



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월07일  
(11) 등록번호 10-0896123  
(24) 등록일자 2009년04월27일

(51) Int. Cl.  
C08L 27/12 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7019024  
(22) 출원일자 2006년09월15일  
심사청구일자 2007년12월10일  
번역문제출일자 2006년09월15일  
(65) 공개번호 10-2006-0124764  
(43) 공개일자 2006년12월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/004661  
국제출원일자 2005년03월16일  
(87) 국제공개번호 WO 2005/090470  
국제공개일자 2005년09월29일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00077447 2004년03월18일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP15261797 A\*  
JP2000109694 A  
JP평성10339971 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
제이에스알 가부시끼가이샤  
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오  
(72) 발명자  
시모무라, 히로오미  
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내  
도이모토, 미즈노부  
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 11 항

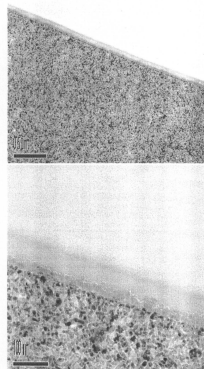
심사관 : 김계숙

(54) 액상 경화성 수지 조성물, 경화막 및 적층체

(57) 요약

본 발명은 (A) 수산기 함유 불소 함유 중합체 및/또는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체, (B) 경화성 화합물, (C) 경화 촉매, (D) 수평균 입경이 100 nm 이하인 이산화규소 입자, 및 (E) sp값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 용제를 함유하는 액상 경화성 수지 조성물을 기재에 도포하고 용제를 제거하면, 이산화규소가 고밀도로 존재하는 층과 이산화규소가 실질적으로 존재하지 않는 층의 2층로 분리되고, 이것을 경화시키면 기재에 대한 밀착성이 우수하고, 내찰상성이 높으며 양호한 반사 방지 효과를 갖는 경화막을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**야마무라, 데쓰야**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쵸오메  
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

**다나베, 다카요시**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쵸오메  
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

**다카세, 히데아끼**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쵸오메  
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00331266 2004년11월15일 일본(JP)

JP-P-2005-00021459 2005년01월28일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체 및 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 중합체,

(B) 히드록시알킬아미노기 및 알콕시알킬아미노기 중 어느 하나 또는 둘다를 합계로 2개 이상 함유하는 화합물, 및 2개 이상의 중합성 불포화기를 포함하는 화합물로부터 선택된 1종 이상의 화합물,

(C) 경화 촉매,

(D) 수평균 입경이 100 nm 이하인 이산화규소 입자 및

(E)  $sp^3$ 값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 용제

를 포함하고, (A), (B), (C) 및 (D)의 함유량은 유기 용제 이외의 성분 총량 100 질량%에 대하여 각각 3 내지 95 질량%, 3 내지 95 질량%, 0.1 내지 20 질량%, 및 1 내지 80 질량%이고, [E]성분의 함유량은 유기 용제를 제외한 고형물 전체량 100 질량부에 대하여 25 내지 9900 질량부인 액상 경화성 수지 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, (E) 용제의  $sp^3$ 값이 8.9 이상 10 이하인 액상 경화성 수지 조성물.

### 청구항 3

제1항에 기재된 액상 경화성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는, 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층으로 이루어지는 2층 구조를 갖는 경화막.

### 청구항 4

제1항에 기재된 액상 경화성 수지 조성물을 가열하거나 또는 방사선을 조사함으로써 경화시키는 공정을 갖는 경화막의 제조 방법.

### 청구항 5

제3항에 기재된 경화막을 포함하는 층을 기재 상에 적어도 한층 이상 갖는 적층체.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 경화막을 포함하는 층과 기재 사이에 다른 층을 갖는 적층체.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 다른 층이 하드 코팅층, 굴절률 1.5 내지 1.7의 층, 및 굴절률 1.3 내지 1.5의 층과 굴절률 1.6 내지 2.2의 층의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 층을 포함하는 적층체.

### 청구항 8

제5항에 있어서, 기재층이 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 아크릴/스티렌 공중합 수지, 폴리올레핀 수지, 노르보르넨계 수지 또는 유리를 포함하는 적층체.

### 청구항 9

제5항에 있어서, 광학용 부품인 적층체.

### 청구항 10

제5항에 있어서, 반사 방지막용인 적층체.

### 청구항 11

제1항에 있어서, (B) 화합물이 히드록시알킬아미노기 및 알콕시알킬아미노기 중 어느 하나 또는 둘다를 합계로

2개 이상 함유하는 화합물인 액상 경화성 수지 조성물.

## 명세서

### 기술 분야

- <1> 본 발명은 액상 경화성 수지 조성물에 관한 것이고, 특히 높은 투명성과 낮은 굴절률을 가지고, 내찰상성(耐擦傷性)이 양호한 경화막을 형성할 수 있는 액상 경화성 수지 조성물, 그것으로 이루어지는 경화막 및 이 경화막을 포함하는 적층체에 관한 것이다.

### 배경 기술

- <2> 현재 멀티미디어의 발달에 따라서 각종 표시 장치(디스플레이 장치)에서 다양한 발전이 보이고 있다. 또한, 각종 표시 장치 중, 특히 휴대용을 중심으로 옥외에서 사용되는 것에서는 그의 시인성(視認性) 향상이 점점 더 중요해지고 있고, 대형 표시 장치에 있어서도, 보다 보기 쉽게 하는 것이 수요자에게서 요구되고 있으며, 이 사항이 그대로 기술 과제로 되었다.
- <3> 종래 표시 장치의 시인성을 향상시키기 위한 한 수단으로서, 저굴절률 재료로 구성되는 반사 방지막을 표시 장치의 기판에 피복하는 것이 행해지고 있고, 반사 방지막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면 불소 화합물의 박막을 증착법에 의해 형성하는 방법이 알려져 있다. 그런데, 최근에는 액정 표시 장치를 중심으로 하여 낮은 비용이면서 또한 대형 표시 장치에 대해서도 반사 방지막을 형성할 수 있는 기술이 요구되고 있다. 그러나, 증착법에 의한 경우에는 대면적의 기판에 대하여 높은 효율로 균일한 반사 방지막을 형성하는 것이 곤란하고, 또한 진공 장치를 필요로 하기 때문에 비용을 낮추는 것이 곤란하다.
- <4> 이러한 사정으로부터, 굴절률이 낮은 불소계 중합체를 유기 용제에 용해시켜 액상 조성물을 제조하고, 이것을 기판의 표면에 도포함으로써 반사 방지막을 형성하는 방법이 검토되었다. 예를 들면, 기판의 표면에 불소화 알킬실란을 도포하는 것이 제안되었다(예를 들면, 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2 참조). 또한, 특정 구조를 갖는 불소계 중합체를 도포하는 방법이 제안되었다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조).
- <5> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (소)61-40845호 공보
- <6> 특허 문헌 2: 일본 특허 공고 (평)6-98703호 공보
- <7> 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 (평)6-115023호 공보
- <8> 이들 종래의 불소계 재료에 의한 반사 방지막은 기재 상에 연속되는 2개의 층을 형성하기 위해, 이들 층을 형성하기 위한 도포 공정을 따로따로 설치할 필요가 있었다.

### 발명의 상세한 설명

- <9> 본 발명은 이상과 같은 상황을 배경으로 하여 이루어진 것이며, 그의 목적은 임의의 2 이상의 층을 효율적으로 제조할 수 있는 액상 경화성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은 투명성이 높고, 기재에 대한 밀착성이 크며 또한 우수한 내찰상성(스틸 울 내성)을 갖는 경화막을 제공하는 것에 있다.
- <10> 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명자들은 예의 연구를 거듭하여, 특정 구조를 갖는 불소 함유 중합체와 이산화규소 입자와 특정 범위의 sp값을 갖는 용제를 함유하는 액상 경화성 수지 조성물을 이용함으로써, 이것을 경화시켜 얻어지는 경화막이, 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층으로 층 분리되는 것과, 얻어진 2층막이 내찰상성이 우수한 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.
- <11> <발명의 개시>
- <12> 즉, 본 발명은 액상 경화성 수지 조성물, 그것을 경화시켜 이루어지는 경화막 및 적층체를 제공한다.
- <13> [1] (A) 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체 및 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 중합체,
- <14> (B) 경화성 화합물,
- <15> (C) 경화 촉매,
- <16> (D) 수평균 입경이 100 nm 이하인 이산화규소 입자,

- <17> (E) sp값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 용제
- <18> 를 포함하는 액상 경화성 수지 조성물.
- <19> [2] 상기 (E) 용제의 sp값이 8.9 이상 10 이하인 상기 [1]에 기재된 액상 경화성 수지 조성물.
- <20> [3] 상기 [1]에 기재된 액상 경화성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는, 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층으로 이루어지는 2층 구조를 갖는 경화막.
- <21> [4] 상기 [1]에 기재된 액상 경화성 수지 조성물을 가열하거나 또는 방사선을 조사함으로써 경화시키는 공정을 갖는 경화막의 제조 방법.
- <22> [5] 상기 [3]에 기재된 경화막으로 이루어지는 층을 기재 상에 적어도 한층 이상 갖는 적층체.
- <23> [6] 상기 경화막으로 이루어지는 층과 상기 기재 사이에 다른 층을 갖는 상기 [5]에 기재된 적층체.
- <24> [7] 상기 다른 층이 하드 코팅층, 굴절률 1.5 내지 1.7의 층, 및 굴절률 1.3 내지 1.5의 층과 굴절률 1.6 내지 2.2의 층의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 층을 포함하는 상기 [6]에 기재된 적층체.
- <25> [8] 상기 기재가 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 아크릴/스티렌 공중합 수지, 폴리올레핀 수지, 노르보르넨계 수지 또는 유리로 이루어지는 상기 [5]에 기재된 적층체.
- <26> [9] 광학용 부품인 상기 [5]에 기재된 적층체.
- <27> [10] 반사 방지막용인 상기 [5]에 기재된 적층체.
- <28> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물은 특히 반사 방지막, 광 섬유 시스템 등의 광학 재료의 형성에 유리하게 사용할 수 있고, 또한 불소 함량이 높은 것을 이용하여 내후성이 요구되는 기재에 대한 도료용 재료, 내후 필름용 재료, 코팅용 재료, 기타로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 경화막은 기재에 대한 밀착성이 우수하고, 내찰상성이 높으며 양호한 반사 방지 효과를 부여하기 때문에, 반사 방지막으로서 매우 유용하고, 각종 표시 장치에 적용함으로써 그의 시인성을 향상시킬 수 있다.

