

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-506544

(P2016-506544A)

(43) 公表日 平成28年3月3日(2016.3.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO2B 5/28 (2006.01)</b>	GO2B 5/28	2H042
<b>GO2B 5/00 (2006.01)</b>	GO2B 5/00	Z 2H148
<b>GO2B 5/08 (2006.01)</b>	GO2B 5/08	A 2K009
<b>GO2B 5/02 (2006.01)</b>	GO2B 5/02	Z 4F100
<b>GO2B 5/26 (2006.01)</b>	GO2B 5/26	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-549433 (P2015-549433)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年12月4日 (2013.12.4)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/073001		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02014/099367		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/740,165		ム センター
(32) 優先日	平成24年12月20日 (2012.12.20)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	61/768,631	(74) 代理人	100107456
(32) 優先日	平成25年2月25日 (2013.2.25)		弁理士 池田 成人
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 層ごとに自己集合された層を含む多層光学フィルム及び物品の製造方法

## (57) 【要約】

多層光学フィルムの製造方法が記載されている。一実施形態では、この方法は、多層光学フィルムを提供する工程と、多層光学フィルム上に、ナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせの層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を配置する工程と、を含む。

多層光学フィルムは、通常、紫外線から近赤外線の範囲の電磁放射線の少なくとも1つの帯域幅を反射する低屈折率層と高屈折率層との複数の交互ポリマー層を含む。多層光学フィルム上に配置された複数の層を含む多層光学フィルム物品であって、この複数の層は、層ごとに自己集合されたナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせを含む、多層光学フィルム物品が記載されている。

多層光学フィルムは、LCD又はLEDなどの光学ディスプレイ、建築用フィルム用途、窓用フィルム用途、及び太陽光集光ミラーのための反射偏光子を含む様々な使用に好適である。

【選択図】 図1B

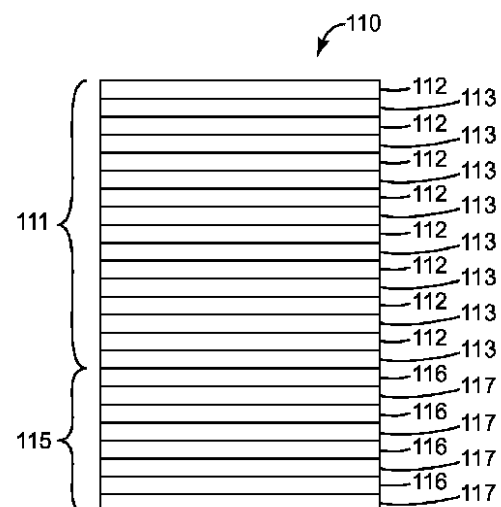


FIG. 1B

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

多層光学フィルムの製造方法であって、

低屈折率層と高屈折率層との複数の交互ポリマー層を含む多層光学フィルムを提供する工程であって、該複数の交互ポリマー層は、紫外線から近赤外線までの範囲の電磁放射線の少なくとも 1 つの帯域幅を反射する、工程と、

該多層光学フィルム上に、ナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせの、層ごとの自己集合により堆積された複数の層を配置する工程と、を含む、方法。

**【請求項 2】**

前記多層光学フィルムの前記高屈折率層は、複屈折性熱可塑性ポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、低屈折率の二重層と高屈折率の二重層との交互積層体を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記複数の二重層は、紫外線から近赤外線の範囲の電磁放射線の少なくとも 1 つの帯域幅を反射する、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記複数の二重層は、前記多層光学フィルムと同じ、電磁放射線の帯域幅の少なくとも一部分を反射する、請求項 4 に記載の方法。

20

**【請求項 6】**

前記複数の二重層は、前記多層光学フィルムと異なる、電磁放射線の帯域幅の少なくとも一部分を反射する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記多層光学フィルムは、紫外反射体、青色反射体、可視反射体、赤外反射体、又はこれらの組み合わせである、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、紫外反射体、青色反射体、可視反射体、赤外反射体、又はこれらの組み合わせである、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

**【請求項 9】**

前記複数の二重層を含む前記多層光学フィルムは、前記多層光学フィルム単体よりも反射率が高い、請求項 5、6、又は 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、少なくとも 1 つの高分子電解質及び無機酸化物ナノ粒子を含む水系組成物の交互層を堆積することによって形成される、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記低屈折率二重層は、シリカ、アルミナ、これらの混合金属酸化物、及びこれらの混合物を含む、請求項 3 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

40

**【請求項 12】**

前記高屈折率二重層は、チタニア、ジルコニア、アルミナ、酸化アンチモン、セリア、酸化亜鉛、酸化ランタン、酸化タンタル、これらの混合金属酸化物、及びこれらの混合物を含む、請求項 3 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、少なくとも 30 重量%の無機酸化物ナノ粒子を含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記多層光学フィルムは、0 ～ 5 重量%の無機酸化物ナノ粒子を含む、請求項 11 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

50

**【請求項 15】**

前記多層光学フィルムの前記高屈折率層及び前記低屈折率層は、交互 1 / 4 波長層を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記複数の二重層は、交互 1 / 4 波長積層体を含む、請求項 3 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 17】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、前記多層光学フィルムの、550 nmにおける表面反射を2%未満に低減する、請求項1に記載の方法。

**【請求項 18】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、高分子電解質とシリカとの交互層を含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 19】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、耐久性のあるトップコートを提供する、請求項18に記載の方法。

**【請求項 20】**

請求項1~19のいずれか一項に記載の、ナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせの層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を含む多層光学フィルム。

**【請求項 21】**

多層光学フィルムであって、

低屈折率層と高屈折率層との複数の交互ポリマー層を含む多層光学フィルムであって、該複数の交互ポリマー材料は、紫外線から近赤外線の範囲の電磁放射線の少なくとも1つの帯域幅を反射する、多層光学フィルムと、

該多層光学フィルム上に配置された複数の層であって、該複数の層は、層ごとに自己集合されたナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせを含む、複数の層と、を含む、多層光学フィルム。

**【請求項 22】**

前記多層光学フィルムの前記高屈折率層は、複屈折性熱可塑性ポリマーを含む、請求項21に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 23】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、低屈折率の二重層と高屈折率の二重層との交互積層体を含む、請求項21又は22に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 24】**

前記複数の二重層は、紫外線から近赤外線の範囲の電磁放射線の少なくとも1つの帯域幅を反射する、請求項23に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 25】**

前記複数の二重層は、前記多層光学フィルムと同じ、電磁放射線の帯域幅の少なくとも一部分を反射する、請求項24に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 26】**

前記複数の二重層は、前記多層光学フィルムと異なる、電磁放射線の帯域幅の少なくとも一部分を反射する、請求項22又は23に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 27】**

前記多層光学フィルムは、紫外反射体、青色反射体、可視反射体、赤外反射体、又はこれらの組み合わせである、請求項21~26のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 28】**

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、紫外反射体、青色反射体、可視反射体、赤外反射体、又はこれらの組み合わせである、請求項21~27のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

**【請求項 29】**

前記複数の二重層を含む前記多層光学フィルムは、前記多層光学フィルム単体よりも反

10

20

30

40

50

射率が高い、請求項 2 5 又は 2 8 に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 0】

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、少なくとも 1 つの高分子電解質及び無機酸化物ナノ粒子を含む、請求項 2 1 ~ 2 9 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 1】

前記低屈折率二重層は、シリカ、アルミナ、これらの混合金属酸化物、及びこれらの混合物を含む、請求項 2 3 ~ 3 0 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 2】

前記高屈折率二重層は、チタニア、ジルコニア、アルミナ、酸化アンチモン、セリア、酸化亜鉛、酸化ランタン、酸化タンタル、これらの混合金属酸化物、及びこれらの混合物を含む、請求項 2 3 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

10

【請求項 3 3】

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、少なくとも 3 0 重量%の無機酸化物ナノ粒子を含む、請求項 2 1 ~ 3 2 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 4】

前記多層光学フィルムは、0 ~ 5 重量%の無機酸化物ナノ粒子を含む、請求項 2 1 ~ 3 3 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 5】

前記多層光学フィルムの前記低屈折率層及び前記高屈折率層は、交互 1 / 4 波長層を含む、請求項 2 1 ~ 3 4 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

20

【請求項 3 6】

前記複数の二重層は、交互 1 / 4 波長積層体を含む、請求項 2 3 ~ 3 5 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 7】

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、前記多層光学フィルムの、550 nmにおける表面反射を2%未満に低減する、請求項 2 1 に記載の多層光学フィルム。

【請求項 3 8】

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、高分子電解質とシリカとの交互層を含む、請求項 2 1 に記載の多層光学フィルム。

30

【請求項 3 9】

層ごとの自己集合により堆積された前記複数の層は、耐久性のあるトップコートを提供する、請求項 3 8 に記載の多層光学フィルム。

【請求項 4 0】

請求項 2 1 ~ 3 9 のいずれか一項に記載の多層光学フィルムを含む、光学ディスプレイ、建築用フィルム、温室用フィルム、窓用フィルム、自動車用ラップフィルム、塗料保護用フィルム、交通標識用フィルム、商用グラフィックフィルム、採光フィルム、太陽光発電フロントシートフィルム、又は太陽光集光ミラー。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

40

【課題を解決するための手段】

【0001】

一実施形態では、多層光学フィルムの製造方法が記載されている。本方法は、多層光学フィルムを提供する工程と、多層光学フィルム上に、ナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせの層ごとの自己集合 (layer-by-layer self-assembly) によって堆積された複数の層を配置する工程と、を含む。

【0002】

多層光学フィルムは、通常、紫外線から近赤外線の範囲の電磁放射線の少なくとも 1 つの帯域幅を反射する低屈折率層と高屈折率層との複数の交互ポリマー層を含む。

【0003】

50

いくつかの好ましい実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、低屈折率の二重層と高屈折率の二重層との交互積層体を含み、この交互積層体は、電磁放射線の同じ又は異なる帯域幅における反射率を高くすることによって、多層光学フィルムの反射特質を補完する。

【0004】

他の実施形態では、層ごとの自己集合によって堆積された複数の低屈折率二重層及び高屈折率二重層は、多層光学フィルムの、550nmにおける表面反射を低減させ、換言すれば、反射防止コーティングを提供する。

【0005】

更に他の実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、複数のシリカ層など、ほぼ同じ屈折率を有する複数の堆積された層によって達成され得るような、保護トップコートを提供する。

【0006】

更に他の実施形態では、多層光学フィルムと、この多層光学フィルム上に配置された複数の層と、を含み、この複数の層は、層ごとに自己集合されたナノ粒子、ポリマー、及びこれらの組み合わせを含む、多層光学フィルム物品が記載されている。

【0007】

多層光学フィルムは、LCD又はLEDなどの光学ディスプレイ、建築用フィルム用途、窓用フィルム用途、及び太陽光集光ミラーのための反射偏光子を含む様々な使用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】多層光学フィルム130と、多層光学フィルム130上に配置された、層ごとの自己集合によって堆積された、複数の層110と、を含む、例示的物品100の断面図である。

【図1A】多層光学フィルム130の断面図である。

【図1B】110、つまり層ごとの自己集合によって堆積された複数の層の断面図である。

【図2A】2つの異なる多層光学フィルム130A及び130Bと、多層光学フィルム上に配置された、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層110と、を含む実施形態の断面図である。

【図2B】多層光学フィルム130と、この多層光学フィルム上に配置された、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層の2つの異なる種類110A及び110Bを含む実施形態の断面図である。

【図3】比較多層光学フィルム、及び層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を更に含む同じ多層光学フィルムの%反射を示す図である。

【図4】別の比較多層光学フィルム、及び層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を含むこの多層光学フィルムの%反射を示す図である。

【図5】太陽電池の概略図である。

【図6】太陽電池の別の実施形態の概略図である。

【図7】集光型太陽熱発電システムの概略平面図である。

【図8】集光型太陽熱発電システムの別の実施形態の概略平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本出願にて使用する場合、

別途記載のない限り、「屈折率(index of refraction)」は、「率(index)」又は「RI」とも称し、633nm及び垂直又は垂直に近い(即ち、8度)入射の光に対する材料の平面における材料の屈折率を指す。

【0010】

「高屈折率」及び「低屈折率」は、相対的な用語である。2つの層が、対象の両方の面

10

20

30

40

50

内方向で比較された場合、より大きな平均面内屈折率を有する層が、高屈折率層であり、より小さな平均面内屈折率を有する層が、低屈折率層である。

【 0 0 1 1 】

「複屈折性」とは、直交する  $x$ 、 $y$ 、及び  $z$  方向における屈折率が、全て同じではないことを意味する。屈折率は、それぞれ  $x$ 、 $y$ 、及び  $z$  方向に対する  $n_x$ 、 $n_y$ 、及び  $n_z$  として示される。本明細書に記載のポリマー層においては、前記の軸は、 $x$  及び  $y$  軸が、前記層平面内にあり、 $z$  軸が、前記層平面に対して垂直であり、かつ、通常、層の厚さ又は高さに相当するように選択される。1つの面内方向での屈折率が、別の面内方向での屈折率より大きい場合、 $x$  軸は、概して、最大屈折率を有する面内方向となるように選択され、これが、場合により、光学フィルムを配向する（例えば、延伸する）方向の1つに対応する。別途記載のない限り、本明細書において、複屈折値は、633 nmの光、及び垂直入射に関して表現される。

10

【 0 0 1 2 】

一軸延伸フィルムの「面内複屈折、 $n_{in}$ 」は、直交面内方向の屈折率（ $n_x$  及び  $n_y$ ）の差に関する。一軸延伸フィルムについてより具体的に言うと、面内複屈折とは、延伸方向と非延伸方向との差を指す。例えば、フィルムが機械方向（MD）に一軸延伸されていると仮定すると、面内複屈折は、以下のように表現される。

【 0 0 1 3 】

【数 1】

$$\Delta n_{in} = n_x - n_y$$

20

式中、 $n_x$  は、延伸方向（この場合、MD）での屈折率であり、 $n_y$  は、非延伸方向（この場合、横方向（TD））での屈折率である。二軸延伸フィルムの場合、面内複屈折は、比較的小さく、バランスがとれている時には、ほぼゼロの場合もある。その代わりに、面外複屈折は、延伸フィルムの複屈折性の性質をより明確に示す。

【 0 0 1 4 】

二軸配向フィルムの「面外複屈折、 $n_{out}$ 」は、面内屈折率（ $n_x$  及び  $n_y$ ）の平均とフィルムに対して垂直の屈折率（ $n_z$ ）との差に関する。面外複屈折は、以下のように表現することができる。

