



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월18일

(11) 등록번호 10-1375897

(24) 등록일자 2014년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 1/11 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)

C08L 27/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7030336

(22) 출원일자(국제) 2007년06월06일

심사청구일자 2012년03월28일

(85) 번역문제출일자 2008년12월12일

(65) 공개번호 10-2009-0018951

(43) 공개일자 2009년02월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/070465

(87) 국제공개번호 WO 2007/146686

국제공개일자 2007년12월21일

(30) 우선권주장

11/423,781 2006년06월13일 미국(US)

11/427,055 2006년06월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003292826 A*

JP2006047504 A*

WO2006030721 A1

US6893245 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

워커, 크리스토퍼 비. 주니어

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

래드클리페, 마크 디.

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

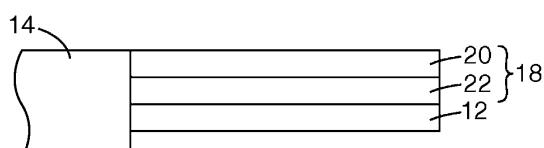
전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 황준석

(54) 발명의 명칭 내구성 반사방지 필름

(57) 요약

적어도 하나의 플루오르화 자유 라디칼 중합성 물질을 함유하는 중합성 저굴절률 조성물과 표면 개질된 무기 나노입자의 반응 생성물을 포함하는 표면층을 가진 반사방지 필름이 개시된다. 고굴절률층은 저굴절률층과 결합된다. 일 실시 형태에서, 고굴절률층은 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 표면 개질된 무기 나노입자를 포함한다. 반사방지 필름은 바람직하게는 내구성이며, 3.2 cm 맨드릴과 1000 그램의 질량체를 이용하여 스틸 울로 25회 와이프 후 1.0% 미만의 헤이즈를 나타낸다.

대표도 - 도2

(72) 발명자

클룬, 토마스 피.

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

리우, 란 에이치.

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

포코르니, 리차드 제이.

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

코지오, 월리엄 디.

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

카오, 춘타오

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

펠레리테, 마크 제이.

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

켈리, 폴 씨.

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

플레밍, 로버트 제이.

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

특허청구의 범위

청구항 1

비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 형성된 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 플루오로중합체,

적어도 하나의 아미노 유기실란 에스테르 커플링제 또는 그의 축합 생성물,

적어도 3개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 적어도 하나의 비-플루오르화 가교결합제, 및

표면 개질된 무기 나노입자를 포함하는 중합성 조성물의 반응 생성물을 포함하는 저굴절률층과;

두께가 적어도 1 마이크로미터이고, 저굴절률층과 결합되며, 굴절률이 적어도 1.60인 무기 물질 또는 표면 개질된 무기 산화물 입자를 포함하는 가교결합된 유기 물질로부터 선택되는 고굴절률층

을 포함하는 반사방지 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 고굴절률층의 두께는 약 1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터인 반사방지 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 고굴절률층은 적어도 15 부피% 내지 40 부피%의 표면 개질된 지르코니아를 포함하는 반사방지 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 3.2 cm 맨드릴(mandrel) 및 1000 그램의 질량체(mass)를 이용하여 스틸 울(steel wool)로 25회 와이프 후 1.0% 미만의 헤이즈를 갖는 반사방지 필름.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서**[0001] 관련 출원 자료**

[0002] 본 출원은 2006년 6월 13일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/423781호의 일부 계속 출원이다.

배경기술

[0003] 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 제3,833,368호에 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, 2.5% 이하) 저굴절률 및 고굴절률 코팅의 두께를 디자인하는 것이 바람직하다.

[0004] 문헌[Groh and Zimmerman, Macromolecules, Vol. 24 p. 6660 (1991)]에 설명된 바와 같이, 불소 함유 물질은 근본적으로 저굴절률을 가지며 따라서 AR 필름의 저굴절률층에 유용한 것으로 알려져 있다.

[0005] 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 및 불소 함유 물질을 사용하는 AR 코팅이 또한 개시되었다.

[0006] 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.

발명의 개요

[0008] 저굴절률층 및 저굴절률층과 결합된 고굴절률층을 포함하는 내구성 반사방지 필름을 개시한다. 저굴절률층은 적어도 하나의 플루오르화 자유 라디칼 중합성 물질과 표면 개질된 무기 나노입자를 함유하는 중합성 조성물을 반응 생성물을 포함한다. 고굴절률층은 바람직하게는 두께가 약 1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터이다. 일 태양에서, 고굴절률층은 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 표면 개질된 무기 나노입자를 포함한다. 다른 태양에서, 고굴절률층은 (예를 들어, 스퍼터(sputter) 코팅된) 무기 물질이다.

[0009] 일 실시 형태에서, 반사방지 필름 표면은 3.2 cm 맨드렐(mandrel)과 1000 그램의 질량체(mass)를 이용하여 스틸 울(steel wool)로 25회 와이프 후 1.0% 미만의 헤이즈(haze)를 나타낸다.

[0010] 고굴절률층은 바람직하게는 굴절률이 적어도 1.60이며 바람직하게는 15 부피% 내지 40 부피%의 표면 개질된 지르코니아 나노입자를 포함한다. 표면 개질된 나노입자는 자유 라디칼 중합성 기를 포함한다.

[0011] 저굴절률 조성물은 전형적으로 불소 함량이 적어도 25 중량%인 하나 이상의 플루오르화 자유 라디칼 중합성 단량체, 올리고머, 중합체, 및 그 혼합물을 함유한다. 저굴절률층 중 그러한 물질의 비율은 전형적으로 적어도 25 중량% 이상이다. 플루오르화 자유 라디칼 중합성 물질은 바람직하게는 다작용성이다. 저굴절률층 조성물은 전형적으로 적어도 3개의 멀티-아크릴레이트 기를 가진 적어도 하나의 비-플루오르화된 가교결합제를 추가로 함유한다. 바람직한 실시 형태에서, 플루오르화 자유 라디칼 중합성 물질은 적어도 하나의 플루오로중합체를 포함한다.

[0012] 일 실시 형태에서, 저굴절률층은 자유 라디칼 중합성 플루오르화 중합체 중간체, 적어도 하나의 플루오르화 자유 라디칼 중합성(예를 들어, 단량체 및/또는 올리고머) 물질; 및 표면 개질된 무기 나노입자를 함유하는 중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다.

[0013] 다른 실시 형태에서, 저굴절률층은 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 플루오로중합체, 적어도 하나의 아미노 유기실란 에스테르 커플링제 또는 그의 축합 생성물, 적어도 3개의 자유 라디칼 중합성 기를 가진 적어도 하나

의 비-플루오르화된 가교결합제; 및 표면 개질된 무기 나노입자를 함유하는 중합성 조성물의 반응 생성물을 포함한다.

[0014] 이들 실시 형태 각각에서, 저굴절률층은 바람직하게는 (예를 들어, UV) 방사선에의 노출에 의해 경화되어 자유 라디칼 중합성 부분을 가교결합시킨다. 저굴절률층은 광학적 두께가 약 $\frac{1}{4}$ 파이다. 내구성 반사방지 필름은 1 마이크로미터보다 큰 직경을 갖는 (예를 들어, 무광택성) 무기 입자의 부재 하에서 얻어질 수 있다. 본 발명에서 개시되는 반사방지 필름은 고굴절률층 하부에 놓인 (예를 들어, 고굴절률) 광투과성 기판을 포함하는 필름 물품으로 제공될 수 있다. 대안적으로, 고굴절률층과 저굴절률층의 조합은 (예를 들어, 디스플레이) 표면에 직접적으로 적용될 수 있다. 고굴절률층이 적용되는 기판은 선택적으로 정전기 방지 입자를 포함할 수 있는 (예를 들어, 고굴절률) 프라이머를 선택적으로 포함할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0018] 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.

[0019] "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 할로겐화될 수 있다.

[0020] 바람직한 자유 라디칼 중합성 단량체 및 올리고머는 전형적으로 하나 이상의 "(메트)아크릴" 기를 포함하며, 이는 (메트)아크릴아미드, 및 (메트)아크릴레이트 - 이는 예를 들어 불소 및 황으로 선택적으로 치환됨 - 를 포함한다. 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. 대안적으로, 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체는 당해 화합물의 한 말단에 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함할 수 있다. 자유 라디칼 중합성 플루오로중합체는 전형적으로 (메트)아크릴레이트 또는 다른 (메트)아크릴 기와 반응성인 작용기를 포함한다.

[0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "고형물의 중량%"는 용매를 제외한 성분들의 총계를 말한다. 몇몇 예에서, 용매 및 무기(예를 들어, 입자) 물질을 제외한 성분들의 총계를 지칭하는 중합성 유기 조성물의 고형물 중량%가 기재된다.

[0022] 이제 고굴절률층과 결합된 저굴절률(예를 들어, 표면)층을 가진 반사방지 필름 물품을 설명한다.

