



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B32B 27/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월12일 10-0738267 2007년07월05일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2001-0032101 2001년06월08일 2006년02월24일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0111052 2001년12월15일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장      2000-173454      2000년06월09일      일본(JP)

(73) 특허권자      미츠비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤  
                         일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고

(72) 발명자      니시자와찌하루  
                         일본이바라끼켄쯔꾸바시와다이22반찌미츠비시가스가가가쿠가부시키키가  
                         이샤소고켄꾸쇼나이  
  
                         고노겐지  
                         일본이바라끼켄쯔꾸바시와다이22반찌미츠비시가스가가가쿠가부시키키가  
                         이샤소고켄꾸쇼나이

(74) 대리인      특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌  
    JP08062419 A      JP09005683 A

심사관 : 김성식

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 편광 특성 및 광변색 특성 둘다를 갖는 합성 수지 적층체

(57) 요약

두개의 투명 합성 수지 층, 상기 두개의 투명 수지 층사이에 삽입된 광변색 특성을 갖는 하나의 수지 층 및 편광 특성을 갖는 하나의 수지 층, 상기 편광 특성을 갖는 수지 층을 상기 하나의 투명 합성 수지 층에 부착하기 위한 접착층으로 필수적으로 구성되는 광변색 특성 및 편광 특성 둘다를 갖는 합성 수지 적층체로서, 여기서 광변색 특성을 갖는 수지 층과 접촉하는 상기의 하나의 투명 합성 수지 층이 50 μm 이상의 두께를 갖고, 150 nm 이하 또는 3000 nm 이상의 지연(retardation) 값을 갖는 적층체.

대표도

도 1

특허청구의 범위

**청구항 1.**

두개의 폴리카보네이트 수지 층, 상기 두개의 폴리카보네이트 수지 층 사이에 삽입된 광변색 특성을 갖는, 광변색성 안료(들)를 함유하는 하나의 수지 층 및 편광 특성을 갖는, 편광 필름을 함유하는 하나의 수지 층, 상기 편광 특성을 갖는 수지 층을 상기 하나의 폴리카보네이트 수지 층에 부착하기 위한 접착층으로 필수적으로 구성되는 광변색 특성 및 편광 특성 둘 다를 갖는 합성 수지 적층체로, 여기서 광변색 특성을 갖는 수지 층과 접촉하는 상기의 하나의 폴리카보네이트 수지 층이 50  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$  의 두께 및 150 nm 이하의 지연(retardation) 값을 갖거나, 또는 300  $\mu\text{m}$  내지 1 mm 의 두께 및 3000 nm 이상의 지연 값을 갖는 적층체.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 접착층에 접촉하고 있는 상기 하나의 폴리카보네이트 수지가 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 합성 수지 적층체.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 광변색 특성을 갖는 상기 수지 층이 50  $\mu\text{m}$  내지 250  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 합성 수지 적층체.

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

제 1 항에 있어서, 광변색 특성을 갖는 상기 수지 층이, 상기 하나의 폴리카보네이트 수지 층 위에, 폴리우레탄 예비 중합체, 경화제 및 광변색성 안료(들)의 혼합물을 적층하여 형성되는 층인 합성 수지 적층체.

**청구항 6.**

제 1 항에 있어서, 광변색 특성을 갖는 상기 수지 층이 폴리우레탄 예비 중합체, 경화제 및 광변색성 안료(들)의 혼합물의 경화에 의해 형성되는 광변색성 안료(들)를 함유하는 2-액체 형태 폴리우레탄으로 이루어지는 합성 수지 적층체.

**청구항 7.**

제 5 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 예비 중합체가 양 말단에 디소시아네이트 및 폴리올로부터 수득된 이소시아네이트기를 갖는 화합물인 합성 수지 적층체.

**청구항 8.**

제 5 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 예비 중합체가 500 내지 5000 의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 경화제가 500 내지 5000 의 수 평균 분자량을 갖는 합성 수지 적층체.

**청구항 9.**

제 7 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 예비 중합체가 양 말단에 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 폴리프로필렌 글리콜에서 유도된 이소시아네이트기를 갖는 화합물인 합성 수지 적층체.

### 청구항 10.

제 5 항에 있어서, 상기 경화제가 적어도 양 말단에 디이소시아네이트 및 폴리올에서 수득된 히드록실기를 갖는 화합물인 합성 수지 적층체.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 경화제가 적어도 양 말단에 톨릴렌디이소시아네이트 및 폴리프로필렌 글리콜에서 수득된 히드록실기를 갖는 화합물인 합성 수지 적층체.

### 청구항 12.

제 6 항에 있어서, 상기 2-액체 형태 폴리우레탄이 억제된(hindered) 아민 화합물, 억제된 페놀 화합물 또는 이들 모두를 더 포함하는 합성 수지 적층체.

### 청구항 13.

제 1 항에 있어서, 편광 특성을 갖는 상기 수지 층이 금속이온(들) 및 붕산으로 처리된 편광 필름으로 이루어지는 합성 수지 적층체.

