



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0119476
(43) 공개일자 2013년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 201/00 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7021296
(22) 출원일자(국제) 2012년02월20일
심사청구일자 2013년08월13일
(85) 번역문제출일자 2013년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/054012
(87) 국제공개번호 WO 2012/115057
국제공개일자 2012년08월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-034703 2011년02월21일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
아사히 가세이 케미칼즈 가부시기가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 칸다 진보쵸 1-105
(72) 발명자
아키토 미츠요
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
다나카 겐야
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
(74) 대리인
송승필, 강승욱

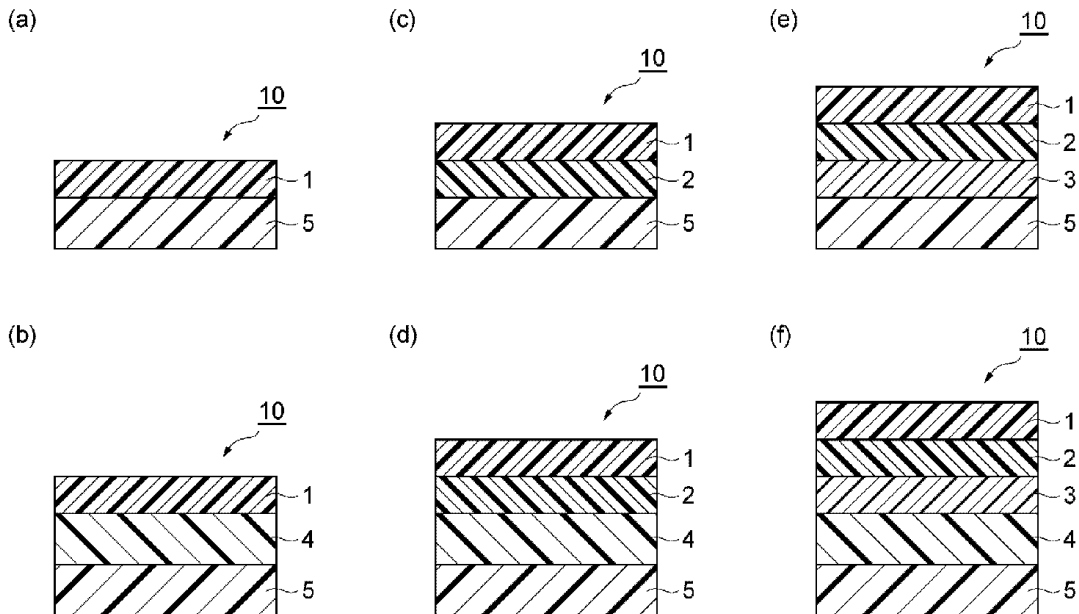
전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 유기 무기 복합체를 포함하는 코팅재, 유기 무기 복합막 및 반사 방지 부재

(57) 요약

본 발명은 무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 유기 무기 복합막을 제공한다. 상기 막 중의 공극의 비율이, 상기 막의 체적을 기준으로 하여 3~70 체적%이다.

대표도



(30) 우선권주장

JP-P-2011-053229	2011년03월10일	일본(JP)
JP-P-2011-114889	2011년05월23일	일본(JP)
JP-P-2011-257807	2011년11월25일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 유기 무기 복합막으로서,

상기 막 중의 공극의 비율이, 상기 막의 체적을 기준으로 하여 3~70 체적%인 유기 무기 복합막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기 화합물 입자가, 무기 산화물 입자인 유기 무기 복합막.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 무기 산화물 입자가, 염주형으로 연결된 복수의 1차 입자를 포함하는 사슬형의 구조를 형성하고 있는 유기 무기 복합막.

청구항 4

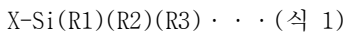
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 화합물 입자의 원형도가 0.5~1인 유기 무기 복합막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 화합물 입자와 상기 폴리머가, 커플링제를 통해 결합하고 있는 유기 무기 복합막.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 커플링제가 하기 식 1로 표시되는 구조를 갖는 유기 무기 복합체.



[식 중, X는, 중합 개시기이며, R1 및 R2는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수가 1~10인 알킬기이고, R3은, 탄소 원자수가 1~10인 알콕시기, 수소 원자, 수산기 또는 할로젠 원자이다.]

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머의 분자량 분포가 2.3 이하인 유기 무기 복합막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가, 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르를 모노머 단위로서 포함하는 유기 무기 복합막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가, 적어도 하나의 가교성 작용기를 포함하는 유기 무기 복합막.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 가교성 작용기가, 적어도 하나의 반응성 이중 결합을 포함하는 유기 무기 복합막.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 반응성 이중 결합이, (메타)아크릴로일기 중의 탄소-탄소 이중 결합인 유기 무기 복합막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머의 수 평균 분자량(Mn)이, 10000~100000 g/mol인 유기 무기 복합막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 화합물 입자의 함유량이, 상기 유기 무기 복합체의 전체 질량을 기준으로 하여 70~96 질량%인 유기 무기 복합막.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 화합물 입자의 함유량이, 상기 유기 무기 복합체의 전체 체적을 기준으로 하여 55~94 체적%인 유기 무기 복합막.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 이론 굴절률보다 0.020 이상 낮은 굴절률을 갖는 유기 무기 복합막.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 굴절률이 1.42 이하인 유기 무기 복합막.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 최저 반사율이 1.5% 이하인 유기 무기 복합막.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 연필 경도가 F 이상인 유기 무기 복합막.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 무기 복합체가, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있지 않은 프리폴리머를 더 포함하고, 상기 프리폴리머의 비율이, 상기 프리폴리머와 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 상기 폴리머와의 합계 질량을 기준으로 하여 30 질량% 이하인 유기 무기 복합막.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 무기 복합체가 가교되어 있는 유기 무기 복합막.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 유기 무기 복합체가 라디칼 중합으로 가교되어 있는 유기 무기 복합막.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 유기 무기 복합체가 가교제에 의해 더 가교되어 있는 유기 무기 복합막.

청구항 23

(A) 무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하며, 코팅에 의해 제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 형성하는 코팅재.

청구항 24

제23항에 있어서, 유기 용매를 더 함유하는 코팅재.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 광중합 개시제 또는 경화제를 더 함유하는 코팅재.

청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 고형분 농도가, 0.2~50 질량%인 코팅재.

청구항 27

제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 점도가 5 Pa·s 이하인 코팅재.

청구항 28

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 이하의 공정 1 및 2를 포함하는 방법에 의해 제조되는 유기 무기 복합막.

공정 1: 무기 화합물 입자와 중합 개시기를 갖는 커플링제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정

공정 2: 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정

청구항 29

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 이하의 공정 1, 2 및 3을 포함하는 방법에 의해 제조되는 유기 무기 복합막.

공정 1: 무기 화합물 입자와 중합 개시기를 갖는 커플링제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정

공정 2: 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정

공정 3: 상기 공정 2의 후, 상기 유기 무기 복합체에, 반응성 이중 결합을 포함하는 가교성 작용기를 갖는 화합물을 결합시키는 공정

청구항 30

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 이하의 공정 4 및 5를 포함하는 방법에 의해 제조되는 유기 무기 복합막.

공정 4: 무기 화합물 입자에, 중합 개시기를 갖는 커플링제 및 소수화제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정

공정 5: 공정 4의 후, 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정

청구항 31

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 이하의 공정 4, 5 및 6을 포함하는 방법에 의해 제조되는 유기 무기 복합막.

공정 4: 무기 화합물 입자에, 중합 개시기를 갖는 커플링제 및 소수화제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정

공정 5: 상기 공정 4의 후, 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정

공정 6: 상기 유기 무기 복합체에 반응성 이중 결합을 포함하는 작용기를 갖는 화합물을 결합시키는 공정

청구항 32

제28항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리빙 라디칼 중합이, 원자 이동 라디칼 중합인 유기 무기 복합막.

청구항 33

무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 코팅재를 얻는 공정과,

상기 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 상기 코팅재로부터 상기 유기 용매를 제거하여 유기 무기 복합막을 형성시키는 공정

을 포함하는 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 제조하는 방법.

청구항 34

무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 코팅재를 얻는 공정과,

코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 상기 코팅재로부터 상기 유기 용매를 제거하여 유기 무기 복합막을 형성시키는 공정과,

광 경화 또는 열 경화에 의해 상기 유기 무기 복합체를 가교시키는 공정

을 포함하는 제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 제조하는 방법.

청구항 35

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 포함하는 광학 재료.

청구항 36

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는 광학 부재.

청구항 37

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는 반사 방지 부재.

청구항 38

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는 광학 소자.

청구항 39

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는 조명 기구.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 무기 복합체와 그 제조 방법, 그것을 포함하는 코팅재, 유기 무기 복합막 및 반사 방지 부재에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 유기 무기 복합막을 구비하는 광학 소자, 광학 부재, 및 조명 기구에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 고분자로 형성된, 필름, 코팅막 등의 굴절률 제어는, F 원자를 고분자 중에 도입하는 방법에 의해 행해져 왔지만, 제어 범위에는 한계가 있으며, 특수한 용매에 밖에 용해되지 않는 등의 문제가 있었다.

[0003] 그래서, 광학 특성을 유지하면서, 더욱 굴절률을 낮추는 수단으로서, 중공 무기 입자를 고분자 중에 분산시키는 시도가 최근 활발히 행해지고 있다. 이 경우, 물성적인 치우침이나 불균일이 없으며, 미관이 좋은 제품을 제공하기 위해서는, 입자가 고분자 중에 균일하게 분산되어 있을 필요가 있다.

[0004] 필름이나 코팅막 등의 굴절률을 낮추면, 그 반사율도 저하한다. 이 기구를 이용함으로써, 반사 방지 필름을 형성할 수 있다. 반사 방지 필름은, 액정 표시 장치, 플라즈마 디스플레이 패널 등의 여러 표시 부재, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 태양 전지 패널 등 여러가지 제품에, 광범하게 사용되고 있다.

[0005] 반사 방지 기능을 갖는 반사 방지 필름은, 일반적으로, 투명 지지체 상에 마련된, 투명 지지체보다 낮은 굴절률을 갖는 층(이하 「저굴절률층」이라고 함)을 갖고 있다. 이 저굴절률층을 형성하기 위한 저굴절률 재료로서는, MgF_2 (굴절률 1.38), SiO_2 (굴절률 1.46) 등의 무기 재료, 및 퍼플루오로 수지(굴절률 1.35~1.45) 등의 유기 재

료를 들 수 있다.

- [0006] 통상, MgF_2 의 층은, 진공 증착, 스퍼터 등의 기상법에 의해, SiO_2 의 층은, 진공 증착, 스퍼터 등의 기상법 또는 졸겔법 등의 액상법에 의해 형성된다. 퍼플루오로 수지의 층은, 액상법에 의해 형성된다. 일반적으로 기상법에 의한 형성 방법은, 우수한 광학적 성질을 갖는 반사 방지 필름을 형성할 수 있지만, 생산성이 낮아 대량 생산에 적합하지 않다.
- [0007] 예컨대, 디스플레이 등의 반사 방지를 목적으로 하여 상기와 같은 저굴절률 재료를 이용하는 데 있어서는, 대부분의 경우, 유리, 필름 등의 투명 지지체의 표면에, 투명 지지체의 굴절률보다 높은 굴절률을 갖는 층과 저굴절률층의 2층 이상의 층을 형성함으로써, 반사 방지 성능을 얻고 있다. 그리고 고굴절률층을 형성하기 위한 고굴절률 재료와, 저굴절률 재료의 굴절률차가 클수록, 반사율의 극소값이 작아지는 것이 알려져 있다.
- [0008] 종래, 투명 지지체로서 PET 필름 기재(굴절률 1.67)를 이용한 경우에는, 저굴절률 재료로서 퍼플루오로 수지(굴절률 1.40)를 이용하여도, 저굴절률화의 효과는 반드시 충분하지 않아, 상기 투명 지지체와 저굴절률층 사이에 고굴절률층을 형성하는 것이 필요하였다. 그러나, 퍼플루오로 수지보다 더 낮은 굴절률을 갖는 재료를 얻을 수 있으면, 이 재료에 의해 형성되는 저굴절률층의 1층만으로, 충분한 반사 방지 성능을 달성할 수 있는 것을 기대할 수 있다.
- [0009] 저굴절률층의 굴절률을 더 저감시키는 방법으로서, 저굴절률 재료의 입자 사이에 공극을 형성하는 등 하여, 저굴절률층 내에 공극을 도입하는 방법이 유효하다. 공극의 굴절률은 1.00이며, 공극 중에 공기를 포함하는 저굴절률층은 매우 낮은 굴절률을 갖는 것이 되기 때문이다.
- [0010] 특허문헌 1에서는, 중공 미립자와 실리콘 레진을 포함하는 코팅제 조성물에 바인더 성분을 첨가하여 얻어지는, 입자 사이에 공극을 갖는 경화성 저굴절률층이 보고되어 있다.
- [0011] 특허문헌 2에서는, 실란 커플링제로 처리한 다공질 무기 입자와, 반응성 이중 결합을 갖는 다작용 아크릴 모노머를 주성분으로 하는 미립자 사이에 공극을 형성한 광 경화성 저굴절률층이 보고되어 있다.
- [0012] 특허문헌 3에 있어서는, 반응성 이중 결합을 갖는 커플링제로 처리한 무기 미립자의 존재 하에서, 폴리머를 중합함으로써 얻어진 미립자를 적층시킨 광 경화성 저굴절률층이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2004-258267호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 평성11-326601호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 평성11-6902호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 저굴절률층의 굴절률을 더 저감시키기 위해서는, 유기 무기 복합체의 입자 사이에 공극을 형성하는 등 하여, 저굴절률층 내에 공극을 도입하는 방법이 유효하다고 생각할 수 있다. 공극의 굴절률은 1.00이며, 공극 중에 공기를 포함하는 저굴절률층은 매우 낮은 굴절률을 갖게 되기 때문이다.
- [0015] 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 1의 방법의 경우, 중공 미립자 사이를 실리콘 레진이나 바인더 성분의 축합 반응에 의해 결합시키는 것이 필수이기 때문에, 그 성분이, 중공 미립자 사이에 형성되는 공극을 메우는 것을 피할 수 없다. (비교예의 확인) 그 때문에, 굴절률이 커져 버린다.
- [0016] 또한, 특허문헌 2의 방법의 경우, 실란 커플링제로 처리한 다공질 무기 입자와, 반응성 이중 결합을 갖는 다작용 아크릴 모노머를 주성분으로 하는 코팅제를 기재에 도포, 건조할 때에, 무기 입자와 모노머가 각각 편재함으로써, 무기 입자끼리의 응집이나 공극의 크기나 장소에 치우침이 생긴다. 그 때문에, 광학 특성의 저하나 막 강도의 저하 등의 영향을 발생시킨다.

[0017] 또한, 특허문헌 3의 방법의 경우, 중합 개시제로부터 생성한 폴리머는, 그 입체 장애 때문에, 무기물 입자의 이중 결합과 전부 반응하는 것은 곤란하다. 그 때문에, 무기물 입자와 결합하고 있지 않은 폴리머(이하, 「프리폴리머」라고 함)가 저굴절률층 중에 대량으로 존재한다. 그 결과, 프리폴리머가 미립자 사이의 공극을 메워서, 공극률이 저하하여 버린다. 또한, 무기물 입자와 결합한 폴리머는, 별도의 무기물 입자에 결합한 반응성 이중 결합과의 반응, 또는 별도의 무기물 입자에 결합한 폴리머와의 이분자 정지 반응에 의해, 폴리머의 중합 중에 입자끼리의 결합(2차 응집)을 발생시킨다. 그 때문에, 분산 불량이나 광학 특성의 저하 등의 영향이 생긴다.

[0018] 한편으로, 전술한 바와 같은 문제가 생기지 않는 유기 무기 복합체를 합성하는 방법으로서, 무기물 입자에 개시제를 직접 결합하여, 리빙 라디칼 중합으로 폴리머를 합성하는 방법이 생각된다. 그러나, 리빙 라디칼 중합에 의해 유기 무기 복합체를 형성하는 경우에 있어서, 효과적으로 공극을 형성시킨 층, 즉, 광을 산란시키지 않고, 투명성이 높으며, 충분한 저굴절률화를 도모할 수 있는 저굴절률층을 형성하기 위해 필요로 되는 구체적인 기술 사항은 지금까지 밝혀져 있지 않았다.

[0019] 또한, 유기 폴리머의 편달단이 무기물 입자에 결합하고 있는 유기 무기 복합체를 경화시켜, 내용제성이 우수하고, 막 강도에 문제가 없는 저굴절률층을 형성하기 위한 구체적인 기술 사항도 지금까지 밝혀져 있지 않았다.

[0020] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 양호한 외관을 갖는 투명한 코팅막 및 필름을 형성하는 것이 가능하며, 그 굴절률을 용이하게 제어할 수 있는 성막성의 유기 무기 복합체를 제공하는 데에 있다. 또한, 본 발명은, 낮은 굴절률을 갖는 코팅막을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명은, 이하의 것에 관한 것이다.

[0022] [1] 무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 유기 무기 복합막으로서,

[0023] 상기 막 중의 공극의 비율이, 상기 막의 체적을 기준으로 하여 3~70 체적%인, 유기 무기 복합막.

[0024] [2] 상기 무기 화합물이, 무기 산화물인, [1]에 기재된 유기 무기 복합막.

[0025] [3] 상기 무기 산화물이, 염주형으로 연결된 복수의 1차 입자를 포함하는 사슬형의 구조를 형성하고 있는, [2]에 기재된 유기 무기 복합막.

[0026] [4] 상기 무기 화합물 입자의 원형도가 0.5~1인, [1] 또는 [2]에 기재된 유기 무기 복합막.

[0027] [5] 상기 무기 화합물 입자와 상기 폴리머가, 커플링제를 통해 결합하고 있는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.

[0028] [6] 상기 커플링제가 하기 식 1로 표시되는 구조를 갖는, [5]에 기재된 유기 무기 복합막.

[0029]
$$\text{X-Si(R1)(R2)(R3)} \cdot \cdot (\text{식 1})$$

[0030] [식 중, X는, 중합 개시기이며, R1 및 R2는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수가 1~10인 알킬기이고, R3은, 탄소 원자수가 1~10인 알콕시기, 수소 원자, 수산기 또는 할로젠 원자이다.]

[0031] [7] 상기 폴리머의 분자량 분포가 2.3 이하인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.

[0032] [8] 상기 폴리머가, 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르를 모노머 단위로서 포함하는, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.

[0033] [9] 상기 폴리머가, 적어도 하나의 가교성 작용기를 포함하는, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.

[0034] [10] 상기 가교성 작용기가, 적어도 하나의 반응성 이중 결합을 포함하는, [9]에 기재된 유기 무기 복합막.

[0035] [11] 상기 반응성 이중 결합이, (메타)아크릴로일기 중의 탄소-탄소 이중 결합인, [9] 또는 [10]에 기재된 유기 무기 복합막.

[0036] [12] 상기 폴리머의 수 평균 분자량(Mn)이, 10000~100000 g/mol인, [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.

- [0037] [13] 상기 무기 화합물 입자의 함유량이, 상기 유기 무기 복합체의 전체 질량을 기준으로 하여 70~96 질량%인, [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0038] [14] 상기 무기 화합물 입자의 함유량이, 상기 유기 무기 복합체의 전체 체적을 기준으로 하여 55~94 체적%인, [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0039] [15] 이론 굴절률보다 0.020 이상 낮은 굴절률을 갖는, [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0040] [16] 굴절률이 1.42 이하인, [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0041] [17] 최저 반사율이 1.5% 이하인, [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0042] [18] 연필 경도가 F 이상인, [1]~[17] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0043] [19] 상기 유기 무기 복합체가, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있지 않은 프리폴리머를 더 포함하고, 상기 프리폴리머의 비율이, 상기 프리폴리머와 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 상기 폴리머의 합계 질량을 기준으로 하여 30 질량% 이하인, [1]~[18] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0044] [20] 상기 유기 무기 복합체가, 가교되어 있는, [1]~[19] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0045] [21] 상기 유기 무기 복합체가, 라디칼 중합으로 가교되어 있는, [20]에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0046] [22] 상기 유기 무기 복합체가, 가교제에 의해 더 가교되어 있는, [20] 또는 [21] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0047] [23] (A) 무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하며, 코팅에 의해 [1]~[22] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막을 형성하는, 코팅재.
- [0048] [24] 유기 용매를 더 함유하는, [23]에 기재된 코팅재.
- [0049] [25] 광중합 개시제 또는 경화제를 더 함유하는, [23] 또는 [24]에 기재된 코팅재.
- [0050] [26] 고형분 농도가, 0.2~50 질량%인, [23]~[25] 중 어느 하나에 기재된 코팅재.
- [0051] [27] 점도가 5 Pa·s 이하인, [23]~[26] 중 어느 하나에 기재된 코팅재.
- [0052] [28] 이하의 공정 1 및 2를 포함하는 방법에 의해 제조되는, [1]~[22] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0053] 공정 1: 무기 화합물 입자와 중합 개시기를 갖는 커플링제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정
- [0054] 공정 2: 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정
- [0055] [29] 이하의 공정 1, 2 및 3을 포함하는 방법에 의해 제조되는, [20]~[22] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0056] 공정 1: 무기 화합물 입자와 중합 개시기를 갖는 커플링제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정
- [0057] 공정 2: 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정
- [0058] 공정 3: 상기 공정 2의 후, 상기 유기 무기 복합체에, 반응성 이중 결합을 포함하는 가교성 작용기를 갖는 화합물을 결합시키는 공정
- [0059] [30] 이하의 공정 4 및 5를 포함하는 방법에 의해 제조되는, [1]~[22] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0060] 공정 4: 무기 화합물 입자에, 중합 개시기를 갖는 커플링제 및 소수화제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정
- [0061] 공정 5: 공정 4의 후, 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정
- [0062] [31] 이하의 공정 4, 5 및 6을 포함하는 방법에 의해 제조되는, [20]~[22] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기

복합막.

- [0063] 공정 4: 무기 화합물 입자에, 중합 개시기를 갖는 커플링제 및 소수화제를 반응시켜 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는 공정
- [0064] 공정 5: 상기 공정 4의 후, 상기 중합 개시기에 의해 개시되는, 라디칼 중합성 모노머의 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체를 생성시키는 공정
- [0065] 공정 6: 상기 유기 무기 복합체에 반응성 이중 결합을 포함하는 작용기를 갖는 화합물을 결합시키는 공정
- [0066] [32] 상기 리빙 라디칼 중합이, 원자 이동 라디칼 중합인, [28]~[31] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막.
- [0067] [33] 무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 코팅재를 얻는 공정과,
- [0068] 상기 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 상기 코팅재로부터 상기 유기 용매를 제거하여 유기 무기 복합막을 형성시키는 공정을 포함하는, [1]~[19] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막을 제조하는 방법.
- [0069] [34] 무기 화합물 입자와, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체를 함유하는 코팅재를 얻는 공정과,
- [0070] 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 상기 코팅재로부터 상기 유기 용매를 제거하여 유기 무기 복합막을 형성시키는 공정과,
- [0071] 광 경화 또는 열 경화에 의해 상기 유기 무기 복합체를 가교시키는 공정
- [0072] 을 포함하는, [20]~[22] 중 어느 하나에 기재된 유기 무기 복합막을 제조하는 방법.
- [0073] [35] [1]~[22] 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 포함하는, 광학 재료.
- [0074] [36] [1]~[22] 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는, 광학 부재.
- [0075] [37] [1]~[22] 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는, 반사 방지 부재.
- [0076] [38] [1]~[22] 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는, 광학 소자.
- [0077] [39] [1]~[22] 중 어느 한 항에 기재된 유기 무기 복합막을 구비하는, 조명 기구.

발명의 효과

- [0078] 본 발명에 따르면, 양호한 외관을 갖는, 투명한 유기 무기 복합막을 형성하는 것이 가능하며, 그 굴절률을 용이하게 제어할 수 있는 성막성의 유기 무기 복합체를 제공할 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명에 따른 유기 무기 복합막을 구성하는 유기 무기 복합체는, 높은 공극률을 나타내는 유기 무기 복합막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0080] 도 1은 무기 산화물 입자의 최대 길이 및 최소 폭의 산출 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 본 실시형태에 따른 반사 방지 필름의 모식 단면도이다.
- 도 3은 원재료(1-4)의 염주형 무기물 입자의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0081] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 본 실시형태)에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 본 실시형태에 한정되는 것이 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러가지 변형하여 실시할 수 있다.
- [0082] [(A) 무기 화합물 입자]
- [0083] 무기 화합물이란, 유기 화합물 이외의 화합물이며, 구체적으로는, 일부의 탄소 화합물 제외하고, 탄소 이외의 원소로 구성되는 화합물을 가리킨다.

- [0084] 무기 화합물을 구성하는 원소로서는, 예컨대, 주기율표 1~16족의 원소를 들 수 있다. 이 원소는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 주기율표 2~14족에 속하는 원소가 바람직하다. 그 구체예로서는, 2족 원소(Mg, Ca, Ba 등), 3족 원소(La, Ce, Eu, Ac, Th 등), 4족 원소(Ti, Zr, Hf 등), 5족 원소(V, Nb, Ta 등), 6족 원소(Cr, Mo, W 등), 7족 원소(Mn, Re 등), 8족 원소(Fe, Ru, Os 등), 9족 원소(Co, Rh, Ir 등), 10족 원소(Ni, Pd, Pt 등), 11족 원소(Cu, Ag, Au 등), 12족 원소(Zn, Cd 등), 13족 원소(Al, Ga, In 등), 및 14족 원소(Si, Ge, Sn, Pb 등)를 들 수 있다.
- [0085] 이들 원소를 포함하는 무기 화합물로서는, 예컨대, 산화물(복합 산화물을 포함함), 할로겐화물(플루오르화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물), 옥소산염(질산염, 황산염, 인산염, 붕산염, 과염소산염, 탄산염 등), 일산화탄소, 이산화탄소 및 이황화탄소 등의 음성의 원소와 상기 원소로 형성되는 화합물, 및 청산, 청산염, 시안산염, 티오시안산염 및 탄화물 등의 염을 들 수 있다.
- [0086] 탄소 화합물 중, 예외적으로 무기 화합물로 분류되는 것에는, 예컨대, 다이아몬드, 론즈델라이트(lonsdaleite), 그래파이트, 그래핀, 풀러렌류(벽민스터풀러린, 카본나노튜브, 카본나노혼 등), 유리상 탄소, 카르빈(carbyne), 어모퍼스 탄소, 카본나노폼(carbon nanofoam) 등 탄소의 동소체 등을 들 수 있다.
- [0087] 하나의 무기 화합물 입자는, 상기 원소 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 좋다. 복수 종의 원소는, 입자 중에 균일하게 존재하고 있어도, 편재하고 있어도 좋고, 어떤 원소의 화합물의 입자의 표면이, 별도의 원소의 화합물에 의해 피복되어 있어도 좋다. 이들 무기 화합물은, 단독으로 사용하여도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0088] 무기 화합물 입자(특히 구형 입자)의 크기는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 평균 입경(입자의 외경의 평균값)은 바람직하게는 1~200 nm이다. 평균 입경이 200 nm보다 크면, 유기 무기 복합체를 광학 재료로서 사용하였을 때에, 광의 산란 등의 문제가 발생하기 쉬워지는 경향이 있고, 평균 입경이 1 nm 미만이면, 무기 화합물 입자를 구성하는 물질 고유의 특성이 변화할 가능성이 있다. 또한, 무기 화합물 입자 사이의 공극을 효과적으로 형성하는 것이 곤란해진다. 동일한 관점에서, 무기물 입자의 평균 입경은 보다 바람직하게는 1~150 nm, 더욱 바람직하게는 10~100 nm이다. 특히, 성막성의 유기 무기 복합체, 및 그것을 이용한 코팅막, 성형체, 광학 재료 등에 투명성이 요구되는 경우에는, 입자의 크기가, 레일리 산란 영역에 들어갈 필요가 있기 때문에, 무기 화합물 입자의 평균 입경이 10~70 nm인 것이 바람직하고, 10~60 nm인 것이 더욱 바람직하다. 무기 화합물 입자의 평균 입경의 측정 방법은 후술하는 실시예에 있어서 상세하게 설명된다.
- [0089] 무기 화합물 입자의 형상이나 결정 형태는, 특별히 한정되는 것이 아니며, 예컨대, 구형, 결정형, 비늘 조각형, 기둥형, 판형, 섬유형, 중공형, 다공질형, 염주형 등, 여러가지 형상이어도 좋다. 그 중에서도, 공극을 효과적으로 형성할 수 있는 구조라고 하는 관점에서, 중공, 염주형, 또는 구형이 바람직하다.
- [0090] 무기 산화물 입자란, 탄소 이외의 원소, 예컨대, Si, Zr, Ti, Ar, Sn, Ca, Ba 등의 산화물로 형성된 입자이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 입수의 용이함의 관점에서, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, BaTiO₃, 및 CaCO₃이 바람직하고, 특히 바람직하게는, SiO₂이다. 무기 화합물은, ZrO₂ 입자 또는 TiO₂ 입자와, 이들 입자의 표면을 피복하는 SiO₂, 및 Al₂O₃ 등을 갖고 있어도 좋다. 이들은, 단독으로 사용하여도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0091] [(A1): 염주형으로 연결된 복수의 1차 입자를 포함하는 사슬형의 구조를 형성하는 무기 산화물 입자]
- [0092] 복수의 1차 입자가 염주형으로 연결된 사슬형의 구조를 갖는 무기 산화물 입자(이하, 「염주형 무기 산화물 입자」라고 함)란, 한정되는 것은 아니지만, 입자가 염주형으로 연결 및/또는 분기한 형상을 갖는다. 구체적으로는 예컨대, 도 3에 나타내는 바와 같이, 구형의 콜로이달 실리카가 염주형으로 연결된 사슬형의 구조를 갖는 것, 및 연결된 콜로이달 실리카가 분기한 것(이하, 「염주형 실리카」라고 함) 등을 들 수 있다. 상기 염주형 실리카는 구형 실리카의 1차 입자를 2가 이상의 금속 이온을 개재시켜 입자-입자 사이를 결합시킨 것이다. 적어도 3개 이상, 더욱 바람직하게는 5개 이상, 보다 바람직하게는 7개 이상의 1차 입자가 연결되어 있다. 염주형 무기물 입자는, 염주형으로 연결된 1차 입자가 분기한 것도 포함한다. 염주형 무기물 입자를 SEM 및 TEM 등의 전자 현미경을 이용하여 배율 50,000~100,000배로 관찰하였을 때, 시야에 존재하는 입자 중, 단독의 구형 입자가 아니라 상기 사슬형의 구조를 갖는, 그리고 분기된 구조를 갖는 형태로 존재하고 있는 입자의 수가, 적어도 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 90~100%의 범위에 있다. 염주형 무기물 입자는, 그 입체적인 장해에 의해, 다른 염주형 무기물 입자가 공간을 조밀하게 차지할 수 없고, 그 결과, 보다 공극률이 높은 막을 용이하게 형성할 수 있기 때문에, 특히 바람직하다. 또한, 전술한 염주형 무기물 입자와 같은 L/D가

큰 무기물 입자를 사용한 경우, 무기 함유량에 따라서는 막 표면에 요철 구조가 형성되기 때문에, 연질의 표면을 물방울이 굴러가는 것과 같은 우수한 발수성을 발현시키기 때문에, 특히 바람직하다.

[0093] [(A2): 원형도 0.5~1의 무기 화합물 입자]

[0094] 무기 화합물 입자 사이의 공극을 효과적으로 형성할 수 있으면, 원형도 0.5~1의 무기 화합물 입자를 사용하여도 좋다. 균일성 유지의 관점에서, 이 원형도는, 보다 바람직하게는 0.7~1, 더욱 바람직하게는 0.85~1이다. 원형도의 측정 방법에 대해서는 후술하는 실시예에 있어서 상세하게 설명된다.

[0095] [(A3): 공동률 5~80%의 무기 화합물 입자]

[0096] 무기 화합물 입자의 공동률은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 투명성과 굴절률 제어의 용이성의 관점에서, 입자 내의 공동률이 5~80%인 무기 화합물 입자를 사용하여도 좋다.

[0097] 공동률이 5 체적% 미만이면, 굴절률 제어 효과가 작고, 80 체적%를 넘으면 강도가 낮아져, 광학 재료 등으로 가공하였을 때에 파손의 가능성이 있다. 한편, 공동률이 5~80 체적%인 것에 의해, 굴절률 제어 능력이 우수하고, 미관이 좋은 코팅막을 얻을 수 있다. 동일한 관점에서, 이 공동률은, 보다 바람직하게는 10~60 체적%, 더욱 바람직하게는 15~40 체적%이다. 공동률은 「공동률(체적%)=(공동 부분의 체적)/(입자 전체의 체적)×100」으로 나타내고, 공동률의 측정 방법에 대해서는 후술하는 실시예에 있어서 상세하게 설명된다.

[0098] 이들 무기 화합물 입자의 경우, 무기 화합물 입자 사이의 공극에 더하여, 무기 화합물 입자 내에도 공동이 존재한다. 그 때문에, 보다 굴절률이 낮은 유기 무기 복합막을 얻을 수 있는 점에서 바람직하다. 그 형태는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 굴절률 제어의 관점에서, 관형 입자, 중공 입자, 다공질 입자가 바람직하고, 특히 바람직하게는 중공 입자와 다공질 입자이다. 그 중에서도, 입수의 용이함의 관점에서, 구형 중공 실리카 입자와 다공질 실리카가 바람직하다.

