

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년07월28일
G02B 5/122 (2006.01) (11) 등록번호 10-0606311
(24) 등록일자 2006년07월21일

(21) 출원번호 10-2001-7009568 (65) 공개번호 10-2001-0101867
(22) 출원일자 2001년07월28일 (43) 공개일자 2001년11월15일
번역문 제출일자 2001년07월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/010935 (87) 국제공개번호 WO 2000/45200
국제출원일자 1999년05월18일 국제공개일자 2000년08월03일

(81) 지정국
국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 인도, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 09/240,342 1999년01월29일 미국(US)

(73) 특허권자 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자 스미쓰, 케네쓰, 엘.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

오제다, 제이미, 알.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

타바, 로날드, 알.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 주성민

김영

심사관 : 정소연

(54) 신디오택틱 비닐 방향족 중합체를 혼입한 개선된 각광도마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트

요약

투명한 반결정성 중합체를 포함하는 신규한 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트가 제공된다. 본 발명의 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트는 큰 입사각 및 큰 관찰각에서 우수한 역반사 광도를 제공한다. 신디오택틱 방향족 중합체, 특히 신디오택틱 폴리스티렌 및 이들의 공중합체는 우수한 치수 안정성 및 습기에 대한 내성을 부여하고, 자외선에 대해 내성을 갖도록 제조될 수 있기 때문에 바람직한 반결정성 중합체이다. 이러한 마이크로프리즘 역반사 필름을 포함하는 표지 물질은 신호등 및 다른 표지 응용 분야에서 오프-앵글(off-angle) 조명(illumination) 및 조망(viewing)의 향상된 성능을 제공한다.

대표도

도 5

색인어

마이크로프리즘, 역반사, 필름, 시트, 신호등, 신디오택틱, 폴리스티렌, 표지

명세서

기술분야

본 발명은 역반사(retroreflection) 필름 또는 시트에 관한 것이고, 더 특별히는 미소 반복되는(microreplicated) 큐브-코너(cube-corner)(마이크로프리즘형) 패턴을 포함하는 역반사 필름 또는 시트에 관한 것이다.

배경기술

마이크로프리즘(microprismatic) 반사 소자를 이용하는 역반사 필름 또는 시트는 교통 통제용 표지(signal)를 포함하여 표지 응용 분야에 광범위하게 쓰인다. 마이크로프리즘 역반사체는 일반적으로 평평한 전표면(front surface), 및 후표면(back surface)으로부터 돌출한 큐브-코너 소자의 배열을 전형적으로 포함한다. 큐브-코너 소자는 상호 연결된, 일반적으로 삼면체 구조를 포함하는데, 이들 각각은 서로 거의 수직인 측면(lateral face)을 가지고 있고, 이들은 만나서 단일 모서리를 형성하기 때문에 큐브-코너로 특징지어진다. 사용시, 역반사체는 전표면이 일반적으로 입사광 및 의도된 관측자의 예정된 위치로 향하게 배치되도록 배열된다. 전표면으로 입사한 빛은 시트로 진입해서 시트의 본체를 통과하여 상기 소자의 면에 의해 내부적으로 반사되어 실질적으로 광원을 향한 방향으로 전표면을 빠져 나간다. 이것을 역반사라 한다. 광선은 전형적으로, 의도적으로 첨가한 공기와 같은 매우 상이한 굴절율을 갖는 매질과의 계면으로부터의 전 내부 반사(total internal reflection, TIR), 또는 증착 알루미늄과 같은 반사 코팅에 의해 큐브면(cube face)에서 반사된다.

일반적으로, 마이크로프리즘은 높은 효율로 빛을 광원을 향하여 다시 반사시킨다. 또한, 마이크로프리즘은 특정한 큐브-코너 광학 디자인에 의해 결정되는 영역 즉, "광원뿔(cone of light)"로 역반사된 빛을 퍼지게 할 수 있다. 이것은 0°외의 다른 관찰 각도에서 반사광을 탐지하는 것을 가능하게 한다. 0°는 완전 역반사 벡터로 정의된다. 큐브-코너 광학 기하 구조와 고굴절율을 갖는 구조 물질의 조합은 진입 각도를 최대로 하는데(다시 말해, 이 최대각 이하에서 양호한 역반사 성능이 관찰됨) 도움이 된다. 입사각은 입사광 벡터와 필름 또는 시트의 평평한 전표면에 대해 수직인 법선 벡터가 이루는 각을 말한다. 중합체성 구조 물질이 그들의 물리적 성질 때문에 바람직하다. 따라서, 이러한 응용 분야에 전형적으로 쓰이는 중합체성 물질 영역에서는 1.50보다 큰 굴절율이 고굴절율로 인식되고 바람직하다. 표지 응용 분야를 위한 몇몇 큐브-코너 광학 구조체는 미국 특허 제 3,684,348호(Rowland), 동 제 4,588,258호(Hoopman), 동 제 5,138,488호(Szczecz) 및 동 제

4,755,219호(Appledorn 등)에 기술되어 있는 것들을 포함한다. 미국 특허 제 3,712,706호(Stamm)는 마이크로프리즘 구조로부터 역반사된 빛은 광학적 불완전성때문에 어느 정도는 항상 발산된다는 것을 인식하고 있다. 이 특허에서는, 광학적 불완전성으로 인한 상기의 발산을 최소화하고, 회절로 인한 역반사광의 각 발산(angular divergence)이 발산의 주된 인자가 되도록 상기 광학 소자의 배열을 확립하였다.

미국 특허 제 3,817,596호(Tanaka)는 두 종류의 광학 큐브-코너 소자(첫번째 종류는 3개의 반사면이 있는데 이들에 대해 수직인 법선들이 서로 직각으로 교차하도록 위치해 있고, 두번째 종류는 3개의 반사면이 있는데 이들에 대해 수직인 법선들이 사교(斜交)하고 반면에 이들의 광학축은 서로 직각으로 교차하도록 위치해 있음)로 역반사체를 구성함으로써 역반사광을 확산시키려고 하였다.

미국 특허 제 4,775,219호(Appledorn 등)는 역반사 제품을 제공하는데, 이것은 이 역반사 제품에 의해 역반사된 빛을 원하는 패턴 또는 발산 프로파일로 분포시킬 수 있도록 개별적으로 조절될 수 있다. 이것은 반사 소자의 3개의 측면을 각 세트가 평행한 V 형상 홈(groove)을 갖는 교차하는 3개의 세트(이들 세트 중 적어도 한 세트는 같은 세트의 또 다른 한 홈 측각(side angle)과는 상이한 홈 측각을 반복적인 패턴으로 포함함)로 형성함으로써 달성할 수 있다. 여기서, .

PCT 제 96/30786호(Nilsen)는 스태(Stamm) 특허에서 논의된 회절 현상에 의해 야기되는 콘 내의 편차의 정도를 줄이기 위해, 빛의 경로에 위치하는 역반사 시트의 표면을 텍스처 처리함으로써 역반사 콘 내의 빛을 재분포시키려고 하였다.

큐브-코너 광학적 제반 특성을 역반사 제품의 성능을 더욱 발전시키는 구조 물질과 결합시키는 것이 이 산업 분야의 주된 초점이 되고 있다. 폴리카르보네이트 및 아크릴은 큐브-코너 역반사체에 통상적으로 쓰이는 광학적으로 우수한 물질이고, 폴리부티레이트 역시 사용되어 왔는데, 이것은 이들 세가지 모두가 양호한 광학 성질을 제공하고 통상적인 성형 기술로 쉽게 가공될 수 있기 때문이다. 열가소성 수지로부터 미소 반복되는 큐브-코너 물질을 제조하는 다양한 반복 기술(replication technique)은 당업계에서 공지되어 있다. 이들 중 일부는 미국 특허 제 3,810,804호(Rowland), 동 제 4,244,683호(Rowland), 동 제 4,486,363호(Nestegard 등), 동 제 4,601,861호(Princone and Roberts), 동 제 5,706,132호(Nestegard 등), 유럽 특허 출원 제 796,716호(Fujii 등) 및 유럽 특허 출원 제 818,301호(Fujii 등)에 자세히 기술되어 있다.

