



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0017332
(43) 공개일자 2024년02월07일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/023 (2019.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 27/08 (2021.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7032828</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년05월31일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년09월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/022066</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/255340
국제공개일자 2022년12월08일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-093859 2021년06월03일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쥬메 5-2</p> <p>(72) 발명자
가케야 후미야키
일본 도쿄도 가쓰시카구 니이주쿠 6초메 1반 1고
미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄 연구소 내</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

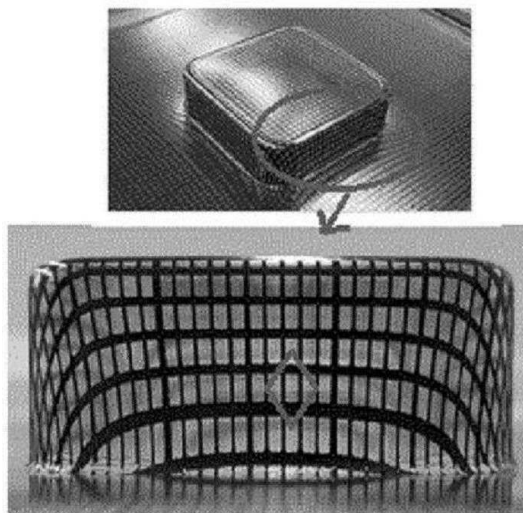
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 반사 방지 필름, 반사 방지 필름을 갖는 적층체 및 반사 방지 필름의 제조 방법

(57) 요약

표면 반사율이 낮고, 열성형성이 우수함과 함께 내찰상성이 특히 양호한 적층체인 반사 방지 필름 등을 실현한다. 전술한 과제는, 열가소성 수지를 포함하는 기재층과, 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 기재층보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖는 반사 방지 필름으로서, 저굴절률층이, 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1), 및 1분자 중에 수산기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 화합물(a2)에서 유래하는 유레테인 (메트)아크릴레이트와, (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는 반사 방지 필름에 의해 해결되었다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B32B 27/365 (2013.01)

C08F 290/06 (2013.01)

B32B 2250/04 (2013.01)

B32B 2250/05 (2013.01)

B32B 2255/10 (2013.01)

B32B 2264/102 (2020.08)

B32B 2305/30 (2013.01)

B32B 2307/40 (2013.01)

B32B 2307/584 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 수지를 포함하는 기재층과,

상기 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 상기 기재층보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖고,

상기 저굴절률층이,

방향족 다이아이소사이아네이트 화합물(a1), 및 1분자 중에 수산기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 화합물(a2)에서 유래하는 유레테인 (메트)아크릴레이트와,

(메트)아크릴레이트

를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수지 재료가, 1분자 중에 2~6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 유레테인 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 갖는, 반사 방지 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유레테인 (메트)아크릴레이트는,

상기 방향족 다이아이소사이아네이트 화합물(a1), 및

펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 및 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트의 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 상기 (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 반응 생성물을 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴로일 화합물(a2)가, 1분자 중에 1개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(a2-1)과, 1분자 중에 3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(a2-2)를 $(a2-1)/(a2-2)=80/20\sim 0/100$ 몰로 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴로일 화합물(a2)가, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 및 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴레이트가, 적어도 1개의 (메트)아크릴로일기와, 적어도 1개의 바이닐 에터기를 포함하고, 치

환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 4~20의 화합물인, 반사 방지 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 저굴절률층이, 저굴절률 부재를 추가로 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 저굴절률 부재가 중공 실리카를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 저굴절률층이, 상기 수지 재료와 상기 저굴절률 부재를 20:80~70:30의 중량비로 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 저굴절률층이, 광 개시제와 불소계 레벨링제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 수지 재료가, 상기 유레테인 아크릴레이트와 상기 (메트)아크릴레이트를 95:5~70:30의 중량비로 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

2층 이상의 상기 기재층을 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 기재층의 두께가 50~500 μm 이고, 상기 저굴절률층의 두께가 10~200nm인, 반사 방지 필름.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 기재층과 상기 저굴절률층 사이에 적층된 하드 코트층을 추가로 갖는, 반사 방지 필름.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 기재층의 굴절률은, 1.49~1.65이고, 상기 기재층의 굴절률과 상기 하드 코트층의 굴절률의 차의 범위가, 0.04 이하인, 반사 방지 필름.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 기재층의 굴절률보다도 높은 굴절률을 갖는 고굴절률층을 추가로 갖는, 반사 방지 필름.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 기재층의 굴절률은, 1.49~1.65이고, 저굴절률층의 굴절률은, 1.31~1.40이며, 상기 고굴절률층의 굴절률은, 1.68~1.75인, 반사 방지 필름.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 고굴절률층이, 상기 기재층과 상기 저굴절률층 사이에 적층되어 있는, 반사 방지 필름.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 기재층과 상기 고굴절률층 사이에 적층된 하드 코트층을 추가로 갖는, 반사 방지 필름.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

하드 코트층을 추가로 갖고,

상기 기재층의 두께가 50~500 μm이고, 상기 하드 코트층의 두께가 1~10 μm이고, 상기 고굴절률층의 두께가 10~200nm이며, 상기 저굴절률층의 두께가 10~200nm인, 반사 방지 필름.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 고굴절률층이, 플루오렌계 다이올, 아이소사이아네이트, 및 (메트)아크릴레이트 유래의 유레테인 (메트)아크릴레이트와, (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로 사이즈가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 포함하는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역의 반경 R이 3.0mm 이내인, 반사 방지 필름.

청구항 23

열가소성 수지를 포함하는 기재층과,

상기 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 상기 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖고,

210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로 사이즈가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 포함하는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역에 있어서의,

(압공 성형 후의 소정의 2점간의 길이-압공 성형 전의 상기 2점간의 길이)/압공 성형 전의 상기 2점간의 길이×100(%)· · · 식으로 얻어지는 값인 신장률(%)이,

상기 금형의 상기 딥 드로잉 높이(mm)의 값의 10배한 수치 이상인, 반사 방지 필름.

청구항 24

열가소성 수지를 포함하는 기재층과,

상기 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 상기 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖고,

상기 저굴절률층 측의 표면에 있어서의 반사율을 JIS Z 8722-2009의 조건에서 측정한 값이 2.0% 이하인 반사 방지 필름으로서,

210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로의 사이즈가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 포함하는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역의 반경 R이 3.0mm 이내인, 반사 방지 필름.

청구항 25

투명 수지 기재와, 제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 반사 방지 필름을 갖는, 적층체.

청구항 26

열가소성 수지를 포함하는 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에,

상기 기재층보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 적층시키는 적층 공정을 갖는 반사 방지 필름의 제조 방법으로서,

상기 저굴절률층이,

방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1), 및 1분자 중에 수산기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 화합물(a2)에서 유래하는 유레테인 (메트)아크릴레이트와,

(메트)아크릴레이트

를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 기재층과, 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 포함하는 반사 방지 필름, 반사 방지 필름을 갖는 적층체 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 반사율이 낮은 표면을 가져, 반사 방지 필름으로서 사용 가능한 적층 필름이 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 표면 반사율이 낮은 적층 필름은, 예를 들면, 컴퓨터 화면, 텔레비전 화면, 플라즈마 디스플레이의 패널, 액정 표시 장치에 사용되는 편광판의 표면, 선글라스 렌즈, 도수 안경 렌즈, 카메라용 파인더 렌즈, 다양한 계기의 커버, 자동차의 유리, 전차의 유리, 차재용 표시 패널이나 전자 기기 하우징 등의 용도에 있어서 사용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2014-41244호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 전술한 용도에 있어서 종래, 반사 방지 필름으로서 이용되고 있는 적층 필름에 있어서는, 충분한 열성형성을 갖고 있지 않고, 또한 내찰상성(耐擦傷性)이 반드시 양호하지는 않은 것이 많다.
- [0005] 그래서, 본 발명의 과제는, 표면 반사율이 낮고, 열성형성이 우수함과 함께, 특히 내찰상성도 양호한 반사 방지 필름, 반사 방지 필름을 갖는 적층체 등을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명자들은, 전술한 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 열가소성 수지를 포함하는 기재층과 저굴절률층을 갖고, 저굴절률층이 소정의 수지 재료의 중합체를 포함하는 반사 방지 필름이, 열성형성과 내찰상성이 우수한 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0007] 즉, 본 발명은 하기의 것을 포함한다
- [0008] (1) 열가소성 수지를 포함하는 기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 상기 기재층보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖고,
- [0009] 상기 저굴절률층이, 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1), 및 1분자 중에 수산기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 화합물(a2)에서 유래하는 유레테인 (메트)아크릴레이트와,
- [0010] (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는, 반사 방지 필름.
- [0011] (2) 상기 수지 재료가, 1분자 중에 2~6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 유레테인 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 갖는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0012] (3) 상기 유레테인 (메트)아크릴레이트는,
- [0013] 상기 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1), 및
- [0014] 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 및 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트의 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 상기 (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 반응 생성물을 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0015] (4) 상기 (메트)아크릴로일 화합물(a2)가, 1분자 중에 1개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(a2-1)과, 1분자 중에 3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(a2-2)를 (a2-1)/(a2-2)=80/20~0/100몰로 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0016] (5) 상기 (메트)아크릴로일 화합물(a2)가, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 및 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0017] (6) 상기 (메트)아크릴레이트가, 적어도 1개의 (메트)아크릴로일기와, 적어도 1개의 바이닐 에터기를 포함하고, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 4~20의 화합물인, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0018] (7) 상기 저굴절률층이, 저굴절률 부재를 추가로 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0019] (8) 상기 저굴절률 부재가 중공 실리카를 포함하는, 상기 (7)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0020] (9) 상기 저굴절률층이, 상기 수지 재료와 상기 저굴절률 부재를 20:80~70:30의 중량비로 포함하는, 상기 (7) 또는 (8)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0021] (10) 상기 저굴절률층이, 광 개시제와 불소계 레벨링제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0022] (11) 상기 수지 재료가, 상기 유레테인 아크릴레이트와 상기 (메트)아크릴레이트를 95:5~70:30의 중량비로 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0023] (12) 2층 이상의 상기 기재층을 포함하는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.

