



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102325650 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 18

(21) 申请号 200980157341. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 17

B32B 27/28 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/141, 603 2008. 12. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/068502 2009. 12. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02010/078046 EN 2010. 07. 08

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 塞巴斯蒂安·F·泽亨特迈尔

路德维希·梅尔

蒂莫西·J·赫布林克

托马斯·J·布隆

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

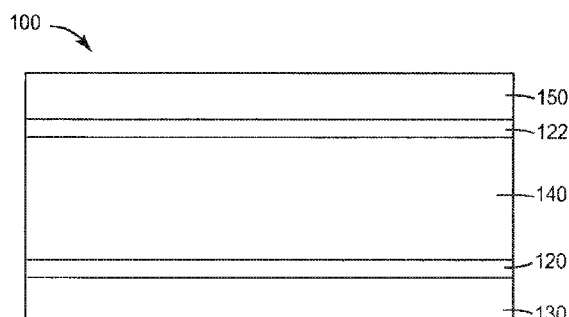
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 4 页

(54) 发明名称

包含含氟聚合物多层光学膜的建筑制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及建筑制品,其包含具有光学上薄的聚合物层的多层光学膜,其中所述光学上薄的聚合物层中的至少一个包含含氟聚合物,并且其中所述多层光学膜对 UV 稳定。



1. 一种建筑制品,其包含具有光学叠堆的多层光学膜,其中所述光学叠堆包含多个第一光学层和与所述多个第一光学层以重复次序布置的多个第二光学层,其中所述多个光学层中的至少一个包含含氟聚合物材料并且所述光学叠堆对 UV 稳定。

2. 根据权利要求 1 所述的建筑制品,其中所述含氟聚合物材料包括衍生自下列单体中的至少一种的互聚单元的均聚物或共聚物:TFE、VDF、HFP、CTFE、(氟代烷基乙烯基)醚、(氟代乙烯基烷氧基)醚、氟化苯乙烯、HFPO、氟化硅氧烷或它们的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的建筑制品,其中所述含氟聚合物材料包括下列物质中的至少一种:TFE 的均聚物、乙烯和 TFE 共聚物的共聚物;TFE、HFP 和 VDF 的共聚物;VDF 的均聚物;VDF 的共聚物;VF 的均聚物;HFP 和 TFE 的共聚物;TFE 和丙烯的共聚物;TFE 和(全氟乙烯基)醚的共聚物;TFE 和全氟烷基乙烯基醚的共聚物;TFE、(全氟乙烯基)醚和(全氟甲基乙烯基)醚的共聚物;HFP、TFE 和乙烯的共聚物;三氟氯乙烯的均聚物;乙烯和 CTFE 的共聚物;HFPO 的均聚物;4-氟-(2-三氟甲基)苯乙烯的均聚物;TFE 和降冰片烯的共聚物;HFP 和 VDF 的共聚物;或它们的组合。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中所述多个光学层中的至少一个包含衍生自下列单体中的至少一种和/或下列官能团中的至少一种的互聚单元的均聚物或共聚物,所述单体为丙烯酸酯、烯烃、苯乙烯、碳酸酯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、二甲基硅氧烷、硅氧烷或它们的组合;所述官能团为:氨基甲酸酯和聚酯或它们的组合。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中每个第一光学层包含可熔融加工的共聚物,所述共聚物包含四氟乙烯的互聚单体,前提条件是所述可熔融加工的共聚物不是根据 ASTM D 2116-07 的氟化乙烯-丙烯共聚物或根据 ASTM D 3307-08 的全氟烷氧基树脂;并且每个第二光学层包含选自以下的非氟化聚合物材料:聚(甲基丙烯酸甲酯);聚(甲基丙烯酸甲酯)的共聚物;聚丙烯;丙烯的共聚物;聚苯乙烯;苯乙烯的共聚物;聚偏二氯乙烯;聚碳酸酯;热塑性聚氨酯;乙烯的共聚物;环烯烃共聚物;以及它们的组合。

6. 根据权利要求 5 所述的建筑制品,其中所述可熔融加工的共聚物选自:四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物;六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物;四氟乙烯和丙烯的共聚物;四氟乙烯和降冰片烯的共聚物;以及乙烯和四氟乙烯的共聚物。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的建筑制品,其中每个第一光学层和每个第二光学层包含含氟聚合物材料。

8. 根据权利要求 1 所述的建筑制品,其中所述光学叠堆包含选自以下的层对:聚(甲基丙烯酸甲酯)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚(甲基丙烯酸甲酯)与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚碳酸酯与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚碳酸酯与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚碳酸酯与(乙烯和四氟乙烯的共聚物)层对;聚丙烯的共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚丙烯与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚苯乙烯与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚苯乙烯的共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚苯乙烯的共聚物与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚乙烯的共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚乙烯的共聚物与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;环烯烃共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;环烯烃共聚物与(六氟丙烯、四氟乙烯和

乙烯的共聚物)层对;以及热塑性聚氨酯与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;偏二氟乙烯的均聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(乙烯和三氟氯乙烯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)与(乙烯和四氟乙烯的共聚物)层对;(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)与四氟乙烯和降冰片烯的共聚物层对;以及(乙烯和四氟乙烯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对。

9. 根据权利要求 1-3 和 5-8 中任一项所述的建筑制品,其中所述含氟聚合物材料包含至少三种不同的单体。

10. 根据权利要求 1-3 和 5-8 中任一项所述的建筑制品,其中所述含氟聚合物材料包含至少四种不同的单体。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中所述光学叠堆透射下列波长范围中的至少一种:

- a) 约 400-700nm 之间的波长的至少一部分;
- b) 大于约 700nm 的波长的至少一部分;
- c) 小于约 300nm 的波长的至少一部分;或
- d) 约 300-400nm 之间的波长的至少一部分。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中所述光学叠堆反射下列波长范围中的至少一种:

- a) 约 400-700nm 之间的波长的至少一部分;
- b) 大于约 700nm 的波长的至少一部分;
- c) 小于约 300nm 的波长的至少一部分;或
- d) 约 300-400nm 之间的波长的至少一部分。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中所述多层光学膜还包含以下物质中的至少一种:

- a) 印花;
- b) 粘合剂;
- c) 抗撕裂层;
- d) 表层;或
- e) 保护性界面层。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其还包含 UV 吸收化合物、IR 吸收化合物或它们的组合,其中所述可熔融加工的共聚物、非氟化聚合物材料或任选的附加层包含所述 UV 吸收化合物、所述 IR 吸收化合物或它们的组合。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中将所述多层光学膜布置在柔性无机或有机材料、织造或非织造材料、纤维网片或聚合物材料上。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品,其中所述多层光学膜处于衬垫构造或张力构造中。

17. 根据权利要求 16 所述的建筑制品,其中所述多层光学膜为所述衬垫构造的外片、中间片或内片中的至少一种。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的建筑制品,其中所述衬垫构造还包括包含乙烯和四氟乙烯的互聚单元的聚合物膜。

19. 根据权利要求 18 所述的建筑制品,其中所述多层光学膜被层合到所述聚合物膜的外表面、所述聚合物膜的内表面中的至少一个,或者夹在所述聚合物膜的所述外表面和所述内表面之间。

20. 根据权利要求 15-19 中任一项所述的建筑制品,其中所述多层光学膜被布置在支持结构中并且所述支持结构中的多层光学膜具有小于 2.5GPa 的挠曲模量。

21. 根据权利要求 15-20 中任一项所述的建筑制品,其中所述支持结构中的多层光学膜具有小于 1GPa 的挠曲模量。

22. 一种使用根据权利要求 15-21 中任一项所述的建筑制品的方法,所述方法包括在屋顶构造、建筑物立面构造、墙壁构造、外层构造、窗构造、天窗构造、中庭构造或上述构造的组合中使用所述建筑制品。

23. 一种制备根据前述权利要求中任一项所述的建筑制品的方法,其包括:将具有第一折射率的第一光学层与具有第二折射率的第二光学层交替以构造出包含多个层的光学叠堆,其中所述第一折射率不同于所述第二折射率,所述光学层中的至少一个包含含氟聚合物材料并且所述光学叠堆对 UV 稳定。

24. 根据权利要求 23 所述的制备建筑制品的方法,其包括下列过程中的至少一个:

a) 将所述第一光学层和所述第二光学层共挤出成幅材;

b) 将所述第一光学层的片层叠到所述第二光学层上,或者将所述第二光学层的片层叠到所述第一光学层上,然后进行层合;

c) 将所述第一光学层的溶液涂覆到所述第二光学层上,或者将所述第二光学层的溶液涂覆到所述第一光学层上;

d) 将所述第一光学层气相沉积到所述第二光学层上,或者将所述第二光学层气相沉积到所述第一光学层上;或

e) 上述过程的组合。

包含含氟聚合物多层光学膜的建筑制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开广义地涉及包含多层光学膜的建筑制品及其制备和使用方法。

背景技术

[0002] 基于其柔韧性、光学性质和重量等, 聚合物材料比传统建筑构造材料有优势。

[0003] 例如, 在温室应用中, 建造框架(例如, 金属或塑料)用于结构支撑并且将膜片(例如, 200–500 微米厚)覆盖在框架构造上。膜片通常包含 1 至 3 层聚乙烯, 可以对其中一层改性以增加功能性(例如, 防雾特性)或增加耐久性(如抗撕裂性或耐穿刺性)。聚乙烯是特别好的材料, 这是因为它不仅廉价并且易于处理, 而且还在短波长下具有与玻璃类似的透射性而在较长波长(如红外)下具有比玻璃更高的透射性。然而, 聚乙烯在会改变膜的机械和光学性质的苛刻天气条件下寿命较短。例如, 聚乙烯可以吸收 UV(紫外线)辐射, 从而导致膜氧化和机械性分解, 如 Alhamdan 等人在 Journal of Material Processing Technology, 第 209 卷, 第 1 期, 第 63–69 页中所说明的。可以通过(例如)加入紫外线吸收剂对聚乙烯膜进行改性以改善抗紫外线性, 然而, 为了不改变膜的机械完整性和/或出于成本的考虑, 通常加入有限量的紫外线吸收剂。

[0004] 又如, 2008 年北京奥运会时所使用的北京国家游泳中心覆盖了乙烯和四氟乙烯(ETFE)共聚物的衬垫构造。在衬垫构造中, 通过将 ETFE 膜片沿边缘结合在一起并充入气体从而将所述的片制成枕块。然后, 将这些枕块夹在用于支撑的框架中。虽然 ETFE 膜对紫外线辐射稳定并能透射紫外线、可见光和 IR(红外线)辐射, 但是建筑物中的物体对红外线区(例如, 800–1300nm)的陆地太阳辐射的吸收会过度加热采用 ETFE 膜的建筑物的内部。因此, 通常对建筑构造中所使用的 ETFE 膜进行改进以减少红外线透射。这些改进包括: 在 ETFE 膜上印刷图案(例如, 点、方块、十字等)或用红外线阻挡油墨或者金属或金属氧化物配混物涂覆整个 ETFE 膜或它的一部分。这些改进不仅会减少进入建筑物的红外线辐射, 而且它们还往往减少包括紫外线和可见辐射(其可赋予透明性)在内的所有进入建筑物的辐射。另外, 金属和金属氧化物配混物会干扰广播信号, 如手机信号。

