



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월28일
 (11) 등록번호 10-1455580
 (24) 등록일자 2014년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/30 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7004224(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2007년05월04일
 심사청구일자 2014년02월19일
 (85) 번역문제출일자 2014년02월19일
 (65) 공개번호 10-2014-0024484
 (43) 공개일자 2014년02월28일
 (62) 원출원 특허 10-2008-7030337
 원출원일자(국제) 2007년05월04일
 심사청구일자 2012년04월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/068197
 (87) 국제공개번호 WO 2007/146509
 국제공개일자 2007년12월21일
 (30) 우선권주장
 11/423,791 2006년06월13일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000511950 A
 US6343865 B1
 US6051310 B1
 US6846572 A

(73) 특허권자
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
 레드클리페, 마크, 디.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 클룬, 토마스, 피.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

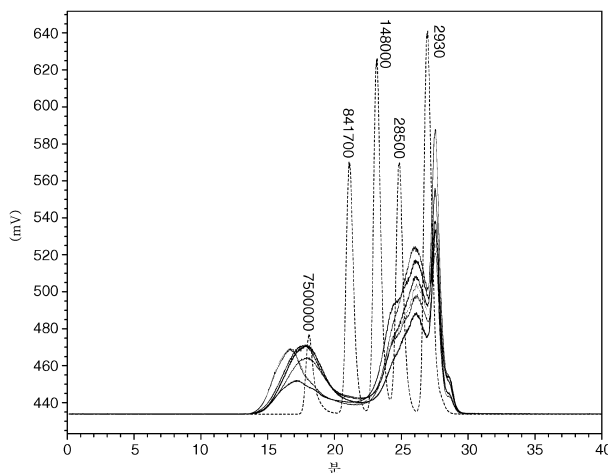
심사관 : 한성호

(54) 발명의 명칭 반사방지 필름의 저굴절률층에 적합한 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 조성물

(57) 요약

플루오르화된 자유 라디칼 중합성 중합체(예를 들어, 중간체) 물질을 포함하는 반사방지 필름 물품 및 저굴절률 코팅 조성물이 개시된다. 자유 라디칼 중합성 플루오르화 중합체 중간체는 i) 불소 함량이 적어도 25 중량%인 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질, 및 ii) 선택적으로 다른 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질의 반응 생성물을 포함한다. 다작용성 물질의 총량은 바람직하게는 적어도 약 25 중량%이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

리우, 란, 에이치.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

포코르니, 리차드, 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

아이어, 서레쉬

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

퀴우, 자이-밍

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

A) i)의 중합반응 생성물 또는 i) 및 ii)의 공중합 반응생성물을 포함하는, 과다분지형(hyperbranched) 구조를 갖는 중합체 중을 포함하는 플루오르화 (메트)아크릴 중합체 중간체 -여기서

i)는 불소 함량이 적어도 25 중량%인 적어도 하나의 다작용성 플루오르화 (메트)아크릴 물질이고;

ii)는 불소 함량이 25 중량% 미만의 범위인 적어도 하나의 다작용성 비-플루오르화 또는 플루오르화 (메트)아크릴 물질임-

와;

B) 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴 물질

을 포함하는 중합성 유기 조성물의 반응 생성물

-여기서, 다작용성 (메트)아크릴 물질 i) 및 ii)의 총량은 중합성 유기 조성물의 고형물 중량%를 기준으로 적어도 25 중량%이며,

다작용성 플루오르화 (메트)아크릴 물질 i) 또는 ii)와 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴 물질 B)는 동일 또는 상이할 수 있고,

플루오르화 (메트)아크릴 물질 i), ii) 및 B)는 플루오로알킬 물질, 플루오로알킬렌 물질 및 플루오로폴리에테르 물질에서 선택되는 것임-

을 포함하는 저굴절률층; 및

저굴절률층과 결합된 고굴절률층을 포함하는 반사방지 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불소 함량이 적어도 25 중량%인 적어도 하나의 다작용성 플루오르화 (메트)아크릴 물질 및 상기 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴 물질 중 적어도 하나가 플루오로폴리에테르 (메트)아크릴레이트 화합물인 반사방지 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 플루오로폴리에테르 (메트)아크릴레이트 화합물이 HFPO- 부분을 포함하는 반사방지 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, 플루오로폴리에테르 화합물이 반응성 플루오로폴리에테르와 멀티-(메트)아크릴레이트의 마이클-부가물(Michael-adduct)인 반사방지 필름.

청구항 5

제2항에 있어서, 플루오로폴리에테르 화합물이 반응성 플루오로폴리에테르 멀티-(메트)아크릴레이트와 아민 화합물의 마이클-부가물인 반사방지 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 고굴절률층이 금속 또는 금속 산화물 재료로 이루어진 반사방지 필름.

청구항 7

A) 유기 용매 중에 용해 또는 분산된 적어도 5 중량%의 (메트)아크릴 플루오르화 중합체 - 여기서, 상기 중합체는 i)의 중합반응 생성물 또는 i) 및 ii)의 공중합 반응생성물을 포함하고,

i)는 불소 함량이 적어도 25 중량%인 적어도 하나의 다작용성 플루오르화 (메트)아크릴 물질이고;

ii)는 불소 함량이 25 중량% 미만인 적어도 하나의 다작용성 비-플루오르화 또는 플루오르화 (메트)아크릴 물질의 반응 생성물이고,

상기 플루오르화 중합체는 과다분지형 구조를 갖는 중합체 종을 포함함; 및

B) 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴 물질

을 포함하는 저굴절률 조성물

-여기서 다작용성 (메트)아크릴 물질 i) 및 ii)의 총량은 저굴절률 조성물의 고형물 중량%를 기준으로 적어도 50 중량%이며

다작용성 플루오르화 (메트)아크릴 물질 i) 또는 ii)와 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴 물질 B)는 동일 또는 상이할 수 있고

플루오르화 (메트)아크릴 물질 i), ii) 및 B)는 플루오로알킬 물질, 플루오로알킬렌 물질 및 플루오로폴리에테르 물질에서 선택되는 것임.

청구항 8

제7항에 있어서, 중합체가 적어도 10중량% 고형물의 농도로 존재하는 저굴절률 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 유기 용매가 비-플루오르화된 것인 저굴절률 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 폴리스티렌 당량 Mw가 1,000,000 g/몰을 초과하는 반응 생성물을 적어도 10 중량% 포함하는 저굴절률 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 다양한 반사방지(antireflective) 중합체 필름("AR 필름")이 개시되었다. 반사방지 필름 및 코팅이 기능하는 물리적 원리는 잘 알려져 있다. 여러 개관을, 예를 들어, 문헌[Optical Engineering, S. Muskiant Ed, Vol. 6., Optical Materials, Chap. 7, p 161, 1985]에서 찾아볼 수 있고, 이는 랜드(Land) 등의 미국 특허 제 3,833,368호에 예시된 바와 같다. AR 필름은 흔히 적절한 광학 두께의 교대하는 고 및 저 굴절률(refractive index)("RI") 중합체 층으로 구성된다. 가시광과 관련하여, 이 두께는 반사될 광의 파장의 대략 1/4이다. 사람의 눈은 대략 550 nm의 광에 가장 민감하다. 그러므로, 이러한 광학 범위에서 반사되는 광의 양을 최소화하는 방식으로 (예를 들어, 3% 이하) 저굴절률 및 고굴절률 코팅의 두께를 디자인하는 것이 바람직하다.

배경 기술

[0002] 문헌[Groh and Zimmerman, Macromolecules, Vol. 24 p. 6660 (1991)]에 설명된 바와 같이, 불소 함유 물질은 저굴절률을 가지며 따라서 AR 필름의 저굴절률층에 유용한 것으로 알려져 있다.

[0003] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 및 불소 함유 물질을 사용하는 다양한 AR 코팅이 또한 개시되었다. 예를 들어, 일본 특허 제9-155425호를 참조한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 불소 함량이 증가하면 저굴절률 코팅 조성물의 굴절률은 감소하지만, 표면 에너지가 그와 동시에 감소하여 열등한 코팅 및 광학적 미관(cosmetic) 특성 뿐만 아니라 인접한 고굴절률층과의 계면간 접착성의 손실로 이어질 수 있다. 또한, 고도로 플루오르화된 물질은 코팅의 경도 및 내구성을 감소시키는 것으로 알려져 있다.

과제의 해결 수단

[0005] **발명의 개요**

[0006] 일부 실시 형태에서, 저굴절률층 및 저굴절률층과 결합된 고굴절률층을 포함하는 반사방지 필름을 개시한다. 일 태양에서, 저굴절률층은 A) i) 불소 함량이 적어도 약 25 중량%인 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질, 및 ii) 선택적으로, 불소 함량이 0 내지 25 중량% 미만의 범위인 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질의 반응 생성물을 포함하는 자유 라디칼 중합성 플루오르화 중합체 중간체 - 여기서, 중합성 유기 조성물의 고형물 중량%를 기준으로 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체의 총량은 적어도 25 중량%임 - ; 및 B) 적어도 하나의 플루오르화된 자유 라디칼 중합성 물질의 반응 생성물을 포함한다.

[0007] A)와 B)의 혼합물은 바람직하게는 (예를 들어, 자외광) 방사선에 노출시켜 경화한다. 경화된 저굴절률 중합체 조성물은 A)와 B)의 공중합 반응 생성물을 포함할 수 있다. 경화된 저굴절률 중합체 조성물은 또한 B)의 중합 생성물을 포함할 수 있으며, 그럼으로써 상호침투성(interpenetrating) 중합체 네트워크를 형성할 수 있다.

[0008] 다른 실시 형태에서, (예를 들어, 비-플루오르화된) 유기 용매 중에 용해 또는 분산된 적어도 5 중량%의 자유 라디칼 중합성 플루오르화 중합체(예를 들어, 중간체)를 포함하는 저굴절률 조성물을 개시한다. 본 조성물은 전형적으로 폴리스티렌 당량 Mw가 1,000,000 g/몰을 초과하는 반응 생성물을 적어도 10 중량% 포함한다. 또한, 본 조성물은 전형적으로 폴리스티렌 당량 Mw가 약 5,000 g/몰 내지 1,000,000 g/몰의 범위인 반응 생성물을 적어도 20 중량% 포함할 뿐만 아니라, 미반응된 또는 부분적으로 반응된 자유 라디칼 중합성 출발 물질을 포함한다.

[0009] 다른 실시 형태에서, A) 자유 라디칼 중합성 플루오르화 중합체 중간체와 B) 적어도 하나의 플루오르화된 자유 라디칼 중합성 물질을 합하는 단계, 조성물을 고굴절률층 상에 코팅하는 단계, 및 조성물을 광경화하는 단계를 포함하는 저굴절률 조성물의 제조 방법을 개시한다.

[0010] 본 명세서에 설명된 저굴절률층은 내구성 저굴절률 표면층 또는 반사방지 필름을 제공할 수 있다. 다른 태양에서, 저굴절률층은 저굴절률을 갖는 표면 개질된 무기 나노입자를 포함한다. 고굴절률층은 바람직하게는 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 표면 개질된 고굴절률 무기 나노입자를 포함한다. 그러한 실시 형태에서, 유리하게는 추가적인 하드코트층의 부재 하에 내구성을 얻을 수 있다. 그러나, 대안적으로, 반사방지 필름이 저굴절률층 아래에 하드코트층을 포함할 수 있거나, 또는 고굴절률층이 고굴절률 무기 물질의 층으로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 명세서에 설명된 반사방지 필름은 전형적으로 고굴절률층 아래의 기관 및 선택적으로 표면 반사방지를 제공하도록 필름 물품을 표면에 접착하기 위한 (예를 들어, 감압) 접착제층(예를 들어, 이형 라이너로 덮임)을 포함하는 필름 물품으로서 제공될 수 있다. 대안적으로, 저굴절률 조성물을 단독으로 또는 고굴절률층과 조합하여 표면에 직접 적용할 수 있다. 반사방지 필름 및 코팅 조성물은 조명(illuminated) 및 비-조명 디스플레이 표면뿐만 아니라 광투과성(light transmissive) 기관 및 물품에 적용하기에 특히 적합하다. 저굴절률 조성물은 또한 간판(signage)과 같은 비-투과성 기관 및 물품에 적용될 수 있다.

[0012] 각각의 이러한 실시 형태에서, B)는 바람직하게는 불소 함량이 또한 적어도 약 25 중량%이다. 또한, 적어도 약 50 중량%의 중합성 유기 조성물은 바람직하게는 불소 함량이 적어도 25 중량%인 자유 라디칼 중합성 물질을 포함한다. 불소 함량이 0 내지 25 중량% 미만의 범위인 물질은 전형적으로 30 중량% 미만의 중합성 유기 조성물을 포함한다. 또한, A), B), 또는 그 조합은 적어도 3개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 적어도 하나의 (예를 들어, 비-플루오르화된) 가교결합제를 추가로 포함할 수 있다. 플루오로알킬 물질, 플루오로알킬렌 물질, 플루오로폴리에테르 물질, 및 다양한 이들의 조합을 포함하는 다양한 자유 라디칼 중합성 물질을 사용할 수 있다. 자유 라디칼 중합성 물질은 (메트)아크릴레이트 기와 같은 (메트)아크릴 기를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, HFPO-부분을 갖는 것들과 같이, 적어도 하나의 퍼플루오로폴리에테르 (메트)아크릴레이트 화합물을 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 광학 디스플레이를 갖는 물품의 사시도.
 도 2는 저굴절률층을 갖는 구형된 반사방지 필름을 도시한, 선 2-2을 따라 취해진 도 1의 물품의 단면도.
 도 3은 구형된 반사방지 필름 물품.

