(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월24일
(11) 등록번호 10-0890126
(24) 등록일자 2009년03월16일

(51) Int. Cl.
C08L 27/12 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7021622
(22) 출원일자 2005년11월14일
심사청구일자 2007년12월06일
번역문제출일자 2005년11월14일
(65) 공개번호 10-2006-0015247
(43) 공개일자 2006년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/006508
국제출원일자 2004년05월07일
(87) 국제공개번호 WO 2004/101676
국제공개일자 2004년11월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00136848 2003년05월15일 일본(JP)
JP-P-2003-00424975 2003년12월22일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP14372601 A*
JP2000171603 A
JP2002285069 A
US20030120068 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오
(72) 발명자
다나베, 다까요시
일본 104-8410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
에리야마, 유이찌
일본 104-8410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 김계숙

(54) 액상 수지 조성물, 경화막 및 적층체

(57) 요 약

본 발명은 (A) 불소 함유 중합체, (B) 경화성 화합물, (C) 수평균 입경이 100 nm 이하인 금속 산화물 입자, 및 (D) 용매를 함유하는 액상 수지 조성물을 제공한다. 또한, 이 조성물을 경화시키면, 금속 산화물 입자 (C)가 편재화되고, 막 두께 방향으로 굴절률이 0.05 내지 0.8 변화하여, 실질적으로 저굴절률층과 고굴절률층의 2층 구조인 경화막을 제조할 수 있다.

(72) 발명자

야마무라, 데쯔야

일본 104-8410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

스즈끼, 야스노부

일본 104-8410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

시모무라, 히로오미

일본 104-8410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

도이모또, 미쯔노부

일본 104-8410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 적어도 (a) 불소 함유 올레핀 화합물,

(b) (a) 성분과 공중합 가능한 수산기를 함유하는 단량체 화합물, 및

(c) 아조기 함유 폴리실록산 화합물

의 공중합체인 불소 함유 중합체,

(B) 상기 (A) 불소 함유 중합체 중에 존재하는 수산기와 반응가능한 아미노기를 갖는 화합물,

(C) 수평균 입경이 100 nm 이하인 산화티탄, 산화지르코늄, 안티몬 함유 산화주석, 주석 함유 산화인듐, 산화알루미늄, 산화세륨, 산화아연, 산화주석, 안티몬 함유 산화아연 및 인듐 함유 산화아연으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 산화물을 주성분으로 하는 금속 산화물 입자, 및

(D) 용매

를 함유하는 것을 특징으로 하는 액상 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매가 케톤류 및 에스테르류로부터 선택되는 1 이상의 제1의 용매와, 물, 알코올 및 에테르류로부터 선택되는 1 이상의 제2의 용매의 혼합 용매인 액상 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 입자가 산화티탄을 주성분으로 하는 금속 산화물 입자이고, 상기 (C) 성분이 실리카 피복 산화티탄 입자, 알루미나 피복 산화티탄 입자 및 지르코니아 피복 산화티탄 입자로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물 입자인 액상 수지 조성물.

청구항 4

(A) 적어도 (a) 불소 함유 올레핀 화합물,

(b) (a) 성분과 공중합 가능한 수산기를 함유하는 단량체 화합물, 및

(c) 아조기 함유 폴리실록산 화합물

의 공중합체인 불소 함유 중합체,

(B) 상기 (A) 불소 함유 중합체 중에 존재하는 수산기와 반응가능한 아미노기를 갖는 화합물,

(C) 수평균 입경이 100 nm 이하인 이산화규소를 주성분으로 하는 금속 산화물 입자, 및

(D) 케톤류인 용매

를 함유하는 것을 특징으로 하는 액상 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 액상 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 6

제5항에 있어서, 굴절률 1.3 내지 1.5의 저굴절률 부분과, 굴절률 1.6 내지 2.2의 고굴절률 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 (C) 성분이 고밀도로 존재하는 층과, 상기 (C) 성분이 실질적으로 존재하지 않거나 또는 저밀도로 존재하는 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 액상 수지 조성물을 가열하거나, 또는 방사선을 조사함으로써 경화시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 경화막의 제조 방법.

청구항 9

제5항에 기재된 경화막을 포함하는 층을 기재 상에 적어도 한층 이상 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 경화막을 포함하는 층과 상기 기재의 사이에 다른 층을 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 다른 층이 하드 코팅층, 굴절률 1.5 내지 1.7의 층, 및 굴절률 1.3 내지 1.5의 층과 굴절률 1.6 내지 2.2의 층의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 층을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 기재층이 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 아크릴/스티렌 공중합 수지, 폴리올레핀 수지, 노르보르넨계 수지 또는 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 13

제9항에 있어서, 광학용 부품인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 14

제9항에 있어서, 반사 방지막용인 것을 특징으로 하는 적층체.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 액상 수지 조성물, 경화막 및 적층체에 관한 것이며, 특히 저굴절률층과 고굴절률층을 갖는 경화막을 한번의 도포 공정에 의해 형성할 수 있는 액상 수지 조성물, 경화막 및 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 현재, 멀티미디어의 발달에 따라 각종 표시 장치(디스플레이 장치)에 있어서 여러가지 발전이 보이고 있다. 또한, 각종 표시 장치 중, 특히 휴대용을 중심으로 옥외에서 사용되는 것에서는 그 시인성(視認性)의 향상이 점점 더 중요시되어 왔고, 대형 표시 장치에 있어서도 보다 보기 쉽게 하는 것이 수요자에게 요구되었으며, 이 사항이 그대로 기술 과제가 되었다.

<3> 종래부터 표시 장치의 시인성을 향상시키기 위한 한 수단으로서 저굴절률 재료로부터 구성되는 반사 방지막을 표시 장치의 기판에 피복하는 것이 행해지고 있고, 반사 방지막을 형성하는 방법으로서는, 예를 들면 불소 화합물의 박막을 증착법에 의해 형성하는 방법이 알려져 있다. 그런데, 최근에는 액정 표시 장치를 중심으로 하여 낮은 비용으로, 게다가 대형 표시 장치에 대해서도 반사 방지막을 형성할 수 있는 기술이 요구되고 있다. 그러나, 증착법에 의한 경우에는 큰 면적 기판에 대해 높은 효율로 균일한 반사 방지막을 형성하는 것이 곤란하며, 게다가 진공 장치를 필요로 하기 때문에 비용을 낮추는 것이 곤란하다.

<4> 이러한 사정으로부터, 굴절률이 낮은 불소계 중합체를 유기 용매에 용해하여 액상의 조성물을 제조하고, 이것을 기판의 표면에 도포함으로써 반사 방지막을 형성하는 방법이 검토되어 있다. 예를 들면, 기판의 표면에 불소화 알킬실란을 도포하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (소)61-40845호 공보 및 일본 특허 공보 (평)6-98703호 공보 참조). 또한, 특정한 구조를 갖는 불소계 중합체를 도포하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)6-115023호 공보 참조).

<5> 이들 종래의 불소계 재료에 의한 반사 방지막은 기재 상에 설치된 고굴절률층에 불소계 재료를 포함하는 저굴절률층을 형성할 필요가 있고, 이들 층을 형성하기 위한 도포 공정을 별도로 설치할 필요가 있었다.

<6> 또한, 표층인 저굴절률층의 내찰상성이 충분하지 않았다.

<7> 본 발명은 이상과 같은 상황을 배경으로 하여 이루어진 것이며, 그 목적은 저굴절률층과 고굴절률층을 효율적으로 제조할 수 있는 액상 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 다른 목적은 투명성이 높고, 기재에 대한 밀착성이 크며, 게다가 우수한 내찰상성 및 얼룩 제거성을 갖는 경화막을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

<8> 본 발명에 따르면, 이하의 액상 수지 조성물, 경화막, 경화막의 제조 방법 및 적층체가 제공된다.

<9> 1. 하기 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 함유하는 것을 특징으로 하는 액상 수지 조성물.

<10> (A) 불소 함유 중합체

<11> (B) 경화성 화합물

<12> (C) 수평균 입경이 100 nm 이하인 금속 산화물 입자

<13> (D) 용매

<14> 2. 상기 1에 있어서, 상기 금속 산화물 입자가 산화티탄, 산화지르코늄, 안티몬 함유 산화주석, 주석 함유 산화인듐, 이산화규소, 산화알루미늄, 산화세륨, 산화아연, 산화주석, 안티몬 함유 산화아연 및 인듐 함유 산화아연으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 산화물을 주성분으로 하는 입자인 것을 특징으로 하는 액상 수지 조성물.

<15> 3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 금속 산화물 입자가 다층 구조를 갖는 금속 산화물 입자인 것을 특징으로 하는 액상 수지 조성물.

<16> 4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 액상 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화막.

<17> 5. 상기 4에 있어서, 상기 경화막이, 상기 (C) 성분이 고밀도로 존재하는 층과, 상기 (C) 성분이 실질적으로 존재하지 않거나 또는 저밀도로 존재하는 층을 포함하는 2층 구조인 것을 특징으로 하는 경화막.

