



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103189762 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201180052431. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 10. 28

G02B 5/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 7/12 (2006. 01)

61/409, 210 2010. 11. 02 US

B32B 15/20 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B32B 27/08 (2006. 01)

2013. 04. 27

G02B 17/04 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/058209 2011. 10. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/061211 EN 2012. 05. 10

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 V·比哈蒂 R·K·卡塔雷

S·C·克利尔 S·伊耶

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

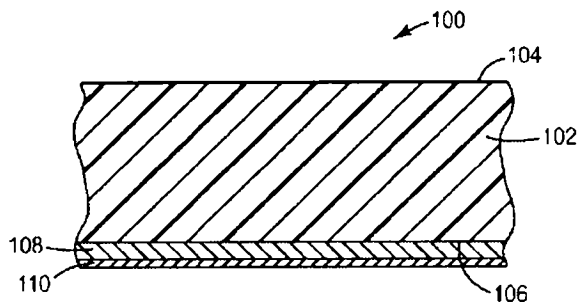
权利要求书3页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

反射制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及反射制品以及相关的制造方法。这些制品包括在非粘性基层上延伸的金属层。所述基层包括具有至少两种聚合物组分的嵌段共聚物或无规共聚物,所述两种聚合物组分的其中一者的玻璃化转变温度为至少 50℃,其中另一者的玻璃化转变温度不大于 20℃。与常规的反射膜相比,这些制品提供极好的光学清晰度、无腐蚀性、紫外线稳定性和对户外天气条件的抵抗力。



1. 一种反射制品,包括:

具有第一和第二表面的基底层,所述基底层在环境温度下不具有粘性并且包含嵌段共聚物,所述嵌段共聚物具有至少两个末端嵌段聚合物单元,所述末端嵌段聚合物单元各自衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合的第一单乙烯不饱和单体,其中每个末端嵌段的玻璃化转变温度为至少 50℃;以及至少一个中间嵌段聚合物单元,所述中间嵌段聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合的第二单乙烯不饱和单体,其中每个中间嵌段的玻璃化转变温度不大于 20℃;和

在所述第二表面的至少一部分上延伸的金属层。

2. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述基底层的厚度在 0.25 微米至 200 微米范围内。

3. 根据权利要求 2 所述的制品,其中所述基底层的厚度在 0.6 微米至 100 微米范围内。

4. 根据权利要求 3 所述的制品,其中所述基底层的厚度在 1 微米至 50 微米范围内。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的制品,其中所述金属层的厚度在 75 纳米至 500 纳米范围内。

6. 根据权利要求 5 所述的制品,其中所述金属层的厚度在 100 纳米至 150 纳米范围内。

7. 根据权利要求 1 所述的制品,还包括位于所述基底层和所述金属层之间的粘结层,所述粘结层包含金属氧化物。

8. 根据权利要求 7 所述的制品,其中所述金属氧化物为二氧化钛。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的制品,其中所述粘结层的厚度在 0.1 纳米至 10 纳米范围内。

10. 根据权利要求 9 所述的制品,其中所述粘结层的厚度在 1 纳米至 5 纳米范围内。

11. 根据权利要求 1 或 7 所述的制品,其中所述金属层包含一种或多种选自银、金、铝、铜、镍和钛的金属。

12. 根据权利要求 11 所述的制品,其中所述金属层包括邻近所述基底层的银层以及远离所述基底层的铜层。

13. 根据权利要求 12 所述的制品,其中所述银层的厚度在 70 纳米至 130 纳米范围内,所述铜层的厚度在 20 纳米至 40 纳米范围内。

14. 根据权利要求 1 或 7 所述的制品,其中所述基底层还包含分散在所述嵌段共聚物中的纳米填料。

15. 根据权利要求 14 所述的制品,其中所述纳米填料选自二氧化硅、氧化锌、二氧化钛、氧化铝和氧化锆。

16. 根据权利要求 1 或 7 所述的制品,其中基于所述嵌段共聚物和吸收剂的总重量计,所述嵌段共聚物包含的紫外线吸收剂含量在 0.5% 至 3.0% 范围内。

17. 根据权利要求 1 或 7 所述的制品,还包括与所述第一表面接触的顶层,所述顶层包含聚(甲基丙烯酸甲酯)。

18. 根据权利要求 17 所述的制品,其中所述顶层的厚度在 50 微米至 150 微米范围内。

19. 根据权利要求 17 所述的制品,其中基于所述聚(甲基丙烯酸甲酯)和吸收剂的总重量计,所述顶层还包含含量在 0.5% 至 3.0% 范围内的紫外线吸收剂。

20. 根据权利要求 1 或 7 所述的制品,其中每个末端嵌段包含聚(甲基丙烯酸甲酯),

每个中间嵌段包含聚（丙烯酸丁酯）。

21. 根据权利要求 20 所述的制品，其中基于所述嵌段共聚物的总重量计，所述嵌段共聚物包含 30%至 80%的末端嵌段和 20%至 70%的中间嵌段。

22. 根据权利要求 21 所述的制品，其中基于所述嵌段共聚物的总重量计，所述嵌段共聚物包含 50%至 70%的末端嵌段和 30%至 50%的中间嵌段。

23. 根据权利要求 20 所述的制品，其中所述基底层包含所述嵌段共聚物的共混物和聚（甲基丙烯酸甲酯）均聚物。

24. 根据权利要求 23 所述的制品，其中基于所述共混物的总重量计，所述共混物的总体聚（甲基丙烯酸甲酯）组成在 30%至 95%范围内。

25. 根据权利要求 24 所述的制品，其中基于所述共混物的总重量计，所述共混物的总体聚（甲基丙烯酸甲酯）组成在 50%至 80%范围内。

26. 根据权利要求 20 所述的制品，其中所述基底层包含所述嵌段共聚物的共混物，所述共混物具有至少一种组成上不同的嵌段共聚物，所述嵌段共聚物具有包含聚（甲基丙烯酸甲酯）的末端嵌段和包含聚（丙烯酸丁酯）的中间嵌段。

27. 根据权利要求 1 或 7 所述的制品，还包括具有弧形表面的基底，其中所述金属层在所述弧形表面的至少一部分上延伸。

28. 一种反射制品，包括：

具有第一和第二表面的基底层，所述基底层包括具有至少第一聚合物单元和第二聚合物单元的无规共聚物，所述第一聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合并且与至少 50℃的玻璃化转变温度相关的第一单乙烯不饱和单体，所述第二聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合并且与不大于 20℃的玻璃化转变温度相关的第二单乙烯不饱和单体；

在包含聚（甲基丙烯酸甲酯）的所述第一表面的至少一部分上延伸的顶层；和

在所述第二表面的至少一部分上延伸的金属层。

29. 根据权利要求 28 所述的制品，其中所述第一聚合物单元包含甲基丙烯酸甲酯，所述第二聚合物单元包含丙烯酸丁酯。

30. 根据权利要求 29 所述的制品，其中基于所述无规共聚物的总重量计，所述无规共聚物包含 60%至 90%的甲基丙烯酸甲酯。

31. 根据权利要求 30 所述的制品，其中基于所述无规共聚物的总重量计，所述无规共聚物包含 70%至 80%的甲基丙烯酸甲酯。

32. 根据权利要求 28 至 31 中任一项所述的制品，还包括位于所述基底层和所述金属层之间的粘结层，所述粘结层包含金属氧化物。

33. 一种制备反射制品的方法，包括：

提供具有第一和第二表面的基底层，所述基底层在环境温度下不具有粘性并且包含嵌段共聚物，所述嵌段共聚物具有至少两个末端嵌段聚合物单元，所述末端嵌段聚合物单元各自衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合的第一单乙烯不饱和单体，其中每个末端嵌段的玻璃化转变温度为至少 50℃；以及至少一个中间嵌段聚合物单元，所述中间嵌段聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合的第二单乙烯不饱和单体，其中每个中间嵌段的玻璃化转变温度不大于 20℃；和

沿着所述第二表面施加金属层,从而得到反射表面。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中施加所述金属层包括溅射沉积所述金属层。

35. 根据权利要求 33 或 34 所述的方法,其中所述金属层的厚度在 80 纳米至 500 纳米范围内。

36. 根据权利要求 33 或 34 所述的方法,还包括将包含聚(甲基丙烯酸甲酯)的顶层施加至所述第一表面。

37. 根据权利要求 33 或 34 所述的方法,其中所述基底层的厚度在 1 微米至 5 微米范围内。

38. 根据权利要求 33 或 34 所述的方法,其中提供所述基底层包括将纳米填料分散到所述嵌段共聚物中以增加所述基底层的硬度。

反射制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及反射制品和相关制造方法。更具体地讲,所提供的反射制品和制造方法可用于化妆品、包装和太阳反射器应用中。

背景技术

[0002] 可再生能源是指由可补充的自然资源(例如阳光、风、雨、潮汐和地热)而获得的能源。随着技术的进步和全球人口的增长,对可再生能源的需求大幅提高。如今,尽管矿物燃料提供了绝大部分的能量消耗,但这些燃料是不可再生的。全球对这些矿物燃料的依赖不仅唤起了人们对其枯竭的担忧,而且还引起人们对燃烧这些燃料所造成的排放物相关环境问题的担忧。为此,全世界的国家/地区均倡议开发大规模和小规模的可再生能源资源。当前,前景较好的能源资源之一为阳光。在全球范围内,有数以百万计的家庭正在从太阳能光伏系统中获得电力。

[0003] 集中式太阳能发电装置收集太阳辐射以便直接或间接提供用于产生电力的发动机热侧面。这些系统使用多种几何形状的镜像表面,具体取决于系统的设计。除了别的以外,这些几何形状包括平面镜、抛物面碟面和抛物线槽。这些反射表面使阳光集中到接收器上。继而加热工作流体(如,合成油或熔盐)。在一些情况下,工作流体为驱动产生电力的发动机的流体,在另一些情况下,该工作流体穿过换热器以产生蒸汽,而蒸汽则用于发动蒸汽涡轮以产生电力。

[0004] 太阳能集热系统收集太阳辐射以在工业过程中加热水或加热工艺流。一些太阳能集热设计利用反射镜使阳光集中到包含水或进料流的接收器上。操作原理与集中式太阳能发电装置非常类似,除了阳光的集中度,因此工作温度没有那么高。

[0005] 对太阳能集热系统的需求不断增加,随之而来的是对能够满足这些应用要求的反射装置和材料的需求不断增加。其中一些太阳能反射器技术包括玻璃镜、铝镜和金属化聚合物膜。其中,金属化聚合物膜尤其具有吸引力,因为它们重量轻并且具有设计柔性,并且与常规的玻璃镜相比可采用较便宜的安装系统设计。

[0006] 这些反射装置和材料的其他重要商业应用包括光伏聚光器、建筑物中的自然照明、数字标记、汽车应用(例如头灯反射器)以及家居照明反射器。金属化膜还可用于化妆品应用,或用于食品包装以抑制气体和光线降解食物产品。反射膜片材还可为博物馆和档案机构所用以保护收藏品不会因有害光线而损坏。

发明内容

[0007] 金属化聚合物反射膜设计和制造方面的一项技术挑战为在严苛的环境条件下实现长期耐用性。机械性能、光学清晰度、腐蚀、紫外线稳定性以及对户外天气条件的抵抗力均为可影响材料在较长的操作周期内逐渐降解的因素。其中一个具体的难题涉及确保某些透明的环境耐用聚合物外部与金属反射表面之间的良好粘附力。

[0008] 本发明提供了一种溶液,其中通过使用包含共聚物的层解决了上述问题,所述共

聚物将具有相对低玻璃化转变温度的聚合物单元与具有相对高玻璃化转变温度的聚合物单元组合在一起。这些共聚物可用作自支承基层或用作位于单独的聚合物顶层与金属层之间的有机粘结层。有利的是,发现这些共聚物会显著提高具有高耐候性的聚合物(例如聚(甲基丙烯酸甲酯))上的反射涂层的粘附力。另外,这些材料还可显示足够程度的耐候性、光学清晰度和紫外线稳定性。另外,发现这些共聚物会扩散界面处存在的导致界面处或附近的粘附力损耗的机械应力。

