

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4594104号
(P4594104)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 5/28 (2006.01)
B 3 2 B 7/02 (2006.01)
G O 2 B 5/26 (2006.01)G O 2 B 5/28
B 3 2 B 7/02 1 O 3
G O 2 B 5/26

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-565736 (P2004-565736)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月24日(2003.12.24)
 (65) 公表番号 特表2006-512619 (P2006-512619A)
 (43) 公表日 平成18年4月13日(2006.4.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/041339
 (87) 国際公開番号 W02004/061491
 (87) 国際公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)
 審査請求日 平成18年12月21日(2006.12.21)
 (31) 優先権主張番号 10/335,460
 (32) 優先日 平成14年12月31日(2002.12.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100102819
 弁理士 島田 哲郎
 (74) 代理人 100122965
 弁理士 水谷 好男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 入射角に依存する設計されたカラーシフトを呈し、法線入射光に対して可視スペクトル内に反射帯域を実質的に有していない光学偏光フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 個の傾斜角において可視スペクトルの一部分を範囲とする反射帯域を提供するように構成された複数の光学層を備えることにより、この傾斜角において着色して見える光学フィルムであって、該複数の層が法線入射光に対して実質的に反射帯域を提供しない光学フィルムにおいて、

前記複数の光学層は複数の光学的反復ユニットで構成され、各光学的反復ユニットは、少なくとも第 1 のポリマーの第 1 の光学層と少なくとも第 2 のポリマーの第 2 の光学層とを含み、前記第 1 の光学層は実質的に等方性であり、前記第 2 の光学層は複屈折性であり、

前記第 2 のポリマーは、前記第 1 のポリマーの屈折率に実質的に一致する面内屈折率と、前記第 1 のポリマーの屈折率に実質的に一致しない面外屈折率とを有し、さらに

前記第 1 のポリマーは、少なくとも 1.61 の屈折率と、前記第 2 のポリマーにおいて複屈折を生じるために必要な条件下で配向させた場合等方性を維持するために十分に低いガラス転移温度と、を有する、光学フィルム。

【請求項 2】

複数の光学的反復ユニットを形成する複数の層を含み、前記光学的反復ユニットの少なくとも幾つかは可視光の波長の半分に等しい光学的厚さを有し、且つ法線入射において透明な外観を有する光学フィルムにおいて、

前記複数の光学層は複数の光学的反復ユニットで構成され、各光学的反復ユニットは、

少なくとも第 1 のポリマーの第 1 の光学層と少なくとも第 2 のポリマーの第 2 の光学層とを含み、前記第 1 の光学層は実質的に等方性であり、前記第 2 の光学層は複屈折性であり

、
前記第 2 のポリマーは、前記第 1 のポリマーの屈折率に実質的に一致する面内屈折率と、前記第 1 のポリマーの屈折率に実質的に一致しない面外屈折率とを有し、さらに

前記第 1 のポリマーは、少なくとも 1 . 6 1 の屈折率と、前記第 2 のポリマーにおいて複屈折を生じるために必要な条件下で配向させた場合等方性を維持するために十分に低いガラス転移温度と、を有する、光学フィルム。

【請求項 3】

前記傾斜角における反射帯域が p 偏光のみに関連する、請求項 1 に記載のフィルム。

10

【請求項 4】

法線入射光に対して、前記複数の層が、20% 超のピーク反射率を有する反射帯域を提供しない、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 5】

前記フィルムが、入射角の増加に伴って、透明から緑色、透明から黄色、透明からマゼンタ色、透明から赤色、および透明から青色よりなる群から選択されるカラーシフトを呈する、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 6】

前記フィルムの複数の部分が、特徴、パターンまたは表示を規定するように選択的に薄層化される、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のフィルム。

20

【請求項 7】

文書上に配置された請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のフィルムを含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学フィルムに関する。より詳細には、本発明は、外観カラーが目視ジオメトリの関数として変化する光学フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

目視ジオメトリの関数として可視カラーシフトを呈する光学フィルムは公知である。たとえば、「カラーシフトフィルム (Color Shifting Film)」という名称の PCT 国際公開第 99 / 36258 号パンフレット (ウェーバー (Weber) ら) を参照されたい。このほかに、「透明 - 着色セキュリティフィルム (Clear to Colored Security Film)」という名称の米国特許第 6,045,894 号明細書 (ジョンザ (Jonza) ら) を参照されたい。これらの参考文献には、多種多様なフィルムが開示されており、それらはいずれも、観察角または入射角 (表面法線から測定) が変化すると外観カラーシフトを呈する。堆積された無機等方性材料のスタックを有するガラスまたは他の剛性基材を含むフィルターもまた、カラーシフトを呈しうる。

30

【0003】

これらのフィルムに共通した特徴は、法線入射光 ($\theta = 0$) に対して 1 つ以上の反射帯域が存在することであり、その帯域は θ の増加に伴って短波長側にシフトする。反射帯域のこのいわゆる「ブルーシフト」の物理現象は、図 1 に関連付けて説明することができる。この図には、多層フィルム 10 の一部分がかなり拡大されて示されている。光線 12 は、媒体 1 (簡潔にするために等方性屈折率 n_1 を有するものとする) から角度 θ_1 で入射する。光線の一部分は、媒体 1 と媒体 2 の間の上部境界面 14 で反射され、他の部分は、媒体 2 の層 (その物理的厚さは d である) を通過した後、下部境界面 16 で反射される。媒体 2 もまた、簡潔にするために等方性屈折率 (n_2) を有するものとする。2 つの反射光線 18、20 は、最終的に、光線の相対的位相に依存して、強め合うようにまたは弱め合うように干渉する。さらに、相対的位相は、

40

50

$$OPD = 2 \cdot n_2 \cdot d \cdot \cos(\theta_2) \quad (\text{式1})$$

により与えられる光線間の光路差 (OPD) の関数である。この量は、入射角の増加に伴って減少し、短波長側へのシフトに対応する。解析は複雑になるが、等方性ではなく複屈折性である少なくともいくつかの光学層を有する多層光学フィルムもまた、角度の増加に伴ってブルーシフトを起こす。

【0004】

帯域が短波長側にシフトするにつれて、それぞれ、2つの異なる帯域、すなわち、s 偏光に対する帯域と p 偏光に対する帯域に分割される。ここで、s 偏光とは、その電界ベクトルが入射面に垂直に振動する直線偏光を意味し、p 偏光とは、その電界ベクトルが入射面に平行に振動する直線偏光を意味する。短波長側へのシフトは、反射帯域のスペクトル幅および形状のシフト、さらには帯域外および帯域内の反射率の変化を伴うこともある。取得しうるブルーシフトの量は限られており、フィルムが浸漬される媒体およびフィルム構成の細部の関数である。

10

【0005】

これらの公知のフィルムで観察されるカラー変化は、短波長側への反射帯域のシフトに起因して生じるものである。人間の可視領域は、約 400 nm から 700 nm に及ぶ電磁スペクトル部分に対応するので、法線入射で透明 (すなわち、実質的に無色) であるフィルムは、法線入射で近赤外領域内 (すなわち、約 700 nm 以上) のどこかに位置する反射帯域がシフトした場合にのみ、傾斜した角度で着色しうる。この帯域が観察角の増加に伴って可視領域内に移動し始めると、赤色領域の長い可視波長を遮断するようになるので、シアン色の透過外観を呈するようになる。これは、図 2 に模式的に示されている。この図では、法線入射光に対する反射帯域 30a は、最初はスペクトルの近赤外領域内に位置し、次に、観察角が増加するにつれて、短波長側の帯域 30b に移行し、さらに観察角の増加に伴って、より短波長側の帯域 30c に移行する。(図 2 では、説明を容易にするために、スペクトルのリングングおよび異なる s - 偏光反射帯域と p - 偏光反射帯域への分離は無視されている。)

20

【0006】

法線入射における反射帯域のスペクトル位置は、フィルム中の光学的反復ユニットの光学的厚さにより調整される。層の光学的厚さとは、その物理的厚さに、関連する光の屈折率を掛けた値を意味する。光学的反復ユニットとは、多層光学フィルムの厚さを横切って反復する少なくとも 2 層の個別層よりなるスタックを意味するが、すべての反復層が同一の厚さを有する必要はない。一例として、公知の透明 - 着色フィルムは、光学的厚さが 360 ~ 450 ナノメートル (反射させたい光の波長の半分) の範囲にある光学的反復ユニットを利用することにより、約 720 ~ 900 ナノメートルの法線入射光を反射する。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

