



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111999793 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(21) 申请号 202010824091.6

(22) 申请日 2013.08.21

(30) 优先权数据

61/692,753 2012.08.24 US

(62) 分案原申请数据

201380044349.9 2013.08.21

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 D·斯科特·汤普森

肖恩·C·多兹

米哈伊尔·L·佩库洛夫斯基

凯文·R·谢弗 马修·S·斯泰

史蒂文·D·所罗门松

约翰·A·惠特利 杨朝晖

约瑟夫·W·V·伍迪

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 孙微 孙进华

(51) Int.Cl.

G02B 6/00 (2006.01)

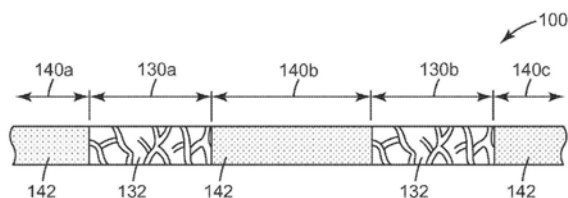
权利要求书1页 说明书26页 附图9页

(54) 发明名称

可变折射率光提取层及其制备方法

(57) 摘要

本发明描述了可变折射率光提取层,所述可变折射率光提取层包含具有第一材料的第一区域和包括第二材料的第二区域,其中所述第一区域具有比所述第二区域低的有效折射率。光学膜和叠堆可在前光式或背光式显示装置和照明设备中使用所述可变折射率光提取层。



1. 一种可变折射率光提取层,包括层,所述层具有包含第一物质的第一区域和包含第二物质的第二区域;

其中所述第一物质是纳米空隙聚合物材料;

其中所述第二物质不是纳米空隙聚合物材料;

其中所述第一区域具有比所述第二区域低的有效折射率;并且

其中所述层的所述第一区域和所述第二区域被设置成使得当光学耦合到光导时,所述层基于所述第一区域和所述第二区域的几何构造从所述光导选择性地提取光。

2. 根据权利要求1所述的可变折射率光提取层,还包括基材,其中所述基材设置在所述层的主表面上。

3. 根据权利要求2所述的可变折射率光提取层,其中所述基材包括光导。

4. 根据权利要求3所述的可变折射率光提取层,其中所述光导包括粘合剂。

5. 根据权利要求2所述的可变折射率光提取层,其中所述基材包括反射性散射元件。

6. 根据权利要求2所述的可变折射率光提取层,其中所述层还包括多个光学微观结构,所述多个光学微观结构设置在与所述基材相对的所述层的主表面上。

7. 根据权利要求6所述的可变折射率光提取层,其中所述多个光学微观结构由第二物质形成。

8. 根据权利要求6所述的可变折射率光提取层,其中所述多个光学微观结构包括衍射表面。

## 可变折射率光提取层及其制备方法

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2013/055954、国际申请日为2013年8月21日的PCT国际申请进入中国国家阶段后申请号为201380044349.9、发明名称为“可变折射率光提取层及其制备方法”的专利申请的分案申请。

### 背景技术

[0002] 光提取层可用于多种光学叠堆中,例如用于显示器、一般照明或其他照明应用中。在这些应用中的许多中,光提取层可光学耦合到光导,其中光提取层进行操作以选择性地提取与光导成特定范围角度的光。在传统光导中,提取层具有光散射特征以便将正在光导内传输的光从光导中导向出来。这些光散射特征有时包括设置在光导表面上或蚀刻到光导表面中的漫反射型印刷提取点或结构。遗憾的是,这些层中的许多为光学不透明的或者为显著失真的,从而使得难以观察。

### 发明内容

[0003] 在一个方面,本发明描述了可变折射率光提取层。可变折射率光提取层具有包括第一物质的第一区域和包括第二物质的第二区域,其中第一物质是纳米空隙聚合物材料并且第二物质不是纳米空隙聚合物材料。第一区域具有比第二区域低的有效折射率,并且该层的第一区域和第二区域被设置成使得当光学耦合到光导时,该层基于第一区域和第二区域的几何构造选择性地从光导中提取光。

[0004] 在另一个方面,本发明描述了形成可变折射率光提取层的方法。该方法包括将基材上的第一物质选择性地图案化并且外覆第二物质以形成层,其中层的第一区域对应于选择性地印刷第一物质的区域并且层的第二区域至少对应于选择性地印刷第一物质的区域之间的区域。第一区域具有比第二区域低的有效折射率,第一区域是纳米空隙聚合物材料,并且第二物质不是纳米空隙聚合物材料。层的第一区域和第二区域被设置成使得层基于第一区域和第二区域的几何构造从基材选择性地提取导模光。

### 附图说明

[0005] 图1a为可变折射率光提取层的正剖视图。

[0006] 图1b为低折射率层的正剖视图。

[0007] 图1c为另一个可变折射率光提取层的正剖视图。

[0008] 图1d为示出可变折射率光提取层的光学功能的图。

[0009] 图1e为示出可变折射率光提取层的光学功能的另一个图。

[0010] 图2为示出关于图1a或图1c的可变折射率光提取的位置与有效折射率之间关系的图。

[0011] 图3为纳米空隙聚合物材料的示意性剖视图。

[0012] 图4a为可变折射率光提取层的平面图,该图示出了第一区域和第二区域的示例性几何构造。

- [0013] 图4b为示出图4a所示的可变折射率光提取层沿直线 $w_1$ 的有效折射率分布的图。
- [0014] 图4c为示出图4a所示的可变折射率光提取层沿直线 $w_1$ 的透射的图。
- [0015] 图4d为示出图4a所示的可变折射率光提取层沿直线 $w_1$ 的清晰度的图。
- [0016] 图5a为可变折射率光提取层的平面图,该图示出了第一区域和第二区域的另一个示例性几何构造。
- [0017] 图5b为可变折射率光提取层的平面图,该图示出了第一区域和第二区域的又一个示例性几何构造。
- [0018] 图6为光学叠堆的分解正剖视图,该光学叠堆包括图1a或图1c的可变折射率光提取层。
- [0019] 图7为光学叠堆的另一个分解正剖视图,该光学叠堆包括图1a或图1c的可变折射率光提取层。
- [0020] 图8为另一个光学叠堆的分解正剖视图,该光学叠堆包括图1a或图1c的可变折射率光提取层。
- [0021] 图9a为具有多个微观结构的可变折射率光提取层的正剖视图。
- [0022] 图9b为包括可变折射率光提取层和反射性散射元件的光学叠堆的正剖视图。
- [0023] 图9c为包括可变折射率光提取层和反射性散射元件的另一个光学叠堆的分解正剖视图。
- [0024] 图9d为包括可变折射率光提取层和反射性散射元件的另一个光学叠堆的正剖视图。
- [0025] 图10为由可变折射率光提取层对导模光进行的选择性提取的图像。

### 具体实施方式

[0026] 本发明的实施例包括可变折射率光提取层,该层通常可包括第一区域和第二区域。第一区域包括第一物质并且第二区域包括第二物质。第一物质和第二物质可能具有不同特性;例如,第一物质可为纳米空隙聚合物材料,而第二物质可不是纳米空隙聚合物材料。同样,第一区域可能具有与第二区域不同的特性;例如,第一区域的有效折射率可能低于第二区域。由于具有较高折射率光学特性和较低折射率光学特性的区域在整个光学层上可能有变化,因此光学层可称为可变折射率光学层。由于第一区域和第二区域被设置成使得当光学耦合到光导时,该层基于第一区域和第二区域的几何构造从光导中选择性地提取光,因此可变折射率光学层可称为可变折射率光提取层。

[0027] 可变折射率光提取层可用于在另外的超临界角度下提取在相邻层中传播的导模光,而同时针对入射在提取层上的亚临界光散射很少光乃至不散射任何光。可变折射率光提取层可通过从相邻层中提取光来照明制品或其他显示元件。在一些实施例中,可变折射率光提取层不具有显著或功能性散射光的特征,从而对相对侧上的图像和对象提供很少失真。可变光提取层可为透明的,即在具有和没有照明的情况下均显示出很小至无的雾度和高清晰度。这允许在分辨率或对比度没有显著降低、并且没有由不同区域散射或衍射的光生成的可见光学伪影的情况下观察反射性显示器上的图像或图形。

[0028] 在一些实施例中,可变折射率光提取层可光学耦合到一个或多个光导。在其他示例性实施例中,可变折射率光提取层还可光学耦合到反射性散射元件,例如膜或反射性显

示器。在反射性显示器实施例中,本发明实施例的优点在于透过可变折射率光提取层观看的观察者将能够观察显示器(或图像)的像素,而没有显著的雾度或失真。除了光学有益效果之外,还可通过经得起高速和低成本制造的相对简单涂布和印刷技术制备本发明的可变折射率光提取层。

[0029] 图1a为可变折射率光提取层的正剖视图。可变折射率光提取层100包括具有第一材料132的第一区域130a和130b以及具有第二材料142的第二区域140a、140b和140c。

[0030] 位于第一区域130a和130b内的第一材料132可为任何合适的材料并且可由任何合适的方法形成。在一些实施例中,第一材料132可包括低折射率材料。示例性低折射率材料可包括纳米多孔材料,包括例如在本具体实施方式中其他地方以及在以下美国专利申请中所述的纳米空隙聚合物材料,该专利申请的序列号为61/446740,名称为“前光式反射性显示装置以及对反射性显示器前照明的方法”(Front-Lit Reflective Display Device and Method of Front-Lighting Reflective Display),并且提交于2011年2月25日。在其他实施例中,低折射率材料可为热解法二氧化硅基低折射率涂层,例如在以下美国专利申请中描述的那些,该专利申请的序列号为61/617,842,名称为“用于低折射率材料的保护性涂层”(Protective Coating for Low Index Material),并且提交于2012年3月30日。针对第一区域选择材料可考虑任何数目的合适因素,例如重量、耐久性、对于处理的需求(例如,材料是否需要固化步骤)、孔隙度、折射率或透明性(包括光学雾度、清晰度和透射率)。在其中低折射率层为纳米空隙的并且图案化低折射率区域被设计为较小的一些实施例中,图案化低折射率区域可能小至500nm、小至1 $\mu$ m、小至10 $\mu$ m或小至50 $\mu$ m。

[0031] 第二区域140a、140b和140c内的第二材料142可为任何合适的材料。在一些实施例中,第二材料142不是纳米空隙聚合物材料。第二区域140a、140b和140c可具有与第一区域130a和130b不同的特性;例如,第二区域140a、140b和140c可具有高于第一区域130a和130b的折射率。在一些实施例中,这可能是由于第一材料132与第二材料142具有不同特性。

[0032] 图1b为低折射率层的正剖视图。低折射率层101包括基材120以及具有第一材料132的第一区域130a和130b。基材120可为任何合适的材料并且可为任何合适形状或尺寸。虽然基材120在图1b中示为基本上平坦的,但在一些实施例中基材120在一个或两个维度中可为弯曲的。在一些实施例中,基材可为环形的,从而形成管状结构。基材120也可为透明的。在一些实施例中,基材120可为光导,意指其通过全内反射(TIR)传输导模光。作为光导,基材120可为丙烯酸类光导,或其可由聚碳酸酯、聚氨酯或任何其他合适的材料形成。在其他实施例中,基材120可为聚合物膜,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。基材120可为粘弹性光导,包括压敏粘合剂,其可允许便利地制造或粘附至光学叠堆中的相邻层。在一些实施例中,基材120也可为反射性散射元件,例如微空穴化聚对苯二甲酸乙二醇酯。基材120可根据其光学特性、其物理特性(例如抗翘曲性或柔韧性)或任何其他合适原因进行选择。

[0033] 如结合图1a所述,第一材料132可包括低折射率材料;在一些情况下,第一区域可包括纳米空隙聚合物材料。可通过任何合适的方法在基材120上施加第一区域130a和130b或使该区域图案化。在一些实施例中,通过将第一材料132选择性地印刷到基材上形成第一区域130a和130b。印刷可包括无压或有压印刷,或者数字或模拟印刷。第一区域130a和130b可通过经由柔性版印刷使第一材料132选择性地图案化而形成,其中具有用低折射率材料填充的凹点的凹版辊将材料转移到具有压模的柔性版辊,该压模具有所需的形状或图案构

造。基材120的层将在压模上方穿过并且与压模产生接触,该压模用第一材料132有效地压印或印刷幅材,从而将材料从柔性版辊的图案转移到基材120的表面。印刷也可包括其他工艺,包括卷筒纸凹版印刷、丝网印刷、喷墨印刷和平版印刷。选择性图案化的其他方法包括但不限于热转移、凹版或者喷涂或针模涂布,可用于在基材120上形成第一区域130a和130b。

[0034] 在一些实施例中,通过沉积第一材料132的连续区域,随后选择性地移除第一材料的部分,留下图案化的第一区域130a和130b,而形成第一区域130a和130b。第一材料132的选择性移除可通过任何合适的方法进行,包括光刻法结合湿法或干法蚀刻、反应性离子蚀刻、压印和纳米压印平版印刷。

[0035] 图1c为基于图1b的低折射率层的另一个可变折射率光提取层的正剖视图。可变折射率光提取层102包括具有第一材料132的第一区域130a和130b以及具有第二材料142的第二区域140a、140b和140c。可变折射率区域100被加亮以示出第二材料142的外覆层可形成交替的第一区域和第二区域,如图1a所示。出于该描述的目的,术语“可变折射率光提取层”用于指代交替或图案化的第一区域和第二区域的区域,而不论该区域是否在基材上图案化。

[0036] 第二材料142用作外覆层时可为任何合适的材料并且可根据其物理特性和光学特性进行选择。在一些实施例中,第二材料142可能具有高于第一材料132的折射率。第二材料142也可根据其物理特性进行选择,例如熔融或玻璃化转变温度、分子质量、粘度或粘弹性。第二材料142也可因其特性而被选择为密封或保护层;例如,可考虑其湿气透气特性、耐水特性或抗刮涂特性。在一些实施例中,第二材料142可为粘弹性材料,包括光学透明的或压敏粘合剂、高折射率油墨、硬涂层、聚合物材料或可固化树脂。可对第二材料142的折射率进行选择或修改以在耦合到光导时实现所需提取效果。在一些实施例中,可能有利的是第二材料142为粘合剂,尤其是在可变折射率光提取层102附接到光学叠堆中的附加膜的情况下。

[0037] 第二材料142可通过任何合适的方法施加于低折射率层上,包括其他地方所述的印刷、图案化或涂布工艺中的任何一者。第二材料142也可层合到低折射率层上。根据第二材料142的粘性,可允许材料流动并填充基材120上尚未使第一区域130a和130b图案化的区域,即大致对应于第二区域140a、140b和140c的第一材料132的区域之间。

[0038] 在一些实施例中,第二材料142在与基材相对的可变折射率光提取层的主表面上可具有多个微观结构。多个微观结构可包括小透镜、棱镜、沟槽或者任何其他规则或不规则的表面结构。在一些实施例中,可形成或选择这些多个微观结构以通过折射使光重新导向、循环或转向。在其他实施例中,多个微观结构具有合适尺寸以通过衍射提取光。多个微观结构可通过任何合适的方法形成,包括通过蚀刻、雕刻、压印、微复制或浇注和固化工艺。在一些实施例中,衍射或折射微观结构可在施加第二材料142的同时形成,这样可简化可变折射率光提取层的制造,从而提供复杂度更小并且成本更低的工艺。

[0039] 参见图1d,其为图1c的简化图,由光线150和160表示的光正在相邻层120内通过TIR进行传输。在该实施例中,第一材料132的折射率远小于相邻层的折射率,由此限定如图所示的临界角 $\theta_c$ 。由光线150表示的以超临界角传播的光入射到在相邻层120和第一材料132之间的界面,并且光线150的这种入射角大于 $\theta_c$ ,由此导致所述光中的基本上全部在界

面处被反射。

[0040] 另外在该实施例中,第二材料142的折射率大约等于或大于相邻层120的折射率。在这种情况下,在界面处不存在临界角并且由光线160表示的光穿过在相邻层120和第二材料142之间的界面,由此从相邻层提取到层100内。

