



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0092291
(43) 공개일자 2007년09월12일

(51) Int. Cl.

G02B 1/11 (2006.01) B41M 1/02 (2006.01)
B41M 1/04 (2006.01) B41M 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7016628

(22) 출원일자 2007년07월20일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년07월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/046261

국제출원일자 2005년12월19일

(87) 국제공개번호 WO 2006/069102

국제공개일자 2006년06월29일

(30) 우선권주장

60/637,820 2004년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마켓 스트리트 1007

(72) 발명자

오브라이언, 윌리엄, 조지

미국 19711 델라웨어주 뉴어크 오르빗 씨클 3

(74) 대리인

김영, 양영준

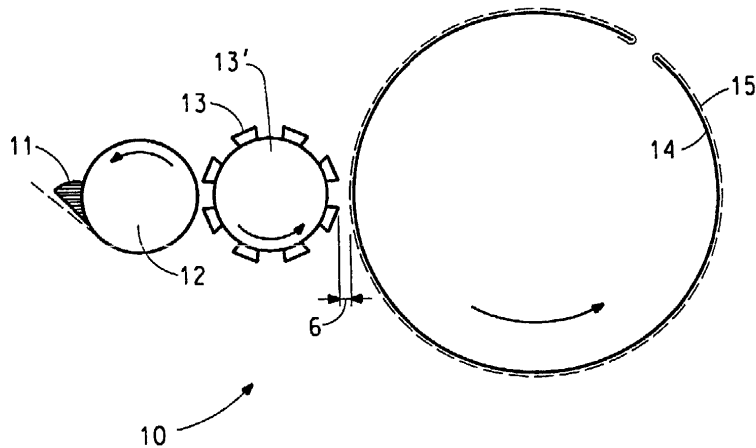
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 방법

(57) 요약

패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 기관 상에 불소중합체 용액을 돌출 활판 인쇄하고, 용액으로부터 용매를 건조시켜서 패턴화 불소중합체 필름을 형성함으로써 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 방법이 개시된다. 이러한 불소중합체 필름은 광학 디스플레이에서 사용되는 기관 상에 반사방지층 또는 소수성 층으로서 유용하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 불소중합체 및 용매를 포함하는 불소중합체 용액을 패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 기관 상에 돌출 활판 인쇄하여 상기 기관 상에 패턴화 불소중합체 용액층을 형성하는 단계, 및
 (b) 상기 패턴화 불소중합체 용액층으로부터 상기 용매를 건조시켜서 상기 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (a) 및 (b) 전에 패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 상기 기관 상에 접착 촉진제를 돌출 활판 인쇄하여 상기 기관 상에 패턴화 접착 촉진제층을 형성하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 패턴화 불소중합체 필름 상에 하드코트층을 돌출 활판 인쇄하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 돌출 활판 인쇄가 플렉소그래피 인쇄인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (a) 및 (b)를 반복하여 상기 필름의 두께를 증가시키는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 불소중합체가 비정질이고, 상기 필름이 투명한 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 기관이 아세틸화 셀룰로오스, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알콜, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기관이 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 및 유리로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 기관이 전기습윤 디스플레이 성분인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 불소중합체가 a) 클로로트리플루오로에틸렌, b) 비닐리덴 플루오라이드, c) 헥사플루오로프로필렌, d) 트리플루오로에틸렌, e) 화학식 $CF_2=CFOR_f$ 의 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) (여기서, R_f 는 탄소 원자수가 1 내지 5인 노르말 퍼플루오로알킬 라디칼임), f) 화학식 $CF_2=CFOQZ$ 의 플루오로비닐 에테르 (여기서, Q는 0 내지 5개의 에테르 산소 원자를 함유하는 퍼플루오르화 알킬렌 라디칼이고, Q 내의 C 원자와 O 원자의 합은 2 내지 10개이고, Z는 $-COOR$, $-SO_2F$, $-CN$, $-COF$ 또는 $-OCH_3$ 이고 (여기서, R은 C_1-C_4 알킬 라디칼임)임), g) 비닐 플루오라이드, h) 화학식 $R_fCH=CH_2$ 의 (퍼플루오로알킬)에틸렌 (여기서, R_f 는 C_1-C_8 노르말 퍼플루오로알킬 라디칼임), i) 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란, j) 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 및 k) 테트라플루오로에틸렌로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체를 포함하는 비정질 공중합체인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 불소중합체가 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔의 비정질 공중합체인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 필름의 두께가 약 1,000 nm 이하인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 필름의 두께가 약 20 nm 내지 약 200 nm인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 필름이, 두께가 약 80 nm 내지 약 120 nm인 반사방지 (antireflective) 필름인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 패턴화 불소중합체 필름의 두께의 편차가 약 ± 5 nm인 방법.

청구항 16

(a) 비정질 불소중합체의 용액을 광학적으로 투명한 기판 상에 플렉소그래피 인쇄하여 상기 기판 상에 습윤 화상을 형성하는 단계,

(b) 상기 습윤 화상으로부터 용매를 건조시켜 불소중합체 필름을 형성하는 단계

를 포함하고, 상기 불소중합체 필름의 두께가 입사광의 파장의 약 1/4이 되도록 제어되고 균일화되어 상기 입사광의 반사방지를 제공하는, 기판 상에 반사방지 필름을 형성하는 방법.