[0009] 在一个方面,提供了一种反射制品。该反射制品包括:具有第一和第二表面的基层,该基层在环境温度下不具有粘性并且包含嵌段共聚物,该嵌段共聚物具有至少两个末端嵌段聚合物单元,其各自衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合的第一单乙烯不饱和单体,其中每个末端嵌段的玻璃化转变温度为至少 50℃;以及至少一个中间嵌段聚合物单元,其衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合的第二单乙烯不饱和单体,其中每个中间嵌段的玻璃化转变温度不大于 20℃;和在第二表面的至少一部分上延伸的金属层。

[0010] 在另一个方面,提供了一种反射制品,其包括:具有第一和第二表面的基层,该基层包括具有至少第一聚合物单元和第二聚合物单元的无规共聚物,第一聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合并且与至少 50℃ 的玻璃化转变温度相关的第一单乙烯不饱和单体,第二聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合并且与不大于 20℃ 的玻璃化转变温度相关的第二单乙烯不饱和单体;在包含聚(甲基丙烯酸甲酯)的第一表面的至少一部分上延伸的顶层;和在第二表面的至少一部分上延伸的金属层。

[0011] 在又一个方面,提供了一种制备反射制品的方法,其包括:提供具有第一和第二表面的基层,该基层在环境温度下不具有粘性并且包含嵌段共聚物,该嵌段共聚物具有至少两个末端嵌段聚合物单元,其各自衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合的第一单乙烯不饱和单体,其中每个末端嵌段的玻璃化转变温度为至少 50℃;以及至少一个中间嵌段聚合物单元,其衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合的第二单乙烯不饱和单体,其中每个中间嵌段的玻璃化转变温度不大于 20℃;以及沿着第二表面施加金属层,从而得到反射表面。

附图说明

[0012] 图 1 为示出根据一个实施例的反射制品的层的剖面图。

[0013] 图 2 为示出根据另一个实施例的反射制品的层的剖面图。

[0014] 图 3 为示出根据又一个实施例的反射制品的层的剖面图。

具体实施方式

[0015] 本文提供了反射制品及其相关制造方法。这些反射制品包括至少一层,其包括接触一个或多个金属层的嵌段共聚物或无规共聚物。虽然这些制品一般旨在用于反射应用中,但这不应当被视为不当限制本发明。例如,这些制品还可以想到用于非反射用途,例如食品储存或蒸汽屏蔽应用。

[0016] 术语“一个(种)”和“该”与“至少一个(种)”可替换使用,意指一个(种)或

多个（种）所描述的要素。

[0017] 陈述的范围包括端点以及端点之间的所有数值。例如，1 至 10 的范围包括 1、10 以及 1 和 10 之间的所有数值。

[0018] 术语“环境温度”是指在 20℃至 25℃范围内的温度。

[0019] 嵌段共聚物

[0020] 在一些实施例中，提供的反射制品具有非粘性基层，其包含一种或多种嵌段共聚物。

[0021] 如本文所用，术语“嵌段共聚物”是指包含相互共价键合的多个不同聚合物区段（或“嵌段”）的聚合物材料。嵌段共聚物包含（至少）两种不同的常常称为 A 嵌段和 B 嵌段的聚合物嵌段。A 嵌段和 B 嵌段通常包含具有不同玻璃化转变温度的化学相异组合物。

[0022] 另外，A 嵌段和 B 嵌段中的每一者包含多个相应的聚合物单元。A 嵌段聚合物单元以及 B 嵌段聚合物单元通常衍生自单乙烯不饱和单体。每个聚合物嵌段和所得嵌段共聚物具有饱和的聚合物主链而无需后续的氢化。

[0023] “ABA”三嵌段共聚物具有一对共价联接到 B 中间嵌段的 A 末端嵌段。如本文所用，术语“末端嵌段”是指嵌段共聚物的末端区段，术语“中间嵌段”是指嵌段共聚物的中心段。在本文中术语“A 嵌段”和“A 末端嵌段”可交换使用。同样，在本文中术语“B 嵌段”和“B 中间嵌段”可交换使用。

[0024] 具有至少两个 A 嵌段和至少一个 B 嵌段的嵌段共聚物也可以是具有至少三个式 (A-B)- 区段的星形嵌段共聚物。星形嵌段共聚物通常具有多种支链从中延伸的中心区。在这些情况下，B 嵌段通常在星形嵌段共聚物的中部区域，而 A 嵌段在星形嵌段共聚物的末端区域。

[0025] 在优选的实施例中，A 嵌段比 B 嵌段更具刚性。即，A 嵌段比 B 嵌段具有更高的玻璃化转变温度并且具有更高硬度。如本文所用，术语“玻璃化转变温度”或“ T_g ”是指聚合物材料由玻璃态转变到橡胶态时的温度。玻璃态通常与例如脆性、硬性、刚性或其组合的材料相关。相比之下，橡胶态通常与例如柔性和 / 或弹性的材料相关。B 嵌段常常称为软嵌段，而 A 嵌段称为硬嵌段。

[0026] 玻璃化转变温度可使用诸如差示扫描量热法 (DSC) 或动态机械分析 (DMA) 的方法测定。优选地，A 嵌段的玻璃化转变温度为至少 50℃，B 嵌段的玻璃化转变温度不大于 20℃。在示例性嵌段共聚物中，A 嵌段的 T_g 为至少 60℃、至少 80℃、至少 100℃或至少 120℃，而 B 嵌段的玻璃化转变温度不大于 10℃、不大于 0℃、不大于 -5℃或不大于 -10℃。

[0027] 在一些实施例中，A 嵌段组分为热塑性材料，而 B 嵌段组分为弹性体材料。本文所用的术语“热塑性”是指当加热时流动，当冷却回到室温时返回其初始状态的聚合物材料。本文所用的术语“弹性体”是指可拉伸至其初始长度的至少两倍，然后在释放时收缩至大约其初始长度的聚合物材料。

[0028] A 嵌段的溶解度参数优选地显著不同于 B 嵌段的溶解度参数。换句话说，A 嵌段通常与 B 嵌段不相容或不可混溶，并且这通常会导致 A 和 B 嵌段的局部相分离，或“微相分离”。微相分离可有利地赋予嵌段共聚物材料弹性体性质和尺寸稳定性。

[0029] 在一些实施例中，嵌段共聚物至少在约 20℃至 150℃范围内的温度下具有多相形态。嵌段共聚物可在较软的弹性体 B 嵌段的基质中具有加强性 A 嵌段域（例如纳米域）的

独特区域。例如，嵌段共聚物可在基本上连续的 B 嵌段相中具有离散的不连续的 A 嵌段相。在一些这样的例子中，A 嵌段聚合物单元的浓度不大于嵌段共聚物的约 35 重量%。A 嵌段通常为嵌段共聚物提供结构强度和内聚强度。

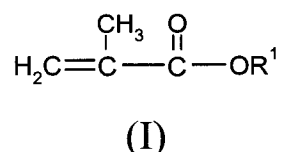
[0030] 适用于 A 嵌段聚合物单元的单乙烯不饱和单体，当反应形成均聚物时其 T_g 优选为至少 50℃。在多个例子中，适用于 A 嵌段聚合物单元的单体当反应形成均聚物时其 T_g 为至少 60℃、至少 80℃、至少 100℃或至少 120℃。这些均聚物的 T_g 可高达 200℃或高达 150℃。这些均聚物的 T_g 可（例如）在 50℃至 200℃、50℃至 150℃、60℃至 150℃、80℃至 150℃或 100℃至 150℃范围内。除了当反应形成均聚物时其 T_g 为至少 50℃的这些单体之外，其他单体可任选地包括在 A 嵌段中，同时 A 嵌段的 T_g 保持在至少 50℃。

[0031] A 嵌段聚合物单元可衍生自甲基丙烯酸酯单体、苯乙烯系单体或其混合物。即，A 嵌段聚合物单元可为选自甲基丙烯酸酯单体、苯乙烯系单体或其混合物的单乙烯不饱和单体的反应产物。

[0032] 本文中描述用于形成 A 嵌段聚合物单元的单体的术语“其混合物”意指可混合超过一个单体类型（例如甲基丙烯酸酯和苯乙烯）或相同类型单体中超过一种单体（例如两种不同的甲基丙烯酸酯）。嵌段共聚物中的那至少两个 A 嵌段可相同或不同。在许多嵌段共聚物中，所有的 A 嵌段聚合物单元均衍生自相同的单体或单体混合物。

[0033] 在一些实施例中，甲基丙烯酸酯单体反应形成 A 嵌段。即，A 嵌段衍生自甲基丙烯酸酯单体。甲基丙烯酸酯单体的多种组合可用于提供 T_g 为至少 50℃的 A 嵌段。甲基丙烯酸酯单体可为例如式 (I) 的甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯或甲基丙烯酸芳烷基酯。

[0034]



[0035] 在式 (I) 中，R(1) 为烷基、芳基或芳烷基（即被芳基取代的烷基）。

[0036] 合适的烷基通常具有 1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子，或 1 至 3 个碳原子。当烷基具有超过 2 个碳原子时，烷基可为带支链的或环状的。合适的芳基通常具有 6 至 12 个碳原子。合适的芳烷基通常具有 7 至 18 个碳原子。

[0037] 示例性的根据式 (I) 的甲基丙烯酸烷基酯包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和甲基丙烯酸环己酯。除了式 (I) 的单体之外，还可使用甲基丙烯酸异冰片酯。示例性的根据式 (I) 的（甲基）丙烯酸芳基酯包括但不限于甲基丙烯酸苯酯。示例性的根据式 (I) 的甲基丙烯酸芳烷基酯包括但不限于甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸-2-苯氧基乙酯。

[0038] 在其他实施例中，A 嵌段聚合物单元衍生自苯乙烯系单体。示例性的可反应形成 A 嵌段的苯乙烯系单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和各种烷基取代的苯乙烯，如 2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯和二甲基苯乙烯。

[0039] 除了上述用于 A 嵌段的单体之外，这些聚合物单元可使用高达 5 重量%的极性单体制备，该极性单体如甲基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酸羟烷基酯。这些极性单体可例如用于调节 A 嵌段的内聚强度和调节玻璃化转变

温度。优选地,每个 A 嵌段的 T_g 即使在加入极性单体后保持在至少 50℃。如果需要, A 嵌段中的产生自极性单体的极性基团可起到化学交联或离子交联的反应性位点的作用。

[0040] A 嵌段聚合物单元可使用最多达 4 重量%,最多达 3 重量%,或最多达 2 重量%的极性单体制备。然而,在许多例子中, A 嵌段聚合物单元基本上不含或者不含极性单体。

[0041] 如本文所用,涉及极性单体的术语“基本上不含”意指任何存在的极性单体在所选的用于形成 A 嵌段聚合物单元的单体之一中为杂质。

[0042] 极性单体的含量占用于形成 A 嵌段聚合物单元的反应混合物中的单体的 1 重量%以下, 0.5 重量%以下, 0.2 重量%以下或 0.1 重量%以下。

[0043] A 嵌段聚合物单元通常为均聚物。在示例性的 A 嵌段中, 聚合物单元衍生自甲基丙烯酸烷基酯单体(其中烷基具有 1 至 6、1 至 4、1 至 3、1 至 2 或 1 个碳原子)。在一些更具体的例子中, A 嵌段聚合物单元衍生自甲基丙烯酸甲酯(即 A 嵌段为聚(甲基丙烯酸甲酯))。

[0044] 适用于 B 嵌段聚合物单元的单乙烯不饱和单体, 当反应形成均聚物时其 T_g 通常不大于 20℃。在许多例子中, 适用于 B 嵌段聚合物单元的单体, 当反应形成均聚物时其 T_g 不大于 10℃、不大于 0℃、不大于 -5℃或不大于 -10℃。

[0045] 这些均聚物的 T_g 通常为至少 -80℃、至少 -70℃、至少 -60℃或至少 -50℃。这些均聚物的 T_g 可在(例如)-80℃至 20℃、-70℃至 10℃、-60℃至 0℃或 -60℃至的 -10℃范围内。除了当反应形成均聚物时 T_g 不大于 20℃的这些单体之外, 其他单体可包括在 B 嵌段中, 同时使 B 嵌段的 T_g 保持不大于 20℃。

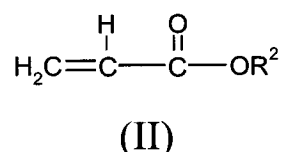
[0046] B 中间嵌段聚合物单元通常衍生自(甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基酯单体或其组合。即, B 中间嵌段聚合物单元为选自(甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基酯单体或其混合物的第二单体的反应产物。如本文所用, 术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。可组合超过一种单体类型(如(甲基)丙烯酸酯和乙烯基酯)或相同类型单体中超过一种单体(如两种不同的(甲基)丙烯酸酯)以形成 B 中间嵌段聚合物单元。

