



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102754000 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201080052287. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 11

G02B 5/28 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/262, 417 2009. 11. 18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/056390 2010. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02011/062836 EN 2011. 05. 26

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 蒂莫西·J·赫布林克

马克·A·勒里希 马克·D·韦格尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

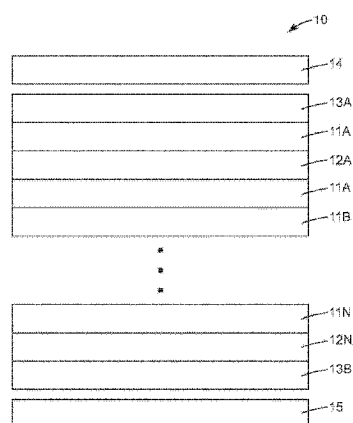
权利要求书 1 页 说明书 34 页 附图 7 页

(54) 发明名称

多层光学膜

(57) 摘要

包含反射指定波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光的光学层的多层光学膜 (10)。多层光学膜的实施例可用作 (例如) UV 保护覆盖物。



1. 一种 UV 稳定的多层光学膜,其包含至少多个第一和第二光学层,它们共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光,其中所述第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

2. 一种多层光学膜,其包含:多个至少第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光;和第三光学层,其具有第一和第二通常相对的第一和第二主表面并且吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光,其中所述多个第一和第二光学层的所述主表面靠近所述第三光学层的所述第一主表面,并且其中不存在靠近所述第三光学层的所述第二表面的另一个多层光学膜。

3. 根据权利要求 2 所述的多层光学膜,其中所述第一或第二光学层中至少一者包含 UV 吸收剂。

4. 一种多层光学膜,其包含:第一多个至少第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光;和第三光学层,其具有第一和第二通常相对的第一和第二主表面并且共同地吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光,其中所述多个第一和第二光学层的所述主表面靠近所述第三光学层的所述第一主表面,并且其中存在第二多个第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光并且靠近所述第三光学层的所述第二主表面。

5. 根据权利要求 4 所述的多层光学膜,其中所述第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

6. 一种多层光学膜,其包含:多个至少第一和第二光学层,其具有相对的第一和第二主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光;第三光学层,其具有主表面并且吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光并且靠近所述多个至少第一和第二光学层的所述第一主表面;和第四光学层,其吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光并且靠近所述多个至少第一和第二光学层的所述第二主表面。

7. 根据权利要求 6 所述的多层光学膜,其中所述第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

8. 一种多层光学膜,其包含:至少第一和第二光学层,其反射在 300 纳米到 430 纳米的波长范围中 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射光;任选第三光学层,其吸收在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射光;和第四光学层,其包含聚萘二甲酸乙二醇酯,其中所述第一、第二、或第三光学层中的至少一者吸收在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射光。

9. 根据权利要求 8 所述的多层光学膜,其中所述第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

多层光学膜

背景技术

[0001] 材料的 UV(UV) 光劣化对于许多材料来说是显著问题。虽然存在现有技术中已知的各种 UV 保护材料,但存在对这种材料有更多改进的需要,并且优选需要更有效的 UV 光阻挡 UV 材料,尤其是向旨在具有较长户外使用寿命的制品提供长期保护(即至少 10 年)的那些需要。具体来说,用含有芳香族化合物(如芳香族聚酯、芳香族聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚 2,6- 萘二甲酸乙二醇酯、和某些聚酰亚胺(如可以以商品名“ULTEM”得自 Sabic Innovative Plastics(Pittsfield, MA) 和以商品名“KAPTON”得自 E. I. DuPont de Nemours(Wilmington, DE) 的那些)的聚合物制作的材料(如膜)需要可延续超过 10 年的户外显著 UV 保护。

发明内容

[0002] 在一个方面,本发明描述一种 UV 稳定的多层光学膜,其包含:至少多个第一和第二光学层,其共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、或甚至至少 98%)的入射 UV 光,其中第一或第二光学层中的至少一者中的一些(在一些实施例中,第一和/或第二层的至少 50 数量%,在一些实施例中,第一或第二层中的至少一者的全部)包含 UV 吸收剂。

[0003] 在另一方面,本发明描述一种多层光学膜,其包含:多个至少第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、或甚至至少 98%)的入射 UV 光;和第三光学层,其具有第一和第二通常相对的第一和第二主表面并且吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少 95%)的入射 UV 光,其中多个第一和第二光学层的主表面靠近(即不超过 1mm,在一些实施例中,不超过 0.75mm、0.5mm、0.4mm、0.3mm、0.25mm、0.2mm、0.15mm、0.1mm、或甚至不大于 0.05mm;在一些实施例中,接触)第三光学层的第一主表面,并且其中不存在靠近第三光学层的第二表面的另一个多层光学膜。任选地,第一和/或第二层中的至少一些(在一些实施例中,第一和/或第二层的至少 50 数量%,在一些实施例中,第一或第二层中的至少一者的全部)包含 UV 吸收剂。

[0004] 在另一方面,本发明描述一种多层光学膜,其包含:第一多个至少第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳

米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、或甚至至少 98%)的入射 UV 光;和第三光学层,其具有第一和第二通常相对的第一和第二主表面并且共同地吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少 95%)的入射 UV 光,其中所述多个第一和第二光学层的主表面靠近(即在 1mm 内,在一些实施例中,不超过 0.75mm、0.5mm、0.4mm、0.3mm、0.25mm、0.2mm、0.15mm、0.1mm、或甚至在 0.05mm 内;在一些实施例中,接触)第三光学层的第一主表面,并且其中存在第二多个第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、或甚至至少 98%)的入射 UV 光并且靠近(即在 1mm 内,在一些实施例中,不超过 0.75mm、0.5mm、0.4mm、0.3mm、0.25mm、0.2mm、0.15mm、0.1mm、或甚至在 0.05mm 内;在一些实施例中,接触)第三光学层的第二主表面。任选地,第一和 / 或第二层中的至少一些(在一些实施例中,第一和 / 或第二层的至少 50 数量%,在一些实施例中,第一或第二层中的至少一者的全部)包含 UV 吸收剂。

[0005] 在另一方面,本发明描述一种多层光学膜,其包含:多个至少第一和第二光学层,其具有相对的第一和第二主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、或甚至至少 98%)的入射 UV 光;第三光学层,其具有主表面并且吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少 95%)的入射 UV 光并且靠近(即在 1mm 内,在一些实施例中,不超过 0.75mm、0.5mm、0.4mm、0.3mm、0.25mm、0.2mm、0.15mm、0.1mm、或甚至在 0.05mm 内;在一些实施例中,接触)多个至少第一和第二光学层的第一主表面;和第四光学层,其吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、或甚至至少 100 纳米)波长范围以上的至少 50%(在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少 95%)的入射 UV 光并且靠近(即在 1mm 内,在一些实施例中,不超过 0.75mm、0.5mm、0.4mm、0.3mm、0.25mm、0.2mm、0.15mm、0.1mm、或甚至在 0.05mm 内;在一些实施例中,接触)多个至少第一和第二光学层的第二主表面。任选地,第一和 / 或第二层中的至少一些(在一些实施例中,第一和 / 或第二层的至少 50 数量%,在一些实施例中,第一或第二层中的至少一者的全部)包含 UV 吸收剂。

[0006] 在另一方面,本发明描述一种多层光学膜,其包含:至少第一和第二光学层,其反

射在 300 纳米到 430 纳米波长范围中 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、100 纳米、110 纳米、120 纳米、或甚至至少 130 纳米)波长范围以上的至少 50% (在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、或甚至至少 98%) 的入射光;任选第三光学层,其吸收在至少 300 纳米到 430 纳米波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、100 纳米、110 纳米、120 纳米、或甚至至少 130 纳米)波长范围以上的至少 50% (在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少 95%) 的入射光;和第四光学层,其包含聚萘二甲酸乙二醇酯,其中第一、第二、或第三光学层中至少一者吸收在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围中至少 30 纳米(在一些实施例中,至少 35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、55 纳米、60 纳米、65 纳米、70 纳米、75 纳米、80 纳米、85 纳米、90 纳米、95 纳米、100 纳米、110 纳米、120 纳米、或甚至至少 130 纳米)波长范围以上的至少 50% 的入射光。任选地,第一和 / 或第二层中的至少一些(在一些实施例中,第一和 / 或第二层的至少 50 数量 %, 在一些实施例中,第一或第二层中的至少一者的全部)包含 UV 吸收剂。在一些实施例中,多个第四光学层共同地吸收在 400 纳米到 2500 纳米波长范围中至少 30 纳米、35 纳米、40 纳米、45 纳米、50 纳米、75 纳米、100 纳米、150 纳米、200 纳米、250 纳米、300 纳米、350 纳米、400 纳米、450 纳米、500 纳米、600 纳米、700 纳米、800 纳米、900 纳米、1000 纳米、1100 纳米、1200 纳米、1300 纳米、1400 纳米、1500 纳米、1600 纳米、1700 纳米、1800 纳米、1900 纳米、2000 纳米、或甚至 2100 纳米)波长范围以上的至少 50% (在一些实施例中,至少 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少 95%) 的入射光。

[0007] 在一些实施例中,对于本文所述多层光学膜,透过至少第一、第二、第三(如果存在)和第四(如果存在)光学层的入射 UV 透光率在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中小于 5% (在一些实施例中,小于 4%、3%、2%、或甚至小于 1%)。在一些实施例中,对于本文所述多层光学膜,透过至少第一、第二、第三(如果存在)和第四(如果存在)光学层的入射 UV 透光率在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围中小于 5% (在一些实施例中,小于 4%、3%、2%、或甚至小于 1%)。

[0008] 本文所述多层光学膜可用作(例如)UV 保护覆盖物。例如,本发明提供一种复合材料制品,其包括:基材,其具有主表面,和在该主表面的至少一部分上的本文所述多层光学膜;交通工具(例如,汽车或货车)窗户,其包含本文所述多层光学膜;商用图形(即用于意在传达商标或促销消息的楼宇标牌或车队(fleet)的图像);灯组件,其包含本文所述多层光学膜;指示牌,其包含本文所述多层光学膜;液晶显示器(LCD),其包含本文所述多层光学膜;建筑物外部,其包含本文所述多层光学膜;和光伏模块(例如,柔性模块),其包含本文所述多层光学膜。

附图说明

[0009] 图 1-3 为本文所述示例性多层光学膜的示意性剖视图。

[0010] 图 4 为包含本文所述多层光学膜的示例性汽车挡风玻璃的示意性剖视图。

[0011] 图 5 为包含本文所述多层光学膜的示例性窗户的示意性剖视图。

- [0012] 图 6 为包含本文所述多层光学膜的示例性液晶显示器单元的示意性剖视图。
- [0013] 图 7 为包含本文所述多层光学膜的示例性指示牌的示意性剖视图。
- [0014] 图 8 为包含本文所述多层光学膜的示例性照明指示牌的示意性剖视图。
- [0015] 图 9-11 为包含本文所述多层光学膜的示例性光电池的示意性剖视图。

具体实施方式

[0016] 参见图 1, 示例性多层光学膜 10 包括: 至少一百个交替的第一光学层 11A、11B...11_N 和第二光学层 12A、12B...12_N; 第三光学层 13A、13B; 任选粘合剂层 15; 和任选硬质涂膜层 14, 其中第三光学层中的至少一些包括 UV 吸收剂。在一些实施例中, 第一和 / 或第二层的至少一些包括 UV 吸收剂。

[0017] 参见图 2, 示例性多层光学膜 20 包括至少一百个交替的第一光学层 21A、21B...21_N 和第二光学层 22A、22B...22_N, 其中第一或第二光学层中至少一者中的至少一些包括 UV 吸收剂。示例性多层光学膜 20 任选包括粘合剂层 25, 和硬质涂膜层 24。在一些实施例中, 硬质涂膜层 24 包括 UV 吸收剂。

[0018] 参见图 3, 示例性多层光学膜 30 包括至少一百个交替的第一光学层 31A、31B...31_N 和第二光学层 32A、32B...32_N; 任选第三光学层 33A、33B; 任选粘合剂层 35; 和任选硬质涂膜层 34; 和第四(聚萘二甲酸乙二醇酯)层 36, 其中第一、第二、和 / 或第三层中的至少一些包括 UV 吸收剂。

[0019] 本文所用“UV”(也作“UV”)是指波长高达 400nm 的电磁辐射。

[0020] 通常, 本文所述光学多层光学膜包含至少 100 个层(通常在总计 100 到 2000 个层或更多的范围内)。

[0021] 多层光学膜的交替的第一和第二层具有至少 0.04 (在一些实施例中, 至少 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.125、0.15、0.175、0.2、0.225、0.25、0.275、或甚至至少 0.3) 的折射指数之差。在一些实施例中, 第一光学层是双折射的并且包含双折射聚合物。在一些实施例中, 第一、第二、或第三(如果存在)光学层中的至少一个为含氟聚合物、有机硅聚合物、氨基甲酸乙酯聚合物、或丙烯酸酯聚合物(包括其共混物)中的至少一者, 并且优选为 UV 稳定的(即, 根据 ASTM G155-05a (2005 年 10 月)(其公开内容以引用方式并入本文)暴露于氙弧灯老化试验计 3000 小时之后, 用分光光度计(以商品名“LAMBDA 950”得自 Perkin-Elmer, Inc., Waltham, MA)测得小于 5 个单位的 b* 变化)。

[0022] 用于制作反射的光学层(例如, 第一和第二光学层)的示例性材料包括聚合物(例如, 聚酯、共聚酯和改性共聚酯)。在本文中, 术语“聚合物”将理解为包括均聚物和共聚物, 以及可通过例如共挤出法或通过包括酯交换反应在内的反应而形成可混溶共混物的聚合物或共聚物。术语“聚合物”和“共聚物”包括无规共聚物和嵌段共聚物两者。适用于根据本公开构造的一些示例性多层光学膜中的聚酯通常包括二羧酸酯亚单元和二醇亚单元, 并且可通过羧酸酯单体分子与二醇单体分子的反应来生成。每个二羧酸酯单体分子都具有两个或更多个羧酸官能团或酯官能团, 并且每个二醇单体分子都具有两个或更多个羟基官能团。二羧酸酯单体分子可能全部相同或可能存在两种或更多种不同类型的分子。上述情况同样适用于二醇单体分子。术语“聚酯”还包括衍生自二醇单体分子与羧酸酯的反应的聚碳酸酯。

[0023] 适用于形成聚酯层的羧酸酯亚单元的二羧酸单体分子的例子包括：2,6-萘二羧酸和其异构体；对苯二甲酸；间苯二甲酸；邻苯二甲酸；壬二酸；己二酸；癸二酸；降冰片烯二羧酸；双-环-辛烷二羧酸；1,4-环己烷二羧酸和其异构体；叔丁基间苯二甲酸、偏苯三酸、间苯二甲酸磺酸钠；4,4'-联苯二羧酸和其异构体；和这些酸低级烷基酯，例如甲基酯或乙基酯。术语“低级烷基”在本文中是指 C_1 - C_{10} 直链或支链的烷基。

[0024] 适用于形成聚酯层的二醇亚单元的二醇单体分子的例子包括：乙二醇；丙二醇；1,4-丁二醇和其异构体；1,6-己二醇；新戊二醇；聚乙二醇；二甘醇；三环癸二醇；1,4-环己烷二甲醇和其异构体；降莰烷二醇；二环辛二醇；三羟甲基丙烷；季戊四醇；1,4-苯二甲醇和其异构体；双酚 A；1,8-二羟基联苯和其异构体；和 1,3-二(2-羟基乙氧基)苯。

[0025] 可用于反射层的另一种示例性双折射聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，其可例如通过对苯二羧酸与乙二醇的反应来制作。当偏振的平面平行于拉伸方向时，550nm 波长的偏振入射光的其折射指数从约 1.57 增加到高达约 1.69。增大分子取向增强 PET 的双折射。分子取向可以通过将材料拉伸至更大的拉伸比而保持其他拉伸条件固定来增加。PET 的共聚物 (CoPET)，例如描述于美国专利 No. 6,744,561 (Condo 等人) 和美国专利 No. 6,449,093 (Hebrink 等人) (它们的公开内容以引用方式并入本文) 中的那些，是尤其可用的，因为它们的相对较低温度 (通常小于 250°C) 处理能力使得它们与较不热稳定的第二聚合物更加共挤出相容。适合用作双折射聚合物的其他半结晶聚酯包括聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和它们的共聚物，例如美国专利 No. 6,449,093B2 (Hebrink 等人) 或美国专利公布 No. 20060084780 (Hebrink 等人) 中所述那些，它们的公开内容以引用方式并入本文中。另一种可用的双折射聚合物为间规立构聚苯乙烯 (sPS)。

[0026] 此外，例如，多层光学膜的第二(层)聚合物可以由玻璃化转变温度与第一层的玻璃化转变温度相容并且折射率类似于双折射聚合物的各向同性折射率的各种聚合物制得。适用于光学膜 (特别是第二聚合物) 的其他聚合物的例子包括由诸如乙烯基萘、苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯之类的单体制得的烯类聚合物和共聚物。此类聚合物的例子包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯 (例如，聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)) 以及全同立构或间规立构聚苯乙烯。其他聚合物包括缩聚物，例如聚砜、聚酰胺、聚氨酯、聚酰胺酸和聚酰亚胺。另外，第二聚合物可由聚酯、聚碳酸酯、含氟聚合物和聚二甲基硅氧烷的均聚物和共聚物及其共混物形成。

[0027] 第三 (UV 吸收) 光学层 (如果存在) 和第四 (UV 吸收) 层 (如果存在) 包含聚合物和 UV 吸收剂，并且优选充当 UV 保护层。通常，该聚合物为热塑性聚合物。合适聚合物的例子包括聚酯 (例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯)、氟聚合物、丙烯酸树脂 (例如，聚甲基丙烯酸甲酯)、硅树脂聚合物 (例如，热塑性硅树脂聚合物)、苯乙烯系聚合物、聚烯烃、烯烃共聚物 (例如，以“TOPAS COC”得自 Topas Advanced Polymers (Florence, KY) 的乙烯和降冰片烯的共聚物)、硅树脂共聚物、氟聚合物以及它们的组合 (如，聚甲基丙烯酸甲酯和聚偏二氟乙烯的共混物)。

