

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810942.2

[51] Int. Cl.

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3467 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335530C

[51] Int. Cl. (续)

C09K 3/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

G02B 1/00 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

[22] 申请日 2002.3.14 [21] 申请号 02810942.2

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 1 [33] US [31] 09/872,532

[86] 国际申请 PCT/US2002/007601 2002.3.14

[87] 国际公布 WO2002/098959 英 2002.12.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.28

[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

詹姆士·A·奥尔森

马克·N·舍费尔

[56] 参考文献

US4535118A 1985.8.13

JP2000-143842A 2000.5.26

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 林 潮 樊卫民

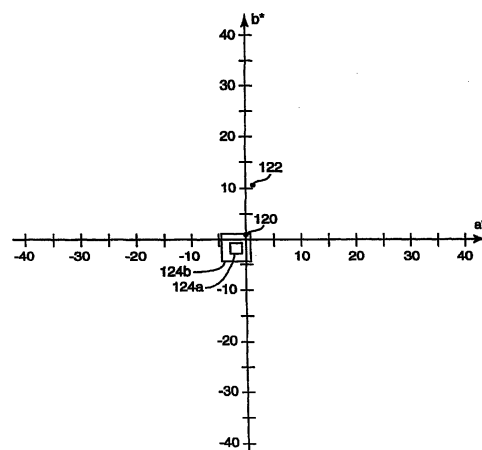
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

含有颜色调节用染料的颜色稳定的着色聚合物膜

[57] 摘要

包括单层或多层芯的颜色稳定的着色光学体，该芯含有至少一个热塑性聚合物材料层。热塑性聚合物材料含有分散在它中间的粒状颜料。光学体一般具有高透明度和低雾度和显示约 10% - 约 90% 的在可见光谱中感兴趣波长谱带中的光透射率。光学体也包括一种或多种染料，染料的数量足以调节透射颜色，以不大于彩色坐标 a^* 的约 15 个单位和不大于彩色坐标 b^* 的约 15 个单位，调节到目标颜色如中性灰色。



1. 一种着色光学膜，包括至少一个取向的热塑性聚合物材料层，其中分散在聚合物材料中的是 0.01-1wt%平均直径不大于 500nm 的粒状颜料，其中光学膜显示 5%-90%的在可见光谱中感兴趣波长谱带中的光透射率，其中分散的粒状颜料向光学膜赋予基本透射的颜色，光学膜进一步包括至少一种染料，该染料的加入数量足以调节光学膜的透射颜色到基本中性灰色。

2. 权利要求 1 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 ± 5 范围。

3. 权利要求 2 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 ± 3 范围。

4. 权利要求 3 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 ± 1 范围。

5. 权利要求 1 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 -1.5 ± 5 范围。

6. 权利要求 5 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 -1.5 ± 3 范围。

7. 权利要求 6 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 -1.5 ± 1 范围。

8. 权利要求 1 的光学膜，其中粒状颜料的平均直径不大于 300nm。

9. 权利要求 8 的光学膜，其中粒状颜料的平均直径不大于 100nm。

10. 权利要求 1 的光学膜，其中光学膜显示不大于 5%的内部雾度。

11. 权利要求 1 的光学膜，其中至少一种染料分散在至少一个热塑性聚合物材料层中。

12. 权利要求 1 的光学膜，其中至少一种染料在聚合物材料中共聚。

13. 权利要求 1 的光学膜，其中至少一种染料通过不大于 a^* 的 15 个单位和不大于 b^* 的 15 个单位来调节光学膜的透射颜色。

14. 一种着色光学膜，包括至少一个取向的热塑性聚合物材料层，该层含有其中分散的数量可有效产生观察者可察觉到的色调的粒状颜料，其中光学膜显示 5%-90%的在可见光谱中感兴趣波长谱带中的光透射率并显示小于或等于 5%的内部雾度，光学膜进一步包括至少一种染料，该染料的数量可有效地通过不大于 a^* 的 15 个单位和不大于 b^* 的 15 个单位来调节光学膜的颜色。

15. 权利要求 14 的光学膜，其中光学膜具有基本中性灰色。

16. 权利要求 15 的光学膜，其中光学膜的 a^* 数值和 b^* 数值在 -1.5 ± 1 范围。

17. 权利要求 14 的光学膜，其中所述至少一层是单层且光学膜基本由单层组成。

18. 权利要求 14 的光学膜，其中粒状颜料的平均直径不大于 500nm。

19. 权利要求 14 的光学膜，其中至少一种染料位于至少一个热塑性聚合物材料层中。

20. 权利要求 14 的光学膜，其中至少一种染料在聚合物材料中共聚。

21. 一种光学体，其包括层压到刚性窗元件上的如权利要求 1 或 14 所述的膜。

含有颜色调节用染料的颜色稳定的着色聚合物膜

发明领域

本发明涉及颜色稳定的聚合物膜和从其制备的产物。更特别地，本发明涉及由聚酯组成和包括一种或多种颜色调节用染料的颜色稳定的着色聚合物膜。

背景

着色的聚合物膜，和特别是由聚酯制成的染色聚合物膜，在宽范围的应用中找到用途。例如，可以将这些膜施加到基础透明基材(如窗户或汽车玻璃窗格)上以向窗户或汽车玻璃提供中性颜色色调。它们也可用于染色显示设备、反射镜、或其它光学设备部件的表面。

将聚合物基础膜着色的一种方法采用由一种或多种颜色染料将基础膜染色。典型地在这样的方法中，通过采用黄色，红色，和蓝色染料的结合浸渗(或共混)基础膜材料，获得中性颜色，或“色调”。尽管这些染色的膜一般保持高透明度和低雾度，对紫外射线的长期暴露(它在室外使用期间或由对荧光或其它 UV 发射光源的暴露而自然发生)可引起染料分子的显著降解和导致着色颜色变化，着色力劣化，漂白，和降低的光透射。这些问题的一些是由于如下事实：不同的染料在不同的速率下降解，和膜的着色颜色仅或至少主要依赖于组成染料的性能。

有时采用的用于将聚合物膜着色的另一种方法是向基础聚合物膜的表面涂敷着色涂料。一般情况下，这样的涂料涂敷为薄层并采用相对高的颜料浓度以达到所需的色调水平。这些高度浓缩的颜料涂料可具有多个加工和性能缺点。例如，达到必需着色强度所需的高颜料浓缩物难以均匀地在薄涂层中分散，这些高表面颜料浓缩物一般经受更

快的环境劣化。此外，这样的着色涂料典型地具有更大的雾度和降低的透明度。

颜色稳定的着色光学体如膜描述于 PCT 公开 WO01/58989(McGurran 等人)。在此 PCT 公开中，描述的光学体含有至少一个热塑性聚合物材料层，和一般具有高透明度和低雾度并显示约 10-约 90%的光射透率。然而，已经发现当对于光学体需要特定的透射颜色时，要识别达到所需透射百分比水平以及所需透射颜色同时保持高透明度和低雾度的一种或多种颜料较困难和/或昂贵。特定的颜料可满足在先前句子中提及的所有所需性能，而如下情况除外：它可赋予与目标颜色差别相对小但可视觉注意到差别量的实际透射颜色。

