



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월26일  
(11) 등록번호 10-1651705  
(24) 등록일자 2016년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02B 5/30 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-7013578  
(22) 출원일자(국제) 2009년11월03일  
심사청구일자 2014년10월01일  
(85) 번역문제출일자 2011년06월14일  
(65) 공개번호 10-2011-0086161  
(43) 공개일자 2011년07월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/063036  
(87) 국제공개번호 WO 2010/059416  
국제공개일자 2010년05월27일  
(30) 우선권주장  
12/273,006 2008년11월18일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US06111697 A\*  
US06368699 B1\*  
US06673275 B1\*  
US20020064671 A1\*  
\*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  
리우 유펑  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
존슨 스티븐 에이  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(74) 대리인  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 6 항

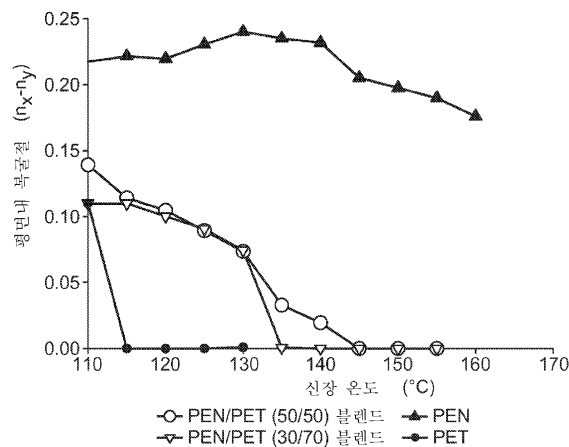
심사관 : 장혜정

(54) 발명의 명칭 복굴절성 열가소성 중합체를 포함하는 다층 광학 필름의 등방성 층

(57) 요약

632.8 nm에서 적어도 0.15의 평면내 복굴절을 갖는 복굴절성 열가소성 중합체를 포함한 하나 이상의 제1 광학층과 632.8 nm에서 0.040 미만의 평면내 복굴절을 갖는 하나 이상의 제2 광학층을 포함한 다층 광학 필름이 설명된다. 제2 광학층은 하나 이상의 복굴절성 열가소성 중합체와 하나 이상의 제2 열가소성 중합체의 공중합된 블렌드를 포함한다.

대표도 - 도5



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 632.8 nm에서 적어도 0.15의 평면내 복굴절을 가지며, 100 %의 글리콜 하위단위를 기준으로 95 % 초과와 에틸렌 글리콜 하위단위와, 100 몰%의 카르복실레이트 하위단위를 기준으로 적어도 95 몰%의 나프탈레이트 하위단위를 포함하는 복굴절성 폴리에틸렌 나프탈레이트 열가소성 중합체로 이루어진 하나 이상의 제1 광학층과,
- b) 632.8 nm에서 0.040 미만의 평면내 복굴절을 가지며, 100 %의 글리콜 하위단위를 기준으로 95 % 초과와 에틸렌 글리콜 하위단위와, 100 몰%의 카르복실레이트 하위단위를 기준으로 적어도 95 몰%의 테레프탈레이트 하위단위를 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 열가소성 중합체 및 40 몰% 내지 60 몰%의 제1 광학층의 복굴절성 폴리에틸렌 나프탈레이트 열가소성 중합체로 이루어진 공중합된 블렌드로 이루어진 하나 이상의 제2 광학층을 포함하는 다층 광학 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 제1 광학층의 복굴절성 폴리에틸렌 나프탈레이트 열가소성 중합체는 제2 광학층의 공중합된 블렌드보다 적어도 10°C 높은 Tg를 갖는 다층 광학 필름.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 제2 광학층의 공중합된 블렌드는 50% 미만의 % 무작위도를 갖는 다층 광학 필름.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 제2 광학층의 공중합된 블렌드는 25% 미만의 % 무작위도를 갖는 다층 광학 필름.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 공중합된 블렌드는 A-B 다-블록 공중합체 구조체를 포함하고, A 블록은 제1 층의 복굴절성 폴리에틸렌 나프탈레이트 열가소성 중합체로 이루어지고, B 블록은 제2 폴리에틸렌 테레프탈레이트 열가소성 중합체로 이루어진 다층 광학 필름.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, A-B 다-블록 공중합체 구조체는 적어도 6 개 내지 25개 이하의 평균 블록 길이를 갖는 다층 광학 필름.

#### 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

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

## 청구항 28

삭제

## 청구항 29

삭제

## 발명의 설명

## 배경 기술

- [0001] 하나 이상의 제2 층과 교번하는 하나 이상의 제1 복굴절성 광학층을 포함하는 다층 중합체 필름은 공개되었다.
- [0002] 예를 들어, 미국 특허 제6,641,900호(헤브링크(Hebrink) 등.)에 기재된 바와 같이, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)가 신장 후 높은 복굴절성이기 때문에 제1 광학층을 형성하기 위한 유용한 물질의 일례이다. 제2 광학층을 위한 적합한 물질의 예는 PEN, PBN, PET 또는 PBT의 공중합체이다. 제2 광학층 내에서 사용하기 위한 폴리에스테르의 일례는 약 70 몰%의 나프탈레이트와 약 30 몰%의 아이소프탈레이트 또는 테레프탈레이트 하위단위인 카르복실레이트 하위단위를 갖는 coPEN이다. 다른 실시 형태는, 20 몰% 내지 60 몰%의 카르복실레이트 하위단위가 나프탈레이트이며, 20 몰% 내지 50 몰%가 테레프탈레이트이고, 0 내지 10 몰%가 아이소프탈레이트 하위단위인, coPEN이다.
- [0003] 다층 광학 필름 내에서 사용하기 위한 그 외의 다른 중합체성 물질이 기재되었다. 예를 들어, 미국 특허 제6,673,275호(알렌(Allen) 등.)에는, 연속 상 및 분산 상 중 적어도 하나가 에스테르교환반응에 의해서와 같이 상호-작용하는 단일중합체의 블렌드를 포함하는, 광학 필름이 기재된다. 결과적인 필름은 블렌드가 랜덤 공중합체에 의해 치환되는 유사 필름보다 주어진 수준의 변형에 대해 보다 높은 복굴절을 나타낼 수 있다.

## 발명의 내용

- [0004] 미국 특허 제6,673,275호에서 고 복굴절성을 나타내는 PEN 및 PET의 공중합된 블렌드가 기재될지라도, 복굴절성 중합체를 포함하는 이러한 동일한 및 그 외의 다른 공중합된 블렌드가 다층 광학 필름의 등방성 층으로서 사용되기에 적합할 수 있는 것이 밝혀졌다.
- [0005] 복굴절성 중합체를 포함한 공중합된 블렌드는 다층 광학 필름이 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 Tg보다 상당히 높은 온도에서 배향될 때 등방성을 나타낼 수 있다. 제1 및 제2 광학층이 동시에 배향되기 때문에, 제1 광학층의 열가소성 중합체의 조성은, 열가소성 중합체가 배향 시 632.8 nm에서 적어도 0.15의 평면내 복굴절을 가지며 제2 광학층의 열가소성 중합체의 유리 전이 온도보다 상당히 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖도록 선택된다.
- [0006] 632.8 nm에서 적어도 0.15의 평면내 복굴절을 갖는 복굴절성 열가소성 중합체를 포함한 하나 이상의 제1 광학층과, 632.8 nm에서 0.040 미만의 평면내 복굴절을 갖는 하나 이상의 제2 광학층을 포함한 다층 광학 필름이 공개된다.
- [0007] 일 실시 형태에서, 제2 광학층은 20 몰% 내지 80 몰%의 하나 이상의 복굴절성 열가소성 중합체와 하나 이상의 제2 열가소성 중합체의 공중합된 블렌드를 포함한다.
- [0008] 그 외의 다른 실시 형태에서, 제1 광학층은 100%의 카르복실레이트 하위단위를 기준으로 적어도 70 몰%의 나프탈레이트 하위단위를 포함한 복굴절성 열가소성 중합체를 포함하고, 제2 광학층은 100%의 카르복실레이트 하위단위를 기준으로 적어도 20 몰%의 나프탈레이트 하위단위를 포함한 복굴절성 열가소성 중합체와 하나 이상의 그 외의 다른 열가소성 중합체의 공중합된 블렌드를 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 공중합된 블렌드는 제1 광학층의 복굴절성 열가소성 중합체보다 적어도 10°C 낮은 Tg를 갖는다. 또 다른 실시 형태에서, 다층 필름은 적어도 6 개의 반복 단위의 평균 블록 길이를 갖는 폴리에틸렌 나프탈레이트의 블록을 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 다층 필름은 90° 박리 시험에 따라서 적어도 393.7 g/cm(1000 g/인치)의 층간 접착력을 나타낸다.
- [0009] 각각의 이러한 실시 형태에서, 제1 광학층의 복굴절성 열가소성 중합체는 제2 층의 공중합된 블렌드보다 큰 Tg를 갖는다. 제1 광학층의 복굴절성 열가소성 중합체와 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 복굴절성 중합체는 바람직하게는 적어도 90 몰%의 동일한 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 포함한다. 제2 층의 제2 열가소성 중합체는 전형적으로 제2 광학층의 복굴절성 열가소성 중합체보다 낮은 Tg를 갖는다.