## 실시예

- <197> 이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되지 않는다. 또한, 이하의 설명에 있어서 「부」 또는 「%」는 특별히 언급하지 않는 한, 각각 「질량부」 또는 「질량%」를 나타낸다.
- <198> 제조예 1
- <199> 수산기 함유 불소 함유 중합체의 제조
- <200> 내용적 1.5 L의 전자 교반기가 부착된 스테인레스제 오토크레이브를 질소 가스로 충분히 치환한 후, 아세트산에틸 500 g, 퍼플루오로(프로필비닐에테르) 75.4 g, 에틸비닐에테르 34 g, 히드록시에틸비닐에테르 41.6 g, 비이온성 반응성 유화제로서 「아데카 리아소프 NE-30」(아사히 덴카 고교 가부시끼가이샤 제조) 50 g, 아조기 함유 폴리디메틸실록산으로서 「VPS-1001」(와코 준야쿠 고교 가부시끼가이샤 제조) 7.5 g 및 과산화라우로일 1.25 g 을 첨가하고, 드라이아이스-메탄올로 -50 ℃까지 냉각시킨 후, 재차 질소 가스로 계 내의 산소를 제거하였다.
- <201> 이어서 헥사플루오로프로필렌 99.1 g을 첨가하여 승온을 개시하였다. 오토크레이브 내의 온도가 60 ℃에 도달한 시점에서의 압력은  $5.3 \times 10^5$  Pa를 나타내었다. 그 후, 70 ℃에서 20 시간 교반하에서 반응을 계속하고, 압력이  $1.7 \times 10^5$  Pa로 저하된 시점에서 오토크레이브를 수냉하여 반응을 정지시켰다. 실온에 도달한 후, 미반응 단량체를 방출하며 오토크레이브를 개방하고, 고형분 농도 31 %의 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액을 메탄올과 물의 혼합 용매에 투입하여 중합체를 석출시킨 후, 메탄올로써 세정하고, 50 ℃에서 진공 건조를 행하여 220 g의 수산기 함유 불소 함유 중합체를 얻었다.
- <202> 또한, 고형분 농도의 측정은 다음과 같이 행하였다. 이하, 고형분 농도의 측정은 동일하게 행하였다.
- <203> 즉, 미리 칭량한 알루미늄 접시에 시료를 1 내지 1.5 g 넣고, 150 ℃의 핫 플레이트에서 5 분간 건조시킨 후,

잔사를 칭량함으로써 고형분 농도를 측정하였다.

- <204> 이하, 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물의 제조예를 실시예 1 내지 3에, 비교 제조예를 비교예 1 내지 8에 나타낸다.
- <205> 실시예 1
- <206> 액상 경화성 수지 조성물 1의 제조
- <207> 제조예 1에서 얻어진 수산기 함유 불소 함유 중합체 5.6 g, 열 경화성 화합물의 메톡시화 메틸멜라민 「사이멜 303」(미쯔이 사이텍 가부시끼가이샤 제조) 1.7 g과 경화 촉매인 「캐탈리스트 4050」(미쯔이 사이텍(주) 제조, 방향족 술폰산 화합물 유효 성분 농도 32 %) 0.63 g, 수평균 입경이 11 nm의 소수화 콜로이드 실리카 1.3 g을 용제인 아세톤 211 g 중에 용해시킴으로써 액상 경화성 수지 조성물 1을 얻었다. 이 액상 경화성 수지 조성물 중의 고형분 농도는 4.0 질량%였다.
- <208> 실시예 2, 3 및 비교예 1, 2
- <209> 액상 경화성 수지 조성물 2 내지 5의 제조
- <210> 용매를 표 1에 나타난 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 액상 경화성 수지 조성물 2 내지 5를 제조하였다. 얻어진 액상 경화성 수지 조성물의 고형분 농도를 표 1에 나타낸다.
- <211> 비교예 3 및 4
- <212> 액상 경화성 수지 조성물 6 및 7의 제조
- <213> 용매를 표 1에 나타난 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 액상 경화성 수지 조성물 6 및 7을 제조하였지만, 수산기 함유 불소 함유 중합체가 용매에 용해되지 않았기 때문에 고형분 농도를 측정할 수 없었다.
- <214> 비교예 5
- <215> 액상 경화성 수지 조성물 8의 제조
- <216> 열 경화성 화합물의 메톡시화 메틸멜라민 「사이멜 303」(미쯔이 사이텍 가부시끼가이샤 제조)을 첨가하지 않고, 용제인 메틸에틸케톤의 첨가량을 170 g으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 액상 경화성 수지 조성물 8을 얻었다. 이 액상 경화성 수지 조성물 중의 고형분 농도는 4.0 질량%였다.
- <217> 비교예 6
- <218> 액상 경화성 수지 조성물 9의 제조
- <219> 경화 촉매인 「캐탈리스트 4050」(미쯔이 사이텍(주) 제조, 방향족 술폰산 화합물 유효 성분 농도 32 %)을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 액상 경화성 수지 조성물 9를 얻었다. 이 액상 경화성 수지 조성물 중의 고형분 농도는 4.0 질량%였다.
- <220> 비교예 7
- <221> 액상 경화성 수지 조성물 10의 제조
- <222> 수평균 입경이 11 nm인 소수화 콜로이드 실리카를 첨가하지 않고, 용제인 메틸에틸케톤의 첨가량을 180 g으로 한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 액상 경화성 수지 조성물 10을 얻었다. 이 액상 경화성 수지 조성물 중의 고형분 농도는 4.0 질량%였다.
- <223> 비교예 8
- <224> 액상 경화성 수지 조성물 11의 제조
- <225> 제조예 1에서 얻어진 수산기 함유 불소 함유 중합체 대신에 구조가 다른 불소 함유 중합체인 카이나 ADS(엘프·아토켄·재팬(주) 제조, 육불화 프로필렌, 사불화에틸렌 및 이불화에틸렌의 공중합체, 수산기 및 중합성 불포화기를 갖지 않음)를 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 액상 경화성 수지 조성물 11을 얻었다. 이 액상 경화성 수지 조성물 중의 고형분 농도는 4.0 질량%였다.
- <226> 이하, 본 발명의 경화막의 제조예를 실시예 4 내지 6에, 비교 제조예를 비교예 9 내지 16에 나타낸다.

- <227> 실시예 4 내지 6, 비교예 9, 10, 13 내지 16
- <228> 실시예 1 내지 3, 비교 제조예 1, 2, 5 내지 8에서 제조한 액상 경화성 수지 조성물 1 내지 5, 8 내지 11을 각각 와이어 바 코터(#3)를 이용하여 한쪽면 접착 용이 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100(도요 보세끼(주) 제조, 막 두께 188  $\mu\text{m}$ )의 접착 용이 처리면 또는 미처리면에 도장한 후, 오븐 중 140  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 가열함으로써 막 두께가 0.1  $\mu\text{m}$ 인 경화막 층을 형성하였다.
- <229> 또한, 액상 경화성 수지 조성물 6, 7(비교예 3 및 4)은 불용분을 포함하였기 때문에 도포할 수 없어 경화막을 얻을 수 없었다.
- <230> <경화막의 특성 평가>
- <231> 실시예 4 내지 6, 비교예 9, 10, 13 내지 16에서 얻어진 경화막을 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <232> (1) 반사율
- <233> 얻어진 경화막의 반사 방지성을 분광 반사율 측정 장치(대형 시료실 적분구 부속 장치 150-09090을 조립한 자기 분광 광도계 U-3410, 히타치 세이사꾸쇼(주) 제조)에 의해 파장 340 내지 700 nm의 범위에서 반사율을 측정하여 평가하였다. 구체적으로는 알루미늄 증착막에 있어서의 반사율을 기준(100 %)으로 하여 경화막의 반사율을 측정하였다.
- <234> (2) 탁도
- <235> 얻어진 적층체에 있어서의 탁도(헤이즈값)를 헤이즈계를 이용하여 측정하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- <236> ○: 헤이즈값이 1 % 이하이다.
- <237> △: 헤이즈값이 3 % 이하이다.
- <238> ×: 헤이즈값이 5 %를 초과한다.
- <239> (3) 스틸 울 내성
- <240> 경화막의 스틸 울 내성 테스트를 다음에 나타내는 방법으로 실시하였다. 즉, 스틸 울(본스타 No.0000, 닛본 스틸 울(주)사 제조)을 학진형 마찰 견뢰도 시험기(AB-301, 테스터 산교(주) 제조)에 장착하고, 경화막의 표면을 하중 500 g의 조건에서 10회 반복하여 찰과하여, 상기 경화막의 표면에서의 흠집 발생의 유무를 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- <241> ○: 경화막의 박리나 흠집의 발생이 거의 확인되지 않는다.
- <242> △: 경화막에 미세한 흠집이 확인된다.
- <243> ×: 경화막의 일부에 박리가 생기거나 또는 경화막의 표면에 줄 형상의 흠집이 발생하였다.
- <244> (4) 층 분리성
- <245> 경화막이 층 분리되어 있는지 여부를, 경화막의 단면을 전자 현미경에 의해 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 도 1 및 2에 하기 평가 기준에 상당하는 전형적인 층 분리 상태 및 층 분리되지 않은 균일 상태를 나타내는 전자 현미경 사진을 나타낸다.
- <246> ○: 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층으로 분리되어 있다(층 분리 상태).
- <247> ×: 2층의 층으로 분리된 것은 확인되지 않는다(균일 상태).

표 1

| 조성 (원량부)   | 실시에 1 | 실시에 2 | 실시에 3 | 비교예 1 | 비교예 2  | 비교예 3        | 비교예 4        | 비교예 5  | 비교예 6  | 비교예 7  | 비교예 8  |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------|--------------|--------|--------|--------|--------|
| 불소 함유 중합체  | 5.6   | 5.6   | 5.6   | 5.6   | 5.6    | 5.6          | 5.6          | 5.6    | 5.6    | 5.6    | 0      |
| 카이나 ADS    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0      | 0            | 0            | 0      | 0      | 0      | 5.6    |
| 사이클 303    | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7    | 1.7          | 1.7          | 0      | 1.7    | 1.7    | 1.7    |
| 케탈리스트 4050 | 0.63  | 0.63  | 0.63  | 0.63  | 0.63   | 0.63         | 0.63         | 0.63   | 0      | 0.63   | 0.63   |
| 실리카 입자     | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3    | 1.3          | 1.3          | 1.3    | 1.3    | 0      | 1.3    |
| 아세톤        | 211   | 0     | 0     | 0     | 0      | 0            | 0            | 0      | 0      | 0      | 0      |
| Sp=10      |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 메틸에틸케톤     | 0     | 211   | 0     | 0     | 0      | 0            | 0            | 170    | 211    | 180    | 211    |
| Sp=8.3     |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 메틸프로필케톤    | 0     | 0     | 211   | 0     | 0      | 0            | 0            | 0      | 0      | 0      | 0      |
| Sp=8.9     |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 메틸아릴케톤     | 0     | 0     | 0     | 211   | 0      | 0            | 0            | 0      | 0      | 0      | 0      |
| Sp=8.5     |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 에탄올        | 0     | 0     | 0     | 0     | 211    | 0            | 0            | 0      | 0      | 0      | 0      |
| Sp=12.8    |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 에산         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0      | 211          | 0            | 0      | 0      | 0      | 0      |
| Sp=7.3     |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 메탄올        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0      | 0            | 211          | 0      | 0      | 0      | 0      |
| Sp=14.5    |       |       |       |       |        |              |              |        |        |        |        |
| 고형분 농도     | 4%    | 4%    | 4%    | 4%    | 4%     | 측정불가<br>(불용) | 측정불가<br>(불용) | 4%     | 4%     | 4%     | 4%     |
| 경화막 특성     | 실시에 4 | 실시에 5 | 실시에 6 | 비교예 9 | 비교예 10 | 비교예 11       | 비교예 12       | 비교예 13 | 비교예 14 | 비교예 15 | 비교예 16 |
| 반사율        | 2.2%  | 2.2%  | 2.2%  | 2.0%  | 2.0%   | 평가불가         | 평가불가         | 1.8%   | 2.1%   | 2.1%   | 2.0%   |
| 탁도         | ○     | ○     | ○     | △     | △      | 평가불가         | 평가불가         | △      | △      | ○      | ×      |
| 스틸 울 내성    | ○     | ○     | ○     | △     | △      | 평가불가         | 평가불가         | ×      | ×      | ×      | △      |
| 이층분리       | ○     | ○     | ○     | ×     | ×      | 평가불가         | 평가불가         | ×      | ×      | ×      | ×      |