因此，需要一种着色膜，该膜是环境稳定的(即颜色稳定的或不褪色的)，该膜容易制造，和显示低雾度，高透明度，和特定的所需透射颜色，该透射颜色可不同于与用于膜的颜料相关的颜色。

概述

本申请公开了颜色稳定的着色光学体，如包括至少一个在其中分散有特定颜料的热塑性聚合物材料层的光学体，其中光学体显示约 5%-约 90%的在可见光谱中感兴趣波长谱带中的光透射率和显示小于或等于约 5%的内部雾度。分散的粒状颜料向光学体赋予基本透射的颜色，该透射颜色不同于所需的透射颜色。因此，光学体进一步包括至少一种染料，该染料的数量足以调节光学体的透射颜色到所需的透射颜色。

一般情况下，将染料浓度保持相对低，使得与粒状颜料的效果相比，它对光学体的透射百分比具有较小的影响。在一个方面，染料产生不大于每种约 15 个单位的在光学体彩色坐标 a^* ， b^* 中的位移。因此，与其中透射颜色和透射百分比仅或基本由于一种染料或染料结合物所致的膜相比，任何染料降解或不稳定性对透射颜色(和对透射百分比)

具有较小的冲击。由于多种颜色的各种染料的易得性，颜色调节用染料的使用也是有利的，可以加工它们中的许多以具有高透明度和低雾度。

在一些实施方案中，所需的透射颜色是基本中性灰色。在这样的实施方案中，平均直径为 10nm-500nm，或简单地 $\leq 500\text{nm}$ 的炭黑微粒是一种合适的颜料。这样的颜料，当在聚合物材料中在足以得到约 5-80%透射百分比的水平下分散时，可向光学体赋予注意得到的黄色或青铜色。对于非常小直径的微粒尺寸，尤其如此。然而黄色一般在所需中性灰色 b^* 的约 10-15 个单位之内和在 a^* 的约 5 个单位或更小之内。在这样的情况下，蓝色染料(可能与其它染料如红色染料结合)用于调节光学体的透射颜色到目标颜色。

在一些实施方案中，染料位于分散有颜料的聚合物材料中。在一些实施方案中，染料可替代或另外地包括在这样的层中，该层与其中分散有粒状颜料的层分隔。

在一些实施方案中，染料可以反应入聚合物的化学链中，因此在聚合物材料中共聚。也可以使用不可共聚的染料。

进一步公开了一种颜色稳定的着色光学体的制备方法，该方法包括：

(a)产生平均直径为约 500nm 或更小的粒状颜料的基本均匀分散体；

(b)将分散体加入到缩聚物形成工艺的反应本体中，其中分散体的存在数量足以向光学体赋予以约 10-约 90%的透明度；

(c)使缩聚物形成反应本体反应以形成含有其中分散的粒状颜料的缩聚物；和

(d)形成包括至少一个缩聚物层的光学体。方法进一步包括通过如下方式向光学体中引入颜色调节染料：(1)向步骤(b)的反应本体中加入

染料；或(2)分别将染料混炼入相同聚合物或相容聚合物的熔体中和与步骤(d)中含颜料的缩聚物结合；或(3)将染料加入到相同聚合物或相容缩聚物的第二反应本体中和使这样的聚合物反应以形成缩聚物，该缩聚物含有其中共聚或另外混合的染料部分，和使含颜料的反应本体与步骤(d)中的含染料反应本体结合；或(4)通过将染料直接计量导入用于形成光学体的设备(如双螺杆挤出机)，而将染料引入步骤(d)。

再进一步，本公开内容提供引入了以上颜色稳定光学体的制品，该制品包括着色窗户或汽车玻璃用膜。

附图简述

图 1 是适用于公开的实施方案的着色光学体的照片，该光学体含有基本均匀的粒状分散体。

图 2 显示颜色调节对常规彩色坐标 a^* ， b^* 图的影响；

图 3 表示对于如下物质在可见波长范围内的透射光谱：常规染色的聚酯(PET)玻璃膜(glazing film)、由粒状颜料(炭黑)着色的聚酯(PET)膜、和由粒状颜料(炭黑)着色和也被染色用于透射颜色调节的聚酯(PET)膜；和

图 4a-b 表示与常规染色的聚酯玻璃膜相比，着色膜的透射颜色(分别 a^* ， b^*)的稳定性，该着色膜含有用于颜色调节的染料。

说明性实施方案的详细描述

在此所述的光学体一般包括基础聚合物芯，向该芯中均匀分散有具有选择平均直径的粒状颜料。一般构造光学体使得可以控制在可见光谱所需部分(即，在约 400nm 和约 700nm 之间)中光学体透射率为 5-90%，而同时显示低雾度。在一些实施方案中，至少一个另外的透明层位于芯体的至少一个外表面上和基本没有粒状颜料材料。此另外的层有时称为“表”层。基础聚合物芯包括至少一种取向或未取向的热塑性着色材料，该材料一般，但不必须地，为膜的形式。在它的整体中，芯可以由一个、几个、或许多单个层组成。在一些实施方案中，

芯体是多层光学膜。

光学体的芯可引入任何热塑性聚合物材料，该聚合物材料包括任何含聚酯的聚合物。有用的聚酯聚合物包括含有对苯二甲酸酯或萘二甲酸酯共聚单体单元的聚合物，例如，聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和其共聚物和共混物。例如，在公开的专利申请 WO99/36262(Hebrink 等人)中和在 WO99/36248(Neavin 等人)中提供其它合适聚酯共聚物的例子。其它合适的聚酯材料包括聚碳酸酯、聚芳基化物、和其它含萘二甲酸酯和对苯二甲酸酯的聚合物，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)、和以上任何聚合物彼此或与非聚酯聚合物的共混物和共聚物。

光学体芯也可包括多层光学膜或由多层光学膜组成。一般来说，多层光学膜用于产生光学干涉滤光器，该滤光器通过在具有交替低和高折射率的多个层之间的所设计构造干涉来反射光。这样的膜可以由各向同性或双折射层，或这二者组成。以多层“堆叠物”构造双折射光学膜，对于该光学膜，通过层中各种折射率相对值的控制，控制 Brewster 角(在其下 p-偏振光反射比为零的角度)到所需数值。此性能使得对于 p-偏振光的反射率随入射角缓慢降低的多层镜和偏振器构造能独立于入射角，或随与法向偏离的入射角而增加，结果是，可以达到在宽波段内具有高反射率的多层膜(在反射镜情况下，对于 s-和 p-偏振光两者，对于任何入射方向是如此，和在偏振器的情况下，对于选择的偏振)是如此。

有用的多层构造，例如，公开于如下公开的专利申请：WO95/17303(Quderkirk 等人)、WO96/19347(Jonza 等人)、和 WO97/01440(Gilbert 等人)。最有用的膜是由 PEN 和 PEN 共聚物，例如 70-萘二甲酸酯/30-对苯二甲酸酯共聚酯(共-PEN)，或折光率低于 PEN 的其它聚合物的交替薄层组成的多层构造。