### 청구항 14.

제 1 항에 기재된 합성 수지 적층체를 진공 성형하여, 곡면 표면의 형상으로 제조된 성형 물품.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 편광 특성 및 광변색 특성 둘다를 갖는 합성 수지 적층체에 관한 것이며, 특히 스포츠 용도를 위한 고글과 선글라스 같은 눈부심 감소 물질에 사용되고, 쉽게 생산 가공될 수 있는 한 외관 및 우수한 광학적 특성을 갖는 합성 수지 적층체에 관한 것이다.

편광 특성을 갖는 스포츠 용도를 위한 고글 및 선글라스는 반사광에 대하여 우수한 차단(cutting) 특징을 갖는다. 그래서, 해양 스포츠, 스키 및 낚시와 같은 야외 활동에서 상기 제품들의 유용성은 널리 알려져 있다. 최근에, 상기 제품에 대한 수요가 갑자기 확대되고 있다. 특히, 폴리카보네이트수지가 상기 제품의 원료로 사용될 때, 우수한 내충격성을 갖기 때문에 상기 경향이 더욱 두드러진다.

다른 한편으로는, 우수한 광변색성 안료의 빠른 발전으로, 주위의 밝기에 따라 투과도를 변화시키는 광변색성 선글라스의 특징이 또한 두드러지게 향상되어, 빠르게 대중화되고 있다.

주위 밝기에 따라 투과도를 변화시키는 기능 및 우선적으로 반사광을 차단하는 기능 둘다를 갖는 합성 수지 눈부심 감소 물질에 대한 아이디어가 제안 되어 왔다. 그러나, 현재의 상황에서, 요구되어지는 특징을 갖는 눈부심 감소 물질의 구체적인 구성이 제안된다 하더라도, 그 제조를 위한 구체적인 공정이 실질적으로 열악하거나 이렇게 수득된 제품의 특징이 현재 제조 공정에 부적당하기 때문에, 현재 상황에서는 아직 실현되지 않고 있다.

예를 들면, 일본 특허 공보 No. 7-94154 에 개시된 폴리카보네이트 렌즈의 제조에 사용될 폴리카보네이트 시트의 제조에서 광변색성 안료의 첨가를 포함하는 공정이 적용될 때, 이렇게 수득된 렌즈는 감응 속도 및 콘트라스트(contrast) 둘다에서 부적당하다. 또한, 폴리카보네이트 이외의 다른 수지에서, 눈부심 감소 물질로써 사용가능한 강도를 갖는 시트는 대개 반죽 도중에 광변색성 안료의 분해가 일어나는 문제를 야기하여, 상기 반죽이 까다롭고, 그래서 수득된 제품의 콘트라스트 또는 감응 속도가 낮다.

일본 특허 공보 No. 7-94154 에 개시된 공정에서 수득되는 편광 렌즈의 표면 층을 광변색성 안료 포함 수지로 코팅 포함 공정은, 이용될 수 있는 코팅층의 두께가 제한 되기 때문에 우수한 콘트라스트를 갖는 렌즈를 형성하기가 어렵다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 쉽게 가공될 수 있으며, 편광 특성 및 광변색 특성 둘다를 갖는 눈부심 감소 물질을 위한 합성 수지 적층체를 제공한다.

### 발명의 구성

다양한 방법에 대한 많은 시험 및 연구의 결과로써, 본 발명자들은 두 투명 합성 수지 사이에 삽입된 광변색 특성을 갖는 수지 층 및 편광 특성을 갖는 수지 층의 적층체가 광변색 특성 및 편광 특성 둘다에서 우수할 뿐만아니라 곡선 표면으로의 가공 및 사출 성형이 쉽게 수행될 수있고, 매우 단순한 공정으로 적층체가 제조될 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

본 발명은 두개의 투명 합성 수지 층, 상기 두개의 투명 수지 층사이에 삽입된 광변색 특성을 갖는 하나의 수지 층 및 편광 특성을 갖는 하나의 수지 층, 상기 편광 특성을 갖는 수지 층을 상기 하나의 투명 합성 수지 층에 부착하기 위한 접착층으로 필수적으로 구성되는 광변색 특성 및 편광 특성 둘다를 갖는 합성 수지 적층체로 여기서 광변색 특성을 갖는 수지 층과 접촉하는 상기의 하나의 투명 합성 수지 층이 50  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖고, 150 nm 이하 또는 3000 nm 이상의 지연(retardation) 값을 갖는 적층체를 제공한다.

상기 접착층에 접촉하고 있는 상기 하나의 투명 합성 수지가 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

상기 투명 합성 수지가 폴리카보네이트 수지인 것이 바람직하다. 또한 내충격성, 투명도 및 강도에서 우수한, 폴리카보네이트 수지와 다른 수지가 사용될 수 있다.

게다가, 광변색 특성을 갖는 상기 수지 층이 광변색성 안료(들)을 포함하는 우레탄 수지 층인 것이 바람직하다.

편광 특성을 갖는 상기 수지가 편광 필름인 것이 바람직하다.

도 1 에서, (A)는 투명 합성 수지 층(이하에서 "(A)"); (B)는 광변색 특성을 갖는 수지 층(이하에서 "(B)"); (C)는 편광 특성을 갖는 수지 층(이하에서 "(C)"); (D)는 접착층(이하에서 "(D)"); 및 (E)는 투명 합성 수지 층(이하에서 "(E)")을 나타낸다.

