



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103154319 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201180047583.8

(22)申请日 2011.09.30

(30)优先权数据

61/390,530 2010.10.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.03.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/054200 2011.09.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/047749 EN 2012.04.12

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 T·J·赫伯林克

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51)Int.Cl.

C23C 24/08(2006.01)

H01L 31/0216(2014.01)

H01L 31/0236(2006.01)

H01L 31/0203(2014.01)

H01L 31/048(2014.01)

G02B 5/02(2006.01)

G02B 1/113(2015.01)

G02B 27/00(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

US 2007/0074757 A1,2007.04.05,

WO 2010/084290 A1,2010.07.29,

CN 1556774 A,2004.12.22,

CN 101271931 A,2008.09.24,

WO 2009/120983 A2,2009.10.01,

审查员 张明宇

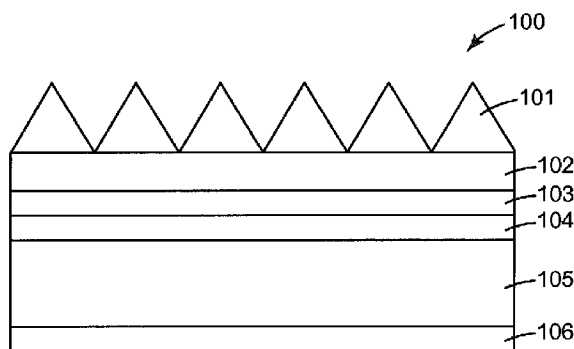
权利要求书1页 说明书29页 附图6页

(54)发明名称

具有基于纳米二氧化硅的涂层和阻挡层的
抗反射制品

(57)摘要

本发明提供了一种制品,所述制品包括具有抗反射结构化表面的透明基材和其上包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络的烧结涂层,其中所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子粘结,其中所述结构化基材还包括背衬面,并有湿气阻挡层粘结至结构化基材的背衬面。



1. 一种制品,所述制品包括具有抗反射结构化表面的透明聚合物基材和其上包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络的酸烧结涂层,其中所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子粘结,其中所述结构化基材还包括背衬面,并有湿气阻挡层粘结至所述结构化基材的所述背衬面,并且其中所述透明聚合物基材允许从400nm到2500nm范围内的至少97%的光通过。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述二氧化硅纳米粒子的多孔网络为三维网络。

3. 根据权利要求1或2所述的制品,其中所述酸烧结涂层相对于透明基材的所述抗反射结构化表面为保形涂层。

4. 根据权利要求1或2所述的制品,其中所述纳米粒子具有双峰分布。

5. 根据权利要求4所述的制品,其中纳米粒子的所述双峰分布具有在2纳米至15纳米范围内的第一分布和20纳米至500纳米范围内的第二分布。

6. 根据权利要求5所述的制品,其中所述第一分布的纳米粒子对所述第二分布的纳米粒子的重量比为1:99至99:1。

7. 根据权利要求5所述的制品,其中所述第一分布的纳米粒子对所述第二分布的纳米粒子的重量比为10:90至90:10。

8. 根据前述权利要求1或2所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多400纳米。

9. 根据前述权利要求1或2所述的制品,其中所述表面结构具有峰和谷以及平均峰-谷高度,其中所述酸烧结涂层具有平均厚度,并且其中所述酸烧结涂层的平均厚度至多为所述平均峰-谷高度的一半。

10. 根据权利要求1或2所述的制品,其中所述透明的基材是膜。

11. 根据权利要求10所述的制品,其中在将所述结构化表面暴露于沾污实验后,所述膜展现出小于8%的光透射率改变。

12. 根据权利要求10所述的制品,其中在将所述结构化表面暴露于落砂实验后,所述膜展现出小于8%的光透射率改变。

具有基于纳米二氧化硅的涂层和阻挡层的抗反射制品

[0001] 本发明在DOE授予的政府支持下进行,合同号为DE-EE0000587。政府拥有本发明的某些权利。

背景技术

[0002] 结构化表面已被用于多种应用中以取得光学有益效果、表面能改性、粘合剂粘性控制和减阻。例如,光伏面板表面上的棱柱结构可减少反射并将更多的光引导向硅电池,从而增大功率输出。当应用于汽车、船等或应用于风轮机或水轮机叶片时,类似的棱柱结构将促进流体在表面上的流动,使得阻力减小。

[0003] 由于基于燃烧化石燃料的常规发电(例如,基于石油和煤炭的发电厂)的成本升高以及减少伴随的温室气体的需要,人们在非常规电源中的投资已增加。例如,美国能源部已在太阳能发电(例如,基于太阳能的热水生成和发电)的研究和开发中进行了大量投资。一种这样的非常规发电源是使用光伏电池来将太阳光能转化为电。太阳光能还已被用来直接或间接地加热水以供住宅和商业使用。与此提高的关注程度一道,需要改善此类非常规太阳能技术可吸收光能的效率并从而增加可供使用的太阳能的量。因而,期望在能量转换设备和太阳之间放置抗反射表面以便减少表面反射和增加透射。伴随抗反射表面的一个常见问题是污染和因此对抗反射表面上减少或防止污物、沙、油等积聚的涂层的需要。

发明内容

[0004] 在一个方面,本发明描述了一种制品,所述制品包括具有抗反射结构化表面的透明基材(例如,膜)和其上包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络(通常为三维网络)的烧结涂层,其中所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子粘结,其中所述结构化基材还包括背衬面,并有湿气阻挡层粘结至结构化基材的背衬面。图2示出了尚未被烧结的二氧化硅纳米粒子2。图3示出了已经酸烧结的二氧化硅纳米粒子3。

[0005] 在本专利申请中:

[0006] “抗反射”意指在法向角下反射低于4%的表面;

[0007] “烧结”意指粒子的相邻表面的粘结;

[0008] “结构化表面”意指任何非平面表面;和

[0009] “二氧化硅纳米粒子的多孔网络”意指当纳米粒子形成连续涂层时在所产生的二氧化硅纳米粒子之间空隙的存在。优选的是,当干燥时,网络的孔隙度为25体积%至45体积%、更优选地为30体积%至40体积%。在一些实施例中,孔隙度可以更高。孔隙度可自涂层的折射率按例如W.L.Bragg,A.B.Pippard,Acta Crystallographica(结晶学报),volume 6(第6卷),page 865(第865页)(1953)中公布的程序来计算,该文献的公开内容以引用方式并入本文中。图1中示出了二氧化硅纳米粒子的任何示例性三维多孔网络。

[0010] 另外,如本文所用,术语“透明的”意指允许所需带宽的光透射通过的基材。如该术语在本文中所用,基材可以不还被认为澄清的而仍是透明的。也就是说,如该术语在本文中所用,基材可以被认为混浊的而仍是透明的。期望根据本发明的透明基材允许至少

85%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%或98%的光透射通过。期望的透明性电磁波长包括可见范围(即约400nm至约2500nm,在一些实施例中,优选约400nm至约1150nm)和/或近红外(IR)范围(即约700nm至约2500nm),但其他透明性电磁波长也可用。

附图说明

- [0011] 图1为二氧化硅纳米粒子的示例性三维多孔网络的扫描电子显微照片。
- [0012] 图2为烧结前多孔纳米结构表面的扫描电子显微照片。
- [0013] 图3为经烧结的多孔纳米结构表面的扫描电子显微照片。
- [0014] 图4为UV稳定的基材上抗反射表面结构上二氧化硅纳米粒子涂层的示例性示意图。
- [0015] 图5为具有交联梯度的抗反射表面结构上二氧化硅纳米粒子涂层的示例性示意图。
- [0016] 图6为UV稳定的基材上具有棱柱的抗反射表面结构上二氧化硅纳米粒子涂层的示例性示意图。
- [0017] 图7为UV稳定的基材上抗反射表面结构上二氧化硅纳米粒子涂层的示例性示意图。
- [0018] 图8为抗反射表面结构上涂布的示例性酸烧结二氧化硅纳米粒子的横截面的相机数字图像。
- [0019] 图9为抗反射表面结构的几何形状的示例性示意图。
- [0020] 图10为具有阻挡层的示例性柔性抗反射表面结构的横截面。
- [0021] 图11为示例性柔性光伏模块的横截面。

具体实施方式

- [0022] 可例如通过如下步骤提供透明基材的抗反射结构化表面上二氧化硅纳米粒子多孔网络(通常为三维网络)的实施例:
- [0023] 向透明基材的抗反射结构化表面上施加包含二氧化硅纳米粒子的涂料组合物以提供涂层,其中所述涂料组合物的pH低于3;和
- [0024] 让所述二氧化硅纳米粒子酸烧结。
- [0025] 可例如通过如下步骤提供透明基材的抗反射结构化表面上二氧化硅纳米粒子多孔网络(通常为三维网络)的实施例:
- [0026] 向透明基材的抗反射结构化表面上施加包含二氧化硅纳米粒子的涂料组合物以提供涂层;和
- [0027] 加热所述涂层。
- [0028] 抗反射结构化表面的示例性透明基材包括聚合物材料(例如,膜和板材)和玻璃。典型的聚合物材料包括丙烯酸酯、聚酯、聚碳酸酯、环烯烃共聚物、有机硅和含氟聚合物。聚合物膜包括多层光学膜。通常,多层光学膜包括至少100个层(通常在总共100-2000个层范围内或更多)。
- [0029] 聚合物材料的其他例子包括聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、环烯烃共聚物(COC)、含氟聚合物(例如,乙烯-四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、THV)、聚

碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、环氧均聚物、与聚二胺的环氧加聚物、聚二硫醇、聚乙烯共聚物、氟化表面、纤维素酯(例如,乙酸酯和丁酸酯)。在一些实施例中,基材是柔性的并由聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、环烯烃共聚物(COC)和聚烯烃(例如,PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)和PVC(聚氯乙烯))制成。

[0030] 可用常规的制膜技术将基材成型为膜,例如将基材树脂挤出成膜和任选的使挤出膜进行单轴或双轴取向。合适的市售膜包括可例如以商品名“SOLATUF”得自康涅狄格州瓦林福德的Rowland工业公司(Rowland Industries, Wallingford, CT)的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜和可以商品名“OPTICAL LIGHTING FILM 2301”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)的聚碳酸酯(PC)膜。

[0031] 其他可用的聚合型基材包括UV(即紫外光,其波长小于400nm)镜,例如由UV稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和(甲基)丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物(CoPMMA)的交替层构造的厚度为其将反射的光的波长的四分之一的多层光学膜。该UV反射镜具有交替的聚合物层,厚度在反射UV光而通过可见光的范围内。关于这些膜的其他细节可见于2009年11月18日提交的具有美国序列号61/262,417的共同待审的专利申请,该专利申请的公开内容以引用方式并入本文中。

[0032] 其他可用的聚合型基材包括IR镜,例如本领域已知的那些,包括由UV稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物(CoPMMA)的交替层构造的厚度为其将反射的光的波长的四分之一的多层光学膜。该IR反射镜具有交替的聚合物层,厚度在反射IR光而通过可见光的范围内。关于这些膜的其他细节可见于具有美国专利号4,229,066(Rancourt等人)、5,233,465(Wheatley等人)、5,449,413(Beauchamp等人)、6,049,419(Wheatley等人)、7,019,905(Weber)、7,141,297(Condo等人)和7,215,473(Fleming)的共同待审的专利申请,这些专利申请的公开内容以引用方式并入本文中。

[0033] 在一些实施例中,UV稳定的基材包括多层光学膜,所述多层光学膜包括第一多个至少第一和第二光学层以及第三光学层,所述第一多个至少第一和第二光学层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,所述第三光学层具有第一和第二通常相背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,并且其中有第二多个第一和第二光学层靠近(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,所述第二多个第一和第二光学层具有主表面并

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。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。

[0034] 示例性的UV稳定基材可通过共挤出UV稳定的表层(例如,PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)/UVA(紫外吸收剂)、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)/PVDF(聚偏二氟乙烯)/UVA(紫外吸收剂))与对UV较不稳定的聚合物(例如,聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯)形成。或者,可以向对UV较不稳定的层层合或粘附UV稳定的表层。可以改变UV稳定的表层相对芯层的厚度以优化性质如UV稳定性、延展性、韧性、硬度和其他期望的物理性质。

[0035] 在一些实施例中,多层光学膜包括多个至少第一和第二光学层、第三光学层以及第四光学层,所述多个至少第一和第二光学层具有相背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(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,所述第三光学层具有主表面、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)所述多个至少第一和第二光学层的第一主表面,所述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(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)所述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。

[0036] 在一些实施例中,多层光学膜的交替的第一和第二层的折射率差异为至少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)。在一些实施例中,所述第一光学层是双折射的并包含双折射聚合物。在一些实施例中,第一、第二或第三(如果存在)光学层中的至少一者为含氟聚合物、有机硅聚合物、氨基甲酸酯聚合物或丙烯酸酯聚合物(包括它们的共混物)中的至少一者并且优选是UV稳定的。