30

【 0 0 1 5 】

【数 2】

$$\Delta n_{out} = \frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z$$

式中、 $n_x$  は、MDのRIであり、 $n_y$  は、TDのRIであり、 $n_z$  は、フィルムに対して垂直なRIである。面外複屈折は、一軸延伸フィルムの複屈折性の性質を測定するために使用することもできる。

【 0 0 1 6 】

40

多層光学フィルムのポリマー材料に関する「ポリマー」とは、（別途指示のない限り）、ポリマー及びコポリマー（即ち、2つ以上のモノマー又はコモノマーから形成されたポリマーであり、例えば、ターポリマーを含む）を意味し、同様に、例えば、共押出又は反応（例えば、エステル交換を含む）によって混和性配合物に形成可能なコポリマー又はポリマーを意味する。ブロック、ランダム、グラフト、及び交互ポリマーが含まれる。

【 0 0 1 7 】

「高分子電解質」は、静電相互作用が可能な複数のイオン基を有するポリマーを意味する。「強高分子電解質」は、広範囲のpHにわたって、永久電荷を有する（例えば、四級アンモニウム基又はスルホン酸基を含有するポリマー）。「弱高分子電解質」は、pH依存レベルの電荷を有する（例えば、一級、二級、若しくは三級アミン、又はカルボン酸を

50

含有するポリマー)。

【0018】

「反射率」は、90度からのわずかな偏位(例えば、8度の偏位)を含むと理解されている垂直入射の時に測定された。

【0019】

別途指示のない限り、帯域幅は、290nm~1100nmの電磁放射線の少なくとも10nmの任意の増加を指す。帯域幅は、25nm、50nm、又は100nmなど、10nm超であってもよい。本明細書で使用される場合、可視光は、400nm~700nmの帯域幅を指し、紫外は、帯域幅290~400nmを指し、UV-青色は、350~490nmの帯域幅であり、近赤外は、870~1100nmの帯域幅を指す。

10

【0020】

図1に関し、本発明は、多層光学フィルム(MOF)物品及びその製造方法に関し、ここで、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層110は、多層光学フィルム130上に配置される。いくつかの実施形態では、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層110は、環境に曝露される主要表面層を形成する。図1は、単一主要表面上の、層ごとの自己集合により堆積された複数の層を示すが、別の実施形態では、多層光学フィルム130の両方の主要表面が、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層110を含み得る。

【0021】

多層光学フィルムは、2つ以上の層を有するフィルムを含む。例えば、多層光学フィルムは、高効率ミラー及び/又は偏光子として有用である。

20

【0022】

様々な多層光学フィルムが知られている。多層光学フィルムは、概して、少なくとも1つの複屈折性ポリマー(例えば、配向半結晶ポリマー)と1つの第2のポリマーとの交互ポリマー層を含み、この交互ポリマー層は、電磁放射線の特定の帯域幅の反射を達成するように選択される。

【0023】

図1Aは、例えば、光学偏光子(optical polarizer)又はミラーとして使用してよい多層ポリマーフィルム130を示す。フィルム16は、1つ以上の第1の光学層12、1つ以上の第2の光学層14、及び任意で、1つ以上の(例えば、非光学的な)追加の層18を含む。図1Aは、少なくとも2つの材料からなる交互層12、14を有する多層積層体を含む。一実施形態では、層12及び14の材料は、ポリマーである。高屈折率層12の1つの面内方向での面内屈折率 $n_1$ は、同じ面内方向での低屈折率層14の面内屈折率 $n_2$ より大きい。層12、14間のそれぞれの境界での屈折率差によって、入射光の一部が反射される。多層フィルム16の透過特性及び反射特性は、層12、14間の屈折率差によって生じる光のコヒーレント干渉及び層12、14の厚さに基づく。実効屈折率(又は垂直入射の場合の面内屈折率)が、層12、14間で異なる場合、隣接層12、14間の界面は、反射面を形成する。反射面の反射能は、層12、14の実効屈折率の差の二乗(例えば、 $(n_1 - n_2)^2$ )に依存する。層12、14間の屈折率差を増大させることによって、改善された屈折力(より高い反射率)、より薄いフィルム(より薄い又はより少ない層)、及びより広い帯域幅性能を達成することができる。代表的実施形態における1つの面内方向での屈折率差は、少なくとも約0.05、好ましくは約0.10超、より好ましくは約0.15超、更により好ましくは約0.20超である。

30

40

【0024】

一実施形態では、層12、14の材料は、本来的に異なる屈折率を有する。別の実施形態では、層12、14の材料の少なくとも1つが、応力誘発性複屈折の特性を有し、これにより、材料の屈折率( $n$ )が、延伸プロセスの影響を受けるようにする。多層フィルム16を一軸配向から二軸配向の範囲にわたって延伸することによって、異なる配向をした面偏光入射光に対して様々な反射率を有するフィルムを形成することができる。

【0025】

50

層の数は、通常、少なくとも 10、25、50、又は 100 である。好ましい実施形態では、多層フィルム 16 内の層の数は、フィルム厚、柔軟性、及び経済性の理由により、最小数の層を使用して所望の光学特質を達成するように選択される。偏光子及びミラーなどの反射性フィルムの場合、層の数は、好ましくは約 2、000 未満、より好ましくは約 1、000 未満、更により好ましくは約 750 未満である。いくつかの実施形態では、層の数は、少なくとも 150 又は 200 である。他の実施形態では、層の数は、少なくとも 250 である。

#### 【0026】

いくつかの実施形態では、多層ポリマーフィルムは、任意の追加の非光学層又は光学層を更に含む。追加の層 18 は、フィルム 16 内に配置されたポリマー層である。このような追加の層は、光学層 12、14 を損傷から保護し、共押出加工を補助し、かつ / 又は後処理機械特質を向上させる場合がある。追加の層 18 は、多くの場合、光学層 12、14 よりも厚い。追加の (例えば、スキン) 層 18 の厚さは、通常は、個々の光学層 12、14 の厚さの少なくとも 2 倍、好ましくは少なくとも 4 倍、より好ましくは少なくとも 10 倍である。追加の層 18 の厚さは、特定の厚さを有する多層ポリマーフィルム 16 を製造するために変化し得る。結合層 (図示せず) は、非光学スキン層と光学層との間に存在してもよい。更に、トップコート (これも図示せず) をスキン層の上に配置してもよい。通常、1 つ以上の追加の層 18 は、光学層 12、14 によって透過、偏光かつ / 又は反射される光の少なくとも一部もまた、当該追加の層を通して伝わるように置かれる (即ち、追加の層は、光学層 12、14 を通って伝わる又は光学層 12、14 によって反射される光路内に置かれる)。

#### 【0027】

多層フィルム 16 の一実施形態は、低屈折率 / 高屈折率フィルム層の複数の対からなり、ここでは、それぞれの低屈折率 / 高屈折率層の対が、合わせて、反射するように設計された帯域の中心波長の 1 / 2 の光学的厚さを有する。このようなフィルムの積層体は、一般に 4 分の 1 波長積層体と呼ばれる。可視波長及び近赤外波長に対応する多層光学フィルムの場合、4 分の 1 波長積層体の設計は、約 0.5 マイクロメートル以下の平均厚さを有する多層積層体内のそれぞれの層 12、14 をもたらす。その他の代表的実施形態では、例えば、広帯域反射光学フィルムが所望される場合、異なる低屈折率 / 高屈折率層の対は、合わせて、異なる光学的厚さを有してよい。

#### 【0028】

非対称反射フィルム (不均衡二軸延伸から生じたフィルムなど) が、特定の応用には望ましい場合がある。その場合、例えば、可視スペクトル (約 380 ~ 750 nm) の帯域幅にわたって、又は可視スペクトルにわたってかつ近赤外 (例えば、約 380 ~ 850 nm) 内へ、1 つの延伸方向に沿った平均透過率は、望ましくは、例えば、約 50 % 未満であってよく、一方で、その他の延伸方向に沿った平均透過率は、望ましくは、例えば、約 20 % 未満であってよい。

#### 【0029】

多層光学フィルムは、また、反射偏光子として作用するように設計することもできる。多層反射偏光子を作製するための 1 つの方法は、多層積層体を一軸延伸することである。得られた反射偏光子は、光に対する高い反射率を有し、広範囲の入射角度に対して、第 1 の面内軸線 (通常は、延伸方向) と平行する偏光面を有し、同時に、光に対する低い反射率及び高い透過率を有し、広範囲の入射角度に対して、第 1 の面内軸線と直交する第 2 の面内軸線 (通常は、非延伸方向) と平行する偏光面を有する。それぞれのフィルムの 3 つの屈折率 ( $n_x$ 、 $n_y$ 、及び  $n_z$ ) を調節することによって、所望の偏光子挙動を得ることができる。例えば、米国特許第 5,882,774 号 (Jonza ら) を参照。

#### 【0030】

(複数の) 第 1 の光学層は、少なくとも 0.10、好ましくは少なくとも 0.15 の配向後に面内複屈折 ( $n_x - n_y$  の絶対値) を有する複屈折性ポリマーから調製される。いくつかの実施形態では、第 1 の光学層の複屈折は、0.20 以上である。延伸方向に平行

10

20

30

40

50



な平面内で偏光した 632.8 nm の光でのポリエステルの屈折率は、約 1.62 から約 1.87 の大きさまで増大することが可能である。例えば、ミラーフィルムとして利用されるものなど、他の種類の多層光学フィルムでは、面外複屈折特質が重要である。いくつかの実施形態では、平均面外複屈折は、少なくとも 0.10、少なくとも 0.15、又は少なくとも 0.20 である。

#### 【0031】

光学層 12、14 及び多層ポリマーフィルム 16 の任意の追加の層 18 は、通常、ポリエステルなどのポリマーで構成されている。ポリエステルは、カルボキシレート及びグリコールサブユニットを含み、カルボキシレートモノマー分子とグリコールモノマー分子とを反応させることによって生成される。それぞれのカルボキシレートモノマー分子は、2 つ以上のカルボン酸又はエステル官能基を有し、かつそれぞれのグリコールモノマー分子は、2 つ以上のヒドロキシ官能基を有する。カルボキシレートモノマー分子は、全て同一であってもよく、又は 2 つ以上の異なるタイプの分子であってもよい。グリコールモノマー分子についても同様である。ポリマー層又はフィルムの特質は、ポリエステルのモノマー分子における特定の選択によって異なる。

10

#### 【0032】

ポリエステル層のカルボキシレートサブユニットを形成する際に使用するのに好適なカルボキシレートモノマー分子としては、例えば、2,6-ナフタレンジカルボン酸及びその異性体、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビス-シクロ-オクタンジカルボン酸 (bi-cyclo-octane dicarboxylic acid)、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸及びその異性体、t-ブチルイソフタル酸、トリメリット酸、スルホン酸化イソフタル酸ナトリウム、4,4'-ビフェニルジカルボン酸及びその異性体、並びにメチル又はエチルエステルなど、これらの酸の低級アルキルエステルが挙げられる。用語「低級アルキル」は、本文中では C1 ~ C10 の直鎖又は分枝状アルキル基を指す。

20

#### 【0033】

ポリエステル層のグリコールサブユニットを形成するのに用いられる好適なグリコールモノマー分子としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及びその異性体、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリシクロデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール及びその異性体、ノルボルナンジオール、ビスシクロ-オクタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1,4-ベンゼンジメタノール及びその異性体、ビスフェノール A、1,8-ジヒドロキシビフェニル及びその異性体、並びに、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが挙げられる。

30

#### 【0034】

本発明の多層光学フィルムにおいて、複屈折性層として有用な例示的ポリマーは、ポリエチレンナフタレート (PEN) であり、例えば、ジカルボン酸ナフタレートをエチレングリコールと反応させることによって形成することができる。ポリエチレン 2,6-ナフタレン (PEN) は、複屈折性ポリマーとして選択される場合が多い。PEN は、大きな正の応力光係数を有し、延伸後に効果的に複屈折を保持し、可視範囲内でほとんど又は全く吸光度を有しない。PEN は、等方性状態において大きな屈折率も有する。偏光面が延伸方向に対して平行である場合、550 nm 波長の偏光入射光の、その屈折率は、約 1.64 から約 1.9 の大きさまで増大する。分子配向の増加によって、PEN の複屈折が増加する。分子配向は、材料をより高い延伸比まで延伸させ、他の延伸条件を固定することにより増大し得る。米国特許第 6,352,761 号 (Hebrink ら) 及び米国特許第 6,449,093 号 (Hebrink ら) に記載されるものなどの PEN のコポリマー (COPEN) は、それらの低温処理能力に特に有用であり、それらの熱的に不安定な第 2 のポリマーとの共押出適合性を高める。複屈折性ポリマーとして好適な他の半結晶性ポリエステルとしては、例えば、いずれも、その全体が参照により本明細書に援用される、米国特許第 6,449,093 (B2) 号 (Hebrink ら) 又は米国特許出願第 2

40

50

006/0084780号(Hebrinkら)に記載されるものなどの、ポリブチレン2,6-ナフタレート(PBN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、及びこれらのコポリマーが挙げられる。あるいは、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)は、別の有用な複屈折性ポリマーである。

#### 【0035】

多層光学フィルムの第2のポリマーは、第1の複屈折性ポリマーのガラス転移温度と適合性のあるガラス転移温度を有し、複屈折性ポリマーの等方性屈折率に類似する屈折率を有する多様なポリマーから形成することができる。光学フィルム、特に、第2のポリマー中で使用するのに好適な他のポリマーの例として、ビニルナフタレン、スチレン、無水マレイン酸、アクリレート、及びメタクリレートなどのモノマーから形成される、ビニルポリマー及びコポリマーが挙げられる。このようなポリマーの例として、ポリアクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)などのポリメタクリレート、及びアイソタクチック又はシンジオタクチックポリスチレンが挙げられる。他のポリマーとして、ポリスルホン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアミック酸、及びポリイミドなどの縮合ポリマーが挙げられる。加えて、第2のポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、フルオロポリマー、及びポリジメチルシロキサンホモポリマー及びコポリマー、並びにそれらの配合物から形成することができる。

