



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월16일

(11) 등록번호 10-1494026

(24) 등록일자 2015년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08L 33/08 (2006.01)

G02B 5/00 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2009-7021004

(22) 출원일자(국제) 2008년03월03일

심사청구일자 2013년02월27일

(85) 번역문제출일자 2009년10월08일

(65) 공개번호 10-2009-0125817

(43) 공개일자 2009년12월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/055654

(87) 국제공개번호 WO 2008/112452

국제공개일자 2008년09월18일

(30) 우선권주장

60/893,953 2007년03월09일 미국(US)

60/948,611 2007년07월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP11116625 A*

WO2000034804 A1

US5334681 A

*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

헨트 브라이언 브이

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

린드스트롬 카일 제이

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 미세구조화 광학 필름에 적합한 트라이페닐 단량체

(57) 요약

적어도 하나의 중합성 에틸렌계 불포화 트라이페닐 단량체를 포함하는 중합성 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 중합된 미세구조화 표면을 갖는 광학 필름이 개시된다. 소정의 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체 및 중합성 수지 조성물이 또한 개시된다.

(72) 발명자

인비에 주디스 엠

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

울슨 데이비드 비

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

렌스트롬 앤서니 엠

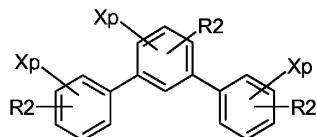
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

하기 (A), (B) 및 (C)로부터 선택되는 구조를 갖는 적어도 하나의 트라이페닐 단량체를 포함하는 중합성 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 중합된 미세구조화 표면을 포함하는 광학 필름:

(A)

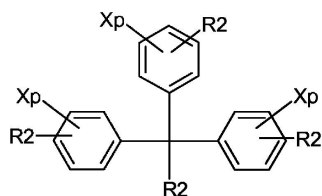


(여기서, R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 하나의 R2는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이고;

X는 독립적으로 할로겐, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

p는 0 내지 5임)

(B)

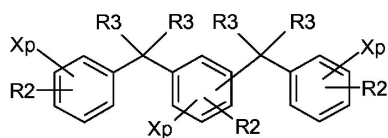


(여기서, R2는 독립적으로 H, 메틸, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 3개의 R2는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이고;

X는 독립적으로 할로겐, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

p는 0 내지 5임)

(C)



(여기서, R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 2개의 R2 치환체는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하고;

X는 독립적으로 할로겐, 아릴, 수소, 메틸, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

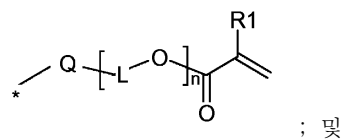
R3은 독립적으로 수소, 메틸, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

p는 0 내지 5임).

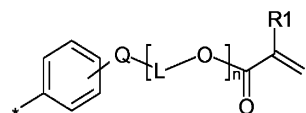
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 트라이페닐 단량체가 (A)이고, R2는 독립적으로 하기로부터 선택되는 (메트)아크릴레이트 치환체인 광학 필름:

i)



ii)



(여기서, Q는 O 또는 S이고;

L은 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C₂ 내지 C₆ 알킬렌 기이고;

n은 0 내지 10의 범위이고;

R1은 H 또는 CH₃임).

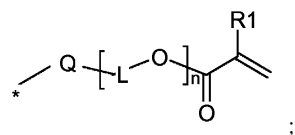
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 트라이페닐 단량체가 (B)이고, p는 0인 광학 필름.

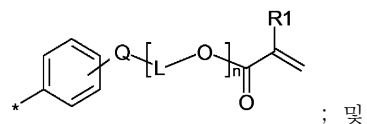
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 트라이페닐 단량체가 (B)이고, R2는 독립적으로 하기로부터 선택되는 (메트)아크릴레이트 치환체인 광학 필름:

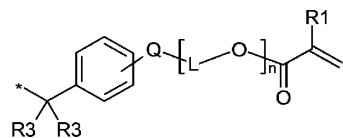
i)



ii)



iii)



(여기서, Q는 O 또는 S이고;

L은 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C₂ 내지 C₆ 알킬렌 기이고;

n은 0 내지 10의 범위이고;

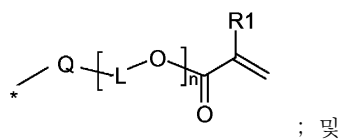
R1은 H 또는 CH₃이고;

R3은 수소, 아릴, 메틸, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기임).

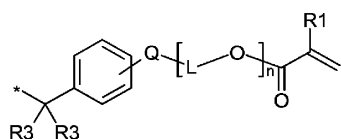
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 트라이페닐 단량체가 (C)이고, R2는 독립적으로 하기로부터 선택되는 (메트)아크릴레이트 치환체인 광학 필름:

i)



iii)



(여기서, Q는 O 또는 S이고;

L은 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C₂ 내지 C₆ 알킬렌 기이고;

n은 0 내지 10의 범위이고;

R1은 H 또는 CH₃이고;

R3은 수소, 아릴, 메틸 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기임).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 수지 조성물은

하나 이상의 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체 최대 50 중량%와;

적어도 2개의 중합성 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 하나 이상의 멀티(메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머 25 중량% 내지 75 중량%를 포함하는 광학 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 멀티(메트)아크릴레이트 단량체는 하나 이상의 비스페놀 A (메트)아크릴레이트, 방향족 에폭시 (메트)아크릴레이트 및 그 혼합물을 포함하는 광학 필름.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 휘도 향상 필름인 광학 필름.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 수지 조성물에는 무기 나노입자가 없는 광학 필름.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 수지 조성물이 굴절률이 적어도 1.68인 표면 개질된 무기 나노입자를 적어도 10 중량%로 포함하는 광학 필름.

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

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

명세서

관련 출원과의 상호 참조

본 출원은 2007년 7월 9일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/948611호, 및 2007년 3월 9일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/893953호의 이득을 청구한다.

배경 기술

미국 특허 제5,175,030호 및 제5,183,597호에 기재된 것과 같은 특정한 미세구조화 광학 제품은 대개 "휘도 향상 필름"(brightness enhancing film)으로 지칭된다. 휘도 향상 필름은 전계발광 패널, 랩톱 컴퓨터 디스플레이, 워드 프로세서, 데스크탑 모니터, 텔레비전, 비디오 카메라뿐만 아니라, 자동차 및 항공기 디스플레이에서 사용되는 것들을 포함하는 액정 디스플레이(LCD)와 같은 백라이트 평판 디스플레이(backlit flat panel display)의 휘도를 증가시키기 위하여 많은 전자 제품에서 이용되고 있다.

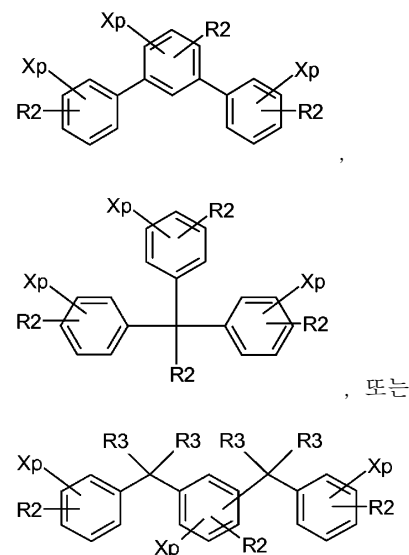
휘도 향상 필름은 바람직하게는 생성되는 휘도 이득(brightness gain)(즉, "이득")과 관련되는 휘도 향상 필름의 굴절률을 포함하는 특유한 광학적 및 물리적 특성을 나타낸다. 향상된 휘도는 디스플레이를 켜는 데에 더 적은 전력을 이용하여 전자 제품이 더 효율적으로 작동하게 할 수 있고, 그럼으로써 전력 소비를 감소시키며, 그 구성 요소에 보다 적은 열부하가 가해지게 하고, 전자 제품의 수명을 연장시킬 수 있다.

휘도 향상 필름은 경화 또는 중합되는 고굴절률 단량체로부터 제조되어 왔다. 할로겐화(예컨대, 브롬화) 단량체 또는 올리고머는 예를 들어 1.56 이상의 굴절률을 달성하도록 종종 사용된다. 고굴절률 조성물을 얻는 다른 방법은 미국 특허 출원 공개 제2006/0204745호, 제2006/0210726호, 제2006/0204676호 및 제2006/0128853호에 기재된 바와 같은 고굴절률 나노입자를 포함하는 중합성 조성물을 사용하는 것이다.

발명의 개요

일 실시 형태에서, 하나 이상의 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체 최대 50 중량%와; 비스페놀 A (메트)아크릴레이트, 방향족 에폭시 (메트)아크릴레이트 및 그 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 다이(메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머 25 중량% 내지 75 중량%를 포함하는 중합성 수지 조성물 및 광학 필름이 개시된다.

다른 실시 형태에서, 하기의 일반 구조를 갖는 적어도 하나의 트라이페닐 단량체를 포함하는 중합성 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 중합된 미세구조화 표면을 포함하는 광학 필름이 개시된다:



여기서, R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 하나의 R2는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이고;

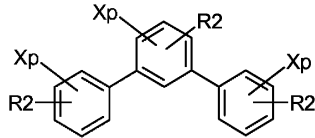
X는 독립적으로 할로겐, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

[0014] R3은 독립적으로 수소, 메틸, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

[0015] p는 0 내지 5이다.

[0016] 다른 실시 형태에서, 적어도 하나의 중합성 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이페닐 단량체를 포함하는 중합성 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 중합된 미세구조화 표면을 포함하는 광학 필름이 개시된다.

[0017] 또 다른 실시 형태에서, 하기의 일반 구조를 갖는 트라이페닐 단량체가 개시된다:



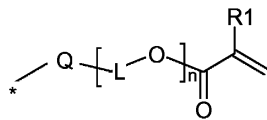
[0018]

[0019] 여기서, X는 독립적으로 할로젠, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

[0020] p는 0 내지 5이고;

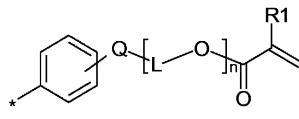
[0021] R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 하나의 R2는 하기로부터 선택되는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체를 포함한다:

[0022] i)



[0023]

[0024] ii)



[0025]

[0026] 여기서, Q는 O 또는 S이고;

[0027] L은 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C₂ 내지 C₆ 알킬렌 기이고;

[0028] n은 1 내지 10의 범위이고;

[0029] R1은 H 또는 CH₃이다.

발명의 상세한 설명

[0030] 광학 필름, 중합성 수지 조성물 및 소정의 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체를 이제 설명한다. 바람직하게는 광학 필름은 적어도 하나의 중합성 에틸렌계 불포화 트라이페닐 단량체를 포함하는 중합성 수지 조성물의 반응 생성물을 포함하는 중합된 미세구조화 표면을 갖는다.

[0031] 중합 미세구조체는 기부층과 중합된 미세구조화 광학층으로 구성된 광학 요소 또는 광학 제품일 수 있다. 기부층 및 광학층은 동일하거나 또는 상이한 중합체성 물질로부터 형성될 수 있다. 중합된 미세구조화 표면을 갖는 하나의 바람직한 광학 필름은 휘도 향상 필름이다.

