



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0074558
 (43) 공개일자 2011년06월30일

(51) Int. Cl.

B41M 5/24 (2006.01) *B41M 7/00* (2006.01)
B42D 15/10 (2006.01) *B41M 3/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7009168

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월10일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년04월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/007269

(87) 국제공개번호 WO 2010/046042
 국제공개일자 2010년04월29일

(30) 우선권주장

08018547.3 2008년10월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레

(72) 발명자

푸들라이너, 하인츠
 독일 47800 크레펠트 베텔스트라쎄 39
 예질다크, 메흐메트-센기즈
 독일 51377 레버쿠젠 프리드리히스트라쎄 8아
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 레이저 조작 기록가능성이 차단된 ID 카드

(57) 요 약

본 발명은 레이저 조작에 의해 기록할 수 있고 레이저 조작후에 카드의 본체상에 적용되는 추가의 층을 가져서 레이저 조작에 의한 카드의 추후 기록과 그에 따른 포함된 신원확인 정보의 위조를 제한하거나 완전히 방지하는 ID 카드용 적층 구조물, 및 레이저 조작에 의해 정보가 기록될 수 있는 적층 구조물의 레이저 조작 기록가능성을 차단하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자
치오파라스, 게오르기オス
독일 42275 부페르탈 라우어 베르트 27

포푸젠, 디르크
독일 51467 베르기쉬 글라드바흐 임 노이엔 펠트
81

특허청구의 범위

청구항 1

레이저 조각에 의해 마킹가능하도록 구비된 하나 이상의 열가소성 중합체 층 및 상기 층의 표면의 전부 또는 일부 상의, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 포함하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 레이저 조각에 의해 마킹가능하도록 구비된 열가소성 중합체 층이 1종 이상의 레이저 감응성 첨가제를 함유하는 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 레이저 감응성 첨가제가 카본 블랙인 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레이저 조각에 의해 마킹가능하도록 구비된 열가소성 중합체 층의 열가소성 중합체가 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체 및/또는 2관능성 반응성 화합물의 중축합물, 바람직하게는 디페놀을 기재로 하는 1종 이상의 폴리카르보네이트(들) 또는 코폴리카르보네이트(들), 폴리아크릴레이트(들) 또는 코폴리아크릴레이트(들) 및 폴리메타크릴레이트(들) 또는 코폴리메타크릴레이트(들), 스티렌 함유 중합체(들) 또는 공중합체(들), 및 폴리우레탄(들), 및 폴리올레핀(들), 테레프탈산의 중축합물(들) 또는 공중축합물(들), 나프탈렌디카르복실산의 중축합물 또는 공중축합물, 1종 이상의 시클로알킬 디카르복실산의 중축합물 또는 공중축합물(들), 폴리술폰 또는 이들의 혼합물, 특히 바람직하게는 디페놀을 기재로 하는 1종 이상의 폴리카르보네이트(들) 또는 코폴리카르보네이트(들) 또는 1종 이상의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 함유하는 블렌드로부터 선택된 1종 이상의 열가소성 중합체인 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층의 800 내지 1200 nm, 바람직하게는 850 내지 1100 nm의 파장의 방사선에 대한 투과율은 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 특히 바람직하게는 10% 이하이고, 400 내지 700 nm의 파장의 방사선에 대한 투과율은 60% 초과, 바람직하게는 70% 초과인 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층이 다층 구조물, 바람직하게는 다층 광학 간섭 필름으로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 구조물이 1종 이상의 열가소성 중합체와 1종 이상의 충전제를 함유하는 하나 이상의 층("충전제 함유 층")을 갖는 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 충전제가 착색 안료 또는 상기 충전제 함유 층의 반투명성을 생성하는 또 다른 충전제, 바람직하게는 이산화티탄, 이산화지르코늄, 황산바륨 또는 유리 섬유인 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에서 정의한 레이저 조각에 의해 마킹된 하나 이상의 적층 구조물을 포함하는, 보안 문서, 바람직하게는 신원확인 문서.

청구항 10

레이저 조각에 의해 마킹가능하도록 구비된 하나 이상의 열가소성 중합체 층을 함유하는 레이저 마킹된 적층 구조물에, 레이저 조각 이후에, 그 표면의 전부 또는 일부 상에, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 제공하는 것을 특징으로 하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물의 레이저 조각에 의한 마킹가능성을 차단하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을, 레이저 조각에 의한 마킹 이후에, 필름의 형태로, 바람직하게는 다층 필름의 형태로, 특히 바람직하게는 다층 광학 간섭 필름의 형태로, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물상에 접착제에 의해 또는 접합에 의해서 적용시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 접착제가 잠재 반응성 접착제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물, 바람직하게는 보안 문서, 특히 바람직하게는 신원확인 문서의 레이저 조각에 의한 마킹을 차단하기 위한, 적외선을 반사하거나 흡수하는 필름의 용도.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 레이저 조각(laser engraving)에 의해 기록할 수 있고 레이저 조각후에 카드의 본체상에 적용되는 추가의 층을 가져서 레이저 조각에 의한 카드의 추후 기록과 그에 따른 포함된 신원확인 정보의 위조를 제한하거나 완전히 방지하는 ID 카드용 적층 구조물, 및 레이저 조각에 의해 마킹(marking)된 적층 구조물의 레이저 조각 기록가능성을 차단하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

레이저 조각에 의한 플라스틱 필름의 기록은 필름 복합체 제조에 있어서 중요한 단계이다. 이러한 필름 복합체는 예컨대 여권, 신원 문서, ID 카드 또는 신용카드와 같은 신원확인 문서에 있어서 중요한 역할을 한다. 레이저 조각에 의해서 카드를 흑백으로 개인화하는 것, 즉, 흑백 사진과 같은 그림 또는 문자를 적용하는 것이 일반적으로 알려져 있다. 레이저 조각에 의한 개인화 작업은 일반적으로 고도한 위조방지 보안성에 의해 특히 구별이 된다. 이미지가 카드의 내부에 형성되므로, 그 이미지를 제거하고 새로운 이미지를 생성하기는 불가능하다. 레이저 층에 접근하기 위해서 카드를 각각의 층들로 분리시키는 것은 폴리카르보네이트로만 제조된 카드에서는 불가능하다.

[0003]

플라스틱 카드는 일반적으로 다수의 필름의 적층에 의해서 제조된다. 레이저 조각에 의해 카드를 개인화하는 작업을 수행하기 위해서, 레이저 감응성 첨가제가 제공된 필름을 전체 표면을 가로질러 다층 카드 구조물의 외층내로 적층한다.

[0004]

카드 본체를 적층한 후에, 문자 정보 및/또는 이미지 정보의 형태인 개인 데이터를 카드에 레이저 새김, 즉, 조각한다. 그러나, 이후에 레이저 첨가제를 함유한 필름층은 활성 상태를 유지하여 여전히 차후에 추가의 데이터를 공급받을 수 있으므로, 그 내용면에서 변경될 수가 있다. 데이터 및 이미지 정보를 추가함으로써 신원확인 문서(이하, ID 문서로 언급함)의 차후 위조에 대한 잠재적인 가능성이 열린다.