[0037] 用于制备反射的光学层(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,包括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在可混溶共混物形成的聚合物或共聚物。术语“聚合物”和“共聚物”包括无规共聚物和嵌段共聚物两者。适用于根据本发明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。二醇单体分子也是如此。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。

[0038] 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-萘二羧酸及其异构体;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-环己烷二羧酸及其异构体;叔丁基间苯二甲酸,偏苯三酸,间苯二甲酸磺酸钠;4,4'-联苯二羧酸及其异构体;以及这些酸的低级烷基酯,例如甲基或乙基酯。术语“低级烷基”在本文中是指C₁-C₁₀直链或支链的烷基。

[0039] 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-丁二醇及其异构体;1,6-己二醇;新戊二醇;聚乙二醇二甘醇;三环癸二醇;1,4-环己烷二甲醇及其异构体;降茛二醇;二环辛二醇;三羟甲基丙烷;季戊四醇;1,4-苯二甲醇及其异构体;双酚A;1,8-二羟基联苯及其异构体;以及1,3-双(2-羟基乙氧基)苯。

[0040] 可用于反射层的另一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备。当偏振面平行于拉伸方向时,其对550nm波长的偏振入射光的折射率从约1.57增加到高达约1.69。增加分子取向使PET的双折射增加。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),例如美国专利号6,744,561(Condo等人)和美国专利号6,449,093(Hebrink等人)中描述的那些,特别有用,因为其较低温度(通常低于250℃)加工的能力使其与对热较不稳定的第二聚合物的共挤出更相容,所述专利的公开内容以引用方式并入本文中。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.6,449,093 B2(Hebrink等人)或美国专利公布号20060084780(Hebrink等人)中描述的那些,所述专利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)。

[0041] 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多种聚合物制得。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它们的共混物形成。

[0042] 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,所述聚合物为热塑性聚合物。合适的聚合物的例子包括聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯)、含氟聚合物、丙烯酸树脂(例如,聚甲基丙烯酸甲

酯)、有机硅聚合物(例如,热塑性有机硅聚合物)、苯乙烯系聚合物、聚烯烃、烯烃共聚物(例如可以“TOPAS COC”得自肯塔基州佛罗伦萨的Topas先进聚合物公司(Topas Advanced Polymers, Florence, KY)的乙烯和降冰片烯的共聚物)、有机硅共聚物、含氟聚合物以及它们的组合(例如,聚甲基丙烯酸甲酯与聚偏二氟乙烯的共混物)。

[0043] 用于光学层、尤其是用于第二层中的其他示例性聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的均聚物,例如可以商品名“CP71”和“CP80”得自特拉华州威尔明顿的英力士亚克力公司(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)。其他可用的聚合物包括PMMA的共聚物(CoPMMA),例如由75重量%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体和25重量%的丙烯酸乙酯(EA)单体制得的CoPMMA(可以商品名“PERSPEX CP63”得自英力士亚克力公司(Ineos Acrylics, Inc.)或者可以商品名“ATOGLAS 510”得自宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司(Arkema, Philadelphia, PA));由MMA共聚单体单元和甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)共聚单体单元形成的CoPMMA;或PMMA与聚(偏二氟乙烯)(PVDF)的共混物。

[0044] 用于光学层、尤其是用于第二层中的其他合适的聚合物包括聚烯烃共聚物,例如可以商品名“ENGAGE 8200”得自密歇根州米德兰的陶氏弹性体公司(Dow Elastomers, Midland, MI)的乙烯-辛烯共聚物(PE-PO);可以商品名“Z9470”得自德克萨斯州休斯顿的阿托菲纳石化公司(Atofina Petrochemicals, Inc., Houston, TX)的丙烯-乙烯共聚物(PPPE);和无规立构聚丙烯(aPP)与全同立构聚丙烯(iPP)的共聚物。多层光学膜还可以例如在第二层中包含官能化聚烯烃,例如马来酸酐接枝线性低密度聚乙烯(LLDPE-g-MA),例如可以商品名“BYNEL 4105”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E. I. duPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE)。

[0045] 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(包括均聚物如PVDF以及共聚物如衍生自四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯(THV)的那些)、PVDF/PMMA的共混物、丙烯酸酯共聚物、苯乙烯、苯乙烯共聚物、有机硅共聚物、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共聚物的共混物以及环烯烃共聚物。

[0046] 用于制备反射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)、PET(例如,第一层)/CoPMMA(例如,第二层)和PET(例如,第一层)/PVDF/PMMA共混物(例如,第二层)。

[0047] 用于制备吸收UV光的光学层(例如,第三光学层)的示例性材料包括含氟聚合物、氨基甲酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物、PC、PMMA、CoPMMA、或PMMA与PVDF的共聚物、以及UV吸收剂。

[0048] 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。

[0049] 用于提供具有受控的光谱的多层光学膜的理想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,例如如美国专利号6,783,349号(Neavin等人)中所述;通过使用层厚度测量工具,例如原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜或扫描电子显微镜,在制备期

间适时地反馈层厚度分布;用于产生所需的层厚度分布的光学建模;以及基于所测层分布与所需层分布之间的差值重复轴杆调节。

[0050] 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区功率设置。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,使用针对275个层的24个轴杆区可以实现光谱的精密控制。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。重复该过程直至两个特征达成一致。

[0051] 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。

[0052] 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)。

[0053] 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。

[0054] 其他可用的聚合型基材包括UV稳定的基材,例如自通过加入UV吸收剂、抗氧化剂和受阻胺光稳定剂和/或通过聚合物固有的耐候性(例如,含氟聚合物)使得其在户外暴露于日光和要素的过程中在至少10年的时间段内总体上保持其光学和力学性质的聚合物制得的膜或部件。

[0055] 太阳光(尤其是280nm至400nm的紫外线辐射)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。

[0056] 因此,在一些实施例中可能需要包括UV吸收层以通过反射UV光、吸收UV光、散射UV光或者它们的组合而保护基材(例如,多层光学膜)。通常,UV保护层可包含任何能够在反射、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、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。示例性的UV吸收层包含PMMA/PVDF/UVA共混物。

[0057] 可以向光学层中掺入多种任选的添加剂以使其吸收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。

[0058] 在一些实施例中,特别期望的UV吸收剂为红移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%、特别优选高于90%)的UV光。通常,期望RUVA应是高度可溶于聚合物的、高度吸收性的、光持久的并且在200℃至300℃的温度范围内是热稳定的以便于挤出加工形成保护层。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。

[0059] 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。典型的UV保护层的厚度在13微米到380微米(0.5密耳到15密耳)范围内, RUVA含量为2-10%。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。其他示例性的UV吸收剂包括可以商品名“TINUVIN 1577”、“TINUVIN 900”和“TINUVIN 777”得自纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NY)的那些。优选的UV吸收剂包括可以商品名“PMMA(TA11-10 MB01)”、“PC(TA28-09 MB02)”和“PET(TA07-07MB01)”作为母料浓缩物得自苏卡诺公司(Sukano)的联苯三嗪。此外,可以与受阻胺光稳定剂(HALS)和抗氧化剂组合地使用UV吸收剂。示例性的HALS包括可以商品名“CHIMASSORB 944”和“TINUVIN 123”得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Corporation)的那些。示例性的抗氧化剂包括可以商品名“IRGANOX1010”和“ULTRANOX 626”同样得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Corporation)的那些。

[0060] 在一些实施例中,UV过滤(保护)层为多层光学膜,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PMMA/THV、PET/SPOX、PMMA/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。

[0061] 其他添加剂可以被包含在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,纳米级粒子可分散于聚合物或涂层基质中,以将UV辐射劣化降至最低。纳米级粒子对可见光是透明的,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)的金属氧化物粒子来减弱因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范围内的细小粒子(例如,氧化锌和氧化钛)可以得自例如新泽西州南普伦菲尔德的科博产品公司(Kobo Products, Inc., South Plainfield, NJ)。阻燃剂也可作为添加剂加入UV保护层中。

[0062] 除了将UV吸收剂、HALS、纳米级粒子、阻燃剂和抗氧化剂添加到UV吸收层外,还可以将UV吸收剂、HALS、纳米级粒子、阻燃剂和抗氧化剂添加到多层光学层和任何任选的耐用顶涂层。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。

[0063] 所需的UV保护层厚度通常取决于由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;在400nm处大于0.5。本领域普通技术人员将认识到,光密度通常应当在延长的制品使用寿命

期间保持适度恒定,以便提供预期的保护功能。

[0064] 可以选择UV保护层和任何可选的添加剂来在太阳能聚光反射镜中实现所需保护功能,例如UV保护、易清洁性和耐久性。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保护层将能用较低的UV吸收剂浓度实现相同的UV吸收水平,并因较小的UV吸收剂迁移驱动力而提供更高的UV吸收剂性能。一种检测物理特性的改变的机制是使用ASTM G155-05a(2005年10月)中描述的老化循环(其公开内容以引用方式并入本文中)和在反射模式下工作的D65光源。在所述试验下,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的暴露。在该试验的一种示例性型式中,根据ASTM G155-05a(2005年10月)将制品暴露于氙弧灯老化测试机达3000小时,当用分光光度计(可以商品名“LAMBDA 950”得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金埃尔默公司(Perkin-Elmer, Inc., Waltham, MA))测量时, b^* 的改变小于5个单位。

[0065] 其上涂布涂料组合物的基材表面可以具有结构化表面,所述结构化表面可以在制造基材时提供或者可以加到基材的表面。在一些实施例中,抗反射的结构化表面为微结构化表面。结构化表面可通过本领域已知的技术提供,包括挤出复制、压印和浇铸,然后是(如果需要)固化。

[0066] 一般来讲,挤出复制程序采用将在聚合物表面中赋予负结构的模具。所述模具可以是多种形式和材料的。通常,所述模具的形式为薄板、辊、带或表面结构化膜的卷。模具通常由属于金属或聚合物类别的材料构成,但潜在地可包括陶瓷或其他合适的材料。对于金属模具,所述金属通常为金刚石切削的、压花的、滚花的、经喷砂处理的等,以形成所述表面结构。结构化的聚合物表面通常通过挤出复制形成,在其中,热塑性树脂如PMMA用标准的挤出设备挤出并通过模头进给到机加工金属模具辊和橡胶辊之间的辊隙中。当与模具表面接触时,熔融的聚合物将骤冷,其然后从模具辊释放并卷绕到一个辊上。

[0067] 制备结构化表面的另一程序是贴靠模具涂布可UV固化的丙烯酸酯功能树脂,然后从模具移除交联的结构化膜。

[0068] 制备结构化表面的另一程序是贴靠模具涂布可热固化的氨基甲酸酯功能树脂,然后从模具移除交联的结构化膜。这种聚氨酯层可以自包含多元醇、聚异氰酸酯和催化剂的反应混合物的缩聚制备。该反应混合物也可以包含不可缩聚的附加组分,且一般包含至少一种UV稳定剂。如下面描述,该缩聚反应,或固化,一般在模子或模具中进行从而在固化的表面中产生结构化的表面。

[0069] 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联键。在本公开中形成的聚氨酯聚合物可以仅包含聚氨酯联键,或者它们可以包含其他任选的联键如聚脲联键、聚酯联键、聚酰胺联键、硅树脂联键、丙烯酸类联键等。如下面描述的,这些其他任选的联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。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

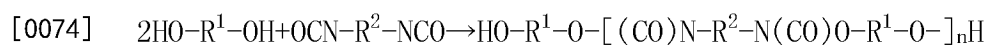
经济原因,一般期望使用尽可能薄的结构化聚氨酯层。也许期望将包含在该结构中的聚氨酯材料的量最大化,并期望将构成结构化聚氨酯层基础、但未被结构化的聚氨酯材料量减到最少。在一些情况下,这种基础部分有时称为“基体”,因为它类似于山从其上崛起的基体。

[0070] 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脂肪族基团和芳香族基团的组合的基团,并可以包含多种联键或官能团,包括额外的端羟基。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。

[0071] 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、它们的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,例如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。脂肪族聚酯多元醇可例如以商品名“K-FLEX”(例如“K-FLEX 188”和“K-FLEX A308”)得自康涅狄格州诺沃克的King Industries公司(King Industries, Norwalk, CT)。

[0072] 当HO-B-OH为羟基封端的预聚物时,可使用多种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:芳香族二异氰酸酯(例如,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和四甲基-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(例如,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))。由于对耐候性的要求,一般使用脂肪族和脂环族二异氰酸酯。

[0073] HO-B-OH预聚物的合成的一个例子示于如下反应方案1(其中(CO)表示羰基C=O)中:



[0075] 反应方案1

[0076] 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HO-B-OH预聚物。

[0077] 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,该多元醇为脂肪族聚酯多元醇(可例如以商品名“K-FLEX”(例如,“K-FLEX 188”和“K-FLEX A308”)得自康涅狄格州诺沃克的King Industries公司(King Industries, Norwalk, CT))。