[0041] 因此,就图1c和图1d所示的实施例而言,第一区域和第二区域相对于彼此进行设置,以使得正在相邻层中以超临界角传输的光可基于第一区域和第二区域的几何构造而被可变折射率光提取层选择性地提取。在一些实施例中,选择性提取可包括例如通过一个区域而不是另一个区域完全或部分提取光。可变折射率光提取层也可被构造为从光学耦合到该提取层的两个或更多个层中提取光,所述层包括可变折射率光提取层相对侧上的两个层或光导。在一些实施例中,可变折射率光提取层可设置在基材的两个或更多个侧面上以便从所述两个或更多个侧面中提取光。例如,被设计为用作光导的平坦基材可在相对的主表面或面上具有两个可变折射率提取层。在另一个例子中,可描述为具有正方形剖面的杆的光导可在其四个主面上具有可变光提取层。在又一个例子中,作为圆柱形杆的光导可具有覆盖其弯曲表面的可变光提取层。

[0042] 图1e示出了光学膜105的示意性剖视图,其中光以亚临界角照射到相邻层上。由光线180和190表示的光以亚临界角照射到相邻层120的表面170上,并且光基本上无偏转地传播穿过层120和100。由光线190表示的光传播穿过第一材料132,并且由光线180表示的光传播穿过第二材料142。传播穿过可变折射率光提取层100的不同区域的光存在极小的甚至不存在偏转。这产生可能具有低雾度和高清晰度的光学膜,例如示例性光学膜105,以使得当透过光学膜观察时,相对侧的图像存在极少的甚至不存在失真。可变折射率光提取层可具有第一区域和第二区域的任何几何构造,包括随机或伪随机构造,以产生所需的提取光图案。

[0043] 通常,只要获得可变折射率光提取层的所需光学性能,该层的折射率分布就可以任何方式变化。图2示出了可变折射率光提取层,该层具有可在该层的整个横向平面上变化的折射率。折射率分布示出了距离 $d$ 的图线,该距离对应于该层的整个横向平面上的距离(就该层的平面图而言)。图2示出了在该层上对应于 $d_0$ 的某个初始位置处,该层具有对应于第一区域的第一折射率 $n_1$ 。当在该层的整个横向平面上移动时,观察到第一折射率 $n_1$ ,直至到达 $d_1$ ,此时该层的折射率突增到对应于第二区域的第二折射率的 $n_2$ 。当在该层的整个横向平面上继续移动时,观察到第二折射率 $n_2$ ,直至到达 $d_2$ ,此时该层的折射率突降到指示第一区域的第二部分的 $n_1$ 。

[0044] 分别具有低折射率和高折射率的在两个相邻在第一区域和第二区域之间的折射率变化可以多种方式来改变。例如,两个相邻区域之间的折射率变化可如同阶跃函数为突变的。又如,折射率变化可为单调的,其中折射率连续地增加或降低(分别取决于从第一区域移动到第二区域还是从第二区域移动到第一区域来观察该变化)。在一些情况下,相邻第一区域和第二区域的第一折射率和第二折射率以阶跃函数和单调函数的某种组合来改变。

[0045] 可变光提取层的第一区域具有小于第二区域的折射率。例如,第一折射率可为小于约1.4、小于约1.3、或小于约1.2。第一折射率可为约1.15至约1.45、约1.2至约1.42、约1.2至约1.40、或约1.2至约1.35。通常,具体的第一折射率和第二折射率、以及这两者间的

具体差值取决于可变折射率光提取层的所需光学性能,如下文所述。在第一区域和第二区域之间的折射率差值为大于约0.03。在一些实施例中,在第一区域和第二区域之间的折射率差值为大于0.05、大于0.1、大于0.2、或大于0.25。

[0046] 纳米空隙聚合物材料通常包括分散在粘结剂中的多个互连的纳米空隙或纳米空隙网。多个纳米空隙或纳米空隙网中的至少一些通过中空隧道或中空隧道状通路彼此连接。纳米空隙不一定完全不含物质和/或粒子。例如,在一些情况下,纳米空隙可包括一个或多个小纤维状或线丝状物体,所述物体包括(例如)粘结剂和/或纳米粒子。一些本发明所公开的第一区域包括多个互连的纳米空隙或多个纳米空隙网,其中多个纳米空隙或纳米空隙网中的每个的纳米空隙为互连的。在一些情况下,除了多个互连的纳米空隙,本发明所公开的第一区域还可包括一部分封闭的或不相连的纳米空隙,即纳米空隙未通过隧道连接到其他纳米空隙。

[0047] 纳米空隙聚合物材料被设计为在因包括多个纳米空隙而支持TIR。当在光学透明的(清晰的和无孔的)相邻层中传播的光入射到具有高孔隙度的层上时,以倾斜角度入射的光的反射率比以垂直角度入射的光的反射率高得多。就具有极低的甚至不具有雾度的纳米空隙第一区域而言,大于临界角的倾斜角度下的反射率接近约100%。在此类情况下,入射光经受TIR。

[0048] 本发明所公开的第一区域中的纳米空隙具有折射率 $n_v$ 和电容率 $\epsilon_v$ ,其中 $n_v^2 = \epsilon_v$ ,并且粘结剂具有折射率 $n_b$ 和电容率 $\epsilon_b$ ,其中 $n_b^2 = \epsilon_b$ 。通常,纳米空隙聚合物材料层与光(例如,入射到该层上或在该层中传播的光)的交互作用取决于该层的多个特性,例如,层厚、粘结剂折射率、纳米空隙或孔折射率、孔形状和尺寸、孔的空间分布、和光的波长。在一些情况下,入射到纳米空隙聚合物材料层上或在该层内传播的光可“识别”或“体验”有效电容率 $\epsilon_{eff}$ 和有效折射率 $n_{eff}$ ,其中 $n_{eff}$ 可用纳米空隙折射率 $n_v$ 、粘结剂折射率 $n_b$ 、和纳米空隙孔隙度或体积分数“ $f$ ”来表示。在此类情况下,该层足够厚并且纳米空隙足够小,以使得光无法分辨单个纳米空隙或隔离纳米空隙的形状和特征。在此类情况下,至少大部分纳米空隙(如,至少60%、或70%、或80%、或90%的纳米空隙)的尺寸为不大于约 $\lambda/5$ 、或不大于约 $\lambda/6$ 、或不大于约 $\lambda/8$ 、或不大于约 $\lambda/10$ 、或不大于约 $\lambda/20$ ,其中 $\lambda$ 为光的波长。

[0049] 在一些实施例中,入射到可变光提取层的本发明所公开的第一区域上的光为可在约380nm至约750nm、或约400nm至约700nm、或约420nm至约680nm范围内的可见光。在此类情况下,如果至少大部分纳米空隙(例如至少60%、或70%、或80%、或90%的纳米空隙)的尺寸为不大于约70nm、或不大于约60nm、或不大于约50nm、或不大于约40nm、或不大于约30nm、或不大于约20nm、或不大于约10nm,则可变光提取层的第一区域具有有效折射率并包括多个纳米空隙。

[0050] 在一些情况下,可变折射率光提取层的本发明所公开的第一区域足够厚,使得该区域可适当地具有有效折射率,所述有效折射率可用纳米空隙和粘结剂的折射率、以及纳米空隙或孔体积分数或孔隙度来表示。在此类情况下,第一区域的厚度为不小于约100nm、或不小于约200nm、或不小于约500nm、或不小于约700nm、或不小于约1,000nm。

[0051] 当本发明所公开的第一区域中的纳米空隙足够小并且该区域足够厚时,第一区域具有有效电容率 $\epsilon_{eff}$ ,其可表示为:

[0052] 
$$\epsilon_{eff} = f\epsilon_v + (1-f)\epsilon_b \quad (1)$$

[0053] 在此类情况下,第一区域的有效折射率 $n_{\text{eff}}$ 可表示为:

$$[0054] \quad n_{\text{eff}}^2 = f n_v^2 + (1-f) n_b^2 \quad (2)$$

[0055] 在一些情况下,例如当在孔的折射率和粘结剂的折射率之间的差值足够小时,第一区域的有效折射率可通过以下表达式大概估算:

$$[0056] \quad n_{\text{eff}} = f n_v + (1-f) n_b \quad (3)$$

[0057] 在此类情况下,第一区域的有效折射率为纳米空隙和粘结剂的折射率的体积加权平均值。例如,空隙体积比为约50%的第一区域和折射率为约1.5的粘结剂,其有效折射率为约1.25。

[0058] 图3为可变折射率光提取层的第一区域的示意性剖视图,该第一区域包括纳米空隙网或多个互连的纳米空隙以及基本上均匀地分散在粘结剂内的多个粒子。第一区域300包括分散在粘结剂310中的多个互连的纳米空隙320。纳米空隙320包括互连的纳米空隙320A-320C。第一主表面330和第二主表面332分别为多孔的,如通过表面孔320D-G所示,这些表面孔可提供或不提供从一个表面延伸到另一个表面或穿过该区域的厚度的隧道。纳米空隙中的一些(例如纳米空隙320B和320C)位于第一区域的内部内并且可贯通到或不贯通到表面。

[0059] 空隙320的尺寸为 $d_1$ ,可通过选择合适的组成和制造法(例如涂布、干燥和固化条件)进行总体控制。通常, $d_1$ 可为在任何所需数值范围内的任何所需值。例如,在一些情况下,至少大部分纳米空隙(例如至少60%、或70%、或80%、或90%、或95%的纳米空隙)的尺寸为在所需范围内。例如,在一些情况下,至少大部分纳米空隙(例如至少60%、或70%、或80%、或90%、或95%的纳米空隙)具有不大于约500nm、不大于400nm、不大于约300nm、不大于约200nm、不大于约100nm、不大于约70nm、或不大于约50nm的尺寸。在一些情况下,纳米空隙中的一些可足够小以使得该区域的折射率得以改变,且其中存在极少的甚至不存在光散射。

[0060] 粘结剂310可包括任何材料,例如聚合物。粘结剂可为由包括单体的可聚合组合物形成的聚合物,其中单体是利用光化辐射(如,可见光、紫外线辐射、电子束辐射、热以及它们的组合)或者多种常规阴离子、阳离子、自由基或其他聚合技术(可为化学或热引发的)中的任何一种进行固化的。可利用溶剂聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法等等来进行聚合。可用的单体包括分子量为小于约500克/摩尔的小分子、分子量为大于500至约10,000克/摩尔的低聚物、和分子量为大于10,000至约100,000克/摩尔的聚合物。

[0061] 适用于本公开实施的可固化基团的代表性例子包括环氧基、烯键式不饱和基、烯炔碳-碳双键、烯丙氧基、(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基、氰酸酯基、乙烯基醚基以及它们的组合等等。这些单体可为单官能的或多官能的并且能够在聚合时形成交联网。如本文所用,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,并且(甲基)丙烯酰胺是指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0062] 可用的单体包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、 $\beta$ -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、

(甲基)丙烯酸异丁酯、脂环族环氧树脂、 $\alpha$ -环氧化物、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙基己内酰胺、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、羟基官能化聚己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、它们的组合等等。

[0063] 在本文中官能化的低聚物和聚合物也可统称为“较高分子量的成分或物质”。合适的较高分子量的成分可掺入到本发明的组合物中。此类较高分子量的成分可提供众多优点,包括粘度控制、固化时减少收缩、耐久性、柔韧性、对多孔和无孔基材的附着性、户外耐候性等等。掺入到本发明的流体组合物中的低聚物和/或聚合物的量可随例如所得组合物的预期用途、反应性稀释剂的特性、低聚物和/或聚合物的特性和重均分子量等因素在宽范围内变化。低聚物和/或聚合物本身可为直链的、支链的和/或环状的。支链低聚物和/或聚合物往往比分子量相当的直链对应物具有更低的粘度。

[0064] 示例性可聚合低聚物或聚合物包括脂族聚氨酯、丙烯酸类、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、环氧聚合物、聚苯乙烯(包括苯乙烯共聚物)和取代的苯乙烯、含有机硅的聚合物、氟化聚合物,它们的组合等等。对于某些应用,聚氨酯和丙烯酸酯低聚物和/或聚合物可具有改善的耐久性和耐候性。此类材料还往往易溶于由辐射固化型(甲基)丙烯酸官能化单体形成的反应性稀释剂。

[0065] 由于低聚物和/或聚合物的芳族成分往往具有较差的耐候性和/或对阳光具有较差的抵抗力,因此可将芳族成分的含量限制到小于5重量%,优选地小于1重量%,并且可从本发明的低聚物和/或聚合物和反应性稀释剂中基本上排除。因此,对于形成要用于户外应用的低聚物和/或聚合物,直链、支链和/或环状的脂族和/或杂环族成分是优选的。

[0066] 适用于本发明的辐射固化型低聚物和/或聚合物包括但不限于(甲基)丙烯酸酯化氨基甲酸酯(即氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化环氧树脂(即环氧(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化聚酯(即聚酯(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化有机硅、(甲基)丙烯酸酯化聚醚(即聚醚(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸化油。

[0067] 可用于韧化纳米空隙层300的材料包括具有高拉伸强度和高伸长率的树脂,例如可从宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company, Exton, Pa.)商购获得的CN9893、CN902、CN9001、CN961和CN964;以及可从新泽西州伍德兰帕克的氰特工业有限公司(Cytec, Woodland Park, N.J.)商购获得的EBECRYL 4833和Eb8804。合适的韧化材料还包括“硬”低聚丙烯酸酯和“软”低聚丙烯酸酯的组合。“硬”丙烯酸酯的例子包括聚氨酯丙烯酸酯(例如EBECRYL 4866)、聚酯丙烯酸酯(例如EBECRYL 838)、以及环氧丙烯酸酯(例如EBECRYL 600、EBECRYL 3200和EBECRYL 1608(可从氰特公司(Cytec)商购获得);以及CN2920、CN2261和CN9013(可从沙多玛公司(Sartomer Company)商购获得))。“软”丙烯酸酯的例子包括可从氰特公司(Cytec)商购获得的EBECRYL 8411;以及可从沙多玛公司(Sartomer Company)商购获得的CN959、CN9782和CN973。这些材料以在总固体(不包括溶剂部分)的5-25重量%范围内的量加入涂层制剂中时对韧化纳米空隙结构化层是有效的。

[0068] 纳米空隙聚合物材料可包含或不包含粒子。粒子340的尺寸为 $d_2$ ,其可为任何所

需范围内的值中的任何所需值。例如,在一些情况下,至少大部分粒子(例如粒子中的至少60%或70%或80%或90%或95%)的尺寸为在所需范围内。例如,在一些情况下,至少大部分粒子(例如至少60%或70%或80%或90%或95%的粒子)的粒度为不大于约 $5\mu\text{m}$ 、或不大于约 $3\mu\text{m}$ 、或不大于约 $2\mu\text{m}$ 、或不大于约1微米、或不大于约700nm、或不大于约500nm、或不大于约200nm、或不大于约100nm、或不大于约50nm。

[0069] 在一些情况下,粒子340的平均粒度为不大于约 $5\mu\text{m}$ 、不大于约 $3\mu\text{m}$ 、不大于约 $2\mu\text{m}$ 、不大于约 $1\mu\text{m}$ 、不大于约700nm、不大于约500nm、不大于约200nm、不大于约100nm、或不大于约50nm。在一些情况下,粒子中的一些可足够小以使得该区域的折射率得以改变,且其中存在极少的甚至不存在光散射。

[0070] 在一些情况下, $d_1$ 和/或 $d_2$ 足够小以使得该区域的折射率得以改变,且其中存在极少的甚至不存在光散射。例如,在此类情况下, $d_1$ 和/或 $d_2$ 为不大于约 $\lambda/5$ 、不大于约 $\lambda/6$ 、不大于约 $\lambda/8$ 、不大于约 $\lambda/10$ 、不大于约 $\lambda/20$ ,其中 $\lambda$ 为光的波长。又如,在此类情况下, $d_1$ 和 $d_2$ 为不大于约70nm、不大于约60nm、不大于约50nm、不大于约40nm、不大于约30nm、不大于约20nm、或不大于约10nm。

