

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 27/36

C08J 5/18

G11B 5/704

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192908.4

[45]授权公告日 2002年1月16日

[11]授权公告号 CN 1077844C

[22]申请日 1997.2.7 [24]颁证日 2002.1.16

[21]申请号 97192908.4

[30]优先权

[32]1996.3.8 [33]US [31]08/612,526

[86]国际申请 PCT/US97/02045 1997.2.7

[87]国际公布 WO97/32725 英 1997.9.12

[85]进入国家阶段日期 1998.9.8

[73]专利权人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 J·A·克莱因 B·K·卡特

S·J·伊斯拉埃 R·L·勒金

[56]参考文献

EP463333 1992.1.2 B29C43/00

EP622173 1994.11.2 B29C7/01

JP6-210722 1994.8.2 B29C55/12

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

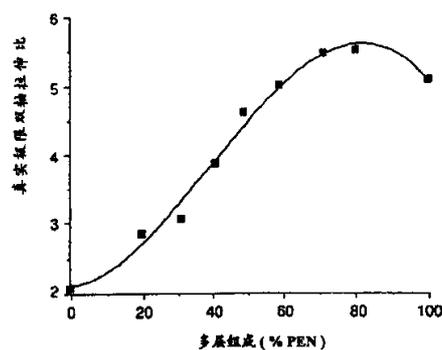
代理人 白益华

权利要求书2页 说明书48页 附图页数22页

[54]发明名称 具有低摩擦系数的多层聚酯膜

[57]摘要

提供了多层聚酯膜及其制备方法。该膜由聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯的交替层组成。对这些材料双轴取向、再约束热定形会使得薄膜在两个拉伸方向上的拉伸模量大大超过由任一材料的单层膜所得的值。在某些实施方案中,无需使用常规的滑爽剂就能使薄膜具有滑移表面。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种具有滑移表面的多层膜，它包含：
一层基本上可变形的第一层，所述第一层是含有第一聚合物的表面层，
5 一层第三层，以及
放置在所述第一层和所述第三层之间的第二层，
其中所述多层膜不含滑爽剂，
所述第二层包含第二聚合物，所述第二聚合物含有足够大小和数量的晶体结构，用以破坏所述第一层的表面平滑性，
10 所述第一层用 Rodenstock 技术测得的表面粗糙度 R_A 至少约为 10 纳米。
2. 如权利要求 1 所述的膜，其特征在于所述第二层包含聚酯。
3. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于所述聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯。
4. 如权利要求 1 所述的膜，其特征在于所述第一层包含聚萘二甲酸乙二醇酯。
- 15 5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的膜，其特征在于所述晶体结构是球晶结构。
6. 如权利要求 1-4 中任一项所述的膜，其特征在于所述表面层和所述第二层是相邻的。
7. 如权利要求 1-4 中任一项所述的膜，其特征在于用 Rodenstock 技术测得
20 所述第一层的表面粗糙度 R_Q 至少约为 20 纳米。
8. 如权利要求 1 所述的膜，其特征在于用 Rodenstock 技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_A 至少约为 20 纳米。
9. 如权利要求 8 所述的膜，其特征在于用 Rodenstock 技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_Q 至少约为 30 纳米。
- 25 10. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于用干涉技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_A 至少约为 7 纳米。
11. 如权利要求 10 所述的膜，其特征在于用干涉技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_Q 至少约为 9 纳米。
12. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于所述膜的雾度百分数约小于 8%。
- 30 13. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于所述膜是透明和虹彩色的。
14. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于所述膜的静摩擦系数小于约 3.2。

15. 如权利要求 14 所述的膜，其特征在于所述膜的静摩擦系数小于约 1.0。
 16. 如权利要求 2 所述的膜，其特征在于所述膜的动摩擦系数小于约 1.0。
 17. 如权利要求 16 所述的膜，其特征在于所述膜的动摩擦系数小于约 0.6。
 18. 如权利要求 1 所述的膜，它含有至少 7 层，其中
- 5 所述第二层包含聚对苯二甲酸酯；以及
- 所述第一层包含聚萘二甲酸酯；
- 其中所述聚对苯二甲酸酯至少是部分结晶的。
19. 如权利要求 18 的膜，其特征在于所述聚对苯二甲酸酯包含球晶结构。

说明书

具有低摩擦系数的多层聚酯膜

5

技术领域

本发明涉及多层膜，特别是涉及含多个聚萘二甲酸酯(naphthalene dicarboxylic acid polyester)和聚对苯二甲酸酯(terephthalic acid polyester)层的多层膜。

10

发明的背景

本领域中已知不同组成的聚酯膜。这些可连续挤塑成不同厚度片材的膜具有良好的拉伸强度和模量，所以可用作磁介质基材。

15

目前，本领域中非常关注多层膜的光学性质。例如，Alfrey等，Polymer Engineering and Science，第9卷，第6期，第400-404页(1969年11月)，Radford等，Polymer Engineering and Science，第13卷，第3期，第216-221页(1973年5月)和美国专利3,610,729 (Rogers)描述了某些多层聚合物膜的反射性。这项工作已扩展到多层聚酯膜。因此，美国专利3,801,429 (Schrenk等)和美国专利3,565,985(Schrenk等)揭示了由各种树脂(包括聚酯)制成的多层复合材料及其制备方法。这种复合材料即使不加颜料也具有虹彩色。

20

美国专利4,310,584 (Cooper等)描述聚酯在制造多层虹彩光反射膜中的应用。这种膜包括高折射率聚合物和低折射率聚合物的交替层。上述的高折射率聚合物是含热塑性聚酯或共聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及各种用一种以上二元醇和/或一种以上二元酸合成的热塑性共聚酯)的平挤非取向膜。

25

美国专利5,122,905(Wheatley)描述在交替层中具有第一和第二不同聚合物材料的多层反射膜。这种膜至少反射30%入射光。各层的光学厚度至少为0.45微米，相邻层的折射率差至少为0.03。美国专利5,122,906 (Wheatley)描述了类似的反射体，其中大部分各层的光学厚度不大于0.09微米，或者不小于0.45微米，相邻层的折射率差至少为0.03。

30

也已在改善特定多层膜的机械性能方面作了一些努力。因此，美国专利5,077,121 (Harrison等)描述了由两种或多种不同树脂层构成的聚乙烯基多层膜，并发现复合膜的拉伸比超过其组分材料单层膜的拉伸比。在所述的膜中，

高伸长率、低模量材料层夹在低伸长率、低模量材料层之间。该文献还揭示，在高模量、低伸长率材料夹在高伸长率材料层之间的复合膜中有时观察到相似的现象，虽然在许多这种复合膜中，低伸长率材料由于它特有的低伸长率而破坏，使高伸长率层同时、过早破坏。

5 然而，直到目前为止，尽管多层聚酯膜在许多工业应用中越来越重要，但对这些膜的机械性能只作了较小的改进。虽然在许多用途中已可得到高模量和中伸长率的聚酯膜，但当聚酯膜用作工程材料或对其进行卷缠操作时，已测试到这些膜的物理极限。因此，在本领域中仍存在对具有改进机械性能的多层聚酯膜及其制造方法的需求。具体地说，本领域中存在对具有改进的拉伸模量、
10 拉伸强度和拉伸性的多层聚酯膜的需求。

另一个与聚酯膜有关的文献中常常提到的问题涉及发生起雾(hazing)。在需要透明膜的应用(如窗膜)中，聚酯膜中的起雾是不合需要的。在其它应用中，可以接受或甚至需要一定的雾度。然而，至今还难于理解起雾现象，也不曾提出可容易控制聚酯膜中雾度的方法。因此，本领域中需要一种控制聚酯膜(特别是多层聚酯膜)中雾度的方法。特别是，本领域中需要一种通过调节易于控制的工艺参数制造具有任意所需雾度的多层聚酯膜的方法。
15

与聚酯膜有关的还一个问题涉及它们的摩擦系数。具有高摩擦系数的薄聚酯膜在卷缠和处理过程中易于发生起翘、膜断裂和类似的损坏。在这些应用中，需要使用具有低摩擦系数的聚酯膜，从而使薄膜的相邻表面能易于相互滑动。
20

到目前为止，这个问题已通过使用滑爽剂加以解决。然而，使用滑爽剂是不合需要的，因为它使制造过程复杂化，而且常常损害所产生薄膜的机械或光学性能。因此，本领域中需要基本上不含滑爽剂、但又有较低摩擦系数的聚酯膜。本领域中也需要在不加滑爽剂的条件下控制聚酯膜中摩擦系数的方法。

25 下文中公开的本发明可满足这些和其它的需求。

发明的概述

一方面，本发明涉及一类新的聚酯多层膜及其制造方法。现已惊奇地发现，通过挤塑具有聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)交替
30 层的薄膜，可以得到一种多层复合膜，这种复合膜可拉伸至比相似尺寸 PEN 或 PET 单层膜更高的拉伸比。取向时，该多层膜具有比 PEN 或 PET 单层膜更好的拉伸模量和拉伸强度。这种复合结构可使薄膜中的 PET 层即使在结晶后也

保留可拉伸性。令人惊奇地发现，这些薄膜的最佳拉伸温度明显高于各组分树脂的玻璃化转变温度。相反，本领域中已知各组分树脂的单层薄膜的最佳拉伸温度仅稍高于 T_g 。

5 另一方面，本发明涉及按连续或非连续方式、以不同的特性粘度组合和不同的 PEN 与 PET 比率的条件制造具有所需雾度和以 PET 或 PEN 作为表面树脂的多层聚酯膜的方法。令人惊奇地发现，通过适当控制预热温度和时间可控制拉伸薄膜成品中的雾度。因此，这种方法可以制造具有任何透明度的薄膜。通过调节这些或其它参数也可以控制薄膜的各种其它特性，包括收缩性、摩擦性、颜色和模量。

10 本发明的另一方面涉及具有所需表面粗糙度的聚酯膜及其制造方法。现已惊奇地发现，含 PET 和 PEN 层的多层膜中 PET 结晶度可用来控制表面粗糙度，以提供不加滑爽剂(slip agents)就有滑移表面(slippy surface)的聚酯膜。

15 本发明提供了一种具有滑移表面的多层膜，它包含：一层基本上可变形的第一层，所述第一层是含有第一聚合物的表面层；一层第三层；以及放置在所述第一层和所述第三层之间的第二层；其中所述多层膜不含滑爽剂，所述第二层包含第二聚合物，所述第二聚合物含有足够大小和数量的晶体结构，用以破坏所述第一层的表面平滑性。

20 上述膜用 Rodenstock 技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_Q 较好是至少约为 20 纳米，更好是至少约为 30 纳米；用 Rodenstock 技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_A 较好是至少约为 10 纳米，更好是至少约为 20 纳米。上述膜用干涉技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_A 较好是至少约为 7 纳米，用干涉技术测得所述第一层的表面粗糙度 R_Q 较好是至少约为 9 纳米。

25 上述膜的雾度百分数较好是约小于 8%，较好为透明和虹彩色的。上述膜的静摩擦系数较好是小于约 3.2，更好是小于约 1.0。上述膜的动摩擦系数较好是小于约 1.0，更好是小于约 0.6。

附图的简要说明

图 1a 是本发明多层膜的第一个实施方案的示意图；

图 1b 是本发明多层膜的第二个实施方案的示意图；

图 2 是比较纯 PEN 膜的模量与双轴拉伸比关系与由 80%(重量)PET 和 20%(重量)PEN 组成的 29 层膜的模量与双轴拉伸比的图;

图 3 是本发明薄膜的极限双轴拉伸比与多层组成的关系图;

图 4 是热定形对本发明薄膜的影响图;

5 图 5 是本发明 29 层膜的模量与 PEN 分数的关系图;

图 6 是本发明 29 层膜的模量与 PEN 分数的关系图;

图 7 是具有不同 PEN:PET 比的各种 29 层膜的最大拉伸比与拉伸温度的关系图;

10 图 8 是具有不同 PEN:PET 比的两种 29 层膜的模量(最大拉伸比处)与拉伸温度的关系图;

图 9a 是实施例 135 的表面 1 的三维干涉图;

图 9b 是实施例 135 的表面 2 的三维干涉图;

图 10a 是实施例 136 的表面 1 的三维干涉图;

图 10b 是实施例 136 的表面 2 的三维干涉图;

15 图 11a 是实施例 137 的表面 1 的三维干涉图;

图 11b 是实施例 137 的表面 2 的三维干涉图;

图 12a 是实施例 138 的表面 1 的三维干涉图;
图 12b 是实施例 138 的表面 2 的三维干涉图;
图 13a 是实施例 139 的表面 1 的三维干涉图;
图 13b 是实施例 139 的表面 1 的三维干涉图;
5 图 14a 是实施例 141 的表面 1 的三维干涉图;
图 14b 是实施例 141 的表面 1 的三维干涉图;
图 15 是表示实施例 202 和 203 中工程应力与拉伸比的关系图;
图 16 是表示实施例 202 和 203 中工程应力与拉伸比的关系图.

10

较佳实施方案的详细描述

在常规“拉幅”薄膜法中，将一种或多种聚合物以连续薄膜或片材的形状挤塑到温度控制的辊(或“平挤轮”)上。在任何纵向或横向取向拉伸前，这种膜或片材常常用“平挤料片”一词表示。本申请中所用的术语“膜”和“料片”可互换地用来表示本方法中用平挤轮平挤(cast)后任何时候的聚合物片材，而
15 “平挤料片”用来表示还没有受到明显纵向或横向取向拉伸的膜。

如图 1a-b 所示，本发明的多层膜 10 至少由两种不同的聚合物树脂形成。这些树脂被共挤塑成具有第一种树脂 12 和第二种树脂 14 交替层的复合膜。第一种树脂与第二种树脂较好是不溶混的，或者第一种树脂和第二种树脂在共挤塑设备中相互接触后共挤塑物即迅速冷却到树脂玻璃化转变温度以下的温
20 度。满足这两个要求之一可确保复合膜中相邻层沿界面 16 连接。该界面可以是清晰的或模糊的。

本发明薄膜实际上可含有 3 个或 3 个以上任何数目的层。然而，在成品膜中较好至少有 7 层，更好至少有 13 层。现已发现，在成品膜中至少有 7 或 13 层符合某些所需的性能的产生，如取向拉伸性、模量和表面粗糙度方面的改进。虽然已发现含有几百层，甚至几千层的成品膜在某些应用中是有利的，但
25 本发明的薄膜一般仅含有几十层。

在膜的至少一部分中，较好在整个膜中，不同树脂的层较好按交替顺序排列。然而，在某些实施方案中，如图 1b 所述的实施方案中，可挤塑具有相同树脂的一个或多个相邻层的膜。在大多数常规挤塑法中，相同树脂的相邻层会
30 结合成具有更大厚度的单层。如果需要提供这样的层(如在某些薄膜的表面)，这种倾向可用来产生双倍厚度的层。

不同层厚度间的关系没有限制。第一树脂层的厚度可不同于第二树脂层的

厚度。相同树脂的不同层也可具有不同的厚度。

本发明实际上也可以让任何数目的不同树脂的任何数目的层结合成多层膜。因此，虽然本发明的多层膜通常仅含有由两种不同树脂构成的两种类型的层，但本发明也预料到在成品膜中有三种或更多种不同树脂的实施方案。

5 许多不同的聚合物树脂可用来制造本发明的多层膜。然而，如上所述，较好选择树脂和/或加工条件，以在每对相邻层的界面上保持各层分离的化学特性。

本发明预计可以使用任何可熔融加工成薄膜的聚合物树脂。它们包括，但不限于下列各类的均聚物和共聚物：聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、
10 聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸(1,4-环己二亚甲基)酯、聚联苯甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)；液晶聚酯类；聚丙烯酸酯类、聚酰胺类，如聚酰胺 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 46、聚酰胺 66、聚酰胺 69、聚酰胺 610 和聚酰胺 612；芳族聚酰胺和聚邻苯二甲酰胺；热塑性聚酰亚胺；聚醚酰亚胺；聚碳酸酯，如双酚 A 的聚碳酸酯；聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯和
15 聚 4-甲基-1-戊烯；离聚物，如 Surlyn™(购自 E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware)；聚乙烯醇和乙烯-乙醇共聚物；丙烯酸类和甲基丙烯酸类聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯；含氟聚合物，如聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯和乙烯-三氟氯乙烯交替共聚物；氯化聚合物，如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯；聚酮，如聚芳醚醚酮(PEEK)和乙烯或丙烯与一氧化碳的交替共聚物；具有任何立构规整度的聚苯乙烯和环或链取代的聚苯乙烯；聚醚，如聚苯醚、聚二甲基苯醚、聚环氧乙烷和聚甲醛；纤维素类，如乙酸纤维素；和含硫
20 聚合物，如聚苯硫醚、聚砜和聚醚砜。

第一种树脂和第二种树脂中至少一种是半结晶热塑性树脂的薄膜是优选的。更优选的是至少一种树脂是半结晶聚酯的薄膜。更加优选的是至少一种树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯的薄膜。含聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯作为第一种和第二种树脂的薄膜是特别优选的，现已发现这些薄膜具有许多所需的性质，包括良好的取向拉伸性、高模量以及即使在不加滑爽剂的条件下也有可控制的表面粗糙度。然而，精确选择树脂最终取决于多层膜的用途。因此，例如如果多层膜要用于光学用途，必须考虑
30 其它因素，如树脂的折射率。本发明也能想到能提供上述取向拉伸性、高模量、和/或表面粗糙度优点的其它几对聚合物树脂。

认为适用于本发明的聚酯和共聚酯是二醇与二元羧酸和/或它们的酯形成

的反应产物。有用的二醇包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、聚乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、环己烷二甲醇、4-羟基联苯酚、双酚 A、1,8-二羟基联苯、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯以及其它脂族、芳族、环烷基和环链烯基二醇。有用的二元羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸的任何异构体、二苯甲酸、4,4'-联苯甲酸、壬二酸、己二酸、癸二酸或其它脂族、芳族、环烷烃或环烯烃二羧酸。所述二元羧酸的酯可以替代二元羧酸或与它们组合使用。当聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯要用作第一种和第二种树脂时，两者之一或两者都可含有少量的共聚单体和/或添加剂。

10 本发明所用聚合物树脂的特性粘度没有特别限制。视挤塑和铸塑多层膜所用的设备而异，聚合物树脂的熔融粘度可按较大或较小精确度匹配。单层 PET 膜一般由特性粘度约为 0.60 的树脂制成。这些和更低的特性粘度也可用于本发明中。特性粘度为 1.10 或更高的 PET 树脂一般可从市场上购得，而且也可以使用。应当选择 PEN 树脂，使其与所选 PET 树脂的熔融粘度匹配得足够好，从而可用所用的设备铸塑出光滑、无缺陷的薄膜。

15 本发明的另一方面涉及不用常规“滑爽剂”而具有可控制表面粗糙度、雾度和摩擦系数的薄膜。需要可调节的表面粗糙度是为了提供适用于各种用途的薄膜。例如，用作磁性记录介质基底的薄膜必须在涂覆磁性涂层的一面或两面相当光滑。一般要求均方根平均表面粗糙度(Rq)小于 60 纳米，许多用途中要求 Rq 小于 20 纳米，某些用途中要求 Rq 小于 10 纳米。相反，电容器膜和可印刷或可书写膜必须有高的表面粗糙度，以分别可浸渍油或接受油墨。这些用途中一般要求 Rq 值大于 100 纳米，某些用途中要求 Rq 值等于 200 纳米或更高。

20 在薄膜工业中，特别是在没有复杂化因素(complicating factors)(如颗粒添加剂)的存在下，众所周知雾度是与粗糙度相关的。另外，雾度比表面粗糙度更易测量和/或定性评价。因此，出于某些应用本身的原因，在本申请中所描述的实验中一般评价雾度，作为定性比较薄膜表面粗糙度的一种手段。

25 需要低的摩擦系数，是为了改善薄膜在制造和使用过程中的操作和卷缠性能，以及为了防止储存过程中发生粘连。众所周知，为了卷缠和处理时不发生损坏(如起皱和膜断裂)，较薄的膜需要更低的摩擦系数。假定一系列薄膜中组成和构造保持不变，摩擦系数也与表面粗糙度密切相关。因此，对于含给定量滑爽剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，增加滑爽剂的量就增加表面粗糙度，并按密切相关的方式降低摩擦系数。然而，相关的方式可视滑爽剂的不同而不同。

滑爽剂这种叫法是因为它们用在薄膜中的目的是为了提供操作所需的低摩擦系数(即滑爽性)。滑爽剂定义为薄膜中或薄膜表面上的惰性固体细颗粒。它们可在薄膜制造过程中加入薄膜中,或以后涂覆在薄膜的表面。涂覆时,滑爽剂可加入粘合剂聚合物中(这些粘合剂聚合物可与薄膜本身相同或不同),或者它们可从分散介质或溶剂中沉积。当制造过程中加入薄膜时,滑爽剂可分散在整个薄膜中,或仅共挤塑或层压在两个或一个表面层上。滑爽剂可在挤塑过程中混和到薄膜聚合物树脂中,或者在制造过程中加入树脂中。

滑爽剂的形状可以是球形或不均匀的。它们可以形成或不形成团粒。各个滑爽剂的颗粒直径一般小于5微米,最普通的是这个数量级或更小的数量级。它们在薄膜中的加入量可高达约3%(重量),更好在1%以下。

滑爽剂可以是聚合物或非聚合物的。非聚合物滑爽剂的常规实例是高岭土、滑石、二氧化硅、氧化铝、金属碳酸盐(如碳酸钙)、金属氧化物(如二氧化钛)、硅酸盐、金属磷酸盐、金属硫酸盐、金属钛酸盐、金属铬酸盐、金属苯甲酸盐、金属对苯二甲酸盐、碳类(如炭黑)和玻璃。聚合物滑爽剂可以是交联或非交联的。交联聚合物滑爽剂的常规实例是聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚酯。非交联聚合物滑爽剂一般是热塑性材料。它们加工成能分散在薄膜树脂中的细颗粒。非交联聚合物滑爽剂的常规实例是聚烯烃、离聚物、聚苯乙烯类、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、含氟聚合物、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚和液晶聚合物。

所有常规的滑爽剂在成品薄膜中或表面上一般具有细颗粒性质。另外,所有在薄膜形成过程中(而不是以后涂覆过程中)加入薄膜的这类常规滑爽剂在平挤薄膜中或其表面上也有细颗粒性质。由于此原因,使用滑爽剂有较大缺点。在薄膜制造过程中,使用滑爽剂必须使用过滤装置。这些装置常被滑爽剂堵塞。滑爽剂也可能在薄膜中形成大的团粒,这会在许多用途中产生不良影响。加入无机颗粒通常要求将它们研磨到适当的大小和/或进行“筛分”。它们是难于控制和增加成本的附加步骤。加入交联聚合物颗粒需要相似的制备步骤,或在形成过程中需要精确控制颗粒形状和大小。如果加入非交联聚合物颗粒,就需要在薄膜挤塑过程中对颗粒的大小分布和/或分散进行控制,而这很难做到。另外,使用滑爽剂,就可能在薄膜的双轴取向、处理、收卷、分切、再制、加工和/或使用形成灰尘和碎片、以及擦伤薄膜表面。

由于所有这些原因,需要在加入常规惰性固体细颗粒滑爽剂的控制下控制聚合物膜的表面粗糙度和摩擦系数。令人惊奇的是现已发现,即使在不加滑

爽剂的条件下,本发明的多层膜具有不同的表面粗糙度和“滑爽性”(摩擦系数),而且通过改变工艺条件(如取向前的预热温度和预热时间)可调节表面粗糙度和摩擦系数值。

在如下实施例中,使用如下方法测量试验薄膜的物理性质。

5

特性粘度:

