(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108369309 B
(45)授权公告日 2021.06.04

(21)申请号 201680074197.0
(22)申请日 2016.12.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108369309 A
(43)申请公布日 2018.08.03
(30)优先权数据
14/974,198 2015.12.18 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/066440 2016.12.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/106223 EN 2017.06.22
(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 斯蒂芬·A·约翰逊
瑞安·T·法比克
爱德华·J·基维尔 维克托·霍本杰明·J·本丁
克里斯托夫·W·A·克罗赫
(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 高钊 李小山
(51)Int.Cl.
G02B 5/30(2006.01)
C08L 67/03(2006.01)
C08L 67/07(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
B32B 27/36(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
C08G 63/189(2006.01)
C08G 63/85(2006.01)
C08K 5/56(2006.01)
(56)对比文件
US 2006270806 A1,2006.11.30
CN 102046379 A,2011.05.04
审查员 吉子雯
权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

具有低雾度的双折射聚酯膜

(57)摘要

本发明提供了一种双折射聚酯膜,所述双折射聚酯膜包括萘二甲酸酯单元,亚乙基单元、一种钛酸酯化合物、一个平面支化单元和1ppm至80ppm的金属含量。所述双折射聚酯膜具有在633nm处至少0.1的平面外双折射率。

CN 108369309 B

1.一种双折射聚酯膜,包括:

萘二甲酸酯单元;

亚乙基单元;

钛酸酯化合物;

基于萘二甲酸酯和支化单元的总摩尔%,0.1摩尔%至2摩尔%的平面支化单元;

1ppm至80ppm的金属含量,其中所述金属含量仅为钛酸酯化合物或钛;以及

在633nm处至少0.1的平面外双折射率,

其中所述膜在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有3至8范围内的损耗角正切值。

2.根据权利要求1所述的膜,还包括:基于亚乙基和支链或环状C4-C10烷基单元的总摩尔%,以少于2摩尔%的量存在的支链或环状C4-C10烷基单元。

3.根据权利要求1所述的膜,其中所述金属含量的范围是从3ppm至30ppm。

4.根据权利要求1所述的膜,其中所述钛酸酯化合物包括钛酸四丁酯。

5.根据权利要求1所述的膜,其中所述平面支化单元衍生自苯均三酸或偏苯三酸。

6.一种多层膜,包括:

第一双折射聚酯层,所述第一双折射聚酯层在633nm处具有至少0.10的平面外双折射率,所述聚酯层包括:

萘二甲酸酯单元;

亚乙基单元;

钛酸酯化合物;

基于萘二甲酸酯和支化单元的总摩尔%,0.1摩尔%至2摩尔%的平面支化单元;

1ppm至80ppm的金属含量,其中所述金属含量仅为钛酸酯化合物或钛,

其中所述聚酯层在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有3至8范围内的损耗角正切值;以及

第二聚合物层,所述第二聚合物层具有比所述第一双折射聚酯层低的双折射率并且设置在所述第一双折射聚酯层上。

7.根据权利要求6所述的多层膜,其中所述第二聚合物层包括丙烯酸酯单元。

8.根据权利要求6所述的多层膜,其中所述第二聚合物层是各向同性的。

9.一种多层光学膜,包括:

多层第一双折射聚酯层,所述多层第一双折射聚酯层的每一层具有在633nm处至少0.10的平面外双折射率和少于100ppm的金属含量,并且在280摄氏度和10sec^{-1}剪切速率下具有第一损耗角正切值;以及

多层第二各向同性丙烯酸酯层,所述多层第二各向同性丙烯酸酯层在第一双折射聚酯层间交替,所述第二各向同性丙烯酸酯层中的每一层在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有第二损耗角正切值;并且

所述第一损耗角正切值与所述第二损耗角正切值相差30%以下以内。

具有低雾度的双折射聚酯膜

背景技术

[0001] 聚合物膜用于广泛的各种应用中。多层聚合物光学膜广泛地用于包括如反射镜和偏振器在内的各种目的。这些膜通常具有极高的反射率，且重量轻和耐破损。这些膜的示例性应用包括小型电子显示器，此类小型电子显示器包括设置在移动电话、个人数据助理、计算机、电视机和其它设备中的液晶显示器(LCD)。

[0002] 在制造偏振器膜或反射镜膜中可用的一种类型的聚合物是聚酯。基于聚酯的偏振片的一个示例包括由不同组成的聚酯层构成的叠堆。通过一种或多种不同的二羧酸盐单体(例如，具有两个或更多个羧酸或酯官能团的化合物)与一种或多种不同的二元醇单体(例如，具有两个或更多个羟基官能团的化合物)的反应来制备聚酯。用于多层光学膜中的聚酯的一个示例是聚萘二甲酸酯乙二醇酯(PEN)，聚萘二甲酸酯乙二醇酯可通过例如萘二羧酸(或酯)与乙二醇的反应来制备。

