



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103770393 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201410042012.0

B32B 33/00(2006.01)

(22)申请日 2014.01.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103770393 A

US 6322881 B1,2001.11.27,说明书第2栏第51行至第3栏第13行,第5栏第8-25行,第7栏第7-40行,第9栏第2-11行,第13栏第5-44行,表5,附图1.

(43)申请公布日 2014.05.07

CN 87105971 A,1988.08.31,说明书第3页倒数第5行至第6页第15行.

(73)专利权人 张家港康得新光电材料有限公司
地址 215634 江苏省苏州市张家港环保新材料产业园晨港路北侧、港华路西侧

审查员 张畅

(72)发明人 于甄 胡坤 刘玉婷

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 唐灵 常亮

(51)Int.Cl.

B32B 9/04(2006.01)

B32B 15/04(2006.01)

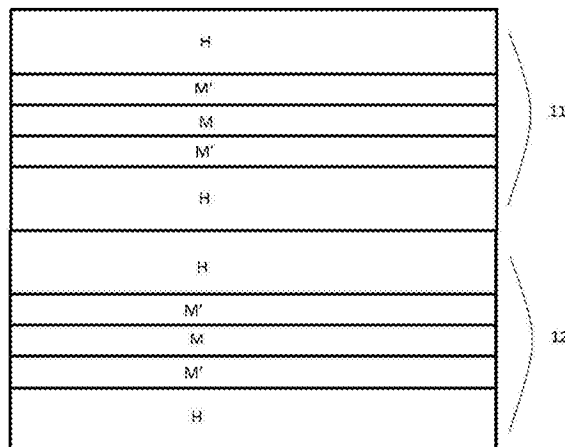
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种窗膜

(57)摘要

一种窗膜,包括衬底,位于衬底一侧的减反结构,位于衬底另一侧的光学双面胶层,所述减反结构包括两个谐振腔,所述每个谐振腔包括位于上下外侧的两层介质层、位于中间的导电金属层和分别夹在导电金属层与两层介质层之间的两层抗氧化金属层,其中所述抗氧化金属层为锌或钛。该窗膜组合两个五层结构成双谐振腔,实现了优异的光学性能,并且可以选择柔性基材,通过卷对卷磁控溅射的方法,实现大规模、大面积生产。



1. 一种窗膜,其特征在于:包括衬底,位于衬底一侧的减反结构,位于衬底另一侧的光学双面胶层,所述减反结构包括两个谐振腔,所述每个谐振腔由位于上下外侧的两层介质层、位于中间的导电金属层和分别夹在导电金属层与两层介质层之间的两层抗氧化金属层组成,所述导电金属层的厚度小于10nm,抗氧化金属层的厚度在1-10nm之间,且该两层抗氧化金属层以中间的导电金属层为镜像对称,其中所述抗氧化金属层为锌,所述单个谐振腔中两层介质层的总光学厚度为1个光学单位,该1个光学单位为 $\lambda/4$, λ 为入射光的波长,且该两层介质层的光学厚度以中间的导电金属层为镜像对称,每层介质层的折射率均大于2。

2. 如权利要求1所述的窗膜,其特征在于:所述导电金属层为金或银。

3. 如权利要求1所述的窗膜,其特征在于:所述介质层的材质为 TiO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 ZnO_x 、 CeO_x 、 TaO_x 、 $ZnSe$ 或 ZnS 中的一种。

4. 如权利要求1所述的窗膜,其特征在于:所述衬底为柔性透明材质。

一种窗膜

技术领域

[0001] 本发明窗膜领域,特别是涉及一种高透型窗膜,可应用于汽车前挡玻璃上。

背景技术

[0002] 汽车窗膜是一种多层的功能化聚酯复合薄膜材料,它具有改变原有玻璃性能的作用,包括改变玻璃色调、调整透光性、阻隔热量辐射、防止紫外透过、防爆等。真正意义上的窗膜是从上世纪的96年左右进入中国市场的,当时的窗膜已经经历了涂料、茶纸、深层染色、夹层、热蒸发阶段。当前市场上的汽车窗膜已经发展到磁控溅射阶段。