[0032] 휘도 향상 필름은 일반적으로 조명 장치의 축상 휘도(on-axis luminance)(본 명세서에서 "휘도"라고 함)를 향상시킨다. 휘도 향상 필름은 광투과성, 미세구조화 필름일 수 있다. 미세구조화 형상(topography)은 필름이 반사 및 굴절을 통해 광을 방향전환시키는 데 사용될 수 있도록 하는 필름 표면 상의 복수의 프리즘일 수 있다. 프리즘의 높이는 전형적으로 약 1 내지 약 75 마이크로미터 범위이다. 랩톱 컴퓨터, 시계 등에서 발견되는 것과 같은 광학 디스플레이에 사용될 때, 미세구조화 광학 필름은 디스플레이로부터 나오는 빛을 광학 디스플레이를 관통하는 법선 축으로부터 원하는 각도로 배치된 한 쌍의 평면 내로 제한함으로써 광학 디스플레이의 휘도를 증가시킬 수 있다. 그 결과, 허용가능한 범위 밖으로 디스플레이에서 나가는 광은 디스플레이 내부로 다시 반

사되며, 여기서 이 광의 일부는 "재활용"되어 이 광이 디스플레이로부터 벗어날 수 있게 하는 각도로 미세구조화 필름으로 다시 되돌아갈 수 있다. 이러한 재활용은 원하는 휘도 수준을 갖는 디스플레이를 제공하는 데에 필요한 전력 소비량을 감소시킬 수 있기 때문에 유용하다.

[0033] 본 발명의 휘도 향상 필름은 일반적으로 (예를 들어, 예비 형성된 중합체성 필름) 기부층 및 광학층을 포함한다. 광학층은 선형 어레이의 정 직각 프리즘(regular right prism)을 포함한다. 각각의 프리즘은 제1면(facet) 및 제2 면을 포함한다. 프리즘은, 프리즘이 형성되는 제1 표면 및 실질적으로 평평하거나 또는 평면이고 제1 표면의 반대편인 제2 표면을 갖는 기부 상에 형성된다. 직각 프리즘은, 정각(apex angle)이 전형적으로 약 90° 인 것을 의미한다. 그러나, 이 각도는 70° 내지 120° 의 범위일 수 있고, 80° 내지 100° 의 범위일 수도 있다. 이들 정점은 뾰족하거나, 둥글거나 또는 평평하거나 절두된 것일 수 있다. 예를 들어, 릿지(ridge)는 4 내지 7 내지 15 마이크로미터 범위의 반경으로 둥글게 형성될 수 있다. 프리즘 피크들 사이의 간격(또는 피치)은 5 내지 300 마이크로미터일 수 있다. 얇은 휘도 향상 필름의 경우, 이 피치는 바람직하게는 10 내지 36 마이크로미터, 더 바람직하게는 18 내지 24 마이크로미터이다. 이는 바람직하게는 약 5 내지 18 마이크로미터, 더 바람직하게는 약 9 내지 12 마이크로미터의 프리즘 높이에 상응한다. 프리즘 면들은 동일할 필요는 없으며, 프리즘들은 서로에 대하여 기울어질 수도 있다. 광학 물품의 전체 두께와 프리즘의 높이 사이의 관계는 변할 수 있다. 그러나, 전형적으로는, 명확한 프리즘 면을 가진 비교적 얇은 광학층을 사용하는 것이 바람직하다. 두께가 20 내지 35 마이크로미터 (1 mil)에 근접하는 기관 상의 얇은 휘도 향상 필름의 경우, 전체 두께에 대한 프리즘 높이의 전형적인 비는 일반적으로 0.2 내지 0.4이다.

[0034] 미국 특허 제5,175,030호 (루(Lu) 등) 및 미국 특허 제5,183,597호 (루)에 기재된 바와 같이, 미세구조체 보유 물품 (예컨대, 휘도 향상 필름)은, (a) 중합성 조성물을 제조하는 단계; (b) 중합성 조성물을 미세구조화된 마스터 음각 성형면 상에 마스터의 공동을 충전시키기에 겨우 충분한 양으로 침착시키는 단계, (c) 예비 형성된 기부 (예컨대, PET 필름)와 마스터 - 이들 중 적어도 하나는 가요성임 - 사이로 중합성 조성물의 비드를 이동시킴으로써 공동을 충전시키는 단계, 및 (d) 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 마스터는 금속, 예를 들어 니켈, 니켈 도금 구리 또는 황동일 수 있거나, 중합 조건 하에서 안정하고 바람직하게는 마스터로부터 중합된 물질이 깨끗이 제거되게 하는 표면 에너지를 갖는 열가소성 물질일 수 있다. 기부 필름(base film)의 하나 이상의 표면은 선택적으로 프라이밍되거나(primed) 또는 달리 처리되어 기부에 대한 광학층의 부착을 촉진시킬 수 있다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 중합성 수지 조성물은 표면 개질된 무기 나노입자를 포함한다. 이러한 실시 형태에서, "중합성 조성물" 은 전체 조성물, 즉 유기 성분 및 표면 개질된 무기 나노입자를 말한다. "유기 성분"은 표면 개질된 무기 나노입자를 제외한 조성물의 모든 성분을 말한다. 표면 처리제가 일반적으로 무기 나노입자의 표면에 흡착 또는 그렇지 않다면 부착되기 때문에, 표면 처리제는 유기 성분의 일부로 고려되지 않는다. 표면 개질된 무기 나노입자와 같은 무기 물질이 조성물에 없는 경우, 중합성 수지 조성물 및 유기 성분은 동일한 범주의 것이 된다.

[0036] 유기 성분 뿐만 아니라 중합성 조성물은 바람직하게는 실질적으로 용매가 없다. "실질적으로 용매가 없다"는 중합성 조성물이 5 wt-%, 4 wt-%, 3 wt-%, 2 wt-%, 1 wt-% 및 0.5 wt-% 미만의 비중합성 (예컨대, 유기) 용매를 가진다는 것을 말한다. 용매의 농도는 (ASTM D5403에 기재된 바와 같이) 기체 크로마토그래피와 같은 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 0.5 중량% 미만의 용매 농도가 바람직하다.

[0037] 유기 성분의 성분들은 중합성 수지 조성물의 점도가 작도록 선택되는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 유기 성분의 점도는 코팅 온도에서 1 Pa-s (1000 cp) 미만, 그리고 전형적으로는 0.9 Pa-s (900 cp) 미만이다. 유기 성분의 점도는 코팅 온도에서 0.8 Pa-s (800 cp) 미만, 0.7 Pa-s (700 cp) 미만, 0.6 Pa-s (600 cp) 미만, 0.5 Pa-s (500 cp) 미만일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 점도는 동적 응력 점도계(Dynamic Stress Rheometer)를 사용하여 25 mm 평행 플레이트로 (최대 1000 sec-1까지의 전단율에서) 측정된다. 추가적으로, 유기 성분의 점도는 전형적으로 코팅 온도에서 0.01 Pa-s (10 cp) 이상, 더 전형적으로 0.05 Pa-s (50 cp) 이상이다.

[0038] 코팅 온도는 전형적으로 주위 온도, 즉 25°C (77°F) 내지 82°C (180°F) 범위이다. 코팅 온도는 77°C (170°F) 미만, 71°C (160°F) 미만, 66°C (150°F) 미만, 60°C (140°F) 미만, 54°C (130°F) 미만, 또는 49°C (120°F) 미만일 수 있다. 중합성 조성물에서의 용점이 코팅 온도 미만이라면, 유기 성분은 고체이거나 또는 고형 성분을 포함할 수 있다. 유기 성분은 바람직하게는 주위 온도에서 액체이다.

[0039] 트라이페닐 단량체 및/또는 유기 성분은 굴절률이 1.55, 1.56, 1.57, 1.58, 1.59 또는 1.60 이상이다. 고굴절

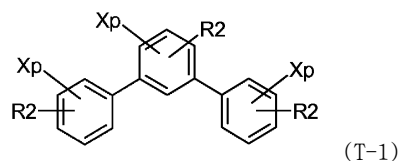
물 나노입자를 포함하는 중합성 조성물은 굴절률이 1.70만큼 높을 수 있다. (예를 들어, 적어도 1.61, 1.62, 1.63, 1.64, 1.65, 1.66, 1.67, 1.68, 또는 1.69). 가시광 스펙트럼에서의 고 투과율이 전형적으로 또한 바람직하다.

[0040] 중합성 조성물은 바람직하게는 (예컨대, 75 마이크로미터 두께를 갖는 휘도 향상 필름에 대해) 5분 미만의 시간 척도(time scale) 내에서는 에너지 경화성이다. 중합성 조성물은 전형적으로 45℃ 초과인 유리 전이 온도를 제공하도록 충분히 가교결합되는 것이 바람직하다. 유리 전이 온도는 시차 주사 열량 측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC), 조절된 DSC, 또는 동적 기계적 분석법과 같이 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 중합성 조성물은 통상적인 자유 라디칼 중합 방법에 의해 중합될 수 있다.

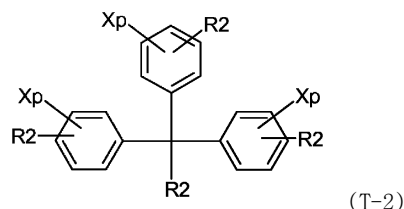
[0041] 본 명세서에 설명된 광학 필름은 중합성 에틸렌계 불포화 치환체를 포함하는 적어도 하나의 트라이페닐 단량체를 포함하는 중합성 수지 조성물로부터 제조된다. 에틸렌계 불포화 치환체는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 치환체이다.

[0042] 이러한 단량체는, 3개의 페닐 기가 융합되지는 않으나 결합에 의해 연결된 트라이페닐 코어 구조를 포함한다. 페닐 기들 중 적어도 하나는 중합성(메트)아크릴레이트 또는 티오(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 말단) 기를 포함하는 치환체를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 트라이페닐 단량체는 1작용성 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 그러한 1작용성 트라이페닐 단량체는 바람직하게는 다른 멀티-, 그리고 특히 다이-(메트)아크릴레이트 단량체와 조합되어 사용된다. 다른 실시 형태에서, 트라이페닐 단량체는 트라이페닐 코어 구조의 방향족 고리들 중 2개 이상이 (메트)아크릴레이트 또는 티오(메트)아크릴레이트 치환체를 포함하는 멀티-(메트)아크릴레이트 단량체이다.

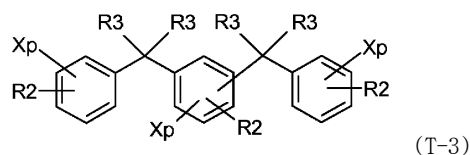
[0043] 일 실시 형태에서, 트라이페닐 단량체는 하기의 일반 구조를 갖는다:



[0044] 다른 실시 형태에서, 트라이페닐 단량체는 하기의 일반 구조를 갖는다:



[0046] 또 다른 실시 형태에서, 트라이페닐 단량체는 하기의 일반 구조를 갖는다:



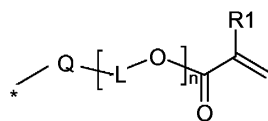
[0048] 구조 T-1, T-2, 및 T-3 각각에서, R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이고 적어도 하나의 R2는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하며; X는 독립적으로 할로젠, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고; p는 0 내지 5이다. R3은 독립적으로 수소, 메틸, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이다. X 또는 R3의 알킬 기는 직쇄를 가질 수 있거나 분지될 수 있다.

[0050] 트라이페닐 단량체에는 바람직하게는 브롬 및 염소-함유 치환체가 없다. 일부 실시 형태에서, 트라이페닐 단량체에는 다른 할로젠-함유 치환체가 또한 실질적으로 없다.

[0051] 일부 실시 형태에서, p는 0이고, 따라서 트라이페닐 코어 구조의 방향족 고리는 비치환되며, 즉, 임의의 할로젠 또는 알킬 치환체를 포함하지 않는다.

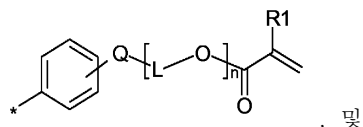
[0052] R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 하나의 R2는 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다: 전형적으로 R2는 독립적으로 하기로부터 선택되는 (메트)아크릴레이트 치환체이다:

[0053] i)



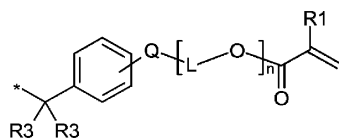
[0054] ,

[0055] ii)



[0056] , 및

[0057] iii)



[0058] .