[0071] 用于纳米空隙聚合物层中的粒子的其他特性包括形状。粒子可具有规则的形状(例如球形)或不规则的形状。粒子可为细长的,且其平均纵横比为不小于约1.5、不小于约2、不小于约3、不小于约4、或不小于约5。在一些情况下,粒子可为串珠状(例如得自德克萨斯州休斯敦的美国尼桑化学有限公司(Nissan Chemical USA, Houston, Tex.)的SNOWTEX-PS粒子)或者球形或无定形粒子的聚集链(例如热解法二氧化硅)的形态或形状。

[0072] 纳米粒子可为无机物或有机物、或者它们的组合。在一些实施例中,纳米粒子可为多孔粒子、中空粒子、实心粒子、或者它们的组合。合适的无机纳米粒子的例子包括二氧化硅和金属氧化物,例如氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝/二氧化硅、二氧化硅/氧化锆以及它们的组合。纳米粒子可进行表面改性以使得它们化学地和/或物理地粘合到粘结剂。在前一种情况下,表面改性的纳米粒子具有与粘结剂发生化学反应的官能团。通常,表面改性为熟知的并且可利用如上文引用的参考文献中所述的常规材料和技术来进行。

[0073] 粘结剂与纳米粒子的重量比可为在约30:70、40:60、50:50、55:45、60:40、70:30、80:20或90:10或更大比值的范围内,具体取决于纳米空隙聚合物层的所需特性。纳米粒子重量%的优选范围为在约10重量%至约60重量%的范围内,并可取决于所用纳米粒子的密度和粒度。

[0074] 在空隙320的网和粒子340的主要光学效应为影响有效折射率并且最大程度地降低散射光的情况下,因存在空隙320和粒子340而使光学层300的光学雾度为不大于约5%、或不大于约4%、或不大于约3.5%、或不大于约4%、或不大于约3%、或不大于约2.5%、或不大于约2%、或不大于约1.5%、或不大于约1%。在此类情况下,光学层的有效介质的有效折射率为不大于约1.40、或不大于约1.35、或不大于约1.3、或不大于约1.25、或不大于约1.2、或不大于约1.15。

[0075] 除粘结剂310和粒子340之外,第一区域300还可具有其他材料。例如,第一区域300可包括一种或多种添加剂(例如耦联剂),以帮助润湿在其上形成纳米空隙聚合物材料的基材的表面,该基材未在图3中明确示出。第一区域300中的其他示例性材料包括引发剂,例如

一种或多种光引发剂、抗静电剂、紫外线吸收剂和脱模剂。

[0076] 纳米空隙聚合物材料通常形成为层,而不论是否被图案化。用于制备纳米空隙聚合物材料层的方法在例如WO 2010/120422 A1 (Kolb等人)和WO 2010/120468 A1 (Kolb等人)中有所描述。在一种方法中,首先制备溶液,该溶液包括多个粒子(例如纳米粒子)以及溶于溶剂中的可聚合材料,其中可聚合材料可包括例如一种或多种类型的单体。然后,例如通过施加热或光来聚合可聚合材料,以在溶剂中形成不可溶聚合物基体。在一些情况下,经过聚合步骤之后,溶剂仍可包括一些可聚合材料,但浓度较低。接下来,通过干燥或蒸发溶液除去溶剂而得到第一区域300,该第一区域包括分散在聚合物粘结剂310中的空隙320的网或多个空隙320。第一区域还包括分散在聚合物中的多个粒子340。这些粒子结合至粘结剂,其中结合可以是物理的或化学的。

[0077] 通常,纳米空隙聚合物层可被形成为具有所需的孔隙度或空隙体积,这可取决于可变折射率光提取层的第一区域的所需特性。例如,第一区域的空隙体积可为约20%至约70%、约30%至约70%、或约40%至约70%。在一些情况下,空隙体积为不小于约20%、不小于约30%、不小于约40%、不小于约50%、不小于约60%、不小于约70%、不小于约80%、或不小于约90%。

[0078] 在一些实施例中,第一区域300具有低光学雾度。在此类情况下,光学层的光学雾度为不大于约10%、或不大于约7%、或不大于约5%、或不大于约4%、或不大于约3.5%、或不大于约4%、或不大于约3%、或不大于约2.5%、或不大于约2%、或不大于约1.5%、或不大于约1%。整个第一区域上的雾度变化可为在约1%-5%、约1%-3%、约1%-2%、或小于1%的范围内。在此类情况下,光学膜可具有不大于约1.40、或不大于约1.35、或不大于约1.3、或不大于约1.2、或不大于约1.15、或不大于约1.1、或不大于约1.05的减小的有效折射率。对于垂直入射到光学层300上的光而言,如本文所用,光学雾度被定义为偏离法向大于4度的透射光与总透射光的比率。本文所公开的雾度值使用Haze-Gard Plus雾度计(马里兰州银泉的毕克-加特纳公司(BYK-Gardiner (Silver Springs, Md.))),按照ASTM D1003中所述的工序测得。

[0079] 在一些实施例中,第一区域300具有高光学清晰度。对于垂直入射到第一区域300上的光而言,如本文所用,光学清晰度是指比率 $(T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)$ ,其中 $T_1$ 为偏离法向在1.6和2度之间的透射光, $T_2$ 为位于距法向在零度和0.7度之间的透射光。本文所公开的清晰度值是使用得自毕克-加特纳公司(BYK-Gardiner)的Haze-Gard Plus雾度计测得的。在第一区域300具有高光学清晰度的情况下,清晰度为不小于约80%、或不小于约85%、或不小于约90%、或不小于约95%。

[0080] 可通过将上文所述的含溶剂溶液涂布或图案化到基材上来制备第一区域300的纳米空隙聚合物材料。在多种情况下,基材可由可用于辊对辊工艺的任何聚合物材料形成。在一些实施例中,基材层为透明的(具有极低的甚至不具有雾度并且具有高清晰度)并且由聚合物(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、和环烯烃聚合物)形成。基材还可包括透明基材,例如玻璃和其他透明无机材料。基材还可包括反射性散射基材或材料(例如漫射白色聚合物基材)、半镜面基材聚合物基材(例如多层光学膜,如得自3M的ESR)、金属半镜面反射器(例如拉绒铝)。在一些情况下,基材可包括隔离衬片,以使得可将纳米空隙聚合物层300转移到另一个基材,例如转移到粘合剂层。

[0081] 第一区域和第二区域可在可变折射率光提取层的整个横向平面上相对于彼此进行设置,以便按照所需方式控制光。例如,第二区域可包括在该层的整个横向平面上布置成图案的多个第二区域。又如,第二区域可包括在该层的整个横向平面上无规地布置的多个第二区域。第一区域或第二区域在该层的整个横向平面上可为连续区域。对于不连续(即多个区域)的第一区域或第二区域,密度在该层的整个横向平面上可沿任何方向有所不同。例如,第二区域的密度在该层的整个横向平面上可沿一个或两个维度有所不同。这些实施例中的若干实施例在图4a-4d、图5a和图5b中有所描述。

[0082] 可变折射率光提取层的最佳厚度由该层被设计用于执行的功能决定。层厚取决于纳米空隙聚合物材料的特性。可变折射率光提取层应足够厚,使得第一区域可提供相邻透明基材与另一个层的光学隔离,其中超临界光正在相邻透明基材中传播,所述另一个层设置在可变折射率光提取层的相对侧。在一些情况下,可变折射率光提取层的厚度为大于约500nm、或在约500nm至约100 $\mu\text{m}$ 、约500nm至约8 $\mu\text{m}$ 、约1 $\mu\text{m}$ 至约5 $\mu\text{m}$ 、或约1 $\mu\text{m}$ 至约3 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0083] 可变折射率光提取层支持或促进TIR,因此该层足够厚,使得在可变折射率光提取层的表面处经受TIR的光线的消逝尾在该层的整个厚度上并不发生光学耦合或者发生极少的光学耦合。在此类情况下,可变折射率光提取层的厚度为不小于约0.5 $\mu\text{m}$ 、不小于约1 $\mu\text{m}$ 、不小于约1.1 $\mu\text{m}$ 、不小于约1.2 $\mu\text{m}$ 、不小于约1.3 $\mu\text{m}$ 、不小于约1.4 $\mu\text{m}$ 、不小于约1.5 $\mu\text{m}$ 、不小于约1.7 $\mu\text{m}$ 、或不小于约2 $\mu\text{m}$ 。足够厚的可变折射率光提取层可防止或减小在该层的整个厚度上光学模式的消逝尾的不利的光学耦合。

[0084] 在一些情况下,可变折射率光提取层在以该层的堆积体积性质测量时具有低光学雾度。在此类情况下,可变折射率光提取层的光学雾度为不大于约10%、不大于约7%、不大于约5%、不大于约4%、不大于约3.5%、不大于约4%、不大于约3%、不大于约2.5%、不大于约2%、不大于约1.5%、或不大于约1%。在此类情况下,可变折射率光提取层可具有不大于约1.40、不大于约1.35、不大于约1.3、不大于约1.2、不大于约1.15、不大于约1.1、或不大于约1.05的减小的有效折射率。对于垂直入射到给定层的表面上的光而言,如本文所用,光学雾度被定义为偏离法向大于4度的透射光与总透射光的比率。本文所公开的雾度值使用Haze-Gard Plus雾度计(马里兰州银泉的毕克-加特纳公司(BYK-Gardiner (Silver Springs, Md.)),按照ASTM D1003中所述的工序测得。

[0085] 在一些情况下,可变折射率光提取层具有高光学清晰度。如本文所用,光学清晰度是针对垂直入射到该层上的光定义的,并且是指比率 $(T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)$ ,其中 $T_1$ 为偏离法向在1.6和2度之间的透射光, $T_2$ 为位于距法向在零度和0.7度之间的透射光。本文所公开的清晰度值是使用得自毕克-加特纳公司(BYK-Gardiner)的Haze-Gard Plus雾度计测得的。在可变折射率光提取层具有高光学清晰度的情况下,清晰度为不小于约80%、不小于约85%、不小于约90%、或不小于约95%。

[0086] 可变折射率光提取层可包括第一区域和第二区域,第一区域和第二区域在该层的整个横向平面上相对于彼此设置成某种所需的几何构造,以使得该层提供所需的光学性能特征。图4a为可变折射率光提取层的平面图,该图示出了第一区域和第二区域的示例性几何构造。可变折射率光提取层400包括在整个层上连续的第一区域410,如在该层的平面图中所见,并且第二区域420为由利用虚线示出的矩形包封的分立区域。如上所述,在整个本

公开中,虚线用于指示第一区域和第二区域的一般位置,然而,这些虚线并不旨在描述这些区域之间的任何种类的边界。

[0087] 第二区域420被成形为具有基本上相同的长度和宽度的矩形或条纹,该矩形或条纹在层400的整个宽度上延伸并且从左到右以递增的频率进行设置。在一些实施例中,第二区域420的折射率比第一区域410的折射率大至少约0.03。图4b示出了可变折射率光提取层400的折射率分布,其中沿该层的长度的x轴标识位置d位于基本上单一的位置 $w_1$ 处,如图4a所示。此折射率分布示出了层400的折射率的变型形式,该变型形式包括分别在第一折射率 $n_1$ 和第二折射率 $n_2$ 之间的图案。图4c和图4d分别示出了所选光学特性透射率%和清晰度%的分布,其中在该层的长度上存在实际上极少的或者不存在变化。

[0088] 图5a示出了另一个可变折射率光提取层的平面图,该图示出了第一区域和第二区域的示例性几何构造。可变折射率光提取层500包括在整个层上的第一区域510,如在该层的平面图中所见,以及为由利用虚线示出的圆包封的分立区域的第二区域520。在一些实施例中,第一区域和第二区域可与图5a相反;即,第一区域可由所述形状包封。该图案还示出第二区域520的密度可在x和y维度均有所变化。

[0089] 图5b示出了另一个可变折射率光提取层的平面图,该图示出了第一区域和第二区域的示例性几何构造。可变折射率光提取层530包括在整个层上的第一区域540,如在该层的平面图中所见,并且第二区域550为由利用虚线示出的形状包封的分立区域,所述形状在这种情况下为心形。在一些实施例中,第一区域和第二区域可与图5b相反;即,第一区域可由所述形状包封。该图案示出了高折射率区域的几何构造不必以梯度形式变化,但也可将它们图案化以从相邻透明层以成像方式提取超临界光。

[0090] 可变光提取层的第一区域和第二区域的几何构造可被设计用于提取在相邻透明层中传播的超临界光,并且将该光以某种模式(例如,基本上均匀的照射)递送到可变折射率光提取层相对侧的另一个层。

[0091] 可变折射率光提取层可设置在基材上。基材可包括用于制备该层的支撑件,如PCT专利申请No.US 2011/021053(Wolk等人)中所述。在一些实施例中,光学膜包括设置在透明基材上的可变折射率光提取层。如本文所用,“透明的”是指基本上光学透明的以及基本上低雾度和不散射的。示例性透明基材根据光学膜的所需特性而具有必需的光学特性。透明基材可包括聚合物基材,例如聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯等等。在一些实施例中,透明基材包括如下文所述的光导。在一些实施例中,透明基材具有某种程度的雾度并且可提供一些光散射,使得光可沿着朝向反射性散射元件层650的前进方向进行散射。

[0092] 图6示出了示例性照明装置600的图,该照明装置包括与由该装置照射的反射性散射元件相结合的可变折射率光提取层。照明装置600包括邻近可变光提取层630设置的光导610。光导光学耦合到可变折射率光提取层630的顶部表面625(由两个表面之间的虚线指示)。可变折射率光提取层的相邻相对表面635为反射性散射元件650,为简单起见将其示为层的形式。反射性散射元件光学耦合到可变折射率光提取层635的底部表面(由两个表面之间的虚线指示)。光源601光学耦合到光导610,使得由光源发射的光可进入光导。在一些实施例中,在光导610的底部表面615和可变折射率光提取层630的顶部表面625之间不存在空气间隙,并且在可变折射率光提取层630的底部表面635和反射性散射元件650的表面645之间不存在空气间隙,以便产生光学耦合。

[0093] 在一些实施例中,光导610的折射率为在可变折射率光提取层的第一区域和第二区域的折射率之间。

[0094] 在一些实施例中,可变光提取层630可直接设置在反射性散射元件650的表面645上。可通过若干方法来将光导610直接附接到可变光提取层的表面625。如下文所述,光导610可包括热塑性树脂材料(例如丙烯酸类树脂),并且在这些情况下,可通过将熔融树脂浇注到可变折射率提取层的表面625上来形成光导,或者可通过嵌件注模工艺来将光导附接到可变折射率提取层。在一些情况下,光导610包括弹性体材料,使得该光导可热层合到可变折射率提取层的表面625。在一些情况下,光导610包括压敏粘合剂(PSA),使得该光导可直接层合到可变折射率提取层的表面625。在其中光导610并非为粘合剂的情况下,可变折射率光提取层的表面625可使用光学透明的粘合剂粘附到光导的表面615。光学透明的粘合剂在下文中有所描述。

[0095] 光导610可包括一种或多种任何合适的材料。例如,光导可包括玻璃、丙烯酸酯(包括聚甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯丙烯酸甲酯共聚物和共混物、环烯烃聚合物(如,得自肯塔基州路易斯维尔市的瑞翁化学公司(ZEON Chemicals L.P., Louisville, Ky.)的ZEONEX和ZEONOR)、含氟聚合物、聚酯(包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)以及包含PET或PEN或者这两者的共聚物);聚氨酯、环氧树脂、聚烯烃(包括聚乙烯、聚丙烯、聚降冰片烯、呈全同立构、无规立构和间同立构立体异构体的聚烯烃、以及通过茂金属聚合反应生成的聚烯烃)。在一些情况下,光导可为弹性体(例如弹性体聚氨酯材料)和有机硅基聚合物(包括但不限于聚二烷基硅氧烷、有机硅聚脲和有机硅聚乙二酰胺)。