通常地，在单层或多层聚合物体中达到所需性能的能力，受用于制备该聚合物体的加工条件影响。聚合物光学体，例如，可以由流延方法形成，其中将熔融聚合物组合物通过模头挤出和作为膜流延到冷却的流延轮上。流延膜的所需流延厚度部分依赖于光学体的所需用途，和可以通过形成光学体的工艺条件的控制而达到。尽管依赖于特定的最终用途可制备更薄或更厚的流延物，典型的流延厚度为约 0.3mm 到差不多 3.0mm。

依赖于所需的特定成套性能，可非必要地将流延聚合物体取向。典型地，在骤冷工艺之后，在长度(有时称为机器)方向和横(或机器交叉)方向的任一或两个方向中，将取向体取向。尽管在任一方向的取向程度可极大地变化(不必须相同)，典型地拉伸尺寸在 2.5 和 5.0 倍主体流延尺寸之间变化。也可以在取向之前或期间，如由红外灯或强制对流来加热流延聚合物体，以提高它的温度到略微大于它的玻璃化转变温度。

当采用多层光学膜时，例如，可能需要在多层器件的各个折光率(和因此光学性能)中达到给定的关系。在有机聚合物膜的情况下，可以通过拉伸或取向获得和/或控制这些性能。一般情况下，这可以通过如下方式完成：由共挤出单个聚合物形成多层膜而制备聚合物膜和然后通过在选择温度下拉伸而取向膜，非必要地随后在选择温度下热定形。或者，挤出和取向步骤可以同时进行。在偏振器形式的多层光学体的情况下，典型地基本在一个方向拉伸多层膜(单轴拉伸)。在反射镜形式的多层光学体的情况下，基本在两个方向拉伸多层膜(双轴拉伸)。

当拉伸时，也可以允许芯聚合物体在拉伸交叉(cross-stretch)方向在尺寸上从拉伸交叉方向的自然缩减(等于拉伸比的平方根)松弛，或也可以限制芯聚合物体(即在拉伸交叉方向基本无变化)。可以

将芯膜在机器方向，如采用长度取向器，和在宽度方向使用拉幅机，或在对角线角下拉伸。

理解关于这样的拉伸和取向工艺，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，和拉伸交叉方向的松弛以得到具有所需性能的膜，该性能包括所需的折光率关系。这些变量是相互依赖的，因此，例如，相对低的拉伸速率可以使用或与如相对低的拉伸温度结合。对本领域技术人员显然的是如何选择这些变量的适当结合以得到所需的多层器件。一般情况下，在偏振器形式的多层膜情况下，优选的拉伸比是沿一个轴的 1:2-10(更优选 1:3-7)和沿第二轴的 1:0.5-1(更优选 1:1-7，最优选 1:3-6)。在反射镜膜的情况下，一般优选沿两个轴的拉伸比(它们可以彼此相同或不同)为 1:2-10(更优选 1:2-8，最优选 1:3-7)。

无论光学体是否包括多个层或基本由单个层组成，聚合物芯包括至少一个热塑性聚合物材料层，其中分散在热塑性材料中的是粒状颜料。均匀分散的颜料由平均直径为约 500nm 或更小的粒子组成。这些粒子的相对小尺寸有助于降低总体着色膜的表面粗糙度和有助于降低内部光散射的数量，所述表面粗糙度和内部光散射量可有害地分别提高膜的表面和本体雾度。一般情况下，最容易获得和广泛使用的粒状颜料是常规炭黑，许多不同等级的炭黑可市购。其它有用的颜料包括如下物质：无机化合物如铁、钛、锑、锆、锌、钡、钙、镉、铅、铬、钼、锰、硅、铝、钠、钴、铜、和其它金属的氧化物、盐和其它化合物，这样的化合物例示为氧化铁、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(sodium alumino sulphosilicates)(深蓝)如群青蓝、群青紫、和群青粉红、和其它金属氧化物，以及其它简单和复杂无机化合物；无机配合物，如颜料蓝 28、钴蓝、铝酸钴、King 氏蓝、特纳德蓝、镉红、钼铬红、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；和有机颜料如酞菁、铜酞菁、喹吖啶酮、蒽醌、花、周酮(perinone)、二噁嗪、二酮吡咯并吡咯(DPPs)、阴丹酮、联苯胺、异二氢吲哚和异吲哚满酮、苯并咪唑啉酮、和偶氮、二偶氮、或多偶氮颜料(如萘酚红、二芳基化物、二茴香胺、和吡唑啉酮)，包括金属化偶氮颜料(如色淀红 C、永久红 2B、镍偶氮黄、立索尔大红、和颜料猩红)。这些各种颜料可以单独使用或结合使用以达到不同的染色色调，吸收情况，和/或物理性能。应当与对于总体构造所需的着色或“染色”水平成比例地在热塑性聚合物中引入粒状颜料(它可包括不同颜料的混合物)。一般情况下，以约 0.02-0.5wt%的数量加入粒状颜料，尽管依赖于应用和依赖于选择的特定颜料，可以采用更多或更少的颜料。

在某些实施方案中，两种或多种粒状颜料可以彼此结合以达到接近于目标颜色的着色。

一般情况下，为用于公开的实施方案，将商业尺寸的颜料附聚物或珠状物降低到约 10-500nm 的中值直径。更优选，将着色珠状物降低到不大于 300nm，或不大于 100nm 的平均直径。例如，这可以通过如下方式完成：在最小量溶剂，如乙二醇中，优选也在分散剂如聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)存在下，混炼附聚物。一般情况下，以约 1-100 重量份每 100 份炭黑的数量加入分散剂如 PVP，当颜料的粒度降低时(和对于给定的重量百分比装载，当颜料的表面积增加时)，使用更大数量的分散剂。

例如可以通过使用常规混合和/或混炼设备，将颜料混炼入聚合物中，而将粒状颜料分散体引入热塑性聚合物材料中。然而，更容易通过在聚合期间将颜料分散入聚合物中，而得到在整个热塑性材料中粒状颜料的均匀分散体。这允许颜料分散在整个相对低粘度单体混合物中，避免更困难的混炼工艺。为完成此任务，可以在合适的溶剂，

例如，乙二醇中，借助于 PVP 或其它分散剂，将粒状颜料分散入聚合物反应物介质中。也可以将此分散体加入到缩聚物形成工艺的反应本体中。例如，可以就在酯交换步骤之后，通过向聚酯反应本体中加入混炼的炭黑，乙二醇，和分散剂，而获得炭黑粒子的有用均匀分散体。

