(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C07C 69/708
B32B 27/30
C07C 69/67
C08F 20/28

(45) 공고일자 2000년10월16일
(11) 등록번호 10-0268166
(24) 등록일자 2000년07월11일

(21) 출원번호	10-1998-0700867	(65) 공개번호	특1999-0036199
(22) 출원일자	1998년02월05일	(43) 공개일자	1999년05월25일
번역문제출일자	1998년02월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 97/01952	(87) 국제공개번호	WO 97/47585
(86) 국제출원일자	1997년06월09일	(87) 국제공개일자	1997년12월18일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 국내특허 : 아일랜드 중국 대한민국		
(30) 우선권주장	96-147139 1996년06월10일 일본(JP) 96-244963 1996년09월17일 일본(JP) 96-292640 1996년11월05일 일본(JP) 96-296509 1996년11월08일 일본(JP)		

(73) 특허권자 닛폰 유시 가부시키가이샤 우노 마사야스
일본 150 도쿄도 시부야쿠 에비스 4쵸메 20반 3고
(72) 발명자 요시다 다츠로
일본 305 이바라키켄 츠쿠바시 가스가 1-6-2
기무라 야스히로
일본 305 이바라키켄 츠쿠바시 가스가 2-26-2
와타나베 겐지
일본 300-44 이바라키켄 마카베군 마카베마치 오오아자 가메쿠마 164-9
이케다 도모유키
일본 305 이바라키켄 츠쿠바시 가스가 2-17-14
이토 데츠야
일본 305 이바라키켄 츠쿠바시 가스가 2-20-3
고토 요시타카
일본 300-24 이바라키켄 츠쿠바군 야와라무라 기누노다이 6-5-7
(74) 대리인 장용식

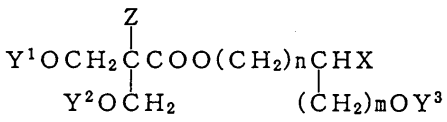
심사관 : 박길채

(54) 함플루오르다관능(메타)아크릴산에스테르,조성물,저굴절률재료및감반사필름

요약

화학식 1로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르, 그 에스테르를 이용한 조성물, 저굴절률 재료 및 감반사 필름.

(화학식 1)



(X: F가 3이상인 C1～14의 플루오로알킬기, F가 4이상인 C3～14의 플루오로시클로알킬기, Y^1, Y^2, Y^3: H, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 또한 Y^1, Y^2 및 Y^3중 적어도 2개는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, Z: H, C1～3의 알킬기, n, m: 0 또는 1, 또한 n+m=1).

명세서

기술분야

본 발명은 신규의 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르, 높은 표면경도와 저굴절률을 가지고, 각종 기재표면등에 사용가능한 저굴절률 재료의 원재료로서 이용되는 조성물, 그 조성물을 중합경화하여 이루어지는 저굴절률 재료 및 그 저굴절률 재료를 설치한 감(減)반사 필름에 관한 것이다.

배경기술

플루오르원자를 갖는 화합물은 저굴절률을 나타내기 때문에 반사방지막이나 광파이버의 클래드 재료등에의 사용이 가능하다. 어느 것이나 굴절률 저하에 수반하여 성능은 향상된다. 가령 함플루오르 (메타)아크릴산에스테르 중합체, 다른 모노머와의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 중합체, 플루오르화비닐리덴과 테트라플루오로에틸렌과의 공중합체 또는 플루오르화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과의 공중합체 등의 광파이버에의 응용이 제안되어 있다(특개소 59-84203호 공보, 특개소 59-84204호 공보, 특개소 59-98116호 공보, 특개소 59-147011호 공보, 특개소 59-204002호 공보).

최근에는 아크릴산 함플루오르 알킬에스테르 중합체, 메타크릴산 함플루오르 알킬에스테르 중합체, 또는 상품명「사이톱」(아사히유리(주)제), 상품명「테프론 AF」(미국 · 듀폰사제) 등의 비결정성 퍼플루오로수지 등의 용매가용성의 저굴절률 함플루오르 중합체의 감반사 필름에의 응용이 시도되고 있다(특개소 64-16873호 공보, 특개평 1-149808호 공보, 특개평 6-115023호 공보).

그러나, 이들 함플루오르 수지는 모두 비가교성 수지로서 경화후의 표면경도가 낮고, 내마모성이 떨어지며, 밀착력도 불충분하다는 결점이 있다.

표면경도를 향상시키기 위하여 함플루오르 단관능 (메타)아크릴산에스테르 또는 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르와 비함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르와의 적당한 배합에서 얻어지는 가교 중합체가 제안되어 있다(특개소 58-105943호 공보, 특개소 62-199643호 공보, 특개소 62-250047호 공보). 이들 가교 중합체는, 함플루오르 (메타)아크릴산에스테르 중의 플루오르 함량이나 비함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르와의 배합비를 조정함으로써, 어느 정도의 범위내에서 저굴절률과 표면경도를 조절할 수 있다. 그러나, 함플루오르 단관능 (메타)아크릴산에스테르와 다관능 (메타)아크릴산에스테르는 상용성이 나빠 임의의 비율로는 상용하지 않는다. 그러므로 충분한 저굴절률을 달성할 수 없다. 한편, 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르와 다관능 (메타)아크릴산에스테르는 임의의 비율로 상용한다. 그러나, 굴절률을 내리기 위하여 가교중합체 중의 플루오르원자 함량을 증가시키면 가교밀도가 저하해버린다. 그 때문에, 저굴절률과 표면경도를 만족하게 양립시킬 수는 없고, 광파이버 및 감반사 필름에 표면경도를 부여하기는 곤란하다. 또한 밀착력에도 문제가 있다.

밀착력 향상 및 다른 함플루오르 (메타)아크릴산에스테르의 원재료로서의 사용을 목적으로, 함플루오르 히드록시(메타)아크릴산에스테르가 제안되어 있다(특개평 4-321660호 공보, 특개평 4-356443호 공보, 특개평 4-356444호 공보). 그러나 이들은 단관능 (메타)아크릴산에스테르이므로 경화후의 표면경도가 낮고, 내마모성이 떨어지는 결점이 있다.

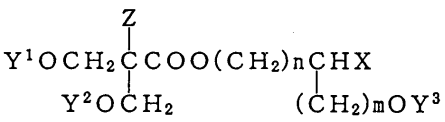
(발명의 개시)

본 발명의 목적은 저굴절률, 표면경도 및 밀착력을 만족시킬 수 있는 함플루오르 화합물을 부여하는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르를 제공함에 있다.

본 발명의 다른 목적은 저굴절률과 우수한 표면경도를 만족시킬 수 있는 저굴절률 재료 및 감반사 필름 및 이들의 원재료로서 이용가능한 조성물을 제공함에 있다.

본 발명에 따르면 화학식 1로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르

화학식 1



(식중 X는 플루오르원자를 3개 이상 갖는 탄소수 1~14의 플루오로알킬기 또는 플루오르원자를 4개 이상 갖는 탄소수 3~14의 플루오로시클로알킬기를 나타내고, Y^1, Y^2 및 Y^3은 수소원자, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내고, 또한 Y^1, Y^2 및 Y^3중의 적어도 2개는 동일 또는 상이한 기로서, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내고, Z는 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다. n 및 m은 0 또는 1을 나타내고, 또한 n + m = 1이다)가 제공된다.

또, 본 발명에 따르면 화학식 1로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르를 5~100중량% 함유하는 조성물이 제공된다.

또한, 본 발명에 따르면 화학식 1로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르와, 무기화합물 미립자를 5~100중량% 함유하는 조성물이 제공된다.

다시 또, 본 발명에 따르면 상기 함플루오르 단량체 조성물 또는 무기화합물 미립자 함유 조성물을 중합경화시키는 공정을 포함하는 방법으로 얻어진 굴절률 1.49 이하의 저굴절률 재료가 제공된다.

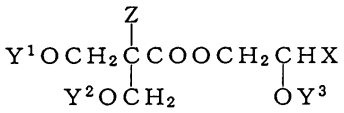
또, 본 발명에 따르면 투명기판과 상기 저굴절률 재료의 층을 구비하고, 필요에 따라 상기 투명기판과 저굴절률 재료의 층 사이에 적어도 1층의 재료층을 구비한 감반사 필름이 제공된다.

발명의 상세한 설명

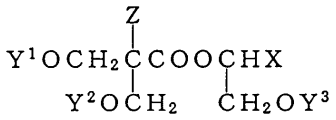
(발명의 바람직한 실시 태양)

본 발명의 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르는 상기 화학식 1로 표시할 수 있다. 화학식 1에 있어서 n = 1이고 또한 m = 0인 경우는 하기 화학식 1a로 표시할 수 있고, n = 0이고 또한 m = 1인 경우는 화학식 1b로 표시할 수 있다.

화학식 1a



화학식 1b



구체적으로는 상기 화학식 1a에 있어서, Y^1, Y^2 및 Y^3 중 2개가 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를, 나머지 1개가 수소원자를 나타내는, (메타)아크릴로일기와 수산기를 갖는 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르(이하 디에스테르 A라 함); 상기 화학식 1b에 있어서, Y^1, Y^2 및 Y^3중 2개가 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를, 나머지 1개가 수소원자를 나타내는, (메타)아크릴로일기와 수산기를 갖는 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르(이하 디에스테르 B라 함); 상기 화학식 1a에 있어서, Y^1, Y^2 및 Y^3이 동일 또는 상이한 기이고, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내는, 함플루오르 삼관능 (메타)아크릴산에스테르(이하 트리에스테르 A라 함); 상기 화학식 1b에 있어서, Y^1, Y^2 및 Y^3이 동일 또는 상이한 기이고, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내는, 함플루오르 삼관능 (메타)아크릴산에스테르(이하 트리에스테르 B라 함)이다. 화학식 1에 있어서, X의 탄소수가 12를 넘으면 제조가 곤란하다.

디에스테르 A로는, 3-퍼플루오로헥실-2-히드록시프로필 = 2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트,
3-퍼플루오로헥실-2-((메타)아크릴로일옥시)프로필=2-((메타)아크릴로일옥시메틸)-2-(히드록시메틸)프로피오네이트, 3-퍼플루오로옥틸-2-히드록시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 또는 3-퍼플루오로옥틸-2-((메타)아크릴로일옥시)프로필=2-((메타)아크릴로일옥시메틸)-2-(히드록시메틸)프로피오네이트 등을 바람직하게 들수 있다.

디에스테르 B로는 2-퍼플루오로헥실-(1-히드록시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 2-퍼플루오로헥실-1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2-((메타)아크릴로일옥시메틸)-2-(히드록시메틸)프로피오네이트, 2-퍼플루오로옥틸-(1-히드록시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 또는 2-퍼플루오로옥틸-1-((메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2-((메타)아크릴로일옥시메틸)-2-(히드록시메틸)프로피오네이트 등을 바람직하게 들수 있다.

트리에스테르 A로는
3-퍼플루오로부틸-2-(메타)아크릴로일옥시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 3-퍼플루오로헥실-2-(메타)아크릴로일옥시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 3-퍼플루오로옥틸-2-(메타)아크릴로일옥시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 3-퍼플루오로시클로펜틸메틸-2-(메타)아크릴로일옥시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 3-퍼플루오로시클로헥실메틸-2-(메타)아크릴로일옥시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 또는 3-퍼플루오로시클로헵틸메틸-2-(메타)아크릴로일옥시프로필=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트 등을 바람직하게 들수 있다.

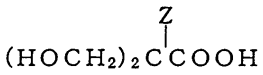
트리에스테르 B로는 2-퍼플루오로부틸-(1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 2-퍼플루오로헥실-(1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 2-퍼플루오로옥틸-(1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 2-퍼플루오로시클로펜틸메틸-(1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 2-퍼플루오로시클로헥실메틸-(1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트, 또는 2-퍼플루오로시클로헵틸메틸-(1-(메타)아크릴로일옥시메틸)에틸=2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)프로피오네이트 등을 바람직하게 들수 있다.