[0099] 상기 중공 입자의 외각 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 굴절률과 성막성의 밸런스의 관점에서, 바람직하게는 1~30 nm, 더욱 바람직하게는 5~20 nm, 특히 바람직하게는 7~12 nm이다.

[0100] 중공 입자의 굴절률은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 굴절률 제어 효과를 얻기 쉽기 때문에, 1.05~1.4 정도인 것이 바람직하다. 굴절률 설계와 성막성의 밸런스의 관점에서는, 무기 산화물 입자의 굴절률은, 보다 바람직하게는 1.1~1.35, 더욱 바람직하게는 1.15~1.3이다.

[0101] [(B) 폴리머]

[0102] 유기 무기 복합체를 구성하는 폴리머는, 그 적어도 일부는, 무기 화합물 입자의 표면에, 후술하는 커플링제(중합 개시기를 갖는 커플링제)를 통해 결합하고 있다. 무기 화합물 입자와 폴리머의 결합은, 결합의 강도의 관점에서, 공유 결합인 것이 바람직하다. 이 폴리머는, 1종 또는 2종 이상의 라디칼 중합성 모노머를 모노머 단위로 포함하고 있다. 또한, 유기 무기 복합체는, 상이한 모노머 단위로 구성되는 복수 종의 폴리머를 함유하고 있어도 좋다.

[0103] <커플링제>

[0104] 본 실시형태에 있어서의 커플링제는, 무기 화합물 입자 표면과, 전술한 유기 폴리머를 연결하기 위해 이용되는 화합물이다. 이 커플링제는, 중합 개시기와, 무기 화합물 입자 표면과 반응하여 결합을 생성하는 작용기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되는 것이 아니다. 이 때의 무기 화합물 입자 표면은, 무기 화합물 그 자체로 형성되어 있어도 좋고, 표면 처리되어 있어도 좋다. 여기서 말하는 표면 처리란, 화학 반응, 열 처리, 광 조사, 플라즈마 조사, 방사선 조사 등에 의해, 무기 화합물 입자 표면을 작용기에 의해 수식하는 것이다.

[0105] 커플링제를, 무기 화합물 입자 표면과 결합시키는 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 무기 화합물 입자 표면의 수산기와 커플링제를 반응시키는 방법이나, 무기 화합물 입자 표면의 표면 처리에 의해 도입된 작용기와 커플링제를 반응시키는 방법이 있다. 무기 화합물 입자에 결합한 커플링제에, 커플링제를 더 반응시켜, 복수의 커플링제를 연결하는 것도 가능하다. 또한, 커플링제의 종류에 따라서는, 물이나 촉매를 병용하여도 좋다.

[0106] 커플링제가 갖는 작용기는, 특별히 제한은 없지만, 예컨대 무기 화합물 입자 표면의 수산기와 반응에 의해 결합을 생성하는 경우에는, 인산기, 카르복시기, 산 할라이드기, 산 무수물기, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 클로로실릴기, 알콕시실릴기, 실라놀기, 아미노기, 포스포늄기 및 술포늄기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응성과, 산 잔존량이나 착색과의 밸런스의 관점에서, 바람직한 것은, 이소시아네이트기, 클로로실릴기, 알콕시실

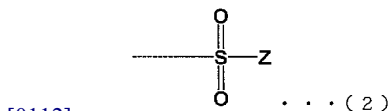
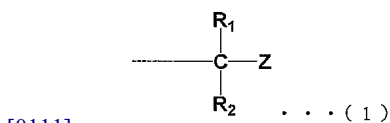
릴기 및 실라놀기이며, 더욱 바람직하게는, 클로로실릴기 및 알콕시실릴기이다.

[0107] 커플링제의 작용기 수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1작용 또는 2작용인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 1작용이다. 작용기가 2개 이상 존재하면, 커플링제의 축합물(부생물)이 생성되고, 그 제거가 곤란해진다. 또한, 유기 무기 복합막 중에 미반응의 작용기가 잔존하기 때문에, 가열 건조, 가열 가공하는 공정 등에 따라서는 알코올이나 물 등을 생성하여, 막이 발포하는 요인이 된다. 또한, 무기 화합물 입자가 응집하는 요인도 될 수 있기 때문이다.

[0108] 커플링제가 갖는 중합 개시기는, 중합 개시능을 갖는 작용기이면, 특별히 한정되는 것이 아니다. 예컨대, 후술하는 니트록시드 매개 라디칼 중합(이하, 「NMP」라고 함), 원자 이동 라디칼 중합(이하, 「ATRP」라고 함), 가역적 부가·이탈 연쇄 이동 중합(이하, 「RAFT」라고 함)에 이용되는 중합 개시기를 들 수 있다.

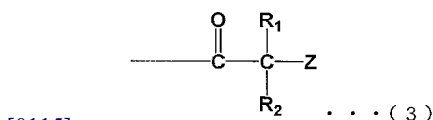
[0109] NMP에 있어서의 중합 개시기는, 니트록시드기가 결합하고 있는 기이면, 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0110] ATRP에 있어서의 중합 개시기는, 전형적으로는, 할로젠 원자를 포함하는 기이다. 할로젠 원자의 결합 해리 에너지가 낮은 것이 바람직하다. 예컨대, 3급 탄소 원자에 결합한 할로젠 원자, 비닐기, 비닐리덴기 및 페닐기 등의 불포화 탄소-탄소 결합에 인접하는 탄소 원자에 결합한 할로젠 원자, 카르보닐기, 시아노기 및 술폰기 등의 헤테로 원자 함유 공역성기에 직접 결합하거나 또는 이들에 인접하는 원자에 결합한 할로젠 원자가 도입된 기를, 바람직한 구조로서 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 할로젠화물기, 및 일반식 (2)로 표시되는 할로젠화술폰기기가 적합하다.

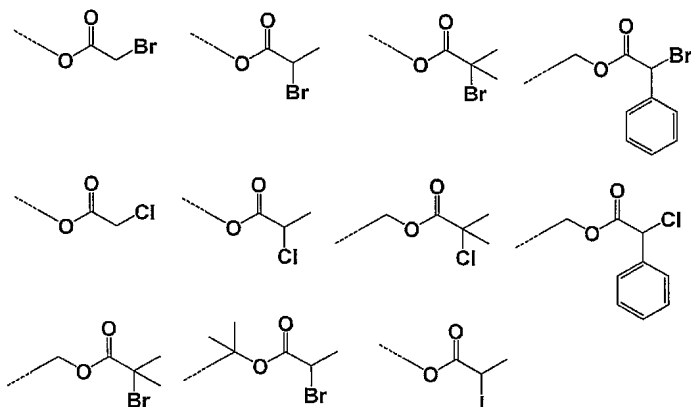


[0113] 식 (1) 및 (2) 중, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~20의 아릴기, 알킬아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬아릴기를 나타내고, Z는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0114] 식 (1)의 중합 개시기는, 하기 일반식 (3)으로 표시되는 바와 같이, 카르보닐기를 갖는 것이어도 좋다. 식 (3) 중, R_1 , R_2 및 Z는, 식 (1) 중의 R_1 , R_2 및 Z와 동의이다.



[0116] 식 (3)의 중합 개시기의 구체예를 하기 화학식에 나타낸다.



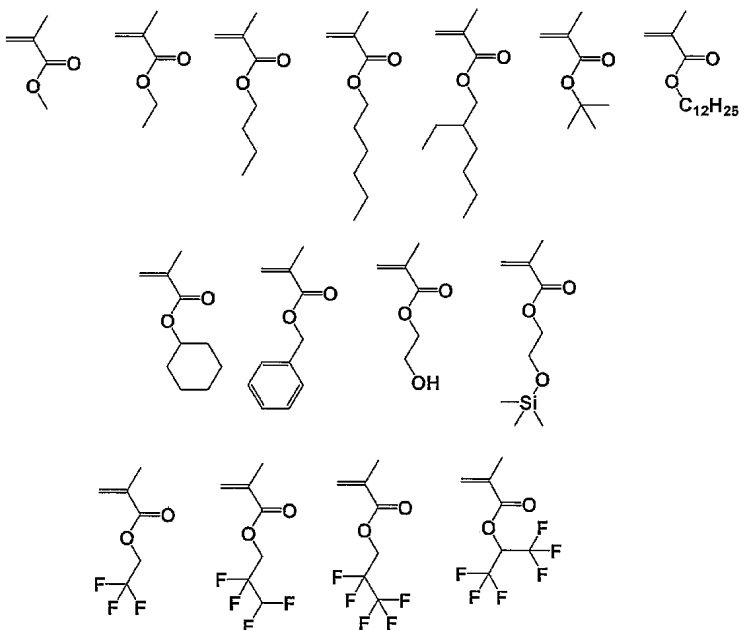
- [0118] RAFT에 있어서의 중합 개시기는, 일반적인 라디칼 중합 개시기이면, 특별히 한정되는 것이 아니다. 또한, RAFT 제로서 기능하는 황 원자를 함유하는 기를 중합 개시기로써 사용할 수도 있다. 중합 개시기의 예로서는, 트리티오카르보네이트, 디티오에스테르, 티오아미드, 티오카르바메이트, 디티오카르바메이트, 티오우라늄, 티오요소, 디티오옥사미드, 티오케톤 및 트리술피드를 들 수 있다.
- [0119] 커플링제는, 하기 식 1로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0120] $X-Si(R1)(R2)(R3) \cdots$ (식 1)
- [0121] 식 1 중, X는, 전술한 중합 개시기이며, R1 및 R2는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수가 1~10인 알킬기이고, R3은, 탄소 원자수가 1~10인 알콕시기, 수소 원자, 수산기 또는 할로겐 원자이다.
- [0122] 적합한 커플링제의 구체예로서는, 이하와 같은 실란 화합물이 있다.
- [0123] · 3-(2-브로모이소부틸옥시)프로필디메틸클로로실란(Cas 번호: 370870-81-8)
- [0124] · 프로피온산, 2-브로모-2-메틸-, 3-(디클로로메틸실릴)프로필 에스테르(Cas 번호: 1057260-39-5)
- [0125] · 프로피온산, 2-브로모-2-메틸-, 3-(트리클로로실릴)프로필 에스테르(Cas 번호: 688359-84-4)
- [0126] · 3-(메톡시디메틸실릴프로필)-2-브로모-2-메틸프로피오네이트(Cas 번호: 531505-27-8)
- [0127] · 3-(디메톡시메틸실릴프로필)-2-브로모-2-메틸프로피오네이트(Cas 번호: 1186667-60-6)
- [0128] · 3-(트리메톡시실릴프로필)-2-브로모-2-메틸프로피오네이트(Cas 번호: 314021-97-1)
- [0129] · (3-(2-브로모이소부틸)프로필)디메틸에톡시실란(Cas 번호: 265119-86-6)
- [0130] · (3-(2-브로모이소부틸)프로필)메틸디에톡시실란(Cas 번호: 1186667-65-1)
- [0131] · 프로피온산, 2-브로모-2-메틸-, 3-(트리에톡시실릴)프로필 에스테르(Cas 번호: 880339-31-1)
- [0132] · 프로피온산, 2-브로모-, 3-(클로로디메틸실릴)프로필 에스테르(Cas 번호: 438001-36-6)
- [0133] · 프로피온산, 2-브로모-, 3-(트리클로로실릴)프로필 에스테르(Cas 번호: 663174-64-9)
- [0134] · 프로피온산, 2-브로모-, 3-(메톡시디메틸실릴)프로필 에스테르(Cas 번호: 861807-46-7)
- [0135] · (3-(2-브로모프로피오닐)프로필)디메틸에톡시실란(Cas 번호: 265119-85-5)
- [0136] · (3-(2-브로모프로피오닐)프로필)트리에톡시실란(Cas 번호: 1233513-06-8)
- [0137] 상기 폴리머의 중합 형태는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 호모 폴리머, 주기 공중합 폴리머, 블록 공중합 폴리머, 랜덤 공중합 폴리머, 그래디언트 공중합 폴리머, 테이퍼드 공중합 폴리머 또는 그라프트 공중합 폴리머를 들 수 있다. 그 중에서도, Tg나 굴절률 등의 물성 제어의 관점에서, 공중합 폴리머가 바람직하다.
- [0138] 상기 폴리머는, 범용 유기 용매에 대한 용해성이나 열분해 억제에의 관점에서, 아크릴산에스테르류 및 메타크릴산에스테르류의 호모 폴리머 또는 공중합 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0139] 라디칼 중합성의 모노머는, 원자 이동 라디칼 중합(이하, 「ATRP」라고 함), 또는 가역적 부가·이탈 연쇄 이동 중합(이하, 「RAFT」라고 함)으로 중합 가능한 것이 바람직하다.
- [0140] 상기 모노머로서는, 예컨대, 에틸렌, 「부타-1,3-디엔, 2-메틸부타-1,3-디엔, 2-클로로부타-1,3-디엔과 같은 디엔류」, 「스티렌, α-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-히드록시스티렌, 아세톡시스티렌, 4-클로로메틸스티렌-2,3,4,5,6-헵타플루오로스티렌, 4-아미노스티렌 등의 스티렌류」, 「아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산tert-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산옥틸, 아크릴산옥타데실, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산벤질, 아크릴산트리메틸실릴, 아크릴산아미드, 아크릴산2-(디메틸아미노)에틸, 아크릴산2,2,2-트리플루오로에틸, 아크릴산2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 아크릴산1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필, 아크릴산1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오로데실, 아크릴산1H,1H,3H-헥사플루오로부틸, 아크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸, 아크릴산1H,1H-헵타플루오로부틸, 아크릴산2-이소시아네이트에틸, 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등의 아크릴산에스테르류」, 「메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산옥틸, 메타크릴산옥타데실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산벤질, 메타크릴산트리메틸실릴, 메타크릴산아

미드, 메타크릴산2-(디메틸아미노)에틸, 메타크릴산2-(디에틸아미노)에틸, 메타크릴산2,2,2-트리플루오로에틸, 메타크릴산1H, 1H, 2H, 2H-헵타데카플루오로데실, 메타크릴산1H, 1H, 3H-헥사플루오로부틸, 메타크릴산2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 메타크릴산1H, 1H, 5H-옥타플루오로펜틸, 메타크릴산1H, 1H, 7H-도데카플루오로펜틸, 메타크릴산2-이소시아네이트에틸, 메타크릴산2-(0-[1'-메틸프로피리덴아미노]카르복시아미노)에틸, 2-[(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노]에틸메타크릴레이트 등의 메타크릴산에스테르류, 「아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록시프로필, 아크릴산3-히드록시프로필, 아크릴산2-히드록시부틸, 아크릴산3-히드록시부틸, 아크릴산4-히드록시부틸, 아크릴산2-히드록시헥실, 아크릴산6-히드록시헥실, 아크릴산3-퍼플루오로부틸-2-히드록시프로필, 아크릴산3-퍼플루오로헥실-2-히드록시프로필, 아크릴산3-퍼플루오로옥틸-2-히드록시프로필, 메타크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시프로필, 메타크릴산3-히드록시프로필, 메타크릴산2-히드록시부틸, 메타크릴산3-히드록시부틸, 메타크릴산4-히드록시부틸, 메타크릴산6-히드록시헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산3-퍼플루오로부틸-2-히드록시프로필, 메타크릴산3-퍼플루오로헥실-2-히드록시프로필, 메타크릴산3-퍼플루오로옥틸-2-히드록시프로필, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-시클로프로필아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-히드록시메틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 (메타)아크릴산 유도체, 「초산비닐, 프로피온산비닐, 안식향산비닐, 부티르산비닐과 같은 비닐에스테르류, 「비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르 등의 비닐에테르류, 「비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤, 비닐케톤류, N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐 화합물, 「알릴알코올, 염화알릴, 초산알릴, 염화비닐, 염화비닐리덴과 같은 알릴 화합물, 「불화비닐, 불화비닐리덴 등의 불소알킬기를 갖는 화합물, 「아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 4-글리시딜스티렌 등의 작용성 모노머류, 「아크릴산알릴, 메타크릴산알릴, 디아크릴산무수물, 디아크릴산1,2-에탄디일, 트리아크릴산펜타에리스리톨, 테트라아크릴산펜타에리스리톨, 디비닐벤젠 등의 반응성 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물」 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 코팅막이나 성형체의 투명성을 특별히 중시하는 경우는, 스티렌류, 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 선택하는 것이 바람직하다.

[0141] 상기 모노머 중에서도, 굴절률 제어나 발수성/발유성의 부여를 목적으로 하는 경우, 불소를 함유하는 모노머를 적어도 1종 이상 선택하는 것이 바람직하고, 입수가 용이하기 때문에, 아크릴산2,2,2-트리플루오로에틸, 아크릴산2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 아크릴산2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, 아크릴산1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필, 메타크릴산2,2,2-트리플루오로에틸, 메타크릴산2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 메타크릴산2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, 및 메타크릴산1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필이 더욱 바람직하다.

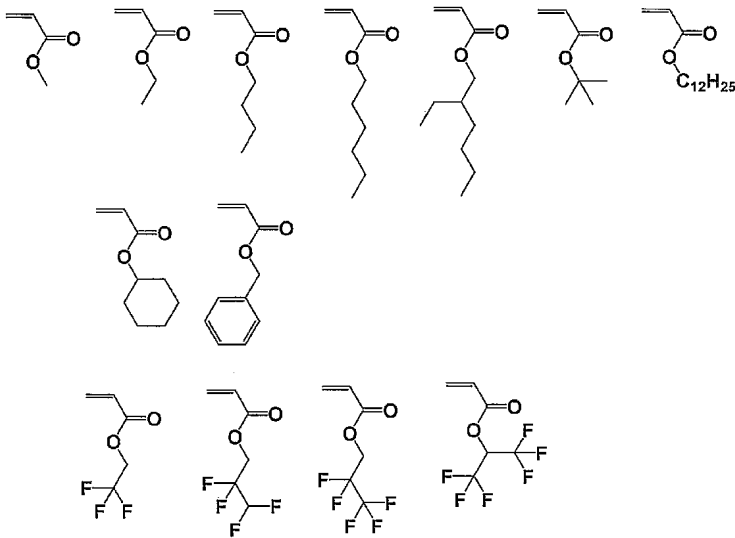
[0142] 불소를 함유하지 않는 모노머로서는, 입수가 용이하기 때문에, 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 모노머의 사용이 바람직하고, 그 중에서도, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸 및 메타크릴산부틸에서 선택되는 모노머가 바람직하다.

[0143] 이하에, 바람직한 모노머의 구체예를 화학식으로 나타낸다.



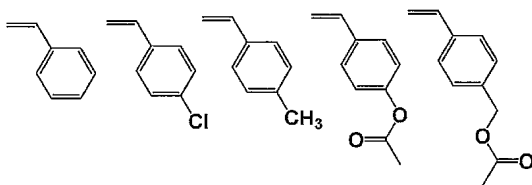
메타크릴산에스테르

[0144]



아크릴산에스테르

[0145]



스티렌류

[0146]

[0147] 상기 폴리머는, 유기 무기 복합체를 가교시킬 목적으로, 가교성 작용기를 갖고 있어도 좋다. 가교성 작용기의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응성의 관점에서, (메타)아크릴로일기나, 환형 에테르기(에폭시기, 옥세탄기 등) 등이 바람직하다.

[0148] 본 실시형태에 이용할 수 있는 반응성 이중 결합은, 후술하는 자외선광 등의 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물(광 라디칼 개시제)로부터 중합 반응을 개시하여, 경화할 수 있는 불포화 결합을 말한다. 반응성 이중 결합으로서, (메타)아크릴로일기(아크릴로일기 또는 메타크릴로일기) 중의 탄소-탄소 이중 결합이 바람직하다.

[0149] 반응성 이중 결합을 폴리머 중에 도입하는 방법으로서, 반응성 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물을 모노머로서 사용하여 폴리머를 합성하는 방법, 작용기를 갖는 모노머로부터 폴리머를 합성한 후에, 반응성 이중 결합을 갖는 화합물을 그 작용기에 부가시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0150] 반응성 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물로서, 한정되는 것이 아니지만, 유기 폴리머를 합성할 때에 겔화 등의 문제를 억제할 수 있는, 반응성이 상이한 2개 이상의 이중 결합을 갖는 화합물이 바람직하다. 그 중에서도 입수가 용이한 점에서 아크릴산알릴이 보다 바람직하다.

[0151] 반응성 이중 결합을 갖는 화합물을 폴리머에 부가시키는 방법으로서, 폴리머 중의 작용기와 반응성 이중 결합을 갖는 화합물 중의 작용기를 반응시키는 것이 바람직하다. 폴리머 중 또는 반응성 이중 결합을 갖는 화합물 중의 작용기로서, 수산기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 카르복실기, 이소시아네이트기, 아미노기, 아미드기 등의 작용기가 바람직하다. 이들 작용기의 조합으로서, 에컨대, 수산기-카르복실기, 아미노기-카르복실기, 아미드기-카르복실기, 알콕시실릴기-카르보닐기, 이소시아네이트기-수산기, 에폭시기-수산기, 알콕시실릴기-수산기, 아미드기-수산기, 에폭시기-아미노기 등을 들 수 있다.

[0152] 반응성 이중 결합을 가지며, 또한 수산기를 갖는 화합물로서, 히드록시에틸비닐에테르, 히드록시부틸비닐에테르, 시클로헥산디메탄올모노비닐에테르 등의 히드록시알킬비닐에테르류; 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜모노비닐에테르 등의 에틸렌글리콜모노비닐에테르류; 히드록시에틸알릴에테르, 히드록시부틸알릴에테르, 시클로헥산디메탄올모노알릴에테르 등의 히드록시알킬알릴에테르류; 히드록시에틸카르복실산비닐에스테르, 히드록시부틸카르복실산비닐에스테르, ((히드록시메틸시클로헥실)메톡시)초산비닐에스테르 등의 히드록시알킬비닐에스테르류; 히드록시에틸카르복실산알릴에스테르, 히드록시부틸카르복실

산알릴에스테르, ((히드록시메틸시클로헥실)메톡시)초산알릴에스테르 등의 히드록시알킬카르복실산알릴에스테르류; 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산히드록시알킬에스테르류 등이 바람직하다.

[0153] 반응성 이중 결합을 가지며, 또한 알콕시실릴기를 갖는 화합물로서는, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 트리메톡시실릴프로필비닐에테르 등이 바람직하다.

[0154] 반응성 이중 결합을 가지며, 또한 카르복실기를 갖는 화합물로서는, (메타)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 무수 말레산, 시트라콘산, 운데실렌산 등이 바람직하다. 아미노기를 갖는 화합물로서는, 아미노프로필비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르 등이 바람직하다.

[0155] 반응성 이중 결합을 가지며, 또한 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는, 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트, 1,1-비스(아크릴로일메틸)에틸이소시아네이트, 메타크릴산2-(0-[1'-메틸프로피리덴아미노]카르복시아미노)에틸, 2-[(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노]에틸 메타크릴레이트 등이 바람직하다.

[0156] 반응성 이중 결합을 가지며, 또한 에폭시기를 갖는 화합물로서는, 글리시딜비닐에테르, 글리시딜카르복실산비닐에스테르, 글리시딜알릴에테르, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등이 바람직하다.

[0157] 특별히 한정되는 것은 아니지만, 가교성 작용기로서 이소시아네이트기를 도입하는 경우, 중합 반응의 용이함과 작용기의 반응성의 관점에서, (메타)아크릴산2-이소시아네이트에틸, 메타크릴산2-(0-[1'-메틸프로피리덴아미노]카르복시아미노)에틸, 및 2-[(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노]에틸메타크릴레이트 등을 모노머 단위의 하나로서 사용함으로써 폴리머를 합성하는 방법이 바람직하다. 또한, (메타)아크릴산2-이소시아네이트에틸 등을, 모노머 단위의 하나로서 사용하여 폴리머를 합성하여, 얻어진 폴리머 중의 이소시아네이트기와, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 반응시킴으로써, 가교성 작용기로서, (메타)아크릴로일기를 도입하는 것도 가능하다.

[0158] 가교성 작용기로서, (메타)아크릴로일기를 도입하는 경우, 중합 반응의 용이함과 작용기의 반응성의 관점에서, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트를 모노머 단위의 하나로서 사용함으로써 폴리머를 합성한 후에, 폴리머 중의 수산기와 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트, 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등의 이소시아네이트기를 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0159] 또한 가교성 작용기로서, 환형 에테르기(에폭시기 등)를 도입하는 경우, 중합 반응의 용이함의 관점에서, 글리시딜(메타)아크릴레이트를, 모노머 단위의 하나로서 사용함으로써 폴리머를 합성하는 방법이 바람직하다.

[0160] 상기 폴리머의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 사슬형, 분기쇄형, 사다리형, 스타형을 들 수 있다. 그 외, 임의의 치환기 등을 도입하여, 분산성이나 상용성을 향상시키는 것도 가능하다.

[0161] 상기 폴리머의 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 그 수 평균 분자량(이하, 「Mn」이라고 함)은, 바람직하게는 4000~500000 g/mol, 보다 바람직하게는 8000~200000 g/mol, 더욱 바람직하게는 10000~100000 g/mol이다. Mn이 4000 g/mol 미만이면, 무기물 입자의 응집이 발생하기 쉬워지는 경향이 있고, 또한, 무기물 입자의 주위에 형성되는 폴리머층의 두께가 얇아짐으로써 막의 형상을 유지하기 어려워진다. 500000 g/mol을 넘으면, 무기물 입자로서의 특성이 발현되기 어려워지거나, 유기 무기 복합체 사이의 공극률이 저하하거나 하는 경향이 있다.

[0162] 상기 폴리머의 분자량 분포는, 질량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고 함)과 Mn으로부터, Mw/Mn에 의해 구해진다. 여기서 말하는 Mn 및 Mw는, 후술하는 실시예에 있어서 상세하게 설명되는 바와 같이, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는, 폴리메타크릴산메틸 환산의 값이다.

[0163] 본 실시형태에 있어서, 유기 무기 복합체에 포함되는 폴리머의 분자량 분포는 2.3 이하이다. 무기물 입자의 분산성, 공극 제어, 혹은 성막성의 관점에서, 폴리머의 분자량(사슬 길이)이 갖추어져 있는 것, 즉, 분자량 분포가 1에 가까운 값인 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 분자량 분포는, 바람직하게는 1.0~2.2, 보다 바람직하게는 1.0~2.1, 더욱 바람직하게는 1.0~1.9, 특히 바람직하게는 1.0~1.8이다.

[0164] 중합 반응에 있어서, 연쇄 이동 반응이나 이분자 정지 반응 등이 발생한 경우에는, 분자량 분포가 2.3보다 커진다. 그 경우, 프리폴리머가 생성되거나, 혹은 무기물 입자가 응집하는 등의 문제점이 생긴다. 또한, 본 실시형태의 유기 무기 복합체의 도막에 있어서는, 무기물 입자에 결합한 폴리머가 주로 바인더로서 기능하기 때문에, 폴리머의 분자량이 갖추어진, 보다 균일한 셀층을 형성하는 것이, 자기 성막성의 관점으로부터도 매우

중요하다.

[유기 무기 복합체]

유기 무기 복합체의 유리 전이 온도(이하, Tg라고 함)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 달라붙는 것을 억제 하면서, 양호한 성막성을 부여할 수 있다고 하는 이유로부터, -10~180℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 는 0~160℃, 더욱 바람직하게는 20~150℃, 특히 바람직하게는 40~120℃이다.

유기 무기 복합체의 할로겐 함유량이란, 브롬 및 염소의 합계량을 가리킨다. 이 할로겐 함유량은 특별히 한정되 는 것은 아니지만, 성막성이 양호하다고 하는 이유에서, 상기 유기-무기 복합체의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.001~2.5 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 0.01~1.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~1 질량 %이다.

유기 무기 복합체의 구리 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 코팅막이나 성형체의 착색을 억제하기 위 해, 0.2 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.02 질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.005 질량% 이하이다.

유기 무기 복합체에 있어서의 불소 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 범용 유기 용매에의 분산성과, 굴절률 제어 효과, 발수/발유성, 투명성과의 밸런스를 고려하면, 상기 유기-무기 복합체의 전체 질량을 기준으 로 하여 0~60 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~50 질량%, 더욱 바람직하게는, 5~40 질량% 이다.

유기 무기 복합체에 있어서의 무기 산화물 입자의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 굴절률 제어의 관 점에서, 바람직하게는 70~96 질량%, 더욱 바람직하게는 75~93 질량%, 특히 바람직하게는 78~87 질량%이다. 또한, 굴절률 제어와 성막성이나 성형성의 관점에서, 무기 산화물 입자의 함유량은, 유기 무기 복 합체의 전체 체적을 기준으로 하여 바람직하게는 55~94 체적%, 더욱 바람직하게는 62~88 체적%, 특히 바람 직하게는 66~78 체적%이다.

[유기 무기 복합체의 제조 방법]

본 실시형태에 따른 유기 무기 복합체는, 예컨대, 무기 산화물 입자의 표면에, 중합 개시기를 갖는 커플링제를 결합시키는 공정과, 중합 개시기에 의해 개시되는 라디칼 중합에 의해 상기 폴리머를 형성시키는 공정과, 필요 에 따라 상기 폴리머에 반응성 이중 결합을 갖는 화합물을 부가시키는 공정을 갖추는 방법에 의해 얻을 수 있다.

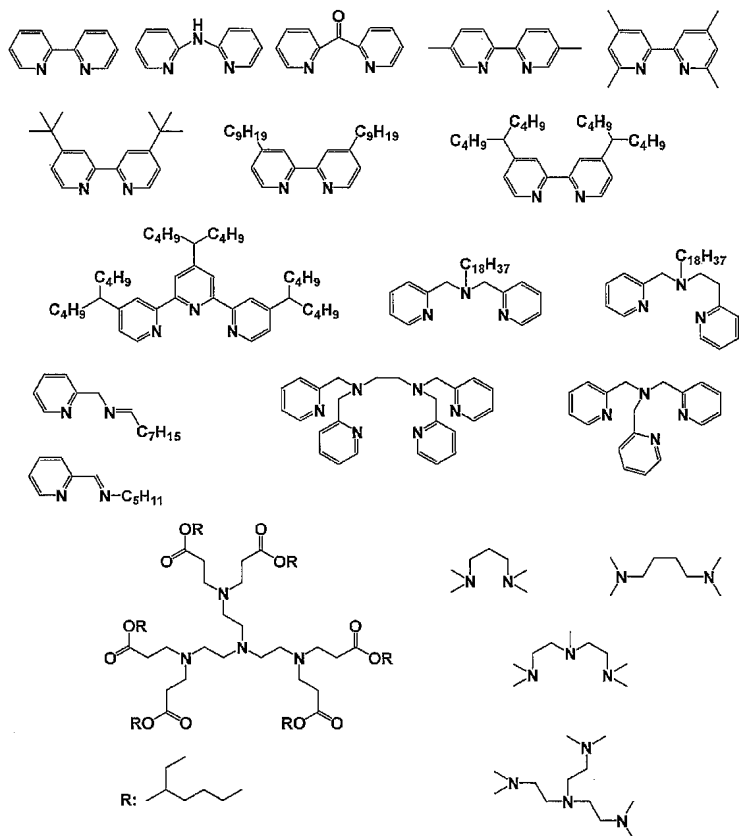
무기 산화물 입자와 커플링제의 반응에 의해, 무기 산화물 입자의 표면에 커플링제가 도입된 표면 개질 무기물 입자를 얻을 수 있다. 무기물 입자와 커플링제의 반응은, 이들이 분산 또는 용해되는 반응액 중에서 행할 수 있 다. 이 때, 반응액을 가열하여도 좋다. 커플링제와의 반응 후, 또는 커플링제와 동시에 소수화제를 부가하여, 반응하여도 좋다. 무기 입자 표면의 잔류 수산기와 반응하는 것이면, 소수화제의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔(HMDS), 클로로트리메틸실란(TMS), 디메틸에틸클로로실란, 클 로로디메틸프로필실란, 부틸클로로디메틸실란, 클로로트리메틸실란, 클로로디메틸페닐실란, 벤질클로로디메틸실 란, 클로로디메틸(3-페닐프로필)실란, 트리메틸에톡시실란, 트리에틸에톡시실란, 헥사메틸디실록산 등을 들 수 있다.

라디칼 중합으로서는, 생성하는 폴리머의 분자량의 분산도(분자량 분포)를 작게 할 수 있는 점에서, 리빙 라디 칼 중합(이하, 「LRP」라고 함)을 선택하는 것이 바람직하다. LRP로서는, NMP, ATRP 및 RAFT가 있다. 일반적으 로, 이 중에서도, 중합 개시제의 범용도, 적용 가능한 모노머의 종류의 많음, 중합 온도 등의 점에서, ATRP가 특히 바람직하다. 또한, 본 발명의 유기 무기 복합 재료에 있어서는, 무기물 입자에 결합하고 있지 않은 프리의 폴리머의 생성을 억제할 필요가 있고, 이 관점으로부터도, 중합 제어가 용이한 ATRP가 특히 바람직하다.

