



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월29일
 (11) 등록번호 10-0808704
 (24) 등록일자 2008년02월22일

(51) Int. Cl.
G02B 1/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7005053
 (22) 출원일자 2003년04월10일
 심사청구일자 2006년07월03일
 번역문제출일자 2003년04월10일
 (65) 공개번호 10-2003-0038810
 (43) 공개일자 2003년05월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/021355
 국제출원일자 2001년07월02일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/31539
 국제공개일자 2002년04월18일
 (30) 우선권주장
 09/686,460 2000년10월11일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019990087309 A
 전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
메릴, 윌리엄, 더블유.
 미국55133-3427
켄트, 수잔, 엘.
 미국55133-3427
 미네소타주세인트폴피.오.박스33427
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 장수길

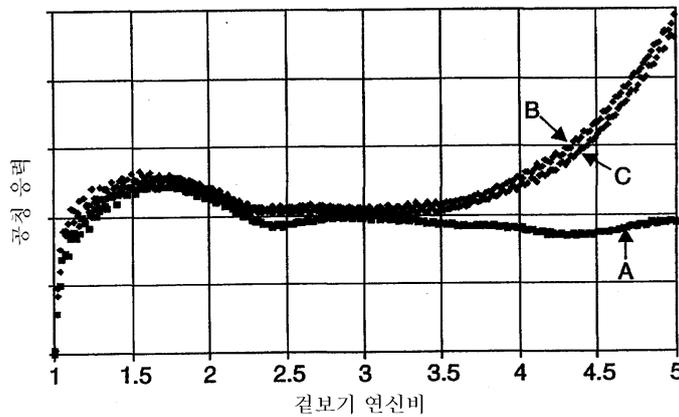
심사관 : 경천수

(54) 연속상 및 분산상을 갖는 개선된 광학소자

(57) 요약

연속/분산상 형태를 갖는 개선된 광학소자 및 이의 제조 방법이 제공된다. 하나 이상의 연속상 및 분산상은 트랜스에스테르화에 의해서와 같이 상호반응하는 동중중합체의 블렌드를 포함한다. 생성 필름은 블렌드가 랜덤 공중합체로 대체된 유사한 필름보다 소정의 스트레인 수준에 대해 보다 높은 복굴절도를 보인다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

타마, 로날드, 제이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

알렌, 리차드, 씨.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

크로스, 엘리사, 엠.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

존슨, 스티븐, 에이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

콘도, 피터, 디.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

헤브링크, 티모시, 제이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

간지, 조세프, 에이.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(81) 지정국

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

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

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, 터어키

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

특허청구의 범위

청구항 1

연속상 및 분산상 중의 적어도 하나가 상호반응하여 공중합체를 형성할 수 있는 제1 동중중합체와 제2 동중중합체의 블렌드를 포함하는 연속상 및 분산상을 포함하는 편광판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 동중중합체가 반응하여 랜덤화도가 약 70% 미만인 공중합체를 생성시키는 것인 편광판.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 동중중합체가 반응하여 적어도 제1 모노머와 제2 모노머의 제1 공중합체를 제공하며, 상기 제1 공중합체 내의 상기 제1 모노머의 수평균 시퀀스 길이가 상기 제1 모노머와 동일한 모노머를 동일한 비율로 갖는 통계적으로 랜덤한 제2 공중합체 내의 상기 제1 모노머의 수평균 시퀀스 길이보다 큰 것인 편광판.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제1 공중합체 내의 상기 제2 모노머의 수평균 시퀀스 길이가 상기 제2 공중합체 내의 상기 제2 모노머의 수평균 시퀀스 길이보다 큰 것인 편광판.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 제1 공중합체가 상기 연속상에 대응하는 것인 편광판.

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
청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 광학소자, 예를 들어 편광판, 확산판 및 거울, 보다 구체적으로는 상기 소자 제조에 사용되는 물질의 개선에 관한 것이다.

배경기술

<2> 특정 광학 효과를 달성하기 위해서 스트레인 유도 복굴절, 예를 들어 랜덤 편광의 편광화에 의해 종종 생성된 굴절률 차이에 의존하는 다양한 광학 필름 및 소자가 당업계에 공지되어 있다. 상기 필름 및 소자는 스택 내의 인접 층 사이의 굴절률 차가 미국 특허 제5,882,774호 (Jonza 등)에 개시된 필름에서와 같이 특정 광학 특성을 발생시키는 다중층 스택 형태일 수 있다. 다른 광학소자는 연속적인 매트릭스에 배치된 분산상을 포함하고, 연속상 및 분산상 사이의 굴절률 차이로부터 광학 특성이 발생한다. 미국 특허 제5,825,543호 (Ouderkirk 등)에 개시된 물질은 상기 형태의 시스템의 대표적인 예이다. 상기 시스템의 다양한 변형, 예를 들어 하나 이상의 층이 연속상/분산상 형태를 갖는 일련의 반복층을 갖는 다중층 스택을 포함하는, 미국 특허 제5,867,316호 (Carlson 등)에 개시된 다중층 광학 필름이 공지되어 있다. 다양한 다른 광학 필름 및 소자도 당업계에 공지되어 있고, 미국 특허 제5,831,375호 (Benson, Jr.), 미국 특허 제5,825,542호 (Cobb, Jr. 등), 미국 특허 제5,808,794호 (Weber 등), 미국 특허 제5,783,120호 (Ouderkirk 등), 미국 특허 제5,751,388호 (Larson), 미국 특허 제5,940,211호 (Hikmet 등), 미국 특허 제3,213,753호 (Rogers), 미국 특허 제2,604,817호 (Schupp, Jr.), 문헌 [Aphonin, O. A., "Optical Properties of Stretched Polymer Dispersed Liquid Crystal Films: Angle-Dependent Polarized Light Scattering", Liquid Crystals, Vol. 19, No. 4, pp. 469-480 (1995), Land, E. H., "Some Aspects of the Development of Sheet Polarizer, © 1951 Optical Society of America, Reprinted from Journal of the Optical Society of America, Vol. 41 (12), 957-963, (Dec. 1951), pp. 45-51 및 2244 Research Disclosure (1993), July, No. 351, Emsworth, GB, "Polarizer", pp. 452-453]에 기재되어 있다.

<3> 지난 수년 동안, 소재학, 특히 블록 공중합체 분야에서 많은 진보가 이루어졌고, 이에 의해 새로운 흥미로운 소재 및 이들 소재의 제조 및 다양한 목적으로의 사용 방법이 개발되었다. 일부 경우에, 상기 진보에 의해 광학 필름 및 소자 분야로의 응용이 가능하였다. 예를 들어, 문헌 [Urbas et al., "One-Dimensional Periodic Reflectors from Self-Assembly Block Copolymer-Homopolymer Blends," Macromolecules, Vol. 32, pages 4748-50 (1999)]은 임의로 동중합체를 포함하는 블록 공중합체의 자기회합 블렌드를 포함하는 다중층 1/4 파장 (quarter wave) 스택에 유사한 정렬된 광결정의 형성을 보고하였다. 한 실시태양은 좁은 밴드의 반사기의 형성을 기재하고 있다. 또한, 블록 공중합체 물질의 주기성을 생성시키는 수단으로서 액정 물질을 포함하는 공중합체 뿐만 아니라 순수 블록 공중합체의 용도를 요약하였다.

<4> 미국 특허 출원 제08/904,325호 (Weber 등) (WO 99/06203에 대응)에는 층간 부착을 개선시키기 위해 다중층 광학 스택의 인접층에 존재하는 폴리에스테르의 트랜스에스테르화 또는 반응이 개시되어 있다. 반응 물질을 포함하는 계면의 두께는 계면을 제외하고 광학 스택의 광학 특성에 영향을 주지 않을 정도로 충분히 얇다고 가정된

다.