按同样的方法测量 PEN 和 PET 的特性粘度。所用的溶剂是苯酚和邻二氯苯的 60/40 混合物(按重量计)。使用 110°C 的温度,使该聚合物在 30 分钟内溶解。使用 150 型 Cannon-Fenske 粘度计,在 30°C 时读取数据。用聚合物浓度约为 10 0.5%(重量)的溶液一点法测量相对粘度。相对粘度是溶液和纯溶剂在粘度计中的流出时间之比。相对粘度可用众所周知的 Billmeyer 关系式换算成特性粘度的近似值:

$$\text{特性粘度(IV)} = \{\eta(\text{相对}) - 1 + 3\ln[\eta(\text{相对})]\} / 4c$$

式中 $\eta(\text{相对})$ 是相对粘度, c 是聚合物溶液浓度, 单位是 g/dL。

15

模量测量:

模量在计算机化的 Instron 拉伸试验仪上测量。试样切成 0.5 英寸(1.27 厘米)宽。Instron 夹头间的标距为 4 英寸(10.16 厘米)。该试验在十字头速度为 2 英寸/分(5.08 厘米/分)的条件下进行。试样切成约 7 英寸(17.78 厘米)长,以便可以方便地安装在 1 英寸(2.54 厘米)宽的 Instron 夹头中,而且必须非常小心,以免薄膜试样过分松弛或预拉伸。通过在标距内取 10 个测量值(measurements)确定每个试样的厚度。将所有 10 个测量值的平均值用于计算。对于在连续薄膜生产线上制造的薄膜,从薄膜的中心切取试样。对于在实验室薄膜拉伸机上制得的薄膜,从拉伸机正方形试样中心处切取拉伸试样。在这种情况下,从一个正方形拉伸机试样切取用于测量纵向拉伸性能的试样,从另一个正方形拉伸机试样切取用于测量横向拉伸性能的试样,这样所有试样都能从中心切取。在某些评估中,切取五个试样并进行试验,然后将所得的值平均。然而如果变化较小,对大多数测量来说只需试验 3 个试样,然后取平均值。

在某些实施例中,给出“生料模量(Green modulus)”。现已发现,在这些研究中制得的薄膜的模量随时间而增加。虽然这种现象对于双轴取向的聚酯薄

膜来说不是罕见的，在某些情况下这种增加比通常在 PET 薄膜中观察到的更明显。因此，模量测量或者应尽快进行(制成薄膜后 4 小时内)或者在至少一周后进行。据认为，大多数(如果不是全部的话)模量增加或“老化”在这期间内发生。对“老化”薄膜测得的测量值简称为“模量”，而对迅速测得的测量值则称为“生料”模量。大多数记载的生料模量值表示两个试验的平均值。

可逆热膨胀系数：

可逆热膨胀系数(即 CTE)用 Zygo121 型试验仪进行测量。将 0.5 英寸(1.27 厘米)宽、12 英寸(30.48 厘米)长的试样放平安装。试验所用的温差约为 20-25 °C，从室温到约 45°C。热膨胀系数测量为每毫米初始长度每°C温度变化的膨胀毫米数。因为这些装置中膨胀一般为 $1-20 \times 10^{-6}$ 数量级，，所以记载为百万分之几/°C(ppm/°C)。对于大多数试验薄膜来说，制备 3 个试样，并取结果的平均值。

15 可逆吸湿膨胀系数：

可逆吸湿膨胀系数(即 CHE)用 Neenah Paper Expansimeter 进行测量。将 0.5 英寸(1.27 厘米)×9.5 英寸(24.13 厘米)试样放置在该测量仪的钩和标高(level)/钩装置之间。在由于试验仪中空气湿度的有控制变化而使试样长度发生变化之后，用测微计调节标高。湿度试验范围为 23-94%相对湿度(%R.H.)。可逆吸湿膨胀系数表示为每毫米初始长度每%R.H.的膨胀毫米数。与 CTE 类似，CHE 值可方便地以 ppm/% R.H.表示。大多数结果表示三个试验的平均值。

不可逆热收缩率：

热收缩按如下方法测量：将试样切成 0.5 英寸(1.27 厘米)宽和 12 英寸(30.48 厘米)长。将“X”油墨标记放在离每个试样约 10 英寸(25.4 厘米)处。用“光学比较仪”或“电子尺”(一种用测微目镜精确测量从一个标记到另一个标记移动距离的装置)测量两个标记间的精确距离。然后将试样放在 80°C 温控烘箱中不受限制地悬挂 3 天(72 小时)。从烘箱中取出试样，并加以重新测量。在测量过程中必须非常小心，以确保试样平而直地放在光学比较仪上，而且尽可能少地拉伸。收缩结果表示为原试样长度的百分数，并取精确度为 $\pm 0.01\%$ 。本试验的结果也表示三个试验的平均值。在某些测量中，烘箱条件改为在 65°C 下的 3 天停留时间。某些测量也在 150°C 下、停留时间为 15 分钟下进行。

雾度(haze):

雾度用 Gardner 雾度计测量。使用 AUX-10 或 AUX-10A 型, 试样尺寸约为 1 英寸(2.54 厘米)正方形。必须加以小心, 以确保薄膜试样无灰尘无划痕等。用该仪器接收直接或“散射”地通过试样的光线, 并加以量化。雾度是散射透射光线占全部透射光线(直射和散射)的百分数。

摩擦系数:

静摩擦系数和动摩擦系数用 Instron 拉伸机进行测量。在本文中, 所有摩擦系数都是在使薄膜表面之一与相对表面接触滑动时测量的。从薄膜上切下一块 2 英寸(5.08 厘米)宽和 10 英寸(25.4 厘米)长的试样, 并装在一个水平台上。从该薄膜上切下一块 1 英寸(2.54 厘米)宽 × 5 英寸(12.7 厘米)长的试样, 并安装在半径为 0.97 英寸(2.46 厘米)的 200 克特殊“滑车(sled)”上。切取试样使得薄膜的纵向是每个试样的较长尺寸。将滑车放在平台上, 用一根链条经一个滑轮用 Instron 十字头以 1/2 英寸/分钟(2.1×10^{-2} 厘米/秒)的速度拖动。至少使用 4 英寸(10.16 厘米)的十字头行程。

摩擦系数定义为摩擦力与滑车重量之比。摩擦力可直接从 Instron 记录仪记录纸上读取。静摩擦系数用试验开始时记录的峰值力确定。动摩擦系数用试验中长时间记录的的平均力确定。

用干涉仪测量的表面粗糙度:

表面粗糙度是利用激光干涉原理在特殊构造的仪器上测量的。从薄膜上切下 1/2 英寸(1.27 厘米)宽 × 6 英寸(15.24 厘米)长的试样, 并蒸镀金属。具体地说, 该系统探测约 230 微米宽 × 365 微米长的区域。产生探测区域的三维图象。用该仪器专有的计算机计算表面的统计参数。一般记录两个平均值“Ra”和“Rq”(表面轮廓测量法中技术人员熟知的两个参数)。Ra 是偏离薄膜表面假设平均面的算术平均高度。Rq 是偏离相同平面的几何平均高度。

用 Rodenstock 测得的表面粗糙度:

在某些情况下, 本发明的薄膜太粗糙, 以至于超出上述干涉仪的有效范围。因此, 使用第二种方法。该方法使用 Rodenstock RM600 表面分析仪(一种市售的仪器)。Rodenstock 是一种非接触表面“探针(stylus)”。它沿 5 毫米长的路线探测试样, 而不是探测矩形区域。它根据使激光束动态反复聚焦在移动的薄

膜表面的原理进行工作。用于 Rodenstock 的试样也必须被蒸镀。Rodenstock 技术也计算 Ra 和 Rq, 但由于其收集、过滤和分析数据的方法, 对于同样的试样, 这种仪器总是获得比干涉仪更高的数值。因此, 由两种仪器测得的 Ra 和 Rq 值不能进行有用的比较。

5

实施例 1-24

如下的实施例表明在整个相对组成范围内将 PEN 和 PET 共挤塑成在两个薄膜表面处具有不同聚合物特性粘度组合的多层膜的能力。

用共挤塑法平挤几种 PEN 和 PET 薄膜。这些薄膜由 PEN 和 PET 的交替层
10 (通常共有 29 层)构成。PEN 和 PET 都购自 Goodyear Chemical Co., Akron, Ohio。在每种薄膜中, 两个表面层(第 1 和第 29 层)由相同的聚合物构成。如表 1 所示, 在某些共挤塑中, 两个表面层都由 PEN 构成, 而在另一些共挤塑中, 两个表面层都由 PET 构成。

如表 1 中记录的特性粘度值所反映的那样, 这些实验中使用了每种树脂的
15 几种不同的分子量。聚合物在分开的 1-3/4"(4.4 厘米)单螺杆挤塑机上挤塑。PEN 在约 293°C 挤塑, PET 在约 282°C 挤塑。每个挤塑机的挤出量调节在 5.22 千克/小时(1.45×10^{-3})到 43.5 千克/小时(1.2×10^{-2})范围内, 以达到表 1 所示的聚合物比例。接受组合共挤塑嵌件的薄膜模头与进行 29 层共挤塑的嵌件一起使用。模头的模孔宽度为 12 英寸(30.48 厘米), 并保持在约 282°C。挤出物平挤在温度
20 保持在约 22°C 的骤冷辊上, 以便使平挤薄膜骤冷成固体无定形状态。这些骤冷的平挤薄膜约为 12-13 密耳(305-330 微米)厚。

11

表 1

实施例编号	PEN IV (dL/g)	PET IV (dL/g)	“表面”聚合物	%PEN
1	0.57	-	全部 PEN 对照物	100
2	0.57	0.80	PET	80
3	0.57	0.80	PET	71
4	0.57	0.80	PET	59
5	0.57	0.80	PET	49
6	0.57	0.80	PET	41
7	0.57	0.80	PET	31
8	0.57	0.80	PET	20
9	-	0.80	全部 PET 对照物	0
10	0.50	-	全部 PEN 对照物	100
11	0.50	0.72	PET	70
12	0.50	0.72	PET	59
13	0.50	0.72	PET	49
14	0.50	0.72	PET	39
15	0.50	0.72	PET	30
16	0.50	0.72	PET	16
17	-	0.72	全部 PET 对照物	0
18	0.50	0.95	PEN	71
19	0.50	0.95	PEN	60
20	0.50	0.95	PEN	49
21	0.50	0.95	PEN	41
22	0.50	0.95	PEN	29
23	0.50	0.95	PEN	20
24	-	0.95	全部 PET 对照物	0

实施例 25-35

如下的实施例表明，与单层 PEN 膜相比，本发明多层膜提高了模量和拉伸比。

5 比。

用实验型双轴薄膜拉伸装置将在上述实施例 1-2 中制得的平挤膜(cast webs)拉伸成薄膜。上述的拉伸装置是用类似于此类市售设备(如购自 T.M.Long Co. 的薄膜拉伸机)中发现的缩放仪机构定制的仪器。用方格图形标记平挤膜的正方形试样，然后安放在薄膜拉伸机中，薄膜拉伸机中的温度控制在 100 ℃ 或稍低。使温度迅速升高到 150 ℃，从温度升高开始计将试样保持 45 秒钟，然后将试样在纵向和横向同时和等同地拉伸；按试样的初始标距计，拉伸速率为 100%/秒。上述的标距定义为几对相对夹具的最接近点间测得的距离。然后打开拉伸室，用冷空气吹扫试样表面，使其骤冷，然后将其取出。

将拉伸试样的拉伸比确定为标称拉伸比和真实拉伸比。“标称拉伸比”是指最终试样长度除以夹具分离确定的标距。“真实拉伸比”是指由印在试样上的方格图形的中心标记位移测得的类似数字。在本说明书中所用的术语“双轴拉伸比”是指在每个方向上同时拉伸相同量的标称拉伸比(每个方向上)。记录的未说明纵向或横向的真实拉伸比和模量是两个方向上的平均值。

试样用实施例 1(100%PEN)和 2(20%PET、80%PEN)中制得的平挤膜制成。将这些试样拉伸至各种双轴拉伸比，直到发现在试样不破裂的条件下难于拉伸时的拉伸比为止。所得的拉伸薄膜通过拉伸试验，测量其杨氏模量。拉伸试验的结果列于表 2 中。

表 2

实施例编号	制备平挤膜的 实施例编号	%PEN	标称拉伸比	真实拉伸比	模量,kpsi (10 ⁶ kPa)
25	1	100	3.50	3.74	858(5.9)
26	1	100	4.00	4.00	910(6.27)
27	1	100	4.50	4.41	982(6.77)
28	1	100	5.00	4.78	1043(7.19)
29	1	100	5.25	5.10	1078(7.43)
30	2	80	3.50	3.50	731(5.04)
31	2	80	4.00	3.89	835(5.76)
32	2	80	4.50	4.36	916(6.32)
33	2	80	5.00	4.70	995(6.86)
34	2	80	5.50	5.19	1066(7.35)
35	2	80	5.75	5.51	1181(8.14)

5 这些结果图示在图 2 中。图 2 表明每种组合物都表现出杨氏模量随着同时双轴拉伸比的增加而单调地增加。在任何不会导致试样破裂的给定拉伸比下，PEN 比 20:80 PET: PEN 多层膜显示更高的模量，这是一个可从 PEN 是一种比 PET 具有更高模量的聚合物的已知事实预料的结果。然而，意想不到的是在试样不发生破裂的条件下多层平挤膜能拉伸到比单层 PEN 高得多的拉伸比。由此可见，多层膜的模量最终超过只能拉伸到较低拉伸比的 PEN 膜的模量。

实施例 36-44

如下实施例表明 PEN:PET 之比值对拉伸性和模量的影响。

10 进行实验，以确定实施例 1-9 中制得的平挤膜在实施例 25-35 中的条件下可拉伸到的最高拉伸比。拉伸时薄膜的断裂是一个统计事件，结果从给定平挤膜上切下的不同试样在断裂前将会拉伸到不同的程度。针对这些实施例的目的，按 0.25 标称拉伸比单位的增量检验拉伸比，直到发现拉伸时试样断裂的拉伸比。重复这种条件，直到记录三次连续试样断裂为止，或直到两个试样在没
15 有断裂的条件下拉伸为止。在没有试样断裂的条件下拉伸试验能达到和重复的最高拉伸比值称为极限双轴拉伸比(UBSR)。相应的真实拉伸比按实施例 25-35 中所述的方法由油墨标记位移确定。

20 在每个组合物的 UBSR 下，对试样进行拉伸试验，以测量其杨氏模量。其中一些薄膜也装在金属框上受到约束，并放在烘箱中热定形。使烘箱在 235 ℃ 平衡，迅速打开烘箱门，放入带框的试样，立即将门关闭。将该试样在烘箱中放置 30 秒钟，然后取出。也对这些热定形的试样进行拉伸试验，以测量杨氏模量。UBSR、模量和热定形模量结果以表格形式列于表 3 中，并图示在图 3 和 4 中。

表 3

实施例编号	制备平挤膜的实施例	%PEN	UBSR (标称)	UBSR (真实)	模量, kpsi (10 ⁶ kPa)	热定形模量, kpsi(10 ⁶ kPa)
36	1	100	5.25	5.10	1078 (7.43)	1178 (8.12)
37	2	80	5.75	5.51	1181 (8.14)	1304 (8.99)
38	3	71	5.75	5.46	1071 (7.38)	1197 (8.25)
39	4	59	5.25	5.00	1005 (6.93)	1124 (7.75)
40	5	49	5.00	4.61	948 (6.54)	1047 (7.22)
41	6	41	4.25	3.88	811 (5.59)	---
42	7	31	3.50	3.06	648 (4.47)	---
43	8	20	3.25	2.86	556 (3.83)	---
44	9	0	3.00	2.07	443 (3.05)	---

由表 3 和图 3 可见，UBSR 随实施例 1-9 中平挤膜的组成平滑地变化，最大值在接近于 PEN 组成为 70-80% 处。由至少约 60%PEN 构成的多层试样的值比由 100%PEN 构成的试样的值一样高或更高。因为一般已知 PET 本身比 PEN 拉伸性低，所以两种聚合物的多层膜可拉伸到比任何一种纯聚合物更高的拉伸比是一个意想不到的结果。

表 3 和图 4 清楚地表明，在 UBSR 处测量时模量与组成的相关性，遵循相同的一般图形，模量在 PEN 组成接近于 80% 时最高，含有至少约 70%PEN 的多层组合物能有等于或大于 100%PEN 的模量。因为一般已知 PET 是比 PEN 模量更低的聚合物，所以两种聚合物的多层膜应有比纯 PEN 或纯 PET 更高的杨氏模量是特别意想不到的。表 3 和图 4 也表明热定形在提高本发明薄膜模量上

的作用。

实施例 45-57

如下实施例表明本发明多层组合物的模量与(%PEN)和真实拉伸比的线性相关性。

用实施例 3-6 中的平挤膜制备另一些试样，将它们拉伸至双轴拉伸比为 3.5 或更高，按上述的方法测量它们的模量，结果列于表 4 中。将实施例 25-57 中的数据集中，拟合成数学模型，假定模量与组成(%PEN)和真实拉伸比都线性相关。

10

表 4

实施例编号	制备平挤膜的 实施例	%PEN	拉伸比 (标称)	拉伸比 (真实)	模量,kpsi (10^6 kPa)
45	3	71	3.50	3.39	741(5.11)
46	3	71	4.00	3.97	824(5.68)
47	3	71	4.50	4.31	903(6.23)
48	3	71	5.00	4.72	992(6.84)
49	3	71	5.50	5.14	1034(7.13)
50	4	59	4.00	3.80	787(5.43)
51	4	59	4.50	4.22	886(6.11)
52	4	59	5.00	4.74	956(6.59)
53	5	49	3.50	3.30	727(5.01)
54	5	49	4.00	3.68	804(5.54)
55	5	49	4.50	4.20	872(6.01)
56	6	41	3.50	3.22	707(4.87)
57	6	41	4.00	3.68	747(5.15)

15

数学拟合(fit)的结果图示在图 5 和 6 中，立即明白这些数据用线性模型拟合良好。对于几种极限情况，该模型也产生合理的值。因此，图 5 中所示的模型预测双轴取向至拉伸比为 4.0 的纯 PET 的模量约为 760 kpsi (5.24×10^6 kPa)。这个值与用常规工业方法制得的 PET 薄膜的实测值相差不大。该模型也预测双轴取向至拉伸比为 5.0 的纯 PEN 的模量约为 1070 kpsi (7.38×10^6 kPa)。这个值也与市售 PEN 薄膜的实测值相差不大。图 6 表示更宽范围的相同模型。

图6表明拉伸比为1.0时PET和PEN的模量值分别为约260 kpsi (1.79×10^6 kPa)和350 kpsi (2.41×10^6 kPa)。这些值与所述未拉伸状态的纯聚合物试样的实测值相比较,也是合理的。

5 这些结果表明,该模型的假设是合理的,图6中恒定拉伸比的其它线的外推法也是有意义的。这样可以假定,PET层对拉伸比为5.5的多层膜总模量的贡献稍微超过1000 kpsi (6.9×10^6 kPa)。必须注意单层活动(free-standing)PET薄膜一般不能用已知的工业方法在每个方向上拉伸至5.5这么高的拉伸比,而且用这种方法制得的PET薄膜的模量在每个方向上不能达到超过1000 kpsi (6.9×10^6 kPa)的值。

10 因此,这些实施例中得到的结果以及线性模型成功地预测的观察结果表明多层膜中的PET层可拉伸至比用常规方法可达到的高得多的拉伸比,而且具有远远超过用常规PET薄膜得到的模量。当PET层拉伸至拉伸比为5.5时,PET层对薄膜总模量的“贡献”超过1000 kpsi (6.9×10^6 kPa)是特别惊奇的结果。

15 实施例 58-61

如下实施例表明本发明薄膜的尺寸稳定性。

用实验型薄膜拉伸机在两个方向上同时和相等地进行拉伸,由平挤膜1、2、3和9制备多层膜试样。条件列于表5中。每种平挤膜选取的拉伸比为所选拉伸温度的UBSR或接近于UBSR。将这些薄膜放在实施例36-40中所述的
20 框架上热定形。测量在对角线上切割下的试样的CTE、CHE和80℃/3天收缩率,以平均两个方向上的效果。结果列于表5中。

表 5

实施例 编号	平挤膜 编号	%PEN	拉伸温度 (℃)	双轴 拉伸比	CTE (ppm/℃)	CHE (ppm/%RH)	收缩率 (%)
58	9	PET对照物	100	3.75	17.74	10.05	0.38
59	1	PEN对照物	150	5.0	6.13	9.83	0.15
60	2	80	150	6.0	4.68	9.25	0.20
61	3	71	150	5.5	3.97	9.02	0.21

25 这些结果清楚地反映了众所周知的PEN比PET有更好的尺寸稳定性。另外,这些结果也表明,多层膜具有比纯PEN膜好一点的CTE和CHE,收缩率值约等于根据PET和PEN膜值间的组成内推得到的值。

实施例 62-88

如下实施例表明温度对拉伸性和模量的影响。

对实施例 2 中平挤膜试样进行拉伸试验，以确定温度对拉伸性和所产生模量的影响。所用的步骤与上述实施例 36-44 的步骤相似，所不同的是温度从 150
5 ℃ 开始变化。在 120-180 ℃ 的温度下测量 UBSR。在这些实施例中，仅根据标称拉伸比表示 UBSR，以省去测量真实拉伸比的工作。在这些实施例中，拉伸比条件也进行到记录五次连续试样破损为止(而不是三次)。因此，记录的 UBSR 值会稍高于实施例 36-44 中的值。

所用的实验型拉伸机能达到的最大拉伸比仅稍高于 6.0。现已发现，在
10 155-175 ℃ 的温度时 UBSR 超过 6.0，因为拉伸至这个程度时没有断裂的试样。因此，为更完全地测量温度效应，也测试实施例 5 中拉伸性较差的平挤膜。

通过拉伸试验测量每种薄膜拉伸至 UBSR 时的杨氏模量。结果表示在表 6 和图 7-8 中。可以观察到，所有薄膜在每个表面都有不规则或间断的“结霜”或雾状外观。

表 6

实施例编号	平挤膜 实施例编号	%PEN	拉伸温度 ℃	UBSR	UBSR 处的模量, kpsi(10 ⁶ kPa)
62	2	80	120	4.00	632(4.36)
63	2	80	125	4.50	665(4.59)
64	2	80	130	4.50	799(5.51)
65	2	80	135	4.75	885(6.10)
66	2	80	140	5.00	931(6.42)
67	2	80	145	5.50	968(6.67)
68	2	80	150	6.00	1028(7.09)
69	2	80	155	>6.00	---
70	2	80	160	>6.00	---
71	2	80	165	>6.00	---
72	2	80	170	>6.00	---
73	2	80	175	>6.00	---
74	2	80	180	不可拉伸	---
75	5	49	120	3.75	---
76	5	49	125	4.25	---
77	5	49	130	4.25	726(5.01)
78	5	49	135	4.50	799(5.51)
79	5	49	140	4.50	774(5.34)
80	5	49	145	4.75	807(5.56)
81	5	49	150	4.75	864(5.96)
82	5	49	155	5.00	886(6.11)
83	5	49	160	5.25	861(5.94)
84	5	49	165	5.50	---
85	5	49	170	5.50	664(4.58)
86	5	49	175	5.25	---
87	5	49	180	5.25	---
88	5	49	185	4.75	---

图 7 表明, 80%PEN 多层的 UBSR 在 150-180 °C 间某一点温度达到最大值, 在该范围的高温端迅速下降, 当拉伸温度降低到 125 °C 以下(非常接近于 PEN 的 Tg)时, UBSR 似乎更迅速地降低, 49%PEN 组合物显示相似的 UBSR 与拉伸温度的相关性, 虽然在非常高的温度下 UBSR 比 80%PEN 组合物更缓和地降低。