[0078] 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 OCN-Z-NCO 表示的二异氰酸酯,其中Z基团可以是脂肪族、芳香族,或者包含脂肪族基团和芳香族基团的组合的基团。合适的二异氰酸酯的例子包括:芳香族二异氰酸酯(例如,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-甲苯二异氰酸酯和1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯);芳香族-脂肪族二异氰酸酯(例如,间-苯二甲基二异氰酸酯和四甲基-间-苯二甲基二异氰酸酯);脂肪族二异氰酸酯(例如,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和2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷);和脂环族二异氰酸酯(例如,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))。由于对耐候性的要求,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。一种示例性的脂肪族聚异氰酸酯可以商品名“DESMODUR N3300A”得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer, Pittsburgh, PA)。

[0079] 制备结构化表面的另一程序是加热聚合物膜并然后使之接触具有所需结构化表面的压花辊或压花带,从而在聚合物膜中赋予所述表面图案的负图案。

[0080] 如本文所公开的抗反射结构化膜的使用已呈现出被反射而不例如到达光能吸收装置的光吸收元件的光的量的减少。例如,这样的抗反射结构化膜已使得常规的光伏太阳能模块得以实现约3%至约7%范围内的平均输出功率增加。通过改善抗反射结构化膜的暴露表面的抗污物和抗沾尘粒性(即抗污性)和/或耐磨性,这些抗反射结构化膜可有助于在光能吸收装置的使用寿命期间保持此类抗反射结构化膜对光的透明性。这样,所述膜可有助于增加光的透射到光能吸收装置。具体地讲,通过更高度地交联结构化面的结构化表面处的聚合物材料,与无更高度的交联的相同聚合物材料相比以及与用其他聚合物材料(例如,聚氨酯)制得的相同结构化面相比,所述结构化面可呈现出改进的机械耐久性(例如,耐落砂性)。

[0081] 光能吸收装置和尤其是抗反射结构化膜的结构化面可暴露于来自外部环境的多种不利条件。例如,所述结构化面可暴露于可能损坏结构化面的结构化表面的环境要素如雨、风、雹、雪、冰、扬沙等。此外,长期暴露于其他环境条件如暴露于来自太阳的热和UV辐射也可能引起结构化面的劣化。例如,许多聚合型有机材料易于因反复暴露于UV辐射而分解。光能吸收装置如太阳能转换装置的耐候性一般以年衡量,因为期望材料可以运作多年而不出现性能退化或性能损失。期望该材料可以经受多达20年的户外暴露而不出现光透射或机械完整性的显著损失。典型的聚合物有机材料无法经受得起在户外暴露很长时间如20年不出现光透射或机械完整性的损失。在至少一些实施例,结构化面预期具有抗污性和/或至少约5年到至少约20年范围内和可能更长(例如,至少约25年)的机械耐久性。此外,由于其由UV稳定的聚合物材料制成,故所述结构化面可呈现出至少约15年、约20年或甚至约25年的长期UV稳定性。

[0082] 在一些实施例中,结构化表面由聚合物材料(包括交联的聚合物材料)构成。对于透明膜,例如,在一些实施例中,结构化表面的交联聚合物密度高于膜的其余部分。对于透

明膜,例如,在一些实施例中,结构化表面的聚合物交联密度高于抗反射结构化膜的其余部分。对于透明膜,例如,在一些实施例中,每个结构的芯部分的聚合物交联密度低于结构化表面的聚合物交联密度。对于透明膜,例如,在一些实施例中,膜还包括结构自其延伸的基础部分,每个结构的所有聚合物弹性体材料均具有与结构化表面大约同样高的聚合物交联密度,而基础部分的聚合物交联密度低于每个结构聚合物交联密度。

[0083] 透明的抗反射结构化膜可例如通过提供如上所述透明的结构化膜基材并然后处理结构化表面使得结构化表面比结构化膜基材的其余部分具有更高的聚合物交联密度来制备。结构化膜基材的结构化表面可例如通过暴露于将引起交联的聚合物材料的进一步交联的处理(例如,电子束辐射处理)来处理。取决于进一步交联已交联的聚合物材料所用的处理(例如,常规的电子束辐射技术)的设置(例如,强度、电压和/或持续时间),可以有其余的一部分结构化膜基材不具有所述较高的聚合物交联密度。低电压(低于150kV)电子束辐射将在接近交联的聚合物的表面处产生较高的交联密度。例如,在处理中,也可选择设置使得抗反射结构具有与结构化表面大约同样高的聚合物交联密度(即,整个抗反射结构均被处理以具有与其结构化表面大约相同的聚合物交联密度)。或者,可以选择处理设置使得每个抗反射结构的芯部分不具有与结构化表面大约同样高的聚合物交联密度。

[0084] 在一些实施例中,结构化膜基材在膜基材的整个厚度上具有变化的交联密度。例如,在结构化膜基材的厚度上可能具有交联密度梯度,以结构化膜基材的结构化表面处的交联密度为最高而以与结构化表面相背的表面处为其最低。可以使用较低电压例如约70kV至约150kV范围内的电子束辐照增大结构化膜基材的表面处的交联密度。

[0085] 在一些实施例中,表面结构包括棱柱。在一些实施例中,棱柱各包括在15度至75度范围内的棱柱顶锥角和在10微米至250微米范围内的节距。在一些实施例中,棱柱各包括在15度至75度范围内的平均倾角和在10微米至250微米范围内的节距。在一些实施例中,棱柱的谷-峰高度在10微米至250微米范围内。棱柱可通过本领域已知的技术提供,包括上面讨论的微复制技术中所描述的那些。

[0086] 在一些实施例中,透明膜具有纵向并且表面结构包括具有平行于膜的纵向的线性凹槽的棱柱。这样的膜可通过本领域已知的技术制备(例如,通过利用绕模具的周向提供有平行的线性凹槽的模具)。

[0087] 另外,抗反射结构可包括棱柱形、金字塔形、圆锥形、半球形、抛物线形、圆柱形和筒形结构中的至少一者或组合。包括棱柱的抗反射结构可具有小于90度、小于或等于约60度、小于或等于约30度或者在约10度一直到约90度范围内的棱柱顶锥角。这样的抗反射棱柱结构还可具有在约2微米至约2cm范围内的谷-谷或峰-峰节距。包括棱柱的抗反射结构还可具有在约15度至约75度范围内的棱柱顶锥角。包括棱柱的抗反射结构还可具有在约10微米至约250微米范围内的节距。

[0088] 在一些实施例中,表面结构具有峰和谷以及平均峰-谷高度,其中所述烧结涂层具有平均厚度,并且其中所述烧结涂层的平均厚度至多为所述平均峰-谷高度的一半(在一些实施例中,小于所述平均峰-谷高度的25%)。

[0089] 在一些实施例中,包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络的烧结涂层可通过向透明基材的抗反射结构化表面上施加包含二氧化硅纳米粒子的涂料组合物以提供涂层,并然后加热所述涂层来提供制品。

[0090] 在一些实施例中,包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络的烧结涂层可通过向透明基材的抗反射结构化表面上施加包含二氧化硅纳米粒子的涂料组合物以提供涂层,其中所述涂料组合物的pH小于3,并然后让二氧化硅纳米粒子酸烧结来提供制品。

[0091] 在一些实施例中,包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络的烧结涂层可通过向透明基材的抗反射结构化表面上施加包含核-壳二氧化硅纳米粒子的涂料组合物以提供涂层,其中每个核-壳粒子包含聚合物核,所述聚合物核被布置在聚合物核上的无孔球形二氧化硅粒子的壳所包绕,并且其中所述无孔球形二氧化硅粒子的体积平均粒径不大于60纳米(在一些实施例中,不大于50纳米、40纳米、30纳米、20纳米、或甚至不大于10纳米),并然后加热所述涂层来提供制品。

[0092] 示例性的涂料组合物包括二氧化硅纳米粒子的水性分散体和有机溶剂分散体。在一些实施例中,含纳米粒子的涂料组合物包括pH小于5的水性分散体,所述水性分散体包含平均粒径为至多40纳米(优选地,小于20纳米)的二氧化硅纳米粒子和 $pK_a \leq 3.5$ (优选 < 2.5 ,最优选小于1)的酸。优选的含纳米粒子的涂料包含平均粒径为至多40纳米的二氧化硅纳米粒子的聚集体,所述聚集体包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络(通常为三维网络),并且所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子粘结。

[0093] 这些酸化的二氧化硅纳米粒子水性涂料组合物可在无需有机溶剂或表面活性剂的条件下直接涂布到疏水的有机和无机基材上。这些无机纳米粒子水性分散体在疏水的表面(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯(PC))上的润湿性随分散体的pH及酸的 pK_a 而异。当用HCl将所述涂料组合物酸化至pH=2至3、在一些实施例中甚至酸化至4或5时,它们即可在疏水的有机基材上涂布。相比之下,涂层组合物于中性或碱性pH下会在有机基材上形成小珠。

[0094] 这些涂料组合物中使用的二氧化硅纳米粒子通常为亚微米尺寸的二氧化硅纳米粒子在水性、有机溶剂中或在水/有机溶剂混合物中的分散体。一般来讲,二氧化硅纳米粒子的平均一次粒径为至多40纳米,优选地小于20纳米,更优选地小于10纳米。可使用透射电子显微镜确定平均粒度。本发明中所述的纳米二氧化硅可为球形或非球形的。二氧化硅纳米粒子优选未进行表面改性。

[0095] 水介质中的无机二氧化硅溶胶在本领域中是众所周知的,且是商业上可得的。水或水-醇溶液中的二氧化硅溶胶可例如以商品名“LUDOX”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, DE);以“NYACOL”得自马萨诸塞州阿什兰的Nyalcol公司(Nyalcol Co., Ashland, MA)和以“NALCO”得自伊利诺伊州奥克布鲁克的昂帝欧纳尔科化学公司(Ondea Nalco Chemical Co., Oak Brook, IL)。一种可用的二氧化硅溶胶为NALCO 2326,其可作为平均粒度为5纳米、pH值为10.5、且固体含量为15重量%的二氧化硅溶胶获得。其他市售的二氧化硅纳米粒子包括可自纳尔科化学公司购得的“NALCO 1115”和“NALCO 1130”、可自位于纽约州由提卡的Remet公司(Remet Corp. Utica, NY)购得的“REMASOL SP30”以及可自杜邦公司购得的“LUDOX SM”。

[0096] 在一些实施例中,涂料组合物的pH小于5、4.5、4、3.5、3、或甚至小于3;或在1至3范围内。这样的水性涂料组合物可例如通过合并至少包含二氧化硅纳米粒子的分散体与pH比所述分散体低的酸(例如, $pK_a < 3.5$ 的酸)来制备。示例性的酸包括草酸、柠檬酸、 H_3PO_4 、HCl、HBr、HI、 $HBrO_3$ 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 CF_3CO_2H 或 CH_3SO_2OH 中的至少一者。

[0097] 在一些实施例中,二氧化硅纳米粒子的多孔网络通过二氧化硅纳米粒子的酸烧结获得,因为水将蒸发而酸浓度将增大。在一些实施例中,作为替代方案或此外,二氧化硅纳米粒子可用热处理(例如,火焰处理)烧结。热处理可例如通过使结构化基材在火焰(燃烧器)下方通过通常约1-3秒或甚至更长来进行,前提条件是基材不经受将熔融基材的条件。其他加热技术也可包括例如红外加热器和热鼓风机。与涂布表面相背的表面可例如通过冷却的金属辊或通过液体施加来冷却以允许在火焰下更长的停留时间。

[0098] 在一些实施例中,本发明提供一种组合物,所述组合物包含:水性连续液相;和分散在所述水性连续液相中的核-壳粒子,其中每个核-壳粒子包含聚合物核,所述聚合物核被布置在聚合物核上的无孔球形二氧化硅粒子的壳所包绕,并且其中所述无孔球形二氧化硅粒子的体积平均粒径为60纳米(在一些实施例中,小于50纳米、40纳米、30纳米、20纳米、或甚至小于10纳米;在一些实施例中,在5纳米至60纳米的范围内。在一些实施例中,组合物中无孔球形二氧化硅粒子的总量相对组合物中聚合物的总量的重量比在85:15至95:5的范围内。在一些实施例中,组合物还包含表面活性剂。在一些实施例中,聚合物核包含成膜热塑性聚合物,该成膜热塑性聚合物可包含聚氨酯链段。

[0099] 为了实现壳形成,无孔球形二氧化硅粒子通常应小于聚合物核,但是这不是一个必要条件。例如,聚合物粒子的体积平均粒径(D50)可比球形二氧化硅粒子的体积平均粒径(D50)大大约至少3倍。更通常地,聚合物粒子的体积平均粒径通常应比球形二氧化硅粒子的体积平均粒径大大约至少5倍、至少10倍、或甚至至少50倍。对于典型的聚合物粒度,无孔球形二氧化硅粒子相对所述一种或多种聚合物粒子的重量比在30:70至97:3的范围内,优选为80:20至95:5,更优选为85:15至95:5。