본 발명의 합성 수지 적층체가 선글라스 및 스포츠용 고글로서 사용될 때, (A)의 측면(이하에서 "(A) 측면") 이 바깥으로, (E)의 측면이(이하에서 "(E) 측면")이 안쪽으로 사용된다. 예를 들면, 본 발명의 합성 수지 적층체를 사용한 선글라스의 사용자는 안쪽의 선글라스 렌즈의 (E) 측면에서 바깥의 (A) 측면을 통해 사물을 보게 된다.

합성 수지 적층체의 곡선 표면으로의 가공시, (A) 측면에 불룩하게 (E) 측면에서 오목하게 제조되도록 처리한다. 게다가, 다른 수지를 사출 성형 등에 의해 상기 합성 수지 적층체에 부착할 때, 평평한 시트 또는 곡선 표면으로 가공된 제품에도 불구하고, 상기 낮은 UV 흡수도 및 투명도를 갖는 다른 수지를 적층체의 (A) 또는 (E) 측면에 부착시킬 수 있다. UV 흡수 또는 안료에 첨가된 상기 다른 수지에 따라, 상기 다른 수지가 (A) 측면에 부착되는 것이 바람직하다.

(A), (B), (C), (D) 및 (E)의 구성성분, 농도 및 두께는 하기에서 설명된 바와 같이 결합될 때, 합성 수지 적층체는 우수한 광학적 효과를 나타내어, 곡선 표면 및 사출 성형 가공을 수행할 수 있게 한다.

상기 합성 수지 적층체의 각 층은 아래에 자세히 설명된다.

(A)가 50  $\mu\text{m}$  이상의 두께, 150 nm 이하 또는 3000 nm 이상의 지연 값(이하에서 "Re") 을 가지며, 실질적으로 (A)가 350 nm 이상의 파장의 광을 통과시키는 시트인 것이 바람직하다.

본 발명에서, 합성 수지 층의 Re (nm)는 다음 식으로 정의된다.

$$\text{지연 값 (Re) (nm)} = \Delta n \times d$$

여기서  $\Delta n$  는 합성 수지 층의 복굴절이고, d 는 합성 수지 층의 두께이다.

합성 수지 층이 상기 언급한 Re 의 범위 바깥에서 눈 부심 감소 물질로서 사용될 때는 색 간섭이 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

폴리카보네이트 수지가 (A)로 사용될 때, 50 내지 200  $\mu\text{m}$  의 두께 및 150 nm 이하의 Re 나 300  $\mu\text{m}$  내지 1 mm의 두께 및 3000 nm 이상의 Re를 갖는 것이 요구되어진다. 상기 언급한 범위 밖에서는, 다음 문제들의 발생한다.

- (1) 합성 수지 적층체가 곡선 표면으로 가공될 때, 간섭 현상이 관찰된다.
- (2) 합성 수지 적층체가 만족스러운 강도를 갖지 않는다.
- (3) 우수한 외관을 갖는 제조된 제품이 수득될 수 없다.
- (4) 편광 특성이 사출 성형시 나빠진다.
- (5) 원료를 얻기가 어려워서 실용적이지 않다.

본 발명에서 상기 언급된 범위의 Re 를 갖는 폴리카보네이트 수지 시트는 예를 들면 하기 공정을 통해 제조될 수 있다.

즉, 150 nm 이하의 Re 를 갖는 시트는 주조 공정 또는 비 연신 압출성형 공정에 의해 생산될 수 있다. 3000 nm 이상의 Re 를 갖는 시트는 폴리카보네이트 수지를 압출공정에 의해 시트로 변환시킨 후 유리 전이 온도보다 다소 높은 온도(즉 약 140 내지 180  $^{\circ}\text{C}$ )로 가열면서 한 방향으로 시트를 충분히 연신하여 생산 될 수 있다. 상기의 경우에서, 연신 배율이 Re 에 영향을 미친다.

(B) 가 광변색성 안료(들)을 함유하는 우레탄 수지 층이고, (B) 가 50 내지 250  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 상기 두께가 50  $\mu\text{m}$  미만이면, 자외선 조사하에서 색 전개가 불충분하고, 콘트라스트가 낮게 된다. 두께가 250  $\mu\text{m}$  초과면, 콘트라스트는 충분하나, 많은 양의 고가의 광변색성 안료가 사용되므로, 경제성이 좋지 않게 된다.

우레탄 수지 층과 혼화성을 갖는 조건에서, 광변색성 안료는 제한되지 않는다. 스피로피란 화합물, 스피록사진 (spiroxazine) 화합물 및 나프토피란 화합물이 바람직하다.

스피로피란 화합물의 예로는 1',3',3'-트리메틸스피로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 1',3',3'-트리메틸스피로-8-니트로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 1',3',3'-트리메틸-6-히드록실스피로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 1',3',3'-트리메틸스피로-8-메톡시(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 5'-클로로-1',3',3'-트리메틸-6-니트로스피로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 6,8-디브로모-1',3',3'-트리메틸스피로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 8-에톡시-1',3',3',4',7',-펜타메틸스피로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 5'-클로로-1',3',3'-트리메틸스피로-6,8-디니트로(2H-1-벤조피란-2,2'-인돌린), 3,3,1-디페닐-3H-나프토(2, 1-b)피란, 1,3,3-트리페닐스피로[인돌린-2,3'-(3H)-나프토(2, 1-b)피란], 1-(2,3,4,5,6-펜타메틸벤질)-3,3-디메틸스피로[인돌린-2,3'-(3H)-나프토(2, 1-b)피란], 1-(2-메톡시-5-니트로벤질)-3,3-디메틸

스피로[인돌린-2,3'-나프토(2, 1-b)피란], 1-(2-니트로벤질)-3,3-디메틸스피로[인돌린-2,3'-나프토(2, 1-b)피란], 1-(2-나프틸메틸)-3,3-디메틸스피로[인돌린-2,3'-나프토(2, 1-b)피란] 및 1,3,3-트리메틸-6'-니트로-스피로[2H-1-벤조피란-2,2'-[2H]-인돌]이 포함된다.