- [0024] (13) 상기 기재층의 두께가 50~500 μm이고, 상기 저굴절률층의 두께가 10~200nm인, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0025] (14) 상기 기재층과 상기 저굴절률층 사이에 적층된 하드 코트층을 추가로 갖는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0026] (15) 상기 기재층의 굴절률은, 1.49~1.65이고, 상기 기재층의 굴절률과 상기 하드 코트층의 굴절률의 차의 범위가, 0.04 이하인, 상기 (14)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0027] (16) 상기 기재층의 굴절률보다도 높은 굴절률을 갖는 고굴절률층을 추가로 갖는, 상기 (1)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0028] (17) 상기 기재층의 굴절률은, 1.49~1.65이고, 저굴절률층의 굴절률은, 1.31~1.40이며, 상기 고굴절률층의 굴절률은, 1.68~1.75인, 상기 (16)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0029] (18) 상기 고굴절률층이, 상기 기재층과 상기 저굴절률층 사이에 적층되어 있는, 상기 (16)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0030] (19) 상기 기재층과 상기 고굴절률층 사이에 적층된 하드 코트층을 추가로 갖는, 상기 (16)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0031] (20) 하드 코트층을 추가로 갖고,
- [0032] 상기 기재층의 두께가 50~500 μm이고, 상기 하드 코트층의 두께가 1~10 μm이고, 상기 고굴절률층의 두께가 10~200nm이며, 상기 저굴절률층의 두께가 10~200nm인, 상기 (16)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0033] (21) 상기 고굴절률층이, 플루오렌계 다이올, 아이소시아아네이트, 및 (메트)아크릴레이트 유래의 유레테인 (메트)아크릴레이트와, (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는, 상기 (16)에 기재된 반사 방지 필름.
- [0034] (22) 210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로 사이즈가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 포함하는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역의 반경 R이 3.0mm 이내인, 상기 (1)~(21) 중 어느 하나에 기재된 반사 방지 필름.
- [0035] (23) 열가소성 수지를 포함하는 기재층과,
- [0036] 상기 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 상기 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖고,
- [0037] 210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로 사이즈가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 포함하는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역에 있어서의,
- [0038] (압공 성형 후의 소정의 2점간의 길이-압공 성형 전의 상기 2점간의 길이)/압공 성형 전의 상기 2점간의 길이×100(%)· · · 식으로 얻어지는 값인 신장률(%)이,
- [0039] 상기 금형의 상기 딥 드로잉 높이(mm)의 값을 10배한 수치 이상인, 반사 방지 필름.
- [0040] (24) 열가소성 수지를 포함하는 기재층과,
- [0041] 상기 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 상기 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖고,
- [0042] 상기 저굴절률층 측의 표면에 있어서의 반사율을 JIS Z 8722-2009의 조건에서 측정된 값이 2.0% 이하인 반사 방지 필름으로서,
- [0043] 210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로 사이즈가 모두 30mm인 직각 형상의

돌기부를 포함하는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역의 반경 R이 3.0mm 이내인, 반사 방지 필름.

- [0044] (25) 투명 수지 기재와, 상기 (1)~(24) 중 어느 하나에 기재된 반사 방지 필름을 갖는, 적층체.
- [0045] (26) 열가소성 수지를 포함하는 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에, 상기 기재층보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 적층시키는 적층 공정을 갖는 반사 방지 필름의 제조 방법으로서,
- [0046] 상기 저굴절률층이, 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1), 및 1분자 중에 수산기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 화합물(a2)에서 유래하는 유레테인 (메트)아크릴레이트와,
- [0047] (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함하는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

발명의 효과

- [0048] 본 발명의 반사 방지 필름은, 전술한 바와 같이, 기재층과, 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖는다. 그리고, 반사 방지 필름의 저굴절률층 측의 표면의 반사율은 충분히 낮고, 나아가 반사 방지 필름은, 열성형성이 우수함과 함께, 특히 우수한 내찰상성을 갖는다.
- [0049] 이와 같이 우수한 특징을 갖기 때문에, 본 발명의 반사 방지 필름은, 컴퓨터, 텔레비전, 플라즈마 디스플레이 등의 표시부, 액정 표시 장치에 사용되는 편광판의 표면, 선글라스 렌즈, 도수 안경 렌즈, 카메라용 파인더 렌즈, 계기의 커버, 자동차의 유리, 전차의 유리, 차재용 표시 패널이나 전자 기기 하우징 등의 용도에 있어서 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 실시예 1의 반사 방지 필름의 적층체 구조를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 실시예 1과는 상이한 구체예의 반사 방지 필름의 적층체 구조를 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 소정의 간격의 격자상의 선을 표면 상에 인쇄한 반사 방지 필름에 있어서의, 압공 성형 후의 신장을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 한편, 본 발명은, 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니고, 발명의 효과를 갖는 범위에 있어서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0052] [반사 방지 필름]
- [0053] 본 발명의 반사 방지 필름은, 열가소성 수지를 포함하는 기재층과, 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되고, 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 갖는다. 이하, 이와 같은 적층체인 반사 방지 필름에 포함되는 각 층상 부재에 대하여, 설명한다.
- [0054] [기재층]
- [0055] 반사 방지 필름에 포함되는 기재층은, 열가소성 수지를 포함한다. 열가소성 수지의 종류에 대하여 특별히 한정되지 않지만, 폴리카보네이트(PC) 수지, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 트리아세틸셀룰로스(TAC), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 사이클로올레핀 코폴리머(COC), 함노보넨 수지, 폴리에터 설펜, 셀로판, 방향족 폴리아마이드 등의 각종 수지가 이용된다. 기재층의 열가소성 수지는, 이들 선택지 중, 적어도 폴리카보네이트 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0056] 기재층에 포함될 수 있는 폴리카보네이트 수지의 종류로서는, 분자 주쇄 중에 탄산 에스터 결합을 포함하는 -[O-R-OCO]- 단위(R이 지방족기, 방향족기, 또는 지방족기와 방향족기의 쌍방을 포함하는 것, 추가로 직쇄 구조 혹은 분기 구조를 갖는 것)를 포함하는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀 골격을 갖는 폴리카보네이트 등이 바람직하고, 비스페놀 A 골격, 또는 비스페놀 C 골격을 갖는 폴리카보네이트가 특히 바람직하다. 폴리카보네이트 수지로서는, 비스페놀 A와 비스페놀 C의 혼합물, 또는 공중합체를 이용해도 된다. 비스페놀 C계의 폴리카보네이트 수지, 예를 들면, 비스페놀 C만의 폴리카보네이트 수지, 비스페놀 C와 비스페놀 A의 혼합물 혹은 공중합체의 폴리카보네이트 수지를 이용하는 것에 의해, 기재층의 경도를 향상시킬 수 있다.

- [0057] 또한, 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량은, 15,000~40,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20,000~35,000이며, 더 바람직하게는 22,500~25,000이다.
- [0058] 또한, 기재층에 포함될 수 있는 아크릴 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 메틸 메타크릴레이트(MMA)로 대표되는 각종 (메트)아크릴산 에스터의 단독중합체, 또는 PMMA나 MMA와 다른 1종 이상의 단량체의 공중합체이며, 추가로 이들 수지의 복수종이 혼합된 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, 저굴절률, 저흡수성, 내열성이 우수한 환상 알킬 구조를 포함하는 (메트)아크릴레이트가 바람직하다. 이상과 같은 (메트)아크릴 수지의 예로서, 아크리렛(미쓰비시 레이온제), 델렛(아사히 화학 케미칼즈제), 파라렛(구라레이제)이 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0059] 한편, 폴리카보네이트 수지와 전술한 아크릴 수지를 포함하는 혼합물을 이용하면, 기재층, 특히, 적층체에 있어서의 기재층의 표층(고굴절률층 측의 층)의 경도를 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0060] 또한, 기재층은, 열가소성 수지 이외의 성분으로서 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, 열안정제, 산화방지제, 난연제, 난연 조제, 자외선 흡수제, 이형제 및 착색제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 첨가제 등이다. 또한, 대전 방지제, 형광 증백제, 방담제, 유동성 개량제, 가스제, 분산제, 향균제 등을 기재층에 첨가해도 된다.
- [0061] 기재층에 있어서는, 열가소성 수지가 80질량% 이상 포함되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상의 열가소성 수지가 포함되어 있다. 또한, 기재층의 열가소성 수지 중, 폴리카보네이트 수지가 80질량% 이상 포함되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상의 폴리카보네이트 수지가 포함되어 있다.
- [0062] 기재층은, 1.49~1.65의 범위의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 기재층의 굴절률은, 보다 바람직하게는 1.49~1.60, 더 바람직하게는 1.51~1.60이며, 특히 바람직하게는 1.53~1.59 정도이다.
- [0063] 기재층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 30 μm~1000 μm(1mm)이고, 바람직하게는 50 μm~700 μm, 보다 바람직하게는 50 μm~500 μm, 특히 바람직하게는 100 μm~500 μm이다. 또한, 반사 방지 필름에 있어서, 2층 이상의 기재층이 마련되어 있어도 되고, 복수의 기재층이 마련되어 있는 경우, 기재층의 합계 두께는, 예를 들면 100 μm~1000 μm, 바람직하게는 200 μm~500 μm 정도이다.
- [0064] 전술한 복수의 층을 포함하는 기재층, 즉, 다층의 적층체인 기재층으로서, 예를 들면, 이하의 것을 들 수 있다. 전술한 폴리카보네이트 수지(PC), 예를 들면 비스페놀 A 등의 층에, 표층으로서 전술한 아크릴 수지, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴산 메틸 수지(PMMA: 폴리(메트)아크릴산 메틸 및/또는 폴리메타크릴산 메틸) 등의 아크릴계 수지층을 적층시킨 것, 비스페놀 A 등의 폴리카보네이트 수지(PC)의 층에 비스페놀 C 등의 폴리카보네이트 수지(PC)를 적층시킨 것 등이다. 비스페놀 A를 포함하는 폴리카보네이트 수지(PC)의 층과 비스페놀 C를 포함하는 폴리카보네이트 수지(PC)를 적층시킨 적층체에 있어서는, 예를 들면, 비스페놀 C를 포함하는 폴리카보네이트 수지를 표층으로서 이용한다.
- [0065] 또한, 표층으로서, 경도가 높은 것, 특히, 다른 기재층보다도 경도가 높은 것의 사용이 바람직하다.
- [0066] 적층체로서의 기재층에 있어서 이용되는 열가소성 수지인 폴리카보네이트 수지로 하더라도, 단층의 기재층을 형성하는 폴리카보네이트 수지와 마찬가지로, 즉 전술한 것이 적합하게 이용된다. 예를 들면, 비스페놀 A와 비스페놀 C의 혼합물, 또는 공중합체를 이용해도 된다. 비스페놀 C계의 폴리카보네이트 수지, 예를 들면, 비스페놀 C만의 폴리카보네이트 수지, 비스페놀 C와 비스페놀 A의 혼합물 혹은 공중합체의 폴리카보네이트 수지를 이용하는 것에 의해, 특히, 적층체에 있어서의 기재층의 표층(저굴절률층 측의 층)의 경도를 향상시킬 수 있다는 효과가 인정된다. 그리고, 경도를 더 향상시키기 위해서는, 폴리카보네이트 수지, 예를 들면, 비스페놀 C계의 폴리카보네이트 수지에, 전술한 아크릴계의 수지를 가한 혼합물을 이용해도 된다.
- [0067] [저굴절률층(반사 방지층)]
- [0068] 반사 방지 필름은, 저굴절률층을 포함한다. 저굴절률층은, 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에 적층되어 있다. 저굴절률층은, 기재층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 것이고, 반사 방지의 기능을 갖는다.
- [0069] 저굴절률층은, 반사 방지 필름의 반사를 억제하기 위해서, 반사 방지 필름의 가장 외측에 배치되는 것이 바람직하다.
- [0070] 저굴절률층은, 각각 상세를 후술하는 유레테인 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료

의 중합체를 포함하고 있고, 바람직하게는, 유레테인 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체에 의해서만 형성된다. 이하, 저굴절률층의 각 성분에 대하여 설명한다.