发明内容

[0003] 本公开涉及呈现出低吸光、高双折射和低雾度的双折射聚酯膜。这些双折射聚酯膜还可呈现出可类似于其他聚合物膜层的高熔体弹性，该高熔体弹性用于共挤出成多层膜。双折射聚酯膜可包括萘二甲酸酯单元、亚乙基单元、钛酸酯化合物、平面支化单元和1ppm至80ppm的金属含量。双折射聚酯膜具有在633nm处至少0.1的平面外双折射率和在3至8范围内的损耗角正切值。

[0004] 在一个方面，双折射聚酯膜包括萘二甲酸酯单元、亚乙基单元、钛酸酯化合物、0.1至2摩尔％的平面支化单元(基于萘二甲酸酯和支化单元的总摩尔％)，以及1ppm至80ppm的金属含量。双折射聚酯膜具有在633nm处至少0.1的平面外双折射率。

[0005] 在另一个方面，多层膜包括具有在633nm处至少0.10的平面外双折射率的第一双折射聚酯层和具有比第一双折射聚酯层的双折射率更低的双折射率的第二聚合物层，其中第二聚合物层设置在第一双折射聚酯层上。该聚酯层包括萘二甲酸酯单元、亚乙基单元、钛酸酯化合物、0.1至2摩尔％的平面支化单元(基于萘二甲酸酯和支化单元的总摩尔％)，以及1ppm至80ppm的金属含量。

[0006] 在另一个方面，多层光学膜包括多层第一双折射聚酯层和在第一双折射聚酯层间交替的多层第二各向同性丙烯酸酯层，其中第一双折射聚酯层中的每一层具有在633nm处至少0.10的平面外双折射率和少于100ppm的金属含量并且在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有第一损耗角正切值，其中第二各向同性丙烯酸酯层中的每一层具有在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下的第二损耗角正切值。第一损耗角正切值与第二损耗角正切值相差30％以下以内。

[0007] 通过阅读以下具体实施方式，这些以及各种其它特征和优点将显而易见。

具体实施方式

[0008] 在下面的具体实施方式中，参考了形成说明的一部分的附图，并且在附图中通过

举例说明的方式示出了若干具体实施方案。应当理解，在不脱离本公开的范围或实质的情况下，可设想并做出其它实施方案。因此，以下具体实施方式不被认为具有限制意义。

[0009] 除非另外指明，否则本文所使用的所有科学和技术术语具有在本领域中普遍使用的含义。本文提供的定义旨在有利于理解本文频繁使用的某些术语，并且并非旨在限制本公开的范围。

[0010] 除非另外指明，否则说明书和权利要求书中所使用的表达特征结构尺寸、量和物理特性的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值，这些近似值可根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的特性而变化。

[0011] 用端值来表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字(如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)及该范围内的任何范围。

[0012] 除非上下文另外清楚地指定，否则如本说明书和所附权利要求中使用的，单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施方案。

[0013] 除非上下文另外清楚地指定，否则如本说明书和所附权利要求中使用的，术语“或”一般以其包括“和/或”的意义使用。

[0014] 如本文所用，“具有”、“包括”、“包含”等均以其开放性意义使用，并且一般意指“包括但不限于”。应当理解，“基本上由...组成”、“由...组成”等包含在“包括”等之中。

[0015] 除非另外指明，否则“折射率”(“index of refraction”、“refractive index”、“index”或“RI”)是指材料在该材料平面内相对于633nm的法相入射或接近法向入射(例如，8度或更少偏移)光的折射率。

[0016] “双折射”是指在正交的x、y和z方向的折射率不完全相同。对本文所描述的聚合物层而言，选择轴使得x轴和y轴位于层的平面内，而z轴垂直于层的平面而且通常对应于层的厚度或高度。除非另外指明，否则记录相对于633nm的法向入射的光的双折射率值。

[0017] “高折射率”和“低折射率”是相对的术语；当在两个所关注的平面内方向上比较两个层时，具有更高平均平面内折射率的层为高折射率层，而具有更低平均平面内折射率的层为低折射率层。

[0018] 除非另外指明，否则“聚合物”是指聚合物和共聚物(即，由两种或更多种单体或共聚单体形成的聚合物，例如包括三元共聚物)，以及可通过例如共挤出或反应(例如，包括酯交换反应)形成的混溶性共混物形式的共聚物或聚合物。除非另外指明，否则聚合物包括嵌段聚合物、无规聚合物、接枝聚合物以及交替聚合物。