라디칼 중합의 방식은 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 피상 중합법 또는 용액 중합법을 선택할 수 있다. 또한, 생산성이나 안전성의 관점에서, 현탁 중합, 유화 중합, 분산 중합, 시드 중합 등의 방식을 채용하여도 좋다.

중합 온도는, 특별히 한정되는 것이 아니며, 중합 방법 및 모노머종에 따라, 적절하게 선택할 수 있다. 예컨대 ATRP나 RAFT의 경우, 중합 온도는 바람직하게는 -50℃~200℃, 더욱 바람직하게는 0℃~150℃, 특히 바람직하게 는 20℃~130℃이다. 모노머가 아크릴산에스테르 및/또는 메타크릴산에스테르를 포함하는 경우, 50~130℃에서 중합을 행하면, 비교적 단시간으로 정밀 중합할 수 있다.

- [0177] 중합 시간은, 특별히 제한되는 것이 아니며, 중합 방법이나 모노머종에 따라, 적절하게 선택할 수 있지만, 예컨대, 1~13시간으로 할 수 있다. 중합 시간이 이 범위 내에 있으면, 유기 무기 복합체에 있어서의 무기 화합물 입자의 함유량이 바람직한 것으로 되고, 유기 무기 복합체 사이에 공극을 충분히 형성할 수 있어, 균일한 막의 형성이 용이해지며, 그 막 강도가 충분한 것이 되기 쉬운 경향이 있다. 동일한 관점에서, 중합 시간은, 1.5~10 시간으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0178] 중합 반응은, 무용매로 행하여도, 용매 존재 하에서 행하여도 좋다. 용매를 사용하는 경우, 표면 개질 무기 산 화물 입자의 분산성과, 중합 촉매의 용해성이 양호한 용매가 바람직하다. 용매는 단독으로 이용하여도, 복수 종을 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0179] 용매의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 메틸에틸케톤(MEK), 아니솔, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란(THF), 1-프로판올, 2-프로판올, 메탄올, 에탄올, 1-부탄올, t-부탄올, 아세트니트릴, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드(DMSO), n-메틸피롤리돈, 1,4-디옥산, 물 등을 들 수 있다.
- [0180] 용매의 사용량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 모노머 100 질량부에 대하여, 0~2000 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~1000 질량부이다. 용매량이 적으면, 반응 속도가 큰 경향이 있어 유리하지만, 모노머종이나 중합 조건에 따라서는, 중합 용액 점도가 높아지는 경향이 있다. 또한, 용매량이 많으면, 중합 용액 점도가 낮아지지만, 반응 속도가 저하하기 때문에, 적절하게 배합 비율을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0181] 중합 반응은, 무촉매로 행하여도, 촉매를 사용하여 행하여도 좋지만, 생산성의 관점에서, 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 중합 방법이나 모노머종 등에 따라, 임의의 촉매를 적절하게 사용하면 좋다. 예컨대, ATRP의 경우, 촉매의 종류는, 일반적으로 알려져 있는 각종 것들 중에서, 중합 방식 등에 따라 적절하게 선택하면 좋다. 구체적으로는, 예컨대, $\text{Cu}(0)$, Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{2+} 또는 Ru^{3+} 를 포함하는 금속 촉매를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 분자량이나 분자량 분포의 고도의 제어를 달성하기 위해서는, 특히 Cu^+ 를 포함하는 1가의 구리 화합물 및 0가의 구리가 바람직하다. 그 구체예로서는, $\text{Cu}(0)$, CuCl , CuBr , CuBr_2 , Cu_2O 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용하여도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다. 촉매의 사용량은, 중합 개시기 1 몰에 대하여, 통상 0.01~100 몰, 바람직하게는 0.01~50 몰, 더 바람직하게는 0.01~10 몰이다.
- [0182] 금속 촉매는, 통상, 유기 배위자와 병용된다. 금속에의 배위 원자로서는, 예컨대, 질소 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 질소 원자, 인 원자가 바람직하다. 유기 배위자의 구체예로서는, 2,2'-비피리딘 및 그 유도체, 1,10-페난트롤린 및 그 유도체, 테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민(이하, 「PMDETA」라고 함), 트리스(디메틸아미노에틸)아민(이하, 「Me6TREN」이라고 함), 트리스(2-피리딜메틸)아민, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀 등을 들 수 있다. 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류의 중합을 행하는 경우는, PMDETA, Me6TREN, 2,2'-비피리딘 및 그 유도체의 하나인 4,4'-디(5-노닐)-2,2'-디피리딘(이하, 「dNbpy」라고 함)이 바람직하다. 유기 배위자의 구체예를 하기 화학식에 나타낸다.



[0183]

[0184] 금속 촉매와 유기 배위자는, 따로따로 첨가하여 중합계 중에서 혼합하여도 좋고, 미리 혼합하고 나서 이들을 중합계 중에 첨가하여도 좋다. 특히, 구리 화합물을 사용하는 경우는, 전자의 방법이 바람직하다.

[0185] 중합 반응에 있어서, 상기에 더하여, 첨가제를 필요에 따라 사용할 수 있다. 첨가제의 종류로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 분산제·안정제, 유화제(계면 활성제) 등을 들 수 있다.

[0186] 분산제·안정제는, 그 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리히드록시스티렌, 폴리스티렌술포산, 비닐페놀-(메타)아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-비닐페놀-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 등의 폴리스티렌 유도체; 폴리(메타)아크릴산, 폴리(메타)아크릴아미드, 폴리(아크릴로니트릴), 폴리에틸(메타)아크릴레이트, 폴리부틸(메타)아크릴레이트 등의 폴리(메타)아크릴산 유도체; 폴리메틸비닐에테르, 폴리에틸비닐에테르, 폴리부틸비닐에테르, 폴리이소부틸비닐에테르 등의 폴리비닐알킬에테르 유도체; 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 초산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체; 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 폴리초산비닐 등의 폴리초산비닐 유도체; 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리-2-메틸-2-옥사졸린 등의 합질소 폴리머 유도체; 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴 등의 폴리할로겐화비닐 유도체; 폴리디메틸실록산 등의 폴리실록산 유도체 등의 각종 소수성 또는 친수성의 분산제, 안정제를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0187] 유화제(계면 활성제)는, 그 기능을 갖는 것이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 라우릴황산나트륨 등의 알킬황산에스테르염, 도데실벤젠술포산나트륨 등의 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 지방산염, 알킬인산염, 알킬술포호박산염 등의 음이온계 유화제; 알킬아민염, 제4급 암모늄염, 알킬베타인, 아민옥사이드 등의 양이온계 유화제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 소르비탄지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르 등의 비이온계 유화제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0188] 폴리머에 반응성 이중 결합을 갖는 화합물을 부가시키는 공정으로서, 라디칼 중합에 의해 얻어진 유기 무기 복합체를 함유하는 중합 용액에, 반응성 이중 결합을 갖는 화합물을 도입하여, 그대로 반응을 행하여도 좋고, 세정 정제한 유기 무기 복합체를 재차, 유기 용매 중에 분산시키고 나서 반응을 행하여도 좋다.

- [0189] 폴리머 중의 작용기와, 반응성 이중 결합을 갖는 화합물의 작용기의 반응은, 무촉매로 행하여도, 촉매를 사용하여 행하여도 좋지만, 생산성의 관점에서, 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0190] 작용기끼리의 반응 중에, 반응성 이중 결합이 라디칼 반응하여 겔화하는 것을 억제하기 위해, 반응액에 중합 금지제를 도입하여도 좋다.
- [0191] 전술한 제조 방법이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이하에 대표적인 제조 방법을 나타낸다.
- [0192] [유기 무기 복합 재료의 제조 방법 1: 불연속 공정에 의한 제조 방법]
- [0193] (1) 무기 화합물 입자의 분산액에, 중합 개시기를 갖는 커플링제를 부가하여, 소정의 온도에서 반응시키고, 소수화제를 더 부가하여 반응시켜, 표면 개질 무기 화합물 입자의 분산액을 얻는다.
- [0194] (2) 실온까지 냉각 후, 상기 분산액을 소정의 용매로 세정하고, 원심 분리 등으로 고형분을 분리·건조하여, 표면 개질 무기 화합물 입자를 얻는다.
- [0195] (3) 상기 표면 개질 무기 화합물 입자를, 중합 용매에 분산시킨 후, 라디칼 중합성 모노머와 촉매를 부가하여, 소정의 조건으로 반응시키고, 상기 중합 개시기에 의해 개시되는 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체 1을 얻는다. 필요에 따라, (4) 이후의 반응을 행한다.
- [0196] (4) 실온까지 냉각 후, 상기 유기 무기 복합체 1의 반응액에, 중합 금지제를 부가하고, 반응성 이중 결합을 포함하는 작용기를 갖는 화합물과 촉매를 더 부가하여, 소정의 조건으로 반응시킨 후, 용매로 세정하여, 유기 무기 복합체 2를 얻는다.
- [0197] [유기 무기 복합 재료의 제조 방법 2: 연속 공정에 의한 제조 방법]
- [0198] (1) 무기 화합물 입자의 분산액에, 중합 개시기를 갖는 커플링제를 부가하여, 소정의 온도에서 반응시키고, 소수화제를 더 부가하여 반응시켜, 표면 개질 무기 화합물 입자의 분산액을 얻는다.
- [0199] (2) 실온까지 냉각 후, 라디칼 중합성 모노머와 촉매를 부가하여, 소정의 조건으로 반응시키고, 상기 중합 개시기에 의해 개시되는 리빙 라디칼 중합에 의해, 상기 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머를 형성시켜, 유기 무기 복합체 1을 얻는다. 필요에 따라, (3) 이후의 반응을 행한다.
- [0200] (3) 실온까지 냉각 후, 상기 유기 무기 복합체 1의 반응액에, 중합 금지제를 부가하며, 반응성 이중 결합을 포함하는 작용기를 갖는 화합물과 촉매를 더 부가하고, 소정의 조건으로 반응시킨 후, 용매로 세정하여, 유기 무기 복합체 2를 얻는다.
- [0201] [코팅재]
- [0202] 본 실시형태의 코팅재는, 상기 유기 무기 복합체를 포함하는 것이면, 특별히 한정되는 것이 아니고, 그 형태는 액체여도 고체여도 좋지만, 바람직하게는 액체이다. 그 중에서도, 유기 무기 복합체를 유기 용매에 분산시킨 것이 바람직하다.
- [0203] 코팅재에 사용하는 유기 용매는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전술한 유기 무기 복합체의 분산성이 양호하고, 비교적 안전성이 높으며, 범용적인 유기 용매가 바람직하다. 이들 용매는, 단독으로 이용하여도, 복수를 혼합하여 사용하여도 상관없다. 성막성과 안전성의 관점에서, 유기 용매의 증발 속도는, 초산부틸을 100으로 한 경우에, 바람직하게는 10~600, 더욱 바람직하게는 20~200이다. 동일한 관점에서, 유기 용매의 비점은 바람직하게는 75~200℃, 더욱 바람직하게는 90~180℃이다. 이들은 단독으로 사용하여도, 2 종류 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0204] 유기 용매의 예로서는, 에컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디아세톤알코올, 이소프로판, 테트라히드로푸란(THF), 2-메톡시에탄올(메틸셀로솔브), 2-에톡시에탄올(에틸셀로솔브), 2-n-부톡시에탄올(n-부틸셀로솔브), 에틸렌글리콜모노-tert-부틸에테르(t-부틸셀로솔브), 1-메톡시-2-프로판올(프로필렌글리콜모노에틸에테르), 3-메톡시-3-메틸부탄올(메틸메톡시부탄올), 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르(디에틸렌글리콜모노부틸에테르), 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 아니솔(메톡시벤젠), 벤조트리플루오라이드, 시클로헥산, 헥산, 미네랄스피릿, 벤질알코올, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, t-부탄올, 초산에틸, 초산이소프로필, 초산프로필, 초산부틸, 초산이소부틸, 초산2-메톡시-1-메틸에틸(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트), 초산2-에톡시에틸(초산셀로솔브), 3-에톡시프로피온산에틸, 초산

3-메톡시부틸, 초산3-메톡시-3-메틸부틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 아세토니트릴, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), n-메틸피롤리돈(NMP), 피리딘, 1,4-디옥산, 클로로포름 등을 들 수 있다. 더욱 필요에 따라, 광중합 개시제, 가교제, 프리폴리머, 첨가제, 가소제, 유지, 유화제(계면 활성제), 커플링제, 산, 알칼리, 모노머, 올리고머, 폴리머, 안료, 염료, 향료, 색소 등을 부가하여도 좋다.

[0205] 본 실시형태의 광중합 개시제란, 활성 광선의 조사에 의해, 조성물을 중합시키는 것이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 광 라디칼 개시제, 광산 발생제, 광 염기 발생제의 3가지로 대별할 수 있다.

[0206] 광 라디칼 개시제로서는, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 광 라디칼 개시제를 이용함으로써, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 발생한 라디칼에 의해, 상기 유기 폴리머 중의 반응성 이중 결합의 중합 반응이 생기되어, 유기 무기 복합체를 경화할 수 있다.

[0207] 이러한 광 라디칼 개시제로서는, 아세토페논류, 벤조인류, 벤조페논류, 케탈류, 안트라퀴논류, 티옥산톤류, 아조 화합물, 과산화물류, 2,3-디알킬디온 화합물류, 디술퍼드 화합물류, 티오람 화합물류, 플루오로아민 화합물류, 옥시메스테르류 등이 이용된다. 광 라디칼 개시제의 구체예로서는, 2,2'-디에톡시아세토페논, p-디메틸아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 1-히드록시디메틸페닐케톤, 2-메틸-4'-메틸티오-2-모르폴리노프로피오페논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, α-히드록시아세토페논, α-아미노아세토페논 등의 아세토페논류, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤질디메틸케탈 등의 벤조인류, 벤조페논, 2,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, p-클로로벤조페논 등의 벤조페논류, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에타논-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등의 옥시메스테르류 등이 있다. 이들 광 라디칼 개시제는 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상 조합하여 사용하여도 좋다.

[0208] 광산 발생제란, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해, 산을 발생하는 화합물이며, 예컨대, 술폰산 유도체, 오늄염류, 카르복실산에스테르류를 들 수 있다.

[0209] 술폰산 유도체로서는, 예컨대, 디술폰류, 디술폰디아조메탄류, 디술폰메탄류, 술폰벤조일메탄류, 트리플루오로메틸술폰네이트 유도체 등의 이미드술폰네이트류, 벤조인술폰네이트류, 1-옥시-2-히드록시-3-프로필알코올의 술폰네이트류, 피로갈롤트리술폰네이트류, 벤질술폰네이트류를 들 수 있다. 구체적으로는, 디페닐디술폰, 디토실디술폰, 비스(페닐술폰)디아조메탄, 비스(크로페닐술폰)디아조메탄, 비스(크실릴술폰)디아조메탄, 페닐술폰벤조일디아조메탄, 비스(시클로헥실술폰)메탄, 벤조인토실레이트, 1,2-디페닐-2-히드록시프로필토실레이트, 1,2-디(4-메틸머캅토페닐)-2-히드록시프로필토실레이트, 피로갈롤메틸술폰네이트, 피로갈롤에틸술폰네이트, 2,6-디니트로페닐메틸토실레이트, 오르토-니트로페닐메틸토실레이트, 파라-니트로페닐토실레이트 등을 들 수 있다.

[0210] 카르복실산에스테르로서는, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드메틸술폰네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드토실술폰네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드트리플루오로메틸술폰네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드캄페르술폰네이트, 호박산이미드페닐술폰네이트, 호박산이미드토실술폰네이트, 호박산이미드트리플루오로메틸술폰네이트, 호박산이미드캄페르술폰네이트, 프탈산이미드트리플루오로술폰네이트, 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실산이미드트리플루오로메틸술폰네이트 등을 들 수 있다.

[0211] 오늄염으로서, 테트라플루오로보레이트(BF_4^-), 헥사플루오로포스페이트(PF_6^-), 헥사플루오로안티모네이트(SbF_6^-), 헥사플루오로아르세네이트(AsF_6^-), 헥사크로안티모네이트(SbCl_6^-), 테트라페닐보레이트, 테트라키스(트리플루오로메틸페닐)보레이트, 테트라키스(펜타플루오로메틸페닐)보레이트, 과염소산 이온(ClO_4^-), 트리플루오로메탄술폰산 이온(CF_3SO_3^-), 플루오로술폰산 이온(FSO_3^-), 톨루엔술폰산 이온, 트리니트로벤젠술폰산 음이온, 트리니트로톨루엔술폰산 음이온 등의 음이온을 갖는 술포늄염 또는 요오도늄염을 사용할 수 있다.

[0212] 술포늄염으로서, 예컨대, 트리페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로보레이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 메틸디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 메틸디페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 디메틸페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디페닐나프틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 트리틸릴술포늄헥사플루오로포스페이트, 아니실디페닐술포늄헥사플루오로안티

모네이트, 4-부톡시페닐디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 4-부톡시페닐디페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 4-클로로페닐디페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리스(4-페녹시페닐)술포늄헥사플루오로포스페이트, 디(4-에톡시페닐)메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 4-아세틸페닐디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 4-아세틸페닐디페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 트리스(4-티오메톡시페닐)술포늄헥사플루오로포스페이트, 디(메톡시술포닐페닐)메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디(메톡시나프틸)메틸술포늄테트라플루오로보레이트, 디(메톡시나프틸)메틸술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 디(카르보메톡시페닐)메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, (4-옥틸옥시페닐)디페닐술포늄테트라키스(3,5-비스-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리스(도데실페닐)술포늄테트라키스(3,5-비스-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 4-아세트아미드페닐디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 4-아세트아미드페닐디페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 디메틸나프틸술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메틸디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리플루오로메틸디페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 페닐메틸벤질술포늄헥사플루오로포스페이트, 10-메틸페녹시아이늄헥사플루오로포스페이트, 5-메틸티안트레늄헥사플루오로포스페이트, 10-페닐-9,9-디메틸티옥산테늄헥사플루오로포스페이트, 10-페닐-9-옥소티옥산테늄테트라플루오로보레이트, 10-페닐-9-옥소티옥산테늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 5-메틸-10-옥소티안트레늄테트라플루오로보레이트, 5-메틸-10-옥소티안트레늄테트라키스(펜타플루오로벤질)보레이트, 및 5-메틸-10,10-디옥소티안트레늄헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다.

[0213] 요오도늄염으로서, (4-n-데실옥시페닐)페닐요오도늄헥사플루오로안티모네이트, [4-(2-히드록시-n-테트라데실옥시)페닐] 페닐요오도늄헥사플루오로안티모네이트, [4-(2-히드록시-n-테트라데실옥시)페닐] 페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, [4-(2-히드록시-n-테트라데실옥시)페닐] 페닐요오도늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄헥사플루오로안티모네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄헥사플루오로포스페이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄테트라플루오로보레이트, 비스(도데실페닐)요오도늄헥사플루오로안티모네이트, 비스(도데실페닐)요오도늄테트라플루오로보레이트, 비스(도데실페닐)요오도늄헥사플루오로포스페이트, 비스(도데실페닐)요오도늄트리플루오로메틸술포네이트, 디(도데실페닐)요오도늄헥사플루오로안티모네이트, 디(도데실페닐)요오도늄트리플레이트, 디페닐요오도늄비술포네이트, 4,4'-디클로로디페닐요오도늄비술포네이트, 4,4'-디브로모디페닐요오도늄비술포네이트, 3,3'-디니트로디페닐요오도늄비술포네이트, 4,4'-디메틸디페닐요오도늄비술포네이트, 4,4'-비스숙신이미드디페닐요오도늄비술포네이트, 3-니트로디페닐요오도늄비술포네이트, 4,4'-디메톡시디페닐요오도늄비술포네이트, 비스(도데실페닐)요오도늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, (4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄테트라키스(3,5-비스-트리플루오로메틸페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0214] 그 외의 오늄염으로서, 방향족 디아조늄염을 사용할 수 있고, 예컨대 p-메톡시벤젠디아조늄 · 헥사플루오로안티모네이트 등을 사용할 수 있다.

[0215] 상업적으로 입수할 수 있는 오늄염으로서, 산에이드 SI-60, SI-80, SI-100, SI-60L, SI-80L, SI-100L, SI-L145, SI-L150, SI-L160, SI-L110, SI-L147(이상, 산신카가쿠코교(주) 제조), UVI-6950, UVI-6970, UVI-6974, UVI-6990(이상, 유니언카바이트사 제조), 아테카옵토머 SP-150, SP-151, SP-170, SP-171, SP-172(이상, 아사히덴카코교(주) 제조), Irgacure 261, Irgacure 250(치바스페셜티케미컬즈(주) 제조), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064(이상, 닛폰소다(주) 제조), CD-1010, CD-1011, CD-1012(이상, 사토머사 제조), DS-100, DS-101, DAM-101, DAM-102, DAM-105, DAM-201, DSM-301, NAI-100, NAI-101, NAI-105, NAI-106, SI-100, SI-101, SI-105, SI-106, PI-105, NDI-105, BENZOIN TOSYLATE, MBZ-101, MBZ-301, PYR-100, PYR-200, DNB-101, NB-101, NB-201, BBI-101, BBI-102, BBI-103, BBI-109(이상, 미도리카가쿠(주) 제조), PCI-061T, PCI-062T, PCI-020T, PCI-022T(이상, 니혼카야쿠(주) 제조), IBPF, IBCF(산와케미컬(주) 제조) CD1012(사토머사 제조), IBPF, IBCF(이상, 산와케미컬(주) 제조), BBI-101, BBI-102, BBI-103, BBI-109(이상, 미도리카가쿠(주) 제조), UVE1014(제네럴일렉트로닉스사 제조), RHODORSIL-PI2074(로디아사 제조), WPI-113, WPI-116(와코순야쿠(주) 제조) 등을 들 수 있다. 또한, J. Polymer Science: Part A: polymer Chemistry, Vol.31, 1473-1482(1993), J. Polymer Science: Part A: polymer Chemistry, Vol.31, 1483-1491(1993)에 있어서 기술되어 있는 방법에 의해 제조할 수 있는 디아릴요오도늄염을 사용할 수도 있다. 이들은, 단독으로도 2종 이상을 조합하여 사용하는 것도 좋다.

[0216] 광염기 발생제란, 예컨대, 비환형의 아실옥시이미노 화합물, 비환형의 카르바모일옥심 화합물, 카르바모일히드록실아민 화합물, 카르바민산 화합물, 포르아미드 화합물, 아세트아미드 화합물, 카르바메이트 화합물, 벤질카르바메이트 화합물, 니트로벤질카르바메이트 화합물, 술폰아미드 화합물, 이미다졸 유도체 화합물, 아민이미드

화합물, 피리딘 유도체 화합물, α -아미노아세트페논 유도체 화합물, 4급 암모늄염 유도체 화합물, α -락톤 고리 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 프탈이미드 유도체 화합물 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도 비교적 아민의 발생 효율이 높은 아실옥시이미노 화합물이 바람직하다. 이들은, 단독으로도 2종 이상을 조합하여 사용하는 것도 좋다.

[0217] 본 실시형태에 있어서의 경화제란, 수지 조성물을 경화시키기 위해 이용되는 물질이며, 환형 에테르기와 반응 가능하면, 특별히 한정되는 것이 아니고, 후술하는 경화 촉진제와의 병용이 바람직하다.

[0218] 경화제로서는, 예컨대, 산 무수물계 화합물, 아민계 화합물, 아미드계 화합물, 페놀계 화합물 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 산 무수물계 화합물이 바람직하고, 카르복실산 무수물이 보다 바람직하다.

[0219] 또한, 여기서 말하는 산 무수물계 화합물에는 지환식 산 무수물이 포함되고, 카르복실산 무수물 중에서도 지환식 카르복실산 무수물이 바람직하다. 이들 물질은, 단독으로 사용하여도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0220] 경화제의 구체예로서는, 예컨대, 무수 프탈산, 무수 호박산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 무수 말레산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 무수 메틸나드산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 디아미노디페닐메탄, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디아미노디페닐술폰, 이소포론디아민, 디시안디아미드, 테트라에틸렌펜타민, 디메틸벤질아민, 케티민 화합물, 리놀렌산의 2량체와 에틸렌디아민으로부터 합성되는 폴리아미드 수지, 비스페놀류, 페놀류(페놀, 알킬 치환 페놀, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디히드록시벤젠, 디히드록시나프탈렌 등)와 각종 알데히드의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물과의 중합물, 페놀류와 방향족 디메틸올과의 중축합물, 또는 비스메톡시메틸비페닐과 나프톨류 혹은 페놀류와의 축합물 등, 비페놀류 및 이들의 변성물, 이미다졸, 3플루오르화붕소-아민 착체, 구아니딘 유도체 등을 들 수 있다.

[0221] 지환식 카르복실산 무수물의 구체예로서는, 1,2,3,6-테트라히드로 무수 프탈산, 3,4,5,6-테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 「4-메틸헥사히드로 무수 프탈산/헥사히드로 무수 프탈산=70/30」, 4-메틸헥사히드로 무수 프탈산, 「메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산 무수물/비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산 무수물」 등을 들 수 있다.

[0222] 또한, 지방족 산 무수물의 구체예로서는, 예컨대, 테트라프로페닐 무수 호박산, 옥테닐호박산 무수물, 2,5-디케토테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

[0223] 본 실시형태에 있어서의 경화 촉진제란, 경화 반응의 촉진을 목적으로 사용되는 경화 촉매를 의미하며, 단독으로 이용하여도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다. 경화 촉진제는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 3급 아민류 및 그 염을 선택하는 것이 바람직하다.

[0224] 경화 촉진제의 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0225] (1) 3급 아민류: 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 시클로헥실디메틸아민, 트리에탄올아민 등,

[0226] (2) 이미다졸류: 2-메틸이미다졸, 2-n-헵틸이미다졸, 2-n-운데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-메틸이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-n-운데실이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디(히드록시메틸)이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-페닐-4,5-디[(2'-시아노에톡시)메틸]이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-n-운데실이미다졸류트리멜리테이트, 1-(2-시아노에틸)-2-페닐이미다졸류트리멜리테이트, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸류트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')] 에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-n-운데실이미다졸릴)에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')] 에틸-s-트리아진, 2-메틸이미다졸의 이소시아눌산 부가물, 2-페닐이미다졸의 이소시아눌산 부가물, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')] 에틸-s-트리아진의 이소시아눌산 부가물 등,

[0227] (3) 유기인계 화합물: 디페닐포스핀, 트리페닐포스핀, 아인산트리페닐 등,

[0228] (4) 4급 포스포늄염류: 벤질트리페닐포스포늄클로라이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드, 메틸트리페닐포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드, n-부틸트리페닐포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄요오다이드, 에틸트리페닐포스포늄아세테이트, 테트라-n-부틸포스포늄o,o-디에틸포스포로디티오네이트, 테트라-n-부틸포스포늄벤조트리아졸레이트, 테트라-n-부틸포스포늄테트라플루오로보레이

트, 테트라-*n*-부틸포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트 등,

[0229] (5) 디아자비시클로알켄류: 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7 및 그 유기산염 등,

[0230] (6) 유기 금속 화합물: 옥틸산아연, 옥틸산주석, 알루미늄아세틸아세톤 착체 등,

[0231] (7) 4급 암모늄염류: 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라-*n*-부틸암모늄브로마이드 등,

[0232] (8) 금속 할로겐 화합물: 3불화붕소, 붕산트리페닐 등의 붕소 화합물; 염화아연, 염화 제2 주석 등.

[0233] 다작용 아크릴레이트 가교제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, (메타)아크릴로일기를 복수 개 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0234] (메타)아크릴로일기를 분자 내에 2개 갖는 (메타)아크릴레이트 가교제로서는, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올디(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0235] (메타)아크릴로일기를 분자 내에 3개 갖는 (메타)아크릴레이트 가교제로서는, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트 등의 분기형 알킬기를 갖는 트리(메타)아크릴레이트; 글리세롤프로폭시트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리에톡시트리(메타)아크릴레이트 등의 분기형 알킬렌에테르기를 갖는 트리(메타)아크릴레이트; 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트트리(메타)아크릴레이트 등 복소환을 함유하는 트리(메타)아크릴레이트 등이 예시된다.

[0236] (메타)아크릴로일기를 분자 내에 4개 이상 갖는 (메타)아크릴레이트 가교제로서는, 디(트리메틸올프로판)테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 복수의 분기형 알킬기를 갖는 폴리(메타)아크릴레이트; 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 등의 복수의 분기형 알킬기와 수산기를 갖는 폴리(메타)아크릴레이트 등이 예시된다. 이들 (메타)아크릴산에스테르계 가교제는, 단독으로 이용하여도, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.

[0237] 후술하는 바와 같은 코팅의 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 대면적에 코팅 가능한 것이나 설비 비용의 억제에 가능하기 때문에, 웨트 코팅법을 채용하는 것이 바람직하다. 그것을 위해서는, 코팅제는, 전술한 유기 무기 복합체를 용매에 분산시킨 액체인 것이 바람직하다.

[0238] 코팅제에 있어서의 고형분 농도(프리폴리머를 포함하는 유기 무기 복합체의 농도)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 분산성과 성막성의 밸런스로부터, 코팅제 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1~70 질량%, 더욱 바람직하게는 1~50 질량%, 특히 바람직하게는 1~20 질량%이다. 고형분 농도는, 유기 무기 복합체를 그대로 직접 회석하여 조정하여도 좋고, 희박 용액을 에바포레이터 등으로 농축하여 조정하여도 좋다.

[0239] [유기 무기 복합막]

[0240] 본 실시형태의 유기 무기 복합막은, 유기 무기 복합체를 포함하며, 상기 요건을 만족하는 막이면, 특별히 한정되는 것이 아니다. 본 발명에 있어서 「막」이란, 두께가 한정되는 것이 아니며, 지지 기반 상에 형성된 것이어도 좋고, 단체(單體)로 구조를 형성하고 있는 것이어도 좋다.

[0241] 본 발명에 있어서 「공극」의 용어는, 막을 형성하고 있는 인접하는 2개 이상의 유기 무기 복합체 무기 산화물 입자끼리의 사이에 형성된 마이크로 보이드를 의미한다. 「공동」의 용어는, 무기 화합물 입자 자체의 내부에 형성된 빈 구멍을 의미하고, 「공극」과는 구별된다.

[0242] 공극의 크기는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 광을 산란시키지 않는 크기인 것이 바람직하다. 즉, 공극을 갖는 막이어도, 광학적 혹은 거시적으로는 균일한 막으로 간주할 수 있다. 이 때문에, 막의 겉보기 체적을 기준으로 하는 공극의 비율, 즉 공극률은, 막을 형성하고 있는 유기 무기 복합체의 굴절률(>1)과, 공극의 굴절률(공기의 굴절률: 1.00)의 체적 평균에 기초하여 산출할 수 있다.

[0243] 유기 무기 복합체 사이에 형성된 공극의 비율(공극률)은, 그 유기 무기 복합 경화막의 체적을 기준으로 하여 3~70 체적%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~60%, 더욱 바람직하게는 20~50%이다. 공극률이 3 체적% 미만이면, 막의 저굴절률화의 효과가 작아지는 경향이 있다. 또한, 공극률이 70 체적%를 넘으면, 막 강도가 저하하여 취약해진다고 하는 경향이 있다.

