



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105593019 B

(45)授权公告日 2018.04.03

(21)申请号 201480053815.4

(22)申请日 2014.09.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105593019 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(30)优先权数据

1317551.8 2013.10.03 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2014/052890 2014.09.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/049487 EN 2015.04.09

(73)专利权人 杜邦帝人薄膜美国有限公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 蒂纳·怀特 雷切尔·利特尔

威廉·詹姆士·布伦南

埃里克·杰文·纳尔森

马克·拉塞尔·霍奇森

诺里·曼多科罗

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

B32B 27/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 102597056 A, 2012.07.18,

WO 2012/120260 A1, 2012.09.13,

审查员 刘鹏

权利要求书6页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

具有水解稳定性以及改善的抗分层性的共挤出的多层聚酯膜

(57)摘要

一种包括第一聚酯层以及邻近所述第一聚酯层的相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层各自包含支链单羧酸的缩水甘油酯,其中,所述单羧酸具有5至50个碳原子,并且其中,所述缩水甘油酯为其与至少一些所述聚酯的末端基团的反应产物的形式;及其作为光伏电池的组件的用途。

1. 一种共挤出的多层双轴取向的聚酯膜,包括第一聚酯层以及邻近所述第一聚酯层的相异的第二聚酯层,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层各自包含支链单羧酸的缩水甘油酯,其中,所述单羧酸具有5至50个碳原子,其中,所述缩水甘油酯为其与至少一些聚酯的末端基团的反应产物的形式,并且其中:

(i) 基于所述第二聚酯层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.65mol%的量存在于所述第二聚酯层中,和

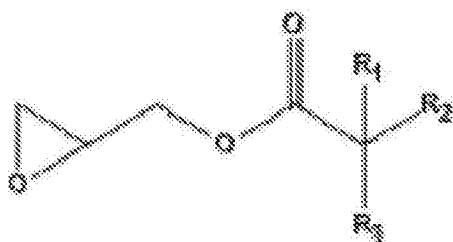
(ii) 所述第二聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 、在所述第一聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 、以及在多层膜中的缩水甘油酯的总浓度 $[GE_0]$,是使得 $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_0]$ 是至少0.7mol%。

2. 根据权利要求1所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种的聚酯的固有粘度是至少0.61dL/g。

4. 根据权利要求3所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种的聚酯的固有粘度不大于0.85dL/g。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种包含具有式(I)的缩水甘油酯:



(I)

其中:

R^1 和 R^2 独立地选自烷基,

R^3 选自氢和烷基,并且

其中,在基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是3至48。

6. 根据权利要求5所述的聚酯膜,其中, R^3 选自烷基。

7. 根据权利要求5所述的聚酯膜,其中,在基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是3至23。

8. 根据权利要求5所述的聚酯膜,其中,在基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是3至13。

9. 根据权利要求5所述的聚酯膜,其中, R^1 是甲基并且 R^2 和 R^3 独立地是烷基,其中,在烷基基团 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是2至47。

10. 根据权利要求9所述的聚酯膜,其中,在烷基基团 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是2至22。

11. 根据权利要求9所述的聚酯膜,其中,在烷基基团 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是2至12。

12. 根据权利要求9所述的聚酯膜,其中,在烷基基团 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是5至9。

13. 根据权利要求9所述的聚酯膜,其中,在烷基基团 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是6至8。

14. 根据权利要求9所述的聚酯膜,其中,在烷基基团 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是7。

15. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,在将聚合物铸造成膜之前通过将

所述缩水甘油酯注入至熔融的聚酯中,使所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种的缩水甘油酯与所述聚酯反应。

16. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,基于膜中聚酯的量,存在于多层膜中的缩水甘油酯的总量是在0.2至5.0mol%的范围内。

17. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,基于相应层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以独立地在0.1至5mol%范围内的量存在于每个所述第一聚酯层和所述第二聚酯层。

18. 根据权利要求17所述的聚酯膜,其中,基于相应层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以独立地在0.15至2.5mol%范围内的量存在于每个所述第一聚酯层和所述第二聚酯层。

19. 根据权利要求17所述的聚酯膜,其中,基于相应层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以独立地在0.15至1.5mol%范围内的量存在于每个所述第一聚酯层和所述第二聚酯层。

20. 根据权利要求17所述的聚酯膜,其中,基于相应层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以独立地在0.15至1.2mol%范围内的量存在于每个所述第一聚酯层和所述第二聚酯层。

21. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中:

(i) 基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.70mol%的缩水甘油酯的量存在于所述第二聚酯层,和/或

(ii) 基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.1mol%的量存在于所述第一聚酯层。

22. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.80mol%的缩水甘油酯的量存在于所述第二聚酯层。

23. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于5mol%的缩水甘油酯的量存在于所述第二聚酯层。

24. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于1.5mol%的缩水甘油酯的量存在于所述第二聚酯层。

25. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于1.2mol%的缩水甘油酯的量存在于所述第二聚酯层。

26. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于1.0mol%的缩水甘油酯的量存在于所述第二聚酯层。

27. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.15mol%的量存在于所述第一聚酯层。

28. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.3mol%的量存在于所述第一聚酯层。

29. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于0.80mol%的量存在于所述第一聚酯层。

30. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于0.70mol%的量存在于所述第一聚酯层。

31. 根据权利要求21所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以不大于0.65mol%的量存在于所述第一聚酯层。

32. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,在第二聚酯层中的所述缩水甘油

酯的浓度 $[GE_S]$ 大于在第一聚酯层中的所述缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 。

33. 根据权利要求32所述的聚酯膜, 其中, 比例 $[GE_S]:[GE_P]$ 是至少1.2:1。

34. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜, 其中, 在所述第二聚酯层中的所述缩水甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 、在所述第一聚酯层中的所述缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 、以及在所述多层膜中的缩水甘油酯的总浓度 $[GE_0]$, 是使得 $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_0]$ 是至少1.0mol%。

35. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜, 其中, 所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种进一步地包含选自由第I族金属阳离子和第II族金属阳离子组成的组中的至少一种金属阳离子。

36. 根据权利要求35所述的聚酯膜, 其中, 所述第一聚酯层和所述第二聚酯层两者进一步地包含选自由第I族金属阳离子和第II族金属阳离子组成的组中的至少一种金属阳离子。

37. 根据权利要求35所述的聚酯膜, 其中, 在选自由第I族金属阳离子和第II族金属阳离子组成的组的至少一种金属阳离子存在下通过使所述缩水甘油酯与所述聚酯的末端基团反应获得在所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中至少一种中的所述缩水甘油酯与所述聚酯的末端基团的反应产物。

38. 根据权利要求37所述的聚酯膜, 其中, 在选自由第I族金属阳离子和第II族金属阳离子组成的组的至少一种金属阳离子存在下通过使所述缩水甘油酯与所述聚酯的末端基团反应获得在所述第一聚酯层和所述第二聚酯层两者中的所述缩水甘油酯与所述聚酯的末端基团的反应产物。

39. 根据权利要求35所述的聚酯膜, 其中, 所述金属阳离子选自第I族金属阳离子。

40. 根据权利要求39所述的聚酯膜, 其中, 所述金属阳离子选自钠和钾。

41. 根据权利要求39所述的聚酯膜, 其中, 所述金属阳离子选自钠。

42. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜, 其中, 所述第一聚酯层是光学透明的或者半透明的。

43. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜, 其中, 所述第二聚酯层包含微粒填料材料。

44. 根据权利要求43所述的聚酯膜, 其中, 微粒填料选自微粒无机填料。

45. 根据权利要求44所述的聚酯膜, 其中, 所述微粒填料选自氧化铝、二氧化钛、滑石、二氧化硅、煅烧瓷土、碳酸钙和硫酸钡。

46. 根据权利要求43所述的聚酯膜, 其中, 基于层中聚酯的重量, 所述第二聚酯层包含按重量计0.3至30%的微粒填料。

47. 根据权利要求43所述的聚酯膜, 其中, 所述第二聚酯层是不透明的白色层。

48. 根据权利要求47所述的聚酯膜, 其中, 所述第二聚酯层表现出0.3至1.75范围内的TOD。

49. 根据权利要求47所述的聚酯膜, 其中, 所述第二聚酯层表现出至少0.5的TOD。

50. 根据权利要求47所述的聚酯膜, 其中, 所述第二聚酯层表现出至少0.6的TOD。

51. 根据权利要求47所述的聚酯膜, 其中, 所述第二聚酯层表现出至少0.7的TOD。

52. 根据权利要求47所述的聚酯膜, 其中, 所述微粒填料选自二氧化钛和/或硫酸钡。

53. 根据权利要求47所述的聚酯膜, 其中, 基于层中聚酯的重量, 结合至所述第二聚酯

层中的填料的量是在按重量计2%至30%的范围内。

54. 根据权利要求53所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的重量,结合至所述第二聚酯层中的填料的量是在按重量计5%至25%的范围内。

55. 根据权利要求53所述的聚酯膜,其中,基于层中聚酯的重量,结合至所述第二聚酯层中的填料的量是在按重量计10%至20%的范围内。

56. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层不含微粒填料或者包含不大于按重量计2.5%的微粒填料。

57. 根据权利要求56所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层包含不大于按重量计2.0%的微粒填料。

58. 根据权利要求56所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层包含不大于最高达按重量计1.0%的微粒填料。

59. 根据权利要求56所述的聚酯膜,其中,在所述第一聚酯层中微粒填料的量是按重量计小于50%的在所述第二聚酯层中的微粒填料的量。

60. 根据权利要求59所述的聚酯膜,其中,在所述第一聚酯层中微粒填料的量是按重量计小于20%的在所述第二聚酯层中的微粒填料的量。

61. 根据权利要求59所述的聚酯膜,其中,在所述第一聚酯层中微粒填料的量是按重量计小于10%的在所述第二聚酯层中的微粒填料的量。

62. 根据权利要求56所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层包含相同的聚酯材料。

63. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层占所述第一聚酯层和所述第二聚酯层的总厚度的大于50%。

64. 根据权利要求63所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层占所述第一聚酯层和所述第二聚酯层的总厚度的至少60%。

65. 根据权利要求63所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层占所述第一聚酯层和所述第二聚酯层的总厚度的至少70%。

66. 根据权利要求63所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层占所述第一聚酯层和所述第二聚酯层的总厚度的75%至95%。

67. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中的至少一种包含UV吸收剂。

68. 根据权利要求67所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中的至少一种包含选自二苯甲酮、苯并三唑、苯并噁嗪酮和三嗪的UV吸收剂。

69. 根据权利要求67所述的聚酯膜,其中,在所述第一聚酯层和/或所述第二聚酯层中的UV吸收剂的量在相对于层的总重量0.1%至10%的范围内。

70. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其中,所述第一聚酯层和所述第二聚酯层中的至少一种包含抗氧化剂。

71. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,具有设置在其一个或两个表面上的一个或多个另外的层以形成多层复合结构。

72. 根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其表现出在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后的至少0.5N的层间剥离强度,和/或在121℃和1.2巴压力以及

100%相对湿度下60小时之后的至少30%的层间剥离强度的保留(R_{IPS}),其中, $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$,以及 IPS_0 和 IPS_T 分别是在加速老化测试之前以及在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下加速老化60小时之后测量的层间剥离强度值。

73.根据权利要求1或权利要求2所述的聚酯膜,其表现出在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下的抗水解性使得膜的断裂伸长率(ETB)在上述条件下在至少80小时之后是至少10%。

74.一种在权利要求1至73中任一项中限定的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜作为光伏电池的组件的用途,其中,所述光伏电池包括前平面、一个或多个电极层、光伏活性层和后平面。

75.根据权利要求74所述的用途,其中,所述后平面包括所述共挤出的多层双轴取向的聚酯膜。

76.一种光伏电池,其中,所述光伏电池包括前平面、一个或多个电极层、光伏活性层和后平面,其中,所述后平面包括在权利要求1至73中任一项中限定的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜。

77.根据权利要求76所述的光伏电池,其中,所述共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的第二聚酯层是在权利要求43至55中任一项中限定的。

78.根据权利要求77所述的光伏电池,其中,所述共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的第一聚酯层是在权利要求42、56-58和59-61中任一项中限定的。

79.一种用于制造包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的方法,其中,所述方法包括:

(i) 在280℃至300℃的范围内的温度下,将第一聚酯组合物和相异的第二聚酯组合物共挤出,其中,所述第一聚酯组合物和所述第二聚酯组合物各自包含支链单羧酸的缩水甘油酯,其中,所述支链单羧酸具有5至50个碳原子,并且其中,所述缩水甘油酯以其与至少一些聚酯的末端基团的反应产物的形式存在于共挤出物中;

(ii) 将所述共挤出物淬火;

(iii) 将淬火的共挤出物在两个互相垂直的方向上拉伸;并且

(iv) 在200℃至225℃范围的温度下将膜热定形,以及其中:

(v) 基于所述第二聚酯层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.65mol%的量存在于所述第二聚酯层中,和

(vi) 所述第二聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 、在所述第一聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 、以及在多层膜中的缩水甘油酯的总浓度 $[GE_0]$,是使得 $([GE_S] / [GE_P]) \times [GE_0]$ 是至少0.7mol%。

80.根据权利要求79所述的方法,其中,所述共挤出的多层双轴取向的聚酯膜是在权利要求1至73中任一项中限定的。

81.一种用于改善包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的抗分层性的方法,所述方法包括提供每个所述第一聚酯层和所述第二聚酯层的聚酯使得至少一些所述聚酯的末端基团为它们与支链单羧酸的缩水甘油酯的反应产物的形式,其中,所述支链单羧酸具有5至50个碳原子;(i) 基于所述第二聚酯层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.65mol%的量存在于所述第二聚酯层中,和(ii) 所述第二聚酯层中的缩水

甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 、在所述第一聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 、以及在多层膜中的缩水甘油酯的总浓度 $[GE_0]$,是使得 $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_0]$ 是至少0.7mol%。

82.一种支链单羧酸的缩水甘油酯用于改善包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的抗分层性的用途,其中,所述支链单羧酸具有5至50个碳原子,所述缩水甘油酯以其与至少一些聚酯的末端基团的反应产物的形式存在于所述第一聚酯层和所述第二聚酯层两者中,以及其中

(i) 基于所述第二聚酯层中聚酯的量,所述缩水甘油酯以至少0.65mol%的量存在于所述第二聚酯层中,和

(i i) 所述第二聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 、在所述第一聚酯层中的缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 、以及在多层膜中的缩水甘油酯的总浓度 $[GE_0]$,是使得 $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_0]$ 是至少0.7mol%。

83.根据权利要求81所述的方法,其中,在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后测量的,在湿润的条件下在升高的温度下在延长的时间段内表现出抗分层性的所述改善。

84.根据权利要求82所述的用途,其中,在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后测量的,在湿润的条件下在升高的温度下在延长的时间段内表现出抗分层性的所述改善。

85.根据权利要求81所述的方法,其中将抗分层性的所述改善测量为在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后的层间剥离强度的保留(R_{IPS}),其中, $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$,并且 IPS_0 和 IPS_T 分别是在加速老化测试之前以及在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下加速老化60小时之后测量的层间剥离强度值。

86.根据权利要求85所述的方法,其中, R_{IPS} 是至少30%。

87.根据权利要求82所述的用途,其中将抗分层性的所述改善测量为在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后的层间剥离强度的保留(R_{IPS}),其中, $R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$,并且 IPS_0 和 IPS_T 分别是在加速老化测试之前以及在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下加速老化60小时之后测量的层间剥离强度值。

88.根据权利要求87所述的用途,其中, R_{IPS} 是至少30%。

89.一种在权利要求1至73中任一项中限定的共挤出多层膜作为光伏电池的后平面的用途。

具有水解稳定性以及改善的抗分层性的共挤出的多层聚酯膜

[0001] 本发明涉及共挤出的聚酯膜,涉及其生产方法,以及涉及其用途。

[0002] 聚酯膜的有利的机械性能、尺寸稳定性和光学特性是熟知的,并且使其在许多技术领域中使用。为了针对特定应用调整(tailor)聚酯膜的特性,已经提出了聚酯膜的许多改变(adaptation)。然而,通常发现在一个方面改善聚酯膜的性能的改变(adaptation),可能在另一方面不利于该膜的性能。例如,改善膜的光学特性的改变(adaptation)可能对该膜的机械特性具有不利影响。因此,通常难以获得具有期望特性合适的组合的聚酯膜。

[0003] 为了改善聚酯膜的性能,提供具有互补特性的多层膜从而形成复合结构是已知的。在一些情况下,为了改善膜的机械强度或者加强膜的其他功能特性,多层膜可以包含两个或更多个相同类型的膜。可替代地,多层膜可以包含两个或更多个不同类型的膜,从而使不同聚酯膜的特性能够同时地实现。例如,通过将具有期望的功能特性的一个或多个膜放置在具有期望的机械特性的基底膜(base film)上,已经使用多层聚酯膜以改善功能聚酯膜的处理特性(handling property)。通过共挤出、涂覆或者层压技术可以合适地制备层压的聚酯膜。

[0004] 然而,与多层聚酯膜有关的缺点是层间粘合可能是不令人满意的,这是包含两个或更多个不同类型的层的多层膜的特定问题。膜的操作,例如,通过卷绕或者弯曲、和/或将膜暴露于潮湿或其他环境条件,可以导致膜层的分层(delamination)以及性能的损失。

[0005] 已经建议在插入层中使用弹性体粘合剂以改善多层聚合物膜的层之间的粘合,例如EP-A-2039507。此外,使用中间的“连接层(tie-layer)”,其中中间层包含存在于每个其邻近层的组分,如已经显示的,改善包含相异(dissimilar)层的多层膜的抗分层性(delamination resistance)。然而,这种技术增加了膜制造工艺的复杂性并且中间层可能干扰层压膜的机械特性和/或光学特性。

[0006] 因此,本发明的目的是提供表现出优异的水解稳定性以及改善的抗分层性的多层聚酯膜,特别是在保持或改善膜制造的简易性、效率和经济性的同时,没有不利于该膜的机械特性和/或光学特性。本发明特别的目的是提供在暴露于潮湿或者其他环境条件时表现出改善的抗分层性以及优异的或改善的水解稳定性的多层聚酯膜,特别是在湿润的条件和/或高温下,并且特别是在延长的时间期内延长暴露(prolonged exposure)时。

[0007] 根据本发明,提供了包含第一聚酯层(primary polyester layer)以及邻近第一聚酯层的相异的第二聚酯层(secondary polyester layer)的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜,其中,该第一聚酯层和第二聚酯层各自包含支链单羧酸的缩水甘油酯,其中,单羧酸具有5至50个碳原子,并且其中,所述缩水甘油酯以其与至少一些所述聚酯的末端基团的反应产物的形式存在。

[0008] 在不受理论限制的情况下,应认为在本发明中使用的缩水甘油酯通过与聚酯的羧基和/或羟基末端基团反应来充当聚酯的末端基团帽(end-group capper),并且应认为主要的反应(predominant reaction)是与羧基末端基团。缩水甘油酯作为水解稳定剂起作用。认为羧基末端基团参与导致聚酯膜(包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET))的水解降解的机制是已知的。本发明人不知道关于缩水甘油酯在增加多层聚酯膜的抗分层性中的作用的任

何先前研究。

[0009] 本发明人已经发现使用缩水甘油酯在抑制共挤出的膜的分层中是特别有利的,其中膜的邻近层具有不同的组合物。在膜包含相同组合物的邻近层的情况下,任何影响是并不显著的。此外,本发明人已经发现,将缩水甘油酯结合至邻近的两层中是重要的。当相比于在任一层中不包含缩水甘油酯组分的相应膜时,两个邻近的共挤出膜层中的仅一个包含缩水甘油酯组分没有观察到提供任何重要的益处。

[0010] 在本文中提及第二聚酯层是“相异的 (dissimilar)”,应该解释为是指第二聚酯层具有与第一聚酯层不同的组成 (composition)。组成的差异可能是由于聚酯本身的化学组成和/或由于添加剂如填料、UV吸收剂、颜料和/或抗氧化剂的存在。

[0011] 聚酯膜是自支撑膜 (self-supporting film) 或片,其是指在没有支撑基底 (supporting base) 的情况下能够独立存在的膜或片。第一聚酯层和第二聚酯层合起来优选具有在约5 μ m至约500 μ m、优选不大于约350 μ m并且更加优选不大于约250 μ m、并且优选至少约12 μ m、更加优选至少约25 μ m、更加优选至少约50 μ m、并且更加优选至少约75 μ m范围内,并且优选在约75 μ m至约250 μ m的范围内的厚度。

[0012] 共挤出膜的所述第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种,以及优选两者的聚酯,优选是聚对苯二甲酸乙二酯,其可以可选地包含相对较少量的一种或多种衍生自其他二羧酸和/或二元醇的残基。其他二羧酸包括间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-、2,5-、2,6-或2,7-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、六氢-对苯二甲酸、1,10-癸烷二羧酸以及通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ 的脂肪族的二羧酸,其中,n是2至8,如丁二酸、戊二酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、或庚二酸。其他二元醇包括脂肪族的和脂环族的二醇,如1,4-环己烷二甲醇。优选地,聚对苯二甲酸乙二酯仅包含一种二羧酸,即对苯二甲酸。优选地,聚对苯二甲酸乙二酯包含仅一种二醇,即乙二醇。聚酯是第一聚酯层和第二聚酯层的主要组分,并且按共挤出膜的每个所述第一聚酯层和第二聚酯层的总重量的重量计,独立地占至少50%、优选至少65%、并且优选至少80%。按共挤出膜的第一层和/或第二层的总重量的重量计,聚酯可以占至少85%、至少90%或者至少95%。

