

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96135837

※ 申請日期： 96.9.26

※IPC 分類：B32B 7/18 (2006.01)

B32B 33/100 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

控制太陽光之多層膜

SOLAR CONTROL MULTILAYER FILM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瑞葛胡納斯 派狄亞斯

PADIYATH, RAGHUNATH

2. 裘再明

QIU, ZAI-MING

3. 詹姆士 優吉恩 索爾森

THORSON, JAMES EUGENE

4. 吳榮聖

WU, JUNG-SHENG

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

3. 美國 U.S.A.

4. 中華民國 TAIWAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年09月27日；11/528,159

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種多層膜物品。該多層膜物品包括：一紅外光反射多層膜，其具有一第一聚合物類型與一第二聚合物類型之交替層；一硬塗層，其為包括以下各物之混合物之反應產物：可固化可交聯之含有氟-丙烯酸酯之化合物、可固化可交聯之非氟化有機化合物、紅外光吸收奈米粒子及聚合引發劑。該硬塗層係鄰近於該多層膜安置。

六、英文發明摘要：

A multilayer film article is disclosed. The multilayer film article includes an infrared light reflecting multilayer film having alternating layers of a first polymer type and a second polymer type, a hardcoat layer that is the reaction product of a mixture that includes a curable, crosslinkable fluoro- acrylate- containing compound; a curable, crosslinkable non-fluorinated organic compound; infrared light absorbing nanoparticles; and a polymerization initiator. The hardcoat layer being disposed adjacent the multilayer film.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	薄膜
110	紅外光反射多層膜
120	紅外光吸收硬塗層
130	黏接層
140	釋放層/基板
150	第二硬塗層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般而言係關於控制太陽光之多層膜。本發明更尤其關於包括賦予所需性質之紅外吸收奈米粒子及含氟材料的控制太陽光之多層膜。

【先前技術】

染色及真空塗佈塑膠薄膜已經應用於窗戶以降低由於日光引起之熱負荷。為降低熱負荷，在太陽光譜之可見光或紅外光部分中，亦即在400 nm至2500 nm或更大之範圍中變化之波長下阻斷太陽光透射。

主要經由吸收，染色薄膜可控制可見光透射且因此提供眩光降低。然而，染色薄膜通常不阻斷近紅外太陽能且因此作為控制太陽光之薄膜並不完全有效。染色薄膜亦常隨太陽光曝露而褪色。另外，當薄膜經多種染料著色時，染料常以不同速率褪色，引起在薄膜壽命期內之不需要之顏色改變。

其他已知窗戶薄膜係使用經真空沈積之灰色金屬(諸如不鏽鋼、英高鎳(inconel)、蒙乃爾合金(monel)、鉻或鎳鉻合金)來製造。在太陽光譜之可見光及紅外光部分中，經沈積灰色金屬薄膜提供約相同之透射程度。結果，關於太陽光控制而言，灰色金屬薄膜優於染色薄膜。當曝露於光、氧及/或濕氣時，灰色金屬薄膜相對穩定，且在塗層透射率由於氧化而增加之彼等狀況下，顏色改變通常為不可偵測的。應用於透明玻璃後，灰色金屬藉由大致相等量

之太陽光反射及吸收而阻斷光透射。

諸如銀、鋁及銅之真空沈積層主要藉由反射來控制太陽光輻射，且由於高程度之可見光反射率而僅在有限量之應用中適用。以諸如銅及銀之某些反射性材料提供適度之選擇性(亦即，比紅外光透射率高的可見光透射率)。

存在對改良之控制太陽光之薄膜的需要，該薄膜具有高可見光透射率且實質上阻斷紅外輻射，且具有所需的清潔及抗刮痕性質。

【發明內容】

本發明一般係關於控制太陽光之多層膜。本發明更尤其關於包括賦予所需性質之紅外吸收奈米粒子及含氟材料的控制太陽光之多層膜。

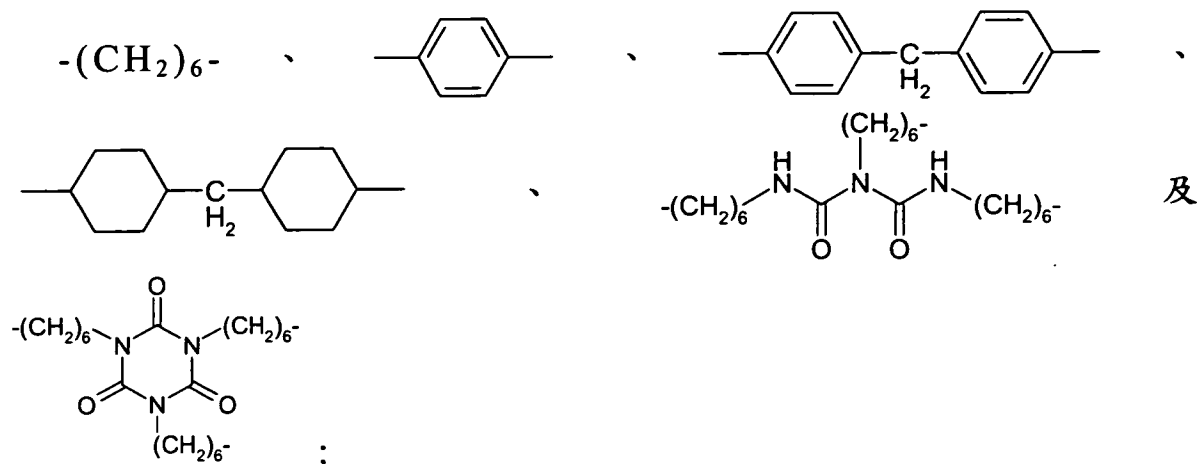
本發明包括物品，其具有：紅外光反射多層膜，該紅外光反射多層膜具有第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層；及安置於多層膜上之硬塗層，其中硬塗層包括分散在其中的紅外光吸收奈米粒子，且其中硬塗層具有大於70度之水之靜態接觸角及大於50度之十六烷之靜態接觸角。

本發明亦包括物品，其具有：紅外光反射多層膜，該紅外光反射多層膜具有第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層；及安置於多層膜上之硬塗層，其中硬塗層為包括以下各物之混合物之反應產物：至少一種可固化可交聯之含有氟-丙烯酸酯之化合物、至少一種可固化可交聯之非氟化合物、紅外光吸收奈米粒子及至少一種聚合引發劑。

示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括：



其中 R_i 為多異氰酸酯之殘基。代表性 R_i 包括(但不限於)



X 為 O 、 S 或 NR ，其中 R 為 H 或具有 1 至 4 個碳原子之低碳烷基；

R_f 為由包含式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分，其中各 R_{fc} 獨立地表示具有 1 至 6 個碳原子之氟化伸烷基。 $R_{fc}O$ 之示範性單價全氟聚醚包括(但不限於)具有以下全氟化重複單元之彼等單價全氟聚醚： $-(C_p F_{2p})-$ 、 $-(C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(C_p F_{2p} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$ 或其組合。在該等重複單元中， p 通常為 1 至 10 之整數。在一些實施例中， p 為 1 至 8、1 至 6、1 至 4 或 1 至 3 之整數。基團 Z 為 F 、全氟烷基、全氟醚基、全氟聚醚或全氟烷氧基，其全部可為直鏈、支鏈或環狀的。 Z 基團通常具有不超過 12 個碳原子、不超過 10 個碳原子、不超過 9 個碳原子、不超過 4 個碳原子、不超過 3 個碳原子、不超過 2 個碳原子或不超過 1 個碳原子。在一些實施例中， Z 基團可具有不超過 4 個氧原子、不超過 3 個

氧原子、不超過2個氧原子、不超過1個氧原子或不具有氧原子。在該等全氟聚醚結構中，不同重複單元可沿鏈隨機分布。 C_dF_{2d} 可為直鏈或支鏈的。各x獨立地表示大於或等於2之整數，且其中d為1至8之整數。 R_f 之數量平均分子量可為400至5000，在另一個實施例中為800至4000，且在另一個實施例中為1000至3000。

Q獨立地為價數至少2之連接基團，其包括(但不限於)
 $-C(O)NR(CH_2)_h-$ 、 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)CH_2-$ 、
 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)_2$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-SO_2NR(CH_2)_h-$ 、
 $-(CH_2)_h-O-(CH_2)_j-$ 、 $-(CH_2)_h-S-(CH_2)_j-$ 、 $-CH_2C[(CH_2-)]_3$ ，
 其中R為H或具有1至4個碳原子之低碳烷基，h為1至30，
 且j為2至20；

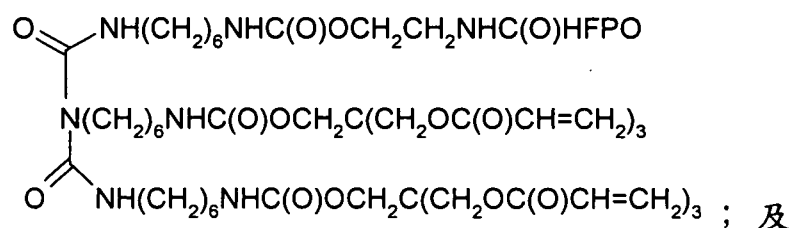
A為(甲基)丙烯醯基官能基 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 為具有1至4個碳原子之低碳烷基或H或F；

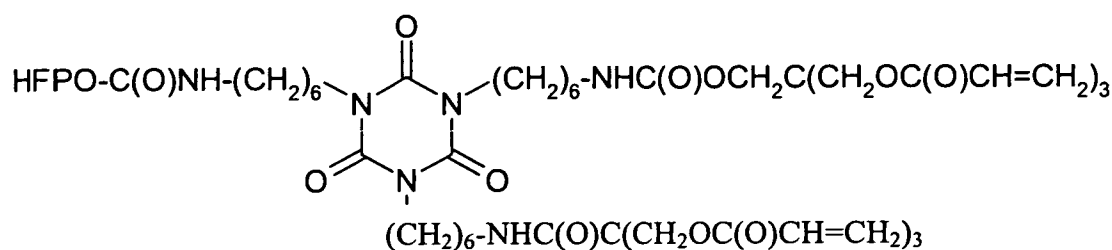
m為至少1；

n為至少1；

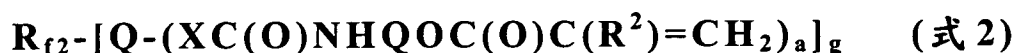
a為1至6，其限制條件為 $m+n$ 為2至10，且其中由下標m及n所提及之各單元連接於 R_i 單元。

於式(1)範圍內之化合物之特定實例展示於下文





其他示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括：



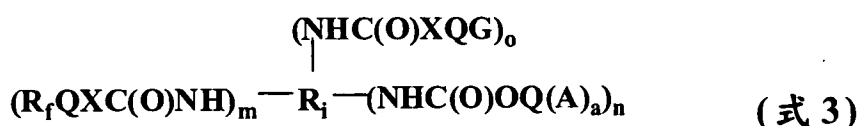
其中 X、Q、R² 及 a 如上文所定義；且

g 為 1 或 2；

R_{f2} 為由包含式 F(R_{fc}O)_xC_dF_{2d}- 之基團組成之單價全氟聚醚部分或由包含式 -C_dF_{2d}O(R_{fc}O)_xC_dF_{2d}- 之基團組成之二價全氟聚醚部分，其中 R_{fc}、x 及 d 如上文所定義。R_f 之數量平均分子量可為 400 至 5000、800 至 4000 及 1000 至 3000。

可用於本發明之硬塗層組合物中的特定含有氟-丙烯酸酯之化合物之實例包括（但不限於）HFPO-C(O)NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂、HFPO-[C(O)NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂]₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH[OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂]CH₂OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH、HFPO-C(O)NHC(C₂H₅)(CH₂OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂)₂、CH₂=C(CH₃)C(O)OC₂H₄NHC(O)OC₂H₄NHC(O)-HFPO-C(O)NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂ 或其組合。

其他示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括：

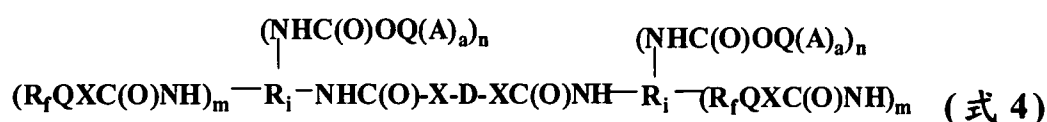


其中 R_i 、 X 、 R_f 、 Q 、 a 、 m 、 n 及 A 與之前所確定的一樣；且

G 為烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、經官能基取代之烷基/芳基或其組合。官能基之代表性實例包括(但不限於) $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i\text{R}^3$ 及 $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ，其中 R^3 為具有 1 至 30 個碳原子之烷基，且 i 為 5 至 5000；

o 為至少 1。

其他示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括：



其中 R_f 、 Q 、 X 、 A 、 R_i 、 m 、 a 及 n 如上文所定義；且

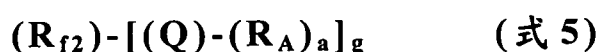
D 為二價異氰酸酯反應性基團或含有殘基 $\text{D}(\text{XH})_q$ 之 q 價異氰酸酯反應性基團，其實例包括伸烷基、伸芳基、伸烷芳基、伸氟烷基、伸全氟烷基或伸芳烷基，其可為直鏈、支鏈或環狀的，視需要包括諸如 O 、 N 及 S 之雜原子。 q 為 2 至 6。在一實施例中， q 為 2。

式 4 為來自 $\text{R}_i(\text{NCO})_{m+n+1}$ 及諸如二醇、二硫醇或二胺之 $\text{D}(\text{XH})_2$ 以形成 $(\text{OCN})_{m+n}\text{R}_i - \text{NHC(O)X-D-XC(O)NH-R}_i(\text{NCO})_{m+n}$ ，接著與 $\text{R}_f\text{-Q-XH}$ 及 $(\text{A})_a\text{-Q-OH}$ 之反應之反應產物。多異氰酸酯反應性化學物 $\text{D}(\text{XH})_q$ 亦可已用以藉由置換 $\text{D}(\text{XH})_2$ 來獲得類似於式 4 之化合物。其中 q 為 2 之 $\text{D}(\text{QXH})_q$ 之代表性二醇包括(但不限於)非氟化二醇，諸如 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 及

$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ；氟化學二醇，諸如 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 及 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Fox-二醇，其具有約1342之MW且可購自 Omnova Solutions Inc., Akron, Ohio)；及官能化二醇，諸如 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、乙內鹽脲六丙烯酸酯(HHA)(其如 Wendling 等人之美國專利第4,262,072號之實例1中所述來製備)及 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

當D含有 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}\text{O}(\text{R}_{fc}\text{O})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 時，m視需要為0。

其他示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括式5之氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯化合物：



其中 R_{f2} 為由包含式 $\text{F}(\text{R}_{fc}\text{O})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分或由包含式 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}\text{O}(\text{R}_{fc}\text{O})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 之基團組成之二價全氟聚醚部分，其數量平均分子量為400至5000，在一實施例中為800至4000，在另一實施例中為1000至3000，其中 R_{fc} 、d及x如上文所定義；

Q與之前所確定的一樣；且

R_A 具有自由基反應性，諸如(甲基)丙烯酸鹽基、烯丙基或乙烯基；a為1至6，且g為1或2。

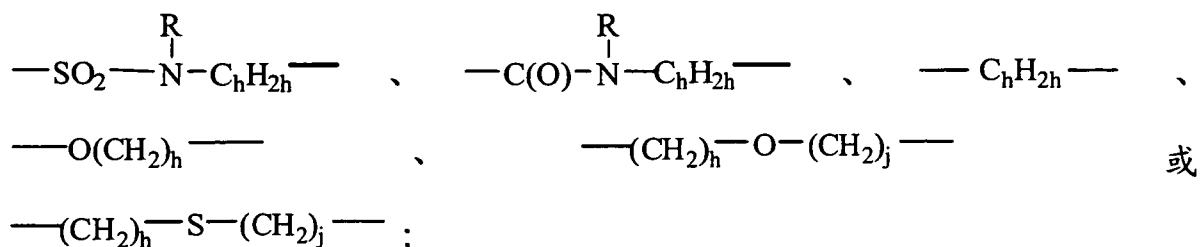
可用於本發明之硬塗層組合物中的具有式5之(甲基)丙烯酸酯基之示範性氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯化合物包括(但不限於)HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂、HFPO-[C(O)NHCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂]₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH=CH₂、HFPO-[C(O)NHCH₂CH=CH₂]₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-[C(O)NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂]₂、HFPO-C(O)NH-(CH₂)₆OC(O)CH=CH₂、HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₃、HFPO-C(O)N(CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂)₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH₂N(C(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂H、HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₃、HFPO-C(O)NHC(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃、HFPO-C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-[C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂]₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂)₂、HFPO-C(O)OCH₂C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₃、CH₂=CHC(O)OCH₂CH(OC(O)-HFPO)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OC(O)-HFPO)CH₂OCOCH=CH₂、HFPO-CH₂OCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂、HFPO-CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂、HFPO-CH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂或其組合。

其他示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括：



其中， R_{f3} 為可為直鏈、支鏈或環狀之單價全氟烷基或多氟烷基。示範性 R_{f3} 包括(但不限於) $C_dF_{2d+1}-$ ，其中 d 為1至8； $CF_3CF_2CF_2CHFCH_2-$ ； $CF_3CHFO(CF_2)_3-$ ； $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCHFCH_2-$ ； $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$ ； $H(CF_2CF_2)_3-$ ；或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 。