[0005] 包含多层光学膜的聚合物构造已被用于覆盖玻璃窗。例如, 已经将红外线镜膜用于从背面覆盖玻璃窗以减少进入建筑物的太阳热力负荷。然而, 这些红外线镜膜使用蒸镀金属层, 它不只可以阻挡红外线辐射。此外, 传统上多层光学膜是由非氟化聚合物材料的交替层构造而成的, 其交替层的折射率差值大于 0.1, 例如, 聚乙烯 2,6- 萘二甲酸酯和聚(甲基丙烯酸甲酯), 折射率差值为 0.25; 和聚对苯二甲酸乙二酯和(衍生自丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物), 折射率差值为 0.14。

发明内容

[0006] 简而言之, 在一个实施例中, 本发明提供建筑制品, 其包含具有光学叠堆的多层光学膜, 其中光学叠堆包含多个第一光学层和与该多个第一光学层以重复次序设置的多个第二光学层, 其中所述多个光学层中的至少一个包含含氟聚合物材料并且该光学叠堆对 UV

稳定。

[0007] 在一个实施例中,本发明提供处于衬垫构造或张力构造中的本发明的多层光学膜。

[0008] 在另一个实施例中,本发明提供使用根据本发明的建筑制品的方法,其中所述方法包括在屋顶构造、建筑物正面构造、墙壁构造、外层构造、窗构造、天窗构造、中庭构造或上述构造的组合中使用该建筑制品。

[0009] 在另一个实施例中,本发明提供制备建筑制品的方法,所述方法包括将具有第一折射率的第一光学层与具有第二折射率的第二光学层交替层叠以构造出包含多个层的光学叠堆,其中第一折射率不同于第二折射率,所述光学层中的至少一个包含含氟聚合物材料并且光学叠堆对 UV 稳定。

[0010] 有利地,与其他使用聚合物材料的建筑制品相比,这些新型建筑制品可以提供改善的性能,其包括(例如)改善的透明性、紫外线和 / 或风化稳定性、减低的易燃性和 / 或红外线反射性。

[0011] 以上发明内容并非意图描述每个实施例。在以下具体实施方式中还示出了本发明的一个或多个实施例的细节。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

附图说明

[0012] 图 1A 是根据本发明的一个示例性实施例的多层光学膜 100 的示意性侧视图;

[0013] 图 1B 是多层光学膜 100 中所包含的两组件光学叠堆 140 的示意性侧视图。

[0014] 图 2 是根据本发明的一个示例性实施例的衬垫构造 200 的示意性侧视图。

[0015] 图 3 是实例 13 的多层光学膜的波长对反射的曲线图。

[0016] 图 4 是实例 14 的多层光学膜的波长对反射的曲线图。

具体实施方式

[0017] 本文所用的术语:

[0018] “一个”、“所述”和“至少一个”是可替换使用的并且表示一个或多个;

[0019] “和 / 或”用于表示所说明的情况之一或两者均可能发生,例如,A 和 / 或 B 包括 (A 和 B) 和 (A 或 B);

[0020] “互聚的 (interpolymerized)”是指聚合在一起形成大分子化合物的单体;

[0021] “共聚物”是指包含至少两种不同的互聚单体(即,不具有相同的化学结构的单体)的聚合物材料,并且它包括(例如)三元共聚物(三种不同的单体)或四元共聚物(四种不同的单体);

[0022] “聚合物”是指包含相同单体或不同单体的互聚单体的聚合物材料,前一情况为均聚物,后一情况为共聚物;

[0023] “光”是指波长在 200nm 至 2500nm 范围内的电磁辐射;

[0024] “可熔融加工的”是指在正常加工设备如挤出机中一旦熔化、加热和 / 或施加压力后能流动的聚合物材料;和

[0025] “光学层”是指厚度为要反射的光的波长的约四分之一的材料层。

[0026] 图 1A 示出了本发明的一个示例性实施例。多层光学膜 100 包含光学叠堆 140 和任选的附加层,如(例如)任选的保护性界面层 120 和 122 以及任选的表层 130 和 150。

[0027] 参照图 1B 将更好地理解光学叠堆 140。光学叠堆 140 包含第一光学层 160a、160b、……、160n(统称为第一光学层 160)和与其紧密接触的第二光学层 162a、162b、……、162n(统称为第二光学层 162)。

[0028] 所述多个第一或第二光学层中的至少一个包含含氟聚合物材料。在一些实施例中,第一和第二光学层均包含含氟聚合物材料。本发明设想的含氟聚合物材料包括衍生自完全或部分氟化单体的互聚单元的可熔融加工的含氟聚合物,并且可以是半结晶的或无定形的。含氟聚合物材料可以包括下列单体中的至少一种:四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VDF)、氟乙烯(VF)、六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)、氟代烷基乙烯基醚、氟烷氧基乙烯基醚、氟化苯乙烯、氟化硅氧烷、六氟环氧丙烷(HFPO)或它们的组合。

[0029] 示例性含氟聚合物材料包括:TFE 均聚物(例如,PTFE)、乙烯和 TFE 共聚物的共聚物(例如,ETFE);TFE、HFP 和 VDF 的共聚物(例如,THV);VDF 的均聚物(例如,PVDF);VDF 的共聚物(例如,coVDF);VF 的均聚物(例如,PVF);HFP 和 TFE 的共聚物(例如,FEP);TFE 和丙烯的共聚物(例如,TFEP);TFE 和全氟乙烯基醚的共聚物(例如,PFA);TFE、全氟乙烯基醚和全氟甲基乙烯基醚的共聚物(例如,MFA);HFP、TFE 和乙烯的共聚物(例如,HTE);三氟氯乙烯的均聚物(例如,PCTFE);乙烯和 CTFE 的共聚物(例如,ECTFE);HFPO 的均聚物(例如,PHFPO);4-氟代-(2-三氟甲基)苯乙烯的均聚物;TFE 和降冰片烯的共聚物;HFP 和 VDF 的共聚物;或它们的组合。

[0030] 在一些实施例中,上述代表性的可熔融加工的共聚物包括另外的单体,其可以是氟化的或非氟化的。例子包括:开环化合物,如在聚合条件下发生开环的 3 元环或 4 元环,如(例如),环氧化物;烯属单体,如(例如),丙烯、乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯和降冰片烯;和由化学式 $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2\text{CF}(\text{R}_f))_a\text{OR}'_f$ 表示的全氟乙烯基醚,其中 R_f 是具有 1 至 8 个,通常 1 至 3 个碳原子的全氟烷基, R'_f 是具有 1 至 8 个,通常 1 至 3 个碳原子的全氟脂族基团,通常是全氟烷基或全氟烷氧基,并且 a 是 0 至 3 的整数。具有此化学式的全氟乙烯基醚的例子包括: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。含有至少三个或甚至至少四个不同单体的可熔融加工的含氟聚合物可以是特别有用的。

[0031] 含氟聚合物材料在性质上可以是半结晶或无定形的。例如,取决于 TFE、HFP 和 VDF 的比率,含氟聚合物材料可以是半结晶的或无定形的。有关进一步的讨论,参见 Arcella, V. 和 Ferro R. 在 Scheirs., J. 编辑的由 John Wiley and Sons, NY 出版的 Modern Fluoroplastics(1997 年)中第 77 页的内容。

[0032] 四氟乙烯和以上所讨论的其他单体的示例性可熔融加工的共聚物包括市售的那些,如:由 Dyneon LLC. (Oakdale, MN) 以商品名“DYNEON THV 220”、“DYNEON THV 230”、“DYNEON THV 500”、“DYNEON THV 500G”、“DYNEON THV 510D”、“DYNEON THV 610”、“DYNEON THV 815”、“DYNEON THVP 2030G”出售的四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物;由 Dyneon LLC. 以商品名“DYNEON HTE 1510”和“DYNEON HTE 1705”出售的和由 Daikin Industries, Ltd. (日本 Osaka) 以商品名“NEOFLON EFEP”出售的四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯的共聚物;由 Asahi Glass Co., Ltd. (日本东京) 以商品名“AFLAS”出售的四氟乙烯、

六氟丙烯和乙烯的共聚物；由 E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) 以商品名“TEFLON AF”出售的四氟乙烯和降冰片烯的共聚物；由 Dyneon LLC. 以商品名“DYNEON ET 6210A”和“DYNEON ET 6235”出售的、由 E. I. du Pont de Nemours and Co. 以商品名“TEFZEL ETFE”出售的和由 Asahi Glass Co., Ltd. 以商品名“FLUON ETFE”出售的乙烯和四氟乙烯的共聚物；由 Solvay Solexis Inc. (West Deptford, NJ) 以商品名“HALAR ECTFE”出售的乙烯和三氟氯乙烯的共聚物；由 Dyneon LLC. 以商品名“DYNEON PVDF 1008”和“DYNEON PVDF 1010”出售的偏二氟乙烯的均聚物；由 Dyneon LLC. 以商品名“DYNEON PVDF 11008”、“DYNEON PVDF 60512”、“DYNEON FC-2145”(HFP 和 VDF 的共聚物) 出售的聚偏二氟乙烯的共聚物；由 E. I. du Pont de Nemours and Co. 以商品名“DUPONT TEDLAR PVF”出售的氟乙烯的均聚物；由 Solvay Solexis Inc. 以商品名“HYFLON MFA”出售的 MFA；或它们的组合。

[0033] 在一些实施例中，光学叠堆可以包含多个各种大体上透明的非氟化的可熔融加工的聚合物材料，包括衍生自下列单体中的至少一种、下列官能团中的至少一种的互聚单元的均聚物或共聚物在内，所述单体为：丙烯酸酯、烯烃、苯乙烯、碳酸酯、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、二甲基硅氧烷和硅氧烷；所述官能团为：氨基甲酸酯和聚酯；或它们的组合。

[0034] 示例性的非氟化的可熔融加工的聚合物材料包括（例如）有机硅树脂；环氧树脂；丙烯酸酯共聚物；乙酸酯共聚物；聚丙烯腈；聚异丁烯；热塑性聚酯；聚丁二烯；酰胺的共聚物；酰亚胺的共聚物；聚氯乙烯；聚醚砜；对苯二酸酯共聚物；乙基纤维素；聚甲醛；聚（甲基丙烯酸甲酯）；聚（甲基丙烯酸甲酯）的共聚物；聚丙烯；丙烯的共聚物；聚苯乙烯，其包括（例如）间规立构聚苯乙烯、全同立构聚苯乙烯、无规聚苯乙烯或它们的组合；苯乙烯的共聚物，如（例如）丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物（ASA）；聚偏二氯乙烯；聚碳酸酯；热塑性聚氨酯；乙烯的共聚物；环烯烃共聚物；以及它们的组合。