[0047] 在许多实施例中, 丙烯酸酯单体反应形成 B 嵌段。

[0048] 丙烯酸酯单体可为, 例如, 丙烯酸烷基酯或丙烯酸杂烷基酯。

[0049] B 嵌段通常衍生自式 (II) 的丙烯酸酯单体。

[0050]



[0051] 在式 (II) 中, R^2 为具有 1 至 22 个碳的烷基或具有 2 至 20 个碳和 1 至 6 个选自氧或硫的杂原子的杂烷基。

[0052] 该烷基或杂烷基基团可为直链的、带支链的、环状的或其组合。示例性的可用于形成 B 嵌段聚合物单元的式 (II) 的丙烯酸烷基酯包括但不限于丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-4-甲基-2-戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸十二烷基酯。示例性的可用于形成 B 嵌段聚合物单元的

式(II)的丙烯酸杂烷基酯包括但不限于丙烯酸-2-甲氧基乙酯和丙烯酸-2-乙氧基乙酯。

[0053] 一些甲基丙烯酸烷基酯可用于制备B嵌段,如具有包含超过6至20个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯。示例性的甲基丙烯酸烷基酯包括但不限于甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸月桂酯。同样,一些甲基丙烯酸杂烷基酯也可使用,如甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯。

[0054] 适用于B嵌段的聚合物单元可由根据式(II)的单体制备。不可购得或不能直接聚合的(甲基)丙烯酸酯单体可通过酯化作用或酯交换反应提供。例如,可将可购得的(甲基)丙烯酸酯水解,然后用醇进行酯化,从而得到所关注的(甲基)丙烯酸酯。或者,通过(甲基)丙烯酸低级烷基酯与高级烷基醇的直接酯交换,可从(甲基)丙烯酸低级烷基酯衍生得到(甲基)丙烯酸高级烷基酯。

[0055] 在另外其他实施例中,B嵌段聚合物单元衍生自乙烯基酯单体。示例性的乙烯基酯包括但不限于乙酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯和新癸酸乙烯基酯。

[0056] 除了上述用于B嵌段的单体之外,此聚合物单元可使用高达5重量%的极性单体制备,该极性单体如丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺(如N-甲基丙烯酰胺)、N,N-二烷基丙烯酰胺(N,N-二甲基丙烯酰胺)或丙烯酸羟烷基酯。这些极性单体可用于(例如)调节玻璃化转变温度,同时使B嵌段的 T_g 保持小于20°C。另外,如果需要,这些极性单体可导致在聚合物单元内的极性基团,这些极性基团可起到化学交联或离子交联的反应性位点的作用。

[0057] 聚合物单元可使用最多达4重量%,最多达3重量%,最多达2重量%的极性单体制备。在其他实施例中,B嵌段聚合物单元不含或基本上不含极性单体。如本文所用,涉及极性单体的术语“基本上不含”意指任何存在的极性单体在所选的用于形成B嵌段聚合物单元的单体之一中为杂质。

[0058] 优选地,极性单体的含量占用于形成B嵌段聚合物单元的单体的1重量%以下,0.5重量%以下,0.2重量%以下或0.1重量%以下。

[0059] B嵌段聚合物单元可为均聚物。在B嵌段的一些例子中,聚合物单元可衍生自丙烯酸烷基酯,其中烷基具有1至22、2至20、3至20、4至20、4至18、4至10或4至6个碳原子。丙烯酸酯单体(例如丙烯酸烷基酯单体)形成均聚物,其刚性通常小于衍生自其甲基丙烯酸烷基酯相对物的那些均聚物。

[0060] 优选地,A和B嵌段的组合和各自的 T_g 形成非粘性基底层。不具有粘性的基底层是有利的,因为其易于处理和操纵。这样继而会有利于在制造过程中将基底层用作独立层。此外,当基底层作为反射膜的外部层时,非粘性基底层还有利于最终使用者对反射膜进行处理。

[0061] 在一些基底层组合中,嵌段共聚物为ABA三嵌段(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物,其中A嵌段聚合物单元衍生自甲基丙烯酸酯单体,B嵌段聚合物单元衍生自丙烯酸酯单体。例如,A嵌段聚合物单元可衍生自甲基丙烯酸烷基酯单体,B嵌段聚合物单元可衍生自丙烯酸烷基酯单体。

[0062] 在一些更具体的例子中,A嵌段衍生自甲基丙烯酸烷基酯,其中烷基具有1至6、1至4、1至3,或1至2个碳原子,B嵌段衍生自丙烯酸烷基酯,其中烷基具有3至20、4至20、4至18、4至10、4至6,或4个碳原子。例如,A嵌段可衍生自甲基丙烯酸甲酯,B嵌段可衍生自丙烯酸烷基酯,其中烷基具有4至10、4至6,或4个碳原子。

[0063] 在更具体的例子中, A 嵌段可衍生自甲基丙烯酸甲酯, B 嵌段可衍生自丙烯酸正丁酯。即, A 嵌段为聚(甲基丙烯酸甲酯), B 嵌段为聚(丙烯酸正丁酯)。

[0064] 可任选地是, 在嵌段共聚物中, B 嵌段的重量百分比等于或超过 A 嵌段的重量百分比。假设 A 嵌段为硬嵌段, B 嵌段为软嵌段, 则较高含量的 A 嵌段往往会增加嵌段共聚物的模量。然而, 若 A 嵌段的含量过高, 则嵌段共聚物的形态可从其中 B 嵌段形成连续相、嵌段共聚物为弹性体材料的理想构造转换过来。即, 若 A 嵌段的含量过高, 则嵌段共聚物往往会具有更类似于热塑性材料而不是弹性体材料的性质。

[0065] 优选地, 嵌段共聚物含有 10 至 50 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 50 至 90 重量%的 B 嵌段聚合物单元。例如, 嵌段共聚物可含有 10 至 40 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 60 至 90 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 10 至 35 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 65 至 90 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 15 至 50 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 50 至 85 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 15 至 35 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 65 至 85 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 10 至 30 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 70 至 90 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 15 至 30 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 70 至 85 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 15 至 25 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 75 至 85 重量%的 B 嵌段聚合物单元, 或 10 至 20 重量%的 A 嵌段聚合物单元和 80 至 90 重量%的 B 嵌段聚合物单元。

[0066] 嵌段共聚物可具有任何合适的分子量。在一些实施例中, 嵌段共聚物的分子量为至少 2,000 克/摩尔、至少 3,000 克/摩尔、至少 5,000 克/摩尔、至少 10,000 克/摩尔、至少 15,000 克/摩尔、至少 20,000 克/摩尔、至少 25,000 克/摩尔、至少 30,000 克/摩尔、至少 40,000 克/摩尔或至少 50,000 克/摩尔。在一些实施例中, 嵌段共聚物的分子量不大于 500,000 克/摩尔、不大于 400,000 克/摩尔、不大于 200,000 克/摩尔、不大于 100,000 克/摩尔、不大于 50,000 克/摩尔或不大于 30,000 克/摩尔。

[0067] 例如, 嵌段共聚物的分子量可在 1,000 至 500,000 克/摩尔的范围内, 在 3,000 至 500,000 克/摩尔的范围内, 在 5,000 至 100,000 克/摩尔的范围内, 在 5,000 至 50,000 克/摩尔的范围内, 或在 5,000 至 30,000 克/摩尔的范围内。

[0068] 分子量通常表示为重均分子量。任何已知的技术都可用于制备嵌段共聚物。在一些制备嵌段共聚物的方法中, 使用引发-转移-终止剂, 如欧洲专利 No. EP 349 232 (Andrus 等人) 中所述。然而, 对于一些应用, 可优选不涉及使用引发-转移-终止剂的制备嵌段共聚物的方法, 因为引发-转移-终止剂往往留下残余物, 这些残余物尤其在光引发的聚合反应中会造成问题。

[0069] 例如, 硫代氨基甲酸酯(其为常用的引发-转移-终止剂)的存在可导致所得嵌段共聚物更易受气候引发的降解的影响。该气候引发的降解可由硫代氨基甲酸酯残余物中相对较弱的碳-硫连接所引起。硫代氨基甲酸酯的存在通常可例如使用元素分析或质谱法来检测。因此, 在一些应用中, 理想的是使用不会导致形成这个弱的碳-硫连接的其他技术来制备嵌段共聚物。

[0070] 一些合适的制备嵌段共聚物的方法为活性聚合方法。如本文所用, 术语“活性聚合”是指其中扩增的物质不发生终止或转移的聚合技术、过程或反应。若在 100%转化之后加入额外的单体, 可发生进一步的聚合。

[0071] 因为扩增的物质的数目不变, 活性聚合物的分子量随转化的进行而线性增长。活

性聚合方法包括,例如,活性自由基聚合技术和活性阴离子聚合技术。活性自由基聚合反应的具体例子包括原子转移聚合反应和可逆加成-断裂链转移聚合反应。

[0072] 使用活性聚合方法制得的嵌段共聚物往往具有良好控制的嵌段。本文中所用的涉及制备嵌段和嵌段共聚物的方法的术语“良好控制的”意指嵌段聚合物单元具有如下特性中的至少一种:分子量受控、多分散性低、嵌段界限明确的 (well-defined),或嵌段具有高纯度。一些嵌段和嵌段共聚物具有接近于理论分子量的良好控制的分子量。

[0073] 理论分子量是指基于用于形成每个嵌段的单体和引发剂的摩尔进料 (molar charge) 的计算分子量。良好控制的嵌段和嵌段共聚物通常具有为理论分子量的约 0.8 至 1.2 倍,或为理论分子量的 0.9 至 1.1 倍的重均分子量 (M_w)。由此,各嵌段的分子量和全体嵌段的分子量可进行选择和制备。

[0074] 一些嵌段和嵌段共聚物具有低多分散性。本文中所用的术语“多分散性”为分子量分布的量度,指聚合物的重均分子量 (M_w) 除以聚合物的数均分子量 (M_n)。具有相同分子量的材料具有 1.0 的多分散性,而具有多个分子量的材料具有大于 1.0 的多分散性。多分散性可例如用凝胶渗透色谱法确定。

[0075] 良好控制的嵌段和嵌段共聚物通常具有 2.0 或更小,1.5 或更小,或者 1.2 或更小的多分散性。

[0076] 一些嵌段共聚物具有界限明确的嵌段。即, A 嵌段和含有 B 嵌段的连续相之间的边界是明确的。

[0077] 这些界限明确的嵌段具有基本上不含渐缩结构 (tapered structure) 的边界。

[0078] 本文中所用的术语“渐缩结构”是指衍生自用于 A 嵌段和 B 嵌段两者的单体的结构。

[0079] 渐缩结构可增加 A 嵌段相和 B 嵌段相的混合,从而导致嵌段共聚物或包含嵌段共聚物的基底层的总内聚强度降低。使用诸如活性阴离子聚合的方法制得的嵌段共聚物往往导致不含或基本上不含渐缩结构的边界。

[0080] A 嵌段和 B 嵌段之间的明显边界通常导致物理交联的形成,所述物理交联可增加总内聚强度而无需化学交联。相比于这些界限明确的嵌段,一些使用引发-转移-终止剂制得的嵌段共聚物具有带渐缩结构的较不明显的嵌段。

[0081] 可任选地是, A 嵌段和 B 嵌段具有高纯度。例如, A 嵌段可基本上不含或不含衍生自用于制备 B 嵌段的单体的链段。类似地, B 嵌段可基本上不含或不含衍生自用于制备 A 嵌段的单体的链段。

[0082] 活性聚合技术通常得到比使用非活性或伪活性聚合技术 (例如使用引发-转移-终止剂的聚合反应) 制得的嵌段更立构规整的嵌段结构。立构规整度 (由高度间同立构结构或全同立构结构证明) 往往导致良好控制的嵌段结构,并往往会影响嵌段的玻璃化转变温度。

[0083] 例如,使用活性聚合技术合成的间同立构聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 可具有比使用常规 (即非活性) 聚合技术合成的类似 PMMA 高约 20°C 至约 25°C 的玻璃化转变温度。立构规整度可例如使用核磁共振波谱法检测。具有大于约 75% 的立构规整度的结构通常可使用活性聚合技术获得。

