



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월24일  
(11) 등록번호 10-1821841  
(24) 등록일자 2018년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02B 5/30 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7002376  
(22) 출원일자(국제) 2013년06월22일  
심사청구일자 2016년05월25일  
(85) 번역문제출일자 2013년01월29일  
(65) 공개번호 10-2013-0102530  
(43) 공개일자 2013년09월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/041394  
(87) 국제공개번호 WO 2012/003123  
국제공개일자 2012년01월05일  
(30) 우선권주장  
61/360,307 2010년06월30일 미국(US)  
61/427,230 2010년12월27일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090026298 A\*  
JP2007176154 A\*  
JP2009541799 A  
US5919536 A  
\*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 유펡  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
유스트 데이비드 티  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
존슨 스테phen 에이  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(74) 대리인  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

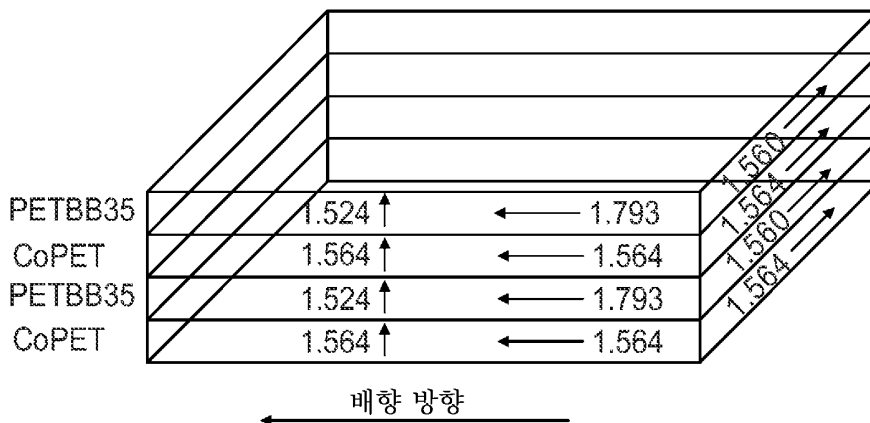
심사관 : 장혜정

(54) 발명의 명칭 다층 광학 필름

(57) 요약

반사 편광기 또는 거울로서 사용될 수 있는 다층 광학 필름이 개시된다. 다층 광학 필름은 4,4'-바이페닐 다이 카르복실레이트와 공중합된, PET 및 PEN과 같은 폴리에스테르의 교대하는 광학층들을 포함한다. 다층 광학 필름은 높은 평면내 복굴절 대 평면외 복굴절의 비를 나타낸다.

대표도 - 도2a



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다층 광학 필름으로서,

교대하는 제1 광학층과 제2 광학층을 포함하며,

제1 광학층은 제1 카르복실레이트 단량체와 제1 다이올 단량체로부터 유도된 제1 폴리에스테르를 포함하며, 제1 카르복실레이트 단량체는,

i) 20 내지 45 몰%의 양으로 존재하는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 - 제1 카르복실레이트 단량체는 테레프탈레이트를 추가로 포함함 - ;

ii) 5 내지 25 몰%의 양으로 존재하는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 - 제1 카르복실레이트 단량체는 나프탈렌 다이카르복실레이트를 추가로 포함함 -;

iii) 4 내지 37 몰%의 양으로 존재하는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 - 제1 카르복실레이트 단량체는 테레프탈레이트 및 나프탈렌 다이카르복실레이트를 추가로 포함함 - ;

로 이루어진 군으로부터 선택되며,

제1 광학층은  $\Delta n_{yz}$ 에 대한  $\Delta n_{xy}$ 의 비가 3 이상이고,

제1 광학층과 제2 광학층은 적어도 하나의 축에 따른 굴절률이 0.04 이상만큼 상이한 다층 광학 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 제1 카르복실레이트 단량체는, 제1 카르복실레이트 단량체의 총 몰수에 대하여 0.1 몰% 내지 5 몰%의 양으로 존재하는 펜던트 이온성기를 갖는 다이카르복실레이트 단량체를 추가로 포함하는 다층 광학 필름.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 군 i)는 25 몰% 이상의 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하고, 군 ii)는 10 몰% 이상의 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는, 다층 광학 필름.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 광학층에 대한  $\Delta n_{yz}$ 에 대한  $\Delta n_{xy}$ 의 비가 8 이상인, 다층 광학 필름.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 광학층에 대한  $\Delta n_{yz}$ 에 대한  $\Delta n_{xy}$ 의 비가 15 이상인, 다층 광학 필름.

#### 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

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2010년 6월 30일에 출원된 미국 가특허 출원 제61/360307호의 이득을 주장하고, 2010년 12월 27일에 출원된 미국 가특허 출원 제61/427230호의 이득을 주장하며, 이들의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 반사 편광기 또는 거울로서 사용될 수 있는 다층 광학 필름에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0004] 다층 광학 필름은 매우 다양한 응용에서 사용된다. 다층 광학 필름의 특별한 한 가지 용도는 주어진 편광 및 파장 범위의 광을 반사하는 편광기 및 거울이다. 그러한 반사 필름은, 예를 들어, 액정 디스플레이에서 백라이트와 함께 사용되어 휘도를 향상시키고 눈부심(glare)을 감소시키며, 선글라스와 같은 용품에서는 광의 강도 및 눈부심을 감소시킨다.

[0005] 다층 광학 필름을 제조하는 데 유용한 중합체의 한 유형은 폴리에스테르이다. 폴리에스테르계 다층 광학 필름의 일례는 상이한 조성의 폴리에스테르 층들의 적층체(stack)를 포함한다. 이러한 광학 적층체의 한 가지 구성은 제1 세트의 복굴절성 층들 및 제2 세트의 등방성 층들을 포함하는데, 이들 층은 광을 반사하기 위한 다중 계

면들이 형성되도록 교대 구성으로 적층된다. 다층 광학 필름은 또한, 예를 들어, 광학 적층체의 적어도 하나의 표면을 덮어서 가공 동안 또는 가공 후의 적층체의 손상을 방지하는 하나 이상의 비광학층을 포함할 수 있다. 층들의 다른 구성이 또한 알려져 있다.

**발명의 내용**

[0006] 다층 광학 필름이 개시된다. 일 태양에서, 다층 광학 필름은 교대하는 제1 광학층과 제2 광학층을 포함하며, 제1 광학층은 제1 카르복실레이트 단량체와 제1 다이올 단량체로부터 유도된 제1 폴리에스테르를 포함하며, 제1 카르복실레이트 단량체는 약 5 내지 약 50 몰%의 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하고, 제1 광학층과 제2 광학층은 적어도 하나의 축에 따른 굴절률이 적어도 0.04만큼 상이하다. 일부 실시 형태에서, 제2 광학층은 제2 폴리에스테르를 포함한다.

[0007] 다른 태양에서, 다층 광학 필름은 교대하는 제1 광학층과 제2 광학층을 포함하며, 제1 광학층은 제1 카르복실레이트 단량체와 제1 다이올 단량체로부터 유도된 제1 폴리에스테르를 포함하며, 제1 카르복실레이트 단량체는 약 20 내지 약 50 몰%의 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 및 펜던트 이온성기를 갖는 약 0.1 내지 약 5 몰%의 다이카르복실레이트 단량체를 포함하고, 제1 광학층과 제2 광학층은 적어도 하나의 축에 따른 굴절률이 적어도 0.04만큼 상이하다. 일부 실시 형태에서, 제2 광학층은 제2 폴리에스테르를 포함한다.

[0008] 본 발명의 이들 및 다른 태양이 하기의 상세한 설명에 기재된다. 어떠한 경우에서도 상기 개요가 청구 대상에 대한 제한으로서 해석되어서는 안 되며 청구 대상은 본 명세서에 기술된 바와 같은 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 본 발명의 이점 및 특징은 하기에 제공되는 상세한 설명과 관련하여 하기의 도면을 고려하여 더욱 완전하게 이해될 수 있다.

<도 1>

도 1은 PET, PEN 및 PETBB35에 대해 얻어진 온도 기록도(thermogram)를 도시하고 있다.

<도 2a>

도 2a는 PETBB35와 coPET의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다.

<도 2b>

도 2b는 PETBB35-i1과 coPET의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다.

<도 2c>

도 2c는 PENBB15와 CoPEN의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다.

<도 2d>

도 2d는 PET13N71BB16과 SA115의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다.

<도 3>

도 3은 PET와 PEN의 코폴리에스테르를 포함하는 광학 용품에 대한  $\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 를 나타낸 도표이다. 이러한 도표에 대한 데이터는 표 5에 제공되어 있다.

<도 4>

도 4는 PET와 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 단량체(BB 단량체)의 코폴리에스테르를 포함하는 광학 용품에 대한  $\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 를 나타낸 도표이다. 이러한 도표에 대한 데이터는 표 5에 제공되어 있다.

<도 5>

도 5는 PET 및 PEN과 BB 단량체 및 펜던트 이온성기를 갖는 단량체의 코폴리에스테르를 포함하는 광학 용품에 대한  $\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 를 나타낸 도표이다. 이러한 도표에 대한 데이터는 표 6 및 표 7에 제공되어 있다.

<도 6>

도 6은 PET 및 PEN과 BB 단량체의 코폴리에스테르를 포함하는 광학 용품에 대한  $\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 를 나타낸 도표이다. 이러한 도표에 대한 데이터는 표 5 및 표 9에 제공되어 있다.

<도 7>

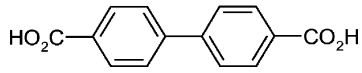
도 7은 PEN과 BB 단량체의 코폴리에스테르를 포함하는 광학 용품에 대한  $\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 를 나타낸 도표이다. 이러한 도표에 대한 데이터는 표 10에 제공되어 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] PET 및 PEN은 배향된 필름을 제조하는 데 일반적으로 사용되는 폴리에스테르이다. 그러나, 다층 광학 필름이 사용되는 일부 응용에 있어서, PET는 적합하지 않은데, 그 이유는 배향시에 발생하는 복굴절률이 너무 낮기 때문이다. PEN도 또한 적합하지 않을 수 있는데, 그 이유는 UV 방사선의 흡수로 인해 시간 경과에 따라 착색 및 분해되는 경향이 있기 때문이다. 추가적으로, PEN은 가공을 어렵게 하는 용융점을 가지며, 전형적인 캐스팅(casting) 조건을 고려하면 얻어질 수 있는 PEN 층의 두께에는 한계가 있다.
- [0011] 놀랍게도, PET 및/또는 PEN과 바이벤조에이트 또는 바이페닐 다이카르복실레이트 - 본 명세서에서는 "BB 단량체"라고 함 - 를 기재로 하는 새로운 부류의 폴리에스테르 수지가 PET보다는 크고 PEN에는 유사한 높은 광학 파워(optical power)를 갖는 다층 광학 필름을 제조하는 데 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 높은 광학 파워는 BB 단량체를 포함하는 제1 폴리에스테르 층과 BB 단량체를 포함하지 않는 교대하는 제2 광학층 사이의 큰 복굴절률로 인한 것이다. 또한, BB 단량체를 갖는 교대하는 폴리에스테르 층의 사용이 BB 단량체 없이 제조된 필름과 비교하여 축외(off-axis) 착색 문제를 감소시킴이 밝혀졌다. BB 단량체의 혼입은 BB 단량체를 갖지 않는 필름과 비교하여 구속된 1축 신장 후에 더 얇은 필름 구조물을 갖는 단일-패킷(packet) 반사 편광기를 가능하게 한다.
- [0012] 다층 광학 필름은 교대하는 제1 광학층과 제2 광학층을 포함하며, 제1 광학층은 제1 카르복실레이트 단량체와 제1 다이올 단량체로부터 유도된 제1 폴리에스테르를 포함하며, 제1 카르복실레이트 단량체는 약 5 내지 약 50 몰%의 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하고, 제1 광학층과 제2 광학층은 적어도 하나의 축에 따른 굴절률이 적어도 0.04만큼 상이하다. 일부 실시 형태에서, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트는 약 20 내지 약 45 몰%의 양으로 존재하고, 제1 카르복실레이트 단량체는 테레프탈레이트를 추가로 포함한다. 제1 카르복실레이트 단량체는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 및 테레프탈레이트로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0013] 일부 실시 형태에서, 제1 카르복실레이트 단량체는 펜던트 이온성기를 갖는 다이카르복실레이트 단량체를 추가로 포함한다. 펜던트 이온성기는 제1 카르복실레이트 단량체의 총 몰수에 대하여 약 5 몰% 미만, 예를 들어 약 0.1 내지 약 5 몰%의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 제1 다이카르복실레이트 단량체는 테레프탈레이트 및 다이메틸 설포아이스프탈레이트를 추가로 포함할 수 있거나, 또는 제1 다이카르복실레이트 단량체는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트, 테레프탈레이트, 및 다이메틸 설포아이스프탈레이트로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0014] 일부 실시 형태에서, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트는 약 4 내지 약 37 몰%의 양으로 존재하고, 제1 카르복실레이트 단량체는 테레프탈레이트 및 나프탈렌 다이카르복실레이트를 추가로 포함한다. 제1 다이카르복실레이트 단량체는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트, 테레프탈레이트 및 나프탈렌 다이카르복실레이트로 본질적으로 이루어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트는 약 5 내지 약 25 몰%의 양으로 존재하고, 제1 카르복실레이트 단량체는 나프탈렌 다이카르복실레이트를 추가로 포함한다. 제1 카르복실레이트 단량체는 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 및 나프탈렌 다이카르복실레이트로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0015] 일부 실시 형태에서, 다층 광학 필름은 교대하는 제1 광학층과 제2 광학층을 포함하며, 제1 광학층은 제1 카르복실레이트 단량체와 제1 다이올 단량체로부터 유도된 제1 폴리에스테르를 포함하며, 제1 카르복실레이트 단량체는 약 20 내지 약 50 몰%의 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 및 펜던트 이온성기를 갖는 약 0.1 내지 약 5 몰%의 다이카르복실레이트 단량체를 포함하고, 제1 광학층과 제2 광학층은 적어도 하나의 축에 따른 굴절률이 적어도 0.04만큼 상이하다.
- [0016] 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름의 경우,  $\Delta n_{xy}$ 가 약 0.18 이상;  $\Delta n_{yz}$ 에 대한  $\Delta n_{xy}$ 의 비가 약 3 이상;  $\Delta n_{yz}$

에 대한  $\Delta n_{xy}$ 의 비가 약 8 이상; 및/또는  $\Delta n_{yz}$ 에 대한  $\Delta n_{xy}$ 의 비가 약 15 이상인 실시 형태들이 포함된다.