[0100] 在一些实施例中,涂料组合物的pH值小于5。在一些实施例中,涂料组合物不含针状二氧化硅粒子。

[0101] 在一些实施例中,涂料组合物还包含有机硅烷粘结剂(例如,四烷氧基硅烷)、表面活性剂和/或润湿剂。

[0102] 示例性的表面活性剂包括阴离子表面活性剂。可用的阴离子表面活性剂包括具有以下分子结构的那些,所述分子结构包含(1)至少一个疏水部分,例如C₆-C₂₀烷基、烷基芳基和/或烯基基团,(2)至少一个阴离子基团,例如硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等,和/或(3)这类阴离子基团的盐,其中所述盐包括碱金属盐、铵盐、叔胺盐等。可用的阴离子表面活性剂的代表性市售例子包括:十二烷基硫酸钠(可例如以商品名“TEXAPON L-100”得自特拉华州威尔明顿的汉高公司(Henkel Inc., Wilmington, DE);和以“POLYSTEP B-3”得自伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘化学公司(Stepan Chemical Co, Northfield, IL);十二烷基醚硫酸钠(可例如以商品名“POLYSTEP B-12”得自伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘化学公司(Stepan Chemical Co., Northfield, IL);十二烷基硫酸铵(可例如以商品名“STANDAPOL A”得自特拉华州威尔明顿的汉高公司(Henkel Inc., Wilmington, DE);和十二烷基苯磺酸钠(可例如以商品名“SIPONATE DS-10”得自新泽西州克兰伯里的罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc, Inc., Cranberry, NJ)。对于二氧化硅纳米粒子的典型浓度(例如,相对于总的涂料组合物而言为0.2重量%至15重量%),大多数表面活性剂的占有量小于涂料组合物的0.1重量%,优选约0.003重量%至0.05重量%。

[0103] 示例性的润湿剂包括：聚乙氧基化烷基醇(可例如以商品名“BRIJ 30”和“BRIJ 35”得自ICI美国公司(ICI Americas, Inc.))；和以“TERGITOL TMN-6”SPECIALTY SURFACTANT”得自联合碳化物和塑料公司(Union Carbide Chemical and Plastics Co.))；聚乙氧基化烷基酚(可例如以商品名“TRITON X-100”得自联合碳化物和塑料公司(Union Carbide Chemical and Plastics Co.))；以“ICONOL NP-70”得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp., Florham Park, NJ))；以及聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物(可例如以商品名“TETRONIC 1502 BLOCK COPOLYMER SURFACTANT”、“TETRONIC 908 BLOCK COPOLYMER SURFACTANT”和“PLURONIC F38 BLOCK COPOLYMER SURFACTANT”得自巴斯夫公司(BASF Corp.))。一般来讲，根据二氧化硅纳米粒子的量，润湿剂的用量低于涂料组合物的0.1重量%、优选为涂料组合物的0.003重量%至0.05重量%。在水中清洗或浸渍经涂布制品可有利于移除过量的表面活性剂或润湿剂。

[0104] 在一些实施例中，用于制品以及涂料组合物的纳米粒子的平均粒径为至多500纳米、400纳米、300纳米、200纳米、150纳米、100纳米、75纳米、50纳米、40纳米、30纳米、或甚至至多20纳米。

[0105] 在一些实施例中，用于制品以及涂料组合物的纳米粒子具有双峰分布。在一些实施例中，纳米粒子的双峰分布的第一分布在2纳米至15纳米范围内、第二分布在20纳米至500纳米范围内；第一分布在2纳米至20纳米范围内、第二分布在30纳米至500纳米范围内，或者甚至第一分布在5纳米至15纳米范围内、第二分布在20纳米至100纳米范围内。在另一方面，在一些实施例中，第一分布纳米粒子相对第二分布纳米粒子的重量比在1:99至99:1、10:90至90:10、20:80至80:20、或甚至30:70至70:30的范围内。

[0106] 用于施加涂料组合物的技术包括使用辊涂、喷涂、帘式涂布、浸涂和气刀。

[0107] 在一些实施例中，可能有利的是使用本领域已知的技术电晕或火焰处理基材以改善表面能从而增强待涂布以涂料组合物的表面的润湿性。

[0108] 在一些实施例中，烧结的涂层相对于透明基材的抗反射结构化表面为保形涂层。待涂布以涂料组合物的表面的电晕或火焰处理可有助于获得保形涂层。

[0109] 在一些实施例中，烧结的涂层比表面结构自身在更宽的入射光角度范围上具有更高的光透射率。虽然不想受到理论的束缚，但据信，多孔纳米二氧化硅因梯度折射率(表面处的孔隙度更高)而提供额外的抗反射性。另外，据信在棱柱斜率的临界角外的入射光角度将因梯度折射率多孔纳米二氧化硅涂层所提供的反射减少而具有提高的光透射率。

[0110] 不积聚在包含二氧化硅纳米粒子的本文所述抗反射结构化表面上的污物和尘粒将较易于清洁。

[0111] 参见图4，示例性的透明结构化表面膜40包括结构化膜基材43，结构化膜基材43具有主结构化面42，主结构化面42有着呈棱柱肋条41的形式的结构化表面。每个结构化表面41具有小于90度的顶锥角 α 。膜40还具有结构化表面41自其延伸的基础部分45。基础部分45可以如图所示作为结构41的一部分一体地形成，或者可以如虚线48所示作为单独的层形成。结构化面44还在表面44上涂布有二氧化硅纳米粒子46，二氧化硅纳米粒子46可以被烧结。支承背衬45可以例如为聚合物材料、玻璃或其他透明陶瓷材料。示例性的聚合物材料可包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、PMMA/PVDF/UVA共混物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、涂有底漆的PET膜、聚碳酸酯膜、具有PMMA/PVDF/UVA共混物表

层的三层聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜、氟化乙烯-丙烯(FEP)膜或UV镜膜中的至少一者或组合。任选的粘合剂层49与结构化表面面44相背。

[0112] 参见图5, 示例性的透明结构化表面膜50具有结构化膜基材55, 结构化膜基材55具有主结构化面52, 主结构化面52有着呈棱柱肋条53的形式的结构化表面。每个结构化表面53具有小于90度的顶锥角 β 。膜50还包括结构化表面53自其延伸的基础部分54。基础部分55可以如图所示作为结构53的一部分一体地形成, 或者可以如虚线58所示作为单独的层形成。暴露结构化面53于另外的交联处理(例如, 电子束辐射或热能), 使得每个结构化表面53的聚合物交联密度比结构化膜基材54的芯或其余部分54要高。较高交联密度的深度取决于例如另外的交联处理的暴露强度和/或持续时间。已观察到结构化表面53的较高交联密度使得抗污物和抗沾尘粒性提高。有利的是本文所述的膜50或任何其他结构化表面膜在表面53上包括多孔二氧化硅纳米粒子51的涂层, 多孔二氧化硅纳米粒子51可以被烧结。支承背衬55可包含例如聚合物材料或玻璃或其他透明陶瓷材料。示例性的聚合物材料可包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、PMMA/PVDF/UVA共混物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、涂有底漆的PET膜、聚碳酸酯膜、具有PMMA/PVDF/UVA共混物表层的三层聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜、氟化乙烯-丙烯(FEP)膜或UV镜膜中的至少一者或组合。任选的粘合剂层59与结构化表面面53相背。

[0113] 参见图6, 示例性的透明结构化表面膜60具有结构化膜基材63, 结构化膜基材63具有主结构化面62, 主结构化面62有着呈棱柱肋条61的形式的结构化表面。每个结构化表面61具有小于90度的顶锥角 θ 。膜60还具有结构化表面61自其延伸的基础部分63。结构化面61还在表面61上涂布有多孔二氧化硅纳米粒子64, 多孔二氧化硅纳米粒子64可以被烧结。支承背衬63可包含例如聚合物材料或玻璃或其他透明陶瓷材料。示例性的聚合物材料可包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、PMMA/PVDF/UVA共混物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、涂有底漆的PET膜、聚碳酸酯膜、具有PMMA/PVDF/UVA共混物表层的三层聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜、氟化乙烯-丙烯(FEP)膜或UV镜膜中的至少一者或组合。

[0114] 参见图7, 示例性的透明结构化表面膜70具有结构化膜基材75, 结构化膜基材75具有主结构化面72, 主结构化面72有着呈棱柱肋条71的形式的结构化表面。每个结构化表面71具有小于90度的顶锥角 γ 。膜70还具有结构化表面71自其延伸的基础部分75。基础部分75可以如图所示作为结构71的一部分一体地形成, 或者可以如虚线78所示作为单独的层形成。暴露结构化面71于另外的交联处理(例如, 电子束辐射或热能), 使得每个结构化表面71的聚合物交联密度比结构化膜基材74的芯或其余部分74要高。具有较高交联密度的深度D取决于另外的交联处理的暴露强度和/或持续时间。已观察到结构化表面71的较高交联密度使得抗污物和抗沾尘粒性提高以及耐磨性提高。本文所述的膜70或任何其他结构化表面膜在表面71上具有多孔二氧化硅纳米粒子79的涂层, 多孔二氧化硅纳米粒子79可以被烧结。支承背衬75可包含例如聚合物材料或玻璃或其他透明陶瓷材料。示例性的聚合物材料可包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、PMMA/PVDF/UVA共混物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、涂有底漆的PET膜、聚碳酸酯膜、具有PMMA/PVDF/UVA共混物表层的三层聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜、氟化乙烯-丙烯(FEP)膜或UV镜膜中的至少一者或组合。任选的粘合剂层76与结构化表面面71相背。

[0115] 图8为抗反射表面结构上涂布的示例性酸烧结二氧化硅纳米粒子的横截面的相机数字图像。透明结构化表面膜基材83具有结构化表面棱柱82,棱柱82具有小于90度的顶锥角 Φ 。每个棱柱的面涂布有多孔二氧化硅的层81。支承背衬83和结构化表面82可包含例如PMMA。

[0116] 图9示意了通过喷砂而具有提高的抗污物积聚性和耐磨性的示例性圆形肋条棱柱表面结构几何形状。每个结构化表面具有小于90度的顶角91。结构化表面通常具有相隔不超过1mm的节距92。峰-谷高度93通常不超过1mm。峰和/或谷半径94通常为至少1微米。

[0117] 由于本文所述制品的一些实施例被用在户外应用中,故耐候性是制品的一个期望特性。加速老化研究是评价制品性能的一个选择。加速老化研究可使用例如与ASTM G-155-05a(2005年10月),“Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources(使用实验室光源的加速试验装置中非金属材料曝光的标准实施规程)”中描述的那些相似的技术在膜上进行,所述标准的公开内容以引用方式并入本文中。

[0118] 在一些实施例中,膜在经历如下沾污试验后的光透射率改变小于8%。

[0119] 沾污试验

[0120] 使用自95平方毫米塑料皮式培养皿(可以商品名“FALCON 35112”得自新泽西州富兰克林拉克斯的Becton Dickinson Labware公司(Becton Dickinson Labware, Franklin Lakes, NJ))构造的装置试验涂层防沾污性,皮式培养皿的下半部钻通有一个5cm的孔。用胶带将一个5cm乘8cm的涂布样品粘附在皮式培养皿的外部上盖住5cm的孔,使得样品的涂布表面面向皮式培养皿的内部并直接暴露于试验污物。向皮式培养皿的下半部中置入50克Arizona试验污物(0-600微米分布;可得自明尼苏达州伯恩斯维尔的粉末技术公司(Powder Technology Incorporated, Burnsville, MN)盖住涂布样品。牢固地合并皮氏培养皿的两半并以左右摇摆循环轻轻摇晃,使得污物在样品的表面上来回滚动。用手左右摇摆地摇晃样品,以每秒1次循环的速率持续60次循环。然后从试验装置取下样品并轻轻敲打以移除粘附得不紧的污物。在污物试验前后用混浊度测量仪(可以商品名“HAZE GARD PLUS”得自马里兰州哥伦比亚的BYK-Gardner公司(BYK-Gardner, Columbia, MD))测量涂布样品的透射比。污物试验后,在水下轻轻冲洗样品以移除污物并干燥,再次测量透射比作为可清洁性的量度。

[0121] 在一些实施例中,膜在经历如下落砂试验后的光透射率改变小于8%。

[0122] 落砂试验

[0123] 使用落砂磨损试验机(可以商品名“HP-1160”得自伊利诺伊州诺里奇的洪堡德制造公司(Humboldt MFG. Co., Norridge, IL))试验涂层耐磨性。用胶带将一个5cm乘8cm的涂布样品附加到居于落砂管出口下面的试验平台。往向落砂管进料的料斗中装入1000克ASTM C778石英砂(可得自伊利诺伊州渥太华的美国硅石公司(U.S. Silica Company, Ottawa, IL))。打开闸门,砂开始通过落砂管下落100cm的距离并撞击到涂布样品的表面上。在落砂试验前后用混浊度测量仪(“HAZE GARD PLUS”)测量涂布样品的透射比。落砂试验后,也在水下轻轻冲洗样品以移除碎屑并干燥,并且再次测量透射比。