[0059] 여기서, Q는 O 또는 S이고;

[0060] L은 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C₂ 내지 C₆ 알킬렌 기이고;

[0061] n은 0 내지 10의 범위이고;

[0062] R1은 H 또는 CH₃이고;

[0063] R3은 독립적으로 수소, 메틸, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고, 이는 이전에 개시된 바와 같다.

[0064] 구매가능한 것으로 알려진 출발 물질에 기초하면, R2는 구조 T-1의 트라이페닐 단량체에 있어서 전형적으로 i) 또는 ii)이다. 또한, 구조 T-3의 트라이페닐 단량체에 있어서, R2는 전형적으로 i) 또는 iii)이다.

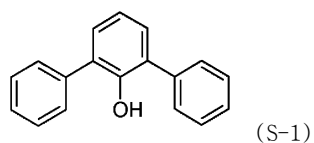
[0065] 일부 실시 형태에서, Q는 바람직하게는 O이다. L은 바람직하게는 C₂ 또는 C₃이다. 또한, n은 바람직하게는 0, 1, 또는 2, 그리고 일부 실시 형태에서는 바람직하게는 1이다.

[0066] 본 명세서에 설명된 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체는 당업자에 의해 공지된 합성 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체는 트라이페닐 알코올-기 함유 물질과 (메트)아크릴산 또는 에스테르 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다. 또 다른 합성법에서, 트라이페닐 알코올-기 함유 물질을 방향족 산(예를 들어, 파라-톨루엔 설폰산) 및 (메트)아크릴산 또는 에스테르 화합물과 반응시킬 수 있다. 대안적으로, 예폭시 출발 물질을 촉매의 존재 하에 (메트)아크릴산 또는 에스테르 화합물과 반응시킬 수 있다.

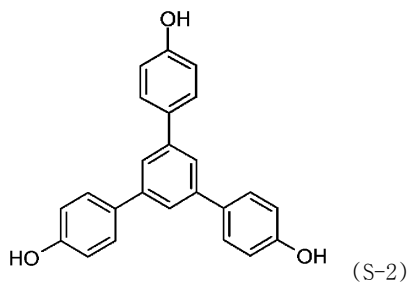
[0067] 일부 실시 형태에서, 출발 방향족 모노알코올, 다이올, 또는 트라이올은 구매가능하다. 다른 실시 형태에서, 출발 방향족 알코올은 합성될 수 있다.

[0068] 아크릴산 2-(4-(1,1-비스-[4-(2-아크릴로일옥시-에톡시)-페닐]-에틸)-페녹시)-에틸 에스테르("TTA-1") 및 2,6-다이페닐페녹시에틸 아크릴레이트("TPA-1")의 예시적 합성이 이하의 실시예에 기재되어 있다.

[0069] 사용될 수 있는 출발 물질의 다른 비제한적 예는 하기를 포함한다:



[0070] (S-1)



다음과 같이 표 1에 명시된 R5, R6, R7 및 R8 기를 갖는 하기의 일반 구조를 갖는 다양한 출발 물질이 공지되어 있다:

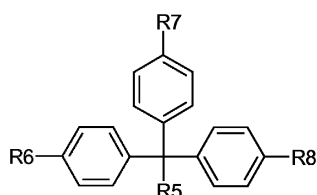


표 1

	R5	R6	R7	R8
S-3	*-OH	*-H	*-H	*-H
S-4		*-H	*-H	*-H
S-5	*-H	*-OH	*-OH	*-OH
S-6	*-CH ₃	*-OH	*-H	*-OH
S-7	*-CH ₃	*-OH	*-OH	*-OH
S-8		*-H	*-H	*-H
S-9		*-H	*-OH	*-H
S-10	*-CH ₃	*-OH	*-OH	

다음과 같이 표 2에 명시된 R9 내지 R15 기를 갖는 하기의 일반 구조를 갖는 다양한 출발 물질이 공지되어 있다:

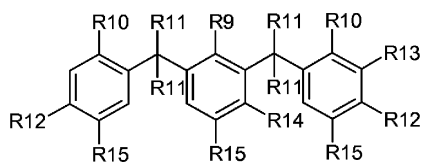
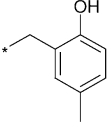
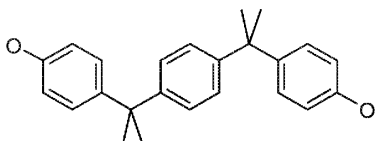


표 2

	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
S-11	*-OH	*-OH	*-H	*-H	*-H	*-H	*-CH ₃
S-12	*-H	*-H	*-CH ₃	*-H	*-H	*-OH	*-H
S-13	*-H	*-H	*-CH ₃	*-OH	*-H	*-H	*-H
S-14	*-OH	*-H	*-H	*-H	*-H	*-H	*-H
S-15	*-OH	*-OH	*-H	*-H		*-H	*-CH ₃

다른 출발 재료로는 하기가 있다:



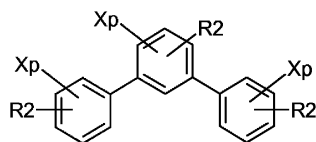
S-16

이들 출발 물질은 알드리치(Aldrich), 티씨아이(TCI), 및 브이더블유알(VWR)을 비롯한 다양한 공급처로부터 구매가능하다.

반응 후, 각각의 출발 물질의 중합성 -OH 또는 = O 기(들)는 상기에 기재된 바와 같이 i), ii), 또는 iii)과 같은 (메트)아크릴레이트 함유 치환체를 포함하는 분자가 합성되도록 반응한다.

트라이페닐 단량체의 바람직한 화학종은 멀티-(메트)아크릴레이트 트라이페닐 단량체, 예를 들어 굴절률이 적어도 1.50인 트라이페닐 트라이(메트)아크릴레이트 단량체, 굴절률이 적어도 1.55인 트라이페닐 다이(메트)아크릴레이트 단량체 및 굴절률이 적어도 1.55인 트라이페닐 모노(메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 주위 온도 (즉, 25℃)에서 (예를 들어 점성) 액체인 트라이페닐 단량체가 처리에 있어서 또한 바람직하다.

한 가지 바람직한 트라이페닐 단량체는 하기의 일반 구조를 갖는다:

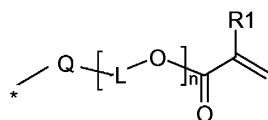


여기서, X는 독립적으로 할로겐, 아릴, 또는 C₂ 내지 C₁₂ 알킬 기이고;

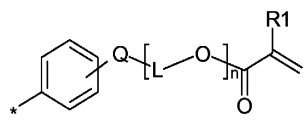
p는 0 내지 5이고;

R2는 독립적으로 H, 또는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체이며 적어도 하나의 R2는 하기로부터 선택되는 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 치환체를 포함한다:

i)



ii)



[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

[0096]

중합성 수지 조성물에서 사용되는 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체의 양은 다양할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 단지(즉, 100%)의 단일한 멀티-(메트)아크릴레이트 트라이페닐 단량체, 예를 들어 다이(메트)아크릴레이트 트라이페닐 단량체 또는 트라이(메트)아크릴레이트 트라이페닐 단량체로 이루어질 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합성 조성물은 2종 이상의 트라이페닐 단량체의 혼합물을 포함할 수도 있으며, 여기서, 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체들 중 적어도 하나는 멀티-(메트)아크릴레이트이다. 중합성 수지 조성물의 굴절률을 상승시키기 위하여 더 낮은 굴절률의 성분(들) 중 일부분을 작은 농도, 예를 들어 1 wt-%, 2 wt-%, 3 wt-%, 4 wt-%, 또는 5 wt-%로 치환할 수 있다.

[0097]

또 다른 실시 형태에서, 중합성 수지는 최대 50 wt-%의 하나 이상의 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체; 및 적어도 2개의 중합성 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 25 wt-% 내지 75 wt-%의 하나 이상의 다이(메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머를 포함한다.

[0098]

적어도 2개의 중합성 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 다양한 단량체 및/또는 올리고머가 사용될 수 있다.

[0099]

적합한 우레탄 (메트)아크릴레이트가 사토머(Sartomer)로부터 상표명 "CN965", "CN968", "CN981", "CN 983", "CN 984", "CN972", 및 "CN978"로; 코그니스(Cognis)로부터 상표명 "포토머(Photomer) 6210", "포토머 6217", "포토머 6230", "포토머 6623", "포토머 6891", 및 "포토머 6892"로; 그리고 유씨비(UCB)로부터 상표명 "에베크릴(Ebecryl) 1290", "에베크릴 2001", 및 "에베크릴 4842"로 구매가능하다.

[0100]

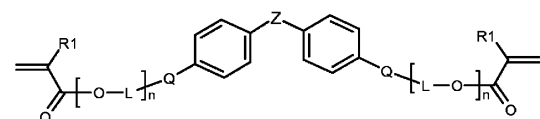
적합한 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴레이트화 아크릴 올리고머가 또한 구매가능하거나 당 업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0101]

일부 실시 형태에서, 방향족 단량체는 비스페놀 다이(메트)아크릴레이트, 즉, 비스페놀 A 다이글리시딜 에테르 및 아크릴산의 반응 생성물이다. 비스페놀 A 다이글리시딜 에테르가 일반적으로 더 널리 이용가능하지만, 다른 비스페놀 다이글리시딜 에테르, 예를 들어 비스페놀 F 다이글리시딜 에테르가 또한 사용될 수 있음이 알려져 있다. 다른 실시 형태에서, 단량체는 상이한 출발 단량체로부터 유도되는 방향족 에폭시 다이(메트)아크릴레이트 올리고머이다.

[0102]

출발 단량체에 관계 없이, 중합성 조성물은 하기의 일반 구조를 갖는 주요 부분을 포함하는 적어도 하나의 방향족 (선택적으로 브롬화됨) 2작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 것이 바람직하다:



[0103]

[0104]

여기서, Z는 독립적으로 $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-C(O)-$, $-S-$, $-S(O)-$, 또는 $-S(O)_2-$ 이고, 각각의 Q는 독립적으로 0 또는 S이다. L은 결합기이다. L은 독립적으로 분지형 또는 선형 C_2-C_6 알킬 기를 포함할 수 있으며, n은 0 내지 10의 범위이다. 더 바람직하게는 L은 C_2 또는 C_3 이고, n은 0, 1, 2 또는 3이다. 알킬 결합기의 탄소쇄는 선택적으로 하나 이상의 하이드록시기로 치환될 수 있다. 예를 들어, L은 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 일 수 있다. 전형적으로, 결합기들은 동일하다. R1은 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

[0105]

다이(메트)아크릴레이트 단량체는 합성할 수 있거나 구매할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 주요 부분은 직전에 기재된 특정 구조(들)를 포함하는 적어도 60 내지 70 wt-%의 단량체를 말한다. 다른 반응 생성

물이 또한 이러한 단량체 합성의 부산물로서 전형적으로 존재하는 것으로 보통 생각된다. 다이(메트)아크릴레이트 단량체는 테트라브로모비스페놀 A 다이글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응 생성물일 수 있다. 이러한 단량체는 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 코퍼레이션(UCB Corporation)으로부터 상표명 "RDX-51027"로 입수할 수 있다. 이러한 물질은 2-프로펜산, (1-메틸에틸렌)비스[(2,6-다이브로모-4,1-페닐렌)옥시(2-하이드록시-3,1-프로판다이일)]에스테르의 주요 부분을 포함한다.