这种结果的部分原因是在这些高温下开始拉伸前 PET 结晶, 170-180 °C 一般认为是 PET 由无定形玻璃最迅速地结晶的温度范围, 当 PET 占 49%PEN 组合物总量的较多量时, 该试样能更好地支持更高温度时的拉伸应力, 49%PEN 组合物在 165-170 °C 间具有最大 UBSR 也是显而易见的。

如图 8 所示, 80%PEN 组合物在 UBSR 处的模量随拉伸温度升高到拉伸机极限(machine limit)不能进一步测量的点为止, 在热定形前, 薄膜在 150 °C 时的模量超过 1000 kpsi (6.9×10^6 kPa), 模量与拉伸温度的关系曲线表明无趋于水平的迹象, 然而, 49%PEN 组合物的结果表示出在稍低于 UBSR 最大值的温度的拉伸温度下的最大值, 因此, 80%PEN 组合物的最佳拉伸温度范围也可能在 150-160 °C 范围内, 因为 PEN 的玻璃化转变温度仅约为 120-125 °C, 而 PET 的玻璃化转变温度要低得多, 所以确定多层膜的最佳拉伸温度为 150-160 °C 是一个令人惊奇的结果。

实施例 89-103

如下实施例表明 PEN:PET 聚合物对的多层共挤塑供料头概念的应用。

获得 PEN 和 PET 试样, 在干燥氮气下, PEN 约在 177 °C, PET 约在 149 °C 干燥, 所用的 PEN 树脂具有几种不同的分子量(用特性粘度(IV)测量), PET 树脂是 Goodyear Traytuf 8000C, IV 为 0.80, 对于 PEN, 使用 1-3/4 英寸挤塑机, 挤塑温度约为 293 °C, 对于 PET, 使用第二台 1.75 英寸(4.4 厘米)挤塑机, 挤塑温度约为 282 °C。

用供料头方式进行树脂的共挤塑, 因此, 通过温度分别保持在约 293 °C 和 266 °C、直径为 3/4"的颈管从两台挤塑机将 PEN 和 PET 的熔体流输送到供料头中, 使用具有交替两组分、29 层嵌件的组合式供料头, 该供料头给模孔宽度为 12 英寸(30.5 厘米)的常规聚酯薄膜模头供料, 供料头出口通过一个渐变正方形-圆形流道异型接管与模头进口相匹配。

供料头、接管和模头都保持在约 282 °C, 将挤塑物平挤在温度保持在约 18 °C 的骤冷辊上, 使用静电销连接, 总的挤出量保持在约 60 磅/小时(7.5×10^{-3}

千克/秒)或 90 磅/小时(1.1×10^{-2} 千克/秒)。将 PEN:PET 之比从约 80:20 变化到约 50:50。设定供料头, 使在某些实验中最外层是 PET, 而在另一些实验中最外层是 PEN。用骤冷辊的速度将平挤膜的厚度控制在约 12-13 密耳(305-330 微米)。在某些实验中, 堵塞供料头的第 2 和第 28 个模缝, 以产生最外层具有双倍厚度的 25 层料流。

在拉伸前, 评价平挤膜的特性基于流变学的流动-缺陷图形(flow-defect patterns), 并分成“好”、“合格”或“不合格”三等。“好”的平挤膜没有流动-缺陷图形, “合格”的平挤膜具有少量的象征性的流动-缺陷图形, “不合格”的平挤膜有明显的流动-缺陷图形。表 7 包括各个实验的条件和评价结果。

表 7

实施例 编号	层数	PEN IV, dL/g	挤出量,磅/小时 (10^{-3} 千克/秒)	PEN:PET 之比	最外层聚 合物	平挤膜 等级
89	29	0.626	63(7.9)	80	PET	不合格
90	29	0.570	59(7.4)	80	PET	不合格
91	29	0.520	61(7.7)	81	PET	不合格
92	29	0.473	61(7.7)	80	PET	好
93	29	0.473	62(7.8)	70	PET	好
94	29	0.473	62(7.8)	61	PET	好
95	29	0.473	61(7.7)	53	PET	合格
96	25	0.570	60(7.6)	79	PET	不合格
97	25	0.516	59(7.4)	80	PET	合格
98	25	0.516	94(11.8)	79	PET	合格
99	25	0.485	63(7.9)	80	PET	好
100	25	0.485	93(11.7)	80	PET	好
101	25	0.555	61(7.7)	79	PEN	不合格
102	25	0.516	59(7.4)	79	PEN	合格
103	25	0.485	60(7.6)	78	PEN	好

这些结果表明, 对于所用的供料头结构, 必须使用 IV 低于 0.52 的 PEN 树脂, 以便制造含 IV 为 0.80 的 PET 树脂的合格多层平挤膜, 而与哪种聚合物用

在表面层上无关。相同的供料头和模头用于以后在连续薄膜生产线上的实验。因为 PEN 的机械性能在 IV 低于约 0.53 的值时下降，所以比较前后实施例的性能可能使人误解。

5 实施例 104-105

如下的实施例表明 IV 对拉伸性的影响。

由实施例 3(用于实施例 104)和实施例 11(用于实施例 105)的平挤膜制备拉伸试验的试样。选择这些平挤膜是因为它们之间仅有的显著差别是所用树脂的 IV。实施例 3 的平挤膜由 IV 为 0.57 的 PEN 和 IV 为 0.80 的 PET 构成。实施
10 例 11 的平挤膜由 IV 为 0.50 的 PEN 和 IV 为 0.72 的 PET 构成。每种平挤膜用 PET 作为最外层，且由约 70%PEN 组成。

按实施例 50-76 中所述的方法在 150 °C 测定每种平挤膜的 UBSR。在实施例 104 中，UBSR 测定为 5.75。在实施例 105 中，所得的值为 5.25-5.50。因此，IV 较高的树脂似乎有利于提高拉伸性作用。

15

实施例 106-111

如下实施例表明平挤膜的质量对拉伸性的影响。

用实施例 2(用于实施例 106)和实施例 90(用于实施例 107)的平挤膜制备拉伸试验的试样。选择这些平挤膜是因为它们之间仅有的明显区别是实施例 2 的
20 平挤膜是用多层模头制备，而实施例 90 的平挤膜是用流变性较少“宽大”的多层供料头制备。因此，实施例 90 的平挤膜包括流变性相关的表面缺陷，表 7 中用平挤膜等级“不合格”表示。每种平挤膜含有 80%PEN，且将 PET 用作最外层。平挤膜中所用的树脂也有相似的 IV。

按实施例 62-88 中所述的方法在 150 °C 测量每种平挤膜的 UBSR。在实施
25 例 106 中，UBSR 测定为 6.00，拉伸机的物理极限。在实施例 107 中，所得的 UBSR 为 5.25。因此，流变性相关的缺陷似乎对提高薄膜的拉伸性产生不利影响。

用实施例 91(用于实施例 108)和实施例 92(用于实施例 109)的平挤膜制备拉伸试验的试样。选择这些平挤膜是因为它们与实施例 90 的平挤膜(用于实施例
30 107)一起构成一个系列，其仅有的明显区别是所用 PEN 树脂的 IV，因而是平挤膜表面的质量。实施例 90 的平挤膜含有 IV 为 0.570 的 PEN，且由于流变性相关的缺陷将其表面质量定级为“不合格”。实施例 91 的平挤膜含有 IV 为 0.520

的 PEN，其表面质量的等级也为“不合格”。实施例 92 的平挤膜含有 IV 为 0.473 的 PEN，其表面质量的等级为“好”。每种平挤膜都将 PET 作为最外层，且含有约 80%PEN。

按实施例 62-88 中所述的方法在 150 °C 测量每种平挤膜的 UBSR。在实施例 107 中，UBSR 为上述的 5.25。在实施例 108 中，所得的值为 5.75。在实施例 109 中，所得的值为 6.00(拉伸机的极限)。由于实施例 104-105 中所示的树脂 IV 的影响预示 UBSR 会以相反次序下降，所以这些实施例所示的表面质量是提高多层膜拉伸性更加重要的因素。

用实施例 96(用于实施例 110)和实施例 99(用于实施例 111)的平挤膜制备拉伸试验的试样。选择这些平挤膜是因为它们之间仅有的明显区别是所用 PEN 树脂的 IV，因而是平挤膜表面质量。还有，它们与实施例 107-109 系列的区别在于具有 25 个交替层，最外层是双倍厚度，而不是相同厚度的 29 个交替层。

实施例 96 的平挤膜含有 IV 为 0.570 的 PEN，由于流动相关的缺陷其表面质量的等级定为“不合格”。实施例 99 的平挤膜含有 IV 为 0.485 的 PEN，其表面质量的等级为“好”。每种平挤膜都将 PET 放在最外层，且含有约 80%PEN。按实施例 62-88 中所述的方法在 150 °C 测量每种平挤膜的 UBSR。在实施例 110 中，UBSR 为 5.50。在实施例 111 中，所得的值为 6.00(拉伸机的极限)。这就清楚地表明，实施例 107-109 所示的对拉伸性的不良影响继续在这些薄膜上起作用，尽管它们用双倍厚的表面层制成。

进一步比较实施例 107 和 110 的结果。实施例 110 中较高的 UBSR(5.50 对 5.25)表明，在多层膜上提供双倍厚的表面层对拉伸性产生次重要的有益影响。

实施例 112-113

如下实施例表明 PEN IV 对模量的影响。

测量实施例 108 和 109(分别为实施例 112 和 113)中已拉伸至其 150 °C UBSR 的薄膜的模量。在实施例 112 中，在双轴拉伸比为 5.75 时测得的模量为 1000 kpsi (6.90×10^6 kPa)。在实施例 113 中，在双轴拉伸比为 6.00 时测得的模量为 946 kpsi (6.52×10^6 kPa)。IV 较高的 PEN 树脂似乎对提高模量有利，在这种情况下甚至能克服拉伸性方面的缺点。

实施例 114-117

如下实施例表明表面聚合物的选择和 PET 结晶度对多层 PEN/PET 薄膜的

透明度和摩擦性能的影响。这些实施例也表明 PET 层被“约束”的薄膜的性能。

5 实施例 114-117 的试样分别用实施例 1(单层 PEN)、3(71%PEN 及用 PET 作“表面”聚合物)、18(71%PEN 及用 PEN 作“表面”聚合物)和 9(单层 PET)的平挤膜制成。前三个试样在与实施例 25-35 相似的条件拉伸至双轴拉伸比为 5.0，拉伸温度为 150 ℃。第四个试样(纯 PET)在 60 ℃被安装在拉伸机上，在 100 ℃被拉伸至双轴拉伸比为 4.0。实施例 114(PEN)、116(71%PEN 及用 PEN 作“表面”聚合物)和 117(PET)都产生目视透明、不起雾的薄膜，而实施例 115(71%PEN 及用 PET 作“表面”聚合物)产生带有与实施例 62-88 相似的不规则起雾的薄膜。所有多层膜(即使被称作“透明”的)都具有轻微的虹彩色外观，这很可能由于拉伸薄膜的各层厚度接近于可见光的波长。

10 当折叠和相互磨擦时，也观察到实施例 115 的试样是滑移的。相反，PEN 和 PET 薄膜(实施例 114 和 117)相互“粘连”得很严重，摩擦时很难滑动。令人惊奇的是，具有 PEN 外层的多层膜(实施例 116)具有介于这两个极端之间的摩擦性能。

15 虽然不想受任何理论束缚，但认为在多层膜的情况下，拉伸 PEN 所需的 150 ℃高温使 PET 层在开始拉伸前的预热过程中结晶。在 PET 用作薄膜最外层的情况下，认为结晶的 PET 表面层在拉伸步骤中破碎，在拉伸的薄膜上留下有不规则雾度的“岛”。令人惊奇的是，当 PEN 用作最外层时，没有观察到斑点或起模糊。据认为，PET 层在预热过程中仍然结晶，但当夹在 PEN 层之间
20 时，PET 在没有破裂的条件下由结晶状态拉伸。

实施例 118-121

如下实施例表明表面聚合物对拉伸性和模量的影响。

25 用实施例 99(用于实施例 118 和 120)和实施例 103(用于实施例 119 和 121)的平挤膜制备拉伸试验的试样。选择这些平挤膜是根据如下事实，即它们之间仅有的显著区别是两个外表面层中聚合物的特性。实施例 99 的平挤膜具有 25 层，PET 形成两个外表面层，而实施例 103 的平挤膜具有 25 层，PEN 形成两个表面层。每个试样含有约 80%的 PEN。

30 按实施例 62-88 中所述的方法在 150 和 145 ℃测量每个平挤膜的 UBSR。为了消除两种平挤膜间的拉伸性差异，在 145 ℃进行实施例，因为两者都证明在 150 ℃可拉伸至拉伸机极限。对于在 150 ℃牵引至相同标称拉伸比的薄膜，用油墨标记位移测量真实拉伸比。同时也测量模量。两者都记录为纵向和横向

上的平均值。结果列于表 8 中。

表 8

实施例 编号	平挤膜 编号	“外层” 聚合物	拉伸温度 (°C)	极限双轴 拉伸比	真实 拉伸比	模量, kpsi(10 ⁶ kPa)
118	99	PET	145	5.25		
119	103	PEN	145	5.50		
120	99	PET	150	>6.00	5.70	1018(7.02)
121	103	PEN	150	>6.00	5.89	1037(7.15)

5 这些结果表明，仅选用的表面层聚合物不同而其它相同的平挤膜的拉伸性差异较小。PEN 表面层似乎有利于稍微提高的拉伸性、更均匀的拉伸(即真实拉伸比更接近于标称值)和稍高的模量。如在实施例 114-117 中，带有 PEN 外层的薄膜也是透明的，而 PET 为表面的薄膜具有不均匀的霜状起雾斑点。

10 在表面层放置 Tg 较低的 PET 对于连续方法，特别在纵向取向机或拉幅机中，提出了某些实际的问题。在上述的纵向取向机或拉幅机中，薄膜的整个宽度或其边缘与已加热到足以拉伸 Tg 较高的 PEN 的高温金属部件接触。因为这些实施例的结果表明将 PET 放在表面层没有好处，所以所有以后的实施例都使用“PEN 为表面”的结构。

15 实施例 122-124

如下实施例表明在薄膜生产线上以连续方式生产本发明薄膜。

20 制备 IV 为 0.50 的 PEN 树脂，在约 149°C 干燥。购得 IV 为 0.80 的 PET 树脂(Goodyear Traytuf 8000C)，并在约 135°C 干燥。PEN 用 2-1/2" 单螺杆挤塑机在约 293°C 挤塑，PEN 熔体流(melt train)中的挤塑机后续设备保持在约 282°C。PET 用 1-3/4" 单螺杆挤塑机在约 277°C 挤塑，PET 熔体流中的挤塑机后续设备保持在约 266°C。用齿轮泵控制挤塑物流。两种熔体流都用 40 微米级的烛型过滤器过滤，用 3/4 英寸(1.91 厘米)直径的、加热、绝热的颈管将聚合物熔体输送到供料头中。

25 使用与实施例 89-103 相同的供料头嵌件，按上述的方法堵塞，产生最外层是双倍厚度的 25 层结构。向供料头供料，使 PEN 放在最外层。PEN:PET 之比为 80:20(按重量计)，总的挤出量约为 130 磅/小时。使用与实施例 89-103 相同的 12" 宽薄膜模头。也使用静电销。供料头的温度保持在约 282°C，模头的温度

保持在约 288℃。平挤辊的温度保持在约 52℃。调节平挤辊速，以产生厚度为 12-13 密耳(305-330 微米)的平挤膜。

用“纵向取向机(length orienter)”在以不同速度驱动的辊间将平挤膜纵向拉伸。转得较慢的辊保持在约 138℃，随后的空转辊保持在约 143℃。这一步中
5 用驱动辊间的速度差测定的标称拉伸比为 1.30。较快的(冷却)辊保持在约 24℃。

然后用能同时双轴拉伸的拉幅机将薄膜纵向和横向拉伸。拉幅炉的预热和拉伸区都保持在约 163℃。预热区的长度为 9.8 英尺(3.0 米)，假定在这些条件下在预热区的停留时间约为 18 秒。对薄膜作进一步的拉伸，使纵向和横向上的标称拉伸比(按夹具位移测量)分别为 4.40 和 4.89。拉伸区的长度为 8.2 英尺
10 (2.5 米)，假定在这些条件下拉伸区的停留时间约为 6 秒。

薄膜在拉幅机上被约束热定形。拉幅机的两个热定形区保持在约 216 和 199℃。在从拉幅机夹具上松开之前，将薄膜放在保持在约 54℃的冷却区冷却。在平挤膜上画上油墨标记，以便测量薄膜中心的实际拉伸比。纵向和横向上的最终拉伸比分别为 5.81 和 5.50。令人惊奇的是，尽管有 PEN 外层，但这种薄膜
15 仍有点起雾。另外，不是象在几乎所有实验型拉伸机多层膜试样上观察的那样，在整个表面上有轻微和均匀的虹彩色，本实施例的薄膜在纵向上有淡的色带，这可能由于薄膜在横向上有小的厚度和/或取向差异。实施例 122 薄膜的物理性能列于表 9 中。

在实施例 123 中，调节纵向取向机的快速辊，以使拉伸比为 1.34。拉幅机
20 在纵向和横向上的标称拉伸比分别为 4.40 和 5.12。其它所有条件没有改变。成品膜的纵向和横向拉伸比(按油墨标记的位移测量)分别为 5.99 和 5.95。该薄膜有同样起雾和有色带。该薄膜的物理性能列于表 9 中。

在实施例 124 中，改变同时双轴拉幅机的温度。其它条件如上。在拉幅机预热和拉伸温度分别约为 168℃和 149℃时，在纵向和横向上测得的拉伸比
25 分别为 6.14 和 6.11。该薄膜比上述两种薄膜雾度小。该薄膜的物理性能列于表 9 中。

表 9

实施例编号		122	123	124
纵向取向拉伸比		1.30	1.34	1.34
拉幅机预热温度	°C	163	163	168
拉幅机拉伸温度	°C	163	163	149
拉幅机纵向拉伸比		4.40	4.40	4.40
拉幅机横向拉伸比		4.89	5.12	5.12
薄膜厚度	密耳 (微米)	0.363 9.22	0.340 8.64	0.306 7.77
真实拉伸比(纵向)		5.81	5.99	6.14
真实拉伸比(横向)		5.50	5.95	6.11
生料模量(纵向)	kpsi (10 ⁶ kPa)	890 (6.14)	792	760
生料模量(横向)	kpsi (10 ⁶ kPa)	906 (6.25)	925	898
模量(纵向)	kpsi (10 ⁶ kPa)	966 (6.66)	1015	962
模量(横向)	kpsi (10 ⁶ kPa)	1019 (7.03)	995	1078
CTE(纵向)	(ppm/°C)	15.91	10.38	15.28
CTE(横向)	(ppm/°C)	11.53	10.25	10.53
CHE(纵向)	(ppm/%RH)	11.03	9.53	8.78
CHE(横向)	(ppm/%RH)	8.82	8.67	7.43
65°C/72 小时收缩率(纵向)	(%)	0.16	0.16	0.13
65°C/72 小时收缩率(横向)	(%)	0.18	0.17	0.17
150°C/15 分钟收缩率(纵向)	(%)	2.34	2.60	1.65
150°C/15 分钟收缩率(横向)	(%)	2.84	2.92	2.35
外观		起雾	起雾	少些起雾

这些结果表明，用所述的方法能在薄膜生产线上连续生产本发明的薄膜。然而，低于实施例 37 的模量值和高于实施例 60 的 CTE 值用于表明，这三个实施例中所述的条件不是最佳条件，本领域中普通技术人员通过适当调节工艺条件可合理提高这些性能。

实施例 125 和对比例 1-3

如下实施例说明纵向取向机和拉幅机温度对本发明组合物加工性的影响。

在实施例 125 中，纵向取向机用温度保持在约 149 和 154 °C 的加热辊进行操作。在这些条件下，该膜往往会产生松弛，这仅通过将拉伸比提高到 1.6 或更高就可拉紧的。因此，在这些条件下薄膜不能成功地拉伸到前述实施例中较低的纵向拉伸比，但可拉伸到较高的纵向拉伸比。

在对比例 1 中，将纵向取向机的辊温进一步提高到约 160-166 °C。在这些条件下，膜开始粘附在辊上，不能制备拉伸的薄膜。

在对比例 2 中，拉幅机的预热和拉伸区的温度保持在约 177 °C。在这些条件下，膜被拉幅机中的湍流空气吹开，不能进行拉伸。

在对比例 3 中，拉幅机的预热和拉伸区的温度保持在约 149 °C。在这些条件下，当试图拉伸至与上述实施例相似的拉伸比时，该膜会拉出拉幅机的夹具，不能成功地进行拉伸。

实施例 126-134

如下实施例表明工艺参数对薄膜热收缩性的影响。

准备一系列设计实验型实施例，以便寻找减小不可逆热收缩的条件。条件与上述实施例 122 中相同，但有如下例外：PET 树脂在约 132 °C 干燥。当 PEN 含量为 80%(重量)时，总挤出量约为 100 磅/小时(1.26×10^{-2} 千克/秒)。供料头保持在约 282 °C，模头保持在 288 °C 左右。调节纵向取向机上加热辊的温度，以提高加热平挤膜的效率，将较慢辊的温度设定在 118 °C 左右，空转辊的温度设定在 124 °C。纵向取向机中纵向拉伸比设定为 1.35。拉幅机中拉伸区的纵向拉伸比为 4.40，横向拉伸比为 4.62(按夹具分离测量)。

在这些实施例中，改变三种工艺参数：(1)第一热定形区的温度(T_{HS1})；(2)第二热定形区的温度(T_{HS2})；和(3)通过调节拉幅机滑轨改变横向上许可的松弛量。

拉幅机的结构允许滑轨的分离在拉伸区出口与拉幅机出口间变窄。调节滑轨，使薄膜的拉伸比在横跨热定形区时连续降低。“松弛”参数表示为横向拉伸比(用夹具位移测量)，以拉幅机的入口和出口位置为基准(SR_{REL})。因此，低的松弛值用接近于 4.62(较高的值)的 SR_{REL} 值表示。

进行带中点的 2^3 因子设计。三个工艺参数的低值和高值如下： T_{HS1} ：193 和 216 °C； T_{HS2} ：193 和 216 °C； SR_{REL} ：4.49 和 4.23。三个工艺参数的中

点值分别为 204°C、204°C 和 4.36。

所有薄膜的厚度约为 0.35 密耳(8.9 微米)。“生料”模量用拉伸试验测量。不可逆热收缩率用上述的 150°C/15 分钟试验测量。每个测量都在纵向和横向上进行。同时也测量雾度。记录的每个值是两个试验的平均值。结果列于表 10 中。

5

表 10

实施例 编号	T _{HS1} °C	T _{HS2} °C	SR _{REL}	生料模量,纵向, kpsi(10 ⁶ kPa)	生料模量,横向, kpsi(10 ⁶ kPa)	150°C/15 分钟收 缩率,纵向%	150°C/15 分钟 收缩率,横向%	雾度 %
126	204	204	4.36	721(4.97)	728(5.02)	1.95	0.50	10.30
127	216	216	4.49	668(4.61)	771(5.32)	1.70	1.00	12.70
128	216	193	4.49	710(4.90)	770(5.31)	1.55	1.45	8.55
129	193	193	4.49	746(5.14)	820(5.65)	2.75	2.00	7.70
130	193	216	4.49	775(5.34)	799(5.51)	1.00	0.95	6.70
131	193	216	4.23	777(5.36)	740(5.10)	0.85	0.25	9.05
132	216	216	4.23	753(5.19)	721(4.97)	1.05	0.10	8.75
133	216	193	4.23	739(5.10)	740(5.10)	1.50	-0.50 ¹	8.90
134	193	193	4.23	739(5.10)	767(5.29)	2.65	0.35	14.80

