

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02B 5/124

G02B 5/128



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98813885.9

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1138993C

[22] 申请日 1998.12.8 [21] 申请号 98813885.9

[30] 优先权

[32] 1998.1.13 [33] US [31] 09/006,579

[86] 国际申请 PCT/US98/25967 1998.12.8

[87] 国际公布 WO99/36805 英 1999.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.11

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 O·小本森 M·F·韦伯

J·A·惠特利 A·J·奥德科克

B·T·费洛斯 W·C·加兰

M·Y·翁

审查员 张宝瑜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

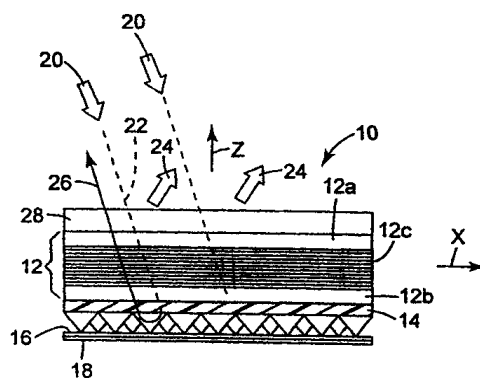
代理人 沙永生

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 21 页

[54] 发明名称 逆向反射的二向色反射器

[57] 摘要

本发明揭示了逆向反射层和多层聚合物反射薄膜的各种组合。上述的反射薄膜包括至少第一和第二聚合物的交替层，上述的交替层的构造被设计成对第一光谱范围内的光有高的反射率和对第二光谱范围内的光有低的反射率。至少两个交替层具有与面内折射率最大差值相差不超过 50% 的面外折射率。上述的聚合物层可界定有特定厚度分布能产生陡峭光谱过渡的排列成序的光学重复单元。上述的逆向反射层宜在所有的入射平面内具有逆向反射性，但也可在至少一个入射平面内具有逆向反射性，而在至少另一个入射平面内没有逆向反射性。



ISSN 1008-4274

1. 一种反射制品(10, 30, 30', 46, 62), 它具有前面和后面, 它包括二向色反射器(12, 50, 64, 120)和逆向反射层(14, 38, 40, 48, 66), 所述的二向色反射器包括交替层(A, B), 所述的交替层成形为对第一光谱范围内的正入射光有较高的反射率
5 和对第二光谱范围内的正入射光有较低的反射率, 所述的第一光谱范围与第二光谱范围不同, 所述的第一和第二光谱范围位于红外、可见或紫外光谱区内, 其特征在于所述的二向色反射器(12, 50, 64, 120)是平的, 且放置在制品(10, 30, 30', 46, 62)的前表面; 所述的交替层(A, B)至少是第一和第二可区分的聚合物; 逆向反射层(14, 38, 40, 48, 66)放置在从制品前面观察时二向色反射器的后面。
- 10 2. 如权利要求1所述的反射制品, 其特征在于至少第一聚合物层是双折射的。
3. 如权利要求2所述的反射制品, 其特征在于在感兴趣的波长范围内, 所述反射器中至少两个交替层沿垂直于反射器平面的轴(Z)的折射率与两个相邻层间面内折射率最大差值相差50%以下。
- 15 4. 如权利要求3所述的反射制品, 其特征在于在感兴趣的波长范围内, 反射器内的多对相邻层沿垂直于反射器平面的轴(Z)的折射率与各对相邻层间面内折射率最大差值相差20%以下。
5. 如权利要求4所述的反射制品, 其特征在于反射器内每对相邻层具有相同的沿垂直于反射器平面的轴(Z)的折射率。
- 20 6. 如权利要求2所述的反射制品, 其特征在于所述的第一聚合物选自聚萘二甲酸乙二醇酯、基于聚萘二甲酸的共聚物和掺混物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、基于对苯二甲酸的共聚物和掺混物、聚萘二甲酸丁二醇酯、基于萘二甲酸的共聚物和掺混物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、或基于对苯二甲酸的共聚物和掺混物。
- 25 7. 如权利要求1所述的反射制品, 其特征在于所述的二向色反射器包含聚合物层, 所述的聚合物层界定具有相关光学厚度的光学重复单元, 所述的光学重复单元沿给定的方向按递减光学厚度的顺序排列, 并相邻于非递减光学厚度的顺序。
8. 如权利要求7所述的反射制品, 其特征在于按非递减光学厚度排列的光学重复单元顺序具有选自平坦(flat)、递级线性或曲线的光学厚度分布。
- 30 9. 如权利要求8所述的反射制品, 其特征在于所述的光学重复单元排列成第一组光学重复单元和第二组光学重复单元, 各组光学重复单元具有单调减小的光

学厚度分布，至少一组光学重复单元具有非减小的光学厚度分布。

10. 如权利要求 9 所述的反射制品，其特征在于至少一组光学重复单元具有曲线(curved)的光学厚度分布。

11. 如权利要求 7 所述的反射制品，其特征在于至少一组光学重复单元具有非
5 零二价导数的光学厚度分布。

12. 如权利要求 1 所述的反射制品，其特征在于所述的第二光谱范围包括 400-700 纳米中的大部分范围。

13. 如权利要求 12 所述的反射制品，其特征在于所述反射器在第二光谱范围内的反射率低于 50%。

10 14. 如权利要求 13 所述的反射制品，其特征在于所述反射器在 400-700 纳米范围内的反射率低于 20%。

15. 如权利要求 11 所述的反射制品，其特征在于第一光谱范围的至少一部分波长大于 700 纳米。

16. 如权利要求 16 所述的反射制品，其特征在于所述的第一光谱范围包含半
15 极大处全宽度至少为 50 纳米的反射带。

17. 如权利要求 1 所述的反射制品，其特征在于所述的多层聚合物薄膜在第一和第二光谱范围内的吸收低于 1%。

18. 如权利要求 1 所述的反射制品，其特征在于所述的第一和第二光谱范围是不连续的，而是相互衔接的，以确定一系列反射带和透射带。

20 19. 如权利要求 18 所述的反射制品，其特征在于至少一些反射带和透射带具有近似相同的带宽。

20. 如权利要求 1 所述的反射制品，其特征在于所述的反射器选自偏振器或反射镜。

21. 如权利要求 1 所述的反射制品，其特征在于所述的逆向反射层至少在一个
25 入射平面内具有逆向反射性，而在至少另一个入射平面内没有逆向反射性。

22. 如权利要求 1 所述的反射制品，其特征在于所述的逆向反射层包括结构表面。

23. 如权利要求 22 所述的反射制品，其特征在于所述结构表面的形状选自立方体角元件、直线棱柱或角锥。

30 24. 如权利要求 22 所述的反射制品，其特征在于所述的逆向反射层还包括覆盖在结构表面上的密封薄膜。

25. 如权利要求 22 所述的反射制品，其特征在于所述的逆向反射层还包括结

构表面上的金属镀层。

26. 如权利要求 1 所述的反射制品, 其特征在于所述的逆向反射层包括有珠的片材。

27. 如权利要求 1 所述的反射制品, 其特征在于它还包括覆盖二向色反射器的
5 保护薄膜。

28. 如权利要求 27 所述的反射制品, 其特征在于所述的保护薄膜包括丙烯酸系薄膜。

29. 如权利要求 27 所述的反射制品, 其特征在于它还包括所述制品后面逆向反射层上的粘合层。

10 30. 如权利要求 1 所述的反射制品, 其特征在于所述的制品是不能透射的。

31. 如权利要求 30 所述的反射制品, 其特征在于所述的逆向反射层包括金属镜面反射层。

32. 如权利要求 1 所述的反射制品, 其特征在于所述的二向色反射器层叠在逆向反射层上。

15 33. 如权利要求 1 所述的反射制品, 其特征在于至少部分逆向反射层流延和固化在二向色反射器。

34. 如权利要求 1 所述的反射制品, 其特征在于所述的逆向反射层包括闪光的立方体角逆向反射片。

逆向反射的二向色反射器

5

背景

本发明一般涉及具有独特反射性的制品，如片材。本发明具体涉及聚合物反射镜(mirror)、偏振器(polarizer)和逆向反射器(retroreflector)。

本文中所用的术语“逆向反射”是指把斜向入射光以与其反向平行的方向或相似的方向反射到光源或其附近的性质。术语“二向色性”是指通过选择性地反射第一波长范围内的光线和选择性地透射第二波长范围内的光线来把光线分离成至少两个光谱组分。本文所用的术语“反射器”是指不管线偏振对平面中的轴的取向如何都基本上相同地镜面反射同轴线偏振光的扩展体(extended body)。本文所用的术语“偏振器”是指视线偏振对平面中轴的取向不同而基本上不同地透射同轴线偏振光的扩展体。其它的术语描述于本说明书后面的术语表中。

PCT 公开说明书 WO95/17692 (Ouderkirk 等)揭示了与各种将光线限制在一个较窄视野区内的结构表面材料结合构成反射偏振器的多层聚合物薄膜。讨论了具有双折射层的多层薄膜，包括使相邻层的非平面折射率相匹配的薄膜。结构表面材料包括有许多三角棱锥的表面材料 and 对称立方体角片材。也包括对制成反射镜的多层薄膜的讨论，上述反射镜包括 400-700 纳米范围内同轴透射率超过 80% 且对于 700 纳米以上的某些波长有透射倾斜度(dip in transmission)(更高的反射度)的红外反射镜。

美国专利 4,175,775(Kruegle)揭示了将照片图像隐藏在高增益反光材料前面和滤光区后面的身份证。滤光区基本上吸收所有照射在上面的光线，且包括半银色的反射镜，但“较好包括”能透过红外光或紫外光但基本上阻止所有可见光的滤光材料。

PCT 公开说明书 WO97/11353(Wesolowicz 等)揭示了可用于搜索和救援操作的激光基目标搜索系统。讨论了特制的逆向反射元件，其中的基本逆向反射元件反射第一波长处的激光能，但影响与第一波长处反射相分离的光学性能。对于片状逆向反射器，揭示了有利于掺杂染料的聚合物保护层，以提供光谱灵敏的涂层。讨论的另一种波长识别材料包括介电叠层。

美国专利 5,559,634 (Weber)揭示了一种逆向反射偏振器，该偏振器包括涂覆在结构材料上的光学薄膜。该偏振器把入射光束分成偏振组分，使一个组分透射过偏振器，而把另一组分反射回光源。

两种已知的逆向反射片是微球基片材和立方体角片材。微球基片材(有时称

为“珠状”片材)使用大量至少部分埋入粘合层并与镜面或扩散逆向反射材料(如颜料颗粒、金属片或蒸汽沉积涂层)相连的微球,以逆向反射入射光。说明性的实例揭示在美国专利 3,190,178 (McKenzie)、4,025,159 (McGrath)和 5,066,098 (Kult)。立方体角逆向反射片包括一般具有基本上平的前表面和包含许多立方体角元件的结构后表面的主体部分。每个立方体角元件包括三个相互近似垂直的光学面。实例包括美国专利 1,591,572 (Stimson)、4,588,258 (Hoopman)、4,775,219 (Appledorn 等)、5,138,488 (Szczech)和 5,557,836 (Smith 等)。已知的有以封闭多边形的规则图案将密封层粘贴到结构表面,形成能防止各个立方体角被污染的隔离密封室。用于形成密封室的热和压力破坏或使多边形边缘处的立方体角元件变形。柔性立方体角片材也是已知的,如美国专利 5,450,235 (Smith 等)中揭示的柔性立方体角片材,且可结合在下述的实施方式中。

现在仍存在对具有新颖反射性的制品的需求,这种制品可以较低的单位成本大量制造。这些制品可结合到许多最终用途中,如证明、标志、人身安全、搜索和救援、玩具、比赛和装饰制品。

概述

本发明揭示了包含反射聚合物薄膜和逆向反射层的复合反射/逆向反射制品,上述的反射薄膜包括至少第一和第二聚合物的交替层,上述的交替层成形为对第一光谱范围内的正入射光有较高的反射率和对第二光谱范围内的正入射光有较低的反射率。反射薄膜放在制品的前面,而逆向反射层放在制品的后面。在一些实施方式中,至少两个交替层沿垂直于薄膜平面的轴的折射率相差不超过这些层间最大平面内折射率差的 50%,更好不超过 20%。这种结构有利于在一个宽的入射角(斜角)范围内保持光谱过渡的形状。在一些实施方式中,聚合物层界定依次排列并具有特定厚度分布的光学重复单元。这些光学重复单元用于产生边缘陡峭的光谱过渡。

反射薄膜视最终制品所需的性能而异可具有不同的光谱性能。在一些用途中,第一和第二光谱范围是不连续和相互衔接的,以确定一系列谱带,这些谱带可传递类似于条形码的安全码。在另一些用途中,第二光谱范围内宜基本上覆盖可见光谱,从而在可见光谱内逆向反射性能不会退化。在这些情况下,第一光谱范围位于红外或紫外光谱范围内,以抑制有利于这些波长处镜面反射的逆向反射。在另一些实施方式中,宜将反射薄膜成形为不同于反射镜的偏振器。

逆向反射层较好在所有入射平面都有逆向反射性,但在至少一个入射平面内可有逆向反射性,而在至少一个其它的入射平面内没有逆向反射性。

附图简介

- 5 图 1 是逆向反射二向色反射器的主要部件的分解图。
图 2 是逆向反射二向色反射器的侧剖视图。
图 3A 是逆向反射二向色反射器的前透视图,它在一些入射平面中有逆向反射性,而在另一些入射平面中没有逆向反射性。图 3B 是它的前正视图。
图 3C 和 3D 是表示具有图 3A 和 3B 所示性能的不同结构表面的后透视图。
- 10 图 4 是结合珠状逆向反射片(用作逆向反射层)的逆向反射二向色反射器的侧剖视图。
图 5 是结合立方体角逆向反射片的一部分制品的侧剖视图。该逆向反射片具有排列成使其具有闪光性(glittering quality)的立方体角元件。
图 6 是可用于某些实施方式中的多层聚合物薄膜的理想化百分透射光谱。
- 15 图 6 是可用于某些实施方式中的多层聚合物薄膜的实测百分透射光谱。
图 8A、8B 表示可用于安全用途的多层聚合物薄膜的实测百分透射光谱。
图 9A-C 表示可用于安全用途的多层聚合物薄膜的计算百分透射光谱。
图 10A-C 表示 f -比分别为 0.18、0.33 和 0.5 的多层聚合物薄膜的计算透射光谱。图 10D 表明图 10A-C 的复合光谱。
- 20 图 11A 是表示具有陡峭光谱过渡的简化多层薄膜的放大和夸张的剖视图。
图 11B 是构成图 11A 中所示薄膜的光学重复单元(ORU)的光学厚度的图。
图 12A 是带通多层薄膜的各层物理厚度的图。
图 12B 是图 12A 中所示薄膜的计算同轴透射光谱。
图 13A 是光谱过渡较陡峭的带通多层薄膜的各层物理厚度的图。
- 25 图 13B 是图 13A 中所示薄膜的计算同轴透射光谱。
图 14A 是光谱过渡更陡峭的带通多层薄膜的各层物理厚度的图。
图 14B 和 14C 分别表示图 14A 中所示薄膜的计算同轴和离轴透射光谱。
图 15A、16A、17A 和 18A 是其它多层薄膜的各层物理厚度的图。图 15B、16B、17B 和 18B 表示上述各种薄膜的计算同轴反射光谱。
- 30 图 19 表示实施例 1 制品的实测反射光谱。
图 20 表示实施例 2 制品和所用多层薄膜的实测透射光谱。
图 21A、B 表示实施例 3 制品的入射角分别为 0 度和 40 度的透射光谱。

在上述附图中，为方便起见，用相同的标记符号表示相同或起相同或相似作用的元件。

说明性实施方式的详细描述

- 5 本发明所述的复合反射/逆向反射制品一般制成片材，这种片材可粘贴到给定的物体或基底上，该片材结合二向色反射薄膜和逆向反射层的各种复合体。该制品一般是单面有光学性能的。这就是说，一面(指前面)一般适于接收来自光源的入射光和向检测器(如观察者的眼睛)发出反射或逆向反射光。另一面(指后面)一般适于粘贴到物体上，例如用粘合层。前面面对光源和检测器。上述
- 10 的制品至少部分由于在逆向反射层上存在物质或物质层(如蒸镀金属层、密封层和/或粘合层)而一般不能从前面到后面透射显著量的光线，反之亦然。所用的特定二向色薄膜和逆向反射层使本发明的制品更适于一些最终用途。下面仅讨论其中一些用途。下面的说明书首先讨论制品的总体结构，然后深入地讨论优选的聚合物多层薄膜、制品实例，最后是术语表。

15

说明性制品结构

- 图 1 是制品 10 的分解图。该制品包括覆盖在逆向反射层 14 上的多层聚合物薄膜 12。薄膜 12 包含对特定波长具有基本上互补的反射和透射百分数的(即吸收较低或可忽略不计)的多层聚合物薄膜。上述反射和透射百分数与聚合物
- 20 构造层的折射率和厚度有关，且与入射光的取向和偏振性有关。优选的层 12 将在下面作更详细的描述，它不同于用真空淀积技术在基片上淀积无机交替介电层的常规非聚合物干涉滤光片。这种无机滤光片是昂贵的并通常具有有限的表面积。它们与聚合物表面的粘性较差。另外，如下所述，在宽的入射角范围内这种无机滤光片一般不能保持陡峭的光谱跃迁。

- 25 应当注意，多层薄膜 12 的反射和透射百分数随入射光的入射角有一个光谱位移，并且反射和透射百分数随倾斜入射光线的偏振有关。“s-”偏振状态和“p-”偏振状态是指电场矢量分别与入射平面垂直或在该平面内的光线。非偏振光是半 p-偏振和半 s-偏振的光线。衬有逆向反射片的优选多层薄膜在宽的入射角范围内对 p 偏振光保持陡峭的光谱跃迁。

- 30 逆向反射层 1 可包括常规立方体角或珠状逆向反射片。最好以小的观察角(即检测器接近于光源)检测逆向反射光。这种片材在宽的入射角和取向角范围内支持逆向反射，从而使制品 10 相对于探测光源的角取向不是重要的。

图 2 表示制品 10 的剖视图, 它比图 1 更完整。反射层 12 分别有前和后表面层 12a、12b。这些表面层某种程度上用于保护中心多层薄膜 12c, 并为薄膜 12c 提供机械支持。在逆向反射层 14 的背面提供常规密封膜 16, 以保护逆向反射元件免受湿气、灰尘、油等的降解。在密封膜的背面涂布常规粘合层 18, 用于将制品 10 粘贴到所需的物体上。还可包括剥离衬里(图中未画出)以便在将该制品粘贴基材上前保护该粘合剂层。可使用会在多边形周边破坏立方体角元件的热压技术, 以常规的多边形图案在层 14 上密封密封膜 16。层 14 的结构背面的表面能与空气接触, 并符合全内反射(TIR)的定律, 或者如有必要, 可在这种表面上蒸气涂覆镜面反射材料(如铝)。

图 2 标出了笛卡尔坐标 X、Z; Y 轴(图中未画出)以远离读者的方向垂直 X 轴和 Z 轴。X-Y 平面限定了制品 10 的平面, Z 轴垂直于制品。如图所示, 宽带光 20 沿与 Z 轴呈很小但非零夹角的照明轴 22 入射。入射角小得足以使所 s 偏振光与 p 偏振光无明显差异。多层薄膜 12c 把第一光谱范围内的部分光线 20 反射成镜面反射光组分 24。镜面反射光 24 沿反射轴传播, 该反射轴与 Z 轴的夹角与照明轴 22 和 Z 轴的夹角相同。第二光谱范围内的部分光线 20 透过薄膜 12c, 并且如逆向反射的光线组分 26 所示, 透过薄膜 12c 的光线部分被层 14 所逆向反射。因此, 制品 10 具有逆向反射性和镜面反射性。当制品 10 粘贴在衣服上时, 在日光下它会显示出闪亮的镜状光泽, 但在夜间对车辆驾驶员显示逆向反射性。为了提高产品的耐久性, 可附加表层 28。为了使该制品具有着色的外观, 也可在表层 28 中加入染料。

现在来看图 3A 和 3B, 制品 30 与制品 10 相似, 但是由于使用不同的逆向反射层而具有不同的性能, 该制品图示于笛卡尔 XYZ 坐标体系中, 其中 X 轴和 Y 轴在制品平面内, Z 轴垂直于制品。排列 X 轴和 Y 轴, 使得 X-Z 平面和 Y-Z 平面是逆向反射层的结构背面的对称平面。由于可观察到光线的观察角随入射光线的入射角以及取向角发生变化, 因此, 不同的逆向反射层使得对逆向反射光线的观察更为复杂。

入射光 31 沿照明轴 32 入射, 照明轴 32 确定入射角(照明轴 32 与 Z 轴间的夹角)和取向角(在 X-Y 平面内 Y 轴与照明轴 32 投影的夹角)。平面 34(不要与入射半平面(图中未画出)混淆)含有照明轴 32 和 Y 轴。多层薄膜 12 把第一光谱范围内的入射光 31 反射成镜面反射光组分 36。入射光 31 的方向与镜面反射光 38 的方向与平面法线(即 Z 轴)具有相同的夹角。入射光 31 的某些光谱组分透过多层薄膜 12, 且被后逆向反射层(图 3C 中的 38, 图 3D 中的 40)反射,

逆向透过多层薄膜 12, 形成第二束反射光 42。与使用全逆向反射的立方体角元件的图 2 中的实施方式不同, 图 3A-B 的反射光 42 无需沿与入射光 31 反向平行的方向发生逆向反射。相反根据入射光方向相对于制品 30 的取向(入射角和取向角), 反射光 42 可相对于入射光方向发生角度位移。如果光源、制品和
5 观察者间发生相对运动, 这种性能会导致闪烁视觉效果。参见图 3A, 反射光 42 和入射光 31 的方向与线段 44 的夹角相同。线段 44 由与逆向反射层有关的逆向反射平面(在这种情况下, 是与 X-Z 平面平行的平面)和平面 34 的交叉线确定。

