



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103917367 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201280054456. 5

代理人 邹雪梅 李炳爱

(22) 申请日 2012. 11. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 27/06 (2006. 01)

13/293184 2011. 11. 10 US

B32B 15/08 (2006. 01)

B32B 5/22 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 15/20 (2006. 01)

2014. 05. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/064547 2012. 11. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/071184 EN 2013. 05. 16

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 N. S. 布拉布斯 E. 胡伊布施

陶月飞 L. 维茨泽克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

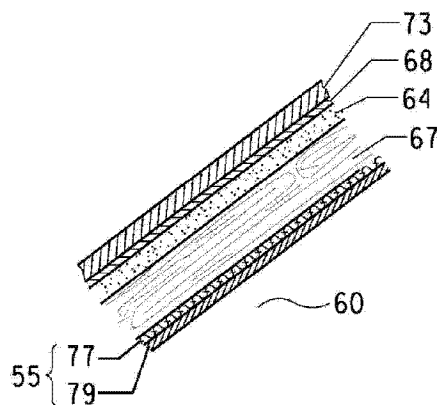
权利要求书2页 说明书23页 附图10页

(54) 发明名称

具有烯烃涂层的金属化纤维复合材料片材

(57) 摘要

本发明提供了复合材料片材,所述复合材料片材包含基材和在其外表面上的多层涂层,所述涂层包含金属层和由前驱物形成的外聚合物层,所述前驱物包含可聚合组合物,所述可聚合组合物包含烯基团和可湿固化的基团如异氰酸酯基团或硅烷基团。聚合物层的功能包括保护金属层免受腐蚀。复合材料片材的制备方法包括沉积前驱物并使其暴露于束辐射和水分两者,所述束辐射和水分分别促进聚合和在前驱物不同位点处的固化。即使基材的部分在几何上屏蔽入射的束辐射,但是异氰酸酯或硅烷官能团易于进行水分促进的偶联也促进了前驱物的基本上完全转化和固化。



1. 复合材料片材, 包含:
具有第一外表面和相对的第二外表面的基材 ; 和
在所述基材的第一外表面上的多层涂层, 所述多层涂层包含:
覆盖所述基材的第一外表面的金属层 ; 和
外聚合物层, 其覆盖所述金属层并包含三维网络, 所述三维网络包含多个具有结构—A—R—B—的键, 其中 A 为可聚合连接至另外烯烃基团的烯烃基团, B 为交联至另外硅烷或异氰酸酯基团的硅烷或异氰酸酯基团, 并且 R 为二价基团, 所述二价基团包含 C1-C20 亚烷基或芳基中的至少一个, 其各自任选地被选自 O、N、P 和 S 的成员取代, 并且其中所述亚烷基能够为直链的、支化的或环状的。
2. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述基材包括选自以下的非织造片材: 闪纺从丝片材、纺粘非织造片材、纺粘-熔喷非织造片材、纺粘-熔喷-纺粘非织造片材、以及层合体, 所述层合体包括粘结到湿气可透过的膜层的非织造片材或稀松布。
3. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述基材包括织造片材, 所述织造片材包含织造纤维或带材。
4. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述基材为湿气可透过的。
5. 根据权利要求 4 所述的复合材料片材, 其中所述复合材料片材的湿气透过率为不具有金属和外聚合物涂层的基材的湿气透过率的至少约 80%。
6. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述外聚合物涂层包含不超过约 10 重量%的可提取的未固化前驱物。
7. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述外聚合物涂层基本上完全固化。
8. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述外聚合物涂层具有在约 0.1 μm 至 5 μm 范围内的厚度。
9. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述外聚合物涂层具有在约 10 μm 至 100 μm 范围内的厚度。
10. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述金属层基本上由铝、金、银、锌、锡、铅、镍、钛、铜或它们的混合物或合金中的一种组成。
11. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述金属层基本上由铝组成。
12. 根据权利要求 1 所述的复合材料片材, 其中所述金属层的比辐射率为最多约 0.2。
13. 墙壁系统, 包括权利要求 1 所述的复合材料片材。
14. 顶系统, 包括权利要求 1 所述的复合材料片材。
15. 复合材料片材, 包含:
具有第一外表面和相对的第二外表面的基材 ; 和
在所述基材的第一外表面上的多层涂层, 所述多层涂层包含:
覆盖所述基材的第一外表面的金属层 ; 和
覆盖所述金属层并通过固化前驱物而形成的外聚合物涂层, 所述前驱物包含双官能组合物, 所述双官能组合物包含烯烃基团和可湿固化的基团。
16. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材, 其中所述烯烃基团是可自由基聚合的。
17. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材, 其中所述前驱物还包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组合物。

18. 根据权利要求 15 所述的金属化复合材料片材,其中所述前驱物包含约 0.1 重量%至约 75 重量%的双官能组合物。

19. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材,其中所述可湿固化的基团为可湿固化的异氰酸酯基团。

20. 根据权利要求 19 所述的复合材料片材,其中所述前驱物包含以下中的至少一种:(甲基)丙烯酸 2-异氰基乙酯、甲基丙烯酰异氰酸酯、异氰酸烯丙基酯或包含羟基官能烯烃和多异氰酸酯的反应产物的单体。

21. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材,其中所述可湿固化的基团为可湿固化的硅烷基团。

22. 根据权利要求 21 所述的复合材料片材,其中所述前驱物包含以下中的至少一种:包含可湿固化的硅烷基团的(甲基)丙烯酰氧基烷基硅烷;包含可湿固化的硅烷基团的乙烯基硅烷、烯丙基硅烷或更高级烯基硅烷;或通过使羟基官能烯烃与包含可湿固化的硅烷基团的异氰基烷基硅烷反应获得的单体,或它们的二聚体、三聚体或更高级低聚物,

所述可湿固化的硅烷基团为以下中的一种:单官能烷氧基硅烷、双官能烷氧基硅烷或三官能烷氧基硅烷、苯氧基硅烷、酰氧基(乙酰氧基)硅烷、氨基硅烷、卤代硅烷、酰氨基硅烷、咪唑硅烷、氨基甲酸酯硅烷、酮亚胺硅烷或咪唑烷酮硅烷。

23. 根据权利要求 22 所述的复合材料片材,其中所述双官能组合物包含(甲基)丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷或(甲基)丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷中的至少一种。

24. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材,其中所述基材为湿气可透过的。

25. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材,其中所述金属层基本上由铝组成。

26. 根据权利要求 15 所述的复合材料片材,其中所述金属层的比辐射率为最多约 0.2。

具有烯烃涂层的金属化纤维复合材料片材

技术领域

[0001] 本发明涉及进行烯烃聚合的方法,并且更具体地涉及具有烯烃涂层的金属化纤维复合材料片材和制备所述复合材料片材的方法,其使用来自电子束或紫外线源的辐射与暴露于水分的组合以实现烯烃聚合和聚烯烃涂层的交联。

背景技术

[0002] 许多常用单体的聚合和聚合物交联可通过暴露于光子或带电粒子形式的辐射来引发。据信由任一种辐射沉积在单体中的能量致使自由基形成,这继而可引发聚合和交联。本文所用的术语“束辐射”统指能够引发或换句话说讲促进单体聚合或任何其它聚合物前驱物交联的任何形式的带电粒子束或光子照射。

[0003] 束辐射广泛用于工业实践中以促进单体聚合或其它聚合物涂料前驱物的固化。束辐射通常衍生自辐射源,并易于使其本身适用于在线连续工艺,如指定用于制备包含聚合物涂层的无限长度的薄片材料的那些工艺。例如,此类材料的制备可包括以下步骤:将涂料前驱物施涂到前进式纤维网上,然后使涂覆的纤维网暴露于合适的辐射源。理想的是,粒子或光子的能量必须足以渗透所需的涂层厚度并沉积足够的能量以产生自由基。通常,采用高能电子(常常称为“电子束辐射”)或紫外线(UV)范围内的光子。暴露于合适强度的辐射的相对短的持续时间一般就足够了,而不过度增加基材的温度。能够产生前述形式中任一种的辐射的源是本领域已知的。

[0004] 然而,就其本质而言,束辐射仅对引发排成一线的前驱物材料的固化有效。也就是说,带电粒子或光子的束通常从辐射源发出并沿直线路径从所述辐射源传播。可仅对于被定位以便拦截定向束的材料引发固化。尽管原理上电子束可通过静电或磁力进行偏转,但是实际上可由实际电磁结构实现的偏转程度是相对有限的。可通过光学结构诸如类似于与可见光一起使用的那些的透镜、反光镜和光栅将紫外光引导到一定范围内。然而,紫外光学器件通常比其可见光谱相对应部件更难以构造和维持。

[0005] 因此,使用这些形式的束辐射来使涂覆简单的平面基材结构的聚合物前驱物聚合并固化是简单的。然而,因为屏蔽的问题,涂覆脱离严格平面性的结构的前驱物的束引发固化是较不令人满意的。更具体地,不位于束源同一直线上的基材区域本质上不接收任何辐射,并因此可以认为是被屏蔽的。即使束具有相对高发散度并可从不是点源或换句话说讲扩散的源发射(诸如线或其它延伸的源),也仍然存在视线的基本限制。因此,在屏蔽区域中的聚合和交联反应不能由束辐射引发。

[0006] 在一些情况下,即使涂层中的小部分前驱物不能固化也是令人高度不快的。即使以相对较小的量,许多常用于涂层的未固化单体(值得注意的是丙烯酸酯)也已知是具有毒性的,散发出令人不快的气味,并赋予表面不可取的粘著性和粉尘拾取。片材表面上发粘单体的存在使得其难以由供料辊展开材料。因此,导致涂层基本上完全固化以减轻这些不利后果的技术仍然非常受欢迎。

[0007] 就任何非平面制品涂层的基于束的固化而言,原理上均产生屏蔽的问题。解

决固化丙烯酸酯涂层中的屏蔽问题的方法已由 Studer 等人,在 Progress in Organic Coatings(2005),53(2),126-133;Progress in Organic Coatings(2005),53(2),134-146,以及 Progress in Organic Coatings(2005),54(3),230-239 中提出。这些公开提出光引发聚合与用热引发自由基聚合进行交联的组合,所述组合通过在涂料前驱物材料中包含光引发剂如酰基膦氧化物和合适的氧化还原热引发剂如硝酸铈(IV) 铵 $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ 两者而成为可能。认为此类双固化法对于汽车色漆和透明涂料施涂而言是可行的。就在物体诸如汽车车身或其部分上的涂层而言,其形状本身致使紫外线照射至少在物体的一部分中是不均匀的,即使不完全被屏蔽。然而,由 Studer 参考文献提出的双固化法需要加热基材。在一些给出的例子中,指定了约 140℃ 的温度。许多聚合物基材不能承受此类温度。虽然一些固化将在较低的温度下发生,但是然后交联反应的动力学将要求不切实际的长保持时间。因此,就很多基材材料而言,涉及热固化的方法甚至不是可行的选择。

[0008] 与其中大部分有效面积被表面的固有形貌屏蔽的大致平面但是纤维材料的涂层相关的屏蔽问题是尤其令人烦恼的。涂料前驱物材料的施涂,尤其是如果通过气相法进行,则不可避免地致使一些前驱物材料沉积在由限定表面层的纤维网络产生的空隙中。这些空隙在基材的整体表面下方,但是仍然在其紧邻处。它们能够容易地与周围大气环境连通。以不同入射角引导束辐射冲击纤维片材料仅部分地减轻屏蔽,因为表面纹理的固有形貌决定了一些纤维的下侧没有向外暴露。

[0009] 在房屋建筑业中用作用于包裹墙壁和顶的湿气可透过片材的平面纤维片材料提供了可产生屏蔽问题的例子,因为这些材料的一些形式包括必须通过交联固化的表面聚合物涂层。

[0010] 与本申请共同拥有的授予 Bletsos 等人的美国公布专利申请 US2008/0187740 (“‘740 公布”) 公开了通过用至少一个金属层涂覆湿气可透过的基材的至少一侧并在与基材相对的金属层的一侧上涂覆至少一个薄聚合物涂层来形成金属化湿气可透过的复合材料片材。所述涂层可使用气相沉积技术在一定条件下真空形成,所述条件基本上涂覆基材而不显著降低其湿气透过性。认为所述复合材料片材具有高湿气透过性和良好的热阻隔性能。复合材料片材还可选择成提供对液态水入侵的高阻隔(由高流体静压头揭示),这是构造最终应用如房屋包裹物和顶内衬的另一个重要特性。认为此类复合材料片材提供适用于现有或新型构造中的薄的强效可透气热阻隔层。

[0011] 虽然具有这些进步,但是仍然需要具有改善的产品,其中可有效地制备涂覆的纤维材料但是在其整个生命周期中保持其期望的物理和结构性能。

发明内容

[0012] 在一个方面,本发明提供了复合材料片材,其包含:

[0013] 具有第一外表面和相对的第二外表面的基材;和

[0014] 在基材的第一外表面上的多层涂层,所述多层涂层包含:

[0015] 覆盖基材的第一外表面的金属层;以及

[0016] 覆盖金属层并包括三维网络的外聚合物层,所述三维网络包含多个具有结构—A—R—B—的键,其中 A 为可聚合连接至另外烯基团的烯基团, B 为交联至另外硅烷或

异氰酸酯基团的硅烷或异氰酸酯基团,并且 R 为二价基团,所述二价基团包含 C1-C20 亚烷基或芳基中的至少一个,其各自任选地被选自 O、N、P 和 S 的成员取代,并且其中所述亚烷基可以为直链的、支化的或环状的。

[0017] 另一方面提供了复合材料片材,其包含:

[0018] 具有第一外表面和相对的第二外表面的基材;和

[0019] 在基材的第一外表面上的多层涂层,所述多层涂层包含:

[0020] 覆盖基材的第一外表面的金属层;和

[0021] 覆盖金属层并通过固化前驱物而形成的外聚合物涂层,所述前驱物包含双官能组合物,所述双官能组合物包含烯烃基团和可湿固化的基团。

[0022] 另外,提供了用于制造复合材料片材的方法,其包括:

[0023] 提供具有第一外表面和相对的第二外表面的基材;

[0024] 将所述基材的第一外表面金属化以在其上形成金属层;

