

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5905879号
(P5905879)

(45) 発行日 平成28年4月20日 (2016. 4. 20)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/30 (2006. 01)

G O 2 B 5/30

B 3 2 B 27/36 (2006. 01)

B 3 2 B 27/36

C O 8 G 63/185 (2006. 01)

C O 8 G 63/185

請求項の数 5 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2013-518480 (P2013-518480)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月22日 (2011. 6. 22)
 (65) 公表番号 特表2013-533510 (P2013-533510A)
 (43) 公表日 平成25年8月22日 (2013. 8. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/041394
 (87) 国際公開番号 W02012/003123
 (87) 国際公開日 平成24年1月5日 (2012. 1. 5)
 審査請求日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)
 (31) 優先権主張番号 61/427, 230
 (32) 優先日 平成22年12月27日 (2010. 12. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/360, 307
 (32) 優先日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層光学フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層光学フィルムであって、

交互の第1及び第2の光学層を備え、

前記第1の光学層が、第1のカルボキシレートモノマー及び第1のジオールモノマーに由来する第1のポリエステルを含み、前記第1のカルボキシレートモノマーが、

(i) テレフタレート及び25～45mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレート；

(ii) テレフタレート、ナフタレンジカルボキシレート、及び9～40mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレート；

(iii) ナフタレンジカルボキシレート及び10～25mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレート；

(iv) テレフタレート、ペンダントイオン基を有するジカルボキシレートモノマー、及び25～45mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレート；

(v) テレフタレート、ナフタレンジカルボキシレート、ペンダントイオン基を有するジカルボキシレートモノマー、及び9～40mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレート；

(vi) ナフタレンジカルボキシレート、ペンダントイオン基を有するジカルボキシレートモノマー、及び10～25mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレート；

からなる群から選択され、

10

20

前記第1の光学層の n_{yz} に対する n_{xy} の比が少なくとも3であり、
前記第1及び第2の光学層が、少なくとも0.04異なる、少なくとも1つの軸線に沿った屈折率を有する、多層光学フィルム。

【請求項2】

ペンダントイオン基を有する前記ジカルボキシレートモノマーが、前記第1のカルボキシレートモノマーの総モルに対して5mol%未満の量で存在する、請求項1に記載の多層光学フィルム。

【請求項3】

前記第1のカルボキシレートモノマーが、(i)のグループから選択され、かつ、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートの量が少なくとも35mol%である、請求項1に記載の多層光学フィルム。

10

【請求項4】

前記第1のカルボキシレートモノマーが、(ii)のグループから選択され、かつ、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートの量が少なくとも24mol%である、請求項1に記載の多層光学フィルム。

【請求項5】

前記第1のカルボキシレートモノマーが、(iii)のグループから選択され、かつ、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートの量が少なくとも15mol%である、請求項1に記載の多層光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許仮出願第61/360307号(2010年6月30日出願)の利益を主張し、かつ米国特許仮出願第61/427230号(2010年12月27日出願)の利益を主張し、これらの開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、反射偏光子又は反射鏡として使用され得る多層光学フィルムに関する。

【背景技術】

30

【0003】

多層光学フィルムは、様々な用途に幅広く使用される。多層光学フィルムに特に使用される1つに、所与の偏光及び波長範囲の光を反射する鏡又は偏光子がある。そのような反射フィルムは、例えば、輝度を増強し、眩光を低減するための液晶ディスプレイで背面光と共に、また光度及び眩光を低減するためにサングラス等の物品において使用される。

【0004】

多層光学フィルムの作製に有用であるポリマーの種類の1つは、ポリエステルである。ポリエステル系多層光学フィルムの一例として、異なる組成のポリエステル層の積み重ね体が挙げられる。この光学積み重ね体の一構成は、第1の組の複屈折層、及び第2の組の等方層を含み、光を反射するための多重境界面が形成されるように、これらの層が交互の構成で積み重ねられる。多層光学フィルムは、例えば、加工中又は加工後の積み重ね体の損傷を防止するために、光学積み重ね体の少なくとも1つの表面を被覆する、1つ以上の非光学層も含むこともできる。他の層構成も公知である。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

多層光学フィルムが開示される。一態様において、多層光学フィルムは、交互の第1及び第2の光学層を備え、第1の光学層は、第1のカルボキシレートモノマー及び第1のジオールモノマーに由来する第1のポリエステルの含有、第1のカルボキシレートモノマーは、約5～約50mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含み、第1及び

50

第2の光学層は、少なくとも0.04異なる、少なくとも1つの軸線に沿った屈折率を有する。一部の実施形態では、第2の光学層は、第2のポリエステルを含む。

【0006】

別の態様において、多層光学フィルムは、交互の第1及び第2の光学層を備え、第1の光学層は、第1のカルボキシレートモノマー及び第1のジオールモノマーに由来する第1のポリエステルを含み、第1のカルボキシレートモノマーは、約20～約50mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレートと、ペンダントイオン基を有する約0.1～約5mol%のジカルボキシレートモノマーとを含み、第1及び第2の光学層は、少なくとも0.04異なる、少なくとも1つの軸線に沿った屈折率を有する。一部の実施形態では、第2の光学層は、第2のポリエステルを含む。

10

【0007】

本発明のこれらの態様及び他の態様は、以下に詳細に記載される。上記概要はいずれも、主張される対象の制限として解釈されるべきではなく、前述の対象は、本明細書に記載される特許請求の範囲によってのみ定義される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

本発明の利点及び特徴は、以下に提供される「発明を実施するための形態」と関連させて以下の図面を考慮することにより、より完全に理解され得る。

【図1】PET、PEN、及びPETBB35について得たサーモグラム。

【図2a】PETBB35及びcOPETの交互層で作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図。

20

【図2b】PETBB35-i1及びcOPETの交互層で作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図。

【図2c】PENBB15及びCoPENの交互層で作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図。

【図2d】PET13N71BB16及びSA115の交互層で作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図。

【図3】PENを含むPETのコポリエステルを含む光学物品の n_{xy} / n_{yz} を示すプロットである。表5はこのプロットのデータ。

【図4】4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマー(BBモノマー)を含むPETのコポリエステルを含む光学物品の n_{xy} / n_{yz} を示すプロット。表5はこのプロットのデータ。

30

【図5】BBモノマー及びペンダントイオン基を有するモノマーを含むPET及びPENのコポリエステルを含む光学物品の n_{xy} / n_{yz} を示すプロット。表6及び表7はこのプロットのデータ。

【図6】BBモノマーを含むPET及びPENのコポリエステルを含む光学物品の n_{xy} / n_{yz} を示すプロット。表5及び表9はこのプロットのデータ。

【図7】BBモノマーを含むPENのコポリエステルを含む光学物品の n_{xy} / n_{yz} を示すプロット。表10はこのプロットのデータ。

【発明を実施するための形態】

40

【0009】

PET及びPENは、配向フィルムを作製するために通常使用されるポリエステルである。しかしながら、多層光学フィルムが使用される一部の用途において、PETは、配向により発展された複屈折率が非常に低いため、適切ではない。PENも、UV放射の吸収により、徐々に変色し、分解する傾向にあるため、適切ではない。加えて、PENは、加工を困難にする融点を有し、典型的な鋳込条件を考えると、得ることができるPEN層の厚さに限界がある。

【0010】

意外にも、本明細書で「BBモノマー」と称される、ビベンゾエート又はビフェニルジカルボキシレートを含むPET及び/又はPENに基づく新しい分類のポリエステル樹脂

50

が、PETを超え、かつPENに近い高い光学的出力を有する多層光学フィルムを作製するために使用され得ることが分かった。この高い光学的出力は、BBモノマーを含む第1のポリエステル層とBBモノマーを含まない交互の第2の光学層との間の大きな複屈折によるものである。BBモノマーを含む交互のポリエステルの使用が、BBモノマーなしで作製されたフィルムと比較して、軸外彩色問題を低減することも分かった。BBモノマーの組み込みは、BBモノマーを有さないフィルムと比較して、強制単軸延伸後、より薄いフィルム構造の単一パケット反射偏光子を可能にする。

【0011】

多層光学フィルムは、交互の第1及び第2の光学層を備え、第1の光学層が、第1のカルボキシレートモノマー及び第1のジオールモノマーに由来する第1のポリエステを含み、第1のカルボキシレートモノマーが、約5～約50mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含み、第1及び第2の光学層は、少なくとも0.04異なる、少なくとも1つの軸線に沿った屈折率を有する。一部の実施形態では、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートは、約20～約45mol%の量で存在し、第1のカルボキシレートモノマーは、テレフタレートを更に含む。第1のカルボキシレートモノマーは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びテレフタレートから本質的になることができる。

10

【0012】

一部の実施形態では、第1のカルボキシレートモノマーは、ペンダントイオン基を有するジカルボキシレートモノマーを更に含む。ペンダントイオン基は、第1のカルボキシレートモノマーの総モルに対して、約5mol%未満の量で、例えば、約0.1～約5mol%未満の量で存在し得る。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーは、テレフタレート及びジメチルスルホイソフタレートを更に含むか、又は第1のジカルボキシレートモノマーは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、テレフタレート、及びジメチルスルホイソフタレートから本質的になることができる。

20

【0013】

一部の実施形態では、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートは、約4～37mol%の量で存在し、第1のカルボキシレートモノマーは、テレフタレート及びナフタレンジカルボキシレートを更に含む。第1のジカルボキシレートモノマーは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、テレフタレート、及びナフタレンジカルボキシレートから本質的になることができる。一部の実施形態では、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートは、約5～約25mol%の量で存在し、第1のカルボキシレートモノマーは、ナフタレンジカルボキシレートを更に含む。第1のカルボキシレートモノマーは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びナフタレンジカルボキシレートから本質的になることができる。

30

【0014】

一部の実施形態では、多層光学フィルムは、交互の第1及び第2の光学層を備え、第1の光学層が、第1のカルボキシレートモノマー及び第1のジオールモノマーに由来する第1のポリエステを含み、第1のカルボキシレートモノマーは、約20～約50mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレートと、ペンダントイオン基を有する約0.1～約5mol%のジカルボキシレートモノマーとを含み、第1及び第2の光学層は、少なくとも0.04異なる、少なくとも1つの軸線に沿った屈折率を有する。

40

【0015】

本明細書に開示される多層光学フィルムにおいて、実施形態は、 n_{xy} が少なくとも約0.18であり、 n_{yz} に対する n_{xy} の比が少なくとも約3であり、 n_{yz} に対する n_{xy} の比が少なくとも約8であり、かつ/又は n_{yz} に対する n_{xy} の比が少なくとも約1.5であることを含む。

【0016】

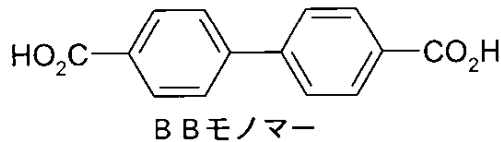
意外にも、BBモノマーで作製されたフィルムは、冷却時に不透明になり得るPET及びPENと比較して、冷却時により明澄で、より透明であり得る。別の利点は、BBモノマーで作製されたフィルムは、PET及びPENフィルム等のBBモノマーなしで作製さ

50

れたフィルムと比較して、より大きい延伸窓（使用され得る伸長比の範囲がより大きい）を有する傾向がある。BBモノマーはPENに関連する問題がなく、例えば、それらは赤方偏移UV照射をあまり吸収せず、かつより低い温度で加工され得るため、それらはあまり分解しないことも分かった。

【0017】

【化1】



10

【0018】

意外にも、BBモノマーを含むポリエステル樹脂は、示差走査熱量測定（DSC）に示されるように、独特な熱挙動を示すことができる。例えば、図1は、急冷されたPET、PEN、及びPETBB35（ジオールとして100mol%のエチレングリコールを含むカルボキシレートとして、65mol%のテレフタレート及び35mol%のBBモノマーから作製されたポリエステル）並びに105 及び50%/秒の速度で延伸されたPETBB35のフィルムについて得たサーモグラフを示す。DSCスキャンは、20 / 20 分加熱速度で、Perkin-Elmer DSC 7を用いて、N₂中で実施される。延伸されたPETBB35は、200 付近で非常に鋭い溶融ピーク（ZD）スキャンを示し、3 の半値幅（PWHH）を有する（トレースE）。延伸されたPETBB35フィルムのZDの鮮鋭度は、延伸プロセスからの高次構造によって生成された液晶度を示す。しかしながら、溶融された延伸されたPETBB35（トレースC）は、いずれの規則性も示さず（T_c及びbZDは不在である）、PETBB35が、有意な規則性を形成することなく、溶融物から容易に急冷可能であることを示す。非延伸の溶融急冷されたPETBB35（トレースD）は、同じ挙動を示す。参照のため、非延伸の溶融急冷されたPET（トレースA）及びPEN（トレースB）は、結晶化（T_c）及び後続の溶融（ZD）を示す。

20

30

【0019】

表1は、PETBB35のDSCから得たデータを示す。テレフタレート単位をBBモノマーと置換することにより、T_gは、PETの79 からPETBB35の96 に増加する。融点は、PETの255 及びPENの265 からPETBB35の198 に有意に抑制される。

【0020】

【表1】

表1

転移温度	PETBB35	PEN	PET
T _g (°C)	96	125	79
ZD (°C)	198	265	255

40

【0021】

意外にも、BBモノマーを含むポリエステル樹脂は、独特の結晶挙動を示すことができる。例えば、PETBB35は、周囲温度にゆっくり冷却されると、明澄（又は透明）のままであり、一方、PET及びPENは、結晶化し、白化した不透明のフィルムを形成する。PETBB35固体の透明な外見は、本明細書に開示されるPETBB樹脂に特有で

50

あり、これは、徐冷中、PET及びPENのミクロン規模の球晶と比較して、光を散乱しない高度に欠損のあるナノ結晶に結晶化すると考えられる。よって、PETBB樹脂は、ゆっくり急冷しながら明澄（又は透明）のフィルムを形成するために使用され得、フィルムは、延伸中（及び以下に記載される熱硬化中）、液晶構造形成により高い複屈折率を有することができる。この独特の挙動は、結晶子が光を散乱しない特定の寸法（例えば、＜100nm）未満の結晶子に延伸せずに結晶化する一般的な分類の複屈折材料を示す。これらのBBモノマー系樹脂は、後に延伸される厚い透明な多層鋳型ウェブを作製するのに特に有用であり得る。

