



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216819 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 200980146139. 4

G02B 1/04(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/273, 006 2008. 11. 18 US

US 2002/0064671 A1, 2002. 05. 30, 参见说明书第 005-0062 段、附图 1-2.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 18

US 2006/0084780 A1, 2006. 04. 20, 参见说明书第 0022-0031 段, 第 0092 段, 权利要求第 55-56 项.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/063036 2009. 11. 03

US 2007/0195412 A1, 2007. 08. 23, 全文.

CN 101295047 A, 2008. 10. 29, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/059416 EN 2010. 05. 27

审查员 陈喜杰

(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 刘宇锋 斯蒂芬·A·约翰逊

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

G02B 5/30(2006. 01)

B32B 27/08(2006. 01)

B32B 27/36(2006. 01)

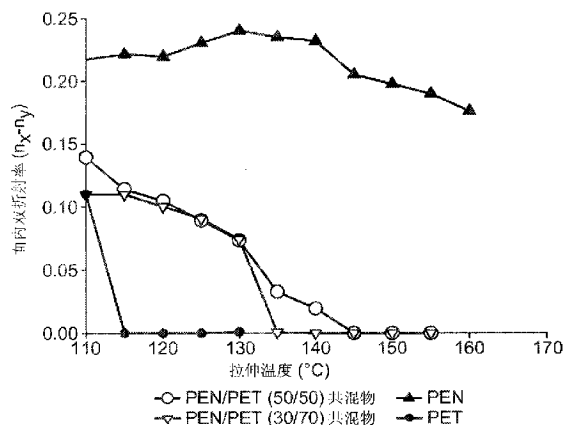
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

包含双折射热塑性聚合物的多层光学膜的各向同性层

(57) 摘要

本发明描述了包含至少一个第一光学层和至少一个第二光学层的多层光学膜, 所述第一光学层包含在 632. 8nm 处具有至少 0. 15 的面内双折射率的双折射热塑性聚合物, 所述第二光学层在 632. 8nm 处具有低于 0. 040 的面内双折射率。所述第二光学层包含至少一种双折射热塑性聚合物和至少一种第二热塑性聚合物的共聚共混物。



1. 一种多层光学膜,包括

(a) 至少一个第一光学层,所述第一光学层包含含有 PEN 或 coPEN 的双折射热塑性聚合物,所述双折射热塑性聚合物具有 632.8nm 处至少 0.15 的面内双折射率;以及

(b) 至少一个第二光学层,所述第二光学层具有 632.8nm 处低于 0.040 的面内双折射率;其中所述第二光学层包含 20 至 80 摩尔%的至少一种含有 PEN 或 coPEN 的双折射热塑性聚合物和至少一种第二热塑性聚合物的共聚共混物,所述共聚共混物包含 A-B 多嵌段共聚物结构,其中所述 A 嵌段包含所述双折射热塑性聚合物,以及所述 B 嵌段包含所述第二热塑性聚合物,并且所述 A-B 多嵌段共聚物结构具有至少为 6 的平均嵌段长度。

2. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第一光学层的所述双折射热塑性聚合物具有比所述第二光学层的所述共聚共混物高至少 10℃ 的玻璃化转变温度,其中所述玻璃化转变温度是通过差示扫描量热法测定的。

3. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第二光学层的所述第二热塑性聚合物选自 PET、PETg、coPET、PBT 和 coPBT。

4. 根据权利要求 3 所述的多层光学膜,其中所述 coPET 包含基于 100 摩尔%羧酸酯亚单元计为至少 50 摩尔%的对苯二酸酯亚单元。

5. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第一光学层的所述双折射热塑性聚合物和所述第二光学层的所述共聚共混物中的所述双折射聚合物包含至少 90 摩尔%相同的羧酸酯亚单元和二醇亚单元。

6. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第二光学层的所述共聚共混物具有低于 50% 的无规度%。

7. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第二光学层的所述共聚共混物具有低于 25% 的无规度%。

8. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述 A-B 多嵌段共聚物结构具有不大于 25 的平均嵌段长度。

9. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第二光学层包含 30 至 70 摩尔%的一种或多种双折射热塑性聚合物。

10. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第二光学层包含 40 至 60 摩尔%的一种或多种双折射热塑性聚合物。

11. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述共聚共混物的所述第二热塑性聚合物具有比所述第一光学层的所述双折射热塑性聚合物低至少 15℃ 的玻璃化转变温度,其中所述玻璃化转变温度是通过差示扫描量热法测定的。

12. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述第二光学层包含至少两种聚合物的共混物,并且每种聚合物在比所述共混物的玻璃化转变温度高最多 15℃ 的温度下拉伸时,具有 632.8nm 处至少 0.10 的面内双折射率,其中所述玻璃化转变温度是通过差示扫描量热法测定的。

13. 根据权利要求 2 所述的多层光学膜,其中所述多层光学膜在比所述第一光学层的所述双折射热塑性聚合物的玻璃化转变温度高最多 30℃ 并且比所述第二光学层的所述共聚共混物的玻璃化转变温度高至少 35℃ 的温度下取向,其中所述玻璃化转变温度是通过差示扫描量热法测定的。

14. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述多层光学膜是反射型偏振器。
15. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中所述多层光学膜是反射镜。
16. 根据权利要求 1 所述的多层光学膜,其中根据 90° 剥离测试,所述多层光学膜表现出至少 500 克 / 英寸的层间粘合力。
17. 一种光学膜,包括:
底层,该底层包含权利要求 1 所述的多层光学膜;以及
设置于所述底层上的微结构化表面层。
18. 根据权利要求 17 所述的光学膜,其中所述微结构化表面包含可聚合树脂组合物的反应产物。
19. 根据权利要求 18 所述的光学膜,其中所述可聚合树脂组合物还包含表面改性的氧化锆纳米粒子。

包含双折射热塑性聚合物的多层光学膜的各向同性层

背景技术

[0001] 已知多层聚合物膜包含与一个或多个第二层交替的一个或多个第一双折射光学层。

[0002] 例如 Hebrink 等人在美国专利 No. 6, 641, 900 中所述的那样, 聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 因其拉伸后具有高双折射性, 为形成第一光学层的可用材料的例子。第二光学层的合适材料的例子是 PEN、PBN、PET 或 PBT 的共聚物。用于第二光学层的聚酯的一个例子为具有羧酸酯亚单元的 coPEN, 这些亚单元为约 70 摩尔%的萘二甲酸酯亚单元和约 30 摩尔%的间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯亚单元。另一个例子为 coPEN, 其中羧酸酯亚单元的 20 至 60 摩尔%为萘二甲酸酯亚单元, 20 至 50 摩尔%为对苯二甲酸酯亚单元, 0 至 10 摩尔%为间苯二甲酸酯亚单元。

[0003] 其他用于多层光学膜的聚合物材料已有描述。例如, Allen 等人在美国专利 No. 6, 673, 275 中描述了一种光学膜, 其中至少一种连续分散相包含相互作用 (即通过酯交换反应) 均聚物的共混物。与共混物被替换成无规共聚物的类似膜相比, 对于给定水平的应变, 所得薄膜可表现出更高的双折射率。

发明内容

[0004] 虽然美国专利 No. 6, 673, 275 描述了表现出高双折射率的 PEN 和 PET 的共聚共混物, 但已经发现的是这些包含双折射聚合物的所述共聚共混物和其他共聚共混物适合用作多层光学膜的各向同性层。

[0005] 当多层光学膜在温度充分高于第二光学层的共聚共混物的 Tg 情况下取向时, 可使包含双折射聚合物的共聚共混物各向同性。由于第一和第二光学层是同时取向的, 选择第一光学层的热塑性聚合物组成使得热塑性聚合物的玻璃化转变温度 (Tg) 充分高于第二光学层的热塑性聚合物的玻璃化转变温度, 并且在取向温度下在 632.8nm 处具有至少 0.15 的面内双折射率。

[0006] 本发明描述的是包含至少一个第一光学层和至少一个第二光学层的多层光学膜, 第一光学层包含在 632.8nm 处具有至少 0.15 的面内双折射率的双折射热塑性聚合物, 第二光学层在 632.8nm 处具有低于 0.040 的面内双折射率。

[0007] 在一个实施例中, 第二光学层包含 20 至 80 摩尔%的至少一种双折射热塑性聚合物和至少一种第二热塑性聚合物的共聚共混物。

[0008] 在其他实施例中, 第一光学层包含双折射热塑性聚合物, 所述双折射热塑性聚合物包含基于 100%羧酸酯亚单元计为至少 70 摩尔%的萘二甲酸酯亚单元; 第二光学层包含双折射热塑性聚合物和至少一种其他热塑性聚合物的共聚共混物, 所述双折射热塑性聚合物包含基于 100%羧酸酯亚单元计为至少 20 摩尔%的萘二甲酸酯亚单元。在另一个实施例中, 该共聚共混物具有低于第一光学层的双折射热塑性聚合物至少 10°C 的 Tg。在另一个实施例中, 该多层膜包含多嵌段的聚萘二甲酸乙二醇酯, 该酯具有至少 6 个重复单元的平均嵌段长度。在另一个实施例中, 根据 90° 剥离测试, 多层膜表现出至少 1000 克 / 英寸的层

间粘合力。

[0009] 在这些实施例中的每一个中,第一光学层的双折射热塑性聚合物较第二层共聚共混物具有更高的 T_g 。第一光学层的双折射热塑性聚合物和第二光学层的共聚共混物的双折射聚合物优选包含至少 90 摩尔%相同的羧酸酯亚单元和二醇亚单元。第二层的第二热塑性聚合物通常较第二光学层的双折射热塑性聚合物具有更低的 T_g 。