- <5> 미국 특허 출원 제09/006,455호 (Merrill 등) (WO 99/36812에 대응)에는 광학소자, 예를 들어 편광판 및 거울 제조를 위해 다중층 광학 스택의 단일층 내에 PEN과 PET의 트랜스에스테르화 블렌드의 사용이 개시되어 있다.
- <6> 미국 특허 제3,546,320호 (Duling 등)에는 94 내지 60 중량%의 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 6 내지 40 중량%의 폴리알킬렌 나프탈렌-2,6-디카르복실레이트 및 적어도 5 중량%의 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 폴리알킬렌 나프탈렌-2,6-디카르복실레이트의 불연속 중합체 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체를 포함하는 반결정 조성물 제조를 위한 트랜스에스테르화 방법이 개시되어 있다. 블록 공중합체는 개별 동중중합체의 용융 트랜스에스테르화에 의해 제조되고, 트랜스에스테르화도는 혼합 시간에 의해 조절된다. 상기 특허는 조성물에 따라 고도의 트랜스에스테르화 후에 블록 공중합체의 결정성이 완전히 상실됨을 입증하였다.
- <7> 미국 특허 제3,937,754호 (Sagamihara 등)에는 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 (PEN)을 기준으로 PEN 이외의 다른 폴리에스테르 수지를 0.5 내지 10 중량% 포함하는 2축 배향된 PEN 필름 및 그의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 특허는 PEN 수지 (1)이 폴리에스테르 수지 (2)와 용융 상태로 블렌딩될 때, 블렌딩된 혼합물의 연화점이 PEN의 연화점으로부터 점진적으로 감소하여 최종적으로 평형 연화점으로 언급되는 특정 지점에 도달한다는 사실을 주목하였다. 또한, 상기 특허는 상기 연화점이 PEN 수지 (1) 및 폴리에스테르 수지 (2)를 구성하는 모노머로서 동일한 조성 및 비율의 모노머를 공중합시킴으로써 수득되는 PEN 공중합체의 연화점과 일치한다고 교시하였다. 이러한 사실로부터, 상기 특허는 충분한 반응 시간이 제공되면 공중합체가 얻어지는 블록 공중합체 형성 단계를 통해 반응이 발생할 것이라고 가정하였다.
- <8> Research Disclosures 28,340 및 29,410는 PEN, PET, 및 이가산을 포함하는 다른 중합체의 트랜스에스테르화 산물을 개시하고 있다. 일반적인 이가산은 이소프탈산, 아디프산, 글루타르산, 아젤라산 및 세박산 등을 포함한다. PEN 기재 중합체는 일반적으로 2,6-나프탈렌-디카르복실산 기재일 수 있으나, 1,4-, 1,5- 또는 2,7-이성질체 또는 이들 이성질체의 혼합물 기재일 수 있다. 상기 문헌은 주로 모듈러스, 기체 투과성 및 유리 전이 온도와 같은 기계적 및 물리적 특성의 조절 능력을 언급하였다.
- <9> WO 92/02584 (Cox 등)에는 최종 제품에서 주로 물리적 및 기계적 특성, 예를 들어 기체 확산을 개선시키기 위해 고상 중합 동안 트랜스에스테르화율의 조절을 위한 포스파이트 물질의 사용이 개시되어 있다. 상기 문헌은 보다 높은 유리 전이 온도 내지 보다 낮은 용융 온도에서 유지되는, PEN과 PET 동중중합체의 블렌드를 개시하고 있다.
- <10> 상기한 바와 같은 광학 필름 및 소자의 많은 발전에도 불구하고, 많은 문제가 당업계에 여전히 존재하고 있다. 예를 들어, 광학 필름은 잘 확립된 방법 및 원칙에 따라 실험실 연신기로 조절된 방식으로 편리하게 배향시킬 수 있기 때문에 광학 필름의 바람직한 광학 특성을 달성하기 위해 스트레인 유도 복굴절에 의존하는 것이 종종 바람직하다. 그러나, 상기 방법은 모든 물질 선택시에 동일하게 효과를 보이지 않는다. 특히, 생성 필름이 항상 복굴절의 최적 수준을 달성하기 위해 충분히 높은 연신비로 연신될 수 있는 것은 아니기 때문에 계면 강도가 크지 않은 열역학적으로 비혼화성인 중합체 사용시에 종종 문제가 발생한다. 연속/분산상 시스템의 경우, 예를 들어 최적 복굴절에 요구되는 연신비로 상기 필름을 배향시키는 것은 2개의 상 사이의 계면에 공극을 형성시킬 수 있고, 이에 의해 시스템의 요구되는 광학 특성 (예를 들어 편광 특성)을 손상시킬 수 있다. 상기 종류의 공극 형성은 미국 특허 제5,811,493호 (Kent)에 기재되어 있고, 광의 두 편광에 확산 반사성인 종이형 필름의 제조에 사용된다. 불행하게도, 낮은 연신비가 공극 형성을 방지하기 위해 사용될 경우, 생성 필름의 복굴절도가 낮고, 최적 광학 특성도 저하될 수 있다.
- <11> 따라서, 요구되는 복굴절도를 달성하기 위해 일반적으로 필요한 연신비를 저하시키면서 최적 필름 또는 소자에서 요구되는 복굴절도를 달성하기 위한 방법이 요구되고 있다. 또한, 그 계면 강도가 크지 않은 열역학적으로 비혼화성인 중합체로부터 보다 높은 복굴절도 및 최적 광학 특성을 달성하기 위해 요구되는 높은 연신비로 배향될 수 있는 광학 필름 및 소자를 제조하는 방법에 대한 필요성이 존재한다. 상기 필요성 및 다른 필요성은 본원 발명에 의해 충족될 수 있다.

발명의 상세한 설명

- <22> 본원에서 사용된 약어는 다음과 같은 의미를 갖는다.
- <23> "T"는 디메틸 테레프탈레이트이다.
- <24> "N"은 나프탈렌 디카르복실레이트이다.

