

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410097827.5

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年2月27日

[11] 授权公告号 CN 100371371C

[22] 申请日 2000.11.20

[21] 申请号 200410097827.5

分案原申请号 00818917.X

[30] 优先权

[32] 2000.2.10 [33] US [31] 09/503,597

[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 D·J·麦克古兰 R·L·布罗特

J·A·奥尔森

[56] 参考文献

JP56016546A 1981.2.17

EP0894620A1 1997.4.16

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 张宜红

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称

色彩稳定的有色光学体的制造方法

[57] 摘要

一种色彩稳定的有色光学体，它包含单层或多层芯，该芯包含至少一层热塑性聚合物材料，所述热塑性聚合物材料内部分散有颜料粒子。所述光学体通常具有高透明度和低光雾度，在可见光光谱的重要波段内表现出的透光率约为 10 - 90%。

-
1. 一种色彩稳定的有色光学体的制造方法，该方法包括：
 - (a) 形成平均粒径 10nm-500nm 的颜料粒子的均匀的分散体；
 - (b) 将该分散体加入到形成缩聚物的工序中的反应物料中，所述分散体的含量足以赋予光学体 10—90%的透明度；
 - (c) 使形成缩聚物的反应物料进行反应，形成内部分散有颜料粒子的缩聚物；
 - (d) 形成包含至少一层缩聚物的光学体。
 2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述光学体的内光雾度小于或等于 5%。
 3. 如权利要求 1-2 中任一项所述的方法，其特征在于所述颜料粒子是炭黑。

色彩稳定的有色光学体的制造方法

该案是申请号为：00818917.X，申请日为：2000年11月20日、发明名称为“色彩稳定的有色聚合物膜”的分案。

发明的领域

本发明涉及色彩稳定的聚合物膜及由它制成的制品，更具体地说，本发明涉及聚酯制成的色彩稳定的有色聚合物膜。

发明的背景

着色的聚合物膜，尤其聚酯制成的着色的聚合物膜有很宽的应用范围。这些膜，例如能够应用到底部透明基材(例如窗户或汽车玻璃窗)为窗户或汽车玻璃窗提供中性色。它们也能用来为显示器件、反射镜或其他光学设备部件的表面增加色彩。

为聚合物底膜上色的一种方法是用一种或多种有色染料染底膜。在这种方法中，一般获得中性色，或“浅色”，方式是使底膜材料吸收组合的黄、红和蓝色的染料，或使之与这些组合染料共混。虽然这些染色的膜通常保持高透明度和低光雾度，但是长期暴露于紫外光照射(通常在室外应用时或暴露于荧光灯或其他发射紫外光的光源时必然会发生)能使染料分子明显降解，并导致染上的色变化、染色力下降、漂白和降低光的透射。

有时采用的将聚合物膜上色的另一种方法是将有色涂层施加到底部聚合物膜的表面上。通常，这样的涂层以薄层形式施加，并采用较高颜料浓度，以获得所要求的色彩。这些高浓度颜料涂层具有许多加工和性能缺陷。例如要得到要求的色彩强度所必需的高浓度颜料很难均匀地分散于该薄层内，而且这些高表面浓度颜料通常在环境中很快降低。此外，这样的有色涂层一般具有更大的光雾度的降低的透明度。

因此，就需求对环境稳定的有色膜，即色彩稳定或不褪色，它易于制造并表现出低光雾度和高透明度。

发明的概述

简要地说，本发明的一个方面是提供色彩稳定的有色光学体，该光学体

包括单层或多层芯，所述芯包含至少一层内部分散有颜料粒子的热塑性聚合物材料，该光学体在可见光光谱的重要波段内表现出透光率约为 10—90%，并表现出小于或约等于 5%的内光雾度。

在本发明的另一方面，提供色彩稳定的有色光学体，该光学体包括单层或多层芯，所述芯包含至少一层内部分散有颜料粒子的热塑性聚合物材料，该光学体在可见光光谱内表现出平均透光率约 10—90%，并表现出小于或等于约 5%的内光雾度。

在本发明的再一方面，提供色彩稳定的有色光学体，该光学体包括单层或多层芯，所述芯包含至少一层热塑性聚合物材料，其中分散在所述热塑性聚合物材料内的是 0.01-约 1.0 重量%颜料粒子，该粒子平均粒径约为 10nm—500nm，所述光学体在可见光光谱的重要波段内透光率约为 10—90%。

在本发明的再一方面，提供色彩稳定的有色光学体，该光学体包括单层或多层芯，所述芯包含至少一层内部分散有颜料粒子的热塑性聚合物材料，该光学体的表面粗糙度 Ra 小于或等于约 60，在可见光光谱的重要波段内透光率约为 10—90%。

本发明也提供色彩稳定的有色光学体的制造方法，该方法包括：

- (a) 形成平均粒径约 10—500nm 的颜料粒子的基本均匀的分散体；
- (b) 将该分散体加入到形成缩聚物的工序中的反应物料中，分散体的加入量要足以赋予光学体约 10—90%的透明度；
- (c) 使形成缩聚物的反应物料进行反应，形成内部分散有颜料粒子的缩聚物；和
- (d) 形成包含至少一层缩聚物的光学体。