1.586의 비교적 큰 등방 굴절율(isotropic index of refraction)을 갖는 폴리카르보네이트(PC)는 마이크로프리즘 시트에 큰 입사각으로 조사하는 광원에 더욱 효과적으로 역반사시키기 때문에 바람직한 마이크로프리즘 물질이다. 스넬의 법칙에 따라, 물질의 굴절율이 크면 클수록 굴절 임계각(θ_c)은 작아질 것이고, 따라서 특정 큐브-코너 소자 내에서 TIR이 달성될 수 있는 입사각은 더 커질 것이다(도 1). 빛이 큐브-코너 역반사체에 점진적으로 더 큰 입사각으로 진입할수록 역반사가 작게 일어나기 때문에, 큰 입사각 역반사를 향상시키고 또한 더 큰 관찰각에서의 광도를 향상시키는 물질이 표지 응용 분야에서 특히 관심을 끌 것이다. 이것은 특히 도시 교통 표지판 응용 분야에서 그러한데, 여기서는 도로 가로등, 내부적 발광형 표지(internally lit signing), 자동차 전조등 및 다른 광원으로부터 나오는 빛이 서로 경쟁해서 역반사 교통 통제 장치, 표지 등이 눈에 확 띄는 것을 심각하게 방해할 수 있고, 따라서 표지판을 중간 정도의 거리 및 더 넓은 관찰각에서 볼 수 있는 것이 안전성에서 가장 중요한 요소이다. 입사 각도를 향상시킬 수 있는 고굴절율 물질을 찾는 데 들인 노력보다 상대적으로 적은 노력을 더 큰 관찰각에서 광도를 향상시킬 수 있는 물질을 찾는 데 들여 왔다.

그러므로, 선행 기술의 마이크로프리즘 역반사 물질은 더 넓은 관찰각에서 또는 중간 정도의 거리에서 관찰하였을 때 광학 광도에 있어서 단점을 가진다. 또한, 대부분의 마이크로프리즘을 제조하는데 사용되는 상기 3가지 종류의 중합체는 비교적 고가이고 습기에 노출되었을 때 치수 안정성이 떨어진다. 마이크로프리즘 역반사 물질에 그밖에 사용될 수 있는 공지된 많은 다른 중합체성 물질은 자외선, 열, 습기 및 마모와 같은 기후와 연관된 하나 이상의 요인에 대해 충분한 내성을 갖지 못한다. 그러므로, 선행 기술 물질에 적어도 필적하는 굴절율, 통상적인 가공성, 양호한 내후성, 습기에 대한 향상된 치수 안정성을 갖고 저가인 중합체로 제조되고, 더 넓은 관찰각에서 향상된 성능을 갖는 마이크로프리즘 역반사 물질이 당업계에서 요구된다.

이러한 요구 및 다른 요구는 이하에서 설명하는 바와 같이 본 발명에 의해 충족된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 임계각 미만의 입사각에 대해서 큐브-코너 소자의 전 내부 반사(TIR)의 개념을 설명하는 개략도(이것은 큐브-코너 소자의 구조 물질의 등방 굴절율의 함수임).

도 2는 실시예 2 및 비교예 C1의 역반사 시트에 대해 입사각(°)의 함수로 나타낸 광도(칸델라)를 비교한 그래프(이 그래프는 방위각(orientation angle)이 0°이고 관찰각이 0.33°인 경우에 있어서 모든 입사각에 대해 실시예 2의 시트가 우수함을 보여줌).

도 3은 실시예 2 및 비교예 C1의 역반사 시트에 대해 입사각(°)의 함수로 나타낸 광도(칸델라)를 비교한 그래프(이 그래프는 방위각이 0°이고 관찰각이 0.5°인 경우에 있어서 모든 입사각에 대해 실시예 2의 시트가 우수함을 보여줌).

도 4는 실시예 2 및 비교예 C1의 역반사 시트에 대해 입사각(°)의 함수로 나타낸 광도(칸델라)를 비교한 그래프(이 그래프는 방위각이 0°이고 관찰각이 매우 작은 0.2°인 경우에 있어서 약 30°보다 작은 입사각에 대해서는 비교예 2의 시트가 우수함을 보여주고 약 30°보다 큰 입사각에 대해서는 실시예 2의 시트가 대등하거나 또는 우수함을 보여줌).

도 5는 실시예 2의 시트의 광학 거동이 관찰각에 의존한다는 것에 관한 한가지 가능한 설명을 나타내는 개략도(즉, sPS 반결정성 구조로부터 산란된 빛이 실시예 2의 큐브-코너 소자로부터 역반사된 빛을 더 큰 관찰각으로 재분포시켜서, 입사각이 작은 경우에 더 큰 관찰각에서는 증가된 광도를, 가장 작은 관찰각에서는 감소된 광도를 야기함).

발명의 상세한 설명

본 발명은 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트에 관한 것이고, 또한 상기의 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트를 포함하는 표지 물질에 관한 것이다.

삭제

본 발명의 일면은, 하나 이상의 마이크로프리즘 표면을 갖고, 이에 의해 마이크로프리즘 물질이 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 신디오택틱 중합체를 포함하는 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트를 제공하는 것이다. 바람직하게는, 이 중합체는 투명한 반결정성 중합체이다. 바람직하게는 반결정성 중합체는 80 중량 % 이상이 스티렌 부분인 신디오택틱 비닐 방향족 중합체이고, 가장 바람직하게는 반결정성 중합체는 신디오택틱 폴리스티렌 공중합체이다. 본 발명의 특별히 바람직한 실시 태양에서, 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트는 80 중량 % 이상의 스티렌 부분 및 추가로 5 중량 % 이상의 과라-메틸스티렌 부분을 포함하는 신디오택틱 비닐 방향족 중합체를 포함하는 투명한 반결정성 중합체를 포함한다.

본 발명의 다른 일면은, 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트를 포함하는 표지 물질을 제공하는 것이다. 이 표지 물질은 폴리카르보네이트로 구성되는 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트를 포함하는 대등한 표지 물질에 비해 향상된 역반사 광도를 갖는다. 바람직하게는, 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트를 포함하는 표지 물질은 폴리카르보네이트로 구성되는 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트를 포함하는 대등한 표지 물질에 비해 약 30°더 큰 입사각 또는 0.2°더 큰 관찰각에서 역반사 광도를 향상시킨다.

삭제

최근의 촉매 기술의 발전은 소위 "신디오택틱" 배치를 갖는 사슬 단편을 포함하는 폴리스티렌과 같은 비닐 방향족 중합체가 합성을 가능하게 하였다. 신디오택티시티(syndiotacticity)이란, 단량체의 이중 결합에 관계된 탄소 원자 중 하나가 2개의 다른 치환기를 가지고 있을 때 비닐 단량체가 성장하고 있는 중합체 사슬에 첨가되는 한 가지 패턴을 일컫는다. 그러한 단량체가 머리-꼬리 방식으로 중합되면 골격(backbone) 중의 탄소 원자는 하나씩 건너서 입체 이성질체화 자리가 되는 중합체 사슬이 형성된다. 이러한 탄소 원자는 "유사비대칭(pseudoasymmetric)" 또는 "키랄(chiral)" 탄소 원자로 불린다. 각각의 유사비대칭 탄소 원자는 2가지의 다른 배치 중의 어느 한 가지 형태로 존재할 수 있다. 대응하는 비닐 단량체가 성장하고 있는 중합체 사슬에 첨가될 때는 그러한 탄소 원자의 배치에 따라, 생성된 사슬이 아택틱(atactic), 이소택틱(isotactic) 또는 신디오택틱(syndiotactic)이 될 수 있다.

