



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월25일

(11) 등록번호 10-1588476

(24) 등록일자 2016년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/10 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) G02B 5/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7023767

(22) 출원일자(국제) 2009년03월19일

심사청구일자 2014년02월19일

(85) 번역문제출일자 2010년10월25일

(65) 공개번호 10-2011-0000565

(43) 공개일자 2011년01월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/037662

(87) 국제공개번호 WO 2009/120574

국제공개일자 2009년10월01일

(30) 우선권주장

61/040,332 2008년03월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007084737 A*

KR1020080022525 A*

JP2001205767 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

존슨 스테펜 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

리우 유팽

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

유스트 데이비드 티

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

양영준, 김영

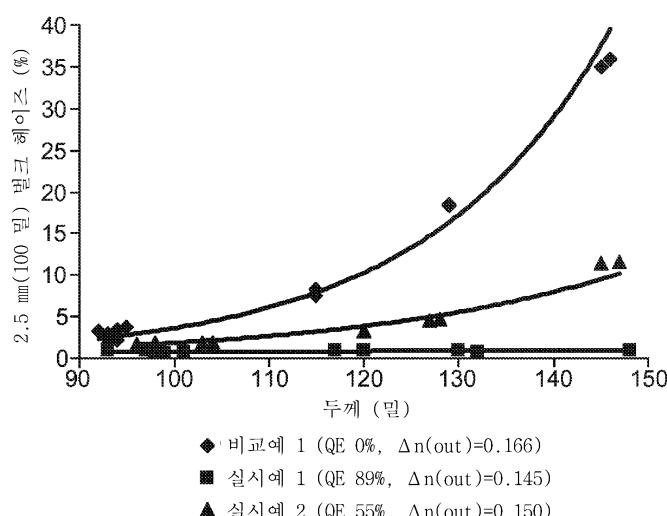
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 광학 용품을 위한 두꺼운 폴리에스테르 필름 및 광학 용품

(57) 요약

일 실시 형태에서, 본 발명은 적어도 하나의 층이 두께가 0.25 mm(10 밀(mil)) 내지 0.64 mm(25 밀)인 2층 배향되고 복굴절인 필름 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 제공하는데, 상기 필름은 다이메틸 테레프탈레이트, 테레프탈산, 또는 그 조합; 에틸렌 글리콜; 에틸렌 글리콜 이외의 다이올 또는 트라이올 단량체; 및 100 몰%의 다이메틸 테레프탈레이트, 테레프탈산, 또는 그 조합을 기준으로, 무기 반대 이온(inorganic counterion)을 갖는 0.9 내지 3 몰%의 설포네이트 단량체의 반응 생성물을 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지로부터 형성된다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 층의 두께가 0.25 mm(10 밀(mil)) 내지 0.64 mm(25 밀)인 2축 연신되고 복굴절인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 포함하며,

상기 필름은

다이메틸 테레프탈레이트, 테레프탈산, 또는 그 조합;

에틸렌 글리콜;

에틸렌 글리콜 이외의 다이올 또는 트라이올 단량체; 및

100 몰%의 다이메틸 테레프탈레이트, 테레프탈산, 또는 그 조합을 기준으로, 무기 반대 이온(inorganic counterion)을 갖는 0.2 내지 3 몰%의 설폰화 단량체

의 반응 생성물을 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지로부터 형성되고,

평면외 복굴절(out-of-plane birefringence)이 적어도 0.1이고 전체 헤이즈가 5% 이하인

폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름.

청구항 2

적어도 하나의 층의 전체 두께가 적어도 0.25 mm(10 밀)인 2축 연신되고 복굴절인 베이스 필름; 및

베이스 필름의 표면 상에 배치된 구조화된 표면을 포함하며,

상기 베이스 필름은 다이카르복실레이트 단량체, 글리콜 단량체, 및 100 몰%의 다이카르복실레이트를 기준으로 무기 반대 이온을 갖는 0.2 내지 3 몰%의 설폰화 단량체의 반응 생성물을 포함하는 폴리에스테르를 포함하고,

상기 2축 연신되고 복굴절인 베이스 필름은 평면외 복굴절이 적어도 0.1이고 전체 헤이즈가 5% 이하인

광학 필름.

청구항 3

두께가 최대 5.1 mm(200 밀)인 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 웨브를 용융 압출 및 캐스팅하는 단계; 및

캐스트 필름을 2축 연신시켜 제1항 또는 제2항에 따른 필름을 형성하는 단계를 포함하는 광학 필름의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

배경기술

[0001] LCD 기반 디스플레이의 더욱 더 큰 크기 및 휙도에 대한 요구가 증가해 왔다. 대형 디스플레이 크기, 즉 대각선이 94 cm(37 인치)보다 큰 디스플레이 및, 증가된 휙도 요구로 인한 더 높은 전력 소비는 시간이 지남에 따라 대형 디스플레이 필름을 파형으로 만들 수 있다. 파형의 디스플레이 필름은 결함이 있는 이미지가 디스플레이 스크린 상에 디스플레이되게 하는 경향이 있다.

[0002] 현재 구매 가능한 반결정질 폴리에스테르 수지는 두껍고 배향된, 선택적으로 투명한, 폴리에스테르 필름을 제조하는 데 필요한 두껍고 투명한 캐스트 웨브 필름(cast web film)을 제조하는 데 필요한 적절한 켄칭 효율 성능(quench efficiency performance)을 갖지 않는다. 높은 수준의 켄칭 효율값을 나타내는 구매 가능한 비정질 코폴리에스테르 수지는 변형-유도된 결정 능력(strain-induced crystalline capability)(복굴절)의 결여로 인해 안정한 배향된 필름을 제공하지 않는다. 대조적으로, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 켄칭 효율과 변형-유도된

결정도/복굴절 포텐셜의 필요한 조합을 나타낸다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0003] 본 발명은 배향되고 자가-지지형(self-supporting)이고, 대형 LCD 디스플레이에 사용될 때 과형 형성에 저항하는 투명하고 두꺼운 폴리에스테르 필름을 기재로 한 광학 필름 용품에 관한 것이다. 두껍고 투명한 폴리에스테르 필름은 높은 켄칭 효율을 갖는 개질된 PET 수지를 기재로 한다.

[0004] 본 발명은 자가-지지형이고, 대형 LCD 디스플레이에 사용될 때 과형 형성에 저항하는 두꺼운 광학 필름 용품을 제공한다.

[0005] 본 발명은 또한 광원, LCD 패널, 및 광원과 LCD 패널 사이의 본 발명의 두꺼운 광학 필름을 포함하는 광학 디스플레이를 제공한다.

도면의 간단한 설명

<도 1>

도 1은 PET 캐스트 웨브의 샘플들의 별크 헤이즈(Bulk Haze) 대 두께의 도표이며, 범례는 연신된 필름의 평면외 복굴절(out-of-plane birefringence) 값을 나타낸다.

<도 2>

도 2는 PET 캐스트 웨브의 샘플들의 전체 헤이즈 대 필름 켄칭 효율의 도표이다.

