



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516620 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 19

(21) 申请号 200780036113. 5

B32B 33/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 09. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 20040234750 A1, 2004. 11. 25, 全文.

11/528, 159 2006. 09. 27 US

审查员 李亚原

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 03. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/079010 2007. 09. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/039683 EN 2008. 04. 03

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 拉古纳特·帕蒂亚 裘再明

詹姆士·E·托尔松 吴荣圣

(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 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

B32B 27/18 (2006. 01)

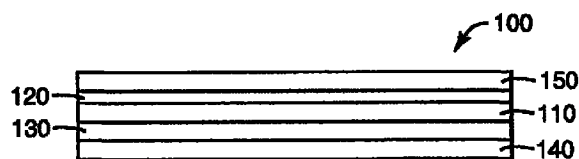
权利要求书6页 说明书39页 附图1页

(54) 发明名称

阳光控制多层膜

(57) 摘要

本发明公开一种多层膜制品。所述多层膜制品包括：红外线反射多层膜，其具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层；硬涂层，其为包含可固化、可交联的含氟代丙烯酸酯化合物的混合物的反应产物；可固化、可交联的非氟化有机化合物；红外线吸收性纳米粒子；和聚合反应引发剂。所述硬涂层邻近所述多层膜设置。



1. 一种制品,包括:
 红外线反射多层膜,其具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层;以及
 硬涂层,其设置在所述多层膜上,其中所述硬涂层包括分散在其中的红外线吸收性纳米粒子,并且其中所述硬涂层的水静态接触角大于 70 度,十六烷静态接触角大于 50 度,
 其中所述硬涂层包括含有以下物质的混合物的反应产物:
 至少一种具有含氟部分的可固化、可交联的化合物;
 至少一种可固化、可交联的非氟化化合物;
 红外线吸收材料;以及
 聚合反应引发剂。
2. 根据权利要求 1 所述的制品,还包括设置在所述多层膜上的压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层设置在与所述硬涂层相对的所述多层膜的表面上。
3. 根据权利要求 2 所述的制品,还包括设置在所述压敏粘合剂层上的防粘衬垫,所述压敏粘合剂层设置在所述防粘衬垫和所述多层膜层之间。
4. 根据权利要求 1 所述的制品,还包括防撕裂多层膜,其具有刚性聚酯或共聚酯和可延展的基于癸二酸的共聚酯的交替层。
5. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述硬涂层的水静态接触角大于 90 度。
6. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述硬涂层的水静态接触角大于 100 度。
7. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述硬涂层的十六烷静态接触角大于 60 度。
8. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述红外线吸收材料为金属氧化物纳米粒子。
9. 根据权利要求 8 所述的制品,其中所述金属氧化物纳米粒子为氧化铟锡、氧化镉锡、或它们的组合。
10. 一种制品,包括:
 红外线反射多层膜,其具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层;以及
 硬涂层,其设置在所述多层膜上,其中所述硬涂层包括含有以下物质的混合物的反应产物:
 至少一种含氟代丙烯酸酯的可固化、可交联的化合物;
 至少一种可固化、可交联的非氟化化合物;
 红外线吸收性纳米粒子;以及
 聚合反应引发剂。
11. 根据权利要求 10 所述的制品,其中所述氟代丙烯酸酯中的氟代部分为氟代烷基部分或全氟聚醚部分。
12. 根据权利要求 10 所述的制品,其中所述氟代丙烯酸酯中的氟代部分为
 - a) $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 或 $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$, 其中各个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基,各个 x 独立地表示大于或等于 2 的整数, $C_d F_{2d}$ 可以是直链或支链的,并且其中 d 为 1 至 8 的整数;或者
 - b) $C_d F_{2d+1}$, 其中 d 为 1 至 8;或者
 - c) $CF_3 CF_2 CF_2 CHF CF_2 -$; $CF_3 CHF O (CF_2)_3 -$; $(CF_3)_2 NCF_2 CF_2 -$; $CF_3 CF_2 CF_2 OCF_2 CF_2 -$; $CF_3 CF_2 CF_2 OCHCF_2 -$; $n-C_3 F_7 OCF (CF_3) -$; $H(CF_2 CF_2)_3 -$ 或 $n-C_3 F_7 OCF (CF_3) CF_2 OCF_2 -$ 。
13. 根据权利要求 10 所述的制品,其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为:

$(R_f QXC(O)NH)_m - R_i - (NHC(O)OQ(A))_n$ (化学式 1)

其中 R_i 为多异氰酸酯的残基；

X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

R_f 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，

其中各个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基；

x 独立地表示大于或等于 2 的整数；

$C_d F_{2d}$ 可以是直链或支链的，并且 d 为 1 至 8 的整数；

Q 独立地为化合价为至少 2 的连接基团；

A 为 (甲基) 丙烯酰基官能团 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基或 H 或 F， X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

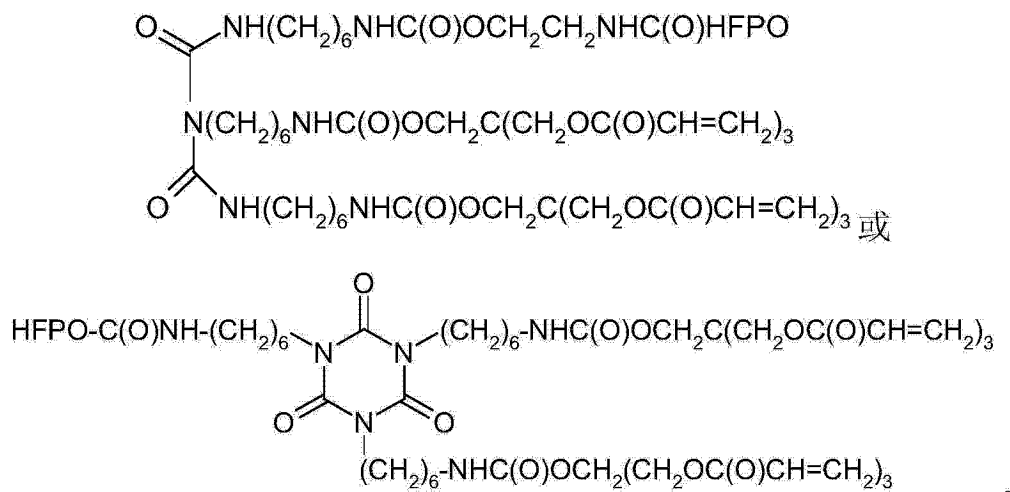
m 为至少 1；

n 为至少 1；以及

a 为 1 至 6，

条件是 $m+n$ 为 2 至 10，并且其中每个由下标 m 和 n 表示的单元附接到 R_i 单元。

14. 根据权利要求 13 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为



15. 根据权利要求 10 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为

$R_{f2}-[Q-(XC(O)NHQOC(O)C(R^2)=CH_2)]_a$ (化学式 2)

其中 R_{f2} 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，或由具有化学式 $-C_d F_{2d}O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的二价全氟聚醚部分，

其中各个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基；

x 独立地表示大于或等于 2 的整数；

$C_d F_{2d}$ 可以是直链或支链的，并且 d 为 1 至 8 的整数；

Q 独立地为化合价为至少 2 的连接基团；

X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

R^2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基或 H 或 F；

a 为 1 至 6；以及

g 为 1 或 2。

16. 根据权利要求 15 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})$

$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

$\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ 、

$\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ 、

$\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2]_2$ 、

$\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

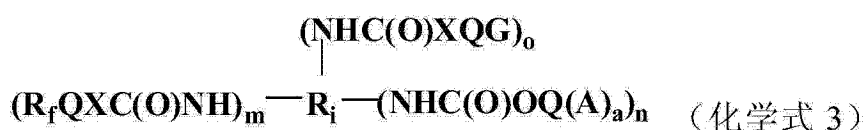
$\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

$\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})-\text{HFPO}$ 、或它们的组合，

其中“HFPO-”是指甲酯 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 的端基 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 。

17. 根据权利要求 10 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为



其中 R_i 为多异氰酸酯的残基；

X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

R_f 是由具有化学式 $\text{F}(\text{R}_{fc}\text{O})_xC_d\text{F}_{2d}-$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，

其中各个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基；

x 独立地表示大于或等于 2 的整数；以及

d 为 1 至 8 的整数；

Q 独立地为化合价为至少 2 的连接基团；

A 为（甲基）丙烯酰基官能团 $-\text{XC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ ，其中 R^2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基或 H 或 F，X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

G 为烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、取代的烷基 / 芳基；

m 为至少 1；

n 为至少 1；

o 为至少 1；以及

a 为 2 至 6。

18. 根据权利要求 10 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为



其中 R_i 为多异氰酸酯的残基；

X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

R_f 是由具有化学式 $\text{F}(\text{R}_{fc}\text{O})_xC_d\text{F}_{2d}-$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，

其中各个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基；

x 独立地表示大于或等于 2 的整数；

C_dF_{2d} 可以是直链或支链的，并且 d 为 1 至 8 的整数；

Q 独立地为化合价为至少 2 的连接基团；

A 为（甲基）丙烯酸基官能团 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基或 H 或 F，X 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基；

m 为至少 1；

n 为至少 1；

a 为 1 至 6；以及

D 为二价或 q 价的异氰酸酯反应性残基。

19. 根据权利要求 10 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为：

$(R_{f2})-[W-(R_A)_a]_g$ （化学式 5）

其中 R_{f2} 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，或由具有化学式 $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的二价全氟聚醚基团，

其中各个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基；

x 独立地表示大于或等于 2 的整数；

$C_d F_{2d}$ 可以是直链或支链的，并且 d 为 1 至 8 的整数；

W 为连接基团；以及

R_A 为自由基活性基团；

a 为 1 至 6；以及

g 为 1 或 2。

20. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为 HFPO- $[C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NH-(CH_2)_6OC(O)CH=CH]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHC(CH_2OC(O)CH=CH_2)_3]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)N(CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)_2]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHCH_2CH_2N(C(O)CH=CH_2)CH_2OC(O)CH=CH_2]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHC(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2H]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHC(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2CH_3]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHC(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2CH_2CH_3]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHCH_2CH(OC(O)CH=CH_2)CH_2OC(O)CH=CH_2]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)_2]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)OCH_2C(CH_2OC(O)CH=CH_2)_3]_{1\sim 2}$ 、

$CH_2=CHC(O)OCH_2CH(OC(O)HFPO)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OC(O)HFPO)CH_2OCOCH=CH_2$ 、

HFPO- $CH_2O-CH_2CH(OC(O)CH=CH_2)CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、

HFPO- $[CH_2O-CH_2CH(OC(O)CH=CH_2)CH_2OC(O)CH=CH_2]_2$ 、

HFPO- $C(O)N(H)CH_2CH(OC(O)CH=CH_2)CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、

$(ArO)CH_2CH(OAr)CH_2NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH_2CH(OAr)CH_2OAr$ 、

HFPO- $C(O)N(H)CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

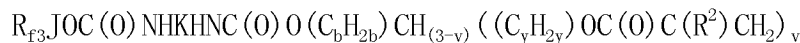
$CH_2=CHC(O)OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_{x1}(CF_2O)_{x2n}CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、

HFPO- $[C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH_2SH]_{1\sim 2}$ 、

HFPO- $[C(O)NHCH_2CH=CH_2]_1 \sim 2$ 、HFPO- $[C(O)NHCH_2CH_2OCH=CH_2]_1 \sim 2$ 、
 HFPO- $CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、HFPO- $CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、
 HFPO- $CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、
 HFPO- $CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、或它们的组合，

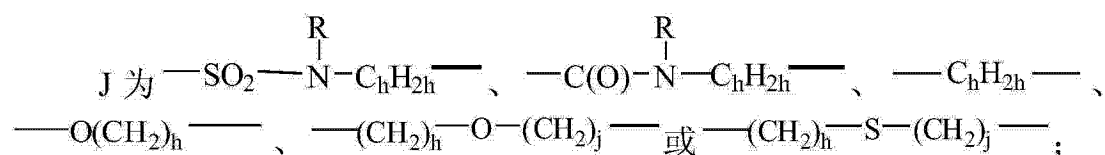
其中“HFPO-”是指甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 的端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)-$ 。

21. 根据权利要求 10 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为：



(化学式 6)

其中， R_{f3} 为 C_dF_{2d+1} ，其中 d 为 1 至 8，或 $CF_3CF_2CF_2CHFCF_2-$ 、 $CF_3CHFO(CF_2)_3-$ 、
 $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCHCF_2-$ 、 $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$ 、 $H(CF_2CF_2)_3-$ 或
 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ ；



其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基；

h 为 2 至 8；

j 为 1 至 5；

y 为 0 至 6；

K 为含有非支链对称亚烷基、亚芳基或亚芳烷基的二异氰酸酯残基；

b 为 1 至 30；

y 为 1 至 5；

v 为 1 至 3；以及

R^2 为 H 、 CH_3 或 F 。

22. 根据权利要求 21 所述的制品，其中所述含氟代丙烯酸酯的化合物为 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)、

$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_2H_4OC(O)Me=CH_2$ (MeFBSE-HDI-HEMA)、

$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_4H_8OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-HDI-BA)、

$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_{12}H_{24}OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-HDI-DDA)、

$CF_3CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (CF_3CH_2OH -MDI-HEA)、

$C_4F_9CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_4F_9CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

$C_6F_{13}CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$

($C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

$C_3F_7CHFCF_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7CHFCF_2CH_2OH$ -MDI-HEA)

、
 $CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O$ -MDI-HEA)、

$C_3F_7OCHFCF_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCHFCF_2CH_2OH$ -MDI-HEA)

A)、

$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH-MDI-HEA})$ 、

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NMeC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{MeFBSE-MDI-(SR-444C)})$ 、或它们的组合。

23. 根据权利要求 10 所述的制品,还包括设置在所述多层膜上的压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层设置在与所述硬涂层相对的所述多层膜的表面上。

24. 根据权利要求 23 所述的制品,还包括设置在所述压敏粘合剂层上的防粘衬垫,所述压敏粘合剂层设置在所述防粘衬垫和所述多层膜层之间。

25. 根据权利要求 10 所述的制品,还包括防撕裂聚合膜。

26. 一种阻挡红外光源发出的红外线的光控制制品,包括:

红外线反射多层膜,其具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层;

硬涂层,其设置在所述多层膜上,其中所述硬涂层包括含有以下物质的混合物的反应产物:

可固化、可交联的包含氟代丙烯酸酯的化合物;

可固化、可交联的非氟化有机化合物;

红外线吸收性纳米粒子;以及

聚合反应引发剂;以及

邻近所述红外线反射多层膜设置的基底。

27. 根据权利要求 26 所述的光控制制品,还包括设置在所述红外线反射多层膜和所述基底之间的压敏粘合剂层。

28. 根据权利要求 26 所述的光控制制品,还包括防撕裂聚合膜。

29. 根据权利要求 26 所述的光控制制品,其中所述硬涂层的厚度在 1 至 20 微米的范围内。

阳光控制多层膜

背景技术

[0001] 本发明整体涉及阳光控制多层膜。更具体地讲,本发明涉及包括红外线吸收性纳米粒子和含氟材料的阳光控制多层膜,其中含氟材料可施加所需的特性。

[0002] 真空涂覆染色型塑料薄膜已应用于窗上,以减少由于太阳光而引起的热负荷。为了减少热负荷,可阻挡位于太阳光光谱中的可见光区或红外光区(即,波长范围从 400nm 至 2500nm 或更大)的太阳光透过。

[0003] 染色膜主要可通过吸收来控制可见光的透射并因此减少炫光。然而,染色膜通常不会阻挡近红外区的太阳能,因此作为阳光控制膜并非完全有效。染色膜还常常会因阳光暴晒而褪色。此外,当薄膜采用多种染料染色时,各染料会以不同的速度褪色,从而导致薄膜在使用期内出现不期望的变色。

[0004] 其他已知的窗膜采用真空沉积的灰色金属(例如不锈钢、因科内尔镍合金、蒙乃尔合金、铬或镍铬合金)加工而成。沉积型灰色金属薄膜在太阳光谱的可见光区和红外光区中提供大约相同的透射度。因此,在阳光控制方面,灰色金属薄膜比染色膜有了改进。灰色金属薄膜在暴露于光线、氧气和/或水分时相对稳定,并且在涂层的透射率由于氧化而增加的情况下,通常察觉不到颜色的变化。在涂覆到透明的玻璃之后,灰色金属阻挡的光透射与太阳光反射和吸收量大约相等。

[0005] 例如银、铝和铜的真空沉积层主要通过反射来控制太阳能辐射,并且由于可见光反射率高而只有在少数应用中可用。通过某些反射材料(即铜和银)提供适当程度的选择性(即可见光透射率比红外线透射率更高)。

[0006] 需要这样一种改善的防撕裂阳光控制膜,其具有高可见光透射率,基本上能阻挡红外线辐射,并且具有所需的清洁和防刮擦特性。

发明内容

[0007] 一般来讲,本发明涉及阳光控制多层膜。更具体地讲,本发明涉及包括红外线吸收性纳米粒子和含氟材料的阳光控制多层膜,其中含氟材料可施加所需的特性。

[0008] 本发明包括具有红外线反射多层膜的制品,其中红外线反射多层膜具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层;以及设置在该多层膜上的硬涂层,其中硬涂层包括分散在其中的红外线吸收性纳米粒子,并且其中硬涂层的水静态接触角大于 70 度,而且十六烷静态接触角大于 50 度。

[0009] 本发明还包括具有红外线反射多层膜的制品,其中红外线反射多层膜具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层;以及设置在该多层膜上的硬涂层,其中硬涂层为一种混合物的反应产物,该混合物包含至少一种可固化、可交联的含氟代丙烯酸酯的化合物;至少一种可固化、可交联的非氟化化合物;红外线吸收性纳米粒子;以及至少一种聚合反应引发剂。

