



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118103461 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280069880.0

(22) 申请日 2022.11.17

(30) 优先权数据

63/280,324 2021.11.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/050173 2022.11.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/091531 EN 2023.05.25

(71) 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

申请人 陶氏环球技术有限责任公司

(72) 发明人 饶袁桥 I·J·德雷克 余心迪

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/33 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

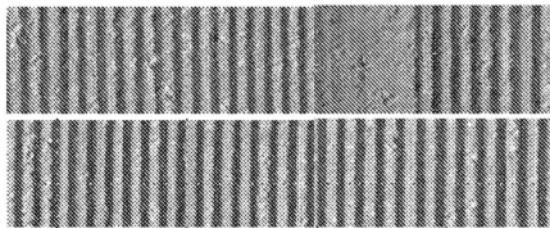
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

具有改善的日光反射率的乙烯基制品

(57) 摘要

本发明公开了一种乙烯基制品,该乙烯基制品包括乙烯基基材和设置在该乙烯基基材上的红外反射膜。该红外反射膜对于800nm至1000nm之间的波长具有大于30%的反射率,并且对于400nm至700nm之间的波长具有大于60%的透射率。还公开了一种生产该乙烯基制品的方法。



1. 一种乙烯基制品, 包括:  
乙烯基基材, 以及  
设置在所述乙烯基基材上的红外反射膜, 其中所述红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于30%的反射率, 并且对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于60%的透射率。
2. 根据权利要求1所述的乙烯基制品, 其中所述乙烯基基材包含聚氯乙烯 (PVC) 树脂。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的乙烯基制品, 其中所述红外反射膜包含具有折射率 $n_1$ 的第一聚合物材料和具有折射率 $n_2$ 的第二聚合物材料, 其中 $n_1/n_2$ 大于1.04。
4. 根据权利要求3所述的乙烯基制品, 其中所述红外反射膜包含所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料的多个交替层。
5. 根据权利要求4所述的乙烯基制品, 其中所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料的所述多个交替层中的每一个具有100nm至250nm范围内的平均厚度。
6. 根据权利要求3至5中任一项所述的乙烯基制品, 其中所述第一聚合物材料选自聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚砜、聚酰胺、环状聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯组成的组, 并且所述第二聚合物材料选自聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚偏二氟乙烯和聚环氧乙烷组成的组。
7. 根据权利要求3至6中任一项所述的乙烯基制品, 其中所述第一聚合物材料包含聚碳酸酯并且所述第二聚合物材料包含聚(甲基丙烯酸甲酯)。
8. 根据权利要求4至7中任一项所述的乙烯基制品, 其中所述红外反射膜包含所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料的50至400个交替层。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的乙烯基制品, 其中所述红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于40%的反射率, 并且对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于70%的透射率。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的乙烯基制品, 其中所述乙烯基制品包括乙烯基壁板、建筑装饰板或发泡乙烯基基材板。
11. 一种用于生产乙烯基制品的方法, 包括:  
提供乙烯基基材; 以及  
在所述乙烯基基材上层压红外反射膜;  
其中所述红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于30%的反射率, 并且对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于60%的透明度。
12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述红外反射膜通过以下方式形成: 共挤出第一聚合物材料和第二聚合物材料以形成50至400个交替层, 并将所形成的层在冷却辊上流延以获得所述红外反射膜。
13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述第一聚合物材料具有折射率 $n_1$ , 并且所述第二聚合物材料具有折射率 $n_2$ , 其中 $n_1/n_2$ 大于1.04。
14. 根据权利要求12或13中任一项所述的方法, 其中所述第一聚合物材料选自聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚砜、聚酰胺、环状聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯组成的组, 并且所述第二聚合物材料选自聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚偏二氟乙烯和聚环氧乙烷组成的组。

15. 根据权利要求12至14中任一项所述的方法, 其中所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料的所述层中的每一个具有100nm至250nm范围内的平均厚度。

16. 根据权利要求11至15中任一项所述的方法, 其中所述红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于40%的反射率, 并且对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于70%的透射率。

