



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월05일
(11) 등록번호 10-0881485
(24) 등록일자 2009년01월23일

(51) Int. Cl.⁹
C08J 3/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7015527
(22) 출원일자 2003년11월28일
심사청구일자 2007년03월13일
번역문제출일자 2003년11월28일
(65) 공개번호 10-2004-0003026
(43) 공개일자 2004년01월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/007601
국제출원일자 2002년03월14일
(87) 국제공개번호 WO 2002/98959
국제공개일자 2002년12월12일
(30) 우선권주장
09/872,532 2001년06월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP 2000-143842 A
US 4535118 A
WO 0158989 A
WO 0241045 A

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
맥구란, 다니엘, 제이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427
울슨, 제임스, 에이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427
쉐퍼, 마크, 앤.
미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박
스33427
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 3 항

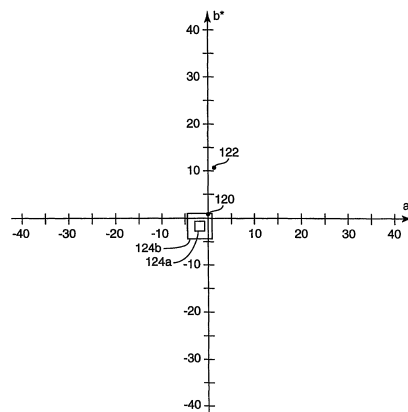
심사관 : 김란

(54) 색상 조절용 염료를 포함하는 색상 안정성 착색 중합체 필름

(57) 요약

본 발명의 색상 안정성 착색 광학체는 적어도 1층의 열가소성 중합체 물질을 갖는 단층 또는 다층 코어를 포함한다. 열가소성 중합체 물질 내부에는 안료 입자가 분산되어 있다. 광학체는 일반적으로 높은 투명도와 낮은 탁도를 갖고, 가시 스펙트럼 내의 관심있는 파장 밴드 내에서 약 10 내지 약 90%의 투광성을 보인다. 광학체는 또한 투과 색상을 약 15 단위 이하의 색상 좌표 a^* 및 약 15 단위 이하의 색상 좌표 b^* 에 의해 중성 회색과 같은 표적 색상으로 조정하기에 충분한 양의 1종 이상의 염료를 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

그 내부에 광학 필름에 투과 색상을 부여하는 평균 직경 500 nm 이하의 안료 입자 0.01 내지 1 중량%가 분산되어 있는 적어도 하나의 배향된 열가소성 중합체 물질층을 포함하고, 가시 스펙트럼 내의 목적하는 파장 밴드 내에서 5% 내지 90%의 투광성을 보이며, 적어도 하나의 염료 0.070 내지 0.26 중량%를 추가로 포함하는 착색 광학 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 광학 필름이 ± 5 범위의 a^* 값 및 b^* 값을 갖는 것인 광학 필름.

청구항 3

삭제

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

제1항에 있어서, 적어도 하나의 염료가 열가소성 중합체 물질의 적어도 하나의 층 내에 배치되는 것인 광학 필름.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 색상 안정성 중합체 필름 및 이로 제조된 제품에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 1종 이상의 색상 조절용 염료를 포함하는, 폴리에스테르로 이루어진 색상 안정성 착색 중합체 필름에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 색조 부여된 중합체 필름, 특히 폴리에스테르로 이루어진 색조 부여된 중합체 필름은 다양한 용도에서 유용성을 갖는다. 예를 들어, 상기 필름은 창문 또는 자동차 유리에 중성 색조(tint)의 색상을 제공하기 위해 투명 기판(예를 들어 유리 또는 자동차 창유리)에 적용할 수 있다. 또한, 디스플레이 장치, 거울 또는 광학 장비의 다른 부분의 표면에 색조를 부여하기 위해 사용될 수 있다.
- <3> 중합체 기재 필름에 색조를 부여하는 한 방법은 1종 이상의 착색 염료를 사용하여 베이스 필름을 착색하는 것을 사용한다. 일반적으로 상기 방법에서 중성 색조, 즉 "색조"는 베이스 필름 물질을 황색, 적색 및 청색 염료의 조합물에 침지(또는 블렌딩)시켜 얻을 수 있다. 상기 착색 필름은 일반적으로 높은 투명성 및 낮은 탁도를 보이지만, 자외선(실외 사용 동안 자연 발생하거나 형광 또는 다른 자외선 방출 광원에 노출되어 발생하는)에 장시간 노출되면 염료 분자가 다량 분해되어 색조 부여 색상 변화, 색조 부여력 약화, 표백 및 투광성 저하가 발생할 수 있다. 상기 문제의 일부는, 상이한 염료는 상이한 속도로 분해되고, 필름의 색조 부여 색상은 구성 염료의 특성에만 또는 적어도 상기 특성에 주로 의존한다는 사실에 기인한다.
- <4> 중합체 필름에 색조를 부여하기 위해 종종 사용되는 다른 방법은 베이스 중합체 필름의 표면에 착색 코팅을 적용하는 것이다. 일반적으로, 상기 코팅은 박층으로서 적용되고, 비교적 높은 안료 농도를 사용하여 요구되는 색조 수준을 달성한다. 상기 고농도 안료 코팅은 많은 가공상 결함 및 성능 결함의 문제를 야기할 수 있다. 예를 들어, 요구되는 색조 부여 강도를 달성하기 위해 필요한 높은 안료 농도는 얇은 코팅 내에 균일하게 분산시키기 곤란하고, 상기 높은 표면 안료 농도는 일반적으로 환경에 의해 보다 빨리 저하될 수 있다. 또한, 상기 착색 코팅에서는 일반적으로 탁도의 증대 및 투광도의 저하가 발생한다.
- <5> 색상 안정성 착색 광학체(optical body), 예를 들어 필름은 국제 특허 출원 공개 W001/58989 (McGurran 등)에 기재되어 있다. 상기 공개에 기재된 광학체는 적어도 1층의 열가소성 중합체 물질을 포함하고, 일반적으로 높은 투명도 및 낮은 탁도를 보이고, 약 10 내지 약 90%의 투광성을 보인다. 그러나, 특정 투과 색상이 광학체에

요구되는 경우에 높은 투명도와 낮은 탁도를 유지하면서 요구되는 투과 색상 뿐만 아니라 요구되는 투과 수준을 달성하는 하나 이상의 안료를 확인하는 것이 곤란하고(하거나) 그 확인에 비용이 많이 소요될 수 있다. 특정 안료는 상기에서 설명한 요구되는 모든 특성을 만족시킬 수 있지만, 표적 색상과 상이한 실제 투과 색상을 비교적 작지만 가시적인 양으로 부여할 수 있다.