[0023] 내구성 반사방지 필름은 상대적으로 얇은 저굴절률층과 조합된 상대적으로 두꺼운 고굴절률층을 포함한다. 고굴절률층의 두께는 전형적으로 적어도 0.5 마이크로미터, 바람직하게는 적어도 1 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 적어도 2 마이크로미터이다. 고굴절률층의 두께는 전형적으로 10 마이크로미터 이하 그리고 더욱 전형적으로는 5 마이크로미터 이하이다. 저굴절률층은 광학적 두께가 약 $\frac{1}{4}$ 파이다. 그러한 두께는 전형적으로 0.5 마이크로미터 미만, 더 전형적으로는 약 0.2 마이크로미터 미만, 그리고 흔히 약 90 nm 내지 110 nm이다. 내구성 고굴절률층이 내구성 저굴절률층과 조합되어 이용될 때, 내구성 (예를 들어, 2층) 반사방지 필름은 추가의 하드코트(hardcoat) 층의 부재 하에 제공될 수 있다.

[0024] 저굴절률층은 자유 라디칼 중합성 물질들의 반응 생성물을 포함한다. 고굴절률층이 가교결합 유기 물질 중에 분산된 표면 개질된 나노입자를 포함하는 바람직한 실시 형태에서, 고굴절률층은 자유 라디칼 중합성 물질들의 반응 생성물을 또한 포함한다. 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 결과가 얻어질 수 있다.

[0025] 저굴절률 표면층은 적어도 하나의 플루오르화 자유 라디칼 중합성 물질과 표면 개질된 무기 나노입자를 함유하는 중합성 저굴절률 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 바람직하게는 저굴절률(예를 들어, 1.50 미만)을 갖는 표면 개질된 입자는 본 명세서에 설명된 자유 라디칼 중합된 플루오르화 유기 물질 중에 분산된다. 다양한 저굴절률 무기 입자, 예를 들어 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 할로겐화물(예를 들어, 플루오르화물)이 공지되어 있다. 바람직한 저굴절률 입자에는 콜로이드성 실리카, 플루오르화마그네슘 및 플루오르화리튬이 포함된다. 저굴절률 조성물에 사용하기 위한 실리카는 미국 일리노이주 나페빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 "날코 콜로이달 실리카스(Nalco Collodial 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 코포레이션(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.

[0026] 저굴절률층의 플루오르화 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, 핵사데칸에 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.

[0027] 몇몇 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 반사방지 필름은 내구성을 갖는다. 일 태양에서, 내구성 반사방지 필름은 스틸 울과 같은 연마재와의 반복된 접촉후 긁힘에 대하여 내성을 갖는다. 유의한 긁힘의 존재는 반사방지 필름의 헤이즈를 증가시킬 수 있다. 일 실시 형태에서, 반사방지 필름은 실시예에서 추가로 설명된 스틸 울 내구성 시험에 따르면, 3.2 cm의 맨드렐 및 1000 g의 질량체를 이용하여 스틸 울에 의한 5, 10, 15, 20 또는 25회 와이프 후에 헤이즈가 1.0% 미만이다.

[0028] 가시적인 긁힘에 내성을 갖는 표면층은 그의 낮은 표면 에너지를 유지할 필요는 없다. 바람직한 실시 형태에서, 반사방지 필름은 또한 스틸 울과 같은 연마재와의 반복된 접촉후 낮은 표면 에너지를 유지한다. 바람직한 실시 형태에서, 반사방지 필름은 스틸 울 내구성 시험에 따르면, 3.8 cm 직경의 맨드렐 및 1000 g의 질량체를 이용하여 스틸 울에 의한 5, 10, 15, 20 또는 25회 와이프 후에 적어도 45° , 50° , 또는 60° 의 핵사데칸과의 전진 접촉각을 나타낸다. 또한, 반사방지 필름은 3.8 cm 직경의 맨드렐 및 500 g의 질량체를 이용하여 스틸 울에 의한 10회 와이프, 50회 와이프, 100회 와이프, 200회 와이프, 또는 심지어 300회 와이프 후에 적어도 90° , 95° 또는 100° 의 물과의 정접촉각을 전형적으로 나타낸다.

[0029] 몇몇 실시 형태에서, 내구성 반사방지 필름은 본 명세서에 설명된 바와 같이 금속 또는 금속 산화물과 같은 무기 물질의 (예를 들어, 단일한) 박층으로 이루어진 고굴절률층과 조합된 저굴절률층을 포함한다. 그러한 고굴절률 코팅은 일반적으로 열증발, 스퍼터링(sputtering) 또는 기타 진공 증착 기술에 의해 증착된다. 특정 금속 산화물의 예에는, 예를 들어 알루미늄, 규소, 주석, 티타늄, 니오븀, 아연, 지르코늄, 탄탈륨, 이트륨, 세륨, 텅스텐, 비스무트, 인듐, 안티몬의 산화물, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 스퍼터링된(sputtered) (예를 들어, 실리카) 저굴절률 무기 타이층은 불소 함유 저굴절률층의 적용 전에 고굴절률층에 적용될 수 있다.

[0030] 내구성 반사방지 필름의 고굴절률층은 바람직하게는 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 표면 개질된 나노입자(바람직하게는, 적어도 1.60의 고굴절률을 가짐)를 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, 저굴절률층과 관련하여 후술되는 것과 같이 비-플루오르화 1작용성 및/또는 2작용성 물질과 조합된, 또는 단독의, 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 비-플루오르화 자유 라디칼 중합성 물질을 포함한다. 다양한 적합한 고굴절률 조성물이 미국 특허 공개 제2006/0147702호; 제2006/0147703호; 제2006/0147674호; 및 국제특허 공개 WO2006/073755호; WO2006/073856호 및 WO2006/073773호에 개시된 바와 같이 알려져 있다. 불소 원자는 고굴절률층에 바람직하지 않지만, 브롬화 (메트)아크릴레이트와 같이, 브롬 및 요오드와 같은 다른 할로겐은 유용하다.

[0031] 예를 들어 지르코니아(ZrO_2), 티타니아 (TiO_2), 산화안티몬, 알루미나, 산화주석을 단독으로 또는 조합하여 포함하는 다양한 고굴절률 입자가 공지되어 있다. 혼합된 금속 산화물이 또한 이용될 수 있다. 고굴절률층에 사용하기 위한 지르코니아는 날코 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "날코(Nalco) OOSS008"로, 그리고 스위스 우츠빌 소재의 불러 아게(Buhler AG)로부터 상표명 "불러 지르코니아 Z-WO 콜(Buhler zirconia Z-WO sol)"로 입수가능하다. 지르코니아 나노입자는 또한 미국 특허 공개 제2006/0148950호 및 미국 특허 제6,376,590호에 설명된 것과 같이 제조될 수 있다.

[0032] 저굴절률층 및/또는 고굴절률층 중 (예를 들어, 무기) 나노입자의 농도는 전형적으로 적어도 5 부피%, 그리고 바람직하게는 적어도 15 부피%이다. 무기 입자의 농도는 전형적으로 약 50 부피% 이하, 그리고 더 바람직하게는 40 부피% 이하이다.

- [0033] 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.
- [0034] 일반적으로, 표면 처리제는 입자 표면에 (공유적으로, 이온적으로 또는 강한 물리흡착을 통해) 부착될 제1 말단 및 입자와 수지와의 상용성을 부여하고/하거나 경화 동안 수지와 반응하는 제2 말단을 갖는다. 표면 처리제의 예에는 알코올, 아민, 카르복실산, 살포산, 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 혼합과 동시에 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, 승운에서 산성 또는 염기성 조건 하에 약 1-24시간 동안 표면 처리하는 것이 바람직하다. 카르복실산과 같은 표면 처리제는 승온 또는 장시간이 필요하지 않을 수 있다.
- [0035] 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, 비닐트라이아세톡시 실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이아이소프로포록시실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이페녹시실란, 비닐트라이-t-부톡시실란, 비닐트리스-아이소부톡시실란, 비닐트라이아이소프로펜옥시 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 혼합물을 포함한다.
- [0036] 콜로이드성 분산물 중의 입자의 표면 개질은 앞서 인용된 미국 특허 공개 제2006/0148950호 및 미국 특허 제6,376,590호에 설명된 바와 같이 다양한 공지의 방법으로 달성될 수 있다.
- [0037] 표면 개질제들의 조합이 유용할 수 있는데, 여기서, 상기 표면 개질제들 중 적어도 하나는 경화성 수지와 공중합 가능한 작용기를 갖는다. 표면 개질제의 조합은 점도가 더 낮아지게 할 수 있다. 예를 들어, 중합 기능에 텔렌계 불포화 작용기 또는 개환 중합되는 환형 작용기일 수 있다. 에틸렌계 불포화 중합 기능, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 비닐 기일 수 있다. 개환 중합되는 환형 작용기는 일반적으로 산소, 황 또는 질소와 같은 혼테로원자를 포함하며, 바람직하게는 에폭사이드와 같이 산소를 함유하는 3원 고리를 포함한다.
- [0038] 표면 개질제의 바람직한 조합은 중합성 수지의 유기 성분과 공중합 가능한 작용기를 갖는 적어도 하나의 표면 개질제 및 분산제로 작용할 수 있는 폴리에테르 실란과 같은 제2 친양쪽성 개질제를 포함한다. 제2 표면 개질제는 바람직하게는 중합성 조성물의 유기 성분과 선택적으로 공중합 가능한 개질제를 함유하는 폴리알킬렌옥사이드이다.
- [0039] 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 비결정성 나노입자는 전형적으로 더 낮은 굴절률을 갖는다.
- [0040] 무기 입자는 바람직하게는 실질적 단분산(monodisperse) 크기 분포 또는 둘 이상의 실질적 단분산 분포를 블렌

덩하여 얻어지는 다중 모드(polynomial) 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 별개임), 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 충분히 투명한 고굴절률 코팅을 제공하기 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.

