



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108883617 B

(45)授权公告日 2020.09.15

(21)申请号 201780019664.4

约瑟夫·A·里奇 雅各布·D·扬

(22)申请日 2017.03.27

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108883617 A

代理人 王潜 郭国清

(43)申请公布日 2018.11.23

(51)Int.CI.

B32B 27/08(2006.01)

(30)优先权数据

B32B 27/36(2006.01)

62/316,965 2016.04.01 US

B32B 27/40(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/32(2006.01)

2018.09.25

B32B 27/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B32B 27/30(2006.01)

PCT/US2017/024225 2017.03.27

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101932445 A, 2010.12.29

W02017/172564 EN 2017.10.05

CN 1964843 A, 2007.05.16

(73)专利权人 3M创新有限公司

CN 105196778 A, 2015.12.30

地址 美国明尼苏达州

TW 338019 B, 1998.08.11

(72)发明人 蒂莫西·J·赫布林克

审查员 杨瑞

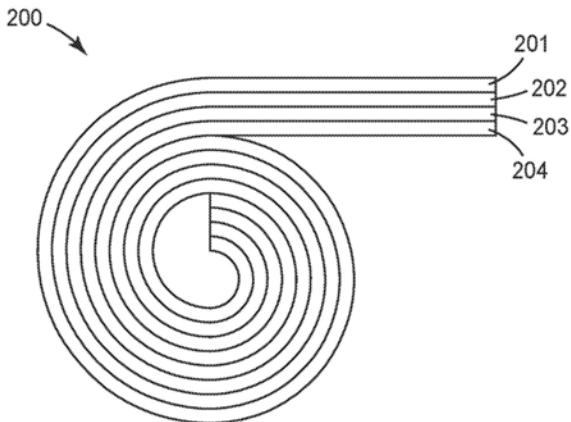
权利要求书2页 说明书20页 附图5页

(54)发明名称

多层含氟聚合物膜

(57)摘要

本发明提供了一种多层含氟聚合物膜，所述多层含氟聚合物膜依次包括：第一层，所述第一层包含第一聚合物，基于所述第一聚合物的总摩尔%计，所述第一聚合物包含至少35摩尔%的四氟乙烯共聚单体、至少15摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体和至少5摩尔%的六氟丙烯共聚单体；第二层，所述第二层包含第二聚合物，基于所述第二聚合物的总摩尔%计，所述第二聚合物包含至少50摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体；以及第三层，所述第三层包含第三聚合物，基于所述第三聚合物的总摩尔%计，所述第三聚合物包含至少50摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体。所述多层含氟聚合物膜可用于例如多层膜应用(例如，交通标志保护、商业图形保护、油漆保护、窗、挡风玻璃、建筑外部和光伏电池)。



1. 一种多层含氟聚合物膜,所述多层含氟聚合物膜依次包括:

具有暴露的主表面的第一层,所述第一层包含第一聚合物,基于所述第一聚合物的总摩尔%计,所述第一聚合物包含至少35摩尔%的四氟乙烯共聚单体、至少15摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体和至少5摩尔%的六氟丙烯共聚单体;

第二层,所述第二层包含第二聚合物,基于所述第二聚合物的总摩尔%计,所述第二聚合物包含至少50摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体;以及

第三层,所述第三层包含第三聚合物,基于所述第三聚合物的总摩尔%计,所述第三聚合物包含至少50摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体。

2. 根据权利要求1所述的多层含氟聚合物膜,其中基于所述第一聚合物的总摩尔%计,所述第一聚合物还包含至少0.5摩尔%的全氟乙烯基醚共聚单体。

3. 根据任一项前述权利要求所述的多层含氟聚合物膜,其中基于所述第二聚合物的总摩尔%计,所述第二聚合物还包含至少1摩尔%的全氟乙烯基醚共聚单体。

4. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中基于所述第二聚合物的总摩尔%计,所述第二聚合物还包含至少0.5摩尔%的六氟丙烯共聚单体。

5. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中基于所述第二层或第三层的总重量计,所述第二层或第三层中的至少一者分别还包含至少0.1重量%的紫外吸收剂。

6. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中基于所述第二层或第三层的总重量计,所述第二层或第三层中的至少一者分别还包含至少0.05重量%的受阻胺光稳定剂。

7. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中基于所述第三聚合物的总摩尔%计,所述第三聚合物还包含至少0.1摩尔%的丙烯酸丁酯共聚单体。

8. 根据权利要求1所述的多层含氟聚合物膜,所述多层含氟聚合物膜还包括第四层,所述第四层包含粘合剂,其中层的顺序为所述第一层、所述第二层、所述第三层和所述第四层。

9. 根据权利要求8所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第四层的厚度为至少1微米。

10. 根据权利要求8所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第三层和第四层之间的层间粘合力为至少40g/cm,其中所述第四层包含聚烯烃共聚物、聚碳酸酯聚合物或聚氨酯聚合物中的至少一种。

11. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,通过层间粘合力测试的确定,所述多层含氟聚合物膜在所述第一层和第二层之间的层间粘合力为至少40g/cm。

12. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,通过层间粘合力测试的确定,所述多层含氟聚合物膜在所述第二层和第三层之间的层间粘合力为至少40g/cm。

13. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第一层具有暴露的主表面,根据耐涂鸦性测试方法,所述暴露的主表面的CIELAB DE*颜色变化小于1.5。

14. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,根据ASTM G-155-05a(2005年10月)在暴露于30,000mJ/cm²之后,所述多层含氟聚合物膜的在340nm的波长下测得的紫外吸光度值为至少2。

15. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第一层具有暴露的主表面,根据耐溶剂性测试方法,所述暴露的主表面的保光率百分比为至少87。

16. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述多层含氟聚合物膜为共挤

出的膜。

17. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第一层的厚度为至少10微米。

18. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第二层的厚度为至少1微米。

19. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第三层的厚度为至少10微米。

20. 根据权利要求1或2所述的多层含氟聚合物膜,其中所述第一层具有相对的第一主表面和第二主表面,其中所述第一层的所述第一主表面为抗反射表面结构。

21. 根据任一项前述权利要求所述的多层含氟聚合物膜的卷。

22. 根据权利要求21所述的卷,所述卷不含剥离衬件。

23. 一种多层光学膜,所述多层光学膜依次包括:

任一项前述权利要求所述的多层含氟聚合物膜;以及

多层光学膜,所述多层光学膜具有相对的第一主表面和第二主表面,

其中所述多层含氟聚合物膜的所述第三层邻近所述多层光学膜的所述第一主表面。

24. 一种多层光学膜,所述多层光学膜包括权利要求1至20中的任一项的第一多层含氟聚合物膜和第二多层含氟聚合物膜,其中依次为:

所述第一多层含氟聚合物膜;以及

多层光学膜,所述多层光学膜具有相对的第一主表面和第二主表面;以及

所述第二多层含氟聚合物膜,

其中所述第一多层含氟聚合物膜的所述第三层邻近所述多层光学膜的第一主表面,并且其中所述第二多层含氟聚合物膜的所述第三层邻近所述多层光学膜的所述第二主表面。

25. 一种多层光学膜,所述多层光学膜包括一系列至少100个重复的多层含氟聚合物膜,所述多层含氟聚合物膜依次包括以下的模式:包含第一聚合物的第一光学层,其中基于所述第一聚合物的总摩尔%计,所述第一聚合物包含至少35摩尔%的四氟乙烯共聚单体、至少15摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体和至少5摩尔%的六氟丙烯共聚单体;包含含氟聚合物的第二光学层,其中基于所述含氟聚合物的总摩尔%计,所述含氟聚合物包含至少50摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体;包含第二聚合物的第三光学层,其中基于所述第二聚合物的总摩尔%计,所述第二聚合物包含至少50摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体;以及包含与所述第二光学层相同的含氟聚合物的第四光学层,其中所有的光学聚合物层的厚度均在0.09微米至0.45微米的范围内,其中所述第一聚合物、所述第二聚合物和所述含氟聚合物中的每种具有不同的折射率,其中所述第一光学层具有相对的第一主表面和第二主表面,并且其中所述第一光学层的所述主表面中的一个是暴露的。

多层含氟聚合物膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年4月1日提交的美国临时专利申请62/316965的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 含氟聚合物膜本质上是紫外线(UV)稳定的。此类膜也往往具有良好的耐化学性、耐沾污性和耐涂鸦性。然而,含氟聚合物膜不提供UV防护,并且往往难以粘附到其它基底上。

[0004] 膜通常用于保护制品(诸如反光交通标志、商业图形、汽车漆面和柔性光伏电池)的表面。通常期望膜为反光交通标志提供UV防护和耐涂鸦性。通常期望膜为商业图形提供UV防护、耐沾污性和耐涂鸦性。通常期望膜为汽车漆面提供UV防护和对来自昆虫污渍、树汁和路面灰尘的污垢的抗性。通常期望膜为柔性光伏电池提供UV防护、抗污垢性和低表面反射以及对光伏封装剂的粘附性。

[0005] 但仍然需要保护性覆膜,其同时提供上面所指出的期望特性中的一种或多种,并且优选的是每种特性用于特定应用。

发明内容

[0006] 在一个方面,本公开描述了一种多层含氟聚合物膜,该多层含氟聚合物膜依次包括:

[0007] 第一层,该第一层包含第一聚合物,基于第一聚合物的总摩尔%计,第一聚合物包含至少35(在一些实施方案中,至少40、45、50、55、60、65、70、75或甚至高达80;在一些实施方案中,在35至80或甚至35至75范围内)摩尔%的四氟乙烯共聚单体,至少15(在一些实施方案中,至少20、25、30、35、40、45或甚至高达50;在一些实施方案中,在15至50、15至40或甚至15至35范围内)摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体以及至少5(在一些实施方案中,至少10、15或甚至至少20;在一些实施方案中,在5至20或甚至7至15范围内)摩尔%的六氟丙烯共聚单体;

[0008] 第二层,该第二层包含第二聚合物,基于第二聚合物的总摩尔%计,第二聚合物包含至少50(在一些实施方案中,55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至100;在一些实施方案中,在50至100、75至100或甚至85至100范围内)摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体;以及

[0009] 第三层,该第三层包含第三聚合物,基于第三聚合物的总摩尔%计,第三聚合物包含至少50(在一些实施方案中,55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至100;在一些实施方案中,在50至100、75至100或甚至85至100范围内)摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体。任选地,第三层包含聚氨酯。

[0010] 本文所述的多层含氟聚合物膜的实施方案的优点包括对沾污、对UV损伤和/或对溶剂损伤的期望抗性。本文所述的多层含氟聚合物膜的一些实施方案可用于例如多层膜应用(例如,反光交通标志、商业图形、汽车漆面、窗、挡风玻璃、建筑外部和光伏电池)。

附图说明

- [0011] 图1是本文所述的示例性多层含氟聚合物膜的示意图。
- [0012] 图2是图1中所示的示例性多层含氟聚合物膜,以卷的形式示出。
- [0013] 图3是示例性多层含氟聚合物膜,示出为附接到多层光学膜的外保护层。
- [0014] 图4是示例性多层含氟聚合物膜,示出为多层光学膜中重复的光学叠堆体的光学层。
- [0015] 图5是示例性多层含氟聚合物膜,示出为多层光学膜中重复的光学叠堆体的光学层并示出为附接到多层光学膜的外保护层。
- [0016] 图6是本文所述的具有抗反射表面结构的示例性多层含氟聚合物膜的示意图。