- <6> 따라서, 제조가 용이하고, 필름에 사용되는 안료(들)의 색상과 상이할 수 있는 요구되는 특정 투과 색상, 낮은 탁도 및 높은 투명도를 보이는 환경 안정성 (즉, 색상 안정성 또는 바래지 않는) 착색 필름에 대한 필요성이 존재한다.
- <7> <발명의 개요>
- <8> 본 발명은 가시 스펙트럼 내의 요구되는 파장 범위 내에서 약 5 내지 약 90%의 투광성을 보이고 약 5% 이하의 내부 탁도를 보이는, 안료 입자가 그 내부에 분산된 적어도 1층의 열가소성 중합체 물질을 포함하는 색상 안정성 착색 광학체를 개시한다. 분산된 안료 입자는 요구되는 투과 색상과 상이한 실질적인 투과 색상을 광학체에 부여한다. 따라서, 광학체는 광학체의 투과 색상을 요구되는 투과 색상으로 조절하기 위해 충분한 양으로 적어도 하나의 염료를 추가로 포함한다.
- <9> 일반적으로, 염료 농도는 안료 입자의 효과에 비해 광학체의 투과율에 대해 작은 효과를 갖도록 비교적 낮게 유지된다. 한 측면에서, 염료(들)은 각각 약 15 단위 이하의 광학체의 색상 좌표 a^* , b^* 의 변화를 야기한다. 따라서, 임의의 염료 분해 또는 불안정성은 투과 색상 및 투과율이 염료의 하나 또는 염료의 조합물에 의해서만 또는 실질적으로 이들에 의해서 결정되는 필름보다 투과 색상 (및 색상 투과율)에 대해 훨씬 작은 영향만을 가질 뿐이다. 또한, 높은 투명도 및 낮은 탁도를 갖도록 가공될 수 있는 많은 색상의 다양한 염료의 용이한 입수 가능성 때문에 색상 조절용 염료의 사용이 유리하다.
- <10> 일부 실시태양에서, 요구되는 투과 색상은 실질적으로 중성 회색 (neutral gray)이다. 이같은 실시태양에서, 평균 입경이 10 nm 내지 500 nm, 또는 간단히 ≤ 500 nm인 카본 블랙 입자가 적합한 안료이다. 상기 안료는 약 5 내지 80%의 투과율을 생성시키기에 충분한 수준으로 중합체 물질에 분산될 경우 광학체에 현저한 황색 또는 청동색을 부여할 수 있다. 이것은 입경이 매우 작은 입자에서 특히 그러하다. 그러나, 일반적으로 황색은 요구되는 중성 회색의 약 10 내지 15 단위의 b^* 및 약 5 단위 이하의 a^* 내에 존재한다. 상기 경우에, 청색 염료 (가능하게는 적색 염료와 같은 다른 염료와 조합됨)를 사용하여 광학체의 투과 색상을 표적 색상으로 조절할 수 있다.
- <11> 일부 실시태양에서, 염료는 안료가 분산되는 중합체 물질에 존재한다. 일부 실시태양에서, 염료는 안료가 분산되는 층과는 별개의 층에 선택적으로 또는 추가로 포함될 수 있다.
- <12> 일부 실시태양에서, 염료는 중합체의 화학 사슬 내에서 반응하여 중합체 물질에 공중합될 수 있다. 비공중합성 염료도 사용할 수 있다.
- <13> 또한,
- <14> (a) 평균 입경이 약 500 nm 이하인 안료 입자의 실질적으로 균일한 분산액을 생성시키는 단계;
- <15> (b) 광학체에 약 10 내지 90%의 투명도를 부여하기에 충분한 양으로 존재하는 상기 분산액을 축합 중합체 형성 공정의 반응물에 첨가하는 단계;
- <16> (c) 축합 중합체 형성 반응 물질을 반응시켜 안료 입자가 그 내부에 분산된 축합 중합체를 형성시키는 단계; 및
- <17> (d) 축합 중합체의 적어도 1층을 포함하는 광학체를 형성하는 단계
- <18> 를 포함하는 색상 안정성 착색 광학체의 제조 방법이 개시된다.
- <19> 상기 방법은
- <20> (1) 색상 조절 염료(들)을 단계 (b)의 반응물에 첨가하거나,
- <21> (2) 색상 조절 염료(들)을 동일하거나 상용성인 중합체의 용융물에 별개로 배합하고 단계 (d)의 안료 함유 축합 중합체와 합하거나,
- <22> (3) 염료를 동일하거나 상용성인 축합 중합체의 제2 반응물에 첨가하고, 상기 중합체를 반응시켜 염료 잔기가 공중합되거나 그 내부에 혼합된 축합 중합체를 형성하고, 단계 (d)에서 안료 함유 반응물 및 염료 함유 반응물

을 합하거나, 또는

<23> (4) 염료를 광학체 형성을 위해 사용되는 장치 (예를 들어 2축 압출기)에 직접 계량 투입하여 염료를 단계 (d)에 도입함으로써 색상 조절 염료(들)을 광학체에 포함시키는 단계를 추가로 포함한다.

<24> 본 발명은 또한 상기 색상 안정성 광학체를 포함하는, 착색 창문 및 자동차 유리 필름 등의 물품을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<29> 본원에 설명된 광학체는 일반적으로 선택된 평균 직경을 갖는 안료 입자가 균일하게 분산되어 있는 베이스 중합체 코어를 포함한다. 광학체는 일반적으로 가시 스펙트럼 (즉, 약 400 nm 내지 약 700 nm)의 목적하는 부분 내의 광학체의 투광성이 동시에 낮은 탁도를 보이면서 5 내지 90%로 조절될 수 있도록 제작된다. 일부 실시태양에서, 적어도 하나의 부가적인 투명층은 코어체의 적어도 하나의 외부면 상에 배치되고, 실질적으로 안료 입자 물질이 없다. 상기 부가적인 층은 때때로 "스킨 (skin)"층으로 불린다. 베이스 중합체 코어는 적어도 하나의 배향 또는 비배향의 열가소성 착색 물질을 반드시 아니지만 일반적으로 필름 형태로 포함한다. 전체로서, 코어는 하나의, 몇개의 또는 많은 개별층들로 이루어질 수 있다. 일부 실시태양에서, 코어체는 다층 광학 필름이다.

<30> 광학체의 코어는 임의의 폴리에스테르-함유 중합체를 포함하는 임의의 열가소성 중합체 물질을 함유할 수 있다. 유용한 폴리에스테르 중합체는 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 공단량체 단위를 갖는 중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 및 이들의 공중합체 및 배합물을 포함한다. 다른 적합한 폴리에스테르 공중합체의 예는 예를 들어 국제 특허 출원 공개 WO 99/36262 (Hebrink 등)와 WO 99/36248 (Neavin 등)에 제공되어 있다. 다른 적합한 폴리에스테르 물질은 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트와 다른 나프탈레이트 및 테레프탈레이트-함유 중합체, 예를 들어, 폴리부틸렌 나프탈레이트 (PBN), 폴리프로필렌 나프탈레이트 (PPN), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 및 폴리프로필렌 테레프탈레이트(PPT) 및 이들의 배합물 및 공중합체 또는 상기한 임의의 중합체와 비-폴리에스테르 중합체와의 배합물 및 공중합체를 포함한다.

<31> 광학체 코어는 또한 다층 광학 필름을 포함하거나 그로 이루어질 수 있다. 일반적으로 말해서, 다층 광학 필름은 낮은 굴절률과 높은 굴절률을 교대로 갖는 다수의 층들 사이에서 설계된 구성적 (designed constructive) 간섭을 통해 빛을 반사시키는 광학 간섭 필터를 형성하기 위해 사용된다. 상기 필름은 등방성 또는 복굴절층 또는 둘 모두로 이루어질 수 있다. 복굴절 광학 필름은 Brewster 각 (p-편광된 광의 반사율이 0이 되는 각)이 층들 내의 다양한 굴절률의 상대적인 값의 조절에 의해 목적하는 값으로 조절되는 다층 "스택 (stacks)"으로 제작된다. 상기 특성 때문에 p-편광된 광에 대한 그의 반사성이 입사각에 따라 서서히 감소되거나, 입사각에 독립적이거나, 또는 입사각이 수직으로부터 멀수록 증가하는 다층 거울 및 편광기의 제작이 가능하다. 그 결과, 넓은 밴드폭에 걸쳐 높은 반사성 (거울의 경우에 임의의 입사 방향에 대하여 및 편광기의 경우에 선택된 편광에 대하여 s- 및 p-편광된 광 모두에 대해)을 갖는 다층 필름이 달성될 수 있다.

<32> 유용한 다층 구조는 예를 들어 국제 특허 출원 공개 WO 95/17303 (Ouderkerk 등), WO 96/19347 (Jonza 등) 및 WO 97/01440 (Gilbert 등)에 개시되어 있다. 가장 유용한 필름 중에 교대하는 얇은 층의 PEN과 PEN의 공중합체, 예를 들어 70-나프탈레이트/30-테레프탈레이트 코-폴리에스테르 (코-PEN) 또는 PEN보다 더 낮은 굴절률을 갖는 다른 중합체로 제조된 다층 구조가 있다.

<33> 종종, 단일 또는 다층 중합체 광학체에서 요구되는 특성을 달성하는 능력은 그의 제조에 사용되는 공정 조건에 영향을 받는다. 예를 들어, 중합체 광학체는 용융된 중합체 조성물이 다이로 통해 압출되어 냉각된 캐스팅 휠 상에서 필름으로 캐스팅되는 캐스팅 공정에 의해 형성될 수 있다. 캐스트 필름의 요구되는 캐스팅 두께는 광학체에 대해 요구되는 용도에 부분적으로 의존할 것이며, 광학체가 형성되는 공정 조건의 조절에 의해 달성될 수 있다. 전형적인 캐스팅 두께는 약 0.3 mm 내지 3.0 mm이지만, 특정 최종 용도에 따라, 보다 얇거나 보다 두꺼운 캐스팅이 제조될 수 있다.