[0010] 在这些实施例中的每一个中,第一和第二光学层的双折射热塑性聚合物优选包含 PEN、coPEN、PBN、coPBN。双折射 coPEN 包含基于 100 摩尔%羧酸酯亚单元计为至少 70 摩尔%的萘二甲酸酯亚单元。第二光学层的第二热塑性聚合物可包含 PET、PETg、coPET、PBT 和 coPBT。coPET 可包含基于 100 摩尔%羧酸酯亚单元计为至少 50 摩尔%的对苯二酸酯亚单元。

[0011] 在这些实施例中的每一个中,第二光学层中的共聚共混物的无规度%优选低于 50%,并且更优选低于 25%。第二层中的共聚共混物优选具有 A-B 多嵌段共聚物结构,其中 A 嵌段包含双折射热塑性聚合物,B 嵌段包含第二热塑性聚合物。第二层的 A-B 多嵌段共聚物结构的平均嵌段长度为至少 6,并且通常不超过 25。在一些实施例中,第二光学层包含 30 至 70 摩尔%或 40 至 60 摩尔%的一种或多种双折射热塑性聚合物。

[0012] 多层光学膜适用于各种用途,例如反射偏振膜或反射镜膜。在一个实施例中,本文所述的多层光学膜为光学膜的(预制)底层,还包括置于底层上的微结构化表面层。

附图说明

[0013] 图 1 是多层光学膜的一个实施例的剖面图。

[0014] 图 2 为曲线图,图中示出了 PEN 的 n_x 、 n_y 和 n_z 与拉伸温度的关系。

[0015] 图 3 为曲线图,图中示出了 50/50PEN/PET 共聚共混物的 n_x 、 n_y 和 n_z 与拉伸温度的关系。

[0016] 图 4 为曲线图,图中示出了 30/70PEN/PET 共聚共混物的 n_x 、 n_y 和 n_z 与拉伸温度的关系。

[0017] 图 5 为曲线图,图中示出了 PEN、PET 和 PEN/PET 共聚共混物的双折射率。

[0018] 图 6 为曲线图,图中示出了作为无规度函数的 PEN/PET 共混物的平均嵌段长度。

具体实施方式

[0019] 多层膜实施例包括具有两层或更多层的膜。多层光学膜可用作例如高效反射镜和/或偏振器。结合本发明使用的多层光学膜对入射光表现出相对低的吸收,以及对偏轴光线以及法向光线表现出高反射率。

[0020] 如本申请中所用:

[0021] 除非另外指明,否则“折射率”是指材料在该材料平面内对 633nm 的垂直入射光的折射率;

[0022] “双折射”是指在正交的 x 、 y 和 z 方向的折射率不完全相同。将 x 、 y 和 z 方向的折射率分别指定为 n_x 、 n_y 和 n_z 。对本文所述的聚合物层而言,选择轴线使得 x 和 y 轴位于层的平面内,而 z 轴垂直于层的平面且通常对应于层的厚度或高度。在一个面内方向上的折射率大于另一面内方向上的折射率的地方,一般选择 x -轴为具有最大折射率的面内方向,

该方向有时与光学膜取向的（如拉伸的）方向中的一个一致。除非另外指明，否则本文中所述的面内和面外双折射率值是根据稍后所述的“测试方法”部分对 633nm 的垂直入射光进行计算的；

[0023] “高折射率”和“低折射率”为相关术语；当均从关注的面内方向比较两层时，具有较高平均面内折射率的层为高折射率层，而具有较低平均面内折射率的层为低折射率层；

[0024] 除非另外指明，对于第一双折射层而言，“聚合物”意为聚合物和共聚物（即，由两个或更多个单体或共聚单体形成的聚合物，包括例如三元共聚物）、以及可通过例如共挤出或反应（包括例如酯交换反应）在可混溶的共混物中形成的共聚物或聚合物。除非另外指明，否则聚合物可包括嵌段聚合物、无规聚合物、接枝聚合物以及交替聚合物；

[0025] “约束单轴拉伸”指膜拉伸处理，在该处理中施加外应力以在主要的两个方向，即面内拉伸方向（即 x）和面内的法向（即 y）上产生尺寸变化。特别地，该约束单轴拉伸指在面内拉伸方向上尺寸的伸长，而在面内非拉伸方向上基本上保持膜的宽度。结果是，膜厚度的减少通常与膜的拉伸比成比例，且结构大致是平面的。

[0026] “Tg”是指通过差示扫描量热法 DSC（采用可从 TA Instruments, New Castle, DE 商购获得的 Q2000）测定的玻璃化转变温度。约 5-10mg 的样品可用于每个组成。测试涉及 3 个阶段 - 加热 - 冷却 - 加热，温度在 30-290℃ 的温度范围内线性变化。样品在第一次加热后保持在 290℃ 下 3 分钟。加热或冷却升降温速率均为 20℃ /min。Tg 是指从第一次热扫描得到的 Tg。

[0027] 图 1 示出了可用于例如光学偏振器或反射镜的多层聚合物膜 10。膜 10 包括一个或多个第一光学层 12、一个或多个第二光学层 14 以及任选的一个或多个（如非光学的）附加层 18。图 1 包括具有至少两种材料的交替的层 12、14 的多层叠堆。在一个实施例中，层 12 和 14 的材料是聚合物型的。通常，可采用叠层强制组装方法制备多层膜 10。名称为“Method for making multilayer optical films”（多层光学膜的制备方法）的美国专利 No. 6, 827, 886 描述了也可用于制备多层膜 10 的方法。此外，虽然示出的膜 10 和层 12、14 具有平表面，膜 10 或层 12、14 或附加层的至少一个表面可被结构化。

[0028] 高折射率层 12 的一个面内方向的面内折射率 n_1 高于低折射率层 14 的同一个面内方向的面内折射率 n_2 。在层 12、14 间每个边界处的折射率的差值引起部分光线反射。多层膜 10 的透射和反射特性基于由层 12、14 间的折射率差值和层 12、14 的厚度引起的光的相干干涉。当有效折射率（或垂直入射角度的面内折射率）在层 12、14 间不同时，在相邻层 12、14 间的界面处形成反射面。界面的反射能力取决于层 12、14 的有效折射率之差的平方（如 $(n_1 - n_2)^2$ ）。通过增加层 12、14 之间的折射率差值，可获得改善的光焦度（更高的反射率）、更薄的膜（更薄的或更少的层）和更宽的带宽性能。因而可制备多层膜 10 用作例如反射型偏振器或反射镜。在一个示例性的实施例中在一个面内方向的折射率差值至少为约 0.05，优选大于约 0.10，更优选大于约 0.15，以及甚至更优选大于约 0.20。

[0029] 在一个实施例中，层 12、14 的材料固有地具有不同的折射率。在另一个实施例中，至少一个层 12、14 的材料具有引起双折射的应力性能，使得该材料的折射率（n）受到拉伸处理的影响。通过在单轴至双轴取向的范围内拉伸多层膜 10，可产生对于不同取向的平面 - 偏振的入射光具有一系列反射率的膜。

[0030] 在示例性的实施例中，多层膜 10 包括数十、数百或数千个层，并且每一层可由多

种不同的材料中的任何材料制备。决定具体层叠件所用材料的选择方式的特性取决于所需的多层膜 10 的光学性能。多层膜 10 可以包含与层叠件中的层同样多的材料。然而,为了便于举例说明,光学薄膜叠堆的示例性实施例仅示出少数不同的材料。

[0031] 在一个实施例中,出于膜厚度、柔性和经济性的原因,多层膜 10 中层的数目被选择成利用最小数目的层实现所需的光学性质。就反射膜如偏振器和反射镜而言,层的数目优选少于约 2,000,更优选少于约 1,000,以及甚至更优选少于约 500。

[0032] 在一些实施例中,多层聚合物膜进一步包含任选的附加的非光学层或光学层。附加层 18 可以是设置在叠堆 16 中的聚合物层。这些附加层可保护光学层 12、14 不受损坏,有助于共挤出加工,和 / 或提高后处理机械性能。附加层 18 通常比光学层 12、14 更厚。附加(如表皮)层 18 的厚度通常至少两倍于,优选至少四倍于,以及更优选至少十倍于各个光学层 12、14 的厚度。可改变附加层 18 的厚度以制备具有特定厚度的多层聚合物膜 10。通常设置一个或多个附加层 18,从而经过光学层 12、14 透射、偏振和 / 或反射的光的至少一部分还穿过附加层(即,附加层设置在穿过光学层 12、14 或被光学层 12、14 反射的光的路径中)。

[0033] 多层膜 10 的一个实施例包括多个低 / 高折射率膜层对,其中每一低 / 高折射率层对的组合光学厚度为其设计要反射的谱带的中心波长的 $1/2$ 。这些膜的叠堆通常称为四分之一波长叠堆。对于涉及可见波长和近红外波长的多层光学膜,四分之一波长叠堆设计导致多层叠堆中每一个层 12、14 具有不大于约 0.5 微米的平均厚度。在其他示例性的实施例中,不同的低 - 高折射率层对可具有不同的组合光学厚度,如需要宽带反射的光学膜的情况下。

[0034] 在那些需要反射膜(如反射镜或偏振器)的应用中,各个偏振态和入射面的光所需的平均透射通常取决于反射膜的预期用途。制备多层反射镜膜的一种方法是双轴拉伸多层叠堆。对于高效反射膜,在垂直入射角度,可见光谱(约 380-750nm)上沿着每一拉伸方向的平均透射有利地小于约 10%(反射率大于约 90%),优选小于约 5%(反射率大于约 95%),更优选小于约 2%(反射率大于约 98%),以及甚至更优选小于约 1%(反射率大于约 99%)。在与法向成约 60 度的入射角度,可见光谱上的平均透射有利地小于约 20%(反射率大于约 80%),优选小于约 10%(反射率大于约 90%),更优选小于约 5%(反射率大于约 95%),以及甚至更优选小于约 2%(反射率大于约 98%),甚至更优选小于约 1%(反射率大于约 99%)。一些反射镜膜的例子进一步描述于美国专利 No. 5,882,774(Jonza 等人)中。