[0028] 其它示例性的聚合物 (用于光学层、特别是适用于第二层的聚合物) 包括聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的均聚物，如可以商品名“CP71”和“CP80”得自 Ineos Acrylics, Inc. (Wilmington, DE) 的那些，和玻璃化转变温度低于 PMMA 的聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)。另外的可用的聚合物包括：PMMA 共聚物 (CoPMMA)，例如由 75 重量 % 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 单体

和 25 重量 % 丙烯酸乙酯 (EA) 单体制成的 CoPMMA (可以商品名“PERSPEX CP63”得自 Ineos Acrylics, Inc., 或以商品名“ATOGLAS510”得自 Arkema (Philadelphia, PA)), 由 MMA 共聚单体单元和甲基丙烯酸正丁酯 (nBMA) 共聚单体单元生成的 CoPMMA; 或 PMMA 与聚(偏二氟乙烯) (PVDF) 的共混物。

[0029] 适用于光学层、特别适用于第二层中的另外的聚合物包括聚烯烃共聚物, 例如聚(乙烯-co-辛烯) (PE-PO) (以商品名“ENGAGE 8200”得自 Dow Elastomers (Midland, MI)); 聚(丙烯-co-乙烯) (PPPE) (以商品名“Z9470”得自 Atofina Petrochemicals, Inc. (Houston, TX)); 和无规立构聚丙烯 (aPP) 和等规聚丙烯 (iPP) 的共聚物。多层光学膜还可以(例如)在第二层中包括官能化聚烯烃, 例如直链低密度马来酸酐接枝聚乙烯 (LLDPE-g-MA), 例如以商品名“BYNEL 4105”得自 E. I. duPont de Nemours & Co., Inc. (Wilmington, DE) 的那些。

[0030] 用于具有至少一种双折射聚合物的交替层中的第三层和/或第二层的优选聚合物组合物包括 PMMA、CoPMMA、聚(二甲基硅氧烷草酰胺) 基链段共聚物 (SPOX)、含氟聚合物(包括诸如 PVDF 之类的均聚物以及诸如衍生自四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯 (THV) 的那些之类的共聚物)、PVDF/PMMA 的共混物、丙烯酸酯共聚物、苯乙烯、苯乙烯共聚物、硅氧烷共聚物、聚碳酸酯、聚碳酸酯共聚物、聚碳酸酯共混物、聚碳酸酯和苯乙烯马来酸酐的共混物以及环烯烃共聚物。

[0031] 用于生成多层光学膜的聚合物组合的选择取决于例如所需的将被反射的带宽。双折射聚合物和第二聚合物之间的折射率差值越大, 引起的光学功率越大, 从而允许更大的反射带宽。或者, 可采用额外层来提供更大的光学功率。双折射层和第二聚合物层的优选组合可以包括例如以下: PET/THV、PET/SPOX、PEN/THV、PEN/SPOX、PEN/PMMA、PET/CoPMMA、PEN/CoPMMA、CoPEN/PMMA、CoPEN/SPOX、sPS/SPOX、sPS/THV、CoPEN/THV、PET/含氟弹性体、sPS/含氟弹性体和 CoPEN/含氟弹性体。

[0032] 在一个实施例中, 两个或更多个具有不同反射谱带的多层光学反射镜层合在一起, 以加宽反射谱带。例如, 可将反射 98% 的 350nm 至 420nm 的光的 PET/CoPMMA 多层反射镜层合到反射 90% 的 900nm 至 1200nm 的光的 PET/CoPMMA 多层反射镜, 以生成反射 900nm 至 1200nm 的光的 UV 稳定化红外线反射镜。又如, 可将反射 96.8% 的 370nm 至 800nm 的光的 PET/CoPMMA 多层反射镜层合到反射 96.8% 的 700nm 至 1300nm 的光的多层反射镜, 以生成反射 400nm 至 1300nm 的光的较宽带反射镜。

[0033] 用于制作反射 UV 光的光学层(例如, 第一和第二光学层)的优选材料组合包括 PMMA (例如, 第一层)/THV (例如, 第二层)、PC (聚碳酸酯) (例如, 第一层)/PMMA (例如, 第二层) 和 PET (例如, 第一层)/CoPMMA (例如, 第二层)。

[0034] 用于制作吸收 UV 光的光学层(例如, 第三光学层)的示例性材料包括 PET、CoPET、PC、PMMA、CoPMMA、或 PMMA 和 PVDF 的共混物。

[0035] 通过吸收可以穿过 UV 反射光学层叠堆的 UV 光(优选任何 UV 光), UV 吸收层(例如, UV 保护层)有助于保护可见光/红外线反射光学层叠堆免受随时间推移的 UV 光导致的损坏/劣化。一般来讲, UV 吸收层可包括能够在长时间段经受 UV 光的任何聚合物组合物(即, 加入添加剂的聚合物), 包括压敏粘合剂组合物。

[0036] 太阳光(尤其是 280nm 至 400nm 的 UV 辐射)可引起塑料的劣化, 这进而引起颜色

变化以及光学和机械性能变差。抑制光致氧化劣化对于其中强制要求长期耐久性的户外应用而言是重要的。(例如)聚对苯二甲酸乙二醇酯对 UV 光的吸收从 360nm 左右开始,在低于 320nm 时显著增加,而在低于 300nm 时非常突出。聚萘二甲酸乙二醇酯强烈吸收 310-370nm 范围的 UV 光,吸收尾部延伸至约 410nm,并且吸收最大值出现在 352nm 和 337nm 处。链断裂发生于存在氧气的情况下,并且主要的光致氧化产物为一氧化碳、二氧化碳和羧酸。除了酯基团的直接光解外,还必须考虑氧化反应,其经由过氧化物自由基同样形成二氧化碳。

[0037] UV 保护层可通过反射 UV 光、吸收 UV 光、散射 UV 光、或其组合来保护多层光学膜。通常,UV 保护层可包括任何能够在反射、散射、或吸收 UV 辐射的同时长时间经受 UV 辐射的聚合物组合物。此类聚合物的例子包括 PMMA、CoPMMA、有机硅热塑性塑料、含氟聚合物和它们的共聚物及其共混物。示例性 UV 吸收层包括 PMMA/PVDF 共混物。

[0038] 多种任选添加剂可以掺入到光学层中以使其吸收 UV。这种添加剂的例子包括 UV 吸收剂、受阻胺光稳定剂、或它们的抗氧化剂中的至少一种。

[0039] 特别期望的 UV 吸收剂是红移 UV 吸收剂 (RUVA),其吸收在 180nm 到 400nm 的波长区域中至少 70% (在一些实施例中,至少 80%、特别优选大于 90%)的 UV 光。通常,期望 RUVA 应极易溶于聚合物、极易吸收、光持久并且在 200℃至 300℃温度范围内是热稳定的,以便于挤出处理以形成保护层。非常合适的 RUVA 还应能够与单体共聚,以通过 UV 固化、伽马射线固化、电子束固化、或热固化处理而形成保护涂层。

[0040] RUVA 通常在长波 UV 区域中具有增大的光谱覆盖率,使其能够阻挡会造成聚酯泛黄的长波长 UV 光。通常的 UV 保护层的厚度在 13 微米到 380 微米(0.5 密耳到 15 密耳)的范围中并且 RUVA 装填量为 2-10 重量%。一种最有效的 RUVA 是苯并三唑化合物,5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑(由 Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarryton, NY) 以商品名“CGL-0139”销售)。其他优选的苯并三唑包括 2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑。另外的优选 RUVA 包括 2-(4,6-二苯基-1-3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基-酚。其他示例性 UV 吸收剂包括以商品名“TINUVIN 1577”、“TINUVIN 900”和“TINUVIN 777”得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的那些。其他示例性 UV 吸收剂是以商品名“TA07-07MB”得自 Sukano Polymers Corporation (Dunkin SC) 的聚酯母料。用于聚碳酸酯的示例性 UV 吸收剂是以商品名“TA28-09 MB01”得自 Sukano Polymers Corporation (Dunkin SC) 的母料。另外,UV 吸收剂可以与受阻胺光稳定剂 (HALS) 和抗氧化剂组合使用。示例性 HALS 包括以商品名“CHIMASSORB 944”和“TINUVIN 123”得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的那些。示例性抗氧化剂包括以商品名“IRGANOX 1010”和“ULTRANOX 626”获得那些,也得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation。

[0041] 在一些实施例中,第三 UV 吸收(保护)层是多层光学膜,其反射约 350nm 到约 400nm (在一些实施例中 300nm 到 400nm)的光波长。在这些实施例中,UV 吸收层的聚合物优选不吸收 300nm 到 400nm 范围中的 UV 光。这种实施例可取的材料的例子包括 PET/THV、PMMA/THV、PET/SPOX、PMMA/SPOX、sPS/THV、sPS/SPOX、用 THV 改性的聚烯烃共聚物 (EVA)、TPU/THV

和 TPU/SPOX。在一个示例性实施例中,将以商品名“DYNEON THV 220 GRADE”和“DYNEON THV 2030 GRADE”得自 Dyneon LLC(Oakdale, MN) 的 THV 与 PMMA 一起用于反射 300–400nm 的多层 UV 反射镜或与 PET 一起用于反射 350–400nm 的多层反射镜。

[0042] 其他添加剂可以被包括在 UV 吸收层(例如, UV 保护层)中。非色素性微粒氧化锌和氧化钛也可用作 UV 吸收层中的阻挡或散射添加剂。例如,纳米级颗粒可分散于聚合物或涂层基材中,以将 UV 辐射劣化降至最低。纳米级颗粒对可见光是透明的,同时散射或吸收有害的 UV 辐射,从而减少对热塑性塑料的损害。美国专利 No. 5, 504, 134 (Palmer 等人)描述了通过使用直径在约 0.001 微米至约 0.2 微米范围内(更优选在约 0.01 微米至约 0.15 微米范围内)的金属氧化物颗粒来减弱因 UV 辐射引起的聚合物基材劣化。美国专利 No. 5, 876, 688 (Laundon) 描述了制备微粉化氧化锌的方法,所述微粉化氧化锌足够小从而在作为 UV 阻挡剂和 / 或散射剂掺入进油漆、涂料、面漆、塑料制品、化妆品等等中时是透明的,微粉化氧化锌非常适合在本发明中使用。这些可以减弱 UV 辐射的粒度在 10–100nm 范围内的细小颗粒(例如,氧化锌和氧化钛)可得自例如 Kobo Products, Inc. (South Plainfield, NJ)。阻燃剂也可作为添加剂加入 UV 保护层中。

[0043] 除了将 UV 吸收剂、HALS、纳米级颗粒、阻燃剂和抗氧化剂添加到 UV 吸收层之外,还可以将 UV 吸收剂、HALS、纳米级颗粒、阻燃剂和抗氧化剂添加到多层光学膜和任何可选的耐久表涂层。也可将发荧光分子和荧光增白剂添加到 UV 吸收层、多层光学层、任选硬质涂膜层、或它们的组合。

[0044] UV 保护层的期望厚度通常取决于由 Beers 定律计算的特定波长下的光密度目标。在一些实施例中,UV 保护层的光密度在 380nm 处大于 3.5、3.8、或 4;在 390nm 处大于 1.7;并且在 400nm 处大于 0.5nm。本领域普通技术人员将认识到,光密度通常应当在长的制品使用寿命期间保持适度恒定,以便提供预期的保护功能。

[0045] 可以选择 UV 保护层和任何任选的添加剂来实现所需保护功能,例如 UV 保护。本领域普通技术人员将认识到,存在多种手段来实现 UV 保护层的上述目的。例如,可以将非常易溶于某些聚合物中的添加剂添加到组合物。特别重要的是添加剂在聚合物中的持久性。添加剂不应使聚合物劣化或迁移出聚合物。另外,层厚度可以变化以实现所需保护效果。例如,较厚的 UV 保护层能用较低浓度的 UV 吸收剂实现相同 UV 吸收水平,并且归因于对 UV 吸收剂迁移的较小驱动力而可提供更多 UV 吸收剂持久性。一种用于检测物理特性变化的机制是使用 ASTM G155–05a (2005 年 10 月)中所述的风化循环以及在反射模式下工作的 D65 光源。在所述测试下,并且当 UV 保护层被施加到制品时,在开始明显开裂、剥离、分层或浑浊前,在使用 CIE $L^*a^*b^*$ 空间获得的 b^* 值增加不超过 5、不超过 4、不超过 3、或不超过 2 之前,制品应当能经受 340nm 下至少 18,700kJ/m² 的曝露。

[0046] 可以如以下实例 15 中所述那样制作包含聚萘二甲酸乙二醇酯的第四光学层(其在一些实施例中为任选)。

[0047] 本文所述多层光学膜可以使用一般处理技术制作,例如美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)中所述那些,该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0048] 用于提供具有受控光谱的多层光学膜的期望技术包括:使用轴杆加热器控制共挤出聚合物层的层厚度值,如美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)中所述;在制备期由层厚度测量工具如原子力显微镜 (AFM)、透射电子显微镜、或扫描电子显微镜适时的层厚度分

布反馈 ; 光学建模以产生所需的层厚度分布 ; 和根据所测量层分布和所需层分布之间的差异重复轴杆调节。

[0049] 层厚度分布控制的基本方法涉及根据目标层厚度分布和所测量层厚度分布的差异来调整轴杆功率设置。调节给定反馈区域中的层厚度值所需的轴杆功率的增加首先会以该加热器区域中生成的每一层所得厚度变化(纳米)的热输入(瓦特)来校准。例如,可使用 24 个轴杆区域对 275 个层来实现精确的光谱控制。一旦经过校准,就可以在给定目标分布和所测量分布的情况下计算所需的功率调整。重复该步骤直到两种分布一致。

[0050] 反射在指定波长范围内的至少 50% 的入射 UV 光的本文所述多层光学膜的层厚度分布(层厚度值)可以被调节为大致的线性分布,其中第一(最薄)光学层被调节为对 300nm 光具有约 1/4 波长光学厚度(折射率乘以物理厚度)并进展至最厚层,所述最厚层可被调节为对 400nm 光具有约 1/4 波长厚的光学厚度。

[0051] 任选的硬质涂膜可以通过本领域已知的技术提供,包括描述在美国专利 No 7, 153, 588 (McMan) 中的那些,该专利的公开内容以引用方式并入本文中。使用硬质涂膜可以例如减轻或抑制制品由于暴露于户外要素而过早劣化。硬质涂膜通常耐磨耐冲击,并且不会妨碍反射所选带宽的电磁辐射的主要功能。

[0052] 硬质涂膜也可以向制品提供机械耐久性。测量机械耐久性的一些机制可以是耐冲击性或耐磨性。Taber 磨耗测试是一种确定膜的耐磨性的测试,耐磨性被定义为材料经受诸如磨刮、或侵蚀之类的机械作用的能力。根据 ASTM D1044-08 (2008) 测试方法,500 克负载被放置在 CS-10 磨耗机轮的顶部,并允许在 25.8cm² (4 平方英寸)试件上旋转 50 周。测量 Taber 磨耗测试之前和之后的样品反射率,结果通过反射率变化 % 来表示。为了本发明的目的,期望反射率变化 % 小于 20%、优选小于 10%、尤其更优选小于 5%。

[0053] 其他适合的机械耐久性测试包括裂断伸长、铅笔硬度、喷砂测试和筛砂磨耗测试。可以将上述 UV 吸收剂和适当 UV 稳定剂添加到表涂层中,以用于稳定涂层并保护基材。涂布有此类耐久硬涂层的基材在高温下完全固化之前是能够热成形的,然后可通过在 80℃ 下后固化 15-30 分钟来形成耐久硬涂层。另外,用作耐久表涂层的硅氧烷组分在本质上是疏水的,可以向本发明所公开的制品提供易清洁表面功能。

[0054] 由于户外应用,风化是该制品的期望特性。加速风化研究是一种证明制品性能合格的选项。加速风化研究通常使用类似于 ASTM G-155-05a (2005 年 10 月)“在使用实验室光源的加速测试装置中使非金属材料暴露的标准操作 (Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)”中所述那些的技术在膜上进行。所述 ASTM 技术被视为户外耐久性的合理预测因子,即,正确地对材料性能分级。

[0055] 硬质涂膜层可包括以下中的至少一者: PMMA/PVDF 共混物、热塑性聚氨酯、可固化或交联的聚氨酯、CoPET、环烯烃共聚物 (COC)、含氟聚合物及其共聚物(例如, PVDF、ETFE、FEP 和 THV)、热塑性及可固化丙烯酸酯、交联丙烯酸酯、交联聚氨酯丙烯酸酯、交联氨基甲酸酯、可固化或交联的聚环氧化合物、或交联的硅树脂。还可采用可剥离的聚丙烯共聚物表层。或者,例如,可以施加硅烷二氧化硅溶胶共聚物硬质涂膜以提高耐刮擦性。硬质涂膜可含有如上所述的 UV 吸收剂、HALS 和抗氧化剂。

[0056] 任选地,粘结层可以插入第一和第二层的叠堆的外表面与 UV 保护层、硬质涂膜层

等等之间以帮助粘合并提供长期的使用稳定性。粘结层的例子包括：热熔性粘合剂，和包括具有磺酸官能团的改型的 CoPET，PMMA/PVDF 共混物，具有官能化共聚单体的改性烯烃（例如马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或乙酸乙烯基酯）。另外，UV 固化或热固化丙烯酸酯、有机硅、环氧树脂、硅氧烷、聚氨酯丙烯酸酯可适合用作粘结层。粘结层可以任选地含有上述的 UV 吸收剂。粘结层可以任选地含有常规增塑剂、增粘剂，或其组合。粘结层可以利用常规成膜技术来施加。