<도 3>

도 3은 PET 캐스트 웨브의 샘플들의 전체 헤이즈 대 필름의 결정화 반시간(Crystallization Half Time)의 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] "구조화된 표면(structured surface)"은 적어도 하나의 기하학적 특징부를 위에 가지며, 원하는 기하학적 특징부 또는 복수의 기하학적 특징부를 표면에 부여하는 임의의 기술에 의해 생성된 표면을 의미한다. 그러한 기하학적 구조물은 30 내지 300 마이크로미터의 피치를 갖는다. 그러한 기하학적 특징부의 예에는 규칙적인 세장형 프리즘(elongated prism), 랜덤한 세장형 프리즘, 이산된 프리즘, 또는 비드형 구조물(beaded structure)이 포함된다. 그러한 구조물은 캐스팅 및 경화 방법이나 또는 용융 압출 복제 방법에 의해 적용될 수 있다.

[0008] "2축 연신된"은 필름이 평면내 양 방향으로 연신되는 공정을 말한다. 생성된 필름의 절대 평면외 복굴절은 사실상 0보다 크며, 바람직하게는 0.05보다 크다. 각각의 평면내 방향으로의 전형적인 연신비(draw ratio)는 1.2 내지 8의 범위이다.

[0009] 전자 밀도 분포가 재료 내에서 더 이상 랜덤하지 않을 때 복굴절이 발생하여, 광을 상이한 방향으로 상이한 속도로 진행시킨다. 필름의 경우, 복굴절은 필름을 1축 또는 2축 연신시킴으로써 얻어질 수 있다. 주어진 필름의 복굴절을 특성화하기 위해서, 통상적으로 직교 좌표계(Cartesian coordinate system)에 따라 공간을 정의하여, 필름 표면을 기준 평면으로 취한다. 롤-투-롤 공정에서는, 필름 표면 평면 내의 웨브 하류(down-web) 방향을 취하고, 이를 기계 방향(machine direction, MD)이라 명명한다. MD에 수직한 다른 하나의 평면내 방향은 횡방향(transverse direction, TD)이다. 제3 방향은 필름 표면 평면에 법선 방향이며, 트랜스마그네틱 방향(transmagnetic direction; TM)이라 명명된다. MD 및 TD는 흔히 평면내 방향으로 불리는 반면, TM은 평면외 방향으로 불린다.

[0010] 연신 필름의 경우, 평면내 복굴절(Δn_{in})은 평면내 연신 방향과 평면내 비연신 방향 사이의 굴절률 차이로 정의된다. 예를 들어, 필름이 TD 방향으로 연신된다면, 그의 평면내 복굴절은 하기 식 1로 표현된다.

$$\Delta n_{in} = n_{TD} - n_{MD} \quad (1)$$

[0012] 그의 평면외 복굴절(Δn_{out})은 하기 식 2로 나타나는 바와 같이, 평면내 방향의 평균 굴절률과 필름 법선 방향

사이의 굴절률 차이로 정의된다.

$$\Delta n_{out} = \frac{(n_{MD} + n_{TD})}{2} - n_{TM} \quad (2)$$

[0014] 여기서, n_{MD} , n_{TD} , n_{TM} 은 세 방향에서의 필름의 굴절률이다.

[0015] 1축 연신 필름의 경우, 평면내 및 평면외 복굴절 둘 모두는 그들의 사실상 양인 응력-광학 계수로 인해 사실상 0보다 크다. 예를 들어, 1 x 4(MD x TD)의 연신비에 의해 TD 방향으로의 제한된 1축 연신된 PET는 MD, TD 및 TM에 대하여 각각 1.54, 1.66, 1.51의 전형적인 굴절률이 얻어지게 할 것이다. 이 경우, 식 (1) 및 식 (2)에 따라, 평면내 복굴절은 0.12인 반면, 평면외 복굴절은 0.09이며, 이는 PET가 고도의 복굴절성 중합체임을 나타낸다.

[0016] 한편, 평면내 복굴절 및 평면외 복굴절 둘 모두는 본질적으로 0인 응력-광학 계수를 갖는 중합체 또는 비-복굴절성 중합체에 대해 실질적으로 0에 가까울 수 있다. 예를 들어, 폴리카르보네이트의 연신은 전형적으로 평면내 방향 및 평면외 방향 둘 모두의 방향으로 0.005 미만의 복굴절이 얻어지게 할 것이며, 이는 PC가 강한 복굴절성 중합체가 아님을 나타낸다.

[0017] 2축 연신 필름의 경우, 평면내 복굴절은 필름이 평면내 양 방향으로 동등하게 연신될 때, 사실상 0일 수 있다. 동시에, 평면외 복굴절은 재료의 양의 복굴절 성질로 인해 사실상 양일 수 있다. 평면내 또는 평면외 복굴절은 0보다 사실상 더 크거나 더 작으며, 중합체는 사실상 복굴절성이다. 예를 들어, MD 및 TD 둘 모두의 방향으로 3.5의 연신비로 2축 연신된 PET 필름은 MD, TD 및 TM에 대하여 각각 1.65, 1.65, 및 1.50의 전형적인 굴절률을 갖는다. 이 경우, 식 (1) 및 식 (2)에 따라, 평면내 복굴절은 0.0인 반면, 평면외 복굴절은 0.15이다. 0.15의 평면외 복굴절은 사실상 0보다 크며, 이는 PET가 양으로 복굴절성인 중합체임을 나타낸다.

[0018] 바람직하게는, 본 발명의 라미네이트의 평면외 복굴절은 0 초과이다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 필름의 평면외 복굴절은 0.05 초과, 0.10 초과, 또는 0.15 이상이다.

[0019] 일부 실시 형태에서, 2축 연신 필름은 높은 투명도를 갖는다. 투과율은 적어도 50%, 바람직하게는 70% 초과, 가장 바람직하게는 85% 초과이다.

[0020] 일부 실시 형태에서, 2축 연신 필름은 낮은 헤이즈를 갖는다. 헤이즈는 10% 미만, 바람직하게는 7% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만이다.

[0021] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 1축 또는 2축 배향되고 복굴절성이며, 두께가 적어도 0.25 mm(10 밀), 다른 실시 형태에서는, 적어도 0.28 mm(11 밀), 0.30 mm(12 밀), 0.33 mm(13 밀), 0.36 mm(14 밀), 0.38 mm(15 밀), 0.41 mm(16 밀), 0.43 mm(17 밀), 0.46 mm(18 밀), 0.48 mm(19 밀), 0.51 mm(20 밀), 0.53 mm(21 밀), 0.56 mm(22 밀), 0.61 mm(24 밀), 또는 0.64 mm(25 밀)인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 광학 필름은 두께가 0.25(10) 내지 0.64 mm(25 밀)의 범위이고, 0.25 mm와 0.64 mm 사이의 임의의 범위일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 광학 필름은 폴리에스테르 필름 베이스 상에 배치된 구조화된 표면을 포함하며, 상기 광학 필름은 전체 두께가 적어도 0.25 mm(10 밀)이며, 다른 실시 형태에서는 두께가 적어도 0.28 mm(11 밀), 0.30 mm(12 밀), 0.33 mm(13 밀), 0.36 mm(14 밀), 0.38 mm(15 밀), 0.41 mm(16 밀), 0.43 mm(17 밀), 0.46 mm(18 밀), 0.48 mm(19 밀), 0.51 mm(20 밀), 0.53 mm(21 밀), 0.56 mm(22 밀), 0.61 mm(24 밀), 또는 0.64 mm(25 밀)이다. 다른 실시 형태에서, 광학 필름 베이스는 두께가 0.25(10) 내지 0.64 mm(25 밀)의 범위일 수 있고, 0.25 mm와 0.64 mm 사이의 임의의 범위일 수 있다.