将粒状颜料引入预聚反应本体中的一般优选方法是首先产生粒状颜料在乙二醇中的淤浆。可以在乙二醇中采用 10wt% 颜料产生有用的淤浆。如上所述，淤浆中也可以引入一种或多种湿润剂或分散剂，如 PVP。可以将淤浆预混合，和在预混合之后，通过介质碾磨机几次。也可以将碾磨的混合物通过细过滤器(如 1 微米级)以提供另外的粒度控制和除去杂质或其它不希望的组分。可以与形成预聚缩聚物的反应本体一起，将最终混合物直接加入到反应容器中。获得的聚合物典型地载有约 1wt% 颜料。在混合期间在碾磨机中和在聚合反应期间在反应容器中两者的高剪切混合，可有助于在聚合物中颜料分散体的均匀性和可有助于降低聚合物树脂中粒子的非所需附聚。

图 1 是在 0.08wt% 装载量下，在 PET 膜中分散的炭黑粒子的显微照片(320X 放大率)。参考以上讨论的 PCT 公开 WO01/58989 的实施例 7。测量出粒状分散体没有大于 1 微米的附聚物，及小于 500nm 的体积分数平均直径/附聚物尺寸。

也可以非必要地使至少一个另外的层与光学体芯的一个外表面接触，所述光学体芯包含着色的热塑性聚合物材料。此表面层可用于降低总体构造的表面粗糙度和保持光学体的透明度和低雾度。这些表面，或“表”层典型地没有粒状颜料。可以将表层共挤出到芯光学体的一个或两个外表面上。或者，可以使用合适的压敏或非压敏粘合剂，将表层涂敷或层压到芯体上。合适的涂料包括，但不限于，硬涂层、粘合剂、抗静电剂、粘合促进底漆、UV 稳定涂料等。也可以与表层一起引入一个或多个另外的层(膜、层压材料、和/或涂层)。表层优选由透明聚合物，例如，聚酯(与用于芯膜构造的那种相同或不同)、聚

烯烃、聚碳酸酯、或其它热塑性聚合物组成。

优选的着色光学体会具有相对平滑的表面和低雾度。光学体表面特征的有用指示是平均粗糙度，或表面粗糙度， R_a 。这样的 R_a 数值可以例如，根据 ASTM 测试方法 F1811-97 测量。在此所述的光学体可以具有和优选具有小于或等于约 60nm，更优选小于或等于约 30nm 的表面粗糙度， R_a 。

相似地，可以从这样光的百分比确定光学体“雾度”的有用量度，该光在通过光学体时，通过前向散射与入射束偏离大于规定的平均角度。ASTM D1003 提供进行这样测量的一种方法。当光学体的雾度由当暴露于空气时撞击在光学体上的光确定时，测量的雾度包括由表面散射和内部散射效应两者引起的雾度。认为这是光学体的“总体”雾度。当将它浸入基本相似折光率的流体中时，可以通过测量光学体的雾度而确定由光学体自射产生的光学效应，或“内部”雾度。一般情况下，在此所述的光学体显示小于约 5%，优选小于约 3%，和更优选小于约 2%的内部雾度。优选的光学体也显示小于约 10%，和更优选小于约 5%的总体雾度。

公开的光学体也包括对由粒状颜料赋予的颜色进行颜色调节的一种或多种染料。在继续描述颜色调节之前，给出颜色测量的简要讨论作为背景。

光学体的颜色可以在 L^* ， a^* ，和 b^* 彩色坐标上确定。 L^* ， a^* ，和 b^* 数值是基于 CIE(国际照明学会)方法，该方法使用测试材料的透射率或反射率将色标确定为入射光波长、选择的标准发光体的光谱功率、和 CIE 标准观察者的颜色匹配功能的函数。确定 L^* ， a^* ，和 b^* 数值的 CIE 程序详细描述于 ASTM E308 和 ASTM E1164。ASTM E308 讨论了使用 CIE 系统计算物体颜色的标准实施方法，和 ASTM E1164 讨论了获得物体-颜色评价的分光光度数据的标准实施方法。在此叙述的

L^* , a^* , 和 b^* 数值是使用在可见光谱中的透射率、CIE 标准发光体 C(表示日光)、和 2 度 CIE 标准观察者颜色匹配功能确定的那些。

对于给定物体的 L^* , a^* , 和 b^* 色标用作坐标以描述在三维颜色空间中的某些颜色区域。 a^* 和 b^* 数值涉及颜色的色调和饱和度。例如, 正 a^* 数值指示红色, 而负 a^* 数值指示绿色。正 b^* 数值指示黄色, 而负 b^* 数值指示蓝色。尽管 a^* 和 b^* 数值的符号(正或负)指示光学体的色调, 绝对值指示该色调的饱和度-增加的绝对值相应于更高的饱和度。

中性灰色相应于 a^* 和 b^* 两者的数值为零或接近于零。对于本申请的目的, 中性灰色考虑为:

$|a^*| \leq 5$ 和 $|b^*| \leq 5$; 或

$|a^*| \leq 3$ 和 $|b^*| \leq 3$ (更优选); 或

$|a^*| \leq 1$ 和 $|b^*| \leq 1$ (更为优选); 或

$|a^*+1.5| \leq 5$ 和 $|b^*+1.5| \leq 5$; 或

$|a^*+1.5| \leq 3$ 和 $|b^*+1.5| \leq 3$ (更优选); 或

$|a^*+1.5| \leq 1$ 和 $|b^*+1.5| \leq 1$ (更为优选)。

后三个条件偏向具有非常淡的蓝/绿色调的中性灰色($a^*=b^*=-1.5$), 它在某些玻璃窗应用中是所需的。

L^* 数值涉及光学体的强度或亮度。更大的 L^* 数值相应于更白的光学体, 和更小的 L^* 数值相应于更暗的光学体。零的 L^* 数值相应于黑色。

所需地, 在此公开的光学体包括一种或多种染料, 该染料的水平与常规染色 PET 膜相比较小, 但在 a^* 和/或 b^* 刻度上足以调节光学体的颜色至多约 15 个单位。例如, 炭黑微粒的高装载量可产生接近中性灰色但具有显著黄色(正 b^*)颜色组分的光学体。可以通过加入少量蓝色染料, 该蓝色染料可能与用于精细颜色调节的少量其它染料如红染料结合, 达到对中性灰色的颜色调节。其它粒状颜料或其结合物可向光学体赋予实质不同的颜色, 这样的不同颜色接近于除中性灰色以

外的目标颜色。再次，可以将相对少量的染料引入光学体以调节颜色至多 a^* 和/或 b^* 中的约 15 个单位。

如上所讨论的那样，保持染料浓度相对低，使得与粒状颜料的影响相比，它对光学体的透射百分比具有较小的影响。因此，与其中透射颜色和透射百分比仅由于或基本由于一种染料或染料结合物所致的膜相比，任何染料降解或不稳定性对透射颜色(和对透射百分比)具有较小的冲击。此外，具有高透明度和低雾度的染料容易在多数颜色中利用。

可以将染料引入其中分散有粒状颜料的相同层，或引入光学体的不同层。此外，染料可以为共聚入其所存在的聚合物基体的类型。这样的可共聚染料是本领域已知的，已经由公司如 Eastman Chemical Company 开发。