[0057] 在本发明的范围内，可在第一和第二光学层的叠堆的两个主表面上包括 UV 吸收层（例如，UV 保护层）。另外，在一些实施例中，期望对于特定应用要求在第一和第二光学层的叠堆的相反处具有 UV 吸收层（例如 UV 保护层）。在一些实施例中，期望仅在多层光学膜上提供 UV 吸收层（例如，UV 保护层）以便提供 UV 辐射的背面保护。其他潜在实施例可以包括在第一和第二光学层的叠堆的主表面中的一者或多者上的炭黑或红外线吸收层。在另一个实施例中，抗反射涂层可以处于第一和第二光学层的叠堆的背面上以减轻或抑制背面红外线反射。粘结层（例如上述那些）可以用于提供这些额外的示例性实施例。

[0058] 本文所述多层光学膜的一些实施例具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘，跨越小于 20 纳米（在一些实施例中小于 10 纳米）。

[0059] 本文所述多层光学膜的示例性厚度的厚度在 25 微米到 250 微米的范围内。吸收的光学层（例如，第三光学层）的示例性厚度具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0060] 本文所述多层光学膜可用作（例如）UV 保护覆盖物。例如，本发明提供一种复合材料制品，其包括：基材，其具有主表面，和在该主表面的至少一部分上的本文所述多层光学膜；交通工具（例如，汽车或货车）窗户，其包含本文所述多层光学膜；商用图形（即用于意在传达商标或促销消息的楼宇标牌或车队（fleet）的图像）；灯组件，其包含本文所述多层光学膜；指示牌，其包含本文所述多层光学膜；LCD，其包含本文所述多层光学膜；建筑物外部，其包含本文所述多层光学膜；和光伏模块（例如，柔性模块），其包含本文所述多层光学膜。

[0061] 参见图 4，示例性汽车挡风玻璃 30 包括汽车挡风玻璃 41、42、本文所述示例性多层光学膜 43、红外线镜层 44 和粘合剂层 45、46、47。多层光学膜可以使用本领域一般已知技术而掺入到车窗构造中。

[0062] 参见图 5，示例性建筑窗户 50 包括窗玻璃 51、52、本文所述的示例性多层光学膜 53、红外线镜层 55、粘合剂层 57、58 和任选硬质涂膜层 56。多层光学膜可以使用本领域一般已知技术而掺入到车窗构造中。

[0063] 参见图 6，示例性液晶显示器装置 60 包括液晶显示器 61、本文所述的示例性多层光学膜 63 和红外线镜层 65、粘合剂层 67、68 和任选硬质涂膜层 66。多层光学膜可以使用本领域一般已知的技术而掺入到液晶显示器装置中。

[0064] 参见图 7，商业图形指示牌 70 包括指示牌 71、本文所述的示例性多层光学膜 73、粘合剂层 75 和任选的硬质涂膜层 76。多层光学膜可以使用本领域一般已知的技术而掺入到商业图形标牌构造中。

[0065] 参见图 8，指示牌 80 包括照明的指示牌 81、本文所述的示例性多层光学膜 83、粘合剂层 85 和任选硬质涂膜层 86。多层光学膜可以使用本领域一般已知的技术而掺入到照明的标牌构造中。

[0066] 参见图 9, 光伏模块 90 包括光伏模块电池 91、本文所述的示例性多层光学膜 93、粘合剂层 95 和任选硬质涂膜层 96。参见图 10, 光伏模块 100 包括光伏模块电池 101、本文所述的示例性多层光学膜 103、粘合剂层 105 和任选抗反射表面结构 109。参见图 11, 光伏模块 110 包括光伏模块电池 111、本文所述示例性多层光学膜 113、粘合剂层 115、任选蒸气阻挡层 118 和任选抗反射表面结构 119。多层光学膜可以使用本领域一般已知技术而掺入到光伏模块中。由于正面表面反射, 具有平板玻璃或聚合物正面层的太阳能转化装置通常损失 3-5% 的可用太阳能, 并因此优选包括抗反射表面结构。

[0067] 优选地, 抗反射结构化表面层使表面反射最小化。虽然入射太阳光线有一部分从该结构化表面的斜表面反射回。但是这些部分反射的太阳光线反射到相邻表面结构上, 在此处它们要么直接折射到太阳能转换设备中, 要么全内反射到太阳能转换设备中。几乎所有入射太阳光线最终都到达太阳能转换设备中, 因而提高了它的效率。

[0068] 示例性结构化层包括具有包含一系列结构的结构化表面的那些。该结构化层可以是单一材料或者可以是多层构造, 其中该结构化层包含一种材料配方, 而基部膜和粘合剂包含不同的材料配方。另外, 该膜和粘合剂层自身可以包含多个层。一般地, 该结构化层具有结构化表面, 其中相当大一部分的反射光与该表面上的另一结构相交。在一些实施例中, 该一系列结构包括被一系列基本平行的谷分开的一系列基本平行的峰。在横截面中, 该结构化层可以采取各种波形。例如, 该横截面可以采取对称的锯齿状图案, 其中每一个峰均与每一个谷相同; 被一系列平行谷分开的具有不同高度的一系列平行峰; 或被一系列平行不对称谷分开的交替平行不对称峰的锯齿状图案。在一些实施例中, 峰和谷是连续的, 而在其他实施例中, 也考虑了不连续峰和谷的图案。因而, 例如, 峰和谷可以因制品的某个部分而终止。随着峰或谷从制品的一端行进到另一端, 谷可以变窄或变宽。更进一步, 随着峰或谷从制品的一端行进到另一端, 给定峰或谷的高度和 / 或宽度可以改变。

[0069] 在一些实施例中, 结构化表面与能量转换设备相对, 并且该结构化表面是抗反射的。就本专利申请的目的而言, 抗反射的结构化表面意味着, 所有入射角内的平均反射少于在相应平坦表面上的反射, 例如少于平坦表面上的反射的 50% (在一些实施例中, 少于平坦表面上的反射的 60%、70%、或甚至少于 80%)。

[0070] 峰的尺寸一般具有至少约 10 微米 (0.0004 英寸) 的高度。在一些实施例中, 峰的高度至多约 250 微米 (0.010 英寸)。在一个实施例中, 例如, 峰为至少约 20 微米 (0.0008 英寸) 高, 并且在另一个示例性实施例中, 峰为至多约 150 微米 (0.006 英寸) 高。相邻峰之间的峰-峰间距一般为至少约 10 微米 (0.0004 英寸)。在另一个实施例中, 间距至多约 250 微米 (0.010 英寸)。在一个实施例中, 该间距为至少约 20 微米 (0.0008 英寸), 且在一些实施例中, 该间距多达约 150 微米 (0.006 英寸)。相邻峰之间的夹角也可以变化。谷可以是平坦的、圆的、抛物线形的, 或 V 形的。峰一般是 V 形的, 顶角小于 60 度 (在一些实施例中小于 50 度, 或甚至小于 40 度)。本申请也涉及顶部具有曲率半径的峰, 且此种实施例具有通过针对侧面的最佳拟合线测得的顶角。

[0071] 在一些实施例中, 所述一系列结构是不均匀结构。例如, 该结构在高度、基部宽度、节距、顶角、或其他结构方面不同。在此种实施例中, 在整个表面内结构与该表面平面的倾斜度平均偏离法线方向小于 30 度。在其他实施例中, 例如, 该结构围绕该平面的垂直线在一个尺寸上基本对称。

[0072] 结构化表面可以包含例如结构化的聚氨酯层。这种聚氨酯层可以是例如通过使包含多元醇、聚异氰酸酯和催化剂的反应混合物缩聚制备的。该反应混合物也可以包含不可缩聚的额外组分,且一般包含至少一种 UV 稳定剂。如将在下面描述的,该缩聚反应,或固化一般在模型或模具中进行从而在固化的表面中产生结构化表面。

[0073] 因为本公开所述的聚氨酯聚合物是由多元醇与聚异氰酸酯的缩合反应形成的,所以它们至少包含聚氨酯连键。在本公开中形成的聚氨酯聚合物可以仅包含聚氨酯连键,或者它们可以包含其他任选连键如聚脲连键、聚酯连键、聚酰胺连键、硅树脂连键、丙烯酸类连键等。如下面描述的,这些其他任选连键可以出现在聚氨酯聚合物中,因为它们存在于用于形成聚氨酯聚合物的多元醇或聚异氰酸酯材料中。本公开的聚氨酯聚合物不是通过自由基聚合固化的。例如,带有乙烯基或其他可自由基聚合的端基的聚氨酯低聚物分子是已知材料,通过这些分子的自由基聚合形成的聚合物有时称为“聚氨酯”,但此类聚合物在本公开范围之外。

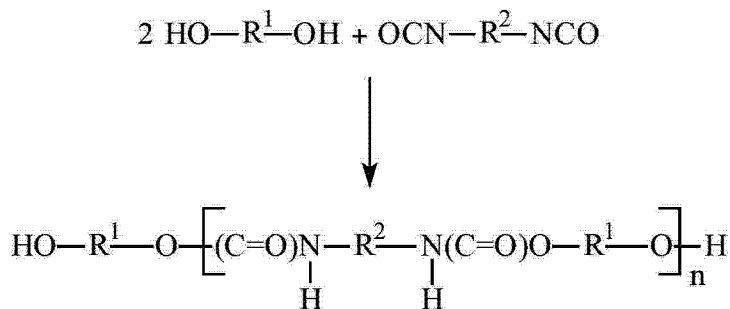
[0074] 可以使用多种多样的多元醇。术语多元醇包括羟基官能化材料,其一般包含至少 2 个端羟基,且一般可以用结构 HO-B-OH 表示,其中该 B 基团可以是脂肪族基团、芳香族基团或者包含芳香族基团和脂肪族基团的组合的基团,并可以包含多种连键或官能团,包括另外的端羟基。通常, HO-B-OH 为二元醇或羟基封端的预聚物如聚氨酯、聚酯、聚酰胺、硅树脂、丙烯酸类,或聚脲预聚物。

[0075] 可用的多元醇的例子包括聚酯多元醇(例如内酯多元醇)、聚醚多元醇(例如聚氧亚烷基多元醇)、聚亚烷基多元醇、其混合物以及由它们得到的共聚物。聚酯多元醇特别有用。其中,可用的聚酯多元醇为线性和非线性聚酯多元醇,包括由聚己二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚癸二酸己二醇酯、聚十二烷二羧酸己二醇酯、聚己二酸新戊二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸环己烷二甲酯和聚 ϵ -己内酯制成的那些。特别可用的是可以商品名“K-FLEX”(例如 K-FLEX 188 和 K-FLEX A308)得自 King Industries(Norwalk, CT) 的脂肪族聚酯多元醇。

[0076] 当 HO-B-OH 为羟基封端的预聚物时,可使用多种多样的前体分子来产生所需的 HO-B-OH 预聚物。例如,多元醇与低于化学计量的二异氰酸酯的反应可产生羟基封端的聚氨酯预聚物。合适的二异氰酸酯的例子包括,例如,芳香族二异氰酸酯,如 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双(邻氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四乙基)-联苯甲烷、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯、1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯;芳香族-脂肪族二异氰酸酯如间-苯二甲基二异氰酸酯、四甲基-间-苯二甲基二异氰酸酯;脂肪族二异氰酸酯,如 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,12-二异氰酸根合十二烷、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷;和脂环族二异氰酸酯如亚甲基-二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯,和 3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲环己基异氰酸酯(异氟尔酮二异氰酸酯)。由于耐候性原因,一般使用脂肪族和脂环族二异氰酸酯。

[0077] HO-B-OH 预聚物的合成的一个实例示于如下反应方案 1(其中 (CO) 表示羰基 C=O) 中:

[0078]



[0079] 反应方案 1

[0080] 其中 n 为 1 或更大, 根据多元醇与二异氰酸酯之比, 例如, 当该比为 2 : 1 时, n 为 1。多元醇与二羧酸或二酐之间的类似反应可产生具有酯连接基团的 $\text{HO}-\text{B}-\text{OH}$ 预聚物。

[0081] 每个分子具有多于 2 个羟基的多元醇在与双官能或更高官能异氰酸酯反应后将形成交联树脂。交联可阻止形成的聚合物蠕变, 并有助于维持所需结构。通常, 该多元醇是脂肪族聚酯多元醇, 如可以商品名“K-FLEX”(例如“K-FLEX 188”和“K-FLEX A308”)得自 King Industries(Norwalk, CT) 的那些。

[0082] 可以使用多种多样的聚异氰酸酯。术语聚异氰酸酯包括异氰酸酯官能化材料, 其一般包含至少 2 个异氰酸酯端基, 如一般可以用结构 $\text{OCN}-\text{Z}-\text{NCO}$ 表示的二异氰酸酯, 其中 Z 基团可以是脂肪族、芳香族, 或者包含芳香族基团和脂肪族基团的组合的基团。合适的二异氰酸酯的例子包括, 例如, 芳香族二异氰酸酯, 如 2, 6- 甲苯二异氰酸酯、2, 5- 甲苯二异氰酸酯、2, 4- 甲苯二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双(邻氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基 -4, 4' - 二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4, 4' - 二异氰酸根合 -3, 3' , 5, 5' - 四乙基) 联苯甲烷、4, 4' - 二异氰酸根合 -3, 3' - 二甲氧基联苯、5- 氯 -2, 4- 甲苯二异氰酸酯、1- 氯甲基 -2, 4- 二异氰酸根合苯; 芳香族 - 脂肪族二异氰酸酯如间 - 苯二甲基二异氰酸酯、四甲基 - 间 - 苯二甲基二异氰酸酯; 脂肪族二异氰酸酯, 如 1, 4- 二异氰酸根合丁烷、1, 6- 二异氰酸根合己烷、1, 12- 二异氰酸根合十二烷、2- 甲基 -1, 5- 二异氰酸根合戊烷; 和脂环族二异氰酸酯如亚甲基 - 二亚环己基 -4, 4' - 二异氰酸酯, 和 3- 异氰酸根合甲基 -3, 5, 5- 三甲基 - 环己基异氰酸酯(异氟尔酮二异氰酸酯)。由于耐候性原因, 一般使用脂肪族和脂环族二异氰酸酯。某种程度的交联对维持所需结构化表面有用。一种途径是使用官能度大于 2.0 的聚异氰酸酯。一种特别合适的脂肪族聚异氰酸酯可以商品名“DESMODUR N3300A”得自 Bayer, Pittsburgh, PA。

[0083] 通常, 该结构化聚氨酯层具有足以产生所需光学效应的尺寸。该聚氨酯层的厚度一般不超过 10 毫米, 通常比这薄得多。由于经济原因, 一般期望使用尽可能薄的结构化聚氨酯层。期望将包含在该结构中的聚氨酯材料的量最大化, 并期望将形成结构化聚氨酯层基部, 但未被结构化的聚氨酯材料量减到最少。在一些情况下, 这种基部有时称为“基体”, 因为它类似于山从其上崛起的基体。

[0084] 该脂肪族聚氨酯表现出良好的对 UV 气候的稳定性, 但添加 UV 稳定剂可进一步提高它们在暴露于该环境下时的稳定性。合适的 UV 稳定剂的例子包括 UV 吸收剂(UVA)、受阻胺光稳定剂(HALS) 和抗氧化剂。已发现挑选可溶于反应混合物, 尤其可溶于多元醇中的添加剂有用。苯并三唑 UVA(例如, 可以商品名“TINUVIN P 213”、“TINUVIN P 234”、“TINUVIN P 326”、“TINUVIN P 327”、“TINUVIN P 328”和“TINUVIN P 571”得自 Ciba(Tarrytown, NY));

羟基苯基三嗪(例如,可以商品名“TINUVIN 400”和“TINUVIN 405”得自 Ciba);HALS (例如,可以商品名“TINUVIN 123”、“TINUVIN 144”、“TINUVIN622”、“TINUVIN 765”和“TINUVIN 770”得自 Ciba);和抗氧化剂(例如,可以商品名“IRGANOX 1010”、“IRGANOX 1135”和“IRGANOX 1076”得自 Ciba)。可以商品名“TINUVIN B75”获得的材料(一种得自 Ciba 的含有 UVA、HALS 和抗氧化剂的产品)也是合适的。

[0085] 如果需要,用于形成结构化聚氨酯层的反应混合物还可以包含另外的添加剂,只要该添加剂不干扰氨基甲酸酯聚合反应或不对所形成的结构化聚氨酯层光学性能产生有害影响即可。可加入对反应混合物的混合、加工或涂覆有帮助,或者对所形成的结构化聚氨酯层最终性能有帮助的添加剂。添加剂的例子包括:包括纳米颗粒或较大颗粒在内的颗粒;脱模剂;低表面能剂;防霉剂;抗真菌剂;消泡剂;抗静电剂;以及偶联剂如氨基硅烷和异氰酸根合硅烷。也可以使用添加剂的组合。

[0086] 在一些实施例中,该结构化层的交联密度在该层整个厚度内是可变的。例如,该结构化层表面处的交联密度可能较高。可以在相对低的电压如 100kV~150kV 下使用电子束辐照来增大该表面结构化的膜的表面处的交联密度。

[0087] 在一些实施例中,例如,多元醇与聚异氰酸酯的反应可以在无需催化剂的情况下进行,并且利用通过电子束辐照形成的自由基加速交联。这可能是有利的,因为该催化剂可以促进聚氨酯聚合物的氧化降解和光降解。在另一个实施例中,利用上面优选的催化剂使该反应混合物聚合,然后利用电子束辐照使其进一步交联。利用电子束辐照获得的较高交联密度可以增大该聚氨酯的耐久性,尤其是对磨损,例如落砂引起的磨损的耐久性。可以控制电子束辐照从而在聚氨酯结构化表面的表面处提供较该聚氨酯制品本体(bulk)高的交联密度。高交联密度的理想效果是将由磨损引起的透射损耗减到最小。例如,在 120kV 下以 30 兆拉德(megarad)剂量照射表面结构化脂肪族聚氨酯,可以将透射损耗减小到小于 3%。测得在磨损前示例表面结构比平板玻璃表面的透射增大 4-5%。因为所证明的该表面结构的益处在于提供了较平板玻璃高的透射,所以期望将磨损引起的透射损耗减小到不大于 3%。本发明的示例性高度交联的表面结构化聚氨酯在落砂引起磨损之后,可以维持较平板玻璃高的透射。