[0003] 目前的窗膜产品种类繁多,如常州山由帝杉防护材料制造有限公司发明设计的隔热窗膜,由多层复合为一体,包括抗刮耐磨层/柔性基材/隔热丙烯酸胶黏剂层/阻隔紫外光层/阻隔紫外光丙烯酸胶黏剂层/离型膜,它的透光率可以达到71%(申请号:201110125866.1)。又如武汉羿阳科技有限公司设计的一种隔热陶瓷窗膜,它是由压敏胶、离型膜、陶瓷膜、热塑性聚合物薄膜多层复合而成,成本低廉且可见光透过率为75%(申请号:201220730172)。美国的CP菲林公司设计的外窗膜,其结构为保护性硬涂层/内涂层/聚酯膜/金属化膜层/粘合层,但是其透过率最大已经达到85%(申请号:200980102102.1)。上海沪正纳米科技有限公司所设计的高性能透明玻璃隔热涂料用于高性能窗膜,它首先制备蓝色 WO_x 、ATO和ITO混合分散的透明混合浆料,再用透明聚氨酯树脂混合搅拌过滤获得,可见光透过率达到了75%(申请号:201110367312.2)。上海交通大学的一个课题组提出了电介质层/金属层/电介质层三层结构,它具有优秀的透过性,然而,由于金属层很容易被氧化,使用寿命不高,在实际生产和使用中还存在很大问题(专利申请号:03116461.7)。

[0004] 目前市场上的窗膜产品普遍存在的问题是可见光透过率低,导致视野模糊,车窗清晰度不佳,镜面反射现象严重,制备工艺复杂,因此寻找新材料,设计制备出一种高透过性、工艺简单、成本低新型窗膜是目前窗膜行业发展的主要趋势。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种新窗膜,该窗膜不仅具有良好的光透过性能,制作工艺简单,成本低。

[0006] 根据本发明提出的一种窗膜,包括衬底,位于衬底一侧的减反结构,位于衬底另一侧的光学双面胶层,所述减反结构包括两个谐振腔,所述每个谐振腔包括位于上下外侧的两层介质层、位于中间的导电金属层和分别夹在导电金属层与两层介质层之间的两层抗氧化金属层,其中所述抗氧化金属层为锌或钛。

[0007] 优选的,所述单个谐振腔中两层介质层的总光学厚度为1个光学单位,且该两层介质层的光学厚度以中间的导电金属层为镜像对称。

[0008] 优选的,所述导电金属层的厚度小于10nm,抗氧化金属层的厚度在1-10nm之间,且该两层抗氧化金属层以中间的导电金属层为镜像对称。

[0009] 优选的,所述两层介质层的折射率分别大于2。

- [0010] 优选的,所述导电金属层为金或银。
- [0011] 优选的,所述介质层的材质为 TiO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 ZnO_x 、 CeO_x 、 TaO_x 、 $ZnSe$ 或 ZnS 中的一种。
- [0012] 优选的,所述衬底为柔性透明材质。
- [0013] 优选的,所述保护层为光学胶。
- [0014] 与现有技术相比,本发明具有如下的技术优势:
- [0015] 1、本发明的窗膜在可见光范围内的单面反射率低于5%,反射率曲线是W型,具有优秀的可见光减反射性能。
- [0016] 2、本发明的窗膜可以通过卷绕式磁控溅射的方法进行制备,可以大量生产,使大面积产业化成为可能。
- [0017] 3、通过加入了抗氧化金属层,对传统的三明治结构透明导电膜进行优化设计,对防止导电金属层被氧化,提高使用寿命起到重要的作用。

附图说明

- [0018] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0019] 图1为本发明的5层减反结构示意图。
- [0020] 图2为中间金属层的厚度从6-10nm变化的光学减反膜的反射曲线族。
- [0021] 图3是本发明的窗膜的结构示意图。
- [0022] 图4是本发明设计的双谐振腔窗膜结构示意图
- [0023] 图5是限定具体光学参数得到的光学性能测试曲线图。