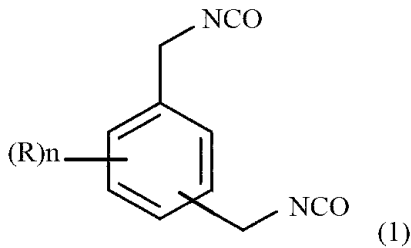
[0071] <저굴절률층의 수지 재료에 있어서의 유레테인 (메트)아크릴레이트>

[0072] 수지 재료에 포함되는 유레테인 (메트)아크릴레이트는, 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1), 및 1분자 중에 1개의 수산기와 적어도 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴로일 화합물(a2)에서 유래하는 것이다. 보다 구체적으로는, 유레테인 (메트)아크릴레이트는, 전술한 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1)과 (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 반응 생성물에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

[0073] (방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1))

[0074] 유레테인 (메트)아크릴레이트를 형성하기 위한 성분으로서, 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1)이 이용된다. 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1)로서는, 2개의 아이소시아네이트기(-NCO기)를 갖는 방향족 화합물이 폭넓게 이용되고, 예를 들면, 단일 또는 복수의 벤젠환을 갖는 것, 방향환을 갖는 화합물 등을 이용해도 된다.

[0075] 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1)로서, 예를 들면, 하기 식(1)로 표시되는 방향족 다이아이소시아네이트 화합물이 이용될 수 있다.



[0076] 식(1)에 있어서, R은, 각각 독립적으로 치환기 혹은 할로젠을 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 방향환이고, n은, 0~4의 정수이다.

[0078] R은, 바람직하게는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬기이고, 치환기로서, 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0079] n은, 바람직하게는 0~2의 정수이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0080] 또한, 상기 식(1)에 있어서의 아이소시아네이트기(-NCO기)의 양쪽 또는 한쪽이, 메틸렌기를 개재시키지 않고 벤젠환에 직결하고 있는 방향족 다이아이소시아네이트 화합물을 이용해도 된다. 예를 들면, 톨루엔 다이아이소시아네이트(2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트) 등과 같이 아이소시아네이트기(-NCO기)가 벤젠환에 직결한 방향족 다이아이소시아네이트 화합물이다.

[0081] 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1)의 구체예로서, m- 또는 p-페닐렌 다이아이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 다이아이소시아네이트, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이페닐메테인 다이아이소시아네이트(MDI), 톨루엔 다이아이소시아네이트(2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트), 톨루엔 다이아이소시아네이트의 트라이메틸올프로페인(TMP) 어덕트체, 톨루엔 다이아이소시아네이트의 아이소시아네이트체, 4,4'-톨루이딘 다이아이소시아네이트 등의 톨루이딘 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이페닐 에터 다이아이소시아네이트 등의 다이페닐 에터 다이아이소시아네이트, 1,5- 또는 2,6-나프탈렌 다이아이소시아네이트 등의 나프탈렌 다이아이소시아네이트, 자일렌 다이아이소시아네이트(XDI; 1,3-비스(아이소시아네이트토메틸)벤젠), 자일렌 다이아이소시아네이트의 TMP 어덕트체 등의 방향족 다이아이소시아네이트 화합물, m- 또는 p-자일릴렌 다이아이소시아네이트, 1,3- 또는 1,4-테트라메틸자일릴렌 다이아이소시아네이트 등의 테트라메틸자일릴렌 다이아이소시아네이트 등의 방향족 방향족 다이아이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 방향족 다이아이소시아네이트 화합물(a1)의 바람직한 구체예로서, 자일렌 다이아이소시아네이트를 들 수 있다.

[0082] ((메트)아크릴로일 화합물(a2))

[0083] 유레테인 (메트)아크릴레이트의 형성에 이용되는 (메트)아크릴로일 화합물(a2)는, 1개 이상의 수산기와 적어도 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는다.

- [0084] (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 수산기의 수는, 예를 들면, 1~3개이지만, 1개의 수산기만을 갖는 (메트)아크릴로일 화합물(a2)가 바람직하다.
- [0085] (메트)아크릴로일 화합물(a2)는, 1~3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들면, 단일의 (메트)아크릴로일기를 갖는 단작용성의 (메트)아크릴로일 화합물(a2-1), 3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 3작용성의 (메트)아크릴로일 화합물(a2-2) 등이 바람직하다.
- [0086] (메트)아크릴로일 화합물(a2)로서, 어느 단일의 종류의 화합물을 이용해도, 복수의 종류의 화합물의 혼합물을 이용해도 된다. (메트)아크릴로일 화합물(a2)는, 예를 들면, 1분자 중에 1개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 1작용성의 화합물(a2-1), 1분자 중에 3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 3작용성의 화합물(a2-2) 등을 포함하고, (메트)아크릴로일 화합물(a2)로서, 1작용성 및 3작용성의 화합물의 어느 한쪽만을 이용해도, 1작용성 및 3작용성의 화합물을 혼합시킨 혼합물(혼합액)을 이용해도 된다. 또한, 1작용성의 화합물(a2-1)로서, 단일의 화합물을 이용해도, 복수의 종류의 혼합물을 이용해도 되고, 3작용성의 화합물(a2-2)에 대해서도 마찬가지이다.
- [0087] (메트)아크릴로일 화합물(a2)로서, 1분자 중에 1개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물(a2-1)과, 1분자 중에 3개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 3작용성의 화합물(a2-2)를 이용하는 경우, (a2-1)/(a2-2)=80/20~0/100몰(몰비)로 이용하는 것이 바람직하고, (a2-1)/(a2-2)=80/20~20/80몰로 혼합시켜도 되고, (a2-1)/(a2-2)=70/30~30/70몰, (a2-1)/(a2-2)=60/40~40/60몰 등의 비율로, 혹은 등량씩 혼합시켜도 된다.
- [0088] 또한, 3작용성의 화합물(a2-2) 대신에, 2작용성 혹은 4작용성의 (메트)아크릴로일 화합물을 전술한 3작용성의 화합물(a2-2)의 비율로 이용해도 된다.
- [0089] 수산기 함유 아크릴레이트인 (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 즉, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 단작용성 혹은 3작용성의 (메트)아크릴로일 화합물, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 2-아크릴로일옥시에틸-2-하이드록시에틸-프탈산, 2-아크릴로일옥시에틸 에시드 포스페이트, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필 아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 프로폭시화 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 등을 (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 구체예로서 들 수 있다.
- [0090] 또한, (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 추가적인 구체예로서,
- [0091] 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-하이드록시에틸-프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸 에시드 포스페이트, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아(메트)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨 트리아(메트)아크릴레이트, 프로폭시화 펜타에리트리톨 트리아(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 등이 있다.
- [0092] 한편, 본 명세서에 기재된 (메트)아크릴레이트에는, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 모두가 포함될 수 있다.
- [0093] (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 바람직한 구체예로서, 펜타에리트리톨 트리아(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 및 2-하이드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0094] (유레테인 (메트)아크릴레이트)
- [0095] 전술한 방향족 다이아이소시아나이드 화합물(a1) 및 (메트)아크릴로일 화합물(a2)의 반응 생성물로서 생성되는 유레테인 (메트)아크릴레이트는, 2~6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 단작용성의 (메트)아크릴로일 화합물(a2-1)과 3작용성의 (메트)아크릴로일 화합물(a2-2)의 혼합물을 방향족 다이아이소시아나이드 화합물(a1)과 반응시켜 얻어지는, 2, 4 혹은 6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 유레테인 (메트)아크릴레이트를 수지 재료로서 이용해도 된다. 또한, 2, 4 혹은 6개 등, 2~6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 유레테인 (메트)아크릴레이트의 혼합물이라도, 어느 특정한 유레테인 (메트)아크릴레이트만을 수지 재료로서 이용해도 된다.

- [0111] 저굴절률층을 형성하는 수지 재료에 있어서, 유레테인 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴레이트 화합물((메트)아크릴레이트)의 비율은, 95:5~70:30(중량비)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 93:7~80:20, 더 바람직하게는, 90:10~85:15이다. 단, 저굴절률층의 수지 재료에 있어서, 유레테인 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴레이트 화합물의 비율이 99:1~60:40이어도 된다.
- [0112] <저굴절률 부재>
- [0113] 저굴절률층은, 저굴절률 부재를 포함하는 것이 바람직하다. 저굴절률 부재는, 저굴절률층의 굴절률을 저하시키기 위해서 첨가된다. 즉, 저굴절률 부재를 이용하여 저굴절률층을 형성하는 것에 의해, 저굴절률층과 기재층의 굴절률의 차를 크게 하여, 반사 방지 필름의 반사율을 보다 저하시킬 수 있다.
- [0114] 저굴절률 부재로서, 실리카, 금속 불화물 미립자 등이 바람직하고, 실리카, 특히 중공 실리카가 더 바람직하다. 또한, 금속 불화물 미립자를 이용하는 경우, 입자에 포함되는 금속 불화물로서는, 불화 마그네슘, 불화 알루미늄, 불화 칼슘, 불화 리튬 등을 들 수 있다.
- [0115] 저굴절률 부재는, 입자상의 부재인 것이 바람직하고, 입자상의 저굴절률 부재의 입경(직경: 평균 입경)은, 특별히 제한되지 않지만 예를 들면 10~200nm이고, 바람직하게는 30~100nm이고, 보다 바람직하게는 35~80nm이며, 특히 바람직하게는 45~65nm이다.
- [0116] 입자상의 저굴절률 부재의 (평균) 입경은, 예를 들면, JIS Z 8828:2019(ISO 22412:2017)를 따른 동적 광 산란법에 의해 측정된다.
- [0117] <저굴절률층의 굴절률>
- [0118] 저굴절률층의 굴절률의 값은, 기재층의 굴절률의 값보다도 낮다. 저굴절률층의 굴절률은, 바람직하게는 1.31~1.40이고, 보다 바람직하게는 1.32~1.39이며, 더 바람직하게는 1.33~1.38 정도이다.
- [0119] 또한, 저굴절률층의 굴절률과 기재층의 굴절률의 차는, 적어도 0.09인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 적어도 0.12이고, 더 바람직하게는 적어도 0.15이며, 특히 바람직하게는 적어도 0.17이다. 이와 같이, 저굴절률층의 굴절률의 값과, 기재층의 굴절률의 값의 차를 크게 하는 것에 의해, 반사 방지 필름의 저굴절률층 측의 표면의 반사율을 높게 할 수 있다.
- [0120] <그 밖의 성분>
- [0121] 저굴절률층, 또는 저굴절률층을 형성하는 수지 재료에는, 광 개시제(광중합 개시제), 레벨링제 중 적어도 하나가 포함되는 것이 바람직하고, 특히, 광 개시제가 포함되는 것이 바람직하다. 그 밖에도, 저굴절률층의 수지 재료에는 용제가 포함되어 있어도 된다. 또한, 레벨링제의 예로서는, 불소계 레벨링제, 및 실리콘계 레벨링제를 들 수 있다.
- [0122] 저굴절률층은, 저굴절률층의 수지 재료와 저굴절률 부재를 20:80~70:30의 중량비로 포함하는 것이 바람직하고, 수지 재료와 저굴절률 부재의 비율은, 보다 바람직하게는 30:70~65:35이고, 더 바람직하게는 35:65~60:40이다.
- [0123] 저굴절률층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 10~200nm이고, 보다 바람직하게는 30~160nm, 더 바람직하게는 50~120nm, 특히 바람직하게는 80~110nm이다.
- [0124] [고굴절률층(반사 방지층)]
- [0125] 반사 방지 필름에는, 고굴절률층이 포함되어 있어도 된다. 고굴절률층은, 기재층의 굴절률보다도 높은 굴절률을 갖는 것이고, 반사 방지 필름에 포함되는 고굴절률층도 또한, 저굴절률층과 마찬가지로 반사 방지의 기능을 갖는다. 이와 같은 고굴절률층은 적층체에 있어서 반사 방지층으로서 이용된다. 고굴절률층은, 저굴절률층과 기재층 사이에 적층되는 것이 바람직하다.
- [0126] 고굴절률층은, 플루오렌계 다이올, 아이소시아이아네이트, 및 (메트)아크릴레이트 유래의 유레테인 (메트)아크릴레이트와, (메트)아크릴레이트를 포함하는 수지 재료의 중합체를 포함한다. 즉, 고굴절률층은, 적어도, 플루오렌계 다이올, 아이소시아이아네이트, 및 (메트)아크릴레이트의 3성분을 탈수 축합 반응시켜 얻어지는 유레테인 (메트)아크릴레이트와, (메트)아크릴레이트의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0127] <고굴절률층의 수지 재료에 있어서의 유레테인 (메트)아크릴레이트>