具体实施方式

[0017] 参见图1,本文所述的示例性多层含氟聚合物膜100具有第一层101、第二层102、第三层103和任选的第四层104。第一层101包含第一聚合物,基于第一聚合物的总摩尔%计,第一聚合物包含至少35摩尔%的四氟乙烯共聚单体、至少15摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体和至少5摩尔%的六氟丙烯共聚单体。第二层102包含第二聚合物,基于第二聚合物的总摩尔%计,第二聚合物包含至少50摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体。第三层103包含第三聚合物,基于第三聚合物的总摩尔%计,第三聚合物包含至少50摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体。任选地,第三层包含聚氨酯。任选的第四层104包含粘合剂(例如压敏粘合剂或热熔融粘合剂)。图2示出了本文所述的示例性多层含氟聚合物膜100,以卷的形式200示出。

[0018] 本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层包含第一聚合物,基于第一聚合物的总摩尔%计,第一聚合物包含至少35(在一些实施方案中,至少40、45、50、55、60、65、70、75或甚至高达80;在一些实施方案中,在35至80或甚至35至75范围内)摩尔%的四氟乙烯共聚单体,至少15(在一些实施方案中,至少20、25、30、35、40、45或甚至高达50;在一些实施方案中,在15至50、15至40或甚至15至35范围内)摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体以及至少5(在一些实施方案中,至少10、15或甚至至少20;在一些实施方案中,在5至20或甚至7至15范围内)摩尔%的六氟丙烯共聚单体。在一些实施方案中,基于第一聚合物的总摩尔%计,本文所述的多层含氟聚合物膜的第一聚合物还包含至少0.5(在一些实施方案中,至少1、5、10、25或甚至至少50;在一些实施方案中,在0.5至50或甚至1至10范围内)摩尔%的全氟乙烯基醚共聚单体。

[0019] 用于第一层的示例性含氟聚合物包括可以以商品名“FLUOROPLASTIC GRANULES THV221GZ”(39摩尔%的四氟乙烯、11摩尔%的六氟丙烯和50摩尔%的偏二氟乙烯)、“FLUOROPLASTIC GRANULES THV2030GZ”(46.5摩尔%的四氟乙烯、16.5摩尔%的六氟丙烯、35.5摩尔%的偏二氟乙烯和1.5摩尔%的全氟丙基乙烯基醚)、“FLUOROPLASTIC GRANULES THV610GZ”(61摩尔%的四氟乙烯、10.5摩尔%的六氟丙烯和28.5摩尔%的偏二氟乙烯)和“FLUOROPLASTIC GRANULES THV815GZ”(72.5摩尔%的四氟乙烯、7摩尔%的六氟丙烯、19摩尔%的偏二氟乙烯和1.5摩尔%的全氟丙基乙烯基醚)购自明尼苏达州奥克戴尔的3M泰良公司(3M Dyneon, Oakdale, MN)的那些。

[0020] 本文所述的多层含氟聚合物膜的第二层包含第二聚合物,基于第二聚合物的总摩尔%计,第二聚合物包含至少50(在一些实施方案中,至少55、60、65、70、75、80、85、90、95或

甚至100；在一些实施方案中，在50至100、75至100或甚至85至100范围内)摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体。在一些实施方案中，本文所述的多层含氟聚合物膜的第二层包含第二聚合物，基于第二层的总摩尔%计，第二聚合物包含至少0.5(在一些实施方案中，0.5至50、1至50、1至40、1至30、1至25、1至20或甚至1至10)摩尔%的全氟乙烯基醚共聚单体，至少0.5(在一些实施方案中，在0.5至50、0.5至25、1至25或甚至1至20范围内)摩尔%的六氟丙烯共聚单体，至少0.5(在一些实施方案中，在0.5至50、0.5至25、1至25或甚至1至20范围内)摩尔%的氯三氟乙烯共聚单体，至少0.1(在一些实施方案中，至少0.2、0.3、0.4、0.5或甚至至少1；在一些实施方案中，0.1至10、1至20、1至10或甚至1至5)重量%的UV吸收剂以及/或者至少0.05(在一些实施方案中，至少0.1、0.3、0.4、0.5或甚至至少1；在一些实施方案中，0.05至5、0.1至5或甚至0.1至2)重量%的受阻胺光稳定剂(HALS)。本文所述的含氟聚合物多层膜的第二层的示例性实施方案包括UVA低聚物和任选的HALS低聚物。

[0021] 用于第二层的示例性含氟聚合物包括可以以商品名“3M DYNEON FLUOROPLASTIC 6008/0001”、“3M DYNEON FLUOROPLASTIC 11010/0000”和“3M DYNEON FLUOROPLASTIC 31508/0001”购自明尼苏达州奥克戴尔的3M泰良公司(3M Dyneon, Oakdale, MN)的那些。

[0022] 在一些实施方案中，本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层和/或第二层还包含无机颜料(例如二氧化钛、氧化锌和/或二氧化锆)。

[0023] 本文所述的多层含氟聚合物膜的第三层包含第三聚合物，第三聚合物包含基于第三聚合物的总摩尔%计至少50(在一些实施方案中，55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至100；在一些实施方案中，在50至100、75至100或甚至85至100范围内)摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体以及/或者基于第三聚合物的总重量计至少0.1(在一些实施方案中，至少0.2、0.3、0.4、0.5、1.5、10、15、20或甚至至少25；在一些实施方案中，在0.1至50、1至40、10至40、10至30范围内)重量%的丙烯酸丁酯共聚单体。在一些实施方案中，第三层包含聚氨酯，作为第三聚合物。在一些实施方案中，本文所述的多层含氟聚合物膜的第三层还包含至少0.1(在一些实施方案中，至少0.2、0.3、0.4、0.5或甚至至少1；在一些实施方案中，0.1至10、1至20、1至10或甚至1至5)重量%的UV吸收剂，至少0.05(在一些实施方案中，至少0.1、0.3、0.4、0.5或甚至至少1；在一些实施方案中，0.05至5、0.1至5或甚至0.1至2)重量%的受阻胺光稳定剂(HALS)。本文所述的含氟聚合物多层膜的第三层的示例性实施方案包括UVA低聚物和任选的HALS低聚物。

[0024] 用于本文所述的多层含氟聚合物膜的第三层的示例性聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(例如以商品名“V044”购自宾夕法尼亚州布里斯托尔的阿科玛公司(Arkema, Bristol, PA))、PMMA-丙烯酸丁酯嵌段共聚物(例如以商品名“LA4285”购自日本大阪的可乐丽株式会社(Kuraray Ltd., Osaka, Japan))以及它们的聚合物共混物。

[0025] 在一些实施方案中，本文所述的多层含氟聚合物膜的第三层包含UV吸收剂、HALS和/或抗氧化剂。UV吸收层(例如，UV保护层)可通过吸收UV光(在一些实施方案中，任何UV光)而有助于保护其它层或基底免受随时间推移UV光导致的破坏/降解。一般来讲，UV吸收层可包含任何能够在较长时间段内经受UV光的聚合物型组合物(即，聚合物加上添加剂)，包括压敏粘合剂组合物。

[0026] 在一些实施方案中，UV吸收剂为红移UV吸收剂(RUVA)，其吸收在180nm至400nm的波长区域中至少70% (在一些实施方案中，至少80%或甚至大于90%)的UV光。通常，期望

RUVA极易溶于聚合物、极易吸收、光持久并且在至少200°C至300°C温度范围内是热稳定的,以便于挤出处理以形成保护层。在一些实施方案中,RUVA可通过自由基引发剂固化、UV固化、 γ 射线固化、电子束固化或热固化工艺中的至少一者与单体共聚,以形成保护性涂层。示例性的UVA为如例如在PCT公布W02014/10055A1 (Olson等人) 和W02014/100580A1 (Olson等人)、W0 2015/200655 (Olson等人)、W0 2015/200669 (Olson等人)、W0 2015/200657 (Olson等人) 和W0 2016/210140 (Olson等人) 中所述的UVA低聚物,其公开内容以引用方式并入本文。

[0027] RUVA通常在长波UV区域(即300nm至400nm)中具有增大的光谱覆盖率,使得其能够阻挡可在大多数聚合物中引起泛黄的高波长UV光。典型的UV保护层的厚度在约13微米至380微米的范围内并且RUVA装填量在约2重量%至10重量%的范围内。示例性RUVA包括苯并三唑化合物、5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑(可以以商品名“CGL-0139”购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham, NJ))、苯并三唑(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)和2(-4,6-二苯基-1-3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基-苯酚。另外的可商购获得的RUVA包括可以以商品名“TINUVIN 1577”、“TINUVIN 1600”和“TINUVIN 777”购自巴斯夫公司(BASF Corporation)的那些。其它示例性UV吸收剂是可以以商品名“TA11-10MB03”购自南卡罗来纳州邓肯的苏卡诺聚合物公司(Sukano Polymers Corporation, Duncan, SC)的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)UVA母料。在一些实施方案中,UV吸收剂与HALS和抗氧化剂组合使用。

[0028] 示例性HALS包括可以以商品名“CHIMASSORB 944”和“TINUVIN 123”购自巴斯夫公司(BASF Corporation)的那些。另一种示例性HALS可以例如以商品名“TINUVIN 944”购自巴斯夫公司(BASF Corp.)。

[0029] 示例性抗氧化剂包括可以以商品名“IRGANOX 1010”和“ULTRANOX 626”购自巴斯夫公司(BASF Corporation)的那些。

[0030] 在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第四层包含烯烃共聚物、聚碳酸酯聚合物或氨基甲酸酯聚合物中的至少一种。

[0031] 用于任选第四层的示例性烯烃共聚物可以例如以商品名“ELVAX”和“BYNEL”购自特拉华州威明顿市的杜邦公司(E.I.DuPont de Nemours&Co., Wilmington, DE)。

[0032] 用于任选第四层的示例性聚碳酸酯聚合物可以例如以商品名“LEXAN”购自马萨诸塞州皮茨菲尔德的沙伯基础创新塑料公司(SABIC Innovative Plastics, Pittsfield, MA)。

[0033] 用于第三层或任选第四层的示例性聚氨酯聚合物可以例如以商品名“TECOFLEX”购自俄亥俄州克利夫兰的路博润先进材料公司(Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, OH)。

[0034] 用于任选第四层的示例性粘合剂包括压敏粘合剂和热熔融粘合剂。可挤出热熔融粘合剂可通过与增粘剂挤出共混而形成为压敏粘合剂。示例性压敏粘合剂可以例如以商品名“OCA8171”和“OCA8172”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)。可

挤出压敏粘合剂可以例如以商品名“LIR-290”、“LA2330”、“LA2250”、“LA2140E”和“LA1114”购自日本大阪的可乐丽株式会社 (Kuraray, Osaka, Japan)；以及以商品名“ESCORE”购自得克萨斯州欧文市的埃克森美孚公司 (Exxon Mobil, Irving, TX)。

[0035] 用于任选第四层的示例性可挤出粘合剂包括可以例如以商品名“EXXON BUTYL 065”、“EXXON BUTYL 068”和“EXXON BUTYL 268”购自埃克森美孚公司 (Exxon Mobil Corp.) (据信具有在约1.05摩尔%至约2.30摩尔%范围内的不饱和度)；以商品名“BK-1675N”购自法国韦利济维拉库布莱的联合化工产品公司 (United Chemical Products, Velizy-Villacoublay, France) (据信具有约1.7摩尔%的不饱和度)；以商品名“LANXESS BUTYL 301”(据信具有约1.85摩尔%的不饱和度)、“LANXESS BUTYL 101-3”(据信具有约1.75摩尔%的不饱和度)和“LANXESS BUTYL 402”(据信具有约2.25摩尔%的不饱和度)购自加拿大安大略省萨尼尼市的朗盛公司 (LANXESS, Sarnia, Ontario, Canada)；以及以商品名“SIBSTAR”购自日本大阪的钟化株式会社 (Kaneka, Osaka, Japan) (以二嵌段和三嵌段两种形式存在，并且基于共聚物的总摩尔计，据信苯乙烯含量在约15摩尔%至约30摩尔%之间变化)的异丁烯/异戊二烯共聚物。示例性聚异丁烯树脂可以例如以商品名“VISTANEX”购自得克萨斯州欧文市的埃克森美孚公司 (Exxon Chemical Co., Irving, TX)；以商品名“HYCAR”购自北卡罗来纳州夏洛特市的古德里奇公司 (Goodrich Corp., Charlotte, NC)；以及以商品名“JSR BUTYL”购自日本关东的日本丁基聚合物有限公司 (Japan Butyl Co., Ltd., Kanto, Japan)。