图 2 以图形方式展示采用染料进行的着色光学体的颜色调节。该图以彩色坐标 a^* 对彩色坐标 b^* 作图。点 120 表示简单的单层 PET 膜。膜具有约 90% 的高透射百分比，在 100% 以下主要是由于来自它两个主要表面的 Fresnel 反射。由于 PET 的固有特性，膜具有非常轻微的淡黄色色调(小的正 b^* 值)。已知采用乙酸钴或采用调色剂(非常稀的染料)校正此轻微固有色调。点 122 表示相同的 PET 膜，但具有足以得到 35% 在可见光谱内透射百分比的特定炭黑微粒装载量(0.36wt% 装载量, 在 300nm 以下的平均微粒直径, 23 μ m 的膜厚度)。着色的膜，如可以从点 122 位置看出的那样，具有与名义上“黑”颜料相关的小但注意得到的淡黄色色调。框 124a, 124b 表示具有轻微偏向蓝/绿色的目标中性灰色，框 124a 是优选的目标($|a^*+1.5|\leq 1$ 和 $|b^*+1.5|\leq 1$) 和 125b 是较不优选但仍然可接受的目标($|a^*+1.5|\leq 3$ 和 $|b^*+1.5|\leq 3$)。通过加入主要蓝色染料，将光学体的透射颜色从点 122 调节到框 124b 和优选也调节到框 124a 中的位置，以将 b^* 数值向下移动约 10-15 个单位。实际上，已经发现某些蓝色染料含有显著的绿色组分，得到框 124a, 124b 左

侧的 a^* 数值。在这样的情况下，可能需要少量红色染料以移动 a^* 数值到右侧，使得完成的光学体落入目标颜色框。

与颜料的贡献相比，蓝色染料-和红色染料（如果存在）一起引起光学体透射百分比的少量降低。例如，在先前段落中所述的经染料调节的着色膜在可见光谱内可具有 35% 的总体透射百分比。即，65% 入射在膜上的光被吸收，反射，或另外被阻止通过膜。而 65% 数字可分解成大约 10% 是由于 Fresnel 表面反射，大约 45% 是由于炭黑颜料微粒，和大约 10% 是由于染料。

对于某些应用，可能需要不是中性灰色的其他目标颜色。例如，常规 x 射线膜具有特征蓝色，它可能难以与容易获得的颜料准确匹配。以类似于关于图 2 描述的方式，相对少量的颜色调节染料可用于与合适着色层结合，以达到常规产物的所需代用品。

本发明的光学体可用于任何应用以提供稳定的中性灰色色调或中密度滤光器。光学体中可引入或施加到其它光学体或膜上，以结合多个光学效应。例如，可以将光学体与一个或多个另外的光学活性层一起引入，以形成 IR 镜、UV 吸收构造、太阳光控制构造、偏振器、或装饰性构造。相似地，本发明的着色光学体可用于带色汽车或窗户眩光品，如玻璃或聚碳酸酯。着色光学体也在耐刺穿或耐撕裂膜、安全和保密膜中发现用途，和作为光学显示器，例如，计算机显示器、电视屏等的对比度增强层。

提供以下实施例以协助本发明的理解和不认为这些实施例为本发明范围的限制。除非另外说明，所有的份数和百分比按重量计。

实施例

粒子分散体 A1

在 1500 升容器中，使用高速，高剪切 Cowles “Dissolver” 混合器，

将 81.5wt%乙二醇和 7.6wt%CoPVP(聚乙烯基吡咯烷酮)润湿剂充分混合约 60 分钟。在继续混合的同时,将 10.9wt%气黑(一种炭黑的类型,具体为 Cabot Black Pearls 1300,它据称具有 13nm 粒度)缓慢加入到乙二醇混合物中。在高速下一小时之后,将混合物泵送通过包含 50vol%装载量的均匀 1.0-1.25mm 陶瓷珠的(200 升,Netzsch 立式)砂磨机。将混合物通过砂磨机 20 次,得到炭黑粒子的均匀分散体。将分散体首先通过 15 微米筒式过滤器和然后通过 5 微米筒式过滤器。采用 Hegman Gauge 和光学显微镜的分析指示分散体没有大于 1 微米的附聚物, Microtrac™ 粒子分析仪指示分散体中的体积分数平均粒子/附聚物尺寸小于 300nm。

粒子分散体 A2

在 210 升容器中,使用装配有 25cm 直径混合叶片的高速高剪切 Cowles “Dissolver”混合器,将 94.59wt%乙二醇和 0.43wt%CoPVP(聚乙烯基吡咯烷酮)润湿剂充分混合约 60 分钟。在继续混合的同时,将 4.98wt%气黑(具体为 Degussa FW200,它据称具有 13nm 粒度)缓慢加入到乙二醇混合物中。在 1700rpm 下一小时之后,将混合物以 1 升每分钟泵送通过(13 升,Netzsch 横式)包含 50vol%装载量的均匀 4.75mm 不锈钢珠和 900 轴 rpm 的砂磨机。尽管仅在通过砂磨机 3 次之后观察到炭黑粒子的均匀分散体,将混合物通过砂磨机 5 次。将分散体通过 3 微米筒式过滤器。将完成的分散体保持在装配有来自 Cowles Dissolver 的低速搅拌的容器中直到准备用于加入到反应器中。采用 Hegman Gauge 和光学显微镜的分析指示分散体没有大于 1 微米的附聚物, Microtrac™ 粒子分析仪指示分散体中的体积分数平均粒子/附聚物尺寸小于 200nm。

母料 A1

向装配有涡轮搅拌器和热油夹套的 15,000 升反应器中加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯, 62.32 份乙二醇, 0.02 份乙酸钴, 0.02 份乙酸锌, 0.03 份乙酸铈, 和 28 份粒子分散体 A1。在 138kPa 压力下

搅拌的同时，将批料温度逐渐升高到 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当在十分钟内批料达到 255℃时，釜的压力降低到 101.3kPa。将反应器分离，加入 0.039 份磷酰基乙酸三乙酯(triethyl phosphonoacetate)和允许混合五分钟。将反应器内容物转移到两个装配有锚式搅拌器和热油夹套的 5,000 升聚合容器中，并将溶液温度调节到 198℃。在 0.6℃每分钟下将溶液温度增加到 260℃以除去过量乙二醇。在 260℃下，在 20 分钟内将容器压力降低到 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度提高到 285℃。在三氟乙酸中在这些条件下将混合物聚合到 0.59 的特性粘度。使用氮气压力将它从反应器排出通过条状模头，在水浴中采用室温水骤冷，和切割成碎片。