[0025] 在所述金属层上沉积外聚合物涂层的前驱物以形成前驱物膜,所述前驱物包含双官能组合物,所述双官能组合物包含烯烃基团和可湿固化的基团;以及

[0026] 处理所述前驱物以形成外聚合物涂层,所述处理包括:

[0027] 在前驱物中产生自由基以引发其至少一部分的聚合;以及

[0028] 使前驱物膜暴露于水蒸气。

[0029] 通常,用于前驱物中的烯烃基团是可自由基聚合的并且可湿固化的基团为硅烷或异氰酸酯基团。在各种实施例中,产生自由基通过暴露于束辐射或等离子体放电中的至少一种来完成。

[0030] 另一个方面提供了制造复合材料片材的方法,其包括:

[0031] 提供具有第一外表面和相对的第二外表面的基材;

[0032] 将所述基材的第一外表面金属化以在其上形成金属层;

[0033] 在所述金属层上沉积外聚合物涂层的前驱物以形成前驱物膜,所述前驱物能够固化以形成三维网络结构,所述三维网络结构包含多个具有结构—A—R—B—的键,其中 A 为可聚合连接至另外烯烃基团的烯烃基团, B 为交联至另外硅烷或异氰酸酯基团的硅烷或异氰酸酯基团,并且 R 为二价基团,所述二价基团包含 C1-C20 亚烷基或芳基中的至少一个,其各自任选地被选自 O、N、P 和 S 的成员取代,并且其中所述亚烷基可以为直链的、支化的或环状的;以及

[0034] 处理所述前驱物以形成外聚合物涂层,所述处理包括:

[0035] 在所述前驱物中产生自由基以引发其至少一部分的聚合;以及

[0036] 使所述前驱物膜暴露于水蒸气。

[0037] 其它方面提供了包含前述复合材料片材的墙壁系统和顶系统。

附图说明

[0038] 当参考本发明的以下具体实施方式和附图时,本发明将被更充分理解,并且其它优点将变得显而易见,其中:

[0039] 图 1 是用于涂覆基材材料的现有技术设备的示意图;

[0040] 图 2A-2D 是现有技术从丝基材材料处于正在形成多层涂层的连续阶段时的示意

性剖面图；

[0041] 图 3A-3H 示出可用于本发明片材和方法的代表性聚合物前驱物；

[0042] 图 4 和 5 是示出交联双官能单体的不同方面的反应的示意图；

[0043] 图 6 是示出单体与表面金属原子共价键合的反应的示意图；

[0044] 图 7 是其中将本发明的复合材料片材用作房屋包裹物的墙壁系统的透视示意图；

[0045] 图 8A-8C 是包括本发明复合材料片材的框架房屋建筑中顶系统的剖面示意图，并且图 8 是示出将复合材料片材安装在建筑物阁楼的楼板搁栅上的剖面示意图；并且

[0046] 图 9 是在等离子体放电的存在下，用于将涂层沉积在移动的纤维网基材上的设备的示意图。

具体实施方式

[0047] 如本文所用，术语“非织造片材”是指单独股线（例如纤维、长丝或细线）的结构，所述股线以无规方式定位以形成不含可确认图案的平面材料，其与针织或者编织的织物形成对比。非织造片材的示例性形式包括通常被称为非织造织物、非织造纤维网和非织造层的材料。术语“纤维”用于本文以包括短纤维以及连续长丝。非织造片材的例子包括熔喷纤维网、纺粘非织造纤维网、闪蒸纺丝纤维网、包括粗梳纤维网和气流法纤维网的短纱基纤维网、射流喷网、以及包括一种以上的非织造纤维网的复合材料片材。

[0048] 术语“织造片材”用于本文是指通过编织交叉的经线和纬线图案形成的片结构。

[0049] 术语“织物”用于本文是指织造和非织造制品，其包括形成薄的大体为平面且柔性的结构的互连纤维、长丝、或细线的网络。

[0050] 术语“纺粘纤维”用于本文是指通过将熔融热塑性聚合物材料由喷丝头的多个细小的、通常为圆形的毛细管挤出为纤维而被熔纺的纤维，随后通过拉伸并随后淬灭纤维而迅速减小挤出纤维的直径。

[0051] 术语“熔喷纤维”用于本文是指通过熔喷而被熔纺的纤维，所述熔喷包括通过多个毛细管将可熔融加工的聚合物作为熔融流挤出到高速气体（例如空气）流中。

[0052] 术语“纺粘-熔喷-纺粘非织造片材”（“SMS”）用于本文是指包括夹在两纺粘层之间并与之粘结的熔喷纤维网的多层复合材料片材。可将附加的纺粘层和/或熔喷层掺入在复合材料片材中，例如纺粘-熔喷-熔喷-纺粘纤维网（“SMMS”）等。

[0053] 术语“丛丝”用于本文以表征多个细的、带状、无规长度薄膜-原纤元件的三维整体网络或纤维网，并且具有小于约 $4\mu\text{m}$ 的平均薄膜厚度以及小于约 $25\mu\text{m}$ 的中值原纤宽度。在丛丝结构中，膜-原纤元件一般与该结构的纵向轴线共延对齐，并且它们以不规则的间隔在该结构的遍及长度、宽度和厚度的多个位置中间歇联合和分离以形成连续的三维网络。丛丝膜-原纤元件的非织造纤维网在本文称作“闪纺丛丝片”。

[0054] 如本文所用，术语“带材”是指平坦的股线，例如由膜狭条形成的平坦的股线。

[0055] 如本文所用，术语“金属”包括金属合金以及单独的金属。

[0056] 术语“墙壁系统”用于本文是指房屋建筑中的墙壁。墙壁系统通常包括内衬和外皮层，以及内衬与外皮层中间的其它墙壁元件。中间元件可以包括支撑框架元件如垂直的木制或金属钉、至少一个空气空间、绝缘材料、一个或多个任选的防潮层、和湿气可透过的片材如本文提供的复合材料片材。

[0057] 术语“顶系统”用于本文是指房屋建筑中的顶。顶系统通常包括支撑顶框架元件如倾斜的木椽、外部顶材料、以及其它顶元件。顶系统可分成暖顶系统和冷顶系统。在冷顶系统中,其它顶元件可包括至少一个任选的防潮层、至少一个空气空间(其可以为阁楼空气空间)、在支撑顶框架元件和外部顶材料中间的元件如板条或固体包板、湿气可透过的片材如本发明复合材料片材、以及安装在阁楼空间的地板平面处且高于内天花板平面的绝缘材料。在暖顶系统中,除了对冷顶系统所列的那些之外,其它顶元件还可包括阁楼天花板和高于阁楼天花板(而不是在阁楼空间的楼板平面处)安装的绝缘材料。取决于具体的顶元件,其它顶元件可位于支撑顶框架元件和外部顶材料中间或附接到支撑顶框架元件面向阁楼空间的那一侧,或安装在相邻的顶框架元件之间等。

[0058] 本发明的一个方面提供了金属化复合材料片材,其中基材覆盖有金属层和外保护性聚合物涂层。在一个实施例中,以基本上保留基材渗透性的方式将金属化和聚合物层施涂到水分可渗透基材的表面上。基材可以为其中一侧或两侧包含多孔外表面如纤维表面或多孔膜的片材层。在一个实施例中,使用物理气相沉积技术如蒸发形成聚合物和金属层。通常,聚合物材料衍生自单体前驱物,所述单体前驱物首先以蒸气形式沉积,随后聚合并固化以形成最终材料。这些技术将前驱物材料沉积在基材的暴露的向外的表面上,但是此外,一定量的材料还通常渗透在表面结构内,并且透过外表面并沉积到限定空隙或孔(例如,由纤维的互连网络形成)的内表面上。

[0059] 在一个实施例中,控制沉积方法和材料使得孔和空隙不显著桥联、覆盖或填充,使得复合结构保持期望的湿气透过性水平。例如,在形成全涂层并完全处理之后,可保留未涂覆基材的渗透率的至少80%。在一些实施例中,保留未涂覆渗透率的至少90%、或95%、或98%。还可控制被递送的涂层材料使得基材内部结构中纤维的表面保持基本上未涂覆。就一些最终应用而言,可能不需要高水分渗透性,使得一些具体实施不需要涂覆之后的高渗透性的特征保留,并因此可能允许较厚的涂层。

[0060] 在其它具体实施中,聚合物前驱物通过允许施涂具有所需厚度的足够均匀涂层的任何方法来施涂。非限制地,此类方法可采用刷、垫、滚筒、喷涂或雾涂、浸涂、或浇涂、辊涂或幕涂等。还可使用某些印刷方法,包括但不限于柔性版印刷。在这些具体实施中的一些中,在此类沉积后基本上维持基材的蒸气渗透性。

[0061] 本发明的金属化片材有利地用于包括墙壁系统和顶系统的应用中。在可用于这些情况的实施例中,片材的水分渗透性允许水蒸气逸出,所述水蒸气否则将被捕获在墙壁或顶腔体中。此类水蒸气可以多种方式产生,包括正常家庭活动诸如洗澡、淋浴和烹饪,或来自建筑物居住者作为新陈代谢产物的蒸发的汗液或呼气。在建筑物腔体中冷凝的水蒸气,尤其是在寒冷的季节,可致使结构构件的腐朽或其它损坏。另一方面,本发明片材的渗透性通常不足以高至允许大量空气或水渗透。

[0062] 正面金属化有利地赋予基础片材料绝缘价值。在墙壁或顶表面掺入金属化材料改善了建筑物的能量效率,所述改善例如通过致使在炎热的夏季反射入射的太阳能辐射以及在寒冷的冬季减少由结构辐射的热量。就这两种功能而言,金属化层的效果可通过其比辐射率来量化,所述比辐射率是由表面辐射的每单位面积能量与由绝对黑体在相同温度下辐射的单位面积能量的比率。因此,黑体具有的比辐射率为一,并且理想反射体具有的比辐射率为零。比辐射率越低,适用于两个季节的隔热性能越好,即,在夏季改善入射辐射的反射

并在冬季减少热辐射的发射。然而,已发现现有产品中金属化层的效果受到劣化,如反映在据信是由金属表面的腐蚀形成的增加的比辐射率方面。

[0063] 如上所述,‘740 公布提供了制造从丝片材的方法,有机和金属层在真空下涂覆于其上。该方法可使用示意性地示出在本专利申请图 1 中 10 处的设备来实现,其是 ‘740 公布的图 1 的再现。

[0064] 设备 10 包括真空室 12,其连接至真空泵 14,允许将所述室抽真空至所需的压力。湿气可透过的从丝片 20 由退绕辊 18 供应至冷却的转鼓 16 上,所述转鼓经由导向辊 24 以箭头“A”所示的方向旋转。片材形成基材,所述基材通过多个沉积操作台,此后通过导向辊 26 将其从转鼓的表面取下并作为涂覆的复合材料片材由卷取辊 22 获取。可将鼓 16 冷却至认为被选成有利于指定的具体前驱物冷凝以形成有机涂层的温度。由 ‘740 公布所述的真空相容的单体、低聚物、低分子量聚合物以及它们的组合适于制备有机涂层。在从辊 18 退绕之后,基材穿过任选的等离子处理单元 36,其中使片材的表面暴露于由低频 RF、高频 RF、DC 或 AC 激发的等离子体放电。

[0065] 根据 ‘740 公开,可在沉积金属层之前在基材上形成中间有机层,例如通过将有机前驱物从蒸发器 28 沉积在基材上,可通过超声喷雾器 42 从贮存器 40 向所述蒸发器供应液体前驱物。认为借助于加热器,液体瞬时气化,即,闪蒸,以便使沉积在基材上之前的热聚合或降解的机会最小化。

[0066] 蒸发的前驱物在基材片材的表面上冷凝并形成液膜层,认为所述液膜层在冷凝到片材上之后,使用辐射固化装置 30 迅速固化。认为合适的辐射固化装置包括电子束和紫外线辐射源,其通过引起冷凝层的聚合或交联使单体或其它前驱物膜层固化。如果使用电子束枪,则电子的能量应足以使涂层在其整个厚度范围内聚合。就在室温下固化的低聚物或低分子量聚合物而言,认为可能不需要固化。‘740 公布认为可用的单体包括由美国专利 6,083,628 和国际专利公布 W098/18852 公开的丙烯酸酯。

[0067] 沉积中间有机层之后,使 ‘740 方法中涂覆的基材通过金属化体系 32,其中金属层沉积在有机层上。当使用电阻性金属蒸发体系时,金属化体系连续地设有来自线材进料 44 的金属源。

[0068] 在金属化步骤之后,使用蒸发器 128、前驱物贮存器 140、超声喷雾器 142 和辐射固化装置 130,以如上所述用于中间聚合物层的类似方法来沉积外有机涂层。

[0069] 认为涂层的厚度受闪蒸器的线速度和蒸气通量控制。随着膜厚度增加,必须调节电子束的能量以便电子穿透涂层并实现有效聚合。

[0070] 然而,本发明人已经发现由 ‘740 公布提供的前述方法的实际应用受到其有效制备获得所有期望的功能特性的复合涂层片材产品的能力的限制。理想的是,产品在涂敷处理之后基本上保留其所有孔隙率,并且它的金属化层保持高反射性,从而保持无限期的绝缘性。此外,期望很少或不留有未聚合的有机涂层。

[0071] 具体地,由 ‘740 公布提供的片材例示了使用束辐射以实现使沉积在纤维基材上的聚合物层固化的难度,因为由此类基材的三维形貌特征固有地导致屏蔽问题。

[0072] 已知铝(常用于金属化的金属)的不经充分保护的表面层可能经历与环境水分的持续反应,形成可几乎立即形成的原生氧化物之外的氧化物或氢氧化物。此类反应通常导致不可取的反射率降低和比辐射率增大。较厚的聚合物层将更好地保护铝,但是将加剧不

完全固化的问题和涂覆片材的渗透性减小的可能性,因为开放网络中更多的孔将趋于变成被填充的。已发现可减轻孔隙率减少的技术容易使涂层的均匀性下降,使得实际上将不完全实现金属层的预期保护性有益效果。在一些情况下,已发现必须施涂常规的涂层并使其在多个层中固化以提供对金属化给予充分保护的最终厚度,同时甚至获得最低容忍程度的固化级分。