[0005]

그러므로, 이러한 다층 필름 복합체에 추후에 레이저 조각에 의해서 정보를 제공하는 것을 차단하거나, 적어도 이를 엄격하게 제한하여, 보안 문서, 바람직하게는 ID 문서의 위조방지 보안성을 증가시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

그러므로, 본 발명의 목적은 추후의 레이저 조각 기록가능성이 극도로 감소되거나 완전히 방지된 다층 필름 복

합체를 찾아내는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 이와 같은 목적이 본 발명에 의해 달성되며, 본 발명에 의하면 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물에, 레이저 조각에 의해 마킹된 후에, 그 표면의 전부 또는 일부분 상에, 적외선을 반사하거나 흡수하는 하나 이상의 외층이 제공된다.
- [0008] 미국 특허 출원 US 2005/0259326A1호에는 카드에서 적외광을 반사하는 다층 광학 필름의 사용이 개시되어 있다. 상기 적외선 반사층은 필름 복합체내에, 즉, 카드내의 적어도 2개의 다른 중합체 층들 사이에 배치되어 적외선의 반사에 의해 카드 인식을 가능하게 한다. 이것이 소위 VLT(가시광 투과) 카드이다. 레이저 조각 기록 가능성을 차단하기 위해 외층으로서 적외선 반사 필름을 사용하는 것은 상기 특허 출원에 전혀 개시되어 있지 않다.
- [0009] 그러므로, 본 발명은 레이저 조각에 의해 마킹가능하도록 구비된 하나 이상의 열가소성 중합체 층 및 상기 층의 표면의 전부 또는 일부 상의, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 포함하는, 레이저 조각에 의해 마킹된 적층 구조물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 레이저 조각에 의한 플라스틱 필름의 마킹을 간단히 전문적인 범주에서, 그리고 이하에서 레이저 마킹으로 언급한다. 따라서, "레이저 마킹된"이란 용어는 이하에서 레이저 조각에 의해 마킹된 것을 의미한다. 레이저 조각 방법은 당업자에게 잘 알려져 있으며 레이저 프린터에 의한 인쇄와 혼동하지 않아야 한다.
- [0011] 상기 레이저 조각에 의해 마킹가능하도록 구비된 열가소성 중합체 층은 1종 이상의 레이저 감응성 첨가제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 레이저 감응성 첨가제는 암흑 배경상에서 광선의 레이저 조각 마킹에 적합하거나, 밝은 배경상에서 암흑의 레이저 조각 마킹에 적합하거나 유색 마킹에 적합한 것일 수 있다. 밝은 배경상에서 암흑의 레이저 조각 마킹에 사용되는 레이저 감응성 마킹 첨가제가 바람직하다.
- [0012] 적당한 레이저 감응성 첨가제의 예로서는, 소위 레이저 마킹 첨가제, 즉, 사용하고자 하는 레이저의 파장 범위, 바람직하게는 ND:YAG 레이저(네오디뮴 도핑된 이트륨-알루미늄-가넷 레이저의 파장 범위에서의 흡수제를 포함하는 것들을 들 수 있다. 이와 같은 레이저 마킹 첨가제 및 이를 성형 조성물에 사용하는 용도가 예컨대 WO-A 2004/50766호 및 WO-A 2004/50767호에 개시되어 있으며 상표명 마이캡스(Micabs)®로 DSM으로부터 시판되고 있다. 레이저 감응성 첨가제로서 적합한 다른 흡수제는 카본 블랙, 예컨대 DE-A-195 22 397호에 개시된 바와 같은 코팅된 층상 실리케이트(상표명 레이저플레이(Lazerflair)®로 시판됨), 예컨대 US 6,693,657호에 개시된 바와 같은 안티몬 도핑된 산화주석(상표명 마크-잇(Mark-it™)으로 시판됨), 및 예컨대 WO-A 2006/042714호에 개시된 바와 같은 인 함유 주석-구리 혼합 산화물이다.
- [0013] 상기 레이저 감응성 첨가제의 입자 크기가 100 nm 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하고, 500 nm 내지 2 μm 범위인 것이 특히 유리하다.
- [0014] 특히 가장 바람직한 레이저 감응성 첨가제는 카본 블랙이다.
- [0015] 상기 열가소성 중합체 층에서 열가소성 중합체는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합체 및/또는 2관능성 반응성 화합물의 중축합물 및/또는 2관능성 반응성 화합물의 중부가 생성물로부터 선택된 1종 이상의 열가소성 중합체인 것이 바람직할 수 있다. 특정한 용도에서는, 투명한 열가소성 중합체를 사용하는 것이 유리하고 바람직할 수 있다.
- [0016] 특히 적합한 열가소성 중합체는 디페놀을 기재로 하는 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트 또는 코폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 또는 코폴리메타크릴레이트, 예를 들면 및 바람직하게는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 스티렌 함유 중합체 또는 공중합체, 예를 들면 및 바람직하게는 폴리스티렌(PS) 또는 폴리스티렌-아크릴로니트릴(SAN), 열가소성 폴리우레탄, 및 폴리올레핀, 예를 들면 및 바람직하게는 폴리프로필렌 등급 또는 시클릭 올레핀을 기재로 하는 폴리올레핀(예: 토파스(TOPAS)®, 헥스트), 테레프탈산의 중축합물 또는 공중축합물, 예를 들면 및 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET 또는 CoPET), 글리콜 개질된 PET(PETG), 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트(PCTG) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT 또는 CoPBT), 나프탈렌디카르복실산의 중축합물 또는 공중축합물, 예를 들면 및 바람직하게는 폴

리에틸렌 글리콜 나프탈레이트(PEN), 1종 이상의 시클로알킬 디카르복실산의 중축합물 또는 공중축합물(들), 예를 들면 및 바람직하게는 폴리시클로헥산디메탄을 시클로헥산디카르복실산(PCCD), 폴리술폰(PSU) 또는 이들의 혼합물이다.

[0017] 바람직한 열가소성 중합체는 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트 또는 1종 이상의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 함유하는 블렌드이다. 1종 이상의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 1종 이상의 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산 또는 시클로알킬디카르복실산, 바람직하게는 시클로헥산디카르복실산의 중축합물 또는 공중축합물을 함유하는 블렌드가 특히 바람직하다. 특히 평균 분자량 M_w 가 500 내지 100,000, 바람직하게는 10,000 내지 80,000, 특히 바람직하게는 15,000 내지 40,000인 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트, 또는 이들과 평균 분자량 M_w 가 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 26,000 내지 120,000인 1종 이상의 테레프탈산의 중축합물 또는 공중축합물과의 블렌드가 가장 바람직하다.

[0018] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 테레프탈산의 중축합물 또는 공중축합물로서 적합한 것은 폴리알킬렌 테레프탈레이트이다. 적당한 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 예를 들면 방향족 디카르복실산 또는 이의 반응성 유도체(예: 디메틸 에스테르 또는 무수물)과 지방족, 시클로지방족 또는 아르지방족 디올의 반응 생성물 및 이러한 반응 생성물들의 혼합물이다.

[0019] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산(또는 이의 반응성 유도체)와 탄소 원자 수가 2 내지 10개인 지방족 또는 시클로지방족 디올로부터 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다(Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 ff., Karl-Hanser-Verlag, Munich, 1973).