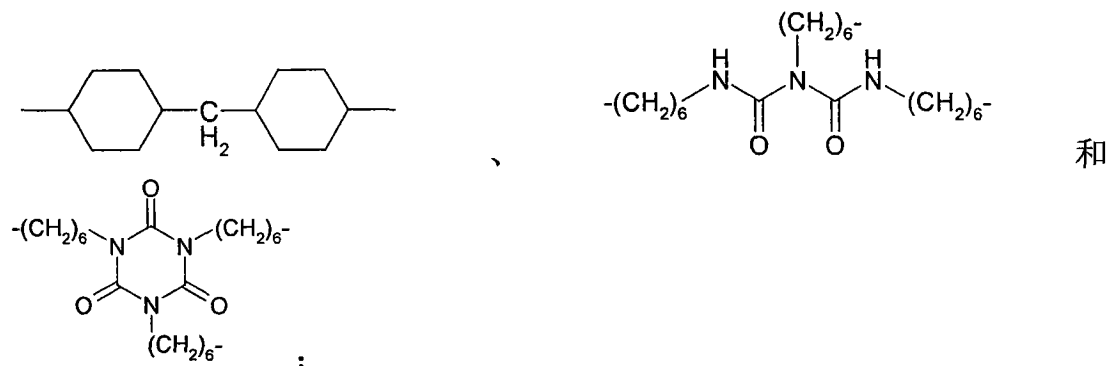
[0010] 示例性含氟代丙烯酸酯的化合物包括:

[0011] $(R_fQXC(O)NH)_m - R_i - (NHC(O)OQ(A)_a)_n$ (化学式 1)

[0012] 其中 R_1 为多异氰酸酯的残基。代表性的 R_1 包括 (但不限于):



[0014]



[0015] X 为 O 、 S 或 NR , 其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基;

[0016] R_f 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分, 其中每个 R_{fc} 分别代表具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基。 $R_{fc}O$ 的示例性单价全氟聚醚包括 (但不限于) 那些具有 $-(C_p F_{2p})-$ 、 $-(C_p F_{2p}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_p F_{2p}O)-$ 、 $-(C_p F_{2p}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 的全氟化重复单元或其组合的单价全氟聚醚。在这些重复单元中, p 通常为 1 到 10 的整数。在一些实施例中, p 为 1 到 8、1 到 6、1 到 4、或 1 到 3 的整数。基团 Z 为 F 、全氟烷基、全氟醚基、全氟聚醚或全氟烷氧基, 它们均可以为直链、支链或环状。 Z 基团通常具有不超过 12 个的碳原子、不超过 10 个的碳原子、不超过 9 个的碳原子、不超过 4 个的碳原子、不超过 3 个的碳原子、不超过 2 个的碳原子或不超过 1 个的碳原子。在一些实施例中, Z 基团可以具有不超过 4 个的氧原子、不超过 3 个的氧原子、不超过 2 个的氧原子、不超过 1 个的氧原子, 或不含氧原子。在这些全氟聚醚结构中, 不同的重复单元可以沿链随机分布。 $C_d F_{2d}$ 可以为直链或支链的。每个 x 分别代表大于或等于 2 的整数, 并且其中 d 为 1 至 8 的整数; R_f 的数均分子量可以为 400 至 5000, 在另一个实施例中可以为 800 至 4000, 在又一个实施例中可以为 1000 至 3000。

[0017] Q 独立地为化合价为至少 2 的连接基团, 包括 (但不限于):

[0018] $-C(O)NR(CH_2)_h-$ 、 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)CH_2-$ 、 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)_2-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-SO_2NR(CH_2)_h-$ 、 $-(CH_2)_hO-(CH_2)_j-$ 、 $-(CH_2)_hS-(CH_2)_j-$ 、 $-CH_2C[(CH_2-)]_3$, 其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基, h 为 1 至 30, j 为 2 至 20;

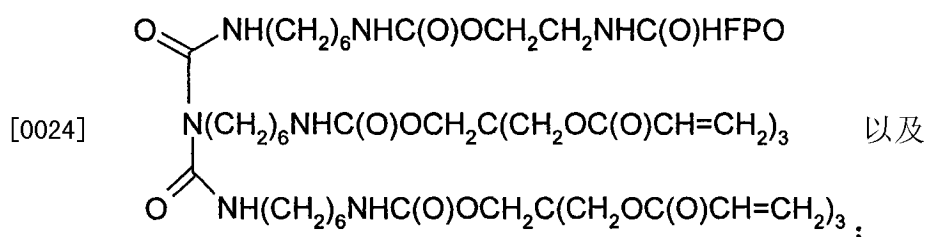
[0019] A 为 (甲基) 丙烯酰基官能团 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$, 其中 R^2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基或 H 或 F ;

[0020] m 为至少 1;

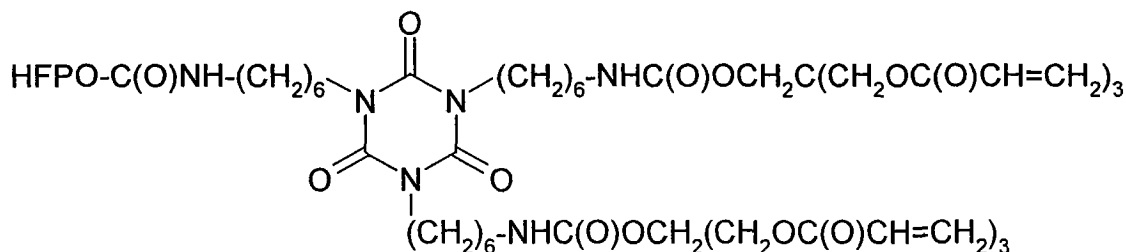
[0021] n 为至少 1;

[0022] a 为 1 至 6, 条件是 $m+n$ 为 2 至 10, 并且其中每个由下标 m 和 n 来表示的单元附接到 R_1 单元。

[0023] 化学式 (1) 中适合的化合物的具体实例如下所示



[0025]



[0026] 其他示例性的含氟代丙烯酸酯的化合物包括：

[0027] $\text{R}_{f2}-[\text{Q}-(\text{XC}(\text{O})\text{NHQOC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2)_a]_g$ (化学式 2)[0028] 其中 X、Q、 R^2 和 a 如上所定义；以及

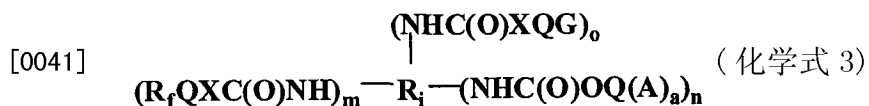
[0029] g 为 1 或 2；

[0030] R_{f2} 是由具有化学式 $\text{F}(\text{R}_{fc}\text{O})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，或由具有化学式 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}\text{O}(\text{R}_{fc}\text{O})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 的基团构成的二价全氟聚醚部分，其中 R_{fc} 、x 和 d 如上所定义。 R_f 的数均分子量可以为 400 至 5000、800 至 4000，以及 1000 至 3000。

[0031] 可用于本发明硬涂层组合物的含氟代丙烯酸酯的化合物的具体实例包括（但不限于）：

[0032] $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、[0033] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ 、[0034] $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})$ [0035] $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、[0036] $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)$ [0037] $(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ 、[0038] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})$ [0039] $-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、或它们的组合。

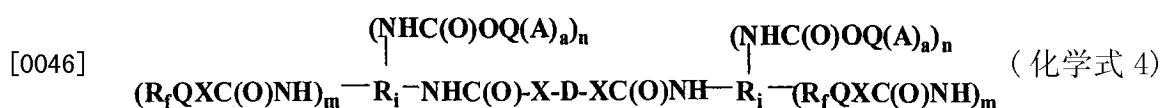
[0040] 另一种示例性的含氟代丙烯酸酯的化合物包括：

[0042] 其中 R_i 、X、 R_f 、Q、a、m、n 和 A 如前面所定义；以及

[0043] G 为烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、官能团取代的烷基 / 芳基或它们的组合。官能团的代表性实例包括（但不限于）： $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i\text{R}^3$ 和 $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ；其中 R^3 为 1 至 30 个碳原子的烷基，i 为 5 至 5000；

[0044] o 为至少 1；

[0045] 另一种示例性的含氟代丙烯酸酯的化合物包括：



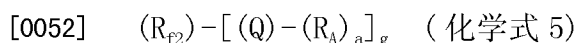
[0047] 其中 R_f 、 Q 、 X 、 A 、 R_i 、 m 、 a 和 n 如上所定义；以及

[0048] D 为包含 $D(XH)_q$ 残基的二价或 q 价异氰酸酯活性基团，残基的实例包括：亚烷基、亚芳基、烷亚芳基、氟亚烷基、全氟亚烷基或亚芳烷基，它们可以为直链、支链或环状，可选地包含杂原子，例如 O 、 N 和 S 。 q 为 2 至 6。在一个实施例中， q 为 2。

[0049] 化学式 4 为 $R_i(NCO)_{m+n+1}$ 和 $D(XH)_2$ 的反应产物，例如二醇、二硫醇或二胺，以形成 $(OCN)_{m+n}R_i-NHC(O)X-D-XC(O)NH-R_i(NCO)_{m+n}$ ，然后与 R_f-Q-XH 和 $(A)_a-Q-OH$ 反应。多异氰酸酯活性化学品 $D(XH)_q$ 也可以用于通过置换 $D(XH)_2$ 获得与化学式 4 相似的化合物。 $D(QXH)_q$ (其中 q 为 2) 的代表性二醇包括 (但不限于)：非氟化二醇，例如 $HO(CH_2)_2OH$ 、 $HO(CH_2)_4OH$ 、 $HO(CH_2)_6OH$ 、 $HO(CH_2)_{10}OH$ 和 $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ ；含氟化合物二醇，例如 $HOCH_2(CF_2)_4CH_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $HOCH_2CH_2NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、 $HOCH_2CH_2NHC(O)-CF_2(OCF_2)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}CF_2-C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、 $HOCH_2-CF_2(OCF_2)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}CF_2-CH_2OH$ 和 $H(OCH_2C(CH_3)(CH_2OCH_2CF_3)CH_2)_xOH$ (Fox-Diol, 分子量为约 1342, 可得自俄亥俄州阿克伦市的欧诺法公司 (Omnova Solutions Inc., Akron, Ohio))；以及官能化二醇，例如 $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$ ，根据美国专利 No. 4, 262, 072 (温德林 (Wendling) 等人) 中实例 1 所述制备的乙内酰脲六丙烯酸酯 (HHA)，以及 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH(OH)CH_2O(CH_2)_4OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 。

[0050] 当 D 包含 $-C_dF_{2d}O(R_{fc}O)_x C_dF_{2d}-$ 时， m 可选地为 0。

[0051] 又一种示例性的含氟代丙烯酸酯的化合物包含用化学式 5 表示的氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物：



[0053] 其中 R_{f2} 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_dF_{2d}-$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，或由具有化学式 $-C_dF_{2d}O(R_{fc}O)_x C_dF_{2d}-$ 的基团构成的二价全氟聚醚基团，数均分子量为 400 至 5000，在一个实施例中为 800 至 4000，在另一个实施例中为 1000 至 3000，其中 R_{fc} 、 d 和 x 如上所定义；

[0054] Q 如前所规定；以及

[0055] R_A 为游离基活性的，例如 (甲基) 丙烯酰基、烯丙基或乙烯基； a 为 1 至 6， g 为 1 或 2。

[0056] 可用于本发明硬涂层组合物的含有以化学式 5 表示的 (甲基) 丙烯酰基的示例性氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物包括 (但不限于)：

[0057] $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、

[0058] $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

[0059] $HFPO-[C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2]_2$ 、 $HFPO-C(O)NHCH_2CH=CH_2$ 、

[0060] $HFPO-[C(O)NHCH_2CH=CH_2]_2$ 、

[0061] $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、

[0062] $HFPO-[C(O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2]_2$ 、

[0063] $HFPO-C(O)NH-(CH_2)_6OC(O)$

[0064] $CH=CH_2$ 、 $HFPO-C(O)NHC(CH_2OC(O)CH=CH_2)_3$ 、

- [0065] HFPO-C(O)N(CH₂CH₂OC(O))
- [0066] CH=CH₂)₂、
- [0067] HFPO-C(O)NHCH₂CH₂N(C(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂、
- [0068] HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂H、
- [0069] HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₃、
- [0070] HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃、
- [0071] HFPO-C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)
- [0072] CH₂OC(O)CH=CH₂、
- [0073] HFPO-[C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂]₂、
- [0074] HFPO-C(O)NHCH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂)₂、
- [0075] HFPO-C(O)OCH₂C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₃、
- [0076] CH₂=CHC(O)OCH₂CH(OC(O)-HFPO)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(O
- [0077] C(O)-HFPO)CH₂OCOCH=CH₂、
- [0078] HFPO-CH₂OCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂、
- [0079] HFPO-CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂、
- [0080] HFPO-CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂、
- [0081] HFPO-CH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ 或它们的组合。
- [0082] 另一种示例性的含氟代丙烯酸酯的化合物包括：
- [0083] R_{f3}-J-OC(O)NH-K-HNC(O)O-(C_bH_{2b})CH_(3-v)((C_yH_{2y})OC(O)C(R²)=CH₂)_v
- [0084]

(化学式 6)

[0085] 其中, R_{f3} 为单价全氟烷基或多氟烷基, 可以为直链、支链或环状。示例性的 R_{f3} 包括 (但不限于): C_dF_{2d+1}-, 其中 d 为 1 至 8; CF₃CF₂CF₂CHFCH₂-; CF₃CHFCH₂OCF₂-; (CF₃)₂NCF₂CF₂-; CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂-; CF₃CF₂CF₂OCHCH₂CF₂-; n-C₃F₇OCF(CF₃)-; H(CF₂CF₂)₃-; 或 n-C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF₂-。

[0086] J 为二价键合基团, 选自 (但不限于):

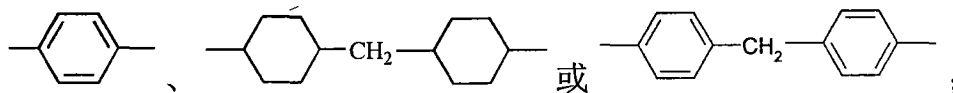
[0087] $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—C}_h\text{H}_{2h}\text{—}$ 、 $\text{—C(O)—}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—C}_h\text{H}_{2h}\text{—}$ 、 $\text{—C}_h\text{H}_{2h}\text{—}$ 、 $\text{—O(CH}_2)_h\text{—}$ 、 $\text{—(CH}_2)_h\text{—}$ 、 $\text{—(CH}_2)_h\text{—O—(CH}_2)_j\text{—}$ 、或 $\text{—(CH}_2)_h\text{—S—(CH}_2)_j\text{—}$;

[0088] R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0089] h 为 1 至 30;

[0090] j 为 2 至 10;

[0091] K 为含有非支链对称亚烷基、亚芳基或亚芳烷基的二异氰酸酯残基; 示例性的 K 包括 (但不限于): $\text{—(CH}_2)_6\text{—}$ 、 $\text{—(CH}_2)_8\text{—}$ 、 $\text{—(CH}_2)_{10}\text{—}$ 、 $\text{—(CH}_2)_{12}\text{—}$ 、



[0092] b 为 1 至 30;

[0093] v 为 1 至 3;

[0094] y 为 1 至 6; 并且

[0095] R^2 为 H、 CH_3 或 F。

[0096] 可用于本发明硬涂层组合物的含有以化学式 6 表示的(甲基)丙烯酸基的示例性氟代丙烯酸酯化合物包括(但不限于):

[0097] $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)$

[0098] $C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_2H_4OC(O)Me=CH_2$ (MeFBSE-HDI-HEMA)、

[0099] $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_4H_8OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-HDI-BA)、

[0100] $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_{12}H_{24}OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-HDI-DDA)、

[0101] $CF_3CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (CF_3CH_2OH -MDI-HEA)、

[0102] $C_4F_9CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_4F_9CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0103] $C_6F_{13}CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0104] $C_3F_7CHF CF_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7CHF CF_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0105] $CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O$ -MDI-HEA)、

[0106] $C_3F_7OCHF CF_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCHF CF_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0107] $C_3F_7OCF(CF_3)CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCF(CF_3)CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0108] $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OCH_2C(CH_2OC(O)CH=CH_2)_3$ (MeFBSE-MDI-(SR-444C)) 或它们的组合。

[0109] 本发明也包括光控制制品,用于阻挡来自红外光源的红外线,该制品包括红外线反射多层膜,其具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层;设置在该多层膜上的硬涂层,其中硬涂层为一种混合物的反应产物,该混合物包含:可固化、可交联的含氟代丙烯酸酯的化合物;可固化、可交联的非氟化有机化合物;红外线吸收性纳米粒子;和聚合反应引发剂;以及邻近该红外线反射多层膜设置的基底。

附图说明

[0110] 结合以下对本发明的各种实施例的详细说明,可以更全面地理解本专利申请,其中:

[0111] 图 1 为多层膜的透视图;

[0112] 图 2 示意性地示出阳光控制多层膜制品的实施例;以及

[0113] 图 3 示意性地示出阳光控制多层膜制品的另一个实施例。

[0114] 虽然本发明可具有多种修改形式和替代形式,但其具体形式已经在附图中以举例的方式示出,并且将进行详细的描述。然而应当理解:其目的不是将本发明限制于所描述的具体实施例。相反,其目的在于涵盖属于本发明的精神和范围之内的所有修改形式、等同形式和替代形式。

具体实施方式

[0115] 据信,本发明的阳光控制多层膜适用于多种需要进行阳光控制的应用,包括(例如)建筑和运输应用。在一些实施例中,阳光控制多层膜制品包括设置在红外线反射多层膜上的红外线吸收性纳米粒子层。在其他实施例中,阳光控制多层膜制品包括设置在红外线吸收性纳米粒子层和粘合剂层之间的红外线反射多层膜。阳光控制膜可以粘附到光学基底上,例如玻璃基底。这些实例以及下面讨论的实例用于认识本发明所公开的阳光控制多层膜的适用范围,但不应从限制性意义上进行理解。

[0116] 术语“聚合物”或“聚合物的”将被理解为包括聚合物、共聚物(即由两种或多种不同单体形成的聚合物)、低聚物以及它们的组合,以及聚合物、低聚物或共聚物。除非另外指明,嵌段共聚物和无规共聚物均包括在内。

[0117] 如本文所用,“含氟代丙烯酸酯的化合物”或“含氟代丙烯酸酯的添加剂”;或者“氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物”或“氟代丙烯酸酯非聚氨酯添加剂”可以是指具体的化合物或化合物的混合物。

[0118] 除非另外指明,在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的指示,否则在前述的说明书和所附权利要求中提及的数值参数均为近似值,这些近似值可以根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容进行查找获得的所需特性而有所不同。