청구항 17

(a) 접착 촉진제층을 광학적으로 투명한 기판 상에 플렉소그래피 인쇄하는 단계,

(b) 비정질 불소중합체의 용액을 상기 접착 촉진제층에 플렉소그래피 인쇄하여 상기 접착 촉진제층 상에 습윤 화상을 형성하는 단계,

(c) 상기 습윤 화상으로부터 용매를 건조시켜서 비정질 불소중합체 필름을 형성하는 단계, 및

(d) 하드코트층을 상기 비정질 불소중합체 필름 상에 플렉소그래피 인쇄하는 단계

를 포함하고, 생성된 반사방지 필름의 두께가 입사광의 파장의 약 1/4이 되도록 제어되고 균일화되어 상기 입사광의 반사방지를 제공하는, 기판 상에 반사방지 필름을 형성하는 방법.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 기판 상에 불소중합체 용액을 돌출 활판 인쇄하고, 용액으로부터 용매를 건조시켜 기판 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성함으로써 패턴화 불소 중합체 필름을 형성하는 분야에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 디스플레이는 컴퓨터 및 텔레비전 기술과 같은 다양한 분야에서 널리 사용된다. 액정 디스플레이 (LCD) 및 플라즈마 디스플레이 (PDP)와 같은 디스플레이는 반사방지 코팅으로서 얇은 불소중합체 필름을 사용한다.

<3> 미국 공개 특허 출원 제2002/34008호에는 눈부심 방지층 (anti-glare layer) 및 저 반사층이 있는 편광 필름이 개시되어 있다. 저 반사층은 스핀 코팅기, 롤 코팅기 또는 인쇄기에 의해서 눈부심 방지층 상에 제공된다.

<4> 미국 공개 특허 출원 제2001/35929호에는 굴절률이 낮은 불소수지층이 있는 필름이 개시되어 있다. 층은 딥 코팅, 에어 나이프 코팅, 커튼 코팅, 롤러 코팅, 와이어 바 코팅, 그리비아 코팅 및 압출 코팅과 같은 방법에 의해서 코팅 용액을 적용함으로써 형성된다고 개시되어 있다.

<5> 미국 특허 제6245428호에는 역 그라비아 코팅에 의해서 형성된 외부 불소중합체층이 있는 반사방지 필름이 개시

되어 있다.

- <6> PCT 공개 제W0 03/36748호는 막 기관 상에 촉매 잉크를 플렉소그래피 인쇄하여 전극을 제조하는 것에 관한 것이다. 상기 발명은 촉매 코팅 막을 형성하는데 유용하지만, 필름, 특히 반사방지 특성이 있는 필름을 형성하는 것에 관한 것은 아니다.
- <7> 반사방지 코팅으로서 비정질 불소중합체를 사용하는 것은 미국 특허 제4975505호 및 동 제5139879호에 개시되어 있는 바와 같이 공지되어 있다. 그러나, 이러한 비정질 불소중합체는 비싸기 때문에, 필름 상에 인쇄 화상을 제조하는데 필요한 양만을 사용하는 것이 바람직하다.
- <8> 반사방지 코팅 물질의 낭비를 최소화하면서, 반사방지 불소중합체 필름을 기관 상에 코팅하는 방법이 필요하다.
- <9> <발명의 개요>
- <10> 본 발명은 용액으로부터 불소중합체를 인쇄하여 인쇄된 화상의 형상으로 불소중합체 필름을 기관 상에 인쇄하는, 인쇄된 화상을 형성하는 방법을 제공함으로써 선행기술과 관련된 문제점을 해결한다. 이 방법은 불소중합체의 낭비를 최소화한다.
- <11> 따라서, 본 발명에 따르면, (a) 패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 기관 상에 불소중합체 용액을 돌출 활판 인쇄하여 상기 기관 상에 패턴화 불소중합체 용액층을 형성하는 단계, 및 (b) 상기 패턴화 불소중합체 용액층으로부터 용매를 건조시켜서 상기 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 방법을 제공한다.
- <12> 비정질 불소중합체 반사방지 코팅은 기관에 대한 적절한 표면 내마모성 및/또는 접착성이 부족할 수 있다. 이러한 경우에, 이들 결점은 단계적 방식으로 본 방법을 사용하여 해결될 수 있다. 기관에 대한 불소중합체의 접착성이 부적절한 경우, 기관과 불소중합체 모두에 대한 접착이 허용가능한 얇은 (예를 들어, 약 10 nm) 접착 촉진제층을 먼저 광학적으로 투명한 기관 상에 인쇄하여 상기 기관 상에 접착 촉진제 화상을 형성할 수 있다. 이어서 용액으로부터 비정질 불소중합체층 (예를 들어 약 100 nm)을 (접착 촉진제층 상에) 인쇄하여 습윤 화상을 형성하고, 이어서 건조할 수 있다. 마찬가지로, 불소중합체층의 표면 내마모성이 부적절한 경우, 불소중합체층에 대한 접착성뿐만 아니라 표면 내마모성이 허용가능한 얇은 (예를 들어 약 10 nm) 하드코트층을 불소중합체층의 표면 상에 인쇄할 수 있다. 바람직한 경우, 액상 매질을 블렌딩하고, 구배 방식으로 인쇄할 수 있다. 예를 들어, 접착 촉진제, 불소중합체, 및 하드코트 액상 매질 각각은 생성된 필름에서 한 물질에서 다른 물질로의 굴절률 구배 변화를 일으키도록 일정 양의 다른 물질을 함유할 수 있다.
- <13> 따라서, 본 발명에 따르면 또한 (a) 접착 촉진제층을 광학적으로 투명한 기관 상에 플렉소그래피 인쇄하는 단계, (b) 비정질 불소중합체의 용액을 상기 접착 촉진제층에 플렉소그래피 인쇄하여 상기 접착 촉진제층 상에 습윤 화상을 형성하는 단계, (c) 상기 습윤 화상에서 용매를 건조시켜 비정질 불소중합체 필름을 형성하는 단계, 및 (d) 하드코트층을 상기 비정질 불소중합체 필름 상에 플렉소그래피 인쇄하는 단계를 포함하고, 생성된 반사방지 필름의 두께가, 입사광의 파장의 약 1/4이 되도록 제어되고 균일화되어 상기 입사광의 반사방지를 제공하는, 기관 상에 반사방지 필름을 형성하는 방법이 제공된다.