¹ 实施例 133 中横向的不可逆热收缩率为负值表明该试样在热处理时实际上发生不可逆膨胀。

10 该设计的标准统计分析表明,因工艺条件的改变而发生统计上显著变化的测量的薄膜性能是横向收缩率、纵向收缩率和横向模量,重要性依次降低。雾度和纵向模量的变化在统计上是无意义的。

15 热定形区 #1 温度(“A”)、热定形区 #2 温度(“B”)和松弛(“C”)对横向收缩率的影响在统计上都显著,这由于“AB”和“BC”的相互作用。“AC”相互作用则不太显著。

由于“AB”相互作用,“A”和“B”对纵向收缩率的影响统计上都是显著的。“C”的影响在统计上是不显著的。

“A”和“C”对横向模量的影响统计上是很显著的,而“B”的影响则不太显著。相互作用都不显著。

20 因此,最高的松弛值看来导致横向收缩率总的改善,而且通过调节热定形温度可获得所需的更精确的收缩率值。在横向上也可获得零收缩。较高的热定

形区 # 2 温度值导致纵向收缩率总的改善, 而热定形区 # 1 温度提供了附加控制手段。不足为奇的是, 横向模量主要受益于低程度的松弛值, 而热定形区 # 1 的低温也是有益的。

5 因此, 现已发现, 在上述研究的范围内热定形区 # 1 中的低温、热定形区 # 2 中的高温和高松弛的结合造成在两个方向上对收缩的最佳总体控制, 同时损失一些横向模量, 但统计上没有对其它任何测量的性能产生明显不利的影响。

实施例 135-137

10 如下实施例描述最外层为 PEN 的连续法薄膜的表面粗糙度。

试验时发现, 实施例 122-124 中每一种薄膜本身折叠时很容易滑动, 尽管在最外层中含有 PEN 而不是 PET。这是一个很难意料的结果, 因为在实施例 116 中实验室制备的薄膜上没有观察到这种现象, 而且因为有关的薄膜不含聚酯薄膜制造领域中常用于提供摩擦“滑动”性能的颗粒“滑爽剂”。因此, 用干涉法和 Rodenstock 技术测量表面粗糙度。同时也测量静摩擦系数和动摩擦系数。实施例 135-137 中的测量结果列于表 11 中。

实施例 138-141

20 如下实施例表明在薄膜生产线上制得的薄膜与在实验室中制得的薄膜在表面粗糙度和摩擦性能方面的差异。

为与实施例 135-137 相比较, 用实施例 1(PEN)、实施例 103(78%PEN, PEN 为最外层)和实施例 99(80%PEN, PET 为最外层)的平挤膜制备实验室拉伸用的试样。将这些试样在实施例 25-35 中所述的条件下分别拉伸至双轴拉伸比为 5.5、6.0 和 6.0, 产生实施例 138-140。

25 用更接近于实施例 122-124 中薄膜生产线条件的模拟技术拉伸实施例 103 的另一个平挤膜试样。在 150 °C 常规预热 45 秒钟后, 以 100%/秒的速度和在 150 °C 的温度下将试样仅在纵向拉伸至拉伸比为 1.364。然后立即在两个方向上同时将试样进一步拉伸至横向拉伸比为 6.00, 纵向上总的拉伸比(按初始未拉伸长度为基准)为 6.00。这一步中需要附加纵向拉伸 6.00/1.364 或 4.40。横向拉伸速度为 100%/秒, 并调节纵向拉伸速度, 使两个方向的拉伸同时结束。

30 在纵向单向拉伸结束和开始同时拉伸步骤间没有停顿。该薄膜是实施例 141。

按实施例 135-137 所述的方法进行相同的分析。分析结果列于表 11 中。在

干涉法和 Rodenstock 数据栏中，两个数字表示每种薄膜试样的两个表面。

表 11

实施例 编号	拉伸 方法	%PEN	外层 聚合物	干涉法	干涉法	Roden-	Roden-	静摩擦 系数	动摩擦 系数
				Ra(nm)	Rq(nm)	stock	stock		
						Ra(nm)	Rq(nm)		
135	薄膜生 产线	80	PEN	12.83	21.87	47	79	0.66	0.38
				13.88	20.26	40	71		
136	薄膜生 产线	80	PEN	9.06	10.47	39	63	0.80	0.48
				11.51	17.93	34	57		
137	薄膜生 产线	80	PEN	19.50	27.11	53	95	0.61	0.44
				21.26	31.44	65	112		
138	实验型 拉伸机	PEN 对 照物	PEN	3.29	3.92	8	10	3.20	超出测 量范围
				6.31	7.72	9	14		
139	实验型 拉伸机	78	PEN	3.49	4.74	18	30	1.92	0.88
				5.53	6.75	16	21		
140	实验型 拉伸机	80	PET	超出测 量范围	超出测 量范围	134	234	0.35	0.29
						194	359		
141	实验型 拉伸机 /生产 线模拟	78	PEN	3.79	4.84	14	18	1.11	0.70
				4.98	8.91	15	21		

5 表 11 所列的结果清楚地表明，与实验室制备的薄膜相比，在生产线上制造的薄膜在表面粗糙度和摩擦性能方面存在意料不到的差异。

正如对不含滑爽剂的聚酯薄膜意料的那样，PEN 对照物(实施例 138)相当光滑，且显示异常高的摩擦系数。在实验室制造的 PEN 为表面的多层膜(实施例 139)几乎一样光滑。在 Rodenstock 数据中可最清楚地看出实验室制造的薄膜与 PEN 对照物间的差别，它们没有象低的表面粗糙度值时干涉法数据那样对试样表面的大范围弯曲敏感。摩擦系数虽然仍是高的，但也降低了一点。相反，正如从霜状或起雾外观所能预料的那样，实验室中制造的 PET 为表面的多层膜(实施例 140)显示异常高的表面粗糙度，以及相应低的摩擦系数。

令人惊奇的是，在薄膜生产线上制造的 PEN 为表面的薄膜(实施例 135-137)

清楚地显示介于相似组成的实验室薄膜和 PET 为表面的实验室薄膜之间的表面粗糙度和摩擦性质。实施例 141 的拉伸条件更接近地模拟了薄膜生产线条件，但其表面和摩擦性质比薄膜生产线实施例更接近于其它实验室制造的薄膜(实施例 139)。

5 图 9-14 分别表示了实施例 135-139 和 141 的干涉法数据的三维图，从中可更清楚地观察到这些差别。这些图定性地表示实施例 138 的 PEN 对照薄膜(图 12)显然是最光滑，实施例 139 和 141 的 PEN 为表面的实验室薄膜(图 13 和 14)次之，图 13 和 14 很相象。实施例 135-137 的薄膜生产线薄膜(图 9-11)是非常粗糙的，而且也定性地相象。最后，实施例 140 中 PET 为表面的薄膜太粗糙，
10 以致于不能用干涉法测量。

实施例 142

如下实施例表明平挤对表面粗糙度的影响。

15 在在线拉伸步骤之前，收集一些在实施例 122 所述条件下由薄膜生产线制造的平挤膜，然后保留。为了确定成品膜中观察到的异常表面粗糙度是否已存在于平挤膜中，用干涉法分析试样。在一个表面上的 Ra 和 Rq 值为 4.49 纳米和 5.50 纳米，在另一表面的 Ra 和 Rq 值为 4.89 纳米和 6.53 纳米。由此推论，表面粗糙度高不是由薄膜平挤法引起的。

20 实施例 143-146

如下实施例表明纵向取向对表面粗糙度的影响。

25 为了确定表面粗糙度不是由纵向取向法直接引起的，对一个在平挤轮后卷绕但根本没有拉伸的薄膜试样测量 Rodenstock 表面粗糙度，并在纵向取向机后收集三个没有被拉幅机拉伸的薄膜试样。另外，使用实施例 126-134 中的生产线条件。结果列于表 12 中。

表 12

实施例编号	T _{LO} (°C)	SR _{LO}	Rodenstock Ra (nm)
143	无	无	19
144	116	1.34	18
145	121	1.34	15
146	138	1.34	15

因为纵向取向薄膜(实施例 144-146)都比平挤膜(实施例 143)光滑, 所以证实薄膜的粗糙化发生在拉幅机中, 而且与纵向取向膜的粗糙度没有关系。

实施例 147-148

5 如下实施例表明热定形对表面粗糙度的影响。

在上述的实施例中, 没有对用于检验表面粗糙度的实验室薄膜进行热定形。为了探索实施例 135-137 中薄膜生产线薄膜的意外的表面粗糙度是由热定形步骤引起的可能性, 用实施例 122 中薄膜生产线上剩余的平挤膜再制备两个实验室拉伸试样。在类似于实施例 25-35 的条件下进行同时双轴拉伸实验, 拉伸至双轴拉伸比为 5.75。试验一个如此制备的薄膜试样(实施例 147)。其它的薄膜(实施例 148)放在框架上用实施例 39-40 的热定形条件进行热定形, 然后测试表面粗糙度和摩擦系数。结果列于表 13 中。

表 13

实施例 编号	热定 形?	干涉法 Ra(nm)	干涉法 Rq(nm)	Rodenstock Ra(nm)	Rodenstock Rq(nm)	静摩擦 系数	动摩擦 系数
147	否	3.18	4.04	16	22	4.04	超出测量 范围
		4.28	5.23	18	26		
148	是	2.65	3.55	11	15	3.15	超出测量 范围
		2.80	3.95	12	30		

15

如这些数据表明, 热定形没有对薄膜产生粗糙作用, 而且甚至使表面粗糙度降低了一些。

根据实施例 135-148, 在不合常用于双轴取向聚酯薄膜中的颗粒滑爽剂的薄膜生产线薄膜上观察到的意外的表面粗糙度不是由薄膜平挤法、同时双轴拉伸法(即使在纵向预拉伸时)或热定形法造成的。

20

实施例 149-191

如下实施例说明拉幅机预热对雾度和粗糙度的影响。

在实施例 126-134 的条件下进行其它实验, 以确定哪一个工艺变量(如果有的话)对薄膜表面粗糙度(通过雾度测量表征)产生显著影响。所研究的工艺变量是纵向取向机中加热辊的温度(T_{LO})、纵向取向机的拉伸比(SR_{LO})、拉幅机预热

25

区的温度(T_{PH})、拉幅机拉伸区的温度(T_{STR})、拉幅机中第一热定形区的温度(T_{HS1})、拉幅机中第二热定形区的温度(T_{HS2})、通过夹具分离测得的拉幅机拉伸区中的横向拉伸比(SR_{TD})和通过拉幅机出口处夹具分离测量的松弛后横向拉伸比(SR_{REL})。

5 在纵向取向机中，空转辊一直保持在比慢驱动辊高 6 °C 的温度下。因此，仅将驱动辊的温度列于表 14 中。在一些实施例中，完全绕过纵向取向机，以探讨测定仅用同时双轴拉幅机对拉伸薄膜的影响。

10 表 14 包括实验条件、雾度的测量值和一些表面粗糙度的测量值。表面粗糙度测量值用 Rodenstock 法测得，表示两个表面的平均值。该表按预热区温度增加的顺序排列，并且为了清楚起见，再列出实施例 126-134 中一些数据。

表 14

编号	T_{LO} (°C)	SR_{LO}	T_{PH} (°C)	T_{STR} (°C)	T_{HS1} (°C)	T_{HS2} (°C)	SR_{TD}	SR_{REL}	雾度 (%)	Rod'c Ra(nm)
149	无	无	153	153	193	216	4.38	4.02	1.1	
150	102	1.31	154	156	182	216	4.40	4.03	1.1	
151	无	无	157	156	193	216	4.38	4.02	1.8	
152	无	无	157	156	193	216	4.62	4.24	1.8	
153	102	1.31	159	156	177	216	4.40	4.03	2.6	
154	118	1.41	160	160	216	199	4.98	4.98	4.6	
155	102	1.31	161	156	177	216	4.40	4.03	3.7	
156	无	无	161	156	193	216	4.62	4.24	4.2	27
157	118	1.35	161	160	204	193	4.48	4.48	5.3	
158	118	1.34	161	160	215	198	4.98	4.98	5.8	
159	118	1.44	161	160	215	198	4.48	4.48	6.3	
160	124	1.41	161	160	215	198	4.98	4.98	8.4	
161	118	1.34	161	160	215	198	4.48	4.48	13.5	
162	118	1.34	161	160	215	198	4.73	4.73	15.1	
163	118	1.35	161	160	204	193	4.48	4.23	15.3	
164	118	1.33	162	149	232	199	5.31	5.10	8.6	
165	118	1.33	162	149	232	199	5.08	4.91	11.0	
166	118	1.33	162	149	232	199	5.08	4.88	15.7	

167	118	1.35	163	163	193	216	4.62	4.49	6.7	71
168	118	1.35	163	163	193	193	4.62	4.49	7.7	
169	118	1.35	163	163	216	193	4.62	4.49	8.3	84
170	118	1.35	163	163	216	216	4.62	4.24	8.8	126
171	118	1.35	163	163	216	193	4.62	4.24	8.9	83
172	118	1.35	163	163	193	216	4.62	4.24	9.1	102
173	118	1.33	163	149	215	198	5.08	4.95	9.9	
174	118	1.35	163	163	204	193	4.62	4.36	10.2	113
175	118	1.35	163	163	204	204	4.62	4.36	10.3	114
176	118	1.31	163	163	216	199	4.98	4.98	11.8	
177	118	1.33	163	149	215	198	4.54	4.42	12.3	
178	118	1.35	163	163	216	216	4.62	4.49	12.7	208
179	118	1.35	163	163	204	204	4.62	4.24	14.8	118
180	118	1.41	163	163	216	199	4.98	4.98	17.0	
181	118	1.28	163	163	216	199	4.54	4.41	26.6	
182	118	1.35	163	156	177	216	4.40	4.03	5.7	
183	116	1.35	163	156	177	216	4.40	4.03	6.9	
184	110	1.31	163	156	177	216	4.40	4.03	8.1	
185	113	1.35	163	156	177	216	4.40	4.03	8.6	
186	107	1.31	163	156	177	216	4.40	4.03	8.7	
187	102	1.31	163	156	177	216	4.40	4.03	9.8	
188	无	无	163	156	193	216	4.62	4.24	12.4	
189	无	无	166	157	193	216	4.62	4.24	4.2	
190	无	无	166	160	193	216	4.62	4.24	12.3	
191	124	1.34	168	148	213	199	5.02	4.99	28.7	

这些数据的标准统计分析表明对雾度最重要的工艺变量是拉幅机预热区中的温度。这点在下表 15 中显得更清楚，表 15 表示对应于每个 T_{PH} 值的雾度平均值，而不考虑其它工艺参数的值。

表 15

$T_{PH}(^{\circ}C)$	雾度(%)
153	1.1
154	1.1
157	1.8
159	2.6
160	4.6
161	8.6
162	11.7
163	10.7
166	8.3
168	28.7

从实施例 182-188 的数据可观察到对雾度其次重要的影响。从这些实施例可知，在拉幅机预热区和拉伸区温度分别为 163 和 156 $^{\circ}C$ 的情况下，升高纵向取向机中加热辊的温度的作用是减少雾度。

虽然不想受任何具体理论的束缚，但含 PEN 为每个表面层的 PEN:PET 多层膜的表面粗糙度和雾度似乎由预热过程(拉伸之前)中 PET 层的结晶化和随后在拉伸过程中 PET 晶体的破裂和重排造成的。如果在同时双轴拉幅机之前的纵向取向机中不进行任何拉伸，升高预热温度时，PET 层则结晶到更大的程度。由此在 PET 层中形成的最接近于表面的结晶体在双轴拉伸步骤中相互分离，且用于通过最外层 PEN 层产生表面粗糙度，正如将玻璃弹子放在地毯下产生的可见凸起。如果在纵向取向机中先将薄膜拉伸一点，增加纵向取向机的温度的作用可能是抑制在拉幅机预热区中形成大的 PET 结晶体，或有利于确实形成的结晶在以后双轴拉伸时形变。

15

实施例 192-201

如下实施例说明预热时间对表面粗糙度、雾度、薄膜颜色和模量的影响。

在实验室拉伸装置中最难模拟的薄膜生产线的一个方面是薄膜横跨薄膜生产线时的时间-温度变化关系。由于平挤膜在分别保持在不同温度的室与室间的移动(薄膜生产线)和单个室中周围空气温度变化(实验型薄膜拉伸机)之间的差异，这种困难是固有的。这种时间-温度变化关系，特别是同时双轴拉伸步

20

骤前的预热时间，是薄膜生产线条件和实验室模拟间重要的差别。

因此，为探索拉伸前变化预热时间的影响，进行了一系列实验。用薄膜生产线实验(实施例 122)中保留的平挤膜试样制备实验室拉伸用的试样。150℃时，将所有的试样在两个方向上同时以 100%/秒的速度拉伸至双轴拉伸比为 5.5。150℃时未拉伸试样的允许预热时间量以 5 秒的增量从 0 秒变化到 45 秒(45 秒是所有上述实验室拉伸实施例中所用的值)。另外，对于每个试验的预热时间，将第二个平挤膜试样安装在实验室拉伸机上，预热、立即取出，而不进行同时双轴拉伸。

并非地目测预热但没有拉伸的试样的雾度。在 150℃时，预计 PET 层会结晶成球晶形态，造成起雾和发白。对于结晶较慢的 PEN 层，预料该过程要慢得多。因此，在预热但未拉伸的平挤膜试样中雾度的增加可被归结于 PET 层的结晶化。在显微镜下“竖着”检验几个试样，确认起雾或发白仅发生在 PET 层中。也并非地目测拉伸薄膜的雾度。本领域中有经验的技术人员认识到，成品膜中的雾度与表面粗糙度密切相关，特别是在实施例 135-137 所显示的高表面粗糙度值的情况下。表 14 的数据用于进一步证实这种关系。因此，对拉伸薄膜中雾度的定性评定当作表面粗糙度的一个指标。也目测薄膜的颜色/虹彩色。注意到沿试样的原纵向有色带或均匀的虹彩色。

测量纵向和横向上的模量。因为薄膜已相同地同时双轴拉伸，在两个方向上平均这些模量结果。结果列于表 16 中。

表 16

实施例 编号	预热时 间, 秒	未拉伸 雾度	拉伸薄膜 雾度	拉伸薄 膜颜色	模量,kpsi (10 ⁶ kPa)
192	0	无	---	---	---
193	5	无	无	带状	976(6.73)
194	10	无	无	带状	977(6.74)
195	15	轻微	有些	带状	982(6.77)
196	20	增加	最大	较少的带状	1064(7.34)
197	25	增加	有些	较少的带状	1060(7.31)
198	30	增加	有些	较少的带状	1051(7.24)
199	35	增加	无	虹彩色	1042(7.18)
200	40	增加	无	虹彩色	1051(7.25)
201	45	未变	无	虹彩色	1020(7.03)

通过检查这些结果可知，PET 层结晶随预热时间而增大，可能在 40-45 秒间趋于稳定。然而，拉伸薄膜雾度以及表面粗糙度在约 20 秒预热时间通过最大值，最后在试样预热到约 35 秒或更长时间时消失。雾度的消失伴随着色带的消失转化为均匀的整体虹彩色。回想一下，实施例 122 的薄膜生产线拉幅机条件规定预热时间约为 18 秒，拉伸区仅为 6 秒多一点，这很可能是实施例 122-124 中所观察到的色带和雾度的原因，也即实施例 135-137 中观察到的表面粗糙度的原因。

分析表 16 中的数据也可得出如下结论，即视预热时间的不同，至少有两个可以理解的拉伸薄膜模量“等级”。实施例 193-195(预热时间为 5-15 秒)中制得的薄膜的模量约为 980 kpsi (6.76×10^6 kPa)，实施例 196-200(预热时间为 20-40 秒)中制得的薄膜的模量约为 1050 kpsi (7.24×10^6 kPa)。这样可假定，在还要长的预热时间时模量可能开始降低。

虽然不想受任何具体的理论束缚，但对这些观察结果作如下解释似乎是有道理的：多层平挤膜中的 PET 层在同时双轴拉幅机或实验室拉伸机的预热步骤中开始结晶。如果在该过程有足够的时间产生大量尺寸超过光波长的球晶结构之前拉伸薄膜，则在拉伸步骤中也不会形成这些结构，所制得的薄膜仍是透明的。因为预热但未拉伸的平挤膜由主要为无定形的 PEN 和 PET 层组成，而且因为拉伸温度比 PET 的 T_g 高得多，PET 层变形时没有发生明显的应变硬化(即有粘性流动)，而且对拉伸薄膜的总模量影响较小。

然而，如果在开始拉伸前让 PET 层球晶结晶至适当的程度，PET 中存在足够的被晶体固定的缠结网络，以便有效地传递拉伸力并在 PET 层中造成应变硬化。这就使得 PET 层对拉伸薄膜的总模量产生较大的影响，但不破坏已经形成的球晶结构。因此，预热平挤膜中的雾度仍保留在拉伸薄膜中，最后，如果让 PET 层进一步结晶，被结晶固定的缠结网络牢固得足以传递拉伸力和引起应变硬化，并破坏 PET 层中已经存在的球晶结构。该网络传递拉伸力的效果是通过色带消失转化成均匀虹彩色来表现的，这表明局部厚度和/或取向梯度已消失。拉伸步骤中雾度的消失表明球晶已破碎。为了使雾度消失，必须将大到足以衍射光的结构破坏或转化成尺寸小得多的结构。这可在某些半结晶聚合物(如聚乙烯和聚丙烯)的单轴和/或双轴取向中观察到。两者都可在半结晶状态时拉伸，而且由于球晶和大的层状束重组为小的层状束或纤维状或棒状结构而使其在一定程度上透明。

然而已知一旦结晶成球晶结构，PET 是不能高度拉伸的，因此以前在取向

拉伸过程中不曾观察到透明化。该意料不到的结果与实施例 45-57 中关于观察到的模量值与 PET 层中前所未有的模量值的一致性讨论相结合说明，PEN:PET 多层组合物中 PET 层的取向是按独特的 PET 取向形变新机理进行的。

5 对于多层结构在促进这种形变机理方面效用的其它认识可通过进一步检验 PEN 为表面的和 PET 为表面的多层膜之间差异获得。在实施例 114-117 和 138-140 中观察到，PET 为表面的薄膜比相似组成的 PEN 为表面的薄膜更粗糙、更滑或雾度更大。这可解释为与多层结构的 PET 内层相比 PET 表面层的独特性表现。如果在一个表面上没有 PEN 覆盖层，PET 最外层的性能更象常规活动(free-standing)的 PET 薄膜。预热步骤中结晶后，拉伸使其破碎，形成不
10 规则、霜状发雾外观、高的(常常超出刻度范围)表面粗糙度和非常低的摩擦系数。

另一方面，多层结构内部的 PET 层在没有破碎的条件下拉伸至比活动单层 PET 薄膜双轴取向时通常观察到的高得多的拉伸比。视预热条件的不同，球晶
15 可能破碎，也可能不破碎或者变形成更小的结构单元。如果没有破碎，它们在 PEN 表面层下形成“小块”，这与玻璃弹子放在地毯下造成高低不平地板覆盖物一样产生表面粗糙度。

本领域中普通技术人员由上述讨论可清楚，表面粗糙度的程度可通过开始拉伸前平挤膜的时间-温度变化关系以及多层膜的结构细节等控制。所述的结构
20 细节包括但不限于结构中两种聚合物的比例、PEN 表面层的厚度以及最接近于表面的 PET 层的厚度。因此，本发明的结构也意想不到地构成了聚酯薄膜的独特和新颖的“滑移”体系。这种体系不依靠加入任何数量的颗粒物质。