예를 들면, 치환기 X 및 Y를 갖고 있는 머리-꼬리 골격의 유사비대칭 탄소 원자를 고려해보자. 주사슬 탄소 원자 사이의 결합이 평면 지그재그 패턴을 형성하도록 중합체 골격이 배향되면, 각각의 X 및 Y 치환기는 상기 골격에 의해 정해진 평면의 위 또는 아래에 존재하게 된다. 만약 모든 X 치환기가 골격의 한쪽에 위치하고, 반면에 모든 Y 치환기는 다른쪽에 위치한다면, 이 중합체 사슬은 이소택틱 배치를 갖는다고 말한다. 만약 X 및 Y 치환기가 골격의 위와 아래에 랜덤 분포되면, 이 중합체 사슬은 아택틱 배치를 갖는다고 말한다. 만약, X 및 Y 치환기가 골격의 위와 아래에 교대로 나타나면, 이 중합체는 신디오택틱 배치를 갖는다고 말한다. 다시 말해, 골격이 단일 평면상에 위치하도록 배열되었을 때, 신디오택틱 중합체 사슬의 측쇄기(side group)은 골격의 위와 아래에 대칭적으로 그리고 반복적으로 배열된다. 예를 들면, 신디오택틱 폴리스티

렌의 경우에, 페닐기(측쇄기)는 완전히 연장된 탄소-탄소 주사슬의 지그재그 패턴에 의해 정해진 평면의 위와 아래에 교대로 배치된다. 신디오택티시티는 루딘의 문헌["The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press, pages 128-132 (1982)]에 기술되어 있다.

신디오택틱 비닐 방향족 중합체는 우수한 치수 안정성, 열 안정성 및(또는) 습기 내성을 보여주는 다양한 제품을 제조하기 위해 사용되어 왔다. 예를 들면, 오버레이 필름에서의 신디오택틱 폴리스티렌의 사용은 양수인의 공계류중인(copending) 미국 특허 제 5,981,076호에 기술되어 있다. 미소 반복되는 텍스처(texture) 또는 패턴이 있는 박리 라이너(release liner)를 포함하여 박리 라이너에서의 신디오택틱 비닐 방향족 중합체의 사용은 양수인의 공계류중인 출원(미국 출원 제 09/240,545호, 본 출원과 같은 날에 출원되었음)에 기술되어 있고, 참고로 인용한다.

신디오택틱 비닐 방향족 중합체 및 이러한 중합체의 제조 방법은 미국 특허 제 5,496,919호(Nakano), 동 제 5,188,930호(Funaki 등), 동 제 5,476,899호(Funaki 등), 동 제 5,389,431호(Yanasaki), 동 제 5,346,950호(Negi 등), 동 제 5,318,839호(Arai 등), 동 제 273,830호(Yaguchi 등), 동 제 5,219,940호(Nakano), 동 제 5,166,238호(Nakano 등), 동 제 5,145,950호(Funaki 등), 동 제 5,127,158호(Nakano) 및 동 제 5,082,717호(Yaguchi 등)에 기술되어 있다. 일본 특허 출원 공개 제 187708/1987호도 참조한다.

신디오택틱 폴리스티렌(sPS)은 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트를 위한 구조 물질로서 폴리카르보네이트와 2가지 중요한 비슷한 점이 있다. sPS는 1.585의 높은 등방굴절율 n 을 갖는다. 이것은 폴리카르보네이트의 등방굴절율(1.586)과 거의 같다. 또한, sPS는 매우 높은 투명도를 갖는 필름 및 시트로 가공될 수 있다. 그러나, 중요한 차이점은 sPS는 반결정성 중합체라는 것이다. 이것은 어느 정도의 결정 구조 또는 미소 결정(crystallite)이 형성되도록 sPS를 가공할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, sPS의 미소 결정은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 잘 알려진 반결정성 중합체와 같이 구정(spherulite)이라 불리는 더 큰 구조로 배열될 수 있다는 것이 알려져 있다.

반결정성 중합체는 불투명하거나 반투명이거나 또는 뿌옇게 흐리다고 종종 언급되지만, 이러한 일반론에는 많은 예외가 있다. 투명한 반결정성 중합체의 예에는 폴리-4-메틸-1-펜텐, 핵을 지니거나 또는 2축으로 배향된 PP, 2축으로 배향된 PET, 2축으로 배향된 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 2축으로 배향된 폴리이미드 6, 배향된 폴리에틸렌 필름, 및 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리 에틸렌-alt-클로로트리플루오로에틸렌, 폴리이미드(나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 4/6, 나일론 6/6, 나일론 6/9, 나일론 6/10, 나일론 6/12, 및 나일론 6/T와 같은 것), 폴리알릴 에테르(폴리페닐렌 에테르 및 고리 치환된 폴리페닐렌 옥시드와 같은 것), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 및 열가소성 폴리에스테르(PET, PEN, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트 및 폴리-1,4-시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트와 같은 것)의 특정 구조(특히 필름)가 포함되지만 여기에 한정되는 것은 아니다.

중합체가 반결정성임에도 불구하고 투명성을 가지는 것에는 여러가지 이유가 있을 수 있다. 결정도가 불투명성을 야기하기 위해서는 본질적으로 빛이 중합체 물질에 의해 반사, 굴절 또는 흡수되어야 한다. 순수한 중합체는 첨가물이 없기 때문에 반결정성 중합체가 불투명이 되는 주된 이유는 굴절 메카니즘 때문인 것이 가장 일반적이다. 중합체 미소 결정과 그 중합체의 비결정상 사이의 계면에서 굴절이 일어나기 위해서는 미소 결정과 비결정상의 굴절율이 달라야 한다. 또한, 결정 성분의 크기는 입사광의 파장과 최소한 같아야 한다. 게다가, 굴절이 불투명을 야기하거나, 또는 반투명 또는 뿌옇게 흐림과 같이 쉽게 관찰할 수 있는 투명성에서의 일탈을 야기하기 위해서는 굴절된 입사광의 양이 매우 많아야 한다. 굴절되는 빛의 비율은 굴절율의 차이 및 결정 성분의 크기뿐 아니라 존재하는 결정도의 양에 따라 달라진다.

그러므로, 반결정성 중합체는 최소한 다음 세 가지 이유 중 하나의 이유에 의해 투명할 수 있다: (1) 결정 굴절율이 비결정 굴절율과 거의 일치함, (2) 결정 성분의 크기가 가시 광선의 파장보다 작음, 또는 (3) 존재하는 결정도의 전체 양이 너무 적어 실질적인 정도로 굴절을 일으키지 못함. 이러한 인자를 이해할 수 있는 자는 이들 인자들간의 상호 작용으로 인해 "투명성"을 얻기 위해 이들 인자 들 중 어느 하나를 특정 수준으로 정량화하는 것이 불가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

그러나, 상기에 언급한 몇몇 개별적인 경우에는, 이들 인자 중 하나가 그 특정 반결정성 중합체 조성물이 투명성을 유지하도록 하는데 우세하게 작용하고 있다. 따라서, 폴리-4-메틸-1-펜텐은 주로 그의 결정 굴절율이 그 비결정상 굴절율과 거의 완벽하게 일치하기 때문에 투명하게 유지된다. 핵을 지닌 폴리프로필렌은 냉각시에 핵형성 물질이 일체히 매우 많은 결정성 중심을 형성하여 개별적인 결정 성분이 가시 광선의 파장 크기만큼 성장하지 못하기 때문에 투명하게 된다. 2축으로 배향된 폴리프로필렌 필름은 최종 필름보다 훨씬 투명하지 못한 전구체(precursor) 필름을 연신하여 제조한다. 널리 인정되는 이론은 전구체 필름 중의 결정 성분이 연신 과정동안 파괴 및 재배열되어 이들 결정 성분이 더 이상 가시 광선을 굴절시킬 만큼 크지않게 된다고 설명한다. 반면에, 2축으로 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 투명하고 거의 완전히 비결정인 전구체 필름을 많은 양의 결정도를 형성시키기는 하지만 결정 성분이 가시 광선을 굴절시킬만큼 충분히 성장하

지 못하도록 하는 조건 하에서 연신하여 제조한다. 앞에서 언급한 많은 다른 중합체 필름은 그 투명성이 중합체 필름이 제조되는 용융 중합체를 "급랭", 즉 급속히 냉각시켜 결정 성분의 양 및 크기 모두가 최소로 유지되도록 하는 조건때문에 달성된다. 압출 스캐닝 후 필름을 급속히 급랭하는 기술은 당업계에 잘 알려져 있고, 냉각된(chilled) 롤 상으로의 캐스팅, 수조 내로의 캐스팅, 공기 충격(impingement) 및 다른 기술을 포함한다.