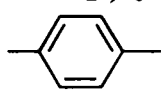
J 為選自(但不限於)以下各物之二價鍵聯基：

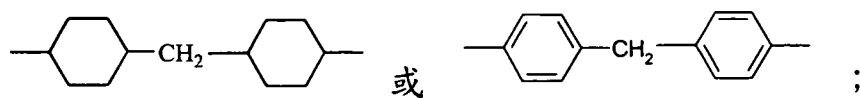


R 為 H 或具有1至4個碳原子之烷基；

h 為1至30；

j 為2至10；

K 為具有未分枝對稱伸烷基、伸芳基或伸芳烷基之二異氰酸酯之殘基；示範性 K 包括(但不限於) $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、、



b 為1至30；

v 為1至3；

y 為1至6；且

R^2 為 H 、 CH_3 或 F 。

可用於本發明之硬塗層組合物中的具有式6之(甲基)丙

烯醯基之示範性氟-丙烯酸酯化合物包括(但不限於) $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CMe=CH_2$ (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)、 $CF_3CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (CF_3CH_2OH -MDI-HEA)、 $C_4F_9CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_4F_9CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、 $C_6F_{13}CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、 $C_3F_7CHF CF_2CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7CHF CF_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、 $CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O$ -MDI-HEA)、 $C_3F_7OCHF CF_2CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCHF CF_2CH_2OH$ -MDI-HEA)、 $C_3F_7OCF(CF_3)CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ($C_3F_7OCF(CF_3)CH_2OH$ -MDI-HEA)、 $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OCH_2C(CH_2OC(O)CH=CH_2)_3$ (MeFBSE-MDI-(SR-444C))或其組合。

本發明亦包括用於阻斷來自紅外光源之紅外光之光控制物品，其包括：紅外光反射多層膜，該紅外光反射多層膜具有第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層；安置於多層膜上之硬塗層，其中硬塗層為包括以下各物之混合物之反應產物：可固化可交聯之含有氟-丙烯酸酯之化合物、可固化可交聯之非氟化有機化合物、紅外光吸收奈米粒子及聚合引發劑；及鄰近於紅外光反射多層膜安置之基板。

【實施方式】

本發明之控制太陽光之多層膜據信適用於需要控制太陽光之各種應用，例如建築及運輸應用。在一些實施例中，控制太陽光之多層膜物品包括安置於紅外反射多層膜上之紅外吸收奈米粒子層。在其他實施例中，控制太陽光之多層膜物品包括安置於紅外吸收奈米粒子層與黏接層之間的紅外反射多層膜。控制太陽光之薄膜可黏附於諸如玻璃基板之光學基板上。該等實例及下文討論之實例提供所揭示之控制太陽光之多層膜的適用性評價，但不應以限制意義進行解釋。

術語"聚合物"或"聚合性"將理解為包括聚合物、共聚物(例如使用兩種或兩種以上不同單體所形成之聚合物)、寡聚物及其組合，以及聚合物、寡聚物或共聚物。除非另外說明，否則包括嵌段共聚物及無規共聚物。

如本文中所使用，"含有氟-丙烯酸酯之化合物"或"含有氟-丙烯酸酯之添加劑"或"氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯化合

物"或"氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯添加劑"可指代特定化合物或化合物之混合物。

除非另外說明，否則本說明書及申請專利範圍中所用之表達特徵尺寸、量及物理性質之所有數字均欲理解為在所有情況下由術語"約"進行修飾。因此，除非說明為相反的，否則在上述說明書及附加申請專利範圍中陳述之數值參數為近似值，其可視熟習此項技術者利用本文中揭示之教示欲設法獲得之所要性質而變化。

術語"硬樹脂"或"硬塗層"意謂，當根據ASTM D-882-91程序進行評估時，所得固化聚合物展現小於50或40或30或20或10或5百分比之斷裂伸長率。在一些實施例中，當根據ASTM D-882-91程序進行評估時，硬樹脂聚合物可展現大於100 kpsi(6.89×10^8 帕斯卡(pascal))之拉伸模數。在一些實施例中，當根據ASTM D 1044-99在500 g之負載及50次循環下在塔柏磨損試驗機(Taber abrader)中進行測試時，硬樹脂聚合物可展現小於10%或小於5%之濁度值(濁度可用Haze-Gard Plus, BYK-Gardner, MD濁度計來量測)。

如在硬塗層組合物之上下文中所使用，特定組份之"重量百分比"或"wt-%"係指在已自硬塗層組合物中移除溶劑後但在硬塗層組合物固化形成硬塗層之前，硬塗層組合物中特定組份之量(以重量計)。

術語"鄰近"係指一元件緊鄰於另一元件，且包括彼此接觸之元件，且另外包括由安置於元件之間的一或多個層分離之元件。

以端點敘述數值範圍包括所有包含在彼範圍內之數值(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)及彼範圍內之任何範圍。

如本說明書及附加申請專利範圍中所使用，除非內容另外清楚地指明，否則單數形式"一"及"該"包括複數個指示物。因此，舉例而言，當提及含有"一奈米粒子層"之組合物時包括兩個或兩個以上之奈米粒子層。如本說明書及附加申請專利範圍中所使用，除非內容另外清楚地指明，否則術語"或"通常以其本義使用，包括"及/或"。

本發明一般描述多層膜，其包括安置於聚合多層膜上之紅外吸收奈米粒子層。在許多實施例中，紅外光反射多層膜具有第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層，且紅外光吸收奈米粒子層鄰近於多層膜。奈米粒子層包括複數個金屬氧化物奈米粒子。在一些實施例中，多層膜鄰近於諸如玻璃之光學基板安置以形成控制太陽光之物品。在一些實施例中，多層膜具有至少45%之平均可見光透射率及對780 nm至2500 nm光而言小於15%之平均紅外透射率。

圖1說明多層光學薄膜20。薄膜包括個別層22、24。各層具有不同折射率特徵使得一些光在相鄰層之間的界面處反射。各層為足夠薄的使得在複數個界面處反射之光經歷構成性或破壞性干擾，以便賦予薄膜所要的反射或透射性質。對經設計以在紫外、可見或近紅外波長下反射光之光學薄膜而言，各層通常具有小於約1微米之光學厚度(亦即，物理厚度乘以折射率)。然而，亦可包括較厚層，諸

如薄膜外表面處之表層，或安置於薄膜內之分離層封包之保護性邊界層。

多層光學薄膜20之反射及透射性質為個別層(亦即微層)之折射率之函數。各層可至少在薄膜中之局部位置中由平面內折射率 n_x 、 n_y 及與薄膜之厚度軸關聯之折射率 n_z 來表徵。該等指數表示主體材料對分別沿互相正交之x軸、y軸及z軸偏振之光的折射率(參見圖1)。實務上，折射率係由明智之材料選擇及處理條件來控制。薄膜20可藉由共擠壓通常數十或數百層之兩種交替聚合物A、B，接著視需要使多層擠出物通過一或多個倍增模，且隨後拉伸或另外定向擠出物以形成最終薄膜來製造。所得薄膜通常由數十或數百個之個別層組成，其厚度及折射率經特製以在諸如在可見光、近紅外光及/或紅外光之光譜所要區域中提供一或多個反射帶。為以合理層數獲得高反射率，鄰近層可展現沿x軸偏振之光之至少0.05的折射率差異(Δn_x)。在一些實施例中，若對兩個正交偏振而言高反射率為所要的，則鄰近層亦展現沿y軸偏振之光之至少0.05的折射率差異(Δn_y)。在其他實施例中，折射率差異 Δn_y 可小於0.05或0以產生多層堆疊，該多層堆疊通常反射一種偏振態之入射光，且通常透射正交偏振態之入射光。

若需要，則鄰近層之間的對沿z軸偏振之光的折射率差異(Δn_z)亦可經特製以獲得用於傾斜入射光之p-偏振組份之所需反射率性質。為易於解釋，在多層光學薄膜上之所關注之任何點處，將考慮x軸定向於薄膜平面內使得 Δn_x 之量

值為最大值。因此， Δn_y 之量值可等於或小於(而非大於) Δn_x 之量值。此外，選擇何種材料層開始計算差異 Δn_x 、 Δn_y 、 Δn_z 受需要 Δn_x 為非負值之條件控制。換言之，形成界面之兩個層之間的折射率差異為 $\Delta n_j = n_{1j} - n_{2j}$ ，其中 $j = x, y$ 或 z ，且其中選擇層命名1、2使得 $n_{1x} \geq n_{2x}$ ，亦即 $\Delta n_x \geq 0$ 。

為維持在傾斜入射角處之p-偏振光之高反射率，各層之間的z指數失配 Δn_z 可經控制為實質上小於最大平面內折射率差異 Δn_x ，使得 $\Delta n_z \leq 0.5 * \Delta n_x$ 。在一實施例中， $\Delta n_z \leq 0.25 * \Delta n_x$ 。量值為0或接近0之z指數失配在各層之間產生界面，該等界面對p-偏振光之反射率作為入射角之函數為恆定的或接近恆定的。此外，z指數失配 Δn_z 可經控制以具有與平面內指數差異 Δn_x 相比相反之極性，亦即 $\Delta n_z < 0$ 。該條件產生界面，該等界面對p-偏振光之反射率隨入射角增加而增加，對於s-偏振光而言情況同樣如此。

多層光學薄膜已描述於(例如)美國專利3,610,724 (Rogers)；美國專利3,711,176 (Alfrey, Jr.等人)，"Highly Reflective Thermoplastic Optical Bodies For Infrared, Visible or Ultraviolet Light"；美國專利4,446,305 (Rogers等人)；美國專利4,540,623 (Im等人)；美國專利5,448,404 (Schrenk等人)；美國專利5,882,774 (Jonza等人) "Optical Film"；美國專利6,045,894 (Jonza等人) "Clear to Colored Security Film"；美國專利6,531,230 (Weber等人) "Color Shifting Film"；PCT公開案WO 99/39224 (Ouderkirk等人)

"Infrared Interference Filter"；及美國專利公開案 2001/0022982 A1 (Neavin 等人)，"Apparatus For Making Multilayer Optical Films"，其全部以引用之方式併入本文。在該等聚合多層光學薄膜中，聚合物材料主要或唯一地用於個別層之組成中。該等薄膜可與高容量製造方法相容，且可製成大薄片及卷筒產品。

多層膜可由交替聚合物類型層之任何適用組合來形成。在許多實施例中，交替聚合物層中之至少一個為雙折射性的且經定向。在一些實施例中，交替聚合物層之一為雙折射性的且經定向，且另一交替聚合物層為各向同性的。在一個實施例中，由包括聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚對苯二甲酸乙二酯之共聚物(coPET)之第一聚合物類型與包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或聚(甲基丙烯酸甲酯)之共聚物(coPMMA)之第二聚合物類型的交替層來形成多層光學薄膜。在另一實施例中，由包括聚對苯二甲酸乙二酯之第一聚合物類型與包括聚(甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯)之共聚物之第二聚合物類型的交替層來形成多層光學薄膜。在另一實施例中，由包括羥乙酸化聚對苯二甲酸乙二酯(PETG-對苯二甲酸乙二酯與諸如環己烷二甲醇之第二二醇部分之共聚物)或羥乙酸化聚對苯二甲酸乙二酯之共聚物(coPETG)之第一聚合物類型與包括聚萘二甲酸乙二酯(PEN)或聚萘二甲酸乙二酯之共聚物(coPEN)之第二聚合物類型的交替層來形成多層光學薄膜。在另一實施例中，由包括聚萘二甲酸乙二酯或聚萘二甲酸乙二酯之共聚物之第

一聚合物類型與包括聚(甲基丙烯酸甲酯)或聚(甲基丙烯酸甲酯)之共聚物之第二聚合物類型的交替層來形成多層光學薄膜。交替聚合物類型層之適用組合揭示於US 6,352,761及US 6,797,396中，其以引用之方式併入本文。

圖2示意性地說明控制太陽光之多層膜物品之實施例100。薄膜100包括具有如上所述之第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層的紅外光反射多層膜110。鄰近於多層膜110安置紅外光吸收硬塗層120。於多層膜110上安置黏接層130。於黏接層130上安置釋放層或基板140。可鄰近於多層膜110安置任選第二硬塗層150。

在許多實施例中，薄膜100包括具有如上所述之第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層的紅外光反射多層膜110，且鄰近於多層膜110安置硬塗層120。在一些實施例中，硬塗層120包括分散在固化聚合黏合劑中之金屬氧化物。在一些實施例中，該硬塗層120具有在1至20微米或1至10微米或1至5微米之範圍內之厚度。在多層膜110上安置黏接層130。於黏接層130上安置釋放層或光學基板140。

圖3示意性地說明控制太陽光之多層膜物品之另一實施例200。薄膜200包括具有如上所述之第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層的紅外光反射多層膜210。鄰近於多層膜210安置硬塗層220。於硬塗層220與多層膜210之間安置任選中間黏接層270。於多層膜210上安置黏接層230。可於壓敏性黏接層230上安置釋放層或光學基板

240。可鄰近於多層膜210安置任選第二硬塗層250。於任選第二硬塗層250與中間黏接層270之間安置任選中間聚合層260。

上述多層膜物品構造提供改良之控制太陽光之薄膜物品。在一些實施例中，多層膜物品具有至少45%之平均可見光透射率(400至780 nm)及對780 nm至2500 nm光而言小於10%或小於15%之平均紅外光透射率。在一些實施例中，多層膜物品具有至少60%之平均可見光透射率及對實質上在950 nm與2500 nm之間的所有波長而言20%或更小之紅外光透射率。在一些實施例中，多層膜物品具有對780與1200 nm之間而言50%或更大之平均光反射率及對1400與2500 nm之間而言50%或更小之平均光透射率。在其他實施例中，多層膜物品具有對780與1200 nm之間而言80%或更大之平均光反射率及對1400與2500 nm之間而言20%或更小之平均光透射率。在其他實施例中，多層膜物品具有對780與1200 nm之間而言90%或更大之平均光反射率及對1400與2500 nm之間而言5%或更小之平均光透射率。

在本發明之一實施例中，自硬塗層混合物形成之硬塗層包括紅外光吸收材料，且硬塗層具有大於70度之水之靜態接觸角。在另一實施例中，硬塗層具有大於90度之水之靜態接觸角。在另一實施例中，硬塗層具有大於100度之水之靜態接觸角。

在本發明之一實施例中，硬塗層具有大於50度之十六烷

(油)之靜態接觸角。

在本發明之一實施例中，低表面能(例如，抗污損性、抗污染性、拒油性及/或拒水性)與耐用性(例如耐磨性)之組合為硬塗層之所需性質。在本發明之一些實施例中，硬塗層亦可起降低眩光損失同時改良耐用性及光學透明度之作用。

表面能可由各種方法來表徵，諸如由實例中所述之測試方法測定接觸角及油墨排斥性來表徵。在本申請案中，"污染拒斥"係指展現至少70度之水之靜態接觸角的表面處理。在一實施例中，接觸角為至少80度且在另一實施例中為至少90度。另外或其他，十六烷之前進接觸角為至少50度且在另一實施例中為至少60度。低表面能產生抗污損性及污染拒斥性質以及使所曝露表面易於清潔。低表面能之另一指標係關於當施加於所曝露表面時，來自鋼筆或標記物之油墨聚集成珠之程度。當來自鋼筆及標記物之油墨聚集成離散小液滴且可易於藉由用諸如以商標名"SURPASS FACIAL TISSUE"購自Kimberly Clark Corporation, Roswell, GA之薄紙之薄紙或紙巾擦拭所曝露表面來移除時，表面層及物品展現"油墨排斥性"。

如實例中所述，使用自Rhodes-American (Homax Products, Bellingham, Washington之分公司)以商標名"#0000-Super-Fine"獲得之鋼棉，對記錄計施加500公克重量且刮擦300次以進行耐溶劑性測試與耐磨性測試之組合，可根據其結果定義耐用性。

在一些實施例中，金屬氧化物奈米粒子包括分散在聚合材料中之氧化銦錫、摻雜氧化銦錫、氧化銻錫或摻雜氧化銻錫。奈米粒子層可具有諸如1至10或2至8微米之任何適用厚度。奈米粒子層可包括處於任何適用負載或wt%下之奈米粒子，諸如30至90 wt%、40至80 wt%或50至80 wt%。在許多實施例中，奈米粒子層為不導電的。奈米粒子組合物可以商標名 TRB-PASTE™ SM6080(B)、SH7080、SL6060 購自(例如)Advanced Nano Products Co., LTD., South Korea。在另一實施例中，金屬氧化物奈米粒子包括氧化鋅及/或氧化鋁，該等氧化物可購自 GfE Metalle und Materialien GmbH, Germany。

上文所述之黏接層 130 可包括使控制太陽光之多層膜附著於基板上的任何類型之黏接劑。為使控制太陽光之薄膜附著於玻璃上，用黏接劑塗佈控制太陽光之薄膜之一表面，且在將膜施加於基板上之前，自黏接層移除釋放薄片。紫外光吸收添加劑可併入黏接層中。

在一實施例中，黏接層 130 之黏接劑為壓敏性黏接劑 (PSA)。在另一實施例中，黏接劑為濕氣可固化黏接劑。在利用 PSA 之實施例中，PSA 為諸如聚丙烯酸酯壓敏性黏接劑之光學上透明 PSA 膜。壓敏膠帶委員會 (Pressure-Sensitive Tape Council) 已將壓敏性黏接劑定義為具有以下性質之材料：(1) 主動及永久黏著，(2) 僅需指壓即可黏著，(3) 保持於黏著物上之足夠能力，(4) 足夠黏結強度，及 (5) 不需要由能源進行活化。PSA 在通常為室溫或更大

(亦即，約 20°C 至約 30°C 或更大)之組裝溫度下通常具有黏著性。已經發現充分起 PSA 作用之材料為經設計及調配以在組裝溫度下展現必要黏彈性性質從而導致黏著、剝離黏著力及剪切附著力之所要平衡的聚合物。用於製備 PSA 之最常用聚合物為以下列各物為主之聚合物：天然橡膠、合成橡膠(例如苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)及苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物)、聚矽氧彈性體、聚 α -烯烴及各種(甲基)丙烯酸酯(例如，丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯)。其中，以(甲基)丙烯酸酯為主之聚合物 PSA 已經發展為用於本發明之一類 PSA，此係歸因於其光學透明度、性質隨時間之持久性(老化穩定性)及黏著程度之通用性，此處僅列舉其少數益處。