표 1의 결과로부터, 이용한 용제의 sp값이 7.3 이하 또는 14.5 이상인 경우(비교예 3 및 4)에는, 얻어지는 액상 경화성 수지 조성물에 불용분이 남아서, 목적으로 하는 액상 경화성 수지 조성물은 얻어지지 않는 것을 알 수 있었다.

이용한 용제의 sp값이 8.5 이하 또는 12.8 이상인 경우(비교예 1 및 2)에는, 액상 경화성 수지 조성물은 얻어지지만, 2층 분리되지 않고, 탁도 및 스틸 울 내성도 저하되는 것을 알 수 있다.

또한, 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물의 성분 (B), (C), (D) 중 어느 것이 빠져도 내찰상성이 저하되는 것을 알 수 있다(비교예 5 내지 7).

또한, 제조에 1에서 얻어진 수산기 함유 불소 함유 중합체 대신에 수산기 및 중합성 불포화기를 갖지 않는 불소 함유 중합체를 이용한 경우(비교예 8)에도, 2층 분리되지 않고, 탁도 및 내찰상성이 저하되는 것을 알 수 있다.

2층 분리된 본 발명의 경화막은 반사율이 높고, 탁도 및 스틸 울성도 양호한 것을 알 수 있다(실시에 4 내지 6).

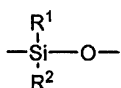
## 산업상 이용 가능성

<254> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물은 특히 반사 방지막, 광 섬유 시스템 등의 광학 재료의 형성에 유리하게 사용할 수 있고, 또한 불소 함량이 높은 것을 이용하여 내후성이 요구되는 기재에 대한 도료용 재료, 내후 필름용 재료, 코팅용 재료, 기타로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻어지는 경화막은 기재에 대한 밀착성이 우수하고, 내찰상성이 높으며 양호한 반사 방지 효과를 부여하기 때문에, 반사 방지막으로서 매우 유용하고, 각종 표시 장치에 적용함으로써 그의 시인성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- <29> 도 1은 전형적인 2층 분리 상태를 나타내는 전자 현미경 사진이다.
- <30> 도 2는 층 분리되지 않은 균일 상태를 나타내는 전자 현미경 사진이다.
- <31> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- <32> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <33> 1. 액상 경화성 수지 조성물
- <34> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물은 하기 성분 (A) 내지 (E)를 함유한다.
- <35> (A) 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체 및 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 중합체
- <36> (B) 경화성 화합물
- <37> (C) 경화 촉매
- <38> (D) 수평균 입경이 100 nm 이하인 이산화규소 입자
- <39> (E) sp값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 용제
- <40> 이하, 이들 각 성분에 대하여 설명한다.
- <41> (A) 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체 및 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 중합체
- <42> 불소 함유 중합체란 분자 내에 탄소-불소 결합을 갖는 중합체이고, 본 발명에 있어서는 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체(이하, 「수산기 함유 불소 함유 중합체」라 함) 및 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 중합체를 이용한다. 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물을 열 경화시키는 경우에는, (B) 성분과의 반응 부위로서 수산기를 필요로 하기 때문에 수산기 함유 불소 함유 중합체를 이용한다. 방사선 경화시키는 경우에는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체를 이용한다. 수산기 함유 불소 함유 중합체와 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체를 병용할 수도 있다.
- <43> (1) 수산기 함유 불소 함유 중합체
- <44> 바람직한 수산기 함유 불소 함유 중합체의 예로서는, 수산기를 함유하는 단량체 유래의 구조 단위를 10 몰% 내지 50 몰% 함유하여 이루어지는, 주쇄 중에 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것을 들 수 있다. 수산기 함유 불소 함유 중합체는 바람직하게는 불소 함량이 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 내지 60 질량%의 것이며, 또한 겔 투과 크로마토그래피에 의해서 얻어지는 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량이 바람직하게는 5000 이상, 보다 바람직하게는 10000 내지 500000인 것이다. 여기서, 불소 함량은 알리자린 콤플렉손법에 의해 측정된 값, 수평균 분자량은 전개 용제로서 테트라히드로푸란을 이용하였을 때의 값이다.
- <45> 수산기 함유 불소 함유 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트를 주쇄에 갖는 올레핀계 중합체이고, 불소 함유 중합체에 있어서의 상기 폴리실록산 세그먼트의 비율은 통상 0.1 내지 20 몰%이다.

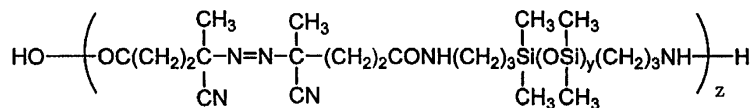
### 화학식 1



<46>

- <47> 식 중,  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 할로젠화 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.
- <48> 상기 수산기 함유 불소 함유 중합체는 (a) 불소 함유 올레핀 화합물(이하 「(a) 성분」이라 함), (b) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 수산기를 함유하는 단량체 화합물(이하 「(b) 성분」이라고 함) 및 (c) 아조기 함유 폴리실록산 화합물(이하 「(c) 성분」이라 함), 및 필요에 따라서 (d) 반응성 유화제(이하, 「(d) 성분」이라 함) 및/또는 (e) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 (b) 성분 이외의 단량체 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- <49> (a) 성분인 불소 함유 올레핀 화합물로서는 1개 이상의 중합성 불포화 이중 결합과 1개 이상의 불소 원자를 갖는 화합물을 들 수 있고, 그의 구체예로서는 예를 들면 (1) 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 3,3,3-트리플루오로프로필렌 등의 플루오로올레핀류; (2) 퍼플루오로(알킬비닐에테르)류 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)류; (3) 퍼플루오로(메틸비닐에테르), 퍼플루오로(에틸비닐에테르), 퍼플루오로(프로필비닐에테르), 퍼플루오로(부틸비닐에테르), 퍼플루오로(이소부틸비닐에테르) 등의 퍼플루오로(알킬비닐에테르)류; (4) 퍼플루오로(프로폭시프로필비닐에테르) 등의 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)류; 기타를 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 이상 중, 특히 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)가 바람직하고, 이들을 조합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- <50> (b) 성분인 수산기를 함유하는 단량체 화합물로서는, 예를 들면 (1) 2-히드록시에틸비닐에테르, 3-히드록시프로필비닐에테르, 2-히드록시프로필비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르, 3-히드록시부틸비닐에테르, 5-히드록시펜틸비닐에테르, 6-히드록시헥실비닐에테르 등의 수산기 함유 비닐에테르류; (2) 2-히드록시에틸알릴에테르, 4-히드록시부틸알릴에테르, 글리세롤 모노알릴에테르 등의 수산기 함유 알릴에테르류; (3) 알릴알코올; (4) 히드록시에틸(메트)아크릴산에스테르; 기타를 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 바람직하게는 수산기 함유 알킬비닐에테르류이다.
- <51> (c) 성분인 아조기 함유 폴리실록산 화합물로서는, -N=N-로 표시되는 열 분해 용이한 아조기를 함유함과 동시에 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트를 갖는 화합물이고, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)6-93100호 공보에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있는 것이다. (c) 성분의 구체예로서는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

## 화학식 2



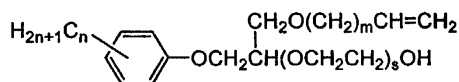
- <52>
- <53> 식 중, y는 10 내지 500, z는 1 내지 50이다.
- <54> 상기 (a) 성분, (b) 성분 및 (c) 성분의 바람직한 조합은 예를 들면 (1) 플루오로올레핀/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (2) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (3) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (4) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (5) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위이다.
- <55> 이 수산기 함유 불소 함유 중합체에 있어서, (a) 성분에서 유래하는 구조 단위는 바람직하게는 20 내지 70 몰%, 더욱 바람직하게는 25 내지 65 몰%, 특히 바람직하게는 30 내지 60 몰%이다. (a) 성분에서 유래하는 구조 단위의 비율이 20 몰% 미만이면, 얻어지는 불소 함유 중합체 중의 불소 함량이 너무 적어지기 쉽고, 얻어지는 액상 경화성 수지 조성물의 경화물은 굴절률이 충분히 낮아지기 어렵다. 한편 (a) 성분에서 유래하는 구조 단위의 비율이 70 몰%를 초과하면, 얻어지는 수산기 함유 불소 함유 중합체의 유기 용제에의 용해성이 현저히 저하됨과 동시에 얻어지는 액상 경화성 수지 조성물은 투명성 및 기재에의 밀착성이 작아진다.
- <56> 수산기 함유 불소 함유 중합체에 있어서, (b) 성분에서 유래하는 구조 단위는 바람직하게는 10 내지 50 몰%이다. 보다 바람직하게는 하한값이 13 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 몰%를 초과하며, 21 몰%

이상이고, 더욱 바람직하게는 상한값이 45 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 35 몰% 이하이다. 이러한 (b) 성분을 소정량 함유하는 수산기 함유 불소 함유 중합체를 이용하여 액상 경화성 수지 조성물을 구성함으로써, 그의 경화물에 있어서 양호한 2층 분리, 양호한 내찰상성과 먼지 제거성을 실현할 수 있다. 한편, (b) 성분에서 유래하는 구조 단위의 비율이 10 몰% 미만이면 수산기 함유 불소 함유 중합체는 유기 용제에의 용해성이 열악해지고, 50 몰%를 초과하면 액상 경화성 수지 조성물에 의한 경화물은 투명성 및 낮은 반사율의 광학 특성이 악화된다.