[0096] 在一些实施例中,光导为W0 2010/005655A2(Sherman等人)中所述的粘弹性光导。通常,粘弹性光导包括一种或多种在发生变形时具有弹性行为和粘性行为两者的粘弹性材料。弹性特性是指材料在瞬态荷载移除后恢复初始形状的能力。衡量材料弹性的一个度量称为拉伸设定值。该值为材料已被拉伸至其两倍长度并且随后允许在与拉伸时相同的条件下恢复(松开)之后剩余的伸长量的函数。如果材料的拉伸设定值为0%,则其在松弛后恢复到初始长度;而如果拉伸设定值为100%,则材料在松弛后的长度为初始长度的两倍。拉伸设定值可采用ASTM D412方法测量。可用的粘弹性材料的拉伸设定值可为大于约10%、大于约30%、或大于约50%;或约5%至约70%、约10%至约70%、约30%至约70%、或约10%至约60%。

[0097] 属牛顿液体的粘性材料的粘性符合牛顿定律,该定律说明应力随剪切梯度线性增加。液体在剪切梯度移除时不会恢复其形状。可用的粘弹性材料的粘性包括材料在其不会发生分解的合理温度下的流动性。

[0098] 粘弹性光导可具有促使充分地接触或润湿被设计成从光导提取光的材料(例如光学制品)的至少一部分的特性,使得粘弹性光导和光学制品进行光学耦合。然后可从粘弹性光导提取光。粘弹性光导通常为软质、适形和柔性的。因此,粘弹性光导可具有:弹性模量(或储能模量 $G'$ ),使得可以获得充分接触;粘性模量(或损耗模量 $G''$ ),使得层不进行需要流动;以及阻尼系数( $G''/G'$ ,  $\tan D$ ),以用于层的相对阻尼度。可用的粘弹性材料可具有小于约300,000Pa的储能模量 $G'$ (在10弧度/秒和约20至约22°C的温度下测量)。材料的粘弹性可按照例如ASTM D4065、D4440和D5279,使用动态机械分析来测量。

[0099] 在一些实施例中,粘弹性光导包括如以Dalquist临界线描述的PSA层(如《压敏粘合技术手册(第二版)》,D.Satas编著,范诺斯得莱因霍尔德出版社,纽约,1989年(Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology,Second Ed.,D.Satas,ed.,Van Nostrand Reinhold,New York,1989)中所述)。

[0100] 粘弹性光导可具有特定剥离力或至少显示具有在特定范围内的剥离力。例如,粘弹性光导的90°剥离力可为约50g/in至约3000g/in、约300g/in至约3000g/in或约500g/in至约3000g/in。可使用得自马萨诸塞州马什菲尔德的艾玛氏有限公司(IMASS,Marshfield,Mass)的剥离测试仪测量剥离力。

[0101] 在一些实施例中,粘弹性光导包括在可见光谱(约400至约700nm)的至少一部分内具有约80%至约100%、约90%至约100%、约95%至约100%、或约98%至约100%的高透光率的光学透明的光导。在一些实施例中,粘弹性光导的雾度值为小于约5%、小于约3%或小于约1%。在一些实施例中,粘弹性光导的雾度值为约0.01%至小于约5%、约0.01%至小于约3%或约0.01%至小于约1%。透射雾度值可使用雾度计按照ASTM D1003测定。

[0102] 在一些实施例中,粘弹性光导包括具有高透光率和低雾度值的光学透明的光导。在可见光谱(约400至约700nm)的至少一部分内,高透光率可为约90%至约100%、约95%至约100%或约99%至约100%,而雾度值可为约0.01%至小于约5%、约0.01%至小于约3%、或约0.01%至小于约1%。粘弹性光导的透光率还可为约50%至约100%。

[0103] 粘弹性光导的折射率可为在约1.3至约2.6、1.4至约1.7或约1.5至约1.7的范围内。针对粘弹性光导选择的特定折射率或折射率范围可取决于照明装置的总体设计和可使用该装置的特定应用。

[0104] 粘弹性光导材料可包括纳米粒子,该纳米粒子可修改粘弹性光导材料的折射率或影响粘弹性光导材料的机械特性。合适的纳米粒子具有适当的粒度,使得粒子产生所需效果且不会将显著量的散射引入到光导材料内。

[0105] 粘弹性光导通常包括至少一种聚合物。粘弹性光导可包括至少一种压敏粘合剂(PSA)。PSA可用于将粘合体粘附在一起,并表现出以下特性,例如:(1)有力且持久的粘着力;(2)具有不超过指压的附着性;(3)固定到粘合体上的足够能力;和(4)可被干净地从粘合体移除的足够的内聚强度。已经发现适于用作压敏粘合剂的材料为这样的聚合物,其经过设计和配制以表现出必需的粘弹性,达到粘着力、剥离粘合力 and 剪切保持力之间所需的平衡。

[0106] 可用的PSA在上文引用的Sherman等人的文献中有详细描述。可用的PSA包括聚(甲基)丙烯酸酯PSA,聚(甲基)丙烯酸酯PSA衍生自:单体A,包括至少一种单烯键式不饱和的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,其中所述单体的均聚物的T<sub>g</sub>为不大于约0°C;和单体B,包括至少一种单烯键式不饱和的可自由基共聚的增强单体,其中所述单体的均聚物的T<sub>g</sub>比单体A的均聚物高例如至少约10°C。如本文所用,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸类和甲基丙烯酸类物质,同样也指(甲基)丙烯酸酯。

[0107] 在一些实施例中,粘弹性光导包括天然橡胶类和合成橡胶类PSA、热塑性弹性体、增粘热塑性-环氧化物衍生物、聚氨酯衍生物、聚氨酯丙烯酸酯衍生物、有机硅PSA(例如聚二有机硅氧烷)、聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和有机硅脲嵌段共聚物。

[0108] 在一些实施例中,粘弹性光导包括透明的丙烯酸类PSA,例如,可作为转移胶带获

得的那些,如得自3M公司(3M Company)的VHB™丙烯酸胶带4910F或4918以及3M™光学透明层合粘合剂(8140和8180系列)。

[0109] 在一些实施例中,粘弹性光导包括分散在粘合剂基质中以形成路易斯酸碱对的嵌段共聚物。在一些实施例中,粘弹性光导包括当以零度或接近零度的角度拉伸时可以从基材去除的可拉伸剥离PSA。

[0110] 在一些实施例中,光导610可包括位于外表面605上的附加涂层或具有涂层的顶膜。附加涂层或膜可被设计用于为光导的表面赋予任何所需特性。涂层的例子包括(例如)硬涂层、抗反射涂层、抗污涂层、糙面涂层、防雾涂层、防刮涂层、防窥涂层、或者它们的组合。在例如触摸屏传感器、显示屏、图形应用等应用中,例如硬涂层、防雾涂层和提供增强耐久性的防刮涂层等涂层是可取的。防窥涂层的例子包括(例如)模糊的或雾状的涂层,以得到遮蔽视线的或百叶式的膜从而限制视角。在以膜的形式提供涂层的一些情况下,期望将膜粘附到光导610的表面605,其中粘合剂的折射率小于光导的折射率。或者,可将纳米空隙层设置在光导610的顶部表面605和附加顶膜的底部之间。

[0111] 如上所述,光导610可使用光学透明的粘合剂(OCA)粘附到可变折射率光提取层630。在一些实施例中,OCA包括如下PSA,该PSA在可见光谱(约400至约700nm)的至少一部分内具有约80%至约100%、约90%至约100%、约95%至约100%、或约98%至约100%的高透光率并且/或者具有约0.01%至小于约5%、约0.01%至小于约3%、或约0.01%至小于约1%的雾度值。

[0112] 在一些实施例中,可用的PSA包括如以Dalquist临界线描述的那些(如《压敏粘合技术手册(第二版)》,D.Satas编著,范诺斯得莱因霍尔德出版社,纽约,1989年(Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Second Ed., D.Satas, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1989)中所述)。PSA可具有特定剥离力或至少表现出在特定范围内的剥离力。例如,PSA的90°剥离力可为约10g/in至约3000g/in、约300g/in至约3000g/in或约500g/in至约3000g/in。可使用得自马萨诸塞州马什菲尔德的艾玛氏有限公司(IMASS, Marshfield, Mass)的剥离测试仪测量剥离力。

[0113] OCA的折射率可为在约1.3至约2.6、1.4至约1.7、或约1.5至约1.7的范围内。选择用于OCA的具体折射率或折射率范围可取决于包括光导和可变折射率光提取层的光学膜的总体设计。通常,OCA的折射率应大致等于或大于光导的折射率并且应为在可变折射率光提取层630的第一区域和第二区域的折射率之间。

[0114] 用作OCA的PSA可包括上文针对粘弹性光导所述的材料中的任何一种。其他示例性OCA(即PSA)包括如US 7,005,394(Ylitalo等人)中所述的增粘热塑性环氧树脂、如US 3,718,712(Tushaus)中所述的聚氨酯、如US 2006/0216523(Shusuke)中所述的聚氨酯丙烯酸酯。在一些实施例中,粘合剂包括透明的丙烯酸类PSA,例如可作为转移胶带获得的那些,如得自3M公司(3M Company)的VHB™丙烯酸类胶带4910F和4918,以及WO 2004/0202879中所述的3M™光学透明层合粘合剂(8140和8180系列)和3M™光学透明层合粘合剂(8171CL和8172CL)。可用的OCA还在US 2011/0039099(Sherman等人)中有所描述。在一些实施例中,OCA可包括如下PSA,该PSA具有微观结构化粘合剂表面,从而在应用到光导的表面时允许空气渗出,如例如在US 2007/0212535(Sherman等人)中所述。

[0115] 粘合剂可包括可拉伸剥离的PSA。可拉伸剥离的PSA是以零度或接近零度的角度拉

伸时可从基材剥离的PSA。在一些实施例中,粘合剂或在光学胶带中使用的可拉伸剥离PSA的剪切储能模量为小于约10MPa(在1弧度/秒和-17℃的条件下测量)、或约0.03MPa至约10MPa(在1弧度/秒和-17℃的条件下测量)。如果需要进行拆卸、返工或循环利用,则可使用可拉伸剥离的PSA。

[0116] 在一些实施例中,可拉伸剥离的PSA可包括如U.S.6,569,521 B1(Sheridan等人)或美国临时专利申请No.61/020423(63934US002,Sherman等人)和No.61/036501(64151US002,Determan等人)中所述的有机硅基PSA。此类有机硅基PSA包括MQ增粘树脂和有机硅聚合物的组合物。例如,可拉伸剥离的PSA可包括MQ增粘树脂和选自以下物质的弹性体有机硅聚合物:基于脲的有机硅共聚物、基于草酰胺的有机硅共聚物、基于酰胺的有机硅共聚物、基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物、以及它们的混合物。

[0117] 在一些实施例中,可拉伸剥离的PSA可包括丙烯酸酯基PSA,如WO 2010/078346(Yamanaka等人)和WO 2010/077541(Tran等人)中所述。此类丙烯酸酯基PSA包括丙烯酸酯、无机粒子和交联剂的组合物。这些PSA可以为单层或多层。

[0118] 在一些实施例中,粘合剂层可包括多官能烯键式不饱和硅氧烷聚合物与一种或多种乙烯基单体的固化反应产物,如US 7,862,898(Sherman等人)和US 7,892,649(Sherman等人)中所述。

[0119] 在一些实施例中,使用如WO 2010/132176(Sherman等人)和WO 2009/085662(Sherman等人)中所述的自润湿粘合剂有利于将照明装置600放置到反射性散射元件上。

[0120] 示例性PSA包括得自含有聚醚链段的低聚物和/或单体的聚合物,其中35重量%至85重量%的聚合物包括该链段。这些粘合剂在US 2007/0082969 A1(Malik等人)中有所描述。另一个示例性PSA包括可自由基聚合的氨基甲酸酯基或脲基低聚物和可自由基聚合的链段有机硅基共聚物的反应产物;这些粘合剂在美国临时专利申请61/410510(Tapio等人;代理人案卷号67015US002)中有所描述。

[0121] PSA可任选地包括一种或多种添加剂,例如纳米粒子、增塑剂、链转移剂、引发剂、抗氧化剂、稳定剂、粘度调节剂和抗静电剂。

[0122] 在一些实施例中,密封层设置在图案化的纳米空隙低折射率层上方以形成可变折射率光提取层。密封层可用于最大程度减少渗透进入纳米空隙层中的污染物。例如,密封层可设置在图案化低折射率区域上方以及图案化低折射率区域之间,从而形成可变折射率光提取层,使得密封层位于包括图案化折射率区域(图1c中的可变折射率区域100)的区域与粘合剂层之间。又如,可将密封层设置在形成可变折射率光提取层的图案化低折射率层上方,使得其位于图案化折射率区域与光导之间,并且密封层的折射率大约等于或大于光导的折射率。

[0123] 合适的密封层包括可为丙烯酸基或丙烯酸酯基的压敏粘合剂聚合物和共聚物、苯乙烯-丁二烯、或苯乙烯-异戊二烯型共聚物热塑性树脂和类似的聚合物,只要它们不包含显著比率的能够渗透到纳米空隙第一区域内的低分子量物质即可。其他聚合物密封层可为热活化的粘合剂聚合物,包括丙烯酸类树脂、丙烯酸类树脂-乙酸乙烯酯、共聚物、嵌段共聚物、EVA共聚物、聚酰胺、聚酯、聚乙烯聚合物和共聚物、聚异丁烯、聚丙烯聚合物和共聚物、聚氨酯聚合物和共聚物、以及其他聚合物(包括沙林塑料、乙酸乙烯酯和聚偏二氯乙烯聚合物,以及它们的具有酸式盐基团的合金、共聚物和衍生物)。这些材料可利用直接膜层合法

进行层合、可通过熔融涂布法进行涂覆、或者可通过任何合适的涂布方法从聚合物的水性或溶剂性乳液或分散体进行涂布。可用作密封层的合适聚合物分散体的两个例子为NEOCRYL A-614和NEOPAC R-9699(购自荷兰海尔伦的帝斯曼公司(DSM, Heerlen, Netherlands))。密封层还可包括可固化树脂体系,该体系可外覆并固化,使得树脂组分不渗透纳米多孔低折射率区域的纳米空隙。

[0124] 光源光学耦合到光导,使得来自光源的光中的至少一些可进入光导。例如,光源可光学耦合到光导,使得大于1%、大于10%、大于20%、大于30%、大于40%、大于50%、大于90%或约100%的光源发出的光进入光导。又如,光源可光学耦合到光导,使得约1%至约10%、约1%至约20%、约1%至约30%、约1%至约40%、约1%至约50%、约1%至约100%、约1%至约100%、约50%至约100%、或约1%至约100%的光源发出的光进入光导。光源可发出具有无规或特定角分布的光。

[0125] 光源可包括任何合适的光源。示例性光源包括线光源(例如冷阴极荧光灯)和点光源(例如发光二极管(LED))。示例性光源还包括有机发光装置(OLED)、白炽灯、荧光灯、卤素灯、紫外灯、红外光源、近红外光源、激光或化学光源。通常,光源所发出的光可为可见光或不可见光。可使用至少一个光源。例如,可使用1至约10,000个光源。光源可包括定位在光导边缘处或边缘附近的一排LED。光源可包括布置在电路上的LED,使得LED发出的光在整个所需区域内连续或均匀地照亮光导。光源可包括发出不同颜色光的LED,使得颜色可在光导内混合。

[0126] “LED”是指发射可见光、紫外光或红外光的二极管。发光二极管包括以商品名“LED”销售的非相干的包封或封装半导体器件,而不论是常规的或是超辐射的类型。如果LED发射的是例如紫外光的不可见光,以及在LED发射可见光的一些情况下,则将其封装为包括磷光体(或可照亮远程设置的磷光体),以将短波长的光转化为波长更长的可见光,在一些情况下会得到发射白光器件。

[0127] “LED晶粒”是LED的最基本形态,即经半导体加工过程而制成的单个部件或芯片。部件或芯片可包括适用于施加电力以使装置通电的电触点。部件或芯片的各个层和其他功能元件通常以晶片级形成,然后将加工好的晶片切成单个元件,以生产多个LED晶粒。