[0035] 此外,对于某些应用,不对称反射膜(如由不平衡的双轴拉伸得到的膜)可能是可取的。在那种情况下,在例如可见光谱(约 380-750nm)或在可见光谱并进入近红外区(如约 380-850nm)的带宽上,沿着一个拉伸方向的平均透射可有利地小于例如约 50%,同时沿着另一拉伸方向的平均透射可有利地小于例如约 20%。

[0036] 多层光学膜也可设计成反射型偏振器来工作。制备多层反射型偏振器的一种方法是单轴拉伸多层叠堆。所得的反射型偏振器对偏振面平行于第一面内轴(通常在拉伸方向上)的宽入射角范围的光具有高反射率,同时对偏振面平行于第二面内轴(通常在非拉伸方向上)的宽入射角范围的光具有低反射率和高透射率,该第二面内轴正交于第一面内轴。通过控制每一个膜的三个折射率 n_x 、 n_y 和 n_z ,可获得需要的偏振器性能。参见例如美

国专利 No. 5, 882, 774 (Jonza 等人)。

[0037] 多层聚合物膜 10 的光学层 12、14 和任选的附加层 18 通常由聚合物 (如聚酯) 构成。聚酯包括羧酸酯亚单元和二醇亚单元, 由羧酸酯单体分子与二醇单体分子反应生成。每个羧酸酯单体分子都具有两个或更多个羧酸官能团或羧酸酯官能团, 而每个二醇单体分子都具有两个或更多个羟基官能团。羧酸酯单体分子可以全部相同, 或者可以有两种或更多种不同种类的分子。上述情况同样适用于二醇单体分子。聚合物层或膜的性质随聚酯单体分子的特定选择而变化。

[0038] 如此前讨论的, 面内双折射性质对于许多类型的多层光学膜, 如用作偏振器的多层光学膜而言是重要的。第一光学层由双折射聚合物制备, 该双折射聚合物在取向后具有的面内双折射率 ($n_x - n_y$ 的绝对值) 为至少 0.10, 并且优选至少 0.15。在一些实施例中, 第一光学层的双折射聚合物的面内双折射率为 0.20 或更大。在平行于拉伸方向的平面内偏振的 632.8nm 光线的聚酯折射率可以从约 1.62 提高至约 1.87。对于其他类型的多层光学膜, 如用作反射镜膜的那些, 面外双折射性质是重要的。在一些实施例中, 平均面外双折射率为至少 0.10、至少 0.15 或至少 0.20。

[0039] 优选地, 第二光学层在取向后具有在 632.8nm 处低于约 0.04 的面外和面内双折射率, 并且更优选低于约 0.02。

[0040] 多层光学膜的第一双折射光学层通常由聚酯均聚物 (例如聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 或聚萘二甲酸丁二醇酯或双折射无规共聚物共聚酯) 制备。或者, 第一双折射光学层可包含例如美国专利 No. 6, 673, 275 中所述的聚酯均聚物的高双折射共聚 (即通过酯交换) 共混物、共聚酯的共聚共混物、或至少一种均聚物与至少一种其他共聚酯形成的共聚物。

[0041] 可结合全部组成, 即衍生自 50 摩尔%羧酸酯单元和 50 摩尔%二醇单元的 100 摩尔%单元描述聚酯均聚物和共聚酯聚合物材料。也可结合羧酸酯亚单元的摩尔%和二醇亚单元的摩尔% (即在共聚酯的制备中使 100 摩尔%羧酸酯亚单元与 100 摩尔%二醇亚单元反应) 描述共聚酯聚合物材料。

[0042] 下表 1 示出用于各种示例性双折射聚合物的羧酸酯亚单元和二醇亚单元, 这些双折射聚合物可单独或彼此组合用作多层光学膜的第一双折射光学层。

[0043] 表 1- 双折射聚酯和共聚酯

[0044]

聚合物 说明	羧酸酯亚单元 酸/酯单体			二醇亚单元 醇单体		
	摩尔% NDA	摩尔% TA	摩尔% 其他	摩尔% EG	摩尔% BD	摩尔% 其他
PEN	> 95%	0 或最多至 5%	0 或最多至 5%	> 95%	0 或最多至 5%	0 或最多至 5%
CoPEN	> 70%	< 30%	< 30%	> 90%	< 10%	< 10%
PBN	> 95%	0 或最多至 5%	0 或最多至 5%	0 或最多至 5%	> 95%	0 或最多至 5%
CoPBN	> 70%	< 30%	< 30%	0 或最多至 10%	> 90%	0 或最多至 10%

[0045] PEN- 聚 2,6- 萘二甲酸乙二醇酯

- [0046] CoPEN- 包含乙二醇和萘二甲酸酯亚单元的共聚酯
[0047] PBN- 聚(2,6- 萘二甲酸-1,4- 丁二醇酯)
[0048] CoPBN- 包含丁二醇和萘二甲酸酯亚单元的共聚酯
[0049] TA- 对苯二甲酸
[0050] NDA-2,6- 萘二羧酸
[0051] EG- 乙二醇
[0052] BD-1,4- 丁二醇

[0053] 示例性双折射聚酯均聚物的共同特征是至少 95 摩尔%的羧酸酯亚单元为 NDA (PEN 或 PBN)。另外,示例性双折射聚酯的共同特征是二醇亚单元的至少 95 摩尔%为 EG (PEN) 或 BD (PBN)。示例性双折射共聚酯的共同特征是至少 70 摩尔%、75 摩尔%、80 摩尔%、85 摩尔%、90 摩尔%至最多(但不包括)95 摩尔%的羧酸酯亚单元为 NDA (CoPEN 和 CoPBN)。

[0054] 在一个优选的实施例中,第一双折射光学层包含 PEN 或基本上由 PEN 组成。在另一个优选的实施例中,第一双折射光学层包含无规 CoPEN 或由无规 CoPEN 组成,所述无规 CoPEN 包含至少 70 摩尔%的 NDA 亚单元。在另一个优选的实施例中,第一双折射光学层包含 PEN 和 PET 的共聚共混物或由 PEN 和 PET 的共聚共混物组成,其中 PEN 大于 70 摩尔%。

[0055] 参照图 2,第一光学层(如由 PEN 均聚物构成)在整个较大的取向温度窗口中呈现出高双折射率。在 110℃至最多 140℃下, n_x 和 n_y 几乎平行,在 140℃至 160℃的温度下 n_x 开始逐渐降低。可采用表 1 的各种双折射聚酯和共聚酯获得类似双折射性质。然而,随着萘二甲酸酯亚单元的浓度降低,取向温度窗口也缩小。

[0056] 本文所述的第二光学层 14 包含至少一种双折射热塑性聚合物和至少一种第二热塑性聚合物的共聚(即通过酯交换)共混物。第二热塑性聚合物为一种附加的双折射或各向同性的热塑性聚合物,不同于至少一种双折射热塑性聚合物。对于第二光学层的聚合物而言,“双折射的”是指在比聚合物的 T_g 高最多 15℃的温度下拉伸时,在 632.8nm 处具有至少 0.10 的面内双折射率的聚合物。对于第二热塑性聚合物也为双折射的实施例而言,选择共混物的聚合物组分使得共聚共混物具有至少低于第一光学层的双折射聚合物 10-15℃的 T_g ,随后将对此进行更详细的描述。

[0057] 第二热塑性聚合物通常由于包含不同的羧酸酯亚单元和/或不同的二醇亚单元而不同。或者,第二热塑性聚合物可以包含相同的羧酸酯亚单元和二醇亚单元,但其摩尔百分比含量不同。最后,第二热塑性聚合物可以由于自身具有不同的结构排列而不同。例如,聚合物可以为由共聚形成的嵌段共聚物而非无规共聚物。

[0058] 第二光学层的共聚共混物形成可混溶的共混物。可混溶的共混物为雾度低于 5% 每密耳厚度的共混物,该雾度根据 ASTM D1003-00 使用 BYK Haze-Gard Plus 测得。

[0059] 如上所述的表 1 示出了各种示例性双折射聚合物的羧酸酯亚单元和二醇亚单元,这些聚合物可单独或彼此组合用作第二光学层的共聚共混物中的双折射热塑性聚合物。在一些实施例中,第二光学层的共聚共混物中的双折射聚合物为与第一双折射层的热塑性聚合物不同的双折射聚合物。然而,在优选的实施例中,相对于第一双折射层的双折射热塑性聚合物,第二光学层的共聚共混物的双折射聚合物组分基本上相同(即羧酸酯亚单元和二醇亚单元的种类和量相差不超过 10%、5%或 2%)。

[0060] 第二层的共聚共混物中的双折射聚合物（如表 1 中所述聚合物）的总量通常为至少 20 摩尔%并且不超过 80 摩尔%。在一些实施例中，第二层的共聚共混物中的双折射聚合物（如表 1 中所述聚合物）的总量在如下范围内：30 摩尔%、31 摩尔%、32 摩尔%、33 摩尔%、34 摩尔%、35 摩尔%、36 摩尔%、37 摩尔%、38 摩尔%或 39 摩尔%或 40 摩尔%最多至约 60 摩尔%、61 摩尔%、62 摩尔%、63 摩尔%、64 摩尔%、65 摩尔%、66 摩尔%、67 摩尔%、68 摩尔%或 69 摩尔%。

[0061] 第二层的共聚共混物中的其余物质包含至少一种不同于双折射聚合物（如表 1 中所述）的热塑性聚合物。从而，共聚共混物中的第二热塑性聚合物的总量等于（100 摩尔% - 双折射聚合物的摩尔%）。