[0119] 术语“硬树脂”或“硬涂层”是指所得的固化的聚合物按照 ASTM D-882-91 工序评价时,呈现出的断裂伸长率小于 50%、或 40%、或 30%、或 20%、或 10%、或 5%。在一些实施例中,当按照 ASTM D-882-91 工序评价时,硬树脂聚合物可呈现出大于 100kpsi (6.89×10^8 帕斯卡)的拉伸模量。在一些实施例中,当按照 ASTM D 1044-99 使用泰伯 (Taber) 磨耗试验机在 500g 的负荷和 50 次循环下测试时,硬树脂聚合物可呈现出小于 10% 或小于 5% 的雾度值(雾度的测量可使用马里兰州毕克-加特纳公司 (BYK-Gardner, MD) 的 Haze-Gard Plus 雾度计)。

[0120] 如在硬涂层组合物中所用,特定组分“重量百分比”或“重量%”是指在已将溶剂从硬涂层组合物中移除之后,但是在硬涂层组合物已固化以形成硬涂层之前,特定组分在硬涂层组合物中的含量(按重量计)。

[0121] 术语“相邻的”指一个元件接近另一个元件,包括元件彼此接触,还包括元件被设置在该元件之间的一个或多个层隔开的情况。

[0122] 由端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值(如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及在此范围内的任何范围。

[0123] 本说明书以及所附权利要求书中的单数形式“一个”和“所述”是指多个指代物,除非该内容另外明确指出。因此,例如含有“纳米粒子层”的组合物包括两个或更多个纳米粒子层。除非所述内容另外明确指出,本说明书和所附权利要求书中使用的术语“或”的含义通常包括“和/或”。

[0124] 本发明总体上描述了多层膜,其包括设置在多层聚合膜上的红外线吸收性纳米粒子层。在多个实施例中,红外线反射多层膜具有第一聚合物型和第二聚合物型的交替层,并且红外线吸收性纳米粒子层与该多层膜相邻。该纳米粒子层包括多个金属氧化物纳米粒

子。在一些实施例中,多层膜与光学基底(例如玻璃)相邻设置从而形成阳光控制制品。在一些实施例中,多层膜的平均可见光透射率为至少 45%,对于波长 780nm 至 2500nm 的平均红外线透射率小于 15%。

[0125] 图 1 示出多层光学膜 20。该膜包括单独的层 22、24。这些层具有不同的折射率特性,从而一些光在相邻的层之间的界面处被反射。这些层足够薄,从而在多个界面处被反射的光发生相长干涉或相消干涉,以使薄膜具有所需的反射或透射特性。对于设计用于反射在紫外、可见或近红外波长处的光的光学膜而言,每一层的光学厚度(即物理厚度乘以折射率)一般都小于约 1 微米。然而,也可以包括较厚的层,例如薄膜外表面的表层、或设置在薄膜内用于分隔层组件的保护性边界层。

[0126] 多层光学膜 20 的反射和透射特性为各层(即,微层)的折射率的函数。至少在膜内的局部位置处可以通过面内折射率 n_x 、 n_y 和与膜厚度轴相关的折射率 n_z 对每一层进行表征。这些折射率分别表示所讨论的材料对沿互相垂直的 x 、 y 和 z 轴偏振的光的折射率(参见图 1)。在实施过程中,该折射率是通过明智的材料选择和加工条件来控制的。膜 20 可通过以下工序制成:通常共挤出数十或数百层的两种交替聚合物 A、B,然后可选地将此多层挤出物通过一个或多个倍增的模具,再对该挤出物进行拉伸或者说是取向从而形成最终的膜。所得的膜通常由数十或数百个单独的层构成,这些单独的层的厚度和折射率受到调控,以在期望的光谱区域内(例如在可见光区、近红外光区、和/或红外光区内)提供一个或多个反射谱带。为了用适当的层数获得高反射率,相邻的层对于沿 x 轴偏振的光呈现出至少 0.05 的折射率差值(Δn_x)。在一些实施例中,如果期望对于两种正交偏振状态的光具有高反射率,那么相邻的层对沿 y 轴偏振的光也要呈现出至少 0.05 的折射率差值(Δn_y)。在其他实施例中,折射率差值 Δn_y 可以小于 0.05 或 0,以形成这样一种多层叠堆,该多层叠堆反射某一个偏振态的垂直入射光,并透射垂直偏振状态的垂直入射光。

[0127] 如果需要,相邻的层对沿 z 轴偏振的光的折射率差值(Δn_z)还可以受到调控,以针对倾斜入射光的 p 偏振分量获得期望的反射特性。为了方便解释,在多层光学膜上的任何关注的点处, x 轴都将视为在膜的平面内取向的,使得 Δn_x 的量级为最大。因此, Δn_y 的量级可以等于或小于(但是不大于) Δn_x 的量级。此外,通过要求 Δn_x 为非负值,决定开始计算差值 Δn_x 、 Δn_y 、 Δn_z 的材料层的选择。换句话讲,形成界面的两层之间折射率的差值是 $\Delta n_j = n_{1j} - n_{2j}$,其中 $j = x, y$ 或者 z ,并且其中选择层的标号 1、2,使得 $n_{1x} \geq n_{2x}$,即, $\Delta n_x \geq 0$ 。

[0128] 为了保持在倾斜入射角处的 p 偏振光的高反射率,各层之间的 z 轴折射率失配 Δn_z 可以被控制为显著小于最大的面内折射率差值 Δn_x ,从而 $\Delta n_z \leq 0.5 * \Delta n_x$ 。在一个实施例中, $\Delta n_z \leq 0.25 * \Delta n_x$ 。量级为 0 或接近 0 的 z 轴折射率失配产生这样的层间界面,该界面对于 p 偏振光的反射率随入射角的变化为常数或接近常数。此外, z 轴折射率失配 Δn_z 可以被控制为具有与面内折射率差值 Δn_x 相反的偏光性,即 $\Delta n_z < 0$ 。此条件会产生这样的界面,该界面对 p 偏振光的反射率随入射角的增加而增大,如同对 s 偏振光的情形一样。

[0129] 多层光学膜已经在下述专利中有所描述,所述专利(例如)为:美国专利 3,610,724(罗杰斯(Rogers));美国专利 3,711,176(小阿尔弗雷(Alfrey, Jr.)等人),“Highly Reflective Thermoplastic Optical Bodies For Infrared, Visible or Ultraviolet Light”(对红外、可见或紫外光具有高反射性的热塑性光学本体);美国

专利 4,446,305(罗杰斯(Rogers)等人);美国专利 4,540,623(艾姆(Im)等人);美国专利 5,448,404(史瑞克(Schrenk)等人);美国专利 5,882,774(琼泽(Jonza)等人)“Optical Film”(光学膜);美国专利 6,045,894(琼泽(Jonza)等人)“Clear to Colored Security Film(透明至彩色安全膜)”;美国专利 6,531,230(韦伯(Weber)等人)“Color Shifting Film”(色移膜);PCT 公开 W099/39224(奥德科克(Ouderkirk)等人)“Infrared Interference Filter”(红外干涉滤波器);和美国专利公开 2001/0022982 A1(尼文(Neavin)等人)“Apparatus For Making Multilayer Optical Films”(制备多层光学膜的设备);这些专利均以引用方式并入本文。在这种聚合物多层光学膜中,在各个层的构成中,主要或专门使用聚合物材料。此种膜可与高产量制造工艺兼容,并且可以制造成大型薄片和卷筒。

[0130] 多层膜可由交替的聚合物型层的任何可用组合形成。在多个实施例中,交替的聚合物层中的至少一者是双折射的和取向的。在一些实施例中,交替的聚合物层中的一者是双折射的和取向的,而交替的聚合物层中的另一者是各向同性的。在一个实施例中,多层光学膜由包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物(coPET)的第一聚合物型的和包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物(coPMMA)的第二聚合物型的交替层形成。在另一个实施例中,多层光学膜由包括聚对苯二甲酸乙二醇酯的第一聚合物型的和包括聚(甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸乙酯)的共聚物的第二聚合物型的交替层形成。在另一个实施例中,多层光学膜由包括二醇化聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG,即对苯二甲酸乙二醇酯和第二乙二醇部分(例如为环己烷二甲醇)的共聚物)或者二醇化聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物(coPETG)的第一聚合物型和包括聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物(coPEN)的第二聚合物型的交替层形成。在另一个实施例中,多层光学膜由包括聚萘二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物的第一聚合物型和包括聚甲基丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物的第二聚合物型的交替层形成。交替的聚合物型层的可用组合在 US 6,352,761 和 US 6,797,396 中有所公开,这些专利以引用方式并入本文。

[0131] 图 2 示意性地示出阳光控制多层膜制品 100 的实施例。膜 100 包括红外线反射多层膜 110,其具有如上所述的第一聚合物型和第二聚合物型的交替层。红外线吸收性硬涂层 120 与多层膜 110 相邻设置。粘合剂层 130 设置在多层膜 110 上。剥离层或基底 140 设置在粘合剂层 130 上。可选的第二硬涂层 150 可以与多层膜 110 相邻设置。

[0132] 在多个实施例中,膜 100 包括红外线反射多层膜 110,其具有如上所述的第一聚合物型和第二聚合物型的交替层,并且硬涂层 120 与多层膜 110 相邻设置。在一些实施例中,硬涂层 120 包含分散在固化聚合物粘结剂中的金属氧化物。在一些实施例中,该硬涂层 120 的厚度范围为 1 至 20 微米,或者 1 至 10 微米,或者 1 至 5 微米。粘合剂层 130 设置在多层膜 110 上。剥离层或光学基底 140 设置在粘合剂层 130 上。

[0133] 图 3 示意性地示出阳光控制多层膜制品 200 的另一个实施例。膜 200 包括红外线反射多层膜 210,其具有如上所述的第一聚合物型和第二聚合物型的交替层。硬涂层 220 与多层膜 210 相邻设置。可选的中间粘合剂层 270 设置在硬涂层 220 和多层膜 210 之间。粘合剂层 230 设置在多层膜 210 上。剥离层或光学基底 240 可以设置在压敏粘合剂层 230 上。可选的第二硬涂层 250 可以与多层膜 210 相邻设置。可选的中间聚合物层 260 设置在

可选的第二硬涂层 250 和中间粘合剂层 270 之间。

[0134] 以上的多层膜制品构造可提供改进的阳光控制膜制品。在一些实施例中,多层膜制品的可见光(400nm 至 780nm)平均透射率为至少 45%,并且红外线(780nm 至 2500nm 处的光)平均透射率小于 10%、或小于 15%。在一些实施例中,多层膜制品的可见光平均透射率为至少 60%,并且对基本上所有在 950nm 和 2500nm 之间的波长而言,红外线透射率为 20%或更小。在一些实施例中,对于 780 和 1200nm 之间的波长,多层膜制品的平均光线反射率为 50%或更高,而对于 1400 和 2500nm 之间的波长,平均光线透射率为 50%或更低。在另外的实施例中,对于 780 和 1200nm 之间的波长,多层膜制品的平均光线反射率为 80%或更高,而对于 1400 和 2500nm 之间的波长,平均光线透射率为 20%或更低。在又一些实施例中,对于 780 和 1200nm 之间的波长,多层膜制品的平均光线反射率为 90%或更高,而对于 1400 和 2500nm 之间的波长,平均光线透射率为 5%或更低。

[0135] 在本发明的一个实施例中,由硬涂层混合物形成的硬涂层包含红外线吸收材料,并且硬涂层的水静态接触角大于 70 度。在又一个实施例中,硬涂层的水静态接触角大于 90 度。在又一个实施例中,硬涂层的水静态接触角大于 100 度。

[0136] 在本发明的一个实施例中,硬涂层的十六烷(油)静态接触角大于 50 度。

[0137] 在本发明的一个实施例中,低表面能(如抗污、抗染色、斥油和/或斥水)以及耐久性(如耐磨性)是硬涂层的理想特性。在本发明的一些实施例中,硬涂层在改善耐久性和光学清晰度的同时,也可用于减少炫光损耗。

[0138] 表面能可以通过各种方法来表征,例如接触角和憎墨性,如实例中所描述测试方法所确定。在该应用中,“抗染色”是指一种表面处理,表现出至少 70 度的水静态接触角。在一个实施例中,接触角为至少 80 度,并且在另一个实施例中为至少 90 度。作为另外一种选择,或除此之外,十六烷前进接触角为至少 50 度,并且在另一个实施例中为至少 60 度。低表面能可形成防垢去污的性能,并使外露的表面易于清洗。低表面能的另一个表征方法涉及:将钢笔或标记笔中的墨水施加到暴露表面时墨水聚集的程度。如果钢笔和标记笔中的墨水聚集为离散的小滴,则表面层和制品表现出“憎墨性”,并且可以使用薄纸或纸巾(例如可以商品名“SURPASS 面巾纸”(SURPASS FACIAL TISSUE)得自佐治亚州罗斯韦尔市的金百利克拉克公司(Kimberly Clark Corporation, Roswell, GA)的薄纸)擦拭暴露表面,轻松将墨水滴去除。

[0139] 可以根据耐溶剂性测试和耐磨性测试的组合结果定义耐久性,这些测试采用可以商品名“#0000 超精细”(#0000-Super-Fine)购自美国罗德斯(Rhodes-American)(华盛顿州贝灵汉市鸿迈公司(Homax Products, Bellingham, Washington)的分公司)的钢丝绒,对触针施加 500 克重量,并且刮擦 300 次,如实例中所述。

[0140] 在一些实施例中,金属氧化物纳米粒子包含分散于聚合物材料中的氧化铟锡、掺杂型氧化铟锡、氧化铟锡或掺杂型氧化铟锡。纳米粒子层可具有任何可用的厚度,例如为从 1 到 10 或从 2 到 8 微米。纳米粒子层包括的纳米粒子可为任何可用的填充率或重量%,例如为 30 到 90 重量%、40 到 80 重量%或 50 到 80 重量%。在多个实施例中,纳米粒子层是非导电的。纳米粒子组合物可从(例如)韩国先进纳米制品有限公司(Advanced Nano Products Co., LTD., South Korea)以商品名 TRB-PASTE™ SM6080(B)、SH7080、SL6060 商购获得。在另一个实施例中,金属氧化物纳米粒子包括氧化锌和/或氧化铝,这类氧化物可

得自德国 GfE 金属材料有限公司 (GfE Metalle und Materialien GmbH, Germany)。

[0141] 上述粘合剂层 130 可包含将阳光控制多层膜附连到基底上的任何类型的粘合剂。为将阳光控制膜附连到玻璃上,阳光控制膜的一个表面涂覆有粘合剂,并且在薄膜涂覆到基底之前从粘合剂层移除剥离片材。可将紫外光吸收添加剂掺入到粘合剂层中。

[0142] 在一个实施例中,粘合剂层 130 的粘合剂为压敏粘合剂 (PSA)。在另一个实施例中,粘合剂为湿固化粘合剂。在使用 PSA 的实施例中,PSA 为光学透明的 PSA 膜,例如聚丙烯酸酯压敏粘合剂。压敏胶带协会 (Pressure-Sensitive Tape Council) 将压敏粘合剂定义为具有以下性质的材料:(1) 有力、持久的粘着力;(2) 在压力不超过指压的条件下即可粘结;(3) 足以保持在附着物上的能力;(4) 足够的内聚强度;以及 (5) 无需能量源便可活化。PSA 在组装温度下通常是发粘的,该温度通常为室温或更高温度(即约 20℃至约 30℃或更高温度)。已发现的非常适合用作 PSA 的材料为经设计和配制以呈现出必需的粘弹性的聚合物,从而获得组装温度下的粘性、剥离附着力和剪切保持力之间达到所需平衡。制备 PSA 最常用的聚合物为基于天然橡胶、合成橡胶(如苯乙烯/丁二烯共聚物 (SBR) 和苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯 (SIS) 嵌段共聚物)、硅氧烷弹性体、聚 α -烯烃和多种(甲基)丙烯酸酯(如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)型的聚合物。在这些聚合物中,(甲基)丙烯酸酯型聚合物 PSA 演化为可用于本发明的一类 PSA,这是因为其具有光学清晰度、随时间推移的特性持久性(老化稳定性)、以及粘合力水平的灵活性,这仅是其中的几个优点。

[0143] 上述隔离衬片可由任何可用的材料形成,例如为聚合物或纸张,并且可以包括防粘涂层。可用于防粘涂层的适合材料包括(但不限于)氟聚合物、丙烯酸类树脂以及硅氧烷,这些材料被设计为便于将隔离衬片从粘合剂上剥离。

[0144] 上述基底可以由任何可用的材料形成,并且在多个实施例中为光学基底。在一些实施例中,基底由聚合材料形成,例如为三乙酸纤维素、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯。在其他实施例中,基底由无机材料形成,例如为石英、玻璃、蓝宝石、钽铝石榴石或云母。基底可具有任何可用的厚度。在一个实施例中,基底为汽车玻璃或建筑玻璃。在一些实施例中包括将透明的玻璃基底用作窗系统,在 T_{VIS} 为 70%或更大的条件下,窗系统的遮阳系数为 0.68 或更小、0.6 或更小、0.55 或更小、0.50 或更小。

[0145] 在加工过程中以及最终产品的使用过程中,硬涂层可提高基底的耐久性。硬涂层可以包括任何可用的材料,例如硅石型硬涂层、硅氧烷硬涂层、三聚氰胺硬涂层、丙烯酸树脂硬涂层等等。硬涂层可具有任何可用的厚度,例如为 1 到 20 微米、或 1 到 10 微米或者 1 到 5 微米。

