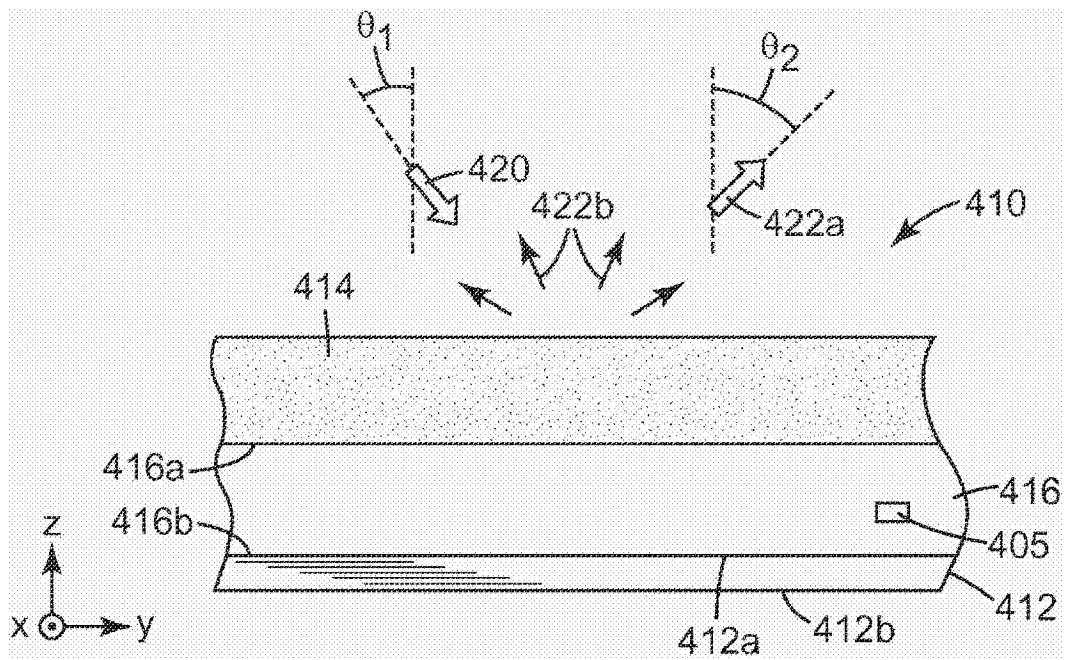


图 4a

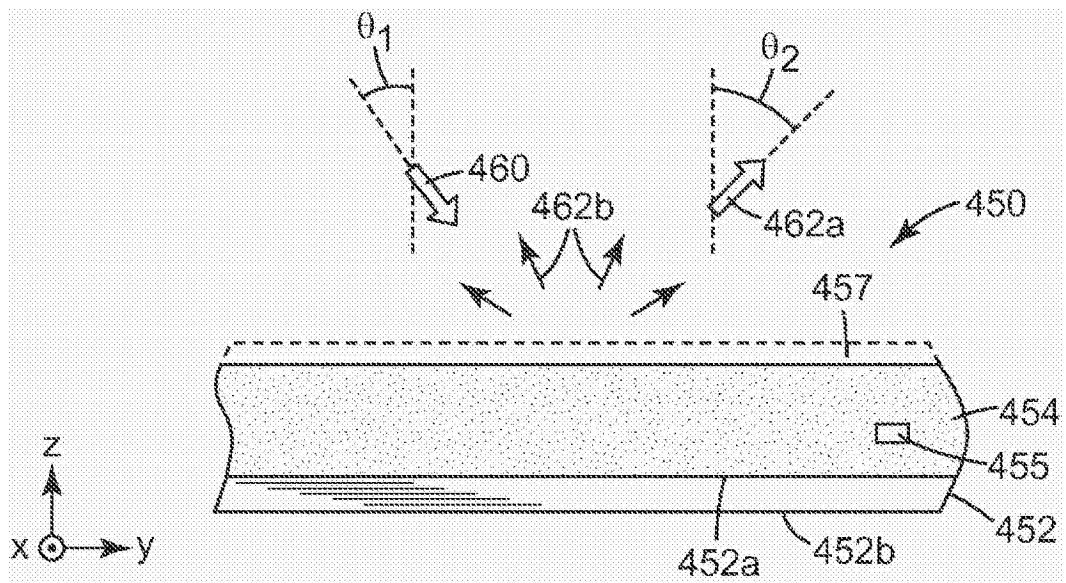


图 4b