<18> 6. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 액상 수지 조성물을 가열하거나, 또는 방사선을 조사함으로써 경화시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 경화막의 제조 방법.

<19> 7. 상기 4 또는 5에 기재된 경화막을 포함하는 층을 기재 상에 적어도 한층 이상 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

<20> 8. 상기 7에 있어서, 상기 경화막을 포함하는 층과 상기 기재의 사이에 다른 층을 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

<21> 9. 상기 8에 있어서, 상기 다른 층이 하드 코팅층, 굴절률 1.5 내지 1.7의 층, 및 굴절률 1.3 내지 1.5의 층과 굴절률 1.6 내지 2.2의 층의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 층을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체.

<22> 10. 상기 7 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 기재층이 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 아크릴/스티렌 공중합 수지, 폴리올레핀 수지, 노르보르넨계 수지 또는 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

<23> 11. 상기 7 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 광학용 부품인 것을 특징으로 하는 적층체.

<24> 12. 상기 7 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 반사 방지막용인 것을 특징으로 하는 적층체.

<25> 본 발명의 액상 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻어지는 경화막은 하나의 도포 공정에 의해 저굴절률층 및 고굴절률층을 형성할 수 있기 때문에, 2층 구조를 갖는 경화막의 제조 공정의 간략화가 가능하다. 따라서, 본 발명의 액상 수지 조성물은, 특히 반사 방지막, 광 섬유 시스(sheath)재 등의 광학 재료의 형성에 유리하게 사용할 수 있고, 또한 불소 함량이 높은 것을 사용하여 내후성이 요구되는 기재에 대한 도료용 재료, 내후 필름용

재료, 코팅용 재료 등으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 게다가, 상기 경화막은 기재에 대한 밀착성이 우수하고, 내찰상성이 높으며, 양호한 반사 방지 효과를 부여하는 것이기 때문에 반사 방지막으로서 매우 유용하고, 각종 표시 장치에 적용함으로써 그 시인성을 향상시킬 수 있다.

<26> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<27> 1. 액상 수지 조성물

<28> 본 발명의 액상 수지 조성물은 하기 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 함유한다.

<29> (A) 불소 함유 중합체

<30> (B) 경화성 화합물

<31> (C) 수평균 입경이 100 nm 이하인 금속 산화물 입자

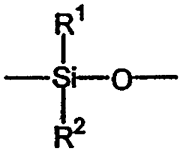
<32> (D) 용매

<33> 이들 성분에 대해 이하 설명한다.

<34> (A) 불소 함유 중합체

<35> 불소 함유 중합체는 분자 내에 탄소-불소 결합을 갖는 중합체이고, 불소 함량은 30 중량% 이상이다. 바람직한 불소 함유 중합체의 예로서는 분자 내에 수산기를 갖는 불소 함유 중합체이면 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 불소 함유 중합체의 예로서는 수산기를 함유하는 단량체로부터 유래되는 구조 단위를 10 몰% 내지 50 몰% 함유하여 이루어지는, 주쇄 중에 폴리실록산 세그먼트를 갖는 것을 들 수 있다. 불소 함유 중합체는 불소 함량이 30 중량% 이상이고, 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량이 5000 이상인 것이 바람직하다. 이 불소 함유 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트를 주쇄에 갖는 올레핀계 중합체이고, 불소 함유 중합체에 있어서의 상기 폴리실록산 세그먼트의 비율은 통상 0.1 내지 20 몰%가 된다.

화학식 1

<36> 

<37> 식 중, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 할로겐화알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

<38> 또한, 불소 함유 중합체는 불소 함량이 30 중량% 이상인 것이 바람직하고, 40 내지 60 중량%인 것이 보다 바람직하며, 또한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 얻어지는 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량이 5000 이상인 것이 바람직하고, 10000 내지 500000인 것이 보다 바람직하다. 여기에서, 불소 함량은 알리자린 컴플렉손(alizarin complexone)법에 의해 측정된 값이며, 수평균 분자량은 전개 용매로서 테트라히드로푸란을 사용했을 때의 값이다.

<39> 상기 불소 함유 중합체는 (a) 불소 함유 올레핀 화합물(이하, "(a) 성분"이라고 함), (b) 이 (a) 성분과 공중합 가능한 수산기를 함유하는 단량체 화합물(이하, "(b) 성분"이라고 함) 및 (c) 아조기 함유 폴리실록산 화합물(이하, "(c) 성분"이라고 함), 및 필요에 따라 (d) 반응성 유화제(이하, "(d) 성분"이라고 함), 및(또는) (e) 상기 (a) 성분과 공중합 가능한 (b) 성분 이외의 단량체 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

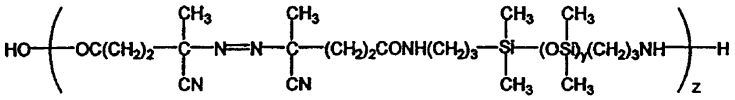
<40> (a) 성분인 불소 함유 올레핀 화합물로서는 적어도 1개의 중합성의 불포화 2중 결합과, 적어도 1개의 불소 원자를 갖는 화합물을 들 수 있고, 그 구체적인 예로서는 (1) 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 3,3,3-트리플루오로프로필렌 등의 플루오로올레핀류; (2) 퍼플루오로(알킬비닐에테르)류 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)류; (3) 퍼플루오로(메틸비닐에테르), 퍼플루오로(에틸비닐에테르), 퍼플루오로(프로필비닐에테르), 퍼플루오로(부틸비닐에테르), 퍼플루오로(이소부틸비닐에테르) 등의 퍼플루오로(알킬비닐에테르)류; (4) 퍼플루오로(프로폭시프로필비닐에테르) 등의 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)류 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 이상 중, 특히 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)가 바람직하고, 나아가 이들을 조합하여 사

용하는 것이 바람직하다.

<41> (b) 성분인 수산기를 함유하는 단량체 화합물로서는, 예를 들면 (1) 2-히드록시에틸비닐에테르, 3-히드록시프로필비닐에테르, 2-히드록시프로필비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르, 3-히드록시부틸비닐에테르, 5-히드록시펜틸비닐에테르, 6-히드록시헥실비닐에테르 등의 수산기 함유 비닐에테르류; (2) 2-히드록시에틸알릴에테르, 4-히드록시부틸알릴에테르, 글리세롤모노알릴에테르 등의 수산기 함유 알릴에테르류; (3) 알릴알코올; (4) 히드록시에틸(메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 바람직하게는 수산기 함유 알킬비닐에테르류이다.

<42> (c) 성분의 아조기 함유 폴리실록산 화합물로서는 -N=N-으로 표시되는 열 분열이 용이한 아조기를 함유함과 동시에, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트를 갖는 화합물이며, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)6-93100호 공보에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있는 것이다. (c) 성분의 구체적인 예로서는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 2



<43>

<44> 식 중, y는 10 내지 500이고, z는 1 내지 50이다.

<45> 상기한 (a) 성분, (b) 성분 및 (c) 성분의 바람직한 조합은, 예를 들면 (1) 플루오로올레핀/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (2) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (3) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (4) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위, (5) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 알킬비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위이다.

<46> 이 불소 함유 중합체에 있어서, (a) 성분으로부터 유래되는 구조 단위는 20 내지 70 몰%인 것이 바람직하고, 25 내지 65 몰%인 것이 더욱 바람직하며, 30 내지 60 몰%인 것이 특히 바람직하다. (a) 성분으로부터 유래되는 구조 단위의 비율이 20 몰% 미만이면 얻어지는 불소 함유 중합체 중의 불소 함량이 지나치게 적어지기 쉽고, 얻어지는 액상 수지 조성물의 경화물은 굴절률이 충분히 낮은 것이 되기 어렵다. 한편, (a) 성분으로부터 유래되는 구조 단위의 배합이 70 몰%를 초과하면, 얻어지는 불소 함유 중합체의 유기 용매에의 용해성이 현저히 저하됨과 동시에, 얻어지는 액상 수지 조성물은 투명성 및 기재에의 밀착성이 작은 것이 된다.

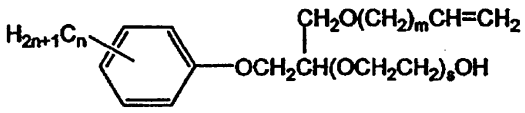
<47> 불소 함유 중합체에 있어서, (b) 성분으로부터 유래되는 구조 단위는 10 내지 50 몰%인 것이 바람직하다. 하한치가 13 몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 20 몰% 초과 21 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한 상한치가 45 몰% 이하인 것이 바람직하며, 35 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 (b) 성분을 소정량 함유하는 불소 함유 중합체를 이용하여 액상 수지 조성물을 구성함으로써, 그 경화물에 있어서 양호한 내찰상성과 얼룩 제거성을 실현할 수 있다. 한편, (b) 성분으로부터 유래되는 구조 단위의 비율이 10 몰% 미만이면, 불소 함유 중합체는 유기 용매에의 용해성이 열악한 것이 되고, 50 몰%를 초과하면, 액상 수지 조성물에 의한 경화물은 투명성 및 저반사율의 광학 특성이 악화된 것이 된다.