[0013] 由其制造第一聚酯层和第二聚酯层中至少一种的聚酯的固有粘度优选是至少约0.60、优选至少约0.65、优选至少约0.70、优选至少约0.75、并且优选至少约0.80。优选地,由具有至少约0.60、优选至少约0.65、优选至少约0.70、优选至少约0.75、并且优选至少约0.80的固有粘度的聚酯制造第一聚酯层和第二聚酯层两者。优选地,聚酯的固有粘度是不大于0.85、优选不大于0.83。优选地,聚酯的固有粘度是至少0.61。使用具有相对较高的固有粘度的聚酯提供改善的水解稳定性,尽管过高的粘度可能导致膜制造困难和/或需要专门化的、更加稳健 (robust) 的膜形成设备。例如,为了完成稳定的膜生产,太大地增加粘度可能意味着适当地降低输出 (output) (即,降低每单位时间挤出的PET的量,这导致更少的经济性工艺) 或者增加挤出温度以降低熔体的粘度 (这进而可能导致聚合物的热降解以及相关特性的损失)。

[0014] 以已知的方式通过缩合或者酯交换,通常在最高达至约295 $^{\circ}$ C的温度下,方便地进行聚酯的形成。在优选的实施方式中,使用本领域熟知的常规方法,例如,使用流化床 (如氮流化床或使用旋转真空干燥器的真空流化床),可以使用固态聚合以将固有粘度增加至期望值。

[0015] 第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种的固有粘度优选是至少0.65、优选至少0.7,以及在一个实施方式中在约0.65至约0.75的范围内。

[0016] 第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种的聚酯优选地表现出在温度(A) °C下的吸热的高温峰以及在温度(B) °C下的吸热的低温峰,通过差示扫描量热法(DSC)测量两个峰,其中,(A-B)的值是在15°C至50°C的范围内,优选在15°C至45°C的范围内,更加优选在15°C至40°C的范围内,并且在一个实施方式中在20°C至40°C的范围内,并且如在本文中公开的,通过控制使用的特定聚酯的热定形(heat-setting)温度可以实现这种特征。显示在本文中公开的范围内的(A-B)值的优点是获得水解稳定性的出乎意料的改善。

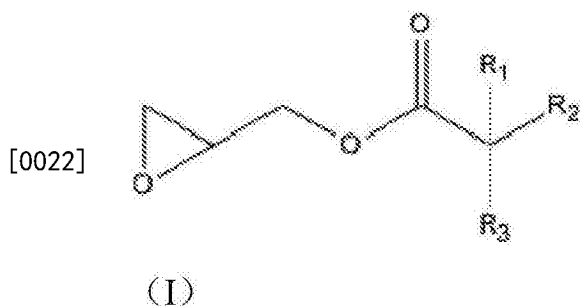
[0017] 单一的缩水甘油酯可以用于每个所述共挤出膜的第一聚酯层和第二聚酯层,并且在这种实施方式中,用于每个所述共挤出膜的第一聚酯层和第二聚酯层的单一的缩水甘油酯优选是相同的。然而,在优选的实施方式中,将缩水甘油酯的混合物用于共挤出膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的一种或两者。仍更加优选地,将相同的缩水甘油酯的混合物用于每个所述共挤出膜的第一聚酯层和第二聚酯层。如在本文中使用的,术语“缩水甘油酯”应该解释为是指“缩水甘油酯组分”,从而包括在其中使用单一的缩水甘油酯的实施方式以及其中使用不同的缩水甘油酯的混合物的那些实施方式。

[0018] 根据本发明在没有其他水解稳定剂的情况下(即,在没有不是支链单羧酸的缩水甘油酯的水解稳定剂的情况下),并且在一个实施方式中,在没有缩水甘油醚化合物的情况下(特别地二-缩水甘油醚或聚-缩水甘油醚化合物),优选地使用在本文中描述的缩水甘油酯。

[0019] 合适的缩水甘油酯是衍生自具有5至50个碳原子、优选为5至25个碳原子、优选5至15个碳原子、优选8至12个碳原子、优选9至11个碳原子、并且在一个实施方式中具有10个碳原子的支链单羧酸的那些。单羧酸优选是饱和的,即在分子中的碳-碳键全部都是单键。特别优选的支链单羧酸包括以下那些,其中邻近羧酸基团的碳原子(在下文中称为“ α -碳”原子)是叔碳原子,即它是经由三个碳-碳单键连接至除了羧酸基团的碳原子之外的三个碳原子,并且所述三个碳原子的每一个可以是亚烷基基团或烷基基团的一部分。单羧酸优选是合成材料,即它是根据常规程序(参见,例如W0-01/56966-A1)经由包括至少一个合成步骤的有机合成制备的,而不是天然存在的材料(如脂肪酸)(其可能需要从天然存在的物质中分离)。

[0020] 可以通过表氯醇与期望的支链单羧酸的已知反应容易地制备缩水甘油酯。可以使用常规的酸性或碱性催化剂,如碱金属羧酸盐和季铵卤化物,通常在升高的温度下(通常在50至120°C范围内的温度)进行该反应。

[0021] 优选的缩水甘油酯包括具有式(I)的那些:



[0023] 其中：

[0024] R^1 和 R^2 独立地选自烷基，

[0025] R^3 选自氢和烷基，并且优选地选自烷基；并且

[0026] 其中在基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中碳原子的总数是3至48、优选3至23、优选3至13、优选6至10、优选7至9，并且在一个实施方式中是8。

[0027] 在优选的实施方式中， R^1 和 R^2 中至少一个是甲基。更加优选地， R^1 是甲基并且 R^2 是包含至少2个碳原子的烷基基团。

[0028] 在优选的实施方式中，缩水甘油酯的混合物可以用于共挤出膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的一种或两者（并且优选地两者），其中，每种缩水甘油酯是根据式(I)独立地选择的，并且优选地使得在混合物的每种缩水甘油酯中在烷基基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中碳原子的总数是相同的。

[0029] 在优选的实施方式中， R^1 是甲基，并且 R^2 和 R^3 独立地选自烷基基团，使得在 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是2至47、优选2至22、优选2至12、优选5至9、优选6至8，并且在一个实施方式中，在 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是7。在进一步的实施方式中，使用这些优选的缩水甘油酯的混合物，优选地使得在混合物的每种组分中在烷基基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中碳原子的总数是相同的。

[0030] 如在本文中使用的，术语“烷基”优选是指式 $[-C_nH_{2n+1}]$ 的未取代的直链的无环烷基团。

[0031] 以上描述的缩水甘油酯包括手性化合物。手性缩水甘油酯可以作为对映异构物或者对映异构体的混合物存在。通常，任何手性缩水甘油酯将作为外消旋混合物存在。

[0032] 根据ASTM D445测量的，用于共挤出膜的第一层和/或第二层的缩水甘油酯或者缩水甘油酯的混合物在20℃下优选具有小于100mPa.s、优选小于50mPa.s、优选小于25mPa.s的粘度。

[0033] 在本发明中使用的缩水甘油酯在升高的温度下与聚酯反应，通常在约160℃至300℃之间，并且这样做具有快速的反应时间，通常在290℃下远小于1秒。在改性聚酯的制备期间以及在随后的聚酯膜的制造和使用期间，该反应是聚酯的羧基或羟基末端基团的开环加成至缩水甘油酯的环氧乙烷(oxirane)环并且发生副产物的零消除(zero elimination)。

[0034] 在膜制成过程期间，在多个阶段可以引入缩水甘油酯组分，即：

[0035] 1. 在由聚酯的单体制备聚酯期间通过添加缩水甘油酯。优选地在聚合过程结束时，立即地在聚酯挤出成颗粒之前，添加缩水甘油酯。在一个实施方式中，为了将IV增加至希望值，通过固态聚合然后可以进一步地处理改性聚酯。

[0036] 2. 通过使缩水甘油酯与聚酯颗粒离线(off-line)反应，通过熔融颗粒、将熔体与添加剂混合、然后再挤出该改性聚酯成颗粒。

[0037] 3. 在将聚酯引入至用于膜制造过程的挤出机之前或期间（例如，通过将缩水甘油酯添加至挤出机的料斗中的聚酯），通过将缩水甘油酯（通常作为液体）添加至聚酯颗粒。当挤出混合物时，使缩水甘油酯和聚酯在挤出机中反应。优选使用双螺杆挤出机。

[0038] 4. 在挤出过程期间（即，一旦聚酯在挤出机，通常双螺杆挤出机内处于熔融状态，并且通常在该聚酯已经通过任何脱挥发(devolatilisation)区域之后）但是在将聚酯铸成膜之前，通过将缩水甘油酯（通常作为液体）注入至熔融的聚酯中。

[0039] 5. 在由聚酯的单体制备聚酯期间通过添加缩水甘油酯, 其中, 直接地将该聚酯挤出成膜。在聚合过程结束时, 立即地在将聚酯挤出成膜之前, 优选地将缩水甘油酯添加至聚酯熔体。

[0040] 经由以上路线 (2) 至 (5) 中的一种优选地引入缩水甘油酯, 优选地经由路线 (4) 或 (5)。在一个实施方式中, 通过添加相对于在最终膜中的期望的量的过量的缩水甘油酯生产母料, 并且对于路线 (2) 这具有特别的效用。

[0041] 相对于使用具有以上路线 (2) 的母料技术 (masterbatch technology) 制造的膜, 使用工艺路线 (4) 观察到出乎意料地改善的产品性能, 并且特别地通过这种路线制造的膜显示了改善的水解稳定性。应认为在膜制造期间, 在挤出过程中相对晚的添加缩水甘油酯至聚酯最小化由热降解引起的羧基末端基团的增加。此外, 例如, 相对于母料路线, 路线 (4) 的优势是其允许回收膜 (reclaim film) (即, 来自膜制造过程的废膜, 例如, 来自于通常在拉幅机 (stenter) 阶段之后进行“边缘-修整 (edge-trimming)”, 以提供一致宽度的膜) 的更多使用。相比于新的聚酯碎片, 回收的聚酯通常具有较低的固有粘度, 以及更高的羧基末端基团的浓度, 并且相对晚的添加缩水甘油酯允许新的和回收的聚酯的末端基团进行改性。使用较高水平的回收同时提供改善的水解稳定性的能力是本发明的特别的优势。