[0035] 示例性的非氟化聚合物材料包括如下的那些：由 Ineos Acrylics, Inc. (Wilmington, DE) 以商品名“CP71”和“CP80”出售的聚（甲基丙烯酸甲酯）；由 Ineos Acrylics, Inc. 以商品名“PERSPEX CP63”出售的聚（甲基丙烯酸甲酯）的共聚物（由 75 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 25 重量%的丙烯酸乙酯制成），和由甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯制成的共聚物；聚丙烯，包括无规聚丙烯和全同立构聚丙烯；由 Mitsui Chemicals America Inc. (Rye Brook, NY) 以商品名“ADMER”（由聚丙烯和马来酸酐制成）出售，和由 Huntsman Chemical Corp. (Salt Lake City, UT) 以商品名“REXFLEX W111”（其为无规聚丙烯和全同立构聚丙烯的共聚物）出售的聚丙烯共聚物；由 Dow Chemical Co. (Midland, MI) 以商品名“STYRON”出售的聚苯乙烯；聚苯乙烯的共聚物，由 Dow Chemical Co. 以商品名“TYRIL”（其为苯乙烯和乙腈的共聚物）出售，由 Samsung (La Mirada, CA) 以商品名“STAREX”（其为丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物）出售，和得自 Lubrizol Corp. (Wickliffe, OH) 的子公司 Noveon 的苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物；由 Dow Chemical Co. 以商品名“SARAN”出售的 PVDC；由 Dow Chemical Co. 以商品名“CALIBRE”出售的聚碳酸酯；由 Lubrizol Corp. 以商品名“STATRITE X5091”出售、由 BASF Corp. (Freeport, TX) 以商品名“ELASTOLLAN”出售和可得自 Bayer MaterialScience（德国 AG, Leverkusen）的热塑性聚氨酯；由 Dow Chemical Co. 以商品名“ENGAGE 8200”（其为乙烯和辛烯的共聚物）出售，由 E. I. du Pont de Nemours and Co. 以商品名“DUPONT ELVAX”（其为乙烯和乙酸乙烯

酯的共聚物)出售,由 E. I. du Pont de Nemours and Co. 以商品名“DUPONT ELVALOY”(其为乙烯和包括丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯(EBA、EEA 和 EMA)在内的丙烯酸酯的共聚物)出售,和由 E. I. du Pont de Nemours and Co. 以商品名“DUPONT BYNEL”(其为乙烯共聚物)出售的聚乙烯共聚物;由 Topas Advanced Polymers(Florence, KY)以商品名“TOPAS COC”(其为乙烯和降冰片烯的共聚物)出售的环烯烃共聚物;或它们的组合。

[0036] 再参见图 1B,第二光学层 162 与第一光学层 160 以重复次序设置。如图 1B 中所示,可以将层对(例如,其中第一光学层 160 为 A 而第二光学层 162 为 B)布置成交替的层对(例如,ABABAB...)。在其他实施例中,可以将层对与中间层如(例如)第三光学层 C 一起布置(例如,ABCABC...),或者以非交替的方式布置(例如,ABABABCAB...、ABABACABDAB...、ABABBAABAB...等)。通常,将层对布置成交替的层对。

[0037] 在一个实施例中,每个第一光学层包含可熔融加工的共聚物,其包含四氟乙烯的互聚单体;并且各个第二光学层包含非氟化聚合物材料,其选自聚(甲基丙烯酸甲酯);聚(甲基丙烯酸甲酯)的共聚物;聚丙烯;丙烯的共聚物;聚苯乙烯;苯乙烯的共聚物;聚偏二氯乙烯;聚碳酸酯;热塑性聚氨酯;乙烯的共聚物;环烯烃共聚物;以及它们的组合。另外,可熔融加工的共聚物不是氟化乙烯-丙烯共聚物或全氟烷氧基树脂,其中氟化乙烯-丙烯共聚物(即 FEP)根据 ASTM D 2116-07“FEP-碳氟化合物模铸和挤出材料的标准规范”来定义,并且折射率=1.34,而全氟烷氧基树脂(即 PFA)根据 ASTM D 3307-08“全氟烷氧基(PFA)-氟碳树脂模铸和挤出材料的标准规范”来定义,并且折射率=1.35。然而,本发明还设想到处于 ASTM D 2116-07 和 ASTM D 3307-08 之外的包含四氟乙烯以及六氟乙烯和/或乙烯基醚的聚合物材料。有关更多细节,参见伴随提交的美国临时申请 No. 61/141572(代理人案卷号 No. 64819US002),该临时申请以引用的方式并入本文中。

[0038] 在另一个实施例中,每个第一光学层和各个第二光学层包含含氟聚合物材料。有关更多细节,参见随附提交的美国临时申请 No. 61/141591(代理人案卷号 No. 64817US002),该临时申请以引用的方式并入本文中。

[0039] 本发明的示例性层对包括(例如)聚(甲基丙烯酸甲酯)与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚(甲基丙烯酸甲酯)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚碳酸酯与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚碳酸酯与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚碳酸酯与(乙烯和四氟乙烯的共聚物)层对;聚丙烯的共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚丙烯与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚苯乙烯与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对,其包括间规立构聚苯乙烯和(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚苯乙烯的共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚苯乙烯的共聚物与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;聚乙烯的共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;聚乙烯的共聚物与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;(丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物)与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;环烯烃共聚物与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;环烯烃共聚物与(六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物)层对;热塑性聚氨酯与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;偏二氟乙烯的均聚物与(四氟乙烯、六氟

丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(乙烯和三氟氯乙烯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;(四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯的共聚物)与(乙烯和四氟乙烯的共聚物)层对;(四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯的共聚物)与四氟乙烯和降冰片烯的共聚物层对;(乙烯和四氟乙烯的共聚物)与(四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物)层对;或它们的组合。

[0040] 通过对第一光学层和第二光学层的适当选择,可将光学叠堆 140 设计成能反射或透射所需带宽的光。根据以上讨论,应当理解第二光学层的选择不仅取决于多层光学膜的预期应用,而且还取决于对第一光学层的选择以及处理条件。

[0041] 当光穿过光学叠堆 140 时,光或光的一些部分将被透射通过光学层、被光学层吸收或在光学层之间的界面处反射。

[0042] 透射通过光学层的光与吸光度、厚度和反射有关。透射(T)与吸光度(A)有关,其中 $A = -\log T$, 并且 $\% A + \% T + \% \text{反射} = 100\%$ 。反射是在光学层之间的每个界面处产生的。再参考图 1B,第一光学层 160 和第二光学层 162 分别具有各自不同的折射率 n_1 和 n_2 。光可以在相邻光学层的界面处反射,例如,在第一光学层 160a 和第二光学层 162a 之间的界面处;和/或在第二光学层 162a 和第一光学层 160b 之间的界面处反射。在相邻光学层的界面处不反射的光通常穿过连续的层并且在某随后的光学层中被吸收,在某随后的界面处反射或者完全透射通过光学叠堆 140。通常,将给定层对的光学层选择成使得对于需要反射的那些光波长是基本透明的。在层对界面处不反射的光穿过至下一层对界面,在此处一部分的光被反射而未反射的光继续前进,以此类推。这样,具有多个光学层(例如,超过 50 个、超过 100 个、超过 1000 个或者甚至超过 2000 个光学层)的光学层叠堆能够产生高度的反射。

[0043] 通常,相邻光学层的界面的反射性与反射波长下第一光学层和第二光学层上的折射率差值的平方成正比。层对之间的折射率的绝对差值($|n_1 - n_2|$)通常为 0.1 或更大。第一光学层和第二光学层之间较高的折射率差值是所期望的,这是因为可以产生更多的光学本领(optical power)(例如,反射),因此能够获得更多反射带宽。然而,在本发明中,取决于所选择的层对,层对之间的绝对差值可以小于 0.20、小于 0.15、小于 0.10、小于 0.05 或者甚至小于 0.03。例如,PMMA 和 DYNEON HTE 1705X 的绝对折射率差值为 0.12。

[0044] 通过选择适当的层对、层厚度和/或层对数,可以将光学叠堆设计成能透射或反射所需的波长。每个层的厚度均可以通过改变反射量或变动反射波长范围来影响光学叠堆的性能。通常,光学层的平均单个层厚度为所关注波长的约四分之一,而层对厚度为所关注波长的约一半。光学层各自可以是四分之一波长厚,或者光学层可以具有不同的光学厚度,只要层对的光学厚度之和为波长的一半(或其倍数)。例如,为了反射 400 纳米(nm)的光,平均单个层厚度将为约 100nm,而平均层对厚度将为约 200nm。相似地,为了反射 800nm 的光,平均单个层厚度将为约 200nm,而平均层对厚度将为约 400nm。第一光学层 160 和第二光学层 162 可以具有相同的厚度。作为另外一种选择,光学叠堆可以包含具有不同厚度的光学层以增加反射波长范围。具有不止两个层对的光学叠堆可以包含具有不同光学厚度的光学层以提供在一定波长范围的反射。例如,光学叠堆可以包含被单独调节以实现具有特定波长的垂直入射光的最佳反射的层对,或者可以包含层对厚度的梯度以反射更大带宽

的光。特定层对的垂直反射主要取决于各个层的光学厚度,其中光学厚度被定义为层的真实厚度与其折射率的乘积。从光学层叠堆反射的光的强度是它的层对数和每个层对中光学层的折射率差值的函数。 $n_1 d_1 / (n_1 d_1 + n_2 d_2)$ 的比(通常被称为“f-比”)与给定层对在指定波长处的反射率相关。在 f-比中, n_1 和 n_2 是层对中的第一和第二光学层在指定波长下各自的折射率,而 d_1 和 d_2 是层对中的第一和第二光学层各自的厚度。通过对折射率、光学层厚度以及 f-比的适当选择,可以对第一级反射的强度进行一定程度的控制。例如,使用约 0.05 至 0.3nm 之间的层光学厚度可以获得紫光(400 纳米(nm) 波长)至红光(700nm 波长)的第一级可见光反射。通常, f-比偏差 0.5 会导致更低程度的反射。

[0045] 可以使用公式 $\lambda / 2 = n_1 d_1 + n_2 d_2$ 来调节光学层以反射在垂直入射角处的波长为 λ 的光。在其他角度处,层对的光学厚度取决于穿过各组成光学层所经历的距离(其大于层的厚度)以及光学层的三个光轴中至少两个的折射率。光学层各自可以是四分之一波长厚,或者光学层可以具有不同的光学厚度,只要光学厚度之和为波长的一半(或其倍数)。具有不止两个层对的光学叠堆可以包含具有不同光学厚度的光学层以提供在一定波长范围的反射。例如,光学叠堆可以包含被单独调节以实现具有特定波长的垂直入射光的最佳反射的层对,或者可以包含层对厚度的梯度以反射较大带宽的光。

[0046] 典型的方法是全部或大部分使用四分之一波长的膜叠堆。在这种情况下,控制光谱需要控制膜叠堆内的层厚分布。如果这些层为聚合物层,则由于和无机膜相比聚合物膜可达到的折射率差值相对较小,因此宽带光谱(例如,在空气中在较大的角度范围内反射可见光所需要的光谱)仍需要大量的层。结合用显微镜技术所获得的层分布信息,使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)中所教导的轴向杆设备,可以调节这些光学叠堆的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0047] 用于为多层光学膜提供受控光谱的理想技术包括:

[0048] 1) 如美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人)中所教导的,使用轴向杆加热器控制共挤出聚合物层的层厚度值。

[0049] 2) 通过使用层厚度测量工具,例如(如)原子力显微镜、透射型电镜或扫描电镜,在制备期间适时地反馈层厚度分布。

[0050] 3) 光学建模以生成所需层厚度分布。

[0051] 4) 基于所测的层分布与所需的层分布之间的差值进行重复轴向杆调节。

[0052] 层厚度分布控制的基本过程涉及根据目标层厚度分布和所测的层厚度分布的差异来调整轴向杆区功率设置。为调节给定的输入块(feedblock)区域中的层厚度值所需的轴向杆功率增值,可首先以该加热器区域中产生的所述层的每纳米所得厚度变化对应的热输入瓦特数来进行校准。使用针对 275 个层的 24 个轴向杆区可以实现光谱的精密控制。一旦经过校准,就可以在给定目标分布和所测的分布的情况下计算所需的功率调整。可以重复该程序直到两种分布一致。