在本发明的再一方面，提供包括有色窗和汽车玻璃膜的制品，它结合有上述色彩稳定的光学体。

附图的简要说明

图 1 是透射光谱，显示了对于本发明用颜料粒子(炭黑)着色的聚酯(PET)光学体和常规染色聚酯膜的透光率%与可见光光谱内的波长之间的关系。

图 2 是根据本发明制成的有色光学体的显微照片。

优选实施方式的详细说明

本发明的光学体通常包含底部聚合物芯，该芯内均匀地分散着具有所选择的平均粒径的颜料粒子。光学体通常制成这样，使它在所要求的可见光谱范围内(即约 400nm—700nm)的透光率能够控制在 10-90%，同时表现出低光雾度。在一些实施方式中，至少一个附加的透明层置于芯体的至少一个外表面上，而且基本不含颜料粒子物质。该附加层有时称为“皮”层。底部聚合物芯包含至少一个取向或非取向的热塑性有色材料，通常但不必是膜状。从其整体来看，该芯能够包含一层、数层或许多的单层。在一些实施方式中，芯体是多层光学膜。

该光学体的芯能够加入任何热塑性聚合物材料，包括任何含聚酯的聚合物。有用的聚酯聚合物包括具有对苯二甲酸酯或萘二甲酸酯共聚单体单元的聚合物，例如聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)，聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和它们的共聚物和共混物。其他合适的聚酯共聚物的例子提供在例如公布的专利申请 W099/36262 和 W099/36248 中，两者都结合参考于此。其他合适的聚酯材料包括聚碳酸酯、多芳基化合物和其他含萘二甲酸酯和对苯二甲酸酯的聚合物，例如聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚萘二甲酸丙二醇酯(PPN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)和上述任何聚合物彼此之间的共混物和共聚物或非聚酯聚合物的共混物和共聚物。

光学体芯也能包括多层光学膜或由该膜构成。大概地讲，多层光学膜用来形成光学干涉滤光片，该滤光片通过在具有交替的低和高折射率的多层之间所设计的结构性干涉来反射光。这样的膜能够由各向同性层或双折射层构成，或由这两种层构成。双折射光学膜构造成多层“叠层物”，通过控制层内不同折射率的相对值，将该叠层物的偏振角(p-偏振光的反射变为 0 的角度)控制到所要求的值。该性能可用于构造多层反射镜和偏振器，它们的 p-偏振光的反射率随着入射角远离法向而缓慢减小、与入射角无关、或随入射角远离法向而增大。结果，就能得到宽带宽上具有高反射率(因为在反镜器情形下，对于任何入射方向有两种 s-和 p-偏振光，和在偏振器情形下，有所选择的偏振光)的多层膜。

有用的多层结构例如在下述公布的专利申请中有描述，其全部内容结合参考于此：W095/17303、W096/19347 和 W097/01440。其中最有效的膜是多层结构，由交替的 PEN 和 PEN 共聚物的薄层制成，例如 70-萘二甲酸酯/30-对苯二

甲酸酯共聚酯(CO-PEN)或折射率比PEN低的其他聚合物。

在单层或多层聚合体内获得所要求性能的能力受用来制备它的加工条件的影响。聚合物光学体例如能够由流延方法形成，其中熔融态的聚合物组合物从模头挤出，并以膜流延到冷却的流延轮上。所要求的流延膜流延厚度部分依赖于所要求的光学体的用途，可以通过控制形成光学体的加工条件得到。一般的流延厚度约为0.3mm-3.0mm，但是根据最终的具体应用，也能够制成更薄或更厚的流延膜。

流延的聚合体能够任选进行取向，还是依赖于所要求的性能的具体设定值。一般，取向体在骤冷步骤后沿纵向(有时称为机器方向)和横向(或机器方向的横向)中的一个方向或两个方向进行取向。虽然每个方向上的取向度都能变化很大，(不必相同)，但是一般拉伸尺寸在2.5-5.0倍聚合体流延尺寸的范围内变化。流延聚合体也能在取向之前或期间加热，例如用红外灯或通过强制对流使其温度升高至略高于玻璃化转变温度。

当使用例如多层光学膜时，必须达到设定的多层器件的不同折射率(和由此的光性能)之间的关系。在有机聚合物膜的情形下，这些性能能够通过拉伸或取向获得和/或控制。通常，它们这样实施：共挤出各个聚合物形成多层膜，然后在所选择温度下拉伸使膜取向，任选接着在所选择温度下热定型，来制备聚合物膜。或者，挤出和取向步骤可以同时进行。在偏振器形式的多层光学体情形下，多层膜一般是基本沿一个方向拉伸(单轴取向)。在反射镜形式的多层光学体情形下，膜基本沿两个方向拉伸(双轴取向)。

当拉伸时，所述芯聚合体也可以容许与拉伸方向垂直方向的尺寸由于该方向上尺寸的自然减小而发生尺寸松弛(等于拉伸比的平方根)或也可以受到限制，即与拉伸方向垂直的方向上的尺寸基本不变化)。所述芯膜可以沿纵向拉伸，用纵向取向机，和沿横向拉伸，使用拉幅机，或以对角拉伸。

要明白，对于这样的拉伸和取向过程，要选择预-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，和拉伸的横向松弛，以便形成具有所要求性能，包括所要求的折射率关系的膜。这些变量是相互依存的，由此，例如较低拉伸速率可以与例如较低拉伸温度结合使用。本行业内的普通技术人员会明白如何选择这些变量的合适组合，以实现所要求的多层器件。总的来说，在偏振器形式的多层膜情形下，优选沿一个轴的拉伸比为1:2-10(更优选1:3-7)，沿第二轴的为1:0.5-1(更优选1:1-7，最优