实施例 202-203

25 如下实施例证实在通过长预热时间获得的很好结晶的 PET 层中网络与结晶接点有效缠结的假定。

在实验室拉伸机的夹具约一半处安装力传感器，从而可测得拉伸力数据。同时将拉伸机调节至可测得 6.25(而不是 6.00)的标称拉伸比。用实施例 122 中保留的平挤膜制备拉伸试样。在 150 °C 预热后，在相同的温度下按同时双轴模
30 式以 100%/秒的速度在每个方向上再拉伸至双轴拉伸比为 6.25。

实施例 202 在预热 45 秒后进行拉伸，而实施例 203 仅在预热 10 秒后拉伸。在这些条件下，两个平挤膜试样应在整个厚度上全部预热，但实施例 202 的试

样应有结晶很好的 PET 层，而实施例 203 的试样应几乎没有结晶。因为拉伸实验在纵向和横向上相同和同时地进行，所以将每个实施例的所有力传感器的输出值平均。

5 拉伸实验的结果表示在图 15 中。从中容易看出，在应力-应变曲线上存在两个主要的区别。第一，实施例 202 在拉伸开始时立即显示力的急剧突然上升，而实施例 203 中则没有。第二，一旦应变-硬化在拉伸比约为 3.0 处开始时，实施例 202 的斜率比实施例 203 更快地上升。

10 这些结果与如下解释相一致，即实施例 202 试样的 PET 层中晶体结构必定在开始时破碎，需要相当大的力。实施例 203 试样中未结晶的 PET 层不需要这么大的力去形变。另外，实施例 202 的应变-硬化区域中更急剧的上升也与取向形变更有效地导致 PET 和 PEN 层应变-硬化的解释相一致。

15 这种解释得出如下结论，实施例 203 的试样中未结晶 PET 层对总拉伸应力的贡献可忽略不计。通过试验改变实施例 203 的应力曲线的比例可证实这个结论。当试样为 80%PEN 和 20%PET 时，如果 PET 的贡献可忽略不计，则可预料整个试样的性能相似于具有 80%平挤膜厚度的单层 PEN 试样，因为应力是力除以横截面，所以它相当于将应力的比例扩大 125%，这表示在图 16 中，在图 16 中，为理解与平台区域内实施例 202 的曲线相符，已将实施例 203 的应力曲线扩大比例和向上移动。

20 这些结果证实，如果没有结晶，PET 层在拉伸过程中主要按非应变硬化方式(粘性流动)形变。然而当通过充分预热结晶时，PET 层先通过现有晶体结构的破坏或重排，然后按类似于 PEN 层中存在的应变-硬化进行形变。

实施例 204-228

如下实施例说明纵向取向过程中预热条件对雾度和均匀度的影响。

25 由于为了获得足够的纵向拉伸比，用于这些研究的薄膜生产线的设计在同时双轴拉幅机之前需要一个纵向取向步骤，所以值得探索预热条件对纵向取向步骤的影响。关于随后双轴取向 PEN 薄膜的专利文献表明，纵向拉伸步骤的优选温度不象 150 °C (实验室结果所表明的多层膜同时双轴拉伸的最佳温度)那样高。因此，需研究预热温度和预热时间。

30 在实施例 204-228 中，将实施例 122 中保留的平挤膜试样安装在实验室拉伸机上，使其仅在纵向上被夹紧，其它两侧未被夹住，这样它们可象在纵向取向机中那样自由收缩。每个试样的预热和纵向拉伸温度是相同的。温度在

120-170 °C 范围内变化, 所用的预热时间为 7 秒(试样表面达到预热/拉伸温度所需的最佳时间估计)、15 秒(试样在整个厚度上达到预热/拉伸温度所需的时间估计)和 45 秒(在大多数现有实验室拉伸机实验中所用的标准预热时间), 试验的条件列于表 17 中, 该表表明每组研究变量的实施例编号。

5

表 17

预热/拉伸温度 (°C)	120	125	130	135	140	145	150	155	160	170
预热时间(秒)	实施例编号									
7	204	205	206	207	208	209	210	211	212	---
15	213	214	215	216	217	218	219	---	---	---
45	220	221	222	223	224	225	226	---	227	228

10 纵向拉伸以 100%/秒的速度进行到拉伸比为 1.50。在每个试样上画上油墨记号, 以便能判断每个试样变形的均匀性, 在所有试样拉伸后, 目测评价它们的拉伸均匀度和发白(雾度)。对于相同预热时间产生的每一组实施例, 可观察到在拉伸均匀性最佳时有一些中值或预热/拉伸温度, 拉伸均匀性随温度的升高或降低连续下降, 就雾度而言, 在每组实施例中观察到有一个最先出现起雾的预热/拉伸温度, 升高温度使雾度连续增加, 直到试样变得相当白为止, 结果列于表 18 中。

表 18

预热/拉伸温度 (°C)	120	125	130	135	140	145	150	155	160	170
预热时间(秒)										
7					最佳拉伸均匀性	最佳拉伸均匀性				开始起雾
15					最佳拉伸均匀性	开始起雾				
45			开始起雾	最佳拉伸均匀性	最佳拉伸均匀性					

人们从这些结果中可清楚地看到, 最佳拉伸均匀性时的温度(纵向取向机中

的一个重要考虑因素)与预热时间呈相反关系。因此,当预热时间增加时,最佳拉伸均匀性时的温度从 140-145℃慢慢降低到 140℃再至 135-140℃。然而,开始起雾与预热时间密切相关,最终出现在比最佳均匀拉伸温度更低的温度。然而可以清楚,在预热时间足够短的条件下,可以在还没有开始起雾时进行均匀的纵向取向拉伸。事实上,在实施例 122-134、143-146 或 149-191 的实验中,在纵向拉伸和拉幅间的薄膜中没有观察到起雾。

实施例 229

如下实施例说明纵向取向膜中 PET 的可结晶性。

10 在纵向拉伸至拉伸比为 1.5 之前,在 140℃对实施例 208 的薄膜预热 7 秒钟,然后在纵向夹紧时于 150℃再加热 45 秒钟。纵向拉伸的透明薄膜的 PET 层象实施例 201 的平挤膜试样一样发白。这证实甚至在拉幅步骤在纵向取向步骤前进行时,也可能存在有助于制造透明、光滑、高模量薄膜的拉幅机预热膜的生产条件。

15

实施例 230-235

如下的实施例表明用不同的层数制得的平挤膜性质。

用 1-3/4 英寸(4.45 厘米)挤塑机按类似于实施例 1-24 和 89-103 的技术制备 PEN 和 PET 的其它平挤膜卷。PEN 树脂的 IV 约为 0.50, PET 树脂的 IV 约为 20 0.80。用 3/4 英寸(1.91 厘米)的短颈管将挤塑物输送到多层供料头。使用 12 英寸(30.48 厘米)宽的 Cloeren 薄膜模头。在各实施例中将不同的组合嵌件用在供料头中,每个嵌件设计为提供奇数交替层:3、7、13、29 和 61 的多层膜。不象上述几个实施例中所做的,没有对供料头嵌件进行改进,来提供双倍厚的外层。所有的平挤膜将 PEN 用作最外层。

25 PEN 树脂在约 177℃干燥,然后在约 293℃挤塑。PET 树脂在约 138℃干燥,然后在约 282℃挤塑。颈管温度分别保持在约 293℃和 277℃。供料头和模头温度都保持在约 282℃。平挤辊保持在约室温。总的挤出量约为 80 磅/小时。每种组合物含约 80%PEN,平挤成约 15 密耳(381 微米)厚。精确的数据列于表 19 中。

30 在用每种供料头嵌件制成的平挤膜中,将具有最佳外观的平挤膜卷起和保留,以备以后实验使用。在这些实验中用 13 和 61 层嵌件制得的最佳平挤膜具

有与流变有关的表面缺陷。为了进行有效的比较，虽然用 29 层嵌件制备的某些平挤膜也有一些缺陷，但仍将其卷起和保留。用 29 层供料头也制得没有缺陷的平挤膜卷。详细情况列于表 19 中。

5

表 19

实施例编号	层数	%PEN	平挤厚度 (密耳 (微米))	质量
230	3	80	15.8 (401)	好
231	7	81	15.3 (389)	好
232	13	81	15.1 (384)	稍有缺陷
233	29	81	18.0 (457)	好
234	29	82	16.3 (414)	有缺陷
235	61	80	15.2 (386)	有缺陷

实施例 236-243

如下实施例说明层数对拉伸性的影响。

用实施例 230-235 中的平挤膜制备实验室拉伸用的试样。另外，用两种不同的单层 PEN 平挤膜制备试样，用作“对照物”。一种是实施例 1 的平挤膜。该平挤膜具有与实施例 230-235 中平挤膜相似的厚度，但使用较高 IV 的 PEN。第二种对照平挤膜是实施例 126-134 实验开始时保留的、在 PEN 条件下挤塑的单层 PEN。该膜较薄(9.7 密耳(246 微米))，但与实施例 230-235 的 PEN IV 相符。

用附加力传感器设备的实验型薄膜拉伸机测量 UBSR。预热 45 秒钟后，拉伸按常规在 150℃ 以 100%/秒的速度沿纵向和横向同时进行。所有的试样都拉伸至标称双轴拉伸比为 6.25。如果试样在拉伸到 6.25 拉伸比前断裂，实验的应力-应变曲线在试样断裂的瞬间显示突然的下降。该仪器的分辨率约为 0.12 拉伸比单位，精确度约为 0.02 单位。

对于每种材料，拉伸五个试样。五个试验中重复的拉伸比最高值被认为是 UBSR。如果在五个试验中没有值被重复，进行附加的试验，直到所有值的上半部分中的一个值被重复为止。该方法消除了外部因素对数据的干扰(即试样边缘处的缺口)。在大多数情况下，在所得的最高值或次高值处进行重复。结果列于表 20 中。

表 20

实施例编号	平挤膜编号	层数	注	UBSR
236	1	单层 PEN	较高的 IV	5.51
237	237	单层 PEN	较小的厚度	5.40
238	230	3	----	5.63
239	231	7	----	6.00
240	232	13	稍有缺陷	6.24
241	233	29	---	6.23
242	234	29	有缺陷	6.11
243	235	61	有缺陷	6.24

从完全成功的 6.25 倍拉伸中得到 6.23 或 6.24 的结果，其差别仅反映设备的精确度。从表 20 中的数据可清楚地看出，在实验室拉伸机的限制条件下，
5 13、29 和 61 层的结果大致相同。可以证明 61 层的结果比 29 层的结果更好，因为表面缺陷没有将性能降低到拉伸机极限以下的值。然而，7 层的结果明显较差，3 层的结果接近于普通单层 PEN 薄膜的结果。

10 这些结果表明了将层数至少增加到 13 层或更高改善了对提高本发明多层膜的拉伸性的影响。当层数低达 7 层时仍可看到显著的影响，但对 3 层薄膜的影响可忽略不计。

实施例 244-249

如下实施例表明对 13 层薄膜测得的 UBSR。

15 按类似于实施例 230-243 中的技术制备另外的平挤膜卷，并拉伸由此制得的试样。仅用 13 层供料头嵌件。制备含约 60、70、75、80、85 和 90%PEN 的平挤膜。平挤厚度控制在约 10 密耳(254 微米)，使之可与实施例 237 的单层 PEN 相比较。按实施例 236-243 的方法进行拉伸和测量 UBSR。详细情况和结果列于表 21 中，为清楚起见，重复了实施例 237 的结果。

表 21

实施例编号	%PEN	平挤厚度(密耳(微米))	平挤膜表面缺陷	UBSR
244	61	10.3 (262)	中等	5.76
245	70	10.3 (262)	中等	6.00
246	75	10.5 (267)	中等	6.12
247	81	10.0 (254)	轻微	6.24
248	84	10.2 (259)	轻微	6.00
249	91	9.9 (251)	中等	5.76
237	单层 PEN	9.7 (246)	无	5.40

由上表可知，13层薄膜显示表3和图3中29层系列中发现的相同倾向。由于使用的测量技术不同，所以UBSR的绝对值不同。另外，增高的拉伸性显然在约80%PEN处经过两组数据的最大值，而且当组成超过约60%PEN时，拉伸性能与单层PEN一样好或更好。

实施例 250-251

如下实施例说明拉伸化多层膜的生产。

10 尝试在薄膜生产线上制备“拉伸化(tensilized)”的薄膜(纵向模量明显高于横向模量的薄膜)。条件类似于实施例122的条件，但有如下例外。PET在约129°C干燥。PET熔体流保持在约271°C。使用1英寸(2.54厘米)的颈管。使用实施例230-235中12英寸(30.5厘米)宽的Cloeren薄膜模头。供料头保持在与模头相同的温度(约288°C)。平挤辊保持在约32°C。实施例250和251中平挤膜的厚度分别为约13密耳(330微米)和9密耳(229微米)。所有纵向取向机的加热辊保持在相同的温度(约107°C)。纵向取向机中的拉伸比限制在1.04。拉幅机中预热和拉伸区分别保持在约155°C和149°C。拉幅机的拉伸区中纵向和横向标称拉伸比分别为4.40和4.53。

20 该拉幅机配备了一种改进装置，可以在同时双轴拉伸后立即使第二次纵向拉伸的拉伸比为1.09。因此，总的纵向拉伸比为 $1.04 \times 4.40 \times 1.09$ 或4.99。通过膜上油墨记号位移测得的纵向和横向真实拉伸比分别为5.15和5.10。第一热定形区保持在约210°C，第二热定形区保持在约204°C。冷却区保持在约66°C。薄膜在类似于实施例126-134的约束下松弛，所不同的是所有松弛发生在冷却区。松弛的标称横向拉伸比为4.24。

薄膜的厚度、生料模量、热收缩率、雾度和表面粗糙度(用 Rodenstock 法测量)列于表 22 中。给出薄膜两个表面的粗糙度值。两种薄膜的外观都稍有起雾。

表 22

实施 例编 号	厚度 (密耳) (微米)	纵向生 料模 量,kpsi (10^6 kPa)	横向生 料模 量,kpsi (10^6 kPa)	150°C/15 分钟纵向 收缩率 (%)	150°C/15 分钟横向 收缩率 (%)	雾度 (%)	Roden- stock Ra (nm)	Roden- stock Rq (nm)
250	0.47 (12)	1036 (7.14)	733 (5.05)	3.76	-(0.12)	7.13	144 170	210 240
251	0.32 (8)	996 (6.87)	721 (4.97)			6.26	72 92	104 132

5

这些数据表明，对薄膜生产线的“第二次拉伸”改进在制造拉伸化薄膜时是成功的。与表 10 中实施例 126-134 的结果相比，纵向生料模量约高出 250-300 kpsi ($1.02-2.07 \times 10^6$ kPa)，横向模量基本上没有变化。如预料的那样，纵向收缩率有点高，横向收缩率仍接近于零。雾度大致相当于表 10 中的最佳实施例。

10 这些结果表明，多层拉伸化的薄膜可用这些实施例的技术制备。

实施例 252-259

如下实施例说明提高拉伸性的多层效应应用于依次拉伸法和同时拉伸法。

15 用实施例 122(25 层、80%PEN 多层)和实施例 237(单层 PEN)中制得的平挤膜研究多层膜提高的拉伸性是否也适用于工业上更常见的依次拉伸法的问题。拉伸条件如前：在拉伸温度下预热 45 秒钟、在每个方向上的拉伸速度为 100%/秒。依次拉伸试样，先和平挤膜的原纵向上拉伸，然后在横向上拉伸，拉伸步骤间没有间歇。

20 先检验实施例 237 的单层 PEN，按依次方式测量其拉伸性能。预热/拉伸温度按 5°C 的增量从 120°C 变化到 150°C。在每个温度下，设定实验室拉伸机，以便在两个方向上依次拉伸相同的特定拉伸比。如果试样断裂，以较低的拉伸比重重复实验。如果试样没有断裂，以更高的拉伸比重重复实验。拉伸比增量为 0.1 拉伸比单位。

当确定和再现成功和不成功拉伸间的界线时，把最高成功的拉伸比值看作依次方式的 UBSR。同时也评价薄膜的拉伸均匀性。那些被认为是不均匀的薄膜在第二方向或横向上被非均匀地拉伸，沿纵向产生粗和细的条纹。例外是实施例 252，它在第一方向或纵向上被非均匀地拉伸。结果列于表 23 中。

5

表 23

实施例编号	拉伸温度(°C)	UBSR	注
252	120	4.0	纵向上不均匀
253	125	4.3	好
254	130	4.6	好
255	135	4.4	横向上不均匀
256	140	4.0	横向上不均匀
257	145	4.1	横向上不均匀
258	150	4.4	横向上不均匀

10 这些结果表明，拉伸 PEN 的最佳温度约为 130 °C。这与现有技术相一致。在 130 °C 时，依次方式的 UBSR 最高，而且薄膜是均匀的。从 130 °C 出发，UBSR 在两个方向上均下降，但在 145-150 °C 时再升高，因为拉伸未结晶但过热的膜的结果开始导致“熔体状”拉伸。

然后在 130 °C 最佳 PEN 温度下用相同的方法拉伸多层试样。这是实施例 259。现已发现，实施例 122 中平挤膜的依次方式 UBSR 超过 5.0。因此，提高拉伸性的多层效应确实适用于依次拉伸法和同时拉伸法。

15 上述的描述用来使本领域中普通技术人员理解本发明，而不是用来限制本发明。因为本发明范围内的各种改进对本领域中普通技术人员是显而易见的，所以本发明的范围只受所附权利要求书的限制。