그러나, 어떤 투명한 반결정성 중합체라도 그 모든 결정 성분이 광학 파장보다 훨씬 작지 않은 경우이거나 또는 결정상의 굴절율이 비결정상의 굴절율과 정확하게 일치하지 않는 경우라면, 어느 정도는 빛을 굴절시키는 경향이 있다는 것을 주목하는 것이 중요하다. 따라서, 거의 모든 투명한 반결정성 중합체 구조는 이들에 입사하는 빛을 작은 양이긴 하지만 굴절시키거나 또는 "산란"시키는 능력이 있다는 면에서 순수한 비결정성 중합체 구조와는 다르다.

결정 성분은 큐브-코너 소자에 부딪히는 빛 중 일부를 산란시키기 때문에, 마이크로프리즘 역반사체 필름 또는 시트용 구조 물질로서의 sPS의 사용은 고굴절을 중합체의 이점과 빛을 약간 확산시키는 반사체의 이점을 결합한 신규한 큐브-코너 제품을 얻게 된다는 것을 발견하였다. 제조 조건 및 중합체 수지의 조성에 따라, 다양한 결정 특성을 가지고 그래서 다양한 광학적 성질을 갖는 sPS 마이크로프리즘이 제조될 수 있다. 한 극단적인 경우로, sPS 마이크로프리즘은 큰 결정 성분을 가져서 고굴절성이 되도록, 따라서 불투명한 외관을 갖도록 제조할 수 있다. 그러나, 낮은 수준의 결정도를 갖는 sPS 마이크로프리즘은 매우 투명하다.

본 발명의 바람직한 sPS 역반사 제품은 일반적으로 역반사에 보통 요구되는 고투명성을 갖는다는 것을 특징으로 하고, 또한 결정 구조 분포(크기와 밀도 둘 다의 관점에서)를 갖는다고 생각된다. 우수한 투명성, 고굴절율 및 작기는 하지만 0은 아닌 빛 산란의 결합은 sPS를 더 넓은 관찰각에서 역반사 광도를 증가시키기 위한 이상적인 물질을 만들었다. 놀랍게도, sPS가 폴리카르보네이트와 완전히 일치하지는 않는 굴절율을 가짐에도 불구하고, 큰 입사각에서 탁월한 성능을 제공한다는 것을 또한 알게 되었다. 이러한 현상은 도 2, 3 및 4에 나타나 있다.

도 2 및 3에서, sPS 마이크로프리즘의 광도는 관찰각 0.33° 및 0.5°에서 PC의 광도보다 훨씬 높고, 이 우수성은 접근 가능한 모든 범위의 입사각에 걸쳐 유지된다. 많은 관찰각에서 얻은 데이터(나타내지는 않음)는 이러한 현상이 0.33°보다 큰 모든 관찰각에서 유지됨을 나타낸다. 도 4는 실험적으로 접근 가능한 가장 작은 관찰각인 0.2°에서 sPS 마이크로프리즘 물질이 약 30°미만의 입사각에서는 sPS 마이크로프리즘의 광도가 PC의 광도보다 작지만 30°보다 큰 입사각에서는 PC의 광도와 대등하거나 더 큼을 나타낸다. 명백히, 이러한 3가지 도면의 의미는 작은 입사각에서는 역반사된 빛이 PC보다 sPS에 의해 더 넓은 "광원뿔"으로 분산되지만(대부분의 관찰각에서는 광도가 더 높지만, 상기한 바로 그 가장 작은 관찰각에서는 광도가 더 낮다), 큰 입사각에서 sPS는 놀랍게도 가장 작은 관찰각에서도 성능의 저하 없이 역반사된 광원뿔을 넓힐 수 있다. 이것은 더 큰 입사각에서 sPS가 절대적으로 증가된 전체 역반사 강도(모든 관찰각에 대해 적분한 것)를 제공할 수 있다는 것을 의미한다. 이것은 굴절율에서 어떤 이점도 없는 중합체에 대해서는 매우 의외적인 결과이다. 최소한, 상기 데이터는 광원과 거의 완전히 일렬로 위치해 있는(0.2°보다 가까이) 관찰자를 제외한 모든 관찰자에 대해 역반사 강도가 증가된 것을 나타내는 것으로 해석되어야 한다. 이것은 거의 같이 유리한 것이다. 공정 최적화를 달성하면 sPS의 성능을 PC보다 훨씬 더 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

어떤 특정 이론에 의해 제한하려는 의도는 없지만, sPS 큐브-코너 소자에 진입한 빛은 결정 미세 구조때문에 약간 산란되고, 이것이 도 5에 개략적으로 나타낸 것처럼 역반사된 빛의 발산을 증가시킨다고 추정하는 것은 일리가 있어 보인다. 다시 말해, 광원뿔을 더 큰 관찰각으로 퍼지게 하기 위해 광학 구조(기하학적 구조)를 변화시키는 것에 의존하는 미국 특허 제 3,712,716호 (Stamm), 동 제 3,817,596호 (Tanaka), 동 제 4,775,219호 (Appledorn 등) 및 PCT 출원 제 96/30786호 (Nilsen)에 기술되어 있는 시스템과는 대조적으로, 빛이 구조 물질 자체의 성질에 의해서 더 큰 관찰각으로 분산된다고 생각된다. 이러한 결과는 어떤 큐브-코너 기하학적 구조에 대해서도 sPS 큐브-코너 역반사 구조체가 PC의 경우보다 더 큰 관찰각에서 더 광도를 가지게 한다.

빛을 퍼지게 하것으로 제안된 상기의 메카니즘이 본질적으로 옳은 것이라 가정하면, 앞에서 언급한, 투명한 제품으로 가공될 수 있는 어떤 반결정성 중합체라도 본 발명에서 자세히 설명하는 광학적 이점과 유사한 이점을 제공할 수 있다. 중합체 가공 분야의 당업자는 핵형성제, 연신 배향(stretch-orientation), 용융 급랭, 또는 결정 성분의 크기 및 양을 조작하기 위한 다른 기술들을 이용해서 상기에 언급하지 않은 다른 반결정성 중합체도 이와 유사한 이점을 제공하도록 할 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러나, sPS의 고굴절율, 우수한 가공 특성, 열 안정성, 소수성 및 온도 및 습기 양자에 대한 치수 안정성의 결합은 sPS를 바람직한 큐브-코너 역반사 물질이 되게 한다.

sPS는 넓은 범위의 신디오택틱 비닐 방향족 중합체의 한 일원이고, 본 발명에 유용한 그러한 수지는 분자량, 및 그 분포, 단량체 및 공단량체의 종류, 공단량체의 함량, 신디오택티시티 정도, 그래프팅 또는 긴 사슬 분지도 등과 같은 넓은 범위의 구성 특성을 가질 수 있다.