具体实施方式

- [0024] 正如背景技术中所述,现有的汽车窗膜,普遍存在的问题是可见光透过率低,导致视野模糊,车窗清晰度不佳,镜面反射现象严重,同时由于窗膜需要满足耐磨性好、透光性高等要求,使得膜系内部的结构复杂,往往需要混很多种材料,导致制备工艺复杂,成本高。
- [0025] 因此,本发明提出了一种新型高透型窗膜。该窗膜采用由多层介质和多层金属交互层叠而成的双谐振腔减反结构,膜系总厚度不超过200个纳米,在汽车窗膜领域远远薄于现有的窗膜。由于本发明的多层膜系减反结构采用层叠结构,配合柔性基底,可使用卷绕式磁控溅射工艺一次成型,大大降低了制作工艺的复杂性,适合大规模、大面积生产,从而降低生产成本。再通过覆膜方法在基材另一面涂覆双面胶,使用简单方便。
- [0026] 目前具有较高透过性的多层膜结构一般为金属氧化物/金属层/金属氧化物这种所谓的三明治结构,就如专利申请号为03116461.7的专利中所体现的,然而,这种结构主要的劣势为:金属层Ag很容易被金属氧化物中的氧原子和外界环境中的氧原子所氧化。为了解决这个问题,我们选用一层与氧较容易发生反应的抗氧化金属层,将该抗氧化金属层引入到三明治结构中,可以使金属氧化物中的氧原子与该抗氧化金属层反应,形成致密的氧化膜,对最内层的导电金属层起到极佳的保护作用。而所形成的金属键也为提高金属氧化

物与抗氧化金属层的附着力起到重要的作用。我们选用Zn和Ti这两种金属作为抗氧化金属层,这是由于Zn和Ti的较为活泼,很容易氧化生成致密的氧化膜,而氧化膜的性能非常稳定,不易被氧化,化学性能也很稳定,可以有效地保护最内层的金属Ag层。

[0027] 本发明以传统介质层/金属层/介质层三明治结构为基础,通过引入一层抗氧化金属层,提出了一种五层减反结构的透明导电膜,该减反结构由介质层-抗氧化金属层-导电金属层-抗氧化金属层-介质层组成,再将2个五层减反结构叠加,形成双谐振腔窗膜结构,将它用于汽车窗膜前档,与现有的窗膜相比,本发明具有可见光透过率高,易于大面积产业化生产等优势。

[0028] 请参见图1,显示的为五层减反结构的示意图,该减反结构包括位于上下外侧的两层介质层111和115、位于中间的导电金属层113和分别夹在导电金属层与两层介质层之间的两层抗氧化金属层112和114。其中导电金属层113的厚度小于10nm,其材料考虑到电学性能,优选为金或银。抗氧化金属层112和114一方面可以“抓住”介质层111和115中的氧离子,使介质层呈欠氧状态,进而形成所谓的隧穿效应提高导电性,一方面可以防止导电金属层被外界及氧化物介质层的氧化而失效,同时在导电金属层因厚度过小出现间隙时进行填充,从而增加导电性能。它的厚度在1-10nm之间,优选为锌或钛。考虑到介质膜的厚度对光线减反效果的影响,我们取两层介质膜111和115的总光学厚度为1个光学单位。在本发明中,为了有效降低五层结构的总体厚度,我们取折射率超过2的高折射率介质材料作为该两层介质层111和115的材料。比如 TiO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 ZnO_x 、 CeO_x 、 TaO_x 、 $ZnSe$ 、 ZnS 等。这样一来,在满足两层介质层的总光学厚度为 $\lambda/4$ (即一个光学单位)的情况下,每层介质层的物理厚度可以尽可能的低。以 TiO_2 为例,其折射率 $n=2.32$,当入射光的波长为550nm时,根据光学厚度的计算公式 $nd=\lambda/4$ 可知(其中 n 为介质层的折射率, d 为介质层的物理厚度, $\lambda/4$ 为一个光学单位),单层介质层的厚度约为27nm,此时该减反结构的总体厚度可以控制在70nm左右,远远低于现有的其他减反膜的厚度。需要指出的是,对于两层介质层111、115和两层抗氧化金属层112、114,可以分别选用相同的材料,也可以是不同的材料,但是两层介质层的光学厚度,和两层抗氧化金属层的物理厚度都以中间的导电金属层为镜像对称。