<34> 캐스트 중합체 광학체는 다시 요구되는 특정 특성에 따라 임의로 배향될 수 있다. 전형적으로, 배향된 광학체는 켄칭 공정 후 세로 (때때로 기계로 칭해짐) 방향 및 가로 (또는 횡기계) 방향 중 어느 한 방향 또는 두 방향 모두로 배향된다. 양 방향으로의 배향 정도는 크게 변할 수 있지만 (또한 반드시 동일하지는 않지만), 전형적으로 연신 치수는 광학체의 캐스트 치수의 2.5 내지 5.0배로 변한다. 또한 캐스트 중합체 광학체는 온도를 그의 유리 전이 온도보다 약간 높게 상승시키기 위해 배향 전에 또는 배향 동안 예를 들어, 적외선 램프 또는 강제 대류에 의해 가열될 수 있다.

- <35> 예를 들어, 다층 광학 필름이 사용될 때, 다층 장치의 각종 굴절률 (및 따라서 광학 특성) 사이에 제시된 관계를 달성하는 것이 바람직할 수 있다. 유기 중합체 필름의 경우, 이들 특성은 연신 또는 배향에 의해 달성 및 (또는) 조절될 수 있다. 일반적으로, 이것은 개별 중합체를 동시압출시켜 다층 필름을 형성한 다음, 필름을 선택된 온도에서 연신시키고, 임의로 선택된 온도에서 열경화시킴으로써 배향하여 중합체 필름을 제조함으로써 완수된다. 별법으로, 압출 및 배향 단계는 동시에 수행될 수 있다. 편광기 형태의 다층 광학체의 경우, 다층 필름은 전형적으로 실질적으로 한 방향으로 연신된다 (단축 배향). 거울 형태의 다층 광학체의 경우, 필름은 2 방향으로 연신된다 (2축 배향).
- <36> 연신될 때, 코어 중합체 광학체는 또한 횡연신에서의 자연적 축소 (연신비의 제곱근과 동일함)로부터 횡연신 방향으로 치수적으로 이완되도록 허용될 수 있거나, 또한 속박될 수 있다 (즉, 횡연신 치수에서 실질적인 변화가 없음). 코어 필름은 길이 배향기를 사용하여 기계 방향으로 및 텐터 (tenter)를 사용하여 폭 방향으로, 또는 대각으로 연신될 수 있다.
- <37> 상기 연신 및 배향 공정에 대하여, 예비-연신 온도, 연신 온도, 연신 속도, 연신비, 가열 경화 온도, 가열 경화 시간, 가열 경화 이완 및 횡연신 이완은 목적하는 굴절률 관계를 포함하여 목적하는 특성을 갖는 필름을 얻도록 선택되는 것이 이해될 것이다. 이들 변수는 상호의존적이며, 따라서 예를 들어 비교적 낮은 연신 속도는 예를 들어 비교적 낮은 연신 온도와 함께 사용되거나 연결될 수 있다. 목적하는 다층 장치를 달성하기 위해 이들 변수의 적절한 조합을 선택하는 방법은 당업계의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 일반적으로, 편광기 형태인 다층 필름의 경우에, 바람직한 연신비는 한축을 따라 1:2-10 (보다 바람직하게는 1:3-7)이고 제2축을 따라 1:0.5-1 (보다 바람직하게는 1:1-7, 가장 바람직하게는 1:3-6)이다. 거울 필름의 경우에, 양축을 따른 연신비 (이들은 서로 같거나 다를 수 있다)는 1:2-10 (보다 바람직하게는 1:2-8, 가장 바람직하게는 1:3-7)인 것이 일반적으로 바람직하다.
- <38> 광학체가 다층을 포함하든 또는 단층을 필수적으로 포함하든간에, 중합체 코어는 열가소성 물질 내에 안료 입자가 분산되어 있는 적어도 1층의 열가소성 중합체 물질을 포함한다. 균일하게 분산된 안료는 평균 직경이 약 500 nm 이하인 입자로 구성될 것이다. 이들 입자의 비교적 작은 크기는 각각 필름의 표면 및 벌크 탁도를 유해하게 상승시킬 수 있는 전체 착색 필름의 표면 조도 (roughness)의 감소 및 내부 광 산란 양의 감소를 돕는다. 일반적으로, 가장 쉽게 이용가능하고 널리 사용되는 안료 입자는 통상의 카본 블랙일 것이며, 많은 상이한 등급이 시판되고 있다. 다른 유용한 안료는 무기 화합물, 예를 들어 철, 티타늄, 안티몬, 지르코늄, 아연, 바륨, 칼슘, 카드뮴, 납, 크롬, 몰리브덴, 망간, 규소, 알루미늄, 나트륨, 코발트, 구리 및 다른 금속의 산화물, 염 및 다른 화합물을 포함하며, 상기 화합물은 철 산화물, 암모늄 페로시아나화물 (아이언 블루 (iron blue)), 티타늄 이산화물, 안티몬 산화물, 지르코늄 산화물, 지르코늄 규산염, 아연 산화물, 아연 황화물, 바륨 황산염, 칼슘 탄산염, 칼슘 황산염, 카드뮴 황화물, 카드뮴 셀레늄화물, 납 황산염, 크롬 산화물, 크롬산염, 몰리브덴산염, 망간산염, 실리카, 규산염, 알루미늄규산염, 나트륨 알루미늄 황산염 (울트라마린 (ultramarine)), 예를 들어 Ultramarine Blue, Ultramarine Violet 및 Ultramarine Pink 및 다른 금속 산화물 뿐만 아니라 다른 단순 및 착물 무기 화합물; 무기 착물, 예를 들어 Pigment Blue 28, Cobalt Blue, Cobalt Aluminate, King's Blue, Thenard's Blue, Cadmium Red, Molybdate Orange, Lead Molybdate, Chrome Yellow, Lead Chromates, Chrome Green, Pigment Yellow 53, Titanium Yellow, Nickel Titanate, Nickel Antimony Titanate, Nickel Titanate Yellow, Pigment Violet 16, Manganese Violet, Permanent Violet, Nuremberg Violet, Mineral Violet 및 Fast Violet; 및 유기 안료, 예를 들어 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 안트라퀴논, 페릴렌, 페리논, 디옥사진, 디케토피롤로-피롤 (DPP), 인단트론, 벤지딘, 이소인돌린 및 이소인돌리논, 벤즈이미다졸론, 및 금속화 아조 안료 (예를 들어 Lake Red C, Permanent Red 2B, Nickel Azo Yellow, Lithol Red 및 Pigment Scarlet)를 포함하는 아조, 디스아조 또는 폴리아조 안료 (예를 들어, Naphthol Red, 디아틸라이드, 디아니시딘 및 피라졸론)으로 예시된다. 이들 각종 안료는 상이한 색조 부여 색상, 흡수 프로파일 및 (또는) 물성을 달성하기 위해 단독으로 또는 배합하여 사용될 수 있다. 안료 입자 (상이한 안료들의 블렌드를 포함할 수 있다)는 열가소성 중합체 내에 전체 구성에 요구되는 착색 또는 "색조 부여" 수준에 비례하여 포함되어야 한다. 일반적으로, 안료 입자는 열가소성 중합체에 약 0.02 내지 0.5 중량%의 양으로 첨가될 것이지만, 용도에 따라 및 선택된 특정 안료에 따라 보다 많거나 적은 안료가 사용될 수 있다. 예를 들어, 안료 입자는 열가소성 중합체 물질에 0.01 내지 1 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- <39> 몇몇 실시태양에서, 표적 색상에 가까운 착색을 달성하기 위해 2종 이상의 안료 입자가 서로 배합되어 사용될 수 있다.
- <40> 일반적으로, 개시된 실시태양에서 사용하기 위해, 시판 크기의 안료의 응집체 또는 비드는 약 10 내지 500 nm의

중간 직경으로 감소된다. 보다 바람직하게는, 착색된 비드는 300 nm 이하 또는 100 nm 이하의 평균 직경으로 감소된다. 이는 예를 들어, 최소량의 용매, 예를 들어 에틸렌 글리콜 중에서 바람직하게는 또한 폴리비닐피롤리돈 (PVP)과 같은 분산제의 존재 하에 응집체를 분쇄함으로써 달성될 수 있다. 일반적으로, 분산제, 예를 들어 PVP는 카본 블랙 100 중량부당 약 1 내지 100 중량부의 양으로 첨가되며, 안료의 입자 크기가 감소함에 따라 (그리고 주어진 중량%의 로딩에 대해 안료의 표면적이 증가함에 따라) 보다 많은 양의 분산제가 사용된다.