- [0244] 유기 무기 복합막의 굴절률은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 후술하는 방법으로 측정되며, 반사율 억제에 관점에서 1.42 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.40 이하, 더욱 바람직하게는 1.36 이하, 특히 바람직하게는 1.33 이하이다. 굴절률이 1.42보다 크면, 반사율의 억제 효과가 저하하여, 반사 방지 필름 등의 응용이 어려워진다.
- [0245] 유기 무기 복합막의 최저 반사율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 후술하는 방법으로 측정되며, 반사율 억제에 관점에서 1.5% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.2% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.5% 이하이다. 최저 반사율이 1.5%보다 크면, 반사 방지 필름 등의 응용이 어려워진다.
- [0246] 유기 무기 복합막의 연필 경도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 후술하는 방법으로 측정되며, 취급의 관점에서, HB 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 F 이상, 더욱 바람직하게는 H 이상이다.
- [0247] 본 실시형태의 유기 무기 복합막은, 유기 무기 복합체를 포함하는 막이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전술한 코팅재를, 후술하는 방법으로 코팅하여 형성한 막인 것이 바람직하다. 일반적으로는, 기재 상(예컨대, PET 필름, TAC 필름, 유리, 아크릴·폴리카보네이트 등의 수지 소재, 금속, 실리콘 웨이퍼, LED, 반도체, CD, DVD 등, 혹은 여러가지 하드 코트층)에, 수 nm~수 cm의 두께로 형성한다.
- [0248] 코팅의 방법으로서, 「증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등의 드라이 코팅법」이나, 「인쇄, 슬릿 코트, 바 코트, 어플리케이터 코팅, 스펀 코트, 블레이드 코트, 에어나이프 코트, 그라비아 코트, 롤 코트, 스프레이 코트, 딥 코트 등의 웨트 코팅법」 등이, 일반적으로 알려져 있다. 또한 전술한 방법 이외에, 「필름 성형, 라미네이트 성형, 사출 성형, 블로우 성형, 압축 성형, 회전 성형, 압출 성형, 연신 성형 등의 성형 가공법」을 응용하여, 기재 위에, 유기 무기 복합막을 형성하는 방법도 있다. 이들 방법은, 단독으로도, 복수를 조합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0249] 「프리폴리머」란, 무기 화합물 입자에 결합하고 있지 않은 폴리머를 의미한다. 경화물에 있어서는, 경화물을 형성하는 조성물로서, 경화 반응 전에 무기 화합물 입자에 결합하고 있지 않은 폴리머, 혹은 저분자량의 유기 화합물도 포함된다. 즉, 프리폴리머는, 유기 무기 복합체 무기 산화물 입자끼리의 사이에 형성되는 공극을 메우는 화합물을 의미한다. 프리폴리머의 측정 방법에 대해서는, 후술하는 실시예에 있어서 상세하게 설명된다.
- [0250] 본 실시형태에 있어서의, 무기 화합물 입자에 결합하고 있지 않은 프리폴리머의 비율은, 후술하는 방법으로 구해지며, 무기 화합물량에 대하여 효과적으로 공극을 형성시킨다고 하는 관점에서, 그 비율은 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 전술한 바와 같이, 프리폴리머의 비율이 30 질량% 이상이 되면, 프리폴리머가 구조체 내에서 균일하게 분산되지 않기 때문에 안정적으로 제조하는 것이 곤란해질 뿐만 아니라, 유기 무기 복합체 무기물 입자 사이에 형성되는 공극을, 프리폴리머가 메우기 때문에, 공극률이 저하하여 버린다. 공극의 굴절률은, 1.00이며, 막을 형성하는 재료와 비교하면, 매우 작은 값이다. 그 때문에, 근소한 공극률의 차로, 굴절률이 크게 변화하기 때문에, 프리폴리머량을 제어하여, 효과적으로 균일한 공극을 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0251] 본 실시형태에 있어서의 유기 무기 복합막의 경화로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에너지선 경화 또는 열 경화가 바람직하고, 특히 바람직하게는 광 경화이다. 광 경화의 방법은, 특별히 한정되는 것이 아니며, 통상, 활성 광선의 자극에 의해 중합 개시제가 분해됨으로써 중합 개시종이 발생하고, 대상 물질의 중합성 작용기를 중합한다고 하는 경과를 따라간다.
- [0252] 광 경화란, 활성 광선(자외선, 근자외선, 가시광선, 근적외선, 적외선 등)을 조사함으로써 경화물을 얻는 방법이며, 활성 광선의 종류로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 자외선 또는 가시광선, 보다 바람직하게는 자외선이다.
- [0253] 광 경화 중에서도, 광라디칼 중합 타입은, 반응성 이중 결합의 반응성이 높으며, 짧은 시간으로 가교되는 등의 이점으로부터, 보다 바람직하다.
- [0254] 전술한 광라디칼 중합에 의한 가교에 더하여, 양이온 중합, 가열에 의한 가교 반응, 유기 폴리머와 반응할 수 있는 작용기를 갖는 화합물과의 혼합에 의한 가교 반응 등을 조합하여 이용하여도 좋다. 유기 무기 복합체의 가교는, 예컨대, 유기 무기 복합체의 폴리머 중에 적어도 하나의 반응성 이중 결합을 갖는 경우, 광 라디칼 개시제로부터 발생한 라디칼에 의해 반응성 이중 결합으로부터 중합 반응을 개시하고, 폴리머 사이, 또는 폴리머와 무기 화합물 입자 사이에 결합을 형성시킴으로써 행할 수 있다. 또한, 가교제를 포함하는 경우, 가교제에 의해 폴리머 사이, 또는 폴리머와 무기 화합물 입자 사이에 결합을 형성시킴으로써 행할 수 있다. 또한, 폴리머

사이, 또는 폴리머와 무기 화합물 입자 사이의 결합은, 상이한 유기 무기 복합체의 폴리머 사이, 또는 폴리머와 무기 화합물 입자 사이에서의 결합이 바람직하지만, 동일한 유기 무기 복합체의 폴리머 사이, 또는 폴리머와 무기 화합물 입자 사이에서의 결합도 있을 수 있다.

[0255] 활성 광선의 발생원은, 특별히 한정되는 것이 아니며, 예컨대, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, UV 램프, 크세논 램프, 카본 아크등, 메탈 할라이드 램프, 형광등, 텅스텐 램프, 아르곤 이온 레이저, 헬륨 카드름 레이저, 헬륨 네온 레이저, 크립톤 이온 레이저, 각종 반도체 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저, 발광 다이오드, CRT 광원, 플라즈마 광원, 전자선 조사기 등의 각종 광원 등을 들 수 있다.

[0256] 조사광 강도는, 사용하는 광원의 파장 등에 따라 상이하지만, 통상, 수 $\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 10 \text{ W}/\text{cm}^2$ 의 범위이다. 조사광 강도는, 바람직하게는, 수 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 5 \text{ W}/\text{cm}^2$ 정도의 범위 내이다. 조사량은, 반응성 이중 결합의 감도, 코팅막의 두께나 온도 등에 따라 적절하게 설정된다.

[0257] 여기서, 열 경화란, 열에 의한 화학 반응에 의해 분자 사이에 3차원의 가교 결합을 생기게 함으로써 경화시키는 방법이다. 열 경화의 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 경화제나 경화 촉진제를 사용하여 열 경화시키는 방법, 또는 열 양이온 중합 개시제를 이용하여 열 경화시키는 방법을 선택하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 경화제나 경화 촉진제를 사용하여 열 경화시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0258] 본 실시형태에 따른 유기 무기 복합막은, 우수한 투명성과 광학 특성을 갖고 있고, 그 지표인, 두께 방향의 전체 광선 투과율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 85~100%, 보다 바람직하게는 88~100%, 더욱 바람직하게는 90~100%이다. 마찬가지로, 헤이즈의 값은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0~5%, 보다 바람직하게는 0~3%, 더욱 바람직하게는 0~2%이다.

[0259] 본 실시형태에 따른 유기 무기 복합막은, 원하는 굴절률을 달성하기 쉽기 때문에, 광학 재료나 광학 부재로서 유용하다. 그 대표예로서는, 반사 방지막이나 하드 코트막 등을 들 수 있다.

[0260] [유기 무기 복합막의 제조 방법]

[0261] 본 실시형태에 따른 유기 무기 복합막의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이하에 대표적인 제조 방법을 나타낸다.

[0262] [유기 무기 복합막의 제조 방법 1: 경화 처리 없음]

[0263] (1) 유기 무기 복합체에, 유기 용매를 첨가하여 분산시켜, 코팅재를 얻는다.

[0264] (2) 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 코팅재로부터 유기 용매를 제거함으로써 유기 무기 복합막을 형성시킨다.

[0265] [유기 무기 복합막의 제조 방법 2: 광 경화(광 라디칼 경화)]

[0266] (1) 유기 무기 복합체에, 유기 용매, 광 라디칼 개시제를 부가하여 분산시켜, 코팅재를 얻는다.

[0267] (2) 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 코팅재로부터 유기 용매를 제거함으로써 유기 무기 복합막을 형성시킨다.

[0268] (3) 유기 무기 복합막에 활성 광선을 더 조사하여, 유기 무기 복합체를 가교시켜(광 경화), 유기 무기 복합막을 얻는다.

[0269] [유기 무기 복합막의 제조 방법 3: 광 경화(광 양이온 경화)]

[0270] (1) 유기 무기 복합체에, 유기 용매, 광산 발생제를 부가하여 분산시켜, 코팅재를 얻는다.

[0271] (2) 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 코팅재로부터 유기 용매를 제거함으로써 유기 무기 복합막을 형성시킨다.

[0272] (3) 유기 무기 복합막에 활성 광선을 더 조사하여, 유기 무기 복합체를 가교시켜(광 경화), 유기 무기 복합막을 얻는다.

[0273] [유기 무기 복합막의 제조 방법 4: 열 경화(경화제 및 경화 촉진제에 의한 가교)]

[0274] (1) 유기 무기 복합체에, 유기 용매, 경화제, 경화 촉진제를 부가하여 분산시켜, 코팅재를 얻는다.

[0275] (2) 코팅재를 기판 상에 도포하고, 도포된 코팅재로부터 유기 용매를 제거함으로써 유기 무기 복합막을 형성시

킨다.

- [0276] (3) 유기 무기 복합막을 소정 시간 더 가열하여, 유기 무기 복합체를 가교시켜(열 경화), 유기 무기 복합막을 얻는다.
- [0277] [광학 재료]
- [0278] 본 실시형태에 따른 광학 재료는, 전술한 유기 무기 복합막을 구비하고 있으며, 광학 부재를 형성하기 위해 이용된다.
- [0279] 광학 재료란, 가시광, 적외선, 자외선, X선, 레이저 등의 광을 그 재료 중을 통과시키는 용도로 사용하는 재료 일반을 가리킨다. 광학 재료는, 여러가지 용도로 이용하는 것이 가능하다. 이하의 광학 재료를 제작하기 위한 코팅재 및 도포액도, 광학 재료에 포함된다.
- [0280] 광학 재료의 용도의 대표예로서는, 하기에 나타내는 각종 디스플레이의 반사 방지 부재를 비롯하여, 조명 및 광 반도체의 광 추출 효율을 올리기 위한, 고투과율 부재(필름 또는 성형체)가 있다.
- [0281] 또한, 액정 디스플레이 분야에서는, 예컨대, 기판 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 접착제, 및 편광자 보호 필름과 같은 액정용 필름 등의 액정 표시 장치 주변 재료를 들 수 있다.
- [0282] 차세대 플랫 패널 디스플레이로서 기대되는, 컬러 PDP(플라즈마 디스플레이)에 있어서의 밀봉재, 광학 보정 필름, 하우징재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 및 접착제, 플라즈마 어드레스 액정(PALC) 디스플레이에 있어서의 기판 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 접착제, 및 편광자 보호 필름, 유기 EL(일렉트로 루미네선스) 디스플레이에 있어서의 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 및 접착제, 및 필드 에미션 디스플레이(FED)에 있어서의 각종 필름 기판, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 및 접착제가 예시된다.
- [0283] 광 기록 분야에서는, 예컨대, VD(비디오 디스크), CD/CD-ROM, CD-R/RW, DVD-R/DVD-RAM, MO/MD, PD(상 변화 디스크), 또는 광 카드용의 디스크 기판 재료, 픽업 렌즈, 보호 필름, 밀봉재, 및 접착제를 들 수 있다.
- [0284] 광 반도체 분야에서는, 예컨대, 발광 다이오드(LED), 반도체 레이저, 포토 다이오드, 포토 트랜지스터, CCD/CMOS 센서, 포토 커플러, 포토 릴레이, 포토 인터럽터, 및 광 통신용 디바이스를 들 수 있다.
- [0285] 광학 기기 분야에서는, 예컨대, 카메라의 촬영 렌즈, 렌즈용 재료, 파인더, 파인더 프리즘, 타겟 프리즘, 파인더 커버, 수광 센서부를 들 수 있다. 프로젝션 텔레비전의 투사 렌즈, 보호 필름, 밀봉재 및 접착제 등도 예시된다. 또한, 광 센싱 기기의 렌즈용 재료, 밀봉재, 접착제 및 필름 등도 예로 들 수 있다.
- [0286] 광 부품 분야에서는, 예컨대, 광 통신 시스템에서의 광 스위치 주변의 파이버 재료, 렌즈, 도파로, 소자의 밀봉재, 및 접착제가 예시된다. 광 커넥터 주변의 광 파이버 재료, 페룰, 밀봉재, 및 접착제도 예시된다. 광 수동 부품 및 광 회로 부품에 대해서는, 렌즈, 도파로, LED 소자의 밀봉재, 및 접착제가 예시된다. 광 전자 집적 회로(OEIC) 주변의 기판 재료, 파이버 재료, 소자의 밀봉재, 및 접착제도 예시된다.
- [0287] 광 파이버 분야에서는, 예컨대, 장식 디스플레이용 조명·라이트 가이드 등, 공업 용도의 센서류, 표시·표지류 등, 또한 통신 인프라용 및 가정 내의 디지털 기기 접속용의 광 파이버 등이 예시된다.
- [0288] 반도체 집적 회로 주변 재료에서는, 예컨대, LSI 또는 초LSI 재료용의 마이크로 리소그래피용의 레지스트 재료를 들 수 있다.
- [0289] 차세대의 광·전자 기능 유기 재료로서는, 예컨대, 차세대 DVD, 유기 EL 소자 주변 재료, 유기 포토리프랙티브 소자, 광-광 변환 디바이스인 광 증폭 소자, 광 연산 소자, 유기 태양 전지 주변의 기판 재료, 파이버 재료, 및 소자의 밀봉재, 접착제가 예시된다.
- [0290] 자동차·수송기 분야에서는, 예컨대, 자동차용의 램프 리플렉터, 베어링 리테이너, 기어 부분, 내식 코트, 스위치 부분, 헤드 램프, 엔진 내 부품, 전장 부품, 각종 내외장품, 구동 엔진, 브레이크 오일 탱크, 자동차용 방청강판, 인테리어 패널, 내장재, 보호·결속용 와이어 하네스, 연료 호스, 자동차 램프, 유리 대체품, 및 자동차의 창 유리 중간막이 예시된다. 철도 차량용의 복층 유리 중간막도 예시된다. 항공기 용도에 있어서는, 구조재의 인성 부여제, 엔진 주변 부재, 보호·결속용 와이어 하네스, 내식 코트, 및 창 유리 중간막이 예시된다.
- [0291] 건축 분야에서는, 예컨대, 내장·가공용 재료, 조명용 부품류, 전기 커버, 시트, 유리 중간막, 유리 대체품, 태양 전지 주변 재료 등이 예시되고, 농업용에서는, 하우스 피복용 필름이 예시된다.

- [0292] [광학 부재]
- [0293] 본 실시형태에 따른 광학 부재는, 전술한 광학 재료를 포함하는 부재를 가리키며, 그 형태는 특별히 한정되지 않는다. 광학 부재의 용도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 광학 재료를 포함하기 때문에, 전술한 용도에 적합하게 이용된다.
- [0294] [반사 방지 부재]
- [0295] 본 실시형태에 따른 반사 방지 부재는, 필름(반사 방지 필름)이어도 좋고, 그 외의 반사 방지 성형체여도 좋다. 반사 방지 필름은, 전술한 유기 무기 복합막을 구비한 필름이면, 특별히 한정되는 것이 아니다. 반사 방지 필름은, 기재를 가지며, 상기 기재 상에 유기 무기 복합막이 마련되어 있어도 좋다. 기재로서는, 수지계의 필름이 바람직하다. 바람직한 수지의 예로서는, 예컨대, PET, TAC, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 염화비닐 수지, 에폭시 수지, 및 폴리이미드 수지를 들 수 있다. 반사 방지 필름을 디스플레이 용도에 사용하는 경우는, PET, TAC, 및 아크릴 수지가 바람직하고, 특히 바람직하게는, PET, 및 TAC이다.
- [0296] 본 실시형태에 따른 반사 방지 성형체는, 전술한 유기 무기 복합막을 구비한 성형체이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 기재와, 상기 기재 상에 마련된 유기 무기 복합막을 구비하고 있어도 좋다. 기재로서는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 염화비닐 수지, 에폭시 수지, 및 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 투명성과 강도의 관점에서, 아크릴 수지, 및 폴리카보네이트 수지가 특히 바람직하다. 성형체의 형상은, 특별히 한정되는 것이 아니며, 예컨대, 시트형, 판형, 블록형, 원반형, 3차원의 입체 형상 등, 여러가지 형상을 선택할 수 있다.
- [0297] [광학 소자]
- [0298] 본 실시형태에 따른 광학 소자란, 광의 회절 현상을 이용한 기능 소자를 가리킨다. 본 실시형태의 광학 소자는, 이 요건을 만족하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 광학 렌즈, 광학 프리즘, 광학 필터 등에 적합하다.
- [0299] 상기 광학 렌즈 및 광학 프리즘으로서, 예컨대, 현미경, 내시경, 망원경 등의 렌즈, 레이저 빔 프린터의 f θ 렌즈, 센서용 렌즈 등의 레이저 주사계 렌즈, 카메라 및 휴대 전화 등의 촬상계 렌즈, 파인더계의 프리즘 렌즈, 안경 렌즈 등의 전체 광선 투과형 렌즈, 및 광 디스크의 픽업 렌즈를 들 수 있다.
- [0300] [조명 기구]
- [0301] 본 실시형태에 따른 조명 기구란, 각종 광원을 이용하여, 어떠한 목적을 가지고 특정 장소를 밝게 하는 기구이면, 특별히 한정되는 것이 아니다. 조명 기구는, 예컨대, 백열 전구, 형광등, 램프, LED, 또는 유기 EL을 갖는다.
- [0302] 본 실시형태에 따른 코팅재나 유기 무기 복합막은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 각종 유기 수지, 착색제, 레벨링제, 활제, 계면 활성제, 실리콘계 화합물, 반응성 희석제, 비반응성 희석제, 산화 방지제, 광 안정제 등을 함유하고 있어도 좋다. 또한, 일반적으로 수지용의 첨가제(가소제, 난연제, 안정제, 대전 방지제, 내충격 강화제, 발포제, 항균·곰팡이 방지제, 필러, 방담제(防曇劑), 가교제 등)로서 제공되는 물질을, 배합하여도 상관없다. 다른 물질이 포함되어 있어도 좋다. 다른 물질로서는, 용제, 유지, 유지 가공품, 천연 수지, 합성 수지, 안료, 염료, 색소, 박리제, 방부제, 접착제, 탈취제, 응집제, 세정제, 탈취제, pH 조정제, 감광 재료, 잉크, 전극, 도금액, 촉매, 수지 개질제, 가소제, 유연제, 농약, 살충제, 살균제, 의약품 원료, 유화제·계면 활성제, 방청제, 금속 화합물, 필러, 화장품·의약품 원료, 탈수제, 건조제, 부동액, 흡착제, 착색제, 고무, 발포제, 착색제, 연마제, 이형제, 응집제, 소포제, 경화제, 환원제, 플럭스제, 피막 처리제, 주물 원료, 광물, 산·알칼리, 샷제(shot agent), 산화 방지제, 표면 피복제, 첨가제, 산화제, 화약류, 연료, 표백제, 발광 소자, 향료, 콘크리트, 섬유(카본 파이버, 아라미드 섬유, 유리 섬유 등), 유리, 금속, 부형제, 붕괴제, 결합제, 유동화제, 겔화제, 안정제, 보존제, 완충제, 현탁화제, 점조제 등을 들 수 있다.
- [0303] 유기 수지는, 특별히 한정되는 것이 아니며, 예컨대, 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 알키드 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, AS 수지, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리젓산 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리이미드 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리프탈아미드 수지, 폴리설폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리페닐설폰 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 염화비닐 수지, 합성 고무, 폴리에틸

렌테레프탈레이트 수지, 액정 폴리머, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 수지, 및 비닐에테르 공중합체를 들 수 있다.

[0304] 착색제는, 착색을 목적으로 사용되는 물질이면 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 프탈로시아닌, 아조, 디스아조, 퀴나크리돈, 안트라퀴논, 플라반트론, 페리논, 페릴렌, 디옥사진, 축합 아조, 아조메틴계의 각종 유기계 색소, 산화티탄, 황산납, 크롬 옐로우, 징크 옐로우, 크롬 버밀리온, 변병, 코발트 바이올렛, 감청, 군청, 카본 블랙, 크롬 그린, 산화크롬, 코발트 그린 등의 무기 안료 등을 들 수 있다. 이들 착색제는 단독으로도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0305] 레벨링제는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 실리콘계 레벨링제(디메틸폴리실록산, 유기 변성 폴리실록산 등), 아크릴레이트계 레벨링제(에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 불소 변성 아크릴레이트, 실리콘 변성 아크릴레이트 등), 에폭시화 대두 지방산, 에폭시화아비에틸알코올, 수소 첨가 피마자유, 티탄계 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 레벨링제는 단독으로도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0306] 활제는, 특별히 한정되지 않고, 파라핀 왁스, 마이크로 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 탄화수소계 활제, 라우린산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산, 아라키드산, 베헨산 등의 고급 지방산계 활제, 스테아릴아미드, 팔미틸아미드, 올레일아미드, 메틸렌비스스테아로아미드, 에틸렌비스스테아로아미드 등의 고급 지방산 아미드계 활제, 경화 피마자유, 부틸스테아레이트, 에틸렌글리콜모노스테아레이트, 펜타에리스리톨(모노-, 디-, 트리-, 또는 테트라-)스테아레이트 등의 고급 지방산에스테르계 활제, 세틸알코올, 스테아릴알코올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리글리세롤 등의 알코올계 활제, 라우린산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산, 아라키드산, 베헨산, 리시놀산, 나프텐산 등의 마그네슘, 칼슘, 카드뮴, 바륨, 아연, 납 등의 금속염인 금속 비누류, 카르나우바 왁스, 칸데릴라 왁스, 밀랍, 몬탄 왁스 등의 천연 왁스류 등을 들 수 있다. 이들 활제는 단독으로도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0307] 계면 활성제는, 그 분자 중에 용매에 대하여 친화성을 갖지 않는 소수기와, 용매에 대하여 친화성을 갖는 친매기(親媒基)(통상은 친수기)를 갖는, 양친매성 물질을 가리킨다. 또한, 그 종류는 특별히 한정되는 것이 아니며, 예컨대, 실리콘계 계면 활성제, 불소계 계면 활성제 등을 들 수 있다. 계면 활성제는 단독으로도, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0308] 실리콘계 화합물은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 실리콘 수지, 실리콘 축합물, 실리콘 부분 축합물, 실리콘 오일, 실란 커플링제, 폴리실록산 등을 들 수 있으며, 그 양말단, 편말단, 혹은 측쇄에 유기기를 도입하여 변성시킨 것도 포함된다. 그 변성의 방법도 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 아미노 변성, 에폭시 변성, 지환식 에폭시 변성, 카르비놀 변성, 메타크릴 변성, 폴리에테르 변성, 머캅토 변성, 카르복실 변성, 페놀 변성, 실라놀 변성, 폴리에테르 변성, 폴리에테르·메톡시 변성, 디올 변성 등을 들 수 있다.

[0309] 반응성 희석제는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 알킬글리시딜에테르, 알킬페놀의 모노글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 알칸산글리시딜에스테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르 등을 들 수 있고, 비반응성 희석제로서는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 벤질알코올, 부틸디글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 고비점 용제 등을 들 수 있다.

[0310] 산화 방지제는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 트리페닐포스페이트, 페닐이소데실포스파이트 등의 유기 인계 산화 방지제, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피네이트 등의 유기 황계 산화 방지제, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 등의 페놀계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0311] 광 안정제는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 살리실레이트계, 시아노아크릴레이트계, 니켈계, 트리아진계 등의 자외선 흡수제나, 힌더드아민계 광 안정제 등을 들 수 있다.

[0312] 본 실시형태에 따른 유기 무기 복합체, 코팅재, 유기 무기 복합막의 용도는, 광학 용도에 한정되는 것이 아니다. 예컨대, 전자 재료(애자류, 교류 변압기, 개폐 기기 등의 주형 및 회로 유닛, 각종 부품의 패키지, IC·LED·반도체 등의 밀봉재, 발전기, 모터 등의 회전기 코일, 권선 합침, 프린트 배선 기판, 절연 보드, 중형 애자류, 코일류, 커넥터, 터미널, 각종 케이스류, 전기 부품류 등), 도료(방식 도료, 메인터너스, 선박 도장, 내식 라이닝, 자동차·가전 제품용 프라이머, 음료·맥주캔, 외면 래커, 압출 튜브 도장, 일반 방식 도장, 메인터너스 도장, 목공 제품용 래커, 자동차용 전착 프라이머, 그 외 공업용 전착 도장, 음료·맥주캔 내면 래커, 코일 코팅, 드럼·캔 내면 도장, 내산 라이닝, 와이어 에나멜, 절연 도료, 자동차용 프라이머, 각종 금속 제품의 미장검 방식 도장, 파이프 내외면 도장, 전기 부품 절연 도장, 열선 차단재 등), 복합 재료(화학 플랜트용 파이프·탱크류, 항공기재, 자동차 부재, 각종 스포츠 용품, 탄소 섬유 복합 재료, 아라미드 섬유 복합 재료

등), 토목 건축 재료(마루재, 포장재, 멤브레인, 미끄럼 방지점 박층 포장, 콘크리트 조인트·인상, 앵커 매립 접착, 프리캐스트 콘크리트 접합, 타일 접착, 콘크리트 구조물의 균열 보수, 대좌의 그라우트·레벨링, 상하수도 시설의 방식·방수 도장, 탱크류의 내식 적층 라이닝, 철 구조물의 방식 도장, 건축물 외벽의 매스틱 도장 등), 접착제(금속·유리·도자기·시멘트 콘크리트·목재·플라스틱 등의 동종 또는 이종 재료의 접착제, 자동차·철도 차량·항공기 등의 조립용 접착제, 프리패브릭용 복합 패널 제조용 접착제 등: 일액형, 이액형, 시트 타입을 포함함), 항공기·자동차·플라스틱 성형의 치공구(프레스형, 스트레치드 다이, 매치드 다이 등 수지형, 진공 성형·블로우 성형용 몰드, 마스터 모델, 주물용 패턴, 적층 치공구, 각종 검사용 치공구 등), 개질제·안정제(섬유의 수지 가공, 폴리염화비닐용 안정제, 합성 고무에의 첨가제 등) 등으로서 이용될 수 있다.

[0313] 본 실시형태에 따른 유기 무기 복합체, 및 유기 무기 복합막은, 기관재, 다이 본드재, 칩 코트재, 적층판, 광 파이버, 광 도파로, 광 필터, 전자 부품용의 접착제, 코트재, 시일재, 절연재, 포토레지스트, 엔캡슐레이션재, 포팅재, 광 디스크의 광 투과층이나 층간 절연층, 프린트 배선판, 적층판, 도광판, 반사 방지 필름 등의 용도에 도 이용 가능하다.

[0314] 실시예

[0315] 이하에 본 실시형태를 보다 구체적으로 설명한 실시예를 예시한다. 단, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한에 있어서 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0316] 실시예 및 비교예에 있어서의 물성의 평가는 이하의 순서로 행하였다.

[0317] <무기 화합물 입자의 HR-STEM 촬영>

[0318] (1) 0.1 g의 유기 무기 복합체와, 9.9 g의 클로로포름(와코순야쿠코교 가부시기가이샤 제조)을 샘플병에 칭량하고, 거기에 회전자를 넣었다. 내용물을 스티러로 30분간 교반한 후, 30분간 초음파 처리를 실시하여, 샘플 용액을 얻었다. 유기 무기 복합체가 클로로포름에 분산되기 어려운 경우는, 적절하게 분산성이 양호한 용매를 선택하여, 클로로포름 대신에 이용하였다.

[0319] (2) 상기 샘플 용액을, 그리드(오켄쇼지 가부시기가이샤 제조, 「STEM100 Cu 그리드」)에 적하하고, 풍건시켜, 유기 무기 복합체의 막(유기 무기 복합막)을 형성시켰다.

[0320] (3) 그리드 상의 유기 무기 복합체를, HR-STEM의 투과 모드로 관찰하여, 촬영을 행하였다. 입자의 크기나 형상에 따라, 임의의 측정 배율을 선택하였다.

[0321] <무기 화합물 입자의 원형도>

[0322] (4) 상기 (1)~(3)과 동일한 방법으로 촬영된 HR-STEM상을, 상기 화상 해석 소프트웨어에 의해 처리하여, 무기 화합물 입자(입자의 외경)의 「원 상당 직경」과 「주위 길이」를 산출하였다. 산출된 원 상당 직경 및 주위 길이에 기초하여, 하기 식에 따라, 입자 200개 각각의 원형도를 구하였다. 원형도가 0.5 이상인 경우를 「A」, 원형도가 0.5 미만인 경우를 「B」라고 판정하였다.

[0323] 원형도=(원 상당 직경으로부터 구한 원주 길이)/(주위 길이)· · · (10)

[0324] 여기서, (원 상당 직경으로부터 구한 원주 길이)=(원 상당 직경)× π 이다.

[0325] (5) 200개의 입자의 원형도 중, 상위 5% 및 하위 5%의 수치를 제거하고, 나머지 90%의 평균값을 구하여, 그 값을 무기 화합물 입자의 원형도로 하였다.

[0326] <무기 화합물 입자의 L/D>

[0327] (6) 상기 (1)~(3)과 동일한 방법으로 촬영된 HR-STEM상을, 상기 화상 해석 소프트웨어에 의해 처리하여, 입자 200개 각각의 외경의, 「최대 길이」 및 「최소 폭」을 산출하였다. 도 1은 각 입자의 최대 길이 및 최소 폭의 산출 방법을 나타내는 모식도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 「최대 길이」란, HR-STEM상에 있어서의 입자의 둘레 상의 임의의 2점 사이의 거리의 최대값을 가리키고, 「최소 폭」이란, 입자가 최대 길이를 나타내는 방향에 대하여 수직인 방향에 있어서의 입자의 폭을 가리킨다.

[0328] (7) 구해진 최대 길이(L) 및 최소 폭(D)을 하기 식에 대입하여, 입자 200개 각각의 L/D를 구하였다.

[0329] $L/D=(\text{최대 길이})/(\text{최소 폭}) \cdot \cdot \cdot (11)$

[0330] (8) 200개의 입자의 L/D 중, 상위 5% 및 하위 5%의 수치를 제거하고, 나머지 90%의 평균값을 구하여, 그 값

을 무기 화합물 입자의 L/D로 하였다.

[0331] <중공 입자의 외각 두께>

[0332] (9) 상기 (1)~(3)과 동일한 방법으로 촬영된 HR-STEM상을, 상기 화상 해석 소프트웨어에 의해 처리하고, 중공 입자 200개에 대해서, 각각의 중공 입자의 내경의 원 상당 직경을 구하였다. 본 명세서에 있어서, 「원 상당 직경」이란, 입자의 면적과 같은 면적을 갖는 원의 직경을 가리킨다.

[0333] (10) 200개의 입자의 원 상당 직경 중, 상위 5% 및 하위 5%의 수치를 제거하고, 나머지 90%의 평균값을 구하여, 그 값을 「중공 입자의 평균 내경」으로 하였다.

[0334] (11) 상기에서 구해진, 무기 화합물 입자의 평균 입경과, 중공 입자의 평균 내경으로부터, 중공 입자의 외각 두께를 이하의 식에 따라, 산출하였다.

[0335] 중공 입자의 외각 두께=(무기 화합물 입자의 평균 입경-중공 입자의 평균 내경)/2 · · · (6)

[0336] <중공 입자의 공동률>

[0337] (12) 이어서, 상기 중공 입자의 평균 내경으로부터, 이하의 식에 따라, 중공 입자의 내강 반경(a)을 구하였다.

[0338] 중공 입자의 내강 반경(a)=중공 입자의 평균 내경/2 · · · (7)

[0339] (13) 상기 무기 화합물 입자의 평균 입경으로부터, 이하의 식에 따라, 무기 화합물 입자의 반경(b)을 구하였다.

[0340] 무기 화합물 입자의 반경(b)=무기 화합물 입자의 평균 입경/2 · · · (8)

[0341] (14) 상기 (12)~(13)에서 구한, 중공 입자의 내강 반경(a), 및 무기 화합물 입자의 반경(b)을, 이하의 식에 대입하여, 무기 화합물 입자의 공동률을 구하였다.

[0342] 공동률(%)=($4\pi a^3/3$)/($4\pi b^3/3$)×100 · · · (9)

[0343] <무기 화합물 입자의 굴절률>

[0344] 무기 화합물 입자의 굴절률은, 표준 굴절액(Cargill사 제조)을 사용하여, 이하의 방법에 따라 구하였다. 단, 원하는 굴절률의 표준 굴절액을 입수할 수 없는 경우는, 굴절률 기지의 시약으로 대응하였다.

[0345] (1) 무기 화합물 입자의 분산액을 에바포레이터에 취하여, 분산매를 증발시켰다.

[0346] (2) 이것을 120℃의 진공 건조기로 건조하여, 분말로 하였다.

[0347] (3) 굴절률 기지의 표준 굴절액을, 2~3 방울 유리판 상에 적하하고, 이것에 상기 분말을 혼합하였다.

[0348] (4) 상기 (3)의 조작을 여러가지 표준 굴절액으로 행하고, 혼합액이 투명하게 되었을 때의 표준 굴절액의 굴절률을 무기 화합물 입자의 굴절률로 하였다.

[0349] <표면 개질 무기 화합물 입자의 할로젠 함유량의 측정>

[0350] 표면 개질 무기 화합물 입자의 할로젠 함유량을, 연소 처리 및 그것에 계속되는 이온 크로마토그래프법에 따라, 이하의 순서로 구하였다.

[0351] (1) 샘플을 산소 기류 중에서, 석영 연소관을 사용하여 연소시키고, 발생한 가스를, 흡수액(3% 과산화수소수)에 흡수시켰다.

[0352] (2) 흡수액을 적절하게 희석하고, 흡수액 중의 브롬 이온과 염소 이온의 양을, 이온 크로마토그래프(Daionex사 제조, 「ICS-2000」)로, 측정하였다.

[0353] (3) 측정된 브롬 이온 및 염소 이온의 합계량으로부터, 표면 개질 무기 화합물의 질량에 대한, 브롬 이온 및 염소 이온의 합계량을, 할로젠 함유량으로서 구하였다.