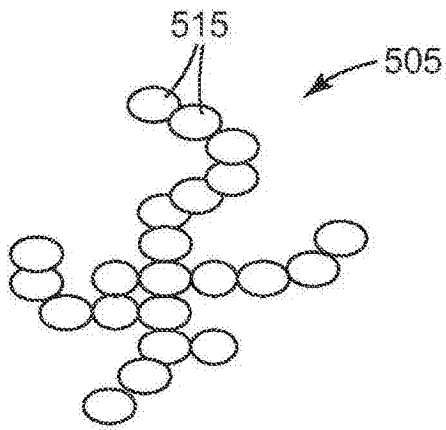


图 5a

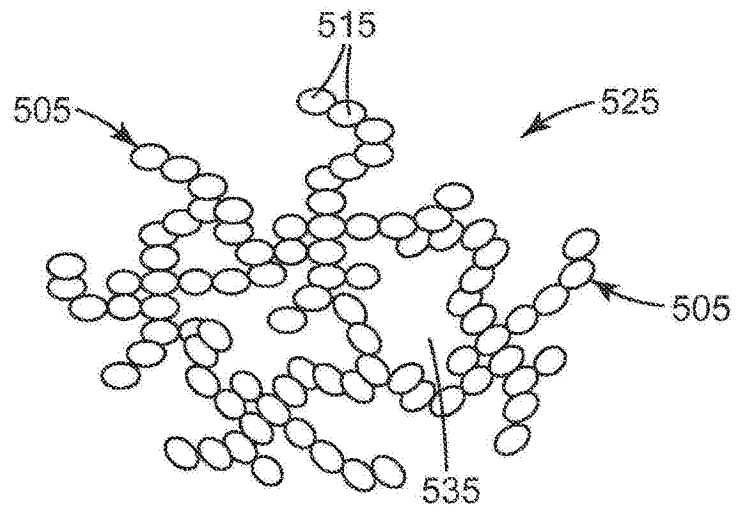


图 5b

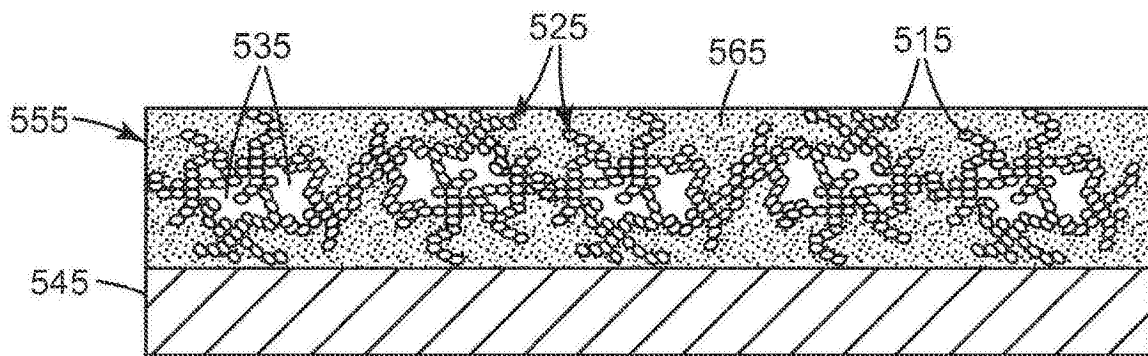