逆向反射层 38 仅具有一个相关的逆向反射平面-X-Z 平面, 而层 40 具有两个
10 逆向反射平面-X-Z 平面和 Y-Z 平面。在本文中, “X-Z”平面和“Y-Z”平面包括与制品相交的所有与其平行的平面组。基本上如美国专利 4, 906, 070(小 Cobb)所述, 层 38 具有结构的表面具有一系列直的基本直角的微型等边棱柱, 它们并排排列并沿与 Y 轴平行方向延伸。当倾斜入射在与具有结构的表面相反的光滑正表面上的光线的入射方向位于与棱柱长度垂直的平面(X-Z 平面)内
15 时, 该光线被逆向反射。层 40 的结构表面具有一系列伸出层 40 的棱锥状结构 41, 基本上如题为“双轴逆向反射制品”的美国专利申请 08/883, 870 所述, 每个结构 41 具有第一组相互垂直的反射面 41a 和 41b, 它们限定了逆向反射的 X-Z 平面, 并具有第二组相互垂直的反射面 41c 和 41d, 它们限定了逆向反射的 X-Z 平面。应注意除了反射面 41a 和 41b 造成的反射光组分 42 以外, 层 40
20 一般还会产生第二带图案的反射光组分 42a(参见图 3B), 这是面 41c 和 41d 反射引起的。层 40 的结构表面还可包括标准的立方体角元件, 使制品表现出双轴逆向反射和全(三轴)逆向反射。

分别在逆向反射层 14、38 和 40 上的结构表面上的立方体角元件、棱柱和棱锥较好是用已知的微复制技术制得的微型结构。上述反射/逆向反射制品较
25 好既薄又具有挠性, 使之适合各种物体或表面形状, 尽管某些用途要求刚性的或其它厚的结构。在结构表面中的单个结构物的高度和宽度较好不超过约 1mm, 更好约为 0.075-0.2mm, 尽管直的棱柱可沿毫米、厘米或米级制品的整个长度方向延伸。逆向反射层可由各种合适的透明材料制成, 较好是聚合物, 更好是尺寸稳定的、耐久的、耐天候老化的并容易复制成所需结构的材料。其例
30 子包括丙烯酸类树脂、聚碳酸酯类、聚乙烯基离聚物类和乙酸丁酸纤维素。还可在这些层中加入染料、着色剂和颜料。

图 4 所示的反射/逆向反射制品 46 使用如美国专利 4, 708, 920(Orensteen

等)所述的微球逆向反射片层 48 和多层薄膜 50。薄膜 50 与上述多层薄膜 12 具有相同的反射和透射性能。多层薄膜 50 的正面带有保护表层 50a。也提供保护层 28。逆向反射层 48 包括许多放置在透明外层 54 和透明间隔层 56 之间的透明微球 54。以给定方向入射在外层上的光线被微球聚焦在反射遮掩层 58(它通常是镜面反射金属涂层, 如铝涂层)的微小区域内, 随后以相反方向透过微球回射。一层粘合剂层 60 与遮掩层 58 相邻。

图 5 表示一个多层薄膜 64 层叠到逆向反射层 66 上的一个实施方式 62。上述的多层薄膜 64 具有与上述薄膜 12 和 50 相似的反射和透射性能。层 66 更详细地描述于题为“闪光立方体角逆向反射片的 PCT 公开 W097/41465 中。逆向反射层 66 基本上包括立方体角元件 68 无规则地斜跨立方体角阵列的区域。立方体角元件的无规倾斜使层 66 具有闪光性。可以看到, 层 66 包括立方体角层和主体层(body layer)72。上述的立方体角层包括立方体角 68 和任选的基层(land layer)70。上述主体层具有一个基本上平的前表面 72 和一个与前表面非均匀间隔的后表面。

15

多层聚合物薄膜的设计

图 6 显示多层薄膜 12、50 和 64 可能的理想化百分透射光谱。实曲线 74 代表正入射在薄膜上的光线的性能(上述的薄膜是二向色偏振器, 上述的光线是偏振化的, 并适当地与薄膜轴成一直线), 虚曲线 76 仅代表以非零入射角(如 30-40°)入射的 p 偏振光的性能。图中未画出 s 偏振光在非零入射角时的透射光谱, 以免混乱。入射角是以空气介质为参考的。在感兴趣的波长范围内, 组成薄膜的各层的吸收足够小, 从而从实践的观点看, 在该波长范围内反射率 $\approx$ 100%-透射率。

多层薄膜的构造使之具有至少一个窄的透射带 74a、74b、74c。透射带 74a、74b、74c 是反射率较低的区域, 这些透射带间的波长是反射率较高的区域。尽管图中透射带 74a、74b、74c 的透射最大值大于 50%, 但视用途而异也可使用透射最大值较低的薄膜, 并在反射光谱中显示较少的“色彩”。这在要求高光泽镜面型环境外观时这是有利的。分带宽(fractional bandwidth)是一个用于描述反射或透射带的宽度的术语, 且测量为被该谱带的中心波长划分(分成两个全光谱宽度)的谱带最大透射率的一半处的全光谱宽度(按距离的单位计, 如纳米)。对某些用途, 分带宽宜为 10-15%或更小的数量级。以下说明具有能有效地形成更陡峭的上升(cut on)和下降过渡特性的厚度梯度的聚合物

30

薄膜结构，从而使之获得比现有的聚合物膜更窄的光谱特性。

在正入射时，与图 6 光谱相对应的薄膜在可见区具有两个透射带，在近红外区具有一个透射带。适用于本文所述兼有反射/逆向反射性能的制品的其它薄膜可具有不同数量和位置的透射带。对于至少一些入射角在可见区具有透射带的薄膜能用肉眼目测逆向反射光束。在正入射时，在稍高于 400nm 具有单谱带的薄膜产生迎面可见的鲜蓝色逆向反射光束，然后当倾斜该制品使谱带“蓝移”至紫外区时，由于逆向反射的紫外光线不能被肉眼察觉，因此制品的外观与普通的镜子相同。在正入射时，单谱带位于可见光谱的红端的薄膜产生迎面可见的鲜红色逆向反射光束，当倾斜该制品，则逆向反射光束朝光谱的黄色和绿色部分偏移。在正入射时，在稍高于 700nm(最高达约 800nm)具有单谱带的薄膜在迎面观看时其外观如普通的镜子，但是在较大的角度入射时，则显示出鲜艳的红色。最后，在零入射角时在近红外区（或甚至位于近紫外区）具有单谱带的薄膜在所有角度观察时其外观均如普通的镜子。当然，可使用对红外光或紫外光灵敏的探测器检测可见光谱以外的逆向反射光线。

在某些用途中，对于入射光线中的 p 偏振部分，当入射角增加到超过 0° 时，要求多层薄膜的透射带的分带宽不会明显增加，并且幅度不会降低。由图 6 可见，分别与正入射光的曲线 74 的相应谱带 74a-c 相比，p 偏振光的透射带 76a、76b、76c 发生蓝移，并且峰幅度和分带宽基本不变。峰幅度和分带宽保持不变归因于构成谱带的谱带峰两侧的两个过渡区形状保持不变，当多层薄膜由面外(即 Z 轴)折射率大致匹配的各单层构成时，就会产生这种现象。当至少部分层是由聚合物制成的并且这些聚合物的面内折射率可用已知的挤塑后拉伸方法控制时，可得到这种结构。现有的多层薄膜(如真空沉积各向同性的无机层制成的多层薄膜)在面外方向具有与面内方向相同的折射率失配，结果对于给定的 p 偏振透射带，随着入射角的增加，发生有害的峰幅度下降和分带宽增加。另外，随着入射角的增加，这种非理想薄膜的基线或“带外”p 偏振透射率明显变劣(增加)，通常超过数量为 30% 的泄漏量。

特定多层薄膜的反射和透射光谱主要取决于单层沿各轴的光学厚度，并主要由著名的菲涅尔系数决定。根据下列公式通过选择各层合适的光学厚度可将薄膜设计成反射红外、可见或紫外光线：

$$\lambda_m = (2/M) \times D_r \quad (I)$$

其中 M 是表示反射光线特定级次(order)的整数， D_r 是光学重复单元(ORU)的光学厚度。因此， D_r 是构成 ORU 的单层的光学厚度之和。通过以串联的方式沿多

层薄膜的厚度方向排列 ORU, 使 ORU 的光学厚度与给定的分布相一致, 可得到能在宽反射带反射光线的多层薄膜。

可使用美国专利 3, 773, 882 (Schrenk) 和 3, 884, 606 (Schrenk) 所述的多层共挤出装置制造具有本文所述性能的多层反射薄膜。这种装置提供多层同时挤出的热塑性材料的制造方法, 所述各层具有基本均匀的层厚。该共挤出装置的进料头从料源(如加热塑炼挤出机)接受不同的热塑性聚物料流。树脂料流通至进料头中的机械操作部分。该部分用于将原来的料流再排成具有最终薄膜所需层数的多层料流。所述多层料流还可以通过一系列层倍增装置(参见美国专利 3, 759, 647 (Schrenk 等)、5, 094, 788 (Schrenk 等) 或 5, 094, 793 (Schrenk 等)), 以进一步增加最终薄膜中的层数。随后使所述多层料流通过一个挤出模头, 该模头的结构和排列(例如参见美国专利 3, 557, 265 (Chisholm 等))使得其中可保持层流。将形成的产品挤出成多层薄膜, 其中的各层大体与相邻层的主表面平行。挤出模头的结构可不同, 并具有可降低各层的厚度和大小的结构。出于薄膜厚、挠性和成本的考虑, 可选择反射薄膜体的层数, 用最少的层数获得所需的光学性能。在反射镜和反射偏振器的情况下, 层数较好少于约 10, 000, 更好少于约 5, 000, 最好少于约 2, 000。

通过选择适当的材料和适当的加工条件可在聚合物层的折射率之间得到所需的关系。在可拉伸取向的有机聚合物的情况下, 一般通过共挤出各单种聚合物, 形成多层薄膜(如上所述), 随后在选定的温度下通过拉伸对反射薄膜体进行“取向”, 随后还可以在选定的温度下对其进行热定形而制得所述多层薄膜。或者, 可同时进行挤出和取向步骤。通过取向, 可在包含具有双折射性的聚合物的这些聚合物层中得到所需的双折射程度(正的或负的)。在反射镜的情况下, 可基本沿两个方向拉伸该薄膜(双轴取向), 制得的反射镜膜中任何给定的单层具有基本相同的面内折射率, 并且至少部分这些层的面外折射率与面内折射率不同(因此具有双折射)。在偏振器的情况下, 该薄膜可主要沿主拉伸轴进行拉伸, 制得偏振器薄膜, 其中至少一些层具有不同的面内折射率, 而另一些层具有与至少一个面内折射率不同的面外折射率。薄膜体在拉伸方向的横向的尺寸弛豫, 可从横向的自然收缩(等于拉伸比的平方根)变化至受到约束(即拉伸方向的横向的尺寸基本不变)。该薄膜体可在纵向拉伸(如用长度取向机)和/或横向拉伸(使用拉幅机)。选择拉伸前温度、拉伸速率、拉伸比、热定形温度、热定形时间、热定形弛豫和拉伸横向弛豫, 以得到具有所需折射率关系的多层薄膜。这些因素是相互关联的, 因此例如当使用相对低的拉伸温度时可

使用相对低的拉伸速率。怎样适当地组合这些因素以得到所需的多层薄膜对本领域的普通技术人员是显而易见的。但是一般来说，在拉伸方向拉伸比约为1:2-1:10，较好约为1:3-1:7，在垂直该拉伸方向的拉伸比约为1:0.2-1:10，较好为1:0.2-1:7是可取的。

5 通过在热空气中拉伸各个材料片可对挤出薄膜进行取向。为降低制造成本，可在标准的长度取向机、拉幅机烘箱或组合使用两种装置以连续的方法进行拉伸。可采用标准聚合物薄膜制造过程的经济规模和流水线速度，从而使制造成本明显低于市售吸收偏振器的成本。还可将两种或多种多层薄膜叠合在一起制得反射镜薄膜。无定形共聚聚酯是合适的叠层材料，已试用的材料包括购
10 自 Goodyear Tire and Rubber Co. Akron, Ohio 的 VITEL Brand 3000 和 3300。可选用各种叠层材料，主要考虑的因素是与多层薄膜的粘性、光学透明度和不夹杂(exclusion)空气。可在一层或多层中加入一种或多种通常量的无机或有机添加剂，如抗氧剂、挤出助剂、热稳定剂、紫外光吸收剂、成核剂、表面突起成形剂等，只要这种添加剂不会明显影响所需性能即可。

15 一类构成多层薄膜的聚合物材料较好形成双折射聚合物层。这些材料的特征在于沿给定方向的拉伸会明显改变其一种或多种折射率，较好的层含有结晶或半结晶聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)(包括其异构体如2,6-PEN、1,4-PEN、1,5-PEN、2,7-PEN和2,3-PEN)。构成多层薄膜的另一类聚合物材料较好形成各向同性的聚合物层。这些材料的特征在于沿给定方向的拉伸很少或不影响其
20 折射率，较好的层是含有聚甲基丙烯酸甲酯的层，尤其是聚甲基丙烯酸甲酯本身的层。

多层薄膜的材料选择

现已揭示，适用于本实施方式的各种聚合物材料是适合制造共挤出的多层光学薄膜的材料。例如参见 Schrenk 等的美国专利 4,937,134、5,103,337、
25 5,1225,448,404、5,540,978、5,568,316 以及 Whealey 和 Schrenk 等的美国专利 5,122,905、5,122,906 和 5,126,880 所述的材料。尤其感兴趣的是双折射的聚合物，例如 Schrenk 等的美国专利 5,486,949 和 5,612,820 以及题为“光学薄膜”的 PCT WO 96/19347 所述的双折射聚合物。对于优选的成膜材料，必须满足多个条件以制造较好的多层光学薄膜。首先，这些薄膜应由至少两种可
30 区分的聚合物制成；其数目无限制，在具体的薄膜中较好使用三种或多种聚合物。其次，这两种聚合物中的至少一种(称为“第一聚合物”)的应力光学系数应具有大的绝对值。换句话说，当拉伸时它应能形成大的双折射。根据用途，

可在薄膜平面内的两个正交方向之间形成双折射、可在一个或多个面内方向和与薄膜平面垂直的方向之间形成双折射、或者兼有这两种情况。第三，拉伸后该第一聚合物应能保持双折射，从而使最终的薄膜具有所需的光学性能。第四，应选择其它所需的聚合物(称为“第二聚合物”)，使得在最终的薄膜中，
5 它沿至少一个方向的折射率与第一聚合物同方向的折射率明显不同。由于聚合物材料通常是色散性的，也就是说，折射率随波长而异，因此必须在感兴趣的具体光谱带宽内考虑这些条件。

聚合物选择的其它方面取决于具体用途。对于偏振薄膜，较好在最终薄膜内的一个薄膜平面方向上第一聚合物和第二聚合物的折射率明显不同，而薄膜
10 平面内其垂直方向的折射率相差尽可能地小。如果在各向同性时第一聚合物具有大的折射率，并且具有正的双折射(即在拉伸方向的折射率增加)，则应选择第二聚合物使之加工后在与拉伸方向垂直的平面方向具有匹配的折射率，并且在拉伸方向的折射率尽可能小。相反，如果各向同性时第一聚合物具有小的折射率，并且具有负的双折射，则应选择第二聚合物使之加工后在与拉伸方向垂
15 直的平面方向具有匹配的折射率，并且在拉伸方向的折射率尽可能大。

或者，可以选择第一聚合物，它具有正的双折射，并且各向同性时具有中等或低的折射率，或它具有负的双折射，并且各向同性时具有中等或高的折射率。在这些情况下，可选择第二聚合物，使之在加工后在拉伸方向或在与拉伸方向垂直的平面方向其折射率与第一聚合物的折射率相匹配。另外，可选择第
20 二聚合物使得在其余平面方向的折射率差最大，不论它是通过在该方向上的很低的折射率或很高的折射率来实现的。

获得这种在一个方向上平面折射率匹配而在垂直方向折射率失配的一种方法是选择拉伸后形成明显双折射的第一聚合物和拉伸后很少形成或不形成双折射的第二聚合物；并且仅在一个平面方向拉伸形成的薄膜。或者，选用的
25 第二聚合物，其双折射方向与第一聚合物的双折射方向相反(负-正或正-负)。另一种方法是选择第一聚合物和第二聚合物，拉伸后它们都能形成双折射，但是沿两个垂直的平面方向进行拉伸、选择加工条件(如温度、拉伸速度、拉伸后弛豫等)使第一聚合物在两个拉伸方向具有不等的取向；而第二聚合物的取向程度，使其一个面内折射率与第一聚合物的面内折射率大致匹配，并且垂直
30 的面内折射率与第一聚合物明显失配。例如，可选择条件使最终薄膜中第一聚合物具有双轴取向特性，而在最终薄膜中第二聚合物主要是单轴取向特性。

上面所述仅是说明性的，应理解可组合使用这些和其它技术使偏振薄膜达

到一个面内方向使折射率失配，并在垂直的面内方向使折射率相对匹配的目的。

对反射薄膜，即反射镜，有不同的考虑。假如薄膜不同时具有偏振性能，则薄膜平面内任何方向适用相同的折射率标准，因此任一给定层在面内二垂直方向上的折射率通常相等或接近相等。但是第一聚合物的薄膜面内反射率与第二聚合物的薄膜面内反射率最好相差尽可能大。出于这个原因，当第一聚合物在各向同性时具有高的折射率则其最好也具有正的双折射。同样，当第一聚合物在各向同性时具有低的折射率，则其也最好具有负的双折射。拉伸后第二聚合物最好很少具有或不具有双折射，或者形成相反方向的双折射（正-负或负-正），从而在最终薄膜中其膜平面内的折射率尽可能与第一聚合物的折射率不同。当反射镜薄膜也具有某些偏振性能时，可将这些标准与上述偏振薄膜的标准适当地组合在一起。

有色薄膜可视为反射镜薄膜和偏振薄膜的特殊情况。因此，可使用与上面所述相同的标准。可察觉的色彩是在光谱的一个或多个特殊带宽上的反射或偏振的结果。本发明多层薄膜适用的带宽主要取决于光学叠层物中使用的层厚分布，但是还应考虑第一和第二聚合物与波长的关系或色散性。应理解用于可见色的相同规则也能用于红外和紫外波长。

吸收是另一个考虑的因素。对于大多数用途，所讨论的薄膜在感兴趣的带宽中第一聚合物和第二聚合物较好均无吸收带。因此，在该带宽内的入射光不是被反射就是被透射。但是，对于某些用途，第一聚合物和第二聚合物中的一种或两种部分或全部吸收特定的波长是有益的。

聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)通常被选为本申请所用薄膜的第一聚合物。它具有很大的正应力光学系数，拉伸后能有效地保持双折射，并在可见光范围内很少吸收或不吸收。在各向同性时它具有很大的折射率。当偏振平面与拉伸方向平行时，其对 550nm 波长的偏振入射光的折射率由约 1.64 增加至高达约 1.9。通过提高分子取向度可增加双折射，而在其它拉伸条件不变的情况下通过拉伸至更大的拉伸比来提高分子取向度。

其它半晶体的聚萘二羧酸酯也适合作为第一聚合物。聚 2,6-萘二甲酸丁二醇酯(PBN)就是一个例子。这些聚合物可以是均聚物或共聚物，只要使用共聚单体不会明显影响应力光学系数或者拉伸后的双折射保持性即可。本文中术语“PEN”应理解为满足这些限制的 PEN 共聚物。在实践中，这些限制对共聚单体含量的上限进行了规定，其具体的数值随选用的共聚单体的不同而不同。

但是,如果加入共聚单体可改进其它性能,则对这些性能作一些牺牲也是可接受的。这些性能包括,但不限于改进的层间粘合性、较低的熔点(导致更低的挤出温度)、与薄膜中其它聚合物更匹配的流变性以及由于改变玻璃化转变温度而使拉伸的加工时限(process window)移向更有利的位置。

- 5 适用于 PEN、PBN 等的共聚单体可以是二元醇、二元羧酸或其酯。二元羧酸共聚单体包括,但不限于对苯二酸;间苯二酸;邻苯二酸;萘二羧酸的所有异构体(2,6-、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,4-、2,5-、2,7-和 2,8-);联苯甲酸,如 4,4'-联苯基二羧酸及其异构体、反式-4,4'-茈二羧酸及其异构体、4,4'-二苯醚二羧酸及其异构体、4,4'-二苯砜二羧酸及其异构体、4,4'-二苯甲酮二羧酸及其异构体;卤代芳基二羧酸,如 2-氯对苯二甲酸和 2,5-二氯对苯二甲酸;其它取代的芳族二羧酸,如叔丁基间苯二酸和间苯二酸磺酸钠;环烷烃二羧酸,如 1,4-环己烷二羧酸及其异构体和 2,6-十氢萘二羧酸及其异构体、二环或多环二羧酸(如降冰片烷二羧酸和降冰片烯二羧酸、金刚烷二羧酸和二环辛烷二羧酸的各种异构体)、烷二酸(如癸二酸、己二酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、壬二酸和十四烷双二羧酸)以及稠环芳族烃的二羧酸异构体(如茚、蒽、菲、苯并环烷、芴等)。或者,可使用这些单体的烷基酯,如对苯二甲酸二甲酯。
- 10
- 15

- 合适的二元醇共聚单体包括,但不限于直链或支链的烷二醇或多醇,如乙二醇、丙二醇如 1,3-丙二醇、丁二醇如 1,4-丁二醇、戊二醇如新戊二醇、己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和更高级二元醇;醚多醇如二甘醇、三甘醇和聚乙二醇;链酯二醇,如 3-羟基-2,2-二甲基丙酸 3-羟基-2,2-二甲基丙酯;环烷多醇,如 1,4-环己烷二甲醇及其异构体和 1,4-环己二醇及其异构体,二环或多环二醇,如三环癸烷二甲醇、降冰片烷二甲醇、降冰片烯二甲醇和二环辛烷二甲醇的各种异构体;芳族多醇,如 1,4-苯二甲醇及其异构体、1,4-苯二醇及其异构体、双酚如双酚 A, 2,2'-二羟基联苯及其异构体,4,4'-二羟基甲基联苯及其异构体以及 1,3-二(2-羟基乙氧基)苯及其异构体;和这些二元醇的低级烷基醚或二醚,如二甲基二醇或二乙基二醇。
- 20
- 25