10

#### 【0036】

特に第2のポリマーとして使用するのに好適な他の例示的なポリマーとしては、商品名CP71及びCP80でIneos Acrylics, Inc. (Wilmington, DE)から入手可能なものなどのポリメチルメタクリレート(PMMA)、又はPMMAよりも低いガラス転移温度を有する、ポリエチルメタクリレート(PEMA)のホモポリマーが挙げられる。追加の第2のポリマーとしては、75重量%のメチルメタクリレート(MMA)モノマー及び25重量%のエチルアクリレート(EA)モノマーから形成されるcoPMMA(商品名Perspex CP63でIneos Acrylics, Inc.から入手可能)、MMAコモノマー単位で形成されるcoPMMA及びn-ブチルメタクリレート(nBMA)コモノマー単位、又はPMMAとポリ(ビニリデンフルオリド)(PVDF)の配合物などのPMMAのコポリマー(coPMMA)が挙げられる。

20

#### 【0037】

特に第2のポリマーとして有用な、更に他の好適なポリマーは、ポリオレフィンコポリマー、例えば商品名Engage 8200でDupont Performance Elastomersから入手可能なポリ(エチレン-コ-オクテン)(PE-PO)、商品名Z9470でFina Oil and Chemical Co. (Dallas, TX)から入手可能なポリ(プロピレン-コ-エチレン)(PPPE)、並びにアタクチックポリプロピレン(aPP)及びアイソタクチックポリプロピレン(iPP)のコポリマーを含む。多層光学フィルムとしては、また、例えば第2のポリマー層において、商品名Bynel 4105でE. I. duPont de Nemours & Co., Inc. (Wilmington, DE)から入手可能なものなど、直鎖低密度ポリエチレン-g-無水マレイン酸(LLDPE-g-MA)などの官能化ポリオレフィンも挙げることができる。

30

40

#### 【0038】

少なくとも1つの複屈折性ポリマーを有する交互層において、第2のポリマーとして好適な好ましいポリマー組成物としては、PMMA、coPMMA、ポリジメチルシロキサンオキサミド系セグメント化コポリマー(SPOX)、PVDFなどのホモポリマー及びテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びビニリデンフルオリド(THV)に由来するものなどのコポリマーを含むフルオロポリマー、PVDF/PMMAの配合物、アクリレートコポリマー、スチレン、スチレンコポリマー、シリコンコポリマー、ポリカーボネート、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート配合物、ポリカーボネートとスチレン無水マレイン酸の配合物、並びに環状オレフィンコポリマーが挙げら

50

れる。

【0039】

多層光学フィルムを形成する際に使用されるポリマー組成物の選択は、反射される所望の帯域幅に依存する。複屈折性ポリマーと第2のポリマーとの屈折率差が大きいほど、より高い屈折力を形成し、したがって、反射帯域幅を増大させることができる。あるいは、追加の層を用いて、より高い屈折力を提供してよい。複屈折性層及び第2のポリマー層の好ましい組み合わせとして、例えば、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/フルオロエラストマー、SPS/フルオロエラストマー及びCoPEN/フルオロエラストマーを挙げてもよい。PEN/coPEN及びcoPEN/coPENの組み合わせは、国際公開第2010/059416号(Liuら)からも知られている。

10

【0040】

任意の結合層は、本発明の物品が屋外要素に曝露される間、フィルムの接着を支援し、長期安定性を提供するように、多層光学フィルム積層体16と非光学(例えば、スキン)層18(non-optical (e.g. skin layer) 18)との間に介在してよい。結合層の非限定例として、スルホン酸などの官能基との修飾を含むSPOX及びCoPET、PMMA/PVDF配合物、無水マレイン酸などの官能モノマーを有する修飾オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸又は酢酸ビニルが挙げられる。加えて、UV又は熱硬化性アクリレート、シリコン、エポキシ、シロキサン、及びウレタンアクリレートが、結合層として好適であり得る。結合層は、上記のようなUV吸収剤を任意で含有してよい。結合層は、従来の可塑剤、粘着付与剤、又はこれらの組み合わせを任意で含有してよい。結合層は、従来のフィルム形成技術を利用して塗布してよい。

20

【0041】

多層光学フィルムは、当該技術分野において記載されるような、屋外要素への曝露による多層光学フィルムの早期の劣化を防止するのに役立つ(例えば、耐久性のある)保護トップコートを任意で含んでもよい。

【0042】

いくつかの実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、多層光学フィルムに対して、十分な太陽光線保護、好ましくは機械的保護を提供する。このような実施形態では、多層光学フィルム物品には、多層光学フィルムと層ごとの自己集合によって堆積された複数の層との間の保護層が無い。

30

【0043】

多層光学フィルムがこのようなトップコートを含む実施形態について、以前は多層光学フィルムの「トップコート」であった層が、複数の自己組織化層が多層光学フィルム上に配置された後に中間層になることは、理解されている。このようなトップコートを、多層光学フィルムと層ごとの自己集合によって堆積された複数の層との間の保護層として特徴づけてもよい。

【0044】

(例えば、耐久性のある)保護トップコートは、ハードコートとも称し、摩耗耐性かつ衝撃耐性であり得、電磁放射線の選択された帯域幅を反射する主要機能に干渉しない。トップコート層は、以下の非限定例、PMMA/PVDF配合物、熱可塑性ポリウレタン、硬化性ポリウレタン、CoPET、環状オレフィンコポリマー(COC)、フルオロポリマー及びPVDF、ETFE、FEP、及びTHVなどのそれらのコポリマー、熱可塑性及び硬化性アクリレート、架橋アクリレート、架橋ウレタンアクリレート、架橋ウレタン、硬化性又は架橋ポリエポキシド、並びにSPOXのうちの1つ以上を含んでもよい。また、剥離性ポリプロピレンコポリマースキンを用いてもよい。あるいは、シランシリカゾルコポリマーハードコーティングを、耐久性のあるトップコートとして塗布し、耐スクラッチ性を向上させることができる。

40

50

## 【 0 0 4 5 】

トップコートの厚さは、ベールの法則によって計算されるような特定波長における光学密度目標に依存する。いくつかの実施形態では、トップコートは、380nmにおいて3.5超、390nmにおいて1.7超、かつ400nmにおいて0.5超の光学密度を有する。

## 【 0 0 4 6 】

多層光学フィルム及び／又は非光学スキン層及び／又はトップコートは、UV吸収剤(UVA)、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、酸化防止剤、及びこれらの組み合わせなどの様々な添加剤を含み得る。

## 【 0 0 4 7 】

UV吸収剤などのUV安定剤は、光誘起劣化の物理的及び化学的プロセスに介入し得る化学化合物である。したがって、紫外線によるポリマーの光酸化は、UV吸収剤を含有する保護層を使用して、紫外光を効果的にブロックすることによって防止することができる。本発明の目的で、光安定剤として好適なUV安定剤は、180～400nmの波長領域において紫外光の少なくとも70%、好ましくは80%、特に好ましくは90%超を吸収する、赤方偏移UV吸収剤(RUVA)である。RUVAは、それらがポリマーにおいて高溶解性であり、高吸収性であり、光持続性であって、保護層を形成するための押出プロセスの200～300の温度範囲において熱安定性である場合に好適である。UVAは、また、それらが、UV硬化、線硬化、電子ビーム硬化、又は熱硬化プロセスによって、保護コーティング層を形成するように、モノマー共重合可能であると、極めて好適であり得る。

## 【 0 0 4 8 】

RUVAは、長波UV領域におけるスペクトル範囲を強化し、このようなUV吸収剤が、ポリエステルを黄変させ得る高波長紫外光をブロックできるようにする。通常の保護層の厚さは、0.5～15ミル(0.01～0.38mm)であり、2～10%のRUVA荷重レベルを含む。最も効果的なRUVAの1つは、ベンゾトリアゾール化合物、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3- -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾ-トリアゾール(CGL-0139)である。他の好ましいベンゾトリアゾールとしては、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ- -クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾチアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3- -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールが挙げられる。更に好ましいRUVAとしては、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシ(hekyloxy)-フェノールが挙げられる。代表的なUVAとしては、商品名Tinuvin 1577、Tinuvin 900、及びTinuvin 777でCiba Specialty Chemicals Corporation(Tarrytown, NY)から入手可能なものが挙げられる。加えて、UVAは、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)及び酸化防止剤と組み合わせて使用することができる。代表的なHALSとしては、商品名Chimassorb 944及びTinuvin 123でCiba Specialty Chemicals Corporation(Tarrytown, NY)から入手可能なものが挙げられる。代表的な酸化防止剤としては、これもまたCiba Specialty Chemicals Corporation(Tarrytown, NY)から入手可能な、Irganox 1010、及びUlt ranox 626が挙げられる。

## 【 0 0 4 9 】

多層光学フィルム及び／又は非光学スキン層及び／又はトップコートは、遮光添加剤又

10

20

30

40

50

は散乱添加剤として、非色素性酸化亜鉛及び酸化チタンなどの無機酸化物ナノ粒子を含み得る。例えば、ナノスケール粒子をポリマー又はコーティング基材中に分散させて、紫外線による劣化を最小限にすることができる。ナノスケール粒子は、有害な紫外線を散乱又は吸収すると同時に可視光に対して透過的であることにより、熱可塑性樹脂に対する損傷を低減する。このような無機酸化物ナノ粒子の濃度は、通常、5、4、3、2、又は1重量%未満である。更に、複数の層ごとに自己集合された層は、紫外線を反射することによって、紫外線による劣化を最小限にすることができるため、いくつかの実施形態では、多層光学フィルム（（複数の）任意の層を含む）（（inclusive of the optional layer(s)））は、無機酸化物粒子を含まない。

#### 【0050】

多層光学フィルムの両方の主要表面の上のUV保護トップコート及び/又はスキン層を含むことは、本開示の範囲内である。いくつかの実施形態では、UV保護トップコート及び/又はスキン層を、多層光学フィルムと層ごとの自己集合によって堆積された複数の層との間のみに、又は、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層として反対面の上に有することが望ましい場合もある。

#### 【0051】

任意のUV保護ハードコートは、米国特許第7,153,588号(McManら)、及びPCT出願PCT/US2013/031249号(Clearら)に記載されたものを含む、当該技術分野において既知の技術により、提供し得る。更なるハードコートとしては、例えば、商品名「PERMANEW」でCalifornia Hard Coat(San Diego, CA)から、並びに商品名「AS4000」、「AS4700」、及びUVHC-3000でMomentive Performance Materials(Albany, NY)から入手可能なシリカ充填シロキサンが挙げられる。代表的なアクリルUV保護ハードコートは、例えば、商品名「UVT610(GEN IV)」及び「UVT200」でRed Spot Paint & Varnish Company(Evansville, IN)から入手可能である。代表的なUV保護アクリルハードコートは、例えば、PCT出願PCT/US2013/031249号(2013年3月14日出願)において開示されている。ハードコートの使用によって、例えば、屋外要素への曝露による物品の早期の劣化を低減又は防止することができる。ハードコートは、概して、摩耗耐性及び衝撃耐性であり、電磁放射線の選択された帯域幅を反射する主要な機能に干渉しない。

#### 【0052】

いくつかの好ましい実施形態では、多層光学フィルムは、4分の1波長フィルム積層体を含む、又は4分の1波長フィルム積層体からなる。この場合、スペクトルの制御には、フィルム積層体の層厚プロファイルの制御が必要である。空中の広範囲の角度にわたって可視光を反射する必要があるものなどの広帯域スペクトルでは、層がポリマーである場合、依然として多数の層が必要になるが、これは、無機フィルムに比べてポリマーフィルムで達成できる屈折率差が比較的小さいためである。そのようなフィルムの層厚プロファイルは、顕微鏡技術で得られる層プロファイル情報と組み合わせて、参照により本明細書に援用される米国特許第6,783,349号(Neavinら)において教示される軸棒器具を使用して、向上したスペクトル特性を提供するように調整することができる。

#### 【0053】

スペクトルを制御する他の技術としては、1)例えば原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡、又は走査型電子顕微鏡などの層厚測定ツールからの、製造中の時宜を得た層厚プロファイルフィードバック、2)所望の層厚プロファイルを生成するための光学モデリング、及び3)測定された層プロファイルと所望の層プロファイルとの差に基づく、繰り返す軸棒調整が、挙げられる。

#### 【0054】

層厚プロファイル制御の基本プロセスは、目標層厚プロファイルと測定された層プロファイルとの差に基づく軸棒ゾーン出力設定の調整を含む。所定のフィードバック領域に

10

20

30

40

50

おける層厚値の調整に必要な軸棒出力の増加は、まず、そのヒーターゾーンにおいて生じる層に関して得られる厚さ変化の1ナノメートル当たりの入熱のワット数に換算して較正することができる。スペクトルの細かい制御は、275層に対して24個の軸棒ゾーンを使用して可能である。較正後に、目標プロファイルと測定プロファイルが一旦与えられると、必要な出力調整を計算することができる。この手順は、2つのプロファイルが収束するまで繰り返される。

#### 【0055】

UV反射体の層厚プロファイル（層厚値）は、例えば、第1の（最も薄い）光学層が、340nmの光について約1/4波長の光学的厚さ（物理的厚さの屈折率倍）を有するように調整され、420nmの光について約1/4波長の厚さの光学的厚さになるように調整され得る最も厚い層に進むことにより、およそその線状プロファイルに調整され得る。

10

#### 【0056】

制御されたスペクトルを有する多層光学フィルムを提供するこのような技術のいずれかを使用することにより、様々な多層光学フィルムを作製することができる。

#### 【0057】

いくつかの実施形態では、多層光学フィルムを、UV反射多層光学フィルム（本明細書において、UV反射体又はUVミラーとも称する）として特徴づけることができる。UV反射多層光学フィルムは、290nm～400nmの範囲の帯域幅について、少なくとも50、60、70、80、又は90%の、垂直入射時の反射率を有するフィルムを指す。いくつかの実施形態では、290nm～400nmの範囲の帯域幅についての垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、94、95、96、97、又は98%である。UV反射多層光学フィルムは、可視光に対して低い反射率及び高い透過率を有し得る。例えば、可視光の透過率は、少なくとも85%、又は90%であり得る。

20

#### 【0058】

（商品名「EASTAPAK 7452」でEastman Chemical（Kingsport, TN）から得られる）PETポリエチレンテレフタレート（「PET」）の第1の光学層と、（商品名「PERSPEX CP63」でPlaskolite（Columbus, OH）から得られる）75重量%のメチルメタクリレート及び25重量%のエチルアクリレートのc o P M M Aの第2の光学層と、から、1つの例示的なUV反射体を製造し得る。

30

#### 【0059】

PETとc o P M M Aを、多層ポリマー溶融マニホールドを通して共押出して、550光学層の積層体を形成することができる。このUV反射体の層厚プロファイル（層厚値）は、第1の（最も薄い）光学層が、300nmの光について約1/4波長の光学的厚さ（物理的厚さの屈折率倍）を有するように調整され、400nmの光について約1/4波長の厚さの光学的厚さになるように調整され得る最も厚い層に進むことにより、およそその線状プロファイルに調整され得る。そのようなフィルムの層厚プロファイルは、原子間力顕微鏡技術で得られる層プロファイル情報と組み合わせて、軸棒器具を使用して、前述したように、向上したスペクトル特性を提供するように調整することができる。