도 4는 본 명세서에 설명된 것과 같은 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체를 포함하는 6가지의 예시적인 용액의 젤 상/크기 배제 크로마토그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

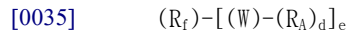
- [0014] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수 (예를 들어, 1 내지 10의 범위는 1, 1.5, 3.33 및 10을 포함함)를 포함한다.
- [0015] "자유 라디칼 중합성" 이라는 문구는 자유 라디칼의 적합한 공급원에 노출시 가교결합 반응에 참여하는 작용기를 갖는 단량체, 올리고머 및 중합체를 말한다. 자유 라디칼 중합성 기는 예를 들어, (메트)아크릴 기, -SH, 알릴 또는 비닐을 포함한다. 자유 라디칼 중합성 기는 $-COCF=CH_2$ 의 경우에서와 같이 예를 들어 불소로 할로젠화될 수 있다.
- [0016] 바람직한 자유 라디칼 중합성 기는 예를 들어 불소 및 황으로 선택적으로 치환된 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴아미드를 포함하는 "(메트)아크릴"이다. 바람직한 (메트)아크릴 기는 아크릴레이트이다. 멀티-(메트)아크릴레이트 물질은 적어도 2개의 중합성 (메트)아크릴레이트 기를 포함하며, 반면에 모노-(메트)아크릴레이트 물질은 단일한 (메트)아크릴레이트 기를 갖는다. (메트)아크릴레이트 기는 펜던트 기일 수 있으나, 전형적으로 말단 기로서 존재한다.
- [0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "중량%"는 용매를 제외한 고형 성분들의 합계를 말한다. 달리 특정되지 않는다면, 물질의 농도는 전형적으로 유기 조성물의 고형물 중량%(즉, 무기 나노입자 첨가 전)와 관련하여 표시된다.
- [0018] 이제, 플루오르화된 자유 라디칼 중합성 중합체(예를 들어, 중간체) 물질을 포함하는 반사방지 필름 물품 및 저굴절률 코팅 조성물을 설명한다. 본 명세서에서는 자유 라디칼 중합성 물질을 (메트)아크릴레이트 물질과 관련하여 설명할 것이다. 그러나, 당업계에 공지된 바와 같이 다른 자유 라디칼 중합성 기의 사용에 의해 유사한 결과를 얻을 수 있다.
- [0019] 저굴절률층은 A) 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체 및 B) 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 물질의 반응 생성물을 포함한다. A)와 B)의 혼합물은 바람직하게는 (예를 들어, 자외광) 방사선에 노출시켜 경화한다. 경화된 저굴절률 중합체 조성물은 A)와 B)의 공중합 반응 생성물을 포함할 수 있다. 경화된 저굴절률 중합체 조성물은 또한 B)의 중합 생성물을 포함하는 것으로 추측된다. 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체는 저굴절률 코팅 조성물 내의 다른 성분들에 공유 결합될 수 있다. 또한, 비-플루오르화된 가교결합체와 같은, 저굴절률 코팅의 다른 선택적인 성분들은 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체를 중합하여 물리적으로 얽히게 하고 그럼으로써 상호침투성 네트워크를 형성할 수 있다.
- [0020] A) 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체는 i) 불소 함량이 적어도 약 25 중량%인 적어도 하나의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체; 및 ii) 선택적으로, 불소 함량이 0 내지 25 중량% 미만의 범위인 하나 이상의 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 반응 생성물을 포함한다. 따라서, ii)의 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 불소 함량은 i)보다 작다. 선택적인 멀티-(메트)아크릴레이트 물질은 단량체(들), 올리고머(들), 중합체(들), 자유 라디칼 중합성 부분을 갖는 표면 개질된 무기 나노입자뿐만 아니라 그러한 물질들의 다양한 조합도 포함할 수 있다. 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 총량은 일반적으로 중합성 유기 조성물의 고형물 중량%를 기준으로 적어도 25 중량%이다.
- [0021] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체 용액은 미반응된 자유 라디칼 중합성 출발 물질, 올리고머 화학종 및 과다분지형 구조(hyperbranched structure)를 갖는 중합체 화학종의 혼합물을 포함하는 것으로 추측된다. 과다분지형 중합체는 구조적 반복 단위가 2개 초과인 연결체(connectivity)를 갖는 임의의 중합체로서 정의되며, 이러한 정의는 과다가교결합된 중합체(hypercrosslinked polymer)로 확장될 수 있다(여기서, 매크로 사이클이 존재하지만, 사다리형 및 스피로 중합체로는 확장되지 않음).
- [0022] 2단계 공정이 저굴절률 조성물을 제조하는 데 사용된다. 제1(예를 들어, 용액) 중합 반응은 묽은 유기 용매 조건을 사용하여 과다분지형 플루오로아크릴레이트 중합체(예를 들어, 나노젤)를 형성한다. 그 다음에, 과다분지형 플루오로아크릴레이트를 실질적으로 100% 교체 조건 하에서 반응물로서 제2(예를 들어, 광) 중합 반응에 사용하여 가교결합된 (메트)아크릴레이트 호스트(host) 중 (나노젤) 중합체의 상호침투성 네트워크로 추측되는 플루오르화된 가교결합된 시스템을 형성한다.

- [0023] 설명된 과다분지형 중합체는 고분자량을 갖지만 여전히 용해가능하거나 분산가능한 것으로 추측된다. 처음에 제조될 때 중합체 중간체는 (예를 들어 에틸 아세테이트로) 완전히 용매화되어 용매-교환이 상대적으로 쉬우며, 따라서 다른 자유 라디칼 중합성 단량체 분자를 그의 중합체 매트릭스 내로 받아들일 가능성이 있다. 코팅, 농축 또는 건조되고 최종적으로 경화될 때, 중간 중합체는 타이트해지고(tighten) 단량체에 또는 그 주변에 결합하여, 최종 필름을 보강 및 강화시킨다.
- [0024] 본 발명의 과다분지형 중합체는 또한 마이크로젤 또는 나노젤로서 일부 문헌에 설명된 물질과 소정의 유사성을 갖는다. 중합체 나노젤 물질은 중합 반응 동안 존재하는 용매의 비를 증가시킴에 의해 형성되며, 따라서 사슬 연장과는 대조적으로 내부 환화(internal cyclization)의 가능성이 증가된다. 마크로젤화(macrogellation)가 발생하는 조건 하에서는, 전형적인 중합체가 용액으로부터 침전되거나, 또는 더욱 보편적으로, 용액이 젤라틴성 및 비-유동성으로 된다. 본 명세서에서 설명하는 용해성 나노젤의 형성에서, 마이크로젤화 및 마크로젤화의 상황은 용액 중의 중합체의 엄격하게 정의된 임계 부피 분율에 의해 구분된다. 이러한 임계 부피는 플로리-스톡마이어(Flory-Stockmayer) 젤화 이론의 젤 전이와 다소 유사하다. 임계 부피 분율 미만의 농도에서, (즉, 폴리스티렌 당량) 분자량이 적어도 10^6 내지 10^9 g/몰인 용해성 과다분지형 중합체를 얻을 수 있다. 임계 반응 농도는 당해 분자의 구조적 파라미터 및 가교결합 밀도에 의존적이다.
- [0025] 다작용성 (메트)아크릴레이트가 중합될 수 있지만, 이는 여전히 용해성 나노젤로 이어진다는 것이 밝혀졌다. 또한, 다작용성 아크릴레이트의 양을 증가시켜서 본 명세서에 설명한 것과 같은 향상된 코팅 및 기계적 특성을 제공할 수 있다.
- [0026] A) 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체는 i) 불소 함량이 적어도 약 25 중량%인 적어도 하나의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체의 반응 생성물을 포함한다. 고도로 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체는 저굴절률을 갖는 것을 특징으로 한다. 불소 함량이 적어도 약 25 중량%인 다양한 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체가 알려져 있다. 일부 실시 형태에서, 저굴절률 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체는 불소 함량이 적어도 30 중량%, 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 45 중량% 또는 적어도 50 중량%이다.
- [0027] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체의 제조에 있어서, 단일한 저굴절률의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체가 단일중합될 수 있다. 대안적으로, 2종 이상의 저굴절률의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체(들)를 서로와 공중합할 수 있다. 또한, 하나 이상의 저굴절률의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체는 다른 비-플루오르화된 및/또는 플루오르화된 모노- 및 멀티-(메트)아크릴레이트 물질과 공중합될 수 있다. 플루오르화된 모노-(메트)아크릴레이트 물질은 또한 불소 함량이 높을 수 있다(즉, 적어도 25 중량%).
- [0028] 또 다른 태양에서, 하나 이상의 저굴절률의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체는 멀티-(메트)아크릴레이트 작용기를 갖는 표면 개질된 무기 나노입자와 공중합될 수 있다.
- [0029] 일부 실시 형태에서, A), B) 또는 그 조합은 적어도 3개의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 적어도 하나의 비-플루오르화된 가교결합제를 포함한다. 전형적으로, A)는 5 중량% 이상 그리고 15 중량% 미만(예를 들어, 약 10 중량%)의 비-플루오르화된 가교결합제를 포함한다. 또한, B)는 5 중량% 이상 그리고 30 중량% 미만(예를 들어, 약 25 중량%)의 비-플루오르화된 가교결합제를 포함할 수 있다. B)는 일반적으로 30 중량% 이하의 비-플루오르화된 가교결합제를 포함한다. 따라서, 비-플루오르화된 가교결합제의 총량은 약 10 중량% 내지 약 30 중량%의 범위일 수 있다.
- [0030] 일부 실시 형태에서, 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 총량, 예를 들어, 플루오르화된 및 비플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체의 합은 반응 혼합물의 유기물 부분의 전체 고형물을 기준으로 적어도 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량%, 90 중량% 및 심지어 100%이다. 저굴절률의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트(즉, 불소 함량이 적어도 약 25 중량%임)의 총량은 반응 혼합물의 유기물 부분(즉, 모든 무기 나노입자는 제외함)의 전체 고형물을 기준으로 적어도 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량%, 90 중량% 및 심지어 100%일 수 있다.
- [0031] 성분 B)의 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체는 플루오로(메트)아크릴레이트 중간체를 제조하는 데 사용되는 성분 A)의 플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체와 동일하거나 상이할 수 있다. 적어도 일부 실시 형태에서, B)는 또한 적어도 25 중량%의 불소 함량을 포함한다.
- [0032] 다양한 플루오르화된 1작용성 및 다작용성 자유 라디칼 중합성 단량체, 올리고머 및 중합체를 본 발명에서 개시

하는 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체(예를 들어, 중간체) 및 저굴절률층의 제조에 사용할 수 있다. 그러한 물질은 일반적으로 (피)플루오로폴리에테르 부분, (피)플루오로알킬 부분 및 (피)플루오로알킬렌 부분과 조합하여 자유 라디칼 중합성 부분을 포함한다. i)로서 사용될 수 있는, (예를 들어, 적어도 25 중량%) 높은 불소 함량을 갖는 다작용성 화학종들이 각각의 이들 부류 내에 있다. 불소 함량이 25 중량% 미만인, 각 부류 내의 다른 화학종들이 ii) 및/또는 보조 성분으로서 사용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 보조적인 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체는 반응 혼합물 중에 존재하는 다른 플루오르화된 물질 또는 저굴절률 물질의 상용화(compatibilizing)를 도울 수 있다.

[0033] 저굴절률층 및 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체는 다양한 (피)플루오로폴리에테르 (메트)아크릴레이트 화합물로부터 제조될 수 있다. 피플루오로폴리에테르 (메트)아크릴 화합물은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다:

[0034] <화학식 1>

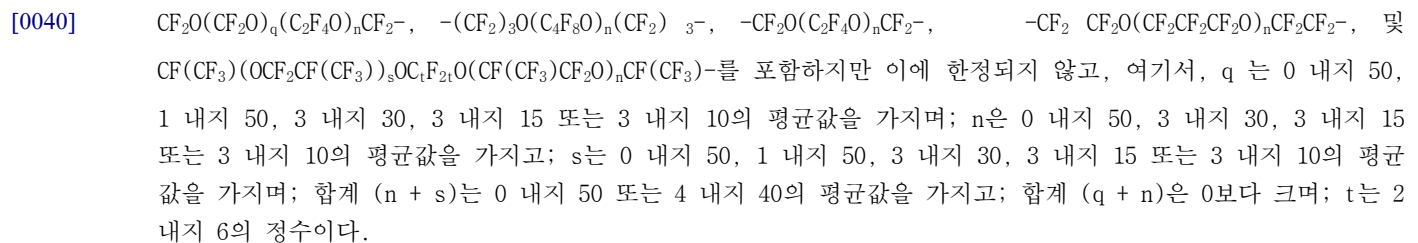


[0036] 여기서, R_f 는 (피)플루오로폴리에테르 기이며; W 는 결합기이고; R_A 는 자유 라디칼 중합성 기, 예를 들어, (메트)아크릴, -SH, 알릴, 또는 비닐이며, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 또는 $-COCF=CH_2$ 기이고; d 는 1 내지 6의 범위이며; e 는 1 또는 2이다.

[0037] 피플루오로폴리에테르 기 R_f 는 선형, 분지형, 환형 또는 그 조합이며, 포화 또는 불포화될 수 있다. 피플루오로폴리에테르는 적어도 2개의 카테나형(catenated) 산소 헤테로원자를 갖는다. 예시적인 피플루오로폴리에테르는, $-(C_pF_{2p})-$, $-(C_pF_{2p}O)-$, $-(CF(Z))-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_pF_{2p}O)-$, $-(C_pF_{2p}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$, 또는 그 조합의 군으로부터 선택된 피플루오르화된 반복 단위를 갖는 것들을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이러한 반복 단위에서, p 는 전형적으로 1 내지 10의 정수이다. 일부 실시 형태에서, p 는 1 내지 8, 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 1 내지 3의 정수이다. 기 Z 는 피플루오로알킬 기, 피플루오로에테르 기, 피플루오로폴리에테르, 또는 피플루오로알콕시 기이며, 이들 모두는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다. Z 기는 전형적으로 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 9개 이하의 탄소 원자, 4개 이하의 탄소 원자, 3개 이하의 탄소 원자, 2개 이하의 탄소 원자, 또는 1개 이하의 탄소 원자를 가진다. 일부 실시 형태에서, Z 기는 4개 이하, 3개 이하, 2개 이하, 1개 이하의 산소 원자를 가지거나 산소 원자를 전혀 갖지 않을 수 있다. 이러한 피플루오로폴리에테르 구조에서, 상이한 반복 단위가 사슬을 따라 무작위로 분포할 수 있다.

[0038] R_f 는 1가 또는 2가일 수 있다. R_f 가 1가인 일부 화합물에서, 말단기는 $(C_pF_{2p+1})-$, $(C_pF_{2p+1}O)-$, $(X'C_pF_{2p}O)-$, 또는 $(X'C_pF_{2p+1})-$ 일 수 있으며, 여기서, X' 는 수소, 염소 또는 브롬이고 p 는 1 내지 10의 정수이다. 1가 R_f 기의 일부 실시 형태에서, 말단기는 피플루오르화되며 p 는 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 1 내지 3의 정수이다. 예시적인 1가 R_f 기는 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2-$, $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2-$, 및 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ 를 포함하며, 여기서, n 은 0 내지 50, 1 내지 50, 3 내지 30, 3 내지 15 또는 3 내지 10의 평균값을 갖는다.

[0039] 2가 R_f 기에 적합한 구조는,



[0041] 합성될 때, 화학식 1에 따른 화합물은 전형적으로 R_f 기의 혼합물을 포함한다. 평균 구조는 혼합물 성분들에 대하여 평균한 구조이다. 화합물이 적어도 약 400의 수평균 분자량을 갖는 한, 이러한 평균 구조에서의 값 q , n 및 s 는 다양할 수 있다. 화학식 1의 화합물은 흔히 분자량(수평균)이 400 내지 5000, 800 내지 4000, 또는 1000 내지 3000이다.

[0042] 피플루오로폴리에테르 세그먼트와 (메트)아크릴 또는 $-COCF=CH_2$ 말단기 사이의 결합기 W 는 알킬렌, 아릴렌, 헤

테로알킬렌 또는 그 조합으로부터 선택된 2가 또는 더 높은 결합가의 기 및 카르보닐, 에스테르, 아미드, 설펜 아미도, 또는 그 조합으로부터 선택된 선택적인 2가 기를 포함한다. W는 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 할로 또는 그 조합으로 치환될 수 있다. W 기는 전형적으로 30개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 일부 화합물에서, W 기는 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, W는 알킬렌, 아릴기로 치환된 알킬렌, 또는 아릴렌 또는 알킬 에테르 또는 알킬 티오에테르 결합기와 조합된 알킬렌일 수 있다.

[0043] 퍼플루오로폴리에테르 아크릴레이트 화합물은 미국 특허 제3,553,179호 및 제3,544,537호뿐만 아니라 미국 특허 공개 제2004/0077775호에 설명된 것과 같은 공지의 기술로 합성될 수 있다.

[0044] 일부 실시 형태에서, 퍼플루오로폴리에테르 기는 "HFPO-" 말단기, 즉, (메틸 에스테르 $F(CF_2CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$)의 말단기 $F(CF_2CF_2O)_aCF(CF_3)-$ 를 포함하며, 여기서, "a"는 평균 2 내지 15이다. 일부 실시 형태에서, a는 평균 3 내지 10이거나 또는 a는 평균 5 내지 8이다. 그러한 화합물은 일반적으로 일정 범위의 a 값을 갖는 올리고머의 분배물(distribution) 또는 혼합물로서 존재하고, 그 결과 a의 평균 값은 비-정수일 수 있다. 일 실시 형태에서, a는 평균 약 6.2이다.

