



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101506696 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 15

(21) 申请号 200780030677. 8

(22) 申请日 2007. 08. 06

(30) 优先权数据

11/466, 232 2006. 08. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 02. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/075261 2007. 08. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/091385 EN 2008. 07. 31

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 丹尼尔·J·麦克古兰

爱德华·J·奇威尔

杰弗里·A·博埃特谢尔

劳伦斯·R·吉尔伯特 小南满洋

拉古纳特·帕蒂亚

斯蒂芬·J·施特劳斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

G02B 5/22 (2006. 01)

B32B 15/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005-120126 A, 2005. 05. 12, 说明书第 0001-0030、0041-42 段。

CN 1189220 A, 1998. 07. 29, 说明书第 3 页第 25 行至第 4 页第 29 行、第 24 页第 21-28 行, 附图 1A、1B 及 2。

JP 特开 2005-120126 A, 2005. 05. 12, 说明书第 0001-0030、0041-42 段。

审查员 王大伟

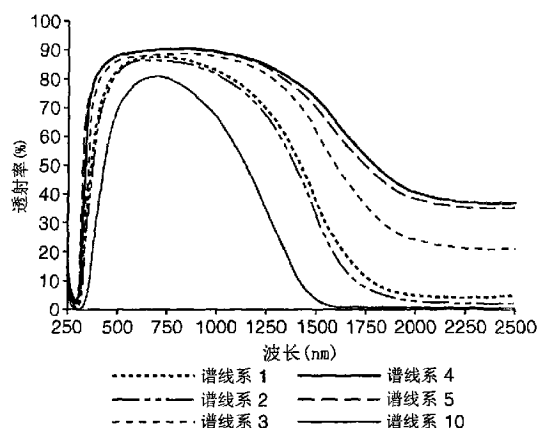
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

太阳能控制膜

(57) 摘要

本发明描述一种可具有单层芯或多层芯的透明太阳能控制膜, 所述单层芯或多层芯包含至少一层取向的热塑性聚合物材料。红外线辐射吸收性纳米颗粒可分散在所述至少一层取向的热塑性聚合物层中, 所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少约 100 倍的红外线辐射。所述透明太阳能控制膜的雾度值可以小于约 5%。



1. 一种透明太阳能控制膜,包括:

单层芯或多层芯,其包含至少一层取向的热塑性聚合物材料;以及

红外线辐射吸收性纳米颗粒,其分散在所述至少一层取向的热塑性聚合物层中;

其中所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少 100 倍的红外线辐射,并且所述透明太阳能控制膜的雾度值小于 5%,

其中所述单层芯或多层芯包括多个由第一聚合物材料和第二聚合物材料形成的交替的聚合物层,并且所述交替的聚合物层中的至少一者是双折射的和取向的,而且所述交替的聚合物层配合以反射红外线辐射。

2. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少 1000 倍的红外线辐射。

3. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少 10000 倍的红外线辐射。

4. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述热塑性聚合物材料包括:聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、或上述材料相互之间或与其他聚合物形成的共混物和共聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述热塑性聚合物材料包括:聚萘二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物或聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述太阳能控制膜的雾度值小于 3%。

7. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述红外线吸收性纳米颗粒包含六硼化镧。

8. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述红外线吸收性纳米颗粒包含氧化锡、氧化铟锡或氧化铟锡。

9. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,还包括位于所述单层芯或多层芯上的金属层,所述金属层的可见光透射率为 1% 至 90%。

10. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,还包含分散在所述单层芯或多层芯中的彩色颜料。

11. 根据权利要求 1 所述的透明太阳能控制膜,其中所述太阳能控制膜的可见光透射率大于 70%。

12. 一种形成透明太阳能控制膜的方法:

将红外线吸收性纳米颗粒分散在聚合物或聚合物前体中,从而形成纳米颗粒分散体;

由所述纳米颗粒分散体形成聚合物红外线吸收性纳米颗粒膜;以及

对所述聚合物红外线吸收性纳米颗粒膜进行取向,从而形成雾度值小于 5% 的取向的太阳能控制膜,并且所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少 100 倍的红外线辐射,

其中所述取向的太阳能控制膜包括多个由第一聚合物材料和第二聚合物材料形成的交替的聚合物层,并且所述交替的聚合物层中的至少一者是双折射的和取向的,而且所述

交替的聚合物层配合以反射红外线辐射。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述形成步骤包括将所述纳米颗粒分散体挤出成为所述聚合物红外线吸收性纳米颗粒膜。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述取向步骤包括拉伸所述聚合物红外线吸收性纳米颗粒膜,从而形成所述取向的太阳能控制膜。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述太阳能控制膜的雾度值小于 3。

16. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少 10000 倍的红外线辐射。

17. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述红外线吸收性纳米颗粒包含六硼化镧、氧化铟锡或氧化铟锡。

18. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述太阳能控制膜的可见光透射率大于 70%。

太阳能控制膜

背景技术

[0001] 本发明整体涉及太阳能控制膜及其形成方法,更具体地讲,本发明涉及包括红外线吸收性纳米颗粒的太阳能控制膜。

[0002] 带有真空镀膜的染色的塑料薄膜已被应用于窗户上,以减少由于太阳光而引起的热负荷。为了减少热负荷,可阻挡位于太阳光光谱中的可见光区或红外光区(即,波长范围从 400nm 至 2500nm 或更大)的太阳光透过。

[0003] 染色的薄膜主要通过吸收来控制可见光的透射,因此能够减弱强光。然而,染色的薄膜通常不会阻挡近红外区的太阳能,因此它作为太阳能控制膜并不是完全有效的。染色的薄膜还常常会随着暴露于太阳光的时间的延长而褪色。此外,当薄膜采用多种染料染色时,各染料会以不同的速度褪色,从而导致薄膜在使用期限内出现不期望的颜色变化。

[0004] 其他已知的用于窗户的薄膜为使用真空沉积的灰色金属(例如不锈钢、铬镍铁合金、蒙乃尔合金、铬或尼克洛姆镍铬耐热合金)加工而成。沉积后得到的灰色金属薄膜对太阳光光谱的可见光区和红外光区的透射程度大约相同。因此,在太阳能控制方面,灰色金属薄膜比染色的薄膜有所改进。灰色金属薄膜在暴露于光线、氧气和/或水分时相对稳定,并且在涂层的透射率由于氧化而增加的情况下,通常查觉不到颜色的变化。在灰色金属涂覆于透明玻璃上之后,它以大约等量的太阳光反射和太阳光吸收的方式来阻挡光透射。

[0005] 例如银、铝和铜的真空沉积层主要通过反射来控制太阳能辐射,并且由于其具有较高等度的可见光反射率,因此其应用有限。通过某些反射材料(例如铜和银)来获得适当程度的选择性(即可见光透射率比红外线透射率更高)。

发明内容

[0006] 在一个示例性实施中,本发明涉及具有单层芯或多层芯的透明太阳能控制膜,所述单层芯或多层芯包含至少一层取向的热塑性聚合物材料。红外线辐射吸收性纳米颗粒分散在所述至少一层取向的热塑性聚合物层中,所述纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少约 100 倍的红外线辐射。所述透明太阳能控制膜的雾度值小于约 5%。

[0007] 在另一个示例性实施中,本发明涉及形成透明太阳能控制膜的方法。将红外线吸收性纳米颗粒分散在聚合物或聚合物前体中,从而形成纳米颗粒分散体。再由纳米颗粒分散体形成聚合物红外线吸收性纳米颗粒膜。对聚合物红外线吸收性纳米颗粒膜进行取向,从而形成雾度值小于 5% 的取向的太阳能控制膜。红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少约 100 倍的红外线辐射。

[0008] 通过下列详细说明以及附图,根据本发明的太阳能控制膜的这些方面和其他方面对于本领域的普通技术人员来说将是显而易见的。

附图说明

[0009] 为了使本发明领域的普通技术人员更容易理解如何制备和使用本发明,下面将结合附图详细描述本发明的示例性实施例,其中:

[0010] 图 1 为作为波长函数的样品 1-5 和样品 10 的透射率百分比的曲线图 ;以及

[0011] 图 2 为作为波长函数的样品 6-9 的透射率百分比的曲线图。

具体实施方式

[0012] 本发明主要涉及包含单层芯或多层芯中的至少一层取向的热塑性聚合物材料的透明太阳能控制膜。红外线辐射吸收性纳米颗粒分散在至少一层取向的热塑性聚合材料中,所述红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射(即,光)至少约 100(一百)倍的红外线辐射。

[0013] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求中使用的表示特征尺寸、数量和物理性能的所有数字均应该理解为由术语“大约”来修饰的。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,这些近似值可以变化。

[0014] 由端点表示的数值范围包括该范围内包含的所有数值(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、和 5)以及在此范围内的任何范围。

[0015] 除非内容清楚地指示其他含义,否则本说明书以及所附权利要求中的单数形式“一”、“一个”和“所述”涵盖具有复数指代的实施例。例如,所提及的包含“膜”的实施例可包括含有一层、两层或更多层膜的实施例。除非内容清楚地指示其他含义,否则本说明书和所附权利要求书中使用的术语“或”的含义通常包括“和 / 或”。

[0016] 术语“聚合物”应理解为包括聚合物、共聚物(例如使用两种或更多种不同单体形成的聚合物)、低聚物以及它们的组合。

[0017] 本文所述的太阳能控制膜对可见光(即,辐射)(400 至 780 纳米)至少为基本上透明的,同时对红外线辐射(780 至 2500 纳米)至少为部分不透明的。本文所述的透明太阳能控制膜的可见光(400nm 至 780nm)平均透射率为至少 20%、或至少 45%、或至少 70%,并且红外光(780nm 至 2500nm 处的光)平均透射率小于 10%、或小于 15%、或小于 20%。在某些情况下,太阳能控制膜的可见光平均透射率为至少 60%,并且对基本上所有在 950nm 和 2500nm 之间的波长而言,红外光平均透射率为 25%或更小。在一些实施例中,太阳能控制膜的可见光平均透射率为至少 70%或至少 72%。