[0036] 一般来讲，合适的聚异丁烯可以具有广泛的分子量和广泛的粘度。在一些实施方案中，聚异丁烯的重均分子量(使用聚苯乙烯标准物通过凝胶渗透色谱法的测量)为至少约300,000(在一些实施方案中，至少约400,000或甚至至少500,000或更高)克/摩尔。在一些实施方案中，聚异丁烯的重均分子量低于300,000(在一些实施方案中，最高至280,000、275,000、270,000、260,000、250,000、240,000、230,000、220,000、210,000或最高至200,000)克/摩尔。在一些实施方案中，当由20°C下在二异丁烯中的本征粘度测量的粘度限时，聚异丁烯的粘均分子量在100,000至10,000,000(在一些实施方案中，500,000至5,000,000)克/摩尔的范围内。可以商购得到许多不同分子量和粘度的聚异丁烯。在一些实施方案中，在制备PSA的过程中，聚异丁烯的分子量发生改变。

[0037] 在包含聚异丁烯的PSA的一些实施方案中，PSA还包含氢化烃增粘剂(在一些实施方案中，聚(环烯烃))。在一些实施方案中，氢化烃增粘剂基于PSA组合物的总重量计以约5重量%至约90重量%的范围存在。在一些实施方案中，将聚(环烯烃)与基于PSA组合物的总重量计约10重量%至约95重量%的聚异丁烯进行共混。在一些实施方案中，PSA包含基于PSA组合物的总重量计约5重量%至约70重量%范围内的氢化烃(例如，聚(环烯烃))增粘剂以及基于PSA组合物的总重量计约30重量%至约95重量%的聚异丁烯。在一些实施方案中，氢化烃增粘剂(在一些实施方案中，聚(环烯烃))基于PSA组合物的总重量计以低于20(在一些实施方案中，低于15)重量%的量存在。例如，氢化烃增粘剂(在一些实施方案中，聚(环烯烃))可以基于PSA组合物的总重量计以在5重量%至19.95重量%、5重量%至19重量%、5重量%至17重量%、5重量%至15重量%、5重量%至13重量%或5重量%至10重量%的范围存在。在一些实施方案中，PSA无丙烯酸类单体和聚丙烯酸酯。示例性聚异丁烯PSA包括包含氢化聚(环烯烃)和聚异丁烯树脂的粘合剂组合物，诸如在PCT公布WO 2007/087281 (Fujita等

人)中报道的那些,其公开内容以引用方式并入本文。

[0038] 用于任选第四层的示例性氢化烃增粘剂可以例如以商品名“ARKON P”和“ARKON M”商购获自日本大阪的荒川化学工业株式会社 (Arakawa Chemical Industries Co., Ltd., Osaka, Japan)。这些材料在商业文献中被描述为水白色的氢化烃树脂。据说商品名为“ARKON P”(例如,P-70、P-90、P-100、P-115和P-140)的氢化烃增粘剂是完全氢化的,而商品名为“ARKON M”(例如,M-90、M-100、M-115和M-135)的那些是部分氢化的。据说可以以商品名“ARKON P-100”购得的氢化烃增粘剂具有约850克/摩尔的数均分子量、约100°C的软化点和约45°C的玻璃化转变温度。可以以商品名“ARKON P-140”购得的氢化烃增粘剂具有约1250克/摩尔的数均分子量、约140°C的软化点和约90°C的玻璃化转变温度。可以以商品名“ARKON M-90”购得的氢化烃增粘剂具有约730克/摩尔的数均分子量、约90°C的软化点和约36°C的玻璃化转变温度。可以以商品名“ARKON-M-100”购得的氢化烃增粘剂具有约810克/摩尔的数均分子量、约100°C的软化点和约45°C的玻璃化转变温度。

[0039] 用于任选第四层的其它示例性氢化烃增粘剂可以例如以商品名“ESCOREZ 1315”、“ESCOREZ 1310LC”、“ESCOREZ 1304”、“ESCOREZ 5300”、“ESCOREZ 5320”、“ESCOREZ 5340”、“ESCOREZ 5380”、“ESCOREZ 5400”、“ESCOREZ 5415”、“ESCOREZ 5600”、“ESCOREZ 5615”、“ESCOREZ 5637”和“ESCOREZ 5690”购自埃克森美孚公司 (Exxon Chemical)。

[0040] “1300”系列树脂在商业文献中被描述为具有高软化点的脂族树脂。据说“ESCOREZ 1315”树脂的重均分子量为约2200克/摩尔,软化点在约112°C至约118°C的范围内,玻璃化转变温度为约60°C。据说“ESCOREZ 1310LC”树脂具有浅颜色,其重均分子量为约1350克/摩尔,软化点为约95°C,并且玻璃化转变温度为约45°C。据说“ESCOREZ 1304”树脂的重均分子量为约1650克/摩尔,软化点在约97°C至约103°C的范围内,玻璃化转变温度为约50°C。

[0041] “5300”系列树脂在商业文献中被描述为水白色的脂环族烃树脂,其重均分子量在约370克/摩尔至约460克/摩尔的范围内,软化点在约85°C至约140°C的范围内,并且玻璃化转变温度在约35°C至约85°C的范围内。

[0042] “5400”系列树脂在商业文献中被描述为非常浅颜色的脂环族烃树脂,其重均分子量在约400克/摩尔至约430克/摩尔的范围内,软化点在约103°C至约118°C的范围内,并且玻璃化转变温度在约50°C至约65°C的范围内。

[0043] “5600”系列树脂在商业文献中被描述为非常浅颜色的芳族改性的脂环族树脂,其中芳族氢原子的百分比基于树脂中所有的氢原子的重量计在约6重量%至约12重量%的范围内。另外,据说“5600”系列树脂的重均分子量在约480克/摩尔至约520克/摩尔的范围内,软化点在约87°C至约133°C的范围内,并且玻璃化转变温度在约40°C至约78°C的范围内。

[0044] 用于任选第四层的其它示例性的合适的氢化烃增粘剂可以例如以商品名“REGALREZ 1085”、“REGALREZ 1094”、“REGALREZ 1126”、“REGALREZ 1139”、“REGALREZ 3102”和“REGALREZ 6108”购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司 (Eastman, Kingsport, TN)。这些树脂在商业文献中被描述为氢化芳族纯单体烃树脂。它们的重均分子量在约850克/摩尔至约3100克/摩尔的范围内,软化温度点在约87°C至约141°C的范围内,并且玻璃化转变温度在约34°C至约84°C的范围内。“REGALEZ 1018”树脂可以用在不生成热的应用中。这种增粘树脂的重均分子量为约350克/摩尔,软化点为约19°C,并且玻璃化转变温度为约22°C。

[0045] 用于任选第四层的其它示例性的合适的氢化烃增粘剂可以例如以商品名“WINGTACK 95”和“WINGTACK RWT-7850”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley, Exton, PA)。商业文献将这些增粘树脂描述为通过脂族C₅单体的阳离子聚合而获得的合成树脂。可以以商品名“WINGTACK 95”购得的增粘树脂为浅黄色固体，并且其重均分子量为约1700克/摩尔，软化点为98℃，并且玻璃化转变温度为约55℃。可以以商品名“WINGTACK RWT-7850”购得的增粘树脂为浅黄色固体，并且其重均分子量为约1700克/摩尔，软化点为约102℃，并且玻璃化转变温度为52℃。

[0046] 用于任选第四层的其它示例性的氢化烃增粘剂可以例如以商品名“PICCOTAC 6095-E”、“PICCOTAC 8090-E”、“PICCOTAC 8095”、“PICCOTAC 8595”、“PICCOTAC 9095”和“PICCOTAC 9105”购自伊士曼化工公司(Eastman)。商业文献将这些树脂描述为芳族改性的脂族烃树脂或芳族改性的C₅树脂。可以以商品名“PICCOTACK 6095-E”购得的增粘剂具有约1700克/摩尔的重均分子量和约98℃的软化点。可以以商品名“PICCOTACK 8090-E”购得的增粘剂具有约1900克/摩尔的重均分子量和约92℃的软化点。可以以商品名“PICCOTACK 8095”购得的增粘剂具有约2200克/摩尔的重均分子量和约95℃的软化点。可以以商品名“PICCOTAC 8595”购得的增粘剂具有约1700克/摩尔的重均分子量和约95℃的软化点。可以以商品名“PICCOTAC 9095”购得的增粘剂具有约1900克/摩尔的重均分子量和约94℃的软化点。可以以商品名“PICCOTAC 9105”购得的增粘剂具有约3200克/摩尔的重均分子量和约105℃的软化点。

[0047] 在一些实施方案中，氢化烃增粘剂为氢化聚(环烯烃)聚合物。聚(环烯烃)聚合物通常具有低的湿气渗透性并可通过例如用作增粘剂影响聚异丁烯树脂的粘合性能。示例性氢化聚(环烯烃)聚合物包括氢化石油树脂；氢化萜烯基树脂(例如，以商品名“CLEARON”购自日本广岛市的安原化学株式会社(Yasuhara Chemical, Hiroshima, Japan)的那些，P、M和K级)；氢化树脂或氢化酯基树脂(可以例如以商品名“FORAL AX”和“FORAL 105”购自特拉华州威明顿市的赫克力士公司(Hercules Inc., Wilmington, DE)以及以商品名“PENCIL A”、“ESTERGUM H”和“SUPER ESTER A”购自日本大阪的荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd., Osaka, Japan))；不成比例的树脂或不成比例的酯基树脂(可以例如以商品名“PINECRYSTAL”购自荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd.))；氢化二环戊二烯基树脂(例如，通过使C₅级分(如戊烯、异戊二烯或胡椒碱)与通过石脑油的热分解产生的1,3-戊二烯共聚获得的氢化C₅类石油树脂(可以例如以商品名“ESCOREZ 5300”和“ESCOREZ 5400”购自埃克森美孚公司(Exxon Chemical Co.)以及以商品名“EASTOTAC H”购自伊士曼化工公司(Eastman Chemical Co.))；部分氢化芳族改性的二环戊二烯基树脂(可以例如以商品名“ESCOREZ 5600”购自埃克森美孚公司(Exxon Chemical Co.))；由于通过使通过石脑油的热分解产生的C₉级分(诸如茚、乙烯基甲苯和α-或β-甲基苯乙烯)共聚获得的C₉类石油树脂的氢化得到的树脂(可以例如以商品名“ARCON P”或“ARCON M”购自荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd.))。以及由于上述C₅级分和C₉级分的共聚石油树脂的氢化得到的树脂(可以例如以商品名“IMARV”购自日本东京的出光石油化学株式会社(Idemitsu Petrochemical Co., Tokyo, Japan))。在一些实施方案中，氢化聚(环烯烃)为氢化聚(二环戊二烯)，其可以为PSA提供优势(例如低湿气渗透性和透明性)。