选 1:3-6)。在反射镜膜的情形下,通常优选的是沿两个轴的拉伸比(它能够彼此相同或不同)为 1:2-10(更优选 1:2-8,最优选 1:3-7)。

根据本发明,单层或多层聚合物芯包含至少一层热塑性聚合物材料,其中分散于热塑性材料中的是颜料粒子。所述均匀分散的颜料包含平均粒径约为 10-500nm 的粒子。这些较小尺寸的粒子有助于降低有色膜整体的表面粗糙度,和降低内部的光散射量,表面粗糙和光散射会有害地分别增高膜的表面和本体光雾度。通常,最容易得到和广泛使用的颜料粒子是常规炭黑,许多不同品级的炭黑都可市购。其他有用的颜料包括下述:无机化合物,例如铁、钛、锑、锆、锌、钡、钙、镉、铅、铬、钼、锰、硅、铝、钠、钴、铜和其他金属的氧化物、盐和其他化合物,这样的化合物的示范性例子是铁的氧化物、亚铁氰化铵(铁蓝)、二氧化钛、锑的氧化物、锆的氧化物、锆硅酸盐、锌的氧化物、锌的硫化物、硫酸钡盐、碳酸钙盐、硫酸钙盐、镉的硫化物、镉的硒化物、硫酸铅盐、铬的氧化物、铬酸盐、钼酸盐、锰酸盐、二氧化硅、硅酸盐、硅铝酸盐、磺基硅酸铝钠盐(群青)例如群青蓝、群青紫、群青粉红和其他金属氧化物和其他简单和配合的无机化合物和无机配合物;无机配合物,例如颜料蓝 28、钴蓝、铝酸钴、国王蓝、特纳德蓝、镉红、钼酸盐橙、钼酸铅、铬黄、铬酸铅、铬绿、颜料黄 53、钛黄、钛酸镍、钛酸锑镍、钛酸镍黄、颜料紫 16、锰紫、永久紫、纽伦堡(Nuremberg)紫、矿物紫和坚牢紫(fastviolet);和有机颜料例如酞菁染料、酞菁铜染料、喹吖啶酮、蒽醌、茈、周酮(perinones)、二噁嗪、二酮基-吡咯-吡咯(DPPs)、阴丹酮、联苯胺、异二氢吲哚和异二氢吲哚酮(isoindolinones)、苯并咪唑酮、和偶氮、双偶氮、或多偶氮颜料(例如湖红 C、永久红 2B、镍偶氮黄、立索尔红和颜料猩红)。这些不同的颜料能够单独使用或组合使用,以便获得不同的色调、吸收分布和/或物理性能。所述颜料粒子(或颜料共混物)加入到热塑性聚合物内的量应当与所要求的整体结构的着色度或“上色度”成比例。通常,所述颜料粒子加入到热塑性聚合物内的量约为 0.02-0.5 重量%,但是根据应用和具体选用的颜料,也能够使用更多或更少的颜料。

在一些实施方式中,两种或多种颜料粒子能够彼此组合使用,以便获得所要求的颜色或最佳地控制一种中性色。例如一种或多种着色颜料或染料能够组合,制成一种具有设定颜色(例如蓝色)的结构体,或需求一种最佳中

性色时，可以加入少量一种或多种着色颜料，以便纠正有时与使用单一颜料有关的轻微变色吸收。优化中性色的后一种情形，尤其在使用炭黑时可以采用，炭黑的含量高时，就会呈现浅黄色。虽然不依赖于任何具体理论，但是据认为单一颜料的中性色变色至少部分依赖于分散的颜料的粒度。因此，大概地讲，分散的颜料的粒度越大，发生变色吸收的可能性就越大。要明白，当补充颜料或染料以不影响所形成的光学体的光性能的量加入时，它们的粒度和特性就不重要。

通常，为了用于本发明，市购尺寸的颜料团粒或珠粒的尺寸要减小至平均粒径约 10-500nm。更优选，颜料珠粒的直径减小至约 20-100nm。这可以例如通过在最少量的溶剂例如乙二醇中，也优选在分散剂例如聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的存在下研磨团粒来实现。通常将分散剂例如 PVP 以约 1-30 重量份的量加入，以 100 份炭黑为基准。

颜料粒子分散体可以例如采用常规混合机和/或研磨机，将颜料研磨入聚合物内，就可以将它结合入热塑性聚合物材料内。但是，热塑性材料内颜料粒子的均匀分散体更容易在聚合期间，通过将颜料分散到聚合物中来实现。这样能使颜料分散在整个较低粘度的单体混合物中，避免更困难的研磨工序。为了完成这一工作，可以借助于 PVP 或其他分散剂，将颜料粒子分散到合适溶剂例如乙二醇中的聚合反应物介质中。该分散体也可以加入到形成缩聚物工序中的反应物料中。有用的炭黑粒子的均匀分散体，例如可以通过在酯交换步骤后马上将研磨过的炭黑、乙二醇和分散剂加入到聚酯反应物料中来实现。