17. 根据权利要求11至16中任一项所述的方法, 其中所述乙烯基制品包含聚氯乙烯树脂。

18. 根据权利要求11至17中任一项所述的方法, 其中所述乙烯基制品包括乙烯基壁板、建筑装饰板或发泡乙烯基基材板。

## 具有改善的日光反射率的乙烯基制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有改善的日光反射率的乙烯基制品。

### 背景技术

[0002] 乙烯基制品,特别是暴露于阳光的乙烯基基材,诸如乙烯基壁板和装饰板,常常因太阳辐射而出现缺陷。例如,乙烯基壁板中的常见缺陷被称为“油壶效应”(oil canning)。油壶效应表现为乙烯基板在使用过程中出现表面凸起、波浪和波纹。油壶效应是由于太阳辐射导致的温度升高引起的。

[0003] 使油壶效应最小化的一种尝试是向乙烯基板中添加白色颜料,因为白色颜料可以散射太阳辐射并减少产生的热量。例如,在美国专利申请公开号2012/0052317中公开了这种技术。然而,添加白色颜料可能有几个缺点。一个问题是白色颜料在高温区域无法散射足够的阳光。许多设计用于散射可见光的白色颜料不能有效地散射近红外光(NIR)。另外,白色颜料不能用于深色色调的乙烯基壁板。

[0004] 使油壶效应最小化的其他尝试包括提高热变形温度和/或降低乙烯基壁板的热膨胀系数的尝试。

[0005] 因此,希望开发具有改进的耐油壶效应而没有现有补救措施的缺点的乙烯基制品。

### 发明内容

[0006] 本发明的一个方面涉及一种乙烯基制品,该乙烯基制品包括乙烯基基材和设置在该乙烯基基材上的红外反射膜。该红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于30%的反射率,并且对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于60%的透射率。

[0007] 本发明的另一个方面涉及一种用于生产乙烯基制品的方法,该方法包括提供乙烯基基材,以及在该乙烯基基材上层压红外反射膜。该红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于30%的反射率,并且对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于60%的透射率。

### 附图说明

[0008] 图1是本发明的实施方案的红外反射膜的AFM图像。

[0009] 图2是本发明的实施方案的红外反射膜的镜面反射光谱。

### 具体实施方式

[0010] 本发明人已发现,可以通过向乙烯基制品添加在近红外(IR)范围内反射(即,IR反射)的视觉上透明的膜来显著减少乙烯基制品中由于太阳辐射引起的缺陷。由于50%的太阳能存在于750nm至1200nm之间的波长中,因此IR反射膜可以反射太阳光并降低乙烯基制品的表面温度。这种改进可以在所有颜色的乙烯基制品上实现,而不显著改变下面的乙烯

基基材的外观,并且不需要改变下面的乙烯基基材的组成。

[0011] 如本文所用,术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体而制备的聚合化合物。通用术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”和“树脂”。如本文所用,术语“衍生自……的聚合单元”是指根据聚合技术合成的聚合物分子,其中产物聚合物含有“衍生自”组成单体的聚合单元,这些组成单体是用于聚合反应的起始材料。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其组合,并且术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸或其组合。如本文所用,术语“取代的”是指具有至少一个附接的化学基团,例如烷基、烯基、乙烯基、羟基、羧酸基、其他官能团和其组合。

[0012] 如本文所用,术语“重均分子量”或“Mw”是指如通过凝胶渗透色谱法(“GPC”),对于丙烯酸类聚合物根据ASTM D5296-11 (2011) 针对聚苯乙烯校准标准并且使用四氢呋喃(“THF”)作为流动相和稀释剂测量的聚合物的重均分子量。如本文所用,术语“聚合物的重量”意指聚合物的干重量。

[0013] 如本文所用,当陈述“聚合物组合物几乎不含或不含”某种物质时,其意指聚合物组合物不含该物质,或者如果该物质中的任一种存在于本发明组合物中,则基于聚合物组合物的重量,该物质的量为1重量%或更少。在本文中描述为“几乎不具有或没有”某种物质的实施方案中,设想了其中没有该某种物质的实施方案。

[0014] 本文公开了一种乙烯基制品,该乙烯基制品包括乙烯基基材和设置在该乙烯基基材上的红外反射膜。

[0015] 优选地,乙烯基基材包括聚氯乙烯(PVC)基材。然而,乙烯基基材的组成不受限制并且可以包含本领域已知的任何乙烯基聚合物。优选地,乙烯基基材是乙烯基壁板、建筑装饰板或发泡乙烯基基材板(例如,用于装饰材料、楣板凉棚和其他外部建筑产品的PVC泡沫板)。