[0073] 现有技术制备方法(如图1所述)所遇到的困难可参考图2A-2D可视化,其示意性地示出使用此方法在其制备的各个阶段中的产品。通过涂覆薄铝层52将从丝基材如常规的**TYVEK**[®]片材50(图2A)在真空中金属化,所述薄铝层通过从堆积铝源(图2B)中蒸发提供。然后将合适的前驱物如丙烯酸酯单体蒸发并沉积到铝金属化片材上作为涂层54,所述涂层可以为约0.5至1 μm 厚。

[0074] 如图2C中示意性地指出,**TYVEK**[®]片材的丛丝性质的打开的三维多孔结构特征包括空隙56,其中不可避免地渗透入沉积前驱物中的一些。

[0075] 然后将沉积前驱物固化以向**TYVEK**[®]片材的铝化层提供所需的保护性表面涂层。在一些具体实施中,使用电子束固化是指使聚合物前驱物暴露于引发单体聚合和涂层的聚合物交联的电子束辐射以形成外保护性聚合物涂层(表面层)58(图2D)。通过控制铝和前驱物沉积的工艺参数,通常可维持裸**TYVEK**[®]片材50的孔隙率,这是指沉积后片材的孔隙率通常为起始片材孔隙率的至少约80%。通过对比,一些前述涂层,如通过柔性版印刷方法以液体形式沉积的聚氨酯涂层使渗透性减少了50%或更多。

[0076] 然而,已发现前述方法通常导致丙烯酸酯单体等常规用于形成保护性聚合物涂层58的前驱物的不完全固化。虽然通过本发明方法固化的涂层58的级分可以是大量的,但是可能甚至包含大量沉积的前驱物,发现实际上一些可测量部分仍然未固化。如图2D中显而易见,未固化部分可包含表面58内的区域60,但是更重要的是还包含几何形状上屏蔽入射电子束的空隙56内的区域62。存在即使适量未转化的丙烯酸酯单体也是不可取的。

[0077] 前述方法的障碍通过使用特定聚合物前驱物材料和根据本发明提供的改善的固化方法两者来解决。如本文所用,术语“前驱物”应理解成是指适于制备本发明复合材料片材材料的聚合物涂层的物质。此类物质包括单体、低聚物或低分子量(MW)聚合物、以及它们的组合。前驱物可包含一种或多种化学组分。在一个实施例中,前驱物材料是真空相容的但具有足够高的蒸气压以在蒸发器中迅速蒸发而不经历热降解或聚合反应,并且同时不具有过高的蒸气压以至于破坏整个真空系统。蒸发的容易性取决于以下因素,所述因素包括分子量以及单体、低聚物或聚合物之间的分子间力,连同涂层室中的环境压力。已发现可用于本发明的真空相容单体、低聚物及低分子量聚合物可具有至多大约1200的重均分子量。

[0078] 在一个实施例中,前述固化过程通过使沉积前驱物暴露于束辐射与暴露于水分源的组合来增强。如果前驱物层包含具有使其适于自由基和水分引发的聚合或交联的官能团的可聚合组合物,则此类双模式固化方法是尤其有效的。在本说明书和附加的权利要求书中,术语“双官能组合物”应理解成是指提供可作为前驱物组合物的部分或全部掺入的这两种官能团的物质。目前据信,自由基官能团使得束辐射通过自由基机制引起固化,然而作为另外一种选择水分敏感性官能团有利于固化通过暴露于水蒸气而驱动。前一前驱物的官能团允许固化即使是在纤维或不规则形状的基材的屏蔽区域中也能发生,所述屏蔽区域换句话说将难以或不可能暴露于束辐射。任选地,所述前驱物还包括光引发剂,如果使用

紫外线辐射引发固化,则所述光引发剂是尤其有益的。一种此类光引发剂为 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮,其作为 DAROCUR1173 由 Ciba Specialty Chemicals Inc. (Basel, Switzerland) 市售,但是也可使用本领域已知的其它光引发剂。

[0079] 暴露于束辐射和水分可同时完成或独立地完成。在一个实施例中,束辐射足以致使前驱物的主要级分固化,同时后续的水分暴露促进至少大部分残余的未固化前驱物,尤其是位于屏蔽束辐射的纤维空隙部分内的级分固化。

[0080] 在各种实施例中,复合材料片材的外聚合物层包含三维网络结构,所述三维网络结构包含多个具有结构—A—R—B—的键,其中 A 为可聚合连接至另外烯烃基团的烯烃基团, B 为交联至另外硅烷或异氰酸酯基团的硅烷或异氰酸酯基团,并且 R 为二价基团,所述二价基团包含 C1-C20 亚烷基或芳基中的至少一个,其各自任选地被选自 O、N、P 和 S 的成员取代,并且其中所述亚烷基可以为直链的、支化的或环状的。硅烷或异氰酸酯基团与其它硅烷或异氰酸酯基团的交联通常由与水的反应引起。任何提供具有前述结构的外聚合物层的技术均可用于制造本发明复合材料片材。

[0081] 在各种实施例中,前驱物包含可聚合组合物,所述可聚合组合物包括可自由基聚合的烯烃基团和可湿固化的异氰酸酯基团或可湿固化的硅烷基团中的至少一种。相应的烯烃和异氰酸酯或硅烷基团提供具有允许通过不同机制聚合和固化的双官能团的可聚合组合物。上文讨论的—A—R—B—结构可例如通过使包含该类型的双官能组合物的前驱物固化来形成。双官能组合物优选为此类型的单体、二聚物、或三聚物。当然,提供可湿固化性的其它基团可代替前述硅烷或异氰酸酯基团。

[0082] 具有可自由基聚合的烯烃基团和可湿固化的异氰酸酯基团的双官能单体的代表性例子包括但不限于,可商购获得的甲基丙烯酸 2-异氰基乙酯、异氰酸甲基丙烯酰酯、异氰酸烯丙酯、以及通过使羟基官能烯烃例如(甲基)丙烯酸羟乙酯与多异氰酸酯例如二异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯、异佛乐酮二异氰酸酯)反应而获得的单体。据信异氰酸酯基团与水分的相互作用致使异氰酸酯转化成胺,然后所述胺与另外异氰酸酯交联以形成脲交联。

[0083] 具有可自由基聚合的烯烃基团和可湿固化的硅烷基团的双官能单体的代表性例子包括但不限于:(i)(甲基)丙烯酰氧基烷基硅烷,(ii)乙烯基硅烷、烯丙基硅烷或更高级链烯基硅烷,以及(iii)通过使羟基官能烯烃与异氰基烷基硅烷(例如(甲基)丙烯酸羟乙酯与异氰基丙基三烷氧基硅烷)反应获得的单体,其中单体中的每一个包含可湿固化的硅烷基,所述硅烷基为下列之一:单官能烷氧基硅烷、双官能烷氧基硅烷或三官能烷氧基硅烷、苯氧基硅烷、酰氧基(乙酰氧基)硅烷、氨基硅烷、卤代硅烷、酰氨基硅烷、咪唑硅烷、氨基甲酸酯硅烷、酮亚胺硅烷或噁唑烷酮硅烷。特别有用的例子包括但不限于(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基烷基二烷氧基硅烷、以及(甲基)丙烯酰氧基烷基一烷氧基硅烷,例如(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、和(甲基)丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷。还可使用前述硅烷中任一种的二聚物、三聚物、或更高级低聚物。

[0084] 前述材料中的一些在结构上示于图 3 中,包括丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(APTMS,图 3A)、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS,图 3B)、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(MPTES,图 3C)、甲基丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷(MPTiPS,图 3D)、丙烯酰

氧基丙基三乙氧基硅烷（图 3E）、甲基丙烯酰氧基十一烷基三乙氧基硅烷（图 3F）、丙烯酰氧基十一烷基三乙氧基硅烷（图 3G）、以及前述物质的低分子量低聚物，如（1, 1, 3, 3- 四甲氧基二硅氧烷 -1, 3- 二基）双（丙烷 -3, 1- 二基）二丙烯酸酯（图 3H），前述有机硅氧烷的其它二聚物、三聚物和更高级低聚物也是有用的。据信水分与前述材料的硅烷基的相互作用引起硅氧烷交联的形成，如代表性地示于图 4 中。

[0085] 具有提供所需双官能团的可自由基聚合的烯烃和可湿固化的基团的其它单体或低级低聚物也可用于本发明方法和由此产生的涂覆的片材。在一个实施例中，前驱物中基本上所有的可聚合材料均可由此类双官能材料提供。作为另外一种选择，前驱物可包括一种或多种附加的可聚合或可固化组分，包括但不限于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、硅烷和异氰酸酯组合物。在各种实施例中，涂层可使用包含约 0.1 重量%至约 75 重量%的双官能组合物与其它可聚合或可固化组分的组合的前驱物来制备。

[0086] 在本公开的一些实施例中，涂覆的片材使用提供各种有益效果的双官能前驱物来制造。取决于特别是被涂覆的基材、所包含的双官能前驱物量、以及实现固化的方式，这些有益效果可包括但不限于增强以下性能中的任一种或多种：粘附性、阻隔性能、交联密度、以及转化分数。例如，使用包含低至约 0.1 至 1 重量%的双官能组合物的前驱物制备的涂层可示出改善的粘附性。交联密度的改善，其从而改善阻隔性能，通常需要一定程度地更多的双官能组合物，例如至少约 5 重量%、至少约 10 重量%、或至少约 20 重量%的双官能组合物，然而据信转化分数的显著改善要求至少约 30 重量%、至少约 50 重量%或至少约 75 重量%的双官能组合物。

[0087] 适于与本发明前驱物中的前述双官能组合物混合的材料可包括但不限于各种共聚单体，诸如可自由基固化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。它们可包括但不限于丙烯酸多元醇酯、酸性丙烯酸酯、氨基丙烯酸酯和丙烯酸醚酯、以及具有其它官能团的丙烯酸酯，所述其它官能团包括羟基、羧基或磺酸官能团。还可用于一些实施例的是脂族、脂环族和芳族低聚物或聚合物或氟化丙烯酸酯低聚物或聚合物。合适的前驱物成分包括由授予 Shaw 等人的公布的专利申请 US2004/0241454、授予 Bletsos 等人的 US2006/0078700、以及授予 Bletsos 等人的 US2006/0040091 所公开的材料，所有专利文献全文均以引用方式并入本文。

[0088] 实施例，尤其是前驱物使用闪蒸施涂的那些，可包括适量的二丙烯酸酯和 / 或三丙烯酸酯以促进交联。为了获得期望的蒸发和冷凝特性以及粘附性，并在聚合期间控制沉积膜的收缩，可使用适合的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共混物。理想的是，用于闪蒸工艺的分子具有足够的热稳定性，所以在将它们沉积在基材上之前，可使其蒸发而不分解且不聚合，但是然后在暴露于束辐射时可容易地交联。三丙烯酸酯趋于是反应性的并可在蒸发温度下聚合。增加前驱物的平均分子量通常需要更高的蒸发温度，但是有利于在未冷冻的基材上冷凝。此外，通常发现通过使用具有比反应性基团更高分子量的材料减少了固化时的收缩。有利地配制使用多组分前驱物的实施例使得成分具有相容的蒸发和冷凝特性以确保前驱物能够沉积和冷凝而不具有可测量的分馏。

[0089] 在一个实施例中，就待真空蒸发沉积的材料而言，用于前驱物的单体的平均分子量 (MW) 可以在 200 至 1200 的范围内。发现使用此类范围平衡了以下期望的特性：前驱物在适当温度下蒸发、前驱物在未冷冻的基材上冷凝、以及不造成基材过度变形的可接受的

收缩。然而,用于本发明复合材料片材的前驱物可包括具有任何与沉积期望组合物的均匀涂层相容的分子量的成分。一些具有较高分子量的氟化单体因为它们略低的反应性也可以被使用,因为它们的挥发性等同于那些较低分子量非氟化的丙烯酸酯。

[0090] 一般来讲,期望用于本发明前驱物的至少大部分的丙烯酸酯单体为多官能丙烯酸酯,以改善单体转化率和交联。优选地,丙烯酸酯包含至少 70% 多官能丙烯酸酯如二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。

[0091] 在各种实施例中,组合物中可包含多种单丙烯酸酯、二丙烯酸酯、三丙烯酸酯和四丙烯酸酯中的任一种。在一个实施例中,前驱物包含己二醇二丙烯酸酯 (HDDA, MW 为约 226) 和 / 或三丙二醇二丙烯酸酯 (TRPGDA, MW 为约 300)。其它丙烯酸酯有时可组合使用,诸如: 单丙烯酸酯,丙烯酸月桂酯 (MW240) 或由 Radcure of Atlanta, Ga. 制成的环氧丙烯酸酯 RDX80095; 二丙烯酸酯,二乙二醇二丙烯酸酯 (MW214)、新戊二醇二丙烯酸酯 (MW212)、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯 (MW328)、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯 (MW302) 和双酚 A 环氧二丙烯酸酯; 以及三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (MW296)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (MW428)、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Mw470) 以及季戊四醇三丙烯酸酯 (MW298)。单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯 (三乙二醇二甲基丙烯酸酯 (MW286) 和 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯 (MW254)) 也可以是可用的,但是可能固化太慢而不可用于一些高速涂覆操作。

[0092] 发现丙烯酸酯涂层和基材片材之间的成膜特性和粘附性可通过使用包含一定量高分子量组分的前驱物来增强。在实施过程中,非常高分子量低聚物通常与低分子量单体混合。低聚物通常具有大于 1000 的分子量,并且常常大至 10,000 或甚至更大。单体用作稀释剂以降低涂层粘度,并提供增加的连接基团数以提高所得涂层的固化速度、硬度和耐溶剂性。通常发现通过蒸发直接施涂这些高分子量物质不可行。然而,通过将高分子量成分和低分子量成分混合,能够获得令人满意且有效的闪蒸、冷凝和固化。

[0093] 当使用高分子量丙烯酸酯和低分子量丙烯酸酯的共混物时,优选共混物的重均分子量在 200 至 1200 的范围内。已发现此类前驱物提供雾化和蒸发、冷凝和收缩特性之间所期望的平衡。

[0094] 在某些实施例中,将前驱物配制成在 25°C 下具有在约 0.1 至 100Pa 范围内的蒸气压。蒸气压太低要求能够蒸发足够的材料从而以适当的涂覆速度在片材基材上形成涂层的无法接受的高操作温度。高温可继而导致单体的热分解或过早聚合。如果蒸气压太高,则就实用且有效的涂覆操作而言,单体在基材上形成膜的冷凝和转换效率可能太低,除非基材的表面被冷却。