将颜料粒子掺入预聚合过的反应物料中的一种通常优选的方法是，首先在乙二醇中形成颜料粒子的浆料。一种有用的浆料能够用 10 重量%颜料在乙二醇中形成。如上所述，浆料也能加入有一种或多种湿润剂或分散剂例如 PVP。浆料能够进行预混合，并在预混合后，数次通过介质研磨机。所述研磨过的混合物也可以通过细过滤器(例如约 1 微米)，以便进一步控制粒度。最后的混合物能够与预聚合过的形成缩聚物的反应物料一同直接加入到反应容器中。形成的聚合物一般含有约 1 重量%颜料。在混合期间的研磨机内和在聚合反应期间的反应容器内的两种高剪切混合都能够有助于形成聚合物内的均匀颜料分散体，并有助于降低粒子在聚合物树脂中的不好的团聚。

根据本发明，也可以有至少一个附加层任选置于与含有色热塑性聚合物材料的光学体芯的至少一个外表面接触。该表面层能够用来降低整体结构的

表面粗糙度，并保持光学体的透明度和低光雾度。这些表面，或“皮”层，一般不含颜料粒子。一层或多层皮层能够共挤出到该芯光学体的一个或两个外表面上。或者，一层或多层皮层也能够用合适的压敏粘合剂或非压敏粘合剂涂覆或层压到芯体上。合适的涂层包括但不局限于硬涂层、粘合剂、抗静电剂、促进粘合的底漆、UV 稳定涂层等。一层或多层附加层(膜、叠层和/或涂层)也可以与皮层一同施加。皮层优选由透明聚合物制成，例如聚酯(与用于该芯膜结构中的相同或不同)、聚烯烃、聚碳酸酯或其他热塑性聚合物。

优选的有色光学体具有较光滑的表面和低光雾度。表征光学体表面特性的有用的参数是平均粗糙度，或表面粗糙度 Ra。这样的 Ra 值能够例如根据 ASTM 测试方法 F1811-97 测得。本发明的光学体优选的表面粗糙度 Ra 是小于或等于约 60nm，更优选小于或等于约 30nm。

同样，有用的对光学体的“光雾度”的测量能够由从通过这样的光学体的光量百分率来确定，该光学体偏离通过前向散射器的入射光的角度大于所规定的平均角。ASTMD1003 提供了一种进行这种测试的方法。当光学体的光雾度由在该光学体与空气接触的表面周围散射的光确定时，所测得的光雾度就包括由表面和内部的两种光学效应所引起的光雾度。这被认为是光学体的“总”光雾度。由光学体自身内部产生的光学效应或“内”光雾度，能够这样确定，当光学体浸入折射率基本相同的液体中时，测量光学体的光雾度。通常，本发明的光学体表现出的内光雾度小于约 5%，优选小于约 3%，更优选小于约 2%。优选光学体也表现出的总光雾度小于约 10%，更优选小于约 5%。

本发明的光学体能够用于任何提供稳定中性色或中性密度滤光片的应用。光学体能够结合到或应用到其他光学体或膜上，组合出多种光学效应。例如光学体能够与一层或多层附加光学活性层结合，形成 IR 反射镜，UV 吸收结构体，日光控制结构体，偏振器，或装饰性结构体。同样，本发明的有色光学体能够用来为汽车窗或玻璃窗例如玻璃或聚碳酸酯上色。有色光学体也可用于耐刺穿或耐撕膜、安全和保密膜的结构体中，用于光显示屏例如计算机监视器、电视机屏幕等的对比度增强层。

下面提供一些实施例，有助于理解本发明，但是不要理解为它们限制本发明的范围。除非另有说明，所有份数和百分率都是指重量。

实施例

粒子分散体 A

在 210L 罐中，用装有直径 25cm 混合叶片的高速、高剪切 Cowles“Dissolver”混合机，将 94.59 重量%乙二醇和 0.43 重量%CoPVP(聚乙烯基吡咯烷酮)湿润剂彻底混合约 60 分钟。继续混合时，将 4.98 重量%气态炭黑(具体是粒度为 13nm 的 Degussa FW200)缓慢加入到乙二醇混合物中。以 1700rpm 搅拌 1 小时后，将混合物以 1L/分钟速率泵送，通过高剪切(13L, Netzch 卧式)砂磨机，该砂磨机装有 50 体积%均匀的 4.75mm 不锈钢球，转轴转速为 900rpm。该混合物通过磨机 5 次，3 次通过磨机就已形成炭黑粒子的均匀分散体。该分散体通过 3 微米的过滤筒。将成品分散体从 Cowles Dissolver 盛入装有低速搅拌器的容器内，直至准备好加入到反应器中。Hegman Gauge and 光学显微镜分析结果表明，分散体不含大于 1 微米的团粒，Microtrac™粒子分析仪的分析结果表明分散体内的粒子/团粒的体积分数平均粒度小于 200nm。