- 还可使用能使聚酯分子具有支化结构的三官能或多官能共聚单体。这种共聚单体可以是羧酸、酯、羟基型或醚型单体。其例子包括,但不限于偏苯三酸及其酯、三羟甲基丙烷和季戊四醇。
- 30

适用作共聚单体的还有混合官能团的单体,包括羟基羧酸,如对羟基苯甲酸和 6-羟基-2-萘羧酸及其异构体,以及三官能或多官能的混合官能团的共聚

单体, 如 5-羟基间苯二甲酸等。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是另一种具有较大的正应力光学系数、拉伸后有效地保持双折射并且在可见区很少或不吸收的材料。因此, 在某些用途中, PET 和使用上述共聚单体的高 PET 含量的共聚物也可用作第一聚合物。

- 5 当选用聚萘二羧酸酯(如 PEN 或 PBN)作为第一聚合物时, 可有数种选择第二聚合物的方法。对于某些用途一种优选的方法是选择共聚萘二羧酸酯(coPEN)的配方使之拉伸后双折射明显减小或为零。这可通过选择共聚物中共聚单体及其浓度以消除或极大地抑制 coPEN 的结晶而实现。一种具体的配方中使用约 20-80 摩尔%的萘二甲酸(naphthalate)二甲酯和约 20-80 摩尔%的对苯二甲酸二甲酯或间苯二甲酸二甲酯作为二羧酸或酯组分, 并使用乙二醇作为二醇组分。当然, 可使用相应的二羧酸代替其酯。可用于 coPEN 第二聚合物配方中的共聚单体的数目没有限制。适用于 coPEN 第二聚合物中的共聚单体包括, 但不限于上述适用作 PEN 共聚单体的所有共聚单体, 包括酸、酯、羟基、醚、三官能或多官能和混合官能度类型的共聚单体。

- 15 预测 coPEN 第二聚合物的各向同性的折射率通常是有用的。现已发现所用单体的折射率体积平均值是合适的指标。可使用本领域已知的相似技术由所用单体的均聚物的玻璃化转变温度估算 coPEN 第二聚合物的玻璃化转变温度。

- 另外, 玻璃化转变温度与 PEN 的玻璃化转变温度相容并且折射率与 PEN 各向同性折射率相似的聚碳酸酯也适合作为第二聚合物。可将聚酯、共聚聚酯、聚碳酸酯和共聚碳酸酯一起加入挤出机, 并且经过酯基转移成新的合适的共聚的第二聚合物。

- 第二聚合物不一定要是共聚聚酯或共聚碳酸酯。可使用例如由乙烯基萘、苯乙烯、乙烯、马来酸酐、丙烯酸酯、乙酸酯和甲基丙烯酸酯这些单体制成的乙烯基聚合物和共聚物。也可使用聚酯和聚碳酸酯以外的缩聚物。例子包括聚砒、聚酰胺、聚氨酯、聚酰胺酸和聚酰亚胺。萘基和卤素(如氯、溴和碘)适用于将第二聚合物的折射率提高至所需的值。如有必要, 丙烯酸酯基和氟特别适用于降低折射率。

- 由前面描述可见, 第二聚合物的选择不仅取决于多层光学薄膜的用途, 还取决于选用的第一聚合物, 以及拉伸时使用的加工条件。合适的第二聚合物材料包括, 但不限于聚萘二甲酸乙二醇酯及其异构体(如 2, 6-、1, 4-、1, 5-、2, 7-和 2, 3-PEN)、聚对苯二甲酸烷二醇酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和和聚对苯二甲酸 1, 4-环己烷二甲酯)、其它聚酯、聚碳酸酯、多

芳基化合物、聚酰胺(如尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 4/6、尼龙 6/6、尼龙 6/9、尼龙 6/10、尼龙 6/12、和尼龙 6/T)、聚酰亚胺(如热塑性聚酰亚胺和聚丙烯酰亚胺)、聚酰胺-酰亚胺、聚醚-酰胺、聚醚-酰亚胺、聚芳基醚(如聚苯醚和环取代的聚苯醚)、聚芳基醚酮(如聚醚醚酮(PEEK))、脂族聚酮(如乙烯和/或丙烯与二氧化碳的共聚物和三聚物)、聚苯硫醚、聚砜(包括聚醚砜和聚芳基砜)、无规立构的聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯(sPS)及其衍生物(如间同立构的聚 α -甲基苯乙烯和间同立构的聚二氯苯乙烯)、这些聚苯乙烯(相互之间或与其它聚合物,如聚苯醚)的掺混物、这些聚苯乙烯的共聚物(如苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三聚物)、聚丙烯酸酯(如聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯和聚丙烯酸丁酯)、聚甲基丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯和聚甲基丙烯酸异丁酯)、纤维素衍生物(如乙基纤维素、乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和硝酸纤维素)、聚烯烃聚合物(如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、和聚(4-甲基)戊烯)、含氟聚合物和共聚物(如聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、含氟乙烯-丙烯共聚物、全氟烷氧基树脂、聚三氟氯乙烯、聚乙烯-共聚-三氟氯乙烯、聚乙烯-共聚-三氟氯乙烯)、含氯聚合物(如聚偏二氯乙烯和聚氯乙烯)、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚醚(如聚甲醛和聚环氧乙烷)、离聚物树脂、弹性体(如聚丁二烯、聚异戊二烯和氯丁橡胶)、硅氧烷树脂、环氧树脂和聚氨酯。

适用的还有共聚物,如上述 PEN 共聚物和其它不含萘基团的共聚聚酯(可用上述适用于 PEN 的聚酯共聚单体配制)。在某些用途中,尤其当 PET 用作第一聚合物时,基于 PET 和上述共聚单体的共聚聚酯(coPET)尤其适用。另外,第一聚合物或第二聚合物可由两种或多种上述聚合物或共聚物的可混溶或不可混溶的掺混物(如 sPS 和无规立构的聚苯乙烯的掺混物或 PEN 和 sPS 的掺混物)制成。所述 coPEN 和 coPET 可以是直接合成的,或者按配方由粒料制成的掺混物,其中至少一种组分是基于萘二羧酸或对苯二甲酸的聚合物,另一种组分是聚碳酸酯或其它聚酯,如 PET、PEN、coPET 或 coPEN。

对于某些用途,作为第二聚合物的另一族较好的材料是间同立构的乙烯基芳族聚合物,如间同立构的聚苯乙烯。适用于本发明的间同立构的乙烯基芳族聚合物包括聚苯乙烯、聚烷基苯乙烯、聚芳基苯乙烯、聚卤代苯乙烯、聚烷氧基苯乙烯、聚苯甲酸乙烯酯、聚乙烯基萘、聚乙烯基苯乙烯和聚萘(acenaphthalene)、氢化的这些聚合物、以及含这些结构单元的混合物或共聚

物。聚烷基苯乙烯的例子包括下列聚合物的异构体：聚甲基苯乙烯、聚乙基苯乙烯、聚丙基苯乙烯和聚丁基苯乙烯。聚芳基苯乙烯的例子包括聚苯基苯乙烯的异构体。至于聚卤代苯乙烯，其例子包括下列聚合物的异构体：聚氯苯乙烯、聚溴苯乙烯和聚氟苯乙烯。聚烷氧基苯乙烯的例子包括下列聚合物的异构体：

5 聚甲氧基苯乙烯和聚乙氧基苯乙烯。在这些例子中，更好的含苯乙烯基团的聚合物是聚苯乙烯、聚对甲苯苯乙烯、聚间甲苯苯乙烯、聚对叔丁基苯乙烯、聚对氯苯乙烯、聚间氯苯乙烯、聚对氟苯乙烯和苯乙烯与对甲苯苯乙烯的共聚物。

另外，也可使用共聚单体制造间同立构的乙烯基芳族基团的共聚物。除了上面在限定间同立构乙烯基芳族聚合物时所述的用于均聚物的单体以外，合适的共聚单体包括烯烃单体(如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯或癸烯)、二烯单体(如丁二烯和异戊二烯)、和极性的乙烯基单体(如环二烯单体、甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐或丙烯腈)。

10

间同立构的乙烯基芳族共聚物可以是嵌段共聚物、无规共聚物或交替共聚物。

15 本文所述的间同立构芳族聚合物和共聚物用 ^{13}C 核磁共振测得的间同立构度一般高于 75% 或更高。间同立构度较好高于 85% 外消旋二单元组，或高于 30%，更好高于 50% 外消旋五单元组。

另外，尽管这些间同立构乙烯基芳族聚合物和共聚物的分子量无特别的限制，但是其重均分子量宜大于 10,000 而小于 1,000,000，较好大于 50,000 而小于 800,000。

20

还可以以与例如具有无规结构的乙烯基芳族基团聚合物、具有全同立构结构的乙烯基芳族基团聚合物以及能与该乙烯基芳族聚合物混溶的其它聚合物的聚合物掺混物的形式使用该间同立构的乙烯基芳族聚合物和共聚物。例如，聚苯醚与许多上述乙烯基芳族基团聚合物具有良好的混溶性。

25 当主要使用单轴拉伸的方法制造偏振薄膜时，光学层聚合物较好的组合包括 PEN/coPEN、PET/coPET、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/Eastar™ 和 PET/Eastar™，其中 coPEN 是指基于萘二羧酸(如上所述)的共聚物或掺混物，Eastar™ 是购自 Eastman Chemical Co. 的聚酯或共聚聚酯(据信包括环己烷二亚甲基二醇单元和对苯二甲酸酯单元)。当通过控制双轴拉伸方法的操作条件制造偏振薄膜

30 时，光学层聚合物的较好组合包括 PEN/coPEN、PEN/PET、PEN/PBT、PEN/PETG 和 PEN/PETcoPBT，其中 PBT 是聚对苯二甲酸丁二醇酯；PETG 是使用第二种二元醇(通常是环己烷二甲醇)的 PET 共聚物；PETcoPBT 是对苯二甲酸或其酯与乙

二醇和 1,4-丁二醇的混合物的共聚聚酯。

在反射镜或有色薄膜的情况下，光学层聚合物的较好的组合包括 PEN/PMMA、PET/PMMA、PEN/Ecdel™、PET/Ecdel™、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/coPET、PEN/PETG 和 PEN/THV™，其中 PMMA 是指聚甲基丙烯酸甲酯，Ecdel™ 是指购自
5 Eastman Chemical Co. 的热塑性聚酯或共聚聚酯(据信包括环己烷二羧酸酯单元、聚四亚甲基醚二元醇单元和环己烷二甲醇单元)，coPET 是指(如上所述)基于对苯二甲酸的共聚物或掺混物，PETG 是指使用第二种二元醇(通常是环己烷二甲醇)的 PET 共聚物，THV™ 是购自美国 3M 公司的含氟聚合物。

对于反射镜薄膜，较好在与薄膜平面正交方向上第一聚合物和第二聚合物
10 具有匹配的折射率，因为对于入射光的入射角它提供恒定的反射率(也就是无 Brewster 角)。例如，在特定的波长，对于双轴取向的 PEN 其面内折射率为 1.76，而与薄膜平面正交方向的折射率会降至 1.49。当多层结构中使用 PMMA 作为第二聚合物时，在相同的波长下在所有三个方向其折射率均可作为 1.495。另一个例子是 PET/Ecdel™ 体系，对于 PET 类似的折射率可为 1.66 和 1.51，而
15 Ecdel™ 的各向同性折射率可为 1.52。重要的性能在于一种材料与薄膜平面垂直方向的折射率相对于其面内折射率更接近另一种材料的面内折射率。

有时较好用两种以上不同的聚合物来构成多层光学薄膜。第三或更多的聚合物宜用作光学层叠物中第一聚合物和第二聚合物之间的增粘层、用作光学层叠物之间的边界保护层、用作表层、用作官能涂层、或用于其它目的。因此，
20 第三或更多的聚合物(如有的话)的组成无限制。

现在继续对本文多层薄膜进行综述，现已发现相邻层的 Z 折射率可具有显著的差异而仍能在宽的入射角范围内保持合适的多层薄膜光学性能。原则上，Z 折射率越匹配，使给定透射带的幅度和分带宽处于特定范围内的入射角的范围也就越大。较好相邻层的 Z 折射率失配不超过这种层之间的面内折射率最大
25 失配的一半，更好不超过约 20%。面内折射率失配至少为 0.05 的量级。

现在来看图 6，上面已经指出该图未包括 s 偏振光在非零入射角的透射光谱。为完整起见，给出以下的文字描述。当入射角由 0° 增加时，构成给定 s 偏振光透射带的上升和下降过渡区产生不同程度的蓝移，使之以逐渐降低谱带幅度的方式重叠。在第一级近似，减小的 s 偏振带的中心波长大致遵循 p 偏振带
30 中心波长的轨迹。在谱带外波长，随着入射角由原来较小往上增加时，s 偏振光透射逐渐减少(反射增加)。应注意，不论多层薄膜具有优选的 z 折射率匹配的聚合物结构还是具有非优选的各向同性层结构，s 偏振透射光谱随入射角变

化的方式相同。当然，这是因为 s 偏振光在 z 方向无 E 电场分量。

在大入射角，由于 s 偏振透射带的消失，透过较窄透射带的光主要是 p 偏振光。但是，在逆向反射层中发生多次反射一般会产生一种逆向反射光束，相对透过多层薄膜的主要为 p 偏振的光束，其偏振方向“被扰乱”。尽管逆向反射光线的波长本质上与多层薄膜的窄透射带匹配，但是仅有一部分初次逆向反射的光线(主要是 p 偏振的分量)会透过多层薄膜而射出。较好的是，初次未透过多层薄膜的大部分逆向反射光线在经过一次或多次反射/逆向反射循环后，由于多层薄膜的高反射率(低吸收)、逆向反射元件的高效率和逆向反射元件的偏振扰乱性能，而最终会透过该多层薄膜。光线在这种低损耗多层薄膜和逆向反射层之间的“循环”增强了逆向反射光束的亮度。

在制品的表面上所述实施方式的多层薄膜最好在空间上是均匀的。但是，该薄膜也可带有特制的相邻区域，以表现不同的光学性能。例如，可使用热或压力在本来均匀的多层薄膜上压印一个或多个区域。压印的区域比未压印的区域薄，因此相对于未压印区，它具有蓝移的光谱透射和反射特征。压印的区域可成为另一种载带信息的图案。可使用压印和未压印区域的组合以获得两种或多种逆向反射色彩。

维持过渡特性的色彩偏移薄膜实例：绿色窄带

用共挤出法在依次制造平膜流水线上制得含 417 层的共挤出薄膜。这种多层聚合物薄膜是用聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和购自 Eastman Chemical Co 称为 Ecdel 9967 的热塑性弹性体制成的。使用与美国专利 3,801,429(Schrenk 等)相似的进料头法产生具有约 209 层的中间体熔体料流，其层厚分布足以产生分带宽约为 30% 的光学反射带。

通过一个挤出机以 19.2kg/hr 的速率将特性粘度(IV)为 0.48dl/g 的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN: 60 重量%苯酚/40 重量%二氯苯)加入进料头，以 40.7kg/hr 的速率通过另一个挤出机加入 Ecdel 弹性体。将这些初始熔体料流引入进料头，该进料头将这些料流分配成具有 209 层交替的 PEN 和 Ecdel 层的中间体熔体料流，其中包括两层外层 PEN 用作通过进料头的保护边界层(PBLs)。该 209 层具有由进料头尺寸和薄膜挤出速率决定的近似层叠分布。经过进料头后，用同一 PEN 挤出机将附加的 PEN 以约 13.5kg/hr 的总流量施加在中间熔体料流(也称为挤出物)的外层上，作为紧随在其后的倍增阶段的 PBLs。

随后用一个不对称的两倍倍增器将挤出物分流成两股不同宽度的熔体料

流, 该两个宽度之比为“倍增比”。在将两股熔体料流交替叠合前将其拓宽成同样的宽度。因此叠合的熔体料流由两组同样具有 209 层并且组分层具有相同组成的熔体料流组成, 但是一组熔体料流中的组分层的厚度与另一组的组分层厚度相差“倍增比”倍。这种结构形成的最终的薄膜具有两组相似的光谱特性, 5 由于厚度不同而使一组相对另一组发生蓝移。倍增器在挤出物中引入了层厚的微小差异, 因而产生了这样的光谱特性差异。

倍增后, 从第三个挤出机以约 12.5kg/hr(总流量)的速率加入对称的 PBLs 作为外表层。形成的熔体料流通过薄膜模头达到水冷的流延轮上。调节流延轮的速率以精确控制最终薄膜的厚度, 从而控制最终色彩。流延轮的入口水温约 10 为 7℃。将 Exdel 熔体加工设备保持在约 249℃; 将 PEN 熔体加工设备和进料头保持在约 285℃。将表层组件、倍增器和模头保持在约 290℃。

使用高电压钉定(pinning)体系将模头输出的熔体料流挤出物钉定在流延轮上。钉定的丝约 0.17mm 粗, 施加的电压约为 5.5kV。操作者用手将钉定的丝放置在卷材与流延轮接触点离卷材约 3-5mm 处, 以使流延卷材具有光滑的外观。用常规的相继的长度取向机(L0)和拉幅设备对流延卷材连续地取向。在约 15 135℃以 3.5 的拉伸比对卷材长度取向。将薄膜在 138℃的拉幅机预热区预热约 25 秒, 并在 140℃以约 16%/秒的速率将其在横向拉伸至约 5.0 的拉伸比。形成薄膜的最终厚度约为 0.05mm。

该薄膜在视觉上具有高反射率, 在黑色背景下观看时, 在环境室内光线下具有 20 有闪亮的外观。当透过薄膜观看, 使光线垂直透过该薄膜时, 白色光源显示出鲜艳的绿色。通过倾斜薄膜来增加入射光的入射角时, 薄膜产生的色彩相继由绿至红紫色至橙色变化。图 7 显示正入射光(曲线 80)和 p 偏振光在 45°和 60°入射角(曲线 82、84)测得的透射百分数。反射百分数为 100%减去该波长范围的透射百分数, 结果约在 1%之内。曲线 80 窄的透射带 86(具有上升过渡区 86a 25 和下降过渡区 86b)位于光谱上分开的两个宽的反射带 88 和 90 之间。观察到反射带 88 的分带宽约为 30% (~200nm÷~650nm)。谱带 90 具有相同的分带宽, 但是由于上述不对称的倍增操作而发生蓝移。透射带 86 具有约 10%的相对小的分带宽(~50nm÷~525nm)。由图可见谱带 86 的最大透射百分数相当高, 稍超过 70%。因此, 两次透过薄膜的光线的最大透射率(忽略光循环)约为 50%。还可 30 看到在约 75%的可见光谱区薄膜的反射率大于 90%。曲线 82 中的 p 偏振透射带 92 的形状和曲线 84 的谱带 94 的形状与谱带 86 的形状相比并不逊色: 这些谱带的最大透射百分数约为 70%, 分带宽约为 10%或更小。

安全用途的光谱“条形码”薄膜

文件及其组分的假冒和伪造以及控制物品(如爆炸物)的非法转移是一个严重而普遍的问题。例如,民用飞机维护人员经常遇到令人怀疑的假冒部件,但缺少可靠的手段来区分标明满足要求的高级部件和假冒部件。同样据报道,在所有出售的新激光印刷机芯中约有10%实际上是已重新包装的翻新机芯。鉴定和追踪大批产品(如可用于爆炸物的硝酸铵肥料)也是极其需要的,但目前的鉴定手段非常昂贵。

已有几种检验产品真实性、包装完整性或追踪部件、组分和原料产地的装置。某些装置是可环境检验的,另一些装置是可用分离的光、仪器等检验的,还有一些装置结合两个方面的特点。用于检验文件和包装完整性的装置的实例包括虹彩色油墨和颜料、特殊的纤维和水印、磁性油墨和涂料、精细印刷、全息图和购自3M的Confirm®成像逆向反射片。大多数由于尺寸、成本和耐久性的限制,可用于鉴定部件的选择很少。被推荐的系统包括磁性薄膜和集成电路芯片。

微标记物已用于跟踪控制物品,如爆炸物。这些薄膜一般是碾碎并分散在产物中的多层聚合物。微标记物中的各层可用光学显微镜进行解码,以产生与生产日期和地点有关的信息。因此,长期以来存在对安全薄膜产品的需求,但却未能满足。这种安全薄膜产品是可环境检验和机器可读的,它是柔软的,并可用于许多微型到大型的部件,而且还可用特殊的机器可读信息进行编码。

本发明的选色薄膜和光学体可适于制造满足上述所有要求的安全薄膜或装置,这些薄膜或装置可用作背衬、标签或层叠物上层。色移特性、高反射性和偏角色饱和度是可用于唯一地鉴定文件或包装的性能,而且在薄膜中可设计光谱细节来提供唯一的光谱指纹。这些光谱指纹可用于鉴定特定批的安全薄膜,以编码个别的用途。这些安全薄膜和光学体可适于在光谱的任何所需部分(包括可见、红外或紫外部分)进行反射。当仅需要隐蔽识别时,可以制造在可见光谱区透明但在红外区改变透射和反射带的薄膜,以提供隐蔽的光谱指纹。

显示上述条形码型光谱的薄膜可认为具有与不连续的第二光谱范围相互衔接的不连续的第一光谱范围。第一光谱范围具有较低的反射率,第二光谱范围具有较高的反射率。第一光谱范围包括一系列透射带,而第二光谱范围包括一系列反射带。透射带和反射带可具有相同的带宽(用于简单的条形码设计)或不同的带宽。