[0042] 路线 (5) 的直接挤出方法在本文中称为“偶联聚合-膜生产 (coupled polymerisation-film production)”或者“紧密偶联聚合-膜生产 (close-coupled polymerisation-film production)”。这种方法省掉粒化的中间步骤, 并且是特别有利的。利用在聚合反应器和膜冲头 (film die) 之间静态或动态的混合布置 (arrangement) 可以运行紧密偶联方法, 其中, 在添加缩水甘油酯之后, 进行混合。在本领域中静态和动态的混合系统是常规的。在静态的混合布置中, 非活动元件的布置连续地共混材料 (当熔体-流股流过混合器时)。合适的动态混合系统包括挤出机或者其他 Archimedean 螺杆系统。在本发明的优选的实施方式中, 利用静态的混合布置运行紧密偶联方法, 并且已经出乎意料地观察到仅仅利用静态的混合布置可以获得实现本发明益处的充分的混合。出乎意料的是, 施加至这个系统的紧密偶联方法能够省掉动态的混合而没有损害最终膜的特性。在紧密偶联方法中, 可以避免并且优选避免插入的固态聚合步骤。紧密偶联方法降低了存在于聚合物中的水的量, 从而避免了在膜形成之前对干燥步骤的需要, 并且还减少了水和缩水甘油酯之间的副反应。降低的含水量允许省掉插入的固态聚合步骤, 并且允许聚酯膜忍受更高的羧基末端基团含量而没有损失水解稳定性。因此, 在这个实施方式中, 羧基末端基团含量通常是在约 15×10^{-6} 至约 50×10^{-6} 毫当量/g (meq/g)、更加通常是约 20×10^{-6} 至约 40×10^{-6} meq/g 的范围内, 然而典型的 SSP 方法将羧基末端基团含量降低至小于约 15×10^{-6} meq/g, 并且通常约 10×10^{-6} meq/g。在热的苣基醇中溶解聚合物之后通过利用氢氧化钠滴定测定羧基含量。

[0043] 在优选的实施方式中, 膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种, 并且优选两者, 进一步地包含选自第 I 族和第 II 族金属阳离子组成的组的至少一种金属阳离子。

[0044] 优选地, 在选自由第 I 族和第 II 族金属阳离子组成的组的至少一种金属阳离子存在下进行缩水甘油酯与膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种、并且优选两者的聚酯的反应。

[0045] 金属阳离子以足以催化水解稳定剂与至少一些聚酯的末端基团之间的反应的量合适地在膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种、并且优选两者中存在。

[0046] 在优选的实施方式中,在水解稳定剂与膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种的聚酯的末端基团的反应期间存在于膜的第一聚酯层和第二聚酯层中的至少一种,和/或存在于反应混合物中的金属阳离子的量,相对于聚酯的量,是按重量计至少10ppm、优选至少15ppm、至少40ppm、优选至少45ppm、优选至少65ppm、优选至少80ppm、并且优选至少100ppm。优选地,相对于聚酯的量,金属阳离子的量是不大于约1000ppm、优选不大于约500ppm、优选不大于约275ppm、通常不大于约200ppm,并且在一个实施方式中不大于按重量计约150ppm。优选,相对于聚酯的量,金属阳离子的量是在按重量计45ppm至500ppm、更加优选65ppm至275ppm、更加优选100ppm至200ppm的范围内。

[0047] 如在本文中使用的,术语“第I族”和“第II族”具有它们的常规的化学含义并且是指元素周期表中的相应的族。在优选的实施方式中,金属阳离子选自第I族金属阳离子,优选选自钠和钾,并且最优选钠。

[0048] 第I族或第II族的阳离子的催化作用不是依赖于相关的阴离子,并且因此可以使用任何适当的反离子(counter-ion)。在一个实施方式中,阴离子可以选自氢氧根、聚丙烯酸根、碳酸氢根、羧酸根、氯离子、乙酸根、甲酸根和硝酸根。在优选的实施方式中,阴离子选自氢氧根或者聚丙烯酸根。合适的聚丙烯酸根包括具有约1000至约10000的分子量的那些。

[0049] 在添加缩水甘油酯之前或者同时地,可以将金属阳离子添加至聚酯或它的单体。可替代地,在将所述缩水甘油酯添加至聚酯或者它的单体之前或者同时地,可以将金属阳离子添加至缩水甘油酯。优选地,将该金属阳离子添加至聚酯或者它的单体,并且优选在缩水甘油酯添加至其中之前。在优选的实施方式中,在聚合反应开始时添加金属阳离子以制备聚酯。

[0050] 在优选的实施方式中,第一聚酯层是光学透明的或者半透明的。如在本文中使用的,术语“光学透明的(optically clear)”是指这样的层,其提供在可见光波长范围内散射光的百分数为不大于30%、优选不大于15%、优选不大于10%、优选不大于6%、更加优选不大于3.5%、并且特别地不大于1.5%,和/或在可见光区域中(400nm至700nm)光的总光透射(total luminous transmission) (TLT) 为至少80%、优选至少85%、更加优选至少约90%。优选地,光学透明层符合这两个标准。如在本文中使用的,术语“半透明的(translucent)”是指具有至少50%、优选至少60%、并且优选至少70%的TLT的层。

[0051] 在优选的实施方式中,第二聚酯层包含微粒填料材料。微粒填料对于在制备期间改善聚酯膜的处理(handling)和可卷绕(windability)特性是有利的。在本发明的上下文中,首要(primarily)使用微粒填料以调节第二聚酯层的光学特性。例如,该微粒填料可以是微粒的无机填料,例如金属氧化物或非金属氧化物,如氧化铝、二氧化钛、滑石和二氧化硅(特别是沉淀的二氧化硅或者硅藻土和硅胶)、煅烧瓷土和碱金属盐(如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐)。任何存在的无机填料应当是细分的(finely-divided),并且它们的体积分布中值粒径(相当于全部颗粒的50%体积的当量球径,在体积%与颗粒直径相关的累积分布曲线上读取,通常称为“D(v,0.5)”值)优选是在0.01至5 μ m、更加优选0.05至1.5 μ m、并且特别地0.15至1.2 μ m的范围。按体积计,优选至少90%、更加优选至少95%的无机填料颗粒在 $\pm$ 0.8 μ m、并且特别地在 $\pm$ 0.5 μ m的体积分布中值粒径的范围内。可以通过电子显微镜、库尔特计数器、沉淀分析以及静态和动态的光散射测量填料颗粒的颗粒尺寸。优选基于激光衍射的技术。可以通过绘制表示低于所选颗粒尺寸的颗粒体积的百分数的累积分布曲线以及测

量50th百分位测定中值粒径。

[0052] 基于层中聚酯的重量,结合至第二聚酯层的微粒填料的量合适地是在按重量计0.3至30%的范围内。

[0053] 在优选的实施方式中,微粒填料用作遮光剂(opacifying agent)以增加第二聚酯层的不透明性,使得不透明的第二聚酯层优选地表现出至少0.3、优选至少0.4、优选至少0.5、优选至少0.6、优选至少0.7、优选至少1.0,并且优选至少1.5的透射光密度(TOD),并且在一个实施方式中优选至少2.0、优选至少3.0、并且优选至少4.0的透射光密度(TOD)。在一些实施方式中,选择微粒填料使得第二聚酯层是白色、灰色或黑色。

[0054] 在优选的实施方式中,选择微粒填料使得第二聚酯层是不透明的白色层。根据本发明的这种实施方式,膜优选地表现出在至少约0.3、优选至少约0.4、优选至少0.5、优选至少0.6、优选至少0.7,以及通常不大于约1.75的范围内的TOD。优选的具有变白效果的微粒填料包括微粒的无机填料,优选二氧化钛和/或硫酸钡。在优选的实施方式中,在第二聚酯层中的微粒无机填料仅是硫酸钡。在白色第二聚酯层的情况下,结合至第二聚酯层中的填料的量通常在按重量计约2%至约30%、优选按重量计至少约5%、并且优选按重量计约10至约20%的范围内。在优选的实施方式中,基于层中聚酯的重量,填料是以按重量计约10%至约25%、并且更加优选按重量计约15%至约20%的量存在,并且这些范围特别适合于硫酸钡作为遮光剂。在进一步的优选的实施方式中,基于层中聚酯的重量,填料是以按重量计约2%至约20%、更加优选按重量计约10%至约20%、更加优选约10%至约15%、更加优选按重量计约12%至约15%的量存在,并且这些范围特别适合于二氧化钛作为遮光剂。如在本文中描述测量的,白色膜优选地表现出在约60至约120单位的范围的白度指数(whiteness index)。

[0055] 在可替代的实施方式中,选择微粒填料使得第二聚酯层是不透明的灰色或者黑色层。根据本发明的这个实施方式的膜通常表现出至少2.0、更加通常地至少3.0、更加通常地至少4.0的TOD。具有变暗效果层的优选的微粒填料包括碳黑和金属填料,如铝粉。碳黑是优选的遮光剂。在黑色或者灰色的第二聚酯层的情况下,基于层中聚酯的重量,结合至第二聚酯层中的填料的量通常是在按重量计约0.3%至约10%、优选按重量计0.5%至7%、特别地按重量计1%至5%、以及特别地按重量计2%至4%的范围内。遮光剂合适地具有在0.01至1.5 μm 、特别地0.02至0.05 μm 范围的平均粒径。

[0056] 在进一步的实施方式中,第二聚酯层可以包含具有变白效果的微粒填料以及具有变暗效果的微粒填料的组合。合适的填料是如以上描述的,并且基于层中聚酯的重量,在第二层中的填料的总量优选是在按重量计1%至30%、优选按重量计2%至25%、并且更加优选按重量计5%至20%的范围内。根据本发明的这个实施方式的膜通常表现出至少1.0、更加优选至少2.0、并且更加优选至少3.0的TOD。

[0057] 在本发明的实施方式中,其中第二聚酯层包含微粒填料,第一聚酯层可以不含微粒填料或者可以包含与第二聚酯层相同或不同类型的微粒填料和/或可以包含与第二聚酯层相同或不同量的微粒填料。优选地,当第二聚酯层包含微粒填料时,第一聚酯层不含微粒填料或者包含仅较少量的微粒填料,例如基于层中聚酯的重量,不大于按重量计2.5%、优选不大于按重量计2%、优选不大于按重量计1%、更加优选不大于按重量计0.6%,并且在一个实施方式中,不大于按重量计约0.3%。优选地,在第一聚酯层中的微粒填料的量小于

在第二聚酯层中的微粒填料的量。例如,在第一聚酯层中的填料的量适当地是按重量计小于50%、更加优选小于20%以及最优选小于10%的在第二聚酯层中的微粒填料的量。如果存在的话,合适的微粒填料,可以选自以上描述的微粒填料。在第一层中的微粒填料可以是以常规的方式源自添加至形成层的聚合物中的填料,或者其可以是源自回收(re-claim)膜的使用。在本发明中,将回收物可选地添加至第一层中(但是优选不添加至第二层中)并且按第一层的重量计,优选以最高达约45%的量,优选以约30至约40%的量。