[0022] 본 발명의 필름을 제조하기 위해 사용되는 PET 수지는 이산(diacid) 성분으로서 테레프탈산의 다이카르복실레이트 단량체, 및 테레프탈산 이외의 다른 다이카르복실레이트 단량체, 또는 그들의 다이알킬 에스테르 유사체, 예를 들어 다이메틸 테레프탈레이트를 이용하고, 글리콜 성분으로서 에틸렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 이외의 다른 글리콜을 사용한다. 다른 다이카르복실산의 예에는 나프탈렌 다이카르복실산; 프탈레이트 다이카르복실산; 아이소프탈레이트 다이카르복실산; (메트)아크릴산; 말레산; 이타콘산; 아젤라산; 아디프산; 세바식산; 노르보르넨 다이카르복실산; 바이-사이클로옥탄 다이카르복실산; 1,6-사이클로헥산 다이카르복실산; t-부틸 아이소프탈산; 트라이-멜리트산; 4,4'-바이페닐 다이카르복실산; 또는 그 조합이 포함되며, 이는 그의 다이메틸 (알킬) 에스테르 형태로 치환될 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시 형태에서, 테레프탈산 성분(또는 알킬 에스테르 등가물)은 100 몰%의 전체 카르복실산 성분을 기준으로, 90 내지 99.75 몰%, 그리고 다른 실시 형태에서는, 95 내지 99.75 몰%의 양으로 수지 조성물에 존재

한다. 다른 태양에서, 테레프탈산 (또는 알킬 에스테르 등가물) 성분은 95 내지 99.75 몰%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 태양에서, 카르복실산 성분은 95.1, 95.2, 95.3, 95.4, 95.5, 95.6, 95.7, 95.8, 95.9, 96, 96.1, 96.2, 96.3, 96.4, 96.5, 96.6, 96.7, 96.8, 96.9, 97, 97.1, 97.2, 97.3, 97.4, 97.5, 97.6, 또는 97.7 몰%의 양으로, 또는 이를 양의 임의의 범위로 존재할 수 있다. 테레프탈산 대 다른 다이카르복실레이트 단량체의 몰비는 13 내지 500으로 변할 수 있다.

[0024] 본 발명의 필름을 제조하기 위해 사용되는 PET 수지는 글리콜 성분으로서 에틸렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 이외의 적어도 하나의 다른 글리콜의 단량체를 이용한다. 다른 글리콜의 예는 1,6-헥산다이올; 1,4-부탄다이올; 트라이메틸올프로판; 1,4-사이클로헥산다이메탄올; 1,4-벤젠다이메탄올; 다이에틸렌 글리콜; 네오펜틸 글리콜; 프로필렌 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜; 트라이사이클로데칸다이올; 노르보르난 다이올; 바이사이클로-옥탄다이올; 웬타에리트리톨; 비스페놀 A; 및 1,3-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠을 포함한다.

[0025] 에틸렌 글리콜은 중합체 골격의 100 몰%의 전체 글리콜 성분을 기준으로, 90 내지 100 몰%의 양으로 존재할 수 있다.

[0026] 본 발명의 필름을 제조하기 위해 사용되는 PET 수지는 이온성 공단량체를 이용한다. 이온성 공단량체는 카르복실산, 셀폰산, 아인산, 아크릴산, 메타크릴산, 말산, 및/또는 이타콘산, 또는 그들의 다이알킬 에스테르 유사체로부터 유도되는 산 부분(acid moiety) 중 하나 이상을 함유할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 더욱이, 이온성 공단량체는 소듐, 포타슘, 리튬, 아연, 마그네슘, 칼슘, 코발트, 철, 및/또는 안티몬으로부터 유도되는 하나 이상의 금속 이온을 함유할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 추가로, 이온성 공단량체는 프탈레이트, 아이소프탈레이트, 테레프탈레이트, 및/또는 나프탈레이트로부터 유도되는 하나 이상의 다이카르복실 부분을 함유할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 유용한 이온성 공단량체에는 설포네이트가 포함된다.

[0027] 유용한 설포네이트의 구체적인 예에는 다이메틸설포아이소프탈레이트가 있다. 유용한 반대 이온의 예에는 소듐, 포타슘, 리튬, 아연, 마그네슘, 칼슘, 코발트, 철, 알루미늄, 또는 안티몬 반대 이온, 또는 그 조합이 포함된다. 유용한 설포화 염의 구체적인 예에는 다이메틸-5-설포아이소프탈레이트의 소듐 염이 있다.

[0028] 본 발명의 실시 형태에서, 이온성 공단량체는 100 몰%의 다이카르복실산 성분을 기준으로, 0.2 내지 4 몰%의 양으로 수지 조성물에 존재한다. 다른 태양에서, 이온성 공단량체는 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 또는 4.0 몰%의 양으로, 또는 이를 양의 임의의 범위로 존재할 수 있다.

[0029] 일 실시 형태에서, 본 발명의 필름을 제조하기 위해 사용되는 PET 수지는 낮은 켄칭 효율을 갖는 PET 수지와 높은 켄칭 효율을 갖는 개질된 PET 수지 사이의 반응의 반응 생성물을 포함하거나, 그로 본질적으로 이루어지거나, 또는 그로 이루어진다. 생성되는 중합체는 생성되는 공반응된 중합체가 유용한 켄칭 효율 수준을 갖는 중합체를 생성하도록 규정된 단량체 범위로 구성되는 한, 개선된 유용한 켄칭 효율을 갖는 블록형(blocky) 공중합체이다.

[0030] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 필름을 제조하기 위해 사용되는 PET 수지는 다층 피드블록을 통해 낮은 켄칭 효율을 갖는 PET 수지를 높은 켄칭 효율을 갖는 개질된 PET 수지와 공압출함으로써 제조될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 코어로서 높은 켄칭 효율을 갖는 개질된 PET 수지 및 스킨(skin) 층 또는 충들로서 낮은 효율을 갖는 PET 수지를 사용하여 3층 필름이 제조된다. 개선된 전체 효율이 얻어진다.

[0031] 본 발명의 PET 필름은 일반적으로 압출/캐스팅 공정에 의해 제조될 수 있다. 둘 이상의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 중 하나의 수지 또는 이들의 조합이 압출기 내에서 용융되고, 용융 스트림이 필름 다이로 통과하도록 안내되고, 생성되는 압출물이 캐스팅 훨(casting wheel) 상에 캐스팅된다. 둘 이상의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지는, 예를 들어 분자량, 반응성 단량체 비, 사용되는 다른 글리콜 성분의 유형 등이 상이한, 전형적으로 상이한 수지이다. 전형적으로, 캐스팅 훨은, 예를 들어 냉각수로 냉각된다. 전형적으로, 압출물을 캐스팅 훨에 피닝(pinning)시키기 위해 정전기 피닝 시스템(electrostatic pinning system)이 사용된다. 압출물이 캐스팅 훨 상에서 냉각됨에 따라, 캐스트 웨브가 형성된다. 전형적인 캐스팅 시스템을 사용하여, 최대 약 2.5 mm(100 밀) 두께의 투명한 캐스트 웨브가 얻어질 수 있다. 전형적으로, 2.5 mm(100 밀)보다 더 두꺼운 캐스트 웨브는 PET 수지의 낮은 열전도율로 인해 효과적으로 켄칭될 수 없다. 결과적으로, 캐스트 웨브의 중심은 최대 200초 동안 수지 연화 온도보다 높은 온도에서 유지된다. 이러한 시간 동안, 중심에 있는 재료는 큰 결정을 형성하기에 충분한 시간을 가져서, 캐스트 웨브 내에 바람직하지 않은 광 산란(즉, 탁함)을 야기시킨다. 생성된

그러한 두꺼운 캐스트 웨브는 광학 응용에 유용하지 않을 것이다. 캐스트 웨브의 다층이 또한 공압출될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일부 실시 형태에서, 개질된 PET 수지의 높은 켄칭 효율로 인해 광학 응용에 유용한, 최대 4.6 mm(180 밀) 이상의 두께, 예를 들어 5.1 mm(200 밀) 두께의 캐스트 웨브가 탁함 없이 투명하게 캐스팅될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 캐스트 웨브는 두께가 2.5 mm(100 밀) 내지 5.1 mm(200 밀)일 수 있다.