[0020] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 하여 적어도 80 몰%, 바람직하게는 90 몰%의 테레프탈산 기, 및 디올 성분을 기준으로 하여 적어도 80 몰%, 바람직하게는 적어도 90 몰%의 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올 및/또는 1,4-시클로헥산디메탄을 기를 함유한다.

[0021] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈산 기외에도, 20 몰% 이하의 탄소 원자 수 8 내지 14개의 기타 방향족 디카르복실산 또는 탄소 원자 수 4 내지 12개의 지방족 디카르복실산, 예를 들면 프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바신산, 아젤라인산 및 시클로헥산디아세트산의 기를 함유할 수 있다.

[0022] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 또는 1,4-부탄디올 글리콜 기외에도, 80 몰% 이하의 탄소 원자 수 3 내지 12개의 기타 지방족 디올 또는 탄소 원자 수 6 내지 21개의 시클로지방족 디올, 예를 들면 1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄을, 3-메틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 및 2-에틸-1,6-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 1,4-디([베타]-히드록시에톡시)벤젠, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스(3-[베타]-히드록시에톡시페닐)프로판 및 2,2-비스(4-히드록시프로포시페닐)프로판(DE-OS 24 07 674호, 24 07 776호, 2 15 932호 참조)의 기를 함유할 수 있다.

[0023] 폴리알킬렌 테레프탈레이트에는 예전대 DE-OS 19 00 270호 및 US-PS 3 692 744호에 개시된 바와 같이 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜 또는 3염기성 또는 4염기성 카르복실산을 혼입시킴으로써 분지될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예로서는 트리메신산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.

[0024] 산 성분을 기준으로 하여 1 몰% 이하의 분지화제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체(예: 그의 디알킬 에스테르)와 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올 및/또는 1,4-시클로헥산디메탄을 기만으로 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0026] 또한, 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 전술한 산 성분들 중 2종 이상 및/또는 전술한 알콜 성분들 중 2종 이상으로부터 제조된 코폴리에스테르이고, 특히 바람직한 코폴리에스테르는 폴리(에틸렌 글리콜/1,4-부탄디올) 테레프탈레이트이다.

[0027] 바람직하게 성분으로서 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 각 경우에 페놀/o-디클로로벤젠(1:1 중량부) 중에서 25°C에서 측정하였을 때 약 0.4 내지 1.5 dL/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.3 dL/g의 고유 점도를 갖는 것이 바람직하다.

[0028]

본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 1종 이상의 테레프탈산의 중축합물 또는 공중축합물과의 블렌드는 1종 이상의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드이다. 이와 같은 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트와의 블렌드는 1 내지 90 중량%의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 99 내지 10 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드, 바람직하게는 1 내지 90 중량%의 폴리카르보네이트와 99 내지 10 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드 (분율의 합계는 100 중량%에 이름)인 것이 바람직할 수 있다. 특히 바람직하게는, 이와 같은 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트와의 블렌드는 20 내지 85 중량%의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트 및 80 내지 15 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트, 바람직하게는 20 내지 85 중량%의 폴리카르보네이트와 80 내지 15 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드 (분율의 합계는 100 중량%에 이름)이다. 가장 특히 바람직하게는, 이와 같은 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드는 35 내지 80 중량%의 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트 및 65 내지 20 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리부틸렌 테레프탈레이트, 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트 또는 코폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드, 바람직하게는 35 내지 80 중량%의 폴리카르보네이트 및 65 내지 20 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드 (분율의 합계는 100 중량%에 이름)일 수 있다. 특히 가장 바람직한 실시양태에서, 상기 혼합물은 앞에서 언급한 조성물에서 폴리카르보네이트와 글리콜 개질된 폴리시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트의 블렌드일 수 있다.

[0029]

바람직한 실시양태에서 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트로서 적당한 것은 특히 방향족 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트이다.

[0030]

폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트는 직쇄이거나 공지의 방식으로 분자될 수 있다.

[0031]

이러한 폴리카르보네이트는 공지의 방식에 따라 디페놀, 탄산 유도체, 임의로 사슬 종결제 및 임의로 분자화제로부터 제조할 수 있다. 폴리카르보네이트 제조에 관한 세부 사항은 대략 40년 동안 많은 특히 명세서에 개시된 바 있다. 여기서는 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964], [D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 11, Second Edition, 1988, pages 648-718] 및 [Drs. U. Grigo, K. Kirchner and P. R. Mueller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, pages 117-299]만을 참조하기로 한다.

[0032]

적당한 디페놀의 예로서는 하기 화학식 I의 디히드록시아릴 화합물을 들 수 있다:

[화학식 I]

HO-Z-OH

[0035]

상기 식에서, Z는 탄소 원자 수가 6 내지 34개인 방향족 기이고, 이 방향족 기는 하나 이상의 임의로 치환된 방향족 고리 및 지방족 또는 시클로지방족 기 또는 알킬아릴 또는 브리지(bridge) 연결기로서의 헤테로 원자를 함유할 수 있다.

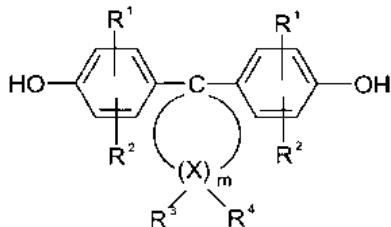
[0036]

적당한 디히드록시아릴 화합물의 예는 다음과 같다: 디히드록시벤젠, 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)시클로알칸, 비스(히드록시페닐)아릴, 비스(히드록시페닐)에테르, 비스(히드록시페닐)케톤, 비스(히드록시페닐)술파이드, 비스(히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시페닐)술폭시드, 1,1'-비스(히드록시페닐)디이소프로필벤젠 및 이들의 고리 알킬화 및 고리 할로겐화 화합물.

[0037] 이들 및 추가의 적당한 디히드록시아릴 화합물이 예컨대 DE-A 3 832 396호, FR-A 1 561 518호, 문헌 [H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff.; p. 102 ff.] 및 [D.G Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72 ff]에 개시되어 있다.

[0038] 바람직한 디히드록시아릴 화합물은 예컨대 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-(1-나프틸)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-(2-나프틸)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸시클로헥산, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3-디이소프로필벤젠, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-4-디이소프로필벤젠, 1,3-비스[2-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)술파이드, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰 및 2,2',3,3'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비-[1H-인덴]-5,5'-디올 또는 하기 화학식 Ia의 디히드록시디페닐 시클로알칸이다.

[0039] [화학식 Ia]



[0040]

[0041] 상기 식에서,

[0042] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, C₁-C₈ 알킬, C₅-C₆ 시클로알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 바람직하게는 페닐, 및 C₇-C₁₂ 아르알킬, 바람직하게는 페닐-C₁-C₄ 알킬, 특히 벤질을 나타내고;

[0043] m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내며;

[0044] R³ 및 R⁴는 각각의 X에 대하여 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆ 알킬을 나타내며;

[0045] X는 탄소원자를 나타내되,

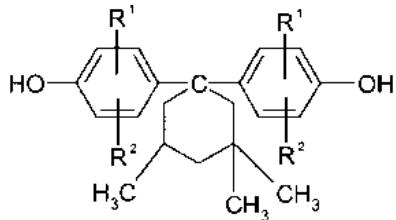
[0046] 단, 적어도 하나의 X 원자상에서 R³와 R⁴가 동시에 알킬을 나타낸다. 화학식 Ia에서, 하나 또는 두 개의 X 원자(들)상에서, 특히 단 하나의 X 원자상에서 R³와 R⁴가 동시에 알킬을 나타내는 것이 바람직하다.