既存の反射帯域の単純なブルーシフトにより引き起こされる以外の人間の可視領域のカラーシフトを呈しうるフィルムが光学設計者の意のままに作製できれば、効果的であろう。さらに、法線方向で目視したときの透明がある傾斜角において任意の所望の色に移行しうるフィルムが利用できれば、効果的であろう。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願には、角度に伴う外観カラー変化が法線入射光に対する反射帯域 (入射角の増加に伴って単純に短波長側にシフトする) の存在を必要としないフィルムが開示されている。

【0009】

一態様において、本明細書には、1 個の傾斜角において可視スペクトルの一部分を範囲とする反射帯域を提供するのに効果的な複数の層を備えた光学フィルムが開示されており、その傾斜角では、光学フィルムが着色して見える。しかしながら、複数の層は、法線入

50

射光に対する反射帯域を実質的に提供しない。

【 0 0 1 0 】

他の態様において、本明細書には、複数の光学的反復ユニットを形成する層を備えた光学フィルムが開示されている。光学的反復ユニットの少なくともいくつかは、可視光の波長の半分に等しい光学的厚さを有するが、光学フィルムは法線入射において透明な外観を有する。

【 0 0 1 1 】

さらに他の態様において、本明細書には、透過外観が、観察角の角度範囲にわたり実質的に透明から第1の色に変化する光学フィルムが開示されている。しかしながら、これらの光学フィルムの少なくともいくつかは、そのような角度範囲にわたりシアン色に見えない。

10

【 0 0 1 2 】

開示された実施形態のこれらのおよび他の態様については、以下の詳細な説明から明らかであろう。しかしながら、いかなる場合においても、上記の概要は、特許請求内容を限定するものとみなされるべきものではなく、特許請求内容は、出願手続時に補正される可能性のある添付の特許請求の範囲によってのみ規定される。

【 0 0 1 3 】

本明細書全体を通して、添付の図面を参照する。ここで、同じ参照番号は同じ要素を示す。

【 発明を実施するための最良の形態 】

20

【 0 0 1 4 】

すでに知られているカラーシフトフィルムと本明細書に記載のカラーシフトフィルムとの差異を強調するために、本明細書に記載のフィルムの反射帯域の概略図を図3に提供する。法線入射光およびほぼ法線入射光に対して、反射帯域が本質的にはまったく存在しないことを単に示すために、曲線32aが提供されている。以下で説明されるように、個別層間の面内屈折率のわずかな不一致が原因で、わずかに知覚可能な反射帯域が現れる可能性があるが、そのような帯域の反射率は、一般的には20%未満、より典型的には10%未満または5%未満である。(本明細書に与えられている屈折率値は、別段の記載がないかぎり、非偏光を照射したときの値が用いられるものとする。反射帯域の反射率は、本発明においては、フィルムの外表面反射をすべて除外したときのそのような帯域の最大反射率が用いられるものとする。) 曲線32bに示されるように、観察角が増加するにつれて、反射帯域が可視領域に現れ、強度が増加する。曲線32cに示されるように、観察角の増加に伴って、反射帯域はさらに増加する。このように、反射帯域のピーク反射率は、の増加に伴って、実質的に単調増加するが、面内屈折率の不一致が有意な場合には、ある状況下で、の増加に伴って、低反射率値において、ピーク反射率が数パーセントのわずかな減少を生じることもある。(図2のシーケンスの場合と同様に) 図3のシーケンスにブルーシフトが見られるが、単純に左に移動するのではなく、反射帯域が本質的にどこからも現れないという事実により、図3は最も明瞭に区別される。光学フィルム中の層の厚さを適切に選択することにより、選択された傾斜角において図3に示されるような形で可視スペクトル内の任意の位置に現れるように1つ以上の反射帯域を形成することができるので、選択された傾斜角において任意の所望の透過色にフィルムをシフトさせることが可能である。透明から緑色、透明から黄色、透明からマゼンタ色、透明から赤色、および透明から青色は、実現可能なカラーシフトの例である。CIE色座標 a^* および b^* がそれぞれ5以下である場合、より厳密には、 $a^{*2} + b^{*2}$ の平方根が5以下である場合、フィルムは透明であるとみなすことができる。照射角の使用可能な範囲にわたりシアン色に見えない多くの実施形態が存在するが、いくつかの実施形態では、所定の設計を行えば、ある照射角でフィルムが十分にシアン色に見えるようにすることも可能である点に留意されたい。吸着剤を添加することによりベースラインのオンアクシス外観を透明から特定の色に変化させれば、黄色から赤色または青色から緑色のような他のさらなる変化も可能である。

30

40

【 0 0 1 5 】

50

図3の反射帯域は、s偏光ではなくp偏光に関連する。したがって、フィルムは傾斜角では偏光フィルムである。s偏光は、実質的な反射を起こすことなくフィルムを貫通する（ただし、外表面反射の可能性があっても、それは除外する。なぜなら、実質的に波長の影響を受けないからである）。このため、図3の反射帯域は、非偏光に対して50%の最大反射率を達成することができる。また、フィルムの色飽和度は、両方の偏光をフィルタリングすることのできるフィルムと比較して大きくならないであろう（普通の非偏光を照射して透過で目視した場合）。別の言い方をすれば、p偏光だけをフィルムに照射した場合、またはp偏光だけを透過するアナライザーを介して観察した場合、見掛けの色飽和度をかなり向上させることができる。逆に、s偏光だけをフィルムに照射した場合、またはs偏光だけを透過するアナライザーを介して観察した場合、大きな傾斜角においてさえも、フィルムの着色外観を本質的には排除することができる。注目すべき点として、（着色されているかいないかにかかわらず、照射条件および目視条件に依存して）フィルムの外観は、フィルムの平面に垂直な軸を中心とするフィルムの回転および観察角を一定に保持した状態でのフィルムを中心とする観察者の回転による影響を受けない。

【0016】

直前に記載の光学的特性は、層の厚さおよび屈折率が適切に選択された多層干渉フィルム構成体を用いて達成することができる。単純な1/4波長スタック構成体では、フィルムは、第1および第2の光透過性材料A、Bの交互層を含み、層は、反射させる可視波長の1/4に等しい光学的厚さを有する。その際、1対の隣接A、B層は、光学的厚さが1/2である光学的反復ユニットを形成する。この変形としては、層の光学的厚さが等しくない場合、言い換えれば、f比が0.50と異なる場合が挙げられる。このより一般的な状況を図4に示す。そこには、6つの光学的反復ユニットORU1、ORU2、...、ORU6を形成する交互層AおよびBを備えた光学フィルム40が提供されている。これらは、それぞれ、適用可能なA層および隣接B層の光学的厚さの合計である対応する光学的厚さOT1、OT2、...、OT6を有する。6つの光学的反復ユニットだけが示されているが、典型的なフィルムは、何十、何百、または何千という個別層を含みうる。光学的反復ユニットの厚さをすべて等しくすることが可能であり、その場合には比較的狭い反射帯域が形成され、またはフィルムの厚さ軸に沿った層の厚さに直線勾配をもたせた場合のように、異なるようにすることが可能であり、その場合にはより広い反射帯域が形成される。米国特許第6,157,490号明細書（ホイートリー（Wheatley）ら）「シャープな帯域端を有する光学フィルム（Optical Film With Sharpened Bandedge）」に記載されているように、層の厚さ勾配を他の形で組み込むこともできる。