본 발명에 유용한 신디오택틱 비닐 방향족 중합체에는 다양한 신디오택틱 폴리(스티렌), 폴리(알킬 스티렌), 폴리(아릴 스티렌), 폴리(스티렌 할라이드), 폴리(알콕시 스티렌), 폴리(비닐 에스테르 벤조에이트), 폴리(비닐 나프탈렌), 폴리(비닐스티렌) 및 폴리(아세나프탈렌) 뿐만 아니라 수소화된 중합체, 및 이러한 구조 단위를 포함하는 혼합물 또는 공중합체가 포함되지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 폴리(알킬 스티렌)의 예에는 폴리(메틸스티렌), 폴리(에틸스티렌), 폴리(프로필스티렌) 및 폴리(부틸스티렌)의 이성질체가 포함된다. 폴리(아릴 스티렌)의 예에는 폴리(페닐스티렌)의 이성질체가 포함된다. 폴리(스티렌 할라이드)의 예에는 폴리(클로로스티렌), 폴리(브로모스티렌) 및 폴리(플루오로스티렌)의 이성질체가 포함된다. 폴리(알콕시 스티렌)의 예에는 폴리(메톡시스티렌) 및 폴리(에톡시스티렌)의 이성질체가 포함된다. 이러한 예들 중 바람직한 스티렌군 중합체는 폴리스티렌, 폴리(p-메틸 스티렌), 폴리(m-메틸 스티렌), 폴리(p-tert 부틸 스티렌), 폴리(p-클로로스티렌), 폴리(m-클로로스티렌), 폴리(p-플루오로스티렌), 및 스티렌과 p-메틸스티렌의 공중합체의 이성질체가 포함된다. 이러한 중합체들 중 폴리스티렌, 폴리(p-플루오로스티렌), 폴리(p-메틸스티렌), 및 스티렌과 p-메틸스티렌의 공중합체가 가장 바람직하다.

신디오택티시티는 탄소 동위원소법을 이용한 NMR 분석(¹³C-NMR)으로 정성적 및 정량적으로 측정할 수 있다. ¹³C-NMR로 측정된 택티시티는 신디오택틱 배치를 갖는 중합체의 중량 %로, 또는 신디오택틱 배치로 서로 연속적으로 연결되어 있는 구조 단위(디아드) 및 5당이(펜타드)의 비율로 표시할 수 있다. 첫번째 방법으로 표시할 때, 본 발명의 바람직한 신디오택틱 중합체는 약 20 내지 100, 바람직하게는 30 내지 98, 더 바람직하게는 85 내지 95 중량 %의 신디오택틱 사슬 단편을 포함한다. 두번째 방법으로 표시할 때, 바람직한 신디오택틱 중합체는 라세미 디아드의 비율이 75 % 이상, 바람직하게는 85 % 이상이고 라세미 펜타드의 비율이 30 % 이상, 바람직하게는 50 % 이상인 신디오택티시티를 갖는다.

몇몇 경우에는 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트에 원하는 성질을 부여하기 위해 신디오택틱 비닐 방향족 중합체는 다양한 다른 단량체 또는 중합체 물질과 함께 그래프팅되거나 공중합되거나 또는 블렌딩될 수 있다. 예를 들면, 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트는 신디오택틱 비닐 방향족 중합체와 임의로 다른 종류의 신디오택틱 및(또는) 비신디오택틱 중합체와의 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 그러한 블렌드를 제조할 때에는 블렌드의 상분리 때문에 필름 또는 시트가 불투명해지지 않도록 주의해야 한다. 이러한 제약 내에서, 다른 종류의 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 또는 폴리펜텐과 같은 폴리올레핀, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리티오에테르, 폴리술폰, 폴리우레탄, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 상표명 TEFLON™과 같은 할로겐화된 비닐 중합체 및 이들의 조합 등에서 선택할 수도 있다. 중합체 블렌드의 경우, 바람직하게는 신디오택틱 비닐 방향족 중합체 100 중량부에 대해 0.01 내지 50 중량부의 다른 종류의 중합체를 사용할 수 있다. 어떤 실시 태양에서는, 신디오택틱 폴리스티렌을 다양한 양의 이소택틱 또는 아택틱 폴리스티렌과 블렌딩할 수 있다.

본 발명에 사용되는 한 바람직한 신디오택틱 폴리스티렌 중합체는 실질적으로 오로지 비치환 스티렌 단량체만으로 제조할 수 있지만, 더 바람직하게는 다양한 양의 다른 공중합가능한 단량체(이들 중 일부는 알킬, 아릴 및 다른 치환기를 포함할 수 있다)들을 중합체에 혼입할 수 있다. 공단량체를 중합체에 혼입하는 것은 용융물로부터 재결정화되는 속도를 감소시키고 미소 결정 크기를 제한하는데 도움이 된다. 따라서, 공중합체를 투명한 필름 또는 시트로 가공하는 데에는 동중합체의 경우보다 완화된 급랭 조건이 요구된다. 예를 들면, 바람직한 신디오택틱 폴리스티렌 공중합체는 약 100 중량부의 스티렌 단량체 및 약 20 중량부 이하의 하나 이상의 다른 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체로부터 제조될 수 있다(이것은 유사비대칭을 포함하거나 포함하지 않을 수 있음). 그러한 다른 단량체의 대표적인 예에는 신디오택틱 비닐 방향족 중합체군을 정의할 때 앞에서 언급한 동중합체를 위한 단량체 외에도 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 옥텐 및 데센과 같은 올레핀 단량체; 부타디엔 및 이소프렌과 같은 디엔 단량체; 시클릭 올레핀 단량체; 시클릭 디엔 단량체; 또는 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물 및 아크릴로니트릴과 같은 극성 비닐 단량체가 포함된다.

특히 바람직한 신디오택틱 폴리스티렌 공중합체는 100 중량부의 스티렌 및 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 5 내지 15 중량부의 파라메틸스티렌으로부터 제조된다. 상기 양의 파라메틸스티렌 단량체를 폴리스티렌 공중합체로 혼입하면 생성된 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트의 투명도를 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 100 중량부의 스티렌 및 7 중량부의 파라메틸스티렌으로부터 제조된 특히 바람직한 비닐 방향족 신디오택틱 폴리스티렌 중합체의 예는 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)에서 판매하는 상표명 퀘스트라(QUESTRA™)이다.

본 발명의 필름 및 시트에 사용되는 비닐 방향족 신디오택틱 중합체의 분자량은 많은 응용 분야에서 그리 중요하지 않다. 넓은 범위에 속하는 분자량을 가진 중합체를 사용하여 유익한 결과를 얻을 수 있다. 일반적으로, 중량 평균 분자량(M_w)은

10,000 이상, 바람직하게는 50,000 내지 3,000,000, 더 바람직하게는 50,000 내지 약 400,000일 수 있다. 비슷하게, 분자량 분포도 많은 응용 분야에 있어 그리 중요하지 않고, 협폭이거나 광폭일 수 있다. 예를 들면, $M_w:M_n$ 의 비는 1.0 내지 10일 수 있다. 여기서 M_n 은 수 평균 분자량이다.

본 발명의 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트는 이 필름 또는 시트의 물리적 성질을 개선하기 위해 하나 이상의 첨가제를 임의로 포함할 수 있다. 예를 들면, 필름 또는 시트는 착색제, 무기 충전제, 자외선("UV") 흡수제, 광안정화제, 자유라디칼 포획제, 산화 방지제, 정전기 방지제, 가공 보조제, 예를 들면 블록킹 방지제, 윤활제, 가교 결합제, 다른 첨가제 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 첨가되는 착색제의 전형적인 양은 신디오택틱 중합체 100 중량부를 기준으로 했을 때 약 0.01 내지 0.5 중량 %이다.