- [0010] 각각의 이러한 실시 형태에서, 제1 및 제2 광학층의 복굴절성 열가소성 중합체는 바람직하게는 PEN, coPEN, PBN, coPBN을 포함한다. 복굴절성 coPEN은 100 몰%의 카르복실레이트 하위단위를 기준으로 적어도 70 몰%의 나프탈레이트 하위단위를 포함한다. 제2 광학층의 제2 열가소성 중합체는 PET, PETg, coPET, PBT, 및 coPBT를 포함할 수 있다. coPET는 100 몰%의 카르복실레이트 하위단위를 기준으로 적어도 50 몰%의 테레프탈레이트 하위단위를 포함할 수 있다.
- [0011] 각각의 이러한 실시 형태에서, 제2 광학층의 공중합된 블렌드는 바람직하게는 50% 미만의 % 무작위도, 더욱 바람직하게는 25% 미만의 % 무작위도를 갖는다. 제2 층의 공중합된 블렌드는 바람직하게는 A-B 다-블록 공중합체 구조체를 포함하고, A 블록은 복굴절성 열가소성 중합체를 포함하고, B 블록은 제2 열가소성 중합체를 포함한다. 제2 층의 A-B 다-블록 공중합체 구조체는 적어도 6 개 내지 전형적으로 25 개 이하의 평균 블록 길이를 갖는다.
- [0012] 일부 실시 형태에서, 제2 광학층은 30 몰% 내지 70 몰% 또는 40 몰% 내지 60 몰%의 하나 이상의 복굴절성 열가소성 중합체를 포함한다.
- [0013] 다층 광학 필름은 반사 편광 필름 또는 거울 필름과 같은 다양한 용도에 적합할 수 있다. 일 실시 형태에서, 본원에 기재된 다층 광학 필름은 기부 층 상에 배열된 미세구조화 표면 층을 추가로 포함한 광학 필름의 (사전 성형된) 기부 층이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0014] <도 1>
- 도 1은 다층 광학 필름의 일 실시 형태의 단면도.
- <도 2>
- 도 2는 신장 온도에 대한 PEN의  $n_x$ ,  $n_y$ , 및  $n_z$ 를 나타내는 그래프.
- <도 3>
- 도 3은 신장 온도에 대한 50/50 PEN/PET 공중합된 블렌드의  $n_x$ ,  $n_y$ , 및  $n_z$ 를 나타내는 그래프.
- <도 4>
- 도 4는 신장 온도에 대한 30/70 PEN/PET 공중합된 블렌드의  $n_x$ ,  $n_y$ , 및  $n_z$ 를 나타내는 그래프.
- <도 5>
- 도 5는 PEN, PET 및 PEN/PET 공중합된 블렌드의 복굴절을 나타내는 그래프.
- <도 6>
- 도 6은 무작위도의 함수로서 PEN/PET 블렌드의 평균 블록 길이를 나타내는 그래프.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 다층 필름 실시 형태는 둘 이상의 층을 가진 필름을 포함한다. 다층 광학 필름은, 예를 들어 매우 효율적인 거울 및/또는 편광기로서 유용하다. 본 발명과 함께 사용되는 바와 같은 다층 광학 필름은 상대적으로 낮은 입사광 흡수와, 축외(off-axis) 및 정상 광선에 대한 높은 반사율을 나타낸다.
- [0016] 본 출원에서 사용되는 바와 같이, "굴절률"은 달리 지시되지 않는 한, 633 nm의 법선 입사 광에 대하여 물질의 평면 내의 물질의 굴절률을 말하며;
- [0017] "복굴절성"이라는 용어는 직교하는 x, y 및 z 방향의 굴절률들이 모두 동일하지는 않음을 의미한다. 굴절률은 x, y 및 z 방향에 대해  $n_x$ ,  $n_y$  및  $n_z$ 로서 각각 지정된다. 본 명세서에서 설명되는 중합체 층의 경우, 축들은, x 및 y축이 층의 평면 내에 있고 z축이 층의 평면에 수직이고 전형적으로 층의 두께 또는 높이에 대응하도록 선택된다. 하나의 평면내(in-plane) 방향에서의 굴절률이 다른 평면내 방향의 굴절률보다 클 경우, x-축은 일반적으로 최대 굴절률을 가진 평면내 방향이도록 선택되며, 이는 때때로 광학 필름이 배향되는 (예를 들어, 신장되는) 방향 중 하나에 해당한다. 본원에 기록된 평면내 및 평면외 복굴절 값은, 달리 지시되지 않는 한, 633 nm

의 법선 입사 광선에 대해 하기에서 기재된 시험 방법 부분에 따라 계산되었고; "고굴절률" 및 "저굴절률"은 상대적인 용어이며; 두 층이 양쪽의 평면내 관심 대상 방향에서 비교될 때, 더 큰 평균 평면내 굴절률을 가지는 층이 고 굴절률 층이고, 더 낮은 평균 평면내 굴절률을 가지는 층이 저굴절률 층이며; 제1 복굴절성 층에 대한 "중합체"는 달리 지시되지 않는 한, 중합체 및 공중합체(즉, 예를 들어, 삼원공중합체를 포함하는, 둘 이상의 단량체 또는 공단량체로부터 형성된 중합체)뿐만 아니라 예를 들어, 공압출 또는 예를 들어, 에스테르교환반응을 포함하는 반응에 의해 혼화성 블렌드로 형성될 수 있는 공중합체 또는 중합체도 의미한다. 달리 지시되지 않는 한, 블록, 랜덤, 그래프트, 및 교번 중합체(alternating polymer)가 포함되며;

[0018] "억제된 단축 신장(constrained uniaxial stretching)"은 주로 두 방향, 즉 평면내 신장 방향(즉, x) 및 평면내에 수직인 방향(즉, y)으로의 치수 변화를 도입하기 위하여 외부 응력이 가해지는 필름 신장 공정을 말한다. 구체적으로, 이는 평면내 비신장 방향으로의 필름 폭을 실질적으로 유지하는 동안의 평면내 신장 방향의 치수 신장을 말한다. 그 결과, 필름 두께 감소는 통상 필름 신장비에 따른 규모를 가지며 구조는 대부분 평면형이다.

[0019] "Tg"는 시차 주사 열량 측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)(TA 인스트루먼트(TA Instruments Co)(미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)로부터 상용으로 입수가능한 Q2000)으로 측정된 유리 전이 온도를 말한다. 약 5 내지 10 mg의 샘플을 각 조성물을 위해 사용할 수 있다. 시험은 30 내지 290℃의 온도 범위에서 3 단계 가열-냉각-가열 온도 램프(ramp)를 포함한다. 샘플을 제1 가열 후 3분 동안 290℃로 유지한다. 램프 속도는 가열과 냉각 둘 모두에 대해 20℃/min이었다. Tg는 제1 가열 스캔(heating scan)으로부터 명확해지는 Tg를 말한다.

[0020] 도 1은, 예를 들어 광학 편광기 또는 거울로서 사용될 수 있는 다층 중합체 필름(10)을 도시한다. 필름(10)은 하나 이상의 제1 광학층(12), 하나 이상의 제2 광학층(14), 및 선택적으로 하나 이상의 (예를 들어, 비광학) 추가층(18)을 포함한다. 도 1은 적어도 두 물질의 교번층(12, 14)을 가진 다층 스택을 포함한다. 일 실시 형태에서, 층(12, 14)의 물질은 중합체성이다. 일반적으로, 다층 필름(10)을 제조하기 위해 층간 강제 조립 공정(layer-by-layer forced assembly process)이 채택될 수 있다. 발명의 명칭이 "다층 광학 필름의 제조 방법(Method for making multilayer optical films)"인 미국 특허 제6,827,886호에는 또한 다층 필름(10)의 제조를 위해 적용될 수 있는 방법이 기재된다. 추가로, 필름(10)과 층(12, 14)이 평면형 표면을 갖는 것으로 예시되지만, 필름(10) 또는 층(12, 14) 또는 추가층의 적어도 일 표면이 구조화될 수 있다.

[0021] 고굴절률층(12)의 평면내 일 방향으로 평면내 굴절률( $n_1$ )은 동일한 평면내 방향으로 저굴절률층(14)의 평면내 굴절률( $n_2$ )보다 높다. 층(12, 14)들 사이의 각각의 경계에서 굴절률의 차이는 광선의 일부가 반사되도록 한다. 다층 필름(10)의 투과 및 반사 특징은 층(12, 14)의 두께 및 층(12, 14)들 사이의 굴절률 차이에 의해 야기된 광의 고유 간섭에 기반한다. 유효 굴절률(또는 법선 입사에 대한 평면내 굴절률)이 층(12, 14)들 사이에서 상이할 경우, 인접한 층(12, 14)들 사이의 인터페이스는 반사 표면을 형성한다. 인터페이스 표면의 반사능은 층(12, 14)의 유효 굴절률들 사이의 차이의 제곱(예를 들어,  $(n_1 - n_2)^2$ )에 의존한다. 층(12, 14)들 사이의 굴절률의 차이를 증가시킴으로써, 개선된 광학능(optical power)(높은 반사율), 얇은 필름(얇거나 적은 층), 및 넓은 밴드폭 성능이 이루어질 수 있다. 따라서, 다층 필름(10)은, 예를 들어 반사 편광기 또는 거울로서 유용하게 될 수 있다. 예시적인 실시 형태에서의 일 평면내 방향으로 굴절률 차이는 적어도 약 0.05이며, 바람직하게는 약 0.10보다 크며, 더욱 바람직하게는 약 0.15보다 크며, 더욱 더 바람직하게는 약 0.20보다 크다.

[0022] 일 실시 형태에서, 층(12, 14)의 물질은 고유하게 상이한 굴절률을 갖는다. 다른 실시 형태에서, 층(12, 14)의 물질들 중 적어도 하나는 응력 유도된 복굴절 특성을 가져서, 물질의 굴절률( $n$ )은 신장 공정에 의해 영향을 받는다. 단축에서 이축 배향의 범위에 걸쳐 다층 필름(10)을 신장시킴으로써, 필름에는 상이하게 배향된 평면 편광된 입사 광에 대한 소정의 반사율 범위가 생성될 수 있다.

[0023] 예시적인 실시 형태에서, 다층 필름(10)은 수십 개, 수백 개 또는 수천 개의 층을 포함하며, 각각의 층은 많은 상이한 물질 중 임의의 것으로 제조될 수 있다. 특정 스택을 위한 물질의 선택을 결정하는 특징은 다층 필름(10)의 원하는 광학적 성능에 의존한다. 다층 필름(10)은 스택 내에 층이 있는 만큼 많은 물질을 함유할 수 있다. 그러나, 예시를 용이하게 하기 위하여, 광학 박막 스택의 예시적인 실시 형태는 단지 몇가지 상이한 물질만을 보여준다.

[0024] 일 실시 형태에서, 다층 필름(10) 내의 층의 수는 필름 두께, 가요성 및 경제성을 이유로 최소 수의 층을 이용하여 원하는 광학적 특성을 이루도록 선택된다. 편광기 및 거울과 같은 반사 필름의 경우에, 층의 수는 바람직



하계는 약 2,000 미만, 더욱 바람직하게는 약 1,000 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 500 미만이다.

[0025] 일부 실시 형태에서, 다층 중합체 필름은 선택적인 부가의 비광학층 또는 광학층을 추가로 포함한다. 추가층(18)은 스택(16) 내에 배치된 중합체 층이다. 그러한 추가층은 광학층(12, 14)을 손상으로부터 보호할 수 있고, 공압출 가공을 도울 수 있고, 그리고/또는 가공후 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 추가층(18)은 종종 광학층(12, 14)보다 더 두껍다. 추가(예를 들어, 스킨)층(18)의 두께는 통상 개별 광학층(12, 14)의 두께의 적어도 2배, 바람직하게는 적어도 4배, 그리고 더욱 바람직하게는 적어도 10배이다. 추가층(18)의 두께는 특정 두께를 가진 다층 중합체 필름(10)을 제조하기 위해 변화될 수 있다. 전형적으로, 추가층(18) 중 하나 이상은 광학층(12, 14)에 의해 투과, 편광, 및/또는 반사되는 광의 적어도 일부가 또한 추가층을 통해 이동하도록 위치된다(즉, 추가층은 광학층(12, 14)을 통해 이동하거나 광학층에 의해 반사되는 광의 경로 내에 위치된다).

[0026] 다층 필름(10)의 일 실시 형태는 다수의 저/고 굴절률 쌍의 필름층을 포함하며, 여기서 각각의 저/고 굴절률 쌍의 층은 밴드의 중심 파장의 1/2인 조합된 광학 두께를 가져서 이는 반사하도록 설계된다. 그러한 필름의 스택은 흔히 사분파(quarterwave) 스택으로 불린다. 가시 및 근적외선 파장과 관련한 다층 광학 필름의 경우, 사분파 스택 설계는 다층 스택 내의 층(12, 14)의 각각이 약 0.5 마이크로미터 이하의 평균 두께를 갖도록 한다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 상이한 저-고 굴절률 쌍의 층은 광대역 반사 광학 필름이 요구되는 경우에서와 같이, 상이한 조합된 광학 두께를 가질 수 있다.