上文所述之釋放襯墊可由諸如聚合物或紙之任何適用材料形成，且可包括釋放塗層。適用於釋放塗層之材料包括(但不限於)經設計以幫助自黏接劑釋放釋放襯墊之含氟聚合物、丙烯酸系物及聚矽氧。

上文所述之基板可由任何適用材料形成且在許多實施例中為光學基板。在一些實施例中，基板由諸如三乙酸纖維素、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯或聚對苯二甲酸乙二酯之聚合材料形成。在其他實施例中，基板由諸如石英、玻璃、藍寶石、YAG 或雲母之無機材料形成。基板可具有任何適用厚度。在一實施例中，基板為汽車或建築玻璃。在一些包括透明玻璃基板作為窗玻璃系統之實施例中，窗玻璃系統在 70% 或更大之 T_{VIS} 下具有 0.68 或更小或 0.6 或更

小或 0.55 或更小或 0.50 或更小之遮陽係數。

硬塗層可改良在處理期間及在最終產品之使用期間之基板耐用性。硬塗層可包括任何適用材料，諸如以矽石為主之硬塗層、矽氧烷硬塗層、三聚氰胺硬塗層、丙烯酸硬塗層及其類似物。硬塗層可具有任何適用厚度，諸如 1 至 20 微米或 1 至 10 微米或 1 至 5 微米。

在本發明之一實施例中，硬塗層通常包括包含以下各物之混合物之反應產物：可固化且可交聯之含有氟-丙烯酸酯之化合物、可固化可交聯之非氟化合物、紅外光吸收材料及聚合引發劑。

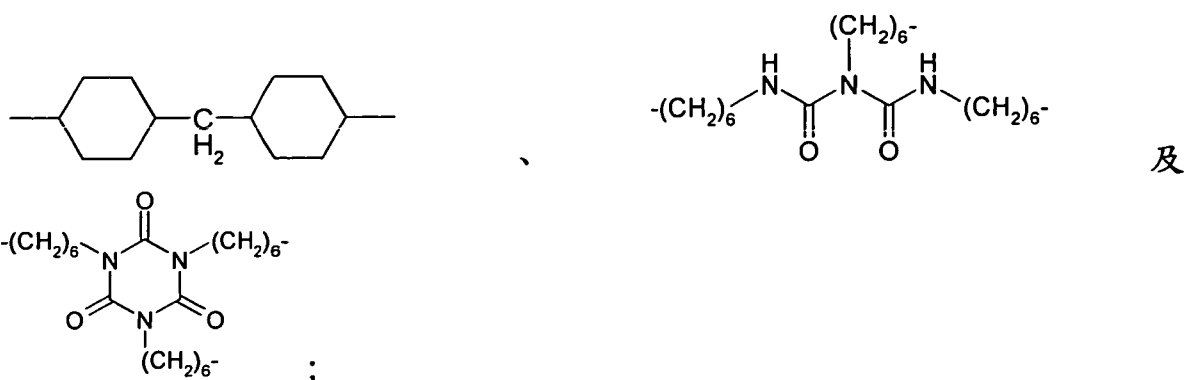
在本發明之一實施例中，含有氟-丙烯酸酯之添加劑為具有單價全氟聚醚部分及多丙烯酸酯端基之全氟聚醚胺基甲酸酯。在該實施例中，該示範性添加劑可與作為可固化、可交聯、非氟化合物之習知以煙為主(例如以丙烯酸酯為主)之硬塗層材料組合。添加劑係以小於 10 wt-% 添加，且在一實施例中以小於 5 wt-% 添加。在另一實施例中，添加劑係在 0.05 與 5 wt-% 之間添加。

示範性含有氟-丙烯酸酯之化合物包括：



其中 R_i 為多異氰酸酯之殘基。代表性 R_i 包括(但不限於)諸如





X為O、S或NR，其中R為H或具有1至4個碳原子之低碳烷基；

R_f 為由包含式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分，其中各 R_{fc} 獨立地表示具有1至6個碳原子之氟化伸烷基。 $R_{fc}O$ 之示範性單價全氟聚醚包括(但不限於)具有以下全氟化重複單元之彼等單價全氟聚醚： $-(C_p F_{2p})-$ 、 $-(C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(C_p F_{2p} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$ 或其組合。在該等重複單元中， p 通常為1至10之整數。在一些實施例中， p 為1至8、1至6、1至4或1至3之整數。基團Z為F、全氟烷基、全氟醚基、全氟聚醚或全氟烷氧基，其全部可為直鏈、支鏈或環狀的。Z基團通常具有不超過12個碳原子、不超過10個碳原子、不超過9個碳原子、不超過4個碳原子、不超過3個碳原子、不超過2個碳原子或不超過1個碳原子。在一些實施例中，Z基團可具有不超過4個氧原子、不超過3個氧原子、不超過2個氧原子、不超過1個氧原子或不具有氧原子。在該等全氟聚醚結構中，不同重複單元可沿鏈隨機分布。各 x 獨立地表示大於或等於2之整數，且其中 d 為1至8之整數。 R_f 之數量平均分子量可為400至5000，在另一實

施例中為800至4000，在另一實施例中為1000至3000。

C_dF_{2d} 可為直鏈或支鏈的。

Q獨立地為價數至少2之連接基團，包括(但不限於)
 $-C(O)NR(CH_2)_h-$ 、 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)CH_2-$ 、
 $-C(O)NRCH_2CH(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-SO_2NR(CH_2)_h-$ 、
 $-(CH_2)_h-O-(CH_2)_j-$ 、 $-(CH_2)_h-S-(CH_2)_j-$ 、 $-CH_2C[(CH_2)]_3-$ ，
 其中R為H或具有1至4個碳原子之低碳烷基；h為1至30，
 且j為2至20；

A為(甲基)丙烯鹽基官能基 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 為具有1至4個碳原子之低碳烷基或H或F，且X係如上文所定義；

m為至少1；

n為至少1；

a為1至6，其限制條件為 $m+n$ 為2至10，且其中由下標m及n所指稱之各單元係連接於 R_i 單元。

在一實施例中，Q可為含有直鏈或支鏈或環之連接基團。Q可包括一共價鍵、伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、伸烷芳基。Q可視需要包括諸如O、N及S及其組合之雜原子。Q亦可視需要包括含雜原子之官能基，諸如羰基或磺鹽基及其組合。

就其合成方法而言，該等材料必然係混合物。若異氰酸酯基之莫耳分數被任意指定為1.0之值，則用於製造式(1)材料之m及n單元之總莫耳分數為1.0或更大。m:n之莫耳分數係在0.95:0.05至0.05:0.95之範圍內。在一實施例中，

m:n之莫耳分數為0.50:0.50至0.05:0.95。在另一實施例中，m:n之莫耳分數為0.25:0.75至0.05:0.95，且在另一實施例中，m:n之莫耳分數為0.25:0.75至0.10:0.90。在m:n之莫耳分數總和超過1(諸如0.15:0.90)之情況下，m單元首先反應至異氰酸酯上，且使用略微過量(0.05莫耳分數)之n單元。

在(例如)其中引入0.15莫耳分數之m及0.85莫耳分數之n單元的一示範性調配物中，形成其中一部分所形成之產物不含有m單元之產物分布。然而，式(1)之材料將存在於該產物分布中。

許多二異氰酸酯(雙官能異氰酸酯)、經改質二異氰酸酯材料及更高官能性異氰酸酯可用作本發明中之 R_i 以作為多異氰酸酯之殘基，且仍屬於本發明之範疇內。在一實施例中，利用以二異氰酸己二酯("HDI")為主之多官能性材料。HDI之一市售衍生物為DesmodurTM N100，其可購自Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, Pennsylvania。

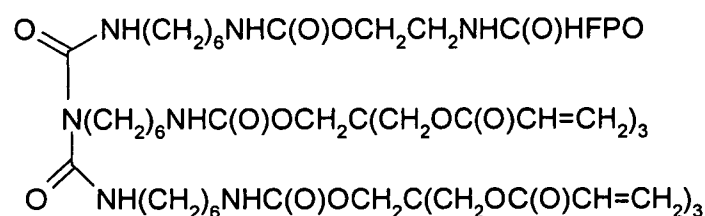
另外，諸如二異氰酸甲苯酯("TDI")或二異氰酸異佛爾酮酯("IPDI")之其他二異氰酸酯亦可用作本發明中之 R_i 。例如可使用之脂族及芳族異氰酸酯材料之非限制性實例包括(但不限於)DesmodurTM 3300、DesmodurTM TPLS2294及DesmodurTM N 3600，其全部自Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, Pennsylvania獲得。

用以製造式(1)之添加劑之材料可由式HOQ(A)_a描述，且可藉由(例如)可購自Echo Resins Inc., Versailles, Missouri

之二甲基丙烯酸 1,3-甘油酯及可以 SR444C 購自 Sartomer, Exton, Pennsylvania 之三丙烯酸異戊四醇酯來例證。

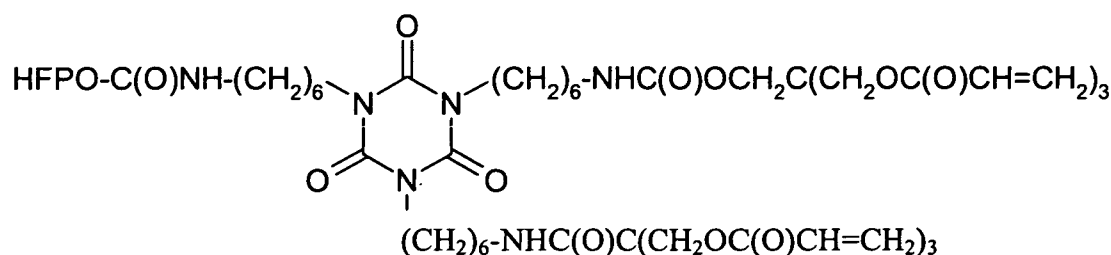
該實施例之添加劑通常可藉由通常在非羥基溶劑中且在諸如有機錫化合物之觸媒存在下，先使聚異氰酸酯與含有全氟聚醚之醇、硫醇或胺反應，接著與羥基官能性多丙烯酸酯反應來製造。或者，該實施例之添加劑可藉由通常在非羥基溶劑中且在諸如有機錫化合物之觸媒存在下，先使聚異氰酸酯與羥基官能性多丙烯酸酯反應，接著與含有全氟聚醚之醇、硫醇或胺反應來製造。另外，添加劑亦可藉由通常在非羥基溶劑中且在諸如有機錫化合物之觸媒存在下，使所有三種組份同時反應來製造。

在式(1)範圍內之化合物之一特定實例展示於下文：



其為 HDI 之二縮脲與 1 當量之 HFPO 寡聚物阿米多 (amidol)(F(CF(CF₃)CF₂O)_xCF(CF₃)-C(O)NHCH₂CH₂OH) 及另外與 2 當量之三丙烯酸異戊四醇酯的反應產物，其中 "x" 平均為 2 至 15。在一些實施例中，x 平均在 3 與 10 之間或 x 平均在 5 與 8 之間。

式(1)化合物之另一特定實例為



在另一實施例中，含有氟-丙烯酸酯之添加劑可具有式
(2)：



其中 X、Q 及 R^2 如上文所定義；

a 為 1 至 6；且

g 為 1 或 2；

R_{f2} 為由包含式 $\text{F(R}_{fc}\text{O)}_x\text{C}_d\text{F}_{2d}$ - 之基團組成之單價全氟聚醚部分或由包含式 $\text{-C}_d\text{F}_{2d}\text{O(R}_{fc}\text{O)}_x\text{C}_d\text{F}_{2d}$ - 之基團組成之二價全氟聚醚部分，其中 R_{fc} 、x 及 d 如上文所定義，且 C_dF_{2d} 可為直鏈或支鏈的。

R_{f2} 可為單價或二價的。在 R_{f2} 為單價之一些化合物中，端基可為 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})\text{-}$ 、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{O})\text{-}$ 、 $(\text{X}'\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})\text{-}$ 或 $(\text{X}'\text{C}_p\text{F}_{2p+1})\text{-}$ ，其中 X' 為氫、氯或溴，且 p 為 1 至 10 之整數。在單價 R_{f2} 基團之一些實施例中，端基為全氟化的，且 p 為 1 至 10、1 至 8、1 至 6、1 至 4 或 1 至 3 之整數。示範性單價 R_{f2} 基團包括 $\text{CF}_3\text{O(C}_2\text{F}_4\text{O)}_x\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_x\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 及 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_x\text{CF(CF}_3\text{)-}$ ，其中 x 具有 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15 或 3 至 10 之平均值。

二價 R_{f2} 基團之示範性結構包括 (但不限於) $\text{-CF}_2\text{O(CF}_2\text{O)}_{x1}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O)}_{x2}\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{-(CF}_2\text{)}_3\text{O(C}_4\text{F}_8\text{O)}_x(\text{CF}_2\text{)}_3\text{-}$ 、

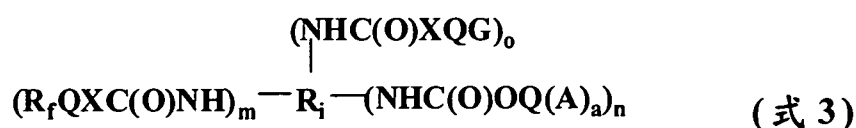
-CF₂O(C₂F₄O)_xCF₂-、-CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_xCF₂CF₂-及
 -CF(CF₃)(OCF₂CF(CF₃))_{x1}OC_dF_{2d}O(CF(CF₃)CF₂O)_{x2}CF(CF₃)-
 , 其中 x1 及 x2 獨立地具有 0 至 50、1 至 50、3 至 30、3 至 15 或
 3 至 10 之平均值；x1 與 x2 之總和具有 1 至 50 或 4 至 40 之平均
 值；且 d 為 1 至 8 之整數。

在一實施例中，R_{f2}之平均分子量(數量平均值)為 400 至
 5000，在另一實施例中為 800 至 4000，在另一實施例中為
 1000 至 3000。

可用於本發明之硬塗層組合物中的式 2 之示範性經 HFPO
 取代之丙烯酸胺基甲酸酯包括 HFPO-多元醇、HFPO-多硫
 醇或 HFPO-多元胺與 CH₂=C(CH₃)C(O)OCH₂CH₂NCO 之反應
 產物，諸如 HFPO-C(O)NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)
 =CH₂、HFPO-(O)NHC(C₂H₅)(CH₂OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)
 =CH₂)₂、HFPO-C(O)NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=
 CH₂]₂、HFPO-C(O)NHC(C₂H₅)(CH₂OC(O)NHC₂H₄OC(O)C
 (CH₃)=CH₂)₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH[OC(O)NHC₂H₄OC(O)
 C(CH₃)=CH₂]₂、HFPO-C(O)NHCH₂CH[OC(O)NHC₂H₄OC(O)
 C(CH₃)=CH₂]₂CH₂OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH、HFPO-
 C(O)NHC(C₂H₅)(CH₂OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂)₂、
 CH₂=C(CH₃)C(O)OC₂H₄NHC(O)OC₂H₄NHC(O)-HFPO-C(O)
 NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂、HFPO-C(O)
 NHC₂H₄SC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂、CH₂=C(CH₃)C
 (O)OC₂H₄NHC(O)SC₂H₄NHC(O)-HFPO-C(O)NHC₂H₄SC
 (O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂、HFPO-C(O)NH(C₂H₄N(C
 (O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂)₄C₂H₄NHC(O)-HFPO 或其組

合。

在另一實施例中，可用於本發明之硬塗層組合物中之
 氟-丙烯酸酯添加劑由式(3)給出：



其中 R_i 、 X 、 R_f 、 Q 、 a 、 m 、 n 及 A 與之前所確定的一
 樣；且

o 為至少 1；

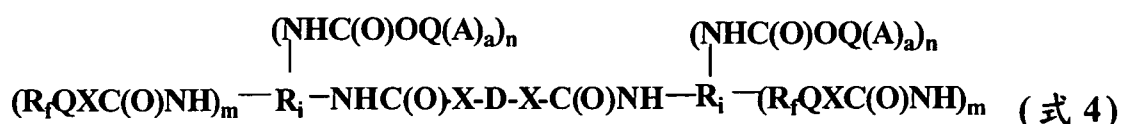
G 為烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、經官能基取代之烷
 基/芳基或其組合。 G 亦視需要具有含雜原子官能基，諸如
 羰基、磺醯基、聚環氧乙烷或其組合。另外， G 可具有雜
 原子與含雜原子官能基之組合。官能基之代表性實例包括
 (但不限於) $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i\text{R}^3$ 及 $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ，其中 R^3 為具
 有 1 至 30 個碳原子之烷基，且 i 為 5 至 5000；

G 視需要含有側位或末端反應性基團。 G 之任選反應性
 基團可包括(甲基)丙烯醯基、乙烯基、烯丙基及 $-\text{Si}(\text{OR}^4)_3$
 基團，其中 R^4 為具有 1 至 4 個碳原子之低碳烷基。 G 亦視需
 要具有氟烷基或全氟烷基。

用於製造式(3)之材料之 HXQG 可為單醇、單硫醇或單
 胺，包括(但不限於)諸如 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ 、
 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i\text{H}$ (其中 i 為 5 至 5000)、
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SiOCH}_3)_3$ 、
 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