[0058] 在优选的实施方式中,第二聚酯层包含微粒填料,以及第一聚酯层是光学透明的或半透明的并且不含微粒填料或者包含如以上描述的仅较少量的微粒填料。

[0059] 在进一步的优选的实施方式中,第二聚酯层包含微粒填料并且是不透明的(优选白色不透明层),以及第一聚酯层是光学透明的或半透明的并且不含微粒填料或者包含如以上描述的仅较少量的微粒填料。

[0060] 在进一步的优选的实施方式中,第二聚酯层包含选自二氧化钛和/或硫酸钡的微粒填料并且是白色不透明层,以及第一聚酯层是光学透明的或半透明的并且不含微粒填料或者包含如以上描述的仅较少量的微粒填料。

[0061] 在进一步的优选的实施方式中,如在上文中描述的,基于层中的聚酯的重量,第二聚酯包含在按重量计约2%至约30%、优选至少按重量计约5%、优选按重量计10%至20%范围内的量的微粒填料(优选无机微粒填料,优选二氧化钛和/或硫酸钡),以及第一聚酯层是光学透明的或者半透明的并且不含微粒填料或者包含如在以上描述的仅较少量的微粒填料。

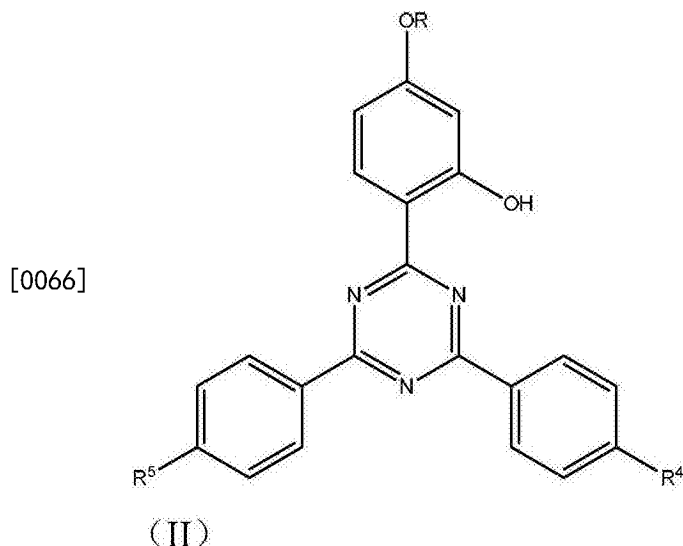
[0062] 在本发明的优选的实施方式中,其中,第一聚酯层是光学透明的或者半透明的,任何在第一层中的填料主要是为了改善膜的处理并且如以上描述的仅以少量存在。例如,微粒填料材料的存在改善了膜的卷绕性(即,当将膜卷绕成卷时,不存在阻塞(blocking)或者粘附(sticking)),得到改善,而没有不可接受地降低第一层的雾度或其他光学特性。用于光学透明的或者半透明的第一层的优选的微粒填料材料包括二氧化钛、二氧化硅和/或滑石,优选二氧化钛和/或二氧化硅。当存在时,通常仅以少量使用这种填料,通常基于层中聚酯的重量,使得填料的总重量为按重量计不大于约2.5%、优选不大于约2.0%、优选不大于约1.0%、更加典型地不大于约0.6%、并且优选不大于约0.3%。

[0063] 在本发明的优选的实施方式中,其中,第二聚酯层包含微粒填料并且第一聚酯层不含微粒填料或者包含如以上描述的仅较少量的任何微粒填料,第一聚酯层和第二聚酯层可以包含相同的聚酯材料,并且优选这样做。因此,由于在每个层中微粒填料的量,第一聚酯层和第二聚酯层优选地是不同的。更加优选地,第一聚酯层和第二聚酯层包含相同的聚酯材料,以及由于在每个层中微粒填料的量和类型是相异的。

[0064] 第一聚酯层优选地占第一聚酯层和第二聚酯层的总厚度的大于50%、优选至少60%、更加优选至少70%、以及优选约75%至约95%。因此,第二聚酯层优选地占第一聚酯层和第二聚酯层的总厚度的小于50%、优选不大于40%、更加优选不大于30%、以及更加优选不大于25%、以及优选至少5%、更加优选至少10%、以及优选约5%至约25%。这些厚度比率特别地应用至本发明的优选的实施方式,其中,第二聚酯层包含微粒填料并且第一聚酯层不含微粒填料或者包含如以上描述的仅较少量的任何微粒填料。以这种方法,在没有贯穿整个膜厚度提供填料的花费的情况下可以获得包含微粒填料材料的第二聚酯层的有

利的光学特性,同时第一聚酯层提供具有需要的机械强度的膜。

[0065] 第一聚酯层和/或第二聚酯层可选地包含UV吸收剂,并且优选地第一层和第二层中的至少一种包含UV吸收剂。优选地至少第二层包含UV吸收剂。相比于聚脂,适合用作UV吸收剂的化合物具有高得多的消光系数,使得大部分的入射UV光被UV吸收剂而不是被聚酯吸收。通常UV吸收剂消耗吸收能量作为热量,从而避免聚合物链的降解。通常,UV吸收剂是有机的UV吸收剂,并且合适的实例包括在Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, Volume 23, Pages 615 to 627中公开的那些。UV吸收剂的特定实例包括二苯甲酮、苯并三唑 (US 4,684,679、US 4,812,498和US 4,681,905)、苯并恶嗪酮 (US 4,446,262、US 5,251,064和US 5,264,539) 和三嗪 (US 3,244,708、US 3,843,371、US 4,619,956、US 5,288,778和WO 94/05645)。根据在本文中描述的方法中的一种,可以将UV吸收剂结合至膜中。在一个实施方式中,可以将UV吸收剂化学地结合至聚酯链中。例如,EP-A-0006686、EP-A-0031202、EP-A-0031203和EP-A-0076582,描述了二苯甲酮结合至聚酯链中。通过引证将前面提到的有关UV吸收剂的文献的特定教导合并至本文中。在特别优选的实施方式中,通过三嗪、更加优选羟基苯基三嗪、并且特别是式(II)的羟基苯基三嗪化合物,提供本发明中的改善的UV稳定性:



[0067] 其中R是氢、C₁-C₁₈烷基、通过卤素或者通过C₁-C₁₂烷氧基取代的C₂-C₆烷基、或者是苄基并且R⁴和R⁵独立地选自氢、烷基、烷氧基或苯基。R优选是C₁-C₁₂烷基或者苄基,更加优选C₃-C₆烷基,以及特别是己基。R⁴和R⁵优选是氢。特别优选的UV吸收剂是2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己基)氧基-苯酚,其作为Tinuvin™ 1577由BASF是商业可获得的,并且其是以上式(II)的化合物,其中,R是C₆H₁₃并且R⁴和R⁵两者都是H。进一步的特别优选的UV吸收剂是2-(2'-羟基苯基)-4,6-二苯基三嗪,其作为Tinuvin™ 1600由BASF是商业可获得的,并且其是以上式(II)的三嗪,其中,R是CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉,R⁴是苯基并且R⁵是氢。

[0068] 相对于层的总重量,在第一聚酯层和/或第二聚酯层中的UV吸收剂的量为按重量计优选在0.1%至10%、更加优选0.2%至7%、更加优选0.6%至4%、特别地0.8%至2%、并且特别地0.9%至1.2%的范围内。

[0069] 膜的第一聚酯层和/或第二聚酯层可以可选地包含抗氧化剂。可以使用一定范围的抗氧化剂,如通过捕获自由基(radical)或者通过分解过氧化物起作用的抗氧化剂。合适

的捕获自由基的抗氧化剂包括受阻酚、仲芳香族胺和受阻胺,如Tinuvin™ 770 (Ciba-Geigy)。适合的分解过氧化物的抗氧化剂包括三价的磷化合物,如膦酸酯、亚磷酸酯(例如,磷酸三苯基酯和亚磷酸三烷基酯)以及硫代增效剂(例如,硫代二丙酸的酯,如硫代二丙酸二月桂酯)。优选受阻酚抗氧化剂。特别优选的受阻酚是四-(亚甲基3-(4'-羟基-3',5'-二叔-丁基苯基丙酸酯)甲烷,其作为Irganox™ 1010 (Ciba-Geigy)是商业可获得的。其他合适的商业可获得的受阻酚包括Irganox™ 1035,1076,1098和1330 (Ciba-Geigy)、Santanox™ R (Monsanto)、Cyanox™ 抗氧化剂 (American Cyanamid) 以及Goodrite™ 抗氧化剂 (BF Goodrich)。基于聚酯的重量,存在于膜的第一聚酯层和/或第二聚酯层的抗氧化剂的浓度优选在50ppm至5000ppm的范围内、更加优选在300ppm至1500ppm的范围内、特别地在400ppm至1200ppm的范围内、并且特别在450ppm至600ppm的范围内。可以使用多于一种的抗氧化剂的混合物,在这种情况下,它们的总浓度优选在前面提到的范围内。将抗氧化剂结合至聚酯中可以通过常规技术进行,并且优选通过与由其衍生聚酯的单体反应物混合,特别在直接酯化或者酯交换反应结束时,在缩聚反应之前。

[0070] 膜的第一聚酯层和/或第二聚酯层可以进一步地包含在聚酯膜的制造中常规采用的任何其他添加剂。因此,视情况而定,可以结合添加剂如交联剂、染料、颜料、空隙剂(voiding agent)、滑润剂、自由基清除剂(radical scavenger)、热稳定剂、阻燃剂和抑制剂、抗阻断剂(anti-blocking agent)、表面活性剂(surface active agent)、滑动助剂、光泽度改良剂、降解助剂(prodegradent)、粘度调节剂和分散稳定剂。这种组分可以以常规的方式引入至聚合物中。例如,通过与由其衍生形成膜的聚合物的单体反应物混合,或者通过滚动或者干燥共混或者通过在挤出机中混合,可以将这些组分与聚合物混合,随后通过冷却并且通常地粉碎成颗粒或者碎片(chip)。还可以采用如以上描述的母炼技术(masterbatching technology)。

[0071] 基于膜中聚酯的量,存在于多层膜中的缩水甘油酯的总量优选在约0.2至约5mol%、更加优选约0.2至约2.0mol%、更加优选约0.3至约1.5mol%、更加优选约0.5至约1.0mol%的范围内。发明人已经发现如果将太多的缩水甘油酯结合至膜中,可以降低固有粘度,该膜可能变得褪色(变黄)和易碎的(brittle),并且膜形成可以变得困难。

[0072] 基于相应层中聚酯的量,缩水甘油酯优选以独立地在约0.1至约5mol%、更加优选约0.15至约2.5mol%、更加优选约0.15至约2.0mol%、更加优选约0.15至约1.5mol%、更加优选约0.15至约1.2mol%、更加优选约0.15至约1.0mol%的范围内的量存在于每个第一聚酯层和第二聚酯层中。在这些范围内,第二聚酯层优选地包含至少约0.65mol%、优选至少约0.70mol%、优选至少约0.80mol%的缩水甘油酯。在这些范围内,第一聚酯层优选地包含至少约0.10mol%、优选至少约0.15mol%、优选至少约0.30mol%、并且优选不大于约0.80mol%、优选不大于约0.70mol%、并且优选不大于约0.65mol%的缩水甘油酯。