[0048] 氢化烃增粘剂通常具有与聚异丁烯的溶解度参数 (SP值) 相似的溶解度参数并表现出与聚异丁烯良好的相容性 (即可混和性) 以致可形成透明的膜, 其中溶解度参数为用于表征化合物极性的指数。增粘树脂通常为无定形的并具有不大于5000克/摩尔的重均分子量。如果重均分子量大于约5000克/摩尔, 则与聚异丁烯材料的相容性可能会降低、粘性可能会降低或者这两者都会降低。该分子量常常不大于4000 (在一些实施方案中不大于2500、2000、1500、1000或甚至不大于500; 在一些实施方案中, 该分子量在200至5000、200至4000、200至2000或甚至200至1000范围内) 克/摩尔。

[0049] PSA层可通过本领域已知的技术 (例如包含PSA组合物的组分的可挤出组合物的热熔融挤出) 提供。有利的是, PSA层可通过该方法在不存在溶剂的情况下制备。用于制备可挤出粘合剂的示例性方法在例如PCT公布W01995/016754A1 (Leonard等人) 中有所描述, 该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0050] 在一些实施方案中, 用于任选第四层的PSA包含UV吸收剂 (UVA) 、HALS或抗氧化剂中的至少一种。示例性UVA包括上面结合多层膜基底描述的那些 (例如可以以商品名 “TINUVIN 328”、“TINUVIN 326”、“TINUVIN 783”、“TINUVIN 770”、“TINUVIN 479”、“TINUVIN 928”、“TINUVIN 1577”和“TINUVIN 1600”购自汽巴特殊化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals Corporation) 的那些)。在一些实施方案中, 当使用时, UVA基于PSA组合物的总重量计以约0.01重量%至约10重量%的范围存在。用于压敏粘合剂的UVA的示例性实施方案包括如在PCT公布W0 2016/210140 (Olson等人) 中所述的UVA低聚物, 该专利的公开内容通过引用方式并入本文。

[0051] 示例性抗氧化剂包括受阻酚基化合物和磷酸基化合物以及上面结合多层膜基底描述的那些 (例如, 可以以商品名 “IRGANOX 1010”、“IRGANOX 1076”和“IRGAFOS 126”购自汽巴特殊化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals Corporation) 的那些以及丁基化羟基甲苯 (BHT))。在一些实施方案中, 当使用时, 抗氧化剂基于PSA组合物的总重量计以约0.01重量%至约2重量%的范围存在。

[0052] 示例性稳定剂包括酚基稳定剂、受阻胺基稳定剂 (例如上面结合多层膜基底所描述并且可以以商品名 “CHIMASSORB 2020”购自巴斯夫公司 (BASF))、咪唑基稳定剂、二硫代氨基甲酸酯基稳定剂、磷基稳定剂和硫酯基稳定剂。在一些实施方案中, 当使用时, 此类化合物基于PSA组合物的总重量计以约0.01重量%至约3重量%的量存在。

[0053] 在一些实施方案中, 本文所述的多层含氟聚合物膜是使用本领域已知的技术 (例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机) 并给料于多歧管膜模头而共挤出的。多歧管膜模头能够例如将3个聚合物层或4个聚合物层形成为平坦的多层膜, 该平坦的多层膜被共挤出到使多层膜固化的冷却铸造辊上。或者, 例如, 多层供料头可用于在进入单歧管模头之前将3个聚合物层或4个聚合物层或多于4个聚合物层聚在一起, 该单歧管模头将多个聚合物层形成为平坦的多层膜, 然后该平坦的多层膜被共挤出到使多层膜固化的冷却铸造辊上。

[0054] 在一些实施方案中, 本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层具有至少10 (在一些实施方案中, 至少15、20、25、50、75或甚至至少100; 在一些实施方案中, 在10至100、10至50、10至25或甚至10至20范围内) 微米的厚度。在一些实施方案中, 第二层具有至少1 (在一些实施方案中, 至少5、10、15、20、25、50、75或甚至至少100; 在一些实施方案中, 在10至100、10至50、10至25或甚至10至20范围内) 微米的厚度。在一些实施方案中, 本文所述的多层含氟聚

合物膜的第三层具有至少10(在一些实施方案中,至少15、20、25、50、75、100、150或甚至至少200;在一些实施方案中,在10至200、10至100或甚至10至50范围内)微米的厚度。在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第四层具有至少1(在一些实施方案中,至少2、3、4、5、10、15、20、25、30、40或甚至至少50;在一些实施方案中,在1至50、1至30或甚至10至30范围内)微米的厚度。

[0055] 在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层和第二层之间存在的层间粘合力为至少40(在一些实施方案中,至少50、75、100、150、200、250、300、350、400、450或甚至至少500;在一些实施方案中,在40至500或甚至50至500范围内)g/cm。在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第二层和第三层之间存在的层间粘合力为至少40(在一些实施方案中,至少50、75、100、150、200、250、300、350、400、450或甚至至少500;在一些实施方案中,在40至500或甚至50至500范围内)g/cm。在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第三层和第四层之间存在的层间粘合力为至少40(在一些实施方案中,至少50、75、100、150、200、250、300、350、400、450或甚至至少500;在一些实施方案中,在40至500或甚至50至500范围内)g/cm。层间粘合力通过实施例中所述的层间粘合力测试所述那样确定。

[0056] 在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层具有暴露的主表面,并且通过实施例中所述的耐涂鸦性测试的确定,该暴露的主表面的CIE DE*颜色变化小于1.5。在一些实施方案中,使用ASTM-G155-05a(2005年10月)中所述的方法通过实施例中所述的UV抗性测试的确定,本文所述的多层含氟聚合物膜的在340nm下曝光30,000mJ/cm²之后的吸光度为至少2。在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层具有暴露的主表面,并且通过实施例中所述的耐溶剂性测试的确定,该暴露的主表面的保光率百分比为至少67。

[0057] 由于户外应用,耐候是本文所述的多层膜或其上具有该膜的制品的理想特性。加速耐候研究是用于鉴定本文所述的多层膜或其上具有该膜的制品的性能的一个选项。加速耐候研究通常使用类似于ASTM G-155-05a(2005年10月)“在使用实验室光源的加速测试装置中使非金属材料暴露的标准操作(Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)”中所述那些的技术在膜上进行。所述ASTM技术被视为户外耐久性的合理预测因子,其正确地对材料性能分级。

[0058] 在一些实施方案中,本文所述的多层膜(包括多层含氟聚合物膜)为卷的形式。在一些实施方案中,该膜不含剥离衬件。

[0059] 在一些实施方案中,复合多层光学膜包括本文所述的第一多层含氟聚合物膜和任选第二多层含氟聚合物膜,其中依次为第一多层含氟聚合物膜;多层光学膜,该多层光学膜具有相对的第一主表面和第二主表面;以及任选第二多层含氟聚合物膜,其中第一多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第一主表面,并且其中第二多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第二主表面。例如,参考图3,复合多层光学膜300具有本文所述的第一任选多层含氟聚合物膜310和第二任选多层含氟聚合物膜330,其中依次为第一多层含氟聚合物膜310、多层光学膜320、第二多层含氟聚合物膜330。第一多层含氟聚合物膜310分别具有第一层311、第二层312和第三层313。任选第二多层含氟聚合物膜330分别具有第一层

331、第二层332和第三层333。第一多层含氟聚合物膜310的第三层313邻近多层光学膜320的第一主表面层324a。第二多层含氟聚合物膜的第三层333邻近多层光学膜320的第二主表面325n。

[0060] a. 多层光学膜的反射率与反射波长下第一光学层和第二光学层的折射率差值成正比。折射率的绝对差值 ($|n_1 - n_2|$) 可小于0.50 (在一些实施方案中, 小于0.30、0.20、0.10或甚至小于0.05)。在第一光学层和第二光学层之间的折射率差值越大, 产生的光学功率 (例如, 反射率) 就越大, 从而允许更大的反射带宽。

[0061] b. 通过选择适当的层对、层对数和/或层厚度, 可以将多层光学膜设计成能透射所需波长的光。

[0062] c. 增加多层光学膜中的光学层数还可以提供更大的光学功率。例如, 如果层对之间的折射率较小, 则多层光学膜可能达不到所需的反射率, 但通过增加层对数就可以实现足够的反射率。在本公开的一个实施方案中, 多层光学膜包括至少2个第一光学层和至少2个第二光学层 (在一些实施方案中, 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个第二光学层或者甚至至少200个第一光学层和至少200个第二光学层)。

[0063] d. 每个层的厚度也可通过改变反射率或变动反射带宽来影响多层光学膜的性能。在一些实施方案中, 光学层的平均单个层厚度为所关注波长的约四分之一波长, 而层对厚度为所关注波长的约一半。例如, 在400纳米 (nm) 下, 平均单个层厚度将为约100nm, 并且平均层对厚度将为约200nm。相似地, 在800nm下, 平均单个层厚度将为约200nm, 并且平均层对厚度将为约400nm。第一光学层324a、324b、324n-1、324n和第二光学层325a、325b、325n-1、325n可具有相同的厚度。或者, 例如, 光学叠堆可包括具有不同厚度的光学层以增加反射波长范围。

[0064] 本文所述的多层光学膜可使用本领域已知的通用加工技术结合本公开来制备。此类技术包括在美国专利6,783,349 (Neavin等人) 中报道的那些, 该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0065] 在一些实施方案中, 用于提供具有受控的光谱的多层光学膜的技术包括使用轴杆加热器来控制共挤出聚合物层的层厚度值, 例如如美国专利6,783,349 (Neavin等人) 中所报道; 通过使用层厚度测量工具 (例如原子力显微镜 (AFM)、透射电子显微镜或扫描电子显微镜) 在制备期间适时地反馈层厚度分布; 用于产生所需的层厚度分布的光学建模; 以及基于在所测层分布与所需层分布之间的差值重复的轴杆调节。

[0066] 层厚分布控制的基本方法通常涉及根据目标层厚度分布和所测量层厚度分布的差值来调整轴杆区功率设置。调节给定反馈区域中的层厚度值所需的轴杆功率的增加首先会以该加热器区域中生成层的所得厚度的每纳米变化的热输入 (瓦特) 来校准。例如, 使用针对275个层的24个轴杆区可以实现光谱的精确控制。一旦经过校准, 就可以在给定目标分布和所测量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。

[0067] 反射指定波长范围上的入射UV光的至少50%的本文中所述多层光学膜的层厚度分布 (层厚度值) 可以调节为例如近似线性的分布: 从调节为对300nm光具有约1/4波光学厚度 (折射率乘物理厚度) 的第一 (最薄) 光学层向调节为对400nm光具有约1/4波光学厚度的最厚层递变。

[0068] 参考图4,多层光学膜400包括至少基本上透明的不同第一聚合物光学层401、第二聚合物光学层402和第三聚合物光学层403的多个交替层,其中这些层具有介于约0.03微米和0.45微米之间的光学厚度。光学聚合物层中的每个具有不同的折射率,并且第二聚合物材料的折射率在第一聚合物材料的相应折射率和第三聚合物材料的相应折射率中间。本发明也可提供由多个聚合物层构成的光学干涉膜,该聚合物层反射光谱的红外区域中光的波长,同时对可见光谱中光的波长是基本上透明的。

[0069] 在一些实施方案中,多层光学干涉膜是由三个不同的基本上透明的光学聚合物层构成的,并且具有重复的单元,其中一些重复的单元是相同的光学聚合物。例如,参考图4中的光学聚合物层401、402和403以及401、402、403、404的重复的单元,其中402和404是相同的光学聚合物。在一些实施方案中,光学聚合物层的厚度在约0.09微米至约0.45微米的范围内,并且聚合物材料中的每种具有不同的折射率。在一些实施方案中,第一光学聚合物层401包含THV,第二光学聚合物层402包含CoPVDF,第三光学聚合物层403包含PMMA或CoPMMA或聚氨酯中的至少一种,并且第四光学聚合物层404包含CoPVDF。这些聚合物应具有用于共挤出的相容性流变学,使得这些聚合物的熔融粘度常常合理地匹配以防止层不稳定或不均匀。多组分光学干涉膜应具有足够的界面粘合力(>40克/厘米),使得该膜在其预期用途中不分层。