[0088] 可用于实施本发明的阻挡层可以选自多种构造。通常选择阻挡层以使得它们根据应用需要而具有指定水平的氧和水传输速率。在一些实施例中,阻挡层在 38℃和 100%相对湿度下具有小于约 0.005g/m²/天的水蒸气传输速率(WVTR);在一些实施例中,在 38℃和 100%相对湿度下具有小于约 0.0005g/m²/天的 WVTR;并且在一些实施例中,在 38℃和 100%相对湿度下具有小于约 0.00005g/m²/天的 WVTR。在一些实施例中,柔性阻挡层在 50℃和 100%的相对湿度下具有小于约 0.05、0.005、0.0005、或 0.00005g/m²/天的 WVTR,或在 85℃和 100%相对湿度下具有甚至小于约 0.005、0.0005、0.00005g/m²/天的 WVTR。在一些实施例中,阻挡层在 23℃和 90%相对湿度下具有小于约 0.005g/m²/天的氧传输速率;在一些实施例中,在 23℃和 90%相对湿度下具有小于约 0.0005g/m²/天的氧传输速率;并且在一些实施例中,在 23℃和 90%相对湿度下具有小于约 0.00005g/m²/天的氧传输速率。

[0089] 示例性可用的阻挡层包括通过原子层沉积、热蒸发、溅射和化学气相沉积法制备的无机膜。可用的阻挡层通常为柔性的和透明的。

[0090] 在一些实施例中,可用的阻挡层包含无机的/有机的多层。例如,在美国专利

No. 7, 018, 713 (Padiyath 等人)中描述的包括无机 / 有机多层的柔性超阻挡层。这种柔性的超阻挡层可以具有设置在聚合物膜基材上的第一聚合物层,该聚合物膜基材由至少一个第二聚合物层分隔的两个或更多个无机阻挡层所顶涂。在一些实施例中,阻挡层包含一个无机阻挡层,其被插入设置在聚合物膜基材上的第一聚合物层和第二聚合物层之间。

[0091] 第一和第二聚合物层可这样独立形成:通过施加单体或低聚物层,并且交联该层以原位形成聚合物,例如,通过可辐射交联的单体的闪蒸和气相沉积,接着使用例如电子束装置、UV 光源、放电装置或其他合适的装置来交联。将第一聚合物层涂敷到聚合物膜基材,并且将第二聚合物层通常施加到无机阻挡层。可以将可用于形成第一和第二聚合物层的材料和方法独立地选择成相同或不同的。闪蒸和气相沉积然后原位交联的可用技术可见于例如:美国专利 No. 4, 696, 719 (Bischoff)、4, 722, 515 (Ham)、4, 842, 893 (Yializis 等人)、4, 954, 371 (Yializis)、5, 018, 048 (Shaw 等人)、5, 032, 461 (Shaw 等人)、5, 097, 800 (Shaw 等人)、5, 125, 138 (Shaw 等人)、5, 440, 446 (Shaw 等人)、5, 547, 908 (Furuzawa 等人)、6, 045, 864 (Lyons 等人)、6, 231, 939 (Shaw 等人)和 6, 214, 422 (Yializis);公布的 PCT 专利申请 No. WO 00/26973 (Delta V Technologies, Inc.);D. G. Shaw 和 M. G. Langlois, A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs, 6th International Vacuum Coating Conference (1992) (“用于涂布纸和聚合物幅材的新型气相沉积工艺”,第 6 届国际真空镀膜会议 (1992 年));D. G. Shaw 和 M. G. Langlois, “A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update”, Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993) (“一种用于气相沉积丙烯酸酯薄膜的新的工艺:更新”,真空镀膜机协会第 36 届年度技术会议录 (1993 年));D. G. Shaw 和 M. G. Langlois, Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film, Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994) (“使用气相沉积的丙烯酸酯涂层改善金属化膜的阻挡性质”,真空镀膜机协会第 37 届年度技术会议录 (1994 年));G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois 和 C. Sheehan, “Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates”, RadTech (1996) (G. Langlois 和 C. Sheehan, “使用蒸发的丙烯酸酯涂层使聚酯和聚丙烯膜基材平滑”, RadTech (1996 年)中);J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado 和 E. Greenwell, “Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application”, Thin Solid Films 270, 43-48 (1995) (“光学应用中真空沉积聚合物 / 金属多层膜”,固体薄膜,第 270 卷,第 43 至 48 页 (1995 年));和 J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell 和 P. M. Martin, Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers, Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996) (“聚合物-氧化物透明阻挡层”,真空镀膜机协会第 39 届年度技术会议录 (1996 年))。在一些实施例中,聚合物层和无机阻挡层以单程真空涂布操作顺序地沉积,其中涂布过程无中断。

[0092] 例如通过冷却该聚合物膜基材,可以提高第一聚合物层的涂布效率。也可以使用类似技术来提高第二聚合物层的涂布效率。也可以使用常规的涂布方法例如辊涂(例如凹版辊涂布)或喷涂(例如静电喷雾涂布),施加可用于形成第一和 / 或第二聚合物层的单体或低聚物。通过施加含有在溶剂中的低聚物或聚合物的层并随后使用常规技术(例如加热或

真空中的至少一种)移除该溶剂,也可以形成第一和/第二聚合物层。也可以使用等离子聚合作用。

[0093] 可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体可用于形成第一和第二聚合物层。在一些实施例中,使用可挥发丙烯酸酯。可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的分子量可以在约 150g/mol 到约 600g/mol 的范围内,或在一些实施例中,在约 200g/mol 到约 400g/mol 的范围内。在一些实施例中,可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体具有的每个分子中分子量与(甲基)丙烯酸酯官能团的数量之比值在约 150g/mol 到约 600g/mol/(甲基)丙烯酸酯基团的范围内,在一些实施例中,为约 200g/mol 到约 400g/mol/(甲基)丙烯酸酯基团。可以使用更高分子量范围或比率的氟化的丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯,例如,约 400g/mol 至约 3000 分子量或约 400 至约 3000g/mole/(甲基)丙烯酸酯基团。示例性可用的可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯包括:二丙烯酸己二醇酯,丙烯酸乙氧基乙基酯,丙烯酸苯氧乙酯,(单)丙烯酸氰乙基酯,丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,丙烯酸十八烷基酯,丙烯酸异癸基酯,丙烯酸月桂酯,丙烯酸 β -羧乙酯,丙烯酸四氢糠基酯,二腈丙烯酸酯,丙烯酸五氟代苯基酯,丙烯酸硝基苯基酯,2-丙烯酸苯氧乙酯,甲基丙烯酸 2-苯氧基乙基酯,(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟甲基酯,二乙二醇二丙烯酸酯,二丙烯酸三乙二醇酯,三亚乙基乙二醇二(甲基丙烯酸酯),三丙二醇二丙烯酸酯,二丙烯酸四乙二醇酯,新戊二醇二丙烯酸酯,丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,聚乙二醇二丙烯酸酯,二丙烯酸四乙二醇酯,双酚 A 环氧二丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基丙烯酸酯),三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,丙烯酸苯基硫乙酯,丙烯酸萘基乙氧基酯,环状二丙烯酸酯(例如可以商品名“EB-130”得自 Cytec Industries Inc.)和三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR833S”得自 Sartomer Co.),环氧丙烯酸酯(例如,可以商品名“RDX80095”得自 Cytec Industries Inc.),以及它们的混合物。

[0094] 形成第一和第二聚合物层的可用单体可得自多种商业来源并且包括:聚氨酯丙烯酸酯(例如,可以商品名“CN-968”和“CN-983”得自 Sartomer Co. (Exton, PA)),丙烯酸异冰片酯(例如,可以商品名“SR-506”得自 Sartomer Co.),双季戊四醇五丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-399”得自 Sartomer Co.),与苯乙烯混合的环氧-丙烯酸酯(例如,可以商品名“CN-120S80”得自 Sartomer Co.),二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-355”得自 Sartomer Co.),二乙二醇二丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-230”得自 Sartomer Co.),1,3-丁二醇二丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-212”得自 Sartomer Co.),五丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-9041”得自 Sartomer Co.),季戊四醇四丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-295”得自 Sartomer Co.),季戊四醇三丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-444”得自 Sartomer Co.),乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-454”得自 Sartomer Co.),乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-454HP”得自 Sartomer Co.),烷氧基化的三官能的丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-9008”得自 Sartomer Co.),二丙二醇二丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-508”得自 Sartomer Co.),新戊二醇二丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-247”得自 Sartomer Co.),乙氧基化的(4)双酚二(甲基丙烯酸酯)(例如,可以商品名“CD-450”得自 Sartomer Co.),环己烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,可以商品名“CD-406”得自 Sartomer Co.),甲基丙烯酸异冰

片基酯(例如,可以商品名“SR-423”得自 Sartomer Co.),环状二丙烯酸酯(例如,可以商品名“IRR-214”得自 UCB Chemical (Smyrna, GA))和三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(例如,可以商品名“SR-368”得自 Sartomer Co.),上述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯和上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。

[0095] 可用于形成第一和 / 或第二聚合物层的其他单体包括乙烯基醚、乙烯基萘、丙烯腈以及它们的混合物。

[0096] 第一聚合物层所需的化学组成和厚度部分地取决于聚合物膜基材的性质和表面形状。第一和 / 或第二聚合物层的厚度将通常足以提供平滑、无缺陷表面,随后可将无机阻挡层施加至该表面。例如,第一聚合物层的厚度可以为几纳米(例如 2nm 或 3nm)到约 5 微米或更多。第二聚合物层的厚度也可以处于该范围内,并且在一些实施例中可以比第一聚合物层更薄。

[0097] 可见光可透射的无机阻挡层可以由多种材料形成。可用的材料包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氧氮化物、金属硼氧化物以及它们的组合。示例性金属氧化物包括氧化硅例如二氧化硅、氧化铝例如铝土、氧化钛例如二氧化钛、氧化铟、氧化锡、铟锡氧化物(ITO)、氧化钽、氧化锆、氧化铌以及它们的组合。其他示例性材料包括碳化硼、碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮氧化铝、氮氧化硅、氮氧化硼、硼氧化锆、硼氧化钛以及它们的组合。在一些实施例中,可见光可透射的无机阻挡层包含 ITO、氧化硅、或氧化铝中的至少一种。在一些实施例中,通过正确选择各元素组分的相对比率,ITO 可以是导电的。可以例如使用在膜金属化工艺中所采用的技术来形成无机阻挡层,所述技术诸如溅射(例如,阴极或平面磁控溅射,双 AC 平面磁控溅射或双 AC 可旋转磁控溅射)、蒸发(例如,电阻蒸发或电子束蒸发,以及电阻蒸发或电子束蒸发的能量增强类似物,包括离子束和等离子体辅助沉积)、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、电镀等。在一些实施例中,使用溅射(例如,反应性溅射)形成无机阻挡层。当无机层是通过与诸如常规气相沉积工艺这样的较低能量技术相比而言的高能量沉积技术诸如溅射而形成时,可以观察到增强的阻挡特性。不受理论的约束,据信增强的特性是由于到达基材的冷凝物质具有较大动能,这导致由于压实而造成更低的孔隙比率。

[0098] 每个无机阻挡层所需的化学组成和厚度部分地取决于下层的性质和表面形状以及阻挡层所需的光学性质。无机阻挡层通常足够厚以便连续,并且足够薄以保证本文所述阻挡层和组件具有所需程度的可见光透射和柔韧性。各无机阻挡层的物理厚度(与光学厚度对照)可以例如为约 3nm 到约 150nm(在一些实施例中约 4nm 到约 75nm)。本文用于描述无机阻挡层的术语“可见光可透射的”可以意指沿着法向轴测量,在光谱的可见部分内的平均透射率为至少约 75%(在一些实施例中至少约 80%、85%、90%、92%、95%、97%、或 98%)。在一些实施例中,无机阻挡层在 400nm 到 1400nm 的范围内的平均透射率为至少约 75%(在一些实施例中至少约 80%、85%、90%、92%、95%、97%、或 98%)。可见光可透射的无机阻挡层是不妨碍例如通过光电池吸收可见光的那些层。

[0099] 如果需要,可以存在额外的无机阻挡层和聚合物层。在其中存在不止一个无机阻挡层的实施例中,无机阻挡层不必一定相同或具有相同厚度。当存在不止一个无机阻挡层时,无机阻挡层可以分别称为“第一无机阻挡层”和“第二无机阻挡层”。额外的“聚合物层”可以存在于额外的无机阻挡层之间。例如,阻挡层可以具有若干交替的无机阻挡层和聚合

物层。与聚合物层组合的无机阻挡层的各单元称为成对层,并且阻挡层可以包括任何数量的成对层。也可在成对层之间包括各种类型的光学层。

[0100] 表面处理或粘结层可以被施加在任何聚合物层或无机阻挡层之间,例如,以提高光滑度或粘合力。可用的表面处理包括在存在合适的反应性或非反应性气氛(例如,等离子体、辉光放电、电晕放电、介质阻挡放电、或大气压放电)的情况下放电;化学预处理;或火焰预处理。单独的粘合促进层也可以在聚合物膜基材的主表面和阻挡层之间形成。例如,粘合促进层可以是单独的聚合物层或含金属层,诸如金属层、金属氧化物层、金属氮化物层或金属氧氮化物层。粘合促进层的厚度可为几纳米(nm)(例如1nm或2nm)至约50nm或更多。

[0101] 在一些实施例中,可用的阻挡层包含等离子体沉积的聚合物层(例如,钻石样层),诸如在美国专利申请公开号 No. 2007-0020451 (Padiyath 等人)所公开的那些。例如,通过在柔性的可见光可透射基材上顶涂第一聚合物层,并且在该第一聚合物层上顶涂等离子体沉积聚合物层,可以制作阻挡层。第一聚合物层可以如第一聚合物层的任何上述实施例中所述。等离子体沉积聚合物层可以例如为钻石样碳层或钻石样玻璃。描述相对于阻挡层的基材或其他元件的层的位置的术语“顶涂”是指在基材或其他元件顶部的层,但不一定与基材或其他元件邻接。术语“钻石样玻璃”(DLG)是指包含碳和硅的大体或完全无定形的玻璃,并且可任选地包含选自氢、氮、氧、氟、硫、钛和铜的一种或多种额外组分。在某些实施例中也可存在其他元素。无定形钻石样玻璃可包含原子聚类以给予其短程有序但基本没有导致微观或宏观结晶度的介质和长程有序,所述微观或宏观结晶度可以不利地分散具有从180nm至800nm波长的辐射。术语“钻石样碳”(DLC)是指无定形膜或涂层,其包含约50至90原子%的碳和约10至50原子%的氢,克原子密度在约0.20至约0.28克原子每立方厘米,并且由约50%至约90%四面体键构成。

[0102] 在一些实施例中,阻挡层可以具有由顶涂在柔性的、可见光可透射基材上的交替的DLG或DLC层和聚合物层(例如,上述第一和第二聚合物层)制成的多个层。包括聚合物层和DLG或DLC层的组合的各单元称为成对层,并且该组件可以包括任何数量的成对层。也可在成对层之间包括各种类型的光学层。在阻挡层中添加更多层可以增加其对氧、水分、或其他污染物的不渗透性并且还可以帮助包覆或封装层内的缺陷。

[0103] 在一些实施例中,不算氢计,钻石样玻璃包含至少30%的碳,显著量的硅(通常至少25%)和不多于45%的氧。相当高量的硅与显著量的氧和大量的碳的独特组合使这些膜高度透明并且柔韧。钻石样玻璃薄膜可具有多种透光特性。根据组成,薄膜在各种频率可具有增强的透光特性。然而,在一些实施例中,薄膜(当约1微米厚时)对从约250nm至约800nm(例如,约400nm至约800nm)的大致所有波长的辐射透过至少70%。1微米厚的膜70%的透过率对应400nm至800nm范围的可见波长小于0.02的消光系数(k)。

[0104] 在生成钻石样玻璃膜中,各种额外组分可以掺入以改变和增强钻石样玻璃膜赋予基材的性质(例如,阻挡和表面性质)。额外组分可包括氢、氮、氟、硫、钛或铜中的一种或多种。其他额外组分也可具有有益效果。氢的添加促进了四面体键的形成。氟的添加可以增强钻石样玻璃膜的阻挡和表面性质、包括在不相容基材中分散的能力。氟的来源包括诸如四氟化碳(CF₄)、六氟化硫(SF₆)、C₂F₆、C₃F₈以及C₄F₁₀的化合物。氮的添加可用来增强抗氧化性并增加电导率。氮的来源包括氮气(N₂)、氨(NH₃)和肼(N₂H₆)。硫的添加可提高附着力。钛的添加往往会增强附着力以及扩散和阻挡特性。

[0105] 各种添加剂可用至 DLC 膜。除了可以出于上述相对于钻石样玻璃的原因而被添加的氮或氟以外,可以添加氧和硅。将硅和氧添加至 DLC 涂层往往改善涂层的光学透明度和热稳定性。氧的来源包括氧气(O_2)、水蒸汽、乙醇和过氧化氢。硅的来源优选包括硅烷诸如 SiH_4 、 Si_2H_6 和六甲基二甲硅醚。

[0106] 可以将上述 DLG 或 DLC 膜的添加剂掺入到钻石样基质中或者附接到表面原子层。如果添加剂被掺入钻石样基质,它们可以引起密度和 / 或结构上的扰动,但得到的材料基本上是具有钻石样碳特征(例如,化学惰性、硬度和阻挡特性等)的密集堆积的网络。如果添加剂浓度过大(例如,相对于碳浓度大于 50 原子%),密度会被影响并且钻石样碳网络的有益性质将会失去。如果添加剂附接至表面原子层,它们会只改变表面结构和特性。钻石样碳网络的整体特性得以保持。