스피로사진 화합물의 예로는 1,3,3-트리메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 5-메톡시-1,3,3-트리메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 5-클로로-1,3,3-트리메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 4,7-디에톡시-1,3,3-트리메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 5-클로로-1-부틸-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1,3,3,5-테트라메틸-9'-에톡시스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-벤질-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-(4-메톡시벤질)-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-(2-메틸벤질)-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-(3,5-디메틸벤질)-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-(4-클로로벤질)-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-(4-브로모벤질)-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1-(2-플루오로벤질)-3,3-디메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1,3,5,6-테트라메틸-3-에틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 피리도(pyrido) [3,2-f] [1,4] 벤조사진(benzoxazine)], 1,3,3,5,6-펜타메틸스피로[인도리노-2,3'-[3H] 피리도 [3,2-f] [1,4] 벤조사진], 6'-(2,3-디히드로-1H-인돌-1-일)-1,3-디히드로-3,3-디메틸-1-프로필-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 6'-(2,3-디히드로-1H-인돌-1-일)-1,3-디히드로-3,3-디메틸-1-(2-메틸프로필)-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H]-나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1,3,3-트리메틸-1-6'-(2,3-디히드로-1H-인돌-1-일)-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1,3,3-트리메틸-6'-(1-피페리디닐)-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1,3,3-트리메틸-6'-(1-피페리디닐)-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진], 1,3,3-트리메틸-6'-(1-피페리디닐)-6-(트리플루오로메틸)-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진] 및 1,3,3,5,6-펜타메틸-스피로[2H-인돌-2,3'-[3H] 나프트 [2,1-b] [1,4] 옥사진]이 포함된다.

나프토피란 화합물의 예로는 3,3-디페닐-3H-나프토[2,1-b] 피란, 2,2-디페닐-2H-나프토[2,1-b] 피란, 3-(2-플루오로페닐)-3-(4-메톡시페닐)-3H-나프토[2,1-b] 피란, 3-(2-메틸-4-메톡시페닐)-3-(4-에톡시페닐)-3H-나프토[2,1-b] 피란, 3-(2-푸릴)-3-(2-플루오로페닐)-3H-나프토[2,1-b] 피란, 3-(2-티에닐)-3-(2-플루오로-4-메톡시페닐)-3H-나프토[2,1-b] 피란, 3-{2-(1-메틸피롤리디닐)}-3-(2-메틸-4-메톡시페닐)-3H-나프토[2,1-b] 피란, 스피로 [비시클로[3.3.1] 노난-9,3'-3H-나프토[2,1-b] 피란] , 스피로 [비시클로[3.3.1] 노난-9-2'-3H-나프토[2,1-b] 피란] , 4-[4-[6-(4-모르폴리닐)-3-페닐-3H-나프토[2,1-b] 피란-3-일]페닐]-모르폴린, 4-[3-(4-메톡시페닐)-3-페닐-3H-나프토[2,1-b] 피란-6-일]-모르폴린, 4-[3,3-비스(4-메톡시페닐)-3H-나프토[2,1-b] 피란-6-일]-모르폴린, 4-[3-페닐-3-[4-(1-피페리디닐)페닐]-3H-나프토[2,1-b] 피란-6-일]-모르폴린 및 2,2-디페닐-2H-나프토 [2,1-b] 피란이 포함된다.

광변색성 안료(들)를 함유하는 우레탄 수지 층을 형성하기 위한 공정으로, 하기의 다양한 공정들이 사용되어질 수 있다.

- (1) 용매에 폴리우레탄 수지 및 광변색성 안료(들)를 용해시키고, (A) 또는 (C) 위에 상기 수득된 용액을 코팅하고, 용매를 증발시키고, 그후 우레탄 수지 층을 가열하여 (A) 또는 (C) 에 부착하는 것을 포함하는 공정.
- (2) 광변색성 안료(들)이 반죽된 폴리우레탄 수지를 투명한 수지 시트에 균일한 두께를 갖도록 열 용융 부착하는 것을 포함하는 공정.
- (3) 광변색성 안료(들) 및 경화제를 폴리우레탄 예비 중합체에 용해 시킨 수지 용액을 (A) 또는 (C) 위에 코팅하고, 그후 용매를 증발시키고(용매를 포함하는 경우), 그후 상기 우레탄 수지 층을 (A) 또는 (C) 에 부착시키고 경화시키는 것을 포함하는 공정.

비록 상기 언급된 공정 모두 원칙적으로 사용될 수 있으나, 폴리우레탄 예비중합체 및 경화제를 포함하는 2-액체 형태 폴리우레탄을 사용하는 것이 생산성 및 필요한 장비를 고려할 때 바람직하다.