[0047] 화학식 Ia에서 기 R³ 및 R⁴에 대하여 바람직한 알킬기는 메틸이다. 디페닐 치환된 C 원자(C-1)에 대하여 알파 위치에 있는 X 원자는 디알킬 치환되지 않는 것이 바람직하고; 그 반면에 C-1에 대하여 베타 위치에서는 알킬이 치환되는 것이 바람직하다.

[0048] 특히 바람직한 화학식 Ia의 디히드록시디페닐 시클로알칸은 시클로지방족 기에 5개 및 6개의 고리 C 원자 X를 갖는 것들(화학식 Ia에서 m= 4 또는 5), 예를 들면 하기 화학식 Ia-1 내지 Ia-3d의 디페놀이다.

[0049]

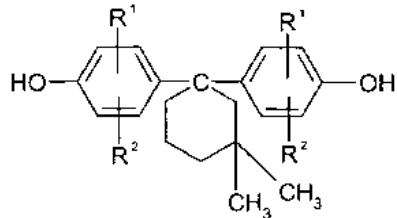
[화학식 Ia-1]



[0050]

[0051]

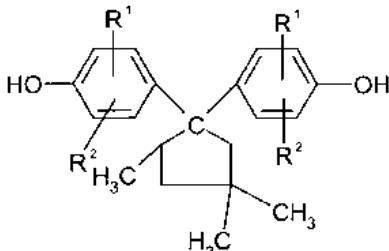
[화학식 Ia-2]



[0052]

[0053]

[화학식 Ia-3]



[0054]

[0055]

특히 가장 바람직한 화학식 Ia의 디히드록시디페닐 시클로알칸은 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산(R¹과 R²가 H인 화학식 Ia-1)이다.

[0056]

이와 같은 폴리카르보네이트는 EP-A 359 953호에 따라서 화학식 Ia의 디히드록시디페닐 시클로알칸으로부터 제조될 수 있다.

[0057]

특히 바람직한 디히드록시아릴 화합물은 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)-1-(1-나프틸)에탄, 비스(4-히드록시페닐)-1-(2-나프틸)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3-디이소프로필벤젠 및 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-4-디이소프로필벤젠이다.

[0058]

특히 가장 바람직한 디히드록시아릴 화합물은 4,4'-디히드록시디페닐 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판이다.

[0059]

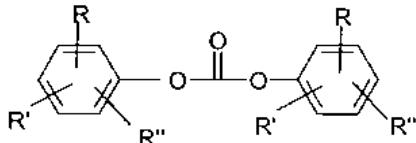
1종의 디히드록시아릴 화합물을 사용하여 호모폴리카르보네이트를 형성하거나, 다양한 디히드록시아릴 화합물을 사용하여 코폴리카르보네이트를 형성할 수 있다. 화학식 I 또는 Ia의 1종의 디히드록시아릴 화합물을 사용하여 호모폴리카르보네이트를 형성하거나, 화학식 I 및/또는 Ia의 몇 가지의 디히드록시아릴 화합물들을 사용하여 코폴리카르보네이트를 형성할 수 있다. 이 경우에, 다양한 디히드록시아릴 화합물들이 불규칙하게 또는 블록으로 함께 결합될 수 있다. 화학식 I 및 Ia의 디히드록시아릴 화합물의 코폴리카르보네이트의 경우에, 화학식 Ia의 디히드록시아릴 화합물 대 임의로 사용될 수 있는 화학식 I의 다른 디히드록시아릴 화합물의 몰 비율은 (Ia) 99 몰% 대 (I) 1 몰% 내지 (Ia) 2 몰% 대 (I) 98 몰%, 바람직하게는 (Ia) 99 몰% 대 (I) 1 몰% 내지 (Ia) 10 몰% 대 (I) 90 몰%, 특히 (Ia) 99 몰% 대 (I) 1 몰% 내지 (Ia) 30 몰% 대 (I) 70 몰%이다.

[0060]

특히 가장 바람직한 코폴리카르보네이트는 화학식 Ia와 화학식 I의 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 디히드록시아릴 화합물을 사용하여 제조할 수 있다.

[0061] 적당한 탄산 유도체는 예컨대 하기 화학식 II의 디아릴 카르보네이트일 수 있다.

[0062] [화학식 II]



[0063]

[0064] 상기 식에서, R, R' 및 R''는 서로 독립적으로 동일하거나 상이하고, 수소, 칙쇄 또는 분지쇄 C₁-C₃₄ 알킬, C₇-C₃₄ 알킬아릴 또는 C₆-C₃₄ 아릴이고, 이외에도 R은 -COO-R''를 나타낼 수 있으며, 여기서 R''는 수소, 칙쇄 또는 분지쇄 C₁-C₃₄ 알킬, C₇-C₃₄ 알킬아릴 또는 C₆-C₃₄ 아릴을 가리킨다.

[0065] 바람직한 디아릴 카르보네이트의 예로는, 디페닐 카르보네이트, 메틸페닐 페닐 카르보네이트 및 디(메틸페닐) 카르보네이트, 4-에틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-에틸페닐) 카르보네이트, 4-n-프로필페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-n-프로필페닐) 카르보네이트, 4-이소프로필페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-이소프로필페닐) 카르보네이트, 4-n-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-n-부틸페닐) 카르보네이트, 4-이소부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-이소부틸페닐) 카르보네이트, 4-tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 4-n-펜틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-n-펜틸페닐) 카르보네이트, 4-n-헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-n-헥실페닐) 카르보네이트, 4-이소옥틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-이소옥틸페닐) 카르보네이트, 4-n-노닐페닐 페닐 카르보네이트, 디-(4-n-노닐페닐) 카르보네이트, 4-시클로헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-시클로헥실페닐) 카르보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐 페닐 카르보네이트, 디[4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐] 카르보네이트, 비페닐-4-일 페닐 카르보네이트, 디(비페닐-4-일) 카르보네이트, 4-(1-나프틸)페닐 페닐 카르보네이트, 4-(2-나프틸)페닐 페닐 카르보네이트, 디[4-(1-나프틸)페닐] 카르보네이트, 디[4-(2-나프틸)페닐] 카르보네이트, 4-페녹시페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-페녹시페닐) 카르보네이트, 3-펜타데실페닐 페닐 카르보네이트, 디(3-펜타데실페닐) 카르보네이트, 4-트리페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-트리페닐) 카르보네이트, 메틸 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(메틸 살리실레이트) 카르보네이트, 에틸 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(에틸 살리실레이트) 카르보네이트, n-프로필 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(n-프로필 살리실레이트) 카르보네이트, 이소프로필 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(이소프로필 살리실레이트) 카르보네이트, n-부틸 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(n-부틸 살리실레이트) 카르보네이트, 이소부틸 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(이소부틸 살리실레이트) 카르보네이트, tert-부틸 살리실레이트 페닐 카르보네이트, 디(tert-부틸 살리실레이트) 카르보네이트, 디(페닐 살리실레이트) 카르보네이트 및 디(벤질 살리실레이트) 카르보네이트를 들 수 있다.