[0084] 当活性聚合技术用于形成嵌段时,一般使单体在存在惰性稀释剂 (或溶剂) 的情

况下与引发剂接触。惰性稀释剂可有利于传热和引发剂与单体的混合。尽管可使用任何合适的惰性稀释剂,但通常选择饱和烃、芳香烃、醚、酯、酮,或其组合。

[0085] 示例性的稀释剂包括但不限于饱和脂族和脂环族烃,如己烷、辛烷、环己烷等;芳香烃,如甲苯;和脂族和环状醚,如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃等;酯,如乙酸乙酯和乙酸丁酯;和酮,如丙酮、甲乙酮等。

[0086] 当嵌段共聚物使用活性阴离子聚合技术制备时,简化结构 A-M 表示活性 A 嵌段,其中 M 为选自第 I 族金属(如锂、钠或钾)的引发剂片段。

[0087] 例如, A 嵌段可为包含根据式 (I) 的甲基丙烯酸酯单体的第一单体组合物的聚合反应产物。包括用于形成 B 嵌段的单体的第二单体组合物可添加至 A-M, 导致形成活性两嵌段结构 A-B-M。例如, 第二单体组合物可包括根据式 (II) 的单体。可包括根据式 (I) 的单体的第一单体组合物的另一种进料的加入, 以及活性阴离子位点的后续消除, 可导致形成三嵌段结构 A-B-A。或者, 活性两嵌段 A-B-M 结构可使用双官能或多官能偶联剂进行联接以形成三嵌段结构 A-B-A 共聚物或 (A-B) [n]- 星形嵌段共聚物。

[0088] 可使用任何本领域已知的用于活性阴离子聚合反应的引发剂。

[0089] 典型的引发剂包括碱金属烃, 例如有机锂化合物(如乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2-萘基锂、A-丁基苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂等等)。此类引发剂可用于活性 A 嵌段或活性 B 嵌段的制备。

[0090] 对于(甲基)丙烯酸酯的活性阴离子聚合, 可通过加入选自诸如冠醚或乙氧基锂的材料络合配体来调节阴离子的反应性。适用于活性阴离子聚合反应的双官能引发剂包括但不限于 1,1,4,4-四苯基 1-1,4-二锂丁烷; 1,1,4,4-四苯基 -1,4-二锂异丁烷; 和萘锂、萘钠、萘钾及其同系物。

[0091] 其他合适的双官能引发剂包括二锂化合物, 如那些通过烷基锂与二乙烯基化合物的加成反应制得的化合物。例如, 烷基锂可与 1,3-双(1-苯基乙烯基)苯或间二异丙烯基苯反应。

[0092] 对于活性阴离子聚合反应, 通常可取的是将引发剂以少量(例如每次一滴)加到单体中, 直至观察到与引发剂的阴离子相关的特征性颜色持续存在。然后, 可加入计算量的引发剂以产生所需分子量的聚合物。少量的初步添加通常会破坏与引发剂反应的污染物, 使得可以更好地控制聚合反应。

[0093] 所用的聚合温度取决于所聚合的单体和所用聚合技术的类型。一般来讲, 反应可在约 -100°C 至约 150°C 的温度下进行。对于活性阴离子聚合反应, 温度通常为约 -80°C 至约 20°C。对于活性自由基聚合反应, 温度通常为约 20°C 至约 150°C。相比于活性阴离子聚合反应, 活性自由基聚合反应往往对温度变化较不敏感。

[0094] 使用活性阴离子聚合方法制备嵌段共聚物的方法进一步描述于(例如)美国专利 No. 6,734,256(Everaerts 等人)、7,084,209(Everaerts 等人)、6,806,320(Everaerts 等人)和 7,255,920(Everaerts 等人), 这些专利的全文以引用方式并入本文中。该聚合方法进一步描述于(例如)美国专利 No. 6,630,554(Hamada 等人)和 6,984,114(Kato 等人)以及日本专利申请 Kokai 公开 No. 平 11-302617(Uchiumi 等人)和 11-323072(Uchiumi 等人)。

[0095] 通常, 聚合反应在控制的条件下进行, 以排除可能破坏引发剂或活性阴离子的物

质。通常,聚合反应在惰性气氛(如氮气、氩气、氦气或其组合)中进行。当反应为活性阴离子聚合时,无水条件可能是必要的。

[0096] 合适的嵌段共聚物可以商品名称 LA POLYMER 购自日本东京可乐丽有限公司(Kuraray Co., LTD. (Tokyo, Japan))。这些嵌段共聚物中的一些为具有聚(甲基丙烯酸甲酯)末端嵌段和聚(丙烯酸正丁酯)中间嵌段的三嵌段共聚物。在一些实施例中,超过一种嵌段共聚物包含于基底层组合物中。例如,可使用具有不同重均分子量的多嵌段共聚物或者具有不同嵌段组合物的多嵌段共聚物。

[0097] 具有不同重均分子量或者具有不同 A 嵌段聚合物单元含量的多个嵌段共聚物的使用,可(例如)提高基底层组合物的剪切强度。

[0098] 如果多个具有不同重均分子量的嵌段共聚物包含于基底层组合物中,则各个重均分子量可相差任何合适的量。在某些情况下,第一嵌段共聚物的分子量可与具有较大重均分子量的第二嵌段共聚物相差至少 25%,至少 50%,至少 75%,至少 100%,至少 150%,或至少 200%。

[0099] 嵌段共聚物混合物可含有 10 至 90 重量%的第一嵌段共聚物和 10 至 90 重量%的具有较高重均分子量的第二嵌段共聚物,20 至 80 重量%的第一嵌段共聚物和 20 至 80 重量%的具有较高重均分子量的第二嵌段共聚物,或 25 至 75 重量%的第一嵌段共聚物和 25 至 75 重量%的具有较高重均分子量的第二嵌段共聚物。

[0100] 如果多个具有不同 A 嵌段聚合物单元浓度的嵌段共聚物包含于基底层组合物中,则各个浓度可相差任何合适的量。在某些情况下,浓度可相差至少 20%,至少 40%,至少 60%,至少 80%,或至少 100%。

[0101] 嵌段共聚物混合物可含有 10 至 90 重量%的第一嵌段共聚物和 10 至 90 重量%的具有较高 A 嵌段含量的第二嵌段共聚物,或 20 至 80 重量%的第一嵌段共聚物和 20 至 80 重量%的具有较高 A 嵌段含量的第二嵌段共聚物,或 25 至 75 重量%的第一嵌段共聚物和 25 至 75 重量%的具有较高 A 嵌段含量的第二嵌段共聚物。

[0102] 无规共聚物

[0103] 在一些实施例中,提供的反射制品具有包括至少一种无规共聚物的基底层。

[0104] 如本文所用,术语“无规共聚物”是指包括至少两种不同聚合物单元(或重复单元)的聚合物材料,所述聚合物单元沿着聚合物主链以无规方式彼此共价键合。与嵌段共聚物类似,无规共聚物包括两个或更多个化学相异的聚合物单元。此外,无规共聚物的聚合物单元衍生自两个或更多个相应的单乙烯不饱和单体,并且与相应的不同玻璃化转变温度相关。然而,与嵌段共聚物不同,无规共聚物具有未离析为离散嵌段、而是根据纳米级水平相互均匀穿插的聚合物单元。

[0105] 无规共聚物在其宏观性质方面也不同于嵌段共聚物。尽管嵌段共聚物可基于 A 嵌段和 B 嵌段的不溶性进行微相分离,但无规共聚物具有均一化微观结构。因此,无规共聚物仅显示单一玻璃化转变温度,而微相分隔嵌段共聚物显示两个或更多个玻璃化转变温度。

[0106] 无规共聚物的玻璃化转变温度通常处于与其相应的聚合物单元相关的玻璃化转变温度之间。例如,甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的无规共聚物的玻璃化转变温度处于对应的聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(丙烯酸正丁酯)均聚物的玻璃化转变温度之间。如果需要,可基于与聚合物单元相关的玻璃化转变温度以及每种组分的相对重量或体积比率,

使用各种理论和经验式概略估算精确的玻璃化转变温度。

[0107] 本文所述的无规共聚物包括至少第一聚合物单元 A 和第二聚合物单元 B。A 聚合物单元为“硬”的刚性组分，而 B 聚合物单元为“软”的刚性较差组分。A 聚合物单元在反应形成均聚物时具有至少 50℃ 的玻璃化转变温度。B 聚合物单元在反应形成均聚物时具有不大于 20℃ 的玻璃化转变温度。换言之，A 聚合物单元与至少 50℃ 的玻璃化转变温度相关，而 B 聚合物单元与不大于 20℃ 的玻璃化转变温度相关。

[0108] 在示例性无规共聚物中，A 聚合物单元与至少 60℃、至少 80℃、至少 100℃ 或至少 120℃ 的玻璃化转变温度相关，而 B 聚合物单元与不大于 10℃、不大于 0℃、不大于 -5℃ 或不大于 -10℃ 的玻璃化转变温度相关。

[0109] A 聚合物单元通常与属于热塑性材料的均聚物相关，而 B 聚合物单元通常与属于弹性体材料的均聚物相关。另外，与 A 和 B 聚合物单元相关的溶解度参数充分地不同，使得相应的 A 和 B 均聚物将彼此不可混溶。然而，因为其无规的聚合物构造，无规共聚物在所有组成下显示具有均一化微观结构。

[0110] A 和 B 聚合物单元的示例性化学结构和特性类似于此前所述用于 A 嵌段和 B 嵌段聚合物单元的那些化学结构和特性，并且因而在此将不做重复。

[0111] 在无规共聚物中 A 聚合物单元的重量百分比通常超过 B 聚合物单元的重量百分比。较高含量的 A 聚合物单元往往会增加无规共聚物的总体模量。同时，较高含量的 A 聚合物嵌段往往还会降低无规共聚物在环境温度下的粘著性。无规共聚物在内的基底层可具有粘性或不具有粘性。然而，出于此前给定的关于包含嵌段共聚物的基底层的相同原因，优选的是基底层不具有粘性。

[0112] 无规共聚物通常包含 60 至 95 重量%的 A 聚合物单元和 5 至 40 重量%的 B 聚合物单元。例如，嵌段共聚物可包含 60 至 90 重量%的 A 聚合物单元和 10 至 40 重量%的 B 聚合物单元，60 至 85 重量%的 A 聚合物单元和 15 至 40 重量%的 B 聚合物单元，65 至 95 重量%的 A 聚合物单元和 5 至 35 重量%的 B 聚合物单元，65 至 90 重量%的 A 聚合物单元和 10 至 35 重量%的 B 聚合物单元，65 至 85 重量%的 A 聚合物单元和 15 至 35 重量%的 B 聚合物单元，70 至 95 重量%的 A 聚合物单元和 5 至 30 重量%的 B 聚合物单元，70 至 90 重量%的 A 聚合物单元和 10 至 20 重量%的 B 聚合物单元，或 70 至 85 重量%的 A 聚合物单元和 15 至 30 重量%的 B 聚合物单元。

[0113] 与此前所述的嵌段共聚物类似，无规共聚物可具有任何合适的分子量。已经针对嵌段共聚物详细列举了示例性分子量并且其相似地在此适用于无规共聚物。另外，还可以想到具有低多分散性的无规共聚物。在优选的实施例中，无规共聚物的多分散性为 2.0 或更小、1.5 或更小或者 1.2 或更小。

[0114] 制备无规共聚物的合适方法包括活性聚合方法，该方法包括此前所述的活性阴离子和活性自由基聚合技术。虽然嵌段共聚物的合成通常涉及 A 单体和 B 单体的顺序加入，然而，无规共聚物的合成通常涉及将引发剂添加至同时包含 A 单体和 B 单体的搅拌溶液或同时将 A 单体和 B 单体引入引发剂的搅拌溶液中。有利的是，这些方法往往会生成具有控制的分子量、低多分散性和 / 或高纯度的无规共聚物。也可使用常规的非活性自由基聚合技术制备无规共聚物。

[0115] 合适的无规共聚物也可从美国密歇根州米德兰陶氏化学公司 (Dow Chemical

Company (Midland, Michigan))、德国路德维希港巴斯夫股份公司 (BASF SE (Ludwigshafen, Germany)) 和加拿大蒙特利尔市聚合源公司 (The Polymer Source, Inc. (Montreal, Canada)) 商购获得。