<48> (c) 성분의 아조기 함유 폴리실록산 화합물은 그것 자체가 열 라디칼 발생제이며, 불소 함유 중합체를 얻기 위한 중합 반응에 있어서 중합 개시제로서의 작용을 갖지만, 다른 라디칼 개시제를 병용할 수도 있다. 불소 함유 중합체에 있어서의 (c) 성분으로부터 유래되는 구조 단위의 비율은, 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트가 바람직하게는 0.1 내지 20 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 15 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 10 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 몰%가 되는 비율이다. 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 세그먼트의 비율이 20 몰%를 초과하는 경우에는, 얻어지는 불소 함유 중합체는 투명성이 열악한 것이 되고, 또한 도포제로서 사용하는 경우에는 도포시에 크레이터링 등이 발생하기 쉬워진다.

<49> 상기 (a) 내지 (c) 성분 이외에, 추가로 (d) 성분으로서 반응성 유화제를 단량체 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이 (d) 성분을 사용함으로써, 불소 함유 중합체를 도포제로서 사용하는 경우, 양호한 도포성 및 레벨링성을 얻을 수 있다. 이 반응성 유화제로서는 특히 비이온성 반응성 유화제를 사용하는 것이 바람직하다.

비이온성 반응성 유화제의 구체적인 예로서는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

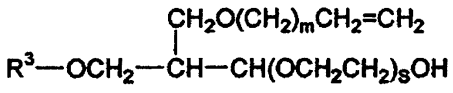
화학식 3



<50>

<51> 식 중, n, m 및 s는 반복 단위를 나타내고, n은 1 내지 20이며, m은 0 내지 4이고, s는 3 내지 50이다.

화학식 4



<52>

<53> 식 중, m 및 s는 화학식 3과 동일하다. R^3은 직쇄상이거나 분지상일 수 있는 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 40의 알킬기이다.

<54> 불소 함유 중합체에 있어서, (d) 성분으로부터 유래되는 구성 단위의 비율은 0 내지 10 몰%인 것이 바람직하고, 0.1 내지 5 몰%인 것이 더욱 바람직하며, 0.1 내지 1 몰%인 것이 특히 바람직하다. 이 비율이 10 몰%를 초과하면, 얻어지는 액상 수지 조성물이 점착성을 띤 것이 되기 때문에 취급이 곤란해지고, 도포제로서 사용하는 경우에 내습성이 저하된다.

<55> (e) 성분인, (a) 성분과 공중합 가능한 (b) 성분 이외의 단량체 화합물로서는 (1) 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-도데실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 알킬비닐에테르 또는 시클로알킬비닐에테르류; (2) 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 버사트산비닐, 스테아르산비닐 등의 카르복실산 비닐에스테르류; (3) 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-(n-프로폭시)에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산에스테르류; (4) (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 카르복실기 함유 단량체 화합물 등이며, 수산기를 함유하지 않는 것을 들 수 있다. 바람직하게는 알킬비닐에테르이다.

<56> 불소 함유 중합체에 있어서, (e) 성분으로부터 유래되는 구성 단위의 비율은 0 내지 70 몰%인 것이 바람직하고, 5 내지 35 몰%인 것이 더욱 바람직하다. 이 비율이 70 몰%를 초과하면, 얻어지는 액상 수지 조성물이 점착성을 띤 것이 되기 때문에 취급이 곤란해지고, 도포제로서 사용하는 경우에 내습성이 저하된다.

<57> (d) 성분을 함유하는 경우에 있어서, (a) 성분, (b) 성분, (c) 성분, (d) 성분 및 (e) 성분의 바람직한 조합은 다음과 같다.

<58> (1) 플루오로올레핀/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (2) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (3) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (4) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르, (5) 플루오로올레핀/퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)/수산기 함유 비닐에테르/폴리디메틸실록산 단위/비이온성 반응성 유화제/알킬비닐에테르.

<59> (c) 성분과 병용할 수 있는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면 (1) 아세틸퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드 등의 디아실퍼옥시드류; (2) 메틸에틸케톤퍼옥시드, 시클로헥사논퍼옥시드 등의 케톤퍼옥시드류; (3) 과산화수소, tert-부틸히드로퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드 등의 히드로퍼옥시드류; (4) 디-tert-부틸퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 디라우로일퍼옥시드 등의 디알킬퍼옥시드류; (5) tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트 등의 퍼옥시에스테르류; (6) 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴 등의 아조계 화합물류; (7)

과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염류 등을 들 수 있다.

<60> 상기한 라디칼 중합 개시제 이외의 구체적인 예로서는 퍼플루오로에틸요오다이드, 퍼플루오로프로필요오다이드, 퍼플루오로부틸요오다이드, (퍼플루오로부틸)에틸요오다이드, 퍼플루오로헥실요오다이드, 2-(퍼플루오로헥실)에틸요오다이드, 퍼플루오로헵틸요오다이드, 퍼플루오로옥틸요오다이드, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸요오다이드, 퍼플루오로데실요오다이드, 2-(퍼플루오로데실)에틸요오다이드, 헵타플루오로-2-요오도프로판, 퍼플루오로-3-메틸부틸요오다이드, 퍼플루오로-5-메틸헥실요오다이드, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸요오다이드, 퍼플루오로-7-메틸옥틸요오다이드, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)에틸요오다이드, 퍼플루오로-9-메틸데실요오다이드, 2-(퍼플루오로-9-메틸데실)에틸요오다이드, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필요오다이드, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸요오다이드, 1H,1H,7H-도데카플루오로헵틸요오다이드, 테트라플루오로-1,2-디요오도에탄, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄, 도데카플루오로-1,6-디요오도헥산 등의 요오드 함유 불소 화합물을 들 수 있다. 요오드 함유 불소 화합물은 단독으로, 또는 상기한 유기 과산화물, 아조계 화합물 또는 과황산염과 병용할 수 있다.

<61> 불소 함유 중합체를 제조하기 위한 중합 양식으로서는 라디칼 중합 개시제를 사용한, 유화 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법 또는 용액 중합법 중 어느 것도 이용할 수 있고, 중합 조작으로서도 회분식, 반연속식 또는 연속식의 조작 등으로부터 적절한 것을 선택할 수 있다.

<62> 불소 함유 중합체를 얻기 위한 중합 반응은 용매를 사용한 용매계에서 행하는 것이 바람직하다. 여기에 바람직한 유기 용매로서는, 예를 들면 (1) 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류; (2) 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; (3) 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르류; (4) N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; (5) 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 추가로 필요에 따라, 알코올류, 지방족 탄화수소류 드을 혼합 사용할 수 있다.

<63> 상기와 같이 하여 얻어지는 불소 함유 중합체는 그 중합 반응에서 얻어진 반응 용액을 그대로 액상 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능한 경우도 있지만, 중합 반응 용액에 대해 적절한 후처리를 행하는 것도 자유롭다. 이 후처리로서는, 예를 들면 중합 반응 용액을 알코올 등을 포함하는 상기 불소 함유 중합체의 불용화 용매에 적가하여 상기 불소 함유 중합체를 응고시키는 정제 방법으로 대표되는 일반적인 재침전 처리를 행할 수 있고, 이어서 얻어지는 고형의 공중합체를 용매에 용해시킴으로써 불소 함유 중합체의 용액을 제조할 수 있다. 또한, 중합 반응 용액으로부터 잔류 단량체를 제거한 것을, 그대로 불소 함유 중합체의 용액으로서 사용할 수도 있다.

<64> (B) 경화성 화합물

<65> 액상 수지 조성물에 있어서, 경화성 화합물은 불소 함유 중합체와 단순히 혼합하여 포함시킬 수도 있고, 불소 함유 중합체와 경화성 화합물의 전부를 반응시킨 반응 생성물 또는 이들의 일부만을 반응시킨 상태의 것을 포함할 수도 있다.

<66> 경화성 화합물로서는, 예를 들면 각종 아미노 화합물이나, 펜타에리트리톨, 폴리페놀, 글리콜 등의 각종 수산기 함유 화합물 등을 들 수 있다.

<67> 경화성 화합물로서 사용되는 아미노 화합물은 불소 함유 중합체 중에 존재하는 수산기와 반응 가능한 아미노기, 예를 들면 히드록시알킬아미노기 및 알콕시알킬아미노기 중 어느 하나 또는 양쪽을 합계로 2개 이상 함유하는 화합물이고, 구체적으로 예를 들면 멜라민계 화합물, 요소계 화합물, 벤조구아나민계 화합물, 글리콜우릴계 화합물 등을 들 수 있다.