[0070] 本文所述的多层光学膜的示例性实施方案包括一系列至少100个重复的多层光学膜,这些多层光学膜依次包括以下的模式:包含第一含氟聚合物的第一光学层、包含第二含氟聚合物的第二光学层、包含第三聚合物的第三光学层以及包含与第二层相同的含氟聚合物的第四光学层,其中所有的光学聚合物层的厚度均在约0.09微米至约0.45微米的范围内,并且其中第一聚合物、第二聚合物和第三聚合物中的每种具有不同的折射率。具有这种重复的第一层、第二层、第三层和第四层模式的多层光学膜已经抑制三次谐波,因此当反射红外能量时颜色变浅(可见光反射)。本文所述的示例性多层光学膜能够例如在1200nm至2100nm的红外光谱区域中反射至少100nm带宽,其中400nm至700nm可见光光谱区域中的三次谐波减弱,因此颜色变浅。

[0071] 在一些实施方案中,复合多层光学膜包括本文所述的第一多层含氟聚合物膜和任选的第二多层含氟聚合物膜,其中依次为第一多层含氟聚合物膜;多层光学膜,该多层光学膜具有相对的第一主表面和第二主表面;以及任选第二多层含氟聚合物膜,其中第一多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第一主表面,并且其中任选第二多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第二主表面。

[0072] 例如,参考图5,复合多层光学膜500具有本文所述的第一多层含氟聚合物膜510和任选第二多层含氟聚合物膜530,其中依次为第一多层含氟聚合物膜510、多层光学膜520、任选第二多层含氟聚合物膜530。第一多层含氟聚合物膜510分别具有第一层511、第二层512和第三层513。任选第二多层含氟聚合物膜530分别具有第一层531、第二层532和第三层533。第一多层含氟聚合物膜510的第三层513邻近多层光学膜520的第一主表面层524a。任选第二多层含氟聚合物膜的第三层533邻近多层光学膜520的第二主表面层527n。

[0073] 在一些实施方案中,本文所述的多层含氟聚合物膜的第一层在其主表面上具有抗反射表面结构。例如,参考图6,多层含氟聚合物膜600分别具有第一层601、第二层602和第三层603以及任选的第四层604,在第一层601的第一表面上具有抗反射表面结构605。在一

些实施方案中,第一层601和抗反射表面结构605由相同的材料构成。

[0074] 可通过本领域中已知的技术将抗反射表面结构提供到膜表面上。例如,挤出复制使用将在聚合物表面中赋予负结构的模具。该模具可以是多种形式和材料(例如,金属或聚合物)的。在一些实施方案中,该模具为表面结构化膜的片材、卷或带。对于金属模具,所述金属通常为金刚石切削的、压花的、滚花的、经喷砂处理的等,以形成所述表面结构。结构化的聚合物表面通常通过挤出复制形成,在其中,热塑性树脂如含氟聚合物用标准的挤出设备挤出并通过模头进给到机加工金属模具辊和橡胶辊之间的辊隙中。当与模具表面接触时,熔融的聚合物将骤冷,其然后从模具辊释放并卷绕到一个辊上。

[0075] 抗反射表面结构也可通过下列方式提供:加热聚合物膜并然后使之接触具有所需结构化表面的压花辊或压花带,从而在聚合物膜中赋予所述表面图案的负图案。

[0076] 抗反射结构化膜的使用提供被反射而不例如到达例如光能吸收装置的光吸收元件的光的量的减少。例如,此类抗反射结构化膜可使得常规光伏太阳能电池组件能够经历增大的平均功率输出。抗反射结构化膜可有助于在光能吸收装置的寿命期间保持此类抗反射结构化膜的光透明性。这样,所述膜可有助于增加光到光能吸收装置的透射。

[0077] 光能吸收装置以及尤其是抗反射结构化膜的结构化面可以暴露于来自外部环境的多种不利条件。例如,这种结构化面可暴露于可能损坏结构化面的结构化表面的环境要素,如雨、风、雹、雪、冰和扬沙。此外,长期暴露于其它环境条件(如来自太阳的热和UV辐射暴露)也可能引起结构化面的劣化。例如,许多聚合型有机材料易于因重复暴露于UV辐射而分解。光能吸收装置(如太阳能转换装置)的耐候性一般以年衡量,因为期望材料可以运作多年而不出现性能退化或性能损失。期望该材料可以经受多达20年的户外暴露而不出现光透射或机械完整性的显著损失。典型的聚合物材料无法经受得起在户外暴露很长时间,诸如20年,而不出现光透射或机械完整性的损失。在至少一些实施方案中,本文所述膜的一些实施方案的结构化面可呈现抗污性和/或至少约5年到至少约20年范围内和可能更长(例如,至少约25年)的机械耐久性。此外,由于其由UV稳定的聚合物材料制成,故结构化面可呈现出至少约15年、至少约20年或甚至至少约25年的长期UV稳定性。

[0078] 在一些实施方案中,表面结构包括棱柱。在一些实施方案中,棱柱各自包括在15度至75度范围内的棱柱顶锥角和在10微米至250微米范围内的节距。在一些实施方案中,棱柱各自包括在15度至75度范围内的平均倾角和在10微米至250微米范围内的节距。在一些实施方案中,棱柱的谷-峰高度在10微米至250微米范围内。棱柱可通过本领域已知的技术提供,包括上面讨论的微复制技术中所描述的那些。

[0079] 在一些实施方案中,透明膜具有纵向并且表面结构包括具有平行于膜的纵向的线性凹槽的棱柱。这样的膜可通过本领域已知的技术制备(例如,通过利用绕模具的周向提供有平行的线性凹槽的模具)。

[0080] 在一些实施方案中,抗反射结构呈下列至少一种形式:棱柱形、锥体、锥形、半球状、抛物线、圆柱形或柱状结构。在一些实施方案中,抗反射结构包括具有小于90度(在一些实施方案中,小于或等于约60度;小于或等于约30度;在约10度至最高约90度的范围内)的棱柱顶锥角的棱柱。这样的抗反射棱柱结构还可呈现在约2微米至约2cm范围内的谷-谷或峰-峰节距。包括棱柱的抗反射结构还可具有在约15度至约75度范围内的棱柱顶锥角。包括棱柱的抗反射结构还可具有在约10微米至约250微米范围内的节距。

[0081] 在一些实施方案中,抗反射结构化表面层使表面反射最小化。入射太阳光线有一部分在该结构化表面的斜面上被反射。然而,这些部分被反射的太阳光线反射到相邻的表面结构上,在此处它们要么又直接折射回太阳能转换装置中,要么全内反射到太阳能转换装置中。几乎所有的入射太阳光线最终都到达太阳能转换设备中,因而提高了它的效率。

[0082] 示例性结构化层包括具有包含一系列结构的结构化表面的那些。该结构化层可以是单一材料或者可以是多层构造,其中该结构化层包含一种材料配方,而基部膜和粘合剂包含不同的材料配方。另外,膜和粘合剂层本身可包含多个层。一般来讲,结构化层具有结构化表面,其中相当大一部分的反射光与该表面上的另一结构相交。在一些实施方案中,该一系列结构包括被一系列大致平行的谷分开的一系列基本平行的峰。就横截面看,该结构化层可以采取各种波形。例如,横截面可呈现对称锯齿图案,其中峰中的每个相同,同样谷中的每个也相同;由一系列平行谷隔开的具有不同高度的一系列平行峰;或者具有由一系列平行的、不对称的谷隔开的交替的、平行的、不对称的峰的锯齿图案。在一些实施方案中,峰和谷是连续的,而在其他实施方案中,也考虑了不连续峰和谷的图案。因此,例如,峰和谷可以在制品的某个部分终止。随着峰或谷从制品的一端行进到另一端,谷也可以变窄或变宽。更进一步,随着峰或谷从制品的一端行进到另一端,给定峰或谷的高度和/或宽度可以改变。

[0083] 在一些实施方案中,结构化表面与能量转换装置相对,并且该结构化表面是抗反射的。就本专利申请的目的而言,抗反射的结构化表面意味着,所有的入射角内的平均反射少于在相应平坦表面上的反射,例如少于平坦表面上的反射的50% (在一些实施方案中,少于平坦表面上的反射的60%、70%或甚至少于80%)。

[0084] 峰的尺寸一般具有至少约10微米的高度。在一些实施方案中,峰的高度至多约250微米。在一个实施方案中,例如,峰为至少约20微米高,并且在另一个示例性实施方案中,峰为至多约150微米高。相邻峰之间的峰-峰间距一般为至少约10微米。在一些实施方案中,间距至多约250微米。在一些实施方案中,间距为至少约20微米,并且在一些实施方案中,该间距高达约150微米。相邻峰之间的夹角也可以变化。谷可以是例如平坦的、圆的、抛物线形的或V形的。峰一般是V形的,顶角小于60度(在一些实施方案中小于50度或甚至小于40度)。在一些实施方案中,峰顶部具有曲率半径,并且这样的实施方案具有通过针对侧面的最佳拟合线测得的顶角。

[0085] 在一些实施方案中,所述一系列结构是不均匀结构。例如,该结构在高度、基部宽度、间距、顶角或其它结构方面不同。在此种实施方案中,在整个表面内该结构与该表面平面的倾斜度平均偏离法线方向小于30度。在一些实施方案中,例如,该结构围绕该平面的垂直平面在一个尺寸上基本对称。

[0086] 本文所述的多层含氟聚合物膜的实施方案的优点包括对沾污、UV损伤和/或溶剂损伤的期望抗性。本文所述的多层含氟聚合物膜的一些实施方案可用于例如多层膜应用(例如,反光交通标志、商业图形、汽车漆面、窗、挡风玻璃、建筑外部和光伏电池上)。

[0087] 示例性实施方案

[0088] 1. 一种多层含氟聚合物膜,该多层含氟聚合物膜依次包括:

[0089] 第一层,该第一层包含第一聚合物,基于第一聚合物的总摩尔%计,第一聚合物包含至少35(在一些实施方案中,至少40、45、50、55、60、65、70、75或甚至高达80;在一些实施

方案中,在35至80或甚至35至75范围内)摩尔%的四氟乙烯共聚单体,至少15(在一些实施方案中,至少20、25、30、35、40、45或甚至高达50;在一些实施方案中,在15至50、15至40或甚至15至35范围内)摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体以及至少5(在一些实施方案中,至少10、15或甚至至少20;在一些实施方案中,在5至20或甚至7至15范围内)摩尔%的六氟丙烯共聚单体;

[0090] 第二层,该第二层包含第二聚合物,基于第二聚合物的总摩尔%计,第二聚合物包含至少50(在一些实施方案中,55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至100;在一些实施方案中,在50至100、75至100或甚至85至100范围内)摩尔%的偏二氟乙烯共聚单体;以及

[0091] 第三层,该第三层包含第三聚合物,基于第三聚合物的总摩尔%计,第三聚合物包含至少50(在一些实施方案中,55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至100;在一些实施方案中,在50至100、75至100或甚至85至100范围内)摩尔%的甲基丙烯酸甲酯共聚单体。

[0092] 2.根据示例性实施方案1所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第一聚合物的总摩尔%计,第一聚合物还包含至少0.5(在一些实施方案中,至少1、5、10、25或甚至至少50;在一些实施方案中,在0.5至50或甚至1至10范围内)摩尔%的全氟乙烯基醚共聚单体。