[0029] 请再参见图2,图2为中间导电金属层的厚度从6-10nm变化的光学减反膜的反射曲线族,其中曲线1表示中间金属层的厚度为6nm,曲线2表示中间金属层的厚度为7nm,曲线3表示中间金属层的厚度为8nm,曲线4表示中间金属层的厚度为9nm,曲线5表示中间金属层的厚度为10nm。从图中可以看出,绝大多数情况下,本发明的减反结构在整个可见光波段都呈现较低的反射特性。其中当金属层的厚度在6nm时,效果最好,表现出W型反射率曲线。

[0030] 下表为改变不同抗氧化金属层的厚度,所设计的五层减反结构的反射率,以及的水煮半小时以后的附着力实验结果。其中表一为金属Zn,表二为金属Ti。可以看出,在两种抗氧化金属层的厚度为1-10nm之间,反射率一直在4%以下,具有优秀的减反射性能,水煮半小时的耐候性测试附着力良好,具有很好的耐候性。难能可贵的是,相比于市场上的减反膜产品,膜系结构简单,厚度非常薄(仅在一个光学厚度左右),具有很大的产业化优势。

[0031] 表一.不同抗氧化金属层厚度的减反结构的光学性能及耐候性测试结构(Zn)

	抗氧化金属层厚度 (nm)	反射率 R (%)	水煮实验后的附着力测试 (百格刀)
[0032]	1	1.7	5B
	2	2.5	5B
	5	3.1	5B
	10	3.3	5B

[0033] 表二. 不同抗氧化金属层厚度的减反结构的光学性能及耐候性测试结构(Ti)

	抗氧化金属层厚度 (nm)	反射率 R (%)	水煮实验后的附着力测试 (百格刀)
[0034]	1	1.8	5B
	2	2.8	5B
	5	3.3	5B
	10	3.8	5B

[0035] 下面,再以具体的实施方式对上述窗膜的结构做详细介绍。

[0036] 请参见图3,图3是本发明的窗膜的结构示意图。如图所示,该窗膜包括衬底100,位于衬底100一侧的减反结构110,位于衬底另一侧的光学双面胶层120。其中,衬底100为柔性透明材料,其材质为PET等聚合物材料。光学双面胶层120的材质包括但不限于OCA (Optically Clear Adhesive)等。

[0037] 请参见图4,图4是图3中减反结构110的层状示意图。如图所示,该减反结构包括两个谐振腔11和12,每个谐振腔包括介质层-抗氧化金属层-导电金属层-抗氧化金属层-介质层五层膜。具体的,介质层H优选折射率超过2的高折射率介质材料,比如TiO_x、NbO_x、ZrO_x、ZnO_x、CeO_x、TaO_x、ZnSe、ZnS等。抗氧化金属层M'除了可以起到折射率匹配作用,还可以极大地提高抗氧化性,增加窗膜的使用寿命。中间的导电金属膜M的厚度小于10nm,抗氧化金属层的厚度在1-10nm之间。单个谐振腔中,所有高折射率介质层的总光学厚度至少为1个光学单位。这样一来,整个窗膜的物理厚度可以控制在200nm以内,从而使得本发明的窗膜厚度具有相对现有其它窗膜更薄的优势。

[0038] 另外,由于发明的窗膜的基材全部采用柔性材料,其制作方法可以使用卷绕式磁控溅射工艺,该工艺的优势是通过一次性工艺中就能在衬底上沉积多层膜,因而具有制作简单、成本低廉的优势,同时也适合大面积、大规模的生产。