[0017] 놀랍게도, BB 단량체로 제조된 필름은 PET 및 PEN 필름 - 이들은 냉각시에 불투명해질 수 있음 - 에 비하여 냉각시에 더 맑고 더 투명할 수 있다. 다른 이점은 BB 단량체로 제조된 필름이 BB 단량체 없이 제조된 필름, 예를 들어 PET 및 PEN 필름에 비하여 더 큰 신장 윈도우(stretching window; 사용될 수 있는 연신비(draw ratio)의 더 큰 범위)를 갖는 경향이 있다는 것이다. 또한, BB 단량체로 제조된 필름이 PEN과 관련된 문제를 갖지 않음이 밝혀졌는데, 예를 들어 이들은 적색-편이된(red-shifted) UV 방사선을 덜 흡수하기 때문에 덜 분해되고, 더 낮은 온도에서 가공될 수 있다.



BB 단량체

[0018]

[0019] 놀랍게도, BB 단량체를 포함하는 폴리에스테르 수지는, 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 입증된 바와 같이, 독특한 열 거동을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 도 1은 켄칭된(quenched) PET, PEN 및 PETBB35 (다이카르복실레이트로서의 65 몰%의 테레프탈레이트 및 35 몰%의 BB 단량체와 다이올로서의 100 몰%의 에틸렌 글리콜로부터 제조된 폴리에스테르)뿐만 아니라 105°C에서 그리고 50%/sec의 속도로 신장된 PETBB35의 필름에 대해 얻어진 온도 기록도를 나타낸다. DSC 주사(scan)는 20°C/min의 가열 속도로 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) DSC 7을 사용하여 N<sub>2</sub> 중에서 수행된다. 신장된 PETBB35는 약 200°C에서 극히 날카로운 용융 피크(ZD) 주사를 나타내며, 이때 반치폭(peak width at half height; PWHH)은 3°C이다 (궤적 E). 신장된 PETBB35 필름에 대한 ZD의 선예도(sharpness)는 신장 공정으로부터 고도로 정렬된 구조(highly ordered structure)에 의해 발생된 액정성(liquid crystallinity)에 대한 지표이다. 그러나, 용융된 신장된 PETBB35 (궤적 C)는 어떠한 정렬도 나타내지 않는데(Tc 및 ZD가 부재함), 이는 PETBB35가 상당한 정렬을 형성하지 않고서 용융물로부터 쉽게 켄칭가능함을 시사한다. 비신장된 용융 켄칭된 PETBB35 (궤적 D)는 동일한 거동을 나타낸다. 참고로, 비신장된 용융 켄칭된 PET (궤적 A) 및 PEN (궤적 B)는 결정화(Tc) 및 이어지는 용융(ZD)을 나타낸다.

[0020] 표 1은 PETBB35에 대하여 DSC로부터 얻은 데이터를 나타낸다. 테레프탈레이트 단위를 BB 단량체로 대체함으로써, Tg는 PET 경우의 79°C로부터 PETBB35 경우의 96°C로 증가한다. 용융점은 PET 경우의 255°C 및 PEN 경우의 265°C로부터 PETBB35 경우의 198°C로 상당히 억제된다.

[0021] [표 1]

전이 온도	PETBB35	PEN	PET
Tg (°C)	96	125	79
ZD (°C)	198	265	255

[0022]

[0023] 놀랍게도, BB 단량체를 포함하는 폴리에스테르 수지는 독특한 결정 거동을 나타낼 수 있다. 예를 들어, PETBB35는 주위 온도로 서서히 냉각될 때 맑은 (또는 투명한) 상태로 남아 있는 반면에, PET 및 PEN은 결정화되어 백색의 불투명 필름을 형성한다. PETBB35 고형물의 투명한 외관은 본 명세서에 개시된 PETBB 수지의 전형적인 것인데, 이는 느린 냉각 동안 고도로 불완전한 나노결정(highly defective nanocrystal)으로 결정화되는 것으로 여겨지는데, 이들은 PET 및 PEN의 마이크로미터-크기 구정(spherulite)과 비교하여 광을 산란시키지 않는다. 따라서, PETBB 수지는 느린 켄칭에 의해 맑은 (또는 투명한) 필름을 형성하는 데 사용될 수 있으며, 이러한 필름은 신장 (및 하기에 기재된 바와 같은 열경화(heat set)) 동안 액정 구조 형성으로 인해 높은 복굴절률을 가질 수 있다. 이러한 독특한 거동은 특정 치수 미만 (예를 들어, 100 nm 미만)의 미결정(crystallite) - 이러한 특정 치수 미만에서 미결정은 광을 산란시키지 않음 - 으로 신장되지 않고서 결정화되는 일반적 부류의 복굴절성 재료임을 시사한다. 이들 BB 단량체-기재 수지는 두꺼운 투명한 다층 캐스트 웹 - 이는 이어서 신장됨 - 를 제조하는 데 특히 유용할 수 있다.

[0024] BB 단량체로 제조된 필름의 굴절률은 신장 조건에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, PETBB35 필름을 실험실 규모 배치 신장기(batch stretcher)를 사용하여 신장하였다. 예지에 대한 구속이 없는 1축 배향 (또는 진정한 1축 배향)의 필름을 제조하였다. 신장 온도는 105°C였으며, 신장 속도는 30%/sec였으며, 이때 연신비는 5.0 내지 6.0이었다. 필름은 신장 후에 맑은 (또는 투명한) 상태로 남아 있다. 굴절률을 기계 방향(MD), 횡방향(TD), 및 두께 방향(ZD)으로 측정하였다. 결과가 표 2에 요약되어 있다.

[0025] 비배향된 필름의 굴절률이 비교를 위해 표 2에 포함되어 있다. PETBB35 필름이 비정질 상태에서 중간 RI

(1.60)를 가짐에도 불구하고, 신장 동안 발생된 복굴절률은 PEN의 (0.28)과는 유사하고 PET의 (0.16)보다는 상당히 더 높다. 신장 동안 발생된 PETBB35의 예기치 않은 큰 복굴절률은 PETBB 수지의 전형적인 것이며, 이는 신장시의 액정 구조의 형성으로 인한 것으로 추측가능하다. PETBB의 복굴절률 발생은 BB 단량체 로딩률 (loading) 또는 연신도(degree of drawing)를 조정함으로써 특정 응용에 맞게 조정될 수 있다. 예를 들어, PETBB35의 복굴절률은 중합체 내의 BB 단량체 로딩률을 35 몰%로부터 45 몰%로 증가시킴으로써 추가로 증가될 수 있다. 추가 실시예가 실시예 세트 A에 대해 하기에 기재되어 있으며, 데이터는 표 5에 요약되어 있다.

[0026] [표 2]

신장	PETBB35	PEN	PET
비정질 수지	1.60	1.64	1.57
1 축 신장됨 (MD/TD/ZD) 연신비 = 5.0	1.797/1.546/1.532 ( $\Delta n=0.26$ )	1.84/1.56/1.56 ( $\Delta n=0.28$ )	1.69/1.53/1.53 ( $\Delta n=0.16$ )

$$\Delta n = n(\text{MD}) - [n(\text{TD}) + n(\text{ZD})]/2$$

[0027]

[0028]

도 2a는 PETBB35와 coPET (BB 단량체를 포함하지 않는 폴리에스테르), 예를 들어 이스타(EASTAR) 6763 (이스터 단 케미칼(EasZDan Chemical)로부터의 것)의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다. 기계 방향으로의 굴절률 차이는 0.23의 복굴절률을 제공하며, 두께 방향으로의 굴절률 부정합(mismatch)은 0.040의 굴절률 부정합을 제공한다. 횡방향으로의 굴절률들 사이에는 차이가 거의 없다. 이러한 예시적인 반사 편광기는 다음과 같은 이점을 갖는다: (1) 층들 사이의 높은 광학 파워, 2) 높은 각도에서의 착색 발생에 대한 더 적은 축외 굴절률 부정합(off-axis index mismatch), 및 3) 양 재료가 합리적으로 낮은 온도에서 용이하게 유동하고 본질적으로 비정질 상태로 쉽게 켄칭됨으로 인한 용이한 가공.

[0029]

신장된 PETBB 필름의 광학적 외관 및 복굴절률이 표 3에 요약되어 있다. PET 및 폴리(에틸렌 바이벤조에이트)(PEBB)가 비교를 위해 포함되어 있다.

[0030]

[표 3]

폴리에스테르	켄칭 후의 광학적 외관	신장 후의 광학적 외관
PET	투명	투명
PETBB10	투명	투명
PETBB25	투명	투명
PETBB35	투명	투명
PETBB45	투명	투명
PETBB55	투명	혼탁(hazy)
PETBB60	약간 혼탁(cloudy)	불투명
PEBB	불투명	불투명

[0031]

[0032]

도 2b는 coPET와 PETBB35-i1 (다이카르복실레이트로서의 64 몰%의 테레프탈레이트, 35 몰%의 BB 단량체 및 1 몰%의 설포아이스프탈레이트와 다이올로서의 100 몰%의 에틸렌 글리콜로부터 제조된 폴리에스테르)의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다. 기계 방향으로의 굴절률 차이는 0.21의 복굴절률을 제공하며, 두께 방향으로의 굴절률 부정합은 0.019의 굴절률 부정합을 제공한다. 횡방향으로의 굴절률들 사이에는 차이가 거의 또는 전혀 없다. 이러한 예시적인 반사 편광기는 PETBB35에 대해 기술된 바와 같은 이점을 가지며, 이때 축외 굴절률 부정합이 추가로 감소된다. 추가 실시예가 실시예 세트 B에 대해 하기에 기술되어 있으며, 데이터가 표 6 및 표 7에 요약되어 있다.

[0033]

놀랍게도, PENBB 폴리에스테르 필름은 독특한 열적 특성을 가지며 독특한 결정 거동을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 표 4는 PENBB 수지에 대한 열 데이터를 요약하고 있는데, 이는 10 내지 30 몰%의 BB 단량체가 용융 가공을 가능하게 하고, 장애 결정화 (약 0 J/g만큼 낮은  $\Delta H_m$ ) 및 높은 Tg (120°C)와 함께 용융점이 낮은 (230°C만큼 낮은) 더 견고한 다층 광학 필름을 생성할 수 있음을 나타낸다. 추가 실시예가 실시예 세트 D에 대해 하기에 기술되어 있으며, 데이터가 표 10 및 표 11에 요약되어 있다.

[0034] [표 4]

폴리에스테르	Tg (°C)	ZD (°C) <sup>2</sup>	ΔHm (J/g) <sup>3</sup>	신장 후의 광학적 외관
PEN	122	268	50	투명
PENBB5	121	257	35	투명
PENBB10	120	249	20	투명
PENBB15	120	243	9	투명
PENBB20	121	235	2	투명
PENBB25	120	230	25	투명
PENBB35	122	252	30	혼탁

[0035]

[0036]

도 2c는 CoPEN과 PENBB15 (다이카르복실레이트로서의 85 몰%의 나프탈렌 다이카르복실산, 15 몰%의 BB 단량체와 다이올로서의 100 몰%의 에틸렌 글리콜로부터 제조된 폴리에스테르)와 같은 저굴절률 광학층의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다. 기계 방향으로의 굴절률 차이는 0.29의 복굴절률을 제공하며, 두께 방향으로의 굴절률 부정합은 0.068의 굴절률 부정합을 제공한다. 횡방향으로의 굴절률 사이에는 차이가 거의 또는 전혀 없다. 이러한 예시적인 반사 편광기는 다음과 같은 이점을 갖는다: (1) 층들 사이의 높은 광학 파워, 2) 높은 각도에서의 착색 발생에 대한 더 적은 축외 굴절률 부정합, 및 3) 양 재료가 합리적으로 낮은 온도에서 용이하게 유동하고 본질적으로 비정질 상태로 쉽게 켄칭됨으로 인한 용이한 가공.

[0037]

놀랍게도, PETNBB 폴리에스테르 필름은 독특한 열적 특성을 가지며 독특한 결정 거동을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 실시예가 실시예 세트 C에 대해 하기에 기술되어 있으며, 데이터가 표 8 및 표 9에 요약되어 있다. 도 2d는 SA115 (이스지단 케미칼로부터의 폴리카르보네이트/코폴리에스테르 블렌드)와 PET13N71BB16 (다이카르복실레이트로서의 13 몰%의 테레프탈레이트, 71 몰%의 나프탈렌 다이카르복실산 및 16 몰%의 BB 단량체와 다이올로서의 100 몰% 에틸렌 글리콜로부터 제조된 폴리에스테르)의 저굴절률 광학층의 교대 층들로 제조된 예시적인 반사 편광기의 개략 사시도이다. 기계 방향으로의 굴절률 차이는 0.28의 복굴절률을 제공하며, 두께 방향으로의 굴절률 부정합은 0.059의 굴절률 부정합을 제공한다. 횡방향으로의 굴절률 사이에는 차이가 거의 또는 전혀 없다. 이러한 예시적인 반사 편광기는 다음과 같은 이점을 갖는다: (1) 층들 사이의 높은 광학 파워, 2) 높은 각도에서의 착색 발생에 대한 더 적은 축외 굴절률 부정합, 및 3) 양 재료가 합리적으로 낮은 온도에서 용이하게 유동하고 본질적으로 비정질 상태로 쉽게 켄칭됨으로 인한 용이한 가공.

[0038]

본 발명은 다층 광학 필름, 특히 제1 광학층과 제2 광학층의 교대 층들을 포함하는 것들에 관한 것이다. 일반적으로, 제1 광학층과 제2 광학층은 굴절률 특성이 상이해서 일부 광이 인접 층들 사이의 계면에서 반사된다. 층들은 필름에 원하는 반사 또는 투과 특성을 제공하기 위하여 복수의 계면에서 반사된 광이 보강(constructive) 또는 상쇄(destructive) 간섭을 받도록 충분히 얇다. 자외선, 가시광선 또는 근적외선 파장에서 광을 반사하도록 설계된 다층 광학 필름에 있어서, 각각의 층은 일반적으로 광학 두께(즉, 물리적 두께 x 굴절률)가 약 1 μm 미만이다. 따라서, 일 실시 형태에서, 제1 광학층 및 제2 광학층은 각각 두께가 약 1 μm 미만이다. 그러나, 필름의 외측 표면 상의 피층, 또는 광학층들의 패킷들을 분리하는 필름 내에 배치된 보호 경계 층과 같이, 더 두꺼운 층이 또한 포함될 수 있다. 외측 표면 상에 하나 이상의 층을 포함하는 예시적인 다층 광학 필름이 알려져 있다. 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름은 어디에서나 2 내지 약 5000개의 광학층, 바람직하게는 3 내지 1000개의 광학층, 그리고 더욱 바람직하게는 3 내지 700개의 광학층을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름은 50 내지 700개의 광학층을 포함한다.