40

#### 【0060】

一実施形態において、UV反射多層光学フィルムは、これらの保護スキン層に配合された、62重量%のP M M A（Plaskolite製のCP82）、35重量%のP V D F（Dyneon 6008）、及び（商品名「TINUVIN 1577 UVA」でCiba Specialty Chemicals Corporation（Tarryton, NY）から得られる）3重量%のUV吸収剤の配合物を含む非光学保護スキン層を更に含む。この多層共押出溶融流を、1分間当たり5.4メートルで冷却ロール上に流し込み、約500マイクロメートル（20ミル）の厚さの多層キャストウェブを形成することができる。次に、この多層キャストウェブを95℃にて約10秒間にわたって予熱し、3.5×3.7の延伸比にて二軸配向することができる。配向された多層フィルムを、225℃で10秒間、更に加熱し、PET層の結晶化度を高めることができる。

50

## 【0061】

このようなUV反射多層光学フィルム（非光学保護フィルムを含む）は、Lambda 950分光光度計で測定できるように、290～400nmの帯域幅にわたって2パーセント未満の紫外光を透過する。

## 【0062】

別の実施形態では、多層光学フィルムを、UV - 青色反射多層光学フィルム（即ち、UV - 青色反射体又はUV - 青色ミラー）として特徴づけることができる。UV - 青色反射多層光学フィルムは、350nm～490nmの範囲の帯域幅について、少なくとも50、60、70、80、又は90%の垂直入射時の反射率を有するフィルムを指す。いくつかの実施形態では、350nm～490nmの範囲の帯域幅についての垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、94、95、96、又は97%である。UV - 青色反射多層光学フィルムは、500nm超の波長を有する可視光に対して低い反射率及び高い透過率を有し得る。例えば、500nm超の波長を有する可視光の透過率は、少なくとも85%又は90%であり得る。

10

## 【0063】

1つの例示的UV - 青色反射体は、前述したように、PET及びc o P M M Aの第1の光学層から製造することができ、多層ポリマー溶融マニホールドを通して共押出して、550の光学層の積層体を形成することができる。この青色光反射体の層厚プロファイル（層厚値）は、第1の（最も薄い）光学層が380nmの光に対して約1/4波長の光学的厚さ（物理的厚さの屈折率倍）を有するように調整され、500nmの光に対して約1/4波長の厚さの光学的厚さになるように調整された最も厚い層に進むことにより、ほぼ線状のプロファイルとなるように調整された。そのようなフィルムの層厚プロファイルは、原子間力顕微鏡技術で得られる層プロファイル情報と組み合わせて、米国特許第6,783,349号（Neavinら）において報告される軸棒器具を使用して、向上したスペクトル特性を提供するように調整した。これら光学層に加えて、（商品名「PERSPEX PCP82」でPlaskoliteから得られる）62重量%のポリメチルメタクリレート（「PMMA」と、（商品名「DYNEON 6008」でDYNEON（Oakdale, MN）から得られる）35重量%のポリフッ化ビニリデンPVDFと、（商品名「TINUVIN 1577 UVA」でBASF（Florham Park, NJ）から得られる）3重量%のUV吸収剤との配合物を含む非光学保護スキン層を、これら保護スキン層に配合した。この多層共押出溶融流を、1分間当たり4.3メートルで冷却ロール上に流し込み、約625マイクロメートル（25ミル）の厚さの多層キャストウェブを形成した。次いで、多層キャストウェブを95で約10秒間予熱し、3.5×3.7の延伸比で二軸配向した。配向された多層フィルムを、225で10秒間、更に加熱し、PET層の結晶化度を高めた。UV - 青色反射多層光学フィルムを分光光度計（「LAMBDA 950」）により測定し、350nm～490nmの帯域幅にわたって3パーセント未満のUV - 青色光を透過すると判定された。

20

30

## 【0064】

別の実施形態では、多層光学フィルムを、近赤外反射多層光学フィルム（即ち、近赤外反射体又は近赤外ミラー）として特徴づけることができる。近赤外反射多層光学フィルムは、870nm～1100nmの範囲の帯域幅について、少なくとも50、60、70、80、又は90%の垂直入射時の反射率を有するフィルムを指す。いくつかの実施形態では、870nm～1100nmの範囲の帯域幅についての垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、又は94%である。いくつかの実施形態では、フィルムは、この同じ近赤外反射率を45度の角度で示す。近赤外反射多層光学フィルムは、可視光に対して、低い反射率と高い透過率を有し得る。例えば、可視光の透過率は、少なくとも85%、86%、87%、又は88%であり得る。

40

## 【0065】

1つの例示的な近赤外反射多層光学フィルムは、PET及びc o P M M Aを、多層ポリマー溶融マニホールドを通して共押出しすることにより製造し、複屈折性層と第2のポリ

50

マー層との224の交互層を有する多層溶融流を形成することができる。加えて、一対の非光学PET層を、保護スキン層として、光学層積層体のいずれかの側面上に共押出することができる。この多層共押出溶融流を、1分間当たり22メートルで冷却ロール上に流し込み、多層キャストウェブを約700マイクロメートルの厚さの総厚に、光学層積層体の厚さを約233マイクロメートルに、形成することができる。次に、 $3.8 \times 3.8$ の延伸比に対して二軸配向とする前に、多層キャストウェブをテンターオープンにおいて、105で10秒間加熱することができる。配向された多層フィルムを、225まで10秒間、更に加熱し、PET層の結晶化度を高めることができる。

#### 【0066】

フィルムに対する法線角度(normal angle)における875~1100nmの帯域幅にわたって、このフィルムの平均反射率は、94%である。45度の角度において、平均反射率は、850~1150nmの帯域幅にわたって96%である。透過光では、このフィルムは、法線角度において透明な外観を有することができ、法線角度から45~60度外れて透明な外観を有することができる。このフィルムは、400~700nmの可視光波長にわたって88%の光透過率を有する。

#### 【0067】

他の実施形態では、単一多層光学フィルムは、複数の帯域幅を反射することができ、広帯域反射体と見なしてもよい。例えば、多層光学フィルムは、可視及び近赤外反射多層光学フィルムであってもよい。よって、このような多層光学フィルムは、可視及び近赤外帯域幅の両方で高い反射率を有する。可視光反射多層光学フィルム(例えば、可視反射体又は可視ミラー)は、400nm~700nmの範囲の帯域幅について、少なくとも50、60、70、80、又は90%の垂直入射時の反射率を有するフィルムを指す。いくつかの実施形態では、400nm~700nmの範囲の帯域幅についての垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、94、95、96、97、又は98%である。このような広帯域反射体の近赤外反射率特質は、前述の通りである。

#### 【0068】

1つの例示的な可視及び近赤外反射多層光学フィルムは、ポリエチレンナフタレート(PEN)から形成される第1の光学層、及び商品名「VO44」でArkema Inc. (Philadelphia, PA)から販売されているポリメチルメタクリレート(PMMA)から形成される第2の光学層により製造することができる。本実施形態では、ポリエチレン2,6ナフタレート(PEN)を、以下の量の原材料を入れたバッチ反応器で合成することができる: 2,6ジメチルナフタレンジカルボキシレート(136kg)、エチレングリコール(73kg)、酢酸マンガン(II)(27g)、酢酸コバルト(II)(27g)、及び酢酸アンチモン(III)(48g)。1520トル又は $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  (2atm.) (0.2MPa)の圧力の下、この混合物は、メタノール(エステル交換反応の副生成物)を除去しつつ、254まで、加熱することができる。35kgのメタノールを除去後、反応器に49グラムのトリエチルホスホノアセテートを充填し、290まで加熱しながら、圧力を徐々に( $131 \text{ N/m}^2$ ) (1トル) (0.1kPa)まで下げることができる。0.48dL/gの固有粘度(60/40重量%のフェノール/o-ジクロロベンゼンで測定して)を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生成物であるエチレングリコールを連続的に除去することができる。多層ポリマー溶解マニホールドを通してPEN及びPMMAを共押出し、第1の光学層と第2の光学層との550の交互層を有する多層溶解流を形成することができる。第1の光学層及び第2の光学層に加えて、同様にPENで構成される一対の非光学層を、光学層積層体のいずれかの側面上の保護スキン層として共押出することができる。この多層共押出溶解流は、1分間当たり22メートルで冷却ロール上に流し込み、多層キャストウェブを約1075マイクロメートル(43ミル)厚に形成することができる。次に、 $3.8 \times 3.8$ の延伸比に対して二軸配向とする前に、多層キャストウェブを、テンターオープンにおいて、145で10秒間、加熱することができる。配向された多層フィルムを、225まで10秒間、更に加熱し、PEN層の結晶化度を高めることができる。この多層フィルムの平均

10

20

30

40

50



反射率は、400～1250nmの帯域幅にわたって98.5%である。

【0069】

更に他の実施形態では、多層光学フィルムは、当該技術分野で既知であるような、反射偏光子である。(例えば、米国特許第6,352,761号(Hebrinkら)及び米国特許第7,345,137号(Hebrinkら)を参照)。

【0070】

一実施形態において、多層反射偏光子フィルムを、カルボキシレートとしての100mol%のナフタレンジカルボキシレート及びジオールとしての100mol%のエチレングリコールからなるポリエチレンナフタレートから形成された第1の光学層で構築することができる。第2の光学層は、カルボキシレートとしての55mol%のナフタレンジカルボキシレート及び45mol%のテレフタレート、並びにグリコールとしての95.8mol%のエチレングリコール、4mol%のヘキサンジオール、及び0.2mol%のトリメチロールプロパンからなるコポリエチレンナフタレートから形成することができる。第1の光学層を形成するためのポリエチレンナフタレートを、以下の量の原材料を入れたバッチ反応器で合成することができる: 136kgのジメチルナフタレンジカルボキシレート、73kgのエチレングリコール、27gの酢酸マンガ、27gの酢酸コバルト、及び48gの三酢酸アンチモン。2atm(0.2MPa)の圧力の下、この混合物は、エステル交換反応の副生成物であるメタノールを除去しつつ、254℃まで加熱することができる。35kgのメタノールを除去後、反応器に49gのトリエチルホスホノアセテートを充填し、290℃まで加熱しながら、圧力を徐々に1トル(0.1kPa)まで下げた。60/40重量%のフェノール/ジクロロベンゼンで測定して、0.48の固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生成物であるエチレングリコールを連続的に除去することができる。第2の光学層を形成するために使用されるコポリエチレンナフタレートを、以下の量の原材料を入れたバッチ反応器で合成することができる: 88.5kgのジメチルナフタレンジカルボキシレート、57.5kgのジメチルテレフタレート、81kgのエチレングリコール、4.7kgのヘキサンジオール、29gの酢酸コバルト、29gの酢酸亜鉛、239gのトリメチロールプロパン、及び51gの三酢酸アンチモン。2atm(0.2MPa)の圧力の下、この混合物は、エステル交換反応の副生成物であるメタノールを除去しつつ、254℃まで加熱することができる。39.6kgのメタノールを除去後、反応器に56gのトリエチルホスホノアセテートを充填し、次いで290℃まで加熱しながら、圧力を徐々に1トル(0.1kPa)まで下げた。60/40重量%のフェノール/ジクロロベンゼンで測定して、0.54の固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生成物であるエチレングリコールを連続的に取り除いた。次いで、これらのCOPENは、多層ダイマニホールドを通して共押出されて、第1の光学層と第2の光学層との839の交互層により多層フィルムを形成することができる。この特定の多層反射フィルムは、また、第2の光学層と同じコポリエチレンナフタレートを含み得る、内部保護層及び外部保護層を含有する。このキャストフィルムは、次いで、163℃に加熱された後、6:1の延伸で一軸配向され、厚さおよそ125mmの反射偏光子フィルムを作製することができる。この反射偏光子がLCDディスプレイ内に置かれると、LCDディスプレイの輝度は、56%高くなり、これは、1.56の「ゲイン」に相関する。LCDディスプレイ輝度の向上は、ゲインとして測定され、ゲインは、輝度強化フィルムを有するLCDディスプレイの輝度対輝度強化フィルムを有しないLCDディスプレイの輝度の比率である。通常、ディスプレイ輝度は、LS-100又はLS-110輝度計(Konica Minoltaから入手可能)で測定された。

【0071】

別の反射偏光フィルムは、ポリエチレンナフタレートから形成された第1の光学層と、米国特許第7,345,137号(Hebrinkら)の実施例10に記載されているような、「SA115」の商標名でEastman Chemicalから市販されている、脂環式ポリエステル/ポリカーボネート配合物から形成された第2の光学層と、により

構築してもよい。

【0072】

更に他の実施形態では、図2Aで例示したように、多層光学フィルム積層体は、130A及び130Bの少なくとも2つ、又はそれ以上の、例えば、反射帯域が異なり、反射帯域を広くするために積層された多層光学フィルムミラーの組み合わせを含んでもよい。例えば、前述したような多層光学フィルム可視反射体を、UV、UV-青色、及び/又は近赤外反射体と組み合わせることができる。当業者が理解するように、他の様々な組み合わせを作ってもよい。

【0073】

層ごとの自己集合によって堆積された複数の層は、多層光学フィルムの主要表面上に配置される。層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、一般に「層ごとの自己集合プロセス(layer-by-layer self-assembly process)」と称するプロセスで加えられた少なくとも2つの層を含む。このプロセスは、静電的に逆帯電した高分子電解質のフィルム又はコーティングを組織化するために一般的に使用されるが、水素結合供与体/受容体、金属イオン/配位子、及び共有結合部分など他の官能基性は、フィルム組織化の原動力となり得る。通常、この堆積プロセスは、表面電荷を有する(例えば、多層光学フィルム)基材を、一連の溶液、又は液槽に曝露することを伴う。このことは、基材の液槽への浸漬(ディップコーティングとも称する)、噴霧、スピコーティング、ロールコーティング、インクジェット印刷などにより達成することができる。基材と反対の電荷を有する第1のポリイオン(例えば、槽)溶液に曝露すると、結果的に、基材表面付近の荷電種は、迅速に吸着し、濃度勾配を確立し、かつより多くの高分子電解質をバルク溶液から表面に引き付けることになる。十分な層が発達して、下にある電荷を覆い、基材表面の実効電荷を逆転させるまで、更に吸着は発生する。物質移動と吸着が発生するように、この曝露の時間は、通常、およそ数分である。次いで、基材を、第1のポリイオン(例えば、槽)溶液から取り出し、一連のすすぎ水槽に曝露して、物理的に絡みついた、又は緩く結合した高分子電解質を全て除去する。これらのすすぎ(例えば、槽)溶液に続いて、次に、基材を、第1のポリイオン(例えば、槽)溶液と反対の電荷を有する第2のポリイオン(例えば、槽)溶液に曝露する。基材の表面電荷は、第2の(例えば、槽)溶液と反対であるため、再度、吸着が発生する。第2のポリイオン(例えば、槽)溶液に曝露し続けると、結果的に基材の表面電荷が逆転する。続いてすすぎを行い、サイクルを完了することができる。この工程の流れは、本明細書で堆積物の「二重層」とも称する一対の層を蓄積すると言われており、所望の通りに繰り返して、更なる層の対を基材に追加することができる。