- <41> 안료 입자 분산액은 예를 들어, 통상의 혼합 및(또는) 분쇄 장비를 이용하여 안료를 중합체 내로 분쇄함으로써 열가소성 중합체 물질 내로 포함될 수 있다. 그러나, 열가소성 물질 전체에서 안료 입자의 균일한 분산은 중합하는 동안 안료를 중합체 내로 분산시킴으로써 보다 쉽게 달성된다. 이는 보다 어려운 분쇄 공정없이도 비교적 낮은 점도의 단량체 혼합물 전체에 안료의 분산을 허용한다. 이를 달성하기 위해, 안료 입자는 PVP 또는 다른 분산제의 도움 하에 적합한 용매, 예를 들어 에틸렌 글리콜 중의 중합체 반응물 매질 내로 분산될 수 있다. 상기 분산액은 또한 축합 중합체 형성 공정의 반응물 내로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 카본 블랙 입자의 유용한 균일한 분산액은 분쇄된 카본 블랙, 에틸렌 글리콜 및 분산제를 에스테르 교환 단계 직후에 폴리에스테르 반응물에 첨가함으로써 얻을 수 있다.
- <42> 안료 입자를 예비중합된 반응물에 포함시키는 일반적으로 바람직한 방법은 먼저 에틸렌 글리콜 중의 안료 입자의 슬러리를 생성시키는 것이다. 유용한 슬러리는 에틸렌 글리콜 중 10 중량%의 안료로서 생성될 수 있다. 상기한 바와 같이, 슬러리는 또한 하나 이상의 습윤제 또는 분산제, 예를 들어 PVP를 포함할 수 있다. 슬러리는 예비혼합될 수 있고, 예비혼합된 후 중간(media) 밀(mill)을 통해 수차례 통과될 수 있다. 또한 분쇄된 혼합물은 부가적인 입자 크기 조절을 제공하고 불순물이나 다른 원치않는 성분들을 제거하기 위해 미세 필터(예를 들어, 1 마이크론 등급)를 통해 통과시킬 수 있다. 최종 혼합물은 예비중합된 축합 중합체 형성 반응물과 함께 반응 용기에 직접 충전될 수 있다. 생성된 중합체에는 대개 약 1 중량%의 안료가 로딩될 것이다. 혼합하는 동안 밀 내에서 및 중합 반응 동안 반응 용기 내에서 고전단 혼합이 중합체 내의 안료 분산의 균일도에 기여하는 것을 도울 수 있으며 중합체 수지 내의 입자의 원치않는 응집을 감소시키는 것을 도울 수 있다.
- <43> 도 1은 0.08 중량%의 로딩에서 PET 필름 내에 분산된 카본 블랙 입자의 현미경 사진(배율 320X)이다. 상기 논의한 PCT 공개 WO 01/58989의 실시예 7을 참조한다. 입자 분산액은 1 마이크론보다 큰 응집체가 없는 것으로 측정되었고, 부피 분율 평균 입자/응집체 크기는 500 nm 미만이었다.
- <44> 또한 적어도 하나의 부가적인 층이 착색 열가소성 중합체 물질을 함유하는 광학체 코어의 적어도 하나의 외부 표면에 임의로 접촉하여 놓일 수 있다. 상기 표면층은 전체 구조의 표면 조도를 감소시키고 광학체의 투명도와 낮은 탁도를 유지하는 역할을 할 수 있다. 이들 표면 또는 "스킨" 층에는 대개 안료 입자가 없다. 스킨층(들)은 코어 광학체의 한쪽 또는 양쪽 외부 표면 상으로 동시압출될 수 있다. 별법으로, 스킨층(들)은 적합한 감압성 또는 비-감압성 접착제를 사용하여 코어 광학체 상으로 코팅되거나 적층될 수 있다. 적합한 코팅은 하드코트(hardcoat), 접착제, 정전기방지제, 접착 촉진 프라이머(primer), UV 안정화 코팅 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 또한, 하나 이상의 부가적인 층(필름, 라미네이트 및(또는) 코팅)이 스킨층과 함께 포함될 수 있다. 스킨층은 바람직하게는 투명 중합체, 예를 들어, 폴리에스테르(코어 필름의 제작에 사용된 것과 동일하거나 상이함), 폴리올레핀, 폴리카르보네이트 또는 다른 열가소성 중합체로 제조된다.
- <45> 바람직한 착색 광학체는 비교적 평탄한 표면과 낮은 탁도를 가질 것이다. 광학체의 표면 특성의 유용한 지표는 평균 조도 또는 표면 조도(R_a)이다. 상기 R_a 값은 예를 들어, ASTM 시험법 F1811-97에 따라 측정될 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이 광학체는 약 60 nm 이하, 보다 바람직하게는 약 30 nm 이하의 표면 조도(R_a)를 가질 수 있고 상기 조도를 갖는 것이 바람직하다.
- <46> 유사하게, 광학체의 "탁도"의 유용한 측정치는 광학체를 통해 통과하는 동안 전방 산란을 통해 입사 광선으로부터 특정 평균 각도 이상으로 벗어나는 빛의 백분율로부터 결정할 수 있다. ASTM D1003은 상기 측정을 위한 한 방법을 제공한다. 광학체의 탁도가 공기에 노출된 광학체 상에 충돌하는 빛에 의해 결정될 때, 측정된 탁도는 표면 산란 및 내부 산란 효과 모두에 의해 유발된 탁도를 포함한다. 이것은 광학체에 대한 "전체(total)" 탁도로 간주된다. 광학체 자체의 내부적으로 생성된 광학 효과, 즉 "내부(internal)" 탁도는 실질적으로 유사한 굴절률의 유체 내에 침지될 때 광학체의 탁도를 측정함으로써 결정될 수 있다. 일반적으로, 본원에 기재된 광학체는 약 5% 미만, 바람직하게는 약 3% 미만, 보다 바람직하게는 약 2% 미만의 내부 탁도를 보일 것이다. 바람직한 광학체는 또한 약 10% 미만, 보다 바람직하게는 약 5% 미만의 전체 탁도를 보일 것이다.
- <47> 개시된 광학체는 또한 분산된 안료 입자에 의해 부여된 색상에 대해 색상 조정을 위한 하나 이상의 염료를 포함

한다. 색상 조정에 관해 계속 설명하기 전에, 배경설명을 위해 색상 측정을 간단히 논의할 것이다.