폴리우레탄 예비 중합체로서, 특정한 비율로 이소시아네이트와 폴리올을 반응시킨 화합물이 사용된다. 즉, 상기 폴리우레탄 예비 중합체는 양 말단에 디이소시아네이트 및 폴리올로부터 수득된 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다. 상기 폴리우레탄 예비 중합체에 사용되는 디이소시아네이트 화합물은 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI)인 것이 바람직하다. 상기 폴리올은 5 내지 30 중합도를 갖는 폴리프로필렌 글리콜(PPG)인 것이 바람직하다.

상기 폴리우레탄 예비 중합체는 500 내지 5000, 바람직하게는 1500 내지 4000, 좀더 바람직하게는 2000 내지 3000 의 수 평균 분자량을 갖는다.

경화제는 2 이상의 히드록실기를 갖는 화합물이면 제한 되지 않는다. 경화제의 예로는 폴리우레탄 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴릭 폴리올, 폴리부타디엔 폴리올 및 폴리카보네이트 폴리올이 있다. 상기 중, 그 말단에 특정 이소시아네이트 및 특정 폴리올에서 수득되는 히드록실기를 갖는 폴리우레탄 폴리올이 바람직하고, 특히 적어도 양 말단에 디이소시아네이트 및 폴리올에서 유도되는 히드록실기를 갖는 폴리우레탄 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 디이소시아네이트는 톨릴렌-디이소시아네이트(TDI) 이고 상기 폴리올은 5 내지 30 의 중합도를 갖는 PPG 인 것이 바람직하다.

상기 경화제는 500 내지 5000, 바람직하게는 1500 내지 4000, 좀더 바람직하게는 2000 내지 3000 의 수 평균 분자량을 갖는다.

경화제의 히드록실기 (H) 에 대한 폴리우레탄 예비 중합체의 이소시아네이트기(I) 의 비율은 0.9 내지 20 이고 바람직하게는 1 내지 10 인 것이 기준으로 사용되는 것이 바람직하다.

에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란 및 톨루엔과 같은 용매가 점성도를 조정하기 위해 폴리우레탄 예비 중합체 및 경화제에 사용될 수 있다.

(C)는 기본적으로 어떤 편광필름도 무방하다. (C)가 30 % 이상의 상대적으로 높은 투과도 및 10 내지 100  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 두께가 10  $\mu\text{m}$  미만이면, 강도가 낮아지고, 목적하는 편광 특성을 얻기가 어렵게 된다. 두께가 100  $\mu\text{m}$  를 초과하면, 두께의 균일함을 얻기가 어렵고, 색의 비균일이 종종 발생한다. 사출 성형과 같이 열을 수반하는 공정을 고려하면, 요오드 형태 편광필름은 바람직하지 않고, 염료 형태 편광 필름이 바람직하다.

특히, 일본 특허 공보 No. 63-311203 에 개시된 바와 같이, 필름을 안정화 하기위해 필름을 금속이온(들) 및 붕산으로 특수한 처리를 수행함을 포함하는 제조 공정으로 제조된 높은 내열성을 갖는 필름이 바람직하다. 더우기, UV 차단 특성을 갖는 편광 필름을 사용하는 것이 매우 바람직하다.

(D)는 통상적인 폴리카보네이트수지가 편광필름에 부착될 수 있다면 임의의 접착제일 수 있다. 상기 언급된 (B) 의 광변색 특성을 갖는 수지 층에서 사용되는 폴리우레탄 수지가 대개 상기 접착제로서 사용된다. 특히, 폴리우레탄 예비 중합체 및 경화제를 포함하는 2-액체 형태 폴리우레탄을 사용하는 것이 이후 공정을 고려한다면 바람직하다. (D) 의 두께의 범위는 바람직하게는 5 내지 100  $\mu\text{m}$  이고, 좀더 바람직하게는 5 내지 50  $\mu\text{m}$  이다. 상기 두께가 5  $\mu\text{m}$  미만일때, 충분한 접착력을 얻기가 어렵다. 상기 두께가 100  $\mu\text{m}$  초과이면, 접착력은 충분하나 접착제에서 용매를 증발시키기 위해 긴 시간이 요구되게 되어, 생산성과 경제성이 나빠진다. UV 흡수제를 (D) 에 첨가하여, 적층체에 UV 차단력을 부여하는 것이 가능하다.

합성 수지 적층체가 사출 성형에서 사용될 때, (E) 가 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는 것이 필요하다. 두께가 100  $\mu\text{m}$  미만이면, 주름이나 크랙이 종종 생긴다. 게다가, 합성 수지 적층체의 전체 두께를 그 두께가 주입성형과 같은 공정을 통해 증가되는 것을 제외하고 강도 및 품질의 관점에서 0.6 mm 이상으로 만들기 위해서 (E)의 상기 두께를 선택하는 것이 바람직하다.

특히, 본 발명의 합성 수지 적층체를 제조하기 위한 바람직한 공정은 하기와 같다.