【0074】

好適なプロセスのいくつかの例として、Krogmanらの米国特許第8,234,998号、Hammond-Cunninghamらの米国特許出願公開第2011/0064936号、及びNogueiraらの米国特許第8,313,798号に記載されているものが挙げられる。StratoSequence VI(nanoStrata Inc., Tallahassee, FL)ディップコーティングロボットを使用して、更なる層単位ディップコーティングを行うことができる。

【0075】

低屈折率層と高屈折率層とが交互になっている多層光学フィルムとは対照的に、自己組織化層の場合、複数の二重層は、通常、低屈折率又は高屈折率積層体を形成する。次いで、低屈折率積層体と、高屈折率積層体が交互になる。

【0076】

例えば、図1Bを参照すると、高屈折率積層体111は、ポリカチオンとして $\text{TiO}_2$ などの高屈折率無機酸化物ナノ粒子を含む112と、PSSなどのポリマーポリアニオンである113との二重層を含んでもよい。図1Bにおいて、例示的な高屈折率積層体111は、8つの交互二重層を含む。低屈折率積層体115は、ポリアニオンとして $\text{SiO}_2$ などの低屈折率無機酸化物ナノ粒子を含む116と、PDACなどのポリマーポリカチオ

ンである 117 との二重層を含んでもよい。図 1B において、例示的な低屈折率積層体 115 は、4 つの交互二重層を含む。それぞれの積層体は、複数のポリマー - 無機酸化物二重層を含む高屈折率層又は低屈折率層として特徴づけることができる。

#### 【0077】

いくつかの実施形態では、二重層の厚さ、積層体毎の二重層の数、積層体の数、及びそれぞれの積層体の厚さは、自己組織化層の最小総厚及び / 又は層単位堆積工程の最小数を使用して、所望の光学特質を達成するように選択される。このような実施形態では、それぞれの二重層の厚さは、通常、約 1 nm ~ 100 nm の範囲である。このような実施形態では、積層体毎の二重層の数は、通常、約 1 ~ 200 の範囲である。このような実施形態では、積層体の数は、通常、1、2、3、又は 4 であり、かつ 20、19、18、17、又は 15 以下である。このような実施形態では、積層体の厚さは、通常、少なくとも 25 nm、35 nm、45 nm、55 nm、65 nm、75 nm、又は 85 nm であり、かつ 300 nm、250 nm、200 nm、又は 150 nm 以下である。他の実施形態では、二重層の数は、機械的耐久性と組み合わせて所望の透過率を達成するように選択される。本実施形態において、二重層の厚さ及び二重層の数は、最大値に近づいてもよい。更に、本実施形態は、本実施形態が適用された多層光学フィルムに合った屈折率であり得る、低屈折率又は高屈折率の単一積層体を利用してもよい。

10

#### 【0078】

層ごとの自己集合を、交互ポリマー - ポリマー層及び交互無機ナノ粒子 - 無機ナノ粒子層を堆積するために利用してもよいが、好ましい実施形態において、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、複数の交互ポリマー - 無機ナノ粒子層を含む。

20

#### 【0079】

一对の強高分子電解質は、通常、ポリマー - 無機ナノ粒子層のポリマーとして利用される。例えば、ポリ(ナトリウム 4 - スチレンスルホネート)(SPS)は、通常、正に荷電したカチオン層としてのポリ(ジメチルジアリルアンモニウムクロリド(dimethyldiallylammonium chloride)(PDAC))と組み合わせて、負に荷電したアニオン層で利用される。

#### 【0080】

PDAC と SPS が、最も重層化された層単位材料の組み合わせの 1 つであることが知られているが(is known it be)、当該技術分野で知られているように、他の高分子電解質を使用してもよい。他の好適なポリカチオンポリマーは、直鎖及び分枝状ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アリルアミン塩酸塩)、ポリビニルアミン、キトサン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアミドアミン、及びポリ(ビニルベンジルトリメチルアミン)(poly(vinylbenzyltriethylamine))を含むが、これらに限定されない。他の好適なポリアニオンポリマーは、ポリ(ビニル硫酸)、ポリ(ビニルスルホン酸)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)、硫酸デキストラン、ヘパリン、ヒアルロン酸、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、アルギネート、Nafion(登録商標)などのスルホン化テトラフルオロエチレン系フルオロポリマー、ポリ(ビニルリン酸)、ポリ(ビニルホスホン酸)、及びヘキサメタリン酸ナトリウムを含むが、これらに限定されない。

30

40

#### 【0081】

高分子電解質の分子量は、約 1,000 g / モル ~ 約 1,000,000 g / モルの範囲で変わり得る。いくつかの実施形態では、(例えば、SPS の)負に荷電したアニオン層の分子量(Mw)は、50,000 g / モル ~ 100,000 g / モルの範囲である。いくつかの実施形態では、(例えば、PDAC の)正に荷電したカチオン層の分子量(Mw)は、200,000 g / モル ~ 300,000 g / モルの範囲である。いくつかの実施形態では、高分子電解質の分子量の比は、3 : 1 ~ 4 : 1 で変わり得る。

#### 【0082】

交互ポリマー - 無機ナノ粒子層の無機ナノ粒子は、通常、少なくとも 1、2、3、4、又は 5 ナノメートル、かつ通常、80、90 又は 100 ナノメートル以下である平均一次

50

又は凝集物粒径を有する。乾燥自己組織化層のナノ粒子の平均粒径は、例えば、透過型電子顕微鏡法又は走査型電子顕微鏡法により測定できる。ナノ粒子懸濁液中のナノ粒子の平均粒径は、動的光散乱法により測定できる。「凝集物」は、電荷又は極性によりまとまってよく、かつより小さい要素に分解可能である、一次粒子間の弱い会合を指す。「一次粒径」は、単一の（非凝結、非凝集）粒子の平均直径を指す。本明細書で使用される場合、粒子に関する「凝結体」とは、得られた外表面積が個別の構成要素の計算された表面積の合計より有意に小さくてもよい、強く結合した、又は縮合した粒子を指す。例えば、共有結合、又は焼結若しくは複雑な物理的もつれから生じるものなどの凝結体をまとめる力は、強い力である。凝結したナノ粒子は、表面処理剤の塗布などにより、分離性の一次粒子などのより小さい要素に分解可能であるが、表面処理剤の凝結体への塗布は、単に表面処理された凝結体をもたらす。いくつかの実施形態では、大半のナノ粒子（すなわち、少なくとも50%）は、分離性の非凝結ナノ粒子として存在する。例えば、少なくとも70%、80%、又は90%のナノ粒子は、分離性の非凝結ナノ粒子として存在する。

10

#### 【0083】

いくつかの実施形態では、（例えば、シリカ）ナノ粒子は、比較的小さい平均粒径を有する。例えば、平均一次又は凝集物粒径は、30nm、又は25nm、又は20nm、又は15nm未満であってもよい。

#### 【0084】

無機ナノ粒子の濃度は、通常、乾燥低屈折率積層体、高屈折率積層体、又は自己組織化ポリマー-ナノ粒子層全体の、少なくとも30重量%である。無機ナノ粒子の濃度は、通常、約80、85、又は90重量%以下である。無機ナノ粒子の濃度は、熱重量分析など、当該技術分野において知られている方法で判定することができる。いくつかの実施形態では、乾燥低屈折率積層体、高屈折率積層体、又は自己組織化ポリマー-ナノ粒子層の全体は、少なくとも50、55、60、65、又は70重量%の無機ナノ粒子を含み、前述した反射率特質に加えて、より良い機械的耐久性と耐スクラッチ性を提供する。

20

#### 【0085】

いくつかの実施形態では、シリカなど、低屈折率積層体又は（or or）層ごとに自己集合されたトップコート層のナノ粒子は、1.50以下の屈折率を有する。低屈折率二重層又は積層体中で使用するナノ粒子は、シリカ（ジルコニア、アルミナ、セリア、酸化スズ（tin）（スズ（stannic））などの他の酸化物を使用できるが）、又はコアシェルナノ粒子などのナノ複合粒子を含むことができる。コア-シェルナノ粒子は、1種のオキシド（例えば、酸化鉄）又は金属（例えば、金又は銀）のコア、及び、コア上に堆積されているシリカのシェルを含むことができる。本明細書では、「シリカナノ粒子」は、シリカのみを含むナノ粒子、並びに表面にシリカを含むコアシェルナノ粒子を指す。しかし、特に、ナノ粒子が水性分散液の形態で提供されるとき、非修飾シリカナノ粒子が、一般的に、ナノ粒子表面上にヒドロキシル官能基又はシラノール官能基を含むことは、理解されている。シリカナノ粒子の水性分散液は、また、安定化されたアンモニウム又はナトリウムであり得る。シリカは、約pH 2の等電点を有するため、pH値2超で、より好ましくはpH値3以上で、層ごとの自己集合プロセスにおいて、ポリアニオンとして使用することができる。

30

40

#### 【0086】

水性媒体中の無機シリカゾルは、当該技術分野において周知であり、市販されている。水又は水-アルコール溶液中のシリカゾルは、「LUDOX」（E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE) 製）、「NYACOL」（Nyacol Co. (Ashland, MA) より入手可能）、又は「NALCO」（Nalco Chemical Co. (Oak Brook, IL) 製）などの商標名で市販されている。いくつかの有用なシリカゾルは、平均粒径が4ナノメートル（nm）～77nmであるシリカゾルとして入手可能なNALCO 1115、2326、1050、2327及び2329である。別の有用なシリカゾルは、平均粒径が20ナノメートルのシリカゾルとして入手可能なNALCO 1034aである。

50

1つの有用なシリカゾルは、平均粒径が5ナノメートルのシリカゾルとして入手可能なNALCO 2326である。好適なコロイド状シリカの更なる例が、米国特許第5,126,394号(Revisら)に記載されている。

#### 【0087】

特に、自己組織化層が多層光学フィルム用の耐久性のあるトップコートを提供する実施形態において、モンモリロナイト、ベントナイト、及びヘクトライトナノ粒子などのクレイ小板ナノ粒子を使用してもよい。クレイ小板を含有する層ごとに自己集合されたコーティングは、また、難燃性、酸素遮断性、水遮断性、及び耐腐食性を、コーティングされた基材に付与することができる。

#### 【0088】

いくつかの実施形態では、チタニア、ジルコニア、アルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、セリア、酸化亜鉛、酸化ランタン、酸化タンタル、それらの混合金属酸化物、及びこれらの混合物など、層ごとに自己集合された高屈折率二重層、積層体又は自己組織化されたトップコートのナノ粒子は、1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.90、1.95、2.00、2.05、2.10、2.15、2.20、2.25、2.30、2.35、2.40、2.45、2.50、2.55、2.60超の屈折率を有する。ジルコニアゾルは、商品名「Nalco 00SS008」でNalco Chemical Co.から、商品名「Buhler ジルコニアZ-WOゾル」でBuhler AG Uzwil (Switzerland)から、商標名NanoUse ZR(商標)でNissan Chemical America Corporationから、入手可能である。米国特許出願公開第2006/0148950号(Davidsonら)、及び米国特許第6,376,590号(Kolbら)に記載されているようなジルコニアナノ粒子も、調製できる。酸化アンチモン(RIおよそ1.9)によって被覆された酸化スズとジルコニアとの混合物を含むナノ粒子分散体は、商品名「HX-05M5」でNissan Chemical America Corporationから市販されている。酸化スズナノ粒子分散液(RIおよそ2.0)は、商品名「CX-S501M」でNissan Chemicals Corp.から市販されている。

#### 【0089】

いくつかの実施形態では、層ごとの自己集合された二重層、積層体、又はトップコートは、チタニアを含む。アナターゼ、ブルッカイト、ルチル、及び非晶質を含むチタニアの様々な形態を利用することができる。アナターゼチタニアナノ粒子(直径5~15nm)は、15重量%の水性懸濁物として、U.S. Research Nanomaterials(Houston, TX)から市販されている。強酸又は強塩基条件で分散したTiO<sub>2</sub>ゾルも、Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.から入手可能である。チタニアは、約pH 4~6の等電点を有するため、層ごとの自己集合においてポリアニオンとして、pH 6超で、好ましくはpH 7超で、より好ましくはpH 8超で、又は層ごとの自己集合においてポリカチオンとして、pH 4未満で、より好ましくはpH 3未満で、使用することができる。

#### 【0090】

当該技術分野において知られているように、様々な他の有機及び無機ナノ粒子の粒子を、自己組織化層の低屈折率層又は高屈折率層に使用することができ、その一部は、Kurtらの米国特許出願公開第2010/0290109号に記載されている。

#### 【0091】

多層無機層を形成する際に使用される無機材料の選択は、対象の反射帯域幅にかかっている。例えば、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、1/4波長積層体であり得、ここでスペクトルの制御は、高屈折率及び低屈折率の積層体の厚さを制御することによって、堆積された二重層の数を変えることによって、かつ/又は、液体(例えば、槽)溶液のpH及びイオン強度などの層ごとの自己集合プロセスの間の条件を変えることによって、達成される。層ごとの自己集合により堆積された複数の層が、低屈折率積層体と高

10

20

30

40

50

屈折率積層体との屈折率差を形成するために、通常、複屈折を利用しないことは、理解されている。

【0092】

層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、K u r t らの米国特許出願公開第2010/0290109号に記載されているような、4分の1波長ではない積層体であり得る。

【0093】

いくつかの好ましい実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、U V ミラー、青色ミラー、可視ミラー、近赤外ミラー、又はこれらの組み合わせとしても機能する。