[0039]

본 명세서에 개시된 다층 광학 필름은 편광 필름, 반사 편광 필름, 확산 블렌드 반사 편광 필름, 확산 필름, 휘도 향상 필름, 터닝 필름, 거울 필름, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다층 광학 필름은, 예를 들어 미국 특허 제6,352,761 B1호(헤브링크(Hebrink) 등); 미국 특허 제7,052,762 B2호(헤브링크 등); 미국 특허 제6,641,900 B2호(헤브링크 등); 미국 특허 제6,569,515 B2호(헤브링크 등); 및 미국 특허 제2006/0226561 A1호(메릴(Merrill) 등)에 기재되어 있으며, 이들 특허 모두는 이들이 포함하는 모든 것에 대하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0040]

본 명세서에 개시된 다층 광학 필름은 제1 폴리에스테르로부터 제조된 제1 광학층과 하나 이상의 중합체로부터 제조된 제2 광학층의 교대 층들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 광학층은 제2 폴리에스테르를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 폴리에스테르는 단일의 다이카르복실레이트 단량체와 단일의 다이올 단





량체가 테레프탈레이트, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 및 이오노머성 다이카르복실레이트를 포함할 때, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 단량체는 다이카르복실레이트 기준으로 1 몰% 내지 45 몰%의 양으로 존재할 수 있고, 이오노머성 다이카르복실레이트는 다이카르복실레이트 기준으로 0.1 내지 5 몰%의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 제1 다이카르복실레이트 단량체가 테레프탈레이트, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 및 이오노머성 다이카르복실레이트를 포함할 때, 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트 단량체는 다이카르복실레이트 기준으로 1 몰% 내지 45 몰%의 양으로 존재할 수 있고, 이오노머성 다이카르복실레이트는 다이카르복실레이트 기준으로 0.1 내지 2 몰%의 양으로 존재할 수 있다.

[0046] 제1 다이카르복실레이트 단량체가 이오노머성 다이카르복실레이트를 포함할 때, 이오노머성 다이카르복실레이트는 소듐 설펜포아이스프탈레이트를 포함할 수 있다.

[0047] 제1 다이카르복실레이트 단량체는 광학 응용에 사용되는 폴리에스테르를 제조하는 데 있어서 알려진 임의의 다이카르복실레이트 단량체를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "카르복실레이트" 및 "산"은 서로 바꾸어서 사용될 수 있으며, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬 에스테르를 포함한다. 제1 다이카르복실레이트 단량체의 예에는 나프탈렌 다이카르복실산; 테레프탈레이트다이카르복실산; 프탈레이트 다이카르복실산; 아이소프탈레이트다이카르복실산; (메트)아크릴산; 말레산; 이타콘산; 아젤라산; 아디프산; 세박산; 노르보넨다이카르복실산; 바이-사이클로옥탄 다이카르복실산; 1,6-사이클로헥산 다이카르복실산; t-부틸 아이소프탈산; 트라이-멜리트산; 4,4'-바이페닐 다이카르복실산; 또는 이들의 조합이 포함되며; 이는 그의 다이메틸 에스테르 형태로 치환될 수 있다.

[0048] 제1 다이카르복실레이트 단량체들 중 하나 이상은 미국 특허 출원 공개 제2007/0298271호(리우(Liu) 등)에 기재된 바와 같이 펜던트 이온성기를 가질 수 있다. 펜던트 이온성기는 폴리에스테르의 주 골격을 형성하는 중합 반응에 참여하지 않는 기이다. 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 한 층의 펜던트 이온성기가 인접 층의 카르보닐 산소와 같은 극성기와 상호작용한 결과로서 층간 접착성이 증가하는 것으로 여겨지며, 한 층의 펜던트 이온성기가 인접 층에 존재하는 반대이온과 상호작용하는 것도 가능하다.

[0049] 임의의 전술한 다이카르복실산기는 펜던트 이온성기를 제공하기 위하여 이온성기로 치환될 수 있다. 펜던트 이온성기는 이를 폴리에스테르의 측쇄 상에 그래프트하거나, 폴리에스테르의 말단기로서 캡핑(capping)하거나, 또는 중합 동안 펜던트 이온성기를 갖는 단량체를 포함시켜 제1 폴리에스테르를 형성함으로써 도입될 수 있다. 펜던트 이온성기는 음이온성 또는 양이온성일 수 있다. 음이온성기의 예에는 설펜포네이트, 포스포네이트 또는 카르복실레이트기 또는 이들의 조합이 포함된다. 양이온성기의 예에는 암모늄 및 설펜포늄기가 포함된다. 펜던트 이온성기를 갖는 제1 다이카르복실레이트 단량체는 동일하거나 상이한 펜던트 이온성기를 갖는 하나 이상의 다이카르복실레이트 단량체를 포함할 수 있다. 각각의 펜던트 이온성기는 무기 또는 유기 반대이온일 수 있는 반대이온과 회합된다. 무기 반대이온의 예에는 나트륨, 칼륨, 리튬, 아연, 마그네슘, 칼슘, 코발트, 철, 알루미늄 또는 안티몬 반대이온 또는 이들의 조합이 포함된다. 유기 반대이온의 예에는 C2-C20 화합물, 특히 카르복실레이트가 포함된다. 바람직한 유기 반대이온에는 시트레이트, 말레이트, 말로네이트, 말레에이트, 아디페이트, 석시네이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 락테이트, 타르트레이트, 글리콜레이트 및 이들의 조합이 포함된다. 펜던트 이온성기를 갖는 유용한 제1 다이카르복실레이트 단량체는 소듐 5-설펜포아이스프탈레이트와 같은 5-설펜포아이스프탈레이트의 염을 포함한다.

[0050] 제1 다이올 단량체는 하나 이상의 다이올 단량체를 포함할 수 있고, 이는 광학 응용을 위한 폴리에스테르 제조에 사용되는 임의의 것일 수 있다. 유용한 다이올 단량체는 또한 2개 초과인 하이드록실기를 갖는 것들을 포함하며, 예를 들어 트라이올, 테트라올 및 펜타올이 또한 유용할 수 있다. 일반적으로, 지방족 다이올 및 글리콜이 유용하며; 예에는 1,6-헥산다이올; 1,4-부탄 다이올; 트라이메틸올프로판; 1,4-사이클로헥산다이메탄올; 1,4-벤젠다이메탄올; 네오펜틸글리콜; 에틸렌글리콜; 프로필렌글리콜; 폴리에틸렌글리콜; 트라이사이클로데칸다이올; 노르보르난 다이올; 바이사이클로-옥탄다이올; 펜타에리트리톨; 비스페놀 A; 및 1,3-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠이 포함된다.

[0051] 일 실시 형태에서, 제1 폴리에스테르는 나프탈렌 다이카르복실레이트 및 에틸렌 글리콜을 포함하는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)의 유도체를 포함할 수 있다. 이러한 유도체는 나프탈렌 다이카르복실레이트를 제1 다이카르복실레이트 단량체의 총수가 동일하도록 5-설펜포아이스프탈레이트의 염으로 대체함으로써 얻어진다. 특정한 일례에서, 제1 폴리에스테르는 나프탈렌 다이카르복실레이트 및 5-설펜포아이스프탈레이트의 염을 포함할 수 있고; 제1 다이올 단량체는 에틸렌 글리콜을 포함한다. 예를 들어, 제1 폴리에스테르는 100 몰%의 에틸렌 글리콜에 대하여 2 몰%의 소듐 5-설펜포아이스프탈레이트 및 98 몰%의 나프탈렌 다이카르복실레이트를 포함할 수

있다. 다른 예를 들자면, 제1 폴리에스테르는 100 몰%의 에틸렌 글리콜에 대하여 5 몰%의 소듐 5-설포아이스프탈레이트 및 95 몰%의 나프탈렌 다이카르복실레이트를 포함할 수 있다.

[0052] 제1 광학층은 하나 이상의 촉매 및/또는 안정제와 같은 추가 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 광학층은 베릴륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 망간, 코발트, 아연 및 안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 아세트산염 또는 산화물을 포함할 수 있다. 다른 예를 들자면, 제1 광학층은 인산 또는 트라이메틸 포스페이트와 같은 하나 이상의 인 화합물을 포함할 수 있다. 제1 광학층은 0.5 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만의 하나 이상의 촉매 및/또는 안정제를 포함할 수 있다. 특히, 제1 폴리에스테르는 약 0.5 중량% 이하의 1가 유기염을 포함할 수 있다.

[0053] 다층 광학 필름은 제2 광학층을 포함한다. 제2 광학층은 하나 이상의 중합체로부터 제조된다. 일부 실시 형태에서, 제2 광학층은 제2 폴리에스테르를 포함한다. 제2 폴리에스테르는 펜던트 이온성기를 전혀 갖지 않을 수 있다. 예를 들어, 제2 다이카르복실레이트 단량체는 나프탈렌 다이카르복실레이트를 포함할 수 있고; 제2 다이올 단량체는 에틸렌 글리콜을 포함할 수 있다. 다른 예를 들자면, 제2 다이카르복실레이트 단량체는 테레프탈레이트를 포함할 수 있고, 제2 다이올 단량체는 에틸렌 글리콜 및 네오펜틸 글리콜을 포함할 수 있다. 다른 예를 들자면, 제2 다이카르복실레이트 단량체는 나프탈렌 다이카르복실레이트 및 테레프탈레이트를 포함할 수 있고; 제2 다이올 단량체는 에틸렌 글리콜을 포함할 수 있다. 제2 폴리에스테르는 펜던트 이온성기를 가질 수 있는데, 즉 제2 폴리에스테르는 제2 다이카르복실레이트 단량체 및 제2 다이올 단량체를 포함할 수 있으며, 제2 다이카르복실레이트 단량체의 약 0.1 내지 5 몰% 미만이 펜던트 이온성기를 갖는다. 제1 광학층에 대해 기재된 바와 같이, 제2 광학층은 제2 폴리에스테르에 더하여 다른 중합체들을 포함할 수 있는데, 예를 들어, 선택적인 저온 압출성 물질의 첨가와 함께 PET 또는 PEN과 함께 압출가능한 임의의 것, 예컨대 아크릴 (폴리메틸메타크릴레이트 및 그의 공중합체), 실리콘, 폴리카르보네이트 열로이 (예컨대, 하기에 기술된 SA115), 폴리락트산, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 에틸렌 비닐 아세테이트, 폴리스티렌 및 스티렌 공중합체, 플루오로중합체 (쓰리엠 컴퍼니(3M™ Co.)로부터 구매가능한 THV), 폴리아미드, 및 폴리이미드이다. 제2 광학층은 또한 제1 광학층에 대해 기술된 바와 같이 추가 성분들을 포함할 수 있다.

[0054] 제1 광학층과 제2 광학층의 특정 조합이 유용하다. 예를 들어, 제1 광학층과 제2 광학층의 하나의 유용한 조합은 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제1 광학층과 PEN을 포함하는 제2 광학층이다. 예를 들어, 제1 광학층과 제2 광학층의 다른 유용한 조합은 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제1 광학층과 나프탈레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제2 광학층이다. 예를 들어, 제1 광학층과 제2 광학층의 다른 유용한 조합은 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제1 광학층과 테레프탈레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제2 광학층이다. 예를 들어, 제1 광학층과 제2 광학층의 다른 유용한 조합은 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제1 광학층과 실리콘 열가소성 물질을 포함하는 제2 광학층이다. 예를 들어, 제1 광학층과 제2 광학층의 다른 유용한 조합은 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제1 광학층과 열가소성 플루오로중합체를 포함하는 제2 광학층이다. 예를 들어, 제1 광학층과 제2 광학층의 다른 유용한 조합은 4,4'-바이페닐 다이카르복실레이트를 포함하는 코폴리에스테르를 포함하는 제1 광학층과 아크릴레이트 열가소성 물질을 포함하는 제2 광학층이다.

[0055] 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름은 광이 관리되고, 향상되고, 조작되고, 제어되고, 유지되고, 투과되고, 반사되고, 굴절되고, 흡수되는 등의 광학 응용에 사용하기에 적합하다. 예를 들어, 광학 용품은 그래픽 아트 응용, 예를 들어 백라이트 사인(backlit sign), 광고판 등에 사용될 수 있다. 광학 용품은, 최소한, 광원 및 디스플레이 패널을 포함하는 디스플레이 장치에 사용될 수 있다. 이 경우에, 광학 용품은 전형적으로 디스플레이 패널의 면적에 비견되는 면적을 가지며, 디스플레이 패널과 광원 사이에 배치될 것이다. 디스플레이 장치 내에 광학 용품이 존재할 때, 디스플레이 패널에서의 휘도가 증가한다. 광원에 의해 방출된 광을 확산시키는 것과 같은 다른 목적으로 디스플레이 장치 내에 광학 용품을 사용하여, 광학 용품이 사용되지 않은 디스플레이 장치와 비교할 때 관찰자가 개별 광원의 형상, 크기, 수 등을 덜 인식할 수 있도록 할 수 있다. 디스플레이 패널은 이미지, 그래픽, 텍스트 등을 생성할 수 있는 임의의 유형일 수 있으며, 단색 또는 다색일 수 있다. 예에는 액정 디스플레이 패널, 플라즈마 디스플레이 패널, 또는 터치 스크린이 포함된다. 광원은 하나의 광원 또는 여러 개별 광원을 포함할 수 있으며, 예에는 형광 램프, 인광(phosphorescent light), 발광 다이오드, 또는 이들의 조합이 포함된다. 디스플레이 장치의 예에는 텔레비전, 모니터, 랩톱 컴퓨터, 및 핸드헬드(handheld) 장치, 예를 들어 휴대전화, PDA, 계산기 등이 포함된다.

[0056] 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름은 임의의 전술한 참고문헌에 설명된 바와 같이 중합체들의 공압출에 의해

형성될 수 있다. 압출 조건은 연속적이고 안정한 방식으로 공급 스트림 또는 용융 스트림으로서 중합체를 적절히 공급하고, 용융하고, 혼합하고, 펌핑하도록 선택된다. 각각의 용융 스트림을 형성 및 유지하는 데 사용되는 온도는 당해 범위의 하한에서는 냉동, 결정화 또는 부당하게 큰 압력 강하를 감소시키고 상한에서는 분해를 감소시키는 범위 이내로 선택된다. 바람직하게는, 다양한 층들의 중합체가 유사한 유동 특성(예를 들어, 용융 점도)을 가져서 유동 방해 없이 공압출될 수 있도록 선택된다.