[0106] 대안적으로 또는 추가적으로, 유기 성분은 하나 이상의 (메트)아크릴레이트화 방향족 에폭시 올리고머를 포함할 수 있다. 다양한 (메트)아크릴레이트화 방향족 에폭시 올리고머는 구매가능하다. 예를 들어, (개질된 에폭시 아크릴레이트로 기재된) (메트)아크릴레이트화 방향족 에폭시는 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머로부터 상표명 "CN118", 및 "CN115"로 입수가 가능하다. (에폭시 아크릴레이트 올리고머로 기재된) (메트)아크릴레이트화 방향족 에폭시 올리고머는 사토머로부터 상표명 "CN2204"로 입수가 가능하다. 또한, (40% 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트와 블렌딩된 에폭시 노볼락 아크릴레이트로 기재된) (메트)아크릴레이트화 방향족 에폭시 올리고머는 사토머로부터 상표명 "CN112C60"으로 입수가 가능하다. 하나의 예시적인 방향족 에폭시 아크릴레이트는 사토머로부터 상표명 "CN 120" (굴절률이 1.5556이고, 점도가 65℃에서 2150이고, Tg가 60℃인 것으로 공급자에 의해 보고됨)으로 구매가능하다.

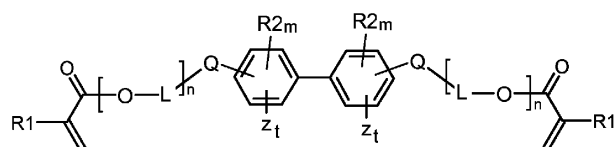
[0107] 일부 실시 형태에서, 방향족 에폭시 아크릴레이트는 이전에 기재된 구조의 것들과 같이 비스페놀 A로부터 유도된다. 다른 실시 형태에서, 방향족 에폭시 아크릴레이트는 비스페놀 A와는 상이한 단량체로부터 유도된다.

[0108] 하나의 예시적인 비스페놀-A 에톡실화 다이아크릴레이트 단량체는 사토머로부터 상표명 "SR602" (20℃에서 점도가 0.61 Pa-s (610 cp)이고, Tg가 2℃인 것으로 보고됨)로 구매가능하다. 다른 예시적인 비스페놀-A 에톡실화 다이아크릴레이트 단량체는 사토머로부터 상표명 "SR601" (20℃에서 점도가 1.08 Pa-s (1080 cp)이고, Tg가 60℃인 것으로 보고됨)로 구매가능하다.

[0109] 또 다른 실시 형태에서, 본 명세서에 설명된 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체(들) 중 하나 이상은 하나 이상의 바이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체와 조합될 수 있다.

[0110] 일부 실시 형태에서, 바이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기의 일반 구조를 갖는다:

[0111] (B-1)



[0112] 여기서, 각각의 R1은 독립적으로 H 또는 메틸이고;

[0114] 각각의 R2는 독립적으로 Br이고;

[0115] m은 0 내지 4의 범위이고;

[0116] 각각의 Q는 독립적으로 O 또는 S이고;

[0117] n은 0 내지 10의 범위이고;

[0118] L은 하나 이상의 하이드록실기로 선택적으로 치환된 C2 내지 C12 알킬 기이고;

[0119] Z는 방향족 고리이고;

[0120] t는 독립적으로 0 또는 1이다.

[0121] 일부 태양에서, Q는 바람직하게는 O이다. 또한, n은 전형적으로 0, 1 또는 2이다. L은 전형적으로 C2 또는 C3이다. 대안적으로, L은 전형적으로 하이드록실 치환된 C2 또는 C3이다. 일부 실시 형태에서, z는 바람직하게는 페닐 기에 융합되어 바이나프틸 코어 구조를 형성한다.

[0122] 바람직하게는, -Q[L-O]n C(O)C(R1)=CH2 기 중 적어도 하나는 오르토 또는 메타 위치에서 치환된다. 더 바람직하게는, 바이페닐 다이(메트)아크릴레이트 단량체는 충분한 양의 오르토 및/또는 메타 (메트)아크릴레이트 치환체를 포함하여 그 단량체가 25℃에서 액체이도록 한다. 일부 실시 형태에서, 치환체를 포함하는 각각의 (메

트)아크릴레이트 기는 오르토 또는 메타 위치에서 방향족 고리 기에 결합된다. 바이페닐 다이(메트)아크릴레이트 단량체가 다량의 오르토(메트)아크릴레이트 치환체 (즉, 바이페닐 다이(메트)아크릴레이트 단량체의 치환체의 적어도 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 또는 95%)를 포함하는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 치환체를 포함하는 각각의 (메트)아크릴레이트 기는 오르토 또는 메타 위치에서 방향족 고리 기에 결합된다. 메타-치환체 및 특히 파라-치환체의 수가 증가함에 따라, 유기 성분의 점도도 마찬가지로 증가할 수 있다. 또한, 파라-바이페닐 다이(메트)아크릴레이트 단량체는 실온에서 고체이고, 심지어 페녹시에틸 아크릴레이트 및 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트에서도 가용성이 낮다(즉, 10% 미만이다).

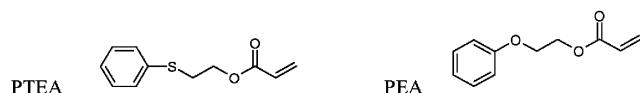
[0123] 그러한 바이페닐 단량체는 2007년 3월 9일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/893953호에 더욱 상세하게 기재되어 있다. 다른 바이페닐 다이(메트)아크릴레이트 단량체가 당해 문헌에 기재되어 있다.

[0124] 다른 실시 형태에서, 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 함유 중합성 수지 조성물은 선택적으로 하나 이상의 1작용성 희석제를 최대 약 50 wt-%의 양으로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합성 수지 조성물은 그의 점도의 감소에 의해 수지 조성물의 처리성을 향상시키도록 적어도 5 wt-%, 10 wt-% 또는 15 wt-%의 그러한 1작용성 희석제를 포함한다.

[0125] 방향족 (예를 들어, 1작용성) (메트)아크릴레이트 단량체는 전형적으로 페닐, 쿠밀, 바이페닐, 또는 나프틸 기를 포함한다. 바람직한 희석제는 굴절률이 1.50 초과(예를 들어, 1.55 초과)일 수 있다. 그러한 반응성 희석제는 할로겐화, 비-브롬화, 또는 비-할로겐화될 수 있다.

[0126] 적합한 단량체는 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트; 페녹시-2-메틸에틸 (메트)아크릴레이트; 페녹시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트; 3-하이드록시-2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 벤질 (메트)아크릴레이트; 페닐티오 에틸 아크릴레이트; 2-나프틸티오 에틸 아크릴레이트; 1-나프틸티오 에틸 아크릴레이트; 나프틸옥시 에틸 아크릴레이트; 2-나프틸옥시 에틸 아크릴레이트; 페녹시 2-메틸에틸 아크릴레이트; 페녹시에톡시에틸 아크릴레이트; 3-페녹시-2-하이드록시 프로필 아크릴레이트; 및 페닐 아크릴레이트를 포함한다.

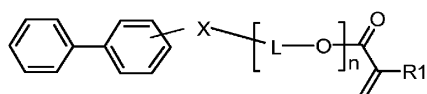
[0127] 페녹시에틸 아크릴레이트는 사토머로부터의 상표명 "SR339", 이터널 케미칼 컴퍼니 리미티드 (Eternal Chemical Co. Ltd.)로부터 상표명 "이터머(Etermer) 210"; 및 도아고세이 컴퍼니 리미티드(Toagosei Co. Ltd)로부터 상표명 "T0-1166"을 포함하는 하나 초과의 공급처로부터 구매가능하다. 페닐티오 에틸 아크릴레이트(PTA)가 코그니스로부터 또한 구매가능하다. 이들 단량체의 구조는 하기에 예시되어 있다:



[0128] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 하나 이상의 1작용성 바이페닐 단량체(들)를 포함한다.

[0130] 1작용성 바이페닐 단량체는 말단 바이페닐 기 (여기서, 2개의 페닐 기는 융합되어 있지 않으나 결합에 의해 연결됨) 또는 결합기 (예를 들어, Q)에 의해 연결된 2개의 방향족 기를 포함하는 말단기를 포함한다. 예를 들어, 결합기가 메탄인 경우, 말단기는 바이페닐메탄기이다. 대안적으로, 결합기가 - (C(CH₃)₂-인 경우, 말단기는 4-쿠밀 페닐이다. 1작용성 바이페닐 단량체(들)는 바람직하게는 (예컨대, UV) 방사선에 노출시켜 중합가능한 단일 에틸렌계 불포화 기를 또한 포함한다. 1작용성 바이페닐 단량체(들)는 바람직하게는 단일 (메트)아크릴레이트 기 또는 단일 티오(메트)아크릴레이트 기를 포함한다. 아크릴레이트 작용기가 전형적으로 바람직하다. 일부 태양에서, 바이페닐 기는 에틸렌계 불포화 (예컨대, (메트)아크릴레이트) 기에 직접 연결된다. 이러한 유형의 예시적인 단량체는 2-페닐-페닐 아크릴레이트이다. 바이페닐 모노(메트)아크릴레이트 또는 바이페닐 티오(메트)아크릴레이트 단량체는 하나 이상의 하이드록실기로 선택적으로 치환된 (예컨대, 1 내지 5개의 탄소) 알킬 기를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 유형의 예시적인 화학종은 2-페닐-2-페녹시에틸 아크릴레이트이다.

[0131] 일 실시 형태에서, 하기 일반식을 갖는 1작용성 바이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체가 사용된다:



[0132] 여기서, R1은 H 또는 CH₃이고;

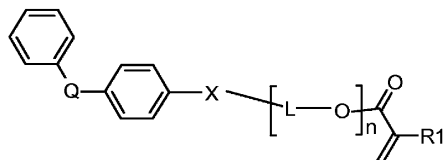
[0133]

[0134] X는 O 또는 S이고;

[0135] n은 0 내지 10 (예를 들어, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10)의 범위이고; 및

[0136] L은 하이드록시로 선택적으로 치환된, 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 (즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 펜틸기)이다.

[0137] 다른 실시 형태에서, 1작용성 바이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 일반식을 갖는다:



[0138]

[0139] 여기서, R1은 H 또는 CH₃이고;

[0140] X는 O 또는 S이고;

[0141] Q는 - (C(CH₃)₂)-, -CH₂-, -C(O)-, -S(O)-, 및 -S(O)₂-로부터 선택되고;

[0142] n은 0 내지 10 (예를 들어, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10)의 범위이고;

[0143] L은 하이드록시로 선택적으로 치환된, 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 (즉, 메틸기, 에틸기, 부틸기 또는 펜틸기)이다.

[0144] 일본 소재의 도아고세이 컴퍼니 리미티드로부터 구매가능한 일부 특정 단량체에는 예를 들어, 상표명 "TO-2344"로 입수가능한 2-페닐-페닐 아크릴레이트, 상표명 "TO-2345"로 입수가능한 4-(-2-페닐-2-프로필)페닐 아크릴레이트, 및 상표명 "TO-1463"으로 입수가능한 2-페닐-2-페녹시에틸 아크릴레이트가 포함된다.

[0145] 방향족 1작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 다양한 조합을 사용할 수 있다. 예를 들어, 페닐 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체를 바이페닐기를 포함하는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체와 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 2개의 상이한 바이페닐 (메트)아크릴레이트 1작용성 단량체를 사용할 수 있다.