【0022】

BBモノマーで作製されたフィルムの屈折率は、延伸条件によって変動し得る。例えば、PETBB35フィルムは、研究室規模のバッチ延伸機を使用して延伸された。端を制限しない単軸配向（又は真の単軸配向）のフィルムが調製された。延伸温度は105であり、延伸速度は30%/秒であり、5.0～6.0の伸長比を有する。フィルムは、延伸後、明澄（又は透明）のままである。屈折率は、機械方向（MD）、横方向（TD）、及び厚さ方向（ZD）で測定された。結果を表2に要約する。

【0023】

非配向フィルムの屈折率は、比較のために表2に含まれる。PETBB35フィルムは、非結晶状態で中間RI（1.60）を有するが、延伸中に発展した複屈折率は、PENに近く（0.28）、それはPET（0.16）より有意に高い。延伸中に発展した予想外の大きいPETBB35の複屈折率は、PETBB樹脂に特有であり、おそらく、延伸時の液晶構造の形成によるものである。PETBBの複屈折率の発展は、BBモノマーの充填量又は伸長の程度を調節することにより、特定の用途に一致するように調製され得る。例えば、PETBB35の複屈折率は、ポリマー中のBBモノマーの充填量を35mol%から45mol%に増加することによって更に増加され得る。実施例セットAにおいて更なる実施例を以下に記載し、データを表5に要約する。

【0024】

【表2】

表2

延伸	PETBB35	PEN	PET
非結晶樹脂	1.60	1.64	1.57
単軸延伸 (MD/TD/ZD) 伸長比=5.0	1.797/1.546/1.532 ($\Delta n=0.26$)	1.84/1.56/1.56 ($\Delta n=0.28$)	1.69/1.53/1.53 ($\Delta n=0.16$)

$$\Delta n = n(\text{MD}) - [n(\text{TD}) + n(\text{ZD})] / 2$$

【0025】

図2aは、EASTAR 6763（EasZDan Chemicalから）等のPETBB35及びcOPET（BBモノマーを含まないポリエステル）の交互層で作製される代表的な反射偏光子の概略的な斜視図である。機械方向の屈折率差は、0.23の複屈折率をもたらし、厚さ方向の屈折率不一致は、0.040の屈折率不一致をもたす。横方向の屈折率間の差はほとんどない。この代表的な反射偏光子は、（1）層間での高い光学的出力、2）高角度での彩色生成において軸外指数の不一致が小さい、及び3）両方の材料が適度の低温で容易に流れ、本質的に非結晶状態に容易に急冷されるための容易な加工、の利点を有する。

【0026】

延伸されたPETBBフィルムの光学的外見及び複屈折性を表3に要約する。PET及びポリ（エチレンビベンゾエート）（PEBB）は、比較のために含まれる。

【0027】

【表 3】

表 3

ポリエステル	急冷後の光学的外見	延伸後の光学的外見
PET	明澄	明澄
PETBB10	明澄	明澄
PETBB25	明澄	明澄
PETBB35	明澄	明澄
PETBB45	明澄	明澄
PETBB55	明澄	曇り有
PETBB60	曇り	不透明
PEBB	不透明	不透明

10

【0028】

図2bは、CoPET及びPETBB35-i1（ジオールとして100mol%のエチレングリコールを含むジカルボキシレートとして、64mol%のテレフタレート、35mol%のBBモノマー、及び1mol%のスルホイソフタレートから作製されたポリエステル）の交互層で作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図である。機械方向の屈折率差は、0.21の複屈折率をもたらし、厚さ方向の屈折率不一致は、0.019の屈折率不一致をもたらす。横方向の屈折率間の差はほとんど、又は全くない。この代表的な反射偏光子は、PETBB35に記載される利点を有し、軸外指数の不一致が更に低減された。実施例セットBにおいて更なる実施例を以下に記載し、データを表6及び7に要約する。

20

【0029】

意外にも、PENBBポリエステルフィルムは、独特の熱特性を有し、独特な結晶挙動を示すことが分かった。表4は、PENBB樹脂の熱データを要約し、10~30mol%のBBモノマーが、熔融加工を容易にし、結晶化の遅延（約0J/gまで低いHm）及び高Tg（120）の低熔融（230まで低い）であるより頑強な多層光学フィルムをもたらすことを示す。実施例セットDにおいて更なる実施例を以下に記載し、データを表10及び11に要約する。

30

【0030】

【表 4】

表 4

ポリエステル	Tg (°C)	ZD (°C) ²	ΔHm (J/g) ³	延伸後の光学的外見
PEN	122	268	50	明澄
PENBB5	121	257	35	明澄
PENBB10	120	249	20	明澄
PENBB15	120	243	9	明澄
PENBB20	121	235	2	明澄
PENBB25	120	230	25	明澄
PENBB35	122	252	30	曇り有

40

【0031】

図2cは、CoPET及びPETBB15（ジオールとして100mol%のエチレングリコールを含むジカルボキシレートとして、85mol%のナフタレンジカルボン酸、15mol%のBBモノマーから作製されたポリエステル）等の低指数光学層の交互層によって作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図である。機械方向の屈折率差は、

50

0.29の複屈折率をもたらし、厚さ方向の屈折率不一致は、0.068の屈折率不一致をもたらす。横方向の屈折率間の差はほとんど、又は全くない。この代表的な反射偏光子は、(1)層間での高い光学的出力、2)高角度での彩色生成において軸外指数の不一致が小さい、及び3)両方の材料が適度の低温で容易に流れ、本質的に非結晶状態に容易に急冷されるための容易な加工、の利点を有する。

【0032】

意外にも、PETNB Bポリエステルフィルムは、独特の熱特性を有し、独特な結晶挙動を示すことが分かった。実施例セットCにおいて実施例を以下に記載し、データを表8及び9に要約する。図2dは、SA115 (EasZDan Chemicalからのポリカーボネート/コポリエステル混合)及びPET13N71BB16 (ジオールとして100mol%のエチレングリコールを含むジカルボキシレートとして13mol%のテレフタレート、71mol%のナフタレンジカルボン酸、及び16mol%のBBモノマーから作製されたポリエステル)等の低指数光学層の交互層で作製された代表的な反射偏光子の概略的な斜視図である。機械方向の屈折率差は、0.28の複屈折率をもたらし、厚さ方向の屈折率不一致は、0.059の屈折率不一致をもたらす。横方向の屈折率間の差はほとんど、又は全くない。この代表的な反射偏光子は、(1)層間での高い光学的出力、2)高角度での彩色生成において軸外指数の不一致が小さい、及び3)両方の材料が適度の低温で容易に流れ、本質的に非結晶状態に容易に急冷されるための容易な加工、の利点を有する。

【0033】

本発明は、多層光学フィルム、特に第1及び第2の光学層の交互層を含むものに関する。一般に、第1及び第2の光学層は、ある光が隣接する層間の境界面で反射するように異なる屈折率特徴を有する。この層は、フィルムに所望の反射又は透過特性をもたらす目的で、複数の境界面で反射した光に建設的又は相殺的干渉をもたらすほど十分に薄い。紫外、可視、又は近赤外の波長で光を反射するように設計される多層光学フィルムにおいては、各層は、一般に、約1µm未満の光学的厚さ(すなわち、物理的な厚さ×屈折率)を有する。よって、一実施形態では、第1及び第2の光学層は、それぞれ、約1µm未満の厚さを有する。しかしながら、フィルムの外側表面上の表皮層、又は光学層のパケットを分離するフィルム内に配置された保護境界層等の、より厚い層も含むことができる。外側表面上に1つ以上の層を含む代表的な多層光学フィルムが公知である。本明細書に開示される多層光学フィルムは、2~約5000の光学層、好ましくは3~1000の光学層、より好ましくは3~700の光学層を含むことができる。一実施形態では、本明細書に開示される多層光学フィルムは、50~700の光学層を含む。

【0034】

本明細書に開示される多層光学フィルムは、偏光フィルム、反射偏光フィルム、拡散混合反射偏光フィルム、拡散フィルム、輝度向上フィルム、転向フィルム、ミラーフィルム、又はこれらの組み合わせを含むことができる。多層光学フィルムは、例えば、US第6,352,761 B1号(Hebrinkら)、US第7,052,762 B2号(Hebrinkら)、US第6,641,900 B2号(Hebrinkら)、US第6,569,515 B2号(Hebrinkら)、及びUS第2006/022656 1 A1号(Merrillら)に記載されており、それらの全ては、それらが含有する全てにおいて参照により本明細書に組み込まれる。

【0035】

本明細書に開示される多層光学フィルムは、第1のポリエステルから作製された第1の光学層及び1つ以上のポリマーから作製された第2の光学層の混合層を含む。一部の実施形態では、第2の光学層は、第2のポリエステルを含む。本明細書で言うところの「ポリエステル」とは、単一のジカルボキシレートモノマーと単一のジオールモノマーとからなるポリエステルを指し、更に、複数のジカルボキシレートモノマー及び/又は複数のジオールモノマーからなるコポリエステルを指して言うものである。一般に、ポリエステル類は、ジカルボキシレートモノマーのカルボキシレート基をジオールモノマーのヒドロキシ

ル基と縮合することによって調製される。

【0036】

第1のポリエステルは、第1のジカルボキシレートモノマーを含み、第1のジカルボキシレートモノマーは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含む。第1のジカルボキシレートモノマーは、テレフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むことができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、10mol%～55mol%の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、15mol%～50mol%の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、20mol%～45mol%の量で存在することができる。

10

【0037】

第1のジカルボキシレートモノマーは、ナフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むことができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、ナフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、1mol%～35mol%の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、ナフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、1mol%～30mol%の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、ナフタレート及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、5mol%～25mol%の量で存在することができる。

20

【0038】

第1のジカルボキシレートモノマーは、テレフタレート、ナフタレート、及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むことができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート、ナフタレート、及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、ナフタレートモノマーは、1～99mol%の量で存在することができ、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、1mol%～45mol%の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート、ナフタレート、及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、テレフタレートモノマーは、5～58mol%の量で存在することができ、ナフタレートモノマーは、11～91mol%の量で存在することができ、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、2mol%～40mol%の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート、ナフタレート、及び4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、テレフタレートモノマーは、38～67mol%の量で存在することができ、ナフタレートモノマーは、1～25mol%の量で存在することができ、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、21mol%～45mol%の量で存在することができる。

30

40

【0039】

第1のジカルボキシレートモノマーは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びアイオノマージカルボキシレートを含むことができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びアイオノマージカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、1mol%～45mol%の量で存在することができ、アイオノマー

50

ジカルボキシレートは、最大5 mol %の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びアイオノマージカルボキシレートを含むとき、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、ジカルボキシレート系に応じて、1 mol % ~ 45 mol %の量で存在することができる。アイオノマージカルボキシレートは、0.1 ~ 5 mol %の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びアイオノマージカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、1 mol % ~ 45 mol %の量で存在することができる。アイオノマージカルボキシレートは、0.1 ~ 2 mol %の量で存在することができる。

10

【0040】

第1のジカルボキシレートモノマーは、テレフタレート、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、及びアイオノマージカルボキシレートを含むことができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、及びアイオノマージカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、1 mol % ~ 45 mol %の量で存在することができる。アイオノマージカルボキシレートは、最大5 mol %の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、及びアイオノマージカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、1 mol % ~ 45 mol %の量で存在することができる。アイオノマージカルボキシレートは、0.1 ~ 5 mol %の量で存在することができる。例えば、第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、及びアイオノマージカルボキシレートを含むとき、ジカルボキシレート系に応じて、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートモノマーは、1 mol % ~ 45 mol %の量で存在することができる。アイオノマージカルボキシレートは、0.1 ~ 2 mol %の量で存在することができる。

20

【0041】

第1のジカルボキシレートモノマーが、アイオノマージカルボキシレートを含むとき、アイオノマージカルボキシレートは、ナトリウムスルホイソフタレートを含むことができる。

30

【0042】

第1のジカルボキシレートモノマーは、光学用途に使用されるポリエステルを調製するために既知のいずれかのジカルボキシレートモノマーを含むことができる。本明細書で使用される際、「カルボキシレート」及び「酸」という用語は、交換可能に使用され、1 ~ 10の炭素原子を有する低級アルキルエステルを包含する。第1のジカルボキシレートモノマーの例としては、ナフタレンジカルボン酸、テレフタレートジカルボン酸、フタレートジカルボン酸、イソフタレートジカルボン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロオクタンジカルボン酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸、t-ブチルイソフタル酸、トリ-メリト酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、又はそれらの組み合わせが挙げられ、これらは、そのジメチルエステル形態で置換され得る。

40

【0043】

第1のジカルボキシレートモノマーのうちの1つ以上は、US第2007/0298271号(Liuら)に記載されるペンダントイオン基を有することができる。ペンダントイオン基は、ポリエステルの主骨格を形成する重合反応に関与しない基である。理論に拘束されるものではないが、層間接着は、一層のペンダントイオン基が隣接する層のカルボニル酸素等の極性基と相互作用する結果として増加すると考えられており、一層のペンダントイオン基が隣接する層に存在する対イオンと相互作用することも可能である。

【0044】

50

前述のジカルボン酸基のいずれかが、ペンダントイオン基を提供するために、イオン基と置換され得る。ペンダントイオン基は、ポリエステル側鎖上にこれらをグラフトするか、ポリエステルの末端基としてキャッピングするか、又は第1のポリエステルの形成する重合中にペンダントイオン基を有するモノマーを包含することによって導入され得る。ペンダントイオン基は、アニオン性又はカチオン性であり得る。アニオン性基の例としては、スルホネート基、ホスホネート基、カルボキシレート基、又はそれらの組み合わせが挙げられる。カチオン性基の例としては、アンモニウム基及びスルホニウム基が挙げられる。ペンダントイオン基を有する第1のジカルボキシレートモノマーは、同一又は異なるペンダントイオン基を有する、1つ以上のジカルボキシレートモノマーを含むことができる。各ペンダントイオン基は、無機対イオン又は有機対イオンであり得る対イオンと会合する。無機対イオンの例としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、コバルト、鉄、アルミニウム、若しくはアンチモン対イオン、又はこれらの組み合わせが挙げられる。有機対イオンの例としては、C₂~C₂₀化合物、特にカルボキシレートが挙げられる。好ましい有機対イオンは、クエン酸塩、リンゴ酸塩、マロン酸塩、マレイン酸塩、アジピン酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、グリコール酸塩、及びそれらの組み合わせが挙げられる。ペンダントイオン基を有する有用な第1のジカルボキシレートモノマーは、5-スルホイソフタル酸ナトリウム等の、5-スルホイソフタレートの塩を含む。