粒子分散体 B

在 210L 罐中，用装有直径 25cm 混合叶片的高速、高剪切 Cowles“Dissolver”混合机，将 49.86 重量%乙二醇和 0.20 重量%CoPVP(聚乙烯基吡咯烷酮)湿润剂彻底混合约 60 分钟。继续混合时，将 4.99 重量%表面处理过的炉法炭黑(具体是 Cabot Black Pearls, 其说明的粒度为 13nm, 单位氮气吸收的表面积为 560m²/g)缓慢加入到乙二醇混合物中。以 1700rpm 搅拌 1 小时后，将另外的 44.87 重量%乙二醇和 0.09 重量%CoPVP 加入，以降低混合物的粘度。在 Dissolver 中再以 1500rpm 彻底混合 60 分钟。浆料变稀薄后，将混合物以 1L/分钟速率泵送，通过高剪切(22L, Netzch 卧式水平)砂磨机，该砂磨机装有 50 体积%均匀的 0.8-1.0mm 陶瓷球，转轴转速为 1300rpm。该混合物通过磨机 8 次，5 次通过磨机就已形成炭黑粒子的均匀分散体。该分散体通过 1 微米的过滤筒。将成品分散体从 Cowles Dissolver 盛入装有低速搅拌器的容器内，直至准备好加入到反应器中。Hegman Gauge 和光学显微镜分析结果表明，分散体不含大于 1 微米的团粒，Microtrac™粒子分析仪的分析结果表明分散体内的粒子/团粒的体积分数平均粒度小于 500nm。

粒子分散体 C

在 19L 罐中，用装有直径 10cm 混合叶片的高速、高剪切 Cowles“Dissolver”混合机，将 100 重量份乙二醇和 0.40 重量份 PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)湿润剂彻底混合约 60 分钟。继续混合时，将 10.0 重量份铜酞菁颜料(具体是 BASF

Heliogen™蓝 L6930, 根据其比表面为 $81\text{m}^2/\text{g}$ 缓慢加入到乙二醇混合物中。以 1700rpm 搅拌 1 小时后, 将该混合物倒入 7.5L 陶瓷球磨机, 该磨机装有 3/4 的 10mm 锆球, 旋转 62 小时, 得到均匀的颜料分散体。将成品分散体从 Cowles Dissolver 盛入装有低速搅拌器的容器内, 直至准备好加入到反应器中。光学显微镜分析结果表明, 分散体不含大于 1 微米的团粒。

粒子分散体 D

在 210L 罐中, 用装有直径 25cm 混合叶片的高速、高剪切 Cowles“Dissolver”混合机, 将 91.42 重量%乙二醇和 1.7 重量%PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)湿润剂彻底混合约 30 分钟。继续混合时, 将 6.9 重量%气态炭黑(具体是粒度为 13nm 的 Degussa FW200)缓慢加入到乙二醇混合物中。以 1700rpm 搅拌 1.5 小时后, 将混合物以 1L/分钟速率泵送, 通过高剪切(13L, Netzch 卧式)砂磨机, 该砂磨机装有 52 体积%均匀的 4.75mm 不锈钢球, 转轴转速为 1460rpm。该混合物通过磨机 7 次, 5 次通过磨机就已形成炭黑粒子的均匀分散体。该分散体通过 1 微米的过滤筒。将成品分散体从 Cowles Dissolver 盛入装有低速搅拌器的容器内, 直至准备好加入到反应器中。Hegman Gauge 和光学显微镜分析结果表明, 分散体不含大于 1 微米的团粒, Microtrac™粒子分析仪的分析结果表明分散体内的粒子/团粒的体积分数平均粒度约为 175nm。

粒子分散体 E

在 210L 罐中, 用装有直径 25cm 混合叶片的高速、高剪切 Cowles“Dissolver”混合机, 将 84.37 重量%乙二醇和 1.18 重量%PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)湿润剂彻底混合约 30 分钟。继续混合时, 将 14.4 重量%颜料蓝 60(具体是 BASF Paliogen™ 蓝 L6495F, 其比表面积约为 $80\text{m}^2/\text{g}$)缓慢加入到乙二醇混合物中。以 1700rpm 搅拌 1.5 小时后, 将混合物以 1L/分钟速率泵送, 通过高剪切(13L, Netzch 卧式)砂磨机, 该砂磨机装有 52 体积%均匀的 4.75mm 不锈钢球, 转轴转速为 1460rpm。该混合物通过磨机 5 次, 并将该分散体通过 5 微米的过滤筒。过滤筒可有效地脱除许多较大的颜料团粒, 将最终混合物中颜料含量降低至 10.73 重量%。将成品分散体从 Cowles Dissolver 盛入装有低速搅拌器的容器内, 直至准备好加入到反应器中。Hegman Gauge 和光学显微镜分析结果表明, 分散体大多不含大于 1 微米的团粒。Microtrac™粒子分析仪的分析结果表明分散体内的粒子/团粒的体积分数平均粒度小于 900nm。

粒子分散体 F

在 210L 罐中，用装有直径 25cm 混合叶片的高速、高剪切 Cowles“Dissolver”混合机，将 65.7% 粒子分散体 D 和 34.3% 粒子分散体 E 彻底混合约 30 分钟。然后，将混合物以 1L/分钟速率泵送，通过高剪切(13L, Netzsch 卧式)砂磨机，该砂磨机装有 52 体积%均匀的 4.75mm 不锈钢球，转轴转速为 1460rpm。该混合物通过磨机 1 次，然后通过绝对值为 5 微米的过滤筒过滤。将成品分散体从 Cowles Dissolver 盛入装有低速搅拌器的容器内，直至准备好加入到反应器中。Hegman Gauge 和光学显微镜分析结果表明，分散体大多不含大于 1 微米的团粒。Microtrac™ 粒子分析仪的分析结果表明分散体内的粒子/团粒的体积分散平均粒度小于 450nm。