[0128] 无论是否用于产生白光,多色光源可以在光组件中采用多种形式,并且对光导的输出区域或表面的颜色和亮度均匀性产生不同的影响。在一种方法中,多个LED晶粒(例如,发红光、绿光和蓝光的晶粒)全部彼此接近地安装在引线框架或其他基材上,然后一起装入单个封壳材料中以形成单个封装体,封装体内还可以包括单个透镜部件。可以控制此类光源以发出单独颜色的光中的任何一种,或同时发出所有颜色的光。在另一种方式中,单独封装的LED(其中每个封装只有一个LED晶粒并发射一种颜色的光)可以针对给定循环腔聚集成一簇,该簇中含有发出不同颜色(例如蓝/黄、红/绿/蓝、红/绿/蓝/白或红/绿/蓝/青/黄)光的封装LED的组合。也可使用琥珀色LED。在另一个方法中,可以将此类单独包装的多色LED以一个或多个线条、阵列或其他图案的形式定位。

[0129] 如果需要,可以使用其他可见光发光体(例如线性冷阴极荧光灯(CCFL)或热阴极荧光灯(HCFL))来代替或辅助离散的LED光源,以作为本发明所公开的背光源的照明源。此外,还可使用混合系统,例如CCFL/LED(包括发出冷白光和暖白光的CCFL/LED)、CCFL/H CFL(例如发出不同光谱的CCFL/H CFL)。发光器的组合可有多种变化,并包括LED和CCFL,以及例

如多个CCFL、多个不同颜色的CCFL以及LED和CCFL之类的复合体。光源还可包括单独的或与其他类型光源(如,LED)结合的激光、激光二极管、等离子体光源或有机发光二极管。

[0130] 例如,在某些应用中,可能有利的是用不同的光源(如长圆柱形CCFL)或线性表面发射光导来代替离散光源列,其中该光导沿其长度方向发光并耦合到远程有源元件(如LED晶粒或卤素灯),也可对其他光源列做同样的替代。此类线性表面发射光导的例子在美国专利No.5,845,038(Lundin等人)和No.6,367,941(Lea等人)中有所公开。光纤耦合的激光二极管和其他半导体发光体也是已知的,在这些情况下,相对于将其放在本发明所公开的循环腔中或者以其他方式放在背光源的输出区域之后,光纤波导的输出端可以视为光源。同样的情况也适用于发光区域小的其他无源光学元件,如透镜、偏转器、狭窄光导以及发射从有源元件(如灯泡或LED晶粒)接收到的光线的类似元件。此类无源元件的一个例子是侧发射封装LED的模式制封壳或透镜。任何合适的侧发光LED都可用于一个或多个光源,例如,Luxeon™LED(购自加利福尼亚州圣荷西的流明公司(Lumileds, San Jose, CA))或例如US 7,525,126(Leatherdale等人)和US 2007/0257270(Lu等人)中所述的LED。

[0131] 进入光导的光可进行准直,使得其以小于50度、小于40度、小于30度、小于20度、或小于10度的角度入射到在光导和另一个介质之间的界面上,其中入射角相对于光导注入界面的表面法线而测得。有多种方法用于产生准直光,包括但不限于:1.提供一个或多个具有高度准直透镜的LED光源;2.提供一个或多个设置在反射楔内部的LED光源,其中楔的内角为小于20度、小于15度或小于10度。3.提供一个或多个下述LED光源,其中LED光源设置在被设计用于将光准直到所需注入角的复合抛物面集光器的大致焦点处;4.提供一个或多个下述LED光源,其中发射光线垂直于光导的平面并且光入射到被设计用于对注入光导中的光进行准直的半抛物面反射镜上;以及5.提供一个或多个被设置成在光导表面处发射光的LED光源,该光导具有表面浮突结构以允许光仅以超临界角进入光导。

[0132] 通常,反射性散射元件650可包括多种材料、组件和/或装置。通常,反射性散射元件650被设计用于捕获从可变折射率光提取层630递送的光,并且将其反向反射穿过提取层和穿过光导610的外表面605。可对反射性散射元件650进行选择,使得通过光导610的外表面605发射所需的光分布。在一些情况下,对反射性散射元件650进行选择,使得入射到反射性散射元件650上的光被转换成基本上朗伯曲线的面光源。

[0133] 通常,如果元件表现出漫反射或半镜面反射,则将其视为反射性散射元件。漫反射为如下反射:光从表面反射,使得入射光线以多个角度而非仅以一个角度(如同镜面反射的情况)进行反射。被照亮的理想漫反射表面将在围绕该表面的半球中从所有方向上均具有相等的亮度(朗伯曲线反射)。半镜面反射为如下反射:光从表面反射,使得入射光线以多个角度而非仅以一个角度(如同镜面反射器的情况)进行反射。在多种情况下,半镜面反射器主要具有前向的散射,其中反射光围绕镜面反射角传播且至少大于5%的反射光位于围绕镜面角保持居中的2度锥之外。在一些情况下,大于约50%的从任何角度入射的光被反射到围绕入射角保持居中的2度锥之外。用于反射性散射元件650的合适的材料包括漫反射型和半镜面反射型材料和表面。本文定义的反射性散射元件具有漫发射或半镜面反射。对于漫反射型材料而言,具有入射角的单一入射光线以多个角度而非仅以一个角度(如同镜面反射的情况)进行反射。被照亮的理想漫反射表面将在围绕该表面的半球中从所有方向上均具有相等的亮度(朗伯曲线反射)。一般来讲,漫反射型材料反射光,使得光线沿前向和后向

两个方向进行散射(后向散射是指光被反向引导到其进入的方向)。半镜面反射型材料为如下材料:该材料提供漫反射,但对于单一入射光线而言,反射光线在窄角度范围内进行反射。一般来讲,从半镜面反射型材料反射的光为前向的,并且少量的光被向后反射到其入射的方向。在一些情况下,对于本文所述的本发明而言,反射性散射元件650对于从光导递送的光提供漫反射,使得大于10%的反射光位于由入射光的角度范围限定的角度范围之外。

[0134] 合适的反射性散射元件包括任何散射材料,例如,石膏、白纸、纤维材料(如非织造纤维垫和布料)、无机物填充的白色反射型聚合物(无机粒子填充的聚合物,例如聚酯、聚烯烃等等)、陶瓷材料、晶质表面(例如大理石、天然石英或石头)和空隙聚合物材料(例如,利用相分离技术(例如溶致相分离和热致相分离)制备的那些)。任何空隙聚合物材料都适用于用作反射性散射元件。在一些实施例中,反射性散射元件包括图形,例如指示牌、标记或图像。半镜面反射性散射材料的例子包括粗糙的反射性金属表面、结构化的镜面反射性表面、其上具有漫射涂层的镜面反射性表面(例如,增强型镜面反射器,如得自3M公司(3M Company)的Vikuiti™ESR,该增强型镜面反射器包括其表面上具有漫射涂层的多层光学膜)。一些例子包括拉绒铝和铬、如下金属表面,所述金属表面已通过压印、“喷砂”、物理或化学蚀刻、或者施加表面粗糙度的任何其他方法进行修饰。或者,可将漫射涂层涂覆到镜面反射器上、或者设置为镜面反射器上的自立式元件。可将具有表面结构或粗糙度的膜设置到或层合到镜面材料上。反射性散射元件可采用油墨、油漆或涂层的形式。通过诸如数字印刷、丝网印刷等等之类的方法制备的印刷图形为反射性散射元件。涂漆墙壁为反射性散射元件。

[0135] 出于本发明的目的,反射性散射元件还可包括其中表面反射以任何方式偏离镜面反射的任何元件,包括结构化镜面反射表面。例如,棱镜、棱锥、或依靠TIR表面反射的结构化表面可适用于用作反射性散射元件。在其中反射性散射元件通过TIR反射启用的一些情况下,反射性散射元件和/或整个光学叠堆对于外部光可为透明的。棱柱、棱锥、或与反射表面或层(例如金属涂层、介电涂层或多层反射器)结合的其他结构化表面也可适用于用作反射性散射元件。与反射表面或层结合使用的衍射结构也可适用于用作反射性散射元件。

[0136] 如上所述,光导610和反射性散射元件650分别与可变折射率光提取层的顶部表面625和底部表面635光学耦合。在多种情况下,这种光学耦合意味着在可变折射率光提取层630、光导610和反射性散射元件650之间不存在空气间隙。

[0137] 由图6大体所示的双通道系统可用于照明反射性显示器。由于反射性显示器自身不生成光,因此可能难以或无法读取黑暗或光线不足的环境中的图像。双通道系统,即通常为本公开的可变折射率光提取层的前光式应用,可提供所需照明以通过透明和非失真的前表面来观看显示器。合适的反射性显示器在例如名称为“前光式反射性显示装置以及对反射性显示器前照明的方法”(Front-Lit Reflective Display Device and Method of Front-Lighting Reflective Display)并且提交于2011年2月25日的美国专利申请No.61/446740中有所描述。

[0138] 本发明的可变折射率光提取层的其他双通道系统应用包括照明指示牌、显示器或图形。另外,双通道系统可用于灯、照明设备、或用于一般或装饰性照明,如在建筑、汽车或航空应用中那样。双通道系统还可被构造为背光系统,例如使用本公开的可变折射率光提取层的膜的输出表面可用于照明反射性散射元件、图形或显示器。合适的反射性散射元件

在名称为“对反射性散射元件前照明的照明制品和装置”(Illumination Article and Device for Front-Lighting Reflective Scattering Element)并且提交于2011年2月25日的美国专利申请No.61/446712中有所描述。

[0139] 图7示出了示例性光学叠堆700的图,该光学叠堆包括与反射性散射元件结合的可变光提取层。在此实施例中,将可变折射率光提取层730制备在结合到照明组件中的透明基材740上。可变折射率光提取层730的表面725光学耦合到光导710,并且透明基材740的底侧面742光学耦合到反射性散射元件750。合适的透明基材在上文中有所描述。

[0140] 在多种情况下,在可变折射率光提取层730、光导710和反射性散射元件750之间的光学耦合意味着在这些层的表面之间不存在空气间隙(即,在表面715和725之间不存在空气间隙并且在表面742和745之间不存在空气间隙)。透明基材740的表面742可利用任何方式(例如,利用光学透明的压敏粘合剂)粘附到反射性散射元件750的表面745。只要散射光主要沿前进方向射向反射性散射元件750,透明基材740就可具有一定程度的雾度并且可提供一些光散射。

[0141] 图8为另一个光学叠堆的分解正剖视图,该光学叠堆包括图1a或图1c的可变折射率光提取层。具有表面845的光导850光学耦合到光提取膜830的第一主表面835。在一些实施例中,光导850可通过压敏粘合剂或光学透明的粘合剂附连或层合到光提取膜830上。在一些实施例中,粘合剂可包含颜料或漫射元件。在其他实施例中,光提取膜830可直接形成于光导850上;即,图1c中的基材120本身就是光导850。

[0142] 光通过一个或多个光源801注入光导850中。可使用上文详细描述的任何合适光源或光源的组合。如果一个或多个光源801位于光导850外部,可使用合适的注入光学器件。尽管一个或多个光源801和光导850的构型提出侧光式实施例,但在一个或多个光源801设置在光导850之后的情况下,可使用直接照明式实施例并且其在一些应用中可能是合适的或优选的。

[0143] 与光导850相对的光提取膜830的第二主表面825光学耦合到透射层810的表面815,该透射层包括输出表面805。透射层810可为重新导向、漫射、或散射光的任何合适元件或者元件的组合。作为另外一种选择,透射层810可能只是透明的基材以保护系统的部件或增添尺寸稳定性或阻止翘曲。合适的元件包括棱镜膜、透明的聚合物材料、图形、显示器、偏振器、转向膜、透反膜、前向散射膜、漫射体(包括体积漫射体、局部漫射体或透射型漫射膜)或任何其他元件,所述元件可赋予所需光学效应、生成所需图像或图案、或将具有所需光学特性的光导向穿过输出表面805。透射层810可使用任何合适的方法或材料附接到光提取膜830,所述材料包括压敏粘合剂。透射层的合适构型和构造在例如名称为“具有可变折射率光提取层的背光式透射型显示器”(Back-Lit Transmissive Display Having Variable Index Light Extraction Layer)并且提交于2011年5月13日的美国专利申请No.61/485881中有所描述。

[0144] 由图8大体所示的单通道系统可用于多种应用。系统的应用包括提供一般照明,如灯或照明设备中那样,或装饰性照明,如建筑、汽车或航空应用或显示器中那样,而不论是否为传统显示器,如液晶显示器、透射型液晶显示器和透明的显示面板。单通道系统也可用于照明指示牌、显示器或其他图形。另外的组件和应用在例如名称为“前光式反射性显示装置以及对反射性显示器前照明的方法”(Front-Lit Reflective Display Device and

Method of Front-Lighting Reflective Display) 并且提交于2011年2月25日的美国专利申请No.61/446740中有所描述。

[0145] 在一些实施例中,图8也可表示单通道和双通道系统的混合体。特别是在以下实施例中,其中通过包括体积漫射体、局部漫射体、透射型漫射膜或透反膜的透射膜810将大部分光反射、散射或以其他方式重新导向回穿过光提取膜830,光学叠堆800可显示出单通道系统或双通道系统中的任一者或两者的特性或适用于任一者或两者的应用。

[0146] 图9a为具有多个微观结构的可变折射率光提取层的正剖视图。可变折射率光提取层902包括可变折射率区域900,对应于图1c的可变折射率光提取层102和可变折射率区域100。将第一材料932和第二材料942在基材920上图案化,从而形成区域900,该区域可基于第一区域和第二区域的几何构造从光学耦合光导中提取光。微观结构944设置在与基材相对的可变光提取层的主表面上。在一些实施例中,微观结构944直接形成于第二材料944上,如图9a所示。在其他实施例中,与基材相对的可变光提取层的主表面光学耦合到具有微观结构944的膜或表面。微观结构可具有折射性或衍射性并且可被设计为对出射光赋予所需特性;例如,微观结构944可使光漫射、衍射、或转向。

[0147] 图9b为包括可变折射率光提取层和反射性散射元件的光学叠堆的特定构造的正剖视图。光学叠堆903包括具有第一材料932和第二材料942的可变折射率光提取层900、光导920、粘合剂945和反射性散射元件955,所述光导还用作基材,其被设置成接收来自一个或多个光源901的光。在一些实施例中,第二材料942可自身为粘合剂,由此可很大程度上消除单独粘合剂的必要性或可取性。反射性散射元件955可为任何合适的材料或甚至为反射性显示器,包括电泳显示面板或微空穴化聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0148] 图9c为包括可变折射率光提取层和反射性散射元件的光学叠堆的另一个构造的正剖视图。光学叠堆903包括具有第一材料932和第二材料942的可变折射率光提取层900、被设置为接收来自一个或多个光源901的光的光导920、粘合剂945和反射性散射元件955,该元件还用作可变折射率光提取层900的基材。在一些实施例中,第二材料942可自身为粘合剂,由此可很大程度上消除单独粘合剂层的必要性或可取性。反射性散射元件955可为任何合适的材料或甚至为反射性显示器,包括电泳显示面板或微空穴化聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0149] 图9d为包括可变折射率光提取层和反射性散射元件的光学叠堆的另一个构造。光学叠堆903包括具有第一材料932和第二材料942的可变折射率光提取层900、基材910、被设置为接收来自一个或多个光源901的光的光导920、粘合剂945和反射性散射元件955。反射性散射元件955可为任何合适的材料或甚至为反射性显示器,包括电泳显示面板或微空穴化聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0150] 实例

[0151] 按原样使用以下材料。

组分	固体%	量(g)
1-甲氧基-2-丙醇中的经 A-174 处理的二氧化硅 Nalco 2327 (昂帝欧纳尔科化学公司(Ondeo Nalco Chemical Co.))	44.70	434.88
脂族尿烷丙烯酸酯, 以 CN 9893 购自沙多玛公 司(Sartomer Corporation)	100.00	38.83
季戊四醇三丙烯酸酯, 以 SR 444 购自沙多玛公 司(Sartomer Corporation)	100.00	155.5
1-甲氧基-2-丙醇, 购自飞世尔科技公司(Fisher Scientific)	---	30.39
乙酸乙酯, 购自西格玛奥德里奇公司(Sigma- Aldrich)	---	58.25
光引发剂, 以 IRGACURE 184 购自巴斯夫公司 (BASF Corporation)	100.00	3.495
光引发剂, 以 IRGACURE 819 购自巴斯夫公司 (BASF Corporation)	100.00	1.151