[0027] 반사 필름(예를 들어, 거울 또는 편광기)이 요구되는 이들 응용에서, 각각의 편광 및 입사 평면의 광에 대한 요구되는 평균 투과율은 일반적으로 반사 필름의 의도된 용도에 의존한다. 다층 거울 필름을 생성하는 한 방법은 다층 스택을 이축으로 신장하는 것이다. 고효율 반사 필름의 경우, 가시 스펙트럼(약 380 내지 750 nm)에 걸친 법선 입사에서 각각의 신장 방향을 따른 평균 투과율은 바람직하게는 약 10% 미만(약 90% 초과 반사율), 바람직하게는 약 5% 미만(약 95% 초과 반사율), 더욱 바람직하게는 약 2% 미만(약 98% 초과 반사율), 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1% 미만(약 99% 초과 반사율)이다. 가시 스펙트럼에 걸친 수직으로부터의 약 60도에서 평균 투과율은 바람직하게는 약 20% 미만(약 80% 초과 반사율), 바람직하게는 약 10% 미만(약 90% 초과 반사율), 더욱 바람직하게는 약 5% 미만(약 95% 초과 반사율), 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 2% 미만(약 98% 초과 반사율), 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1% 미만(약 99% 초과 반사율)이다. 거울 필름의 일부 예가 미국 특허 제5,882,774호(존자(Jonza) 등)에 추가로 기재되어 있다.

[0028] 또한, 비대칭 반사 필름(예를 들어, 불균형 이축 신장에서 생겨난 필름)은 일부 응용에 바람직할 수 있다. 그러한 경우, 예를 들어 가시 스펙트럼(약 380 내지 750 nm)의 밴드폭에 걸쳐, 또는 가시 스펙트럼에 걸쳐 그리고 근적외선(예를 들어, 약 380 내지 850 nm) 내로, 하나의 신장 방향을 따른 평균 투과율은 바람직하게는, 예를 들어 약 50% 미만일 수 있는 한편, 다른 신장 방향을 따른 평균 투과율은 바람직하게는, 예를 들어 약 20% 미만일 수 있다.

[0029] 다층 광학 필름은 또한 반사 편광기로서 작동하도록 설계될 수 있다. 다층 반사 편광기를 제조하는 한 방법은 다층 스택을 단축으로 신장시키는 것이다. 결과적인 반사 편광기는 넓은 입사각 범위에 대해 제1 평면내 축에 평행한(통상, 신장 방향으로의) 편광 평면을 가진 광에 대하여 높은 반사율을 가지며, 동시에 넓은 입사각 범위에 대해 제1 평면내 축에 수직인 제2 평면내 축에 평행한(통상, 비신장 방향으로의) 편광 평면을 가진 광에 대하여 낮은 반사율과 높은 투과성을 갖는다. 각 필름의 세 가지 굴절률인  $n_x$ ,  $n_y$  및  $n_z$ 를 제어함으로써, 요구되는 편광기 거동을 얻을 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,882,774호(존자(Jonza) 등)를 참조한다.

[0030] 다층 중합체 필름(10)의 광학층(12, 14) 및 선택적인 추가층(18)은 전형적으로 폴리에스테르와 같은 중합체로 이루어진다. 폴리에스테르는 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 포함하며, 카르복실레이트 단량체 분자와 글리콜 단량체 분자의 반응에 의해 생성된다. 각각의 카르복실레이트 단량체 분자는 2개 이상의 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 가지며, 각각의 글리콜 단량체 분자는 2개 이상의 하이드록시 작용기를 가진다. 카르복실레이트 단량체 분자는 모두 동일할 수도 있거나, 2가지 이상의 상이한 유형의 분자가 존재할 수도 있다. 이는 글리콜 단량체 분자에도 적용된다. 중합체 층 또는 필름의 특성은 폴리에스테르의 단량체 분자의 구체적인 선택에 따라 변한다.

[0031] 앞서 논의된 바와 같이, 평면내 복굴절 특성은 편광기로 사용되는 다층 광학 필름과 같은 많은 유형의 다층 광학 필름에 있어 중요하다. 제1 광학층(들)은 배향 후에 평면내 복굴절( $n_x - n_y$ 의 절대값)이 적어도 0.10 및 바람직하게는 적어도 0.15인 복굴절성 중합체로부터 제조된다. 일부 실시 형태에서, 제1 광학층의 복굴절성 중합체는 0.20 이상이다. 신장 방향에 평행한 평면에서 편광된 632.8 nm 광에 대한 폴리에스테르의 굴절률은 약 1.62로부터 약 1.87만큼 높게 증가할 수 있다. 거울 필름으로서 사용된 것들과 같은 그 외의 다른 유형의 다층 광학

필름의 경우, 평면외 복굴절 특성이 중요하다. 일부 실시 형태에서, 평균 평면외 복굴절은 적어도 0.10, 적어도 0.15 또는 적어도 0.20이다.

[0032] 바람직하게, 제2 광학층은 배향 이후 632.8 nm에서 약 0.04 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.02 미만의 평면외 및 평면내 복굴절 모두를 갖는다.

[0033] 다층 광학 필름의 제1 복굴절성 광학층(들)은 전형적으로 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 또는 폴리부틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르 단일중합체, 또는 복굴절성 랜덤 공중합체 코폴리에스테르로부터 제조된다. 대안으로, 제1 복굴절성 광학층은 미국 특허 제6,673,275호에 기재된 바와 같은 폴리에스테르 단일중합체의 고 복굴절성 공중합된(즉, 에스테르교환반응에 의해) 블렌드, 코폴리에스테르의 공중합된 블렌드, 또는 하나 이상의 그 외의 다른 코폴리에스테르와 공중합된 하나 이상의 단일중합체를 포함할 수 있다.

[0034] 폴리에스테르 단일중합체와 코폴리에스테르 중합체성 물질은 전체 조성, 즉 50 몰%의 카르복실레이트 단위와 50 몰%의 글리콜 단위로부터 유도된 100 몰%의 단위에 대하여 기재될 수 있다. 코폴리에스테르 중합체성 물질은 또한 카르복실레이트 하위단위의 몰% 및 글리콜 하위단위의 몰%에 대하여 기재될 수 있다.(즉, 코폴리에스테르의 제조에서 100 몰%의 카르복실레이트 하위단위가 100 몰%의 글리콜 하위단위와 반응한다).

[0035] 하기 표 1은 다층 광학 필름의 제1 복굴절성 광학층으로서 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있는 다양한 예시적 복굴절성 중합체에 대한 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 나타낸다.

### 표 1

복굴절성 폴리에스테르 및 코폴리에스테르

중합체 설명	카르복실레이트 하위단위 산/에스테르 단량체			글리콜 하위단위 알코올 단량체		
	NDA의 몰%	TA의 몰%	그 외의 다른 것의 몰%	EG의 몰%	BD의 몰%	그 외의 다른 것의 몰%
PEN	>95%	0 내지 5%	0 내지 5%	>95%	0 내지 5%	0 내지 5%
CoPEN	>70%	< 30%	< 30%	>90%	< 10%	< 10%
PBN	>95%	0 내지 5%	0 내지 5%	0 내지 5%	>95%	0 내지 5%
CoPBN	>70%	30% 미만	< 30%	0 내지 10%	>90%	0 내지 10%

PEN - 폴리(에틸렌 2,6-나프탈레이트)

CoPEN - 에틸렌 글리콜 및 나프탈레이트 하위단위를 포함한 코폴리에스테르

PBN - 폴리(1,4-부틸렌 2,6-나프탈레이트)

CoPBN - 부탄 다이올 및 나프탈레이트 하위단위를 포함한 코폴리에스테르

TA - 테레프탈산

NDA - 2,6-나프탈렌 다이카르복실산

EG - 에틸렌 글리콜

BD - 1,4-부탄다이올

[0036]

[0037] 예시적인 복굴절성 폴리에스테르 단일중합체들은 적어도 95 몰%의 카르복실레이트 하위단위가 NDA(PEN 또는 PBN)인 공통 특징을 공유한다. 게다가, 예시적인 복굴절성 폴리에스테르는 적어도 95 몰%의 글리콜 하위단위가 EG(PEN) 또는 BD(PBN)인 공통 특징을 공유한다. 예시적인 복굴절성 코폴리에스테르는 적어도 70 몰%, 75 몰%, 80 몰%, 85 몰%, 90 몰% 내지 95 몰% 미만의 카르복실레이트 하위단위가 NDA(CoPEN 및 CoPBN)인 공통 특징을 공유한다.

[0038] 일 선호되는 실시 형태에서, 제1 복굴절성 광학층은 필수적으로 PEN으로 구성되거나 또는 PEN을 포함한다. 또 다른 선호되는 실시 형태에서, 제1 복굴절성 광학층은 적어도 70 몰%의 NDA 하위단위를 포함한 랜덤 CoPEN으로 구성되거나 또는 랜덤 CoPEN을 포함한다. 또 다른 선호되는 실시 형태에서, 제1 복굴절성 광학층은 PEN이 70 몰%를 초과하는 PET 및 PEN의 공중합된 블렌드로 구성되거나 또는 이를 포함한다.

[0039] 도 2를 참조하면, 제1 광학층(예를 들어, PEN 단일중합체로 구성됨)은 상대적으로 큰 배향 온도창(orientation temperature window) 전체에 대해 높은 복굴절을 나타낸다.  $n_x$  및  $n_y$ 는 110°C로부터 140°C까지 거의 평행하며,



nx는 140℃에서 160℃까지의 온도에서 점진적으로 감소되기 시작한다. 유사한 복굴절 특성이 표 1의 다양한 복굴절성 폴리에스테르와 코폴리에스테르를 이용하여 수득될 수 있다. 그러나, 나프탈레이트 하위단위의 농도가 감소됨에 따라 배향 온도창도 또한 감소된다.