- <48> 광학체의 색상은 L^* , a^* 및 b^* 색상 스케일에 대해 정의될 수 있다. L^* , a^* 및 b^* 값은 입사광의 파장의 함수로서 시험 물질의 투과 또는 반사, 선택된 표준 발광체 (illuminant)의 스펙트럼 파워 및 CIE 표준 옵저버 (observer)의 색상-매칭 (matching) 함수를 이용하여 색상 스케일을 결정하는 CIE (International Commission on Illumination) 방법에 기초한다. L^* , a^* 및 b^* 값을 결정하기 위한 CIE 절차는 ASTM E308 및 ASTM E1164에 상세히 기재되어 있다. ASTM E308에서는 CIE 시스템을 이용하여 사물의 색상을 컴퓨터화하기 위한 표준 실험을 논의하고, ASTM E1164에서는 사물-색상 평가를 위한 분광광도계 데이터를 얻기 위한 표준 실험을 논의한다. 본원에서 언급된 L^* , a^* 및 b^* 값은 가시 스펙트럼 내의 투과, CIE Standard Illuminant C (일광을 나타냄) 및 2도 CIE 표준 옵저버의 색상-매칭 함수를 이용하여 결정된다.
- <49> 주어진 사물에 대한 L^* , a^* 및 b^* 색상 스케일은 3차원 색상 공간 내의 특정 색상 구역을 설명하기 위한 좌표로서의 역할을 한다. a^* 및 b^* 값은 색상의 색조 (hue) 및 채도에 관련된다. 예를 들어, 양의 a^* 값은 적색의 지표인 한편, 음의 a^* 값은 녹색의 지표이다. 양의 b^* 값은 황색의 지표인 한편, 음의 b^* 값은 청색의 지표이다. a^* , b^* 값의 기호 (양 또는 음) 광학체의 색조를 표시하는 한편, 절대값은 상기 색조의 채도를 표시하며, 절대값이 증가하면 보다 높은 채도에 해당한다.
- <50> 중성 회색 색상은 a^* 및 b^* 모두 0 또는 0에 가까운 값을 갖는 것에 해당한다. 본 발명의 목적에서, 중성 회색은 $|a^*| \leq 5$ 및 $|b^*| \leq 5$; 또는 $|a^*| \leq 3$ 및 $|b^*| \leq 3$ (보다 바람직함); 또는 $|a^*| \leq 1$ 및 $|b^*| \leq 1$ (보다 더 바람직함); 또는 $|a^*+1.5| \leq 5$ 및 $|b^*+1.5| \leq 5$; 또는 $|a^*+1.5| \leq 3$ 및 $|b^*+1.5| \leq 3$ (보다 더 바람직함); 또는 $|a^*+1.5| \leq 1$ 및 $|b^*+1.5| \leq 1$ (보다 바람직함)인 것으로 간주될 것이다. 후자의 3가지 조건은 특정 창유리 용도에 바람직한 매우 옅은 청색/녹색 색조 ($a^*=b^*=-1.5$)을 갖는 중성 회색을 향해 치우친다.
- <51> L^* 값은 광학체의 명암도 또는 휘도에 관련된다. 보다 큰 L^* 값은 보다 밝은 광학체에 해당하고, 보다 작은 L^* 값은 보다 어두운 광학체에 해당한다. 0의 L^* 값은 흑색에 해당한다.
- <52> 바람직하게는, 본원에 개시된 광학체는 하나 이상의 염료를 통상의 염색 PET 필름에 비해 작지만 광학체의 색상을 a^* 및(또는) b^* 스케일에서 약 15 단위 이하로 조정하기에 충분한 수준으로 포함한다. 예를 들어, 카본 블랙 입자를 많이 로딩하면, 중성 회색에 가깝지만 현저한 황색 (양의 b^*) 색상 성분을 갖는 광학체를 생산할 수 있다. 중성 회색으로의 색상 조정은 미세한 색상 조정을 위해 소량의 청색 염료를 가능하게는 소량의 다른 염료, 예를 들어 적색 염료와 조합하여 첨가함으로써 달성할 수 있다. 다른 안료 입자 또는 이들의 조합물은 광학체에 실질적으로 상이한 색상을 부여할 수 있고, 상기 상이한 색상은 중성 회색 이외의 다른 표적 색상에 가깝다. 다시, a^* 및(또는) b^* 에서 약 15 단위까지 색상을 조정하기 위해 비교적 소량의 염료가 광학체에 포함될 수 있다.
- <53> 상기 논의한 바와 같이, 염료 농도는 비교적 낮게 유지되어, 안료 입자의 효과에 비해 광학체의 투과율에 대해 낮은 효과를 갖는다. 따라서, 임의의 염료 분해 또는 불안정성은, 투과 색상 및 투과율이 단지 또는 실질적으로 하나의 염료 또는 염료들의 조합으로 인한 필름보다 투과 색상에 대한 (및 투과율에 대한) 영향이 훨씬 더 작다. 더욱이, 높은 투명도와 낮은 탁도를 갖는 염료는 수많은 색상으로 쉽게 입수가능하다.
- <54> 염료(들)은 안료 입자가 분산되어 있는 동일한 층 내로, 또는 광학체의 상이한 층 내에 포함될 수 있다. 또한, 염료(들)은 배치되는 중합체 매트릭스 내로 공중합되는 종류의 것일 수 있다. 상기 공중합가능한 염료는 당업계에서 공지되어 있으며, 이스트만 케미칼 캄파니 (Eastman Chemical Company)와 같은 회사에 의해 개발되었다.
- <55> 도 2는 염료를 사용한 착색 광학체의 색상 조정을 그래프로 설명한다. 그래프는 색상 좌표 a^* 대 색상 좌표 b^* 를 플롯팅한다. 지점 (120)은 단순한 단층 PET 필름을 표시한다. 필름은 주로 그의 2개의 주면으로부터 프레넬 (Fresnel) 반사로 인해 100%로부터 떨어져 약 90%의 높은 투과율을 갖는다. 필름은 PET의 고유한 특성 때문에 매우 옅은 연황색 색조 (작은 양의 b^* 값)를 갖는다. 상기 옅은 고유한 색조를 코발트 아세테이트 또는 토너 (매우 묽은 염료)를 사용하여 보정하는 것이 공지되어 있다. 지점 (122)는 동일한 PET 필름을 나타내지만,

단 35%의 가시 스펙트럼에 대한 투과율을 얻기에 충분한 특정 로딩량의 카본 블랙 입자 (0.36 중량% 로딩, 평균 입자 직경 300 nm 미만, 필름 두께 23 μm)를 갖는다. 지점 (122)의 위치로부터 보이는 바와 같이 착색 필름은 명목상 "흑색" 안료와 관련된 작지만 눈에 띄는 연황색 색조를 갖는다. 박스 (124a, 124b)는 청색/녹색을 향해 약간 치우친 표적 중성 회색 색상을 표시하며, 여기서 박스 (124a)는 바람직한 표적 ($|a^*+1.5|\leq 1$ 및 $|b^*+1.5|\leq 1$)이고 박스 (125b)는 덜 바람직하지만 여전히 허용되는 표적 ($|a^*+1.5|\leq 3$ 및 $|b^*+1.5|\leq 3$)이다. 광학체의 투과 색상은 지점 (122)로부터 박스 (124b) 및 바람직하게는 또한 박스 (124a) 내의 위치로, b^* 값을 아래로 약 10 내지 15 단위 이동시키기 위해 주로 청색 염료의 첨가에 의해 조정된다. 실제에서, 몇몇 청색 염료는 실질적인 녹색 성분을 가져서, a^* 값을 박스 (124a, 124b)의 좌측에 존재하도록 하는 것으로 밝혀졌다. 상기한 경우, 최종 광학체가 표적 색상 박스 내에 있도록 a^* 값을 우측으로 이동시키기 위해 소량의 적색 염료가 필요할 수도 있다.

<56> 청색 염료, 및 존재하는 경우 적색 염료는 총체적으로 안료의 기여에 비해 광학체의 투과율의 감소에 소량 기여한다. 예를 들어, 상기 문단에 기재된 염료 조정된 착색 필름은 가시 스펙트럼에 대해 35%의 총 투과율을 가질 수 있다. 즉, 필름 상에 입사하는 빛의 65%가 흡수되거나, 반사되거나 필름 통과가 차단된다. 다시 숫자 65%는 프레넬 표면 반사로 인해 약 10%, 카본 블랙 안료 입자로 인해 약 45% 및 염료로 인해 약 10%로 줄어들 수 있다.

<57> 중성 회색 이외의 표적 색상이 몇몇 용도에 요망될 수 있다. 예를 들어, 통상의 x-선 필름은 쉽게 입수가능한 안료로 정밀하게 매칭시키기 어려울 수 있는 특징적인 청색 색상을 갖는다. 비교적 소량의 색상 조정 염료가 통상의 제품에 대한 바람직한 대용물을 달성하기 위해 도 2와 관련하여 설명된 것과 유사한 방식으로 적합하게 착색된 층과 조합하여 사용될 수 있다.

<58> 본 발명의 광학체는 안정한 중성 색상 색조 또는 중성 밀도 필터를 제공하기 위해 임의의 용도에서 사용될 수 있다. 광학체는 다수의 광학 효과를 조합하도록 다른 광학체 또는 필름에 포함되거나 적용될 수 있다. 예를 들어, 광학체는 IR 거울, UV 흡수 구조, 일광 조절 구조, 편광기 또는 장식 구조를 형성하기 위해 하나 이상의 부가적인 광학 활성층과 함께 포함시킬 수 있다. 유사하게, 본 발명의 착색 광학체는 색조 자동차 유리 또는 창유리, 예를 들어 유리 또는 폴리카르보네이트에 사용될 수 있다. 착색 광학체는 또한 내천공 또는 내인열 필름, 안전 및 보안 필름의 제작에 및 광학 디스플레이, 예를 들어, 컴퓨터 모니터, 텔레비전 스크린 등에 대한 콘트라스트 강화층으로서 사용된다.