[0095] 可在前驱物中包含少量其它物质以有利于沉积和加工。非限制地,这些物质包括活化剂、敏化剂、光引发剂等。还可包括染料、颜料、填料、紫外稳定剂以及抗氧化剂等材料。

[0096] 用于本发明方法的实施例中的固化必须承受暴露于束辐射和水分两者,这可同时或顺序完成。束辐射可包含从本领域已知的合适的源发射并被引导冲击聚合物前驱物的带电粒子或光子。在各种可能的实施例中,束辐射可由高能电子或紫外线光子提供。

[0097] 用于本发明方法的丙烯酸酯硅烷单体的聚合和交联的可能反应路径由图 4 和 5 示意性地示出,其示出示例性丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷单体 200 的聚合的两个方面。图 4 示出已在其丙烯酸酯官能端基处共聚的两个单体分子的相应硅烷官能端基 202 与其它丙

烯酸酯 204 的交联。水分子的存在允许从分子的各相应硅原子置换甲氧基,并形成反应性硅醇基,然后与另外甲氧基硅烷或硅醇基缩合,导致通过居间氧连接相应硅的共价键从而形成硅氧烷键,其中两个甲醇分子作为反应产物。在其它端基 204 处,通过照射引发的丙烯酸酯双键的反应允许经由自由基聚合机制与其它丙烯酸酯单体键合。

[0098] 图 5 示出固化的相关方面,其中单体分子的硅烷端基通过相同机制交联,但是未聚合单体之一保留可用于后续交联的未反应丙烯酸酯官能端基 206。

[0099] 在一些实施例中,据信由涂层材料提供的保护通过涂层材料和表面金属之间的物理和化学相互作用来进一步增强。例如,据信可在硅烷和表面铝原子之间形成共价键,如由图 6 中的反应示意性地指示,其中键合到铝原子的表面羟基被除去并通过取代甲氧基的居间氧原子被硅烷原子与铝之间的共价键取代,并且形成游离的甲醇分子。作为另外一种选择,中间体硅醇基可与铝或氧化铝直接反应。据信硅烷-铝键足够坚韧以通过防止后续氧化来保护铝表面。可通过束辐射引发的相同硅烷单体在其它端基处的自由基聚合,也示出在图 6 中。

[0100] 在本发明的另外的方面,已令人惊奇地发现保护金属化层所需的聚合物涂层的厚度可通过掺入本发明硅烷单体来减小。例如,甚至在低得多的厚度下,由甚至适量硅烷单体取代常规丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的前驱物形成的聚合物层也提供能够与之相比的对金属化的保护水平。据信该减小由上文所述的铝-硅键的功效产生。减小涂层厚度具有改善单体转化率和由初始束辐射引发的固化的程度的协同效应,所述初始束辐射能够更容易地穿透整个涂层厚度。较小的涂层厚度也改善了生产效率并减少了必须使用的涂层材料量和在涂层沉积期间在前驱物载体中释放的挥发性有机材料量。

[0101] 为了生产效率,本发明固化方法可以在线连续方法进行,其中纤维基材材料以不定长度的纤维网形式提供,所述纤维网先后前进过其中片材经第一等离子处理的操作台,并且然后先后沉积铝金属化层和聚合物前驱物层,其中片材最终输送通过电子束区。在施涂聚合物前驱物层之后,任选地等离子处理金属化层,例如以诱导原生自保护氧化物膜在铝金属化上形成。使片材随后暴露于水蒸气,其中所述片材的涂层通过电子束部分固化。在一些具体实施中,所需的步骤中的一个或多个可以独立分批操作来完成。例如,在再次等离子处理和聚合物涂覆之前,可使得金属化片材冷却。

[0102] 在另一个实施例中,涂覆的片材位于含有水分的室中并以纤维网形式前进,同时用束辐射照射,从而同时提供两种暴露模式。

[0103] 在各种其它实施例中,对水分的暴露于束辐射入射之后发生,并可以单个连续工艺的一部分或以独立操作形式来进行。

[0104] 在另一个实施例中,本发明片材以连续在线工艺来制造,所述方法初始制备承载延伸的可能是不定长度的金属化片材的中间辊,其具有至此不完全固化的聚合物涂层。然后储存所述辊,其中水分由轧制片材吸收的环境水蒸气简单地提供。在足够的储存时间之后,在制备中间辊期间,暴露于束辐射之后仍然未固化的一些前驱物级分将被固化。作为另外一种选择,在初始制备之后,可将中间辊储存在提供升高的湿度含量的室中以加快水分引发的固化的动力学。任选地,可将湿度室维持在略升高的温度下,所述温度进一步加快固化动力学但是不足够高到损坏基材聚合物片材或其它成分。

[0105] 还发现适于束引发自由基聚合的某些前驱物的固化还可由暴露于离子源,如存

在于合适的等离子体放电中的离子来驱动。此类等离子体可通过适当选择环境气体而在大气压或部分真空下产生。据信等离子体离子可产生激发交联的自由基,但是其它机制也可能作出贡献。用于产生此类等离子体放电的设备的代表性例子包括由世界专利申请公布 W02001/59809、W02002/28548、和 W02005/110626,以及美国公布的专利申请 US2005/0178330 提供的那些,所有这些专利文献全文以引用方式并入本文。本发明方法的各种实施例利用等离子体暴露作为束辐射的替代或补充。

[0106] 因此,在其它实施例中,前提是束照射被暴露于能够引发交联的等离子体放电取代。在一些具体实施中,等离子体可通常在大气压下在合适组合物的气体中形成。作为另外一种选择,一些具体实施在低于环境压力下或在真空中操作的等离子体中进行;这些需要室。采用连续进料具体实施的实施例还需要允许材料出入所述室而不破坏其大气环境的任何便利型密封件。

[0107] 可用于沉积前驱物并使其暴露于引发固化的等离子体放电中的示例性设备由图 9 示意性地示出。一般来讲,如以 150 所示,室 152 包含维持在标称大气压下的合适的气体。纤维网 154 由进料辊 156 供应并通过入口压料辊密封件 158,并横跨第一导向辊 160 进入第一等离子体区 162。入口和出口压料辊密封件 158、176 允许控制所述室大气环境同时允许纤维网 154 通过。电极 164a、164b 面向纤维网 154 的相应平坦表面并通电以产生清洁并准备纤维网表面的等离子体放电。然后使纤维网 154 跨越第二导向辊 166 进入由通电电极 170a、170b 限定的第二等离子体区 168。通过喷雾器 172 喷射前驱物以产生小液滴,所述小液滴被等离子体中的离子活化,从而产生沉积在前进的纤维网 154 上的反应性液滴的雾。通常,聚合反应迅速发生。然后,纤维网 154 跨越第三导向辊 174 并通过出口压料辊密封件 176,在卷绕辊 178 上收集。

[0108] 本文所述的技术可用于制备复合材料片材,所述复合材料片材可具有多个层结构,其包括单个金属化和上述涂层,以及多个金属化和多个涂层。在具有多于一个金属层的复合材料片材结构中,各个金属层可由相同或不同的金属形成并且可具有相同或不同的厚度。类似地,在具有多于一个有机涂层的结构中,各个有机涂层可具有相同或不同的组成和/或厚度。每个金属层可构成多于一个的相邻金属层,其中所述相邻的金属层可相同或不同。类似地,每个有机层可包含多于一个的相邻有机层,其中所述相邻有机层可以相同或不同。在如上所述的结构中,基材可在一侧上涂覆或在两侧上涂覆。

[0109] 在本公开的各种实施例中,暴露于束辐射或等离子体放电与暴露于水蒸气的组合足以使前驱物膜的固化进行至如下程度:使得按沉积的前驱物的总重量计,可提取的残余未固化前驱物量可以为至多约 20%,或至多约 10%,或至多约 5%。在一些实施例中,本发明方法提供基本上完全的聚合和交联,所谓的基本上完全的聚合和交联是指按所述沉积的前驱物的总重量计,可提取的未反应前驱物的量小于 5%。

[0110] 本发明片材的渗透性可便利地由其格雷希尔 (Gurley Hill) 孔隙率来表征,所述格雷希尔孔隙率是本领域公认的片材料对气体的阻隔的量度。具体地,格雷希尔孔隙率是给定体积的气体通过其中存在一定压力梯度的材料区域所需时间的量度。格雷希尔孔隙率可根据由 TAPPI (原名纸浆和造纸工业技术协会 (the Technical Association of the Pulp and Paper Industry)) 作为官方测试方法 T-460om-06 颁布的方案来测量,其以引用方式并入本文。该测试测量了 100 立方厘米空气在约 12.45cm 的水压差下被推过 2.54cm

直径样品所需的时间。结果以秒为单位表示,有时也将其称为格雷秒。格雷希尔测试可使用设备如 Lorentzen&Wettre121D 型透气度测定仪来进行。

[0111] 适于形成本发明复合材料片材的基材可具有相对低透气率,诸如介于约 5 和约 12,000 格雷秒之间,甚至介于约 20 和约 12,000 格雷秒之间,甚至介于约 100 和约 12,000 格雷秒之间,并且甚至介于约 400 和约 12,000 格雷秒之间,一般认为所述相对低透气性提供对空气渗透的阻隔。作为另外一种选择,基材可选择成具有相对高透气率,例如具有小于 5 秒的格雷希尔透气率的那些片材,对于这些片材,透气率可使用弗雷泽透气率测试来表征,所述测试根据 ASTM 标准 D737 来进行,其由 ASTM International (West Conshohocken, PA) 颁布,并以引用方式并入本文。

[0112] 在一个实施例中,本发明复合材料片材可具有相对高湿气透过性,如由根据 ASTM 标准 F1249-06(其以引用方式并入本文)测量的湿气透过率表征。在一个实施例中,具有相对高透气性的复合材料片材具有至少约 $35\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时,或甚至至少约 $200\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时,或甚至至少约 $600\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时的湿气透过性。

[0113] 值得注意的是,为了有效且有意义地确定金属和聚合物涂层对本发明复合材料片材的水分渗透性的影响,测试的未涂覆的对照片材和涂覆的片材应该基本上等同。例如,来自用于制备涂覆片材的相同卷、批次等的基材片材样品可用于测量起始片材的湿气透过性。在一个可供选择的方案中,可在涂覆之前掩盖基材的一部分,使得被掩盖的部分在涂覆过程中不被涂覆,使得可对由片材的相邻未涂覆和涂覆部分截取的样品进行测量。在另一个可供选择的方案中,未涂覆的样品可从一卷基材的一个部分(例如其开头和/或末端)中截取并与由相同卷的另一部分制成的涂覆样品进行比较。

[0114] 本发明复合材料还可具有高流体静压头,这是指片材抵抗以静态负载形式施加在其上的液体如 H_2O 的渗透。因此用作建筑包裹物的片材可提供对雨、雪或其它沉淀入侵的防护。流体静压头根据由国际标准化组织(International Organization for Standards(Geneva, Switzerland))颁布并以引用方式并入本文的标准 ISO811-1981 便利地测量。流体静压头的测试可使用 Shirley 流体静压头测试仪(Shirley Developments Limited, Stockport, England)来进行。在各种实施例中,片材可具有至少约 $20\text{cmH}_2\text{O}$,甚至至少约 $50\text{cmH}_2\text{O}$,甚至至少约 $100\text{cmH}_2\text{O}$,或甚至至少约 $180\text{cmH}_2\text{O}$ 的流体静压头。

[0115] 就用作建筑包裹物而言,复合材料片材优选具有至少约 $35\text{N}/\text{cm}$ 的拉伸强度。拉伸强度可根据 ASTM 标准 D5035-06(其以引用方式并入本文)来测量。

[0116] 适于构建本发明复合材料片材的基材具有第一外表面和相对的第二外表面。这些基材包括但不限于各种形式的片材,诸如织造和非织造片材。在一个实施例中,基材包含织造织物,所述织造织物包括织造纤维或条带。在另一个实施例中,基材包含选自以下的非织造片材:闪纺丛丝片材、纺粘非织造片材、纺粘-熔喷非织造片材、纺粘-熔喷-纺粘非织造片材、以及层合体,所述层合体包括粘结到湿气可透过的膜层如微孔膜、微穿孔膜或湿气可透过的单片膜的非织造或织造片材或稀松布层。起始基材还可包括已利用常规涂覆方法进行涂覆的湿气可透过的片材。

[0117] 作为另外一种选择,基材包括多层结构,所述多层结构包括下列中的至少一个:非织造片材、织造片材、非织造片材-膜层合体、织造片材-膜层合体或它们的复合材料,以及多孔片材,所述多孔片材选自提供第一外表面的微穿孔膜、织造片材和非织造片材。

[0118] 例如,目前用于建筑业中的片材包括已涂覆有聚合物膜层和微穿孔的织造条带的片材。该基材可由多种聚合物组合物形成。例如,用于建筑业中的片材通常由聚烯烃如聚丙烯或高密度聚乙烯、聚酯或聚酰胺形成。

[0119] 根据本发明的一个实施例,基材包括纤维、非织造或织造片材。作为另外一种选择,基材可为片材-膜层合体,其中所述片材包括层合体的外表面,或者层合体的外表面可为微穿孔膜。将金属和有机涂层沉积在片材或微穿孔膜上,在纤维片的情况下,使复合材料片材的涂覆表面上的单根纤维等股线的暴露表面基本上被覆盖,然而保持股线之间的空隙空间或孔基本上未被涂覆材料覆盖。所谓“基本上未被覆盖”是指纤维之间至少 35% 的空隙空间不含涂层。在一个实施例中,有机涂层的总合并厚度小于非织造纤维网的纤维直径。就非纤维片而言,片表面上至少 35% 的表面孔大体上未被覆盖。这提供具有如下湿气透过性的涂覆的复合材料片材,所述湿气透过性为起始片材料的湿气透过性的至少约 80%,甚至至少约 85%,并且甚至至少约 90%。