[0018] 本文所述的太阳能控制膜的性能可以通过雾度来衡量,所述雾度被定义为这样的光的百分比,所述光在透过薄膜时通过前向散射而与入射光束偏离大于规定的平均角度。ASTM D1003 提供了进行这种测量的一种方法。

[0019] 当光学主体的雾度由暴露在空气中的主体表面的光散射来确定时,所测定的雾度包括由表面和内部光学效应所引起的雾度。这被视为光学主体的“总”雾度。当将其浸入折射率基本上相近的流体中时,可通过测量光学主体的雾度来确定主体本身内部所产生的光学效应或“内部”雾度。一般来讲,本公开所述的太阳能控制膜的内部雾度小于约 5%,并且在某些情况下小于约 3%。

[0020] 透明太阳能控制膜的单层芯或多层芯包含任意的热塑性聚合物材料或由任意的热塑性聚合物材料形成,所述热塑性聚合物材料包括具有对苯二甲酸酯或萘二甲酸酯共聚单体单元的聚酯。合适材料的实例包括(例如):聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及其共聚物和共混物。

[0021] 例如,在已公布的专利申请 WO 99/36262 和 WO 99/36248 中都提供了其他合适的聚酯共聚物的实例,这些专利文献均以引用方式并入本文。其他合适的聚酯材料包括:聚碳酸酯、聚芳酯和其他含有萘二甲酸酯和对苯二甲酸酯的聚合物(诸如(例如)聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚萘二甲酸丙二醇酯(PPN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT))、以及上述材料相互之间或与非聚酯聚合物形成的共混物和共聚物。

[0022] 合适的聚酯共聚物的具体例子包括:聚萘二甲酸乙二醇酯或其共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯或其共聚物、聚碳酸酯、聚芳酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、或上述材料相互之间或与其他聚合物形成的共混物和共聚物。

[0023] 在某些情况下,所述单层芯或多层芯可以为多层光学薄膜或可以包括多层光学薄膜。这些层具有不同的折射率特性,从而使得一些光在相邻层之间的界面处反射。这些层足够薄,从而使得在多个界面处反射的光发生相长干涉或相消干涉,从而使薄膜具有所需的反射或透射特性。对于设计用于反射在紫外、可见或近红外波长处的光的光学薄膜而言,每一层的光学厚度(即,物理厚度乘以折射率)一般都小于约 1 微米。然而,也可以包括较厚的层,如薄膜外表面的表层、或设置在薄膜内用于分隔层组件的保护性边界层。

[0024] 多层薄膜的反射和透射特性为各层(即,微层)的折射率的函数。各层至少在薄膜内的局部位置处可以通过面内折射率 n_x 、 n_y 和与薄膜厚度轴相关的折射率 n_z 来进行表征。这些折射率分别表示受试材料对沿互相正交的 x 轴、 y 轴和 z 轴偏振的光的折射率。在实施过程中,该折射率是通过恰当的材料选择和加工条件来控制的。多层薄膜的制备方式可为:通常将数十或数百层的两种交替的聚合物 A、B 共挤出,之后使该多层挤出物可任选地通过一个或多个倍增模具,然后对该挤出物进行拉伸或者(否则)进行取向,从而形成最终薄膜。所得的薄膜通常由数十或数百个单个的层构成,调整这些单个的层的厚度和折射率,从而在期望的光谱区域内(例如在可见光区、近红外光区、和/或红外光区内)提供一个或多个反射谱带。为了用合理数目的层获得高反射率,优选地,相邻层对于沿 x 轴偏振的光表现出至少 0.05 的折射率差值(Δn_x)。在一些实施例中,如果期望对于两种正交的偏振光具有高反射率,那么相邻层对沿 y 轴偏振的光也要表现出至少 0.05 的折射率差值(Δn_y)。在其他实施例中,折射率差值 Δn_y 可以小于 0.05,或者为 0,从而形成这样一种多层叠堆,该多层叠堆反射某一个偏振态的垂直入射光,并透射正交偏振态的垂直入射光。

[0025] 如果需要,还可以调整相邻层对沿 z 轴偏振的光的折射率差值(Δn_z),从而针对倾斜入射光的 p 偏振分量获得期望的反射特性。为了方便解释,在多层光学薄膜的任何关注点上,都将在薄膜的平面内并且使得 Δn_x 的量值最大的轴视为 x 轴。因此, Δn_y 的量值可以等于或者小于(但是不大于) Δn_x 的量值。此外,以 Δn_x 必须为非负值为条件,来选择从哪一个材料层开始计算差值 Δn_x 、 Δn_y 、 Δn_z 。换言之讲,形成界面的两层之间折射率的差值是 $\Delta n_j = n_{1j} - n_{2j}$,其中 $j = x, y$ 或者 z ,并且其中选择层的标号 1、2,使得 $n_{1x} \geq n_{2x}$,即, $\Delta n_x \geq 0$ 。