[0041] 반사방지 필름은 광택 또는 무광택 표면을 가질 수 있다. 무광택성 반사방지 필름은 전형적인 광택성 필름보다 전형적으로 투과도가 더 낮고 헤이즈 값이 더 크다. 예를 들어, 헤이즈는 ASTM D1003에 따라 측정할 때 일반적으로 적어도 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 또는 10%이다. 광택성 표면은 전형적으로 60°에서 ASTM D 2457-03에 따라 측정할 때 적어도 130의 광택도를 갖는 반면, 무광택성 표면은 120 미만의 광택도를 갖는다.

[0042] 표면은 무광택 표면을 제공하기 위하여 거칠게 하거나 텍스처 형성될 수 있다. 이는 비드-블라스팅(bead-blasted)되거나 또는 다른 방법으로 거칠게 된 적합한 도구로 하부 층(들)과 함께 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.

[0043] 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 구매 가능하다.

[0044] 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 농도에서, 이 농도는 전형적으로 원하는 광택 감소(이는 또한 헤이즈 증가에 기여함)를 생성하기에 불충분하다. 그러나, 내구성 반사방지 필름이 그러한 무광택 입자의 부재 하에 제공될 수 있다.

[0045] 저굴절률 중합성 조성물 및 유기 고굴절률 중합성 조성물은 일반적으로 적어도 3개의 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 적어도 하나의 가교결합제를 함유한다. 이러한 성분은 흔히 비-플루오르화된 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체이다. 그러한 물질의 포함은 경화된 조성물의 경성에 기여한다.

[0046] 저굴절률 및 유기 고굴절률 중합성 조성물은 전형적으로 적어도 5 중량%, 또는 10 중량%, 또는 15 중량%의 가교결합제를 함유한다. 저굴절률 조성물 중 가교결합제의 농도는 일반적으로 약 40 중량% 이하이다. 고농도의 무기 입자가 이용되는 바람직한 실시 형태에 있어서, 고굴절률 조성물 중 가교결합제의 농도는 일반적으로 약 25 중량% 이하이다.

[0047] 적합한 단량체에는 예를 들어 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트(미국 웬슬베니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Company)로부터 상표명 "SR351"로 구매 가능), 에톡실화된 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트(미국 웬슬베니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR454"로 구매 가능), 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR444"로 구매 가능), 다이웬타에리트리톨 웬타아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR399"로 구매 가능), 에톡실화된 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실화된 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR494"로 구매 가능), 다이웬타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 및 트리스(2-하이드록시 에틸)아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트(사토머로부터 상표명 "SR368"로 구매 가능)가 포함된다. 일부 태양에서, 미국 특허 제4,262,072호(웬들링(Wendling) 등)에 설명된 것과 같은 하이단토인 부분-함유 멀티-(메트)아크릴레이트 화합물이 사용된다.

[0048] 저굴절률 및 고굴절률 중합성 코팅 조성물은 적어도 하나의 2작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 함유 할 수도 있다. 예를 들어, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 디아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 디아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 알콕실화된 지방족 디아크릴레이트, 알콕실화된 사이클로헥산 디이메탄올 디아크릴레이트, 알콕실화된 헥산다이올 디아크릴레이트, 알콕실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸 글리콜 하이드록시피발레이트 디아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 디아

아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 디아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, ($M_n = 200$ g/몰, 400 g/몰, 600 g/몰), 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 디아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 트라이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트를 포함하는 다양한 2작용성(메트)아크릴레이트 단량체가 당업계에 공지되어 있다.

[0049] 저굴절률은 바람직하게는 불소 함량이 적어도 25 중량%인 하나 이상의 자유 라디칼 중합성 물질을 포함한다. 고도로 플루오르화된 단량체, 올리고머 및 중합체는 저굴절률을 갖는 것을 특징으로 한다. 불소 함량이 적어도 약 25 중량%인 다양한 플루오르화 다중- 및 모노-(메트)아크릴레이트 물질이 공지되어 있다. 몇몇 실시 형태에서, 저굴절성 중합성 조성물은 불소 함량이 적어도 30 중량%, 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 45 중량%, 또는 적어도 50 중량%이다. 전형적으로, 고 플루오르화 물질의 대부분은 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질이다. 그러나, 그러한 물질은 플루오르화 1작용성 물질과 조합되어 사용될 수 있다.

[0050] 다양한 플루오르화 모노- 및 멀티-(메트)아크릴레이트 화합물이 중합성 저굴절률 코팅 조성물의 제조에 이용될 수도 있다. 그러한 물질은 일반적으로 (페)플루오로폴리에테르 부분, (페)플루오로알킬 부분 및 (페)플루오로알킬렌 부분과 조합된 자유 라디칼 중합성 부분을 포함한다. 각각의 이를 부류 내에는 (예를 들어, 적어도 25 중량%의) 높은 불소 함량을 갖는 화학종이 있다. 각각의 부류 내의, 불소 함량이 25 중량% 미만인 다른 화학종이 보조 성분으로서 이용될 수 있다.

[0051] 몇몇 실시 형태에서, 그러한 보조 플루오르화 (메트)아크릴레이트 단량체는 반응 혼합물에 존재하는 저굴절률 또는 기타 플루오르화 물질의 상용화를 도울 수 있다. 예를 들어, 퍼플루오로폴리에테르 우레탄 화합물은 미국 특허 공개 제2006/0216524호; 2006년 3월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/277162호; 및 2006년 6월 13일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/423782호에 개시된 바와 같은 고 불소 함유 물질의 상용화에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 그러한 퍼플루오로폴리에테르 우레탄 화합물은 일반적으로 적어도 하나의 중합성(예를 들어, 말단) (메트)아크릴레이트 부분 및 적어도 2의 결합자를 갖는 결합기에 의해 우레탄 또는 우레아 결합에 결합된 (페)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 $HFP0-$ 부분이며, 여기서 $HFP0$ 는 $F(CF(CF_3)CF_2O)aCF(CF_3)$ -이고, "a"는 평균 2 내지 15이다. 일부 실시 형태에서, "a"는 평균 약 4 또는 6이다. 한 가지 예시적인 고 불소 퍼플루오로폴리에테르 우레탄 (메트)아크릴레이트는 $HFP0-C(O)NHC_2H_4OC(O)NHC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 이며, 여기서 바람직한 실시 형태에서, 저굴절률 중합성 조성물은 적어도 하나의 자유 라디칼 중합성 플루오로중합체를 함유한다. 이를 부류의 플루오로중합체에 대한 일반적인 설명 및 제법은 문헌[Encyclopedia of Chemical Technology, Fluorocarbon Elastomers, Kirk-Othmer (1993), or in Modern Fluoropolymers, J. Scheirs Ed, (1997), J Wiley Science, Chapters 2, 13, and 32 (ISBN 0-471-97055-7)]에서 찾아볼 수 있다.

[0052] 바람직한 플루오로중합체는 테트라플루오로에틸렌("TFE"), 헥사플루오로프로필렌("HFP"), 및 비닐리텐 플루오라이드("VDF," "VF2,")로 공지된 구성 단량체로부터 형성된다. 이를 구성성분에 있어서의 단량체 구조가 하기에 예시되어 있다:

화학식 1

[0053] TFE: $CF_2=CF_2$

화학식 2

[0054] VDF: $CH_2=CF_2$

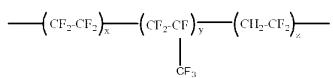
화학식 3

[0055] HFP: $CF_2=CF-CF_3$

[0056] 플루오로중합체는 바람직하게는 적어도 2종의 구성 단량체(HFP 및 VDF), 그리고 더 바람직하게는 모든 3종의 구성 단량체를 다양한 물 양으로 포함한다. 화학식 1, 2 또는 3에 도시되어 있지는 않지만 또한 유용한 추가의

단량체는 일반 구조식 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f$ 의 퍼플루오로비닐 에테르 단량체를 포함하며, 여기서 R_f 는 탄소수 1 내지 8의 분자형 또는 선형 퍼플루오로알킬 라디칼일 수 있고, 그 자신은 산소와 같은 추가의 혼합원자를 포함할 수 있다. 구체예로는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 및 퍼플루오로(3-메톡시-프로필)비닐 에테르가 있다. 추가의 예는 쓰리엠(3M)에게 양도된 웜(Worm)의 국제 출원 공개 WO 00/12574호와, 칼슨(Carlson)의 미국 특허 제5,214,100호에서 찾아진다.

