

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120739.8

[51]Int.Cl⁵

B32B 27/08

[43]公开日 1994年6月29日

[22]申请日 93.10.28

[30]优先权

[32]92.10.29[33]US[31]07 / 969,710

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根

[72]发明人 W·J·施赖克 C·B·阿伦兹
C·F·巴拉兹 R·A·刘易斯
J·A·惠特莉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 林柏楠

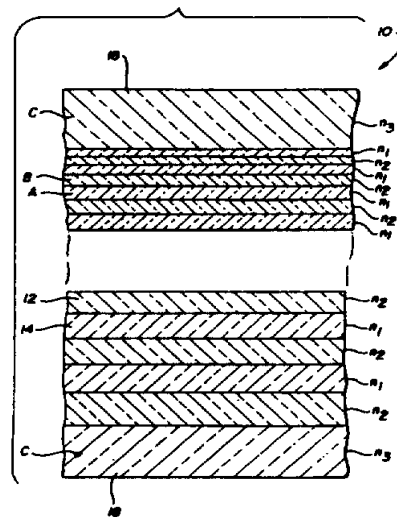
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 可成型的多层反射体

[57]摘要

一种可成型多层反射聚合物体，具有在几乎全部可见光谱区段上基本均匀的宽带反射能力，提供基本均匀的反射。所述反射体包括至少第一和第二不同类的聚合物材料，反射体包括足够数目的第一和第二聚合物材料的交替层，使入射到该反射体上可见光的至少40%被反射。所述反射体的绝大多数单层的光学厚度都在这样的范围内，即在聚合物材料的一个重复单元内的光学厚度总和大于190nm左右，第一种和第二种聚合物材料的折射率至少相差0.03。



权 利 要 求 书

1、一种可成形的聚合物多层反射体，在全部可见光谱范围内具有基本均匀的反射系数，包括：

至少第一种和第二种不同的聚合物材料，该反射体包含足够数目的所述第一和第二聚合物材料的交替层，使入射至所述反射体上的可见光至少有 40% 被反射，所述反射体中绝大多数单层都有一定范围内的光学厚度，这个范围是所述聚合物一个重复单元内的光学厚度总和大于 190nm，

其特征在于第一和第二聚合物材料的折射率至少相差 0.03，其特征还在于这些层有一个光学层重复单元厚度变化率，该重复单元的厚度范围跨越至少 190nm 至 340nm 乘以至少 1.25 予定拉伸比率的范围，同时保持所述反射体在全部可见光谱范围有基本均匀的反射系数。

2、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述光学层重复单元厚度变化率大于 2。

3、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述第一和第二聚合物材料有一重复单元 AB，第一和第二聚合物材料的光学厚度之比为 2 : 1。

4、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述光学层重复单元厚度变化率为一函数，覆盖了自 380nm 至 2000nm 范围内连续的波长。

5、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述光学层重复单元厚度变化率为一线性函数。

6、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其

特征在于所述光学层重复单元厚度变化率为一四次函数。

7、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述光学层重复单元厚度变化率为一叠加在线性变化率上的四次函数。

8、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述反射体的绝大多数单层的光学厚度都在这样的范围内，即在所述聚合物材料的一个重复单元内，光学厚度总和在 190nm 至 1700nm 之间。

9、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述反射体的反射系数随所述各层的减薄而增减。

10、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述反射体至少有 1000 层。

11、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于入射至所述反射体上的可见光的至少 80% 被反射。

12、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述聚合物反射体中至少有一层加入着色剂。

13、一种如权利要求 12 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述着色剂从颜料和染料中选出。

14、一种如权利要求 12 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述着色剂被加入所述聚合物反射体的至少一个表面层中。

15、一种如权利要求 12 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述着色剂被加入所述聚合物反射体的至少一个内层中。

16、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于至少一个表面层具有涂刷的表面或糙化的表面。

17、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于至少一个表面层被腐蚀，以提供暗淡的或者白 面层。

18、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于至少一个表面层是印纹的。

19、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于包括一个作为所述反射体外层或者内层的阻挡层。

20、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述反射体在其至少一个主表面上有一永久性保护层。

21、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述反射体被挤压成型材。

22、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述反射体事后被成形为型材。

23、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述聚合物反射体成片形。

24、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述聚合物反射体被吹模成容器。

25、一种如权利要求 1 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征在于所述聚合物反射体被吹模成灯具、灯泡或反射器。

26、一种可成形聚合物多层反射体，在几乎全部可见光谱范围内具有基本均匀的反射系数，包括：

至少第一和第二种不同种类的聚合物材料，该反射体包含足够数目的所述第一和第二聚合物交替层，使入射至所述反射体上可见光的至少 40% 被反射，所述反射体绝大多数单层的光学厚度都在这样的范围内，即所述聚合物材料的一个重复单元内的光学厚度总和大于 190nm 左右，

其特征在于第一和第二聚合物材料的折射率至少相差 0.03 左右，其特征还在于这些层有一个光学层重复单元厚度变化率，使得自所述光学层重复单元的最薄与最厚处反射的第一级反射光波长至少相差 2 倍。

27、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述聚合物材料为弹性材料。

28、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述光学层重复单元厚度变化率为一函数，它覆盖了自 380nm 至 2000nm 范围内的连续的波长。

29、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述光学层重复单元厚度变化率为线性函数。

30、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述光学层重复单元厚度变化率为一四次函数。

31、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述光学层重复单元厚度变化率为叠加在线性变化率上的四次函数。

32、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述反射体绝大多数单层的光学厚度在这样的范围内，即所述聚合物材料的一个重复单元内的光学厚度总和在 190nm 至 1700nm 之间。

33、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述反射体的反射系数随所述各层的减薄而变。

34、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于所述反射体至少有 1000 层。

35、一种如权利要求 26 所述的可成形聚合物多层反射体，其特征不在于入射至所述反射体上可见光的至少 80% 被反射。

36、一种各向异性反射光的双折射偏振器，包括多层由至少第一和第二不同种类聚合物材料制成的许多层，使偏振平面内至少 50% 的可见光被反射，所述偏振器绝大多数单层的光学厚度在这样的范围内，即所述聚合物材料的一个重复单元内的光学厚度总和大于 190nm 左右，

其特征在于第一和第二聚合物材料的折射率至少相差 0.03 左右，其特征还在于这些层有一光学层重复单元厚度变化率，该光学层重复单元厚度的范围跨越至少 190nm 至 340nm 乘以至少约 1.25 予拉伸比率的范围。

37、一种可成形聚合物多层可变反射片，在几乎全部可见光谱范围内有基本均匀的反射系数，而沿所述反射片表面的横向具有变化的反射系数，它包括：

至少第一种和第二种不同的聚合物材料，所述反射片包含有足够数目所述第一种和第二种聚合物的交替层，使入射至所述反射片上的至少一部分可见光被反射，所述片中绝大多数单层的光学厚度都在这样的范围内，即所述聚合物材料的一个重复单元内的光学厚度总和大于 190nm 左右，

其特征在于第一种和第二种聚合物材料的折射率至少相差 0.03，其中各单层的厚度沿所述反射片横向改变，所述各层有一光学重复单元厚度变化率，使自所述光学层重复单元的最薄和最厚处反射的第一级反射光的波长至少相差 2 倍。

可成形的多层反射体

本发明涉及一种可成形多层聚合物体，它表现出良好的图像清晰度和在几乎整个可见光谱段上很高的反射系数（也就是基本上无色），用它制成的物品可以用作反光镜，反射镜及其它反射件和装饰物，透镜，以及偏振器。

传统的制作反射面的方法包括形成那种高度抛光的金属面。由于所用金属昂贵，以及制作上的原因，近来许多制造商已在使用塑料表面，它上面有一层薄的金属涂层。于是，在包括商业照明和工业照明设备在内的许多工业领域中，涂敷金属的塑料制品已普通用作既有装饰性又有功能性的产品。这样的制品用作诸如电冰箱、洗碗机、洗衣机、干燥机和收音机等消费品上光亮的金属构件。这类制品还用在汽车工业中，作为前灯反射镜，仪表前盖，收音机旋钮以及车内装饰。

一般地，这类有涂敷金属的塑料制品是通过电镀或者通过真空镀、蒸发镀或在制品表面上化学沉积一金属薄层而制成的。实践证明，此类涂敷层会随着时间的推移而出现金属龟裂、起皮以及腐蚀的问题。如果出于保护的考虑，还要在金属涂层上加附加保护层，就需计入附加的劳动和材料费用。再有，某些金属的沉积镀膜工艺还存在影响环境的废物问题。

热成形设备已被广泛地采用，它适于由热塑性材料片制成各种形状及成品部件。使用有涂敷金属的塑料制品，一个主要

缺点是必须将金属附着在一个已经被预先成形为成品的塑料表面上。这就将做这种处理的操作者限制在那些能够使用真空镀或其它金属化技术中。因而，金属化热塑性材料片一般不能被热成形为需要显著拉伸的制品。

聚合物多层制品就象制作这类制品的方法和设备一样地是众所周知的。比如可以采用如 Schrenk 的美国专利 3, 773, 882 和 3, 884, 606 所述的多层共挤压装置来制备这类多层制品。US, 3773, 882 提出一种各种合成树脂材料互相交叉的复合物料流的制备方法。该法的步骤包括提供热塑化的可挤出的热塑性材料的至少第一物料流和第二物料流；将每种物料流各自分成多支第一物料流和多支第二物料流；复合这些支流，形成一个第一物料流支流与第二物料支流相互交叉的组合物料流，并限定这些支流在一个圆环的弧线位置上进行组合；通过使组合流的支流基本沿径向以向内的方式流向位于圆环中心出料口来改变组合流的形状；出料口一般与相邻的第一和第二支流的结合处等距；从出料口排出组合物料流；再将该物料流变形成一大致板状，其中物料流之间的交界面与板状构造的主表面大致平行。US, 3, 884, 606 提出一种用于制备多层膜或多层片的装置，该装置包括机身（它限定至少一个第一聚合物入口通道），与第一聚合物通道连通的第一加压装置，将自第一通道流入的材料分为多个第一分支流的物料分离装置，与第二加压装置操作相连的第二聚合物接受装置，第二加压装置将物料排出到分离装置中（该分离装置将第二物料流分为多个第二支流，多个第二支流与第一物料支流相互交叉），该分离装置与接受第三物料流或组合物料流的加压装置操作相连，组合物料流包括组合起来的第二和第一支流；与第三加压装置操作相连的第三加压装置

排出通道,该通道适用于接受来自第三加压装置的组合物料流,该排出装置与具有狭缝形挤出口的挤出膜板相连通,该排出通道具有第一端或接受端以及第二端或排出端,改进之处包括:将物料流分离装置的排出部分按弧形布置排列,形成一圆弧,其中排出部分距第三加压装置排出通道的排出端一般是相等距离的。这样的装置能够同时挤出不同种的热塑性聚合物材料,并具有基本均匀的层厚度。使用 Schrenk 等人的美国专利 3,759,647 中所述的装置,可使层数加倍。该专利描述了一种用来制备片状复合合成树脂制品的装置,在该装置里有一个用以提供至少两支热增塑的热塑性树脂材料物料流的装置,将两物料流机械地排布成有多个基本平行物料层的组合物料流的装置,其中的一种物料流之一部分将复合的物料流封包起来,用来机械地操纵组合的物料流以便给受控物料流提供更多层数的装置,以及一个将受控物料流成形为所需造型的装置,该造型有基本上平行于所需造型主表面的多个层次。