及HEA(丙烯酸羥基乙酯)。在一實施例中， $(m+n+o)$ 等於 N_{NCO} ， N_{NCO} 為最初附接於 R_i 之異氰酸酯基之數量。在一實施例中， $(m+n+o)/N_{\text{NCO}}$ 之比率可略微大於1，原因在於 n 過量，且其中由下標 m 、 n 及 o 提及之各單元連接於 R_i 單元。

在另一實施例中，可用於本發明之硬塗層組合物中之添加劑由式(4)給出，其自身表示以下混合物：



其中 R_f 、 Q 、 X 、 A 、 R_i 、 m 、 a 及 n 如上文所定義；且

D 為含有來自 $D(\text{XH})_q$ 之殘基之二價或 q 價異氰酸酯反應性基團，其實例包括伸烷基、伸芳基、伸烷芳基、伸氟烷基、伸全氟烷基或伸芳烷基，其可視需要包括諸如 O 、 N 及 S 之雜原子。 q 為2至6。

式4化合物可藉由 $R_i(\text{NCO})_{m+n+1}$ 與諸如二醇、二硫醇或二胺之 $D(\text{XH})_2$ 反應以形成 $(\text{OCN})_{m+n}R_i\text{—NHC(O)X—D—X—C(O)NH—R}_i(\text{NCO})_{m+n}$ ，接著與 $R_f\text{—Q—XH}$ 及 $(A)_a\text{—Q—OH}$ 反應來獲得。多異氰酸酯反應性化學物 $D(\text{XH})_q$ 亦可用於藉由以 $D(\text{XH})_q$ 置換 $D(\text{XH})_2$ 來製造式4化合物。視需要， HXQG 可存在於式4中。

在該實施例中，當藉由將 $D(\text{XH})_q$ 添加至 $R_i(\text{NCO})_{m+n+1}$ 中來製造經多元醇、多元胺或多硫醇延伸之聚異氰酸酯時，應小心選擇 $D(\text{XH})_q$ 之比率、反應濃度及量以避免高度交聯之胺基甲酸酯聚合物凝膠。舉例而言，若三官能性異氰酸

酯欲與多官能性醇一起使用，則多官能性醇之量應受限制以避免形成膠凝交聯之網狀物。在一實施例中，當 $R_i(\text{NCO})_c$ 中之 c 之數值大於2時，其中 c 等於 $m+n+1$ ，調配物主要以二醇為主。

$D(\text{XH})_q$ 之代表性二醇包括(但不限於)非氟化二醇，諸如 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 及 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ；氟化二醇，諸如 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Fox -二醇，其具有約1342之MW且可購自Omnova Solutions Inc., Akron, Ohio)；及官能化二醇，諸如 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、乙內鹽脲六丙烯酸酯(HHA)(其如Wendling等人之美國專利第4,262,072號之實例1中所述來製備)及 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

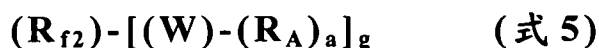
當 D 含有 $-\text{C}_d\text{F}_{2d}\text{O}(\text{R}_{fc}\text{O})_x\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 時， m 可視需要為0。

對本文中描述之各式(亦即，式1-4)而言，當 X 為 O 時， Q 通常不為亞甲基且因此含有兩個或兩個以上之碳原子。在一些實施例中， X 為 S 或 NR 。在一些實施例中， Q 為具有至少2個碳原子之伸烷基。在其他實施例中， Q 為選自伸芳基、伸芳烷基及伸烷芳基之含有直鏈、支鏈或環之連接基

團。在其他實施例中，Q為含有直鏈、支鏈或環之連接基團，其含有諸如O、N及S之雜原子及/或諸如羰基及磺醯基之含雜原子官能基。在其他實施例中，Q為含有支鏈或環之伸烷基，其視需要含有選自O、N、S之雜原子及/或諸如羰基及磺醯基之含雜原子官能基。在一些實施例中，Q含有諸如醯胺之含氮基團。

在另一實施例中，可利用具有非胺基甲酸酯鍵聯基之含有氟-丙烯酸酯之添加劑。該等化合物具有鍵聯基團，該鍵聯基團可包括選自伸烷基、伸芳基或其組合之二價基團，且視需要含有選自羰基、酯、醯胺、硫酯或磺醯胺基及其組合之二價基團。在其他實施例中，鍵聯基團為含硫伸雜烷基，其含有選自羰基、酯、醯胺、硫酯或磺醯胺基及其組合之二價基團。在其他實施例中，鍵聯基團為含氧伸雜烷基，其含有選自羰基、酯、硫酯、磺醯胺基及其組合之二價基團。在其他實施例中，鍵聯基團為含氮伸雜烷基，其含有選自羰基、醯胺、硫酯或磺醯胺基及其組合之二價基團。

可用於本發明之硬塗層組合物中之示範性氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯添加劑可由式(5)給出：



其中 R_{f2} 為由包含式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}-$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分，或由包含式 $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}-$ 之基團組成之二價全氟聚醚部分，其數量平均分子量為約400至5000；在一實施例中為約800至4000；且在另一實施例中

為約1000至3000，其中 R_{fc} 、 d 及 x 如上文所定義； C_dF_{2d} 可為直鏈或支鏈的；

W 為鍵聯基團；且

R_A 為自由基反應性基團，諸如(甲基)丙烯醯基、烯丙基或乙烯基； a 為1至6，且 g 為1或2。

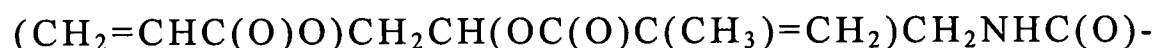
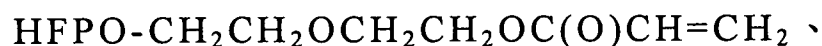
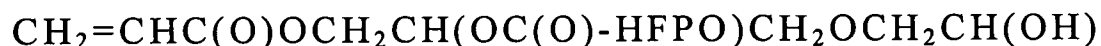
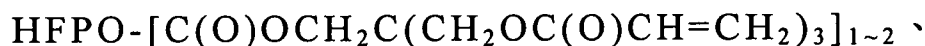
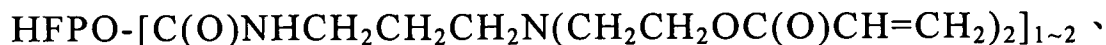
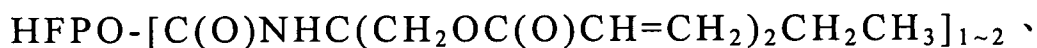
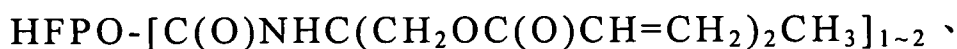
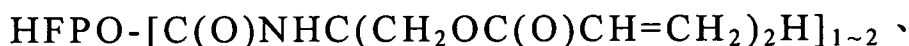
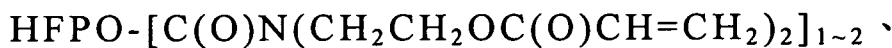
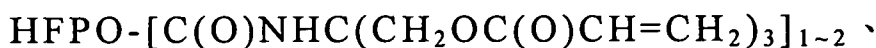
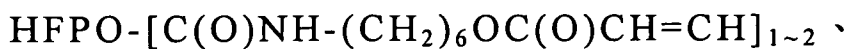
如所合成般，根據式(5)之化合物通常包括 R_{f2} 基團之混合物。平均結構為以混合物組份平均之結構。 R_{f2} 之平均分子量通常為至少約400。式(5)之化合物常具有400至5000、800至4000或1000至3000之分子量(數量平均值)。

在全氟聚醚區段與(甲基)丙烯醯基或 $-COCF=CH_2$ 端基之間的鍵聯基團 W 包括：選自伸烷基、伸芳基、伸雜烷基或其組合之二價基團，及選自羰基、酯、醯胺、磺醯胺基或其組合之任選二價基團。 W 可為未經取代或經烷基、芳基、鹵基或其組合取代。 W 基團通常具有不超過30個碳原子。在一些化合物中， W 基團具有不超過20個碳原子、不超過10個碳原子、不超過6個碳原子或不超過4個碳原子。舉例而言， W 可為伸烷基、經芳基取代之伸烷基或與伸芳基或烷基醚或烷基硫醚鍵聯基團組合之伸烷基。

全氟聚醚丙烯酸酯化合物(例如式5化合物)可藉由諸如美國專利第3,553,179及3,544,537號以及美國專利第7,094,829號"Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith"中所述之已知技術來合成。

可用於本發明之硬塗層組合物中的式5之示範性氟-丙烯

酸酯-非胺基甲酸酯化合物包括(但不限於)例如



及其組合。

更多(全)氟聚醚丙烯酸基化合物描述於(諸如)美國公開案第 US 2005/0250921 A1 號及美國公開案第 2005/0249940 號中，其以引用之方式併入本文。

在其他實施例中，氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯化合物可為藉由反應性(全)氟聚醚與聚(甲基)丙烯酸酯之邁克爾型加成(Michael-type addition)而製備之化合物，諸如 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃ 與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)之加合物。該等(全)氟聚醚丙烯酸酯化合物另外描述於 US 7,101,618 中。

可用於本發明之組合物中之其他示範性氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯化合物包括揭示於美國專利 3,810,874 及 4,321,404 中之彼等化合物。代表性化合物由結構 CH₂=CHC(O)OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_{x1}(CF₂O)_{x2}CH₂OC(O)CH=CH₂ 給出。

其中 x1 及 x2 分別表示隨機分布之全氟伸乙氧基及全氟亞甲氧基骨架重複單元之數量，x1 及 x2 具有例如 1 至 50 之獨立值，且 x1/x2 之比率為 0.2/1 至 5/1。

其他氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯化合物包括乙烯基化合物，諸如 HFPO-[C(O)NHCH₂CH=CH₂]_{1~2} 及 HFPO-[C(O)NHCH₂CH₂OCH=CH₂]_{1~2}。

該等含有氟-丙烯酸酯之添加劑或含有氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯之添加劑均可用作硬塗層組合物中唯一的含全氟聚醚之添加劑。然而，或者，本文中描述之含有氟-丙烯酸酯-胺基甲酸酯之添加劑可與含有氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯之化合物組合使用。在該等實施例中，兩種添加劑可添加至硬塗層組合物中使得含有氟-丙烯酸酯之添加劑與氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯添加劑之重量比為 1:1，在一實

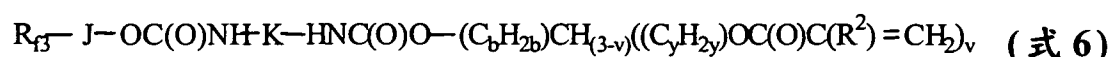
施例中為2:1且在另一實施例中為3:1。在該等示範性比率中，有可能使可固化混合物之總氟(F)重量百分比包含0.5-25 wt-% F，在一實施例中為0.5至10 wt-% F且在另一實施例中為0.5至5 wt-% F。在一示範性添加劑中，含有氟-丙烯酸酯之添加劑之全氟聚醚部分可為HFPO部分，且氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯添加劑之氟化部分可為HFPO。

在一協同組合中，具有全氟聚醚部分及多(甲基)丙烯醯基端基之全氟聚醚胺基甲酸酯係與具有連接於(甲基)丙烯醯基之全氟聚醚部分之(非胺基甲酸酯)單官能性全氟聚醚化合物組合使用。通常，全氟聚醚部分為化合物之端基。同樣地，(甲基)丙烯醯基亦通常為端基。在另一實施例中，第二(非胺基甲酸酯)全氟聚醚化合物通常具有比全氟聚醚胺基甲酸酯多(甲基)丙烯醯基化合物高的氟重量百分比。據推測，單官能性全氟聚醚化合物為高接觸角之主要貢獻者；而全氟聚醚胺基甲酸酯多(甲基)丙烯醯基化合物與單官能性全氟聚醚化合物相容。該相互作用可使更高濃度之單官能性全氟聚醚化合物併入而無相分離。在另一實施例中，具有全氟聚醚部分及多(甲基)丙烯醯基端基之全氟聚醚胺基甲酸酯係與具有連接於至少兩個(甲基)丙烯醯基之全氟聚醚部分之(非胺基甲酸酯)多官能性全氟聚醚化合物組合使用。或者，全氟聚醚胺基甲酸酯單丙烯酸酯可與(非胺基甲酸酯)單或多(甲基)丙烯醯基全氟聚醚化合物組合使用。

視需要與各種其他(全)氟聚醚(甲基)丙烯醯基化合物組

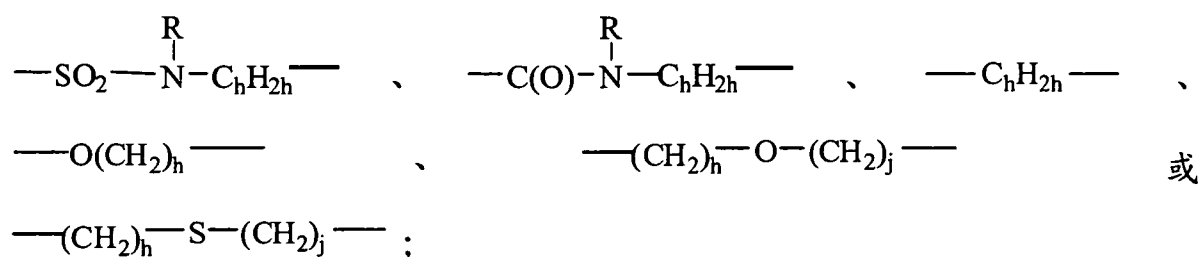
合之碳氟化合物及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸鹽基添加劑(例如，式(1)、(2)、(3)或(4)之彼等添加劑)亦可與一或多種其他(非胺基甲酸酯)氟化化合物組合以改良混合物之相容性。

在另一實施例中，本發明之含有氟-丙烯酸酯之添加劑可由式6表示：



其中， R_{f3} 為可為直鏈、支鏈或環狀之單價全氟烷基或多氟烷基。示範性 R_{f3} 包括(但不限於) $C_dF_{2d+1}-$ ，其中 d 為1至8； $CF_3CF_2CF_2CHFCH_2-$ ； $CF_3CHFO(CF_2)_3-$ ； $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCH_2CF_2-$ ； $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$ ； $H(CF_2CF_2)_3-$ ；或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 。

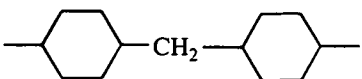
J 為選自(但不限於)以下各基之二價鍵聯基：

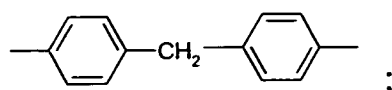


R 為 H 或具有1至4個碳原子之烷基；

h 為1至30；

j 為2至10；

K 為具有未分枝對稱伸烷基、伸芳基或伸芳烷基之二異氰酸酯之殘基。示範性 K 包括(但不限於) $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、、或



b 為 1 至 30 ；

y 為 1 至 5 ；

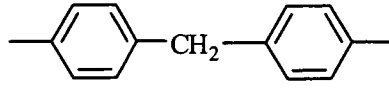
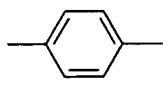
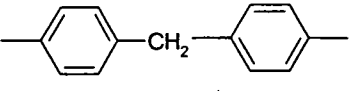
v 為 1 至 3 ； 且

R^2 為 H、 CH_3 或 F。

在一個實施例中， R_{f3} 為包括至少一個雜原子之全氟烷基，或包括至少一個雜原子之多氟烷基。可包括於全氟烷基或多氟烷基中之雜原子之實例包括(但不限於)O及N。可能的全氟烷基、多氟烷基、包括至少一個雜原子之全氟烷基及包括至少一個雜原子之多氟烷基之特定實例包括(但不限於) C_dF_{2d+1} ，其中 d 為 1 至 8； $CF_3CF_2CF_2CHF CF_2-$ ； $CF_3CHFO(CF_2)_3-$ ； $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCHF CF_2-$ ； $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$ ； $H(CF_2CF_2)_3-$ ；或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 。

在一個實施例中，J 為 $-\text{SO}_2-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$ 。在另一實施例中，J 為 $-\text{SO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_h\text{H}_{2h}-$ ，其中 h 為 2 至 4。

在另一實施例中，J 為 $-\text{SO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 。

在一個實施例中，K 為 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 或 。在另一實施例中，K 為  或 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 。

在一個實施例中，b 為 2 至 12；在另一實施例中，b 為 2、4、6、10 或 12；在另一實施例中，b 為 2、4 或 12。

在一個實施例中， R^2 為 H。

在一實施例中， v 為 1 或 3。

適用於本發明之硬塗層組合物中的式 6 之特定氟-丙烯酸酯添加劑可包括 (但不限於) $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CMe=CH_2$ (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)、 $CF_3CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (CF₃CH₂OH-MDI-HEA)、 $C_4F_9CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (C₄F₉CH₂CH₂OH-MDI-HEA)、 $C_6F_{13}CH_2CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (C₆F₁₃CH₂CH₂OH-MDI-HEA)、 $C_3F_7CHFCH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (C₃F₇CHFCH₂OH-MDI-HEA)、 $CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (CF₃CHFO(CF₂)₃CH₂OH-MDI-HEA)、 $C_3F_7OCHFCH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (C₃F₇OCHFCH₂OH-MDI-HEA)、 $C_3F_7OCF(CF_3)CH_2O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (C₃F₇OCF(CF₃)CH₂OH-MDI-HEA)、 $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-$

$\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{MeFBSE-MDI}-(\text{SR-444C}))$ 及其組合。式6之氟-丙烯酸酯添加劑之製備已經描述於美國公開案第US 2005/0143541 A1號中，其以引用之方式併入本文。

本發明之該等氟-丙烯酸酯添加劑可(例如)藉由先在所選溶劑中將氟化學醇與未分枝對稱二異氰酸酯組合，且隨後添加以羥基為端基之(甲基)丙烯酸烷酯來製備。適用溶劑包括(但不限於)芳族溶劑(例如甲苯)；脂族溶劑，諸如己烷、庚烷、戊烷、環戊烷及環己烷；氟化溶劑，諸如 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 及 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$ ；或其組合。