[0062] 下表 2 示出了各种示例性聚酯和共聚酯聚合物的羧酸酯亚单元和二醇亚单元，这些聚合物可单独或彼此组合用作第二光学层的共聚共混物中的第二热塑性聚合物。

[0063] 表 2- 在各向同性的共聚共混物中的第二聚酯或共聚酯

[0064]

聚合物说明	羧酸酯亚单元 酸/酯单体		二醇亚单元 醇单体		
	摩尔% TA	摩尔%其他	摩尔% EG	摩尔% BD	摩尔%其他
PET	> 95%	0 或 < 5%	> 95%	< 5%	0 或 < 5%
PETg	> 95%	0 或 < 5%	< 95%	< 95%	> 5%
CoPET	> 50%	> 5%	< 95%	< 95%	> 5%
PBT	> 95%	0 或 < 5%	< 5%	> 95%	0 或 < 5%
CoPBT	> 50%	> 5%	< 95%	< 95%	0 或 > 5%

[0065] PET- 聚对苯二甲酸乙二醇酯

[0066] PETg- 乙二醇改性 PET

[0067] CoPET- 包含乙二醇和对苯二甲酸亚单元的共聚酯

[0068] PBT- 聚对苯二甲酸丁二醇酯

[0069] CoPBT- 包含丁二醇和对苯二甲酸亚单元的共聚酯

[0070] TA- 对苯二甲酸

[0071] EG- 乙二醇

[0072] BD-1,4- 丁二醇

[0073] 第二光学层的共聚共混物中的示例性第二聚酯的共同特征是至少 95 摩尔%的羧酸酯亚单元为 TA (PET、PETg 或 PBT)。另外，示例性双折射聚酯的共同特征是至少 95 摩尔%的二醇亚单元为 EG 或 BD 部分 (PET 或 PBT)。在一些实施例中，至少 95 摩尔%的二醇亚单元为 EG (PET)。

[0074] 第二层的共聚共混物中的示例性第二共聚酯的共同特征是至少 50 摩尔%至最多（但不包括）95 摩尔%的羧酸酯亚单元为 TA (CoPET 或 CoPBT)。在一些实施例中，TA 羧酸酯单元的量至少为 60、70、80 或 90 摩尔%。

[0075] 在一个优选的实施例中，第二光学层包含 PEN 和 PET 共聚共混物或基本上由 PEN 和 PET 的共聚共混物组成。在另一个优选的实施例中，第二光学层包含 PEN 和 PETg 的共聚共混物或基本上由 PEN 和 PETg 的共聚共混物组成。

[0076] 当用作第一双折射光学层的 PEN 或 coPEN 与如上所述第二光学层的优选共聚共混物组合时,第一和第二光学层的组合(即光学叠堆)可包含基于 100 摩尔%羧酸酯单元计大于 50 摩尔%的萘二甲酸酯单元。在一些实施例中,该光学叠堆包含基于 100 摩尔%羧酸酯单元计为至少 55 摩尔%、60 摩尔%、65 摩尔%、70 摩尔%、或 75 摩尔%的萘二甲酸酯单元。

[0077] 已对如下情形进行描述,即第二光学层的优选共聚共混物的多个聚合物组分用作多层光学膜的第一双折射光学层。然而,当这些共聚共混物与 T_g 充分高于共聚共混物的双折射热塑性聚合物联合使用时,多层膜可在比第二光学层共聚共混物的 T_g 高至少 35°C 但比第一光学层的 T_g 高最多 30°C 的温度下拉伸。提供此类 T_g 差别的一种优选方法为通过采用比共聚共混物具有更高浓度的萘二甲酸酯亚单元的热塑性聚合物,以形成第一光学层。第一光学层的双折射聚合物与第二光学层的共聚共混物两者的萘二甲酸酯亚单元的浓度差值通常为至少 10%、20%或 30%的萘二甲酸酯亚单元。在优选的实施例中,第一光学层的双折射聚合物与第二光学层的共聚共混物两者的萘二甲酸酯亚单元的浓度差值为至少 40%、50%或 60%的萘二甲酸酯亚单元。

[0078] 参照图 3 至 4,第二光学层 14 的共聚共混物在一定温度下拉伸,在该温度下,共混物的折射率分量(即 n_x 、 n_y 和 n_z)会聚并且在折射率不大于约 1.64 的情况下保持稳定。该拉伸温度高于共聚共混物的玻璃化转变温度(T_g)至少约 35°C 。参照图 2,选择第一光学层的热塑性聚合物(如 PEN 均聚物)使得它具有充分高于各向同性的第二层的 T_g ,并且拉伸后在 632.8nm 处具有至少 0.15 的面内双折射率。

[0079] 图 5 为曲线图,图中示出了 PEN 和 PEN/PET 共混物的双折射率数据。这些膜的双折射率通过 $(n_x - n_y)$ 计算得出,并且在上图中沿拉伸温度绘出。PEN 膜能够在其 T_g 左右或略高于其 T_g 的温度下拉伸,并且获得高双折射率(0.22-0.25)。当拉伸温度从 145°C 升高至 160°C 时,双折射率逐渐从 0.20 降至 0.18。对于 PEN/PET 共混物,在 110 - 120°C 的拉伸温度下,可获得显著的双折射率(0.10-0.15)。然而,分别对于 30/70 和 50/50PEN/PET 共混物,在 135°C 和 145°C 下双折射率迅速降至 0。在同样温度下,PEN 在拉伸后的双折射率为 0.18-0.20。因此,当 PEN 作为第一双折射层和共聚 PEN/PET 共混物作为第二层的多层构造在比 PEN/PET 共混物的 T_g 高至少 35°C 的温度下拉伸时,由此组合制备多层膜(例如反射型偏振器)是可能的。

[0080] 当第一光学层的双折射聚合物基本上与第二光学层的共聚共混物中的双折射聚合物相同时,第二热塑性聚合物优选包含不同的羧酸酯亚单元和/或二醇亚单元,使得第二热塑性聚合物的 T_g 显著低于双折射聚合物的 T_g 。第二光学层的共聚共混物的 T_g 通常低于 155°C 、 150°C 、 145°C 、 140°C 、 135°C 、或 130°C ,而双折射热塑性聚合物的 T_g 通常比第二光学层的共聚共混物的 T_g 高至少 10°C 、 11°C 、 12°C 、 13°C 、 14°C 、或 15°C 。

[0081] 各种序列的无规度可使用美国专利 No. 6,673,275 中所述的理论方法进行估计。

[0082] 表 3- 通过 NMR 确定的 PEN/PET 共混物的嵌段长度

[0083]

		100 个单 体单元	100 个单 体单元	无穷大	无穷大
聚合物	无规度%	N 嵌段	T 嵌段	N 嵌段	T 嵌段
85PEN/15PET 共混物	18.5%	25.4	5.6	30.0	6.6
70PEN/30PET 共混物	11.7%	20.5	11.1	24.3	13.2

[0084]

50PEN/50PET 共混物	14.1%	11.2	14.0	12.8	16.0
30PEN/70PET 共混物	10.9%	9.9	28.8	12.3	35.8
80N/20T CoPEN	99.2%	5.0	1.2	5.1	1.3
70N/30T CoPEN	99.6%	3.3	1.4	3.4	1.4
30N/70T CoPEN	99.4%	1.4	3.3	1.4	3.3

[0085] 共聚共混物的实际无规度可随加工条件而有差别。通常,可通过缩短熔体停留时间、降低熔体加工温度以及减弱强力混合使无规度最大程度地降低。然而,可得到的结论是,PEN 均聚物和 PET 均聚物的共聚共混物的无规度%显著低于通过典型的聚酯树脂制备方法(即组分单体的无规缩聚)制备的 CoPEN 的无规度%。

[0086] 表 3 示出了 PEN 和 PET 均聚物的不同共混物间的对比,并且与 coPEN(即由对苯二甲酸二甲酯(T)、萘二甲酸酯(N)和乙二醇(E)单体制备的无规共聚物)进行比较。在 8-10 分钟的停留时间内,PEN/PET 共混物中具有约 11-19%的无规度,导致 85/15 PEN/PET 共混物的嵌段长度长至 25 个重复单元,而 30/70 PEN/PET 共混物的嵌段长度短至 10 个重复单元(基于通常为 100 的聚合度计)。在整个组成含 30-85%的 NDC 时,共混物具有整合到 PEN 晶体中所需的长于 6 个重复单元的平均嵌段长度。相比之下,通过常规聚酯聚合工艺制备的 coPEN 树脂具有几乎为 100%的无规度,并且在组成含 30-70%的 NDC 时其所得长度为 1.4 至 5.2,远低于具有类似 NDC 负载的 PEN/PET 共混物的嵌段长度。

[0087] 如随后实例中所显示,已经发现的是具有几乎 100%的无规度的 coPEN 树脂在多层膜构造中可表现出弱粘合力。另一方面,当多层膜的第二层包含共聚共混物(包含双折射聚合物)时,层间粘合力显著提高。尽管无意于受理论的束缚,但据推测第二层中双折射聚合物的嵌段扩散进入相邻的双折射层,在整个界面上形成相当数量的缠结以及共结晶。当这些嵌段中包含基本上与第一光学层相同的羧酸酯亚单元和二醇亚单元时,存在于第二光学层中的双折射聚合物的嵌段更可能在整个界面上扩散。

[0088] 为了知道要整合到双折射高折射率层中所需嵌段的大致长度,可使用广角 X-射线表征应变诱导结晶的片厚度。链折叠长度为约 8-11nm,是共结晶嵌段的最小值。片厚度转化为约 7-9 个重复单元的所需嵌段长度,以用于有效的跨层共结晶,假设重复单元具有相当于 PEN 晶体的单位晶胞链轴尺寸(c)的长度尺寸。可参考如下数据:PET 单位晶胞尺寸为 $a=4.52\text{\AA}$, $b=5.98\text{\AA}$, $c=10.77\text{\AA}$, $\alpha=100^\circ$, $\beta=118^\circ$, $\gamma=111^\circ$ 。PEN 单位晶胞尺寸为 $a=6.51\text{\AA}$, $b=5.75\text{\AA}$, $c=13.2\text{\AA}$, $\alpha=81^\circ$, $\beta=114^\circ$, $\gamma=100^\circ$ (《聚合物手册》)。