표지 및 다른 옥외 응용 분야에 쓰이는 대부분의 중합체 필름은 기재 수지(base resin)를 자외선 흡수(UVA) 첨가제, 및(또는) 여기 상태 크웬처(quencher), 과산화수소 분해제 또는 자유 라디칼 포획제로 작용하는 다른 화합물과 배합하여 자외선 분해에 대해 안정화시킨다. 입체 장애된(hindered) 아민 광안정화제(HALS)가 특히 유용한 라디칼 포획제로 밝혀졌다. 자외선 흡수 첨가제는 스펙트럼의 자외선 영역의 빛을 흡수한다. 반면에 HALS는 자외선에 노출된 동안 중합체 매트릭스 내에 생성된 라디칼을 급랭한다. 자외선에 대한 안정성을 향상시키기 위해 사용되는 물질 종류에 대한 개요는 문헌[R. Gachter, H. Muller, and P. Klemchuk (Editors), "Plastics Additives Handbook", pp. 194-95 (3rd Ed., published by Hanser Publishers, New York)]에 나타나 있다.

전형적으로 자외선 흡수제는 신디오택틱 중합체 100 중량부에 대해 약 0.5 내지 2.0 중량 %의 양으로 첨가된다. 적합한 자외선 흡수제의 예에는 시바-가이거 코포레이션(Ciba-Geigy Corporation, 미국 뉴욕 아드슬리 소재)에서 구입할 수 있는 TINUVINTM 327, 328, 900 및 1130, 및 TINUVIN-PTM와 같은 벤조트리아졸 유도체; 바스프 코포레이션(BASF Corporation, 미국 뉴저지 클리프트 소재)에서 구입할 수 있는 UVINULTM M40, 408 및 D-50과 같은 벤조페논 유도체; 네빌-신세스 오가닉스, 인크.(Neville-Synthese Organics, Inc., 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재)에서 구입할 수 있는 SYNTASETM 230, 800 및 1200; 바스프 코포레이션(BASF Corporation, 미국 뉴저지 클리프트 소재)에서 또한 구입할 수 있는 UVINULTM N35 및 539와 같은 디페닐아크릴레이트 유도체; 산도즈 코포레이션(Sandoz Corp.)에서 구입할 수 있는 Sanduvor VSU와 같은 옥사닐리드; 사이텍 인더스트리즈(Cytac Industries)에서 구입할 수 있는 Cyasorb UV 1164와 같은 트리아진, 및 살리실레이트 유도체가 포함된다.

사용될 수 있는 광안정화제에는 입체 장애된 아민이 포함되는데, 전형적으로 신디오택틱 중합체 100 중량부에 대해 약 0.5 내지 2.0 중량 %의 양으로 사용된다. 입체 장애된 아민 광안정화제의 예에는 시바-가이거 코포레이션(Ciba-Geigy Corporation, 미국 뉴욕 아드슬리 소재)에서 구입할 수 있는 TINUVINTM 144, 292, 622 및 770과 CHIMASSORBTM 944, 그리고 2,2,6,6-테트라알킬 피페리딘 화합물이 포함된다. 자유 라디칼 포획제 또한 전형적으로 신디오택틱 중합체 100 중량부에 대해 약 0.01 내지 0.5 중량 %의 양으로 사용될 수 있다.

적합한 산화 방지제에는 모노포스파이트 및 디포스파이트를 포함한 아인산 산화 방지제가 포함된다. 본 발명의 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트에 사용하기 위한 적합한 모노포스파이트에는 트리스(2,4-tert-부틸페닐)포스파이트 및 트리스(모노- 또는 디-노닐페닐)포스파이트가 포함되고, 여기에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 사용하기 위한 적합한 디포스파이트 산화 방지제에는 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트 및 디옥틸펜타에리트리톨 디포스파이트가 포함되고, 여기에 한정되는 것은 아니다. 페놀 산화 방지제의 대표적인 예에는 2,6-디-tert부틸-4-메틸페놀, 2,6-디페닐-4-메톡시페놀 및 2,2'-메틸렌비스(6-tert부틸-4-메틸페놀)이 포함된다. 본 발명에서 산화 방지제로 사용하기에 적합한 것에는 시바-가이거 코포레이션(Ciba-Geigy Corporation, 미국 뉴욕 아드슬리 소재)에서 구입할 수 있는 IRGANOXTM 1010, 1076, 1035, 1425 또는 MD-1024 또는 IRGAFOSTM 168과 같은 입체 장애된 페놀 수지가 있다.

바람직한 실시 태양에서, 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트는 필름 또는 시트의 투명성을 향상시키기에 효과적인 양의 IRGANOXTM 1425 산화 방지제를 포함한다. 이 산화 방지제의 용점은 약 260°C이다. 이것은 신디오택틱 폴리스티렌 중합체의 용점과 거의 같은 온도이다. 이 물질은 중합체가 용융 상태에서 고화될 때 신디오택틱 폴리스티렌의 결정화 속도를 감소시켜 투명성을 향상시키는 것으로 생각된다. 특히, 이 산화 방지제는 신디오택틱 비닐 방향족 중합체 100 중량부에 대해 약 0.0001 내지 2 중량부, 더 바람직하게는 약 0.001 내지 1 중량부, 가장 바람직하게는 약 0.01 내지 0.5 중량부로 존재하는 것이 바람직하다.

중합체의 가공성을 향상시키기 위해 소량(전형적으로 신디오택틱 비닐 방향족 중합체 100 중량부당 1 중량부 이하)의 다른 가공 보조제를 첨가할 수 있다. 유용한 가공 보조제에는 글리코 인크.(Glyco Inc., 미국 코넥티컷주 노워크 소재)에서 구입가능한 지방산 에스테르 또는 지방산 아마이드, 헨켈 코포레이션(Henkel Corp., 미국 뉴저지주 호보켄 소재)에서 구입가능한 금속 스테아레이트, 또는 헤켈스트 셀라니즈 코포레이션(Hoechst Celanese Corporation, 미국 뉴저지주 서머빌 소재)에서 구입가능한 WAX ETM가 포함된다.

원한다면, 신디오택틱 비닐 방향족 중합체는 또한 생성되는 필름 또는 시트의 전체적인 성질을 최적화하는 방염제와 같은 물질을 포함할 수 있다.

본 발명의 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트에 사용하기에 적합한 무기 충전제에는 예를 들면, IA, IIA, IVA, VIA, VIIA, VIII, IB, IIB, IIIB 또는 IVB족 원소들의 옥시드, 히드록시드, 설파이드, 니트리드, 할라이드, 카르보네이트, 아세테이트, 포스파이트, 유기 카르복실레이트, 실리케이트, 티타네이트 또는 보레이트 뿐만 아니라, 이들의 수화된 화합물이 포함된다. 예를 들면, IA족의 원소를 포함하는 적합한 무기 충전제에는 리튬 플루오라이드 및 보랙스(소듐 보레이트의 수화물 염)가 포함된다. IIA족 원소를 포함하는 적합한 무기 충전제에는 마그네슘 카르보네이트, 마그네슘 포스페이트, 마그네슘 옥시드 및 마그네슘 클로라이드가 포함된다. 앞에서 언급한 족의 원소를 포함하는 다른 적합한 무기 충전제는 미국 특허 제 5,188,930호(Funaki 등)에 기술되어 있고, 본 명세서에서 참고로 인용한다.

그러나, 그러한 무기 충전제의 사용은 이들이 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트의 광학적 성능에 미치는 영향에 의해 제한된다. 굴절율, 입자 크기 및 적재 수준 이들 모두가 본 발명의 광학적 성능에 잠재적인 영향을 미친다는 것은 당업자에게 자명할 것이고, 이것은 무기 충전제의 사용을 제한할 것이다.