通常可攪動反應混合物。反應通常可在介於室溫與約 120°C 之間的溫度下進行；在一實施例中，為改良選擇性，反應可在 30°C 與 70°C 之間進行。

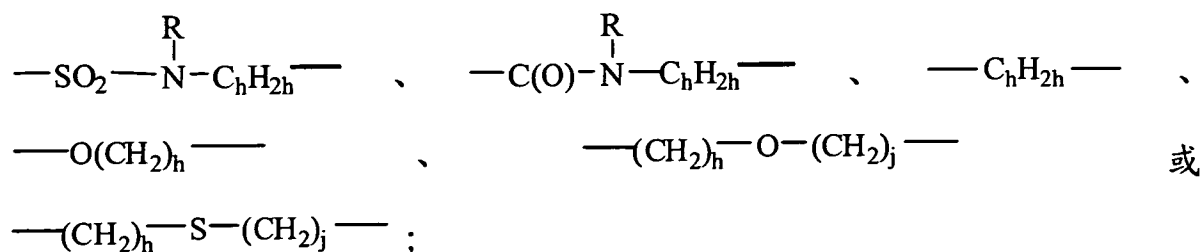
反應通常可在觸媒存在下進行。適用觸媒包括(但不限於)鹼(例如，三級胺、醇鹽及羧酸鹽)、金屬鹽及螯合劑、有機金屬化合物、酸及胺基甲酸酯。在一實施例中，觸媒為有機錫化合物(例如二月桂酸二丁基錫(DBTDL))或三級胺(例如重氮雙環[2.2.2]辛烷(DABCO))或其組合。在另一實施例中，觸媒為DBTDL。

適用於形成本發明之氟-丙烯酸酯添加劑之氟化學醇可由式7表示：



其中 $\text{R}_{\text{f}3}$ 為全氟烷基或多氟烷基，

J為選自(但不限於)以下各基之二價鍵聯基：



R 為氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基；

h 為 1 至 30；且

j 為 2 至 10。

在一個實施例中，R_{f3} 為包括至少一個雜原子之全氟烷基，或包括至少一個雜原子之多氟烷基。可包括於全氟烷基或多氟烷基中之雜原子之實例包括(但不限於)O及N。可能的全氟烷基、多氟烷基、包括至少一個雜原子之全氟烷基及包括至少一個雜原子之多氟烷基之特定實例包括(但不限於)C_dF_{2d+1}，其中 e 為 1 至 8；CF₃CF₂CF₂CHF₂CF₂-；CF₃CHFO(CF₂)₃-；(CF₃)₂NCF₂CF₂-；CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂-；CF₃CF₂CF₂OCHF₂CF₂-；n-C₃F₇OCF(CF₃)-；H(CF₂CF₂)₃-；或 n-C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF₂-。

在一實施例中，d 為 1 至 8；在另一實施例中，d 為 4 至 6。

在一實施例中，h 為 2 至 4。

在一個實施例中，J 為 $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—C}_h\text{H}_{2h}\text{—}$ 。在另一實施例中，J 為 $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—C}_h\text{H}_{2h}\text{—}$ ，其中 j 為 2 至 4。在另一實施例中，J 為 $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—C}_2\text{H}_4\text{—}$ 。在另一實施例，J 為 $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—(CH}_2)_2\text{—}$ 、 $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—(CH}_2)_3\text{—}$ 或 $\text{—SO}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—(CH}_2)_4\text{—}$ 。

在一實施例中，可用以形成本發明之氟-丙烯酸酯添加劑之氟化學醇包括(但不限於)C₄F₉SO₂NCH₃(CH₂)₂OH、

$C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$ 及 $C_4F_9(CH_2)_2OH$ 。在另一實施例中，氟化學醇為 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$ 。

適合醇之代表性實例包括(但不限於) CF_3CH_2OH 、 $(CF_3)_2CHOH$ 、 $(CF_3)_2CFCH_2OH$ 、 $C_2F_5SO_2NH(CH_2)_2OH$ 、 $C_2F_5SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$ 、 $C_2F_5SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$ 、 $C_2F_5SO_2NC_2H_5(CH_2)_6OH$ 、 $C_2F_5(CH_2)_4OH$ 、 $C_2F_5CONH(CH_2)_4OH$ 、 $C_3F_7SO_2NCH_3(CH_2)_3OH$ 、 $C_3F_7SO_2NH(CH_2)_2OH$ 、 $C_3F_7CH_2OH$ 、 $C_3F_7CONH(CH_2)_8OH$ 、 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$ 、 $C_4F_9CONH(CH_2)_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$ 、 $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_7OH$ 、 $C_4F_9SO_2NC_3H_7(CH_2)_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2NC_4H_9(CH_2)_2OH$ 、 $C_5F_{11}SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$ 、 $C_5F_{11}CONH(CH_2)_2OH$ 、 $C_5F_{11}(CH_2)_4OH$ 、 $C_dF_{2d+1}(CH_2)_2OH$ 、 $C_dF_{2d+1}(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ 、 $C_dF_{2d+1}(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$ (其中d為1至8)、 $CF_3CF_2CF_2CHFCF_2OH$ 、 $CF_3CHFO(CF_2)_3OH$ 、 $(CF_3)_2NCF_2CF_2OH$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2OH$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCHCF_2OH$ 、 $n-C_3F_7OCF(CF_3)OH$ 、 $H(CF_2CF_2)_3OH$ 或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2OH$ 。

可用以形成本發明之氟-丙烯酸酯添加劑之未分枝對稱二異氰酸酯的代表性實例包括(但不限於)4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、二異氰酸1,6-己二酯(HDI)、二異氰酸1,4-伸苯酯(PDI)、二異氰酸1,4-丁烷酯(BDI)、二異氰酸1,8-辛烷酯(ODI)、二異氰酸1,12-十二烷酯及二異氰酸1,4-二甲苯酯(XDI)。在一實施例中，未分枝對稱二異氰酸酯

包括(但不限於)MDI、HDI及PDI。在另一實施例中，所利用之未分枝對稱二異氰酸酯為MDI。呈其純形式時，MDI可以Isonate™ 125M購自Dow Chemical Company (Midland, MI)且以Mondur™購自Bayer Polymers (Pittsburgh, PA)。

適用於形成本發明之氟-丙烯酸酯添加劑的以羥基為端基之(甲基)丙烯酸烷酯可具有2至30個碳原子。在另一實施例中，利用在其伸烷基部分中具有2至12個碳原子之以羥基為端基之(甲基)丙烯酸烷酯。

在一實施例中，以羥基為端基之(甲基)丙烯酸烷酯單體為以羥基為端基之丙烯酸烷酯。在一實施例中，以羥基為端基之丙烯酸烷酯包括(但不限於)丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丁酯、丙烯酸羥基己酯、丙烯酸羥基癸酯、丙烯酸羥基十二烷酯、 $\text{HOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2\text{OC(O)CR=CH}_2$ 及 $\text{HO(CH}_2)_5\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 及其混合物。在另一實施例中，以羥基為端基之甲基(丙烯酸)烷酯單體為三丙烯酸酯，諸如在本文中稱為SR444C之三丙烯酸異戊四醇酯，其可購自Sartomer Company。

形成本發明之氟-丙烯酸酯添加劑之一示範性組合包括由式 $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_h\text{OH}$ (其中 $d=2$ 至 5 且 $h=2$ 至 4)表示之氟化學醇與MDI的反應，可使用描述於標題為"Process For Preparing Fluorochemical Monoisocyanates"之美國專利第7,081,545號中之方法。

最終形成硬塗層之硬塗層組合物亦包括紅外光吸收粒

子。在一實施例中，選擇紅外光吸收粒子以產生具有可接受程度之濁度之物品。通常，光學層中之粒子隨粒子尺寸增加而開始對濁度起作用。在一實施例中，為小於有關波長(亦即可見光)10 X之因子之粒子將不會影響層之濁度直至不可接受之程度。在一實施例中，具有低於5%之濁度值之物品通常被考慮為可接受的。

在一實施例中，紅外光吸收粒子包括金屬氧化物粒子。氧化物奈米粒子通常為有色的且在電磁波譜之不同部分中進行吸收。對控制太陽光之物品而言，可能需要具有高可見光透射率同時排斥盡可能多的紅外輻射。紅外輻射通常係指在780 nm與2500 nm之間的電磁輻射。在一實施例中，金屬氧化物奈米粒子(諸如下文所例證之彼等粒子)之濃度通常經選擇使得在高於1800 nm之波長下達成接近100%之消光；在另一實施例中，在高於1500 nm之波長下達成100%消光。在該等濃度下，至少50%之可見光透射率為所要的；且在另一實施例中，至少70%之可見光透射率為所要的。

可用作本發明之硬塗層組合物中之紅外吸收粒子的示範性金屬氧化物奈米粒子包括(但不限於)錫、銻、銾及鋅氧化物及摻雜氧化物。在一些實施例中，金屬氧化物奈米粒子包括氧化錫、氧化銻、氧化銾、銾摻雜氧化錫、銻摻雜氧化銾錫、氧化銻錫、銻摻雜氧化錫或其混合物。在一些實施例中，金屬氧化物奈米粒子包括氧化錫或摻雜氧化錫，且視需要另外包括氧化銻及/或氧化銾。奈米粒子可

具有任何適用尺寸，諸如1至100或30至100或30至75奈米。在一些實施例中，金屬氧化物奈米粒子包括分散在聚合材料中之氧化銻錫或摻雜氧化銻錫。

在一實施例中，本發明之硬塗層組合物包括足夠量之紅外粒子以提供傳遞所要量之紅外吸收之物品。在一實施例中，紅外吸收粒子係以20至65 wt-%之範圍存在。在另一實施例中，紅外吸收粒子係以20至55 wt-%之範圍存在。

為幫助固化，根據本發明之可聚合組合物亦包括至少一種引發劑。適用於本發明中之引發劑包括自由基熱引發劑及/或光引發劑。通常，引發劑及/或光引發劑以小於硬塗層組合物之10 wt-%存在，在一實施例中小於5 wt-%且在另一實施例中小於2 wt-%。自由基固化技術在此項技術中為熟知的，且包括(例如)熱固化方法以及諸如電子束或紫外輻射之輻射固化方法。關於自由基熱聚合及光聚合技術之其他細節可見於(例如)美國專利第4,654,233號(Grant等人)、第4,855,184號(Klun等人)及第6,224,949號(Wright等人)中。

適用之自由基熱引發劑包括(例如)偶氮引發劑、過氧化物引發劑、過氧硫酸鹽引發劑及氧化還原引發劑及其組合。

適用之自由基光引發劑包括(例如)已知適用於丙烯酸酯聚合物之UV固化中之彼等自由基光引發劑。該等引發劑包括(但不限於)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，諸如二苯基乙二酮二甲基縮酮(可以商標名 "IRGACURE 651" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, New York)、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香正丁醚；苯乙酮及其衍生物，諸如2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(可以商標名 "DAROCUR 1173" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)及1-羥基環己基苯基酮(亦可以商標名 "IRGACURE 184" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮(亦可以商標名 "IRGACURE 907" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)；2-苄基-2-(二甲胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮(可以商標名 "IRGACURE 369" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)；芳族酮，諸如二苯甲酮及其衍生物及蒽醌及其衍生物；鎘鹽，諸如重氮鹽、鋇鹽、銻鹽；鈦錯合物，諸如亦可以商標名 "CGI 784 DC" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation之鈦錯合物；鹵甲基硝基苯；及單及雙醯基磷，諸如可以商標名 "IRGACURE 1700"、"IRGACURE 1800"、"IRGACURE 1850"、"IRGACURE 819"、"IRGACURE 2005"、"IRGACURE 2010"、"IRGACURE 2020" 及 "DAROCUR 4265" 購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation之彼等單及雙醯基磷。亦可使用兩種或兩種以上光引發劑之組合。另外，諸如可購自 First Chemical Corporation, Pascagoula, MS 之2-異丙基噻噸酮之增感劑可連同諸如 "IRGACURE 369" 之光引發劑一起使用。

用作表面層或下伏硬塗層之可聚合塗層組合物亦可按需要包括其他材料，(諸如)用於更好塗佈及改良之效能以符合不同應用之要求。在一個實施例中，如讓渡於3M Co之US 6,613,819 "Light Stable Articles"中所述，一或多種受阻胺光穩定劑(HALS)及/或一或多種膦酸酯穩定劑化合物可添加於可聚合塗層組合物中。

對塗層調配物而言，尤其當存在金屬氧化物奈米粒子時，存在一種溶劑或混合溶劑可能為必需的。用於自由基交聯反應之有機溶劑可為任何有機液體，其對反應物及產物呈惰性，且將不會在其他方面不利地影響反應，但應有助於使調配物穩定且使塗層具有高品質。適合有機溶劑為極性的，包括諸如甲醇、乙醇、卡必醇(carbitol)及異丙醇之醇；諸如乙酸乙酯之酯；諸如甲苯之芳族溶劑；諸如乙醚、THF及第三丁基甲基醚之醚；及諸如丙酮及甲基異丁基酮之酮。亦可使用其他溶劑系統，諸如乙腈、N,N-二甲基甲醯胺及二甲砒。溶劑之量通常可為反應物與溶劑之總重量之約20至90重量百分比。

塗層調配物亦可包括可視需要併入以降低與層相關之靜電之其他無機粒子。通常，金屬氧化物可用以提供該等性質。金屬氧化物亦可經諸如3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷之材料處理表面。該等粒子可提供具有抗靜電性質及其他所需性質之構造。對於預防帶靜電及在處理及清潔薄膜期間由粉塵及其他不需要之碎片之黏著所造成之污染而言，上述操作可能為所需的。在一個此種實施例中，該

等金屬氧化物粒子併入本發明之兩層實施例之頂(薄)層中，其中將含有氟丙烯酸酯之硬塗層施加於以烴為主之硬塗層上。當該等粒子處在為賦予足夠抗靜電性質而在塗層中可能必需之含量(通常25 wt%及更大)時，該等深度著色之粒子可對構造賦予不當顏色。然而，在兩層氟化硬塗層構造之薄頂層中，其對薄膜之光學及透射率性質之效應可降至最小。適用於該實施例中之導電金屬氧化物奈米粒子之實例包括可以商標名Celnax CXZ-210IP及CXZ-210IP-F2購自Nissan Chemical之複氧化銻。當該等粒子以適當含量包括在本發明之塗層中時，所得氟化硬塗層可展現小於約0.5秒之靜電荷衰變時間。在該測試中，將樣本置放於兩個電接點之間且充電至 ± 5 kV。隨後將樣本接地，且量測電荷衰變至其初始值之10%所必需之時間，並記錄為靜電荷衰變時間。相比之下，不含有導電奈米粒子之薄膜構造展現 > 30 秒之靜電荷衰變時間。

如先前所述，本發明之物品可視需要包括中間黏接層270。中間黏接層270可由任何適用材料形成。在一些實施例中，中間黏接層270可包括如上所述之壓敏性黏接材料。在一些實施例中，中間黏接層270可包括可固化黏接劑，諸如熱黏接劑、UV黏接劑或濕氣可固化黏接劑。中間黏接層270可具有任何適用厚度，諸如1至100微米或5至50微米或10至50微米或10至30微米。

任選中間聚合層260可由任何適用材料形成。在一些實施例中，中間聚合層260可包括聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚

酯、聚碳酸酯、含氟聚合物及其類似物。在一實施例中，中間聚合層 260 可包括聚對苯二甲酸乙二酯。中間聚合層 260 可具有任何適用厚度，諸如 5 至 500 微米或 10 至 100 微米或 25 至 75 微米或 25 至 50 微米。

本發明之物品亦可包括耐撕裂薄膜(未圖示)。在許多實施例中，耐撕裂薄膜包括剛性聚合物與延性聚合物之交替層。在一些實施例中，耐撕裂薄膜 160 包括剛性聚酯或共聚酯與延性的以癸二酸為主之共聚酯的交替層。在許多實施例中，剛性聚酯或共聚酯層在至少一個方向上經定向及/或經雙軸定向。該等耐撕裂薄膜之實例描述於 US 6,040,061、US 5,427,842 及 US 5,604,019 中，該等專利在不與本發明衝突之程度上以引用之方式併入本文。

在另一實施例中，耐撕裂薄膜為提供所要程度之耐撕裂性之單片式聚合薄膜。該等薄膜在此項技術中被稱為"韌性"聚合薄膜。韌性可描述為聚合物在其斷裂之前可吸收之能量的量度，且韌性聚合物之實例包括 ABS(聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯))、LDPE(線性低密度聚乙烯)、HIPS(高衝擊聚苯乙烯)、聚胺基甲酸酯及其類似物。另外，增加單片式聚合薄膜之厚度可允許使用一些諸如 PET 及耐綸(nylon)之聚合物，以用作耐撕裂薄膜。

"耐撕裂性"廣泛地意謂根據本發明之多層膜證明在薄膜之一個方向上之格雷夫士面積(Graves area)，其超過在僅包含多層膜之硬聚合物之單層薄膜的相同方向上之格雷夫士面積，單層薄膜係以與多層膜相同之方式來處理且處理