- [0040] 본원에 기재된 제2 광학층(14)은 하나 이상의 복굴절성 열가소성 중합체와 하나 이상의 제2 열가소성 중합체의 공중합된(즉, 에스테르교환반응에 의해) 블렌드를 포함한다. 제2 열가소성 중합체는 하나 이상의 복굴절성 열가소성 중합체와 상이한 추가 복굴절성 또는 등방성 열가소성 중합체이다. 제2 광학층의 중합체(들)에 대한 "복굴절성"은 중합체가 중합체의 Tg보다 최대 15℃ 높은 온도에서 신장 시 632.8 nm에서 적어도 0.10의 평면내 복굴절을 갖는 것을 말한다. 제2 열가소성 중합체도 또한 복굴절성인 실시 형태의 경우, 하기에서 보다 상세하게 기술되는 바와 같이, 블렌드의 중합체 성분들은 공중합된 블렌드가 제1 광학층의 복굴절성 중합체보다 적어도 10℃ 내지 15℃ 미만의 Tg를 갖도록 선택된다.
- [0041] 제2 열가소성 중합체는 상이한 카르복실레이트 및/또는 상이한 글리콜 하위단위를 포함하기 때문에 전형적으로 상이하다. 대안으로, 제2 열가소성 중합체는 상이한 몰%의 동일한 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 함유할 수 있다. 따라서, 제2 열가소성 중합체는 상이한 구조적 배열을 갖기 때문에 상이할 수 있다. 예를 들어, 중합체는 랜덤 공중합체이기보다는 공중합으로부터 형성된 블록 공중합체일 수 있다.
- [0042] 제2 광학층의 공중합된 블렌드는 혼화성 블렌드를 형성한다. 혼화성 블렌드는 BYK 헤이즈-가드 플러스(BYK Haze-Gard Plus)를 사용하여 ASTM D1003-00에 따르는 0.025 mm(1 밀) 두께당 5% 미만의 헤이즈를 갖는 블렌드이다.
- [0043] 바로 위에서 기재된 표 1은, 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 복굴절성 열가소성 중합체로서 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있는 다양한 예시적인 복굴절성 중합체의 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 복굴절성 중합체는 제1 복굴절성 층의 열가소성 중합체와 상이한 복굴절성 중합체이다. 그러나, 선호되는 실시 형태에서, 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 복굴절성 중합체 성분은 제1 복굴절성 층의 복굴절성 열가소성 중합체에 대해 실질적으로 동일하다(즉, 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위의 종류와 양이 10%, 5% 또는 2% 이하로 상이함).
- [0044] 제2 층의 공중합성 블렌드의 복굴절성 중합체(들)의 총 양(표 1에 기재된 것들과 같이)은 전형적으로 적어도 20 몰% 내지 80 몰% 이하이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층의 공중합된 블렌드의 복굴절성 중합체(들)의 총 양(표 1에 기재된 것들과 같이)은 30 몰%, 31 몰%, 32 몰%, 33 몰%, 34 몰%, 35 몰%, 36 몰%, 37 몰%, 38 몰%, 또는 39 몰% 또는 40 몰% 내지 최대 약 60 몰%, 61 몰%, 62 몰%, 63 몰%, 64 몰%, 65 몰%, 66 몰%, 67 몰%, 68 몰%, 또는 69 몰%의 범위이다.
- [0045] 제2 층의 공중합성 블렌드의 나머지는 복굴절성 중합체와 상이한 하나 이상의 열가소성 중합체(들)를 포함한다(예를 들어, 표 1). 따라서, 공중합성 블렌드의 제2 열가소성 중합체(들)에 대한 총 양은 (100 몰% - 복굴절성 중합체(들)의 몰%)와 동일하다.
- [0046] 하기 표 2는 제2 광학층의 공중합성 블렌드의 제2 열가소성 중합체로서 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있는 다양한 예시적인 폴리에스테르 및 코폴리에스테르 중합체에 대한 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 나타낸다.

표 2

등방성 공중합된 블렌드 내의 제2 폴리에스테르(들) 또는 코폴리에스테르(들)

중합체 설명	카르복실레이트 하위단위 산/에스테르 단량체		글리콜 하위단위 알코올 단량체		
	TA 의 몰%	그 외의 다른 것의 몰%	EG 의 몰%	BD 의 몰%	그 외의 다른 것의 몰%
PET	>95%	0 또는 < 5%	>95%	< 5%	0 또는 < 5%
PETg	>95%	0 또는 < 5%	< 95%	< 95%	>5%
CoPET	>50%	>5%	< 95%	< 95%	>5%
PBT	>95%	0 또는 < 5%	< 5%	>95%	0 또는 < 5%
CoPBT	>50%	>5%	< 95%	< 95%	0 또는 > 5%

PET - 폴리에틸렌 테레프탈레이트)

PETg - 글리콜 개질된 PET

CoPET - 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산 하위단위를 포함한 코폴리에스테르

PBT - 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)

CoPBT - 부탄 다이올 및 테레프탈산 하위단위를 포함한 코폴리에스테르

TA - 테레프탈산

EG - 에틸렌 글리콜

BD - 1,4-부탄다이올

[0047]

[0048]

제2 광학층의 공중합성 블렌드의 예시적인 제2 폴리에스테르는 적어도 95 몰%의 카르복실레이트 하위단위가 TA(PET, PETg, 또는 PBT)인 공통의 특징을 공유한다. 게다가, 예시적인 복굴절성 폴리에스테르는 적어도 95 몰%의 글리콜 하위단위가 EG 또는 BD 부분(PET 또는 PBT)인 공통의 특징을 공유한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 95 몰%의 글리콜 하위단위는 EG(PET)이다.

[0049]

제2 층의 공중합된 블렌드의 예시적인 제2 코폴리에스테르는 적어도 50 몰% 내지 95 몰% 미만의 카르복실레이트 하위단위가 TA(CoPET 또는 CoPBT)인 공통의 특징을 공유한다. 일부 실시 형태에서, TA 카르복실레이트 단위의 양은 적어도 60 몰%, 70 몰%, 80 몰%, 또는 90 몰%이다.

[0050]

선호되는 일 실시 형태에서, 제2 광학층은 PEN 및 PET의 공중합된 블렌드로 필수적으로 구성되거나 또는 이를 포함한다. 또 다른 선호되는 실시 형태에서, 제2 광학층은 PEN 및 PETg의 공중합된 블렌드로 필수적으로 구성되거나 또는 이를 포함한다.

[0051]

제2 광학층에 대해 바로 위에서 기재된 선호되는 공중합된 블렌드와 조합되는 제1 복굴절성 광학층으로서 PEN 또는 coPEN이 사용될 때, 제1 및 제2 광학층의 조합(즉, 광학 스택)은 100 몰%의 카르복실레이트 단위를 기준으로 50 몰% 초과인 나프탈레이트 단위를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광학 스택은 100 몰%의 카르복실레이트 단위를 기준으로 적어도 55 몰%, 60 몰%, 65 몰%, 70 몰%, 또는 75 몰%의 나프탈레이트 단위를 포함한다.

[0052]

제2 광학층의 선호되는 공중합성 블렌드의 다수의 중합체 성분들이 다층 광학 필름의 복굴절성 제1 광학층으로서의 용도로 기재된다. 그러나, 이들 공중합된 블렌드가 공중합성 블렌드보다 상당히 높은 Tg를 갖는 복굴절성 열가소성 중합체와 함께 사용될 때, 다층 필름은 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 Tg보다 적어도 35℃ 높은, 제1 광학층의 Tg보다 게다가 단지 최대 30℃ 높은 온도에서 신장될 수 있다. 이러한 Tg 차이를 제공하기 위한 일 선호되는 접근법은 제1 광학층을 형성하기 위해 공중합된 블렌드보다 높은 농도의 나프탈레이트 하위단위를 갖는 열가소성 중합체를 사용하는 것이다. 제2 광학층의 공중합된 블렌드와 제1 광학층의 복굴절성 중합체 사이의 나프탈레이트 하위단위의 농도 차이는 전형적으로 적어도 10%, 20% 또는 30%의 나프탈레이트 하위단위이다. 선호되는 실시 형태에서, 제2 광학층의 공중합된 블렌드와 제1 광학층의 복굴절성 중합체 사이의 나프탈레이트 하위단위의 농도 차이는 적어도 40%, 50% 또는 60%의 나프탈레이트 하위단위이다.

[0053]

도 3 및 도 4를 참조하면, 제2 광학층(14)의 공중합된 블렌드는 블렌드의 굴절률 성분(즉,  $n_x$ ,  $n_y$ , 및  $n_z$ )이 수렴하고 약 1.64 이하의 굴절률에서 안정적인 상태로 유지되는 온도에서 신장된다. 이 신장 온도는 공중합된 블렌드의 유리 전이 온도(Tg)보다 적어도 약 35℃ 높다. 도 2를 참조하면, 제1 광학층의 열가소성 중합체(예를 들어, PEN 단일중합체)는 신장 이후 632.8 nm에서 적어도 0.15의 평면내 복굴절을 가지며 등방성 제2 층보다 상당히 높은 Tg를 갖도록 선택된다.

[0054] 도 5는 PEN 및 PEN/PET 블렌드에 대한 복굴절 정보를 나타내는 그래프이다. 이러한 필름의 복굴절은 ( $n_x - n_y$ )에 의해 계산되었고, 상기 도면에서 신장 온도에 대해 좌표화되었다. PEN 필름은 대략 이의 Tg에서 또는 Tg보다 다소 높은 온도에서 신장될 수 있었고, 높은 복굴절(0.22-0.25)을 나타내었다. 신장 온도가 145℃로부터 160℃로 증가될 때, 복굴절은 0.20으로부터 0.18로 점진적으로 떨어진다. PEN/PET 블렌드의 경우, 110℃ 내지 120℃의 신장 온도에서 상당한 복굴절(0.10-0.15)을 나타냈다. 그러나, 복굴절은 30/70 및 50/50 PEN/PET 블렌드의 경우 각각 135℃와 145℃에서 0으로 신속히 떨어진다. 동일한 온도에서, PEN은 신장 이후 0.18-0.20의 복굴절을 갖는다. 따라서, 이 다층 구조체가 PEN/PET 블렌드의 Tg보다 적어도 35℃ 높은 온도에서 신장된 후, 제2 층으로서 공중합된 PEN/PET 블렌드와 제1 복굴절성 층으로서 PEN의 조합으로부터의 반사 변광기와 같은 다층 필름을 제조할 수 있다.

[0055] 제1 광학층의 복굴절성 중합체가 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 복굴절성 중합체와 실질적으로 동일할 때, 제2 열가소성 중합체는 상이한 카르복실레이트 및/또는 글리콜 하위단위를 포함하여 제2 열가소성 중합체의 Tg가 복굴절성 중합체보다 실질적으로 낮아진다. 반면, 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 Tg는 전형적으로 155℃ 미만, 150℃ 미만, 145℃ 미만, 140℃ 미만, 135℃ 미만, 또는 130℃ 미만이고, 복굴절성 열가소성 중합체의 Tg는 전형적으로 제2 광학층의 공중합된 블렌드의 Tg보다 적어도 10℃, 11℃, 12℃, 13℃, 14℃, 또는 15℃ 높다.

[0056] 다양한 순서의 무작위도는 미국 특허 제6,673,275호에 기재된 이론적 접근법을 사용하여 근사될 수 있다.