그러나, 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 아택틱 폴리스티렌과 같은 고굴절율 비결정성 중합체에 상기한 입자상 무기 충전제를 첨가해서 충전하지 않은 반결정성 sPS에 대해 앞에서 기술한 것과 유사한 굴절 효과를 얻을 수 있다. 그러므로, 적당한 입자 크기 및 적당한 적재 수준의 입자상 무기 충전제를 광학적 굴절 요소로서 sPS의 결정 입자의 그것과 유사한 방식으로 사용할 수 있다. 또한, 그러한 입자상 무기 충전제는 본 명세서에서 기술한 굴절 효과를 증대시키거나 최적화시키기 위해 sPS와 같은 반결정성 중합체에 사용할 수 있다. 또한, 그러한 효과는 sPS 또는 다른 투명한 반결정성 중합체를 적당히 분산되어 있는 비혼화성 중합체의 적당량과 중합체 블렌드 형태로 배합하여 달성할 수 있다.

그러나, 순수한(충전되지 않고 블렌딩되지 않은) sPS 또는 이들의 공중합체는 본 명세서에서 자세히 언급한 역반사 제품에서의 그의 유용성(광학적인 면 및 가공 편리성의 면에서의 유용성)을 더 차별화시키는 몇몇 다른 유익한 성질을 제공한다. 이에 관해 아래에 논의할 것이다.

sPS는 원래 표면 에너지가 작고(29.4 dynes/cm), 이것은 미소 반복에 사용된 툴링(tooling)으로부터의 분리를 최소한의 노력으로 가능하게 한다. 이러한 성질은 이형을 돕기 위한 목적으로 당업계에 잘 알려진 윤활제 및 첨가제를 사용하여 더욱 향상시킬 수 있다. 상업적 미소 반복 가공에 전형적으로 사용되는 툴링 또는 주형으로부터 중합체를 깨끗하고 쉽게 분리하지 못했던 것이 많은 다른 비결정성 및 반결정성 중합체의 사용을 심각하게 제한해 왔다.

sPS는 작은 흡습 팽창 계수(coefficient of hygroscopic expansion; CHE) 및 우수한 열 안정성을 가지고 있으며, 이것은 sPS 마이크로프리즘 필름이 극단적인 주위 온도 및 습기에 노출되어도 치수 안정성을 갖게 한다.

또한, 미국 특허 제 5,981,076호(Ojeda)(본 명세서에서 참고로 인용한다)에 기술되어 있는 것과 같이 sPS 마이크로프리즘 필름을 자외선 차단 코팅으로 코팅하거나 또는 자외선 흡수제를 적재한 투명한 오버레이 필름(미국 특허 제 4,895,428호(Nelson 등))을 마이크로프리즘 필름 또는 시트에 적층하는 것은 필름을 외부 환경 및 자외선 분해로부터 보호하여 그것의 유용성을 훨씬 향상시킨다. 전자가 제조 방법을 단순화하고 최종 생성물의 가격을 낮추기 때문에 상업적 시행에 있어서 더 바람직하다.

본 발명의 마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트는 수많은 가공 기술(성형, 엠보싱, 캐스팅 등) 중 하나를 이용하여 제조될 수 있고, 당업계에 개시된 다양한 형태의 마이크로프리즘 광학 툴링을 이용할 수 있다.

마이크로프리즘 역반사 필름 또는 시트의 두께는 제한이 없지만, 가공 조건에 맞추어 조절되어야 한다. 다시 말해, 시트의 두께가 다르면 같은 정도의 결정 성분 크기 및 결정도 정도를 얻기 위해 다른 급랭 조건이 필요할 것이다. 어떤 응용 분야에서는 가요성 역반사 필름 또는 시트가 요구될 수 있지만, 다른 경우에는 의도하는 응용을 위해 강성 필름 또는 시트가 요구될 수도 있다. 이러한 것들과 가공 장치의 성능이 최적의 두께를 결정할 것이다.

미국 특허 제 4,025,159호(McGrah)에 개시된 것과 같이, 큐브-코너 필름의 효능을 감소시킬 수 있는 외부 물질(습기, 공기 매개 오염 물질, 먼지 등)이 들어오는 것을 방지하기 위해 이산된 위치에서 격자 모양 패턴으로 열 밀봉(heat sealing)하여 배킹(backing) 또는 밀봉 필름을 마이크로프리즘 시트에 도포할 수 있다. 이러한 필름은 또한 큐브-코너에 인접하는 공기층을 보존할 수 있게 하고, 따라서 큐브-코너 소자를 금속 피복할 필요 없이 전체 내부 반사를 가능하게 한다.

하기의 실시예는 본 발명의 다양한 특성을 보여주기 위한 것이지 여기에 한정하기 위한 것은 아니다.

본 발명은 본 발명의 다양한 실시 태양에 대한 상세한 기술을 하기의 도면과 함께 고려하여 더욱 완전히 이해할 수 있다.

본 발명은 도면에 예시한 특정 실시 태양 및 상기의 상세한 설명에 한정되지 않는다는 것을 알아야 한다. 반면에, 청구범위에 의해 정의된 발명의 정신과 범위에 포함되는 모든 변형물, 균등물 및 대체물을 포함한다. 실시 태양은 당업자가 본 발명의 원리 및 실시를 이해할 수 있도록 선택하고 기술하였다.

실시예

비교예 C1

미세 구조 니켈 툴링을 사용하여 폴리카르보네이트(PC) 역반사 큐브-코너 필름을 압축 성형하였다. 사용된 미세 구조 니켈 툴링은 약 88 마이크론(0.0035 인치)의 미세입방체 프리즘 홈(recess)을 가지고 있다. 이 미세입방체 홈(recess)은 미국 특허 제 4,588,258호(Hoopman)에 일반적으로 나타나 있는 것과 같이 주 홈(groove)으로부터 8.15°비스듬히 경사진 광학축을 가진 큐브-코너 소자의 매칭된 쌍들로 형성되었다. 니켈 툴링 두께는 약 508 마이크론(0.020 인치)이었다.

500 μm 두께의 등방성 PC(Bayer 2407) 용융 캐스팅 시료를 성형기에서 미세 구조 니켈 툴링과 연마된 강철판 사이에 놓아 엠보싱된(패턴화된) 표면 및 매끄러운 반대면을 제공하였다.

시료는 플래튼(platen) 온도 204 °C(400°F) 및 25 kpsi의 압력을 2분간 사용하여 제조하였다. 가압된 시료는 재빨리 얼음 물에 담가서 바로 급랭시켰다.

방위각 0°를 사용한 미국 연방 시험법 표준 370(U.S. Federal Test Method Standard)을 따라 미국 특허 제 5,138,488호(Szczech)에 기재된 방법을 사용하여 밀봉되지 않은 시료에 대해 각광도(angular brightness) 측정 결과를 얻었다. 각광도 데이터는 표 1에 나타내었고, 도 2 내지 4에 "PC"로 표시한 곡선으로 도시하였다.

[표 1]

입사각 및 관찰각의 함수로 나타낸 PC 광도(cp)

관찰각(°) 입사각(°)	0.2	0.33	0.5
-4	1513	483	295
15	1273	459	298
30	778	386	261
45	170	118	70
60	1.5	1.5	1

실시예 1

플래튼 온도를 260°C (500°F)로 한 것을 제외하고는 비교예 C1에 기술된 방법을 사용하여 250 μ m 두께의 용융 캐스트 시료를 압축 성형하여 신디오택틱 폴리스티렌(sPS) 큐브-코너 필름을 제조하였다. 보고에 의하면, 사용된 sPS 수지는 275,000의 중량 평균 분자량을 가졌고, 14 %의 파라-메틸스티렌(pMS)을 공단량체로 포함했다. 이 수지는 다우 케미칼 컴파니(Dow Chemical Company, 미국 미주리주 미들랜드 소재)에서 구입하였다. 시차 주사 열량 측정법(differential scanning calorimetry, DSC)으로 측정했을 때, 용융 캐스트 시료는 결정화 개시 온도 T_c(온셋)가 198°C, 결정화 피크 온도 T_c(피크)가 193°C, 용점 피크 온도 T_m이 243°C이었다.