<68> 멜라민계 화합물은 일반적으로 트리아진환에 질소 원자가 결합한 골격을 갖는 화합물로서 알려져 있는 것이며, 구체적으로는 멜라민, 알킬화멜라민, 메틸올멜라민, 알콕시화메틸멜라민 등을 들 수 있지만, 1 분자 중에 메틸올기 및 알콕시화메틸기 중 어느 하나 또는 양쪽을 합계로 2개 이상 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 멜라민과 포름알데히드를 염기성 조건하에서 반응시켜 얻어지는 메틸올화멜라민, 알콕시화메틸멜라민, 또는 이들의 유도체가 바람직하고, 특히 액상 수지 조성물에서 양호한 보존 안정성이 얻어진다는 점, 및 양호한 반응성이 얻어진다는 점에서 알콕시화메틸멜라민이 바람직하다. 경화성 화합물로서 사용되는 메틸올화멜라민 및 알콕시화메틸멜라민에는 특별히 제약은 없으며, 예를 들면 문헌["플라스틱 재료 강좌 [8] 유리어 · 멜라민 수지"(닛간 고교 신문사)]에 기재되어 있는 방법에서 얻어지는 각종 수지상 물질을 사용할 수도 있다.

<69> 또한, 요소계 화합물로서는 요소 이외에, 폴리메틸올화요소, 그의 유도체인 알콕시화메틸요소, 우론환을 갖는 메틸올화우론 및 알콕시화메틸우론 등을 들 수 있다. 또한, 요소 유도체 등의 화합물에 대해서도 상기한 문헌

에 기재되어 있는 각종 수지상 물질을 사용할 수 있다.

<70> 액상 수지 조성물의 고형분 100 중량부 중에 포함되는 경화성 화합물의 사용량은 70 중량부 이하인 것이 바람직하고, 3 내지 50 중량부인 것이 더욱 바람직하며, 5 내지 30 중량부인 것이 특히 바람직하다. 경화성 화합물의 사용량이 지나치게 적으면, 얻어지는 액상 수지 조성물에 의해 형성되는 박막의 내구성이 불충분해질 경우가 있고, 70 중량부를 초과하면 불소 함유 중합체와의 반응에 있어서 겔화를 회피하는 것이 곤란하며, 경화물이 취약한 것이 되는 경우가 있다.

<71> 불소 함유 중합체와 경화성 화합물과의 반응은, 예를 들면 불소 함유 중합체를 용해시킨 유기 용매의 용액에 경화성 화합물을 첨가하며, 적절한 시간 동안 가열, 교반 등에 의해 반응계를 균일화시키면서 행할 수 있다. 이 반응을 위한 가열 온도는 30 내지 150 ℃의 범위가 바람직하고, 50 내지 120 ℃의 범위가 더욱 바람직하다. 이 가열 온도가 30 ℃ 미만이면 반응의 진행이 매우 느리고, 150 ℃를 초과하면 목적으로 하는 반응 이외에, 경화성 화합물 중의 메틸올기나 알콕시화메틸기끼리의 반응에 의한 가교 반응이 발생하여 겔이 생성되기 때문에 바람직하지 않다. 반응의 진행은 메틸올기 또는 알콕시화메틸기를 적외 분광 분석 등에 의해 정량하는 방법, 또는 용해되어 있는 중합체를 재침전법에 의해 회수하고, 그 증가량을 측정함으로써 정량적인 확인을 행할 수 있다.

<72> 또한, 불소 함유 중합체와 경화성 화합물의 반응에는 유기 용매, 예를 들면 불소 함유 중합체의 제조에서 사용되는 유기 용매와 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 이와 같이 하여 얻어진 불소 함유 중합체와 경화성 화합물에 의한 반응 용액을, 그대로 액상 수지 조성물의 용액으로서 사용할 수도 있고, 필요에 따라 각종 첨가제를 배합한 후에 사용할 수도 있다.

<73> (C) 수평균 분자량이 100 nm 이하인 금속 산화물 입자

<74> 금속 산화물 입자로서, 바람직하게는 산화티탄, 산화지르코늄(지르코니아), 안티몬 함유 산화주석, 주석 함유 산화인듐, 이산화규소(실리카), 산화알루미늄(알루미나), 산화세륨, 산화아연, 산화주석, 안티몬 함유 산화아연 및 인듐 함유 산화아연으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 산화물을 주성분으로 하는 입자를 사용할 수 있다. 여기서, 금속 산화물 입자를 상기 금속 산화물 이외의 상기 1 또는 2 이상의 금속 산화물로 피복한 다층 구조를 갖는 금속 산화물 입자를 사용할 수도 있다. 다층 구조를 갖는 금속 산화물 입자의 구체적인 예로서는 실리카 피복 산화티탄 입자, 알루미나 피복 산화티탄 입자, 지르코니아 피복 산화티탄 입자 등을 들 수 있다. 이러한 금속 산화물 입자 중에서, 실리카를 주성분으로 하는 입자, 산화티탄을 주성분으로 하는 입자 또는 실리카 피복 산화티탄 입자가 특히 바람직하다.

<75> 다층 구조를 갖는 금속 산화물 입자를 사용함으로써 산화티탄의 광촉매 활성을 억제할 수 있으며, 경화물의 분해를 억제할 수 있다. 그 결과, 고굴절률로 내광성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다.

<76> 또한, 안티몬 함유 산화주석 입자(ATO) 등을 사용함으로써 경화막에 대전 방지성을 부여할 수 있다. 이 경우, 후술하는 바와 같이 ATO 입자가 편재화되기 때문에, 보다 소량의 입자 첨가량으로 유효한 대전 방지성과 양호한 투명성을 양립할 수 있다.

<77> 실리카를 주성분으로 하는 입자로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 또한 그 형상도 구상이면 통상의 콜로이달 실리카에 한정되지 않고 중공 입자, 다공질 입자, 코어·셸형 입자 등이더라도 상관없다. 또한, 구형에 한정되지 않고, 부정형의 입자일 수도 있다. 동적 광 산란법으로 구한 수평균 입경이 1 내지 100 nm, 고형분이 10 내지 40 중량%, pH가 2.0 내지 6.5의 콜로이달 실리카가 바람직하다.

<78> 또한, 분산매는 물 또는 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매로서는 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 부탄올, 에틸렌글리콜모노프로필에테르 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류: 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류 등의 유기 용매를 들 수 있고, 이들 중에서 알코올류 및 케톤류가 바람직하다. 이들 유기 용매는 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 분산매로서 사용할 수 있다.

<79> 실리카를 주성분으로 하는 입자의 시판품으로서는, 예를 들면 닛산 가가꾸 고교(주) 제조의 스노우텍스O(동적 광 산란법으로 구한 수평균 입경 7 nm, 고형분 20 중량%, pH 2.7), 스노우텍스OL(동적 광 산란법으로 구한 수평균 입경 15 nm, 고형분 20 중량%, pH 2.5) 등을 들 수 있다.

<80> 또한, 콜로이달 실리카 표면에 화학 수식 등의 표면 처리를 행한 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 분자 중에 1

이상의 알킬기를 갖는 가수 분해성 규소 화합물 또는 그의 가수 분해물을 함유하는 것 등을 반응시킬 수 있다. 이러한 가수 분해성 규소 화합물로서는 트리메틸메톡시실란, 트리부틸메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 1,1,1-트리메톡시-2,2,2-트리메틸-디실란, 헥사메틸-1,3-디실록산, 1,1,1-트리메톡시-3,3,3-트리메틸-1,3-디실록산, α-트리메틸실릴-ω-디메틸메톡시실릴-폴리디메틸실록산, α-트리메틸실릴-ω-트리메톡시실릴-폴리디메틸실록산헥사메틸-1,3-디실라잔 등을 들 수 있다. 또한, 분자 중에 1 이상의 반응성기를 갖는 가수 분해성 규소 화합물을 사용할 수도 있다. 분자 중에 1 이상의 반응성기를 갖는 가수 분해성 규소 화합물은, 예를 들면 반응성기로서 NH_2기를 갖는 것으로서 요소 프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란 등, OH기를 갖는 것으로서 비스(2-히드록시에틸)-3-아미노트리프로필메톡시실란 등, 이소시아네이트기를 갖는 것으로서 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등, 티오시아네이트기를 갖는 것으로서 3-티오시아네이트프로필트리메톡시실란 등, 에폭시기를 갖는 것으로서 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등, 티올기를 갖는 것으로서 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 바람직한 화합물로서 3-머캅토프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.

<81> 액상 수지 조성물의 고형분 100 중량부 중에 포함되는 금속 산화물 입자의 사용 비율은 10 내지 100 중량부가 바람직하고, 10 내지 80 중량부가 더욱 바람직하다.

<82> 금속 산화물 입자의 수평균 입경은 수평균 입경이 100 nm 이하이다. 수평균 입경이 100 nm를 초과하면, 금속 산화물 입자를 균일하게 분산시키는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 금속 산화물 입자가 침강하기 쉬워지고, 보존 안정성이 부족할 경우가 있다. 나아가, 얻어지는 경화막의 투명성이 저하되거나, 탁도(헤이즈값)가 상승되는 경우가 있다.