발명의 상세한 설명

- <16> 본 발명은 디스플레이 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 기관 상에 불소중합체 용액을 돌출 활판 인쇄하여 상기 기관 상에 패턴화 불소중합체 용액층을 형성하는 단계를 포함한다. 이어서 용매를 패턴화 불소중합체 용액층으로부터 건조시켜서 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성한다.
- <17> 본 발명의 기관은 디스플레이 표면, 광학 렌즈, 창, 광학 편광계, 광학 필터, 광택 인쇄 및 사진, 투명한 중합체 필름 등과 같은 광학 물품이다. 기관은 투명하거나 또는 눈부심 방지될 수 있다. 이러한 광학 물품은 아세틸화 셀룰로오스 (예를 들어 트리아세틸 셀룰로오스 (TAC), 셀룰로오스 디아세테이트), 폴리에스테르 (예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)), 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트 (예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트), 폴리비닐 알콜, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드, 및 유리 등과 같은 물질로 제조된다. 바람직한 기관은 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 및 유리로 제조된다.
- <18> 본원에서 사용되는 돌출 활판 인쇄는 기관 상에 인쇄될 형상 또는 패턴이 윤곽된 돌출 영역이 있는 임의의 다양

한 유형의 예비 성형된 플레이트를 사용하는 방법이다. 본 발명에 따른 용도에서, 플레이트의 돌출 영역이 불소 중합체 용액과 접촉되어 불소중합체 용액으로 코팅된 후, 돌출 영역이 기관과 접촉된다. 건조 후, 돌출 영역에 의해서 윤곽된 형상 또는 패턴이 기관으로 전달되어 불소중합체 필름이 형성된다. 바람직할 경우, 활판 인쇄는 이롭게는 다층의 축적물인 필름을 형성하는데 사용된다.

<19> 본 발명의 바람직한 형태에 따르면, 플렉소그래피 인쇄가 사용된 돌출 활판 인쇄 방법이다. 플렉소그래피 인쇄는 엘라스토머성 인쇄 플레이트를 사용하는 포장 분야에서 널리 사용되는 인쇄 기술이고, 문헌 [Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, 1996], [John Wiley and Sons, New York, N.Y., volume 20, pages 62-128, 특히 pages 101-105]에 기재되어 있다. 이러한 플레이트는 시트 광중합체 플레이트, 액상 광중합체로 제조된 시트 및 고무 인쇄 플레이트를 포함한다. 광중합체 인쇄 플레이트를 사용하는 플렉소그래피 인쇄 기술이 특히 유용하다. 가장 바람직한 활판 인쇄 기술은 고품-시트 광중합체 플레이트, 예를 들어 미국 델라웨어주 월밍톤에 소재한 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 (E.I. Du Pont de Nemours and Company)에서 상표명 시렐® (Cyrel®)로 시판되는 광중합체 플렉소그래피 인쇄 플레이트를 사용한다.

<20> 플렉소그래피 방법은 비용, 전환율 (changeover), 속도, 얇은 신장성 기관 상의 인쇄 용이성 및 인쇄될 수 있는 다양한 필름과 같은 상당한 이점을 제공한다. 인쇄된 영역은 플레이트로 전달될 수 있는 규칙적 또는 불규칙인 사실상의 임의의 형상 또는 디자인일 수 있다. 가능한 형상은 원형, 타원형, 다각형, 및 둥근 구석이 있는 다각형을 포함한다. 형상은 또한 패턴일 수 있고 필요할 경우 복잡할 수 있다.

<21> 기관 상의 동일한 영역에 대해서 동일하거나 또는 상이한 코팅의 다중 적용은 플렉소그래피 인쇄를 사용함으로써 쉽게 성취된다. 플렉소그래피를 사용하는 경우, 근접한 등급의 다중 색상의 잉크를 적용하는 것이 통상적이고 이 기술은 중복 (overlying) 다층이 있는 반사방지 불소중합체 필름을 인쇄하는데 매우 적합하다. 용도에 따라 적용되는 코팅의 양 및 조성이 다양할 수 있다. 각 패스에서 적용되는 코팅의 양은 코팅되는 면적, 예를 들어 길이 및/또는 폭을 통해서 다양할 수 있다. 이러한 다양성은 단조적 (monotonic) 이거나 또는 연속적인 필요가 없다. 플렉소그래피 인쇄의 정밀성은 코팅 불소중합체 용액의 사용에서 매우 경제적이란 추가 이점을 갖고, 이것은 값비싼 불소중합체의 경우 특히 중요하다.