10

【0094】

いくつかの実施形態では、図2Bで例示したように、多層光学フィルム130は、110A及び110Bの少なくとも2つ、又は例えば、反射帯域を広くするため反射帯域が異なる層ごとに自己集合された積層体の組み合わせを含んでもよい。例えば、前述したような多層光学フィルム可視反射体を、U V、青色、及び/又は近赤外反射体の層ごとに自己集合された積層体と組み合わせることができる。当業者が理解するように、他の様々な組み合わせを作ってもよい。

【0095】

層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、多層光学フィルムを補完する所望の帯域幅を反射するよう選択される。いくつかの実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、多層光学フィルムと同じ、電磁放射線の帯域幅の少なくとも一部分を反射する。例えば、図3を参照すると、層ごとの自己集合により堆積された複数の層を含むことにより、(例えば、可視光に対する)平均反射率を約10%から20、30、又は35%に上げることができる。

20

【0096】

他の実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、多層光学フィルムと異なる、電磁放射線の帯域幅の少なくとも一部分を反射する。

【0097】

太陽光、特に紫外線は、プラスチックの劣化を引き起こす恐れがあり、変色と光学的特質及び機械的特質の低下をもたらす。光酸化劣化の抑制は、長期耐久性が必須の屋外用途にとって重要である。ポリエチレンテレフタレートによる紫外光の吸収は、例えば、約360nmで開始し、320nm未満で著しく増加し、300nm未満で極めて顕著である。ポリエチレンナフタレートは、310~370nmの範囲で紫外光を強力に吸収し、約410nmまで拡大する吸収端を有し、352nmと337nmで生じる吸収極大点を有する。酸素の存在下で鎖開裂が起き、支配的光酸化生成物は、一酸化炭素、二酸化炭素、及びカルボン酸である。エステル基の直接光分解に加えて、酸化反応を考慮しなければならず、これは、同様に過酸化ラジカルにより二酸化炭素を生成する。よって、いくつかの好ましい実施形態では、層ごとの自己集合により堆積された複数の層は、U V ミラーとして機能し、ポリマー多層光学フィルムをU V による劣化から保護する。例えば、図4を参照すると、層ごとの自己集合により堆積された複数の層を含むことにより、(例えば、紫外光に対する)平均反射率を約35%から40、45、又は50%に上げることができる。更に別の実施形態において、層ごとの自己集合により堆積された複数の層を含むことにより、(例えば、290~400nmに対する)平均反射率を約15%から30、35、40、又は45%に上げることができる。

30

40

【0098】

紫外光による劣化に加えて、ポリマー(例えば、PEN(ポリエチレンナフタレート))は、波長範囲が400nm~490nmの青色光への曝露により劣化し得る。更に、400nm未満の光の99.99%を遮るU V フィルタを使用することにより保護されたPEN系のフィルムを曝露すると、青色光に曝露された時に劣化する。PENで製造された代表的なフィルムは、商品名「V I K U I T I E N H A N C E D S P E C U L A R R

50

EFLECTOR (ESR)」で 3M Company (St. Paul, MN) から入手可能な高反射多層光学ミラーフィルムである。青色光への曝露がある用途 (例えば、LED 点灯ディスプレイ及び高輝度表示光導体の高輝度化) で、高反射多層 PEN 系の光学ミラーフィルムを含む、本明細書に記載の UV 安定多層光学フィルムを使用することにより、劣化に対する保護を向上させることができる。本明細書に記載されたような青色ミラー (400 ~ 490 nm)、又は UV - 青色ミラー (350 ~ 490 nm) は、PEN 系のフィルム及び物品を保護するために使用することができる。

#### 【0099】

別の実施形態では、層ごとに自己集合された層は、多層光学フィルムに対する反射防止コーティングを提供することができる。これは、可視光の高透過率、即ち、少なくとも 85 % 又は 90 % の透過率を示す、偏光フィルム、窓用フィルム、及び IR ミラーフィルムなどの多層光学フィルムに、特に有用である。層ごとに自己集合された層を含むことにより、表面反射を低減することができ、よって、透過率を 1、2、3、4、又は 5 % 上げることができる。

#### 【0100】

反射防止フィルム及びコーティングが機能する物理的原理が知られている。AR フィルムは、正確な光学的厚さの交互の高屈折率及び低屈折率 (「RI」) ポリマー層から構成される場合が多い。可視光では、この厚さは、反射される光の波長の約 4 分の 1 である。人間の目は、550 nm 前後の光に最も敏感である。したがって、この光学範囲で反射光の量を最小限 (例えば 3 %、2 %、1 % 以下) に抑える形で、低屈折率及び高屈折率のコーティング厚を策定するのが望ましい。いくつかの実施形態では、本明細書に記載された反射防止コーティングを含むことにより、400 ~ 700 nm に対する平均 % 反射を少なくとも 1、2、3、又は 4 % 低減する。更に、550 nm の % 反射を、反射防止の層単位コーティングを含まない多層光学フィルムと比較して、少なくとも 1、2、3、又は 4 % 低減してもよい。反射防止コーティングは、1 / 4 波長の光学的厚さにおいて二重層を含有する SiO<sub>2</sub> をコーティングすることにより形成することができる。他の実施形態では、反射防止コーティングは、少なくとも 1 つの低屈折率二重層積層体及び少なくとも 1 つの高屈折率二重層積層体を含む。

#### 【0101】

更に別の実施形態において、層ごとに自己集合された層は、多層光学フィルムに耐久性のある保護トップコートを提供することができる。本実施形態において、層ごとに自己集合された積層体は、多層光学フィルムの屈折率に合った屈折率の、低屈折率又は高屈折率積層体を含んでもよい。機械的強度及び耐摩耗性が向上した層ごとに自己集合されたコーティングは、米国特許出願公開第 2012 / 0148829 号 (Krogman ら)、及び国際公開第 2012 / 112624 号 (Olmeijer ら) において教示されている。

#### 【0102】

層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を含む本明細書に記載された多層光学フィルムは、反射率特質によって、様々な使用に好適である。例えば、層ごとに自己集合された反射防止コーティング又は UV 保護層を含む反射偏光フィルムは、様々な液晶ディスプレイ (LCD) 及び発光ダイオードディスプレイ (LED) における使用に好適である。

#### 【0103】

UV、IR、及び可視ミラーを、建築用途、温室用途、太陽エネルギー用途、照明、窓割り製品、及び / 又は他の用途で使用してもよい。本開示の多層光学フィルム (即ち、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を含む) は、層ごとの自己集合によって堆積された複数の層を含まない多層光学フィルムと比較して、不燃性若しくは難燃性、向上した耐腐食性、防曇性、洗浄し易さ、自己洗浄機能、細菌、真菌、又はウイルスの増殖若しくは付着への耐性、及び / 又は向上した UV 安定度及び耐候安定度、及び / 又は耐スクラッチ性などの向上した機械的耐久性を含む利点を提供し得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 4 】

いくつかの実施形態では、本開示の多層光学フィルムを、例えば、屋根被覆、部分的屋根被覆、ファサード被覆、又はドーム被覆といった建築用途で使用してもよい。建築用途に使用される多層光学フィルムは、可視光を透過するが赤外線波長を反射するように設計されてもよく、建物内の熱負荷を減少させる透明被覆を可能にする。別の実施形態では、温室用途に使用される多層光学フィルムは、最大限の植物成長を可能にするためにUV波長を反射するように設計されてもよい。別の実施形態では、本開示の多層光学フィルムを、太陽エネルギー用途で使用してもよい。例えば、太陽エネルギー用途では、多層光学フィルムを、太陽電池、太陽集熱（加熱）、太陽光発電電池、集光型太陽光発電、又は集光型太陽熱発電用途に使用してもよい。別の実施形態では本開示の多層光学フィルムを、飛散防止ランブカバー又は反射体などの照明用途に使用してもよい。別の実施形態では、本開示の多層光学フィルムを、窓割り製品（即ち、例えば光が透過できるように設計された窓、扉、天窓、又はカーテンウォールなど、建物の開口部を埋める製品）に使用してもよい。別の実施形態では、本開示の多層光学フィルムを、商用グラフィックフィルム（例えば、広告板、建物の外観、標識、自動車、大量輸送機関などのためのフィルム）で使用してもよい。別の実施形態では、本開示の多層光学フィルムを、交通標識で使用してもよい。別の実施形態では、本開示の多層光学フィルムを、自動車用ラップフィルム又は塗料保護用フィルムで使用してもよい。

10

## 【 0 1 0 5 】

いくつかの好ましい実施形態では、本開示の多層光学フィルムは、太陽光発電システムの太陽電池の太陽光集光器用の広帯域反射体として利用されている。

20

## 【 0 1 0 6 】

例えば、参照することにより本明細書に援用される、米国特許出願公開第2009/0283144号（Hebrinkら）に記載されたように、図5は、太陽光集光ミラーとしての物品20の一般的な適用を示す。物品20は、太陽電池26に近接して位置付けられる自己組織化層110を有する多層光学フィルム130を含む。物品20は、太陽30から電磁放射線28を受ける。電磁放射線28の選択帯域幅32は、太陽電池26上に反射される。電磁放射線の所望されない帯域幅34は、物品20を通過し、太陽電池26上に反射されない。

30

## 【 0 1 0 7 】

図6は、パラボラ状の太陽光集光ミラー100の形態の発明の物品を示す、別の一般的な実施形態である。太陽50からの電磁放射線42は、パラボラ状の太陽光集光ミラー100によって受けとられる。好ましい帯域幅48は、太陽電池46上に反射されるが、電磁放射線の所望されない帯域幅44は、パラボラ状の太陽光集光ミラー100を通過し、太陽電池46上に反射されず、ここで太陽電池の動作効率を改変することができるであろう。物品の形状は、パラボラ状、又は例えば正弦曲線状などの他の湾曲形状を含んでよい。

## 【 0 1 0 8 】

例えば、参照することにより本明細書に援用される米国特許出願公開第2012/0011850号（Hebrinkら）に記載されたように、図7において、代表的な集光型太陽熱発電システム300が概略的に示される。集光型太陽熱発電システム300は、直達日射を広帯域反射体100から中空レシーバー330上に方向づけることが可能な天体追跡機構320に接続された広帯域反射体100を含む。伝熱流体は、ポンプ360によって、集光された太陽放射で加熱される中空レシーバー330を通過して循環する。次いで、加熱された伝熱流体は、発電機350（例えば、蒸気タービン）に向けられ、そこで熱エネルギーが電気エネルギーに変換される。別の実施形態では、伝熱流体は、発電機ではなく熱交換器に向けられてもよく、そこで、熱含量は、例えば、発電機を駆動する蒸気に変換される水などの液体媒体に伝達される。

40

## 【 0 1 0 9 】

図8において、別の代表的な集光型太陽熱発電システム400を概略的に示す。集光型

50



太陽熱発電システム 400 は、直達日射を広帯域反射体 100 から中空レシーバー 430 上に方向づけることが可能な天体追跡機構 420 に接続されたパラボラ状のトラフ型広帯域反射体 100 を含む。伝熱流体 440 は、ポンプ 460 によって、集光された太陽放射で加熱される中空レシーバー 430 を通って循環する。次いで、加熱された伝熱流体 440 は、加熱システム 450 に向けられ、そこで熱エネルギーは、電気エネルギーに変換される。

#### 【0110】

中空レシーバーは、透明又は半透明であってもよく、かつ、通常、広帯域反射体によって、中空レシーバー上に向けられた光及び熱に耐えられる材料（例えば、金属又はガラス）で製造されなければならない。代表的な伝熱流体としては、選択され、通常、用途の要件及び費用によって決定される、水、水/グリコール混合物、食塩水、溶融塩、及び油が挙げられる。中空レシーバーは、外部透明（例えば、ガラス）管の内部に配置された、太陽熱吸収材料でコーティングされた内部管を含むことが多いが、他の構成を使用することもできる。いくつかの実施形態では、太陽熱吸収中空レシーバーを通して流れる、加熱された伝熱流体は、熱を水と交換して、発電機を駆動する蒸気を生成する。

10

#### 【0111】

集光型太陽極システムの出力の更なる増大は、反射防止表面構造化フィルム又はコーティングが中空レシーバーの前面に施されたときに達成されてもよい。フィルム又はコーティングの表面構造は、通常、光の入射角度を変化させ、これにより、この構造は、臨界角を越えてポリマー及び中空レシーバーに入り、かつ内側で反射され、中空レシーバーがより多く吸収することにつながる。そのような表面構造は、例えば、直線角柱、ピラミッド、円錐、又は円柱構造の形状であり得る。角柱の場合、通常、角柱の頂角は、90度未満（例えば、60度未満）である。表面構造化フィルム又はコーティングの屈折率は、通常、1.55未満（例えば、1.50未満）である。これらの反射防止表面構造化フィルム又はコーティングは、本質的にUV安定性であり、疎水性又は親水性材料の使用によって、耐久性を高め、洗浄を容易にすることができる。反射防止コーティング（例えば、ナノ構造コーティング又は低屈折率コーティング）も、中空レシーバーの内部ガラス表面に施され得るであろう。反射防止コーティング又はフィルムの耐久性を、無機ナノ粒子の添加により強化することができる。

20

#### 【0112】

本開示による広帯域反射体は、例えば、集光型太陽光発電システムにも有用であり得る。例えば、本明細書に開示された広帯域反射体は、約350nm～約1750nmの吸収帯域幅を有する多接合型GaAsセル、又は約400nm～約1150nmの吸収帯域幅を有する単結晶シリコン光電池の近くに置かれたときに有用であり得る。いくつかの実施形態では、熱管理デバイス（例えば、リブ、ピン、又はフィンの形態）を使用して、太陽電池から放熱してもよい。

30

#### 【0113】

本開示の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びこれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に制限するように解釈されるべきではない。他に言及されるか、明らかでない限り、全材料は、市販であるか、又は当業者に知られている。

40

#### 【実施例】

#### 【0114】

各物質

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分における全ての部、百分率、及び比率などは、重量による。特に記載のない限り、全ての化学物質は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) などの化学物質供給業者から得たか、又は入手可能である。

#### 【0115】

以下は、実施例全体を通して用いられる物質、並びにその簡単な説明及び供給元のリス

50

トである。

【0116】

「TiO<sub>2</sub>」は、15重量%の水性懸濁物として、U.S. Research Nanomaterials (Houston, TX) から得られるアナターゼチタニアナノ粒子 (直径5~15 nm) を指す。

【0117】

別途指示のない限り、「SiO<sub>2</sub>」は、15重量%の水性分散液として、商品名「NALCO 2326」でNalco Company (Naperville, IL) から得られるシリカナノ粒子 (直径5 nm、安定化されたアンモニウム) を指す。