이들 디에스테르 A, 디에스테르 B, 트리에스테르 A 및 트리에스테르 B는 저굴절률 수지 등의 원재료로 사용할 때는 단독 또는 혼합물로서 사용할 수 있다(이하, 디에스테르 A 및 디에스테르 B의 혼합물을 「디에스테르 혼합물」이라 칭하고, 트리에스테르 A 및 트리에스테르 B의 혼합물을 「트리에스테르 혼합물」이라 칭하고, 디에스테르와 트리에스테르의 혼합물, 디에스테르 혼합물 또는 트리에스테르 혼합물을 총칭하여 「에스테르 혼합물」이라 할 경우가 있다).

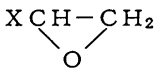
본 발명의 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르의 바람직한 제조법의 예로는 이하의 2종류의 제조법을 들 수 있다.

제1제조법은 (a) 우선 화학식 2로 표시되는 2개의 히드록시메틸기를 갖는 카르복실산(이하 카르복실산 C라 함)과 화학식 3으로 표시되는 함플루오르 디에폭시드(이하 에폭시드 D라 함)를 촉매 존재하, 통상의 개환반응으로 반응시켜서 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 2,2-비스(히드록시메틸)카르복실산히드록시플루오로알킬(이하 에스테르 E라 함)의 혼합물을 생성시키고, (b) 이어서 이 에스테르 E와 (메타)아크릴산 클로라이드를 에스테르화 반응시키는 방법 등으로 에스테르 혼합물이 제조된다.

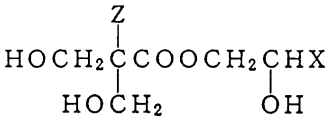
화학식 2



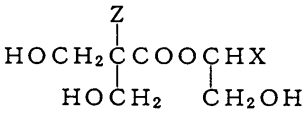
화학식 3



화학식 4



화학식 5



(식중 X 및 Z는 화학식 1중의 X 및 Y와 같다.)

상기 반응(a)에 있어서 사용되는 카르복실산 C는 가령, 2,2-비스(히드록시메틸)아세트산, 2,2-비스(히드록시메틸)프로피온산, 2,2-비스(히드록시메틸)부티르산, 2,2-비스(히드록시메틸)발레르산등을 바람직하게 들수 있다. 에폭시드 D로는 가령, 3-트리플루오로메틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로에틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로프로필-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로부틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로펜틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로헥실-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로헵틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로옥틸-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로노닐-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로데실-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로운데실-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로도데실-1,2-에폭시프로판, 3-퍼플루오로트리데실-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-1-메틸에틸)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-2-메틸프로필)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-3-메틸부틸)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-4-메틸펜틸)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-5-메틸헥실)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-6-메틸헵틸)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-8-메틸노닐)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-9-메틸데실)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-10-메틸운데실)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-11-메틸도데실)-1,2-에폭시프로판, 3-(퍼플루오로-12-메틸트리데실)-1,2-에폭시프로판 등을 바람직하게 들수 있다.

상기 반응(a)에 있어서의 카르복실산 C와 에폭시드 D를 반응시킬 때의 충전비는 에폭시드 D 1㏖에 대하여 카르복실산 C 0.8～5㏖, 특히 1.0～1.8㏖이 바람직하다.

상기 반응(a)에 사용하는 촉매는 가령, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민 등의 3급아민; 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄브로마이드 등의 4급암모늄염 등을 들수 있다. 촉매 첨가량은 반응 혼합물 전량중 0.001～5중량%, 특히 0.01～2.5중량%가 바람직하다.

상기 반응(a)의 반응온도는 40～200℃, 특히 80～120℃가 바람직하고, 반응시간은 1～48시간, 특히 2～12시간이 바람직하다.

상기 반응(a)에 의해 생성된 에스테르 E의 혼합물은 다음의 반응(b)에 제공되기 전에, 필요에 따라 촉매 등을 제거하기 위하여 클로로포름, 염화메틸렌, 트리플루오로메틸벤젠, 아세트산에틸 또는 이들의 혼합물 등의 유기용매에 용해시킨 후, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨 등의 알칼리수용액, 또는 물 등으로 세척할 수 있다. 필요에 따라 감압증류, 재결정, 칼럼크로마토그래피 등으로 정제할 수도 있다.

상기 반응(b)에 있어서의 에스테르 E와 (메타)아크릴산클로라이드를 반응시킬 때의 충전비는 디에스테르 혼합물 제조의 경우, 에스테르 E 1㏖에 대하여 (메타)아크릴산클로라이드 1.6~10㏖, 특히 2.0~4.0㏖이 바람직하다. 한편, 트리에스테르 혼합물 제조의 경우, 에스테르 E 1㏖에 대하여 (메타)아크릴산클로라이드 2.4~15㏖, 특히 3.0~6.0㏖이 바람직하다.

상기 반응(b)에 있어서 생기는 염산을 포착하기 위하여, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민 등의 3급 알킬아민 또는 피리딘 등의 염기를 반응계에 첨가할 수 있다. 염기 첨가량은 디에스테르 혼합물을 제조할 경우, 에스테르 E 1㏖에 대하여 1.6~10.0㏖, 특히 2.0~4.5㏖이 바람직하다. 한편, 트리에스테르 혼합물을 제조할 경우, 에스테르 E 1㏖에 대하여 2.4~15.0㏖, 특히 3.0~7.0㏖이 바람직하다.

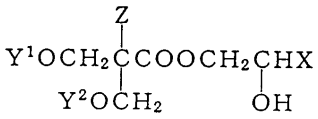
상기 반응(b)는 적절한 용매중에서 행하는 것이 바람직하다. 적절한 용매는 가령, 클로로포름, 염화메틸렌, 트리플루오로메틸벤젠 또는 이들의 혼합물등을 들수 있다. 용매는 에스테르 E, (메타)아크릴산클로라이드 및 염기 총량 100중량부에 대하여 20~2000중량부, 특히 100~500중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 반응(b)의 반응온도는 -60~20℃, 특히 -40~0℃가 바람직하고, 반응시간은 0.1~12시간, 특히 0.5~2시간이 바람직하다.

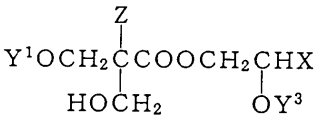
상기 반응(b) 종료후, 생성된 에스테르 혼합물을 함유하는 계에 필요에 따라 각종 처리를 행할 수 있다. 가령, 반응계 중의 과잉 (메타)아크릴산클로라이드를 분해하기 위하여 메탄올, 에탄올 등의 알코올류 또는 물 등을 반응계에 소량 첨가할 수 있다. 희염산 등의 산성 수용액으로 세척할 수도 있다. 필요에 따라 감압증류, 재결정, 칼럼크로마토그래피 등으로 정제할 수도 있다. 감압증류를 행할 때는 중합방지를 위하여 가령, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노에틸에테르, tert-부틸카테콜 등의 중합금지제를 첨가할 수 있다. 중합금지제 첨가량은 상기 반응(c) 종료후의 혼합물 전량중 0.001~2중량%, 특히 0.005~0.2중량%가 바람직하다.

상기 반응(b)에 의해 생성된 디에스테르 혼합물은 통상, 디에스테르 A 및 디에스테르 B 각각 2종류씩 계 4종류의 구조이성체 혼합물이 된다. 구체적으로는 화학식 6~화학식 9로 표시되는 디에스테르 A^1(화학식 6), 디에스테르 A^2(화학식 7), 디에스테르 B^1(화학식 8) 및 디에스테르 B^2(화학식 9)이다.

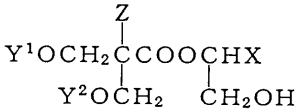
화학식 6



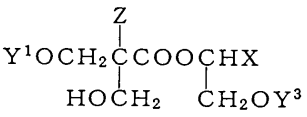
화학식 7



화학식 8



화학식 9



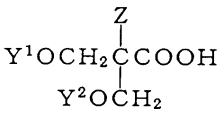
(식중 X, Y^1, Y^2, Y^3 및 Z는 화학식 1중의 X, Y^1, Y^2, Y^3 및 Z와 동일하다.)

이들 혼합물에서 디에스테르 A^1, 디에스테르 A^2, 디에스테르 B^1 또는 디에스테르 B^2를, 혹은 디에스테르 A^1 및 디에스테르 A^2로 되는 디에스테르 A 또는 디에스테르 B^1 및 디에스테르 B^2로 되는 디에스테르 B를 분리

단리함으로써 목적물을 얻을 수 있다. 한편, 트리에스테르 혼합물은 트리에스테르 A 및 트리에스테르 B의 구조이성체 혼합물이 된다. 따라서, 디에스테르 A 및 디에스테르 B와 동일하게 트리에스테르 혼합물에서 트리에스테르 A 및 트리에스테르 B를 분리 단리함으로써 목적물을 얻을 수 있다. 어느 것이나 분리 단리 방법으로서는 가령, 분취용(分取用) 액체 크로마토그래피 등의 방법을 들수 있다.

제2제조법은 (c) 우선 상기 카르복실산 C에서 특개소 63-99038호 공보 기재의 방법 등에 의해 즉, 상기 카르복실산 C에 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산클로라이드, 또는 (메타)아크릴산에스테르를 필요에 따라 적당한 촉매 존재하에서 반응시키는 방법 등으로 화학식 10으로 표시되는 2,2-비스((메타)아크릴로일옥시메틸)카르복실산(이하 카르복실산 F라 함)을 생성시키고,

화학식 10



(식중 Y^1, Y^2 및 Z는 화학식 1중의 Y^1, Y^2 및 Z와 같다).

(d) 이어서 이 카르복실산 F와 상기 에폭시드 D를 촉매 존재하 통상의 개환반응으로 반응시키는 방법으로 에스테르 혼합물이 얻어진다. 이 반응으로 얻는 에스테르 혼합물은 상기 화학식 6으로 표시되는 디에스테르 A^1과 상기 화학식 8로 표시되는 디에스테르 B^1의 혼합물이 된다.

상기 반응(c)에 있어서의 카르복실산 C와 (메타)아크릴산클로라이드와의 충전비는 카르복실산 C 1㏖에 대하여 (메타)아크릴산클로라이드 1.6~10㏖, 특히 2.0~4.0㏖이 바람직하다.

상기 반응(c)에 있어서, 반응에서 생기는 염산을 포착하기 위하여 트리에틸아민, 벤질디메틸아민 등의 3급 알킬아민 또는 피리딘 등의 염기가 첨가될 수 있다. 염기 첨가량은 카르복실산 C 1㏖에 대하여 1.6~10㏖, 특히 2.0~4.5㏖이 바람직하다.

상기 반응(c)은 적절한 촉매중에서 행하는 것이 바람직하다. 적절한 용매로는 가령 클로로포름, 염화메틸렌, 트리플루오로메틸벤젠 등을 들수 있다. 용매는 카르복실산 C, (메타)아크릴산클로라이드 및 염기 총량 100중량부에 대하여 20~2000중량부, 특히 100~500중량부가 바람직하다.

상기 반응(c)은 반응온도 -60~20℃, 바람직하게는 -40~0℃로 행하는 것이 바람직하다. 반응시간은 0.1~12시간, 특히 0.5~2시간이 바람직하다.

상기 반응(c)에 의해 생성된 카르복실산 F는 다음 반응(d)에 제공되기 전에 필요에 따라 각종 처리가 행해진다. 가령 반응계 중의 과잉 (메타)아크릴산클로라이드를 분해하기 위하여 메탄올, 에탄올 등의 알코올류 또는 물 등을 소량 첨가할 수 있다. 희염산 등의 산성 수용액으로 세척할 수도 있다. 필요에 따라 감압증류, 재결정, 칼럼크로마토그래피 등으로 정제할 수도 있다. 감압증류를 행할 때는 중합방지를 위하여 중합금지제, 가령 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노에틸에테르, tert-부틸카테콜 등이 첨가될 수 있다. 첨가량은 반응 후의 혼합물 전량중 0.001~2중량%, 특히 0.005~0.2중량%가 바람직하다.

상기 반응(d)에 있어서의 에폭시드 D와 카르복실산 F를 반응시킬 때의 반응혼합비는 에폭시드 D 1㏖에 대하여 카르복실산 F 0.8~5㏖, 특히 1.0~1.8㏖이 바람직하다.