[0107] 等离子体沉积聚合物例如钻石样玻璃和钻石样碳可以通过在低温下于气相中使用前体单体由等离子体合成。前体分子被存在于等离子体的高能电子分解以形成自由基物质。这些自由基物质在基材表面反应并使得聚合物薄膜生长。由于在气相和基材中反应过程的非特异性,得到的聚合物膜通常在性质上高度交联并且无定形。对于有关等离子体沉积聚合物的额外信息,参见,例如, H. Yasuda, “Plasma Polymerization”(等离子聚合作用), Academic Press Inc., New York(1985); R. d'Agostino (Ed), “Plasma Deposition Treatment & Etching of Polymers”(聚合物的等离子沉积处理和蚀刻), Academic Press, New York(1990); 和 H. Biederman 和 Y. Osada, “Plasma Polymerization Processes(等离子体聚合方法)”, Elsevier, New York(1992)。

[0108] 通常,由于烃类和含碳官能团例如 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 $Si-C$ 、 $Si-CH_3$ 、 $Al-C$ 、 $Si-O-CH_3$ 等等的存在,本文所述的等离子体沉积聚合物层具有有机性质。等离子体沉积聚合物层中的无机组分基本上是亚化学计量的,并且基本上富含碳。在含硅的膜中,例如,氧硅比通常低于 1.8 (二氧化硅具有 2.0 的比率),对于 DLG 而言更通常低于 1.5 并且碳含量为至少约 10%。在一些实施例中,碳含量为至少约 20% 或 25%。

[0109] 通过离子增强等离子体化学气相沉积(PECVD)利用硅油和可选的硅烷源来形成等离子体,从而形成的无定形钻石样膜也可用于阻挡层,例如在美国专利申请公开号 No. 2008-0196664 (David 等人)中所述。术语“硅树脂”、“硅油”或“硅氧烷”可互换使用并且是指具有结构单元 R_2SiO 的低聚的以及更高分子量的分子,其中 R 是独立地选自氢, (C_1-C_8) 烷基, (C_5-C_{18}) 芳基, (C_6-C_{26}) 芳烷基或 (C_6-C_{26}) 烷芳基。这些也可被称作聚有机硅氧烷并且包括硅和氧原子交替 ($-O-Si-O-Si-O-$) 的链并具有经常和 R 基团接合的自由价硅原子,但也可接合(交联)到第二个链的氧原子和硅原子,从而形成扩展网络(高分子量)。在一些实施例中,将硅氧烷来源例如汽化的硅酮油以这样的数量引入,使得所得的等离子体形成的涂层为柔性的并且具有高光学透射率。任何附加可用的工艺气体,例如诸如氧气、氮气和 / 或氨气可与硅氧烷和可选的硅烷一起使用以帮助维持等离子体并改性无定形钻石样膜层的特性。

[0110] 在一些实施例中,可以使用两个或更多个不同等离子体沉积聚合物的组合。例如,通过改变或脉冲所述形成用于沉积该聚合物层的等离子体的工艺气体,形成不同等离子体沉积聚合物层。又如,可形成第一无定形钻石样膜的第一层,并随后在第一层上形成第二无定形钻石样膜的第二层,其中第一层具有与第二层不同的组成。在一些实施例中,第一无定

形钻石样膜层由硅油等离子体形成,并且然后第二无定形钻石样膜层由硅油和硅烷等离子体形成。在其他实施例中,形成交替组成的两个或更多个无定形钻石样膜层以生成无定形钻石样膜。

[0111] 等离子体沉积聚合物例如钻石样玻璃和钻石样碳可以具有任何可用的厚度。在一些实施例中,等离子体沉积聚合物可以具有至少 500 埃、或至少 1,000 埃的厚度。在一些实施例中,等离子体沉积聚合物可具有范围从 1,000 埃至 50,000 埃,或从 1,000 埃至 25,000 埃,或从 1,000 埃至 10,000 埃的厚度。

[0112] 用于制备可用阻挡层 120 如富碳膜、含硅膜、或它们的组合的其他等离子沉积工艺公开于例如美国专利 No. 6,348,237 (Kohler 等人)中。富碳膜包含至少 50 原子 % 的碳,并且通常约 70-95 原子 % 的碳,0.1-20 原子 % 的氮,0.1-15 原子 % 的氧以及 0.1-40 原子 % 的氢。取决于其物理和化学性质,这种富碳膜可以归类为“无定形的”、“氢化无定形的”、“石墨的”、“富碳的”、或“钻石样的”。含硅膜经常是聚合物型的,并且包含任意组成的硅、碳、氢、氧和氮。

[0113] 富碳膜和含硅膜可以使用等离子体与汽化的有机材料的相互作用形成,其在环境温度和压力下通常为液态。汽化的有机材料通常能够在小于约 1 托 (130Pa) 的真空中冷凝。如上文针对等离子体聚合物沉积所述,在带负电电极处,在真空中(例如,在常规真空室中),将蒸气朝向柔性的、可见光可透射基材引导。允许等离子体(例如,氩等离子体或富碳等离子体,如美国专利 No. 5,464,667 (Kohler 等人)中所述)和至少一种汽化的有机材料在膜形成期间相互作用。等离子体是能够活化汽化的有机材料的等离子体。等离子体和汽化的有机材料可在基材的表面上相互作用或在与基材表面接触之前相互作用。无论哪种方式,汽化的有机材料和等离子体的相互作用提供了有机材料的反应形式(例如,硅树脂中甲基的损失),使得材料在膜形成时由于例如聚合和 / 或交联而能够致密化。重要的是,这些膜的制备不需要溶剂。

[0114] 所形成膜可以是均匀的多组分膜(例如,由多种起始材料生产的一层涂层),均匀的单组分膜和 / 或多层膜(例如,富碳材料和硅树脂材料的交替层)。例如,使用来自第一来源的一料流中的富碳等离子体和来自第二来源的另一料流中的汽化的高分子量有机液体(诸如二甲基硅氧烷油),一步沉积工序可形成膜的多层构造(例如,富碳材料层、至少部分聚合的二甲基硅氧烷层、以及碳 / 二甲基硅氧烷复合物的中间或界面层)。系统构造的变化导致均匀多组分膜或分层膜的受控形成,所述膜根据需要在特性和组成上渐变或突变。一种材料的均匀涂层也可由载气等离子体(例如氩气)和汽化的高分子量有机液体(例如,二甲基硅氧烷油)形成。

[0115] 其他可用的阻挡层包括具有梯度组成阻挡涂层的膜,例如在美国专利 No. 7,015,640 (Schaepkens 等人)中所描述的那些。具有梯度组成阻挡涂层的膜可通过在聚合物膜基材上沉积反应物质的反应或重组产物而制得。改变反应物质的相对供给率或改变反应物质的种类从而得到在整个厚度具有梯度组成的涂层。合适的涂层组合物为有机的、无机的、或陶瓷材料。这些材料通常是起反应等离子体物质的反应或重组产物并且被沉积在基材表面上。有机涂层材料通常包括碳、氢、氧和可任选的其他微量元素,诸如硫、氮、硅等,这取决于反应物的类型。产生涂层中有机组合物的合适的反应物为具有高达 15 个碳原子的直链或支链烷烃、烯烃、炔烃、醇、醛、醚、环氧烷、芳烃等。无机的和陶瓷的涂层材料

通常包含：IIA 族、IIIA 族、IVA 族、VA 族、VIA 族、VIIA 族、IB 族和 IIB 族元素的氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、或它们的组合；IIIB 族、IVB 族和 VB 金属；和稀土金属。例如，可以通过由硅烷(SiH_4)和诸如甲烷或二甲苯有机材料产生的等离子体重组将碳化硅沉积在基材上。可以通过由硅烷、甲烷、以及氧或硅烷和环氧丙烷产生的等离子体沉积碳氧化硅。也可以通过由诸如四乙氧基硅烷(TEOS)、六甲基二硅氧烷(HMDSO)、六甲基二硅氮烷(HMDSN)或八甲基环四硅氧烷(D4)的有机硅前体产生的等离子体沉积碳氧化硅。可以通过由硅烷和氨产生的等离子体沉积氮化硅。可以通过由酒石酸铝和氨的混合物产生的等离子体沉积氧碳氮氧化铝。可以选择反应物的其他组合以获得所需的涂层组合物。具体反应物的选择属于本领域技术人员的技能。可以通过在反应产物沉积期间改变进给反应器室的反应物组成以形成涂层或通过例如在幅材工艺中使用重叠沉积区域，从而获得涂层的梯度组成。可以通过许多种沉积技术中的一种或者它们的组合来形成涂层，诸如等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、射频等离子体增强化学气相沉积(RFPECVD)、膨胀热 - 等离子体化学气相沉积(ETPCVD)、包括反应性溅射的溅射、电子回旋共振 - 等离子体增强化学气相沉积(ECRPECVD)、电感耦合等离子体增强化学气相沉积(ICPECVD)。涂层厚度的范围通常为约 10nm 到约 10000nm，在一些实施例中为约 10nm 到约 1000nm，并且在一些实施例中为约 10nm 到约 200nm。阻挡层可以具有沿着法向轴测量为至少约 75% (在一些实施例中至少约 80%、85%、90%、92%、95%、97%、或 98%) 的在光谱的可见部分内的平均透射率。在一些实施例中，阻挡层在 400nm 到 1400nm 的范围内的平均透射率为至少约 75% (在一些实施例中至少约 80%、85%、90%、92%、95%、97%、或 98%)。

[0116] 其他合适的阻挡层包括层合在聚合物膜上的薄的和柔性的玻璃，和沉积在聚合物膜上的玻璃。

[0117] 对于阻挡层的额外细节还参见例如 2009 年 11 月 18 日提交的具有美国序列号 61/262,406 的共同待审的专利申请，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0118] 示例性实施例

[0119] 1. 一种 UV 稳定的多层光学膜，其包含至少多个第一和第二光学层，其共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光，其中所述第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

[0120] 2. 实施例 1 的多层光学膜，其中在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围内，透过至少多个第一和第二光学层的入射 UV 光透射率小于 5%。

[0121] 3. 任何前述实施例的多层光学膜，其中在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围内，透过至少多个第一和第二光学层的入射光透射率小于 5%。

[0122] 4. 任何前述实施例的多层光学膜，具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘，跨越小于 20 纳米。

[0123] 5. 实施例 1 到 3 中任一项的多层光学膜，具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘，跨越小于 10 纳米。

[0124] 6. 任何前述实施例的多层光学膜，具有 25 微米到 250 微米范围内的厚度。

[0125] 7. 任何前述实施例的多层光学膜，其中所述多个第一和第二光学层具有 15 微米到 25 微米范围内的集体厚度。

[0126] 8. 任何前述实施例的多层光学膜，其中至少第一光学层包含 PMMA、PC、或 PET，并

且其中第二光学层包含 THV、PMMA、或 CoPMMA。

[0127] 9. 一种组件, 包含任何前述实施例的多层光学膜以及阻挡层。

[0128] 10. 实施例 9 的组件, 其中所述阻挡层包含由无机阻挡层分隔的至少第一和第二聚合物层。

[0129] 11. 一种复合材料制品, 包含具有主表面的基材, 和在主表面的至少一部分上的实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0130] 12. 一种交通工具窗户, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0131] 13. 一种商用图形指示牌, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0132] 14. 一种灯组件, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0133] 15. 一种指示牌, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0134] 16. 一种 LCD, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0135] 17. 一种建筑外部, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0136] 18. 一种光伏模块, 包含实施例 9 或 10 任一项的组件。

[0137] 19. 实施例 18 的光伏模块, 其为柔性的模块。

[0138] 20. 一种复合材料制品, 包含具有主表面的基材, 和在主表面的至少一部分上的实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0139] 21. 一种交通工具窗户, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0140] 22. 一种商用图形指示牌, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0141] 23. 一种灯组件, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0142] 24. 一种指示牌, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0143] 25. 一种 LCD, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0144] 26. 一种建筑外部, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0145] 27. 一种光伏模块, 包含实施例 1 到 8 中任一项的膜。

[0146] 28. 实施例 27 的光伏模块, 其为柔性的模块。

[0147] 29. 一种多层光学膜, 其包含: 多个至少第一和第二光学层, 其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光; 和第三光学层, 其具有第一和第二通常相对的第一和第二主表面并且吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光, 其中所述多个第一和第二光学层的所述主表面靠近所述第三光学层的所述第一主表面, 并且其中不存在靠近所述第三光学层的所述第二表面的另一个多层光学膜。

[0148] 30. 实施例 29 的多层光学膜, 其中多个第一和第二光学层的主表面接触第三光学层的第一主表面。

[0149] 31. 实施例 30 或 31 中任一项的多层光学膜, 其中在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围内, 透过至少第一、第二和第三光学层的入射 UV 透射率小于 5%。

[0150] 32. 实施例 29 或 30 中任一项的多层光学膜, 其中在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围内, 透过至少第一、第二和第三光学层的入射光透射率小于 5%。

[0151] 33. 实施例 29 到 32 中任一项的多层光学膜, 具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘, 跨越小于 20 纳米。

[0152] 34. 实施例 29 到 32 中任一项的多层光学膜, 具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透

射带边缘,跨越小于 10 纳米。

[0153] 35. 实施例 29 到 34 中任一项的多层光学膜,具有 25 微米到 250 微米范围内的厚度。

[0154] 36. 实施例 29 到 35 中任一项的多层光学膜,其中至少第一和第二光学层具有 15 微米到 25 微米范围内的集体厚度。

[0155] 37. 实施例 29 到 36 中任一项的多层光学膜,其中至少第一光学层包含 PMMA、PC、或 PET,并且其中第二光学层包含 THV、PMMA、或 CoPMMA。

[0156] 38. 实施例 29 到 36 中任一项的多层光学膜,其中至少第一和第二光学层包含 PMMA 和 THV。

[0157] 39. 实施例 29 到 38 中任一项的多层光学膜,其中至少第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0158] 40. 实施例 29 到 39 中任一项的多层光学膜,其中第三光学层包含 PET、CoPET、PC、PMMA、CoPMMA、或 PMMA 和 PVDF 的共混物中的至少一种。

[0159] 41. 实施例 29 到 40 中任一项的多层光学膜,其中第一或第二光学层中的至少一者包含 UV 吸收剂。

[0160] 42. 一种组件,其包含实施例 29 到 41 中任一项的多层光学膜和阻挡层。

[0161] 43. 实施例 42 的组件,其中所述阻挡层包含由无机阻挡层分隔的至少第一和第二聚合物层。

[0162] 44. 一种复合材料制品,包含具有主表面的基材,和在主表面的至少一部分上的实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0163] 45. 一种交通工具窗户,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0164] 46. 一种商用图形指示牌,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0165] 47. 一种灯组件,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0166] 48. 一种指示牌,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0167] 49. 一种 LCD,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0168] 50. 一种建筑外部,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0169] 51. 一种光伏模块,包含实施例 42 或 43 中任一项的组件。

[0170] 52. 实施例 51 的光伏模块,其为柔性的模块。

[0171] 53. 一种复合材料制品,包含具有主表面的基材,和在主表面的至少一部分上的实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0172] 54. 一种交通工具窗户,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0173] 55. 一种商用图形指示牌,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0174] 56. 一种灯组件,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0175] 57. 一种指示牌,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0176] 58. 一种 LCD,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0177] 59. 一种建筑外部,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0178] 60. 一种光伏模块,包含实施例 29 到 41 中任一项的膜。

[0179] 61. 实施例 60 的光伏模块,其为柔性的模块。

[0180] 62. 一种多层光学膜,其包含:第一多个至少第一和第二光学层,其具有主表面并

且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光;和第三光学层,其具有第一和第二通常相对的第一和第二主表面并且共同地吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光,其中所述多个第一和第二光学层的所述主表面靠近所述第三光学层的所述第一主表面,并且其中存在第二多个第一和第二光学层,其具有主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光并且靠近所述第三光学层的所述第二主表面。

[0181] 63. 实施例 62 的多层光学膜,其中所述多个第一和第二光学层的主表面接触第三光学层的第一主表面,并且其中第二多个第一和第二光学层的主表面接触第三光学层的第二主表面。

[0182] 64. 实施例 62 或 63 中任一项的多层光学膜,其中在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围内,透过至少第一、第二和第三光学层的入射 UV 光透射率小于 5%。

[0183] 65. 实施例 62 或 63 中任一项的多层光学膜,其中在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围内,透过至少第一、第二和第三光学层的入射光透射率小于 5%。

[0184] 66. 实施例 62 到 65 中任一项的多层光学膜,其中第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0185] 67. 实施例 62 到 66 中任一项的多层光学膜,其中至少第一光学层包含 PMMA、PC、或 PET 中至少一种,并且其中第二光学层包含 THV、PMMA、或 CoPMMA 中至少一种。

[0186] 68. 实施例 62 到 67 中任一项的多层光学膜,其中第三光学层包含 PET、CoPET、PC、PMMA、CoPMMA、或 PMMA 和 PVDF 的共混物中的至少一种。

[0187] 69. 实施例 62 到 68 中任一项的多层光学膜,具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘,跨越小于 20 纳米。

[0188] 70. 实施例 62 到 69 中任一项的多层光学膜,具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘,跨越小于 10 纳米。

[0189] 71. 实施例 62 到 70 中任一项的多层光学膜,具有 25 微米到 250 微米范围内的厚度。

[0190] 72. 实施例 62 到 71 中任一项的多层光学膜,其中多个至少第一和第二光学层中的每一个各自具有 15 微米到 25 微米范围内的集体厚度。

[0191] 73. 实施例 62 到 72 中任一项的多层光学膜,其中至少第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0192] 74. 实施例 62 到 73 中任一项的多层光学膜,其中第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