【0017】

フィルム40は、局所的x-y-z右回りデカルト座標系に関連させて示されている。ここで、フィルムはx-y平面に平行に延在し、z軸は、フィルムに垂直であり、厚さ軸に対応する。個別のA層の屈折率は、電界ベクトルがx軸、y軸、およびz軸に沿ってそれぞれ振動する偏光に対して

$$n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}$$

で表される。同様に、個別のB層の屈折率は、

$$n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}$$

で表される。厳密に言えば、ほとんどの光透過性材料の屈折率は波長にも依存するが、そのような依存性は、典型的には、とくに可視領域内では、非常に小さいので、ここでは無視する。先に論述した光学的特性を達成するために、各光学的反復単位内のA層およびB層の少なくとも一方は複屈折性であり、結果として、面内軸に沿った隣接層の屈折率が実質的に一致し、厚さ軸に沿った屈折率が実質的に不一致になるように、設定される。特定の軸に沿った $n_2 - n_1$ の大きさを n として表せば、このセットの条件を、

$$\begin{aligned} n_x &= 0 \\ n_y &= 0 \\ n_z &= \text{大} \end{aligned}$$

として表現することができる。得られるフィルムは、「オフアクシス偏光子」または「p - 偏光子」と呼ばれる。一般的には、米国特許第 5, 882, 774 号明細書（ジョンザ（Jonza）ら）「光学フィルム（Optical Film）」を参照されたい。以上に示される関係において、 n_x および n_y がゼロであるとは、差異が、両方の偏光に対して、無視できる量のオンアクシス（ $= 0$ ）反射率を得るのに十分な程度に小さいことを意味する。たとえば、約 20 % 未満もしくは 10 % 未満またはさらには 5 % 未満である。これは、フィルムで利用される光学的反復ユニットの合計数に依存し（低反射率を保持するには、一般に、光学層または光学的反復ユニットの数が多くなるほど、面内屈折率差の絶対値を小さくすることが必要になる）、さらには光学的反復ユニットの厚さ分布（または「層の密度」 - 基準の光学的厚さ範囲に含まれる層の数）にも依存するであろう。光学層の合計数が数百（ただし、1000 未満）であるフィルムでは、典型的には約 0.02 までの屈折率差であれば許容しうるが、0.01 以下の差であることが好ましい。 n_z が「大」とは、p 偏光に対して、所望の実質量のオフアクシス反射率、好ましくは少なくとも 50 %、より望ましくは少なくとも 80 % の反射率を得るのに十分な程度に大きいことを意味する。これらのレベルは、典型的には 50 ~ 80 度、好ましくは約 60 度の傾斜角で達成される（空気媒体中で測定される）。 n_z の好ましい値は、約 0.1 以上である。 n_z の値が大きいほど、所与の傾斜角における p 偏光に対する光学フィルム中の各光学的反復ユニットの反射率が大きくなるので、一定数の光学的反復ユニットのフィルムでは、反射率が大きくなり、または所望の反射率レベルのフィルムでは、より少数の光学的反復ユニットが必要になる。同一譲受人の米国特許出願第 10 / 334, 836 号明細書「大きい Z 軸屈折率差を有する P 偏光子（P - Polarizer With Large Z - Axis Refractive Index Difference）」を参照されたい。

【0018】

これらの屈折率関係を有する多層フィルムは、法線入射光に対して本質的には反射帯域を呈することはない。この理由は、そのような光の電界ベクトルが面内軸に沿ってのみ振動するので、面内屈折率だけがサンプリングされることにある。それらの屈折率が層間で実質的に一致するので、光ビームは、あたかも内部境界のないモノリシック材料中を伝播するような挙動を呈する。個別層の境界面で光が実質的な屈折率差の影響を受けて、強め合う干渉により反射するようなのは、光が z 軸に対して実質的な角度をなして伝播する場合に限られ、したがって、電界ベクトルが z 軸に沿った成分（p 偏光）を有する場合に限られる。

【0019】

しかしながら、先に論述した屈折率関係に加えて、光学的反復ユニットは、不均一な人間の可視領域のスペクトル範囲にわたり傾斜角において反射率を生じる光学的厚さを有することにより、そのような角度でフィルムが透過光で着色外観を呈するようにしなければならない。光学的反復ユニットの光学的厚さがすべて等しくなるように選択することにより、入射角の増加に伴って、単一の比較的狭い反射帯域が可視スペクトルの所望の部分に現れるようにすることができる。他の選択肢として、光学的反復ユニットの複数のパケットを使用することにより（ここで、各パケットは、均一な光学的厚さの光学的反復ユニットを有するが、パケットが異なれば、そのような光学的厚さも異なる）、可視スペクトルの所望の部分に異なる狭い反射帯域が現れるようにすることができる。その代わりにまたはそれに加えて、厚さ勾配を利用して、可視スペクトル内の部分にわたり拡大された反射帯域を生じるようにすることができる。青色、緑色、または赤色のような所望の波長帯域にわたり高透過率のスペクトル領域（透過帯域）を間に規定するのに十分な程度に、複数の反射帯域を分離することができる。したがって、光学的反復ユニットの厚さを適切に選択すれば、法線入射で実質的に透明であるフィルムに対してさえも、設計者は、広い許容範囲で、傾斜角の観察角においてシアン色だけでなくほぼ任意の所望のカラー外観を達成できるようになる。

【0020】

所与の光学的反復ユニットの反射率は、法線入射において、光学的反復ユニットの光学的厚さの2倍に等しい波長で最大を呈する。本出願の目的では、光学的反復ユニットの光学的厚さは、法線入射光に対して、一定であり、光学的反復ユニットを構成する光学層の光学的厚さの合計に等しいと考えられる。当該フィルム中の光学的反復ユニットの少なくともいくつか（好ましくは実質的にすべて）は、ある範囲のゼロでない入射角にわたり、すなわち、ある範囲の斜入射角にわたり、可視光を反射する。したがって、大きい入射角の反射帯域は、小さい入射角の反射帯域に対してある程度ブルーシフトするが、本明細書に記載のほとんどの光学フィルムは、（法線入射）光学的厚さが可視光の波長の半分に等しいか、または約400～700nmもしくは約200～350nmの波長の半分に等しい少なくともいくつかの光学的反復ユニットを有するとともに、可視域領域であるか近赤外領域であるかにかかわらず、法線入射において、実質的に透明である法線角透過外観を有しかつ／または実質的に反射帯域を有していない。

10

【0021】

先に述べたように、各光学的反復ユニットは、本質的にちょうど2層の光透過性光学層より構成することができる。しかしながら、読者は、上記の教示に従って他の公知の光学的反復ユニット設計を使用できることは理解されよう。たとえば、米国特許第5,103,337号明細書（シュレンク（Schrenk）ら）「赤外反射光学干渉フィルム（Infrared Reflective Optical Interference Film）」に記載されているような3つの異なる材料を用いる4層設計、および米国特許第5,360,659号明細書（アレンズ（Arends）ら）「二成分赤外線反射フィルム（Two Component Infrared Reflecting Film）」に記載されているような2種の材料を用いる6層設計を使用することもできる。しかしながら、ほとんどの場合、単純な二成分1/4波長（ f 比0.50）設計が好ましい。なぜなら、最低次の反射で高い反射率を提供し、より高次の反射は一般的には問題にならないからである。

20

【0022】

さまざまな光透過性材料を光学層に使用して、当該フィルムの光学的反復ユニットを構成することができる。しかしながら、好ましくは、材料は、多層ダイから共押出を行ってからキャストイングして逐次または同時の延伸操作により配向させることのできる熱可塑性ポリマーである。保護および容易な取扱いができるように、光学的に厚いスキン層を追加することができる。こうした層は、1台以上の層マルチプレイヤーをフィードブロックとダイの間で使用する場合、完成フィルム内の光学層のパケット間の保護境界層になりうる。

30

【0023】

効果的であることが判明している一方法では、1種の光透過性高分子材料（任意にAと記す）は、製造プロセス全体にわたり等方性の状態を保持し、他方（任意にBと記す）は、製造プロセスで延伸手順を遂行する際、複屈折性になる。複屈折性材料の面内屈折率は、最終的に、互いにほぼ等しくなるように、かつ等方性材料の屈折率に等しくなるように、 x 軸および y 軸の両軸に沿って延伸を行う。そのとき、複屈折性材料の面外屈折率は、等方性材料の屈折率と実質的に異なる。この方法のとくに好ましい形態では、材料Aは、比較的高い（等方性）屈折率を有し、材料Bは、配向前のキャストフィルムの状態でいくらか低い等方性屈折率を有する。配向時、B材料の屈折率は、A材料の屈折率に一致するように2つの直交する延伸方向に沿って増加し、B材料の z 軸屈折率は、それとA材料の屈折率との間のギャップが拡大するように減少する。その際、適切な材料を選択し、フィルム温度、延伸速度、および延伸比のような延伸条件を注意深く制御して、配向時、A材料の屈折率を一定かつ等方性になるように保持する。材料Aは、材料Bで複屈折性を誘起するのに必要な条件で配向させるときに、配向材料Bの面内屈折率に一致する高屈折率と、等方性の状態を保持するのに十分な程度に低いガラス転移温度 T_g と、を有する。好ましくは、延伸時、等方性材料のガラス転移温度よりも少なくとも約20 高い温度にフィルムを保持する。