小阿尔弗雷 (Alfrey, Jr) 等人的美国专利 3,711,176 提出一种采用光学上的薄膜技术制出的多层高反射热塑性体。也就是说小阿尔弗雷等人的反射薄膜层依赖于电磁波中可见,紫外或红外部分的反回光的相长干涉。这类反射薄膜因其存在着虹晕色反射的成份,已被用于装饰性物品。另外,库珀 (Cooper) 的美国专利 Re·31,780 描述了通过使用至少 10 层很薄膜的透明热塑性树脂叠层膜对多层光反射膜所做的改进,所述的层厚度基本均匀且基本相互平行,相邻接层是不同的热塑性树脂材料,其中之一是热塑性的聚酯或共聚酯树脂,其折射率这 1.55—1.61,而相邻的树脂材料的折射率至少降低 0.03 左右,即相邻层之间折射率相差至少约 0.03。

但是，小阿尔弗雷德的薄膜对厚度变化极为敏感，这种膜的特性表现为有不规则的彩色条纹和斑点。此外，这类膜反射的色彩取决于入射到该膜上光的入射角。这样，这种膜对于需要均匀反射性（即要求无色，和基本无晕色）的用场就没有实用价值。此外，这类薄膜不能热成形为成品，因为热成形过程中对叠层的局部薄化会引起光晕显色和薄膜反射性能的变化。

拉德福德 (Radford) 等人的“晕色共挤压多层塑料膜的反射特性”《聚合物工程和科学》1973年5月第13卷第3号 (“Reflectivity of Iridescent Coextruded Multilayered Plastic Films”) 提出对多层光学薄膜引入线性的层厚度变化率，以便得到一种可反射大部分可见光谱段的光并显现出金属外观的膜。但是，拉德福德等人提出的薄膜不能用热成形来制成品，因为热成形过程中膜层的局部变薄会引起薄膜反射性能的变化并引起晕色出现。

最近，多层共挤压技术已被用于制造多层反射膜和反射片。这种膜和片由多个光学上的厚层（大于 $0.45\mu\text{m}$ 的光学厚度）构成，或由光学上的厚层和光学上的薄层（小于 $0.09\mu\text{m}$ 的光学厚度）组合而构成，有如在 Wheatley 等人的美国专利 5,122,905; 5,122,906 和 5,126,880 中看到的那样。美国专利 US, 5,122,905 描述了一种多层反射体，它能热成形，并能加工成相对较厚的部件且保持其均匀的反射性能。这种反射聚合物体包括至少由第一种和第二种不同聚合物材料构成的足够数量第一和第二聚合物交替层，以致入射到该反射体上的光至少有 30% 被反射。该反射体的大多数分层具有至少 0.45 微米的光学厚度，且第一和第二聚合物材料相邻层的折射率至少相差 0.03 左右。该反射体可以加工成片、反光镜、耐腐蚀的金属样物品和

部件、反射镜、反射透镜等等。美国专利 US 5, 122, 906 描述一种多层反射体，它可热成形，并能被加工成膜，片以及各种部件，同时还保持其均匀的反射性能。该反射聚合物体包括，至少由第一和第二种不同聚合物材料构成的、足够多数量的第一和第二聚合物材料的交替层，使入射到该反射体上的光至少有 30% 被反射。该反射体的大多数分层的光学厚度不大于 0.09 微米，或者不小于 0.45 微米的光学厚度，而至少有一个分层有不大于 0.09 微米的光学厚度；相邻的第一和第二聚合物材料层其折射率相差至少 0.03 左右。美国专利 US, 5, 126, 880 描述了一种包含了至少两类光学层的多层高反射率聚合物体，它可以热成形并能被加工成薄膜、片以及各种部件，并保持其均匀的反射性能。该反射聚合物体包括具有足够数量第一、第二种聚合物材料交替层的至少第一种和第二种不同的聚合物材料，使得入射到该物体上的光至少有 30% 被反射。这些层的一部分的光学厚度为 0.09 至 0.45 微米，其余各层光学厚度不大于 0.09 微米或不小于 0.45 微米。第一种和第二种聚合物材料的折射率相差至少 0.03 左右。这是一个均匀反射的全聚合物体，其中掩盖了由光学薄层引起的晕色。

虽然这种多层体能基本均匀地反射整个可见光谱区段的光，并且是基本上无色且无晕色的，但是在用它进行物品热成形时还存在着缺点。为保持高的反射性能，必须采用相对较厚的（如 2.5mm 或更厚）有上千或更多层的片材。热成形过程中，拉伸这种片，即使是对 2:1 或更小的小拉伸比率，也可能在片中光学厚层被拉成光学薄层时导致不希望有的晕色出现。甚至在拉完时，片的厚度仍会比特定用途所要求的大。

因此，本领域仍需要一种可成形的多层聚合体，它在可见

光谱区段显现的图象清晰，有基本均匀的较高的反射能力，而且在典型拉伸条件的热成形过程中，能保持这种均匀的反射性能。

本发明通过提供一种可成形的多层反射聚合体满足了这种需要，该聚合体在几乎整个可见光谱区段有基本均匀的宽带反射系数，以提供一种基本均匀的反射表现。所谓“基本均匀的反射表现”是指一种基本无色，无晕色的反射表现。该聚合体还能显现清晰图像，也就是无模糊边缘的反射图像。进而该聚合体可以被热成形，且可被拉伸而不影响其基本均匀的反射表现。在另一实施例中，可将该聚合体制成可变反射型的。

这里所用的术语“反射的”、“反射能力”、“反射”、以及“反射系数”，指的是实际上充分反射的全反射（即反射光与入射光的能量之比），以致聚合体有一个金属样的外观。使用这些术语规定包括半反射或漫反射，如擦光的金属或白 的反射。通常，反射系数的测量是指以反射角为中心的 15° 顶角圆锥内的光线的反射能力。

此处所用的反射能力的特性强度是发生在吸收可忽略不计的波长下的反射强度。如一种露银制品（无色）反射几乎全部可见光，然而为获得其它的金属色泽而使用染料，就必然会在吸收波长处降低多层体的反射能力。不受染料影响的波长将与无染料样品一样的强度反射出来，而那些反射强度所涉及的是这些不受影响的波长。

本发明提供一种可成形的多层反射聚合体，包括至少第一种和第二种不同的聚合物材料，该多层体包含足够数量的第一和第二聚合物材料交替层，使入射到该多层体上的可见光至少有 40% 被反射。“至少 40% 的入射到该多层体上的可见光”这

一术语，如上所述，是指吸收被忽略不计的波长处的反射光而言的。该多层体至少有 1000 层为宜。在特定的优选实施例中，至少有 80% 的入射到该多层体上的可见光被反射。

该多层体大多数单层的光学厚度都在这样的范围内，这个范围就是一个重复单元内的聚合物材料光学厚度之和大于 190nm 左右，而且第一和第二聚合物材料的折射率相差至少 0.03 左右。在一种典型两组分多层体中，聚合物的重复单元为 AB，其中 A 和 B 代表不同的聚合物。对于三组分或更多组分的多层体来说，重复单元可以是如 ABCB 或 ABCABC 这类的排列。对于重复单元为 AB 的优选两组分多层体，A 和 B 组分光学厚度的适宜比率为 2 : 1。

聚合体各层存在着一个光学层重复单元厚度的变化率，所说的光学层重复单元厚度在至少 190nm 到 340nm 乘以至少约 1.25 的预定的拉伸比率的重复单元厚度范围内，同时保持该多层体在几乎全部可见光谱范围内有基本一致的反射性能。所谓“光学层重复单元”是指多层体中形成规律重复出现的层样的聚合物层数。比如上面所述，对于典型的两组分多层体，聚合物材料的重复单元为 AB，其中 A 和 B 代表不同的聚合物。这样的重复单元 AB 的光学层厚度为 $N_A d_A + N_B d_B$ ，其中 N_A 和 N_B 是聚合物的折射率，而 d_A 和 d_B 是聚合物的实际层厚。

所谓“拉伸比率”是指多层体的初始厚度与最终厚度之比。对于将该多层体形成特殊形状来说很容易确定这个比率。在热成形操作中拉伸比率通常是 1.25 : 1 或更大。在优选实施方案中，光学层重复单元有一个变化率，致使重复单元内最薄和最厚层的第一级反射波长相差至少 2 倍。

所谓光学层重复单元厚度的变化率是指在整个多层体厚度

范围内光学重复单元的厚度之变化，使得多叠层的光学重复单元有不同的最薄与最厚光学重复单元厚度。在本发明的实践中，优选的光学层重复单元厚度变化率是大于 2 的变化率，这意味着最厚的叠层光学层重复单元至少是最薄光学层重复单元的两倍厚。光学层重复单元厚度变化率可以是线性函数，对数函数、四次函数、或叠加在线性变化率之上的四次函数。总之，光学重复单元厚度的变化率可以是能连续地覆盖预定波长范围的任何函数。

在本发明的一个实施方案中，多层体的绝大多数单个的层的光学厚度在这样的范围，即在聚合物一个重复单元内的光学厚度之和在 190nm 到 1700nm 之间。另外一个方案是，多层体绝大多数单层的光学厚度最初可以在这个范围内，即在聚合物材料的一个重复单元之内的光学厚度总和大于 1700nm。在这个实施方案中，随着最初光学厚度层减薄至光学薄层，将提高多层体的反射系数。

在本发明的一些实施方案中，聚合物体的一个或多个单层内需要加入诸如染料或颜料类的着色剂。可以加在体外面或者背层的一面或两面，另一种加法是着色剂也可以加在反射体的一个或多个中间层内。可以选择着色剂，使聚合物体现出不同于其通常的银色金属光泽的外观，比如表铜、紫铜或金属等等。

也可使用诸如黑、蓝、红、黄及白等不同的色彩。通常，中间层最好用颜料型着色剂，以提供不透明的双面镜的反射效果，而对外表层最好是用染料。着色剂可以组合使用，以提供所需的着色及光学特性。譬如，可以对内表面使用颜料型的白色着色剂，同时可将有色染料如兰色、黄色、红色或绿色用于一或多于一个表层，借以提供一种独特的有色反射效果。热色颜料

或染料可以用于产生随着多层体温度变化而改变的色彩。而且，着色剂、光学层重复单元厚度的变化率，或两者组合使用，可以使反射体反射的光近乎于自然光。

进而，虽然为提供高反射的银色金属光泽外观，多层体的表面通常是平滑的，但在某些情况下，也需要使反射体表面有一粗糙的或涂刷过的表面形态以模仿涂刷金属的表观。进而可用溶剂腐蚀多层体表面，使多层体呈现出暗淡的或像白一样的外观。而且，可将多层体压出各种图案以提供所需的光学效果。

在本发明的一些实施方案中，可以在多层体中设置一个第三层聚合物，作为阻挡层或韧化层。如果第三层聚合物为阻挡层时，它可以作为单独的层存在多层体的一个或两个外表面上，或者作为一个内层存在。适合的阻挡层材料，如水解乙烯乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯的共聚物，睛聚合物和尼龙等用在多层体内或多层体上。适合的粘合材料如顺丁烯二酐接枝聚烯烃可以用来将这种阻挡层粘到多层体上。

另一个方案，或在此方案之基础上，第三聚合物层可以组成 AB AB AB 重复体的一个或两个主外表面的表层或表面，或者组成一个内层。表层可以是可拆下的，或者永久性的，作为防刮或气候变化的保护层用。进而，可在共挤出之后再将这些表层加到多层体上。比如，可将表层用作喷涂层来矫正多层体表面，从而改进光学特性并赋予其防刮性，防化学腐蚀性和/或耐气候性。还可将这种表面叠压到多层体上。对于那些不便共同挤压的聚合物宜采用叠压。

本发明的又一实施方案提供一种可成形的聚合物多层可变反射片，这种片的整个表面上有一变化的反射系数。也就是说，自一端至另一端测得的片反射系数是变化的。该片包括至少第

一种和第二种不同聚合物材料，构成足够多的交替层，使得至少一部分入射到该片上的可见光波被反射。该片绝大多数的单层的光学厚度在这样的范围内，即所述聚合物材料的一个重复单元内的光学厚度之和大于 190nm 左右，且第一和第二聚合物的折射率至少相差 0.03 左右。