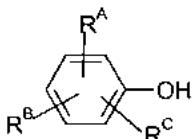
[0066] 특히 바람직한 디아릴 화합물은 디페닐 카르보네이트, 4-tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(4-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 비페닐-4-일 페닐 카르보네이트, 디(비페닐-4-일) 카르보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐 페닐 카르보네이트, 디-[4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐] 카르보네이트 및 디(메틸 살리실레이트) 카르보네이트이다.

[0067] 가장 바람직한 것은 디페닐 카르보네이트이다.

[0068] 1종의 디아릴 카르보네이트를 사용하거나 다양한 디아릴 카르보네이트를 사용할 수 있다.

[0069] 말단기를 조절 또는 변형시키기 위해서, 사슬 종결제로서 예컨대 1종 이상의 모노히드록시아릴 화합물(들)을 사용할 수 있으며, 이 화합물은 사용된 디아릴 카르보네이트(들)의 제조에 사용되지 않은 것이다. 이들은 하기 화학식 III의 화합물일 수 있다:

[0070] [화학식 III]



[0071]

[0072] 상기 식에서,

- [0073] R^A 는 칙쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{34} 알킬, C_7-C_{34} 알킬아릴, C_6-C_{34} 아릴 또는 $-COO-R^D$ 이고, 여기서 R^D 는 수소, 칙쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{34} 알킬, C_7-C_{34} 알킬아릴 또는 C_6-C_{34} 아릴이고;
- [0074] R^B 와 R^C 는 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며, 수소, 칙쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{34} 알킬, C_7-C_{34} 알킬아릴 또는 C_6-C_{34} 아릴을 나타낸다.
- [0075] 이러한 유형의 모노하드록시아릴 화합물의 예로는 1-, 2- 또는 3-메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 4-에틸페놀, 4-n-프로필페놀, 4-이소프로필페놀, 4-n-부틸페놀, 4-이소부틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 4-n-펜틸페놀, 4-n-헥실페놀, 4-이소옥틸페놀, 4-n-노닐페놀, 3-펜타데실페놀, 4-시클로헥실페놀, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 4-페닐페놀, 4-페녹시페놀, 4-(1-나프틸)페놀, 4-(2-나프틸)페놀, 4-트리틸페놀, 메틸 살리실레이트, 에틸 살리실레이트, n-프로필 살리실레이트, 이소프로필 살리실레이트, n-부틸 살리실레이트, 이소부틸 살리실레이트, tert-부틸 살리실레이트, 페닐 살리실레이트 및 벤질 살리실레이트를 들 수 있다.
- [0076] 4-tert-부틸페놀, 4-이소옥틸페놀 및 3-펜타데실페놀이 바람직하다.
- [0077] 적당한 분지화제는 3개 이상의 관능기를 가진 화합물, 바람직하게는 3개 이상의 히드록실기를 가진 화합물이다.
- [0078] 3개 이상의 폐놀계 히드록시기를 가진 적당한 화합물의 예로서는 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-헵텐-2, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐이소프로필)페놀 및 테트라(4-히드록시페닐)메탄을 들 수 있다.
- [0079] 3개 이상의 관능기를 가진 다른 적당한 화합물의 예로서는 2,4-디히드록시벤조산, 트리메신산 (트리클로라이드), 시아누린산 트리클로라이드 및 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌을 들 수 있다.
- [0080] 바람직한 분지화제는 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌 및 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄이다.
- [0081] 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층은 800 내지 1200 nm, 바람직하게는 850 내지 1100 nm의 광장의 방사선에 대한 투과율이 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 특히 바람직하게는 10% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이와 같은 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층은 400 내지 700 nm의 광장의 방사선에 대한 투과율이 60% 초과, 바람직하게는 70% 초과이다. 투과율은 ASTM D 1003에 따라서 측정한다.
- [0082] 상기 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층은 1종 이상의 적외선 흡수 첨가제를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 여기서 바람직하게는 유기 적외선 흡수 첨가제를 고려할 수 있다. 적당한 유기 적외선 흡수 첨가제는 700 내지 1500 nm(근적외선= NIR)에서 최고의 가능한 흡수도를 나타내는 화합물이다.
- [0083] 적당한 예로는 물질의 부류에 따라 예컨대 문헌 [M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, New York, 1990]에 개시된 바와 같이 문헌을 통해 알려진 적외선 흡수제를 들 수 있다. 특히 적합한 것은 아조, 아조메틴, 메틴, 안트라퀴논, 인단트론, 피란트론, 플라반트론, 벤잔트론, 프탈로시아닌, 페릴렌, 디옥사진, 티오인디고, 이소인솔린, 이소인돌리논, 퀴나크리돈, 피롤로피롤 또는 퀴노프탈론 암료 및 아조, 아조메틴 또는 메틴 염료의 금속 착물 또는 아조 화합물의 금속 염의 물질 부류로부터 선택된 적외선 흡수제이다. 이들 중에서, 프탈로시아닌과 나프탈로시아닌이 특히 가장 적합하다. 열가소성 중합체 중에서의 개선된 용해도에 기인하여, 부피가 큰 측기를 가진 프탈로시아닌과 나프탈로시아닌이 바람직하다.
- [0084] 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층에 함유된 적외선 흡수제의 양에 관해서는, 바람직한 적외선 흡수율과 적당한 투명도가 보장된다는 조건하에 특별한 제한이 없다. 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층의 조성물이 적외선 흡수 첨가제(들)을, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층의 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.0001 내지 10 중량%, 특히 0.001 내지 0.05 중량%의 양으로 함유하는 것이 특히 유리한 것으로 입증되었다. 또한, 적외선 흡수 첨가제들의 혼합물을 사용하는 것도 적당하다. 당업자라면 상이한 최대 흡수 광장을 갖는 염료들을 사용해서 근적외선 범위에서 흡수율을 최적화시킬 수 있을 것이다.
- [0085] 이와 같은 적외선을 반사하거나 흡수하는 시트 또는 필름이 알려져 있고 시판되고 있다.
- [0086] 또한, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층은 다층 구조물인 것이 바람직할 수 있고, 다층 광학 간섭 필름인 것

이 가장 특히 바람직할 수 있으며, 이와 같은 다층 광학 간섭 필름은 바람직하게는 교호 중합체 층들의 공압출에 의해서 제조될 수 있다. 이들은 광 간섭의 결과로서 좁은 반사 범위를 갖는 적외선을 반사하는 공압출 필름들을 기재로 하는 층들인 것이 바람직하다.

[0087] 이러한 다층 필름은 투명한 열가소성 중합체들의 몇 개의 평행한 층들로부터, 각 경우에 바로 인접한 층들이 상이한 열가소성 중합체로 이루어지고 그 층들의 굴절율이 서로 적어도 0.03 만큼, 특히 바람직하게는 적어도 0.06 만큼 차이가 나도록 제작되는 것이 바람직하고, 이러한 투명 열가소성 중합체로서는 앞서 언급한 열가소성 중합체들이 적당하다. 이러한 유형의 다층 필름은 10 개 이상의 층들을 함유하는 것이 바람직하다.

[0088] 상기 다층 필름의 각 층들은 층 두께가 약 30 내지 500 nm, 바람직하게는 약 50 내지 400 nm로 매우 얇은 것이, 많은 계면에서 반사되는 광 파장의 보강 간섭을 일으키므로 바람직하다. 열가소성 중합체의 층 두께 및 굴절율에 따라서, 주요 파장 띠가 반사됨과 동시에 나머지 광은 필름에 의해 투과된다.