상기 반응(d)에 사용되는 촉매는 가령 트리에틸아민, 벤질디메틸아민 등의 3급 아민; 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄브로마이드 등의 4급 암모늄염 등의 공지의 촉매를 들수 있다. 촉매 첨가량은 반응혼합물 전량중 0.001~5.0중량%, 특히, 0.01~2.5중량%가 바람직하다.

상기 반응(d)에 있어서는 중합을 방지하기 위하여 중합금지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합금지제로는 가령 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노에틸에테르, tert-부틸카테콜 등을 바람직하게 들수 있다. 중합금지제 첨가량은 반응혼합물 전량중 0.001~2중량%, 특히 0.005~0.2중량%가 바람직하다.

상기 반응(d)는 반응온도 40~200℃, 특히 80~120℃가 바람직하다. 반응시간은 1~48시간, 특히 2~12시간이 바람직하다.

상기 반응(d) 종료후, 생성된 디에스테르 혼합물을 함유하는 혼합물에 필요에 따라 각종 처리를 행하여 사용에 제공할 수 있다. 가령 촉매 등을 제거하기 위하여 클로로포름, 염화메틸렌, 트리플루오로메틸벤젠 등의 유기용매에 용해한 후, 수산화나트륨, 탄산나트륨 등의 알칼리수용액으로 세척할 수 있다. 필요에 따라 감압증류, 재결정, 칼럼크로마토그래피 등으로 정제할 수 있다. 감압증류를 행할 때는 중합 방지를 위하여 중합금지제, 가령 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노에틸에테르, tert-부틸카테콜 등을 첨가하는 것이 바람직하다. 첨가량은 반응후의 혼합물 전량중 0.001~2중량%, 특히 0.005~0.2중량%가 바람직하다.

한편, 트리에스테르 혼합물을 제조할 경우는 (e) 상기 반응(c) 및 (d)를 거쳐서 얻은 디에스테르 혼합물에 다시 1당량의 (메타)아크릴산클로라이드를 에스테르화 반응시킴으로써 얻는다.

상기 반응(e)에 있어서의 디에스테르혼합물과 (메타)아크릴산클로라이드의 충전비는 디에스테르혼합물 1㏖에 대하여 (메타)아크릴산클로라이드 0.8~5㏖, 특히 1.0~2.0㏖이 바람직하다.

상기 반응(e)에 있어서, 생기는 염산을 포착하기 위하여 트리에틸아민, 벤질디메틸아민 등의 3급 알킬아민 또는 피리딘 등의 염기가 첨가될 수 있다. 염기 첨가량은 디에스테르 혼합물 1㏖에 대하여 0.8~5.0㏖, 특히 1.0~2.5㏖이 바람직하다.

상기 반응(e)는 적절한 용매중에서 행하는 것이 바람직하다. 적절한 용매로는 가령, 클로로포름, 염화메틸렌, 트리플루오로메틸벤젠 등을 들수 있다. 용매는 디에스테르 혼합물, (메타)아크릴산클로라이드 및 염기 총량 100중량부에 대하여 20~2000중량부, 특히 100~500중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 반응(e)의 반응온도는 -60~20℃, 특히 -40~0℃가 바람직하고, 반응시간은 0.1~12시간, 특히 0.5~2시간이 바람직하다.

상기 반응(e) 종료후, 생성된 에스테르 혼합물을 함유하는 계에 필요에 따라 각종 처리를 행할 수 있다. 가령, 반응계 중의 과잉 (메타)아크릴산클로라이드를 분해하기 위하여 메탄올, 에탄올 등의 알코올류나 물 등을 반응계에 소량 첨가할 수 있다. 희염산 등의 산성수용액으로 세척할 수도 있다. 필요에 따라 감압증류, 재결정, 칼럼크로마토그래피 등으로 정제할 수도 있다. 감압증류를 행할 때는 중합방지를 위하여 가령, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노에틸에테르, tert-부틸카테콜 등의 중합금지제가 첨가된다. 중합금지제 첨가량은 상기 반응(e) 종료후의 혼합물 전량중 0.001~2중량%, 특히 0.005~0.2중량%가 바람직하다.

상기 반응(e)에서 생성된 트리에스테르 혼합물은 트리에스테르 A 및 트리에스테르 B의 구조이성체의 혼합물이다. 이 혼합물에서 트리에스테르 A 및 트리에스테르 B를 분리 단리함으로써 목적물이 얻어진다. 분리 단리는 가령, 분취용 액체 크로마토그래피 등의 방법으로 행할 수 있다.

본 발명의 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르는 그대로 가교중합으로 경화시켜서 내마모성, 밀착성 등이 우수한 경화피막 등으로 할수 있고, 사용에 있어서는 각각 단독 또는 혼합물로서 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물은 상기 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르, 혹은 그 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르와 무기화합물 미립자를 함유한다. 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로서, 구체적으로는 상기 디에스테르 A^1, 디에스테르 A^2, 디에스테르 B^1, 디에스테르 B^2, 트리에스테르 A, 트리에스테르 B 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르(이하, 총칭으로 다관능 에스테르 A라 할 수 있다)를 들수 있다. 혼합물로 사용할 경우는 상기 다관능 에스테르 A의 제조법에 있어서 도중에서 얻어지는 각종 에스테르 혼합물을 그대로 사용할 수 있다.

다관능 에스테르 A의 함유 비율은 조성물 전량에 대하여 5~100중량%, 바람직하게는 10~100중량%이다. 한편, 무기화합물 미립자의 함유비율은 조성물 전량에 대하여 90중량% 미만이 바람직하다. 이 조성물은 중합경화시켰을 때, 가교하여 삼차원 그물눈 구조를 띄고, 내찰상성, 밀착성, 내마모성, 내열성 및 내후성 등이 우수한 경화피막 등으로 할수 있다.

무기화합물 미립자로는 특히 한정되지 않으나 굴절률 1.5 이하의 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오르화마그네슘(굴절률 1.38), 산화규소(굴절률 1.46), 플루오르화알루미늄(굴절률 1.33~1.39), 플루오르화칼슘(굴절률 1.44), 플루오르화리튬(굴절률 1.36~1.37), 플루오르화나트륨(굴절률 1.32~1.34), 플루오르화토륨(굴절률 1.45~1.50) 등의 미립자가 바람직하다. 미립자의 입경에 대해서는 저굴절률 재료의 투명성을 확보하기 위하여 가시광의 파장에 비하여 충분히 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는 100㎚ 이하, 특히 50㎚ 이하가 바람직하다.

무기화합물 입자를 사용할 때는 조성물 중에서의 분산안정성, 저굴절률 재료중에서의 밀착성 등을 저하시키지 않기 위하여 미리 유기분산매중에 분산한 유기졸 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 조성물중에 있어서, 무기화합물 입자의 분산안정성, 저굴절률 재료 중에서의 밀착성 등을 향상시키기 위하여 미리 무기미립자 화합물 표면을 각종 커플링제 등을 사용하여 수식할 수 있다. 각종 커플링제로는 가령, 유기치환된 규소화합물; 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 안티몬 또는 이들의 혼합물 등의 금속알콕시드; 유기산의 염; 배위성 화합물과 결합한 배위화합물 등을 들수 있다.

본 발명의 조성물에는 필요에 따라 다른 경화성 재료로서 통상 사용되는 열경화성 단량체, 에너지선 경화성 단량체 등을 조성물 중에 95중량% 미만, 특히 90중량% 미만 배합할 수 있다. 열경화성 단량체, 에너지선 경화성 단량체로는 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 다관능성 모노머, 가령, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 디트리메틸롤프로판테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸롤프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸롤 프로판디(메타)아크릴레이트, 테트라메틸롤메탄테트라아크릴레이트, 1,1,1-트리스(아크릴로일옥시에톡시에톡시)프로판, 2,2-비스(4-아크릴로일옥시에톡시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아크릴로일옥시에톡시에톡시시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-아크릴로일옥시에톡시에톡시페닐)메탄, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 수첨디시클로펜타디에닐디(메타)아크릴레이트, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 이소보르닐디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트 또는 폴리테트라메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등을 바람직하게 들수 있고, 사용에 있어서는 단독 또는 혼합물로 사용된다.

본 발명의 조성물에는 필요에 따라 단관능 (메타)아크릴산에스테르를 본 발명이 소망하는 효과를 손상하지 않는 범위에서 배합할 수 있다. 단관능 (메타)아크릴산에스테르로서는, 단량체 조성물의 굴절률을 저하시킬 목적으로 함플루오르 단관능 (메타)아크릴산에스트르가 특히 바람직하다. 가령, (메타)아크릴산-2, 2, 2-트리플루오로에틸, (메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 3-펜타플루오로프로필, (메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-헵타플루오로부틸, (메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-노나플루오로펜틸, (메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-운데카플루오로헥실, (메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-트리데카플루오로헵틸, (메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-펜타데카플루오로옥틸, (메타)아크릴산-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-트리데카플루오로옥틸, (메타)

아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-노나데카플루오로데실, (메타)아크릴산-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-헵타데카플루오로데실, (메타)아크릴산-2-트리플루오로메틸-3, 3, 3-트리플루오로프로필, (메타)아크릴산-3-트리플루오로메틸-4, 4, 4-트리플루오로부틸, (메타)아크릴산-1-메틸-2, 2, 3, 3, 3-펜타플루오로프로필 또는 (메타)아크릴산-1-메틸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-헵타플루오로부틸 등을 바람직하게 들수 있고, 사용에 있어서는 단독 또는 혼합물로 사용된다.

본 발명의 조성물에는 경화성 재료로서 다시 필요에 따라 디에스테르 혼합물 이외의 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르를 본 발명이 소망하는 효과를 손상하지 않는 범위에서 배합할 수 있다. 디에스테르 혼합물 이외의 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르로는 디(메타)아크릴산-2, 2, 2-트리플루오로에틸에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 3-펜타플루오로프로필에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-헵타플루오로부틸에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-노나플루오로펜틸에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-운데카플루오로헥실에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-트리데카플루오로헵틸에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-펜타데카플루오로옥틸에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-노나데카플루오로데실에틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3-테트라플루오로부탄디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4-헥사플루오로펜타디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-옥타플루오로헥산디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-데카플루오로헵탄디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-도데카플루오로옥탄디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-테트라데카플루오로노난디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-헥사데카플루오로데칸디올, 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-옥타데카플루오로운데칸디올 또는 디(메타)아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-에이코사플루오로도데칸디올 등을 바람직하게 들수 있고, 사용에 있어서는 단독 또는 혼합물로서 사용된다.

본 발명의 조성물에 대해서는 필요에 따라 도막형성능 향상을 위하여 중합체가 첨가될 수 있다. 첨가용 중합체로는 특히 한정되지는 않으나 가령, 함플루오르 (메타)아크릴산에스테르 중합체 또는 함플루오르 (메타)아크릴산에스테르와 다른 모노머와의 공중합체 등을 들수 있다. 첨가용 중합체의 배합 비율은 조성물중의 경화성재료 100중량부에 대하여 25중량부 이하, 특히 10중량부 이하가 바람직하다.

본 발명의 저굴절률 재료는 상기 조성물을 중합경화한, 굴절률 1.49이하, 바람직하게는 1.35～1.49를 나타내는 재료이다.

상기 중합경화는 가령 상기 조성물에 필요에 따라 경화개시제; 이소프로필알코올 또는 톨루엔 등의 용매 등을 첨가 혼합한 후, 통상 행해지는 도포방법, 가령 롤코트법, 그라비아코트법, 딥코트법, 스핀코트법 등으로 투명기판 등의 기판에 도포하고, 건조후, 가열경화, 또는 자외선, 전자선 또는 방사선 등의 활성에너지선 조사 등의 방법으로 행할 수 있다. 중합경화 조건은 조성물중의 경화성 재료에 따라 적당히 선택할 수 있다. 저굴절률 재료를 막상으로 형성할 경우의 막두께는 목적에 따라 적당히 선택할 수 있다.