[0354] <폴리머의 비중>

[0355] ASTM D792에 준하여 측정하였다.

[0356] <폴리머의 분자량 및 분자량의 분산도>

[0357] 폴리머의 분자량 및 분자량의 분산도를, 「분해법」 또는 「첨가법」에 의해 구하였다. 성막성 유기 무기 복합

체가, 톨루엔에 대하여 이분산(易分散)의 경우는 「분해법」으로 측정을 행하고, 난용성의 경우는 「첨가법」으로 측정하였다.

[0358] [분해법]

[0359] (전처리)

[0360] 무기 화합물 입자에 결합한 폴리머의 분자량 측정을 위한 전처리로서, 이하의 순서에 따라, 유기 무기 복합체에 대하여 불화수소산 처리(이하, 「HF 처리」라고 함)를 실시하였다.

[0361] (1) 테플론(등록 상표)제 회전자를 넣은 테플론(등록 상표)제, 또는 임의의 수지제 용기에, 2 mL의 톨루엔(와코 준야쿠코고 가부시킴이샤 제조)과, 15 mg의 상간 이동 촉매(Aldrich사 제조, 「Alquat336」)를 부가하고, 교반하여, 상간 이동 촉매가 톨루엔에 용해된 용액을 얻는다.

[0362] (2) 용액에 유기 무기 복합체의 샘플 200 mg을 부가하여, 교반에 의해 용해시킨다.

[0363] (3) 얻어진 용액에, 더욱 2 mL의 불화수소산(와코준야쿠코고 가부시킴이샤 제조, 농도: 46~48%)을 부가하여, 실온에서 24시간 교반하고, 무기 화합물 입자로부터 폴리머를 분리한다.

[0364] (4) 상기 용액을, 탄산칼슘(와코준야쿠코고 가부시킴이샤 제조)의 수용액에 의해 중화한다. 이 때, 상 분리가 곤란한 경우는, 톨루엔 2 mL를 더 부가하여 원심 분리한 용액을 사용하여도 좋다.

[0365] (분자량 측정)

[0366] 상기 전처리에서 얻어진 샘플 용액에 대해서, 하기의 조건에 따라 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)의 측정을 행하였다. 측정 결과로부터, 폴리메타크릴산메틸 스탠다드(소와카가쿠 가부시킴이샤 제조)를 이용하여 작성한 검량선에 기초하여, 메인 피크의 폴리메타크릴산메틸 환산의 수 평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)을 구하였다.

[0367] · 장치: 도소 가부시킴이샤 제조, 「HLC-8220GPC」

[0368] · 검출기: RI 검출기

[0369] · 이동상: 테트라히드로푸란

[0370] · 유량: 0.35 mL/분

[0371] · 컬럼: 도소 가부시킴이샤 제조의 「TSKgel GMHXL」을 2개 연결한 것을 이용하였다.

[0372] · 컬럼 온도: 40℃

[0373] (분자량 분포)

[0374] 폴리메타크릴산메틸 환산의 수 평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)을 이하의 식에 대입하여, 폴리머의 분자량 분포를 구하였다. 분자량 분포가 2.31 이하인 경우를 「A」, 분자량 분포의 분산도가 2.31을 넘는 경우를 「B」라고 판정하였다.

[0375] 분자량 분포=Mw/Mn · · · (12)

[0376] [첨가법]

[0377] 이하의 방법으로 전처리를 행하고, 「분자량 측정」과 「분자량 분포」는, 전술한 「분해법」과 동일한 방법으로 구하였다.

[0378] (전처리)

[0379] 이하의 순서에 따라, 무기 화합물 입자에 결합한 폴리머의 「분자량」과 「분자량 분포」를 구하였다. 분자량 측정용 샘플로서, 실시예와는 별도로, 중합 개시제를 첨가한 상태로 유기 무기 복합체를 합성하고, 중합 개시제의 첨가에 의해 부생하는 폴리머를 측정하여, 이것을 무기 화합물 입자에 결합한 폴리머의 「분자량」과 「분자량 분포」라고 간주하였다.

[0380] (1) 분자량 측정용 샘플의 합성

[0381] (1-1) 실시예와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체의 원료를 포함하는 용액을 준비하였다.

- [0382] (1-2) 상기 용액에, 모노머:중합 개시제=100:(0.01~0.25)(mol비)가 되도록, 중합 개시제를 추가하였다. 중합 개시제는, 실시예의 중합액 중의 브롬 함유량에 대하여, 약 10~20%의 브롬 함유량이 되도록 배합하였다.
- [0383] · 중합 개시제: 2-브로모이소부티르산에틸(EBIB): Aldrich사 제조
- [0384] (1-3) 상기 용액에 촉매 용액을 추가하여, 실시예와 동일한 방법으로, 측정용 샘플(유기 무기 복합체와 부생 폴리머의 혼합물)을 중합하였다.
- [0385] (1-4) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 핵산에 투입하여 교반하고, 정치하였다. 그 후, 상청액을 폐기하였다.
- [0386] (1-5) 남은 침전물에, 핵산을 재차 추가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 8회 더 반복하고, 남은 침전물을, 실시예와 동일한 방법으로 건조하였다.
- [0387] (2) 상기 (1)에서 얻어진, 분자량 측정용 샘플 1 g에, 10 mL의 용매(예컨대, MIBK)를 추가하여, 24시간 교반하였다.
- [0388] (3) 상기 용액에 적량의 THF를 추가하여, 1시간 더 교반한 용액을, 원심 분리하였다.
- [0389] (4) 전술한 「분해법」과 동일한 방법으로, 원심 분리 후의 상청액을 측정하여, 「분자량」과 「분자량의 분산도」를 구하였다.
- [0390] <유기 무기 복합체의 「무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머」의 양>
- [0391] (1) 샘플병에 10 g의 유기 무기 복합체를 칭량하고, MIBK를 추가하여 100 mL로 한 후, 회전자를 넣어, 내용물을 스테리로 24시간 교반하였다.
- [0392] (2) 별도의 샘플병에, 10 mL의 상기 용액을 칭량하고, THF를 추가하여 100 mL로 희석 후, 회전자를 넣어, 내용물을 스테리로, 24시간 더 교반하였다.
- [0393] (3) 상기 용액을 원침관(遠沈管)에 옮겨, 원심 분리기로, 6600 rpm으로 30분간 처리하였다.
- [0394] (4) 원심 분리 후의 상청액에 대해서, 하기의 조건에 따라 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)의 측정을 행하고, 유기 무기 복합체에 있어서의 프리폴리머를 측정하였다. 측정 결과로부터, 폴리메타크릴산메틸 스탠다드(소와카가쿠 가부시기가이샤 제조)를 이용하여 작성한 검량선에 기초하여, 메인 피크의 폴리메타크릴산메틸 환산의, 피크 톱 분자량(Mp)을 구하였다.
- [0395] · 장치: 도소 가부시기가이샤 제조, 「HLC-8220GPC」
- [0396] · 검출기: RI 검출기
- [0397] · 이동상: 테트라히드로푸란
- [0398] · 유량: 0.35 mL/분
- [0399] · 컬럼: 도소 가부시기가이샤 제조의 「TSKgel GMHXL」을 2개 연결한 것을 이용하였다.
- [0400] · 컬럼 온도: 40℃
- [0401] (5) 상기에서 얻어진, Mp>800의 피크를, 프리폴리머로서 정량하였다. 정량 시에는, Mp가 가장 가까운 「정량 표준 물질」을 하기로부터 선택하여 검량선을 작성하고, 정량 표준 물질 환산으로, 유기 무기 복합체 중의 프리폴리머의 양(질량%)을 산출하였다. 또한 피크가 복수 있는 경우는, 이들의 합계량을 구하여, 프리폴리머의 양(질량%)으로 하였다.
- [0402] (5-1) 정량 표준 물질: 폴리메타크릴산메틸(소와카가쿠 가부시기가이샤 제조)
- [0403] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA850(Mp=860)」
- [0404] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA2K(Mp=2,000)」
- [0405] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA7K(Mp=7,500)」
- [0406] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA11K(Mp=11,800)」
- [0407] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA21K(Mp=20,850)」

- [0408] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA30K(Mp=33,500)」
- [0409] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA45K(Mp=46,300)」
- [0410] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA85K(Mp=87,800)」
- [0411] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA110K(Mp=107,000)」
- [0412] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA135K(Mp=130,000)」
- [0413] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA135K(Mp=130,000)」
- [0414] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA190K(Mp=185,000)」
- [0415] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA225K(Mp=240,000)」
- [0416] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA320K(Mp=322,000)」
- [0417] · 폴리메타크릴산메틸 「PMMA680K(Mp=670,000)」
- [0418] (6) 유기 무기 복합체 중의 폴리머량(무기 화합물에 결합하고 있는 폴리머 및 프리폴리머의 양)의 측정
- [0419] 열 중량 측정 장치에 의해, 이하의 조건으로 유기 무기 복합체를 가열하였을 때의 질량 감량(질량%)을 n=3에서 측정하고, 그 평균값을 「유기 무기 복합체 중의 폴리머량(무기 화합물에 결합하고 있는 폴리머 및 프리폴리머)」으로 하였다.
- [0420] · 장치: 가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼, 「TGA-50」
- [0421] · 분위기: 1% 산소 함유 질소 기류
- [0422] · 시료 용기: 알루미늄 펜
- [0423] · 온도 프로그램: 25℃ 스타트→20℃/분으로 승온→500℃에 도달→500℃로 1시간 유지
- [0424] (7) 상기에서 얻어진 「프리폴리머의 양(질량%)」과, 「유기 무기 복합체 중의 폴리머량(무기 화합물에 결합하고 있는 폴리머 및 프리폴리머의 양)(질량%)」으로부터, 하기 식에 따라 「무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머의 양(질량%)」을 산출하였다.
- [0425] 무기 화합물 입자에 결합하고 있는 폴리머의 양(질량%)=(A-B)/A×100 · · · (13)
- [0426] 여기서, A: 유기 무기 복합체 중의 폴리머량(무기 화합물에 결합하고 있는 폴리머 및 프리폴리머의 양)(질량%), B: 프리폴리머의 양(질량%)이다.
- [0427] <폴리머 중의 반응성 이중 결합량>
- [0428] 폴리머 중의 반응성 이중 결합량은, 이하의 순서에 따라 측정하였다.
- [0429] (1) 폴리머 중의 작용기로서 수산기를 포함하는 모노머(예컨대, 메타크릴산2-히드록시에틸)의 물량을, 각각의 모노머 전화율로부터 구하였다. 모노머 전화율은, 하기의 조건으로 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 구하였다.
- [0430] · 장치: 가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼 제조, 「GC-14B」
- [0431] · 검출기: FID
- [0432] · 컬럼 온도: 50℃→200℃(승온 속도 20℃/분), 250℃로 유지
- [0433] · GC 주입구 온도: 230℃
- [0434] · 검출기 온도: 280℃
- [0435] · 캐리어 가스: 헬륨
- [0436] (2) 작용기로서 수산기를 포함하는 모노머와, 작용기로서 이소시아네이트기를 포함하는 모노머(예컨대, 메타크릴산2-이소시아네이트에틸)의 부가 반응을 행하고, 그 생성물 중에 잔존하는 작용기로서 수산기를 포함하는 모노머의 수산기량으로부터 구하였다. 수산기량의 측정은, 하기의 조건으로 핵 자기 공명 장치(NMR)에 의해 구하였다.

- [0437] · 장치: 브루커사 제조, 「DPX-400」
- [0438] · 용매: N,N-디메틸포름아미드의 중수소화체
- [0439] <유기 무기 복합체의 Tg의 측정>
- [0440] 시차 주사 열량 측정 장치(DSC)에 의해, 이하의 조건으로 유기 무기 복합체의 Tg를 구하였다.
- [0441] · 장치: PerkinElmer사 제조, 「Diamond DSC」
- [0442] · 온도 프로그램: -40℃ 스타트→20분간 유지→20℃/분으로 승온→200℃
- [0443] <유기 무기 복합체의 할로젠 함유량의 측정>
- [0444] 유기 무기 복합체의 할로젠 함유량은, 전술한 「표면 개질 무기 산화물 입자의 할로젠 함유량의 측정」과 동일한 방법으로 구하였다.
- [0445] <유기 무기 복합체의 구리 함유량의 측정>
- [0446] 산분해 및 그것에 계속되는 ICP 발광 분석법에 의해, 이하의 순서로, 구리 함유량을 구하였다.
- [0447] (1) 샘플을, 황산(와코순야쿠코교 가부시키키가이샤 제조), 질산(와코순야쿠코교 가부시키키가이샤 제조), 불화수소산(와코순야쿠코교 가부시키키가이샤 제조)으로 분해하였다.
- [0448] (2) 질산(1+2)으로 가온 용해를 더 행하였다.
- [0449] (3) 상기 용액을 희석하여, ICP 발광 분석 장치(가부시키키가이샤 시마즈세이사쿠쇼 제조, 「ICPS-8100」)로 측정하였다.
- [0450] <유기 무기 복합체의 불소 함유량의 측정>
- [0451] 연소 처리 및 그것에 계속되는 이온 크로마토그래프법에 의해, 이하의 순서로, 불소 함유량을 구하였다.
- [0452] (1) 샘플을 산소 기류 하에서, 석영 연소관을 사용하여 연소시켰다. 이 때, 샘플은 필요에 따라, 용해 및/또는 희석하고 나서 사용하여도 좋다.
- [0453] (2) 연소에 의해 발생한 가스를, 빙냉한 흡수액(0.2% NaOH 수용액)에 흡수시켰다.
- [0454] (3) 흡수액을 적절하게 희석하고, 흡수액 중의 불소 이온의 양을, 이온 크로마토그래프(Daionex사 제조, 「ICS-2000」)로 측정하였다. 측정된 불소 이온의 양으로부터, 유기-무기 복합체의 질량에 대한 불소 이온의 양을 불소 함유량으로서 구하였다.
- [0455] <유기 무기 복합체의 무기 산화물 함유량의 측정>
- [0456] 열 중량 측정 장치에 의해, 이하의 조건으로 유기 무기 복합체를 가열하였을 때의 질량 감량을 구하였다.
- [0457] · 장치: 가부시키키가이샤 시마즈세이사쿠쇼, 「TGA-50」
- [0458] · 분위기: 1% 산소 함유 질소 기류
- [0459] · 시료 용기: 알루미늄 팬
- [0460] · 온도 프로그램: 25℃ 스타트→20℃/분으로 승온→500℃에 도달→500℃로 1시간 유지
- [0461] 측정을 n=3으로 행하고, 이들의 평균값을 유기-무기 복합체의 무기 산화물 함유량으로 하였다. 질량% 및 체적%의 값을 하기와 같이 산출하였다.
- [0462] (1) 질량%
- [0463] 측정된 질량 감량(질량%)을 이하의 식에 대입하여, 무기 산화물의 함유량(질량%)을 산출하였다.
- [0464] 무기 산화물 함유량(질량%)=100-질량 감량(질량%)
- [0465] (2) 체적%
- [0466] (2-1) 폴리머의 질량과 체적의 산출
- [0467] 측정된 질량 감량(mg)을, 폴리머의 질량(mg)으로 간주하고, 그 값을 하기 식에 대입하여, 폴리머의 체적(μL)을

산출하였다.

[0468] 폴리머의 체적(μL)={폴리머의 질량(mg)}/{폴리머의 비중}

[0469] (2-2) 무기 산화물의 질량과 체적의 산출

[0470] 측정된 질량 감량(mg)을 하기 식에 대입하여, 무기 산화물의 질량(mg)을 산출하였다.

[0471] 무기 산화물의 질량(mg)=시료량(mg)-질량 감량(mg)

[0472] 무기 산화물의 질량을 하기 식에 대입하여, 무기 산화물의 체적(μL)을 산출하였다.

[0473] 무기 산화물의 체적(μL)={무기 산화물의 질량(mg)}/{무기 산화물의 밀도(g/cm^3)}

[0474] (2-3) 무기 산화물 함유량(체적%)의 산출

[0475] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 값을 하기 식에 대입하여, 무기 산화물 함유량(체적%)을 산출하였다.

$$\text{무기 산화물 입자 함유량(체적\%)} = \frac{\text{무기 산화물 입자의 체적}(\mu\text{L}) \times 100}{\text{무기 산화물 입자의 체적}(\mu\text{L}) + \text{폴리머의 체적}(\mu\text{L})} \quad \dots (14)$$

[0477] <코팅재의 제작>

[0478] 유기 무기 복합체에, 임의의 유기 용매를 첨가하여, 실온에서 24시간 교반 처리를 행하고, 유기 무기 복합체의 용매 분산액을 조제하였다. 또한, 필요에 따라, 광중합 개시제, 경화제, 경화 촉진제, 가교제, 프리폴리머 등을 부가하여 혼합하여, 코팅재로 하였다. 또한, 필요에 따라, 초음파 처리나 에바포레이터에 의한 농축 처리를 추가하였다.

[0479] <코팅재의 고형분 농도>

[0480] 이하의 순서로, 코팅재의 고형분 농도를 구하였다.

[0481] (1) 칭량병에, 코팅재를 칭량하고, 내용물의 질량(질량 A)을 기록하였다.

[0482] (2) 내용물의 유동성이 없어질 때까지, 질소 기류 하에서, 상기 칭량병을 풍건하였다.

[0483] (3) 상기 칭량병을, 105℃, 진공 하에서, 24시간 건조시킨 후, 테시케이터 내에서 실온까지 냉각하였다.

[0484] (4) 칭량병의 질량을 칭량하고, 내용물의 질량(질량 B)을 기록하였다.

[0485] (5) 이하의 식에 의해, 고형분을 구하였다.

[0486] 고형분(질량%)=(질량 B)/(질량 A)×100

[0487] <코팅재의 응집물 평가>

[0488] 전술한 방법으로 제작한 코팅재를, 5℃의 냉장고에서, 24시간 정치하고, 그때의 침강물량을 육안에 의해 확인하였다. 응집물의 침강이 없는 경우를 합격(「A」)으로 판정하고, 명백하게 응집물이 침강하고 있는 경우, 혹은 코팅재 제작 시에 임의의 용매에 용해하지 않는 불용물이 존재하는 경우를(「B」)라고 판정하였다.

[0489] <유기 무기 복합막(코팅막)의 제작>

[0490] 이하의 순서로, 유기 무기 복합막(코팅막)을 제작하였다.

[0491] (1) 전술한 코팅재를, 적량 칭량하였다.

[0492] (2) PET 필름 또는 TAC 필름 위에, (1)의 코팅재를 얹고, 빠르게 바 코터로 코팅하였다. 단 바 코터는, 건조 후의 코팅막 두께가 1.5~2 μm 정도가 되도록, 적절하게 선택하였다.

[0493] · PET 필름: 도요보세키 가부시키가이샤 제조, 「코스모샤인 4100」(두께 100 μm , 전체 광선 투과율 90%, 헤이즈 0.9%)

[0494] · TAC 필름: 후지필름 가부시키가이샤 제조(두께 80 μm , 전체 광선 투과율 93%, 헤이즈 0.7%)

[0495] (3) 10분간 풍건 후, 80℃의 방폭형 송풍 건조기로, 10분간 건조한 후, 필요에 따라, 광 경화 또는 열 경화를 행하여, 「유기 무기 복합막(코팅막)」을 얻었다.

- [0496] · 광 경화: 질소 하에서, 건조 후의 코팅막에 유기 무기 복합막층으로부터 고압 수은등에 의해 600 mJ/cm²의 광량으로 UV 광을 조사하였다.
- [0497] · 열 경화: 100℃의 방폭형 송풍 건조기로, 5시간 가열하였다.
- [0498] <유기 무기 복합막(코팅막)의 외관>
- [0499] 상기 유기 무기 복합막(코팅막)을 육안에 의해 관찰하여, 입자의 응집이 실질적으로 보이지 않는 경우를 합격(「A」)으로 판정하고, 입자의 응집이 보인 경우를 「B」라고 판정하였다.
- [0500] <유기 무기 복합막(코팅막)의 굴절률 측정>
- [0501] 굴절률 측정 장치를 사용하여, 굴절률을 하기 조건으로 측정하였다.
- [0502] · 장치: Metricon사 제조, 「MODEL 2010 PRISM COUPLER」
- [0503] · 모드: 싱글 필름 모드
- [0504] · 측정 파장: 633 nm
- [0505] <유기 무기 복합막(코팅막)의 전체 광선 투과율 및 헤이즈의 측정>
- [0506] 헤이즈 미터(닛폰덴쇼쿠코교 가부시기가이샤 제조, 「NDH 5000W」)를 사용하여, 「JIS K7105: 플라스틱의 광학적 특성 시험 방법」에 준하여, 코팅막의 전체 광선 투과율과 헤이즈를 측정하였다.
- [0507] <유기 무기 복합막(코팅막)의 연필 경도의 측정>
- [0508] 전동 연필 굵기 경도 시험기(가부시기가이샤 야스다세이키세이사쿠쇼 제조)를 사용하여, 하중 500 g으로, 「JIS K5600-5-4: 도료 일반 시험 방법-제5부: 도막의 기계적 성질-제4절: 굵기 경도(연필법)」에 준하여, 코팅막의 연필 경도를 측정하였다.
- [0509] <유기 무기 복합막(코팅막)의 밀착성>
- [0510] 크로스컷 가이드(CCI-1, 코텍 가부시기가이샤 제조)를 사용하여, 「JIS-K5600」에 준하여, 테이프 박리 시험을 실시하여, 밀착성을 판단하였다. 박리하지 않는 유기 무기 복합 경화막을 A, 박리한 유기 무기 복합 경화막을 B라고 판정하였다.
- [0511] <유기 무기 복합막(코팅막)의 내용제성>
- [0512] 유리 위에, 「유기 무기 복합막의 제작」과 동일한 방법으로 경화막을 작성하고, 테트라히드로푸란액 중에 경화막을 침지하여, 뚜껑을 덮었다. 그 상태로 3일간 방치한 후, 액에 침지한 부분의 경화막의 상태를 확인하였다. 막이 잔존하고 있는 상태를 A, 막이 용해 혹은 팽윤한 상태를 B라고 판정하였다.
- [0513] <유기 무기 복합막(코팅막)의 접촉각의 측정>
- [0514] 접촉각계(교와케이벤카가쿠 가부시기가이샤 제조)를 사용하여, 액적법으로, 코팅막의 물 접촉각(물에 대한 접촉각)과, 오일 접촉각(n-헥사데칸에 대한 접촉각)을 측정하였다.
- [0515] <유기 무기 복합막의 계산 굴절률>
- [0516] 얻어진 유기 무기 복합막의 계산 굴절률을 구하기 위해 Maxwell-Garnett의 식을 이용하였다. 폴리머의 굴절률은, 유기 무기 복합체 중의 폴리머와 같은 조성의 폴리머를 합성하고, 그 굴절률을 측정함으로써 구하였다.
- [0517] 무기 산화물 입자의 굴절률로서, 전술한 <무기 산화물 입자의 굴절률>의 방법에 따라 측정된 굴절률의 값을 사용하고, 무기 산화물 입자의 체적 분율로서, 전술한 <유기 무기 복합체의 무기물 함유량의 측정>에 따라 측정된 무기물 입자 함유량(체적%)을 100으로 나눈 값을 사용하였다.
- [0518] <Maxwell-Garnett의 식>
- [0519]
$$(n_a^2 - n_m^2) / (n_a^2 + 2n_m^2) = q(n_p^2 - n_m^2) / (n_p^2 + 2n_m^2) \cdot \dots \cdot (8)$$
- [0520] 단, 식 (8) 중, n_a 는 유기 무기 복합막의 계산 굴절률, n_m 은 폴리머의 굴절률, n_p 는 무기 산화물 입자의 굴절률,

q는 무기 산화물 입자의 체적 분율을 각각 나타낸다.

[0521] 경화성 조성물의 무기 산화물 입자, 유기 폴리머의 대표적인 계산값을 이하에 나타낸다. 광중합 개시제는, 극미량이기 때문에, 계산으로부터 제외하였다.

[0522] · MMA 폴리머; 굴절률 1.490, 비중 1.19

[0523] · MMA와 반응성 이중 결합으로 이루어지는 공중합 폴리머; 몰비가 상이한 공중합 폴리머의 굴절률과 비중은, 하기 값과 MMA 폴리머로부터 얻어지는 선형 근사식으로부터 구하였다.

[0524] MMA와 반응성 이중 결합의 몰비가 77/23인 공중합 폴리머; 굴절률 1.508, 비중 1.21

[0525] MMA와 반응성 이중 결합의 몰비가 45/55인 공중합 폴리머; 굴절률 1.529, 비중 1.23

[0526] 메타크릴산에틸과 반응성 이중 결합의 몰비가 67/33인 공중합 폴리머; 굴절률 1.514, 비중 1.16

[0527] 아크릴산부틸과 반응성 이중 결합의 몰비가 60/40인 공중합 폴리머; 굴절률 1.519, 비중 1.20

[0528] 아크릴산부틸과 반응성 이중 결합의 몰비가 73/27인 공중합 폴리머; 굴절률 1.510, 비중 1.19

[0529] 아크릴산에틸과 반응성 이중 결합의 몰비가 48/52인 공중합 폴리머; 굴절률 1.526, 비중 1.24

[0530] 메타크릴산2,2,2-트리플루오로에틸과 반응성 이중 결합의 55/45 몰% 비의 공중합 폴리머; 굴절률 1.522, 비중 1.32

[0531] · 20 nm 구형 실리카, 50 nm 구형 실리카, 100 nm 구형 실리카, 염주형 실리카; 굴절률 1.450, 비중 2.20

[0532] · 48 nm 중공 실리카; 굴절률 1.300, 비중 1.73

[0533] · 64 nm 중공 실리카; 굴절률 1.250, 비중 1.55

[0534] <유기 무기 복합막의 공극률>

[0535] 공극을 갖는 유기 무기 복합막의 실측 굴절률은, 유기 무기 복합체의 굴절률과 체적 분율의 곱에, 공극(공기의 굴절률 1.00)의 굴절률과 체적 분율의 곱을 가산한 값과 일치한다. 그 때문에, 공극률은, 하기의 식으로 계산하였다.

[0536]
$$\text{공극률}(\%) = (n_a - n_b) / (n_a - 1) \times 100 \cdots (9)$$

[0537] 식 (9) 중, n_a 는 유기 무기 복합체의 계산 굴절률, n_b 는 유기 무기 복합막의 실측 굴절률을 각각 나타낸다.

[0538] <반사 방지 필름의 제작>

[0539] 건조, 경화 후의 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되는 조건을 선택하고, 이하의 순서로, 반사 방지 필름(도 2의 (a)에 상당함)을 제작하였다.

[0540] (1) 전술한 코팅재를, 적량 칭량하였다.

[0541] (2) 지지체(PET 필름 또는 TAC 필름) 위에, (1)의 코팅재를 얹고, 빠르게 바 코터로 코팅하여, 풍건하였다. 단 코터는, 원하는 막 두께가 되도록, 적절하게 선택하였다.

[0542] · PET 필름: 도요보세키 가부시킴이샤 제조, 「코스모샤인 A4100」(두께 100 μm , 전체 광선 투과율 90%, 헤이즈 0.9%)

[0543] · TAC 필름: 후지필름 가부시킴이샤 제조(두께 80 μm , 전체 광선 투과율 93%, 헤이즈 0.7%)

[0544] (3) 90℃의 방폭형 송풍 건조기로 2분간 더 건조 후, 필요에 따라, UV 경화 또는 열 경화를 행하여, 지지체 위에 저굴절률층이 형성된 반사 방지 필름을 얻었다.

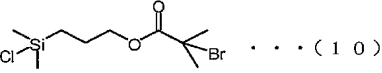
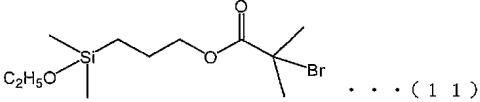
[0545] <반사 방지 필름의 외관>

[0546] 상기 반사 방지 필름을 육안에 의해 관찰하고, 입자의 응집이 실질적으로 보이지 않는 경우를 합격(「A」)으로 판정하며, 입자의 응집이 보인 경우를 불합격(「B」)으로 판정하였다.

[0547] <반사 방지 필름의 비침>

- [0548] 하기 순서로, 반사 방지 필름에 대한 비침을 평가하였다.
- [0549] (1) 상기 반사 방지 필름의 지지체의 이면을, 사포로 가볍게 문지른 후, 무광택의 흑색 스프레이로 도장하였다.
- [0550] (2) 반사 방지 필름의 표면(반사 방지막측)으로부터 형광등의 광을 조사하여, 기준에 대한 비침이 적은 경우를 합격(「A」)으로 판정하고, 비침이 동등 이상인 경우를 불합격(「B」)으로 판정하였다.
- [0551] <반사 방지 필름의 최소 반사율의 측정>
- [0552] 분광 광도계를 사용하여, 최소 반사율을, 하기 순서로 측정하였다.
- [0553] (1) 반사 방지 필름의 지지체의 이면을, 사포로 가볍게 문지른 후, 무광택의 흑색 스프레이로 도장하였다.
- [0554] (2) 하기 분광 광도계로, 파장 380~700 nm의 범위에서, 반사율을 측정하였다.
- [0555] · 장치: 히타치세이사쿠쇼 가부시키키가이샤 제조, 「U-3410」: 대형 시료실 적분구를 가짐
- [0556] · 기준: 알루미늄 증착막에 있어서의 반사율을 100%로 하였다.
- [0557] (3) 파장 450~650 nm 중에서, 가장 낮은 반사율을, 최소 반사율로 하였다.
- [0558] <원재료>
- [0559] 실시예 및 비교예에서 사용한 원재료의 내용을 이하의 (1)~(8)에 나타낸다.
- [0560] (1) 무기물 입자 용액
- [0561] (1-1) 20 nm 구형 실리카 용액
- [0562] · 상품명: 닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조, 「MIBK-ST」
- [0563] · SiO₂ 함유량: 30 질량%
- [0564] · 공동률: 0%
- [0565] · 굴절률: 1.45
- [0566] · L/D: 1.1
- [0567] (1-2) 50 nm 구형 실리카 용액
- [0568] · 상품명: 닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조, 「MIBK-ST-L」
- [0569] · SiO₂ 함유량: 30 질량%
- [0570] · 공동률: 0%
- [0571] · 굴절률: 1.45
- [0572] · L/D: 1.1
- [0573] (1-3) 100 nm 구형 실리카 용액
- [0574] · 상품명: 닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조, 「MEK-ST-ZL」
- [0575] · SiO₂ 함유량: 30 질량%
- [0576] · 공동률: 0%
- [0577] · 굴절률: 1.45
- [0578] · L/D: 1.1
- [0579] (1-4) 염주형 실리카 용액 A
- [0580] · 상품명: 닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조, 「MEK-ST-UP」
- [0581] · 20 질량% 염주형 실리카 입자/MEK 용액

- [0582] · 공동률: 0%
- [0583] · 굴절률: 1.45
- [0584] · 구형의 실리카가 염주형으로 연결하여 형성된 장쇄의 구조. 도 2에 염주형 무기물 입자의 TEM 사진을 나타낸다.
- [0585] (1-5) 염주형 실리카 용액 B
- [0586] · 상품명: 닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조, 「MIBK-ST-UP」
- [0587] · 20 질량% 염주형 실리카 입자/MIBK 용액
- [0588] · 공동률: 0%
- [0589] · 굴절률: 1.45
- [0590] (1-6) 중공 실리카 용액 C
- [0591] · 상품명: 닛키쇼쿠바이카세이 가부시키키가이샤 제조, 「스루리어 2320」
- [0592] · 20 질량% 중공 실리카 입자/MIBK 용액
- [0593] · 평균 입경 48 nm, 외각 두께 8.5 nm
- [0594] · 공동률: 27%
- [0595] · 굴절률: 1.30
- [0596] · L/D: 1.1
- [0597] (1-7) 중공 실리카 입자 용액 D
- [0598] · 상품명: 닛키쇼쿠바이카세이 가부시키키가이샤 제조
- [0599] · 중공 실리카 입자 함유량: 20 질량%
- [0600] · 20 질량% 중공 실리카 입자/MIBK 용액
- [0601] · 평균 입경 64 nm, 외각 두께 9 nm
- [0602] · 공동률: 37%
- [0603] · 굴절률: 1.25
- [0604] · L/D: 1.1
- [0605] (1-8) 지르코니아 용액
- [0606] · 상품명: 닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0607] · 지르코니아 복합 입자 함유량: 30 질량%
- [0608] · 30 질량% 지르코니아 복합 입자/MIBK 용액(지르코니아 복합 입자: 지르코니아와, 실리카, 산화주석의 복합 입자)
- [0609] · 굴절률: 1.91
- [0610] · L/D: 1.5
- [0611] · 밀도: 5.1 g/cm³
- [0612] (1-9) 티타니아 용액
- [0613] · 상품명: 닛키쇼쿠바이카세이 가부시키키가이샤 제조
- [0614] · 티타니아 입자 함유량: 20 질량%
- [0615] · 20 질량% 티타니아 입자/MIBK 용액