[0093] 3.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第二聚合物的总摩尔%计,第二聚合物还包含至少1(在一些实施方案中,0.5至50、1至50、1至40、1至30、1至25、1至20或甚至1至10)摩尔%的全氟乙烯基醚共聚单体。

[0094] 4.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第二聚合物的总摩尔%计,第二聚合物还包含至少0.5(在一些实施方案中,至少1;在一些实施方案中,在0.5至50、0.5至25、1至25或甚至1至20范围内)摩尔%的六氟丙烯共聚单体。

[0095] 5.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第二层或第三层的总重量计,第二层或第三层中的至少一者分别还包含至少0.1(在一些实施方案中,至少0.2、0.3、0.4、0.5或甚至至少1;在一些实施方案中,0.1至10、1至20、1至10或甚至1至5)重量%的UV吸收剂。

[0096] 6.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第二层或第三层的总重量计,第二层或第三层中的至少一者分别还包含至少0.05(在一些实施方案中,至少0.1、0.3、0.4、0.5或甚至至少1;在一些实施方案中,0.05至5、0.1至5或甚至0.1至2)重量%的受阻胺光稳定剂(HALS)。

[0097] 7.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第三层的总摩尔%计,第三层还包含至少0.1(在一些实施方案中,至少0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20或甚至至少25;在一些实施方案中,在0.1至50、1至40、10至40、10至30范围内)摩尔%的丙烯酸丁酯共聚单体。

[0098] 8.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第一层的总重量计,第一层还包含至少0.1(在一些实施方案中,至少0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20或甚至至少25;在一些实施方案中,在0.1至50、1至40、10至40或甚至10至30范围内)重量%的无机颜料(例如二氧化钛、氧化锌和二氧化锆)。

[0099] 9.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中基于第二层的总重量计,第二层还包含至少0.1(在一些实施方案中,至少0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20或甚至至少25;在一些实施方案中,在0.1至50、1至40、10至40或甚至10至30范围内)重

量%的无机颜料(例如二氧化钛、氧化锌和二氧化锆)。

[0100] 10.根据示例性实施方案1所述的多层含氟聚合物膜,该多层含氟聚合物膜还包括第四层,该第四层包含粘合剂(例如压敏粘合剂或热熔融粘合剂),其中层的顺序为第一层、第二层、第三层和第四层。

[0101] 11.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第四层的厚度为至少1(在一些实施方案中,至少2、3、4、5、10、15、20、25、30、40或甚至至少50;在一些实施方案中,在1至50、1至30或甚至10至30范围内)微米。

[0102] 12.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中通过层间粘合力测试的确定,第三层和第四层之间的层间粘合力为至少40(在一些实施方案中,至少50、75、100、150、200、250、300、350、400、450或甚至至少500;在一些实施方案中,在40至500或甚至50至500范围内)g/cm,其中第四层包含聚烯烃共聚物、聚碳酸酯聚合物或聚氨酯聚合物中的至少一种。

[0103] 13.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中通过层间粘合力测试的确定,该多层含氟聚合物膜在第一层和第二层之间的层间粘合力为至少40(在一些实施方案中,至少50、75、100、150、200、250、300、350、400、450或甚至至少500;在一些实施方案中,在40至500或甚至50至500范围内)g/cm。

[0104] 14.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中通过层间粘合力测试的确定,该多层含氟聚合物膜在第二层和第三层之间的层间粘合力为至少40(在一些实施方案中,至少50、75、100、150、200、250、300、350、400、450或甚至至少500;在一些实施方案中,在40至500或甚至50至500范围内)g/cm。

[0105] 15.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第一层具有暴露的主表面,根据耐涂鸦性测试方法,该暴露的主表面的CIELAB DE*颜色变化小于1.5。

[0106] 16.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,该多层含氟聚合物膜的根据ASTM G-155-05a(2005年10月)在暴露于30,000mJ/cm²之后测得的吸光度值为至少2。

[0107] 17.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第一层具有暴露的主表面,根据耐溶剂性测试方法,该暴露的主表面的保光率百分比为大于67。

[0108] 18.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中多层含氟聚合物膜为共挤出的膜。

[0109] 19.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第一层的厚度为至少10(在一些实施方案中,至少15、20、25、50、75或甚至至少100;在一些实施方案中,在10至100、10至50、10至25或甚至10至20范围内)微米。

[0110] 20.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第二层的厚度为至少1(在一些实施方案中,至少5、10、15、20、25、50、75或甚至至少100;在一些实施方案中,在10至100、10至50、10至25或甚至10至20范围内)微米。

[0111] 21.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第三层的厚度为至少10(在一些实施方案中,至少15、20、25、50、75、100、150或甚至至少200;在一些实施方案中,在10至200、10至100或甚至10至50范围内)微米。

[0112] 22.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜,其中第一层具有

相对的第一主表面和第二主表面,其中第一层的第一主表面为抗反射表面结构。

[0113] 23.根据任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜的卷。

[0114] 24.根据示例性实施方案23所述的卷,该卷不含剥离衬件。

[0115] 25.一种多层光学膜,该多层光学膜依次包括:

[0116] 任一项前述示例性实施方案所述的多层含氟聚合物膜;以及

[0117] 多层光学膜,该多层光学膜具有相对的第一主表面和第二主表面,

[0118] 其中多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第一主表面。

[0119] 26.一种多层光学膜,该多层光学膜包括示例性实施方案1至24中的任一项的第一多层含氟聚合物膜和第二多层含氟聚合物膜,其中依次为:

[0120] 第一多层含氟聚合物膜;以及

[0121] 多层光学膜,该多层光学膜具有相对的第一主表面和第二主表面;以及

[0122] 第二多层含氟聚合物膜,

[0123] 其中第一多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第一主层,并且其中第二多层含氟聚合物膜的第三层邻近多层光学膜的第二主表面。

[0124] 27.一种多层膜,该多层膜包括一系列至少100个重复的示例性实施方案1至24中的任一项的多层含氟聚合物膜。

[0125] 28.一种多层光学膜,该多层光学膜包括一系列至少100个重复的多层含氟聚合物膜,这些多层含氟聚合物膜依次包括以下的模式:包含第一含氟聚合物的第一光学层、包含第二含氟聚合物的第二光学层、包含第三聚合物的第三光学层以及包含与第二层相同的含氟聚合物的第四光学层,其中所有的光学聚合物层的厚度均在0.09微米至0.45微米的范围内,并且其中第一聚合物、第二聚合物和第三聚合物中的每种具有不同的折射率。

[0126] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有的份数和百分比均按重量计。

[0127] 层间粘合力测试

[0128] 使用ASTM D-1876作为指南确定层间粘合力测试方法。更具体地讲,用于测量层间粘合力的测试方法如下。将待测试的多层膜切成25cm长乘2.5cm宽的小块。使用2.5cm宽双面胶(以商品名“#665”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))将每小块层压至25cm长乘7.5cm宽玻璃板的中心。用剃刀刀片将该胶粘膜组件的一端朝另一端切割1cm。向每个层压体施加2.5cm宽的单面胶带(以商品名(“#396”)购自3M公司(3M Company))。然后将单面胶带在有刻痕的膜上向回咬合,以引发多层膜的层离并形成附接突出部。将膜-玻璃板组件安装到滑动/剥离测试仪(以商品名“MODEL SP-2000”购自马萨诸塞州Accord市的IMASS公司(IMASS Inc., Accord, MA))上的板夹持器中。将滑动/剥离测试仪速度设置为150cm/min。将膜/胶带附接突出部附接到滑动/剥离测试仪的换能器夹具上。记录在24cm长度上使膜层离的平均力。所报道的层间粘合力值为基于测试5个膜样品的平均值。如果多层膜不能在层界面处剥离分开,则记录等同于能够由力换能器测量的最大力的层间粘合力(即,400克/厘米)。

[0129] 耐涂鸦性测试

[0130] 使用ASTM D6578/D6578作为指南确定耐涂鸦性测试方法。更具体地讲,测试方法

如下。使用转移粘合剂(以商品名“SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE”购自3M公司(3M Company))将反光膜(以商品名“3M ADVANCED ENGINEER GRADE PRISMATIC SHEETING 7930”购自3M公司(3M Company))层压到625微米厚乘6.9厘米宽乘27.9厘米长的铝片材上。使用转移粘合剂(“SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE”)将待测试多层膜层压到反光膜铝片材组件上。使用光泽计(以商品名“MICRO-TRI-GLOSS”购自马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳公司(BYK-Gardner, Columbia, MD))测量待测试层压膜的表面光泽度。使用色度计(以商品名“COLORFLEX EZ”购自弗吉尼亚州里斯顿的Hunter Lab公司(Hunter Lab, Reston, VA))测量待测试膜表面的颜色。将蓝色记号笔(以商品名“SHARPIE PERMANENT MARKER”购自伊利诺伊州橡溪镇的山福德公司(Sanford L.P., Oak Brook, IL))的油墨的2.5cm乘2.5cm正方形表面施加到待测试膜的表面。允许蓝色记号笔油墨干燥至少24小时。使用布(以商品名“WYPALL L40”购自佐治亚州罗斯威尔的金百利克拉克公司(Kimberly Clark, Roswell, GA))将蓝色记号笔油墨从膜上猛力擦去。使用光泽计(“MICRO-TRI-GLOSS”)测量已经擦去记号笔油墨的膜表面的光泽度。使用色度计(“COLORFLEX EZ”)测量已经擦去记号的表面的 ΔE 颜色变化。

[0131] 重复前面段落中的步骤,不同的是,将绿色喷漆(以商品名“211360 DARK HUNTER GREEN”购自伊利诺伊州弗农希尔斯的爱丽公司(Rust-Oleum Corporation, Vernon Hills, IL))施加到与任何先前所测试区域不同的2.5cm乘2.5cm正方形待测试膜表面上,而不是施加记号笔油墨。重复前面段落中的步骤,不同的是,将紫红色喷漆(以商品名“7768 BURGUNDY”购自爱丽公司(Rust-Oleum Corporation))施加到与任何先前所测试区域不同的2.5cm乘2.5cm正方形待测试膜表面上,而不是施加记号笔油墨。

[0132] 重复前面段落中的步骤,不同的是用10ml异丙醇(IPA)将布饱和,而不是使用干布。

[0133] 重复前面段落中的步骤,不同的是用10ml甲乙酮(MEK)将布饱和,而不是使用干布。

[0134] UV抗性测试

[0135] 如ASTM G155-05a(2005年10月)中所述那样确定UV抗性值,该文献的公开内容以引用方式并入本文,然后在340nm下暴露于30,000mJ/cm²之后在340nm下测量样品吸光度。

[0136] 耐溶剂性测试

[0137] 使用ASTM D7835/D7835M-13作为指南确定耐溶剂性测试方法。更具体地讲,用于测量耐溶剂性的测试方法如下。使用转移粘合剂(以商品名“SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE”购自3M公司(3M Company))将反光膜(以商品名“3M ADVANCED ENGINEER GRADE PRISMATIC SHEETING 7930”购自3M公司(3M Company))层压到625微米厚乘6.9厘米宽乘27.9厘米长的铝片材上。使用“SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE”将待测试多层膜层压到反光膜铝片材组件上。使用光泽计(“MICRO-TRI-GLOSS”)测量待测试层压膜的表面光泽度。使用磨损测试仪(以商品名“WASHABILITY AND WEAR TESTER MODEL D10V”购自佛罗里达州波姆庞帕诺滩的嘉德那公司(Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, FL))在以下条件下用已经由10ml异丙醇(IPA)饱和的布(“WYPALL L40”)擦拭待测试膜的表面:3.5cm乘8.5cm占地面积的404克托架,托架以33厘米/秒通过40次。使用光泽计(“MICRO-TRI-GLOSS”)测试擦拭后膜表面的光泽度。