<57> (c) 성분인 아조기 함유 폴리실록산 화합물은 그 자체가 열 라디칼 발생제이고, 수산기 함유 불소 함유 중합체를 얻기 위한 중합 반응에 있어서 중합 개시제로서 작용하지만, 다른 라디칼 개시제를 병용할 수도 있다. 수산기 함유 불소 함유 중합체에 있어서의 (c) 성분에서 유래하는 구조 단위의 비율은, 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트가 바람직하게는 0.1 내지 20 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 15 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 10 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 몰%가 되는 비율이다. 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트의 비율이 20 몰%를 초과하는 경우에는, 얻어지는 불소 함유 중합체는 투명성이 열악해지고, 또한 도포제로서 이용하는 경우에는 도포시에 크레이터링(cratering) 등이 발생하기 쉬워진다.

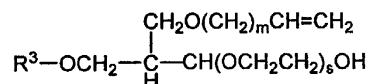
<58> 상기 (a) 내지 (c) 성분 이외에 또한 (d) 성분으로서, 반응성 유화제를 단량체 성분으로서 이용하는 것이 바람직하다. 이 (d) 성분을 이용함으로써, 수산기 함유 불소 함유 중합체를 도포제로서 사용하는 경우에 양호한 도포성 및 퍼짐성을 얻을 수 있다. 이 반응성 유화제로서는, 특히 비이온성 반응성 유화제를 이용하는 것이 바람직하다. 비이온성 반응성 유화제의 구체예로서는, 예를 들면 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

### 화학식 3



<59> <60> 식 중, n은 1 내지 20, m은 0 내지 4, s는 3 내지 50이다.

### 화학식 4



<61> <62> 식 중, m 및 s는 화학식 3과 동일하다. R<sup>3</sup>은 직쇄상일 수도 분지상일 수도 있는 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 40의 알킬기이다.

<63> 수산기 함유 불소 함유 중합체에 있어서, (d) 성분 유래의 구성 단위의 비율은 바람직하게는 0 내지 10 몰%이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 몰%이다. 이 비율이 10 몰%를 초과하면, 얻어지는 액상 경화성 수지 조성물이 점착성을 띠게 되기 때문에 취급이 곤란해지고, 도포제로서 사용하는 경우에 내습성이 저하된다.

<64> (e) 성분의, (a) 성분과 공중합 가능한 (b) 성분 이외의 단량체 화합물로서는 (1) 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-도데실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 알킬비닐에테르 또는 시클로알킬비닐에테르류; (2) 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 버사르산비닐, 스테아르산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르류; (3) 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-(n-프로폭시)에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산에스테르류; (4) (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 카르복실기 함유 단량체 화합물 등이며, 수산기를 함유하지 않는 것을 들 수 있다. 바람직하게는 알킬비닐에테르이다.

<65> 수산기 함유 불소 함유 중합체에 있어서, (e) 성분 유래의 구성 단위의 비율은 바람직하게는 0 내지 70 몰%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 35 몰%이다. 이 비율이 70 몰%를 초과하면, 얻어지는 액상 경화성 수지 조성물이 점착성을 띠게 되기 때문에 취급이 곤란해지고, 도포제로서 사용하는 경우에 내습성이 저하된다.

- <66> (d) 성분을 함유하는 경우의, (a) 성분, (b) 성분, (c) 성분, (d) 성분 및 (e) 성분의 바람직한 조합은 다음과 같다.
- <67> (1) 플루오로올레핀/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (2) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (3) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (4) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (5) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르.
- <68> (c) 성분과 병용할 수 있는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면 (1) 아세틸퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드 등의 디아실퍼옥시드류; (2) 메틸에틸케톤퍼옥시드, 시클로헥사논퍼옥시드 등의 케톤퍼옥시드류; (3) 과산화수소, tert-부틸히드로퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드 등의 히드로퍼옥시드류; (4) 디-tert-부틸퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 디라우로일퍼옥시드 등의 디알킬퍼옥시드류; (5) tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸퍼옥시퍼발레이트 등의 퍼옥시아스테르류; (6) 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴 등의 아조계 화합물류; (7) 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염류; 기타를 들 수 있다.
- <69> 상기 라디칼 중합 개시제 이외의 구체예로서는, 예를 들면 퍼플루오로에틸요오다이드, 퍼플루오로프로필요오다이드, 퍼플루오로부틸요오다이드, (퍼플루오로부틸)에틸요오다이드, 퍼플루오로헥실요오다이드, 2-(퍼플루오로헥실)에틸요오다이드, 퍼플루오로헵틸요오다이드, 퍼플루오로옥틸요오다이드, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸요오다이드, 퍼플루오로데실요오다이드, 2-(퍼플루오로데실)에틸요오다이드, 헵타플루오로-2-요오도프로판, 퍼플루오로-3-메틸부틸요오다이드, 퍼플루오로-5-메틸헥실요오다이드, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸요오다이드, 퍼플루오로-7-메틸옥틸요오다이드, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)에틸요오다이드, 퍼플루오로-9-메틸데실요오다이드, 2-(퍼플루오로-9-메틸데실)에틸요오다이드, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필요오다이드, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸요오다이드, 1H,1H,7H-도데카플루오로헵틸요오다이드, 테트라플루오로-1,2-디요오도에탄, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄, 도데카플루오로-1,6-디요오도헥산 등의 요오드 함유 불소 화합물을 들 수 있다. 요오드 함유 불소 화합물은 단독으로 또는 상기 유기 과산화물, 아조계 화합물 또는 과황산염과 병용할 수 있다.
- <70> 수산기 함유 불소 함유 중합체를 제조하기 위한 중합 양식으로서, 라디칼 중합 개시제를 이용하는 유화 중합법, 현탁 중합법, 과상 중합법 또는 용액 중합법 중 어느 것도 사용할 수 있고, 중합 조작으로서도 회분식, 반연속식 또는 연속식의 조작 등으로부터 적절한 것을 선택할 수 있다.
- <71> 수산기 함유 불소 함유 중합체를 얻기 위한 중합 반응은 용제를 이용한 용제계에서 행하는 것이 바람직하다. 여기서, 바람직한 유기 용제로서는, 예를 들면 (1) 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류; (2) 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; (3) 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르류; (4) N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; (5) 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 기타를 들 수 있다. 필요에 따라서 알코올류, 지방족 탄화수소류 등을 혼합 사용할 수도 있다.
- <72> 상기한 바와 같이 하여 얻어지는 수산기 함유 불소 함유 중합체는 그의 중합 반응으로 얻어진 반응 용액을 그대로 액상 경화성 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능한 경우도 있지만, 중합 반응 용액에 대하여 적절한 후처리를 행하는 것도 가능하다. 이 후처리로서는, 예를 들면 중합 반응 용액을 알코올 등으로 이루어지는 상기 수산기 함유 불소 함유 중합체의 불용화 용제에 적가하여 상기 수산기 함유 불소 함유 중합체를 응고시키는 정제 방법으로 대표되는 일반적인 재침전 처리를 행할 수 있고, 이어서 얻어지는 고형의 공중합체를 용제에 용해시킴으로써 수산기 함유 불소 함유 중합체의 용액을 제조할 수 있다. 또한, 중합 반응 용액으로부터 잔류 단량체를 제거한 것을 그대로 수산기 함유 불소 함유 중합체의 용액으로서 사용할 수도 있다.
- <73> (2) 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체
- <74> 본 발명에서 사용되는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체는 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물과 상기 (1) 수산기 함유 불소 함유 중합체를 반응시켜 얻어진다. 이소시아네이트기/수산기의 몰비가 1.1 내지 1.9의 비율로 반응시켜 얻어지는 것이 바람직하다.
- <75> 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물로서는, 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유하고 있는 화합물이라면 특별히 제한되지 않는다. 또한, 이소

시아네이트기를 2개 이상 함유하면, 상기 (1) 수산기 함유 불소 함유 중합체와 반응시킬 때에 겔화를 일으킬 가능성이 있다. 또한, 상기 에틸렌성 불포화기로서는 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물을 보다 용이하게 경화시킬 수 있기 때문에 (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다. 이러한 화합물로서는 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필이소시아네이트의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다.

<76> 또한, 이러한 화합물은 디이소시아네이트 및 수산기 함유 (메트)아크릴레이트를 반응시켜 합성할 수도 있다. 이 경우, 디이소시아네이트의 예로서는 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,3-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-크실릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,6-헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 6-이소프로필-1,3-페닐 디이소시아네이트, 4-디페닐프로판 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 2,5(또는 6)-비스(이소시아네이트메틸)-비시클로[2.2.1]헵탄 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 이 중에서는 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산이 특히 바람직하다.

<77> 또한, 수산기 함유 (메트)아크릴레이트의 예로서는 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 카프로락톤(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트 모노스테아레이트, 이소시아누르산 E0 변성 디(메트)아크릴레이트 등 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 이들 중에서는 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 또한, 수산기 함유 다관능 (메트)아크릴레이트의 시판품으로서 예를 들면 오사카 유끼 가가꾸(주) 제조 상품명 HEA, 닛본 가야꾸(주) 제조 상품명 KAYARAD DPHA, PET-30, 도아 고세이(주) 제조 상품명 알로닉스 M-215, M-233, M-305, M-400 등으로서 입수할 수 있다.

<78> 디이소시아네이트 및 수산기 함유 다관능 (메트)아크릴레이트로부터 합성하는 경우에는, 디이소시아네이트 1 몰에 대하여 수산기 함유 다관능(메트)아크릴레이트의 첨가량을 1 내지 1.2 몰로 하는 것이 바람직하다.

<79> 이러한 화합물의 합성 방법으로서 디이소시아네이트 및 수산기 함유 (메트)아크릴레이트를 일괄로 투입하여 반응시키는 방법, 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 중에 디이소시아네이트를 적하하여 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

<80> <1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물과 상기 (1) 수산기 함유 불소 함유 중합체와의 반응 몰비>

<81> 본 발명에서 사용되는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체는 상술한 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유하는 화합물과 수산기 함유 불소 함유 중합체를 반응시켜 얻어지고, 이소시아네이트기/수산기의 몰비가 1.1 내지 1.9인 비율로 반응시키는 것이 바람직하다. 이 이유는 몰비가 1.1 미만이면 내찰상성 및 내구성이 저하되는 경우가 있기 때문이고, 한편 몰비가 1.9를 초과하면, 자외선 경화성 수지 조성물의 도막의 알칼리 수용액 침지 후의 내찰상성이 저하되는 경우가 있기 때문이다. 또한, 이러한 이유에 의해 이소시아네이트기/수산기의 몰비를 1.1 내지 1.5로 하는 것이 바람직하고, 1.2 내지 1.5로 하는 것이 보다 바람직하다.