<59> 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공되며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 지시하지 않으면, 모든 부와 백분율은 중량 기준이다.

<60> 실시예

<61> 입자 분산액 A1

<62> 1500 리터 용기에서, 81.5 중량%의 에틸렌 글리콜과 7.6 중량%의 CoPVP (폴리비닐피롤리돈) 습윤제를 고속 고전단 카울즈 "디졸버" (Cowles "Dissolver") 혼합기를 사용하여 약 60분 동안 강하게 혼합하였다. 계속 혼합하면서, 10.9 중량%의 가스 블랙 (gas black) (카본 블랙의 한 종류, 구체적으로 13 nm 입자 크기를 갖는 것으로 말해지는 Cabot Black Pearls 1300)을 에틸렌 글리콜 혼합물에 서서히 첨가하였다. 고속에서 1시간 경과 후, 혼합물을 50 부피% 로딩의 균일한 1.0-1.25 mm 세라믹 비드를 함유하는 (200 리터, Netzsch 수직형) 샌드 밀 (sand mill)을 통해 펄핑하였다. 혼합물을 밀에 20회 통과시켜 카본 블랙 입자의 균일한 분산액을 얻었다. 분산액을 먼저 15-미크론, 이어서 5 미크론 카트리지 필터를 통해 통과시켰다. 헤그만 게이지 (Hegman Gauge) 및 광학 현미경을 사용하여 분석한 결과, 분산액에는 1 미크론보다 큰 응집체가 없고, Microtrac™ 입자 분석기로 분석한 결과, 분산액 내의 부피 분율 평균 입자/응집체 크기는 300 nm 미만이었다.

<63> 입자 분산액 A2

<64> 210 리터 용기에서, 94.59 중량%의 에틸렌 글리콜 및 0.43 중량%의 CoPVP (폴리비닐피롤리돈) 습윤제를 25 cm 직경의 혼합 블레이드가 장착된 고속 고전단 카울즈 "디졸버" 혼합기를 사용하여 약 60분 동안 강하게 혼합하였다. 계속 혼합하면서, 4.98 중량%의 가스 블랙 (구체적으로 13 nm 입자 크기를 갖는 것으로 말해지는 Degussa FW200)을 에틸렌 글리콜 혼합물에 서서히 첨가하였다. 1,700 rpm에서 1시간 후, 혼합물을 900의 축 rpm을 갖는 50 부피% 로딩의 균일한 4.75 mm 스테인레스강 비드를 함유하는 고전단 (13 리터, Netzsch 수평형) 샌드 밀을

통해 1 ℓ/분으로 펌핑하였다. 밀에 단지 3회 통과시킨 후 카본 블랙 입자의 균일한 분산액이 관찰되더라도, 혼합물을 밀에 5회 통과시켰다. 분산액을 3-미크론 카트리지 필터에 통과시켰다. 최종 분산액을 반응기에 첨가하기 전까지 카울즈 디졸버로부터의 저속 교반기가 장착된 용기 내에 보유하였다. 헤그만 게이지 및 광학 현미경을 사용하여 분석한 결과, 분산액에는 1 미크론보다 큰 응집체가 존재하지 않았다. Microtrac™ 브랜드 (brand) 입자 분석기로 분석한 결과, 분산액 내의 부피 분율 평균 입자/응집체 크기는 200 nm 미만이었다.

<65> 마스터배치 A1

<66> 터빈 교반기와 열 오일 재킷이 장착된 15,000 리터 반응기 내에 100 중량부의 디메틸 테레프탈레이트, 62.32 부의 에틸렌 글리콜, 0.02 부의 코발트 아세테이트, 0.02 부의 아연 아세테이트, 0.03 부의 안티몬 아세테이트 및 28 부의 입자 분산액 A1을 채웠다. 138 kPa의 압력에서 교반하면서, 배치 온도를 249℃로 점차 상승시키면서, 33 중량부의 메탄올을 분별증류시켰다. 배치가 10분에 걸쳐 255℃에 도달했을 때, 케틀 압력은 101.3 kPa로 감소하였다. 반응기를 분리시키고 0.039 부의 트리에틸포스포노아세테이트를 첨가하고 5분 동안 혼합시켰다. 반응기 내용물을 앵커 (anchor) 교반기와 열 오일 재킷이 장착된 2개의 5,000리터 중합 용기에 옮겨담고, 용액 온도를 198℃로 맞추었다. 용액 온도를 0.6℃/분으로 260℃로 증가시켜 과잉의 에틸렌 글리콜을 제거하였다. 260℃에서 용기 압력을 20분에 걸쳐 0.133 kPa 이하로 감소시키면서, 용액 온도를 285℃로 상승시켰다. 혼합물은 이들 조건 하에 트리플루오로아세트산 중에서 0.59의 고유 점도로 중합되었다. 이를 질소 압력을 이용하여 스트랜드 다이 (strand die)를 통해 반응기로부터 배출시키고, 수조 내에서 실온수로 켄칭시키고, 칩으로 절단하였다.

<67> 마스터배치 A2

<68> 터빈 교반기와 열 오일 재킷이 장착된 380 리터 반응기 내에 100 중량부의 디메틸 테레프탈레이트, 62.32 부의 에틸렌 글리콜, 0.02 부의 코발트 아세테이트, 0.02 부의 아연 아세테이트, 0.03 부의 안티몬 아세테이트 및 40.8 부의 입자 분산액 A2를 채웠다. 138 kPa의 압력에서 교반하면서, 배치 온도를 249℃로 점차 상승시키면서, 33 중량부의 메탄올을 분별 증류시켰다. 배치가 10분에 걸쳐 255℃에 도달했을 때, 케틀 압력은 101.3 kPa로 감소하였다. 반응기를 분리시키고 0.039 부의 트리에틸포스포노아세테이트를 첨가하고 5분 동안 혼합시켰다. 반응기 내용물을 앵커 교반기와 열 오일 재킷이 장착된 380 리터 중합 용기에 옮겨담고, 용액 온도를 198℃로 맞추었다. 용액 온도를 0.6℃/분으로 260℃로 증가시켜 과잉의 에틸렌 글리콜을 제거하였다. 260℃에서 용기 압력을 20분에 걸쳐 0.133 kPa 이하로 감소시키면서, 용액 온도를 285℃로 상승시켰다. 혼합물은 이들 조건 하에 트리플루오로아세트산 중에서 0.59의 고유 점도로 중합되었다. 이를 질소 압력을 이용하여 스트랜드 다이를 통해 반응기로부터 배출시키고, 수조 내에서 실온수로 켄칭시키고, 칩으로 절단하였다.

<69> 마스터배치 B1

<70> PET 중 2.5% 보라색 염료 (Violet Dye) (클라리언트 마스터배치즈 디비전 (Clariant Masterbatches Division) 제품). 색상 번호 NE42642422

<71> 마스터배치 B2

<72> PET 중 0.25% 보라색 염료 (클라리언트 마스터배치즈 디비전 제품). 제품 코드 00044426.

<73> 마스터배치 C

<74> PET 중 2.25% 케레스 블루 염료 (Ceres Blue Dye) (클라리언트 마스터배치즈 디비전 제품). 제품 코드 00041030.

<75> 필름 공정 A

<76> 2축 압출기 내로 67.2 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 22.1 부의 마스터배치 A1, 7 부의 마스터배치 B1 및 3.7 부의 마스터배치 C 내지 78.8 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 14.6 부의 마스터배치 A1, 3.8 부의 마스터배치 B1 및 2.8 부의 마스터배치 C (실시예의 표 참조) 범위의 블렌드를 공급하였다. 287℃로 가열하면서, 내용물을 10 μm 금속 필터를 통해 통과시키고 드롭 다이 (drop die)를 통해 공급하여 단일 폴리에스테르 시트를 얻었다. 시트의 두께는 약 0.32 mm이고 폭은 약 43 cm이었다. 수냉 캐스팅 롤 상에서 켄칭시킨 후, 시트를 각 방향에서 약 3.5배로 2축 배향시키고 238℃에서 열 경화시켜 두께 약 0.023 mm의 필름 베이스를 얻었다.