[0026] 为了维持对以倾斜角度入射的 p 偏振光的高反射率,各层之间的 z 轴折射率失配量 Δn_z 可以被控制为显著小于最大的面内折射率差值 Δn_x ,从而使得 $\Delta n_z \leq 0.5 * \Delta n_x$ 。更优选的是, $\Delta n_z \leq 0.25 * \Delta n_x$ 。量值为 0 或接近 0 的 z 轴折射率失配量产生这样的层间界面,入射角变化时,该界面对于 p 偏振光的反射率是常数或者接近是常数。此外, z 轴折射

率失配量 Δn_z 可以被控制为具有与面内折射率差值 Δn_x 相反的正负性,即 $\Delta n_z < 0$ 。此条件会产生这样的界面,该界面对 p 偏振光的反射率随入射角的增加而增大,如同对 s 偏振光的情形一样。

[0027] 多层光学薄膜已经在下述文献中有所描述,所述文献(例如)为:美国专利 3,610,724(Rogers);美国专利 3,711,176(Alfrey, Jr. 等人),“Highly Reflective Thermoplastic Optical Bodies For Infrared, Visible or Ultraviolet Light”(对红外、可见或紫外光具有高反射性的热塑性光学主体);美国专利 4,446,305(Rogers 等人);美国专利 4,540,623(Im 等人);美国专利 5,448,404(Schrenk 等人);美国专利 5,882,774(Jonza 等人),“Optical Film”(光学薄膜);美国专利 6,045,894(Jonza 等人),“Clear to Colored Security Film(透光的颜色安全薄膜)”;美国专利 6,531,230(Weber 等人),“Color Shifting Film”(颜色偏移薄膜);PCT 公开 WO 99/39224(Ouderkirk 等人),“Infrared Interference Filter”(红外干涉滤波器);和美国专利公开 2001/0022982A1(Neavin 等人),“Apparatus For Making Multilayer Optical Films”(制备多层光学薄膜的设备);所有这些文献均以引用方式并入本文。在这种多层聚合物光学薄膜中,主要使用聚合物材料或仅使用聚合物材料来构成各个层。此种薄膜可与大批量制造工艺兼容,并且可以制造成大型片材和卷材。

[0028] 多层薄膜可由交替的聚合物类型的层的任何可用组合而形成。在多个实施例中,交替的聚合物层中的至少一者是双折射的和取向的。在一些实施例中,交替的聚合物层中的一者是双折射的和取向的,而交替的聚合物层中的另一者是各向同性的。在一个实施例中,多层光学薄膜由包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物(coPET)的第一聚合物类型的层和包含聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物(coPMMA)的第二聚合物类型的层交替而形成。在另一个实施例中,多层光学薄膜由包含聚对苯二甲酸乙二醇酯的第一聚合物类型的层和包含聚(甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸乙酯)的共聚物的第二聚合物类型的层交替而形成。

[0029] 在另一个实施例中,多层光学薄膜由包含环己烷二甲醇(PETG)或环己烷二甲醇的共聚物(coPETG)的第一聚合物类型的层和包含聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物(coPEN)的第二聚合物类型的层交替而形成。在另一个实施例中,多层光学薄膜由包含聚萘二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物的第一聚合物类型的层和包含聚甲基丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸甲酯的共聚物的第二聚合物类型的层交替而形成。交替的聚合物类型的层的可用组合在美国专利 6,352,761 中有所公开,该文献以引用方式并入本文。

[0030] 透明太阳能控制膜的单层芯或多层芯包含至少一层取向的热塑性聚合物材料。在一些情况下,这样的层在骤冷处理后可以沿纵向(有时称加工方向)和/或横向(或交叉加工方向(cross-machine))取向。虽然在各方向的取向程度区别会很大(并不需要相同),但是通常拉伸尺寸在浇铸尺寸的 2.5 和 5.0 倍之间变化。在一些情况下,热塑性材料可以在取向前或取向期间(例如)通过红外线灯或强制对流进行加热,从而将其温度提高到略高于其玻璃化转变温度。

[0031] 采用多层光学薄膜时,例如,可能有必要在多层器件的多个折射率(以及光学特性)中达到给定关系。对于有机聚合物薄膜来说,可以通过拉伸或取向来获得这些特性和

/ 或对这些特性进行控制。一般来讲,这是通过如下方式而完成的:共挤出单独的聚合物以形成多层薄膜,从而制备聚合物薄膜;然后通过选定温度下拉伸来对薄膜进行取向;随后可任选地在选定温度下进行热定形。作为另外一种选择,挤出步骤和取向步骤可以同时进行。

[0032] 拉伸时,还可以允许取向的层由交叉拉伸中的自然减少(等于拉伸比的平方根)到在交叉拉伸方向上尺寸松弛,或者也可以被抑制(即在交叉拉伸维度上基本上没有改变)。可沿加工方向使用长度取向器、沿宽度方向使用拉幅机,或在对角线角度下拉伸取向的层。