<83> 수평균 입경은 10 내지 80 nm가 보다 바람직하고, 20 내지 50 nm가 더욱 바람직하다.

<84> 또한, "수평균 입경"은, 금속 산화물 입자가 응집하고 있을 때에는 1차 입경이고, 금속 산화물 입자가 구형이 아닐 때에는(예를 들면, 침상 ATO 등) 장경(세로 길이)과 단경(가로 길이)의 평균이다.

<85> (D) 용매

<86> 액상 수지 조성물의 용매는 통상 불소 함유 중합체의 제조에 사용한 용매를 그대로 함유할 수 있다.

<87> 또한, 액상 수지 조성물의 도포성 등을 개선하는 것, 그 밖의 목적으로 별도의 용매를 첨가하여 배합할 수 있다. 본 발명의 액상 수지 조성물에 함유되는 바람직한 용매로서는 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류를 들 수 있다. 또한, 본 발명의 액상 수지 조성물의 용액에는 불소 함유 중합체를 용해할 수 없는 용매, 예를 들면 물, 알코올류, 에테르류 등의 빈용매를, 불소 함유 중합체가 석출되지 않는 범위에서 병용할 수 있다. 이에 따라, 상기 불소 함유 중합체의 용액이 양호한 보존성과 바람직한 도포성을 갖는 것이 되는 경우가 있다. 이와 같은 빈용매로서는 에틸알콜, 이소프로필알코올, tert-부틸알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등을 들 수 있다.

<88> (E) 첨가제

<89> 본 발명의 액상 수지 조성물에는 상기 액상 수지 조성물의 도포성 및 경화 후의 박막 물성의 개선이나, 도막에 대한 감광성의 부여 등을 목적으로 하여, 예를 들면 수산기를 갖는 여러가지 중합체나 단량체, 안료 또는 염료 등의 착색제, 노화 방지제나 자외선 흡수제 등의 안정화제, 열산 발생제, 감광성 산 발생제, 계면활성제, 중합 금지제 등의 각종 첨가제를 함유시킬 수 있다. 특히, 형성되는 경화막의 경도 및 내구성의 개선을 목적으로 하여 열산 발생제 또는 광산 발생제를 첨가하는 것이 바람직하고, 특히 액상 수지 조성물의 경화 후의 투명성을 저하시키지 않고, 또한 그 용액에 균일하게 용해하는 것을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<90> (1) 수산기를 갖는 중합체

<91> 본 발명의 액상 수지 조성물에 배합할 수 있는 수산기를 갖는 중합체로서는, 예를 들면 히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 공중합성 단량체를 공중합하여 얻어지는 중합체, 노볼락 수지 또는 레졸 수지로서 공지된 페놀 골격을 갖는 수지 등을 들 수 있다.

<92> (2) 안료 또는 염료 등의 착색제

<93> 본 발명의 액상 수지 조성물에 배합할 수 있는 착색제로서는, 예를 들면 (1) 알루미나백, 클레이, 탄산바륨, 황산바륨 등의 체질 안료; (2) 아연화, 연백, 황연, 연단, 군청, 감청, 산화티탄, 크롬산아연, 적산화철, 카본 블

랙 등의 무기 안료; (3) 브릴리언트 카민 6B, 퍼머넌트 레드 6B, 퍼머넌트 레드 R, 벤지딘 옐로우, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 유기 안료; (4) 마젠타, 로다민 등의 염기성 염료; (5) 다이렉트 스칼렛, 다이렉트 오렌지 등의 직접 염료; (6) 로세린, 메타닐 옐로우 등의 산성 염료 등을 들 수 있다.

<94> (3) 노화 방지제, 자외선 흡수제 등의 안정화제

<95> 본 발명의 액상 수지 조성물에 배합할 수 있는 노화 방지제, 자외선 흡수제로서는 공지된 것을 사용할 수 있다.

<96> 노화 방지제의 구체적인 예로서는 디-tert-부틸페놀, 피로갈롤, 벤조퀴논, 히드로퀴논, 메틸렌 블루, tert-부틸 카테콜, 모노벤질에테르, 메틸히드로퀴논, 아밀퀴논, 아밀옥시히드로퀴논, n-부틸페놀, 페놀, 히드로퀴논모노프로필에테르, 4,4'-[1-[4-(1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐] 에틸리덴]디페놀, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판, 디페닐아민류, 페닐렌디아민류, 페노티아진, 머캅토벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.

<97> 또한, 자외선 흡수제의 구체적인 예로서는 페닐살리실레이트로 대표되는 살리실산계 자외선 흡수제, 디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제 등의 각종 플라스틱의 첨가제로서 사용되는 자외선 흡수제를 이용할 수 있다.

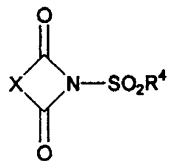
<98> (4) 열산 발생제

<99> 본 발명의 액상 수지 조성물에 배합할 수 있는 열산 발생제는 상기 액상 수지 조성물의 도막 등을 가열하여 경화시키는 경우에, 그 가열 조건을 보다 온화한 것으로 개선할 수 있는 물질이다. 이 열산 발생제의 구체적인 예로서는 각종 지방족 술폰산과 그의 염, 시트르산, 아세트산, 말레산 등의 각종 지방족 카르복실산과 그의 염, 벤조산, 프탈산 등의 각종 방향족 카르복실산과 그의 염, 알킬벤젠술폰산과 그의 암모늄염, 각종 금속염, 인산이나 유기산의 인산에스테르 등을 들 수 있다. 액상 수지 조성물의 고형분 100 중량부 중에 포함되는 이 열산 발생제의 사용 비율은 0 내지 10 중량부가 바람직하고, 0.1 내지 5 중량부가 더욱 바람직하다. 이 비율이 지나치게 크면, 액상 수지 조성물의 보존 안정성이 열악한 것이 되기 때문에 바람직하지 않다.

<100> (5) 감광성 산 발생제

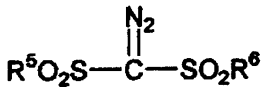
<101> 본 발명의 액상 수지 조성물에 배합할 수 있는 감광성 산 발생제는 상기 액상 수지 조성물의 도막에 감광성을 부여하며, 예를 들면 광 등의 방사선을 조사함으로써 상기 도막을 광 경화시키는 것을 가능하게 하는 물질이다. 이 감광성 산 발생제로서는, 예를 들면 (1) 요오도늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 암모늄염, 피리디늄염 등의 각종 오늄염; (2) β-케토에스테르, β-술포닐술폰과 이들 α-디아조 화합물 등의 술폰 화합물; (3) 알킬술폰산에스테르, 할로알킬술폰산에스테르, 아릴술폰산에스테르, 이미노술포네이트 등의 술폰산에스테르류; (4) 하기 화학식 5로 표시되는 술폰이미드 화합물류; (5) 하기 화학식 6으로 표시되는 디아조 메탄 화합물류 등을 들 수 있다.

화학식 5

<102> 

<103> 식 중, X는 알킬렌기, 아릴렌기, 알콕시렌기 등의 2가의 기를 나타내고, R^4는 알킬기, 아릴기, 할로겐 치환 알킬기, 할로겐 치환 아릴기 등의 1가의 기를 나타낸다.

화학식 6

<104> 

<105> 식 중, R^5 및 R^6은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 알킬기, 아릴기, 할로겐 치환 알킬기, 할로겐 치환 아릴기 등의 1가의 기를 나타낸다.

<106> 감광성 산 발생제는 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있으며, 또한 상기 열산 발생제와 병용할 수도 있다. 액상 수지 조성물의 고형분 100 중량부 중의 감광성 산 발생제의 사용 비율은 0 내지 20 중량부가 바람직하고, 0.1 내지 10 중량부가 더욱 바람직하다. 이 비율이 지나치게 크면 경화막의 강도가 열악한 것이 되며, 투명성도 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<107> (6) 계면활성제

<108> 본 발명의 액상 수지 조성물에는 상기 액상 수지 조성물의 도포성을 개선할 목적으로 계면활성제를 배합할 수 있다. 이 계면활성제로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 구체적으로 예를 들면 각종 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제를 이용할 수 있지만, 특히 경화막이 우수한 강도를 갖고, 게다가 양호한 광학 특성을 갖는 것으로 하기 위해, 양이온계 계면활성제를 이용하는 것이 바람직하다. 나아가, 4급 암모늄염인 것이 바람직하고, 그 중에서도 4급 폴리에테르암모늄염을 이용하면 얼룩 제거성이 더욱 개선된다는 점에서 특히 바람직하다. 4급 폴리에테르암모늄염인 양이온계 계면활성제로서는, 아사히 덴까 고교사 제조의 아데카콜 CC-15, CC-36, CC-42 등을 들 수 있다. 계면활성제의 사용 비율은 액상 수지 조성물 100 중량부에 대해 바람직하게는 5 중량부 이하이다.