说明书附图

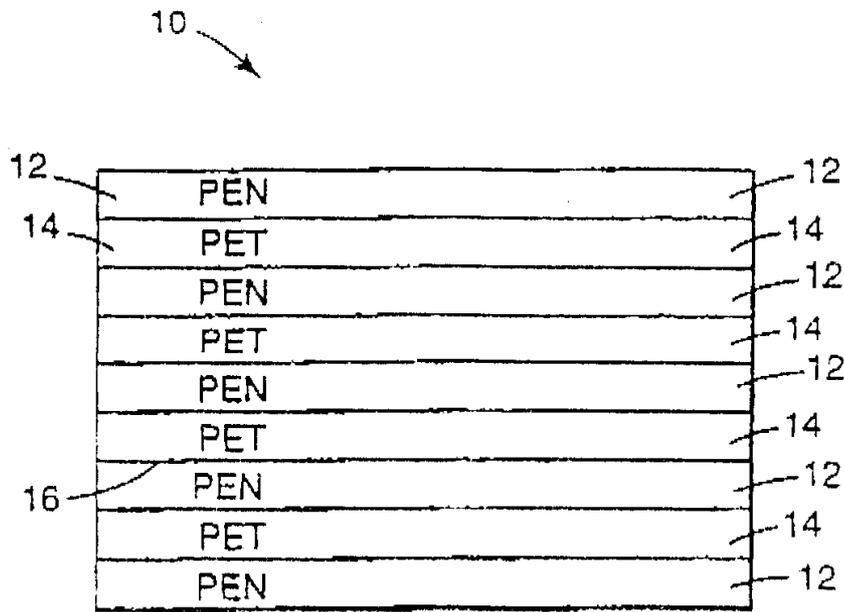


图 1a

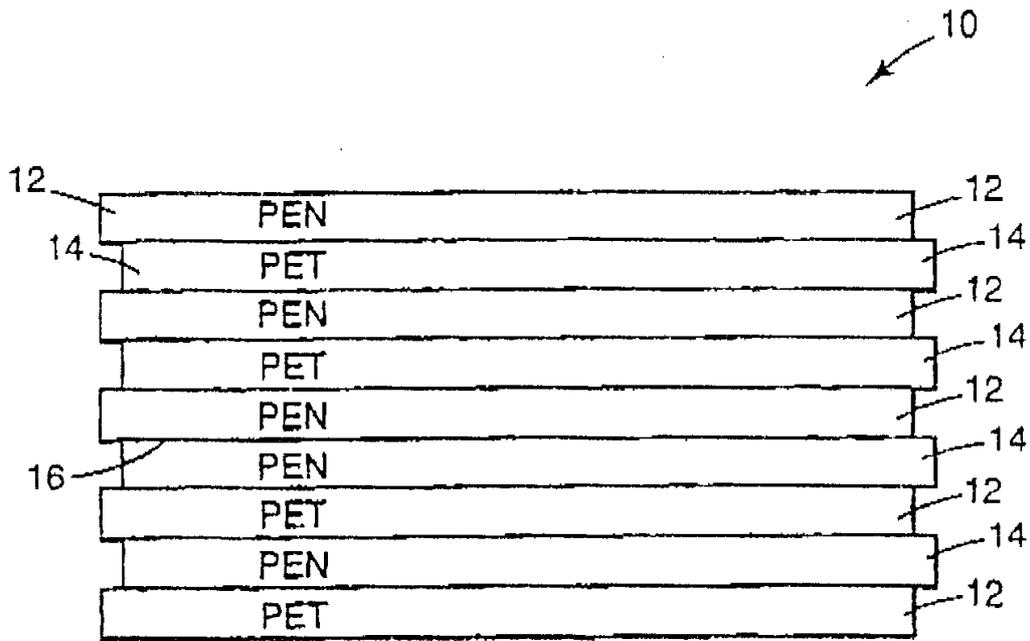


图 1b

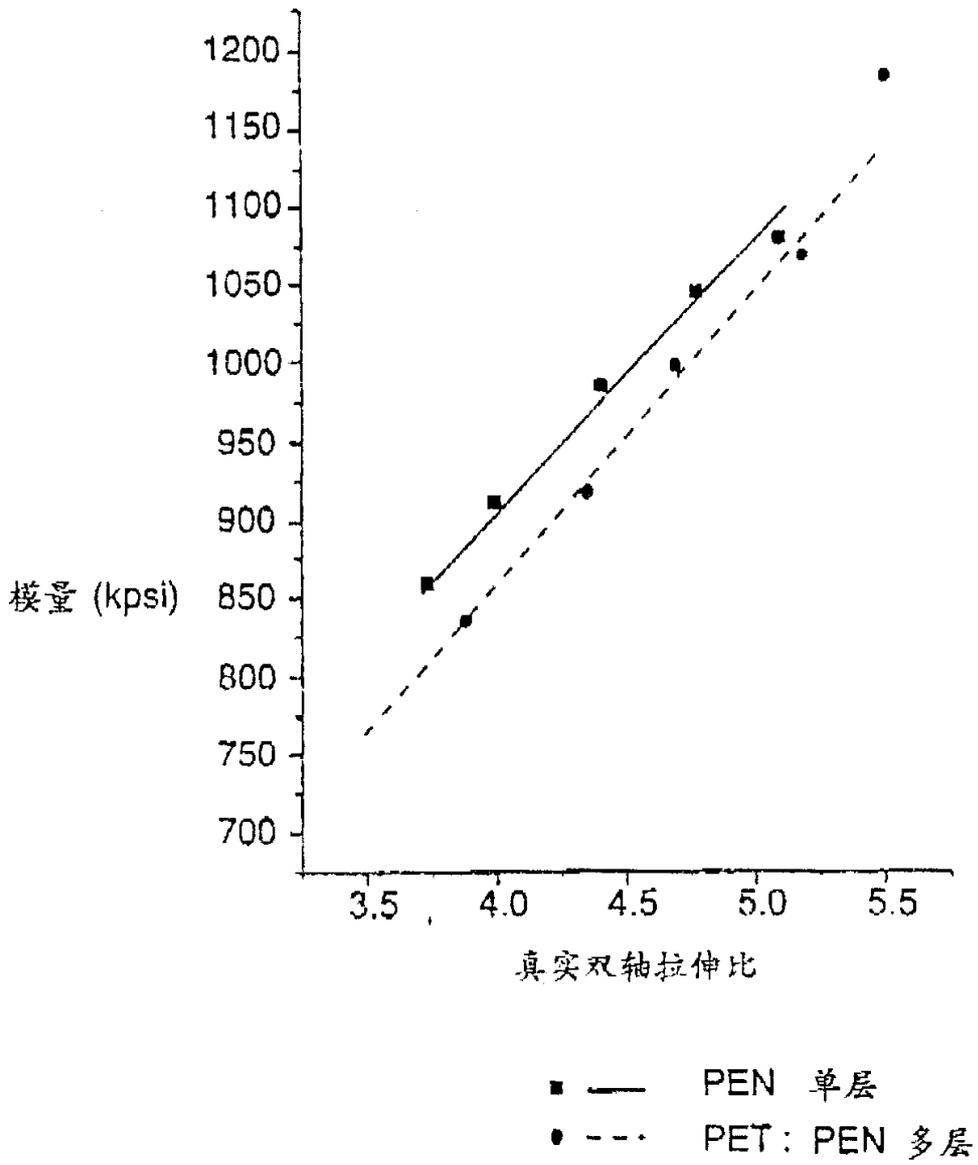


图 2

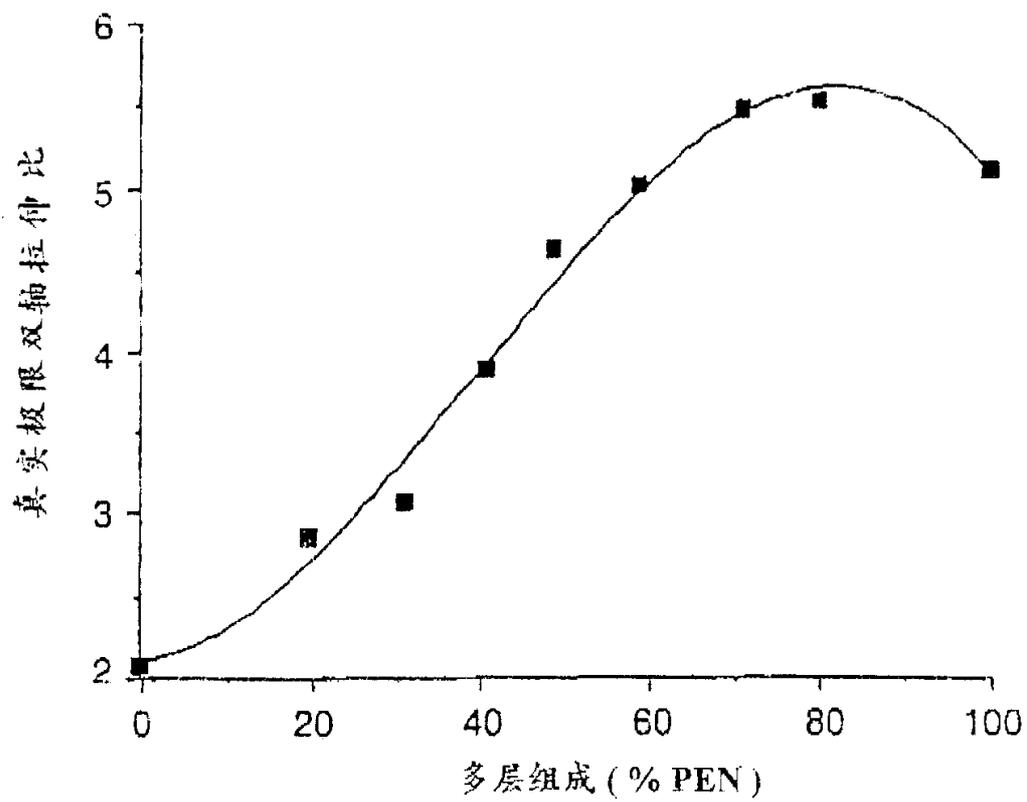


图 3

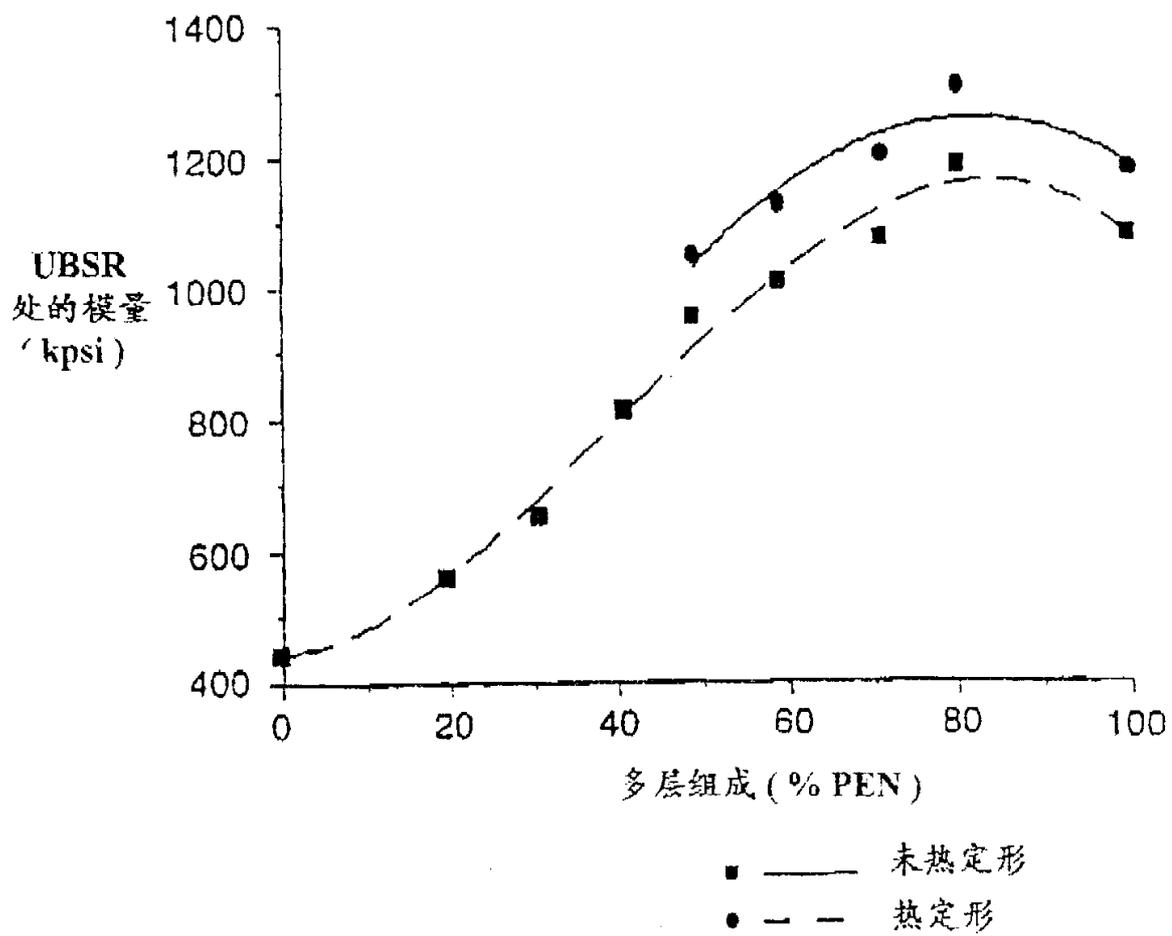


图 4

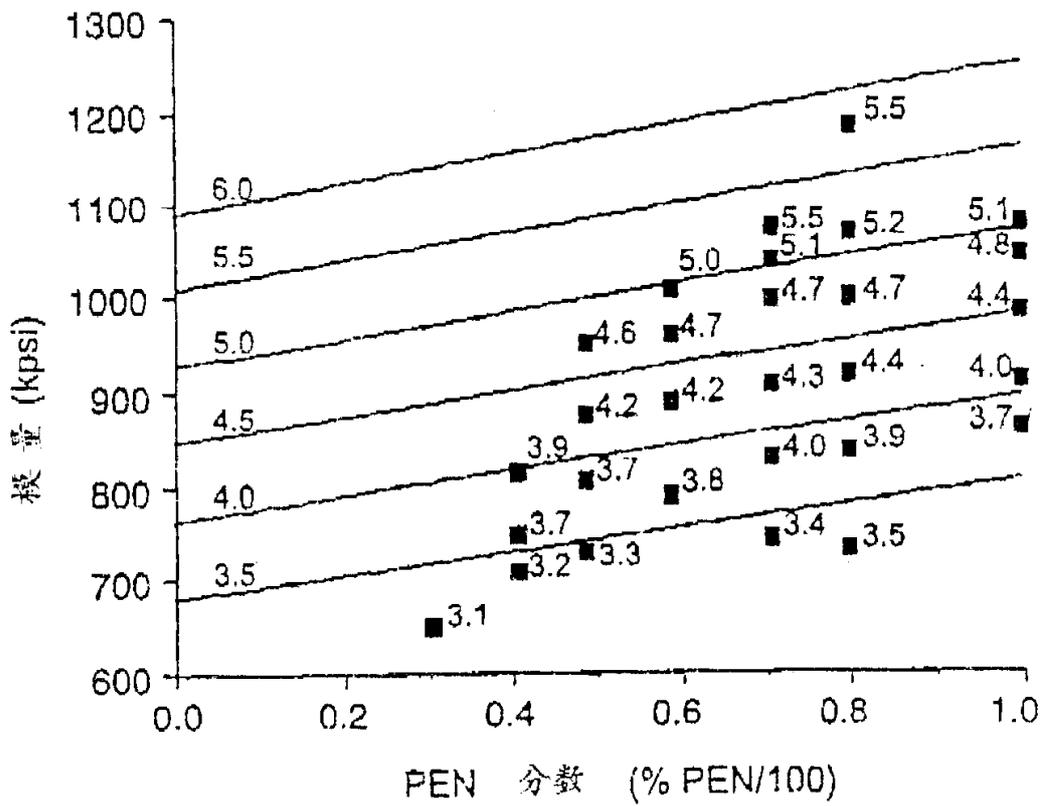


图 5