경화 개시제로는 가령, 아조비스이소부틸로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴 또는 아조비스발레로니트릴 등의 아조계 라디칼 중합개시제; 과산화벤조일, tert-부틸히드로퍼옥시드, 규멘퍼옥시드 또는 디아실퍼옥시드 등의 유기과산화물계의 라디칼 중합개시제; 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 또는 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인계 화합물; 벤질, 벤조페논, 아세트페논 또는 미히라즈케톤 등의 카르보닐화합물; 아조비스이소부틸로니트릴 또는 아조디벤조일 등의 아조화합물, 또는 α-디케톤과 3급 아민과의 혼합물 등의 광중합 개시제 등이 사용된다. 경화 개시제 사용량은 단량체 조성물 중의 경화성 재료와 경화 개시제의 합계량에 대하여 0.01～10중량%가 바람직하다.

본 발명의 감반사 필름은 투명기판과 상기 저굴절률 재료층을 구비한다. 이 저굴절률 재료층은 적절한 막두께가 바람직하다. 적절한 막두께는 감반사 필름의 반사율의 최소치를 나타내는 파장이 통상 420～720㎚, 더 바람직하게는 520～620㎚가 되게 막두께를 설정하는 것이 바람직하다.

투명기판으로는 투명하면 특히 한정되지 않으나, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트)필름, TAC(트리아세틸셀룰로스)필름, 아크릴필름, 폴리카보네이트 필름 등이 사용된다.

본 발명의 감반사 필름은 상기 투명기판상에 상기 저굴절률 재료층을 설치한 것이나, 상기 투명기판과 상기 저굴절률 재료층 사이에 적어도 1층 이상의 재료층을 설치한 것이나 다 좋다. 이 재료층으로는 감반사 효과를 높이기 위하여 고굴절률 재료층을 설치할 수 있다. 고굴절률 재료층은 굴절률이 1.55이상이 바람직하고, 그 막두께는 고굴절률층을 설치한 필름의 반사율의 최대치를 나타내는 파장이 통상 400～900㎚가 되게 막두께를 설정하는 것이 바람직하다.

상기 저굴절률 재료층 및 상기 고굴절률 재료층은 투명기판면상에 1층씩 설치하여도 되나, 각각 2층 이상 설치하여도 된다. 2층 이상의 층을 설치할 경우, 저굴절률 재료층과 고굴절률 재료층을 번갈아 적층하고, 최외층에 상기 저굴절률 재료층을 설치할 수 있다. 2층 이상의 층을 설치할 경우, 상기 저굴절률 재료 또는 상기 고굴절률 재료의 각 층은 동일 재료이거나 다른 재료라도 좋다.

상기 저굴절률 재료층을 설치하는 데는, 상기 조성물에 필요에 따라 경화개시제; 이소프로필알코올 또는 톨루엔 등의 용매 등을 첨가 혼합한 후, 통상 행하는 도포방법, 가령 롤코트법, 그라비아코트법, 딥코트법, 스핀코트법 등으로 투명기판 등의 기재에 도포하고, 건조후, 가열경화, 또는 자외선, 전자선 또는 방사선 등의 활성 에너지선 조사등의 방법으로 행해진다. 중합경화조건은 조성물중의 경화성 재료에 따라서 적당히 선택된다. 상기 고굴절률 재료층을 설치하는 방법도, 저굴절률 재료층을 설치하는 방법에 준하여 행할 수 있다.

본 발명의 감반사 필름에 있어서, 내찰상성을 더욱 향상시키기 위하여 하드코트막을 설치할 수 있다. 하드코트막은 상기 저굴절률 재료 및 상기 고굴절률 재료의 각 적층체와, 상기 투명기판 사이에 설치할 수 있다. 하드코트막으로는 특히 한정되지 않고 상기 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 다관능성 모노머 등

으로 얻는, 통상의 하드코트용 수지가 사용되나, 상기 투명기판과 하드코트막의 굴절률이 크게 다르면 계면에서 반사가 생기기 때문에 양자의 굴절률 차는 극력 작은 것이 바람직하다. 하드코트막의 막두께는 1~10㎛, 특히 3~5㎛가 바람직하다. 하드코트막 형성방법은 특히 한정되지 않고, 통상 행하는 도포방법, 가령 롤코트법, 그라비아코트법, 딥코트법, 스핀코트법 등으로 투명기판 등의 기재에 도포하고, 건조후, 에너지선 또는 열 등을 사용하는 통상의 경화방법으로 형성하는 방법 등이 사용된다.

본 발명의 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르는 복수의 (메타)아크릴로일기를 가지므로 가교중합에 의해 경화시켰을 때에 3차원 그물눈 구조를 나타내고, 표면경도가 높고 내찰상성, 내마모성, 내열성, 내후성 등이 우수한 경화피막이 얻어진다. 또 수산기를 갖는 디에스테르 혼합물은 경화피막의 밀착력을 좋게 한다. 얻어지는 경화물은 높은 광투과성과 저굴절률을 가지고 있을 뿐더러 밀착성에도 뛰어나고, 반사방지막, 광파이버의 클래드 재료 등의 내마모성, 밀착성 등이 요구되는 저굴절률 수지재료로서 유용하다.

본 발명의 조성물은 상기 특정한 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르를 갖기 때문에, 그 중합경화물은 저굴절률과 (메타)아크릴레이트의 높은 경도의 양쪽 특징을 함께 가지고, 기재 등에 코팅하여 중합경화시킴으로써 막상으로 형성할 수 있고, 본 발명의 저굴절률 재료 등으로 할 수 있다. 이 저굴절률 재료는 저굴절률과 (메타)아크릴레이트에 의거한 높은 경도의 양쪽 특징을 함께 가지고, 저굴절률과 높은 표면경도를 보임과 동시에 수산기를 갖는 디에스테르 혼합물 사용으로 다른 물질에의 밀착력을 더욱 향상시킬 수 있다. 또, 본 발명의 조성물에는 상기 특정한 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르 외에 무기화합물 미립자를 함유할 수 있다. 무기화합물의 배합으로, 얻는 저굴절률 재료의 내찰상성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 감반사 필름은 상기 저굴절률 재료층을 구비하기 때문에 저굴절률, 높은 표면경도 및 높은 밀착력을 함께 가지고, 각종 용도에 응용할 수 있다. 즉, 본 발명의 조성물 사용으로 종래의 플루오르화마그네슘 증착법에 비해 저비용으로 대면적화한 저굴절률 재료층을 구비한 감반사 필름을 연속적으로 효율좋게 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 4-1의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 2는 실시예 4-2의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 3은 실시예 4-3의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 4는 실시예 4-4의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 5는 실시예 4-5의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 6은 실시예 4-6의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 7은 실시예 4-7의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 8은 실시예 4-8의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 9는 비교예 1의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 10은 비교예 2의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 11은 비교예 3의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 12는 비교예 4의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 13은 실시예 5-1의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 14는 실시예 5-2의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 15는 실시예 5-3의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 16은 실시예 5-4의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 17은 실시예 5-5의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 18은 실시예 5-6의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 19은 실시예 5-7의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 20은 실시예 5-8의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 21은 비교예 5의 분광반사율 측정결과 표시 그래프,

도 22는 비교예 6, 7의 분광반사율 측정결과 표시 그래프.

실시예

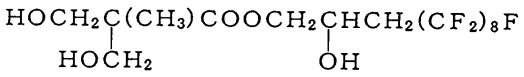
이하, 실시예 및 비교예에 의해 더 상세히 설명하나 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

실시예 1-1

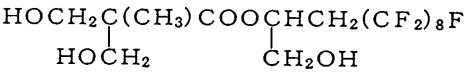
교반기, 냉각기, 가스도입관을 구비한 반응기에, 3-퍼플루오로옥틸-1, 2-에폭시프로판 476g (1.0㏖), 2-비스(히드록시메틸)프로피온산 161g (1.5㏖), 테트라에틸암모늄브로마이드 6.4g, 이소프로필알코올 600㎖을 넣고, 유욕 중에서 서서히 가열하여 95-100℃로 하고, 동온도로 4시간 교반한 후, 실온까지 냉각하였

다. 얻는 반응액에 5리터의 물을 가하여 페이스트상 물질을 석출시켰다. 석출물을 여과후 1000㎖의 아세트산에틸에 용해하고, 1000㎖의 물로 3회 세척하고 용매를 감압유거하여 백색결정을 얻었다. 이것은 하기 화학식 11 및 화학식 12에 표시하는 구조를 갖는 화합물의 혼합물이라 생각된다.

화학식 11



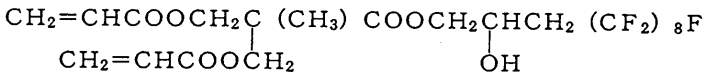
화학식 12



교반기, 온도계, 가스도입관, 적하 깔때기를 구비한 반응기에 상기 반응으로 얻은 백색결정, 트리에틸아민 303.6g 및 클로로포름 1000㎖을 넣고, 빙냉하에서 아크릴산클로라이드 271.5g (3.0㏖)을 클로로포름 300㎖에 용해하여 적하 깔때기에서 반응액 온도가 5℃를 넘지 않도록 적하하였다. 적하 종료후 빙내 그대로 2시간 교반하였다. 클로로포름을 감압유거하여, 얻은 황색결정을 다시 아세트산에틸/n-헥산 혼합용매(체적비 1:4)를 전개용매로서 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 용매를 감압유거함으로써 백색결정의 생성물 G 215g (수율 30%)을 얻었다.

얻은 생성물 G 일부를 다시 고속액체 크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 칼럼은 TSK gel Silica-60 (내경 21.5㎜: 길이 300㎜: 토소사제)을 사용하고, 아세트산에틸/n-헥산 혼합용매(체적비 1:5)를 매분 5㎖ 유속으로 분취하였다. 검출은 자외선 검출기로 230㎚의 파장을 사용하였다. 분리 결과 얻은 화합물 G-1, G-2, G-3 및 G-4는 각각 하기 화학식 13, 화학식 14, 화학식 15 및 화학식 16에 표시한 구조를 갖는 화합물이었다. 이하에 이들 화합물의 ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, Exact MS의 결과를 화학식과 함께 표시한다.

화학식 13



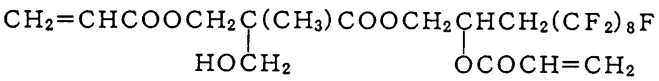
(G-1 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$ /TMS):6.43(dd, 2H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.88(dd, 2H);4.53～4.31(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.28, 4.12 (dABq, 2H);2.49～2.20(m, 2H);1.33(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79

Exact MS: 측정치; 718.0865, 이론치; $C_{22}H_{19}F_{17}O_7$: 718.0859

화학식 14



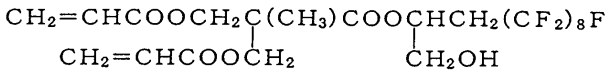
(G-2 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 1H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.89(dd, 1H);5.88(dd, 1H);5.38～5.35(m, 1H);4.43, 4.34(ABq, 2H);4.28, 4.12(dABq, 2H);3.90, 3.74(ABq, 2H);2.49～2.21(m, 2H);1.33(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.11;-120.47;-119.72;-118.92;-118.60;-109.76;-77.79

Exact MS: 측정치; 718.0862, 이론치; $C_{22}H_{19}F_{17}O_7$: 718.0859

화학식 15



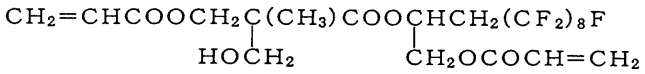
(G-3 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$ /TMS):6.42(dd, 2H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.88(dd, 2H); 5.38~5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);3.89, 3.75 (dABq, 2H);2.49~2.20(m, 2H); 1.32(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.71;-118.91;-118.60;-109.76;-77.78

Exact MS: 측정치; 718.0862, 이론치; $C_{22}H_{19}F_{17}O_7$: 718.0859

화학식 16



(G-4 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 1H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.89(dd, 1H);5.88(dd, 1H);5.39~5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.29, 4.13(dABq, 2H);3.90, 3.75(ABq, 2H);2.49~2.20(m, 2H);1.33(s, 3H)

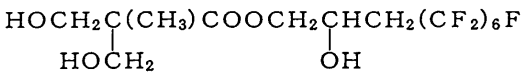
^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.46;-119.72;-118.91;-118.61;-109.76;-77.79

Exact MS: 측정치; 718.0856, 이론치; $C_{22}H_{19}F_{17}O_7$: 718.0859

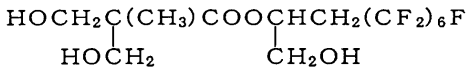
실시예 1-2

3-퍼플루오로옥틸-1, 2-에폭시프로판 대신 3-퍼플루오로헥실-1, 2-에폭시프로판 376.1g(1.0㏖)을 사용한 것 이외는 실시예 1-1과 같이하여 하기 화학식 17 및 화학식 18에 표시한 구조의 화합물을 거쳐 백색결정의 생성물 H 198g (수율 32%)을 얻었다.