[0019] “聚酯”是指含有位于主聚合物链中的酯官能团的聚合物。术语“聚酯”包括共聚酯。

[0020] “损耗角正切”值是粘性模量(G”)对弹性模量(G’)的比率，是指聚合物的粘弹性，其中更低损耗角正切指示更具弹性的材料。本文所记录或所指的损耗角正切值用Ares叠板流变仪(可从美国纽卡斯尔市的TA仪器公司购获得)在剪切速率10sec^{-1}和280摄氏度下确定。

[0021] 本公开涉及呈现出低吸光、高双折射和低雾度的双折射聚酯膜。这些双折射聚酯膜还可呈现出可类似于其他聚合物膜层的高熔体弹性，该高熔体弹性用于共挤出成多层膜。这些双折射聚酯膜可具有低金属含量诸如少于100ppm金属或少于80ppm金属或少于

30ppm金属。双折射聚酯膜可包括萘二甲酸酯单元、亚乙基单元、钛酸酯化合物和平面支化单元。双折射聚酯膜具有至少0.1的平面外双折射率和在3至8范围内的损耗角正切值。已知聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)具有高于用于多层膜构造的其他聚合物(诸如丙烯酸酯或烯烃)的吸收数量级。还已知PEN具有与用于多层膜构造的其他聚合物(诸如丙烯酸酯或烯烃)不同的熔体弹性。这些流变差值往往会导致层控制和均匀性问题,尤其在多层膜构造的横向或幅材横向的方向上。本公开描述PEN聚合物和由其制备的膜制品,其不仅提供多层膜应用所需的高水平的双折射率,还为该性能提供此前未实现的高百分比透射(低吸收)、低雾度和高熔体弹性的性能组合。通过下文提供的示例的讨论,将获得对本公开各方面的理解,但本公开并不受此限制。

[0022] 双折射聚酯膜包括萘二甲酸酯单元、亚乙基单元、钛酸酯化合物、0.1至2摩尔%的平面支化单元(基于萘二甲酸酯和支化单元的总摩尔%),以及1ppm至80ppm的金属含量。双折射聚酯膜具有在633nm处至少0.1、或至少0.15、或至少0.2的平面外双折射率。

[0023] 该双折射聚酯膜呈现出低金属含量。双折射聚酯膜可呈现出少于100ppm,或少于80ppm,或少于30ppm,或少于10ppm或少于5ppm的总金属含量。双折射聚酯膜可呈现出在1至100ppm,或1至80ppm,或1至30ppm,或1至10ppm或1至5ppm范围内的总金属含量。双折射聚酯膜可呈现出4ppm,或3ppm,或2ppm或1ppm的总金属含量。双折射聚酯膜和具体地讲聚萘二甲酸酯乙二醇酯得益于低金属含量。据信,减少聚酯膜中的金属量可降低光吸收和雾度中的一者或两者。

[0024] 在许多实施方案中,金属含量包括钛酸酯化合物或钛。在许多实施方案中,金属含量主要、基本上或仅为钛酸酯化合物或钛。钛酸酯化合物可被用作聚酯生产的聚合催化剂。可利用任何可用的钛酸酯化合物。钛酸酯化合物可为钛醇盐。钛化合物或钛醇盐的示例包括四正丙基钛酸酯、四异丙基钛酸酯、四正丁基钛酸酯、四正丁基钛酸酯四聚体、四环己钛酸酯、四苯基钛酸酯和四苄基钛酸酯。一种可用的钛酸酯化合物是钛酸四丁酯(TBT)。

[0025] 本文结合全部组成,即衍生自50摩尔%羧酸酯或酸单元和50摩尔%二元醇或二醇单元的100摩尔%单元描述聚酯聚合物材料。本文还结合羧酸酯或酸亚单元的摩尔%和二元醇或二醇亚单元的摩尔%(即,在共聚酯的制备中100摩尔%的羧酸酯或酸亚单元与100摩尔%的二元醇或二醇亚单元反应)描述共聚酯聚合物材料。

[0026] 聚酯通常通过萘二羧酸(或酯)与乙二醇以及至少一个附加的有助于平面支化单元的共聚单体的反应来制备。在一些实施方案中,聚酯通常通过萘二羧酸(或酯)与乙二醇以及至少一个附加的有助于支链或环状C4-C10烷基单元的共聚单体的反应来制备。在其他实施方案中,聚酯通常通过萘二羧酸(或酯)与乙二醇、至少一个附加的有助于平面支化单元的共聚单体以及有助于支链或环状C4-C10烷基单元的共聚单体的反应来制备。