母料 A2

向装配有涡轮搅拌器和热油夹套的 380 升反应器中加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯，62.32 份乙二醇，0.02 份乙酸钴，0.02 份乙酸锌，0.03 份乙酸铈，和 40.8 份粒子分散体 A2。在 138kPa 压力下搅拌的同时，将批料温度逐渐升高到 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当在十分钟内批料达到 255℃时，釜的压力降低到 101.3kPa。将反应器分离，加入 0.039 份磷酰基乙酸三乙酯和允许混合五分钟。将反应器内容物转移到装配有锚式搅拌器和热油夹套的 380 升聚合容器中，并将溶液温度调节到 198℃。在 0.6℃每分钟下将溶液温度增加到 260℃以除去过量乙二醇。在 260℃下，在 20 分钟内将容器压力降低到 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度提高到 285℃。在三氟乙酸中在这些条件下将混合物聚合到 0.59 的特性粘度。使用氮气压力将它从反应器排出通过条状模头，在水浴中采用室温水骤冷，和切割成碎片。

母料 B1

由 Clariant Masterbatches Division 提供的 PET 中的 2.5%紫色染料。色数 NE42642422。

母料 B2

由 Clariant Masterbatches Division 提供的 PET 中的 0.25%紫色染料。产品编号 00044426。

母料 C

由 Clariant Masterbatches Division 提供的 PET 中的 2.25%Ceres 蓝色染料。产品编号 00041030。

膜工艺 A

向双螺杆挤出机中加入从 67.2 份聚对苯二甲酸乙二醇酯, 22.1 份母料 A1, 7 份母料 B1, 和 3.7 份母料 C 到 78.8 份聚对苯二甲酸乙二醇酯, 14.6 份母料 A1, 3.8 份母料 B1, 和 2.8 份母料 C 的共混物(参见实施例的表)。在加热到 287℃的同时, 将内容物通过 10 微米金属过滤器, 和通过落式模头以提供单一聚酯片。片的厚度为约 0.32mm 和宽约 43cm。在水冷却流延辊上骤冷之后, 将片在每个方向上双轴取向约 3.5 次和在 238℃下热定形, 以提供厚度为约 0.023mm 的膜基片。

膜工艺 B

向第一双螺杆挤出机中加入从 35.4 份聚对苯二甲酸乙二醇酯, 13.5 份母料 A2, 和 6.1 份母料 C 到 41.9 份聚对苯二甲酸乙二醇酯, 9.8 份母料 A2, 和 3.5 份母料 C 的共混物。向第二双螺杆挤出机中加入 45 份聚对苯二甲酸乙二醇酯(参见实施例的表)。在加热到 276℃的同时, 将两个挤出机的内容物通过 7 微米金属过滤器。将两个物流同时通过落式模头以提供单一的两层聚酯片, 它的第一层包含母料 A2, 母料 C, 和聚对苯二甲酸乙二醇酯, 它的第二层包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。每个层的厚度为约 0.16mm 和两层片的宽度为约 44cm。在水冷却流延辊上骤冷之后, 将片在每个方向上双轴取向约 3.5 次和在 238℃下热定形, 以提供厚度为约 0.023mm 的膜基片。

膜工艺 C

向双螺杆挤出机中加入从 18.8 份聚对苯二甲酸乙二醇酯, 15.1 份母料 A2, 和 66.1 份母料 B2 到 65.4 份聚对苯二甲酸乙二醇酯, 6.6 份母料 A2, 和 28.0 份母料 B2 的共混物(参见实施例的表)。在加热到 291℃的同时, 将内容物通过 10 微米金属过滤器, 和通过落式模头以提供单一聚酯片。片的厚度为约 0.32mm 和宽约 44cm。在水冷却流延辊上骤冷之后, 将片在每个方向上双轴取向约 3.5 次和在 238℃下热定形, 以提供厚度为约 0.023mm 的膜基片。

测试方法

Microtrac™ 型号 7995-00 粒度分析仪用于分析乙二醇分散体中大于 120nm 的炭黑粒子。此分析仪产生粒度的体积平均分布。

Hegman 类型计量器确定在乙二醇中的炭黑分散程度(通常称为“研磨细度”)。它也用于由清洁(或图纹)等级评价微粒的包含状态。

光学显微镜也用于观察炭黑乙二醇分散体的质量。在无剪切条件下观察粒子的絮凝程度。

根据 ASTM D1003 使用 Gardner PG-5500 数字光度单元和 Gardner XL211 Hazegard™ 系统以测量总体雾度。总体雾度是在通过试样时通过前向散射偏离入射束平均大于 0.044rad(2.5°)的总透射光百分比。也与指数匹配流体结合使用 Gardner PG-5500 以测量内部雾度。在总体雾度和内部雾度之间的差值是表面雾度。

采用 Measuretech 系列 2000 容量厚度表测量卡径。

透射百分比由分光光度计测量, 在可见光谱 400-700nm 内平均化。在每个波长下, 将样品“在”分光光度计中时的光水平与样品“出”分光光度计时的光水平比较, 因此得到包括由于表面反射所致的组分在内的透射百分比。

表面粗糙度, R_a , 可以根据 ASTM F1811-97 由装配有 RST Plus 表面仿形系统的 Veeco Wyko NT3300 测量。RST Plus 是使用两种技术以测量宽范围表面高度的非接触光学仿形器。相移干涉量度分析法(PSI)测量平滑表面, 而垂直扫描干涉量度分析法(VSI)模式测量粗糙表面。 R_a 数值可以采用纳米单位表达。

仅对于着色层而不必须对于总体构造计算粒状颜料装载量。粒状颜料装载量可以由如下公式计算:

$$X_p = \frac{(X_{p,MB} * W_{MB})}{(W_{MB} + W_A)}$$

其中: X_p 是着色层中微粒的重量分数

$X_{p,MB}$ 是母料中粒状颜料的重量分数

W_{MB} 是着色层中以 kg/hr 计的母料流速; 和

W_A 是着色层中以 kg/hr 计的基础材料流速。

在实施例的膜上, 使用相似于如下所述的那些技术进行加速的 UV 耐候研究: 与 ASTM G-155 “用于非金属材料暴露的操作氙弧光设备的标准实施”结合的 ASTM G-151 “用于非金属材料在使用实验室光源的加速测试设备中暴露的标准实施”。使用的特定技术包括暴露样品膜于氙弧灯和监测作为暴露时间函数的色标 a^* , b^* 参数。采用特定设置的预试验已经指示大约 10-15 的加速因子—即, 对氙弧灯 t 时间的暴露可比于 10 t -15 t 的实际室外暴露时间。其它接受的加速耐候技术也可以使用, 如可以使用通过暴露测试膜于实际太阳光进行的非加速耐候测试。

实施例 1-2

由膜工艺 A 生产表 1 中的实施例。

表 1

实施例	母料/进料分数	母料/进料分数	母料/进料分数	透射率(%)	雾度(%)	a*	b*
1	A1/0.221	B1/0.070	C/0.037	20.7	3.5	-1.0	-2.4
2	A1/0.147	B1/0.038	C/0.028	38.2	2.7	-1.1	-0.4

实施例 3-4

由膜工艺 B 生产表 2 中的实施例。表中所示的进料分数是基于总挤出产量。

表 2

实施例	母料/进料分数	母料/进料分数	透射率(%)	雾度(%)	a*	b*
3	A2/0.098	C/0.035	47.8	2.2	-1.8	2.1
4	A2/0.135	C/0.061	36.6	2.8	-3.0	0.7