[0120] 在一个实施例中,本发明片材使用湿气可透过的闪纺丛丝聚烯烃片材诸如购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. (Wilmington, DE) 的 **TYVEK**[®] 闪纺高密度聚乙烯作为基板片加工成形。合适的闪纺丛丝膜-原纤材料还可由聚丙烯或聚烯烃的混合物制成。湿气可透过的片材可以为闪纺丛丝片与一个或多个附加层的层合体,诸如包括闪纺丛丝片和熔纺粘片的层合体。用于形成丛丝膜-原纤股线材料的纤维网层的闪蒸纺丝方法公开在美国专利 3,081,519 (Blades 等人)、3,169,899 (Steuber)、3,227,784 (Blades 等人) 以及 3,851,023 (Brethauer 等人) 中,其内容全文以引用方式并入本文。

[0121] 本发明改善的涂覆和固化方法适用于各种产品,诸如用于某些可商购获得的房屋包裹物和顶内衬产品的湿气可透过的片材基材。适用于房屋建筑中的闪纺丛丝片材包括 **TYVEK**[®] SUPRO 顶内衬、**TYVEK**[®] HomeWrap[®] 以及 **TYVEK**[®] CommercialWrap[®]。其它此类材料包括以如下商品名由 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. (Wilmington, DE) 出售的那些,所述商品名包括 **TYVEK**[®]、Enercor Wall、Enercor Roof、Silver 和 Reflex。一般来说,**TYVEK**[®] 材料是薄的闪纺丛丝片材,所述片材由高密度聚乙烯纤维的互连网络构成。

[0122] 适合作为基材的其它房屋包裹物产品包括 **Air-Guard**[®] Buildingwrap (由 Fabrene, Inc., North Bay, Ontario 制造),其是在一侧上涂覆有白色颜料聚乙烯并打孔的高密度聚乙烯膜狭条的织造织物;**Pinkwrap**[®] Housewrap (由 Owens Corning, Toledo, OH 制造),其是在一侧上被涂覆并且打孔的聚丙烯膜狭条的织造织物;**Pinkwrap Plus**[®] Housewrap (由 Owens Corning, Toledo, OH 制造),其是微穿孔并具有波纹形表面的交叉斜纹层合聚烯烃膜;**Tuff Wrap**[®] Housewrap (由 Cellotex Corporation, Tampa, FL 制造),其是在一侧上涂覆并打孔的高密度聚乙烯膜的织造织物;**Tuff Weather Wrap**[®] (由 Cellotex Corporation, Tampa, FL 制造),其是粘结到已被压印从而在表面上产生小凹痕的非织造稀松布的聚烯烃片材;**Greenguard Ultra Amowrap**[®] (由 Amoco, Smyrna, GA 制造),其是在一侧上被涂覆并且打孔的聚丙烯膜狭条的织造织物;**Weathermate**[®] Plus Housewrap (由

Dow Chemical Company, Midland, MI 制造), 其是已涂覆有清漆涂层的非打孔的非织造膜; 以及 **Typar**[®] Housewrap (由 Reemay, Old Hickory, TN 制造), 其是涂覆的纺粘聚丙烯片材。

[0123] 本发明的加工成形和固化方法也适用于提供一些终端应用所期望的, 基本上不透气的金属化基材的实施例。例如, 这些实施例的基材可包括粘结到湿气可透过膜层的非织造或织造片材的层合体, 其中所述湿气可透过膜层为微孔膜或单片膜。例如, 此类层合体的一些实施例中的片材可以为织物或稀松布。一般来讲, 将一个或多个湿气可透过的膜层夹置在外部非织造或织造片材层与金属之间, 并且将聚合物涂层沉积在所述外层中的至少一个上, 使得聚合物层形成复合材料片材的外表面。在一个此类实施例中, 将湿气可透过的膜层夹置在两个短纤维非织造层之间, 或者夹置在两个连续长丝非织造层之间, 或者夹置在两个织造织物之间。外部织物或稀松布层可相同或不同。

[0124] 可用于本发明操作中的湿气可透过的单片(无孔)膜可由聚合物材料形成, 所述聚合物材料可以薄的连续的湿气可透过的并且基本上液体不可透过的膜的形式挤出。可利用常规的挤压涂布方法将膜层直接挤出到第一非织造或织造基材层上。优选地, 单片膜不大于约 3 密耳 (76 μm) 厚, 甚至不大于约 1 密耳 (25 μm) 厚, 甚至不大于约 0.75 密耳 (19 μm) 厚, 并且甚至不大于约 0.60 密耳 (15.2 μm) 厚。在挤压涂布工艺中, 挤压层与基材层一般通过在两个辊(加热辊或非加热辊)之间形成的辊隙, 该步骤一般是在膜层完全固化之前以便改善层之间的粘结。可将第二非织造或织造基材层引入到辊隙中, 位于膜的与第一基材相对的侧面上, 以形成湿气可透过的、基本上空气不可透过的层合板, 其中单片膜夹置在两个基材层之间。

[0125] 适于形成湿气可透过的单片薄膜的聚合物材料包括诸如嵌段聚醚酯共聚物的嵌段聚醚共聚物、聚醚酰胺共聚物、聚氨酯共聚物、聚(醚酰亚胺)酯共聚物、聚乙烯醇、或它们的组合。优选的共聚醚酯嵌段共聚物为具有软聚醚链段和硬聚酯链段的嵌段式弹性体, 如 Hagman 的美国专利 4,739,012 中所公开的, 该专利据此以引用方式并入。合适的共聚醚酯嵌段共聚物包括由 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 出售的 **Hytrel**[®] 共聚醚酯嵌段共聚物, 和由 DSM Engineering Plastics (Heerlen, Netherlands) 制造的 **Arnitel**[®] 聚醚酯共聚物。合适的共聚醚酰胺聚合物为以商品名 **Pebax**[®] 购自 Atochem Inc. (Glen Rock, N. J., USA) 的共聚酰胺。**Pebax**[®] 为 Elf Atochem, S. A. (Paris, France) 的注册商标。合适的聚氨酯为以商品名 **Estane**[®] 购自 B. F. Goodrich Company of Cleveland (Ohio, USA) 的热塑性聚氨酯。合适的共聚(醚酰亚胺)酯描述于 Hoeschele 等人的美国专利 4,868,062 中。单片膜层可由多层湿气可透过的膜层构成。此类膜可与由一种或多种上述可透气的热塑性膜材料构成的层共挤出。

[0126] 微孔膜为本领域熟知, 例如由聚烯烃(如聚乙烯)与细小颗粒填料的混合物形成的那些, 所述混合物被熔融挤出、浇铸或吹塑成薄膜并单轴或双轴拉伸以形成不规则形状的微孔, 所述微孔由薄膜的顶部表面连续延伸至底部表面。美国专利公开 5,955,175 公开了一种具有约 0.2 微米的标称孔尺寸的微孔膜。可利用本领域已知的方法如热层合或粘合层合将微孔膜层合在非织造层或织造层之间。

[0127] 在一个实施例中, 微穿孔膜通过如下形成: 将聚合物浇铸或吹塑成膜, 接着对该膜

机械穿孔,如欧洲专利公布 EP1400348A2 中普通公开的,该专利公布指出微穿孔的直径通常为大约 0.1mm 至 1.0mm。

[0128] **TYVEK®** 材料以及上文所列的其它材料通常是柔性的,以允许其用于建筑和其它应用中,其中可将其施用于弯曲的或其它非平面表面并常常以大片形式适形地附着在房屋角落周围或与门窗等房屋开口相关联的角落处。本发明加工成形和固化方法适用于柔性基材,以及基本上刚性的基材和表现出较少柔性的其它基材。在一个实施例中,即使在挠曲后,本发明涂覆的片材的柔性形式也保持表面金属化和外聚合物涂层而不具有显著的降解。

[0129] 在其它实施例中,本发明复合材料片材和涂覆方法可使用包含以下物质的基材:织造或非织造聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚砜、间位芳族聚酰胺、或对位芳族聚酰胺纤维或它们的共混物,作为另外一种选择,可使用任选地共混有其它前述纤维的天然纤维。

[0130] 在各种具体实施中,沉积本发明复合材料片材的金属化和聚合物涂层可通过任何合适的物理气相沉积技术来进行。此类方法包括在真空中进行的那些,如本领域中已知的。优选将金属和聚合物材料的厚度控制在导致复合材料所期望的渗透性和热性能的范围。

[0131] 在可供选择的具体实施中,包括但不限于,指定用于制备不需要表现出高蒸气渗透性的那些,可使用其它直接施涂方法来沉积聚合物前驱物,诸如使用刷、垫、辊、喷涂、浸涂、或浇涂、辊涂或幕涂等的方法。直接法有利地允许前驱物包括具有宽泛的挥发性范围的组分,所述组分包括可能不容易挥发的高分子量组分或可能难以在基材上冷凝的低分子量组分。可包括有利地掺入前驱物中的某些物质,诸如非挥发性材料、活化剂、敏化剂、光引发剂、紫外稳定剂、抗氧化剂、染料、填料和颜料。在一些实施例中,尤其是其中前驱物包含相对低分子量可聚合组分的那些,可直接涂覆片材同时仍然基本上维持期望的高蒸气渗透性。

[0132] 在一个实施例中,选择外有机涂层的厚度和组成使得金属化基材的比辐射率不显著增加,同时基材的湿气透过性也基本上不变。外聚合物涂层可具有介于约 0.1 μm 和 5 μm 之间的厚度,所述厚度对应于介于约 0.1 g/m^2 和 5 g/m^2 之间的有机涂层材料,或介于约 0.2 μm 和 2.5 μm 之间(约 0.2 g/m^2 至 2.5 g/m^2),介于约 0.2 μm 和 1.0 μm 之间(约 0.2 g/m^2 至 1.0 g/m^2),或介于约 0.2 μm 和 0.6 μm 之间(约 0.2 g/m^2 至 0.6 g/m^2) 的厚度。不需要湿气透过性的片材可采用更厚且更稳固的涂层,例如具有介于约 10 μm 和 100 μm 之间或介于约 20 μm 和 50 μm 之间的厚度。

[0133] 如果外聚合物涂层太薄,则其可能无法充分地防止金属层降解(例如防止水解或氧化),导致复合材料片材的比辐射率增加。如果外有机涂层太厚,则其可能有助于涂覆表面的比辐射率在一定程度上减小,并且其可能难以完全固化前驱物层,尤其是使用电子束辐射。此外,一些或所有孔可以被桥联,因此减小湿气透过性,这对于本发明复合材料片材的一些实施例而言可能是有益的。

[0134] 复合材料片材抵抗由于水份导致的金属层降解的耐久性可便利地由比较短期暴露于蒸气之前和之后的比辐射率来表征。在该测试的具体实施中,将本发明金属化材料的片材设置成完全覆盖保持在 90°C 下的水浴的开口顶部,使得水表面和测试材料之间的距离为约 10cm。在预选时间段之后,除去测试材料并使其风干。在暴露之前和片材干燥之后进行光密度和比辐射率的测试。此类测试允许加速测定片材在其房屋建筑的最终应用期间合

理预期的条件下的行为。

[0135] 用于本文的术语“光密度”在其常规的含义上被定义成通过片材的光的十进制对数,即入射光和透射光强度的比率。测量可根据由美国国家标准学会(American National Standards Institute)颁布并以引用方式并入本文的ANSI PH2.1986,使用X-Rite361T光学密度计来方便地进行。该密度计的视野为大约5-mm直径的圆。报告的值通常以测试片的多个随机选择区域的平均值计。

[0136] 适于形成本发明复合材料片材的金属化的金属包括铝、金、银、锌、锡、铅、镍、钛、铜、以及它们的混合物和合金。在一个实施例中,金属层基本上由铝、金、银、锌、锡、铅、镍、钛、铜、以及它们的混合物或合金之一组成。金属层可包括其它金属或元件,如杂质或添加剂,只要金属化导致低比辐射率复合材料片材即可。例如,金属层可包括原生形成或诱导的薄表面氧化物层。在各种实施例中,氧化物层可使表面钝化和/或改善聚合物涂层的粘附性。有利地采用铝,因为其容易通过蒸发沉积并容易形成提供一定程度表面保护的薄氧化物钝化层。金属层可具有任何符合最终应用所需的性能的厚度。在一个实施例中,金属层具有介于约15nm和200nm之间,或者介于约30nm和60nm之间的厚度。金属层可基本上由铝组成,所述铝具有介于约15和150nm之间,或者介于约30和60nm之间的厚度。如果金属层太薄,则所述层对于可见波长和红外波长将是至少部分透明的,使得包括热阻隔性能在内的期望性能将无法实现。如果金属层太厚,则其会断裂并剥落。一般优选使用将提供所需的热阻隔性能的最低金属厚度。当本发明的复合材料片材用作房屋包裹物或顶内衬时,金属层反射入射的红外辐射并发射很少的红外辐射,从而提供热阻隔层,所述热阻隔层在夏季期间减少太阳能吸收并在冬季减少通过辐射的能量损失,从而减少夏季对空调的需要和冬季对于加热的需要,因为需要常年保持舒适的室内温度。形成金属层的方法是本领域已知的,并且包括但不限于物理气相沉积法如电阻蒸发、电子束金属气相沉积、激光烧蚀、和溅射。

[0137] 材料的热阻隔性能(即,其热吸收和反射特性)可通过其比辐射率来具体量化,所述比辐射率根据ASTM标准C1371-04a(其以引用方式并入本文)便利地测量。比辐射率测试可以使用AE D&S型辐射率仪(Devices and Services Co., Dallas, TX)进行。

[0138] 已知测量的比辐射率值受多种因素影响,值得注意的因素包括表面化学和粗糙度。刚抛光的铝通常具有介于0.039和0.057之间的比辐射率,然而氧化的铝可表现出介于约0.20和0.31之间的比辐射率。通常,银具有介于0.020和0.032之间的比辐射率,而金具有介于0.018和0.035之间的比辐射率。在优选的实施例中,本发明片材的宏粗糙度不被金属化和聚合物涂层显著地改变。

[0139] 在本发明方法的一些具体实施中,金属层和相邻的外聚合物涂层在真空下顺序沉积,而不自由暴露于空气或氧气,以限制金属层的氧化。与具有未保护的铝层的片材相比,通过在使铝层暴露于大气环境之前,沉积外聚合物涂层而使铝的氧化程度最小化抵制了复合材料片材的比辐射率随时间推移增加的趋势。金属化层的长期保护通过外有机涂层的基本上完全固化来增强。该层还防止金属在辊处理、运输和最终使用安装期间机械磨损。