母料 A1

向装有涡轮搅拌器和热油夹套的 380L 反应器内加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、62.32 份乙二醇、0.02 份乙酸钴、0.02 份乙酸锌、0.03 份乙酸铈和 4 份粒子分散体 A。在压力 138kPa 下搅拌时，将该批物料的温度逐渐升高至 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当该批料达到 255℃ 时，在 10 分钟内，反应器内压力降低至 101.3kPa。将反应器隔离，并加入 0.039 份磷酸基乙酸三乙酯，使它们混合 5 分钟。将反应器内物料转移至装有锚式搅拌器和热油夹套的 380L 聚合容器内，将溶液温度调节至 198℃。将溶液温度以 0.6℃/分钟的速率升高至 260℃，脱除过量乙二醇。在 260℃ 时，在 20 分钟内将容器压力降低至 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度升高至 285℃。该混合物在这些条件下在三氟乙酸中聚合至特性粘度为 0.59。采用氮气压力从反应器内经过线料模头排出物料，用室温水浴骤冷，并切成粒子。

母料 A2

向装有涡轮搅拌器和热油夹套的 380L 反应器内加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、55.12 份乙二醇、0.02 份乙酸钴、0.02 份乙酸锌、0.03 份乙酸铈和 16 份粒子分散体 A。在压力 138kPa 搅拌时，将该批物料的温度逐渐升高至 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当该批物料达到 255℃ 时，在 10 分钟内，将反应器内压力降低至 101.3kPa。将该反应器隔离，并加入 0.039 份磷酸基乙酸三乙酯，并使它们混合 5 分钟。将该反应器内物料转移至装有锚式搅拌器和热油夹套的 380L 聚合容器内，将溶液温度调节至 198℃。将该溶液温度以 0.6℃/分钟的速率升高至 260℃，脱除过量乙二醇。在 260℃，在 20 分钟内将容器压力降低至 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度升高至 285℃。所述

混合物在这些条件下在三氟乙酸中聚合至特性粘度为 0.59。采用氮气压力从反应器内经过线料模头排出物料，在室温水浴中骤冷，并切成粒子。

母料 B

向装有涡轮搅拌器和热油夹套的 380L 反应器内加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、70.32 份乙二醇、0.053 份乙酸钴和 0.03 份乙酸铋。在压力 138kPa 搅拌时，将该批物料的温度逐渐升高至 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当该批物料达到 255℃时，在 10 分钟内，将反应器内压力降低至 101.3kPa。将该反应器隔离，并加入 0.053 份磷酸基乙酸三乙酯和 16 份粒子分散体 B，使它们混合 5 分钟。将该反应器内物料转移至装有锚式搅拌器和热油夹套的 380L 聚合容器内，将溶液温度调节至 198℃。将该溶液温度以 0.6℃/分钟的速率升高至 260℃，脱除过量乙二醇。在 260℃，在 20 分钟内将容器压力降低至 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度升高至 285℃。所述混合物在这些条件下在三氟乙酸中聚合至特性粘度为 0.59。采用氮气压力从反应器内经过线料模头排出物料，在室温水浴中骤冷，并切成粒子。

母料 C

装有涡轮搅拌器和热油夹套的 38L 反应器内加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、70 份乙二醇、0.02 份乙酸钴、0.02 份乙酸锌、0.03 份乙酸铋和 8 份粒子分散体 C。在压力 138kPa 搅拌时，将该批物料的温度逐渐升高至 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当该批物料达到 255℃时，在 10 分钟内，将反应器内压力降低至 101.3kPa。将该反应器隔离，并加入 0.039 份磷酸基乙酸三乙酯，使它们混合 5 分钟。将该溶液温度以 0.6℃/分钟的速率升高至 260℃，脱除过量乙二醇。在 260℃，在 20 分钟内将容器压力降低至 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度升高至 285℃。所述混合物在这些条件下在三氟乙酸中聚合至特性粘度为 0.59。采用氮气压力将反应器内物料排到盘内，空气冷却，在冲击旋转研磨机内研磨形成的片材。

母料 D

向装有涡轮搅拌器和热油夹套的 380L 反应器内加入 100 重量份对苯二甲酸二甲酯、68.8 份乙二醇、0.025 份乙酸钴、0.025 份乙酸锌和 0.03 份乙酸铋。在压力 138kPa 搅拌时，将该批物料的温度逐渐升高至 249℃，同时分馏出 33 重量份甲醇。当该批物料达到 255℃时，在 10 分钟内，将反应器内压力降低至 101.3kPa。将该反应器隔离，并加入 0.050 份磷酸基乙酸三乙酯和 11.6

份粒子分散体 F，使它们混合 5 分钟。将该反应器内物料转移至装有锚式搅拌器和热油夹套的 380L 聚合容器内，将溶液温度调节至 198℃。将该溶液温度以 0.6℃/分钟的速率升高至 260℃，脱除过量乙二醇。在 260℃，在 20 分钟内将容器压力降低至 0.133kPa 或更低，同时将溶液温度升高至 285℃。所述混合物在这些条件下在三氟乙酸中聚合至特性粘度为 0.59。采用氮气压力从反应器内经过线料模头排出物料，在室温水浴中骤冷，并切成粒子。

A1 的膜加工

向挤出机内喂入组分范围自 90 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 10 份母料至 0 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 100 份母料 A1 的共混物，如实施列表所示。加热至 282℃时，将物料经过 40 微米的烧结金属过滤器，并喂入锻模，形成聚酯单片。该片约厚 0.23mm，约宽 34cm。在水冷却的流延辊上冷却后，该片双轴取向，沿每方向取向约 3.5 倍，并在 204℃热定型，形成厚约 0.025mm 的膜基片。