[0193] 75. 一种组件,其包含实施例 62 到 74 中任一项的多层光学膜和阻挡层。

[0194] 76. 实施例 75 的组件,其中所述阻挡层包含由无机阻挡层分隔的至少第一和第二聚合物层。

[0195] 77. 一种复合材料制品,包含具有主表面的基材,和在主表面的至少一部分上的实施例 75 或 76 中任一项的组件。

[0196] 78. 一种交通工具窗户,包含实施例 75 或 76 中任一项的组件。

[0197] 79. 一种商用图形指示牌,包含实施例 75 或 76 中任一项的组件。

- [0198] 80. 一种灯组件, 包含实施例 75 或 76 中任一项的组件。
- [0199] 81. 一种指示牌, 包含实施例 75 或 76 中任一项的组件。
- [0200] 82. 一种 LCD, 包含实施例 75 或 76 中任一项的组件。
- [0201] 83. 一种建筑外部, 包含实施例 75 或 76 任一项的组件。
- [0202] 84. 一种光伏模块, 包含实施例 75 或 76 中任一项的组件。
- [0203] 85. 实施例 84 的光伏模块, 其为柔性的模块。
- [0204] 86. 一种复合材料制品, 包含具有主表面的基材, 和在主表面的至少一部分上的实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0205] 87. 一种交通工具窗户, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0206] 88. 一种商用图形指示牌, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0207] 89. 一种灯组件, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0208] 90. 一种指示牌, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0209] 91. 一种 LCD, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0210] 92. 一种建筑外部, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0211] 93. 一种光伏模块, 包含实施例 62 到 74 中任一项的膜。
- [0212] 94. 实施例 93 的光伏模块, 其为柔性的模块。
- [0213] 95. 一种多层光学膜, 其包含: 多个至少第一和第二光学层, 其具有相对的第一和第二主表面并且共同地反射在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光; 第三光学层, 其具有主表面并且吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光并且靠近所述多个至少第一和第二光学层的所述第一主表面; 和第四光学层, 吸收在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射 UV 光并且靠近所述多个至少第一和第二光学层的所述第二主表面。
- [0214] 96. 实施例 95 的多层光学膜, 其中第三层的主表面接触多个第一和第二光学层的第一主表面, 并且其中第四层的主表面接触多个第一和第二光学层的第二主表面。
- [0215] 97. 实施例 95 或 96 中任一项的多层光学膜, 其中在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围内, 透过至少第一、第二和第三光学层的入射 UV 透射率小于 5%。
- [0216] 98. 实施例 95 或 96 中任一项的多层光学膜, 其中在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围内, 透过至少第一、第二、第三和第四光学层的入射光透射率小于 5%。
- [0217] 99. 实施例 95 到 98 中任一项的多层光学膜, 其中第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。
- [0218] 100. 实施例 95 到 99 中任一项的多层光学膜, 其中第四光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。
- [0219] 101. 实施例 95 到 100 中任一项的多层光学膜, 其中至少第一光学层包含 PMMA、PC、或 PET 中至少一种, 并且其中第二光学层包含 THV、PMMA、或 CoPMMA 中至少一种。
- [0220] 102. 实施例 95 到 101 中任一项的多层光学膜, 其中第三和第四光学层独立包含 PET、CoPET、PC、PMMA、CoPMMA、或 PMMA 和 PVDF 的共混物中的至少一种。
- [0221] 103. 实施例 95 到 102 中任一项的多层光学膜, 具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘, 跨越小于 20 纳米。

[0222] 104. 实施例 95 到 103 中任一项的多层光学膜,具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘,跨越小于 10 纳米。

[0223] 105. 实施例 95 到 104 中任一项的多层光学膜,具有 25 微米到 250 微米范围内的厚度。

[0224] 106. 实施例 95 到 105 中任一项的多层光学膜,其中多个至少第一和第二光学层中的每一个各自具有 15 微米到 25 微米范围内的集体厚度。

[0225] 107. 实施例 95 到 106 中任一项的多层光学膜,其中至少第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0226] 108. 实施例 95 到 107 中任一项的多层光学膜,其中第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

[0227] 109. 一种组件,其包含实施例 95 到 108 中任一项的多层光学膜和阻挡层。

[0228] 110. 实施例 109 的组件,其中所述阻挡层包含由无机阻挡层分隔的至少第一和第二聚合物层。

[0229] 111. 一种复合材料制品,包含具有主表面的基材,和在主表面的至少一部分上的实施例 109 或 110 任一项的组件。

[0230] 112. 一种交通工具窗户,包含实施例 109 或 110 中任一项的组件。

[0231] 113. 一种商用图形指示牌,包含实施例 109 或 110 中任一项的组件。

[0232] 114. 一种灯组件,包含实施例 109 或 110 中任一项的组件。

[0233] 115. 一种指示牌,包含实施例 109 或 110 任一项的组件。

[0234] 116. 一种 LCD,包含实施例 109 或 110 中任一项的组件。

[0235] 117. 一种建筑外部,包含实施例 109 或 110 中任一项的组件。

[0236] 118. 一种光伏模块,包含实施例 109 或 110 中任一项的组件。

[0237] 119. 实施例 118 的光伏模块,其为柔性的模块。

[0238] 120. 一种复合材料制品,包含具有主表面的基材,和在主表面的至少一部分上的实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0239] 121. 一种交通工具窗户,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0240] 122. 一种商用图形指示牌,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0241] 123. 一种灯组件,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0242] 124. 一种指示牌,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0243] 125. 一种 LCD,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0244] 126. 一种建筑外部,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0245] 127. 一种光伏模块,包含实施例 95 到 107 中任一项的膜。

[0246] 128. 实施例 127 的光伏模块,其为柔性的模块。

[0247] 129. 一种多层光学膜,其包含:至少第一和第二光学层,其反射在 300 纳米到 430 纳米的波长范围中 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射光;任选第三光学层,其吸收在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射光;和第四光学层,其包含聚萘二甲酸乙二醇酯,其中第一、第二、或第三光学层中的至少一者吸收在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围中至少 30 纳米波长范围以上的至少 50% 的入射光。

[0248] 130. 实施例 129 的多层光学膜, 其中在至少 300 纳米到 400 纳米的波长范围内, 透过至少第一、第二和第三光学层的入射 UV 光透射率小于 5%。

[0249] 131. 实施例 130 的多层光学膜, 其中在至少 300 纳米到 430 纳米的波长范围内, 透过至少第一、第二和第三光学层的入射光透射率小于 5%。

[0250] 132. 实施例 129 到 131 中任一项的多层光学膜, 其中第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0251] 133. 实施例 129 到 131 中任一项的多层光学膜, 其中至少第一光学层包含 PMMA、PC、或 PET 中至少一种, 并且其中第二光学层包含 THV、PMMA、或 CoPMMA 中至少一种。

[0252] 132. 实施例 129 到 133 中任一项的多层光学膜, 其中第三光学层包含 PET、CoPET、PC、PMMA、CoPMMA、或 PMMA 和 PVDF 的共混物中的至少一种。

[0253] 133. 实施例 129 到 132 中任一项的多层光学膜, 具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘, 跨越小于 20 纳米。

[0254] 134. 实施例 129 到 132 中任一项的多层光学膜, 具有 10% 到 90% 透射范围内的 UV 透射带边缘, 跨越小于 10 纳米。

[0255] 135. 实施例 129 到 134 中任一项的多层光学膜, 具有 25 微米到 250 微米范围内的厚度。

[0256] 136. 实施例 129 到 135 中任一项的多层光学膜, 其中多个至少第一和第二光学层中的每一个各自具有 15 微米到 25 微米范围内的集体厚度。

[0257] 137. 实施例 129 到 136 中任一项的多层光学膜, 其中至少第三光学层具有 10 微米到 200 微米范围内的集体厚度。

[0258] 138. 实施例 129 到 137 中任一项的多层光学膜, 其中第一或第二光学层中的至少一者中的一些包含 UV 吸收剂。

[0259] 139. 一种组件, 其包含实施例 129 到 138 中任一项的多层光学膜和阻挡层。

[0260] 140. 实施例 139 的组件, 其中所述阻挡层包含由无机阻挡层分隔的至少第一和第二聚合物层。

[0261] 141. 一种复合材料制品, 包含具有主表面的基材, 和在主表面的至少一部分上的实施例 139 或 140 任一项的组件。

[0262] 142. 一种交通工具窗户, 包含实施例 139 或 140 任一项的组件。

[0263] 143. 一种商用图形指示牌, 包含实施例 139 或 140 中任一项的组件。

[0264] 144. 一种灯组件, 包含实施例 139 或 140 中任一项的组件。

[0265] 145. 一种指示牌, 包含实施例 139 或 140 中任一项的组件。

[0266] 146. 一种 LCD, 包含实施例 139 或 140 中任一项的组件。

[0267] 147. 一种建筑外部, 包含实施例 139 或 140 中任一项的组件。

[0268] 148. 一种光伏模块, 包含实施例 139 或 140 中任一项的组件。

[0269] 149. 实施例 148 的光伏模块, 其为柔性的模块。

[0270] 150. 一种复合材料制品, 包含具有主表面的基材, 和在主表面的至少一部分上的实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0271] 151. 一种交通工具窗户, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0272] 152. 一种商用图形指示牌, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0273] 153. 一种灯组件, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0274] 154. 一种指示牌, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0275] 155. 一种 LCD, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0276] 156. 一种建筑外部, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0277] 157. 一种光伏模块, 包含实施例 129 到 136 中任一项的膜。

[0278] 158. 实施例 157 的光伏模块, 其为柔性的模块。

[0279] 下面的实例进一步说明了本发明的优点和实施例, 但这些实例中所提到的具体材料及其数量以及其他条件和细节不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明, 否则所有的份数和百分数均以重量计。

[0280] 比较例 A

[0281] 用聚 2, 6- 萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 的第一光学层和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA1) (可以商品名“PEXIGLAS V044”得自 Arkema Inc. (Philadelphia, PA)) 的第二光学层制作多层光学膜。在装有以下原材料的在间歇式反应器中合成聚 2, 6- 萘二甲酸乙二醇酯 (PEN), 所述原材料为: 2, 6- 萘二甲酸二甲酯 (136kg)、乙二醇 (73kg)、乙酸锰 (II) (27g)、乙酸钴 (II) (27g) 和乙酸铈 (III) (48g)。在 1520 托或 $2 \times 10^5 \text{N/m}^2$ (2 大气压) 的压力下, 将此混合物加热到 254°C, 同时移除甲醇 (酯交换反应副产物)。移除 35kg 甲醇后, 将 49g 膦酰基乙酸三乙酯装入反应器中, 然后将压力逐渐降低至 (131N/m^2) (1 托) 以下, 同时加热至 290°C。连续移除缩合反应副产物乙二醇, 直到制得在 60/40 重量 % 的苯酚 / 邻二氯苯中测得的特性粘度为 0.48dL/g 的聚合物为止。

[0282] 通过多层聚合物熔融歧管共挤出 PEN 和 PMMA1, 以产生具有 530 个交替的第一和第二光学层的多层熔融流。除了第一和第二光学层之外, 一对也由 PEN 构成的非光学层被共挤出为光学层叠堆任一侧上的保护表层。将此多层共挤出熔融流以每分钟 22 米浇注到冷铸辊上, 产生约 1075 微米 (43 密耳) 厚的多层浇铸料片。

[0283] 然后将多层浇铸料片在 145°C 的拉幅机烘箱中加热 10 秒, 随后双轴取向至 3.8×3.8 的拉伸比。将取向的多层膜进一步在 225°C 下加热 10 秒以增加 PEN 层的结晶度。用分光光度计 (以商品名“LAMBDA950”得自 Perkin-Elmer Inc. (Waltham, MA)) 测量此多层可见反射镜膜的反射率, 在 390-850nm 带宽上平均反射率为 98.5%。在根据 ASTM G155-05a (2005 年 10 月) 暴露于氙弧灯老化试验机 3000 小时后, 用分光光度计 (“LAMBDA950”) 测得 5 个单位的 b^* 变化。

[0284] 比较例 B

[0285] 用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET1) (可以商品名“EASTAPAK 7452”得自 Eastman Chemical (Kingsport, TN)) 的第一光学层和 75 重量 % 甲基丙烯酸甲酯和 25 重量 % 丙烯酸乙酯 (coPMMA1) 的共聚物 (可以商品名“PERSPEX CP63”得自 Ineos Acrylics, Inc. (Memphis, TN)) 的第二光学层制作 UV (UV) 反射多层光学膜。通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出, 以形成 224 个光学层的叠堆。此 UV 反射器的层厚度分布 (层厚度值) 被调节为大致线性分布, 其中第一 (最薄) 光学层被调节为对 350nm 光具有约 $1/4$ 波长光学厚度 (折射率乘物理厚度) 并进展至最厚层, 所述最厚层被调节对 410nm 光具有约 $1/4$ 波长厚的光学厚度。使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人) (该专利的公开内容以引用方式并入本文中) 中报道的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息, 调节这

种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0286] 除了这些光学层之外, PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)被共挤出在光学叠堆任一侧上。将此多层共挤出熔融流以每分钟 5.4 米浇注到冷铸辊上,产生约 500 微米(20 密耳)厚的多层浇铸料片。然后将多层浇铸料片在 95℃下预热约 10 秒并且以拉伸比 3.5×3.7 双轴取向。将取向的多层膜进一步在 225℃下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0287] 用分光光度计(“LAMBDA 950”)测量的 UV 反射多层光学膜(膜 1),在 350–400nm 的带宽上透射小于 1% 的 UV 光。

[0288] 在根据 ASTM G155-05a 暴露于氙弧灯老化试验机 3000 小时后,用分光光度计(“LAMBDA950”)测得 3.5 个单位的 b^* 变化。

[0289] 实例 1

[0290] 用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作 UV 反射多层光学膜。通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出,以形成 224 个光学层的叠堆。此 UV 反射器的层厚度分布(层厚度值)被调节为大致线性轮廓,其中第一(最薄)光学层被调节为对 350nm 光具有约 $1/4$ 波长光学厚度(折射率乘物理厚度)并进展至最厚层,所述最厚层被调节对 400nm 光具有约 $1/4$ 波长厚的光学厚度。使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)(该专利的公开内容以引用方式并入本文中)中教导的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息,调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0291] 除了这些光学层之外,PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)被共挤出在光学叠堆任一侧上。将 2 重量 % 的 UV 吸收剂(以商品名“TINUVIN 1577UVA”得自 Ciba Specialty Chemicals 公司, Tarryton, NY)复合成这些 PET 保护表层。将该多层共挤出熔融流以每分钟 5.4 米浇注到冷铸辊上,产生大约 500 微米(20 密耳)厚的多层浇铸料片。然后将多层浇铸料片在 95℃下预热约 10 秒并且以拉伸比 3.5×3.7 双轴取向。将取向的多层膜进一步在 225℃下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0292] 用分光光度计(“LAMBDA 950”)测量 UV 反射多层光学膜(膜 1),在 350–400nm 的带宽上透射小于 2% 的 UV 光。

[0293] 在根据 ASTM G155-05a (2005 年 10 月)暴露于氙弧灯老化试验机 3000 小时后,用分光光度计(“LAMBDA950”)测得小于 1 个单位的 b^* 变化。

[0294] 实例 2

[0295] 用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作 UV 反射多层光学膜 1。通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出,以形成 224 个光学层的叠堆。此 UV 反射器的层厚度分布(层厚度值)被调节为大致线性分布,其中第一(最薄)光学层被调节为对 350nm 光具有约 $1/4$ 波长光学厚度(折射率乘物理厚度)并进展至最厚层,所述最厚层被调节对 400nm 光具有约 $1/4$ 波长厚的光学厚度。使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)(该专利的公开内容以引用方式并入本文中)中教导的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息,调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0296] 除了这些光学层之外,PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)被共挤出在光学叠堆任一侧上。将 2 重量 % 的 UV 吸收剂(“TINUVIN1577UVA”)复合到这些 PET 保护表层中。将该多层共挤出熔融流以每分钟 5.4 米浇注到冷铸辊上,产生大约 500 微米(20 密耳)厚的多层浇铸料片。然后将多层浇铸料片在 95℃下预热约 10 秒并且以拉伸比 3.5×3.7 双轴取

向。将取向的多层膜进一步在 225℃下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0297] 用分光光度计 (“LAMBDA 950”) 测量 UV 反射多层光学膜(膜 1), 在 350-400nm 的带宽上透射小于 2% 的 UV 光。

[0298] 使用光学透明粘合剂(可以商品名“光学透明层合粘合剂 PSA 8171 (OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171)”得自 3MCompany (St. Paul, MN)) 将膜 1 层合到 75 微米厚片材的表面, 所述 75 微米厚片材由聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA2) (以商品名“CP82”得自 Ineos Acrylics, Inc. (Wilmington, DE), 已用 3 重量 %UV 吸收剂 (“TINUVIN1577UVA”) 复合) 制成。用相同的 8171 层合粘合剂, 将膜 1 的另一个样品层合到 PMMA2 的第二表面。

[0299] 用分光光度计 (“LAMBDA 950”) 测量 UV- 反射 - 吸收 - 反射层合膜 2, 在 350-400nm 的带宽上透射小于 0.1% 的 UV 光。

[0300] 在根据 ASTM G155-05a (2005 年 10 月) 暴露于氙弧灯老化试验机 3000 小时后, 用分光光度计 (“LAMBDA950”) 测得小于 1 个单位的 b^* 变化。

[0301] 实例 3 (预示性实例)

[0302] 可将制品层合到用 UV 透明聚合物如 PMMA(如 PMMA1 或 PMMA2) 和 THV 制得的多层 UV 反射镜或与其共挤出。可以用 PMMA 的第一光学层和含氟聚合物(例如, 以商品名“THV2030”得自 Dyneon (Oakdale, MN)) 的第二聚合物层制作该多层 UV 反射镜。可通过多层聚合物熔融歧管共挤出 PMMA 和含氟聚合物, 以产生具有 150 个交替的第一和第二聚合物层的多层熔融流。另外, 一对也由 PMMA 构成的非光学层可被共挤出为光学层叠堆任一侧上的保护表层。这些 PMMA 表层可以用 2 重量 % 的 UV 吸收剂(例如, “TINUVIN 1577”) 挤出复合。将此多层共挤出熔融流以每分钟 22 米浇注到冷铸辊上, 产生大约 300 微米 (12 密耳) 厚的多层浇铸料片。然后将多层浇铸料片在 135℃ 的拉幅机烘箱中加热约 10 秒, 随后双轴取向至 3.8×3.8 的拉伸比。

[0303] 实例 4 (预示性实例)