有色安全薄膜的一个实例由图 8A 所示的透射光谱表示，图 8A 表示一个用于反射一个偏振面内宽带光的 900 层 PEN:CoPEN 偏振器的透射光谱。它的蓝色谱带边缘接近于 400 纳米，但易于使该制品在 500 纳米处成为一个亮蓝色偏振器。该制品在大斜角处色移至灰色。图 8A 的薄膜显示一系列很窄的通带(即透射带)，主要的通带在 500 和 620 纳米左右。这些特征 复制在图 8A 中覆盖的三个光谱中，从离一个薄膜边缘的 20 厘米处开始，在横跨薄膜的 3 厘米间隔处测量每个光谱。图 8B 表示离薄膜边缘 20 厘米处的光谱，但这是薄膜纵向上被 4 米距离分开的两点间的光谱。500 纳米处通带的峰值透射率为 38%，带宽为 8 纳米。谱带边缘斜率为 5%/纳米。620 纳米处较窄的峰具有相似的斜率，但带宽为 4 纳米，峰值透射率值为 27%。两个光谱几乎相同。图 8A 和 8B 中所示光谱的相似性表明层结构的重复性很高，50% 谱带边缘的位置较好控制在 ± 2 纳米或 $\pm 0.4\%$ 范围内。恒定光谱特性的宽度为几厘米数量级。由标准薄膜制造设备制得的薄膜卷长度易于超过 1 千米。与几厘米宽度的恒定光谱特性相结合，可以制得具有独一无二光谱“指纹”的大面积薄膜，如具有安全码的标签。由于设备设计和工艺细节实施(包括精确的树脂粘度和分子量)的复杂性，假造者很难复制这些光谱。本领域中熟练技术人员用上述的技术和材料可容易地复制具有对给定生产线设备独一无二的精细结构的薄膜。

在本发明的薄膜中可设计更复杂的光谱指纹，以通过选择性透射和反射给定范围内的所需波长来产生独特的光谱条形码。

图 9A 表示由 3 组 50 层 PET 和一层折射率为 1.60 的 co-PEN 构成的薄膜的计算光谱。上述每组分别为 550 纳米设计波长的 0.8、1.0 和 1.2 倍。每组 50 层中的各层具有相同的初始光学厚度。上面和下面的曲线表示当以 $2\%1-\sigma$ 标准偏差改变各层时的光谱极限偏移。这种薄膜结构能在 400-1000 纳米光谱范围内编码 9-10 组数据，这相当于 512-1024 个单码。通过改变各峰的强度可以生成其它的密码。因此，仅用四个不同的强度值就可产生 1 百万个以上的不同密码。

图 9B 表示图 9A 中所示的光谱，所不同的是为了改变峰强度，信息包(packet)含有 50、20 和 50 层，而不是 50、50 和 50 层。在图 9A 和 9B 的光谱中有相当精细的结构细节，这些细节可用于专一性地鉴定特定的物品。通过依靠产品中的随机变化或有意改变各层或层组的厚度可得到这些细节。

图 9C 表示用编码薄膜产生光谱条形码个别连续化(serialize)产品的潜力。五个迹线表明如果改变图 9A 中的体系使层 25(CoPEN, 标称为 68 纳米)分别

调节为 0 纳米、6.3 纳米、13 纳米、26 纳米和 39 纳米时，光谱是如何变化的。550 纳米处的峰值反射率随该波长范围内层数的减少而减少。这样，产品可连续化至进料头技术的极限。这有很高的潜能。

也可用几种其它的方法，或单独或与上述改变透射带和反射带的强度和位置的方法相结合在本发明的安全薄膜和光学体中编码信息。例如，可将各层调节至光谱的红外部分，并可控制可见区中的谐波，从而产生唯一的光谱。这些层比用于产生图 9B 中光谱的层更厚，但需要较少的层，因为由红外区中的单一叠层物可产生一个以上的谐波。

使用极高或极低 f -比可以制造窄带反射器，或者通过使用较小的构成光学叠层物的材料间折射率之差使反射带变窄。低折射率材料和高折射率材料的光学厚度之比确定 f -比和第一级峰的带宽，它也控制了谐波的数量。这种设计方法可用于产生窄的高级谐波。这种谐波可通过工艺控制进行改变，而无需进料头中构件变化。

通过改变 f -比由单个进料头产生许多光谱条形码的一个实例是制造第一级峰位于 1300 纳米的层叠物，从而使第二级和第三级峰出现在 650 和 450 纳米左右。如果在 550 纳米加入另一个第一级层叠物，则视制造过程中选择的 f -比而异，在可见区内出现三个不同强度的峰。

$f=0.18$ 、 0.33 和 0.5 的光谱分别表示在图 10A-C 中，其复合图表示图 10D 中。在图 10A 中， f -比为 0.18 ，可以看见三个峰：440 纳米处的第三级峰、550 纳米处的第一级峰和 640 纳米处的第二级峰。当 f -比为 0.33 时，由图 10B 可看到第三级峰消失了，550 纳米处的第一级峰更强。在图 10C 中，又可看到两个峰，但在该图中 640 纳米处的第二级峰消失了，550 纳米处的第一级峰具有最大的反射率。如图中的变化一样，可将进料头分流 (cut)，使层叠物之一具有与其它层叠物不同的 f -比，两种层叠物的第一级峰可放在红外区。在这种情况下，高折射率/低折射率熔体流的流量比变化对两个层叠物及它们更高的等级具有不同的光学效果。

通过结合上述的“条形码”多层薄膜和具有图 2 中相似结构的逆向反射层，可以制成易于粘贴到各种标记物体上的制品。这种制品更易于扫描，因为不需要常规制品所需的阅读器精确角度对准。

30 具有陡峭光谱过渡区的多层薄膜

业已发现具有某些膜层分布的多层薄膜可比现有的膜层具有更陡峭的光谱过渡区。图 11A 所示的薄膜结构剖视图是不按比例，但是它有助于描述这

种所需的分布。如图所示, 多层薄膜 120 包括 12 层以交替次序排列的两种光学材料: A 材料和 B 材料。在其它实施方式中可使用三种或多种不同的光学材料。每对相邻的 A 和 B 层构成一组 ORU, 它由薄膜顶部的 ORU1 开始, 至 ORU6 结束, 各 ORU 具有光学厚度 $OT_1, OT_2 \dots OT_6$ 。这些光学厚度与上述等式 I 所述的 D_r 相同。为了在设计波长处具有最大的第一级反射率(等式 I 中 M 为 1), 每组 ORU 中对 A 层或 B 层而言应具有 50% 的 f 比。可认为 A 层的 X 折射率(面内)大于 B 层的 X 折射率, 因为 A 层比 B 层薄。图中所示 ORU1-3 构成多层层叠物 S_1 , 沿负 Z 方向这些 ORU 的光学厚度单调下降。如图所示 ORU4-6 构成另一个多层层叠物 S_2 , 这些 ORU 的光学厚度单调上升。ORU 的光学厚度分布示于图 11B。这种厚度分布有助于产生陡峭的光谱过渡区。但是, 在描述这种较好分布的实例前, 先描述谱带边缘不陡峭的带通滤光片的一个例子。

图 12A 显示由 300 层单层制成的带通多层薄膜的设计。图中显示薄膜的各单层的物理厚度(由薄膜的顶部或表面开始至薄膜的底部或背面的厚度)。数据点 122 代表面内折射率为 1.5 的材料(如 PMMA), 点 124 代表面内折射率为 1.75 的材料(如 PEN)。层 1 和 2 构成第一 ORU, 层 3 和 4 构成第二 ORU, 依次类推。给定 ORU 的光学厚度等于高折射率层和低折射率层的光学厚度之和。层 1-150 构成第一多层层叠物 S_3 , 层 151-300 构成第二多层层叠物 S_4 。这两个层叠物组分均具有单调下降的 ORU 光学厚度。两个层叠物之间光学厚度不连续造成简单凹口透射带 126(如图 12B 所示)。图 12B 是用 Azzam & Bashara Ellipsometry And Polarized Light 所述 Berreman 4×4 矩阵法由图 12A 的多层薄膜算得的, 并假定正入射光和折射率作为波长的函数为常数(无散射)。谱带 126 的峰值透射率约为 60%, 半最大值全宽度 128 约为 50nm, 线 130 所示的中心波长约为 565nm, 谱带 126 的分带宽稍低于 10%。在约 75% 的可见光谱区内反射率至少为 80%。

通过施加具有特定光学厚度分布能使光谱上升和下降过渡区更陡峭的附加层(ORU), 可制得分带宽小得多的薄膜。图 13A 说明这种薄膜的设计。数据点 122、124 代表与图 12A 相同的材料, 其折射率分别为 1.5 和 1.75, 并且多层层叠物 S_3 和 S_4 中的一组 150 层具有如图 12A 所示相同的渐变(graded)线性厚度分布。图 13A 的薄膜只不过在层叠物 S_3 和 S_4 之间增加了 ORU 光学厚度基本恒定(不渐变)的层叠物 S_5 和 S_6 。层叠物 S_5 的 ORU 的光学厚度大致等于层叠物 S_3 的最小光学厚度, 层叠物 S_6 的 ORU 的光学厚度大致等于层叠物 S_4 的最大光学厚度。同样的关系也存在于 ORU 的各个构成单元。该说明性层叠物算得

的轴向光谱示于图 13B, 该图显示更陡峭的透射带 132。谱带 132 的分带宽在 3 %或更小的量级。

另一种如图 14A 所示的多层薄膜用于改进峰值透射并用于形成更陡峭的谱带边缘(更窄的透射带)。这可通过与数据点 122、124 相同的材料, 将单层排列成如图所示的多层层叠物组分 S7-S10 而实现, 其中层叠物 S8 和 S9 具有反向弯曲厚度分布, 并且层叠物 S7 和 S10 的相邻部分具有稍微弯曲的分布, 以便分别与层叠物 S8 和 S9 的曲率相匹配。弯曲的分布可符合各种函数形式; 这种函数形式的主要目的是破坏存在于各层调节至单一波长的 $1/4$ 波长层叠物中的层厚的精确重复。本文所用的具体函数是线性分布 (与 S7 的短波侧和 S10 的长波侧使用的相同) 和正弦函数的叠加函数, 使弯曲的分布具有适当负的或正的一价导数。一个重要的特征是反射层叠物的 ORU 厚度分布的二价导数在红(长波长)谱带边缘是负的, 并且反射层叠物的二价导数在蓝(短波长)谱带边缘是正的。当指凹口透射带的谱带边缘时, 应要求具有相反的情况。相同原理的其它情况包括具有多个一价导数为 0 的点的层分布。在所有这些情况下, 导数是指与实际 ORU 光学厚度分布匹配的最佳拟合曲线的导数, 其光学厚度值可包含小于 $10\% \sigma_1$ 的标准偏差(sigma one standard deviation)的较小统计误差。

图 14B 显示图 14A 薄膜的计算轴向透射率。谱带 134 的峰值透射率高于 75 %, 分带宽在 2%或更小的量级。还计算了 P 偏振光和 s 偏振光的离轴透射光谱, 并分别在图 14C 中作为曲线 136 和 138。计算时入射角为 60° 并假定两种层的面外折射率相匹配, 均为 1.5。注意 p 偏振光保持高的峰值透射和小的分带宽。并注意 s 偏振光的透射峰消失。但是, 在图 14C s 偏振光和 p 偏振光的光谱的红端可观察到轴向光谱中位于近红外区的较宽透射带。

可将相似的使过渡区陡峭的技术用于具有更宽透射特征的多层薄膜, 例如高通或低通滤光片。数个这种例子描述如下。在某些实施方式中, 在沿薄膜厚度方向构成 ORU 的各层的物理厚度以相同的步调, 例如根据相同的线性函数而变化, 而在其它实例, 构成 ORU 的层的厚度则以不同方式变化。在每个下列实例中, 高和低折射率层的折射率分别为 1.75 和 1.5, 并且无色散。

	S11	S12	S13	S14	S15
层的总数	170	30	30	30	30
高折射率起始层厚度 (nm)	154.6	112.4	112.4	112.4	112.4
高折射率层的厚度增量 (nm)	-0.4965	0.726	0.726	0	0.726
低折射率起始层厚度 (nm)	183.3	133.3	133.3	133.3	133.3
低折射率层的厚度增量 (nm)	-0.5882	0.8608	0	0	-0.5882
起始 ORU 的光学厚度 (nm)	545.5	396.65	396.65	396.65	396.65
ORU 的光学厚度增量 (nm)	-1.7512	2.5617	1.2705	0	0.3882

多层层叠物组分 S11 作为薄膜设计基线。计算层叠物 S11 单独的轴向反射光谱，随后计算薄膜组合 S11+S12(参见图 15A 的物理厚度分布和图 15B 的反射率曲线 142)；S11+S13(参见图 16A 的物理厚度分布和图 16B 的反射率曲线 144)；S11+S14(参见图 17A 的物理厚度分布和图 17B 的反射率曲线 146)；以及 S11+S15(参见图 18A 的物理厚度分布和图 18B 的反射率曲线 148)。由附图可见，将具有相反厚度梯度的层叠物(层叠物 S12)、将具有相反厚度梯度并且 f-比不同的层叠物(层叠物 S13)、将厚度梯度基本为 0 的层叠物(层叠物 S14)以及将仅使一种 ORU 组分具有相反厚度梯度的层叠物(层叠物 S15)分别加至层叠物 S11 上，对光谱过渡区的陡峭度具有所需的逐渐增加的效果。

实施例制品

实施例 1 制品：直线棱柱逆向反射器上的宽带反射器

- 5 通过把多层聚合物薄膜层叠在直线棱柱(linear prismatic)逆向反射层上，制得与图 3C 中相似的制品。所用的直线棱柱层是购自 3M 公司的 Optical Lighting Film。这种多层薄膜具有 601 个单层，视觉上出现黄色的透射光和蓝色的反射光。可以看到两种不同颜色的上方荧光灯的分离反射色图象。在黑色背景前观察棱形逆向反射层一侧，仅看到蓝色的图象。在漫射白色背景上，可看到两种
- 10 颜色，但主要是黄色。从另一侧观察，可看到黄色和蓝色图象，但两种图象以不同的角度取向。这种图象的光谱表示在图 19 中。虚线表示逆向反射光，且包括两次通过多层薄膜的光。实线表示被多层薄膜镜面反射的光。这些光谱是在 Perkin-Elmer lambda-9 分光光度计中测量，使试样槽以两个不同的角度取向。逆向反射组分可在一个积分球上测得，因为该制品仅在一个平面内是逆向

反射的。注意两根曲线表示基本上互补的颜色，实际上表示该多层薄膜的反射和透射光谱。

实施例 2 制品：流延在多层薄膜上的直线棱柱逆向反射器

- 5 用 3% 二苯酮的 1,6-己二醇二丙烯酸酯溶液在一张由聚对苯二甲酸酯和 ECDEL 交替层构成的多层二向色反射器薄膜上涂底涂层。然后用功率为 300 瓦/英寸的一盏 Fusion "H" 紫外灯在空气氛中以 50 英尺/分钟的线速度使上述底涂层固化。然后制备含 1% 重量 Darocur 4265 的 Ebecryl 600(25 份)/三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(50 份)/丙烯酸四氢糠酯(25 份)的树脂掺混物。用油墨辊(ink roller)
- 10 将该树脂流延在直线棱柱薄膜(如购自 3M 公司，商品名为 BEF II90/50 的薄膜)的电铸工具(模具)和多层薄膜的棱镜一侧之间。通过用功率为 300 瓦/英寸的 Fusion "D" 紫外光灯照过薄膜，以 25 英尺/分钟的速度使该树脂固化。从上述的工具上取下复合薄膜，用功率为 300 瓦/英寸的 Fusion "D" 紫外灯在空气氛中以 25 英尺/分钟的速度照射复合薄膜的槽形面。该二向色反射器薄膜的轴向透
- 15 射光谱(实线)和复合制品的轴向透射光谱(虚线)表示在图 20 中。该二向色反射器薄膜是部分透明的，但加上结构表面微棱镜提高了该薄膜的逆向反射性。

实施例 3 制品：具有立方体角逆向反射器的红外反射薄膜

- 通过把一张二向色反射器薄膜层叠到一张立方体角逆向反射片上，制备具
- 20 有图 2 所示相似结构的片材。该反射镜薄膜在小入射角的条件下在大部分可见区内具有较低的反射率(高的透射率)。该薄膜也有较宽的反射带(在半最大值处的全宽约为 175 纳米)，中心在约为 840 纳米的近红外区。宽的反射带保证在宽的入射角范围内该薄膜能反射所选的近红外波长，如 790-820 纳米。图 21A 表示该薄膜的轴向透射光谱，图 21B 表示入射角为 40 度时的透射光谱(据认为
- 25 包括 s 和 p 偏振光)。上述的逆向反射片具有与 Scotchlite™ 牌 981 型逆向反射片(购自 3M 公司)相同的立方体角几何形状，且包括立方体角结构表面上的铝蒸镀层。该逆向反射片包括铝蒸镀层上的粘合层，但不包括热合在结构表面对面的密封层。该复合片材包括层叠在反射镜薄膜上面的保护膜(参见图 3 中的
- 30 层 28)。所用的保护膜是购自 3M 公司的 1171 型 ElectroCut™ 薄膜。该薄膜是具有丙烯酸类粘合背衬的丙烯酸酯薄膜。为提高复合片材的可见度，该丙烯酸酯薄膜含有黄色的染料。上述的保护膜用于使复合片材在户外用途中具有足够的耐久性。

在许多入射角和取向角进行的逆向反射测量得到如下结果：

入射角(°C)	取向角(°C)	逆向反射系数 (烛光/勒克斯×米 ²)
-4	0	2400
-20	0	1590
-20	45	2260
-20	90	2355
-20	135	2232
-40	0	430
-40	45	789
-40	90	990
-40	135	806

实施例 3 制品用于搜索和救援用途。上述的制品可粘贴在飞机的外侧。当飞机坠毁时，从高空飞过的搜索飞机用两束不同波长的激光扫描地面。坠毁飞机上的逆向反射/反射片会把一个波长(反射镜薄膜上透射的波长)逆向反射回搜索飞机，而把另一个波长(反射镜薄膜反射的波长)镜面反射到搜索飞机以外的方向。如果仅检验到两个波长的一个(按规定的最小对比度)，则表明存在坠毁的飞机。通过使用可见区内具有高透射率的反射镜薄膜，制成的薄膜具有常规逆向反射片的所有优点，即对人眼仍是高度可见的，该反射镜薄膜对于通常的观察者来说是“透明的”。这种薄膜也可用于飞机以外的物体，如衣服、救生衣等。

实施例 3 制品优于通过使用红外吸收染料来区分波长的制品或蒸镀的介电层叠物。当与水汽接触时，使用红外吸收染料来区分波长的制品不稳定。蒸镀的介电层叠物是昂贵的，且入射角度较差。

现在详细讨论上述反射镜薄膜的制造方法。该反射镜薄膜是用共挤出法在顺序平膜生产线上制得的 417 层多层薄膜。该多层聚合物薄膜用 PEN 和 PETG6763(购自 Eastman Chemical Co.)制成。用进料头方法(如美国专利 3,801,429 所述的方法)产生在挤出物中层与层之间有近似线性层厚度梯度的 209 层。用一个挤出机以 37.9 千克/小时的速度将特性粘度为 0.48 dl/g 的聚碳酸二甲酸乙二醇酯(PEN-60%重量苯酚/40%重量二氯苯)输送到进料头中。用第二个挤出机以 40.4 千克/小时的速度将 PETG 送到上述的进料头中。

用于制造本实施例薄膜的进料头设计成在等温条件下产生最厚层与最薄层之比为 1.5:1 的线性层厚度分布。

在进料头后，同一 PEN 挤出机以约为 23 千克/小时的速度将用作保护边界层(PBL，在光学层熔体流两侧有相同的厚度)的 PEN 送到熔体流中。该物料流
5 然后通过倍增比约为 1.50 的不对称两倍倍增器中。上述的倍增比定义为主管中产生的层的平均层厚度除以副管中产生的层的平均层厚度。每组 209 层具有由进料头产生的近似层厚度分布，总厚度标度因子取决于倍增器设计和薄膜挤出速率。整个层叠物中最薄的层设计成反射 810 纳米的正入射辐射。

在倍增器后，以约为 34.5 千克/小时的速度加入由第三挤出机进料的厚对称
10 保护边界层(表层)。然后让该物料流通过薄膜模头和用入口水温约为 7℃ 的水冷却的流延轮。PETG 熔体加工设备保持在约 250℃，PEN 熔体加工设备保持在约 285℃，进料头、倍增器和模头也保持在约 285℃。

用高压钉定体系钉定流延轮上的挤出物。钉定丝的粗细约为 0.17mm，并施加约 5.5kV 的电压。操作者用手将钉定丝放置在卷材与流延轮接触点离卷材
15 约 3-5mm 处，以使流延卷材具有光滑的外观。用常规的相继的长度取向机(L0)和拉幅设备对流延卷材连续地取向。

在约 130℃ 将卷材长度取向至约 3.5 的拉伸比。将该薄膜放在拉幅机中预热约 28 秒，预热至 138℃，然后在 140℃ 以约 15%/秒的速率将其在横向拉伸至约 5.5 的拉伸比。再在 227℃ 左右将该薄膜热定形 24 秒左右。调节流延轮的
20 速度，以精确控制薄膜的最终厚度和反射器的最终波长选择。制成膜的最终厚度约为 0.10 毫米。

实施例 4 制品：立方体角反射器上的多层偏振器

机动车上装上偏振前灯对用作路标的逆向反射片制造商提出新的挑战。问
25 题发生在前灯发出的光被上述的逆向反射片消偏振和随后损耗通过驾驶员偏振护目镜或挡风玻璃后逆向反射光束的亮度之时。立方体角逆向反射片和珠状逆向反射片都会干扰入射光的偏振，将线性偏振光转变为椭圆形偏振光。

一种可能的解决方法是按图 2 所示在逆向反射层上层叠多层偏振器薄膜，且该偏振器薄膜透射轴的取向与接近前灯的偏振方向相匹配。这样，前灯
30 发出的所有入射光都透射到逆向反射片上，但第一次时并不射出所有的这种光。仅仍与透射轴平行的组分返回光源。其余组分再进入逆向反射层，再被逆向反射，又射出一部分。由于多层偏振器薄膜和立方体角逆向反射片具有低的