[0045] 예시적인 저굴절률 퍼플루오로폴리에테르 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체로는 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂가 있는데, 이는 불소 함량이 53.4%인 것으로 계산된다. 이러한 단량체는 미국 특허 공개 제2005/0249940-A1호에 설명된 것과 같이 제조될 수 있다(FC-4 참조). 다른 저굴절률 멀티-(메트)아크릴레이트 퍼플루오로폴리에테르 화합물에는 불소가 58.1%인 H₂C=CHC(O)OCH₂CH₂N(H)(O)C-HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ 및 불소가 50.1%인 (H₂C=CHC(O)OCH₂)₂CH₂CH₂CN(H)(O)C-HFPOC(O)N(H)CCH₂CH₂(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂가 포함된다. 이러한 화합물은 미국 특허 공개 제2006/0216524호 및 2006년 3월 22일자로 출원된, 계류중인 미국 특허 출원 제11/277162호(제조 번호 28 및 30 참조)에 설명된 것과 같이 제조될 수 있다.

[0046] 다른 저굴절률 퍼플루오로폴리에테르 멀티-(메트)아크릴레이트 화합물이 미국 특허 제3,810,874호 및 제4,321,404호에 설명되어 있다. 대표적인 화합물은 구조 CH₂=CHC(O)OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCH₂OC(O)CH=CH₂로 주어지며,

[0047] 여기서, m 및 n은 각각 무작위로 분포된 퍼플루오로에틸렌옥시 및 퍼플루오로메틸렌옥시 골격 반복 단위의 개수를 나타내며, m 및 n은 예를 들어, 1 내지 50의 값을 독립적으로 가지며, m/n의 비는 0.2/1 내지 5/1이다.

[0048] 하나의 바람직한 고 불소 함유 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질은 반응성 (퍼)플루오로에테르와 폴리(메트)아크릴레이트의 마이클식 부가(Michael-type addition)에 의해 제조가능한 퍼플루오로폴리에테르 멀티-(메트)아크릴 화합물이다. 그러한 화합물은 또한 미국 특허 공개 제2005/0250921A1호에서 설명된다. 불소 함량이 높은 예시적인 마이클 부가물은 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃과 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)의 부가물로, 불소 함량이 52.02 중량%이다.

[0049] 다른 바람직한 고 불소 함유 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질은 반응성 (퍼)플루오로에테르 멀티-(메트)아크릴레이트와 2 내지 4개의 마이클식 부가 수소를 갖는 아민 화합물의 마이클식 부가에 의해 제조되는 (퍼)플루오로폴리에테르 멀티-(메트)아크릴 화합물이다. 하나의 예시적인 부가물은 CH₂=CHC(O)-OCH₂(CF₂)₄CH₂O-C(O)CH=CH₂와 N-메틸-1,3-프로판다이아민의 반응에 의해 제조된다.

[0050] 다른 바람직한 고 불소 함유 물질은 공급처에 의해서 굴절률이 1.341인 것으로 보고된, 사토머(Sartomer)로부터 상표명 "CN4000"으로 구매가능한 (예를 들어, 퍼플루오로폴리에테르) 아크릴레이트 올리고머이다. 저굴절률을 고려하면, 이 물질은 불소 함량이 적어도 약 50 중량%인 것으로 여겨진다. NMR 분석에 기초하면, CN4000은 분자량(Mn)이 약 1300 g/몰이다.

[0051] 다른 구매가능한 저굴절률 퍼플루오로폴리에테르 화합물에는 미국 매릴랜드주 벨츠빌 소재의 사이토닉스 코퍼레이션(Cytonix Corporation)으로부터 상표명 "플루오르엔(FluorN) 1939A"로 입수가 가능한 퍼플루오로폴리에테르 카프로락톤 다이아크릴레이트 화합물 및 또한 사이토닉스 코퍼레이션으로부터 상표명 "플루오르엔 1970A"로 입수가 가능한 퍼플루오로폴리에테르 글리콜 다이아크릴레이트가 포함된다.

[0052] 다른 고 불소 퍼플루오로폴리에테르 (메트)아크릴레이트는 미국 특허 제3,810,874호의 실시예 15에 설명된 방법

을 사용하여 구매가능한 퍼플루오로폴리에테르 화합물(예를 들어, 솔베이 솔렉시스(Solvay Solexis)로부터 상표명 "폼블린 지돌(Fomblin Zdol) 2000"으로 입수가 가능한 것)과 아크릴로일 클로라이드의 반응에 의해서 제조될 수 있다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 퍼플루오로폴리에테르 (메트)아크릴레이트 화합물(들)은 퍼플루오로폴리에테르 우레탄 화합물로서 특징지워질 수 있다. 그러한 물질은 일반적으로 적어도 하나의 중합성 (예를 들어, 말단) (메트)아크릴레이트 부분 및 결합가가 적어도 2인 결합기에 의해서 우레탄 또는 우레아 결합에 결합된 (퍼)플루오로폴리에테르 기를 포함하는 적어도 하나의 (선택적으로 반복되는) 단위를 포함한다. 우레탄 및 우레아 결합은 전형적으로 -NHC(O)X-이며, 여기서, X는 O, S 또는 NR이고; R은 H 또는 1 내지 4개의 탄소를 갖는 알킬기이다. 퍼플루오로폴리에테르 부분은 바람직하게는 앞서 설명한 바와 같은 HFPO-부분이다. 다양한 적합한 화합물이 미국 특허 공개 제2006/0216524호 및 2006년 3월 22일자로 출원된, 계류중인 미국 특허 출원 제11/277162호에 설명되어 있다. 하나의 예시적인 고 불소 퍼플루오로폴리에테르 우레탄 (메트)아크릴레이트는 HFPO-C(O)NHC₂H₄OC(O)NHC₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂이며, 여기서, HFPO는 F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)-이고, "a"는 평균 2 내지 15이다.

[0054] 다양한 퍼플루오로알킬 멀티-(메트)아크릴레이트가 알려져 있다. 다양한 구매가능한 저굴절률 화학종을 다음과 같이 표 1에 기재한다:

표 1

화학물질에 대한 설명	공급처(소재지)	불소(중량%)
2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥산-1,6-다이아크릴레이트	미국 텍사스주 라운드 락 소재의 익스플루오르 리서치 코포레이션(Exfluor Research Corp.)	41.06
2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로 헥산-1,6-다이메타크릴레이트	미국 사우스캐롤라이나주 웨스트 윌링엄 소재의 오크우드 프로덕츠 인크.(Oakwood Products Inc.)	38.16
2,2,3,3-테트라플루오로부탄-1,4-다이아크릴레이트	미국 플로리다주 알라추아 소재의 신퀘스트 래브러토리즈, 인크.(SynQuest Laboratories, Inc.)	28.13
2,2,3,3-테트라플루오로부탄-1,4-다이메타크릴레이트	미국 플로리다주 알라추아 소재의 오크우드 프로덕츠 인크.	25.49
플루오르화된 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트	미국 플로리다주 알라추아 소재의 오크우드 프로덕츠 인크.	
2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜탄-1,5-다이아크릴레이트	미국 플로리다주 알라추아 소재의 신퀘스트 래브러토리즈, 인크.(SynQuest Laboratories, Inc.)	35.6

[0055]

[0056] 다른 저굴절률 퍼플루오로알킬 멀티-(메트)아크릴레이트 화합물을 합성할 수 있다. 예를 들어, C₄F₉SO₂N(C₂H₄OC(O)CH=CH₂)₂ (Mn이 567.9 MW이고 불소 함량이 30.11%임) 및 C₄F₉SO₂N(C₂H₄OC(O)C(CH₃)=CH₂)₂ (Mn이 595.99이고 불소 함량이 28.69%임)는 미국 특허 제3,734,962호(1973)의 5단 31행 및 도 9에 설명된 바와 같이 불소화합물계 다이올 FBSEE (C₄F₉SO₂N(C₂H₄OH)₂)를 먼저 제조한 다음, 사부(Savu) 등의 국제특허 공개 WO 01/30873호의 실시예 2B에 설명된 방법으로 아크릴레이트 유도체를 제조하여 합성할 수 있다.

[0057] 성분 A) 및/또는 B)는 예를 들어, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로펜틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-운데카플루오로헥실 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-트라이데카플루오로헵틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-펜타데카플루오로옥틸 (메트)아크릴레이트; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-트라이데카플루오로옥틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-노나데카플루오로데실 (메트)아크릴레이트; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 (메트)아크릴레이트; 2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로프로필 (메트)아크릴레이트; 3-트리플루오로메틸-4,4,4-트리플루오로부틸 (메트)아크릴레이트; 1-메틸-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 (메트)아크릴레이트; 1-메틸-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸

(메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로사이클로부틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오로사이클로옥틸 (메트)아크릴레이트; 2-트라이플루오로메틸사이클로부틸 (메트)아크릴레이트; 3-트라이플루오로메틸 사이클로부틸 (메트)아크릴레이트; 2-트라이플루오로메틸 사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트; 3-트라이플루오로메틸 사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트; 2-트라이플루오로메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 3-트라이플루오로메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 4-트라이플루오로메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 2-트라이플루오로메틸 사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트; 3-트라이플루오로메틸 사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트; 및 4-트라이플루오로메틸사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트를 포함하는 다양한 플루오르화된 모노아크릴레이트 물질을 선택적으로 포함할 수 있다.

[0058] 다양한 퍼플루오로폴리에테르 모노-(메트)아크릴레이트 화합물이 또한 알려져 있다. 하나의 그러한 예시적인 저굴절률 물질로는 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 가 있는데, 이는 F가 62.5 중량%인 것으로 계산된다. 유사한 방법으로 제조할 수 있는 다른 저굴절률 퍼플루오로폴리에테르 모노-(메트)아크릴레이트 화합물은 F가 59.1 중량%인 것으로 계산되는 $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$, F가 60.2 중량%인 것으로 계산되는 $\text{HFPO-C(O)NH(CH}_2)_6\text{OC(O)CH=CH}_2$, 및 F가 57.3 중량%인 것으로 계산되는 $\text{HFPOC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 이다. 그러한 화합물들은 2006년 3월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/277,162호에 설명되어 있다 (제법 31a-31d 참조).

[0059] 저굴절률층뿐만 아니라 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체도 전형적으로 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 가교결합제를 포함한다. 이러한 성분은 흔히 비-플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체이다.

[0060] 적합한 단량체에는 예를 들어 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)로부터 상표명 "SR351"로 구매가능), 에톡실화된 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR454"로 구매가능), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR444"로 구매가능), 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR399"로 구매가능), 에톡실화된 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실화된 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR494"로 구매가능), 다이펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 및 트리스(2-하이드록시 에틸)아이소시아누레이트 트리아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR368"로 구매가능)가 포함된다. 일부 태양에서, 미국 특허 제4,262,072호(웬들링(Wendling) 등)에 설명된 것과 같은 하이단토티인 부분-함유 멀티-(메트)아크릴레이트 화합물이 사용된다.

[0061] 저굴절률층뿐만 아니라 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체도 적어도 하나의 2작용성 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 1,3-부틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 다이아크릴레이트, 알콕실화된 사이클로헥산 다이메탄올 다이아크릴레이트, 알콕실화된 헥산다이올 다이아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, ($M_n = 200 \text{ g/몰}, 400 \text{ g/몰}, 600 \text{ g/몰}$), 프로콕실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 및 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트를 포함하는 다양한 2작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 당업계에서 공지되어 있다.

[0062] 예를 들어, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 및 그 조합과 같은, 작은 농도의 올리고머성 (메트)아크릴레이트 화합물을 ii) 또는 B)에서 선택적으로 사용할 수 있다.

[0063] 자유 라디칼 중합성 플루오르화 중합체(예를 들어, 중간체)는 다양한 공지의 분석 기술에 의해 특성화할 수 있다. 도 4는 실시예에 설명된 시험 방법에 따라 젤 상 크로마토그래피/크기 배제 크로마토그래피(GPC)로부터 얻어지는 6가지의 예시적인 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체(예를 들어, 중간체) 용액의 폴리스티렌 당량 분자량 크로마토그래프를 나타낸다. 각각의 샘플을 실시예에 설명된 바와 같이 "플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 1"의 설명에 따라 제조하였다. 각 샘플의 폴리스티렌 당량 분자량을 다음과 같이 표 2에 보고한다:

표 2

샘플	피크 체류 시간(분)	Mw	Mn	Mz	다분산도	Mp
1	14-22	11,135,06	3,203,85			
		9	3	23,673,921	3.48	8,280,981
	22-27	35,425	10,082	129,254	3.51	8,213
	27-30	1,372	997	1,651	1.38	1,390
2		12,794,33	3,955,76			
	14-22	2	4	25,887,587	3.23	9,044,969
	22-27	39,575	10,136	152,003	3.90	7,540
	27-30	1,375	981	1,665	1.40	1,437
3		11,922,65	3,973,13			
	14-22	3	1	23,518,222	3.00	8,409,768
	22-27	38,352	10,662	138,138	3.60	7,489
	27-30	1,342	892	1,695	1.50	1,413
4		14,114,94	4,716,23			
	14-22	0	2	26,461,984	2.99	13,625,233
	22-27	48,188	10,516	218,566	4.58	7,896
	27-30	1,381	1,016	1,627	1.36	1,416
5		19,075,77	6,662,35			
	14-22	6	4	32,032,779	2.86	18,111,414
	22-27	45,519	9,929	206,016	4.58	7,304
	27-30	1,363	983	1,619	1.39	1,449
6		18,940,57	5,983,26			
	14-22	0	5	32,631,315	3.17	19,355,440
	22-27	41,766	10,434	166,225	4.00	6,764
	27-30	1,431	1,029	1,712	1.39	1,440

[0064]

[0065]

표 2 및 도 4에 나타난 바와 같이, 반응 생성물 혼합물은 적어도 이중 모드(bimodal) 분자량 분포를 가진다. 폴리스티렌 표준에 대하여 약 1000만 내지 2000만 g/몰의 분자량에 상응하는 약 14 내지 22분의 체류 시간에서의 넓은 피크는 과다분지형 중합체에 기인한 것이다. 폴리스티렌 당량 Mw가 약 30,000 내지 50,000 g/몰인, 약 22 내지 27분의 체류 시간에서의 피크는 대략 화학량론적 비의 단량체들 (즉, 이러한 특정한 예시된 조성물에서 C6DIACRYL, CN 4000 및 SR399)로 구성된 올리고머 성분에 기인한 것이다. 약 27 내지 30분의 체류 시간에서의 피크는 고 불소 함유 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질(즉, 분자량이 약 1,300 g/몰인 CN4000) 중 하나의 분자량에 상응한다.

[0066]

폴리스티렌 표준이 이러한 유형의 중합체에 가장 적합한 표준인 것으로 여겨지는 않지만, 결과는 자유 라디칼 중합성 물질이 실제로 중합되었음을 나타낸다. 이러한 GPC 분석에 기초하여, 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체(예를 들어, 중간체) 용액이 폴리스티렌 당량 Mw가 1,000,000 g/몰을 초과하는 중합된 생성물을 적어도 10 중량%, 20 중량%, 또는 30 중량% 포함할 수 있다고 결론지을 수 있다. 반응 생성물 용액은 또한 폴리스티렌 당량 Mw가 적어도 5,000 내지 1,000,000 g/몰인 중합된 생성물을 적어도 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 또는 40 중량% 포함할 수 있다. 반응 생성물 용액은 또한 단량체 및 올리고머 출발 물질의 분자량에 따라 전형적으로 폴리스티렌 당량 Mw가 5,000 g/몰 미만인 미반응된 또는 부분적으로 반응된 출발 물질을 적어도 10 중량% 또는 20 중량% 포함할 수 있다.

[0067]

이러한 중합체의 상세 구조는 저각 레이저 광 산란(LALLS), 용액 점도 측정, DSC 측정 및 동적 기계적 실험을 포함하는 다양한 다른 분석 기술을 사용하여 특성화할 수 있다.