[0027] 合适的用于形成聚酯的萘二甲酸酯亚单元的萘羧酸单体分子包括具有两个或多个羧酸或酯官能团的萘羧酸单体。萘羧酸单体可包括萘二羧酸诸如2,6-萘二羧酸单体和其异构体。萘羧酸单体可包括萘二羧酸酯诸如2,6-萘二羧酸酯单体和其异构体。

[0028] 2,6-萘二羧酸单体(或酯)和/或其异构体的使用浓度使得95至100摩尔%的羧酸亚单元包括萘二甲酸酯亚单元。优选地,至少96、97、98、99、99.25、99.5或99.75摩尔%的羧酸亚单元包括萘二甲酸酯亚单元。

[0029] 双折射聚酯层或膜可包括平面支化单元。平面支化单元在保持双折射聚酯层或膜

的取向或双折射率的同时增大聚酯材料的分子量。平面支化单元可以0.1至2摩尔％(基于萘二甲酸酯和形成聚酯材料的支化单元的总摩尔％)范围内的量存在于双折射聚酯层或膜中。在许多实施方案中,平面支化单元可以0.1至1摩尔％(基于萘二甲酸酯和形成聚酯材料的支化功能单元的总摩尔％)范围内的量存在于双折射聚酯层或膜中。在一些实施方案中,平面支化单元可以0.2至0.8摩尔％(基于萘二甲酸酯和形成聚酯材料的支化单元的总摩尔％)范围内的量存在于双折射聚酯层或膜中。例如,平面支化单元可衍生自苯均三酸或偏苯三酸。

[0030] 用于形成聚酯的亚乙基亚单元的适合二醇单体分子包括乙二醇。在一些实施方案中,乙二醇以使得95至100摩尔％的二醇亚单元包括亚乙基亚单元的浓度使用。优选地,至少97.5、98、98.5、99或99.5摩尔％的二醇亚单元包括亚乙基亚单元。

[0031] 双折射聚酯层或膜可包括支链的或环状的C4-C10烷基单元,该烷基单元衍生自支链的或环状的C4-C10烷基二醇,诸如新戊二醇、环己烷二甲醇或其混合物。支链的或环状的C4-C10烷基单元可以少于2摩尔％,或少于1.5摩尔％,或少于1摩尔％的量存在于双折射聚酯层或膜中,基于聚酯材料中使用的亚乙基和支链的或环状的C4-C10烷基单元的总摩尔％。

[0032] 双折射聚酯层或膜可呈现出降低的损耗角正切值。例如,常规PEN层或膜可呈现出18至25范围内的损耗角正切值,如在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下测得。例如,利用本文所描述的平面支化单元可在3至8的范围内降低损耗角正切值,如在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下测得。

[0033] 多层膜可包括第一双折射聚酯层和第二聚合物层,其中第一双折射聚酯层具有在633nm处至少0.10或至少0.15或至少0.2的平面外双折射率,第二聚合物层具有比第一双折射聚酯层的双折射率更低的双折射率而且被设置在第一双折射聚酯层上。所述聚酯层如上所述。

[0034] 第二聚合物层可为各向同性或具有低于0.05或低于0.01的双折射率。术语“各向同性的”是指在正交方向x、y和z上的折射率(在633nm处测得)彼此相差0.02或0.01以内,或基本相同。

[0035] 在许多实施方案中,第二聚合物层包括丙烯酸酯单元。在一些实施方案中,第二聚合物层包括烯烃单元。第一双折射聚酯层和第二聚合物层在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下可具有彼此相差3或2或1以内,或彼此相差30％或25％或20％或10％以内的损耗角正切值。

[0036] 一种示例性第二聚合物是聚丙烯酸酯诸如用于共挤出的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(可以商品名VO44Plexiglas从法国巴黎的阿科玛公司商购获得),该聚甲基丙烯酸酯在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有约7.9的损耗角正切值。另一种示例性第二聚合物是用于共挤出的co-PMMA(可以商品名Atoglas 510A从法国巴黎的阿科玛公司商购获得),该co-PMMA在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有约5.0的损耗角正切值。一种示例性第二聚合物是聚烯烃诸如用于共挤出的聚丙烯(PP)(可以商品名SR549PP从美国德克萨斯州休斯顿的利安德巴塞尔公司商购获得),该聚丙烯在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有约2.9的损耗角正切值。因此,第一双折射聚酯层在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下可具有2至9,或3至8,或4至7范围内的损耗角正切值。