图 5c

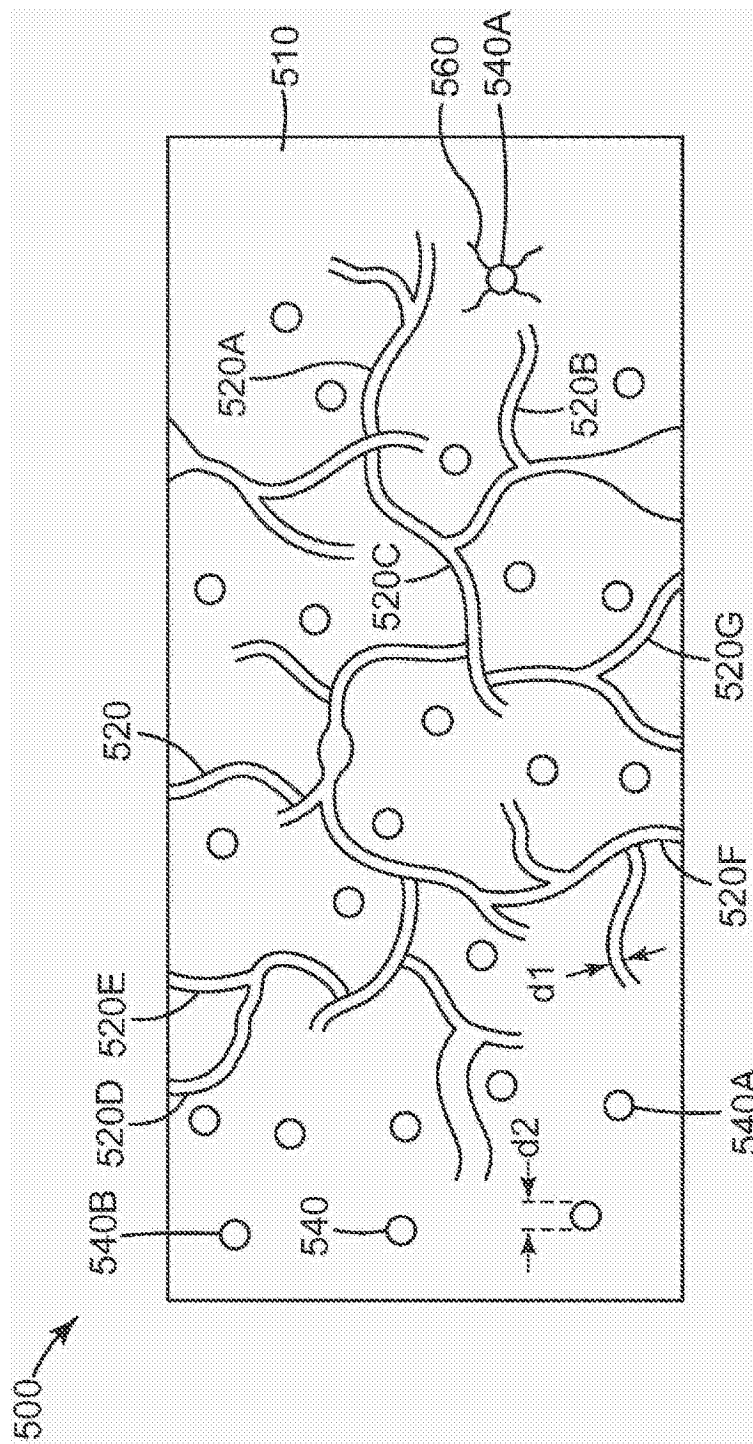


图 5d

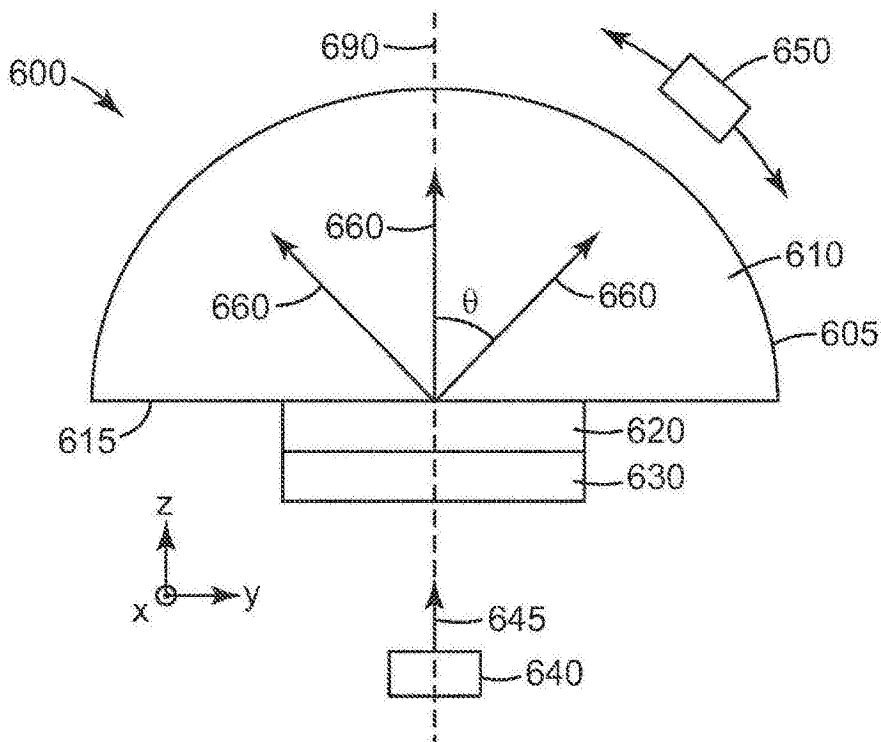


图 6