[0016] 红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长(包括近IR区域中的波长)具有大于30%的反射率。优选地,红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于40%的反射率。更优选地,红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于50%的反射率。甚至更优选地,红外反射膜对于介于800nm和1000nm之间的波长具有大于60%的反射率。使用PerkinElmer Lambda 950UV-Vis-NIR光谱仪和60mm积分球附件(Integrated Sphere Accessory)以2nm的分辨率(狭缝宽度)和2nm的数据间隔测量反射率/透射率。检测器响应时间为0.2秒,收集8°的反射/透射数据。

[0017] 除了在近IR区域中的反射率之外,红外反射膜对于介于400nm和700nm之间的波长(即,可见光区域)具有大于60%的透射率。优选地,红外反射膜对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于70%的透射率。更优选地,红外反射膜对于介于400nm和700nm之间的波长具有大于80%的透射率。

[0018] 优选地,红外反射膜的厚度范围为5微米至100微米。例如,红外反射膜的厚度可以为至少10微米、至少20微米、至少30微米或至少40微米,并且红外反射膜的厚度可以小于100微米、小于90微米、小于80微米、小于70微米或小于60微米。

[0019] 优选地,红外反射膜包含具有折射率 $n_1$ 和第二折射率 $n_2$ 的第一聚合物材料。折射率对比度 $n_1/n_2$ 优选大于1.04。更优选地,折射率对比度大于1.05。甚至更优选地,折射率对比度大于1.06。

[0020] 优选地,第一聚合物材料具有大于1.5的折射率 $n_1$ 。第一聚合物材料的示例包括但不限于聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚砜、聚酰胺、环状聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯。优选地,第一聚合物材料包括聚碳酸酯,其具有1.58的折射率。

[0021] 优选地,第二聚合物材料具有小于1.5的折射率 $n_2$ 。第二聚合物材料的示例包括但不限于聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚偏二氟乙烯和聚环氧乙烷。优选地,第二聚合物材料包括聚(甲基丙烯酸甲酯),其具有约1.49的折射率。

[0022] 优选地,红外反射膜的第一聚合物材料包括聚碳酸酯并且第二聚合物材料包括聚(甲基丙烯酸甲酯),使得红外反射膜具有约1.06的折射率对比度( $n_1/n_2$ )。

[0023] 优选地,红外反射膜包含第一聚合物材料和第二聚合物材料的多个交替层。每个交替层可具有100nm至250nm、优选110nm至225nm、更优选120nm至200nm范围内的平均厚度。如本文所定义,层的“平均厚度”是指红外反射膜中所有层的算术平均值在所述范围之内。优选地,红外线反射膜中每个层的厚度变化小于所有层的平均厚度的50%。

[0024] 红外反射膜优选包含第一聚合物材料和第二聚合物材料的50至400个交替层,即每种材料25至200层。

[0025] 本发明的另一方面涉及一种用于生产乙烯基制品的方法。该方法包括提供乙烯基基材和将如上所述的红外反射膜层压在该乙烯基基材上。如本文所用,术语“提供乙烯基基材”是指生产或获得用于该方法的乙烯基基材,但不需要通过该方法生产乙烯基基材。例如,可以生产乙烯基基材并将其运送到将红外反射膜层压到乙烯基基材上的位置。术语“层压”是指例如使用粘合剂将红外反射膜粘结到乙烯基基材上。

[0026] 在本发明的方法中,红外反射膜可以例如通过挤出来制备。可共挤出第一聚合物材料和第二聚合物材料以形成由交替层组成的红外反射膜。挤出的膜可以在冷却辊上冷却以形成红外反射膜。

[0027] 为了将红外反射膜层压到乙烯基基材上,可以将红外反射膜粘附到乙烯基基材的表面上。合适的粘合剂,例如水性丙烯酸粘合剂,可用于将红外反射膜粘附到乙烯基基材上。

[0028] 实施例

[0029] 红外反射膜的制作与测量

[0030] Calibre 200-14NA天然树脂(MFI=14dg/min,300°C/1.2kg)购自Trinseo,LLC。Plexiglas V045-100(MFI=2.3dg/min,230°C/3.8kg)购自Arkema Inc。将聚碳酸酯(PC)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)树脂在120°C和80°C处在干燥器中干燥过夜以在加工前降低水分含量。