[0089] 尽管 8-11nm 片厚度为取向方向上的折叠链长,但晶体会外延生长。通过将约

1.4nm(如针对 PEN 和 PET 晶体单位晶胞所计算的)的重复长度列为重要因素,可估计整合到晶体中所需的最小嵌段长度。对于 PEN/PET 多嵌段结构,使嵌段整合到晶体中所需长度最小为 6。

[0090] 图 6 示出作为无规度函数的 PEN/PET 共混物的平均嵌段长度(假设起始聚合物的平均聚合度为 150)。显而易见地,需要更高负载的 PEN 以在应变诱导取向期间形成可整合到 PEN 晶体中的足够长的嵌段。因具有 30% 的无规度,50% 的 PEN 需要与 PET 共混以获得至少为 6 的嵌段长度,从而有效增强层间粘合力。相反地,如果只使用 10% 的 PEN 作为第二层的共聚共混物的组分,在 30% 无规度时的嵌段长度将为约 3,该长度对于整合到 PEN 晶体中来说太短。因此,可以预期的是,短嵌段将不会导致链在第一和第二光学层之间的整个界面上出现物理缠结。

[0091] 当多层膜包含如本文所述的共聚共混物时,根据 90° 剥离测试(如实例中所述)测量的第一和第二光学层之间的层间粘合力可得到显著提高。在一些实施例中,层间粘合力为至少 300 克/英寸或 400 克/英寸,并且优选至少 500 克/英寸。已获得超过 600 克/英寸、800 克/英寸和 1,000 克/英寸的层间粘合力。

[0092] 再次参见图 1,多层膜可任选地包括一个或多个附加层 18,这些附加层 18 在叠堆 16 的至少一个表面上层合到表皮层或成形为表皮层,如图 1 所示。相同或不同材料的层可以也分布于叠堆内,以及一或两个主表面上。

[0093] 在一些实施例中,附加层 18 通常不明显地参与多层聚合物膜 10 至少在整个所关注的波长范围内的光学性质的确定。附加层 18 可为或可不为双折射的。这些附加层可保护光学层不受损坏,有助于共挤出加工,和/或提高后处理机械性能,和/或给叠堆提供更大的机械强度。

[0094] 或者,多层膜的外观和/或性能可通过包括附加层而改变,附加层例如为主表面上的表皮层或膜层的叠堆内邻接表皮层的皮下层。

[0095] 通常,当附加层 18 用作表皮层时,将存在至少一些表面反射。如果多层聚合物膜 10 要作为偏振器,附加层优选具有相对低的折射率。这减少了表面反射量。如果多层聚合物膜 10 要作为反射镜,附加层 18 优选具有高折射率,以增加光的反射。

[0096] 当在叠堆 16 内发现附加层 18 时,由于附加层 18 与邻近附加层 18 的光学层 12、14 的结合,通常将会有至少一些光的偏振或反射。然而,通常附加层 18 具有的厚度决定了叠堆 16 中附加层 18 反射的光具有所关注范围外的波长,例如,在可见光偏振器或反射镜的红外区。

[0097] 附加层可由诸如 coPEN 的聚酯制备。附加层还可由此前描述的用作第二低折射率层的任何聚合物材料制备。

[0098] 表皮层和内层可在膜形成时通过共挤出或者在单独的涂覆或挤出步骤中一体化,或者它们可在稍后例如通过将表皮层涂覆或层合到此前形成的膜来施加到成品膜上。总的附加层厚度通常在多层膜总厚度的约 2% 至约 50% 的范围内。

[0099] 附加层或涂层的例子在名称均为“Multilayer Polymer Film with Additional Coatings or Layers”(具有附加涂层或层的多层聚合物膜)的美国专利 No. 6,368,699 和 No. 6,459,514 以及授予 Neavin 等人的名称为“Apparatus for Making Multilayer Optical Films”(制备多层光学膜的设备)的美国专利 No. 6,783,349 中。

[0100] 例如,要在加工期间或加工后保护层 12、14 的完整性,可选择附加层的组成,以添加机械或物理特性至多层膜 10,或添加光学功能至多层膜 10。诸如抗静电添加剂、紫外线吸收剂(UVA)、受阻胺光稳定剂(HALS)、染料、着色剂、颜料、抗氧化剂、增滑剂、低粘附性材料、导电材料、耐磨材料、光学元件、尺寸稳定剂、粘合剂、增粘剂、阻燃剂、磷光材料、荧光材料、纳米微粒、防涂鸦剂、防露水剂、承重剂(load bearing agent)、硅酸盐树脂、光漫射材料、光吸收材料以及荧光增白剂之类的功能性组分可包含在所述这些层中,优选地使它们基本上不干扰所得产品的所需的光学性能或其他性能。在一些示例性的实施例中,一个或多个附加层可以为或可包括漫射体,如粗糙的、不光滑的或结构化的表面、含珠漫射体或包括有机和/或无机粒子的漫射体、或其任意数量或组合。

[0101] 在一个例子中,表皮层用于辅助后挤出加工;例如,通过防止膜粘在热辊或拉幅夹上进行辅助。在另一个实施例中,添加表皮层以赋予多层膜所需的屏蔽性质。例如,可添加屏蔽膜或涂层作为表皮层或作为表皮层中的组分,以改变多层膜对于液体(如水或有机溶剂)或气体(如氧气或二氧化碳)的透射性质。

[0102] 还可以在所得的多层膜中添加表皮层以赋予或改善耐磨性。例如,可使用包含无机粒子(如嵌入聚合物基质中的二氧化硅)的表皮层。在另一个实施例中,表皮层可以包含耐磨涂层,例如美国专利 No. 5,677,050 中所述。还可以在所得的多层膜中添加表皮层以赋予或改善抗刺穿性和/或抗撕裂性。抗刺穿或抗撕裂的表皮层可在制造过程中施加到多层膜 10 上或稍后涂覆或层合到多层膜 10 上。在制造过程中(例如通过共挤出工艺)将这些层粘附到多层膜 10 上,提供了使多层膜 10 在制造过程中受保护的优点。

[0103] 在一个例子中,附加层包括吸收一个或多个选择的光谱范围的染料或颜料。示例性的选择的光谱范围可包括部分或全部可见光谱以及紫外光谱和红外光谱。如果所有可见光谱中的光被吸收,则层看起来是不透明的。可选择层的材料以改变由多层膜透射或反射的光的外观颜色。它们还可用于完善膜的性质,特别是在膜透射一些频率而反射其他的频率时。在另一个实施例中,在表皮覆盖层中使用 UV 吸收材料是特别可取的,因为该 UV 吸收材料可用来保护当暴露于紫外线辐射时有时可能不稳定的内层。在一个实施例中,将荧光材料掺入到附加层中。荧光材料会吸收光谱紫外区域内的电磁能并在可见区域内再发射。

[0104] 粘合剂(包括压敏粘合剂)形成另一类可取的材料,所述材料可施加到多层叠堆作为表皮层。一般地,在多层膜意在稍后层合到另一材料(如玻璃或金属基底)时施加压敏粘合剂。

[0105] 另一可掺入到表皮层中的材料是增滑剂。增滑剂将使多层膜在制备过程中更易于处理。通常,增滑剂与反射镜膜一起使用,而不与旨在透射一部分照在其上的光的膜一起使用。为了防止增滑剂增加与反射相关的雾度,包含增滑剂的一侧通常是旨在层合到支撑基底的一侧。

[0106] 来源于表皮层的许多优点也可来源于类似的内层。因此,上述有关表皮层的讨论也适用于内层。

[0107] 其他的附加层包括包含全息图像、全息漫射体或其他漫射层的层。上面已经描述了各种层的例子,这些层可被施加到多层膜叠堆以改变叠堆的性质。一般来讲,可添加任何附加层,这些附加层通常提供与层 12、14 不同的机械、化学或光学性质。

[0108] 在示例性实施例中,附加层可以是吸收性的或二向色性的偏振器层,例如授予

Ouderkirk 等人的名称为“Optical Polarizer”(光学偏振器)的美国专利 No. 6,096,375 中所描述的。在一些这样的构造中,二向色性偏振器的透光轴与反射性偏振器的透光轴一致。

[0109] 在一个实施例中,本文所述的多层膜为还包括微结构化表面的光学膜的反射性偏振底层。

[0110] 如美国专利 No. 5,183,597(Lu) 和美国专利 No. 5,175,030(Lu 等人)所述的,可以用包括如下步骤的方法制造带微结构的制品(如增亮膜):(a) 制备可聚合组合物;(b) 将该可聚合组合物沉积在母板阴模微结构化成型表面上,所用的量刚好足够填满该母板的空腔;(c) 通过在预制的基板(即本文所述的多层膜)和母板(两者中的至少一者为柔性的)之间移动该可聚合组合物的珠子来填充所述空腔,以及(d) 固化所述组合物。母板可为金属(例如镍、镀镍铜或黄铜),或可为在聚合条件下稳定的热塑性材料,并且优选地是母板具有的表面能使得能将聚合的材料从母板上干净地移除。可任选地对基膜的一个或多个表面涂底漆或以其他方式处理,以提高光学层对基底的粘合力。

[0111] 此类可聚合的树脂组合物通常包含一种或多种烯键式不饱和(如(甲基)丙烯酸酯)单体。此类可聚合的树脂组合物还可包括表面改性的纳米粒子(例如氧化锆)。已知各种可聚合树脂组合物,例如 US2006/0004166 和 W02008/121465 所述。