- <25> "E"는 에틸렌 글리콜이다.
- <26> "coPEN"은 나프탈렌 디카르복실레이트 및 디메틸 테레프탈레이트 및 에틸렌 글리콜 기재의 공중합체이다.
- <27> "PEN"은 폴리에틸렌 나프탈레이트이다.
- <28> "PET"는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.
- <29> "NDC"은 나프탈렌 디카르복실레이트이다.
- <30> "DMT"는 디메틸 테레프탈레이트이다.
- <31> "EG"는 에틸렌 글리콜이다.
- <32> "I.V."는 고유 점도이다.
- <33> " Δn "은 복굴절이고, 주 연신 방향의 굴절률에서 수직 방향의 굴절률을 뺀 값으로서 정의된다. 본원에서, 굴절률은 일반적으로 분산에 의해 파장이 감소하면서 증가하기 때문에 632.8 nm에서 측정하였다.
- <34> 블록 공중합체 제조에 사용하는 것 이외에, 고상 중합은 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)를 포함한 폴리에스테르의 분자량을 증가시키기 위해 일반적으로 사용되는 방법이다. 연속/분산상 광학소자를 기재하고 있는 선행 출원, 예를 들어 미국 특허 제5,825,543호 (Ouderkirk, 등), 제5,783,120호 (Ouderkirk, 등) 및 제5,867,316호 (Carlson 등)에서 교시된 바와 같이, 분산상의 입자 크기는 이들 소자의 최적화시에 조절하기 위한 중요한 파라미터이다. 2개의 상의 점도의 일치는 분산상의 입자 크기의 최소화 및 조절 방법의 하나이다. 고상 중합 동안, 기재된 종류의 폴리에스테르를 포함하는 중합체 펠렛은 결정화되고, 중축합 부산물인 에틸렌 글리콜을 제거하여 분자량을 증가시키기 위해서 5 torr 미만의 진공 하에서 235 내지 255 °C의 온도로 일반적으로 가열한다. 210 °C 미만의 온도에서, 방향족 폴리에스테르의 고상 중합은 극도로 낮은 반응속도 및 이에 의한 긴 중합 시간 때문에 비실용적이다. 긴 중합 시간은 방법 및(또는) 물질 비용을 과다하게 요구한다. 일부 랜덤 코폴리에스테르의 용점은 210 °C보다 낮기 때문에, 높은 온도의 사용은 펠렛 응집물을 바람직하지 않은 고체 덩어리로 만들 것이다. 따라서, 약 75 mol% 미만의 나프탈레이트 함량을 갖는 폴리에틸렌나프탈레이트 랜덤 공중합체를 고상 중합하는 것은 비실용적이고 비용이 과다하게 소요된다. 그러나, 개선된 색상, 낮은 분산성, UV광을 포함한 약 380 내지 400 nm의 광에 의한 분해 저하 및 저렴한 가격 때문에 편광판 및 거울과 같은 광학 소자에 사용하기 위해서 75 mol% 미만의 나프탈레이트를 갖는 폴리에틸렌나프탈레이트의 공중합체가 바람직하다. 나프탈레이트 함량이 낮은 수지의 이점은 대리인 참조번호 55028USA1A 하에 본원과 동일자로 출원된, 본 출원과 동시 출원중인 미국 특허 출원 제09/416462호에 기재되어 있다.
- <35> 약 75 mol% 미만의 나프탈레이트를 갖는 고분자량 폴리에틸렌나프탈레이트 공중합체는 압출 블렌딩 및 고분자량 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)를 사용한 고분자량 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 트랜스에스테르화에 의해 제조할 수 있다. 보다 큰 점도를 갖는 고상 중합된 PET 및 PEN는 출발 동중중합체로서 사용될 수 있기 때문에 통상의 반응기 방법에서 중합 동안 수득되는 것보다 점도가 높은 PET와 PEN의 공중합체를 수득할 수 있다. 본 발명에 따르면, 통계적으로 랜덤한 또는 거의 랜덤한 2 이상의 모노머의 공중합체를 포함하는 연속/분산상 시스템의 복굴절 및 다른 광학적 및 물리적 특성은 각 모노머의 동일한 비율을 포함하지만 랜덤화도가 통계적으로 랜덤한 공중합체보다 작은 공중합체로 랜덤하거나 거의 랜덤한 공중합체를 대체함으로써 개선시킬 수 있다. 바람직하게는, 대체 공중합체는 통계적으로 랜덤한 공중합체보다 랜덤화도가 작은 공중합체를 생성시키도록 조절될 수 있는 정도로 서로 반응할 수 있는 (예를 들어 트랜스에스테르화, 트랜스아미드화 또는 유사한 반응을 통하여) 개별 모노머의 축합 동중중합체의 블렌드이다.
- <36> 본 발명의 연속/분산상 시스템으로 제조되는 편광판, 거울, 확산판 및 다른 광학 부재는 통계적으로 랜덤한 공중합체를 이용하는 유사한 시스템보다 몇가지 이점을 갖는다. 특히, 모노머 비율 및 트랜스에스테르화도 또는 다른 상호반응도를 압출시에 편리하게 조절할 수 있기 때문에 설정된 연신 조건 하에서 달성할 수 있는 복굴절의 양을 최적화시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 연속/분산상 시스템은 통상의 공중합체를 사용하는 경우보다 일반적으로 저렴하고 큰 분자량에서 보다 용이하게 이용할 수 있는 동중중합체로부터 제조할 수 있다. 또한, 미리 제조된 공중합체 물질을 필요로 하는 방법과 달리, 본 발명의 방법은 압출 동안 조성을 용이하게 조절 또는 변경시킬 수 있다는 점에서 공중합체의 조성 탄력성을 크게 만들 수 있다.
- <37> 연속상 및 분산상 시스템을 포함하는 광학소자에서, 소자의 광학 성능을 개선시키는 방법의 하나는 3개의 직각 방향 중 적어도 하나에서 적어도 하나의 상의 복굴절을 최대화시키면서 직각 방향의 적어도 하나를 따라 2개의 상 사이의 굴절률 불일치를 최소화시키는 것이다. 본 발명에서, 소정의 복굴절 수준은 통계적으로 랜덤한 공중

합체 유사체보다 상기한 종류의 블록 공중합체 및(또는) 통계적으로 비랜덤한 공중합체에서 보다 신속하게 (예를 들어 보다 낮은 연신비에서) 얻을 수 있음이 밝혀졌다. 보다 낮은 연신비를 사용하면 두 상 사이의 계면 접촉 (예를 들어 공극 형성의 유도에 의해)을 손상시키는 경향이 발생하기 때문에, 보다 낮은 연신비에서 소정의 복굴절도를 달성하는 능력은 계면 강도가 크지 않은 연속상 및 분산상에 열역학적으로 비혼화성인 중합체를 이용하는 것이 바람직할 때 특히 유리하다.