片中各层的厚度是变化是，且这些层有一个光学层重复单元厚度变化率，使得最薄和最厚光学层重复单元的第一级反射波长至少相差 2 倍。这就提供了一种片材，其中由该片透过和反射的光量是可控制的。也就是说，由于透射光 T 等于 $1-R-A$ ，其中 R 为反射光， A 为吸收的光，故可根据所需的用途确定该多层体的透射和反射特性的平衡。对于本发明实际所用的绝大多数聚合物来说，其可见光吸收率都是低的。

本发明的另一实施方案中，多层体的聚合物材料为弹性材料。采用弹性材料，该多层体可具有不同意义上的可变的反射效果。通过适度拉伸多层弹性体，可使多层体整体反射能力以无色方式变化。也就是说，例如大多数层最初处于光学厚层的情况，经拉伸弹性材料体将使许多层变成光学薄层，随之提高了该材料体的整体反射能力。如图 2 所示，当本发明的聚合物膜被减薄时，会显现出较高的反射系数（对可见光波长由 80% 提高到 92%）。若用弹性材料，该效果可以是可逆的。

可将本发明多层反射聚合物体制成多种装饰性和/或结构性的部件。最初可以通过共挤出技术，将这种多层体制成片材，随后再成形。这种事后的成形操作可以包括热成形，真空成形或挤压成形。进而，采用成形模具，可将多层反射体初始成形为各种有用的形状，包括型材、管材、型坯，它们可以随后成形为吹模容器、灯具、球形物和反射器。

本发明的再一实施方案中，提供了一种能各向异性地反射光的双折射偏振器，它包括多层至少第一种和第二种不同的聚合物材料，使得线偏振的可见光至少有 50% 被反射。此偏振器的大多数单个的层的光学厚度在这样的范围内，即聚合物材料一个重复单元内的光学厚度总和大于 190nm。第一和第二种聚合物的折射率至少相差 0.03 左右，且这些层在至少 190nm 到 340nm 乘以至少约 1.25 预定拉伸比率的光学重复单元厚度的范围内，有一个光学层重复单元厚度的变化率。

本发明的目的在于提供一种可成形的多层反射聚合物体，它在几乎整个可见光谱段内有基本均匀的反射性能。再一个目的是提供一种可以热成形和拉伸而不影响其基本一致反射性能的反射聚合物体。进一步的目的是提供一种可变反射的反射聚合物体。本发明的这些目的和其他的目的以及优点将通过下面的详细说明，附图及权利要求书明示出来。

图 1 是本发明的两组分多层聚合物反射体的横剖示意图，其中第一聚合物 A 具有折射率 n_1 ，第二种聚合物 B 具有折射率 n_2 ；

图 2 是本发明 2625 层两组分膜反射系数—波长计算值曲线图；

图 3a, 3b 和 3c 分别是本发明的 2496, 3774 和 4992 层双组分膜的反射系数—波长曲线图；

图 4—8 是取自 Alfrey 等人的美国专利 US, 3, 711, 176 的五种样品的反射系数—波长曲线图；

图 9 是图 8 的膜被减薄 20% 的情况反射系数—波长的计算曲线；

图 10 是 Alfrey 等人第五种样品在波长轴延到 2300nm 的

情况下反射系数一波长的计算曲线；

图 11 是图 10 膜减薄 50% 情况下反射系数一波长的计算曲线；

图 12 是本发明的 5000 层膜计算谱线，在 380 到 2000nm 波长范围内光学重复单元厚度有一变化率；

图 13 是图 12 膜减薄一半的计算谱线；

图 14 是一个两组分多层反射体的横剖示意图，其中沿反射体的横向各层的厚度是变化的。

本发明提供了一种可成形的多层反射聚合物体，它在几乎全部可见光谱区段上具有基本一致的反射系数。这样全聚合物体还可以热成形并拉制出多种有用的物品，而不影响其均匀的反射系数。为了获得基本均匀的无色反射系数，多层体有一个光学层重复单元厚度的变化率，此厚度超过了反射可见光所需要的厚度范围，光学层重复单元厚度变化率的幅度要足够大，使得成形过程中能有高的拉伸比率。在一个实施例中多层体内一个重复单元中的大多数光学厚度具有 190nm 到 1700nm 之间的总光学厚度。但是，本发明包括超过 3400nm 和更高光学层重复单元厚度变化率。

根据有不同折射率的光学薄层产生多次反射的光学理论证明，反射效果取决于材料的单层厚度和折射率。参见 Radford 等人，“有虹晕色的共挤出多层塑料膜的反射性能”，《聚合物工程与科学》13, 3, 第 216 页 (1973) (“Reflectivity of Iridescent Coextruded Multilayered Plastic Films”, Polymer Engineering and Science 13, 3, pg. 216 (1973).) 下列等式给出两组分多层膜对一般入射光的初级或第一级反射波长

$$\lambda_j = 2 (N_1 d_1 + N_2 d_2) \quad (\text{式 1})$$

其中 λ_j 是纳米级的第一级反射波长。可见光为 380—680nm 范围的光。 N_1 和 N_2 是两种聚合物的折射率，而 d_1 和 d_2 是两种聚合物的层厚，也是纳米量级的。对于三或更多组分的膜来讲，可将上式推广为：

$$\lambda_j = 2 \sum_{i=1}^j N_i d_i \quad (\text{式 2})$$

其中 λ_j ， N 和 d 如上定义，且 j 是大于 1 的正整数。

可见，对于两组分系统，第一级反射波长与两种聚合物光学厚度之和成正比，（其中光学厚度 $N_i d_i$ 是层厚乘以折射率的积）。除第一级反射外，在第一级的整分处出现较高级的反射。这些高级次的反射相对强度取决于聚合物组分光学厚度之比及层数。

这样，对于选出的系统，改变各层的实际厚度就可直接影响那些层的反射波长。使用多层反射聚合物体的主要领域之一是经热成形生产的反射制品，聚合物薄片或膜热成形的结果，使多层结构中的各层与部件厚度成比例地变薄了。依靠特殊的热成形操作和模具，各层可以在某些位置处比其它位置处薄，比如：假若将一个平片热成形为一个容器，则层减薄最厉害之处会出现在形成的最尖角或外轮廓处，如容器的底角处。

当各层变薄时，这些层反射出来的光波长将依照上述列出的等式向短波移动。为了防止出现色彩和虹晕色，本发明的多层聚合物反射体适于设计成能反射从可见（380 至 680nm）至近

红外（680 至 3400nm）的几乎所有波长的结构（忽略特定的聚合物对红外区某些波长的吸收）。这样，当本发明多层体之单层变薄时（如热成形加工所导致的变薄），原先反射红外区光线的层减薄成反射可见光的层了，该多层体仍然保持着基本均匀的反射效果。原来反射可见光的层被减薄成或反射短波长可见光或成为透明层而反射紫外光。

为了得到 380 至 680nm（即可见光范围）的宽带反射体，这种反射体必须有足以反射几乎全部可见光的光学层重复单元厚度变化率，达到某些预定的最大拉伸比率（MDR）。于是，后面的等式为

$$\text{MDR} = \frac{t_i}{t_f} \approx \frac{(\lambda_j)_{\max}}{680} \quad (\text{式 3})$$

再代入 λ_j 得到

$$\text{MDR} = \frac{2 \left(\sum_{i=1}^j N_i d_i \right)_{\max}}{680} \quad (\text{式 4})$$

其中 MDR 是最大拉伸比率； t_i 是多层叠层中（即微层芯部）有效光学层的初始厚度，这里不包括保护性表层、保护性边界层、以及其它诸如染色的或加颜料的光学无效层， t_f 是在 MDR 情况下，热成形部件中微层芯中各层的最终厚度； $(\lambda_j)_{\max}$ 是该反射体最大的纳米级反射波长（忽略吸收）； $(N_i d_i)_{\max}$ 从 $i=1$ 到 j 的求和是该体最大的纳米级的光学重复单元厚度； N_i 是该重复单

元第 i 层的折射率； d_i 是该重复单元中第 i 层的实际厚度；常数 680nm 是可见光波长的上限。

可将等式 3 改写成根据特定 MDR 计算多层体所需反射波长上限的形式，如下式：

$$(\lambda_1)_{\max} = (680) \text{ MDR} \quad (\text{式 5})$$

相应的最小光学重复单元厚度就是：

$$\left(\sum_{i=1}^j N_i d_i\right)_{\min} = \frac{380}{2} = 190\text{nm} \quad (\text{式 6})$$

最小或者下限的反射波长是 380nm (最短可见光波长) 而最大的光学重复单元厚度是

$$\left(\sum_{i=1}^j N_i d_i\right)_{\max} = (340) \times \text{MDR} \quad (\text{式 7})$$

所以，有特定最大拉伸比率的多层体需要有一个 190nm 到 $(340) \times \text{MDR}\text{nm}$ 的光学重复单元厚度变化率。于是，当 MDR 为 5 时变化率就需在 190 到 1700nm 范围内。这些上下限与光学层重复单元中光学厚度比率或层数无关。

为了进行热成形操作，最大拉伸比率将取决于所要成形部件的几何形状，比如部件的高度、宽度或直径，拐角的锐度等等。部件中材料的分布还受到热成形中所用的芯棒设计（如采用的话）、片材预翻转，图模的位置，以及热成形领域所用其它

工艺的影响。

随着多层部件 MDR 和所需反射能力的确定，可以完成多层薄片的结构设计。可用于实施本发明的聚合物及它们各自的折射率包括前述美国专利 US, 5, 122, 905 和 US, 5, 122, 906 中的全部聚合物。

美国专利 US, 5, 122, 905 所列适用于本发明实际使用的有典型折射率的热塑性树脂包括（但不限于此）：全氟烷氧基树脂（折射率=1.35），聚四氟乙烯（1.35），氟化的乙烯—丙烯共聚物（1.34），硅酮树脂（1.41），聚偏二氟乙烯（1.42），聚氯三氟乙烯（1.42），环氧树脂（1.45），聚（丙烯酸丁酯）（1.46），聚（4—甲基戊烯—1）（1.46），聚（醋酸乙烯酯）（1.47），乙基纤维素（1.47），聚甲醛（1.48），聚异丁烯酸异丁酯（1.48），聚丙烯酸甲酯（1.48），聚异丁烯酸丙酯（1.48），聚异丁烯酸乙酯（1.48），聚醚嵌段酰胺（1.49），聚异丁烯酸甲酯（1.49），醋酸纤维素（1.49），丙酸纤维素（1.49），醋酸—丁酸纤维素（1.49），硝酸纤维素（1.49），聚乙烯基丁缩醛（1.49），聚丙烯（1.49），聚丁烯（1.50），含离子键的树脂如 Surlyn（商标）（1.51），低密度聚乙烯（1.51），聚丙烯腈（1.51），聚异丁烯（1.51），热塑性聚酯如 Ecdel（商标）（1.52），天然橡胶（1.52），丁苯橡胶（1.52），聚丁二烯（1.52），尼龙（1.53），聚丙烯亚胺（1.53），聚（氯代醋酸乙烯酯）（1.54），聚氯乙烯（1.54），高密度聚乙烯（1.54），异丁烯酸甲酯与苯乙烯的共聚物，如 Zelon（商标）（1.54），透明的丙烯腈—丁二烯—苯乙烯三元共聚物（1.54），烯丙基二甘醇树脂（1.55），聚偏二氟乙烯与聚氯乙烯的共混物，如 Saran 树脂（商标）（1.55），聚 α -甲基苯乙烯（1.56），苯乙烯—丁二