[0031] 微层挤出试验采用共挤出生产线,该共挤出生产线由两台31.75mm(1.25英寸)直径、24:1L/D的单螺杆挤出机组成。挤出机向单独的齿轮泵进料以确保聚合物熔体均匀地流动至进料块和模具。使用精密进料环生产具有100或200层的分层共挤出结构。将它们与表层(50体积%)合并,并以201b/h从8英寸宽的膜模具挤出成12-50微米厚的膜。挤出机和模具温度设定为243°C。挤出的膜在设定为104°C的冷却辊上冷却。

[0032] 通过从样品中冲压出样品并将它们安装在虎钳中来制备横截面多层膜样品。在约-80°C处用冷冻研磨机将样品研磨平整。然后在-80°C处用冷冻切片机将样品抛光。检查

块面。使用Nanoscope V控制器(软件v 8.15)在Bruker Icon上获得峰值力敲击AFM图像。使用的悬臂是NanoWorld Arrow NCR,其设置如AL-2016-005591中所述。所有图像均以1024线分辨率捕获并用SPIP版本6.4.2.软件生成。使用二阶平均平面拟合,具有零阶LMS且平均值设置为零。在ImageJ中进行层测量。PC层的平均厚度为163nm,PMMA层的平均厚度为152nm。示例性膜的AFM图像示于图1中。

[0033] 使用分辨率(狭缝宽度)为2nm且数据间隔为2nm的PerkinElmer Lambda 950UV-Vis-NIR光谱仪和60mm积分球附件测量IR反射。检测器响应时间为0.2秒。收集8°反射数据。图2示出了本发明的实施方案的红外反射膜的镜面反射光谱。

[0034] 使用太阳光谱反射计SSR-ER (Devices&Services Company) 测量膜的总日光反射率。比较例是127微米(5密耳)厚的透明耐冲击聚碳酸酯膜(得自McMaster-Carr Co.的85585K102)。总日光反射结果总结在表1中。

[0035] 表1

|        |       |                 |
|--------|-------|-----------------|
| [0036] | 样品    | 总日光反射率          |
|        | 示例性膜  | 0.29(+/-0.01)   |
|        | 比较PC膜 | 0.094(+/- .001) |

[0037] 如表1可见,本发明的红外反射膜具有显著的日光反射率,并且在可见光范围内是透明的。

[0038] 热加热减少测量

[0039] 从Lowe's获得4种不同的乙烯基壁板制品。它们属于由Georgia-Pacific制造的具有多种深色颜色的罗盘系列,包括炉石棕(实施例1)、红木色(实施例2)、青灰色(实施例3)和海岸蓝(实施例4)。将每种颜色的2个样品粘合到1英寸厚的聚苯乙烯泡沫基材上,以基本上阻止样品下方的所有热传递。

[0040] 将每种产品的2个样品并排地胶粘到基材上。一个样品用作比较例,并且使用水性丙烯酸粘合剂将根据本发明的红外反射膜粘合到另一个样品的前表面。粘合剂在施加的厚度下看起来是透明的。

[0041] 在阳光明媚、偶尔有云的日子里,样品板以水平和垂直方向暴露在阳光下。测试在上午11点至下午2点之间进行,环境温度为约30℃。每个暴露条件持续~45分钟以达到稳态。水平取向模仿阳光直射,即在阳光加热方面的最坏情况。垂直取向模仿掠射入射或平均曝光条件。通过FLIR TG167热成像温度计测量样品表面温度。结果在下表2中示出。

[0042] 表2

|        |          |         |         |
|--------|----------|---------|---------|
| [0043] | 样品       | 水平取向(℃) | 垂直取向(℃) |
|        | 实施例1-对照  | 63.9    | 52.5    |
|        | 实施例1-IR膜 | 62.2    | 50.6    |
|        | 实施例2-对照  | 66.1    | 53.6    |
|        | 实施例2-IR膜 | 58.3    | 50.3    |
|        | 实施例3-对照  | 63.9    | 51.3    |
|        | 实施例3-IR膜 | 59.4    | 49.3    |
|        | 实施例4-对照  | 65.6    | 51.1    |
|        | 实施例4-IR膜 | 60.0    | 48.1    |

[0044] 从表2中可以看出,在相同的阳光暴露条件下,具有本发明的红外反射膜的样品具有比对照样品更低的温度。所有样品在阳光暴露后的温度均低于63℃。实施例和比较例之间的温差取决于乙烯基产品的颜色(包括NIR光谱)。产品“Redwood”在直接阳光暴露下表现出最大8℃的温差。由本发明的红外反射膜提供的降低的温度预期能够防止PVC乙烯基壁板的油壶效应。