损耗,循环一直继续到约 90%的光被逆向反射和正确偏振为止。通过把聚合物偏振薄膜层叠到购自 3M 公司的 Diamond Grade™片材上制备一个试样。在离前灯 10 英尺远的地方观察并排放置的试样和未层叠 Diamond Grade™的片材。对于未偏振的前灯,正如预料的那样,层叠试样明显更模糊。对于偏振的光源,层叠试样仅稍比未层叠试样模糊一些。通过偏振器观察同样的目标,层叠的试样更明亮一些。

本申请所述的另一种实施方式可用由掺混光学薄膜制成的这类反射偏振器和反射镜代替上述的多层聚合物薄膜。在常规的掺混薄膜中,至少使用两种不同材料的掺混物。两种或多种材料沿特定轴的折射率的失配可用于使沿该轴偏振的入射光大部分散射,从而引起大量的反射。在两种或多种材料的折射率相匹配的轴向上偏振的入射光会被透射,散射度低得多。通过控制材料的相对折射率,可以制成许多光学装置,包括反射偏振器、反射镜等。掺混薄膜可以有許多不同的形式。例如,该掺混薄膜可由连续相中的分散相制成,或可用共连续相制成。各种掺混薄膜的通用配方和光学性能更详细地描述于题目为“包含第一双折射相和第二相的散反射偏振元件”的 PCT 公开 W097/32224 和题为“具有共连续相的光学薄膜”的 PCT 公开 W097/32223 中。

术语表

数据标记:在反射制品上的标记(真实的或虚拟的),作为参考用于指示参考轴的取向。

入射角:照明轴和参考轴之间的夹角。

入射半平面:起源于参考轴并包含照明轴的半平面。

入射平面:包含入射半平面的平面。

F-比:给定的 ORU 中给定的单层相对总光学厚度的相对贡献。第 k 层的 f 比为:

$$f_k = \frac{n_k \times d_k}{\sum_{m=1}^N n_m \times d_m}$$

其中, $1 \leq k \leq N$, N 是构成 ORU 的层数,其中 n_k (n_m) 是第 k 层(第 m 层)的折射率, d_k (d_m) 是 k (m) 层的物理厚度。k 层沿特定光轴 j 的 f 比记为 f_{jk} , 此时 n_k (n_m) 是 k 层沿轴 j 的折射率。