즉, 광변색성 안료(들), 폴리우레탄 예비 중합체 및 경화제를 포함하는 수지 용액을 편광 필름위에 코팅하고, 그후 약 5 내지 60 분 동안 20 내지 50  $^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 방치한다(standing). 그후, 투명 합성 수지 시트(A) 를 수지 용액 층에 부착시킨다. 용매 함유 접착제를 이렇게 수득된 적층체의 편광필름의 측면에 코팅하고, 20 내지 50  $^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 약 5 내지 60 분 동안 방치시키고, 상기 용매를 증발시킨다. 그후, 또다른 투명 합성 수지 층(E)를 접착제에 부착한다. 이렇게 수득된 적층체를 대개 2 시간 내지 1 주 동안 60 내지 140  $^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 열 경화하여, 본 발명의 합성 수지 적층체를 제조한다.

## 실시예

본 발명은 하기 실시예로 좀더 상세히 설명되나, 이는 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

각 특성은 하기 방법에 의해 측정되었다.

[투과도]

일본의 Nihon Bunko 주식회사에서 제조된 분광광도계로 측정 수행하였다.

[단일 시트 투과도, 평행 위치 투과도, 수직 교차된 위치 투과도]

단일 시트 투과도, 평행 위치 투과도 ( $H_0$ : 서로 같은 종류의 두 편광 필름이나 두 시트들이 서로 같은 방향으로 배향되도록 중첩될 때 광 투과도) 및 수직 교차 위치 투과도( $H_{90}$ : 서로 같은 종류의 두 편광 필름 또는 두 시트들이 서로 수직 방향으로 배향되도록 중첩될 때 광 투과도)는 400 nm 내지 700 nm 의 가시조사에서 시각적 민감성 보정된 평균 값이다.

[편광도]

편광도는 하기 식으로 부터 결정된다.

$$H(\%) = \sqrt{\frac{H_0 - H_{90}}{H_0 + H_{90}}} \times 100(\%)$$

[지연 값(Re)]

일본의 Oak seisakusho 에서 제조된 편광 현미경, TEM-120 AFT 로 측정 수행하였다.

[자외선의 조사하에서 투과도]

360 nm 의 단일 파장 광이 단색광원에서 조사되고, 투과도가 조사시작후 5 분뒤에 측정된다.

실시예 1

(1) 광변색성 안료를 함유 수지 용액의 제조

평균 중합도가 15 인 폴리프로필렌글리콜(PPG) 및 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI)로부터 제조된 1500 의 NCO 기 당량(당량: 한 개의 관능기당 평균 분자량)을 갖는 폴리우레탄 예비 중합체 15 g, 평균 중합도가 10 인 폴리프로필렌글리콜 및 톨릴렌디이소시아네이트로부터 제조된 1050 의 히드록실기 당량을 갖는 경화제 3 g, 광변색성 안료 ① [3,3-디페닐-3H-나프토(2,1-b)피란] 0.25 g, 광변색성 안료 ② [스피로(2H-인돌-2,3'-(3H)-나프토(2,1-b)(1,4)옥사진)-1,3-디히드로-1,3,3-트리메틸-6'-(1-피페리디닐)] 0.08 g, 억제된(hindered) 아민 화합물 [비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트] 0.18 g 및 테트라히드로푸란 12 g 을 균일하게 혼합한다.

(2) 편광 필름의 제조

일본에서 Kurare 주식회사에 의해 제조된 폴리비닐 알콜 필름, 상표명 Kurarevinylone #7500 을 0.37 g/L 의 Chlorantin fast red(C.I. (색 지수의 일반명): Direct Red 81), 0.28 g/L 의 Brilliant blue 6B(C.I.: Direct Blue 1), 0.28 g/L 의 Direct copper blue 2B(C.I.: Direct Blue 168), 0.93 g/L 의 Primuler blue 6 GL(C.I.: Direct Blue 202) 및 0.28 g/L 의 Chrysophenine(C.I.: Direct Yellow 12)를 함유한 수용액(염색액)에 35 °C 에서, 6 분동안 염색시킨 후, 염색액내에서 단축 방향으로 5 배 연신시킨다.

이후, 상기 언급된 필름을 0.30 g/L 의 니켈 아세테이트 테트라히드레이트 및 12.2 g 의 붕산을 함유 수용액(처리용액)에 연신을 유지한 상태에서 실온에서 3 분간 함침시킨다. 또한, 필름을 장력을 유지하고 있는 상태의 수용액으로부터 꺼내, 물로 세정하고 건조한 후, 110 °C 에서 7 분간 열처리시킨다.

이렇게 수득한 편광필름은 연회색으로 30 μm 의 두께를 가지고 있으며, 그의 광학 특성은 단일 시트 투과도: 41.8 % 이고, 편광도는 96.3 % 이다.

(3) 접착층용 수지 용액의 제조

상기 언급된 폴리우레탄 예비 중합체 15 g, 상기 언급된 경화제 3 g 및 에틸 아세테이트 27 g 을 균일하게 혼합한다.

(4) 적층체의 제조

상기 언급된 (1)의 방법에 의해 수득한 수지 용액을 상기 언급된 (2)에서 수득된 편광 필름상에 코팅 두께가 300  $\mu\text{m}$  인 닥터 블레이드(doctor blade)(일본 Yoshimitsu Seiki 주식회사 제작) 로 코팅한 후, 45  $^{\circ}\text{C}$  의 대기에 10분간 방치한다. 그후, 수지 용액으로 코팅된 표면을 두께 120  $\mu\text{m}$ , Re 60 nm 인 폴리카보네이트 필름에 부착시킨다. 적층체의 두께는 마이크로메타로 측정하여 313  $\mu\text{m}$  였다. 광변색 특성을 갖는 수지의 두께는 163  $\mu\text{m}$  인 것으로 나타났다.