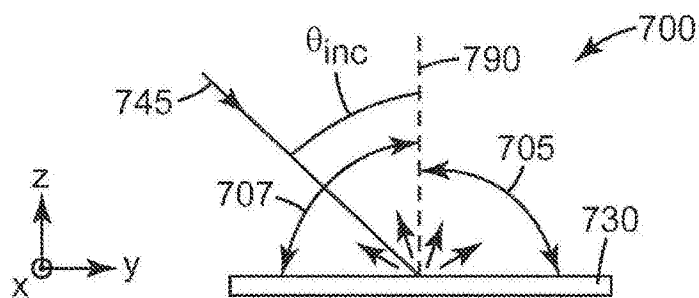


图 7

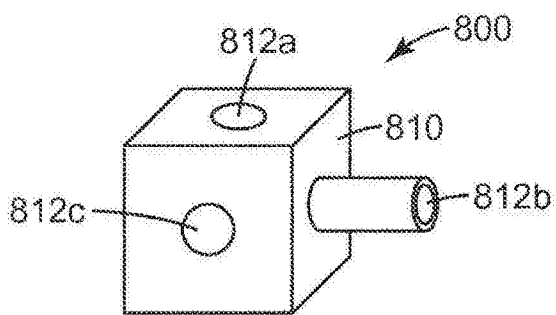


图 8a

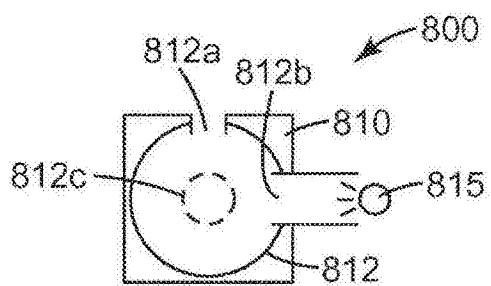