分带宽:谱带最大高度的一半(即幅度的一半)处的光谱全宽度除以谱带中央波长(该波长等分(bifurcate)该光谱全宽度)。

照明轴：在参考中心和照明光源之间延伸的线段。

光线：电磁辐射，不论是在光谱的可见、紫外或红外部分。

观察角：照明轴和观察轴之间的夹角。

观察轴：在参考中心和所选的观察点之间延伸的线段。

- 5 光学重复单元(ORU)：至少包含两层单层的层叠物，它沿多层光学膜的厚度方向重复，虽然相应的重复层无需具有相同的厚度。

光学厚度：给定物体的物理厚度乘以其折射率。一般来说，它与波长和偏振方向有关。

- 10 取向角：入射半平面和起源于参考轴并含有数据标记的半平面之间的两面角。

反射百分率：无因次量，对于给定波长的准直入射光束，等于由给定物体镜面反射的光线的光功率(如以毫瓦为单位)除以入射在该物体上的光线的光功率。有时简称为反射率。

- 15 透射百分率：无因次量，对于给定波长的准直入射光束，等于透过给定物体的光线的光功率(如以毫瓦为单位)除以入射在该物体上的光线的光功率。有时简称为透射率。

参考轴：由参考中心朝远离反射制品方向延伸的线段，通常在参考中心垂直于反射制品。

- 20 参考中心：反射制品上或接近反射制品的点，将其指定为制品的中心用于说明制品的性能。

反射带：两侧以相对低反射率区为界的相对高反射率光谱区。

表层：作为多层薄膜外层的层，其物理厚度通常占这种多层薄膜的全部ORU的物理厚度总和的10%-20%。

透射带：两侧以相对低透射率区为界的相对高透射率光谱区。

- 25 可见光：裸眼能看见的光线，一般其波长约为400-700nm。

尽管参照较好的实施方式对本发明进行了描述，但是本领域的普通技术人员可知在不偏离本发明精神和范围的情况下可在形式和细节上对其进行变化。

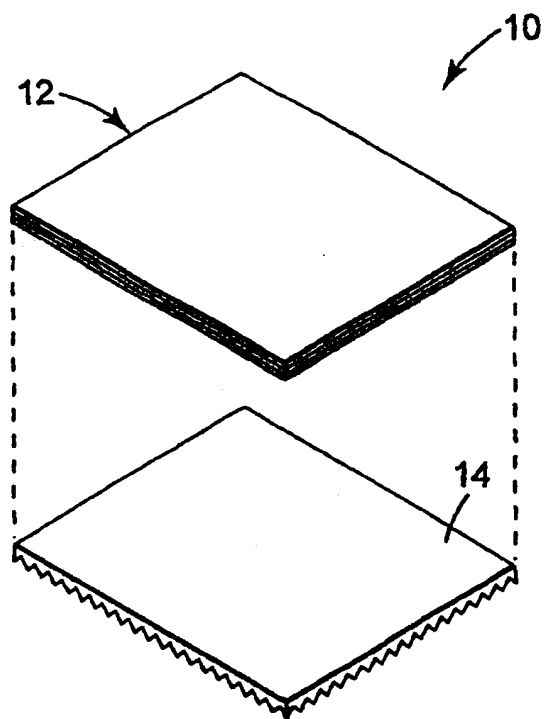


图 1

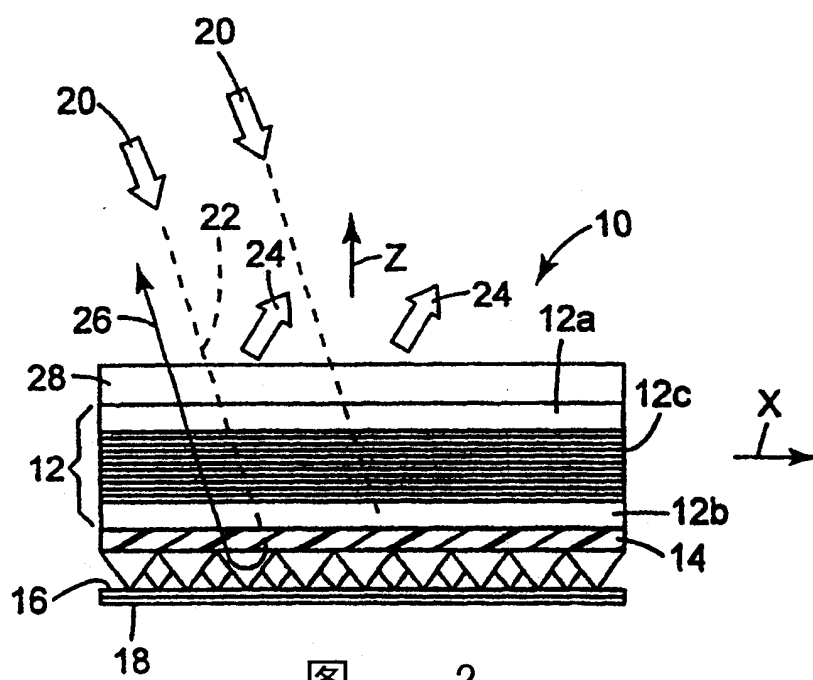


图 2

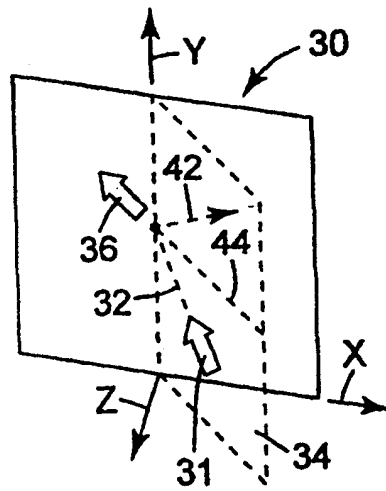


图 3A

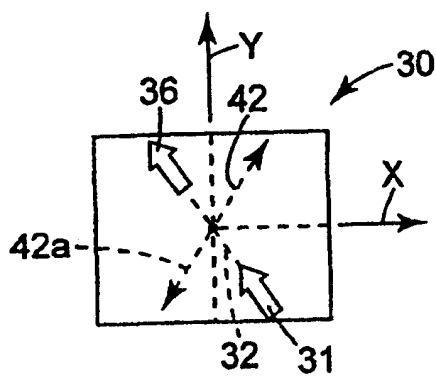


图 3B

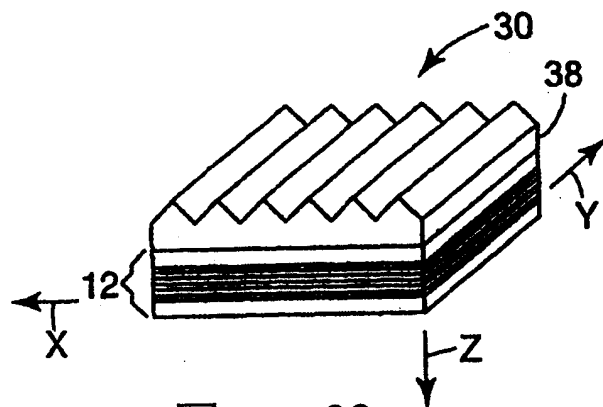


图 3C

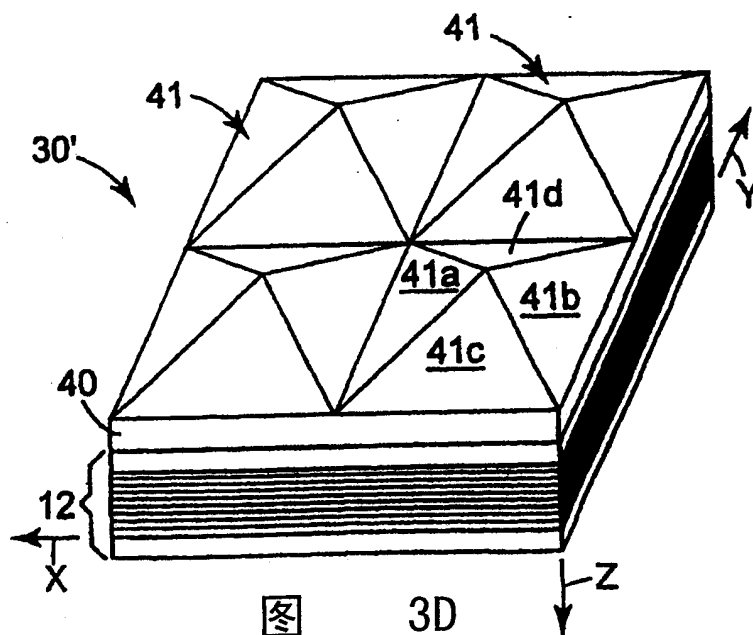


图 3D

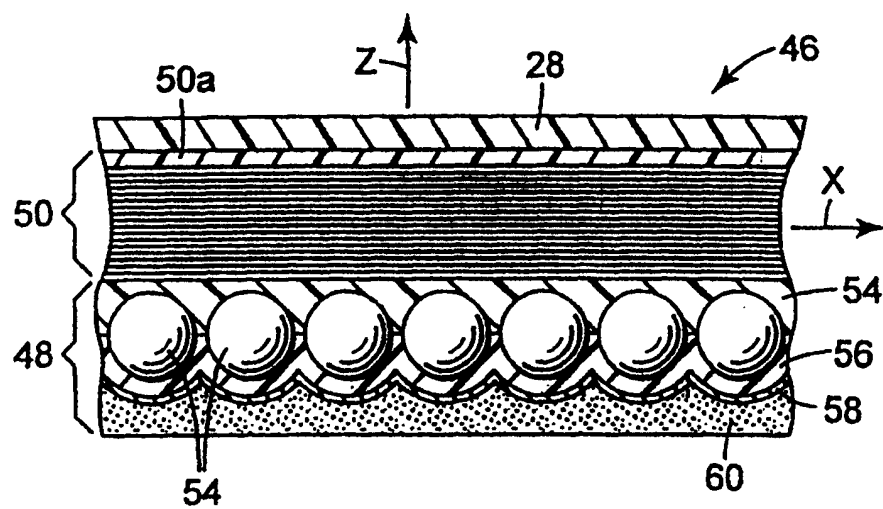


图 4

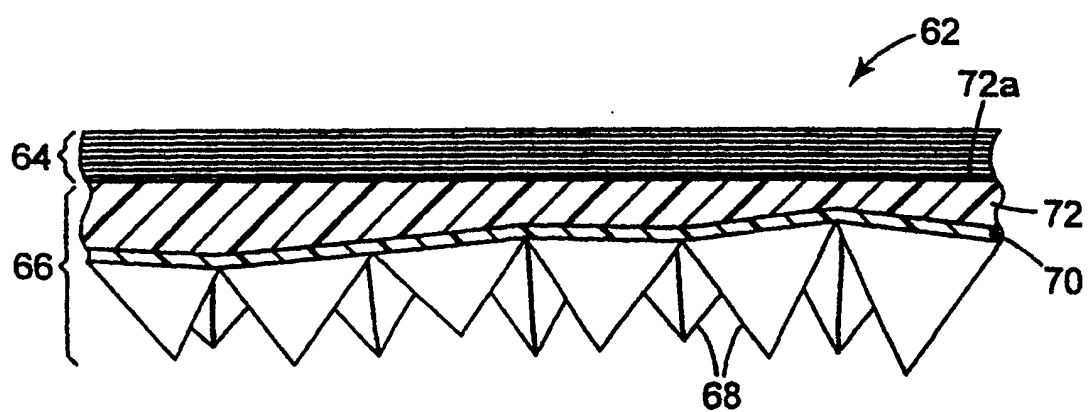


图 5

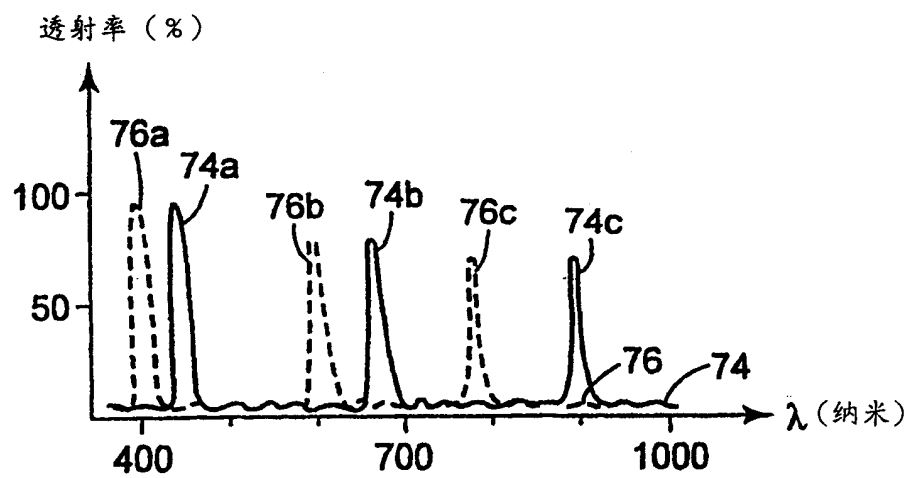


图 6

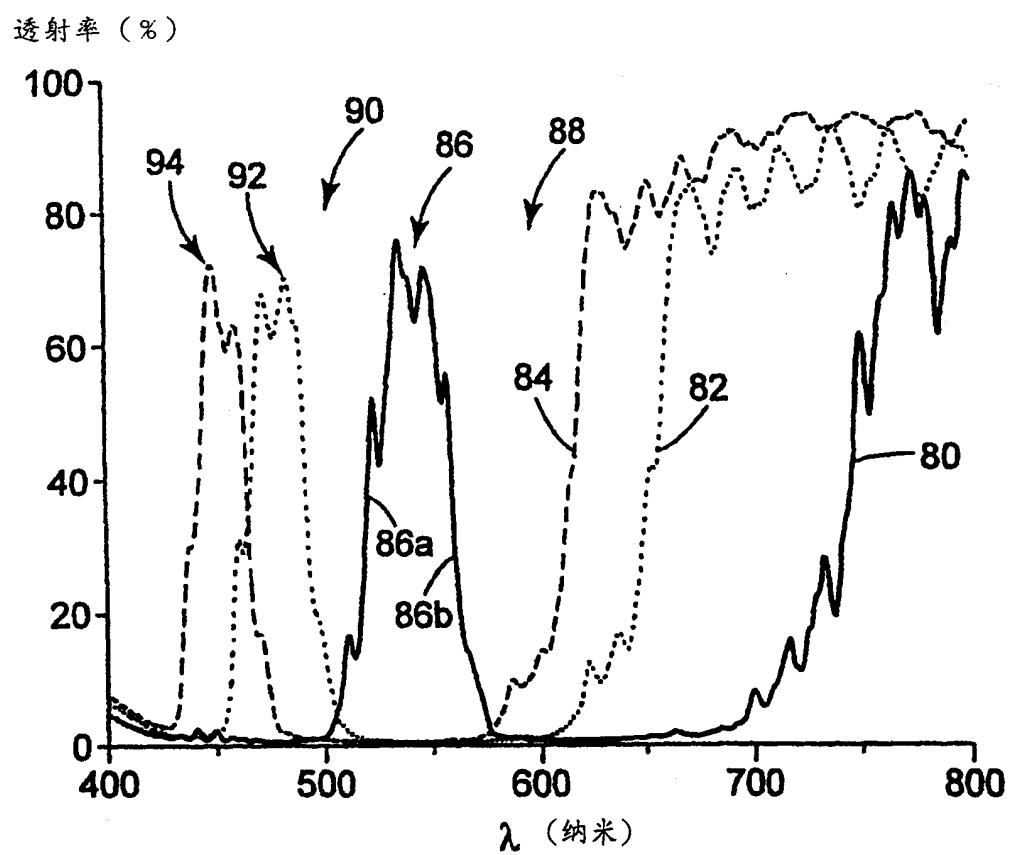


图 7

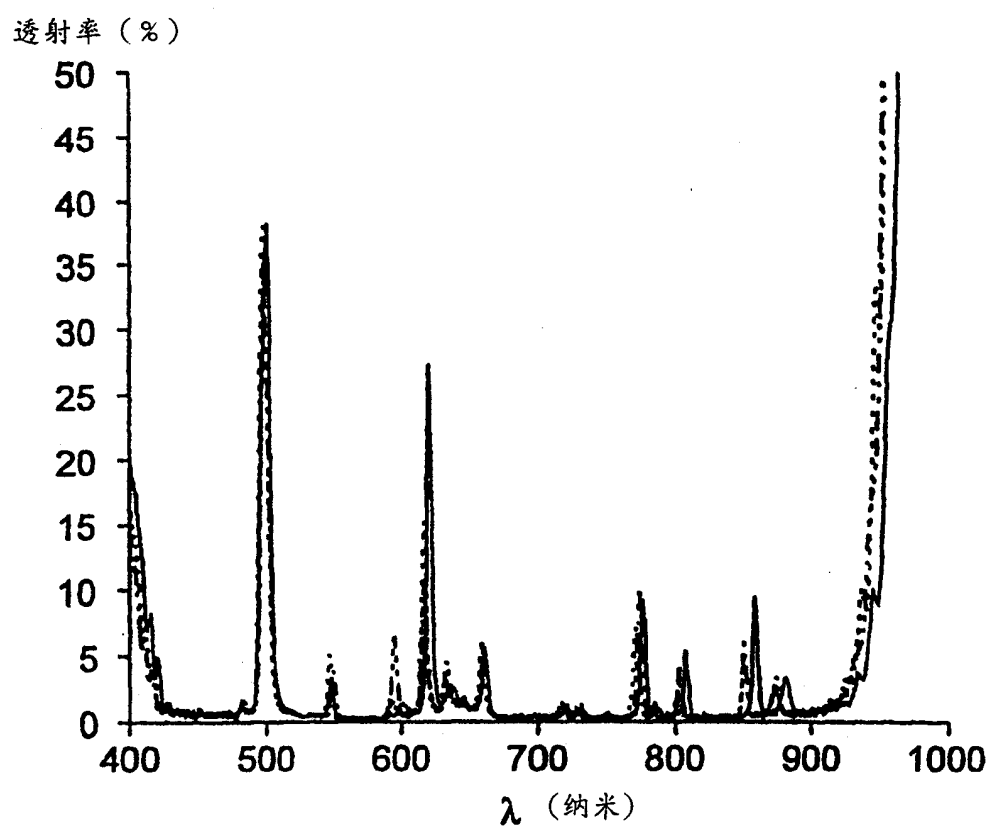


图 8A

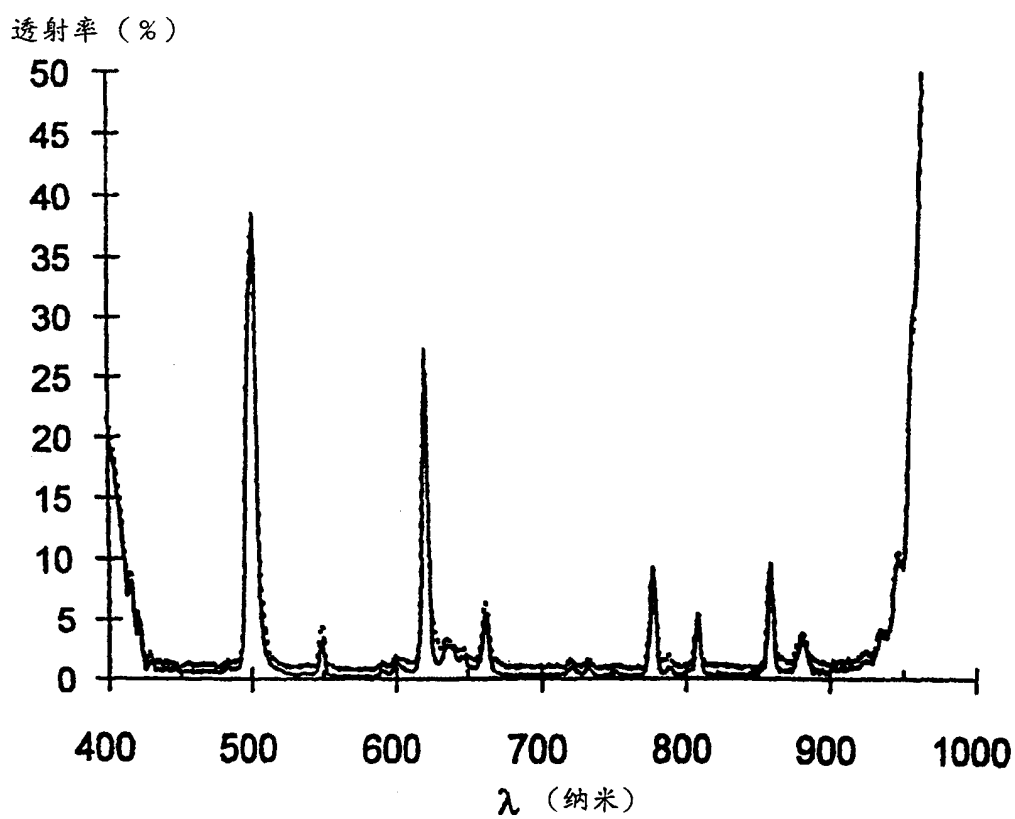


图 8B

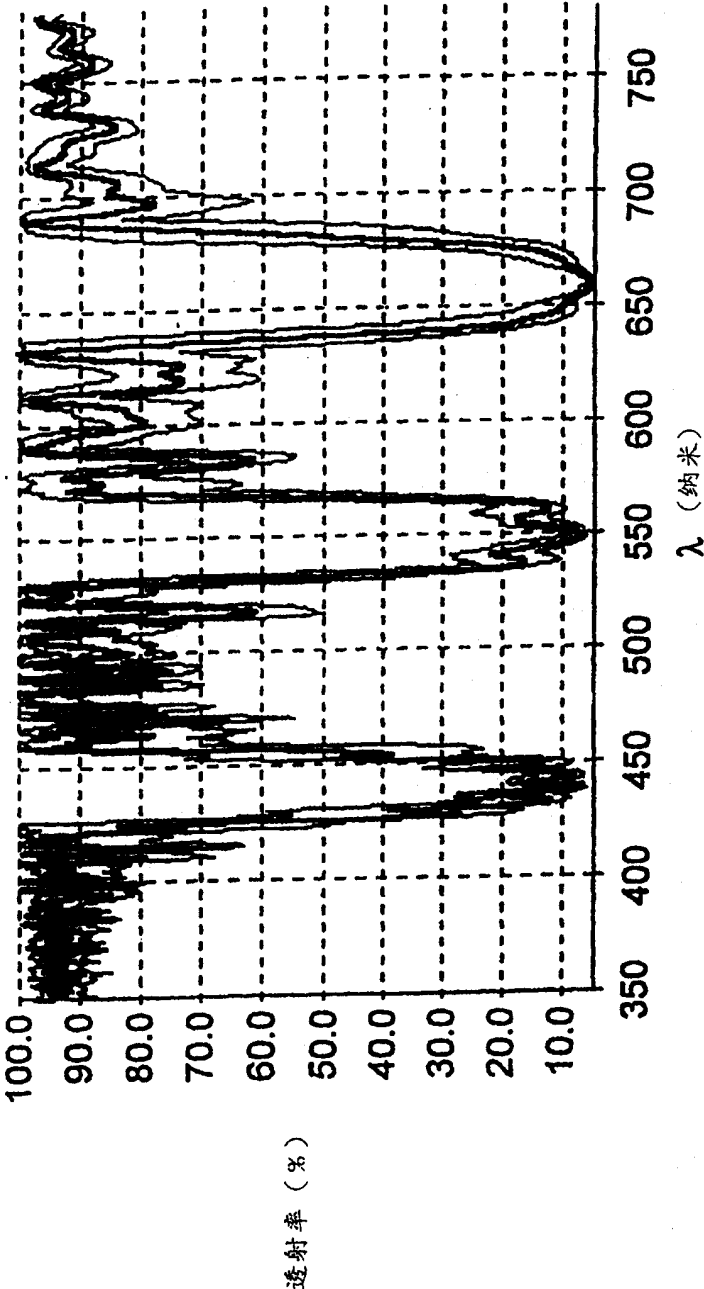


图 9A

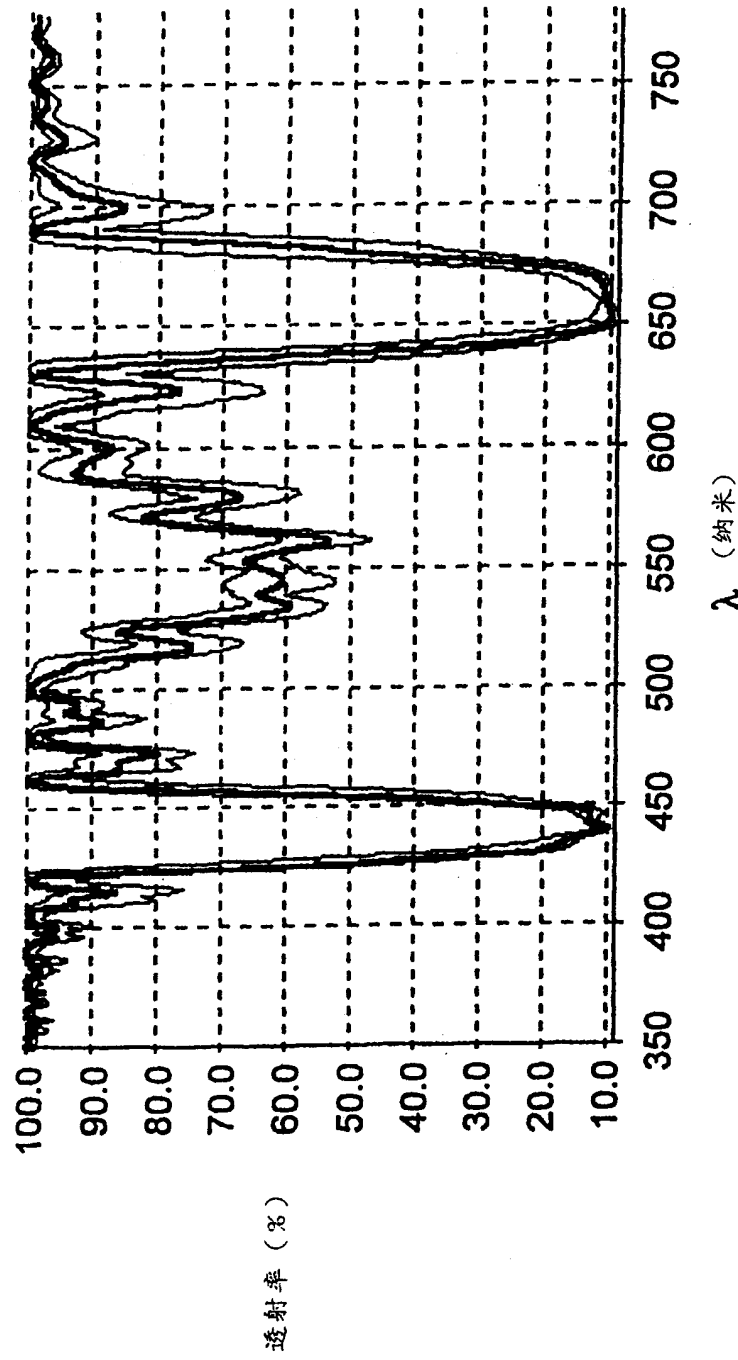
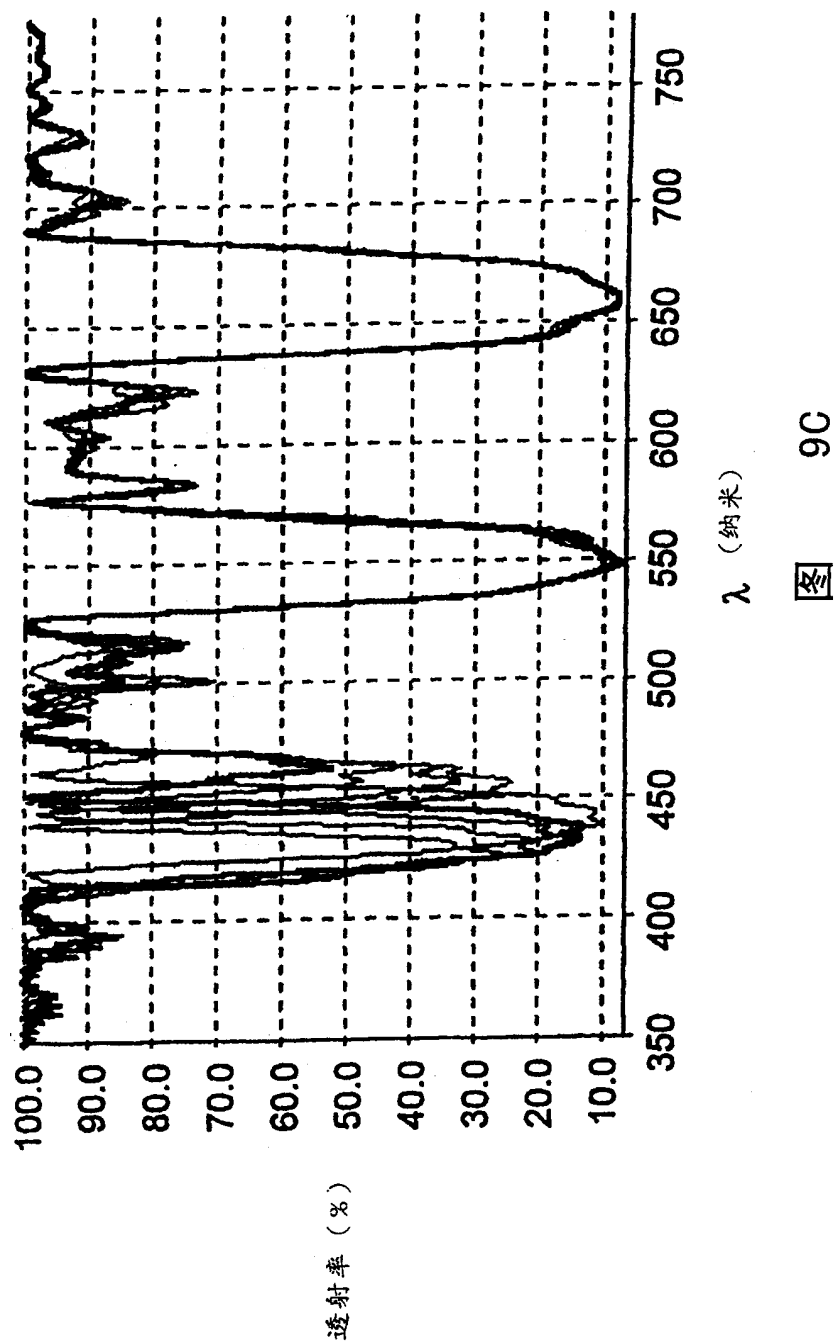