- <38> 본원에서, 트랜스에스테르화는 축합 중합체, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에스테르아미드 공중합체, 및 색상, UV 안정성 또는 다른 바람직한 특성을 제공하는 특정 메틴 잔기의 반응을 포함하는 의미이다. 본 발명에 유용한 물질은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에스테르아미드 공중합체 및 예를 들어 미국 특허 제 4,617,373호 (Pruett 등)에서 언급된 바와 같은 다른 물질을 포함한다.
- <39> 본 발명의 많은 실시태양에서, 트랜스에스테르화도는 랜덤화도가 약 70% 미만, 바람직하게는 약 50% 미만, 가장 바람직하게는 약 40% 이하인 정도로 바람직하게 상호반응하는 통계적으로 비랜덤한 공중합체가 생성되도록 연속/분산상 광학소자의 하나 이상의 상의 열가소성 성분(들)에서 조절된다. 요구되는 랜덤화도를 달성하기 위해 사용할 수 있는 방법은 용융 방법 및 용융 가공 전에 발생할 수 있는 고상 중합 방법을 포함한다. 개별 블록의 분자량 및 전체 블록 공중합체의 분자량, 반응 온도, 반응이 수행되는 물질 상태 (예를 들어 반응이 고체 상태 또는 용융 상태로 수행되는지의 여부) 및 반응이 완료되는 시간 등을 포함 (이로 제한되지 않음)하는 상이한 파라미터를 사용하여 상호반응 속도를 조절할 수 있다. 임의로, 임의의 방법은 상호반응 속도를 촉진 또는 지연시키기 위해 안정화제 및 항산화제와 같은 첨가제를 사용할 수 있다.
- <40> 예를 들어, 편광관으로서 유용한 광학소자는 연속상 및 분산상을 포함한다. 상기 광학소자는 3개의 직각 방향 중 적어도 제1 방향을 따라 연속상과 분산상 사이의 굴절률을 실질적으로 일치시키고 3개의 직각 방향 중 적어도 제2 방향을 따라 두 상 사이의 굴절률을 실질적으로 불일치시킴으로써 작동한다. 굴절률이 적어도 제1 방향에서 실질적으로 일치되고 적어도 제2 방향을 따라 불일치되는 메카니즘은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들어 미국 특허 제5,783,129호 및 1998년 1월 13일 출원된 미국 특허 출원 제09/006,455 (Merrill 등) (WO 99/36812 에 대응)에 기재되어 있다.
- <41> 요약하면, 실질적인 굴절률의 일치는 주로 물질 및 처리 기술의 현명한 선택에 의해 달성된다. 예를 들어, 제1 방향을 따른 물질의 배향은 제1 방향 및 다른 방향에서의 굴절률을 온도 및 배향 속도에 의존적인 양으로 변경시킬 수 있다. 따라서, 연속상의 굴절률을 분산상의 굴절률과 일치시키기 위해서는 하나의 상 또는 두 상에서의 배향 동안 발생하는 복굴절이 실질적으로 일치되도록 명목상 굴절률이 서로 적절하게 상이한 물질로 출발하여야한다.
- <42> 그러나, 연속상 또는 분산상 물질 중의 적어도 하나가 특히 스트레인 유도 결정화 및(또는) 비활동 (quiescent) 결정화가 가능한 공중합체를 포함할 경우, 배향도, 온도, 배향 속도 이외에, 발생하는 복굴절의 양이 또한 공중합체를 포함하는 개별 모노머 단위의 랜덤화도 또는 동중중합체 및 생성 공중합체의 고유 점도에 따라 결정된다는 것이 본 발명자들에 의해 밝혀졌다.
- <43> 한 실시태양에서, 개별 모노머를 포함하는 혼화성 중합체는 본 발명에 유용한 것으로 생각된다. 사용되는 하나 이상의 중합체는 높은 복굴절도를 이상적으로 발생시킬 수 있어야 한다. 복굴절 차이는 매우 다양한 요인에 의할 수 있다. 제한되기를 원치 않지만, 상기 특성의 적어도 일부는 랜덤 공중합체 대 블록 공중합체의 고유 점도 뿐만 아니라 배향 동안 형성되는 결정도를 포함할 것이다. 동량의 2개의 모노머를 포함하는 공중합체 및 소정의 분자량에서, 통계적으로 랜덤한 공중합체 및 디-블록 공중합체는 달성가능한 랜덤화도의 극한치를 한정한다.
- <44> 예시적인 실시태양에서, 연속상 물질은 모노머가 디메틸 테레프탈레이트 (T), 나프탈렌 디카르복실레이트 (N) 및 에틸렌 글리콜 (E)을 포함하는 폴리에스테르이다. 상기 모노머의 동중중합체는 통상 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)로서 공지되어 있다. 즉, PET는 시퀀스 TE-TE-TE-...에 대응하고, PEN은 시퀀스 NE-NE-NE-...에 대응한다. NE 또는 TE 블록의 랜덤화도는 관찰된 NET 트리어드 비율 대 NET 트리어드의 랜덤한 배치를 가정하는 통계적으로 랜덤할 확률에 근접한다. 트리어드를 측정하는 방법은 문헌 [Stewart and Cox, Polymer, Vol. 34, pp. 4060-67 (1993)]에 기재되어 있다. NET 트리어드의 통계적 랜덤 확률은 $2 \times W_t \times W_n$ (여기서, W_t 는 T 모노머의 몰분율이고, W_n 는 N 모노머의 몰분율임)로 제시됨을 알 수 있다. 랜덤화도는 통계적으로 랜덤한 공중합체에서 관찰된 NET 트리어드의 분율 대 NET 트리어드의 이론적 분율의 비율로서 정의된다.

- <45> 예를 들어, 50 mol% T와 50 mol% N의 디블록 공중합체의 고분자량 블록은 각 분자에 단일 NET 트리어드를 가질 것이고, 따라서 고분자량 중합체에서 실질적으로 검출할 수 없는 분율의 NET 트리어드를 보일 것이다. 랜덤화도를 정의하는 비율은 약 0일 것이다. 랜덤 공중합체에 대한 NET 트리어드의 이론적 확률은 0.5일 것이다. 실제 랜덤 공중합체에 대한 랜덤화도를 정의하는 비율은 약 1.0 (100%)일 것이다.
- <46> NE- 또는 TE-시퀀스의 랜덤화도는 두 모노머 물질의 동등한 반응 속도를 가정하여 다음과 같은 이론적 방법을 사용하여 근사치를 구할 수 있다. 보다 정교한 분석은 모노머 단위의 반응비가 동등하지 않은 경우에 대해 수행할 수 있다. 이를 위해, 다음과 같이 정한다.
- <47> W_n = 핵자기공명 분광기(nmr)로 측정하거나 전환한 NE 몰분율;
- <48> W_t = nmr로 측정하거나 전환한 TE 몰분율 ;
- <49> P_{nn} = nmr로 측정한 NEN 시퀀스의 분율;
- <50> P_{nt} = nmr로 측정한 NET 시퀀스의 분율; 및
- <51> P_{tt} = nmr로 측정한 TET 시퀀스의 분율.
- <52> 다음 등식을 따른다.
- <53> $W_t + W_n = 1$ 및
- <54> $P_{nn} + P_{nt} + P_{tt} = 1$.
- <55> 또한, $P(j | j)$ 를 현재 선택된 중합체 사슬 상의 모노머가 "i" 모노머 시퀀스일 경우 중합체 사슬 상의 다음에 "j" 모노머가 존재할 조건부 확률로 정한다. 상기 후자의 양에는 $P(n | n)$, $P(n | t)$, $P(t | n)$ 및 $P(t | t)$ 가 존재한다. 고분자량의 극한에서, 말단기의 확률은 본질적으로 0이고, 다음 등식을 따른다.
- <56> $P(n | t) + P(t | t) = 1$ 및
- <57> $P(n | n) + P(t | n) = 1$.
- <58> 또한, 다음의 조건부 확률의 정의를 따른다.
- <59> $P_{nn} = P(n | n) * W_n$,
- <60> $P_{tt} = P(t | t) * W_t$ 및
- <61> $P_{nt} = P(n | t) * W_t + P(t | n) * W_n$.
- <62> 이와 같이, 상기 식은 NMR로 측정가능한 양으로 조건부 확률을 정의한다. 랜덤 공중합체의 특정한 경우에, 다음에 "j" 모노머가 존재할 확률은 "i"와 독립적이고, $P(j | i)$ 는 단지 W_j 이다. 따라서, 랜덤 중합체의 경우 이전에 언급한 바와 같이, $P_{nn} = W_n * W_n$, $P_{tt} = W_t * W_t$ 및 $P_{nt} = 2 * W_n * W_t$ 이 성립한다. 일반적으로 실제 적용가능한 상기 고분자량 극한에서, 랜덤화도(%)의 정의는 이제 다음 등식을 따른다.
- <63> 랜덤화도 (%) = $P_{nt} / (2 * W_n * W_t) = P_{nt}(\text{관찰치}) / P_{nt}(\text{랜덤})$
- <64> W_j 및 P_{ij} 를 nmr 그래프의 별개의 양상으로부터 얻을 수 있지만 이들 사이에 추가의 관계가 존재한다는 것을 유의하여야 한다. 일반적으로, 이들 관계는 다음 식을 유지하여야 한다.
- <65> $0.5 * P_{nt} + P_{nn} = W_n$, 및
- <66> $0.5 * P_{nt} + P_{tt} = W_t$
- <67> 특히, 랜덤화도가 낮은 경우에 실험 오차가 상기 관계의 작은 불일치를 야기한다. 상기 불일치의 경우 실제적인 문제로서 랜덤화도(%)의 최적 정의는 상기 제시된 P_{nt} 의 실험(관찰)값을 기초로 한다. j-모노머 단위의 k 길이가 시퀀스의 확률 (<k>가 단일쇄 내의 모노머 수와 유사하지 않은 경우에만 유효하고, 따라서 이것은 고분자량 극한을 가정함)은 "j" 모노머의 우선 발생이 k+1 모노머가 "j" 모노머가 아닐 확률과 동조할 경우 단순히 k-1 연속 발생 확률이다. 모든 시퀀스가 특정 길이이어야 하기 때문에, 다음을 따라야 한다.
- <68>
$$\equiv \sum_{k=1}^{\infty} P(j | j)^{k-1} * P(i \neq j | j) = 1$$

<69> j-모노머의 수평균 길이는

<70>
$$\equiv \sum_{k=1}^{\infty} k * P(j | j)^{k-1} * P(i \neq j | j) = 1$$

<71> 이고, $1/(1-P(j | j)) = \{P_{jj}/(W_j - P_{jj})\} + 1$ 로 감소된다.