[0089] 반사된 광의 양(반사율)은 2가지 굴절율간의 차이, 층들의 광학 두께 비율, 층의 수 및 층 두께의 균일도에 좌우된다.

[0090] 이러한 유형의 다층 필름이 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들면 US 3,610,729호, US 3,711,176호, US 4,446,305호, US 특허 제 4,540,623호, US 5,448,404호, US 5,882,774호, US 6,531,230호, US 특허 제 6,783,349호, WO-A 99/39224호 및 WO-A 03/100521호에 개시되어 있다.

[0091] 본 발명에 의한 적층 구조물은 1종 이상의 열가소성 중합체와 1종 이상의 충전제를 함유하는 하나 이상의 층("충전제 함유 층")을 갖는 것이 바람직하다. 앞에서 언급한 열가소성 중합체가 이러한 목적에 사용되는 열가소성 중합체로서 적당하다.

[0092] 충전제 함유 층에서 충전제는 1종 이상의 착색 안료 및/또는 충전제 함유 층의 반투명성을 만드는 1종 이상의 다른 충전제, 바람직하게는 이산화티탄, 이산화지르코늄, 황산바륨 또는 유리 섬유, 특히 바람직하게는 이산화티탄인 것이 바람직하다.

[0093] 상기 충전제 함유 층들과 이를 제조하는데 사용된 충전제 함유 필름은 380 nm 내지 780 nm의 가시선 광학 범위에서 투과율이 50% 미만, 바람직하게는 35% 미만, 특히 바람직하게는 25% 미만, 가장 바람직한 실시양태에서는 15% 미만인 것이 바람직하다.

[0094] 전술한 충전제들은 열가소성 중합체에, 충전제와 열가소성 중합체의 층 중량을 기준으로 하여 2 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 양으로, 플라스틱 필름으로 성형(예를 들면 압출 또는 공압출에 의해 수행할 수 있음)하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0095] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 충전제 함유 층은 다른 정보를 함유할 수 있다. 이러한 다른 정보는 예컨대 통상의 인쇄 기법, 예컨대 잉크젯, 오프셋 또는 레이저 프린팅에 의해 처리될 수 있다.

[0096] 본 발명에 의한 적층 구조물은 다른 추가의 층들을 함유할 수 있으며, 이러한 층들에 대해서 예를 들면 다른 정보를 보안 문서, 바람직하게는 신원확인 문서내로 도입시킬 수 있다.

[0097] 이러한 다른 정보는 예컨대 동일한 유형의 보안 문서, 바람직하게는 신원확인 문서에 동일한 형태로 함유되는 개인화 초상 또는 비개인화 일반 정보일 수 있다.

[0098] 상기 층들은 예컨대 통상의 프린팅 방법, 바람직하게는 잉크젯 또는 레이저 프린팅, 특히 바람직하게는 컬러 프린팅에 대해서 상기 정보가 사전에 제공된 필름으로부터 본 발명에 의한 적층 구조물내로 도입될 수 있다.

[0099] 잉크젯 프린팅 방법에 의해 인쇄될 수 있는 필름이 당업자에게 잘 알려져 있으며, 예를 들면 전술한 바와 같은 1종 이상의 충전제를 임의로 함유하는 전술한 바와 같은 1종 이상의 열가소성 중합체로 제조된 필름일 수 있다. 특히 바람직한 실시양태에서, 인쇄된 정보를 더 잘 확인할 수 있도록, 충전제, 예컨대 이산화티탄, 이산화지르코늄, 황산바륨 등을 사용한 백색 착색 또는 반투명 플라스틱 필름을 사용한다.

[0100] 레이저 프린팅, 특히 컬러 레이저 프린팅에 의해 인쇄하고자 하는 필름으로서는, 표면 저항률이 10^7 내지 10^{13} Ω, 바람직하게는 10^8 내지 10^{12} Ω인 상기 열가소성 중합체 중 하나로 제조된 플라스틱 필름이 특히 적합하다. Ω 단위의 표면 저항률은 DIN IEC 93에 따라서 측정된다.

[0101] 이와 같은 필름은 예를 들면 상기 표면 저항률을 얻기 위해 부분 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 유기 산, 바람직하게는 부분 플루오르화 또는 퍼플루오르화 알킬솔폰산, 바람직하게는 퍼플루오로알킬솔폰산의 3급 또는 4

급, 바람직하게는 4급 암모늄염 또는 포스포늄염 또는 4급 암모늄 또는 포스포늄 헥사플루오로포스페이트로부터 선택된 첨가제를 열가소성 중합체에 첨가한 필름인 것이 바람직할 수 있다.

[0102] 바람직한 적합한 4급 암모늄 또는 포스포늄염은 다음과 같다:

- 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라프로필암모늄 염

- 퍼플루오로부탄술폰산 테트라프로필암모늄 염

- 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라부틸암모늄 염

- 퍼플루오로부탄술폰산 테트라부틸암모늄 염

- 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라펜틸암모늄염

- 퍼플루오로부탄술폰산 테트라펜틸암모늄염

- 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라헥실암모늄염

- 퍼플루오로부탄술폰산 테트라헥실암모늄염

- 퍼플루오로부탄술폰산 트리메틸네오펜틸암모늄염

- 퍼플루오로옥탄술폰산 트리메틸네오펜틸암모늄염

- 퍼플루오로부탄술폰산 디메틸디네오펜틸암모늄 염

- 퍼플루오로옥탄술폰산 디메틸디네오펜틸암모늄 염

- N-메틸트리프로필암모늄 퍼플루오로부틸 술포네이트

- N-에틸트리프로필암모늄 퍼플루오로부틸 술포네이트

- 테트라프로필암모늄 퍼플루오로부틸 술포네이트

- 디이소프로필디메틸암모늄 퍼플루오로부틸 술포네이트

- 디이소프로필디메틸암모늄 퍼플루오로옥틸 술포네이트

- N-메틸트리부틸암모늄 퍼플루오로옥틸 술포네이트

- 시클로헥실디에틸메틸암모늄 퍼플루오로옥틸 술포네이트

- 시클로헥실트리메틸암모늄 퍼플루오로옥틸 술포네이트,

및 상응하는 포스포늄 염. 암모늄 염이 바람직하다.

[0124] 1종 이상의 전술한 바와 같은 4급 암모늄 또는 포스포늄 염, 즉, 혼합물도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0125] 특히 가장 적당한 것은 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라프로필암모늄 염, 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라부틸암모늄 염, 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라펜틸암모늄 염, 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라헥실암모늄 염 및 퍼플루오로옥탄술폰산 디메틸디이소프로필암모늄 염 및 상응하는 퍼플루오로부탄술폰산 염이다.

[0126] 특히 가장 바람직한 실시양태에서, 퍼플루오로부탄술폰산 디메틸디이소프로필암모늄 염(디이소프로필디메틸암모늄 퍼플루오로부틸 술포네이트)을 첨가제로서 사용할 수 있다.