[0140] 本发明方法可与多种纤维基材一起使用,所述基材包括多种常规形式的TYVEK®片材。在各种实施例中,使用本发明方法进行金属化并涂覆的织物样形式的TYVEK®片材可具有不大于约0.2、或0.15、或0.12、或0.10的比辐射率。在一些实施例

中,比辐射率可低至 0.05。在金属化和涂覆之后,具有较大微观表面粗糙度的纸材样形式可具有 0.2-0.25 的比辐射率。通过对比,不具有金属化的各种常规形式的TYVEK®片材表现出可为高达 0.5 或更多的比辐射率。

[0141] 本发明复合材料片材可用于各种房屋结构方面,但是尤其可用于顶系统和墙壁系统。本发明复合材料片材的高反射金属化表面提供低比辐射率表面,其增强绝缘性能并改善墙壁和顶系统的能量效率,从而减少房屋拥有者的能源成本。附加的有益效果包括使寒冷气候时墙壁和顶结构内部的冷凝最小化,并在夏季期间将房屋与过热屏蔽。在本发明的一个实施例中,湿气可透过的复合材料片材用于墙壁系统和顶系统并且具有不大于约 0.15 的比辐射率,至少约 $600\text{g/m}^2/24$ 小时的湿气透过性,以及至少约 100cm 的流体静压头。优选将复合材料片材安装在墙壁和顶系统中使得金属化侧邻近空气空间。作为另外一种选择,可使与金属化侧相对的那一侧邻近空气空间。其间形成空气空间的复合材料片材和第二表面之间的距离优选为至少约 0.75 英寸 (1.9cm)。据信邻近空气空间安装复合材料片材,通过允许所述复合材料片材发射很少辐射能同时反射大部分其接收的辐射能而使其作为热阻隔层的效果最大化。如果金属化侧紧密接触覆盖具有房屋建筑的固体组件的大区域,则能量可通过传导而传输通过建筑组件,并且将减小金属化片材的效果。在倾斜的顶构造中,使得金属化侧一般面向下并朝向阁楼空间来安装复合材料片材还使粉尘、灰尘等的积聚最小化,所述粉尘、灰尘将趋于减小所述复合材料片材作为热阻隔层的效果。

[0142] 图 7 是框架结构建筑中的墙壁系统 50 的示意图,所述框架结构建筑利用本发明复合材料片材作为房屋包裹物。将保护层 51 如夹板等附接到形成建筑物承重框架的框架元件 53 的外部。垂直框架元件 53 通常由木材(例如木钉)形成但是在某些结构中可由金属形成。可根据本公开的可透气复合材料片材 55 附接到包板 51 的外表面。在某些房屋建筑中,不使用包板 51 并且将复合材料片材 55 直接附接到框架元件 53 上。形成建筑物外部的外皮 57(例如,砖、混凝土块、纤维增强的粘固剂、石材等)通过金属条 59 与复合材料片材分隔开以在其中形成空气空间 61。木条或其它间隔元件可代替金属条 59。优选安装复合材料片材,使得复合材料片材的金属化表面面向空气空间。作为另外一种选择,可安装复合材料片材,其中金属化侧远离空气空间。内衬 63(例如石膏壁板)形成建筑物的内壁。在相邻框架元件之间以及内衬与包板层之间(或者如果不使用包板层,则在内衬和复合材料片材之间)的壁中安装绝缘体 65。壁结构任选地包括在内衬和绝缘材料之间的漏气阻隔层和防潮层 66。层 66 防止对流热损耗并防止房屋产生的过量水分渗入绝缘体中。复合材料片材的高湿气透过性使得水蒸气在箭头“B”的方向上穿过复合材料片材,其中所述水蒸气分散在空气空间 61 中,从而防止水分在绝缘体中冷凝。具有低透气性和高流体静压头的复合材料片材还防止风和水渗透。

[0143] 图 8A-8D 是包括本公开复合材料片材的框架结构建筑物中顶系统的示意图。图 8A 示出了其中内阁楼空间 60 不旨在为可居住的“冷顶”系统的例子。在倾斜的顶框架元件(例如木椽)67 之上安装复合材料片材 55。将绝缘材料 65 安装在阁楼地板搁栅(未示出)之上并邻近于天花板 71 的平面。可在绝缘体 65 和内天花板 71 中间安装任选的防潮层 70。邻近复合材料片材的顶部表面布置间隔构件(板条)76 并且在间隔元件上安装外部顶材料 73(例如瓷砖等)。在复合材料片材之上以及间隔元件(板条)76 和外部顶材料之间具有板条空气空间 74。顶系统的脊由 75 标出。复合材料片材 55 是湿气可透过的并且包括涂覆

有金属的基材 77 和作为层 79 示出的有机涂层。安装复合材料片材 55,使得金属化侧面向阁楼空间。

[0144] 图 8B 是通过冷顶系统的一部分的横截面,所述冷顶系统包括全木板平台而不是板条体系。在顶椽条 67 的顶部上安装复合材料片材 55,优选其中金属化侧 79 面向下朝向内阁楼空间 60。在复合材料片材之上安装固体顶平台 64(例如夹板)并且在固体平台之上安装外部顶材料。外部顶材料的例子包括涂覆沥青的毡或其它顶衬垫材料 68,其中外部顶材料 73 如瓷砖或沥青瓦设置在顶衬垫材料之上。在图 8C 中所示的全木板平台的另一个实施例中,金属化片材 55 附接到顶椽条 67 的下侧,其中金属化侧 79 优选面向下朝向阁楼空间 60。可安装复合材料片材,其中金属化侧 79 远离阁楼空间;然而积聚在金属化侧上的粉尘和灰尘可导致比辐射率随时间增加和热阻隔性能下降。

[0145] 如图 8D 中所示,还可将复合材料片材安装在阁楼地板搁栅 88 的顶部上。出于上述原因,优选安装复合材料片材 55,其中金属化侧 79 面向下,远离内部阁楼空间 60 并朝向绝缘材料 65。优选在绝缘体和复合材料之间提供空气空间 78。

[0146] 提出以下例子以提供对本发明的更完整的理解。为举例说明本发明的原理和操作而示出具体技术、条件、材料、比例和报告的数据是示例性的并且不应理解为是对本发明范围进行限制。

[0147] 实例

[0148] 实例 1

[0149] 使用 3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基丙烯酸酯测试水分暴露作为硅烷丙烯酸酯水解缩聚的活化剂的功效。

[0150] 将十二个 3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基丙烯酸酯样品(每个约 25mg)(Gelest, Inc., Morrisville, PA) 中装入开口的 5mL 小瓶中。将两个小瓶作为对照保留,同时将剩余的十个广口瓶置于小广口瓶的内部,然后将所述广口瓶置于用水填充至约 1.25cm 深度的较大广口瓶的内部。然后将较大的广口瓶密封以在内部产生室温水饱和的大气环境。在以下暴露时间中的每一个之后,打开较大的广口瓶并取出两个小瓶:12h、24h、48h、96h 和 100h。

[0151] 对照小瓶和暴露小瓶中的每一个通过用氯仿 (1g) 将其内容物淬灭用于萃取来测试。然后,将内容物超声处理 2 小时。通过气相色谱法测量未转化单体的量,允许从已知的起始单体量推测转化的级分。结果示出在下表 I 中。

[0152] 表 I

[0153] 暴露于水分的单体的转化率

[0154]

暴露时间 (h)	转化的级分
0	0.00
12	0.10
24	0.10
48	0.11
96	0.46
100	0.62

[0155] 实例 2

[0156] 使用制备的样品重复实例 1 的实验并使用相同的方法测试,但是用至多 192 小时

的更长暴露时间,获得示出于下表 II 中的结果。

[0157] 表 II

[0158] 暴露于水分的单体的转化率

[0159]	暴露时间 (h)	转化的级分
	0	0
[0160]	48	0.38
	72	0.32
	168	0.75
	192	0.81

[0161] 实例 1 和 2 的结果证实单独的水分可用于促进可用于涂覆纤维基材的丙烯酰氧基硅烷单体的水解缩聚。

[0162] 实例 3

[0163] 表征衍生自各种硅烷单体前驱物的聚合物涂层对于保护铝化丛丝片材的功效。

[0164] 制备 **TYVEK®** 1560B 丛丝片材的纤维网并用约 65nm 厚的铝层金属化。然后,该材料的纤维网使用由图 9 所示的设备进行处理,以施涂经选择的前驱物材料。等离子体在标称大气压下在氦气中产生。

[0165] 如下表 III 中所示,使用多种硅烷 (Gelest, Inc., Morrisville, PA) 制备涂覆的片材的样品,并且用丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯 (SR9003, Sartomer Company, Inc., Exton, PA) 作为非硅烷对照物,其被认为不是水分可聚合的。每个前驱物还包括 0.1 重量%的 Uvitex, 荧光染料。在紫外光照射下,染料发出亮蓝色荧光,所以可检查每个涂覆的片材以确认前驱物均匀地沉积和存在而不具有明显缺陷。

[0166] 以 5m/min 的线速度和 900 μ L/min 的前驱物进料速率,用各前驱物涂覆约 4m 的片材。将 He 等离子体功率设定成 5kW。估计所得的涂层基重为大约 0.25g/m²。

[0167] 使纤维网通过系统一次、两次或三次以获得不同的涂层厚度,如由基重计值。

[0168] 每个样品首先在紫外光下检查以确认已经形成了均匀涂层。然后使用蒸汽测试以确定铝层被保护的程。对于每个测试,片材被放置成其涂覆的金属化侧横跨并面向 90℃ 水浴的宽开口并保持 45 分钟。此后,使片材风干,然后根据 ANSI PH2. 1986 的方案使用 X-Rite361T 光密度计测量金属化片材的光密度 (OD)。观察到的值示出于表 III 中,表 III 还示出了紧接蒸汽暴露之前运行两次的样品的值。

[0169] 表 III

[0170] 聚合物涂覆的金属化片材在蒸汽暴露之后的光密度

[0171]	标称 涂层重量 (g/m ²) (暴露前)	涂层材料			
		SR9003	APTMS	MPTES	MPTiPS
	0.25	1.11	2.11	2.14	1.74
	0.50	1.82	2.11	2.24	2.26
	0.75	2.19	2.23	2.15	2.15

[0172] *— 未测定

[0173] 蒸汽暴露之后测量的光密度与对于金属化和聚合物涂覆之后但是蒸汽暴露前的片材所记录的值的比较示出各种硅烷涂料的薄层在防止降解方面的功效。

[0174] 还测量了相同片材样品在蒸汽暴露后的比辐射率,以获得表 IV 中所示的值,以及在暴露之前的比较值。数据使用 AE D&S 型号辐射率计获得。

[0175] 表 IV

[0176] 聚合物涂覆的金属化片材在蒸汽暴露之后的比辐射率

标称 涂层重量 (g/m ²)	涂层材料			
	SR9003	APTMS	MPTES	MPTiPS
(暴露前)	0.165	0.153	*	*
0.25	0.339	0.098	0.126	0.158
0.50	0.170	0.108	0.112	0.113
0.75	0.126	0.106	0.118	0.115

[0178] 表 III 和 IV 中的光密度和比辐射率结果展示出即使在 25-50%更薄层的情况下,硅烷涂层也提供了相当于由常规丙烯酸酯(例如 SR9003)获得的金属化层的保护水平。

[0179] 实例 4

[0180] 表征包含不同比例的硅烷和非硅烷单体前驱物的混合物的聚合物涂层对于保护铝化丛丝片材的功效。

[0181] 制备 10 重量%、30 重量%和 50 重量% APTMS 与 SR9003 以及 0.1%的 Uvitex OB 的前驱物混合物,并如实例 3 中所述沉积在铝金属化的 TYVEK® 1560B 丛丝片材的纤维网上。前驱物进料速率保持在 900 μ L/min,并且线速度为 5m/min、10m/min 和 15m/min,以获得对于一次通过而言,约 0.250g/m²、0.125g/m²、0.072g/m² 的估计的涂层厚度。给定的与实例 3 中相同的蒸汽暴露测试(90°C /45min) 的样品由它们的光密度来表征,如前文使用 X-Rite361T 光密度计所测量的,获得表 V 中所示的值。

[0182] 表 V

[0183] 聚合物涂覆的金属化片材的平均光密度蒸汽测试之后

标称 涂层重量 (g/m ²)	涂层材料中的硅烷浓度 (重量%)		
	10	30	50
0.072	1.07	1.05	1.69
0.125	1.06	1.32	1.82
0.250	1.17	1.77	2.16

[0185] 这些数据示出蒸汽测试(2.2)之前的金属化材料的光密度,几乎完全被仅以 0.25g/m² 并用 50%浓度的 APTMS 涂覆的样品维持(OD ~ 2.16),然而用 SR9003 丙烯酸酯以相同的 0.25g/m² 基重涂覆的样品在相同的蒸汽测试后示出显著的下降(根据实例 3,表 III, OD ~ 1.11)。

[0186] 实例 5

[0187] 再次表征包含硅烷(MPTiPS) 丙烯酸酯和非硅烷丙烯酸酯(SR9003) 单体前驱物(按重量计 50 : 50) 的混合物的聚合物涂层对于保护铝化丛丝片材的功效,并与由纯 SR9003 和 MPTiPS 制成的样品的数据进行比较。使用与实例 3 相同的条件以一次通过制备

纤维网样品,但是其中前驱物进料速率为 500、1000、1500 和 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。以 5m/min 的线速度,所得的涂层厚度为大约 0.14、0.28、0.42 和 0.56 g/m^2 。

[0188] 将实例 3 和 4 的数据所用的相同蒸汽测试运行一系列暴露时间。对于每个前驱物材料和标称涂层重量,测定失效所需暴露时间,获得表 VI 中所示的值,所述失效所需暴露时间定义成光密度的减少低于其预暴露值的 80%。

[0189] 表 VI

[0190] 在聚合物涂覆的金属化片材的蒸汽测试中失效所需时间(分钟)

[0191]	标称	涂层材料		
	涂层重量 (g/m^2)	SR9003	MPTiPS	50/50 SR9003/ MPTiPS
	0.14	15	>80	>80
	0.28	20	>80	>80
	0.42	35	>150	>150
	0.56	55	>150	>150