[0057] 각각의 공급 스트림은 넥 튜브(neck tube)를 통해, 연속적이고 균일한 중합체 유동 속도를 조절하는 데 사용되는 기어 펌프로 수송된다. 정적 혼합 유닛을 넥 튜브의 단부에 배치하여, 용융 스트림을 기어 펌프로부터 균일한 용융 스트림 온도를 가진 피드블록(feedblock)으로 운반할 수 있다. 용융 스트림의 균일한 유동을 향상시키기도 하고 용융 가공 동안 분해를 감소시키기도 하도록 전형적으로 전체 용융 스트림은 가능한 한 균일하게 가열된다.

[0058] 상부층 및 하부층이 동일한 재료를 포함하는 경우, 다층 피드블록을 사용하여 압출가능한 중합체를 상부층 및 하부층 각각을 위하여 하나씩, 2개의 용융 스트림으로 나눌 수 있다. 임의의 용융 스트림으로부터의 층은 주 유동 채널로부터 스트림의 일부를 피드블록 매니폴드의 층 슬롯으로 향하는 사이드 채널 튜브 내로 순차적으로 뽑아냄으로써 생성된다. 층 유동은 흔히 기계 장치에서 행한 선택뿐만 아니라, 개별적인 사이드 채널 튜브 및 층 슬롯의 형상 및 물리적 치수에 의해서 제어된다.

[0059] 피드블록의 하류측 매니폴드는 흔히, 합해진 다층 적층체의 층들을 압착하여 균일하게 횡방향으로 펼치도록 형성된다. 이어서, 피드블록 매니폴드에서 나오는 다층 적층체는 단일 매니폴드 다이와 같은 최종 성형 유닛으로 유입될 수 있다. 이어서, 생성된 웨브는 때로 캐스팅 휠 또는 캐스팅 드럼으로 불리는 냉각 롤 상으로 캐스팅된다. 이러한 캐스팅은 흔히 닙 롤의 사용에 의해 보조된다. 일반적으로, 웨브는 웨브를 가로질러 균일한 두께로 캐스팅되지만, 다이 립 제어에 의해 웨브 두께의 계획적인 프로파일링(profile)이 유도될 수 있다. 대안적으로, 다중-매니폴드 압출 다이가 캐스팅 전에 층들을 펼쳐서 합하는 데 사용될 수 있다.

[0060] 냉각 후, 다층 웨브를 연신하거나 신장하여 다층 광학 필름을 생성하며; 연신 방법 및 공정과 관련된 상세사항은 상기에 인용된 참고 문헌들에서 찾아볼 수 있다. 편광기의 예시적인 한 가지 제조 방법에서, 단일 연신 단계가 사용된다. 이러한 공정은 텐터(tenter) 또는 길이 배향기(length orienter)에서 실시될 수 있다. 전형적인 텐터는 웨브 경로에 대해 횡방향으로 연신하지만, 어떤 텐터는 웨브 경로 또는 기계 방향으로 치수적으로 필름을 연신 또는 이완(수축)시키는 메커니즘을 갖춘다. 따라서, 이러한 예시적인 방법에서, 필름은 하나의 평면내 방향으로 연신된다. 제2의 평면내 치수는 종래의 텐터에서와 같이 일정하게 유지되거나, 또는 길이 배향기에서와 같이 더 작은 폭으로 넥인(neck in)될 수 있다. 이러한 넥인은 상당할 수 있으며 연신비와 함께 증가될 수 있다.

[0061] 다른 예시적인 편광기 제조 방법에서, 순차적인 연신 단계가 사용된다. 이러한 공정은 길이 배향기 및/또는 텐터에서 실시될 수 있다. 전형적인 길이 배향기는 웨브 경로 방향으로 연신하지만, 텐터는 웨브 경로에 대해 횡방향으로 연신한다. 예시적인 한 방법에서, 필름은 롤-롤(roll-to-roll) 공정에서 둘 모두의 평면내 방향으로 순차적으로 연신된다. 또 다른 예시적인 방법에서, 필름은 배치 배향기에서 둘 모두의 평면내 방향으로 동시에 연신된다. 또 다른 예시적인 방법에서, 필름은 다른 방향의 폭을 일정하게 유지하면서 배치 배향기에서 오직 한 방향으로 연신된다.

[0062] 거울의 예시적인 일 제조 방법에서, 2단계 연신 공정이 복굴절 재료를 둘 모두의 평면내 방향으로 배향하는 데 사용된다. 연신 공정은 상기에서 설명한 단일 단계 공정들의 임의의 조합일 수 있으며 2개의 평면내 방향으로 연신하는 것을 허용한다. 더욱이, 기계 방향에 따른 연신을 허용하는 텐터, 예를 들어, 순차적으로 또는 동시에 두 방향으로 연신할 수 있는 2축 텐터를 사용할 수 있다. 이러한 후자의 경우에, 단일 2축 연신 공정을 사용할 수 있다.

[0063] 또 다른 편광기 제조 방법에서, 다양한 재료들의 상이한 거동을 개별적인 연신 단계에 활용하는 다중 연신 공정을 사용하여 하나의 공압출된 다층 필름 내에 상이한 재료들을 포함하는 상이한 층들이 서로에 대하여 상이한 정도 및 유형의 배향을 갖도록 한다. 거울이 또한 이러한 방식으로 형성될 수 있다.

[0064] 상기에 인용된 참고 문헌에 설명된 바와 같이, 본 명세서에 개시된 다중 광학 필름의 반사 및 투과 특성은 각각의 층의 굴절률의 함수이다. 각각의 층은 적어도 필름 내의 국소 위치에서 평면내 굴절률( $n_x$ ,  $n_y$ ) 및 필름의 두께 축과 관련된 굴절률( $n_z$ )에 의해 특징지어질 수 있다. 이들 굴절률은 상호 직교하는 x, y 및 z축을 따라 각각 편광된 광에 대한 대상 물질의 굴절률을 나타낸다. 실제로, 굴절률은 적절한 물질 선택과 가공 조건에 의해

제어된다.

- [0065] 개별적인 층은 가시광선 또는 근적외선과 같은 스펙트럼의 원하는 영역(들)에서 하나 이상의 반사 밴드를 제공하도록 맞추어진 두께 및 굴절률을 갖는다. 합리적인 수의 층으로 높은 반사도를 달성하기 위해, 인접하는 나노층은 바람직하게는 0.04 이상의 x축을 따라 편광된 광에 대한 굴절률 차이( $\Delta n_x$ )를 나타낸다. 2개의 직교하는 편광에 대하여 높은 반사도를 원한다면, 인접하는 나노층은 바람직하게는 0.04 이상의 y축을 따라 편광된 광에 대한 굴절률 차이( $\Delta n_y$ )를 또한 나타낸다.
- [0066] 하기의 실시예들은 설명을 위한 것이며, 어떤 방식으로든 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0067] 실시예
- [0068] 실시예 전체에 걸쳐 사용된 화학물질 및 중합체는 하기에 나타낸 바와 같이 입수하였다:
- [0069] 테레프탈산 (TA); 비피 케미칼스 (BP Chemicals; 미국 일리노이주 나퍼빌 소재)
- [0070] 다이메틸 테레프탈레이트 (DMT); 인비스타 (Invista; 미국 노스 캐롤라이나주 윌밍턴 소재)
- [0071] 2,6-나프탈렌다이카르복실산 (2,6-NDA); 비피 케미칼스 (미국 일리노이주 나퍼빌 소재)
- [0072] 다이메틸 2,6-나프탈렌다이카르복실레이트 (DM-2,6-NDC); 비피 케미칼스 (미국 일리노이주 나퍼빌 소재)
- [0073] 4,4'-바이벤조산; 오디세이 케미칼스 (Odyssey Chemicals; 중국 베이징 소재)
- [0074] 바이페닐 4,4'-다이카르복실산, 다이메틸 에스테르; 오디세이 케미칼스 (중국 베이징 소재)
- [0075] 아이소프탈산 (IPA); 플린트 힐즈 리소시스 (Flint Hills Resources; 미국 캔자스주 위치타 소재)
- [0076] 소듐 설펜아이소프탈산 (SSIP); 이스지단 케미칼 컴퍼니 (미국 테네시주 킹스포트 소재)
- [0077] 다이메틸 소듐 설펜아이소프탈레이트 (DMSSIP); 이.아이.듀폰 디 네모아 (E.I.Dupont de Nemours, 미국 델라웨어주 소재)
- [0078] 에틸렌 글리콜 (EG); 엠이글로벌 아메리카스 인크. (MEGlobal Americas Inc.; 미국 미시간주 미들랜드 소재)
- [0079] 트라이메틸올프로판 (ZDP); 셀라니즈 캐나다, 인크 (Celanese Canada, Inc; 캐나다 앨버타주 에드먼튼 소재)
- [0080] 삼아세트산안티몬; 아르케마 케미칼스 리미티드 (Arkema Chemicals Ltd.; 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)
- [0081] 아세트산아연; 스펙트럼 케미칼스 (Spectrum Chemicals; 미국 캘리포니아주 가테나 소재)
- [0082] 아세트산나트륨; 알파 에이사 (Alfa Aesar; 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)
- [0083] 아세트산코발트; 셰퍼드 케미칼 (Shepherd Chemical; 미국 오하이오주 노우드 소재)
- [0084] 트라이에틸 포스포노 아세테이트; 포스페이트 프로덕츠 (Phosphate Products; 미국 뉴저지주 크랜버리 소재)
- [0085] 이스타 6763 PETg; 이스지단 케미칼 컴퍼니 (미국 테네시주 킹스포트 소재)
- [0086] 에스코렌(ESCORENE) 1024 폴리프로필렌; 엑손모빌 코퍼레이션 (ExxonMobil Corp.; 미국 텍사스주 어빙 소재)
- [0087] 토탈(TOTAL) 8650 폴리프로필렌 공중합체; 토탈 페트로케미칼스 (Total Petrochemicals; 미국 텍사스주 휴스턴 소재)
- [0088] 실시예 세트 A (PETBB)
- [0089] 실시예 1: PETBB20 및 단층 필름
- [0090] PETBB20은 공칭적으로 산 기준으로 80 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 20 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다. 소량의 다이에틸렌 글리콜(DEG)의 형성과 같은 소정의 비이상성(non-ideality)이 폴리에스테르의 중합 및 제조에서 일어난다는 것이 당업계에 잘 알려져 있으며 본 실시예 및 모든 후속 실시예에서 이해될 것이다.
- [0091] PETBB20 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

- [0092] 12.4 kg (27.3 lb)의 테레프탈산 (74.4 gmol (0.164 lbmol))
- [0093] 4.53 kg (10.0 lb)의 4,4'-바이벤조산 (21.8 gmol (0.048 lbmol))
- [0094] 14.5 kg (31.9 lb)의 에틸렌 글리콜 (233.1 gmol (0.514 lbmol))
- [0095] 8.5 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0096] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우(power draw)에 의해 지시된 바와 같은 목표 종점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭(brick)이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩(grind)하였다.
- [0097] 그렇게 얻어진 PETBB20 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프(Berstorff) 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션(Krauss Maffei Corp.) - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링(profile)하였으며, 260°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접촉하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀(mil)) 두께의 PETBB20 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톡롤(stockroll)로 감았다.
- [0098] 생성된 필름을 PETBB20의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. 본 실시예 및 모든 후속 필름 신장 실시예에서는, 카로(KARO) IV 신장기(브뤼크너 마쉬넨바우 게엠베하 운트 코. 가게(Brueckner Maschinenbau GmbH & Co. KG) - 독일 직스도르프 소재) 및 (이들 실시예의 목적상) 유사한 능력의 주문형(custom built) 신장기를 서로 교환가능하게 사용하였다. PETBB20의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(Metricon Prism Coupler)(메트리콘 코포레이션(Metricon Corp.) - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.
- [0099] 실시예 2: PETBB35 및 단층 필름
- [0100] PETBB35는 공칭적으로 산 기준으로 65 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 35 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0101] PETBB35 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0102] 7.71 kg (17.0 lb)의 테레프탈산 (46.3 gmol (0.102 lbmol))
- [0103] 6.03 kg (13.3 lb)의 4,4'-바이벤조산 (24.9 gmol (0.055 lbmol))
- [0104] 9.53 kg (21.0 lb)의 에틸렌 글리콜 (153.8 gmol (0.339 lbmol))
- [0105] 13.5 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0106] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 종점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0107] 그렇게 얻어진 PETBB35 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방

출까지 프로파일링하였으며, 260℃에서 시작하여 280℃로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280℃로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETBB35 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0108] 생성된 필름을 PETBB35의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20℃ 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETBB35의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0109] 실시예 3: PETBB35 다층 필름

[0110] 각각 저굴절률 중합체 및 고굴절률 중합체로서 비정질 글리콜-개질된 PET (PETg)와 PETBB35의 61개의 교대 층들을 갖는 다층 필름을 하기와 같이 제조하였다: 이스타 6763 PETg (이스지단 케미칼 - 미국 테네시주 킹스포트 소재)를 3.81 cm (1.5") 1축 압출기(다비스-스탠더드 엘엘씨(Davis-Standard LLC), 미국 코네티컷주 포카틱 소재)에 공급하고 260℃에서 용융 압출하였다. PETBB35를 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 공급하고 260℃에서 용융 압출하였다. 이들 용융 스트림을 다층 피드블록 내에서 합쳐서 61개의 교대 층들을 형성하였다. 에스코렌 1024 폴리프로필렌 (엑손모빌 코포레이션 - 미국 텍사스주 어빙 소재)을 2.54 cm (1") 1축 압출기(다비스-스탠더드 엘엘씨, 미국 코네티컷주 포카틱 소재)에 공급하고 260℃에서 용융 압출하였다. 용융 스트림을 2개의 외부 보호 피층을 형성하도록 피드블록에 도입하였다. 이들 3개의 중합체의 공급비는 1:1:1 (중량 기준)이었다. 피드블록으로부터의 63층의 다층 용융 유동을 필름 다이에 공급하였다. 약 600 마이크로미터 두께의 다층 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0111] 생성된 필름을 고굴절률 층 PETBB35의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20℃ 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. 굴절률 측정을 위하여 폴리프로필렌 피층을 박리하여 고굴절률 층을 노출시켰다. 신장된 필름에서의 PETBB35 층의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0112] 실시예 4: PETBB45 및 단층 필름

[0113] PETBB45는 공칭적으로 산 기준으로 55 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 45 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0114] PETBB45 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

[0115] 8.21 kg (18.1 lb)의 테레프탈산 (49.4 gmol (0.109 lbmol))

[0116] 9.79 kg (21.6 lb)의 4,4'-바이벤조산 (40.4 gmol (0.089 lbmol))

[0117] 12.0 kg (26.46 lb)의 에틸렌 글리콜 (193.2 gmol (0.426 lbmol))

[0118] 13.5 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.

[0119] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260℃로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280℃의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.