实施例 5-7

由膜工艺 C 生产表 3 中的实施例。

表 3

实施例	母料/进料分数	母料/进料分数	透射率(%)	雾度(%)	a*	b*
5	A2/0.066	B2/0.280	55.0	1.0	0.5	1.0
6	A2/0.108	B2/0.469	38.4	1.4	0.7	1.2
7	A2/0.151	B2/0.661	25.4	2.1	1.2	1.7

将实施例 6 的光谱透射百分比(作为波长 λ 函数的透射百分比)测量并显示于图 3。在该图中, 痕迹 130 是实施例 6 的光谱透射百分比, 痕迹 132 是含有炭黑颜料和不含有颜色调节染料的 PET 膜(PCT 公开 WO01/58989 中的实施例 11, 在可见光谱内具有 31%透射率)的测量光

谱透射百分比，和痕迹 134 是在可见光谱内具有 35%公称透射率的常规染色 PET 玻璃膜的测量光谱透射百分比。如所示，颜色调节染料以小但显著的程度改进痕迹 132 形状得到痕迹 130。

采用加速耐候设备检查实施例 2 的颜色稳定性。图 4a 和 4b 分别显示作为在氙弧灯前的暴露时间函数的样品 a^* 中和 b^* 中的变化(与初始数值相比)。实施例 2 膜的代表性曲线标为 140, 142。同样显示的是常规染色 PET 玻璃膜的结果，该膜的初始 a^* , b^* 坐标为 -2.9, +0.4 和公称透射百分比为 35%。常规玻璃膜的曲线示为 144, 146。如所示，实施例 2 的结合着色/染色膜基本比常规玻璃膜更颜色稳定。