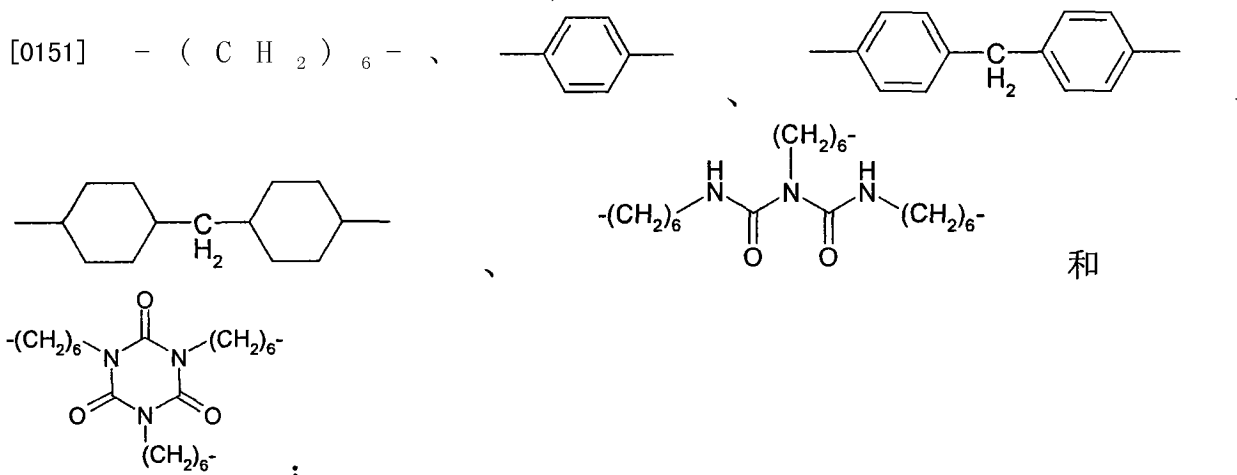
[0146] 在本发明的一个实施例中,硬涂层通常包含一种混合物的反应产物,该混合物包含可固化并且可交联的含氟代丙烯酸酯的化合物;可固化、可交联的非氟化化合物;红外线吸收材料;以及聚合反应引发剂。

[0147] 在本发明的一个实施例中,含氟代丙烯酸酯的添加剂是全氟聚醚聚氨酯,其含有单价全氟聚醚部分和多丙烯酸酯末端基团。在该实施例中,该示例性添加剂可以与传统的烃基(例如丙烯酸酯基)硬涂层材料结合为可固化、可交联的非氟化化合物。添加的添加剂小于 10 重量%,并且在一个实施例中小于 5 重量%。在又一个实施例中,添加的添加剂在 0.05 至 5 重量%之间。

[0148] 示例性的含氟代丙烯酸酯的化合物包括:

[0149] $(R_f QXC(O)NH)_m - R_i - (NHC(O)OQ(A))_n$ (化学式 1)

[0150] 其中 R_i 为多异氰酸酯的残基。代表性的 R_i 包括 (但不限于), 例如



[0152] X 为 O 、 S 或 NR , 其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基 ;

[0153] R_f 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分, 其中每个 R_{fc} 分别代表具有 1 至 6 个碳原子的氟代亚烷基。 $R_{fc}O$ 的示例性单价全氟聚醚包括 (但不限于) 那些具有 $-(C_p F_{2p})-$ 、 $-(C_p F_{2p}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_p F_{2p}O)-$ 、 $-(C_p F_{2p}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 全氟化重复单元或其组合的单价全氟聚醚。在这些重复单元中, p 通常为 1 到 10 的整数。在一些实施例中, p 为 1 到 8、1 到 6、1 到 4、或 1 到 3 的整数。基团 Z 为 F 、全氟烷基、全氟醚基、全氟聚醚或全氟烷氧基, 它们均可以为直链、支链或环状。 Z 基团通常具有不超过 12 个的碳原子、不超过 10 个的碳原子、不超过 9 个的碳原子、不超过 4 个的碳原子、不超过 3 个的碳原子、不超过 2 个的碳原子或不超过 1 个的碳原子。在一些实施例中, Z 基团可以具有不超过 4 个的氧原子、不超过 3 个的氧原子、不超过 2 个的氧原子、不超过 1 个的氧原子, 或不含氧原子。在这些全氟聚醚结构中, 不同的重复单元可以沿链随机分布。每个 x 分别代表大于或等于 2 的整数, 并且其中 d 为 1 至 8 的整数 ; R_f 的数均分子量可以为 400 至 5000, 在另一个实施例中可以为 800 至 4000, 在又一个实施例中可以为 1000 至 3000。 $C_d F_{2d}$ 可以为直链或支链的。

[0154] Q 独立地为化合价为至少 2 的连接基团, 包括 (但不限于) : $-C(O)NR(CH_2)_h-$ 、 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)_j-$ 、 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)_2-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-SO_2NR(CH_2)_h-$ 、 $-(CH_2)_h-O-(CH_2)_j-$ 、 $-(CH_2)_h-S-(CH_2)_j-$ 、 $-CH_2C[(CH_2-)]_3$, 其中 R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的低级烷基 ; h 为 1 至 30, j 为 2 至 20 ;

[0155] A 为 (甲基) 丙烯酰基官能团 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$, 其中 R^2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基或 H 或 F , X 如上所定义 ;

[0156] m 为至少 1 ;

[0157] n 为至少 1 ;

[0158] a 为 1 至 6, 条件是 $m+n$ 为 2 至 10, 并且其中每个由下标 m 和 n 来表示的单元附接到 R_i 单元。

[0159] 在一个实施例中, Q 可以是直链或支链或含环的连接基团。 Q 可包含共价键、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、亚烷芳基。 Q 可以可选地包含杂原子, 例如 O 、 N 和 S , 以及它们的组合。 Q 也可以可选地包括含有杂原子的官能团, 例如羰基或磺酰基以及它们的组合。

[0160] 通过它们的合成方法,这些材料必然为混合物。如果随意地将异氰酸酯基的摩尔份数给定为值 1.0,则在制备化学式 (1) 的材料中使用的 m 和 n 单元的总摩尔份数为 1.0 或更大。m : n 的摩尔份数为约 0.95 : 0.05 至 0.05 : 0.95。在一个实施例中,m : n 的摩尔份数为 0.50 : 0.50 至 0.05 : 0.95。在另一个实施例中,m : n 的摩尔份数为 0.25 : 0.75 至 0.05 : 0.95,并且在又一个实施例中,m : n 的摩尔份数为 0.25 : 0.75 至 0.10 : 0.90。在实例中,m : n 的总摩尔份数不大于一,例如 0.15 : 0.90,m 单元首先在异氰酸酯上发生反应,并且使用稍微过量的 (0.05 摩尔份数) n 单元。

[0161] 例如,在示例性制剂中,其中引入了 0.15 摩尔份数的 m 和 0.85 摩尔份数的 n 单元,形成了产物的分布,其中所形成产物的一部分不含 m 单元。然而,在该产物分布中将存在化学式 (1) 的材料。

[0162] 在本发明中,许多二异氰酸酯 (双官能异氰酸酯)、改性的二异氰酸酯材料以及更高官能团的异氰酸酯可以用作作为多异氰酸酯残基的 R_1 , 并且仍然不偏离本发明的范围。在一个实施例中,使用了基于六亚甲基二异氰酸酯 (“HDI”) 的多官能材料。HDI 的一种市售衍生物为 Desmodur™ N100,可得自宾夕法尼亚州匹兹堡市的拜耳聚合物 (Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, Pennsylvania)。

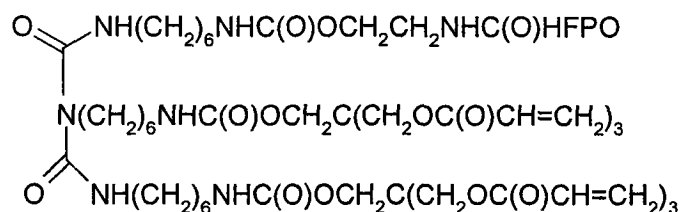
[0163] 另外,在本发明中,其他二异氰酸酯 (例如甲苯二异氰酸酯 (“TDI”) 或异佛乐酮二异氰酸酯 (“IPDI”)) 也可以用作 R_1 。例如,可以使用的脂肪族和芳族异氰酸酯材料的非限制性实例包括 (但不限于): Desmodur™ 3300、Desmodur™ TPLS2294 和 Desmodur™ N 3600,它们均可购自宾夕法尼亚州匹兹堡市的拜耳聚合物公司。

[0164] 用于制备化学式 (1) 的添加剂的材料可以由以下化学式描述: HOQ(A)_a , 并且可以由 (例如) 以下物质例证: 1,3-丙三醇二甲基丙烯酸酯,可得自密苏里州凡尔赛的艾柯树脂公司 (Echo Resins Inc., Versailles, Missouri); 以及季戊四醇三丙烯酸酯,可以商品名 SR444C 从宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer, Exton, Pennsylvania) 购得。

[0165] 通常,该实施例的添加剂可通过如下方法制备: 首先使多异氰酸酯与含全氟聚醚的醇、硫醇或胺反应,然后与羟基官能团多丙烯酸酯反应,以上反应通常在非羟基溶剂中并存在催化剂 (例如有机锡化合物) 的情况下进行。作为另外一种选择,该实施例的添加剂可通过如下方法制备: 首先使多异氰酸酯与羟基官能团多丙烯酸酯反应,然后与含全氟聚醚的醇、硫醇或胺反应,以上反应通常在非羟基溶剂中并存在催化剂 (例如有机锡化合物) 的情况下进行。另外,添加剂还可以通过使全部三种组分同时反应来制备,该反应通常在非羟基溶剂中并存在催化剂 (诸如有机锡化合物) 的情况下进行。

[0166] 化学式 (1) 中适合的化合物的具体实例如下所示:

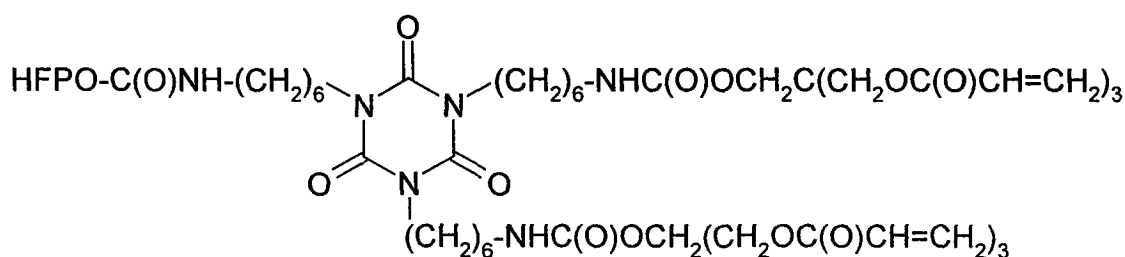
[0167]



[0168] 其为 HDI 的缩二脲与一当量 HFPO 低聚物阿米酚 ($\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 反应,再与二当量季戊四醇三丙烯酸酯反应的产物,其中 “x” 平均为 2 至 15。在一些实施例中,“x” 平均为 3 和 10 之间,或 “x” 平均为 5 和 8 之间。

[0169] 化学式 (1) 的化合物的另一个具体实例为

[0170]



[0171] 在另一个实施例中,含氟代丙烯酸酯的添加剂可以化学式 (2) 表示:

[0172] $\text{R}_{f2}-[\text{Q}-(\text{XC(O)NHQOC(O)C(R}^2)=\text{CH}_2\text{)}_a]_g$ (化学式 2)

[0173] 其中 X、Q 和 R^2 如上所定义;

[0174] a 为 1 至 6;并且

[0175] g 为 1 或 2;

[0176] R_{f2} 是由具有化学式 $\text{F(R}_{fc}\text{O)}_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分,或由具有化学式 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}\text{O(R}_{fc}\text{O)}_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 的基团构成的二价全氟聚醚部分,其中 R_{fc} 、x 和 d 如上所定义,并且 C_dF_{2d} 可以是直链或支链的。

[0177] R_{f2} 可以是单价或二价。在一些化合物中,其中 R_{f2} 是单价的,末端基团可以是 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-$ 、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{O})-$ 、 $(\text{X}'-\text{C}_p\text{F}_{2p})-$ 或 $(\text{X}'-\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-$,其中 X' 为氢、氯或溴,p 为 1 至 10 的整数。在单价 R_{f2} 基团的一些实施例中,末端基团为全氟化的,p 为 1 至 10、1 至 8、1 至 6、1 至 4 或 1 至 3 的整数。示例性单价 R_{f2} 基团包括 $\text{CF}_3\text{O(C}_2\text{F}_4\text{O)}_x\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_x\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_x\text{CF(CF}_3\text{)-}$,其中 x 的平均值为 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15 或 3 至 10。

[0178] 二价 R_{f2} 基团的示例性结构包括(但不限于):

[0179] $-\text{CF}_2\text{O(CF}_2\text{O)}_{x1}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O)}_{x2}\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{O(C}_4\text{F}_8\text{O)}_x(\text{CF}_2)_3-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O(C}_2\text{F}_4\text{O)}_x\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_x\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF(CF}_3\text{)(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{))}_{x1}\text{OC}_d\text{F}_{2d}\text{O(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{x2}\text{CF(CF}_3\text{)-}$,其中 $x1$ 和 $x2$ 的平均值分别为 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15 或 3 至 10; $x1$ 和 $x2$ 之和的平均值为 1 至 50 或 4 至 40;并且 d 为 1 至 8 的整数。

[0180] 在一个实施例中, R_{f2} 的平均分子量(数均)为 400 至 5000,在另一个实施例中为 800 至 4000,在另一个实施例中为 1000 至 3000。

[0181] 可用于本发明硬涂层组合物中的化学式 2 的示例性 HFPO- 取代的聚氨酯丙烯酸酯包括 HFPO- 多元醇、HFPO- 聚硫甲丙脯酸或 HFPO- 聚胺与 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)C(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$ 的反应产物,例如,

[0182] $\text{HFPO-C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、

[0183] $\text{HFPO-(O)NHC(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{OC(O))}$

[0184] $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、

[0185] $\text{HFPO-C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、

[0186] $\text{HFPO-C(O)NHC(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、

[0187] $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH[OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{]CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、

[0188] $\text{HFPO-C(O)NHC(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)C(O)O}$

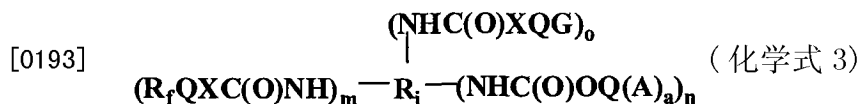
[0189] $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC(O)OC}_2\text{H}_4\text{NHC(O)-HFPO-C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、

HFPO-C(O)NHC₂H₄SC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂, CH₂=C(CH₃)C(O)OC₂H₄NHC(O)

[0190] SC₂H₄NHC(O)-HFPO-C(O)NHC₂H₄SC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂, HFPO-C(O)NH

[0191] (C₂H₄N(C(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂)₄C₂H₄NHC(O)-HFPO 或它们的组合。

[0192] 在另一个实施例中,用化学式 (3) 给出了可用于本发明硬涂层组合物中的氟代丙烯酸酯添加剂:



[0194] 其中 R_i、X、R_f、Q、a、m、n 和 A 如前面所定义;以及

[0195] o 为至少 1;

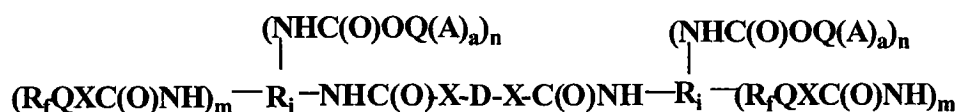
[0196] G 为烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、官能团取代的烷基/芳基或它们的组合。G 也可以可选地具有包含杂原子的官能团,例如羰基、磺酰基、聚环氧乙烷或它们的组合。另外, G 可以具有杂原子和包含杂原子的官能团的组合。官能团的代表性实例包括(但不限于): -Si(OMe)₃、-(C₂H₄O)_iR³ 和 -CO₂R³;其中 R³ 为具有 1 至 30 个碳原子的烷基, i 为 5 至 5000;

[0197] G 可选地包含侧链或末端活性基团。G 的可选活性基团可以包括(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基和 -Si(OR⁴)₃ 基团,其中 R⁴ 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基。而且 G 可选地具有氟代烷基或全氟烷基。

[0198] 用于制备化学式 (3) 的材料 HXQG 可以是单醇、单硫醇或单胺,包括(但不限于):例如 n-C₁₂H₂₅OH、n-C₁₈H₃₇OH、n-C₁₈H₃₇O(C₂H₄O)_iH、CH₃O(C₂H₄O)_iH(其中 i 为 5 至 5000)、C₄F₉SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH、H₂NCH₂CH₂CH₂(SiOCH₃)₃、HSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、HO(CH₂)₅CO₂C₂H₄OC(O)CH=CH₂ 和 HEA(羟乙基丙烯酸酯)。在一个实施例中,(m+n+o) 等于 N_{NCO},即异氰酸酯基最初附加到 R_i 上的数目。在一个实施例中,(m+n+o)/N_{NCO} 的比率可以由于 n 的过量略大于 1,并且其中由下标 m、n 和 o 表示的各单元附接到 R_i 单元。

[0199] 在另一个实施例中,用化学式 (4) (该化学式本身就表示一种混合物) 给出了可用于本发明硬涂层组合物中的添加剂:

[0200]



[0201] (化学式 4)

[0202] 其中 R_f、Q、X、A、R_i、m、a 和 n 如上所定义;以及

[0203] D 为包含 D(XH)_q 残基的二价或 q 价异氰酸酯活性基团,残基的实例包括:亚烷基、亚芳基、烷亚芳基、氟亚烷基、全氟亚烷基或亚芳烷基,它们可以可选地包含杂原子,例如 O、N 和 S。q 为 2 至 6。

[0204] 化学式 4 的化合物可以得自 R_i(NCO)_{m+n+1} 和 D(XH)₂ 的反应,例如二醇、二硫醇或二胺,以形成 (OCN)_{m+n}R_i-NHC(O)X-D-XC(O)NH-R_i(NCO)_{m+n},然后与 R_f-Q-XH 和 (A)_a-Q-OH 反应。多异氰酸酯活性化学品 D(XH)_q 也可以用于通过将 D(XH)₂ 置换为 D(XH)_q,制备化学式 4 的化合物。可选地, HXQG 可以存在于化学式 4 中。

[0205] 在该实施例中,在通过将 D(XH)_q 加成至 R_i(NCO)_{m+n+1} 来制备多元醇、聚胺或聚硫醇

延伸的多异氰酸酯时,在选择比率、反应浓度和 $D(XH)_q$ 的用量时应该谨慎,从而不生成高度交联的聚氨酯聚合物凝胶。例如,如果要将三官能异氰酸酯结合多官能醇使用,应限制多官能醇的用量,从而避免形成交联的凝胶网。在一个实施例中,如果 $R_1(NCO)_c$ 中 c 的数值大于 2,则制剂主要基于二醇,其中 c 等于 $m+n+1$ 。