[0033] 다른 실시 형태에서, 본 명세서에서 설명된 개질된 PET를 사용하여 0.29(11.5), 0.36(14), 0.38(15), 및 0.46 mm(18 밀) 두께의 투명한 2축 배향된 필름이 설명된다. 이러한 두껍고 투명한 PET 필름은 현재의 구매가능한 PET 수지를 사용해서는 가능하지 않다.

[0034] 이어서, 캐스트 웨브는 2축 연신되어 두꺼운 광학 필름을 생성한다. 일부 실시 형태에서, 2축 연신 필름을 생성하기 위해서 이중-연신 단계가 사용된다. 이러한 공정은 순차적으로 길이 배향기(length orienter, LO) 및 텐터(tenter) 내에서 수행될 수 있다. 길이 배향기는 필름을 기계 방향으로 연신시키고, 텐터는 생성된 필름을 기계 방향을 가로지르는 평면내 방향으로 연신시킨다. 전형적인 연신비는 1.2 내지 8.0이다. 미국 특허 출원 공개 제2006/0238682A1호에 개시된 바와 같은 동시 2축 배향기(simultaneous biaxial orienter)로부터 단지 한 단계의 연신 공정을 사용함으로써 두꺼운 필름을 생성하는 것이 가능하다.

[0035] 본 발명은 또한 본 발명의 광학 필름을 이용하는 광학 디스플레이를 제공한다. 전형적인 광학 디스플레이는 광원(예를 들어, 백라이트 또는 도광체), LCD 패널, 및 광원과 LCD 패널 사이에 위치된 본 발명의 광학 필름을 포함한다. 전형적으로, 광학 필름 라미네이트의 구조화된 표면은 상방으로 향해 있거나 LCD 패널을 향해 있을 것이다. 광학 필름은 광원에 인접하거나 또는 광원에 부착 또는 접합될 수 있다.

[0036] 하기의 실시예는 본 발명의 광학 필름의 태양을 예시한다.

[0037] [실시예]

[0038] 시험 방법:

[0039] 켄칭 효율:

[0040] 켄칭 효율은 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)로부터의 TA Q2000 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한다. 샘플을 시험 전에 진공(1.333 kPa(10 mmHg) 미만) 하에서 60°C로 약 72시간 동안 건조시킨다. 약 5 mg의 샘플을 청량하고, 밀폐형 알루미늄 티제로(Tzero)TM 팬(pan) 안에 밀봉한다. 가열-냉각-가열 램프(ramp)를 수행한다. 온도 범위는 30 내지 300°C이다. 이러한 램프를 위해 20°C/min의 일정 가열 속도를 사용한다. 주사 후, 용융 및 결정화 피크에 대하여 열 혼적(thermal trace)을 분석한다. 100 내지 280 °C의 마스터 기준선을 사용하여 두 번째 가열에 대한 결정화 발열 열(crystallization exothermic heat)(ΔHc) 및 용융 흡열 열(melt endothermic heat)(ΔHm)을 별도로 계산한다. 다음과 같이 켄칭 효율을 계산한다.

$$\text{켄칭 효율(QC)} = \frac{|\Delta H_c|}{|\Delta H_m| + 0.0001} \times 100\% \quad (3)$$

[0041] [0042] 상기에 나타낸 바와 같이, 켄칭 효율은 ΔHm이 상이한 PET 수지에 대하여 대략 동일할 때, ΔHc에 의해 좌우된다. 더 높은 켄칭 효율은 주어진 속도에서 용융물로부터 냉각시 더 많은 비정질 상의 존재를 나타내는데, 이는 더 빠른 용융 압출 캐스팅 훈속도 및 더 두꺼운 캐스트 웨브를 가능하게 하여, 더 높은 웨브 속도로 더 두꺼운 탁함이 없는 최종 수지에 이르게 하고; 더 낮은 켄칭 효율은 더 느린 캐스팅 훈속도 및/또는 더 얇은 캐스트 웨브로 이어져 더 느린 웨브 속도 및 탁함이 없는 필름에 대한 최대 두께를 감소시킨다. 20°C/min에서, 켄칭 효율이 40%를 초과하는 폴리에스테르 필름은 4.6 mm(180 밀)의 두께에서 반투명에서부터 투명한 캐스트 웨브를 생성하였다.

[0043] 일부 중합체의 경우, 가열 또는 냉각 곡선 어느 것에서도 결정화 또는 용융이 없다. 이 경우, QE는 이들 중합체에 대해 100%인 것으로 간주된다.

[0044] 결정화 반시간 측정:

[0045] 켄칭 효율 측정에 대한 상호보완으로, 60°C에서 72시간 동안 진공 건조된 폴리에스테르 테레프탈레이트 수지를 알루미늄으로 된 밀폐형 티제로TM 팬 내에 300°C 초과에서 TA Q2000 시차 주사 열량계 내에서 용융시키고, 90°C /min의 속도로 냉각시키고, 등온적으로 유지하여 T_g보다 높은 온도(180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C,

240°C, 250°C, 260°C, 270°C, 280°C, 290°C, 및 300°C)에서 결정화시켰다. 시험 방법 및 원리는 문헌[Hu et al. (J. Appl. Polymer Sci 2002, 86, 98-115)]에 기재되어 있다. 더 긴 반시간이 느린 결정화 속도로 이어져 더 빠른 용융 압출 캐스팅 훈 속도 및 더 두꺼운 웨브를 가능하게 하여 더 높은 웨브 속도로 더 두껍고 탁함이 없는 최종 필름에 이르게 하는 최대 열 유동의 시간으로부터 켄칭으로부터의 결정화 반시간을 측정하였다. 다양한 중합체의 210°C 온도에서의 결정화 반시간을 측정하였다.

[0046] 겉보기 헤이즈의 측정

[0047] 겉보기 헤이즈는 비와이케이-가너 유에스에이(BYK-Gardner USA)로부터의 헤이즈가드(Hazeguard)(등록상표) 기기를 사용하여 시험하였다. ASTM D-1003에 따라 헤이즈를 측정하였다. 헤이즈는 표면 헤이즈 및 벌크 헤이즈를 포함한다. 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브의 경우, 표면 헤이즈는 표면 조도로 인해 약 20%이다.