각광도 측정을 비교예 C1의 방법으로 행하였다. 데이터는 표 2에 나타내었다.

[표 2]
입사각 및 관찰각의 함수로 나타낸 sPS 광도(cp)

관찰각(°) 입사각(°)	0.2	0.33	0.5
-4	1015	1124	491
15	841	887	586
30	692	630	334
45	202	160	83
60	3	2	1.3

실시에 2

실시에 1의 방법과 유사한 방법으로 sPS 큐브-코너 필름을 제조하였다. 이 실시에서, 보고에 의하면 사용된 sPS 수지 (Questra 406 - 다우 케미칼 컴파니(미국 미주리주 미들랜드 소재))는 325,000의 중량 평균 분자량을 가졌고, 7 %의 파라-메틸스티렌(pMS)을 공단량체로 포함했다. 용융 캐스트 시료에 대해 DSC 측정을 하자 T_c(온셋)는 197°C, T_c(피크)는 185°C, T_m은 247°C이었다.

각광도 측정을 비교예 C1의 방법으로 행하였다. 데이터는 표 3에 나타내었고, 도 2 내지 4에 "sPS"로 표시한 곡선으로 도시하였다.

[표 3]
입사각 및 관찰각의 함수로 나타낸 sPS 광도(cp)

관찰각(°) 입사각(°)	0.2	0.33	0.5
-4	1069	1200	586
15	945	945	620
30	819	820	413
45	232	232	184
60	3.3	2.5	2

비교예 C2-C3

실시에 1의 방법과 유사한 방법으로 sPS 큐브-코너 필름을 제조하였다. 이 실시에서, 사용된 sPS 수지는 sPS 동중합체(비교예 C2) 및 4 % pMS를 포함하는 sPS 공중합체(비교예 C3)이었다. 이 수지는 다우 케미칼 컴파니(Dow Chemical

Company, 미국 미주리주 미들랜드 소재)에서 구입하였고, 보고에 의하면 이들은 275,000의 중량 평균 분자량을 가졌다. 비교예 C2의 용융 캐스트 시료에 대해 DSC 측정을 하자 T_c (온셋)는 230°C, T_c (피크)는 226°C, T_m 은 263°C이었다. 비교예 C3의 용융 캐스트에 대해 DSC 측정을 하자 T_c (온셋)는 217°C, T_c (피크)는 212°C, T_m 은 254°C이었다.

두 필름 모두 역반사 표지 물질로 사용하기에는 투명도가 부족했다. 그래서 각광도는 측정하지 않았다.

이 두 비교예는 사용한 중합체 수지에 따라 급랭 조건을 조절하여야 함을 보여준다. 비교예 C2 및 C3의 수지(각각 동중중합체 및 저함량 공단량체의 공중합체)는 실시예 1 및 2의 것보다 더 빨리 결정화되고 따라서 본 발명의 투명 필름으로 제조하기 위해서는 더 심한 급랭 조건을 필요로 한다.

본 발명이 상기한 특정 실시예에 한정되는 것으로 생각해서는 안되며, 첨부한 청구범위에 적절하게 제시된 발명의 모든 면을 포함하는 것을 알아야 한다. 본 발명의 다른 실시 태양은 본 명세서를 고려하거나 또는 본 명세서에서 개시한 발명의 실시로부터 본 발명의 진정한 범위와 정신을 벗어남이 없이 당업자에게 자명할 것이다. 다양한 변형, 생략, 균등한 방법 뿐 아니라 본 발명이 적용될 수 있는 수많은 구성은 본 명세서를 검토하면 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이다. 첨부한 청구범위는 그러한 변형과 생각을 포함하는 것으로 의도된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 마이크로프리즘 표면을 갖고, 이로 인해 마이크로프리즘 물질이 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 신디오택틱 중합체를 포함하는 역반사 필름.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 신디오택틱 비닐 방향족 중합체가 투명한 반결정성 중합체인 역반사 필름.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 신디오택틱 비닐 방향족 중합체가 80 중량 % 이상의 스티렌 부분을 포함하는 것인 역반사 필름.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1항에 있어서, 큐브-코너(cube-cornerd) 기하 구조를 갖는 역반사 표면을 갖는 역반사 필름.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 신디오택틱 비닐 방향족 중합체가 30 중량 % 내지 98 중량 %의 신디오택틱 사슬 단편을 갖는 것인 역반사 필름.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 신디오택틱 비닐 방향족 중합체 100 중량부에 대해 약 0.5 내지 2.0 중량부의 자외선 흡수 물질을 추가로 포함하는 역반사 필름.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

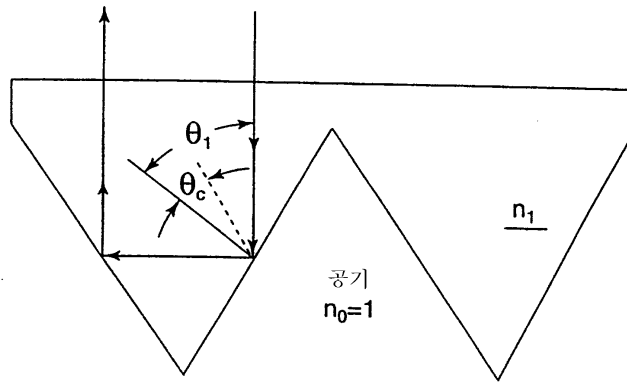
제 1항의 필름을 포함하는 표지 물질.

청구항 17.

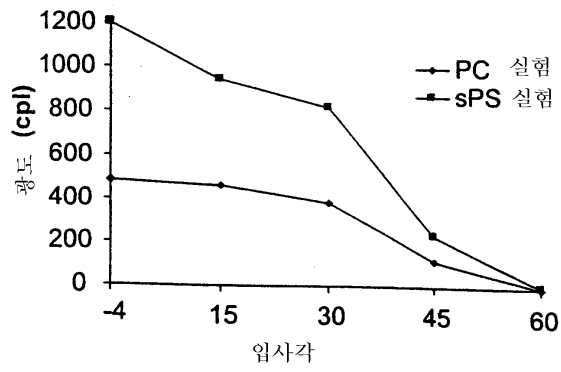
삭제

도면

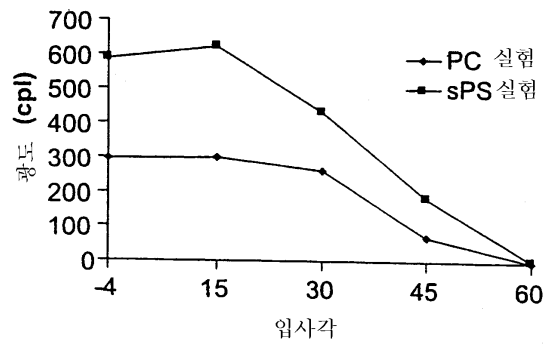
도면1



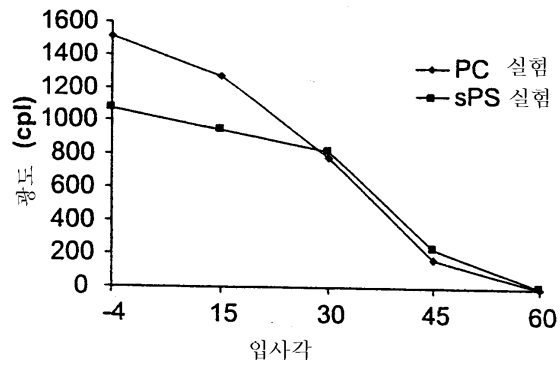
도면2



도면3



도면4



도면5