- [0616] · 굴절률: 1.90
- [0617] · L/D: 2.1
- [0618] · 무기 산화물 입자의 밀도: 4.1 g/cm³
- [0619] (2) 실란 화합물
- [0620] (2-1) 3-(2-브로모이소부틸옥시)프로필디메틸클로로실란(이하, 「BPS」라고 함)
- [0621] 공지의 방법(일본 특허 공개 제2006-063042호 공보 등)을 참고로, 하기 화학식 (10)으로 표시되는 BPS를 합성하였다.
- [0622]  ···(10)·
- [0623] (2-2) (3-(2-브로모이소부틸)프로필)디메틸에톡시실란(이하, 「BIDS」라고 함)
- [0624] 공지의 방법(일본 특허 공개 제2006-257308호 공보)에 따라, 하기 화학식 (11)로 표시되는 BIDS를 합성하였다.
- [0625]  ···(11)·
- [0626] (2-3) 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔(이하, 「HMDS」라고 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0627] (3) 중합 촉매
- [0628] (3-1) 브롬화구리(I)(CuBr): 와코순야쿠코교 가부시기가이샤 제조
- [0629] (3-2) 브롬화구리(II)(CuBr₂): 와코순야쿠코교 가부시기가이샤 제조
- [0630] (4) 배위자
- [0631] (4-1) N,N,N',N'',N"-펜타메틸디에틸렌트리아민(이하, 「PMDETA」라고 함): Aldrich사 제조
- [0632] (4-2) 4,4'-디(5-노닐)-2,2'-디피리딘(이하, 「dNbpy」라고 함): Aldrich사 제조
- [0633] (5) 모노머
- [0634] 이하의 (5-11)과 (5-12) 이외의 모노머는, 알루미늄아 킬럼을 통하여 중합 금지제를 제거한 후, 1시간 이상 질소 버블링하여, 탈산소 처리를 행하고 나서 사용하였다. 알루미늄아 킬럼을 사용할 수 없는 경우는, 증류 등의 공지의 방법으로, 중합 금지제를 제거하여도 좋다.
- [0635] (5-1) 메타크릴산메틸(이하, 「MMA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0636] (5-2) 메타크릴산에틸(이하, 「EMA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0637] (5-3) 아크릴산부틸(이하, 「BA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0638] (5-4) 아크릴산에틸(이하, 「EA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0639] (5-5) 아크릴산메틸(이하, 「MA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0640] (5-6) 메타크릴산2,2,2-트리플루오로에틸(이하, 「TFEMA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0641] (5-7) 메타크릴산2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필(이하, 「PFPPMA」라고도 함): 다이킨코교 가부시기가이샤 제조
- [0642] (5-8) 메타크릴산2-히드록시에틸(이하, 「HEMA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0643] (5-9) 메타크릴산글리시딜(이하, 「GMA」라고도 함): 도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제조
- [0644] (5-10) 메타크릴 변성 실리콘 오일(이하, 「SiMA」라고도 함): 신에츠실리콘 가부시기가이샤 제조, 「X-22-2475」
- [0645] (5-11) 메타크릴산2-이소시아네이트에틸(이하, 「MOI」라고도 함): 쇼와덴코 가부시기가이샤

- [0646] (5-12) 아크릴산2-이소시아네이트에틸(이하, 「A0I」라고도 함): 쇼와덴코 가부시키키가이샤 제조
- [0647] (6) 용제 등
- [0648] (6-1) 메탄올: 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0649] (6-2) 메틸이소부틸케톤(이하, 「MIBK」라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0650] (6-3) 메틸에틸케톤(이하, 「MEK」라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0651] (6-4) 테트라히드로푸란(이하, 「THF」라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0652] (6-5) 디메틸포름아미드(이하, 「DMF」라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0653] (6-6) n-메틸피롤리돈(이하, 「NMP」라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0654] (6-7) 헥산: 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0655] (6-8) 톨루엔: 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0656] (6-9) 시클로헥사논: 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0657] (6-10) 디아세톤알코올(이하, 「DAA」라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0658] (6-11) 메틸셀로솔브: 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0659] (7) 메탄올-물 혼합 용액
- [0660] (7-1) 메탄올-물 혼합 용액-1: 77 용량%의 메탄올과, 23 용량%의 이온 교환수를 포함하는 혼합 용액
- [0661] (7-2) 메탄올-물 혼합 용액-2: 80 용량%의 메탄올과, 20 용량%의 이온 교환수를 포함하는 혼합 용액
- [0662] (8) 중합 개시제
- [0663] (8-1) 2-브로모이소부티르산에틸(이하, 「EBIB」라고도 함): Aldrich사 제조
- [0664] (8-2) 아조비스이소부티로니트릴(이하, 「AIBN」이라고도 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0665] (9) 부가 반응 촉매
 - 디부틸주석디라우레이트(이하, DBTDL이라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0667] (10) 중합 금지제
 - 2,6-디-tert-부틸페놀: 도쿄카세이코교 가부시키키가이샤 제조
- [0669] (11) 광 라디칼 개시제
- [0670] (11-1) 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(이가큐어 184): 치바·재팬 가부시키키가이샤 제조
- [0671] (11-2) 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온(이가큐어 907): 치바·재팬 가부시키키가이샤 제조
- [0672] (12) 광산 발생제
 - CPI-100 P(상표명): 산아프로 가부시키키가이샤 제조
- [0674] (13) 경화제
- [0675] (13-1) 「4-메틸헥사히드로 무수 프탈산/헥사히드로 무수 프탈산=70/30」
 - 상품명: 신니혼리카 가부시키키가이샤 제조, 「리카시드 MH-700G」
- [0677] (13-2) 말레산: 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조
- [0678] (14) 경화 촉진제
- [0679] (14-1) 아민계 화합물
 - 상품명: 산아프로 가부시키키가이샤 제조, 「U-CAT 18X」
- [0681] (14-2) 트리에틸아민(이하, TEA라고 함): 와코준야쿠코교 가부시키키가이샤 제조

- [0682] (15) 가교제
- [0683] (15-1) (3',4'-에폭시시클로헥산)메틸3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트(이하, 「셀록사이드 2021P」라고도 함): 다이셀카가쿠코교 가부시기가이샤
- [0684] (15-2) 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트: Sigma-Aldrich사 제조
- [0685] <표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성(BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자의 합성)>
- [0686] 이하의 순서에 따라, BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자(BPS가 표면에 결합한, 20 nm 구형 실리카 입자)를 합성하였다.
- [0687] (1) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 2구 플라스크의 내부를, 질소 치환하였다.
- [0688] (2) 질소 하에서, 플라스크 내에 84 용량%의 20 nm 구형 실리카 용액을 도입하고, 8 용량%의 BPS를 더 도입하여, 교반을 개시하였다.
- [0689] (3) 상기 플라스크를 85℃의 오일 배스에 침지하고, 교반하면서 36시간 반응을 행하였다.
- [0690] (4) 반응액을 실온까지 냉각한 후, 질소 하에서 8 용량%의 HMDS를 도입하였다.
- [0691] (5) 실온에서 2시간 교반 후, 80℃에서 8시간 교반하여 반응을 행하고, 반응액을 실온까지 냉각하였다.
- [0692] (6) 반응액을 원침관으로 옮겨, 원심 분리기(가부시기가이샤 쿠보타세이사쿠쇼 제조, 형식: 7700)를 이용하여, 10000 rpm, 10℃에서 30분간, 원심 분리를 행하였다.
- [0693] (7) 원침관 내의 상청액을 메탄올-물 혼합 용액-2에 투입, 혼합하여, 정치 후, 상청액을 폐기하였다.
- [0694] (8) 침전물에 질소를 불어 넣고, 잔류하는 액체를 휘발시킨 후, 소량의 THF를 부가하여, 교반에 의해 침전물을 THF에 용해시켰다.
- [0695] (9) 상기 용액을 메탄올에 투입하여 교반하고, 정치한 후, 상청액을 폐기하였다.
- [0696] (10) 남은 침전물에 메탄올을 부가하여 교반하고, 정치한 후, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 10회 더 반복하였다.
- [0697] (11) 상기 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 하룻밤 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 고형물을 얻었다.
- [0698] (12) 상기 고형물을, 80℃, 진공 하에서, 24시간 건조시켜, BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를 얻었다.
- [0699] (13) 할로젠 함유량은, 2.4 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.
- [0700] <표면 개질 무기 산화물 입자-2의 합성(BPS 개질 50 nm 구형 실리카 입자의 합성)>
- [0701] 20 nm 구형 실리카 용액을, 50 nm 구형 실리카 용액으로 변경하고, 배합량을 이하와 같이 변경한 것 이외에는, 전술한 <표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성>과 동일한 방법으로, BPS 개질 50 nm 구형 실리카 입자를 합성하였다.
- [0702] 배합량: 50 nm 구형 실리카 용액(82 용량%), BPS(9 용량%), HMDS(9 용량%)
- [0703] 할로젠 함유량은, 0.6 질량%였다.
- [0704] <표면 개질 무기 산화물 입자-3의 합성(BPS 개질 100 nm 구형 실리카 입자의 합성)>
- [0705] 50 nm 구형 실리카 용액을, 100 nm 구형 실리카 용액으로 변경한 것 이외에는, 전술한 <표면 개질 무기 산화물 입자-2의 합성>과 동일한 방법으로, BPS 개질 100 nm 구형 실리카 입자를 합성하였다.
- [0706] 할로젠 함유량은, 0.45 질량%였다.
- [0707] <표면 개질 무기 산화물 입자-4의 합성(BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1의 합성)>
- [0708] 20 nm 구형 실리카 용액을, 염주형 실리카 용액 A로 변경하고, 배합량을 이하와 같이 변경한 것 이외에는, 전술한 <표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성>과 동일한 방법으로, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1을 합성하였다.
- [0709] 배합량: 염주형 실리카 용액(86 용량%), BPS(7 용량%), HMDS(7 용량%)

- [0710] 할로겐 함유량은, 2.2 질량%였다.
- [0711] <표면 개질 무기 산화물 입자-5의 합성(BPS 개질 염주형 실리카 입자 A2의 합성)>
- [0712] 20 nm 구형 실리카 용액을, 염주형 실리카 용액 A로 변경하고, 배합량을 이하와 같이 변경한 것 이외에는, 전술한 <표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성>과 동일한 방법으로, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A2를 합성하였다.
- [0713] 배합량: 염주형 실리카 용액(92.7 용량%), BPS(0.2 용량%), HMDS(7.1 용량%)
- [0714] 할로겐 함유량은, 0.18 질량%였다.
- [0715] <표면 개질 무기 산화물 입자-6의 합성(BPS 개질 50 nm 중공 실리카 입자의 합성)>
- [0716] 중공 실리카 용액 C(평균 입경 48 nm)(86 용량%), BPS(7 용량%), HMDS(7 용량%)로, 배합량을 변경하고, 상기 표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성과 동일한 방법으로, BPS 개질 50 nm 중공 실리카 입자(BPS가 표면에 결합한, 50 nm 중공 실리카 입자)를 합성하였다.
- [0717] BPS 개질 50 nm 중공 실리카 입자의 할로겐 함유량은, 1.0 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로겐 함유량으로서 나타내었다.
- [0718] <표면 개질 무기 산화물 입자-7의 합성(BPS 개질 60 nm 중공 실리카 입자의 합성)>
- [0719] 중공 실리카 용액 D(평균 입경 64 nm)(86 용량%), BPS(7 용량%), HMDS(7 용량%)로, 배합량을 변경하고, 상기 표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성과 동일한 방법으로, BPS 개질 60 nm 중공 실리카 입자(BPS가 표면에 결합한, 60 nm 중공 실리카 입자)를 합성하였다.
- [0720] BPS 개질 60 nm 중공 실리카 입자의 할로겐 함유량은, 1.2 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로겐 함유량으로서 나타내었다.
- [0721] <표면 개질 무기 산화물 입자-8의 합성(CPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자의 합성)>
- [0722] BPS를 CPS로 변경하고, 상기 표면 개질 무기 산화물 입자-1의 합성과 동일한 방법으로, CPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자(CPS가 표면에 결합한, 20 nm 구형 실리카 입자)를 합성하였다.
- [0723] [실시에 1: 20 nm SiO₂-g-p(TFEMA-co-PPFMA), 열 가소]
- [0724] 유기 무기 복합체 A를, 표 1의 배합에 따라, 이하의 순서로 제조하였다. 각 성분의 농도는, 전체 성분의 합계량을 기준으로 한 수치이다. 얻어진 유기 무기 복합체 A의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.
- [0725] (1) 회전자를 넣은 숄렌크 플라스크(schlenk flask)에, CuBr 및 CuBr₂를 부가하여, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소한 후, 소량의 MIBK를 질소 하에서 도입하여, 교반하였다.
- [0726] (2) 상기 용액에, PMDETA를 부가하여, 60℃에서 교반한 것을, 촉매 용액으로 하였다.
- [0727] (3) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 별도의 숄렌크 플라스크에, BPS 개질 20 nm 실리카 입자를 투입하였다.
- [0728] (4) 숄렌크 플라스크에 냉각관을 접속하고, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소하였다.
- [0729] (5) 플라스크에, 질소 하에서 나머지 용매(MIBK)를 도입하고, 초음파 세정기로 10분간 처리한 후, 모노머(TFEMA)를 더 도입하고, 75℃의 오일 배스에 침지하여, 교반하였다.
- [0730] (6) 상기에서 조제한 촉매 용액을, 질소 하에서 더 도입 후, 반응액을 8분간 교반하여, 중합 반응을 행하였다.
- [0731] (7) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 메탄올(메탄올만으로 고형분을 석출하기 어려운 경우는, 헥산을 사용하여도 좋음)에 투입하여 교반하고, 침전물이 가라앉기 어려운 경우는, 원심 분리로 분리하여, 정지하였다.
- [0732] (8) 정지 후, 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, 메탄올을 재차 부가하여 정지하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 8회 더 반복하였다.
- [0733] (9) 남은 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 하룻밤 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 고형물을 얻었다.

- [0734] (10) 상기 고형물을, 진공 하, 80℃에서 24시간 건조시켜, 유기 무기 복합체 A를 얻었다.
- [0735] (11) 유기 무기 복합체 A의 Tg를 전술한 방법으로 측정한 바, 73℃였다.
- [0736] (12) 유기 무기 복합체 A의 할로겐 함유량을, 전술한 방법으로 측정한 바, 1.8 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로겐 함유량으로서 나타내었다.
- [0737] (13) 유기 무기 복합체 A의 불소 함유량을, 전술한 방법으로 측정한 바, 5 질량%였다.
- [0738] (14) 유기 무기 복합체 A를 구성하는 폴리머의 수 평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)을 전술한 방법으로 측정한 바, Mn=9,500, Mw=14,100이었다. 분자량의 분산도(Mw/Mn)를 더 산출한 바, Mw/Mn=1.48이며,쇄 길이가 갖추어진 폴리머쇄가, 무기 산화물 입자에 결합하고 있는 것을 알 수 있었다.
- [0739] (15) 유기 무기 복합체 A의 프리폴리머량을 측정한 바, 프리폴리머는 검출되지 않고, 무기 산화물 입자에 결합하고 있는 폴리머의 양은 100 질량%였다.
- [0740] (16) 유기 무기 복합체 A의 무기 산화물 입자 함유량을 전술한 방법으로 측정한 바, 무기 산화물 입자 함유량은, 84 질량% 및 75 체적%였다.
- [0741] (17) 고형분이 약 10 질량%가 되도록, 유기 무기 복합체 A에, MEK와 시클로헥사논을 8:2(용적비)로 혼합한 용매를 첨가하여, 전술한 방법으로 코팅재를 얻었다.
- [0742] (18) 상기 코팅재를 사용하여, 전술한 방법으로, PET 필름에, 코팅, 건조하여, 유기 무기 복합막(코팅막)을 얻었다. 얻어진 막의 외관을 육안으로 확인한 바, 무기 산화물 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.
- [0743] (19) 막의 전체 광선 투과율과 헤이즈를, 전술한 방법으로 측정한 바, 전체 광선 투과율은 92%, 헤이즈는 0.3%였다.
- [0744] (20) 전술한 방법으로 유기 무기 복합막(코팅막)의 굴절률을 측정한 바 1.39이며, 이론 굴절률(1.44)과 비교하여, 낮은 값을 나타내었다.
- [0745] (21) 전술한 방법으로, 유기 무기 복합막의 공극률을 구한 바, 12%였다.
- [0746] (22) 또한, 전술한 방법으로 측정한, 막의 연필 경도는 2H이며, 비교예 2의 pTFEMA의 코팅막의 연필 경도(HB)와 비교하여, 강도가 상승해 있는 것을 알 수 있었다.
- [0747] (23) 전술한 방법으로, 막의 접촉각을 평가한 결과, 물 접촉각은 95°, 오일 접촉각은 48°였다.
- [0748] (24) 전술한 코팅재를 사용하여, PET 필름 대신에, TAC 필름을 사용하여, 전술과 동일한 방법으로, 코팅막을 제작하여, 평가한 결과, PET 필름과 마찬가지로, 양호한 결과를 얻을 수 있었다.
- [0749] [실시예 2: 50 nm SiO₂-g-p(TFEMA/MMA/EA), 열 가소]
- [0750] 유기 무기 복합체 B를, 표 1의 배합에 따라, 중합 반응 조건을 75℃, 12시간으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 B의 평가 결과를 표 6에 나타낸다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로겐 함유량으로서 나타내었다.
- [0751] 유기 무기 복합체 B를 구성하는 폴리머의 수 평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)을 전술한 방법으로 측정한 바, Mn=14,200, Mw=21,900, Mw/Mn=1.54이며,쇄 길이가 갖추어진 폴리머쇄가 무기 산화물 입자에 결합하고 있는 것을 알 수 있었다.
- [0752] 유기 무기 복합체 B를 사용하여, 용매를 MIBK로 변경하고, 전술한 방법으로, 코팅재와, 유기 무기 복합막(코팅막)을 얻었다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다. 얻어진 막의 외관을 육안으로 확인한 바, 무기 산화물 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다. 또한, 전술한 방법으로 굴절률을 측정한 바 1.38이며, 이론 굴절률(1.44)과 비교하여, 현저히 낮은 값을 나타내었다. 또한 굴절률의 값으로부터 구한 공극률은 14%였다. 이로 부터, 굴절률의 제어를 할 수 있는 것이 판명되었다.
- [0753] [실시예 3: 50 nm 중공 SiO₂-g-p(TFEMA-co-HEMA), 열 가소]
- [0754] 유기 무기 복합체 C를, 표 1의 배합에 따라, 중합 반응 조건을 60℃, 20분으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 C의 평가 결과를 표 6에 나타낸다. 염소는 검출되

지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.

[0755] 유기 무기 복합체 C를 사용하여, MIBK와 MEK를 1:1(용적비)로 혼합한 용매를 사용하고, 전술한 방법으로 조제하여, 코팅재를 얻었다. 이 때, 초음파 처리를 3시간 실시하였다. 또한 전술한 방법으로 코팅막을 제작하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0756] 그 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다. 또한, 전술한 방법으로 굴절률을 측정한 바 1.33이며, 이론 굴절률(1.37)과 비교하여, 현저히 낮은 값을 나타내었다. 또한 굴절률의 값으로부터 구한 공극률은 9%였다. 이로부터, 굴절률의 제어를 할 수 있는 것이 판명되었다.

[0757] 유기 무기 복합체 C를 구성하는 폴리머의 분자량을 측정한 바, $M_n=12,900$, $M_w=21,900$, $M_w/M_n=1.70(\leq 2.3)$ 이며, 쇠 길이가 갖추어진 폴리머쇄가 무기 산화물 입자에 결합하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0758] [실시에 4: 60 nm 중공 SiO_2 -g-p(MMA-co-MA), 열 가소]

[0759] 유기 무기 복합체 D를, 표 1의 배합에 따라, 중합 반응 조건을 60℃, 15분으로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 D의 평가 결과를 표 6에 나타낸다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.

[0760] 유기 무기 복합체 D를 사용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막(코팅막)을 얻었다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다. 얻어진 막의 외관을 육안으로 확인한 바, 무기 산화물 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다. 또한, 전술한 방법으로 굴절률을 측정한 바 1.20이며, 이론 굴절률(1.32)과 비교하여, 현저히 낮은 값을 나타내었다. 또한 굴절률의 값으로부터 구한 공극률은 38%였다. 이로부터, 굴절률의 제어를 할 수 있는 것이 판명되었다.

[0761] [실시에 5: 염주형 SiO_2 -g-pMMA, 열 가소]

[0762] 유기 무기 복합체 E를, 표 1의 배합에 따라, 중합 반응 조건을 60℃, 10분으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 E의 평가 결과를 표 6에 나타낸다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.

[0763] 유기 무기 복합체 E를 사용하여, 실시예 2와 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막(코팅막)을 얻었다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다. 얻어진 막의 외관을 육안으로 확인한 바, 무기 산화물 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다. 또한, 전술한 방법으로 굴절률을 측정한 바 1.21이며, 이론 굴절률(1.46)과 비교하여, 현저히 낮은 값을 나타내었다. 또한 굴절률의 값으로부터 구한 공극률은 54%였다. 이로부터, 굴절률의 제어를 할 수 있는 것이 판명되었다.

[0764] [실시에 6: 20 nm SiO_2 -g-pGMA, 광 양이온 경화]

[0765] 유기 무기 복합체 F를, 표 1의 배합에 따라, 이하의 방법으로 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 F의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.

[0766] (1) 회전자를 넣은 술텁크 플라스크에, CuBr 및 CuBr₂를 부가하여, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하고, 플라스크 내를 탈산소한 후, 소량의 MEK를 질소 하에서 도입하여, 용액을 교반하였다.

[0767] (2) 상기 용액에, PMDETA를 부가하고, 40℃에서 교반한 것을, 촉매 용액으로 하였다.

[0768] (3) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 별도의 술텁크 플라스크에, BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를 투입하였다.

[0769] (4) 술텁크 플라스크에 냉각관을 접속하고, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소하였다.

[0770] (5) 플라스크에, 질소 하에서 나머지 MEK 용매를 도입하여, 초음파 세정기로 10분간 처리한 후, GMA 모노머를 도입하여, 40℃의 오일 베스에 침지하고, 교반하였다.

[0771] (6) 상기에서 조제한 촉매 용액을, 질소 하에서 더 도입 후, 반응액을 7시간 교반하여, 중합 반응을 행하였다.

[0772] (7) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 침전물이 가라앉기 어려운

경우는, 원심 분리로 분리하여, 정치하였다.

[0773] (8) 정치 후, 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, 헥산을 재차 부가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하였다.

[0774] (9) 남은 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 하룻밤 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 유기 무기 복합체를 얻었다.

[0775] (10) 유기 무기 복합체를 구성하는 폴리머의 수 평균 분자량(Mn)을 전술한 방법으로 측정한 바, Mn=10,900이었다. 또한, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출한 바, Mw/Mn=1.38(≤ 2.3)이며, 쇠 길이가 갖추어진 폴리머쇄가, 무기물 입자에 결합하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0776] (11) 유기 무기 복합체의 프리폴리머량을 측정한 바, 프리폴리머가 2 질량% 검출되고, 무기물 입자에 결합하고 있는 폴리머의 양은 98 질량%였다.

[0777] (12) 또한, 표 5의 배합에 따라, 유기 무기 복합체, 광산 발생제, MEK를 혼합하고, 전술한 방법으로 코팅재를 얻었다. 광산 발생제를, 유기 무기 복합체 중의 유기 폴리머량에 대하여 5 질량%가 되도록 도입하였다. 또한, 유기 무기 복합 조성물(유기 무기 복합체와 광산 발생제)의 고형분 농도가 10 질량%가 되도록, 용매(용적비로, MEK:시클로헥산=8:2로 혼합한 것)를 부가하였다.

[0778] (13) 상기 코팅재를 사용하여, 전술한 방법으로, PET 필름에, 코팅, 건조하여, 공기 하에서, UV 조사함으로써 유기 무기 복합막을 얻었다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다. 얻어진 유기 무기 복합막의 외관을 육안으로 확인한 바, 무기물 입자의 응집이나 크랙은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0779] (14) 유기 무기 복합막의 전체 광선 투과율과 헤이즈를, 전술한 방법으로 측정한 바, 전체 광선 투과율은 91%, 헤이즈는 1.2%였다.

[0780] (15) 유기 무기 복합 경화막의 연필 경도를 전술한 방법으로 측정한 바 H였다. 또한, 밀착성 시험을 전술한 방법으로 실시한 바, 박리 부위는 없으며 양호하였다.

[0781] (16) 전술한 방법으로 유기 무기 복합막의 굴절률을 측정한 바, 1.42이며, 이론 굴절률(1.47)과 비교하여, 현저히 낮은 값을 나타내었다. 이로부터, 공극을 갖는 유기 무기 복합막이 형성되어 있는 것이 판명되었다.

[0782] (17) 전술한 방법으로 유기 무기 복합막의 공극률을 계산한 바, 11%이며, 높은 공극률을 나타내었다.

[0783] [실시에 7: 50 nm SiO₂-g-pGMA, 광 양이온 경화]

[0784] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 50 nm 구형 실리카 입자로 변경하고, 중합 온도를 50℃, 중합 정지 시간을 4시간으로 한 것 이외에는, 표 1의 배합에 따라, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 G를 제조하였다.

[0785] 또한, 표 5의 배합에 따라, 코팅재를 제작하고, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0786] [실시에 8: 100 nm SiO₂-g-pGMA, 광 양이온 경화]

[0787] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 100 nm 구형 실리카 입자로 변경하고, 중합 온도를 50℃로 변경하며, 중합 정지 시간을 6.5시간으로 한 것 이외에는, 표 1의 배합에 따라, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 H를 제조하였다.

[0788] 또한, 표 5의 배합에 따라, 코팅재를 제작하고, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0789] [실시에 9: 50 nm 중공 SiO₂-g-pGMA, 광 양이온 경화]

[0790] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 50 nm 중공 실리카 입자로 변경하고, 중합 온도를 50℃로 변경하며, 중합 정지 시간을 6.5시간으로 한 것 이외에는, 표 1의 배합에 따라, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 I를 제조하였다.

[0791] 또한, 표 5의 배합에 따라, 코팅재를 제작하고, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

- [0792] [실시예 10: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$, 광 양이온 경화]
- [0793] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A2로 변경하고, 표 1의 배합에 따라, 중합 온도를 50℃로 변경하며, 중합 정지 시간을 7시간으로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 J를 제조하였다.
- [0794] 또한, 표 5의 배합에 따라, 코팅재를 제작하고, 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0795] [실시예 11: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$ +셀록사이드, 광 양이온 경화]
- [0796] 실시예 10의 유기 무기 복합체 J에, 표 5의 배합에 따라, 가교제(「셀록사이드 2021P」), 광산 발생제를 도입하여, 고형분 농도가 10 질량%가 되도록, 용매(용적비로, MEK:시클로헥사논=8:2로 혼합한 것)를 부가하여, 코팅재를 얻었다.
- [0797] 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0798] [실시예 12: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$ +산 무수물+경화 촉매, 열 경화]
- [0799] 실시예 10의 유기 무기 복합체 J에, 표 5의 배합에 따라, 경화제(「리카시드 MH-700G」), 경화 촉진제(「U-CAT 18X」)를 도입하고, 고형분 농도가 10 질량%가 되도록, 용매(용적비로, MEK:시클로헥사논=8:2로 혼합한 것)를 부가하여, 코팅재를 얻었다. 실시예 6과 동일한 방법으로, 코팅한 후, 방폭형 송풍 건조기로 100℃, 6시간 가열하여, 유기 무기 복합막을 제조하고, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0800] [실시예 13: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$ +말레산+경화 촉매, 열 경화]
- [0801] 실시예 10의 유기 무기 복합체 J에, 표 5의 배합에 따라, 경화제(말레산), 경화 촉진제(TEA)를 도입하고, 고형분 농도가 10 질량%가 되도록, 용매(용적비로, MEK:시클로헥사논=8:2로 혼합한 것)를 부가하여, 코팅재를 얻었다.
- [0802] 또한, 실시예 6과 동일한 방법으로, 코팅한 후, 방폭형 송풍 건조기로 100℃, 6시간 가열하고, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0803] [실시예 14: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$, 기재 변경(TAC+하드 코트층에의 코팅), 광 양이온 경화]
- [0804] 이하의 방법으로, TAC 필름(후지필름 가부시키가이샤 제조, 두께 80 μm) 상에 하드 코트층을 형성하고, PET 필름 대신에, 기재로서 사용하였다. 그것 이외에는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0805] (1) 100 g의 우레탄아크릴레이트 올리고머(닛폰고세이카가쿠코교 가부시키가이샤 제조, 「시코우 UV-7640B」)에, 100 g의 MEK를 혼합하였다.
- [0806] (2) 또한 광중합 개시제로서, 5 g의 「이가큐어 184」와, 1 g의 「이가큐어 907」을 부가하여 혼합하여, 하드 코트액으로 하였다.
- [0807] (3) TAC 필름 상에, 상기 하드 코트액을 바 코터로 코팅하고, 90℃의 방폭형 송풍 건조기로 2분간 건조하였다. 또한, 자외선 경화 장치(센엔지니어링 가부시키가이샤 제조)를 사용하여, 공기 하에서, 적산 광량 500 mJ/cm^2 로 UV 조사하여, 두께 약 5 μm 의 하드 코트층을 형성하였다.
- [0808] (4) 상기 하드 코트층 위에, 실시예 10과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 형성하여, 평가하였다.
- [0809] [실시예 15: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$, 고비점 용매 변경, 기재 변경(TAC+하드 코트층에의 코팅), 광 양이온 경화]
- [0810] 실시예 14의 시클로헥사논을, DAA로 변경한 것 이외에는, 실시예 14와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0811] 용해성 파라미터를 제어함으로써, 굴절률 제어가 가능한 것을 알 수 있었다.
- [0812] [실시예 16: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-pGMA}$, 고비점 용매 변경, 기재 변경(TAC+하드 코트층에의 코팅), 광 양이온 경화]
- [0813] 실시예 14의 시클로헥사논을, 메틸셀로솔프로 변경한 것 이외에는, 실시예 14와 동일한 방법으로, 유기 무기 복

합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0814] 용해성 파라미터를 제어함으로써, 굴절률 제어가 가능한 것을 알 수 있었다.

[실시예 17: 염주형 SiO_2 -g-pGMA, 기재 변경(유리판에의 코팅), 광 양이온 경화]

[0816] PET 필름 대신에, 기재로서 유리판을 사용한 것 이외에는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[실시예 18: 염주형 SiO_2 -g-pGMA, 광 양이온 경화]

[0818] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를 BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1로 변경하고, 표 1의 배합에 따라, 중합 온도를 60°C 로 변경하며, 중합 정지 시간을 5분으로 한 것 이외에는 실시예 6과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 K와 그 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.

[실시예 19: 20 nm SiO_2 -g-p(MMA/HEMA/MOI), 광 라디칼 경화]

[0820] 유기 무기 복합체 L을, 표 2 및 표 4의 배합에 따라, 이하의 순서로 제조하였다. 얻어진 유기 무기 복합막의 평가 결과를, 표 7 및 10에 나타낸다.

[0821] (1) 회전자를 넣은 술텁크 플라스크에, CuBr 및 CuBr_2 를 부가하여, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하고, 플라스크 내를 탈산소한 후, 소량의 MIBK를 질소 하에서 도입하여, 용액을 교반하였다.

[0822] (2) 상기 용액에, PMDETA를 부가하고, 40°C 에서 교반한 것을, 촉매 용액으로 하였다.

[0823] (3) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 별도의 술텁크 플라스크에, BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를 투입하였다.

[0824] (4) 술텁크 플라스크에 냉각관을 접속하고, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소하였다.

[0825] (5) 플라스크에, 질소 하에서 나머지 MIBK 용매를 도입하여, 5시간 교반한 후, MMA와 HEMA의 몰비가 70/30이며, 전체 모노머 중량이, 표면 개질 무기 입자에 대하여 약 78 질량%(MMA 모노머와 HEMA 모노머)가 되도록 모노머를 도입하고, 80°C 의 오일 배스에 침지하여, 교반하였다.

[0826] (6) 상기에서 조제한 촉매 용액을, 질소 하에서 더 도입 후, 반응액을 3시간 교반하여, 중합 반응을 행하였다.

[0827] (7) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 침전물이 가라앉기 어려운 경우는, 원심 분리로 분리하여, 정치하였다.

[0828] (8) 정치 후, 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, MIBK를 부가하여 재분산시킨 후, 헥산을 부가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하고, 마지막으로 헥산으로 세정하여, 상청액을 폐기함으로써 미반응의 모노머를 제거하였다.

[0829] (9) 표 4의 배합에 따라, 남은 침전물에 중합 금지제와 MEK 용매를 부가하여, 용액이 투명하게 될 때까지 교반을 행하였다.

[0830] (10) 계속해서, 용액을 60°C 로 가열한 후, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트(이하, MOI라고 함)와 DBTDL을 부가하여, 6시간 교반하고, HEMA와 MOI의 부가 반응을 행하였다.

[0831] (11) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 정치하였다. 침전물이 가라앉기 어려운 경우는, 원심 분리로 분리를 행하였다.

[0832] (12) 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, MEK/메탄올 혼합 용매(용량비로, MEK:메탄올=1:1로 혼합)를 부가하여 재분산시킨 후, 헥산을 부가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하고, 마지막으로 헥산으로 세정하여, 상청액을 폐기함으로써 미반응의 모노머를 제거하였다.