【0045】

第1のジオールモノマーは、1つ以上のジオールモノマーを含むことができ、それらは、光学用途のポリエステル類を作製するために使用されるもののいずれかであり得る。有用なジオールモノマーは、3つ以上のヒドロキシル基を有するものも含まれ、例えば、トリオール、テトラオール、及びペンタオールも有用であり得る。一般に、脂肪族ジオール及びグリコールが有用であり、これらの例としては、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ベンゼンジメタノール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリシクロデカンジオール、ノルボルナジオール、ビスシクロ-オクタンジオール、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、及び1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが挙げられる。

【0046】

一実施形態では、第1のポリエステルは、ナフタレンジカルボキシレート及びエチレングリコールを含む、ポリエチレンナフタレート(PEN)の誘導体を含むことができる。誘導体は、ナフタレンジカルボキシレートを、第1のジカルボキシレートモノマーの総数と同じである5-スルホイソフタレートの塩と置換されることによって得られる。特定の一実施形態では、第1のポリエステルは、ナフタレンジカルボキシレート及び5-スルホイソフタレートの塩を含むことができ、第1のジオールモノマーは、エチレングリコールを含む。例えば、第1のポリエステルは、100mol%のエチレングリコールに対して2mol%の5-スルホイソフタル酸ナトリウム及び98mol%のナフタレンジカルボキシレートを含むことができる。例えば、第1のポリエステルは、100mol%のエチレングリコールに対して5mol%の5-スルホイソフタル酸ナトリウム及び95mol%のナフタレンジカルボキシレートを含むことができる。

【0047】

第1の光学層は、1つ以上の触媒及び/又は安定剤等の更なる成分を含むことができる。例えば、第1の光学層は、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ポロン、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、アンチモンからなる基から選択される金属類の酢酸塩又は酸化物を含むことができる。別の例として、第1の光学層は、リン酸又はリン酸トリメチル等の1つ以上のリン化合物を含むことができる。第1の光学層は、0.5重量%未満、又は0.1重量%未満の1つ以上の触媒及び/又は安定剤を含むことができる。特に、第1のポリエステルは、約0.5重量%以下の一価の有機塩を含むことができる。

【 0 0 4 8 】

多層光学フィルムは、第2の光学層を含む。第2の光学層は、1つ以上のポリマーから作製される。一部の実施形態では、第2の光学層は、第2のポリエステルを含む。第2のポリエステルは、ペンダントイオン基を含まなくてもよい。例えば、第2のジカルボキシレートモノマーは、ナフタレンジカルボキシレートを含むことができ、第2のジオールモノマーは、エチレングリコールを含むことができる。別の例としては、第2のジカルボキシレートモノマーは、テレフタレートを含むことができ、第2のジオールモノマーは、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを含むことができる。別の例としては、第2のジカルボキシレートモノマーは、ナフタレートジカルボキシレート及びテレフタレートを含むことができ、第2のジオールモノマーは、エチレングリコールを含むことができる。第2のポリエステルは、ペンダントイオン基を含むことができる、すなわち、第2のポリエステルは、第2のジカルボキシレートモノマー及び第2のジオールモノマーを含むことができ、約0.1～5mol%未満の第2のジカルボキシレートモノマーは、ペンダントイオン基を有する。第1の光学層に記載されるように、第2の光学層は、第2のポリエステルに加え、他のポリマー、例えば、アクリル類（ポリメチルメタクリレート及びそのコポリマー）、シリコン類、ポリカーボネート合金（以下に記載されるSA115等）、ポリ乳酸、ポリオレフィン類、ポリウレタン類、エチレン酢酸ビニル、ポリスチレン及びスチレンのコポリマー、フルオロポリマー（3M（商標）Co.から市販されているTHV）、ポリアミド類、並びにポリイミド類等の任意の低温押出成形可能材料を加えることによって、PET又はPENと押出成形可能なものを含むことができる。第2の光学層は、第1の光学層に記載される更なる成分を含むこともできる。

10

20

【 0 0 4 9 】

第1及び第2の光学層の特定の組み合わせが有用である。例えば、第1及び第2の光学層の有用な組み合わせの1つは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むコポリエステルを含む第1の光学層及びPENを含む第2の光学層である。例えば、第1及び第2の光学層の有用な別の組み合わせは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むコポリエステルを含む第1の光学層及びナフタレートを含むコポリエステルを含む第2の光学層である。例えば、第1及び第2の光学層の有用な別の組み合わせは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むコポリエステルを含む第1の光学層及びテトラフタレートを含むコポリエステルを含む第2の光学層である。例えば、第1及び第2の光学層の有用な別の組み合わせは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むコポリエステルを含む第1の光学層及び熱可塑性シリコンを含む第2の光学層である。例えば、第1及び第2の光学層の有用な別の組み合わせは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むコポリエステルを含む第1の光学層及び熱可塑性フルオロポリマーを含む第2の光学層である。例えば、第1及び第2の光学層の有用な別の組み合わせは、4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含むコポリエステルを含む第1の光学層及び熱可塑性アクリレートを含む第2の光学層である。

30

【 0 0 5 0 】

本明細書に開示される多層光学フィルムは、光を管理する、強化する、操作する、制御する、維持する、透過する、反射する、屈折させる、吸収する等の光学用途に使用するのに適している。例えば、光学物品は、例えば、背光表示、掲示板等のグラフィックアートの用途に使用され得る。光学物品は、最低限でも光源及びディスプレイパネルを含むディスプレイデバイスに使用され得る。この場合、光学物品は、典型的に、ディスプレイパネルに相当する領域を有し、ディスプレイパネルと光源との間に位置付けられるだろう。光学物品がディスプレイデバイス内に存在する場合、ディスプレイパネルの輝度が向上する。光学物品は、光学物品が使用されないディスプレイデバイスと比較して、光源によって放射された光を拡散することによって、視聴者が個別の光源の形状、大きさ、数等をあまり認識することができない等の他の目的のためのディスプレイデバイスに使用され得る。ディスプレイパネルは、イメージ、グラフィックス、テキスト等を生成可能な任意の種類のものであってよく、かつ単色若しくは多色のものであってよい。例としては、液晶ディ

40

50

スプレイパネル、プラズマディスプレイパネル、又はタッチスクリーンが挙げられる。光源は、1つの光源又はいくつかの個別の光源を含むことができ、例としては、蛍光ランプ、リン光性の光、発光ダイオード、又はそれらの組み合わせが挙げられる。ディスプレイデバイスの例として、テレビ、モニタ、ラップトップコンピュータ、及び携帯電話、PDA、計算機などの手持ち式デバイスが挙げられる。

【0051】

本明細書に開示される多層光学フィルムは、前述の参考文献のいずれかに記載されているように、ポリマーの共押出しによって形成されてもよい。押出し条件は、ポリマーを、連続的かつ安定した様式で供給流又は熔融流として、適切に供給、熔融、混合、及び圧送するように選択される。それぞれの溶解流を形成し、維持するために使用される温度は、10
下端での凝固、結晶化、又は過度の高圧力低下を低減し、上端での分解を低減する範囲内となるように選択される。好ましくは、様々な層のポリマーが同様の流動学的性質（例えば溶解粘度）を有するように選択され、そのため、これらは、流れの乱れを伴うことなく共押出しされることができる。

【0052】

それぞれの供給流は、ポリマー流量を連続的かつ均一に調節するため使用されるギアポンプにネック管を通して搬送される。静的混合装置は、均一な溶解流温度でギアポンプからフィードブロックに溶解流を運ぶためにネック管の末端部に設置されてもよい。通常溶解流全体は、溶解流の均一流量を向上すること、及び溶解処理中の分解を低減することの20
両方を可能にするように均一に加熱される。

【0053】

上層及び下層が同一材料を含む場合、押出可能なポリマーを上層及び下層のそれぞれに1つずつ、2つの溶解流に分割するために、多層フィードブロックを使用してもよい。いずれの溶解流から生成される層は、主流路からフィードブロック多岐管の層スロットに続く側路管に連続的に溶解流の一部分を流出することによって生成される。層の流れは、多くの場合、個々の側路管及び層スロットの形状並びに物理寸法に加えて、機械装置を選択することによって制御される。

【0054】

フィードブロックの下流側多岐管は、多くの場合、一体化された多層積み重ね体の層を横方向に圧縮し、均一に塗布するように成形される。次いで、フィードブロック多岐管から出てくる多層積み重ね体を単一多岐管ダイ等の最終ユニットに入れてもよい。次いで結果として生じるウェブを、鋳造ホイール又は鋳造ドラムと称される冷却ロール上で鋳造してもよい。この鋳造は、多くの場合、ニップロールを使用することによって助長される。一般に、ウェブは、ウェブ全体にわたり均一の厚さに鋳造されるが、ダイの縁を制御することによって、ウェブの厚さの意図的なプロファイリングを行ってもよい。別の方法としては、鋳造前に層を塗布し、一体化するために、複多岐管押出成形ダイを使用してもよい。

【0055】

冷却後、多層ウェブは、多層光学フィルムを生成するために伸長される、又は延伸され、伸長方法及びプロセスに関する詳細は、上記に引用される参考文献に見出すことができる。偏光子を作製するための代表的な方法の1つにおいて、単一の伸長工程が使用される。このプロセスは、幅出機又は長さ配向装置（length orienter）で実施され得る。典型的な幅出機は、ウェブ通路に対して横方向に伸長されるが、特定の幅出機は、寸法的にウェブ通路又は機械方向のフィルムを伸長する、又は弛緩する（収縮する）ための機構で装備される。よって、この代表的な方法では、フィルムは、1つの面内方向に伸長される。第2の面内寸法は、従来の幅出機のように一定に維持されるか、又は長さ配向装置のように狭い幅に狭められるかのいずれかである。そのようなくびれは、実質的であってもよく、伸長比と共に増加してもよい。

【0056】

偏光子を作製するための別の代表的な方法では、連続的な伸長工程が使用される。この

10

20

30

40

50

プロセスは、長さ配向装置及び／又は幅出機で実施され得る。典型的な長さ配向装置は、ウェブ通路方向に伸長し、一方、幅出機は、ウェブ通路に対して横方向に伸長する。代表的な一方法では、フィルムは、ロールツーロールプロセスにおいて、面内両方向に連続的に伸長される。また別の代表的な方法では、フィルムは、バッチ配向装置で面内両方向に同時に伸長される。また別の代表的な方法では、フィルムは、バッチ配向装置で一方向にのみ伸長され、一方で、もう一方の方向の幅は、一定に維持される。

【 0 0 5 7 】

鏡を作製するための代表的な一方法では、面内両方向に複屈折材料を配向するために、2工程伸長プロセスが使用される。伸長プロセスは、上述及び面内二方向への伸長を可能にする単一工程プロセスのいずれかの組み合わせであってもよい。加えて、機械方向に沿った伸長を可能にする幅出機、例えば、連続して、又は同時に二方向に伸長することができる二軸幅出機が使用され得る。この後者の場合、単一の二軸伸長プロセスが使用され得る。

10

【 0 0 5 8 】

偏光子を作製するための更に別の方法では、単一の共押出多層フィルムプロセス内で、異なる材料を含む異なる層が、相互に対して異なる程度及び種類の配向を保有するように、個別の伸長工程に対して様々な材料の異なる挙動を活用する、複数の伸長プロセスが使用される。鏡もこの様式で形成され得る。

【 0 0 5 9 】

上記に引用される参考文献に記載されるように、本明細書に開示される多層光学フィルムの反射及び透過の特性は、それぞれの層の屈折率の機能である。各層は、フィルムの少なくとも局所位置においては、面内屈折率 n_x 、 n_y 、及びフィルムの厚さ方向軸と関連のある屈折率 n_z によって特徴付けることができる。これらの屈折率は、互いに直交する x 軸、 y 軸、及び z 軸に沿って偏光した光に対する対象材料の屈折率を、それぞれ表す。実際には、屈折率は、賢明な材料選択及び加工条件によって制御する。

20

【 0 0 6 0 】

個別の層は、可視又は近赤外等の、所望のスペクトルの領域（複数可）の1つ以上の反射バンドを提供するために調整される厚さ及び屈折率を有する。適度な数の層で高い反射率を実現させるために、隣接するナノ層は、 x 軸に沿って偏光した光の屈折率の差（ n_x ）が少なくとも0.04を示すことが好ましい。2つの直交する偏光で高い反射率が望ましい場合、隣接するナノ層も、 y 軸に沿って偏光した光の屈折率の差（ n_y ）が少なくとも0.04を示すのが好ましい。

30

【 0 0 6 1 】

以下の実施例は、図示のためであり、決して本発明の範囲を制限することを意味しない。

【 実施例 】

【 0 0 6 2 】

実施例全体を通して使用される化学薬品及びポリマーは、示されるように得られた。

【 0 0 6 3 】

テレフタル酸（TA）；BP Chemicals（Naperville，IL）
テレフタル酸ジメチル（DMT）；Invista（Wilmington，NC）
2，6 - ナフタレンジカルボン酸（2，6 - NDA）；BP Chemicals（Naperville，IL）

40

ジメチル2，6 - ナフタレンジカルボキシレート（DM - 2，6 - NDC）；BP Chemicals（Naperville，IL）

4，4' - ビ安息香酸；Odyssey Chemicals（Beijing，China）

ビフェニル4，4' - ジカルボン酸、ジメチルエステル；Odyssey Chemicals（Beijing，China）

イソフタル酸（IPA）；Flint Hills Resources（Wichi

50

ta, KS)

スルホイソフタル酸ナトリウム (SSIPA); EasZDan Chemical Co. (Kingsport, TN)

スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム (DMSSIP); E. I. DuPont de Nemours (DE)

エチレングリコール (EG); MEGlobal Americas Inc. (Midland, MI)

トリメチルオールプロパン (ZDP); Celanese Canada, Inc (Edmonton, AB, Canada)

三酢酸アンチモン; Arkema Chemicals Ltd. (Philadelphia, PA) 10

酢酸亜鉛; Spectrum Chemicals (Gardena, CA)