[0206] $D(XH)_q$ 的代表性二醇包括(但不限于):非氟化二醇,例如 $HO(CH_2)_2OH$ 、 $HO(CH_2)_4OH$ 、 $HO(CH_2)_6OH$ 、 $HO(CH_2)_{10}OH$ 和 $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$; 氟化二醇,例如 $HOCH_2(CF_2)_4CH_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $HOCH_2CH_2NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、 $HOCH_2CH_2NHC(O)-CF_2(OCF_2)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}CF_2-C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、 $HOCH_2-CF_2(OCF_2)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}CF_2-CH_2OH$ 、 $H(OCH_2C(CH_3)(CH_2OCH_2CF_3)CH_2)_xOH$ (Fox-二醇,分子量为约 1342,并且可得自俄亥俄州阿克伦市的欧诺法公司);以及官能化二醇,例如 $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$ 和乙内酰脲六丙烯酸酯(HHA)(根据美国专利 No. 4,262,072(温德林(Wendling)等人)中实例 1 所述制备),以及 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH(OH)CH_2O(CH_2)_4OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 。

[0207] 如果 D 包含 $-C_dF_{2d}O(R_{fc}O)_x C_dF_{2d}-$,则 m 可以可选地为零。

[0208] 对于本文所述化学式中的每一个(即化学式 1-4), X 为 O 时, Q 通常不是亚甲基,从而包含两个或更多个碳原子。在一些实施例中, X 为 S 或 NR 。在一些实施例中, Q 是具有至少两个碳原子的亚烷基。在其他实施例中, Q 是直链、支链或含环连接基团,该连接基团选自亚芳基、亚芳烷基和烷亚芳基。在又一个其他实施例中, Q 是直链、支链或含环连接基团,其中连接基团含有诸如 O 、 N 和 S 的杂原子和/或含有诸如羰基和磺酰基等含杂原子的官能团。在其他实施例中, Q 是支链或含环亚烷基,该亚烷基可选地含有选自 O 、 N 、 S 的杂原子和/或诸如羰基和磺酰基等含杂原子的官能团。在一些实施例中, Q 含有含氮基团,例如酰胺基。

[0209] 在另一个实施例中,可以使用具有非聚氨酯键合基团的含氟代丙烯酸酯的添加剂。这些化合物具有连接基团,该连接基团可以包含选自亚烷基、亚芳基或它们的组合的二价基团,并且可选地包含选自羰基、酯基、酰胺基、硫酯基或亚磺酰氨基以及它们的组合的二价基团。在其他实施例中,连接基团是具有二价基团的含硫杂亚烷基基团,其中二价基团选自羰基、酯基、酰胺基、硫酯基或亚磺酰氨基以及它们的组合。在其他实施例中,连接基团是具有二价基团的含氧杂亚烷基基团,其中二价基团选自羰基、酯基、硫酯基或亚磺酰氨基以及它们的组合。在又一些其他实施例中,连接基团是具有二价基团的含氮杂亚烷基基团,其中二价基团选自羰基、酰胺基、硫酯基或亚磺酰氨基以及它们的组合。

[0210] 可用于本发明硬涂层组合物中的示例性氟代丙烯酸酯非聚氨酯添加剂,可以由化学式 (5) 给出:

[0211] $(R_{f2})-[W-(R_A)_a]_g$ (化学式 5)

[0212] 其中 R_{f2} 是由具有化学式 $F(R_{fc}O)_x C_dF_{2d}-$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分,或由具有化学式 $-C_dF_{2d}O(R_{fc}O)_x C_dF_{2d}-$ 的基团构成的二价全氟聚醚基团,数均分子量为约 400 至 5000,在一个实施例中为约 800 至 4000,在另一个实施例中为约 1000 至 3000,其中 R_{fc} 、 d 和 x 如上所定义; C_dF_{2d} 可以为直链或支链的;

[0213] W 为连接基团;以及

[0214] R_A 为游离基活性基团,例如(甲基)丙烯酰基、烯丙基或乙烯基; a 为 1 至 6, g 为

1 或 2。

[0215] 合成后,符合化学式 (5) 的化合物通常包含 R_{f2} 基团的混合物。平均结构为对混合组分进行平均后得到的结构。 R_{f2} 的平均分子量大致为至少约 400。符合化学式 (5) 的化合物的分子量 (数均) 通常为 400 至 5000、800 至 4000 或 1000 至 3000。

[0216] 全氟聚醚链段和 (甲基) 丙烯酰基或 $-\text{COCF}=\text{CH}_2$ 端基间的连接基团 W 包括选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或它们的组合的二价基团和选自羰基、酯基、酰胺基、亚磺酰氨基或它们的组合的可选的二价基团。W 可以是未取代的,或者可以被烷基、芳基、卤素或它们的组合取代。W 基团通常具有不超过 30 个的碳原子。在一些化合物中, W 基团具有不超过 20 个的碳原子、不超过 10 个的碳原子、不超过 6 个的碳原子或不超过 4 个的碳原子。例如, W 可以为亚烷基、芳基取代的亚烷基,或与亚芳基或烷基醚或烷基硫醚基连接基团结合的亚烷基。

[0217] 全氟聚醚丙烯酸酯化合物 (例如化学式 5 的化合物) 可以通过已知技术合成,例如美国专利 No. 3, 553, 179 和 No. 3, 544, 537 以及美国专利 No. 7, 094, 829“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith” (含有氟化聚合物的含氟化合物组合物以及用其对纤维底物的处理) 中所述的技术。

[0218] 可用于本发明硬涂层组合物中的以化学式 5 表示的示例性氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物包括 (但不限于): 例如

[0219] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_{1\sim 2}$ 、

[0220] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}]_{1\sim 2}$ 、

[0221] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_3]_{1\sim 2}$ 、

[0222] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_{1\sim 2}$ 、

[0223] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_{1\sim 2}$;

[0224] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{H}]_{1\sim 2}$ 、

[0225] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_{1\sim 2}$ 、

[0226] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_{1\sim 2}$ 、

[0227] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]_{1\sim 2}$ 、

[0228] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_{1\sim 2}$ 、

[0229] $\text{HFPO}-[\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_3]_{1\sim 2}$ 、

[0230] $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})-\text{HFPO})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}$

[0231] $\text{H}(\text{OC}(\text{O})-\text{HFPO})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

[0232] $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

[0233] $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

[0234] $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

[0235] $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

[0236] $(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 以及它们的组合。

[0237] 在 (例如) 美国专利公开 No. US 2005/0250921A1 和美国专利公开 No. 2005/0249940 中描述了更多 (全) 含氟聚醚丙烯酰基化合物, 这些专利以引用的方式并

入本文。

[0238] 在其他实施例中,氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物可能为活性的(全)含氟聚醚与聚(甲基)丙烯酸酯通过迈克尔型加成制备的化合物,例如 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃ 与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的加合物。这类(全)含氟聚醚丙烯酸酯化合物在 US 7,101,618 中有进一步的描述。

[0239] 可用于本发明组合物中的其他示例性氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物包括在美国专利 3,810,874 和 4,321,404 中所公开的那些化合物。代表性的化合物由以下结构给出:

$$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{O})_{x2}\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH} = \text{CH}_2,$$

[0240] 其中 x1 和 x2 分别指定无规分布的全氟亚乙基氧基和全氟亚甲基氧基主链重复单元的数量,x1 和 x2 具有独立的值,例如 1 至 50,并且 x1/x2 的比率为 0.2/1 至 5/1。

[0241] 其他氟代丙烯酸酯非聚氨酯化合物还包括乙烯基化合物,例如

[0242] HFPO-[C(O)NHCH₂CH=CH₂]_{1~2} 和

[0243] HFPO-[C(O)NHCH₂CH₂OCH=CH₂]_{1~2}。

[0244] 这些含氟代丙烯酸酯的添加剂或含氟代丙烯酸酯非聚氨酯的添加剂都可用作硬涂层组合物中唯一含全氟聚醚的添加剂。然而,作为另外一种选择,本文所述含氟代丙烯酸酯聚醚的添加剂可与含氟代丙烯酸酯非聚氨酯的化合物结合使用。在这些实施例中,这两种添加剂可添加到硬涂层组合物中,使得含氟代丙烯酸酯的添加剂与氟代丙烯酸酯非聚氨酯的添加剂的重量比为 1 : 1,而在一个实施例中为 2 : 1,在另一个实施例中为 3 : 1。在这些示例性比率的范围内,可以使固化混合物中氟(F)的总重量百分比为 0.5 至 25 重量% F,在一个实施例中为 0.5 至 10 重量% F,而在另一个实施例中为 0.5 至 5 重量% F。在一种示例性添加剂中,含氟代丙烯酸酯的添加剂的全氟聚醚部分可以为 HFPO 部分,氟代丙烯酸酯非聚氨酯添加剂的氟化部分可以为 HFPO。

[0245] 在一种协同组合物中,具有全氟聚醚部分和多(甲基)丙烯酰基末端基团的全氟聚醚聚醚与具有连接到(甲基)丙烯酰基的全氟聚醚部分的非聚醚单官能全氟聚醚化合物结合使用。通常,全氟聚醚部分为化合物的末端基团。同样,(甲基)丙烯酰基通常也是末端基团。在另一个实施例中,第二个(非聚醚)全氟聚醚化合物的氟重量百分比通常高于全氟聚醚聚醚多(甲基)丙烯酰基化合物。据推测,单官能全氟聚醚化合物是形成高接触角的主要原因;然而,全氟聚醚聚醚多(甲基)丙烯酰基化合物与单官能全氟聚醚化合物相容。此交互作用可允许结合更高浓度的单官能全氟聚醚化合物,而不会产生相分离。在又一个实施例中,具有全氟聚醚部分和多(甲基)丙烯酰基末端基团的全氟聚醚聚醚与具有连接到至少两个(甲基)丙烯酰基的全氟聚醚部分的(非聚醚)多官能全氟聚醚化合物结合使用。作为另外一种选择,全氟聚醚聚醚单丙烯酸酯可与(非聚醚)单或多(甲基)丙烯酰基全氟聚醚化合物结合使用。

[0246] 氟烃和聚醚(甲基)丙烯酰基添加剂(例如化学式(1)、(2)、(3)或(4)表示的添加剂)可选地与多种其他(全)含氟聚醚(甲基)丙烯酰基化合物结合使用,也可以与一种或多种其他(非聚醚)氟化化合物结合,以提高混合物的相容性。

[0247] 在另一个实施例中,本发明的含氟代丙烯酸酯的添加剂可用化学式 6 表示:

[0248]
$$\text{R}_{f3}\text{-J-OC}(\text{O})\text{NH-K-HNC}(\text{O})\text{O}-(\text{C}_b\text{H}_{2b})\text{CH}_{(3-v)}((\text{C}_y\text{H}_{2y})\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2)_v$$

[0249]

(化学式 6)

[0250] 其中, R_{f3} 为单价全氟烷基或多氟烷基, 可以为直链、支链或环状。示例性 R_{f3} 包括 (但不限于): $C_dF_{2d+1}-$, 其中 d 为 1 至 8; $CF_3CF_2CF_2CHFCF_2-$; $CF_3CHFO(CF_2)_3-$; $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$; $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$; $CF_3CF_2CF_2OCHCF_2-$; $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$; $H(CF_2CF_2)_3-$ 或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 。

[0251] J 为二价键合基团, 选自 (但不限于):

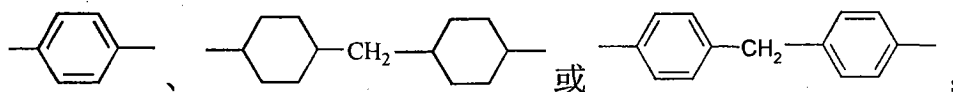
[0252] $-\text{SO}_2-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$ 、 $-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_h-$ 、 $-(\text{CH}_2)_h\text{O}-(\text{CH}_2)_j-$ 或 $-(\text{CH}_2)_h-\text{S}-(\text{CH}_2)_j-$;

[0253] R 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0254] h 为 1 至 30;

[0255] j 为 2 至 10;

[0256] K 为含有非支链对称亚烷基、亚芳基或亚芳烷基的二异氰酸酯残基; 示例性的 K 包括 (但不限于): $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{12}-$ 、



[0257] b 为 1 至 30;

[0258] y 为 1 至 5;

[0259] v 为 1 至 3; 以及

[0260] R^2 为 H、 CH_3 或 F。

[0261] 在一个实施例中, R_{f3} 为含至少一个杂原子的全氟烷基, 或含至少一个杂原子的多氟烷基。可包含于全氟烷基或多氟烷基中的杂原子的例子包括 (但不限于) O 和 N。可用的全氟烷基、多氟烷基、包含至少一个杂原子的全氟烷基、包含至少一个杂原子的多氟烷基的具体例子包括 (但不限于): C_dF_{2d+1} , 其中 d 为 1 至 8; $CF_3CF_2CF_2CHFCF_2-$; $CF_3CHFO(CF_2)_3-$; $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$; $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$; $CF_3CF_2CF_2OCHCF_2-$; $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$; $H(CF_2CF_2)_3-$ 或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 。

[0262] 在一个实施例中, J 为 $-\text{SO}_2-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$ 。在另一个实施例中, J 为

$-\text{SO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$, 其中 h 为 2 至 4。

[0263] 在另一个实施例中, J 为 $-\text{SO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 。

[0264] 在一个实施例中, K 为 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 。在另一

个实施例中, K 为 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 。

[0265] 在一个实施例中, b 为 2 至 12; 在另一个实施例中, b 为 2、4、6、10 或 12; 在又一个实施例中, b 为 2、4 或 12。

[0266] 在一个实施例中, R^2 为 H。

[0267] 在一个实施例中, v 为 1 或 3。

[0268] 可用于本发明的硬涂层组合物中的化学式 6 的具体氟代丙烯酸酯添加剂包括(但不限于):

[0269] $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_2H_4OC(O)Me=CH_2$ (MeFBSE-HDI-HEMA)、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_4H_8OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-HDI-BA)、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_{12}H_{24}OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-HDI-DDA)、

[0270] $CF_3CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (CF_3CH_2OH -MDI-HEA)、

[0271] $C_4F_9CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_4F_9CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0272] $C_6F_{13}CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0273] $C_3F_7CHFCH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7CHFCH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0274] $CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0275] $C_3F_7OCHFCH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCHFCH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0276] $C_3F_7OCF(CF_3)CH_2O-C(O)NHC_6H_5CH_2C_6H_5NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCF(CF_3)CH_2OH$ -MDI-HEA)、

[0277] $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OCH_2C(CH_2OC(O)CH=CH_2)_3$ (MeFBSE-MDI-(SR-444C))、以及它们的组合。化学式 6 的氟代丙烯酸酯添加剂的制备描述于美国专利公开 No. US 2005/0143541A1 中,以引用的方式并入本文。

[0278] 例如,可通过首先将含氟化合物醇和非支链对称二异氰酸酯混入所选溶剂中,然后添加端羟基(甲基)丙烯酸烷基酯,制备本发明的氟代丙烯酸酯添加剂。可用的溶剂包括(但不限于):芳族溶剂(例如,甲苯);脂肪族溶剂,例如己烷、庚烷、戊烷、环戊烷以及环己烷;氟化溶剂,例如 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OCH_2CH_3$ 和 $C_3F_7OCH_3$,或它们的组合。

[0279] 一般来讲,可以搅拌反应混合物。反应通常可在室温与约 120°C 之间的温度进行;在一个实施例中,反应可在 30°C 与 70°C 之间进行,以获得具有改善的选择性。

[0280] 通常反应可在存在催化剂的情况下进行。可用的催化剂包括(但不限于):碱(例如,叔胺、醇盐和羧酸盐)、金属盐和螯合物、有机金属化合物、酸和聚氨酯。在一个实施例中,催化剂为有机锡化合物(例如,二月桂酸二丁基锡(DBTDL))或叔胺(例如,二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)),或它们的组合。在一个实施例中,催化剂为 DBTDL。

[0281] 可用于形成本发明的氟代丙烯酸酯添加剂的含氟化合物醇可用化学式 7 表示:

[0282] $R_{f3}-J-OH$ 化学式 7

[0283] 其中 R_{f3} 为全氟烷基或多氟烷基,

[0284] J 为二价键合基团,选自(但不限于):

[0285] $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---C}_h\text{H}_{2h}\text{---}$ 、 $\text{---C(O)}\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---C}_h\text{H}_{2h}\text{---}$ 、 $\text{---C}_h\text{H}_{2h}\text{---}$ 、 $\text{---O(CH}_2)_h\text{---}$ 、 $\text{---(CH}_2)_j\text{---}$ 、 $\text{---O---(CH}_2)_j\text{---}$ 或 $\text{---(CH}_2)_h\text{---S---(CH}_2)_j\text{---}$;

[0286] R 为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0287] h 为 1 至 30; 以及

[0288] j 为 2 至 10;

[0289] 在一个实施例中, $\text{R}_{\text{F}3}$ 为含至少一个杂原子的全氟烷基, 或含至少一个杂原子的多氟烷基。可包含于全氟烷基或多氟烷基中的杂原子的例子包括 (但不限于) O 和 N。可用的全氟烷基、多氟烷基、包含至少一个杂原子的全氟烷基、包含至少一个杂原子的多氟烷基的具体例子包括 (但不限于): $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}$, 其中 d 为 1 至 8; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{---}$; $\text{CF}_3\text{CHF0(CF}_2)_3\text{---}$; $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{---}$; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{---}$; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHCF}_2\text{---}$; $n\text{---C}_3\text{F}_7\text{OCF(CF}_3)\text{---}$; $\text{H(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{---}$ 或 $n\text{---C}_3\text{F}_7\text{OCF(CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{---}$ 。

[0290] 在一个实施例中, d 为 1 至 8; 在另一个实施例中, d 为 4 至 6。

[0291] 在一个实施例中, h 为 2 至 4。

[0292] 在一个实施例中, J 为 $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---C}_h\text{H}_{2h}\text{---}$ 。在另一个实施例中,

J 为 $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---C}_h\text{H}_{2h}\text{---}$, 其中 j 为 2 至 4。在另一个实施例中,

J 为 $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---C}_2\text{H}_4\text{---}$ 。在又一个实施例中, J 为 $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---(CH}_2)_2\text{---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---(CH}_2)_3\text{---}$ 或 $\text{---SO}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---(CH}_2)_4\text{---}$ 。