[0068]

일부 경우에, 초기 다분산성 멀티(메트)아크릴레이트 중합체 생성물의 일부는 메탄올/THF 또는 다른 적절한 카운터-용매(counter-solvent)/용매 혼합물로 분별하여, 중간 정도의 다분산도의 여러 분획을 생성할 수 있다. 또한, 이러한 특성화의 일부를 실시하기 위하여, 남아있는 모든 이중 결합이 (예를 들어, 마이클-부가물 아민 또는 실란 유도체와) 반응하게 하여서 단리된 생성물의 추가적인 가교결합을 방지할 필요가 있을 수 있다. 당해 문헌은 1작용성 반응성 화학종을 포함하는 "마이크로젤" 모델 시스템의 분석이 순수 다작용성 아크릴레이트 마이크로젤보다 더욱 쉽게 다루어진다는 것을 보고한다. 더욱이, 용융물에서의 동적 기계적 측정은 흔히 1작용성 단량체를 포함하는 공중합체에서만 실시된다. 2작용성 단량체와 공중합된 5-20%의 1작용성 단량체를 포함하는 시스템은 순수한 다작용성-제공된(sourced) 마이크로젤의 대부분의 특징을 나타내고 더 낮은 유리 전이 및 더 우수한 용해성을 제공하지만, 고전적인 물리-화학적 분석의 견지에서 생성물 특성을 철저히 변화시키지는 않는 것으로 보고되었다.

[0069]

적어도 하나의 유리-라디칼 개시제가 전형적으로 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체의 제조뿐만 아니라

저굴절률 코팅 조성물의 제조에도 이용된다. 유용한 유리-라디칼 열 개시제에는, 예를 들어, 아조, 과산화물, 과황산염 및 레독스 개시제, 및 그 조합이 포함된다. 유용한 유리-라디칼 광개시제에는, 예를 들어, 아크릴레이트 중합체의 UV 경화에 유용한 것으로 알려진 것들이 포함된다. 일부 태양에서, 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체(예를 들어, 중간체)는 열 개시제를 사용하여 용액 중합되며, 반면에 당해 중간체(즉, A)는 B)와 광중합된다. 더욱이, 다른 첨가제가 최종 조성물에 첨가될 수 있다. 이는, 수지성 유동 보조제(resinous flow aid), 광안정제, 고비점점 용매, 및 당업자에게 잘 알려진 다른 상용화제(compatibilizer)를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0070] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체(예를 들어, 중간체)는 상용성(예를 들어, 비-플루오르화된) 유기 용매 중에서 형성, 용해 또는 분산될 수 있다. 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체는 전형적으로 적어도 5 중량 % 고형물의 농도로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체는 적어도 약 10 중량%의 농도로 존재한다. 약 15 중량%의 농도에서, 조성물은 젤일 수 있다. 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체의 분자량을 최대화하기 위하여 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체의 농도는 젤 전이를 야기하는 농도에 근접하되 그 미만인 것이 전형적으로 바람직하다.

[0071] 단일 유기 용매 또는 용매들의 블렌드를 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체(예를 들어, 중간체) 및 저굴절률 조성물의 제조에 사용할 수 있다. 사용되는 자유 라디칼 중합성 물질에 따라, 적합한 용매에는 아이소프로필 알코올(IPA) 또는 에탄올과 같은 알코올; 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸 아이소부틸 케톤(MIBK), 다이아이소부틸 케톤 (DIBK)과 같은 케톤; 사이클로헥산, 또는 아세톤; 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 아이소포론; 부티로 락톤; N-메틸피롤리돈; 테트라하이드로푸란; 락테이트, 쓰리엠(3M)으로부터 상표명 "쓰리엠 스카치칼 시너(3M Scotchcal Thinner) CGS10" ("CGS10")으로 구매가능한 것과 같은 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 쓰리엠으로부터 상표명 "쓰리엠 스카치칼 시너 CGS50" ("CGS50")으로 구매가능한 것과 같은 2-부톡시에틸 아세테이트, 다이에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트(DE 아세테이트), 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트(EB 아세테이트), 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(DPMA), 아이소헥실 아세테이트, 아이소헵틸 아세테이트, 아이소옥틸 아세테이트, 아이소노닐 아세테이트, 아이소데실 아세테이트, 아이소도데실 아세테이트, 아이소트라이데실 아세테이트와 같은 아이소-알킬 에스테르 또는 다른 아이소-알킬 에스테르를 포함하는 아세테이트와 같은 에스테르; 이들의 조합 등이 포함된다.

[0072] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체뿐만 아니라 A) 및 B)의 조합도 바람직하게는, 플루오르화된 용매의 부재 하에 상용성 코팅을 형성한다. 다양한 플루오르화된 용매를 사용할 수 있으나, 일 태양에서 조성물에는 플루오르화된 용매가 없다. 상용성 코팅 조성물은 탁하기보다는 오히려 투명하다. 상용성 코팅은 실질적으로 시각적 결함이 없다. 비상용성 코팅을 사용할 때 관찰될 수 있는 시각적 결함에는 헤이즈(haze), 폭마크(pock mark), 피시아이(fisheye), 얼룩(mottle), 덩어리(lump) 또는 상당한 파형 무늬(waviness), 또는 광학 및 코팅 분야의 당업자에게 공지된 다른 시각적 지표들이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0073] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 용액은 B, 및 광개시제와 조합될 수 있으며, 선택적으로 당해 혼합물은 추가적인 용매로 약 1 내지 10% 고형물로 될 때까지 희석한다.

[0074] 광학 디스플레이 또는 광학 디스플레이에 사용하기 위한 반사방지 필름을 형성하는 방법은 광투과성 기관층을 제공하는 단계; 기관층 상에 고굴절률 물질을 제공하는 단계; 및 고굴절률층에 결합된 본 발명에서 개시된 저굴절률층을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 저굴절률층은 상기 저굴절률 물질의 층을 상기 (예를 들어, 부분적으로 경화된) 고굴절률 물질 상에 적용하고 충분한 자외 방사선을 조사하여 가교결합함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로, 저굴절률 코팅은 이형 라이너에 도포되고, 적어도 부분적으로 경화되고 전사 코팅될 수 있다. 또한, 반사방지 물질은 기관에 직접 도포될 수 있거나 또는 대안적으로 전사가능한 반사방지 필름의 이형층에 도포되고, 그 후에 열 전사 또는 광방사 적용 기술을 사용하여 이형층으로부터 기관으로 전사될 수 있다.

[0075] 저굴절률 조성물 및 고굴절률 조성물은 종래의 필름 적용 기술을 사용하여 단층 또는 다층으로서 고굴절률층에 적용되거나 또는 직접적으로 (예를 들어, 디스플레이 표면 또는 필름) 기관에 적용될 수 있다. 대안적으로, 저굴절률 코팅은 이형 라이너 또는 기관에 도포되고, 적어도 부분적으로 경화되고, 열 전사 또는 광방사선 적용 기술을 사용하여 전사 코팅될 수 있다. 기관은 보통 연속 웹(web)의 롤 형태인 것이 편리하지만, 코팅은 개별 시트에 도포될 수 있다.

[0076] 침지 코팅, 순방향 및 역방향 롤 코팅, 와이어 권취 로드 코팅(wire wound rod coating) 및 다이 코팅을 포함하는 다양한 기술을 사용하여 박막을 적용할 수 있다. 다이 코팅기는 특히 나이프 코팅기(knife coater), 슬롯 코팅기(slot coater), 슬라이드 코팅기(slide coater), 유체 보유 코팅기(fluid bearing coater), 슬라이드 커

튼 코팅기(slide curtain coater), 드롭 다이 커튼 코팅기(drop die curtain coater) 및 압출 코팅기(extrusion coater)를 포함한다. 많은 유형의 다이 코팅기가 문헌[Edward Cohen and Edgar Guttoff, Modern Coating and Drying Technology, VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7] 및 문헌[Guttoff and Cohen, Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems, Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0]과 같은 문헌에 설명되어 있다.

- [0077] 저굴절률 코팅뿐만 아니라 고굴절률 코팅 조성물도 건조시켜 용매를 제거한 다음, 예를 들어, 바람직하게는 불활성 분위기(산소 50 ppm(parts per million) 미만) 또는 전자 빔에서 원하는 파장의 자외 방사선에 노출시켜 (예를 들어, H-전구 또는 다른 램프를 사용함) 경화시킨다. 반응 메커니즘에 의해 A) 및 B)의 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체가 가교결합하게 된다. 그러한 가교결합은 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 상 및 (메트)아크릴레이트 상(즉, B의)이 실질적으로 얽히게 하여서 거기에 상호침투성 중합체 네트워크, 또는 IPN이 형성되게 하는 것으로 추측된다.
- [0078] 저굴절률층의 플루오르화된 성분(들)은 낮은 표면 에너지를 제공한다. 저굴절률 코팅 조성물의 표면 에너지는 접촉각 및 잉크 반발과 같은 다양한 방법으로 특성화할 수 있다. 경화된 저굴절률층의 물에 대한 정접촉각은 전형적으로 적어도 80° 이다. 더욱 바람직하게는, 정접촉각은 적어도 90° 이고 가장 바람직하게는 적어도 100° 이다. 대안적으로, 또는 그 외에, 헥사데칸에 대한 전진 접촉각은 적어도 50° 이고 더욱 바람직하게는 적어도 60° 이다. 낮은 표면 에너지는 오물 방지 및 오염 방지 특성을 쉽게 허용할 수 있을 뿐만 아니라 노출된 표면이 쉽게 세정되도록 해준다.
- [0079] 본 발명에서 개시되는 저굴절률 조성물은 내구성 저굴절률층 및 반사방지 필름을 제공할 수 있다. 일 태양에서, 내구성 저굴절률층 또는 반사방지 필름은 실시예에 더욱 상세하게 설명된 스틸 울(Steel Wool) 내구성 시험에 따라 측정할 때 3.2 cm 직경의 맨드릴 및 500 g 또는 1 kg의 질량체(mass)를 사용하여 스틸 울로 10회 와이프, 50회 와이프, 100회 와이프, 200회 와이프 및 심지어 300회 와이프 후에도 눈으로 볼 수 있는 스크래치가 없다.
- [0080] 가시적 스크래치에 대한 내성이 있는 표면층이 반드시 낮은 표면 에너지를 보유하지는 않는다. 바람직한 실시 형태에서, 내구성 저굴절률층 및 내구성 반사방지 필름은 스틸 울과 같은 연마재와의 반복된 접촉 후에 낮은 표면 에너지를 보유한다. 저굴절률층 및 반사방지 필름은 바람직하게는 스틸 울 내구성 시험에 따르면 다양한 와이프 후에 실질적으로 동일한 잉크 반발 또는 적어도 90°, 95° 또는 100°의 물에 대한 정접촉각을 나타낸다.
- [0081] 일부 실시 형태에서, 내구성 반사방지 필름은 본 명세서에 설명된 바와 같이 자유 라디칼 중합성 중합체 중간체로부터 제조된 저굴절률층을 무기 물질, 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물의 (예를 들어, 단일한) 얇은 층으로 이루어진 고굴절률층과 조합하여 포함한다. 그러한 고굴절률 코팅은 일반적으로 졸-겔 코팅 방법, 열 증발, 스퍼터링, 또는 다른 진공 증착 기술에 의해 증착된다. 특정 금속 산화물의 예에는, 예를 들어, 알루미늄, 규소, 주석, 티타늄, 니오븀, 아연, 지르코늄, 탄탈륨, 이트륨, 세륨, 텅스텐, 비스무스, 인듐의 산화물 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0082] 내구성 저굴절률층은 바람직하게는 본 명세서에 설명된 유리-라디칼 중합된 플루오로-유기 물질 중에 분산된 바람직하게는 저굴절률(예를 들어, 1.50 미만)을 갖는 (예를 들어, 표면 개질된) 입자를 포함한다. 질화물, 황화물 및 할로젠화물(예를 들어, 플루오르화물)과 같은 다양한 저굴절률 무기 산화물 입자가 공지되어 있다. 바람직한 저굴절률 입자에는 콜로이드성 실리카, 플루오르화마그네슘 및 플루오르화리튬이 포함된다. 저굴절률 조성물에 사용하기 위한 실리카는 미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 "날코 콜로이드 실리카스(Nalco Colloidal Silicas)"로, 예를 들어, 제품 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329로 구매가능하다. 적합한 건식 실리카는, 예를 들어, 데구사 아게(DeGussa AG) (독일 하나우 소재)로부터 상표명 "에어로실 시리즈(Aerosil series) OX-50"으로, 그리고 제품 번호 -130, -150, 및 -200으로 구매가능한 제품을 포함한다. 건식 실리카는 또한 미국 일리노이주 투스콜라 소재의 카보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)으로부터 상표명 "캡-오-스퍼스(CAB-O-SPERSE) 2095", "캡-오-스퍼스 A105" 및 "캡-오-실(CAB-O-SIL) M5"로 구매가능하다.
- [0083] 내구성 반사방지 필름의 고굴절률층은 바람직하게는 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 바람직하게는 고굴절률(예를 들어, 적어도 1.60)을 갖는 (예를 들어, 표면 개질된) 입자를 포함한다. 다양한 (예를 들어, 비-플루오르화된) 자유 라디칼 중합성 단량체, 올리고머, 중합체 및 그 혼합물을 고굴절률층의 유기 물질에 사용할 수 있다. 바람직하게는, 고굴절률층의 유기 물질은 저굴절률층에 대하여 앞서 설명한 것과 같이, 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 비-플루오르화된 자유 라디칼 중합성 물질을 단독으로 또는 비-플루오르화된 1작용

성 및/또는 2작용성 물질과 조합하여 포함한다. 다양한 적합한 고굴절률 조성물이, 모두 2004년 12월 30일자로 출원된 계류중인 미국 특허 공개 제2006-0147702호; 제2006-0147703호; 제2006/0147674호; 및 국제특허 공개 WO2006/073755호; WO2006/073856호 및 WO2006/073773호에 설명된 바와 같이 공지되어 있다.

[0084] 예를 들어 지르코니아("ZrO₂"), 티타니아 ("TiO₂"), 산화안티몬, 알루미늄, 및 산화주석을 단독으로 또는 조합하여 포함하는 다양한 고굴절률 입자가 공지되어 있다. 고굴절률층에 사용하기 위한 지르코니아는 날코 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "날코(Nalco) OOS008"로, 그리고 스위스 우즈빌 소재의 불러 아게(Buhler AG)로부터 상표명 "불러 지르코니아 Z-WO 졸(Buhler zirconia Z-WO sol)"로 입수가 가능하다. 지르코니아 나노입자는 또한 2004년 12월 30일자로 출원된 미국 특허 공개 제2006/0148950호 및 미국 특허 제6,376,590호에 설명된 것과 같이 제조될 수 있다.

[0085] 저굴절률층 및/또는 고굴절률층 중의 (예를 들어, 무기) 입자의 농도는 전형적으로 적어도 5 부피%이고, 바람직하게는 적어도 15 부피%이다. 무기 입자의 농도는 전형적으로 약 50 부피% 이하이고, 더욱 바람직하게는 40 부피% 이하이다.

[0086] 무기 나노입자는 바람직하게는 표면 처리제로 처리된다. 나노-크기 입자를 표면-처리하면 중합체 수지 중 안정한 분산물을 제공할 수 있다. 바람직하게는, 표면-처리는 나노입자를 안정화시켜서 상기 입자가 중합성 수지 중에 잘 분산되게 할 것이며 실질적으로 균질한 조성물이 생성되게 한다. 더욱이, 경화 동안 안정화된 입자가 중합성 수지와 공중합하거나 또는 반응할 수 있도록 나노입자는 그 표면의 적어도 일부가 표면 처리제로 개질될 수 있다. 표면 개질된 무기 입자의 혼입에 의해 입자가 자유 라디칼 중합성 유기 성분에 공유 결합할 수 있게 되고, 그럼으로써 더 강인하고 더 균질한 중합체/입자 네트워크가 제공된다.