[0057] VDF-HFP 및 선택적으로 TFE로 이루어진 비결정성 공중합체는 이하에서 FKM, 또는 FKM 탄성중합체로 지칭되며, 이는 ASTM D 1418에 나타낸 바와 같다. FKM 탄성중합체는 하기 화학식을 갖는다:



[0058] 여기서, x, y 및 z는 몰 백분율로서 표현된다. 몇몇 실시 형태에서, 비결정성 미세구조로 되게 하기 위하여 y의 몰 백분율이 충분히 높기만 하다면 (전형적으로 약 18 몰% 초과) x는 0일 수 있다. 본 발명에서 유용한 추가의 플루오로탄성중합체 조성물이 존재하며, 여기서 x는 0 초과이다.

[0059] [0060] 플루오로중합체는 자유 라디칼 중합성 기를 포함한다. 이는, 할로겐 함유 경화 부위 단량체(cure site monomer, "CSM") 및/또는 할로겐화 말단기 - 이는 당업계에 공지된 다수의 기술을 사용하여 중합체로 상호 중합됨 - 의 포함에 의해 달성될 수 있다. 이들 할로겐 기는 코팅 혼합물의 나머지 다른 성분들에 대한 반응성을 제공하며, 중합체 네트워크의 형성을 돋는다. 유용한 할로겐 함유 단량체는 당업계에 잘 알려져 있으며, 전형적인 예는 아포테커(Apotheker) 등의 미국 특허 제4,214,060호, 무어(Moore)의 유럽 특허 제398241호, 및 빈센조(Vincenzo) 등의 유럽 특허 제407937B1호에서 찾아진다.

[0061] 선택적으로 할로겐 경화 부위가 할로겐화 사슬 전달제의 사용을 통하여 중합체 구조 내로 도입될 수 있으며, 상기 사슬 전달제는 반응성 할로겐 말단기를 함유하는 플루오로중합체 사슬 말단을 생성한다. 그러한 사슬 전달제(chain transfer agent, "CTA")는 문헌에 잘 알려져 있으며, 전형적인 예로는 $\text{Br}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Br}$, CF_2Br_2 , CF_2I_2 , CH_2I_2 가 있다. 다른 전형적인 예는 웨이스거버(Weisgerber)의 미국 특허 제4,000,356호에서 찾아진다. 할로겐이 경화 부위 단량체 또는 사슬 전달제 또는 이 둘 모두에 의해 중합체 미세구조 내로 포함되는지는 특별하게 관련이 있는 것은 아니며, 이는, 경화 부위 단량체 및 사슬 전달제 둘 모두가 UV 가교결합에 대하여 반응성이 더 큰 플루오로중합체를 생성하며, 아크릴레이트와 같은 당해 네트워크의 다른 성분들과의 공동반응(coreaction)을 야기하기 때문이다. 공동-가교결합된(co-crosslinked) 네트워크의 형성에서 경화 부위 단량체들을 사용하는 것의 이점은, 탈플루오르화수소화(dehydrofluorination) 접근법 (하기에 논의됨)과는 대조적으로, 아크릴레이트와 플루오로중합체의 반응이 반응을 위하여 중합체 골격 내의 불포화체에 의존적이지 않기 때문에 형성된 중합체 층의 광 투명성이 손상되지 않는다는 것이다. 그와 같이, 브로모 함유 플루오로탄성중합체, 예를 들어 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 입수 가능한 다이네온(Dyneon)TM E-15742, E-18905, 또는 E-18402는 플루오로중합체로서 FKM과 함께 또는 그 대신에 사용될 수도 있다.

[0062] 다른 실시 형태에서, 플루오로중합체는 플루오로중합체와 탄화수소 기관 또는 층 사이의 증가된 결합을 생성하기 위하여 플루오로중합체의 충분한 탄소-탄소 불포화를 제공할 임의의 방법으로 탈플루오르화수소화에 의해 반응성을 갖도록 할 수 있다. 탈플루오르화수소화 공정은 불포화를 유발하는 잘 알려진 공정이며, 이것은 다이페놀 및 다이아민과 같은 친핵체에 의해 플루오로탄성중합체의 이온 가교결합에 가장 일반적으로 사용된다. 이 반응은 VDF 함유 탄성중합체에 특징적이다. 설명은 문헌[The Chemistry of Fluorocarbon Elastomer, A.L. Logothetis, Prog.Polymer Science (1989), 14, 251]에서 찾아볼 수 있다. 게다가, 그러한 반응은 1차 및 2차 지방족 1작용성 아민에서 또한 가능하며, 웬던트 아민 측기를 갖는 DHF-플루오로중합체를 생성할 것이다. 그러나, 그러한 DHF 반응은 VDF 단위를 함유하지 않는 중합체에서는 가능하지 않으며, 그 이유는 상기 중합체에서는 그러한 시약에 의해 HF가 상실되는 능력이 결여되어 있기 때문이다.

[0063] 경화 부위 단량체의 포함에 의해 반응성을 갖게 되는 플루오로중합체와, 탈플루오르화수소화에 의해 반응성을 갖게 되는 플루오로중합체의 조합이 이용될 수 있다.

[0064] 본 명세서에 개시된 플루오로중합체 함유 저굴절률 조성물은 바람직하게는 미국 특허 공개 제2006/0147723호에 개시된 바와 같이 적어도 하나의 아미노 유기실란 에스테르 커플링제 또는 그의 축합 생성물을 함유한다. 바람직한 아미노 유기실란 에스테르 커플링제에는 3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이에톡시실

란, (아미노에틸아미노메틸)펜에틸트라이메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)펜에틸트라이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실란, 4-아미노부틸트라이메톡시실란, 4-아미노부틸트라이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실란, 3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸메톡시실란, 3-아미노프로필다이메틸에톡시실란, 2,2-다이메톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄-1-에탄아민, 2,2-다이에톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄-1-에탄아민, 2,2-다이에톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄, 2,2-다이메톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄, 4-아미노페닐트라이메톡시 실란, 및 3-페닐아미노프로필트라이메톡시 실란이 포함된다.

[0065] 다른 실시 형태에서, 저굴절률층은 A) 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체 및 B) 2006년 6월 13일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/423791호에 개시된 적어도 하나의 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체의 반응 생성물을 포함한다. A)와 B)의 혼합물은 바람직하게는 (예를 들어, 자외광) 방사선에의 노출에 의해 경화된다. 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, 예를 들어 비-플루오르화 가교결합제와 같은 저굴절률 코팅의 다른 선택 성분들은 중합되어 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체를 물리적으로 인탱글링(entangling)하고, 그럼으로써 상호침투 네트워크를 형성할 수도 있다.

[0066] A) 플루오로(메트)아크릴레이트 중합체 중간체는 i) 불소 함량이 적어도 약 25 중량%인 적어도 하나의 플루오르화 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머와, ii) 선택적으로 하나 이상의 플루오르화 또는 비-플루오르화 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 반응 생성물을 포함한다. 선택적 다중-(메트)아크릴레이트 물질은 멀티-(메트)아크릴레이트 부분을 갖는 단량체, 올리고머, 중합체, 표면 개질된 무기 나노입자와, 그러한 물질들의 다양한 조합을 포함할 수도 있다. 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 총량은 일반적으로 중합성 유기 조성물의 고형물 중량%를 기준으로 적어도 25 중량%이다. 멀티-(메트)아크릴레이트 물질의 총량은 나노입자 함유 조성물의 약 30 중량% 내지 70 중량% 범위일 수도 있다.

[0067] 저굴절률 조성물은 다양한 1작용성 및/또는 다작용성 HFPO- 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유할 수도 있다. 저굴절률층에 적어도 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 이들 물질을 포함시키면 적어도 110°의 물과의 초기 정접촉각을 가진 저 에너지 표면을 제공할 수 있다.

[0068] 다양한 퍼플루오로폴리에테르 모노-(메트)아크릴레이트 화합물이 공지되어 있다. 하나의 그러한 예시적인 저굴절률 물질로는 HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂가 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 HFPO-C(O)NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂, F가 60.2 중량%인 것으로 계산되는 HFPO-C(O)NH(CH₂)₆OC(O)CH=CH₂, 및 F가 57.3 중량%인 것으로 계산되는 HFPOC(O)NHCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂이다. 그러한 화합물들은 2006년 3월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/277,162호에 설명되어 있다 (제법 31a-31d 참조).

[0069] 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 제 2005/0249940-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)₂CH₃CH₂CN(H)(O)C-HFPOC(O)N(H)CCH₂CH₃(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.