[0048] 벌크 헤이즈의 측정

[0049] 벌크 헤이즈는 비와이케이-가너 유에스에이로부터의 동일한 헤이즈가드(등록상표) 기기 및 광학적으로 투명한 표면을 갖는 투명한 석영 용기를 사용하여 시험하였다. 용기는 타이온수로 충전된다. 헤이즈값은 먼저 백그라운드로서 물이 담긴 용기에 대해 측정된다(헤이즈 1). 이어서, 필름 샘플을 용기 내로 첨가하고, 헤이즈를 다시 측정한다(헤이즈 2). 측정 동안, 광학 경로 내에 기포가 존재하지 않고 샘플의 양쪽 표면이 완전히 습윤되는 것을 보장하도록 주의한다. 벌크 헤이즈는 다음과 같이 정의된다:

$$[0050] \text{헤이즈(벌크)} = \text{헤이즈 2} - \text{헤이즈 1} \quad (3)$$

[0051] 이러한 측정은 상이한 샘플에 있어서의 표면 위상적 특징부(surface topological feature)를 제거한다. 굴절률 불일치로 인한 절대 벌크 헤이즈와 상기 식으로부터의 값의 차이는 무시할 수 있는 것으로 여겨지며, 이는 시험 전체에 걸쳐 일정하다. 다양한 캐스트 웨브 두께(L)의 비교를 위하여, 벌크 헤이즈를 2.5 mm(100 밀)의 두께로 정규화하였으며, 다음과 같이 정의하였다:

$$[0052] \frac{100 \text{ mil}}{\text{헤이즈(벌크)}} = \frac{\text{헤이즈 2} - \text{헤이즈 1}(100 \text{ mil})}{L} \quad (4)$$

[0053] 굴절률 측정

[0054] 다양한 샘플의 굴절률은 메트리콘 프리즘 커플러(Metricon Prism coupler)(메트리콘 코포레이션(Metricon Corporation), 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 MD, TD, 및 TM 방향에서 측정하였다. MD 및 TD는 평면 내 방향이며, TM은 필름 표면의 법선이다.

[0055] 화학 조성을 측정하기 위한 NMR

[0056] 재료로부터의 샘플을 중수소화 클로로포름 및 트라이플루오로아세트산의 1:1 혼합물에 용해시켰다. 이중 채널 바리안 칠리(Varian Chili) 프로브를 구비한 500 MHz 기기 상에서 1D NMR 스펙트럼을 수집하였다. 위상정합(phasing) 및 기준선 보정 후 적분을 수행하였다. 달리 명시되지 않는다면, 모든 중합체들의 조성은 NMR을 사용하여 입증된다.

[0057] 광학 이득 측정

[0058] 광원으로서 사용된, 이득 큐브(gain cube)라 불리는 조명 상자 상에서 프리즘 코팅된 필름 용품의 이득을 측정하였다. 이득 큐브는 고도로 반사성인 공동(cavity)을 포함하였으며, 이때 광은 테플론(Teflon)(등록상표) 표면으로부터 방출되어 샘플을 조명하였다. 이득 큐브의 상부에서 기준선 측정을 수행하였으며, 이어서 샘플을 이득 큐브의 상부에 배치하였고 측정치를 취하였다. 샘플이 있는 상태에서 측정된 휘도를 이득 큐브 상에 샘플이 없는 상태에서 측정된 휘도로 나누어 이득을 계산하였다.

[0059] 수지:

[0060] 제품 등급이 8601인 인비스타(Invista)(미국 캔자스주 위치타 소재)로부터 구매가능한 PET 수지(인비스타 PET)를 검사하였다. 이 수지는 고유 점도(I.V.) 값이 0.61이다. 인비스타 PET는 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산으로 구성되었다.

[0061] 인비스타 PET는 켄칭 효율이 0%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.10이었다.

[0062] 듀폰(DuPont)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)으로부터 상표명 크리스타(Crystar)(등급 5005)로 구매가능한 PET 수지(듀폰 크리스타 PET)를 검사하였다. 이 수지는 I.V. 값이 0.85이다. 듀폰 크리스타 PET는 에틸렌 글리콜

및 테레프탈산으로 구성되었다.

[0063] 듀폰 크리스타 PET는 켄칭 효율이 0%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.10이었다.

[0064] PET 수지(대조 PET)는 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 0.18 몰%가 트라이메틸올 프로판(TMP)으로 치환된 PET 수지이다. 이 수지는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기(batch reactor)를 158.9 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 0.2 kg의 트라이메틸올 프로판(TMP), 108.1 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 32 g의 아연(II) 아세테이트, 32 g의 코발트(II) 아세테이트 및 80 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하여 에스테르화 반응 부산물인 메탄올을 제거하였다. 메탄올을 완전히 제거한 후에, 64 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.60 dL/g인 수지가 생성될 때까지 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0065] 대조 PET는 켄칭 효율이 0%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.10이었다. 더욱이, 이 수지는 210°C에서의 결정화 반시간이 4.5분이었다.

[0066] 이스트만 케미칼(Eastman Chemical)(미국 테네시주 킹스포트 소재)로부터 상표명 PETG 6763으로 구매가능한 비정질 PET 수지(PETG 6763)를 검사하였다. PETG 6763은 I.V. 값이 0.76이었다. PETG 6763은 에틸렌 글리콜(70 몰% 글리콜 부분), CHDM(30 몰% 글리콜 부분), 및 테레프탈산으로 구성되었다.

[0067] PETG 6763은 가열 및 냉각 시에 결정화되지 않았다. 관례에 따라, PETG 6763은 켄칭 효율이 100%에 가까운 것으로 간주된다.

[0068] 수지 X는, 단량체 충전 동안 테레프탈산 이산 부분의 5 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 17 몰%가 네오펜틸 글리콜(NPG)로 치환된 PET 수지였다. 수지 X는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 146.6 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 11.8 kg의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 22.7 kg의 네오펜틸 글리콜(NPG), 91.5 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 16 g의 아연(II) 아세테이트, 16 g의 코발트(II) 아세테이트, 142 g의 소듐 아세테이트 및 79 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하여 에스테르화 반응 부산물인 메탄올을 제거하였다. 메탄올을 완전히 제거한 후에, 29 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.40 dL/g인 수지가 생성될 때까지 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0069] 생성된 수지는 가열 및 냉각 시에 결정화되지 않았다. 관례에 따라, 수지 X는 켄칭 효율이 100%에 가까운 것으로 간주된다.

[0070] 수지 D는, 테레프탈산 이산 부분의 2 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 3 몰%가 네오펜틸 글리콜(NPG)로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 0.18 몰%가 TMP로 치환된 된 PET 수지였다. 수지 D는 다음과 같이 제조하였다: 스테인리스강으로 된 오일 재킷형 배치 반응기를 22.01 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 0.69 kg의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 0.36 kg의 네오펜틸 글리콜(NPG), 15.58 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 28.2 g의 트라이메틸올프로판(TMP), 4.5 g의 아연(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 11.3 g의 소듐 아세테이트, 및 11.3 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 압력(239.2 kPa) 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.41 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 9.1 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 수지가 생성될 때까지 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0071] 수지 D는 켄칭 효율이 89%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 커졌다. 더욱이, 이 수지는 210°C에서 결정화 반시간이 26.3분이었다.

[0072] 수지 E는, 테레프탈산 이산 부분의 0.25 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 3.0 몰%가 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM)로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 0.18 몰%가 TMP로 치환된 PET 수지였다. 수지 E는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 22.61 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 86.5 g의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 505.1 g의 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 15.71 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 28.5 g의 트라이메틸올프로판(TMP), 4.5 g의 아연

(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 2.3 g의 소듐 아세테이트, 및 11.3 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.48 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 9.08 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 중합체가 생성될 때까지, 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0073] 수지 E는 켄칭 효율이 55%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 컸다. 더욱이, 수지 E는 210°C에서의 결정화 반시간이 14.6분이었다.