화학식 17

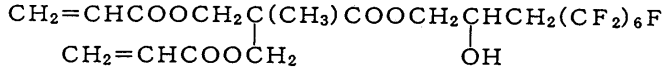


화학식 18



얻은 생성물 H 일부를 실시예 1-1과 같이하여 고속액체 크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 얻은 화합물 H-1, H-2, H-3 및 H-4는 각각 하기 화학식 19, 화학식 20, 화학식 21 및 화학식 22에 표시한 구조를 갖는 화합물이었다. 이하에 이들 화합물의 ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, Exact MS의 결과를 화학식과 함께 표시한다.

화학식 19



(H-1 분석결과)

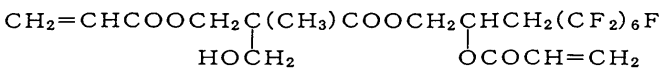
^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$ /TMS):6.43(dd, 2H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.88(dd, 2H);4.53~4.31(m,

1H);4.43, 4.37(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.28, 4.12 (dABq, 2H);2.49～2.21(m, 2H);1.34(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.09;-120.39;-119.89;-118.89;-109.39;-77.90

Exact MS: 측정치; 618.0931, 이론치; $C_{20}H_{19}F_{13}O_7$: 618.0923

화학식 20



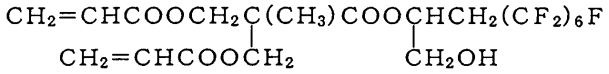
(H-2 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.10(dd, 1H);5.88(dd, 1H);5.88(dd, 1H);5.38～5.35(m, 1H);4.43, 4.34(ABq, 2H);4.28, 4.12(dABq, 2H);3.90, 3.75(ABq, 2H);2.49～2.21(m, 2H);1.32(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.09;-120.39;-119.88;-118.89;-109.38;-77.90

Exact MS: 측정치; 618.0921, 이론치; $C_{20}H_{19}F_{13}O_7$: 618.0923

화학식 21



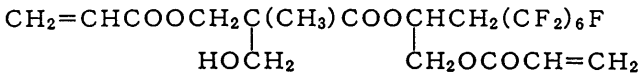
(H-3 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$ /TMS):6.42(dd, 2H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.87(dd, 2H);5.37～5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.40(ABq, 2H);3.89, 3.75 (dABq, 2H);2.49～2.20(m, 2H);1.33(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.08;-120.39;-119.88;-118.89;-109.39;-77.90

Exact MS: 측정치; 618.0919, 이론치; $C_{20}H_{19}F_{13}O_7$: 618.0923

화학식 22



(H-4 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 1H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.89(dd, 1H);5.87(dd, 1H);5.38～5.33(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.30, 4.14(dABq, 2H);3.90, 3.75(ABq, 2H);2.49～2.21(m, 2H);1.33(s, 3H)

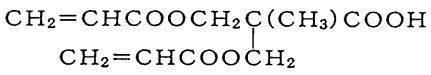
^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.09;-120.39;-119.88;-118.88;-109.39;-77.89

Exact MS: 측정치; 618.0929, 이론치; $C_{20}H_{19}F_{13}O_7$: 618.0923

실시예 1-3

교반기, 온도계, 가스도입관, 적하 깔때기를 구비한 반응기에 2, 2-비스(히드록시메틸)프로피온산 201g (1.5㏖), 트리메틸아민 304g (3.0㏖), 클로로포름 600㎖를 넣고, 빙냉하에서 아크릴산클로라이드 406g (4.5㏖)을 클로로포름 400㎖에 용해하여 적하 깔때기에서 반응액 온도가 5℃를 넘지 않도록 적하하였다. 적하종료 후 빙냉 그대로 2시간 교반하였다. 클로로포름을 감압유거하고, 얻은 황색결정을 다시 아세트산에틸/n-헥산 혼합용매(체적비 1:4)를 전개용매로서 칼럼크로마토그래피에 의해 정제하고, 용매를 감압유거함으로써 하기 화학식 23 표시의 2, 2-비스(아크릴로일옥시메틸)프로피온산을 백색결정으로 얻었다.

화학식 23



교반기, 냉각관, 가스도입관을 구비한 반응기에, 상기 반응으로 얻은 2, 2-비스(아크릴로일옥시메틸)프로피온산 290g (1.2㏖), 3-퍼플루오로옥틸-1, 2-에폭시프로판 476g (1.0㏖), 2-비스(히드록시메틸)프로피온산 161g (1.2㏖), 테트라에틸암모늄브로마이드 6.4g, 이소프로필알코올 600㎖를 넣고, 유욕중에서 서서히 가열하여 95～100℃로 하고, 동온도로 4시간 교반후, 실온까지 냉각하였다. 얻은 반응액에 5리터의 물을 가하여 페이스트상 물질을 석출시켰다. 석출물을 여과후 1000㎖의 아세트산에틸에 용해하고, 1000㎖의 물로 3회 세척하고, 용매를 감압유거하여 백색결정의 생성물 I를 얻었다. 이 일부를 실시예 1-1과 같이하여 고속액체 크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 얻은 화합물 I-1 및 I-2는 각각 상기 화학식 13 및 화학식 15에 표시한 구조를 갖는 화합물이었다. 이하에 얻은 화합물의 ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, Exact MS의 결과를 표시한다.

(I-1 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$ /TMS):6.44(dd, 2H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.88(dd, 2H);4.54～4.31(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.28, 4.12 (dABq, 2H);2.49～2.20(m, 2H);1.34(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.46;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.78

Exact MS: 측정치; 718.0856, 이론치; $C_{22}H_{19}F_{17}O_7$: 718.0859

(I-2 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$ /TMS):6.42(dd, 2H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.88(dd, 2H);5.37～5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.38(ABq, 2H);3.89, 3.75 (dABq, 2H);2.48～2.20(m, 2H);1.32(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79

Exact MS: 측정치; 718.0852, 이론치; $C_{22}H_{19}F_{17}O_7$: 718.0859

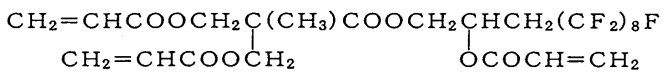
실시예 2-1

교반기, 냉각관, 가스도입관을 구비한 반응기에, 3-퍼플루오로옥틸-1, 2-에폭시프로판 476g (1.0㏖), 2, 2-비스(히드록시메틸)프로피온산 161g (1.2㏖), 테트라에틸암모늄브로마이드 6.4g, 이소프로필알코올 600㎖를 넣고, 유욕중에서 서서히 가열하여 95～100℃하고, 동온도로 4시간 교반 후, 실온까지 냉각하였다. 얻은 반응액에 5리터의 물을 가하여 페이스트상 물질을 석출시켰다. 석출물을 여과한 후 1000㎖의 아세트산에틸에 용해하고, 1000㎖의 물로 3회 세척하여 용매를 감압유거하고 백색결정을 얻었다. 이 백색결정은 상기 화학식 11 및 화학식 12에 표시한 구조의 화합물의 혼합물이라 생각된다.

교반기, 온도계, 가스도입관, 적하깔때기를 구비한 반응기에 상기 반응으로 얻은 백색결정 535g, 트리에틸아민 455.4g 및 클로로포름 1000㎖를 넣었다. 이어서, 빙냉하에서 아크릴산클로라이드 479.6g (4.5㏖)을 클로로포름 450㎖에 용해하여 적하 깔때기에서 반응액 온도가 5℃를 넘지 않게 적하하였다. 적하 종료후 빙냉 그대로 2시간 교반하였다. 클로로포름을 감압유거하고, 얻은 황색 결정을 다시 아세트산에틸/n-헥산 혼합용매(체적비 1:4)를 전개 용매로서 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 용매를 감압유거함으로써 백색결정의 목적 생성물 J 232g (수율 30%)을 얻었다.

얻은 생성물 J 일부를 실시예 1-1과 동일하게 고속액체 크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 분리결과, 얻은 목적생성물 J-1 및 J-2는 각각 하기 화학식 24 및 화학식 25에 표시한 구조였다. 이하에 얻은 화합물의 ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, Exact MS의 결과를 표시한다.

화학식 24



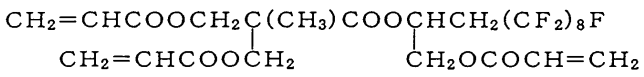
(J-1 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.43(dd, 1H);6.42(dd, 2H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.10(dd, 1H);5.89(dd, 2H); 5.88(dd, 1H);5.57～5.64(m, 1H);4.46, 4.41(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.27, 4.23(dABq, 2H);2.68～2.31(m, 2H);1.30(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79

Exact MS: 측정치; 772.0969, 이론치; $C_{25}H_{21}F_{17}O_8$: 772.0965

화학식 25



(J-2 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 2H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.89(dd, 1H);5.88(dd, 2H);5.38~5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.29, 4.13(dABq, 2H);2.68~2.31(m, 2H);1.30(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.71;-118.91;-118.60;-109.76;-77.78

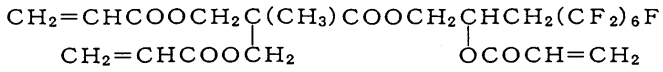
Exact MS: 측정치; 772.0962, 이론치; $C_{25}H_{21}F_{17}O_8$: 772.0965

실시예 2-2

3-퍼플루오로옥틸-1, 2-에폭시프로판 대신 3-퍼플루오로헥실-1, 2-에폭시프로판 376.1g(1.0㏖)을 사용한 것이외는 실시예 2-1과 동일하게, 상기 화학식 17 및 화학식 18에 표시한 구조의 화합물을 거쳐 백색결정의 목적생성물 K 215g (수율 32%)을 얻었다.

얻은 생성물 K 일부를 실시예 1-1과 같이 고속액체 크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 얻은 목적 생성물 K-1 및 K-2는 각각 하기 화학식 26 및 화학식 27에 표시한 구조를 갖는 화합물이었다. 이하 얻은 화합물의 ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, Exact MS의 결과를 표시한다.

화학식 26



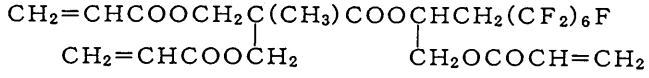
(K-1 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.43(dd, 1H);6.42(dd, 1H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.10(dd, 1H);5.89(dd, 2H);5.88(dd, 1H);5.57~5.64(m, 1H); 4.47, 4.41(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.28, 4.23(dABq, 2H);2.68~2.31(m, 2H);1.30(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.09;-120.39;-119.89;-118.89;-109.39;-77.90

Exact MS: 측정치; 672.1023, 이론치; $C_{23}H_{21}F_{13}O_8$: 672.1029

화학식 27



(K-2 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.43(dd, 1H);6.42(dd, 2H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.88(dd, 1H);5.87(dd, 2H);5.37~5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);3.88, 4.75(dABq, 2H);2.48~2.21(m, 2H);1.33(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.08;-120.39;-119.88;-118.89;-109.39;-77.90

Exact MS: 측정치; 672.1018, 이론치; $C_{23}H_{21}F_{13}O_8$: 672.1029

실시예 2-3

실시예 1-3과 같이하여 생성물 I을 얻었다. 교반기, 온도계, 가스도입관 및 적하 깔때기를 구비한 반응기에 생성물 I 574g, 트리에틸아민 151.8g 및 클로로포름 1000㎖를 넣었다. 이어서, 빙냉하에서 아크릴산클로라이드 159.8g (1.5㏖)을 클로로포름 150㎖에 용해하여 적하 깔때기에서 반응액 온도가 5℃를 넘지 않도록 적하하였다. 적하 종료후 빙냉인채 2시간 교반하였다. 클로로포름을 감압유거하고, 얻은 황색결정을 다시 아세트산에틸/n-헥산 혼합용매(체적비 1:4)를 전개용매로서 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 용매를

감압유거함으로써 백색결정의 목적생성물 L 208g (수율 27%)을 얻었다.