[0070] 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제가 중합성 저굴절률 및 고굴절률 코팅 조성물의 제조에 전형적으로 이용된다. 유용한 자유-라디칼 열 개시제에는, 예를 들어, 아조, 과산화물, 과황산염 및 레독스 개시제, 및 그 조합이 포함된다. 유용한 자유 라디칼 광개시제에는, 예를 들어, 아크릴레이트 중합체의 UV 경화에 유용한 것으로 알려진 것들이 포함된다. 더욱이, 다른 첨가제가 최종 조성물에 첨가될 수 있다. 이는, 수지성 유동 보조제(resinous flow aid), 광안정제, 고비등점 용매, 및 당업자에게 잘 알려진 다른 상용화제(compatibilizer)를

포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0071] 중합성 조성물은 자유 라디칼 중합성 물질(들)을 상용성 유기 용매에 약 1 내지 10%의 고형물의 농도로 용해시킴으로써 형성될 수 있다. 단일 유기 용매 또는 용매들의 블렌드가 이용될 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; 사이클로헥사논, 또는 아세톤; 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 아이소포론; 부티로락톤; N-메틸파롤리돈; 테트라하이드로푸란; 락테이트, 쓰리엠으로부터 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] 다양한 플루오르화 용매가 이용될 수 있지만, 일 태양에서 플루오르화 용매가 없는 상용성 저굴절률 코팅 조성물이 제조된다. 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), 럼프(lump) 또는 상당한 과형 무늬(waviness), 또는 광학 및 코팅 분야의 당업자에게 공지된 다른 시각적 지표들이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0073] 광학 디스플레이 또는 광학 디스플레이에 사용하기 위한 반사방지 필름 상에 반사방지 코팅을 형성하는 방법은 광투과성 기판층을 제공하는 단계; 기판층 상에 고굴절률 물질을 제공하는 단계; 및 고굴절률층과 결합된 본 발명에서 개시된 저굴절률층을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 저굴절률층은 상기 저굴절률 물질의 층을 상기 고굴절률 물질의 상기 (예를 들어, 경화된) 층 상에 적용하고, 충분한 자외선 방사선을 조사하여 가교결합시킴으로써 제공될 수도 있다. 대안적으로, 저굴절률 코팅은 이형 라이너에 도포되고, 적어도 부분적으로 경화되고, 고굴절률층 상에 전사 코팅될 수 있다. 또한, 반사방지 물질은 직접적으로 기판에 적용되거나, 대안적으로는 전사가능한 반사방지 필름의 이형층에 적용되고, 그 후 열전사 또는 방사선-유도된 전사를 사용하여 이형층으로부터 기판으로 전사될 수 있다. 적합한 전사 방법은 미국 특허 공개 제2006/0147614호에 개시된다.

[0074] 저굴절률 조성물 및 고굴절률 조성물은 종래의 필름 적용 기술을 사용하여 단층 또는 다층으로서 고굴절률층에 적용되거나 또는 직접적으로 (예를 들어, 디스플레이 표면 또는 필름) 기판에 적용될 수 있다. 유리하게는, 낮은 반사율 및 우수한 내구성의 조합은 고굴절률 단층 상에 제공된 저굴절률 단층을 이용하여 얻어질 수 있다.

[0075] 침지 코팅, 순방향 및 역방향 룰 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 커튼 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 Gutoff, Modern Coating and Drying Technology, VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7] 및 문헌[Gutoff and Cohen, Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems, Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0]과 같은 문헌에 설명되어 있다.

[0076] 기판은 보통 연속 웨브(web)의 룰 형태인 것이 편리하지만, 코팅은 개별 시트에 도포될 수 있다.

[0077] 저굴절률 및 고굴절률 코팅 조성물은 오븐에서 건조시켜 용매를 제거하고, 이어서 바람직하게는 불활성 분위기 (50 ppm(parts per million) 미만의 산소)에서, 예를 들어 H-전구 또는 기타 램프를 사용하여 원하는 파장의 자외선에 노출시킴으로써 경화시킨다. 반응 메커니즘은 자유 라디칼 중합성 물질의 가교결합을 야기한다.

[0078] 이제 도 1을 참조하면, 하우징(14) 내에 배치된 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 물질을 포함한다.

[0079] 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, 비스페놀 A) 폴리카르보네이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 폴리올레핀, 예를 들어, 다양한 광학 장치에서 보통 사용되는 이축 배향된 폴리프로필렌을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다.

[0080] 도 2를 참조하면, 광학 디스플레이(12)는 고굴절률층(22) 및 저굴절률층(20) 중 적어도 하나의 층을 갖는 반사방지 필름(18)을 포함한다. 저굴절률층(20)은 고굴절률층과 뷔잉 면(viewing surface) 사이에 제공된다. 저굴절률층(20)은 도 2에 도시된 바와 같이 전형적으로 환경에 노출된 표면층이다.

[0081] 고굴절률층은 굴절률이 적어도 약 1.4, 그리고 전형적으로 적어도 약 1.5이다. 고굴절률층의 최대 굴절률은 가교결합된 유기 물질 중에 분산된 고굴절률 무기 나노입자를 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, 더 전형적으로는 약 1.45 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 약 1.42 미만이다. 저굴절률층의 최소 굴절률은 일반적으로 적어도 약 1.35이다.

[0082] 반사방지 필름의 평균 반사율은 바람직하게는 실시예에 설명된 바와 같이 분광광도계로 측정할 때 450 nm 내지 650 nm에서 3% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만이다.

[0083] 도 3을 참조하면, 구현된 반사방지 필름 물품은 전형적으로 광투과성 기판(16)을 포함한다. 기판(16) 및 반사방지 필름은 전형적으로 적어도 80%, 적어도 85%, 그리고 바람직하게는 적어도 90%의 투과율을 갖는다.

[0084] 고굴절률층(22)은 필름 기판(16)과 저굴절률층(20) 사이에 배치된다.

[0085] 반사방지 필름은 다른 층들을 포함할 수 있다. 다양한 영구적 및 제거가능한 등급의 접착제 조성물(30)을 필름 기판(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.

[0086] 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, 스판 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 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 8141, 8142 및 8161로 구매가능하다.

[0087] 반사방지 필름 기판(16)은 부분적으로 유연성, 치수 안정성 및 내충격성과 같은 원하는 광학 및 기계적 특성에 기초하여 선택된다. 기판(16)은 광학 디스플레이(12)와 동일한 열가소성 및 가교결합된 중합체 물질 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 기판(16)은 또한 폴리아미드, 폴리아미드, 폐놀 수지, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 에폭시 등을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 더욱이, 기판(16)은 유기 및 무기 성분 둘 모두를 갖는 하이브리드 물질을 포함할 수 있다. 필름 기판(16) 두께는 또한 전형적으로 의도하는 용도에 따라 달라질 것이다. 대부분의 응용에서, 기판 두께는 바람직하게는 약 0.5 mm 미만이고, 더욱 바람직하게는 약 0.02 내지 약 0.2 mm이다. 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. 기판은, 예를 들어 화학적 처리, 공기 또는 질소 코로나와 같은 코로나 처리, 플라즈마, 화염, 또는 화학 방사선을 사용하여, 기판과 인접층 사이의 접착성이 향상되도록 처리될 수 있다. 원한다면, 충간 접착성을 증가시키기 위하여 선택적인 타이층 또는 프라이머를 기판 및/또는 하드코트층에 적용할 수 있다.

[0088] 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 공개 제2004/0184150호에 설명된 것과 같은 (예를 들어, 이축) 지연 필름(retarder film) 및 보상 필름(compensator film)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는, 필름 기판으로서 사용하기에 적합한 다양한 광투과성 광학 필름이 공지되어 있다.

[0089] 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 계면에

서 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 $1 \mu\text{m}$ 미만이다. 그러나, 필름의 외측 표면의 표피층(skin layer), 또는 필름 내에 배치되고 마이크로층의 뮤음(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.

[0090] 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(Ouderkirk) 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.

[0091] 고굴절률층 내의 광학 프린징(optical fringing)을 감소시키거나 제거하기 위하여 반사방지 필름 기판은 굴절률이 고굴절률층의 굴절률에 가까운 것이 바람직한데, 즉, 고굴절률층과 0.05 미만, 더욱 바람직하게는 0.02 미만 차이가 나는 것이 바람직하다. 대안적으로, 필름 기판 상에 고굴절률 프라이머를 제공하여 광학 프린징을 제거하거나 감소시킬 수 있는데, 이 프라이머는 기판 및 고굴절률층의 굴절률에 근접하게 정합되도록 선택된다. 그러나, 기판의 굴절률이 낮을 때, 고굴절률층과 기판 사이의 굴절률 차이는 약 0.05 내지 0.10 및 그 이상일 수 있다. 이 실시 형태의 경우, 고굴절률층과 (즉, 저굴절률) 기판 둘 모두에 프라이머의 굴절률을 동시에 정합시키는 것은 가능하지 않다. 이 실시 형태에서, 광학 프린징은 프라이머가 저굴절률 기판과 고굴절률층 사이의 중간의 굴절률(즉, 중위수 +/- 0.02)을 갖도록 조제함으로써 감소되거나 제거된다.