<77> 필름 공정 B

<78> 제1 2축 압출기 내로 35.4 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 13.5 부의 마스터배치 A2 및 6.1 부의 마스터배치

C 내지 41.9 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 9.8 부의 마스터배치 A2 및 3.5 부의 마스터배치 C 범위의 블렌드를 공급하였다. 제2 2층 압출기 내로 45 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (실시예의 표 참조)를 공급하였다. 276℃로 가열하면서, 두 압출기의 내용물을 7 μ m 금속 필터를 통해 통과시켰다. 2개의 스트림을 드롭 다이를 통해 동시에 공급하여 단일 2층 폴리에스테르 시트를 얻었으며, 여기서 제1층은 마스터배치 A2, 마스터배치 C 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 함유하고, 제2층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 함유하였다. 각 층의 두께는 약 0.16 mm이고, 2층 시트의 폭은 약 44 cm이었다. 수냉 캐스팅 롤 상에서 켄칭시킨 후, 시트를 각 방향에서 약 3.5배로 2축 배향시키고 238℃에서 열 경화시켜 두께 약 0.023 mm의 필름 베이스를 얻었다.

<79> 필름 공정 C

<80> 2축 압출기 내로 18.8 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 15.1 부의 마스터배치 A2 및 66.1 부의 마스터배치 B2 내지 65.4 부의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 6.6 부의 마스터배치 A2 및 28.0 부의 마스터배치 B2 (실시예의 표 참조) 범위의 블렌드를 공급하였다. 291℃로 가열하면서, 내용물을 10 μ m 금속 필터를 통해 통과시키고 드롭 다이를 통해 공급하여 단일 폴리에스테르 시트를 얻었다. 시트의 두께는 약 0.32 mm이고 폭은 약 44 cm이었다. 수냉 캐스팅 롤 상에서 켄칭시킨 후, 시트를 각 방향에서 약 3.5배로 2축 배향시키고 238℃에서 열 경화시켜 두께 약 0.023 mm의 필름 베이스를 얻었다.

<81> 시험 방법

<82> Microtrac™ 모델 7995-00 입자 크기 분석기를 사용하여 에틸렌 글리콜 분산액 중에 120 nm보다 큰 카본 블랙 입자를 분석하였다. 상기 분석기는 입자 크기의 부피 평균 분포를 생성시킨다.

<83> Hegman-Type 게이지로 에틸렌 글리콜 중의 카본 블랙의 분산 정도 (일반적으로 "연마의 분말도 (fineness of grind)"로 칭함)를 측정하였다. 이는 또한 청결도 (또는 텍스처) 등급에 의해 입자의 포함도를 평가하기 위해 사용된다.

<84> 또한 광학 현미경을 사용하여 카본 블랙 에틸렌 글리콜 분산액의 품질을 관찰하였다. 입자 응집 정도를 비전단 조건 하에 관찰하였다.

<85> ASTM D1003에 따라 Gardner PG-5500 디지털 광도측정 유닛 (Digital Photometric Unit) 및 Gardner XL211 Hazegard™ 시스템을 사용하여 전체 탁도를 측정하였다. 전체 탁도는 시료를 통해 통과할 때 입자 광선으로부터 전방 산란을 통해 평균 0.044 rad (2.5°) 이상으로 벗어나는 전체 투과된 광의 %이다. 또한 Gardner PG-5500를 굴절률 매칭 (index matching) 유체와 함께 사용하여 내부 탁도를 측정하였다. 전체 탁도와 내부 탁도의 차이가 표면 탁도이다.

<86> 칼리퍼스는 Measuretech 시리즈 2000 커패시턴스(capacitance) 두께 게이지를 사용하여 측정하였다.

<87> 투과율(%)은 분광광도계로 측정하며 가시 스펙트럼 400-700 nm에 걸쳐 평균하였다. 분광광도계 "내의" 샘플의 광 수준을 각 파장에서 분광광도계 "밖의" 샘플의 광 수준과 비교하였으며, 표면 반사에 의한 성분을 포함한 투과율을 얻었다.

<88> 표면 조도 (R_a)는 ASTM F1811-97에 따라 RST Plus 표면 프로파일링 시스템이 장착된 Veeco Wyko NT3300에 의해 측정할 수 있다. RST Plus는 넓은 범위의 표면 높이를 측정하기 위해 2가지 기술을 이용하는 비-접촉형 광학 프로파일러이다. 상-전이 간섭계 (PSI)는 평탄한 표면을 측정하는 한편, 수직-스캐닝 간섭계 (VSI) 모드는 거친 표면을 측정한다. R_a 값은 나노미터 단위로 표현될 수 있다.

<89> 안료 입자 로딩은 착색층에 대해서만 계산되며, 전체 구조에 대해 필수적인 것은 아니다. 안료 입자 로딩은 하기 식으로 계산할 수 있다.

$$X_p = \frac{(X_{p,MB} * W_{MB})}{(W_{MB} + W_A)}$$

<90>

<91> 식에서, X_p 는 착색층 내의 입자의 중량 분율이고;

<92> $X_{p,MB}$ 는 마스터배치 내의 안료 입자의 중량 분율이며;

<93> W_{MB} 는 착색층 내의 마스터배치의 유속 (kg/hr 단위)이며;

<94> W_A 는 착색층 내의 베이스 물질의 유속 (kg/hr 단위)이다.

<95> 가속된 UV 풍화 연구를 ASTM G-155 ["Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials"]과 함께 ASTM G-151 ["Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices That Use Laboratory Light Sources"]에 기재된 것과 유사한 기술을 이용하여 실시예의 필름에 대해 수행하였다. 사용된 특정 기술은 샘플 필름을 크세논 아크 램프에 노출시키고 색상-스케일 a^* , b^* 파라미터를 노출 시간의 함수로서 모니터링하는 것을 포함한다. 특정 장비에서 이전의 경험은 대략 10 내지 15의 가속 인수를 지시한다. 즉, 시간 t 동안 크세논 아크 램프에의 노출은 실제 실외 노출 시간 $10t$ 내지 $15t$ 에 상당한다. 다른 허용되는 가속된 풍화 기술이 또한 이용될 수 있으며, 마찬가지로 시험 필름을 실제 일광에 노출시킴으로써 비-가속된 풍화 시험도 이용될 수 있다.

<96> 실시예 1-2

<97> 표 1의 실시예를 필름 공정 A에 의해 제조하였다.

표 1

실시예	마스터배치/공급 분율	마스터배치/공 급 분율	마스터배치/공 급 분율	투과 (%)	탁도 (%)	a^*	b^*
1	A1/0.221	B1/0.070	C/0.037	20.7	3.5	-1.0	-2.4
2	A1/0.147	B1/0/038	C/0.028	38.2	2.7	-1.1	-0.4

<99> 실시예 3-4

<100> 표 2의 실시예를 필름 공정 B에 의해 제조하였다. 표에 나타난 공급 분율은 총 압출량을 기준으로 한 것이다.

표 2

실시예	마스터배치/공급 분율	마스터배치/공 급 분율	투과 (%)	탁도 (%)	a^*	b^*
3	A2/0.098	C/0.035	47.8	2.2	-1.8	2.1
4	A2/0.135	C/0.061	36.6	2.8	-3.0	0.7

<102> 실시예 5-7

<103> 표 3의 실시예를 필름 공정 C에 의해 제조하였다.

표 3

실시예	마스터배치/공급 분율	마스터배치/공 급 분율	투과 (%)	탁도 (%)	a^*	b^*
5	A2/0.066	B2/0.280	55.0	1.0	0.5	1.0
6	A2/0.108	B2/0.469	38.4	1.4	0.7	1.2
7	A2/0.151	B2/0.661	25.4	2.1	1.2	1.7

<105> 실시예 6의 스펙트럼 투과율 (파장 λ 의 함수로서의 투과율)를 측정하여 도 3에 나타냈다. 도 3에서, 궤적 (130)은 실시예 6의 스펙트럼 투과율이고, 궤적 (132)는 카본 블랙 안료를 갖고 색상 조정 염료를 갖지 않는 PET 필름 (PCT 공개 WO 01/58989의 실시예 11, 가시 스펙트럼에 걸쳐 31%의 투과를 보임)의 측정된 스펙트럼 투과율이며, 궤적 (134)는 가시 스펙트럼에 걸쳐 35% 공칭 투과를 보이는 종래의 염색 PET 창유리 필름의 측정된 스펙트럼 투과율이다. 도시된 바와 같이, 색상 조정 염료는 궤적 (132)의 형상을 작지만 유의한 정도로 변형시켜 궤적 (130)을 생성시킨다.