[0124] 可将本文所述制品的一些实施例与具有主面的透明支承背衬组合,其中所述透明支承背衬耗散静电,并且结构化基材还包括粘结到支承背衬的主面的背衬面以形成增强的

抗反射结构化制品。透明支承背衬还可选择以耗散静电(例如,支承背衬可包含使支承背衬能够耗散静电的一种或多种聚合物材料。例如,透明支承背衬还可包含固有地静电耗散性聚合物如聚氨酯(可例如以商品名“STATRITE X5091”得自俄亥俄州威克利夫的路博润公司(Lubrizol Corp., Wickliffe, OH)、聚甲基丙烯酸甲酯(可例如以商品名“STATRITE M809”得自路博润公司(Lubrizol Corp.))或PMMA(可例如以商品名“PERMASTAT”得自明尼苏达州威诺纳的RTP公司(RTP, Winona, MN))以及可共混到用来制备透明支承背衬的聚合物(例如,聚偏二氟乙烯(PVDF))中的静电耗散性盐(可例如以商品名“FC4400”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))。此外或作为替代方案,结构化膜基材可包含此类静电耗散性盐。

[0125] 代替支承背衬或除支承背衬外,还可能有利的是本文所述的膜或任何其他透明的抗反射结构化膜以与任选的湿气阻挡层组合使用。在这样的实施例中,湿气阻挡层可例如通过层合、涂布或者经由一个或多个中间层(例如,支承背衬层)间接地或是直接地粘结抗湿阻挡层到结构化膜基材的主背衬面上来形成。或者,湿气阻挡层可通过配制膜的组合物使得具有湿气阻挡性质(例如,使得抑制湿气吸收、渗透等)来形成。

[0126] 湿气阻挡层可为例如阻挡组件或美国专利号7,486,019(Padiyath等人)和7,215,473(Fleming)、公布的美国专利申请号US2006/0062937 A1以及国际专利申请号PCT/US2009/062944中所公开的阻挡层,这些专利文献的公开内容以引用方式并入本文中。湿气阻挡层可能有用,因为有机硅具有高的湿气透过率,而光伏电池通常对湿气敏感。因此,通过用湿气阻挡层作为背衬,本发明的透明抗反射结构化膜可直接用于对湿气敏感的光伏电池(例如,铜/铟/镓/硒或CIGS光伏电池)上。

[0127] 可用于实施本发明的阻挡膜可以选自多种构造。阻挡膜通常选择为使它们具有应用所要求的规定水平的氧和水透过率。在一些实施例中,阻挡膜的水蒸气透过率(WVTR)在38℃和100%相对湿度下低于约0.005g/m²/天;在一些实施例中,在38℃和100%相对湿度下低于约0.0005g/m²/天;而在一些实施例中,在38℃和100%相对湿度下低于约0.00005g/m²/天。在一些实施例中,在50℃和100%相对湿度下,柔性阻挡膜的WVTR低于约0.05、0.005、0.0005或0.00005g/m²/天或在85℃和100%相对湿度下甚至低于约0.005、0.0005、0.00005g/m²/天。在一些实施例中,阻挡膜的氧气透过率在23℃和90%相对湿度下低于约0.005g/m²/天;在一些实施例中,在23℃和90%相对湿度下低于约0.0005g/m²/天;而在一些实施例中,在23℃和90%相对湿度下低于约0.00005g/m²/天。

[0128] 示例性的可用阻挡膜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。可用的阻挡膜通常是柔性且透明的。

[0129] 在一些实施例中,可用的阻挡膜包含无机/有机多层。例如,美国专利号7,018,713(Padiyath等人)中描述了包含无机/有机多层的柔性超阻挡膜。此类柔性超阻挡膜可以具有布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,阻挡膜包括一个无机阻挡层,其插入在布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。

[0130] 第一和第二聚合物层可独立形成,做法是:施加单体或低聚物的层并交联所述层以原位形成聚合物,例如,通过可辐射交联单体的闪蒸和气相沉积,然后例如使用电子束装置、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。可用于形成所述第一和第二聚合物层的材料和方法可以独立地选择为相同或不同。可用于闪蒸和气相沉积、然后原位交联的技术可见于例如美国专利号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);公开的PCT专利申请第W000/26973号(Delta V Technologies公司)中;D.G.Shaw和M.G.Langlois,“一种用于涂布纸幅和聚合物幅材的新型气相沉积工艺(A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs)”,第六次国际真空涂布会议(6th International Vacuum Coating Conference)(1992)中;D.G.Shaw和M.G.Langlois,“一种用于气相沉积丙烯酸酯薄膜的新型高速工艺:更新版(A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films:An Update)”,Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings(真空涂布机协会第36届技术年会论文集)(1993)中;D.G.Shaw和M.G.Langlois,“气相沉积丙烯酸酯涂层用于改善金属化膜的阻挡性质的用途(Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film)”,真空涂布机协会第37届技术年会论文集(Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings)(1994)中;D.G.Shaw、M.Roehrig、M.G.Langlois和C.Sheehan,“蒸发丙烯酸酯涂层用于使聚酯和聚丙烯膜基材的表面平滑的用途(Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates)”,国际辐射固化组织(RadTech)(1996)中;J.Affinito、P.Martin、M.Gross、C.Coronado和E.Greenwell,“用于光学应用的真空沉积聚合物/金属多层膜(Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application)”,固体薄膜(Thin Solid Films)270,43-48(1995)中;以及J.D.Affinito、M.E.Gross、C.A.Coronado、G.L.Graff、E.N.Greenwell和P.M.Martin,“聚合物-氧化物透明阻挡层(Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers)”,真空涂布机协会第39届技术年会论文集(Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings)(1996)中。在一些实施例中,聚合物层和无机阻挡层在单程真空涂布操作中顺序沉积而不中断涂布过程。

[0131] 第一聚合物层的涂布效率可以通过例如冷却聚合物膜基材来改善。也可以使用类似技术来改善第二聚合物层的涂布效率。也可以用常规涂布方法如辊涂(例如,凹版辊涂)或喷涂(例如,静电喷涂)来施加可用于形成所述第一和/或第二聚合物层的单体或低聚物。所述第一和/或第二聚合物层还可通过施加在溶剂中含低聚物或聚合物的层并然后使用常规技术(例如热或真空中的至少一种)移除溶剂来形成。也可以采用等离子聚合。

[0132] 可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体可用于形成所述第一和第二聚合物层。在一些实施例中,使用可挥发的丙烯酸酯。可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的分子量可在约150到约600克/摩尔范围内,或在一些实施例中,在约200到约400克/摩尔范围内。在一些实施例中,可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的分子量与每个分子中(甲基)丙烯酸酯官能团的数量比率值在约150到约600g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团范围内,在一些实施例中,在约200到约400g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团范围内。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400到约3000分子量或约400到约3000g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团。示例性的可用挥发性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯包括二丙烯酸己二醇酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、(单)丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸β-羧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、二腈丙烯酸酯、丙烯酸五氟苯基酯、丙烯酸硝基苯基酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟甲酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、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、四乙二醇二丙烯酸酯、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、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙基化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、苯硫基乙基丙烯酸酯、萘氧基乙基丙烯酸酯、环状二丙烯酸酯(可例如以商品名“EB-130”得自氰特工业公司(Cytec Industries Inc.))和三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(可例如以商品名“SR833S”得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co., Exton, PA))、环氧丙烯酸酯(可例如以商品名“RDX80095”得自氰特工业公司(Cytec Industries Inc.))以及它们的混合物。

[0133] 用于形成第一和第二聚合物层的可用单体可得自多种商业源并包括氨基甲酸酯丙烯酸酯(可例如以商品名“CN-968”和“CN-983”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、丙烯酸异冰片酯(可例如以商品名“SR-506”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、二季戊四醇五丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-399”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、与苯乙烯的环氧丙烯酸酯共混物(可例如以商品名“CN-120S80”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-355”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、二乙二醇二丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-230”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、1,3-丁二醇二丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-212”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、五丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-9041”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、季戊四醇四丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-295”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、季戊四醇三丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-444”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-454”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-454HP”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、烷氧基化三官能丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-9008”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、二丙二醇二丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-508”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、新戊二醇二丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-247”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯(可例如以商品名“CD-450”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、环己烷二甲醇二丙烯酸酯(可例如以商品名“CD-406”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、甲基丙烯酸异冰片酯(可例如以商品名“SR-423”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、环状二丙烯酸酯(可例如以商品名“IRR-214”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))和三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(可例如以商品名“SR-368”得自沙多玛公司(Sartomer Co.))、前述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯以及前述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。

[0134] 可用于形成所述第一和/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。

[0135] 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nm(例如2nm或3nm)到约5微米或更厚。第二聚合物层的厚度也可在此范围内,在一些实施例中,可以比第一聚合物层薄。

[0136] 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、金属氧硼化物以及它们的组合。示例性的金属氧化物包括:硅氧化物如二氧化硅、铝氧化物如氧化铝、钛氧化物如二氧化钛、铟氧化物、锡氧化物、氧化铟锡(ITO)、氧化钽、氧化锆、氧化铌以及它们的组合。其他示例性的材料包括碳化硼、碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氧氮化铝、氧氮化硅、氧氮化硼、氧硼化锆、氧硼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,适当选择各种元素组分的相对比例,可以使得ITO是导电的。可以例如使用膜金属化工艺中所采用的技术来形成无机阻挡层,所述技术例如溅射(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及电镀。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。当无机层是通过与例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例如溅射形成的时,观察到增强的阻挡性能。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。

[0137] 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貌以及阻挡膜所需的光学性质。无机阻挡层通常足够厚以便是连续的,并且足够薄以确保本文所公开的阻挡膜和组件具有所需的可见光透射和柔性程度。各个无机阻挡层的物理厚度(与光学厚度成对比)可以例如为约3nm到约150nm(在一些实施例中,为约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,在光谱的可见部分上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,无机阻挡层对400nm到800nm范围上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。

[0138] 如果需要,可以存在另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,无机阻挡层不必相同或者具有相同的厚度。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”。另外的无机阻挡层之间可以存在另外的“聚合物层”。例如,阻挡膜可以具有若干交替的无机阻挡层和聚合物层。无机阻挡层与聚合物层组合的各个单元被称为成对层,且阻挡膜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。

[0139] 可以在任何聚合物层或无机阻挡层之间施加表面处理或接合层以例如改善光滑性或粘附性。可用的表面处理包括在存在适合反应性或非反应性气氛的情况下进行的放电(如等离子体、辉光放电、电晕放电、电介质阻挡放电或大气压放电);化学预处理;或火焰预处理。也可以在聚合物膜基材的主表面与阻挡膜之间形成单独的粘附促进层。例如,粘附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。粘附促进层的厚度可以为几纳米(nm)(例如1nm或2nm)到约50nm或更厚。

[0140] 在一些实施例中,可用的阻挡膜包括等离子体沉积聚合物层(例如类金刚石层),例如美国专利申请公开2007-0020451(Padiyath等)中所公开的那些。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,可以制备阻挡膜。所述第一聚合物层可以如任何上面的第一聚合物层实施例中所述的一样。所述等离子体沉积聚合物层可以是例如类金刚石碳层或类金刚石玻璃。描述一个层相对于阻挡膜的基材或其他元件的位置的术语“顶涂”是指该层在基材或其他元件的顶上,但不一定与基材或其他元件邻接。术语“类金刚石玻璃”(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它元素。无定形类金刚石玻璃膜可包含原子的团簇以赋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能不利地散射波长为180nm到800nm的辐射。术语“类金刚石碳”(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。

[0141] 在一些实施例中,阻挡膜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,如上所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层的组合的各个单元被称为成对层,所述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。在阻挡膜中加入更多的层可以提高其对氧气、湿气或其他污染物的不透过性并还可以有助于遮盖或封闭层内的缺陷。

[0142] 在一些实施例中,在无氢的基础上,类金刚石玻璃包含至少30%的碳、大量的硅(通常至少25%)和不超过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得这些膜高度透明并且是柔性的。类金刚石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。但在一些实施例中,薄膜(当厚约一微米时)对约250nm到约800nm(例如400nm到约800nm)的基本所有波长下的辐射透射至少70%。对于一微米厚的膜来说,在400nm到800nm之间的可见波长范围内,70%的透射率对应于小于0.02的消光系数(k)。

[0143] 在产生类金刚石玻璃膜时,可以掺入多种附加组分来改变和增强类金刚石玻璃膜赋予基材的性质(例如阻挡和表面性质)。附加组分可包括氢、氮、氟、硫、钛或铜中的一种或多种。其它附加组分也可具有有益效果。氢的添加促进了四面体键的形成。氟的添加可以增强类金刚石玻璃膜的阻挡和表面性质,包括在不相容的基质中分散的能力。氟的来源包括例如四氟化碳(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)。硫的添加可提高粘附性。钛的添加往往会增强粘附和扩散以及阻挡性能。