A2 的膜加工

向第一挤出机内喂入组分范围自 90 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 10 份母料至 0 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 100 份母料 A1 的共混物，如实施列表所示。向第二挤出机内喂入 50 份聚对苯二甲酸乙二醇酯。加热至 282℃时，将第一挤出机内的物料经过 40 微米的烧结金属过滤器，从第二挤出机挤出的挤出物分成两股，所述三股物料同时喂入锻模，形成三层的聚酯单片，其芯层含有母料 A1 或 A2 和聚对苯二甲酸乙二醇酯，外层含有聚对苯二甲酸乙二醇酯。每个外层厚约 0.064mm，里层厚约 0.25mm。该三层片的宽度约为 35cm。在水冷却的流延辊上冷却后，该片双轴取向沿每方向取向约 3.5 倍，并在 204℃热定型，形成厚约 0.038mm 的膜基片。

B1 的膜加工

向第一挤出机内喂入组分范围自 93 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 7 份母料 B 至 90 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 10 份母料 B 的共混物。向第二挤出机内喂入 100 份聚对苯二甲酸乙二醇酯(见实施列表)。加热至 277℃时，将从两个挤出机挤出的物料经过 7 微米的折叠金属过滤器。将该两股物料同时喂入锻模，形成二层的聚酯单片，其第一层含有母料 B 和聚对苯二甲酸乙二醇酯，第二层含有聚对苯二甲酸乙二醇酯。每层厚约 0.62mm，该两层的片宽约 45cm。在水冷却的流延辊上冷却后，该片双轴取向，沿每方向取向约 3.5 倍，并在 232

℃热定型，形成厚约 0.10mm 的膜基片。

B2 的膜加工

向第一挤出机内喂入组分范围自 93 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 7 份母料 B 至 0 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 100 份母料 B 的共混物。向第二挤出机内喂入 50 份聚对苯二甲酸乙二醇酯(见实施列表)。加热至 277℃时，将从两个挤出机挤出的物料经过 7 微米的折叠金属过滤器。将该两股物料同时喂入锻模，形成二层的聚酯单片，其第一层含有母料 B 和聚对苯二甲酸乙二醇酯，第二层含有聚对苯二甲酸乙二醇酯。第一层厚约 0.23mm，第二层厚约 0.077mm，该两层的片宽约 43cm。在水冷却的流延辊上冷却后，该片双轴取向，沿每方向取向约 3.5 倍，并在 232℃热定型，形成厚约 0.025mm 的膜基片。

C 的膜加工

向挤出机内喂入组分范围自 100 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 0 份母料 C 至 100 份聚对苯二甲酸乙二醇酯和 200 份母料 C 的共混物(见实施列表)。加热至 282℃时，将物料通过一个 25mm 双螺杆挤出机，并喂入锻模，形成聚酯单片。该片约厚 0.55mm，约宽 30cm。将该片在水冷却的流延辊上骤冷。

将该片切成 75mmx75mm 样品，在伺服液压类型的实验室拉伸仪内由氮气动力夹沿四边全部固定样品，并加热至 90℃60 秒钟。然后膜进行双轴取向，沿第一方向取向 3.3 倍，沿第二方向取向 4.0 倍，制成厚 0.043mm 的膜。

D 的膜加工

向第一挤出机内喂入 100 份聚对苯二甲酸乙二醇酯。向第二挤出机内喂入 94.3 份聚乙烯和 5.7 份母料 D 的共混物。加热至 277℃时，将从两个挤出机挤出的物料经过 20 微米的折叠金属过滤器。将该两股物料同时喂入锻模，形成二层的聚酯单片，其第一层含有聚对苯二甲酸乙二醇酯，第二层含有聚对苯二甲酸乙二醇酯和母料 D。两层厚约 1.17mm，该两层的片宽约 100cm。在水冷却的流延辊上冷却后，该片双轴取向，沿每方向取向约 3.5 倍，并在 232℃热定型，形成厚约 0.18mm 的膜基片。

测试方法

使用 Microtrac™7995-00 粒度分析仪来分析在乙二醇分散液内大于 120nm 的炭黑粒子。该分析仪给出粒度的体积平均分布。

Hegman 型计量器测量炭黑在乙二醇中的分散度(通常称为研磨细度)。它也用来由清洁(或组织)等级评价包含的粒子。

也使用光学显微镜观察炭黑的乙二醇分散体的质量。在无剪切的条件下观察粒子的絮凝度。

使用 Gardner PG-5500 数字光度计单元和 Gardner XL211 Hazegard™ 系统, 根据 ASTM D1003, 测试总光雾度。总光雾度是“透过这样的样品的总透射光的百分率, 该样品偏离通过前向散射器的入射光的角度平均大于 0.044 弧度 (2.5°)”。也使用 Gardner PG-5500, 结合折射率匹配的流体测量内光雾度。总光雾度与内光雾度之差是表面光雾度。

用 Measuretech 系列 2000 电容厚度计测量厚度。

用分光光度计测量透光率%并在可见光光谱 400-700nm 上积分。

表面粗糙度 Ra 根据 ASTM F1811-97, 用装有 RST Plus 表面轮廓系统的 Veeco Wyko NT3300 测量。该 RST Plus 是非接触光学轮廓仪, 它使用两种技术测量宽范围的表面高度。移相干涉测量法 (PSI) 测量光滑表面, 而垂直扫描干涉测量法 (VSI) 方式测量粗糙表面。Ra 值的单位用纳米表示。