[0146] 중합성 수지는 최대 35 중량%의 다양한 다른 (예를 들어, 비-할로겐화) 에틸렌계 불포화 단량체를 선택적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 (예컨대, 프리즘) 구조체가 폴리카르보네이트 예비 형성 중합체성 필름 상에서 캐스팅되고 광경화되는 경우, 중합성 수지 조성물은 하나 이상의 N,N-2치환 (메트)아크릴아미드 단량체를 포함할 수 있다. 이들은 N-알킬아크릴아미드 및 N,N-다이알킬아크릴아미드, 특히 C₁₋₄ 알킬기를 포함하는 것을 포함한다. 예로는 N-아이소프로필아크릴아미드, N-t-부틸아크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, N,N-다이에틸아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 및 N-비닐 카프로락탐이 있다.

[0147] 중합성 수지 조성물은 또한 적어도 3개의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 비방향족 가교결합제를 최대 20 중량% 선택적으로 포함할 수 있다. 적합한 가교결합제에는 예를 들어 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 에톡실레이트 트라이(메트)아크릴레이트, 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 프로폭실레이트 트라이(메트)아크릴레이트, 및 다이트라이메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트가 포함된다. 가교결합제 중 어느 하나 또는 조합이 사용될 수 있다. 메트아크릴레이트 기는 아크릴레이트 기보다 덜 반응성인 경향이 있기 때문에, 가교결합제(들)에는 바람직하게는 메트아크릴레이트 작용기가 없다.

[0148] 다양한 가교결합제가 구매가능하다. 예를 들어, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA)는 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR444"로, 일본 오사카 소재의 오사카 오가닉 케미칼 인더스트리, 리미티드(Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.)로부터 상표명 "비스코트(Viscoat) #300"으로, 일본 도쿄 소재의 도아고세이 컴퍼니 리미티드로부터 상표명 "아로닉스(Aronix) M-305"로, 그리고 타이완 카오슝 소재의 이터널 케미칼 컴퍼니 리미티드로부터 상표명 "이터머 235"로 입수가능하다. 트라이메틸올 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)는 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "SR351"로 구매가능하다. TMPTA는 또한 도아고세이 컴퍼니 리미티드로부터 Ltd.) 상표명 "아로닉스 M-309"로 입수가능하다. 또한, 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아아

크릴레이트 및 에톡실화 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트는 각각 사토머로부터 상표명 "SR454" 및 "SR494"로 구매가능하다.

[0149] 일부 실시 형태에서, 광학 필름의 중합된 미세구조화 표면, 중합성 수지 조성물, 및 트라이페닐 단량체에 실질적으로 브롬이 없는 (즉, 1 중량% 미만인) 것이 바람직하다. 다른 실시 형태에서, 염소와 조합된 브롬의 전체 양은 1 중량% 미만이다. 일부 태양에서, 중합된 미세구조화 표면 또는 광학 필름, 중합성 수지 조성물, 및 트라이페닐 단량체는 실질적으로 비-할로겐화된다 (즉, 브롬, 염소, 불소 및 요오드 전체를 1 중량% 미만으로 포함한다).

[0150] UV 경화가능한 중합성 조성물은 적어도 하나의 광개시제를 포함한다. 단일 광개시제 또는 그 블렌드를 본 발명의 휘도 향상 필름에 사용할 수 있다. 일반적으로 광개시제(들)는 적어도 부분적으로 용해성 (예를 들어, 수지의 처리 온도에서)이고 중합 후에는 사실상 무색이다. 광개시제는 착색(예를 들어, 황색)될 수 있되, 단, 광개시제는 UV 광원에 노출된 후 사실상 무색이 된다.

[0151] 적합한 광개시제에는 모노아실포스핀 옥사이드 및 비스아실포스핀 옥사이드가 포함된다. 구매가능한 모노 또는 비스아실포스핀 옥사이드 광개시제에는 바스프(BASF) (미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 상표명 "루시린 티피오(Lucirin TPO)"로 구매가능한 2,4,6-트라이메틸벤조이바이페닐포스핀 옥사이드; 바스프로부터 상표명 "루시린 티피오-엘(Lucirin TPO-L)"로 또한 구매가능한 에틸-2,4,6-트라이메틸벤조일페닐 포스피네이트; 및 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 "이르가큐어(Irgacure) 819"로 구매가능한 비스 (2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드가 포함된다. 기타 적합한 광개시제에는 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 "다로큐르(Darocur) 1173"으로 구매가능한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온뿐만 아니라 시바 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 "다로큐르 4265", "이르가큐어 651", "이르가큐어 1800", "이르가큐어 369", "이르가큐어 1700" 및 "이르가큐어 907"로 구매가능한 기타 광개시제도 포함된다.

[0152] 광개시제는 약 0.1 내지 약 10 중량 퍼센트의 농도로 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 광개시제는 약 0.5 내지 약 5 wt-%의 농도로 사용된다. 5 wt-%를 넘으면 휘도 향상 필름의 황변(yellow discoloration)을 야기하는 경향이 있다는 점에서 일반적으로 불리하다. 다른 광개시제들 및 광개시제는 또한 당업자가 결정할 수 있는 바와 같이 적합하게 사용할 수 있다.

[0153] 계면활성제, 예를 들어 불소 계면활성제 및 실리콘계 계면활성제를 중합성 조성물에 선택적으로 포함시켜, 표면 장력을 감소시키고, 습윤성을 개선하고, 더 매끄러운 코팅 및 더 적은 코팅 결함을 가능하게 하는 것 등을 수행할 수 있다.

[0154] 본 명세서에 설명된 트라이페닐 (메트)아크릴레이트 단량체는 비-할로겐화 고굴절률 중합성 유기 조성물의 제조에 특히 유용하다. 일부 태양에서, 조성물에는 무기 나노입자가 없다.

[0155] 다른 실시 형태에서, 중합성 조성물은 무기 나노입자를 추가로 포함한다.

[0156] 표면 개질된 (예를 들어, 콜로이드성) 나노입자는 물품 또는 광학 요소의 내구성 및/또는 굴절률을 향상시키는 데 유효한 양으로 중합 구조체에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 표면 개질된 무기 나노입자의 총량은 중합성 수지 또는 광학 물품에 적어도 10 중량%, 20 중량%, 30 중량% 또는 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 이 농도는 중합성 수지 조성물이 미세구조화 필름의 제조의 캐스팅 및 경화 공정에서 사용하기에 적합한 점도를 갖기 위하여 전형적으로 70 중량% 미만, 더 전형적으로는 60 중량% 미만이다.

[0157] 이러한 입자의 크기는 유의한 가시광 산란을 피하도록 선택된다. 광학적 특성 또는 물질 특성을 최적화하고 전체 조성물 원가를 저하시키기 위하여 무기 산화물 입자 유형들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직할 수도 있다. 표면 개질된 콜로이드성 나노입자는 (예를 들어, 미회합) 일차 입자 크기 또는 회합 입자 크기가 1 nm, 5 nm 또는 10 nm 초과인 산화물 입자일 수 있다. 일차 또는 회합 입자 크기는 일반적으로 100 nm, 75 nm, 또는 50 nm 미만이다. 전형적으로, 일차 또는 회합 입자 크기는 40 nm, 30 nm, 또는 20 nm 미만이다. 나노입자는 미회합된 것이 바람직하다. 그 측정은 투과 전자 현미경 분석법(transmission electron microscopy, TEM)에 기초할 수 있다. 나노입자는 금속 산화물, 예를 들어 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 그의 혼합물, 또는 그의 혼합 산화물을 포함할 수 있다. 표면 개질된 콜로이드성 나노입자는 실질적으로 완전히 압축될 수 있다.

[0158] 완전 압축 나노입자 (실리카는 제외)는 전형적으로 결정도(단리된 금속 산화물 입자로서 측정됨)가 55% 초과, 바람직하게는 60% 초과, 그리고 더 바람직하게는 70% 초과이다. 예를 들어, 결정도는 최대 약 86% 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 결정도는 X-선 회절 기술로 결정될 수 있다. 압축된 결정(예를 들어, 지르코니아) 나노

입자는 고굴절률을 가지는 반면 무정형 나노입자는 전형적으로 더 낮은 굴절률을 갖는다.

- [0159] 지르코니아 및 티타니아 나노입자는 입자 크기가 5 내지 50 nm, 또는 5 내지 15 nm, 또는 8 nm 내지 12 nm일 수 있다. 지르코니아 나노입자는 내구성 물품 또는 광학 요소에 10 내지 70 중량%, 또는 30 내지 60 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 본 발명의 조성물 및 물품에 사용하기 위한 지르코니아는 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)로부터 상표명 "날코(Nalco) 00SS008"로, 그리고 스위스 우츠빌 소재의 불러 아게(Buhler AG)로부터 상표명 "불러 지르코니아 Z-WO 졸(Buhler zirconia Z-WO sol)"로 입수가 가능하다.
- [0160] 지르코니아 입자는 미국 특허 출원 공개 제2006/0148950호에 기재된 바와 같은 열수 기술(hydrothermal technology)을 사용하여 제조할 수 있다. 나노입자는 표면 개질된다. 표면 개질은 표면 개질제를 무기 산화물(예를 들어, 지르코니아) 입자에 부착시켜 표면 특성을 개질하는 것을 포함한다. 무기 입자의 표면 개질의 전반적인 목적은 균질한 성분들과, 바람직하게는 저점도를 가지며, (예를 들어 캐스팅 및 경화 공정을 이용하여) 높은 휘도를 갖는 필름으로 제조될 수 있는 수지를 제공하는 것이다.
- [0161] 나노입자는 흔히 유기 매트릭스 물질과의 상용성을 개선시키기 위하여 표면 개질된다. 표면 개질된 나노입자는 유기 매트릭스 물질에서 흔히 비회합되거나, 비응집되거나 그 조합이다. 이들 표면 개질된 나노입자를 포함하는 생성된 광 관리 필름(light management film)은 높은 광 투명성 및 낮은 헤이즈(haze)를 갖는 경향이 있다. 지르코니아와 같은 고굴절률의 표면 개질 나노입자의 첨가는 중합된 유기 물질만을 포함하는 필름에 비해 휘도 향상 필름의 이득(gain)을 증가시킬 수 있다.
- [0162] 모노카르복실산 표면 처리제는 바람직하게는 상용화 기를 포함한다. 모노카르복실산은 화학식 A-B로 나타내어질 수 있으며, 여기서 A 기는 (예컨대, 지르코니아 또는 티타니아) 나노입자의 표면에 부착할 수 있는 (예컨대, 모노카르복실산) 기이며, B는 다양한 상이한 작용기를 포함하는 상용화 기이다. 카르복실산 기는 흡착 및/또는 이온 결합의 형성에 의해 당해 표면에 부착될 수 있다. 상용화 기 B는 일반적으로 (예컨대, 휘도 향상) 광학 물품의 중합성 수지와 상용성이 되도록 선택된다. 상용화 기 B는 반응성 또는 비반응성일 수 있으며, 극성 또는 비극성일 수 있다.
- [0163] 비극성 특징을 지르코니아 입자에 부여할 수 있는 상용화 기 B는, 예를 들어 선형 또는 분지형 방향족 또는 지방족 탄화수소를 포함한다. 카르복실산 작용기를 갖는 비극성 개질제의 대표적인 예에는 옥탄산, 도데칸산, 스테아르산, 올레산 및 그 조합이 포함된다.
- [0164] 상용화 기 B는 (예를 들어, 휘도 향상) 광학 물품의 유기 매트릭스와 공중합가능할 수 있도록 선택적으로 반응성을 가질 수도 있다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합성 기, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 상용화 기는 (메트)아크릴레이트 작용성 유기 단량체와 공중합하여 균질성이 우수한 휘도 향상 물품을 생성할 수 있다.
- [0165] 적합한 표면 개질은 미국 특허 출원 공개 제2007/0112097호 및 미국 특허 출원 제60/891812호 (2007년 2월 27일 출원)에 기재되어 있다.
- [0166] 표면 개질된 입자는 다양한 방법으로 경화성 (즉, 중합성) 수지 조성물 내로 혼입될 수 있다. 바람직한 태양에서, 용매 교환 절차가 이용되고, 이로써 수지는 표면 개질된 졸에 첨가되고, 이어서 물 및 공용매 (사용될 경우)가 증발을 통하여 제거되며, 그에 따라 중합성 수지 중에 분산된 입자가 남겨진다. 증발 단계는 예를 들어 증류, 회전 증발 또는 오븐 건조를 통해 이루어질 수 있다. 다른 태양에서, 표면 개질된 입자는 수 불혼화성 용매 내로 추출될 수 있고, 이어서 원할 경우 용매 교환될 수 있다. 대안적으로, 표면 개질된 나노입자를 중합성 수지 내에 혼입시키는 다른 방법은 개질된 입자를 분말로 건조시키고, 이어서 수지 물질을 첨가하고, 상기 수지 물질 내에 입자를 분산시키는 것을 포함한다. 이 방법에서 건조 단계는 예를 들어 오븐 건조 또는 분무 건조와 같이, 당해 시스템에 적합한 통상적인 수단에 의해 성취될 수 있다.
- [0167] 광학층은 기부층과 직접 접촉하거나 또는 기부층에 광학적으로 정렬될 수 있고, 광학층이 광의 흐름을 지향시키거나 집중시킬 수 있도록 하는 크기, 형상 및 두께의 것일 수 있다. 광학층은 미국 특허 제7,074,463호에 기재되고 도시된 바와 같이 임의의 다수의 유용한 패턴을 가질 수 있는 구조화 또는 미세구조화 표면을 가질 수 있다. 미세구조화 표면은 필름의 길이 또는 폭을 따라 연장하는 복수의 평행한 종방향 릿지일 수 있다. 이러한 릿지는 복수의 프리즘의 정점(prism apex)으로부터 형성될 수 있다. 이러한 정점은 날카롭거나, 둥글거나, 평평하거나 또는 절두형(truncated)일 수 있다. 예를 들어, 릿지(ridge)는 4 내지 7 내지 15 마이크로미터 범위의 반경으로 둥글게 형성될 수 있다.
- [0168] 이들은 환형 프리즘 패턴, 큐브-코너(cube-corner) 패턴 또는 임의의 다른 렌즈형 미세구조체일 수 있는 규칙적인 또는 불규칙적인 프리즘 패턴을 포함한다. 유용한 미세구조체는 휘도 향상 필름으로서 사용하기 위한 내부