[0087] 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유적으로, 이온적으로 또는 강한 물리흡착을 통해) 부착될 제1 말단 및 입자와 수지와와의 상용성을 부여하고/하거나 경화 동안 수지와 반응하는 제2 말단을 갖는다. 표면 처리제의 예에는 알코올, 아민, 카르복실산, 설펜산, 포스포산, 실란 및 티탄산염이 포함된다. 바람직한 유형의 처리제는, 금속 산화물 표면의 화학적 성질에 의해서 부분적으로 결정된다. 실란이 실리카에 바람직하고 규산질 충전제에는 다른 것이 바람직하다. 실란 및 카르복실산이 지르코니아와 같은 금속 산화물에 바람직하다. 표면 개질은 단량체와의 혼합 다음에, 또는 혼합 후에 행해질 수 있다. 실란의 경우에 수지 내로 혼입하기 전에 실란을 입자 또는 나노입자 표면과 반응시키는 것이 바람직하다. 표면 개질제의 필요량은 입자 크기, 입자 유형, 개질제 분자량, 및 개질제 유형과 같은 여러 요인들에 따라 달라진다. 일반적으로, 대략 단층의 개질제를 입자의 표면에 부착시키는 것이 바람직하다. 부착 절차 또는 필요한 반응 조건은 또한 사용되는 표면 개질제에 따라 달라진다. 실란의 경우, 승온에서 산성 또는 염기성 조건 하에 약 1-24시간 동안 표면 처리하는 것이 바람직하다. 카르복실산과 같은 표면 처리제는 승온 또는 장시간이 필요하지 않을 수 있다.

[0088] 본 조성물에 적합한 표면 처리제의 대표적인 실시 형태는 예를 들어, 아이소옥틸 트라이메톡시-실란, N-(3- 트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트, N-(3- 트라이에톡시실릴프로필) 메톡시에톡시에톡시에틸 카르바메이트, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트라이에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필메틸다이메톡시실란, 3-(아크릴로일옥시프로필)메틸다이메톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시)프로필다이메틸에톡시실란, 3-(메타크릴로일옥시) 프로필다이메틸에톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, n-옥틸트라이메톡시실란, 도데실트라이메톡시실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 비닐메틸다이아세톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트리아세톡시 실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트리아이소프로폭시 실란, 비닐트리아이소프로펜옥시 실란, 비닐트리스(2- 메톡시에톡시)실란, 스티릴에틸트라이메톡시실란, 머캅토프로필트라이메톡시실란, 3-글리시드옥시프로필트라이메톡시실란, 아크릴산, 메타크릴산, 올레산, 스테아르산, 도데칸산, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세트산 (MEEAA), 베타-카르복시에틸아크릴레이트 (BCEA), 2-(2-메톡시에톡시)아세트산, 메톡시페닐 아세트산과 같은 화합물들, 및 그 혼합물들을 포함한다.

[0089] 콜로이드성 분산물 중의 입자의 표면 개질은 앞서 인용된 2004년 12월 30일자로 출원된 미국 특허 공개 제2006-0148950호 및 미국 특허 제6,376,590호에 설명된 바와 같이 다양한 공지의 방법으로 달성될 수 있다.

[0090] 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있는데, 여기서, 상기 표면 개질제들 중 적어도 하나는 경화성 수지와 공중합가능한 작용기를 갖는다. 표면 개질제의 조합은 점도가 더 낮아지게 할 수 있다. 예를 들어, 중합 기는 에틸렌계 불포화 작용기 또는 개환 중합되는 환형 작용기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합 기는, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 비닐 기일 수 있다. 개환 중합되는 환형 작용기는 일반적으로 산소, 황

또는 질소와 같은 헤테로원자를 포함하며, 바람직하게는 에폭사이드와 같이 산소를 함유하는 3원 고리를 포함한다.

- [0091] 표면 개질제의 바람직한 조합은 중합성 수지의 유기 성분과 공중합가능한 작용기를 갖는 적어도 하나의 표면 개질제 및 제1 개질제와 상이한 제2 개질제를 포함한다. 제2 표면 개질제는 바람직하게는 중합성 조성물의 유기 성분과 선택적으로 공중합가능한 개질제를 함유하는 폴리알킬렌옥사이드이다.
- [0092] 표면 개질된 콜로이드성 나노입자는 실질적으로 완전히 압축될 수 있다. 완전히 압축된 비-실리카 함유 나노입자는 전형적으로 (단리된 금속 산화물 입자로서 측정) 결정도가 55%를 초과하며, 바람직하게는 60%를 초과하고 더욱 바람직하게는 70%를 초과한다. 예를 들어, 결정도는 최대 약 86% 이상의 범위일 수 있다. 결정도는 X-선 회절 기술로 결정될 수 있다. 압축된 결정(예를 들어, 지르코니아) 나노입자는 고굴절률을 가지는 반면 무정형 나노입자는 전형적으로 더 낮은 굴절률을 갖는다.
- [0093] 무기 입자는 바람직하게는 실질적 단분산(monodisperse) 크기 분포 또는 둘 이상의 실질적 단분산 분포를 블렌딩하여 얻어지는 다중 모드(polymodal) 분포를 갖는다. 대안적으로, 입자를 원하는 크기 범위로 분쇄하여 얻어지는 소정 범위의 입자 크기를 갖는 무기 입자를 도입할 수 있다. 무기 산화물 입자는 전형적으로 비-응집되는 데(실질적으로 별개입), 이는 응집이 광학적 산란(헤이즈) 또는 무기 산화물 입자의 침전 또는 젤화로 이어질 수 있기 때문이다. 무기 산화물 입자는 전형적으로 크기 면에서 평균 입자 직경이 5 나노미터 내지 100 나노미터인 콜로이드이다. 고굴절률 무기 입자의 입자 크기는 충분한 투명성을 갖기 위하여 바람직하게는 약 50 nm 미만이다. 무기 산화물 입자의 평균 입자 크기는 투과 전자 현미경을 사용하여 소정의 직경의 무기 산화물 입자의 개수를 세어서 측정할 수 있다.
- [0094] 저굴절률층 또는 반사방지 필름은 광택성(gloss) 또는 무광택성(matte) 표면을 제공할 수 있다. 예를 들어, 표면을 거칠게 하거나 텍스처 형성시켜(textured) 무광택성 표면을 제공할 수 있다. 이는 비드-블라스팅(bead-blasted)되거나 또는 다른 방법으로 거칠게 된 적합한 도구로 저굴절률 표면을 엠보싱하는 것뿐만 아니라, 미국 특허 제5,175,030호(루(Lu) 등) 및 제5,183,597호(루)에 설명된 바와 같이 적합한 거친 마스터(master)에 대고 조성물을 경화시키는 것을 비롯한 당업계에 공지된 다양한 방식으로 달성할 수 있다.
- [0095] 무광택성 저 및 고 굴절률 코팅은 또한 실리카 샌드 또는 유리 비드와 같은 적합한 크기의 입자 충전체를 조성물에 첨가하여 제조할 수 있다. 그러한 무광택성 입자는 전형적으로 표면 개질된 저굴절률 입자보다 실질적으로 더 크다. 예를 들어, 평균 입자 크기는 전형적으로 약 1 내지 10 마이크로미터의 범위이다. 그러한 무광택성 입자의 농도는 적어도 2 중량% 내지 약 10 중량% 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 2 중량% 미만(예를 들어, 1.8 중량%, 1.6 중량%, 1.4 중량%, 1.2 중량%, 1.0 중량%, 0.8 중량%, 0.6 중량%)의 농도에서는, 이 농도는 전형적으로 원하는 광택 감소(즉, 헤이즈)를 제공하기에 불충분하다.
- [0096] 또 다른 태양에서, 고굴절률층 및 저굴절률(예를 들어, 표면) 층을 무광택성 필름 기판 상에 제공하여 무광택성 반사방지 필름을 제조할 수 있다. 예시적인 무광택성 필름은 미국 조지아주 세다타운 소재의 유.에스.에이. 키모토 테크(U.S.A. Kimoto Tech)로부터 상표명 "N4D2A"로 구매가능하다.
- [0097] 투명 기판으로 이루어진 본 발명에서 개시되는(예를 들어, 디스플레이) 물품은 전형적으로 투과율이 적어도 80%, 적어도 85% 및 바람직하게는 적어도 90%이다. 또한, 헤이즈는 전형적으로 5% 미만, 바람직하게는 2% 미만, 더욱 바람직하게는 1.0% 미만 또는 심지어 0.8%이다. 바람직한 실시 형태에서, 헤이즈는 스틸 울 내구성 시험에 따라 1 kg 추로 25회 와이프 후에 1.0% 미만이다. 또한, 광택성 표면은 60°에서 ASTM D 2457-03에 따라 측정할 때 전형적으로 광택도가 적어도 130이다.
- [0098] 무광택성 반사방지 필름은 전형적인 광택성 필름보다 전형적으로 투과도가 더 낮고 헤이즈 값이 더 크다. 예를 들어, ASTM D1003에 따라 측정할 때 헤이즈가 일반적으로 적어도 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 또는 10%이다. 반면에, 광택성 표면은 전형적으로 헤이즈가 5%, 4% 또는 3% 미만이다.
- [0099] 이제 도 1을 참조하면, 하우징(14) 내에 결합된 광학 디스플레이(12)를 구비한 물품(여기서는 컴퓨터 모니터(10))의 사시도이다. 광학 디스플레이(12)는 사용자가 텍스트, 그래픽 또는 다른 표시된 정보를 볼 수 있는 실질적으로 투명한 물질이다.
- [0100] 디스플레이 패널의 경우, 디스플레이 기판(12)은 광투과성인데, 이는 광이 디스플레이 기판(12)을 통해 투과되어 디스플레이를 볼 수 있음을 의미한다. 투명(예를 들어, 광택성) 및 무광택성 광투과성 기판(12) 둘 모두가 디스플레이 패널에서 사용된다. 디스플레이 기판(12)은 임의의 매우 다양한 비-중합체 물질, 예를 들어, 유리 또는 다양한 열가소성 및 가교결합 중합체 물질, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), (예를 들어, 비

스페놀 A) 폴리카르보네이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 폴리올레핀, 예를 들어, 다양한 광학 장치에서 보통 사용되는 이축 배향된 폴리프로필렌을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다.

- [0101] 도 2를 참조하면, 광학 디스플레이(12)는 고굴절률층(22) 및 저굴절률층(20) 중 적어도 하나의 층을 갖는 반사 방지 필름(18)을 포함한다. 저굴절률층(20)은 고굴절률층과 뷰잉 면(viewing surface) 사이에 제공된다. 저굴절률층(20)은 도 2에 도시된 바와 같이 전형적으로 환경에 노출된 표면층이다.
- [0102] 고굴절률층은 굴절률이 적어도 약 1.4, 전형적으로 적어도 약 1.50, 또는 1.55, 또는 1.60 또는 그 이상이다. 고굴절률층의 최대 굴절률은 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 고굴절률 무기 입자를 갖는 코팅에 있어서 전형적으로 약 1.75 이하이다. 저굴절률층은 굴절률이 고굴절률층보다 작다. 고굴절률층과 저굴절률층 사이의 굴절률의 차이는 전형적으로 적어도 0.10, 또는 0.15, 또는 0.2 또는 그 이상이다. 저굴절률층은 전형적으로 굴절률이 약 1.5 미만, 또는 약 1.47 미만, 또는 약 1.45 미만, 또는 약 1.42 미만이다. 저굴절률층의 최소 굴절률은 일반적으로 적어도 약 1.35이다.
- [0103] 반사방지 필름은 경면 반사를 측정하기 위해 축에서 12도 벗어난 구조를 사용하여, 미국 매릴랜드주 컬럼비아 소재의 시마즈 사이언티픽 인스트루먼트(Shimadzu Scientific Instruments)로부터 입수가 가능한 50 mm 직경의 적분구(integration sphere)를 구비한 분광광도계(MPC-3100 부착구를 갖는 모델 UV-3101 PC)로 측정시 바람직하게는 평균 반사율이 450 nm 내지 650 nm에서 3% 또는 2% 미만이다.
- [0104] 도 3을 참조하면, 구현된 반사방지 필름 물품은 전형적으로 광투과성 기관(16)을 포함한다. 고굴절률층(22)은 필름 기관(16)과 저굴절률층(20) 사이에 배치된다.
- [0105] 반사방지 필름의 대안으로서, 저굴절률층(20)을 단독으로 보호 표면층으로서 사용할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 저굴절률층(20)은 고굴절률층 없이 광학 기관(12) 또는 필름 기관(16)에 직접 결합될 수 있다.
- [0106] 일 태양에서, 반사방지 필름은 비교적 두꺼운 고굴절률층을 비교적 얇은 저굴절률층과 조합하여 포함한다. 고굴절률층은 전형적으로 두께가 적어도 0.5 마이크로미터, 바람직하게는 적어도 1 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 적어도 2 마이크로미터이며, 전형적으로 10 마이크로미터 이하이다. 저굴절률층은 두께가 0.5 마이크로미터 미만,
- [0107] 바람직하게는 0.2 마이크로미터(즉, 200 나노미터) 미만이다. 이러한 실시 형태는 추가적인 하드코트층이 없으면서도 내구성 있는 반사방지 필름을 제공할 수 있다.
- [0108] 또 다른 실시 형태에서, 저굴절률층 및 고굴절률층 둘 모두는 상대적으로 얇을 수 있는데, 각각의 층은 약 50 nm 이상, 그리고 0.5 마이크로미터 미만(예를 들어, 0.2 마이크로미터 미만)이다. 이러한 실시 형태에서뿐만 아니라 저굴절률층 및/또는 고굴절률층에 표면 개질된 무기 입자의 혼입이 없는 실시 형태에서, 반사방지 필름 물품은 바람직하게는 하드코트층을 포함한다. 하드코트층은 바람직하게는 결합제 매트릭스 중에 분산된(예를 들어, 표면 개질된) 나노미터-크기의 무기 산화물 입자를 포함한다. 전형적으로 하드코트는 경화성 액체 세라머(ceramer) 조성물을 기관 상에 코팅하고 조성물을 원위치에서(in situ) 경화시켜 경질화된 필름을 형성함으로써 형성된다. 적합한 코팅 방법은 불소화합물계 표면층의 적용에 대하여 앞서 설명한 것들을 포함한다. 하드코트에 관한 추가적인 상세한 설명을 미국 특허 제6,132,861호(강(Kang)등, '861), 제6,238,798 B1호(강 등, '798), 제6,245,833 B1호(강 등, '833) 및 제6,299,799호(크레이그(Craig) 등, '799)에서 찾아볼 수 있다.
- [0109] (예를 들어, 내구성) 저굴절률층을 독립적으로 사용하는 실시 형태에서, 저굴절률층은 예를 들어, 최대 약 10 마이크로미터로 실질적으로 더 두꺼울 수 있다.
- [0110] 하드코트층은 전형적으로 기관과 고굴절률층 사이에 또는 저굴절률층이 독립적으로 사용되는 실시 형태에서는 기관과 저굴절률층 사이에 제공된다. 존재할 때, 하드코트층의 두께는 전형적으로 적어도 0.5 마이크로미터, 바람직하게는 적어도 1 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 적어도 2 마이크로미터이다. 하드코트층의 두께는 일반적으로 25 마이크로미터 이하이다. 바람직하게는 이 두께는 3 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 범위이다.
- [0111] 반사방지 필름은 다른 층들을 포함할 수 있다. 다양한 영구적 및 제거가능한 접착제 조성물(30)을 필름 기관(16)의 반대쪽 면에 제공할 수 있다. 감압접착제를 사용하는 실시 형태에서, 반사방지 필름 물품은 전형적으로 제거가능한 이형 라이너(40)를 포함한다. 디스플레이 표면에 적용시, 이형 라이너를 제거하여 반사방지 필름 물품을 디스플레이 표면에 접착할 수 있다.
- [0112] 적합한 접착제 조성물은 미국 텍사스주 웨스트홀로우 소재의 크라톤 폴리머즈(Kraton Polymers)로부터 상표명

"크라톤(Kraton) G-1657"로 구매가능한 것과 같은 (예를 들어, 수소화된) 블록 공중합체뿐만 아니라 다른 (예를 들어, 유사한) 열가소성 고무도 포함한다. 다른 예시적인 접착제에는 아크릴계, 우레탄계, 실리콘계 및 에폭시계 접착제가 포함된다. 바람직한 접착제는, 광학 디스플레이의 시청 품질(viewing quality)을 열화시키는 기후 노출 또는 시간 경과에 따라 접착제가 황변하지 않도록 충분한 광학 품질 및 광 안전성을 갖는다. 접착제는 전사 코팅, 나이프 코팅, 스핀 코팅, 다이 코팅 등과 같은 다양한 공지의 코팅 기술을 사용하여 도포될 수 있다. 예시적인 접착제가 미국 특허 공개 제2003/0012936호에 설명되어 있다. 그러한 여러 접착제를 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 8141, 8142 및 8161로 구매가능하다.