- [0128] 고굴절률층의 수지 재료에 포함되는 유레테인 (메트)아크릴레이트는, 하기 식(I)로 표시되는 성분을 적어도 포함하는 것이 바람직하다.
- [0129] $(A3)-O(OC)HN-A2-HN(OC)-O-A1-O-(CO)NH-A2-NH-(CO)O-(A3) \cdots (I)$
- [0130] (식(I)에 있어서,
- [0131] A1은, 치환기를 갖고 있어도 되는 합계 탄소수 8~60의 플루오렌계 다이올에서 유래하는 알킬렌기이고,
- [0132] A2는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 합계 탄소수 6~20의 방향족 아이소시아나테이트 유래의 알킬렌기이고,
- [0133] A3은, 각각 독립적으로, 적어도 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 포함하고, 치환기를 갖고 있어도 되는 합계 탄소수 4~30의 알킬기이며, (메트)아크릴레이트에서 유래한다.
- [0134] · 플루오렌계 다이올(A1)
- [0135] 전술한 A1의 알킬렌기는, 예를 들면, 페닐기 등의 아릴기인 치환기를 갖고 있어도 되는 플루오렌계 다이올로서, 바람직하게는 합계 탄소수 12~54의 플루오렌계 다이올에서 유래하는 것이고, 더 바람직하게는 합계 탄소수 16~48의 플루오렌계 다이올에서 유래하며, 특히 바람직하게는 합계 탄소수 20~40의 플루오렌계 다이올에서 유래한다.
- [0136] 전술한 A1의 구성 단위를 형성하기 위한 플루오렌계 다이올, 즉, 플루오렌 골격을 갖는 화합물의 대표적인 구체 예로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서, 플루오렌계 다이올은, 3개 이상의 하이드록실기를 포함하는 플루오렌 화합물을 포함하는 것이다.
- [0137] 즉, 2개의 하이드록실기를 갖는 플루오렌계 다이올로서는, 예를 들면, 9,9-비스(하이드록시페닐)플루오렌류, 9,9-비스(하이드록시(폴리)알콕시페닐)플루오렌류, 9,9-비스(하이드록시나프틸)플루오렌류, 9,9-비스(하이드록시(폴리)알콕시나프틸)플루오렌류 등을 들 수 있다.
- [0138] 또한, 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 플루오렌계 다이올로서는, 예를 들면, 9,9-비스(폴리하이드록시페닐)플루오렌류, 9,9-비스[폴리(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류, 9,9-비스(폴리하이드록시나프틸)플루오렌류, 9,9-비스[폴리(하이드록시(폴리)알콕시)나프틸]플루오렌류 등을 들 수 있다.
- [0139] 9,9-비스(하이드록시페닐)플루오렌류로서는, 예를 들면, 9,9-비스(하이드록시페닐)플루오렌[9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌(비스페놀 플루오렌) 등], 치환기를 갖는 9,9-비스(하이드록시페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스(알킬-하이드록시페닐)플루오렌[9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌(비스크레졸 플루오렌)], 9,9-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-3-부틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-하이드록시-2-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-2,6-다이메틸페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(모노 또는 다이 C1-4 알킬-하이드록시페닐)플루오렌 등], 9,9-비스(사이클로알킬-하이드록시페닐)플루오렌[9,9-비스(4-하이드록시-3-사이클로헥실페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(모노 또는 다이 C5-8 사이클로알킬-하이드록시페닐)플루오렌 등], 9,9-비스(아릴-하이드록시페닐)플루오렌[예를 들면, 9,9-비스(4-하이드록시-3-페닐페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(모노 또는 다이 C6-8 아릴-하이드록시페닐)플루오렌 등], 9,9-비스(아르알킬-하이드록시페닐)플루오렌[예를 들면, 9,9-비스(4-하이드록시-3-벤질페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(C6-8 아릴 C1-2 알킬-하이드록시페닐)플루오렌 등] 등} 등을 들 수 있다.
- [0140] 9,9-비스(하이드록시(폴리)알콕시페닐)플루오렌류로서는, 예를 들면, 9,9-비스(하이드록시알콕시페닐)플루오렌 {예를 들면, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-하이드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-하이드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(4-하이드록시부톡시)페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(하이드록시 C2-4 알콕시페닐)플루오렌 등}, 9,9-비스(하이드록시알콕시-알킬페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3-메틸페닐]플루오렌[또는 2,2'-(다이메틸-4,4'-(9-플루오렌일리덴)-비스페녹시)에탄올], 9,9-비스[2-(2-하이드록시에톡시)-5-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3-에틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3-프로필페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-하이드록시프로폭시)-3-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(4-하이드록시부톡시)-3-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3,5-다이메틸페닐]플루오렌[또는 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-(9-플루오렌일리덴)-비스페녹시)에탄올], 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3,5-다이메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-하이드록시프로폭시)-3,5-다이메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(4-하이드록시부톡시)-3,5-다이메

틸페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(하이드록시 C2-4 알콕시-모노 또는 다이 C1-6 알킬페닐)플루오렌 등}, 9,9-비스(하이드록시알콕시-사이클로알킬페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3-사이클로헥실페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(하이드록시 C2-4 알콕시-모노 또는 다이 C5-8 사이클로알킬페닐)플루오렌 등}, 9,9-비스(하이드록시알콕시-아릴페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3-페닐페닐]플루오렌 [또는 2,2'-다이페닐-4,4'-(9-플루오렌일리덴)-비스페녹시에탄올], 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3,5-다이페닐페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(하이드록시 C2-4 알콕시-모노 또는 다이 C6-8 아릴페닐)플루오렌 등}, 9,9-비스(하이드록시알콕시-아르알킬페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3-벤질페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)-3,5-다이벤질페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[하이드록시 C2-4 알콕시-모노 또는 다이(C6-8 아릴 C1-4 알킬)페닐]플루오렌}, 및 이들 9,9-비스(하이드록시알콕시페닐)플루오렌류에 대응하는 9,9-비스(하이드록시폴리알콕시페닐)플루오렌류{예를 들면, 9,9-비스[4-(2-(2-하이드록시에톡시)에톡시)페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[(하이드록시 C2-4 알콕시) C2-4 알콕시페닐]플루오렌 등} 등을 들 수 있다.

[0141] 9,9-비스(하이드록시나프틸)플루오렌류로서는, 예를 들면, 9,9-비스(하이드록시나프틸)플루오렌류{예를 들면, 9,9-비스[6-(2-하이드록시나프틸)]플루오렌(또는 6,6-(9-플루오렌일리덴)-다이(2-나프톨)}, 9,9-비스[1-(6-하이드록시나프틸)]플루오렌(또는 5,5-(9-플루오렌일리덴)-다이(2-나프톨)}, 9,9-비스[1-(5-하이드록시나프틸)]플루오렌(또는 5,5-(9-플루오렌일리덴)-다이(1-나프톨)) 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 9,9-비스(모노하이드록시나프틸)플루오렌} 등을 들 수 있다.

[0142] 9,9-비스(하이드록시(폴리)알콕시나프틸)플루오렌류로서는, 상기 9,9-비스(하이드록시나프틸)플루오렌류에 대응하는 화합물, 예를 들면, 9,9-비스(하이드록시알콕시나프틸)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[6-(2-(2-하이드록시에톡시)나프틸)]플루오렌, 9,9-비스[1-(6-(2-하이드록시에톡시)나프틸)]플루오렌[또는 5,5'-(9-플루오렌일리덴)-비스(2-나프틸옥시에탄올)], 9,9-비스[1-(5-(2-하이드록시에톡시)나프틸)]플루오렌 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 9,9-비스(하이드록시 C2-4 알콕시나프틸)플루오렌 등} 등을 들 수 있다.

[0143] 9,9-비스(폴리하이드록시페닐)플루오렌류로서는, 9,9-비스(다이하이드록시페닐)플루오렌류, 9,9-비스(트라이하이드록시페닐)플루오렌류 등이 포함된다. 9,9-비스(다이하이드록시페닐)플루오렌류로서는, 예를 들면, 9,9-비스(다이하이드록시페닐)플루오렌[9,9-비스(3,4-다이하이드록시페닐)플루오렌(비스카테콜 플루오렌), 9,9-비스(3,5-다이하이드록시페닐)플루오렌 등], 치환기를 갖는 9,9-비스(다이하이드록시페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스(알킬-다이하이드록시페닐)플루오렌[9,9-비스(3,4-다이하이드록시-5-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(3,4-다이하이드록시-6-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(2,4-다이하이드록시-3,6-다이메틸페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(모노 또는 다이 C1-4 알킬-다이하이드록시페닐)플루오렌 등], 9,9-비스(아릴-다이하이드록시페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스(3,4-다이하이드록시-5-페닐페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(모노 또는 다이 C6-8 아릴-다이하이드록시페닐)플루오렌 등}, 9,9-비스(알콕시-다이하이드록시페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스(3,4-다이하이드록시-5-메톡시페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(모노 또는 다이 C1-4 알콕시-다이하이드록시페닐)플루오렌} 등} 등을 예시할 수 있다.

[0144] 9,9-비스(트라이하이드록시페닐)플루오렌류로서는, 9,9-비스(트라이하이드록시페닐)플루오렌{예를 들면, 9,9-비스(2,4,6-트라이하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(2,4,5-트라이하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3,4,5-트라이하이드록시페닐)플루오렌 등}이 포함된다.

[0145] 9,9-비스[폴리(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류로서는, 9,9-비스[다이(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류, 9,9-비스[트라이(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류 등이 포함된다.