图 9B



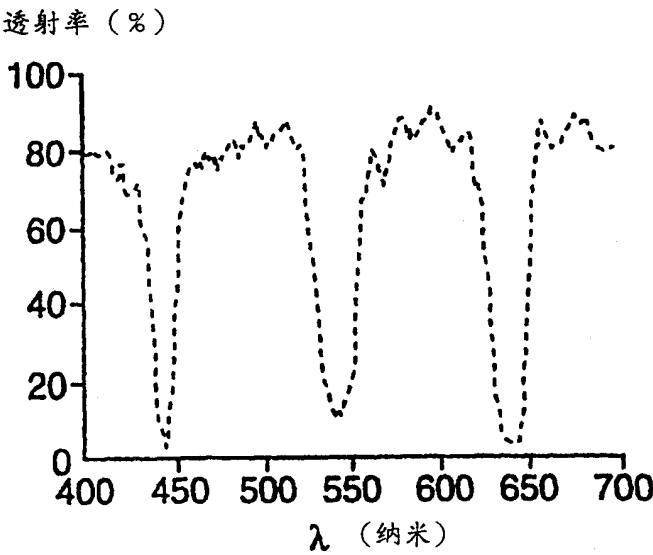


图 10A

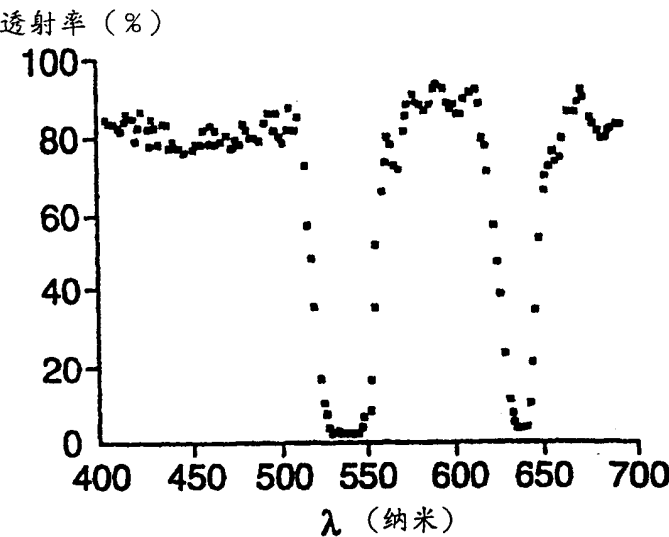


图 10B

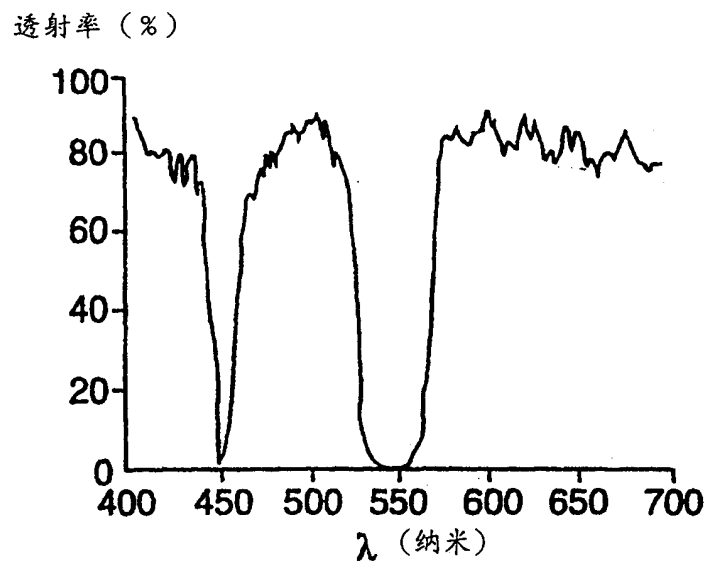


图 10C

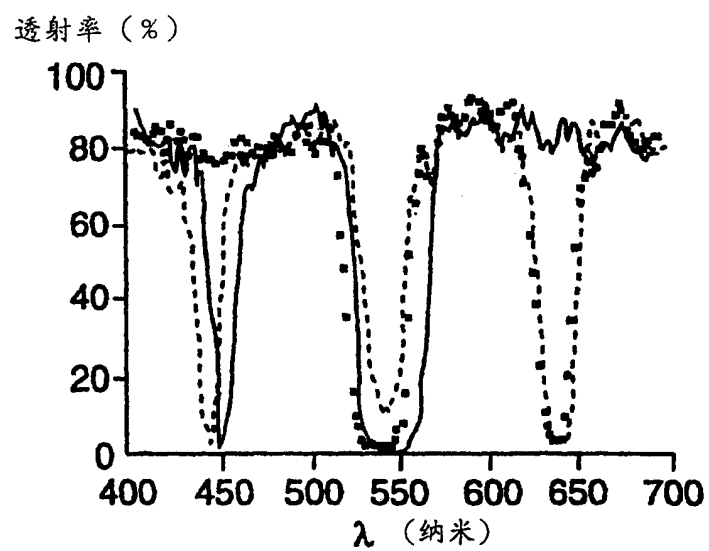


图 10D

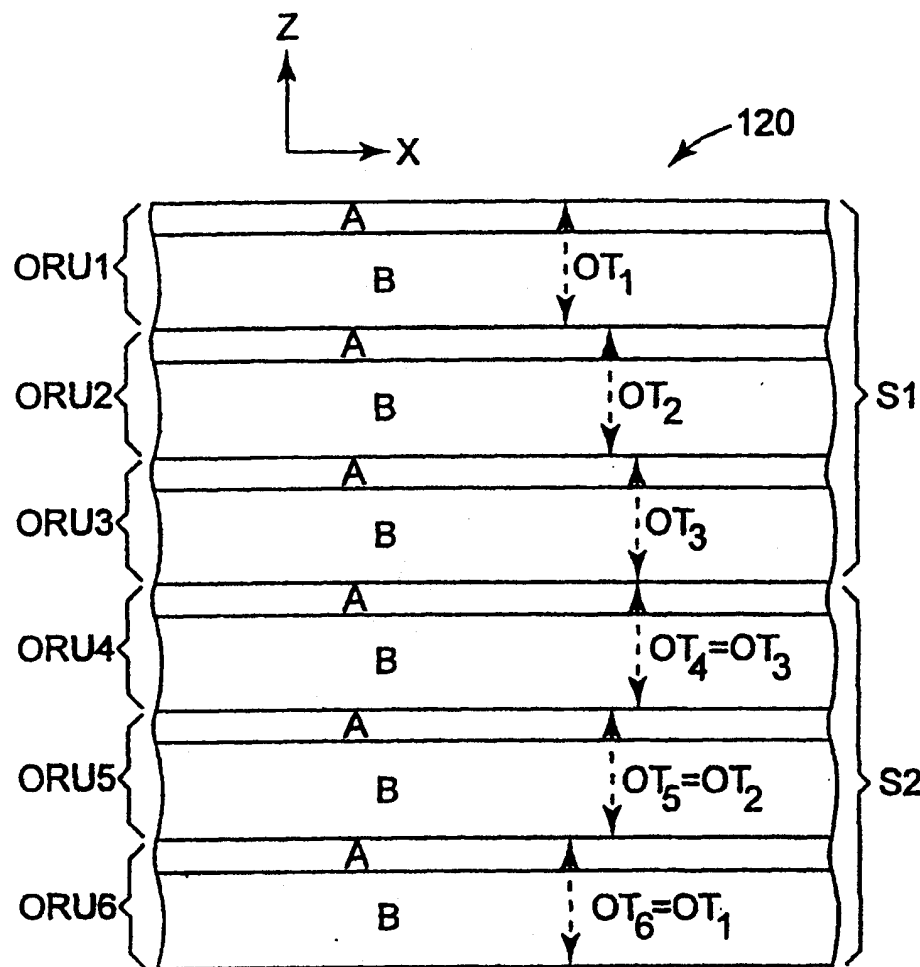


图 11A

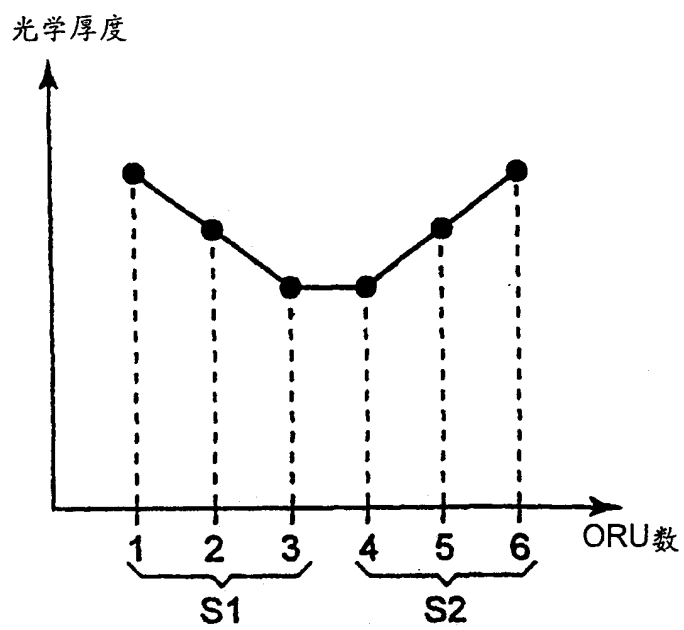


图 11B

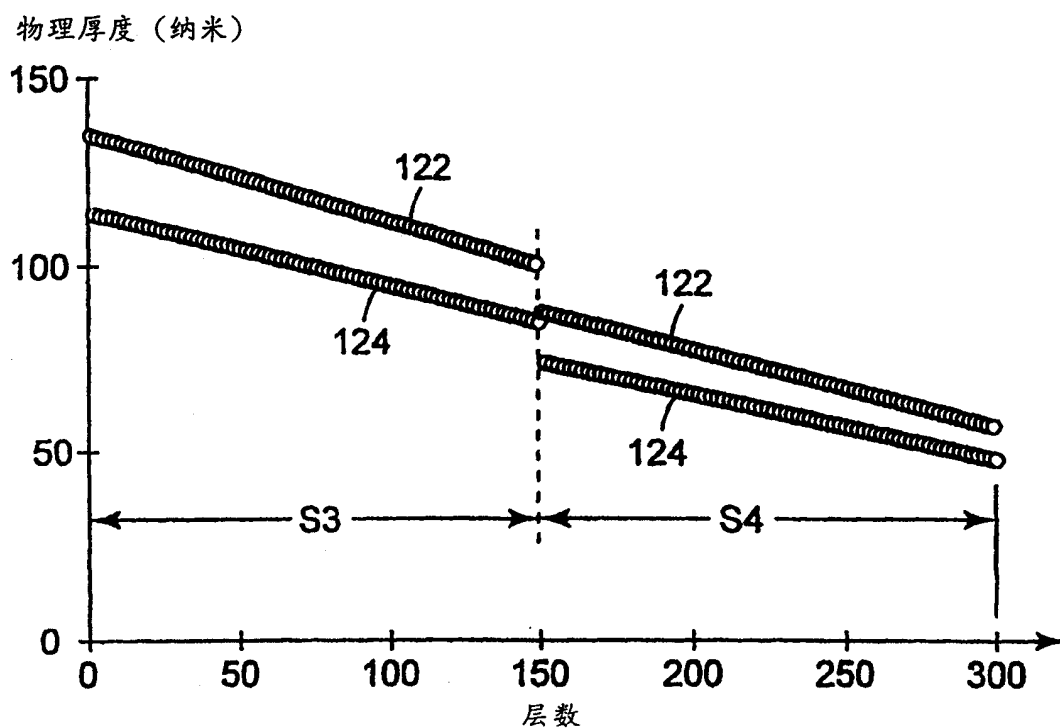


图 12A

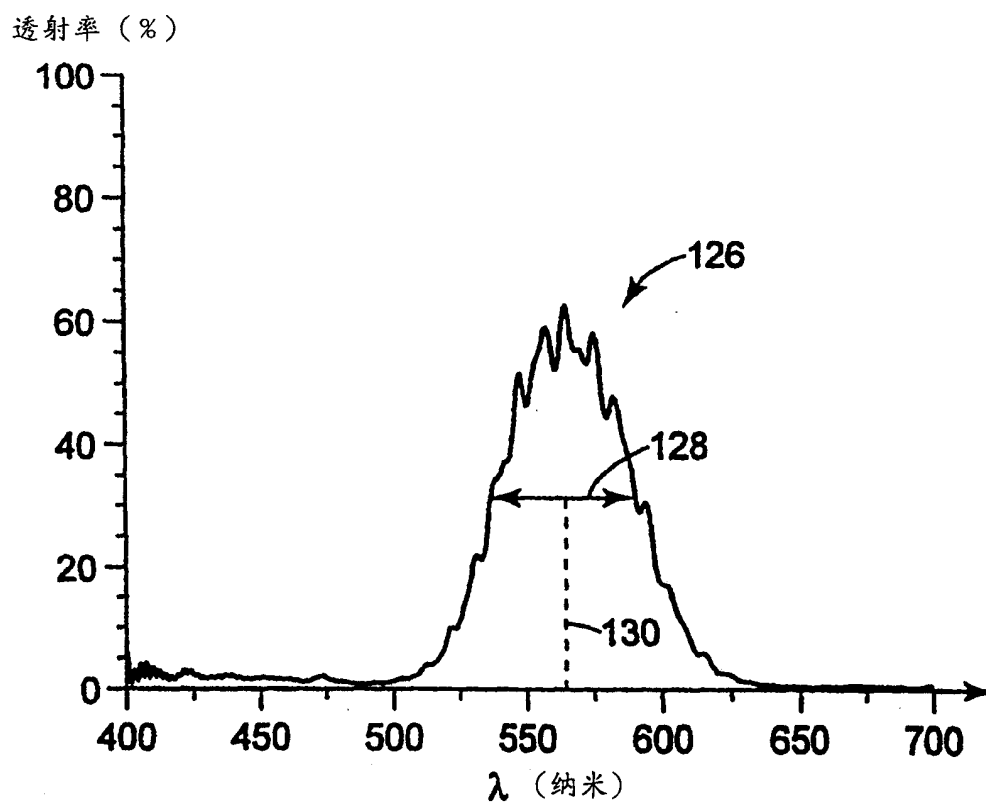


图 12B

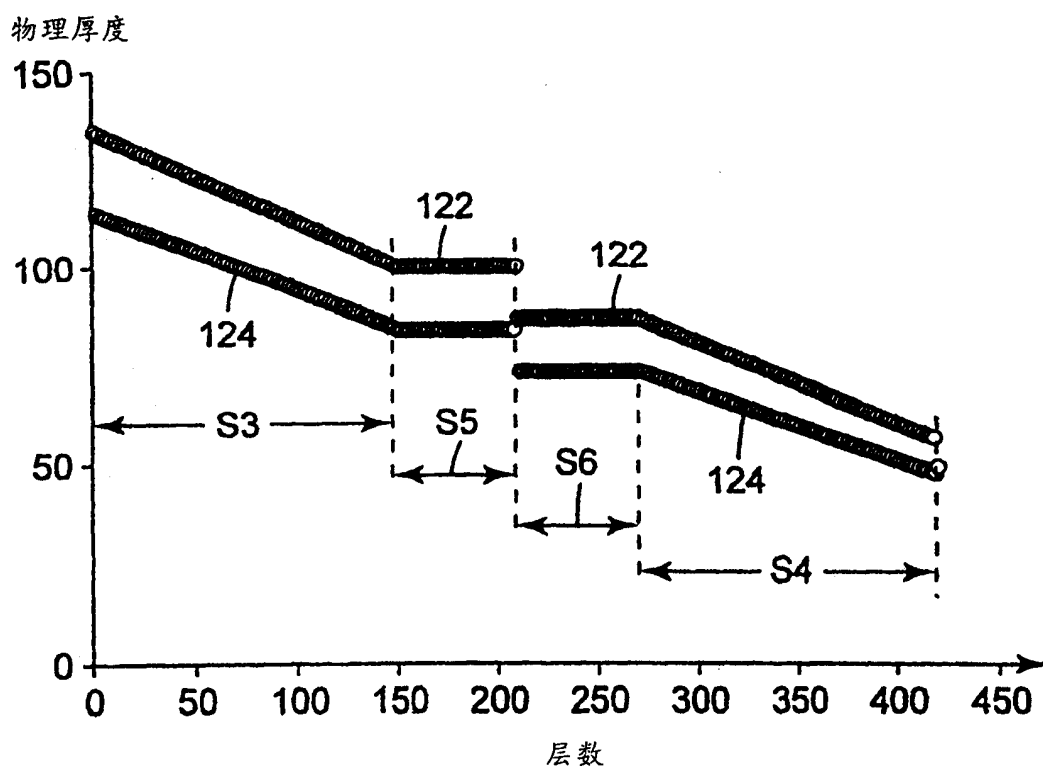


图 13A

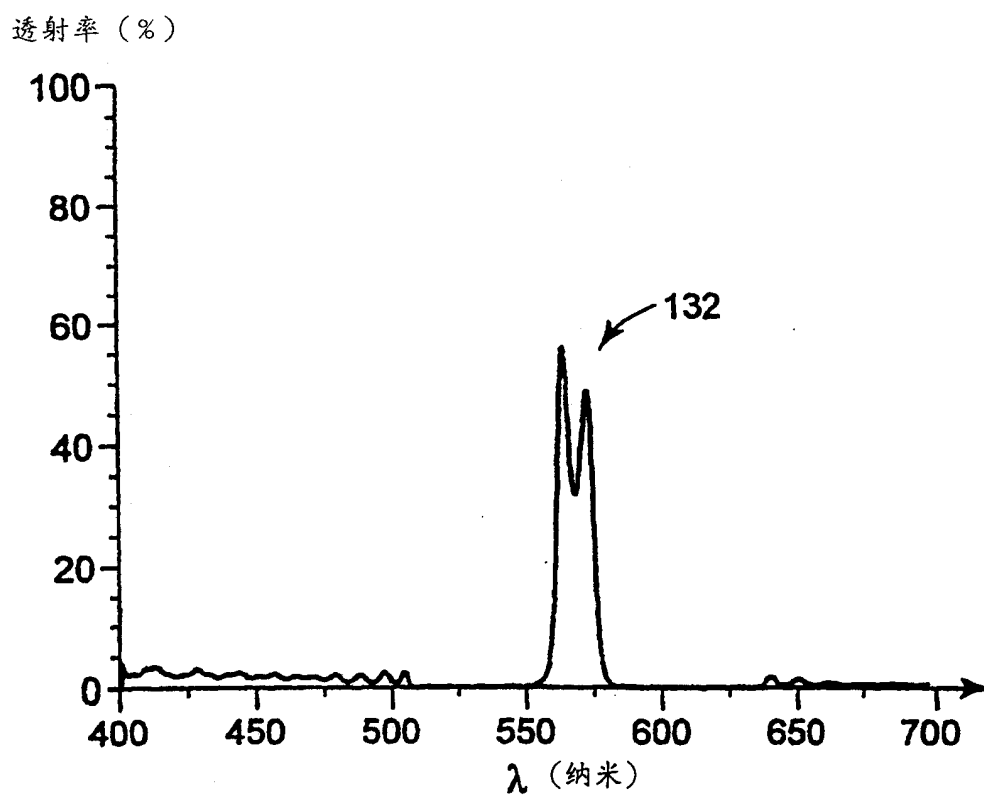


图 13B

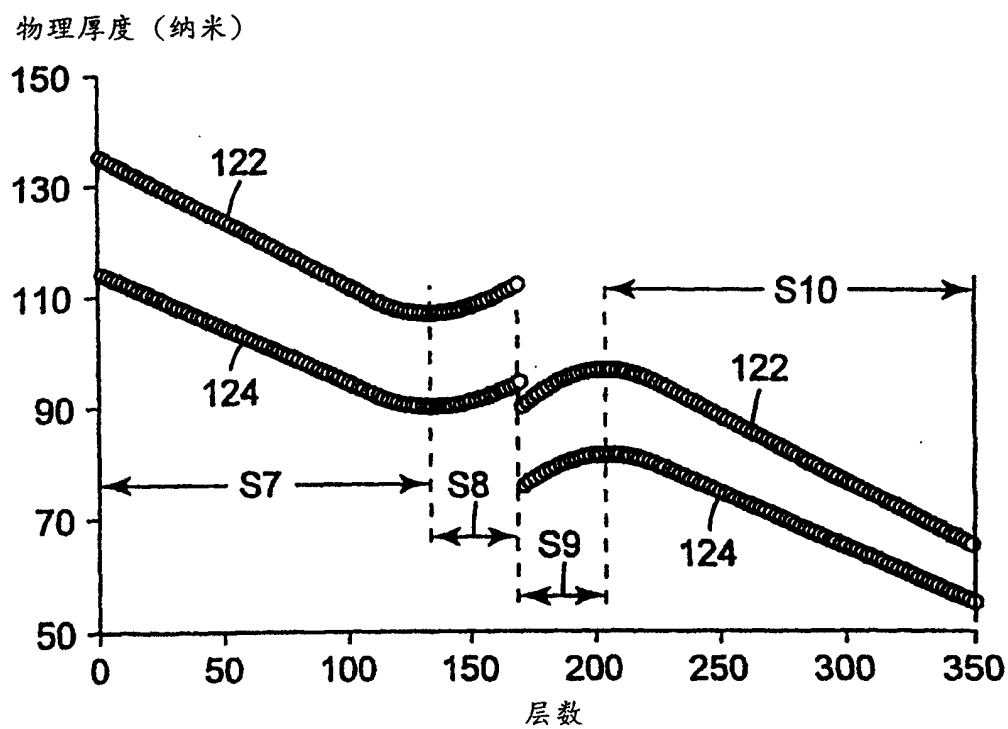


图 14A

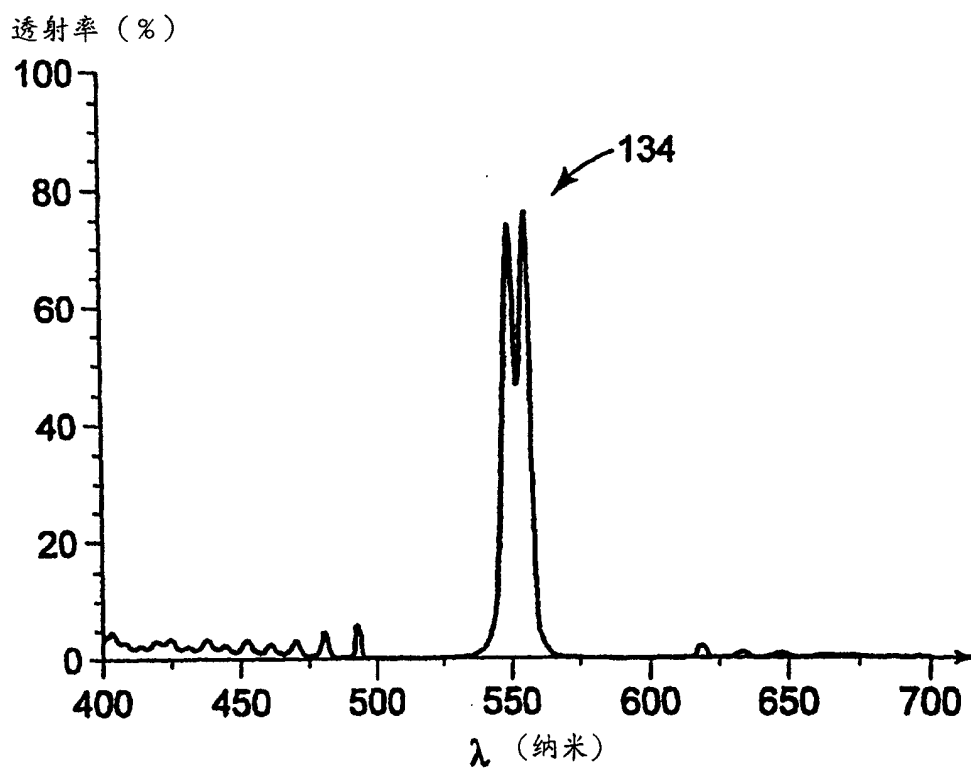


图 14B