[0074] 수지 F는, 테레프탈산 이산 부분의 2 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 0.25 몰%가 TMP로 치환된 PET 수지였다. 수지 F는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 21.34 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 1.36 kg의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 15.63 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 27.9 g의 트라이메틸올프로판(TMP), 4.5 g의 아연(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 18.2 g의 소듐 아세테이트, 및 11.3 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.34 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 9.08 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 수지가 생성될 때까지 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0075] 수지 F는 켄칭 효율이 75%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 컸다. 더욱이, 이 수지는 210°C에서 결정화 반시간이 15.4분이다.

[0076] 수지 G는, 테레프탈산 이산 부분의 4.0 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 0.18 몰%가 TMP로 치환된 PET 수지였다. 수지 G는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 21.34 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 13.57 kg의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 15.63 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 0.2 g의 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 0.1 g의 네오펜틸 글리콜(NPG), 27.9 g의 트라이메틸올프로판(TMP), 4.5 g의 아연(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 18.2 g의 소듐 아세테이트, 및 11.3 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.34 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 9.08 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 중합체가 생성될 때까지, 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0077] 수지 G는 켄칭 효율이 86%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 컸다. 더욱이, 수지 G는 210°C에서의 결정화 반시간이 19.2분이었다.

[0078] 수지 H는, 테레프탈산 이산 부분의 1.0 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 5.3 몰%가 네오펜틸 글리콜(NPG)로 치환된 PET 수지였다. 수지 H는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 22.04 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 339.6 g의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 14.78 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 628.4 g의 네오펜틸 글리콜(NPG), 4.5 g의 아연(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 11.2 g의 소듐 아세테이트, 및 11.2 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.35 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 8.95 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 중합체가 생성될 때까지, 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0079] 수지 H는 켄칭 효율이 64%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 컸다. 더욱이, 수지 H는 210°C에서의 결정화 반시간이 17.5분이었다.

[0080] 수지 I는, 테레프탈산 이산 부분의 1.0 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 5 몰%가 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM)로 치환된 PET 수지였다. 수지 I는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 22.04 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 339.6 g의 다이메틸 소듐 설포아

이소프탈레이트(DMSSIP), 14.80 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 826.6 g의 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 4.5 g의 아연(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 11.2 g의 소듐 아세테이트, 및 11.2 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.35 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 8.95 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23 °C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 중합체가 생성될 때 까지, 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0081] 수지 I는 켄칭 효율이 81%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 컸다. 더욱이, 수지 I는 210°C에서의 결정화 반시간이 22.9분이었다.

[0082] 수지 J는, 테레프탈산 이산 부분의 2.0 몰%가 소듐 설포아이소프탈산 또는 그 에스테르로 치환되고 이론상 혼입된 에틸렌 글리콜 부분의 3.18 몰%가 1.5 몰% 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 1.5 몰% 네오펜틸 글리콜(NPG), 및 0.18 몰% 트라이메틸올 프로판(TMP)으로 치환된 PET 수지였다. 이 중합체는 다음과 같이 제조하였다: 배치 반응기를 22.01 kg의 다이메틸 테레프탈레이트(DMT), 0.69 kg의 다이메틸 소듐 설포아이소프탈레이트(DMSSIP), 15.69 kg의 에틸렌 글리콜(EG), 250.2 g의 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM), 180.7 g의 네오펜틸 글리콜(NPG), 28.2 g의 트라이메틸올프로판(TMP), 4.5 g의 아연(II) 아세테이트, 4.5 g의 코발트(II) 아세테이트, 11.3 g의 소듐 아세테이트, 및 11.3 g의 안티몬(III) 아세테이트로 충전시켰다. 239.2 kPa의 압력 하에서, 이 혼합물을 257°C로 가열하였으며, 이때 에스테르화 반응 부산물인 메탄올이 약 7.41 kg 제거되었다. 메탄올을 완전히 제거한 후, 9.08 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트를 반응기에 충전하였고, 이어서 277°C로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 23°C에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때, 고유 점도가 약 0.50 dL/g인 중합체가 생성될 때 까지, 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

[0083] 수지 J는 켄칭 효율이 77%였으며, 생성된 필름은 2축 연신 후의 평면외 복굴절이 0.07보다 컸다. 더욱이, 수지 J는 210°C에서의 결정화 반시간이 17.1분이었다.

[0084] 수지 및 생성된 필름의 특성을 설명하는 데이터가 하기 표 1에 요약되어 있다.

필름:

[0086] 실시예 1 내지 실시예 7 및 비교예 1 내지 비교예 5의 경우, 단일층 피드블록 및 필름 다이를 사용하여 파일럿 압출 라인 상에 압출된 단일층 필름을 제조하였다. 전체 압출 속도는 13.6 kg/hr(30 lb/hr)이었다. 압출물을 필름 다이로 냉각 롤 상에 캐스팅하여 캐스트 웨브를 제조하였다. 이어서, 캐스트 웨브의 시편을 카로(KARO) IV 배치 연신 기계(브루크너 마시넨게바우(Bruckner Maschinengebau), 독일 지그스도르프 소재)에서 상이한 연신비로 100%/초의 속도로 90°C에서 2축 연신시켰다.

비교예 1

[0088] 대조 PET를 압출하여 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 하였다. 이 캐스트 웨브는 겉보기 헤이즈가 100%였으며, 그에 따라서 투명하고 두꺼운 2축 배향된 필름을 제조하는 데 유용하지 않다.

비교예 2

[0090] 인비스타 PET를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 겉보기 헤이즈가 100%였으며, 그에 따라서 투명하고 두꺼운 2축 배향된 필름을 제조하는 데 유용하지 않다.

비교예 3

[0092] 듀폰 크리스탈 PET를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 겉보기 헤이즈가 100%였으며, 그에 따라서 투명하고 두꺼운 2축 배향된 필름을 제조하는 데 유용하지 않다.

비교예 4

[0094] PETG 6763을 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 투명하였다. 이 캐스트 웨브는 겉보기 헤이즈가 15% 미만이었다. 그러나, 이 캐스트 웨브를 연신시켰을 때, 웨브는 중심 부분에서 파단되고, 겉보기 변형-경질화 또는 목부 전파(neck propagation) 어느 것도 보여주지 않았다. 결과적으로, PETG 6763 수지는 유용한 2축 연신 필름을 생성하는 데 유용하지 않았다. PETG 6763 필름의 평면외 복굴절은 전형적으로 0.04 미만인 것으로 측정되었다.

[0095] 비교예 5

수지 X를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 투명하였다. 이 캐스트 웨브는 겉보기 헤이즈가 15% 미만이었다. 그러나, 이 캐스트 웨브를 연신시켰을 때, 웨브는 중심 부분에서 파단되고, 겉보기 변형-경질화 또는 목부 전파 어느 것도 보여주지 않았다. 결과적으로, 수지 X는 유용한 2축 연신 필름을 생성하는 데 유용하지 않았다. 수지 X 필름의 평면외 복굴절은 전형적으로 0.04 미만인 것으로 측정되었다.

[0097] 실시예 1

수지 X를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 투명하였다. 겉보기 헤이즈는 약 16%인 것으로 측정되었으며, 그의 두께는 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 적절하였다.