### 표 3

NMR에 의해 측정 시 PEN/PET 블렌드의 블록 길이

중합체	무작위도 %	100mer N 블록	100mer T 블록	무한 N 블록	무한 T 블록
85PEN/15PET 블렌드	18.5%	25.4	5.6	30.0	6.6
70PEN/30PET 블렌드	11.7%	20.5	11.1	24.3	13.2
50PEN/50PET 블렌드	14.1%	11.2	14.0	12.8	16.0
30PEN/70PET 블렌드	10.9%	9.9	28.8	12.3	35.8
80N/20T CoPEN	99.2%	5.0	1.2	5.1	1.3
70N/30T CoPEN	99.6%	3.3	1.4	3.4	1.4
30N/70T CoPEN	99.4%	1.4	3.3	1.4	3.3

[0057]

[0058] 공중합된 블렌드의 실제 무작위도는 공정 조건에 따라 변화할 수 있다. 통상적으로, 무작위도는 비교적 적은 용융 잔류 시간, 비교적 낮은 용융 공정 온도, 및 비교적 덜 적극적인 혼합(less aggressive mixing)에 의해 최소화될 수 있다. 그러나, PEN 단일중합체와 PET 단일중합체의 공중합된 블렌드의 % 무작위도는 전형적인 폴리에스테르 수지 제조 공정, 즉 성분 단량체의 랜덤 축합 중합(random condensation polymerization)에 의해 제조된 CoPEN 보다 상당히 낮은 것으로 결론이 내려질 수 있다.

[0059] 표 3은, coPEN, 즉 다이메틸 테레프탈레이트(T), 나프탈렌 다이카르복실레이트(N), 및 에틸렌 글리콜(E) 단량체로부터 제조된 랜덤 공중합체에 대한 PEN 및 PET의 단일중합체의 블렌드들 간의 대비를 나타낸다. 8 내지 10분의 잔류 시간에 따라, PEN/PET 블렌드 내에는 약 11% 내지 19%의 무작위도가 존재하였고, 이에 따라 블록 길이는 100의 전형적 중합도를 기준으로 85/15 PEN/PET 블렌드의 경우 25 개의 반복 단위 정도로 길어지며, 30/70 PEN/PET 블렌드의 경우 10 개의 반복 단위 정도로 짧아진다. 30%-85% NDC의 조성물 전체에 대해, 블렌드는 PEN 결정 내에 혼입되는데 필요한 6 개의 반복 단위보다 긴 평균 블록 길이를 갖는다. 대조적으로, 종래의 폴리에스테르 중합 공정을 통해 제조된 coPEN 수지는 거의 100%의 무작위도를 가지며, 이의 결과적인 길이는, 유사한 NDC 로딩(loading)에 따라서 PEN/PET 블렌드의 블록 길이보다 상당히 짧은, 30% 내지 70% NDC의 조성에서 1.4 내지 5.2이다.

[0060] 후술된 실시예에 설명된 바와 같이, 거의 100%의 무작위도를 갖는 coPEN 수지는 다층 필름 구조체 내에서 불충

분한 접착력을 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 다른 한편, 다층 필름의 제2 층이 복굴절성 중합체를 포함한 공중합된 블렌드를 포함할 때, 층간 접착력이 상당히 개선된다. 이론에 구애받지 않고, 제2 층 내의 복굴절성 중합체의 블록들은 상당수의 얽힘(entanglement)을 형성하는 인접한 복굴절성 층뿐만 아니라 상간(interphase)에 걸쳐있는 공-미결정(co-crystallite) 내로 확산되는 것으로 추정된다. 제2 광학층 내에 존재하는 복굴절성 중합체의 블록들은 이들 블록들이 제1 광학층과 동일한 카르복실레이트 및 글리콜 하위단위를 실질적으로 함유할 때 인터페이스에 걸쳐서 보다 더 확산되는 경향이 있다.

- [0061] 고 복굴절률 층 내에 혼입되기 위해서는 블록이 얼마나 길어야 하는지를 대략적으로 알기 위해, 광각 X-선이 사용되어 변형-유도 결정에 대한 라멜라 두께를 특징지을 수 있다. 쇠 접힘 길이(chain folding length)는 공-결정화된 블록의 경우 최소치인 약 8 nm 내지 11 nm이다. 반복 단위가 PEN 결정 단위 셀의 쇠-축 치수(c)와 유사한 길이 치수를 갖는다는 것을 가정하여, 라멜라 두께는 유효 교차-층 공-결정화를 위해 약 7 내지 9 개의 반복 단위의 필요한 블록 길이로 바뀐다. 참고로, PET 단위 셀 치수는  $a=4.52\text{\AA}$ ,  $b=5.98\text{\AA}$ ,  $c=10.77\text{\AA}$ ,  $\alpha=100^\circ$ ,  $\beta=118^\circ$ ,  $\gamma=111^\circ$  이다. PEN 단위 셀 치수는  $a=6.51\text{\AA}$ ,  $b=5.75\text{\AA}$ ,  $c=13.2\text{\AA}$ ,  $\alpha=81^\circ$ ,  $\beta=114^\circ$ ,  $\gamma=100^\circ$  이다(문헌[Polymer Handbook]).
- [0062] 8 nm 내지 11 nm의 라멜라 두께가 배향 방향으로 접힌 쇠 길이일지라도, 결정은 에피택셜하게(epitaxially) 성장한다. PEN 및 PET 결정 단위 셀에 대해 계산된 바와 같이 약 1.4 nm의 반복 길이를 인수 분해함으로써, 결정 내로 혼입되기에 필요한 최소 블록 길이를 추정할 수 있다. PEN/PET 다-블록 구조체의 경우, 블록을 결정 내로 혼입하기 위해 최소 6 개가 필요하다.
- [0063] 도 6은 개시 중합체 내의 150의 평균 중합도를 가정하는 무작위도의 함수로서 PEN/PET 블렌드의 평균 블록 길이를 나타낸다. 변형-유도 배향 동안 PEN 결정 내로 혼입되는 충분히 긴 블록을 형성하기 위하여 PEN의 비교적 높은 로딩이 선호되는 것은 명확하다. 30%의 무작위도에 따라, 층간 접착력을 향상시키는데 효과적인 적어도 6의 블록 길이를 달성하기 위해 PEN의 50%가 PET와 블렌드되는데 필요하다. 역으로, 제2 층의 공중합된 블렌드의 성분으로서 PEN의 10%만을 단지 사용한다면, 30%의 무작위도에서 블록 길이는, PEN 결정 내로 혼입되기에 상당히 짧은, 약 3일 수 있다. 그 결과, 짧은 블록은 쇠의 물리적 얽힘이 제1 광학층과 제2 광학층 사이의 인터페이스에 걸쳐서 야기되지 않는다는 것이 예상된다.
- [0064] 본원에 기재된 바와 같이, 다층 필름이 공중합된 블렌드를 포함할 때, 90° 박리 시험(Peel Test)(실시예에 기술된 바와 같이)에 따라 측정된 바와 같이 제1 광학층과 제2 광학층 사이의 층간 접착력은 실질적으로 향상될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 층간 접착력은 적어도 118.1 g/cm(300 g/인치), 또는 157.5 g/cm(400 g/인치)이며, 바람직하게는 적어도 196.9 g/cm(500 g/인치)이다. 236.2 g/cm(600 g/인치), 314.9 g/cm(800 g/인치) 및 393.7 g/cm(1,000 g/인치)를 초과하는 층간 접착력이 수득된다.
- [0065] 다시 도 1을 참조하면, 다층 필름은 선택적으로 도 1에 예시된 바와 같이 스택(16)의 적어도 하나의 표면에 라미네이팅되거나 그 위에 스킨층으로 형성되는 추가층(18) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 동일하거나 상이한 물질의 층이 스택 내에 그리고 하나 또는 둘의 주요 표면 상에 분포될 수 있다.
- [0066] 일부 실시 형태에서, 추가층(18)은 전형적으로 적어도 관심 대상의 파장 영역에 걸쳐, 다층 중합체 필름(10)의 광학 특성의 측정에 유의하게 참여하지 않는다. 추가층(18)은 복굴절성이거나 또는 복굴절성이 아닐 수 있다. 그러한 추가층은 광학층을 손상으로부터 보호할 수 있으며, 가공할 가공을 도울 수 있고, 그리고/또는 가공후 기계적 특성을 향상시키고 그리고/또는 스택에 더 큰 기계적 강도를 제공할 수 있다.
- [0067] 대안적으로, 다층 필름의 외관 및/또는 성능은 필름층의 스택 내의 스킨층과 인접한 하부스킨층 또는 주 표면 상에 스킨층과 같은 추가층을 포함시킴으로써 변경될 수 있다.
- [0068] 전형적으로, 추가층(18)이 스킨층으로 사용될 경우, 적어도 일부 표면 반사가 있을 것이다. 만일 다층 중합체 필름(10)이 편광기라면, 추가층은 바람직하게는 상대적으로 낮은 굴절률을 갖는다. 이는 표면 반사량을 감소시킨다. 만일 다층 중합체 필름(10)이 거울이라면, 추가층(18)은 바람직하게는 광반사를 증가시키기 위하여 높은 굴절률을 갖는다.
- [0069] 추가층(18)이 스택(16) 내에서 발견될 경우, 전형적으로 추가층(18)에 인접한 광학층(12, 14)과 조합된 추가층(18)에 의해 광의 적어도 일부 편광 또는 반사가 있을 것이다. 그러나, 전형적으로, 추가층(18)은 스택(16) 내의 추가층(18)에 의해 반사된 광이 관심 대상의 영역 외부의, 예를 들어 가시광 편광기 또는 거울의 경우 적외선 영역의, 파장을 갖도록 요구하는 두께를 갖는다.
- [0070] 추가층은 coPEN과 같은 폴리에스테르로부터 제조될 수 있다. 추가층은 또한 제2 저굴절률 층으로 사용하기 위



해 전술된 중합체성 물질 중 임의의 것으로부터 제조될 수 있다.