[0092] 일 실시 형태에서, 프라이머 코팅은 디스플레이 기판 표면, 필름 기판, 또는 디스플레이 기판 또는 필름 기판에 적용된 하드코트층에 적용된다. 이러한 구성에 사용하기에 바람직한 한 가지 프라이머 코팅 물질은 스미토모 오사카 시멘트(Sumitomo Osaka Cement)로부터 상표명 "스미세파인(Sumicefine) TM-AS-1"로 입수 가능하다. 이 물질은 전도성 안티몬 주석 산화물 나노입자 및 폴리에스테르 결합제를 함유하는 수성 분산물이다. PET와 같은 기판 필름 상에 코팅될 때, 이것은 다음 층으로 적용되는 고굴절률 하드코트의 굴절률에 근접하게 정합된 고굴절률 코팅(RI ~ 1.67)을 생성한다. 이는 종래의 아크릴레이트 프라이머와의 굴절률 부정합으로 인한 간섭 프린징(interference fringing)을 감소시킬 수 있다. 프라이머는 또한 비코팅된 PET 필름에 비하여, PET 기판 필름에 대한 고굴절률 하드코트의 접착성을 향상시킬 수 있다. 결국, 고굴절률 하드코트의 적용 후에 안티몬 주석 산화물 나노입자는 우수한 정전기 방지 성능(정전하 소멸 시간 0.01-0.02초)을 제공한다.

[0093] 다양한 다른 정전기방지 물질이 미국 특허 출원 제11/278172호 및 2006년 6월 14일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/804784호, 2006년 6월 14일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/804787호, 및 2006년 6월 14일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/804774호에 개시된 것과 같이 본 발명에서 개시되는 반사방지 필름에 혼입될 수 있다.

[0094] 본 발명에서 개시된 반사방지 필름은 광학 디스플레이 ("디스플레이")에 적용하기에 적합하다. 디스플레이는 다양한 조명식 및 비-조명식 디스플레이 패널을 포함한다. 그러한 디스플레이에는 멀티-캐릭터, 그리고 특히 멀티-라인 멀티-캐릭터 디스플레이, 예를 들어 액정 디스플레이("LCD"), 플라스마 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.

[0095] 반사방지 필름은 다양한 휴대용 및 비-휴대용 정보 디스플레이 물품에서 사용될 수 있다. 이러한 물품은, PDA, LCD-TV (애지형 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 게이지 및 기기 패널 커버를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 이를 장치는 평면 또는 곡면의 시청 면을 가질 수 있다.

[0096] 반사방지 물질은, 예를 들어 카메라 렌즈, 안경 렌즈, 쌍안경 렌즈, 거울, 역반사 시트류, 자동차의 창, 건물의 창, 열차의 창, 배의 창, 비행기의 창, 차량 진조등 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.

[0097] 반사방지 필름은 또한 다양한 광고, 판촉 및 기업 이미지(corporate identity) 용도로 사용되는 (예를 들어, 역

반사) 사이니지 및 상업적 그래픽 디스플레이 필름을 포함하는 다양한 다른 물품에 적용될 수 있다.

[0098] 본 발명을 바람직한 실시 형태에 의해 설명하였으나, 특히 전술한 교시 내용을 고려하여 당업자에 의해서 수정이 이루어질 수 있기 때문에 당연히 본 발명은 이에 한정되지 않는 것으로 이해될 것이다.

반사방지 필름의 표면 시험 방법

[0100] 접촉각 - 물과 헥사데칸의 접촉각을 측정하기 전에, 경화된 저굴절률층의 표면을 IPA 중에서 1분간 손으로 휘저어 헹구었다. 받은 그대로의 시약-등급의 헥사데칸(알드리치(Aldrich)) 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 입수 가능한 비디오 접촉각 분석기에서 측정을 행하였다. 보고된 값은 드롭의 좌측 및 우측에서 측정된 적어도 3개의 드롭의 측정치 평균이다. 정접촉각은 분배 시린지의 바늘 끝으로부터 물 소적을 현수시키고, 이어서 상기 드롭이 바늘에서 떨어져서 측정될 기관 표면으로 전달될 때까지 기관 표면을 드롭까지 가져감으로써 측정하였다. 이어서 드롭 이미지를 캡쳐하고 이미지 분석에 의해 접촉각을 측정하였다. 이미 표면과 접촉 상태로 있는 소적에 액체를 부가하거나(전진의 경우) 상기 수적으로부터 액체를 회수하고(후진의 경우), 액체 전면이 기관 표면을 가로질러 전진하거나 후진할 때 드롭 이미지를 캡쳐함으로써 전진 및 후진 접촉각을 측정하였다. 드롭의 부피는 정지 측정의 경우 $5 \mu\text{l}$ 이었고 전진 및 후진의 경우 $1 - 3 \mu\text{l}$ 이었다. 헥사데칸의 경우, 대부분의 경우에 정지 및 전진 값이 거의 동일한 것으로 밝혀졌기 때문에 전진 및 후진 접촉각만을 보고하였다.

헤이즈 및 투과율 측정:

[0102] 헤이즈 및 투과율 측정치는 BYK-가드너 헤이즈 미터(BYK-Gardner haze meter)(미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재의 BYK-가드너 유에스에이(BYK-Gardner USA))에 의해 수집하였다.

평균 반사율 % (%R):

[0104] 경화된 필름의 제1 (즉, 전면) 표면의 평균 반사율 %는 일본 소재의 시마즈 컴퍼니(Shimadzu Co.) 및 미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재의 시마즈 사이언티픽 인스트루먼츠(Shimadzu Scientific Instruments)로부터 입수 가능한, 머신 익스텐션(machine extension)을 구비한 시마즈 UV-3101PC UN-VIS-NIR 스캐닝 분광광도계, MPC 3100을 이용하여 측정하였다. 샘플의 배면에 야마토 블랙 비닐 테이프(Yamato Black Vinyl Tape) #200-38(미국 미시간 주 우드해븐 소재의 야마토 인터내셔널 코포레이션(Yamato International Corporation)으로부터 입수함)을 적용시켜 각 필름의 샘플을 준비하였다. 블랙 테이프와 샘플 사이에 포획된 기포가 없음을 보장하기 위하여 롤러를 이용하여 샘플의 배면에 블랙 테이프를 적층하였다. 제1 표면 반사율을 측정하기 위하여, 테이프가 부착되지 않은 면(non-tape side)이 개구에 대면하도록 샘플을 시마즈 분광광도계에 넣었다. 블랙 테이프의 존재는 배면 반사를 제거한다. 반사율은 360 내지 800 nm의 광장에서 12° 입사각에서 측정하였으며 평균 반사율 %는 450-650 nm의 광장 범위에 대해 계산하였다. 각 샘플을 스틸 울 시험 전과 후에 측정하였다.

[0105] 스틸 울 시험: 스타일러스(stylus)에 부착된 스틸 울 시트를 필름의 표면을 가로질러 진동시킬 수 있는 기계 장치를 사용하여, 경화된 필름의 내마모성을 코팅에 대한 가로-웨브 방향으로 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 증가시키도록 추를 부착하도록 설계된 것이었다. #0000 스틸 울 시트는 미국 미주리주 풀턴 소재의 허트 프로덕츠(Hut Products)로부터 입수한 "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 쓰리 엠 브랜드 스카치 퍼머넌트 애드하이브 트랜스퍼 테이프(3M Brand Scotch Permanent Adhesive Transfer tape)로 3.2 cm 스타일러스 기부에 부착하였다.

실시예에 사용한 성분들

[0107] 실시예에 사용되는 바와 같이, "HFPO-"는 달리 나타내지 않는 한 메틸 에스테르 F(CF_nCF_{2n})_aCF(CF₃)C(O)OCH₃의 말단기 F(CF_nCF_{2n})_aCF(CF₃)-을 말하며, 여기서 a는 평균이 약 6.22이고, 평균 분자량은 1,211 g/몰이다. 이것은 분별 종류에 의한 정제를 이용하여, 미국 특허 제3,250,808호(무어(Moore) 등)에 보고된 방법에 따라 제조하였다.

[0108] HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃을 미국 특허 공개 제2005/0250921A1호, 제법 FC1/AM1에서 찾을 수 있는 절차에

따라 제조하였다.

[0109] 불소 함량이 높은 다작용성 자유 라디칼 중합성 물질

[0110] 1. HFPO-TMPTA는 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂CH₂N(H)CH₃(FC1/AM1)과 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트(TMPTA)의 마이를 부가물을 말한다. 이 부가물은 FC1/AM1과 AC-1(TMPTA) 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.

[0111] 2. C6DIACRY는 분자량이 370.2 g/몰이고 불소가 적어도 40 중량%인, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산다이올다이아크릴레이트(통상 8F-HDDA로 지칭함)의 상표명이며, 미국 텍사스주 라운드락 소재의 익스플루오리서치 코포레이션(Exfluor Research Corporation)으로부터 입수하였다.

[0112] 3. CN 4000은 미국 웬실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수하였다.