[0112] 微结构化的表面可具有多种可用图案中的任意图案,例如美国专利 No. 7,074,463 中所述和所示的。微结构的表面可以是多个沿着薄膜的长度或宽度延伸的平行纵向脊。这些脊可以由多个棱柱顶端形成。这些顶端可以是尖的、圆的、或者平整的或者截平的。一种有用的微结构是规则的棱柱图案,其可以起到用作增亮膜的全内反射薄膜的作用。

[0113] 工艺条件和形成多层聚合物膜的注意事项的描述可见于名称为“Process for Making Multilayer Optical Film”(制备多层光学膜的工艺)的美国专利申请 No. 09/006,288。

[0114] 膜一般可通过如下方法制备:共挤出各个聚合物以形成多层膜,然后通过在选择温度下拉伸来使膜取向,任选地随后在选择温度下热定形。或者,挤出和取向步骤可同时进行。就偏振器而言,膜基本上在一个方向上被拉伸(单轴取向);而就反射镜膜而言,膜基本上在两个方向上被拉伸(双轴取向),两个方向上的拉伸可以同时进行或顺序进行。

[0115] 在不同的加工实施例中,可允许多层膜在横向拉伸方向上尺寸松弛,导致横向拉伸的自然减少(等于拉伸比率的平方根);可约束多层膜以限制在横向拉伸尺寸内的任何大幅改变;或可主动地在横向拉伸尺寸内拉伸多层膜。例如,多层膜可在纵向上被拉伸(如用长度取向机)或在宽度方向上被拉伸(用拉幅机)。

[0116] 选择预拉伸温度、拉伸温度、拉伸速率、拉伸比、热定型温度、热定型时间、热定型松弛和横向拉伸松弛,以产生具有所需折射率关系和物理尺寸的多层膜。这些变量是彼此相关的;因此,例如,如果与(例如)相对低的拉伸温度相结合,则可采用相对低的拉伸速率。一般来讲,在示例性实施例中,在拉伸方向上选择为约 1:2 至约 1:10(更优选约 1:3 至约 1:7)的拉伸比,在拉伸方向的正交方向上选择为约 1:0.2 至约 1:10(更优选约 1:0.5 至约 1:7)的拉伸比。

[0117] 合适的多层膜还可利用如下的技术制备:如旋涂(例如,如在 Boese 等人, J. Polym. 30:1321(1992)对双折射聚酰亚胺的描述)和真空沉积(例如,如 Zang 等人,

Appl. Phys. Letters, Phys. Letters, 59 :823(1991) 对结晶有机化合物的描述); 后一个技术对于结晶有机化合物和无机材料的某些组合特别有用。

[0118] 实例:

[0119] 测试方法

[0120] 确定化学组成的 NMR

[0121] 将来自材料的样品溶解于氘代氯仿和三氟乙酸的 1 : 1 混合物中。在配有 Varian Chili 双通道探针的 500MHz 仪器上采集 1D NMR 光谱。基于已知的特定化学位移和峰面积求出积分的单体组成。在相位校正和基线校正后进行积分。

[0122] 折射率 (RI) 测定过程:

[0123] 使用 Metricon 棱镜耦合器 (Metricon Corporation, Pennington, N. J.) 在 MD、TD 和 TM 方向上测量各样品的折射率。MD 和 TD 是面内方向, 而 TM 垂直于膜表面。MD、TD 和 TM 的折射率分别标记为: n_x 、 n_y 和 n_z 。

[0124] 面内双折射率, Δn_{in} :

[0125] 为测量单轴拉伸膜的双折射性质, 使用了面内双折射率。

[0126] 面内双折射率与正交的面内方向上的折射率 (n_x 和 n_y) 的差异有关。更具体地讲, 对于单轴拉伸膜, 面内双折射率是指拉伸方向和非拉伸方向之间的差异。例如, 假设膜在 MD 方向上被单轴拉伸, 面内双折射率表达如下:

$$[0127] \quad \Delta n_{in} = n_x - n_y$$

[0128] 其中 n_x 是拉伸方向 (在这种情况下, 是 MD) 上的折射率, n_y 是非拉伸方向 (在这种情况下, 是 TD) 上的折射率。

[0129] 对于双轴拉伸膜, 面内双折射率相对小, 且有时如果平衡时接近于零。相反, 面外双折射率更能表征拉伸膜的双折射性质。

[0130] 面外双折射率, Δn_{out} :

[0131] 为测量双轴取向膜的双折射性质, 使用面外双折射率。

[0132] 面外双折射率与平均面内折射率 (MD 和 TD) 与膜法向 (TM) 的折射率之间的差异有关。面外双折射率可如下表示:

$$[0133] \quad \Delta n_{out} = \frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z$$

[0134] 其中 n_x 是 MD 的 RI, n_y 是 TD 的 RI, n_z 是 TM 的 RI。

[0135] 面外双折射率还可用于测量单轴拉伸膜的双折射性质。

[0136] 90° 剥离测试方法:

[0137] 将待测的多层薄膜切成 25.4mm 宽的条带样品。使用具有相同宽度的双面粘合带 (Scotch® 条带 #396, 得自 3M 公司), 将薄膜条带样品粘附至玻璃基底 (约 50mm × 150mm) 上。将粘合带直接粘合在整个多层薄膜条带样品的顶部, 并且也粘附在该玻璃基底的中心部分上。另外, 在粘附到基板附加段上的粘合带末端处, 将一段粘合带保持悬垂未粘附状态, 以使得可用手将它抓住。通过猛烈快速地拉动此粘合带的自由端来引发薄膜的剥离 (分层), 同时拇指牢固地放置在距薄膜条带样品前缘 0.635cm (1/4 英寸) 处以防止剥离过多的薄膜条带样品。将经初始剥离的蚀板加载到滑移 / 剥离测试机 (Slip/Peel Tester) (Instrumentors, Inc.) 上。在 25°C 和 50% 相对湿度下, 以 90° 剥离角和 2.54cm/s 的速

率,将粘附在胶带条上的部分膜条带样品从基底上剥离下来。估计所测剥离强度中的误差通常不大于 20%。

[0138] 对于某些样品,不能引发剥离。测得薄膜表面和粘合带之间的粘合力为约 590g/cm(1500 克 / 英寸)。因此,不能被剥离的试件被认为具有超过 590g/cm(1500 克 / 英寸)的剥离强度值。

[0139] 催化剂和稳定剂

[0140] TEPA- 膦酰基乙酸三乙酯 -Rhodia(Cranbury, NJ)

[0141] NaOAc- 醋酸钠 -Alfa Aesar(Ward Hill, MA)

[0142] Co(OAc)₂- 乙酸钴 -Shepherd Chemical(Cincinnati, OH)

[0143] Zn(OAc)₂- 乙酸锌 -Mallinckrodt Baker(Phillipsburg, NJ)

[0144] Sb(OAc)₃- 三乙酸锑 -Arkema(Philadelphia, PA)

[0145] 单体缩写 - 通用化学描述 - 供应商 (地址)

[0146] NDC- 萘二羧酸 -BP Amoco(Naperville, IL)

[0147] DMT- 对苯二甲酸二甲酯 --Invista(Wichita, KS)

[0148] EG- 乙二醇 -ME Global(Midland, MI)

[0149] 聚酯材料的合成:

[0150] 可根据以下工序合成 PET、90/10 coPEN 和 PEN:

[0151] 对于每一组成,不锈钢的油夹套的间歇式反应器中装入表 1 中示出的单体量以及下面的催化剂:2g 的 Co(OAc)₂, 1.6g 的 Zn(OAc)₂, 8.9g 的 Sb(OAc)₃和 3.6g 的膦酰基乙酸三乙酯 (TEPA)。在压力 (239.2kPa) 下,将混合物加热到 257℃,并除去 7-8kg 的酯化反应副产物甲醇。在甲醇被完全除去后,反应器中装入 3.6g 的 TEPA,然后在加热到 277℃的同时逐渐降低压力至低于 500Pa。连续地除去缩合反应的副产物乙二醇,直到产生特性粘度(在 60/40 重量%的苯酚 / 邻二氯苯中,在 30℃下测量)约 0.50dL/g 的树脂。

[0152] 表 4:共聚酯合成中使用的单体浓度

[0153]

聚合物	NDC	DMT	EG
	1b	1b	1b
PEN	39.4	0	23
90/10CoPEN	36.5	3.2	22.7
PET	0.0	37.9	25.8

[0154] 制备多层膜的工序:

[0155] 在实验性挤出生产线上利用 3 层 ABA(表皮层 / 芯 / 表皮层)送料区块制备包含 3 层的共挤出膜。层 A 聚合物是可以等级名称 Escorene PP1024 从 Exxon 商购获得的聚丙烯,并通过单螺杆挤出机供给到送料区块的表皮层槽。层 B 聚合物是每一实例的双折射共聚酯,并通过双螺杆挤出机供给到送料区块的芯槽。表皮 / 芯 / 表皮的进料比按体积计为 1 : 1 : 1。总的挤出速率是每小时 301bs。借助薄膜模具,将挤出物浇注到冷

却辊上以制备浇注料片。然后,将浇注料片的样品置于 KARO IV 间歇式拉幅机 (Bruckner Maschinengebau, Siegsdorff, Germany) 中进行约束单轴拉伸,温度为 145℃,拉伸比为 1×4.5,拉伸速率为 100%/秒,并且预热时间为 60 秒。为评价共聚酯的双折射率,在拉伸后剥离聚丙烯表皮层以暴露内部的双折射层。使用 Metricon 棱镜耦合器 (Metricon Corporation, Pennington, N. J.) 在 MD、TD 和 TM 方向上测量芯层的折射率。基于在“测试方法”部分概述的公式计算面内和面外双折射率。