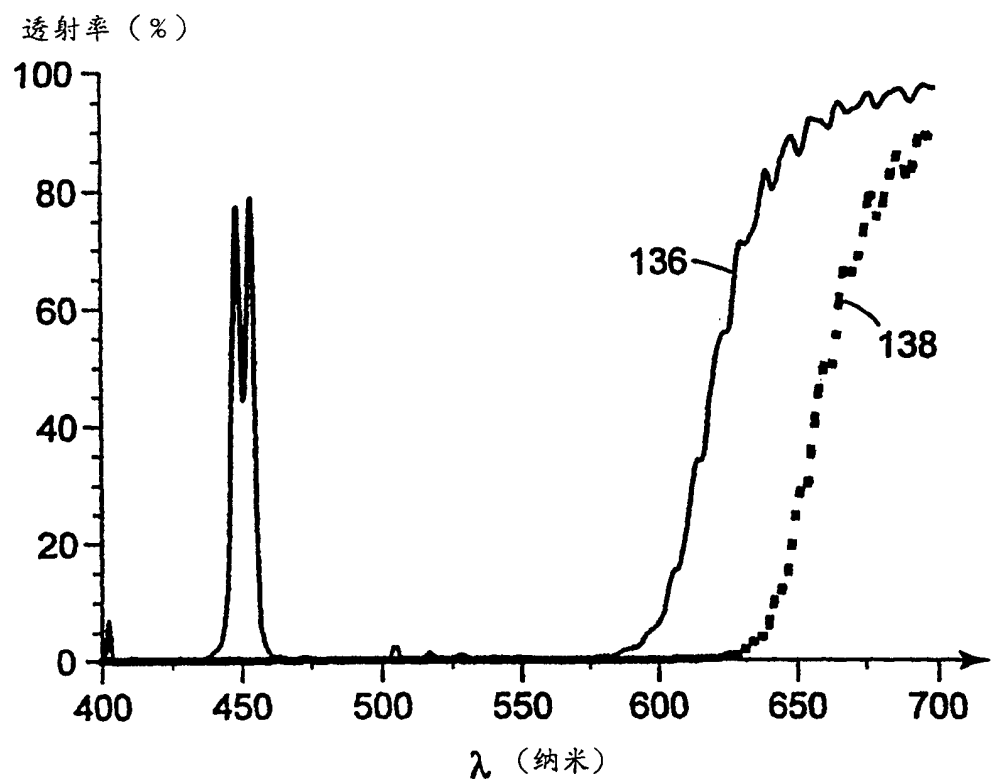


图 14C

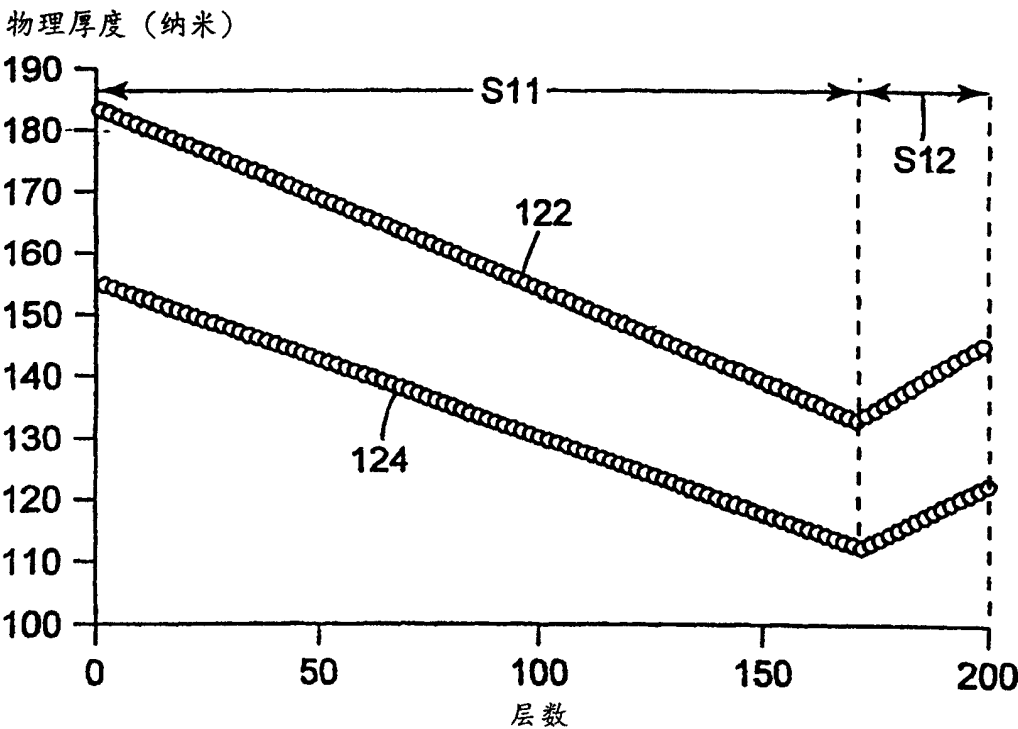


图 15A

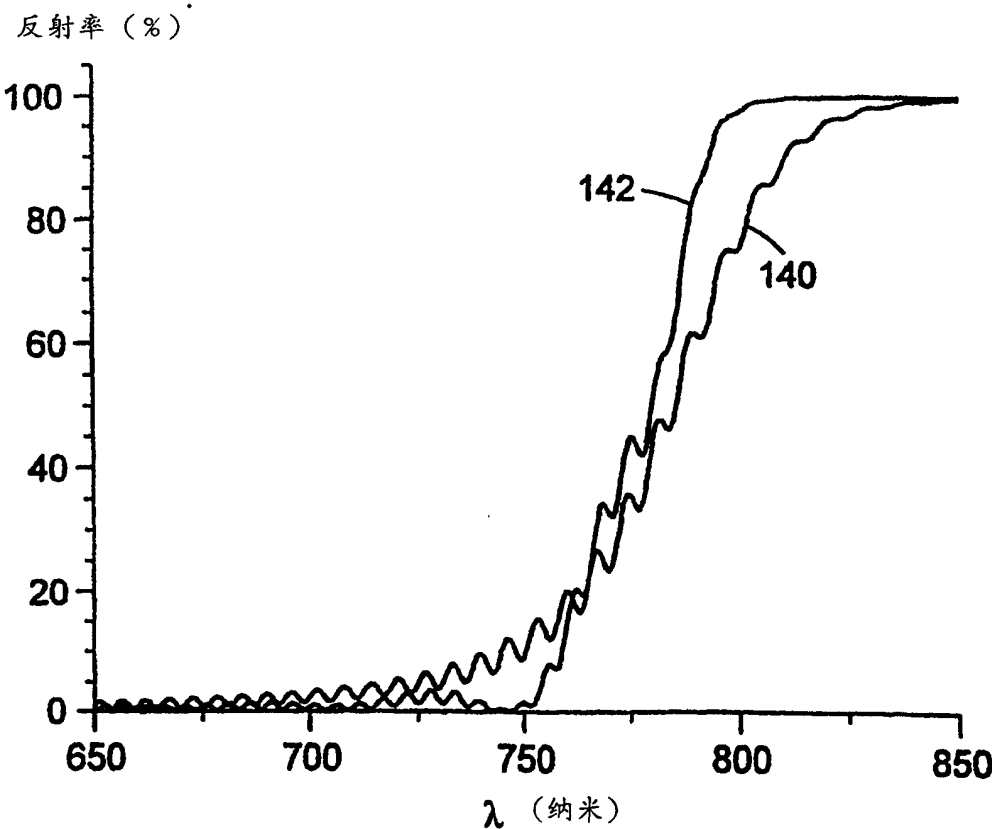


图 15B

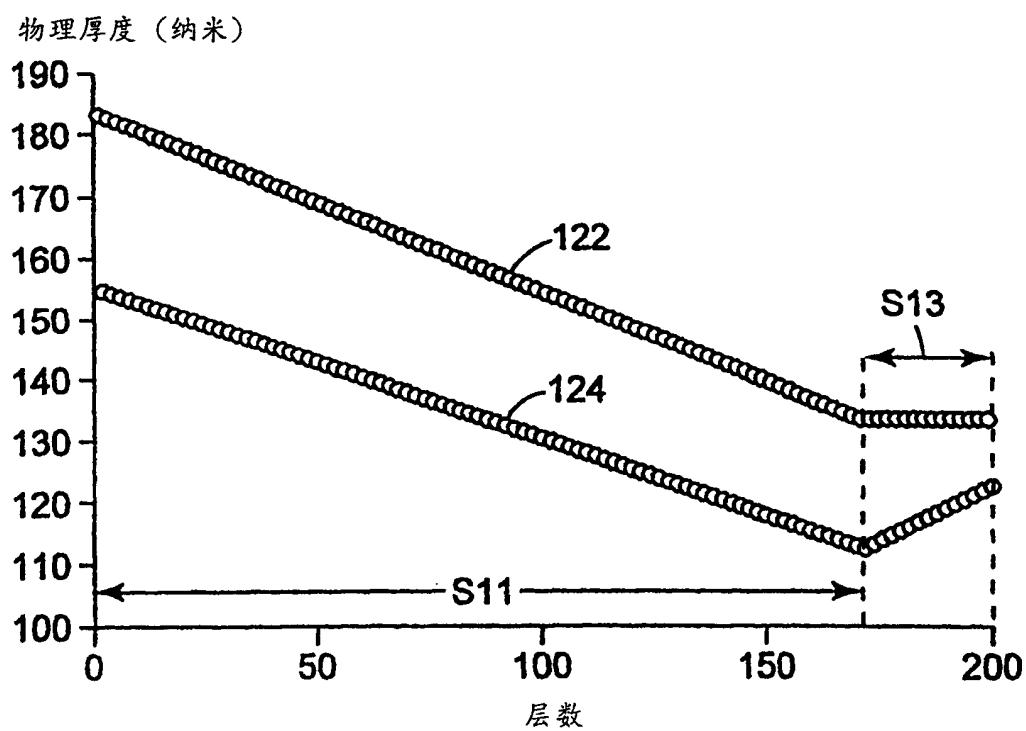


图 16A

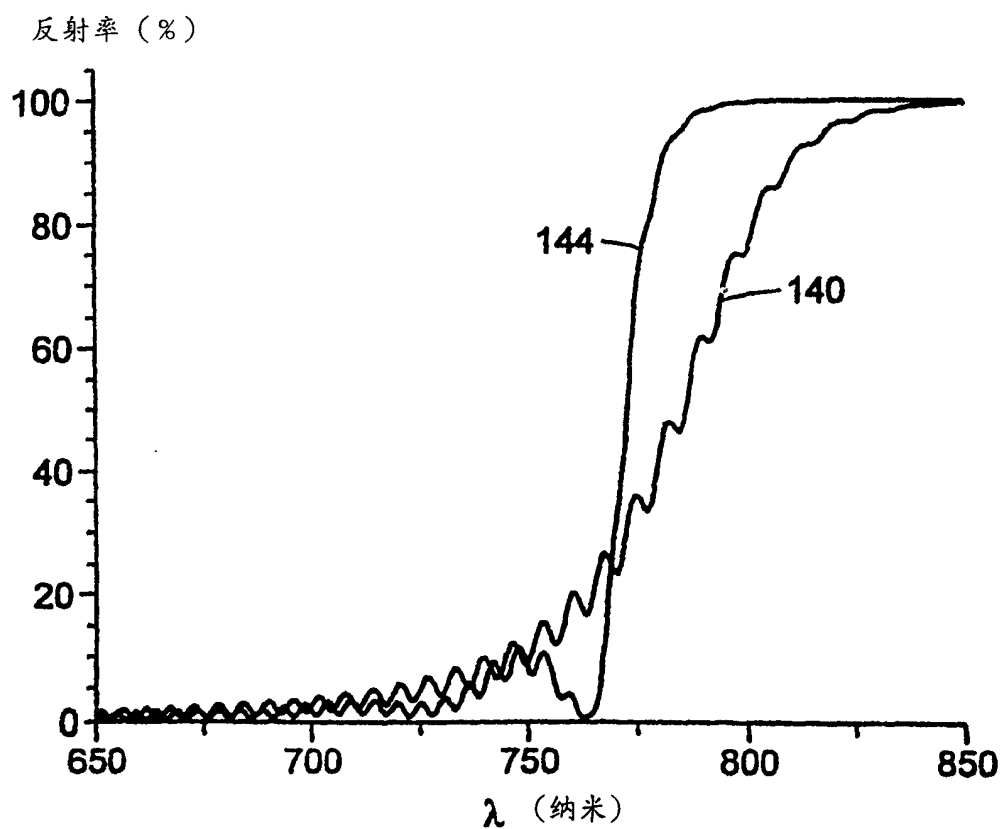


图 16B

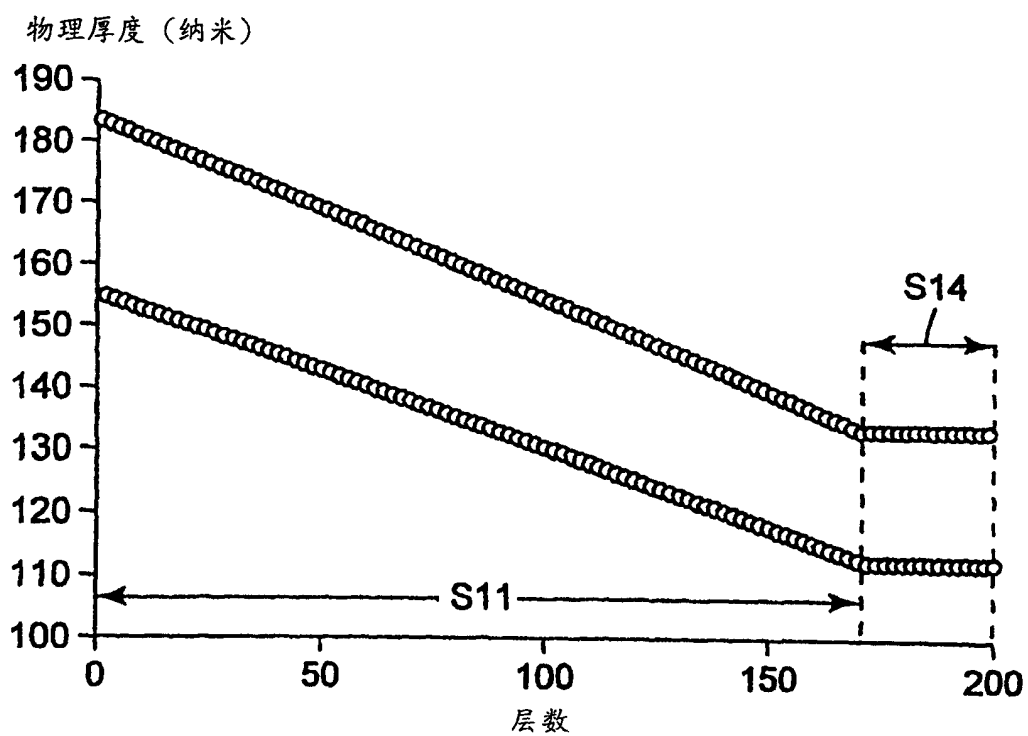


图 17A

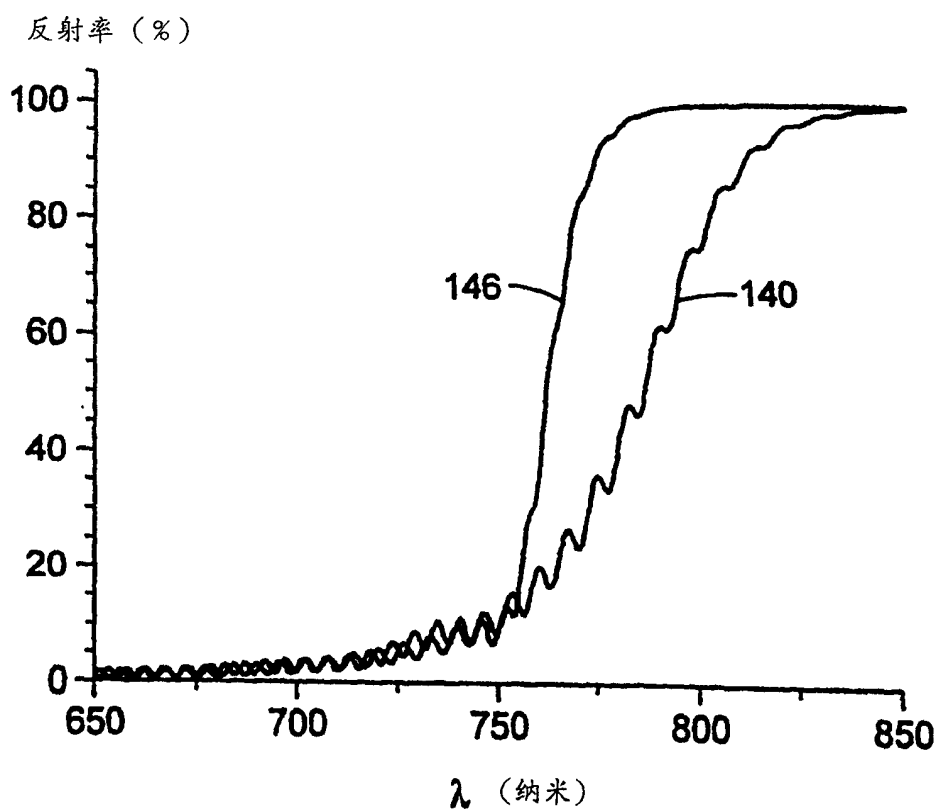


图 17B

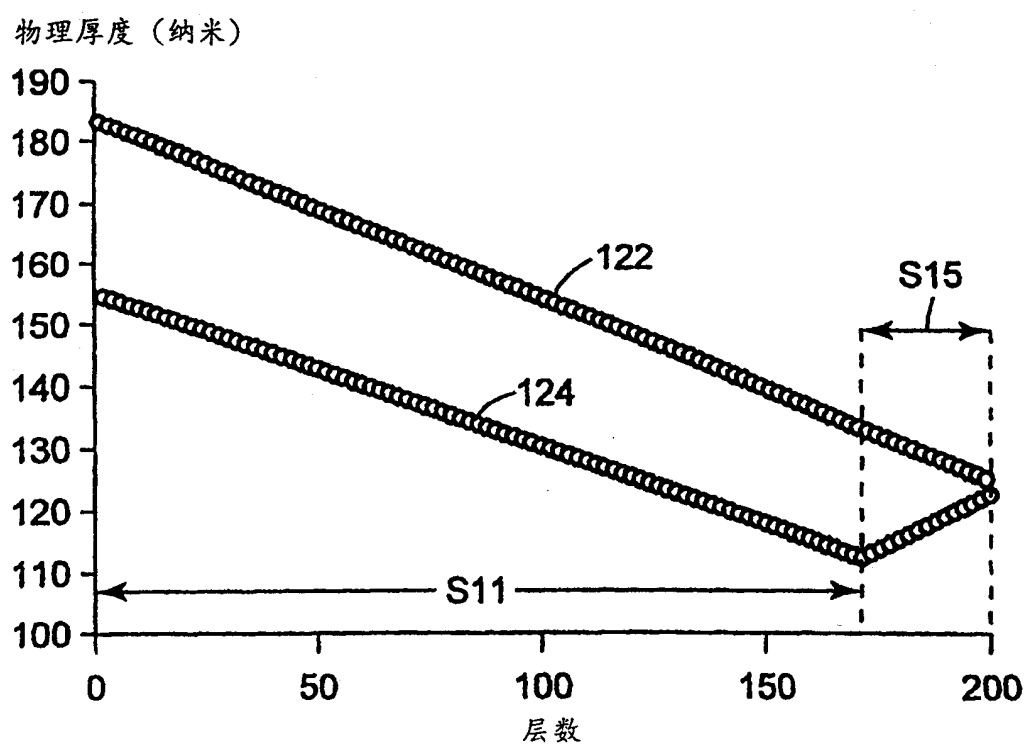


图 18A

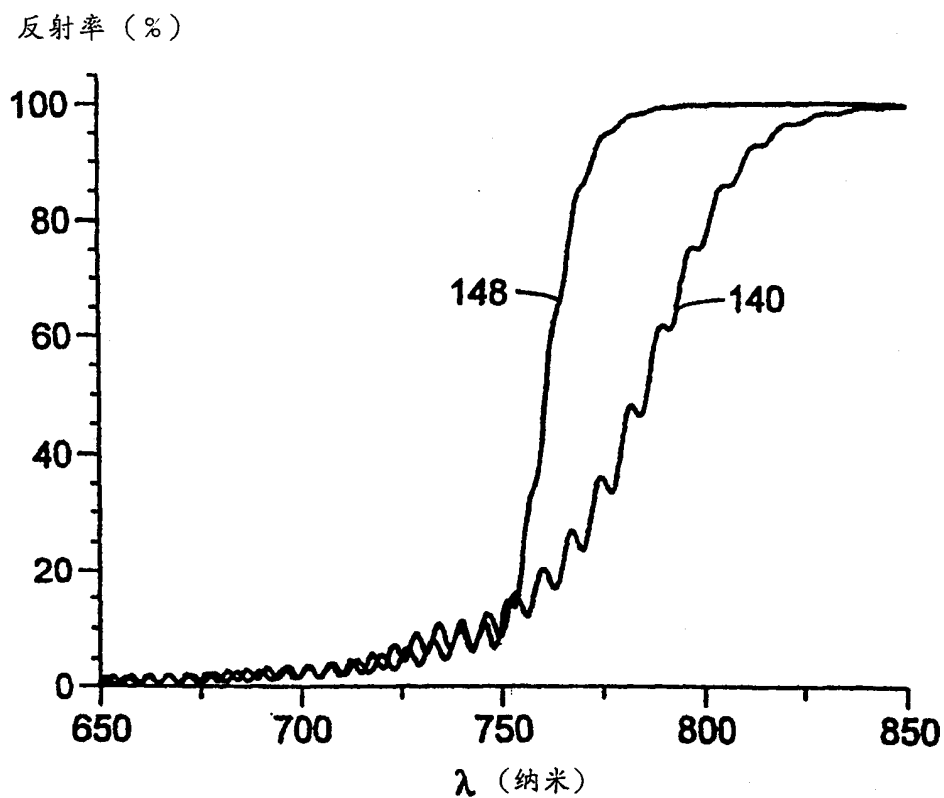


图 18B

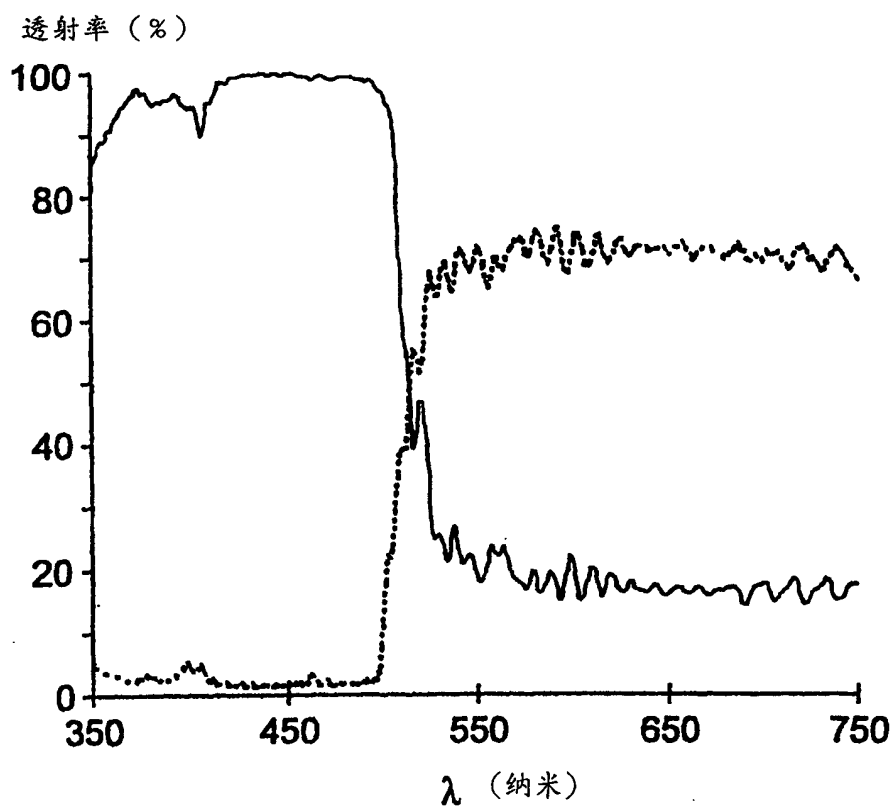


图 19

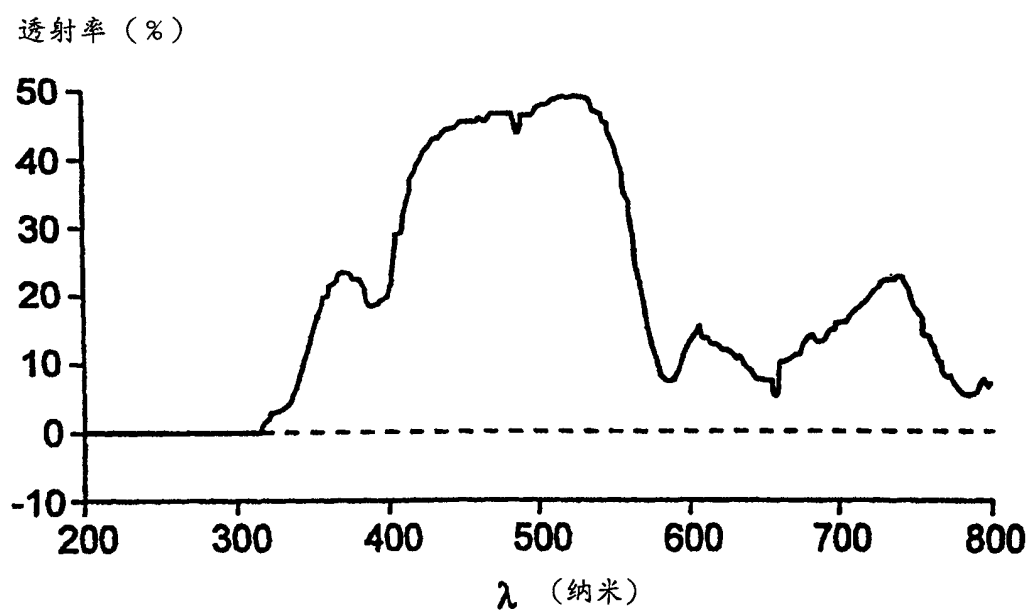


图 20

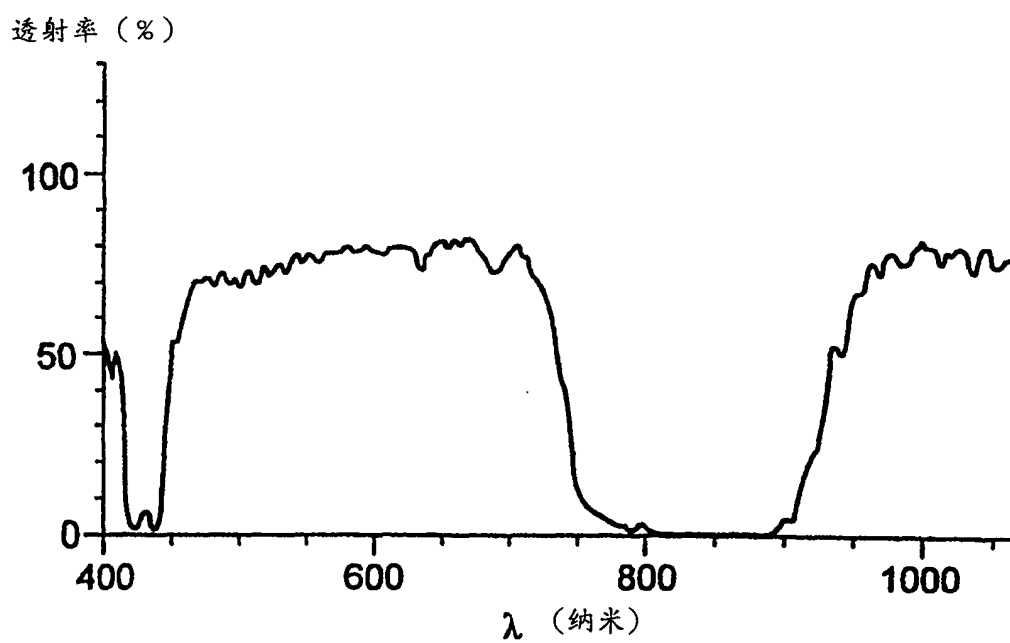


图 21A

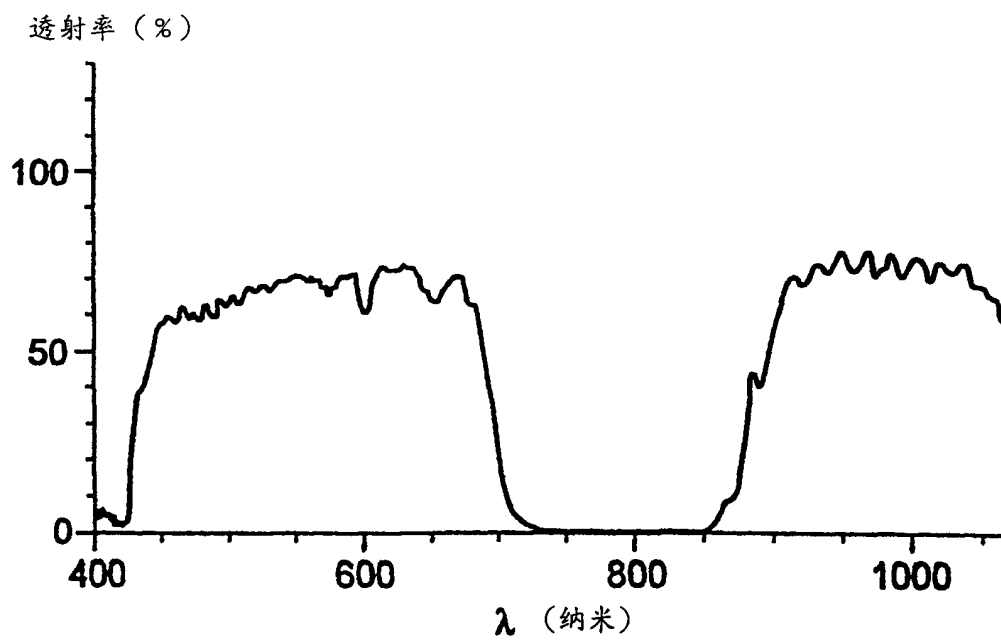


图 21B