[0144] 可以在DLC膜中使用多种添加剂。除出于上面对类金刚石玻璃所述的原因而加入的氮或氟外,还可以加入氧和硅。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(O₂)、水蒸气、乙醇和过氧化氢。硅的来源优选包括硅烷例如SiH₄、Si₂H₆和六甲基二甲硅醚。

[0145] 上述DLG或DLC膜的添加剂可以掺入到类金刚石基质中或者附连到表面原子层。如果所述添加剂被掺入到类金刚石基质中,其可能引起密度和/或结构上的扰动,但所得材料

基本上是具有类金刚石碳特征(例如化学惰性、硬度和阻挡性能)的密堆积网络。如果添加剂浓度太大(例如相对于碳浓度而言高于50原子%),则密度可能受影响且类金刚石碳网络的有益性质将失去。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。类金刚石碳网络的整体特性得以保持。

[0146] 等离子体沉积聚合物如类金刚石玻璃和类金刚石碳可以自等离子体通过在低温气相中使用前体单体合成。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膜生长。由于在所述气相和所述基材中反应过程的非特异性,故所得聚合物膜在性质上通常是高度交联并无定形的。关于等离子体沉积聚合物有关的附加信息,参见例如H.Yasuda,“等离子聚合作用(Plasma Polymerization),”学术出版公司(Academic Press Inc.),纽约(New York)(1985);R.d'Agostino(Ed),“聚合物的等离子体沉积、处理和蚀刻(Plasma Deposition, Treatment & Etching of Polymers),”美国学术出版社,纽约(1990));以及H.Biederman和Y.Osada,“等离子聚合工艺(Plasma Polymerization Processes),”爱斯维尔(Elsevier),纽约(1992)。

[0147] 通常,由于存在烃和含碳官能团例如 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 Si-C 、 Si-CH_3 、 Al-C 、 Si-O-CH_3 等,故本文中所述的等离子体沉积聚合物层具有有机性质。所述等离子体沉积聚合物层在其无机组分上是基本亚化学计量的并是大体富碳的。例如在含硅的膜中,氧硅比率通常低于1.8(二氧化硅具有2.0的比率),更通常低于1.5(对于DLG),并且碳含量至少为约10%。在一些实施例中,碳含量至少为约20%或25%。

[0148] 如例如美国专利申请公开2008-0196664(David等)中所述利用硅油和任选的用以形成等离子体的硅烷源通过离子增强等离子体化学气相沉积(PECVD)形成的无定形类金刚石膜也可用在阻挡膜中。术语“有机硅”、“硅油”或“硅氧烷”可互换地使用,指具有结构单元 R_2SiO 的低聚和更高分子量的分子,其中R独立地选自氢、 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基、 $(\text{C}_5\text{-C}_{18})$ 芳基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{26})$ 芳烷基或 $(\text{C}_6\text{-C}_{26})$ 烷芳基。这些也可被称作聚有机硅氧烷并且包含硅和氧原子交替($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$)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,以使所得等离子体形成的涂层是柔性的并具有高的光透射率的量引入硅氧烷源例如蒸发的硅油。任何其他可用的过程气体,例如氧气、氮气和/或氨气,可以与硅氧烷和任选的硅烷一起使用以帮助维持等离子体并改性无定形类金刚石膜层的性质。

[0149] 在一些实施例中,可以使用两种或更多种不同的等离子体沉积聚合物的组合。例如,通过改变或以脉冲方式进给形成等离子体以沉积聚合物层的过程气体来形成不同的等离子体沉积聚合物层。又如,可以形成第一无定形类金刚石膜的第一层,然后可在所述第一层上形成第二无定形类金刚石膜的第二层,其中所述第一层与所述第二层具有不同的组成。在一些实施例中,第一无定形类金刚石膜层由硅油等离子体形成,并且然后第二无定形类金刚石膜层由硅油和硅烷等离子体形成。在其它实施例中,形成交替组成的两个或更多个无定形类金刚石膜层以生成无定形类金刚石膜。

[0150] 等离子体沉积聚合物例如类金刚石玻璃和类金刚石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的厚度可以在1,000到50,000埃、1,000到25,000埃或1,000到10,000埃范围内。

[0151] 制备可用的阻挡膜120例如富碳膜、含硅膜、或它们的组合的其他等离子体沉积方法在例如美国专利号6,348,237(Kohler等人)中有公开。富碳膜可以含至少50原子%的碳,通常约70-95原子%的碳,0.1-20原子%的氮,0.1-15原子%的氧及0.1-40原子%的氢。取决于其物理和化学性质,这样的富碳膜可以分为“无定形”、“氢化无定形”、“石墨”、“i-碳”或“类金刚石”。含硅膜经常是聚合物型的并含任意组成的硅、碳、氢、氧和氮。

[0152] 富碳膜和含硅膜可以通过等离子体与蒸发的有机材料的相互作用形成,所述有机材料在环境温度和压力下通常为液体。所述蒸发的有机材料通常能在低于约1托(130Pa)的真空中凝聚。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蒸发的有机材料的等离子体。等离子体和蒸发的有机材料可以在基材的表面上相互作用或者在与基材的表面接触之前相互作用。无论哪种方式,蒸发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性形式(例如,甲基从有机硅中失去),以使得材料在形成膜时由于例如聚合和/或交联而能够致密化。重要的是,所述膜的制备不需要溶剂。

[0153] 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,使用来自第一源的一个流中的富碳等离子体和来自第二源的另一流中的蒸发的高分子量有机液体(例如二甲基硅氧烷油),一次通过沉积程序可能形成膜的多层构造(例如富碳材料的层、至少部分聚合的二甲基硅氧烷的层以及碳/二甲基硅氧烷复合材料的中间或界面层)。系统构造的改变使得均匀的多组分膜或分层膜受控地形成,根据需要,所述膜在性质和组成上渐变或突变。一种材料的均匀涂层也可由例如氩气和蒸发的高分子量有机液体(例如二甲基硅氧烷油)载气等离子体形成。

[0154] 其他可用的阻挡膜包括具有梯度组成阻挡涂层的膜,例如在美国专利号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。适合的涂层组合物为有机、无机或陶瓷材料。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含碳、氢、氧和可任选的其它微量元素,例如硫、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。无机和陶瓷涂层材料通常包括氧化物;氮化物;碳化物;硼化物;或者IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB和IIB族元素的组合;IIIB、IVB和VB族的金属;以及稀土金属。例如,可以通过由硅烷(SiH_4)和例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。也可以通过由例如四乙氧基硅烷(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化铝。可以选择反应物的其它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

间改变装进反应器室的反应物的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,例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)。涂层厚度通常在约10nm到约10000nm范围内,在一些实施例中,为约10nm到约1000nm,在一些实施例中,为约10nm到约200nm。沿法向轴测得,阻挡膜对光谱的可见部分上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,阻挡膜对400nm到800nm范围上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%)。

[0155] 其他合适的阻挡膜包括层合在聚合物膜上的薄且柔性的玻璃和沉积在聚合物膜上的玻璃。

[0156] 参见图10,示例性的透明结构化表面膜100包括结构化膜基材102,结构化膜基材102具有主结构化面,主结构化面有着呈棱柱肋条形式的结构化表面。每个结构化表面具有小于90度的顶锥角 κ 。膜100还具有结构化表面102自其延伸的基础部分103。结构化面102还涂布有多孔二氧化硅纳米粒子101的层,多孔二氧化硅纳米粒子101可以被烧结。支承背衬103可例如为透明的聚合物材料。示例性的聚合物材料可包括聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、PMMA/PVDF/UVA共混物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、涂有底漆的PET膜、聚碳酸酯膜、具有PMMA/PVDF/UVA共混物表层的三层聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜、氟化乙烯-丙烯(FEP)膜或UV镜膜中的至少一者或组合。光学澄清的粘合剂层104与结构化表面面102相背并用来粘附结构化表面膜到已经涂布以氧化物阻挡涂层106的尺寸稳定膜105。示例性的尺寸稳定膜包括热稳定PET和UV镜。

[0157] 参见图11,示例性的柔性光伏模块110包括结构化膜基材112,结构化膜基材112具有主结构化面,主结构化面有着呈棱柱肋条形式的结构化表面。每个结构化表面具有小于90度的顶锥角 σ 。膜110还具有结构化表面112自其延伸的基础部分113。结构化面112还涂布有多孔二氧化硅纳米粒子111的层,多孔二氧化硅纳米粒子111可以被烧结。支承背衬113可例如为透明的聚合物材料。示例性的聚合物材料可包括聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、PMMA/PVDF/UVA共混物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、涂有底漆的PET膜、聚碳酸酯膜、具有PMMA/PVDF/UVA共混物表层的三层聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜、氟化乙烯-丙烯(FEP)膜或UV镜膜中的至少一者或组合。光学澄清的粘合剂层114与结构化表面面112相背并用来粘附结构化表面膜到已经涂布以氧化物阻挡涂层116的尺寸稳定膜105。示例性的尺寸稳定膜包括热稳定PET和UV镜。示例性的结构化表面膜用封装材料117层合到CIGS光伏电池118。另一阻挡层119与结构化表面膜相背,该阻挡层可为柔性光伏模块背侧上的金属箔或氧化物阻挡层涂布膜。

[0158] 可将本文所述制品的一些实施例与湿气阻挡层组合,其中结构化基材还包括背衬面,湿气阻挡层用例如光学澄清的粘合剂(可例如以商品名“OCA8172”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))粘结到结构化基材的背衬面。结构化表面抗反射膜可通过向外层添加UVA(可例如以商品名“TINUVIN 1577”得自纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY))而改性。可将具有UV吸收剂的表面结构化

抗反射膜层合到在其一个表面上涂布了硅铝氧化物和丙烯酸酯聚合物的交替层的柔性PET膜(可例如以商品名“ST-505”得自特拉华州威尔明顿的杜邦帝人薄膜公司(Dupont Teijin Films, Wilmington, DE))的相背表面。

[0159] 示例性的柔性太阳能电池或太阳能模块可例如使用结构化表面抗反射前侧阻挡膜制造。可将涂布了二氧化硅纳米粒子的表面结构抗反射膜构造与柔性太阳能电池或柔性电池串一起层合以制造具有增强的反射抑制和超低(在50℃下低于0.005g/m²天)的水蒸气透过率的柔性电池/模块。可将具有粘结到其顶表面上的任选介电层的铝箔第一层平铺在真空层合工具上。可在铝箔的表面之上铺设一层封装材料,在加热到指定的温度时,所述封装材料将熔融并流动。可在封装剂和铝箔层之上铺设柔性太阳能电池或柔性太阳能电池的串。可在太阳能电池/电池串之上铺设另一层封装剂。最后可在最后一层封装剂之上铺设二氧化硅纳米粒子结构化表面反射膜。可通过闭合真空层合机、加热并抽空层合机的大气达指定的时间来将所有层一起层合到柔性太阳能电池或模块中。结果得到柔性太阳能电池或太阳能模块。

[0160] 太阳光伏模块是本领域已知的,在刚性光伏模块(例如,晶体硅模块)的情况下,通常具有玻璃前表面。对于采用薄膜技术的柔性光伏模块,前表面基材通常为UV稳定的聚合物膜(例如乙烯-四氟乙烯)。本文所述制品的一些实施例可用于光能或太阳热吸收装置中。例如,光能吸收装置可包括具有光能接收面的光吸收器;和布置为使得介于光能的源及光能接收面之间、同时来自所述源的光能被光吸收器所吸收的本文所述制品。示例性的光吸收装置包括:包括可被卷绕成至少一个卷或折叠而不受损(例如,电池开裂或电池串电短路)的光伏电池的装置,和刚性光伏装置。一种示例性的太阳热加热装置包括具有第一主表面的热吸收器、布置在热吸收器的第一主表面上的本文所述制品以及布置在热吸收器内部或是热吸收器的第一主表面与所述制品之间中的至少之一中的液体或气体。太阳热吸收材料选择为有效地吸收太阳能并且常常具有低发射率涂层以便不再辐射热能。

[0161] 太阳热模块是本领域已知的,其通过收集太阳能和加热流体而捕集热能。太阳热模块与光伏模块的相似之处在于其通常是刚性的并且具有玻璃前表面,所述玻璃前表面具有至少一个表面反射并有收集污物的趋势。本文所述结构化表面抗反射膜可通过最小化表面反射、尤其是在较高入射光角度下的表面反射而促进更多的能量的捕集。本文所述结构化表面抗反射膜上的二氧化硅纳米粒子涂层可通过最小化污物吸引而捕集更多的能量;增加光透射进太阳热吸收器中的总透射率并因此改善其效率。