[0099] 실시예 2

수지 E를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 겉보기 헤이즈는 약 98%인 것으로 측정되었다. 이 캐스트 웨브는 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 적절하였다.

[0101] 실시예 3

수지 F를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 투명하였다. 겉보기 헤이즈는 약 36%인 것으로 측정되었으며, 두께는 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 적절하였다.

[0103] 실시예 4

수지 G를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 투명하였다. 겉보기 헤이즈는 약 22%인 것으로 측정되었으며, 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 유용하였다.

[0105] 실시예 5

수지 H를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 충분히 투명하였다. 겉보기 헤이즈는 약 66%인 것으로 측정되었으며, 두께는 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 적절하였다.

[0107] 실시예 6

수지 I를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 충분히 투명하였다. 겉보기 헤이즈는 약 58%인 것으로 측정되었으며, 두께는 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 적절하였다.

[0109] 실시예 7

수지 J를 4.6 mm(180 밀) 두께의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이 캐스트 웨브는 충분히 투명하였다. 겉보기 헤이즈는 약 13%인 것으로 측정되었으며, 두께는 3.5 x 3.5의 연신비를 사용하여 최대 0.38 mm(15 밀) 두께의 투명한 배향된 필름을 제조하는 데 적절하였다.

[0111] 실시예 8 내지 실시예 13 및 비교예 6의 경우, 단일층 피드블록 및 필름 다이를 사용하여 파일럿 압출 라인 상에 압출된 단일층 필름을 제조하였다. 전체 압출 속도는 272 kg/hr(600 lb/hr)였다. 압출물을 필름 다이로 네각 롤 상에 캐스팅하여 캐스트 웨브를 제조하였다.

[0112] 비교예 6

대조 PET를 85(2.2), 95(2.4), 115(2.92), 128(3.25), 및 3.68 mm(145 밀) 두께의 일련의 캐스트 웨브로 압출하였다. 이들 캐스트 웨브의 벌크 헤이즈를 측정하였으며, 이는 도 2에 캐스트 웨브 두께의 함수로서 나타나 있다.

[0114] 실시예 8

수지 E를 85(2.2), 98(2.5), 100(2.54), 120(3.0), 130(3.3), 및 3.76 mm(148 밀) 두께의 일련의 캐스트 웨브

로 압출하였다. 이들 캐스트 웨브의 벌크 헤이즈를 측정하였으며, 이는 도 2에 캐스트 웨브 두께의 합수로서 나타나 있다.

[0116] 실시예 9

수지 D를 2.2(85), 2.5(98), 2.54(100), 3.0(120), 3.3(130), 및 3.76 mm(148 밀) 두께의 일련의 캐스트 웨브로 압출하여 하였다. 이들 캐스트 웨브의 벌크 헤이즈를 측정하였다. 이들 캐스트 웨브의 벌크 헤이즈를 측정하였으며, 이는 도 2에 캐스트 웨브 두께의 합수로서 나타나 있다.

이어서, 실시예 8 및 실시예 9의 캐스트 웨브의 시편을 카로 IV 배치 연신 기계(브루크너 마시넨게바우, 독일 지그스도르프 소재)에서 상이한 연신비로 20 내지 60%/초의 속도로 100°C의 온도에서 2축 연신시켰다.

[0119] 실시예 10

수지 D로부터 제조된 3.0 mm(120 밀) 두께의 캐스트 웨브를 약 2.8 x 2.9(MD x TD)의 연신비로 연신시켰다. 고도로 투명하고 균일한 0.38 mm(15 밀) 두께의 필름을 얻었다. 헤이즈 및 투과율은 각각 1.3% 및 91%였다. 이 필름의 평면외 복굴절은 0.040이었다. 30초 동안 200°C로 열 경화 후, 필름은 투명하게 유지되었으며, 평면외 복굴절은 0.093이었다.

[0121] 실시예 11

수지 D로부터 제조된 2.54 mm(100 밀) 두께의 캐스트 웨브를 약 3.3 x 2.9(MD x TD)의 연신비로 연신시켰다. 고도로 투명하고 균일한 0.29 mm(11.5 밀) 두께의 필름을 얻었다. 이 필름의 평면외 복굴절은 0.065였다. 헤이즈 및 투과율은 각각 0.8% 및 91%였다. 30초 동안 200°C로 열 경화 후, 필름은 투명하게 유지되었으며, 평면외 복굴절은 0.154였다.

[0123] 실시예 12

수지 D로부터 제조된 3.3 mm(130 밀) 두께의 캐스트 웨브를 약 2.9 x 2.5(MD x TD)의 연신비로 연신시켰다. 고도로 투명하고 균일한 0.46 mm(18 밀) 두께의 필름을 얻었다. 이 필름의 평면외 복굴절은 0.063이었다. 헤이즈 및 투과율은 각각 1.5% 및 91%였다. 30초 동안 200°C로 열 경화 후, 필름은 투명하게 유지되었으며, 평면외 복굴절은 0.10이었다.

[0125] 실시예 13

수지 E로부터 제조된 3.0 mm(120 밀) 두께의 캐스트 웨브를 약 2.5 x 3.1(MD x TD)의 연신비로 연신시켰다. 고도로 투명하고 균일한 0.36 mm(14 밀) 두께의 PET 필름을 얻었다. 이 필름의 평면외 복굴절은 0.038이었다. 헤이즈 및 투과율은 각각 2.1% 및 91%였다. 30초 동안 200°C로 열 경화 후, 필름은 투명하게 유지되었으며, 평면외 복굴절은 0.103이었다.

[0127] 실시예 14

3개의 충을 포함하는 공압출된 캐스트 웨브를 3층 ABA(스킨/코어/스킨) 피드블록을 사용하여 파일롯 압출 라인에서 제조하였다. 충 A 중합체는 대조 PET였으며, 1축 스크류 압출기에 의해서 피드블록의 스킨 채널로 공급하였다. 충 B 중합체는 PETG6763였으며, 이는 2축 스크류 압출기에 의해서 피드블록의 코어 채널로 공급하였다. 스킨/코어/스킨의 공급비는 중량 기준으로 1:1:1이었다. 전체 압출 속도는 13.6 kg/hr(30 lb/hr)이었다. 압출 물을 필름 다이로 냉각 롤 상에 캐스팅하여 전체 두께가 약 4.6 mm(180 밀)인 캐스트 웨브를 제조하였다. 캐스트 웨브 필름은 투명하였다.

[0129] 실시예 15, 실시예16, 및 실시예 17

수지 X 및 대조 PET를 압출 동안 압출기 내에서 블렌딩하였다. 블렌딩 비(수지 X/대조 PET)는 각각 중량기준으로 5/95; 10/90; 및 15/85였다. 용융물 내에서 일어난 에스테르 교환 반응으로 인해 압출 동안 효과적인 블록-코폴리에스테르가 제조되었다. 결과적으로, 블렌드 각각의 켄칭 효율이 사용전(virgin) PET에 비하여 개선되었다. 두께가 약 1.5 mm(60 밀)인 캐스트 웨브를 제조하였다. 캐스트 웨브는 유사한 두께로 단지 대조 PET만을 사용하여 제조된 것들보다 덜 탁한 것으로 보였다.

도 1의 데이터는 개질된 PET 수지를 사용하여 제조된 낮은 헤이즈를 갖는 두꺼운 필름이 높은 평면외 복굴절을 제공했음을 보여준다.