[0146] 9,9-비스[다이(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류로서는, 9,9-비스[다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[3,4-다이(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌[또는 2,2'-비스(하이드록시에톡시)-4,4'-(9-플루오렌일리덴)-비스페녹시에탄올], 9,9-비스[3,5-다이(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌[또는 3,3'-비스(하이드록시에톡시)-5,5'-(9-플루오렌일리덴)-비스페녹시에탄올], 9,9-비스[3,4-다이(3-하이드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,5-다이(3-하이드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,4-다이(2-하이드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,5-다이(2-하이드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,4-다이(4-하이드록시뷰톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,5-다이(4-하이드록시뷰톡시)페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[다이(하이드록시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌}, 치환기를 갖는 9,9-비스[다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[알킬-다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[3,4-다이(2-하이드록시에톡시)-5-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,4-다이(2-하이드록시에톡시)-6-메틸

페닐]플루오렌, 9,9-비스[2,4-다이(2-하이드록시에톡시)-3,6-다이메틸페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[모노 또는 다이 C1-4 알킬-다이(하이드록시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌 등], 9,9-비스[아릴-다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌[예를 들면, 9,9-비스[3,4-다이(2-하이드록시에톡시)-5-아릴페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[모노 또는 다이 C6-8 아릴-다이(하이드록시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌 등], 9,9-비스[알콕시-다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌[예를 들면, 9,9-비스[3,4-다이(2-하이드록시에톡시)-5-메톡시페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[모노 또는 다이 C1-4 알콕시-다이(하이드록시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌 등] 등} 등의 9,9-비스[다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌류; 이들 9,9-비스[다이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌류에 대응하는 9,9-비스[다이(하이드록시 폴리알콕시)페닐]플루오렌류{예를 들면, 9,9-비스[3,4-다이[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,5-다이[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[다이(하이드록시 C2-4 알콕시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌 등} 등을 들 수 있다.

[0147] 9,9-비스[트라이(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류로서는, 상기 9,9-비스[다이(하이드록시(폴리)알콕시)페닐]플루오렌류에 대응하는 화합물, 예를 들면, 9,9-비스[트라이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌{예를 들면, 9,9-비스[2,3,4-트라이(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌[또는 2,2',6,6'-테트라하이드록시에톡시-5,5'-(9-플루오렌일리덴)-비스페녹시에탄올], 9,9-비스[2,4,6-트라이(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[2,4,5-트라이(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,4,5-트라이(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[트라이(하이드록시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌}, 이들 9,9-비스[트라이(하이드록시알콕시)페닐]플루오렌류에 대응하는 9,9-비스[트라이(하이드록시폴리알콕시)페닐]플루오렌류{예를 들면, 9,9-비스[2,4,6-트라이[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]페닐]플루오렌, 9,9-비스[2,4,5-트라이[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]페닐]플루오렌, 9,9-비스[3,4,5-트라이[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[트라이(하이드록시 C2-4 알콕시 C2-4 알콕시)페닐]플루오렌(n=2의 화합물) 등} 등을 들 수 있다.

[0148] 9,9-비스(폴리하이드록시나프틸)플루오렌류로서는, 상기 9,9-비스(하이드록시나프틸)플루오렌류에 대응하는 화합물, 예를 들면, 9,9-비스(다이 또는 트라이하이드록시나프틸)플루오렌 등이 포함된다.

[0149] 또한, 9,9-비스[폴리(하이드록시(폴리)알콕시)나프틸]플루오렌류로서는, 상기 9,9-비스(하이드록시(폴리)알콕시나프틸)플루오렌류에 대응하는 화합물, 예를 들면, 9,9-비스[다이 또는 트라이(하이드록시 C2-4 알콕시)나프틸]플루오렌 등의 9,9-비스[다이 또는 트라이(하이드록시(폴리)알콕시)나프틸]플루오렌류 등이 포함된다.

[0150] 전술한 플루오렌계 다이올의 바람직한 구체예로서, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌을 들 수 있다.

[0151] · 아이소시아네이트(A2)

[0152] 전술한 A2의 알킬렌기는, 예를 들면, 메틸기 등의 알킬기인 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 아이소시아네이트로서, 바람직하게는 합계 탄소수 6~16의 방향족 아이소시아네이트에서 유래하는 것이고, 더 바람직하게는 탄소수 7~14의 방향족 아이소시아네이트에서 유래하며, 특히 바람직하게는 탄소수 8~12의 방향족 아이소시아네이트에서 유래한다.

[0153] 전술한 A2의 구성 단위를 형성하기 위한 아이소시아네이트는, 높은 굴절률을 용이하게 실현할 수 있는 방향족 아이소시아네이트인 것이 바람직하기는 하지만, 지방족계, 지환식계 등의 아이소시아네이트도 이용된다.

[0154] 예를 들면, 톨릴렌 다이아이소시아네이트, 다이페닐메테인 다이아이소시아네이트, 수첨화 다이페닐메테인 다이아이소시아네이트, 폴리페닐메테인 폴리아이소시아네이트, 변성 다이페닐메테인 다이아이소시아네이트, 수첨화 자일릴렌 다이아이소시아네이트, 자일릴렌 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 노보넨 다이아이소시아네이트, 1,3-비스(아이소시아네이트메틸)사이클로헥세인, 페닐렌 다이아이소시아네이트, 라이신 다이아이소시아네이트, 라이신 트라이아이소시아네이트, 나프탈렌 다이아이소시아네이트 등의 폴리아이소시아네이트 혹은 이들 폴리아이소시아네이트의 3량체 화합물 또는 4량체 화합물, 바이우레트형 폴리아이소시아네이트, 수분산형 폴리아이소시아네이트(예를 들면, 닛폰 폴리우레테인 공업(주)사제의, 「아쿠아네이트 100」, 「아쿠아네이트 110」, 「아쿠아네이트 200」, 「아쿠아네이트 210」 등), 또는 이들 폴리아이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물 등을 들 수 있다.

[0155] 이들 아이소시아네이트 중에서도, 다이페닐메테인 다이아이소시아네이트, 톨루엔 다이아이소시아네이트,

나프탈렌 다이아이소사이아네이트, 톨루엔 다이아이소사이아네이트의 트라이메틸올프로페인(TMP) 어덕트체, 톨루엔 다이아이소사이아네이트의 아이소사이아누레이트체, 자일렌 다이아이소사이아네이트의 TMP 어덕트체 등이 바람직하다.

[0156]

· (메트)아크릴로일옥시기 함유 알킬기(A3)

[0157]

전술한 A3의 알킬기는, 예를 들면, 알콕시기, 아릴옥시기 등의 치환기를 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 합계 탄소수가 6~24인 알킬기이고, 합계 탄소수는, 바람직하게는 8~20이다. 또한, A3의 알킬기에 있어서의 (메트)아크릴로일옥시기의 수는, 바람직하게는 1~3이다.

[0158]

전술한 A3의 알킬기를 형성하기 위한 성분의 바람직한 구체예로서는, 하이드록실기를 갖는 단작용성 (메트)아크릴계 화합물을 들 수 있다.

[0159]

하이드록실기를 갖는 단작용성 (메트)아크릴계 화합물로서는, 예를 들면, 하이드록실기 함유 모노(메트)아크릴레이트{예를 들면, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트[예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 (메트)아크릴레이트 등의 하이드록시 C2-20 알킬-(메트)아크릴레이트, 바람직하게는 하이드록시 C2-12 알킬-(메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 하이드록시 C2-6 알킬-(메트)아크릴레이트], 폴리알킬렌 글라이콜 모노(메트)아크릴레이트[예를 들면, 디에틸렌 글라이콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 모노(메트)아크릴레이트 등의 폴리 C2-4 알킬렌 글라이콜 모노(메트)아크릴레이트], 3 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리올의 모노(메트)아크릴레이트[예를 들면, 글리세린 모노(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 모노(메트)아크릴레이트 등의 알케인 폴리올 모노(메트)아크릴레이트, 다이글리세린 모노(메트)아크릴레이트 등의 알케인 폴리올의 다량체의 모노(메트)아크릴레이트 등] 등}, N-하이드록시알킬 (메트)아크릴아마이드(예를 들면, N-메틸올 (메트)아크릴아마이드, N-(2-하이드록시에틸) (메트)아크릴아마이드 등의 N-하이드록시 C1-4 알킬 (메트)아크릴아마이드 등), 이들 화합물(예를 들면, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트)의 하이드록실기에 락톤(예를 들면, ε-카프로락톤 등의 C4-10 락톤)이 부가된 부가체(예를 들면, 락톤이 1~5몰 정도 부가된 부가체) 등을 들 수 있다.

[0160]

한편, 이들 (메트)아크릴계 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상 조합해도 된다.

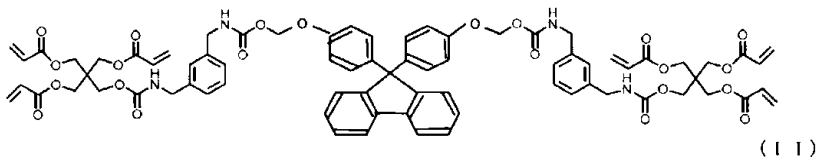
[0161]

(메트)아크릴로일옥시기를 함유하는 알킬기(A3)을 형성하기 위한 화합물의 바람직한 구체예로서, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트를 들 수 있다.

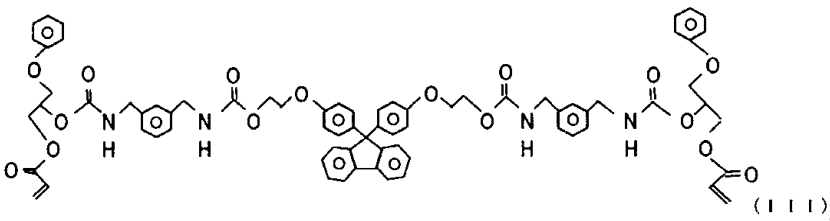
[0162]

전술한 수지 재료에 포함되는 유레테인 (메트)아크릴레이트의 바람직한 구체예로서, 이하의 식(II)~(V)의 화합물을 들 수 있다.

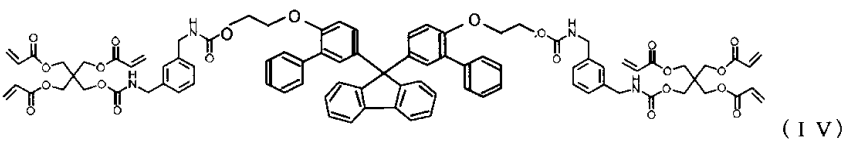
[0163]

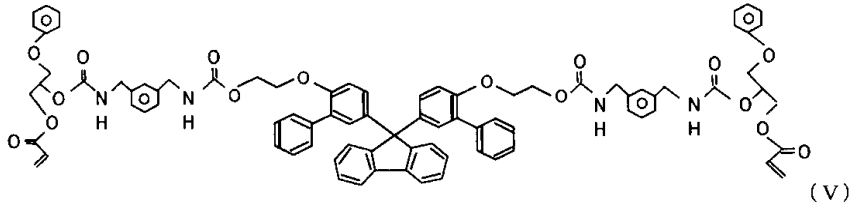


[0164]



[0165]