[0037] 多层膜可具有低雾度值。多层膜可具有2％或更低、或1.5％或更低、或1％或更低、或0.5％或更低的雾度值。多层膜可具有高可见光透射率。多层膜可具有85％或更高、或90％或更高的高可见光透射率。

[0038] 多层光学膜包括多层第一双折射聚酯层和在第一双折射聚酯层间交替的多层第二各向同性层(可包括丙烯酸酯)，其中第一双折射聚酯层中的每一层具有在633nm处至少0.10或至少0.15或至少0.2的平面外双折射率和少于100ppm或少于80ppm或少于30ppm或少于10ppm或少于5ppm的金属含量并且在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有第一损耗角正切值，其中第二各向同性层中的每一层具有在280摄氏度下和10sec^{-1}的剪切速率的第二损耗角正切值。第一损耗角正切值与第二损耗角正切值相差30％以下以内、或25％以下以内、或20％以下以内。

[0039] 第二聚合物层可为各向同性或具有低于0.05的双折射率。在许多实施方案中，第二聚合物层包括丙烯酸酯单元。第一双折射聚酯层和第二各向同性聚合物层在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下可具有彼此相差3或2或1以内，或彼此相差30％或25％或20％或10％以内的损耗角正切值。PMMA在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有约7.9的损耗角正切值，co-PMMA在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有约5.0的损耗角正切值，PP在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下具有约2.9的损耗角正切值。因此，第一双折射聚酯层在280摄氏度和10sec^{-1}的剪切速率下可具有2至9或3至8或4至7范围内的损耗角正切值。

[0040] 多层光学膜的反射性质和透射性质取决于各层的折射率与层的厚度和厚度分布。每个层(至少在膜的局部位置处)可以通过平面内折射率n_x、n_y以及与膜的厚度轴相关联的折射率n_z来表征。这些折射率分别表示主题材料对于沿着相互正交的x轴、y轴和z轴的光的折射率。

[0041] 在实施过程中，通过审慎的材料选择和加工条件来控制折射率。多层膜的制备方法是：将大量(例如，数十或数百)层的两种交替层叠的聚合物A和B共挤出，任选地接着将该多层挤出物穿过一个或更多个层倍增设备和浇铸模，浇铸成料片，然后对挤出物进行拉伸或者以其他方式对挤出物进行取向从而形成最终的膜。所得膜通常由数百个单独的层或微层组成，调整层或微层的厚度和折射率，以提供在所期望的光谱区域(诸如可见光区或近红外光区)中的一个或多个反射谱带。

[0042] 多层光学膜可包括至少100层、或至少300层、或至少400层、或至少500层。多层光学膜可包括多层，包括400至800，或500至700，或550至650层。在一些实施方案中，多层光学膜可包括至少700层、或至少800层、或至少900层、或至少1000层。多层光学膜可包括多层，包括800至1500，或900至1200，或1000至1150层。这些层可在第一双折射聚酯层和第二各向同性层间交替。

[0043] 多层光学膜可具有低雾度值。多层光学膜可具有2％或更低、或1.5％或更低、或1％或更低、或0.5％或更低的雾度值。多层光学膜可形成镜膜。镜膜可反射至少99.0％、或至少99.1％、或至少99.2％、或至少99.3％、或至少99.4％、或至少99.5％、或至少99.6％的入射光。

[0044] 该反射特性可用“半球反射率”，$R_{hemi}(\lambda)$来描述，其意指当光(其波长为某一波长或在关注的波长范围内)从所有可能的方向入射在部件(无论是表面、膜还是膜的集合)上时该部件的总反射率。因此，利用从以法向为中心的半球内的所有方向(以及所有偏振态，

除非另外指明)入射的光来照射部件,并且收集反射到此相同半球内的所有光。对于所关注的波长范围而言,反射光总通量与入射光总通量之比产生半球反射率或$R_{hemi}(\lambda)$。

[0045] 第一双折射聚酯层可具有在633nm处至少0.20的平面外双折射率,而且第二各同向性(例如,丙烯酸酯)层可具有与第一双折射聚酯层的平面外折射率相差0.05以内、或0.04以内、或0.03以内、或0.02以内、或0.01以内的平面外折射率(在633nm处测得)。

[0046] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点,但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应理解为是对本公开的不当限制。

[0047] 实施例

[0048] 除非另外指明,否则这些实施例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非不同地指明,否则所用溶剂和其它试剂均得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,Missouri)。

[0049] 材料缩写—通用化学描述—供应商(地址)

[0050] • NDC—2,6-萘二甲酸酯—BP阿莫克公司(伊利诺斯州内伯威尔市)