[0138] 重复前面段落中的步骤,不同的是使用甲乙酮(MEK)代替异丙醇,并且所测试膜的部分不同于任何先前所测试的区域。重复前面段落中的步骤,不同的是使用丙酮代替异丙醇,并且所测试膜的部分不同于任何先前所测试的区域。

[0139] 实施例1

[0140] 通过下列方式制备多层聚合物膜:使用3层多歧管模头将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(以商品名“V044”购自宾夕法尼亚州布里斯托尔的阿科玛公司(Arkema,Bristol,PA))作为第三层、含氟聚合物(以商品名“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV221GZ”购自明尼苏达州奥克戴尔的3M泰良公司(3M Dyneon,Oakdale,MN))作为第一层以及含氟聚合物(以商品名“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC PVDF 11010/0000”购自明尼苏达州奥克戴尔的3M泰良公司(3M Dyneon,Oakdale,MN))作为第二层共挤出。用25mm双螺杆挤出机将PMMA(“V044”)第三层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的底部歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)第二层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的中心歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV221GZ”)第一层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的顶部歧管中。将多层聚合物膜以5.54米/分钟(18fpm)浇铸到冷却辊上至75微米的厚度。

[0141] 该多层聚合物膜的层不能按照层间粘合力测试方法剥离分开,这表明层间粘合力为至少400克/厘米。

[0142] 实施例2

[0143] 通过下列方式制备多层聚合物膜:使用3层多歧管模头将含氟聚合物第一层(“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV221GZ”)以及含氟聚合物(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)作为第二层共挤出。使用PMMA丙烯酸丁酯共聚物(以商品名“LA4285”购自日本大阪的可乐丽株式会社(Kuraray Ltd.,Osaka,Japan))与PMMA UVA母料(以商品名“TA11-10MB03”购自南卡罗来纳州邓肯的苏卡诺聚合物公司(Sukano Polymers Corporation,Duncan,SC))的50:50共混物形成第三层,并且用25mm双螺杆挤出机以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的底部歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)第二层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的中心歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV221GZ”)第一层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的顶部歧管中。将多层聚合物膜以5.54米/分钟(18fpm)浇铸到冷却辊上至75微米的厚度。

[0144] 该多层聚合物膜的层不能按照层间粘合力测试方法剥离分开,这表明层间粘合力为至少400克/厘米。在根据ASTM G-155-05a(2005年10月)暴露于30,000mJ/cm²之后,测得多层含氟聚合物膜在340nm下的吸光度为2.5。

[0145] 实施例3

[0146] 通过下列方式制备多层聚合物膜:使用3层多歧管模头将含氟聚合物(以商品名“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV610GZ”购自3M泰良公司(3M Dyneon))第一层以及含氟聚合物(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)第二层共挤出。使用PMMA丙烯酸丁酯共聚物(“LA4285”)与PMMA UVA母料(“TA11-10MB03”)的50:50共混物形成第三层,并且用25mm双螺杆挤出机以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的底部歧管中。用

31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“3M DYNEON FLUOROPLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)第二层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的中心歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“FLUOROPLASTIC GRANULES THV610GZ”)顶层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的顶部歧管中。将多层聚合物膜以5.54米/分钟(18fpm)浇铸到冷却辊上至75微米的厚度。根据层间粘合力测试方法的测量,层间粘合力经确定为86.5克/厘米。在根据ASTM G-155-05a(2005年10月)暴露于30,000mJ/cm²之后,测得多层含氟聚合物膜在340nm下的吸光度为2.5。根据耐涂鸦性测试方法,多层含氟聚合物膜的CIELAB DE*颜色变化小于1.2,如下表1中所示。根据耐溶剂性测试方法,多层含氟聚合物膜的保光率百分比大于67,如下表2中所示。

[0147] 表1

实施例#	涂鸦类材料	清洁溶剂	CIELAB DE* 颜色变化	60度下的保 光率%
3	蓝色记号笔	无	0.38	41.9
3	绿色油漆	无	0.35	52.4
3	红色油漆	无	0.34	44.1
3	蓝色记号笔	IPA	0.63	75.7
3	绿色油漆	IPA	1.15	80.3
3	红色油漆	IPA	0.78	74.8
3	蓝色记号笔	MEK	0.64	74.2
3	绿色油漆	MEK	0.43	66.0
3	红色油漆	MEK	0.51	24.2
4	蓝色记号笔	无	0.47	80.1
4	绿色油漆	无	0.19	78.3
4	红色油漆	无	0.54	73.2
4	蓝色记号笔	IPA	0.27	83.5
4	绿色油漆	IPA	0.42	83.2
4	红色油漆	IPA	0.22	59.5
4	蓝色记号笔	MEK	0.45	81.4
4	绿色油漆	MEK	0.19	84.7
4	红色油漆	MEK	0.10	73.4

[0148]

表2

[0150]

实施例#	溶剂	60度下的保光率%
3	IPA	94.1

3	MEK	89.7
3	丙酮	68.9
4	IPA	99.3
4	MEK	97.2
4	丙酮	98.4

[0151] 实施例4

[0152] 通过下列方式制备多层聚合物膜:使用3层多歧管模头将含氟聚合物第一层(以商品名“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV815GZ”购自3M泰良公司(3M Dyneon))以及含氟聚合物第二层(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)共挤出。使用PMMA丙烯酸丁酯共聚物(“LA4285”)与PMMA UVA母料(“TA11-10 MB03”)的50:50共混物形成第三层,并且用25mm双螺杆挤出机以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的底部歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物第二层(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000”)以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的中心歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV815GZ”)第一层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的顶部歧管中。将多层聚合物膜以5.54米/分钟(18fpm)浇铸到冷却辊上至75微米的厚度。根据层间粘合力测试方法的测量,层间粘合力经确定为183.6克/厘米(459克/英寸)。在根据ASTM G-155-05a(2005年10月)暴露于30,000mJ/cm²之后,测得多层含氟聚合物膜在340nm下的吸光度为2.5。根据耐涂鸦性测试方法,多层含氟聚合物膜的CIELAB DE*颜色变化小于0.6,如上表1中所示。根据耐溶剂性测试方法,多层含氟聚合物膜的保光率百分比大于97,如上表2中所示。

[0153] 实施例5

[0154] 通过下列方式制备多层聚合物膜:使用3层多歧管模头将含氟聚合物第一层(“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV815GZ”)以及含氟聚合物第二层(以商品名“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 6008/0001”购自3M泰良公司(3M Dyneon))共挤出。使用PMMA丙烯酸丁酯共聚物(“LA4285”)与PMMA UVA母料(“TA11-10MB03”)的50:50共混物形成第三层,并且用25mm双螺杆挤出机以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的底部歧管中。用31mm单螺杆挤出机将用于第二层的含氟聚合物(“3M DYNEON FLUOROPOLASTIC GRANULES PVDF 6008/0001”)以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的中心歧管中。用31mm单螺杆挤出机将含氟聚合物(“FLUOROPOLASTIC GRANULES THV815”)第一层以1.8千克/小时(4磅/小时)送入多歧管模头的顶部歧管中。将多层聚合物膜以5.54米/分钟(18fpm)浇铸到冷却辊上至75微米的厚度。根据层间粘合力测试方法的测量,层间粘合力经确定为74.4克/厘米。在根据ASTM G-155-05a(2005年10月)暴露于30,000mJ/cm²之后,测得多层含氟聚合物膜在340nm下的吸光度为2.5。