[0116] 在一些实施例中,两种或更多种无规共聚物可包含于本文所述的基底层组合物中。例如,可使用具有不同重均分子量或不同的 A 和 B 聚合物单元组成的无规共聚物。可任选地是,所述两种或更多种无规共聚物作为离散的层存在于基底层中。或者,所述两种或更多种无规共聚物共混在一起从而得到均一化微观结构。如果想到共混物,则优选的是组成方面的任何差异不会大到使得共聚物彼此相分离。有利的是,可使用两种或更多种无规共聚物的组合调整基底层组合物的剪切强度。

[0117] 在一些实施例中,两种或更多种无规共聚物的分子量差异和 / 或组成差异类似于此前相对于嵌段共聚物所列举的那些差异。因此,该描述在此将不做重复。

[0118] 金属组分

[0119] 提供的反射制品包括一个或多个金属层。除了提供高度反射率之外,此类制品还可提供制造柔性。可任选地是,金属层可施加到相对薄的有机粘结层或无机粘结层上,所述粘结层又位于聚合物基底层上。

[0120] 针对提供的反射制品所想到的金属层具有平滑的反射金属表面,其也可作为镜面表面。如本文所用,“镜面表面”是指引起类似镜面光反射的表面,其中入射光方向和出射光方向相对于表面法线形成相同角度。任何反射金属均可用于此目的,但优选的金属包括银、金、铝、铜、镍和钛。其中,特别优选的是银、铝和金。

[0121] 可任选地是,也可添加一个或多个层以缓解对反射制品的腐蚀效应。例如,铜层可沉积到银层的背面以用作牺牲阳极而减少相邻金属层的腐蚀。

[0122] 金属层可使用多种方法沉积到基底层上。合适沉积技术的例子包括经由溅涂的物理气相沉积、经由电子束或热塑性方法的蒸镀、离子辅助电子束蒸镀以及它们的组合。如果需要,可使用金属或陶瓷掩模或模板结构将沉积限制于某些区域。

[0123] 用于形成金属层的一项尤其合适的沉积技术为通过溅射进行的物理气相沉积 (PVD)。在该技术中,通过高能粒子轰击喷出目标的微粒以使得其可冲击到基底上以形成薄膜。用于溅射沉积中的高能粒子通过辉光放电或自支承等离子体而生成,所述等离子体通过将 (例如) 电磁场施加于氩气而获得。

[0124] 在一个示例性方法中,沉积过程会持续足够的时间以在基底层上建成具有合适层厚度的金属层,从而形成金属层。作为另一种选择,可使用银之外的其他金属。例如,由不同金属构成的金属层可通过使用由该金属构成的合适目标而相似地沉积。

[0125] 反射制品和组件

[0126] 本发明提供了反射制品,其包括上述的嵌段共聚物或无规共聚物组合物以及金属组合物中的至少一者。本文提到的所有附图仅为了进行示意性的说明,不一定按比例绘制。

[0127] 根据一个实施例的反射制品在图 1 中示出并且广泛地由数字 100 表示。如图所示,制品 100 包括具有第一表面 104 和第二表面 106 的基底层 102。

[0128] 基底层 102 包括在环境温度下不具有粘性 (非粘性) 的三嵌段共聚物。嵌段共聚物具有至少两个末端嵌段聚合物单元,其各自衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合的第一单乙烯不饱和单体。嵌段共聚物具有一个中间嵌段聚合物单元,其衍生自

包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合的第二单乙烯不饱和单体。每个末端嵌段的玻璃化转变温度为至少 50°C，而中间嵌段的玻璃化转变温度不大于 20°C。

[0129] 基层 102 或者可包括嵌段共聚物 / 均聚物共混物。例如，基层 102 可包括与在 A 或 B 嵌段中可溶的均聚物共混的 A-B-A 三嵌段共聚物。可任选地是，均聚物具有与 A 或 B 嵌段相同的聚合物单元。将一种或多种均聚物添加至嵌段共聚物组合中可有利地用于使一个嵌段或两个嵌段皆塑化或硬化。在优选的实施例中，嵌段共聚物包含聚（甲基丙烯酸甲酯）A 嵌段和聚（丙烯酸丁酯）B 嵌段，并且与聚（甲基丙烯酸甲酯）均聚物共混。

[0130] 有利的是，将聚（甲基丙烯酸甲酯）均聚物与聚（甲基丙烯酸甲酯）- 聚（丙烯酸丁酯）嵌段共聚物共混可使得基层 102 的硬度受到调控以适用于所需的应用。另外一项优点是，与聚（甲基丙烯酸甲酯）共混会提供这种对硬度的控制，并且不会显著降低总体组合物的清晰度或可加工性。优选地，基于共混物的总重量计，均聚物 / 嵌段共聚物共混物的总体聚（甲基丙烯酸甲酯）组成为至少 30%、至少 40% 或至少 50%。优选地，基于共混物的总重量计，均聚物 / 嵌段共聚物共混物的总体聚（甲基丙烯酸甲酯）组成不大于 95%、不大于 90% 或不大于 80%。

[0131] 尤其合适的非粘性嵌段共聚物包括聚（甲基丙烯酸甲酯）- 聚（丙烯酸正丁酯）- 聚（甲基丙烯酸甲酯）(25 : 50 : 25) 三嵌段共聚物。这些材料此前可以商品名称 LA POLYMER 得自可乐丽有限公司 (Kuraray Co., LTD)，并且自本专利申请的提交日期起（自 2010 年 8 月起）可以商品名 KURARITY 得自相同公司。

[0132] 可任选地是，嵌段共聚物可与合适的紫外线吸收剂组合以提高基层 102 的稳定性。在一些实施例中，嵌段共聚物包含紫外线吸收剂。在一些实施例中，基于嵌段共聚物和吸收剂的总重量计，嵌段共聚物包含的紫外线吸收剂含量在 0.5 重量%至 3.0 重量%范围内。然而，应当注意，嵌段共聚物无需包含任何紫外线吸收剂。使用不含任何紫外线吸收剂的组合物可能是有利的，因为这些吸收剂可离析到基层 102 的表面并且妨碍对相邻层的粘附力。

[0133] 作为另外一项选择，嵌段共聚物可与一种或多种纳米填料组合以调整基层 102 的模量。例如，诸如二氧化硅或二氧化锆的纳米填料可均匀分散在嵌段共聚物中以增加制品 100 的总体刚度或硬度。在优选的实施例中，对纳米填料进行表面改性以与聚合物基质相容。这样可助于避免制备在拉幅时散射光的多孔材料。

[0134] 基层 102 还可包含无规共聚物，其包含具有相对高 T_g 的第一聚合物单元和具有相对低 T_g 的第二聚合物单元。在本实施例中，第一聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯或其组合并且与至少 50°C 的玻璃化转变温度相关的第一单乙烯不饱和单体，第二聚合物单元衍生自包含甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基酯或其组合并且与不大于 20°C 的玻璃化转变温度相关的第二单乙烯不饱和单体。

[0135] 在尤其优选的无规共聚物中，第一聚合物单元为甲基丙烯酸甲酯，第二聚合物单元为丙烯酸丁酯。优选的是，基于无规共聚物的总重量计，无规共聚物具有至少 50%、至少 60%、至少 70% 或至少 80% 的甲基丙烯酸甲酯组合物。另外优选的是，基于无规共聚物的总重量计，无规共聚物具有至多 80%、至多 85%、至多 90% 或至多 95% 的甲基丙烯酸酯组合物。

[0136] 在一些实施例中，基层 102 的厚度为至少 0.25 微米、至少 0.4 微米、至少 0.6 微

米、至少 0.8 微米、至少 1 微米、至少 5 微米、至少 10 微米、至少 50 微米或至少 60 微米。另外,在一些实施例中,基底层 102 的厚度不大于 200 微米、不大于 150 微米或不大于 100 微米、不大于 50 微米、不大于 25 微米、不大于 10 微米、不大于 5 微米或不大于 1 微米。

[0137] 在基底层 102 第二表面 106 上延伸的为金属层 108。在示例性实施例中,金属层 108 包含元素银。然而,如所提到的那样,也可使用其他金属,例如铝。优选地,金属层 108 与基底层 102 之间的界面充分平滑,使得金属层 108 提供镜面(镜像)表面。

[0138] 金属层 108 无需在基底层 102 的整个第二表面 106 上延伸。如果需要,可在沉积过程中遮蔽基底层 102,使得金属层 108 仅施加于基底层 102 的预确定部分上。金属层 108 也可图案化沉积到基底层 102 上。

[0139] 可任选地并且如图所示,第二金属层 110 与第一金属层 108 接触并且在其上延伸。在示例性实施例中,第二金属层 110 包含元素铜。使用充当牺牲阳极的铜层可为反射制品提供增强的耐腐蚀性和户外耐候性。作为另一个方法,也可使用相对惰性的金属合金例如铬镍铁合金(铁镍合金)增加耐腐蚀性。

[0140] 反射金属层优选地足够厚以反射所需量的太阳光谱。优选的厚度可根据金属层 108、110 的组成有所变化。例如,对于诸如银、铝和金的金属,金属层 108、110 的厚度优选地为至少约 75 纳米至约 100 纳米,对于诸如铜、镍和钛的金属,该厚度优选地为至少约 20 纳米或至少约 30 纳米。

[0141] 在一些实施例中,金属层 108、110 中的一者或两者的厚度为至少 25 纳米、至少 50 纳米、至少 75 纳米、至少 90 纳米或至少 100 纳米。另外,在一些实施例中,金属层 108、110 中的一者或两者的厚度不大于 100 纳米、不大于 110 纳米、不大于 125 纳米、不大于 150 纳米、不大于 200 纳米、不大于 300 纳米、不大于 400 纳米或不大于 500 纳米。

[0142] 如此前所述,金属层 108、110 中的一者或两者可使用本领域中已知的多个方法中的任一种进行沉积,包括化学气相沉积、物理气相沉积和蒸镀。尽管在图中未示出,但可使用三个或更多个金属层。

[0143] 可任选地但未示出的是,反射制品 100 粘附到支承基底(或背板)以赋予反射制品 100 合适形状。制品 100 可使用(例如)合适的粘合剂粘附至基底。在一些实施例中,粘合剂为压敏粘合剂(PSA)。如本文所用,术语“压敏粘合剂”是指这样的粘合剂,其显示出强且持久的粘性,用手指轻轻一压就能粘附至基底,并且具有足够的内聚强度以从基底移除。示例性的压敏粘合剂包括 PCT 公开 No. WO 2009/146227(Joseph 等人)中所述的那些。

[0144] 合适的基底通常共有某些特性。首先,基底应当充分地平滑以使得基底中的纹理不会通过粘合剂/金属/聚合物叠堆传送。这样又是有利的,因为其:(1)允许经目测准确的反射镜,(2)通过消除可能腐蚀金属或降解粘合剂的反应性物质进入的通路而保持金属的物理完整性,并且(3)提供反射膜基底叠堆内的受控和限定的应力浓度。第二,基底优选地不与反射镜叠堆反应以抑制腐蚀。第三,基底优选地具有粘合剂持久粘附至的表面。

[0145] 反射膜的示例性基底连同相关选择和优点在 PCT 公开 No. W004114419(Schripsema)和 W003022578(Johnston 等人)、美国公开 No. 2010/0186336(Valente 等人)和 2009/0101195(Reynolds 等人)、以及美国专利 No. 7,343,913(Neidermeyer)中有所描述。

[0146] 作为另外一种选择,基底可包括隔离表面以允许轻松移除反射制品 100 和压敏粘

合剂并转移至另一个基底。例如，图 1 中金属层 110 的暴露表面可涂覆有压敏粘合剂并且压敏粘合剂临时固定到涂覆有机硅的隔离衬片上。此类构型随后可便利地包装以用于运输、储存和消费者使用。

[0147] 图 2 示出了根据另一个实施例的反射制品 200。与制品 100 类似，制品 200 具有基层 202 以及在基层 202 的第二表面 206 上延伸的金属层 208、210。然而，与制品 100 不同，制品 200 包括插入于基层 202 的第二表面 206 和最上金属层 208 的第一表面之间的粘结层 220。在一些实施例中，粘结层 220 包含金属氧化物，例如氧化铝、氧化铜、二氧化钛、二氧化硅或它们的组合。作为粘结层 220，发现二氧化钛在干剥离和湿剥离测试中提供出奇高的分层抗性。金属氧化物粘结层的另外选择和优点在美国专利 No. 5, 361, 172 (Schissel 等人) 中有所描述。