[0120] 그렇게 얻어진 PETBB45 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260℃에서 시작하여 280℃로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280℃로 유지

하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETBB45 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0121] 생성된 필름을 PETBB45의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETBB45의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0122] 실시예 5: PETBB25 및 다층 필름

[0123] PETBB25는 공칭적으로 산 기준으로 75 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 25 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0124] PETBB20을 PETBB35와 2:1 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PETBB25 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환(interchain transesterification)을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.

[0125] 각각 저굴절률 중합체 및 고굴절률 중합체로서의 비정질의 글리콜-개질된 PET (PETg)와 PETBB25의 61개의 교대 층들을 갖는 다층 필름을 하기와 같이 제조하였다: 이스타 6763 PETg (이스지단 케미칼, 미국 테네시주 킹스포트 소재)를 3.81 cm (1.5") 1축 압출기(다비스-스탠더드 엘엘씨, 미국 코네티컷주 포카터 소재)에 공급하고 260°C에서 용융 압출하였다. PETBB35를 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 공급하고 260°C에서 용융 압출하였다. 이들 용융 스트림을 다층 피드블록 내에서 합쳐서 61개의 교대 층들을 형성하였다. 에스코렌 1024 폴리프로필렌 (엑손모빌 코포레이션 - 미국 텍사스주 어빙 소재)을 2.54 cm (1") 1축 압출기(다비스-스탠더드 엘엘씨, 미국 코네티컷주 포카터 소재)에 공급하고 260°C에서 용융 압출하였다. 용융 스트림을 2개의 외부 보호 피층을 형성하도록 피드블록에 도입하였다. 이들 3개의 중합체의 공급비는 1:1:1 (중량 기준)이었다. 피드블록으로부터의 63층의 다층 용융 유동을 필름 다이에 공급하였다. 약 600 마이크로미터 두께의 다층 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0126] 생성된 필름을 고굴절률 층 PETBB25의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. 굴절률 측정을 위하여 폴리프로필렌 피층을 박리하여 고굴절률 층을 노출시켰다. 신장된 필름에서의 PETBB25 층의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0127] 비교예 C1: PEBB

[0128] PEBB는 공칭적으로 산 기준으로 100 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 폴리에스테르 단일중합체인 폴리에틸렌 바이벤조에이트에 대한 명칭이다.

[0129] PEBB는 이전 실시예들에서 개략적으로 설명된 조건들과 유사한 폴리에스테르 필름-제조 조건 하에서 PEBB를 평평한 투명 캐스트 필름으로 가공하는 것이 불가능할 정도로 급속한 결정화 속도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0130] 비교예 C2: PET 및 다층 필름

[0131] PET는 공칭적으로 산 기준으로 100 몰%의 테레프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 폴리에스테르 단일중합체인 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 대한 명칭이다. 본 비교예에 사용된 PET 수지는 테레프탈레이트 단량체로서 다이메틸 테레프탈레이트를 사용하여 당업계에 알려진 전형적인 절차에 의해 제조하였으며, 이는 쓰리엠(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)으로부터 구매가능하다.

[0132] 실시예 3에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로, PET 및 PETg를 혼입시킨 다층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 3에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 3에서와 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.

[0133] 비교예 C3: PETBB10 및 다층 필름

[0134] PETBB10은 공칭적으로 산 기준으로 90 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 10 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.



- [0135] PETBB10 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0136] 18.1 kg (40 lb)의 테레프탈산 (109.3 gmol (0.241 lbmol))
- [0137] 2.95 kg (6.5 lb)의 4,4'-바이벤조산 (12.2 gmol (0.027 lbmol))
- [0138] 13.7 kg (30.26 lb)의 에틸렌 글리콜 (221.4 gmol (0.488 lbmol))
- [0139] 4.1 g의 (촉매로서의) 아세트산아연
- [0140] 10.4 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0141] 반응 혼합물을 0.21 MPa (30 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 4.1 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 285°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이틀 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0142] 실시예 3에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로, PETBB10 및 PETg를 혼입시킨 다층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 3에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 3에서와 동일한 방법으로 균질물을 측정하였다.
- [0143] 비교예 C4: PETBB55 및 단층 필름
- [0144] PETBB55는 공칭적으로 산 기준으로 45 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 55 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0145] PETBB55 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0146] 6.26 kg (13.8 lb)의 테레프탈산 (37.6 gmol (0.083 lbmol))
- [0147] 11.2 kg (24.7 lb)의 4,4'-바이벤조산 (46.3 gmol (0.102 lbmol))
- [0148] 13.0 kg (28.7 lb)의 에틸렌 글리콜 (209.6 gmol (0.462 lbmol))
- [0149] 8.7 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0150] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 4.1 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 285°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이틀 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0151] 실시예 1에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로 PETBB55의 단층 필름을 제조하였다. 이 중합체의 급속한 결정화 속도로 인해 PETBB55의 비정질 투명 캐스트 필름을 생성할 수 없었다. 그 결과, 이러한 재료의 배향은 성공적으로 달성하지 못했다.
- [0152] 비교예 C5: PEN 및 다층 필름
- [0153] PEN은 공칭적으로 산 기준으로 100 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 폴리에스테르 단일중합체인 폴리에틸렌 나프탈레이트에 대한 명칭이다. 본 비교예에 사용된 PEN 수지는 나프탈레이트 단량체로서 다이메틸 2,6-나프탈렌 다이카르복실레이트 (NDC)를 사용하여 당업계에 알려진

전형적인 절차에 의해 제조하였다.

- [0154] 실시예 3에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로, PEN 및 PETg를 혼입시킨 다층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 3에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 3에서와 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.
- [0155] 비교예 C6: PETN80 및 단층 필름
- [0156] PETN80은 공칭적으로 산 기준으로 20 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 80 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0157] PET를 PEN과 1:4 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PETN80 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.
- [0158] 실시예 1에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로 PETN80의 단층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 1에서와 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.
- [0159] 비교예 C7: PETN60 및 단층 필름
- [0160] PETN60은 공칭적으로 산 기준으로 40 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 60 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0161] PET를 PEN과 2:3 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PETN60 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.
- [0162] 실시예 1에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로 PETN60의 단층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 1에서와 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.
- [0163] 비교예 C8: PETN40 및 단층 필름
- [0164] PETN40은 공칭적으로 산 기준으로 60 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 40 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0165] PET를 PEN과 3:2 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PETN40 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.
- [0166] 실시예 1에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로 PETN40의 단층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 1에서와 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.
- [0167] 비교예 C9: PETN15 및 단층 필름
- [0168] PETN15는 공칭적으로 산 기준으로 85 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 15 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0169] PET를 PEN과 17:3 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PETN15 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.
- [0170] 실시예 1에서 상세히 설명된 절차와 동일한 방법으로 PETN15의 단층 필름을 제조하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 배치 신장기/배향기 내에서 신장하였다. 실시예 1에서와 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.
- [0171] 실시예 1 내지 실시예 5와 비교예 1 내지 비교예 9 (C1 내지 C9)의 굴절률이 표 5에 나타나 있다. 이 표에서, n은 굴절률을 말하고, 하첨자 i, x, y, 및 z는 각각 신장 전의 등방성 중합체, 신장 후의 신장 방향, 직교 평면 내 또는 크로스-웹 방향, 및 두께 방향을 말한다.  $\Delta n_{xy}$ 는 x 방향과 y 방향으로의 굴절률 차이(평면내 복굴절

를)를 말하고,  $\Delta n_{yz}$ 는 2개의 비신장된 방향 사이의 굴절률 차이를 말한다. 평면내 복굴절률 대 2개의 비신장된 방향의 복굴절률의 비는 "비"로 표시된 칸에 나타나 있다. 높은 평면내 복굴절률 및 2개의 비신장된 방향들 사이의 낮은 복굴절률 둘 모두를 나타내는 필름은 높은 "비"를 갖는다.

[0172] PETBB35 필름이 비정질 상태에서 중간 RI (1.60)를 가짐에도 불구하고, 신장 동안 발생된 복굴절률은 PEN (0.28)과는 유사하고 PET (0.16)보다는 상당히 더 높은 것으로 나타난다. 신장 동안 발생된 PETBB35의 예기치 않은 큰 복굴절률은 PETBB 수지의 전형적인 것이며, 이는 신장시의 투명한 액정 구조의 형성에 기인한다. PETBB의 복굴절률 발생은 BB 단량체 로딩률 또는 연신도를 조정함으로써 특정 응용에 맞게 조정될 수 있다. 예를 들어, PETBB35의 복굴절률은 중합체 내의 BB 단량체 로딩률을 35 몰%로부터 45 몰%로 증가시킴으로써 추가로 증가될 수 있다.

[0173] [표 5]

예	설명	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\Delta n_{xy}$	$\Delta n_{yz}$	$\frac{\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}}{n_i}$	
1	PETBB20	1.592	1.742	1.564	1.525	0.178	0.039	4.6
2	PETBB35	1.603	1.793	1.553	1.523	0.240	0.030	8.0
3	PETBB35	1.603	1.793	1.553	1.529	0.240	0.024	10.0
4	PETBB45	1.609	1.812	1.562	1.530	0.250	0.033	7.7
5	PETBB25	1.595	1.743	1.560	1.522	0.183	0.038	4.8
C1	PEBB <sup>1</sup>	1.644	NM	NM	NM	NM	NM	NM
C2	PET	1.575	1.688	1.573	1.520	0.115	0.053	2.2
C3	PETBB10	1.586	1.712	1.579	1.516	0.133	0.063	2.1
C4	PETBB55 <sup>2</sup>	1.616	NM	NM	NM	NM	NM	NM
C5	PEN	1.640	1.854	1.614	1.513	0.240	0.101	2.4
C6	PETN80	1.629	1.825	1.597	1.521	0.228	0.075	3.0
C7	PETN60	1.617	1.813	1.587	1.512	0.226	0.075	3.0
C8	PETN40	1.604	1.779	1.564	1.525	0.215	0.039	5.5
C9	PETN15	1.586	1.692	1.567	1.532	0.125	0.035	3.6

NM - 측정 불가능

1) 너무 강성이고 결정질이어서 성공적으로 신장되지 못함.

2) 너무 혼탁하여 유용하게 신장되지 못함. 정확한 굴절률 측정이 불가능함.

[0174]

[0175] 실시예 1 내지 실시예 5는 PETBB가 높은 평면내 복굴절률, 낮은 두께방향 복굴절률 및 우수한 비를 나타냄을 보여준다. 비교예들은 PEBB 단일중합체가 대체로 사용될 수 없고, PET 단일중합체는 PETBB만큼 우수하지 않고, PETBB10은 BB가 너무 적고, PETBB%는 너무 많음을 보여준다. PEN은 관통-두께(through-thickness)가 실제로 크기 때문에 우수하지 않으며, PETBB는 PEN보다 더 우수하다. PETN 또한 PETBB만큼 우수하지 않다. 높은 N 함량은 높은 두께방향 복굴절률로 이어지고, 낮은 N 함량은 낮은 평면내 복굴절률로 이어진다.

[0176] 실시예 세트 B (PETBBi)

[0177] 실시예 6: PETBB35-DMI1 및 단층 필름

[0178] PETBB35-DMI1은 공칭적으로 산 기준으로 64 몰%의 테레프탈레이트 부분, 35 몰%의 4,4'-바이벤조이트 부분, 및 1 몰%의 아이소프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0179] PETBB35-DMI1 수지를 하기와 같이 제조하였다. 전기 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

[0180] 2088 g의 테레프탈산 (10.39 gmol)

[0181] 1634 g의 4,4'-바이벤조산 (8.56 gmol)

[0182] 42.4 g의 아이소프탈산 (0.19 gmol)

- [0183] 3026 g의 에틸렌 글리콜 (57.05 gmol)
- [0184] 0.8 g의 (촉매로서의) 아세트산나트륨
- [0185] 1.9 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0186] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 축출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0187] 그렇게 얻어진 PETBB35-DMI1 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 베르스토프 25 mm 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETBB35-DMI1 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.
- [0188] 생성된 필름을 PETBB35-DMI1의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETBB35-DMI1의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.
- [0189] 실시예 7: PETBB35-DMSSIP1 및 단층 필름
- [0190] PETBB35-DMSSIP1은 공칭적으로 산 기준으로 64 몰%의 테레프탈레이트 부분, 35 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분, 및 1 몰%의 소듐 설펜포아이스프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0191] PETBB35-DMSSIP1을 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0192] 9.43 kg (20.8 lb)의 테레프탈산 (56.8 gmol)
- [0193] 7.53 kg (16.6 lb)의 4,4'-바이벤조산 (31.1 gmol)
- [0194] 0.24 kg (0.52 lb)의 소듐 설펜포아이스프탈산 (0.88 gmol)
- [0195] 13.7 kg (30.3 lb)의 에틸렌 글리콜 (222 gmol)
- [0196] 8.6 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0197] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 축출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 285°C 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0198] 그렇게 얻어진 PETBB35-DMSSIP1 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETBB35-DMSSIP1 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

- [0199] 생성된 필름을 PETBB35-DMI1의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETBB35-DMSSIP1의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭온 프리즘 커플러(메트릭온 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.
- [0200] 실시예 8: PETBB35-DMSSIP1 다층 필름
- [0201] 각각 저굴절률 중합체 및 고굴절률 중합체로서의 비정질 글리콜-개질된 PET (PETg)와 PETBB35-DMSSIP1의 61개의 교대 층들을 갖는 다층 필름을 하기와 같이 제조하였다: 이스타 6763 PETg (이스지단 케미칼, 미국 테네시주 킹스포트 소재)를 3.81 cm (1.5") 1축 압출기(다비스-스탠더드 엘엘씨, 미국 코네티컷주 포카터 소재)에 공급하고 260°C에서 용융 압출하였다. PETBB35-DMSSIP1을 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 공급하고 260°C에서 용융 압출하였다. 이들 용융 스트림을 다층 피드블록 내에서 합쳐서 61개의 교대 층들을 형성하였다. 에스코렌 1024 폴리프로필렌 (엑손모빌 코포레이션 - 미국 텍사스주 어빙 소재)을 2.54 cm (1") 1축 압출기(다비스-스탠더드 엘엘씨, 미국 코네티컷주 포카터 소재)에 공급하고 260°C에서 용융 압출하였다. 용융 스트림을 2개의 외부 보호 피층을 형성하도록 피드블록에 도입하였다. 이들 3개의 중합체의 공급비는 1:1:1 (중량 기준)이었다. 피드블록으로부터의 63층의 다층 용융 유동을 필름 다이에 공급하였다. 약 600 마이크로미터 두께의 다층 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.
- [0202] 생성된 필름을 고굴절률 층 PETBB35-DMSSIP1의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. 굴절률 측정을 위하여 폴리프로필렌 피층을 박리하여 고굴절률 층을 노출시켰다. 신장된 필름에서의 PETBB35-DMSSIP1 층의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭온 프리즘 커플러(메트릭온 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.
- [0203] 실시예 8A: PETBB45-DMSSIP1 및 단층 필름
- [0204] PETBB45-DMSSIP1은 공칭적으로 산 기준으로 54 몰%의 테레프탈레이트 부분, 45 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분, 및 1 몰%의 소듐 설포아이스오프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다. PETBB45-DMSSIP1을 하기와 같이 제조하였다. 전기 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0205] 1680 g의 테레프탈산 (10.11 gmol)
- [0206] 2042 g의 4,4'-바이벤조산 (8.43 gmol)
- [0207] 50.22 g의 소듐 설포아이스오프탈산 (0.88 gmol)
- [0208] 2476 g의 에틸렌 글리콜 (0.19 gmol)
- [0209] 1.9 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬
- [0210] 0.9 g의 (촉매로서의) 아세트산나트륨.
- [0211] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우(power draw)에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0212] 그렇게 얻어진 PETBB45-DMSSIP1 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (½") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETBB45-DMSSIP1 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필

름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0213] 생성된 필름을 PETBB45-DMSSIP1의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETBB45-DMSSIP1의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다. 이러한 필름은 약간의 혼탁을 나타내었다.