[0833] (13) 남은 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 유기 무기 복합체 L을 얻었다.

[0834] (14) 유기 무기 복합체 L을 구성하는 폴리머의 수 평균 분자량(M_n)을 전술한 방법으로 측정한 바, $M_n=13,900$ 이었다. 또한, 분자량 분포(M_w/M_n)를 산출한 바, $M_w/M_n=1.82(\leq 2.3)$ 이며, 쇠 길이가 갖추어진 폴리머쇄가, 무기물

입자에 결합하고 있는 것을 알 수 있었다.

- [0835] (15) 유기 무기 복합체 L의 프리폴리머량을 측정한 바, 프리폴리머가 2 질량% 검출되고, 무기물 입자에 결합하고 있는 폴리머의 양은 98 질량%였다.
- [0836] (16) 유기 무기 복합체 L, 광 라디칼 개시제(질량비로, 「이가큐어 184」:「이가큐어 907」=4:1로 혼합한 것), 용매(용량비로, MEK:시클로헥사논=8:2로 혼합한 것)를 혼합하여, 전술한 방법으로 코팅재를 얻었다. 광 라디칼 개시제는, 유기 무기 복합체 중의 유기 폴리머량에 대하여 5 질량%가 되도록 도입하였다. 또한, 유기 무기 복합 조성물(유기 무기 복합체와 광 라디칼 개시제)의 고형분 농도가 10 질량%가 되도록, 용매를 부가하였다.
- [0837] (17) 상기 코팅재의 응집물을 전술한 방법으로 확인한 바, 분산 불량의 고형물 등은 보이지 않았다.
- [0838] (18) 상기 코팅재를 사용하여, 전술한 방법으로, PET 필름에, 코팅, 건조하여, 질소 하에서, UV 조사함으로써 유기 무기 복합 경화막을 얻었다. 얻어진 유기 무기 복합막의 외관을 육안으로 확인한 바, 무기물 입자의 응집이나 크랙은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.
- [0839] (19) 유기 무기 복합막의 전체 광선 투과율과 헤이즈를, 전술한 방법으로 측정한 바, 전체 광선 투과율은 91%, 헤이즈는 0.4%였다.
- [0840] (20) 유기 무기 복합막의 굴절률을 전술한 방법으로 측정한 바, 1.43이며, 전술한 방법으로 계산되는 굴절률의 값(1.47)과 비교하여, 낮은 값을 나타내었다. 이로부터, 공극을 갖는 유기 무기 복합막이 형성되어 있는 것이 판명되었다.
- [0841] (21) 유기 무기 복합막의 공극률을 전술한 방법으로 계산한 바, 8%이며, 높은 공극률을 나타내었다.
- [0842] (22) 유기 무기 복합막의 내용제성을 전술한 방법으로 확인한 바, 경화막은 용해되지 않고 유리 상에 존재하고 있었다.
- [0843] (23) 유기 무기 복합막의 밀착성 시험을 전술한 방법으로 실시한 바, 박리 부위는 없으며 양호하였다.
- [0844] [실시에 20: 50 nm SiO₂-g-p(MMA/HEMA/MOI), 광 라디칼 경화]
- [0845] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 50 nm 구형 실리카 입자로 변경하고, MMA/HEMA 몰비를 80/20으로 변경하며, 중합 정지 시간을 4시간으로 한 것 이외에는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 M을 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합막의 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0846] [실시에 21: 100 nm SiO₂-g-p(MMA/HEMA/MOI), 광 라디칼 경화]
- [0847] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 100 nm 구형 실리카 입자로 변경하고, MMA/HEMA 몰비를 90/10으로 변경하며, 중합 정지 시간을 5시간으로 한 것 이외에는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 N을 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합막의 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0848] [실시에 22: 염주형 SiO₂-g-p(MMA/HEMA/MOI), 광 라디칼 경화]
- [0849] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1로 변경하고, MMA/HEMA 몰비를 90/10으로 변경하며, 중합 정지 시간을 5.5시간으로 한 것 이외에는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 O를 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합막의 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0850] [실시에 23: 염주형 SiO₂-g-p(MMA/HEMA/AOI), 광 라디칼 경화]
- [0851] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1로 변경하고, MMA/HEMA 몰비=70/30으로 하며, 부가 반응에 사용하는 모노머를, MOI로부터 AOI로 변경하고, 중합 정지 시간을 2시간으로 한 것 이외에는, 표 2 및 4의 배합에 따라, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 P를 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합막의 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0852] [실시에 24: 염주형 SiO₂-g-p(SiMA/HEMA/AOI), 광 라디칼 경화]
- [0853] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1로 변경하고, 중합 반응에 사용하는 모노머를 SiMA/HEMA 몰비=70/30으로 하며, 부가 반응에 사용하는 모노머를, MOI로부터 AOI로 변경하고, 중합 정지 시간을 15분으로 한 것 이외에는, 표 2 및 4의 배합에 따라, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 Q

를 제조하여, 평가하였다.

- [0854] 또한, 코팅재 제조에 사용하는 용매를, MEK/시클로헥산은 혼합 용매로부터, MIBK로 변경한 것 이외에는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 작성하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0855] [실시예 25: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-p(EMA/HEMA/AOI)}$, 광 라디칼 경화]
- [0856] BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A2로 변경하고, EMA/HEMA 몰비=50/50으로 하며, 부가 반응에 사용하는 모노머를, MOI로부터 AOI로 변경하고, 중합 정지 시간을 22시간으로 한 것 이외에는, 표 2의 배합에 따라, 중합 반응을 행하였다.
- [0857] 또한, 중합액을 사용하여, 표 4의 배합에 따라, 실시예 19와 동일한 방법으로, 부가 반응을 행하여, 유기 무기 복합체 R과 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 기재는, 실시예 14의 TAC 상에, 하드 코트층을 형성한 것을 이용하였다. 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0858] [실시예 26: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-p(MMA/HEMA/AOI)}$, 전체 공정-고리 합성, 광 라디칼 경화]
- [0859] 이하의 순서에 따라, BIDS 개질 염주형 실리카 입자/MIBK 용액(BIDS가 표면에 결합한, 염주형 실리카 입자/MIBK 용액)을 합성하고, 연속하여, 표 2의 배합에 따라, 유기 무기 복합체 U를 제조하여, 평가하였다.
- [0860] (1) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 2구 플라스크의 내부를, 질소 치환하였다.
- [0861] (2) 질소 하에서, 플라스크 내에 98.9 용량%의 염주형 실리카 용액 B(「MIBK-ST-UP」)를 도입하고, 0.1 용량%의 BIDS를 더 도입하여, 교반을 개시하였다.
- [0862] (3) 상기 플라스크를 110℃의 오일 배스에 침지하고, 교반하면서 24시간 반응을 행하였다.
- [0863] (4) 반응액을 실온까지 냉각한 후, 질소 하에서 1.0 용량%의 HMDS를 도입하였다.
- [0864] (5) 실온에서 2시간 교반 후, 80℃에서 8시간 교반하여 반응을 행하고, 반응액을 실온까지 냉각한 것을, BIDS 개질 염주형 실리카 용액으로 하였다. 일부를 세정 건조하여, 할로젠 함유량을 측정한 바, 0.1 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.
- [0865] (6) 계속해서, 표 2의 배합에 따라, 80℃에서 3시간 중합한 후, 실온까지 냉각하여, 중합액으로 하였다.
- [0866] (7) 계속해서, 표 4의 배합에 따라, 60℃에서 6시간, 부가 반응을 더 행하여, 실온까지 냉각하였다.
- [0867] (8) 상기 반응액을, 실시예 19와 동일한 방법으로 세정·건조하여, 유기 무기 복합체 S를 얻었다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0868] (9) 유기 무기 복합체 U를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 더 제조하여, 평가한 결과를 표 10에 나타낸다. 기재는, 실시예 14의 TAC 상에, 하드 코트층을 형성한 것을 이용하였다.
- [0869] [실시예 27: 염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-p(TFEMA/HEMA/AOI)}$, 전체 공정-고리 합성, 광 라디칼 경화]
- [0870] 이하의 순서에 따라, BIDS 개질 염주형 실리카 입자/MEK 용액(BIDS가 표면에 결합한, 염주형 실리카 입자/MEK 용액)을 합성하고, 연속하여, 표 2의 배합에 따라, 유기 무기 복합체 V를 제조하여, 평가하였다.
- [0871] (1) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 2구 플라스크의 내부를, 질소 치환하였다.
- [0872] (2) 질소 하에서, 플라스크 내에 98.8 용량%의 염주형 실리카 용액 A(「MEK-ST-UP」)를 도입하고, 0.2 용량%의 BIDS를 더 도입하여, 교반을 개시하였다.
- [0873] (3) 상기 플라스크를 85℃의 오일 배스에 침지하고, 교반하면서 24시간 반응을 행하였다.
- [0874] (4) 반응액을 실온까지 냉각한 후, 질소 하에서 1.0 용량%의 HMDS를 도입하였다.
- [0875] (5) 실온에서 2시간 교반 후, 80℃에서 8시간 교반하여 반응을 행하고, 반응액을 실온까지 냉각한 것을, BIDS 개질 염주형 실리카 용액으로 하였다. 일부를 세정 건조하여, 할로젠 함유량을 측정한 바, 0.2 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.
- [0876] (6) 계속해서, 표 4의 배합에 따라, 실시예 26과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 T를 제조하여, 평가한 결과를 표 7에 나타낸다.

- [0877] (7) 유기 무기 복합체 T를 사용하여, 실시예 26과 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 더 제조하여, 평가한 결과를 표 10에 나타낸다.
- [0878] [실시예 28: 중공 SiO_2 -g-p(MMA/HEMA/AOI), 전체 공정-고리 합성]
- [0879] 염주형 실리카 용액 B(「MIBK-ST-UP」)를, 중공 실리카 용액 C(50 nm 중공 실리카 용액)로 변경한 것 이외에는, 실시예 26과 동일한 방법으로, BIDS 개질 50 nm 중공 실리카 입자/MIBK 용액(BIDS가 표면에 결합한, 50 nm 중공 실리카 입자/MIBK 용액)을 합성하고, 연속하여, 표 2의 배합에 따라, 유기 무기 복합체 U를 제조하여, 평가한 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0880] 유기 무기 복합체 U를 사용하여, 실시예 26과 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 더 제조하여, 평가한 결과를 표 10에 나타낸다.
- [0881] [실시예 29: 염주형 SiO_2 -g-p(EMA/HEMA/AOI)+가교성 고분자 p(MMA/HEMA/AOI), 가교제(디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트)]
- [0882] 실시예 25의 유기 무기 복합체 R(82.5 질량%)에, 비교예 9의 프리폴리머 [p(MMA/HEMA/AOI)(14.0 질량%)], 가교제 [디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트(3.5 질량%)]를 부가하여, 실시예 26과 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 7 및 10에 나타낸다.
- [0883] [실시예 30: 염주형 SiO_2 -g-p(MMA/HEMA/AOI), 기재 변경(TAC+하드 코트층에의 코팅), 광 라디칼 경화]
- [0884] 실시예 26의 유기 무기 복합체 U를 사용하며, 시클로헥사논을 DAA로 변경하고, 실시예 26과 동일한 방법으로, 코팅재를 제조하였다. 이것을 실시예 15의 기재(TAC+하드 코트층) 상에 코팅하여, 실시예 26과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 10에 나타낸다.
- [0885] 용해성 파라미터를 제어함으로써, 굴절률의 제어를 할 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0886] [비교예 1]
- [0887] 표 3의 배합에 따라, 이하의 순서로, 프리라디칼 중합에 의한 유기 무기 복합체 α 를 합성하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 α 를, 실시예 19와 동일한 방법으로 평가하였다. 평가 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0888] (1) 회전자를 넣은 술텁크 플라스크에, AIBN을 부가하고, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소한 후, 소량의 MEK를 질소 하에서 도입하고, 교반한 것을, 촉매 용액으로 하였다.
- [0889] (2) 냉각관을 접속하고, 회전자를 넣은 별도의 술텁크 플라스크에, CPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자를 투입하였다.
- [0890] (3) 술텁크 플라스크에 냉각관을 접속하고, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소하였다.
- [0891] (4) 플라스크에, 질소 하에서 나머지 MIBK 용매를 도입하고, 5시간 교반한 후, MMA와 HEMA의 몰비가 90/10이며, 전체 모노머 중량이, 표면 개질 무기 입자에 대하여 78 질량%(MMA 모노머와 HEMA 모노머)가 되도록 모노머를 도입하고, 80℃의 오일 배스에 침지하여, 교반하였다.
- [0892] (5) 상기에서 조제한 촉매 용액을, 질소 하에서 더 도입 후, 반응액을 6시간 교반하여, 중합 반응을 행하였다.
- [0893] (6) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 침전물이 가라앉기 어려운 경우는, 원심 분리로 분리하여, 정치하였다.
- [0894] (7) 정치 후, 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, MIBK를 부가하여 재분산시킨 후, 헥산을 부가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하고, 마지막으로 헥산으로 세정하여, 상청액을 폐기함으로써 미반응의 모노머를 제거하였다.
- [0895] (8) 남은 침전물에 2,6-디-tert-부틸페닐페놀과 MEK 용매를 부가하여, 용액이 투명하게 될 때까지 교반을 행하였다.
- [0896] (9) 계속해서, 용액을 60℃로 가열한 후, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트와 디부틸틴디라우레이트를 부가하여, 6시간 교반하고, HEMA와 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 부가 반응을 행하였다.

- [0897] (10) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 정치하였다. 침전물이 가라앉기 어려운 경우는, 원심 분리로 분리를 행하였다.
- [0898] (11) 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, MEK를 부가하여 재분산시킨 후, 헥산을 부가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하고, 마지막으로 헥산으로 세정하며, 상청액을 폐기함으로써 미반응의 모노머를 제거하였다.
- [0899] (12) 남은 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 유기 무기 복합체 α 를 얻었다.
- [0900] (13) 폴리머의 분자량은, 유기 무기 복합체 α 가 겔화하였기 때문에 완전히 용해되지 않았지만, 용해 성분만을 측정 한 바 분자량 분포는 2.3보다 컸다. 그 유기 무기 복합체 α 를 사용하여, 전술한 방법으로, 코팅액을 조정 한 결과, 명백히 용해되지 않은 응집물이 침전되어 있었다. 이 코팅액으로부터 얻어진 코팅막의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집이 보이며, 미(微)백탁을 나타내고 있었다. 또한, 밀착성도 저하하였다. 얻어진 유기 무기 복합 경화막의 평가 결과를 표 11에 나타낸다.
- [0901] [비교예 2]
- [0902] 무기 화합물 입자를 배합하지 않고, 표 3 및 4의 배합에 따라, 중합 반응을 행하여, p(MMA-co-HEMA) 공중합 폴리머를 합성하고, 실시예 19와 마찬가지로, 반응성 이중 결합을 갖는 화합물을 부가시켰다. 얻어진 유기 폴리머와 BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1의 혼합 코팅막을 작성하고, 실시예 19와 동일한 방법으로 평가하였다.
- [0903] (1) 회전자를 넣은 술텁크 플라스크에, CuBr를 부가하여, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소한 후, 소량의 MEK를 질소 하에서 도입하여, 교반하였다.
- [0904] (2) 상기 용액에, PMDETA를 부가하여, 40℃에서 교반한 것을, 촉매 용액으로 하였다.
- [0905] (3) 회전자를 넣은 술텁크 플라스크를, 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소한 후, 소량의 MIBK와 EBIB를 질소 하에서 도입하여, 교반한 것을, 중합 개시제 용액으로 하였다.
- [0906] (4) 회전자를 넣은, 별도의 술텁크 플라스크에, 냉각관을 접속하고, 플라스크 내부를 진공 처리하고 나서 질소 치환하는 조작을 3회 반복하여, 플라스크 내를 탈산소하였다.
- [0907] (5) 플라스크에, 질소 하에서 나머지 MIBK 용매, MMA 모노머와 HEMA를 도입하고, 80℃의 오일 베스에 침지하여, 교반하였다.
- [0908] (6) 상기에서 조제한 촉매 용액과 중합 개시제 용액을, 질소 하에서 더 도입 후, 반응액을 10시간 교반하여, 중합 반응을 행하였다.
- [0909] (7) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 정치하였다. 그 후, 상청액을 폐기하였다.
- [0910] (8) 남은 침전물에, 헥산을 재차 부가하여 정치하고, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하였다.
- [0911] (9) 남은 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 하룻밤 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 침전물 「p(MMA-co-HEMA)」를 얻었다.
- [0912] (10) 남은 침전물에 2,6-디-tert-부틸페틸페놀과 MEK 용매를 부가하고, 용액이 투명하게 될 때까지 교반을 행하였다.
- [0913] (11) 계속해서, 용액을 60℃로 가열한 후, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트와 디부틸틴디라우레이트를 부가하여, 6시간 교반하고, HEMA와 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트의 부가 반응을 행하였다.
- [0914] (12) 플라스크를 빙욕에 침지하여 빠르게 냉각하고 나서, 헥산에 투입하여 교반하고, 정치하였다. 침전물이 가라앉기 어려운 경우는, 원심 분리로 분리를 행하였다.
- [0915] (13) 상청액을 폐기한 후, 남은 침전물에, MEK를 부가하여 재분산시킨 후, 헥산을 부가하여 정치하여, 상청액을 폐기하였다. 이 조작을 2회 더 반복하고, 마지막으로 헥산으로 세정하여, 상청액을 폐기함으로써 미반응의 모노머를 제거하였다.
- [0916] (14) 남은 침전물에 질소를 불어 넣으면서, 풍건함으로써, 액체를 휘발시켜, 프리폴리머 「p(MMA/HEMA/MOI)」를

얻었다.

[0917] (15) 폴리머의 수 평균 분자량(Mn)을 전술한 방법으로 측정한 바, Mn=61,200이었다. 또한, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출한 바, Mw/Mn=1.85(≤ 2.3)였다.

[0918] (16) 상기 폴리머에, 무기 함량이 90 중량%가 되도록 BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1을 부가하고, 실시예 19와 동일한 방법으로, 유기 폴리머와 BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1의 혼합물로, 유기 무기 복합막을 작성하여, 평가하였다.

[0919] (17) 얻어진 유기 무기 복합막의 외관을 육안으로 확인한 바, 미백택을 나타내고 있었다. 유기 무기 복합 경화막의 전체 광선 투과율과 헤이즈를, 전술한 방법으로 측정한 바, 전체 광선 투과율은 82%, 헤이즈는 10.1%였다. 또한, 밀착성도 저하하였다. 얻어진 유기 무기 복합 경화막의 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

[0920] [비교예 3]

[0921] 표 3 및 4에 따라, 중합 정지 시간을 14시간으로 한 것 이외에는, 실시예 22와 동일한 방법으로 유기 무기 복합체 β , 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 β 의 무기 함량은, 47 질량%이며, 굴절률을 저하시키는 효과는 보이지 않았다. 얻어진 유기 무기 복합막의 평가 결과를, 표 11에 나타낸다.

[0922] [비교예 4]

[0923] 표 3 및 4에 따라, 중합 정지 시간을 20분으로 한 것 이외에는, 실시예 22와 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 γ 를 제조하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합체 γ 의 무기 함량은 96 질량%이며, 외관을 육안으로 확인한 바, 미백택을 나타내고 있었다. 또한, 얻어진 유기 무기 복합막이 취약하여, 파손되어 버려, 굴절률 등의 평가를 할 수 없었다. 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

[0924] [비교예 5]

[0925] 실시예 22의 유기 무기 복합체 0(65 질량%)에, 비교예 2의 프리폴리머 「p(MMA/HEMA/MOI)」(35 질량%)를 부가하여, 실시예 22와 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 제작하여, 평가하였다. 얻어진 유기 무기 복합막에는, 굴절률을 저하시키는 효과는 보이지 않았다. 평가 결과를, 표 11에 나타낸다.

[0926] [실시예 31]

[0927] 실시예 4에 기재된 유기 무기 복합체 D를 사용하여, 하기의 순서에 따라, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름(도 2의 (a)에 상당함)을 제작하여, 평가하였다.

[0928] (1) 실시예 4의 유기 무기 복합체 D를 이용하여, 실시예 4와 동일한 방법으로, 코팅재를 제작하였다.

[0929] (2) 상기 코팅재를 사용하여, 상기 방법으로, 평가용의 저굴절률층을 제작하여, 굴절률을 측정한 바, 1.20이었다.

[0930] (3) 상기 코팅재를, 고형분 농도를 3 질량%로 희석하고, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여, PET 필름에 코팅, 건조하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0931] (4) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 0.04%이며, 반사 방지 효과를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, 비침을 평가한 바, 기준의 pMMA의 반사 방지 필름(비교예 6)보다 비침이 적어, 합격(「A」)으로 판단하였다.

[0932] [비교예 6]

[0933] 실시예 4의 BPS 개질 60 nm 중공 실리카 입자 대신에, EBIB를 사용하여, 표 3의 배합에 따라, pMMA를 합성하였다. 하기의 순서에 따라, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름(도 2의 (a)에 상당함)을 제작하여, 평가하였다.

[0934] (1) 상기 pMMA를 이용하여, 실시예 4와 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다.

[0935] (2) 상기 코팅재를 사용하여, 상기 방법으로 바 코터를 이용하여, 평가용의 저굴절률층을 제작하고, 굴절률을 측정한 바, 1.49였다.

[0936] (3) 상기 코팅재를 사용하여, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여, PET 필름에 코팅, 건조하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바,

투명성을 유지하고 있었다.

[0937] (4) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 4.1%이며, 반사 방지 효과가 불충분하였다.

[0938] [실시에 32]

[0939] 실시예 10의 유기 무기 복합체 J를 사용하여, 이하의 방법으로, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름을 제작하여, 평가하였다.

[0940] 이하의 방법으로, TAC 필름 상에 하드 코트층을 형성하고, 그 위에 저굴절률층을 더 적층함으로써, 반사 방지 필름(도 2의 (b)에 상당함)을 제작하였다.

[0941] (1) 100 g의 우레탄아크릴레이트 올리고머(닛폰고세이카가쿠코교 가부시기가이샤 제조, 「시코우 UV-1700B」)에, 100 g의 MEK를 혼합하였다.

[0942] (2) 광중합 개시제로서, 5 g의 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(BASF 재팬 가부시기가이샤 제조, 「이가큐어 184」)과, 1 g의 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(BASF 재팬 가부시기가이샤 제조, 「이가큐어 907」)을 더 부가하여 혼합하여, 하드 코트액으로 하였다.

[0943] (3) TAC 필름 상에, 상기 하드 코트액을 바 코터로 코팅하고, 90℃의 송풍 건조기로 2분간 건조하였다. 또한, 자외선 경화 장치(센엔지니어링 가부시기가이샤 제조)를 사용하여, 질소 하에서, 적산 광량 500 mJ/cm²로 UV 조사하여, 두께 약 5 μm의 하드 코트층을 형성하였다.

[0944] (4) 실시예 10의 유기 무기 복합체 J를 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로 코팅재를 제작하고, 용매로 3 질량% 농도로 더 희석하였다.

[0945] (5) 상기 하드 코트층 위에, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여 코팅, 건조하였다.

[0946] (6) 실시예 10과 동일한 방법으로, 더 UV 조사하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0947] (7) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 0.1%이며, 반사 방지 효과를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, 비침을 평가한 바, 기준의 pGMA의 반사 방지 필름(비교예 7)보다 비침이 적어, 합격(「A」)으로 판단하였다.

[0948] [비교예 7]

[0949] 실시예 10의, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A1 대신에, EBIB를 사용하여, 표 3의 배합에 따라, pGMA를 합성하였다. 하기의 순서에 따라, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름(도 2의 (b)에 상당함)을 제작하여, 평가하였다.

[0950] (1) 상기 pGMA를 이용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다.

[0951] (2) 상기 코팅재를, 상기 방법으로 바 코터를 이용하여, 평가용의 저굴절률층을 제작하여, 굴절률을 측정한 바, 1.51이었다.

[0952] (3) 실시예 31과 동일한 방법으로, TAC 필름 상에 하드 코트층을 제작하였다.

[0953] (4) 상기 코팅재를, 고형분 농도 3 질량%로 희석하고, 상기 하드 코트층 위에, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여 코팅, 건조하였다.

[0954] (5) 실시예 10과 동일한 방법으로, 더 UV 조사하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0955] (6) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 4.5%이며, 반사 방지 효과가 불충분하였다.

[0956] [실시에 33]

[0957] 실시예 19의 유기 무기 복합체 L을 사용하여, 하기의 순서에 따라, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름(도 2의 (d)에 상당함)을 제작하여, 평가하였다.

[0958] (1) 실시예 32와 동일한 방법으로, TAC 필름 상에 하드 코트층을 제작하였다.

[0959] (2) 하드 코트층 위에, 고굴절률 코팅재(JSR 가부시기가이샤 제조, 「옵스타 KZ6666」: 굴절률 1.74)를, 바 코

터로 더 코팅하고, 90℃의 송풍 건조기로 2분간 건조하였다.

[0960] (3) 또한, 자외선 경화 장치(센지니어링 가부시키가이샤 제조)를 사용하여, 질소 하에서, 적산 광량 1 J/cm²로 UV 조사하여, 지지체 상에, 두께 약 120 nm의 고굴절률층을 형성하였다.

[0961] (4) 상기 유기 무기 복합체 L을 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다.

[0962] (5) 상기 코팅재를, 고형분 농도 3 질량%로 희석하고, 상기 고굴절률층 위에, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여 코팅, 건조하였다.

[0963] (6) 실시예 19와 동일한 방법으로, 더 UV 조사하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0964] (7) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 1.1%이며, 반사 방지 효과를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, 비침을 평가한 바, 기준의 p(MMA/HEMA/MOI)의 반사 방지 필름(비교예 8)보다 비침이 적어, 합격(「A」)으로 판단하였다.

[0965] [비교예 8]

[0966] 실시예 19의, BPS 개질 20 nm 구형 실리카 입자 대신에, EBIB를 사용하여, 표 3 및 4의 배합에 따라, 실시예 19와 동일한 방법으로, p(MMA/HEMA/MOI)를 합성하였다. 하기의 순서에 따라, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름(도 2의 (d)에 상당함)을 제작하여, 평가하였다.

[0967] (1) 상기 p(MMA/HEMA/MOI)를 이용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다.

[0968] (2) 상기 코팅재를, 상기 방법으로 바 코터를 이용하여, 평가용의 저굴절률층을 제작하여, 굴절률을 측정한 바, 1.49였다.

[0969] (3) 실시예 32와 동일한 방법으로, TAC 필름 상에, 하드 코트층, 고굴절률층을 제작하였다.

[0970] (4) 상기 코팅재를, 고형분 농도 3 질량%로 희석하고, 상기 고굴절률층 위에, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여 코팅, 건조하였다.

[0971] (5) 실시예 19와 동일한 방법으로, 더 UV 조사하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0972] (6) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 3.1%이며, 반사 방지 효과가 불충분하였다.

[0973] [실시예 34]

[0974] 실시예 25의 유기 무기 복합체 R을 사용하여, 이하의 방법으로, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름을 제작하여, 평가하였다.

[0975] 실시예 32와 동일한 방법으로, TAC 필름 상에 하드 코트층을 형성하고, 그 위에 저굴절률층을 더 적층함으로써, 반사 방지 필름(도 2의 (b)에 상당함)을 제작하였다.

[0976] (1) 실시예 25의 유기 무기 복합체 R을 사용하여, 실시예 25와 동일한 방법으로 코팅재를 제작하고, 용매로 3 질량% 농도로 더 희석하였다.

[0977] (2) 상기 하드 코트층 위에, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여 코팅, 건조하였다.

[0978] (3) 실시예 25와 동일한 방법으로, 더 UV 조사하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0979] (4) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 0.05%이며, 반사 방지 효과를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, 비침을 평가한 바, 기준의 p(EMA/HEMA/AOI)의 반사 방지 필름(비교예 9)보다 비침이 적어, 합격(「A」)으로 판단하였다.

[0980] [비교예 9]

[0981] 실시예 25의, BPS 개질 염주형 실리카 입자 A2 대신에, EBIB를 사용하여, 표 3 및 4의 배합에 따라, 실시예 25와 동일한 방법으로, p(MMA/HEMA/AOI)를 합성하였다. 하기의 순서에 따라, 코팅재, 저굴절률층, 반사 방지 필름

(도 2의 (b)에 상당함)을 제작하여, 평가하였다.

[0982] (1) 상기 p(MMA/HEMA/AOI)를 이용하여, 실시예 25와 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다.

[0983] (2) 상기 코팅재를, 상기한 방법으로 바 코터를 이용하여, 평가용의 저굴절률층을 제작하고, 굴절률을 측정한 바, 1.49였다.

[0984] (3) 실시예 33과 동일한 방법으로, TAC 필름 상에, 하드 코트층을 제작하였다.

[0985] (4) 상기 코팅재를, 고형분 농도 3 질량%로 희석하고, 하드 코트층 위에, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 전술한 방법으로, 바 코터를 이용하여 코팅, 건조하였다.

[0986] (5) 실시예 25와 동일한 방법으로, 더 UV 조사하여, 반사 방지 필름을 얻었다. 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다.

[0987] (6) 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 4.3%이며, 반사 방지 효과가 불충분하였다.

[0988] [비교예 10]

[0989] 비교예 9의 p(MMA/HEMA/AOI) 대신에, 비교예 3의 유기 무기 복합체 β [염주형 SiO_2 -g-p(MMA/HEMA/MOI)]를 이용한 것 이외에는, 비교예 9와 동일한 방법으로, 반사 방지 필름을 제작하여, 평가하였다.

[0990] 얻어진 반사 방지 필름의 외관을 육안으로 확인한 바, 입자의 응집은 보이지 않고, 투명성을 유지하고 있었다. 그러나, 반사 방지 필름의 최소 반사율을, 전술한 방법으로 측정한 바 4.1%이며, 반사 방지 효과가 충분하지 않았다.

[0991] [실시예 35]

[0992] 실시예 32의 반사 방지 필름을 사용하여, 이하의 순서로 편광판을 제작하고, 액정 표시 장치(LCD)에 내장하여, 평가를 행하였다.

[0993] [편광자의 제작]

[0994] (1) 요오드 0.63 질량%, 요오드화칼륨 9.44 질량%, 이온 교환수 89.93 질량%(합계로 100 질량%)를 혼합하여, 요오드-요오드화칼륨 수용액을 제작하였다.

[0995] (2) 폴리비닐알코올 필름(가부시키가이샤 쿠라레 제조)을, 상기 요오드-요오드화칼륨 수용액에 5분간 침지하였다.

[0996] (3) 상기 필름을, 4 질량% 붕산 수용액 중에서, 4.4배로 종축 방향으로 일축 연신하고, 긴장 상태를 유지한 상태로 건조하여, 편광자를 얻었다.

[0997] [반사 방지 필름의 비누화 처리]

[0998] (1) 1.5 mol/L 수산화나트륨 수용액을 조제하고, 50℃로 더 온도 조절한 것을, 비누화액으로 하였다.

[0999] (2) 실시예 1의 반사 방지 필름의 지지체의 이면(반사 방지막이 형성되어 있지 않은 면)을, 상기 비누화액을 사용하여, 비누화 처리한 후, 이온 교환수로 충분히 세정하였다.

[1000] (3) 비누화 처리한 면을, 0.005 mol/L 황산 수용액으로 더 세정 후, 이온 교환수로 충분히 세정하고, 100℃에서 10분간 건조시켰다.

[1001] [편광판의 제작]

[1002] (1) 상기 편광자의 한쪽 면과, 상기 반사 방지 필름의 비누화 처리한 면을, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 접합하였다.

[1003] (2) 편광자의 다른 한쪽의 면과, 한쪽 면을 비누화 처리한 TAC 필름의 비누화 처리한 면을, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여, 더 접합하여, 편광자의 양면이 보호된 편광판을 얻었다.

[1004] [액정 표시 장치(LCD)에의 내장]

[1005] (1) 평가용으로, 「액정 표시 장치(LCD), 투과형 TN 모드: 액정 셀과 백라이트 광 사이에, 편광 분리 필름(스미토모 3M 가부시키가이샤 제조, 「DBFF」)을 갖는 것」 탑재의 노트 퍼스널 컴퓨터를 준비하였다.