酢酸ナトリウム; Alfa Aesar (Ward Hill, MA)

酢酸コバルト; Shepherd Chemical (Norwood, OH)

ホスホノ酢酸トリエチル; Phosphate Products (Cranbury, NJ)

EASTAR 6763 PETg; EasZDan Chemical Co. (Kingsport, TN)

ESCORENE 1024 ポリプロピレン; ExxonMobil Corp. (Irving TX) 20

TOTAL 8650 ポリプロピレンコポリマー; Total Petrochemicals (Houston, TX)

実施例セットA (PETBB)

実施例1: PETBB20 及び単層フィルム

PETBB20 は、酸系に応じて 80 mol % のテレフタレート部分及び 20 mol % の 4, 4' - ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて 100 mol % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。少量のジエチレングリコール (DEG) の形成等の、ポリエステル類の重合及び調製において、特定の非理想的なことが生じることは、当該技術分野において周知であり、この実施例及び全ての後続の実施例において理解される。 30

【0064】

PETBB20 樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 10 ガロン (37.9 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【0065】

27.31 lb. (12.4 kg) のテレフタル酸 (0.1641 lbmol (74.4 g mol))

10.01 lb. (4.53 kg) の 4, 4' - ビ安息香酸 (0.0481 lbmol (21.8 g mol))

31.91 lb. (14.5 kg) のエチレングリコール (0.5141 lbmol (233.1 g mol)) 40

8.5 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N_2 下で、110 rpm で攪拌した。約 2 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 mmHg (0.13 ~ 0.67 kPa) の圧力) 下、約 280 の温度で約 2 時間、約 25 rpm で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0.60 の IV を有する PET の流動学と関連することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小 50

さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【0066】

そのように得たPETBB20の顆粒を、約101bs/時間(4.53kg/時間)で、40の長さ/直径比(1/d)を有する25mmのBersdorff二軸押出機(Krauss Maffei Corp. - Florence, KY)に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27cm)ネックチューブ及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ(22.9cm)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51mm)の厚さのPETBB20フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ(30.5cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

10

【0067】

得られたフィルムは、PETBB20のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1x5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。この実施例及び全ての後続のフィルム延伸実施例において、KARO IV延伸機(Bruckner Maschinenbau GmbH & Co. KG - Siegsdorf, Germany)及び同様の機能の特注延伸機(これらの実施例の目的のため)が、交換可能に使用された。x、y、z方向に延伸されたPETBB20のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler(Metricon Corp. - Pennington, NJ)を使用して測定された。

20

【0068】

実施例2: PETBB35及び単層フィルム

PETBB35は、酸系に応じて65mol%のテレフタレート部分及び35mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0069】

PETBB35樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の10ガロン(37.9-L)反応ケトルに以下を添加した。

30

【0070】

17.01b.(7.71kg)のテレフタル酸(0.1021bmol(46.3gmol))

13.31b.(6.03kg)の4,4'-ビ安息香酸(0.0551bmol(24.9gmol))

21.01b.(9.53kg)のエチレングリコール(0.3391bmol(153.8gmol))

13.5gの三酢酸アンチモン(触媒として)

反応混合物を加熱し、40psig(0.28MPa)のN₂下で、110rpmで攪拌した。約2時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下(1~5mmHg(0.13~0.67kPa)の圧力)下、約280 の温度で約2時間、約25rpmで攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と関連することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレイに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

40

【0071】

そのように得たPETBB35の顆粒を、約101bs/時間(4.53kg/時間)で、40の長さ/直径比(1/d)を有する25mmのBersdorff二軸押出機(

50

Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27cm)ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ(22.9cm)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51mm)の厚さのPETBB35フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ(30.5cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0072】

得られたフィルムは、PETBB35のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来 of the フィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。x、y、z方向に延伸されたPETBB35のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0073】

実施例3：PETBB35多層フィルム

それぞれ、低指数及び高指数のポリマーとして非結晶グリコール修飾PET (PETg) 及びPETBB35の61交互層を有する多層フィルムは、次のように調製された：EASTAR 6763 PETg (Eastman Chemical - Kingsport, TN) は、1.5インチ(3.81cm)一軸スクリュウ押出機 (Davis - Standard LLC, Pawcatuck, CT) に供給され、260 で溶融押出しされた。PETBB35は、25mmのBerstorff二軸スクリュウ押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給され、260 で溶融押出しされた。溶融流は、多層フィードブロック内で一緒にされ、61交互層を形成した。ESCORENE 1024ポリプロピレン (ExxonMobil Corp. - Irving, TX) は、1インチ(2.54cm)一軸押出機 (Davis - Standard LLC, Pawcatuck, CT) に供給され、260 で溶融押出しされた。この溶融流は、2つの外側保護表皮層を形成するように、フィードブロックに導入された。3つのポリマーの供給比は、1:1:1(重量)であった。フィードブロックからの63層の多層溶融流が、フィルムダイに供給された。ダイは、約600ミクロンの厚さの多層フィルムを鑄造するように調節され、これは、冷却ロール上で急冷され、ストックロールに巻き取られた。

【0074】

得られたフィルムは、高指数層PETBB35のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側が、(従来 of the フィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。屈折率の測定のために、ポリプロピレン表皮層を剥離し、高指数層を露出させた。x、y、z方向に延伸されたフィルムのPETBB35層の屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0075】

実施例4：PETBB45及び単層フィルム

PETBB45は、酸系に応じて55mol%のテレフタレート部分及び45mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0076】

PETBB45樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の10ガロン(37.9-L)反応ケトルに以下を添加した。

【0077】

18.11 lb. (8.21 kg) のテレフタル酸 (0.1091 lb mol (49.4 g mol))

21.61 lb. (9.79 kg) 4,4'-ビ安息香酸 (0.0891 lb mol (40.4 g mol))

26.46 lb. (12.0 kg) のエチレングリコール (0.4261 lb mol (193.2 g mol))

13.5 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N_2 下で、110 rpm で攪拌した。約2時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1~5 mmHg (0.13~0.67 kPa) の圧力) 下、約280 の温度で約2時間、約25 rpm で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と関連することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【0078】

そのように得たPETBB45の顆粒を、約10 lbs / 時間 (4.53 kg / 時間) で、40の長さ / 直径比 (l / d) を有する25 mmのBersdorff二軸押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ (1.27 cm) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ (22.9 cm) ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル (0.51 mm) の厚さのPETBB45フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ (30.5 cm) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0079】

得られたフィルムは、PETBB45のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側が、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。x、y、z方向に延伸されたPETBB45のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0080】

実施例5：PETBB25及び多層フィルム

PETBB25は、酸系に応じて75 mol %のテレフタレート部分及び25 mol %の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100 mol %のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0081】

PETBB25樹脂は、2:1の割合で、PETBB20をPETBB35と押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物を一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0082】

それぞれ、低指数及び高指数のポリマーとして非結晶グリコール修飾PET (PETg) 及びPETBB25の61の交互層を有する多層フィルムは、次のように調製された：EASTAR 6763 PETg (Eastman Chemical - Kingsport, TN) は、1.5インチ (3.81 cm) 一軸スクリュウ押出機 (Davis - Standard LLC, Pawcatuck, CT) に供給され、260 で溶融押

出しされた。PETBB35は、25mmのBersstoff二軸スクリュウ押出機（Krauss Maffei Corp. - Florence, KY）に供給され、260 で溶融押しされた。溶融流は、多層フィードブロック内で一緒にされ、61交互層を形成した。ESCORENE 1024ポリプロピレン（ExxonMobil Corp. - Irving, TX）は、1インチ（2.54cm）一軸押出機（Davis-Standard LLC, Pawcatuck, CT）に供給され、260 で溶融押しされた。この溶融流は、2つの外側保護表皮層を形成するように、フィードブロックに導入された。3つのポリマーの供給比は、1:1:1（重量）であった。フィードブロックからの63層の多層溶融流が、フィルムダイに供給された。ダイは、約600ミクロンの厚さの多層フィルムを鑄造するように調節され、これは、冷却ロール上で急冷され、ストックロールに巻き取られた。

10

【0083】

得られたフィルムは、高指数層PETBB25のガラス転移温度より約15～20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、（従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために）制限された。屈折率の測定のために、ポリプロピレン表皮層を剥離し、高指数層を露出させた。x、y、z方向に延伸されたフィルムのPETBB25層の屈折率は、Metricon Prism Coupler（Metricon Corp. - Pennington, NJ）を使用して測定された。

20

【0084】

比較実施例C1：PEBB

PEBBは、酸系に応じて100mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、及びジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有する、ポリエステルホモポリマーであるポリエチレンビベンゾエートの名称である。

【0085】

PEBBは、前述の実施例で概説したものと同様のポリエステルフィルム作製条件下でPEBBを明澄で平坦な鑄造フィルムに加工することが不可能であるような急速な結晶速度を示すことが分かった。

【0086】

比較実施例C2：PET及び多層フィルム

PETは、酸系に応じて100mol%のテレフタレート部分、及びジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有する、ポリエステルホモポリマーであるポリエチレンテレフタレートの名称である。この比較実施例に使用されたPET樹脂は、テレフタレートモノマーとしてテレフタル酸ジメチルを使用する、当該技術分野に公知の典型的な手順によって調製され、3M（St. Paul, MN）から市販されている。

30

【0087】

PET及びPETgを組み込む多層フィルムは、実施例3に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鑄造フィルムは、実施例3と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例3と同じ様式で測定された。

40

【0088】

比較実施例C3：PETBB10及び多層フィルム

PETBB10は、酸系に応じて90mol%のテレフタレート部分及び10mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0089】

PETBB10樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の10ガロン（37.9-L）反応ケトルに以下を添加した。

【0090】

50

40 lb. (18.1 kg) のテレフタル酸 (0.241 lb mol (109.3 g mol))

6.5 lb. (2.95 kg) の4,4'-ビ安息香酸 (0.027 lb mol (12.2 g mol))

30.26 lb. (13.7 kg) のエチレングリコール (0.488 lb mol (221.4 g mol))

4.1 g の酢酸亜鉛 (触媒として)

10.4 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、30 psig (0.21 MPa) の N_2 下で、110 rpmで攪拌した。約2時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、4.1 g のホスホ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1~5 mmHg (0.13~0.67 kPa) の圧力) 下、約285 の温度で約2時間、約25 rpmで攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

10

【0091】

PETBB10及びPETgを組み込む多層フィルムは、実施例3に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鋳造フィルムは、実施例3と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例3と同じ様式で測定された。

20

【0092】

比較実施例C4: PETBB55及び単層フィルム

PETBB55は、酸系に応じて45 mol %のテレフタレート部分及び55 mol %の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100 mol %のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0093】

PETBB55樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の10ガロン (37.9-L) 反応ケトルに以下を添加した。

30

【0094】

13.8 lb. (6.26 kg) のテレフタル酸 (0.083 lb mol (37.6 g mol))

24.7 lb. (11.2 kg) の4,4'-ビ安息香酸 (0.102 lb mol (46.3 g mol))

28.7 lb. (13.0 kg) のエチレングリコール (0.462 lb mol (209.6 g mol))

8.7 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N_2 下で、110 rpmで攪拌した。約2時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、4.1 g のホスホ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1~5 mmHg (0.13~0.67 kPa) の圧力) 下、約285 の温度で約2時間、約25 rpmで攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

40

【0095】

50

PETBB55の単層フィルムは、実施例1に詳述される手順と同じ様式で調製された。明澄で非結晶のPETBB55の鑄造フィルムは、ポリマーの急速な結晶速度により生成することができなかった。結果として、この材料の配向は、正常に達成されなかった。

【0096】

比較実施例C5：PEN及び多層フィルム

PENは、酸系に応じて100mol%の2,6-ナフタレート部分、及びジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有する、ポリエステルホモポリマーであるポリエチレンナフタレートの名称である。この比較実施例に使用されたPEN樹脂は、ナフタレートモノマーとして、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(NDC)を使用する、当該技術分野に公知の典型的な手順によって調製された。

10

【0097】

PEN及びPETgを組み込む多層フィルムは、実施例3に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鑄造フィルムは、実施例3と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例3と同じ様式で測定された。

【0098】

比較実施例C6：PETN80及び単層フィルム

PETN80は、酸系に応じて20mol%のテレフタレート部分及び80mol%の2,6-ナフタレート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0099】

PETN80樹脂は、1:4の割合で、PETをPENと押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物と一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

20

【0100】

PETN80の単層フィルムは、実施例1に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鑄造フィルムは、実施例1と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例1と同じ様式で測定された。

【0101】

比較実施例C7：PETN60及び単層フィルム

PETN60は、酸系に応じて40mol%のテレフタレート部分及び60mol%の2,6-ナフタレート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

30

【0102】

PETN60樹脂は、2:3の割合で、PETをPENと押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物と一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0103】

PETN60の単層フィルムは、実施例1に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鑄造フィルムは、実施例1と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例1と同じ様式で測定された。

40

【0104】

比較実施例C8：PETN40及び単層フィルム

PETN40は、酸系に応じて60mol%のテレフタレート部分及び40mol%の2,6-ナフタレート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0105】

PETN40樹脂は、3:2の割合で、PETをPENと押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、

50

2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物を一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0106】

PETN40の単層フィルムは、実施例1に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鑄造フィルムは、実施例1と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例1と同じ様式で測定された。

【0107】

比較実施例C9：PETN15及び単層フィルム

PETN15は、酸系に応じて85mol%のテレフタレート部分及び15mol%の2,6-ナフタレート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

10

【0108】

PETN15樹脂は、17:3の割合で、PETをPENと押出熔融混合することにより生成された。ポリエステルは、熔融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物を一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0109】

PETN15の単層フィルムは、実施例1に詳述される手順と同じ様式で調製された。その後、鑄造フィルムは、実施例1と同じ様式で、バッチ延伸機/配向装置で延伸された。屈折率は、実施例1と同じ様式で測定された。

20

【0110】

実施例1~5及び比較実施例1~9(C1~C9)の屈折率を表5に示す。表において、 n は、屈折率を指し、下付き文字 i 、 x 、 y 、及び z は、それぞれ、延伸前、直交面内又はクロスウェブ方向及び厚さ方向の延伸方向、延伸後の等方性ポリマーを指す。 n_{xy} は、 x 及び y 方向における屈折率(面内複屈折率)の差を指し、 n_{yz} は、2つの非延伸方向の間の屈折率の差を指す。2つの非延伸方向の複屈折率に対する面内複屈折率の比は、「比」と表示されるコラムに示される。2つの非延伸方向の間に高い面内複屈折率及び低い複屈折率の両方を示すフィルムは、高い「比」を有する。