[0156] 表 5- 热拉伸 PEN 与各向同性 PEN/PET 共混物的比较

[0157]

	n_x (MD)	n_y (TD)	n_z (TM)	$n_x - n_y$	$n_y - n_z$
--	---------------	---------------	---------------	-------------	-------------

[0158]

双折射光学层 PEN 均聚物	1.830	1.620	1.500	0.210	0.120
各向同性光学层 实例 1 - 70/30 PEN/PET 共混物	1.6247	1.6192	1.6169	0.0055	0.0023
各向同性光学层 实例 2 50/50 PEN/PET 共混物	1.6077	1.6073	1.6063	0.0004	0.0010

[0159] 比较例 1 : (PEN : CoPEN5545, 246 层, 偏振器)

[0160] 通过一次性挤出浇注料片并且稍后使膜在薄膜拉伸设备上取向来制备包含 246 层的多层光学膜。特性粘度为 0.48dl/g (60 重量%苯酚 / 40 重量%二氯苯) 的双折射聚合物聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 通过挤出机以 20 磅 / 小时的速率供给到送料区块, 第二种材料 CoPEN5545 则通过第二挤出机以 30 磅 / 小时的速率供给到送料区块。PEN 在第三挤出机上以 15 磅 / 小时的速率用作表皮材料。一个送料区块和两层倍增器用于生成 246 层。浇注料片厚 21 密耳, 并且宽 6 英寸。稍后, 浇注料片在约 150℃ 下在间歇式取向机上以约 100% / 秒的均一速率进行横向单轴拉伸, 同时在其他面内方向上受到约束。拉伸比为约 5.0 至 1。所得多层膜具有良好的光偏振效应, 但测得其层间粘合力低于 100 克 / 英寸 (表 6)。

[0161] 实例 1 : (PEN : (PEN/PET 60 : 40), 246 层, 偏振器)

[0162] 通过一次性挤出浇注料片并且稍后使膜在薄膜拉伸设备上取向来制备包含 246 层的多层光学膜。特性粘度为 0.48dl/g (60 重量%苯酚 / 40 重量%二氯苯) 的双折射聚合物聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 通过挤出机以 20 磅 / 小时的速率供给到送料区块, 第二种材料则通过第二挤出机以 30 磅 / 小时的速率供给到送料区块。第二种材料为重量比为 60 : 40 的两种双折射聚合物 PEN 和 PET 的共混物。PEN 在第三挤出机上以 15 磅 / 小时的速率用作表皮材料。一个送料区块和两层倍增器用于生成 246 层。浇注料片厚 21 密耳, 并且宽 6 英寸。稍后, 浇注料片在约 150℃ 下在间歇式取向机上以约 100% / 秒的均一速率进行横向单轴拉伸, 同时在其他面内方向上受到约束。拉伸比为约 5.0 至 1。所得多层膜具有良好的光偏振效应, 并且具有出色的层间粘合力, 测得其高于 1500 克 / 英寸 (表 6)。

[0163] 实例 2 : (PEN : (PEN/PET 50 : 50), 246 层, 偏振器)

[0164] 通过一次性挤出浇注料片并且稍后使膜在薄膜拉伸设备上取向来制备包含 246

层的多层光学膜。特性粘度为 0.48dl/g(60 重量%苯酚/40 重量%二氯苯)的双折射聚合物聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)通过挤出机以 20 磅/小时的速率供给到送料区块,第二种材料则通过第二挤出机以 30 磅/小时的速率供给到送料区块。第二种材料为重量比为 50 : 50 的两种双折射聚合物 PEN 和 PET 的共混物。PEN 在第三挤出机上以 15 磅/小时的速率用作表皮材料。一个送料区块和两层倍增器用于生成 246 层。浇注料片厚 21 密耳,并且宽 6 英寸。稍后,浇注料片在约 150℃下在间歇式取向机上以约 100%/秒的均一速率进行横向单轴拉伸,同时在其他面内方向上受到约束。拉伸比为约 5.0 至 1。所得多层膜具有良好的光偏振效应,并且具有出色的层间粘合力,测得其高于 1500 克/英寸(表 6)。

[0165] 表 6- 多层光学膜的层间粘合力

[0166]

实例	层数	表皮	层#1 HIO	层#2 LIO	HIO/LIO 比率	90°剥离测试 克/英寸
C1	246	PEN	PEN	CoPEN5545	1:1	<100
1	246	PEN	PEN	PEN/PET 共混物(60/40)	1:1	>1500
2	246	PEN	PEN	PEN/PET 共混物(50/50)	1:1	>1500