얻은 생성물 L 일부를 실시예 1-1과 같이 고속액체 크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 얻은 목적생성물 L-1 및 L-2는 상기 화학식 24 및 화학식 25에 표시한 구조였다. 이하에 얻은 화합물의 ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR 및 Exact MS의 결과를 표시한다.

(L-1 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.43(dd, 1H);6.42(dd, 2H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.10(dd, 1H);5.89(dd, 2H);5.88(dd, 1H);5.57～5.64(m, 1H);4.46, 4.41(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.27, 4.23(dABq, 2H);2.68～2.31(m, 2H);1.30(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.72;-118.91;-118.60;-109.76;-77.79

Exact MS: 측정치; 772.0969, 이론치; $C_{25}H_{21}F_{17}O_8$: 772.0965

(L-2 분석결과)

^{1}H-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/TMS):6.44(dd, 1H);6.42(dd, 2H);6.12(dd, 1H);6.11(dd, 1H);6.11(dd, 1H);5.89(dd, 1H);5.88(dd, 2H);5.38～5.34(m, 1H);4.43, 4.36(ABq, 2H);4.41, 4.39(ABq, 2H);4.29, 4.13(dABq, 2H);2.68～2.31(m, 2H);1.30(s, 3H)

^{19}F-NMR(δ(ppm)$CDCl_3$/$CFCl_3$):-123.10;-120.47;-119.71;-118.91;-118.60;-109.76;-77.78

Exact MS: 측정치; 772.0962, 이론치; $C_{25}H_{21}F_{17}O_8$: 772.0965

합성예 1

교반기, 냉각관 및 가스도입관을 구비한 반응기에, 30% 실리카졸(상품명「XBA-ST」, 닛산 화학사제) 500중량부, 실란커플링제로서 3-아크릴록시프로필트리메톡시실란(상품명「KBM-5103」, 토시바실리콘사제) 100중량부, 물 20중량부를 넣고, 유욕중에서 서서히 가열하여 유욕온도 100℃로 하여 2시간 교반한 후, 냉각관을 해제하고 유욕온도 120℃로 하여 다시 2시간 교반하고, 실온까지 냉각하여 반응액 M을 얻었다. 반응액 M중에서는 실란커플링제가 콜로이드성 실리카의 표면일부를 수식했다고 생각된다. 반응액 M 일부를 샬레에 취하고, 120℃에서 2시간 건조 전후의 중량을 정칭(精稱)함으로써 고형분농도를 측정한 바 44.6% 였다.

제조예 1

디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(히타치 화성사제) 45중량부, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(상품명「A-400」, 신나카무라 화학사제) 30중량부, 경화 개시제로서「이르가큐어 184」(상품명, 치바가이기사제) 4중량부, 용매로서 이소프로필알코올 20중량부를 혼합하고, 마이크로그라비아코터(야스이 정기사제)를 사용하여 PET 필름상에 막두께 5㎛가 되게 도포하였다. 자외선 조사기(이와사키 전기사제)에 의해 800mJ/㎠의 자외선을 조사하여 경화를 행하고 하드코트막을 형성하여 하드코트막 형성 PET 필름(이하 HC-PET라 약칭)을 제작하였다.

제조예 2

제조예 1과 같이 하드코트막을 TAC 필름상에 형성하고, 하드코트막 형성 TAC 필름(이하 HC-TAC라 함)을 제작하였다. 다음에 30% 산화아연 미립자 톨루엔 분산액(상품명「ZN-300」, 스미토모오사카 시멘트사제) 240중량부, 트리메틸롤프로판트리아크릴레이트(이하 TMPTA라 함) 28중량부, 경화 개시제로서 「DAROCUR 1116」(상품명, 메르크사제, 아세트페논계 화합물)(이하「DAROCUR 1116」이라 함) 1중량부, 용매로서 톨루엔 1900중량부를 혼합하여 도액을 조제하였다. 이어서, 이 도액을 딥코트법(인상속도 100㎜/분)으로 HC-TAC에 도포하였다. 자외선 조사기에 의해 1000mJ/㎠의 자외선을 조사하여 경화를 행하고 고굴절률 재료층이 형성된 고굴절률 재료층 형성 TAC필름(이하 HR-TAC-A라 함)을 제작하였다.

제조예 3

딥코트법을 인상속도 130㎜/분으로 행한 것 이외는 제조예 2와 같이 고굴절률 재료층 형성 TAC 필름(이하, HR-TAC-B라 함)을 제작하였다.

실시예 4-1 및 4-2

실시예 1-1에서 합성한 생성물 G와 테트라메티롤메탄테트라아크릴레이트(이하, TMMTA라 함)를 표 1에 표시한 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 조성물 각각에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하여 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET상에 각 도액을 도포하였다. 전자선 조사기(이와사키 전기사제)에 의해 가속기 전압 125kV, 빔전류 35mA로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하여 경화를 행하고 저굴절률 재료가 코팅된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 순간 멀티측광 시스템을 사용하여 반사율이 최소치를 나타내는 파장이 550～600㎚이 되게 저굴절률 재료의 막두께를 조정하였다. 평가시험으로서, 얻은 필름에 대하여 이하의 (A), (B) 및 (C)를 또 얻은 도액에 대하여 이하의 (D)를 행하였다.

(A) 분광반사율

5° 정반사 측정장치가 부착된 UV 스펙트르(니혼분광 U-best 35)로 측정하였다. 단, 도포면을 측정면으로 하고 이면은 반사를 차단하기 위하여 샌드페이퍼로 망가 뜨려 측정하였다. 결과를 도 1 및 도 2에 표시한다. 최소반사율을 표 1에 표시한다.

(B) 내찰상성

번수 0000의 스틸울경도(SW경도)를 측정함으로써 이하의 평가 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1에 표시한다. A: 강하게 문질러도 상처나지 않는다. B: 강하게 문지르면 약간 상처난다. C: 가볍게 문지르면 약간 상처난다. D: 가볍게 문질러도 현저히 상처난다.

(C) 밀착성

바둑눈 박리시험을 JIS K5400에 따라 행하였다. 결과를 표 1에 표시한다.

(D) 저굴절률 재료의 굴절률

도액을 건조후 두께 500㎛가 되게 유리 위에 도포하고, 전자선 조사기로 가속전압 175kV, 빔전류 5mA로 흡수선량 5Mrad의 전자선을 조사, 경화하고 얻은 막을 유리에서 박리하고, 아베 굴절계(아타고(주)제)를 사용하여 굴절률을 측정하였다. 결과를 표 1에 표시한다.

실시예 4-3 및 4-4

실시예 1-2에서 합성한 생성물 H와 TMMTA를 표 1에 표시한 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 조성물 각각에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하여 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET상에 각 도액을 도포하였다. 전자선 조사기로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하고 경화를 행하여 저굴절률 재료가 코팅된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 필름에 대하여 분광반사율, 최소 반사율, 밀착성, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 3, 도 4 및 표 1에 표시한다.

실시예 4-5 및 4-6

생성물 G, TMMTA, 10% 플루오르화마그네슘졸(상품명「MFS-10P」, 닛산화학사제)(이하, 「MFS-10P」라 함) 및 DAROCUR 1116을 표 1에 표시한 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 조성물 각각에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하고, 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 2에서 제작한 HR-TAC-A상에 도포하였다. 자외선 조사기로 1000mJ/㎠의 자외선을 3회 조사하여 경화를 행하고, 저굴절률 재료, 고굴절률 재료가 적층된 감반사 TAC 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여 분광반사율, 최소반사율, 밀착성, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 5, 도 6 및 표 1에 표시한다.

실시예 4-7 및 4-8

생성물 G, 테트라아크릴산-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-옥타플루오로데칸-1, 2, 9, 10-테트라올(이하 F_8DTA라 함), 반응액 M 및 DAROCUR 1116을 표 1에 표시한 배합비율로 조성물을 얻었다. 각 조성물에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하고, 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 3에서 제작한 HR-TAC-B 상에 도포하였다. 자외선 조사기로 1000mJ/㎠의 자외선을 3회 조사하고, 경화를 행하여 저굴절률 재료, 고굴절률 재료가 적층된 감반사 TAC 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여 분광반사율, 최소반사율, 밀착성, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1, 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 7, 도 8 및 표 1에 표시한다.

비교예 1 및 2

제조예 1 및 2에서 제작한 HC-PET, HC-TAC의 분광반사율, 최소반사율 및 내찰상성을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 9, 도 10 및 표 1에 표시한다.

비교예 3

디아크릴산-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-헵타데카플루오로노닐에틸렌글리콜(이하 F_{17}EDA라 함)과 TMMTA를 표 1에 표시한 배합비율로 혼합하고, 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하여 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET에 도포하였다. 전자선 조사기에 의해 가속기 전압 125kV, 빔전류 35mA로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하고, 경화를 행하여 저굴절률 재료가 코팅된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여, 분광반사율, 최소반사율, 밀착성, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 동일하게 측정하였다. 결과를 도 11 및 표 1에 표시한다.

비교예 4

F_8DTA와 TMMTA를 표 1에 표시한 배합비율로 혼합하고, 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하여 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET상에 도포하였다. 전자선 조사기로 가속기 전압 125kV, 빔전압 35mA로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하여, 경화를 행하여 저굴절률 재료가 코팅된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여, 분광반사율, 최소반사율, 밀착성, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 동일하게 측정하였다. 결과를 도 12 및 표 1에 표시한다.

[표 1]

	기판필름	OH기함유플루오르이관능 단량체		함플루오르 단량체		다관능 단량체	무기미립자		경화개시제	최소반사율	밀착성	SW경도	굴절률
				사관능	이관능								
		생성물G 중량부	생성물H 중량부	F_8DTA 중량부	$F_{17}EDA$ 중량부	TMMTA 중량부	MFS-10P 중량부	반응액M 중량부	D.1116 중량부				
실시예 4-1	HC-PET	70	-	-	-	30	-	-	-	1.5	100/100	C	1.446
실시예 4-2	HC-PET	30	-	-	-	70	-	-	-	2.0	100/100	B	1.474
실시예 4-3	HC-PET	-	70	-	-	30	-	-	-	1.5	100/100	C	1.448
실시예 4-4	HC-PET	-	40	-	-	60	-	-	-	2.0	100/100	B	1.472
실시예 4-5	HR-TAC-A	20	-	-	-	80	30	-	1	0.5	100/100	B	1.447
실시예 4-6	HR-TAC-A	25	-	-	-	85	15	-	1	0.6	100/100	A	1.465
실시예 4-7	HR-TAC-B	50	-	20	-	-	-	60	1	0.7	100/100	B	1.446
실시예 4-8	HR-TAC-B	10	-	50	-	-	-	80	1	0.9	100/100	A	1.446
비교예 1	HC-PET	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-	A	-
비교예 2	HC-TAC	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	A	-
비교예 3	HC-PET	-	-	-	70	30	-	-	-	1.1	30/100	D	1.421
비교예 4	HC-PET	-	-	70	-	30	-	-	-	1.8	40/100	A	1.467

실시예 5-1 및 5-2

실시예 2-1에서 합성한 생성물 J와 TMMTA를 표 2 표시 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 각 조성물에 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하고, 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서, 마이크로그라비아 코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET상에 각 용액을 도포하였다. 전자선 조사기(이와사키 전기사제)로 가속기전압 125KV, 빔전류 35mA로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하고, 코팅된 조성물의 경화를 행하여 저굴절률 재료층이 형성된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료층의 막두께를 조정하였다. 평가시험으로서, 얻은 필름에 대하여 분광반사율, 최소반사율, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 13, 도 14 및 표 2에 표시한다.