[0148] 优选的是，粘结层 220 的总体厚度为至少 0.1 纳米、至少 0.25 纳米、至少 0.5 纳米或至少 1 纳米。另外优选的是，粘结层 220 的总体厚度不大于 2 纳米、不大于 5 纳米、不大于 7 纳米或不大于 10 纳米。

[0149] 图 3 示出了根据又一个实施例的反射制品 300。制品 300 与制品 200 类似，因为其包括基层 302、与基层 302 的第二表面 306 接触并在其上延伸的粘结层 320、以及在粘结层 320 的相对表面上延伸的连续金属层 308、310。然而，与制品 100、200 不同，制品 300 具有与基层 302 的第一表面 304 接触并在其上延伸的顶层 330。优选地，顶层 330 为具有高表面硬度、极好透光率和耐候性的聚合物层，例如聚（甲基丙烯酸甲酯）层。可任选地是，顶层 330 层合或溶剂浇注到下面的基层 302 上，反之亦然。

[0150] 顶层 330 可具有适用于特定手头应用的任何厚度。对于太阳能反射膜，在 50 至 150 微米范围内的厚度优选地提供耐候性和足够机械柔性。另外，与基层 102 类似，顶层 330 可与一种或多种纳米填料混合以调整顶层 330 的性质。

[0151] 顶层 330 的存在可提高总体制品 300 的强度。利用顶层 330 提供结构支承，可使基层 302 相当薄，从而充当顶层 330 与下面的层 320、308、310 之间的“有机粘结层”。在图 3 中示出的构型中，基层 302 的厚度优选为至少 0.25 微米、至少 0.5 微米、至少 0.8 微米、至少 1 微米、至少 1.5 微米或至少 2 微米。优选地，基层 302 的厚度不大于 4 微米、不大于 5 微米或不大于 7 微米。

[0152] 薄基层 302 据发现会提供出奇稳固的反射膜。基层 302 看上去是通过在环境暴露期间扩散应力来保持聚（甲基丙烯酸甲酯）和金属之间的粘附力。据发现本发明所公开的嵌段和无规共聚物的应力扩散性质对于抑制所测试样品中的分层出奇有效。沉积过程中界面处的温度显著超出基层 302 的 B 嵌段的 T_g ，从而可在界面处重新整理聚合物以放松由以下各项引起的应力：(1) 叠堆上的温度梯度，(2) 沉积膜中未减轻的应力，和 (3) 沉积过程中基层 302 中的降解反应。

[0153] 在高真空方法（例如物理气相沉积）中，真空紫外线辐射（具有低于 165 纳米的波长）可引起聚（甲基丙烯酸甲酯）顶层表面处的断链。这种断链继而可不利地影响聚（甲基丙烯酸甲酯）附着到使用此类方法沉积的相邻金属层的能力。通常在金属沉积之前在非真空方法中制备的基层 302 可有利地保护聚（甲基丙烯酸甲酯）表面。由于基层 302 不太易受断链的影响，因此其可使聚（甲基丙烯酸甲酯）表面免受真空紫外线辐射的破坏性影响。

[0154] 总体来说,反射制品 300 能够提供高硬度和耐候性、极好的可涂覆性(或粘着系数)和真空紫外线辐射稳定性。在一些实施例中,诸如紫外线稳定剂和抗氧化剂的添加剂包含在顶层 330 中,而基层 302 基本上不含这些添加剂,以避免将紫外线稳定剂、抗氧化剂和其他添加剂离析至要涂覆的表面而引起的粘附力问题。在一些实施例中,顶层 330 由聚(甲基丙烯酸甲酯)构成,并且基于聚(甲基丙烯酸甲酯)和吸收剂的总重量计,包含的紫外线吸收剂含量在 0.5 重量%至 3.0 重量%范围内。

[0155] 基层 302 提供额外的有益效果,其会提升在暴露于温度和湿度波动的环境条件下的粘附力。由于叠堆中与温度和湿度变化相关的不均匀膨胀,因此橡胶 B 嵌段使得应力扩散。另外,相比于聚(甲基丙烯酸甲酯),本发明所公开的嵌段和无规共聚物还具有显著减少的透水性。水吸附可导致金属与相邻聚合物层之间的粘合剂接触的化学或物理减少。

[0156] 制品 200 和 300 的其他方面与此前针对制品 100 所描述的那些方面类似,将不做重复。

[0157] 可任选地是,制品 100、200、300 是组件的一部分,其中制品 100、200、300 由合适的下层支承结构严格固定。例如,制品 100、200、300 可包括在提交于 2009 年 9 月 2 日的共同待审和共同拥有的美国临时专利申请 No. 61/239,265(Cosgrove 等人)中所述的多个镜面板组件之一内。

[0158] 实例

[0159] 这些实例仅仅是为了进行示意性的说明,并非旨在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则在实例和说明书其他部分中的所有份数、百分数、比例等均为按重量计。除非另有说明,否则所用的溶剂和其他试剂均购自美国威斯康辛州密尔沃基市西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI))。

[0160] 试样制备

[0161] 用于与本发明顶层相对应的层的材料为通常用于标志材料等的类型的常规 3.5 密耳(89 微米)聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)膜,其通过挤出后进行双轴拉伸而内部制造。膜由商品名为 CP-80(美国俄亥俄州哥伦布 Plaskolite 公司(Plaskolite, Inc., Columbus, OH))的树脂制成,其所含杂质极少并且提供具有很强透光性的膜。该膜还包含约 2.5 重量%的 UV 稳定剂 TINUVIN 1577(汽巴(Ciba),美国新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, NJ)的分部)。该膜用作在其上构建每个试样的基底。

[0162] 涂覆溶液通过按照 20 重量%的固体将表 1 中的每种树脂材料溶解在甲苯中而制备。对于每种树脂材料,将溶剂和聚合物装填至玻璃瓶,使该玻璃瓶在电动转子上或剪切刀片搅拌器上过夜旋转。在几个小时内获得澄清溶液(通过目测)。将这样获得的溶液保持稳定并完全溶解数月。

[0163] 表 1:材料术语表

[0164]

材料	说明
LA POLYMER 2140 (KARARITY 牌)	购自日本东京可乐丽有限公司(Kuraray Co., LTD (Tokyo, Japan)), 具有约 80,000 克/摩尔的重均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚(丙烯酸正丁酯)-聚(甲基丙烯酸甲酯)三嵌段共聚物。该共聚

[0165]

材料	说明
	物包含 24 重量%的聚(甲基丙烯酸甲酯)和 76 重量%的聚(丙烯酸正丁酯)。
LA POLYMER 2250 (KARARITY 牌)	购自 Kuraray Co., LTD (日本东京), 具有约 80,000 克/摩尔的重均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚(丙烯酸正丁酯)-聚(甲基丙烯酸甲酯)三嵌段共聚物。该共聚物包含 33 重量%的聚(甲基丙烯酸甲酯)和 67 重量%的聚(丙烯酸正丁酯)。
LA POLYMER 410 (KARARITY 牌)	购自日本东京可乐丽公司(Kuraray Co., LTD (Tokyo, Japan)), 具有约 160,000 克/摩尔的重均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚(丙烯酸正丁酯)-聚(甲基丙烯酸甲酯)三嵌段共聚物。该共聚物包含 21 重量%的聚(甲基丙烯酸甲酯)和 79 重量%的聚(丙烯酸正丁酯)。
LA POLYMER 4285 (KARARITY 牌)	购自日本东京可乐丽公司(Kuraray Co., LTD (Tokyo, Japan)), 具有约 75000 克/摩尔的重均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚(丙烯酸正丁酯)-聚(甲基丙烯酸甲酯)三嵌段共聚物。该共聚物包含 51 重量%的聚(甲基丙烯酸甲酯)和 49 重量%的聚(丙烯酸正丁酯)。
B48S 80:20 PMMA:BA	聚(甲基丙烯酸甲酯-共-丙烯酸正丁酯)无规共聚物, 由美国罗门哈斯公司(Rohm & Haas Co.)制造, 并且可以固体或 40%固体甲苯溶液的形式得自美国威斯康辛州密尔沃基市西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Co. (Milwaukee, WI))。该共聚物包含 80 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 20 重量%的丙烯酸正丁酯。

[0166] 将 PMMA 膜切割为 12 英寸 (30.5 厘米) 的方形试样块。对于每个试样, 使用平板玻璃 Mayer 杆涂布机手动将与本发明基层相对应的层涂覆到试样块上。试样块的顶部边缘使用封箱胶带固定到涂布机的平板玻璃上。20-40mL 涂覆溶液 (20 重量%固体) 沉积到

顶部边缘附近,并且使 Mayer 杆通过试样上方以在基底上均匀刷涂溶液。使用 4 号 Mayer 杆以便涂覆不超过 0.4 密耳(10 微米)的湿涂层厚度。随后在 70℃ 下将涂覆的 PMMA 基底在溶剂专用烘箱(带空气循环)中干燥至少 30 分钟,以从涂层中完全移除溶剂。每个涂层的干燥厚度为大约 2 微米。观察每个试样是否存在干涉色或涂覆不均匀,如果发现此类缺陷则丢弃该试样。

[0167] 随后在高真空(低压)物理气相沉积(PVD)涂布机中对干燥的、被涂覆的试样进行蒸气涂覆,以便添加本发明的金属层以及可任选地粘结层。在 PVD 涂布机的旋转圆顶中,一次将最多六个试样加载到六个 12 英寸(30.5 厘米)直径的试样夹持器上,其位于圆顶边缘附近并且被构造为面向点源呈 45 度角。点源具有 4 个口袋式电子束坩埚,每个的直径为 1.5 英寸(3.8 厘米)。试样装有面朝点沉积源的共聚物基层。对该类型的 PVD 涂布机常见的是,涂层圆顶沿着其中心轴旋转,每个夹持器也沿着其各个中心轴旋转。这样的双重旋转可确保来自热点源的金属和金属氧化物蒸气均匀沉积。

[0168] 加载试样后,抽空涂布机,首先使用机械粗抽泵并且随后使用低温泵以将压力降低到百万分之一托。在该压力下,如果试样要接纳粘结层,则打开电子束枪以在四个坩埚中的第一个中预加热 TiO_2 球剂。达到适当的 TiO_2 蒸气压时,移除受热的坩埚与试样夹持器之间的屏蔽,从而允许 TiO_2 蒸气沉积在旋转试样上。在试样表面上以 5 埃/秒的速率沉积 5nm 厚的 TiO_2 膜。使用 INFICON 牌水晶速率/厚度监测传感器和控制器(美国纽约州东锡拉丘兹英福康公司(Inficon, East Syracuse, NY))测量沉积速率和厚度。

[0169] 沉积 5nm TiO_2 之后,通过厚度监测系统自动插入屏蔽以彻底阻挡蒸气到达试样。在保持真空的情况下,将持有 99.999% 纯度银线片的第二坩埚移动到位。重复用于 TiO_2 沉积的相同工序以在 TiO_2 层上方沉积 90nm 厚的银层。随后将持有铜线的第三坩埚移动到位,并且在银层上方沉积 30nm 厚的铜层。最后,用干燥的氮气缓慢回填涂布机,并且小心地移除试样。

[0170] 不用于接纳粘结层的试样用类似方法制备,其中省略 TiO_2 的第一沉积。

[0171] 干燥粘附力测试

[0172] 对若干试样进行干燥粘附胶带测试。使用上面表 1 中示出的五种基底层聚合物中的每一种制备试样。试样中的每一个均不包括粘结层。使用目录编号 810 的 19 毫米宽 SCOTCH MAGIC 牌胶带(美国明尼苏达州圣保罗 3M 公司(3M, St. Paul, MN))进行该项测试,如下所示。将 6 英寸(15 厘米)长的胶带条牢固粘附到试样的铜表面。使用手压辊移除所有气泡。大约 5 分钟后,以 120 和 170 度之间的角度并且以约 2 英尺/分钟(60 厘米/分钟)的速度手动剥离胶带。测量金属移除所占表面总面积的百分比。使用五种基底层聚合物中的每一种所制备的每个试样均显示出 0% 的金属移除率。

[0173] 实例 1-16:润湿粘附力剥离测试

[0174] 使用表 1 中列出的五种基底层聚合物中的四种聚合物,如上所述制备试样。对于每种基底层聚合物,同时制备包括和不包括 TiO_2 粘结层的试样。使用润湿粘附力剥离测试对每种类型的两个由相同方法制备的试样进行测试,如此处所述。