[0073] 特别地在第一聚酯层和/或第二聚酯层具有相对高的微粒填料材料的含量(例如,如在本文中以上描述的按重量计至少5%、10%或15%)的情况下,优选第二聚酯层包含相对较高的缩水甘油酯含量以及第一聚酯层包含相对较低的缩水甘油酯含量。优选地,基于层中聚酯的量,所述第二聚酯层包含至少约0.65mol%、优选至少约0.70mol%、优选至少约0.80mol%、并且优选不大于约1.5mol%、优选不大于约1.2mol%、优选不大于约1.0mol%的缩水甘油酯。优选地,基于层中聚酯的量,第一聚酯层包含至少约0.1mol%、优选至少约

0.15mol%、优选至少约0.30mol%、并且优选不大于约0.80mol%、优选不大于约0.70mol%、并且优选不大于约0.65mol%。

[0074] 在第二聚酯层具有相对高的微粒填料材料的含量(例如,按重量计至少5%、10%或者15%,如在本文中以上描述的),并且第一聚酯层不含或包含仅较少量(如以上定义的)的微粒填料材料的情况下,第二聚酯层有利地包含相对较高含量的缩水甘油酯并且第一聚酯层包含相对较低含量的缩水甘油酯。在优选的实施方式中,基于第一层中聚酯的量,第一聚酯层包含至少约0.1mol%、优选至少约0.15mol%、优选至少约0.30mol%、并且优选不大于约0.80mol%、优选不大于约0.70mol%、优选不大于0.65mol%的缩水甘油酯,并且基于在第二层中聚酯的量,第二聚酯层优选地包含更大量的在约0.65至约5mol%范围内、优选至少约0.70mol%、优选至少约0.80mol%、并且优选不大于约1.5mol%、优选不大于约1.2mol%、优选不大于1.0mol%的缩水甘油酯。

[0075] 优选地,本发明的多层膜通过第二层中缩水甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 与第一层中缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 的比率进行限定。优选地,在第二层中缩水甘油酯的浓度 $[GE_S]$ 大于在第一层中缩水甘油酯的浓度 $[GE_P]$ 。优选地,为了提供优异的抗分层性与优异的抗水解性的组合, $[GE_S]:[GE_P]$ 是至少1.2:1、优选至少1.3:1、优选至少1.4:1、并且优选不大于10.0:1。

[0076] 发明人已经出乎意料地发现,抗分层性是相对比率 $[GE_S]:[GE_P]$ 以及在多层膜中缩水甘油酯的总浓度 $[GE_0]$ 两者的函数。根据本发明,优选 $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_0]$ 是至少0.6、优选至少0.7、优选至少0.8、优选至少1.0、优选至少1.2、优选至少1.4。如在本文中以下讨论的,优选在121℃以及1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后,通过层间剥离强度(interlayer peel strength) (R_{IPS})的保留测量抗分层性。

[0077] 本发明的共挤出聚酯膜优选地表现出低收缩,在150℃下在30分钟内,特别地在膜的加工方向(machine) (纵向维度)中,优选小于3%、优选小于2%、优选小于1.5%、并且优选小于1.0%。优选地这种低的收缩值表现在膜的两个维度中(即,纵向维度和横向维度)。

[0078] 与改善的抗分层性一样,本发明的聚酯膜表现出高水平的膜一致性(uniformity)和质量,以及对水解降解的抗性。特别地,本发明的膜具有低水平的轮廓缺陷(profile defect)和/或冲模线(die-line)、均匀的厚度和透光性特性、以及优异的可加工性,其中在膜网状物(film web)中没有缺陷或破损。

[0079] 聚酯膜的形成可以由本领域熟知的常规的共挤出技术完成。一般地说,该方法包括通过多孔口冲模(multi-orifice die)的独立的孔口共挤出第一聚酯组合物和第二聚酯组合物的步骤,并且此后连接(uniting)仍然熔融的层,或者优选地,通过单通道共挤出,其中首先在通往冲模歧管(manifold)的通道内将相应聚酯的熔融流股连接(united),并且此后在流线型流动的条件下由冲模孔口中一起挤出而没有相互混合从而生产层压膜(laminated film)。通常在约280至约300℃的范围内的温度下进行挤出,并且随后将挤出物淬火并且将淬火的挤出物取向(orienting)。

[0080] 取向可以通过在本领域中已知的用于生产取向膜的任何方法来实现,例如管状或者扁平膜方法。双轴取向通过在膜的平面中在两个互相垂直的方向中拉拔(draw)以达到令人满意的机械特性和物理特性的组合而实现。在管状方法中,同时的双轴取向可以通过以下步骤实现:挤出热塑性聚酯管,随后淬火、再加热然后通过内部气压膨胀以诱导横向取向,并且以引起纵向取向的速率抽出(withdraw)。在优选的扁平膜方法中,通过狭缝式冲模

(slot die)将形成膜的聚酯挤出并且在冷的铸造滚筒(chilled casting drum)上快速地淬火以确保将聚酯淬火至无定形态。然后在至少一个方向上在高于聚酯的玻璃化转变温度的温度下通过拉伸淬火的挤出物来进行取向。连续取向(sequential orientation)可能如下实现:首先在一个方向上,通常纵向方向(即,通过膜拉伸机的向前方向(forward direction))然后在横向上拉伸扁平的、淬火的挤出物。在一组旋转辊上或者在两对轧辊(nip roll)之间方便地进行挤出物的前向拉伸,然后在拉幅机设备(stenter apparatus)中进行横向拉伸。拉伸通常这样进行,使得在拉伸的这个或每个方向上取向膜的尺寸是它的原初尺寸的2至5倍、更加优选2.5至4.5倍。通常,在高于聚酯 T_g 的温度下,进行拉伸,优选高于 T_g 约 15°C 。如果需要仅在一个方向的取向,可以使用更大的牵伸比(例如,最高达约8倍)。尽管如果期望平衡的特性的话这是优选的,不必同等地在加工方向和横向上拉伸。

[0081] 拉伸膜可以是,并且优选地是,在尺寸支撑下在高于聚酯的玻璃化转变温度但低于其熔融温度的温度下通过热定形(heat-setting)尺寸稳定的,以引起聚酯期望的结晶。在热定形期间,通过称为“前束(toe-in)”的程序可以在横向(TD)上进行少量的尺寸松弛(dimensional relaxation)。前束可以包括等级2至4%的尺寸收缩,但是在加工或机器方向(MD)上类似的尺寸松弛是难以实现的,因为需要低线张力(low line tension)并且膜的控制和卷绕变为有问题的。根据膜的组成以及它的期望的最终热收缩将改变实际的热定形温度和时间,但是不应该选择使得显著地劣化膜的韧性如抗撕扯性。在这些约束之内,通常期望约 180 至 245°C 的热定形温度。在一个实施方式中,热定形温度是在约 200 至约 225°C 的范围内,其提供出乎意料的水解稳定性的改善。在热定形之后,通常将膜快速地淬火以引起聚酯的期望的结晶度。

[0082] 通过使用在线松弛阶段(in-line relaxation stage)可以进一步地稳定膜。可替代地,可以离线地(off-line)进行松弛处理。在这种另外的步骤中,在低于热定形阶段的温度的温度下将膜加热,并且具有大大降低的MD和TD张力。该膜经受的张力是低张力并且一般小于 5kg/m 、优选小于 3.5kg/m ,更优选在 1 至约 2.5kg/m 的范围内,并且一般在 1.5 至 2kg/m 的膜宽度的范围内。对于控制膜速度的松弛过程,膜速度的降低(并且因此应变松弛)通常是在 0 至 2.5% 、优选 0.5 至 2.0% 的范围内。在加热稳定步骤期间,在膜的横向维度上没有增加。根据最终膜的特性的期望组合可以改变用于热稳定步骤的温度,更高温度给出更好的,即,更低的残余收缩特性。通常期望 135 至 250°C 的温度,优选 150 至 230°C ,更加优选 170 至 200°C 。加热持续时间将取决于使用的温度但是通常是在 10 至 40 秒的范围内,其中优选 20 至 30 秒的持续时间。可以通过各种方法进行这种热稳定过程,包括扁平的和垂直的配置(configuration)以及作为膜制造方法的单独加工步骤的“离线式(off-line)”或者作为连续步骤的“在线式(in-line)”。与在不存在这种热定形(heat-setting)后松弛生产的膜相比,这样加工的膜将展现出更小的热收缩。

[0083] 在本文中以上描述的膜可以具有一种或多种设置在其一个或两个表面上的另外的层。可以提供另外的层,例如,以提供另外的机械强度或者以提供具有合乎需要的光学特性、传导性、耐热性、润滑性、粘合性、粘合力促进性或者其他特性的一个或多个层。例如,可以使用另外的层,以提供功能性层,第一聚酯层,使得第一聚酯层实质上作为结构元件起作用,为提供在其上的功能层提供支撑。通过与第一聚酯层和第二聚酯层同时地共挤出可以形成一种或多种另外的层以产生多层膜,如在本文中以上描述的,可以将其取向和热定形。

形成所述一种或多种另外的层的方法包括层压一种或多种预形成的层至本发明的共挤出膜,并且用形成膜的涂层涂覆本发明的膜的一个或两个表面。可以使用任何合适的涂覆技术进行涂覆,包括凹印辊式涂覆 (gravure roll coating)、逆转辊涂覆 (reverse roll coating)、浸渍涂覆 (dip coating)、涂边 (bead coating)、挤出涂覆、熔融涂覆或者静电喷涂。任何涂覆步骤优选避免使用有机溶剂。涂覆步骤可以“在线地”进行 (即,其中,在膜制造期间和之前,在采用的任何拉伸操作期间或之间,进行涂覆步骤) 或者“离线地”进行 (即,在膜制造之后),并且优选在线地进行。任何另外的层优选地选自衍生自在本文中以上描述的二羧酸和二元醇的聚酯,并且优选选自PET或PET-类聚酯。任何另外的层可以包含任何以上提及的添加剂,特别地一种或多种独立地选自水解稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂和微粒无机填料的添加剂,其中,在任何另外的层中的添加剂可以是与在本文中以上描述的本发明的膜中的任何这种添加剂相同或不同的。任何另外的层优选地具有在约50 μm 至约500 μm 的范围内、更加优选不大于约250 μm 、并且典型地在约100 μm 至250 μm 之间、优选在约100 μm 至150 μm 之间的厚度。