[0293] 在一个实施例中, 可用于形成本发明的氟代丙烯酸酯添加剂的含氟化合物醇包括 (但不限于): $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 和 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 。在另一个实施例中, 该含氟化合物醇为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 。

[0294] 适合的醇的代表性实例包括 (但不限于): $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH(CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CONH(CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{NH(CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CONH(CH}_2)_8\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CONH(CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH(CH}_2)_7\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NC}_3\text{H}_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NC}_4\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CONH(CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}(\text{CH}_2)_2\text{O(CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}(\text{CH}_2)_2\text{S(CH}_2)_2\text{OH}$ (其中 d 为 1 至 8)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF0(CF}_2)_3\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHCF}_2\text{OH}$ 、 $n\text{---C}_3\text{F}_7\text{OCF(CF}_3)\text{OH}$ 、 $\text{H(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OH}$ 或 $n\text{---C}_3\text{F}_7\text{OCF(CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OH}$ 。

[0295] 可用于形成本发明的氟代丙烯酸酯添加剂的非支链对称二异氰酸酯的代表性实例包括 (但不限于): 4,4'-二苯基甲基二异氰酸酯 (MDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1,4-亚苯基二异氰酸酯 (PDI)、1,4-丁基二异氰酸酯 (BDI)、1,8-辛基二异氰酸酯 (ODI)、1,12-十二烷基二异氰酸酯以及 1,4-苯二甲基二异氰酸酯 (XDI)。在一个实施例中, 非支链对称二异氰酸酯包括 (但不限于) MDI、HDI 和 PDI。在另一个实施例中, 所用的非支

链对称二异氰酸酯为 MDI。纯的 MDI 可以 Isonate™ 125M 从密歇根州米德兰市的陶氏化学公司 (Dow Chemical Company, Midland, MI) 商购获得, 以及以 Mondur™ 从宾夕法尼亚州匹兹堡市的拜耳聚合物公司商购获得。

[0296] 可用于形成本发明的氟代丙烯酸酯添加剂的端羟基(甲基)丙烯酸烷基酯可具有 2 至 30 个碳原子。在另一个实施例中, 使用亚烷基部分具有 2 至 12 个碳原子的端羟基(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0297] 在一个实施例中, 端羟基(甲基)丙烯酸烷基酯单体为端羟基丙烯酸烷基酯。在一个实施例中, 端羟基丙烯酸烷基酯包括(但不限于): 羟基乙基丙烯酸酯、羟基丁基丙烯酸酯、羟基己基丙烯酸酯、羟基癸基丙烯酸酯、羟基月桂基丙烯酸酯、 $\text{HOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2\text{OC(O)CR}=\text{CH}_2$ 和 $\text{HO(CH}_2)_5\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2$, 以及它们的混合物。在另一个实施例中, 端羟基(甲基)丙烯酸烷基酯单体为三丙烯酸酯, 例如季戊四醇三丙烯酸酯(本文称为 SR444C), 可得自沙多玛公司。

[0298] 用于形成本发明的氟代丙烯酸酯添加剂的一个示例性组合包括由化学式 $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_h\text{OH}$ 表示的含氟化合物醇(其中 d 为 2 至 5, h 为 2 至 4)与 MDI 的反应, 可采用描述于美国专利 No. 7, 081, 545 中的方法, 名称为“Process For Preparing Fluorochemical Monoisocyanates”(制备含氟单异氰酸酯的方法)。

[0299] 由硬涂层最终形成的硬涂层组合物也包含红外线吸收粒子。在一个实施例中, 选用红外线吸收性粒子来生成具有合格水平雾度的制品。一般来讲, 当光学层中粒子的粒度增加时, 便开始对雾度产生影响。在一个实施例中, 粒度比相应波长(即可见光)小 10 倍以上的粒子将不会对层的雾度产生不可接受程度的影响。在一个实施例中, 通常认为雾度值低于 5% 的制品是合格的。

[0300] 在一个实施例中, 红外线吸收性粒子包括金属氧化物粒子。氧化物纳米粒子通常具有颜色, 并在电磁光谱的不同部分吸收。理想的阳光控制制品应具有高的可见光透射率, 同时尽可能多地阻隔红外线辐射。红外线辐射通常指 780nm 至 2500nm 之间的电磁辐射。在一个实施例中, 通常对金属氧化物纳米粒子(例如以下示例的粒子)浓度进行选择, 使其能够对 1800nm 以上的波长达到接近 100% 的消光; 在另一个实施例中, 对 1500nm 以上的波长达到 100% 消光。在这些浓度下, 所需的可见光透射率为至少 50%; 而在另一个实施例中, 所需的可见光透射率为至少 70%。

[0301] 可用作本发明的硬涂层组合物中的红外线吸收性粒子的示例性金属氧化物纳米粒子包括(但不限于): 氧化锡、氧化铟、氧化镉和氧化锌以及掺杂型氧化物。在一些实施例中, 金属氧化物纳米粒子包括氧化锡、氧化铟、氧化镉、掺镉的氧化锡、掺铟的氧化镉锡、氧化铟锡、掺铟的氧化锡或其混合物。在一些实施例中, 金属氧化物纳米粒子包括氧化锡或掺杂型氧化锡, 还可任选地包括氧化铟和/或氧化镉。纳米粒子可以具有任何可用尺寸, 例如, 1 至 100 纳米、或 30 至 100 纳米、或 30 至 75 纳米。在一些实施例中, 金属氧化物纳米粒子包括分散在聚合物材料中的氧化铟锡或掺杂型氧化铟锡。

[0302] 在一个实施例中, 本发明的硬涂层组合物包含足量的红外线粒子, 从而得到可提供所需红外线吸收量的制品。在一个实施例中, 红外线吸收性粒子的含量在 20 至 65 重量% 的范围内。在另一个实施例中, 红外线吸收性粒子的含量在 20 至 55 重量% 的范围内。

[0303] 为了有利于固化, 根据本发明的可聚合组合物还包括至少一种引发剂。本发明中

可用的引发剂包括自由基热引发剂和 / 或光引发剂。通常,引发剂和 / 或光引发剂的含量低于硬涂层组合物的 10 重量%,在一个实施例中低于 5 重量%,而在另一个实施例中低于 2 重量%。自由基固化技术在本领域中是熟知的,并且包括,例如,热固化方法以及辐射固化方法(例如电子束或紫外线辐射)。有关自由基热和光聚合技术的更多详细信息可见于(例如)美国专利 No. 4,654,233(格兰特(Grant)等人);4,855,184(克伦(Klun)等人);以及 6,224,949(莱特(Wright)等人)。

[0304] 可用的自由基热引发剂包括(例如):偶氮、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂,以及它们的组合。

[0305] 可用的自由基光引发剂包括(例如)认为在丙烯酸酯聚合物的紫外固化中可用的光引发剂。这类引发剂包括(但不限于):二苯甲酮及其衍生物;安息香、 α -甲基安息香、 α -苯基安息香、 α -烯丙基安息香、 α -苄基安息香;安息香醚,例如联苯酰二甲基缩酮(以商品名“IRGACURE 651”由纽约州塔瑞城的汽巴特殊化学品公司(CibaSpecialty Chemicals Corporation, Tarrytown, New York)商购获得)、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香正丁基醚;苯乙酮及其衍生物,例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(以商品名“DAROCUR 1173”由汽巴特殊化学品公司商购获得)和 1-羟基环己基苯基甲酮(以商品名“IRGACURE 184”同样由汽巴特殊化学品公司商购获得);2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮,以商品名“IRGACURE 907”同样由汽巴特殊化学品公司商购获得;2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮,以商品名“IRGACURE 369”由汽巴特殊化学品公司商购获得;芳族酮,例如二苯甲酮及其衍生物和蒽醌及其衍生物;鎓盐,例如重氮盐、碘鎓盐、铈盐;钛络合物,例如,以商品名“CGI784 DC”同样由汽巴特殊化学品公司商购获得的钛络合物;卤甲基硝基苯;以及单和二酰基磷,例如,以商品名“IRGACURE 1700”、“IRGACURE 1800”、“IRGACURE 1850”、“IRGACURE 819”、“IRGACURE 2005”、“IRGACURE 2010”、“IRGACURE 2020”和“DAROCUR 4265”得自汽巴特殊化学品公司的那些。还可使用两种或更多种光引发剂的组合。另外,敏化剂(例如 2-异丙基噻吨酮,可从密西西比州帕斯卡谷勒的第一化学公司(First Chemical Corporation, Pascagoula, MS)商购获得)可与光引发剂(例如“IRGACURE 369”)结合使用。

[0306] 用作表面层或基础硬涂层的可聚合涂层组合物根据需要也可包括其他材料,例如为了获得更好的涂层和改善的性能,以满足不同应用的要求。在一个实施例中,一种或多种受阻胺光稳定剂(HALS)和 / 或一种或多种膦酸盐稳定剂化合物可添加到可聚合涂层组合物中,如转让给 3M 公司的 US 6,613,819 “Light Stable Articles”(光稳定制品)中所述。

[0307] 一种或混合溶剂的存在对于涂层制剂可以是理想的,尤其是在存在金属氧化物纳米粒子的情况下。自由基交联反应中所用的有机溶剂可以为任何有机液体,这种液体对于反应物和产物是惰性的,并且不会对反应产生不利影响,而应当有助于形成稳定的制剂和高质量的涂层。适合的有机溶剂是极性的,包括醇(例如甲醇、乙醇、卡必醇和异丙醇)、酯(例如乙酸乙酯)、芳族溶剂(例如甲苯)、醚(例如二乙醚、THF 和叔丁基甲醚)以及酮(例如丙酮和甲基异丁基酮)。还可以使用其他溶剂体系,例如乙腈、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基砒。溶剂的量通常可以为反应物和溶剂总重量的约 20 至 90 重量%。

[0308] 涂层制剂也可包含其他无机粒子,这些无机粒子可任选地掺入以减少与层相关的

静电。一般来讲,可使用金属氧化物来得到这种特性。还可使用 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等材料对金属氧化物进行表面处理。这些粒子可以提供具有抗静电特性和其他所需特性的构造。可期望在处理和清洁膜的过程中防止产生静电电荷,并且防止由于粉尘和其他不期望的碎片的粘附而导致的污染。在一个此类实施例中,将这类金属氧化物颗粒掺入到本发明的双层实施例的顶(薄)层中,其中将含氟化丙烯酸酯的硬涂层涂敷至烷基硬涂层。当这类颗粒处于为涂层提供足够的抗静电特性所需的含量(通常为 25 重量%或更高)时,这些深色的颗粒会为该构造赋予不需要的颜色。然而,在双层氟化硬涂层构造的薄顶层,可以使它们对膜的光学和透射特性的影响最小化。此实施例中可用的导电金属氧化物纳米粒子的例子包括二氧化铈,可以商品名 CelnaX CXZ-210IP 和 CXZ-210IP-F2 得自日产化学公司(Nissan Chemical)。当将这类粒子以正确含量添加到本发明的涂层中时,所得的氟化硬涂层可表现出的静电荷衰减时间小于约 0.5 秒。在此测试中,将样品放置在两个电触点之间并充电到 $\pm 5\text{kV}$ 。然后将该样品接地,测量电荷衰减到其初始值的 10%所需的时间,并进行记录以作为静电荷衰减时间。相比之下,不含导电纳米粒子的膜构造表现出的静电荷衰减时间大于 30 秒。

[0309] 如此前所述,本发明的制品可以可选地包含中间粘合剂层 270。中间粘合剂层 270 可由任何可用的材料形成。在一些实施例中,中间粘合剂层 270 可包含压敏粘合剂材料,如上所述。在一些实施例中,中间粘合剂层 270 可包含可固化粘合剂,例如热、紫外或湿固化粘合剂。中间粘合剂层 270 可具有任何可用的厚度,例如,1 至 100 微米,或 5 至 50 微米,或 10 至 50 微米,或 10 至 30 微米。

[0310] 可选的中间聚合物层 260 可由任何可用的材料形成。在一些实施例中,中间聚合物层 260 可包含聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚碳酸酯、含氟聚合物等。在一个实施例中,中间聚合物层 260 可包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。中间聚合物层 260 可具有任何可用的厚度,例如,5 至 500 微米,或 10 至 100 微米,或 25 至 75 微米,或 25 至 50 微米。

[0311] 本发明的制品也包括防撕裂膜(未示出)。在多个实施例中,防撕裂膜包括刚性聚合物和可延展聚合物的交替层。在一些实施例中,防撕裂膜 160 包括刚性聚酯或共聚酯和可延展的癸二酸基共聚酯构成的交替层。在多个实施例中,刚性的聚酯层或共聚酯层是至少在一个方向取向的,或者是双轴取向的。在 US 6,040,061、US 5,427,842 和 US 5,604,019 中描述了这些防撕裂膜的实例,这些专利在与本发明不发生冲突的程度上以引用方式并入本文。

[0312] 在另一个实施例中,防撕裂薄膜是能够提供所需防撕裂程度的单个整体的聚合膜。该膜在本领域中已知是“坚韧的”聚合膜。韧性可描述为聚合物在断裂之前可吸收的能量的度量,坚韧的聚合物的实例包括 ABS(聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯))、LDPE(线性低密度聚乙烯)、HIPS(高抗冲聚苯乙烯)、聚氨酯等。另外,可使用某些聚合物来增加整体的聚合膜的厚度,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和尼龙,从而将整体的聚合膜用作防撕裂膜。

[0313] 广义地讲,“防撕裂”是指根据本发明的多层膜在其一个方向上展现出 Graves 区域,而单层膜在同一方向上超出 Graves 区域,该单层膜仅包含该多层膜的刚性聚合物,单层膜的处理方法与多层膜相同,并形成与多层膜大致相等的厚度。在多个实施例中,防撕裂阳光控制膜在膜的一个方向上展现出的 Graves 区域至少等于约 $40+0.4(x)\text{kpsi}\%$,其中 x 是膜以微米为单位的标称厚度。更具体地讲,得到 Graves 区域的方式为:将专门为 Graves

区域测试而形成的膜样品夹持在相对的钳夹之间,该钳夹以恒定速率反向移动,将撕裂应力集中在小块区域上。绘制膜受到的应力(以 kpsi 为单位测量)与膜在测试中的应变(按 Graves 伸长率以%为单位测量,将在下面进行更全面的定义)的关系曲线图,对图中曲线下方的区域进行数学积分。从而,Graves 区域成为膜的拉伸模量(即膜的刚度和尺寸稳定性)以及膜的防撕裂能力的组合度量。因此,可将 Graves 区域视为使膜失效所需总能量的度量;即膜吸收能量的能力。在多个实施例中,在 Graves 区域测试过程中,防撕裂阳光控制膜有利地呈现至少 20%、或者至少 40%的 Graves 断裂伸长率。可使用 ASTM 测试方法 D 1004(也称为 Graves 撕裂测试)测量防撕裂阳光控制膜。

[0314] 另外,根据本发明的多个多层或一体化防撕裂膜在膜的至少一个方向上表现出的拉伸模量(用传统拉伸试验进行测量)为至少 175kpsi (1, 208MPa),或至少 240kpsi (1, 656MPa),或至少 450kpsi (3, 105MPa)。

[0315] 防撕裂多层膜和构成防撕裂多层膜的各层的厚度在很大极限内可以有差别。这些膜的标称厚度可以为约 7 到 500 微米,或为约 15 到 185 微米。刚性聚酯或共聚酯的各层的平均标称厚度为至少约 0.5 微米,或者为 0.5 微米以上到 75 微米,或者为约 1 到 25 微米。在一些实施例中,可延展的癸二酸基共聚酯层比刚性聚酯/共聚酯层更薄。可延展材料层的平均标称厚度范围可以为大于约 0.01 微米到小于约 5 微米,或者为约 0.2 到 3 微米。相似地,各个层的确切顺序并不重要。总层数也可以有显著差别。在多个实施例中,防撕裂多层膜包括至少 3 层,或者包括 5 到 35 层,或 10 到 15 层。

[0316] 实验

[0317] A. 材料

[0318] 除非另有说明,如实例中所用,“HFPO-”是指甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 的端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)-$,并可根据美国专利 No. 3, 250, 808 (穆尔 (Moore) 等人) 中所记录的方法制备,该专利的公开内容以引用的方式并入本文,采用分馏法进行纯化。“-HFPO-”是指 $CH_3O(CCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3)))_{x1}OCF_2CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_{x2}CF(CF_3)COOCH_3(CH_3O(C)C-HFPO-C(O)OCH_3)$,它是在存在 KF 或 CsF 作为引发剂的情况下,按照美国专利 No. 3, 250, 807 (弗里茨 (Fritz) 等人) 中所记录的方法,由 $FC(O)CF_2CF_2C(O)F$ 与六氟环氧丙烷的低聚反应制备,可得到 HFPO 低聚物二酰基氟,然后按照美国专利 No. 6, 923, 921 (弗林 (Flynn) 等人) 中的分馏法通过移除低沸点材料进行甲醇分解和纯化。上述两项专利所公开的内容均以引用的方式并入本文。

[0319] HFPO-OH, HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH, 根据公布的专利,如 US20060148350 中第 [0058] 段所述,由 HFPO-C(O)OCH₃ 和 NH₂CH₂CH₂OH 制备而成。平均分子量为约 1344。

[0320] HFPO- 二醇, HOCH₂CH₂NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH, 根据提交的专利,即提交于 2006 年 3 月 22 日、名称为“PERFLUOROPOLYETHER URETHANE ADDITIVES HAVING (METH) ACRYL GROUPS AND HARD COATS”(具有(甲基)丙烯酰基的全氟聚醚聚氨酯添加剂和硬涂层)的美国专利申请 No. 11/277162 中 Preparation No. 27 (制备 No. 27),由 $CH_3O(C)C-HFPO-C(O)OCH_3$ 和 NH₂CH₂CH₂OH 制备而成。向带有磁力搅拌棒的 200ml 圆底烧瓶中加入 3.81g (0.0624 摩尔) 乙醇胺,并在干燥空气中加热至 75 摄氏度。通过压力平衡漏斗添加 30.0g (0.240 摩尔,分子量 1250) $CH_3O(C)C-HFPO-C(O)OCH_3$,加料时间超过 40 分钟,并对该反应加热约 18 小时。根据傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析,当酯基特征 ($-CO_2-$) 消失时,即形成酰胺基 $-C(O)$