<22> 고품 시트 광중합체 플렉소그래피 플레이트를 사용하는 본 발명에 따른 바람직한 플렉소그래피 인쇄 방법에서, 상표명 시렐®로 시판되는 플레이트와 같은 시판용 플레이트가 본 발명의 방법에서 사용하기에 충분히 적합하다. 시렐® 플레이트는 5 내지 8 mil의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)에 균일하게 침착된/결합된 후, 쉽게 이형되는 얇은 PET 덧개시트로 캡핑된 두꺼운 슬래브이다. 광중합체 자체는 약 65% 아크릴 중합체(들), 30% 아크릴 단량체(들), 5% 염료, 개시제, 및 금지제의 혼합물이다. 미국 특허 제4,323,636호 및 동 제 4,323,637호에는 이러한 유형의 광중합체 플레이트가 개시되어 있다.

<23> 플레이트 상에 돌출 영역을 생성하기 위한 화상을 갖는 네거티브 (negative)는 임의의 적합한 방법에 의해 설계될 수 있고, 전자적으로 네거티브를 생성하는 것이 특히 유용함이 발견되었다. 네거티브를 통한 UV 노출 시에, 선택 영역에서 단량체 중합이 일어난다. PET 덧개시트를 제거한 후, 노출되지 않고 중합되지 않은 물질을 다양한 방법에 의해서 제거할 수 있다. 노출되지 않은 영역은 분무 현상액을 작용시켜 간단히 세척 제거할 수 있다. 별법으로, 중합되지 않은 단량체는 가열하여 액화시킨 후 흡착 와이프 물질로 제거할 수 있다. 따라서 사진 해상도로 제조된 압축성 광중합체 활판 표면이 생성된다. 이 활판 표면은 불소중합체 용액을 벌크 적용기에서 인쇄 적용기로 또는 기관 표면 자체로 전달하는데 도움이 된다. 패턴화 불소중합체 용액층의 형성은 엘라스토머성 플레이트의 기계적 압축과 함께 간단한 습윤에 의해 일어난다.

<24> 고무 인쇄 플레이트를 사용하는 경우, 상기 고무 플레이트를 성형하는 것을 포함하는 공지된 기술에 의해서 목적하는 패턴으로 또는 레이저 용삭 (laser ablation)에 의해서 패턴을 생성하여 목적하는 형상 또는 패턴을 얻을 수 있다.

<25> 본 발명의 방법은 돌출 활판 인쇄 방법에서 사용하기에 적합한, 불소중합체 및 용매를 포함하는 불소중합체 용액을 포함한다. 불소중합체가 상당한 농도로 용매 중에 용해되고 생성된 불소중합체 필름이 투명하도록, 불소중합체는 바람직하게는 비정질이다. 본 발명의 불소중합체는 공중합체, 바람직하게는 a) 클로로트리플루오로에틸렌, b) 비닐리덴 플루오라이드, c) 헥사플루오로프로필렌, d) 트리플루오로에틸렌, e) 화학식 $CF_2=CFOR_f$ (여기서, R_f 는 탄소 원자수가 1 내지 5인 노르말 퍼플루오로알킬 라디칼임)의 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), f) 화학식 $CF_2=CFOQZ$ (여기서, Q는 0 내지 5개의 에테르 산소 원자를 함유하는 퍼플루오르화 알킬렌 라디칼이고, Q

내의 C 원자와 O 원자의 합은 2 내지 10이고, Z는 -COOR, -SO₂F, -CN, -COF 및 -OCH₃에서 선택된 기 (여기서, R 은 C₁-C₄ 알킬 라디칼임)의 플루오로비닐 에테르, g) 비닐 플루오라이드, h) 화학식 R_fCH=CH₂ (여기서, R_f는 C₁-C₈ 노르말 퍼플루오로알킬 라디칼임)의 (퍼플루오로알킬)에틸렌, i) 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란 (PMD), j) 퍼플루오로-2,2-디-저급 알킬-1,3-디옥솔, 예를 들어, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 (PDD), 및 k) 테트라플루오로에틸렌에서 선택된 1종 이상의 단량체의 비정질 공중합체를 포함한다. 테트라플루오로에틸렌 및 30 내지 99 몰%의 상기 a) 내지 j)에서 선택된 1종 이상의 공단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 비정질 불소중합체가 바람직하다. 시판되는 비정질 불소중합체의 예는 듀폰 (DuPont)의 테플론® (Teflon®) AF 및 일본 도쿄에 소재한 아사이 글래스사 (Asahi glass Co., Ltd.)의 시톱™ (Cytotop™)을 포함한다. 공중합체의 비정질 특성이 그들을 광학적으로 투명한 필름으로 제조할 수 있게 한다.