[0084] 在使用另外的层的情况下,优选地是在与第二聚酯层相对的第一聚酯层的表面上提供的聚酯层。优选地,另外的聚酯层是与第一聚酯层不同的并且包含以上描述的缩水甘油酯组分。在优选的实施方式中,将另外的聚酯层提供在与第二聚酯层相对的第一聚酯层的表面上,其中,另外的聚酯层具有与第二聚酯层相同的组成。

[0085] 另外地或者可替代地,对于在本文中以上描述的另外的层,本发明的多层膜可以包括底漆层 (primer layer),例如,粘合促进层 (adhesion-promoting layer) 以改善本发明的多层膜与依次施加的层,如以上描述的另外的层的粘合。可以将底漆层施加至第一层和/或第二层的一个或者两个表面,并且合适施加至第一层。优选地通过涂覆技术施加底漆层,并且优选地通过在线涂覆技术。底漆层优选不大于1 μm 的厚度,优选小于500nm、并且优选在约10至约300nm厚度的范围内。

[0086] 本发明的膜是旨在并且适合于其中水解稳定性是关键性的任何环境中使用,例如在湿润的条件以及升高的温度下,以及在外应用。本发明的膜特别地适合于光伏 (PV) 电池。PV电池是通常包括前平面 (front-plane)、电极层、光伏活性层、和后平面 (back-plane) 的多层装配物。染料敏感的PV电池是特别感兴趣的,其中活性的光吸收层包括通过吸收入射光来激发的染料。本发明的膜特别地用作,或者作为存在于,PV电池的前平面或者后平面,特别是后平面的层。

[0087] 根据本发明的进一步的方面,提供了包括前平面 (其可以是柔软的聚合物前平面或者玻璃前平面)、一个或多个电极层、光伏活性层、和后平面的PV电池,通常其中电极层和光伏活性层封装在在本领域已知的合适的封装剂 (如乙烯醋酸乙烯酯 (EVA) 树脂基体) 中,并且其中后平面包括本发明的共挤出的多层膜。

[0088] 根据本发明的特别优选的PV电池包括那些,其中第二聚酯层是不透明的、白色层,优选其中第二聚酯层包含如以上描述的微粒填料使得第二聚酯层是不透明的白色层。在更加优选的实施方式中,第二聚酯层是包含如以上描述的微粒填料的不透明的、白色层,并且第一聚酯层是如以上定义的光学透明的。

[0089] 在这种PV电池中,本发明的膜优选地是作为后平面存在于PV电池中,其中第一聚酯层邻近封装的光伏活性层并且第二聚酯层在最外面。通过任何合适的技术可以将第一聚

酯层层压至光伏活性层,例如使用粘合剂如EVA。

[0090] 根据本发明的进一步的方面,提供了在本文中限定的共挤出多层膜作为光伏电池中的后平面的应用。

[0091] 根据本发明的进一步的方面,提供了用于制造共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的方法,该聚酯膜包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层,其中,该方法包括:

[0092] (i) 优选在约280℃至300℃范围内的温度下,共挤出第一聚酯组合物和相异的第二聚酯组合物,其中,第一聚酯组合物和第二聚酯组合物各自包含支链单羧酸的缩水甘油酯,其中,支链单羧酸具有5至50个碳原子,并且其中,缩水甘油酯以其与至少一些聚酯的末端基团的反应产物的形式存在于共挤出物中;

[0093] (ii) 将共挤出物淬火(quenching);

[0094] (iii) 将淬火的共挤出物在两个互相垂直的方向拉伸;并且

[0095] (iv) 优选在约200℃至约225℃范围的温度下将膜热定形。

[0096] 优选地,步骤(i)包括通过多孔口冲模的独立的孔口共挤出第一聚酯组合物和第二聚酯组合物,并且此后连接(uniting)仍然熔融的层,或者优选地,通过单通道共挤出,其中首先在通往冲模歧管(die manifold)的通道内连接(united)相应的聚酯的熔融流股,并且此后在流线型流动的条件下由冲模孔口一起挤出而没有相互混合,从而生产多层膜。

[0097] 根据本发明的进一步的方面,提供了改善包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的抗分层性的方法,并且特别地在延长的时间(prolonged period)内在湿润的条件下在升高的温度下改善包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的抗分层性的方法,该方法包括提供每个所述第一聚酯层和第二聚酯层的聚酯,使得至少一些所述聚酯的末端基团为它们与支链单羧酸的缩水甘油酯的反应产物的形式,其中,支链单羧酸具有5至50个碳原子,如在本文中以上描述的。

[0098] 根据本发明的进一步的方面,提供了支链单羧酸的缩水甘油酯(其中,支链单羧酸具有5至50个碳原子)用于改善包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的抗分层性,并且特别地用于在延长的时间内在湿润的条件下在升高的温度下改善包括第一聚酯层和相异的第二聚酯层的共挤出的多层双轴取向的聚酯膜的抗分层性的应用,其中,缩水甘油酯以其与至少一些聚酯的末端基团的反应产物的形式存在于第一聚酯层和第二聚酯层两者中。

[0099] 如在本文中使用的,术语“改善多层聚酯膜的抗分层性”是指相对于不是根据本发明制成的多层聚酯膜(即在两个层中没有在本文中描述的优选量的所述缩水甘油酯)改善了抗分层性。优选地,“改善抗分层性”是指增加多层膜的层间剥离强度的保留,特别地在延长的时间内在湿润的条件下在升高的温度下。优选地,在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下在60小时之后,层间剥离强度是至少约0.5N、优选至少约0.75N。优选地,在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下在60小时之后,层间剥离强度的保留是至少约30%、优选至少约40%、优选至少约50%,其中层间剥离强度的保留R_{IPS}是如定义:

[0100]
$$R_{IPS} = (IPS_T / IPS_0) \times 100$$

[0101] 其中,IPS₀和IPS_T是在加速老化测试之前以及在121℃和1.2巴压力和100%相对湿度(例如,在高压灭菌器中)下加速老化60小时之后,分别测量的层间剥离强度值。

[0102] 如在本文中使用的术语,“在湿润的条件下在升高的温度下延长的时间”是指膜在

使用期间经历的环境条件,例如,作为PV电池,并且优选地在121℃和1.2巴压力以及100%的相对湿度下,例如在高压灭菌器中,如通过在以下时间内的加速老化测试测量的:至少60小时、优选至少64小时、优选至少68小时、优选至少72小时、优选至少76小时、优选至少80小时、优选至少84小时、优选至少88小时并且更加优选至少92小时。

[0103] 本发明的膜优选地同时表现出以下两者:

[0104] (i) 在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后的至少0.5N、优选至少约0.75N的层间剥离强度,和/或在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后的至少约30%、优选至少约40%、优选至少约50%的层间剥离强度的保留(RIPs);以及

[0105] (ii) 在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下的抗水解性使得在所述条件下在至少60小时、优选至少64小时、优选至少68小时、优选至少72小时、优选至少76小时、优选至少80小时、优选至少84小时、优选至少88小时并且更加优选至少92小时之后,膜的断裂伸长率(ETB)是至少10%。

[0106] 特性测量

[0107] 以下分析用来表征在本文中描述的膜:

[0108] (i) 根据标准测试方法ASTM D1003使用M57D球形浊度计(漫射系统,Diffusion Systems)通过测量穿过膜的总厚度的总的光透射(TLT)和雾度(分散传输的可见光%)来评估透明度(clarity)。

[0109] (ii) 使用Macbeth密度计TR 927(获得自Dent and Woods Ltd,Basingstoke,UK)以透射模式测量透射光学密度(TOD)。

[0110] (iii) 使用Colorgard System 2000,Model/45(由Pacific Scientific制造)以及ASTM D 313原则测量白度指数。

[0111] (iv) 在25℃下通过使用处于邻氯苯酚中聚酯的0.5重量%溶液在Viscotek™ Y-501C相对粘度计上根据ASTM D5225-98(2003)通过溶液粘度测定法(参见,例如,Hitchcock,Hammons&Yau in American Laboratory(1994年8月)“用于现代粘度测定法的双毛细管方法”)来测量聚酯和聚酯膜的固有粘度(单位为dL/g),并且使用Billmeyer单点法来计算固有粘度:

[0112] $\eta = 0.25\eta_{\text{red}} + 0.75(\ln\eta_{\text{rel}})/c$

[0113] 其中:

[0114] η = 固有粘度(以dL/g计),

[0115] η_{rel} = 相对粘度,

[0116] c = 浓度(以g/dL计), &

[0117] η_{red} = 降低的粘度(以dL/g计),其相当于 $(\eta_{\text{rel}} - 1)/c$ (还表示为 η_{sp}/c ,其中 η_{sp} 是比粘度)。

[0118] (v) 通过在高压灭菌器测试中的加速老化评估膜的抗水解性。将膜的样品切成10mm宽的条并且放置在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下运行的高压灭菌器中。使用过量水以达到饱和蒸汽来进行测试。然后在多个时间间隔下测量有关聚合物老化的特性。特别地,将聚酯膜的拉伸强度(脆性)测量为膜的断裂伸长率(ETB)。在100%内的ETB值通常通过还没有老化的膜来表示。一般而言,在它的最终使用(end-use)最高达到它的ETB降低至小于10%的时间,膜保持有用。在本文中描述的加速老化测试中在121℃和1.2巴压

力下在至少80小时、优选至少84小时、优选至少88小时并且更加优选至少92小时之后,本发明的优选膜表现出至少10%的ETB。在本文中所称的ETB特征特别地适用于膜的加工方向(machine direction)或者纵向(MD)。

[0119] (vi) 根据测试方法ASTM D882测量断裂伸长率。使用直尺和校准的样品切断机(10mm+/-0.5mm),沿着加工方向切割膜的五个条(长度100mm)。使用Instron model 3111材料测试机、使用具有橡胶夹钳面的气动夹具(pneumatic action grip),测试每个样品。控制温度(23℃)和相对湿度(50%)。十字头速度(crosshead speed)(分离速率)是25mm.min⁻¹。应变速率是50%。通过分离速率除以夹具(grip)间的初始距离(样品长度)来进行计算。设备记录每个样品的断裂伸长率。断裂伸长率(ϵ_B (%))定义为:

$$[0120] \quad \epsilon_B (\%) = (\text{断裂延伸}/L_0) \times 100$$

[0121] 其中 L_0 是夹具之间的样品的原始长度。

[0122] (vii) 根据ISO 4892-2测试聚酯膜的耐气候性。

[0123] (viii) 评估200mm×10mm尺寸的膜样品的热收缩,在相对于膜的加工方向和横向的特定方向上切割该膜样品并且进行标记用于目测。样品的较长尺寸(即,200mm的尺寸)对应于测试收缩的膜方向,即,用于评估在加工方向上的收缩,测试样品的200mm的尺寸是沿着膜的加工方向取向的。在将试样加热至150℃的预定温度(通过放置在该温度下的加热烘箱中)并且保持30分钟的间隔之后,将其冷却至室温并且手动地再次测量它的尺寸。计算热收缩并且表示为原始长度的百分数。