실시예 5-3 및 5-4

실시예 2-2에서 합성한 생성물 K와 TMMTA를 표 2에 표시한 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 각 조성물에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하고, 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서, 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET상에 각 도액을 도포하였다. 전자선 조사기(이와사키 전기사제)로 가속기 전압 125kV, 빔전류 35mA로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하고, 코팅된 조성물의 경화를 행하여 저굴절률 재료층이 형성된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료층의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여 분광반사율, 최소반사율, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 15, 도 16 및 표 2에 표시한다.

실시예 5-5 및 5-6

생성물 J, TMMTA, MFS-10P 및 DOROCUR 1116을 표 2에 표시한 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 각 조성물에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하여 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서, 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 2에서 제작한 HR-TAC-A상에 각 도액을 도포하였다. 자외선 조사기로 1000mJ/㎠의 자외선을 3회 조사하여 경화를 행하고, 저굴절률 재료가 코팅된 감반사 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료층의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여, 분광반사율, 최소반사율, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 17, 도 18 및 표 2에 표시한다.

실시예 5-7 및 5-8

생성물 J, TMMTA, 반응액 M 및 DOROCUR 1116을 표 2에 표시한 배합비율로 혼합하여 조성물을 얻었다. 각 조성물에 용매로서 트리플루오로메틸벤젠 400중량부를 혼합하여 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서, 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 3에서 제작한 HR-TAC-B상에 도포하였다. 자외선 조사기로 1000mJ/㎠의 자외선을 3회 조사하여 경화를 행하고, 저굴절률 재료가 코팅된 감반사 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료층의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여, 분광반사율, 최소반사율, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 19, 도

20 및 표 2에 표시한다.

비교예 5

헵타데카플루오로데실아크릴레이트(이하 $F_{17}A$라 함) 100중량부를 용매로서의 트리플루오로메틸벤젠 400중량부에 혼합하여 도액을 조제하였다. 이어서, 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 1에서 제작한 HC-PET 상에 각 도액을 도포하였다. 전자선 조사기(이와사키 전기사제)로 가속기전압 125kV, 빔전류 35mA로 흡수선량 15Mrad의 전자선을 조사하고, 도액의 경화를 행하여 저굴절률 재료층이 형성된 감반사 PET 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 같이 저굴절률 재료층의 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여, 분광반사율, 최소반사율, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 동일하게 측정하였다. 결과를 도 21 및 표 2에 표시한다.

비교예 6 및 7

$F_{17}EDA$ 또는 TMMTA 각각 100중량부를 용매로서의 트리플루오로메틸벤젠 400중량부에 혼합하여 2종류의 도액을 조제하였다. 이어서 마이크로그라비아코터를 사용하여 제조예 3에서 제작한 HR-TAC-A 상에 각 도액을 도포하였다. 자외선 조사기로 1000mJ/㎠의 자외선을 3회 조사하여 도액의 경화를 행하여 저굴절률 재료층이 형성된 감반사 필름을 제작하였다. 이때, 실시예 4-1 및 4-2와 동일하게 저굴절률 재료층 막두께를 조정하였다. 얻은 도액 및 감반사 필름에 대하여, 분광반사율, 최소반사율, 내찰상성 및 굴절률을 실시예 4-1 및 4-2와 같이 측정하였다. 결과를 도 22 및 표 2에 표시한다.

비교예 8～10

$F_{17}EDA$와 TMMTA를 표 2에 표시한 배합비율로 혼합하였으나 모두 상용하지 않고 백탁하였다.

[표 2]

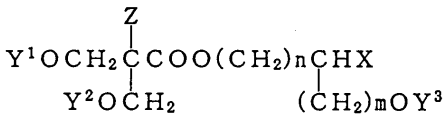
	기판필름	함플루오르 삼관능단량체		함플루오르 단량체		다관능 단량체	무기미립자		경화 개시제	최소 반사율	SW 경도	굴절률
				사관능	이관능							
		생성물J 중량부	생성물K 중량부	$F_{17}A$ 중량부	$F_{17}EDA$ 중량부	TMMTA 중량부	MFS-10P 중량부	반응액M 중량부	D.1116 중량부			
실시예 5-1	HC-PET	70	-	-	-	30	-	-	-	1.5	C	1.447
실시예 5-2	HC-PET	30	-	-	-	70	-	-	-	1.9	B	1.473
실시예 5-3	HC-PET	-	70	-	-	30	-	-	-	1.5	C	1.447
실시예 5-4	HC-PET	-	30	-	-	70	-	-	-	2.0	B	1.483
실시예 5-5	HR-TAC-A	40	-	-	-	40	150	-	1	0.5	B	1.448
실시예 5-6	HR-TAC-A	30	-	-	-	50	100	-	1	0.6	A	1.464
실시예 5-7	HR-TAC-B	80	-	-	-	20	-	60	1	0.7	B	1.443
실시예 5-8	HR-TAC-B	40	-	-	-	40	-	80	1	0.9	A	1.474
비교예 5	HC-PET	-	-	100	-	-	-	-	-	0.4	D	1.364
비교예 6	HR-TAC-A	-	-	-	-	100	-	-	-	1.0	B	1.505
비교예 7	HR-TAC-A	-	-	-	100	-	-	-	-	0.3	D	1.388
비교예 8		-	-	-	70	30	-	-	-	상용않음		
비교예 9		-	-	-	50	50	-	-	-	상용않음		
비교예 10		-	-	-	30	70	-	-	-	상용않음		

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르.

(화학식 1)

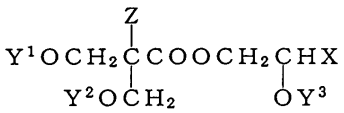


(식중 X는 플루오르 원자를 3개 이상 갖는 탄소수 1~14의 플루오로알킬기 또는 플루오르원자를 4개 이상 갖는 탄소수 3~14의 플루오로시클로알킬기를 나타내고, Y^1, Y^2 및 Y^3은 수소원자, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내며, 또한, Y^1, Y^2 및 Y^3중 적어도 2개는 동일 또는 상이한 기로서, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내고, Z는 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다. n 및 m은 0 또는 1을 나타내고, 또한 n+m=1이다.)

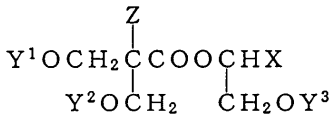
청구항 2

제 1 항에 있어서, 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르가 하기 화학식 1a 및 1b로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르.

(화학식 1a)



(화학식 1b)



청구항 3

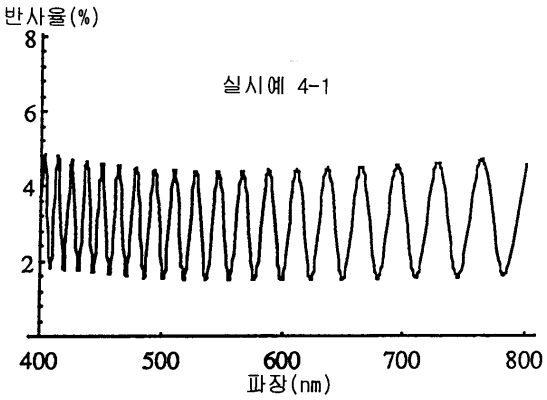
제 2 항에 있어서, 상기 화학식 1a로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르가, Y^1, Y^2 및 Y^3중 2개가 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를, 나머지 1개가 수소원자를 나타내는, (메타)아크릴로일기와 수산기를 갖는 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르 및 Y^1, Y^2 및 Y^3이 동일 또는 상이한 기이고, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내는, 함플루오르 삼관능 (메타)아크릴산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르.

청구항 4

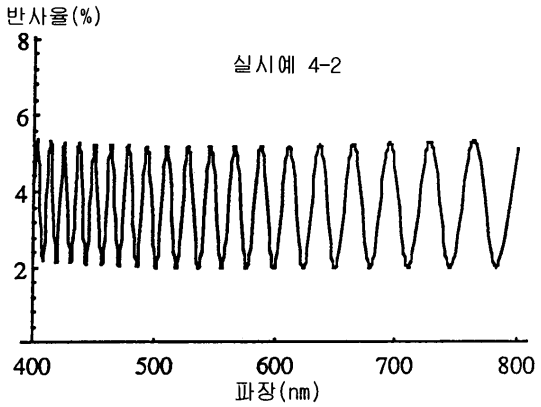
제 2 항에 있어서, 상기 화학식 1b로 표시되는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르가, Y^1, Y^2 및 Y^3중 2개가 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를, 나머지 1개가 수소원자를 나타내는, (메타)아크릴로일기와 수산기를 갖는 함플루오르 이관능 (메타)아크릴산에스테르 및 Y^1, Y^2 및 Y^3이 동일 또는 상이한 기이고, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내는, 함플루오르 삼관능 (메타)아크릴산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 함플루오르 다관능 (메타)아크릴산에스테르.

도면

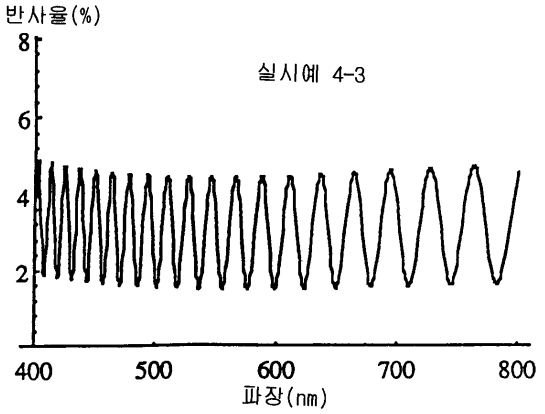
도면1


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-1
400
500
600
700
800
파장(nm)

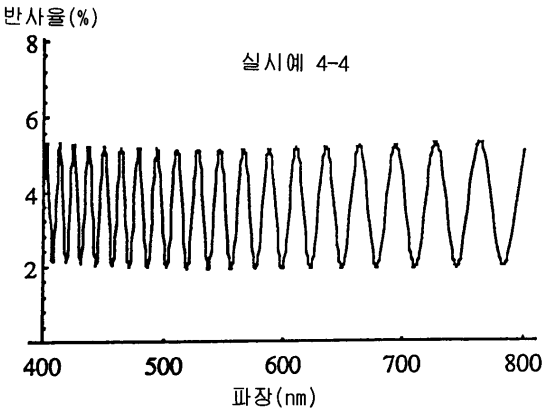
도면2


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-2
400
500
600
700
800
파장(nm)

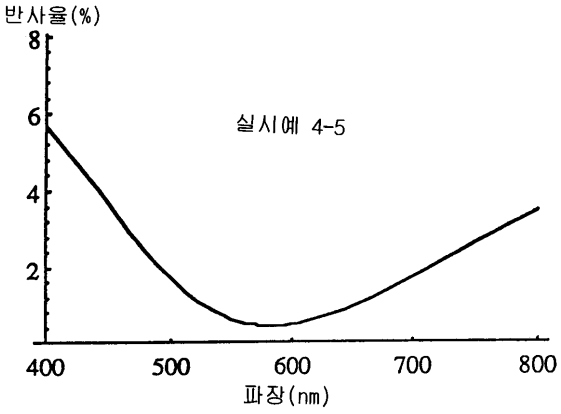
도면3


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-3
400
500
600
700
800
파장(nm)

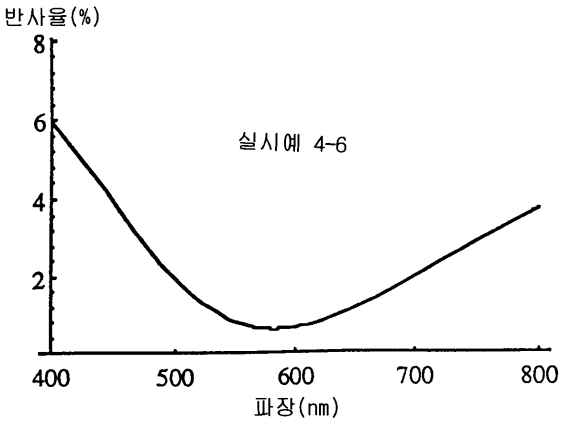
도면4


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-4
400
500
600
700
800
파장(nm)