- [1006] (2) 액정 표시 장치(LCD)의 시인측의 편광판을 제거하고, 대신에, 상기 편광판을 반사 방지막층이 최외측 표면이 되도록, 고쳐 붙였다.
- [1007] (3) 상기 액정 표시 장치(LCD)를 작동시킨 바, 비교예 10과 비교하여, 배경의 비침이 매우 낮아, 화상 품질이 매우 높은 표시 장치를 얻을 수 있었다.
- [1008] [비교예 11]
- [1009] 비교예 7의 반사 방지 필름을 사용하여, 실시예 35와 동일한 방법으로, 편광판을 제작하고, 액정 표시 장치(LCD)에 내장하여, 평가를 행하였다.
- [1010] 상기 액정 표시 장치(LCD)를 작동시킨 바, 실시예 35와 비교하여, 배경의 비침이 심하여, 화상 품질이 현저히 저하하였다.
- [1011] [실시예 36]
- [1012] 실시예 34의 반사 방지 필름을 사용하여, 실시예 35와 동일한 방법으로, 편광판을 제작하고, 액정 표시 장치(LCD)에 내장하여, 평가를 행하였다. 상기 액정 표시 장치(LCD)를 작동시킨 바, 비교예 11과 비교하여, 배경의 비침이 매우 낮아, 화상 품질의 매우 높은 표시 장치를 얻을 수 있었다.
- [1013] [비교예 12]
- [1014] 비교예 9의 반사 방지 필름을 사용하여, 실시예 35와 동일한 방법으로, 편광판을 제작하고, 액정 표시 장치(LCD)에 내장하여, 평가를 행하였다.
- [1015] 상기 액정 표시 장치(LCD)를 작동시킨 바, 실시예 36과 비교하여, 배경의 비침이 심하여, 화상 품질이 현저히 저하하였다.
- [1016] [실시예 37]
- [1017] 실시예 34의 반사 방지 필름의 지지체의 이면(반사 방지막이 형성되어 있지 않은 면)을, 유기 EL 표시 장치(ELD)의 표면의 유리면에, 점착제를 통해 접합하였다. 장치를 작동시킨 바, 비교예 12에 비교하여, 화면의 반사가 현저히 억제된, 시인성이 높은 표시 장치를 얻을 수 있었다.
- [1018] [비교예 13]
- [1019] 실시예 34의 반사 방지 필름 대신에, 비교예 9의 반사 방지 필름을 사용하여, 실시예 37과 동일한 방법으로, 유기 EL 표시 장치(ELD)의 표면의 유리면에, 점착제를 통해 접합하였다. 장치를 작동시킨 바, 실시예 34에 비교하여, 화면의 반사가 현저히 높으며, 시인성이 낮은 표시 장치를 얻을 수 있었다.
- [1020] [실시예 38]
- [1021] 사출 성형기(가부시키가이샤 니혼세이코쇼 제조, 「J-50EP」)를 사용하여, 실린더 온도 290℃, 금형 온도 80℃, 성형 사이클을 1분의 조건으로, 두께 2 mm, 직경 50 mm의, 폴리카보네이트 수지(아사히미카세이사 제조)를 성형하여, 안경 렌즈를 얻었다.
- [1022] 실시예 23의 유기 무기 복합체 P[염주형 SiO₂-g-p(MMA/HEMA/AOI)]를 사용하며, 코팅제 제조에 사용하는 용매를, MEK/시클로헥산은 혼합 용매로부터 메틸셀로솔브로 변경하고, 고형분 농도를 3 질량%로 한 것 이외에는, 실시예 23과 동일한 방법으로, 코팅제를 얻었다.
- [1023] 전술한 안경 렌즈의 양면에, 막 두께가 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 스프레이를 이용하여 상기 코팅제를 코팅하였다. 건조 후, 실시예 23과 동일한 방법으로 UV 경화 처리를 행하였다. 얻어진 안경 렌즈는, 비교예 13의 안경 렌즈와 비교하여, 현저히 비침이 적어, 시인성이 우수하였다.
- [1024] [비교예 14]
- [1025] 실시예 38과 동일한 방법으로, 안경 렌즈를 성형하고, 코팅제의 코팅을 행하지 않고 평가를 행한 바, 비침이 심하여, 시인성이 불량이었다.
- [1026] [비교예 15]
- [1027] 실시예 38의 유기 무기 복합체 P[염주형 SiO₂-g-p(MMA/HEMA/AOI)] 대신에, 비교예 9의 p(MMA/HEMA/AOI)를 사용

하고, 코팅재 제조에 사용하는 용매를, MEK/시클로헥산은 혼합 용매로부터 메틸셀로솔브로 변경하고, 이들 이외에는 비교예 9와 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다. 이 코팅재를 이용하여, 실시예 38과 동일한 방법으로 안경 렌즈를 제작하였다. 얻어진 안경 렌즈를 평가한 바, 비침이 심하여, 시인성이 불량이었다.

[비교예 16]

실시예 38의 유기 무기 복합체 P[염주형 $\text{SiO}_2\text{-g-p(MMA/HEMA/AOI)}$] 대신에, 비교예 10의 유기 무기 복합체 β [염주형 $\text{SiO}_2\text{-p(MMA/HEMA/MOI)}$]를 사용하고, 코팅재 제조에 사용하는 용매를, MEK/시클로헥산은 혼합 용매로부터 메틸셀로솔브로 변경한 것 이외에는, 비교예 10과 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다. 이 코팅재를 이용하여, 실시예 38과 동일한 방법으로, 안경 렌즈를 제작하였다. 얻어진 안경 렌즈를 평가한 바, 비침이 심하여, 시인성이 불량이었다.

[실시예 39]

유기 무기 복합체 J를 사용하여, 실시예 32와 동일한 방법으로, 코팅재를 얻었다. 또한, 슬라이드 유리(전체 광선 투과율=90.1%) 상에, 실시예 32와 동일한 방법으로, 저굴절률층의 두께가 약 110 nm가 되도록, 코팅재를 코팅하고, 건조 및 UV 경화 처리를 행하여, 저굴절률층을 형성하였다. 얻어진 적층 필름의 전체 광선 투과율을 측정한 바, 92.3%보다 유의하게 높아, 광 추출 효율이 향상되어 있는 것을 알 수 있었다.

다음에, 슬라이드 유리의 이면에도, 동일한 방법으로 저굴절률층을 형성하고, 전체 광선 투과율을 측정한 바, 93.8%로 더 높아져, 광 추출 효율이 보다 향상되는 것을 알 수 있었다.

[실시예 40]

폴리카보네이트 수지(아사히미카세이사 제조)를 사용하여, 용융 압출 성형법으로, 두께 약 200 μm 의 필름(전체 광선 투과율=90.3%)을 제작하였다.

이 필름 상에, 실시예 38의 코팅재를 바 코터로 코팅하고, 건조 및 UV 경화 처리를 행하여, 두께가 약 110 nm인 저굴절률층을 형성시켰다. 얻어진 적층 필름의 전체 광선 투과율을 측정한 바, 92.5%로 유의하게 높아, 광 추출 효율이 향상되어 있는 것을 알 수 있었다.

다음에, 필름의 이면에도, 동일한 방법으로 저굴절률층을 형성하고, 전체 광선 투과율을 측정한 바, 94.0%로 더 높아져, 광 추출 효율이 보다 향상되는 것을 알 수 있었다.

[실시예 41]

PMMA판(아사히카세이테크놀로지스 가부시키가이샤 제조, 두께 800 μm , 전체 광선 투과율=92.9%, 헤이즈=0.3%)에, 실시예 38의 코팅재를 바 코터로 코팅하고, 건조 및 UV 경화 처리를 행하여, 두께가 약 110 nm인 저굴절률층을 형성시켰다. 얻어진 적층 필름의 전체 광선 투과율을 측정한 바, 95.3%로 유의하게 높아, 광 추출 효율이 향상되고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 최소 반사율은, 0.1%였다.

다음에, PMMA 판의 이면에도, 동일한 방법으로 저굴절률층을 형성하였다. 외판은 투명성을 유지하고 있으며, 헤이즈는 0.3%였다. 전체 광선 투과율을 측정한 바, 97.2%로 더 높아져, 광 추출 효율이 보다 향상되는 것을 알 수 있었다.

[비교예 17]

실시예 41의 코팅재 대신에, 비교예 15의 코팅재를 사용한 것 이외에는, 실시예 41과 동일한 방법으로, PMMA판의 한쪽 면 또는 양면에, 두께가 약 110 nm인 저굴절률층을 형성시켰다. 얻어진 적층 필름의 전체 광선 투과율을 측정한 바, 한쪽 면에만 저굴절률층을 형성한 경우는 92.8%이며, 양면의 경우는 93.3%로 유의차가 없어, 광 추출 효율이 향상되지 않았다. 또한 최소 반사율은 4.1%로서, 충분한 반사 방지 효과를 얻을 수 없었다.

[비교예 18]

실시예 41의 코팅재 대신에, 비교예 16의 코팅재를 사용한 것 이외에는, 실시예 41과 동일한 방법으로, PMMA판의 한쪽 면 또는 양면에, 두께가 약 110 nm인 저굴절률층을 형성시켰다. 얻어진 적층 필름의 전체 광선 투과율을 측정한 바, 한쪽 면에만 저굴절률층을 형성한 경우는 93.1%이며, 양면의 경우는 92.9%로 유의차가 없어, 광 추출 효율이 향상되지 않았다. 또한 최소 반사율은 4.2%로서, 충분한 반사 방지 효과를 얻을 수 없었다.

[실시예 42]

- [1045] 유기 무기 복합체 J를 사용하여, 실시예 32와 동일한 방법으로 코팅재를 얻었다. 또한, 클리어 유리 LED 전구 (파나소닉 가부시기가이샤 제조)에, 스프레이에 의해, 코팅재를 코팅하고, 건조 및 UV 경화 처리를 행하여, 두께가 약 110 nm인 저굴절률층을 형성시켰다.
- [1046] 암실에서, 미처리의 클리어 유리 LED 전구와, 저굴절률층을 형성시킨 클리어 유리 LED 전구를 배열하여 점등시킨 바, 저굴절률층을 갖는 쪽이, 밝게 느껴졌다.
- [1047] [실시예 43: ZrO_2 -g-p(MMA/HEMA/AOI), 전체 공정-고리 합성, 광 라디칼 경화]
- [1048] 실시예 26의 염주형 실리카 용액 B(「MIBK-ST-UP」) 대신에, 전술한 지르코니아 용액을 사용한 것 이외에는, 실시예 26과 동일한 방법으로, BIDS 개질 지르코니아 용액을 제작하였다. 지르코니아 용액의 일부를 세정 및 건조하여, 할로젠 함유량을 측정한 바, 0.2 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.
- [1049] 계속해서, 실시예 26과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 W를 얻었다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [1050] 또한, 유기 무기 복합체 W를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 제조하고, 평가한 결과를 표 10에 나타낸다. 기재는, 실시예 14의 TAC 상에, 하드 코트층을 형성한 것을 이용하였다.
- [1051] [실시예 44: (염주형 SiO_2/TiO_2)-g-p(MMA/HEMA/AOI), 전체 공정-고리 합성, 광 라디칼 경화]
- [1052] 이하의 순서로, 혼합액 A를 제작하였다.
- [1053] 혼합액 A: 염주형 실리카 용액 B(「MIBK-ST-UP」)와, 티타니아 용액을, 용적비로, 9:1의 비율로 혼합하고, 20 질량%(염주형 SiO_2+TiO_2)/MIBK 용액을 얻었다.
- [1054] 실시예 26의 염주형 실리카 용액 B(「MIBK-ST-UP」) 대신에, 전술한 혼합액 A를 사용한 것 이외에는, 실시예 26과 동일한 방법으로, BIDS 개질 혼합액 A를 제작하였다. 혼합액의 일부를 세정 건조하고, 할로젠 함유량을 측정한 바, 0.1 질량%였다. 염소는 검출되지 않았기 때문에, 브롬 함유량을 할로젠 함유량으로서 나타내었다.
- [1055] 계속해서, 실시예 26과 동일한 방법으로, 유기 무기 복합체 X를 얻었다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [1056] 또한, 유기 무기 복합체 X를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 코팅재와 유기 무기 복합막을 제조하여, 평가한 결과를 표 10에 나타낸다. 기재는, 실시예 14의 TAC 상에, 하드 코트층을 형성한 것을 이용하였다.

표 1

물질명		질량비 (%)									
		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
모노머	MMA	0.00	2.16	0.00	42.04	43.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	TFEMA	38.32	18.84	43.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	EA	0.00	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MA	0.00	0.00	0.00	0.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	PFEMA	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	SMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	EMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	HEMA	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	GMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.82	4.82	4.82	4.82	4.82
	BPS개질 20nm구형 실리카 입자	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00	6.34	0.00	0.00	0.00	0.00
무기 산화물 입자 산화물 입자 표면 개질	BPS개질 50nm구형 실리카 입자	0.00	12.31	0.00	0.00	0.00	0.00	6.34	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 100nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.34	0.00	0.00
	BPS개질 염주형 실리카 입자 A1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.34
	BPS개질 염주형 실리카 입자 A2	0.00	0.00	0.00	0.00	13.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 50nm중공 실리카 입자	0.00	0.00	3.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.34	0.00
	BPS개질 60nm중공 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	13.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 염주형 실리카 입자/MIBK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 염주형 실리카 입자/MEK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 중공 실리카 입자/MIBK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CPS개질 20nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	중공 실리카 용액-4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
개시제	EBIB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	AIBN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
용매	MIBK	57.73	65.72	52.13	42.99	43.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MEK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	88.78	88.78	88.78	88.78	88.78
	DMF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	PMDETA	0.026	0.020	0.090	0.126	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
촉매	CuBr	0.013	0.010	0.036	0.021	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019
	CuBr ₂	0.001	0.000	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[1057]

표 2

물질명		질량비 (%)									
		실시예19	실시예20	실시예21	실시예22	실시예23	실시예24	실시예25	실시예26	실시예27	실시예28
모노머	MMA	3.33	3.91	4.51	4.51	3.23	0.00	0.00	3.23	0.00	0.00
	TFEMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.94	1.31
	EA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	PFPMMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	SIMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.24	0.00	0.00	0.00	0.00
	EMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.09	0.00	0.00	0.00
	HEMA	1.86	1.27	0.65	0.65	1.80	0.56	1.83	1.80	1.31	3.94
	GMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 20nm구형 실리카 입자	6.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
무기 산화물 입자 표면 개질	BPS개질 50nm구형 실리카 입자	0.00	6.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 100nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	6.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 염주형 실리카 입자 A1	0.00	0.00	0.00	6.99	6.43	10.77	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 염주형 실리카 입자 A2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.75	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 50nm중공 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 60nm중공 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 염주형 실리카 입자/MIBK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.14	0.00	0.00
	BIDS개질 염주형 실리카 입자/MEK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	24.28	0.00
	BIDS개질 중공 실리카 입자/MIBK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	24.28
	CPS개질 20nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
개시제	중공 실리카 용액-4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	EBIB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
용매	AIBN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MIBK	88.17	88.00	87.84	87.84	0.00	84.42	86.71	82.82	0.00	0.00
배위자	MEK	0.00	0.00	0.00	0.00	70.83	0.00	0.00	0.00	70.46	70.46
	DMF	0.00	0.00	0.00	0.00	17.70	0.00	19.61	0.00	0.00	0.00
촉매	PMDETA	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
	CuBr	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
합계	CuBr2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
	합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[1058]

표 3

물질명		질량비 (%)							
		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9
모노머	MMA	4.51	3.55	4.51	4.51	43.04	0.00	3.33	0.00
	TFEMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	EA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	PFPMMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	SIMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	EMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.09
	HEMA	0.65	1.98	0.65	0.65	0.00	0.00	1.86	1.83
	GMA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.82	0.00	0.00
무기 산화물 입자 표면 개질	BPS개질 20nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 50nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 100nm구형 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 염주형 실리카 입자 A1	0.00	0.00	6.99	6.99	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 염주형 실리카 입자 A2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 50nm중공 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BPS개질 60nm중공 실리카 입자	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 염주형 실리카 입자/MIBK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 염주형 실리카 입자/MEK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	BIDS개질 중공 실리카 입자/MIBK용액	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
개시제	CPS개질 20nm구형 실리카 입자	6.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	중공 실리카 용액-4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
용매	EBIB	0.00	0.06	0.00	0.00	0.15	0.02	0.02	0.01
	AIBN	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
배위자	MIBK	87.73	94.39	87.84	87.84	56.75	0.00	94.78	73.90
	MEK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	95.10	0.00	0.00
	DMF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22.16
촉매	PMDETA	0.006	0.012	0.006	0.006	0.037	0.038	0.006	0.006
	CuBr	0.004	0.006	0.004	0.004	0.020	0.019	0.004	0.003
합계	CuBr2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.001
	합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[1059]

표 4

물질명		질량비 (%)									
		실시예19	실시예20	실시예21	실시예22	실시예23	실시예24	실시예25	실시예26	실시예27	실시예28
침전물		10.05	10.05	10.05	10.05	11.90	13.49	0.00	0.00	0.00	0.00
중합액		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	95.66	95.66	95.66	95.66
모노머	MOI	2.18	2.18	2.18	2.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	AOI	0.00	0.00	0.00	0.00	2.98	1.48	4.29	4.29	4.29	4.29
용매	MEK	87.75	87.75	87.75	87.75	85.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	MIBK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.01	0.00	0.00	0.00	0.00
중합 금지제		0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
촉매		DBTDL	0.019	0.019	0.019	0.019	0.027	0.018	0.047	0.047	0.047
합계			100.00	100.00	100.00	100.00		100.00	100.00	100.00	100.00
물질명		질량비 (%)									
		비교예2	비교예3	비교예4	비교예8	비교예9					
침전물		2.00	10.05	10.05	2.00	0.00					
중합액		0.00	0.00	0.00	0.00	81.51					
모노머	MOI	2.50	2.18	2.18	2.50	0.00					
	AOI	0.00	0.00	0.00	0.00	18.28					
용매	MEK	95.40	87.75	87.75	95.40	0.00					
	MIBK	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
중합 금지제		0.005	0.001	0.001	0.005	0.013					
촉매		DBTDL	0.095	0.019	0.019	0.095	0.200				
합계			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00				

[1060]

표 5

	코팅재 배합비(질량%)				
	유기 무기 복합체	가교제	경화제	경화 촉진제	광산 발생제
실시예6	99.1	0.0	0.0	0.0	0.9
실시예7	98.9	0.0	0.0	0.0	1.1
실시예8	98.4	0.0	0.0	0.0	1.6
실시예9	99.0	0.0	0.0	0.0	1.0
실시예10	99.0	0.0	0.0	0.0	1.0
실시예11	94.0	5.3	0.0	0.0	0.7
실시예12	92.8	0.0	6.5	0.7	0.0
실시예13	93.4	0.0	6.0	0.6	0.0
실시예18	99.0	0.0	0.0	0.0	1.0

[1061]

표 6

	무기 화합물 입자							모노머				유기 무기 복합체 또는 폴리머									
실시예 또는 비교예	광동률 (%)		입경 (nm)	편광도	LD	외각 두께 (nm)	굴절률	종류		주입비		무기 화합물 함유량		이중 결합	수평균 분자량 (Mn)	분자량 분포 (Mw/Mn)		Tg (°C)	할로겐 함유량 (wt%)	구리 함유량 (wt%)	불소 함유량 (wt%)
	실측치	판정						실측치	M1	M2	M1	M2	(wt%)			(vol%)	(mol%)				
실시예 1	—	—	16	0.96	1.1	—	1.45	—	—	—	—	84	75	—	9,500	1.43	A	73	1.8	0.004	5
실시예 2	—	—	49	0.95	1.1	—	1.45	—	—	—	—	75	65	—	19,500	1.54	A	65	0.5	0.007	38
실시예 3	27	A	48	0.95	1.1	8.5	1.30	—	—	—	—	52	46	—	24,200	1.70	A	82	0.5	0.015	20
실시예 4	37	A	64	0.92	1.1	9	1.25	—	—	—	—	76	70	—	11,600	2.12	A	110	0.9	0.011	0
실시예 5	—	—	—	—	>3	—	1.45	—	—	—	—	91	85	—	8,300	1.68	A	108	2.0	0.094	0
실시예 6	—	—	16	0.96	1.1	—	1.45	—	—	—	—	82	71	—	11,300	1.38	A	—	1.6	0.020	0
실시예 7	—	—	48	0.95	1.1	—	1.45	—	—	—	—	72	58	—	41,300	1.76	A	—	0.4	—	0
실시예 8	—	—	88	0.91	1.1	—	1.45	—	—	—	—	68	53	—	48,300	1.79	A	—	0.3	—	0
실시예 9	27	A	48	0.95	1.1	8.5	1.30	—	—	—	—	79	72	—	18,500	1.98	A	—	0.8	—	0
실시예 10	—	—	—	—	>3	—	1.45	—	—	—	—	86	77	—	58,300	1.91	A	—	0.1	—	0

[1062]

표 7

실시에 또는 비교예	무기 화합물 입자							모노머				유기 무기 복합체 또는 폴리머									
	공중률 (%)		입경 (nm)	편형도 실측치	L/D	외각 두께 (nm)	굴절률	종류		주입비		무기 화합물 함유량		이중 결합	수평균 분자량	분자량 분포 (Mw/Mn)		Tg (°C)	할로겐 함유량 (wt%)	구리 함유량 (wt%)	불소 함유량 (wt%)
	실측치	판정						M1	M2	M1	M2	(wt%)	(vol%)		Mn	실측치	판정				
실시예18	—	—	—	—	>3	—	1.45	—	—	—	—	81	70	—	63,800	2.01	A	—	0.2	—	2
실시예19	—	—	16	0.96	1.1	—	1.45	MMA	HEMA	70	30	85	75	42	13,900	1.82	A	—	1.6	—	0
실시예20	—	—	49	0.95	1.1	—	1.45	MMA	HEMA	80	20	72	58	26	17,300	1.71	A	—	0.5	—	0
실시예21	—	—	88	0.91	1.1	—	1.45	MMA	HEMA	90	10	64	49	16	19,900	1.75	A	—	0.3	—	0
실시예22	—	—	—	—	>3	—	1.45	MMA	HEMA	90	10	61	46	17	35,200	1.95	A	—	1.2	—	0
실시예23	—	—	—	—	>3	—	1.45	MMA	HEMA	70	30	86	77	41	24,800	2.18	A	—	1.6	—	0
실시예24	—	—	—	—	>3	—	1.45	SIMA	HEMA	70	30	88	80	40	31,200	2.25	A	—	1.6	—	0
실시예25	—	—	—	—	>3	—	1.45	EMA	HEMA	50	50	88	80	53	63,200	2.00	A	—	0.1	—	0
실시예26	—	—	—	—	>3	—	1.45	MMA	HEMA	70	30	86	77	40	55,300	1.82	A	—	0.1	—	0
실시예27	—	—	—	—	>3	—	1.45	TFEMA	HEMA	70	30	83	70	42	48,500	1.93	A	—	0.2	—	4
실시예28	27	A	48	0.95	1.1	8.5	1.30	MMA	HEMA	70	30	67	48	39	39,500	1.72	A	—	0.6	—	0
실시예43	—	—	—	—	1.5	—	1.90	MMA	HEMA	70	30	90	68	40	19,200	2.15	A	—	0.2	—	0
실시예44	—	—	—	—	—	—	1.50	MMA	HEMA	70	30	86	77	40	46,900	2.29	A	—	0.1	—	0

[1063]

표 8

실시에 또는 비교예	무기 화합물 입자							모노머				유기 무기 복합체 또는 폴리머									
	공중률 (%)		입경 (nm)	편형도 실측치	L/D	외각 두께 (nm)	굴절률	종류		주입비		무기 화합물 함유량		이중 결합	수평균 분자량	분자량 분포 (Mw/Mn)		Tg (°C)	할로겐 함유량 (wt%)	구리 함유량 (wt%)	불소 함유량 (wt%)
	실측치	판정						M1	M2	M1	M2	(wt%)	(vol%)		Mn	실측치	판정				
비교예1	—	—	16	0.96	1.1	—	1.45	MMA	HEMA	90	10	76	63	15	—	—	—	—	0	—	0
비교예2	—	—	—	—	>3	—	1.45	MMA	HEMA	70	30	0	0	40	61,200	1.85	A	—	—	—	—
비교예3	—	—	—	—	>3	—	1.45	MMA	HEMA	90	10	47	33	17	69,200	2.03	A	—	0.7	—	0
비교예4	—	—	—	—	>3	—	1.45	MMA	HEMA	90	10	96	93	13	2,800	1.99	A	—	1.6	—	0
비교예5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1064]

표 9

	코팅재	유기 무기 복합막														종합 판정
실시에 또는 비교예	고형분 (wt%)	기재	외관 판정	프리 폴리머 (wt%)	전체 광선 투과율 (%)	헤이즈 (%)	굴절률		공극률 (%)	연필 경도	밀착성 판정	내용제성 판정	물 접촉각 (°)	오일 접촉각 (°)		
							계산치	실측치								
실시에1	10.2	PET	A	0	92	0.3	1.44	1.39	12	2H	A	—	95	48	A	
실시에2	9.2	PET	A	1	92	1.7	1.44	1.38	14	H	A	—	109	42	A	
		TAC	A	1	91	1.9	1.44	1.38	14	H	A	—	105	44		
실시에3	11.8	PET	A	3	91	2.0	1.37	1.33	9	H	A	—	103	55	A	
실시에4	9.8	PET	A	2	91	3.1	1.32	1.20	38	H	—	—	112	측정 불능	A	
실시에5	10.1	PET	A	0	92	0.2	1.46	1.21	54	<B	—	—	118	측정 불능	A	
실시에6	12.0	PET	A	2	92	0.2	1.47	1.42	11	F	A	A	104	측정 불능	A	
실시에7	10.1	PET	A	1	91	1.1	1.48	1.40	17	H	A	A	101	측정 불능	A	
실시에8	11.2	PET	A	3	91	1.9	1.48	1.43	11	F	A	A	110	측정 불능	A	
실시에9	9.5	PET	A	2	91	1.6	1.47	1.33	31	F	A	A	101	측정 불능	A	
실시에10	10.9	PET	A	0	91	0.3	1.46	1.28	39	H	A	A	111	측정 불능	A	
실시에11	10.3	PET	A	28	90	1.5	1.47	1.33	30	2H	A	A	92	—	A	
실시에12	8.2	PET	A	2	91	0.8	1.46	1.31	33	H	A	A	111	—	A	
실시에13	9.3	PET	A	1	91	0.9	1.46	1.31	33	H	A	A	111	—	A	
실시에14	10.9	TAC +HC	A	0	91	0.3	1.46	1.28	39	H	A	A	102	—	A	
실시에15	9.8	TAC +HC	A	0	91	0.3	1.46	1.25	46	F	—	A	112	—	A	

[1065]

표 10

	코팅재	유기 무기 복합막														종합 판정
실시에 또는 비교예	고형분 (wt%)	기재	외관 판정	프리 폴리머 (wt%)	전체광선 투과율 (%)	헤이즈 (%)	굴절률		공극률 (%)	연필 경도	밀착성 판정	내 용제성 판정	물 접촉각 (°)	오일 접촉각 (°)		
							계산치	실측치								
실시에16	10.5	TAC +HC	A	0	91	0.3	1.46	1.20	57	<B	—	A	105	—	A	
실시에17	10.9	ガラス	A	0	90	—	1.46	1.28	39	2H	A	A	108	—	A	
실시에18	10.5	PET	A	0	91	2.1	1.47	1.31	34	H	A	A	118	—	A	
실시에19	10.3	PET	A	2	91	0.4	1.47	1.43	8	H	A	A	106	—	A	
실시에20	12.0	PET	A	1	90	1.1	1.47	1.44	8	H	A	A	98	—	A	
실시에21	8.2	PET	A	3	89	1.9	1.48	1.46	4	H	A	A	105	—	A	
실시에22	10.5	PET	A	2	92	0.6	1.48	1.43	10	F	A	A	109	—	A	
실시에23	10.2	PET	A	2	92	0.2	1.48	1.30	38	F	A	A	112	—	A	
실시에24	11.2	PET	A	1	92	0.8	1.47	1.28	40	F	—	A	103	—	A	
실시에25	10.6	TAC +HC	A	0	92	0.5	1.48	1.26	46	HB	—	A	100	—	A	
실시에26	12.0	TAC +HC	A	1	92	0.2	1.48	1.32	33	F	—	A	105	—	A	
실시에27	10.1	TAC +HC	A	1	92	0.2	1.47	1.32	32	HB	—	A	118	—	A	
실시에28	9.1	TAC +HC	A	1	92	2.2	1.40	1.32	20	F	—	A	105	—	A	
실시에29	10.9	TAC +HC	A	16	92	0.5	1.48	1.34	29	H	—	A	102	—	A	
실시에30	10.2	TAC +HC	A	1	92	0.2	1.48	1.29	40	F	—	A	105	—	A	
실시에43	10.2	TAC +HC	A	1	91	2.8	1.71	1.63	11	H	—	A	105	—	A	
실시에44	10.8	TAC +HC	A	1	92	0.5	1.50	1.38	24	F	—	A	105	—	A	

[1066]

표 11

	코팅재	유기 무기 복합막														종합 판정
실시에 또는 비교예	고형분 (wt%)	기재	외관 판정	프리 폴리머 (wt%)	전체광선 투과율 (%)	헤이즈 (%)	굴절률		공극률 (%)	연필 경도	밀착성 판정	내용제성 판정	물 접촉각 (°)	오일 접촉각 (°)		
							계산치	실측치								
비교예 1	10.6	TAC +HC	B	측정 불능	측정 불능	6.5	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능	B	A	102	—	B	
비교예 2	10.2	TAC +HC	B	10	82	10.1	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능	B	A	측정 불능	—	B	
비교예 3	10.5	TAC +HC	A	4	92	0.6	1.49	1.49	0	HB	A	A	93	—	B	
비교예 4	10.2	TAC +HC	B	1	86	8.8	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능	A	측정 불능	—	B	
비교예 5	9.5	TAC +HC	A	37	92	0.6	1.49	1.49	0	HB	A	A	93	—	B	

[1067]

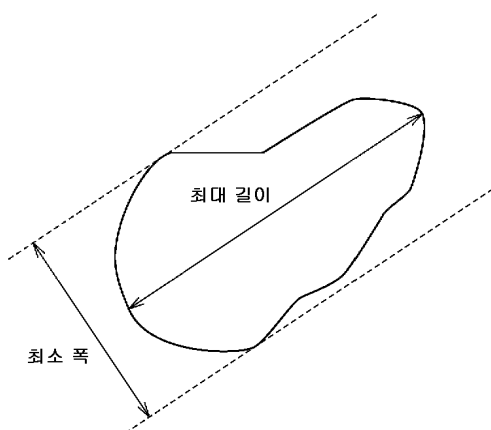
[1068] 표 4~11에 나타나는 실험 결과로부터, 폴리머를, 무기물 입자에 결합한 중합 개시기로부터, 리빙 라디칼 중합법에 의해 합성함으로써, 폴리머쇄의 길이가 갖추어진 폴리머층이 형성되고, 각 유기 무기 복합체가 결합하는 일없이 단독으로 생성되며, 또한, 공극을 메우는 프리폴리머의 양이 적기 때문에, 무기 충전량에 대한 공극률을 용이하게 높이는 것이 가능한 유기 무기 복합막이 되는 것을 알 수 있었다. 또한, 상기 유기 무기 복합막을 경화시킴으로써, 내용제성이 우수하며, 막 강도가 높은 유기 무기 복합막이 되는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

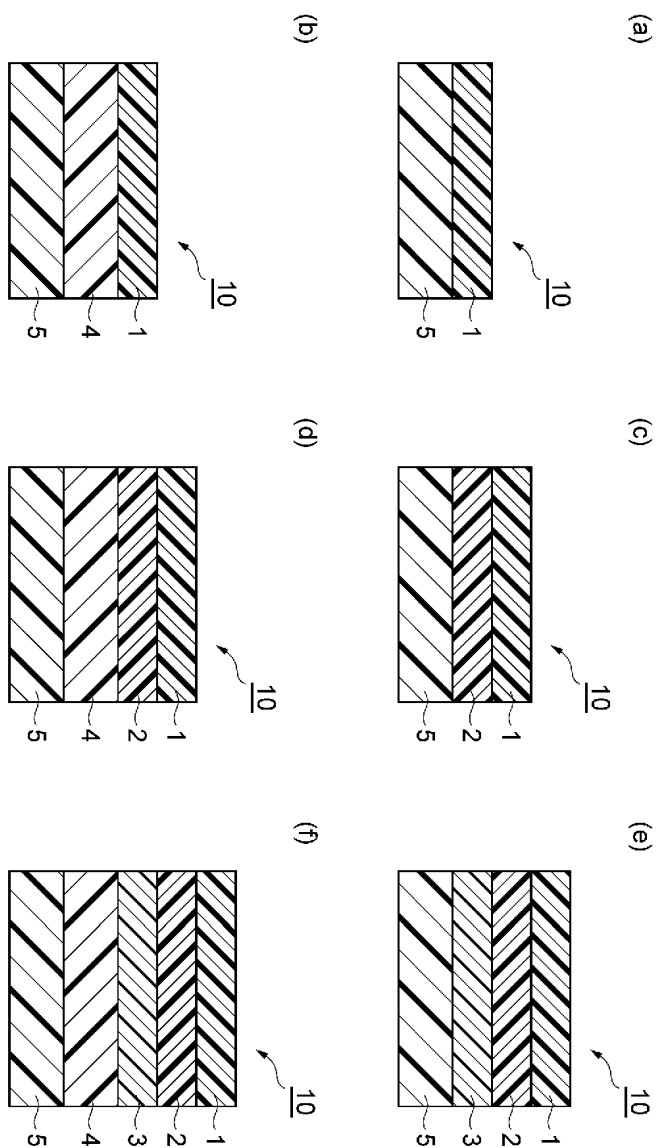
[1069] 본 실시형태에 따른 유기 무기 복합체, 코팅재, 유기 무기 복합막은, 예컨대, 광학 재료 및 코팅막으로서 유용한 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