40

50

【0024】

設計に柔軟性をもたせるために、染料および顔料のような従来の吸着剤をフィルムの1層以上の層に添加するか、あるいは接着剤、インク、もしくは硬質コートのような1層以上のコーティングの形で適用するか、あるいは独立したフィルムまたは基材に組み込んでから当該多層光学フィルムにラミネートすることにより、フィルムまたは物品にベースラインの色または色味を付けて視覚的效果を得ることができる。このベースライン色は、もちろん、本質的にすべての目視角度で効果的であろう。フィルムの光学的、機械的、または化学的特性を改変するために、追加の層およびコーティングを付加することもできる。米国特許第6,368,699号明細書(ギルバート(Gilbert)ら)「追加のコーティングまたは層を有する多層ポリマーフィルム(Multilayer Polymer Film With Additional Coatings or Layers)」を参照されたい。p偏光フィルム以外の従来の多層フィルムおよび偏光子を、本明細書に記載のフィルムにラミネートするかまたは他の方法で併用することもできる。そのような従来のフィルムは、審美性および/または実用性が得られるように、スペクトルの可視領域および/または近赤外領域に反射帯域を有しうる。

10

【0025】

特徴部、パターン、または表示を規定するように、フィルム的一部分を選択的に薄層化することにより、当該フィルムのユニークな外観特性をさらに改変することができる。好ましくは、そのような選択的薄層化は、スキン層またはコーティングを単純に薄層化するだけでなく、局所的な位置でフィルムの厚さ全体にわたりすべての光学層を薄層化することにより、傾斜角における知覚色がそれらの位置で変化するようにすることを含む。これは、局所加熱、エンボス加工、または好適なレーザー放射線への露光により行うことができる。好ましくは、配向プロセスを介して所望の屈折率関係を確立した後、薄層化を行う。その方法では、薄層化部分および残存部分の両方が、先に記載した望ましい屈折率および波長特性を呈する。例を図5に示す。その図では、部分52は、光学フィルム50上で企業ロゴの形態で薄層化されている。薄層化されていない部分またはバックグラウンド54も含まれる。両方の部分において、隣接光学層の面内屈折率は実質的に一致し、そのような層の面外屈折率は実質的に一致しない。z軸に沿って法線方向から目視したとき、両方の部分が実質的に法線入射光を透過するので、パターンは識別できない。フィルム50は、完全に透明にすることもできるし、吸着剤が存在する場合、均一な色にすることもできる。しかしながら、傾斜角では、非薄層化部分54は、第1の透過色に変化し、薄層化部分52は、部分54の色に対してブルーシフトした第2の透過色に変化し、ブルーシフトの量は、光学層の薄層化の度合に比例する。したがって、パターンは、法線方向で目視したときは検出が困難であるが、傾斜角では明瞭に見えるようになる。パターンは、それぞれ異なる厚さ(したがって、傾斜角において異なる色)を有する3つ以上の部分を含むことが可能であり、また、階段状変化ではなく、フィルム的一部分から漸進的な厚さ変化をもたせることもできる。

20

30

【0026】

他の選択肢として、局所的粗面化処理またはテクスチャー加工により、フィルムに表示を付加することができる。そのような粗面化を行うと、sおよびp偏光の両方が散乱されるので、粗面化領域は、周囲の光学フィルムから浮き出て見える。局所的な表面テクスチャー加工は、レーザーマーキング、サンドブラスト、マット仕上げロールを用いるエンボス加工、ラビング、および衝撃ジェットのようなさまざまな公知の方法により達成することができる。

40

【0027】

本明細書に記載のフィルム、およびそのようなフィルムを組み込む物品はさまざまな最終用途の中で使用することができる。たとえば、専用光学系では、p-偏光子のユニークな特性の恩恵を受けることができる。たとえば、同一譲受人の米国特許出願第10/335,458号明細書「偏光源および広角P偏光反射偏光子を有するヘッドアップディスプレイ(Head-Up Display With Polarized Light

50

Source and Wide - Angle P - Polarization Reflective Polarizer)」を参照されたい。他の最終用途は、認証システムの領域である。観察者はフィルムを介して文書を読むことができるが、傾斜角において、場合により、アナライズ偏光子を用いて、または偏光を用いて、ユニークなカラーシフトを観察することにより、文書が本物であることを知ることができるように、当該フィルムをパスポートのような文書に永久的に固定することができる。フィルムが適用される文書または他の基材は、傾斜角ではフィルムの透過色が表示の色に一致して読むことが困難であるが、法線入射では容易に読めるように着色された表示を含むことができる。フィルムは、同様に認証の目的で、文書または消費財のパッケージに接着固定できるテープまたはラベルの形態で販売することができる。接着剤（好ましくは、感圧接着剤であるが、他の選択肢としては、ホットメルト接着剤またはキュアー性接着剤である）をフィルムの一方の主要表面に適用することにより、それを対象物に適用することができる。フィルムは、セキュリティ文書中に組み込まれるセキュリティスレッドの形態で販売することもできる。

10

【0028】

任意の好適な方法により、フィルムのいずれかの主要表面上に、従来の印刷画像および／またはホログラフィック画像を提供することができる。当該フィルムまたは当該フィルムが一部分である任意の好適な構成体に組み込むことのできる他の従来のセキュリティ機能としては、不正操作を効果的に防止するマイクロパーフォレーション、熱を加えるテンパー処理を防止する熱収縮特性、離層によるテンパー処理を効果的に防止するパターン化示差的接着層、および不正操作の指標となる内部離層特性を挙げることができる。当該フィルムはまた、任意の好適なラベル、ラミネート、またはカード（たとえば、身分証明書または透明もしくは半透明の金融取引カード）に組み込むことが可能であり、組込みは、そのようなアイテムの表面上であっても、内側層中であってもよい。

20

【実施例】

【0029】

次に、実施例のフィルムについて説明する。必要なレオロジ的、化学的、熱的、および光学的特性が得られるように、フィルム構成体の等方性層に使用されるポリマーを特別に配合した。フィルムに使用するポリマーを、次の条件に準拠して選択および／または開発した：それらは共押出可能でなければならない；それらは適切な層間接着力を有していなければならない；さらには、等方性ポリマーは、他のポリマー材料で複屈折性を引き起こすのに必要な条件で配向させるときに、延伸後の複屈折性ポリマーの面内屈折率に一致する非常に高い屈折率と、等方性の状態を保持するのに十分な程度に低いガラス転移温度と、を有していなければならない。好ましくは、延伸時、等方性材料のガラス転移温度よりも少なくとも約20 高い温度にフィルムを保持する。

30

【0030】

ポリマー1：c o - P E N - H N L T

次の原材料仕込物を有するバッチ反応器で、コポリエステルを合成した：127.3 kgのジメチルナフタレンジカルボキシレート、4.2 kgのジメチルイソフタレート、38.4 kgのヘキサンジオール、50.5 kgのエチレングリコール、8.6 kgの1,3ブチルエチルプロパンジオール、1.3 kgのトリメチロールプロパン、34 gの酢酸亜鉛、25 gの酢酸コバルト、および75 gのアンチモントリアセテート。0.20 MPaの加圧下で、メタノールを除去しながら、この混合物を254 に加熱した。34.5 kgのメタノールを除去した後、56 gのトリエチルホスホノアセテートを反応器に仕込み、次に、285 に加熱しながら圧力を徐々に133 Paに減少させた。

40

【0031】

86 の60 / 40重量%フェノール / o - ジクロロベンゼン中で測定したときに0.84 dL / gの固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生物（エチレングリコール）を連続的に除去した。この物質（熱可塑性ポリマー）は、20 / 分の走査速度および約50%の相対湿度でASTM D3418を用いてDSCにより測定したと

50

きに、76 のガラス転移温度 T_g を有していた。サンプルに対して2回のDSC熱走査を行い、2回目の熱走査の T_g を記録することにより、因子としてポリマーの熱履歴を除去した。

【0032】

ポリマー2：PET

実施例に使用されるポリエチレンテレフタレートは、次の原材料仕込物を有するバッチ反応器で合成される：5,000 kg のジメチルテレフタレート、3,502 kg のエチレングリコール、1.2 kg の酢酸マンガン、および1.6 kg のアンチモントリアセート。1520 torr の加圧下で、エステル交換反応副生物メタノールを除去しながら、この混合物を254 に加熱する。1,649 kg のメタノールを除去した後、2.4 5 kg のトリエチルホスホアセートを反応器に仕込み、次に、280 に加熱しながら圧力を徐々に1 torr に減少させた。