[0039] 请再参见图5,图5是在图4的结构上,限定具体光学参数得到的光学性能测试曲线图。其中曲线1是该结构的透射曲线,曲线2是该结构的反射曲线。该模型的具体参数为总厚度小于200nm,结构为PET/HM' MM' H/HM' MM' H/air,其中H表示高折射率介质层 NbO_x ,M'为抗氧化金属层Zn,M为导电金属层Ag。可以看出,在400-760nm可见光波段,反射曲线是W型而非通常的V型,平均透射率为89.4%,平均反射率为1.87%,表明该新型窗膜具有优秀的减反射效果。

[0040] 综上所述,本发明的新型窗膜,利用负折射率界面结构形成的三明治结构,在总体厚度远远小于现有的光学减反膜的情况下,实现优异的光学性能,再通过组合成谐振腔,选择柔性基材,利用卷对卷磁控溅射的方法,实现大规模、大面积生产。

[0041] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

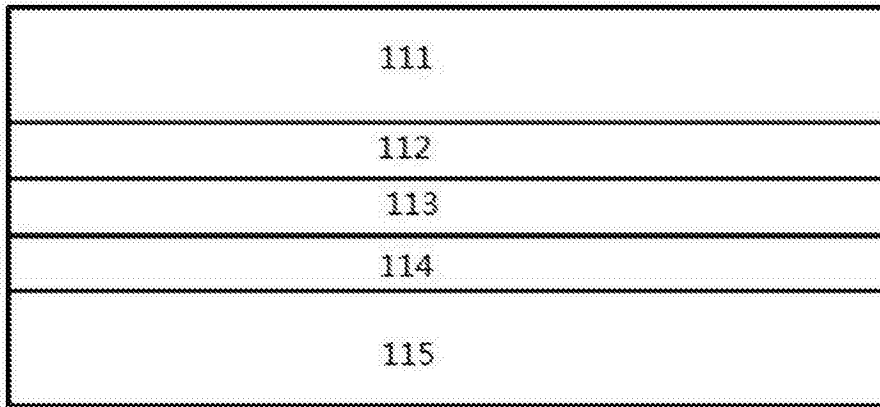


图1

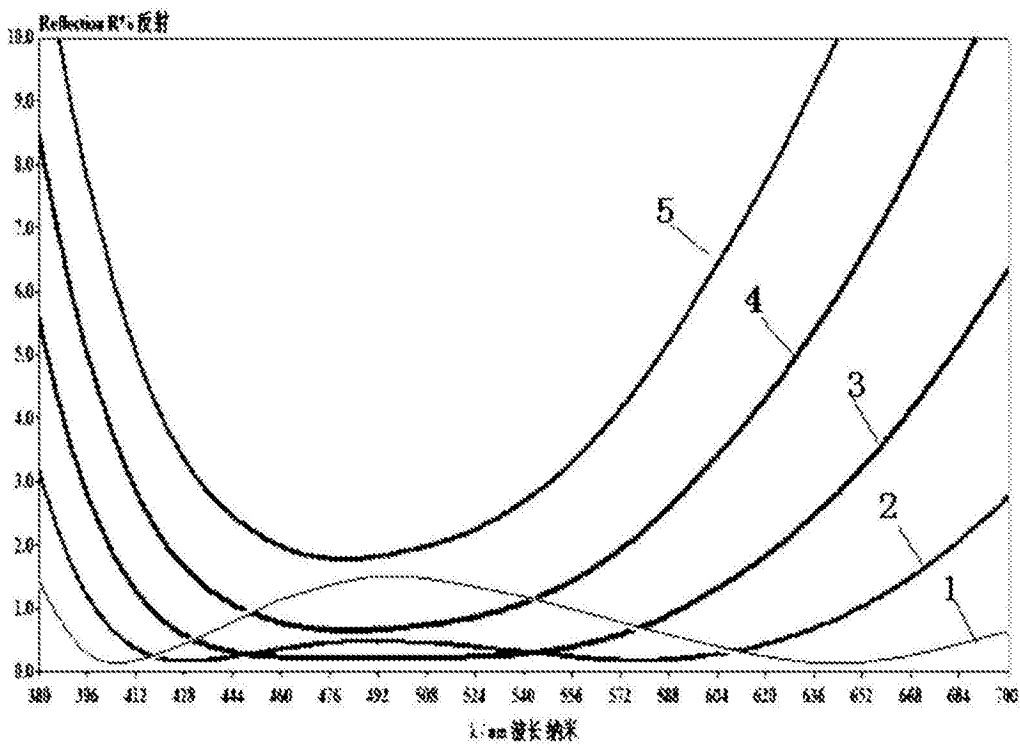


图2

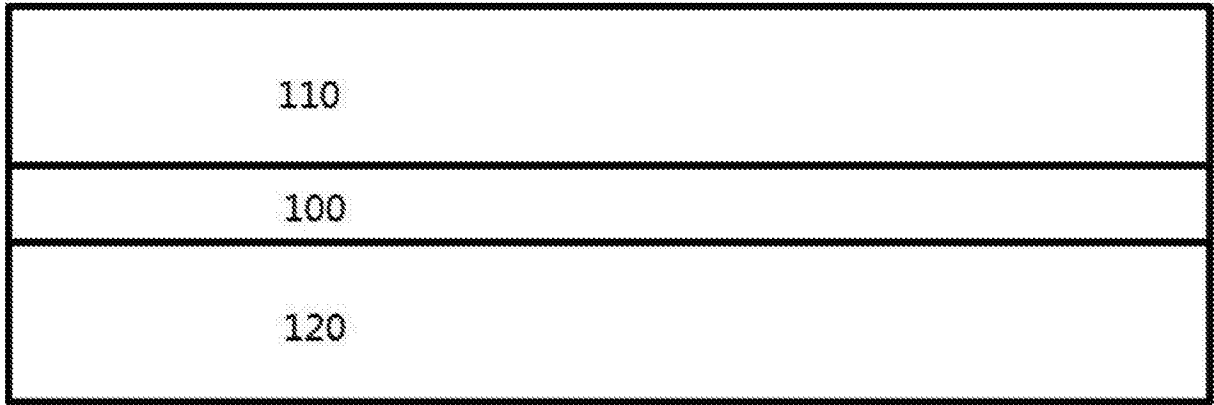


图3

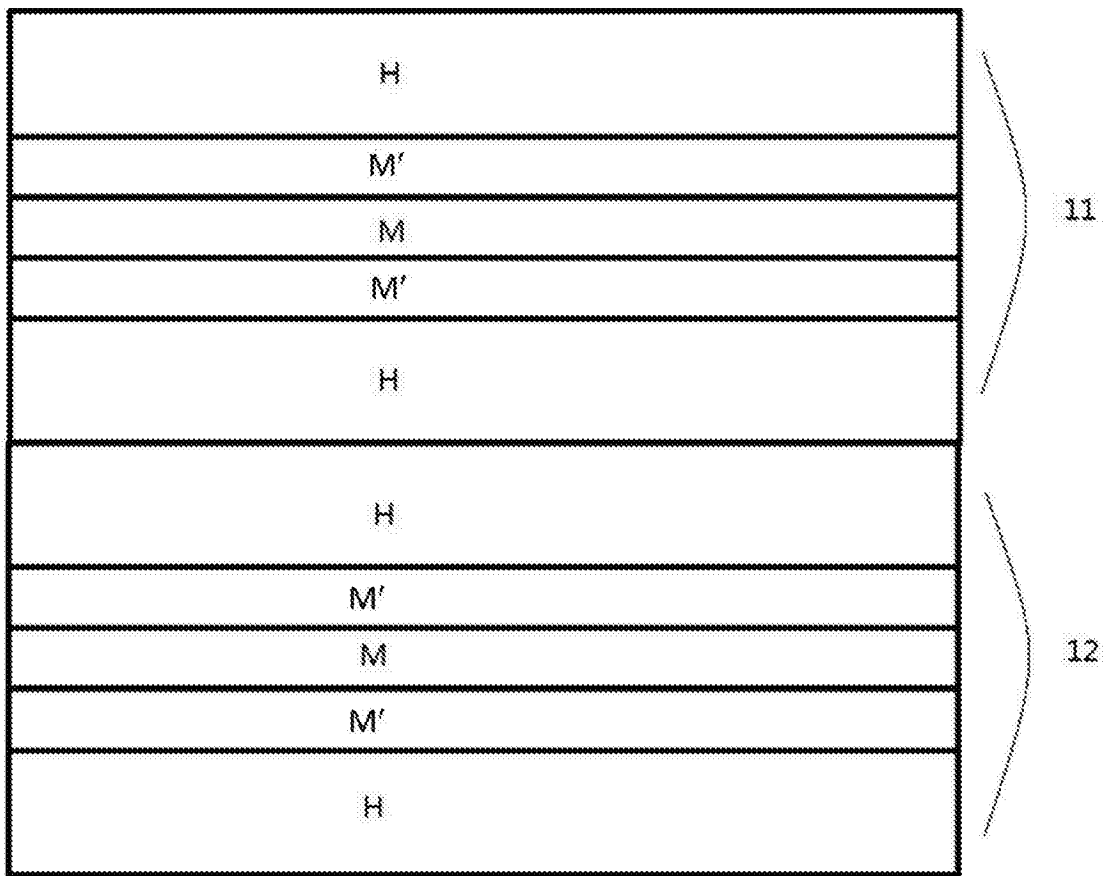


图4

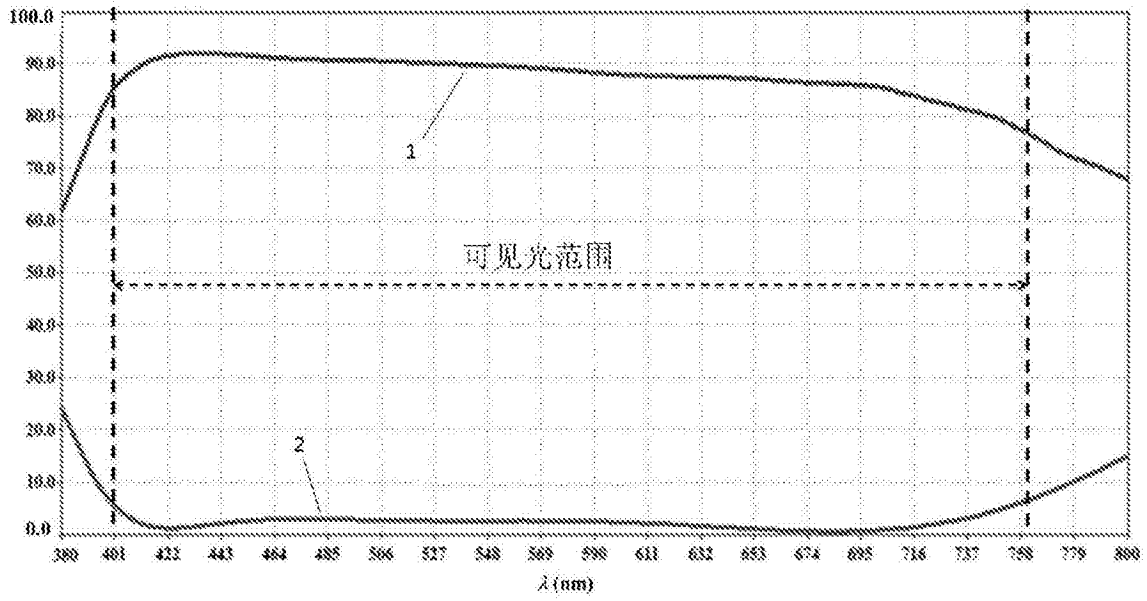


图5