【0111】

PETBB35フィルムは、非結晶状態で中間RI(1.60)を有するが、延伸中に発展した複屈折率は、PENに近く(0.28)、それはPET(0.16)より有意に高いように思われる。延伸中に発展した予想外の大きいPETBB35の複屈折率は、延伸時の透明な液晶構造の形成により、PETBB樹脂に特有である。PETBBの複屈折率の発展は、BBモノマーの充填量又は伸長の程度を調節することにより、特定の用途に一致するように調製され得る。例えば、PETBB35の複屈折率は、ポリマー中のBBモノマーの充填量を35mol%~から45mol%に増加することによって更に増加され得る。

30

【0112】

【表 5】

表 5

実施例	種類	n_x	n_y	n_z	Δn_{xy}	Δn_{yz}	$\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 比	
1	PETBB20	1.592	1.742	1.564	1.525	0.178	0.039	4.6
2	PETBB35	1.603	1.793	1.553	1.523	0.240	0.030	8.0
3	PETBB35	1.603	1.793	1.553	1.529	0.240	0.024	10.0
4	PETBB45	1.609	1.812	1.562	1.530	0.250	0.033	7.7
5	PETBB25	1.595	1.743	1.560	1.522	0.183	0.038	4.8
C1	PEBB ¹	1.644	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
C2	PET	1.575	1.688	1.573	1.520	0.115	0.053	2.2
C3	PETBB10	1.586	1.712	1.579	1.516	0.133	0.063	2.1
C4	PETBB55 ²	1.616	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
C5	PEN	1.640	1.854	1.614	1.513	0.240	0.101	2.4
C6	PETN80	1.629	1.825	1.597	1.521	0.228	0.075	3.0
C7	PETN60	1.617	1.813	1.587	1.512	0.226	0.075	3.0
C8	PETN40	1.604	1.779	1.564	1.525	0.215	0.039	5.5
C9	PETN15	1.586	1.692	1.567	1.532	0.125	0.035	3.6

NM—未測定

1) 正常に延伸するには非常に硬く、結晶質である。

2) 有用に延伸するには非常に曇っている。正確な指数測定は不可能である。

【0113】

実施例 1～5 は、PETBB が面内複屈折率、低厚さ方向複屈折率、及び良好な比を示すことを示す。比較は、PEBB ホモポリマーがほとんど使用不可能であり、PET ホモポリマーは PETBB ほど良好ではなく、PETBB10 は BB 不足であり、PETBB % は過剰であることを示す。PEN は、厚さ方向が非常に高いため良好ではなく、PETBB は PEN よりも良好である。PETN も、PETBB ほど良好ではない。高 N 含量は、高い厚さ方向複屈折率をもたらす、低 N 含量は、低い面内複屈折率をもたらす。

【0114】

実施例セット B (PETBBi)

実施例 6 : PETBB35 - DMI1 及び単層フィルム

PETBB35 - DMI1 は、酸系に応じて 64 mol % のテレフタレート部分、35 mol % の 4,4'-ビベンゾエート部分、及び 1 mol % のイソフタレート部分、並びにジオール系に応じて 100 mol % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0115】

PETBB35 - DMI1 樹脂は以下のように調製された。電気加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 2 ガロン (7.57-L) 反応ケトルに以下を添加した。

【0116】

2088 g のテレフタル酸 (10.39 g mol)

1634 g の 4,4'-ビ安息香酸 (8.56 g mol)

42.4 g のイソフタル酸 (0.19 g mol)

3026 g のエチレングリコール (57.05 g mol)

0.8 g の酢酸ナトリウム (触媒として)

1.9 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N_2 下で、110 rpm で攪拌した。約 2 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1～5 mmHg (0.13～0.67 kPa

a) の圧力) 下、約 280 の温度で約 2 時間、約 50 rpm で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0.60 の IV を有する PET の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【0117】

そのように得た PETBB35 - DMI1 の顆粒を、約 10 lbs / 時間 (4.53 kg / 時間) で、40 の長さ / 直径比 (l / d) を有する 25 mm の Berstorff 二軸押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上 10
 がった。押出機は、一連の 2 つの 1 / 2 インチ (1.27 cm) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び 9 インチ (22.9 cm) ダイに接続され、全て 280 に保たれた。ダイは、約 20 ミル (0.51 mm) の厚さの PETBB35 - DMI1 フィルムを鑄造するように調節され、これは、12 インチ (30.5 cm) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0118】

得られたフィルムは、PETBB35 - DMI1 のガラス転移温度より約 15 ~ 20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で 1 x 5 の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。x、y、z 方向に延伸された PETBB35 - DMI1 のフィルムの屈折率は、Met 20
 ricon Prism Coupler (Meticon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0119】

実施例 7: PETBB35 - DMSSIP1 及び単層フィルム

PETBB35 - DMSSIP1 は、酸系に応じて 64 mol % のテレフタレート部分、35 mol % の 4,4' - ビベンゾエート部分、及び 1 mol % のスルホイソフタル酸ナトリウム部分、並びにジオール系に応じて 100 mol % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0120】

PETBB35 - DMSSIP1 は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 10 ガ 30
 ロン (37.9 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【0121】

20.81 lb. (9.43 kg) のテレフタル酸 (56.8 g mol)
 16.61 lb. (7.53 kg) の 4,4' - ビ安息香酸 (31.1 g mol)
 0.521 lb. (0.24 kg) のスルホイソフタル酸ナトリウム (0.88 g mol)
)
 30.31 lb. (13.7 kg) のエチレングリコール (222 g mol)
 8.6 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N₂ 下で、110 rpm で攪 40
 拌した。約 2 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 mmHg (0.13 ~ 0.67 kPa) の圧力) 下、約 285 の温度で約 2 時間、約 25 rpm で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0.60 の IV を有する PET の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【0122】

そのように得られた PETBB35 - DMSSIP1 の顆粒を、約 10 lbs / 時間 (

10

20

30

40

50

4.53 kg / 時間) で、40 の長さ / 直径比 (l / d) を有する 25 mm の Berst orff 二軸押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の 2 つの 1 / 2 インチ (1.27 cm) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び 9 インチ (22.9 cm) ダイに接続され、全て 280 に保たれた。ダイは、約 20 ミル (0.51 mm) の厚さの PETBB35 - DMSSIP1 フィルムを鑄造するように調節され、これは、12 インチ (30.5 cm) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0123】

得られたフィルムは、PETBB35 - DMSSIP1 のガラス転移温度より約 15 ~ 20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で 1 x 5 の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。x、y、z 方向に延伸された PETBB35 - DMSSIP1 のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0124】

実施例 8 : PETBB35 - DMSSIP1 多層フィルム

それぞれ、低指数及び高指数のポリマーとして非結晶グリコール修飾 PET (PETg) 及び PETBB35 - DMSSIP1 の 61 交互層を有する多層フィルムは、次のように調製された: EASTAR 6763 PETg (Eastman Chemical - Kingsport, TN) は、1.5 インチ (3.81 cm) 一軸スクリュウ押出機 (Davis - Standard LLC, Pawcatuck, CT) に供給され、260 で熔融押出しされた。PETBB35 - DMSSIP1 は、25 mm の Berst orff 二軸スクリュウ押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給され、260 で熔融押出しされた。熔融流は、多層フィードブロック内で一緒にされ、61 交互層を形成した。ESCORENE 1024 ポリプロピレン (ExxonMobil Corp. - Irving, TX) は、1 インチ (2.54 cm) 一軸押出機 (Davis - Standard LLC, Pawcatuck, CT) に供給され、260 で熔融押出しされた。この熔融流は、2 つの外側保護表皮層を形成するように、フィードブロックに導入された。3 つのポリマーの供給比は、1 : 1 : 1 (重量) であった。フィードブロックからの 63 層の多層熔融流が、フィルムダイに供給された。ダイは、約 600 ミクロンの厚さの多層フィルムを鑄造するように調節され、これは、冷却ロール上で急冷され、ストックロールに巻き取られた。

【0125】

得られたフィルムは、高指数層 PETBB35 - DMSSIP1 のガラス転移温度より約 15 ~ 20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で 1 x 5 の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。屈折率の測定のために、ポリプロピレン表皮層を剥離し、高指数層を露出させた。x、y、z 方向に延伸されたフィルムの PETBB35 - DMSSIP1 層の屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0126】

実施例 8A : PETBB45 - DMSSIP1 及び単層フィルム

PETBB45 - DMSSIP1 は、酸系に応じて 54 mol % のテレフタレート部分、45 mol % の 4,4' - ビベンゾエート部分、及び 1 mol % のスルホイソフタル酸ナトリウム部分、並びにジオール系に応じて 100 mol % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。PETBB45 - DMSSIP1 は以下のように調製された。電気加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 2 ガロン (7.57 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【0127】

1680 g のテレフタル酸 (10.11 g mol)
2042 g の 4,4'-ビ安息香酸 (8.43 g mol)
50.22 g のスルホイソフタル酸ナトリウム (0.88 g mol)
2476 g のエチレングリコール (0.19 g mol)
1.9 g の三酢酸アンチモン (触媒として)
0.9 g の酢酸ナトリウム (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N_2 下で、110 rpm で攪拌した。約 2 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 mmHg (0.13 ~ 0.67 kPa) の圧力) 下、約 280 の温度で約 2 時間、約 50 rpm で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0.60 の IV を有する PET の流動学と関連することが知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレイに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【0128】

そのように得た PETBB45 - DMSSIP1 の顆粒を、約 10 lbs / 時間 (4.53 kg / 時間) で、40 の長さ / 直径比 (l / d) を有する 25 mm の Berstorff 二軸押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の 2 つの 1 / 2 インチ (1.27 cm) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び 9 インチ (22.9 cm) ダイに接続され、全て 280 に保たれた。ダイは、約 20 ミル (0.51 mm) の厚さの PETBB45 - DMSSIP1 フィルムを鑄造するように調節され、これは、12 インチ (30.5 cm) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0129】

得られたフィルムは、PETBB45 - DMSSIP1 のガラス転移温度より約 15 ~ 20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で 1 x 5 の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。x、y、z 方向に延伸された PETBB45 - DMSSIP1 のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。このフィルムは、わずかな曇りを示した。

【0130】

x、y、z 方向における実施例 6 ~ 8 A の屈折率、及び比較の目的のために実施例 2 を表 6 に示す。

【0131】

x、y、z 方向における高指数層 (PETBB35 - DMI1 及び PETBB35 - DMSSIP1) の屈折率を表 7 に示す。2 つの非延伸方向の複屈折率に対する面内複屈折率の比は、「比」と表示されるコラムに示される。

【0132】

【表 6】

表 6

実施例	種類	n_x	n_y	n_z	Δn_{xy}	Δn_{yz}	$\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 比
2	PETBB35	1.793	1.553	1.523	0.240	0.030	8.0
6	PETBB35-DMI1	1.793	1.576	1.553	0.217	0.023	9.4
7	PETBB35-DMSSIP1	1.780	1.543	1.531	0.237	0.012	19.8
8	PETBB35-DMSSIP1	1.780	1.554	1.541	0.226	0.013	17.4
8A	PETBB45-DMSSIP1	1.802	1.549	1.536	0.253	0.013	19.3

10

【0133】

このセットは、わずかなアイオノマーの添加がなぜ良いかを示す。イオン自体ではなく（実施例 6）、単にイオンを維持できる骨格単位を添加した場合、挙動はあまり変化しない。1%のアイオノマーを添加した場合、面内複屈折率は、あまり変化しないが、厚み方向は非常に低下し、そのため、比は大きい（実施例 7～8）。最後に、8Aにおいて、1%のアイオノマーを PETBB45 に添加しても効果があり、非常に良い光学品を提供することが分かる。

【0134】

比較実施例 C10：PETN80 及び単層フィルム

20

PETN80 は、酸系に応じて 20 mol% のテレフタレート部分及び 80 mol% の 2,6-ナフタレート部分、並びにジオール系に応じて 100 mol% のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。以下に示される PETN80 の調製は、グリコール分枝剤である非常に少量のトリメチルオールプロパンも含有する。

【0135】

PETN80 樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 10 ガロン（37.9-L）反応ケトルに以下を添加した。

【0136】

7.211 lb.（3.27 kg）のテレフタル酸ジメチル

30

36.271 lb.（16.5 kg）の 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル

28.81 lb.（13.1 kg）のエチレングリコール

30 g のトリメチルオールプロパン

3.0 g の酢酸亜鉛（触媒として）

4.9 g の酢酸コバルト（触媒として）

7.9 g の三酢酸アンチモン（触媒として）

反応混合物を加熱し、20 psig（0.14 MPa）の N_2 下で、110 rpm で攪拌した。約 2 時間にわたって、250 に温度を上げた。副産物のメタノールを追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、7.9 g のホスホ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下（1～5 mmHg（0.13～0.67 kPa）の圧力）下、約 280 の温度で約 2 時間、約 25 rpm で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0.60 の IV を有する PET の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

40

【0137】

そのように得られた PETN80 の顆粒を、約 101 lbs/時間（4.53 kg/時間）で、40 の長さ/直径比（ l/d ）を有する 25 mm の Berstorff 二軸押出機（Krauss Maffei Corp. - Florence, KY）に供給した。供

50

x 給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27 cm)ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ(22.9 cm)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51 mm)の厚さのPETN80フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ(30.5 cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0138】

得られたフィルムは、PETN80のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室パッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。x、y、z 10
方向に延伸されたPETN80のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ)を使用して測定された。

【0139】

比較実施例C11: PETN80 - DMSSIP1及び単層フィルム

PETN80 - DMSSIP1は、酸系に応じて19mol%のテレフタレート部分、80mol%の2,6-ナフタレート部分、及び1mol%のスルホイソフタル酸ナトリウム部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を有するコポリエステルの名称である。以下に示されるPETN80 - DMSSIP1の調製は、20
グリコール分枝剤である非常に少量のトリメチルオールプロパンも含有する。

【0140】

PETN80 - DMSSIP1樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の10ガロン(37.9 - L)反応ケトルに以下を添加した。