[0053] 例如,可以将光学叠堆的层厚度分布(层厚度值)调节为大致线性的分布,其中第一(最薄)光学层被调节为对 340nm 光具有约四分之一波长的光学厚度(折射率乘以物理厚度)并向最厚层推进,所述最厚层被调节为对 420nm 光具有约四分之一波长厚的光学厚度。

[0054] 增加光学叠堆中的光学层数还可以提供更多的光学本领。例如,如果层对之间的

折射率较小,那么光学叠堆可能达不到所需的反射,然而通过增加层对数就可以实现足够的反射。在本发明的一个实施例中,光学叠堆包含至少 2 个第一光学层和至少 2 个第二光学层、至少 5 个第一光学层和至少 5 个第二光学层、至少 50 个第一光学层和至少 50 个第二光学层、至少 200 个第一光学层和至少 200 个第二光学层、至少 500 个第一光学层和至少 500 个第二光学层或者甚至至少 1000 个第一光学层和至少 1000 个第二光学层。

[0055] 光学层的双折射率(例如,由拉伸造成)是提高层对中光学层的折射率差值的另一种有效的方法。根据(例如)光学层数、 f -比和折射率,包含以两个相互垂直的面内轴取向的层对的光学叠堆能够反射极高百分比的入射光,从而是高效的反射器。

[0056] 如上所提到的,可以设计本发明的光学叠堆以反射或透射至少所关注的特定带宽(即波长范围)。在一个实施例中,本发明的光学叠堆透射以下中的至少一种:约 400–700nm 之间、约 380–780nm 之间或者甚至约 350–800nm 之间的波长的至少一部分;大于约 700nm、大于约 780nm 或者甚至大于约 800nm 的波长的至少一部分;约 700–2500nm 之间、约 800–1300nm 之间或者甚至约 800–1100nm 之间的波长的至少一部分;约 300–400nm 之间或者甚至约 250–400nm 之间的波长的至少一部分;小于约 300nm 的波长的至少一部分;或它们的组合。“至少一部分”表示不仅包含整个波长范围,而且还包含波长的一部分,如至少 2nm、10nm、25nm、50nm 或 100nm 的带宽。“透射”表示在 90 度的入射角处,至少 30%、40%、50%、60%、70%、80%、85%、90%、92% 或 95% 的所关注的波长被透射。

[0057] 在一个实施例中,本发明的光学叠堆反射以下中的至少一种:约 400–700nm 之间、约 380–780nm 之间或者甚至约 350–800nm 之间的波长的至少一部分;大于约 700nm、大于约 780nm 或者甚至大于约 800nm 的波长的至少一部分;约 700–2500nm 之间、约 800–1300nm 之间或者甚至约 800–1100nm 之间的波长的至少一部分;约 300–400nm 之间或者甚至约 250–400nm 之间的波长的至少一部分;小于约 300nm 的波长的至少一部分;或它们的组合。“反射”表示在 90 度的入射角处,至少 30%、40%、50%、60%、70%、80%、85%、90%、92% 或 95% 的所关注的波长被反射。

[0058] 可以选择层对、层数和层厚度从而使得光学叠堆反射第一带宽的光而透射第二带宽的光。例如,光学叠堆可以透射可见光波长(例如,400–700nm)而反射红外线波长(例如,700–2500nm),透射紫外线波长(例如,250–400nm)而反射红外线波长,或者透射红外线波长而反射紫外线波长。

[0059] 由于户外应用,风化也是光学叠堆和多层光学膜的一个重要特性。加速风化研究是证明制品性能合格的一种办法。一般地,使用与 ASTM G155 “在使用实验室光源的加速测试设备中暴露非金属材料的标准操作”中所述的那些类似的技术对多层光学膜进行加速风化研究。根据本发明的光学叠堆基本上对 UV 稳定。在一个实施例中,基本上对 UV 稳定在本文中指的是,可包含附加的非光学结构支持层(如表层)的光学叠堆当暴露于 ASTM G155-05a 中所述的风化循环和以反射模式操作的 D65 光源时,在颜色、雾度和透射比方面基本不改变。基本不改变指的是:与初始雾度%相比,雾度%的增加不超过 15、10、8、5、2、1.5、1 或甚至 0.5;与初始透射%相比,透射的降低不超过 15、10、8、5、2 或甚至 1.5,并且与初始 δb^* 相比,使用 CIE $L^*a^*b^*$ 色空间所获得的 δb^* (其中 b^* 是用于定量聚合物膜的黄色的参数)的增加不超过 10、8、5、2、1 或甚至 0.5。在一个实施例中,在 6000 小时风化后,光学叠堆基本上对 UV 稳定。

[0060] 除了上述的光学叠堆,可以在多层光学膜中任选地应用如图 1A 中所示那些的附加层,以改进或提高多层光学膜的物理、化学和 / 或光学特性。在下文中详细说明了可以在根据本发明的多层光学膜中任选地使用的涂层或层的非限制性列表。

[0061] 在一个实施例中,多层光学膜包含一个或多个光学层。应当理解,多层光学膜可以由单个光学叠堆组成,或者可以由多个随后结合以形成多层光学膜的光学叠堆制成。可以添加的附加光学层包括(例如)偏振器、反射镜、透明对有色膜、有色对有色膜、冷光镜或它们的组合。

[0062] 在一个实施例中,多层光学膜包含一个或多个非光学层,如(例如)一个或多个表层或一个或多个内部非光学层,如(例如)光学层组之间的保护性界面层。非光学层可以用于提供多层光学膜结构或保护其在加工过程中或加工后免遭破坏或损坏。对于一些应用,可能需要包括牺牲性保护表层,其中表层和光学叠堆之间的界面粘合力被控制,以使得使用前可以将表层从光学叠堆上剥离。

[0063] 通常,对一个或多个非光学层进行布置,使得要被光学层透射或反射的光的至少一部分也穿过这些层(即,将这些层布置在经过第一光学层和第二光学层或被第一光学层和第二光学层反射的光的路程中)。非光学层可以或可以不影响光学叠堆在所关注波长区内的反射或透射性质。一般来讲,它们不应影响光学叠堆的光学性质。

[0064] 对于非光学层,可以选择这样的材料:该材料能为多层光学膜赋予或改善诸如(例如)抗撕扯性能、抗穿刺性、韧性、耐候性和 / 或耐化学性之类的特性。当选择在(例如)抗撕裂层中使用的材料时,应考虑多种因素,如断裂伸长百分比、杨氏模量、抗撕强度、对内层的粘合力、所关注波长的透射百分比和吸光度、光学清晰度和雾度、耐候性和对各种气体和溶剂的渗透性。可以用作抗撕裂层的材料的例子包括:聚碳酸酯;聚碳酸酯和共聚酯的共混物;聚乙烯的共聚物;聚丙烯的共聚物;乙烯和四氟乙烯的共聚物;六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物以及聚对苯二甲酸乙二酯。

[0065] 非光学层可以为任何合适的材料,并且可以与光学叠堆中使用的材料中的一种相同。当然,重要的是,所选材料的光学特性不会太损害光学叠堆的光学特性。非光学层可以由多种聚合物形成,其包括在第一和第二光学层中使用的任何聚合物材料。在一些实施例中,选择用于非光学层的材料与选择用于第一光学层的聚合物材料和 / 或选择用于第二光学层的聚合物材料类似或相同。

[0066] 可以将任选的紫外线吸收层施加到多层光学膜以保护多层光学膜使其不受可引起劣化的紫外线辐射。太阳光,特别是 280nm 至 400nm 的紫外线辐射可以引起塑料的劣化,这进而又引起颜色变化以及光学和机械性能变差。抑制光致氧化劣化对于要求长期耐久性的户外应用而言是重要的。聚对苯二甲酸乙二醇酯对紫外线辐射的吸收(例如,从 360nm 左右开始)在低于 320nm 时显著增加,而在低于 300nm 处非常明显。聚萘二甲酸乙二醇酯强烈吸收 310-370nm 范围内的紫外线辐射,吸收尾部延伸至约 410nm,并且吸收最大值出现在 352nm 和 337nm 处。链断裂发生在存在氧气的情况下,并且主要光致氧化产物为一氧化碳、二氧化碳和羧酸。除了酯基团的直接光解外,还必须考虑氧化反应,其经由过氧化物自由基同样形成二氧化碳。

[0067] 紫外线吸收层包含聚合物和紫外线吸收剂。通常,聚合物是热塑性聚合物,但这不是必须的。合适的聚合物的例子包括聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二酯)、含氟聚合物、聚酰

胺、丙烯酸类树脂（例如，聚（甲基丙烯酸甲酯））、有机硅聚合物（例如，热塑性有机硅聚合物）、苯乙烯聚合物、聚烯烃、烯属共聚物（例如，以商品名 TOPAS COC 可获得的乙烯和降冰片烯的共聚物）、有机硅共聚物、氨基甲酸酯或它们的组合（例如，聚甲基丙烯酸甲酯和聚偏二氟乙烯的共混物）。

[0068] 紫外线吸收层通过吸收紫外光来防护多层光学膜。通常，紫外线吸收层可以包含任何能够长时间耐受紫外线辐射的聚合物组合物（即聚合物加上添加剂）。

[0069] 通常将多种紫外光吸收和稳定添加剂掺入到紫外线吸收层以辅助其保护多层光学膜的功能。添加剂的非限制性例子包括一种或多种选自紫外光吸收剂、受阻胺光稳定剂、抗氧化剂以及它们的组合的化合物。

[0070] UV 稳定剂（例如，紫外线吸收剂）是可以干预光致劣化的物理及化学过程的化学化合物。因此，可以通过使用含有至少一种紫外线吸收剂以有效吸收波长小于约 400nm 的光的紫外线吸收层，来防止聚合物受到紫外线辐射的光致氧化。紫外线吸收剂通常以能吸收至少 70%、通常 80%、更通常大于 90% 或者甚至大于 99% 的 180nm 至 400nm 波长范围的入射光的量包含在紫外线吸收层中。

[0071] 典型的紫外线吸收层厚度在 10 微米至 500 微米，不过还可以使用更薄和更厚的紫外线吸收层。通常，紫外线吸收剂以 2 重量%至 20 重量%的量存在于紫外线吸收层中，但是还可以使用更低和更高的量。

[0072] 一种示例性 UV 吸收化合物为苯并三唑化合物、5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑。其他示例性苯并三唑包括（例如）：2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑。其他示例性 UV 吸收化合物包括 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基苯酚和由 Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY) 以商品名“TINUVIN 1577”和“TINUVIN 900”出售的那些。另外，紫外线吸收剂可以与受阻胺光稳定剂 (HALS) 和 / 或抗氧化剂组合使用。示例性 HALS 包括由 Ciba Specialty Chemicals Corp. 以商品名“CHIMASSORB 944”和“TINUVIN 123”出售的那些。示例性抗氧化剂包括由 Ciba Specialty Chemicals Corp. 以商品名“IRGANOX 1010”和“ULTRANOX 626”出售的那些。