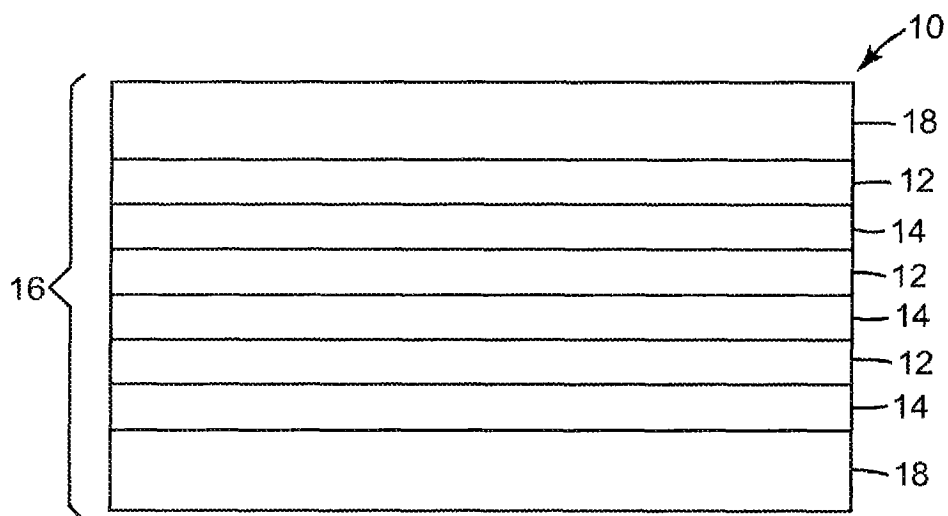


图 1

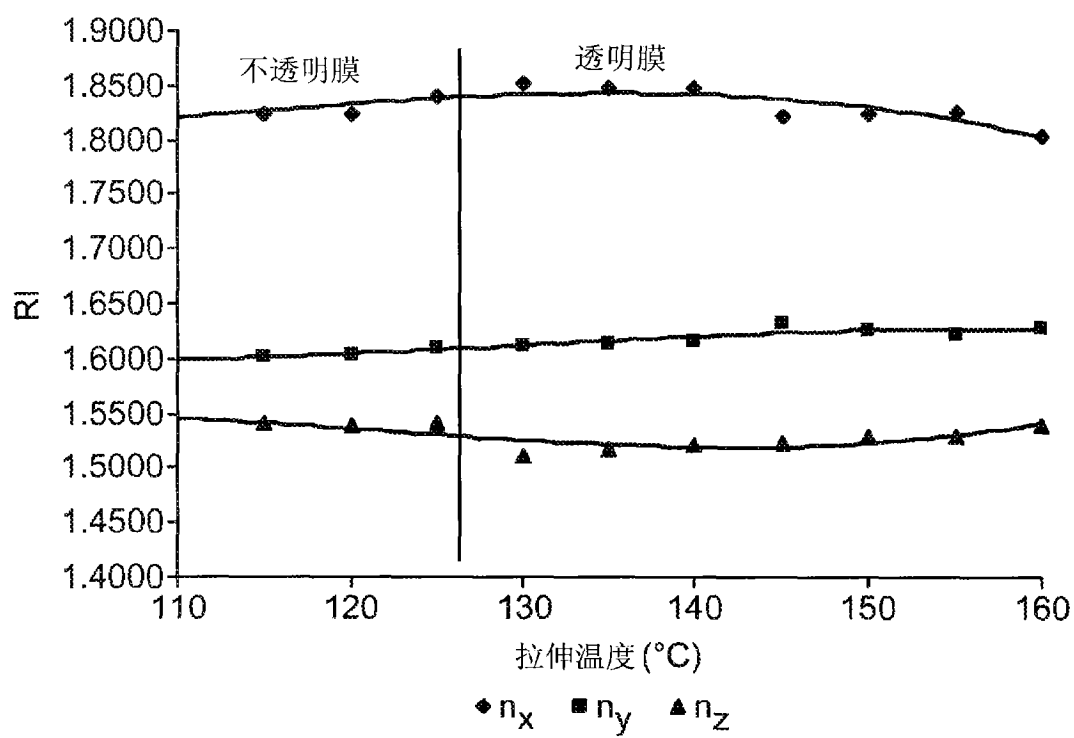


图 2

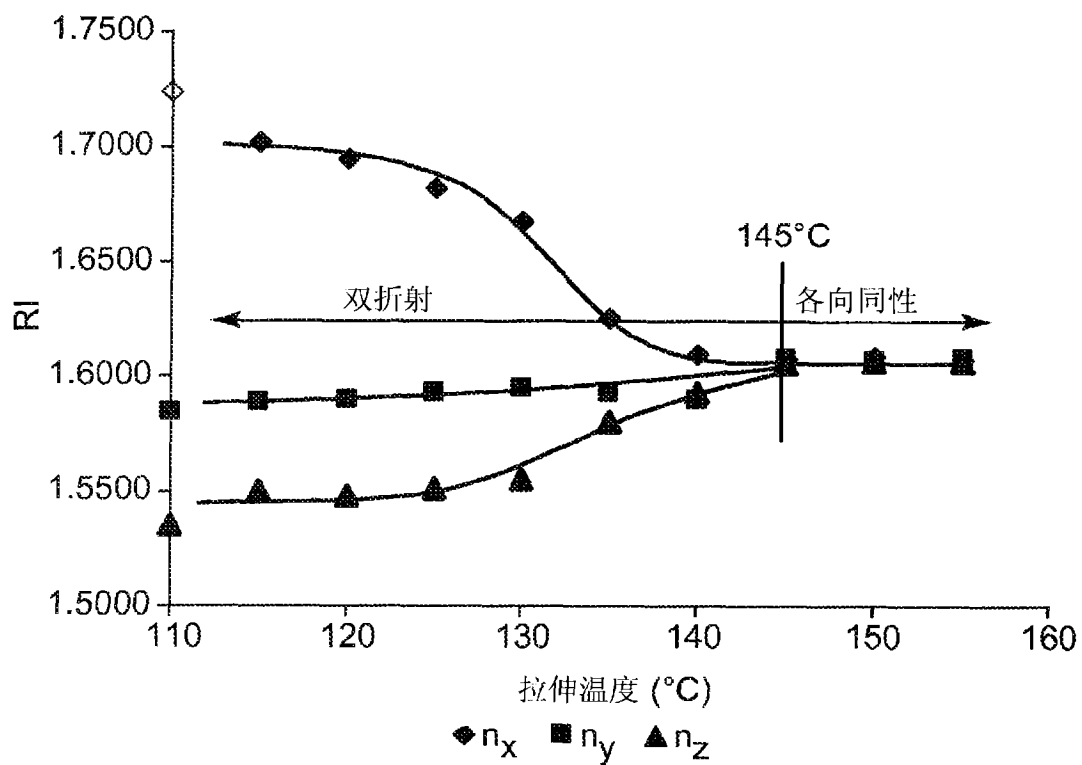


图 3

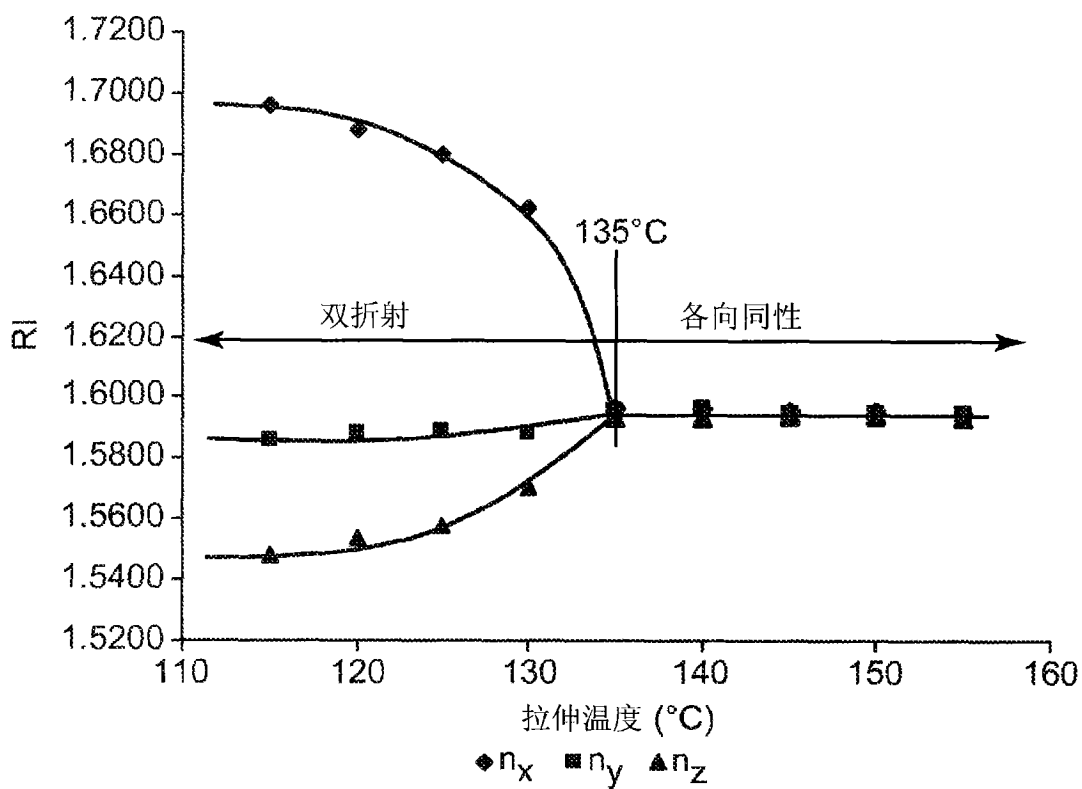


图 4

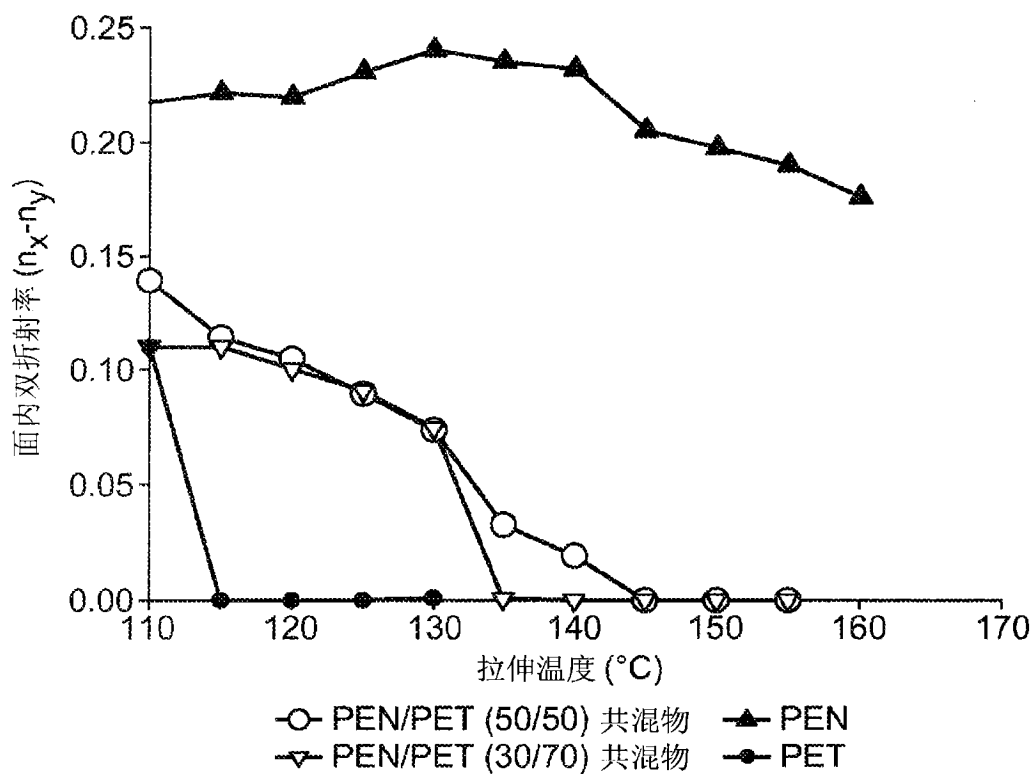


图 5

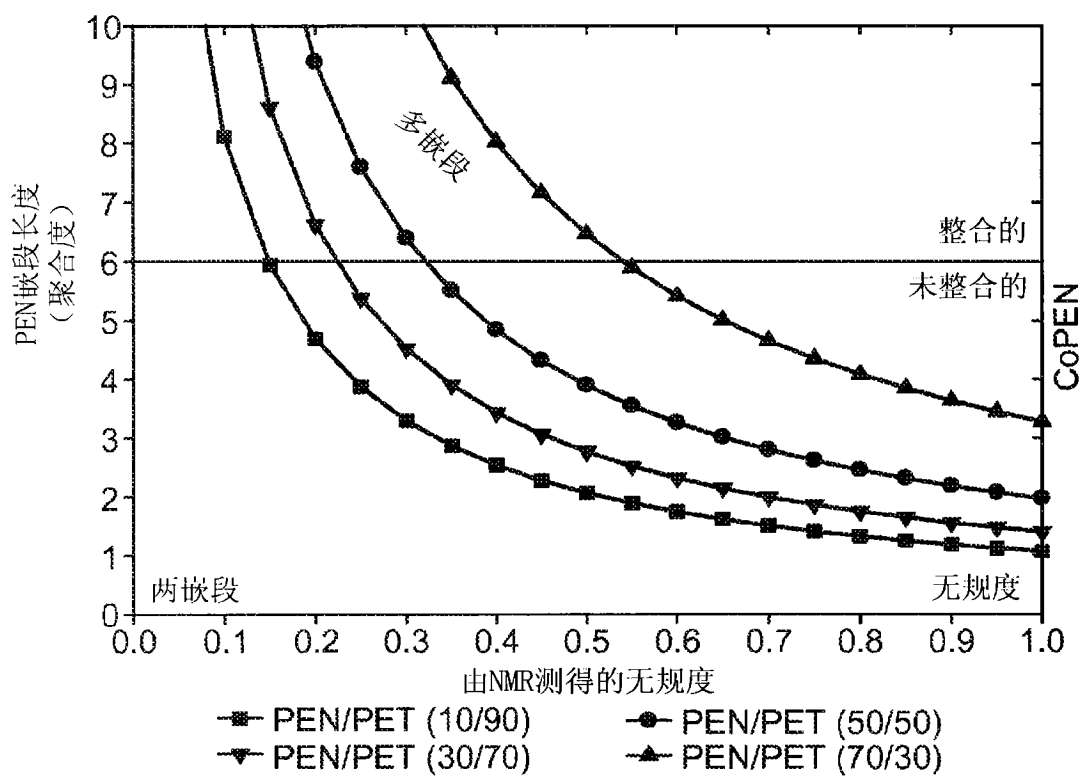


图 6