【0033】

86 の60/40重量%フェノール/o-ジクロロベンゼン中で測定したときに0.60 dL/g の固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生物（エチレングリコール）を連続的に除去する。この物質（熱可塑性ポリマー）は、20 /分の走査速度および約50%の相対湿度でASTM D3418を用いてDSCにより測定したときに、79 のガラス転移温度 T_g および255 の融解温度 T_m を有する。サンプルに対して2回のDSC熱走査を行い、2回目の熱走査の T_g を記録することにより、因子としてポリマーの熱履歴を除去する。

【0034】

ポリマー3：PETG

このコポリエステルは、イースター・ブランドPETG 6763 (E a s t a r b r a n d P E T G 6 7 6 3) という製品コードでテネシー州キングSPORTのイーストマン・ケミカル・カンパニー (E a s t m a n C h e m i c a l C o m p a n y , K i n g s p o r t , T e n n e s s e e) から市販品として入手したものである。それは、83 のガラス転移温度 T_g を呈する。

【0035】

ポリマー4：70/30ポリエステルブレンド

これは、70重量%のPETと30重量%のPETGとのブレンドである。それは、約81 のガラス転移温度 T_g を呈する。

【0036】

フィルム実施例

光透過性材料の1つとしてポリマー1および他の材料にポリマー4（70重量%のPETおよび30重量%のPETGのブレンド）を使用して、多層光学的偏光フィルムを作製した。これらの物質を多層溶融マニホールドに通して共押出を行い、ポリマー1とポリマー4の275層の交互層のスタックを形成した。ポリマー4から作製された厚肉外部保護スキン層のさらなるセットを275層のスタックの両側に共押出して、277層の合計層および0.021インチ（0.53 mm）の全厚さを有するキャストウェブを形成した。このキャストウェブでは、層はすべて、屈折率に関して等方性であり、可視波長において、ポリマー1は、約1.618の屈折率を有し、ポリマー4は、約1.567の屈折率を有していた。次に、100 の熱風を45秒間当てることにより、このキャストウェブの部片を加熱し、次に、3.6 x 3.6の最終延伸比になるように100%/秒の延伸速度で2つの直交する面内方向で同時に配向させた。得られた光学フィルムは、約0.0016インチ（0.041 mm）の厚さおよび約10 x 10インチ（約650 cm²）の使用可能な領域を有していた。ポリマー4で構成される外側スキン層の屈折率を完成フィルムでMetriConプリズムカプラー屈折計により632.8 nmで測定したところ、次のとおりであった：

ポリマー4： $n_x = n_y = 1.635$; $n_z = 1.51$

破碎ペレット形態で他のポリマーの屈折率を同一の屈折計により測定したところ、1.6

18であった。完成（延伸）フィルムの光学的特性を解析し、ポリマー4の最終的屈折率を求めることにより、それは決定された、この他のポリマーは実質的に等方性を保持していることが確認された。すなわち、完成フィルムで、次の屈折率を有していた：

$$\text{ポリマー1: } n_x = n_y = n_z = 1.618$$

したがって、このフィルムでは、

$$\begin{aligned} n_x &= n_y = 0.017 \\ n_z &= 0.108 \end{aligned}$$

原子間力顕微鏡（AFM）を用いて完成フィルム中の光学的反復ユニットの相対厚さプロファイルを測定した。次に、これらの相対測定値をグローバル換算係数と組み合わせ、フィルムの観察された光学的特性と最もよく一致するようにf比因子を選択した。フィルム中の275層の光学層の得られる物理的厚さプロファイルを図6に示す。隣接層がほぼ同一の物理的厚さを有するので、この場合、同様にほぼ同一のオンアクシス光学的厚さ（f比0.50）を有することに注目されたい。また、複数の異なるゼロでない層の厚さ勾配を、フィルム厚さの種々の部分にわたり検出することができる。個別光学層の物理的厚さは、ちょうど約100nm～約125nmの範囲である。2種の物質の屈折率特性は先に述べたとおりであるので、これらの厚さから、光学的反復ユニットの光学的厚さがちょうど325nm～405nmの範囲であることがわかる。これらの値の2倍は、ちょうど650nm～約810nmの光学波長に対応する。

【0037】

光学的反復ユニットのいくつかは、光の可視波長の半分に対応する光学的厚さを有していたという事実にもかかわらず、フィルムは、法線角（観察角 = 0）で目視したとき、実質的に透明であった。60°の観察角で目視したとき、フィルムはマゼンタ色透過外観を有していた。この色は、フィルムに垂直な軸を中心とするフィルムの回転の影響を受けなかった。さらに、観察者の眼の前でアナライザーを用い、アナライザーを回転させてそれぞれp偏光およびs偏光を透過させるようにすれば、色の飽和度を増大させたり、実質的に消失させたりできるであろう。また、θ = 0～60°の間のいかなる点においても、フィルムはシアン色にならなかった。フィルムの透過パーセントを法線入射光および60°入射光に対して空気中に測定した。それぞれ、図7aおよび7bに示す。図7bでは、曲線60はs偏光のみの透過率であり、曲線62はp偏光のみの透過率である。図7a-bのグラフには、フィルムの前面および背面と空気との境界面における広帯域表面反射に対する補正もオフセットも含まれていない。法線入射において実質的な反射帯域がなんら存在しないことに注目されたい。60°入射において可視領域のp偏光に対して有意な反射帯域が存在することにも注目されたい。図7b中のs偏光の約50%の広帯域反射率は、フィルム-空気表面反射に基づく。

【0038】

追加のポリマーおよびフィルムの実施形態

先に挙げた条件：すなわち、それらは共押出可能でなければならない；それらは適切な層間接着力を有していなければならない；さらには、等方性ポリマーは、他のポリマー材料で複屈折性を引き起こすのに必要な条件で配向させるときに、延伸後の複屈折性ポリマーの面内屈折率に一致する非常に高い屈折率と、等方性の状態を保持するのに十分な程度に低いガラス転移温度と、を有していなければならない、を満足する追加のポリマーを開発および/または同定した。さらに、等方性層として使用されるポリマーは、望ましくは、少なくとも約1.61、より望ましくは少なくとも約1.65の屈折率を有し、それにより、より大きな複屈折性を呈するポリマー（たとえば、純粋なPET）を用いて光学層間のz-屈折率差の増加を促進し、より高い反射率が達成できるようにする。

【0039】

ポリマー5：co-PEN-5545HD

次の原材料仕込物を有するバッチ反応器で、コポリエステルを合成した：87.6kgのジメチルナフタレンジカルボキシレート、57kgのジメチルテレフタレート、12.3kgのヘキサンジオール、81.6kgのエチレングリコール、0.7kgのトリメチ

ロールプロパン、34 gの酢酸亜鉛、25 gの酢酸コバルト、および55 gのアンチモン
トリアセテート。0.20 MPaの加圧下で、メタノールを除去しながら、この混合物を
254 に加熱した。41.5 kgのメタノールを除去した後、56 gのトリエチルホス
ホノアセテートを反応器に仕込み、次に、285 に加熱しながら圧力を徐々に133 P
aに減少させた。

【0040】

86 の60/40重量%フェノール/ο-ジクロロベンゼン中で測定したときに0.
53 dL/gの固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生物(エチレン
グリコール)を連続的に除去した。この物質(熱可塑性ポリマー)は、20 /分の走査
速度および約50%の相対湿度でASTM D3418を用いてDSCにより測定したと
きに、92 のガラス転移温度 T_g を有していた。サンプルに対して2回のDSC熱走査
を行い、2回目の熱走査の T_g を記録することにより、因子としてポリマーの熱履歴を除
去した。

10

【0041】

ポリマーは、多層フィルムの等方性光学層に使用するのに好適であり、1.612の屈
折率を有する。

【0042】

ポリマー6: ナノ-チタニアを含有するco-PEN

約30 nm未満の平均粒度を有する約30重量%のチタニア粒子を組み込むことにより
、ポリマー1として記載されたcoPEN-HNLTの等方性屈折率を1.65まで増加
させることができる。チタニア自体は可視域で約2.4の屈折率を有する。ナノ-チタ
ニア粒子は、ポリマーマトリックスの過剰のヘイズまたは光の散乱を回避すべく適切に分
散されていなければならない。