- [0071] 스킨층과 내부층은, 공압출에 의해 또는 별도의 코팅 또는 압출 단계에서, 필름 형성시에 혼입될 수 있으며, 또는 그들은, 예를 들어 미리 형성된 필름에 스킨층을 코팅하거나 라미네이팅함으로써, 완성된 필름에 나중에 적용될 수 있다. 추가층의 총 두께는 전형적으로 다층 필름의 총 두께의 약 2% 내지 약 50% 범위이다.
- [0072] 추가층 또는 코팅의 예는, 둘 모두 발명의 명칭이 "추가 코팅 또는 층을 가진 다층 중합체 필름(Multilayer Polymer Film with Additional Coatings or Layers)"인 미국 특허 제6,368,699호, 및 제6,459,514호와, 발명의 명칭이 "다층 광학 필름을 제조하기 위한 장치(Apparatus for Making Multilayer Optical Films)"(네아빈(Neavin) 등)인 미국 특허 제6,783,349호에 기재되어 있다.
- [0073] 추가층의 조성은, 예를 들어 가공 동안 또는 가공 후 층(12, 14)의 보전성을 보호하기 위해, 다층 필름(10)에 기계적 또는 물리적 특성을 추가하기 위해, 또는 다층 필름(10)에 광학적 기능을 추가하기 위해 선택될 수 있다. 대전방지 첨가제, 자외선광 흡수제(UVA), 장애 아민 광 안정제(HALS), 염료, 착색제, 안료, 산화방지제, 슬립제, 저접착 물질, 전도성 물질, 내마모성 물질, 광학 요소, 치수 안정제, 접착제, 점착부여제, 난연제, 인광 물질, 형광 물질, 나노입자, 낙서 방지제, 이슬 방지제, 하중 지지제, 실리콘계 수지, 광 확산 물질, 광 흡수 물질 및 광 증백제와 같은 기능성 성분들은, 바람직하게는 그들이 결과 생성물의 요구되는 광학 또는 기타 특성을 실질적으로 방해하지 않도록 이들 층에 포함될 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 하나 이상의 추가층이 확산기, 예를 들어 거친, 무광택의 또는 구조화된 표면, 비드형 확산기 또는 유기 및/또는 무기 입자를 포함하는 확산기, 또는 많은 이의 조합이거나 이를 포함할 수 있다.
- [0074] 일 예에서, 스킨층은, 예를 들어 고온 롤러 또는 텐터(tenter) 클립에 대한 필름의 고착을 방지함으로써, 압출 후 가공을 돕기 위해 사용된다. 다른 실시 형태에서, 스킨층은 다층 필름에 바람직한 배리어 특성을 부여하기 위해 첨가된다. 예를 들어, 배리어 필름 또는 코팅은 물 또는 유기 용매와 같은 액체, 또는 산소 또는 이산화탄소와 같은 기체에 대한 다층 필름의 투과 특성을 변경하기 위하여 스킨층으로서 또는 스킨층 내의 성분으로서 추가될 수 있다.
- [0075] 스킨층은 또한 결과적인 다층 필름에서 내마모성을 부여하거나 개선하기 위해 추가될 수 있다. 예를 들어, 중합체 매트릭스에 매립된 실리카와 같은 무기 입자를 포함하는 스킨층이 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 스킨층은 미국 특허 제5,677,050호에 기재된 바와 같은 내마모성 코팅을 포함할 수 있다. 스킨층은 또한 결과적인 다층 필름에서 천공 및/또는 인열 저항성을 부여하거나 개선하기 위해 추가될 수 있다. 천공 또는 인열 저항성 스킨층은 제조 공정 동안 적용되거나 또는 나중에 다층 필름(10) 상에 코팅되거나 라미네이팅될 수 있다. 공압출 과정에 의해서와 같이, 제조 공정 동안 다층 필름(10)에 이들 층을 접착하는 것은 다층 필름(10)이 제조 공정 동안 보호되는 이점을 제공한다.
- [0076] 일 예에서, 추가층(들)은 스펙트럼의 하나 이상의 선택된 영역에서 흡수하는 염료 또는 안료를 포함한다. 스펙트럼의 예시적인 선택된 영역은 자외선 및 적외선뿐만 아니라 가시 스펙트럼의 일부 또는 전부를 포함할 수 있다. 가시 스펙트럼 전부가 흡수되는 경우, 층은 불투명하게 보일 것이다. 층을 위한 물질은 다층 필름에 의해 투과되거나 반사된 광의 겉보기 색을 변화시키기 위해 선택될 수 있다. 이는 또한, 특히 필름이 일부 주파수를 투과시키는 한편 다른 주파수를 반사시키는 경우, 필름의 특성을 보완하기 위해 사용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 스킨 커버층에서 UV 흡수 물질의 사용은 특히 바람직한데, 이는 UV 방사선에 노출될 때 때때로 불안정할 수 있는 내부층을 보호하기 위해 사용될 수 있기 때문이다. 일 실시 형태에서, 형광 물질이 추가층 내로 혼입된다. 형광 물질은 스펙트럼의 자외선 영역에서 전자기 에너지를 흡수하여 가시 영역에서 재방사한다.
- [0077] 감압 접착제를 비롯한 접착제는 스킨층으로서 다층 스택에 적용될 수 있는 물질의 다른 바람직한 부류를 형성한다. 일반적으로, 감압 접착제는 다층 필름이 유리 또는 금속 기재와 같은 다른 물질에 대한 이후의 라미네이션을 위해 의도될 때 적용된다.
- [0078] 스킨층에 혼입될 수 있는 다른 물질은 슬립제이다. 슬립제는 제조 공정 동안 다층 필름을 더 다루기 용이하게 한다. 전형적으로 슬립제는 필름을 비추는 광의 일부를 투과하도록 의도된 필름보다는 거울 필름에서 사용된다. 슬립제를 포함하는 면은 전형적으로 슬립제가 반사와 관련된 탁도를 증가시키는 것을 방지하기 위하여 지지 기재에 라미네이팅되도록 의도된 면이다.
- [0079] 스킨층으로부터 유래된 많은 이점이 또한 유사한 내부층으로부터 유래될 수 있다. 따라서, 스킨층에 대한 전술한 논의는 또한 내부층(들)에 적용가능하다.
- [0080] 다른 추가층은 홀로그래픽 이미지를 함유한 층, 홀로그래픽 확산기, 또는 기타 확산층을 포함한다. 전술한 내

용에는 특성을 변경하기 위하여 다층 필름 스택에 적용될 수 있는 다양한 층의 예를 기재되었다. 일반적으로, 임의의 추가층이 추가되어, 전형적으로 층(12, 14)의 특성과 상이한 기계적, 화학적 또는 광학적 특성을 제공할 수 있다.

[0081] 예시적인 실시 형태에서, 추가층은, 예를 들어 발명의 명칭이 "광학 편광기(Optical Polarizer)"(오우텔커크(Ouderkerk) 등)인 미국 특허 제6,096,375호에 기재된 바와 같이 흡수 또는 이색성 편광기 층일 수 있다. 일부 그러한 구성에서, 이색성 편광기의 투과 축은 반사 편광기의 투과 축과 정렬된다.

[0082] 일 실시 형태에서, 본원에 기재된 다층 필름은 미세구조화 표면을 추가로 포함한 광학 필름의 반사 편광 기부층이다.

[0083] 미국 특허 제5,175,030호(루(Lu) 등) 및 미국 특허 제5,183,597호(루(Lu))에 기재된 바와 같이, 미세구조 보유 물품(예컨대, 휘도 향상 필름)은 (a) 중합성 조성물을 제조하는 단계; (b) 중합성 조성물을 마스터 음각 미세구조화 성형 표면 상에 마스터의 공동을 충전하기에 겨우 충분한 양으로 침착하는 단계; (c) 사전 형성된 기부(예를 들어, 본원에 기재된 다층 필름)와 마스터(이들 중 적어도 하나는 가요성임) 사이에서 중합성 조성물의 비드를 이동시켜 공동을 충전하는 단계; 및 (d) 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 마스터는 금속, 예를 들어 니켈, 니켈 도금 구리 또는 황동일 수 있거나, 중합 조건 하에서 안정하고 바람직하게는 마스터로부터 중합된 물질이 깨끗이 제거되게 하는 표면 에너지를 갖는 열가소성 물질일 수 있다. 광학층의 기부에 대한 접착력을 향상시키기 위해, 기부 필름의 하나 이상의 표면이 선택적으로 프라이밍될(prime) 수 있거나 다른 방식으로 처리될 수 있다.

[0084] 중합성 수지 조성물은 전형적으로 하나 이상의 에틸렌성 불포화(예를 들어, (메트)아크릴레이트) 단량체를 포함한다. 중합성 수지 조성물은 지르코니아와 같은 표면 개질 나노입자를 추가로 포함할 수 있다. 다양한 중합성 수지 조성물이 제US2006/0004166호 및 제W02008/121465호에 기재된 바와 같이 공개된다.

[0085] 미세구조화 표면은 미국 특허 제7,074,463호에 예시되고 기재된 바와 같이 임의의 다수의 유용한 패턴을 가질 수 있다. 미세구조화 표면은 필름의 길이 또는 폭을 따라 연장된 복수의 평행한 종방향 릿지일 수 있다. 이들 릿지는 복수의 프리즘 정점으로부터 형성될 수 있다. 이들 꼭지점은 뾰족하거나, 둥글거나, 평평하거나, 또는 절두형일 수 있다. 유용한 미세구조체는 휘도 향상 필름으로서 사용하기 위한 내부 전반사 필름으로서 작용할 수 있는 규칙적 프리즘 패턴이다.

[0086] 다층 중합체 필름을 형성하기 위한 공정 조건 및 고려사항에 대한 설명은 발명의 명칭이 "다층 광학 필름의 제조 방법(Process for Making Multilayer Optical Film)"인 미국 특허 출원 제09/006,288호에서 찾을 수 있다.

[0087] 필름은 일반적으로 개개의 중합체를 공압출하여 다층 필름을 형성하고 이어서 이 필름을 선택된 온도에서 신장함으로써 배향하고 선택적으로 그 후 선택된 온도에서 열-고정(heat-setting)함으로써 제조된다. 대안적으로, 압출 및 배향 단계는 동시에 실시될 수 있다. 편광기의 경우에 필름은 한 방향으로 실질적으로 신장되며(단축 배향), 거울 필름의 경우에 필름은 실질적으로 두 방향으로 신장되는데(이축 배향), 이는 동시에 또는 순차적으로 실시될 수 있다.

[0088] 상이한 가공 실시 형태에서, 다층 필름은 횡단 신장 방향으로 치수적으로 완화(relax)되도록 되어 횡단 신장(cross-stretch)의 자연적인 감소(신장비의 제곱근과 동일함)를 야기할 수 있으며; 다층 필름은 횡단 신장 치수의 임의의 실질적 변화를 제한하도록 억제될 수 있으며; 또는 다층 필름은 횡단 신장 치수에서 활발하게 신장될 수 있다. 예를 들어, 다층 필름은 길이 배향기를 이용하여 기계 방향으로, 또는 텐터를 이용하여 폭으로 신장될 수 있다.

[0089] 신장전 온도, 신장 온도, 신장률, 신장비, 열 경화 온도, 열 경화 시간, 열 경화 완화, 및 횡단 신장 완화는 요구되는 굴절률 관계와 물리적 치수를 가진 다층 필름을 생성하도록 선택된다. 이들 변수는 상호 의존적이며, 따라서, 예를 들어 상대적으로 낮은 신장률은 예를 들어 상대적으로 낮은 신장 온도와 커플링된다면 사용될 수 있다. 일반적으로, 신장 방향으로 약 1:2 내지 약 1:10(더욱 바람직하게는 약 1:3 내지 약 1:7) 범위의 신장비 및 신장 방향에 직교하여 약 1:0.2 내지 약 1:10(더욱 바람직하게는 약 1:0.5 내지 약 1:7) 범위의 신장비가 예시적인 실시 형태에서 선택된다.

[0090] 적합한 다층 필름은 또한 스핀 코팅(예를 들어, 복굴절성 폴리이미드에 대해 문헌[Boese et al., J. Polym. Sci.: Part B, 30:1321 (1992)]에 기재된 바와 같은) 및 진공 침착(예를 들어, 결정 유기 화합물에 대해 문헌[Zang et. al., Appl Letters, 59:823 (1991)]에 기재된 바와 같은)과 같은 기술을 이용하여 제조될 수 있으며;



진공 침착 기술은 결정 유기 화합물과 무기 물질의 소정 조합에 대해 특히 유용하다.

[실시예]

시험 방법

화학 조성을 측정하기 위한 NMR

물질로부터의 샘플을 중수소화 클로로포름과 트라이플루오로아세트산의 1:1 혼합물에 용해시켰다. 이중 채널 배리언 칠리(Varian Chili) 프로브를 구비한 500 MHz 장비에서 1D NMR 스펙트럼을 수집하였다. 적분된 단량체 조성을 공지의 특정 화학 변이와 피크 면적을 기초로 구하였다. 위상(phasing) 및 기준선 보정 후 적분을 실시하였다.