成實質上與多層膜相同之厚度。在許多實施例中，耐撕裂性控制太陽光之薄膜證明在薄膜之一個方向上等於至少約 $40+0.4(x)$ kpsi%之格雷夫士面積，其中 x 為以微米計之薄膜之標稱厚度。更具體而言，格雷夫士面積係藉由數學上將藉由薄膜經歷之應力(如以 kpsi 所量測)相對在測試期間薄膜經歷之應變(按藉由呈 % 之格雷夫士伸長率所量測，其更完全定義於下文)之圖表中的曲線下方之區域積分來獲得，在該測試中，將經特定成形用於格雷夫士面積測試之薄膜樣本夾在相反之鉗頭之間，該等鉗頭以恆定速率移動分開以將撕裂應力集中於小區域中。因此，格雷夫士面積為薄膜之拉伸模數(亦即，薄膜之剛度及尺寸穩定性)與薄膜耐撕裂前進之能力的組合量度。因此，格雷夫士面積可視為引起薄膜失效所需之總能量之量度；亦即，薄膜吸收能量之能力。在許多實施例中，耐撕裂性控制太陽光之薄膜理想地在格雷夫士面積測試期間展現至少 20% 或至少 40% 之格雷夫士斷裂伸長率。耐撕裂性控制太陽光之薄膜可由 ASTM 測試方法 D 1004(亦稱為格雷夫士撕裂測試)加以量測。

另外，根據本發明之許多多層或單片式耐撕裂薄膜證明在薄膜之至少一個方向上至少 175 kpsi (1,208 MPa) 或至少 240 kpsi (1,656 MPa) 或至少 450 kpsi (3,105 MPa) 之拉伸模數(如在習知拉伸測試中所量測)。

耐撕裂性多層膜之厚度與組成耐撕裂性多層膜之個別層之厚度均可在廣泛範圍內變化。該等薄膜可具有約 7 至 500

微米或約15至185微米之標稱厚度。剛性聚酯或共聚酯之個別層可具有至少約0.5微米、或大於0.5至75微米、或約1至25微米之平均標稱厚度。在一些實施例中，延性的以癸二酸為主之共聚酯層比剛性聚酯/共聚酯層要薄。延性材料層可在大於約0.01微米至小於約5微米、或約0.2至3微米之平均標稱厚度範圍內變化。同樣地，個別層之確切次序並不關鍵。各層之總數亦可實質上變化。在許多實施例中，耐撕裂性多層膜包括至少3層、或5至35層、或10至15層。

實驗

A. 材料

除非另外說明，否則如實例中所使用，"HFPO-"係指甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 之端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)-$ ，其可根據報導於美國專利第3,250,808號(Moore等人)中之方法來製備(該專利之揭示內容以引用之方式併入本文)並藉由分餾來純化。"-HFPO-"係指 $CH_3(O)CCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_{x1}OCF_2CF_2CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_{x2}CF(CF_3)COOCH_3(CH_3O(O)C-HFPO-C(O)OCH_3)$ ，其係藉由根據報導於美國專利第3,250,807號(Fritz等人)中之方法，在作為引發劑之KF或CsF存在下使 $FC(O)CF_2CF_2C(O)F$ 與六氟氧化丙烯低聚合以提供HFPO寡聚物雙鹽基氟，接著如美國專利第6,923,921號(Flynn等人)中所述進行甲醇解且藉由分餾移除低沸點材料來純化而製備。上述專利之揭示內容均以引用之方式併入本文。

根據所公開專利自 HFPO-C(O)OCH₃ 及 NH₂CH₂CH₂OH 製備之 HFPO-OH、HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH 描述於 US 20060148350，第 [0058] 段中。平均分子量為約 1344。HFPO-二醇、即 HOCH₂CH₂NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OH 係根據所申請之專利 (2006 年 3 月 22 日申請之標題為 "PERFLUOROPOLYETHER URETHANE ADDITIVES HAVING (METH)ACRYL GROUPS AND HARD COATS" 之美國專利申請案第 11/277162 號的第 27 號製備) 自 CH₃O(O)C-HFPO-C(O)OCH₃ 及 NH₂CH₂CH₂OH 製備。用 3.81 g (0.0624 mol) 乙醇胺裝填配備有磁力攪拌棒之 200 ml 圓底燒瓶且在乾燥空氣下加熱至攝氏 75 度。經由壓力平衡漏斗 (pressure equalizing funnel)，經 40 分鐘添加 30.0 g (0.240 mol，1250 MW) CH₃O(O)C-HFPO-C(O)OCH₃ 填料，且將反應加熱約 18 h。根據傅立葉變換紅外光譜學 (FTIR) 分析，醯胺 -C(O)NH- 隨酯信號 (-CO₂-) 消失而形成。接著，將 50.7 g 甲基第三丁基醚添加至反應中以提供溶液，用 20 ml 之 2 N HCl 水溶液將其洗滌，且隨後用 20 ml 水洗滌 3 次。隨後將溶液經無水硫酸鎂乾燥，過濾且在攝氏 75 度之水浴中，在抽氣器壓力下，在旋轉蒸發器上濃縮以提供呈稠漿之產物。平均分子量為約 1308。

N100，即聚異氰酸酯 DesmodurTM (Des) N100，係自 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, Pennsylvania 獲得。

N3300，即聚異氰酸酯 DesmodurTM 3300，係自 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, Pennsylvania 獲得。

SR444C，即三丙烯酸異戊醇酯("PET3A")，商標名"SR444C"，係自Sartomer Company, Exton, Pennsylvania獲得。

SR351，即三羥甲基丙烷三丙烯酸酯("TMPTA")，商標名"SR351"，係自Sartomer Company, Exton, Pennsylvania獲得。

NH_2Si ，即 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，係購自Sigma Aldrich, Milwaukee, Wisconsin。

D-1173，即Darocur™ 1173，其係指2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮=光裂解引發劑，且係由Ciba Specialty Chemicals製造。

I-184，即所用之UV光引發劑1-羥基環己基苯基酮，係自Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York獲得且以商標名"Irgacure 184"銷售。

I-907，即所使用之光引發劑2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮，係自Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York獲得且以商標名"Irgacure 907"銷售。

甲基全氟丁基醚(HFE 7100或401)係自3M Company, St. Paul, Minnesota獲得。

DBTDL，即二月桂酸二丁基錫，係自Sigma Aldrich, Milwaukee, Wisconsin獲得。

除非另外說明，否則"MW"係指分子量且"EW"係指當量。另外，"°C"可與"攝氏度"互換使用，且"mol"係指特定材料之莫耳數，且"eq"係指特定材料之當量數。另外，

"Me"構成甲基且可與"CH₃"互換使用。

ATO-1係指氧化銻錫(ATO)塗層調配物，其包括62.5% ATO(來自Inframat Corporation)、15% HDDA(二丙烯酸1,6-己二醇酯，來自Sartomer之SR238)、15% PETA(三丙烯酸異戊四醇酯，來自UCB-Radcure之PETA-K)及7.5%聚合分散劑(來自Noveon Inc., Cleveland OH之Solplus D510)。使用具有MoliNETM偏心盤及1公升不鏽鋼腔室之Netzsch LME-1盤式研磨機(Netzsch Incorporated, Exton PA)將分散液研磨8小時。藉由Zetasizer Nano ZS(Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, United Kingdom)所量測，最終粒度為約60 nm(PDI=0.21)。隨後，藉由製造調配物於1-甲氧基-2-丙醇中之45%溶液來製得ATO-1。用甲基異丁基酮將溶液稀釋成30%調配物，且添加2% DarocurTM 1173(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown NY)光引發劑。

ATO-2係指ATO塗層調配物，其包括80 g TRB Paste 6070(購自Advanced Nano Products, S. Korea)及20 g包括以下各物之ATO預混調配物：24.58% HDDA、1.59% Tinuvin 123、1.11% Irgacure 819、1.11% Irgacure 184、0.26% FA-1及71.36% MEK。

溶劑異丙醇(IPA)、甲基乙基酮(MEK)、甲苯、甲基異丁基酮(MIBK)、丙酮、乙酸乙酯(EtOAc)及N,N-二甲基甲醯胺(DMF)均購自Aldrich。

MeFBSEA，即C₄F₉SO₂NMeC₂H₄OC(O)CH=CH₂，係根據WO 01/130973之實例2-B中所述之程序製備，可購自3M

Co。

B. 製備添加劑

製備 FA-1，即 HFPO-OH/N100/SR-444C (15/100/88.5)

用 25.00 g (0.131 eq, 191 EW) Des N100、26.39 g (0.0196 eq, 1344 EW) $F(CF(CF_3)CF_2O)_{6.85}CF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2OH$ 及 109.62 g MEK 裝填配備有磁力攪拌棒之 500 ml 圓底兩頸燒瓶，且渦旋以產生均質溶液。將燒瓶置放於攝氏 80 度之浴中，裝填兩滴二月桂酸二丁基錫觸媒，且裝配冷凝器。反應開始為混濁的，但 2 分鐘內變澄清。約 1.75 小時時，自浴移除燒瓶且添加 2.42 g MEK 以補償損失之溶劑。自燒瓶移除 2.0 g 樣本，留下 $(1 - (2.0/161.01))$ 或 0.9876 重量分數之反應物，且將 57.51 g (58.23 g 之 98.76%) (0.116 mol, 494.3 當量) SR-444C 添加至反應中，將其置放於攝氏 63 度之浴中。在約 5.25 小時時，FTIR 在 2273 cm^{-1} 下未展示異氰酸酯吸收，且添加 0.56 g MEK 以補償溶劑損失以使材料達到 50% 固體。產物具有 15.6% F 之計算 wt % F。

製備 FA-2，即 HFPO-OH/N100/SR-444C/ NH_2Si (5/30/20/5)

用 5.73 g (30 meq) Des N100、37 g MEK、15 g $C_4F_9OCH_3$ 、兩滴 DBTDL、6.15 g (5 meq) HFPO- $C(O)NHCH_2CH_2OH$ (1229 當量分子量) 及 0.05 g BHT 裝填配備有攪拌棒之 500 ml 圓底燒瓶，且置放於攝氏 60 度之油浴中。1 小時後，添加 0.98 g (5 meq) $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ，接著在 10 分鐘內添加 4.46 g (20 meq, 494.3 當量)

SR444C。在以25%溶液狀態歷經5.75小時之總反應時間後，FTIR分析反應混合物不展示殘餘異氰酸酯。

製備FA-3，即HFPO-OH/N100/SR-444C (15/100/85)

用25.0 g (100莫耳百分比)(0.131 eq, 191 EW) Des N100、55.5 g (85莫耳百分比)(0.087 eq, 494.3 EW) Sartomer SR444C、11.5 mg (15莫耳百分比) MEHQ及126.77 g 甲基乙基酮(MEK)裝填配備有磁力攪拌棒之500 ml圓底燒瓶。將反應渦旋以溶解所有反應物，將燒瓶置放於攝氏60度之油浴中，且在乾燥空氣下裝配冷凝器。將兩滴二月桂酸二丁基錫添加至反應中。1小時後，經由加料漏斗，經約75分鐘將58.64 g (0.0436 eq, 1344 EW) $F(CF_3)CF_2O)_{6.85}CF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2OH$ 添加至反應中。反應由FTIR進行監測，且在約5小時之反應後，在 2273 cm^{-1} 下展示小的異氰酸酯吸收，但在7.5小時之反應後無異氰酸酯吸收。該材料係作為於MEK中之50%固體溶液來使用。

製備FA-4，即HFPO-二醇/N3300/SR-444C (5/30/20)

在氮氣下，用5.79 g Des N3300 (EW約193，約30毫當量NCO)、3.35 g HFPO-二醇(MW約1341，10 meq OH)、9.89 g SR-444C (EW約494.3，約20毫當量OH)、5滴二月桂酸二丁基錫觸媒及52 g MEK (約30%固體)裝填240 ml瓶子。密封瓶子後，用磁力攪拌棒使溶液在油浴中於攝氏70度下反應10小時。在室溫下靜置後，形成少量沈澱物。FTIR分析不展示未反應之-NCO信號。

FA-5，即 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 與 TMPTA 之大約 1:1 莫耳比加合物，係根據 US 7,101,618 之第 [0110] 段中所述之程序來製備。

製備 FC-6，即 $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2\text{)CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$

FA-6 係根據 2006 年 3 月 22 日申請之標題為 "PERFLUOROPOLYETHER URETHANE ADDITIVES HAVING (METH)ACRYL GROUPS AND HARD COATS" 之美國專利申請案第 11/277162 號中的第 25 號製備中所描述之程序，自 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 及 $\text{CH}_2=\text{CHC(O)Cl}$ 製備。 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 係根據美國專利公開案第 2005/0249956 號之第 6 號製備或第 [0066] 段來製備。

向配備有頂置式攪拌器之 250 ml 三頸圓底燒瓶中裝填 63.5 g (0.05 mol) $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 、9.56 g (0.946 mol) 三乙胺及 100 g 乙酸乙酯。在室溫下，使用壓力平衡滴液漏斗經 12 分鐘向燒瓶中添加 11.26 g (0.0945 mol) 丙烯醯氯，同時反應溫度自 25°C 上升至 40°C 之最大值。用 5 g 額外乙酸乙酯沖洗滴液漏斗，將其添加至反應中，隨後將反應置放於 40°C 之浴中，且使其另外反應 2 小時 10 分鐘之時間。接著依次用 65 g 2% 硫酸水溶液、65 g 2% 碳酸氫鈉水溶液及 65 g 水洗滌有機層，經無水硫酸鎂乾燥，過濾，用 16 mg 甲氧基氫醌 (MEHQ) 處理，且在 45°C 下在旋轉蒸發器上濃縮以產生 62.8 g 粗產物。接著，在 600

ml 矽膠 (SX0143U-3, 級別 62, 60-200 目, EM Science) 上, 使用 25:75 乙酸乙酯:庚烷作為溶離劑對 35 g 該物質進行層析。前兩種溶離份之體積為 250 ml, 剩餘溶離份之體積為 125 ml。將溶離份 4-10 組合, 將 8 mg MEHQ 添加至該等溶離份中, 在 55°C 下在旋轉蒸發器上將其濃縮以提供具有 58.5% 之計算 wt-% 氟之產物。

製備 FA-7, 即 $(\text{ArO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{-HFPO-C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{OAr}$

$(\text{ArO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{-HFPO-C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{OAr}$ 係根據 2006 年 3 月 22 日申請之美國專利申請案第 11/277162 號之第 26 號製備中所述之程序, 藉由與 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 反應, 接著與 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Cl}$ 反應, 由 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{-HFPO-C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 至 $(\text{HO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{-HFPO-C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 製備, 該專利之揭示內容以引用之方式併入本文。在自 $\text{HFPO-C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 製備 $\text{HFPO-C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OAr})\text{CH}_2\text{OAr}$ 中, 使用 $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{C-HFPO-C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 替代 $\text{HFPO-C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 來與 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 反應, 接著與 $\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$ 反應。

製備 FA-8, 即單官能性全氟聚醚甲基丙烯酸酯 $\text{HFPO-C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

該化合物係由類似於在 2002 年 5 月 24 日申請之標題為 "Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith" 之美國公開案第 2004/0077775 號中對合成 (HFPO)*k*-甲基丙烯酸

酸酯所述之程序的程序來製得，其中以 $x=6.8$ 、分子量為 1344 之 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2OH$ 替代 $x=10.5$ 之 $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2OH$ 。

製備 FA-9，即 MeFBSE-MDI-HEA(亦稱為 C4MH)

$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-CONHC_6H_5CH_2C_6H_5NHCO-OC_2H_4OCOCH=CH_2(MeFBSE-MDI-HEA)$ 係根據美國專利申請公開案第 2005/0143541 號之第 0104 段中所述之程序來製備。

C. 測試方法

測定接觸角之方法：

藉由在 IPA 中用手攪動，將塗層沖洗 1 分鐘，之後對其進行水及十六烷接觸角之量測。原樣使用試劑級十六烷"油"(Aldrich)及經由自 Millipore Corporation(Billerica, MA)獲得之過濾系統過濾之去離子水，在可以產品編號 VCA-2500XE 購自 AST Products(Billerica, MA)之視訊接觸角分析儀上進行量測。所報導之值為在液滴右側及左側上量測之至少三個液滴之量測平均值。對靜態接觸角量測而言，液滴體積為 5 μL ，且對前進及後退接觸角量測而言，液滴體積為 1-3 μL 。對十六烷而言，僅報導前進及後退接觸角，因為發現靜態值與前進值幾乎為相等的。

測定標記物排斥性之方法：

對本測試而言，使用 Sharpie 永久標記物、Vis-à-vis 永久頂置式突出筆(Vis-à-vis Permanent Overhead Project Pen)或 King Size 永久標記物(全部購自 Sanford, USA)中之一個

作為標記物。首先，用刀片切割所選標記物之尖端以提供寬而平坦之標記尖端。隨後，使用標記物及作為引導之直尺之邊緣，以每秒大約15 cm之速度在施加於PET基板上之樣本塗層上畫直線。觀察畫在塗層上之直線之外觀，且指定一個數以反映樣本塗層對標記物之排斥性程度。為1之指定數表示極好的排斥性，而為5之指定數表示不良排斥性。視所使用之標記物類型而定，結果報導為Sharpie測試、Vis-à-vis測試或King標記物測試。測定耐溶劑性之方法：對本測試而言，將1滴(直徑約1.25 cm)甲基乙基酮(MEK)或其他有機溶劑置放於施加於PET基板上之樣本塗層上，且在室溫下使其乾燥。然後，視覺上觀察樣本塗層之外觀且以指示不良溶劑排斥性之濁度(H)或指示良好溶劑排斥性之澄清度(C)來分級。此外，使用上述"用於標記物測試之方法"，當場重複sharpie測試，其中進行一滴MEK或有機溶劑之排斥性測試，且指定在1至5範圍內變化之標記物排斥性數。

鋼棉測試：

藉由使用能夠使緊固於記錄計(藉助於橡皮密封墊)之粗棉布或鋼棉在薄膜表面上振盪之機械裝置，在與塗層方向交叉成網之方向上測試固化薄膜之耐磨性。記錄計在10 cm寬之掃描寬度範圍內，以每秒3.5次擦拭之速率振盪，其中一次"擦拭"係定義為10 cm之單次行進。記錄計具有直徑1.25吋(3.2 cm)之平坦的圓柱形幾何形狀。該裝置配備有平臺，在該平臺上置放砝碼以增加由記錄計垂直於薄