[0153] 反应性纳米粒子的制备

[0154] 在配备有冷凝器和温度计的2升三颈烧瓶中,通过快速搅拌将960克ONDEO NALCO 2327二氧化硅纳米粒子(40重量%标称20nm二氧化硅纳米粒子的水溶液,购自伊利诺伊州内珀威尔的纳尔科化学公司(Nalco, Naperville, Ill.))和400克1-甲氧基-2-丙醇混合在一起。向搅拌溶液中加入59.1克Silquest A-174硅烷(购自康涅狄格州威尔顿的GE先进材料公司(GE Advanced Materials, Wilton, Conn.))。在15-20分钟内缓慢加入A-174硅烷,并将所得混合物搅拌30分钟。

[0155] 将混合物在80℃下加热20小时,并随后让其冷却到室温。使用具有40℃水浴的旋转蒸发仪在真空下从溶液中移除水和一部分1-甲氧基-2-丙醇。所得浓缩溶液为44.7重量%的A-174-改性二氧化硅纳米粒子的1-甲氧基-2-丙醇溶液,其为具有浅蓝色色泽的透明分散体。

[0156] 涂层制剂1的制备

[0157] 根据上表中所示的量,将以下组分加入1升广口琥珀色瓶中:38.83g的CN 9893、155.50g的SR 444、58.25g的乙酸乙酯、和30.39g的1-甲氧基-2-丙醇。将该瓶盖上盖子并且摇动2小时以溶解CN9893(批料为透明的)。此溶液称为树脂预混物。

[0158] 将以下组分添加到2000mL聚合瓶中:434.88g经A-174处理的NALCO 2327和树脂预混物。通过在两个瓶之间反复转移批料来混合这两种组分,转移最终将批料置于2000mL瓶中。向2000mL瓶中加入3.495g的IRGACURE 184和1.151g的IRGACURE 819。将该溶液摇动30分钟以溶解光引发剂。所得涂层制剂为在溶剂中具有约54.4重量%固体的半透明低粘度分散体。

[0159] 涂层制剂2的制备:

[0160] 用按重量计比率为4.61:1的1-甲氧基-2-丙醇与乙基,将100克上述储备涂层制剂稀释到固体含量为约40重量%。向溶液中加入另外的IRGACURE 819,使得按重量计IRGACURE 819的总量为0.23%。

[0161] 实例1:

[0162] 纳米多孔图案化低折射率层的柔性版印刷

[0163] 使用柔性版印刷工艺以15米/分钟的速度,将上述涂层制剂1用于印刷到50 $\mu\text{m}$ 的PET膜(MELINEX 617,购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, Del.))上。将涂层溶液施加到目标为约4-6微米润湿厚度的网纹辊(尺寸设定为约36.2bcm/in<sup>2</sup>,网穴切割为三螺旋几何形状)。随后将涂层溶液从网纹辊转移到柔性版印刷压模(在该实例中为具有4英寸 $\times$ 14英寸面积平坦压模)。随后经由直接接触将柔性版压模上的涂层溶液转移到速度匹配的移动PET基材。仍存在溶剂的印刷和图案化涂层溶液随后行进约10英尺到达UV固化单元,并且在氧气<200ppm的氮气大气环境下使用波长为385nm并且剂量为约300mJ/cm<sup>2</sup>的UV辐射进行部分固化。UV固化单元由被布置为在跨幅材方向具有20个LED以及在幅材方向具有8个LED的120个LED的阵列组成,其中成排LED在幅材横向方向交错排列(UV LED,购自日亚公司(Nichia),型号NCCU001)。然后将部分固化的涂层在70 $^{\circ}\text{C}$ 下的5米烘箱中并且在氮气吹扫的大气环境下进行干燥,并且最后使用236瓦特/厘米<sup>2</sup>的FUSION H灯泡(购自马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外系统有限公司(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Md.))进行固化。所得的纳米空隙聚合物层具有大约3 $\mu\text{m}$ 的厚度。如使用马里兰州哥伦比亚毕克-加特纳公司(BYK Gardner (Columbia, MD))的HAZE-GARD PLUS测得,透射率为>94%,雾度为<3%并且清晰度为>96%。如使用新泽西州彭宁顿的麦特康公司(Metricon Corporation, Pennington, N.J.)的METRICON Prism Coupler(METRICON棱镜耦合器)测得,纳米空隙层的折射率为在1.34和1.38之间。

[0164] 实例2

[0165] 纳米多孔图案化低折射率层的凹版印刷

[0166] 使用直接凹版印刷工艺以10米/分钟的速度,将涂层制剂2用于印刷到50 $\mu\text{m}$  PET膜(MELINEX 617,购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, Del.))上。将涂层溶液施加到图案化凹版印刷辊。凹版辊为8.0bcm/in<sup>2</sup>,并具有切割为60 $^{\circ}$ 角的蜂巢形网穴和200线/英寸的网线数,并且由Interflex激光雕刻机(南卡罗来纳州斯帕坦堡(Spartanburg, SC))制造。将涂层溶液施加到凹版辊,并且用刮粉刀从未图案化区域去除过量油墨。凹版辊上的特征为一系列平行线,其中线包括用宽度为约1.5mm的线连接的直径为约3.5mm的金刚石型图案。线的阵列具有大约6.5mm间距。随后经由直接接触将涂层溶液转移到速度匹配的移动PET基材。仍存在溶剂的印刷和图案化涂层溶液随后行进约2英尺到达UV LED固化单元,并且在氧气<200ppm的氮气大气环境下,使用波长为385nm并且剂量为约300mJ/cm<sup>2</sup>的UV辐射进行部分固化(上文实例1中所述的UV LED固化单元)。然后将部分固化的涂层在90 $^{\circ}\text{C}$ 下的5米烘箱中并且在氮气吹扫的大气环境下进行干燥,并且最后使用236瓦特/厘米<sup>2</sup>的FUSION H灯泡(购自马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外系统有限公司(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Md.))进行固化。所得图案化纳米空隙聚合物层具有大约3 $\mu\text{m}$ 的厚度。如使用METRICON Prism Coupler(METRICON棱镜耦合器)(新泽西州彭宁顿的麦特康公司(Metricon Corporation, Pennington, N.J.))测得,图案化纳米多孔特征具有折射率1.34和1.38。

[0167] 实例3

[0168] 具有反射性散射元件的光学装置的制造

[0169] 使用以下工艺制备对应于图9d中所述构型的光学或照明装置。使用1密耳粘合剂(3M光学透明粘合剂8171)将实例2的印刷和图案化低折射率层层合到反射型白色膜(微空穴化PET, CRISPER 5密耳K2323, 购自美国的三洋公司(Sanyo Corp., America))。粘合剂填充图案化低折射率区域之间的空间以形成可变折射率光提取层。使用1密耳粘合剂(3M光学透明粘合剂8171)的附加层将该层合膜进一步附接到90mm×120mm的丙烯酸类光导。在该构造中,印刷的低折射率层位于光导与反射型白色膜之间。随后使用LED(Nichia, NCSL119T-H1, 购自日本德岛的日亚公司(Nichia, Tokushima, Japan))的线性阵列将光射入丙烯酸类光导的边缘内,并且使用PROMETRIC相机(购自华盛顿州杜瓦尔的辐射成像公司(Radiant Imaging, Inc., Duvall, Wash.))评估照明装置(通过光导观看),并且在未印刷区域与印刷区域之间的对比度表现出大于2:1的对比率。所照明装置的图片在图10中示出。

#### [0170] 实例4

##### [0171] 具有透射型漫射膜的照明装置的制造

[0172] 随后使用1密耳粘合剂(3M光学透明粘合剂8171)将印刷和图案化低折射率层层合到表面漫射膜(Keiwa BS-42, 购自日本东京的惠和株式会社(Keiwa Inc., Tokyo, Japan))上。粘合剂填充图案化低折射率区域之间的空间以形成可变折射率光提取层。使用1密耳粘合剂(3M光学透明粘合剂8171)的附加层将该层合膜进一步附接到90mm×120mm的丙烯酸类光导。在该构造中,印刷的低折射率层位于光导与表面漫射膜之间。随后使用LED(Nichia, NCSL119T-H1)的线性阵列将光射入丙烯酸类光导的边缘内,并且使用PROMETRIC相机(购自华盛顿州杜瓦尔的辐射成像公司(Radiant Imaging, Inc., Duvall, Wash.))评估照明装置(通过表面漫射体观看),并且在未印刷区域与印刷区域之间的对比度表现出大于2:1的对比率。

#### [0173] 实例5

##### [0174] 多螺距衍射膜的制造

[0175] 使用精密金刚石车削机将螺旋形沟槽图案切割到圆柱形工具的铜表面内,该图案在复制之后变成照明装置中的衍射表面特征。将金刚石成型为使得沟槽在剖面中具有锯齿状(不对称的)分布,并且高度与螺距比率为约1:1。在切割过程中,螺旋的沟槽螺距在六个特定值(315nm、345nm、375nm、410nm、445nm和485nm)之间循环以产生沟槽分组,该沟槽分组形成以彼此为边界但不彼此重叠的嵌套式环形区域。每个环形区域为恒定螺距的沟槽分组,并且每一组六个相邻的环形区域形成重复的沟槽分组群组或集合。螺旋图案具有约8英寸(约20厘米)的最大直径。对环形区域的径向尺寸或宽度进行选择,使得全部六个螺距值的总面积相同。即,整个沟槽状图案的面积为约 $314\text{cm}^2$  ( $\pi r^2$ , 其中 $r \approx 10\text{cm}$ ),并且具有315nm螺距的沟槽的总面积为约 $314/6 \approx 52\text{cm}^2$ ,并且具有另外五个螺距中每个的沟槽的总面积也为约 $52\text{cm}^2$ 。如径向测得的环形区域相对窄,此类最大尺寸为约150微米。

[0176] 随后使用浇注和固化技术在薄型柔性透光膜中复制所得铜工具的沟槽状表面。这通过以下过程进行:使用有机磷酸剥离层(对于本领域技术人员通常为已知的)涂布铜工具的沟槽状表面,并且使用厚度为约5密耳(约125微米)的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)支撑膜紧贴经涂布的精确工具浇注丙烯酸酯树脂组合物。丙烯酸酯树脂组合物包括丙烯酸酯单体(购自科尼公司(Cognis)的75重量%的PHOTOMER 6210和得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co.)的25重量%的1,6-己二醇二丙烯酸酯)和光引发剂(1重量%的

Darocur 1173, 汽巴特殊化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals))。随后使用紫外光固化树脂组合物。由此生成了约125微米厚并且具有衍射表面特征的微复制型光学膜, 该特征为精密铜工具的螺旋形沟槽图案的负像或翻转型式 (负像复制品) 的形式。PET支撑膜的折射率为约1.49, 并且固化丙烯酸酯树脂的折射率为约1.5。当以垂直于膜表面的角度观看时, 微复制型光学膜具有透明外观, 并且具有略微蓝色调。可透过膜观看具有低失真的对象。

[0177] 具有透光偏转光学元件的光学装置的制造

[0178] 切割上述的衍射膜的90mm×120mm部分, 其中矩形的中心对应于螺旋形衍射图案的中心。使用1密耳粘合剂 (3M光学透明粘合剂8171) 将实例2中所述的印刷和图案化低折射率层层合到衍射膜的非结构化侧面。粘合剂填充图案化低折射率区域之间的空间以形成可变折射率光提取层。使用1密耳粘合剂 (3M光学透明粘合剂8171) 的附加层将该层合膜进一步附接到90mm×120mm的丙烯酸类光导。在该构造中, 印刷的低折射率层位于光导与衍射膜的表面之间。随后使用LED (Nichia, NCSL119T-H1) 的线性阵列将光射入丙烯酸类光导的边缘内, 并且使用PROMETRIC相机 (购自华盛顿州杜瓦尔的辐射成像公司 (Radiant Imaging, Inc., Duvall, WA 98019)) 评估照明装置 (通过表面衍射膜观看), 并且在未印刷区域与印刷区域之间的对比度表现出大于2:1的对比率。将照明装置悬挂在距离为1英尺的表面上方, 使得光投射至该表面并且在该表面上观察到基本上白色的光。

[0179] 以下是根据本公开的示例性实施例:

[0180] 项1. 一种可变折射率光提取层, 包括:

[0181] 层, 该层具有包含第一物质的第一区域和包含第二物质的第二区域;

[0182] 其中第一物质是纳米空隙聚合物材料;

[0183] 其中第二物质不是纳米空隙聚合物材料;

[0184] 其中第一区域具有比第二区域低的有效折射率; 以及

[0185] 其中该层的第一区域和第二区域被设置成使得当光学耦合到光导时, 该层基于第一区域和第二区域的几何构造从光导选择性地提取光。

[0186] 项2. 根据项1所述的可变折射率光提取层, 还包括基材, 其中基材设置在层的主表面上。

[0187] 项3. 根据项2所述的可变折射率光提取层, 其中基材包括光导。

[0188] 项4. 根据项3所述的可变折射率光提取层, 其中光导包括粘合剂。

[0189] 项5. 根据项1所述的可变折射率光提取层, 其中基材包括反射性散射元件。

[0190] 项6. 根据项2所述的可变折射率光提取层, 其中层还包括设置在与基材相对的层的主表面上的多个光学微观结构。

[0191] 项7. 根据项6所述的可变折射率光提取层, 其中多个光学微观结构由第二物质形成。

[0192] 项8. 根据项6所述的可变折射率光提取层, 其中多个光学微观结构包括衍射表面。

[0193] 项9. 一种形成可变折射率提取层的方法, 包括

[0194] 使基材上的第一物质图案化, 并外覆第二物质以形成层;

[0195] 其中层的第一区域对应于选择性地印刷第一物质的区域, 并且层的第二区域至少对应于选择性地印刷第一物质的区域之间的区域;

[0196] 其中第一区域具有比第二区域低的有效折射率;

- [0197] 其中第一物质是纳米空隙聚合物材料；
- [0198] 其中第二物质不是纳米空隙聚合物材料；以及
- [0199] 其中层的第一区域和第二区域被设置成使得层基于第一区域和第二区域的几何构造从基材选择性地提取导模光。
- [0200] 项10. 根据项9所述的方法,还包括在与基材相对的层的主表面上形成多个光学微观结构。
- [0201] 项11. 根据项10所述的方法,其中形成与基材相对的层的主表面的多个光学微观结构使用浇注和固化方法。
- [0202] 项12. 根据项10所述的方法,其中多个光学微观结构为衍射表面。
- [0203] 项13. 根据项9所述的方法,其中使基材上的第一物质图案化使用了柔性版印刷。
- [0204] 项14. 根据项9所述的方法,其中使基材上的第一物质图案化使用了间接凹版印刷。
- [0205] 项15. 根据项9所述的方法,其中使基材上的第一物质图案化使用了直接凹版印刷。
- [0206] 项16. 根据项9所述的方法,其中使基材上的第一物质图案化使用了喷墨印刷。
- [0207] 本专利申请中引用的所有美国专利申请和美国专利均以引用方式全文并入本文。不应当将本发明视为限于上述的特定实例和实施例,因为详细描述此类实施例是为了有助于说明本发明的各个方面。相反,本发明应被理解为涵盖本发明的所有方面,包括落在所附权利要求书及其等同物所定义的本发明的范围内的各种修改、等同工艺和替代装置。