<109> (7) 중합 금지제

<110> 본 발명의 액상 수지 조성물에 배합할 수 있는 열 중합 금지제로서는, 예를 들면 피로갈롤, 벤조퀴논, 히드로퀴논, 메틸렌 블루, tert-부틸카테콜, 모노벤질에테르, 메틸히드로퀴논, 아밀퀴논, 아밀옥시히드로퀴논, n-부틸페놀, 페놀, 히드로퀴논모노프로필에테르, 4,4'-[1-[4-(1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐] 에틸리덴]디페놀, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판 등을 들 수 있다. 이 열 중합 금지제는 액상 수지 조성물 100 중량부에 대해 바람직하게는 5 중량부 이하로 이용된다.

<111> 2. 경화막

<112> 본 발명의 액상 수지 조성물로부터 경화막을 형성하는 경우, 기재(적용 부재)에 대해 코팅하는 것이 바람직하다. 이러한 코팅 방법으로서는 디핑법, 분무법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 커튼 코트법, 그라비아 인쇄법, 실크 스크린법, 또는 잉크젯법 등의 방법을 사용할 수 있다.

<113> 또한, 액상 수지 조성물을 경화하는 수단도 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 가열하는 것이 바람직하다. 이 경우, 30 내지 200 ℃에서 1 내지 180 분 동안 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같이 가열함으로써, 기재나 형성되는 경화막을 손상시키지 않고 보다 효율적으로 반사 방지성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 바람직하게는 50 내지 180 ℃에서 2 내지 120 분 동안, 보다 바람직하게는 80 내지 150 ℃에서 5 내지 60 분 동안 가열한다.

<114> 또한, 방사선을 조사함으로써도 경화할 수 있다. 이 경우, 예를 들면 자외선 조사 장치(메탈할라이드 램프, 고압 수은 램프 등)를 이용하여 0.001 내지 10 J/㎠의 광 조사 조건을 기초로 행할 수 있지만, 조사 조건은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 0.01 내지 5 J/㎠가 보다 바람직하고, 0.1 내지 3 J/㎠가 더욱 바람직하다.

<115> 또한, 경화막의 경화 온도는, 예를 들면 경화성 화합물로서 멜라민 화합물을 사용한 경우에는 멜라민 화합물의 메틸올기 또는 알콕시화메틸기의 양을 자외 분광 분석하거나, 또는 겔화율을 속슬레(Soxhlet) 추출기를 이용하여 측정함으로써 정량적으로 확인할 수 있다.

<116> 액상 수지 조성물을 도포한 후, 조성물 중의 용매가 증발하여 건조하는 과정에 있어서, 금속 산화물 입자 (C)가 도포 바탕측(인접층과의 경계 부근) 또는 그 반대측에 편재화된다. 따라서, 경화막의 한쪽 측 부근에서는 금속 산화물 입자가 고밀도로 존재하고, 경화막의 다른쪽 면 부근에서는 금속 산화물 입자가 실질적으로 존재하지 않거나, 보다 저밀도로 존재하기 때문에 저굴절률의 수지층이 형성된다. 따라서, 하나의 액상 수지 조성물을 경화시킴으로써 실질적으로 2층 구조를 갖는 경화막이 얻어진다.

<117> 본 발명의 경화막은 실질적으로 상기 (A), (B) 성분만을 포함하는 층인 저굴절률층과, 상기 (A), (B), (C) 성분을 포함하는 층인 고굴절률층을 갖도록 할 수 있다.

<118> 얻어지는 경화막은 그 막 두께 방향으로 굴절률이 0.05 내지 0.8 변화하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 0.6 변화하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 굴절률 변화가 상기 실질적인 2층 구조의 경계 부근에서 주요한 변화

를 갖는 것이 바람직하다.

<119> 굴절률의 변화의 정도는 금속 산화물 입자의 함유량, 종류, 불소 함유 중합체의 함유량, 조성, 및 경화성 화합물의 함유량, 종류 등에 의해 조정할 수 있다.

<120> 또한, 경화막에 있어서의 저굴절률 부분에서의 굴절률은, 예를 들면 1.3 내지 1.5이고, 고굴절률 부분에서의 굴절률은 1.6 내지 2.2이다.

<121> 3. 적층체

<122> 본 발명의 액상 수지 조성물은 용액상으로 각종의 기재에 도포할 수 있고, 얻어진 도막을 경화시킴으로써 적층체를 얻을 수 있다. 예를 들면, 기재가 투명기재인 경우에는 우수한 반사 방지막이 형성된다.

<123> 반사 방지막의 구체적 구조는 통상 기재, 고굴절률막 및 저굴절률막을 이 순서대로 적층한 것이다. 본 발명의 액상 수지 조성물을 경화함으로써 얻어지는 경화막은 하나의 공정에 의해 기재 상에 고굴절률층 및 저굴절률층을 형성할 수 있기 때문에, 제조 공정의 간략화가 가능하다.

<124> 반사 방지막에 있어서의 본 발명의 경화막의 막 두께는, 예를 들면 0.05 ㎛ 내지 50 ㎛이지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<125> 투명 기재의 구체적인 예로서는 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(도레이(주) 제조의 루미러 등), 유리, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티릴 수지, 알릴레이트 수지, 노르보르넨계 수지(JSR(주) 제조의 아톤 등), 메틸메타크릴레이트/스티렌 공중합체 수지, 폴리올레핀 수지(닛본제온(주) 제조의 제오넥스 등) 등의 각종 투명 플라스틱판, 필름 등을 들 수 있다. 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(도레이(주) 제조의 루미러 등), 노르보르넨계 수지(JSR (주) 제조의 아톤 등)이다.

<126> 또한, 기재와 경화막의 사이에는 다른 층을 개재시킬 수도 있고, 예를 들면 하드 코팅층, 중굴절률층(굴절률 1.5 내지 1.7), 및 저굴절률층(1.3 내지 1.5)과 고굴절률층(1.6 내지 2.2)의 조합 등의 층을 설치할 수 있다.

<127> 또한, 대전 방지층을 설치할 수도 있다. 이 경우, 본 발명의 액상 수지 조성물을 경화함으로써 얻어지는 경화막 중에 ATO 입자 등의 도전성 입자를 첨가하지않더라도, 대전 방지성을 갖는 반사 방지막을 얻을 수 있다. 대전 방지층에는 ATO 등의 도전성을 갖는 금속 산화물 입자, 또는 유기 또는 무기의 도전성 화합물을 첨가한 경화성막, 상기 금속 산화물을 증착 또는 스퍼터링함으로써 얻어지는 금속 산화물막, 도전성 유기 고분자를 포함하는 이루어지는 막을 들 수 있다. 도전성 유기 고분자로서는 폴리아세틸렌계 도전성 고분자, 폴리아닐린계 도전성 고분자, 폴리티오펜계 도전성 고분자, 폴리피롤계 도전성 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계 도전성 고분자 등을 예시할 수 있지만, 폴리티오펜 등의 폴리티오펜계 도전성 고분자가 바람직하다.

<128> 이들 층은 한 층만 형성할 수도 있고, 또한 다른 층을 2층 이상 형성할 수도 있다.

<129> 이들 층의 도포법으로서는 공지된 도포 방법을 이용할 수 있으며, 특히 디핑법, 코터법, 인쇄법 등 여러가지 방법을 적용할 수 있다.

<130> 또한, 도포에 의해 형성되는 액상 수지 조성물의 도막은, 경화시켜 우수한 광학 특성과 내구성을 갖는 경화막을 형성시키기 위해, 특히 가열에 의한 열 이력을 제공하는 것이 바람직하다. 물론, 상온에서 방치한 경우에도 시간의 경과와 함께 경화 반응이 진행되어 목적으로 하는 경화막이 형성되지만, 실제상으로는 가열하여 경화시키는 것이 소요 시간을 단축하는 데에 있어서 효과적이다. 또한, 열산 발생제를 경화 촉매로서 첨가함으로써 더욱 경화 반응을 촉진시킬 수 있다. 이 경화 촉매로서는 특별히 제한은 없고, 일반적인 우레아 수지, 멜라민 수지 등을 위한 경화제로서 이용되고 있는 상술한 각종 산류나 그의 염류를 이용할 수 있으며, 특히 암모늄염을 바람직하게 사용할 수 있다. 경화 반응을 위한 가열 조건은 적절하게 선택할 수 있지만, 가열 온도는 도포의 대상인 기재의 내열 한계 온도 이하일 필요가 있다.

<131> 본 발명의 액상 수지 조성물을 경화함으로써 얻어지는 경화막은 하나의 도포 공정에 의해 고굴절률층과 저굴절률층을 형성할 수 있기 때문에, 경화막의 제조 공정의 간략화가 가능하다.

<132> 또한, 금속 산화물 입자를 편재화시킴으로써 경화막의 내찰상성을 향상시킬 수 있다.