膜表面所施加之力。粗棉布係以商標名 "Mil Spec CCC-c-440 Product # S12905" 自 Summers Optical, EMS Packaging (EMS Acquisition Corp., Hatsfield, Pennsylvania 之分公司) 獲得。將粗棉布摺疊成 12 層。鋼棉係以商標名 "#0000-Super-Fine" 自 Rhodes-American (Homax Products, Bellingham, Washington 之分公司) 獲得且以原樣使用。測試各實例之單個樣本，在測試報導期間將以公克計之重量施加於記錄計且使用擦拭數。無可見刮痕係作為 "NS" 報導於表中。

D. 製備硬塗層組合物及所得硬塗層

以通常如下表中所述之重量%比率來製備硬塗層組合物。使用繞線桿，控制太陽光之多層膜上之塗層處於約 4 微米之乾燥厚度。在攝氏 110 度之烘箱中將塗層乾燥約 1 至 2 分鐘，且隨後置放於連接於紫外 (UV) 光固化裝置之傳送帶上，且使用 Fusion 500 瓦特 H 燈泡 (500 W) 以 20 呎/分鐘 UV 固化。隨後使用上文所述之測試方法分析塗層。

1. 在 ATO 硬塗層組合物中作為添加劑之含有胺基甲酸酯之 HFPO 多丙烯酸酯

將 1~2% D-1173 (於 MEK 中之 10% 溶液) 添加至 30% ATO-1 奈米粒子硬塗層分散液中，用 MEK 稀釋。如上文所討論，製備氟-丙烯酸酯添加劑 FA-1、FA-2、FA-3 及 FA-4，用 MEK、EtOAc 或 MEK/混合溶劑將其稀釋成 30% 溶液，隨後以不同比率添加至 ATO 溶液中。用 10 號線桿將 30% 溶液塗佈於控制太陽光之多層膜上。在 110°C 烘箱中將所塗佈之薄膜乾燥約 2 分鐘，隨後在 N₂ 下用 H 燈泡以 20 呎/分鐘 UV 固

化。詳細塗層調配物及塗層品質記錄於表I中。對照-1為不具有任何氟-丙烯酸酯添加劑(0% FA)之純ATO-1調配物。對照-2為ATO-2與0.06% FA-1添加劑之調配物，且該調配物係使用擠壓模塗佈方法來塗佈，且使用Fusion H及D燈泡(以60%功率)以每分鐘50呎來固化，以獲得大約2.6微米厚之乾燥塗層。硬塗層塗佈方法之後，將壓敏性黏接劑(PSA)塗層施加於與硬塗層表面相反之表面，且使聚矽氧釋放襯墊與其層合。PSA塗層係以大約0.8 g/ft²之乾燥塗層重量來施加。

表 I

具有全氟聚醚添加劑之ATO硬塗層調配物

實例號	ATO	FA	FA%	塗層品質
對照-1	ATO-1	無	0	良好
對照-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

如上文所討論般量測標記物排斥性及接觸角，且來自表I之調配物之結果概括於表II中。

表 II

具有全氟聚醚添加劑時之標記物排斥性及接觸角數據

實例號	Sharpie 測試	King Size 測試	Vis-à- vis 測試	H ₂ O接觸角 前進/後退/靜態(°)	油接觸角 前進/後退/靜態(°)
對照-1	5	5	5	79/45/71	10/5/13
對照-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

自上述結果可見，對於易清潔效能而言，0.25~1%之FA-1在排斥性方面提供所需結果。

如上文所討論般執行耐溶劑性及相應sharpie標記物測試，且結果記錄於表III中。

表 III

在PET上具有全氟聚醚添加劑時之耐溶劑性

實例號	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
對照-1	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5
對照-2	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3

所有硬塗層均展示極好耐溶劑性，且用所選溶劑時未觀察到外觀改變，其表明塗層對用溶劑所產生之清潔調配物之清潔而言為耐受的。所有 sharpie 標記物排斥性亦在溶劑測試後保留。

本發明之至少一些實施例所展現之耐溶劑性、標記物排斥性及機械耐用性的該等改良可至少部分地歸因於自本發明之組合物形成之硬塗層中的交聯度。通常，該交聯度不能自非 UV 固化聚合方法得到。亦已表明，高水/油接觸角及良好耐溶劑性可幫助達成高標記物排斥性特徵。

如上文所討論般執行耐用性測試，且結果展示於下文表 IV 中。

表 IV
鋼棉測試結果及折射率量測*

實例號	鋼棉之前	鋼棉之後			
	油墨排斥性	油墨排斥性	塗層外觀	H ₂ O 接觸角 前進/後退/靜態	油接觸角 前進/後退/靜態
對照-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

*：以 1.25 吋記錄計、500 g 重量及 300 次摩擦進行之鋼棉測

試；**用30號線桿塗佈。

2.在ATO硬塗層組合物中作為添加劑之含有胺基甲酸酯之HFPO多丙烯酸酯

測試包括氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯添加劑之硬塗層組合物之水及十六烷接觸角。特定調配物及測試結果可見於下文表V、VI、VII及VIII中。

通常，在MEK中稀釋添加劑(FA-5、FA-6、FA-7及FA-8)以得到10 wt-%溶液。用卡必醇稀釋ATO以製造包括1 wt-% D-1173(光引發劑)之30%溶液。隨後以下文個別表中給出之比率將添加劑溶液與ATO溶液組合。隨後進行接觸角及標記物排斥性測試，且結果呈現於下文。

表 V

ATO硬塗層之(HFPO)_x-CONHC₃H₆NHCH₃/TMPTA添加劑
(FA-5)：

實 例 號	調配物 (重量比率)	塗層品質	H ₂ O			HD			標記物測試		
			前進	後退	靜態	前進	後退	靜態	King Vis	Vis a Vis	Sharpie
9	ATO/FA-5 (99.75/0.25) 平均值	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) 平均值	OK (小珠粒)	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) 平均值	有些 去濕的	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			

表 VI

ATO硬塗層之(HFPO)_x-CONHCH₂CH(OAr)CH₂OAr(FA-6)

添加劑：

實 例 號	調配物 (重量比率)	塗層品質	H ₂ O			HD			標記物測試		
			前進	後退	靜態	前進	後退	靜態	King	Vis a Vis	Sharpie
12	ATO/FA-6 (99.75/0.25)	OK	119	106	110	73	67	72	1	1	1
			115	105	110	69	65	72			
			117	104	112	73	64	72			
			平均值	117.0	105.0	110.7	71.7	65.3	72.0		
13	ATO/FA-6 (99.5/0.5)	OK	119	102	111	72	63	71	1	1	1
			118	103	113	72	63	71			
			119	102.5	112	72	63	71			
			平均值	119	102.5	112	72	63	71		
14	ATO/FA-6 (99.0/1.0)	良好	121	102	114	72	65	71	1	2	1
			117	100	112	72	65	72			
			120	102	113						
			平均值	119.3	101.3	113.0	72.0	65.0	71.5		

表 VII

ATO硬塗層之(ArO)CH₂CH(OAr)CH₂NHC(O)-HFPO-

C(O)NHCH₂CH(OAr)CH₂OAr(FA-7，10%於MEK中)添加劑：

實 例 號	調配物	塗層品質	H ₂ O			HD			標記物測試		
			前進	後退	靜態	前進	後退	靜態	King	Vis a Vis	Sharpie
15	ATO/FA-7 (99.75/0.25)	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			
			平均值	112.5	94.5	106.5	67.5	56	68.5		
16	ATO/FA-7 (99.5/0.5)	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			
			平均值	112	97.5	108.5	70	55.5	68		
17	ATO/FA-7 (99.0/1.0)	良好	114	96	107	71	60	69	1	1	1
			114	97	107	71	60	69			
			114	96.5	107	71	60	69			
			平均值	114	96.5	107	71	60	69		

表 VIII

ATO硬塗層之 $(\text{HFPO})_x\text{-CONHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)CMe=CH}_2$ (FA-8)

添加劑：

實 例 號	調配物 (重量比率)	塗層品質	H ₂ O			HD			標記物測試		
			前進	後退	靜態	前進	後退	靜態	King	Vis a Vis	Sharpie
18	ATO/FA-8 (99.75/0.25) 平均值	有些 去濕的	99	77	95	46	33	43	2	2	2
			99	77	95	48	35	45			
			99	77	95	47	34	44			
19	ATO/FA-8/ MeFBSEA (99.75/0.25/5)	OK	102	80	99	65	45	57	1	2	2
			100	78	97	65	44	58			
			101	79	98	65	44.5	57.5			
20	ATO/FA-8 (99.5/0.5) 平均值	良好	102	83	95	55	43	50	1	2	1
			103	81	93	55	42	51			
			103	82	94	55	42.5	50.5			
21	ATO/FA-8 (99.0/1.0) 平均值	良好	110	92	103	70	57	70	1	1	1
			111	92	105	69	58	68			
			111	92	104	70	57.5	69			

如表 V、VI、VII 及 VIII 中所見，所測試之所有氟-丙烯酸酯-非胺基甲酸酯添加劑產生具有所需性質之硬塗層，諸如對丙酮、甲苯、IPA、MIBK、EtOAc 及 DMF 之耐溶劑性及對鋼棉研磨測試之良好耐用性。

3. 作為用於 UV 可固化 ATO 硬塗層之添加劑之 MeFBSE-MDI-HEA(FA-9)：

將 ATO-1 奈米粒子硬塗層與 1% D-1173 光引發劑(於 MEK 中之 10% 溶液)組合，且隨後用 MEK 稀釋成 20% 溶液。添加氟-丙烯酸酯添加劑連同 0.015 重量%之矽氫化觸媒鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷複合物(CAS# 68478-92-2)，且隨後用庚烷稀釋成 10% 溶液。以不同重量比率(基於下文之表 V)來

調配 ATO/添加劑之約 20% 溶液，且用 10 號線桿塗佈於 PET 薄膜上。在 110°C 烘箱中將所塗佈之薄膜乾燥約 5 分鐘，隨後在 N₂ 下用 H 燈泡 (100% 功率) 以每分鐘 20 呎來 UV 固化。詳細塗層調配物、塗層品質記錄於表 IX 中。標記物排斥性、接觸角數據及耐溶劑性結果概括於表 X 及 XI 中。

表 IX

具有 MeFBSE-MDI-HEA(FA-9) 添加劑之 ATO 硬塗層調配物

實例號	ATO-1 (30%溶液)	FA-9 (30%溶液)	塗層品質
22	99.0%	1.0%	良好
23	98.0%	2.0%	良好
24	95.0%	5.0%	良好

表 X

具有全氟聚醚添加劑時之標記物排斥性及接觸角數據*

實例號	Sharpie 測試	King Size 測試	Vis- à-vis 測試	H ₂ O 接觸角 前進/後退/靜態(°)	油接觸角 前進/後退/靜態(°)
22	5	5	5	未量測	未量測
23	1	1	1	118/100/107	75/69/72
24	1	1	1	118/87/115	70/55/66

表 XI

在 PET 上具有全氟聚醚添加劑時之耐溶劑性

實例號	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

4. 控制太陽光之物品之性質

經由共擠壓方法在連續平坦薄膜生產線上製得含有約446層之多層膜。該多層聚合物膜係自coPEN及PETG(可購自Eastman Chemicals)製得。使coPEN與90% PEN及10% PET起始單體聚合。使用給料頭(feedblock)方法(諸如美國專利3,801,429所述之彼方法)經由擠出物產生在層與層之間具有大致線性層厚度梯度之約223個光學層。

用擠壓機以約132 lb/hr之速率將coPEN傳遞至給料頭，且以約160 lb/hr傳遞PETG。一部分PETG係在具有約32 lb/hr總流量之擠出物的各側上用作保護性邊界層(PBL)。隨後使材料流通過具有約1.25之倍增器設計比之不對稱兩倍倍增器。倍增器概念及功能描述於美國專利5,094,788及5,094,793中。倍增器比率係定義為在主要管道中產生之層之平均層厚度除以在次要管道中之層之平均層厚度。該倍增器比率經選擇以便提供由兩組、每組223個層產生之兩個反射帶的小重疊。每組223個層具有由給料頭產生之大致層厚度分布，其中總厚度比例因子由倍增器及薄膜擠出速率決定。在倍增器之後，以約72 lbs/小時(總)添加自第三擠壓機進料之表層。隨後，使材料流通過薄膜模且到達水冷式轉盤澆注機上。

將PETG熔融方法設備維持在約500°F下，將coPEN(光學層及表層)熔融方法設備維持在約525°F下，且將給料頭、倍增器、表層熔融流及模維持在約525°F下。

本實例之用以製造薄膜之給料頭經設計以在等溫條件下

得到最厚層與最薄層之比率為1.3:1之線性層厚度分布。如US 6,827,886(以引用之方式併入本文)中所述，用軸桿加熱器分布校正該層分布之誤差。轉盤澆注機速度經調節以用於精確控制最終薄膜厚度且因此精確控制最終能帶邊緣位置。

轉盤澆注機上之入口水溫為約7°C。使用高壓釘紮系統將擠出物釘紮於轉盤澆注機中。釘紮線為約0.17 mm厚且施加約6.5 kV之電壓。由操作者手動地將釘紮線定位，距離接觸轉盤澆注機之點處之網狀物約3至5 mm，以獲得澆注網狀物之平滑外觀。用習知連續長度定向器(LO)及拉幅設備連續定向澆注網狀物。在約270°F下，將網狀物長度定向至約3.8之拉伸比。在拉幅機中在約15秒內將薄膜預熱至約255°F，且在270°F下橫向拉伸至約3.5之拉伸比。在約460°F之溫度下，在拉幅機烘箱中將薄膜熱定形約30秒。成品薄膜具有約0.0035吋之最終厚度。

隨後用上文表I中提及之"對照-2"調配物塗佈如上文所製備之多層膜，乾燥且如上所述固化。使用Lambda 19分光光度計(Perkin Elmer, Boston MA)量測物品之光學透射及反射光譜。隨後將光譜輸入可購自Lawrence Berkeley National Laboratories之Optics4及Windows 5.2程式中，以用於分析窗玻璃系統之熱性質及光學性質。程式可自<http://windows.lbl.gov/software/>下載。

太陽熱增益係數("SHGC")為允許通過窗戶(直接透射及吸收與隨後向內釋放)之入射太陽輻射之分數。SHGC係表

示為在0與1之間的數值。窗戶之SHGC愈低，其透射之太陽熱就愈少。表XII展示物品之太陽光效能。

表 XII

具有來自"對照-2"調配物之硬塗層之物品的太陽光效能

可見光透射率 (%)	太陽熱增益係數 (SHGC)	濁度 (%)	總太陽光 透射率 (%)	總太陽光 反射率 (%)	總太陽光 吸收率 (%)
71	0.51	1	41	24	35

本發明不應視為限於上文所述之特定實例，而是應理解為涵蓋如附加申請專利範圍中完全陳述之本發明之所有態樣。本發明可適用之各種修改、等效方法以及許多結構將由熟習本發明所涉及之技術者在回顧本說明書之後容易地瞭解。

【圖式簡單說明】

圖1為多層膜之透視圖；

圖2示意性地說明控制太陽光之多層膜物品之實施例；及

圖3示意性地說明控制太陽光之多層膜物品之另一實施例。

雖然本發明可具有各種修改及替代形式，但已經由實例在圖式中展示本發明之細節且將對其進行詳細描述。然而，應瞭解，不意欲將本發明限定於所描述之特定實施例。相反，意欲涵蓋屬於本發明之精神及範疇內之所有修改、等效及替代形式。

【主要元件符號說明】

20	多層光學薄膜
22、24	個別層
100、200	薄膜
110、210	紅外光反射多層膜
120	紅外光吸收硬塗層
130、230	黏接層
140	釋放層/基板
150、250	第二硬塗層
220	硬塗層
240	釋放層/光學基板
260	中間聚合層
270	中間黏接層

十、申請專利範圍：

1. 一種物品，其包含：

紅外光反射多層膜，其具有第一聚合物類型與第二聚合物類型之交替層，其該等交替層中之至少一者為雙折射性的且經定向；及

安置於該多層膜上之硬塗層，其中該硬塗層包含以下混合物之反應產物，該混合物包含：

介於0.5至5.0重量%之至少一種可固化可交聯之包含含氟部分之化合物；

至少一種可固化可交聯之非氟化化合物；

紅外光吸收材料；及

聚合引發劑，

其中該紅外光吸收材料包含分散在該硬塗層中之紅外光吸收奈米粒子，其中該等奈米粒子包含氧化銻錫、氧化銻錫或其組合，且其中該硬塗層具有大於70度之水之靜態接觸角，及大於50度之十六烷之靜態接觸角。

2. 如請求項1之物品，其另外包含一安置於該多層膜上之壓敏性黏接層，該壓敏性黏接層係安置於該多層膜上與該硬塗層相反之表面上。

3. 如請求項2之物品，其另外包含一安置於該壓敏性黏接層上之釋放襯墊，該壓敏性黏接層係安置在該釋放襯墊與該多層膜層之間。

4. 如請求項1之物品，其另外包含一耐撕裂性多層膜，其具有一剛性聚酯或共聚酯與延性的以癸二酸為主之共聚

酯的交替層。

5. 如請求項1之物品，其中該硬塗層具有大於90度之水之靜態接觸角。
6. 如請求項1之物品，其中該硬塗層具有大於100度之水之靜態接觸角。
7. 如請求項1之物品，其中該硬塗層具有大於60度之十六烷之靜態接觸角。
8. 如請求項1之物品，其中該紅外吸收材料為金屬氧化物奈米粒子。
9. 一種物品，其包含：