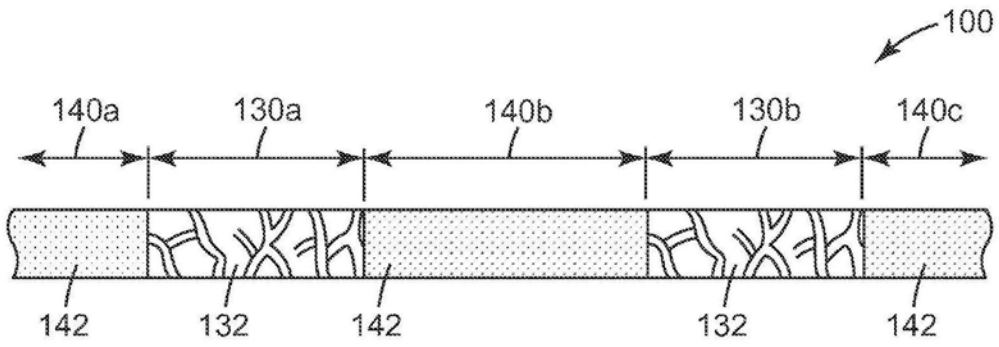


图1a

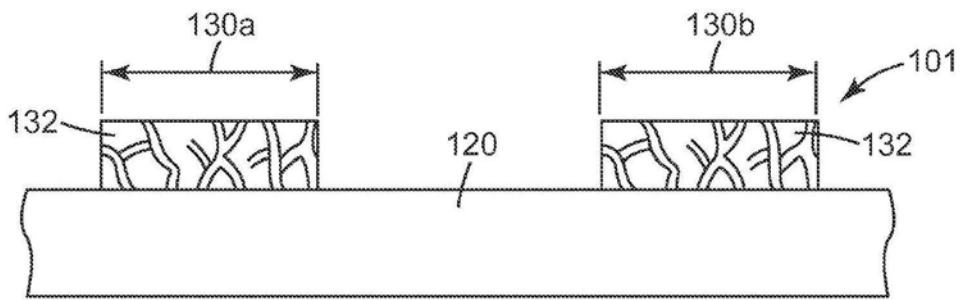


图1b

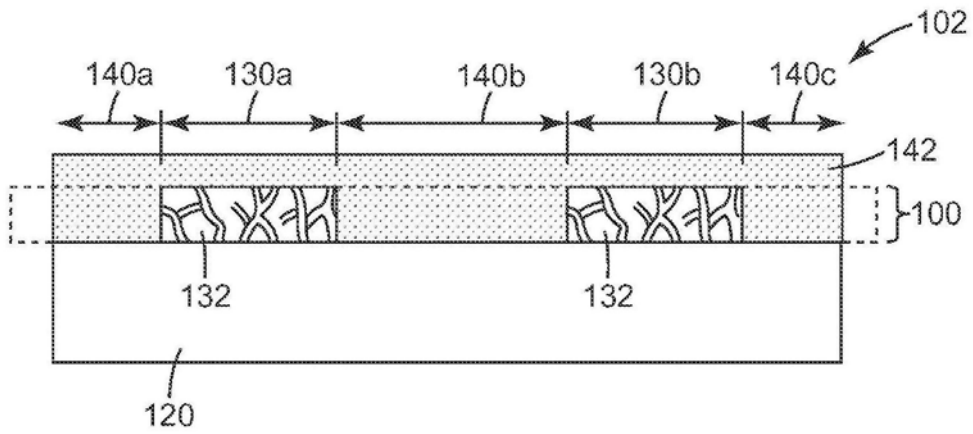


图1c

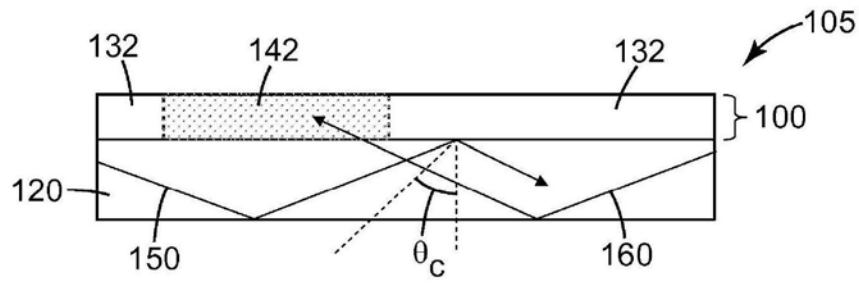


图1d

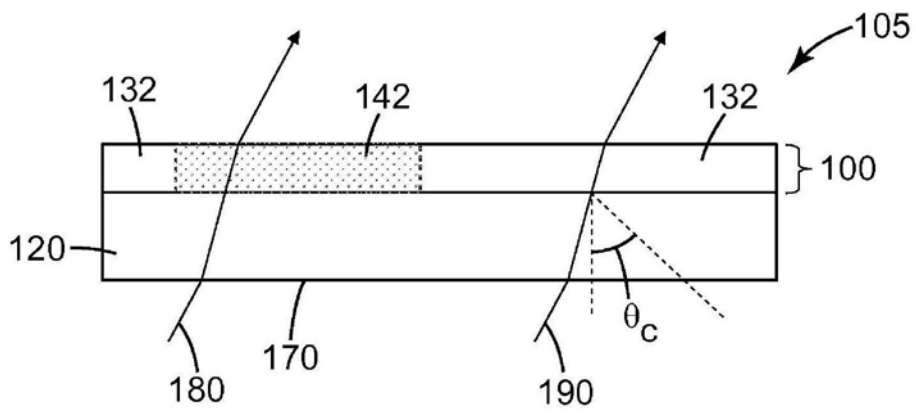


图1e

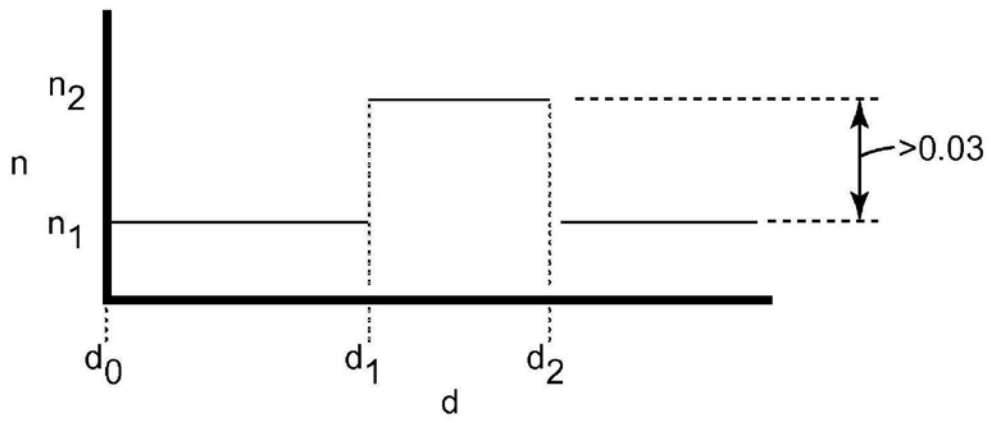


图2

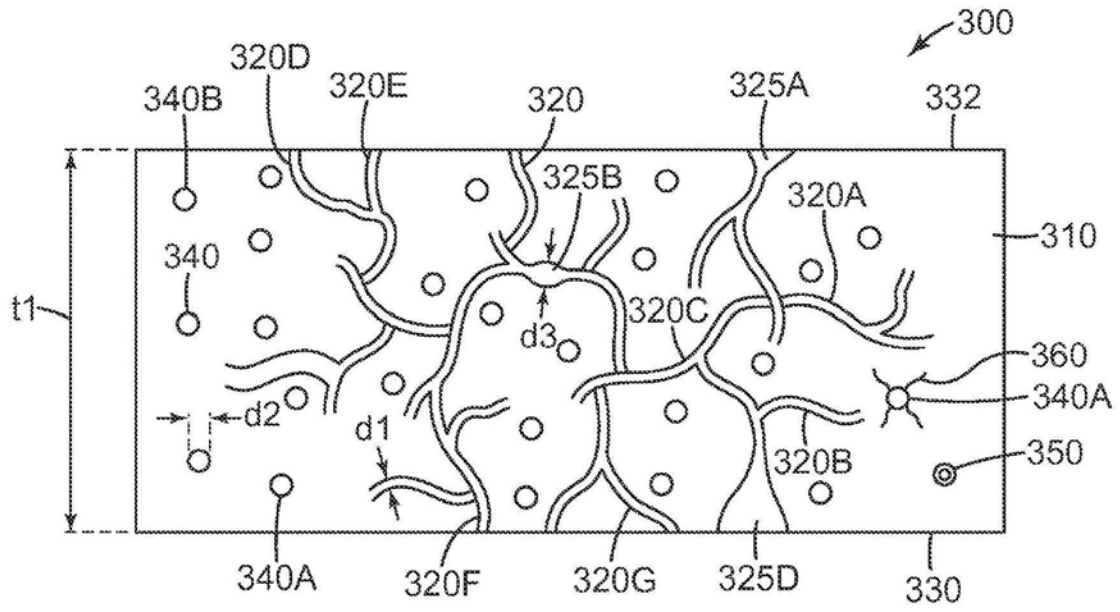


图3

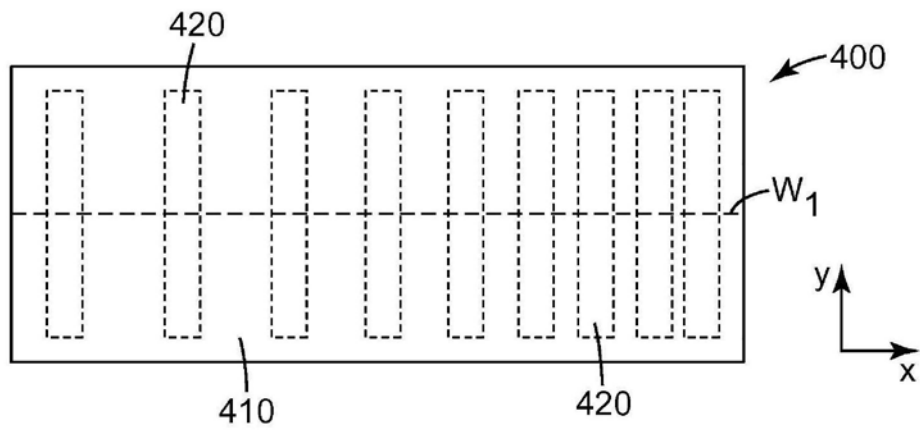


图4a

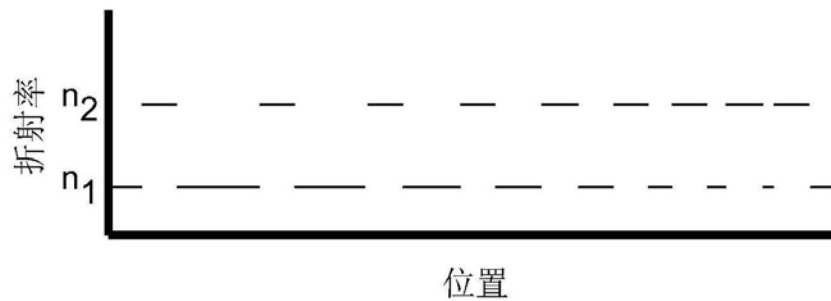


图4b

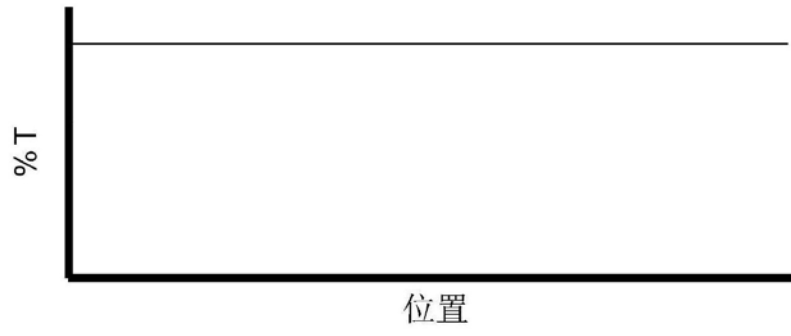


图4c

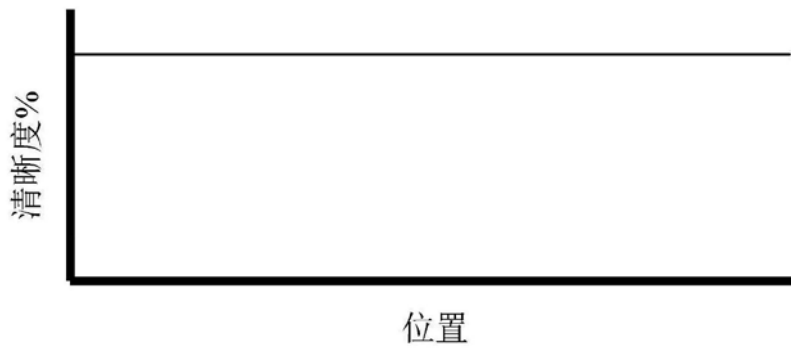