【0141】

6.831 lb. (3.09 kg) のテレフタル酸ジメチル

36.151 lb. (16.4 kg) のジメチル2,6-ナフタレンジカルボキシレート

0.551 lb. (0.25 kg) のスルホイソフタル酸ジメチルナトリウム

28.81 lb. (13.1 kg) のエチレングリコール

30 g のトリメチルオールプロパン

2.5 g の酢酸ナトリウム(触媒として)

3.0 g の酢酸亜鉛(触媒として)

4.9 g の酢酸コバルト(触媒として)

7.9 g の三酢酸アンチモン(触媒として)

反応混合物を加熱し、20 psig (0.14 MPa) のN₂下で、110 rpmで攪拌した。約2時間にわたって、250 に温度を上げた。副産物のメタノールを追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、7.9 g のホスホノ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下(1~5 mmHg (0.13~0.67 kPa) の圧力)下、約280 40
の温度で約2時間、約25 rpmで攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉砕した。

【0142】

そのように得られたPETN80 - DMSSIP1の顆粒を、約101 lbs/時間(4.53 kg/時間)で、40の長さ/直径比(1/d)を有する25mmのBersdorff二軸押出機(Krauss Maffei Corp. - Florence, KY)に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 50
まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27 cm)ネック管及びギ

アポンブによってフィードブロック及び9インチ(22.9 cm)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51 mm)の厚さのPETN80 - DMSSIP1フィルムを鋳造するように調節され、これは、12インチ(30.5 cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0143】

得られたフィルムは、PETN80 - DMSSIP1のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。x、y、z方向に延伸されたPETN80 - DMSSIP1のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ)を使用して測定された。

10

【0144】

比較実施例C12: PETN80 - DMSSIP2及び単層フィルム

PETN80 - DMSSIP2は、酸系に応じて、18mol%のテレフタレート部分、80mol%の2,6-ナフタレート部分、及び2mol%のスルホイソフタル酸ナトリウム部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。以下に示されるPETN80 - DMSSIP2の調製は、グリコール分枝剤である非常に少量のトリメチルオールプロパンも含有する。

【0145】

PETN80 - DMSSIP1樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の10ガロン(37.9 - L)反応ケトルに以下を添加した。

20

【0146】

6.441 lb. (2.92 kg) のテレフタル酸ジメチル

36.021 lb. (16.3 kg) の2,6-ナフタレンジカルボキシル酸ジメチル

1.091 lb. (0.49 kg) のスルホイソフタル酸ジメチルナトリウム

28.61 lb. (12.9 kg) のエチレングリコール

30 g のトリメチルオールプロパン

5 g の酢酸ナトリウム(触媒として)

3.0 g の酢酸亜鉛(触媒として)

4.9 g の酢酸コバルト(触媒として)

7.9 g の三酢酸アンチモン(触媒として)

30

反応混合物を加熱し、20 psig (0.14 MPa) のN₂下で、110 rpmで攪拌した。約2時間にわたって、250 に温度を上げた。副産物のメタノールを追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、7.9 g のホスホ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下(1~5 mmHg (0.13~0.67 kPa) の圧力)下、約280 の温度で約2時間、約25 rpmで攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と関連することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

40

【0147】

そのように得たPETN80 - DMSSIP2の顆粒を、約101 lbs/時間(4.53 kg/時間)で、40の長さ/直径比(l/d)を有する25 mmのBersdorff二軸押出機(Krauss Maffei Corp. - Florence, KY)に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27 cm)ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ(22.9 cm)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51 mm)の厚さのPETN80 - DMSS

50

IP2フィルムを鋳造するように調節され、これは、12インチ(30.5cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0148】

得られたフィルムは、PETN80-DMSSIP2のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。x、y、z方向に延伸されたPETN80-DMSSIP2のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler(Metricon Corp.-Pennington, NJ)を使用して測定された。

【0149】

屈折率の結果を表7に示す。

【0150】

【表7】

表7

実施例	種類	n_x	n_y	n_z	Δn_{xy}	Δn_{yz}	$\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 比
2	PETBB35	1.793	1.553	1.523	0.240	0.030	8.0
7	PETBB35-DMSSIP1	1.780	1.543	1.531	0.237	0.012	19.8
C10	PETN80	1.809	1.603	1.528	0.206	0.075	2.7
C11	PETN80I1	1.791	1.596	1.546	0.195	0.050	3.9
C12	PETN80I2	1.795	1.591	1.542	0.204	0.049	4.2

【0151】

実施例C10~C12は、ここで、関連するポリマーであるPETNのアイオノマーを投入したときに、機能が多少向上したが、PETBBほどではなかったことを示す。また、多少の向上が2%にも持ち越され、そのため、まだ作製していないが、最大約2%まではPETBBにも良好であろうと我々は考える。2%を超えると、全ての光学品質のポリエステルに問題がある。

【0152】

実施例セットC(PETNBB)

実施例9: PET22N51BB27及び単層フィルム(PEN/PETBB55 50/50混合)

PET22N51BB27は、酸系に応じて、22mol%のテレフタレート部分、51%の2,6-ナフタレート部分、及び27mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステル名称である。

【0153】

PET22N51BB27樹脂は、1:1の割合で、PETBB55をPENと押出熔融混合することにより生成された。ポリエステルは、熔融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物と一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0154】

それぞれ前述のように得られたPETBB55及びPENは、それぞれ、約7.5lb/時間(3.40kg/時間)で、40の長さ/直径比(1/d)を有する、25mmのBersdorff二軸スクリュウ押出機(Krauss Maffei Corp.-Florence, KY)に供給された。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、190 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27cm)ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ(22.9c

m)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51mm)の厚さのPET22N51BB27フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ(30.5cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0155】

得られたフィルムは、PET22N51BB27のガラス転移温度より約15~20高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。x、y、z方向に延伸されたPET22N51BB27のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Penni 10
ngton, NJ)を使用して測定された。

【0156】

実施例10: PET32N42BB26及び単層フィルム(PEN/PETBB45
40/60混合)

PET32N42BB26は、酸系に応じて、32mol%のテレフタレート部分、42%の2,6-ナフタレート部分、及び26mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステル 20
の名称である。

【0157】

PET32N42BB26樹脂は、3:2の割合で、PETBB45をPENと押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物と一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0158】

それぞれ前述のように得られたPETBB45及びPENは、それぞれ、約91b/時間及び61b/時間(4.08kg/時間及び2.72kg/時間)で、40の長さ/直径比(1/d)を有する、25mmのBersdorff二軸スクリュウ押出機(Krauss 30
Maffei Corp. - Florence, KY)に供給された。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、190 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27cm)ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ(22.9cm)ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル(0.51mm)の厚さのPET32N42BB26フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ(30.5cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0159】

得られたフィルムは、PET32N42BB26のガラス転移温度より約15~20高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。x、y、z方向に延伸されたPET32N42BB26のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Penni 40
ngton, NJ)を使用して測定された。

【0160】

実施例11: PET44N32BB24及び単層フィルム(PEN/PETBB35
30/70混合)

PET44N32BB24は、酸系に応じて、44mol%のテレフタレート部分、32%の2,6-ナフタレート部分、及び24mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステル 50
の名称である。

【0161】

PET44N32BB24樹脂は、7：3の割合で、PETBB35をPENと押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物と一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0162】

それぞれ前述のように得られたPETBB35及びPENは、それぞれ、約10.5 lb / 時間及び4.5 lb / 時間 (4.76 kg / 時間及び2.04 kg / 時間) で、40の長さ / 直径比 (l / d) を有する、25 mmのBersdorff二軸スクリュウ押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給された。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、190 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1 / 2インチ (1.27 cm) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ (22.9 cm) ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル (0.51 mm) の厚さのPET44N32BB24フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ (30.5 cm) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

10

【0163】

得られたフィルムは、PET44N32BB24のガラス転移温度より約15～20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。x、y、z方向に延伸されたPET44N32BB24のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

20

【0164】

実施例12：PET37N54BB9及び単層フィルム (PEN / PETBB20 50 / 50 混合)

PET37N54BB9は、酸系に応じて、37 mol %のテレフタレート部分、54 %の2,6-ナフタレート部分、及び9 mol %の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100 mol %のエチレングリコール部分を公称に有するポリエステル名称である。

30

【0165】

PET37N54BB9樹脂は、1：1の割合で、PETBB20をPENと押出溶融混合することにより生成された。ポリエステルは、溶融押出しされるとき、鎖間エステル交換を受けるため、2つの異なる組成のポリエステルの顆粒の混合物と一緒に押し出すことにより、組成が均一であり、投入されたポリマーの成分の平均を反映する押出物が得られる。

【0166】

それぞれ前述のように得られたPETBB20及びPENは、それぞれ、約10 lb / 時間 (4.53 kg / 時間) で、40の長さ / 直径比 (l / d) を有する、25 mmのBersdorff二軸スクリュウ押出機 (Krauss Maffei Corp. - Florence, KY) に供給された。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、260 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1 / 2インチ (1.27 cm) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び9インチ (22.9 cm) ダイに接続され、全て280 に保たれた。ダイは、約20ミル (0.51 mm) の厚さのPET37N54BB9フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ (30.5 cm) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

40

【0167】

得られたフィルムは、PET37N54BB9のガラス転移温度より約15～20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機 / 配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために) 制限された。

50

x、y、z方向に延伸されたPET37N54BB9のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ) を使用して測定された。

【0168】

実施例13～22及び比較例C13

実施例9～12に詳述されるものと同様の手順を使用して、PETBBコポリマーをPENと溶融押出混合することにより、更なるPETNBBテレポリマーを調製し、単層フィルムを鋳造し、延伸した。表8は、これらの実施例の調製詳細を示す。実施例9～22及び比較実施例C13の屈折率データを表9に表にする。PETNBB順列は、0.18を超える面内複屈折率を示す。

10

【0169】

【表8】

表8

実施例	種類	使用したPETBB	PETBB：PEN供給比
13	PET5N90BB5	PETBB55	1：9
14	PET13N71BB16	PETBB55	3：7
15	PET31N31BB38	PETBB55	7：3
16	PET38N31BB31	PETBB45	7：3
17	PET43N21BB36	PETBB45	8：2
18	PET49N11BB40	PETBB45	9：1
19	PET58N11BB31	PETBB35	9：1
20	PET7N91BB2	PETBB20	1：9
21	PET22N73BB5	PETBB20	3：7
22	PET53N34BB13	PETBB20	7：3
C13	PET71N11BB18	PETBB20	9：1

20

【0170】

30

【表 9】

表 9

実施例	種類	n_i	n_x	n_y	n_z	Δn_{xy}	Δn_{yz}	$\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 比
9	PET22N51BB27	1.628	1.845	1.593	1.530	0.252	0.063	4.0
10	PET32N42BB26	1.622	1.834	1.579	1.527	0.255	0.053	4.9
11	PET44N32BB24	1.615	1.814	1.568	1.529	0.246	0.039	6.4
12	PET37N54BB9	1.619	1.790	1.589	1.525	0.201	0.064	3.1
13	PET5N90BB5	未測定	1.847	1.608	1.520	0.239	0.088	2.7
14	PET13N71BB16	未測定	1.846	1.598	1.523	0.248	0.075	3.3
15	PET31N31BB38	未測定	1.844	1.582	1.523	0.262	0.059	4.4
16	PET38N31BB31	未測定	1.838	1.572	1.526	0.265	0.046	5.7
17	PET43N21BB36	未測定	1.836	1.563	1.526	0.273	0.037	7.5
18	PET49N11BB40	未測定	1.825	1.562	1.528	0.263	0.034	7.8
19	PET58N11BB31	未測定	1.798	1.562	1.532	0.237	0.030	7.9
20	PET7N91BB2	未測定	1.839	1.613	1.515	0.226	0.098	2.3
21	PET22N73BB5	未測定	1.811	1.605	1.518	0.206	0.087	2.4
22	PET53N34BB13	未測定	1.769	1.574	1.530	0.195	0.044	4.4
C13	PET71N11BB18	未測定	1.734	1.569	1.533	0.165	0.036	4.6

NM=未測定

【0171】

実施例セットD (PENBB)

実施例23: PENBB20及び一方向に延伸された三層フィルム

PENBB20は、酸系に応じて、80mol%の2,6-ナフタレート部分及び20mol%の4,4'-ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて100mol%の

10

20

30

40

50

エチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【0172】

PENBB20樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の2ガロン(7.57-L)反応ケトルに以下を添加した。

【0173】

7.51 lb. (3.40 kg) の2,6-ナフタレンジカルボン酸(0.0351 lb mol (15.9 g mol))

2.11 lb. (0.95 kg) のビフェニルジカルボン酸-メチルエステル(0.091 lb mol (40.8 g mol))

6.061 lb. (2.75 kg) のエチレングリコール(0.0981 lb mol (44.5 g mol))

2.18 g の三酢酸アンチモン(触媒として)

反応混合物を加熱し、40 psig (0.28 MPa) の N_2 下で、125 rpmで攪拌した。約1.5時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下(1~5 mmHg (0.13~0.67 kPa)の圧力)下、約280 の温度で約1.5時間、約50 rpmで攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが0.60のIVを有するPETの流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【0174】

そのように得たPENBB20の顆粒を、約101 lbs/時間(4.53 kg/時間)で、40の長さ/直径比(1/d)を有する25mmのBersdorff二軸押出機(Krauss Maffei Corp. - Florence, KY)に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、170 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の2つの1/2インチ(1.27 cm)ネック管及びギアポンプによって、9インチ(22.9 cm)ダイを備えるABC三層フィードブロックのB層に接続された。ポリプロピレンコポリマーのTOTAL 8650 (Total Petrochemicals - Houston, TX)が、61 lb/時間(2.72 kg/時間)で、1インチ(2.54 cm)のBersdorff一軸スクリー押出機(Krauss Maffei Corp. - Florence, KY)に供給された。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、240 から始まり、275 まで上がった。TOTAL 8650ポリプロピレンコポリマーが、61 lb/時間(2.72 kg/時間)で、1.5インチ(3.81 cm)のBersdorff一軸スクリー押出機(Krauss Maffei Corp. - Florence, KY)にも供給された。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、240 から始まり、275 まで上がった。これらの2つの押出機は、三層フィードブロックのA層及びC層を供給した。ダイは、約30ミル(0.76 mm)の厚さの三層フィルムを鑄造するように調節され、これは、12インチ(30.5 cm)の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【0175】