<133> 본 발명의 적층체는 반사 방지막 이외에도, 예를 들면 렌즈, 선택 투과막 필터 등의 광학용 부품에 사용할 수

있다.

실 시 예

<134> 이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 제약되는 것은 아니다. 또한, 이하의 설명에 있어서 "부" 및 "%"는 특별히 한정되지 않는 한, 각각 중량부 및 중량%를 나타낸다.

<135> 제조예 1

<136> 실리카 피복 TiO_2 입자 분산액 (S-1)

<137> 실리카 피복된 산화티탄 미분말 350 중량부, 에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 공중합체(평균 중합도: 약 20) 80 중량부, 이소프로필알코올 1000 중량부, 부틸셀로솔브 1000 중량부를 첨가하고, 글래스 비드로 10 시간 동안 분산을 행하여 글래스 비드를 제거하고, 실리카 피복 산화 티탄 입자 분산액 (S-1)을 2430 중량부 얻었다. 여기서, 얻어진 실리카 피복 TiO_2 입자 분산액을 알루미늄 접시 상에서 칭량하고, 120 ℃의 핫 플레이트 상에서 1 시간 동안 건조하여 전체 고형분 농도를 구한 결과, 17 중량%였다. 또한, 이 실리카 피복 TiO_2 입자 분산액-1을 자성 도가니에서 칭량하고, 80 ℃의 핫 플레이트 상에서 30 분 동안 예비 건조한 후, 750 ℃의 머플로(muffle furnace)에서 1 시간 동안 소성하고, 얻어진 무기 잔사량, 및 전체 고형분 농도로부터 전체 고형분 중의 무기 함량을 구한 결과, 82 중량%였다.

<138> 제조예 2

<139> 실리카를 주성분으로 하는 입자의 제조

<140> 고형분이 20 중량%, pH가 2.7, BET법에서의 비표면적이 226 ㎡/g, 메틸레드 흡착법에 의해 구한 실리카 입자상의 실라놀 농도가 4.1×10^{-5} 몰/g, 원자 흡광법으로 구한 용매 중의 금속 함량이 Na로서 4.6 ppm, Ca로서 0.013 ppm, K로서 0.011 ppm인 수분산 콜로이달 실리카(닛산 가가꾸 공업(주) 제조, 상품명: 스노우텍스-O) 30 kg을 탱크에 넣고, 50 ℃로 가열하고, 순환 유량 50 리터/분, 압력 1 kg/㎠으로 한외 여과막 모듈((주)트라이텍 제조) 및 알루미나제 한외 여과막(닛본 가이시(주) 제조, 상품명: 세라믹 UF 엘리멘트, 사양: 4 mmΦ, 19공, 길이 1 m, 분획 분자량=15만, 막 면적=0.24 ㎡)을 이용하여 농축을 행하였다. 0.5 시간 후, 10 kg의 여과액을 배출한 결과, 고형분은 30 중량%가 되었다. 농축 개시 전의 평균 투과 유속(한외 여과막의 단위 면적, 단위 시간당의 막 투과 중량)은 90 kg/㎡/시간이고, 농축 종료시에는 55 kg/㎡/시간이었다. 동적 광산란법으로 구한 수평균 입경은 11 nm로 농축 전후에서 변화하지 않았다.

<141> 상술한 공정 종료 후, 메탄올 14 kg을 첨가하고, 온도 50 ℃, 순환 유량 50 리터/분, 압력 1 kg/㎠로 상기 한외 여과막 모듈 및 한외 여과막을 이용하여 농축을 행하고, 14 kg의 여과액을 배출하는 조작을 6회 반복함으로써 고형분 30 중량%, 칼피셔법으로 구한 수분량이 1.5 중량%, 동적 광산란법으로 구한 수평균 입경이 11 nm인 메탄올 분산 콜로이달 실리카 20 kg을 제조하였다. 6회의 평균 투과 유속은 60 kg/㎡/시간, 소요 시간은 6 시간이었다. 얻어진 메탄올 분산 콜로이달 실리카의 BET법에서의 비표면적은 237 ㎡/g, 메틸레드 흡착법에 의해 구한 실리카 입자상의 실라놀 농도는 3.5×10^{-5} 몰/g이었다.

<142> 제조예 3

<143> 실리카 입자졸의 제조

<144> 제조예 2로 제조한 메탄올 분산 콜로이달 실리카 20 kg에, 트리메틸메톡시실란(도레이다우코닝(주)제) 0.6 kg을 가하여, 60 ℃에서 3 시간 가열 교반하였다. 동적 광산란법으로 구한 수평균 입경은 11 nm이고, 처리 전과 변화는 보이지 않았다. 얻어진 메탄올 분산 소수화 콜로이달 실리카의 BET법에서의 비표면적은 240 ㎡/g, 메틸레드 흡착법에 의해 구한 실리카 입자상의 실라놀 농도는 2.1×10^{-5} 몰/g였다.

<145> 상술한 공정을 종료한 후, 메틸에틸케톤(MEK) 14 kg을 첨가하고, 온도 50 ℃, 순환 유량 50 리터/분, 압력 1 kg/㎠로 상기 한외 여과막을 이용하여 농축을 행하고, 14 kg의 여과액을 배출하는 조작을 5회 반복함으로써 고형분 30 중량%, 칼피셔법으로 구한 수분량이 0.3 중량%, 가스 크로마토그래피로 구한 메탄올의 양이 3.2 중량%, 동적 광산란법으로 구한 수평균 입경이 11 nm인 MEK 분산 소수화 콜로이달 실리카 20 kg을 제조하였다. 5회의 평균 투과 유속은 70 kg/㎡/시간, 소요 시간은 4 시간이었다. 얻어진 MEK 분산 콜로이달 실리카의 BET법에서의 비표면적은 230 ㎡/g, 메틸레드 흡착법에 의해 구한 실리카 입자상의 실라놀 농도는 1.8×10^{-5} 몰/g이었

다. 또한, 원자 흡광법으로 구한 MEK 분산 소수화 콜로이달 실리카의 용매 중의 금속 함량은 Na가 0.05 ppm, Ca 및 K이 0.001 ppm으로 매우 미량이었다.

<146> 제조예 4

<147> 반응성 실리카 입자졸(S-2)의 제조

<148> 3-머캅토프로필트리메톡시실란 3.7 부, 제조예 3에서 제조한 실리카 입자졸 93.2 부(실리카 입자로서 28 부), 이온 교환수 0.25부의 혼합액을 60 ℃에서 3 시간 동안 교반한 후, 오르토포름산메틸에스테르 2.9 부를 첨가하고, 1 시간 동안 동일한 온도로 더 가열 교반함으로써 반응성 입자(분산액 (S-2))를 얻었다. 이 분산액 (S-2)을 알루미늄 접시에 2 g 칭량한 후, 175 ℃의 핫 플레이트 상에서 1 시간 동안 건조, 칭량하여 고형분 함량을 구한 결과, 31 중량%였다.

<149> 제조예 5

<150> 불소 함유 중합체의 제조

<151> 내용적 1.5 L의 전자(電磁) 교반기가 부착된 스테인레스제 오토클레이브를 질소 가스로 충분히 치환한 후, 아세트산에틸 500 g, 퍼플루오로(프로필비닐에테르) 43.2 g, 에틸비닐에테르 41.2 g, 히드록시에틸비닐에테르 21.5 g, 비이온성 반응성 유화제로서 "아데칼리아솝 NE-30"(아사히 덴까 고교 가부시끼가이샤 제조) 40.5 g, 아조기 함유 폴리디메틸실록산으로서 "VPS-1001"(와꼬 쥰야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 6.0 g 및 과산화라우로일 1.25 g을 첨가하고, 드라이 아이스-메탄올로 -50 ℃까지 냉각한 후, 다시 질소 가스로 계내의 산소를 제거하였다.

<152> 이어서, 헥사플루오로프로필렌 97.4 g을 첨가하여 승온을 개시하였다. 오토클레이브 내의 온도가 60 ℃에 도달한 시점에서의 압력은 5.3×10^5 Pa을 나타내었다. 그 후, 70 ℃에서 20 시간 동안 교반하에서 반응을 계속하고, 압력이 1.7×10^5 Pa로 저하된 시점에서 오토클레이브를 수냉하여 반응을 정지시켰다. 실온에 도달한 후, 미반응 단량체를 방출하여 오토클레이브를 개방하고, 고형분 농도 26.4 %의 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액을 메탄올에 투입하여 중합체를 석출시킨 후, 메탄올로 세정하고, 50 ℃에서 진공 건조를 행하여 220 g의 불소 함유 중합체를 얻었다.

<153> 얻어진 중합체에 대해 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(Mn)이 48000, DSC에 의한 유리 전이 온도(Tg)가 26.8 ℃, 및 알리자린 컴플렉손법에 의한 불소 함량이 50.3 %라는 것을 확인하였다.

<154> 이하, 본 발명의 액상 수지 조성물의 제조예를 실시예 1 내지 2에 나타낸다.