[0051] • Trimesic—苯均三酸—阿法埃莎公司(马萨诸塞州沃德山市)

[0052] • Trimellitic—偏苯三酸—兰开斯特合成有限公司(新罕布什尔州佩勒姆市)

[0053] • EG—乙二醇—ME Global公司(密歇根州米德兰市)

[0054] • CHDM—环己烷二甲醇—伊斯特曼公司(田纳西州金斯波特市)

[0055] • TEPA—膦酰基乙酸三乙酯—罗地亚公司(新泽西州克兰伯里市)

[0056] • Na Acetate—醋酸钠—阿法埃莎公司(马萨诸塞州沃德山市)

[0057] • Co Acetate—醋酸钴—Shepherd化学公司(俄亥俄州辛辛那提市)

[0058] • Mn Acetate—醋酸镁—Shepard化学公司(俄亥俄州米德尔敦市)

[0059] • Sb Acetate—三乙酸锑—阿科玛公司(宾夕法尼亚州费城)

[0060] • Ca Acetate—醋酸钙—Mallinckrodt化学公司(密苏里州圣路易斯)

[0061] 以下示例中所有的聚合物均根据以下过程合成:

[0062] 在10加仑的具有油夹套的室温不锈钢间歇式反应器中加入下表1所示的数量的单体和催化剂。利用氮气对内容物加压至239.2kPa,并且将内容物加热至257℃。在酯交换反应中,通过分离蒸馏柱去除所得的甲醇和水副产物。去除甲醇和水后,该批料压力降低至大气压。在一些情况下,在此时向该批料中加入稳定剂TEPA。然后将该批料加热至280℃,将压力降低(通过真空)至500Pa以下。通过分离蒸馏柱不断地去除缩合反应副产物乙二醇,直至制得实现与聚萘二甲酸酯乙二醇酯树酯相关联的预期粘度增加的聚合物树酯,该聚合物树酯的特性粘度为约0.50dL/g,该特性粘度是在30℃下、60/40重量%的苯酚/邻二氯苯中测得的。

[0063]

表1

实施例#	C-1	A-1	A-2	A-3	A-4
加入酯&酸(kg)					
NDC	22.17	22.17	22.17	22.17	22.17
苯均三酸			0.143	0.048	0.096
加入二醇(kg)					
EG	12.96	12.96	13.06	12.94	13.03
CHDM				0.131	
加入催化剂(g)					
乙酸锰	4.88				
乙酸钴	5.1				
乙酸锑	10.64				
乙酸钙					
乙酸钠					4.45
TBT		1.11	1.12	1.11	1.11
加入稳定剂(g)					
TEPA	9.09				

[0064] 表2列出了在这些示例中所得聚合物的组成。单体以摩尔为单位表示,其中酯和酸性官能单体被分组添加至100%,乙二醇官能单体被分组添加至100%。催化剂和稳定剂则以PPM为单位列出。

[0065]

表2

实施例#	C-1	A-1	A-2	A-3	A-4
酯/酸(mol%)					
NDC	100%	100%	99.25%	99.75%	99.50%
苯均三酸			0.75%	0.25%	0.50%
二醇(mol%)					
EG	100%	100%	100%	99%	100%
CHDM				1%	
催化剂(PPM)					
乙酸锰	49				
乙酸钴	54				
乙酸锑	195				
乙酸钙					
乙酸钠					56
TBT		7	7	7	7
总金属(ppm)	299	7	7	7	63
稳定剂					
TEPA	57				

[0066] 就聚合反应动力学、热稳定性、粘弹性和骤冷形态评价所得树酯,并且与表3进行比较。

[0067] 通过树酯实现与0.48IV目标相关联的预期的粘度增加的时间量(以分钟计)来比较树酯动力学。

[0068] 通过将约5克的干燥树酯样品放置进280摄氏度的氮气吹扫的叠板Ares流变仪(可从美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器商购获得)来确定树酯样品的热稳定性,在开始该测试时测量树酯的复数粘度并将该结果与该树酯在流变仪中280摄氏度下30分钟后的复数粘度进行比较。结果以相对方式记录(100%=初始值)。所有的测量均在100sec^{-1}的剪切速率下进行。

[0069] 利用这些树酯的计算损耗角正切值来比较树酯的粘弹性,所述粘弹性也由280摄

氏度的氮气吹扫的叠板Ares流变仪在10sec^{-1}的剪切速率下形成。损耗角正切值被计算为粘性模量(G″)与弹性模量(G')的比率并且该比率是可用于确定流体弹性和弹性程度的量化器。