[0132] 도 2의 데이터는 필름 켄칭 효율이 50%보다 높을 때 전형적으로 필름 헤이즈가 낮음을 보여준다.

[0133] 도 3의 데이터는 결정화 반시간이 15분보다 길 때 개질된 PET 수지를 사용한 낮은 헤이즈가 얻어졌음을 보여준다.

광학 필름

비교예 7

(비교예 6으로부터의) 대조 PET로부터 제조된 2.2 mm(85 밀) 두께의 캐스트 웨브를 길이 배향기 및 텐터에서 연신시켜 0.2 mm(7 밀) 두께의 최종 필름을 생성하였다. 연신비는 3.5 x 3.5였다. 이어서, 필름을 약 220°C에서 약 30초 동안 텐터 오븐 내에서 열 경화하였다. 생성된 필름은 평면외 복굴절이 0.166이었다. 이어서, 생성된 필름을 룰 투 룰 공정을 사용하여 아크릴 수지로 코팅하였고, 프리즘 몰드를 사용하여 표면 구조를 부여하였다. UV 램프 하에서 아크릴 수지를 경화시킴으로써 구조체를 고착시켰다. 생성된 필름은 광학 휘도 향상 기능을 가졌으며, 그의 광학 이득은 1.65인 것으로 측정되었다.

실시예 18

(비교예 6으로부터의) 수지 E로부터 제조된 2.2 mm(85 밀) 두께의 캐스트 웨브를 길이 배향기 및 텐터에서 연신시켜 0.2 mm(7 밀) 두께의 최종 필름을 생성하였다. 연신비는 3.5 x 3.5였다. 이어서, 필름을 약 220°C에서 약 30초 동안 텐터 오븐 내에서 열 경화하였다. 생성된 필름은 평면외 복굴절이 0.150이었다. 이어서, 생성된 필름을 룰 투 룰 공정을 사용하여 아크릴 수지로 코팅하였고, 프리즘 몰드를 사용하여 표면 구조를 부여하였다. UV 램프 하에서 아크릴 수지를 경화시킴으로써 구조체를 고착시켰다. 생성된 필름은 광학 휘도 향상 기능을 가졌으며, 그의 광학 이득은 1.64인 것으로 측정되었다.

실시예 19

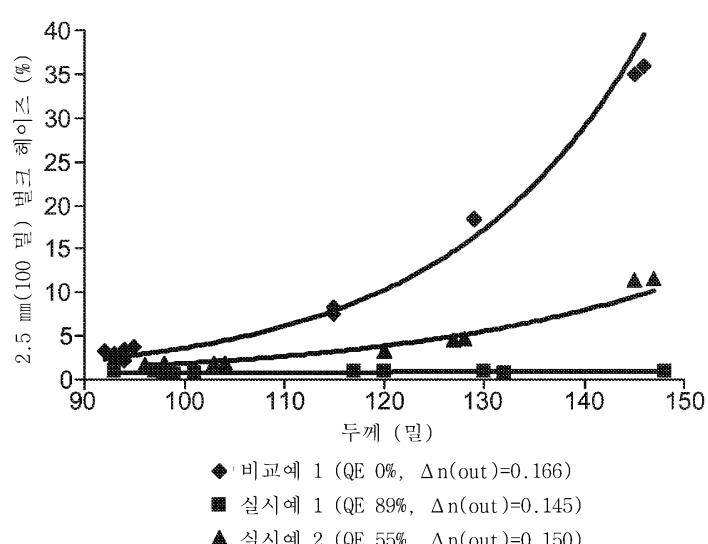
(실시예 9로부터의) 수지 D로부터 제조된 2.2 mm(85 밀) 두께의 캐스트 웨브를 길이 배향기 및 텐터에서 연신시켜 0.2 mm(7 밀) 두께의 최종 필름을 생성하였다. 연신비는 3.5 x 3.5였다. 이어서, 필름을 약 220°C에서 약 30초 동안 텐터 오븐 내에서 열 경화하였다. 생성된 필름은 평면외 복굴절이 0.145였다. 이어서, 생성된 필름을 룰 투 룰 공정에 의해 아크릴 수지로 코팅하였고, 프리즘 몰드를 사용하여 표면 구조를 부여하였다. UV 램프 하에서 아크릴 수지를 경화시킴으로써 구조체를 고착시켰다. 생성된 필름은 광학 휘도 향상 기능을 가졌으며, 그의 광학 이득은 1.64인 것으로 측정되었다.

[0141]

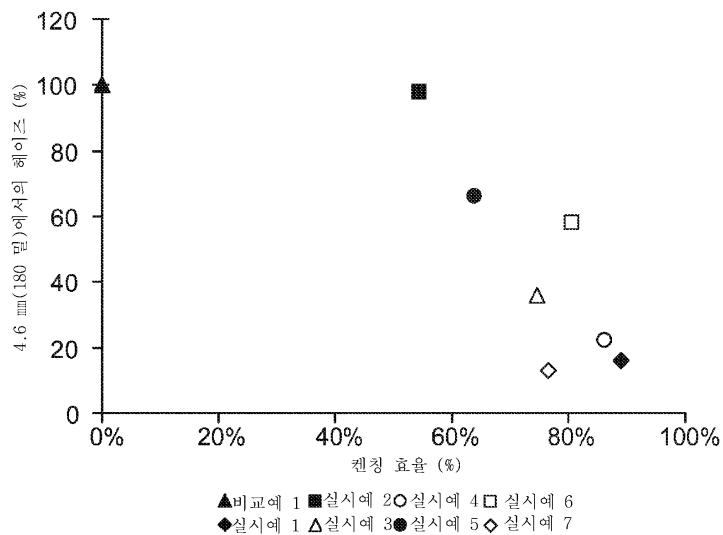
설명	EG (몰%)	TA (몰%)	NPG (몰%)	SSIPA (몰%)	CHD M (몰%)	TMP (몰%)	캐스트 웨브의 헤이즈 4.6 mm (180 밀)	연신 후 필름 평탄도	평면의 복구질, 연신된 필름	210°C에서 결정화 반시간, 분	젠클 효율	
인비스 타 PET	100	100	0	0	0	0	100%	G	G	N/A	0%	
듀폰 크리스 타 PET	100	100	0	0	0	0	100%	G	G	N/A	0%	
대조 PET	100	100	0	0	0	0.18	100%	G	G	4.5	0%	
PETG 6763	70	100	0	0	30	0	15% 미만	NG	NG	40 초과	100%	
수지 X	83	95	17	5	0	0	15% 미만	NG	NG	40 초과	100%	
수지 D	97	98	3	2	0	0.18	16%	G	G	26.3	89%	
수지 E	97	100	0	0.25	3	0.18	98%	G	G	14.6	55%	
수지 F	100	98	0	2	0	0.25	36%	G	G	15.4	75%	
수지 G	100	96	0	4	0	0.18	22%	G	G	19.2	86%	
수지 H	95	99	5.3	1	0	0	66%	G	G	17.5	64%	
수지 I	95	99	0	1	5	0	58%	G	G	22.9	81%	
수지 J	97	98	1.5	2	1.5	0.18	13%	G	G	17.1	77%	
								G: 평탄합 NG: 평탄하 지 않거나 파단됨, 응용에 유용하 지 않음				
							낮음: 바람직 함	G: 0.05 초과 NG: 0.05 미만		높음: 바람직 함	높음: 바람직 함	

도면

도면1



도면2



도면3