<82> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물 중에서 (A) 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체 및 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 불소 함유 중합체의 함유량은, 유기 용제를 제외한 조성물 전체량 100 질량%에 대하여 3 내지 95 질량%인 것이 바람직하다. 이 이유는, 함유량이 3 질량% 미만이면 자외선 경화성 수지 조성물의 경화 도막의 굴절률이 높아져서 충분한 반사 방지 효과가 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이고, 한편 첨가량이 95 질량%를 초과하면 경화성 수지 조성물의 경화 도막의 내찰상성이 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이다. 또한, 이러한 이유 때문에, 성분 (A)의 첨가량을 5 내지 90 질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10 내지 80 질량%의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다.

<83> (B) 경화성 화합물

- <84> (B) 성분인 경화성 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 열 경화성 또는 방사선 경화성 중합성기를 갖는 화합물이고, (B) 성분의 일부 또는 전부로서, 적어도 중합성기를 2개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것이 필요하다. 이 화합물은 조성물의 막 형성성을 높이기 위해서 바람직하게 이용된다. 액상 경화성 수지 조성물에 있어서 경화성 화합물은 성분 (A)의 불소 함유 중합체와 단순히 혼합하여 포함시킬 수도 있고, 성분 (A)의 불소 함유 중합체와 경화성 화합물의 전부를 반응시킨 반응 생성물 또는 이들의 일부분을 반응시킨 상태의 것을 포함할 수도 있다.
- <85> (1) 열 경화성 화합물
- <86> 열 경화성의 경화성 화합물로서는, 예를 들면 각종 아미노 화합물이나 펜타에리트리톨, 폴리페놀, 글리콜 등의 각종 수산기 함유 화합물, 기타를 들 수 있다.
- <87> 경화성 화합물로서 이용되는 아미노 화합물은 수산기 함유 불소 함유 중합체 중에 존재하는 수산기와 반응 가능한 아미노기, 예를 들면 히드록시알킬아미노기 및 알콕시알킬아미노기 중 어느 하나 또는 둘다를 합계로 2개 이상 함유하는 화합물이고, 구체적으로는 예를 들면 멜라민계 화합물, 요소계 화합물, 벤조구아나민계 화합물, 글리콜우릴계 화합물 등을 들 수 있다.
- <88> 멜라민계 화합물은 일반적으로 트리아진환에 질소 원자가 결합된 골격을 갖는 화합물로서 알려져 있는 것이고, 구체적으로는 멜라민, 알킬화 멜라민, 메틸올멜라민, 알콕시화 메틸멜라민 등을 들 수 있지만, 1 분자 중에 메틸올기 및 알콕시화 메틸기 중 어느 하나 또는 둘다를 합계로 2개 이상 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 멜라민과 포름알데히드를 염기성 조건하에서 반응시켜 얻어지는 메틸올화 멜라민, 알콕시화 메틸멜라민 또는 이들의 유도체가 바람직하고, 특히 액상 경화성 수지 조성물에 양호한 보존 안정성이 얻어지는 점, 및 양호한 반응성이 얻어지는 점에서 알콕시화 메틸멜라민이 바람직하다. 경화성 화합물로서 이용되는 메틸올화 멜라민 및 알콕시화 메틸멜라민에는 특별히 제약은 없고, 예를 들면 문헌 [플라스틱 재료 강좌 [8] 우레아·멜라민 수지 (닛간 고교 신분사)]에 기재되어 있는 방법으로 얻어지는 각종 수지상 물질의 사용도 가능하다.
- <89> 또한, 요소계 화합물로서는, 요소 이외에 폴리메틸올화 요소, 그의 유도체인 알콕시화 메틸요소, 우론환을 갖는 메틸올화 우론 및 알콕시화 메틸우론 등을 들 수 있다. 또한, 요소 유도체 등의 화합물에 대해서도 상기 문헌에 기재되어 있는 각종 수지상 물질의 사용이 가능하다.
- <90> 이러한 열 경화성의 경화성 화합물의 시판품으로서의 미쯔이 사이텍(주) 제조 사이멜 시리즈 등을 들 수 있다.
- <91> (2) 방사선 경화성 화합물
- <92> 방사선 경화성의 경화성 화합물로서는 2개 이상의 중합성 불포화기를 갖는 것이 필요하고, 예를 들면 멜라민 아크릴레이트류, (메트)아크릴에스테르류, 비닐 화합물류를 들 수 있다. 이 중에서는 (메트)아크릴로일기를 2개 이상 갖는 (메트)아크릴에스테르류(이하, 다관능 (메트)아크릴 화합물이라 함)가 바람직하다.
- <93> 다관능 (메트)아크릴 화합물의 구체예로서는, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 비스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 디(메트)아크릴레이트, 및 이들 출발 알코올류의 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드 부가물의 폴리(메트)아크릴레이트류, 분자 내에 2 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 올리고 에스테르(메트)아크릴레이트류, 올리고 에테르(메트)아크릴레이트류, 올리고 우레탄(메트)아크릴레이트류 및 올리고 에폭시(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다. 이 중에서는 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- <94> 비닐 화합물류로서는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜 디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르 등을 들 수 있다.
- <95> 이러한 방사선 경화성의 경화성 화합물의 시판품으로서의, 예를 들면 (주)산와 케미칼 제조 상품명: 니카락 MX-

302, 도아 고세이(주) 제조 상품명: 알로닉스 M-400, M-408, M-450, M-305, M-309, M-310, M-315, M-320, M-350, M-360, M-208, M-210, M-215, M-220, M-225, M-233, M-240, M-245, M-260, M-270, M-1100, M-1200, M-1210, M-1310, M-1600, M-221, M-203, TO-924, TO-1270, TO-1231, TO-595, TO-756, TO-1343, TO-902, TO-904, TO-905, TO-1330, 닛본 가야꾸(주) 제조 상품명: KAYARAD D-310, D-330, DPHA, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, SR-295, SR-355, SR-399E, SR-494, SR-9041, SR-368, SR-415, SR-444, SR-454, SR-492, SR-499, SR-502, SR-9020, SR-9035, SR-111, SR-212, SR-213, SR-230, SR-259, SR-268, SR-272, SR-344, SR-349, SR-601, SR-602, SR-610, SR-9003, PET-30, T-1420, GPO-303, TC-120S, HDDA, NPGDA, TPGDA, PEG400DA, MANDA, HX-220, HX-620, R-551, R-712, R-167, R-526, R-551, R-712, R-604, R-684, TMPTA, THE-330, TPA-320, TPA-330, KS-HDDA, KS-TPGDA, KS-TMPTA, 교예사 가가꾸(주) 제조 상품명: 라이트아크릴레이트 PE-4A, DPE-6A, DTMP-4A 등을 들 수 있다.

<96> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물 중에서 (B) 경화성 화합물의 함유량에 대해서는, 유기 용제를 제외한 조성물 전체량 100 질량%에 대하여 3 내지 95 질량%인 것이 바람직하다. 이 이유는, 첨가량을 3 질량% 미만으로 하면 경화성 수지 조성물의 경화 도막의 내찰상성이 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이고, 한편 첨가량이 95 질량%를 초과하면 경화성 수지 조성물의 경화 도막의 굴절률이 높아져서 충분한 반사 방지 효과가 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이다. 또한, 이러한 이유 때문에, 성분 (B)의 첨가량을 5 내지 90 질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10 내지 80 질량%의 범위 내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다.

<97> (C) 경화 촉매

<98> 본 발명에서 사용되는 경화 촉매로서는, 예를 들면 열산 발생제나 광 중합 개시제인 광 라디칼 발생제를 들 수 있다.

<99> (1) 열산 발생제

<100> 열산 발생제는 상기 액상 경화성 수지 조성물의 도막 등을 가열하여 경화시키는 경우에 경화 반응을 촉진시킬 수 있는 물질이고, 또한 그의 가열 조건을 보다 온화한 것으로 개선할 수 있는 물질이다. 이 열산 발생제로서는 특별히 제한은 없고, 일반적인 우레아 수지, 멜라민 수지 등을 위한 경화제로서 사용되고 있는 각종 산류나 그의 염류를 이용할 수 있다. 구체예로서는, 예를 들면 각종 지방족 술폰산과 그의 염, 시트르산, 아세트산, 말레산 등의 각종 지방족 카르복실산과 그의 염, 벤조산, 프탈산 등의 각종 방향족 카르복실산과 그의 염, 알킬 벤젠술폰산과 그의 암모늄염, 각종 금속염, 인산이나 유기산의 인산에스테르 등을 들 수 있다.

<101> (2) 광 중합 개시제(광 라디칼 발생제)

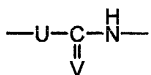
<102> 광 중합 개시제의 예로서는, 예를 들면 아세토페논, 아세토페논벤질케탈, 안트라퀴논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 카르바졸, 크산톤, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,1-디메톡시데옥시벤조인, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 티오크산톤, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 트리페닐아민, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀옥사이드, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 플루오렌, 플루오렌, 벤즈알데히드, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조페논, 미힐러 케톤, 3-메틸아세토페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논(BTTB), 2-(디메틸아미노)-1-[4-(모르폴리닐)페닐]-2-페닐메틸)-1-부타논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰아이드, 벤질, 또는 BTTB와 크산톤, 티오크산톤, 쿠마린, 케토쿠마린, 그 밖의 색소 증감제와의 조합 등을 들 수 있다.

<103> 이들 광 중합 개시제 중, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-(디메틸아미노)-1-[4-(모르폴리닐)페닐]-2-페닐메틸)-1-부타논 등이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-(디메틸아미노)-1-[4-(모르폴리닐)페닐]-2-페닐메틸)-1-부타논 등을 들 수 있다.

<104> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물 중에서 (C) 경화 촉매의 사용량은 유기 용제를 제외한 조성물 전체량 100 질량%에 대하여 0.1 내지 20 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 질량%이며, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 질량%이다. (C) 경화 촉매의 사용량이 너무 적으면, 충분한 기계적 강도가 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다. 이 비율이 너무 커지면, 액상 경화성 수지 조성물의 보존 안정성이 열악해지거나, 촉매가 경화막 중에서 가스제로서 작용하기 때문에 충분한 기계적 강도가 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다.