20

【0043】

得られる熱可塑性ポリマー系物質は、ポリマー1との同一のガラス転移温度(すなわち
、約76)を有し、多層フィルムの等方性光学層に使用するのに好適である。

【0044】

ポリマー7: ナノ-ジルコニアを含有するco-PEN

約30 nm未満の平均粒度を有する約40重量%のジルコニア粒子を組み込むことによ
り、ポリマー1として記載されたcoPEN-HNLTの等方性屈折率を、1.65まで
増加させることができる。ジルコニア自体は可視域で約2.2の屈折率を有する。
ナノ-ジルコニア粒子は、ポリマーマトリックスの過剰のヘイズまたは光の散乱を回避す
べく適切に分散されていなければならない。

30

【0045】

得られる熱可塑性ポリマー系物質は、ポリマー1との同一のガラス転移温度(すなわち
、約76)を有し、多層フィルムの等方性光学層に使用するのに好適である。

【0046】

ポリマー8: ナノ-チタニアを含有する高屈折率アクリレート

ナフチルチオ-アクリレートおよびナフチルチオエチルアクリレートおよび/またはナ
フチルオキシエチルアクリレートのコポリマーを、30重量%のチタニア粒子を含めて合
成することにより、約1.65の等方性屈折率を有するポリマー系材料を作製することが
できる。チタニア粒子(約30 nm未満の平均サイズを有していなければならない)は、
アクリレートポリマーマトリックスの過剰のヘイズまたは光の散乱を回避すべく適切に分
散されていなければならない。

40

【0047】

ナフチルチオアクリレートでは T_g 100 、ナフチルチオエチルアクリレートでは
 T_g 40 、ナフチルオキシエチルアクリレートでは T_g 9 であるので、このポリマ
ー系材料のガラス転移温度は、アクリレートモノマーの相対的割合を調整することにより
設定することができる。とくに、材料のガラス転移温度がPETのガラス転移温度79
よりも低くなるように設定することができる。このポリマー8は、多層フィルムの等方性

50

光学層に使用するのに好適である。

【 0 0 4 8 】

ポリマー 9 : ナノ - ジルコニアを含有する高屈折率アクリレート

ナフチルチオ - アクリレートおよびナフチルチオエチルアクリレートおよび / またはナフチルオキシエチルアクリレートのコポリマーを、40重量%のジルコニア粒子を含めて合成することにより、約1.65の等方性屈折率を有するポリマー系材料を作製することができる。ジルコニア粒子(約30nm未満の平均サイズを有していなければならない)は、アクリレートポリマーマトリックスの過剰のヘイズまたは光の散乱を回避すべく適切に分散されていなければならない。

【 0 0 4 9 】

ポリマー 8 に関連して先に記載したように、アクリレートモノマーの相対的割合を調整することにより、この熱可塑性ポリマー系材料のガラス転移温度を設定することが可能であり、79 未満に設定することができる。このポリマー 9 は、多層フィルムの等方性光学層に使用するのに好適である。

【 0 0 5 0 】

ポリマー 10 : 高屈折率等方性 c o - P E N

次の原材料仕込物を有するバッチ反応器で、コポリエステルを合成することができる：127.3kgの2,6-ジメチルナフタレンジカルボキシレート、8.4kgの2,3-ジメチルナフタレンジカルボキシレート、48.4kgのヘキサンジオール、50.5kgのエチレングリコール、8.6kgの1,3ブチルエチルプロパンジオール、1.3kgのトリメチロールプロパン、34gの酢酸亜鉛、25gの酢酸コバルト、および75gのアンチモントリアセテート。0.20MPaの加圧下で、メタノールを除去しながら、この混合物を254 に加熱することができる。32.5kgのメタノールを除去した後、56gのトリエチルホスホノアセテートを反応器に仕込み、次に、285 に加熱しながら圧力を徐々に133Paに減少させる。

【 0 0 5 1 】

86 の60/40重量%フェノール/o-ジクロロベンゼン中で測定したときに0.6dL/gの固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生物(エチレングリコール)を連続的に除去することができる。この物質(熱可塑性ポリマー)は、20/分の走査速度および約50%の相対湿度でASTM D3418を用いてDSCにより測定したときに、76 のガラス転移温度 T_g を有する。

【 0 0 5 2 】

熱可塑性ポリマーは、多層フィルムの等方性光学層に使用するのに好適であり、1.63の屈折率を有する。

【 0 0 5 3 】

ポリマー 11 : c o - P H T

次の原材料仕込物を有するバッチ反応器で、コポリエステルを合成した：100kgのジメチルテレフタレート、93kgの1,6ヘキサンジオール、3.1kgのトリエチレングリコール、0.9kgのトリメチロールプロパン、50gのテトラブチルチタネート、30gの酢酸コバルト、および35gのアンチモントリアセテート。0.20MPaの加圧下で、メタノールを除去しながら、この混合物を254 に加熱した。33kgのメタノールを除去した後、35gのトリエチルホスホノアセテートを反応器に仕込み、次に、270 に加熱しながら圧力を徐々に133Paに減少させた。

【 0 0 5 4 】

86 の60/40重量%フェノール/o-ジクロロベンゼン中で測定したときに0.86dL/gの固有粘度を有するポリマーが生成されるまで、縮合反応副生物(1,6ヘキサンジオール)を連続的に除去した。この物質(熱可塑性ポリマー)は、20/分の走査速度および約50%の相対湿度でASTM D3418を用いてDSCにより測定したときに、15 のガラス転移温度 T_g および142 の融解温度 T_m を有していた。サンプルに対して2回のDSC熱走査を行い、2回目の熱走査の T_g を記録することにより、

10

20

30

40

50

因子としてポリマーの熱履歴を除去した。

【0055】

ポリマーは、多層フィルムの複屈折性光学層に使用するのに好適であり、約1.55の延伸前屈折率を有する。好適な二軸延伸条件下で、面内屈折率を約1.59から1.61に増加させることができ、面外屈折率を約1.51まで減少させることができる。

【0056】

ポリマー12：80/20ポリエステルブレンド

これは、80重量%のPETと20重量%のPETGとのブレンドである。それは、約82のガラス転移温度 T_g を有する。

【0057】

ポリマーは、多層フィルムの複屈折性光学層に使用するのに好適であり、約1.568の延伸前屈折率を有する。好適な二軸延伸条件下で、面内屈折率を約1.638まで増加させることができ、面外屈折率を約1.506まで減少させることができる。

【0058】

ポリマー13：COPVN等方性コポリマー

1.65の屈折率および79未満のガラス転移温度を提供するように、ビニルナフタレンと、フェノキシエチルアクリレート、または他の低 T_g アクリル、たとえば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、およびイソ-オクチルアクリレートと、のコポリマーを合成することができる。場合により、ブタジエンまたは他の低 T_g ゴムモノマーをビニルナフタレートと共重合させることにより、1.65の屈折率および79未満のガラス転移温度を提供することができる。

【0059】

ポリマー14：アタクティックPVN

アタクティックポリビニルナフタレンは、1.68の等方性屈折率を有するので、増加された反射率に対してz軸に沿った屈折率差を増加させるのに有用でありうる。この材料の T_g は151であるので、配向後1.68~1.70の面内屈折率を有するように設計される複屈折性材料としてより高い T_g のcOPENを用いて共押出および配向を行うのに好適であろう。

【0060】

ポリマー15：高 T_g COPEN複屈折性ポリマー

PENの面内屈折率を1.68~1.7に低下させて等方性材料のアタクティックPVNの面内屈折率に一致させるように、モノマーとして2,6ジメチルナフタレートおよび2,3ジメチルナフタレートまたは4,4ビフェニルジカルボキシレートを利用して、PEN(ポリエチレンナフタレート)のコポリマーを合成することができる。

【0061】

さらなるフィルムの実施形態

等方性光透過性材料のポリマー5および複屈折性光透過性材料のポリマー11(copHT)を用いて、多層光学的偏光フィルムを作製することができる。これらの材料を多層熔融マニホールドに通して共押出を行い、ポリマー5とポリマー11の275層(または他の好適な層数)の交互層のスタックを形成することができる。ポリマー11から作製された厚肉外部保護スキン層のさらなるセットを275層のスタックの両側に共押出して、277層の合計層および約0.019インチ(0.48mm)の全厚さまたは他の好適な値を有するキャストウェブを形成することができる。このキャストウェブでは、層はすべて、屈折率に関して等方性であり、可視波長において、ポリマー5は、約1.612の屈折率を有し、ポリマー11は、約1.55の屈折率を有する。次に、熱風または他の従来の加熱手段により当てることにより、115のような好適な温度にこのキャストウェブを加熱し、次に、3.0×3.0のような最終延伸比になるように1000%/秒のような好適な延伸速度で2つの直交する面内方向で同時に配向させることができる。得られる光学フィルムは、約0.002インチ(0.05mm)の厚さを有しうる。ポリマー11で構成されるスキン層および光学層は、完成フィルムの状態で次の屈折率を達成しうる