得られたフィルムは、PETBB20のガラス転移温度より約15~20 高い温度で、研究室バッチフィルム延伸機/配向装置で1×5の延伸比に延伸され、試験体側は、(従来のフィルム幅出機の延伸挙動をシミュレーションするために)制限された。 n_x 、 y 、 z 方向に延伸されたPENBB20のフィルムの屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon Corp. - Pennington, NJ)を使用して測定された。

【0176】

実施例24：二軸延伸されたPENBB20単層フィルム及び

10

20

30

40

50

比較実施例 C 1 4 : 二軸延伸された P E N 単層フィルム

単層フィルムとして調製されるが、それ以外は実施例 2 3 の 3 層フィルムの中間層に類似する P E N B B 2 0 フィルム及び P E N 単層フィルムは、間にポリプロピレン E S C O R E N E 1 0 2 4 (E x x o n - M o b i l C o r p . - I r v i n g , T X) の 5 ミル (0 . 1 3 m m) 層を用いて積み重ねられ、P E N B B 2 0 のガラス転移温度より 1 5 ~ 2 0 高い温度で、同時二軸モードで延伸された。公称延伸比は 3 . 5 × 3 . 5 であった。フィルム試験体の中央の実際の延伸比は、延伸前にフィルム上に印刷された指標を使用して測定された。これらの測定された延伸比は、基準より有意に高く、二方向に対して平均して約 4 . 5 であり、わずかに y 方向を好む。P E N B B 2 0 及び P E N の単層は、屈折率の測定のために、E S C O R E N E 1 0 2 4 から剥離された。x、y、z 方向に延伸された P E N B B 2 0 のフィルムの屈折率は、M e t r i c o n P r i s m C o u p l e r (M e t r i c o n C o r p . - P e n n i n g t o n , N J) を使用して測定された。

10

【 0 1 7 7 】

実施例 2 5 : 二軸延伸された P E N B B 2 0 多層

本発明のビベンゾエート含有ポリマーが、多層フィルムに形成されたとき、延伸可能であることを示すために、一般的に米国特許第 6 , 8 3 0 , 7 1 3 号 (H e b r i n k ら) に記載される共押出プロセスを使用して、P E N 及び P E N B B 2 0 の 1 5 1 交互層を有する多層フィルムを調製した。P E N は 2 つの押出機に供給され、P E N B B は、第 3 の押出機に供給された。約 2 8 2 の第 1 の P E N 押出物流及び約 2 6 0 の P E N B B 2 0 押出物流が、約 2 8 5 の 1 5 1 交互層フィードブロックに供給され、本フィードブロックは、フィルム厚を通して層厚勾配を提供した勾配フィードプレートを有した。それぞれが約 4 % の厚さの多層積み重ね体である 2 つの P E N の保護境界層が、フィードブロックに生成された。フィルムダイに入る前の時点で、2 つの更なる P E N の表皮層が、同様に約 2 8 2 の第 2 の P E N 押出機からの押出物を使用して、積み重ね体に加えられた。多層構造物は、約 2 7 9 に維持されたフィルムダイから鋳造され、静電的に冷却ロールに留められ、冷却ロール上に急冷された。約 3 3 5 ミクロン厚のフィルムをストックロールに巻き取った。第 1 の P E N 押出機、P E N B B 2 0 の押出機、及び第 2 の押出機の相対質量流は、9 : 7 : 1 5 であった。

20

【 0 1 7 8 】

フィルムの試験体は、研究室フィルム延伸機を使用して、同時に二軸延伸された。これらのフィルムは、約 1 4 0 で、4 × 4 までの延伸比で正常に延伸することができた。延伸前にフィルム上に印刷された指標は、フィルム試験体の大部分の実際の延伸比が公称の 4 × 4 より高く、平均して 4 . 2 5 × 4 . 2 5 であったことを示した。延伸されたフィルム試験体は、通常の入射光の透過によって見られるとき、明澄かつ無色であり、明白な反射性はなかった。

30

【 0 1 7 9 】

明澄で無色の外見は、P E N / P E N B B 2 0 多層フィルムの 3 つ全ての主方向に沿った屈折率の実質的な一致を示す。P E N 表面層の屈折率は、本特許出願の他の実施例と同じように測定された。このフィルムに露出された P E N B B 2 0 層はなかったため、単純な二層フィルムは、光学的に厚い層として P E N 及び別の光学的に厚い層として P E N B B 2 0 を有した。このフィルムは、P E N のうちの 1 つ及び P E N B B のうちの 1 つの 2 つの単層フィルムを一緒に設置することによって調製され、1 5 1 層フィルムに使用した同じ条件で、研究室フィルム延伸機で一緒にそれらを延伸した。P E N 表面の及び対向する P E N B B 2 0 の表面屈折率は、本特許出願の他の実施例と同じように測定された。P E N の値は、多層フィルムで得たものと一致し、実験誤差内であった。P E N B B の値を表 1 0 に示す。

40

【 0 1 8 0 】

実施例 2 6 : P E N B B 1 5 及び一方向に延伸された単層フィルム

P E N B B 1 5 は、酸系に応じて、8 5 m o l % の 2 , 6 - ナフタレート部分及び 1 5

50

mol % の 4 , 4 ' - ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて 100 mol % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。PENBB15 樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 2 ガロン (7 . 5 7 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【 0 1 8 1 】

8 . 0 1 b . (3 . 6 3 k g) の 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸 (0 . 0 3 7 1 b m o l (1 6 . 8 g m o l))

1 . 5 8 1 b . (0 . 7 2 k g) のビフェニルジカルボン酸 (0 . 0 0 7 1 b m o l (3 . 1 8 g m o l))

6 . 0 8 1 b . (2 . 7 6 k g) のエチレングリコール (0 . 0 9 8 1 b m o l (4 4 . 5 g m o l))

2 . 1 8 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 p s i g (0 . 2 8 M P a) の N_2 下で、125 r p m で攪拌した。約 1 . 5 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 m m H g (0 . 1 3 ~ 0 . 6 7 k P a) の圧力) 下、約 280 の温度で約 1 . 5 時間、約 50 r p m で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0 . 6 0 の I V を有する P E T の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【 0 1 8 2 】

そのように得た PENBB15 の顆粒を、約 10 l b s / 時間 (4 . 5 3 k g / 時間) で、40 の長さ / 直径比 (l / d) を有する 25 mm の B e r s t o r f f 二軸押出機 (K r a u s s M a f f e i C o r p . - F l o r e n c e , K Y) に供給した。供給から出口までの押出機の温度が描かれ、200 から始まり、280 まで上がった。押出機は、一連の 2 つの 1 / 2 インチ (1 . 2 7 c m) ネック管及びギアポンプによってフィードブロック及び 9 インチ (2 2 . 9 c m) ダイに接続され、全て 280 に保たれた。ダイは、約 20 ミル (0 . 5 1 m m) の厚さの PENBB15 フィルムを鑄造するように調節され、これは、12 インチ (30 . 5 c m) の直径の冷却ロール上で急冷された後、ストックロールに巻き取られた。

【 0 1 8 3 】

その後、鑄造フィルムは、実施例 23 と同じ様式で、バッチ延伸機で延伸された。屈折率は、実施例 23 と同じ様式で測定された。

【 0 1 8 4 】

実施例 27 : PENBB10 及び一方向に延伸された単層フィルム

PENBB10 は、酸系に応じて、90 mol % の 2 , 6 - ナフタレート部分及び 10 mol % の 4 , 4 ' - ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて 100 mol % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【 0 1 8 5 】

PENBB10 樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 2 ガロン (7 . 5 7 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【 0 1 8 6 】

8 . 9 1 b . (4 . 0 4 k g) のジメチル - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレート (0 . 0 3 6 1 b m o l (1 6 . 3 g m o l))

1 . 0 9 1 b . (0 . 4 9 k g) のビフェニルジカルボン酸 - メチルエステル (0 . 0 4 1 b m o l (1 . 8 1 g m o l))

5 . 3 5 1 b . (2 . 4 3 k g) のエチレングリコール (0 . 0 8 6 1 b m o l (3 9

. 0 g m o l))

1 . 8 2 g の酢酸コバルト (触媒として)

2 . 1 8 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、40 p s i g (0 . 2 8 M P a) の N_2 下で、125 r p m で攪拌した。約 1 . 5 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物のメタノールを追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、1 . 8 2 g のホスホノ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 m m H g (0 . 1 3 ~ 0 . 6 7 k P a) の圧力) 下、約 280 の温度で約 1 . 5 時間、約 50 r p m で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0 . 6 0 の I V を有する P E T の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

10

【 0 1 8 7 】

P E N B B 1 0 を組み込んだ単層フィルムは、実施例 2 6 と同じ様式で押出しされた。その後、鑄造フィルムは、実施例 2 3 と同じ様式で、バッチ延伸機で延伸された。屈折率は、実施例 2 3 と同じ様式で測定された。

【 0 1 8 8 】

実施例 2 8 : P E N B B 5 及び一方向に延伸された単層フィルム

P E N B B 5 は、酸系に応じて、95 m o l % の 2 , 6 - ナフタレート部分及び 5 m o l % の 4 , 4 ' - ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて 100 m o l % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

20

【 0 1 8 9 】

P E N B B 5 樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 2 ガロン (7 . 5 7 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【 0 1 9 0 】

9 . 0 1 b . (4 . 0 8 k g) のジメチル - 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレート (0 . 0 3 7 1 b m o l (1 6 . 8 g m o l))

0 . 5 2 1 b . (0 . 2 4 k g) のビフェニルジカルボン酸 - メチルエステル (0 . 0 0 2 1 b m o l (0 . 9 1 g m o l))

30

5 . 1 3 1 b . (2 . 3 4 k g) のエチレングリコール (0 . 0 8 3 1 b m o l (3 7 . 6 g m o l))

1 . 7 3 g の酢酸コバルト (触媒として)

2 . 1 6 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、20 p s i g (0 . 1 4 M P a) の N_2 下で、125 r p m で攪拌した。約 1 . 5 時間にわたって、260 に温度を上げた。副産物のメタノールを追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減され、1 . 7 3 g のホスホノ酢酸トリエチルを反応器に添加した。更に5分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 m m H g (0 . 1 3 ~ 0 . 6 7 k P a) の圧力) 下、約 280 の温度で約 1 . 5 時間、約 50 r p m で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0 . 6 0 の I V を有する P E T の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

40

【 0 1 9 1 】

P E N B B 5 を組み込んだ単層フィルムは、実施例 2 6 と同じ様式で押出しされた。その後、鑄造フィルムは、実施例 2 3 と同じ様式で、バッチ延伸機で延伸された。屈折率は、実施例 2 3 と同じ様式で測定された。

【 0 1 9 2 】

50

実施例 29 : P E N B B 2 5 及び一方向に延伸された単層フィルム

P E N B B 2 5 は、酸系に応じて、7 5 m o l % の 2 , 6 - ナフタレート部分及び 2 5 m o l % の 4 , 4 ' - ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて 1 0 0 m o l % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【 0 1 9 3 】

P E N B B 2 5 樹脂は以下のように調製された。オイルジャケット付加熱装置、塔頂分離カラム、及び真空ポンプを備えた、室温のステンレススチール製の 2 ガロン (7 . 5 7 - L) 反応ケトルに以下を添加した。

【 0 1 9 4 】

7 . 0 1 b (3 . 1 8 k g) の 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸 (0 . 0 3 7 1 b m o l (1 6 . 8 g m o l))

2 . 6 1 1 b . (1 . 1 8 k g) のビフェニルジカルボン酸 (0 . 0 0 7 1 b m o l (3 . 1 9 g m o l))

6 . 0 3 1 b . (2 . 7 4 k g) のエチレングリコール (0 . 0 9 8 1 b m o l (4 4 . 5 g m o l))

2 . 1 8 g の三酢酸アンチモン (触媒として)

反応混合物を加熱し、4 0 p s i g (0 . 2 8 M P a) の N_2 下で、1 2 5 r p m で攪拌した。約 1 . 5 時間にわたって、2 6 0 に温度を上げた。副産物の水を追い出し、塔頂の受け器に回収した。その後、ケトル内の圧力は、ゆっくり気圧に低減された。更に 5 分攪拌した後、真空をケトルに適用した。真空下 (1 ~ 5 m m H g (0 . 1 3 ~ 0 . 6 7 k P a) の圧力) 下、約 2 8 0 の温度で約 1 . 5 時間、約 5 0 r p m で攪拌した後、反応混合物は、この反応ケトルが 0 . 6 0 の I V を有する P E T の流動学と相関することで知られる攪拌機の所要動力により示されるように、目標のエンドポイントに達した。得られたポリマーは、ケトルからトレーに排出された。これらのポリマー樹脂の塊を冷却し、後に、小さい、比較的均一の顆粒に粉碎した。

【 0 1 9 5 】

P E N B B 2 5 を組み込んだ単層フィルムは、実施例 2 6 と同じ様式で押出しされた。その後、鑄造フィルムは、実施例 2 3 と同じ様式で、パッチ延伸機で延伸された。材料は、より曇っており、複屈折だが、P E N B B 2 0 より均一ではなかった。屈折率は、実施例 2 3 と同じ様式で測定された。

【 0 1 9 6 】

実施例 29 A : P E N B B 3 5 及び一方向に延伸された単層フィルム

P E N B B 3 5 は、酸系に応じて、6 5 m o l % の 2 , 6 - ナフタレート部分及び 3 5 m o l % の 4 , 4 ' - ビベンゾエート部分、並びにジオール系に応じて 1 0 0 m o l % のエチレングリコール部分を公称に有するコポリエステルの名称である。

【 0 1 9 7 】

このポリマーを調製し、フィルムに鑄造し、延伸し、延伸されたフィルムの指数は、上記の実施例の他の P E N B B ポリマーに使用されたものと同様の手順によって測定された。フィルムは曇っており、指数は、このより高いレベルの B B 部分で、継続して複屈折値又は比率の向上を示さなかった。