전반사 필름으로서 작용할 수 있는 규칙적인 프리즘 패턴이다. 다른 유용한 미세구조체는 반사 필름으로서 사용하기 위한 재귀반사 필름 또는 요소로서 작용할 수 있는 코너-큐브 프리즘 패턴이다. 다른 유용한 미세구조체는 광학 디스플레이에 사용하기 위한 광학 요소로서 작용할 수 있는 프리즘 패턴이다. 다른 유용한 미세구조체는 광학 디스플레이에 사용하기 위한 광학 터닝 필름 또는 요소로서 작용할 수 있는 프리즘 패턴이다.

[0169] 기부층은 광학 제품, 즉 광의 흐름을 조절하도록 설계된 제품에 사용하기에 적합한 성질 및 조성의 것일 수 있다. 물질이 충분히 광학적으로 투명하고 특정 광학 제품에 조립되거나 또는 사용하기에 구조적으로 충분히 강하다면, 거의 어떠한 물질이라도 기부 물질로서 사용될 수 있다. 시간이 지나도 광학 제품의 성능을 손상시키지 않기에 충분한 온도 및 에이징에 대한 저항성을 갖는 기부 물질이 선택될 수 있다.

[0170] 유용한 기부 물질은, 예를 들어, 스티렌-아크릴로니트릴, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 폴리에테르 설펜, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 나프탈렌 다이카르복실산을 기재로 하는 공중합체 또는 블렌드, 폴리사이클로-올레핀, 폴리이미드, 및 유리를 포함한다. 선택적으로, 기부 물질은 이들 물질의 혼합물 또는 조합을 함유할 수 있다. 하나의 실시 형태에서, 기부는 다층형일 수 있거나 연속상에 현탁되거나 분산된 분산형 성분을 함유할 수 있다.

[0171] 예를 들어, 휘도 향상 필름과 같은 미세구조체 보유 제품과 같은 일부 광학 제품의 경우, 바람직한 기부 물질의 예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 및 폴리카르보네이트를 포함한다. 유용한 PET 필름의 예는 사진등급 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 필름즈(DuPont Films)로부터 입수가능한 멜리넥스(Melinex™) PET를 포함한다.

[0172] 일부 기부 물질은 광학적으로 활성이고, 편광 물질로서 작용할 수 있다. 또한 본 명세서에서 필름 또는 기관으로서 불리는 다수의 기부는 편광 물질로서 유용한 것으로 광학 제품 분야에 공지되어 있다. 필름을 통과하는 광의 편광은, 예를 들어 통과 광을 선택적으로 흡수하는 필름 물질 내에 다이크로익 편광기를 포함시킴으로써 달성될 수 있다. 광 편광은 또한 정렬된 운모 조각(mica chip)과 같은 무기 물질을 포함함으로써, 또는 연속 필름 내에 분산된 불연속 상, 예컨대 연속 필름 내에 분산된 광 조절 액정의 액적에 의하여 달성될 수 있다. 대안으로서, 필름은 상이한 물질의 초미세(microfine) 층으로부터 제조될 수 있다. 필름 내의 편광 물질은, 예컨대 필름의 신장, 전기장 또는 자기장의 인가, 및 코팅 기술과 같은 방법을 이용함으로써 편광 배향으로 정렬될 수 있다.

[0173] 편광 필름의 예는 미국 특허 제5,825,543호 및 제5,783,120호에 기술된 것을 포함한다. 이들 편광 필름을 휘도 향상 필름과 병용하는 것은 미국 특허 제6,111,696호에 기재되어 있다.

[0174] 기부로서 사용될 수 있는 편광 필름의 제2의 예는 미국 특허 제5,882,774호에 기재되어 있는 그러한 필름들이다. 구매가능한 필름은 상표명 DBEF (Dual Brightness Enhancement Film) 하에 쓰리엠(3M)으로부터 판매되는 다층 필름이다. 휘도 향상 필름에서의 이러한 다층 편광 광학 필름의 사용은 미국 특허 제5,828,488호에 기재되었다.

[0175] 광의 이러한 재활용의 효율성을 측정하는 통상의 방법은 광학 필름의 이득을 측정하는 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "상대 이득"은 어떠한 광학 필름도 라이트 박스(light box)의 상부에 존재하지 않을 때 측정된 측상 휘도에 대한 광학 필름 (또는 광학 필름 조립체)을 라이트 박스의 상부에 놓을 때 실시예에 기재된 시험 방법으로 측정된 바와 같은 측상 휘도로서 정의된다. 이러한 정의는 하기의 관계식으로 요약될 수 있다.

[0176] 상대 이득 = (광학 필름을 사용하여 측정된 휘도)/(광학 필름을 사용하지 않고 측정된 휘도)

[0177] 일 실시 형태에서, 미세구조화 표면을 갖는 광 투과성 (예를 들어, 경화된) 중합체 물질을 포함하는 광학 필름이 기재되어 있다. 광학 필름은 단일 시트 상대 이득이 적어도 1.60인 실질적으로 비편광 필름이다. 상대 단일 시트 이득은 전형적으로 2.05 이하이다. 따라서, 단일 시트 상대 이득은 또한 1.65, 1.70, 1.75, 1.80, 1.85 및 1.90 또는 그 초과를 포함하는 일 세트의 상대 이득 값 중의 임의의 값으로부터 범위가 정해질 수 있다.

[0178] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 2개 이상의 필름을 포함하거나 이들로 이루어진 다양한 조립체에 관한 것이다. 각각의 조립체는 제2 (예를 들어, 미세구조화 또는 미구조화) 광학 필름에 인접한 제1 미세구조화 광학 필름을 포함한다.

[0179] 인접하다는 것은 충분히 가깝다는 것을 의미한다. 인접하다는 것은, 예컨대 필름이 단지 함께 적층(stack)되어

있거나 또는 필름이 다양한 수단에 의해 부착되어 있음으로써 제1 미세구조화 광학 필름이 제2 광학 필름과 접촉되어 있는 것을 포함할 수 있다. 필름은 기계적 수단, 화학적 수단, 열적 수단 또는 그 조합에 의해 부착될 수 있다. 화학적 수단에는 다양한 감압 접착제, 용매형 접착제 및 핫멜트 접착제 뿐만 아니라 열, 수분, 또는 방사선에 노출시 가교결합되는 2-부분(two-part) 경화성 접착제 조성물이 포함된다. 열적 수단에는, 예를 들어 가열 엠보싱 롤러(heated embossed roller), 고주파(RF) 용접, 및 초음파 용접이 포함된다. 광학 필름은 필름의 전체 평면에 걸쳐 (예를 들어, 연속적으로), 단지 선택 지점에서, 또는 단지 예지에서 부착될 수 있다. 대안적으로, 인접 광학 필름은 에어 인터페이스(air interface)를 이용하여 서로 분리될 수 있다. 에어 인터페이스는 예컨대 접착제의 적용에 의해 주연부에서 광학 필름의 어느 하나 또는 둘 모두의 두께를 증가시킴으로써 생성될 수 있다. 필름은 함께 라미네이팅되기보다는 적층되는 경우, 광학 필름 사이의 에어 인터페이스는 단지 수 마이크로미터일 수 있다.

[0180] 일부 실시 형태에서, 제1 미세구조화 광학 필름은 제2 미세구조화 광학 필름에 인접하게 된다. 그러한 조립체에서, 하부 필름의 미세구조화 표면은 바람직하게는 상부 필름의 미세구조화 표면에 인접하게 배치된다. 프리즘형 미세구조화 필름을 사용하는 실시 형태에서, 필름의 프리즘은 일반적으로 하나의 주 방향으로 평행하게 정렬되고, 이들 프리즘은 그루브(groove)에 의해 분리된다. 일반적으로, 스택에서 제2 (예를 들어, 하부) 미세구조화 광학 필름의 프리즘 (또는 그루브)을 정렬시켜 이 프리즘이 실질적으로 제1 (예를 들어, 상부) 필름의 프리즘에 직교하도록 하는 것이 바람직하다. 그러나, 다른 정렬도 사용될 수 있다. 예를 들어, 제2 광학 필름의 프리즘을 제2 광학 필름의 프리즘에 대해 배치시켜 그루브 또는 프리즘의 교차선이 약 70° 내지 약 120°의 범위의 각도를 형성하도록 한다.

[0181] 일 실시 형태의 조립체에서, 실질적으로 비편광인 제1 미세구조화 광학 필름은 실질적으로 비편광인 제2 미세구조화 광학 필름에 인접한다. 이러한 조립체의 이득은 적어도 2.50이다. 제1 광학 필름은 제2 광학 필름과 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 제2 필름은 상이한 기부층 조성물, 상이한 미세구조화 표면 조성물을 가질 수 있고/있거나 상이한 표면 미세구조체를 가질 수 있다. 이러한 조립체의 상대 이득은 전형적으로 3.32 미만이다. 따라서, 이러한 조립체의 상대 이득은 2.55, 2.60, 2.65, 2.70, 2.75, 2.80, 2.85, 2.90, 2.95, 및 3.00 또는 그 초과를 포함하는 일 세트의 상대 이득 값 중의 임의의 값으로부터 범위가 정해질 수 있다.

[0182] 하기의 정의된 용어의 경우, 청구의 범위 또는 본 명세서 내의 어느 다른 부분에서 상이한 정의가 주어지지 않는 한 이들 정의가 적용된다.