[0124] (ix) 使用Perkin Elmer DSC 7仪器获得示差扫描热量计(DSC)扫描。将称重5mg的聚酯膜样品封装至标准的Perkin Elmer铝的DSC坩锅中。为了在加热期间最小化取向的弛豫作用(effects of relaxation of orientation),将膜和坩埚压扁以确保部分地限制膜。将试样放置在仪器的样品保持器(holder)中并且以80℃/分钟从30℃加热至300℃以记录相关的轨迹。使用干燥的、惰性的净化气体(purge gas)(氮气)。将DSC仪器的温度和热流轴针对试验条件充分地校准,即针对加热速率和气体流速。获得峰值温度的值,即吸热的高温峰(A)和吸热的低温峰(B),作为超过从每个吸热的熔融过程开始至每个吸热的熔融过程结束绘制的基线的最大位移。使用在Perkin Elmer软件内的标准分析程序得出峰值温度测量。测量的精确度和准确度是±2℃。在图1中示出了样品图(sample plot)。

[0125] (x) 通过¹H NMR(D2-1,1,2,2-四氯乙烷作为溶剂;在80℃下的GSX-Delta400仪器)测量最终膜中的水解稳定剂的量。

[0126] (xi) 通过测量层间剥离强度评估抗分层性,其是分离本发明的多层膜的两个共挤出层需要的力。从网状物(web)切割膜的样品(10mm宽;290mm长)。在膜呈现第二层的侧面上,从样品的一端大约10mm,深度足够切穿第二层,而不是切入第一层的深度,横过样品制造划痕(score mark)。将膜的10mm接片(tab)重复地向后拉拔以引起两个层的分层。然后在短距离(大约15mm)内手动地剥离分开两个层的自由端以生成合适的测试试样。将这种部分地分离的样品放置至机械测试装置(Instron,model 3111)中,将第一层插入至装置的顶部钳(top jaw)中,并且将第二层插入至装置的底部钳(bottom jaw)中。通过装置以50mm/min的速率将仍然结合的两个层剥离开。在20mm测试长度内记录分离样品所需要的最大负载,并且将这称为层间剥离强度。重复测试多次以获得统计学上相关的平均值和方差。在121℃和1.2巴压力以及100%相对湿度下60小时之后测量层间剥离强度的保留,例如在如以上描

述的用于抗水解性的高压灭菌器中。

[0127] 通过参考图1,本发明示出了根据本发明获得的聚酯膜的典型的DSC扫描(热流(heat flow)相对于温度)。在图1中的标记的峰(A)是具有250℃值的吸热的高温峰值,以及标记的峰(B)是具有220℃值的吸热的低温峰值,从而值(A-B)是 $(250-220)=30^{\circ}\text{C}$ 。

[0128] 通过参考以下的实施例将进一步地说明本发明。这些实施例并不旨在限制如以上描述的本发明的范围。

实施例

[0129] 使用标准的熔体共挤出系统将包括两个层的一系列的膜挤出和铸造。使用两个独立运行的挤出机将该共挤出系统组装,该挤出机将单独供应的聚合物熔体进料至这些流股(stream)结合的标准共挤出块(block)或者交叉点(junction)。第一层包含PET聚酯P1,并且第二层包含PET聚酯P2。

[0130] PET聚酯P1具有0.79的固有粘度(在聚合物片上测量的)。P1聚酯包含以按聚酯重量计的0.25wt%的量的 TiO_2 ,以及按聚酯重量计的0.25wt%的量的 SiO_2 。P1聚酯进一步地包含500ppm(按相对于生产的聚合物的最终重量的重量计)的量的Displex™ G40(Ciba/BASF;丙烯酸共聚物的钠盐;供给为40%的固体水性分散体),在聚合过程开始时连同对苯二甲酸以及乙二醇一起添加。P1聚酯进一步地包含按聚酯重量计的500ppm的Irganox™ 1010(Ciba-Geigy)。

[0131] PET聚酯P2具有0.81的固有粘度(在聚合物片上测量的)。P2聚酯包含以按聚酯重量计的18wt%的量的 BaSO_4 、500ppm的Displex™、以及按聚酯重量计1.0wt%的量的Tinuvin™ 1577。

[0132] 为了提供具有改变量(参见以下表1)的水解稳定剂的最终膜的相应的层,在引入至挤出机中之前,以0至10ml/kg/hr之间的改变的流动速率,将Cardura™ E10P(Hexion Specialty Chemicals, Ohio, US; 密度 0.97g/cm^3)计量(meter)至PET片输送系统中。PET的流动速率是1382kg/hr。

[0133] 此后将熔融流股输送至简单的、扁平膜挤出冲模(die),允许由普通的共挤出冲模在285℃下铸造熔融幕帘(curtain),然后在一定温度下在旋转、冷的金属滚筒上进行淬火。在约12.25m/min的加工速度下将铸造膜收集并且是大约1200mm宽。在85℃的温度下在挤出的方向上将铸造挤出物拉伸至它的原始尺寸的大约3.1倍。然后使冷却的拉伸膜通过进入在110℃的温度下的拉幅机烘箱中,其中将膜干燥并且在侧向方向上拉伸至它的原始尺寸的大约3.1倍。将双轴拉伸的膜在200至220℃范围的温度下热定形。在以下表1中示出了所得膜的第一层和第二层的最终厚度。

[0134] 通过测量加速老化之前和之后的断裂伸长率评估膜的抗水解性(如本文所述)。在以下表1和2中示出了结果。通过测量层间剥离强度、以及在加速老化之后它们的保留,使用在本文中描述的方法评估了抗分层性,并且在以下表1中示出了结果。

[0135] 实施例1至10的共挤出膜表现出0.38至0.73的光密度以及62至74的白度指数。

[0136] 结果证实了缩水甘油酯的存在提供了具有优异的抗水解性和抗分层性的多层聚酯膜。特别地,数据进一步地证实了,当缩水甘油酯以至少0.65mol%的量存在于第二层中时,出乎意料地改善了抗分层性。

[0137] 根据以上描述的本发明的所有实施例,膜的均匀性和膜的质量是优异的,具有非常低水平的冲模线(die-line)或者轮廓(profile)缺陷;没有检测到膜冲模周围的臭味;以及所有膜证实良好的可加工性。

[0138] 表1

[0139]

实施例	样品	第一层		第二层		总的	Cardura 浓度	针对 ETB	初始的	60 hrs 加速老
		Cardura 浓	厚度	Cardura 浓	厚度	Cardura 浓	P2/P1 的比	<10%的抗	层间剥	化之后保留的
		度/mol%	/μm	度/mol%	/μm	度/mol%	率	水解性/hrs	离强度	剥离强度/N
1	H43-1 V1	0.44	85.3	0.65	40.1	0.50	1.48	100	1.88	46.5
2	H43-1 V3	0.54	82.3	0.74	42.3	0.60	1.37	88	1.87	46.0
3	H43-1 V4	0.51	74.3	1.07	41.6	0.64	2.10	92	1.69	49.8
4	H43-1 V6	0.40	72.1	0.98	44.5	0.60	2.45	80	2.55	89.8
5	H43-2 V3	0.17	96.2	0.91	30.7	0.36	5.35	80	1.76	59.2
6	H43-2 V13	0.10	97.9	0.82	28.1	0.27	8.20	72	1.22	104.1
7	H43-1 V0	0.00	90.3	0.00	38.6	0.00	0.00	72	2.20	6.4
8	H43-2 V3B	0.24	99.3	0.53	27.0	0.29	2.21	68	1.53	7.5
9	H43-1 V8	0.37	75.0	0.62	38.6	0.47	1.67	68	2.89	27.7
10	H43-2 V16	0.15	95.3	0.00	29.0	0.12	0.00	64	1.43	9.2

[0140] 表2

[0141]

实施例	老化 x 小时之后的 ETB (%)													
	0	48	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88	92	96
1	144.89	129.07	128.59	127.41	117.30	119.95	105.68	104.73	90.99	76.45	74.09	56.92	63.69	25.94
2	151.64	138.82	124.04	127.01	117.02	112.58	99.94	86.65	80.23	36.18	24.22	8.12	-	-
3	158.89	137.33	116.67	135.59	124.10	117.17	105.28	82.54	86.17	57.87	30.99	24.67	5.65	-
4	156.18	136.40	127.95	125.54	118.30	106.05	109.77	57.13	24.50	4.53	-	-	-	-
5	151.05	133.48	117.14	116.11	100.59	90.99	80.65	17.81	27.76	5.62	-	-	-	-
6	140.73	127.29	114.75	103.00	66.08	20.97	26.60	4.56	-	-	-	-	-	-
7	148.01	105.82	108.62	79.11	76.23	93.73	65.80	5.53	-	-	-	-	-	-
8	139.19	122.43	128.29	112.87	110.59	79.41	3.36	-	-	-	-	-	-	-
9	153.79	123.81	111.20	104.63	88.14	50.28	9.38	-	-	-	-	-	-	-
10	135.03	116.48	97.66	80.78	-	2.13	-	-	-	-	-	-	-	-

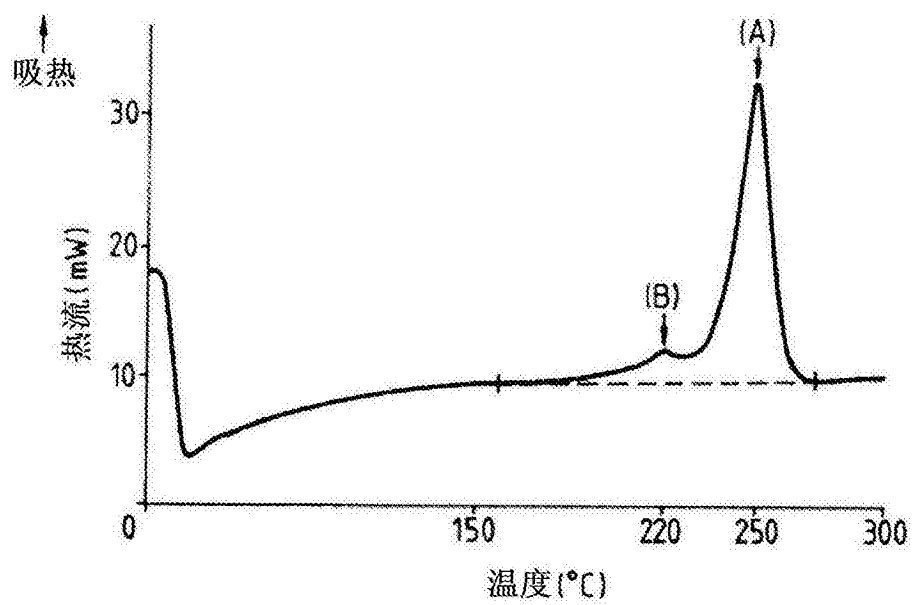


图1