烯胶乳，如 Dow512-k (商标) (1.56)，聚氨酯 (1.56)，氯丁橡胶 (1.56)，苯乙烯与丙烯腈的共聚物，如 Tyril 树脂 (商标) (1.57)，苯乙烯与丁二烯共聚物 (1.57)，聚碳酸酯 (1.59)，其它热塑性聚酯，如聚对苯二甲酸乙烯酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1.60)，聚苯乙烯 (1.60)，聚亚胺 (1.61)，聚偏二氯乙烯 (1.61)，聚二氯苯乙烯 (1.62)，聚砜 (1.63)，聚醚砜 (1.65) 及聚醚亚胺 (1.66)。上述报出的折射率对不同波长稍有变化，比如聚碳酸酯的折射率在蓝光区段稍大一些，而在红光区段稍小。上述树脂的共聚物也是有用的，如乙烯与乙烯醇，苯乙烯与丙烯酸羟基乙酯，苯乙烯与马来酐，苯乙烯与丁二烯嵌段共聚物，苯乙烯和异丁烯酸甲酯，以及苯乙烯与丙烯酸。其它有用的聚合物材料包括聚醚基醚酮，聚丁烯，马来酐接枝的聚烯烃，如 Admer (Mitsui 化学公司制售) 和 Plexar (Quantum 化学公司制售) 和 Plexar (Quantum 化学公司制售)，以及乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物，如 CXA (du Pont 公司制售)。后三种聚合物特别用于粘接各层，以便将多层结构中的其它聚合物粘在一起。选择构成多层体之交替层聚合物的条件是，选出的聚合物折射率至少相差 0.03 左右。此外，聚合物的处理温度应一致，使得它们易于共挤出。反射系数由聚合物的折射率和片中光学有效层的数目来确定。只有几百层的多层片能产生至少 40% 的反射能力。对于 90% 乃至更高的强反射，层数一般要提高到 1000 或者更多些。

光学层重复单元厚度变化率可存在于片的整个厚度。在本发明的一个实施方案中，光学层重复单元厚度将在整个片厚度范围内线性增加。所谓线性，是指光学层重复单元厚度在片的整个厚度范围内按予定的比例增加。其它的光学层重复单元厚

度变化率可以用对数函数和/或四次函数描述。我们已发现，对于两组分多层体而言，优选的光学厚度比率（即聚合物组分之间光学厚度之比）为 2 : 1，这使我们得出一个 1/3 的“f—比率”，这里 f—比率定义为：

$$f_i = \frac{N_i d_i}{\sum_{i=1}^j (N_i d_i)}$$

而且 N_i 、 d_i 以及 j 与上文所给的定义相同。实际上也可以使用其它光学厚度比率。不过，我们已发现 2 : 1 的比率可使第二级反射系数与第一级反射系数都存在，以加强多层体的整体反射能力。

图 1 示意地表示本发明两组分反射膜 10，它有重复单元 AB。膜 10 包括折射率为 n_1 的第一聚合物 12 与折射率为 n_2 的第二聚合物 14 的交替层。图 1 表示本发明优选的形式，其中膜的几乎所有各层都有这样的光学厚度，即重复单元内光学厚度的总和要大于 190nm 左右。图 1 还描绘了膜的光学层重复单元厚度的线性变化率。

折射率可为 n_3 的聚合物 (C) 18 构成表层，如所示的被置于反射体的两个主外表面上，以便保护其它层不受刮伤或者气候影响，或者为其它层提供支撑。对于每一侧外表面，聚合物 C 是相同或者是不同的，而且某些情况下可与聚合物 A 或 B 相同。同样， n_3 可与聚合物 A 或 B 的折射率不同或者相同。

表层可占整个膜厚的 20%，而且无光学作用。应根据透明度、与多层体聚合物 A 和 B 组分的相容度，以及寿命、防刮性

和/或气候耐受性来选择表层。

选择该聚合物适宜在 380nm 至 680nm 可见光波段有至少 0.03 的折射率差。一般包括聚合物在内的材料折射率是在可见光波段的一个适宜的波长点进行测量的，比如 589nm 的钠光灯下。适于用来实施本发明的热塑性聚合物树脂的例子包括在 Wheatley 等人的美国专利 US, 5, 126, 880 中。Wheatleyt 等人描述了具有典型折射率的适合的热塑性树脂，它们可以用于本发明，包括（但不限于此）：双酚和硫代二酚的共聚碳酸酯（折射率为 1.59 至 1.64），聚异丁烯酸甲酯与二氟乙烯的共混物（1.42 至 1.49），双酚 A 聚碳酸酯（1.59），异丁烯酸甲酯与二氟乙烯的共聚物、聚丙烯酸甲酯（1.48），聚异丁烯酸甲酯（1.49），聚异丁烯酸甲酯与聚偏二氟乙烯的共聚物和共混物；偏二氟乙烯和其它卤代单体的共聚物，比如和氯氟乙烯、氯二氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙酮、六氟丙烯，(hexafluoropropylene)，六氟丙烯(hexafluoropropene)、五氟丙烯、三氟乙烯、四氟乙烯以及氟乙烯等共聚，并与聚异丁烯酸甲酯共混；聚偏二氟乙烯与聚醋酸乙烯酯的共混物；异丁烯酸甲酯、偏二氟乙烯和从下列一组中选出单体的共聚物，该组中有：氯氟乙烯、氯二氟乙烯、氯三氟乙烯、氯一三氟乙烯、六氟丙酮、六氟一丙烯、六氟丙烯、五氟丙烯、三氟乙烯、四氟乙烯及氟乙烯并与聚异丁烯酸甲酯共混；聚偏二氟乙烯与聚醋酸乙烯的共混物。上述提出的折射率在不同的波长点会稍有不同，比如聚碳酸酯的折射率在兰光区段稍大一些，而在红光区段稍小一些。也可以使用上述树脂的共聚物，如乙烯与乙烯醇，苯乙烯与丙烯酸羟基乙基酯，苯乙烯与马来酐，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，苯乙烯与异丁烯酸甲酯，以及苯乙烯与丙烯酸等共聚。

其它有用的聚合物材料包括：聚醚酮醚，聚丁烯，马来酞接枝的聚烯烃如 Admer (Mitsui 化学公司制售)，以及 Plexar (Quqntum 公司制售)，以及乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物如 CXA (du Pont 制售)。后三种聚合物特别用于粘接层，用以将多层结构中的其它聚合物层粘到一起。选择构成多层体各层聚合物的条件是，选出的聚合物其折射率彼此至少相差 0.03 左右。此外，这些聚合物的处理温度最好一致，以便于共挤压。

选出的聚合物最好有一致的流变学特性，目的是便于共同挤压。也就是说，由于成形多层膜的优选方法是采用共同挤压技术，因此聚合物的熔融粘度必须相当一致以防层的不稳定或者不均匀。所用的聚合物还应该有足够的界面粘合性，以使这些膜不出现层分离现象。另外，可以用第三种聚合物作粘接或胶合层，以确保第一和第二聚合物层不分离。

本发明的多层体最适合用美国专利 US, 3, 773, 882 和 3, 884, 606 中所述的多层共挤装置来制备。采用共同受让人的悬而未决的题为“保护性边缘层的优选控制 (Improved Control of Protective Boundary Layer)”的美国专利申请 07/955, 788 (申请日为 1992 年 10 月 2 日, 发明人 Ramanathan 等)所述的装置, 可将保护性边缘层附加到多层体上。Ramanathan 等人描述了一种多层聚合物体的共挤出法, 包括: 提供至少第一种和第二种热塑化可挤压的热塑性材料流, 分别将每一种物料流分成多股第一物料支流和多股第二物料支流, 将这些支流组合成相互交叉的第一支流与第二支流组合流, 将热塑化的第三热塑性材料流加到所述组合流的外表面上以形成保护性边缘层, 所述第三热塑性材料流具有等于或小于第一或第二热塑性材料流的粘度, 且按所述组合流总体积的 1%到 12.5%左右的体流量比供给;

用机械操作所述带有保护性边层的组合流来形成重叠的物料流，提供更多的层数；再将受操纵的物料流定形为有许多第一和第二热塑性材料层的多层聚合物体，所说的层一般互相平行。这类共挤压装置提供了一种用来制备多层同时挤出的热塑性材料的方法，其中每一种热塑性材料层的厚度都基本一致。为了增加多层体中的总层数，可以采用有如美国专利 US, 5, 094, 793 和 US, 5, 094, 788 所述的许多适宜的增加层数的装置。增加层数的装置被命名为交界面发生器或 ISG's。美国专利 US, 5, 094, 793 描述了一种在流体物质内产生交界面的方法和装置，它将第一流体物料流分为多个支流，改道或改变这些支流的位置，对称地扩展和收缩这些支流，再将这些支流重新组合以形成第二支流体物料流，或者将第一流体物料流分为多个支流，改道或改变这些支流的位置，将支流重新组合成第二流体物料流，再对称地展开和收缩第二物料流。美国专利 US, 5, 094, 788 描述了一种用于制造多层膜的方法，此多层膜从膜的一个主表面到相对的表面之间具有一种或多种材料层厚度的确定分布，此方法包括：①将一种第一复合物料流分解，它是由一种或多种材料的分离叠层构成，其至少一对这种叠层确定了一个通常为平面的位于 X—Y—Z 坐标系中 X—Z 平面内的层界面，其中 Z 轴沿第一复合物料流的流动方向延伸，X 轴沿第一复合流的横向延伸，并确定层界面的横向尺寸，而 Y 轴在一对分离叠层厚度方向上沿垂直离开平层界面方向延伸，将这种第一复合物料流分成多个沿 X 方向排列的支流，使这种分离叠层和限定在其间的基本平的层界面出现在两个或更多的支流中；②把沿 X 轴流动的至少两个或多个支流沿 X 轴和 y 轴重置位置；③沿 X 轴分别对称地扩展至少两个或多个支流的横向尺寸；④沿 Y 轴分

别对称地缩小至少两个或多个支流的厚度，单独调整包含那对分离叠层和其间基本平的层界面的至少两个或多个支流的流速；⑤将多个支流重新组合成重叠关系，形成比按规定分布的第一复合物料流具有更多数目的一种或多种材料分离叠层的第二复合物料流。

通过控制经过共同挤出装置供料部分的热塑化的聚合物的量，可将光学层重复单元厚度变化率引入多层体中，比如 Schrenk 的美国专利 US, 3, 687, 589 所指出的那样。Schrenk 提出一种把至少两种不同的合成树脂材料同时挤压成分层复合体的装置，该装置有用以运送第一种热塑化物料流的第一热塑化合成树脂材料供给装置，用以运送第二种热塑化物料流的第二热塑化合成树脂材料供给装置；一种将第一物料流分割成多个支流的装置和一个将第二物料流分割成多个支流的装置，每个装置都有一个入口和一个出口；一个按所需关系将支流重新组合成复合层状物料流的装置；一个将复合层状物料流改形成为所需外形的装置；一个剪切物料流的装置，利用该装置与物料流相接触连续机械运动可有选择地施加剪切力，该剪切装置至少是一个可动部件，位于分割装置入口旁边并有一定间隔。另一个方案是，利用可调阀门控制 ISG's 的各供料口处进入的热塑化聚合物量，可在交界层发生器的上游形成光学层重复单元。在多层聚合物体内形成光学层重复单元厚度变化率的再一个方案是，可将温度变化率施加到向共同挤出装置送料的单元上。

操作时，共同挤出装置的供料单元自源（如热塑炼挤出机）接受不同的热塑性聚合物材料流。将树脂材料流输送到运送单元中的机械操作部分，该机械部分将原始物料流重整为具有最终膜所需层数的多分层物料流。随后可使这个多分层物料