<72> 랜덤 공중합체의 경우, 이것은 $(1 - W_j) - 1$ 로 더욱 감소한다.

<73> 유한 사슬의 보다 일반적인 경우는 Frensdorff에 의해 제시되었다 (Macromolecules, 4, 369 (1971)). 조건부 확률은 사슬 말단의 확률에 의해 약간 저하된다. 예를 들어, $P(j | j)$ 는 단위 부근의 반응도에 의해 증가한다. 유사한 결과를 갖는 다른 "순환"법은 문헌 [Lopez-Serrano, et. al., Polymer, 21, 263 (1980)]에 제시되어 있다. 임의의 경우에, 상기 문헌에 기재된 특성화 방법은 단위 "A" 및 "B"를 포함하는 블록 공중합체에 적용가능하고, A=NE 및 B=TE인 예로 제한되지 않는다. 이하의 실시예에서, 70% NE 블록 모노머 조성의 랜덤 공중합체의 수평균 NE 블록 시퀀스 길이는 단지 약 3에 불과하다. 50% NE 블록 조성의 랜덤 공중합체의 수평균 NE 블록 시퀀스 길이는 단지 약 2에 불과하다. 특정 이론에 매이기를 바라지는 않지만, 평균 시퀀스 길이가 길수록 상이한 물리적, 광학적 또는 기계적 특성이 개선될 수 있다고 생각된다. 예를 들어, 결정화도의 양은 보다 높은 복굴절 또는 치수 안정성을 유도하는 소정의 연신 조건에서 증가할 수 있다. 또한, 용점이 증가하면 랜덤한 경우 보다 승온에서 보다 안정한 필름을 얻을 수 있다. 굴절률이 광학소자 성능의 중요한 특성인 점에 비추어, 블록 길이의 증가는 특히 승온에서의 어닐링 또는 열경화에 의해 열안정화되는 광학소자에 있어서 연신 공정 동안 및 후에 분자 배향을 증가 및(또는) 유지하여야 한다. 분자 배향을 안정화 또는 유지시킬 수 있는 한 메카니즘은 연신 공정 동안 미소결정의 형성이다. 연신 동안 결정화의 개시는 종종 연신력의 증가를 야기할 수 있다. 그 결과, 배향 동안 결정화시킬 수 있는 블록 공중합체는 유사한 연신 공정의 임의의 시점에서 동일한 모노머를 포함하는 통계적으로 랜덤한 공중합체의 응력 이상으로 응력의 증가를 보일 수 있다. 즉, 블록 공중합체는 통계적으로 랜덤하지만 그외에는 동일한 공중합체보다 빨리 스트레인 경화되는 경향이 있다. 보다 신속한 스트레인 경화와 동시에 연신 방향으로 양성 복굴절 물질에 대해 굴절률이 보다 크고, 소정의 연신 공정의 임의의 시점에서 복굴절이 보다 크다. 복굴절이 클수록 다른 모든 양이 일정하게 유지될 경우 이득이 보다 크게 된다.

<74> 실제로, 몇가지 요인이 응력 대 연신 행동을 변경시킬 수 있고, 이것은 스트레인 경화 개시를 변경시킬 수 있다. 랜덤화도 이외에, 연속상의 분자량 또는 I.V.의 증가, 유리 전이 온도가 높은 블록 모노머 단위 및(또는) 보다 신속한 결정화 성분 (예를 들어 NE)의 상대 조성의 증가 및 상 전환 전의 분산된 상 (예를 들어, 신디오택틱 폴리스티렌 (sPS))의 분율 증가는 일반적으로 스트레인 경화의 개시를 가속화시킨다. 이들 요인은 단지 예시적인 것으로서 이로 제한하고자 한 것으로 간주되어서는 안된다. 일반적으로, 이들 각 요인은 주어진 일정한 공정 조건에 대해 표준 입사에서 복굴절 및 광학 이득을 개선시킬 수도 있다.

<75> 하기 실시예에서, 연속상은 트랜스에스테르화 이후 평형 상태가 랜덤하거나 적어도 거의 랜덤한 폴리에스테르를 포함하며, 트랜스에스테르화율은 98% 이상이다.

<76> 비교예 1

<77> 중합체 블렌드를 미국 특허 제5,783,120호 (Ouder Kirk, et. al.)에 기재된 유형의 압출 기술을 사용하여 압출하여 필름으로 캐스트하였다. 블렌드는 연속상으로서 57.6 중량% coPEN (70 몰% PEN 및 30 몰% PET), 분산상으로서 40 중량% Questra MA 405 신디오택틱 폴리스티렌 (Dow Chemical Co., Midland, Michigan로부터 입수가 가능함), 및 2.4 중량% Dylark 332 상용화제(compatibilizer) (Nova Chemicals로부터 입수가 가능함)을 포함하였다. coPEN의 고유 점도 (I.V.)는 0.57 (60% 페놀, 40% 디클로로벤젠 중에서 측정)이었다.

<78> 문헌[Stewart et al., Polymer, Vol. 34, pages 4060-4067 (1993)]에 기재된 방법에 따라 양자 핵자기 공명을 사용하여 캐스트 필름에 대해 시퀀스 분석을 수행하였다. NEN, NET 및 TET 트리아드 시퀀스에서 에틸렌 글리콜 (E) 양자에 대응하는 3개의 날카로운 공명이 관찰되었다. NET 트리아드 시퀀스의 관찰된 확률 대 NET 트리아드 시퀀스의 이론적 확률의 비 (%로서 표시함)가 랜덤화도를 의미한다. 측정된 랜덤화도는 98.1%이었고, 이는 공중합체가 실질적으로 PEN 및 PET의 랜덤 공중합체임을 의미한다.

<79> 캐스트 필름을 통상의 길이 배향기 (orienter)를 사용하여 먼저 기계 방향으로 약 1.3:1의 연신비로 배향시켰다. 이어서 시트를 통상의 텐터 (tenter)를 사용하여 횡방향으로 단축 배향시켰다. 최종 횡 연신비는 텐터의 입구 및 출구에서 레일 세팅 (rail setting)을 기준으로 약 5.4:1이었다. 연신 온도는 118°C (245°F)이었다. 배향 이후, 필름을 163°C (325°F)의 온도에서 열 경화시켰다