NH-。然后将 50.7g 甲基叔丁基醚加入该反应中,所得的溶液随即用 20ml 的 2N 盐酸水溶液洗涤,然后用 20ml 水洗三次。然后用无水硫酸镁干燥该溶液,并在抽气器压力下和 75 摄氏度的水浴中,使该溶液在旋转蒸发器上过滤和浓缩,从而得到浓浆料产物。平均分子量为约 1308。

[0321] N100,多异氰酸酯 Desmodur™(Des)N100 可购自宾夕法尼亚州匹兹堡市的拜耳聚合物公司。

[0322] N3300,多异氰酸酯 Desmodur™ 3300 可购自宾夕法尼亚州匹兹堡市的拜耳聚合物公司。

[0323] SR444C,季戊四醇三丙烯酸酯 (“PET3A”),可以商品名“SR444C”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司。

[0324] SR351,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (“TMPTA”),可以商品名“SR351”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司。

[0325] NH_2Si , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 可得自威斯康星州密尔沃基市的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, Milwaukee, Wisconsin)。

[0326] D-1173, Darocur™ 1173 是指 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮,即光裂解引发剂,由汽巴特殊化学品公司制造。

[0327] I-184,所用的紫外光引发剂 1-羟基环己基苯基甲酮可以商品名“Irgacure 184”购自纽约州塔瑞城的汽巴特殊产品公司 (Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York)。

[0328] I-907,所用的光引发剂 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮可以商品名“Irgacure 907”购自纽约州塔瑞城的汽巴特殊产品公司。

[0329] 甲基全氟丁基醚 (HFE 7100 或 401) 可购自明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, Minnesota) 商购获得。

[0330] DBTDL,二月桂酸二丁基锡可购自威斯康星州密尔沃基市的西格玛奥德里奇公司。

[0331] 除非另有说明,“MW”指分子量,“EW”指当量。另外,“℃”可与“摄氏度”可交替使用,“mol”指具体材料的摩尔数,“eq”指具体材料的当量。另外,“Me”指甲基,并可与“CH₃”交替使用。

[0332] AT0-1 指氧化锑锡 (ATO) 涂层制剂,其包含 62.5 % ATO(得自英佛曼公司 (Inframat Corporation))、15 % HDDA(1,6-二丙烯酸己二醇酯,SR238 得自沙多玛公司)、15 % PETA(季戊四醇三丙烯酸酯,PETA-K 得自 UCB-Radcure 公司)以及 7.5 % 聚合物分散剂 (Solplus D510,得自俄亥俄州克里夫兰市的诺誉公司 (Noveon Inc.))。用带有 MoliNEx™ 偏心盘 (MoliNEx™ eccentric disk) 和一升不锈钢室的 Netzsch LME-1 盘式砂磨机 (Netzsch LME-1 Disk Mill) (宾夕法尼亚州埃克斯顿的耐驰公司 (Netzsch Incorporated, Exton, PA)) 将分散体研磨 8 小时。用 Zetasizer Nano ZS (英国伍斯特郡的马尔文仪器有限公司 (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, United Kingdom)) 测得的最终粒度为约 60nm (PDI = 0.21)。然后用 1-甲氧基-2-丙醇将该制剂制成 45% 的溶液,从而制备 AT0-1。用甲基异丁基酮将该溶液稀释至制剂含量为 30%,并添加 2% 的 Darocur™ 1173 (纽约州塔瑞城的汽巴特殊化学品公司) 光引发剂。

[0333] AT0-2 指 ATO 涂层制剂,包含 80g TRB Paste 6070 (得自韩国的先进纳米产品公司

(Advanced Nano Products, S. Korea)) ;20g ATO 预混物制剂,其包含 :24.58% HDDA、1.59% Tinuvin 123、1.11% Irgacure819、1.11% Irgacure 184、0.26% FA-1 和 71.36% MEK。

[0334] 溶剂异丙醇 (IPA)、甲乙酮 (MEK)、甲苯、甲基异丁基酮 (MIBK)、丙酮、乙酸乙酯 (EtOAc) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 均可得自奥德里奇公司 ;

[0335] MeFBSEA, $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4OC(O)CH=CH_2$, 根据 WO 01/130973 的实例 2-B 中所述工序制备,可得自 3M 公司。

[0336] B. 添加剂的制备

[0337] FA-1, HFPO-OH/N100/SR-444C(15/100/88.5) 的制备

[0338] 在带有磁力搅拌棒的 500ml 圆底双颈缩烧瓶中加入 25.00g (0.131 当量, 191EW) Des N100、26.39g (0.0196 当量, 1344EW) $F(CF(CF_3)CF_2O)_{6.85}CF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2OH$ 和 109.62g MEK, 并搅拌成均匀溶液。将该烧瓶放入 80 摄氏度的水浴中, 加入两滴二月桂酸二丁基锡催化剂, 并在烧瓶上装配冷凝器。该反应开始为浑浊, 但两分钟之内即变澄清。在约 1.75 小时, 从水浴中移出烧瓶并加入 2.42g MEK 以补偿损失的溶剂。从烧瓶中取出 2.0g 样品, 留下该反应的 (1-2.0/161.01) 或 0.9876 重量分数, 再向反应中加入 57.51g (58.23g 的 98.76%) (0.116 摩尔, 494.3 当量) SR-444C, 并将其置于 63 摄氏度的水浴中。在约 5.25 小时, FTIR 示出在 $2273cm^{-1}$ 处无异氰酸酯吸收, 加入 0.56g MEK 以补偿溶剂损失, 从而使材料的固体含量为 50%。经计算, 该产物具有 15.6% F 的重量% F。

[0339] FA-2, HFPO-OH/N100/SR-444C/NH₂Si(5/30/20/5) 的制备

[0340] 向配备有搅拌棒的 500ml 圆底烧瓶中加入 5.73g (30 毫当量) DesN100、37g MEK、15g $C_4F_9OCH_3$ 、2 滴 DBTDL、6.15g (5 毫当量) HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH (1229 等分子量) 和 0.05g BHT, 并将其置于 60 摄氏度的油浴中。1 小时后, 加入 0.98g (5 毫当量) $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, 接着在 10 分钟内加入 4.46g (20 毫当量, 494.3 当量) SR444C。在总反应时间达 5.75 小时后, 以 25% 的溶液经 FTIR 示出, 该反应混合物无残余的异氰酸酯。

[0341] FA-3, HFPO-OH/N100/SR-444C(15/100/85) 的制备

[0342] 向配备有磁力搅拌棒的 500ml 圆底烧瓶中加入 25.0g (100 摩尔%) (0.131 当量, 191EW) Des N100、55.5g (85 摩尔%) (0.087 当量, 494.3EW) Sartomer SR444C、11.5mg (15 摩尔%) MEHQ 和 126.77g 甲乙酮 (MEK)。旋摇烧瓶以溶解所有反应物, 将烧瓶置于 60 摄氏度的油浴中, 并在干燥空气下为其装配冷凝器。向反应中加入两滴二月桂酸二丁基锡。1 小时后, 通过加料漏斗在约 75 分钟的时间内, 向反应中加入 58.64g (0.0436 当量, 1344EW) $F(CF(CF_3)CF_2O)_{6.85}CF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2OH$ 。通过 FTIR 监控反应, 反应进行约 5 小时后在 $2273cm^{-1}$ 处示出少量异氰酸酯吸收, 但当反应进行到 7.5 小时无异氰酸酯吸收。以含 50% 固体的 MEK 溶液使用该材料。

[0343] FA-4, HFPO- 二醇 /N3300/SR-444C(5/30/20) 的制备

[0344] 在氮气下向 240ml 的瓶子中加入 5.79g Des N3300 (约 193EW, 约 30 毫当量 NCO)、3.35g HFPO- 二醇 (约 1341 分子量, 10 毫当量 OH)、9.89g SR-444C (约 494.3EW, 约 20 毫当量 OH)、5 滴二月桂酸二丁基锡催化剂和 52g MEK (约 30% 的固体)。将瓶子密封后, 在磁力搅拌棒作用下让溶液于 70 摄氏度的油浴中反应 10 小时。在室温下静置后形成少量沉淀。FTIR 分析显示没有未反应的 -NCO 信号。

[0345] FA-5, 摩尔比为大约 1 : 1 的 HFPO-C(O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃ 与 TMPTA 的加合物按照

US 7,101,618 中第 [0110] 段所描述的工序进行制备。

[0346] FC-6, $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2\text{)CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 的制备

[0347] 按照提交于 2006 年 3 月 22 日、标题为“PERFLUOROPOLYETHERURETHANE ADDITIVES HAVING (METH)ACRYL GROUPS AND HARD COATS”(具有(甲基)丙烯酰基的全氟聚醚聚氨酯添加剂和硬涂层)的美国专利申请 No. 11/277162 中制备 No#25 (Prep. No#25) 所描述的工序,由 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHC(O)Cl}$ 制备 FA-6。按照美国专利公开 No. 2005/0249956 中的 Preparation No. 6 (制备 No. 6) 或第 [0066] 段制备 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 。

[0348] 向配备有顶置式搅拌器的 250ml 三颈圆底烧瓶中加入 63.5g (0.05 摩尔) $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 、9.56g (0.946 摩尔) 三乙胺和 100g 乙酸乙酯。在室温下,使用压力平衡滴液漏斗在 12 分钟内,向烧瓶中加入 11.26g (0.0945 摩尔) 丙烯酰氯,反应温度从 25 升至最高 40 摄氏度。使用 5g 额外的乙酸乙酯冲洗滴液漏斗并加入到反应中,随后将反应置于 40 摄氏度的水浴中并使其反应 2 小时 10 分钟。然后对有机层依次进行以下处理:用 65g 2% 的硫酸水溶液、65g 2% 的碳酸氢钠水溶液和 65g 水洗涤,使用无水硫酸镁干燥,过滤,用 16mg 甲氧基对苯二酚 (MEHQ) 处理,并在 45 摄氏度下使用旋转蒸发仪浓缩,得到 62.8g 粗产物。然后,取 35g 该材料在 600ml 硅胶 (SX0143U-3, 等级 62, 60-200 目, EM 科学公司 (EM Science)) 上进行层析分离,使用 25 : 75 的乙酸乙酯:庚烷作为洗脱液。最初两个馏分的体积为 250ml, 剩余馏分的体积为 125ml。掺混第 4 至第 10 个馏分,向其中加入 8mg MEHQ,并在 55 摄氏度下使用旋转蒸发仪浓缩从而得到经计算含 58.5% 的氟重量% 的产物。

[0349] FA-7, $(\text{ArO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{OAr}$ 的制备

[0350] 根据美国专利申请 No. 11/277162 (提交于 2006 年 3 月 22 日,该专利的公开内容以引用的方式并入本文) 中的制备 No#26 所描述的工序,通过 $\text{CH}_3\text{OC(O)-HFPO-C(O)OCH}_3$ 与 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 发生反应生成 $(\text{HO})\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$, 然后再与 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Cl}$ 反应,从而制备 $(\text{ArO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{OAr}$ 。在用 HFPO-C(O)OCH_3 制备 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{OAr}$ 时,在与 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 的反应中使用 $\text{CH}_3\text{O(C)-HFPO-C(O)OCH}_3$ 取代 HFPO-C(O)OCH_3 , 然后再与 $\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$ 反应。

[0351] FA-8, 单官能的全氟聚醚甲基丙烯酸酯, $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 的制备

[0352] 通过与提交于 2002 年 5 月 24 日、标题为“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith”(含有氟化聚合物的含氟化合物组合物以及用其对纤维底物的处理)的美国专利公开 No. 2004/0077775 中所描述的类似工序制备该化合物,用于 $(\text{HFPO})_k$ -甲基丙烯酸酯的合成,其中用 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($x = 6.8$, 分子量 1344) 取代 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($x = 10.5$)

[0353] FA-9 MeFBSE-MDI-HEA (也称为 C4MH) 的制备

[0354] 根据美国专利申请公开 No. 2005/0143541 中第 0104 段所描述的工序制备

$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-CONHC_6H_5CH_2C_6H_5NHCO-OC_2H_4OCOCH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)。

[0355] C. 测试方法

[0356] 测定接触角的方法：

[0357] 在进行水接触角和十六烷接触角测定之前，用 IPA 通过手动搅拌将涂层冲洗一分钟。使用可直接使用的试剂级十六烷“油”（奥德里奇公司）和去离子水（通过可购自马萨诸塞州比勒里卡的密理博公司（Millipore Corporation, Billerica, MA）的过滤系统过滤），在可以产品编号 VCA-2500XE 得自马萨诸塞州比勒里卡的 AST 产品公司（AST Products, Billerica, MA）的视频接触角分析仪上进行测量。记录的值为对至少三滴（在液滴右侧和左侧测量）所测量的平均值。对于静态接触角的测量而言，液滴体积为 $5\mu L$ ，而对于前进接触角和后退接触角测量而言则为 $1-3\mu L$ 。对于十六烷而言，仅记录前进接触角和后退接触角，因为，据发现其静态接触角和前进接触角的值几乎相等。

[0358] 测定记号笔排斥性的方法：

[0359] 对于该测定，使用 Sharpie 永久记号笔（Sharpie Permanent Marker）、Vis-à-vis 永久高架投影笔（Vis-à-vis Permanent Overhead Project Pen）或 King Size 永久记号笔（King Size Permanent Marker）（均可从美国三福公司（Sanford, USA）商购获得）中的一种作为记号笔。首先，将选定的记号笔的笔尖削成刀片状从而得到宽而平坦的标记端。然后，使用该记号笔并以直尺边缘作为引导，以大约 15 厘米 / 秒的速度在涂敷于 PET 基底上的样品涂层上画一条直线。观察画在涂层上的直线的外观，并指定一个数字来反映样品涂层对记号笔的排斥性的程度。指定的数字 1 表明极佳的排斥性，而指定的数字 5 则表明较差的排斥性。根据所使用的记号笔的类型，以 Sharpie 测试、Vis-à-vis 测试或 King Size 记号笔测试记录结果。测定耐溶剂性的方法：对于该测试而言，先向涂敷在 PET 基底上的样品涂层滴加一滴（直径为约 1.25cm）甲乙酮（MEK）或其他有机溶剂，再在室温下使其干燥。然后，对样品涂层的外观进行视觉观察，并评级为模糊（H），其表明较差的斥溶剂性，或透明（C），其表明良好的斥溶剂性。此外，使用上述“记号笔测试方法”，在进行了一滴 MEK 或有机溶剂斥性测试的位置重复 Sharpie 测试，并使用 1 至 5 指定记号笔排斥性编号。

[0360] 钢丝棉测试：

[0361] 使用能够在膜表面上振荡扎牢在触针上（使用胶圈）的粗棉布或钢丝棉的机械装置，在涂层方向的横维上测试固化膜的耐磨性。触针以 10cm 宽的扫描宽度摆动，速率为 3.5 次擦拭 / 秒，其中“擦拭”定义为单程通过 10cm。触针具有平坦的圆柱形几何形状，直径为 1.25 英寸（3.2cm）。该装置配备有平台，其上放有砝码以增加触针垂直于膜表面所施加的力。粗棉布可以商品名“Mil Spec CCC-c-440 产品编号 S12905”（Mil Spec CCC-c-440 Product #S12905）购自宾夕法尼亚州哈特菲尔德的 EMS 采集公司（EMS Acquisition Corp., Hatsfield, Pennsylvania）的分部 EMS 包装萨默斯光学（Summers Optical, EMS Packaging）。将粗棉布折叠成 12 层。钢丝棉可以商品名“#0000 超细”（#0000-Super-Fine）购自美国罗德斯（华盛顿州贝灵汉市鸿迈公司的分公司），并且可直接使用。针对每一个例子测试单个样品，并记录施加到触针的重量（克）和测试期间采用的擦拭次数。无可见刮痕在表格中记为“NS”。

[0362] D. 硬涂层组合物的制备以及所得的硬涂层

[0363] 以下表中大致描述的重量%比率制备硬涂层组合物。使用缠线棒在阳光控制多层

膜上涂敷干燥厚度为约 4 微米的涂层。使涂层在 110 摄氏度的烘箱中干燥约 1 至 2 分钟,然后将其放在连接到紫外 (UV) 光固化装置的传送带上,并以 20 英尺 / 分钟的速度在 Fusion 500 瓦 H 型灯 (500W) 下紫外固化。然后使用上述测试方法分析该涂层。

[0364] 1. 在 ATO 硬涂层组合物中以含聚氨酯的 HFPO 多丙烯酸酯作为添加剂

[0365] 向 30 % 的 ATO-1 纳米粒子硬涂层分散体 (由 MEK 稀释) 添加 1 ~ 2 % 的 D-1173 (10 % 的 MEK 溶液)。将氟代丙烯酸酯添加剂 (如上所述制备的 FA-1、FA-2、FA-3 和 FA-4) 用 MEK、EtOAc 或 MEK / 混合溶剂稀释成 30 % 的溶液,然后以不同的比率添加至 ATO 溶液。使用 10 号缠线棒将该 30 % 的溶液涂敷到阳光控制多层膜上。将涂敷后的膜在 110℃ 的烘箱中干燥约 2 分钟,然后在 N₂ 保护下使用 H 型灯以 20 英尺 / 分钟的速度进行紫外固化。详细的涂层配方和涂层质量记录在表 I 中。对照物 1 为纯的 ATO-1 配方,其不含任何氟代丙烯酸酯添加剂 (0 % FA)。对照物 2 的配方为 ATO-2 与 0.06 % 的 FA-1 添加剂,使用挤出模头涂层方法涂敷该制剂并使用 Fusion H 型和 D 型灯 (以 60 % 的功率) 以 50 英尺 / 分钟的速度固化,从而得到大约 2.6 微米厚的干燥涂层。硬涂层的涂敷处理后,在与硬涂层表面相对的表面上涂敷压敏粘合剂 (PSA) 涂层,然后在其上层合有机硅防粘衬垫。以大约 0.8g/ft² 的干燥涂层重量涂敷 PSA 涂层。

[0366] 表 I

[0367] 含全氟聚醚添加剂的 ATO 硬涂层配方

[0368]