굴절률(RI) 측정:

다양한 샘플의 굴절률을 MD, TD 및 TM 방향에 있어서 메트리콘 프리즘 커플러(Metricon Prism coupler)(미국 뉴저지주 페닝톤 소재의 메트리콘 코포레이션(Metricon corporation))를 사용하여 측정하였다. MD 및 TD는 평면 내 방향이며 TM은 필름 표면에 수직이다. MD, TD 및 TM의 굴절률은 각각  $n_x$ ,  $n_y$ , 및  $n_z$ 로 식별된다.

평면내 복굴절,  $\Delta n_{\text{평}}$ :

단축 신장된 필름의 복굴절 특성을 측정하기 위하여, 평면내 복굴절이 사용된다.

평면내 복굴절은 직교하는 평면내 방향들에서의 굴절률( $n_x$ ,  $n_y$ )들의 차이에 관계한다. 보다 구체적으로는 단축 신장 필름의 경우, 평면내 복굴절은 신장 방향과 비신장 방향 사이의 차이를 말한다. 예를 들어, 필름이 MD 방향으로 단축 신장된다고 가정하면, 평면내 복굴절은 하기와 같이 표현된다.

$$\Delta n_{\text{평}} = n_x - n_y$$

여기서  $n_x$ 가 신장 방향(이 경우에는 MD)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 비신장 방향(이 경우에는 TD)의 굴절률이다.

이축 신장 필름의 경우, 평면내 복굴절은 상대적으로 작으며 균형이 이루어진다면 때로는 0에 가깝다. 대신, 평면외 복굴절은 신장된 필름의 복굴절 특성을 더 나타낸다.

평면외 복굴절,  $\Delta n_{\text{평외}}$ :

이축 배향된 필름의 복굴절 특성을 측정하기 위하여, 평면외 복굴절이 사용된다.

평면외 복굴절은 평면내 굴절률(MD 및 TD)의 평균과 필름에 수직인 굴절률(TM) 사이의 차이에 관계한다. 평면외 복굴절은 하기와 같이 표현될 수 있다:

$$\Delta n_{\text{평외}} = \frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z$$

여기서  $n_x$ 는 MD의 RI이며,  $n_y$ 는 TD의 RI이며,  $n_z$ 는 TM의 RI이다.

평면외 복굴절은 또한 단축 신장 필름의 복굴절 특성을 측정하기 위해 사용될 수 있다.

90° 박리 시험 방법:

시험할 다층 필름을 폭 25.4 mm의 스트립 시편으로 절단하였다. 동일한 폭을 갖는 양면 접착 테이프(쓰리엠 컴퍼니로부터의 스카치(Scotch®) 테이프 #396)를 사용하여 필름 스트립 시편을 유리 기관(약 50 mm × 150 mm)에 접착하였다. 접착 테이프를 전체 다층 필름 스트립 시편의 상부에 직접 분배하고, 또한 유리 기관의 중앙 부분에 접착하였다. 또한, 소정 길이의 테이프 스트립을, 추가 길이의 기관에 접착되는 테이프 스트립의 단부에, 접착되지 않고 매달린 채로 두어서 손으로 잡을 수 있게 하였다. 필름 스트립 시편이 너무 많이 박리되는 것을 방지하도록 엄지손가락을 필름 스트립 시편의 전방 에지(leading edge)로부터 0.635 cm(1/4 인치) 위치에 놓고서 테이프 스트립의 이러한 자유 단부를 재빨리 신속하게 당겨서 필름의 박리(충분리)를 개시하였다. 이어서, 박리-개시된 플라크(plaque)를 슬립/필 테스터(인스트루멘터스 인코포레이티드.(Instrumentors, Inc.))에 넣었다. 테이프 스트립에 접착된 필름 스트립 시편의 일부를 25°C 및 50% 상대 습도에서 90° 박리각 및 2.54 cm/

초로 기관으로부터 박리시켰다. 측정된 박리 강도의 오차는 전형적으로 20% 이하인 것으로 계산되었다.

[0111] 일부 시편에 있어서는 박리를 개시할 수 없었다. 필름 표면과 접착 테이프 사이의 접착력이 약 590 g/cm (1500 g/in)인 것으로 측정되었다. 그러므로, 박리할 수 없는 시험 시편은 박리 강도 값이 590 g/cm (1500 g/in)를 초과하는 것으로 간주되었다.

[0112] 촉매 및 안정제

[0113] TEPA - 트라이에틸포스포노아세테이트 - 로디아(Rhodia)(미국 뉴저지주 크랜베리)

[0114] NaOAc - 나트륨 아세테이트 - 알파 에이사르(Alfa Aesar)(미국 매사추세츠주 와드힐)

[0115] Co(OAc)<sub>2</sub> - 코발트 아세테이트 - 셰퍼드 케미칼(Shepherd Chemical)(미국 오하이오주 신시내티)

[0116] Zn(OAc)<sub>2</sub> - 아연 아세테이트 - 말린크로트 베이커(Mallinckrodt Baker)(미국 뉴저지주 필립스버그)

[0117] Sb(OAc)<sub>3</sub> - 안티몬 트리아아세테이트 - 아르케마(Arkema)(미국 펜실베이니아주 필라델피아)

[0118] 단량체 약어 - 일반 화학명 - 공급처(위치)

[0119] NDC - 나프탈렌 다이카르복실산 - BP 아모코(Amoco)(미국 일리노이주 나퍼빌)

[0120] DMT - 다이메틸 테레프탈레이트 - 인비스타(Invista)(미국 캔사스주 위치타)

[0121] EG - 에틸렌 글리콜 - ME 글로벌(Global)(미국 미시간주 미드랜드)

[0122] 폴리에스테르 물질들의 합성:

[0123] PET, 90/10 coPEN 및 PEN은 하기 절차에 따라 합성될 수 있다:

[0124] 각각의 조성물에 대하여, 스테인레스강의 오일 재킷 배치 반응기를 표 1에 나타난 양의 단량체와 하기 촉매로 충전하였다: 2 g의 Co(OAc)<sub>2</sub>, 1.6 g의 Zn(OAc)<sub>2</sub>, 8.9 g의 Sb(OAc)<sub>3</sub>, 및 3.6 g의 트라이에틸 포스포노아세테이트(TEPA). 압력(239.2 kPa) 하에서, 혼합물을 에스테르화 반응 부산물인 메탄올을 7 내지 8 kg 제거하면서 257℃로 가열하였다. 메탄올이 완전히 제거된 후에, 3.6 g의 TEPA를 반응기에 충전하였고, 이어서 277℃로 가열하면서 압력을 500 Pa 미만으로 점진적으로 감소시켰다. 30℃에서 60/40 중량%의 페놀/o-다이클로로벤젠에서 측정될 때 약 0.50 dL/g의 고유 점도를 갖는 수지가 생성될 때까지 축합 반응 부산물인 에틸렌 글리콜을 계속 제거하였다.

#### 표 4

코폴리에스테르의 합성에 이용된 단량체 농도

중합체	NDC	DMT	EG
	kg (lb)	kg (lb)	kg (lb)
PEN	17.8 (39.4)	0 (0)	10.4 (23)
90/10 CoPEN	16.6 (36.5)	1.5 (3.2)	10.3 (22.7)
PET	0.0 (0.0)	17.2 (37.9)	11.7 (25.8)

[0125]

[0126] 다층 필름의 제조를 위한 절차:

[0127] 3층을 포함하는 공압출 필름을 3층 ABA(스킨/코어/스킨) 피드블록(feedblock)을 이용하여 파일럿 압출 라인에서 제조하였다. 층-A 중합체는 등급명 에스코렌(Escorene) PP1024로 엑손(Exxon)으로부터 구매가능한 폴리프로필렌이었으며, 단축 스크류 압출기에 의해 피드블록의 스킨 채널로 공급하였다. 층-B 중합체는 각 실시예의 복굴절성 코폴리에스테르였으며, 이축 스크류 압출기에 의해 피드블록의 코어 채널에 공급하였다. 스킨/코어/스킨의 공급 비는 부피 기준으로 1:1:1이었다. 전체 압출 속도는 시간당 13.6 kg(시간당 30 lbs)이었다. 압출물을 필름 다이를 이용하여 냉각 물 상으로 캐스팅하여 캐스트 웨브를 제조하였다. 이어서 캐스트 웨브의 시편을 카로(KARO) IV 배치 신장 기계(독일 지그스도르프 소재의 브루크너 마신엔게바우(Bruckner Maschinenbau))에서

60초의 예열 시간, 100 %/초의 신장율,  $1 \times 4.5$ 의 신장비 및  $145^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 억제된 단축 신장시켰다. 코폴리에스테르의 복굴절을 평가하기 위하여, 코어 복굴절성 층을 노출하기 위해 신장 후 폴리프로필렌 스킨층을 박리시킨다. 코어층에 대한 굴절률을 MD, TD 및 TM 방향에 있어서 메트리콘 프리즘 커플러(Metricon Prism coupler)(미국 뉴저지주 페닝톤 소재의 메트리콘 코퍼레이션(Metricon corporation))를 사용하여 측정하였다. 평면내 및 평면외 복굴절은 시험 방법 섹션에 요약된 식을 기초로 계산하였다.

표 5

고온-신장된 PEN 대 등방성 PEN/PET 블렌드

	$n_x$ (MD)	$n_y$ (TD)	$n_z$ (TM)	$n_x - n_y$	$n_y - n_z$
복굴절성 광학층 PEN 단일중합체	1.830	1.620	1.500	0.210	0.120
등방성 광학층 실시예 1 - 70/30 PEN/PET 블렌드	1.6247	1.6192	1.6169	0.0055	0.0023
등방성 광학층 실시예 2 50/50 PEN/PET 블렌드	1.6077	1.6073	1.6063	0.0004	0.0010

[0128]

[0129]

비교 실시예 1: (PEN:CoPEN5545, 246개의 층, 편광기)

[0130]

한 공정에서 캐스트 웨브를 압출하고 그 후 필름-신장 장치 내에서 필름을 배향시킴으로써 246개의 층을 포함한 다층 광학 필름을 제조하였다. 0.48 dℓ/g의 고유 점성도(60 중량%의 페놀/40 중량%의 다이클로로벤젠)를 갖는 복굴절성 중합체(폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN))를 시간당 9.07 kg(시간당 20 파운드)의 속도로 하나의 압출기에 의해 피드블록으로 이송하였고, 제2 물질(CoPEN5545)을 시간당 13.6 kg(시간당 30 파운드)의 속도로 제2 압출기에 의해 피드블록으로 이송하였다. PEN을 시간당 6.8 kg(시간당 15 파운드)의 속도로 제3 압출기 상의 스킨 물질로서 사용하였다. 246개의 층을 생성하기 위해 피드블록과 2개의 층 다층화기(layer multiplier)를 사용하였다. 캐스트 웨브는 0.53 mm(21 밀)의 두께였고, 15.2 cm(6 인치)의 폭이었다. 그 후, 캐스트 웨브를 약 100%/초의 일정한 속도로 가로 방향으로 약  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 배치 배향기(batch orienter) 내에서 단축 신장시켰고, 반면 그 외의 다른 평면내 방향으로는 억제시켰다. 신장비는 약 5.0 대 1이었다. 결과적인 다층 필름은 우수한 편광 효과를 가졌지만 이의 층간 접착력은 39.4 g/cm(100 g/인치) 미만인 것으로 측정되었다(표 6).