- [0166]
- [0167] <고굴절률층의 수지 재료의 유레테인 (메트)아크릴레이트>
- [0168] 고굴절률층의 수지 재료에 포함되는 (메트)아크릴레이트는, 전술한 수지 재료, 즉, 저굴절률층의 수지 재료에 포함되는 (메트)아크릴레이트와 동일한 종류의 화합물이 채용될 수 있다.
- [0169] 예를 들면, 고굴절률층을 형성하는 (메트)아크릴레이트로서는, 적어도 1개의 (메트)아크릴로일옥시기와, 적어도 1개의 바이닐 에터기를 포함하고, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 4~20의 화합물이 이용된다. (메트)아크릴레이트의 탄소수는, 바람직하게는 6~18이고, 보다 바람직하게는 8~16이다. (메트)아크릴레이트의 치환기로서는, 알킬기 등을 들 수 있다.
- [0170] (메트)아크릴레이트로서, 예를 들면, (메트)아크릴산 2-(2-바이닐옥시에톡시)에틸(VEEA)이 이용된다.
- [0171] <고굴절률 부재>
- [0172] 고굴절률층은, 고굴절률 부재를 포함하는 것이 바람직하다. 고굴절률 부재는, 고굴절률층의 굴절률의 값을 높게 하기 위해서 첨가된다. 즉, 고굴절률 부재를 이용하여 고굴절률층을 형성하는 것에 의해, 고굴절률층과 기재층의 굴절률의 차를 크게 하여, 반사 방지 필름의 반사율을 보다 높게 할 수 있다.
- [0173] 고굴절률 부재로서, 예를 들면, 산화 타이타늄, 산화 지르코늄(ZrO₂), 산화 아연, 알루미늄, 콜로이드알루미늄, 타이타늄산 납, 연단, 황연, 아연황, 산화 크로뮴, 산화 제2철, 철흑, 산화 구리, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 타이타늄산 스트론튬, 산화 이트륨, 산화 하프늄, 산화 나이오븀, 산화 탄탈럼(Ta₂O₅), 산화 바륨, 산화 인듐, 산화 유로퓸, 산화 란타늄, 지르콘, 산화 주석 및 산화 납, 및 이들의 복합화물인 나이오븀산 리튬, 나이오븀산 칼륨, 탄탈럼산 리튬 및 알루미늄·마그네슘 산화물(MgAl₂O₄) 등을 들 수 있다.
- [0174] 또한, 고굴절률 부재로서 희토류 산화물을 이용할 수 있고, 예를 들면, 산화 스칸듐, 산화 이트륨, 산화 란타늄, 산화 세륨, 산화 프라세오디뮴, 산화 네오디뮴, 산화 사마륨, 산화 유로퓸, 산화 가돌리늄, 산화 터븀, 산화 디스프로슘, 산화 홀뮴, 산화 어븀, 산화 툴륨, 산화 이터븀, 산화 루테튬 등을 이용할 수 있다.
- [0175] 전술한 많은 선택지 중, 고굴절률 부재로서는 지르코니아(산화 지르코늄)가 바람직하다.
- [0176] 고굴절률 부재는, 입자상의 부재인 것이 바람직하다. 입자상의 고굴절률 부재의 입경(직경: 평균 입경)은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 1~100nm이고, 바람직하게는 5~50nm이고, 보다 바람직하게는 7.5~30nm이며, 특히 바람직하게는 10~20nm이다.
- [0177] 입자상의 고굴절률 부재의 (평균) 입경은, 전술한 바와 같이, 예를 들면, JIS Z 8828:2019(ISO 22412:2017)를 따른 동적 광 산란법에 의해 측정된다.
- [0178] 또한, 예를 들면 입자상인 고굴절률 부재는, 금속 산화물 등의 외측 표면을 덮는 표면 처리층으로서의 유기층의 코팅을 포함하는 것이 바람직하다. 유기층의 코팅에 의해, 고굴절률층을 형성하는 수지 재료에 대한 고굴절률 부재의 상용성이 향상되어, 고굴절률 부재를 수지 재료에 강고하게 결합시킬 수 있다.
- [0179] 표면 처리층으로서, 자외선 반응(경화)형의 작용기가 표면에 도입된 유기층의 코팅 등이 바람직하다.
- [0180] 고굴절률층은, 전술한 수지 재료와 고굴절률 부재를 10:90~40:60의 중량비로 포함하는 것이 바람직하고, 수지 재료와 고굴절률 부재의 비율은, 보다 바람직하게는 15:85~35:65이고, 더 바람직하게는 20:80~30:70이다.
- [0181] <고굴절률층의 굴절률>
- [0182] 고굴절률층의 굴절률의 값은, 기재층의 굴절률의 값보다도 높고, 고굴절률층의 굴절률은, 바람직하게는 1.68~1.75이고, 보다 바람직하게는 1.69~1.74이며, 더 바람직하게는 1.70~1.73 정도이다.
- [0183] 또한, 고굴절률층의 굴절률과 기재층의 굴절률의 차는, 적어도 0.09인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 적

어도 0.12이고, 더 바람직하게는 적어도 0.15이며, 특히 바람직하게는 적어도 0.17이다. 또한, 고굴절률층의 굴절률과 기재층의 굴절률의 차의 범위는, 예를 들면, 0.03~0.70이고, 바람직하게는 0.10~0.50, 더 바람직하게는, 0.15~0.26이다. 이와 같이, 고굴절률층의 굴절률의 값과, 기재층의 굴절률의 값의 차를 크게 하는 것에 의해, 반사 방지 필름의 고굴절률층 층의 표면의 반사율을 높게 할 수 있다.

[0184] <그 밖의 성분>

[0185] 고굴절률층, 또는 고굴절률층을 형성하는 수지 재료에는, 광 개시제(광중합 개시제), 레벨링제 중 적어도 하나가 포함되는 것이 바람직하고, 특히, 광 개시제가 포함되는 것이 바람직하다. 그 밖에도, 수지 재료에는 용제가 포함되어 있어도 된다. 또한, 레벨링제의 예로서는, 불소계 레벨링제, 아크릴계 레벨링제, 및 실리콘계 레벨링제를 들 수 있다.

[0186] <고굴절률층의 두께와 배치>

[0187] 고굴절률층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 10~300nm이고, 보다 바람직하게는 50~250nm, 더 바람직하게는 100~200nm, 특히 바람직하게는 130~170nm이다.

[0188] 고굴절률층은, 기재층과, 상재를 후술하는 저굴절률층 사이에 적층되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 적층체 구조를 갖는 반사 방지 필름에 있어서는, 필름 전체의 반사율을 확실하게 저하시킬 수 있다.

[0189] [부가층(기재층과 반사 방지층 이외의 층: 다른 층)]

[0190] 반사 방지 필름에 있어서는, 기재층과 반사 방지층(고굴절률층 및 저굴절률층) 이외의 층(부가층)을 적층시켜도 된다. 예를 들면, 반사 방지 필름에 있어서, 기재층과 고굴절률층 사이, 기재층과 저굴절률층 사이, 혹은 고굴절률층과 저굴절률층 사이에 다른 층을 마련해도 된다.

[0191] 다른 층(부가층)의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.1~10 μ m이고, 보다 바람직하게는 0.5~5 μ m이다.

[0192] 반사 방지 필름에 있어서는, 전술한 다른 층(부가층)으로서, 하드 코트층을 추가로 갖고 있어도 된다. 하드 코트층을 마련하는 것에 의해, 반사 방지 필름의 표면 경도가 향상된다.

[0193] 하드 코트층은, 기재층과 저굴절률층 사이, 혹은 기재층과 고굴절률층 사이에 적층되어 있는 것이 바람직하다.

[0194] 또한, 저굴절률층, 고굴절률층, 및 하드 코트층을 포함하는 적층체 구조의 반사 방지 필름에 있어서는, 하드 코트층이, 기재층과 고굴절률층 사이에 적층되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 기재층과 고굴절률층에 더하여, 저굴절률층과 하드 코트층을 추가로 포함하는 적층체인 반사 방지 필름에 있어서는, 기재층, 하드 코트층, 고굴절률층, 및 저굴절률층의 순서로 이들 층이 적층되어 있는 것이 바람직하다.

[0195] 이와 같은 적층체 구조를 갖는 반사 방지 필름에 있어서는, 높은 반사 방지 효과가 실현됨과 함께, 표면 경도, 즉, 기재층과는 반대 층의 표면에 있어서는 경도가 향상된다.

[0196] 하드 코트층은, 기재층 등의 표면에 실시하는 하드 코트 처리에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 즉, 열경화, 혹은 활성 에너지선에 의한 경화가 가능한 하드 코트 재료를 도포 후, 경화시키는 것에 의해, 하드 코트층을 적층하는 것이 바람직하다.

[0197] 활성 에너지선을 이용하여 경화시키는 도료의 일례로서는, 1작용 혹은 다작용의 아크릴레이트 모노머 혹은 올리고머 등의 단독 혹은 복수로 이루어지는 수지 조성물, 보다 바람직하게는, 유레테인 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 수지 조성물 등을 들 수 있다. 이들 수지 조성물에는, 경화 촉매로서 광중합 개시제가 가해지는 것이 바람직하다.

[0198] 또한, 열경화형 수지 도료로서는 폴리오가노실록세인계, 가교형 아크릴계 등의 것을 들 수 있다. 이와 같은 수지 조성물은, 아크릴 수지 또는 폴리카보네이트 수지용 하드 코트제로서 시판되고 있는 것도 있고, 도장 라인과의 적정을 가미하여, 적절히 선택하면 된다.

[0199] 이들 도료에는, 필요에 따라서, 유기 용제 외에, 자외선 흡수제, 광안정제, 산화 방지제 등의 각종 안정제나 레벨링제, 소포제, 증점제, 대전 방지제, 방담제 등의 계면활성제 등을 적절히 첨가해도 된다.

[0200] 활성 에너지선을 이용하여 경화시키는 하드 코트 도료의 일례로서는, 6작용성 유레테인 아크릴레이트 올리고머 40~95중량%와, 예를 들면, (메트)아크릴산 2-(2-바이닐옥시에톡시)에틸[아크릴산 2-(2-바이닐옥시에톡시)에틸:VEEA] 등의 (메트)아크릴레이트를 5~60중량% 정도의 비율로 혼합시킨 광중합성 수지 조성물 100중량부에 대해,

광중합 개시제를 1~10 중량부 첨가한 것을 들 수 있다.