[0113] 반사방지 필름 기관(16)은 부분적으로 유연성, 치수 안정성 및 내충격성과 같은 원하는 광학 및 기계적 특성에 기초하여 선택된다. 기관(16)은 광학 디스플레이(12)와 동일한 열가소성 및 가교결합 중합체 물질 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 기관(16)은 또한 폴리아미드, 폴리이미드, 페놀 수지, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 에폭시 등을 포함하거나 이로 이루어질 있다. 더욱이, 기관(16)은 유기 및 무기 성분 둘 모두를 갖는 하이브리드 물질을 포함할 수 있다. 필름 기관(16) 두께는 또한 전형적으로 의도하는 용도에 따라 달라질 것이다. 대부분의 응용에서, 기관 두께는 약 0.5 mm 미만인 것이 바람직하고, 약 0.02 내지 약 0.2 mm가 더욱 바람직하다. 자가-지지(Self-supporting) 중합체 필름이 바람직하다. 압출 및 압출된 필름의 선택적인 일축 또는 이축 배향에 의한 것과 같은 종래의 필름 제조 기술을 사용하여 중합체 물질을 필름으로 형성할 수 있다. 기관은, 예를 들어 화학적 처리, 공기 또는 질소 코로나와 같은 코로나 처리, 플라즈마, 화염, 또는 화학선 방사를 사용하여, 기관과 인접층 사이의 접착성이 향상되도록 처리될 수 있다. 원한다면, 층간 접착성을 증가시키기 위하여 선택적인 타이층 또는 프라이머를 기관 및/또는 하드코트층에 적용할 수 있다.

[0114] 다층 광학 필름, 미세구조화된 필름, 예를 들어 역반사 시트 및 휘도 향상 필름, (예를 들어, 반사 또는 흡수) 편광 필름, 확산 필름 뿐만 아니라 2004년 1월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 공개 제2004/0184150호에 설명된 것과 같은 (예를 들어, 이축) 지연 필름(retarder film) 및 보상 필름(compensator film)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는 필름 기관으로서 사용하기에 적합한 다양한 광투과성 광학 필름이 공지되어 있다.

[0115] 미국 특허 출원 제2003/0217806호에 설명된 바와 같이, 다층 광학 필름은 적어도 부분적으로 굴절률을 달리한 마이크로층을 배열하여 바람직한 투과 및/또는 반사 특성을 제공한다. 마이크로층들은 상이한 굴절률 특성을 가져서 인접 마이크로층들 사이의 계면에서 일부 광이 반사된다. 마이크로층은 충분히 얇아서, 복수의 계면에서 반사된 광이 원하는 반사 또는 투과 특성을 필름체에 부여하도록 보강 간섭 및 상쇄 간섭을 겪는다. 자외선, 가시광선, 또는 근적외선 파장에서 광을 반사하도록 디자인된 광학 필름에 있어서, 각각의 마이크로층은 일반적으로 광학 두께(즉, 물리적 두께 곱하기 굴절률)가 약 1 μm 미만이다. 그러나, 필름의 외측 표면의 표피층(skin layer), 또는 필름 내에 배치되고 마이크로층의 묶음(packet)을 분리하는 보호 경계층과 같은 더 두꺼운 층이 또한 포함될 수 있다. 다층 광학 필름체는 또한 다층 광학 필름의 2개 이상의 시트를 라미네이트로 접합하기 위해 하나 이상의 두꺼운 접착제층을 포함할 수 있다.

[0116] 다층 광학 필름체의 반사 및 투과 특성은 각각의 마이크로층의 굴절률의 함수이다. 각 마이크로층은 평면내 굴절률 n_x , n_y , 및 필름의 두께 방향 축과 관련된 굴절률 n_z 에 의해 필름 내의 적어도 국소화된 위치에서 특징지워질 수 있다. 이러한 굴절률은 서로 직교하는 x-, y- 및 z-축을 따라 편광된 광에 대한 대상 물질의 굴절률을 나타낸다. 실제로, 굴절률은 현명한 물질선택 및 처리 조건에 의해 조절된다. 필름은 전형적으로 2가지 교대되는 중합체 A, B의 수십 또는 수백 개 층의 공압출에 이어 선택적으로 다층 압출물을 하나 이상의 증배 다이(multiplication die)에 통과시킨 후 압출물을 신장시키거나 다른 방법으로 배향하여 최종 필름을 형성함으로써 제조될 수 있다. 생성된 필름은 그 두께 및 굴절률이 가시광선 또는 근적외선과 같은 스펙트럼의 원하는 영역(들)에서 하나 이상의 반사 밴드를 제공하도록 맞추어진 전형적으로 수십 또는 수백 개의 개별 마이크로층으로 구성된다. 합리적인 개수의 층에 의한 높은 반사도를 달성하기 위해, 바람직하게는 인접하는 마이크로층은 적어도 0.05의 x-축을 따라 편광된 광에 대한 굴절률 차이(δn_x)를 나타낸다. 두 개의 직교하는 편광에 대하여 높은 반사도를 원한다면, 바람직하게는 인접하는 마이크로층은 적어도 0.05의 y-축을 따라 편광된 광에 대한 굴절률 차이(δn_y)를 또한 나타낸다. 이와 달리, 굴절률 차이는 하나의 편광 상태의 수직 입사광을 반사시키고 직교하는 편광 상태의 수직 입사광을 투과시키는 다층 적층체(stack)를 생성하도록 0.05 미만, 바람직하게는 약 0 일 수 있다. 원한다면, z-축을 따라 편광된 광에 대한 인접 마이크로층들 사이의 굴절률 차이(δn_z)는 또한 경사 입사광의 p-편광 성분에 바람직한 반사 특성을 달성하도록 맞추어질 수 있다.

[0117] 중합체 다층 광학 필름의 제작에 사용될 수 있는 예시적인 물질들은 국제특허 공개 WO 99/36248호(니아빈(Neavin) 등)에서 찾아볼 수 있다. 바람직하게는, 상기 물질들 중 적어도 하나는 큰 절대값을 갖는 응력 광학

계수를 갖는 중합체이다. 바꾸어 말하면, 바람직하게는 중합체는 신장될 때 큰 복굴절률(적어도 약 0.05, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.1 또는 심지어 0.2)을 나타낸다. 다층 필름의 용도에 따라, 복굴절성은 필름의 평면 내의 두 직교 방향들 사이, 하나 이상의 평면내 방향들 사이 및 필름 평면에 수직인 방향, 또는 이들의 조합에서 나타날 수 있다. 신장되지 않은 중합체 층들 사이의 등방성 굴절률이 넓게 분리되는 특수한 경우, 복굴절성이 여전히 흔히 바람직함에도 불구하고 적어도 하나의 중합체에서 큰 복굴절성에 대한 선호도가 줄어들 수 있다. 그러한 특수한 경우는 미리 필름을 위한 그리고 2개의 직교하는 평면내 방향으로 필름을 잡아당기는 이축 공정을 이용하여 형성된 편광기 필름을 위한 중합체의 선택에서 일어날 수 있다. 또한, 중합체는 바람직하게는 신장 후 복굴절을 유지할 수 있어서, 원하는 광학 특성이 최종 필름에 부여된다. 최종 필름에서 적어도 하나의 방향의 제2 중합체의 굴절률이 동일한 방향의 제1 중합체의 굴절률과 상당히 다르게 되도록, 제2 중합체가 다층 필름의 다른 층을 위해 선택될 수 있다. 편의상, 필름은 단지 2종의 전혀 다른 중합체 물질만을 이용하고, 교대되는 층들 A, B, A, B 등을 제조하기 위해 압출 공정 중에 이들 물질을 끼워넣음(interleave)으로써 제작할 수 있다. 그러나, 단지 2종의 전혀 다른 중합체 물질만을 끼워넣는 것이 요구되는 것은 아니다. 대신에, 다층 광학 필름의 각 층은 필름의 다른 데에서는 찾아볼 수 없는 독특한 물질 또는 블렌드로 구성될 수 있다. 바람직하게는, 공압출되는 중합체는 동일 또는 유사한 용융 온도를 갖는다.

[0118] 적당한 굴절률 차이 및 적당한 층간 접착성 둘 모두를 제공하는 예시적인 2-중합체 조합은 하기를 포함한다: (1) 주로 일축 신장을 이용한 공정을 사용하여 제조된 편광 다층 광학 필름의 경우, PEN/coPEN, PET/coPET, PEN/sPS, PET/sPS, PEN/이스타™ (Estar™) 및 PET/이스타™ (Estar™) - 여기서, "PEN"은 폴리에틸렌 나프탈레이트를 말하고, "coPEN"은 나프탈렌 다이카르복실산을 기재로 하는 공중합체 또는 블렌드를 말하며, "PET"는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 말하고, "coPET"는 테레프탈산을 기재로 하는 공중합체 또는 블렌드를 말하며, "sPS"는 신디오택틱(syndiotactic) 폴리스티렌 및 그 유도체를 말하고, 이스타™는 이스타만 케미칼 컴퍼니 (Eastman Chemical Co.)로부터 구매가능한 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르(사이클로헥산다이메틸렌 다이올 단위 및 테레프탈레이트 단위를 포함하는 것으로 여겨짐)임 - ; (2) 이축 신장 공정의 공정 조건을 조작하여 제조된 편광 다층 광학 필름의 경우, PEN/coPEN, PEN/PET, PEN/PBT, PEN/PETG 및 PEN/PETcoPBT - 여기서 "PBT"는 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 말하고, "PETG"는 제2 글리콜(보통 사이클로헥산다이메탄올)을 사용하는 PET의 공중합체를 말하며, "PETcoPBT"는 테레프탈산 또는 그의 에스테르와 에틸렌 글리콜 및 1,4-부탄다이올의 혼합물과의 코폴리에스테르를 말함 - ; (3) 미리 필름의 경우 (착색된 미리 필름을 포함), PEN/PMMA, coPEN/PMMA, PET/PMMA, PEN/엑델(Ecdel)™, PET/엑델™, PEN/sPS, PET/sPS, PEN/coPET, PEN/PETG, 및 PEN/THV™ - 여기서, "PMMA"는 폴리메틸 메타크릴레이트를 말하고, 엑델™은 이스타만 케미칼 컴퍼니로부터 구매가능한 열가소성 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르(사이클로헥산다이카르복실레이트 단위, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 단위, 및 사이클로헥산다이메탄올 단위를 포함하는 것으로 여겨짐)이며, THV™는 쓰리엠 컴퍼니로부터 구매가능한 플루오로중합체임 -.

[0119] 적합한 다층 광학 필름 및 관련된 구성에 대한 추가의 상세 사항은 미국 특허 제5,882,774호 (존자(Jonza) 등), 및 국제특허 공개 WO 95/17303호 (오우더커크(Ouderkerk) 등) 및 WO 99/39224호(오우더커크 등)에서 찾아볼 수 있다. 중합체 다층 광학 필름 및 필름체는 그들의 광학적, 기계적 및/또는 화학적 특성에 대하여 선택된 추가적인 층 및 코팅을 포함할 수 있다. 미국 특허 제6,368,699호(길버트(Gilbert) 등)를 참조한다. 상기 중합체 필름 및 필름체는 또한 금속 또는 금속 산화물 코팅 또는 층과 같은 무기 층을 포함할 수 있다.

[0120] 고굴절률층 내의 광학 프링징(optical fringing)을 감소시키거나 제거하기 위하여 반사방지 필름 기판은 굴절률이 (예를 들어, 두꺼운) 고굴절률층의 굴절률에 가까운 것이 바람직한데, 즉, 고굴절률층과 0.05 미만, 더욱 바람직하게는 0.02 미만으로 차이가 나는 것이 바람직하다. 대안적으로, 필름 기판 상에 고굴절률 프라이머를 제공하여 광학 프링징을 제거하거나 감소시킬 수 있는데, 이 프라이머는 고굴절률층의 굴절률에 근접하게 정합되도록 선택된다.

[0121] 일 실시 형태에서, 고굴절률 프라이머 코팅을 디스플레이 기판 표면 또는 필름 기판 중 어느 하나에 예를 들어 약 20 nm 내지 80 nm의 범위의 두께로 적용한다. 그 다음에, 하드코트층 또는 더욱 바람직하게는 내구성 고굴절률층을 기판의 프라이밍된(primed) 표면에 적용한다. PET와 같은 필름 기판 상에 코팅될 때, 이것은 다음 층으로 적용되는 고굴절률 하드코트의 굴절률에 근접하게 정합된 고굴절률 코팅(예를 들어, RI ~ 1.67)을 생성한다. 이는 종래의 아크릴레이트 프라이머와의 굴절률 부정합으로 인한 것과 같은 간섭 프링징(interference fringing)의 감소를 돕는다.

[0122] (예를 들어, 고농도의) 고굴절률 무기 나노입자를 갖는 조성물로부터 적합한 고굴절률 프라이머를 제조할 수 있다. 예를 들어, 하나의 적합한 프라이머 조성물은 약 80 중량%의 표면 개질된 고굴절률 입자를 약 20 중량%

의 (예를 들어, 아크릴) 중합체 결합제와 조합하여 포함할 수 있다. 이러한 구성에 사용하기에 바람직한 다른 프라이머 코팅 물질은 스미토모 오사카 시멘트(Sumitomo Osaka Cement)로부터 상표명 "스미세파인(Sumicefine) TM-AS-1"로 입수가 가능하다. 이 물질은 전도성 안티몬 주석 산화물 나노입자 및 폴리에스테르 결합제를 함유하는 수성 분산물이다. 이 코팅은 또한 비코팅된 PET 필름에 비하여, PET 기판 필름에 대한 고굴절률 하드코트의 접착성의 향상을 돕는다. 결국, 고굴절률 하드코트의 적용 후에 안티몬 주석 산화물 나노입자는 우수한 정전기 방지 성능(정전하 소멸 시간 0.01-0.02초)을 제공한다.

[0123] 또 다른 실시 형태에서, 하드코트 또는 내구성 고굴절률층이 적용되는 기판을 거칠게 하여 광학 프린징을 제거 또는 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 9 마이크로미터 내지 30 마이크로미터 미세연마제를 사용하여 기판 표면을 거칠게 할 수 있다.