一紅外光反射多層膜，其具有一第一聚合物類型與一第二聚合物類型之交替層；及

一安置於該多層膜上之硬塗層，其中該硬塗層包含包括以下各物之混合物之反應產物：

至少一種可固化可交聯之含有氟-丙烯酸酯之化合物；

至少一種可固化可交聯之非氟化化合物；

紅外光吸收奈米粒子；及

聚合引發劑。

10. 如請求項9之物品，其中該氟部分為氟烷基部分或全氟聚醚部分。
11. 如請求項9之物品，其中該氟部分為

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 R_{fc} 獨立地表示具有1至6個碳原子之氟化伸烷基，各 x 獨立地

表示大於或等於2之整數， C_dF_{2d} 可為直鏈或支鏈，且其中d為1至8之整數；或

b) C_dF_{2d+1} ，其中d為1至8；或

c) $CF_3CF_2CF_2CHFCH_2-$ ； $CF_3CHFO(CF_2)_3-$ ； $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ； $CF_3CF_2CF_2OCHFCH_2-$ ； $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$ ； $H(CF_2CF_2)_3-$ ；或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ 。

12. 如請求項9之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為：



其中 R_i 為多異氰酸酯之殘基；

X為O、S或NR，其中R為H或具有1至4個碳原子之低碳烷基；

R_f 為由包含式 $F(R_{fc}O)_xC_dF_{2d}-$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分

其中各 R_{fc} 獨立地表示具有1至6個碳原子之氟化伸烷基；

x獨立地表示大於或等於2之整數；

C_dF_{2d} 可為直鏈或支鏈，且d為1至8之整數；

Q獨立地為具有至少2之價數之連接基團；

A為丙烯酸酯官能基 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 為甲基、H或F，且X係如上文所定義；

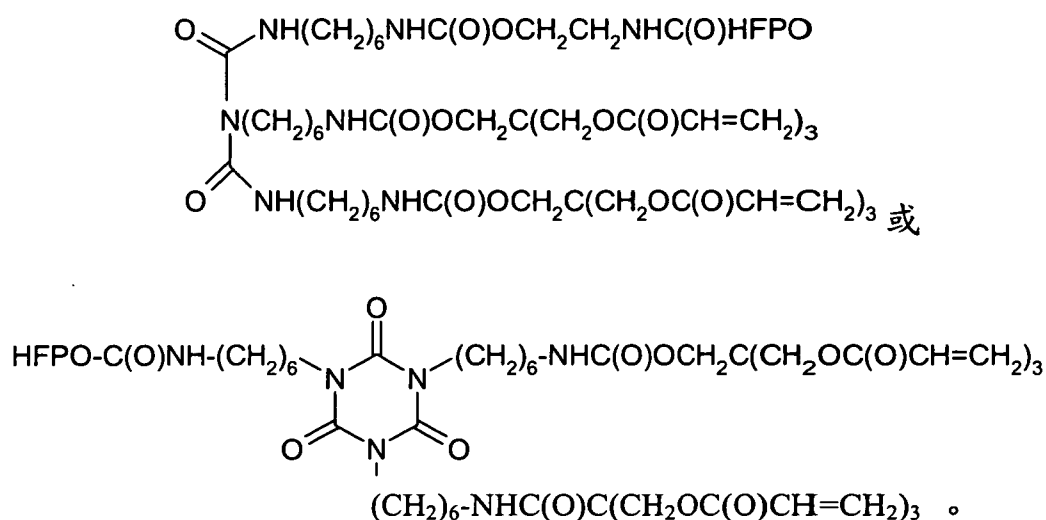
m為至少1；

n為至少1；且

a 為 1 至 6，

其限制條件為 $m + n$ 為 2 至 10，且其中由該等下標 m 及 n 所指稱之各單元係連接於 R_i 單元。

13. 如請求項 12 之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為



14. 如請求項 9 之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為



其中 R_{f2} 為由包含式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分或由包含式 $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之二價全氟聚醚部分，

其中各 R_{fc} 獨立地表示具有 1 至 6 個碳原子之氟化伸烷基；

x 獨立地表示大於或等於 2 之整數；

$C_d F_{2d}$ 可為直鏈或支鏈，且 d 為 1 至 8 之整數；

Q 獨立地為具有至少 2 之價數之連接基團；

X 為 O、S 或 NR，其中 R 為 H 或具有 1 至 4 個碳原子之低碳烷基；

R^2 為具有 1 至 4 個碳原子之低碳烷基或 H 或 F；

a 為 1 至 6；且

g 為 1 或 2。

15. 如請求項 14 之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為
 $\text{HFPO-C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、
 $\text{HFPO-C(O)NHC(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}_2$
 、 $\text{HFPO-[C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{]}_2$
 、 $\text{HFPO-[C(O)NHC(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}_2\text{]}_2$ 、 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH[OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{]CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}$ 、
 $\text{HFPO-C(O)NHC(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)C(O)OC}_2\text{H}_4\text{NHC(O)OC}_2\text{H}_4\text{NHC(O)-}$
 $\text{HFPO-C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、
 $\text{HFPO-C(O)NH(C}_2\text{H}_4\text{N(C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC(O)-HFPO}$ 或其組合。

16. 如請求項 9 之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為

$$\begin{array}{c} (\text{NHC(O)XQG})_o \\ | \end{array}$$



其中 R_i 為多異氰酸酯之殘基；

X 為 O、S 或 NR，其中 R 為 H 或具有 1 至 4 個碳原子之低碳烷基；

R_f 為由包含式 $\text{F(R}_{fc}\text{O)}_x\text{C}_d\text{F}_{2d}$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分，

其中各 R_{fc} 獨立地表示具有 1 至 6 個碳原子之氟化伸烷

基；

x獨立地表示大於或等於2之整數；且

d為1至8之整數；

Q獨立地為價數至少2之連接基團；

A為丙烯醯基官能基 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 為甲基、H或F；

G為烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、經取代烷基/芳基；

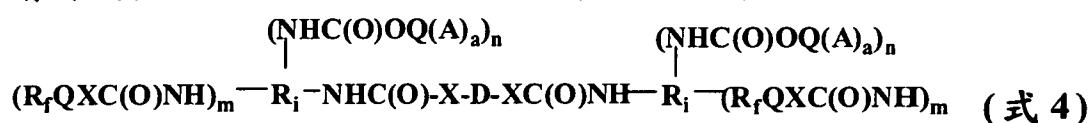
m為至少1；

n為至少1；

o為至少1；且

a為2至6。

17. 如請求項9之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為



其中 R_i 為多異氰酸酯之殘基；

X為O、S或NR，其中R為H或具有1至4個碳原子之低碳烷基；

R_f 為由包含式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分，

其中各 R_{fc} 獨立地表示具有1至6個碳原子之氟化伸烷基；

x獨立地表示大於或等於2之整數；

$C_d F_{2d}$ 可為直鏈或支鏈，且d為1至8之整數；

Q獨立地為價數至少2之連接基團；

A為丙烯醯基官能基 $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ ，其中 R^2 為甲基、H或F；

m為至少1；

n為至少1；

a為1至6；且

D為二價或含有殘基 $D(XH)_q$ 之 q 價異氰酸酯反應性基團，其中 q 為2至6。

18. 如請求項9之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為：



其中 R_{f2} 為由包含式 $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之單價全氟聚醚部分，或由包含式 $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d}$ 之基團組成之二價全氟聚醚基團，

其中各 R_{fc} 獨立地表示具有1至6個碳原子之氟化伸烷基；

x 獨立地表示大於或等於2之整數；

$C_d F_{2d}$ 可為直鏈或支鏈，且 d 為1至8之整數；

W為鍵聯基團；且

R_A 為自由基反應性基團；

a 為1至6，且

g 為1或2。

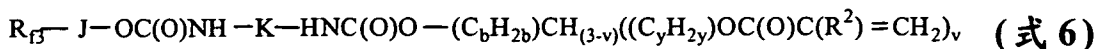
19. 如請求項18之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為



$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2]_{1\sim 2}$ 、 HFPO-
 $[\text{C(O)NH-(CH}_2)_6\text{OC(O)CH=CH}]_{1\sim 2}$ 、 HFPO-[C(O)NHC
 $(\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2)_3]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)N(CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)}$
 $\text{CH=CH}_2)_2]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{N(C(O)CH=CH}_2)$
 $\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHC(CH}_2\text{OC(O)CH}$
 $=\text{CH}_2)_2\text{H}]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHC(CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2)_2$
 $\text{CH}_3]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHC(CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_{1\sim 2}$
、 $\text{HFPO-[C(O)NHCH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2)\text{CH}_2\text{OC(O)}$
 $\text{CH=CH}_2]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}$
 $=\text{CH}_2)_2]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)OCH}_2\text{C(CH}_2\text{OC(O)CH=}$
 $\text{CH}_2)_3]_{1\sim 2}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC(O)OCH}_2\text{CH(OC(O)HFPO)}$
 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OCH}_2\text{CH(OC(O)HFPO)CH}_2\text{OCOCH=}$
 CH_2 、 $\text{HFPO-CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2)\text{CH}_2\text{OC(O)CH}$
 $=\text{CH}_2$ 、 $\text{HFPO-[CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2)\text{CH}_2\text{OC(O)CH}$
 $=\text{CH}_2]_2$ 、 $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH(OC(O)CH=CH}_2)$
 $\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 、 $(\text{ArO})\text{CH}_2\text{CH(OAr)CH}_2\text{NHC(O)-}$
 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH(OAr)CH}_2\text{OAr}$ 、 HFPO-C(O)N(H)
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC(O)OCH}_2\text{CF}_2\text{O}$
 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{O})_{x2}\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 、 HFPO-[C(O)
 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{SH}]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHCH}_2\text{CH=}$
 $\text{CH}_2]_{1\sim 2}$ 、 $\text{HFPO-[C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH=CH}_2]_{1\sim 2}$ 、 HFPO-
 $\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 、 $\text{HFPO-CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 、
 $\text{HFPO-CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{HFPO-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$
 $(\text{O)CH=CH}_2$ 或其組合，其中 $x1$ 及 $x2$ 獨立地具有 0 至 50、1

至 50、3 至 30、3 至 15 或 3 至 10 之平均值；x1 與 x2 之總和具有 1 至 50 或 4 至 40 之平均值。

20. 如請求項 9 之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為：



其中， R_{f3} 為 C_dF_{2d+1} ，其中 d 為 1 至 8，或 $CF_3CF_2CF_2CHFCH_2-$ 、 $CF_3CHFO(CF_2)_3-$ 、 $(CF_3)_2NCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCHFCH_2-$ 、 $n-C_3F_7OCF(CF_3)-$ 、 $H(CF_2CF_2)_3-$ 或 $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$ ；

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

其中 R 為 H 或具有 1 至 4 個碳原子之烷基；

h 為 2 至 8；

j 為 1 至 5；

K 為具有未分枝對稱伸烷基、伸芳基或伸芳烷基之二異氰酸酯之殘基；

b 為 1 至 30；

y 為 1 至 5；

v 為 1 至 3；且

R^2 為 H 、 CH_3 或 F 。

21. 如請求項 20 之物品，其中該含有氟-丙烯酸酯之化合物為

$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-$
 $OC_2H_4OC(O)CH=CH_2(MeFBSE-MDI-HEA)$ 、 $C_4F_9SO_2N$
 $(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CMe=$
 $CH_2(MeFBSE-HDI-HEMA)$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)$
 $NH(CH_2)_6NHC(O)-OC_4H_8OC(O)CH=CH_2(MeFBSE-HDI-$
 $BA)$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4O-C(O)NH(CH_2)_6NHC(O)-$
 $OC_{12}H_{24}OC(O)CH=CH_2(MeFBSE-HDI-DDA)$ 、 CF_3CH_2O-
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(CF_3CH_2OH-MDI-HEA)$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2O-C(O)$
 $NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(C_4F_9CH_2CH_2OH-MDI-HEA)$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2O-$
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(C_6F_{13}CH_2CH_2OH-MDI-HEA)$ 、 $C_3F_7CHF CF_2CH_2O-$
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(C_3F_7CHF CF_2CH_2OH-MDI-HEA)$ 、 $CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-$
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(CF_3CHFO(CF_2)_3CH_2O-MDI-HEA)$ 、 $C_3F_7OCHF CF_2CH_2O-$
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(C_3F_7OCHF CF_2CH_2OH-MDI-HEA)$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CH_2O-$
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OC_2H_4OC(O)CH=CH_2$
 $(C_3F_7OCF(CF_3)CH_2OH-MDI-HEA)$ 、 $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4O-$
 $C(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHC(O)-OCH_2C(CH_2OC(O)CH=$
 $CH_2)_3(MeFBSE-MDI-(SR-444C))$ 或其組合。

22. 如請求項9之物品，其另外包含一安置於該多層膜上之

壓敏性黏接層，該壓敏性黏接層係安置於該多層膜上與該硬塗層相反之表面上。

23. 如請求項22之物品，其另外包含一安置於該壓敏性黏接層上之釋放襯墊，該壓敏性黏接層係安置在該釋放襯墊與該多層膜層之間。

24. 如請求項9之物品，其另外包含一耐撕裂性聚合薄膜。

25. 一種用於阻斷來自一紅外光源之紅外光的控制光之物品，其包含：

一紅外光反射多層膜，其具有一第一聚合物類型與一第二聚合物類型之交替層；

一安置於該多層膜上之硬塗層，其中該硬塗層包含包括以下各物之混合物之反應產物：

可固化可交聯之含有氟-丙烯酸酯之化合物；

可固化可交聯之非氟化有機化合物；

紅外光吸收奈米粒子；及

聚合引發劑；及

一鄰近於該紅外光反射多層膜安置之基板。

26. 如請求項25之控制光之物品，其另外包含一安置於該紅外光反射多層膜與該玻璃基板之間的壓敏性黏接層。

27. 如請求項25之控制光之物品，其另外包含一耐撕裂性聚合薄膜。

28. 如請求項25之控制光之物品，其中該硬塗層具有在1至20微米範圍內之厚度。

十一、圖式：

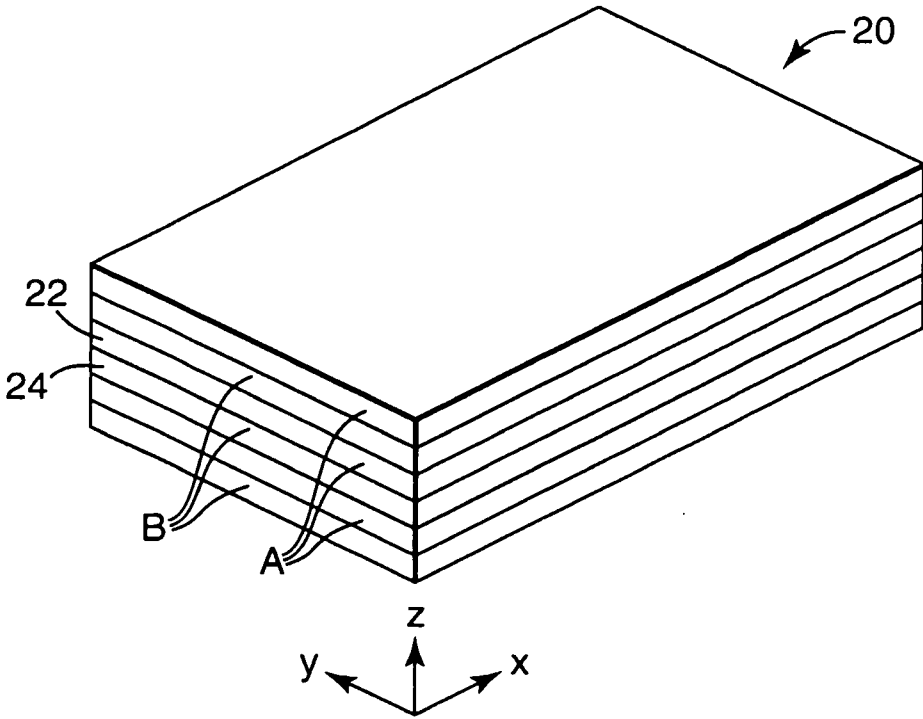


圖1

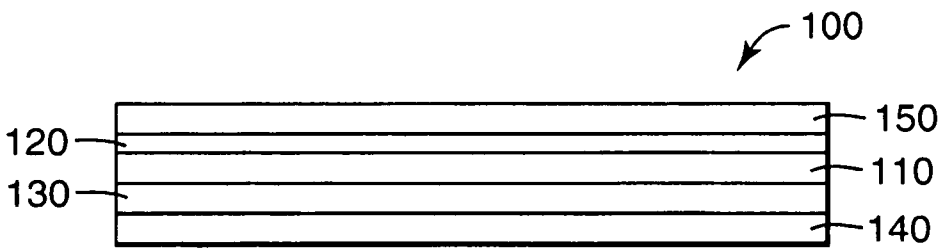


圖2

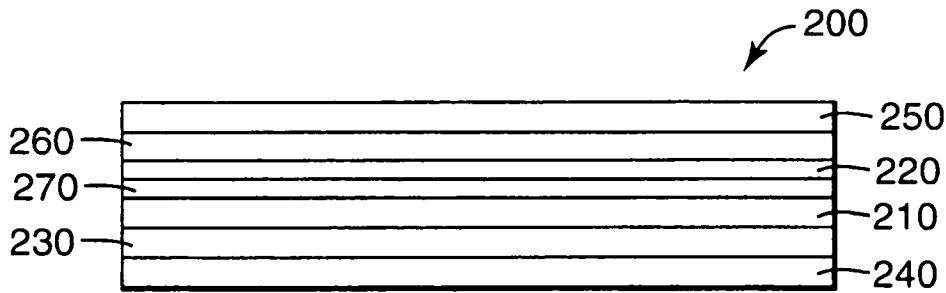


圖3