- [0201] 또한, 전술한 광중합 개시제로서는, 일반적으로 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 벤조인, 벤조페논, 벤조인 에틸 에터, 벤조인 아이소프로필 에터, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 아조비스아이소부티로나이트릴, 벤조일 퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0202] 하드 코트층의 굴절률의 값은, 기재층의 굴절률과 동일한 정도(동일한 범위의 값)인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 하드 코트층은, 1.49~1.65의 범위의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 하드 코트층의 굴절률은, 보다 바람직하게는 1.49~1.60, 더 바람직하게는 1.51~1.60이며, 특히 바람직하게는 1.53~1.59 정도이다.
- [0203] 그리고, 기재층의 굴절률과 하드 코트층의 굴절률의 차는, 0.04 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03 이하이며, 더 바람직하게는 0.02 이하이다.
- [0204] 하드 코트층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1~10 μm이고, 보다 바람직하게는 2~8 μm, 더 바람직하게는 3~7 μm 정도이다.
- [0205] [반사 방지 필름의 성상]
- [0206] <굴절률>
- [0207] 하기 실시예 및 비교예의 수지 재료에 있어서의 파장 589nm의 광의 굴절률을, 자동 박막 계측 장치인 분광 엘립소미터 Auto SE(주식회사 호리바 제작소계)를 이용하여 측정했다.
- [0208] <반사율>
- [0209] 반사 방지 필름의 외측의 표면, 즉, 저굴절률층의 기재층과는 반대 측의 표면에 있어서의 반사율은, JIS Z 8722 2009의 조건에서 측정된 값이 2.0% 이하인 것이 바람직하고, 1.8% 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.5% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0210] <연필 경도>
- [0211] 반사 방지 필름의 반사 방지층 측의 표면은, 높은 경도를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 저굴절률층 측인 기재층과 반대 측의 표면에 있어서, JIS K-5400이 규정하는 연필 경도가, 3B 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2B 이상, 더 바람직하고 F 이상, 특히 바람직하게는 2H 이상이다.
- [0212] <내찰상성>
- [0213] 반사 방지 필름의 저굴절률층 측의 표면은, 내찰상성이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 의료용 부직포 RP 클로스 거즈 4호(오사키 메디컬 주식회사제)에 대해서 250g/cm²의 하중을 걸고, 각 실시예의 필름의 저굴절률층 측의 표면 상에 10회 왕복시켰을 때, 시인될 수 있는 흠집이 생기지 않는 것이 바람직하다.
- [0214] <열성형성(딥 드로잉성, 직각 형상 부형성(賦形性)을 포함하는 성형 가공성)>
- [0215] 이와 같이, 상기 반경 R의 값이 충분히 작은 압공 성형체가 얻어진다는 것은, 반사 방지 필름이, 금형의 직각인 영역을 따르도록 부형되기 쉬워, 딥 드로잉성, 및 직각 형상 부형성이 우수한 것을 의미한다.
- [0216] <필름 표면의 상태>
- [0217] 반사 방지 필름에 있어서는, 표면, 특히, 저굴절률층 측의 표면의 상태가 양호한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 저굴절률층을 형성하기 위한 수지 재료를 도포하고, 건조, 경화시킨다는 공정을 거치더라도, 반사 방지 필름의 표면에, 크랙, 백화, 발포, 및 얼룩(주로 색 얼룩)이 관찰되지 않아, 얻어진 반사 방지 필름 표면의 외관이 양호하다고 말할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0218] <신장률>
- [0219] 반사 방지 필름은, 성형 시의 신장률도 우수하다. 구체적으로는, 열성형성의 평가 시와 마찬가지로, 210mm×297mm×0.3mm(두께)로 재단한 샘플의 폴리카보네이트 수지 층을 190℃에서 40초 예열하고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 갖고, 세로와 가로 길이 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 갖는 금형에, 기재층이 접하도록 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 금형의 직각 형상의 돌기부에 접하는 영역에 있어서, 이하와 같이 산출되는 신장률의 값이 높은 것이 바람직하다.

- [0220] 신장률의 값은, 구체적으로는, 반사 방지 필름의 샘플 표면에, 예를 들면 1mm 등의 소정의 간격의 격자선을 인쇄하고, 압공 성형 전에 비해 압공 성형 후에 소정의 격자선끼리의 간격이 얼마나 증가했는지에 기초하여, 이하의 식(A)로 산출된다.
- [0221] (압공 성형 후의 격자상의 선의 간격(mm))-압공 성형 전의 격자상의 선의 간격(mm)/압공 성형 전의 격자상의 선의 간격(mm)×100(%) · · · 식(A)
- [0222] 상기 식(A)는, 즉, (압공 성형 후의 소정의 2점간의 길이-압공 성형 전의 상기 2점간의 길이)/(압공 성형 전의 상기 2점간의 길이)×100(%)을 나타내는 식과 등가라고도 말할 수 있다.
- [0223] 이와 같은 상기 식(A)를 이용하여, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 갖는 직각 형상부를 덮도록 압공 성형 전의 반사 방지 필름을 배치한 후, 압공 성형 후의 어떤 영역의 신장률(%)을 산출할 수 있다. 도 3에 예시되는 바와 같이, 모두 1mm 간격의 격자상의 선을 압공 성형 전의 반사 방지 필름의 표면 상에 인쇄해 두고, 압공 성형 후의 소정의 영역, 예를 들면 도 3에서 마름모형으로 둘러싸이는 영역의 격자선의 간격이 2mm이면, 신장률은, 상기 식(A)에 의해, (2(mm)-1(mm))/1(mm)×100=100(%)으로 산출된다.
- [0224] 반사 방지 필름에 있어서는, 상기 식(A)에 기초하여 산출되는 신장률의 값이 충분히 커지도록, 성형 가능한 것이 바람직하다.
- [0225] 예를 들면, 210mm×297mm×0.3mm(두께)로 채단하여 얻어진 상기 반사 방지 필름의 시료에 있어서 상기 기재층을 190℃에서 40초간 예열하고, 1mm 이상 5mm 이하의 딥 드로잉 높이를 가지고, 세로와 가로의 길이가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 갖는 금형에, 상기 기재층이 접하도록 상기 시료를 배치하고, 1.5MPa의 고압 공기를 이용하여 상기 시료의 압공 성형을 행했을 때, 얻어진 압공 성형체가 상기 금형의 상기 직각 형상부에 접하는 영역에 있어서의, 식(A)로 산출되는 신장률(%)의 값이, 금형의 딥 드로잉 높이(mm)의 값을 10배한 수치(%) 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 14배한 수치(%) 이상이다.
- [0226] 보다 구체적으로는, 본 실시예의 반사 방지 필름에 의하면, 딥 드로잉 높이가 1mm인 금형의 직각 형상부를 덮도록 배치한 후, 압공 성형에 있어서, 10(%) 이상, 나아가서는 14(%) 이상의 신장률을 실현할 수 있다. 또한, 본 실시예의 반사 방지 필름을 딥 드로잉 높이가 3mm인 금형의 직각 형상부(돌기부)를 덮도록 배치하여 압공 성형하면, 30(%) 이상, 나아가서는 42(%) 이상의 신장률을 실현할 수 있다. 마찬가지로, 금형의 직각 형상부의 딥 드로잉 높이가 7mm이면, 적어도 70%, 나아가서는 약 100%(98%)의 신장률을 달성 가능하다.
- [0227] [적층체 · 적층체 필름]
- [0228] 본 발명의 적층체, 예를 들면 적층체 필름은 반사 방지 필름을 갖는 것이고, 바람직하게는, 전술한 반사 방지 필름과, 투명 수지 기재를 갖는다. 투명 수지 기재로서는, 예를 들면, 비스페놀 A의 폴리카보네이트층 상에 메타크릴 수지층을 적층시킨 것, 및 비스페놀 A의 폴리카보네이트층 상에 비스페놀 C의 폴리카보네이트층을 적층시킨 것 등이 이용되고, 투명 수지 기재의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 30 μm~1000 μm(1mm)이고, 보다 바람직하게는 50 μm~700 μm이며, 더 바람직하게는 100 μm~500 μm이다.
- [0229] 전술한 적층체는, 이하와 같이, 다양한 용도로 이용될 수 있다. 적층체 필름으로서, 예를 들면, 컴퓨터, 특히 컴퓨터 화면, 텔레비전, 특히 텔레비전 화면, 플라즈마 디스플레이의 패널 등의 표면에 첨부되는 필름, 액정 표시 장치에 사용되는 편광판, 선글라스 렌즈, 도수 안경 렌즈, 카메라용 파인더 렌즈, 다양한 계기의 커버, 자동차의 유리, 전차의 유리, 차재용 표시 패널이나 전자 기기 하우징 등의 표면에 이용되는 필름을 들 수 있다.
- [0230] [반사 방지 필름 및 적층체 필름의 제조 방법]
- [0231] 반사 방지 필름의 제조에 있어서는, 우선, 기재층이 형성되는 것이 바람직하다. 기재층의 제조에 있어서는, 수지 조성물 등의 재료를 종래의 수법으로 층상(시트상)으로 가공한다. 예를 들면, 압출 성형, 캐스트 성형에 의한 방법이다. 압출 성형의 예로서는, 본 발명의 수지 조성물의 펠릿, 플레이크 혹은 분말을 압출기로 용융, 혼련 후, T 다이 등으로부터 압출하고, 얻어지는 반응용상의 시트를 롤로 협압(挾壓)하면서, 냉각, 고화하여 시트를 형성하는 방법을 들 수 있다.
- [0232] 그리고 단일, 혹은 복수의 기재층의 외측 표면에, 전술한 수지 재료를 도포하고, 경화시키는 것에 의해 저굴절률층이 형성된다. 이와 같이, 열가소성 수지를 포함하는 기재층의 적어도 한쪽 표면 상에, 기재층보다도 낮은 굴절률을 갖는 저굴절률층을 적층시키는 적층 공정에 의해, 반사 방지층을 형성할 수 있다. 또한, 고굴절률층을 위한 수지 재료를 이용하는 저굴절률층의 적층 공정과 마찬가지로의 공정에 의해 고굴절률층도 형성 가능하다.

- [0233] 수지 재료를 경화시키는 수법으로서는, 광경화, 및 열경화 등의 수법이 채용될 수 있다.
- [0234] 또한, 이렇게 하여 제조되는 반사 방지 필름에 대해, 예를 들면, 공지된 수법으로 투명 수지 기재를 적층시키는 것에 의해, 적층체 필름이 제조된다.
- [0235] **실시예**
- [0236] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대하여 더 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0237] <기재층>
- [0238] 기재층으로서, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(비스페놀 A)으로 이루어지는 폴리카보네이트 수지층(굴절률 1.584)에, 메타크릴 수지층(굴절률 1.491)을 적층시킨 투명 수지 시트(미쓰비시 가스 화학 주식회사제의 DF02U; 합계 두께는 300 μm)를 기재층으로서 이용했다.
- [0239] <저굴절률 도료>
- [0240] 하기한 대로, 각 화합물을 반응시켜 얻어진 반응 생성물로서의 유레테인 (메트)아크릴레이트의 수지 재료 (U-1)~(U-8)에, 용제로서 메틸 에틸 케톤을 각각 첨가하여, 혼합액(유레테인 아크릴레이트액(수지분 80질량%:용제(메틸 에틸 케톤)) 20질량%)을 조제했다.
- [0241] 1. 실시예 1~6의 유레테인 아크릴레이트액
- [0242] (U-1)
- [0243] · 메타자일렌 다이아이소시아네이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.508)
- [0244] (U-2)
- [0245] · 메타자일렌 다이아이소시아네이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 카프로락톤 아크릴레이트의 중합체
- [0246] (U-2-1)
- [0247] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/카프로락톤 아크릴레이트=50/50몰(굴절률은 1.489)
- [0248] (U-2-2)
- [0249] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/카프로락톤 아크릴레이트=20/80몰(굴절률은 1.497)
- [0250] (U-2-3)
- [0251] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/카프로락톤 아크릴레이트=80/20몰(굴절률은 1.503)
- [0252] (U-3)
- [0253] · 메타자일렌 다이아이소시아네이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.508)
- [0254] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/2-하이드록시에틸 아크릴레이트=50/50몰
- [0255] (U-4)
- [0256] · 메타자일렌 다이아이소시아네이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 2-하이드록시뷰틸 아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.507)
- [0257] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/2-하이드록시뷰틸 아크릴레이트=50/50몰
- [0258] 2. 비교예 1~4의 유레테인 아크릴레이트액
- [0259] (U-5)
- [0260] · 아이소포론 다이아이소시아네이트 및 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.495)
- [0261] (U-6)