- <80> 필름의 광학 특성은 집적구와 Glans-Thompson 관 편광관이 장치된 Perkin-Elmer Lambda-19 UV-가시 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 편광 배향이 필름의 통과 방향으로 정렬된 400 및 700 나노미터 사이의 광파장에 대해 평균 투과율은 83.5%이었다. 편광 배향이 필름의 차단 방향으로 정렬된 광은 평균 투과율이 16.3%이었다. 이득은 필름을 C12P 역광 공극에 넣음으로써 측정하였다. 필름이 제자리에 놓여 있는 공극의 축상 휘도는 필름이 없는 동일 장치보다 40.2% 더 컸다. 필름이 제자리에 놓여 있는 수직축에 대한 40° 에서 휘도는 필름이 없는 장치의 휘도 측정치보다 28.5% 더 컸다.
- <81> 비교예 2
- <82> 비교예 1의 coPEN을 압출하여 투명한 필름으로 캐스트하였고, 랜덤화도는 99.1%인 것으로 측정되었다. 따라서, 비교예 1에서 Quesstra MA 405 수지의 존재는 폴리에스테르의 랜덤화도를 측정하는 능력을 변경시키는 것으로 보이지 않았다. 최종 공중합체의 고유 점도는 0.526으로 측정되었다. 캐스트 시트를 115°C에서 실험실 배치 연신기에서 6:1의 공칭 연신비로 단축 배향시켰다. 배향 동안 시트의 응력-스트레인 관계를 측정하였고 도 1에서 곡선 A로 도시하였다. 632.8 나노미터의 파장에서 연신 방향에 따른 굴절률은 실제 연신비 5.30:1에 대해 1.766인 것으로 측정되었다. 다른 비연신 평면 방향에서, 굴절률은 1.600인 것으로 측정되었다. 시차 주사 열량계를 사용하여 결정도를 측정하였고, 205°C의 피크 용점과 함께 25.0 J/g의 겉보기 열이 측정되었다.
- <83> 캐스트 시트를 상기한 조건에 따라 몇가지 상이한 단축 연신비로 더욱 배향하였되, 연신 온도는 120°C로 하였다. 배향에 앞서 캐스트 시트 상에 그린 기준 마크를 사용하여, 배향 이후 및 이전의 마크 사이의 거리의 비를 취함으로써 실제 연신비를 간단히 측정할 수 있다. 주 연신 방향에서의 굴절률을 각종 실제 연신비에 대하여 측정하여 도 2에 열린 원으로 나타내었다. 상기 양성 복굴절 물질에 대해 예상되는 바와 같이, 연신비의 함수로서 연신 방향에서의 굴절률의 증가가 관찰된다.
- <84> 실시예 1-2
- <85> 70 몰% PEN 동중중합체와 30 몰% PET 동중중합체를 포함하는 중합체 블렌드를 압출하여 필름으로 캐스트하였다. 실시예 1에서, PEN의 I.V.는 0.56이고 PET의 I.V.는 0.60이었다. 최종 공중합체의 I.V.는 0.535로 측정되었다. 랜덤화도는 23.4%이었다. 실시예 2에서, PEN의 I.V.는 0.56이고 PET의 I.V.는 0.85이었다. 최종 공중합체의 I.V.는 0.560로 측정되었다. 랜덤화도는 30.9%이었다. 실시예 1 및 2의 시트는 모두 투명하였다.
- <86> 실시예 1-2의 시트를 비교예 2의 필름과 유사하게 배향시켰고, 대응하는 응력-스트레인 곡선을 결정하였다. 실시예 1 및 2에 대한 응력-스트레인 관계를 도 1에 곡선 B 및 C로서 각각 도시하였다. 고유 점도가 약간 낮고 랜덤화도가 보다 낮은 실시예 1의 공중합체가 실시예 2의 공중합체보다 약간 더 이른 스트레인 경화를 보였다. 곡선 B와 곡선 C의 차이는 통계학적으로 유의한 것 같지 않다. 그러나, 이들 곡선의 스트레인 경화 행동은 비교예 1 (곡선 A)의 통계학적으로 랜덤한 공중합체의 대응하는 행동과 유의하게 상이하고, 여기서 스트레인 경화는 부여된 배향 스트레인에 대한 응력의 의존성을 설명하는 것을 의미한다.
- <87> 실시예 1 및 2의 캐스트 시트를 비교예 2에 설명된 바와 같이 각종 실제 연신비로 배향시켰다. 주 연신 방향에서 굴절률을 측정하였고 도 2에 각각 막힌 사각형과 열린 삼각형으로 나타내었다. 실시예 1 및 2는 연신 방향에 따른 굴절률의 증가를 보였다. 더욱이 스트레인 경화의 보다 이른 발생에 따라, 실시예 1 및 2에 대한 굴절률은 임의의 주어진 연신 조건에서 비교예 2에 대한 대응하는 굴절률보다 더 높았다.
- <88> 시차 주사 열량계를 사용하여 결정도를 측정하였다. 실시예 1에서, 35.9 J/g인 겉보기 용합 열을 251°C의 피크 용점과 함께 측정하였다. 실시예 2에서, 35.3 J/g인 겉보기 용합 열을 244°C의 피크 용점과 함께 측정하였다.
- <89> 120°C의 연신 온도에서 유사한 일련의 응력 스트레인 실험을 수행하였다. 스트레인 경화는 실시예 1 및 2에 대한 약간 더 높은 연신비에서 나타났다. 3가지 모두의 굴절율은 연신 방향으로 약 0.01로 약간 감소하였다.
- <90> 특정 이론에 매이기를 바라지는 않지만, 약 3보다 큰 겉보기 단축 연신비에서 응력의 증가는 개선된 광학 특성으로 해석될 것으로 보인다. 예를 들어, 연속상과 분산상 사이의 굴절률에서의 보다 큰 차이는 동일한 연신비에서 스트레인 경화 행동을 나타내지 않는 연속상 물질에 비해 스트레인 경화 행동을 나타내는 연속상 물질에서 달성될 수 있다.
- <91> 광학 특성이 적어도 한 축을 따라 연속상과 분산상 사이의 굴절률 차이에 부분적으로 의존하는 반사 편광판과 같은 광학 소자에 있어서, 실시예 1 및 2에 예시된 블록 공중합체는 비교예 1에 기재된 물질 조합의 일부로서 사용될 때 광학 특성을 증가시킬 것이다.

<92> 실시예 3

<93> 실시예 2의 PEN 및 PET 동중중합체의 블렌드를 coPEN 공중합체 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 필름을 제조하였다. 캐스트 필름은 랜덤화도가 8.7%이었다. 캐스트 필름을 먼저 통상의 길이 배향기를 사용하여 1.25:1 연신비로 연신시킨 다음, 118℃ (245°F)에서 횡방향으로 5.1:1의 연신비로 연신시켰다. 축상 이득은 43.8%이었다. 40° 이득은 20.1%이었다.

<94> 비교예 1에 비해, 상기 실시예는 축상 이득의 증가를 달성하기 위해 동중중합체들의 혼합물 및(또는) 보다 낮은 랜덤화도가 사용될 수 있음을 입증한다.

<95> 실시예 4

<96> PEN 및 PET 동중중합체가 실시예 1에서 사용된 것이라는 것을 제외하고는 실시예 3의 방법에 따라 필름을 제조하였다. 상기 샘플의 랜덤화도는 10.8%이었다. 축상 이득은 42.8%이었다. 40° 이득은 19.2%이었다.

<97> 실시예 4를 실시예 3에 비교하면, 고정된 랜덤화도와 거의 동일한 조성 및 공정 조건에서, I.V.가 증가하면 이득을 증가시키는 것을 알 수 있다.

<98> 실시예 5

<99> 용융물 스트립 내에 부가적인 여과 장치를 포함시킴으로써 용융물의 체류 시간을 실시예 3에 비해 실질적으로 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 3의 방법에 따라 필름을 제조하였다. 실시예 5에서는 용융물 스트립에서 2개의 필터를 사용한 반면, 실시예 3에서는 1개의 필터만을 사용하였으므로, 체류 시간은 거의 2배였다. 체류 시간을 증가시킴으로써, 랜덤화도가 증가하였다. 체류 시간의 조절은 랜덤화도를 조절하기 위해 이용될 수 있다. 랜덤화도는 27.9%이고, 축상 이득은 43.2%이며, 40° 이득은 18.1%이었다.

<100> 본 실시예는 용융물과 관련된 체류 시간이 랜덤화도에 영향을 끼친다는 것을 제시한다. 본 실시예는 또한 랜덤화도에 관하여 광학 성능이 선형 의존성일 필요가 없음을 입증한다.