流通过一些增加层数的装置(即 ISG's),以便进一步增多最终膜的层数。

多层物料流接着进入挤出模,该模设计并布置成可保持层流在里面流动。US, 3, 557, 265 公开了这样的挤出装置,提出一种制备这种热塑性树脂材料片的方法,该法是通过在挤出装置中挤压那些热塑化的彼此接近的不同热塑性材料,成紧紧相邻接的物料流,每一物料流都有基本平的平行表面;利用沿垂直于各物料流间界面的方向上减小物料流的尺寸,同时沿流动方向的横方向以及平行于物料流界面的方向上增大物料流的尺寸,来改变多支物料流的横截面形状,以形成具有许多层次的片状构形,其中层界面基本上彼此平行,且平行于片状构形的主表面。最后的产品是被挤出的,形成一多层膜片,其中每层都基本平行于相邻层的主表面。

可以改变挤出模的形状,而且可以是减小各层厚度和尺寸形状。从机械定位部分带来的层厚降低的精确程度、模的形状、挤出后的膜的机械加工量都是影响最终膜内各层厚度的因素。

最好将共同挤出机的供料单元设计成能将近乎线性光学层重复单元将送到 ISG's,以便得到多层体基本均匀的宽带反射系数。为了获得多达八层的增量,来自供料单元的最厚层到最薄层的变化率应该有一个至少 1.4 左右的最厚最薄比,4:1 较为适宜。若采用更大的层数增量,可降低供料单元处的变化率比值。如上述专利所指出的,可将供料单元设计成能提供符合线性的、四次的或其它正则函数厚度分布的叠层式样。在有线性变化率的部位的叠层厚度使厚度基本相同的层产生一个余量。这个余量是所希望的,因为通过将一组反射同一波长范围光的多个层在反射体内相错定位,这个余量就能补偿层中任何缺陷

和不规则。

也可将共同挤出机的供料单元设计成可提供自聚合物体一端至另一端厚度逐渐缩减的料层。图 14 示意地表示本发明的这种实施例，其中第一和第二聚合物 12 和 14 的交替层沿膜 10 表面的横方向分别线性地逐渐缩减。表层 18 用一个定形的表层馈送口供给，给膜 10 提供一个均匀的整体厚度。

图 14 所示的本发明实施例提供一种变反射片，沿该片的横方向具有变化的反射系数。也即，测得的片反射系数从一端到另一端是变化的。这种反射片包括至少第一种和第二种不同的聚合物材料，它们组成足够数目的交替层，使入射到该反射片上的至少一部分可见光被反射。这种反射片大多数层的光学厚度都在这样的范围内，即所述聚合物材料的每一个重复单元内光学厚度的总和大于 190nm 左右，第一和第二聚合物材料折射率至少相差 0.03。

为了更便于理解本发明，可参考解释本发明的下述实例，但它们并非为限定范围而用。

采用美国专利 US 3, 773, 882 和 3, 759, 647 中所述的装置，可制出 2625 交替层反射膜。这种反射膜接近 0.021 英寸 (0.53mm) 厚，并有 2625 个交替的聚碳酸酯 (CALIBRE300—22, Dow 化学公司的商标) 与聚异丁烯酸甲酯 (Cyro Acrylite H15—003, Cyro 工业公司商标) 的层 (AB)。在 AB 重复单元内光学厚度的总和至少为 190nm。聚碳酸酯 (PC) 的折射率为 1.586，而聚异丁烯酸甲酯 (PMMA) 的折射率为 1.49。

通过把供料单元温度控制在 50°F 的温差，可将光学层重复单元的厚度变化率 (最厚到最薄的光学层重复单元) 2.76 : 1 引入该多层膜中。如图 2 中实线所示，该膜在可见光谱段 (380 到

680nm) 的反射系数为 81%。

第二个薄膜样品的制备同于第一样品，随后再将其拉伸到 0.012 英寸 (0.30mm) 的厚度。这就产生一个 1.75 : 1 的厚度下降，模拟了热成形情况。正如图 2 中虚线所看到的，在可见光谱区中，整个反射系数提高至 92%。

为论证本发明薄膜的可见光反射能力，用计算机模拟分别予测了有 2496、3744 和 4992 层的聚异丁烯酸甲酯/聚碳酸酯两组分多层膜的反射特性。该模拟使用了一个可从 Kidger Optics, Sussex, England 获得的题为 “Macleod Thin Film Optics” 的软件程序。该膜片 AB 重复单元内各层光学厚度之和假设在 190 到至少 1700nm 范围。基于在可见光谱区测量时两聚合物的实际差别，假设一个 0.1 的折射率差。

假设采用前述美国专利 US 5, 094, 793 所指出的四通道可变叶片 ISG 层增加器，将一个输入的 624 层部分割为四个部分，并通过按 0.301/0.279/0.232/0.188 的厚度比依次在顶部重叠，得到 2496 层膜片。可以通过调整叶片位置控制这个重叠厚度比；此例还采用供料单元提供的是一个 4 : 1 的光学重复单元。采用三通道或四通道可变叶片 ISG 接一个二通道可变叶片 ISG 制得 3744 和 4992 层膜片。

2496 层膜片的厚度为 0.89mm，包括有占该厚度 20% 的表层和保护性边层。3744 层膜片的厚度为 1.58mm，而 4992 层膜片的厚度为 1.40mm，它们分别带有 20% 厚的表层和保护性边层。3744 层膜片具有 3.5 : 1 的供料单元变化率，并由一个两段 ISG 将其按 0.576/0.424 的厚度比分成层段。将这些层段叠放起来，再用三段 ISG 进一步按 0.368 /0.332/0.300 的厚度比分割出层段。4992 层膜片具有 3.5 : 1 的供料单元变化率，在可变

的二段 ISG 分出 0.54/0.46 层段之后用四段 ISG 分出 0.300/0.285/0.220/0.195 层段，并重叠起来。

如图 3 (a) — 3 (c) 所见，2496 层的设计在可见光区具有大于 80% 的平均反射系数；3744 层的设计在可见光区有大于 85% 的平均反射系数，并且没有低于 80% 的波长点；而 4992 层的设计有 95% 的可见光平均反射系数，且无低于 85% 的波长点。

为了减薄热成形的膜，可用下式计算最小部件厚度：

$$t_{\min} = \frac{t_{\text{init}} \times 680}{(\lambda_1)_{\max}}$$

因而，对于原始厚度为 1.4mm 的 4992 层膜片，其反射光谱达到 2300nm，可将部件热成形为 $1.4 \times 680 / 2300 = 0.41\text{nm}$ 的壁厚度，而且在可见光区未丧失均匀反射系数，并且无光晕色出现。

作为比较，依 Wheatley 等人的美国专利 US 5, 122, 905 指导而制作的有 2625 层且聚合物折射率相差 0.1 的两组分光学厚膜，最初应为 3.2mm 厚。在不出现光晕色的条件下，它可以成形为一个 1.5mm 厚的部件，该部件有 75% 的反射能力。于是可以看出，本发明的多层膜片可以成形为有较高整体反射能力的、薄得多的部件。

用 Macleod 软件进计算机模拟，比较美国专利 US 3, 711, 176 中 Alfrey 等人提出样品在拉伸减薄各层前后的光谱，得以证实 Alfrey 等人未提出一种在整个可见光谱段有基本均匀反射系数的可成形多层膜。图 4—8 是依 Alfrey 等人在该专利第五栏 20—65 行所提实例算出的光谱。

Alfrey 等人的图 1—4 中所示实例显示出在整个可见光区段的非均匀反射。同样，图 4—8 也显示出 Alfrey 的实例，它们证明了这些实例只在可见光的一部分区段产生非均匀的有色的反射。图 8 所示的实例中，一个具有线性光学层重复单元的 500 层样品，表现出有较高反射系数的最大带宽 (450 到 650nm)，但仍有绿色金属光泽的外观，而且明显地不能概括 380 至 680nm 全部可见光谱范围。此外，仅仅把该膜减薄 20% (即一个 1.25 : 1 的拉伸比率或减薄因数) 就使光谱发生较大的移位，并改变膜的颜色 (呈兰色)，有如图 9 所示。

为证实本发明在整个可见光谱区具有保持均匀一致反射能力的特点，用例 2 所述之 Macleod 软件程序模拟出一个本发明的膜片，之后再与 Alfrey 等人的第五种样品比较 (见他们的专利第五栏 61—64 行)。图 10 示出 Alfrey 第五样品的百分比反射系数与波长 (至 2300nm) 的关系曲线。如所看到的，该膜只在可见光谱区的一部分发生反射，在红外波长区则基本为透明的。图 11 示出一个计算机模拟结果，也是采用了 Macleod 的软件，即 Alfrey 等人的膜片减薄到原厚度之半 (即 2 : 1 的拉伸) 时的效果。该膜片对整个波长的反射系数下降至接近 5%，该膜片成为透明的了。

图 12 是针对本发明的 5000 层膜片 (折射率相差 0.1 的聚碳酸酯与聚异丁烯酸甲酯交替层 AB) 算出的光谱，该膜片在 380 至 2000nm 波长范围内有线性厚度变化，总厚度 1.5mm。该膜片在光谱可见部分和红外部分有较高且均匀的反射系数，这个系数在 93%—100% 之间变化。图 13 是图 12 的膜片在初始厚度减薄一半 (2 : 1 拉伸成 0.75mm 厚) 之后算出的光谱。整个可见光谱段仍维持高而均匀的反射系数。可将该膜片进一步

减薄到仅有 0.58mm 的厚度，仍无光晕色出现。

这里说明了一些有代表性的实施例及其细节，旨在解释本发明。对这里所说的方法和装置所作的各种变化均未脱离本发明的范围，对此本领域的普通技术人员是显然可见的。本发明的范围由随附的权利要求书来确定。