本发明的各种改性和变化对本领域技术人员是显然的而不背离本发明的范围和精神，和应当理解本发明不限于以上给出的说明性实施方案。

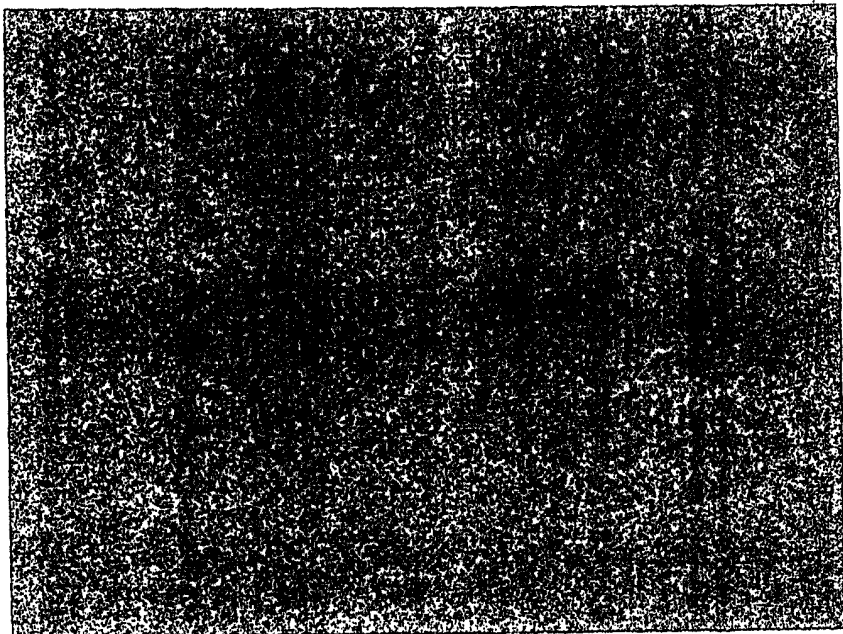


图1

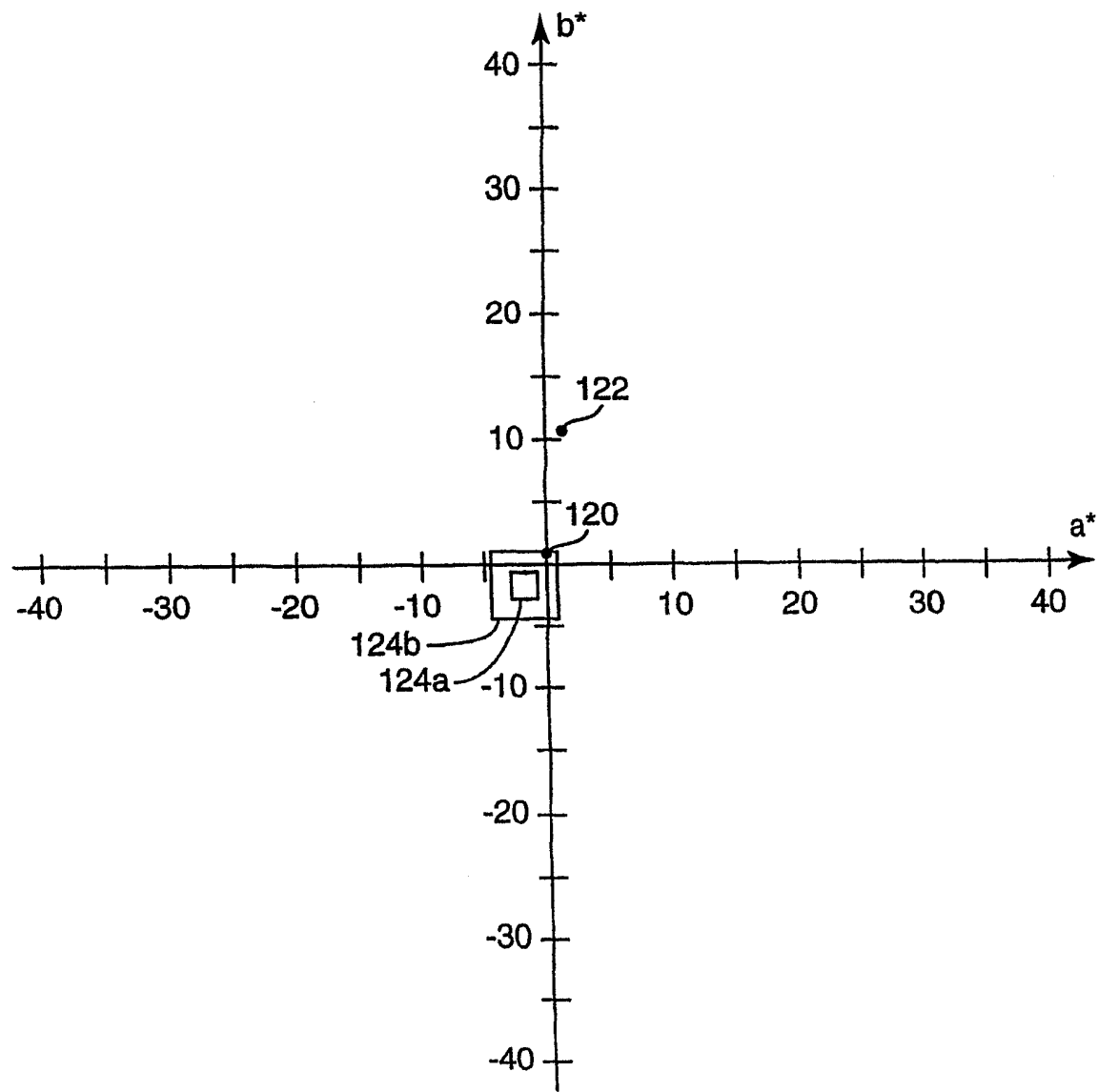


图2

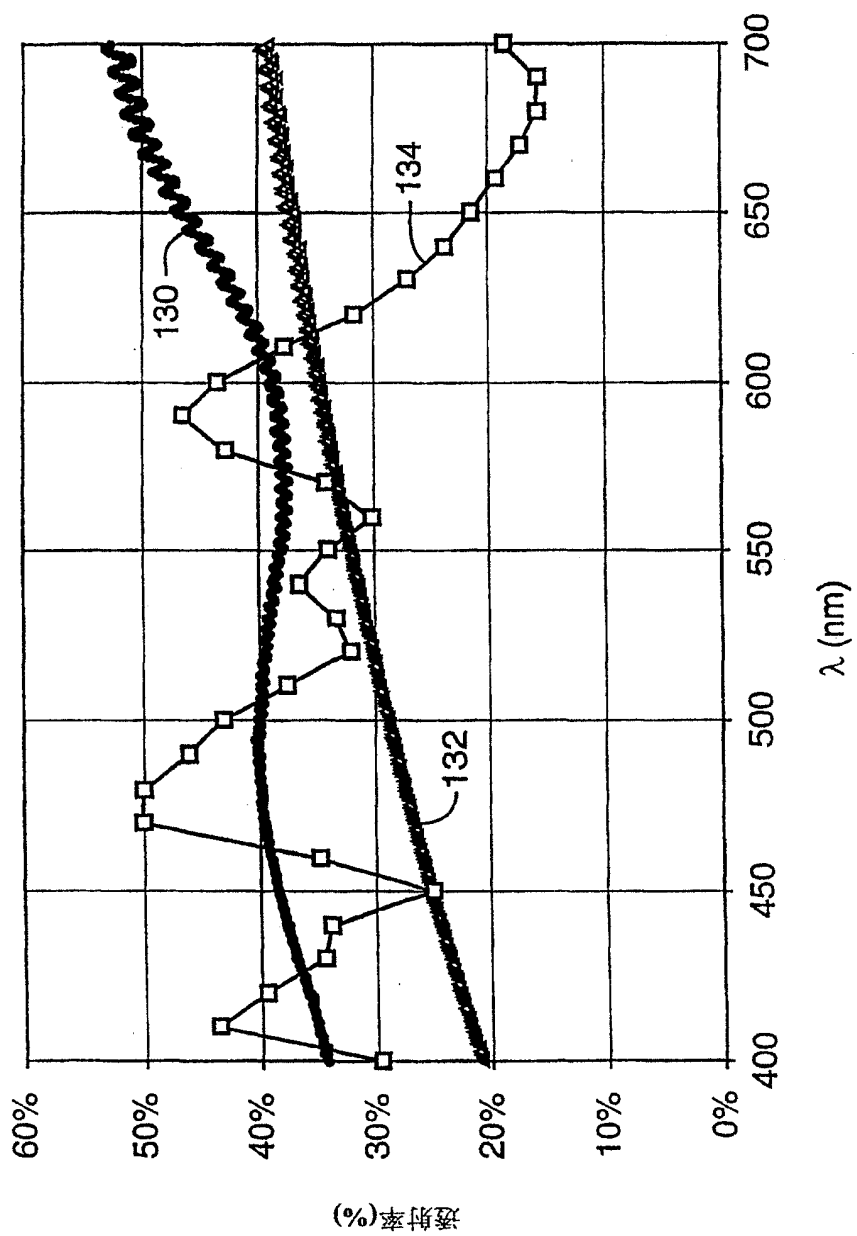


图3

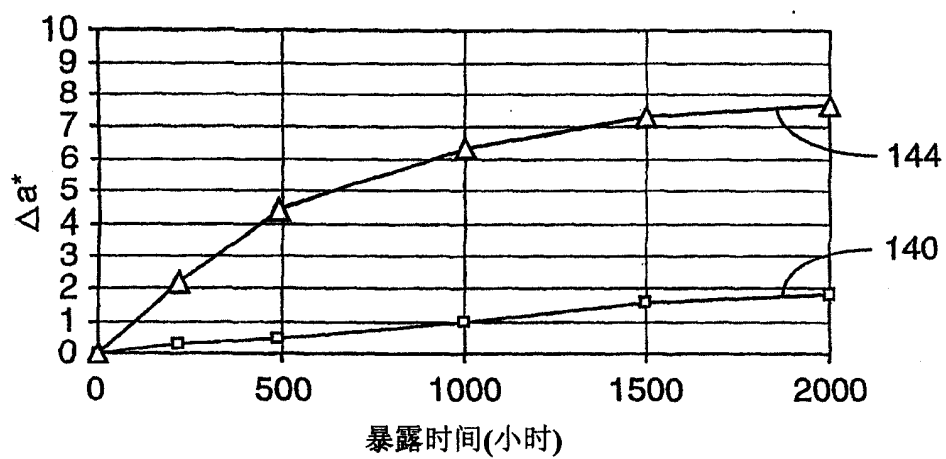


图4a

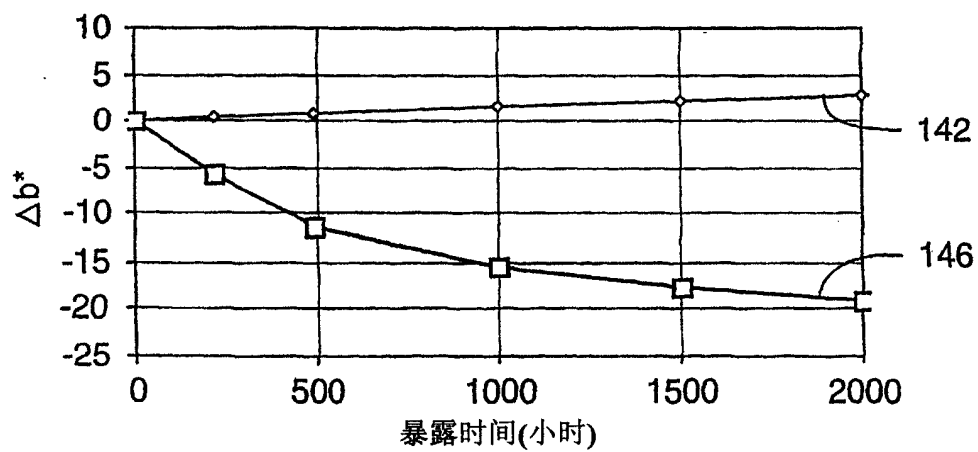


图4b