- <105> 방사선 경화의 경우에는, 예를 들면 자외선 조사 장치(금속 할로겐 램프, 고압 수은 램프 등)을 이용하여 0.001 내지 10 J/cm<sup>2</sup>의 광 조사 조건을 기초로 행할 수 있지만, 조사 조건은 이것으로 한정되지 않는다. 0.01 내지 5 J/cm<sup>2</sup>가 보다 바람직하고, 0.1 내지 3 J/cm<sup>2</sup>가 보다 바람직하다.
- <106> (D) 수평균 입경이 100 nm 이하인 이산화규소 입자
- <107> (D) 성분인 이산화규소 입자란 이산화규소(실리카라고도 함)를 주성분으로 하는 입자를 말한다. 또한, 수평균 입경은 동적 광 산란법으로 측정된다.
- <108> 실리카를 주성분으로 하는 입자로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 또한 그의 형상도 대략 구형이면 통상의 콜로이달 실리카로 한정되지 않고 중공 입자, 다공질 입자, 코어·셸형 입자 등이어도 상관없다. 또한, 구형으로 한정되지 않고, 부정형의 입자일 수도 있다. 동적 광 산란법으로 구한 수평균 입경이 1 내지 100 nm, 고형분인 10 내지 40 질량%, pH가 2.0 내지 6.5인 콜로이달 실리카가 바람직하다.
- <109> 또한, 실리카의 분산매는 물 또는 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매로서는 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 부탄올, 에틸렌글리콜 모노프로필에테르 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류 등의 유기 용제를 들 수 있고, 이들 중에서 알코올류 및 케톤류가 바람직하다. 이들 유기 용제는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 분산매로서 사용할 수 있다.
- <110> 실리카를 주성분으로 하는 입자의 시판품으로서, 예를 들면 닛산 가가꾸 고교(주) 제조의 스노우텍스 O(동적 광 산란법으로 구한 수평균 입경 7 nm, 고형분 20 질량%, pH 2.7), 스노우텍스 OL(동적 광 산란법으로 구한 수평균 입경: 15 nm, 고형분: 20 질량%, pH 2.5) 등을 들 수 있다.
- <111> 또한, 실리카를 주성분으로 하는 입자로서 콜로이달 실리카 표면에 화학 수식 등의 표면 처리를 행한 것을 사용할 수 있다. 화학 수식으로서, 하기 중합성 불포화기를 갖는 유기 화합물(Ab)나 분자 중에 1 이상의 알킬기를 갖는 가수분해성 규소 화합물 또는 그의 가수분해물을 함유하는 것 등(이하, 「유기 화합물(Ac)」라 함)을 반응시키는 방법을 들 수 있다. 단, 여기서 말하는 반응에는 공유 결합 외에 물리 흡착 등의 비공유 결합도 포함된다. 이 경우, 유기 화합물(Ab)와 결합되지 않은 이산화규소 입자(이하, 이산화규소 입자(Aa))라 함)와 유기 화합물(Ab) 또는 (Ac)가 결합한 입자를 반응성 입자(Dab) 또는 (Dac)라 한다.
- <112> 이산화규소 입자(Aa)를 중합성 불포화기를 갖는 유기 화합물(Ab) 또는 (Ac)와 결합하고 있는 반응성 입자(Dab) 또는 (Dac)로 함으로써, (D) 이산화규소 입자 성분에 중합성 불포화기를 갖게 하여 다른 중합성 성분과 강고한 공유 결합을 형성할 수 있고, 얻어지는 경화막의 내찰상성을 향상시킬 수 있다.
- <113> (1) 중합성 불포화기를 갖는 유기 화합물(Ab)에 의한 화학 수식
- <114> 본 발명에서 사용되는 유기 화합물(Ab)는 중합성 불포화기를 갖는 화합물이고, 또한 하기 화학식 A-1에 표시되는 기를 포함하는 유기 화합물인 것이 바람직하다. 또한, [-O-C(=O)-NH-]기를 포함하고, 또한 [-O-C(=S)-NH-]기 및 [-S-C(=O)-NH-]기 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이 유기 화합물(Ab)는 분자 내에 실라놀기를 갖는 화합물 또는 가수분해에 의해서 실라놀기를 생성하는 화합물인 것이 바람직하다.

### 화학식 A-1



- <115>
- <116> [식 중, U는 NH, O(산소 원자) 또는 S(황 원자)를 나타내고, V는 O 또는 S를 나타낸다.]
- <117> (i) 중합성 불포화기
- <118> 유기 화합물(Ab)에 포함되는 중합성 불포화기로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기, 프로페닐기, 부타디에틸기, 스티릴기, 에틸닐기, 신나모일기, 말레에이트기, 아크릴아미드기를 적합예로서 들 수 있다. 이 중합성 불포화기는 활성 라디칼중에 의해 부가 중합하는 구성 단위이다.
- <119> (ii) 상기 화학식 A-1에 표시되는 기

<120> 유기 화합물에 포함되는 상기 화학식 A-1에 표시되는 기[-U-C(=V)-NH-]는 구체적으로는 [-O-C(=O)-NH-], [-O-C(=S)-NH-], [-S-C(=O)-NH-], [-NH-C(=O)-NH-], [-NH-C(=S)-NH-] 및 [-S-C(=S)-NH-]의 6종이다. 이들 기는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도 열 안정성의 관점에서 [-O-C(=O)-NH-]기와, [-O-C(=S)-NH-]기 및 [-S-C(=O)-NH-]기 중 하나 이상을 병용하는 것이 바람직하다.

<121> 상기 화학식 A-1에 표시되는 기[-U-C(=V)-NH-]는 분자 사이에서 수소 결합에 의한 적합한 응집력을 발생시켜, 경화물로 만든 경우 우수한 기계적 강도, 기재나 고굴절률층 등의 인접층과의 밀착성 및 내열성 등의 특성을 부여시키는 것으로 생각된다.

<122> (iii) 실라놀기 또는 가수분해에 의해서 실라놀기를 생성하는 기

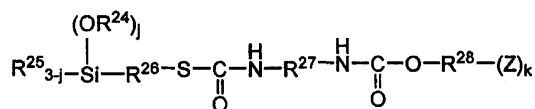
<123> 유기 화합물(Ab)는 분자 내에 실라놀기를 갖는 화합물 또는 가수분해에 의해서 실라놀기를 생성하는 화합물인 것이 바람직하다. 이러한 실라놀기를 생성하는 화합물로서는, 규소 원자에 알콕시기, 아릴옥시기, 아세톡시기, 아미노기, 할로젠 원자 등이 결합된 화합물을 들 수 있지만, 규소 원자에 알콕시기 또는 아릴옥시기가 결합된 화합물, 즉, 알콕시실릴기 함유 화합물 또는 아릴옥시실릴기 함유 화합물이 바람직하다.

<124> 실라놀기 또는 실라놀기를 생성하는 화합물의 실라놀기 생성 부위는 축합 반응 또는 가수분해에 이어 일어나는 축합 반응에 의해서 이산화규소 입자(D)와 결합하는 구성 단위이다.

<125> (iv) 바람직한 양태

<126> 유기 화합물(Ab)의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 하기 화학식 A-2에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

### 화학식 A-2



<127>

<128> 식 중,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ 는 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 아릴기이고, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 페닐, 크실릴기 등을 들 수 있다. 여기서, j는 1 내지 3의 정수이다.

<129>  $[(\text{R}^{24}\text{O})_j\text{R}^{25}_{3-j}\text{Si}-]$ 로 표시되는 기로서는, 예를 들면 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기, 트리페녹시실릴기, 메틸디메톡시실릴기, 디메틸메톡시실릴기 등을 들 수 있다. 이러한 기 중, 트리메톡시실릴기 또는 트리에톡시실릴기 등이 바람직하다.

<130>  $\text{R}^{26}$ 은 탄소수 1 내지 12의 지방족 또는 방향족 구조를 갖는 2가의 유기기이고, 쇄상, 분지상 또는 환상의 구조를 포함할 수 있다. 구체예로서 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥사메틸렌, 시클로헥실렌, 페닐렌, 크실릴렌, 도데카메틸렌 등을 들 수 있다.

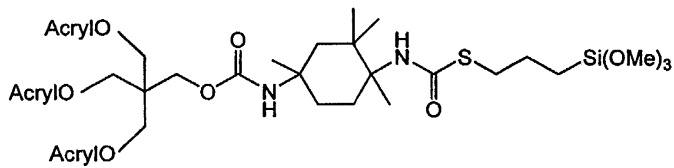
<131>  $\text{R}^{27}$ 은 2가의 유기기이고, 통상 분자량 14 내지 1만, 바람직하게는 분자량 76 내지 500의 2가 유기기 중에서 선택된다. 구체예로서 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 도데카메틸렌 등의 쇄상 폴리알킬렌기; 시클로헥실렌, 노르보닐렌 등의 지환식 또는 다환식의 2가 유기기; 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 폴리페닐렌 등의 2가 방향족기; 및 이들의 알킬기 치환체, 아릴기 치환체를 들 수 있다. 또한, 이들 2가의 유기기는 탄소 및 수소 원자 이외의 원소를 포함하는 원자단을 포함할 수도 있고, 폴리에테르 결합, 폴리에스테르 결합, 폴리아미드 결합, 폴리카르보네이트 결합을 포함할 수도 있다.

<132>  $\text{R}^{28}$ 은 (k+1)가의 유기기이고, 바람직하게는 쇄상, 분지상 또는 환상의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기 중에서 선택된다.

<133> Z는 활성 라디칼종의 존재하에서 분자간 가교 반응을 하는 중합성 불포화기를 분자 중에 갖는 1가의 유기기를 나타낸다. 또한, k는 바람직하게는 1 내지 20의 정수이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 10의 정수, 특히 바람직하게는 1 내지 5의 정수이다.

<134> 화학식 A-2로 표시되는 화합물의 구체예로서 하기 화학식 A-4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 A-4



<135>

<136> [식 중, 「Acryl」은 아크릴로일기를 나타낸다. 「Me」는 메틸기를 나타낸다.]

<137> 본 발명에서 사용되는 유기 화합물(Ab)의 합성은, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)9-100111호 공보에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 머캅토프로필트리메톡시실란과 이소포론 디이소시아네이트를 디부틸주석 디라우레이트 존재하에서 혼합하고, 60 내지 70 ℃에서 수 시간 정도 반응시킨 후에 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트를 첨가하여 60 내지 70 ℃에서 수 시간 정도 더 반응시킴으로써 제조된다.

<138> 반응성 입자(Dab)

<139> 실라놀기 또는 가수분해에 의해서 실라놀기를 생성하는 기를 갖는 유기 화합물(Ab)를 이산화규소 입자(Aa)와 혼합하여 가수분해시켜 양자를 결합시킨다. 얻어지는 반응성 입자(Dab) 중의 유기 중합체 성분, 즉 가수분해성 실란의 가수분해물 및 축합물의 비율은 통상, 건조 분체를 공기 중에서 완전히 연소시킨 경우의 질량 감소%의 함량값으로서, 예를 들면 공기 중에서 실온 내지 통상 800 ℃까지의 열 질량 분석에 의해 구할 수 있다.

<140> 이산화규소 입자(Aa)에의 유기 화합물(Ab)의 결합량은, 반응성 입자(Dab)(이산화규소 입자(Aa) 및 유기 화합물(Ab)의 합계)를 100 질량%로 하여 바람직하게는 0.01 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 특히 바람직하게는 1 질량% 이상이다. 이산화규소 입자(Aa)에 결합한 유기 화합물(Ab)의 결합량이 0.01 질량% 미만이면, 조성물 중에 있어서의 반응성 입자(Dab)의 분산성이 충분하지 못하고, 얻어지는 경화물의 투명성, 내찰상성이 충분하지 않게 되는 경우가 있다. 또한, 반응성 입자(Dab) 제조시의 원료 중의 이산화규소 입자(Aa)의 배합 비율은 바람직하게는 5 내지 99 질량%이고, 더욱 바람직하게는 10 내지 98 질량%이다.