[0155] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

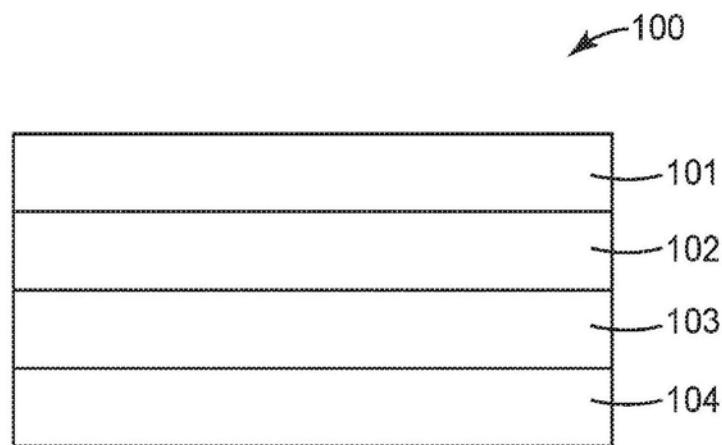


图1

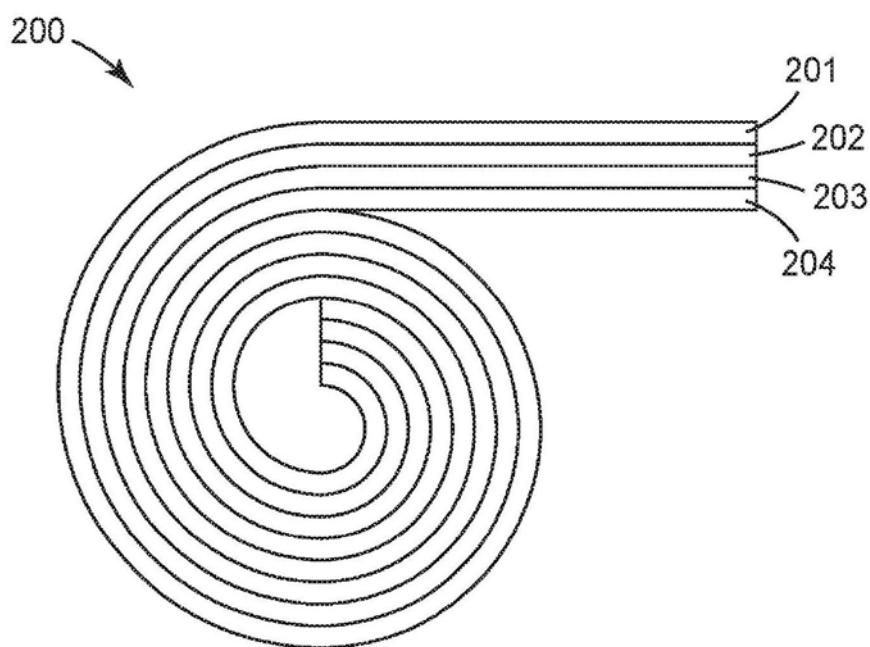


图2

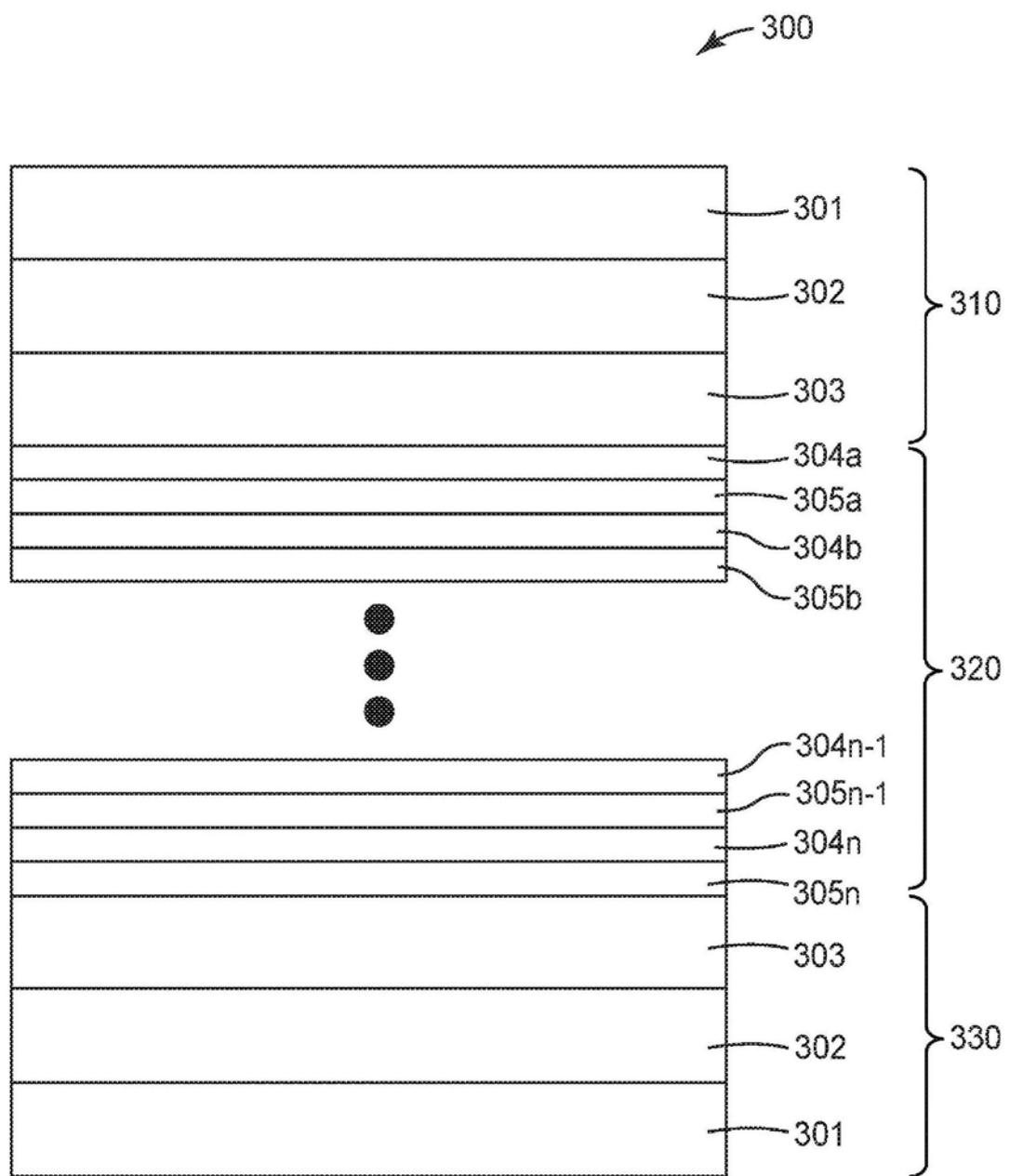


图3

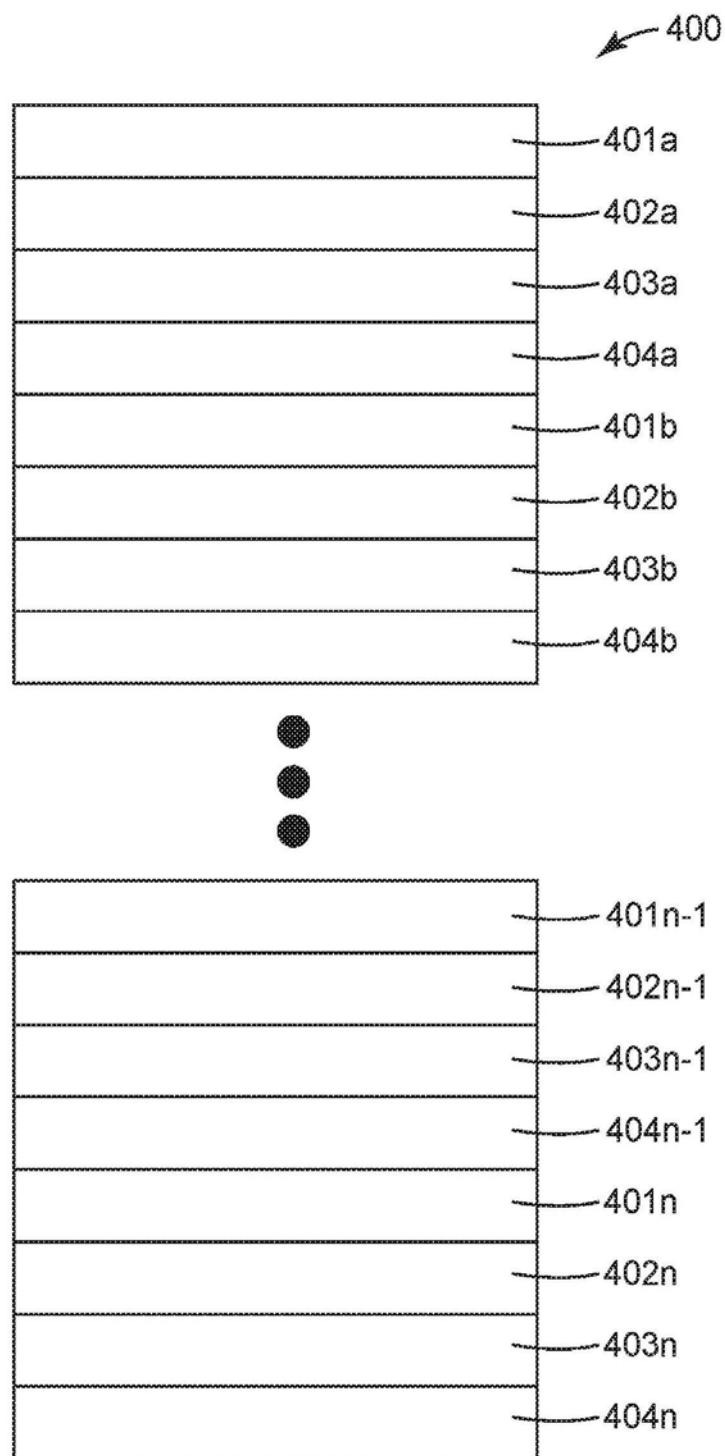


图4

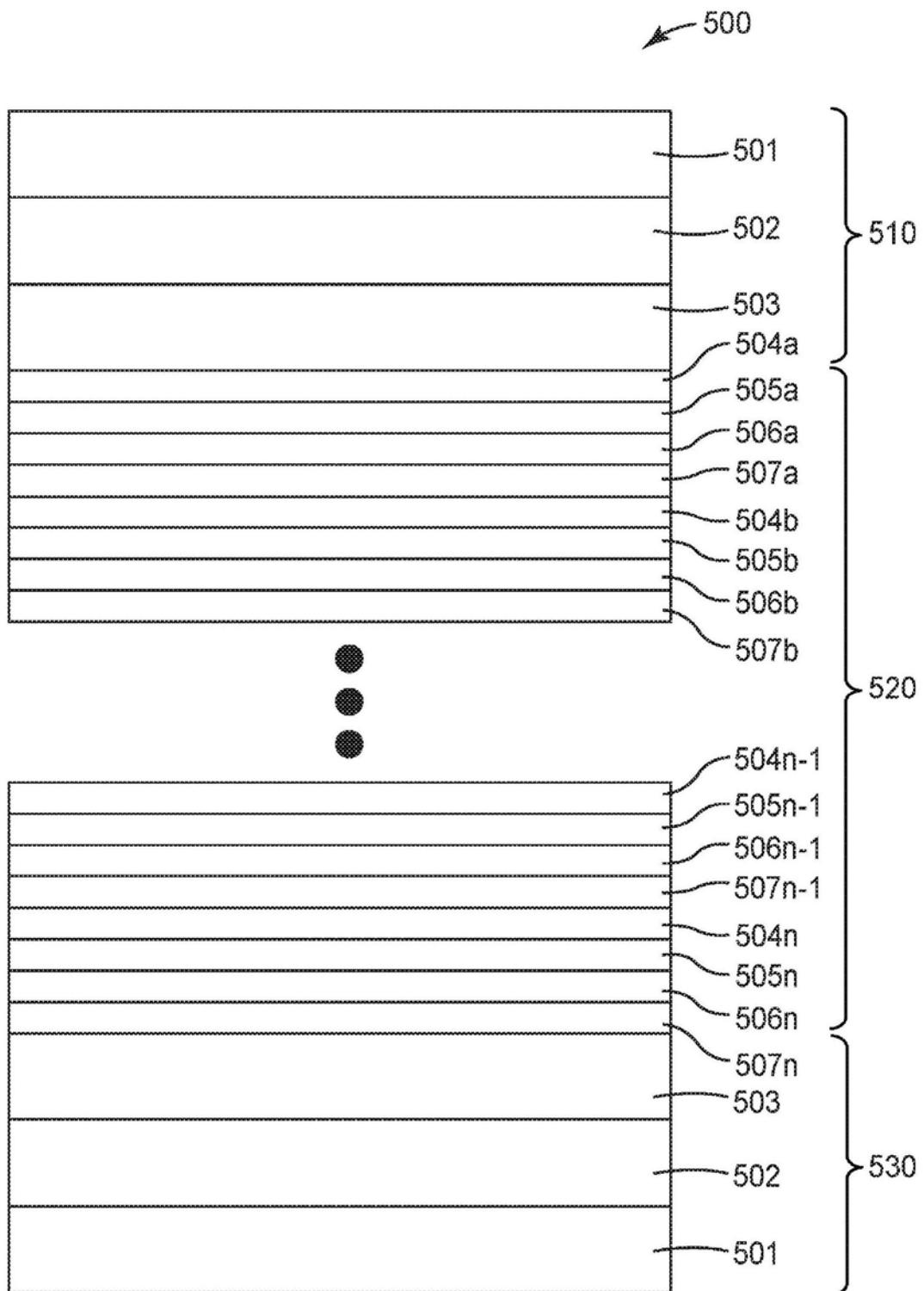


图5

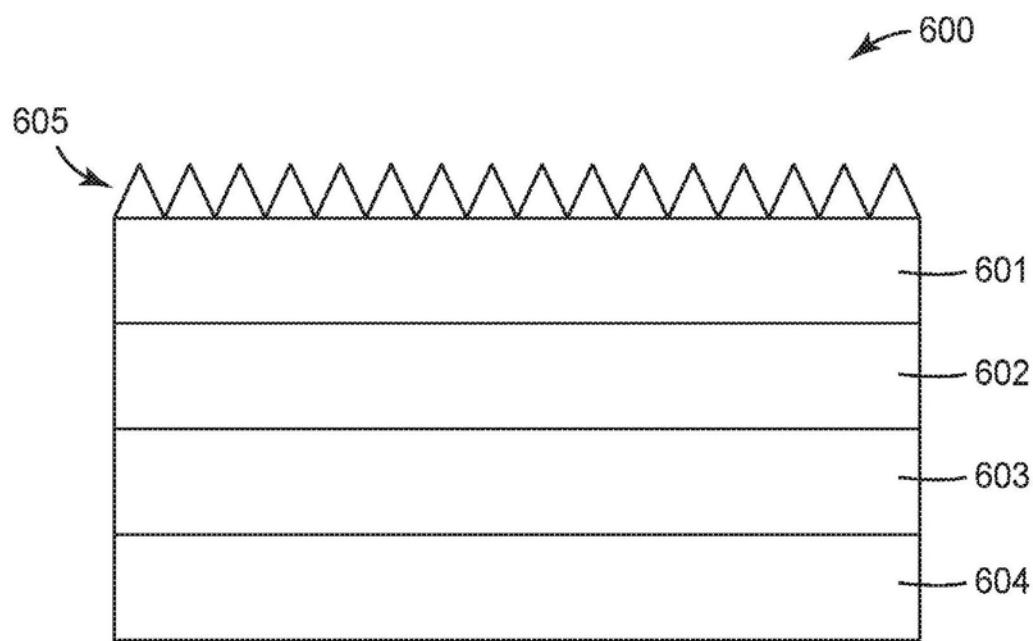


图6