[0124] 본 발명에서 개시된 저굴절률 코팅 및 반사방지 필름은 광학 디스플레이("디스플레이")에 적용하기에 적합하다. 디스플레이는 다양한 조명식 및 비-조명식 디스플레이 패널을 포함한다. 그러한 디스플레이는 멀티-캐릭터, 그리고 특히 멀티-라인 멀티-캐릭터 디스플레이, 예를 들어 액정 디스플레이("LCD"), 플라즈마 디스플레이, 전방 및 후방 프로젝션 디스플레이, 음극선관("CRT"), 사이니지(signage) 뿐만 아니라 단일-캐릭터 또는 2진 디스플레이, 예를 들어, 발광관("LED"), 신호등 및 스위치를 포함한다.

[0125] 저굴절률 코팅 및 반사방지 필름은 다양한 휴대용 및 비-휴대용 정보 디스플레이 물품에서 사용될 수 있다. 이러한 물품은, PDA, LCD-TV (에지형 및 직하형 둘 모두), 휴대 전화 (조합식 PDA/휴대 전화 포함), 터치 감응 스크린, 손목 시계, 자동차 내비게이션 시스템, 위성 항법 시스템(GPS), 측심기(depth finder), 계산기, 전자 도서, CD 및 DVD 플레이어, 프로젝션 텔레비전 스크린, 컴퓨터 모니터, 노트북 컴퓨터 디스플레이, 기기 케이싱 및 기기 패널 커버를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 이들 장치는 평면 또는 곡면의 뷰잉 면을 가질 수 있다.

[0126] 반사방지 물질은, 예를 들어 카메라 렌즈, 안경 렌즈, 쌍안경 렌즈, 거울, 역반사 시트류, 자동차의 창, 건물의 창, 열차의 창, 배의 창, 비행기의 창, 차량 전조등 및 미등, 디스플레이 케이스, 안경, 오버헤드 프로젝터, 스테레오 캐비닛 도어, 스테레오 커버, 시계 커버 뿐만 아니라 광학 및 자기-광학 기록 디스크 등과 같은 다양한 다른 물품에 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0127] 저굴절률 코팅은 또한 다양한 광고, 관측 및 기업 이미지(corporate identity) 용도로 사용되는 (예를 들어, 역반사) 사이니지 및 상업적 그래픽 디스플레이 필름을 포함하는 다양한 다른 물품에 적용될 수 있다.

[0128] 본 발명을 바람직한 실시 형태에 의해 설명하였으나, 특히 진술한 교시 내용을 고려하여 당업자에 의해서 수정이 이루어질 수 있기 때문에 당연히 본 발명은 이에 한정되지 않는 것으로 이해될 것이다.

[0129] 플루오로아크릴레이트 중합체 특성화를 위한 분석 시험 방법

[0130] 1. 젤 상 크로마토그래피/크기 배제 크로마토그래피 - 약 500 mg 용액의 10% 중합체 반응 용액을 칭량하고 10.0 mL의 THF 중에 희석하였다. 이 용액을 0.45 마이크로미터 시린지 필터에 통과시키고 GPC-SEC로 분석하였다. SEC 시스템을 하기 조건 하에 작동시켰다.

샘플:	테트라하이드로푸란 1 mL 당 5 mg으로 100 µL 주입 0.45 마이크로미터 PTFE 막을 통해 여과한 샘플
이동상:	테트라하이드로푸란-UV 등급, 비억제; 버딕 앤드 잭슨(Burdick & Jackson) 또는 등가의 등급
유량:	1.0 mL/분
시스템:	워터스(Waters) EMD
검출기:	ACS 950/14 질량 검출기; 40°C
컬럼:	2 PL-젤 믹스드(Gel Mixed)-B (공칭 분자량은 500 - 1.00 ⁷ 달톤 범위임), 1 스티라겔(Styragel) HMW-7 (공칭 분자량은 5.00e5 - 1.00e8 달톤 범위임), 모두 300 x 7.8 mm
표준물:	이지칼(EasyCal) PS-1은 공칭 Mp가 1.2E-17 내지 5.0E-21 g (7,500,000 내지 3,000 달톤) 범위인 5가지의 폴리스티렌 표준물을 함유함.

[0131]

[0132] 이지칼 보정 표준물을 준비하여 GPC에 주입하고, 잇따라 플루오로중합체 샘플들을 주입하였다. 3차 다항 방정

식을 표준물의 체류 시간에 피팅하고, 본 샘플들의 체류 시간에 대한 분자량의 보정에 사용하였다.

- [0133] 실시예에 사용한 성분들
- [0134] 실시예에 사용되는 바와 같이, "HFPO-"는 달리 나타내지 않는 한 메틸 에스테르 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ 의 말단기 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ 을 말하며, 여기서 a는 평균이 약 6.22이고, 평균 분자량은 1,211 g/몰이다. 이것은 분별 증류에 의한 정제를 사용하여 미국 특허 제3,250,808호(무어(Moore) 등)에 보고된 방법에 따라 제조하였다.
- [0135] HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃을 미국 특허 공개 제2005/0250921A1호, 제법 FC1/AM1에서 찾아지는 절차에 따라 제조하였다.
- [0136] 불소 함량이 높은 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질
- [0137] 1. HFPO-TMPA는 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃(FC1/AM1)과 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPA)의 마이클 부가물을 말한다. 이 부가물은 FC1/AM1과 AC-1(TMPA) 또는 FC1/AM1/AC-1의 약 1:1 몰비 부가물의 제조에서와 같이, 미국 특허 공개 제2005/0250921A1호, 실시예 1에 설명된 대로 제조하였다. 이 부가물은 불소가 52.02 중량%이고 공칭 Mn이 1563 g/몰이다.
- [0138] 2. C6DIACRY는 분자량이 370.2 g/몰이고 불소가 적어도 40 중량%인, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산 다이올다이아크릴레이트 (통상 8F-HDDA로 지칭함)의 상표명이며, 미국 텍사스주 라운드락 소재의 익스플루오르 리서치 코포레이션로부터 입수하였다.
- [0139] 3. CN 4000은 공급처에 의해 굴절률이 1.341라고 보고된 퍼플루오로폴리에테르 아크릴레이트 올리고머의 상표명으로, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수하였다.
- [0140] 다로큐어(Darocur) 1173은 UV 광개시제인 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논의 상표명이며, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 프로덕츠(Ciba Specialty Products)로부터 입수하였고, 받은 그대로 사용하였다.
- [0141] 이르가큐어(Irgacure) 184는 1-하이드록시-사이클로헥실페닐 케톤의 상표명으로, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈(CIBA Specialty Chemicals)로부터 입수하였다.
- [0142] 날코(Nalco) 2327은 20 nm 실리카 나노입자(물 중 41% dml 고형물, 암모니아로 안정화됨)의 수성 분산물의 상표명으로, 미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수하였다.
- [0143] 프로스탭(Prostab) 5198은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 (통상 4-하이드록시-TEMPO로 지칭됨)의 상표명으로, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 입수하였다.
- [0144] 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란은 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar) (스톡 번호 30505)로부터 입수가능하며 받은 그대로 사용하였다.
- [0145] 4-(아미노메틸) 피페리딘은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수하였다.
- [0146] SR351는 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPA)의 상표명이며, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수하였다.
- [0147] SR399는 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수한 비-플루오르화된 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체인 다이펜타에리트릴롤 펜타아크릴레이트 (분자량 525 g/몰)의 상표명이다.
- [0148] SR444C는 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수한 비-플루오르화된 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체인 펜타에리트릴롤 트리아크릴레이트(PET3A)의 상표명이다.
- [0149] 바조(Vazo) 52는 미국 텍사스주 윌밍턴 소재의 듀폰트(DuPont)으로부터 입수한 열적 자유-라디칼 개시제인 2,2',-아조비스(2,4-다이메틸펜탄 니트릴)의 상표명이다.
- [0150] ZrO₂ 졸 (물 중 40.8%의 고형물)은 2005년 3월 11일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/078468호를 우선권으로 주장하는, 2005년 3월 14일자로 출원된 미국 특허 공개 제2006/0204745호에 설명된 절차에 따라 제조하였다. 생성된 ZrO₂ 졸을 미국 특허 출원 제11/079832호 및 제11/078468호에 설명된 바와 같이 광 상관 분광법(Photo Correlation Spectroscopy, PCS), X-선 회절 및 열중량 분석으로 평가하였다. 실시예에서 사용한 ZrO₂ 졸은 다

음과 같은 범위의 특성을 갖는다:

분산 지수	PCS 데이터		
	강도 평균 크기 (nm)	부피 평균 크기 (nm)	(강도 평균)/ (부피 평균)
1.0 - 2.4	23.0 - 37.0	8.0 - 18.8	1.84 - 2.97

[0151]

입방정/정방정	상대 강도	겔보기 결정자 크기 (nm)				평균 M 크기	% C/T	가중 평균 XRD 크기
		(C,T) (1 1 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	(1 1 1)			
100	6 - 12	7.0 - 8.5	3.0 - 6.0	4.0 - 11.0	4.5 - 8.3	89% - 94%	7.0 - 8.4	

[0152]

표면 개질된 지르코니아 나노입자

[0153]

10 nm 지르코니아 나노입자의 수성 분산물(물 중 40.8%의 고형물) 9.3 kg (20.4 lbs)을 38 ℓ (10 갤런) 반응기에 첨가하였다. 교반하면서 5.9 kg (12.9 lbs)의 추가적인 물 및 15 kg (33.3 lbs)의 1-메톡시-2-프로판올을 반응기에 첨가하였다. 교반하면서 1.1 kg (2.5 lbs)의

[0154]

3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란을 반응기에 서서히 첨가하였다. 교반하면서 프로스택 5198의 물 중 5% 용액 9.5 g (0.021 lbs)을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 80℃ 에서 18시간 교반하였다.

[0155]

반응 혼합물을 진공 (3.2-5.3 kPa (24-40 토르)) 하에 가열하고, 32 kg (70.5 lbs)의 추가적인 1-메톡시-2-프로판올을 서서히 첨가하면서 1-메톡시-2-프로판올/물 공비혼합물을 증류 제거하여 실질적으로 모든 물을 제거하였다. 0.2 kg (0.4 lbs)의 30% 수산화암모늄을 반응 혼합물에 첨가한 다음 1-메톡시-2-프로판올을 증류 제거하여 반응물을 59.2% 고형물로 농축하였다. 표면 개질 반응에 의해 1-메톡시-2-프로판올 중 59.2 중량%의 표면 개질된 지르코니아 (ZrO₂-SM)를 함유하는 혼합물을 생성하였다. 최종 혼합물을 1 마이크로미터 필터로 여과하였다.

[0156]

고굴절률 제형

[0157]

다음과 같이 고굴절률 제형으로서 하드코트 제형을 제조하였다. 246.6 그램의 2-부타논 (이엠디 케미칼즈(EMD Chemicals)), 94.1 그램의 SR399 및 16.1 그램의 이르기큐어 184를 2-L 갈색 병(amber jar)에 첨가하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 진탕시켰다. 735.1 그램의 ZrO₂-SM (2-메톡시-1-프로판올 중의 59.2%의 고형물)을 혼합물에 서서히 첨가하고 균질해질 때까지 부드럽게 혼합하였다. 이것에 의해 50 중량% 고형물을 함유하는 조성물을 생성하였다. 최종 혼합물을 0.45 마이크로미터 필터, 다음으로 0.20 마이크로미터 필터로 여과하였다.

[0158]

표면 개질된 실리카 나노입자

[0159]

305 그램의 날코 2327을 1-리터 반응 플라스크에 첨가하였다. 교반하면서 486 그램의 1-메톡시-2-프로판올을 반응기에 첨가하였다. 교반하면서 19.38 그램의 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란을 반응기에 서서히 첨가하였다. 교반하면서 프로스택 5198의 5% 수용액 0.15 그램을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 90℃에서 18시간 교반하였다.

[0160]

반응 혼합물을 진공하에 가열하고 1-메톡시-2-프로판올을 필요한대로 첨가하면서 1-메톡시-2-프로판올/물 공비혼합물을 증류 제거하여 실질적으로 모든 물을 제거하였다. 표면 개질 반응에 의해 1-메톡시-2-프로판올 중 40 중량%의 표면 개질된 실리카 (실리카 20)를 함유하는 혼합물을 생성하였다.

[0161]

플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 A1

[0162]

과다분지형 공중합체를 다음과 같이 제조하였다. 17.01 그램의 C6DIACRY, 8.51 그램의 CN4000, 2.84 그램의 SR399, 1.70 그램의 HFPO-TMPTA, 241.02 그램의 에틸 아세테이트, 25.52 그램의 메틸 에틸 케톤, 및 메틸 에틸 케톤 중에 미리 용해시킨 3.40 그램의 바조 52를 반응 용기 내로 충전시켰다. HFPO-TMPTA를 CN4000에 먼저 첨가한 다음, 나머지 시약들을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0163]

반응 용기의 내용물을 질소 하에서 탈기시킨 다음, 밀봉된 바틀(bottle)에서 80℃로 1 내지 1.5시간 동안 가열하였다. 분자량이 과도하게 커지고 반응 내용물을 젤화하는 것을 방지하도록 주의하여야 한다. 반응 혼합물 중의 반응성 화학종의 농도, 반응 온도, 및 반응 시간은 모두 이러한 결과를 보장하도록 선택하였고, 상이한 반응성 화학종을 사용할 경우 이들 중 하나 이상을 조정할 필요가 있다.