[0304] 可以用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作 UV 反射多层光学膜 3。可以通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出, 以形成 224 个光学层的叠堆。此 UV 反射器的层厚度分布(层厚度值) 可被调节为大致线性分布, 其中第一(最薄) 光学层被调节为对 300nm 的光具有约 $1/4$ 波长光学厚度(折射率乘物理厚度) 并进展至最厚层, 所述最厚层可被调节为对 400nm 的光具有约 $1/4$ 波长厚的光学厚度。可以使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人) (该专利的公开内容以引用方式并入本文中) 中公开的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息, 调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。20 重量 % 的 UV 吸收剂母料(例如, 可以商品名 “SUKANOTA07-07MB” 得自 Sukano Polymers Corp (Duncan, SC)) 可以挤出复合到第一光学层 (PET1) 和第二光学层 (coPMMA1) 两者中。

[0305] 除了这些光学层之外, PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚) 可以被共挤出到光学叠堆任一侧上。20 重量 % 的 UV 吸收剂母料(例如, “SUKANO TA07-07MB”) 可以被复合到这些 PET 保护表层中。将此多层共挤出熔融流以每分钟 5.4 米浇注到冷铸辊上, 产生大约 500 微米 (20 密耳) 厚的多层浇铸料片。然后可将多层浇铸料片在 95℃ 下预热约 10 秒并且以拉伸比 3.5×3.7 双轴取向。可将取向的多层膜进一步在 225℃ 下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0306] 实例 5 (预示性实例)

[0307] 可将制品层合到用 UV 透明聚合物如 PMMA (如 PMMA1 或 PMMA2) 和 THV 制得的多层 UV 反射镜或与其共挤出。此多层 UV 反射镜可以用 PMMA 的第一光学层和含氟聚合物(例如,“THV2030”)的第二聚合物层制作,所述 PMMA 的第一光学层已用 3 重量 % 吸收剂(例如,“TINUVIN 1577UV”)挤出复合。可通过多层聚合物熔融歧管共挤出 PMMA 和含氟聚合物,以产生具有 550 个交替的第一和第二聚合物层的多层熔融流。另外,一对也由 PMMA 构成的非光学层可被共挤出为光学层叠堆任一侧上的保护表层。这些 PMMA 表层可以用 2 重量 % 的 UV 吸收剂(例如,“TINUVIN 1577”)挤出复合。将此多层共挤出熔融流以每分钟 22 米浇注到冷铸辊上,产生大约 500 微米(20 密耳)厚的多层浇铸料片。然后将多层浇铸料片在 135°C 的拉幅机烘箱中加热约 10 秒,随后双轴取向至 3.8×3.8 的拉伸比。

[0308] 实例 6 (预示性实例)

[0309] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0310] 可以用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作近红外线反射多层光学膜 4。可以通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出,以形成 550 个光学层的叠堆。此近红外线反射器的层厚度分布(层厚度值)可被调节为大致线性分布,其中第一(最薄)光学层被调节为对 900nm 的光具有约 1/4 波长光学厚度(折射率乘物理厚度)并进展至最厚层,所述最厚层可被调节为对 1150nm 的光具有约 1/4 波长厚的光学厚度。可以使用美国专利 No. 6,783,349 (Neavin 等人)(该专利的公开内容以引用方式并入本文中)中教导的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息,调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0311] 除了这些光学层之外,PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)可以被共挤出到光学叠堆任一侧上。将此多层共挤出熔融流以每分钟 3.23 米浇注到冷铸辊上,产生大约 1800 微米(73 密耳)厚的多层浇铸料片。然后可以将多层浇铸料片在 95°C 下预热约 10 秒并且以 3.3 : 1 的拉伸比在纵向上单向取向。然后可以将多层浇铸料片在 95°C 的拉幅机烘箱中加热约 10 秒,随后在横向上单向取向至 3.5 : 1 的拉伸比。可将取向的多层膜进一步在 225°C 下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0312] 膜 3 和膜 4 可以使用光学透明粘合剂(例如,可以商品名“光学透明层合粘合剂 PSA 8171(OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171)”得自 3M Company (St. Paul, MN)) 被层合在一起,并随后用 PVB (聚乙烯醇缩丁醛) 粘合剂层合在挡风玻璃内部。

[0313] 实例 7 (预示性实例)

[0314] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0315] 可以用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作近红外线反射多层光学膜 4。可以通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出,以形成 550 个光学层的叠堆。此近红外线反射器的层厚度分布(层厚度值)可被调节为大致线性分布,其中第一(最薄)光学层被调节为对 900nm 的光具有约 1/4 波长光学厚度(折射率乘物理厚度)并进展至最厚层,所述最厚层可调节为对 1150nm 的光具有约 1/4 波长厚的光学厚度。可以使用美国专利 No. 6,783,349 (Neavin 等人)(该专利的公开内容以引用方式并入本文中)中教导的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息,调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0316] 除了这些光学层之外, PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)可以被共挤出到光学叠堆任一侧上。将此多层共挤出熔融流以每分钟 3.23 米浇注到冷铸辊上, 产生大约 1800 微米(73 密耳)厚的多层浇铸料片。然后可以将多层浇铸料片在 95℃ 下预热约 10 秒并且以 3.3 : 1 的拉伸比在纵向上单向取向。然后可以将多层浇铸料片在 95℃ 的拉幅烘箱中加热约 10 秒, 随后在横向上单向取向至 3.5 : 1 的拉伸比。可将取向的多层膜进一步在 225℃ 下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0317] 膜 3 和膜 4 可以使用光学透明粘合剂(例如“OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171”)被层合在一起, 并随后用相同光学透明粘合剂层合在窗户内部。

[0318] 实例 8 (预示性实例)

[0319] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0320] 然后, 可以使用光学透明粘合剂(例如“光学透明层合粘合剂 PSA8171 (OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171)”)将膜 3 层合至液晶显示器以便户外使用。

[0321] 实例 9 (预示性实例)

[0322] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0323] 可以用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作近红外线反射多层光学膜 4。可以通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出, 以形成 550 个光学层的叠堆。此近红外线反射器的层厚度分布(层厚度值)可被调节为大致线性分布, 其中第一(最薄)光学层调节为对 900nm 的光具有约 1/4 波长光学厚度(折射率乘物理厚度)并进展至最厚层, 所述最厚层可调节为对 1150nm 的光具有约 1/4 波长厚的光学厚度。可以使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)(该专利的公开内容以引用方式并入本文中)中教导的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息, 调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0324] 除了这些光学层之外, PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)可以被共挤出到光学叠堆任一侧上。将此多层共挤出熔融流以每分钟 3.23 米浇注到冷铸辊上, 产生大约 1800 微米(73 密耳)厚的多层浇铸料片。然后可以将多层浇铸料片在 95℃ 下预热约 10 秒并且以 3.3 : 1 的拉伸比在纵向上单向取向。然后可以将多层浇铸料片在 95℃ 的拉幅烘箱中加热约 10 秒, 随后在横向上单向取向至 3.5 : 1 的拉伸比。可将取向的多层膜进一步在 225℃ 下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0325] 膜 3 和膜 4 可以使用光学透明粘合剂(例如“光学透明层合粘合剂 PSA 8171 (OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA8171)”)被层合在一起, 并随后用相同光学透明粘合剂层合在液晶显示器内部。

[0326] 实例 10 (预示性实例)

[0327] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0328] 然后, 可以使用光学透明粘合剂(例如“光学透明层合粘合剂 PSA8171 (OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171)”)将膜 3 层合至商用图形以便户外使用。

[0329] 实例 11 (预示性实例)

[0330] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0331] 然后, 可以使用光学透明粘合剂(例如“光学透明层合粘合剂 PSA8171 (OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171)”)将膜 3 层合至照明箱指示牌以便户外使用。

[0332] 实例 12 (预示性实例)

[0333] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0334] 然后可以使用可交联粘合剂将 UV 多层反射光学膜 3 层合至光伏模块。

[0335] 实例 13 (预示性实例)

[0336] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作。

[0337] 利用顶角为 53 度的金刚石在铜辊上以 100 微米间距切割线性棱镜槽来制造微复制铸造模具。然后使用这种金属微复制铸辊模具,通过在该金属铸辊模具上连续挤出和淬热熔融聚丙烯,制造具有相同图案的“棱纹”53 度线性棱镜聚丙烯聚合物膜模具。

[0338] 可以使用切口棒平的基座涂布设备和以下工序制备聚氨酯膜:可以使用螺旋形叶片混合机来使 1368g 聚氨基甲酸酯单体(例如,可以商品名“KFLEX 188”得自 King Industries(Norwalk, CT))与 288gUV 吸收剂(例如,可以商品名“TINUVIN 405”得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)、144g HALS (例如,可以商品名“TINUVIN 123”得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)和 4.3g 催化剂(例如,可以商品名“DABCO T12”得自 Air Products And Chemicals, Inc. (Allentown, PA))混合约 10 分钟。将这种多元醇混合物可以在 60°C 的真空烘箱中脱气 15 小时,然后装入塑料的 A 部分分配筒中并在 50°C 保温。聚异氰酸酯(例如,可以商品名“DESMODUR N3300A”得自 Bayer (Pittsburgh, PA))可以装入部分 B 分配筒并也在 50°C 保温。可以设置可变驱动泵,使 A 部分与 B 部分的容积比为 100 : 77。30.5cm (12 英寸)长静态搅拌器可用于在涂布之前掺合两个组分。UV 反射膜 3 可装在较低退绕物上并以 1.5 米 / 分钟的线速度涂布(5 英尺每分钟)。受热的台板烘箱可具有 5 个区,各 1.2 米(4 英尺)长。前 4 个区的温度可以设定为 71°C (160 °F),同时最后的区可为室温。可以将顶部和底部衬垫的退绕张力以及所得涂布的膜的卷绕张力都设置为 89N (20 磅)。可以将在由切口棒和平的基座形成的辊隙处两个衬垫之间的间隙设置为 0.075mm (3 密耳)。在固化之后,可以移除复合膜以在 UV 反射膜上生产“肋”微-结构化的交联聚氨酯。

[0339] 然后可以使用可交联粘合剂将抗反射表面结构化的 UV 反射多层光学膜层合至光伏模块。

[0340] 预示性实例 14 (预示性实例)

[0341] 如实例 4 中所述制作的抗反射表面结构化的 UV 反射多层光学膜 3 可以进一步用与抗反射表面结构化层相对的氧化硅铝和丙烯酸酯聚合物的交替水分阻挡层涂布。

[0342] 然后可以使用可交联粘合剂将抗反射表面结构化的 UV 反射多层光学阻挡层层合至光伏模块。

[0343] 实例 15 (预示性实例)

[0344] 可以用 PET1 的第一光学层和 coPMMA1 的第二光学层制作 UV 反射多层光学膜 5。可以通过多层聚合物熔融歧管将 PET1 和 coPMMA1 共挤出,以形成 224 个光学层的叠堆。此 UV 反射器的层厚度分布(层厚度值)可被调节为大致线性分布,其中第一(最薄)光学层被调节为对 370nm 的光具有约 1/4 波长光学厚度(折射率乘物理厚度)并进展至最厚层,所述最厚层可被调节为对 430nm 的光具有约 1/4 波长厚的光学厚度。可以使用美国专利 No. 6,783,349 (Neavin 等人)(该专利的公开内容以引用方式并入本文中)中教导的轴杆设备结合用原子力显微技术获得的层分布信息,调节这种膜的层厚度分布以提供改善的光谱

特征。

[0345] 除了这些光学层之外, PET1 的非光学保护表层(各 260 微米厚)可以被共挤出到光学叠堆任一侧上。可以将 2 重量 % 的 UV 吸收剂(“TINUVIN 1577UVA”)复合到这些 PET 保护表层中。将此多层共挤出熔融流以每分钟 5.4 米浇注到冷铸辊上,产生大约 500 微米(20 密耳)厚的多层浇铸料片。然后可将多层浇铸料片在 95℃下预热约 10 秒并且以拉伸比 3.5×3.7 双轴取向。可将取向的多层膜进一步在 225℃下加热 10 秒以增加 PET 层的结晶度。

[0346] 可以用与比较例 A 中所述相同的 PEN 通过将聚合物以每分钟 5.4 米挤出到冷却辊上制作聚萘二甲酸乙二醇酯(膜 6),生成约 500 微米(20 密耳)厚的浇铸料片。

[0347] 然后可以将浇铸料片在 145℃的拉幅机烘箱中加热约 10 秒,随后双轴取向至 3.8×3.8 的拉伸比。然后可以将取向的多层膜在 225℃进一步加热 10 秒以增加 PEN 层的结晶度。

[0348] 然后,可以使用光学透明粘合剂(例如“光学透明层合粘合剂 PSA8171 (OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE PSA 8171)”)将膜 5 层合至膜 6 以便户外使用。

[0349] 实例 16 (预示性实例)

[0350] UV 反射多层光学膜 3 可以如实例 4 中所述那样制作并且用交联聚氨酯模压耐碱涂层涂布。

[0351] 可以使用切口棒平的基座涂布设备和以下工序制备聚氨酯膜:可以使用螺旋形叶片混合机来将 1368g 聚氨基甲酸酯单体(“KFLEX 188”)与 288g UV 吸收剂(“TINUVIN 405”)、144g HALS(“TINUVIN 123”)和 4.3g 催化剂“DABCO T12”)混合约 10 分钟。将这种多元醇混合物可以在 60℃的真空烘箱中脱气 15 小时,然后装入塑料的 A 部分分配筒中并在 50℃保温。聚异氰酸酯“DESMODUR N3300A”可以装入 B 部分分配筒并也在 50℃保温。可以设置可变驱动泵,使 A 部分与 B 部分的容积比为 100 : 77。30.5cm (12 英寸)长静态搅拌器可用于在涂布之前掺合两个组分。UV 反射膜可以 1.5 米 / 分钟的线速度涂布(5 英尺每分钟)。受热的台板烘箱可具有 5 个区,各 4 英尺(1.2 米)长。前 4 个区的温度可以设定为 71℃ (160 °F),同时最后的区可为室温。可以将顶部和底部衬垫的退绕张力以及所得涂布的膜的卷绕张力都设置为 89N (20 磅)。可以将由切口棒和平的基座形成的辊隙处两个衬垫之间的间隙设置为 0.075mm (3 密耳)。然后 UV 反射多层光学膜 3 可具厚度大约 0.075mm (3 密耳)的 UV 稳定的交联聚氨酯涂层。

[0352] 在不偏离本发明的范围和精神的前提下,本发明的可预知的修改和更改对于本领域的技术人员将显而易见。本发明不应受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而示出的实施例。