<26> 본 발명의 방법은 패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하는 단계 전에, 패턴화 돌출 활판 인쇄 플레이트로 기관 상에 접착 촉진제를 돌출 활판 인쇄하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 접착 촉진제는 유기 수지와 기관 사이의 접착을 개선시키기 위해서 널리 공지되어 있는 실란 기재 화합물이다. 이러한 실란 접착 촉진제는 2가지 유형의 치환체를 가지며, 한 유형은 규소 원자에 직접 결합된 유기 관능성 라디칼이고, 다른 유형은 산소를 통해 결합된 유기 치환체, 예를 들어 C₁-C₄-알콕시 또는 C₂-C₄ 아세톡시이다. 바람직하게는, 유기관능성 실란은 3개의 C₁-C₄ 알콕시기를 가지며, 가장 바람직하게는 이들은 에톡시 또는 메톡시이다. 유기관능기는 전형적으로는 친전자성이다. 시판되는 실란 접착 촉진제는 아크릴옥시오르가노-, 아미노오르가노-, 우레이도오르가노- 또는 글리시드옥시오르가노-관능기를 갖는다. 아크릴옥시오르가노트리 (C₁-C₄)알콕시실란 및 아미노오르가노트리 (G-C₄)알콕시실란이 바람직하고, 이것의 예는 아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리에톡시실란 및 N-베타-(아미노에틸)-N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란을 포함한다.

<27> 본 발명의 방법은 패턴화 불소중합체 필름 상에 통상적인 하드코트를 돌출 활판 인쇄하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로는 하드코트 조성물은 경화될 때 마모력에 대해 내성이 있는 아크릴레이트 또는 플루오로 아크릴레이트 중합체로부터 형성된다. 따라서, 후속으로 형성되는 하드코트층은 불소중합체 필름의 마모를 방지하는 데 도움이 될 것이다. 통상적인 하드코트 필름은 내스크래치성이 높은 수지, 일반적으로는 열경화성 수지 또는 이온화 방사 경화 수지, 예를 들어 자외선 경화 수지로 표면을 코팅함으로써 제조된다. 또한, 통상적인 하드코트 필름에서, 중합성 관능기가 있는 필름 형성 유기 성분에 무기 충전체를 첨가하여 경도를 증가시키려는 시도가 계속되고 있다. 다양한 하드코트 물질이 본원의 하드코트층에 사용될 수 있다. 하드코트층은 바람직하게는 결합제 매트릭스에 분산되고 또한 세라머라 지칭되는 나노미터 크기의 무기 산화물 입자를 함유한다. 하드코트층은 경화성 액상 세라머 조성물을 기관 상에 코팅하고, 동일계에서 조성물을 경화시켜 강화 필름을 형성함으로써 형성될 수 있다.

<28> 다양한 무기 산화물 입자가 하드코트층에 사용될 수 있다. 입자는 바람직하게는 형상이 실질적으로 구형이고 크기가 상대적으로 균일하다. 입자는 실질적으로 일분산 (monodisperse) 크기 분포이거나 또는 2종 이상의 실질적으로 일분산인 분포물을 블렌딩함으로써 달성된 다중모드 (polymodal) 분포일 수 있다. 응집은 무기 산화물 입자의 침전 또는 하드코트의 겔화를 일으킬 수 있기 때문에, 무기 산화물 입자는 바람직하게는 실질적으로 비응집 (실질적으로 분리)되고 실질적으로 비응집된 상태로 남아있다. 바람직하게는 무기 산화물 입자는 콜로이드의 크기를 갖는다. 즉, 그들의 평균 입자 직경은 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.2 마이크로미터, 보다 바람직하게는 약 0.05 마이크로미터 미만, 가장 바람직하게는 약 0.03 마이크로미터 미만이다. 이 크기 범위는 결합제 수지 중에서의 무기 산화물 입자의 분산을 용이하게 하고 세라머에 바람직한 표면 특성 및 광학 투명도를 제공한다. 바람직한 무기 산화물 입자는 콜로이드성 실리카, 콜로이드성 티타니아, 콜로이드성 알루미늄, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 바나디아, 콜로이드성 크로미아, 콜로이드성 철 산화물, 콜로이드성 안티몬 산화물, 콜로이드성 주석 산화물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 실리카가 특히 바람직한 무기 입자이다. 하드코트층은 결합제 중합체 100 중량부 당 바람직하게는 약 10 내지 약 50 중량부, 보다 바람직하게는 약 25 내지 약 40 중량부의 무기 산화물 입자를 함유한다. 보다 바람직하게는 하드코트는 약 15% 내지 약 40%, 가장 바람직하게는 약 15% 내지 약 35%의 아크릴레이트 관능화 콜로이드성 실리카를 함유하는 세라머 조성물로부터 유래된다. 다양한 결합제 중합체가 하드코트층에서 사용될 수 있다. 바람직하게는 결합제는 하드코트 조성물이 기관 상에 코팅되자마자 광경화될 수 있는 자유 라디칼 중합성 전구체로부터 유래된다. 결합제 전구체, 예를 들어 미국 특허 제5,104,929호 (빌카디 (Bilkadi) '929)에 기재되어 있는 아크릴산의 양자성기 치환 에스테

르 또는 아미드, 또는 빌카디 등의 동 제'050호에 기재되어 있는 에틸렌계-비치환 단량체가 특히 바람직하다.