[0164]

- [0165] 얻어진 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 용액을 앞서 설명한 시험 방법에 따라 젤 상 크로마토그래피/크기 배제 크로마토그래피로 분석하였다. 도 4는 얻어진 크로마토그래프를 도시한다.
- [0166] 플루오르화된 아크릴레이트 단량체 (B)
- [0167] 플루오르화된 아크릴레이트 단량체를 포함하는 단량체 혼합물 용액을 다음과 같이 제조하였다. 39.79 그램의 C6DIACRY, 13.14 그램의 CN4000, 22.52 그램의 SR399, 45.05 그램 고형물을 얻는 데 충분한 표면 개질된 실리카 분산물(실리카 분산물은 전형적으로 공비혼합물 제거 후에 고형물이 35-55%였음), 및 4.50 그램의 다로큐어 1173 (광개시제)을 각각 별도로 메틸 에틸 케톤 중에 용해하여 10 중량% 용액 또는 분산물을 얻었다. 그 다음에, 처음 3가지의 용액을 표시된 차례대로 블렌딩하여 실리카 나노입자를 첨가하기 전에 단량체들이 잘 블렌딩되게 하고 다로큐어 1173을 마지막으로 첨가하였다.
- [0168] 저굴절률 제형 1 (A1 + B)
- [0169] 1250 그램의 플루오르화된 아크릴레이트 단량체 조성물을 용기에 넣고, 실리카가 응집되지 않도록 완전히 혼합하면서 10% 고형물 농도를 갖는 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 조성물 300 그램을 조심스럽게 첨가하였다. 이러한 제조 1 주일 내에 저굴절률 제형의 코팅을 실시하였다.
- [0170] 반사방지 필름 1의 제조
- [0171] 1. 고굴절률 층의 코팅 및 경화
- [0172] (선택적으로 1 마이크로미터 필터로, 다음으로 0.2 마이크로미터 필터로 여과된) 지르코니아 나노입자를 함유하는 고굴절률 제형을 127 마이크로미터 (5 mil) PET 필름(듀퐁으로부터 입수)의 프라이밍되지 않은 표면 상에 9 미터/분 (30 fpm)으로 코팅하였다. 용액을 10 cm (4 인치) 폭의 코팅 다이에 12.45 cc/분으로 시린지-펌핑하였다. 코팅을 각각 120°C로 설정된 2개의 3미터(10 피트) 오븐에 통과시켜 건조하였다. 그 다음에, 라이트 해머 (Light Hammer) 6 UV원(미국 매릴랜드주 가이더스버그 소재의 퓨전 UV 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.))을 사용하여 질소 하에 25% 출력으로 코팅을 부분적으로 경화하였다. 생성된 부분적으로 경화된 고굴절률층은 두께가 약 4 마이크로미터였다.
- [0173] 2. 저굴절률층의 코팅 및 경화
- [0174] 저굴절률 제형을 부분적으로 경화된 고굴절률층 상에 코팅하였다. 550 nm의 설계 파장에 가까운 반사 곡선에서 1차 최소값(first-order minimum)을 갖는 것이 바람직하다. 이를 달성하기 위하여, 저굴절률 코팅은 건조 두께가 90-100 nm가 되게 하는 것을 목표로 한다.
- [0175] 3. 웨브 코팅기 상에서 또는 와이어-권취 코팅 로드
- [0176] (메이어 로드(Mayer rods))를 사용하여 저굴절률 제형의 코팅을 실시하였다. 와이어 로드를 사용할 때, 증발성 스트리킹(evaporative streaking)을 방지하기 위하여 고비등점 용매인 0-10%의 사이클로헥사논을 함유하는 MEK를 사용하여 10% 고형물 용액을 3 또는 5%의 총 고형물로 희석하였다. 코팅 분야에 공지된 표준 기술을 사용하였다. 예를 들어, 5% 용액을 #2.5 메이어 로드를 사용하여 신속하게 코팅하고, 3% 용액을 #5 메이어 로드를 사용하여 신속하게 코팅하거나, 또는 #4 메이어 로드를 사용하여 느리게 코팅하였다.
- [0177] 저굴절률층 코팅을 실온에서 코팅 용매에 따라 1 내지 10분간 공기 건조하였다.
- [0178] 이어서, 고굴절률층에 코팅된 저굴절률층을 앞서 설명된 라이트 해머 6을 사용하여 질소 하에 100% 출력으로 3 미터/분 (10 fpm)으로 광경화하였다.
- [0179] 반사방지 필름의 표면 시험 방법
- [0180] 접촉각 - 물과 헥사데칸의 접촉각을 측정하기 전에, 경화된 저굴절률층의 표면을 IPA 중에서 1분간 손으로 휘저어 행구었다. 받은 그대로의 시약-등급의 헥사데칸(알드리치) 및 밀리포어 코포레이션(Millipore Corporation) (미국 매사추세츠주 빌레리카 소재)으로부터 입수한 여과 시스템을 통해 여과된 탈이온수를 사용하여, 에이에스티 프로덕츠(AST Products) (미국 매사추세츠주 빌레리카 소재)로부터 상품명 VCA-2500XE로 입수가능한 비디오 접촉각 분석기에서 측정을 행하였다. 보고된 값은 드롭의 좌측 및 우측에서 측정된 적어도 3개의 드롭의 측정치 평균이며, 표 2에 나타내었다. 드롭의 부피는 정지 측정의 경우 5 μ l이었고 전진 및 후진의 경우 1 - 3 μ l이었다. 헥사데칸의 경우, 정지 및 전진 값이 거의 동일한 것으로 밝혀졌기 때문에 전진 및 후진 접촉각만을 보고하였다.

[0181] 스틸 울 내구성 시험

[0182] 스타일러스(stylus)에 부착된 스틸 울 시트를 필름 표면을 가로질러 진동시킬 수 있는 기계 장치를 사용하여 경화된 필름의 내마모성을 코팅 방향으로 웨브를 가로질러 시험하였다. 스타일러스를 210 mm/초 (3.5 와이프/초)의 속도로 60 mm의 넓은 스위프(sweep) 폭에 걸쳐 진동시켰으며, 여기서 "와이프"(wipe)는 60 mm의 일회 주행 거리(travel)로서 정의한다. 스타일러스는 직경이 3.2 cm인 평평한 원통형 기부의 기하학적 형상을 가진 것이었다. 스타일러스는 스틸 울에 의해 필름의 표면에 수직하게 가해지는 힘을 증가시키기 위해 추를 부착하도록 설계된 것이었다. #0000 스틸 울 시트는 미국 미주리주 폴턴 소재의 허트 프로덕츠(Hut Products)로부터 입수가 가능한 "매직 샌드-샌딩 시트(Magic Sand-Sanding Sheet)"였다. #0000은 600-1200 그릿(grit) 사포와 동등하게 규정된 그릿을 갖는다. 3.2 cm 스틸 울 디스크를 샌딩 시트로부터 다이 커팅하고 쓰리엠 브랜드 스카치 퍼머넌트 애드히시브 트랜스퍼 테이프(3M Brand Scotch Permanent Adhesive Transfer tape)로 3.2 cm 스타일러스 기부에 부착하였다. 단일 샘플을 보고된 바와 같은 시험 중에 사용되는 와이프 수 및 500 g 또는 1 kg 추를 사용하여 각각의 실시예에 대하여 시험하였다. 그 다음에, 샘플을 스크래치에 대하여 시각적으로 검사하였다. 잉크 반발성과 접촉각을 또한 평가하였다.

[0183] 잉크 반발성

[0184] 스틸 울 문지름 후에, 이어서 표면을 영구 마킹펜(상표명 사피(Sharpie), 미국 일리노이주 오크브룩 소재의 샌포드 코퍼레이션(Sanford Corp.))으로 표시하였다. 펜은 필름에 대한 법선으로부터 가능한 한 가장 먼 각도로 유지하였고, 마킹 팁의 넓은 면이 단단히 눌러지도록 하였으며 시험 시편의 스틸 울로 문질러진 표면 및 접촉되지 않은 표면 모두를 가로질러 활주하였다. 전형적으로 시험 시편의 접촉되지 않은 부분의 잉크 마킹은 약 1 mm 크기의 일련의 작은 비드(bead) 또는 소적으로 디웨트된다. 스틸 울로 문질러진 영역의 잉크의 거동이 접촉되지 않은 표면 영역과 실질적으로 동일한 경우에, 시험 시편은 잉크 반발 시험을 통과한 것으로 생각된다.

[0185] 반사방지 필름 1의 시험 결과

[0186] 저굴절률 제형 1로부터 제조된 경화된 필름의 대부분의 시험된 시편이 스틸 울 내구성 시험에 따른 300회 와이프 후에 어떠한 스크래치도 나타내지 않았다.

[0187] 저굴절률 제형 1로부터 제조된 경화된 필름의 대부분의 시험된 시편이 스틸 울 내구성 시험에 따른 300회 와이프 후에 잉크 반발 시험을 통과하였다. 일부 시편은 400회 와이프에서 파괴되기 시작한 것으로 나타났다.

[0188] 저굴절률 제형 1로 제조된 경화된 필름의 물에 대한 전진 및 정지 접촉각은 스틸 울 내구성 시험 전에 각각 112° 및 102° 이었다. 스틸 울 내구성 시험에서 300회 와이프 후에, 상응하는 접촉각은 111° 및 102° 이었다. 400회 와이프 후에, 상응하는 접촉각은 여전히 111° 및 102° 이었다. 500회 와이프 후에, 상응하는 접촉각은 106° 및 97° 이었고, 이는 스틸 울 시험의 이러한 높은 수준에서 실시예 1의 경화된 코팅된 필름 시편에 마모가 나타나기 시작했음을 나타낸다.

[0189] 반사방지 필름 1의 반사율은 평균 전면 반사율이 약 450 nm 내지 650 nm 범위의 파장에서 2% 미만인 것으로 평가 및 결정되었다.

[0190] 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 A2

[0191] 과다분지형 공중합체를 다음과 같이 제조하였다. 1.200 그램의 C6DIACRY, 8.50 그램의 에틸 아세테이트, 및 0.120 그램의 바조 52를 반응 용기에 충전시켰다.

[0192] 반응은 실시예 1의 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 합성에 사용된 것과 유사한 방법으로 수행하였다. 반응 생성물에서 침전 또는 젤화가 전혀 관찰되지 않았다.

[0193] 저굴절률 제형 및 코팅 (A2 + B)

[0194] 1.0 그램의 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 2를 앞서 설명된 4.2 그램의 플루오르화된 아크릴레이트 단량체와 혼합하였다. 이것을 앞서 설명된 것과 동일한 방식으로 3% 고형물로 희석하고, 생성된 용액을 #5 메이어 로드로 코팅하고 앞서 설명한 것과 동일한 기관(고굴절률층을 가진 PET 필름) 상에 경화하였다.

[0195] 코팅은 약간의 디웨트(dewet) 또는 코팅 균일성에서의 다른 사소한 불규칙성을 나타내었지만, 품질은 충분하였다. 경화된 필름은 양호한 잉크 반발성을 나타내었다. 경화된 코팅을 보유하는 필름은 스틸 울 내구성 시험에 따라 300회 와이프의 스틸로 처리하였다. 관찰가능한 잉크 반발성이 스틸 울 처리 후에 유지되었다. 코팅 품질은 1.0 그램의 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 2가 빠진 것을 제외하고는 동일하게 제조된 대조의 코팅

품질보다 시각적으로 더욱 균일하였다.

[0196] 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 A3

[0197] 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 실시예 2의 조건을 반복하되, 한 가지만 변화시켰다: 1.200 그램의 CN 4000을 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체에서의 1.200 그램의 C6DIACRY 대신 사용하였다. 사소한 코팅 품질 결점이 약간의 디웨트라기보다는 오히려 약간의 얼룩의 형태를 취했다는 점을 제외하고는 모든 결과가 거의 동일하였다.

[0198] 플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 4-12의 합성

[0199] 다음과 같이 표 1에 나타낸 모든 성분들을 바이알에서 합하고 질소로 1분간 퍼징한 다음 밀봉된 바이알을 80°C 에서 1시간 가열하여 샘플을 제조하였다.

[0200] <표 1>

플루오로아크릴레이트 중합체 중간체	C6DIACRYL	CN 4000	에틸 아세테이트	바조 52
4	11.36	0	88.43	0.21
5	10.92	0	88.50	0.58
6	10.50	0	88.55	0.94
7	8.91	2.45	88.43	0.21
8	8.57	2.35	88.50	0.58
9	8.24	2.26	88.55	0.94
10	6.37	4.99	88.43	0.21
11	6.12	4.80	88.50	0.58
12	5.89	4.62	88.55	0.94

[0201]

[0202] 마이클 부가물 1의 합성

[0203] 50 ml 등근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대를 구비하고 8F-HDDA 1g (0.00270 몰)을 N₂ 분위기 하에 충전한 다음 0.0793g (0.00090 몰)의 N-메틸-1,3-프로판다이아민 (미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 아에사르로부터 구매)을 실온에서 적가하였다. 반응은 발열 반응이었고, 반응물을 실온에서 30분간 교반시켰다. 그 다음에, 반응 혼합물을 55°C에서 3시간 동안 가열하였다. 가열을 중지하고 샘플을 취하여 ¹H NMR로 분석하였다. 정량적 수율로 얻어진 생성물을 그대로 제형에 사용하였다.

[0204] 마이클 부가물 2의 합성

[0205] 10 ml 등근 바닥 플라스크에 자기 교반 막대를 구비하고 8F-HDDA 2.59g (0.0070 몰)을 충전한 다음 0.20g (0.00175 몰)의 4-(아미노메틸) 피페리딘을 실온에서 약 9분에 걸쳐 100 마이크로리터 시린지로부터 3개의 분취물로 적가하였다(4:1의 비). 플라스크를 55°C 조에 넣고 질소 하에 3시간 동안 교반하였다. 당해 물질의 샘플을 ¹H NMR로 분석하고 이 생성물을 조제의 추가의 변경 없이 사용하였다.

[0206] 저굴절률 코팅 조성물의 제조:

[0207] 하기 표 2에 나타낸 성분들로부터 저굴절률 코팅 조성물 2-11을 제조하였는데, 각 성분은 MEK 중의 3% 고형물이었다. 이를 좌측 컬럼으로부터 우측 컬럼의 순서로 첨가하였다. 이 제형을 진탕시키거나 초음파 처리하여 물질을 완전히 혼합하였다.

[0208] 저굴절률층의 코팅

[0209] 표 2의 조성물을 고굴절률 하드코트 (HIHC)에 #4 코팅 로드를 사용하여 코팅하였다(25 % UV, 9미터/분 (30 fpm)). 1차 최소 반사율(%R 최소값)이 550 nm (즉, 95 nm의 균일한 두께)가 되는 것을 목표로 하였다. 코팅을 UV 경화하였다(100 % UV 경화 500w H 진구, N₂ 3 미터/분/2회 통과 (10 fpm/2회 통과)로 저굴절률 코팅 경화).

[0210] 생성된 반사방지 필름의 스틸을 시험 결과를 표 3에 나타낸다.

[0211] <표 2>

저울질물 조성물	플루오로아크릴레이 트 중합체 중간체 (표 1로부터의 번호) 중량%	CN4000	마이클 부가물 (번호) 중량%	표면 개질된 실리카	SR399	이르가녹스 (Irganox) 127
2	(4) 35	15	(1) 25	20	5	3
3	(5) 35	15	(1) 25	20	5	3
4	(6) 35	15	(1) 25	20	5	3
5	(7) 35	15	(1) 25	20	5	3
6	(8) 35	15	(1) 25	20	5	3
7	(9) 35	15	(1) 25	20	5	3
8	(10) 35	15	(1) 25	20	5	3
9	(11) 35	15	(1) 25	20	5	3
10	(12) 35	15	(1) 25	20	5	3
11	(11) 35	15	(2) 25	20	3	3

[0212]

표 3

저울질물 조성물	분. %R	nm	1kg/25회 문지름	1kg/50회 문지름	1kg/100회 문지름
2	4.38	491	NS-IR	NS-IR	NS-PIR
3	3.47	535	NS-IR	NS-IR	NS-PIR
4	4.76	399	NS-IR	NS-IR	NS-PIR
5	2.67	495	NS-IR	NS-IR	NS-IR
6	2.79	491	NS-IR	NS-IR	NS-IR
7	2.71	489	NS-IR	NS-IR	NS-IR
8	2.59	460	NS-IR	S-IR	S-IR
9	2.55	455	NS-IR	S-IR	S-IR
10	2.57	440	NS-IR	S-IR	S-IR
11	2.18	620	NS-IR	NS-IR	NS-IR

IR - 잉크 반발성, PIR - 부분적인 잉크 반발성 NS- 스크래치 없음 S-스크래치

[0213]

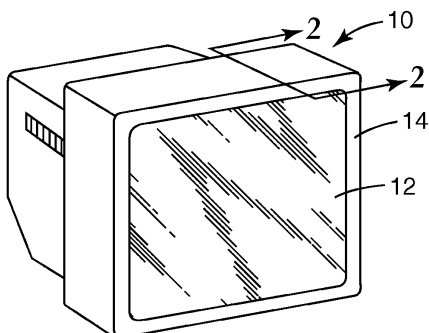
부호의 설명

[0214]

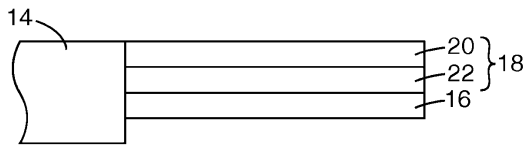
- 10: 컴퓨터 모니터
- 12: 광학 디스플레이
- 14: 하우징

도면

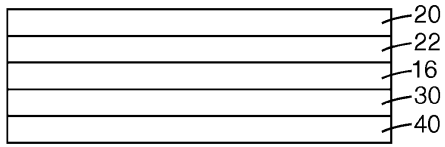
도면1



도면2



도면3



도면4