이후, 우레탄 접착제를 적층체내 편광 필름의 측면상에 바 코터(bar coater) 24 번으로 코팅하여 용매의 증발후 두께가 10  $\mu\text{m}$  를 형성하도록 하고, 용매를 증발시킨후, 두께가 300  $\mu\text{m}$  인 폴리카보네이트 시트를 거기에 부착시킨다.

이렇게 수득한 적층체를 70  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 일간 열 경화시킨다. 이렇게 수득된 적층체의 전체 두께는 620  $\mu\text{m}$  이다.

광이 적층체에 조사되지 않을 때, 투과도는 41.9 % 이며, 편광도는 96.2 % 이다. 따라서, 적층체의 광학 특성은 편광 필름과 동일하다. 조사되지 않은 적층체의 색상은 연회색이었다.

다른 한편으로는, 태양광을 적층체에 조사하였을 때, 적층체의 색상은 10 초내에 짙은 갈색으로 변화하였다. 조사를 중단하였을 때, 색상은 약 10 초의 단시간내에 원래의 연회색으로 전환되었다.

자외선의 조사 동안 단일시트 투과도는 24.5 % 이며, 편광도는 96.4 % 이다. 태양광하에 시각적인 관측결과는 수치적으로 확인되었다. 적층체의 외관은 아주 양호하였다.

실시예 2

실시에 1에서 수득한 적층체 시트를 80 mm  $\phi$ 의 크기로 절단한 후, 1 분동안 50 mmHg까지 흡인함과 동시에 147  $^{\circ}\text{C}$  의 대기하에 가열하고, 6 분간 진공성형하여 80 mm의 곡률반경의 렌즈로 가공하였다.

곡선 표면으로 가공함으로써 수득한 물품의 외관은 아주 우수하였으며, 어떠한 간섭 형상도 관측되지 않았다. 가공된 물품의 광학 특성은 조사 및 비-조사의 모든 경우에 가공전과 동일하였다.

실시예 3

실시에 2 에서 수득한 곡선 표면으로 가공한 시트를 클램핑력(cramping force)이 150 톤인의 주입 금형기에 의해 성형품에 부착시키기위해, 사전에 시트를 곡선 형상의 공동(cavity)을 가진 설정 온도 110  $^{\circ}\text{C}$  의 금형에 설치하였다. 설정 온도 260  $^{\circ}\text{C}$  의 금형 실린더의 금형 공동을 충족시키기 위해 충분한 6 시간이상 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 열풍 건조기에 넣어진 방향족 폴리카보네이트 수지(상표: IUPILON H-4000, Mitsubish Gas Chemical Co., Inc 제조)를 중량 한다. 용융 폴리카보네이트 수지를 곡선형상의 표면으로 가공되는 시트가 설치된 밀폐된 금형기에 주입 충전한 후, 30 초간 700  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 보유압으로 유지한 후 성형품을 금형내에서 120 초간 냉각 고화시킨다. 이후, 금형을 개방하고, 성형품을 금형으로부터 끄집어낸다.

이렇게 수득한 성형품의 표면을 사전에 설치된 곡선형상의 표면으로 가공되는 시트에 부착시킨다. 우수한 외관을 가진 성형품이 수득되었다. 성형품은 편광특성과 광변색 특성 둘다를 가지고 있으며, 그의 변형은 작다.

실시예 4

(1) 광변색성 안료를 함유한 수지 용액의 제조

광변색성 안료가 James Robinson Co.에서 제조한 Reversacol Flame 0.17 g 으로 바뀐 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한다.

(2) 편광 필름의 제조

실시에 1과 동일한 방법으로 제조한다.

(3) 적층체의 제조

양측면 두께가 600  $\mu\text{m}$  이고, 총두께가 약 1.4 mm 인 적층체를 두께가 600  $\mu\text{m}$ 이고 Re 가 4000 nm 인 두 개의 폴리카보네이트 시트를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수득하였다.

적층체는 태양광의 조사하에 짙은 오렌지색을 그리고 광의 비-조사하에 연회색을 나타내었다. 투과도는 42.1 % 이며, 편광도는 95.7 % 이다.

적층체를 길이 40 mm 와 폭 200 mm 의 형상으로 절단한 후 곡선 표면으로 가공하여 실시예 2 에 따른 조건하에 곡률반경이 85 mm 인 구 표면을 형성하였다.

곡선 표면으로 가공된 물품의 색상과 밝기는 태양광의 조사 및 비-조사의 양 경우에 가공전과 동일하였다.

그의 외관은 뒤틀림이 없이 아주 우수하였으며, 간섭 형상도 관측되지 않았다. 따라서, 스키 고글로 적합하다고 판단되었다.

비교예 1

(A)에 상응하는 폴리카보네이트 필름의 Re 가 60 nm 에서 1500 nm 로 변경된 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다. 이렇게 수득한 적층체의 두께는 622  $\mu\text{m}$  였다. 상기 적층체를 곡선 표면으로 가공하여 렌즈를 제조한다. 렌즈를 통해 반사 광을 보았을 때, 간섭 형상이 관측되었다.