- [0262] · 아이소포론 다이아이소사이아네이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 카프로락톤 아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.489)
- [0263] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/카프로락톤 아크릴레이트=50/50몰
- [0264] (U-7)
- [0265] · 아이소포론 다이아이소사이아네이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.496)
- [0266] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/2-하이드록시에틸 아크릴레이트=50/50몰
- [0267] (U-8)
- [0268] · 아이소포론 다이아이소사이아네이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 2-하이드록시부틸 아크릴레이트의 중합체(굴절률은 1.494)
- [0269] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트/2-하이드록시부틸 아크릴레이트=50/50몰
- [0270] 상기 (U-1)~(U-8)의 유레테인 아크릴레이트액의 각각에, 아크릴산 2-(2-바이닐옥시에톡시)에틸(VEEA)을 가하여, 유레테인 아크릴레이트액/VEEA=90/10(wt%)의 비율이 되도록 혼합했다.
- [0271] 추가로 상기의 혼합한 수지와 중공 실리카(닛키 촉매 화성 주식회사제의 스텔리아 4320: 평균 입자경 50~60nm)를 50/50(wt%)의 비율로 혼합했다. 추가로 광 개시제로서 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(IGM Resins B.V제 Omnirad 184)을 5중량%, 레벨링제 RS-78(DIC제: 레벨링제로서의 고형분은 40중량%이며 용제 MEK로 희석된 것)을 1중량%, 혼합액에 첨가하여 용해시키고, 용제(프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터)를 가하여, 고형분이 1.5중량%가 되도록 농도를 조정했다. 얻어진 것을 저굴절률층용의 저굴절률 도료로 했다.
- [0272] <하드 코트 도료>
- [0273] (HC-1): 아이소포론 다이아이소사이아네이트(771중량부)와 2-아크릴로일에틸-2-하이드록시에틸-프탈산(987중량부)과 카프로락톤 아크릴레이트(1102중량부)로 이루어지는 하드 코트 수지(2-아크릴로일에틸-2-하이드록시에틸-프탈산:카프로락톤 아크릴레이트의 몰비는 50:50)
- [0274] (HC-2): 자일렌 다이아이소사이아네이트(1175중량부)에 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(1625중량부)로 이루어지는 하드 코트 수지
- [0275] HC-1과 HC-2를 80:20(중량비)으로 혼합하고, 광 개시제로서 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(IGM Resins B.V제 Omnirad 184)을 5중량% 첨가하고, 용제(프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터)를 가하여, 고형분이 30중량%가 되도록 농도를 조정했다(HC-3).
- [0276] 한편, 전술한 각 중량부의 값은 투입량이다.
- [0277] <수순>
- [0278] 상기 기재층의 메타크릴 수지층 상에, HC-3의 하드 코트 도료를 건조 막 두께 3 μ m가 되도록 도장하고, 100 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조시켰다. 추가로 자외선 경화 장치로 적산 광량이 250mJ/cm²가 되도록 자외선을 조사시켜, 하드 코트층(굴절률의 값은 1.51)을 형성했다.
- [0279] 다음으로, 하드 코트층 상에 저굴절률 도료를 건조 막 두께 100nm가 되도록 도장하고, 100 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조시켰다. 추가로, 자외선 경화 장치로 질소 퍼지하에서 적산 광량이 250mJ/cm²가 되도록 자외선을 조사시켜 저굴절률층을 형성했다.
- [0280] 반사 방지 필름의 성상
- [0281] 밀착성:
- [0282] 경화 피막에 커터로 1mm 간격으로 중횡으로 각 11본의 칼집을 내어 100개의 바둑판눈을 만들고, 이 눈에 셀로테이프(등록상표)(니치반 주식회사제 점착 테이프)를 첩부한 후, 90 $^{\circ}$ 의 방향으로 단번에 벗겼다. 경화 피막이 박리되지 않고 남은 바둑판눈의 수를 세었다.
- [0283] 그리고, 모든 바둑판눈에 도막이 있는 상태를 「양호」, 조금이라도 박리된 상태를 「불량」으로 평가했다.

- [0284] 내찰상성:
- [0285] 의료용 부직포 RP 클로스 거즈 4호(오사키 메디컬 주식회사제)에 대해서 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 의 하중을 걸고, 각 실시예의 필름의 저굴절률층 측의 표면 상에 1000회 왕복시켜, 흠집의 상황을 육안으로 판정했다.
- [0286] 반사율(시각 반사율):
- [0287] 닛폰 덴쇼쿠 공업 주식회사제의 SD6000에 의해, JIS Z 8722-009를 따라 측정했다. 측정은, 각 실시예의 필름의 이면(기재층 측)으로부터의 반사를 막기 위해, 도공면의 반대의 면에 검은 바이닐 테이프를 붙여 측정했다.
- [0288] 각 실시예에서 얻어진 반사 방지 필름을 $210\text{mm}\times 297\text{mm}\times 0.3\text{mm}$ (두께)로 재단하여, 얻어진 샘플의 폴리카보네이트 수지 층을 190°C 약 40초 예열했다. 그 직후에, 1.5MPa 의 고압 공기에 의해, 딥 드로잉 높이에서, 직각 형상의 돌기부를 갖는 금형을 이용하여 압공 성형을 행했다. 한편, 딥 드로잉 높이는, 직각 형상 금형에 있어서 1mm, 2mm, 나아가서는 5mm 이상으로 1mm 간격으로 설정했다. 그리고, 1mm 이상의 딥 드로잉 높이를 가짐과 함께 세로와 가로 사이가 모두 30mm인 직각 형상의 돌기부를 갖는 금형을 이용하여 압공 성형을 행했을 때에 얻어진 압공 성형체의 금형의 직각 형상부에 접하는 영역의 반경 R의 값을 측정하고, 하기 표 1에서 「직각 형상 반경 R(mm)」로서 기재했다. 이 값이 작을수록, 우수한 성형성을 갖는다고 말할 수 있다.
- [0289] 한편, 직각 형상부의 반경 R의 측정은, 접촉식 윤곽 형상 측정기 CONTOURECORD2700/503(주식회사 도쿄 정밀제)을 사용하여, 실측했다.
- [0290] 추가로, 얻어진 성형체의 표면 상태(크랙, 백화, 발포, 얼룩) 상태를 관찰하여, 크랙, 백화, 발포 및 얼룩의 어느 것도 관찰되지 않는 경우에 내찰상성으로서 「흠집 없음」으로 평가했다. 또, 1mm 이상 딥 드로잉 높이에서, 직각 형상부의 반경 R이 3.0mm 이내인 성형체에서 흠집 없음의 상태로 성형할 수 있었던 것에 대하여, 열성형성 「양호」로 종합 평가했다. 또한, 열성형의 결과, 얻어진 성형체의 딥 드로잉 높이, 즉, 성형체인 필름에 있어서 기준이 되는 평면에 대한 금형 볼록부(돌기부) 상에서 성형된 영역까지의 높이를 「딥 드로잉 높이(mm)」의 값으로서 실측했다.
- [0291] 전술한 실시예 및 비교예의 필름의 성상의 측정 결과는, 표 1대로였다. 표 중의 굴절률은, 각 층의 중합 전의 도료의 값이고, 중합 후의 굴절률의 값은, 어느 층에 있어서도 대체로 중합 전의 도료의 값보다도 0.02 정도 컸다.

표 1

적층배	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
저굴절률층-주지 (굴절률)	U-1 (1.4040)	U-2-1 (1.3945)	U-2-2 (1.3985)	U-2-3 (1.4015)	U-3 (1.4040)	U-4 (1.4035)	U-5 (1.3975)	U-6 (1.3945)	U-7 (1.3980)	U-8 (1.3970)
기재층 (굴절률)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)	PC 수지층, 매트릭수지층 (1.5847/1.4911)
밀착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	100/100	48/100
내찰상성	유진 없음	유진 없음	유진 없음	유진 없음	유진 없음	유진 없음	유진 있음	유진 있음	유진 있음	유진 있음
입 도요양 높이 (mm)	2	2	3	2	2	2	크랙 발생	2	2	2
시각 변이율 (%)	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

표 중의 굴절률은, 저굴절률 부재(중공 실러카)를 포함하는, 경화 전의 각 층에 대한 값이다.

[0292]

[0293]

이상으로부터, 실시예의 반사 방지 필름에 대하여, 층간의 밀착성이 높고, 내찰상성이 양호하고, 높은 표면 경도를 가짐에도 불구하고 열성형성이 우수하고, 표면 반사율이 낮은 것이 확인되었다.

[0294]

또한, 실시예 1~6과 달리, 예를 들면, 하드 코트층 등의 부가층(다른 층)(18)을 형성하더라도 우수한 특성의 반사 방지 필름(10B)을 얻을 수도 있다(도 2 참조).

부호의 설명

[0295]

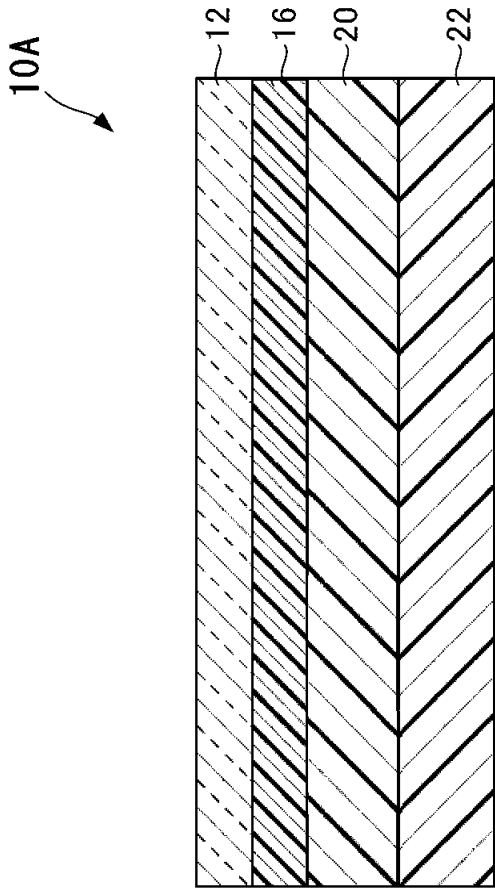
- 10A, 10B 반사 방지 필름
- 12 저굴절률층
- 16 고굴절률층
- 18 부가층(다른 층)

20 메타크릴 수지층(기재층)

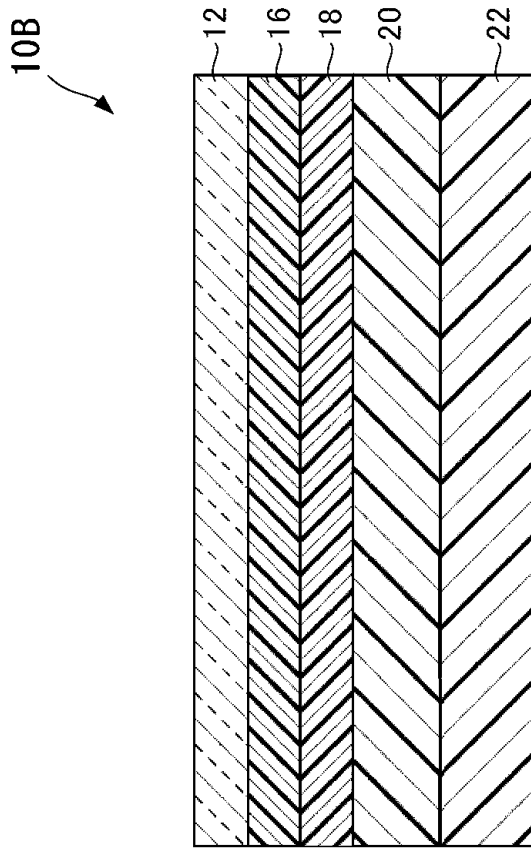
22 폴리카보네이트 수지층(기재층)

도면

도면1



도면2



도면3