[0183] "미세구조체"라는 용어는 미국 특허 제4,576,850호에 정의되고 설명된 바와 같이 본 명세서에서 사용된다. 따라서, 이것은 미세구조체를 갖는 물품의 소정의 원하는 실용적 목적 또는 기능을 묘사하거나 특성화하는 표면의 형상(configuration)을 의미한다. 상기 물품의 표면에서의 돌출부 및 만입부와 같은 불연속부는 평균 중심선 위의 표면 프로파일(profile)에 의해 둘러싸이는 영역들의 합계가 그 중심선 아래의 영역들의 합계와 동일해지도록 프로파일 측면에서 미세구조체를 통과하도록 그려진 평균 중심선으로부터 벗어나는데, 상기 중심선은 물품의 공칭 표면(미세구조체를 보유함)에 본질적으로 평행하다. 공칭 표면의 대표적인 특징 길이, 예를 들어 1 내지 30 cm에 걸쳐 광학 현미경 또는 전자 현미경에 의해 측정되는 바와 같이 상기 편차(deviation)의 높이는 전형적으로 약 ± 0.005 내지 ± 750 마이크로미터일 것이다. 상기 평균 중심선은 피아노형, 오목형, 볼록형, 비구면형 또는 그 조합일 수 있다. 상기 편차가 낮은 차수, 예를 들어 ± 0.005 ± 0.1 또는 바람직하게는 ± 0.05 마이크로미터의 것이고, 상기 편차는 자주 나타나지 않거나 최소로 나타나는, 즉 상기 표면에 임의의 상당한 불연속부가 없는 물품은 미세구조체를 갖는 표면이 본질적으로 "평평"하거나 "매끄러운" 표면인 물품인데, 그러한 물품은 예를 들어 정밀 광학 계면을 갖는 정밀 광학 요소 또는 요소들, 예를 들어 안과용 렌즈로서 유용하다. 상기 편차가 낮은 차수이고 자주 나타나는 물품은 반사방지 미세구조체를 갖는 것을 포함한다. 상기 편차가 높은 차수, 예를 들어 ± 0.1 내지 ± 750 마이크로미터의 것이고, 복수의 실용적 불연속부 - 상기 불연속부는 동일하거나 상이하며, 랜덤하거나 규정된 방식으로 인접하거나 이격됨 - 를 포함하는 미세구조에 기인하는 물품은 재귀반사 큐브-코너 시트류, 선형 프레넬(Fresnel) 렌즈, 비디오 디스크 및 휘도 향상 필름과 같은 용품이다. 미세구조체 보유 표면은 상기 낮은 차수 및 높은 차수 둘 모두의 실용적 불연속부를 포함할 수 있다. 미세구조체를 갖는 표면은 불연속부의 양 또는 유형이 상기 물품의 소정의 원하는 용도를 유익하게 방해하지 않거나 이에 악영향을 미치지 않는 한, 본질적이지 않거나 기능적이지 않은(extraneous or non-utilitarian) 불연속부를 포함할 수 있다.

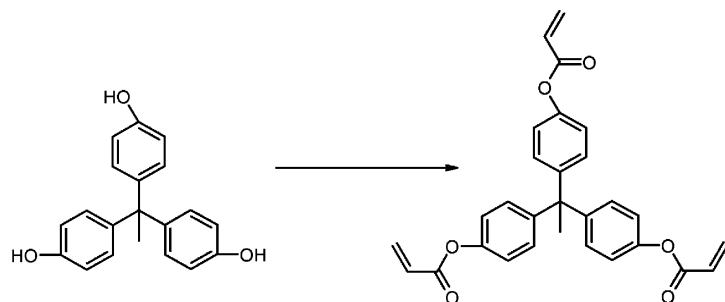
[0184] "굴절률"은 물질(예를 들어, 단량체)의 절대 굴절률을 말하며, 이는 자유 공간에서의 전자기 방사선의 속도 대 상기 물질 내에서의 전자기 방사선의 속도의 비로 이해된다. 굴절률은 공지된 방법을 사용하여 측정할 수 있고, 일반적으로 가시광 영역에서 아베 굴절계(Abbe refractometer) 또는 바우쉬 앤드 롬(Bausch and Lomb)

굴절계 (CAT No. 33.46.10) (예를 들어, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피셔 인스트루먼트(Fisher Instruments)로부터 구매가능함)를 사용하여 측정한다. 측정된 굴절률은 기기에 따라 어느 정도 달라질 수 있다는 것이 일반적으로 알려져 있다.

- [0185] "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물 둘 모두를 말한다.
- [0186] 용어 "나노입자"는 직경이 약 100 nm 미만인 입자 (일차 입자 또는 회합된 일차 입자)를 의미하는 것으로 본 명세서에서 정의된다.
- [0187] "표면 개질된 콜로이드성 나노입자"는 나노입자가 안정한 분산액을 제공하도록 각각이 개질된 표면을 갖는 나노입자를 말한다.
- [0188] "안정된 분산물"은 일정 기간, 예를 들어, 약 24시간 동안, 주위 조건 - 예컨대, 실온 (약 20 내지 22℃), 대기압 및 극심한 전자기력이 없는 조건 - 하에 정지한 후 콜로이드성 나노입자가 응집하지 않는 분산물로서 본 명세서에서 정의된다.
- [0189] "집합(Aggregation)"은 화학적으로 서로 결합할 수 있는 일차 입자들 사이의 강한 회합을 말한다. 집합체의 보다 작은 입자로의 붕괴는 달성하기가 어렵다.
- [0190] "응집"은 전하 또는 극성에 의해 결합될 수 있고 보다 작은 실체(entity)로 붕괴될 수 있는 일차 입자들 사이의 약한 회합을 말한다.
- [0191] "일차 입자 크기"는 하나의 (비집합, 비응집) 입자의 평균 직경을 말한다.
- [0192] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)를 포함한다.
- [0193] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용되는 바와 같이, 단수형은 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 그와 같이, 예를 들어 "화합물"을 함유하는 조성물에 대한 언급은 2종 이상의 화합물들의 혼합물을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용되는 바와 같이, "또는"이라는 용어는 일반적으로 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 이용된다.
- [0194] 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는, 성분들의 양 및 특성들의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0195] 본 발명은 본 명세서에 설명된 특정 실시예에 한정되는 것으로 간주되어서는 아니되며, 오히려 첨부된 청구의 범위에 적절히 기재된 본 발명의 모든 태양을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서의 개관시 본 발명에 적용될 수 있는 다양한 변형, 등가의 공정뿐만 아니라, 다수의 구조는 본 발명과 관계된 당해 기술 분야의 숙련자에게 쉽게 자명해질 것이다.

실시예

- [0196] 1. 아크릴산 4-[1,1-비스-(4-아크릴로일옥시-페닐)-에틸]-페닐 에스테르의 합성
- [0197] 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 온도계 및 첨가 깔때기를 장착한다. 50 g의 1,1,1-트리스 (4-하이드록시페닐) 에탄, 180 g의 DMF 및 57.8 g의 트라이에틸아민을 첨가한다. 실온에서 잘 교반한다. 포트의 온도를 25 내지 30℃에서 유지하면서 48.7 g의 아크릴로일 클로라이드를 이 혼합물에 적가한다. 첨가의 완료 후, 혼합물을 25℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 200 g의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 유기 부분을 150 g의 물, 그리고 이어서 150 g의 물/20 g의 HCl, 이어서 150 g의 포화 염수로 4회 세척한다. 용매를 회전 증발기에서 상기 믹스로부터 제거한다.
- [0198] 20% 에틸 아세테이트 / 80% 헥산을 용출제로 사용하여 조 혼합물을 큰 실리카 겔 컬럼에 통과시킨다. 적절한 생성물 분획을 수집하고, 용매를 제거한다. 5 g의 회백색 고체를 얻는다. 융점은 130℃이고, 굴절률은 적어도 1.55이다.



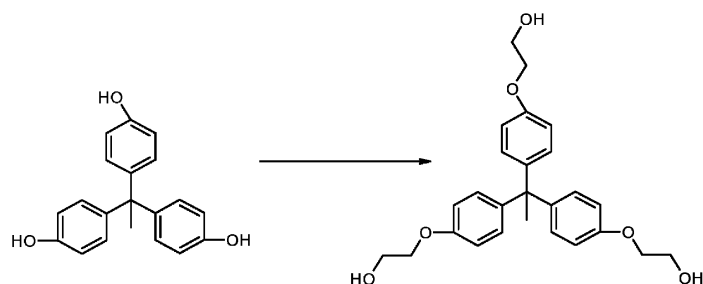
[0199]

[0200]

[0201]

2. 2-(4-{1,1-비스-[4-(2-하이드록시-에톡시)-페닐]-에틸}-페녹시)-에탄올 중간체의 합성

500 ml 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 온도계 및 응축기를 장착한다. 50 g의 1,1,1-트리스 (4-하이드록시페닐) 에탄, 100 g의 DMF, 0.5 g의 요오드화칼륨 및 47.4 g의 에틸렌 카르보네이트를 첨가한다. 145℃로 가열하고 6시간 동안 유지한다. 200 g의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 유기 부분을 150 g의 포화 염수로 4회 세척한다. 용매를 회전 증발기에서 상기 믹스로부터 제거한다. 황갈색 고체의 수율은 78 g이다. 이 조 생성물을 300 g의 비등 에틸 아세테이트에 용해시키고 서서히 냉각시킴으로써 재결정화한다. 70.3 g의 황갈색 고체를 수집하는데, 그 용점은 78 내지 81℃이다.



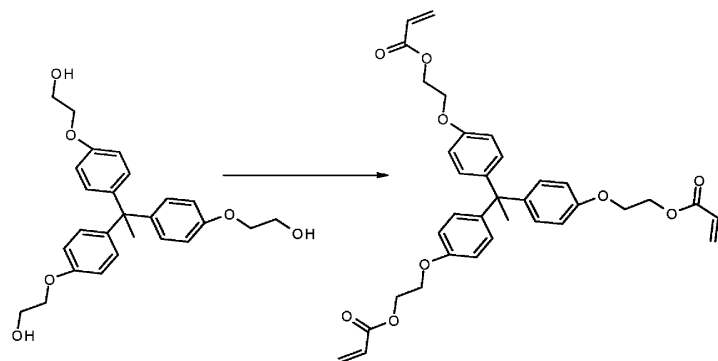
[0202]

[0203]

[0204]

아크릴산 2-(4-{1,1-비스-[4-(2-아크릴로일옥시-에톡시)-페닐]-에틸}-페녹시)-에틸 에스테르("TTA-1")의 합성

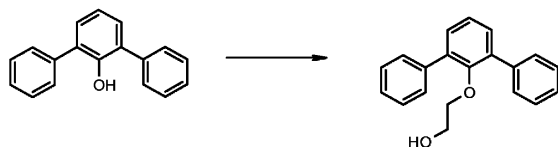
1000 ml 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 온도계, 및 응축기를 갖춘 딘-스타크 트랩(dean-stark trap)을 장착한다. 50 g의 2-(4-{1,1-비스-[4-(2-하이드록시-에톡시)-페닐]-에틸}-페녹시)-에탄올, 400 g의 톨루엔, 2 g의 파라-톨루엔 설푼산(PTSA), 27.1 g의 아크릴산 및 0.04 g의 장해 아민 니트록사이드 저해제 - 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼, 인크.(Ciba Specialty Chemical, Inc.)로부터 상표명 "프로스타브(Prostab) 5198"로 구매가능함 - 를 첨가한다. 가열 환류시키고 6시간 동안 유지한다. 실온으로 냉각시키고, 이어서 0.7 g의 PTSA 및 7 g의 아크릴산을 첨가한다. 가열 환류시키고 5시간 동안 유지한다. 유기 부분을 25 g의 탄산나트륨을 포함하는 250 g의 물로 세척하고, 이어서 250 g의 포화 염수로 2회 세척한다. 용매를 회전 증발기에서 상기 믹스로부터 제거한다. 조 생성물을 500 g의 에틸 아세테이트에 용해시키고, 에틸 아세테이트를 용출제로 이용하여 실리카 겔의 짧은 베드(bed)에 통과시킨다. 회전 증발기에서 용매를 제거하여 50 g의 연황색 오일을 생성한다. 그 굴절률은 1.554이다.