<101> 비교예 1과 실시예 3, 4 및 5에 대한 축상 이득 대 랜덤화도의 플롯인 도 3은 연속/분산상 반사 편광 소자의 상들 중 적어도 하나에서의 양성 차단 효과를 입증한다.

<102> 실시예 6

<103> 필름은 텐터 예열 온도가 실시예 5에서 135℃ (275°F)에 비해 140℃ (285°F)인 것을 제외하고는 실시예 5의 방법에 따라 제조하였다. 샘플의 랜덤화도는 28.5%이고 41.9%의 축상 이득을 보였다.

<104> 실시예 7

<105> 본 실시예는 본 발명에서 유용한 고유 점도의 또 다른 범위를 입증한다. 필름은 PEN의 고유 점도가 0.48이고 PET의 고유 점도가 0.72인 것을 제외하고는 실시예 6의 방법에 따라 제조하였다. 샘플은 랜덤화도가 25.2%이고 40.4%의 축상 이득을 나타냈다. 실시예 7을 실시예 6과 비교하면, 거의 동일한 랜덤화도 및 가공 조건에서, 블렌딩된 동중중합체들의 점도를 증가시키면 이득이 증가한다는 것을 알 수 있다.

<106> 실시예 8-10

<107> 이들 실시예는 PEN 및 PET의 각종 조성물에 대해 다양한 랜덤화도가 얻어질 수 있음을 입증한다.

<108> 실시예 8-10의 필름은 PEN 대 PET 조성비가 각각 65/35, 60/40 및 55/45인 것을 제외하고는 실시예 4의 방법에 따라 제조하였다. 랜덤화도는 실시예 8, 9 및 10에 대해 각각 11.7%, 9.4% 및 10.1%이었다. 축상 이득은 실시예 8, 9 및 10에 대해 각각 40.2%, 44.2% 및 43.9%이었다. 65/35 샘플은 60/40 및 55/45 샘플들에 비해 약 10℃ 더 고온에서 연신되었고, 예상되는 것보다 더 낮은 이득을 얻었으며, 따라서 기록된 이득 값들은 직접 비교할 수 없음을 알아야 한다. 40° 이득은 실시예 8, 9 및 10에 대해 각각 27.0%, 24.8% 및 28.7%이었다.

<109> 실시예 11

<110> 본 실시예는 이득에 대한 랜덤화도의 증가 효과를 설명한다. 연속/분산상 블렌드는 블렌드가 PEN/PET의 몰% 비율이 70/30인 34.8 중량%의 coPEN, 22.8 중량%의 0.85 I.V. PET, 40 중량%의 Qestra MA 405 및 2.4 중량%의 Dylark를 포함하여 유효한 PEN 대 PET 비가 55/45인 것을 제외하고는 비교예 1의 방법에 따라 제조하였다. 이어서 블렌드를 실시예 4에서와 유사한 방법을 이용하여 압출하여 필름으로 캐스트하였다. 랜덤화도는 71.0%인 것으로 측정되었다. 축상 이득은 37.9%이었다. 40° 이득은 27.6%이었다.

- <111> 랜덤화도가 10.1%인 실시예 10과 비교하여, 랜덤화도가 71.0%인 본 실시예의 필름은 축상 이득과 40° 이득이 모두 감소하였다.
- <112> 비교예 3
- <113> 필름 샘플은 배향 온도가 115°C인 실험실 배치 연신기에서 배향 공정을 수행하고 최종 공칭 연신비가 6.0:1인 것을 제외하고는 비교예 1의 캐스트 필름으로부터 제조하였다. 배향 공정 동안 공칭 응력 측정치를 취하여 도 4에서 곡선 D로 표시하였다. 도 1의 곡선 A를 도 4의 곡선 D와 비교하면, 분산상을 첨가하면 연속상의 랜덤화도와 무관하게 스트레인 경화 행동을 변경시켰음이 명백하다.
- <114> 실시예 12
- <115> 필름은 실시예 3의 일부로서 제조된 캐스트 시트로부터 제조한 것을 제외하고는 비교예 3의 방법에 따라 제조하였다. 응력-스트레인 측정치는 도 4에서 곡선 F로서 도시하였다.
- <116> 실시예 13
- <117> 필름은 랜덤화도(%)가 40%인 것을 제외하고는 실시예 3의 것과 유사하게 제조된 캐스트 웹을 사용하여 비교예 3의 방법에 따라 제조하였다. 응력-스트레인 측정치는 도 4에서 곡선 E로서 도시하였다.
- <118> 도 4에서 3가지 곡선을 비교하면, 스트레인 경화 행동은 분산상의 존재에 의해 변경될 수 있지만, 랜덤화도가 감소함에 따라 스트레인 경화가 개시되는 겉보기 연신비가 일정하게 감소하는 것을 보여준다.
- <119> 앞서 논의한 바와 같이, 약 3보다 큰 겉보기 단축 연신비에서 응력의 증가는 연신비의 함수로서 늦기보다는 보다 이르게 스트레인 경화하는 물질 조합에 대해 굴절률의 차이를 보다 크게 함으로써 개선된 광학 특성으로 해석되는 것으로 예상될 수 있다.
- <120> 본 발명의 상기 설명은 단지 예시적인 것이며 제한하고자 한 것은 아니다. 예를 들어, 명세서 전체에서 필름을 참고로 하였다. 그러나, 당업계의 숙련인은 본원에 설명된 교시내용이 광학 필름 외에도 다른 광학 요소에, 예를 들어 비편광 광학 렌즈에도 적용될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 오로지 첨부된 청구의 범위를 참조하여 파악되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- <12> 도 1은 겉보기 연신비의 함수로서 나타난 공칭 응력의 그래프이다.
- <13> 도 2는 실제 연신비의 함수로서 나타난, 양성 복굴절 물질의 주 연신 방향(Nx)의 굴절률의 그래프이다.
- <14> 도 3은 랜덤화도 (%)의 함수로서 나타난 축상 이득 (on-axis gain)의 증가율(%)의 그래프이다.
- <15> 도 4는 겉보기 연신비의 함수로서 나타난 공칭 응력의 그래프이다.
- <16> <발명의 개요>
- <17> 한 특징에서, 본 발명은 연속/분산상 광학소자, 예를 들어 거울, 편광판 또는 확산판의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 광학소자에 관한 것이다. 상기 방법에 따르면, 동중중합체가 상호반응(예를 들어 트랜스에스테르화 또는 트랜스아미드화를 통해)하여 물리적 및 광학적 특성이 개선된 광학소자의 제조에 사용될 수 있는 공중중합체를 형성시키는 조건 하에서 동중중합체의 블렌드로부터 연속상 및 분산상 중 적어도 하나가 제조된다.
- <18> 본 발명의 다른 특징에서, 본 발명은 동중중합체의 블렌드가 동일한 비율의 동일한 모노머의 공중중합체로 대체되었지만 동중중합체로 제조되지 않은 유사한 시스템에 비해 물리적 및 광학적 특성이 우수한, 상호반응할 수 있는 동중중합체의 블렌드로 제조된 연속/분산상 광학소자에 관한 것이다. 상기 시스템에서 관찰된 개선된 물리적 및 광학적 효과의 일부는 증가된 이득, 높은 고유 점도 및 스트레인 경화의 조기 개시 (즉, 본 발명의 광학소자는 랜덤 공중중합체 대응물보다 소정의 스트레인 수준에서 보다 높은 복굴절 수준을 보임)를 포함한다. 스트레인 경화의 조기 개시 특성은 연속상 및 분산상의 물질이 빈약한 부착성을 갖는 시스템에서 낮은 연신비에서 요구되는 복굴절도를 달성하여 2개의 상 사이의 공극 형성을 방지 또는 최소화하기 때문에 상기 시스템에서 특히 유리하다. 상호반응의 정도는 생성 광학소자의 바람직한 특성을 달성하기 위해 처리 조건, 예를 들어 체류 시간의 조절을 통해 조절할 수 있으나, 랜덤화도는 일반적으로 70% 미만일 것이다.
- <19> 본 발명의 방법에 따른 동중중합체 블렌드의 사용은 상기 통계적으로 랜덤한 공중중합체 유사체로 달성할 수 있는 것보다 큰 분자량 (및 따라서 높은 고유 점도)의 달성을 가능하게 한다. 놀랍게도, 상기 블렌드로 제조된 연속