[0070] 通过差示扫描量热(DSC)测试方法测量骤冷形态。利用DSC(Q2000,可从美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器商购获得)测试材料。约5至10mg的样品用于各树酯。具体地讲,将树酯加热(熔融)至300摄氏度,然后以受控速率(以5℃/min或10℃/min)冷却。通过测量冷却循环中与所得结晶峰相关联的能量偏差可表征骤冷形态(较大能量值与较大结晶相关)。

[0071]

表3

实施例#	C-1	A-1	A-2	A-3	A-4
酯/酸(mol%)					
NDC	100%	100%	99.25%	99.75%	99.50%
苯均三酸			0.75%	0.25%	0.50%
二醇(mol%)					
EG	100%	100%	100%	99%	100%
CHDM				1%	
催化剂(PPM)					
乙酸锰	49				
乙酸钴	54				
乙酸锑	195				
乙酸钙					
乙酸钠					56
TBT		7	7	7	7
总金属(ppm)	299	7	7	7	63
稳定剂					
TEPA	57				
聚合时间(min)	95	75	45	75	45
热稳定性	105%	99%	104%	102%	104%
损耗角正切	19.9	14.9	3.2	6.5	5.0
骤冷形态(J/g) @5 C/min	47	42.9	40.5	13.3	33.9
骤冷形态(J/g) @10 C/min	18.8	6.3	4.6	1.3	3.5

[0072] 下表4为可与本文所描述的聚酯树酯共挤出的示例性聚合物树酯(丙烯酸酯或烯烃)提供损耗角正切值。一种示例性丙烯酸酯是PMMA,可以商品名VO44Plexiglas PMMA从法国巴黎的阿科玛公司商购获得。另一种示例性丙烯酸酯是co-PMMA,可以商品名Atoglas 510A co-PMMA从法国巴黎的阿科玛公司商购获得。一种示例性烯烃是PP,可以商品名SR549PP从美国德克萨斯州休斯顿的Lyondell-Bassell商购获得。

[0073]

表4

聚合物	损耗角正切		
类型	260 C	270 C	280 C
PMMA	4.1	5.8	7.9
CoPMMA	3.4	4.1	5.0
PP	2.7	2.8	2.9

[0074] 因此,本文所描述的聚酯树酯可具有约3至约8范围内的损耗角正切值,以提供类似于共挤出树酯的熔融性或粘弹性,从而提供均匀的物理和光学特性穿过机器和共挤出膜

的横向方向。

[0075] 然后,示例聚酯通过双螺杆挤出机、颈管和模具被挤出,呈现递增温度分布,峰值为282℃。浇铸挤出材料,并淬灭形成20密耳的膜。就透射性能和%雾度评价浇铸料片膜。

[0076] 这些20密耳的浇铸料片膜在KARO IV实验室拉伸机器中进行取向和退火。(德国西格斯多尔夫布鲁克纳机械制造有限责任两合公司)利用140摄氏度、具有45秒预热时间的烤箱实现在机器中同时双轴拉伸为初始长度的350%×350%(横向上)。这些取向的膜受到在240摄氏度下附加的10秒退火。就雾度和双折射率评价取向的膜。

[0077] 折射率(RI)测量:利用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为面内方向,TM垂直于膜表面。MD、TD和TM的折射率分别标记为:nx、ny和nz。

[0078] 平面内双折射率,Δn_{in}:为测量单轴拉伸膜的双折射性质,使用面内双折射率。平面内双折射率与正交的面内方向上的折射率(nx和ny)的差异有关。更具体地讲,对于单轴拉伸膜,平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:

[0079] $\Delta n\ in = n_x - n_y$

[0080] 其中nx是拉伸方向(在这种情况下,是MD)上的折射率,ny是非拉伸方向(在这种情况下,是TD)上的折射率。

[0081] 对于双轴拉伸膜,平面内双折射率相对小,且有时如果平衡时接近于零。相反,平面外双折射率更能表征拉伸膜的双折射性质。

[0082] 平面外双折射率,Δn_{out}:为测量双轴取向膜的双折射性质,使用面外双折射率。平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。平面外双折射率可如下表示:

[0083] $\Delta n_{out} = ((n_x + n_y)/2) - n_z$

[0084] 其中nx是纵向方向(MD)上的折射率(RI),ny是横向方向(TD)上的折射率(RI),nz是厚度方向(TM)上的折射率(RI)。

[0085] 利用来自于德国格雷茨里德的BYK-Gardner GmbH的Haze-gard雾度仪进行雾度测量。

[0086] 利用Lambda 950分光光度计(来自于Perkin-Elmer,Akron,OH)测量600nm处的透射度。

[0087]