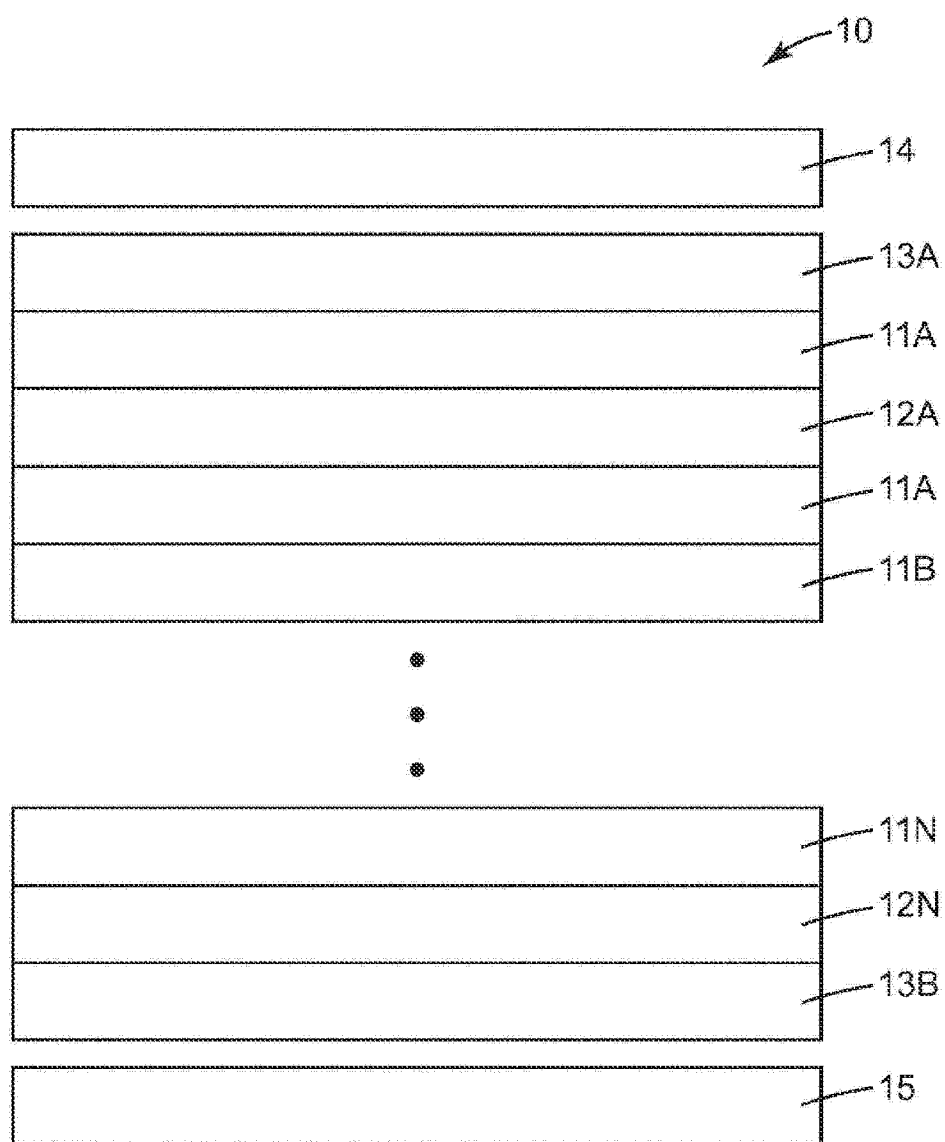


图 1

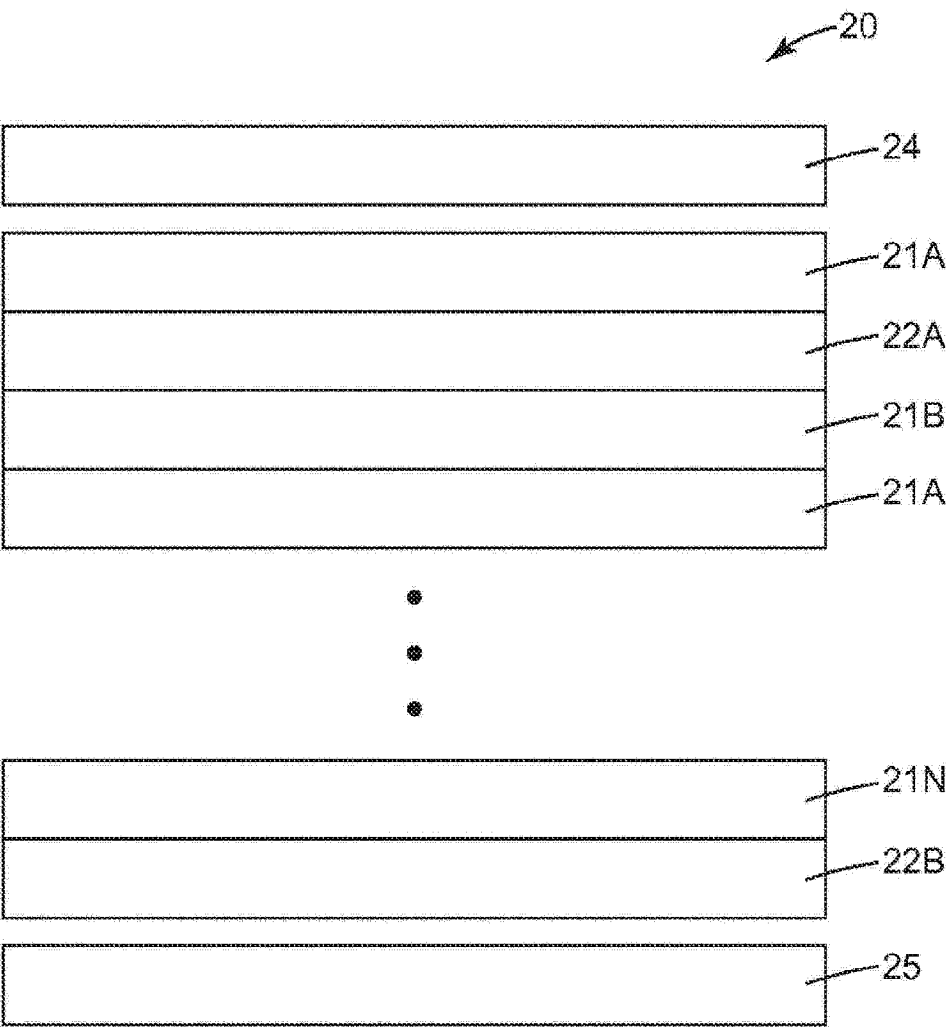


图 2

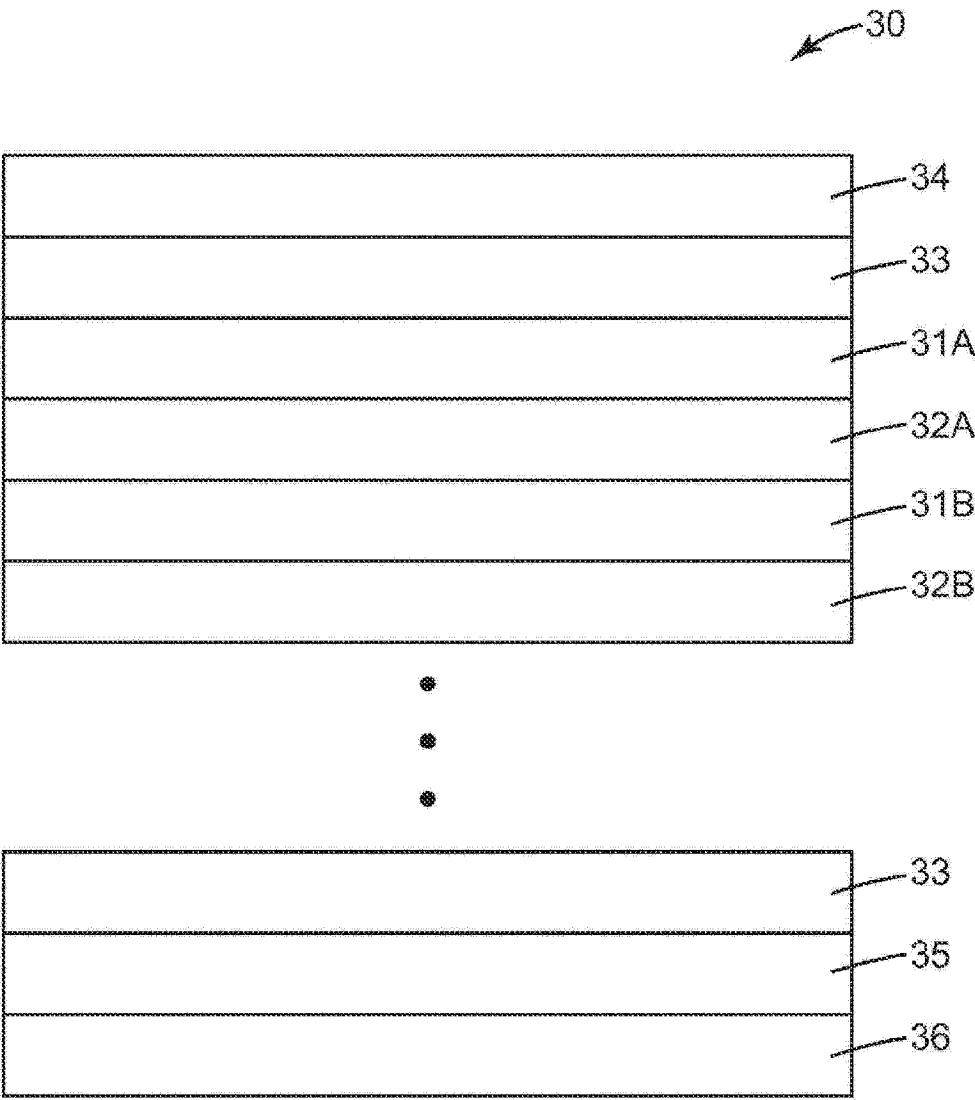


图 3

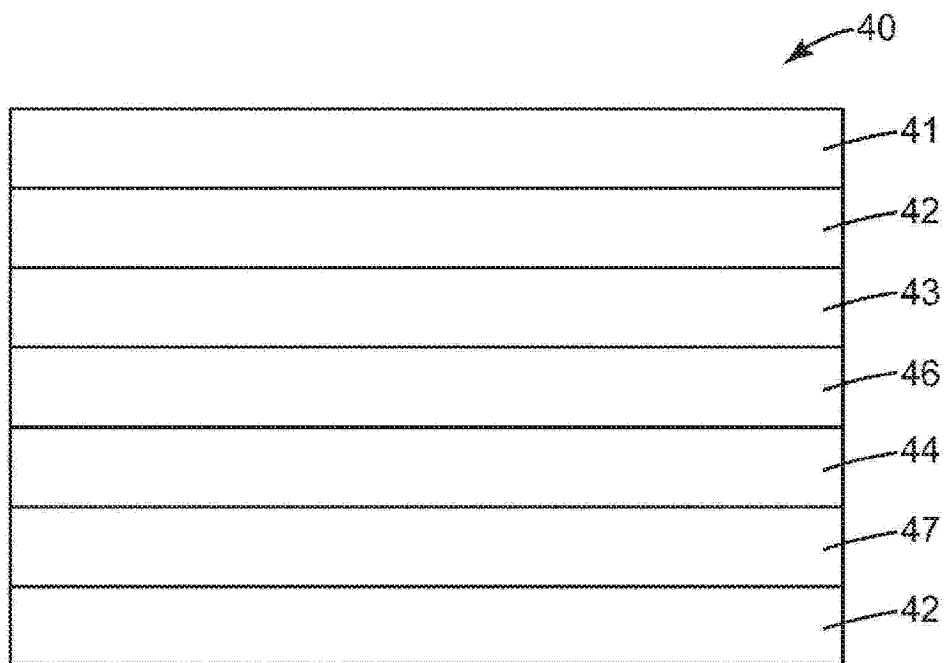


图 4

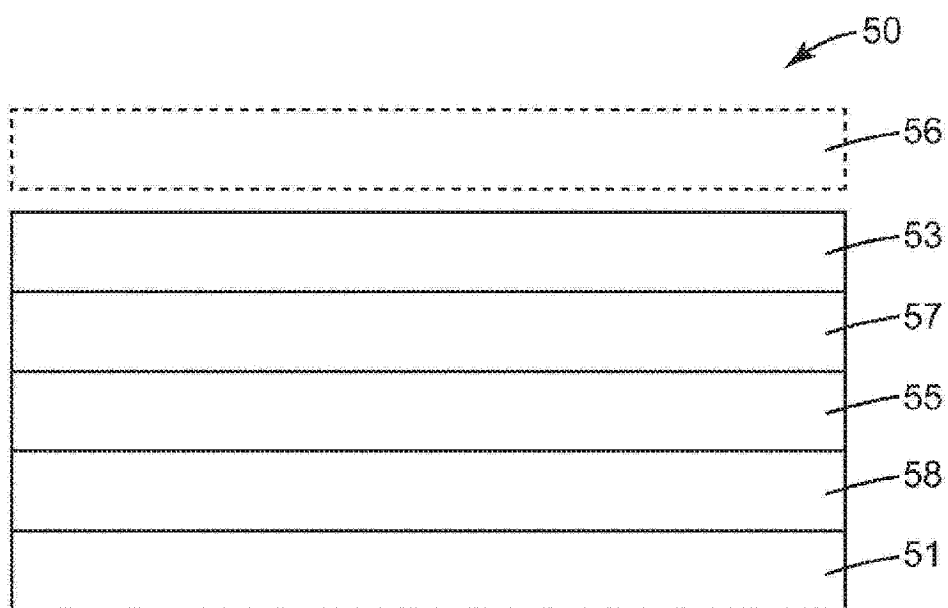


图 5

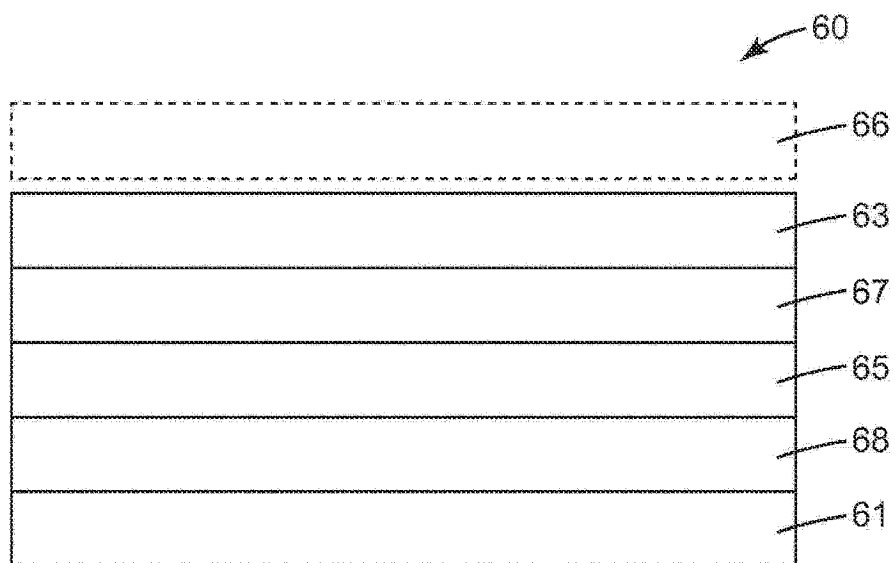


图 6

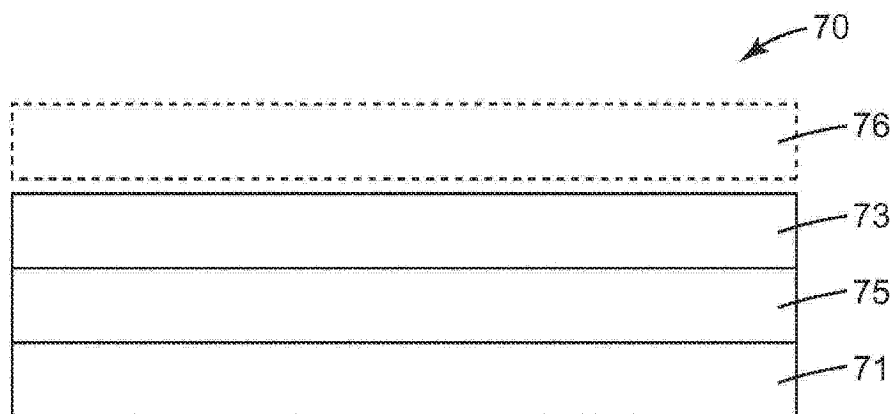


图 7

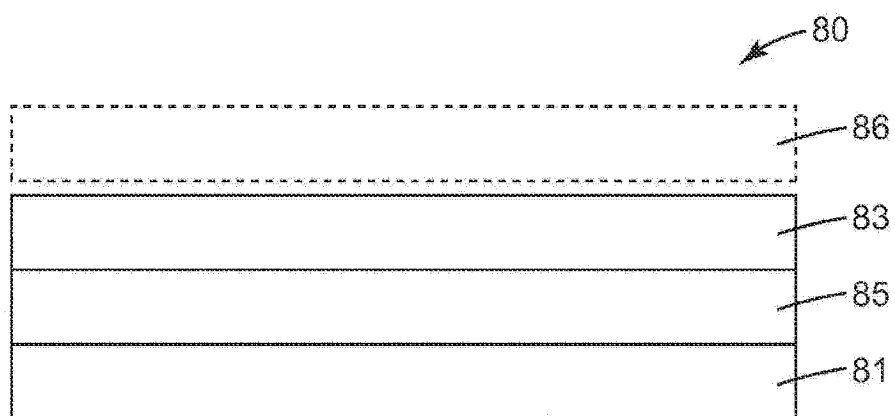


图 8

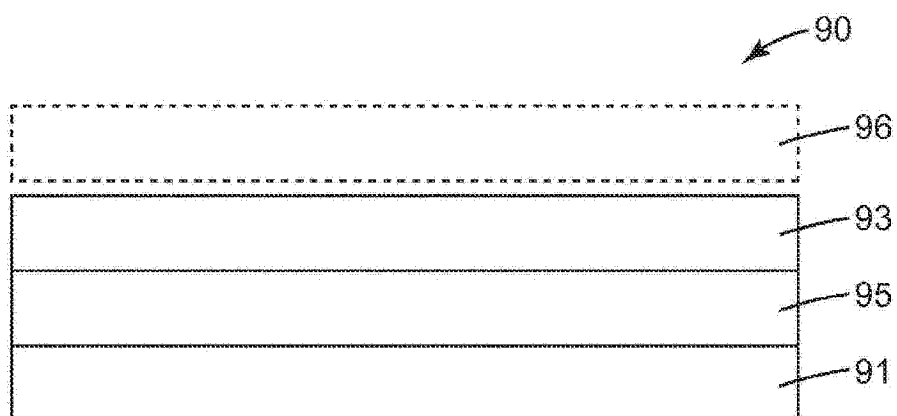


图 9

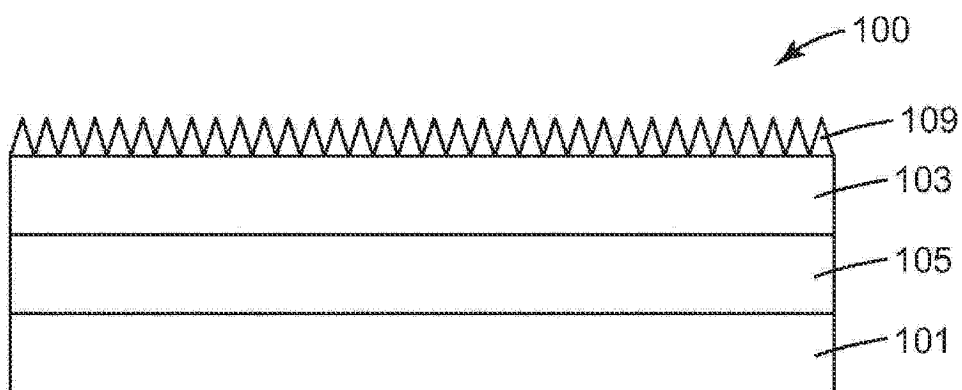


图 10

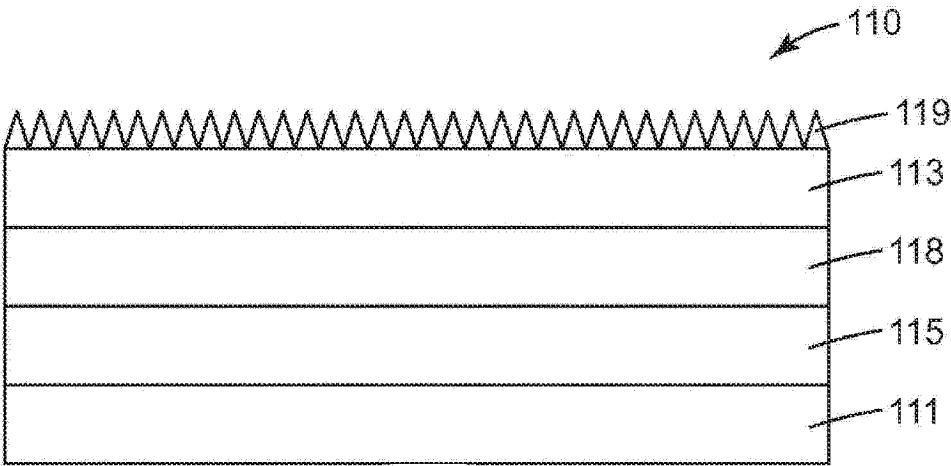


图 11