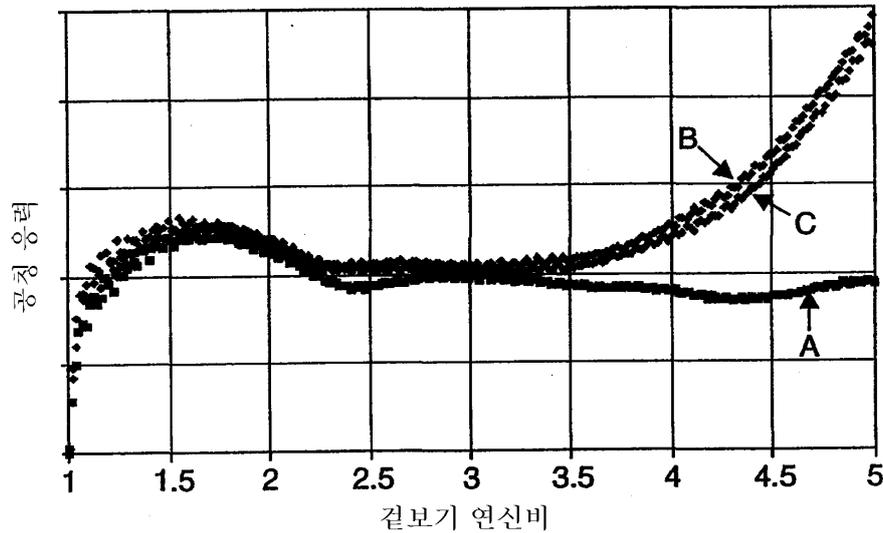
/분산상 광학소자는 블렌드 물질로 제조된 시스템 내의 분산상의 평균 입자 크기가 랜덤 공중합체 유사체로 제조된 시스템 내의 분산상의 평균 입자 크기보다 작다고 관찰되지 않았지만 통계적으로 랜덤한 유사체에 비해 증가된 이득을 보이고, 최종 필름의 고유 점도의 더 큰 차이를 예상할 수 있다

<20> 또다른 특징에서, 본 발명은 연속/분산상 시스템으로부터 개선된 광학소자, 예를 들어 거울, 편광판 또는 확산판의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 광학소자에 관한 것이다. 놀랍게도, 본 발명자들은 연속상 및 분산상 중의 적어도 하나가 블록 공중합체를 포함할 경우 시스템 내에서 달성가능한 스트레인 유도 복굴절을 최대화하기 위해 공중합체의 모노머 단위의 랜덤화도를 조절할 수 있음을 밝혀내었다. 특히, 공중합체의 랜덤화도의 적절한 조절을 통해 동일한 연신 조건 하에서 모노머 단위의 시퀀스 길이가 통계적으로 랜덤한 유사한 시스템에서 달성할 수 있는 것보다 높은 복굴절도를 달성할 수 있다.

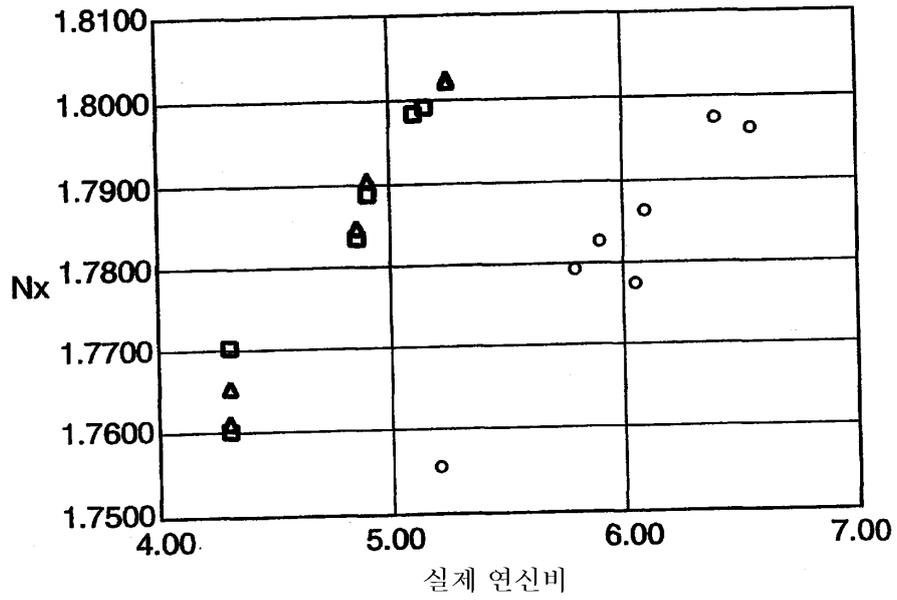
<21> 관련 특징에서, 본 발명은 연속상 및 분산상 중의 적어도 하나가 상기 방법에 따라 제조된 광학소자에 도입되는 2 이상의 모노머의 통계적으로 랜덤한 공중합체를 포함하는 연속/분산상 광학체의 물리적 및 광학 특성을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 상기 방법에 따르면, 통계적으로 랜덤한 공중합체는 모노머 비율이 동일하게 유지되도록 동일한 모노머의 동중합체 블렌드로 대체된다.

도면

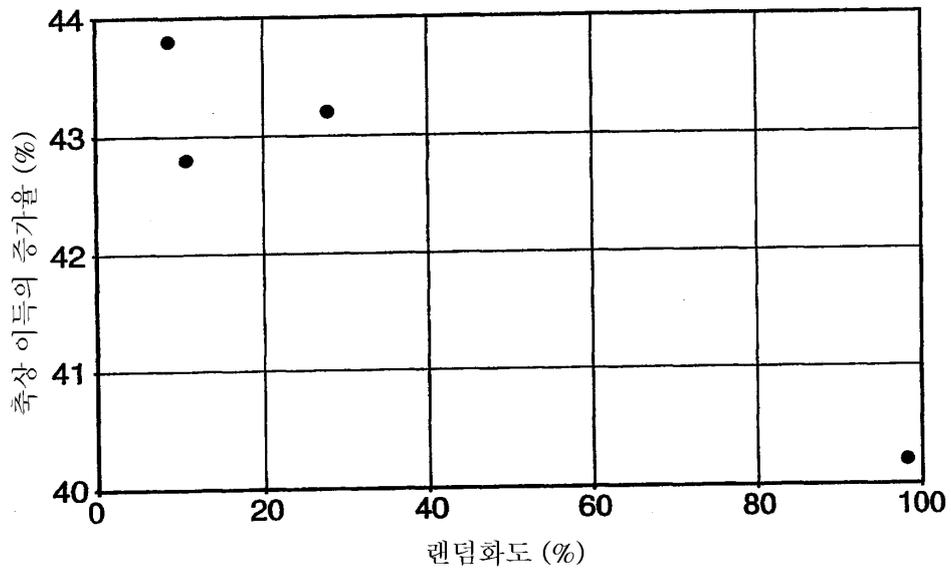
도면1



도면2



도면3



도면4