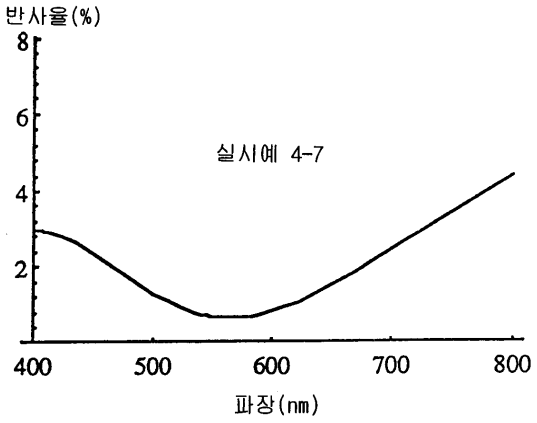
도면5


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-5
400
500
600
700
800
파장(nm)

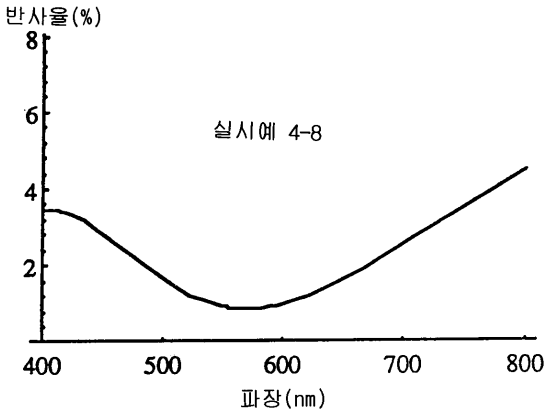
도면6


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-6
400
500
600
700
800
파장(nm)

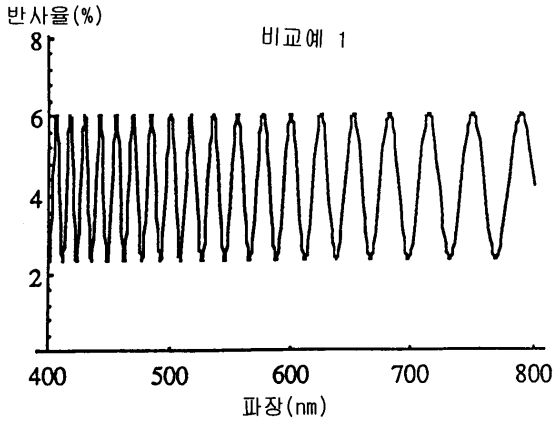
도면7


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-7
400
500
600
700
800
파장(nm)

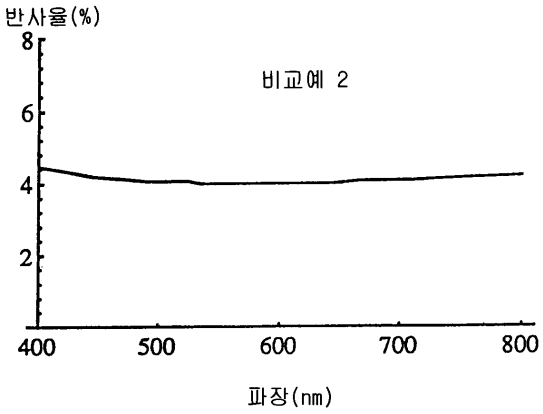
도면8


반사율(%)
8
6
4
2
실시예 4-8
400
500
600
700
800
파장(nm)

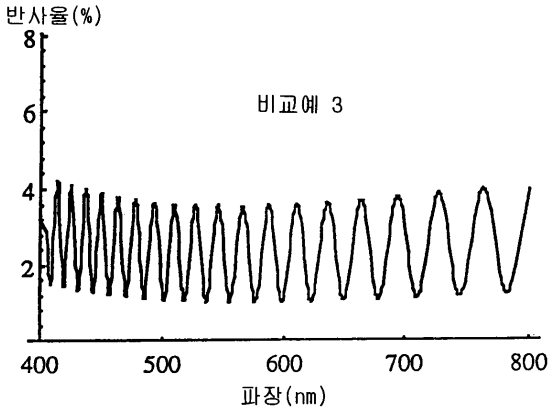
도면9


반사율(%)
비교예 1
8
6
4
2
400
500
600
700
800
파장(nm)

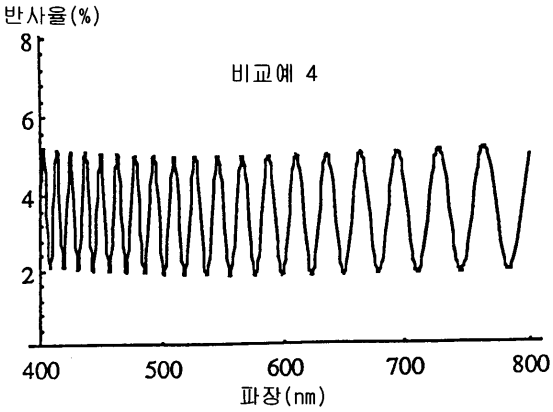
도면10


반사율(%)
비교예 2
8
6
4
2
400
500
600
700
800
파장(nm)

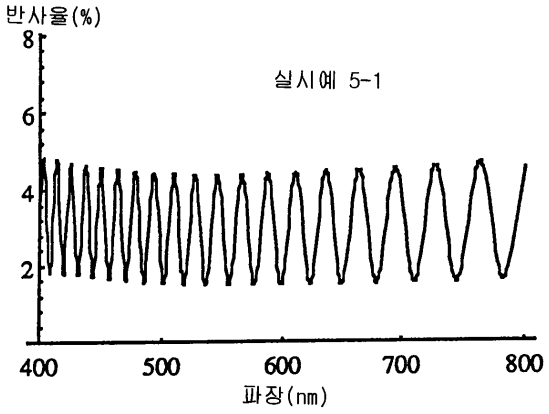
도면11



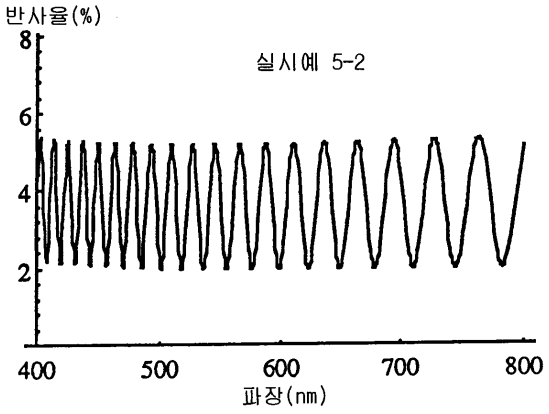
도면12



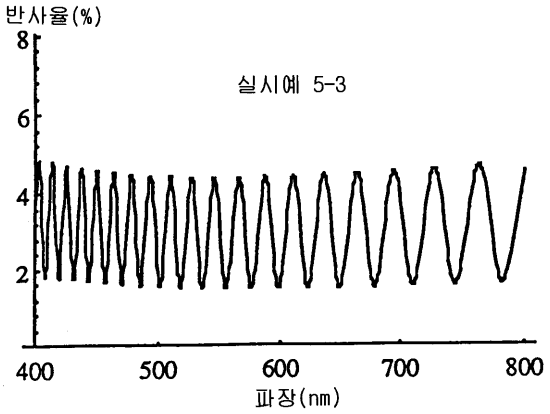
도면13



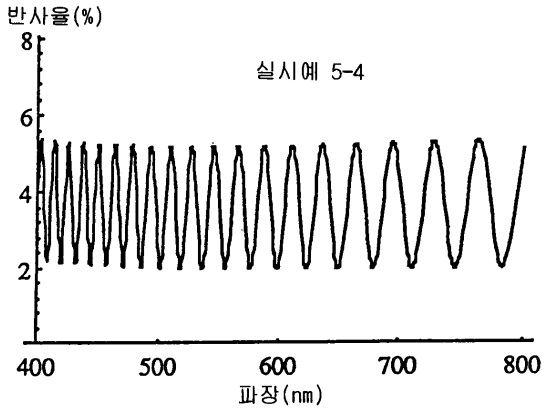
도면14



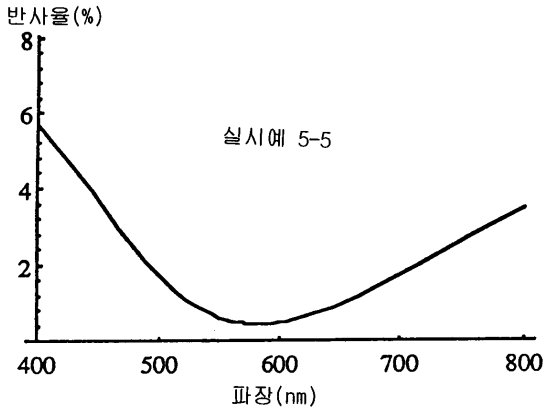
도면15



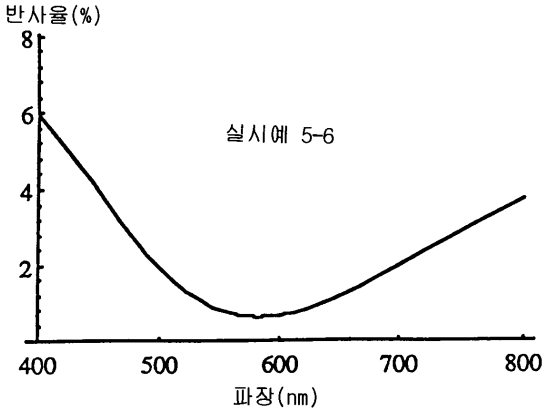
도면16



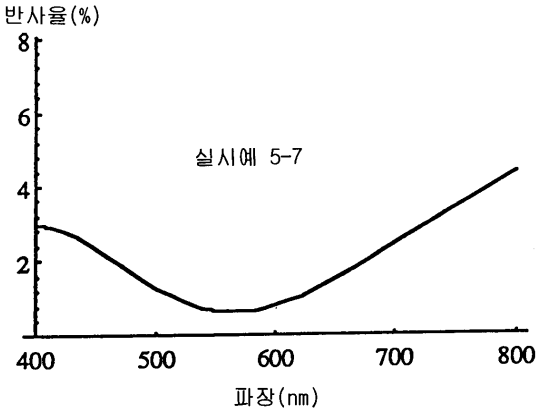
도면17



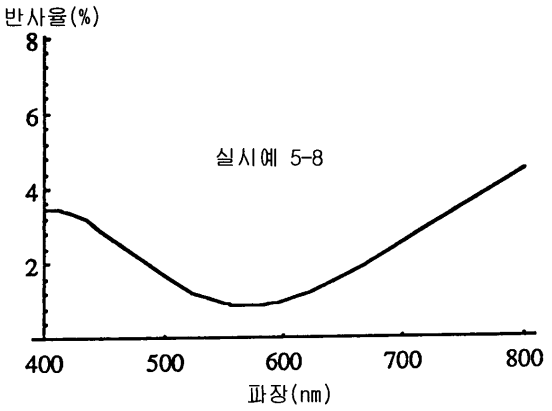
도면18



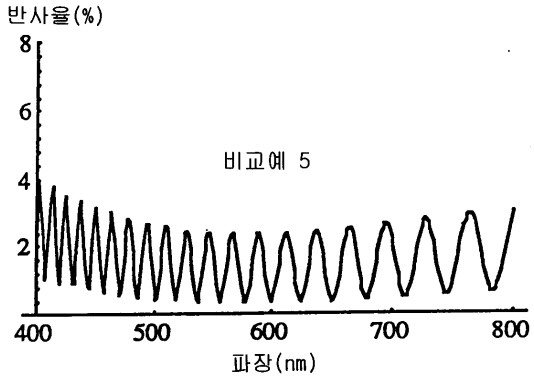
도면19



도면20



도면21



도면22