[0193] 表 VI 中的结果展示,即使测试最薄的涂层 (0.14 g/m^2),用包含 50%或 100%硅烷的前驱物,也提供超过由四倍厚 (0.56 g/m^2) 的常规 SR9003 丙烯酸酯涂层提供的耐用保护。

[0194] 已经如此相当详细地描述了本发明,应当理解这些细节无需严格地依赖于本领域的技术人员,而是另外的改变和变型形式自身即可提示本领域的技术人员,所有这些均在由附加权利要求所限定的本发明的范围之内。

[0195] 凡在本文中给出或确定某一数值范围之处,所述范围包括其端点,以及位于所述范围内的所有单独整数和分数,并且还包括由其中这些端点和内部整数及分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围,以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同明确给出了这些较窄范围中的每一个一样。当本文中的数值范围被表述成大于指定值时,所述范围仍然是有限的,并被本文所述的发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文所述的数值范围小于指定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0196] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指明,其中本发明主题的实施例被论述或描述为包含、包括、含有、具有、涵盖或包容一些特征或要素,除了明确论述或描述的那些以外的一种或多种特征或要素也可存在于实施例中。然而,本发明主题的可供选择的实施例可被论述或描述为基本上由某些特征或要素组成,其中将显著改变操作原理或实施例的区分特性的实施例特征或要素不存在于本文中。本发明主题的另一个可供选择的实施例可被论述或描述为由某些特征或元素组成,在所述实施例或其非本质变型中,仅存在所具体论述或描述的特征或要素。另外,术语“包含”旨在包括由术语“基本上由...组成”和“由...组成”涵盖的实例。相似地,术语“基本上由...组成”旨在包括由术语“由...组成”涵盖的实例。

[0197] 当量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或优选上限值和优选下限值的列表形式给出时,其应理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值的任何一对所构成的所有范围,而不管所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包括其端点,以及位于该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时详述的具体值。

[0198] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或有相反指明,否则,

[0199] (a) 本文给出的量、尺寸、范围、配方、参数、以及其它量和特性,尤其是当用术语“约”修饰时,可以但不必是精确的,并且还可为近似和 / 或大于或小于 (如所期望的) 所述的,在本发明的上下文中,表达公差、转换因子、数值修约、测量误差等,以及包含在其以外的那些值的所述值中具有与所述值相当的实用性和 / 或可操作性;以及

[0200] (b) 所有给出的份数、百分比或比率的数量均为按重量计的份数、百分比或比率;所述按重量计的份数、百分比或比率可合计为或可不合计为至多 100。

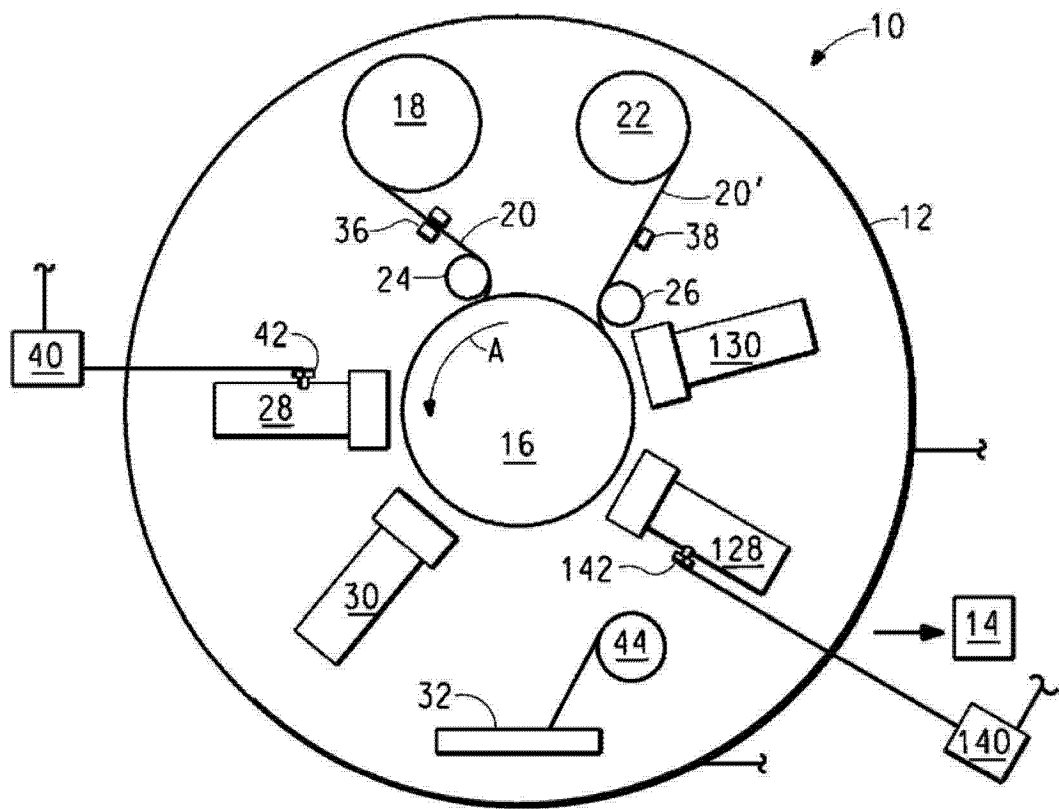


图 1
(现有技术)

图2A
(现有技术)

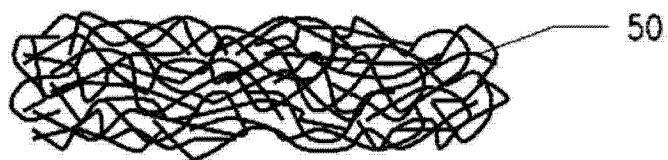


图2B
(现有技术)

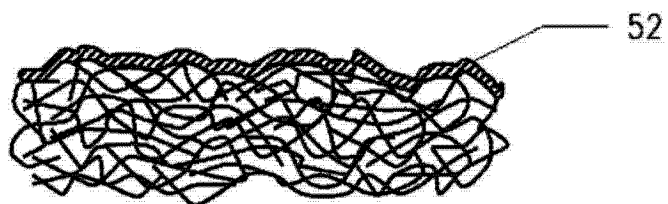


图2C
(现有技术)

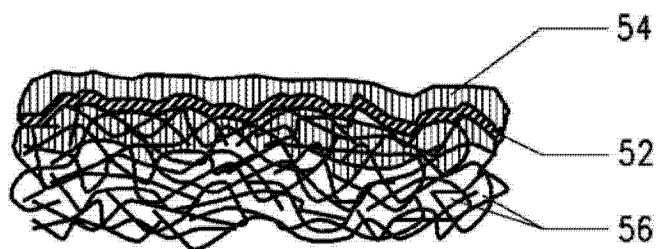
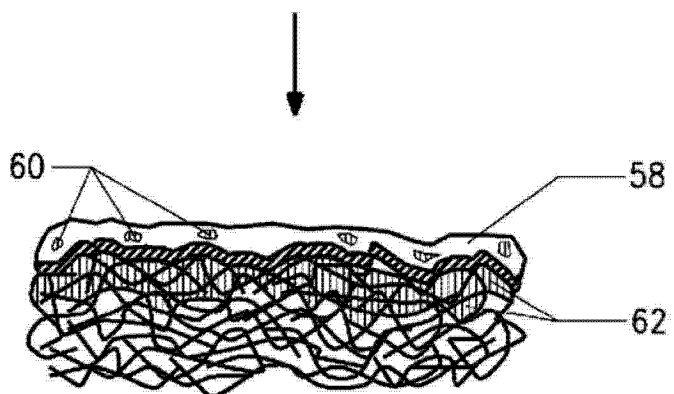


图2D
(现有技术)