[0113] 4. Br-FKM (E18402)은 테트라플루오로에틸렌(TFE), 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 자유 라디칼 중합성 비결정성 삼원중합체이며, 70 중량%의 불소를 갖는 할로겐 함유 경화 부위 단량체이고, 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨로부터 입수 가능하다.

[0114] A1106은 3-아미노프로필트라이메톡시실란에 대한 상표명으로서, 프랑스 파리 소재의 오에스아이 스페셜티즈(OSI Specialties) (지이 실리콘즈(GE Silicones))에 의해 제조된다.

[0115] 다로큐어(Darocur) 1173은 UV 광개시제인 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논의 상표명이며, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 프로덕츠(Ciba Specialty Products)로부터 입수하였고, 받은 그대로 사용하였다.

[0116] 이르가큐어(Irgacure) 184는 1-하이드록시-사이클로헥실페닐 캐톤의 상표명으로, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈(CIBA Specialty Chemicals)로부터 입수하였다.

[0117] HMDS는 알드리치 컴퍼니(Aldrich Co.)로부터 입수 가능한 헥사메티다이실리잔에 대한 상표명이다.

[0118] KB-1은 미국 웬실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 획득되는 벤질 다이메틸 케탈 UV 광개시제에 대한 상표명이며, 수령한 대로 사용하였다.

[0119] 날코(Nalco) 2327은 20 nm 실리카 나노입자(물 중 41% 고형물, 암모니아로 안정화됨)의 수성 분산물의 상표명으로, 미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니로부터 입수하였다.

[0120] 프로스탭(Prostab) 5198은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-파페리디닐옥시(통상 4-하이드록시-TEMPO로 지칭됨)의 상표명으로, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 입수하였다.

[0121] 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란은 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar) (스톡 번호 30505)로부터 입수 가능하며 받은 그대로 사용하였다.

[0122] SR399는 미국 웬실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수한 비-플루오르화된 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체인 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(분자량 525 g/몰)의 상표명이다.

[0123] 바조(Vazo) 52는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀퐁(DuPont)으로부터 입수한 자유 라디칼 열개시제인 2,2',-아조비스(2,4-다이메틸펜탄 니트릴)에 대한 상표명이다.

[0124] ZrO₂ 졸(물 중 40.8%의 고형물)은 2005년 3월 11일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/078468호를 우선권으로 주장하는 미국 특허 공개 제2006/0204745호에 설명된 절차에 따라 제조하였다. 생성된 ZrO₂ 졸은 미국 특허 공개 제2006/0204745호 및 계류중인 미국 특허 출원 제11/078468호에 설명된 바와 같이 광 상관 분광법(Photo Correlation Spectroscopy, PCS), X-선 회절 및 열질량 분석으로 평가하였다.

[0125] 실시예에서 사용한 ZrO₂ 졸은 다음과 같은 범위의 특성을 갖는다:

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

[0126]

상태 강도		절보기 결정자 크기 (nm)					
입방정/ 정방정	단사정	(C,T) (1 1 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	(1) 평균 M 크기	% C/T	가중 평균 XRD 크기
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

[0127]

표면 개질된 지르코니아 나노입자

[0128]

10 nm의 지르코니아 나노입자의 수성 분산물(물 중 40.8% 고형물) 11.1 kg (20.4 lbs)을 10 갤런 반응기에 첨가하였다. 교반하면서 5.9 kg (12.9 lbs)의 추가적인 물 및 15.1 kg (33.3 lbs)의 1-메톡시-2-프로판올을 반응기에 첨가하였다. 교반하면서 1.1 kg (2.5 lbs)의 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란을 반응기에 서서히 첨가하였다. 교반하면서 프로스텝 5198의 물 중 5% 용액 9.5 g (0.021 lbs)을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 18시간 교반하였다.

[0129]

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 중류 제거하여 실질적으로 모든 물을 제거하였다. 0.2 kg (0.4 lbs)의 30% 수산화암모늄을 반응 혼합물에 첨가한 다음 1-메톡시-2-프로판올을 중류 제거하여 반응물을 59.2% 고형물로 농축하였다. 표면 개질 반응에 의해 1-메톡시-2-프로판올 중 59.2 중량%의 표면 개질된 지르코니아 (ZrO_2 -SM)를 함유하는 혼합물을 생성하였다. 최종 혼합물을 1 마이크로미터 필터로 여과하였다.

[0130]

고굴절률 제형

[0131]

다음과 같이 고굴절률 제형으로서 하드코트 제형을 제조하였다. 246.6 그램의 2-부타논 (이엠디 케미칼즈(EMD Chemicals)), 94.1 그램의 SR399 및 16.1 그램의 이르가큐어 184를 2-L 갈색 병(amber jar)에 첨가하였다. 혼합물을 균질해질 때까지 진탕시켰다. 735.1 그램의 ZrO_2 -SM (2-메톡시-1-프로판을 중의 59.2%의 고형물)을 혼합물에 서서히 첨가하고 균질해질 때까지 부드럽게 혼합하였다. 이것에 의해 50 중량% 고형체를 함유하는 조성물을 생성하였다. 최종 혼합물을 0.5 미크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0132]

저굴절률 제형 1을 위한 표면 개질된 실리카 나노입자 분산물

[0133]

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 프로스텝 5198의 5% 수용액 0.15 그램을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 90°C에서 18시간 교반하였다.

[0134]

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

[0135]

저굴절률 제형 2-4를 위한 표면 개질된 실리카 나노입자

[0136]

15g의 2327 (미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코로부터의 20 nm의 암모늄 안정화된 콜로이드성 실리카 졸, 41% 고형물)을 200-ml 유리 병에 넣었다. 0.47 g의 3-(트라이메톡시실릴)프로필메타크릴레이트(젤레스트, 인크.(Gelest, Inc.), 미국 펜실베이니아주 털리타운 소재)를 함유하는 10 g의 1-메톡시-2-프로판올(알드리치)의 용액을 별도의 플라스크에서 제조하였다. 3-(트라이메톡시실릴)프로필메타크릴레이트 용액을, 실리카 졸을 교반하면서 유리병에 첨가하였다. 이어서, 플라스크를 추가의 5 ml의 용매로 행구고, 교반 용액에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 상기 병의 뚜껑을 닫고, 90°C의 오븐 내에 약 20시간 동안 두었다. 이어서, 졸을 실온에서 온화한 기류에 노출시킴으로써 건조시켰다. 분말형 백색 고형물을 수집하고, 50 ml의 테트라하이드로푸란(THF) 용매에 분산시켰다. 2.05 g의 HMDS (과량)를 THF 실리카 졸에 서서히 첨가하고, 첨가 후, 병의 뚜껑을 닫고, 초음파조 내에 약 10시간 동안 두었다. 그 후, 유기 용매를 로토밥(rotovap)으로 제거하고, 추가의 반응 및 휘발성 화학종의 제거를 위하여 남아 있는 백색 고형물을 100°C에서 하룻밤 가열하였다.

[0137]

플루오로아크릴레이트 중합체 중간체 1

[0138]

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 첨

가한 다음, 나머지 시약들을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0140] 반응 용기의 내용물을 질소 하에서 탈기시킨 다음, 밀봉된 바틀(bottle)에서 80°C로 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.

플루오르화 아크릴레이트 단량체

[0142] 플루오르화된 아크릴레이트 단량체를 포함하는 단량체 혼합물 용액을 다음과 같이 제조하였다. 39.79 g의 C6DIACRYLIC, 13.14 g의 CN4000, 22.52 g의 SR399, 45.05 g의 고형물을 생성하기에 충분한 양의 표면 개질된 실리카 나노입자 분산물(실리카 분산물은 전형적으로 공비혼합물 제거 후 35-55%의 고형물을 가짐), 및 4.50 g의 다로큐르 1173(광개시제)을 각각 개별적으로 메틸 에틸 케톤에 용해시켜 10 중량%의 용액 또는 분산물을 생성하였다. 그 다음에, 처음 3가지의 용액을 표시된 차례대로 블렌딩하여 실리카 나노입자를 첨가하기 전에 단량체들이 잘 블렌딩되게 하고 다로큐어 1173을 마지막으로 첨가하였다.

저굴절률 제형 1

[0144] 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.