비교예 2

(1) 에서 수득한 수지 용액을 (2) 에서 수득한 편광필름 상에 코팅한 후 수지 용액으로 코팅된 표면을 두께가 300  $\mu\text{m}$  이고, Re 가 1000 nm 인 폴리카보네이트 시트에 부착시킨 다음, 우레탄 접착제를 적층체내 편광 필름의 측면에 코팅하여 두께가 120  $\mu\text{m}$  이고 Re 가 60 nm 인 폴리카보네이트 필름에 부착시키는 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 적층체를 제조한다. 이렇게 수득한 적층체의 두께는 614  $\mu\text{m}$  이다.

태양광을 적층체내 두께가 120  $\mu\text{m}$  이고, Re 가 60 nm 인 폴리카보네이트 필름의 측면에 조사한다. 적층체는 약간 갈색을 띠는 색상으로 변화하지만, 실시예 1에서 처럼 현저한 색상 전개가 관측되지 않았다. 태양광과 동일한 방향으로부터의 자외선 조사의 투과도는 약 36 % 였다.

비교예 3

수지 용액을 광변색성 안료 ① 과 광변색성 안료 ② 를 첨가하지 않고 제조한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 적층체를 제조한다. 이렇게 수득한 적층체의 두께는 618  $\mu\text{m}$  이다. 적층체를 태양광에 노출시켰을 때, 어떠한 색상 전개도 관측되지 않았으며, 자외선의 비-조사하에 투과도와 편광도 모두 실시예 1 에서의 광의 비-조사의 경우와 동일하였다.

눈부심의 감소는 자외선의 조사하에 색상을 전개 하는 실시예 1 에서 제조된 적층체와 같은 정도로 수득되지 않았다.

비교예 4

실시에 1 과 동일한 방법으로 광변색성 안료 포함 수지 용액을 제조하였다. 상기 수지 용액을 코팅 두께가 300  $\mu\text{m}$  인 닥터 블레이드(일본 Yoshimitsu Seiki 주식회사 제작) 로 두께가 300  $\mu\text{m}$  인 폴리카보네이트 시트상에 코팅한 후 45  $^{\circ}\text{C}$  의 대기하에 10 분간 방치한다. 그후, 수지 용액으로 코팅된 표면을 두께 120  $\mu\text{m}$ , Re 60 nm 인 폴리카보네이트 필름에 부착시킨다. 마이크로메타로 측정하여 수득한 적층체의 두께는 578  $\mu\text{m}$  이며, 광변색성 수지 층의 두께는 158  $\mu\text{m}$  였다. 이후, 이 적층체를 70  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 일간 열경화시킨다. 이렇게 수득한 적층체의 전체 두께는 575  $\mu\text{m}$  이다.

자외선의 비-조사하에 적층체의 투과도는 83 % 이며, 자외선의 조사하에 투과도는 64 % 이다. 적층체는 어떠한 편광특성을 나타내지 않으며, 눈부심의 감소는 실시예 1 의 적층체만큼 수득되지 않았다.

**발명의 효과**

편광 특성과 광변색 특성 모두를 가지고 있는 본 발명의 합성 수지 적층체는 스포츠 고글 및 선글라스와 같은 눈부심-감소 물질의 사용에 적절하게 적용할수 있으며, 확대용 합성 수지 선글라스는 주입 성형에 의해 쉽게 제조될 수 있다.

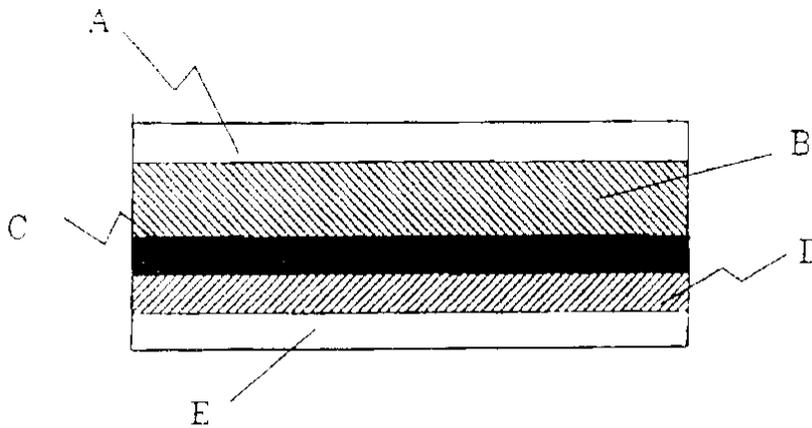
**도면의 간단한 설명**

도 1 은 본 발명의 합성 수지 적층체의 횡단면을 보여준다.

도 1 에서, (A)는 투명 합성 수지 층(이하에서 "(A)"); (B)는 광변색 특성을 갖는 수지 층(이하에서 "(B)"); (C)는 편광 특성을 갖는 수지 층(이하에서 "(C)"); (D)는 접착층(이하에서 "(D)"); 및 (E)는 투명 합성 수지 층(이하에서 "(E)")을 나타낸다.

**도면**

도면1



도 1