[0033] 应当理解,对于此类拉伸和取向处理,选择预拉伸温度、拉伸温度、拉伸速率、拉伸比、热定形温度、热定形时间、热定形松弛和交叉拉伸松弛,从而生成具有所需特性(包括所需折射率关系)的薄膜。这些变量彼此相关;因此,例如,相对较低的拉伸速率可以用于与(例如)相对较低的拉伸温度结合。如何选择这些变量的合适组合来获得所需的多层器件,对于普通技术人员来说将显而易见。一般来讲,沿着一个轴的合适拉伸比为 1:2-10 或 1:3-7,沿着第二轴的合适拉伸比为 1:0.5-1 或 1:1-7。

[0034] 根据本公开,所述单层或多层聚合物芯包括至少一个热塑性聚合物材料的取向的层,其中在所述聚合物材料中分散有红外线辐射吸收性纳米颗粒,该红外线辐射吸收性纳米颗粒优先吸收超过可见光辐射至少约 100(一百)倍的红外线辐射。

[0035] 在某些情况下,所述红外线辐射吸收性纳米颗粒可以优先吸收超过可见光辐射至少约 1000(一千)倍的红外线辐射,并在某些情况下可以优先吸收超过可见光辐射至少约 10,000(一万)倍的红外线辐射。

[0036] 红外线辐射吸收性纳米颗粒可以包括优先吸收红外线辐射的任何材料。适用材料的例子包括金属氧化物(例如锡、锑、铟和锌的氧化物)以及掺杂型氧化物。

[0037] 在某些情况下,金属氧化物纳米颗粒包含:氧化锡、氧化锑、氧化铟、掺杂铟的氧化锡、掺杂锑的氧化铟锡、氧化锑锡、掺杂锑的氧化锡、或它们的混合物。在一些实施例中,金属氧化物纳米颗粒包含氧化锑(ATO)和/或氧化铟锡(ITO)。在某些情况下,红外线辐射吸收性纳米颗粒可以包含六硼化镧(或 LaB_6)或由六硼化镧(或 LaB_6)形成。

[0038] 六硼化镧是高效的近红外线(NIR)吸收剂,其吸收带的中心在 900nm 处。红外线辐射吸收性纳米颗粒的大小可以为使得它们不会实质上影响可见光透射率。在某些情况下,红外线辐射吸收性纳米颗粒可以具有任何可用的尺寸,诸如(例如)1 至 100 纳米、或 30 至 100 纳米、或 30 至 75 纳米。

[0039] 可以使用传统的混合和/或研磨设备,通过将红外线辐射吸收性纳米颗粒混合或研磨到聚合物中,来将红外线辐射吸收性纳米颗粒加入到所述热塑性聚合物材料中。在某些情况下,红外线辐射吸收性纳米颗粒可以在聚合反应期间分散到聚合物中。在某些情况下,红外线辐射吸收性纳米颗粒可以在聚合反应之前首先分散到聚合物单体中。

[0040] 在某些情况下,如果需要的话,所述单层芯或多层芯可以包括不包含任何红外线辐射吸收性纳米颗粒的可任选的层或表层。所述表面层可以降低整体构造的表面粗糙度,并有助于保持透明度和低的雾度。所述一个或多个表层可以共挤出到单层芯或多层芯的一个或两个外表面上。

[0041] 或者,可以使用合适的压敏粘合剂或非压敏粘合剂将一个或多个表层涂覆或层合

到单层芯或多层芯上。合适的涂层包括但不限于：硬涂层、粘合剂层、防静电层、附着力增强底漆层、紫外线稳定涂层等。还可沿着表层引入一个或多个附加层（薄膜、层合物和 / 或涂层）。表层优选采用透明聚合物制备，例如：聚酯（与单层芯或多层芯构造中所用的聚酯相同或不同）、聚烯烃、聚碳酸酯或其他热塑性聚合物。

[0042] 在一些情况下，透明太阳能控制膜可以包括位于单层芯或多层芯上的金属层。如果包括金属层，则其可见光辐射透射率可在约 1% 至约 90% 之间。金属层可以为一种金属或多种金属的组合。如果采用了一种以上的金属，则金属层可以为单层合金或多层金属层。根据光学主体的所需的颜色、透射率、反射率和吸收特性来选择具体的金属和合金。合适的金属的一些实例包括：铝、银、金、铜、镍、钛、铁、不锈钢、铂、锡、铅、铬、铬镍铁合金以及它们的组合。其他过渡金属、氧化物及其合金也适用于某些应用。

[0043] 如果包括金属层，则其可具有均匀或基本上均匀的厚度。金属层的厚度可取决于（例如）所用金属或合金的类型。例如，如果金属层为铝层，则其厚度可在约 0.5 纳米至约 29 纳米之间。如果使用镍，则其厚度应在约 0.5 纳米至约 52 纳米之间。对于银，其厚度可在约 2 纳米至约 69 纳米之间。这些厚度可以产生在约 1% 至约 90% 之间的可见光透射率。