[0214] 실시예 6 내지 실시예 8A와 비교 목적을 위한 실시예 2의 x, y, z 방향으로의 굴절률이 표 6에 나타나 있다.

[0215] 고굴절률 층(PETBB35-DMI1 및 PETBB35-DMSSIP1)의 x, y, z 방향으로의 굴절률이 표 7에 나타나 있다. 평면내 복굴절률 대 2개의 비신장된 방향의 복굴절률의 비는 "비"로 표시된 칸에 나타나 있다.

[0216] [표 6]

예	설명	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\Delta n_{xy}$	$\Delta n_{yz}$	$\frac{\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}}{ b }$
2	PETBB35	1.793	1.553	1.523	0.240	0.030	8.0
6	PETBB35-DMI1	1.793	1.576	1.553	0.217	0.023	9.4
7	PETBB35-DMSSIP1	1.780	1.543	1.531	0.237	0.012	19.8
8	PETBB35-DMSSIP1	1.780	1.554	1.541	0.226	0.013	17.4
8A	PETBB45-DMSSIP1	1.802	1.549	1.536	0.253	0.013	19.3

[0217]

[0218] 이러한 세트는 약간의 이오노머의 첨가가 왜 좋은지를 보여준다. 만약 그 이온을 보유할 수 있지만 그 이온 자체는 아닌 골격 단위를 단지 첨가한다면 (실시예 6), 그 거동은 많이 변하지 않는다. 만약 1%의 이오노머를 첨가한다면, 평면내 복굴절률은 많이 변하지 않지만, 관통-두께는 실제로 하락하며, 따라서 상기 비가 아주 크게 된다 (실시예 7 및 실시예 8). 마지막으로, 실시예 8A에서, 1% 이오노머를 PETBB45에 첨가하는 것 또한 효과가 있어서 중요한 광학(great optics)을 제공함을 알 수 있다.

[0219] 비교예 C10: PETN80 및 단층 필름

[0220] PETN80은 공칭적으로 산 기준으로 20 몰%의 테레프탈레이트 부분 및 80 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다. 하기에 나타난 PETN80 제형 (preparation)은 또한 매우 소량의 글리콜 분지제, 즉 트라이메틸올 프로판올 함유한다.

[0221] PETN80 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

[0222] 3.27 kg (7.21 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트

[0223] 16.5 kg (36.27 lb)의 다이메틸 2,6-나프탈렌 다이카르복실레이트

[0224] 13.1 kg (28.8 lb)의 에틸렌 글리콜

[0225] 30 g의 트라이메틸올 프로판

[0226] 3.0 g의 (촉매로서의) 아세트산아연

[0227] 4.9 g의 (촉매로서의) 아세트산코발트

[0228] 7.9 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.

[0229] 반응 혼합물을 0.14 MPa (20 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 250°C로 상승시켰다. 부산물인 메탄올을 추출하고 오버헤드 수송기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 7.9 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고

상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.

- [0230] 그렇게 얻어진 PETN80 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260℃에서 시작하여 280℃로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280℃로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETN80 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.
- [0231] 생성된 필름을 PETN80의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20℃ 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETN80의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.
- [0232] 비교예 C11: PETN80-DMSSIP1 및 단층 필름
- [0233] PETN80-DMSSIP1은 공칭적으로 산 기준으로 19 몰%의 테레프탈레이트 부분, 80 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분, 및 1 몰%의 소듐 설펜포아이스프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다. 하기에 나타낸 PETN80-DMSSIP1 제형은 또한 매우 소량의 글리콜 분지제, 즉 트라이메틸올 프로판을 함유한다.
- [0234] PETN80-DMSSIP1 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0235] 3.09 kg (6.83 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트
- [0236] 16.4 kg (36.15 lb)의 다이메틸 2,6-나프탈렌 다이카르복실레이트
- [0237] 0.25 kg (0.55 lb)의 다이메틸 소듐설펜포아이스프탈레이트
- [0238] 13.1 kg (28.8 lb)의 에틸렌 글리콜
- [0239] 30 g의 트라이메틸올 프로판
- [0240] 2.5 g의 (촉매로서의) 아세트산나트륨
- [0241] 3.0 g의 (촉매로서의) 아세트산아연
- [0242] 4.9 g의 (촉매로서의) 아세트산코발트
- [0243] 7.9 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0244] 반응 혼합물을 0.14 MPa (20 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 250℃로 상승시켰다. 부산물인 메탄올을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 7.9 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280℃의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0245] 그렇게 얻어진 PETN80-DMSSIP1 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260℃에서 시작하여 280℃로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280℃로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETN80-DMSSIP1 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.
- [0246] 생성된 필름을 PETN80-DMSSIP1의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20℃ 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여)

여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETN80-DMSSIP1의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

- [0247] 비교예 C12: PETN80-DMSSIP2 및 단층 필름
- [0248] PETN80-DMSSIP2는 공칭적으로 산 기준으로 18 몰%의 테레프탈레이트 부분, 80 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분, 및 2 몰%의 소듐 실포아이소프탈레이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다. 하기에 나타낸 PETN80-DMSSIP2 제형은 또한 매우 소량의 글리콜 분지체, 즉 트라이메틸올 프로판을 함유한다.
- [0249] PETN80-DMSSIP1 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 37.9 L (10 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0250] 2.92 kg (6.44 lb)의 다이메틸 테레프탈레이트
- [0251] 16.3 kg (36.02 lb)의 다이메틸 2,6-나프탈렌 다이카복실레이트
- [0252] 0.49 kg (1.09 lb)의 다이메틸 소듐실포아이소프탈레이트
- [0253] 12.9 kg (28.6 lb)의 에틸렌 글리콜
- [0254] 30 g의 트라이메틸올 프로판
- [0255] 5 g의 (촉매로서의) 아세트산나트륨
- [0256] 3.0 g의 (촉매로서의) 아세트산아연
- [0257] 4.9 g의 (촉매로서의) 아세트산코발트
- [0258] 7.9 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0259] 반응 혼합물을 0.14 MPa (20 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 110 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 2시간의 과정에 걸쳐 250°C로 상승시켰다. 부산물인 메탄올을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 7.9 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 2시간 동안 약 25 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 종점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0260] 그렇게 얻어진 PETN80-DMSSIP2 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (½") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PETN80-DMSSIP2 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 물 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.
- [0261] 생성된 필름을 PETN80-DMSSIP2의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PETN80-DMSSIP2의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트리콘 프리즘 커플러(메트리콘 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.
- [0262] 굴절률 결과가 표 7에 나타나 있다.



[0263] [표 7]

예	설명	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\Delta n_{xy}$	$\Delta n_{yz}$	$\frac{\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}}{ h }$
2	PETBB35	1.793	1.553	1.523	0.240	0.030	8.0
7	PETBB35-DMSSIP1	1.780	1.543	1.531	0.237	0.012	19.8
C10	PETN80	1.809	1.603	1.528	0.206	0.075	2.7
C11	PETN8011	1.791	1.596	1.546	0.195	0.050	3.9
C12	PETN8012	1.795	1.591	1.542	0.204	0.049	4.2

[0264]

[0265] 비교예 C10 내지 비교예 C12는 여기서 본 발명자들이 이오노머를 관련 중합체, 즉 PETN에 넣을 때, 성능에 있어서 약간의 개선을 가졌지만 PETBB에서 만큼은 아니었음을 보여주고자 하는 것이다. 또한, 그러한 약간의 개선은 2%까지 이어졌는데, 이는 본 발명자들이 제조하지는 않았을지라도, 본 발명자들이 최대 약 2%가 마찬가지로 PETBB에서도 좋을 것으로 여기는 이유이다. 2% 초과는 모든 광학 품질 폴리에스테르에서 문제를 갖는다.

[0266] 실시예 세트 C (PETNBB)

[0267] 실시예 9: PET22N51BB27 및 단층 필름 (PEN/PETBB55 50/50 블렌드)

[0268] PET22N51BB27은 공칭적으로 산 기준으로 22 몰%의 테레프탈레이트 부분, 51%의 2,6-나프탈레이트 부분, 및 27 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0269] PETBB55를 PEN과 1:1 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PET22N51BB27 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.

[0270] 각각이 앞서 기재된 바와 같이 얻어진 PETBB55 및 PEN을 각각 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 3.40 kg/hr (7.5 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 190°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PET22N51BB27 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0271] 생성된 필름을 PET22N51BB27의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PET22N51BB27의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭론 프리즘 커플러(메트릭론 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0272] 실시예 10: PET32N42BB26 및 단층 필름 (PEN/PETBB45 40/60 블렌드)

[0273] PET32N42BB26은 공칭적으로 산 기준으로 32 몰%의 테레프탈레이트 부분, 42%의 2,6-나프탈레이트 부분, 및 26 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0274] PETBB45를 PEN과 3:2 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PET32N42BB26 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.

[0275] 각각이 앞서 기재된 바와 같이 얻어진 PETBB45 및 PEN을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 각각 약 4.08 kg/hr 및 2.72 kg/hr (9 lb/hr 및 6 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 190°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PET32N42BB26 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0276] 생성된 필름을 PET32N42BB26의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치

필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PET32N42BB26의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭론 프리즘 커플러(메트릭론 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0277] 실시예 11: PET44N32BB24 및 단층 필름 (PEN/PETBB35 30/70 블렌드)

[0278] PET44N32BB24는 공칭적으로 산 기준으로 44 몰%의 테레프탈레이트 부분, 32%의 2,6-나프탈레이트 부분, 및 24 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0279] PETBB35를 PEN과 7:3 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PET44N32BB24 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.

[0280] 각각이 앞서 기재된 바와 같이 얻어진 PETBB35 및 PEN을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 각각 약 4.76 kg/hr 및 2.04 kg/hr (10.5 lb/hr 및 4.5 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 190°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PET44N32BB24 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0281] 생성된 필름을 PET44N32BB24의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PET44N32BB24의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭론 프리즘 커플러(메트릭론 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0282] 실시예 12: PET37N54BB9 및 단층 필름 (PEN/PETBB20 50/50 블렌드)

[0283] PET37N54BB9는 공칭적으로 산 기준으로 37 몰%의 테레프탈레이트 부분, 54%의 2,6-나프탈레이트 부분, 및 9 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0284] PETBB20을 PEN과 1:1 비로 압출 용융-블렌딩함으로써 PET37N54BB9 수지를 생성하였다. 폴리에스테르는 용융 압출될 때 사슬간 에스테르교환을 거치기 때문에, 조성이 상이한 두 폴리에스테르의 과립의 블렌드를 함께 압출하면 조성이 균일하고 이러한 조성은 투입 중합체들의 조성의 평균을 반영하는 압출물이 생성되게 된다.

[0285] 각각이 앞서 기재된 바와 같이 얻어진 PETBB20 및 PEN을 각각 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 260°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PET37N54BB9 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0286] 생성된 필름을 PET37N54BB9의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20°C 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PET37N54BB9의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭론 프리즘 커플러(메트릭론 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0287] 실시예 13 내지 실시예 22 및 비교예 C13

[0288] 실시예 9 내지 실시예 12에서 상세히 설명된 절차와 유사한 절차를 사용하여, PETBB 공중합체를 PEN과 용융-압출-블렌딩함으로써 추가의 PETNBB 삼원공중합체를 제조하고, 단층 필름을 캐스팅 및 신장하였다. 표 8은 이들 실시예의 세부 사항을 제공한다. 실시예 9 내지 실시예 22 및 비교예 C13에 대한 굴절률 데이터가 표 9에 작성되어 있다. PETNBB 배열(permutation)들은 0.18 초과의 평면내 복굴절률을 제공한다.

[0289] [표 8]

예	설명	사용된 PETBB	PETBB:PEN 공급비
13	PET5N90BB5	PETBB55	1:9
14	PET13N71BB16	PETBB55	3:7
15	PET31N31BB38	PETBB55	7:3
16	PET38N31BB31	PETBB45	7:3
17	PET43N21BB36	PETBB45	8:2
18	PET49N11BB40	PETBB45	9:1
19	PET58N11BB31	PETBB35	9:1
20	PET7N91BB2	PETBB20	1:9
21	PET22N73BB5	PETBB20	3:7
22	PET53N34BB13	PETBB20	7:3
C13	PET71N11BB18	PETBB20	9:1

[0290]

[0291] [표 9]

예	설명	$n_i$	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\Delta n_{xy}$	$\Delta n_{yz}$	$\frac{\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}}{n_i}$
9	PET22N51BB27	1.628	1.845	1.593	1.530	0.252	0.063	4.0
10	PET32N42BB26	1.622	1.834	1.579	1.527	0.255	0.053	4.9
11	PET44N32BB24	1.615	1.814	1.568	1.529	0.246	0.039	6.4
12	PET37N54BB9	1.619	1.790	1.589	1.525	0.201	0.064	3.1
13	PET5N90BB5	NM	1.847	1.608	1.520	0.239	0.088	2.7
14	PET13N71BB16	NM	1.846	1.598	1.523	0.248	0.075	3.3
15	PET31N31BB38	NM	1.844	1.582	1.523	0.262	0.059	4.4
16	PET38N31BB31	NM	1.838	1.572	1.526	0.265	0.046	5.7
17	PET43N21BB36	NM	1.836	1.563	1.526	0.273	0.037	7.5
18	PET49N11BB40	NM	1.825	1.562	1.528	0.263	0.034	7.8
19	PET58N11BB31	NM	1.798	1.562	1.532	0.237	0.030	7.9
20	PET7N91BB2	NM	1.839	1.613	1.515	0.226	0.098	2.3
21	PET22N73BB5	NM	1.811	1.605	1.518	0.206	0.087	2.4
22	PET53N34BB13	NM	1.769	1.574	1.530	0.195	0.044	4.4
C13	PET71N11BB18	NM	1.734	1.569	1.533	0.165	0.036	4.6

NM = 측정되지 않음

[0292]

[0293] 실시예 세트 D (PENBB)

[0294] 실시예 23: PENBB20 및 일방향으로 신장된 3층 필름

[0295] PENBB20은 공칭적으로 산 기준으로 80 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분 및 20 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0296] PENBB20 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

[0297] 3.40 kg (7.5 lb)의 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 (15.9 gmol (0.035 lbmol))

[0298] 0.95 kg (2.1 lb)의 바이페닐다이카르복실산 - 메틸 에스테르 (40.8 gmol (0.09 lbmol))

[0299] 2.75 kg (6.06 lb)의 에틸렌 글리콜 (44.5 gmol (0.098 lbmol))

[0300] 2.18 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.