图1

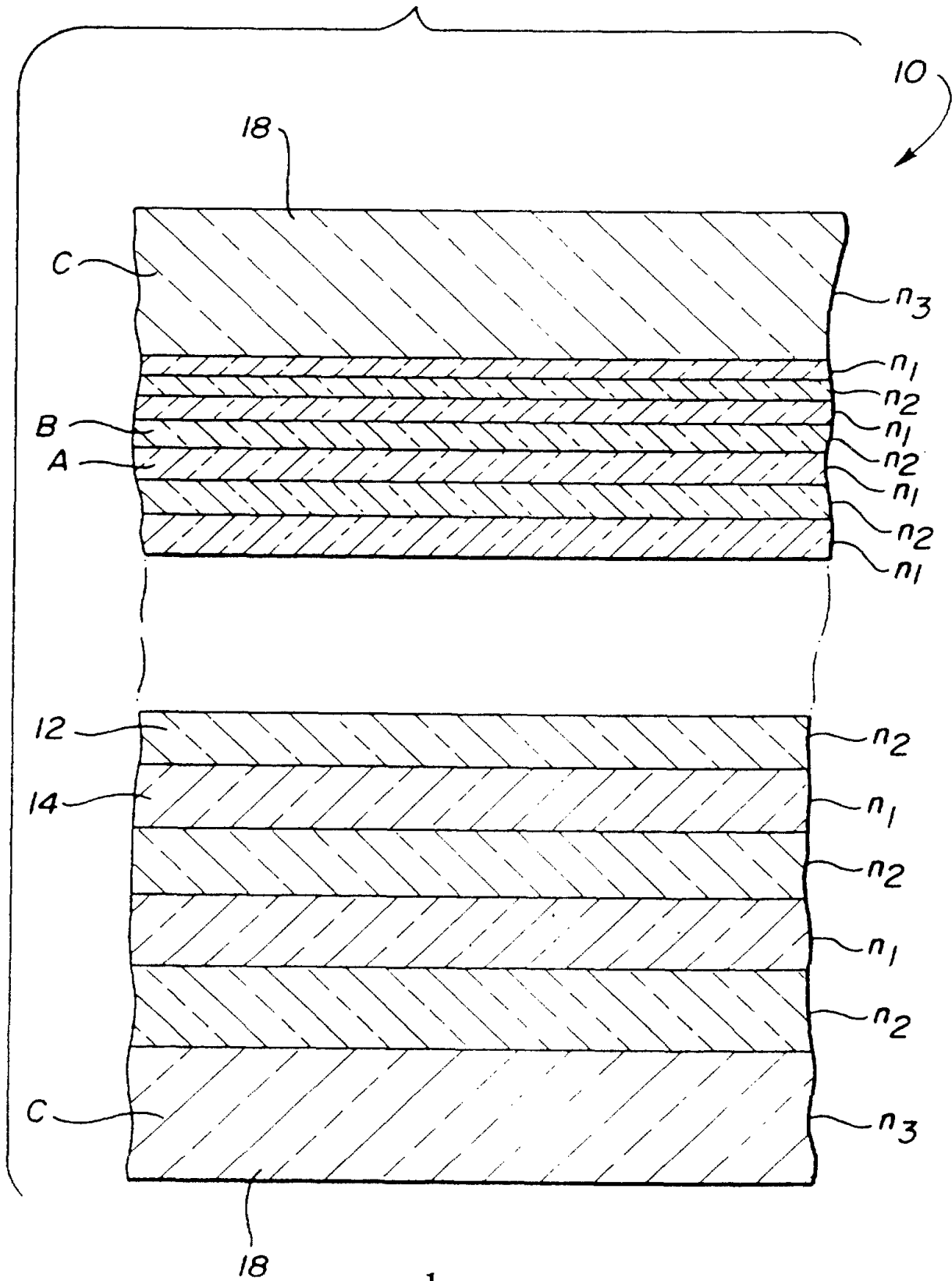


图2

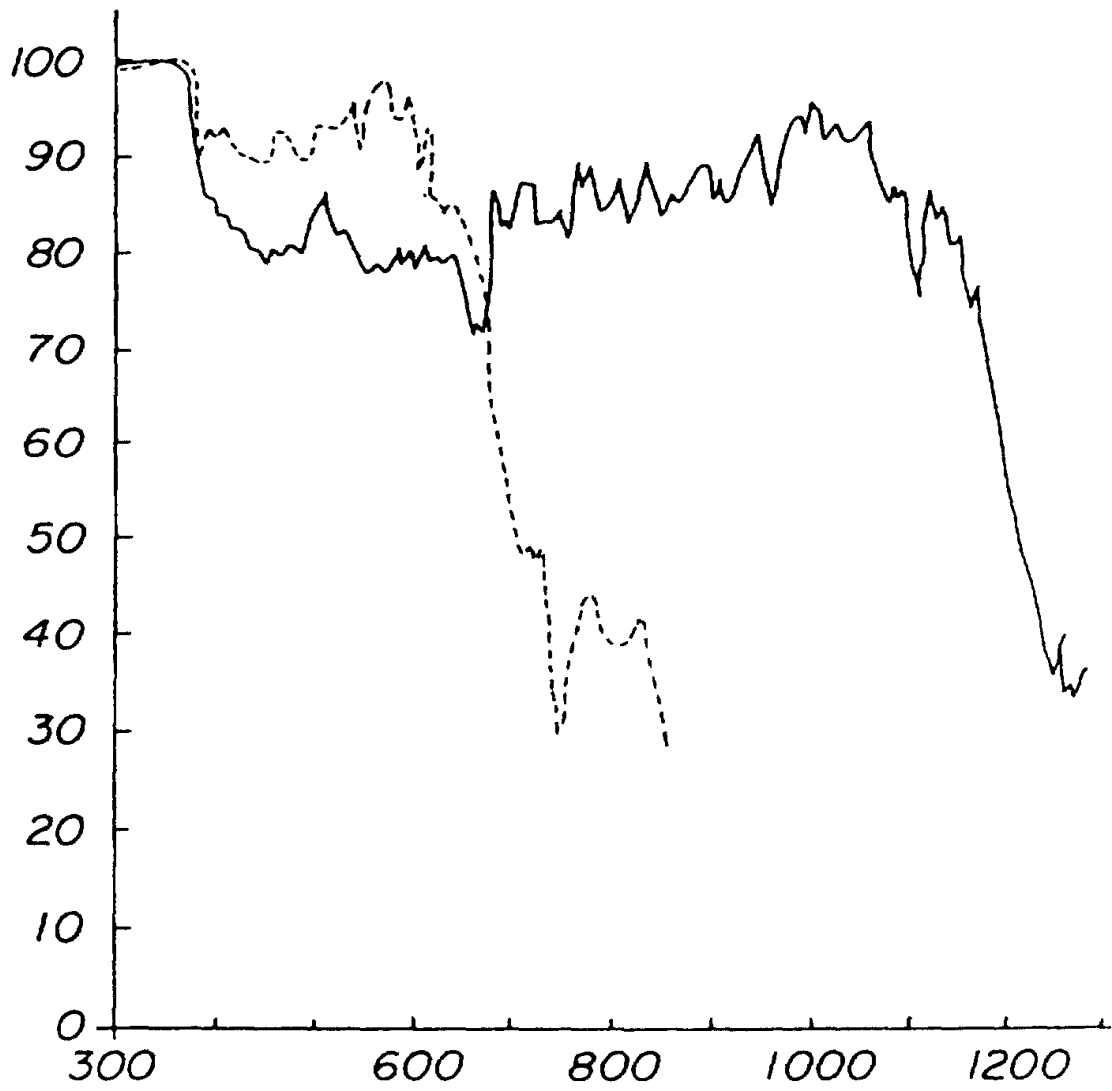


图3a

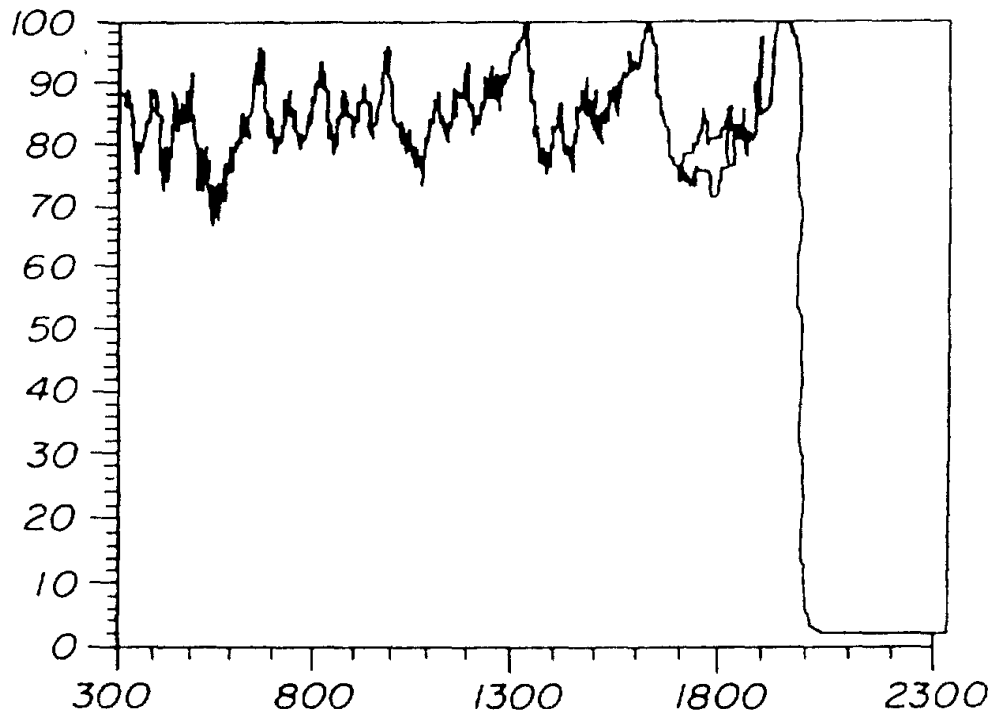


图3b

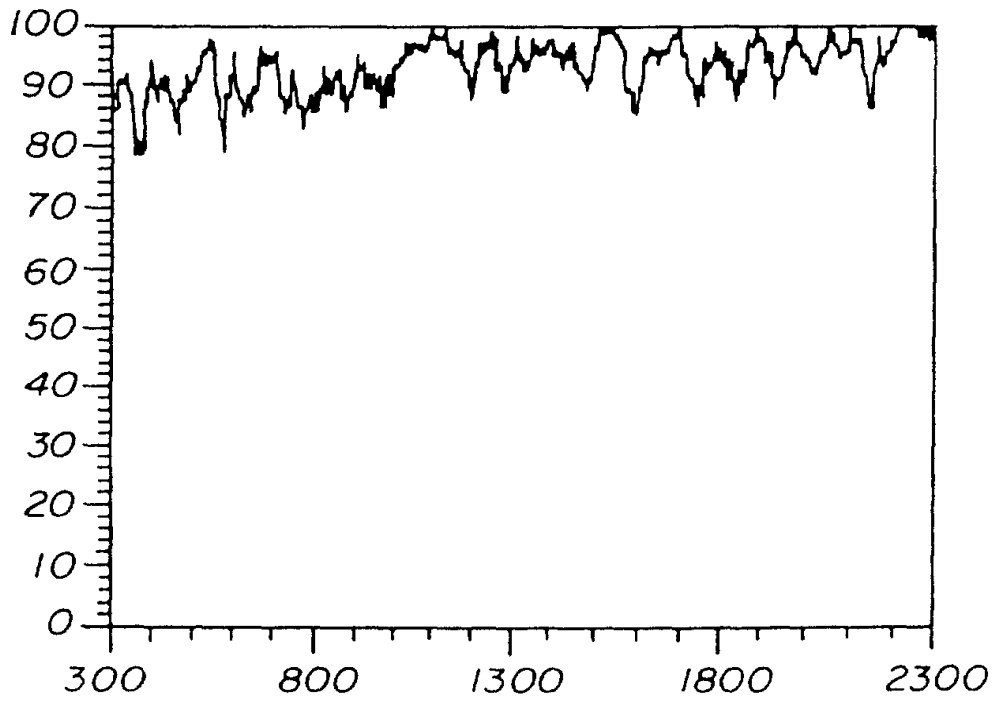


图3c

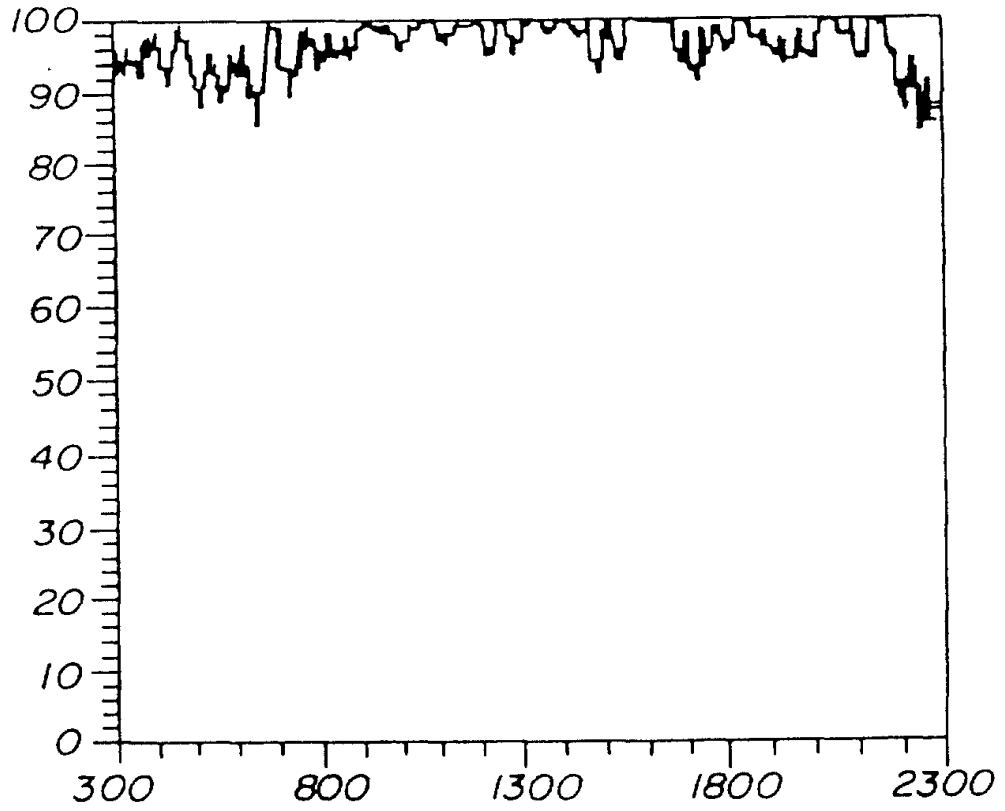