【0118】

「PDAC」は、「PDADMAC」とも称し、20重量%水溶液として、Poly Sciences, Inc. (Warrington, PA) から得られる分子量240 Kの正に荷電したポリマー (即ち、ポリカチオンポリマー) である、ポリ (ジアリル - ジメチルアンモニウムクロリド) を指す。

【0119】

「PSS」は、「SPS」とも称し、30重量%の水溶液として、Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から得られる分子量70 Kの負に荷電したポリマー (即ち、ポリアニオンポリマー) であるポリ (ナトリウム4 - スチレンスルホネート) を指す。

【0120】

「PAH」は、粉末としてPoly Sciences, Inc. (Warrington, PA) から得られる分子量120 K~200 Kの正に荷電したポリマー (即ち、ポリカチオンポリマー) であるポリ (アリルアミン塩酸塩) を指す。

【0121】

「HNO<sub>3</sub>」は、VWR International (West Chester, PA) から得られる硝酸を指す。

【0122】

「LIQUINOX (登録商標)」は、VWR International (West Chester, PA) から得られ、Alconox, Inc. により製造される液体研究実験用ガラス器具洗浄剤を指す。

【0123】

「IPA」は、VWR International (West Chester, PA) から得られる2 - プロパノールを指す。

【0124】

「NaCl」は、VWR International (West Chester, PA) から得られる塩化ナトリウムを指す。

【0125】

「NaOH」は、1 M水溶液としてVWR International (West Chester, PA) から得られる水酸化ナトリウムを指す。

【0126】

多層光学フィルム赤外ミラー (MOF IRミラー) の調製

商品名「Perspex CP63」でIneos Acrylics, Inc. から入手可能なポリ (メチルメタクリレート)、CoPMMMAと、商品名「EASTAPAK 7452」でEastman Chemical (Kingsport, TN) から入手可能なポリエチレンテレフタレート、PETと、の共押出層の複屈折性層を有するMOF IRミラーフィルムを調製した。

【0127】

簡潔に言えば、多層ポリマー溶解マニホールドを通してPET及びCoPMMMAを共押出し、複屈折性層と第2のポリマー層との224の交互層を有する多層溶解流を形成した。加えて、一对の非光学PET層を、保護スキン層として、光学層積層体のいずれかの側

10

20

30

40

50

面上に共押出した。この多層共押出熔融流を、1分間当たり22メートルで冷却ロール上に流し込み、多層キャストウェブを約700マイクロメートルの厚さの総厚に、光学層積層体の厚さを約233マイクロメートルに、形成した。次に、 $3.8 \times 3.8$ の延伸比に対して二軸配向とする前に、多層キャストウェブをテンターオープンにおいて、105で10秒間加熱した。配向多層フィルムを、225まで10秒間、更に加熱し、PET層の結晶化度を高めた。

#### 【0128】

得られた多層MOF IRミラーは、フィルムに対する法線角度において875~1100nmの帯域幅にわたって94%の平均反射率(%R)、かつ45度の角度において875~1100nmの帯域幅にわたって96%の平均反射率(%R)を有した。(PerkinElmer, Inc. (Waltham, MA)から得られる) LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometerを使用して、MOF IRミラーの反射率を測定した。透過光では、MOF IRミラーは、法線角度において、並びに法線角度から45~60度外れて、透明に見え、可視光波長範囲400~700nmにわたって、光の88%を透過した。

#### 【0129】

コーティング溶液のpHを判定する方法

VWR sympathy (登録商標) pH計に接続されたVWR sympathy (登録商標) ラギッドバルブ(rugged bulb) pH電極を使用して、コーティングに使用される溶液のpHを判定した。校正に標準緩衝液を使用した。

#### 【0130】

層ごとに自己集合されたコーティングの厚さ及び屈折率を判定する方法

角度可変分光エリプソメータ(M-2000VI (登録商標)、J. A. Woollam Co., Inc. (Lincoln, NE))を使用して、層ごとに自己集合されたコーティングの厚さ及び屈折率を測定した。これらの測定に使用されたコーティングは、基材としてスライドガラス上に堆積され、単一積層体低屈折率コーティング又は単一積層体高屈折率コーティングからなった。コーティングは、基材の裏面からカミソリの刃で除去した。裏面反射を抑制するために、測定の前に、艶消し仕上げのScotch (登録商標) Magic (商標) Tape (3M Company (St. Paul, MN)) を基材の裏面に貼り付けた。370~1690nmにおいて、50°、60°、及び70°の入射角度で、エリプソメトリータを取得した。試料を説明するために使用した光学モデルは、スライドガラス基材用のCauchy層と、層ごとに自己集合されたコーティング用の別個のCauchy層と、からなった。

#### 【0131】

試料のUV、可視、及びIRの透過率及び反射率を判定する方法

後述する実施例に従い調製された試料のUV、可視、及びIRの透過率及び反射率は、積分球(PerkinElmer, Inc. (Waltham, MA)から得られる)を有するLAMBDA 1050 UV/Vis/NIR Spectrophotometerで測定された。調製されたコーティングを、1MのNaOH(ポリマー基材の場合)に浸した綿棒で拭き取って、基材の裏面から除去した。反射を測定するため、試料の裏面を黒い絶縁テープで覆って、裏面反射を抑制した。測定は、法線に近い入射角度(即ち、法線から8°の偏差)で行った。

#### 【0132】

層ごとに自己集合されたコーティングを調製する一般的方法

StratoSequence VI(nanoStrata Inc. (Tallahassee, FL))ディップコーティングロボットを使用して、後述する実施例の層単位(LBL)コーティングを行った。顕微鏡スライドガラス基材(VWR International (West Chester, PA))を、ガラス製Coplin染色槽(VWR International (West Chester, PA))中の1%のLIQUINOX(登録商標)石鹼液に浸漬することにより洗浄し、超音波洗浄器(P

rocess Equipment and Supply Company (Cleveland, OH) から入手可能な Branson 3510 Ultrasonic Cleaner) を使用して、15 分間超音波洗浄した。次に、スライドを脱イオン (DI) 水ですすぎ、15 分間ずつ 2 回超音波洗浄して、室温で DI 水中に保存した。前述したように、MOF 基材を、IPA、そして DI 水ですすいで洗浄し、窒素ガス流で乾燥した。

#### 【0133】

スライドガラス上でコーティングプロセスを開始するために、DI 水を加えて 0.1 重量%に希釈した PDAC の水溶液中に、洗浄したスライドガラスを少なくとも 10 分間浸漬した。MOF 基材上でコーティングプロセスを開始するために、(Electro-Technic Products, Inc. (Chicago, IL) から得られる) BD-20AC Laboratory Corona Treater を使用して、洗浄した基材に、およそ 30 秒間、空気コロナ処理を行い、基材にわずかな負の電荷を付与した。そしてすぐに、基材は、DI 水を加えて 0.1 重量%に希釈した PDAC の水溶液中に、少なくとも 10 分間浸漬された。次いで、基材を DI 水で十分にすすいで、弱く結合したポリマーを全て除去した。

10

#### 【0134】

PDAC の層の吸着後、正に荷電している基材は、次いで、StratoSequence VI ディップコーター用の基材ホルダーに装着された。次に、PSS の溶液 (DI 水で 0.1 重量%に希釈し、 $\text{HNO}_3$  で pH を 2.0 に調整した) に、基材を 1 分間浸漬し、続いて別個の DI 水槽に 30 秒間ずつ 3 回浸漬することによって、PSS の層が基材上に堆積され、基材を負に荷電させた。

20

#### 【0135】

次いで、 $\text{TiO}_2$  の分散液 (DI 水で 0.1 重量%に希釈し、 $\text{HNO}_3$  で pH を 2.0 に調整し、NaCl を添加して最終濃度を 0.1 M にする) に、基材を 1 分間浸漬し、続いて、 $\text{HNO}_3$  で pH 2.0 に調整した別個の水槽に、30 秒間ずつ 3 回浸漬することにより、高屈折率積層体は、基材上にコーティングされた。これに続いて、PSS の溶液 (DI 水で 0.1 重量%に希釈し、 $\text{HNO}_3$  で pH を 2.0 に調整した) に、基材を 1 分間浸漬し、次いで、 $\text{HNO}_3$  で pH 2.0 に調整した別個の水槽に、30 秒間ずつ 3 回浸漬した。基材を、それぞれの水槽において、約 90 rpm で回転させた。この流れを所望の数のサイクル分繰り返して、所望の厚さの高屈折率積層体を形成した。高屈折率積層体は、 $(\text{TiO}_2 / \text{PSS})_n$  としたが、式中、 $n$  は、「二重層」の数である。「二重層」は、ポリカチオン (例えば、 $\text{TiO}_2$ ) 層とポリアニオン (例えば、PSS) 層との組み合わせと定義された。

30

#### 【0136】

次いで、PDAC の溶液 (DI 水で 0.1 重量%に希釈し、 $\text{HNO}_3$  で pH を 3.0 に調整した) に、基材を 1 分間浸漬し、続いて、 $\text{HNO}_3$  で pH 3.0 に調整した別個の水槽に、30 秒間ずつ 3 回浸漬することにより、低屈折率積層体は、基材上にコーティングされた。これに続いて、 $\text{SiO}_2$  の懸濁液 (DI 水で 0.1 重量%に希釈し、 $\text{HNO}_3$  で pH を 3.0 に調整した) に、基材を 10 分間浸漬し、次いで、 $\text{HNO}_3$  で pH 3.0 に調整した別個の水槽に、30 秒間ずつ 3 回浸漬した。基材を、それぞれの水槽において、約 90 rpm で回転させた。この流れを所望の数のサイクル分繰り返して、所望の厚さの低屈折率積層体を形成した。低屈折率積層体は、 $(\text{PDAC} / \text{SiO}_2)_m$  としたが、式中、 $m$  は、「二重層」の数である。「二重層」は、ポリカチオン (例えば、PDAC) 層とポリアニオン (例えば、 $\text{SiO}_2$ ) 層との組み合わせと定義された。

40

#### 【0137】

多積層体光学コーティングは、交互の高屈折率積層体 (「H」とする) 及び低屈折率積層体 (「L」とする) からなった。多積層体光学コーティングを調製した時、コーティングを、それぞれの積層体の間の  $\text{N}_2$  流の下で乾燥した。

#### 【0138】

50

## 実施例 1 (EX1) 及び比較例 A (CE-A)

CE-A は、上記のような MOF IR ミラーフィルムの試料であった。上記の層ごとの自己集合の方法により、可視光反射コーティングを MOF IR ミラーフィルム基材上に堆積することによって、EX1 を調製した。堆積された自己組織化層は、(TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>8</sub> (即ち、8 つの二重層) の高屈折率積層体と、(PDAC/SiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (即ち、4 つの二重層) の低屈折率積層体と、からなった。HLHLHLH の順序で交互になった、4 つの高屈折率積層体と、3 つの低屈折率積層体と、からなる合計 7 つの光学積層体が堆積された。高屈折率積層体の厚さ及び屈折率を上記のように判定し、それぞれ、およそ 89 nm と 1.86 (633 nm で) であった。低屈折率積層体の厚さ及び屈折率を上記のように判定し、それぞれ、およそ 80 nm と 1.33 (633 nm で) であった。反射率 (%R) と透過率 (%T) を上記のように判定し、以下の表で報告した。

10

【0139】

【表 1】

実施例	525nmでの%R	平均%T (290~400nm)	平均%R (400~700nm)	平均%R (700~1200nm)
CE-A	9.8	13.5	10.4	56.5
EX1	65.3	14.3	38.4	59.0

【0140】

層ごとに自己集合された可視反射コーティングは、層ごとに自己集合されたコーティングを含まない MOF IR ミラーフィルムと比較して、可視範囲 (400 ~ 700 nm) の平均反射率を実質的に上げる。

20

【0141】

## 実施例 2 (EX2) 及び比較例 B (CE-B)

CE-B は、明細書で前述した、可視及び近赤外多層光学フィルムの試料であった。上記の層ごとの自己集合の方法により、紫外 (UV) 反射体を MOF 可視及び近赤外ミラーフィルム基材上に堆積することによって、EX2 を調製した。堆積された自己組織化層は、(TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>5</sub> (即ち、5 つの二重層) の高屈折率積層体と、(PDAC/SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (即ち、3 つの二重層) の低屈折率積層体と、からなった。HLHLHLH の順序の、4 つの高屈折率積層体と、3 つの低屈折率積層体と、からなる合計 7 つの光学積層体が堆積された。高屈折率積層体の厚さ及び屈折率を上記のように判定し、それぞれ、およそ 49 nm と 1.84 (633 nm で) であった。低屈折率積層体の厚さ及び屈折率を上記のように判定し、それぞれ、およそ 45 nm と 1.33 (633 nm で) であった。反射率 (%R) と透過率 (%T) を上記のように判定し、以下の表で報告した。

30

【0142】

【表 2】

実施例	325nmでの%R	平均%T (290~400nm)	平均%R (400~700nm)	平均%R (700~1200nm)
CE-B	26.3	35.1	98.9	96.7
EX2	60.3	51.7	98.2	96.5

【0143】

層ごとに自己集合された UV 反射コーティングは、層ごとに自己集合されたコーティングを含まない MOF 可視及び近赤外ミラーフィルムと比較して、UV 範囲 (290 ~ 400 nm) の平均反射率を実質的に上げる。

40

【0144】

## 実施例 3

層ごとに自己集合されたコーティングを、上記のように MOF IR ミラー上に堆積して、反射防止及び防曇特質を提供することができる。この層ごとに自己集合されたコーティングを、スライドガラス及びシリコンウエハー上に製造する方法は、Cebeci らによって、Langmuir 2006, 22, 2856 ~ 2862 に記載されている。ポリ (アリルアミン塩酸塩) (PAH) (Mw = 70,000)、及びポリ (ナトリウム 4