表5

实施例#	C-1	A-1	A-2	A-3	A-4
酯/酸(mol%)					
NDC	100%	100%	99.25%	99.75%	99.50%
苯均三酸			0.75%	0.25%	0.50%
二醇(mol%)					
EG	100%	100%	100%	99%	100%
CHDM				1%	
催化剂(PPM)					
乙酸锰	49				
乙酸钴	54				
乙酸锑	195				
乙酸钙					
乙酸钠					56
TBT		7	7	7	7
总金属(ppm)	299	7	7	7	63
稳定剂					
TEPA	57				
%透射(20密耳)	87.9	86.8	88.5	88.5	88.1
浇铸料片(20 mil)雾度	1.3	1.5	0.8	0.8	0.5
取向膜%雾度	0.8	0.4	0.3	0.2	0.4
取向的平面内指数	1.749	1.750	1.747	1.744	1.747
取向的平面外指数	1.493	1.492	1.494	1.497	1.496

[0088] 实施例A-5至A-8

[0089] 以下实施例A-5至A-8中所有的聚合物均根据以下过程合成:在2加仑电加热绝缘室温不锈钢间歇式反应器中加入表6所示数量的单体和催化剂。利用N2对内容物加压至239.2kPa,并且将内容物加热至257℃。在酯交换反应中,通过分离蒸馏柱去除所得的甲醇和水副产物。去除甲醇和水后,该批料压力降低至大气压。然后将该批料加热至280℃,将压力降低(通过真空)至500Pa以下。对于实施例A-5、A-7和A-8,通过分离蒸馏柱不断地去除缩合反应副产物乙二醇,直至制得实现与聚萘二甲酸酯乙二醇酯相关联的预期的粘度增加的聚合物树酯,该聚合物树酯具有约0.50dL/g的特性粘度,该特性粘度是在30℃下、重量百分比为60/40的苯酚/邻二氯苯中测得的。对于批料A-6,缩合反应无法继续与约0.50dL/g端值相关联的粘度增加,在降低的粘度处达到极限,导致聚合物具有降低了的物理特性。

[0090]

表6

实施例#	A-5	A-6	A-7	A-8
加入酯&酸(kg)				
NDC	4.1	4.1	4.1	4.1
偏苯三酸				0.0177
苯均三酸	0.0177	0.0177		
加入二醇(kg)				
EG	2.41	2.41	2.4	2.41
CHDM				
加入催化剂(g)				
乙酸锰				
乙酸钴				
乙酸锑				
乙酸钙				
乙酸钠				
TBT	0.1	0.05	0.1	0.21
加入稳定剂(g)				
TEPA				

[0091] 表7列出了在这些示例中所得聚合物的组成。单体以摩尔为单位表示，其中酯和酸性官能单体被分组添加至100％，乙二醇官能单体被分组添加至100％。催化剂和稳定剂则以PPM(份/百万份)为单位列出。

[0092] 在表7中，通过树酯实现与0.48IV目标相关联的预期的粘度增加的时间量(以分钟计)来比较树酯动力学。由于实施例A-6未达到端值，用n.a.(不适用)指示结果。包括利用Ares叠板黏度计在100sec^{-1}的剪切速率和280℃下测量的复数粘度用作参考。

[0093]

表7

实施例#	A-5	A-6	A-7	A-8
酯/酸(mol%)				
NDC	99.5%	99.5%	100.0%	99.5%
偏苯三酸				0.5%
苯均三酸	0.5%	0.5%		
二醇(mol%)				
EG	100%	100%	100%	100%
CHDM				
催化剂(PPM)				
乙酸锰				
乙酸钴				
乙酸锑				
乙酸钙				
乙酸钠				
TBT	3	2	3	7
总金属(ppm)	3	2	3	7
稳定剂				
TEPA				
聚合时间(min)	90	n/a	125	60
复数粘度(P)	3298	1363	3064	3707

[0094] 因此，公开了具有低雾度的双折射聚酯膜的实施方案。

[0095] 本文中所引用的所有参考文献及出版物全文以引用方式明确地并入本公开中，但它们可能与本公开直接冲突的内容除外。虽然本文已经例示并描述了具体实施方案，但本领域的普通技术人员将会知道，在不脱离本公开范围的情况下，可用多种另选的和/或等同形式的具体实施来代替所示出和所描述的具体实施方案。本申请旨在涵盖本文所讨论的具体实施方案的任何改型或变型。因此，本公开旨在仅受权利要求及其等同形式的限制。所公开的实施方案仅为举例说明而非限制目的而给出。