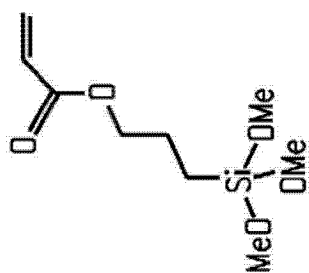


图 3A

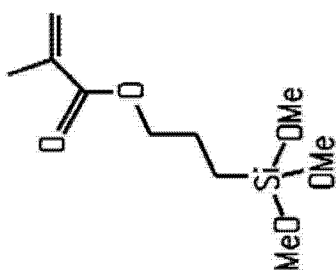


图 3B

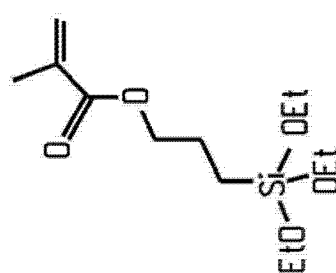


图 3C

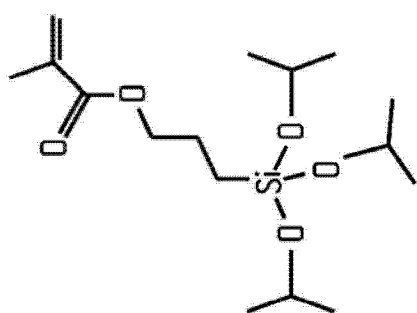


图 3D

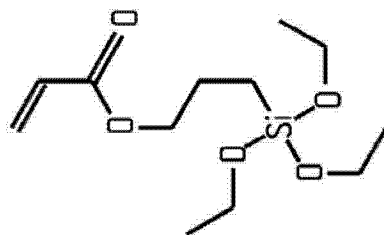


图 3E

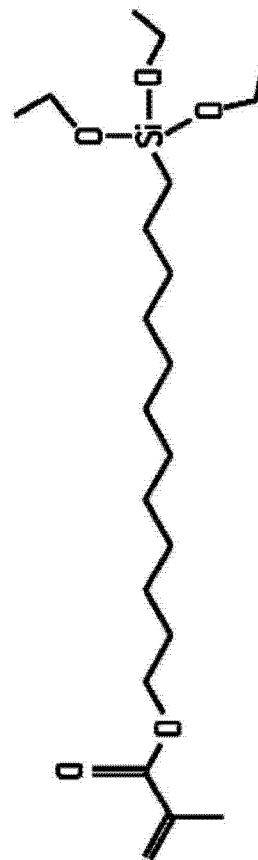


图 3F

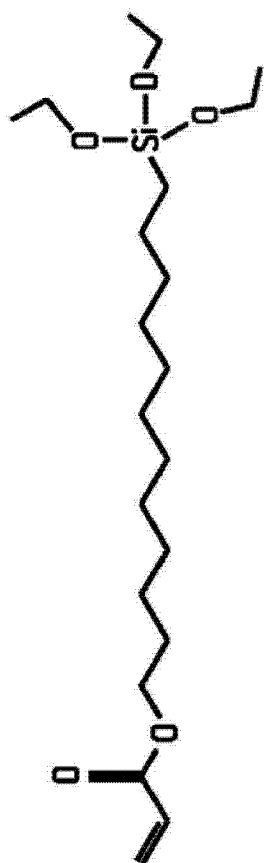


图 3G

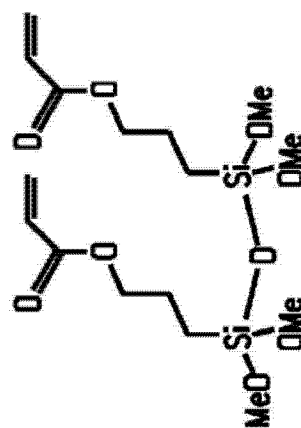


图 3H

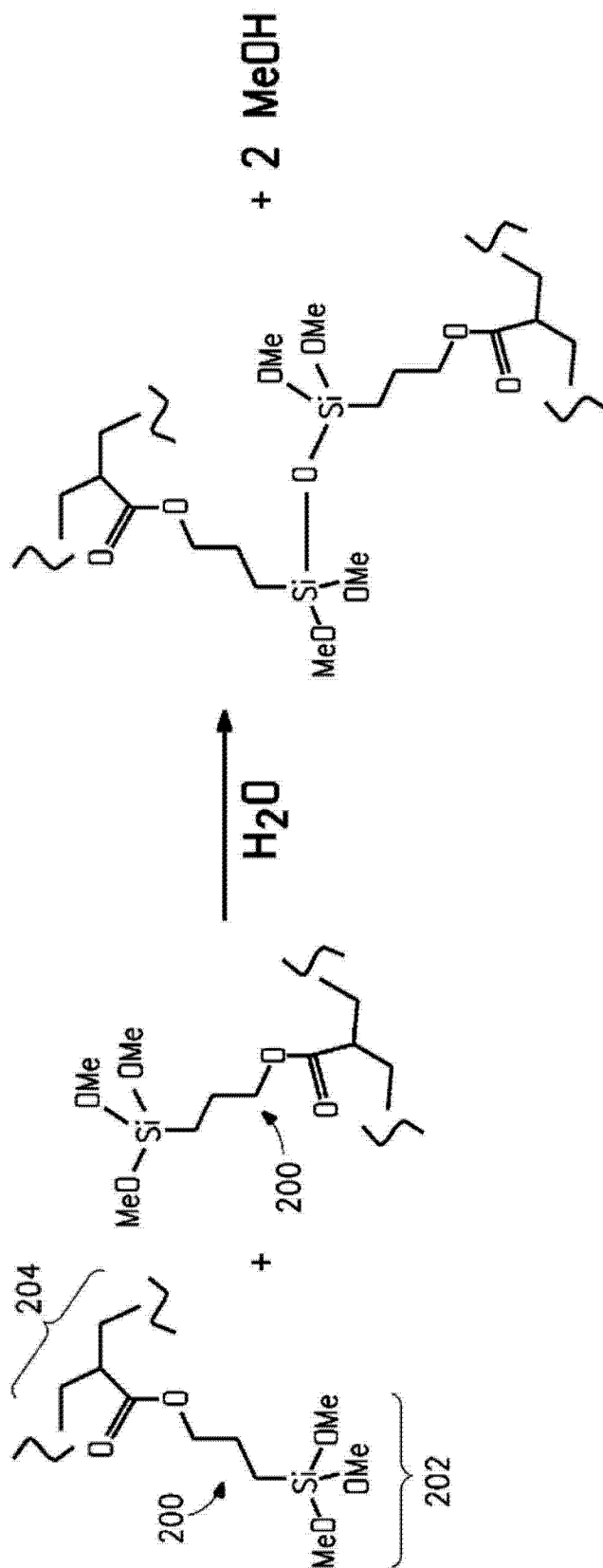


图 4

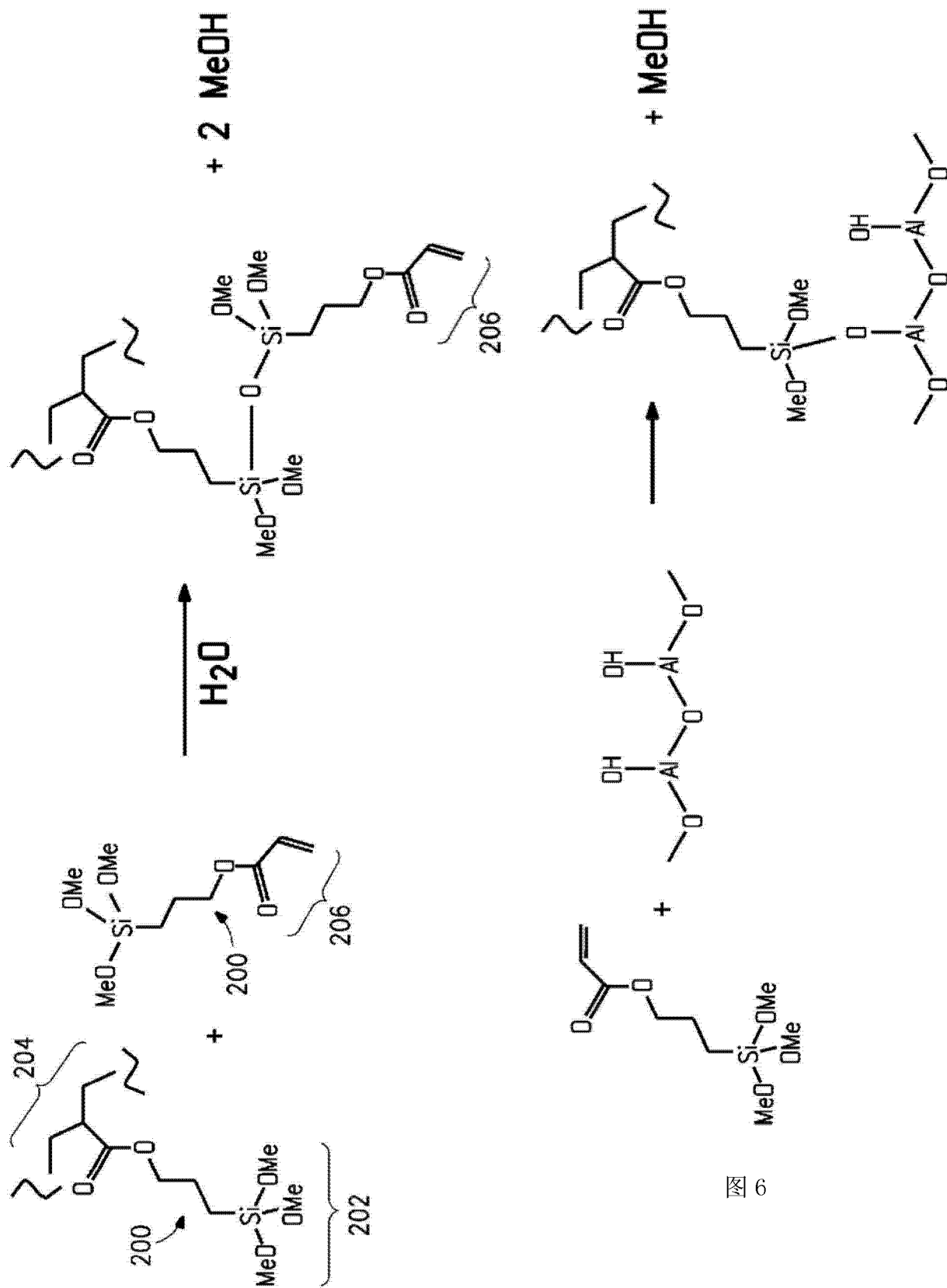


图 6

图 5

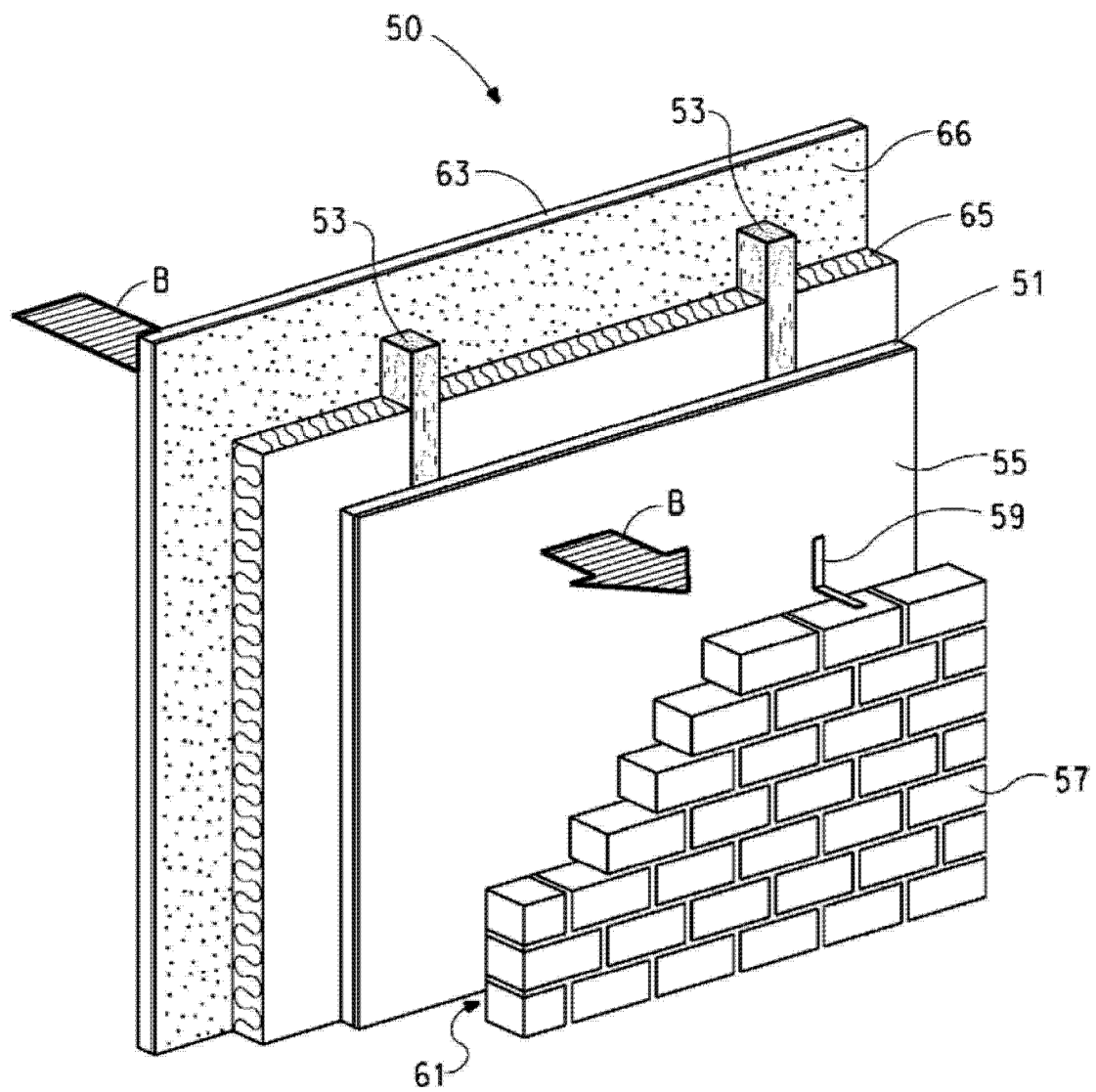


图 7

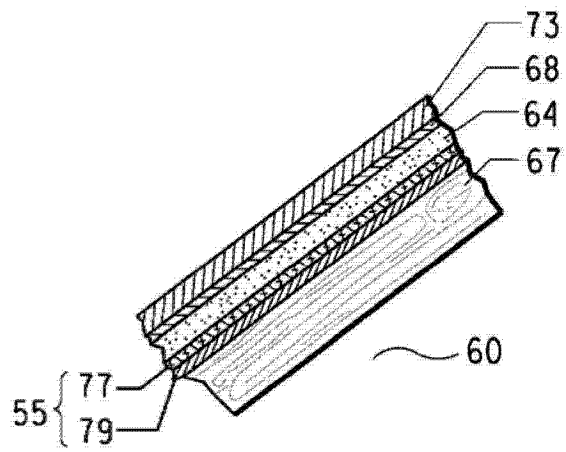


图 8B

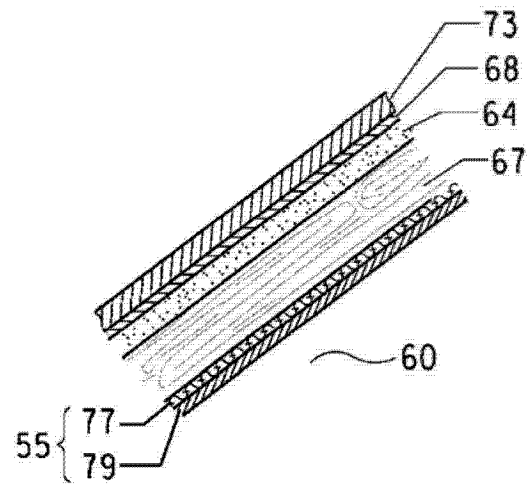


图 8C

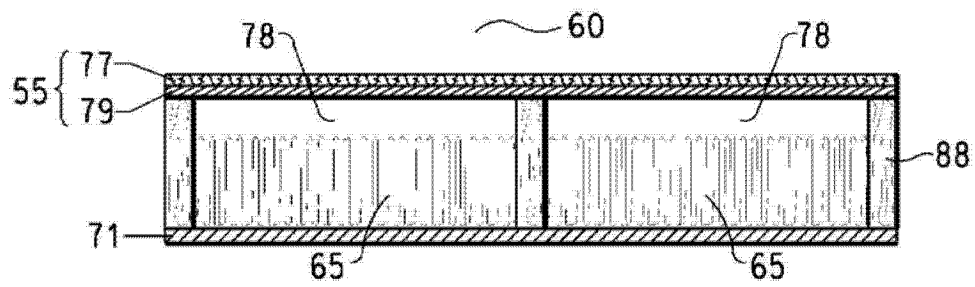


图 8D

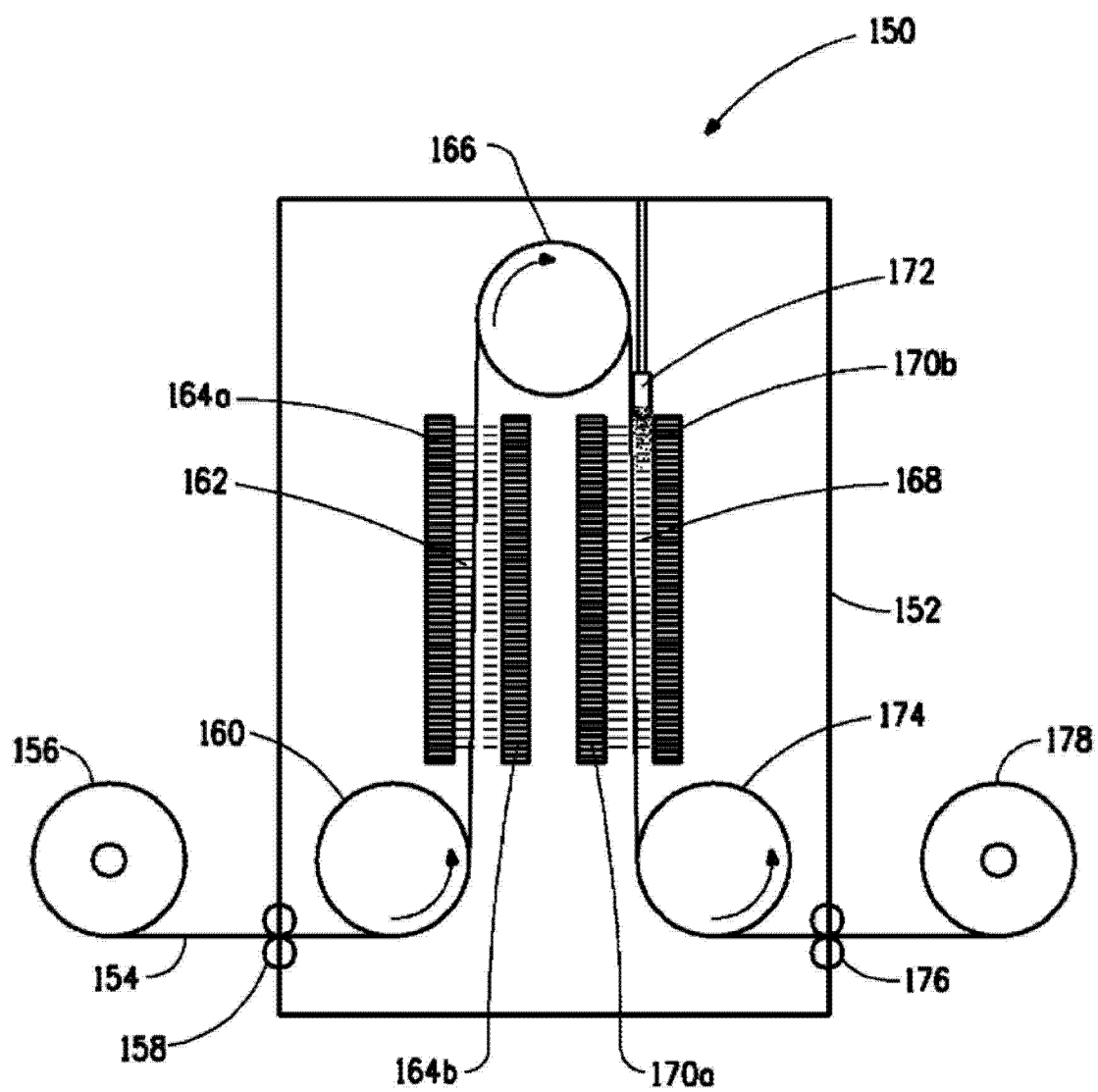


图 9