<141> (2) 분자 중에 1 이상의 알킬기를 갖는 가수분해성 규소 화합물 또는 그의 가수분해물을 함유하는 것 등(유기 화합물(Ac))에 의한 화학 수식

<142> 또한, 분자 중에 1 이상의 알킬기를 갖는 가수분해성 규소 화합물 또는 그의 가수분해물을 함유하는 것 등(유기 화합물(Ac))로서는, 트리메틸메톡시실란, 트리부틸메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 1,1,1-트리메톡시-2,2,2-트리메틸-디실란, 헥사메틸-1,3-디실록산, 1,1,1-트리메톡시-3,3,3-트리메틸-1,3-디실록산, α-트리메틸실릴-ω-디메틸메톡시실릴-폴리디메틸실록산, α-트리메틸실릴-ω-트리메톡시실릴-폴리디메틸실록산헥사메틸-1,3-디실라잔 등을 들 수 있다. 또한, 분자 중에 1 이상의 반응성기를 갖는 가수분해성 규소 화합물 자체를 사용할 수도 있다. 분자 중에 1 이상의 반응성기를 갖는 가수분해성 규소 화합물은, 예를 들면 반응성기로서 NH<sub>2</sub>기를 갖는 것으로서 요소 프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란 등, OH기를 갖는 것으로서 비스(2-히드록시에틸)-3-아미노트리프로필메톡시실란 등, 이소시아네이트기를 갖는 것으로서 3-이소시아네이트 프로필트리메톡시실란 등, 티오시아네이트기를 갖는 것으로서 3-티오시아네이트 프로필트리메톡시실란 등, 에폭시기를 갖는 것으로서 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등, 티올기를 갖는 것으로서 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 바람직한 화합물로서 3-머캅토프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.

<143> 또한, 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물 100 질량% 중에 포함되는 (D) 이산화규소 입자(반응성 입자(Aab) 또는 (Aac)의 경우를 포함함)의 사용 비율은 유기 용제를 제외한 조성물 전체량 100 질량%에 대하여 1 내지 80 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 60 질량%이다. 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에는 입경이나 표면 수식 등에 있어서 다른 2종 이상의 (D) 이산화규소 입자를 배합할 수 있다.

<144> 이산화규소 입자의 수평균 입경은 100 nm 이하이다. 수평균 입경이 100 nm를 초과하면, 이산화규소 입자를 균일하게 분산시키는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 이산화규소 입자가 침강하기 쉬워지고, 보존 안정성이 부족한 경우가 있다. 또한, 얻어지는 경화막의 투명성이 저하되거나 탁도(헤이즈값)가 상승하는 경우가 있다.

- <145> 수평균 입경은 10 내지 80 nm가 보다 바람직하고, 10 내지 50 nm가 더욱 바람직하다.
- <146> 또한, 「수평균 입경」은 이산화규소 입자가 응집되어 있을 때는 일차 입경이다.
- <147> (E) sp값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 용제
- <148> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 있어서 사용되는 성분 (E)의 용제는 sp값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 것이며, 바람직하게는 8.9 이상 10.0 이하인 것이면 특별히 한정되지 않는다. 사용되는 용제의 sp값을 특정 범위로 함으로써, 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화막의 층 분리 특성이 얻어지고, 또한 투명성 및 내찰상성이 개선된다. 여기서, 층 분리 특성이란, 후술하는 바와 같이 본 발명의 조성물을 도포하고 용제를 제거하면, 2 이상의 층, 즉 적어도 (D) 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 (D) 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층을 갖는 것으로 2 이상의 층이 분리되어 형성되는 것을 말한다.
- <149> 여기서, 용제의 sp값이란 용해도 파라미터(solubility parameter;  $\delta$ )이고, 용제의 극성값을 나타내는 척도이다. 용제의 sp값은 하기 식으로 표시되는 바와 같이, 응집 에너지 밀도와 분자 용량의 음의 평방근으로 표시되는 값이다.
- <150> 용해도 파라미터( $\delta$ )=( $\Delta E_v/V$ )<sup>1/2</sup>
- <151> (여기서,  $\Delta E_v$ 는 응집 에너지 밀도이고, V는 분자 용량이다.)
- <152> 본 발명에서 사용되는 특정 유기 용제의 각 성분의 용해도 파라미터는, 예를 들면 문헌 [중합체 핸드북(제3판), J. BRANDRUP 등 편찬(JOHN WILEY & SONS)] 등에 그 값이 기재되어 있다.
- <153> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에서 사용되는 sp값이 8.5를 초과하고 12.8 미만인 용제로서는, 예를 들면 아세톤(sp=10.0), 메틸에틸케톤(sp=9.3), 메틸프로필케톤(sp=8.9) 등을 들 수 있다.
- <154> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에서 사용되는 바람직한 성분 (E)의 용제로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤 등을 들 수 있다.
- <155> 액상 경화성 수지 조성물의 용제에는 통상 불소 함유 중합체의 제조에 이용한 용제를 그대로 함유시킬 수 있다.
- <156> 또한, 액상 경화성 수지 조성물의 도포성 등을 개선하는 것, 그 밖의 목적으로 별도의 용제를 첨가하여 배합할 수 있다. 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 함유되는 바람직한 용제로서는, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류를 들 수 있다. 또한, 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물의 용액에는 수산기 함유 불소 함유 중합체 또는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체를 용해시킬 수 없는 용제, 예를 들면 물, 알코올류, 에테르류 등의 비용제를, 수산기 함유 불소 함유 중합체 또는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체가 석출되지 않는 범위에서 병용할 수 있다. 이에 의해, 상기 수산기 함유 불소 함유 중합체 또는 에틸렌성 불포화기 함유 불소 함유 중합체의 용액이 양호한 보존성과 바람직한 도포성을 갖게 되는 경우가 있다. 이러한 비용제로서는 에틸알코올, 이소프로필알코올, tert-부틸알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등을 들 수 있다.
- <157> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물 중의 유기 용제(성분 (E)의 용제 및 기타 용제)를 제외한 고형물 전체량 100 질량부에 대하여 성분 (E)의 용제의 배합량은 바람직하게는 25 내지 9900 질량부, 보다 바람직하게는 100 내지 4900 질량부, 더욱 바람직하게는 400 내지 3300 질량부를 이용한다.
- <158> (F) 첨가제
- <159> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에는 상기 액상 경화성 수지 조성물의 도포성 및 경화 후 박막의 물성 개선이나 도막에 대한 감광성의 부여 등을 목적으로, 예를 들면 수산기를 갖는 다양한 중합체나 단량체, 안료 또는 염료 등의 착색제, 노화 방지제나 자외선 흡수제 등의 안정화제, 감광성 산 발생제, 계면 활성제, 중합 금지제 등의 각종 첨가제를 함유시킬 수 있다. 특히, 형성되는 경화막의 경도 및 내구성의 개선을 목적으로 광산 발생제를 첨가하는 것이 바람직하고, 특히 액상 경화성 수지 조성물의 경화 후의 투명성을 저하시키지 않고, 또한 그 용액에 균일하게 용해되는 것을 선택하여 이용하는 것이 바람직하다.
- <160> (i) 수산기를 갖는 중합체
- <161> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 수산기를 갖는 중합체로서는, 예를 들면 히드록시에틸(메

트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 공중합성 단량체를 공중합하여 얻어지는 중합체, 노볼락 수지 또는 레졸 수지로서 공지된 페놀 골격을 갖는 수지 등을 들 수 있다.

(ii) 안료 또는 염료 등의 착색제

본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 착색제로서는, 예를 들면 (1) 알루미늄아 백, 점토, 탄산바륨, 황산바륨 등의 채질 안료; (2) 산화아연, 연백, 황연, 연단, 군청, 감청, 산화티탄, 크롬산아연, 철단(鐵丹), 카본 블랙 등의 무기 안료; (3) 브릴리언트 카민 6B, 퍼머넌트 레드 6B, 퍼머넌트 레드 R, 벤지딘 옐로우, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 유기 안료; (4) 마젠타, 로다민 등의 염기성 염료; (5) 다이렉트 스칼렛, 다이렉트 오렌지 등의 직접 염료; (6) 로셀린, 메타닐 옐로우 등의 산성 염료; 기타를 들 수 있다.

(iii) 노화 방지제, 자외선 흡수제 등의 안정화제

본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 노화 방지제, 자외선 흡수제로서는 공지된 것을 사용할 수 있다.

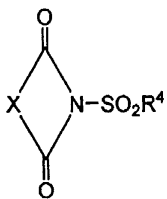
노화 방지제의 구체예로서는, 예를 들면 디-tert-부틸페놀, 피로갈롤, 벤조퀴논, 히드로퀴논, 메틸렌 블루, tert-부틸카테콜, 모노벤질에테르, 메틸히드로퀴논, 아밀퀴논, 아밀옥시히드로퀴논, n-부틸페놀, 페놀, 히드로퀴논 모노프로필에테르, 4,4'-[1-[4-(1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐]에틸리덴]디페놀, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판, 디페닐아민류, 페닐렌디아민류, 페노티아진, 머캅토벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.

또한, 자외선 흡수제의 구체예로서는, 예를 들면 페닐살리실레이트로 대표되는 살리실산계 자외선 흡수제, 디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제 등의 각종 플라스틱 첨가제로서 사용되는 자외선 흡수제를 이용할 수 있다.

(iv) 감광성 산 발생제

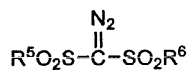
본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 감광성 산 발생제는 상기 액상 경화성 수지 조성물의 도막에 감광성을 부여하고, 예를 들면 빛 등의 방사선을 조사함으로써 상기 도막을 광 경화시키는 것을 가능하게 하는 물질이다. 이 감광성 산 발생제로서는, 예를 들면 (1) 요오도늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 암모늄염, 피리디늄염 등의 각종 오늄염; (2) β-케토에스테르, β-술포닐술포나 이들의 α-디아조 화합물 등의 술포나 화합물; (3) 알킬술포나에스테르, 할로알킬술포나에스테르, 아릴술포나에스테르, 이미노술포네이트 등의 술포나 에스테르류; (4) 하기 화학식 5로 표시되는 술포나미드 화합물류; (5) 하기 화학식 6으로 표시되는 디아조메탄 화합물류; 기타를 들 수 있다.

### 화학식 5



식 중, X는 알킬렌기, 아릴렌기, 알콕실렌기 등의 2가의 기를 나타내고, R<sup>4</sup>는 알킬기, 아릴기, 할로젠 치환 알킬기, 할로젠 치환 아릴기 등의 1가의 기를 나타낸다.