<106> 실시예 2의 필름의 색상 안정성을 가속 풍화 장치를 사용하여 검토하였다. 도 4a 및 도 4b는 각각 크세논 아크 램프의 전방에서 노출 시간의 함수로서 샘플의 a^* 의 변화 (초기값으로부터) 및 b^* 의 변화를 보여준다. 실시예 2의 필름에 대한 각각의 곡선을 (140, 142)로 나타내었다. -2.9, +0.4의 초기 a^* , b^* 좌표와 35%의 공칭 투과율

을 갖는 종래의 염색 PET 창유리 필름의 결과가 또한 도시된다. 종래의 창유리 필름에 대한 곡선을 (144, 146)으로 나타내었다. 도시된 바와 같이, 실시예 2의 조합 착색/염색 필름은 종래의 창유리 필름보다 색상 안정성이 실질적으로 더 크다.

<107> 당업계는 숙련자는 본 발명의 범위 및 정신을 벗어나지 않으면서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 것을 분명하게 인식할 것이고, 본 발명은 본원에 제시된 예시적인 실시형태에 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

<25> 도 1은 본원에 개시된 실시태양에서 사용하기 적합한 실질적으로 균일한 입자 분산액을 갖는 착색 광학체의 현미경 사진이다.

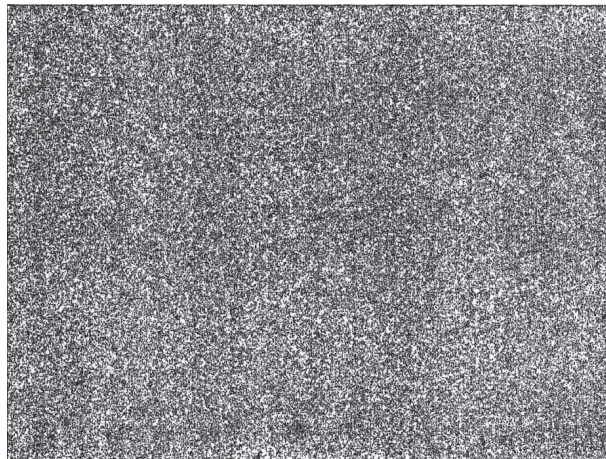
<26> 도 2는 통상의 색상 좌표 a^* , b^* 의 그래프에 대한 색상 조절의 효과를 도시한 것이다.

<27> 도 3은 종래의 염료 처리 폴리에스테르 (PET) 판유리 필름, 안료 (카본 블랙) 입자로 착색된 폴리에스테르 (PET) 필름 및 안료 (카본 블랙) 입자로 착색되고 투과 색상 조절을 위해 염료 처리된 폴리에스테르 (PET) 필름의 가시광선 파장 영역에 대한 투과 스펙트럼을 도시한 것이다.

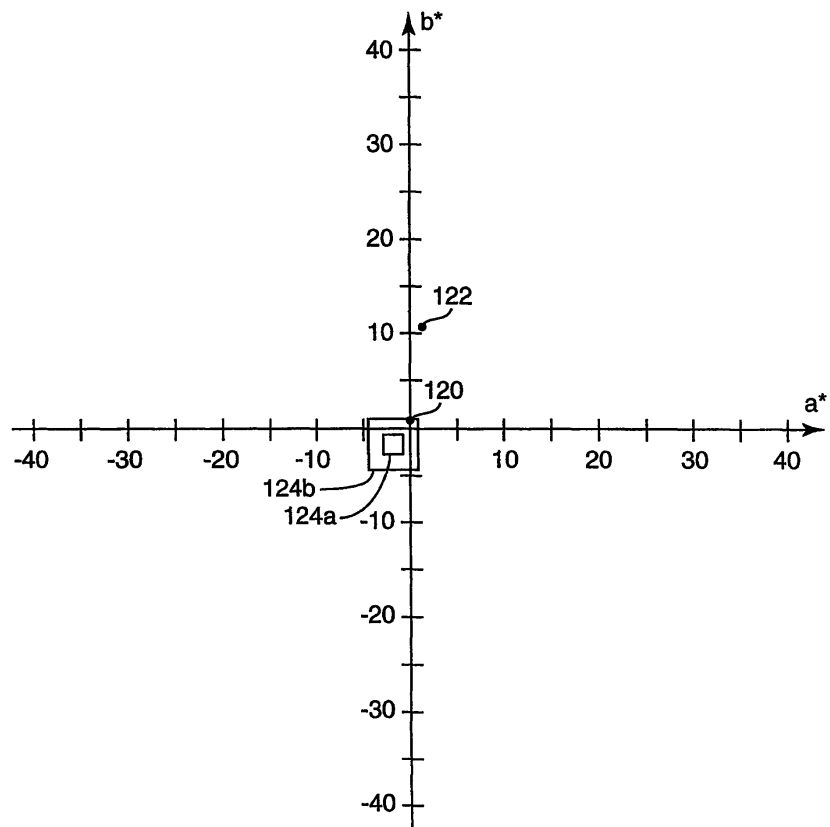
<28> 도 4a-b는 종래의 염료 처리된 폴리에스테르 판유리 필름에 비교하여 색상 조절용 염료를 갖는 착색 필름의 투과 색상 (a^* , b^* 각각) 안정성을 도시한 것이다.

도면

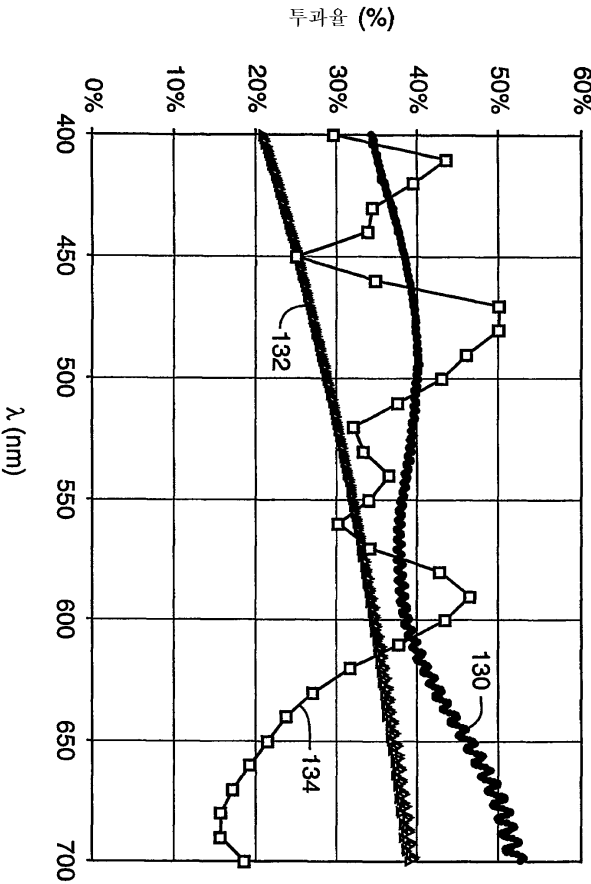
도면1



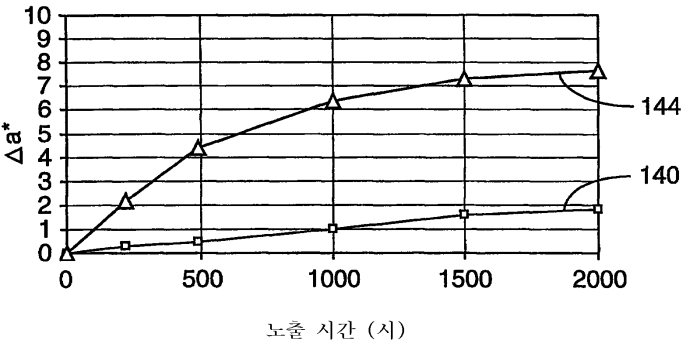
도면2



도면3



도면4a



도면4b