[0127] 전술한 염들은 공지되어 있으며 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 술폰산의 염은 예를 들면 유리된 술폰산과 상응하는 양이온의 히드록시 형태를 등몰량으로 함께 실온하에 수중에 첨가하고 그 용액을 농축시킴으로써 제조할 수 있다. 다른 제조 방법이 예컨대 DE-A 1 966 931호 및 NL-A 7 802 830호에 개시되어 있다.

[0128] 이와 같은 염은 열가소성 중합체를 예컨대 압출 또는 공압출에 의해 플라스틱 필름으로 성형하기 전에, 열가소성 중합체에 0.001 내지 2 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0129] 또한, 본 발명에 의한 적층 구조물은 다른 추가의 층들을 함유할 수 있으며, 이러한 층들은 자외선 차단 및/또는 기계적인 손상으로부터의 보호, 예를 들면 내스크래치 코팅 등을 함유한다.

- [0130] 본 발명에 의한 적층 구조물은 예를 들면 다음과 같이 제조될 수 있다:
- 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 제외하고, 각각의 층들에 해당하는 필름을 필름 스택(film stack)에 함께 배치하고 적층하여 층구조의 복합체를 형성하고;
- [0132] - 상기 적층된 층구조 복합체상에 레이저 조각에 의해 처리하고자 하는 데이터 또는 정보, 바람직하게는 개인화 데이터 또는 정보를 레이저 마킹에 의해서 상기 층구조 복합체내로 도입시킨 후에;
- 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 결합 및/또는 접합(lamination)에 의해서 적용한다.
- [0134] 본 발명에 의한 적층 구조물은 바람직하게는 보안 문서, 특히 바람직하게는 신원확인 문서의 위조방지 보안성을 향상시키는데 적합한 것이다. 본 발명에 의한 적층 구조물은 플라스틱 카드, 예컨대 ID 카드, 여권, 운전면허증, 신용카드, 은행카드, 접근 제어용 카드 또는 기타 신원확인 문서 등의 형태로 결합 또는 접합된 적층 복합체 형태를 취하는 신원확인 문서의 위조방지 보안성을 증가시키는데 특히 가장 바람직하게 적합하다. 본 발명의 기본 틀안에서 바람직한 신분확인 문서는 칩, 사진, 생물측정 데이터 등과 같은 안전 장치를 갖는 다층 평면 문서이다. 이러한 안전 장치는 눈으로 볼 수 있거나 적어도 외부에서 의문을 가질만한 것일 수 있다. 이러한 유형의 신원확인 문서는 체크 카드와 여권 사이의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 유형의 신원확인 문서는 여러 부분으로 된 문서의 일부분일 수도 있으며, 예를 들면 종이 또는 보드지 부분도 함유하는 여권 내의 플라스틱으로 제조된 신원확인 문서일 수 있다.
- [0135] 따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 본 발명에 의한 레이저 마킹된 적층 구조물을 포함하는 신원확인 문서를 제공한다.
- [0136] 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 상기 적층 구조물, 바람직하게는 보안 문서 또는 신원확인 문서상에, 레이저 조각에 의해 처리된 개인화 데이터의 차후 변경을 방지하여 위조방지 보안성을 증가시키기 위해 레이저 조각에 의해서 당해 문서를 개인화한 후에, 그 표면의 전부 또는 일부분 상에 적용한다.
- [0137] 그러므로, 본 발명은 또한 레이저 마킹가능하도록 구비된 하나 이상의 열가소성 중합체 층을 함유하는 레이저 마킹된 적층 구조물에, 레이저 마킹 이후에, 그 표면의 전부 또는 일부 상에, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 제공하는 것을 특징으로 하는, 레이저 마킹된 적층 구조물의 레이저 마킹가능성을 차단하는 방법을 제공한다.
- [0138] 본 발명의 기본 틀안에서, 레이저 마킹가능성을 차단한다 함은 추가의 레이저 마킹가능성을 현저하게 감소시키는 것과 추가의 레이저 마킹가능성을 완전히 방지하는 것을 모두 의미한다.
- [0139] 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층은 레이저 마킹 이후에 레이저 마킹된 적층 구조물상에 필름의 형태로, 바람직하게는 다층 필름의 형태로, 특히 바람직하게는 다층 광학 간섭 필름의 형태로 적용되는 것이 바람직하다.
- [0140] 이러한 필름의 적용은 접착제를 사용하고/하거나 접합에 의해서 수행할 수 있으며, 접합에 의한 적용의 경우는 접착제에 의해 도움을 받아, 또한 접착제를 전혀 사용하지 않고 수행할 수 있다.
- [0141] 접착제를 사용하여 적용하는 경우에, 잠재 반응성 접착제가 특히 가장 바람직하다.
- [0142] 잠재 반응성 접착제는 당업자에게 알려져 있다. 바람직한 잠재 반응성 접착제는 용점 또는 연화점이 30°C를 넘는 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성 중합체를 함유하는 수성 분산액을 포함하는 접착제이다. 이러한 유형의 수성 분산액은 2000 mPas 이상의 점도를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 분산액 중의 이소시아네이트 반응성 중합체는 열기계 분석(TMA)에 의해 측정하였을 때 +110°C 미만의 온도에서, 바람직하게는 +90°C 미만의 온도에서 부분적으로 또는 완전히 탈결정화하는 결정화 중합체 연쇄로부터 형성된 폴리우레탄인 것이 바람직하다. TMA에 의한 측정은 [ISO 11359 part 3 "Determination of the penetration temperature"]와 유사하게 수행한다. 또한, 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트는 TDI(톨루엔 디이소시아네이트) 또는 IPDI(이소포론 디이소시아네이트)의 이합체화 생성물, 삼합체화 생성물 및 우레아 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 것이 바람직하다. 이러한 유형의 잠재 반응성 접착제가 예컨대 DE-A 10 2007 054 046 호에 개시되어 있다.
- [0143] 이러한 잠재 반응성 접착제를 사용함으로써, 적층 구조물의 가장자리를 통해서 내부로 수증기 및/또는 공기가 확산할 가능성이 더이상 없으므로 차후 박리를 일으키지 않을 수 있다는 점에서 위조방지 보안성을 추가로 증가시킬 수 있다. 이와 같은 적층 구조물은 파괴하지 않고서는 더 이상 분리시킬 수 없다. 따라서, 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층은 보안 문서 또는 신원확인 문서 전체를 파괴하지 않고서는 더 이상 분리시킬 수가 없

다. 또한, 이러한 사실은 접합에 의해 적용된 적외선 반사 또는 흡수성 외층에도 동일하게 적용된다.

[0144] 적외선을 반사하거나 흡수하는 필름을 레이저 마킹된 적층 구조물, 바람직하게는 보안 문서, 특히 바람직하게는 신원확인 문서의 레이저 마킹가능성을 차단하는데 사용하는 용도는 종래 알려진 바 없으며, 본 발명에 의해 비로소 달성된 것이다.

[0145] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 예시하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호범위를 제한하는 것은 결코 아니다.

실시예

본 발명에 의한 적층된 카드 구조물에 사용된 필름

필름 1-1: 백색 충전제 함유 필름

[0149] 두께가 100 μm 이고 바이엘 머티리얼 사이언스 아게에서 시판하는 매크롤론(Makrolon) 3108[®]과 백색 안료 충전제인 이산화티탄(크로노스 티탄에서 시판하는 크로노스(Kronos)[®] 2230)을 기재로 하는(매크롤론 3108[®] 85 중량%와 이산화티탄 15 중량%의 조성을 가짐) 폴리카르보네이트 필름을 약 280°C의 용융 온도에서 압출에 의해 제조하였다.