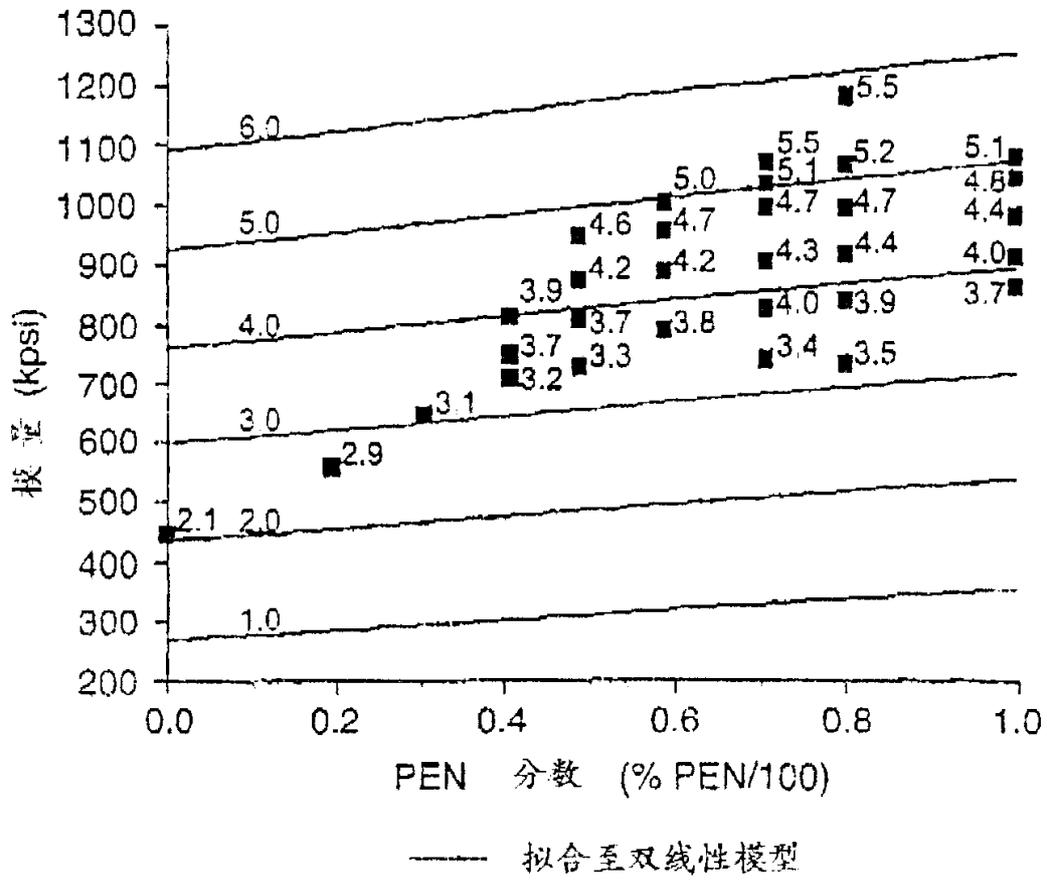


图 6

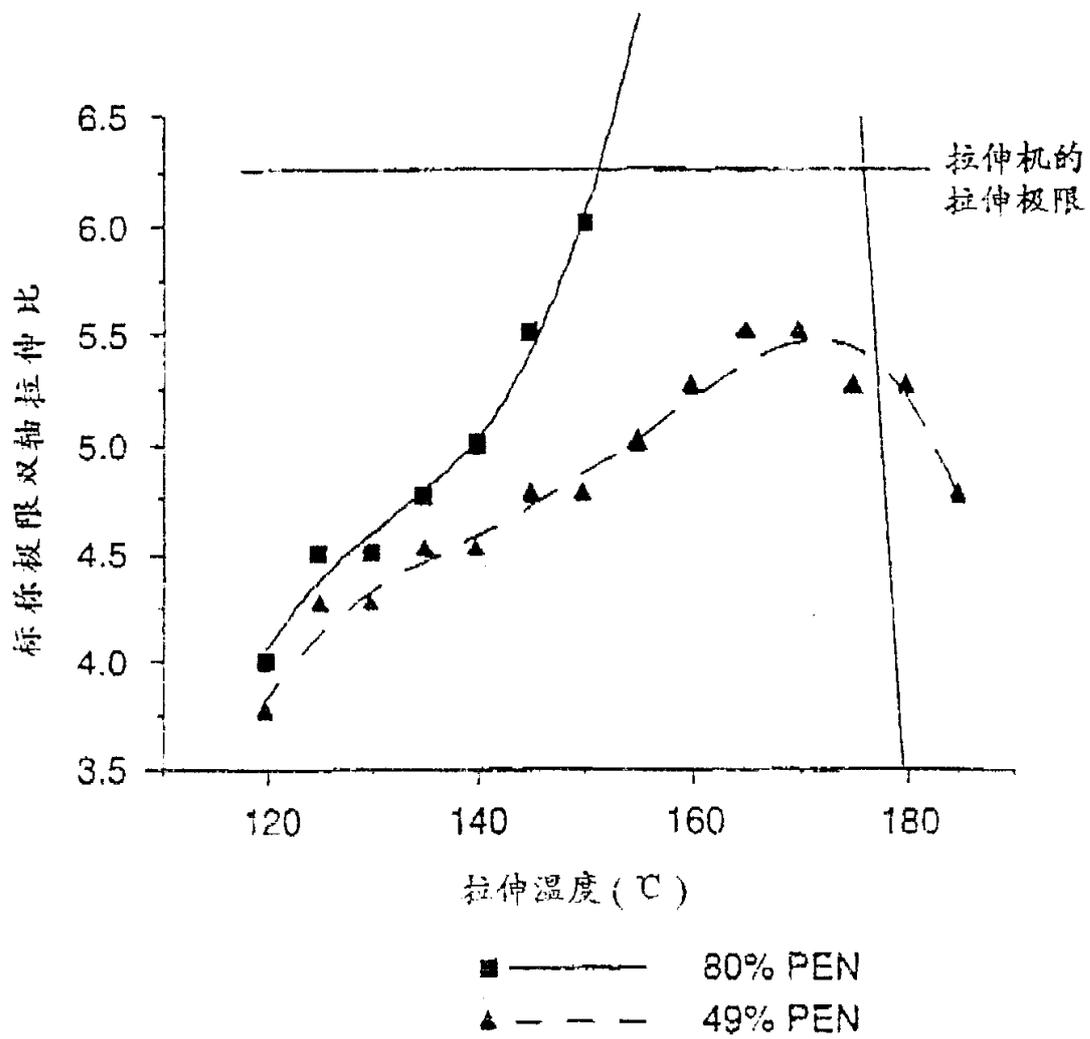


图 7

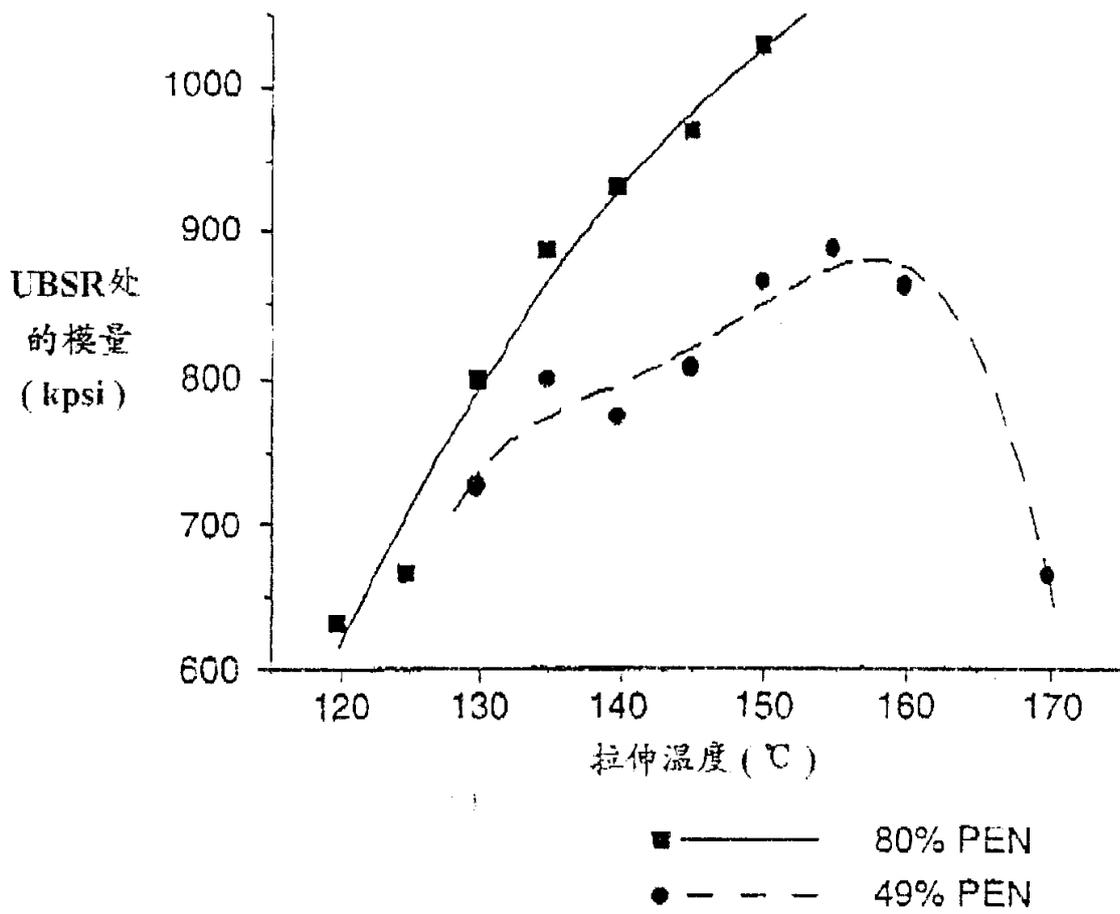


图 8

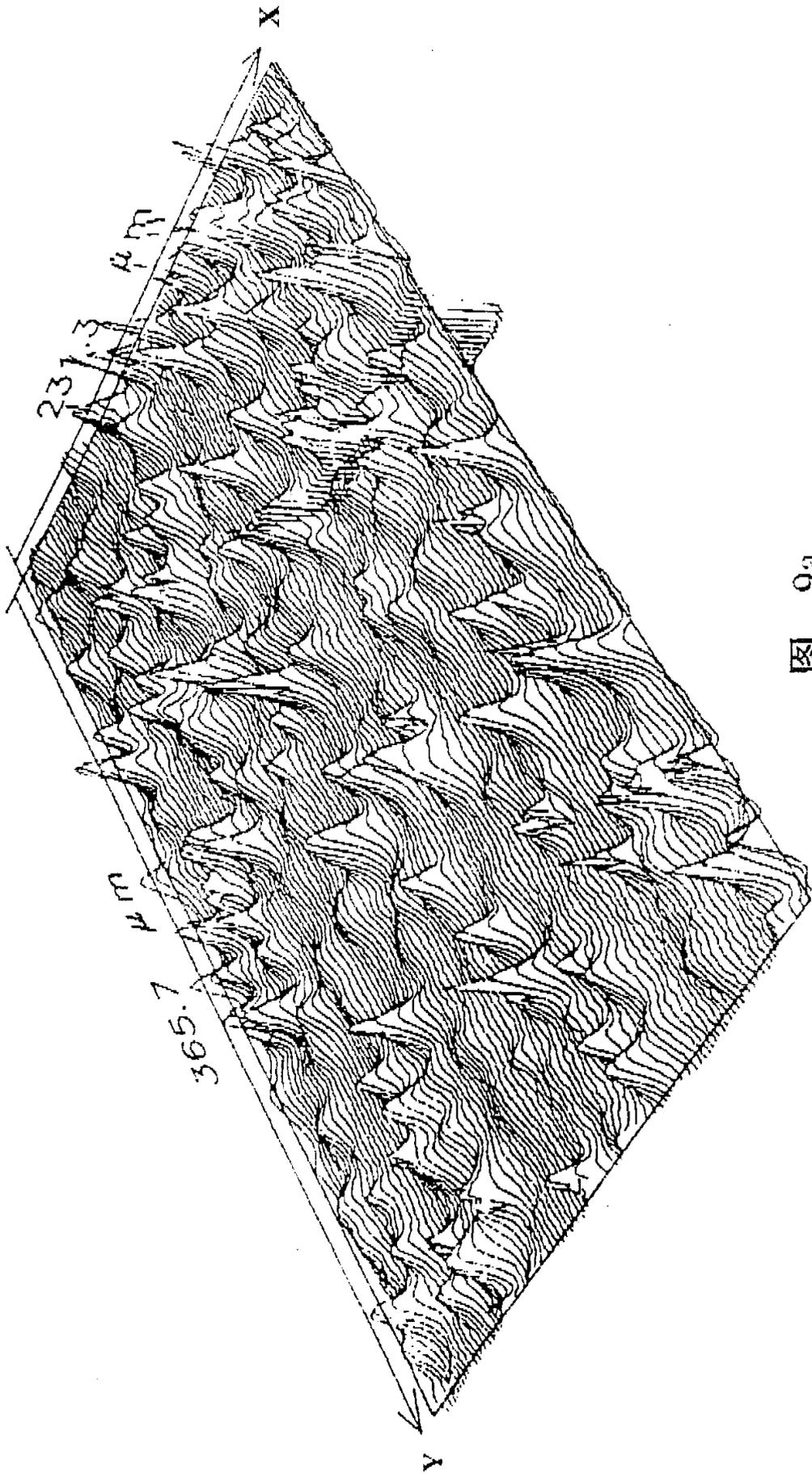


图 9a

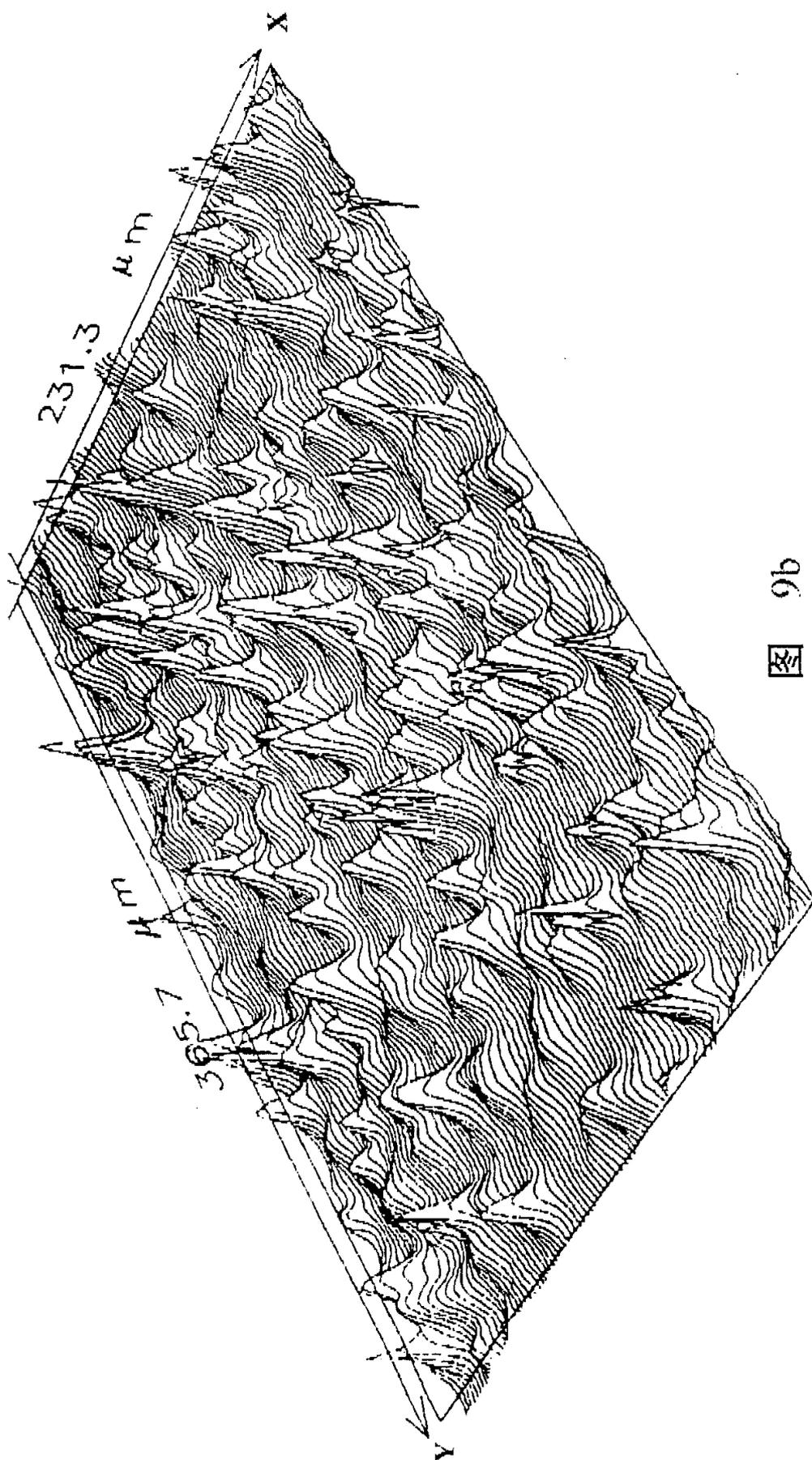


图 9b

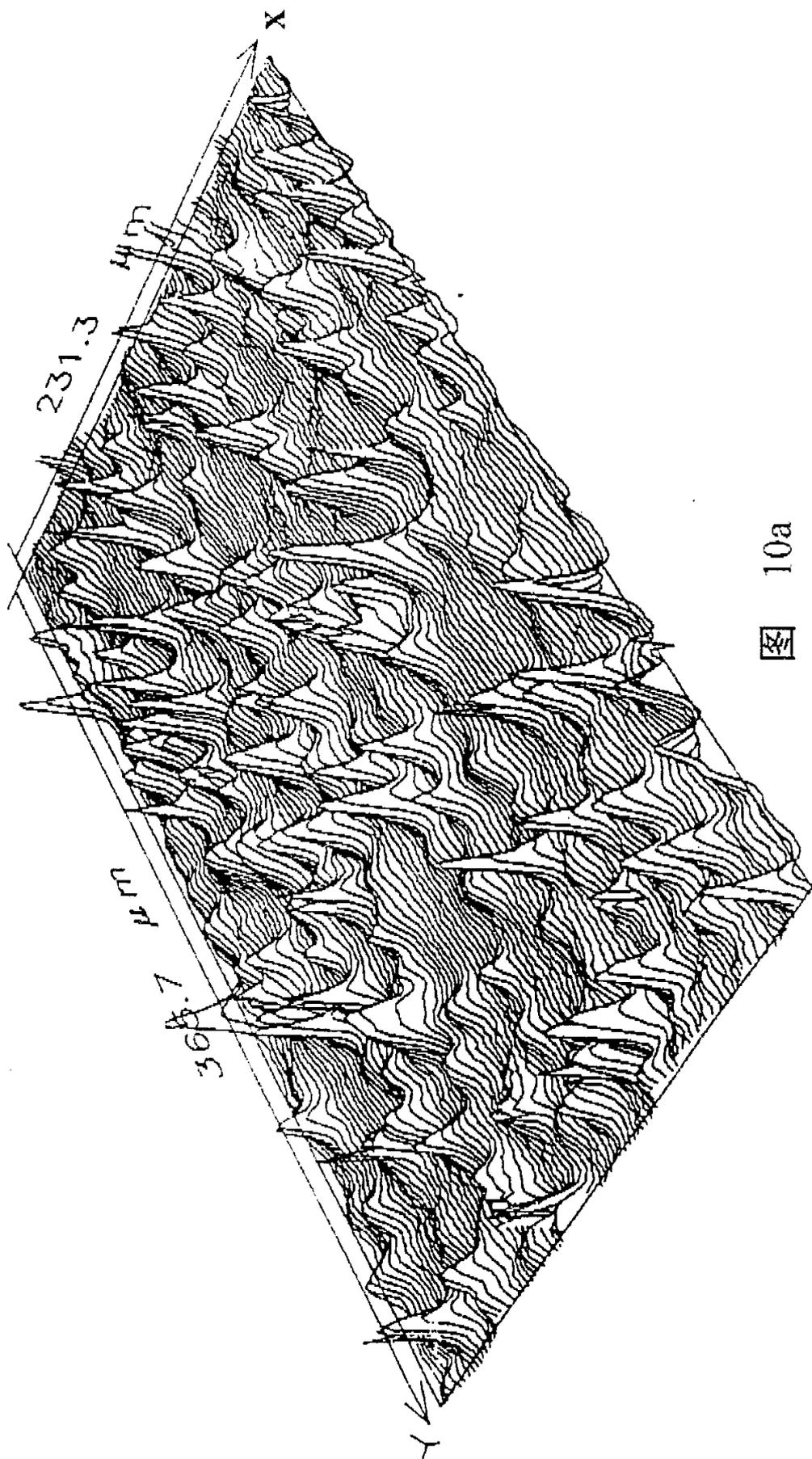
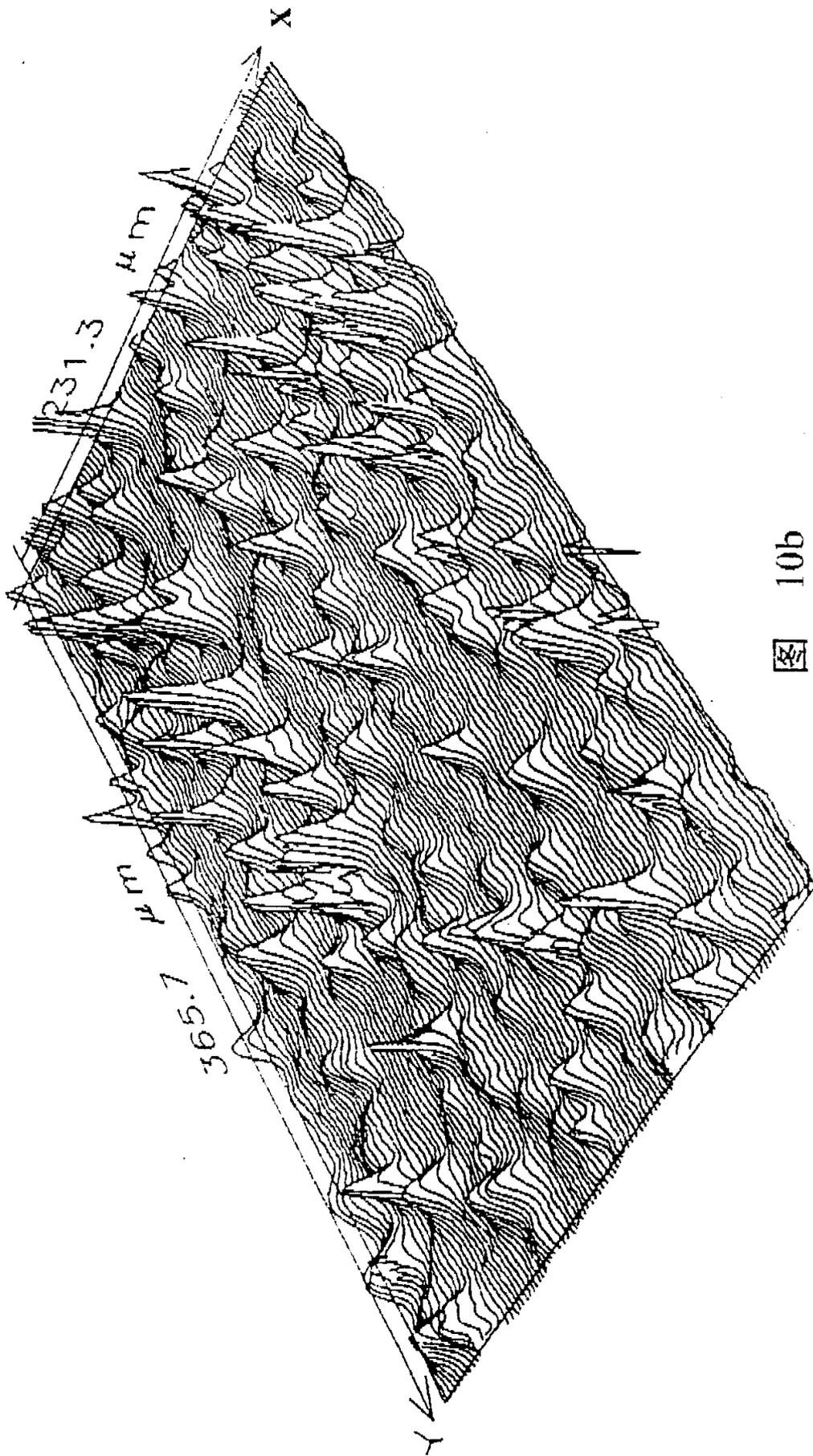