[0301] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 125 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 1.5시간의 과정에

걸쳐 260℃로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280℃의 온도에서 약 1.5시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.

[0302] 그렇게 얻어진 PENBB20 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 170℃에서 시작하여 280℃로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 22.9 cm (9") 다이로 갖는 ABC 3층 피드블록의 B 층에 접속하였다. 폴리프로필렌 공중합체인 토탈 8650 (토탈 페트로케미칼스 - 미국 텍사스주 휴스턴 소재)을 2.54 cm (1") 베르스토프 1축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 2.72 kg/hr (6 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 240℃에서 시작하여 275℃로 상승시켰다. 토탈 8650 폴리프로필렌 공중합체를 또한 3.81 cm (1.5") 베르스토프 1축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 2.72 kg/hr (6 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 240℃에서 시작하여 275℃로 상승시켰다. 이들 2개의 압출기는 3층 피드블록의 A 층 및 C 층에 공급하였다. 약 0.76 mm (30 밀) 두께의 3층 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱롤로 감았다.

[0303] 생성된 필름을 PETBB20의 유리 전이 온도보다 약 15 내지 20℃ 높은 온도에서 1x5의 신장비로 실험실 배치 필름 신장기/배향기 내에서 신장하였으며, 이때 (종래의 필름 텐터에서의 신장 거동을 시뮬레이션하기 위하여) 시편의 측면들은 구속하였다. PENBB20의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭온 프리즘 커플러(메트릭온 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0304] 실시예 24: 2축 신장된 PENBB20 단층 필름; 및 비교예 C14: 2축 신장된 PEN 단층 필름

[0305] 단층 필름으로서 제조되었지만 그렇지 않으면 실시예 23의 3층 필름의 중앙 층과 유사한 PENBB20 필름과 PEN 단층 필름을 폴리프로필렌 에스코렌 1024 (엑손모빌 코포레이션 - 미국 텍사스주 어빙 소재)의 0.13 mm (5 밀) 층이 그들 사이에 있도록 적층하고, PENBB20의 유리 전이 온도보다 15 내지 20℃ 높은 온도에서 동시 2축 모드(simultaneous biaxial mode)로 신장하였다. 공칭 신장비는 3.5x3.5였다. 필름 시편의 중앙에서의 실제 신장비를 신장 전에 필름 상에 인쇄된 기점 마크를 사용하여 측정하였다. 이들 측정된 신장비는 공칭값보다 상당히 더 높았으며, 두 방향에 걸쳐 평균 약 4.5였으며, y 방향으로 약간 유리하였다. 굴절률 측정을 위해 PENBB20 및 PEN의 단층을 에스코렌 1024로부터 박리하였다. PENBB20의 신장된 필름의 x, y, z 방향으로의 굴절률을 메트릭온 프리즘 커플러(메트릭온 코포레이션 - 미국 뉴저지주 페닝턴 소재)를 사용하여 측정하였다.

[0306] 실시예 25: 2축 신장된 PENBB20 다층

[0307] 본 발명의 바이벤조에이트-함유 중합체가 다층 필름으로 형성될 때 신장가능함을 입증하기 위하여, PEN과 PENBB20의 151개의 교대 층들을 갖는 다층 필름을 미국 특허 제6,830,713호(헤브링크 등)에 전반적으로 기재된 바와 같이 공압출 공정을 사용하여 제조하였다. PEN을 2개의 압출기에 공급하고, PENBB를 제3 압출기에 공급하였다. 약 282℃의 제1 PEN 압출물 스트림 및 약 260℃의 PENBB20 압출물 스트림을 약 28℃의 151개 교대 층의 피드블록에 공급하였는데, 이때 피드블록은 필름 두께를 통한 층 두께 구배(gradient)를 제공하는 구배 공급 플레이트를 가졌다. PEN의 2개의 보호 경계층 - 이들은 각각 다층 적층체의 두께의 약 4%임 - 을 피드블록 내에서 생성하였다. 필름 다이에 진입하기 전의 시점에서, PEN의 2개의 추가 피층을 제2 PEN 압출기 - 이 또한 약 282℃임 - 로부터의 압출물을 사용하여 적층체에 부가하였다. 다층 구조물을 약 279℃로 유지된 필름 다이로부터 캐스팅하였으며, 이를 정전기적으로 고정(pin)시키고 냉각 롤 상에서 켄칭하였다. 약 335 마이크로미터 두께의 필름을 스톱롤로 감았다. 제1 PEN 압출기, PENBB20 압출기, 및 제2 PEN 압출기의 상대 질량 유량은 9:7:15였다.

[0308] 필름의 시편을 실험실 필름 신장기를 사용하여 동시에 2축으로 신장하였다. 이들 필름은 약 140℃에서 4x4만큼 높은 신장비로 성공적으로 신장될 수 있었다. 신장 전에 필름 상에 인쇄된 기점 마크는 필름 시편의 벌크에서의 실제 신장비가 공칭의 4x4보다 더 높았으며 평균 4.25x4.25이었음을 나타내었다. 신장된 필름 시편은 수직으로 입사하는 광의 투과시 관찰했을 때 맑고 무색이었으며, 현저한 반사성은 없었다.

- [0309] 맑은 무색 외관은 PEN/PENBB20 다층 필름에 대한 모든 3개의 주요 방향을 따른 굴절률의 실질적인 정합을 나타낸다. 본 특허 출원의 다른 실시예들에서와 같이 PEN 표면층의 굴절률을 측정하였다. 이러한 필름에서는 노출된 PENBB20 층이 없기 때문에, 간단한 2층 필름은 하나의 광학적으로 두꺼운 층으로서의 PEN 및 또 다른 하나의 광학적으로 두꺼운 층으로서의 PENBB20을 갖는다. 이러한 필름은 2개의 단층 필름 - 하나는 PEN의 단층 필름이고 다른 하나는 PENBB의 단층 필름임 - 을 함께 배치하고, 이들을 151층 필름에 대해 사용된 것과 동일한 조건에서 실험실 필름 신장기 내에서 함께 신장함으로써 제조하였다. 본 특허 출원의 다른 실시예들에서와 같이 PEN 표면 및 대향하는 PENBB20 표면의 굴절률을 측정하였다. PEN 값은 다층 필름 상에서 얻어진 것들에 대해 실험 오차 내에서 일관성이 있었다. PENBB 값은 표 10에 나타나 있다.
- [0310] 실시예 26: PENBB15 및 일방향으로 신장된 단층 필름
- [0311] PENBB15는 공칭적으로 산 기준으로 85 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분 및 15 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다. PENBB15 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0312] 3.63 kg (8.0 lb)의 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 (16.8 gmol (0.037 lbmol))
- [0313] 0.72 kg (1.58 lb)의 바이페닐다이카르복실산 (3.18 gmol (0.007 lbmol))
- [0314] 2.76 kg (6.08 lb)의 에틸렌 글리콜 (44.5 gmol (0.098 lbmol))
- [0315] 2.18 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0316] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 125 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 1.5시간의 과정에 걸쳐 260°C로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280°C의 온도에서 약 1.5시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 종점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.
- [0317] 그렇게 얻어진 PENBB15 과립을 길이/직경 비(1/d)가 40인 25 mm 베르스토프 2축 압출기(크라우스 마페이 코포레이션 - 미국 켄터키주 플로렌스 소재)에 약 4.53 kg/hr (10 lb/hr)로 공급하였다. 압출기 온도를 공급에서 방출까지 프로파일링하였으며, 200°C에서 시작하여 280°C로 상승시켰다. 이 압출기는 일련의 2개의 1.27 cm (1/2") 넥튜브 및 기어 펌프에 의해 피드블록 및 22.9 cm (9") 다이에 접속하였으며, 이들 모두는 280°C로 유지하였다. 약 0.51 mm (20 밀) 두께의 PENBB15 필름을 캐스팅하도록 다이를 조정하였으며, 이 필름은 30.5 cm (12") 직경의 냉각 롤 상에서 켄칭하고 이어서 스톱물로 감았다.
- [0318] 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 23과 동일한 방법으로 배치 신장기 내에서 신장하였다. 실시예 23과 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.
- [0319] 실시예 27: PENBB10 및 일방향으로 신장된 단층 필름
- [0320] PENBB10은 공칭적으로 산 기준으로 90 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분 및 10 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.
- [0321] PENBB10 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:
- [0322] 4.04 kg (8.9 lb)의 다이메틸-2,6-나프탈렌 다이카르복실레이트 (16.3 gmol (0.036 lbmol))
- [0323] 0.49 kg (1.09 lb)의 바이페닐다이카르복실산 - 메틸 에스테르 (1.81 gmol (0.004 lbmol))
- [0324] 2.43 kg (5.35 lb)의 에틸렌 글리콜 (39.0 gmol (0.086 lbmol))
- [0325] 1.82 g의 (촉매로서의) 아세트산코발트
- [0326] 2.18 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.
- [0327] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 125 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 1.5시간의 과정에

걸쳐 260℃로 상승시켰다. 부산물인 메탄올을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 1.82 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280℃의 온도에서 약 1.5시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.

[0328] 실시예 26과 동일한 방법으로, PENBB10을 혼입시킨 단층 필름을 압출하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 23과 동일한 방법으로 배치 신장기 내에서 신장하였다. 실시예 23과 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.

[0329] 실시예 28: PENBB5 및 일방향으로 신장된 단층 필름

[0330] PENBB5는 공칭적으로 산 기준으로 95 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분 및 5 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0331] PENBB5 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

[0332] 4.08 kg (9.0 lb)의 다이메틸-2,6-나프탈렌 다이카르복실레이트 (16.8 gmol (0.037 lbmol))

[0333] 0.24 kg (0.52 lb)의 바이페닐다이카르복실산 - 메틸 에스테르 (0.91 gmol (0.002 lbmol))

[0334] 2.34 kg (5.13 lb)의 에틸렌 글리콜 (37.6 gmol (0.083 lbmol))

[0335] 1.73 g의 (촉매로서의) 아세트산코발트

[0336] 2.16 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.

[0337] 반응 혼합물을 0.14 MPa (20 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 125 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 1.5시간의 과정에 걸쳐 260℃로 상승시켰다. 부산물인 메탄올을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시키고, 1.73 g의 트라이에틸 포스포노 아세테이트를 반응기에 첨가하였다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280℃의 온도에서 약 1.5시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.

[0338] 실시예 26과 동일한 방법으로, PENBB5를 혼입시킨 단층 필름을 압출하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 23과 동일한 방법으로 배치 신장기 내에서 신장하였다. 실시예 23과 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.

[0339] 실시예 29: PENBB25 및 일방향으로 신장된 단층 필름

[0340] PENBB25는 공칭적으로 산 기준으로 75 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분 및 25 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0341] PENBB25 수지를 하기와 같이 제조하였다. 오일-재킷형 가열장치, 오버헤드 분리 컬럼, 및 진공 펌프를 구비한 실온의 스테인리스 강 7.57 L (2 갤런) 반응기 케틀에 하기의 물질을 첨가하였다:

[0342] 3.18 kg (7.0 lb)의 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 (16.8 gmol (0.037 lbmol))

[0343] 1.18 kg (2.61 lb)의 바이페닐다이카르복실산 (3.19 gmol (0.007 lbmol))

[0344] 2.74 kg (6.03 lb)의 에틸렌 글리콜 (44.5 gmol (0.098 lbmol))

[0345] 2.18 g의 (촉매로서의) 삼아세트산안티몬.

[0346] 반응 혼합물을 0.28 MPa (40 psig)의 N<sub>2</sub> 하에서 가열하고 125 rpm으로 교반하였다. 온도를 약 1.5시간의 과정에 걸쳐 260℃로 상승시켰다. 부산물인 물을 추출하고 오버헤드 수용기 내에 수집하였다. 이어서, 케틀 내의 압력을 대기압까지 서서히 감소시켰다. 추가 5분의 교반 후, 진공을 케틀에 가하였다. 진공 (0.13 내지 0.67 kPa (1 내지 5 mmHg)의 압력) 하에서 약 280℃의 온도에서 약 1.5시간 동안 약 50 rpm으로 교반한 후, 반응 혼합물

은 이러한 반응 케틀이 IV가 0.60인 PET의 유동성과 상관 관계가 있는 것으로 알려진 교반기 파워 드로우에 의해 지시된 바와 같은 목표 중점에 도달하였다. 생성된 중합체를 케틀로부터 트레이 내로 배출시켰다. 중합체 수지의 이들 브릭이 냉각되게 하고, 나중에 작고 상대적으로 균일한 과립으로 그라인딩하였다.

[0347] 실시예 26과 동일한 방법으로, PENBB25를 혼입시킨 단층 필름을 압출하였다. 이어서, 이 캐스트 필름을 실시예 23과 동일한 방법으로 배치 신장기 내에서 신장하였다. 이 재료는 복굴절성이긴 하지만 PENBB20보다 더 혼탁하고 덜 균일하였다. 실시예 23과 동일한 방법으로 굴절률을 측정하였다.

[0348] 실시예 29A: PENBB35 및 일방향으로 신장된 단층 필름

[0349] PENBB35는 공칭적으로 산 기준으로 65 몰%의 2,6-나프탈레이트 부분 및 35 몰%의 4,4'-바이벤조에이트 부분과 다이올 기준으로 100 몰%의 에틸렌 글리콜 부분을 갖는 코폴리에스테르에 대한 명칭이다.