[0175] 从每个试样切割 3/4 英寸(1.9 厘米)宽和至少 6 英寸(15 厘米)长的测试条。通过施加 1 密耳(25.4 微米)厚的压敏粘合剂将每个测试条层合至铝底片,其中铜表面面向该底片。粘合剂的选择并非至关重要,但在这些实例中,使用的粘合剂为 RD1263(美国明尼

苏达州圣保罗 3M 公司 (3M, St. Paul, MN))。首先将粘合剂涂覆到 PET 隔离衬片上。随后使用手压辊或实验室级层合机将承载有粘合剂的衬片施加于试件上。随后剥离隔离衬片并且将构造层合至铝底片。使用具有两个相隔 1/2 英寸 (1.3 厘米) 的锋利刀片的器具沿着长维度的中心为每个层合测试条预划线。随后在室温下将承载有测试条的每个铝底片浸泡在去离子水槽中, 以允许水分渗透并且潜在地使测试条内的若干界面弱化。

[0176] 24 小时之后, 从水浴中移除每个底片并且用吸收擦拭物擦干表面。使用锋利的刀片或美工刀, 将聚合物层与在测试条一端和其接触的金属或金属氧化物分开, 从而引发剥离。将铝底片水平安装在 INSTRON 牌剥离测试机 (美国马萨诸塞州诺伍德英斯特朗公司 (Instron, Norwood, MA)) 的可移动平台上。使用锋利刀片或美工刀形成的自由聚合物末端安装在夹头的钳口上, 并且以 6 英尺 / 分钟 (1.8m/min) 的速度与铝底片呈 90 度向上拉伸。结合夹头的移动平移平台以保持 90 度的剥离角度。在每次剥离早期, 如果失效界面由于刀片切口而尚未处于最弱界面, 则其将“跳”至最弱界面。根据剥离过程中由 INSTRON 牌测力传感器所检测到的最大负载、最小负载、平均负载和负载标准偏差记录剥离强度, 忽略其中稳定剥离模式建立起来时的剥离初始部分, 并且负载可显著不同。在剥离之后检测测试条以确定失效的界面。结果如表 2 所示。

[0177] 表 2: 润湿粘附力剥离测试结果

[0178]

实例	基底层 聚合物	TiO ₂ 粘 结 层?	失效界 面	最大负 载	最小负 载	平均负 载	负载 标准 偏差
				磅力	磅力	磅力	磅力
1	LA 2250	否	银-基底 层	1.652	0.906	1.35	0.13
2	LA 2250	否	银-基底 层	1.590	0.801	1.33	0.14
3	LA 2250	是	铜-粘合 剂	1.333	0.676	1.13	0.14
4	LA 2250	是	铜-粘合 剂	1.368	0.736	1.09	0.13

[0179]

5	LA 4285	否	银-基底层	1.117	0.661	0.97	0.08
6	LA 4285	否	银-基底层	1.334	1.010	1.18	0.05
7	LA 4285	是	铜-粘合剂	1.482	1.084	1.29	0.05
8	LA 4285	是	铜-粘合剂	1.350	1.056	1.22	0.06
9	LA 2140	否	银-基底层	1.567	1.198	1.40	0.07
10	LA 2140	否	银-基底层	1.587	1.028	1.44	0.11
11	LA 2140	是	铜-粘合剂	1.570	1.022	1.39	0.11
12	LA 2140	是	铜-粘合剂	1.588	0.895	1.40	0.13
13	R&H 80:20	否	银-基底层	1.240	0.403	0.90	0.14
14	R&H 80:20	否	银-基底层	1.571	0.430	1.07	0.20
15	R&H 80:20	是	铜-粘合剂	1.590	1.230	1.37	0.07
16	R&H 80:20	是	铜-粘合剂	1.598	1.237	1.34	0.05

[0180] 实例 17-64：户外暴露之后的润湿粘附力剥离测试

[0181] 使用表 1 中列出的五种基底层聚合物中的四种聚合物，如上所述制备试样。对于每种基底层聚合物，同时制备包括和不包括 TiO_2 粘结层的试样。对于这八种试样类型中的每一种，切割六个测试条，每个测试条为 3/4 英寸（1.9 厘米）宽和至少 6 英寸（15 厘米）长。通过施加此前实例中提到的 1 密耳（25.4 微米）厚的 RD1263（美国明尼苏达州圣保罗

3M 公司 (3M, St. Paul, MN) 粘合剂, 将每个测试条层合至铝底片, 其中铜表面面向底片。使用具有两个相隔 1/2 英寸 (1.3 厘米) 的锋利刀片的器具沿着长维度的中心为每个层合测试条预划线。

[0182] 对于每种试样类型, 留出六个层合测试条中的两个, 并且将四个安装在建筑物屋顶的暴露平台上。暴露平台被构造为朝南, 并且成角度以使太阳暴露量最大化。对于每种试样类型, 使四个层合测试条中的两个在暴露平台上保留 16 天并且随后移除, 其余两个在暴露平台上保留 28 天并且随后移除, 以便评估其在不存在任何边缘保护的情况下暴露于阳光和可变户外湿度时的行为。

[0183] 使用润湿粘附力剥离测试来测试每种类型的两个由相同方法制备的试样, 如此前针对实例 1-16 所述。结果如表 3 所示。标记为“失效模式”的列表示暴露 28 天之后在给定界面处失效的整个测试条的百分比, 其中“P”对应于聚合物与金属或金属氧化物之间的界面, “M”对应于金属层与粘合剂之间的界面, “A”对应于粘合剂与铝底片之间的界面。从而, 最理想的结果为 $P = 0$ 并且 $M+A = 100$, 其中“M”与“A”之间的各种可能分布之间没有优先性。

[0184] 表 3: 户外暴露之后的润湿粘附力剥离测试结果

[0185]

实例	基底层 聚合物	TiO ₂ 粘结 层?	户外暴 露	平均负 载	负载 标准 偏差	从初 始的 变化	失效模 式
			天数	磅力	磅力	磅力	
17	LA 2250	否	0	1.35	0.13	不适 用	
18	LA 2250	否	0	1.33	0.14	不适 用	
19	LA 2250	是	0	1.13	0.14	不适 用	

[0186]

20	LA 2250	是	0	1.09	0.13	不适用	
21	LA 2250	否	16	1.29	0.13	-0.06	
22	LA 2250	否	16	1.21	0.13	-0.12	
23	LA 2250	是	16	1.07	0.10	-0.06	
24	LA 2250	是	16	0.97	0.10	-0.12	
25	LA 2250	否	28	0.74	0.19	-0.61	P:95 M:5
26	LA 2250	否	28	0.87	0.21	-0.46	P:95 M:5
27	LA 2250	是	28	1.04	0.08	-0.09	M: 100
28	LA 2250	是	28	1.03	0.10	-0.06	M: 100
29	LA 4285	否	0	0.97	0.08	不适用	
30	LA 4285	否	0	1.18	0.05	不适用	
31	LA 4285	是	0	1.29	0.05	不适用	
32	LA 4285	是	0	1.22	0.06	不适用	
33	LA 4285	否	16	0.77	0.45	-0.20	
34	LA 4285	否	16	0.29	0.04	-0.89	
35	LA 4285	是	16	1.48	0.07	+0.19	
36	LA 4285	是	16	1.33	0.06	+0.11	
37	LA 4285	否	28				A:98 M:2

[0187]

38	LA 4285	否	28	0.20	0.03	-0.98	A:98 M:2
39	LA 4285	是	28	1.73	0.11	+0.44	M: 100
40	LA 4285	是	28	1.72	0.13	+0.50	M: 100
41	LA 2140	否	0	1.40	0.07	不适用	
42	LA 2140	否	0	1.44	0.11	不适用	
43	LA 2140	是	0	1.39	0.11	不适用	
44	LA 2140	是	0	1.40	0.13	不适用	
45	LA 2140	否	16	1.15	0.07	-0.25	
46	LA 2140	否	16	1.13	0.06	-0.31	
47	LA 2140	是	16	1.22	0.14	-0.17	
48	LA 2140	是	16	1.20	0.08	-0.20	
49	LA 2140	否	28	0.91	0.05	-0.49	A:98 M:2
50	LA 2140	否	28	0.87	0.05	-0.57	A:98 M:2
51	LA 2140	是	28	0.95	0.11	-0.44	M: 100
52	LA 2140	是	28	0.99	0.08	-0.41	M: 100
53	R&H 80:20	否	0	0.90	0.14	不适用	

[0188]

54	R&H 80:20	否	0	1.07	0.20	不适用	
55	R&H 80:20	是	0	1.37	0.07	不适用	
56	R&H 80:20	是	0	1.34	0.05	不适用	
57	R&H 80:20	否	16	1.14	0.21	+0.24	
58	R&H 80:20	否	16	0.92	0.13	-0.15	
59	R&H 80:20	是	16	0.39	0.06	-0.98	
60	R&H 80:20	是	16	0.44	0.07	-0.90	
61	R&H 80:20	否	28	0.50	0.09	-0.40	P:100
62	R&H 80:20	否	28	0.50	0.08	-0.57	P:100
63	R&H 80:20	是	28	1.10	0.34	-0.27	P:95 M:5
64	R&H 80:20	是	28	0.93	0.21	-0.41	P:95 M:5

[0189] 实例 65-69 : 聚合物共混物

[0190] 有时期望通过修改用于基底层的聚合物来定制本发明反射制品的某些性质, 例如硬度、卷材处理和其他特性。可能期望通过将 PMMA 均聚物与表 1 中所示的聚合物共混来执行该操作。进行此类共混时需要关注两点, 即共混聚合物基底层的 Δ 光学透射率 (不含雾度) 以及剥离粘附力。

[0191] 对于实例 65 和 67-69 中的每一个, 如下所述制备膜。将具有 2.5 重量% TINUVIN 牌 1577 的 PMMA 树脂 CP-40 (美国俄亥俄州哥伦布的 Plaskolite 公司 (Plaskolite, Inc., Columbus, OH)) 单独地或作为与表 1 所示嵌段共聚物之一的共混物而溶解在甲苯中。共混物的按重量计比率为 90 : 10PMMA : 嵌段共聚物。随后如前实例中所述使用 Mayer 杆将每

种溶液涂覆到隔离衬片上,并且于 70℃下在溶剂专用烘箱中干燥 30 分钟。随后从隔离衬片中移除涂覆的膜以进行测试。

[0192] 对于实例 66,使用 LAT 735L 膜(日本东京可乐丽有限公司(Kuraray Co., LTD, Tokyo, Japan)),其据信是由类似于表 1 中所示共聚物的 PMMA 嵌段共聚物制成的膜。同时对 0.1 毫米和 0.2 毫米厚的试样进行测试。

[0193] 使用 LAMBDA 牌 900UV/VIS/NIR 光谱仪(美国马萨诸塞州沃尔瑟姆珀金埃尔默公司(PerkinElmer, Waltham, MA))对所有五种膜进行光学透射率测试。所有膜均显示介于 500 和 1600nm 之间的相对平的透射率,其中在大约 1200 和 1400nm 的区域中有两个小的(小于 1%)下降。如此前所述进行干剥离粘附力测试。对于干剥离粘附力测试,如前实例中所述用约 5nm TiO₂、100nm 银和 30nm 铜对膜进行蒸气涂覆。记录移除了银的粘合带所初始覆盖的区域百分比。0%银移除率表示极好的干燥粘附力,100%银移除率表示很差的干燥粘附力。结果示于表 4 中。

[0194] 表 4. 光学透射率和干剥离粘附力测试结果

实例	组合物	透射率	%银移除率
65	PMMA	93%	100%
66	LAT 735L	93%	0%
67	90:10 PMMA:LA2140	92%	0%
68	90:10 PMMA:LA2250	92%	10%
69	90:10 PMMA:LA410	92%	90%

[0196]