[0073] 除了将 UVA、HALS 和抗氧化剂加到紫外线吸收层之外，可以将 UVA、HALS 和抗氧化剂加到其他层，包括本发明的第一或第二光学层在内。

[0074] 在另一个实施例中，可以将任选的红外线吸收层应用到多层光学膜以防护多层光学膜不受红外线辐射。红外线吸收层包含聚合物和红外线吸收剂。红外线吸收层可被涂覆到多层光学膜上或者可被挤出共混到聚合物层中。示例性的 IR 吸收化合物包括：铟锡氧化物；锑锡氧化物；红外线吸收染料，如由 Epolin, Inc. (Newark, NJ) 以商品名“EPOLIGHT 4105”、“EPOLIGHT 2164”、“EPOLIGHT 3130”和“EPOLIGHT 3072”出售的那些；杂多酸类，如美国专利 No. 4, 244, 741 (Kruse) 中所述的那些；金属络合物，如美国专利 No. 3, 850, 502 (Bloom) 中所述的那些；镍络合染料，如 SDE8832，得自 H. W. Sands Corp. (Jupiter, FL)；和钨络合染料，如 SDA5484，同样得自 H. W. Sands Corp.。

[0075] 为了进一步提高多层光学膜的反射和 / 或透射性能或视觉特性, 可以将另外的添加剂加入到至少一个层中。例如, 可以用油墨、染料或颜料处理多层光学膜以改变外观或定制用于特定应用的多层光学膜。因此, 例如, 可以用油墨或其他印刷标记处理多层光学膜, 所述印刷标记如用于显示产品信息、广告、装饰或其他信息的那些。可以使用各种技术在多层光学膜上印刷, 如 (例如) 网版印刷、凸版印刷和平版印刷。还可以使用各种类型的油墨, 包括 (例如) 一种或两种组分的油墨、氧化干燥和紫外线干燥的油墨、溶解的油墨、分散的油墨和 100% 油墨系统。多层光学膜的外观还可以是彩色的, 如 (例如) 将染色层层合到多层光学膜上, 将着色涂层施加到多层光学膜的表面上, 将颜料包含在一个或多个层 (例如, 第一或第二光学层、另外的光学层或非光学层) 中或上述方式的组合。在本发明中同时设想到可见化合物和近红外化合物, 它们包括 (例如) 荧光增白剂, 如吸收紫外线并在可见光范围发荧光的化合物。

[0076] 其他可以包含在多层光学膜中的添加剂包括颗粒。例如, 可以将炭黑颗粒分散在聚合物中或涂覆到基材上以提供遮蔽。另外或者作为另外一种选择, 还可以将小颗粒的非颜料型 (non-pigmentary) 氧化锌、铟锡氧化物和氧化钛用作阻挡、反射或散射添加剂以最大程度降低紫外线辐射劣化。纳米级颗粒对可见光是透明的, 同时散射或吸收有害的紫外线辐射, 从而减少对热塑性塑料的损害。美国专利 No. 5, 504, 134 (Palmer 等人) 描述了通过使用直径在约 0.001 微米至约 0.20 微米范围内 (更通常直径在约 0.01 微米至约 0.15 微米范围内) 的金属氧化物颗粒来减弱因紫外线辐射引起的聚合物基材劣化。美国专利 No. 5, 876, 688 (Laundon) 教导了制备微粉化氧化锌的方法, 所述微粉化氧化锌足够小从而在作为紫外线阻挡剂和 / 或散射剂掺入在油漆、涂料、面漆、塑料制品和化妆品中时是透明的, 微粉化氧化锌非常适合在本发明中使用。这些可以减弱紫外线辐射的粒度在 10-100nm 范围内的细小颗粒 (例如, 氧化锌和氧化钛) 可从 Kobo Products 公司 (South Plainfield, NJ) 商购获得。

[0077] 多层光学膜可以任选地包含耐磨层。该耐磨层可以包含任何对所关注的波长透明的耐磨材料。抗刮擦涂料的例子包括: 由 Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, OH) 以商品名 “TECOFLEX” 出售的热塑性氨基甲酸酯, 其包含 5 重量% 的由 Ciba Specialty Chemicals Corp. 以商品名 “TINUVIN 405” 出售的紫外线吸收剂、2 重量% 的由 Ciba Specialty Chemicals Corp. 以商品名 “TINUVIN 123” 出售的受阻胺光稳定剂和 3 重量% 的由 Ciba Specialty Chemicals Corp. 以商品名 “TINUVIN 1577” 出售的紫外线吸收剂; 和由热固化纳米二氧化硅硅氧烷填充的聚合物组成的抗刮擦涂料, 所述聚合物由 California Hardcoating Co. (Chula Vista, CA) 以商品名 “PERMA-NEW 6000 透明硬涂层溶液 (PERMA-NEW 6000 CLEAR HARD COATING SOLUTION)” 出售。

[0078] 耐磨层可以任选地包含至少一种抗污组分。抗污组分的例子包括含氟聚合物、有机硅聚合物、二氧化钛颗粒、多面寡聚倍半硅氧烷 (例如, 如由 Hybrid Plastics of Hattiesburg, MS 以商品名 “POSS” 出售的) 或它们的组合。耐磨层还可以包含导电填料, 通常是透明的导电填料。

[0079] 本发明的多层光学膜可以任选地包含一个或多个界面膜或涂层以改变多层光学膜对于某些气体或液体的传输性。这些界面膜或涂层抑制水蒸气、有机溶剂、氧气和 / 或二氧化碳传输透过该膜。界面膜或涂层在高湿度环境中可以是特别合乎需要的, 在这种环境

中多层光学膜的组件可能由于水分渗透而发生变形。

[0080] 还可以考虑附加的任选的层,例如,防静电涂层或膜和防雾材料。

[0081] 任选的附加层可以比光学叠堆的各个光学层更厚、更薄或厚度相同。任选的附加层的厚度通常为各个光学层中的至少一个的厚度的至少四倍,典型地为至少 10 倍,并且可以为至少 100 倍或以上。可以改变附加层的厚度以制备具有特定厚度的多层光学膜。

[0082] 在多层光学膜中,可以通过共挤出法或本领域已知的任何粘合技术来施加任选的附加层,所述粘合技术包括(例如)使用粘合剂、温度、压力或上述方式的组合。如果存在,任选的粘结层有利于多层光学膜的各层之间的粘合,主要是光学叠堆和任选的附加层之间的粘合。粘结层可以有机的(例如,聚合物层)或无机的。示例性的无机粘结层包括金属氧化物,如(例如)二氧化钛、氧化铝或它们的组合。可以通过任何适合的方式提供粘结层,包括溶剂浇注和粉末涂覆技术。为了不降低多层光学膜的性能,任选的粘结层通常基本上不吸收所关注波长范围内的光。

[0083] 可以通过本领域的技术人员熟知的方法,通过诸如(例如)共挤出、层合、涂覆、气相沉积的技术或它们的组合来加工光学叠堆。在共挤出法中,将聚合物材料共挤出成幅材(web)。在共挤出法中,优选的是两种聚合物材料具有相似的流变性(例如,熔体粘度)以防止层不稳定性或不均匀性。在层合法中,将聚合物材料片层叠在一起,然后使用热、压力和/或粘合剂进行层合。在涂覆法中,将一种聚合物材料的溶液涂覆到另一种聚合物材料。在气相沉积法中,将一种聚合物材料气相沉积到另一种聚合物材料。另外,可以将功能性添加剂加到第一光学层、第二光学层和/或任选的附加层以改善加工。功能性添加剂的例子包括加工添加剂,其可以(例如)提高流动性和/或减少熔体破裂。

[0084] 参照美国专利 No. 5, 552, 927 (Wheatley 等人); No. 5, 882, 774 (Jonza 等人); No. 6, 827, 886 (Neavin 等人) 和 No. 6, 830, 713 (Hebrink 等人), 可以获得与光学叠堆和多层光学膜的材料选择以及制备有关的另外的考虑因素。

[0085] 通常,将第一和第二光学层以及任选的附加层的聚合物材料选择为具有相似流变性(例如,熔体粘度)的,从而使得它们可以在不发生流动扰动的情況下共挤出。所使用的第一和第二光学层以及任选的附加层还应具有足够的界面粘合力,从而使得多层光学膜不会分层。

[0086] 实现各个折射率之间的所需关系(并因此实现光学叠堆的光学性质)的能力受到用于制备光学叠堆的加工条件的影响。在一个实施例中,多层光学膜通常通过如下步骤进行制备:共挤出各个聚合物材料以形成多层光学膜,然后通过在所选温度下拉伸来对多层光学膜进行取向,任选地随后在所选温度下进行热定形。或者,挤出和取向步骤可同时进行。

[0087] 多层光学膜可在机器方向上被拉伸(如用长度取向机)或在宽度方向上被拉伸(用拉幅机)。选择预拉伸温度、拉伸温度、拉伸速度、拉伸比、热定型温度、热定型时间、热定型松弛和横向拉伸松弛,以获得具有所需折射率关系的多层光学膜。这些变量是彼此相关的;因此,例如,可采用相对低的拉伸速率,如果与(例如)相对低的拉伸温度相结合的话。对于普通技术人员来说,如何选择这些变量的适当组合以实现所需的多层光学膜将是显而易见的。通常,如果拉伸膜,则优选的是在一个拉伸方向上的拉伸比在 1 : 2 至 1 : 10 或 1 : 3 至 1 : 7 的范围内并且在与这一个拉伸方向垂直的方向上的拉伸比在 1 : 0.2 至

1 : 10 或者甚至 1 : 0.2 至 1 : 7 的范围内。在一些实施例中,整体拉伸比大于 3 : 1、大于 4 : 1 或甚至大于 6 : 1。

[0088] 多层光学膜通常是柔顺的材料片。为了本发明的目的,术语“适形的”是指多层光学膜在尺寸上是稳定的,但又具有柔韧特性,这种特性使得随后模铸或成形为各种形式成为可能。在一个实施例中,可以将多层光学膜热成形为用于特定的最终用途应用的各种形状或结构。

[0089] 根据本发明的多层光学膜在建筑制品中使用。在一些实施例中,可以单独使用多层光学膜,或者可以将多层膜设置在柔性无机或有机材料、织造或非织造材料、纤维网片或另一种聚合物材料(如聚合物膜)上。例子包括:玻璃纤维、PTFE 纤维、得自 E. I. du Pont de Nemours and Co. 的“KEVLAR”或金属网片。可以使用热、压力和/或粘合剂将多层光学膜粘合到柔性无机或有机材料、织造或非织造材料、纤维网片或聚合物材料。

[0090] 在一些实施例中,多层光学膜是张力构造或衬垫构造的一部分。

[0091] 在张力构造中,多层光学膜被固定到刚性框架(例如,木质、金属和/或塑料框架)。通常,使用机械紧固件(例如,夹具)将多层光学膜固定在框架中。通常,张力构造限于较小的构造,如窗、温室或较小尺寸的屋顶。

[0092] 图 2 中示出了衬垫构造的一个示例性实施例。衬垫构造 200 包含外片 202、内片 206 和任选的中间片 204。将各个片熔接、粘合或或以其他方式放置在一起,然后固定到夹架 210a 和 210b 中。外片 202、内片 206 和任选的中间片 204 限定了可充气的空间 220 和 240。

[0093] 衬垫构造可以包含一个、两个或更多个片,例如,如图 2 中所述的 3 个片,或者甚至 5 个或更多个片。再参考图 2 中的衬垫构造的示例性实施例,外片 202、内片 206 和任选的中间片 204 是由平的适形的聚合物材料片(即聚合物膜)组成的。在衬垫构造中使用的传统膜为 ETFE,但是可以将其他聚合物材料如 PVC(聚氯乙烯)和 HTE 用于适形的片。将两片或更多片聚合物材料在边缘处接合并用低压空气充气。可以对两个或更多个层充气以形成衬垫。内部压力对聚合物材料片进行预加强,从而使得衬垫构造能够经受外部负荷如风和雪。压力通常在 200-600 帕斯卡之间。在多层衬垫中,外片通常是最厚的(约 200 微米至 300 微米),这是因为它必须经受外部条件。内片可以是较薄的。可以将适形的聚合物材料片在边缘处夹到框架,而框架可以固定到其他的结构。适形的聚合物材料片可以缓冲少许的移动。应当理解多层光学膜同样适用于单个外片,外片由于内外压差而保持拉紧。