- <29> 바람직하게는 하드코트층 내의 무기 입자, 결합제 및 임의의 다른 구성성분은 경화된 하드코트가 기판의 굴절률에 가까운 굴절률을 갖도록 선택된다. 이것은 무아레 (Moire) 패턴 또는 다른 시각적인 간섭 줄무늬의 가능성을 감소시키는 것을 도울 수 있다.
- <30> 하드코트층을 다양한 시약으로 가교하여 하드코트의 내부 응집 강도 또는 내구성을 증가시킬 수 있다. 바람직한 가교제는 상대적으로 많은 수의 이용가능한 관능기를 갖고, 트리- 및 테트라-아크릴레이트, 예를 들어 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트를 포함한다. 사용되는 경우, 가교제는 결합제 100 중량부 당 바람직하게는 약 60 부 미만, 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 50 중량부이다.
- <31> 당업자는 또한 하드코트층이 다른 임의적인 보조제, 예를 들어 표면 처리제, 계면활성제, 정전기방지제 (예를 들어, 전도성 중합체), 평활제 (leveling agent), 개시제 (예를 들어, 광개시제), 감광제, UV 흡수제, 안정화제, 산화방지제, 충전제, 윤활제, 안료, 염료, 가소제, 및 현탁화제 등을 함유할 수 있음을 인식할 것이다.
- <32> 코팅 후, 존재하는 경우 용매를 가열, 및/또는 진공 등으로 기화시킨다 (flash off). 이어서 코팅된 세라믹 조성물을 적합한 형태의 에너지, 예를 들어 열 에너지, 가시광선, 자외선 또는 전자 빔 방사선으로 조사하여 경화시킨다. 현재, 주변 조건에서의 자외선의 조사가 이러한 경화 기술의 비교적 낮은 비용 및 속도로 인해서 바람직하다.
- <33> 불소중합체 용액을 위한 용매는 방법과 상용성이드록 선택된다. 용매는 사용된 방법 조건 하에서 필름의 신속한 건조가 가능하되 불소중합체 용액이 너무 빠르게 건조되어 그것이 기판으로 전달되기 전에 활판 인쇄 플레이트 상에서 건조될 수는 없는 충분히 낮은 비점을 갖는 것이 유리하다.
- <34> 다양한 불소화 용매 또는 이들의 혼합물이 불소중합체 용액을 위한 적합한 용매로서 기능할 수 있다. 적합한 용매는 용매 중의 약 5 중량% 이상의 불소중합체 용액을 형성할 수 있는 것이다. 불소화 용매는 클로로플루오로카본 (예를 들어 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄 (CFC-113)), 히드로플루오로카본 (예를 들어, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로펜탄 (예를 들어 HFC-43-10mee)), 퍼플루오로알칸 (예를 들어 퍼플루오로옥탄), 퍼플루오로방향족 (예를 들어 헥사플루오로벤젠, 옥타플루오로나프탈렌), 및 불소화 에테르 (예를 들어 3M에서 입수가 가능한 시클릭 퍼플루오로에테르 플루오르이너트™ (Fluorinert™) FC-75, C₄F₉OC₂H₅ 및 C₃F₇OCF(CF₃)/CF₂OCHF(CF₃))을 포함한다.
- <35> 불소중합체 용액 중의 용매의 양은 사용되는 용매, 불소중합체, 돌출 활판 인쇄 장비의 유형 (예를 들어, 사용되는 애널록스 롤 부피 및 라인 스크린 및 존재할 경우 이송 롤의 수), 목적하는 불소중합체 필름 두께, 방법, 및 코팅 선속도 등에 따라 다양할 것이다. 사용되는 액체의 양은 조성물의 점도에 매우 의존적이다. 적절한 돌출 활판 인쇄 파라미터를 성취하는 것은 당업자의 기술 범위 내이다.
- <36> 코팅 조성물의 취급 특성, 예를 들어 건조 성능은 건조 속도를 증가시키거나 또는 감소시키는 상용성 공용매를 포함시킴으로써 개질될 수 있다. 예를 들어, 탄화수소, 알콜뿐만 아니라 플루오로에테르 및 플루오로알콜이 이러한 용매로서 사용될 수 있다.
- <37> 본 발명에 따르면, 생성된 건조 필름의 두께가 입사광의 파장의 약 1/4이 되도록 제어되고 균일화되어 입사광의 반사 방지를 제공한다. 본 발명의 방법에 따라서 불소중합체 용액 코팅 기술을 활용하는 것은 매우 두껍거나 (예를 들어 1 μm 이상) 매우 얇은 (예를 들어 약 20 nm 내지 200 nm) 본질적으로 임의의 두께일 수 있는 다양한 인쇄 불소중합체 필름을 제조할 수 있다. 필름의 두께는 약 1,000 nm 이하이다. 필름이 반사방지 필름인 경우, 필름의 두께는 바람직하게는 약 80 nm 내지 약 120 nm이다.
- <38> 플렉소그래피 인쇄는 불소중합체 필름의 두께를 약 ±5 nm 이내, 또는 그 미만 이내의 편차로 제어할 수 있게 한다. 이러한 모든 범위의 두께는 틸 (cracking), 접착의 실패, 또는 다른 비균일성을 생성하지 않으면서 제조될 수 있다. 플렉소그래피 인쇄 기술을 사용하여 수득가능한 매우 정밀한 패턴 등록을 활용하여 두꺼운 층 또는 복합 다층 구조를 성취하여 목적하는 최종 두께가 수득할 수 있도록 동일한 영역 상에 침착된 다층을 제공할 수 있다. 다른 한편, 단지 소수의 층 또는 단일 층을 사용하여 매우 얇은 필름을 제조할 수 있다. 전형적으로는, 각각의 인쇄 및 건조 사이클로 20 nm 내지 120 nm 두께의 불소중합체 필름을 제조한다.
- <39> 상기에서 언급한 다층 구조는 접착을 증가시킬 수 있도록, 다양한 조성의 코팅을 허용한다.