10

20

30

40

50

:

ポリマー 1 1 : $n_x = n_y = 1.61$; $n_z = 1.51$

延伸条件を適切に選択することにより、他のポリマーの屈折率を等方性の状態に保持し、等方性屈折率を 1.612 にすることができる:

ポリマー 5 : $n_x = n_y = n_z = 1.612$

したがって、そのようなフィルムでは、

$$\begin{matrix} n_x = & n_y & 0.002 \\ n_z & 0.102 \end{matrix}$$

となる。完成フィルム中の光学層の厚さプロファイルは、傾斜角において所望の透過色を達成する任意の好適な関数にすることが可能であり、一様関数、段階関数、線形関数、または他の公知の関数のいずれであってもよい。

10

【0062】

面内屈折率差が 0.01 よりも十分に小さいので、フィルム中のすべての光学的反復ユニットが可視波長の半分の光学的厚さを有する場合でさえも、0°観察角で目視したときに実質的に透明であるフィルムが得られることに注目されたい。

【0063】

他の実施形態では、等方性光透過性材料としてポリマー 1 および複屈折性材料としてポリマー 1 2 (80 重量%の PET と 20 重量%の PETG のブレンド) を用いて、多層光学的偏光フィルムを作製することができる。これらの材料を多層溶融マニホールドに通して共押出を行い、ポリマー 1 とポリマー 1 2 の 2 2 3 層 (または他の好適な層数) の交互層のスタックを形成することができる。スタックは、層の厚さ勾配をなんら必要とするものではないが、好ましくは、完成フィルムの反射帯域の半値全幅 (FWHM) 帯域幅約 100 nm に対応する勾配をする。約 1 : 1.44 のような好適な比の不均等幅に押出物を分割する非対称性マルチプライヤーにこのスタックを供給し、幅を均等化した後、スタッキングすることにより、2 つの光学パケットおよび合計 4 4 5 層の光学層を提供することができる。ポリマー 1 2 から作製された厚肉外部保護スキン層のさらなるセットを 4 4 5 層の両側に共押出して、4 4 7 層の合計層および 0.020 インチ (0.51 mm) の全厚さを有するキャストウェブを形成することができる。このキャストウェブでは、層はすべて、屈折率に関して等方性であり、可視波長において、ポリマー 1 は、約 1.618 の屈折率を有し、ポリマー 1 2 は、約 1.568 の屈折率を有する。次に、102 の熱風を当てることにより、このキャストウェブを加熱し、次に、3.5 × 3.5 の最終延伸比になるように好適な延伸速度で 2 つの直交する面内方向に配向させることができる。ポリマー 1 2 で構成されるスキン層および光学層は、完成フィルムの状態で次の屈折率を達成しうる:

20

30

ポリマー 1 2 : $n_x = n_y = 1.638$; $n_z = 1.506$

延伸条件を適切に選択することにより、他のポリマーの屈折率を等方性の状態に保持し、等方性屈折率を 1.618 にすることができる:

ポリマー 1 : $n_x = n_y = n_z = 1.618$

したがって、そのようなフィルムでは、

$$\begin{matrix} n_x = & n_y & 0.02 \\ n_z & 0.112 \end{matrix}$$

40

となる。

【0064】

得られる光学フィルムは、斜入射光に対して、フィルム中の 2 つの 2 2 3 層パケットに対応する 2 つの異なる p 偏光反射帯域を提供することができる。各パケットの層の厚さプロファイルおよび非対称性マルチプライヤーに対して幅比を適切に制御することにより、低反射率および高透過率により特性付けられるギャップをその間に規定するのに十分な程度に反射帯域を分離させることができる。このようにすると、法線入射における透明から約 60°における緑色に透過外観がシフトするフィルムを得ることができる。60°入射において p 偏光に対して計算された透過スペクトルを図 8 に示す。曲線 70、72 は、フ

50

フィルムを構成する２つの個別パケットの計算された透過率である。見てわかるとおり、各パケットは傾斜角で強力な反射帯域を生成する。これらの２つの曲線の数学的積を求めれば、 60° のp偏光が照射されたときのフィルムの計算透過率が得られる。もちろん、 60° において分離された反射帯域を提供するように光学層分布が調整されるのであれば、本明細書に教示される他のポリマーの組合せを用いて、いま説明したような透明から緑色多層フィルムを作製することもできる。

【0065】

さらに他の実施形態では、実施例のフィルムのときと同様にして、多層光学干渉フィルムを作製することができる。ただし、 60° のp偏光に対して約 500 nm ～約 600 nm に延在する単一の反射帯域を提供する限界値間のフィルムの厚さを横切って実質的に線形の層の厚さ勾配を提供するように層の厚さを制御できることが前提となる。また、黄色染料（約 $400\sim 500\text{ nm}$ を吸収する）は、法線方向で目視したときにフィルムに黄色ベースライン色を提供するのに十分な量で、フィルム（あるいは独立したフィルムまたは多層フィルムにラミネートされるコーティングもしくは他の方法で適用されるコーティング）中に組み込まれる。図9は、目視角または入射角の変化の影響をそれほど受けない曲線76を有する黄色染料の吸収を例示している。一方、曲線78は、 $\theta = 60^\circ$ におけるp偏光に対する光学層スタックの透過率を例示している。もちろん、曲線78は、目視角により大きく変化し、法線入射光に対しては、透過パーセントスケールの上端でフラットなラインとなる。吸収性染料とカラーシフトp-偏光フィルムとのそのような組合せを行えば、 $\theta = 0^\circ$ における黄色から $\theta = 60^\circ$ における赤色に変化するフィルムが得られる。

【0066】

吸着剤および/または光学スタック設計（つまり反射帯域の位置、幅、数、および/または強度）を変化させることにより、以上の黄色から赤色フィルムの多くの変形形態が利用可能になると考えられる。そのような変形形態では、黄色染料は、約 $600\sim 700\text{ nm}$ を吸収する青色染料と置き換えられる。また、光学層厚さを適切に変化させることにより、 $500\sim 600\text{ nm}$ の反射帯域を、 60° でp偏光に対して約 $400\sim 500\text{ nm}$ に延在する帯域と置き換えられる。その結果、 $\theta = 0^\circ$ における青色から $\theta = 60^\circ$ における緑色に変化するフィルムが得られる。

【0067】

p偏光多層光学フィルムに供される他の材料対は、複屈折性光透過性材料がポリマー2（PET）であり、そして等方性光透過性材料が、ポリマー6（ナノ・チタニアを有するco-PEN）、ポリマー7（ナノ・ジルコニアを有するco-PEN）、ポリマー8（ナノ・チタニアを有するアクリレート）、およびポリマー9（ナノ・ジルコニアを有するアクリレート）よりなる群から選択される組合せである。これらの材料の組合せを用いて、実施例の条件と類似の好適な条件下で、共押出および配向を行うことにより、次の屈折率を有する層を含んでなる完成多層p偏光フィルムを提供することができる：

等方性材料： $n_x = n_y = n_z = 1.65$

複屈折性材料（ポリマー2）： $n_x = n_y = 1.65$ ； $n_z = 1.49$

つまり、

$$\begin{aligned} n_x &= n_y = 0 \\ n_z &= 0.16 \end{aligned}$$

0.15 超の比較的大きいz-屈折率差は、オフアクシスp偏光に対して実質的に高い反射率を提供する。それと同時に、良好な面内屈折率の一致は、法線入射において実質的に反射帯域が存在しないことを保証する。

【0068】

p偏光多層光学フィルムに供される他の材料対は、複屈折性光透過性材料がポリマー12（80%PET/20%PETG）であり、そして等方性光透過性材料がポリマー10（高屈折率co-PEN）である組合せである。これらの材料を用いて、実施例の条件と類似の好適な条件下で、共押出および配向を行うことにより、次の屈折率を有する層を含ん