[0205]

[0206]

3. 2,6-다이페닐페녹시에탄올 중간체의 합성



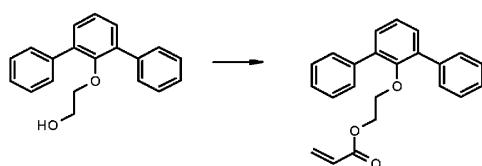
[0207]

[0208]

50 ml의 1구 둥근 바닥에 2,6-다이페닐페놀 (10g, 1eq), 에틸렌 카르보네이트 (3.9g, 1.1eq), 요오드화칼륨 (0.07g, 0.01eq), 다이메틸포름아미드 (1g, 0.3eq)를 첨가하고, 150C로 가열하였다. 4시간 후에 반응물을 40C로 냉각시키고, 30 ml의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 20 ml의 염화나트륨 염수로 2회, 20 ml의 탈이온수로 3회, 그리고 다시 20 ml의 염수로 세척하였다. 에틸 아세테이트를 (1 g의) 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 진공에서 농축시켜 회백색 고체를 회수하였다. 용점: 77-78

[0209]

2,6-다이페닐페녹시에틸 아크릴레이트("TPA-1")의 합성



[0210]

[0211]

딘 스타크 트랩을 장착한 50 ml의 1구 둥근 바닥에 2,6-다이페닐페녹시에탄올 (5 g, 1 eq), 톨루엔 (21 ml), 아크릴산 (2.7 g, 2.2 eq), 메탄 설펡산 (0.3 g, 0.18 eq), 프로스타 5198 (0.003 g)을 첨가하고, 가열 환류시켰다. 3시간 후, 반응이 완료되었다. 반응물을 20 ml의 탄산나트륨 및 20 ml의 염화나트륨 염수로 세척하였다. 톨루엔 혼합물을 실리카 겔의 박층을 통하여 여과하고, 30 ml의 톨루엔으로 용출시켰다. 여과액을 "프로스타 5198" (0.003 g)로 처리하고, 진공에서 농축시켜 점성 오일을 회수하였다. GC: 97% 초과. 25℃에서 RI = 1.6062.

[0212]

중합성 수지 조성물 1: CN120 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수가 가능한 에폭시 아크릴레이트, 65℃에서의 점도가 2.15 Pa-s (2150 cp)이고 굴절률이 1.5556이고 Tg가 60℃인 것으로 사토머에 의해 보고됨) 65부, SR339 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니로부터 입수가 가능한 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 25℃에서의 점도가 0.012 Pa-s (12 cp)이고 굴절률이 1.516이고 Tg가 5℃인 것으로 사토머에 의해 보고됨) 15부, TTA-1 (굴절률이 1.554임) 20부, 및 다로큐르 4265 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼로부터 입수가 가능함) 0.3부를 함께 호박색 병(amber jar)에서 완전히 혼합하였다.

[0213]

중합성 수지 조성물 2: CN120 50부, TTA-1 (굴절률이 1.554임) 50부, 및 다로큐르 4265 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼로부터 입수가 가능함) 0.3부를 함께 호박색 병에서 완전히 혼합하였다.

[0214]

중합성 수지 조성물 3: TTA-1 (굴절률이 1.554임) 100부, 및 다로큐르 4265 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼로부터 입수가 가능함) 0.3부를 함께 호박색 병에서 완전히 혼합하였다.

[0215]

중합성 수지 조성물 4: TPA-1 (굴절률이 1.606임) 30부, CN120 35부, SR601 (25℃에서의 점도가 1.08 Pa-s (1080 cp)이고, 굴절률이 1.5340이고, Tg가 60℃인 것으로 보고됨, 사토머 컴퍼니로부터 입수가 가능한 에폭실화 비스페놀 A 다이아크릴레이트) 35부 및 다로큐르 4265 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼로부터 입수가 가능함) 0.3부를 함께 호박색 병에서 완전히 혼합하였다.

[0216]

광학 필름 샘플 제조:

[0217]

중합성 수지 조성물 1 및 2를 사용하여 휘도 향상 필름 샘플을 제조하였다. 약 3 g의 가온된 수지를, 듀폰으로부터 상표명 "펠릭스 623"으로 입수가 가능한 50.8 마이크로미터 (2 mil)의 프라이밍된 PET (폴리에스테르) 필름에 적용시키고, 구매가능한 비퀴티(Vikuiti) TBEF-90/24와 유사한 90/24 패턴을 갖는 미세구조화 공구(tool)에 대해 배치하였다. PET, 수지 및 공구를 약 65.6℃ (150°F)로 설정된 가열된 라미네이터(laminator)를 통과시켜 균일한 두께의 샘플을 형성하였다. 필름 및 코팅된 수지 샘플을 포함하는 공구를 9 m/분 (30 fpm)으로 2개의 236W/cm (600 W/in) D-전구를 포함하는 퓨전 UV 프로세서(Fusion UV processor)를 통과시켜 필름을 경화시켰다. PET 및 경화된 수지는 공구로부터 제거하고 절단하여 샘플을 얻었다.

[0218]

이득 시험 방법

[0219]

미국 캘리포니아주 챗스워쓰 소재의 포토 리서치, 인크(Photo Research, Inc)로부터 입수가 가능한, MS-75 렌즈를 가진 스펙트라스캔(SpectraScan™) PR-650 분광비색계(SpectraColorimeter)를 사용하여 필름의 광학 성능을 측정하였다. 필름을 확산 투과성 중공 라이트 박스의 상부에 놓았다. 라이트 박스의 확산 투과 및 반사는 램버시안(Lambertian)으로서 설명될 수 있다. 라이트 박스는 약 6 mm 두께의 확산 PTFE 플레이트로부터 제조된, 대략 12.5 cm × 12.5 cm × 11.5 cm (L × W × H)로 측정되는 6면 중공 입방체였다. 박스의 한 면을 샘플 표면으로 선택한다. 중공 라이트 박스는 샘플 표면에서 측정된 약 0.83의 확산 반사율을 가졌다 (예컨대, 약 83%, 400 내지 700 nm의 파장 범위에 걸친 평균, 측정 방법은 후술함). 이득 시험 동안, (광을 내부로부터 샘플 표면을 향해 지향시킨 상태에서 샘플 표면의 반대편인) 박스의 저부 내의 약 1 cm의 원형 구멍을 통해 그 내부로부터 박스를 조명하였다. 이러한 조명은 광을 지향시키는 데에 사용되는 광섬유 다발에 부착된 안정화된 광대역 백열 광원을 사용하여 제공된다 (미국 매사추세츠주 말보로 및 미국 뉴욕주 어번 소재의 스코트-포스텍 엘엘씨 (Schott-Fostec LLC)로부터의 약 1 cm 직경의 섬유 다발 연장부(extension)를 가진 포스텍(Fostec) DCR-II). 표준 선형 흡수 편광기 (예를 들어, 멜레스 그리오트(Melles Griot) 03 FPG 007)를 샘플 박스와 카메라 사이에 배치한다. 카메라를 약 34 cm의 거리에서 라이트 박스의 샘플 표면에 초점 맞추고, 흡수 편광기를 카메라 렌즈로부터 약 2.5 cm에 배치한다. 샘플 필름 없이 정위치에서 편광기를 이용하여 측정한 조명된 라이트 박스의 휘도는 150 cd/m² 초과였다. 샘플 필름을 박스 샘플 표면과 평행하게 배치하여 샘플 필름이 박스와 대체로 접촉하게 된 때, 박스 샘플 표면의 평면에 대한 수직 입사에서 PR-650으로 샘플 휘도를 측정하였다. 이러한 샘플 휘도를 라이트 박스만의 경우와 동일한 방식으로 측정한 휘도와 비교함으로써 상대 이득을 계산한다. 빛나가는 광원을 제거하기 위하여 어두운 인클로저 내에서 전체 측정을 수행하였다.

[0220]

모두 랩스피어(Labsphere)(미국 뉴햄프셔 셔튼 소재)에 의해 공급되는, 15.25 cm (6 인치) 직경의 스펙트랄론-코팅된 적분구(Spectralon-coated integrating sphere), 안정화된 광대역 할로겐 광원, 및 광원용 전원 장치를 사용하여, 라이트 박스의 확산 반사율을 측정하였다. 적분구는 3개의 개방 포트, 즉 (2.5 cm 직경의) 입사광을 위한 하나의 포트, (2.5 cm 직경의) 검출기 포트로서 제2 축을 따라 90도인 하나의 포트, 및 (5 cm 직경의) 샘플 포트로서 제3 축을 따라 90도인(즉, 처음 2개의 축에 수직인) 제3 포트를 가졌다. PR-650 분광비색계(상기와 동일함)를 약 38 cm의 거리에서 검출기 포트 상에 초점 맞추었다. 약 99% 확산 반사율을 가진 랩스피어로부터의 보정된 반사율 표준(SRT-99-050)을 사용하여 적분구의 반사 효율을 계산하였다. 이 표준은 랩스피어에 의해 보정되었고 NIST 표준(SRS-99-020-REFL-51)에 대해 추적가능하였다. 적분구의 반사 효율을 하기와 같이 계산하였다:

[0221]

$$\text{구 휘도비} = 1 / (1 - R_{\text{구}} * R_{\text{표준}})$$

[0222]

이러한 경우의 구 휘도비는, 기준 샘플이 샘플 포트를 덮은 상태에서 검출기 포트에서 측정된 휘도를 샘플 포트를 덮은 샘플이 없는 상태에서 검출기 포트에서 측정된 휘도로 나눈 비이다. 이러한 휘도비와 보정된 표준의 반사율(R표준)을 알게 되면, 적분구의 반사 효율(R구)을 계산할 수 있다. 그 후, 샘플의 반사율, 이러한 경우 PTFE 라이트 박스의 반사율을 측정하기 위해 유사한 식에서 이 값이 다시 사용된다:

[0223]

$$\text{구 휘도비} = 1 / (1 - R_{\text{구}} * R_{\text{샘플}})$$

[0224]

여기서, 구 휘도비는 샘플이 샘플 포트에 있는 상태에서 검출기에서의 휘도를 샘플이 없는 상태에서 측정된 휘도로 나눈 비로서 측정된다. R구를 위로부터 알고 있기 때문에 R샘플을 계산할 수 있다. 이들 반사율은 4 nm 파장 간격에서 계산하였으며, 400 내지 700 nm 파장 범위에 걸친 평균으로서 보고하였다.

[0225]

수직 배향 (또는 E.T. 시험기(E.T. Tester)에 사용된 확산기 박스(diffuser box)의 전면에 대해 수직한 배향)으로 단일 시트 이득을 시험한다. 수평한 또는 교차하는 시트 배열에서, 필름 스택의 하부 시트는 확산기 박스의 전면에 대해 수직 배향이고 상부 시트는 이에 대해 수평 또는 평행하다.

[0226]

하기 표 3에는 중합성 수지 조성물 1 및 2로부터 제조한 광학 필름의 시험 결과가 기술되어 있다.

표 3

중합성 수지 조성물	단일 시트 이득	가교 시트 이득
1	1.61	2.54
2	1.62	2.57
3	1.61	2.50
4	1.64	2.61

[0227]