图 8b

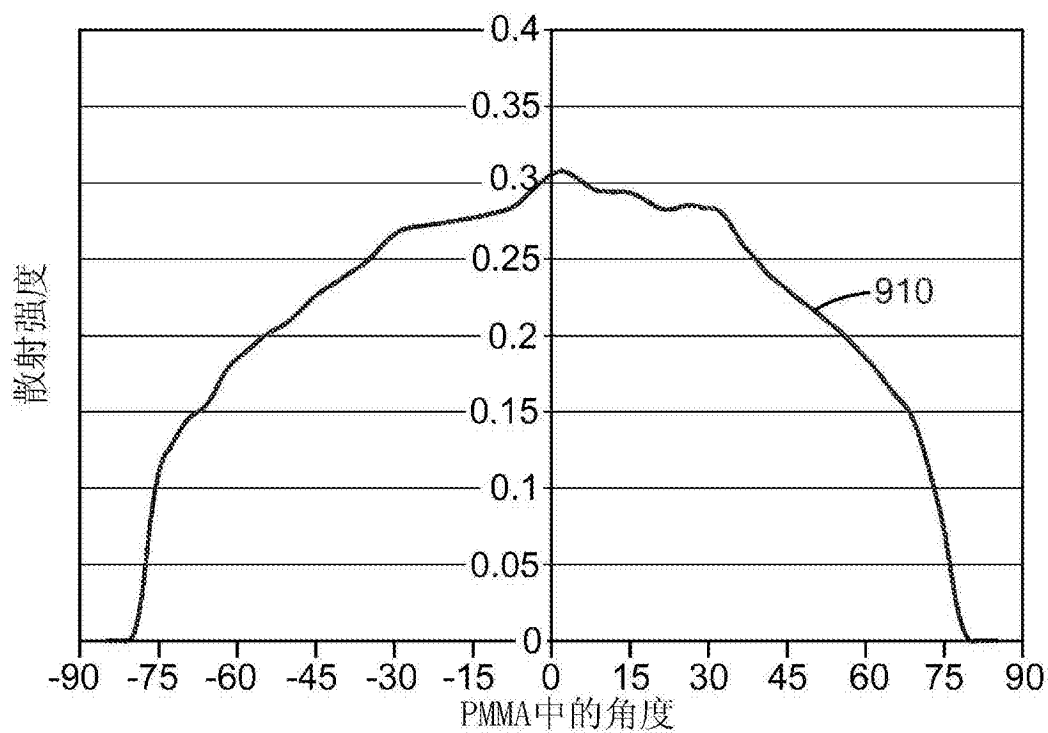


图 9a

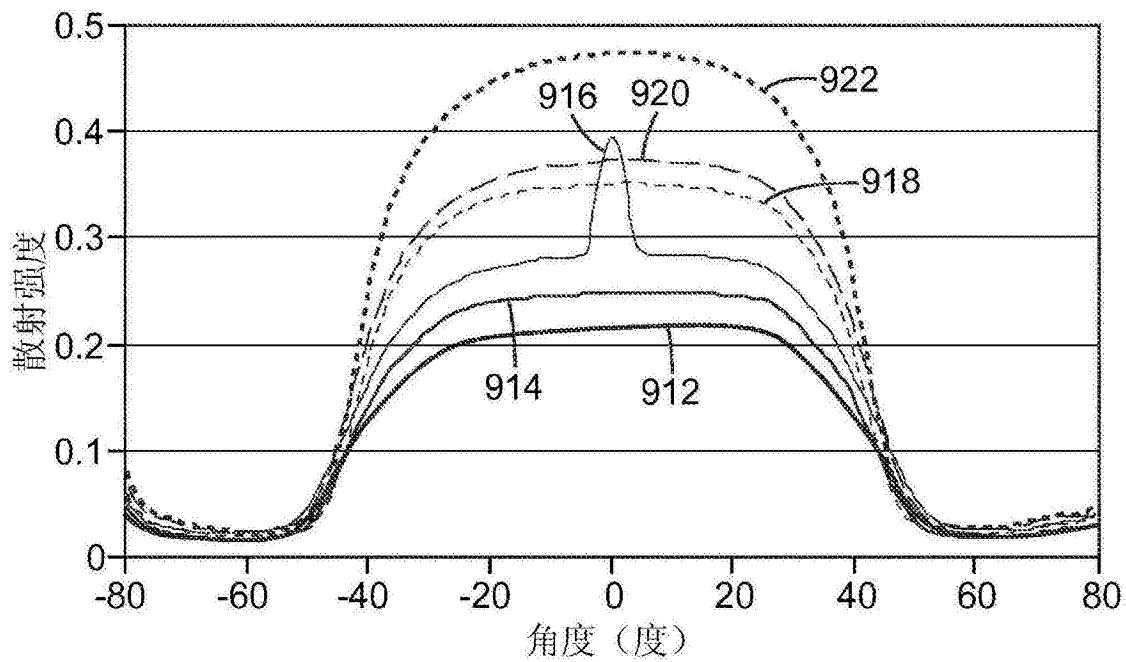


图 9b