필름 1-2: 백색 충전제 함유 필름

[0151] 필름 1-1과 동일한 조성을 갖는 필름을 두께 400 μm 로 제조하였다.

필름 2: 레이저 조각 가능한 필름

[0153] 두께가 50 μm 이고 바이엘 머티리얼 사이언스 아게에서 시판하는 매크롤론 3108[®] 폴리카르보네이트와 레이저 감응성 첨가제인 평균 입자 크기 95 nm의 카본 블랙(데구사에서 시판하는 플람루스(Flamru β))을 기재로 하는 폴리카르보네이트 필름을 약 280°C의 용융 온도에서 압출에 의해 제조하였다. 이러한 목적으로 매크롤론 3108[®] 폴리카르보네이트 85 중량% 및 매크롤론 3108[®] 폴리카르보네이트 99.004 중량%와 카본 블랙 0.006 중량%(60 ppm)의 조성을 갖는 마스터배치 15 중량%로 이루어진 배합물을 사용하였다.

필름 3: 투명 필름

[0155] 두께가 50 μm 이고 바이엘 머티리얼 사이언스 아게에서 시판하는 매크롤론 3108[®] 폴리카르보네이트를 기재로 하는 폴리카르보네이트 필름을 약 280°C의 용융 온도에서 압출에 의해 제조하였다.

필름 4: 적외선 반사성 필름

[0157] 3M에서 시판하는 적외선 반사성 필름(3M 비쿠이티(Vikuiti)[®] 투명 카드 IR 필터)을 사용하였다. 이 필름은 850 내지 1100 nm 범위에서 광 투과율이 20% 미만인(ASTM D 1003에 따라 측정함) 투명한 적외선 반사성 필름이다.

실시예 1: 레이저 기록가능한 적층 구조물의 제조

[0159] 전술한 바와 같은 필름으로부터, 이하에 열거한 바와 같이 ID 카드의 형태로 레이저 기록가능한 적층 구조물을 접합하였다:

[0160] (1) 필름 3; 50 μm

[0161] (2) 필름 2; 50 μm

[0162] (3) 필름 1-1; 100 μm

[0163] (4) 필름 1-2; 400 μm

[0164] (5) 필름 1-1; 100 μm

[0165] (6) 필름 2; 50 μm

[0166] (7) 필름 3; 50 μm

- [0167] 카드의 굽힘을 피하기 위해서 카드의 대칭적인 적층 구조물을 선택하였다.
- [0168] 이러한 목적으로, 전술한 바와 같은 순서로 필름 적층체를 제조하고 다음과 같은 파라미터를 사용해서 버클(Buerkle) 접합 프레스상에서 접합을 수행하였다:
- 프레스를 170-180°C로 예열
 - 15 N/cm²의 압력하에 8분 동안 가압
 - 200 N/cm²의 압력하에 2분 동안 가압
 - 프레스를 38°C로 냉각시키고 프레스 개방
- [0173] **실시예 2: ID 카드상에 차후 접합을 위해 적외선 반사성 필름상의 접착제 코팅 제조**
- [0174] 상기 필름 4를 적외선 반사성 필름으로 사용하였다.
- [0175] 접착제 코팅용 접착제 분산액을 제조하기 위해서, 다음과 같은 성분들을 사용하였다:
- [0176] A) 폴리우레탄 분산액:
- [0177] 고형분이 약 45 중량%인 폴리우레탄 분산액; 수중 직쇄 폴리우레탄 연쇄의 이소시아네이트 반응성 중합체
- [0178] B) 증점제: 보르치 겔(Borchi® Gel) L 75 N
- [0179] 비이온성 액상 지방족 폴리우레탄계 증점제; 23°C에서 점도 >9000 mPas; 비휘발성 성분: 50 중량%
- [0180] C) 불활성화된 폴리이소시아네이트: 디스퍼콜(Dispercoll)® BL XP 2514
- [0181] 고형분이 약 40 중량%인 수중 표면 불활성화 TDI-우레트디온(TDI 이합체)의 혼탁액
- [0182] 접착제 분산액을 제조하기 위해서, 먼저 증점제 B) 7 중량부를 교반하에 폴리우레탄 분산액 A) 700 중량부에 첨가하여 점도를 증가시켰다.
- [0183] 이어서, 불활성화된 폴리이소시아네이트 C) 10 중량부를 상기 증점된 분산액 100 중량부에 교반하에서 첨가함으로써, 수성 분산액을 수득하였다.
- [0184] 이어서, 와이어 권취된 코팅 막대를 사용해서 상기 접착제 분산액으로 적외선 반사성 필름을 코팅하였으며, 이 때 건조 필름 두께가 약 30 μm가 되도록 접착제 분산액의 습윤 필름 두께를 100 μm로 하였다. 다음에, 코팅된 필름을 90분 동안 약 35°C에서 건조 캐비넷에서 건조시킨 후에 접합에 사용하도록 준비하였다.
- [0185] **실시예 3**
- [0186] 실시예 1에서 제조된 ID 카드의 층(1)의 좌측 절반을 제2 접합 단계에서 실시예 2로부터 얻은 접착제로 코팅된 적외선 반사성 필름과 접합시켰다.
- [0187] 이러한 목적을 위해서, 다음과 같은 파라미터를 사용해서 버클 접합 프레스상에서 접합을 수행하였다:
- 프레스를 90°C로 예열
 - 15 N/cm²의 압력하에 8분 동안 가압
 - 프레스를 38°C로 냉각시키고 프레스 개방
- [0191] **실시예 4**
- [0192] 실시예 3을 통해서 적외선 반사성 필름으로 반쪽 코팅된 ID 카드상에, 다음과 같은 파라미터를 사용하여 포바(Foba) 레이저 기계상에서 레이저 조각을 수행하였다:
- [0193] 레이저 매체: Nd:YAG
- [0194] 파장: 1064 nm
- [0195] 전력: 40 와트
- [0196] 전류: 30 A

[0197] 웨스 주파수: 14 kHz

[0198] 공급 속도: 200 mm/초

[0199] 레이저 조각하는 동안에 정보는 ID 카드의 레이저 기록가능한 필름 층(층 (2))상에만 기록되었다. 정보로서는, 여성의 완전한 초상을 레이저 조각에 의해서 레이저 기록가능한 층에 기록해 넣었다. 다음과 같은 결과를 얻었다:

[0200] 적외선 반사성 필름이 적층된 ID 카드의 좌측 절반상에서, 그 아래에 있는 레이저 기록가능한 필름 층의 레이저 조각을 실시할 수 없었다. 우측에서는, 표면의 우측 절반에 높은 콘트라스트로 레이저 기록가능한 필름 층내로 기록이 가능하며, 이는 레이저 층의 근본적인 기록가능성을 입증한다.

[0201] 따라서, 본 발명에 의한 구조물은 ID 카드의 개인화 이후에 레이저 조각에 의한 차후의 레이저 조각을 방지할 수 있는 가능성을 제공하며, 이러한 가능성을 적외선을 반사하거나 흡수하는 외층을 적용함으로써 달성된다.