- <40> 조성은 또한 적용 영역의 중심으로부터의 거리의 함수로서 적용되는 양을 조절함으로써 또한 패스 당 적용되는 코팅을 변화시킴으로써 불소중합체 필름 코팅된 영역의 길이 및 폭에 걸쳐 다양할 수 있다. 코팅 조성 또는 플레이트 상 특성을 변화시킴으로써, 광학 활성의 구배가 점진적이 될 수 있다.
- <41> 본 발명의 방법을 수행하여 반사방지 불소중합체 필름을 함유하는 독립된 조각의 기관을 제조할 수 있으며, 본 발명은 단일 또는 다중 코팅으로 롤 스톱 기관 및 색상 인쇄 산업에서 사용되는 것들과 유사한 건조 시설 (drying station)을 사용하여 연속 방식으로 돌출 활판 인쇄를 실행함으로써 유리하게 수행된다.
- <42> 도 1은 본 발명에 따라서 기관 상에 패턴화 불소중합체 필름을 형성하기 위한 플렉소그래피 교정 인쇄기의 사용을 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 코팅 시설 (10)에서, 불소중합체 용액 (11)이 애닐록스 롤 (12)에 의해 취해진다. 애닐록스 롤은 저장기로부터 균일한 불소중합체 용액 필름을 배출하는 정밀 조각된 셀형 (cellular) 표면화 롤을 포함하는 인쇄 산업의 표준화 장치이다. 불소중합체 용액 두께는 특정한 애닐록스 셀 결합구조를 선택함으로써 제어된다. 불소중합체 용액 필름의 일부분이 드럼 (13') 상에 위치한 플레이트 임프레션 (impression) (6)을 갖는 활판 인쇄 플레이트 (13), 예를 들어 시렐® 플렉소그래피 인쇄 플레이트로 이송된다. 회전 드럼 (14)에 위치한 기관 (15), 예를 들어 트리아세틸 셀룰로오스 (TAC) 필름은 활판 인쇄 플레이트 (13)으로부터 불소중합체 용액 (11)을 취하여 기관 상에 활판 화상을 형성한다. 건조된 활판 화상은 기관 상에서 반사방지 필름으로 작용한다. 이것은 목적하는 수의 패스를 반복하여 목적하는 두께의 불소중합체 필름을 생성할 수 있다.
- <43> 도 2는 3개의 독립 인쇄 시설을 활용하는 롤 스톱을 사용하여 연속 방식으로 다중 필름을 형성하는 연속 공정을 나타낸다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 코팅된 기관은 롤 (17)에서 풀려, 도 1에 나타낸 코팅 시설 (10) 및 건조 시설 (16)을 통과한다. 추가 코팅 및 건조는 코팅 시설 (10a)에서 (10n) 및 건조 시설 (16a)에서 (16n)으로 나타낸 바와 같이 코팅 시설 (10)으로부터 코팅 및 건조된 기관 상에 성취될 수 있다. 형성되는 필름의 목적하는 두께에 따라서 (10a)와 (10n) 사이에 임의의 수의 코팅 시설이 존재할 수 있거나 또는 코팅 시설 각각에 상이한 코팅 조성물이 적용되어 기관의 표면 상에 다층을 포함하는 반사방지 필름을 형성할 수 있다. 코팅 시설 (10a) 및 (10n) 각각에서, 애닐록스 롤 (12a) 및 (12n)에 의해서 조성물 (11a) 및 (11n)이 취해져 드럼 (13a') 및 (13n') 상에 위치한 활판 인쇄 플레이트 (13a) 및 (13n)으로 이송된다. 이어서 코팅 시설 (10n)으로부터 코팅되고 건조된 기관이 도시된 바와 같이 이들러 롤 (19)를 지나 롤 (18)에 권취된다. 3개의 시설에서의 코팅 조성물은 (예를 들어, 접착 촉진제, 불소중합체 용액, 하드코트가) 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- <44> 공정의 직접 생성물은 상부에 패턴화 불소중합체 필름이 형성되어 있는 일정 길이의 기관이다. 생성물은 취급 및/또는 후속 가공 공정을 용이하게 하는 롤 형태로 저장될 수 있다.
- <45> 본 발명에 따르면, 형성된 불소중합체 필름 화상은 서로 이격되어 있는 연속적인 화상으로 구성될 수 있다. 이 경우에, 인쇄를 연속적으로 수행하여 연속적인 화상을 제조한다. 화상들은 인쇄의 방향으로 이격되어 있다.