仅计算了有色层的颜料粒子的含量, 不必计算总结构的。下述实施例中的颜料粒子含量由下式计算:

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

其中 X_{pj} 有色层内粒子的重量分率, 在实施例 1 中称为“粒子含量”。

$X_{p,MB}$ 母料中颜料粒子的重量分率。

W_{MB} 是母料在有色层内的流量 (kg/h)。

W_A 是基料在有色层内的流量 (kg/h)。

实施例 1-3

表 1 中的实施例由 A1 的膜加工制成。

表 1

实施例	母料	粒子含量 (质量分率)	透光率 %	内光雾 度%	总光 雾度%	Ra (nm)
1	A1	0.0010	66	0.9	2.7	14.18
2	A1	0.0015	58	1.1	3.5	---
3	A2	0.0024	43	1.1	4.8	---

实施例 4-6

表 2 中的实施例由 A2 的膜加工制成。

表 2

实施例	母料	粒子含量 (质量分率)	透光率 %	内光雾 度%	总光雾 度%	Ra (nm)
4	A1	0.0002	80	0.7	1.2	---
5	A1	0.0015	57	1.1	2.4	---
6	A2	0.0016	47	0.2	1.5	4.68

实施例 7-8

表 3 中的实施例由 B1 的膜加工制成。

表 3

实施例	母料	粒子含量 (质量分率)	透光率 %	总光雾 度%	有色面的 Ra (nm)	皮层面的 Ra (nm)
7	B	0.0008	51.74	1.1	5.83	0.69
8	B	0.0006	60.39	1.0	---	---

图 2 示出了实施例 7 的膜放大 320 倍的显微照片。

实施例 9-12

表 4 中的实施例由 B2 的膜加工制成。

表 4

实施例	母料	粒子含量 (质量分率)	透光率 %	总光雾 度%	有色面的 Ra (nm)	皮层面的 Ra (nm)
9	B	0.0006	76.17	0.78	61.96	8.32
10	B	0.0017	58.91	1.14	---	---
11	B	0.0040	31.09	1.60	---	---
12	B	0.0080	12.95	1.22	---	---

图 1 示出了实施例 11 的膜和常规染色的 PET 膜的透射光谱。

实施例 13-14

表 5 中的实施例由 C 膜加工制成。

表 5

实施例	母料	粒子含量(质量分率)	透光率%	总光雾度
13	C	0.0057	78.55	1.00
14	C	0.0385	59.81	4.50

实施例 15

表 6 中的实施例由 D 膜加工制成。

表 6

实施例	母料	粒子含量(质量分率)	透光率%	总光雾度
15	F	0.00027	60.1	0.8

本行业内的普通技术人员会明白，不脱离本发明的精神和范围，可以进行各种变化和改变，也应当明白，本发明不局限于本文所述的说明性实施方式。

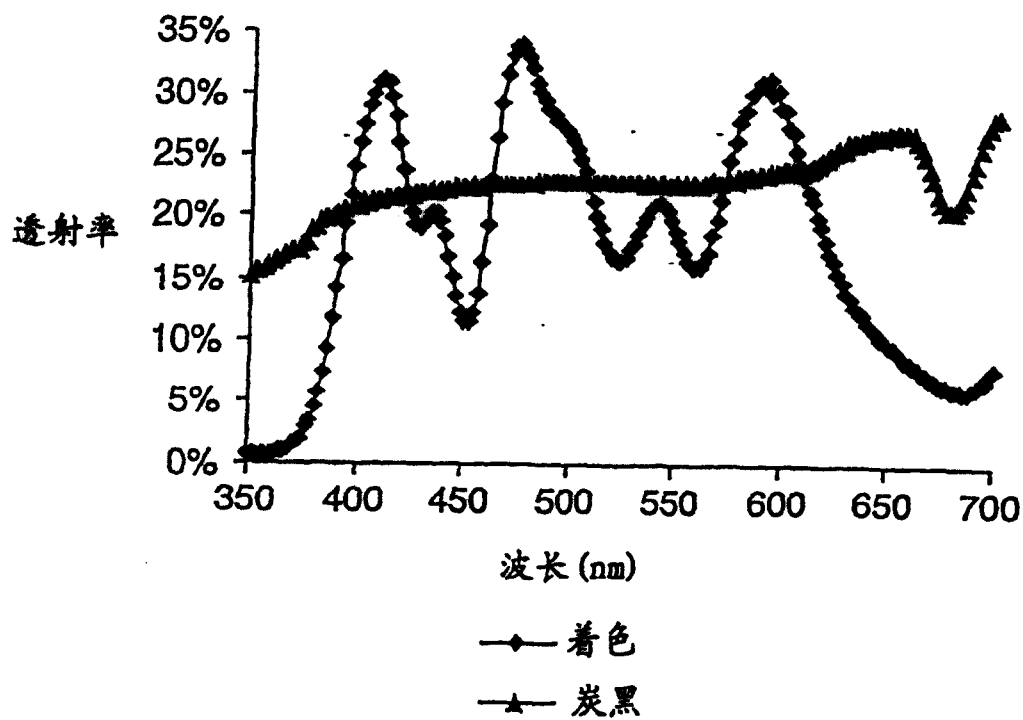


图 1



图 2