でなる完成多層 p 偏光フィルムを提供することができる：

ポリマー 10 : n_x n_y n_z 1.63

ポリマー 2 : n_x n_y 1.64 ; n_z 1.50

つまり、

$n_x = n_y$ 0.01

n_z 0.13

【0069】

他の実施形態では、s P S (シンジオタクティックポリスチレン) または s P N (シンジオタクティックポリナフタレン) を複屈折性材料として利用することができる。これらのポリマーは、配向時、延伸方向 (x 軸および y 軸) に沿って屈折率が減少し、z 軸に沿って屈折率が増加するという特徴があるので、s P S または s P N のいずれよりも屈折率が低い等方性ポリマーを選択しなければならない。たとえば、s P S の屈折率は、配向前、1.585 であり、延伸後、面内屈折率は 1.56 に減少し、z 軸屈折率は 1.65 まで増加までする。s P S の T_g が近似的に 105 であるので、P E T G のようなコポリマーを等方性ポリマーとして使用することにより、配向後、屈折率の次のセットを与えることができる：

P E T G : n_x n_y n_z 1.56

s P S : n_x n_y 1.56 ; n_z 1.65

n_x n_y 0.0

n_z 0.09

【0070】

特定用語の解説

F 比：所与の O R U の全光学的厚さへの所与の個別層の相対的寄与率。k 番目の個別層の f 比は以下のとおりである：

【0071】

【数 1】

$$f_k = \frac{n_k \cdot d_k}{\sum_{m=1}^N n_m \cdot d_m}$$

式中、 $1 \leq k \leq N$ であり、N は O R U 中の構成層の数であり、 n_k (n_m) は k 番目 (m 番目) の層の該当する屈折率であり、そして d_k (d_m) は層 k (m) の物理的厚さである。

【0072】

光学的反復ユニット (「O R U」)：多層光学フィルムの厚さを横切って反復する少なくとも 2 層の個別層よりなるスタック。ただし、対応する繰返し層は同一の厚さを有する必要はない。

【0073】

光学的厚さ：所与の物体の物理的厚さとその屈折率との積。一般的には、これは波長および偏光の関数である。

【0074】

反射帯域：比較的低い反射率の領域により両側が境界付けられた比較的高い反射率のスペクトル領域。

【0075】

本発明の範囲および精神から逸脱することなく行われる本発明に対する種々の修正および変更は、当業者に自明なものであろう。また、当然のことながら、本発明は、本明細書に記載の例示的な実施形態に制限されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 6 】

【図 1】多層光学フィルム的一部分の断面図である。

【図 2】先行技術の光学フィルムの反射帯域のブルーシフトを表す概略図である。

【図 3】本明細書に基づく可視領域の一部分の反射帯域の出現を表す概略図である。

【図 4】本明細書に記載の多層フィルム的一部分の断面図である。

【図 5】エンボス加工されているかまたは部分的に薄層化されている本明細書に記載のフィルムの斜視図である。

【図 6】以下に記載の実施例のフィルムの 275 層の光学層すべての物理的厚さのプロットである。

【図 7 a】法線入射における空気中の実施例のフィルムの測定透過率を示している。

10

【図 7 b】入射角 60° における空気中の実施例のフィルムの測定透過率を示している。

【図 8】約 60° 入射の p 偏光に対して計算された 2 つの光学層パケットの透過スペクトルを示しており、単一の光学フィルムとして使用することにより、そのような角度で緑色透過色を生成することができる。

【図 9】約 60° 入射の p 偏光に対して計算された染色光学フィルムの透過スペクトルを示している。

【図 1】

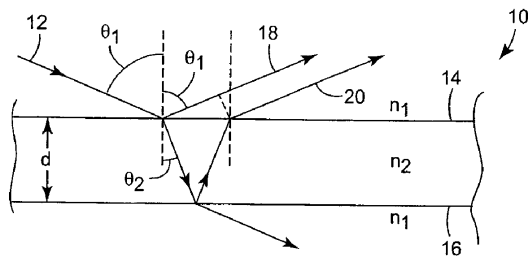


FIG. 1
先行技術

【図 2】

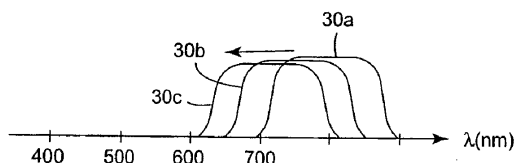


FIG. 2
先行技術

【図 3】

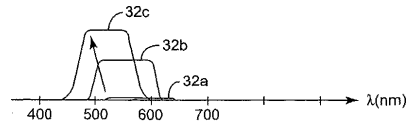


FIG. 3

【図 4】

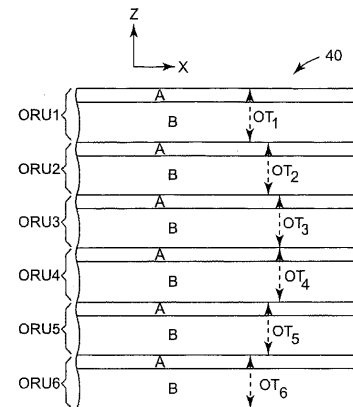


FIG. 4

【図 5】



FIG. 5

【図 7 a】

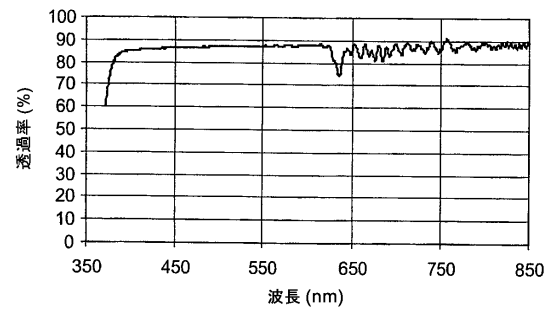


FIG. 7a

【図 6】

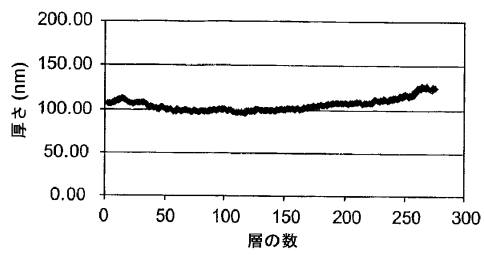


FIG. 6

【図 7 b】

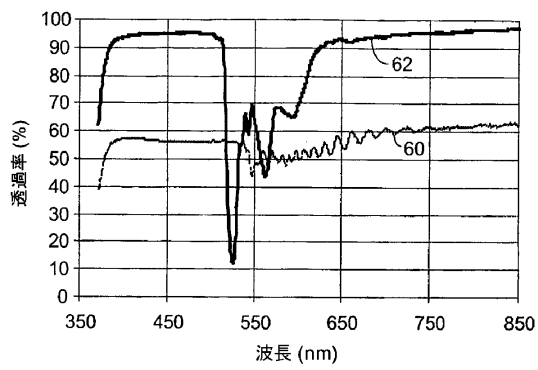


FIG. 7b

【図 8】

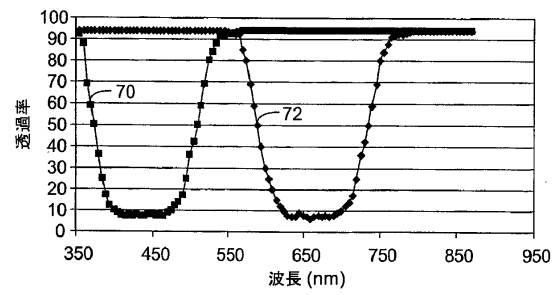


FIG. 8

【図 9】

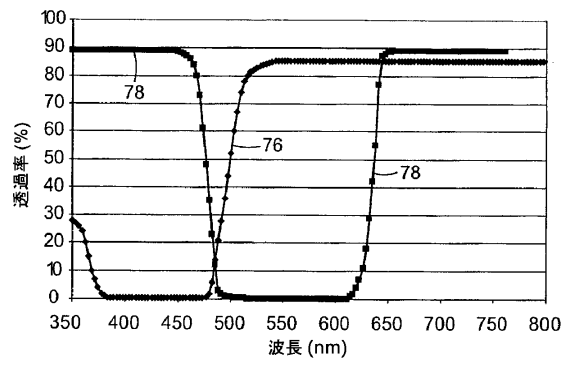


FIG. 9

フロントページの続き

(74)代理人 100119987

弁理士 伊坪 公一

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ヘブリンク, ティモシー ジェイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ギルバート, ローレンス アール .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ジョンザ, ジェイムズ エム .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ラフ, アンドリュー ティー .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特表2002-509275(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/28

B32B 7/02

G02B 5/26