[0162] 在一些实施例中,可将二氧化硅纳米粒子涂层施加到实地运行的光伏模块或太阳热面板上的抗反射结构化表面。在一些实施例中,该方法包括向实地运行的光伏模块或太阳热面板的前表面施加涂布了二氧化硅纳米粒子的抗反射结构化表面膜。如果二氧化硅纳米粒子涂层在运行中因磨损(例如,磨损)而失去有效性,则向实地的结构化表面上施加二氧化硅纳米粒子涂层将恢复例如拒污性。

[0163] 关于本发明中的实施例制品的其他细节可见于2010年10月6日提交的具有美国序列号61/390,524的专利申请,该专利申请的公开内容以引用方式并入本文中。

[0164] 示例性实施例

[0165] 1.一种制品,所述制品包括具有抗反射结构化表面的透明基材和其上包含二氧化硅纳米粒子的多孔网络的烧结涂层,其中所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒

子粘结,其中所述结构化基材还包括背衬面,并有湿气阻挡层粘结至结构化基材的背衬面。

[0166] 2.根据实施例1所述的制品,其中所述二氧化硅纳米粒子的多孔网络为三维网络。

[0167] 3.根据实施例1或2所述的制品,其中所述烧结涂层相对于透明基材的抗反射结构化表面为保形涂层。

[0168] 4.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子具有双峰尺寸分布。

[0169] 5.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多400纳米。

[0170] 6.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多300纳米。

[0171] 7.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多200纳米。

[0172] 8.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多150纳米。

[0173] 9.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多100纳米。

[0174] 10.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多75纳米。

[0175] 11.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多50纳米。

[0176] 12.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多40纳米。

[0177] 13.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多30纳米。

[0178] 14.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子的平均粒径为至多20纳米。

[0179] 15.根据任何前述实施例所述的制品,其中所述纳米粒子具有双峰分布。

[0180] 16.根据实施例15所述的制品,其中所述纳米粒子的双峰分布的第一分布在2纳米至15纳米范围内、第二分布在20纳米至500纳米范围内。

[0181] 17.根据实施例15所述的制品,其中所述纳米粒子的双峰分布的第一分布在2纳米至20纳米范围内、第二分布在30纳米至500纳米范围内。

[0182] 18.根据实施例15所述的制品,其中所述纳米粒子的双峰分布的第一分布在5纳米至15纳米范围内、第二分布在20纳米至100纳米范围内。

[0183] 19.根据实施例16-18中的任一项所述的制品,其中所述第一分布纳米粒子相对所述第二分布纳米粒子的重量比在1:99至99:1范围内。

[0184] 20.根据实施例16-18中的任一项所述的制品,其中所述第一分布纳米粒子相对所述第二分布纳米粒子的重量比在10:90至90:10范围内。

[0185] 21.根据实施例16-18中的任一项所述的制品,其中所述第一分布纳米粒子相对所述第二分布纳米粒子的重量比在20:80至80:20范围内。

[0186] 22.根据实施例16-18中的任一项所述的制品,其中所述第一分布纳米粒子相对所

述第二分布纳米粒子的重量比在30:70至70:30范围内。

[0187] 23.根据前述实施例中的任一项所述的制品,其中所述结构化表面为微结构化表面。

[0188] 24.根据前述实施例中的任一项所述的制品,其中所述表面结构包括棱柱。

[0189] 25.根据实施例24所述的制品,其中所述棱柱各包括在15度至75度范围内的棱柱顶锥角和在10微米至250微米范围内的节距。

[0190] 26.根据实施例24所述的制品,其中所述棱柱各包括在15度至75度范围内的平均倾角和在10微米至250微米范围内的节距。

[0191] 27.根据实施例24-26中的任一项所述的制品,其中所述棱柱的谷-峰高度在10微米至250微米范围内。

[0192] 28.根据前述实施例中任一项所述的制品,其中所述表面结构具有峰和谷以及平均峰-谷高度,其中所述烧结涂层具有平均厚度,并且其中所述烧结涂层的平均厚度至多为所述平均峰-谷高度的一半。

[0193] 29.根据实施例1-27中任一项所述的制品,其中所述表面结构具有峰和谷以及平均峰-谷高度,其中所述烧结涂层具有平均厚度,并且其中所述烧结涂层的平均厚度低于所述平均峰-谷高度的25%。

[0194] 30.根据前述实施例中的任一项所述的制品,其中所述烧结涂层相对于透明基材的抗反射结构化表面为保形涂层。

[0195] 31.根据前述实施例中的任一项所述的制品,其中所述烧结涂层比表面结构自身在更宽的入射光角度范围上具有更高的光透射率。

[0196] 32.根据前述实施例中任一项所述的制品,其中所述透明基材为膜。

[0197] 33.根据实施例32所述的制品,其中所述膜具有纵向并且其中所述表面结构包括具有平行于透明膜的纵向的线性凹槽的棱柱。

[0198] 34.根据实施例32或33所述的制品,其中所述透明膜的抗反射结构化表面具有抗光反射的结构化面,并且其中至少所述抗反射结构包含聚合物材料。

[0199] 35.根据实施例32或33所述的制品,其中所述透明膜的抗反射结构化表面具有抗光反射的结构化面,并且其中至少所述抗反射结构包含交联的聚合物材料。

[0200] 36.根据实施例32或33所述的制品,其中所述透明膜的抗反射结构化表面具有抗光反射的结构化面,其中至少所述抗反射结构包含交联的聚合物材料,并且其中所述结构化表面的交联聚合物密度高于膜的其余部分。

[0201] 37.根据实施例36所述的制品,其中所述结构化表面的聚合物交联密度高于所述抗反射结构化膜的其余部分。

[0202] 38.根据实施例36或37所述的制品,其中每个所述结构的芯部分的聚合物交联密度低于所述结构化表面的聚合物交联密度。

[0203] 39.根据实施例36-38中任一项所述的制品,其中所述膜还包括所述结构自其延伸的基础部分,每个所述结构的所有聚合物弹性体材料均具有与所述结构化表面大约同样高的聚合物交联密度,而所述基础部分的聚合物交联密度低于每个所述结构的聚合物交联密度。

[0204] 40.根据实施例32-39所述的制品,其中所述膜在经历沾污试验后的光透射率改变

小于8%。

[0205] 41. 根据实施例32-40所述的制品,其中在所述结构化表面经历落砂试验后,所述膜的光透射率改变小于8%。

[0206] 42. 根据实施例32-41中任一项所述的装置,其中所述光吸收装置为包括可被卷绕成至少一个卷或折叠而不受损的光伏电池的光伏装置。

[0207] 43. 根据实施例42所述的装置,其中所述光吸收装置为铜铟镓硒化物光伏电池。

[0208] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,可以对本发明作出可预见的修改和更改,这对本领域的技术人员来说将是显而易见的。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。