图4d

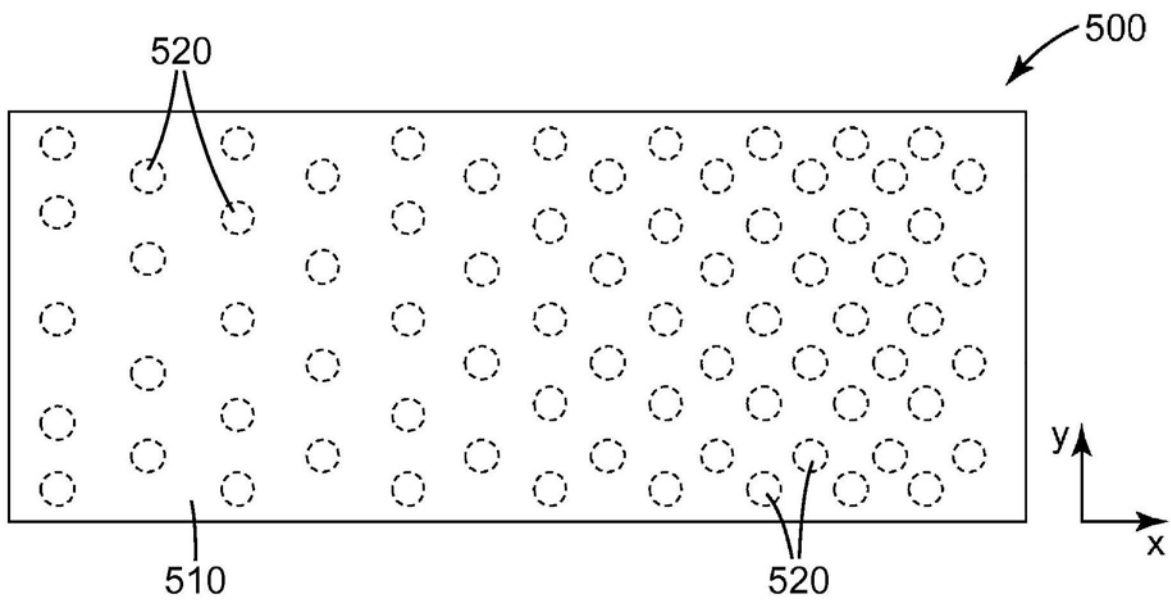


图5a

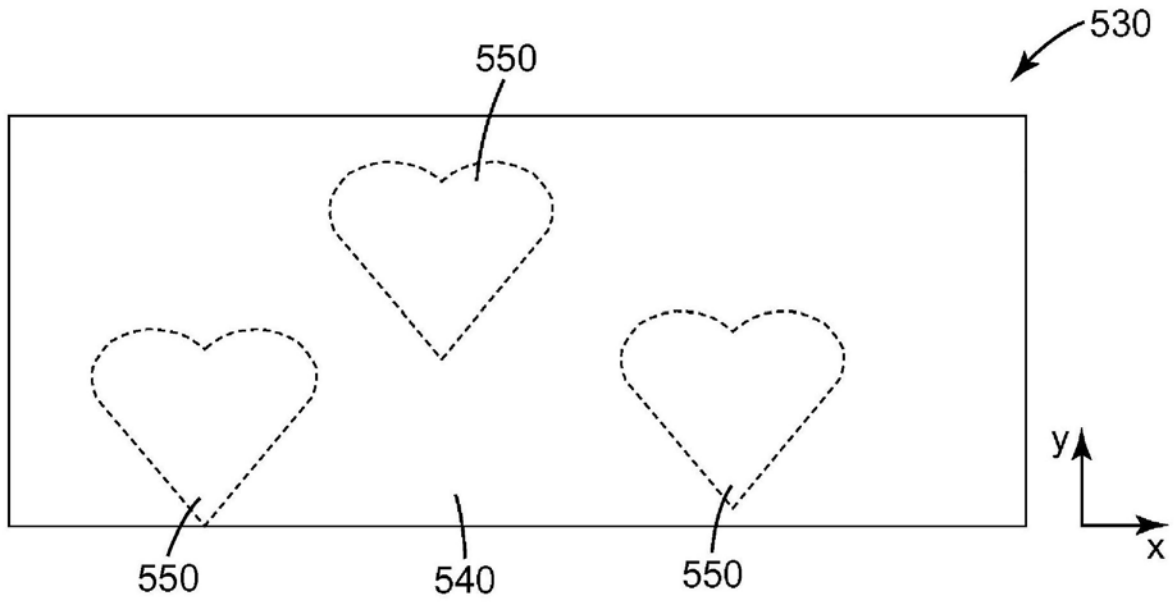


图5b

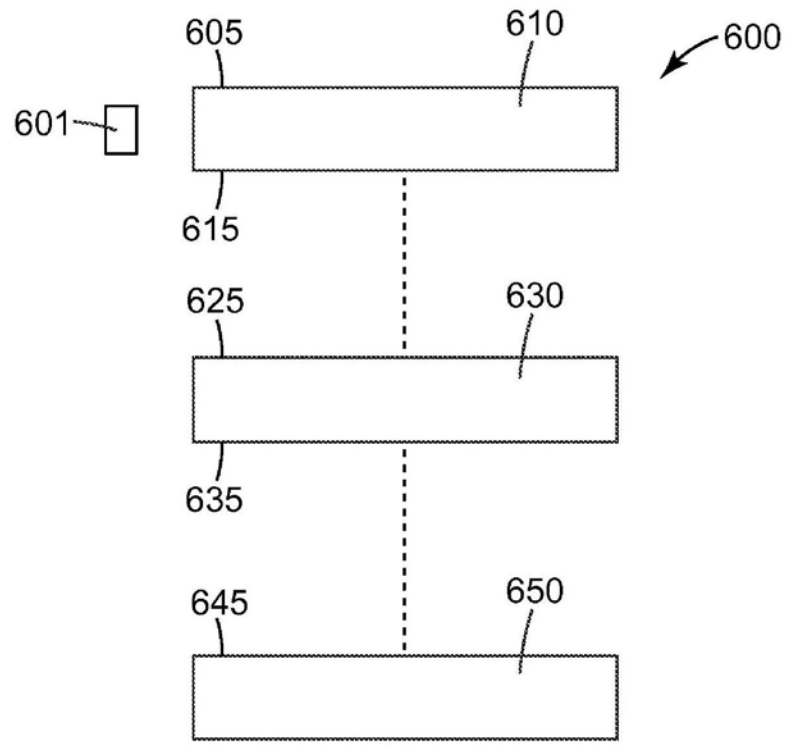


图6

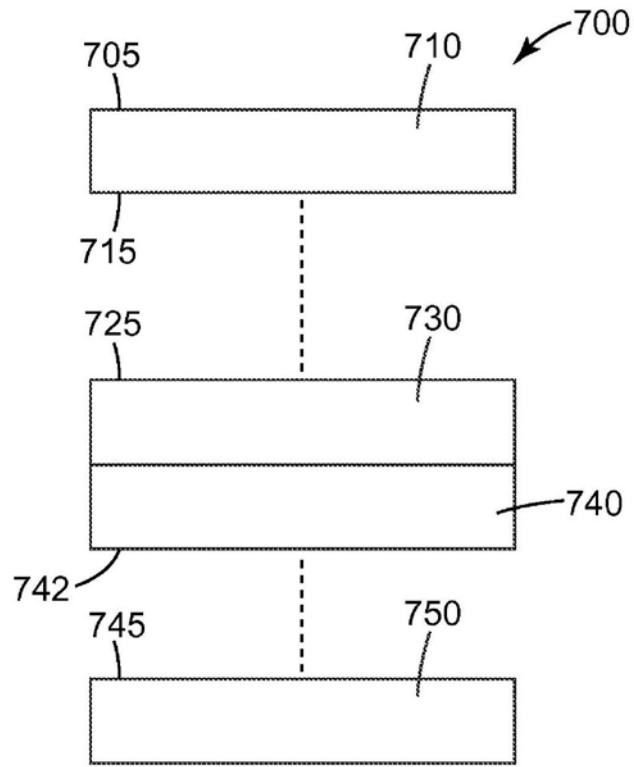


图7

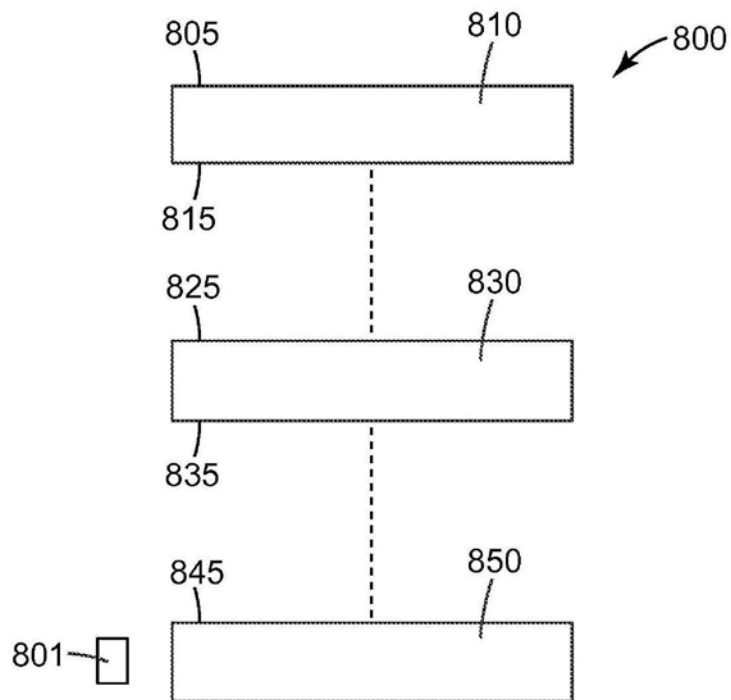


图8

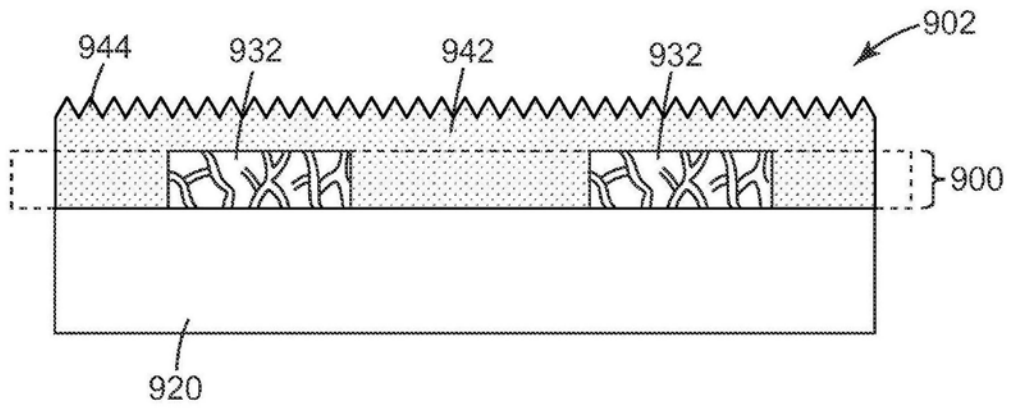


图9a

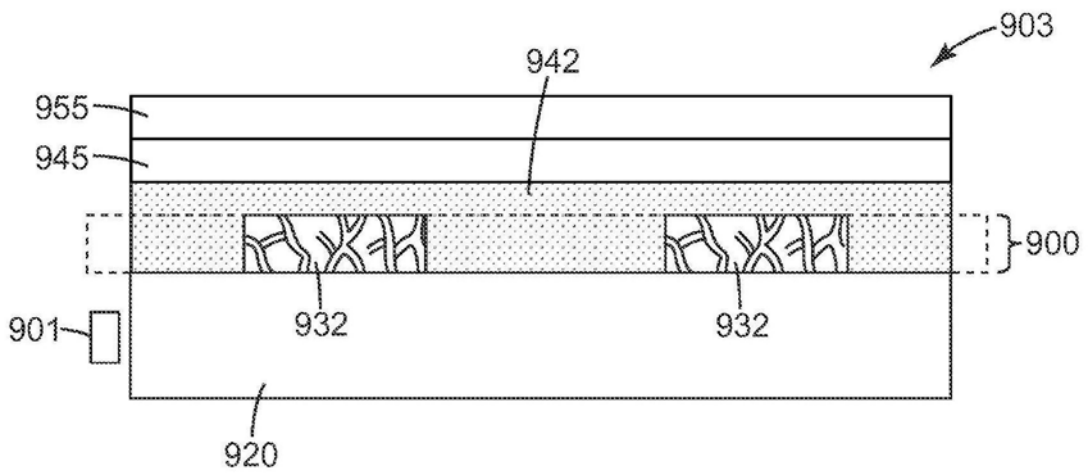


图9b

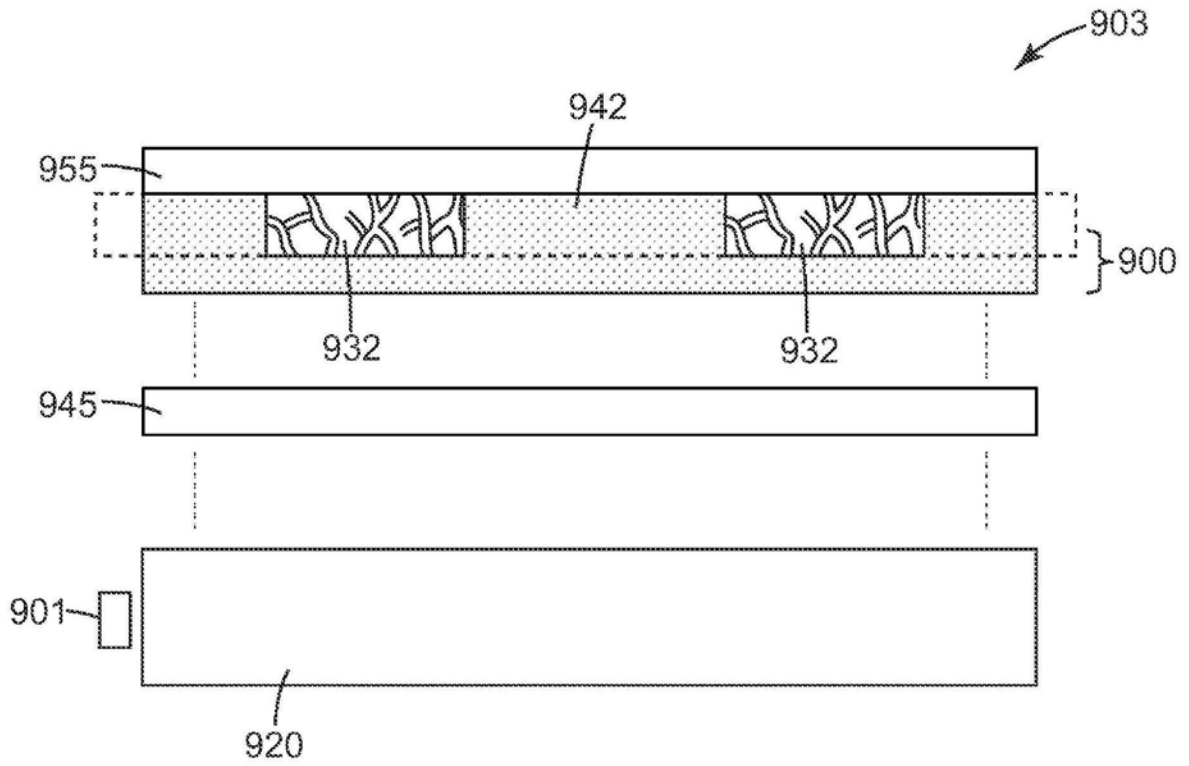


图9c

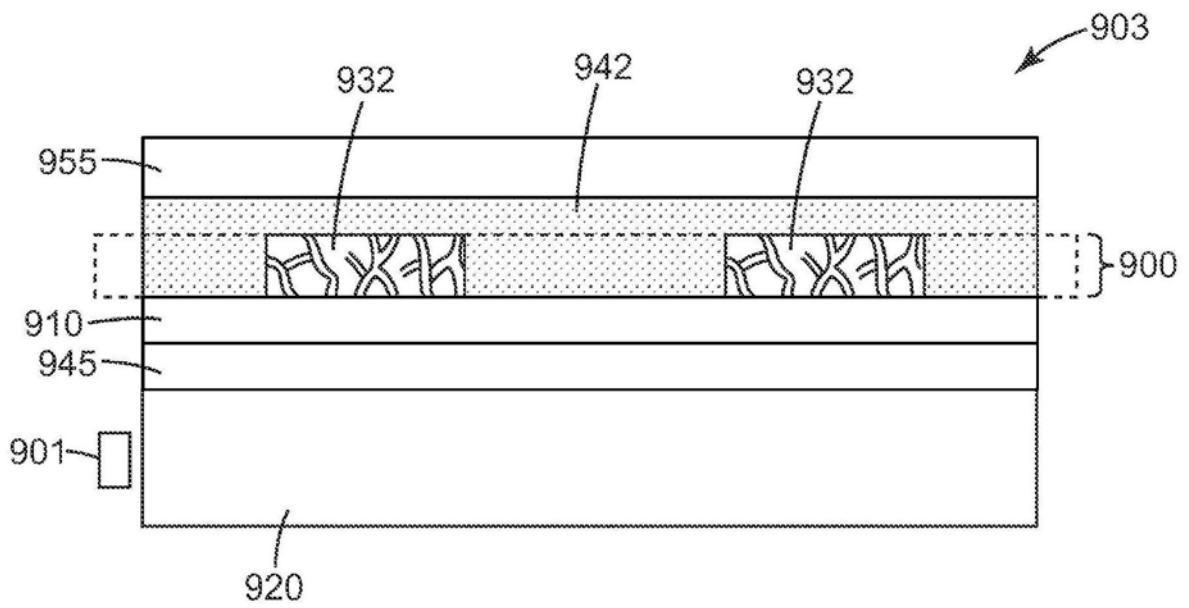


图9d

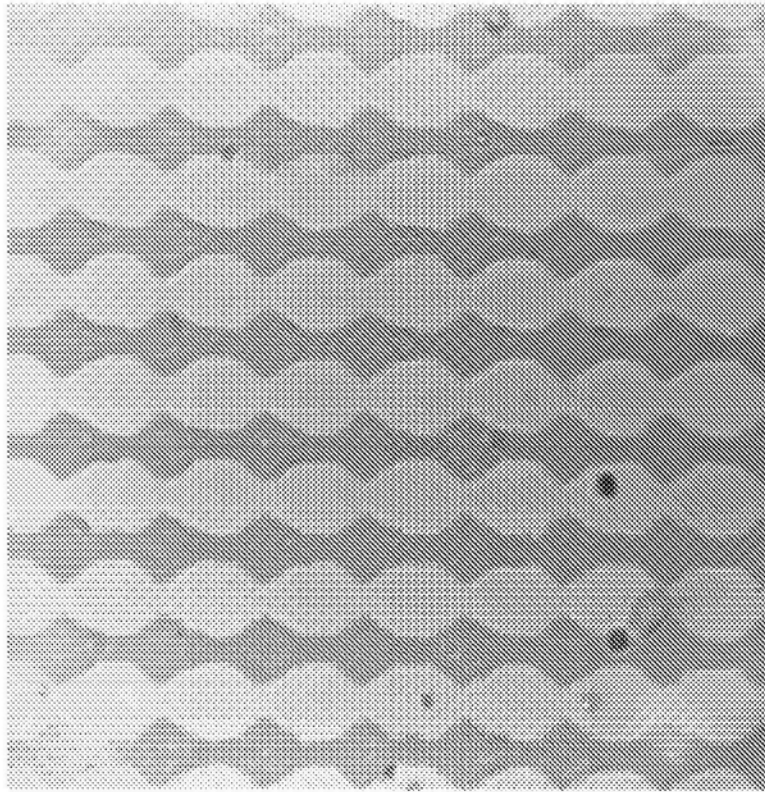


图10