试验编号	ATO	FA	FA%	涂层质量
对照物 1	ATO-1	无	0	良好
对照物 2	ATO-2	FA-1	0.06	良好
1	ATO-1	FA-1	0.1	良好
2	ATO-1	FA-1	0.25	良好
3	ATO-1	FA-1	0.5	良好
4	ATO-1	FA-1	1.0	良好
5	ATO-1	FA-1	2.0	良好
6	ATO-1	FA-2	0.5	良好
7	ATO-1	FA-3	0.5	良好
8	ATO-1	FA-4	0.5	良好

[0369] 如上所述测定记号笔排斥性和接触角,得自表 I 配方的结果汇总在表 II 中。

[0370] 表 II

[0371] 全氟聚醚添加剂的记号笔排斥性和接触角数据

[0372]

试验 编号	Sharpie 测试	King Size 测试	Vis-à-vis 测试	水接触角 前进 / 后退 / 静态 (°)	油接触角 前进 / 后退 / 静态 (°)
对照物 1	5	5	5	79/45/71	10/5/13
对照物 2	3	5	3	110/53/99	55/43/54
1	1	1	1	103/75/100	60/50/57
2	1	1	1	106/82/102	68/60/63
3	1	1	1	110/88/109	72/64/67
4	1	1	1	124/99/120	74/63/68
5	1	1	1	115/88/111	70/63/66
6	1	1	1	116/88/110	69/61/67
7	1	1	1	115/90/107	68/62/66
8	2	1	2	100/73/94	55/45/52

[0373] 从上述结果可以看出,就排斥性(提供易清洁性能)而言,0.25 ~ 1%的 FA-1 具有理想的结果

[0374] 如上所述进行耐溶剂性和相应的 Sharpie 记号笔测试,结果记录在表 III 中。

[0375] 表 III

[0376] PET 上的全氟聚醚添加剂的耐溶剂性

[0377]

试验编号	IPA	甲苯	MIBK	丙酮	EtOAc	MEK	DMF
1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
2	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
3	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
4	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
5	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
6	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
7	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
8	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
对照物 1	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5
对照物 2	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3

[0378] 所有硬涂层均示出极佳的耐溶剂性,通过选定溶剂的作用未观察到外观变化,这表明涂层对于使用溶剂型清洗配方进行的清洗具有耐受性。在耐溶剂性测试后仍保留所有 Sharpie 记号笔排斥性。

[0379] 由本发明的至少一些实施例表现的这些耐溶剂性、记号笔排斥性和机械耐久性的改善可至少部分地归因于由本发明的组合物形成的硬涂层中交联度的程度。一般来讲,这样的交联程度通过非紫外固化聚合过程是难以实现的。还提出的是,高的水 / 油接触角和良好的耐溶剂性均可有助于实现高的记号笔排斥特性。

[0380] 如上所述进行耐久性测试,所得结果示于下面表 IV 中。

[0381] 表 IV

[0382] 钢丝棉测试结果和折射率测量*

[0383]

试验 编号	使用钢 丝棉前	使用钢丝棉后			
	斥墨性	斥墨性	涂层外观	水接触角 前进/后退/静态	油接触角 前进/后退/静态
对照物 2	是	否	NS	66/15/65	27/13/25
1a**	是	是	NS	116/98/110	70/63/69
2	是	是	NS	111/78/98	67/55/64
3	是	是	NS	118/80/112	49/34/46
3a**	是	是	NS	108/97/105	50/44/47
4	是	是	NS	115/82/110	69/52/65
5	是	是	NS	119/86/111	68/46/62

[0384] *:通过 1.25 英寸触针、500g 重量和 300 次刮擦进行的钢丝棉测试；** 使用 30 号缠线棒涂敷。

[0385] 2. 在 ATO 硬涂层组合物中以含聚氨酯的 HFPO 多丙烯酸酯作为添加剂

[0386] 测定含氟代丙烯酸酯非聚氨酯添加剂的硬涂层组合物水接触角和十六烷接触角。具体的配方和测试结果可参见下面的表 V、VI、VII 和 VIII。

[0387] 一般来讲,将添加剂 (FA-5、FA-6、FA-7 和 FA-8) 稀释在 MEK 中以形成 10 重量%的溶液。用卡必醇将 ATO 稀释成 30%的溶液,该溶液包含 1 重量%的 D-1173(光引发剂)。然后,按下列各表中给定的比率掺混添加剂溶液和 ATO 溶液。接下来进行接触角和记号笔排斥性测试,所得结果提供于下。

[0388] 表 V

[0389] ATO 硬涂层中的 $(\text{HFPO})_x\text{-CONHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3/\text{TMPTA}$ 添加剂 (FA-5) :

[0390]

试验 编号	配方 (重量比率)	涂层 质量	H ₂ O			HD			记号笔测试		
									Vis a		
			前进	后退	静态	前进	后退	静态	King	Vis	Sharpie
9	ATO/FA-5 (99.75/0.25)	良好	114	95	107	64	57	63	1	1	1
			113	88	106	72	59	63			
			110	87	106	70	60	69			
			112.3	90.0	106.3	68.7	58.7	65.0			
10	ATO/FA-5 (99.5/0.5)	尚可 (小珠)	114	93	105	73	53	70	1	1	1
			116	93	108	72	52	70			
			115	93	106.5	72.5	52.5	70			
11	ATO/FA-5 (99.0/1.0)	有些去 湿	113	88	109	73	64	73	1	1	1
			114	94	110	73	63	73			
			112	93	108						
			113.0	91.7	109.0	73.0	63.5	73.0			

[0391] 表 VI

[0392] ATO 硬涂层中的 (HFPO)_x-CONHCH₂CH(OAr)CH₂OAr (FA-6) 添加剂：

[0393]

试验 编号	配方 (重量比率)	涂层 质量	H ₂ O			HD			记号笔测试		
			前进	后退	静态	前进	后退	静态	Vis a		
									King	Vis	Sharpie
12	ATO/FA-6 (99.75/0.25) 平均值	尚可	119	106	110	73	67	72	1	1	1
			115	105	110	69	65	72			
			117	104	112	73	64	72			
			117.0	105.0	110.7	71.7	65.3	72.0			
13	ATO/FA-6 (99.5/0.5) 平均值	尚可	119	102	111	72	63	71	1	1	1
			118	103	113	72	63	71			
			119	102.5	112	72	63	71			
14	ATO/FA-6 (99.0/1.0) 平均值	良好	121	102	114	72	65	71	1	2	1
			117	100	112	72	65	72			
			120	102	113						
			119.3	101.3	113.0	72.0	65.0	71.5			

[0394] 表 VII

[0395] ATO 硬涂层中的 (ArO)CH₂CH(OAr)CH₂NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH₂CH(OAr)CH₂OAr (FA-7, 10% 的 MEK 溶液) 添加剂：

[0396]

试验 编号	配方	涂层 质量	H ₂ O			HD			记号笔测试		
			前进	后退	静态	前进	后退	静态	King	Vis a	Sharp ie
15	ATO/FA-7 (99.75/0.25) 平均值	良好	113	95	107	68	57	68	1	2	1
			112	94	106	67	55	69			
			112.5	94.5	106.5	67.5	56	68.5			
16	ATO/FA-7 (99.5/0.5) 平均值	良好	112	98	108	70	55	67	1	2	1
			112	97	109	70	56	69			
			112	97.5	108.5	70	55.5	68			
17	ATO/FA-7 (99.0/1.0) 平均值	良好	114	96	107	71	60	69			
			114	97	107	71	60	69	1	1	1
			114	96.5	107	71	60	69			

[0397] 表 VIII

[0398] ATO 硬涂层中的 $(\text{HFPO})_x\text{-CONHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)CMe}=\text{CH}_2$ (FA-8) 添加剂：

[0399]

试验 编号	配方 (重量比率)	涂层 质量	H ₂ O 前进后退静态	HD 前进后退静态	记号笔测试 Vis a King Vis Sharpie
18	ATO/FA-8 (99.75/0.25) 平均值	有些去 湿	99 77 95 99 77 95 99 77 95	46 33 43 48 35 45 47 34 44	2 2 2
19	ATO/FA-8/ MeFBSEA (99.75/0.25/5)	尚可	102 80 99 100 78 97 101 79 98	65 45 57 65 44 58 65 44.5 57.5	1 2 2
20	ATO/FA-8 (99.5/0.5) 平均值	良好	102 83 95 103 81 93 103 82 94	55 43 50 55 42 51 55 42.5 50.5	1 2 1
21	ATO/FA-8 (99.0/1.0) 平均值	良好	110 92 103 111 92 105 111 92 104	70 57 70 69 58 68 70 57.5 69	1 1 1

[0400] 如表 V、VI、VII 和 VIII 中所示,所测试的所有氟代丙烯酸酯非聚氨酯添加剂生成的硬涂层具有理想的特性,例如对丙酮、甲苯、IPA、MIBK、EtOAc 和 DMF 的耐溶剂性,以及对钢丝棉耐磨性测试的良好耐久性。

[0401] 3. 作为紫外固化 ATO 硬涂层添加剂的 MeFBSE-MDI-HEA (FA-9) :

[0402] 将 ATO-1 纳米粒子硬涂层与 1% D-1173 光引发剂 (10% 的 MEK 溶液) 混合, 然后用 MEK 稀释成 20% 的溶液。以 0.015 重量%, 向氟代丙烯酸酯添加剂中加入硅氢化催化剂铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物 (CAS#68478-92-2), 然后用庚烷稀释成 10% 的溶液。以不同的重量比率 (根据下面的表 V) 配制 20% 的 ATO/ 添加剂溶液, 并使用 10 号缠线棒将其涂敷在 PET 膜上。将涂敷后的膜在 110℃ 的烘箱中干燥约 5 分钟, 然后在 N₂ 保护下使用 H 型灯 (100% 的功率) 以 20 英尺 / 分钟的速度进行紫外固化。详细的涂层配方、涂层质量记录在表 IX 中。记号笔排斥性、接触角数据和耐溶剂性结果汇总在表 X 和 XI 中。

[0403] 表 IX

[0404] 含 MeFBSE-MDI-HEA (FA-9) 添加剂的 ATO 硬涂层配方

[0405]

试验编号	ATO-1 (30% 溶液)	FA-9 (30% 溶液)	涂层质量
22	99.0%	1.0%	良好
23	98.0%	2.0%	良好
24	95.0%	5.0%	良好

[0406] 表 X

[0407] 全氟聚醚添加剂

[0408] 的记号笔排斥性和接触角数据*

[0409]

试验编号	Sharpie 测试	King Size 测试	Vis-à-vis 测试	水接触角 前进 / 后退 / 静态 (°)	油接触角 前进 / 后退 / 静态 (°)
22	5	5	5	未测量	未测量
23	1	1	1	118/100/107	75/69/72
24	1	1	1	118/87/115	70/55/66

[0410] 表 XI

[0411] PET 上的全氟聚醚添加剂的耐溶剂性

[0412]

试验编号	IPA	甲苯	MIBK	丙酮	EtOAc	MEK	DMF
22	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
23	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1

[0413] 4. 阳光控制制品的特性

[0414] 包含大约 446 层的多层膜通过共挤出工艺在顺序平膜制造生产线上制成。该多层

聚合膜由 coPEN 和 PETG (可得自依思曼化学品公司 (Eastman Chemicals)) 制成。coPEN 是由 90% 的 PEN 和 10% 的 PET 初始单体聚合而成。采用送料区块方法 (如美国专利 3,801,429 所述) 生成大约 223 个光学层,穿过挤出物的由层到层具有大致呈线性的层厚度梯度。

[0415] 挤出机将 coPEN 以大约 132lb/hr 的速率、以及将 PETG 以大约 160lb/hr 的速率输送到送料区块。PETG 的一部分用作挤出物每侧的保护边界层 (PBL),总流速为约 32lb/hr。然后材料流通过不对称的两倍倍增器,倍增器的设计比率为约 1.25。倍增器的概念和功能在美国专利 5,094,788 和 5,094,793 中有所描述。倍增器比率定义为主导管中生成的层的平均厚度除以次导管中的层的平均厚度。选择该倍增器的比率以使两组 223 个层生成的两反射带的重叠很小。每组 223 层具有近似的由送料区块生成的层厚度分布,并具有倍增器和薄膜挤出速率确定的整体厚度比例因子。通过倍增器后,以大约 72 磅/小时的总速率加入表层,该表层由第三挤出机送入。然后材料流通过薄膜模具,并送到水冷浇注轮上。

[0416] PETG 熔融处理设备保持在约 500° F, coPEN (包括光学层和表层) 熔融处理设备保持在约 525° F,并且送料区块、倍增器、表层熔融流和模具保持在约 525° F。

[0417] 用于制备该实例的膜的送料区块设计为,在等温条件下,提供最厚层与最薄层比率为 1.3 : 1 的线性层厚度分布。使用轴向杆加热器分布 (axial rod heater profile) 来纠正该层分布中的错误,如美国专利 6,827,886 中所述,该专利以引用方式并入本文。调整浇注轮的速度以精确控制膜的最终厚度,从而控制带缘的最终位置。

[0418] 浇注轮上的入口水温为约 7 摄氏度。使用高压销连接系统,将挤出物用销连接至浇注轮。销连接线材为约 0.17mm 厚,施加的电压大约为 6.5kV。销连接线材由操作员手动设置为从在接触点处的料片至浇注轮大约 3 到 5mm,从而得到浇注料片的平滑外观。使用常规顺序长度取向机 (LO) 以及拉幅设备,对浇铸料片进行连续取向。在约 270° F 的条件下,料片被长度取向为拉伸比约 3.8。将膜在拉幅机中在约 15 秒内预热至约 255° F,并在 270° F 的条件下横向拉伸至约 3.5 的拉伸比。将膜在拉幅机烘箱中在约 460° F 的温度下热定型约 30 秒。成品膜的最终厚度为约 0.0035 英寸。

[0419] 然后在上述制备的多层膜上涂敷上面表 I 中提及的“对照物 2”配方,再进行干燥,并如上所述进行固化。使用 Lambda 19 分光光度计 (马萨诸塞州波士顿的珀金埃尔默公司 (Perkin Elmer, Boston MA)) 测量该制品的光学透射率和反射光谱。然后将光谱导入 Optics4 和 Windows 5.2 程序 (可得自劳伦斯伯克力国家实验室 (Lawrence Berkeley National Laboratories)),用于分析窗系统的热特性和光学特性。程序可从 <http://windows.lbl.gov/software/> 下载。

[0420] 太阳得热系数 (“SHGC”) 是入射太阳辐射可透过窗户的部分,包括直接透射和吸收以及随后向内释放的部分。SHGC 表示为 0 和 1 之间的数字。窗户的 SHGC 值越低,则透射的太阳辐射热越低。表 XII 示出制品的太阳能性能。

[0421] 表 XII

[0422] 具有“对照物 2”配方所制硬涂层的制品的太阳能性能

[0423]

可见光透射率(%)	太阳得热系数(SHGC)	雾度(%)	总太阳能透射率(%)	总太阳能反射率(%)	总太阳能吸收率(%)
71	0.51	1	41	24	35

[0424] 本发明不应被视为局限于上文所述的具体实例,而应该理解为涵盖所附权利要求书中明确陈述的本发明的所有方面。对于本发明所涉及的领域的技术人员来说,在阅读本说明书后,本发明适用的多种修改形式、等同工艺和多种结构将是显而易见的。

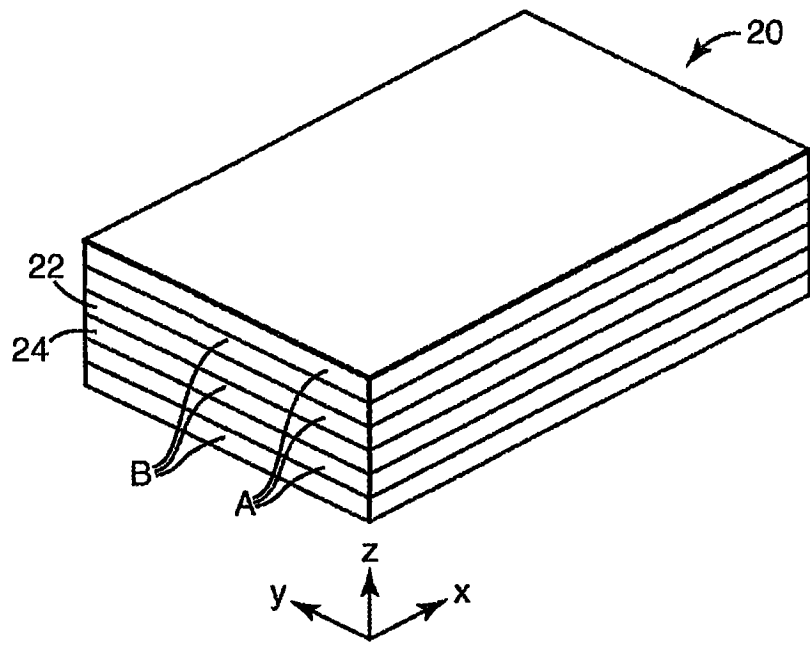


图 1

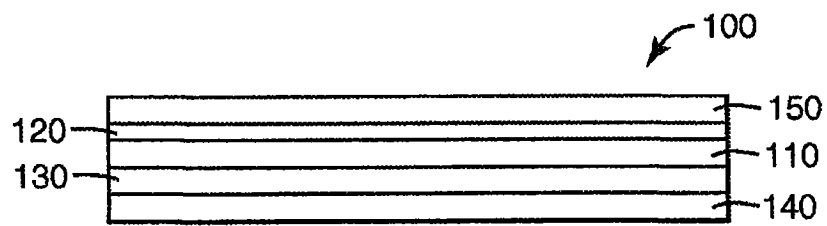


图 2

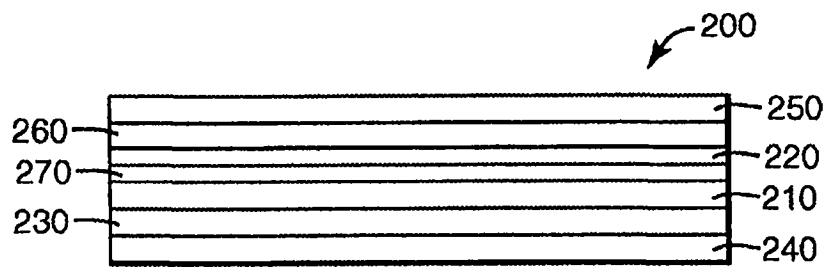


图 3