[0094] 在本发明的一个实施例中,本发明的多层光学膜为外片、内片和/或中间片中的至少一个。在本发明的另一个实施例中,将多层光学膜设置到聚合物膜片的外表面、聚合物膜片的内表面中的至少一者上;或者夹在聚合物材料片之一的内外表面之间。例如,可以将多层光学膜设置到外片 202 的外表面上、外片 202 的内表面上,或者如果外片 202 由两层 ETFE 组成的话,则可以将多层光学膜夹在构成外片 202 的两层 ETFE 之间。衬垫构造可以包含附加组件,如 WO 专利公开 2007/096781(Temme 等人)中所公开的用于减少噪声的流体。

[0095] 当多层光学膜附接到支持结构(例如,衬垫构造、张力构造或柔性无机或有机材料、织造或非织造纤维网片)上时,在一个实施例中,支持结构中的多层光学膜具有小于 2.5GPa(千兆帕斯卡)、小于 2GPa、小于 1.5GPa 或者甚至小于 1GPa 的弯曲模量。

[0096] 在一个实施例中,可以在建筑应用中使用多层光学膜,如(例如)屋顶覆盖物、部

分屋顶覆盖物、建筑物立面覆盖物、圆屋顶覆盖物（例如，加压构造）、用于分隔目的的墙、外层（例如，在建筑物侧面和屋顶上所使用的）、窗、门、天窗、中庭或上述应用的组合。可以设计在建筑应用中使用的多层光学膜以透射可见光但反射红外线波长，从而获得会降低建筑物中的热负荷的透明覆盖物。在另一个实施例中，可以设计在温室应用中使用的多层光学膜以透射紫外线波长，从而获得植物的最大生长。

[0097] 本发明的多层光学膜可以提供优点，其包括：与由不包含含氟聚合物光学层的光学叠堆制成的多层光学膜相比，具有不燃性或低易燃性、改善的透明性、改善的耐腐蚀性、改善的广播信号的接收和 / 或改善的风化能力。

[0098] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例，但是这些实例中所提及的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非另有规定或者显而易见，否则所有的材料均可商购获得或者是本领域技术人员已知的。

[0099] 实例

[0100] 以下具体但非限制性的实例将用来阐明本发明。除非另外指明，否则实例中所有的份数、百分比、比率等均按重量计。

[0101] 实例 1-12：如下所述制备了多种氟化聚合物材料的浇铸膜。以速率 X 将氟化聚合物材料递送到以螺杆速度 Y 运行的单螺杆挤出机中。在合适的温度下将挤出物挤出并且将其以辊速 Z 浇注到三辊叠堆上并旋绕。用测微规测得每个膜的厚度为 500 微米 (μm) 厚。在下表 1 中示出了每个受试样品的实例、递送速率（千克 / 小时 (kg/hr)）、螺杆速度（转 / 分钟 (rpm)）和辊速（米 / 分钟 (m/min)）。所有氟化聚合物材料均得自 Dyneon LLC. (Oakdale, MN.)。用分光光度计 (LAMBDA 950 UV/VIS/NIR, 得自 PerkinElmer, Inc. (Waltham, MA)) 测量每个浇铸膜。

[0102] 表 1

[0103]

实例	DYNEON 氟化聚合物材料	递送速率 X	螺杆速度 Y	辊速 Z
1	ET 6235	2.9kg/hr	20rpm	0.20m/min
2	ETFE 6218X	2.9kg/hr	20rpm	0.20m/min
3	HTE 1705	4.6kg/hr	26rpm	0.32m/min
4	HTE 1510	4.5kg/hr	24rpm	0.30m/min
5	THV 220	3.9kg/hr	18rpm	0.24m/min
6	THV 500	4.8kg/hr	24rpm	0.30m/min
7	THV 415G	5.4kg/hr	25rpm	0.33m/min
8	THVP 2030GX	4.1kg/hr	22rpm	0.25m/min
9	PFA 6502T	3.5kg/hr	30rpm	0.20m/min

10	FEP 6303	3. 3kg/hr	25rpm	0. 20m/min
11	PVDF 1010/0001	4. 2kg/hr	22rpm	0. 27m/min
12	PVDF1008/0001	4. 2kg/hr	22rpm	0. 27m/min

[0104] 表 2(如下) 记录了表 1 中每种氟化聚合物材料在所选波长下的透射%。

[0105]

表 2

实例	透射%									
	250nm	300nm	350nm	450nm	550nm	650nm	750nm	850nm	950nm	
1	33.2	52.9	64.0	73.5	80.1	84.3	87.1	89.1	90.7	
2	39.3	57.1	65.8	74.2	80.4	84.5	87.2	89.1	90.6	
3	54.1	65.5	71.1	80.3	85.7	88.8	90.8	92.1	93.1	
4	51.8	53.3	72.0	82.5	87.7	90.7	92.2	93.2	94.0	
5	85.0	89.3	92.2	94.2	94.8	95.0	95.1	95.2	95.3	
6	90.1	88.6	89.6	92.4	93.9	94.6	95.0	95.2	95.4	
7	89.7	90.6	92.3	94.3	94.9	95.3	95.3	95.4	95.6	
8	90.9	93.2	94.3	95.1	95.3	95.4	95.4	95.3	95.7	
9	85.4	80.1	82.0	87.8	91.1	93.0	93.9	94.5	95.0	
10	90.8	84.2	84.0	88.3	91.1	92.8	93.7	94.4	95.0	
11	72.0	77.2	83.4	86.4	87.8	88.7	89.2	89.7	90.5	
12	77.8	79.3	83.5	86.1	87.6	88.7	89.2	89.8	90.5	

[0106] 实例 13 :通过在一个操作中挤出浇铸料片并且随后在实验室用膜拉伸设备中拉伸膜来制备含有 61 层的共挤出膜。将由一个挤出机以 10 磅 / 小时的速率递送的聚 (甲基丙烯酸甲酯) (由 Arkema Inc. (法国 Colombes Cedex) 以商品名 “ALTUGLAS V 044” 出售) 、由另一个挤出机以 17 磅 / 小时的速率递送的四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共

聚物（由 Dyneon, LLC. 以商品名“DYNEON THVP 2030G X”出售）和由第三挤出机以 10 磅 / 小时的速率递送的用于表层的聚（甲基丙烯酸甲酯）通过多层聚合物熔体歧管共挤出，以产生具有聚（甲基丙烯酸甲酯）表层的 61 层的多层熔体流。将这个多层共挤出的熔体流以 4.0 米 / 分钟 (m/min) 浇铸到冷却辊上，从而产生 10 密耳（约 0.25 毫米 (mm)）厚和 6.5 英寸（约 16.5 厘米 (cm)）宽的多层浇铸料片。

[0107] 使用实验室用拉伸设备拉伸多层浇铸料片，该设备使用缩放仪夹持正方形料片部分并且以均匀的速度同时在两个方向上拉伸料片。将 4 英寸（约 10cm）的正方形多层浇铸料片置于拉伸框架中并在 140℃烘箱中加热 55 秒。然后，以 25% / 秒（基于初始尺寸）拉伸多层浇铸料片直至将料片拉伸至初始尺寸的约 3×3 倍。拉伸后，立即将多层光学膜从拉伸设备中取出并在室温下冷却。发现多层光学膜具有 1 密耳（25 μm）的。用测微规测量多层光学膜，发现其在膜中心具有 25 μm 的厚度而在膜边缘具有 31 μm 的厚度。用 LAMBDA 950UV/VIS/NIR 分光光度计测量了多层光学膜，在图 3 中示出了各种波长下的反射百分比。在图 3 中，光谱 300 是在膜中心采集的反射光谱，而光谱 320 是在膜边缘采集的反射光谱。如图 3 中所示，反射光谱可以根据多层光学膜的厚度发生改变。

[0108] 实例 14：通过在一个操作中挤出浇铸料片并且随后在实验室用膜拉伸设备中拉伸膜来制备含有 61 层的共挤出膜。使由一个挤出机以 14 磅 / 小时的速率递送的聚丙烯共聚物（由 Total Petrochemicals, Inc. (Houston, TX) 以商品名“TOTAL POLYPROPYLENE 8650”出售）、由另一个挤出机以 15 磅 / 小时的速率递送的 DYNEON THVP 2030G X 和由第三挤出机以 10 磅 / 小时的速率递送的用于表层的聚丙烯共聚物通过多层聚合物熔体歧管共挤出，以产生具有聚丙烯共聚物表层的 61 层的多层熔体流。将这个多层共挤出的熔体流以 2.2m/min 浇注到冷却辊上，从而产生 20 密耳（约 0.51mm）厚和 7.25 英寸（约 18.5cm）宽的多层浇铸料片。

[0109] 使用实验室用拉伸设备拉伸多层浇铸料片，该设备使用缩放仪夹持正方形料片部分并且以均匀的速度同时在两个方向上拉伸料片。将 4 英寸（约 10cm）的正方形多层浇铸料片置于拉伸框架中并在 145℃烘箱中加热 45 秒。然后，以 50% / 秒（基于初始尺寸）拉伸多层浇铸料片直至将料片拉伸至初始尺寸的约 5×5 倍。拉伸后，立即将多层光学膜从拉伸设备中取出并在室温下冷却。用测微规测量多层光学膜，发现其在中心具有约 19 μm 的厚度而在边缘具有约 17 μm 的厚度。用 LAMBDA 950UV/VIS/NIR 分光光度计测量了多层光学膜，在图 4 中示出了各种波长下的反射百分比。在图 4 中，光谱 370 是在膜中心采集的反射光谱，而光谱 350 是在膜边缘采集的反射光谱。如图 4 中所示，反射光谱可以根据多层光学膜的厚度发生改变。

[0110] 实例 15：通过在一个操作中挤出浇铸料片并且随后在实验室用膜拉伸设备中将膜定向来制备含有 151 层的共挤出膜。将由一个挤出机以 10 磅 / 小时的速率递送的聚偏二氟乙烯 (PVDF, 由 Dyneon LLC. 以商品名“DYNEON PVDF 1008”出售)（其中 10% 的 PVDF 流进入两个外部保护性界面层，每个界面层均为高折射率光学层厚度的约 10 倍）、由另一个挤出机以 11 磅 / 小时的速率递送的四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物（由 Dyneon, LLC. 以商品名“DYNEON THVP 2030G X”出售）和由第三挤出机以 10 磅 / 小时的速率递送的用于表层的 PVDF 通过多层聚合物熔体歧管共挤出，以产生具有 PVDF 界面层和表层的 151 层的多层熔体流。将这个多层共挤出的熔体流以 0.95 米 / 分钟 (m/min) 浇注到冷却辊

上,从而产生 29 密耳(约 0.74mm)厚和 6.5 英寸(约 16.5cm)宽的多层浇铸料片。在第二种尝试中,将这个多层共挤出的熔体流以 3.1m/min 浇注到冷却辊上,从而产生 9 密耳(约 0.23mm)厚和 5.75 英寸(约 14.5cm)宽的多层浇铸料片。