[0197] 实例 70-73:连续方法

[0198] 选择 LA 4825 基底层聚合物以用于实例中,展示通过滚筒式或“连续”处理技术制备本发明制品的能力。分别以 4 重量%、12 重量%和 24 重量%制备三种甲苯涂覆溶液(分别用于实例 70、71 和 72)。使用高剪切搅拌器以工业规模制备溶液。在顶层材料中使用此前实例中所用的相同 PMMA 膜,并且该膜以 12 英寸(30.5 厘米)宽的储料辊形式提供。采用常规的凹版印刷涂布机。涂布机装有自动卷材处理、速度控制电子器件和能够联机干燥涂层的高流速空气循环烘箱。生产线以一定速度运行,使得烘箱中的停留时间为大约 2 至 3 分钟。烘箱温度设置为 70℃至 80℃。通过凹版辊的选择以及涂覆溶液中聚合物固体的浓度确定干燥涂层厚度。选择凹版辊,使得制备的三种溶液形成大约 1/3 微米、1 微米和 2 微米(分别为实例 70、71 和 72)的干燥涂层。

[0199] 对所有三种被涂覆膜进行透射率测试以确定涂层是否具有增加的雾度。具有 1/3 微米涂层厚度的实例 70 膜在接近 UV-VIS 波长处显示出某些干涉图的迹象。与未经修改的

PMMA 相比,分别以 1 和 2 微米基底层厚度制备的实例 71 和 72 膜显示不具有雾度或干涉作用。

[0200] 使用 14 英寸 (35.6 厘米) 的三室滚筒式蒸气涂布机在涂覆有嵌段共聚物的 PMMA 辊上沉积 TiO_2 层、银层和铜层。将辊加载到装置第一室中的退绕 / 回绕工位上,穿过装置到达第三室中的退绕 / 回绕工位上,并且密封整个装置。使用机械泵叠堆将涂覆室抽空至低于 1 毫托,然后调节通向低温泵的阀,以实现约百万分之一托的真空水平。第一室具有平面的直流磁控溅射源 (美国科罗拉多州科林斯堡市先进能源工业公司 (Advance Energy Industries, Inc., Fort Collins, CO))。第二室装有两支电子束枪,其各自具有四个口袋以允许使用往返卷材行程对多达四种不同材料进行蒸发沉积。

[0201] 传输卷材以约 5 英尺 / 分钟 (1.5 米 / 分钟) 传输以在第一室的反应溅射环境中沉积 TiO_2 。引入氧气和氩气以使压力提升至 1 毫托,从而使阴极上的钛金属完全氧化成 TiO_2 。在相同行程中,打开电子束快门以使涂覆有 TiO_2 的膜暴露于来自第二室的其中一个电子束口袋中的银线片的银蒸气。使用 DELCOM 牌联机传导性测量设备 (美国威斯康辛州普雷斯科特德康仪表公司 (Delcom Instruments, Inc., Prescott, WI)) 监测银的沉积速率和厚度。此前 5mho 的值被确定为与足够厚度的银相关以充分反射太阳光谱。 TiO_2 厚度通过将功率、压力和卷材速度用作某个公式的输入而确定,所述公式衍生自己使用 TEM 和干涉测量得到厚度的早期校正运行。当银正在沉积时,卷材通过与水冷却 (约 5°C) 筒接触而冷却,从而使来自电子束和溅射沉积的热负载最小化。

[0202] 处理整个辊之后,关闭 TiO_2 溅射并且关闭电子束快门。将填充有铜线片的新口袋移动到位。当达到预定的功率设置时,打开电子束快门,并且卷材从第三室移动回到第一室以在第二室中的银顶部沉积铜。使用电导系数监测器确定铜的厚度。此前 2mho 的值被确定为与 20nm 厚度的铜相关。因此,调整该第二行程上的卷材速度以实现超出在银层的沉积过程中实现的 5mho 的额外 2mho 电导率。在铜沉积之后,使电子束口袋冷却若干分钟。然后用干燥的氮气回填涂布机。最终,打开装置并且从退绕 / 回绕工位中移除涂覆有蒸气的辊。

[0203] 对所有三种涂覆膜进行反射测量。利用 1 微米和 2 微米厚度的基底层制备的实例 71 和 72 的膜在整个可见光波长范围内显示具有极好的反射率。利用 1/3 微米厚度的基底层制备的实例 70 的膜在较高波长下与其他两种膜的反射率相匹配,但在较低波长下显示具有较小反射率,其中反射率从约 1100nm 下的约 97% 降至约 550nm 下的约 90%。

[0204] 对于实例 73,基于 PMMA 的对照试样完全以相同方式制备,不同的是 PMMA 顶层膜在进行金属层沉积之前未涂覆嵌段共聚物基底层。

[0205] 对所有这四种膜类型的多个试样进行湿剥离强度测量,如此前实例中所述。不含嵌段共聚物基底层的实例 73 的基于 PMMA 的对照试样,显示具有约 0.4 至 0.5 磅力的湿剥离力。具有嵌段共聚物基底层的实例 70-72 的所有三种膜,均显示具有约 1.4 至 1.5 磅力的湿剥离力。另外,失效图案显著不同。在剥离测试中,对于实例 73 的基于 PMMA 的对照物试样,金属层使 PMMA 完全剥离,而具有嵌段共聚物基底层的实例 70 至 72 的膜则在介于粘合剂和铝底片之间的界面处失效。

[0206] 随后采用与此前实例中所述相同的方式使这四种膜经受户外暴露。在户外暴露 7 天后,测试每种膜的一些试样的湿剥离粘附力。在户外暴露 28 天后,测试每种膜的一些试

样的湿剥离粘附力。再次,在测试中,不含嵌段共聚物基底的实例 73 的所有基于 PMMA 的试样,在介于金属层和 PMMA 之间的界面处失效,而具有嵌段共聚物基底的实例 70 至 72 的所有试样,则在介于 PSA 层和铜层之间的界面处失效。结果汇总于表 5 中。

[0207] 表 5. 连续方法(滚筒式)膜

[0208]

实例	涂覆 溶液 浓度	基底层厚 度	透明度	金属化 之后的 反射率	户外暴露 7 天后的湿剥 离	户外暴露 28 天后的湿剥 离
	重量%	(微米)			磅力(平均 值)	磅力(平均 值)
70	4%	0.33	轻度浑 浊	在低波 长下较 小	2.0	1.8
71	12%	1.0	极好	极好	1.7	1.5
72	24%	2.0	极好	极好	1.5	1.4
73	无	无	极好	极好	0.4	0.4

[0209] 实例 74-76:去离子水中的长期耐腐蚀性

[0210] 进行一项实验以确定某些构造对长期润湿环境的耐受力。实例 74 与实例 71 类似,不同的是膜利用丙烯酸压敏粘合剂层合至 12 英寸 × 12 英寸(30.5 厘米)的铝面板。实例 75 与实例 74 类似,不同的是 TiO₂ 层的厚度为 40nm,而非 5nm。实例 76 与实例 74 类似,不同的是氧化物层为 ZrO₂,而非 TiO₂。在室温下将这些实例浸没于 1000 升容器内的去离子水中。数据表明,与例如 ZrO₂ 相比,TiO₂ 提供较佳耐腐蚀性。然而,较厚氧化物层不一定提供较高耐腐蚀性。结果汇总于表 6 中。

[0211] 表 6. 对去离子水浸渍(天数)的耐腐蚀性

[0212]

实例		8 天	15 天	21 天	29 天	41 天	73 天
74	5nm TiO ₂	极好	极好	极好	极好	极好	极好
75	40nm TiO ₂	极好	极好	沿 50% 周边的 极微量 腐蚀	沿 80% 周边的 极微量 腐蚀	沿 100% 周边的 极微量 腐蚀	沿 100% 周边的 极微量 腐蚀
76	5nm ZrO ₂	极好	极好	沿 50% 周边的 极微量 腐蚀	沿 80% 周边的 极微量 腐蚀	沿 90% 周边的 极微量 腐蚀	沿 100% 周边的 极微量 腐蚀

[0213] 实例 77-82 :各种基底层厚度下的盐水喷雾测试

[0214] 进行一项实验以确定某些构造对盐水喷雾的耐受力。实例 77-82 与实例 71 类似,不同的是基底层的厚度有所不同以便观察其是否对耐腐蚀性有影响。将这些实例在 1000 升的盐水喷雾室中进行 550 小时的盐水喷雾测试。温度和 pH 的室设置,以及冷凝雾的氯化钠浓度均遵循 ASTM B117。表 7 中汇总了结果。

[0215] 表 7 :具有不同厚度基底层的样品的盐水喷雾测试

[0216]

实例	测试实例的样品数	LA4285 的基底层厚度	在盐水喷雾器 (样品装置) 中 550 小时之后被腐蚀的样品坯料面积
		(微米)	(%表面)
77	2	0.27	10
78	2	0.40	23
79	2	0.67	12
80	4	1.00	36
81	2	2.00	68
82	2	3.00	25

[0217]

[0218] 以上提到的所有专利和专利申请均据此明确地并入本发明。出于清楚和理解目的,已通过举例说明和实例对上述发明进行了详细描述。然而,可使用各种替代形式、修改形式和等同形式,并且不应当将上述说明视为限于由以下权利要求书及其等同形式所限定的本发明的范围内。

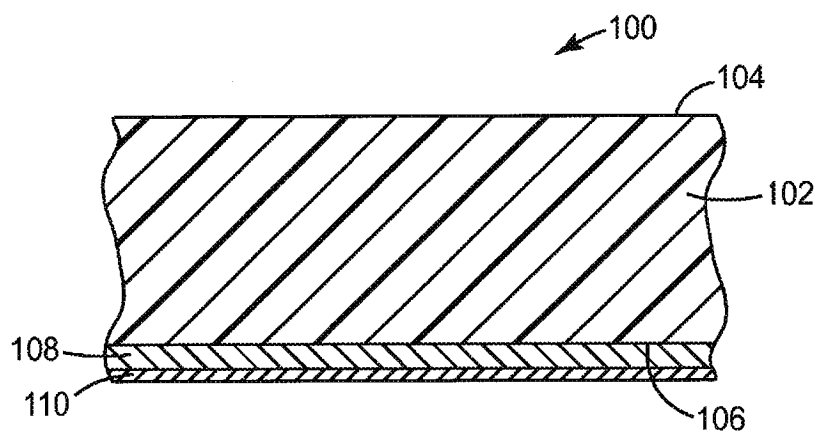


图 1

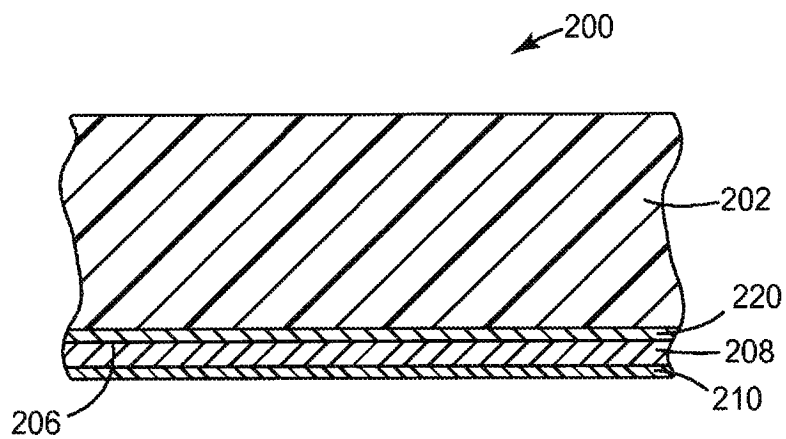


图 2

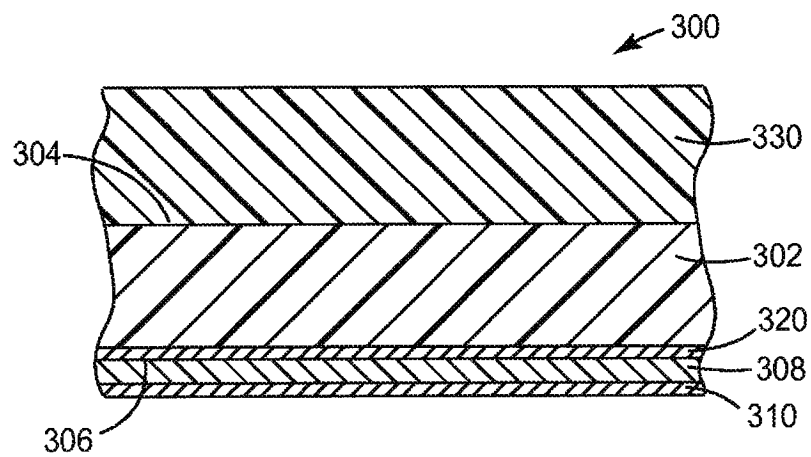


图 3