[0044] 可以采用多种不同的技术来形成金属层（如果包括金属层的话）。合适方法的实例包括：气相沉积法、阴极溅射法、高温分解法、粉末涂覆法、离子电镀法、电子束沉积法等等。根据可获得的结构和厚度的均匀性，常常优选气相沉积法和阴极溅射法。阴极溅射法还尤其可用于金属合金的沉积，从而保持金属层的组成的均匀性。作为表面金属化技术的替代形式，还可以将金属层构造为单独的薄片，随后将其层合到单层芯或多层芯的一个或多个外表面上。

[0045] 在一些情况下，可以将一种彩色颜料或多种彩色颜料分散到单层芯或多层芯中，或分散到设置在单层芯或多层芯上的表层或覆盖层中。合适的颜料的实例包括：炭黑、无机化合物（例如铁、钛、锑、锆、锌、钡、钙、镉、铅、铬、钼、锰、硅、铝、钠、钴、铜和其他金属的氧化物、盐以及其他化合物）。

[0046] 具体实例包括：氧化铁、氰亚铁酸铵（铁蓝）、二氧化钛、氧化锑、氧化锆、硅酸锆、氧化锌、硫化锌、硫酸钡、碳酸钙、硫酸钙、硫化镉、硒化镉、硫酸铅、氧化铬、铬酸盐、钼酸盐、锰酸盐、二氧化硅、硅酸盐、硅铝酸盐、硫硅酸铝钠（群青）（例如群青蓝、群青紫和群青粉红）、和其他金属氧化物、以及其他简单和复杂的无机化合物；无机配合物，例如颜料蓝 28、瓷蓝、铝酸钴、钴蓝、特纳德蓝、镉红、钼橙、钼酸铅、铬黄、铬酸铅、铬绿、颜料黄 53、钛黄、钛酸镍、钛酸镍锑、钛酸镍黄、颜料紫 16、锰紫、永固紫、纽伦堡紫、矿物紫和坚牢紫；以及有机颜料，例如酞菁、铜酞菁、喹吖啶酮、蒽醌、二萘嵌苯、周酮（perinone）、二噁嗪、二酮吡咯并吡咯（DPP）、蒽蒽酮、联苯胺、异吲哚啉和异吲哚啉酮、苯并咪唑酮、以及偶氮、二偶氮或多偶氮颜料（例如萘酚红、二芳基化物、联茴香胺和吡唑啉酮），包括金属化偶氮颜料（例如色淀红 C、永固红 2B、镍偶氮黄、立索尔大红和颜料猩红）。

[0047] 颜料（例如 V_2O_5 和 P_2O_5 ）还可用于吸收红外光区和紫外光区以及可见光区中的光，这在某些应用中是需要的。这些多种颜料可以单独使用或组合使用，从而获得不同的着色基调、吸收特征和 / 或物理特性。粒状颜料（或颜料共混物）应当按照总体构造所需的上色或“着色”程度的比例加入到热塑性聚合物中。

[0048] 一般来讲，按照约 0.01 重量% 至 1.0 重量%、更优选约 0.02 重量% 至 0.5 重量%

的量将粒状颜料添加到热塑性聚合物中,但可以根据选择的应用和具体颜料来增加或减少颜料。

[0049] 在某些情况下,两种或更多种粒状颜料可以彼此联合使用,以获得所需的颜色或最佳地控制中性颜色。例如,可以将一种或多种彩色颜料或染料组合,以构造出给定的颜色(如蓝色),或者如果需要最佳的中性颜色,则可添加少量的一种或多种彩色颜料,以校正有时与使用单种颜料相关的轻微的偏色吸收(off-color absorption)。优化中性颜色的后一种效果可以在使用炭黑时找到特定的应用,此时,如果存在较高加载量的炭黑,则会呈现黄色。

[0050] 如果包含商用尺寸的颜料团块或小珠的话,则将其减小到约 10 至 500nm 的中值直径,或可能减小到约 20 至 100nm 的直径。这可以(例如)通过在最少量的溶剂(例如乙二醇)中研磨团块来完成,优选同时存在分散剂(例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP))的情况下进行研磨。一般来讲,分散剂(如 PVP)的添加剂量为约 1 至 40 重量份的分散剂/100 重量份炭黑。应当理解,分散剂与颜料的最佳比例根据所用的颜料类型的不同而不同。

[0051] 例如,通过使用传统的混合和/或研磨设备来将颜料研磨到聚合物中,可以将粒状颜料分散体加入热塑性聚合物材料中。然而,通过在聚合反应期间将颜料分散到聚合物中,更容易获得粒状颜料在热塑性材料中的均匀分散体。这允许颜料分散在整个相对低粘度的单体混合物中,从而避免更困难的研磨工艺。为此,可以利用 PVP 或其他分散剂将粒状颜料分散在处于合适的溶剂(例如乙二醇)中的聚合物反应物介质中。该分散体还可以添加到缩聚物形成过程中的反应物料中。例如,可以通过在酯交换步骤后立即将研磨过的炭黑、乙二醇和分散剂添加到聚酯反应物料中,可以获得可用的炭黑颗粒的均匀分散体。