실시예

- <46> 실시예 1
- <47> 200 lpi 애닐록스 롤 및 5 cm x 5 cm 인쇄 표면을 얻기 위해 화상화되고 경화된 시렐® PLB45 (미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 이 아이 듀폰 디 네모아스 앤드 컴퍼니 (E. I. du Pont de Nemours & Co.)이 장치된 GMS 프루핑 인쇄기 (Proofing Press) (영국 맨체스터에 소재한 글로벌 미디어 솔루션스 (Global Media Solutions Ltd.))를 사용하여, 플루오르이너트® FC-40 불소용매 (미국 미네소타주 세인트 폴에 소재한 3M) 중의 6.0, 3.0 및 1.5 중량%의 테플론® AF1601 (미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 이 아이 듀폰 디 네모아스 앤드 컴퍼니, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔의 비정질 공중합체)의 용액으로부터 고 투명도의 200D 밀라® (Mylar)® (미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 이 아이 듀폰 디 네모아스 앤드 컴퍼니) 상에 프루퍼 드럼 회전에 대해 약 240 ft/분으로 테플론® AF 1601의 다층을 침착시켰다. 습윤 층을 인쇄 플레이트의 빠른 정확한 패턴으로 이송시키고 고르게 건조시켰다. 이 중 임프레션 인쇄/건조, 인쇄/건조 공정에 대해 측정된 테플론® AF1601 불소중합체 필름 두께는 상기 6.0, 3.0 및 1.5 중량%의 테플론® AF1601 용액 각각에 대해 1000 nm, 500 nm 및 200 nm이었다. 필름메트릭스 (Filmetrics) F-20 (미국 캘리포니아주 샌디에고에 소재한 필름메트릭스 인크 (Filmetrics Inc.)) 반사율 스펙트럼 분석기에 의해 두께를 측정하였다. 제조된 필름은 시각적으로 균일하고 연속적이었다.
- <48> 실시예 2

<49> 파이너 (finer) 440 lpi 애닐록스 롤 및 동일한 시렐® PLB45 플레이트를 장착한 실시예 1의 GMS 인쇄기 및 다양한 불소 용매 (FC-40, 퍼플루오로옥틸에틸렌 (PFOE), 퍼플루오로옥탄 (PFO)) 중의 3.0 내지 4.0 중량%의 테플론® AF1601 용액을 사용하여 200D 밀러 상에 70 nm 내지 120 nm의 두께 범위의 단일 임프레션 두께 불소중합체 필름을 생성하였다. 필름메트릭스 F-20 반사율 스펙트럼 분석기에 의해 두께를 측정하였다. 제조된 필름은 시각적으로 균일하고 연속적이었다.

<50> 실시예 3

<51> 마르크-앤디 (Mark-Andy) 인쇄기 (폭 12", 미국 미조리주 세인트 루이스에 소재한 마르크-앤디 인크 (Mark-Andy, Inc.))에 440 lpi 애닐록스 및 3.5" x 7" 화상화 및 경화된 시렐® PLB45 플레이트를 장치하였다. 중량비 85/15의 PFO/PFOE의 용매 혼합물 중의 1.25 중량%의 테플론® SF50 (미국 델라웨어주 월밍톤에 소재한 이 아이 듀폰 디 네모아스 앤드 컴퍼니, 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 비정질 동일물의 공중합체)의 용액을 500A 밀라 (미국 델라웨어주 월밍톤에 소재한 이 아이 듀폰 디 네모아스 앤드 컴퍼니) 기판 상에 28, 120 및 150 ft/분의 선속도로 연속적으로 침착시켜 SEM 단면적으로 측정된 바와 같이 20 nm 내지 30 nm 두께 정도의 매우 얇은 (ultra-thin) SF50 불소중합체 필름을 생성하였다.

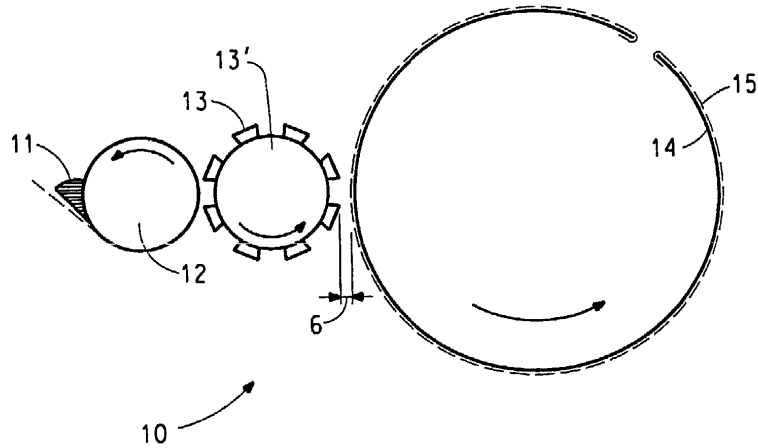
도면의 간단한 설명

<14> 도 1은 불소중합체 필름을 형성하기 위한 플렉소그래피 교정 인쇄기의 사용을 나타내는 투시도이다.

<15> 도 2는 본 발명에 따른 연속 공정을 나타내는 개략도이다.

도면

도면1



도면2