50

- スチレンスルホネート) (PSS) ( $M_w = 70,000$ ) は、Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から得られ、反復単位について、 $0.01\text{ M}$  の濃度で、脱イオン水に溶解し得る。平均粒径が  $7\text{ nm}$  の Ludox SM-30 コロイドシリカナノ粒子懸濁液は、Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) から購入することができ、脱イオン水で  $0.03$  重量% に希釈することができる。PAH 及び PSS 溶液並びに  $\text{SiO}_2$  懸濁液の pH は、塩酸 (HCl) で  $4.0$  に調整することができる。MOF は、IPA 及び DI 水ですすぐことができ、窒素ガスで乾燥することができ、(Electro-Technic Products, Inc. (Chicago, IL) から得られる) BD-20AC Laboratory Corona Treater を使用して、およそ  $30$  秒間、空気コロナ処理を行い、次いで、StratoSequence VI ディップコーターの基材ホルダーに装着された。上記のように層ごとの自己集合プロセスを実行して、低屈折率積層体 ( $\text{PAH}/\text{SiO}_2$ )<sub>10</sub> (即ち、 $10$  の二重層) に続いて接着層 ( $\text{PAH}/\text{PSS}$ )<sub>4</sub> (即ち、 $4$  つの二重層) を堆積することができる。ポリマー溶液及びナノ粒子懸濁液に浸す時間を  $15$  分間にする事ができる。すすぎの工程で、pH 調整をしていない脱イオン水を使用することができる。コーティングの厚さは、 $100 \sim 150\text{ nm}$ 、屈折率は、 $555\text{ nm}$  で  $1.245 \sim 1.270$  の範囲であり得る。コーティングにより、可視範囲 ( $400 \sim 700\text{ nm}$ ) の MOF IR ミラーの反射率を低減することができる。Cebecci らに記載されているように、例えば、PAH に対して pH  $7.5$ 、 $\text{SiO}_2$  に対して pH  $9.0$  といった、異なる pH 条件も使用してよい。

10

20

30

40

#### 【0145】

一実施形態において、MOF IR ミラー基材 (前述したような CE-A) を、IPA、そして DI 水ですすぐことにより洗浄し、次いで、窒素ガス流で乾燥した。次に、BD-20AC Laboratory Corona Treater (Electro-Technic Products, Inc. (Chicago, IL)) を使用して、洗浄した基材に、およそ  $30$  秒間、空気コロナ処理を行い、基材表面にわずかな負の電荷を付与した。次いで、基材を、StratoSequence VI (nanoStrata Inc., Tallahassee, FL) ディップコーティングロボットの試料ホルダーに装着した。PAH 粉末を、水に溶解し、反復単位について、 $0.01\text{ M}$  の濃度にする事によって、PAH の溶液を調製した。溶液を  $2$  時間攪拌したところ、pH は、全く調整しないでおよそ  $4.0$  であった。 $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の懸濁液 (直径  $7\text{ nm}$ 、安定化されたナトリウム、 $30$  重量% の水性懸濁液として、Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から得られる) は、 $30$  重量% の水性懸濁液を  $0.03$  重量% に希釈し、HCl で pH をおよそ  $4.0$  に調整することによって、調製した。コーティングの流れは、まず、PAH の  $0.01\text{ M}$  の溶液に、基材を  $5$  分間浸漬し、続いて、DI 水で  $30$  秒ずつ  $3$  回すすぎ、次に、 $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の  $0.03$  重量% 溶液に  $5$  分間浸漬し、そして、DI 水で  $30$  秒ずつ  $3$  回すすぐことを伴った。基材を、それぞれの水槽において、約  $90\text{ rpm}$  で回転させた。合計  $15$  の二重層が堆積され、( $\text{PAH}/\text{SiO}_2$ )<sub>15</sub> としたコーティングを作製した。上記の分光エリブソメトリー方法により、スライドガラス上に作製された同等のコーティングの厚さ及び屈折率を測定し、それぞれ、およそ  $122\text{ nm}$ 、 $1.26$  ( $633\text{ nm}$  で) であることが分かった。反射率 (%R) を上記のように判定し、以下の表で報告した。

#### 【0146】

【表 3】

実施例	550nmでの%R	平均%R (290~400nm)	平均%R (400~700nm)	平均%R (700~1200nm)
CE-A	7.4	61.7	8.3	59.0
EX3	4.0	57.5	5.3	57.4

#### 【0147】

実施例 4

50

(明細書に記載の1つのMOF反射偏光子を利用する)実施例3と同様に、層ごとに自己集合されたコーティングを、MOF反射偏光子上に堆積して、反射防止及び防曇特質を提供することができる。

#### 【0148】

##### 実施例5

商品名「AS4000」でMomentive Performance Materials (Albany, NY) から入手可能なものなどのUV保護ハードコートを、本明細書において前述した可視及び近赤外ミラー多層光学フィルム上にコーティングすることができる。実施例2に記載の層ごとの自己集合の方法により、紫外(UV)反射コーティングをUV保護ハードコート上に堆積することができる。

10

#### 【0149】

一実施形態において、明細書で前述した可視及び近赤外反射多層光学フィルム(CE-B)を、IPAですすぎ、窒素ガスで乾燥した。次に、(1-メトキシ-2-プロパノール中の10重量%固溶体として、Momentive Performance Materials (Albany, NY) から入手可能な)SHP470ベースコートの溶液を、(BYK-Gardner GmbH, Germany, Catalog #PA-4116から入手可能な)巻線型ロッドを有するMOF上にコーティングして、約25マイクロメートルの湿潤フィルム厚を得た。この試料を、120のオープン中に20分間置いた。次に、(イソプロパノール、n-ブタノール、及びメタノール中の25重量%固溶体として、Momentive Performance Materials (Albany, NY) から入手可能な)AS4700ハードコートの溶液を、上記と同じ巻線型ロッドを有するSHP470ベースコートの上にコーティングした。この試料を、130のオープン中に、30分間置いた。(実施例2に記載の)層ごとに自己集合されたUV反射コーティングを、CE-Cの上に堆積することによって、EX5を調製した。最終構成体は、基材としての可視及び近赤外反射MOF、中間層としてのUV保護ハードコート、及び最外層としての層ごとに自己集合されたUV反射体である。反射率(%R)を上記のように判定し、以下の表で報告した。

20

#### 【0150】

##### 【表4】

実施例	325nmでの%R	平均%R (290~400nm)	平均%R (400~700nm)	平均%R (700~1200nm)
CE-C	2.7	15.0	98.4	96.7
EX5	57.4	43.2	98.0	96.4

30

【 図 1 】

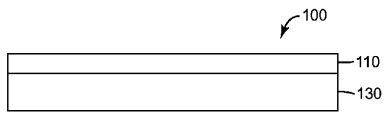


FIG. 1

【 図 1 A 】

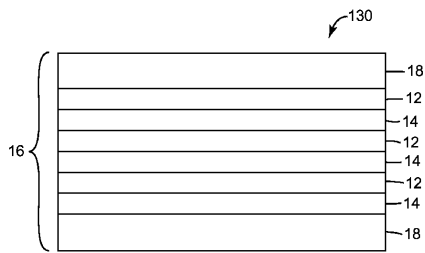


FIG. 1A

【 図 1 B 】

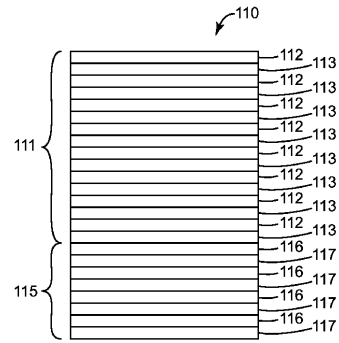


FIG. 1B

【 図 2 A 】

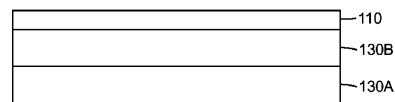


FIG. 2A

【 図 2 B 】

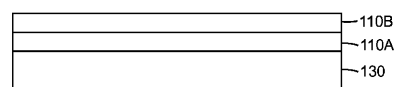


FIG. 2B

【 図 3 】

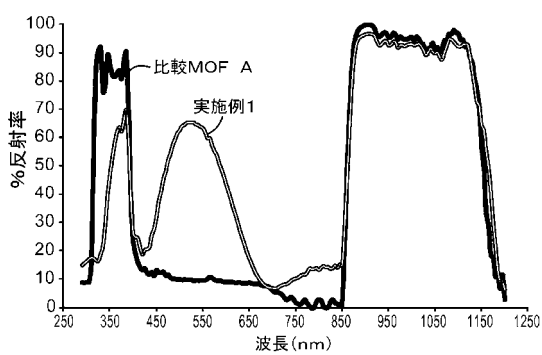


FIG. 3

【 図 4 】

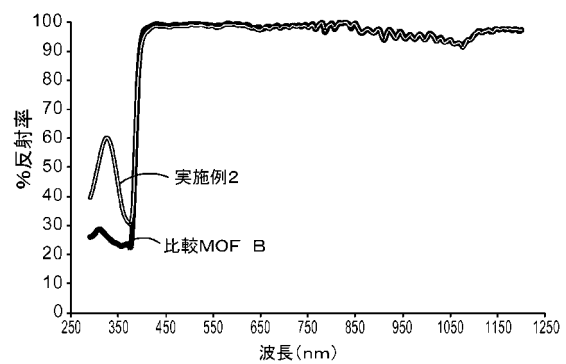


FIG. 4



【 図 5 】

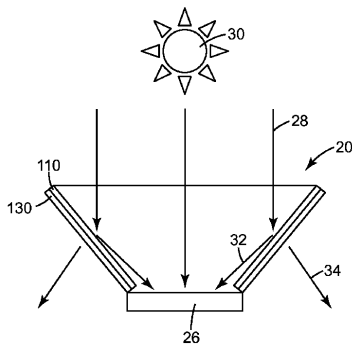


FIG. 5

【 図 6 】

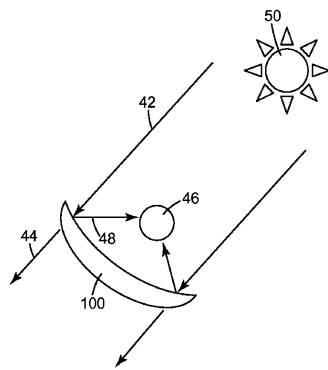


FIG. 6

【 図 8 】

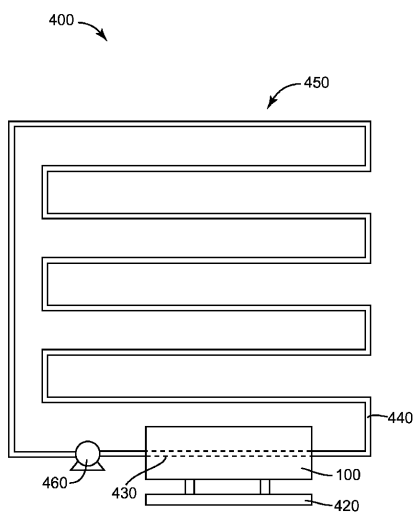


FIG. 8

【 図 7 】

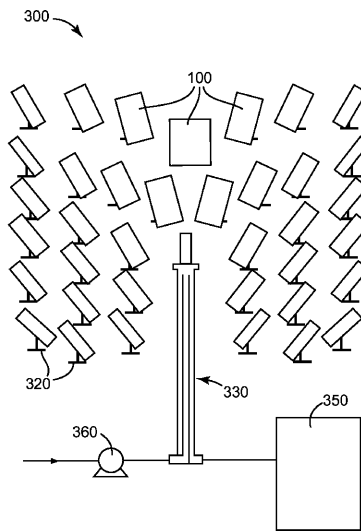


FIG. 7

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/073001

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G02B1/00 G02B5/08 B05D1/18 B05D1/20 G02B5/28  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B B05D G09G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>M. BERG ET AL: "Self-assembled nanostructured multilayered spectral filters", PROCEEDINGS OF SPIE, vol. 6172, 16 March 2006 (2006-03-16), pages 61720W-61720W-5, XP055101441, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.659384 abstract pages 61720W-4 figures 1,2</p> <p>----- -/--</p>	1-40

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2014

Date of mailing of the international search report

24/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Moroz, Alexander

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2013/073 001

## Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

Methods of making a multilayer optical film are described. In one embodiment, the method comprises providing a multilayer optical film and disposing onto the multilayer optical film a plurality of layers deposited by layer-by-layer self-assembly of nanoparticles, polymers, and combinations thereof. The multilayer optical film typically comprises a plurality of alternating polymeric layers of a low refractive index layer and a high refractive index layer that reflects at least one bandwidth of electromagnetic radiation ranging from ultraviolet to near infrared. Multilayer optical film articles are described comprising a plurality of layers disposed onto the multilayer optical film, wherein the plurality of layers comprises layer-by-layer self-assembled nanoparticles, polymers, and combinations thereof. The multilayer optical films are suitable for various uses including reflective polarizers for optical displays such as LCDs or LEDs, architectural film applications, window film applications, and solar power concentrating mirrors.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/073001

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOUJI FUJIMOTO ET AL: "Self-Assembled Nano-heterostructural Thin Film for Optical Lens", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 50, no. 4, 1 April 2011 (2011-04-01), pages 045803-1-045803-5, XP055101686, ISSN: 0021-4922, DOI: 10.1143/JJAP.50.045803 abstract pages 045803-2 - pages 045803-4 figures 1,2,5-7 table 1 -----	1,3-8, 10,12, 14,16, 17,20, 21, 23-28, 30,32, 34,36,37
X	FEVZI Ç. CEBECI ET AL: "Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings", LANGMUIR, vol. 22, no. 6, 1 March 2006 (2006-03-01), pages 2856-2862, XP055101612, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la053182p abstract page 2857 - page 2860 figures 1-4 -----	1,3-8, 10,11, 14,16, 18-21, 23-28, 30,31, 34,36, 38,39
A	US 2010/075136 A1 (SONG KEVIN SUN [US]) 25 March 2010 (2010-03-25) abstract paragraphs [0032], [0039] - [0053] figures 1,2 -----	1-40

### Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/073001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010075136 A1	25-03-2010	NONE	
-----			

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>G 0 2 B</b>	<b>1/14</b>	<b>(2015.01)</b>	<b>G 0 2 B</b>	<b>1/14</b>
<b>B 3 2 B</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b>	<b>7/02 1 0 3</b>

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 シュミット, ダニエル ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

(72)発明者 ミラー, ジェームズ アール.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

(72)発明者 ヘブリンク, ティモシー ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

(72)発明者 オーニール, マーク ビー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H042 AA02 AA06 AA08 AA19 AA33 DA01 DA11 DA21 DB02 DE01  
DE02 DE03 DE04  
2H148 FA04 FA05 FA07 FA09 FA12 FA15 FA18 FA22 FA24 GA05  
GA12 GA24 GA32 GA60 GA61  
2K009 AA15 DD02  
4F100 AA17A AA17D AA19A AA19B AA19D AA19E AA20A AA20D AA21B AA21E  
AA25B AA25E AA27B AA27E AA29B AA29E AK01B AK01C AK01E AR00A  
AR00B AR00D AR00E BA03 BA05 BA07 BA08 BA10A BA10C DE01C  
GB07 GB41 JB16B JB16E JD08 JN06 JN18A JN18B JN18D JN18E  
YY00A YY00B YY00C YY00D YY00E