[0052] 将粒状颜料加入预聚合反应的反应物料中的一种常用优选方法是首先在乙二醇中制备粒状颜料的浆料。可以在乙二醇中加入 10 重量%的颜料来制成可用浆料。如上所述,浆料中还可加入一种或多种润湿剂或分散剂(例如 PVP)。浆料可以进行预混合,并且在预混合之后数次通过介质研磨机。研磨后的混合物还可以通过精细过滤器(如,1 微米量级的过滤器)来提供附加的粒度控制。最终的混合物可以直接与预聚合反应后的缩聚物形成用反应物料一起加入反应器。所得的聚合物通常会负载约 1 重量%至约 5 重量%的颜料。在混合期间在研磨机内和在聚合物反应期间在反应器内的高剪切混合可以有助于颜料均匀分散在聚合物中,并可以有助于减少聚合物树脂中不需要的颗粒结块。

[0053] 将认识到,某些光学特性可以使用 L^* 、 a^* 和 b^* 色标进行定义。 L^* 、 a^* 和 b^* 值均基于 CIE(International Commission on Illumination, 国际照明协会)的方法,该方法使用作为入射光波长的函数的测试材料的透射率或反射率、所选标准照明体的光谱功率和 CIE 标准观察者的颜色匹配函数来确定其色标。确定 L^* 、 a^* 和 b^* 值的 CIE 过程在 ASTM E308 和 ASTM E1164 中有详细描述。ASTM E308 讨论了使用 CIE 系统来计算物体颜色的标准操作,而 ASTM E1164 讨论了获得分光光度数据以用于物体颜色评价的标准操作。本文引用的 L^* 、 a^* 和 b^* 值是使用可见光光谱中的透射率、CIE 标准照明体 C(表示日光)以及 2 度 CIE 标准观察者的颜色匹配函数来确定的。

[0054] 给定物体的 $L^*a^*b^*$ 色标是在三维颜色空间中描述特定颜色区域的坐标。 a^* 值和 b^* 值描述了颜色的色调和饱和度。例如,正的 a^* 值位于红色区域中,而负的 a^* 值位于绿色区域中。正的 b^* 值位于黄色区域中,而负的 b^* 值位于蓝色区域中。 a^* 值和 b^* 值的符号(正

或负)确定了光学主体的色调,而其绝对值确定了该具体色调的饱和度。

[0055] 增加的绝对值对应于更高的饱和度。 L^* 坐标涉及光学主体的强度或亮度。更大的正 L^* 值对应于白色区域,而接近零的更小的正 L^* 值对应于黑色区域。当光学主体的 a^* 和 b^* 色标接近零时,这对应于中性颜色或灰色区域。因此,为了获得灰色外观, a^* 和 b^* 色标的绝对值应当为约5或更小。更优选地, a^* 和 b^* 色标的绝对值应当为约3或更小。

[0056] 尽管 L^* 、 a^* 和 b^* 色标可以准确测量到小数点后几位,但色标之间的显著差异通常可以为肉眼所察觉。肉眼通过注意物体的颜色或“色彩(shade)”的变化来察觉色标的差异。通常,只有当色标的差值的绝对值为约1或更大时,肉眼才能察觉到其差异。因此,如果认为第一材料的色标与第二材料的对应色标不同,则两种对应色标的差值的绝对值应为约1或更大,更优选地为约2或更大。

[0057] 本发明不应被视为限于上述的具体实例,而应当理解为其涵盖所附权利要求书中明确阐述的本发明的所有方面。在阅读本说明书之后,本发明所属领域的技术人员将明白本发明适用的各种修改形式、等同处理以及多种结构。

[0058] 实例

[0059] 这些实例仅仅是用于示例性目的,并无意于限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均得自Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee, Wisconsin。形成聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热塑性聚合物、树脂母料的方法以及形成薄膜样品的方法在美国专利No. 6,811,867中有所公开,该专利文献以引用方式并入本文。

[0060] 测试方法

[0061] 透光率(可见光透射率)和雾度

[0062] 根据美国试验与测量协会(American Society for Testing and Measurement, ASTM)的测试方法D 1003-95(“Standard Test for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastic”(透明塑料雾度和透光率的标准测试方法)),使用得自BYK-Gardner Inc. (Silver Springs, Md)的TCS Plus分光光度计来测量所有样品的透光率(Te)和雾度。使用Perkin-Elmer Lambda 9分光光度计来测量样品的透射率和反射光谱。

[0063] 树脂母料的制备

[0064] 将Tohoku Chemical公司的市售氧化铟锡(ITO)溶胶(ITO-3Mb)与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热塑性聚合物进行组合,从而生成树脂母料。

[0065] 所述ITO溶胶包含20%的ITO纳米颗粒、5%的分散剂和75%的双丙酮醇。将溶胶添加到配备有填充蒸馏柱的7.57公升(2加仑)酯化反应/聚合反应器中。对该批料进行加热,以蒸馏出一些溶剂。

[0066] 将乙二醇与对苯二甲酸二甲酯(DMT)和催化剂一起添加,从而形成聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热塑性聚合物。