### 화학식 6



식 중, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 알킬기, 아릴기, 할로젠 치환 알킬기, 할로젠 치환 아릴기 등의 1가의 기를 나타낸다.

- <174> 감광성 산 발생제는 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수도 있고, 또한 상기열산 발생제와 병용할 수도 있다. 액상 경화성 수지 조성물의 고형분 100 질량부 중의 감광성 산 발생제의 사용 비율은 바람직하게는 0 내지 20 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부이다. 이 비율이 너무 크면, 경화막의 강도가 열악해지고, 투명성도 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- <175> (v) 계면 활성제
- <176> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에는 상기 액상 경화성 수지 조성물의 도포성을 개선할 목적으로 계면 활성제를 배합할 수 있다. 이 계면 활성제로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 예를 들면 각종 음이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제, 비이온계 계면 활성제를 이용할 수 있지만, 특히 경화막이 우수한 강도를 가지고, 또한 양호한 광학 특성을 갖는 것으로 만들기 위해서 양이온계 계면 활성제를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 제4급 암모늄염인 것이 바람직하고, 그 중에서도 제4급 폴리에테르암모늄염을 이용하면, 먼지 제거성이 더욱 개선되는 점에서 특히 바람직하다. 제4급 폴리에테르암모늄염인 양이온계 계면 활성제로서는, 아사히 덴카 고교사 제조 아데카콜 CC-15, CC-36, CC-42 등을 들 수 있다. 계면 활성제의 사용 비율은 액상 경화성 수지 조성물의 고형분 100 질량부에 대하여 바람직하게는 5 질량부 이하이다.
- <177> (vi) 중합 금지제
- <178> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 열 중합 금지제로서는, 예를 들면 피로갈롤, 벤조퀴논, 히드로퀴논, 메틸렌 블루, tert-부틸카테콜, 모노벤질에테르, 메틸히드로퀴논, 아밀퀴논, 아밀옥시히드로퀴논, n-부틸페놀, 페놀, 히드로퀴논 모노프로필에테르, 4,4'-[1-[4-(1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐]에틸리덴]디페놀, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판 등을 들 수 있다. 이 열 중합 금지제는 액상 경화성 수지 조성물 100 질량부에 대하여 바람직하게는 5 질량부 이하로 이용된다.
- <179> 2. 경화막
- <180> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물로부터 경화막을 형성하는 경우, 기재(적용 부재)에 대하여 코팅하는 것이 바람직하다. 이러한 코팅 방법으로는 침지법, 분무법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 커튼 코팅법, 그라비아 인쇄법, 실크 스크린법 또는 잉크 젯트법 등의 방법을 사용할 수 있다.
- <181> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물을 도포하고 용제를 제거하면, 연속되는 2종 이상의 층, 즉 적어도 (D) 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 (D) 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층을 갖는 2종 이상의 층이 분리되어 형성된다. 이들 분리되어 형성되는 각 층은, 예를 들면 얻어진 막의 단면을 전자 현미경으로 관찰함으로써 확인할 수 있다. 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층이란, 이산화규소 입자가 집합되어 있는 부분을 가리키는 개념이고, 실질적으로 이산화규소 입자를 주성분으로 하여 구성된 층이지만, 층 내부에 (A) 성분이나 (B) 성분의 경화물이 공존하는 경우가 있다. 한편, 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층이란, 이산화규소 입자의 집합체가 관찰되지 않는 부분을 가리키는 개념이고, 대부분의 경우에는 이산화규소 입자가 전혀 관찰되지 않는다. 이 층은, 실질적으로 (A) 성분과 (B) 성분의 경화물 등의 이산화규소 입자 이외의 성분으로 구성된 층이다.
- <182> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물을 도포하고, 용제가 증발하는 과정에서 얻어지는 막은, 대부분의 경우 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층과 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층이 각각 연속된 층을 형성한 2층 구조를 갖는다. 기재에 PET 수지(접착 용이층(易接着層))을 갖는 PET 수지를 포함함) 등을 이용한 경우, 통상은 기재인 층, 이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층, 이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층이 이 순서대로 인접하여 형성된다.
- <183> 여기서, 2층 이상의 층 구조란 「이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층」과 「이산화규소 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층」을 각각 포함하는 2 이상의 층으로 이루어지는 경우도 있고, 또한 2 이상의 「이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층」만으로 이루어지는 2 이상의 층이 되는 경우가 있다.
- <184> 액상 경화성 수지 조성물이, 예를 들면 입경이나 표면 수식이 다른 2종 이상의 이산화규소 입자를 포함할 때는 「이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층」이 2층 이상 형성될 수 있다. 또한, 「이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층」의 「이산화규소 입자」는 1종 이상, 즉 1종 또는 2종 이상의 「이산화규소 입자」를 의미한다. 액상 경화성 수지 조성물이 2종 이상의 이산화규소 입자를 포함하는 경우, 하나의 「이산화규소 입자가 고밀도로 존재하는 층」이 2종 이상의 이산화규소 입자로 구성될 수도 있다.
- <185> 또한, 액상 경화성 수지 조성물을 경화하는 수단도 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 가열하는 것이 바람직하

다. 이 경우, 30 내지 200 ℃에서 1 내지 180 분간 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같이 가열함으로써, 기재 또는 형성되는 경화막을 손상시키지 않고 보다 효율적으로 반사 방지성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 바람직하게는 50 내지 180 ℃에서 2 내지 120 분간, 보다 바람직하게는 80 내지 150 ℃에서 2 내지 60 분간 가열한다.

<186> 또한, 방사선을 조사함으로써도 경화할 수 있다. 이 경우, 예를 들면 자외선 조사 장치(금속 할로겐 램프, 고압 수은 램프 등)을 이용하여 0.001 내지 10 J/cm<sup>2</sup>의 광 조사 조건 하에서 행할 수 있지만, 조사 조건은 이것으로 한정되지 않는다. 0.01 내지 5 J/cm<sup>2</sup>가 보다 바람직하고, 0.1 내지 3 J/cm<sup>2</sup>가 더욱 바람직하다.

<187> 또한, 경화막의 경화 정도는, 예를 들면 (B) 경화성 화합물로서 멜라민 화합물을 이용한 경우에 멜라민 화합물의 메틸올기 또는 알콕시화 메틸기의 양을 적외 분광 분석하거나, 또는 겔화율을 속슬레 추출기를 이용하여 측정함으로써 정량적으로 확인할 수 있다.

<188> 3. 적층체

<189> 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물은 용액상으로 각종 기재에 도포할 수 있고, 얻어진 도막을 경화시킴으로써 적층체를 얻을 수 있다. 예를 들면, 기재가 투명 기재인 경우에는 우수한 반사 방지막을 형성할 수 있다.

<190> 반사 방지막의 구체적 구조는 통상 기재, 고굴절률막 및 저굴절률막을 이 순서로 적층한 것이다.

<191> 반사 방지막에 있어서의 본 발명의 경화막의 막 두께는, 예를 들면 0.05 μm 내지 50 μm이지만, 이것으로 한정되지 않는다.

<192> 투명 기재의 구체예로서는, 예를 들면 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(도레이(주) 제조 루밀러 등), 유리, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티릴 수지, 아크릴레이트 수지, 노르보르넨계 수지(JSR(주) 제조 아톤 등), 메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체 수지, 폴리올레핀 수지(닛본 제온(주) 제조 제오넥스 등) 등의 각종 투명 플라스틱판, 필름 등을 들 수 있다. 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(도레이(주) 제조 루밀러 등), 노르보르넨계 수지(JSR(주) 제조 아톤 등)이다.

<193> 또한, 기재와 본 발명의 경화막 사이에는 다른 층을 개재시킬 수도 있고, 예를 들면 하드 코팅층, 중굴절률층(굴절률 1.5 내지 1.7) 및 저굴절률층(1.3 내지 1.5)과 고굴절률층(1.6 내지 2.2)의 조합 등의 층을 설치할 수 있다. 이들 층은 한층만 형성할 수도 있고, 또한 다른 층을 2층 이상 형성할 수도 있다.

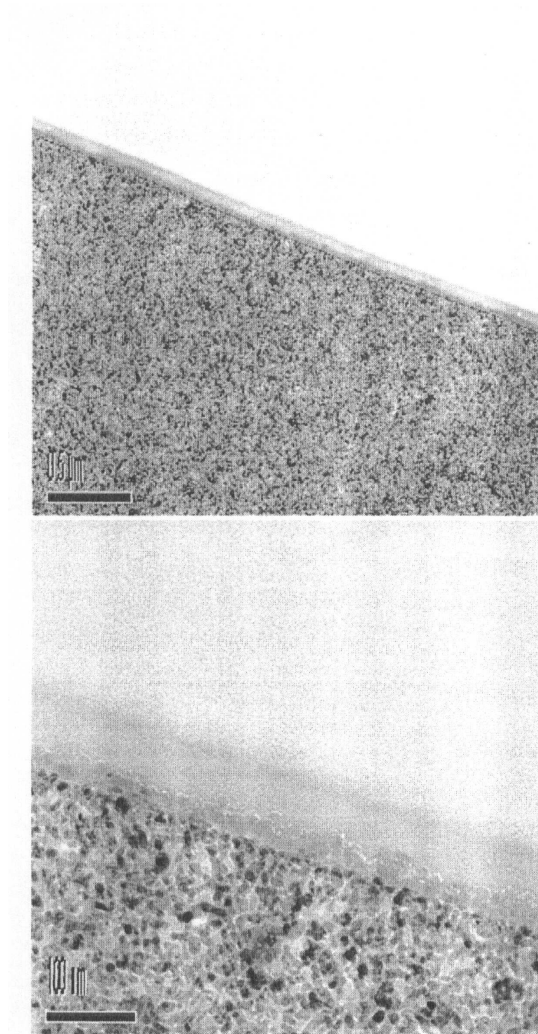
<194> 이들 층의 도포법으로서는 공지된 도포 방법을 사용할 수 있고, 특히 침지법, 코팅법, 인쇄법 등 각종 방법을 적용할 수 있다.

<195> 또한, 도포에 의해 형성되는 액상 경화성 수지 조성물의 도막은, 경화시켜 우수한 광학 특성과 내구성을 갖는 경화막을 형성시키기 위해서, 특히 가열에 의한 열 이력을 제공하는 것이 바람직하다. 물론, 상온에서 방치한 경우에도 시간의 경과와 함께 경화 반응이 진행되어 목적으로 하는 경화막이 형성되지만, 실제로는 가열하여 경화시키는 것이 소요 시간을 단축하는 데에 효과적이다. 또한, 경화 반응을 위한 가열 조건은 적절하게 선택할 수 있지만, 가열 온도는 도포의 대상인 기재의 내열 한계 온도 이하인 것이 필요하다.

<196> 본 발명의 적층체는 반사 방지막 외에도, 예를 들면 렌즈, 선택 투과막 필터 등의 광학용 부품에 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