[0111] 使用实验室用拉伸设备拉伸多层浇铸料片,该设备使用缩放仪夹持正方形料片部分并以均匀的速度同时在两个方向上拉伸料片。将 4 英寸(约 10cm)的正方形的 29 密耳的多层浇铸料片置于拉伸框架中并在烘箱中加热至 165℃保持 90 秒。然后,以 50%/秒(基于初始尺寸)拉伸多层浇铸料片直至将料片拉伸至初始尺寸的约 4×4 倍。拉伸后,立即将多层光学膜从拉伸设备中取出并在室温下冷却。在第二种尝试中,将 4 英寸(约 10cm)的正方形的 9 密耳的多层浇铸料片置于拉伸框架中并在烘箱中加热至 165℃保持 30 秒。然后,以 25%/秒(基于初始尺寸)拉伸多层浇铸料片直至将料片拉伸至初始尺寸的约 4×4 倍。拉伸后,立即将多层光学膜从拉伸设备中取出并在室温下冷却。

[0112] 实例 16:按照实例 15 中的相同程序,用 ALTUGLAS V 044(PMMA)及六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物(由 Dyneon, LLC. 以商品名“DYNEON HTE 1510X”出售)构造了具有 PMMA 界面层和表层的多层浇铸料片。将这个多层共挤出的熔体流以 0.75m/min 浇注到冷却辊上,从而产生 56 密耳(约 1.42mm)厚和 7.5 英寸(约 19cm)宽的多层浇铸料片。

[0113] 实例 17:按照实例 15 中的相同程序,通过在一个操作中挤出浇铸料片并且随后在实验室用膜拉伸设备中将膜定向来制备含有 151 层的共挤出膜。将由一个挤出机以 10 磅/小时的速率递送的 ALTUGLAS V 044(PMMA)、由另一个挤出机以 17 磅/小时的速率递送的四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯的共聚物(由 Dyneon, LLC. 以商品名“THV 500”出售)和由另一个挤出机以 10 磅/小时的速率递送的用于表层的 PMMA 通过多层聚合物熔体歧管共挤出,以产生具有 PMMA 界面层和表层的 151 层的多层熔体流。将这个多层共挤出的熔体流以 4.6m/min 浇注到冷却辊上,从而产生 9 密耳(约 0.23mm)厚和 6 英寸(约 15cm)宽的多层浇铸料片。

[0114] 使用实验室用拉伸设备拉伸多层浇铸料片。将 4 英寸(约 10cm)的正方形多层浇铸料片置于拉伸框架中并在 140℃烘箱中加热 55 秒。然后,以 25%/秒(基于初始尺寸)拉伸多层浇铸料片直至将料片拉伸至初始尺寸的约 2.5×2.5 倍。拉伸后,立即将多层光学膜从拉伸设备中取出并在室温下冷却。使用测微规,发现多层光学膜具有约 31 μm 的厚度。

[0115] 实例 18:按照实例 17 中的相同程序,用聚对苯二甲酸乙二酯(PET,由 Eastman Chemical of Kingsport(TN)以商品名“EASTAPAK 7452”出售)以及乙烯和四氟乙烯的共聚物(由 Dyneon, LLC. 以商品名“DYNEON ET 6218X”出售)构造了具有 PET 界面层和表层的多层浇铸料片。将这个多层共挤出的熔体流以 4.5m/min 浇注到冷却辊上,从而产生 9 密耳(约 0.23mm)厚和 6 英寸(约 15.5cm)宽的多层浇铸料片。

[0116] 实例 19:按照实例 17 中的相同程序,用 ALTUGLAS V 044(PMMA)和聚偏二氟乙烯(由 Dyneon, LLC. 以商品名“DYNEON PVDF 1008/0001”出售)构造了具有 PMMA 界面层和表层的多层浇铸料片。将这个多层共挤出的熔体流以 1.5m/min 浇注到冷却辊上,从而产生 29 密耳(约 0.74mm)厚和 7 英寸(约 18cm)宽的多层浇铸料片。

[0117] 实例 20:按照实例 17 中的相同程序,用 ALTUGLAS V 044(PMMA)和 DYNEON PVDF 11008/0001 构造了具有 PMMA 界面层和表层的多层浇铸料片。将这个多层共挤出的熔体流以 1.4m/min 浇注到冷却辊上,从而产生 29 密耳(约 0.74mm)厚和 7 英寸(约 18cm)宽的

多层浇铸料片。

[0118] 实例 21 :按照实例 17 中的相同程序,用 ALTUGLAS V 044 (PMMA) 以及六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的共聚物 (由 Dyneon, LLC. 以商品名 “DYNEON HTE 1705X” 出售) 构造了具有 PMMA 界面层和表层的多层浇铸料片。将这个多层共挤出的熔体流浇注到 1.5m/min 的冷却辊上,从而产生 29 密耳 (约 0.74mm) 厚和 7 英寸 (约 17.5cm) 宽的多层浇铸料片。比较例 A :用由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET,由 Eastman Chemical of Kingsport (TN) 以商品名 “EASTAPAK 7452” 出售) 制成的第一光学层和由聚 (甲基丙烯酸甲酯) 共聚物 (由 Ineos Acrylics, Inc. 以商品名 “PERSPEX CP63” 出售,它是 75 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 25 重量%的丙烯酸乙酯的共聚物) 制成的第二光学层来制备紫外线反射多层光学膜。将 PET 和聚 (甲基丙烯酸甲酯) 共聚物通过多层聚合物熔体歧管共挤出以形成 223 个光学层的叠堆。将层厚度分布 (层厚度值) 调节为大致线性的分布,其中第一 (最薄) 光学层被调节为对 340nm 光具有约四分之一波长的光学厚度 (折射率乘以物理厚度) 并向最厚层推进,所述最厚层被调节为对 420nm 光具有约四分之一波长厚的光学厚度。结合使用显微镜技术所获得的层分布信息,使用美国专利 No. 6, 783, 349 (Neavin 等人) 中所教导的轴向杆设备,可以调节此类膜的层厚度分布以提供改善的光谱特征。

[0119] 除了这些光学层之外, PET 的非光学保护表层 (各 101 微米厚) 被共挤出在光学叠堆任一侧上。将这个多层共挤出的熔体流以 22m/min 浇注到冷却辊上,从而产生大约 1400 μ m (15 密耳) 厚的多层浇铸料片。然后,将多层浇铸料片在 95°C 拉幅烘箱中加热约 10 秒,然后将其双轴取向至 3.3 $\times$ 3.5 的拉伸比。将取向的多层膜在 225°C 再加热 10 秒钟以提高 PET 层的结晶度。用 LAMBDA 950UV/VIS/NIR 分光光度计测量比较例 A,测得在 340-420nm 的带宽上具有 97.8% 的平均反射率。比较例 A 具有 0.9 密耳 (约 22.9 μ m) 的平均厚度。

[0120] 风化测试 :将来自上述实例 13 的三个多层光学膜片切成 3 英寸 $\times$ 3 英寸 (约 7.6cm $\times$ 7.6cm) 大小的片,并将来自比较例 A 的三个多层光学膜片切成 3 英寸 $\times$ 3 英寸 (约 7.6cm $\times$ 7.6cm) 大小的片。使用通过 LAMBDA 950UV/VIS/IR 分光光度计进行的 CIE 颜色测定测量了每个片上的颜色,并且根据 ASTM E308 “使用 CIE 系统计算物体颜色的标准操作” 从 400-800nm 的透射光谱计算 b^* 。使用雾度计 (HazeGuard, BYK-Gardner Columbia, MD) 测量每个片的雾度。使用 LAMBDA 950UV/VIS/IR 分光光度计测量 300-2500nm 之间的通过每个片的透射。然后,将实例 13 的样品 (Ex 13) 和比较例 A 的样品 (Ex A) 放置到加速风化室中并使用与 ASTM G-155 中所述那些类似的技术进行循环。将样品放置在加速风化室中。在各个时间点,取出样品并测量每个样品的颜色、雾度和透射,测试后将样品放回到加速风化室中。下表 3 中示出了平均结果。

[0121] 表 3

[0122]

时间 (小时)	%雾度		%透射		颜色(Δb*)	
	实例 13	比较例 A	实例 13	比较例 A	实例 13	比较例 A
0	0.30	0.5	92.2	89.5	1.5	0.5
1000	0.31	13.4	90.9	86.7	1.5	0.5
2000	0.41	20.8	90.5	82.3	1.5	2.1
3000	0.44	36.7	90.5	65.7	1.6	6.7
4000	0.45	49.1	90.6	60.3	1.5	12.8
5000	0.45	67.8	90.5	45.9	1.5	22.1
6000	0.44	79.5	90.6	24.5	1.5	27.0

[0123] 比较例 B: 包含乙烯和四氟乙烯的共聚物 (由 Dyneon, LLC. 以商品名 “DYNEON ET 6235” 出售) 的挤出膜。

[0124] 撕裂测试: 根据关于具有切口的梯形样品的 DIN 53363, 对实例 13-18 和比较例 A 和 B 进行撕裂扩大性测试。将每个样品以 100mm/min 的测试速度垂直于切口拉伸直至将样品完全撕开, 记录撕裂扩大性强度。撕裂扩大性强度 (N/mm) 是所达到的最大作用力除以样品厚度所得的商。对每个样品进行重复测试。在表 4 中示出了结果。在表 4 中记录了每个样品的重复次数, 其列在平均撕裂扩大性强度后的括号中。

[0125] 表 4

[0126]

实例	平均撕裂扩大性强度 (N/mm)
13	21 (4)
14	33 (4)
15	278 (5)
17	525 (2)
18	1247 (4)
比较例 A- 机器方向	155 (5)
比较例 A- 横向	150 (5)
比较例 B- 机器方向	510 (5)
比较例 B- 横向	670 (5)

[0127] 对本领域内的技术人员来说显而易见的是, 可以在不脱离本发明的范围和精神的前提下对本发明进行可预见的修改和更改。本发明不应受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而示出的实施例。