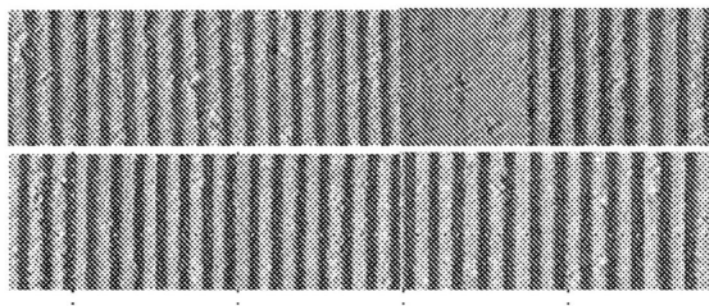


图1

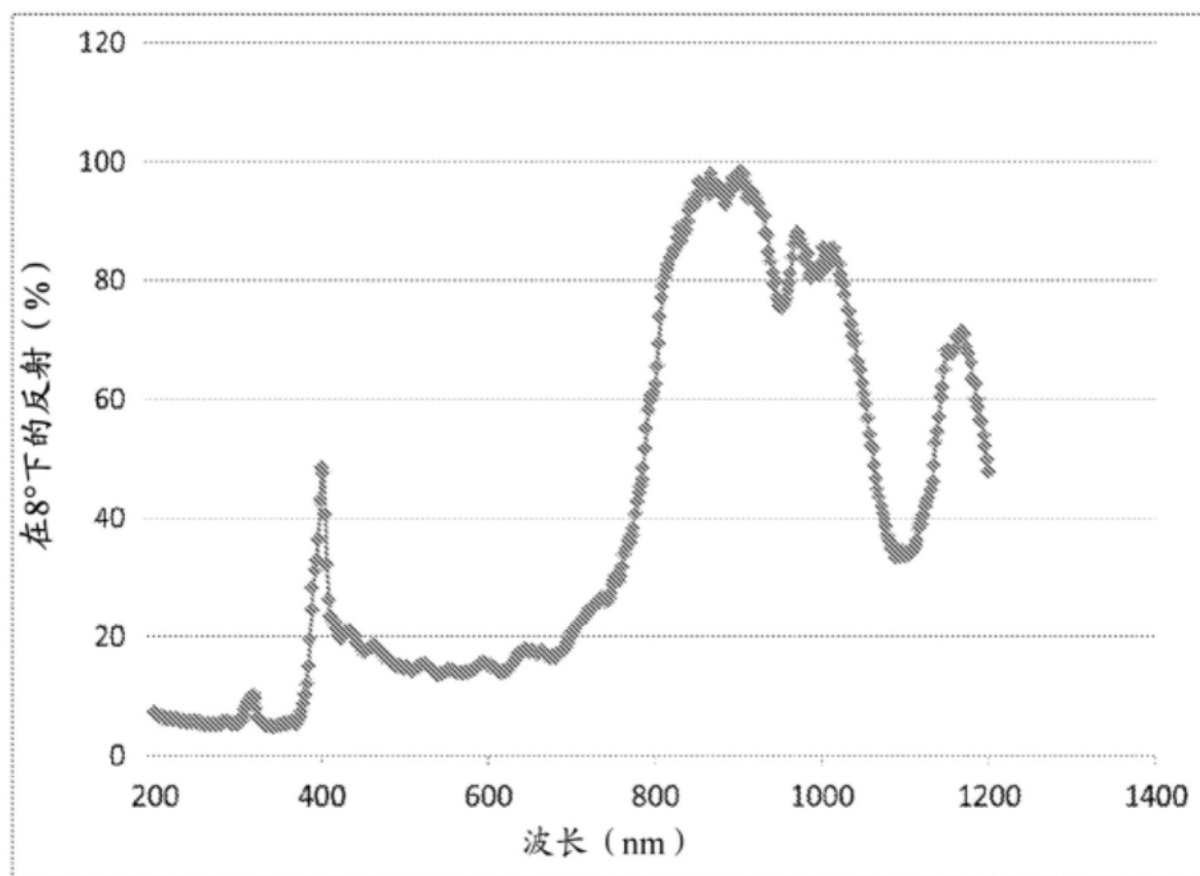


图2