[0131]

실시예 1: (PEN: (PEN/PET 60:40), 246개의 층, 편광기)

[0132]

한 공정에서 캐스트 웨브를 압출하고 그 후 필름-신장 장치 내에서 필름을 배향시킴으로써 246개의 층을 포함한 다층 광학 필름을 제조하였다. 0.48 dℓ/g의 고유 점성도(60 중량%의 페놀/40 중량%의 다이클로로벤젠)를 갖는 복굴절성 중합체(폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN))를 시간당 9.07 kg(시간당 20 파운드)의 속도로 하나의 압출기에 의해 피드블록으로 이송하였고, 제2 물질을 시간당 13.6 kg(시간당 30 파운드)의 속도로 제2 압출기에 의해 피드블록으로 이송하였다. 제2 물질은 60:40의 중량비의 2가지의 복굴절성 중합체(PEN과 PET)의 블렌드이었다. PEN을 시간당 6.8 kg(시간당 15 파운드)의 속도로 제3 압출기 상의 스킨 물질로서 사용하였다. 246개의 층을 생성하기 위해 피드블록과 2개의 층 다층화기를 사용하였다. 캐스트 웨브는 0.53 mm(21 밀)의 두께였고, 15.2 cm(6 인치)의 폭이었다. 그 후, 캐스트 웨브를 약 100%/초의 일정한 속도로 가로 방향으로 약  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 배치 배향기(batch orienter) 내에서 단축 신장시켰고, 반면 그 외의 다른 평면내 방향으로는 억제시켰다. 신장비는 약 5.0 대 1이었다. 결과적인 다층 필름은 우수한 편광 효과를 가지며, 590 g/cm(1500 g/인치)보다 높은 것으로 측정된 우수한 층간 접착력을 갖는다(표 6).

[0133]

실시예 2: (PEN: (PEN/PET 50:50), 246개의 층, 편광기)

[0134]

한 공정에서 캐스트 웨브를 압출하고 그 후 필름-신장 장치 내에서 필름을 배향시킴으로써 246개의 층을 포함한 다층 광학 필름을 제조하였다. 0.48 dℓ/g의 고유 점성도(60 중량%의 페놀/40 중량%의 다이클로로벤젠)를 갖는 복굴절성 중합체(폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN))를 시간당 9.07 kg(시간당 20 파운드)의 속도로 하나의 압출기

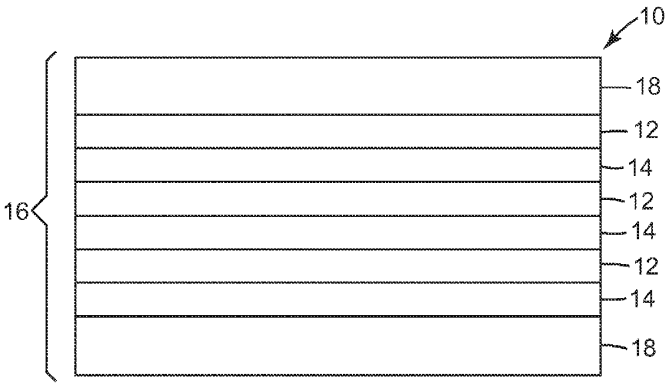
에 의해 피드블록으로 이송하였고, 제2 물질을 시간당 13.6 kg(시간당 30 파운드)의 속도로 제2 압출기에 의해 피드블록으로 이송하였다. 제2 물질은 50:50의 중량비의 2가지의 복굴절성 중합체(PEN과 PET)의 블렌드이었다. PEN을 시간당 6.8 kg(시간당 15 파운드)의 속도로 제3 압출기 상의 스킨 물질로서 사용하였다. 246개의 층을 생성하기 위해 피드블록과 2개의 층 다층화기를 사용하였다. 캐스트 웨브는 0.53 mm(21 밀)의 두께였고, 15.2 cm(6 인치)의 폭이었다. 그 후, 캐스트 웨브를 약 100%/초의 일정한 속도로 가로 방향으로 약 150℃에서 배치 배향기(batch orienter) 내에서 단축 신장시켰고, 반면 그 외의 다른 평면내 방향으로는 억제시켰다. 신장비는 약 5.0 대 1이었다. 생성된 다층 필름은 우수한 편광 효과를 가지며, 590 g/cm(1500 g/인치)보다 높은 것으로 측정된 우수한 층간 접착력을 갖는다(표 6).

표 6

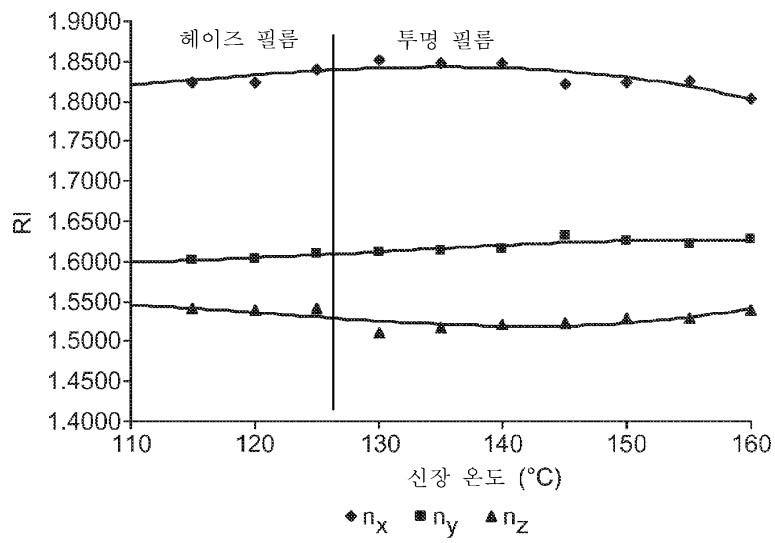
다층 광학 필름의 층간 접착력						
실시예	# 층의	스킨	층 #1 HIO	층 #2 LIO	HIO/LIO 비	90° 박리 시험 g/cm (g/in)
C1	246	PEN	PEN	CoPEN5545	1:1	<39.4 (100)
1	246	PEN	PEN	PEN/PET 블렌드 (60/40)	1:1	>590 (1500)
2	246	PEN	PEN	PEN/PET 블렌드 (50/50)	1:1	>590 (1500)

도면

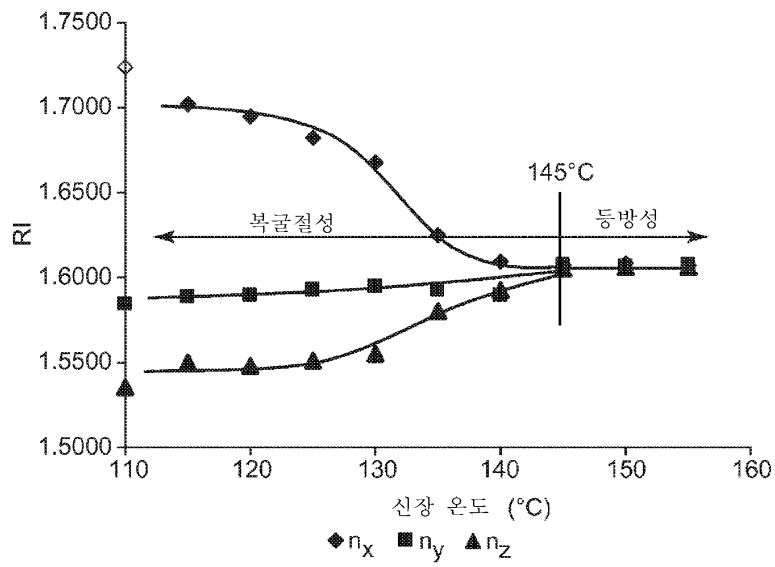
도면1



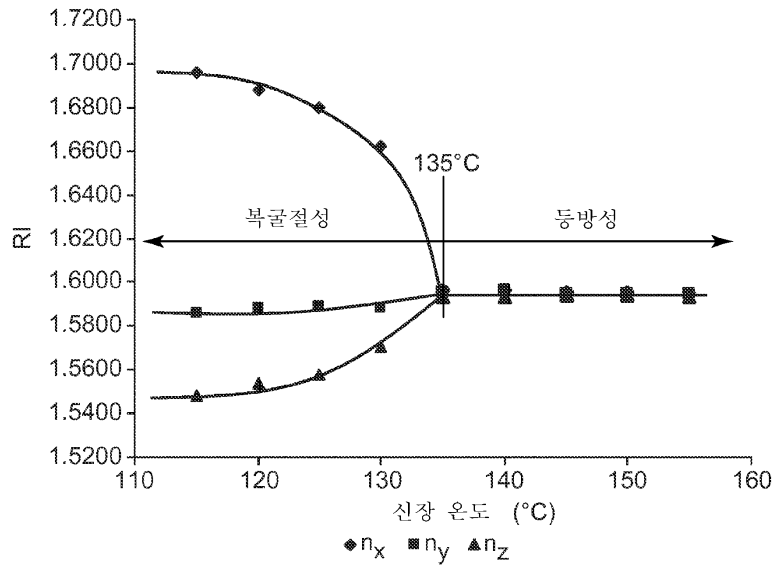
도면2



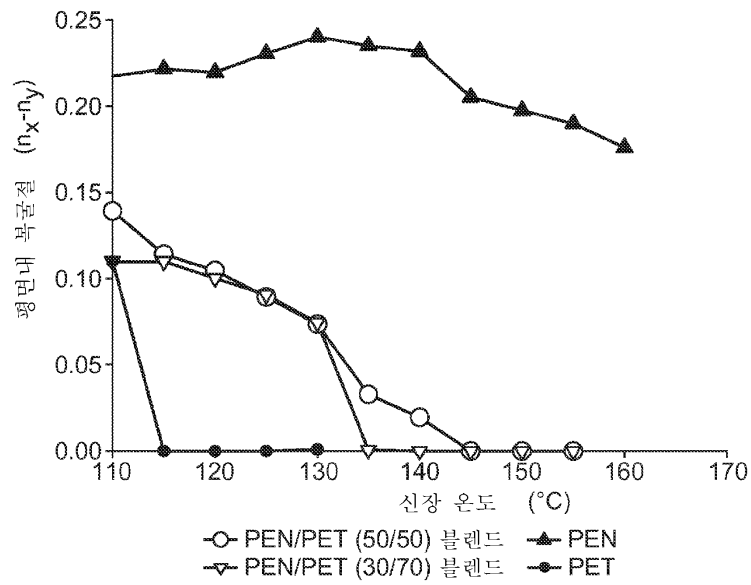
도면3



도면4



도면5





도면6