저굴절률 제형 2-4

제형	Br-FKM (E 18402)	표면 개질된 실리카 나노입자	SR 399	A1106	KB-1	코팅 중 F의 중량%
2	35	40	20	5	1.5	24.5
3	55	10	30	5	1.5	38.0
4	50	15	30	5	1.5	34.5

[0145]

반사방지 필름의 제조

고굴절률층의 코팅 및 경화

[0146] 지로코니아 나노입자(선택적으로 1 마이크로미터 필터, 이어서 0.2 마이크로미터 필터를 통해 여과함)를 함유한 고굴절률 제형을 127 마이크로미터(5 밀) PET 필름(상표명 "멜리넥스(Melinex) 618"로 듀퐁으로부터 입수함) 또는 178 마이크로미터 (7 밀) 폴리카르보네이트 필름(미국 인디애나주 마운트 베르논 소재의 지이(GE)로부터 입수함)의 프라이밍된 표면 상에 코팅시켰다. 용액을 10 cm (4 인치) 폭의 코팅 다이 내로 시린지-펌핑하고, 각각 120°C로 설정된 두 개의 3 미터 (10 피트) 오븐에 통과시켜 코팅을 건조시켰다. 그 다음에, 라이트 해머 (Light Hammer) 6 UV원(미국 매릴랜드주 가이터스버그 소재의 퓨전 UV 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.))을 사용하여 50% 출력으로 프라이밍된 PET 상의 코팅을 부분적으로 경화하였다. 생성된 부분적으로 경화된 고굴절률층은 두께가 약 4 마이크로미터였다. 100% 출력으로 설정된 라이트 해머 6 UV 원을 사용하여 질소 하에서 PC 상의 코팅을 완전히 경화시켰다. 생성된 완전히 경화된 고굴절률층은 두께가 약 4 마이크로미터였다. 공정 조건에 대한 추가의 상세 사항이 하기 표에 포함되어 있다.

기판	라인 속도(미터/분)	시린지 유량(cc/분)	산소 (ppm)	전구	% UV	온도 (C)	온도 (C)
폴리카르보네이트 이트	9 (30)	16.20	2.11	H	100%	120	120
프라이밍된 PET	9 (30)	16.20	1.23	H	50%	120	120

[0149]

3 미터/분 (10 피트/분)의 라인 속도에서 100% UV의 UV 램프의 UV 출력의 측정 결과 UV A, B, C 및 V 영역에 대해 하기의 에너지 및 출력 판독치를 얻었다.

UV-A	UV-B	UV-C	UV-V	단위
1.63	1.60	0.21	.99	W/cm ²
1.01	0.94	0.14	0.60	J/cm ²

[0151]

따라서, 코팅된 폴리카르보네이트 기판은 그러한 UV 에너지의 1/3에 노출된 반면, 코팅된 PET 기판은 그러한 UV 에너지의 1/6에 노출되었다.

[0153]

웨브 코팅기를 이용하여 폴리카르보네이트 상의 완전히 경화된 고굴절률층 상에 저굴절률 제형 1 및 2의 코팅을 형성시켰다. 웨브 코팅기를 이용하여, 프라이밍된 폴리에스테르 상의 부분적으로 경화된 고굴절률층 상에 저굴절률 제형 3 및 4의 코팅을 형성시켰다. 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.

[0154]

저굴절률 제형을 4인치 폭의 코팅 다이 내로 시린지-펌핑하고, 120°C로 설정된 3 미터 (10 피트) 오븐에 통과시켜 코팅을 건조시켰다. 그 다음에, 라이트 해머 6 UV원(미국 매릴랜드주 가이터스버그 소재의 퓨전 UV 시스템즈, 인크.)을 사용하여 질소 하에 100% 출력으로 코팅을 경화하였다. UV 램프의 UV 출력 측정 결과 UV A, B, C 및 V 영역에 대해 상기에 개시된 것과 동일한 에너지 및 출력 판독치를 얻었다. 생성된 경화된 저굴절률층은 두께가 약 90 내지 100 나노미터였다. 공정 조건에 대한 추가의 상세 사항이 다음과 같이 포함되어 있다.

저굴절률 제형 조성물	% 고형성	라인 속도(미터/분)	시린지 유량(cc/분)	UV 챔버 내의 산소 (ppm)	전구	% UV	(C) 온도	(C) 온도
1	10	1.5 (5)	0.65	0.99	H	100%	60	60
2	5	1.5 (5)	0.9		H	100%	120	120
3	5	1.5 (5)	0.9		H	100%	120	120
4	5	1.5 (5)	0.8	1.22	H	100%	120	120

[0155]

상기에 개시된 시험 방법에 따라 네 개의 반사방지 필름 샘플을 헤이즈 %, 투과율%, 접촉각 및 평균 반사율 %에 대해 평가하였다. 이어서 1 kg 추를 이용하여 스텀 울 내구성 시험 방법에 따라 샘플을 평가한 후 그들의 헤이즈 %, 접촉각 및 평균 반사율 %를 다시 측정하였다. 그 결과는 하기와 같이 기록되어 있다.

저 RI 제형	T %	헤이즈 %	스털 울 시험 후 헤이즈 %	평균 R % 450- 650nm 스털 울 시험 후	초기 물 접촉각 (S/A/R)	초기 헥사데 칸 접촉각 (A/R)	스털 울 시험 후 접촉각
1		0.20	0.35	1.63		61/55	64/53
2	93.2	0.42	0.38	1.85	97/113/77	50/35	48/35
3	93.7	0.60	0.58	1.65	92/114/76	51/40	51/38
4	93.4	0.57	0.69	1.92	98/111/74	50/37	51/31

[0157]

프라이밍된 기판을 가진 반사방지 필름의 제조

[0159] 저굴절률 조성물 1에서와 유사한 방식으로 반사방지 필름을 제조하였다. 프라이밍되지 않은 PET(듀퐁에서 입수)를 먼저 상표명 "스미세파인(Sumicefine) TM-AS-1"으로 스미토모 오사카 시멘트로부터 입수한 조성물로 코팅시켰다. 이 물질은 혼합된 수성/유기 용매 시스템 중의 안티몬 주석 산화물 나노입자와 폴리에스테르 결합제의 분산물이며, 총 고형물 함량은 중량 측정에 의하면 6.34%로 결정되었다. 탈이온수를 이용하여 스미세파인 TM-AS-1을 3.17 중량% 고형물 ("프라이머 1") 및 1.27 중량% 고형물 ("프라이머 2")로 희석시켜 코팅 제형을 제조하였다. 프라이머 2는 또한 토마돌(Tomadol) 25-9 비이온성 계면활성제 0.1 중량%를 함유하였다. 각 제형을 PET 상에 코팅하고 125°C에서 건조시켜 프라이머 1의 경우 115 nm 그리고 프라이머 2의 경우 40 nm의 공칭 건조 필름 두께를 가진 프라이머층을 제공하였다. 이어서 고굴절률 코팅을 프라이머 상에 코팅하고 저굴절률층을 앞서 개시한 바와 같이 고굴절률층에 적용하였다.

[0160] 이어서 프로스타트(ProStat)(미국 일리노이주 벤센빌 소재) PRS-801 표면 저항계에서 샘플의 표면 저항성을 측정하였다. 정전하 소멸 시간을 일렉트로-테크 시스템즈, 인크.(Electro-Tech Systems, Inc.) (미국 펜실베니아 주 글렌사이드 소재) 모델 406C 정전하 소멸 측정기(static decay meter)를 이용하여 샘플에서 측정하였다. 이러한 기기는 샘플을 + 5 kV 또는 -kV로 대전시키고 정전하가 그 초기 값의 10%로 소멸하는 데 필요한 시간을 측정한다. 그 결과는 하기와 같았다:

	정전기 소멸 시간 (초)	표면 저항률 (ohm/sq)
반사방지 필름 1	20 - 30 초	$> 1.1 \times 10^{14}$
프라이머 1 이용	0.01 초	4.0×10^{11}
프라이머 2 이용	0.01 초	3.9×10^{11}

[0161]

[0162] 결과는 정전기 방지 프라이머는 고굴절률층과 저굴절률층이 각각 정전기방지 프라이머 위에 코팅될 때에도 정전기방지 특성을 계속 제공함을 보여준다.

[0163]

프라이머 1 및 2를 가진 정전기방지 필름을 각각 스틸 올 내구성 시험에 따라 평가하였으며 300회 와이프 후 긁힘이 전혀 관찰되지 않았다. 스틸 올 마모 후 잉크 반발성은 시험 전과 거의 달라지지 않았다.

도면의 간단한 설명

[0015]

도 1은 광학 디스플레이를 갖는 물품의 사시도.

[0016]

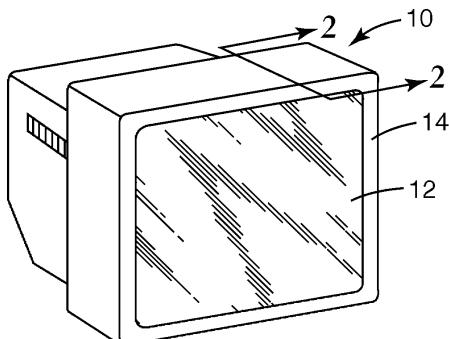
도 2는 저굴절률층을 갖는 구현된 반사방지 필름을 도시한, 선 2-2을 따라 취해진 도 1의 물품의 단면도.

[0017]

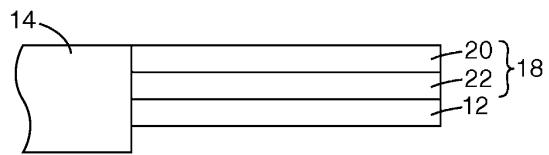
도 3은 구현된 반사방지 필름 물품.

도면

도면1



도면2



도면3