【 0 1 9 8 】

実施例 2 3 ~ 2 9 A 及び比較実施例 C 1 4 は、上述のように調製され、屈折率 (容易な比較のため、比較実施例 C 5 のものと一緒に) を曇り値と共に表 1 0 及び 1 1 に要約する。実施例は、P E N B B が二軸延伸することができ、良好な結果が単軸延伸フィルムで得ることができることを示す。単軸延伸フィルムにおいて、P E N B B における 5 % の B B 充填量は、P E N (2 . 4) と比較して、P E N B B 5 (2 . 8) の n_{xy} / n_{yz} の複屈折比を相対的にわずかしき増加しない。しかし、意外にも、B B 充填量が 1 0 ~ 2 5 % 内にあるとき、比は、実質的に 4 . 1 ~ 7 . 8 に増加した。P E N B B 3 5 に 3 5 % の B B 充填量で、複屈折比は、降下して 2 . 9 まで戻り、完成フィルムに高い曇り値 (> 3 0 % 曇り) を生じさせた。

【 0 1 9 9 】

【表 1 0】

表 1 0

実施例	種類	n_x	n_y	n_z	Δn_{xy}	Δn_{yz}	比	
28	PENBB5	1.640	1.861	1.613	1.525	0.248	0.088	2.8
27	PENBB10	1.641	1.859	1.596	1.531	0.264	0.065	4.1
26	PENBB15	1.641	1.852	1.591	1.539	0.260	0.053	4.9
23	PENBB20	1.643	1.861	1.589	1.545	0.273	0.044	6.2
24	PENBB20	1.643	1.721	1.749	1.507	-0.049	0.270	-0.18
25	PENBB20 (多層)	1.643	1.734	1.780	1.498	-0.046	0.282	-0.16
29	PENBB25	1.643	1.855	1.576	1.540	0.279	0.036	7.8
29A	PENBB35	1.643	1.863	1.601	1.511	0.262	0.090	2.9
C5	PEN	1.640	1.854	1.614	1.513	0.240	0.101	2.4
C14	PEN	1.640	1.721	1.749	1.515	-0.029	0.234	-0.12

10

【 0 2 0 0 】

【表 1 1】

20

表 1 1

実施例	種類	延伸モード	ヘイズ (%)
23	PENBB20	単軸	2~4
24	PENBB20	二軸	2~4
25	PENBB20 (多層)	二軸	1~2
26	PENBB15	単軸	1~3
27	PENBB10	単軸	1~2
28	PENBB5	単軸	4~6
29	PENBB25	単軸	4~6
29A	PENBB35	単軸	非常に高い
C5	PEN	単軸	1~2
C14	PEN	二軸	1~2

30

【 0 2 0 1 】

実施例 30：工業規模でのPENBB20多層フィルム

フィルムは、実施例 25 と同様の様式で調製されたが、275 交互層フィードブロックが使用された。PEN 押出物の温度は 282 であり、PENBB20 押出物の温度は 275 であり、フィードブロックの温度は 285 であり、ダイの温度は 279 であった。第 1 の PEN 押出機、PENBB20 の押出機、及び第 2 の PEN 押出機の質量流比は、11:8:5 であった。400 ミクロン厚フィルムは、ストックロールに巻き取られなかったが、代わりに従来のフィルムライン長配向装置に供給された。フィルムは予め加熱され、約 125 で、約 3.8 の延伸比に機械方向に延伸された。フィルムは、その後、幅出機オープンに導入され、約 130 に予め加熱され、約 4.2 の延伸比に横方向に延伸された。完成したフィルムは、約 25 ミクロン厚かつ明澄であり、極わずかな灰色の色彩を有した。x、y、及び z 方向で PEN 表面層上で測定された屈折率は、それぞれ、1.734、1.752、及び 1.497 であり、これは、この用途で報告された他の PEN 指数と一致し、正常に順次二軸配向されたフィルムと一致する。

40

【 0 2 0 2 】

50

この実施例は、通常の順次延伸プロセスを使用して、PENBB20が二軸延伸され得ることを示す。

【0203】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明の様々な修正形態及び変更形態が、当業者には明らかであり、また、本発明は、本明細書に記載した例及び実施形態に限定されないことが理解されるべきである。

以下に、本願発明に関連する発明の実施形態について列挙する。

〔実施形態1〕

多層光学フィルムであって、

交互の第1及び第2の光学層を備え、

前記第1の光学層が、第1のカルボキシレートモノマー及び第1のジオールモノマーに由来する第1のポリエステルを含み、前記第1のカルボキシレートモノマーが、約5～約50mol%の4,4'-ビフェニルジカルボキシレートを含み、

前記第1及び第2の光学層が、少なくとも0.04異なる、少なくとも1つの軸線に沿った屈折率を有する、多層光学フィルム。

〔実施形態2〕

4,4'-ビフェニルジカルボキシレートが、約20～約45mol%の量で存在し、前記第1のカルボキシレートモノマーが、テレフタレートを更に含む、実施形態1に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態3〕

前記第1のカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及びテレフタレートから本質的になる、実施形態2に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態4〕

前記第1のカルボキシレートモノマーが、ペンダントイオン基を有するジカルボキシレートモノマーを更に含む、実施形態1に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態5〕

ペンダントイオン基を有する前記ジカルボキシレートモノマーが、前記第1のカルボキシレートモノマーの総モルに対して約5mol%未満の量で存在する、実施形態4に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態6〕

前記第1のジカルボキシレートモノマーが、テレフタレート及びジメチルスルホイツフタレートを更に含む、実施形態1に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態7〕

前記第1のジカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、テレフタレート、及びジメチルスルホイツフタレートから本質的になる、実施形態6に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態8〕

4,4'-ビフェニルジカルボキシレートが、約4～約37mol%の量で存在し、前記第1のカルボキシレートモノマーが、テレフタレート及びナフタレンジカルボキシレートを更に含む、実施形態1に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態9〕

前記第1のジカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート、テレフタレート、及びナフタレンジカルボキシレートから本質的になる、実施形態8に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態10〕

4,4'-ビフェニルジカルボキシレートが、約5～約25mol%の量で存在し、前記第1のカルボキシレートモノマーが、ナフタレンジカルボキシレートを更に含む、実施形態1に記載の多層光学フィルム。

〔実施形態11〕

前記第1のカルボキシレートモノマーが、4,4'-ビフェニルジカルボキシレート及

10

20

30

40

50

びナフタレンジカルボキシレートから本質的になる、実施形態 10 に記載の多層光学フィルム。

[実施形態 12]

前記第 2 の光学層が、第 2 のポリエステルを含む、実施形態 1 に記載の多層光学フィルム。

[実施形態 13]

多層光学フィルムであって、

交互の第 1 及び第 2 の光学層を備え、

前記第 1 の光学層が、第 1 のカルボキシレートモノマー及び第 1 のジオールモノマーに由来する、第 1 のポリエステルを含み、前記第 1 のカルボキシレートモノマーが、約 20 ~ 約 50 mol % の 4, 4' - ビフェニルジカルボキシレートと、ペンダントイオン基を有する約 0.1 ~ 約 5 mol % のジカルボキシレートモノマーとを含み、

前記第 1 及び第 2 の光学層が、少なくとも 0.04 異なる、少なくとも 1 つの軸線に沿った屈折率を有する、多層光学フィルム。

[実施形態 14]

前記第 2 の光学層が、第 2 のポリエステルを含む、実施形態 13 に記載の多層光学フィルム。

[実施形態 15]

前記第 1 の光学層の n_{xy} が、少なくとも約 0.18 である、実施形態 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

[実施形態 16]

前記第 1 の光学層の n_{yz} に対する n_{xy} の比が、少なくとも約 3 である、実施形態 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

[実施形態 17]

前記第 1 の光学層の n_{yz} に対する n_{xy} の比が、少なくとも約 8 である、実施形態 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

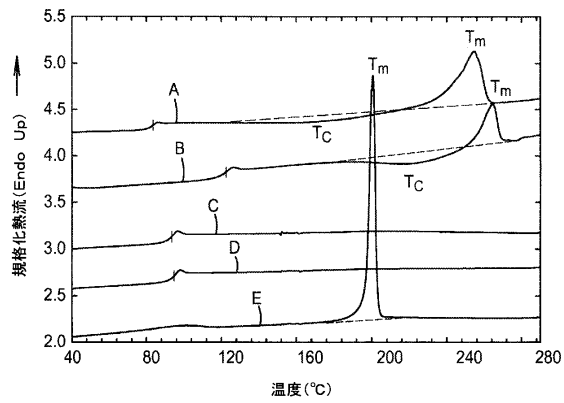
[実施形態 18]

前記第 1 の光学層の n_{yz} に対する n_{xy} の比が、少なくとも約 15 である、実施形態 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の多層光学フィルム。

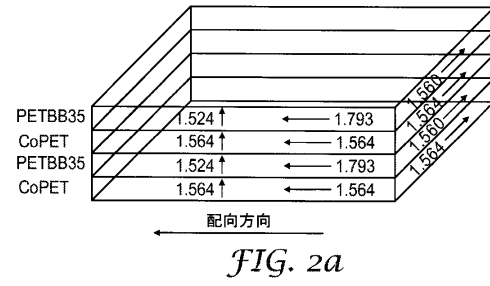
10

20

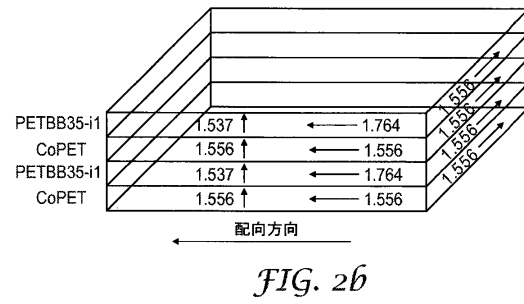
【図 1】



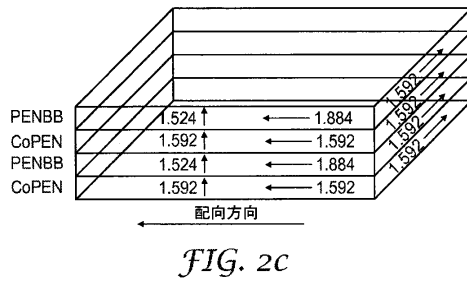
【図 2 a】



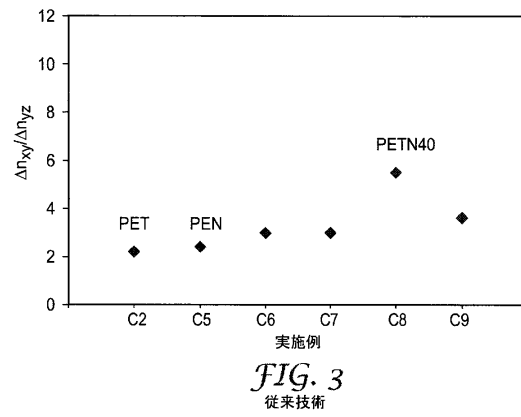
【図 2 b】



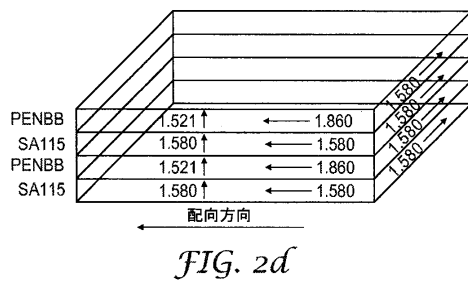
【図 2 c】



【図 3】



【図 2 d】



【図 4】

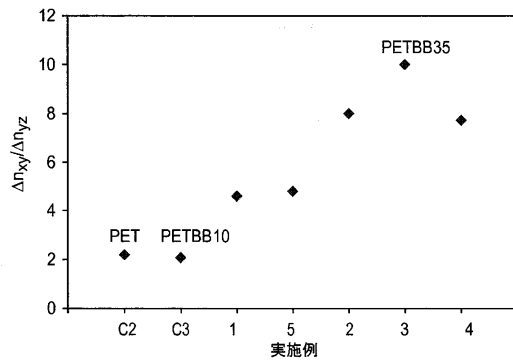


FIG. 4

【図 5】

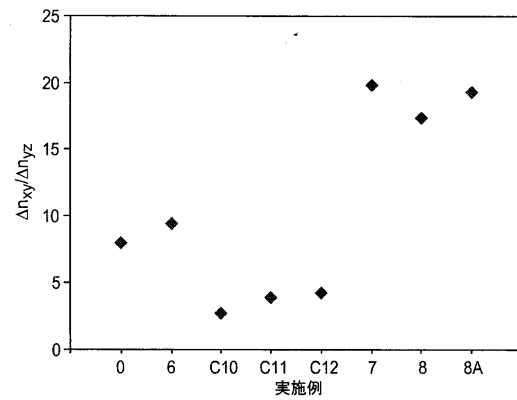


FIG. 5

【図 6】

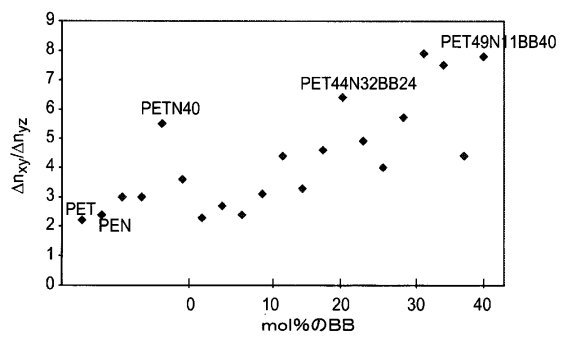


FIG. 6

【図 7】

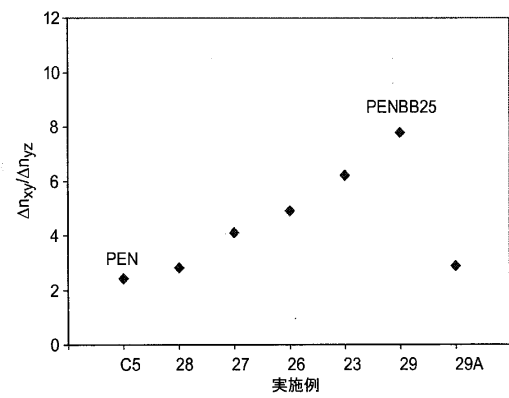


FIG. 7

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 リュー ユーフェン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 デイビッド ティー・ユスト

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 スティーブン エー・ジョンソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 吉川 陽吾

(56)参考文献 特開2011-118190(JP, A)

特開2007-176154(JP, A)

特表2009-541799(JP, A)

特表2011-520141(JP, A)

国際公開第2009/134595(WO, A1)

特開平05-222175(JP, A)

特開2009-143236(JP, A)

特表2002-509043(JP, A)

米国特許出願公開第2006/0246306(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/30

CAplus/REGISTRY(STN)