[0350] 상기 실시예들의 다른 PENBB 중합체들에 대해 사용된 절차와 유사한 절차에 의해, 이러한 중합체를 제조하고, 필름으로 캐스팅하고, 신장하고, 신장된 필름의 굴절률을 측정하였다. 이 필름은 혼탁하였으며, 굴절률은 BB 부분의 이러한 더 높은 수준에서 복굴절률 값 또는 비에 있어서 계속된 개선을 나타내지 않았다.

[0351] 실시예 23 내지 실시예 29A 및 비교예 C14를 상기에 기재된 바와 같이 제조하였으며, (용이한 비교를 위하여 비교예 C5에 대한 굴절률과 함께) 굴절률이 탁도 값과 함께 표 10 및 표 11에 요약되어 있다. 이들 실시예는 PENBB가 2축 신장될 수 있으며 1축 신장된 필름에 대해 우수한 결과가 얻어질 수 있음을 보여준다. 1축 신장된 필름의 경우, PENBB 내의 5% BB 로딩률은 PEN (2.4)와 비교하여 PENBB5에 대한  $\Delta n_{xy}/\Delta n_{yz}$ 의 복굴절률 비(2.8)를 상대적으로 거의 증가시키지 않는다. 그러나, 놀랍게도 BB 로딩률이 10 내지 25% 내에 있을 때, 이 비는 실질적으로 4.1 내지 7.8로 증가하였다. PENBB35에 대한 35% BB 로딩률에서, 복굴절률 비는 2.9로 다시 하락하였으며, 완성된 필름에서 높은 탁도 값(30% 초과)을 초래하였다.

[0352] [표 10]

예	설명	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\Delta n_{xy}$	$\Delta n_{yz}$	비	
28	PENBB5	1.640	1.861	1.613	1.525	0.248	0.088	2.8
27	PENBB10	1.641	1.859	1.596	1.531	0.264	0.065	4.1
26	PENBB15	1.641	1.852	1.591	1.539	0.260	0.053	4.9
23	PENBB20	1.643	1.861	1.589	1.545	0.273	0.044	6.2
24	PENBB20	1.643	1.721	1.749	1.507	-0.049	0.270	-0.18
25	PENBB20 (다층)	1.643	1.734	1.780	1.498	-0.046	0.282	-0.16
29	PENBB25	1.643	1.855	1.576	1.540	0.279	0.036	7.8
29A	PENBB35	1.643	1.863	1.601	1.511	0.262	0.090	2.9
C5	PEN	1.640	1.854	1.614	1.513	0.240	0.101	2.4
C14	PEN	1.640	1.721	1.749	1.515	-0.029	0.234	-0.12

[0353]

[0354] [표 11]

예	설명	신장 모드	박도 (%)
23	PENBB20	1축	2 내지 4
24	PENBB20	2축	2 내지 4
25	PENBB20 (다층)	2축	1 내지 2
26	PENBB15	1축	1 내지 3
27	PENBB10	1축	1 내지 2
28	PENBB5	1축	4 내지 6
29	PENBB25	1축	4 내지 6
29A	PENBB35	1축	매우 높음
C5	PEN	1축	1 내지 2
C14	PEN	2축	1 내지 2

[0355]

[0356]

실시예 30: 산업적 규모에서의 PENBB20 다층 필름

[0357]

실시예 25와 유사한 방법으로 필름을 제조하였지만, 275개 교대 층의 피드블록을 사용하였다. PEN 압출물 온도는 282°C이고, PENBB20 압출물 온도는 275°C이고, 피드블록 온도는 285°C이고, 다이 온도는 279°C였다. 제1 PEN 압출기, PENBB20 압출기, 및 제2 PEN 압출기의 질량 유량 비는 11:8:5였다. 400 마이크로미터 두께의 필름을 스톱롤로 감지 않고, 대신 종래의 필름-라인 길이 배향기에 공급하였다. 이 필름을 약 3.8의 신장비로 약 125°C에서 예열하고 기계 방향으로 신장하였다. 이어서, 이 필름을 텐터 오븐으로 안내하고, 약 130°C로 예열하고, 횡방향으로 약 4.2의 신장비로 신장하였다. 완성된 필름은 약 25 마이크로미터 두께였으며, 맑았으며, 아주 약한 회색 색조를 가졌다. PEN 표면층에서 x, y, 및 z 방향으로 측정된 굴절률은 각각 1.734, 1.752, 및 1.497이었으며, 이는 본 출원에 기록된 다른 PEN 굴절률과 일관성이 있으며, 성공적으로 순차적으로 2축 배향된 필름과 일관성이 있다.

[0358]

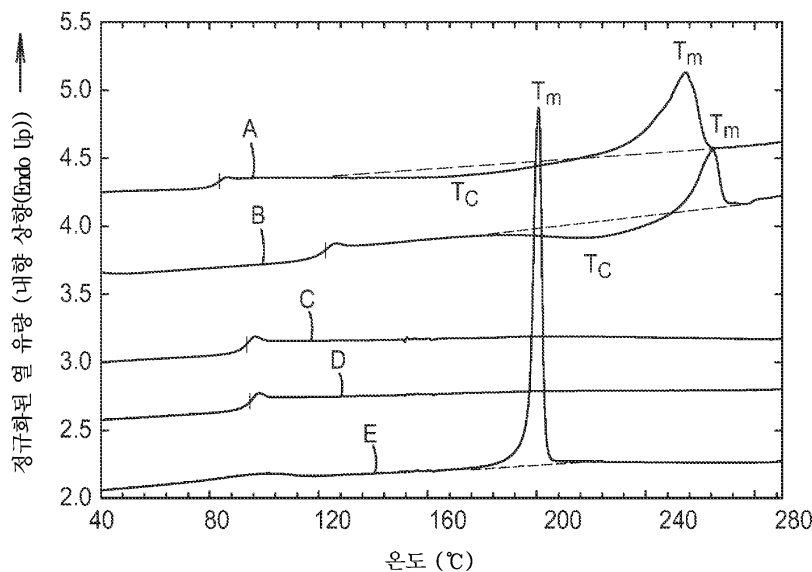
이러한 실시예는 PENBB20이 통상의 순차적 신장 공정을 사용하여 2축 신장될 수 있음을 보여준다.

[0359]

본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이며, 본 발명이 본 명세서에 기재된 실시예 및 실시 형태들로 한정되지 않음을 이해하여야 한다.

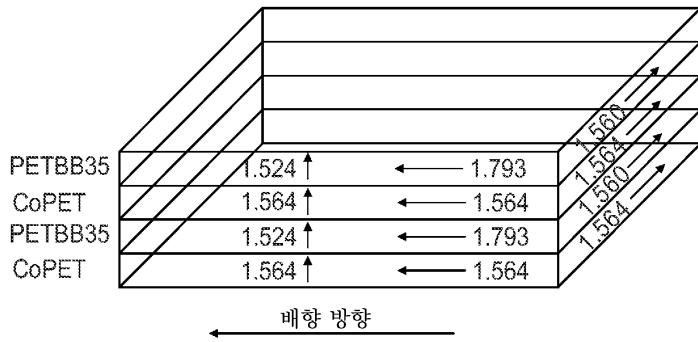
**도면**

**도면1**

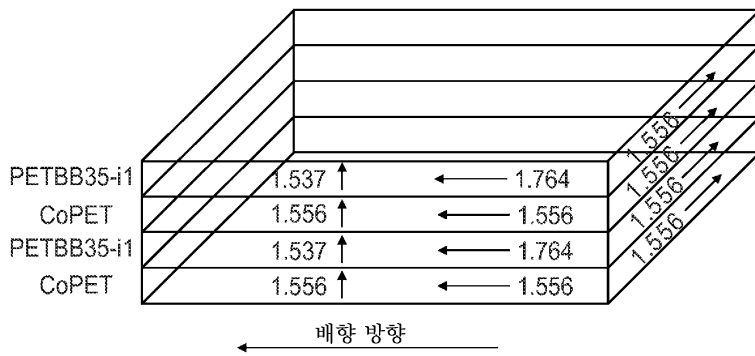




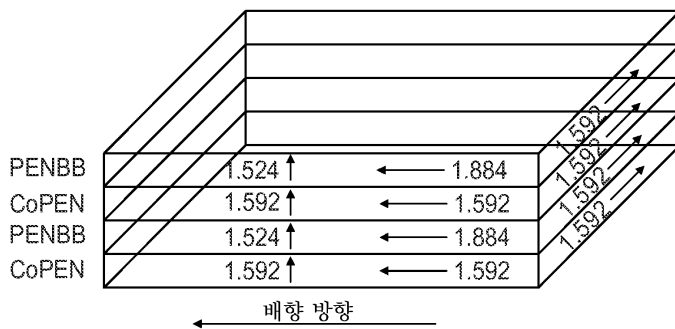
도면2a



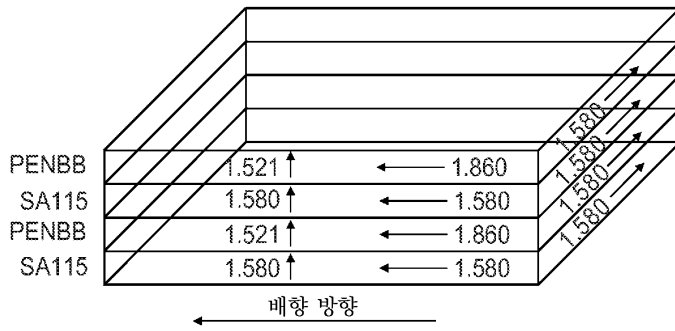
도면2b



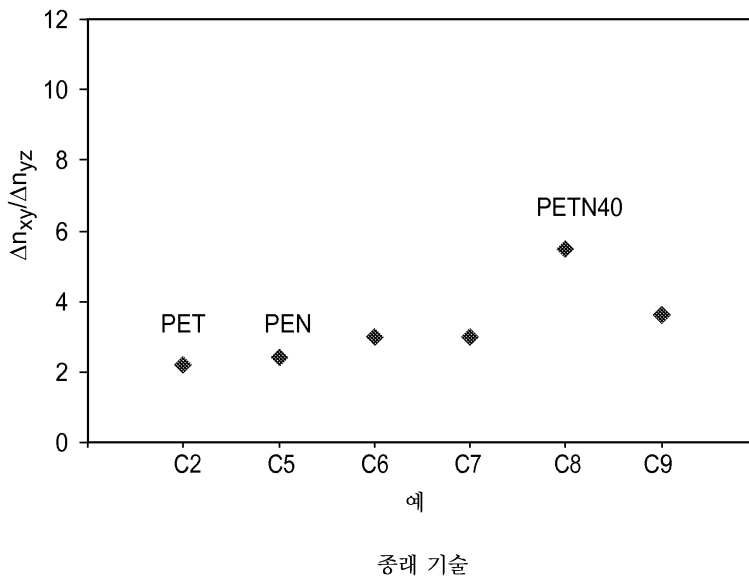
도면2c



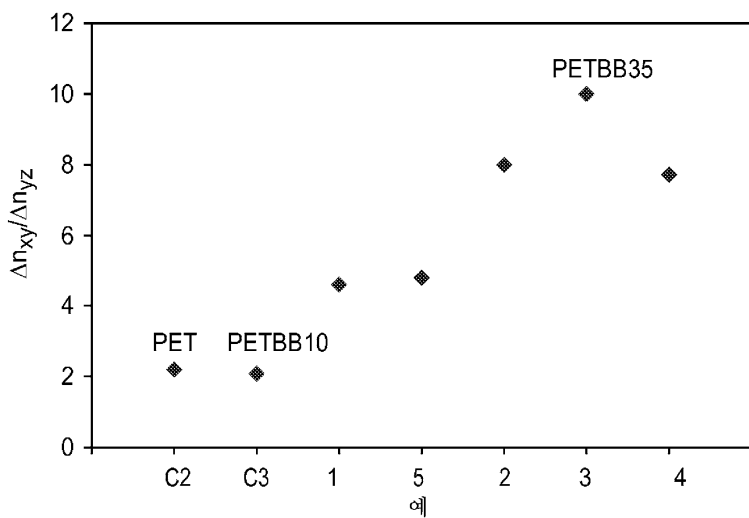
도면2d



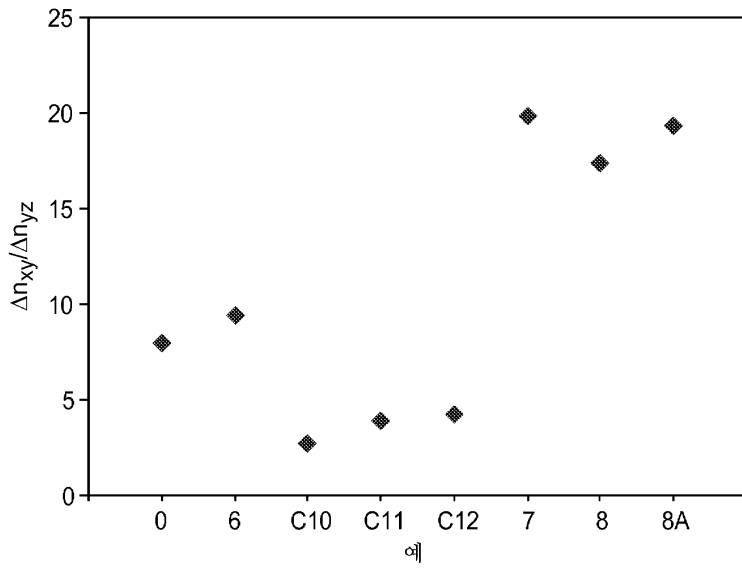
도면3



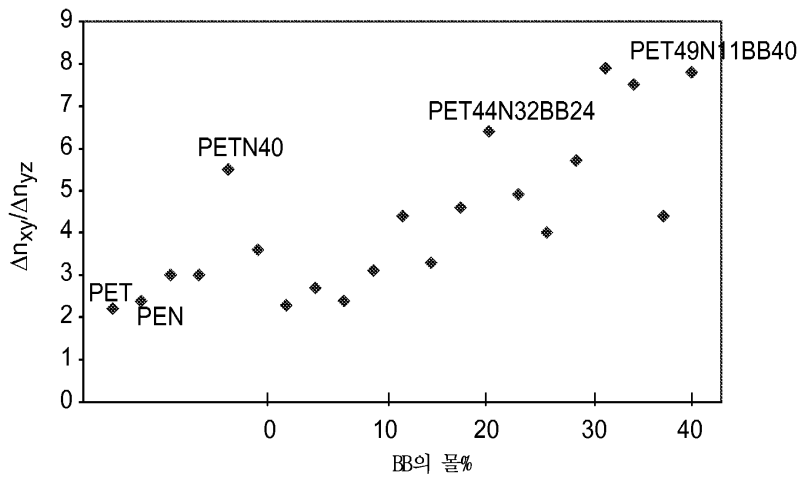
도면4



도면5



도면6



도면7