[0067] 将ITO溶胶分别以两种含量与PET聚合物形成两种树脂母料,如下表所述。将这些树脂母料制备为405微米(16密耳)的浇铸料片,然后以各种比率进行拉伸(取向),从而生成如下表所述的各种厚度的样品。根据上述方法测量光学特性。以下记录的为每个样品的光学测量结果。

[0068]

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Y	85.2	84.5	87.7	87.9	87.8	87.8	89.6	89.3	86.3	74.4
CIE a*	-0.8	-0.8	-0.3	-0.2	-0.2	-0.5	-0.1	-0.03	-0.8	-1.9
CIE b*	5.23	5.78	2.4	1.7	1.7	2.9	0.9	0.61	4.61	15.9
Te	74.1	72.9	80.8	83.3	83.0	80.3	87.3	88.2	75.7	58.7
聚对苯二甲酸 乙二醇酯 (kg)	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
ITO-3Mb (kg)	2	2	2	2	2	0.38	0.38	0.38	0.38	2
ITO% wt	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	0.38	0.38	0.38	0.38	1.18
厚度 (μm)	105	103	41	27	26	196	51	25	388	420
雾度 (%)	1.59	2.45	1.11	1.21	0.94	1.93	0.91	0.99	2.9	0.57

[0069] 图 1 为作为波长函数的样品 1-6 和样品 10 的透射率百分比的曲线图。图 2 为作为波长函数的样品 6-9 的透射率百分比的曲线图。

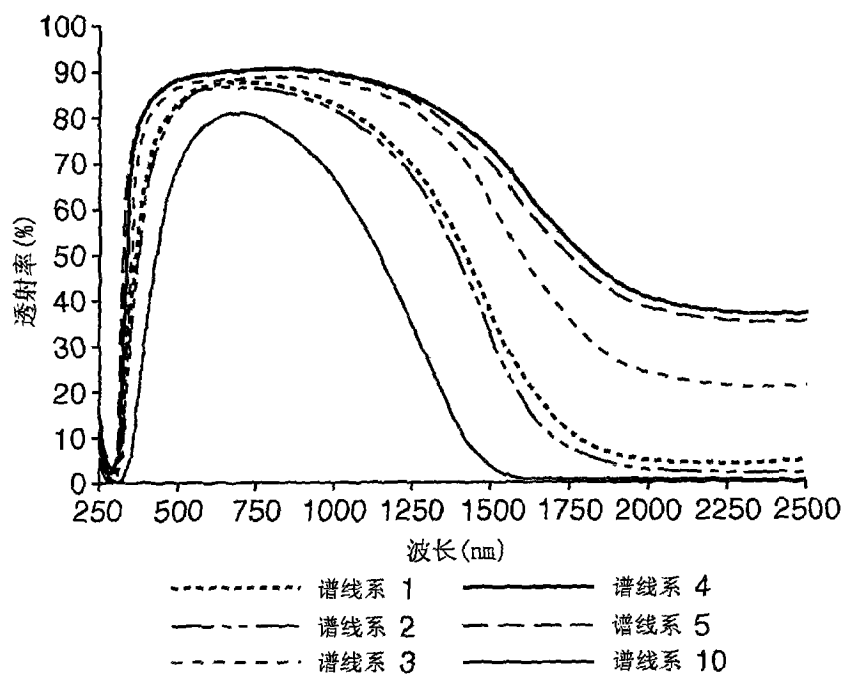


图 1

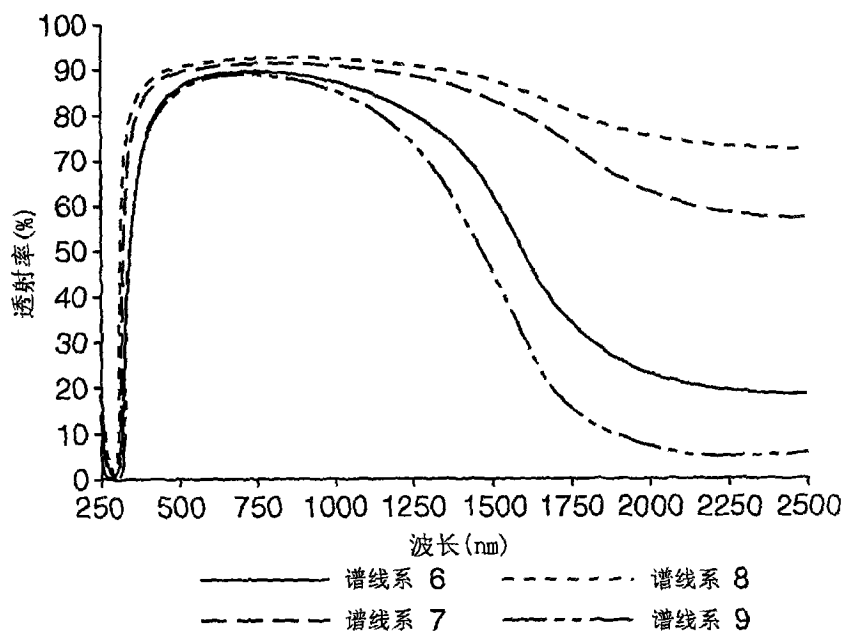


图 2