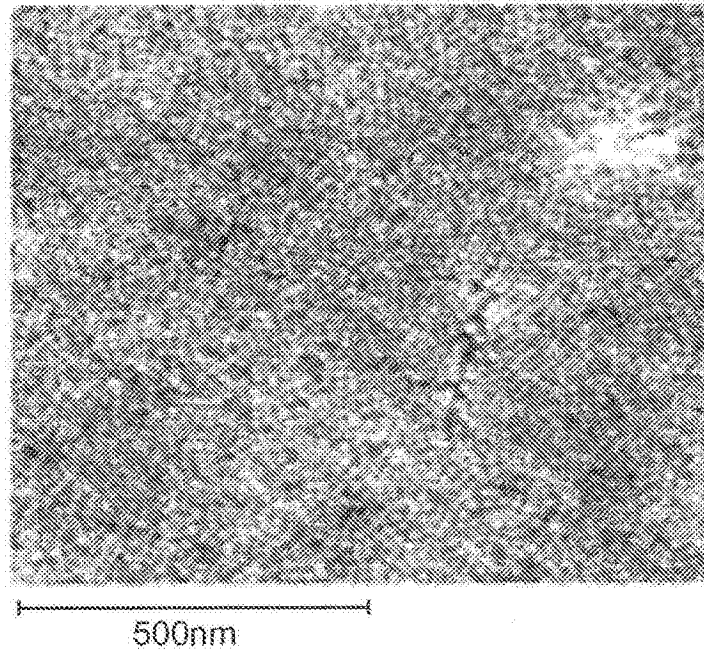


图1

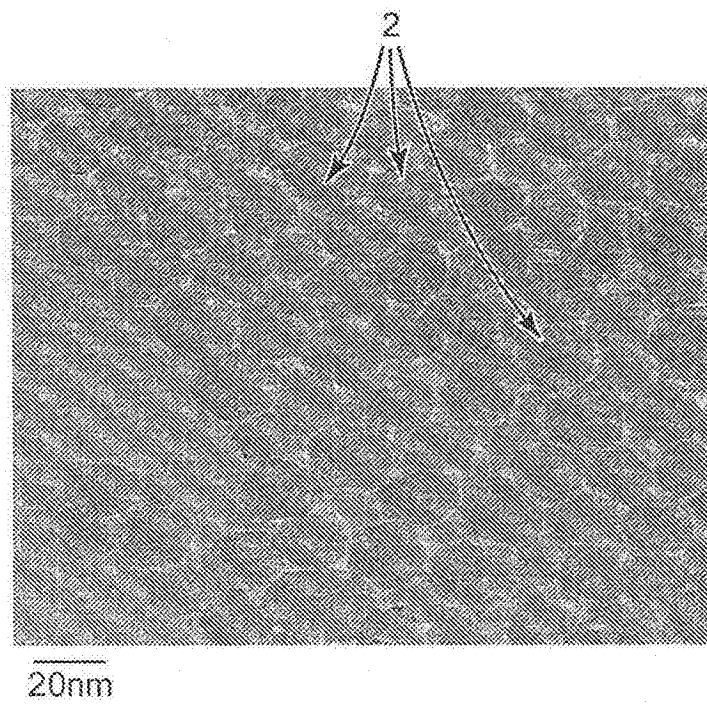


图2

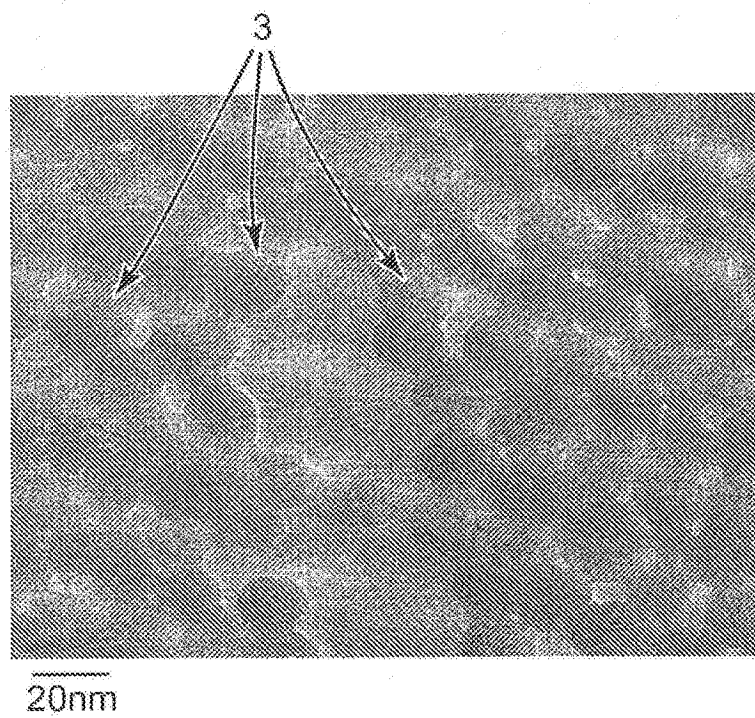


图3

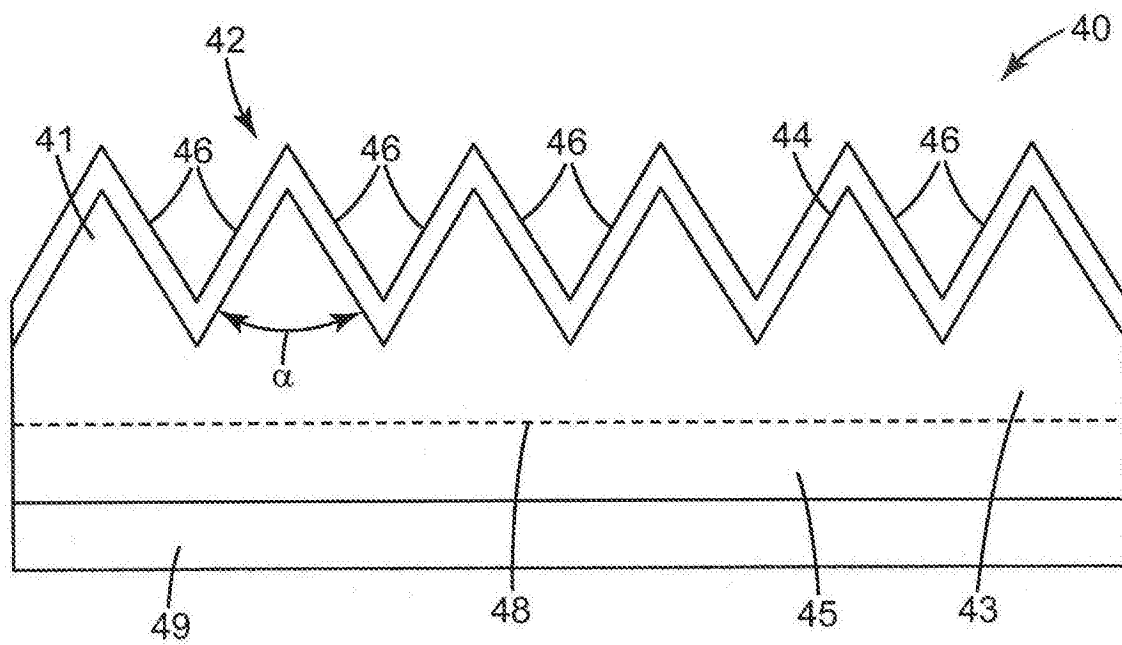


图4

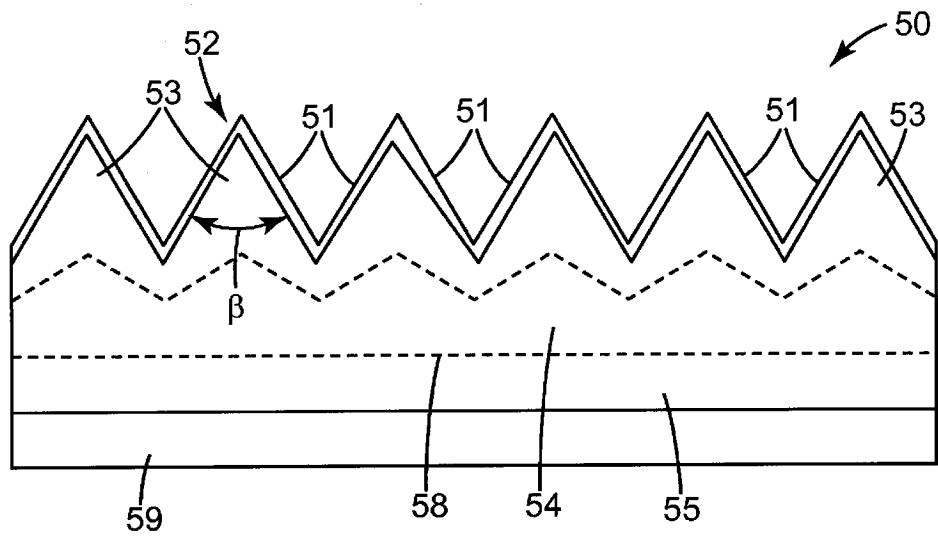


图5

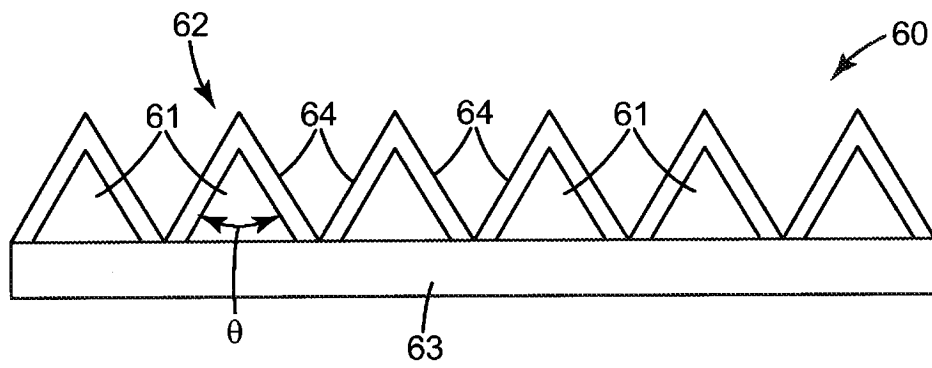


图6

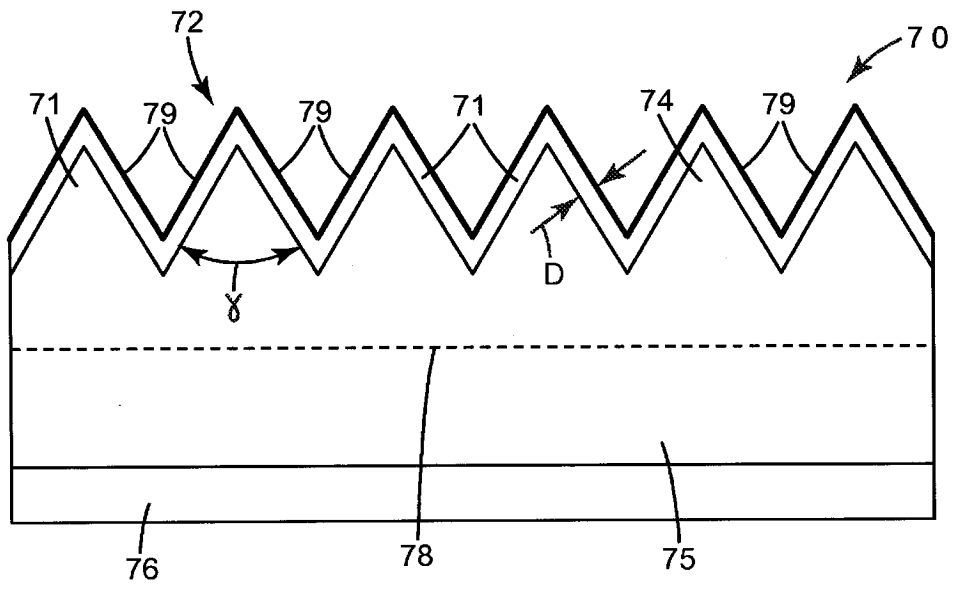


图7

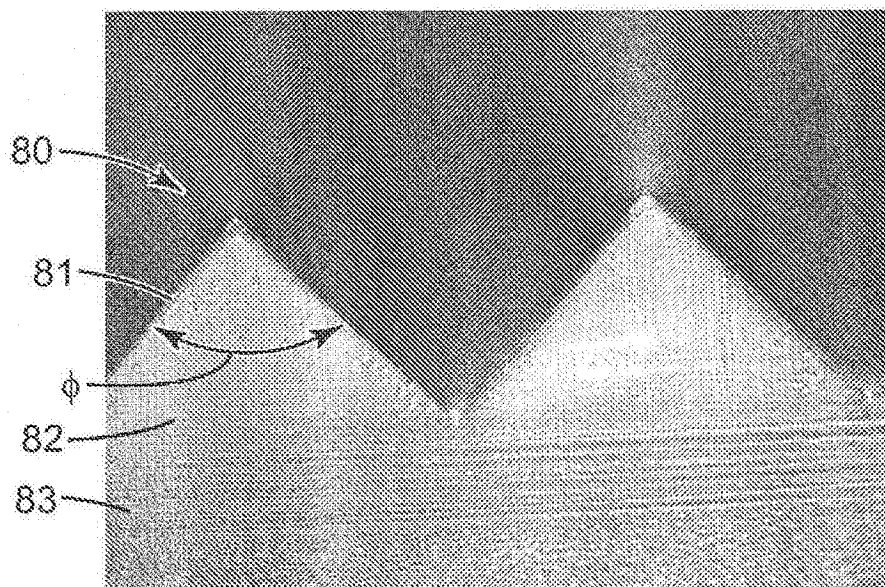


图8

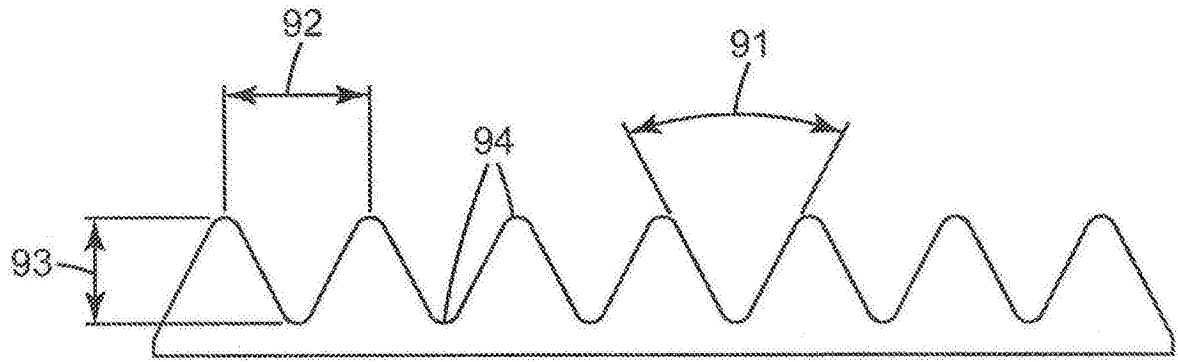


图9

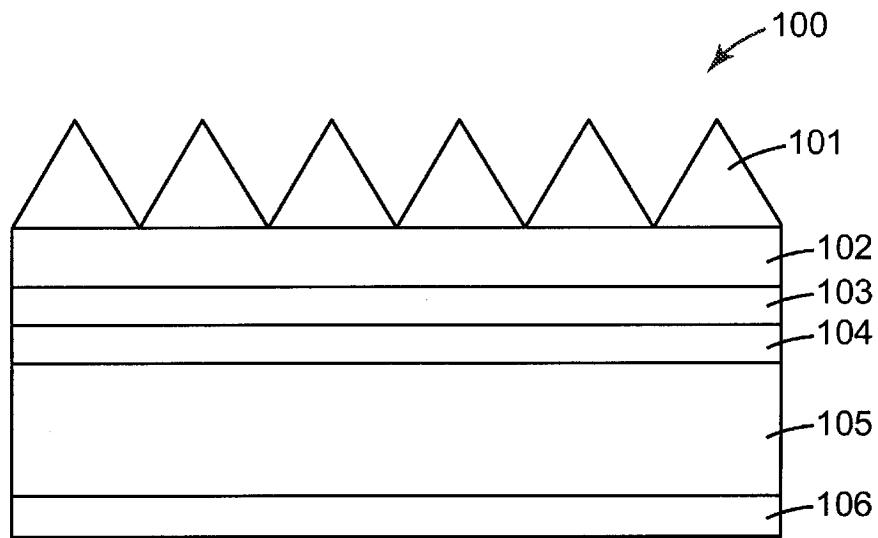


图10

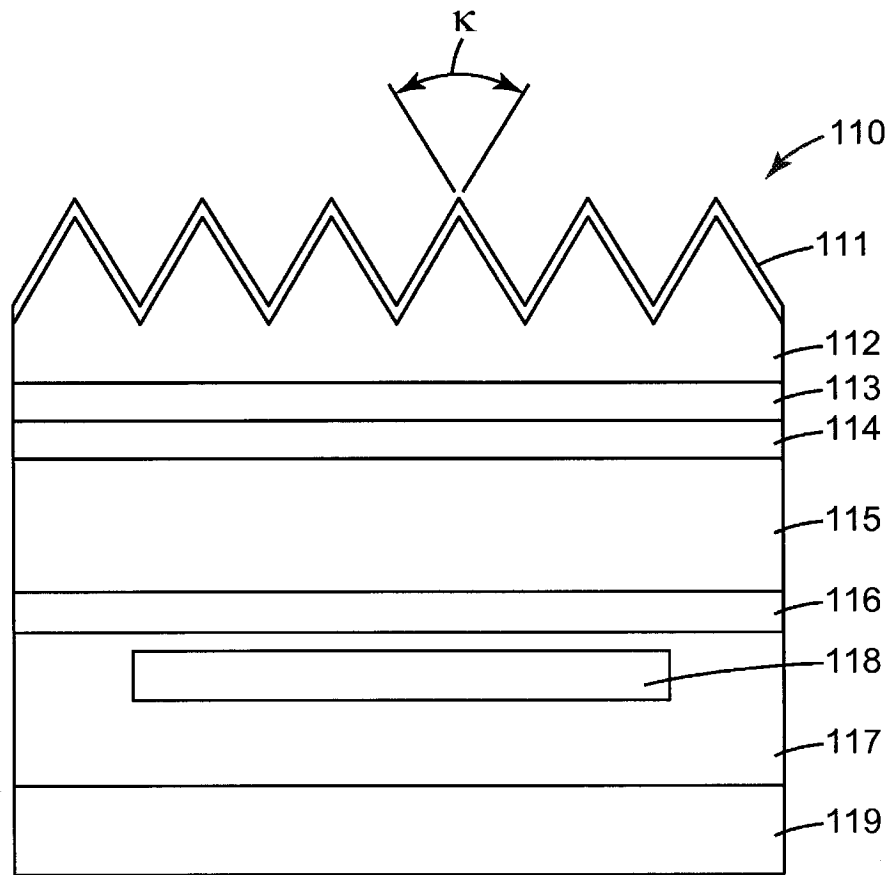


图11