图4

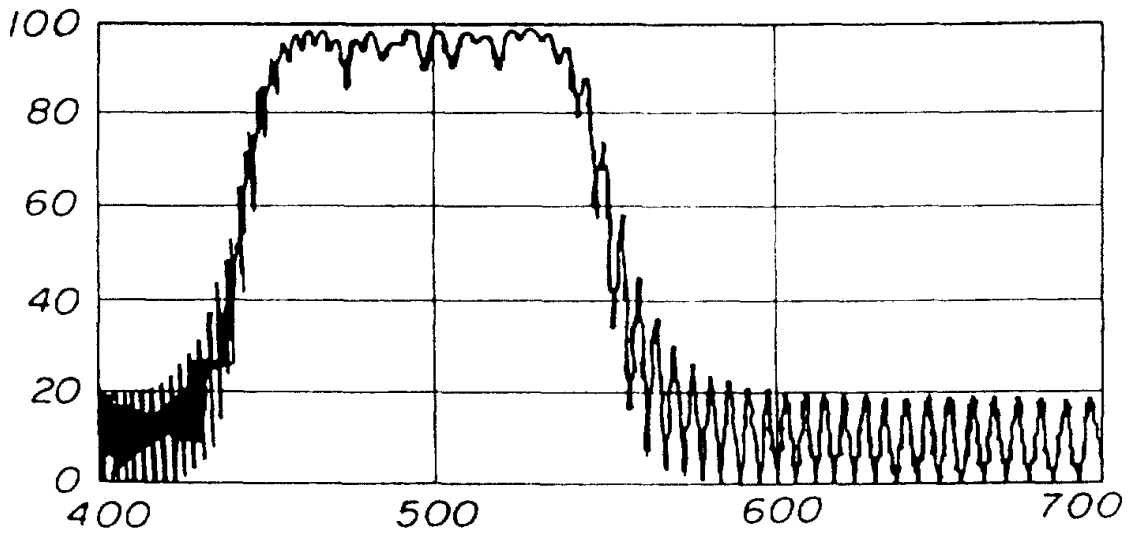


图5

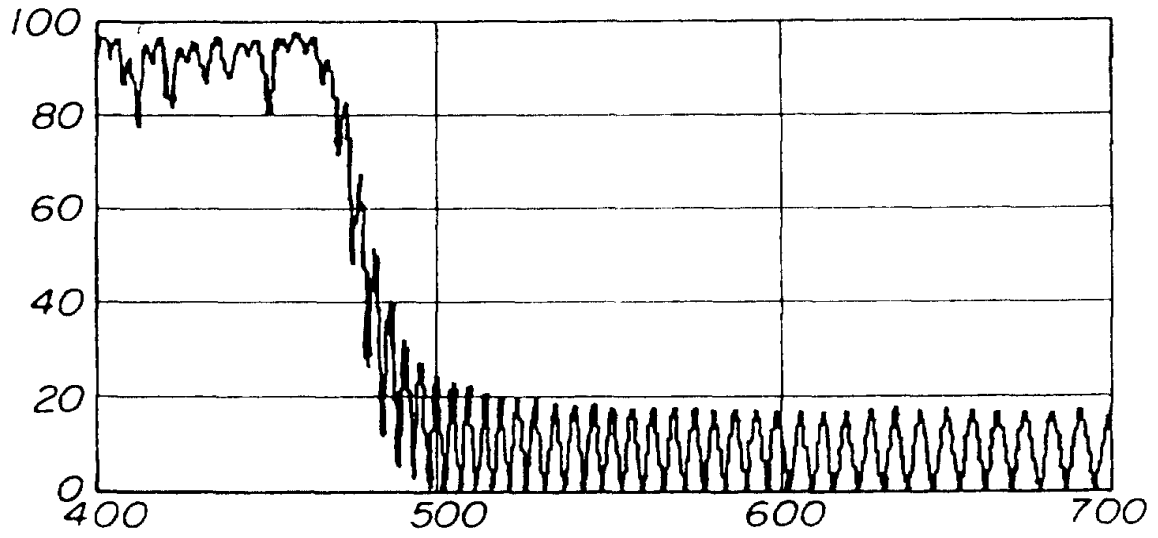


图6

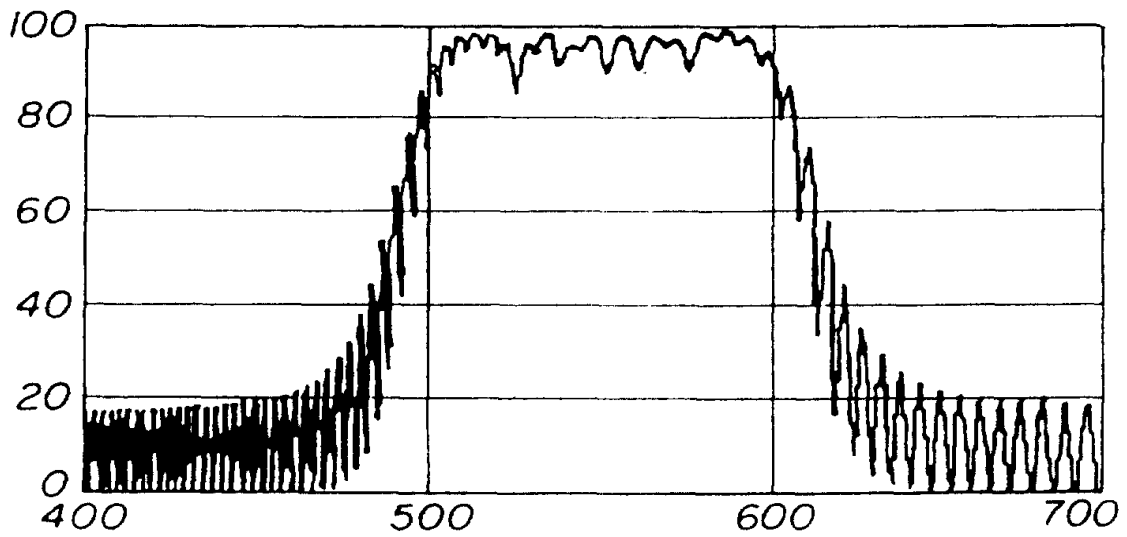


图7

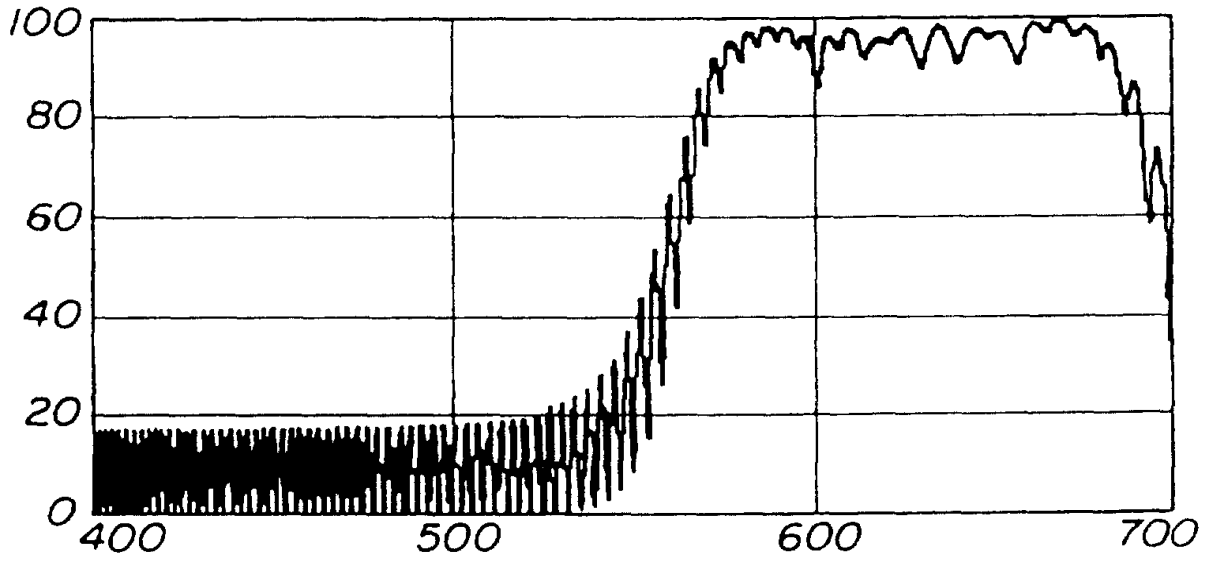


图8

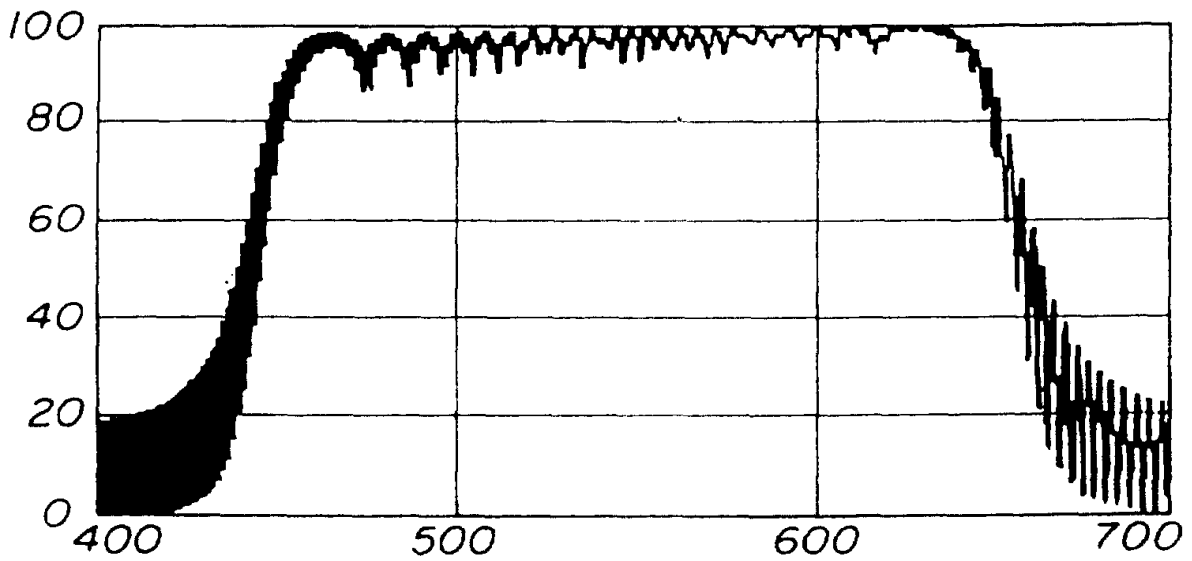


图9