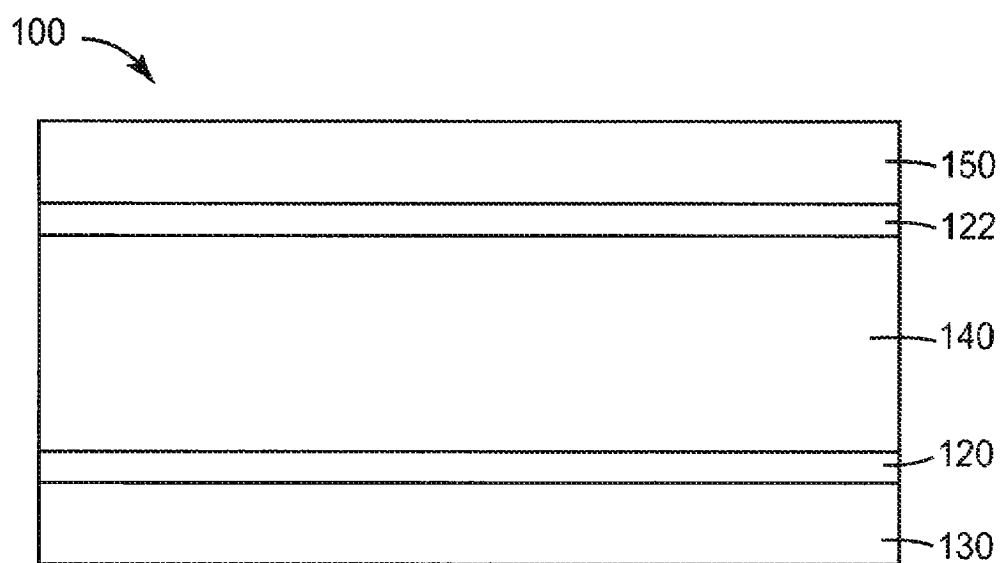


图 1A

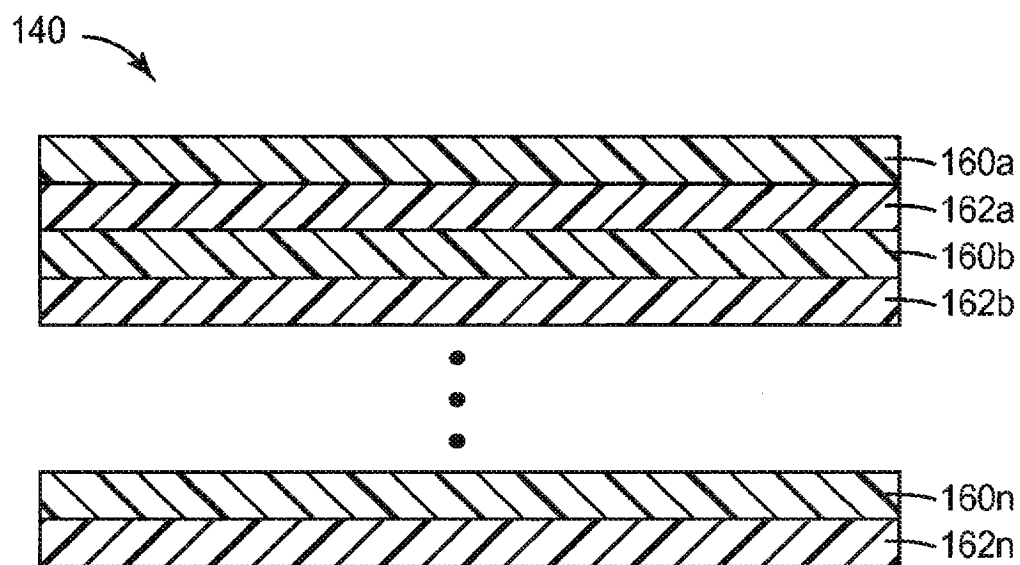


图 1B

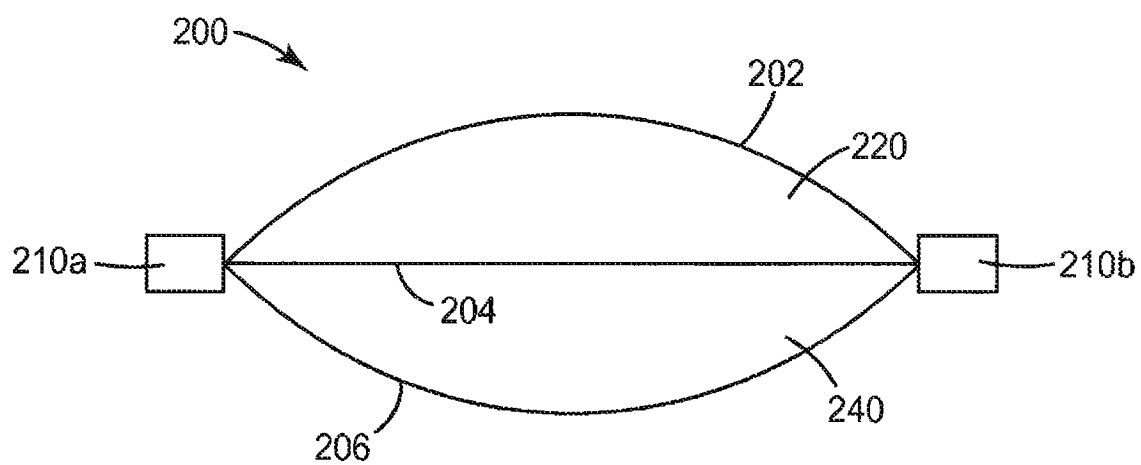


图 2

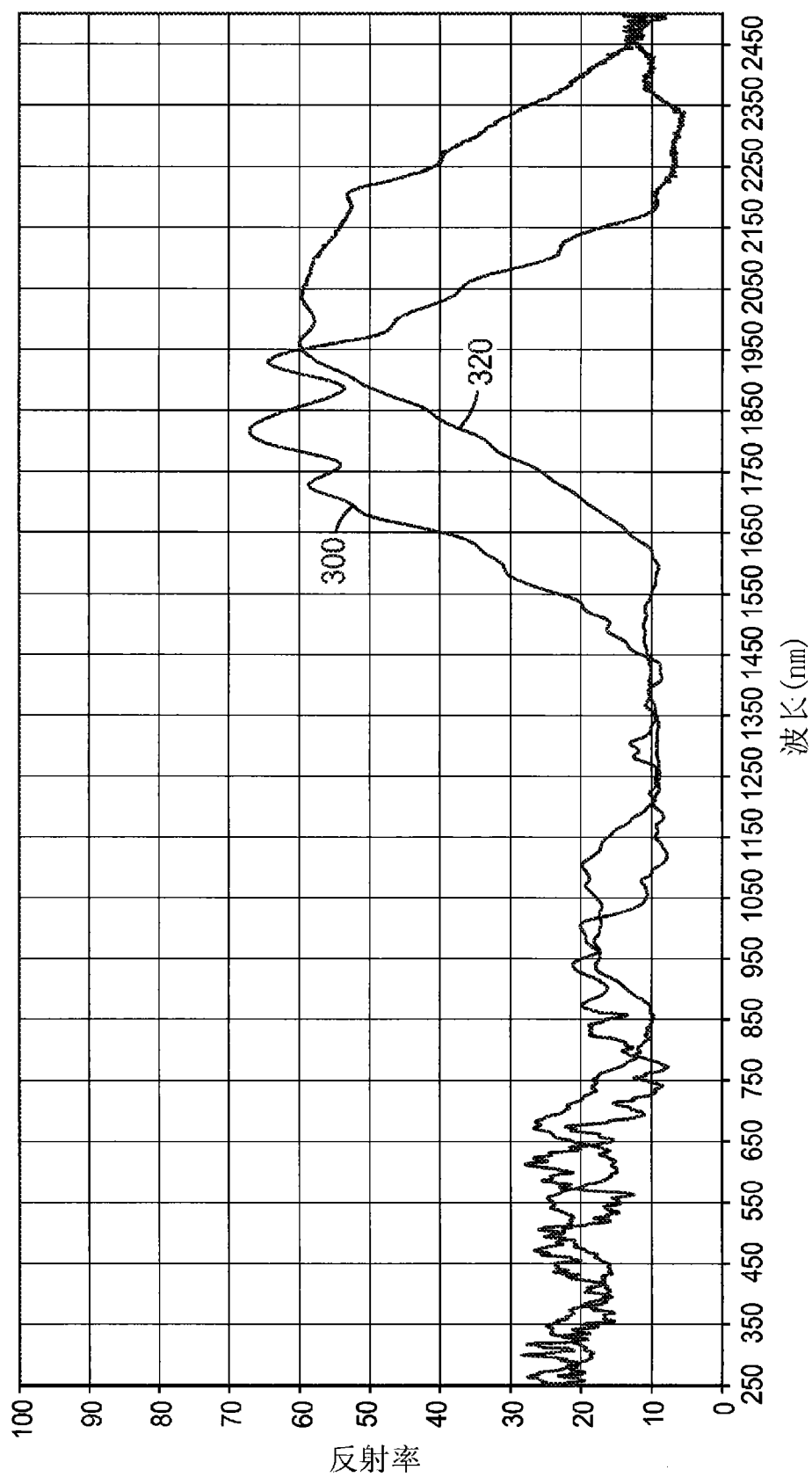


图 3

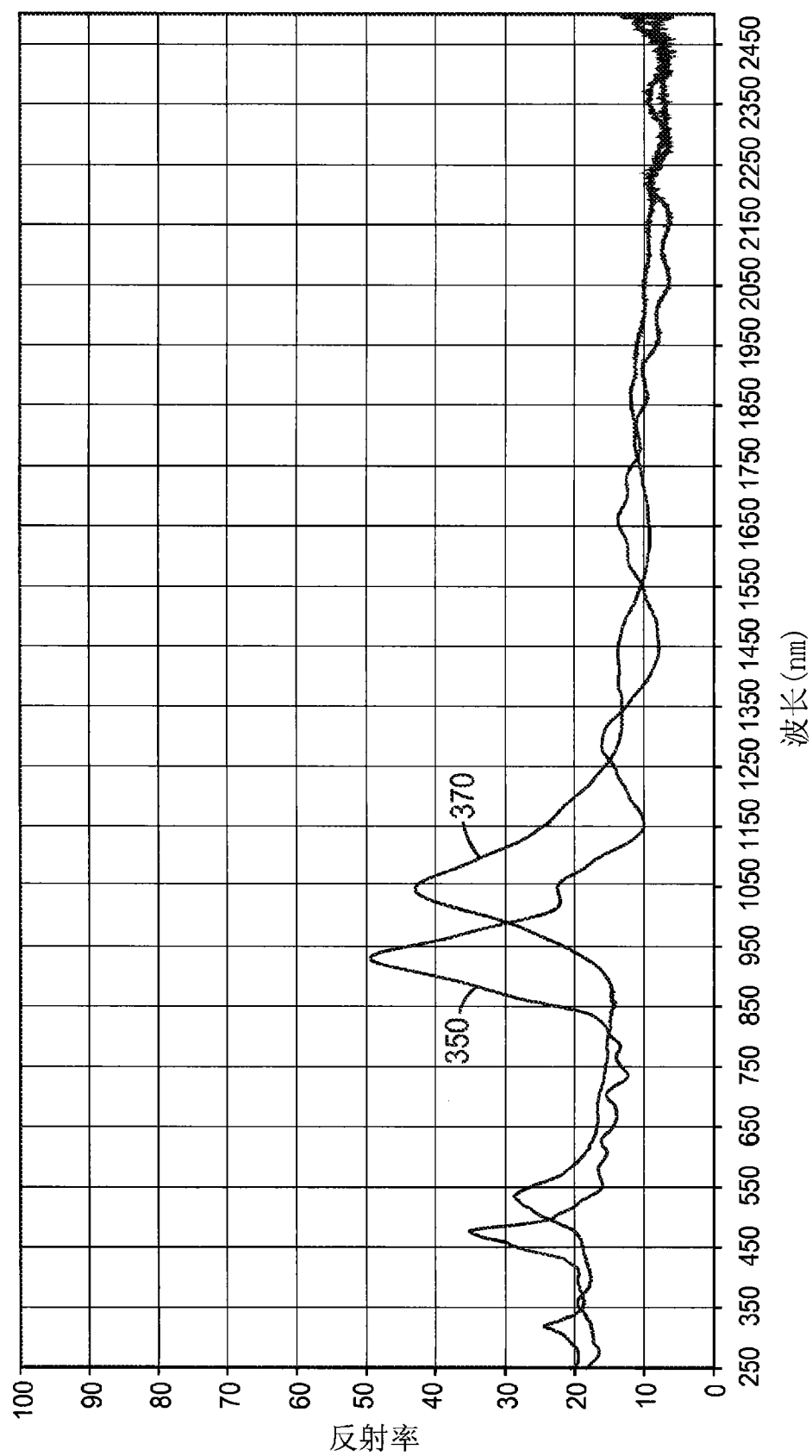


图 4