<155> 실시예 1

<156> 액상 수지 조성물 1의 제조

<157> 제조예 1에서 얻어진 실리카 피복 산화 티탄 분산액 (S-1) 24 g, 제조예 5에서 얻어진 불소 함유 중합체 2 g, 가교성 화합물의 메톡시화메틸멜라민 "사이멜 303"(미쯔이 사이텍(주) 제조) 1.2 g과 경화 촉매인 캐터리스트 4050(미쯔이 사이텍(주) 제조, 방향족 술폰산 화합물) 0.68 g을 용매의 메틸에틸케톤 32 g, 메틸이소부틸케톤 24 g, 터셔리부탄올 16 g 중에 용해시킴으로써 액상 수지 조성물 1을 얻었다. 이 액상 수지 조성물 중의 전체 고형분 농도를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과, 7.5 중량%였다.

<158> 실시예 2

<159> 액상 수지 조성물 2의 제조

<160> 제조예 4에서 얻어진 반응성 실리카 미분말졸 (S-2) 4.3 g, 제조예 5에서 얻어진 불소 함유 중합체 5.6 g, 가교성 화합물의 메톡시화메틸멜라민 "사이멜 303"(미쯔이 사이텍(주) 제조) 1.7 g과 경화 촉매인 캐터리스트 4050 (미쯔이 사이텍(주) 제조, 방향족 술폰산 화합물) 0.63 g을 용매의 메틸에틸케톤 208 g 중에 용해시킴으로써 액상 수지 조성물 2를 얻었다. 이 액상 수지 조성물 중의 전체 고형분 농도를 제조예 1과 동일하게 측정한 결과, 4 중량%였다.

<161> 실시예 1 내지 2의 액상 수지 조성물의 조성, 및 전체 고형분 농도를 하기 표 1에 나타낸다. 이하, 본 발명의 경화막의 제조예를 실시예 3 내지 4에 나타낸다.

<162> 실시예 3

<163> 실시예 1에서 제조한 액상 수지 조성물을 와이어 바코터(#3)를 이용하여, 한쪽면 역접착 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100(도요 보세끼(주) 제조, 막 두께 188 ㎛)의 역접착 처리면 또는 미처리면에 도공하고, 오븐 중에 120 ℃에서 10 분 동안 건조하여 0.2 ㎛ 막 두께의 경화막을 얻었다.

<164> 실시예 4

<165> 실시예 2에서 제조한 액상 수지 조성물을 와이어 바코터(#3)를 이용하여, 한쪽면 역접착 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100(도요 보세끼(주) 제조, 막 두께 188 ㎛)의 역접착 처리면 또는 미처리면에 도공하고, 오븐 중에 120 ℃에서 10 분 동안 건조하여 0.1 ㎛ 막 두께의 경화막을 얻었다.

표 1

<166>

		실시예 1	실시예 2
조성	실리카 피복 산화티탄 입자 분산액 (고형분)	24 (4.08)	0
	반응성 실리카 입자 분산액 (고형분)	0	4.3 (1.3)
	불소 함유 중합체	2	5.6
	사이멜 303	1.2	1.7
	케터리스트 4050	0.68	0.63
	메틸에틸케톤	32	208
	메틸이소부틸케톤	24	0
	t-부탄올	16	0
고형분		7.5%	4%

<167> 평가예

<168> 실시예 3 및 4에서 얻어진 경화막을 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

<169> (1) 층 분리

<170> 얻어진 적층체로부터 두께 70 nm의 단면 세그먼트를 제조하고, 투과형 전자 현미경(닛본 덴시(주) 제조, JEM-2010F형)에 의해 배율 3만배로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

<171> ○; 본원 발명의 액상 수지 조성물의 경화층이, 금속 산화물 입자를 고밀도로 갖는 층과 금속 산화물 입자가 실질적으로 존재하지 않는 층에 명료히 분리되어 있다.

<172> △; 층의 두께 방향으로 금속 산화물 입자의 밀도차가 있지만, 이러한 2층의 분리가 불명료하다.

<173> ×; 금속 산화물 입자가 실질적으로 균일하게 분포되어 있다.

<174> (2) 탁도

<175> 얻어진 적층체에 있어서의 탁도(헤이즈값)를 헤이즈계를 이용하여 측정하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

<176> ○: 헤이즈값이 1 % 이하이다.

<177> △: 헤이즈값이 3 % 이하이다.

<178> ×: 헤이즈값이 5 % 이상이다.

<179> (3) 밀착성

<180> 얻어진 경화막에 대해 JIS K 5400에 준한 격자 눈금 시험을 행하여 이하의 기준으로 평가하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

<181> ○: 100개의 격자 눈금에서 박리가 관찰되지 않았다.

<182> △: 100개의 격자 눈금에서 1 내지 3개의 격자 눈금의 박리가 관찰되었다.

<183> ×: 100개의 격자 눈금에서 4개 이상의 격자 눈금의 박리가 관찰되었다.

<184> (4) 반사 방지성

<185> 얻어진 반사 방지용 적층체의 반사 방지성을, 분광 반사율 측정 장치(대형 시료실 적분구 부속 장치 150-09090을 조립한 자기 분광 광도계 U-3410, 히따찌 세이사꾸쇼(주) 제조)에 의해, 파장 340 내지 700 nm의 범위에서 반사율을 측정하여 평가하였다. 구체적으로는 알루미늄의 증착막에 있어서의 반사율을 기준(100 %)으로 하여, 각 파장에 있어서의 반사 방지용 적층체(반사 방지막)의 반사율을 측정하고, 그 중 파장 550 nm에서의 광의 반사율로부터 반사 방지성을 이하의 기준으로 평가하였다.

<186> ○: 반사율이 0.5 % 이하이다.

<187> △: 반사율이 1 % 이하이다.

<188> ×: 반사율이 2 % 이하이다.

<189> (5) 내찰상성 테스트(스틸울(steel wool) 내성 테스트)

<190> 경화막의 스틸울 내성 테스트를 이하에 나타내는 방법으로 실시하였다. 즉, 스틸울(본스타 No.0000, 닛본 스틸울(주) 제조)을 학진형 마찰 견뇌도 시험기(AB-301, 테스터 산업(주) 제조)에 부착하고, 경화막의 표면을 하중 200 g의 조건으로 10회 반복하여 찰과하여, 상기 경화막의 표면에서의 찰상 발생의 유무를 육안으로, 이하의 기준으로 확인하였다.

<191> ◎: 경화막의 박리나 찰상의 발생이 거의 확인되지 않는다.

<192> ○: 경화막에 가는 찰상이 인정된다.

<193> ×: 경화막의 일부에 박리가 발생하거나, 또는 경화막의 표면에 힘줄상의 찰상이 발생하였다.

<194> (6) 얼룩 제거성 평가

<195> 온도 23 ℃, 상대 습도 30 % 환경하에 있어서, 경화막의 표면 전체를 부직포(아사히 가세이 고교사 제조의 벰코트(BEMCOT) S-2)로 균일하게 5회 문지른 후에 세단(細斷) 셀룰로오스 섬유를 산포하여 부착시키고, 이어서 청정한 부직포로 시료 표면을 닦았다. 상기 경화막의 표면에 부착하고 있었던 세단 섬유의 잔존량을 육안으로, 이하의 기준으로 확인하였다.

<196> ◎: 세단 섬유가 거의 완전히 제거되었다.

<197> ○: 제거되지 않고 시료 표면에 잔존한 세단 섬유가 적다.

<198> ×: 대부분의 세단 섬유가 제거되지 않고 시료 표면에 잔존한다.

표 2

<199>

		실시예 3	실시예 4
액상 경화성 수지 조성물		실시예 1	실시예 2
경화막 평가	막 두께	0.2 μm	0.1 μm
	층 분리	○	○
	탁도	○	○
	밀착성	○	○
	반사 방지성	○	△
	얼룩 제거성	◎	◎
	내찰상성	○	◎

산업상 이용 가능성

<200> 본 발명의 액상 수지 조성물을 경화시킴으로써 얻어지는 경화막은 하나의 도포 공정에 의해 저굴절률층 및 고굴절률층을 형성할 수 있기 때문에, 2층 구조를 갖는 경화막의 제조 공정을 간략화할 수 있다. 따라서, 본 발명의 액상 수지 조성물은 특히 반사 방지막, 광 섬유 시스재 등의 광학 재료의 형성에 유리하게 사용할 수 있고, 또한 불소 함량이 높은 것을 이용하여 내후성이 요구되는 기재에 대한 도료용 재료, 내후 필름용 재료, 코팅용 재료 등으로 바람직하게 사용할 수 있다. 게다가, 상기 경화막은 기재에 대한 밀착성이 우수하고, 내찰상성이 높으며, 양호한 반사 방지 효과를 부여하기 때문에 반사 방지막으로서 매우 유용하고, 각종 표시 장치에 적용함으로써 그 시인성을 향상시킬 수 있다.