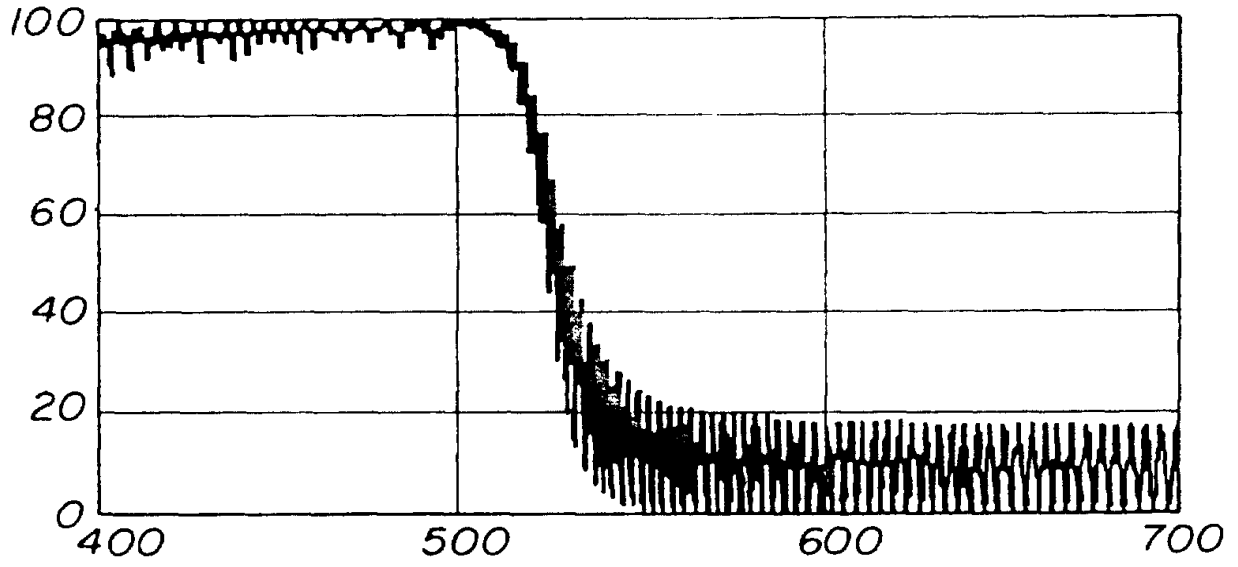


图10

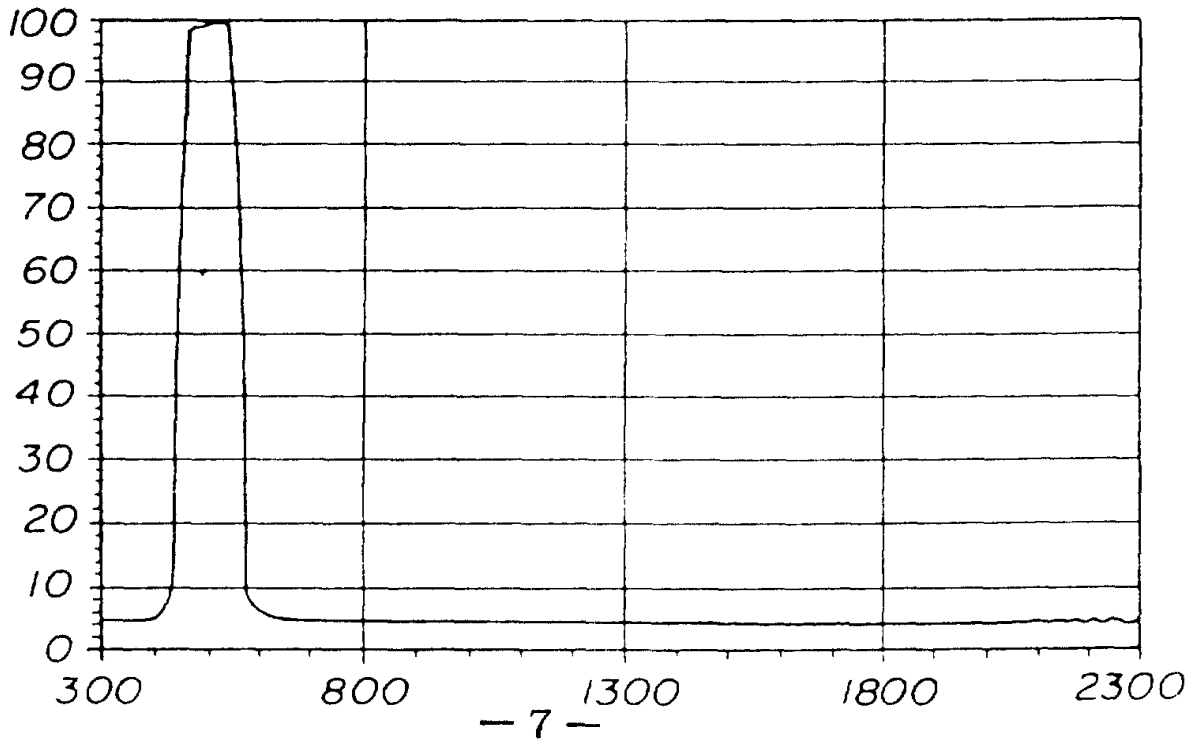


图 11

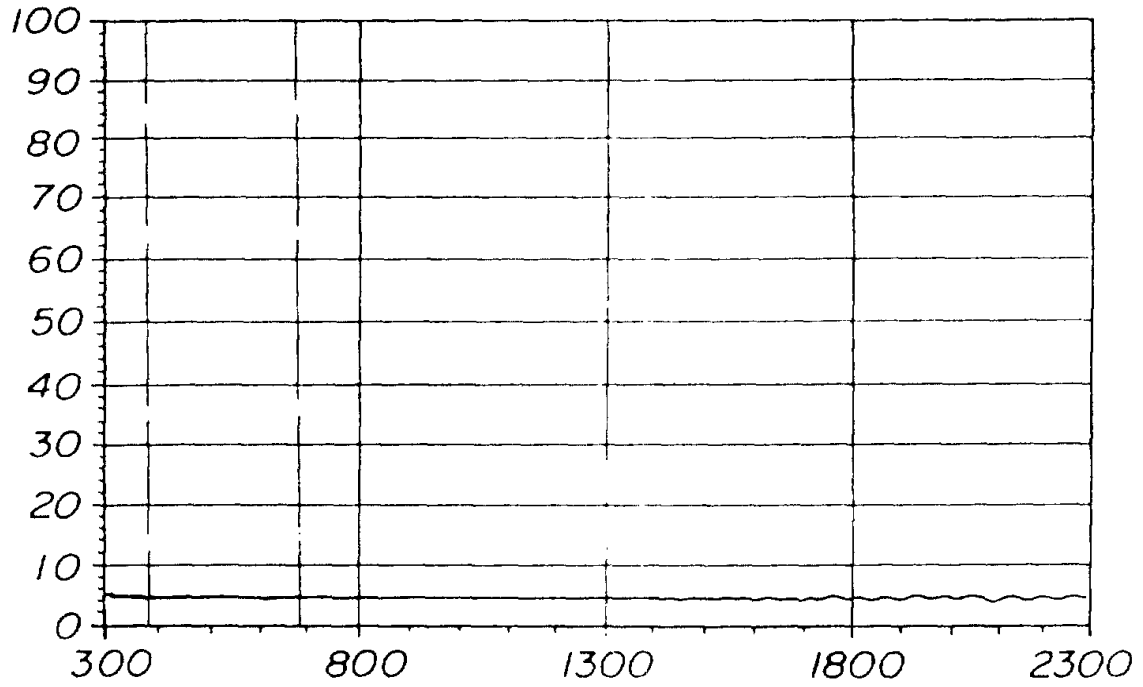


图 12

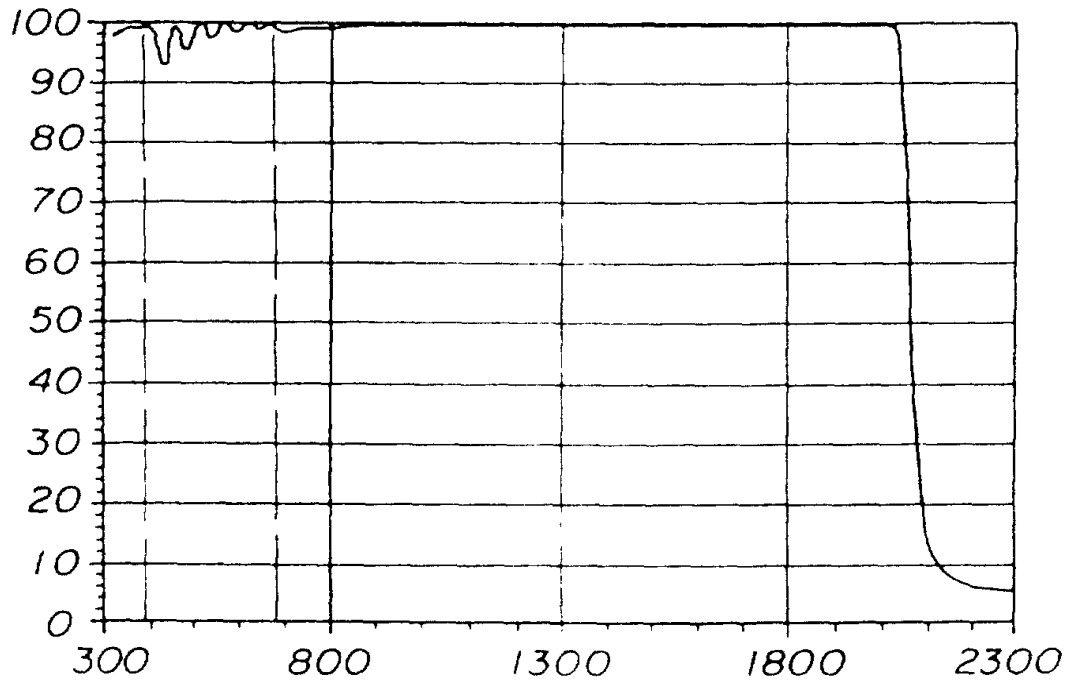


图13

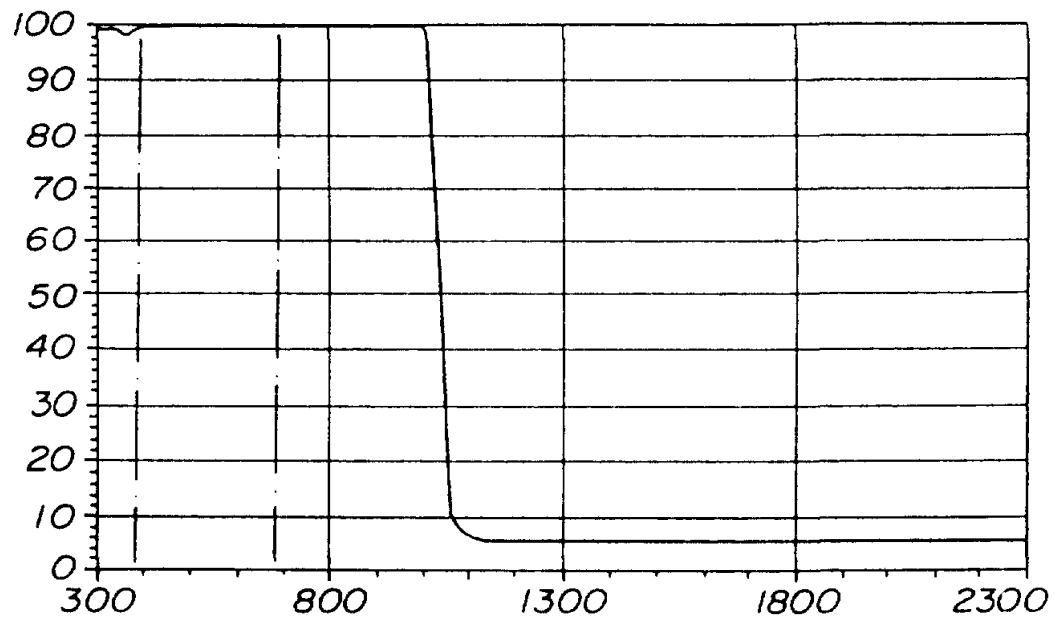


图14