图 10a



10b

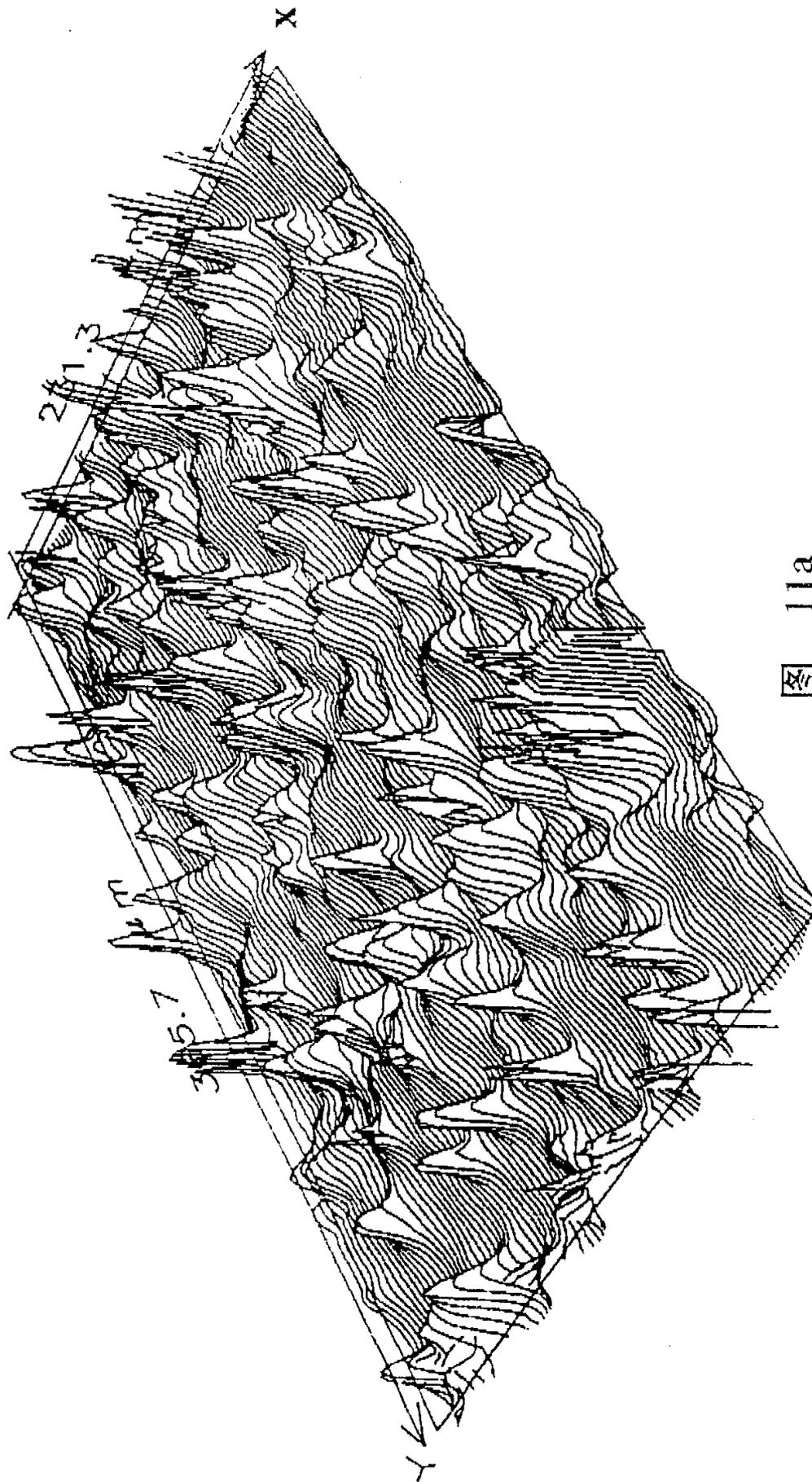


图 11a

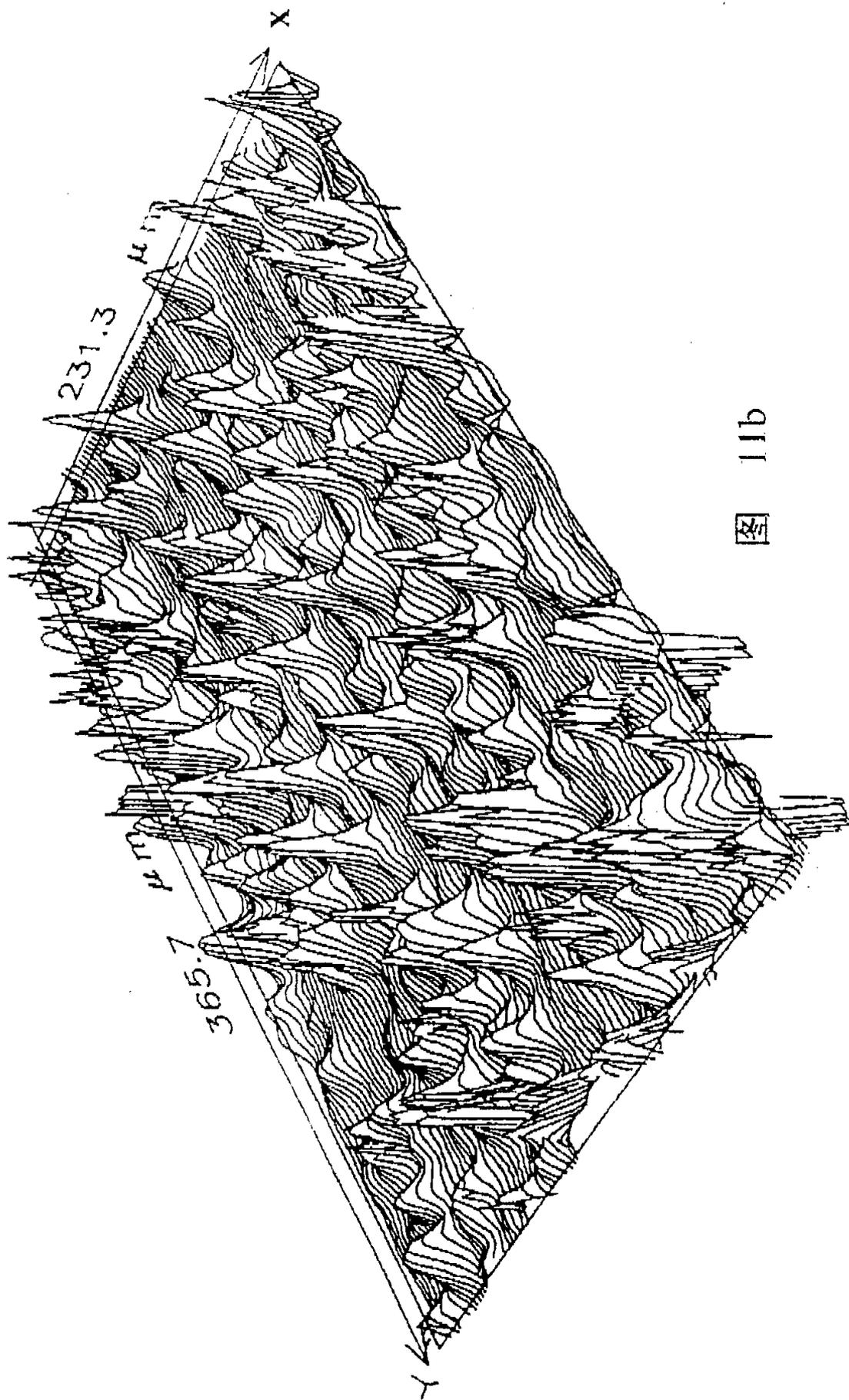


图 11b

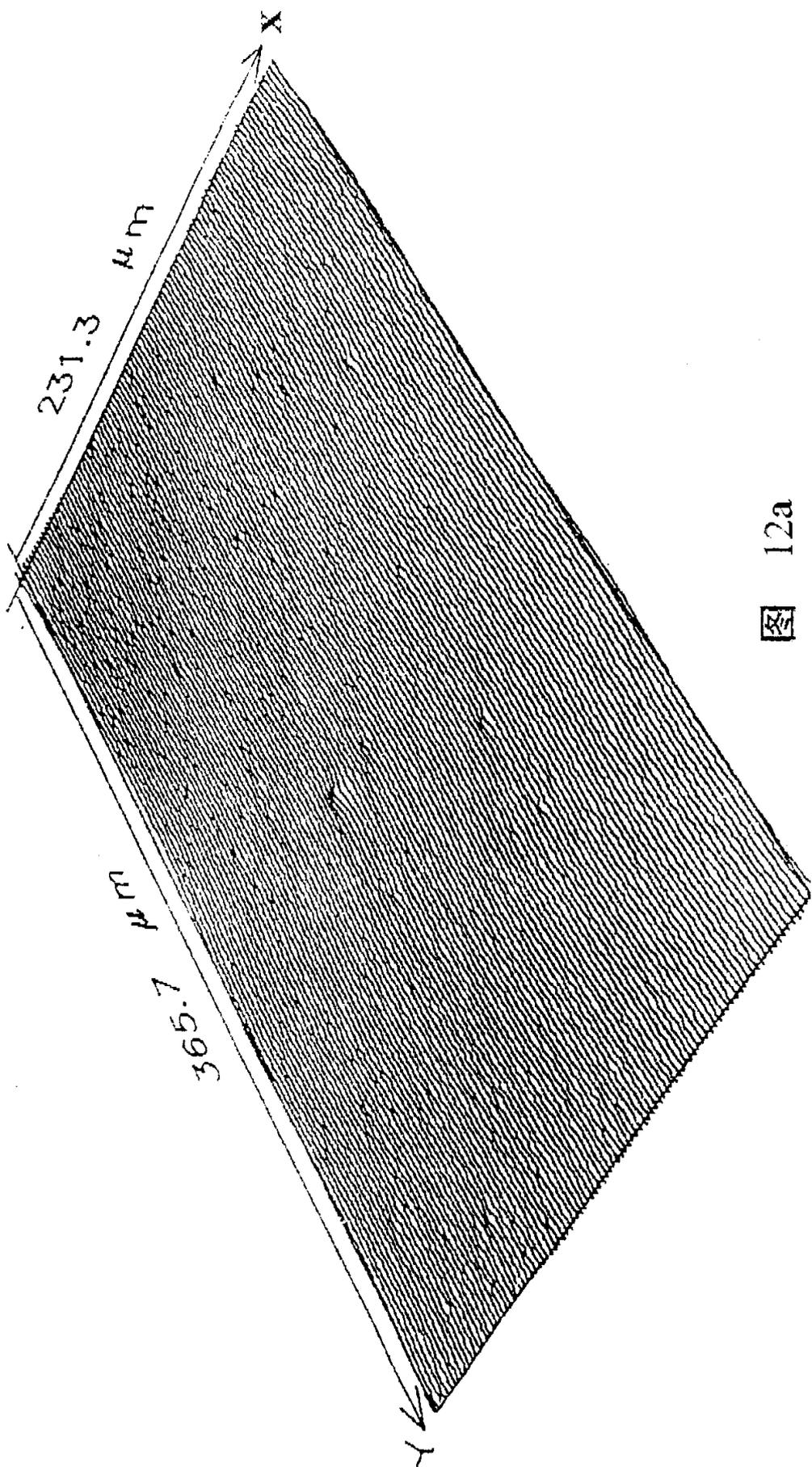


图 12a

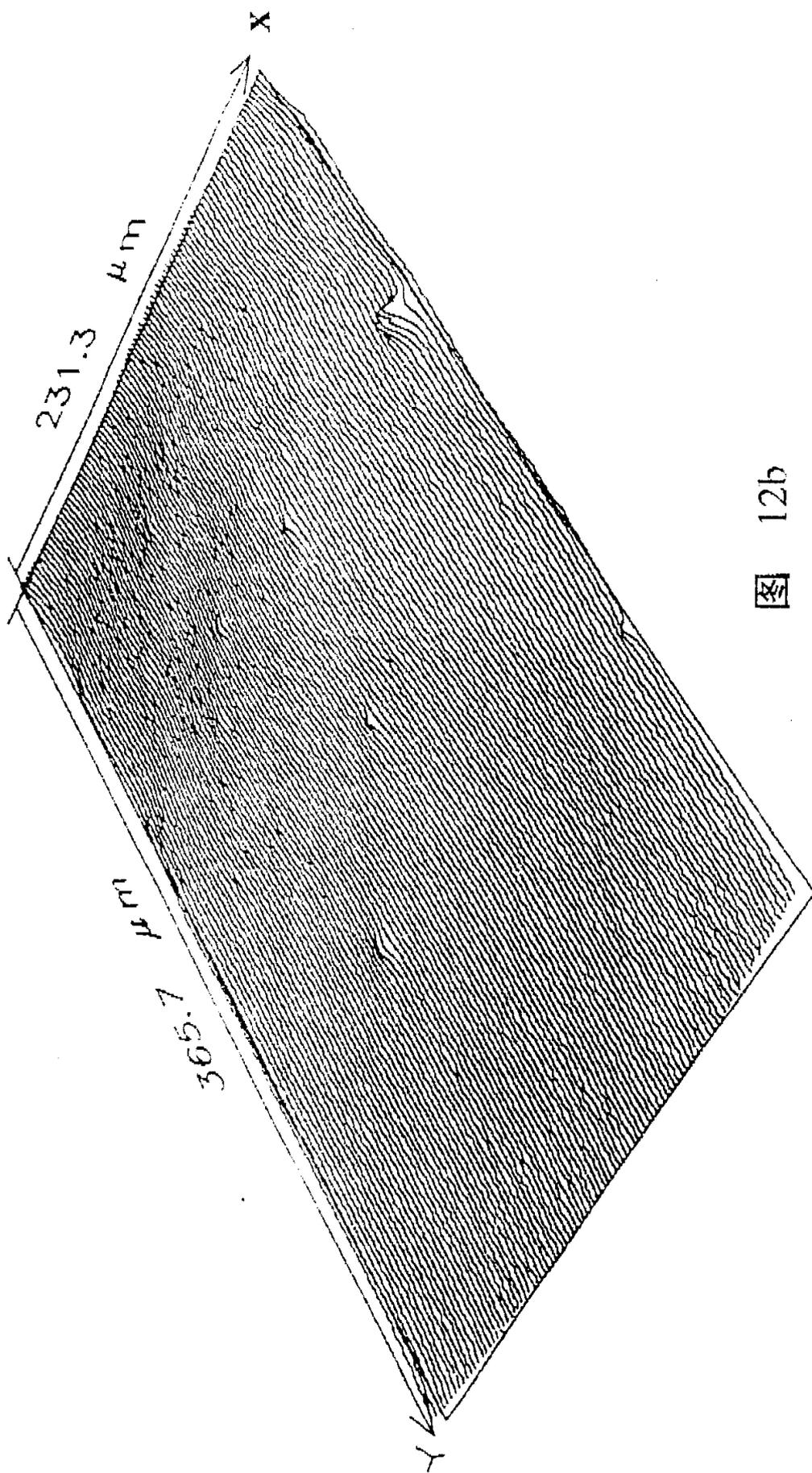


图 12b

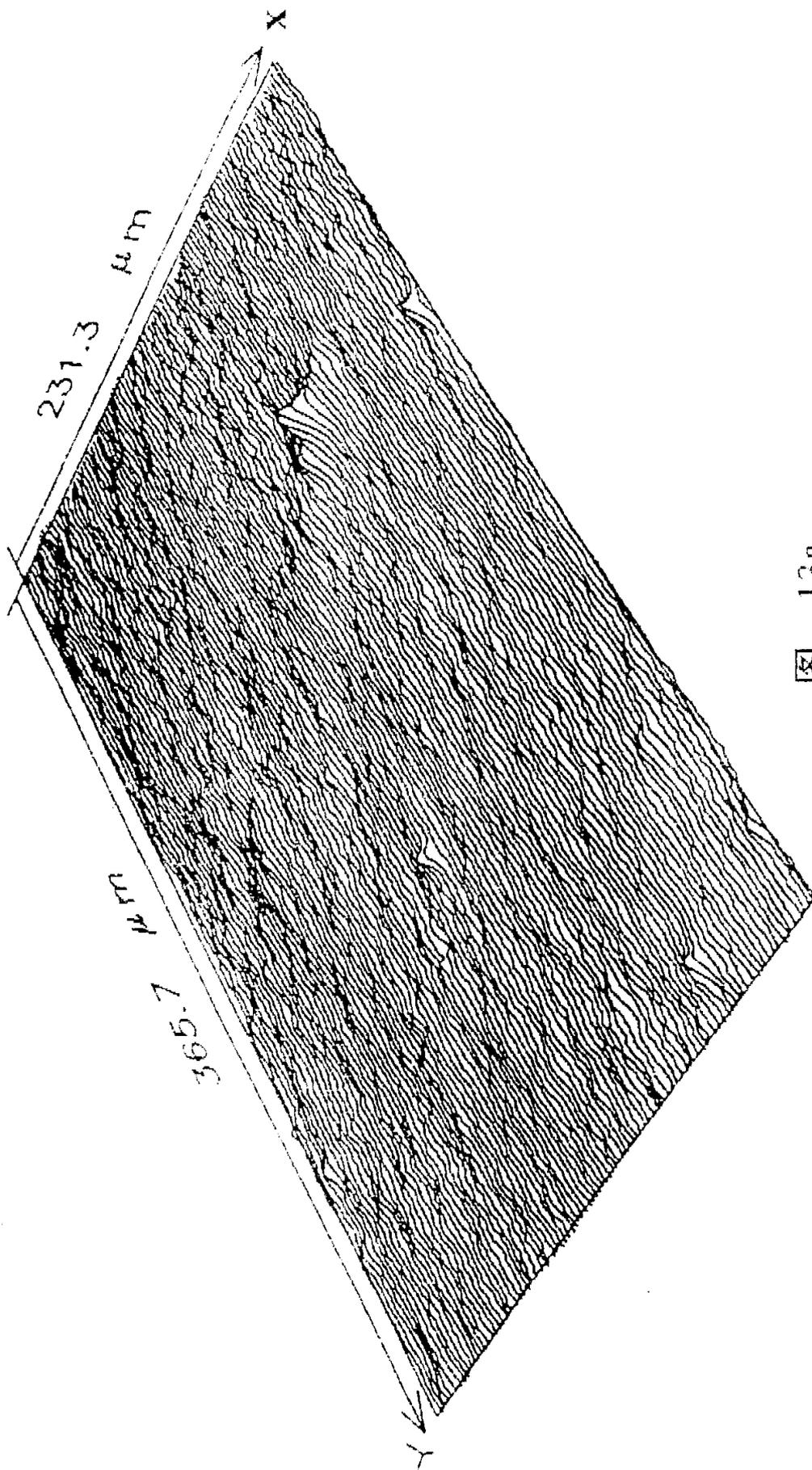


Fig 13a

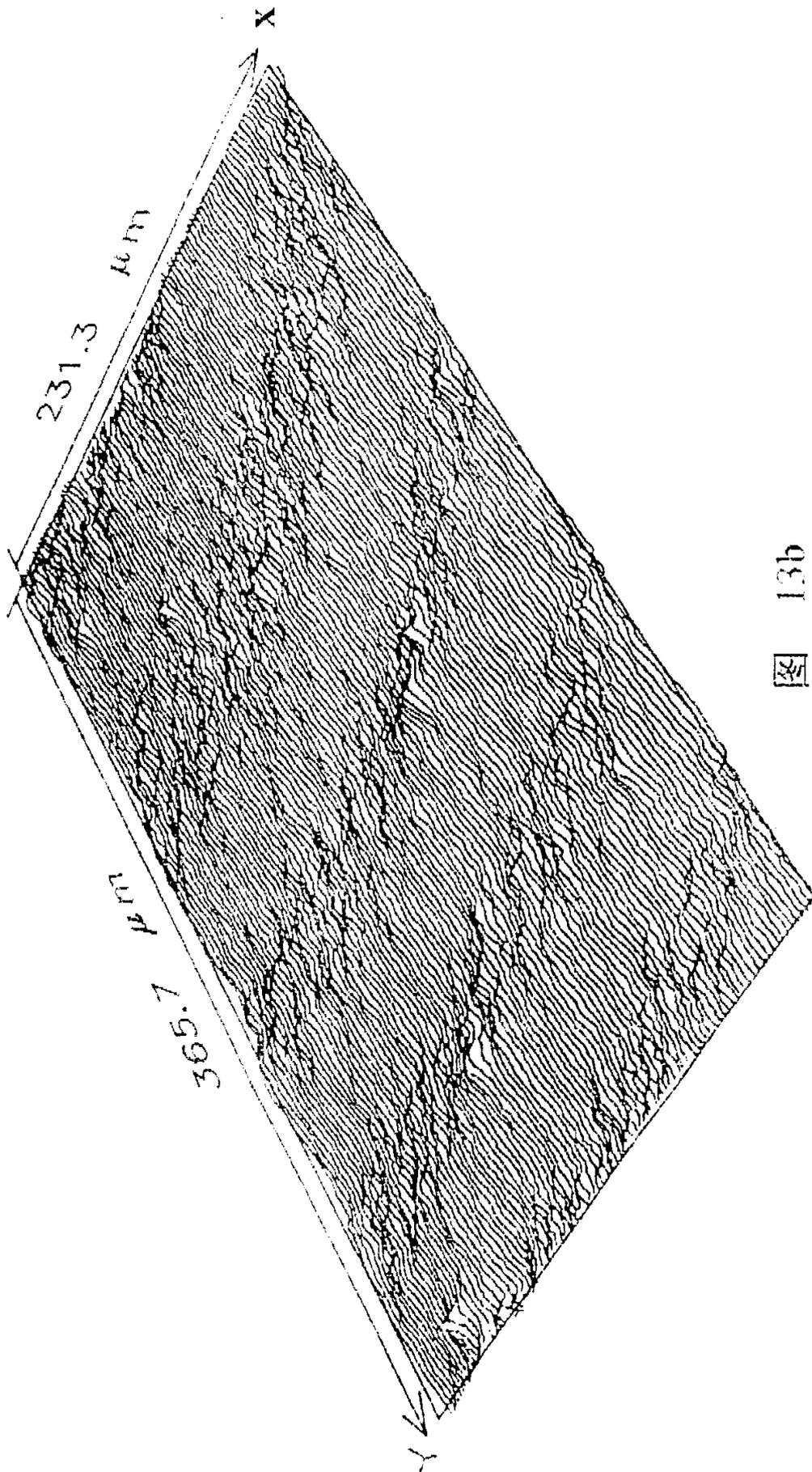


图 13b

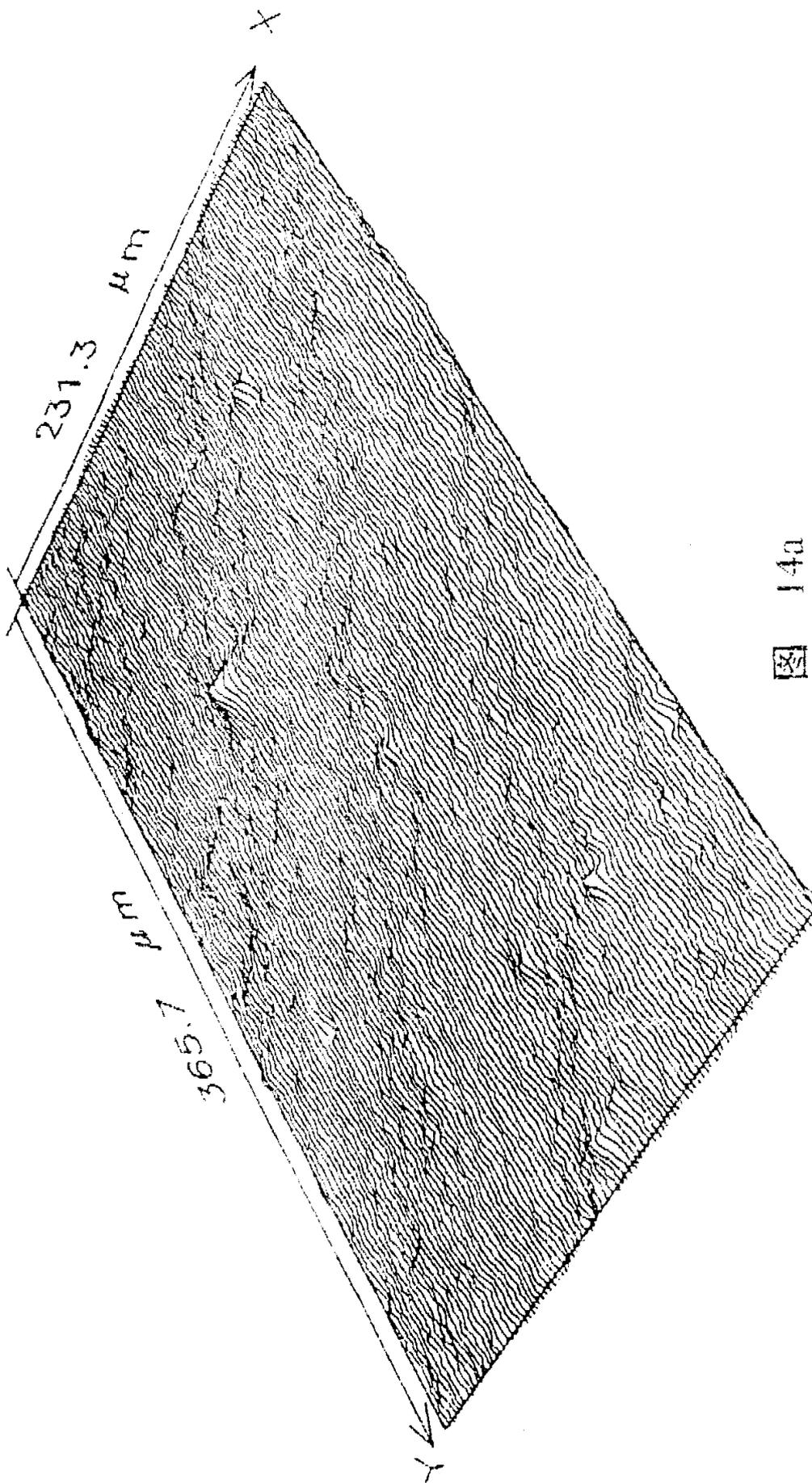


图 14a

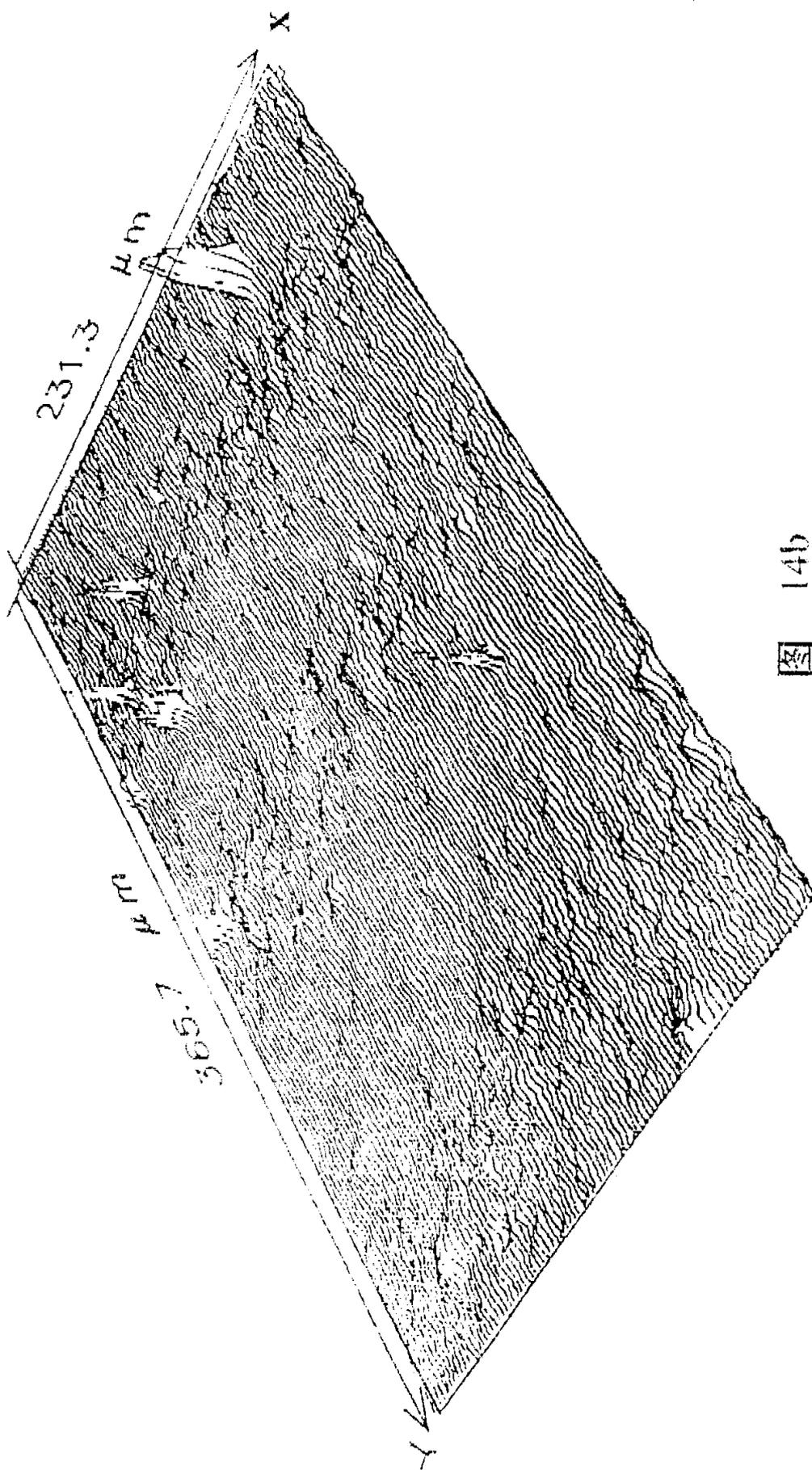


图 14b

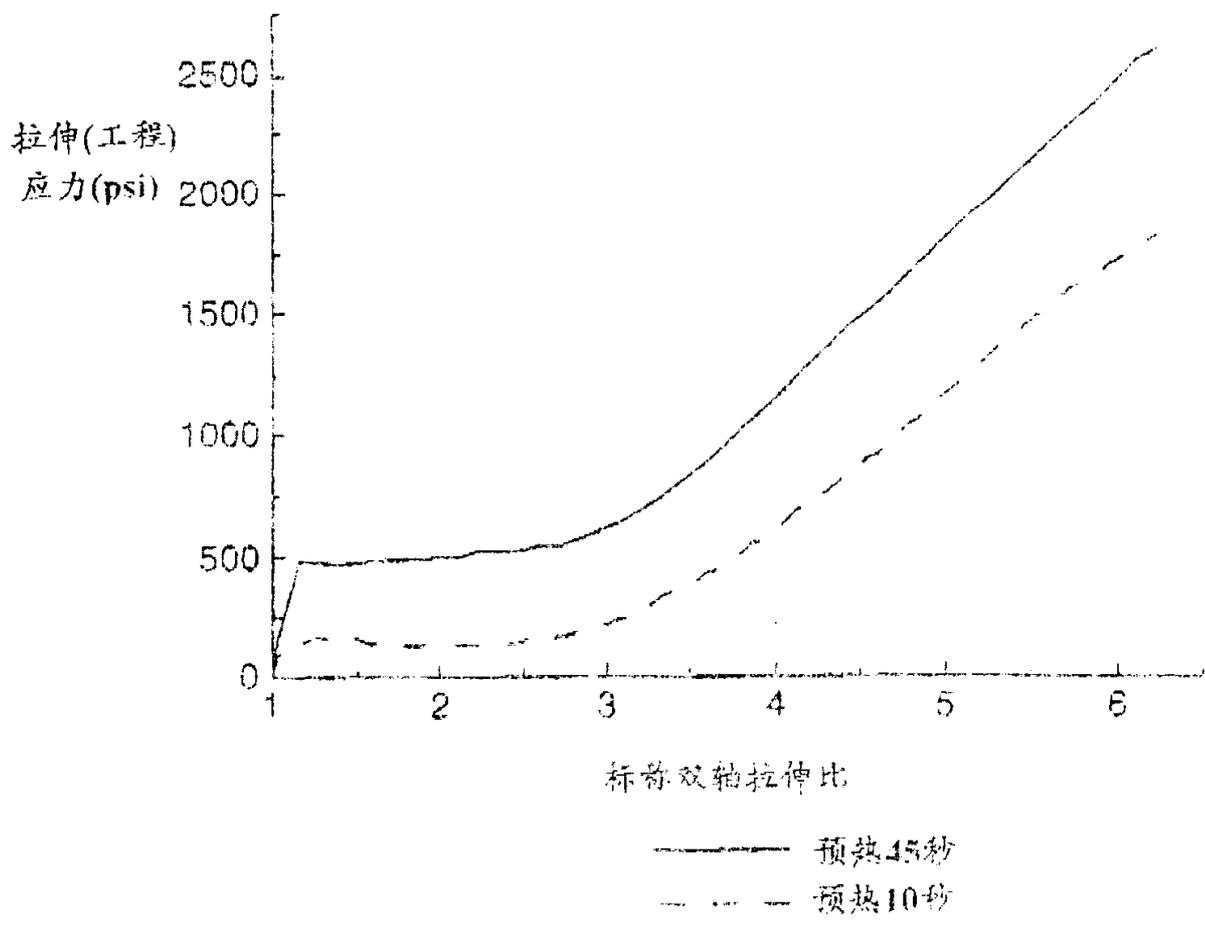
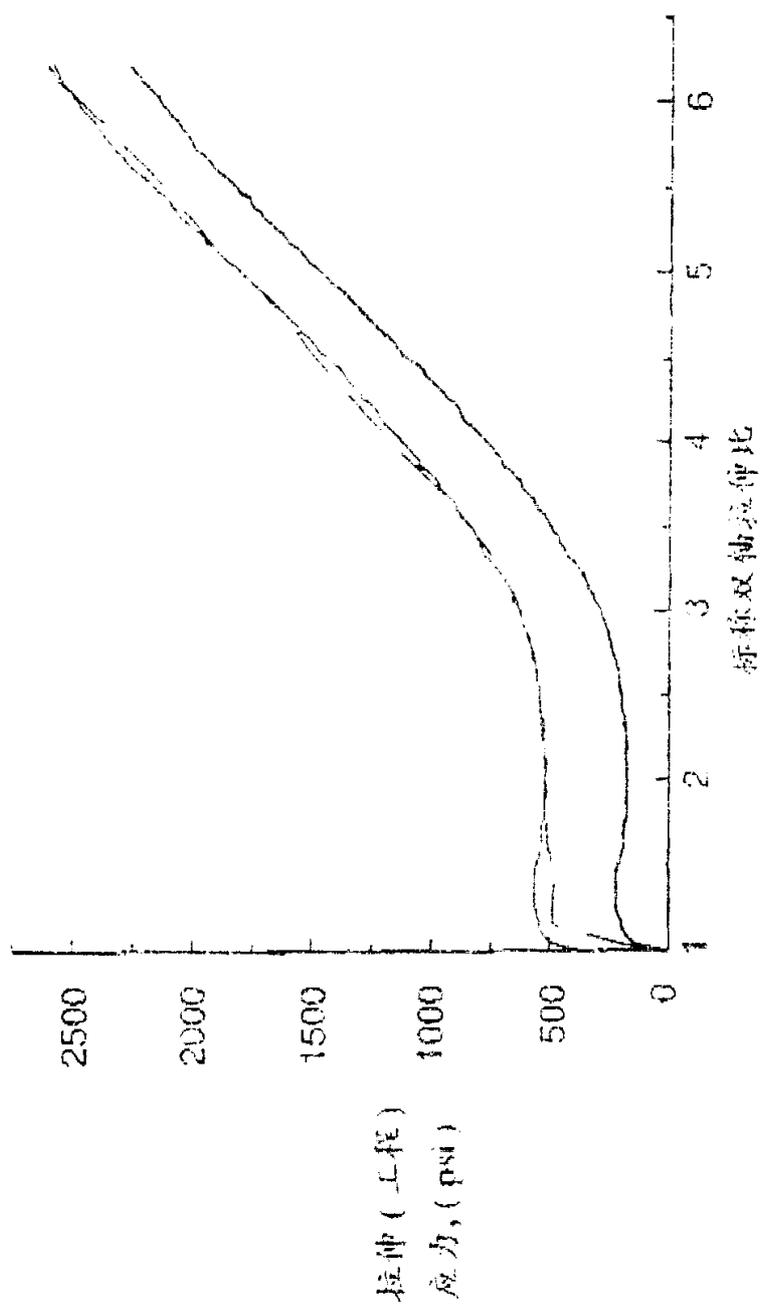


图 15



--- 预热10秒, 改变比例并移动 345 psi

- · - 预热45秒

— 预热10秒, 扩大比例 25%

图 16