

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G02B 1/10  
G02B 5/30  
B32B 27/30  
G02B 1/11

(11) 공개번호 10-2005-0092425  
(43) 공개일자 2005년09월21일

(21) 출원번호 10-2005-7013223

(22) 출원일자 2005년07월16일

번역문 제출일자 2005년07월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/000559

(87) 국제공개번호 WO 2004/066001

국제출원일자 2004년01월22일

국제공개일자 2004년08월05일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00013922 2003년01월22일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 샷신 필름 가부시기가이샤  
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지

(72) 발명자 무라마츠 유우조우  
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지 샷신 필름가부시  
기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 반사방지막, 편광판 및 디스플레이 장치

요약

충분한 반사방지 특성 및 방오성 특성을 가지며, 내흡결성이 개선되는 반사방지막과, 투명 지지체, 하드코팅층, 및 저굴절율층을 순서대로 포함하고 하드코팅층이 다기능 아크릴레이트 모노머의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가생성물 (A) 와 옥사이드 부가생성물을 갖지 않는 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 의 중합 생성물을 포함하는 반사방지막을 제조하기 위한 방법.

대표도

도 1

색인어

반사방지막, 편광판, 디스플레이 장치

명세서

기술분야

본 발명은 반사방지막, 편광판 및 디스플레이 장치에 관한 것이다.

## 배경기술

일반적으로 반사방지막은 CRT, PDP, ELD 및 LCD 와 같은 디스플레이 장치의 디스플레이 최외부층으로서 이용되며, 외부광의 반사로 인한 이미지의 비취짐 (mirroring) 및 콘트라스트 감소를 방지하기 위해 광간섭 원리를 통하여 반사성을 감소시키는 기능을 갖는다.

이러한 반사방지막은 그 상부에 하드코팅층 및 저굴절율층을 갖는 투명 지지체를 포함하는 것으로 알려져 있다. 또한, 저굴절율층의 굴절율은 반사방지막의 반사율을 감소시키기 위하여 충분히 감소되어야 하는 것으로 알려져 있다.

예를 들면, 지지체인 트리아세틸 셀룰로오스를 함유하는 반사방지막과, 하드코팅층의 바인더 주성분인 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 UV 경화막에서, 450 내지 650 nm 의 파장 범위에서 1.6 % 이하의 평균 굴절율을 획득하기 위해 저반사층의 굴절율이 1.40 이하인 것이 필요하다. 1.40 이하의 굴절율을 갖는 재료의 예는 무기 물질로서 마그네슘 플루오라이드 및 칼슘 플루오라이드와, 유기 첨가물로서 많은 불소 함량을 갖는 불소 화합물을 포함한다. 그러나, 열등한 점착력으로 인해, 이러한 불소 화합물로부터 열등한 내흡결성을 갖는 막만을 획득할 수 있게 되어, 디스플레이의 최외부층으로 배치되는 막으로서 적합하지 않게 된다. 한편, 충분한 내흡결성을 보장하기 위하여 내흡결성을 향상시키는 통상의 화합물을 이용하는 경우, 반사성이 증가되는 문제를 초래하게 된다.

전술한 바와 같이, 저반사성과 내흡결성 개선이 동시에 실현될 수 없다는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 반사성을 감소시키기 위해 하드코팅층의 굴절율을 증가시키는 기술을 제안하였다 (예를 들면, JP-A-7-287102). 그러나, 고굴절율을 갖는 하드코팅층은 지지체에 대한 큰 굴절율 차이로 인하여, 막 상에 컬러 이종성이 발생하고, 반사성의 파장 의존성 또한 증가되는 문제를 갖는다.

또한, 가스 장벽 특성, 눈부심방지 특성 및 반사방지 특성이 우수한 눈부심 반사방지막이 제안되었다 (예를 들면, JP-A-7-333404). 그러나, CVD 에 의해 제조되는 실리콘 옥사이드막을 필요로 하므로, 습식 코팅에 의해 제조되는 경우에 비하여 생산성이 열등하다.

최외부층용 막의 내흡결성을 향상시키기 위하여, 각각의 기능층의 접착력을 개선시킬 수도 있다. 예를 들면, (A) 카르복실기를 함유하는 바인더 폴리머, (B) 광중합 개시제 및 (C) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 에틸렌 옥사이드 부가생성물을 함유함으로써, 감광성 수지 조성물의 접착이 개선되지만 (예를 들면, JP-A-7-56334), 내흡결성 개선이 더욱 필요하다.

## 발명의 개시

본 발명의 목적은 충분한 반사방지성 및 방오 (antifouling) 특성을 가지며 내흡결성이 개선된 반사방지막을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 현저하게 높은 제조 효율을 가지며, 충분한 반사방지성 및 방오 특성을 가지며 내흡결성을 개선시키는 반사방지막을 제조하기 위한 프로세스를 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 반사방지막을 포함하는 편광판 및 디스플레이 장치를 제공하는데 있다.

본 발명은 이러한 목적을 달성하기 위하여 다음의 구성을 갖는 반사방지막, 편광판 및 디스플레이 장치를 제공한다.

1. 투명 지지체, 하나 이상의 하드코팅층, 및 저굴절율층을 순서대로 포함하는 반사방지막으로서, 하드코팅층은, 다기능 아크릴레이트 모노머의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가생성물 (A) 와 옥사이드 부가생성물을 갖지 않는 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 와의 중합 생성물을 포함하는 반사방지막.

2. 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 는 1 내지 3 몰수의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 갖는, 항목 1 에서 개시되는 반사방지막.

3. 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 에틸렌 옥사이드 부가생성물인, 항목 1 또는 항목 2 에서 개시되는 반사방지막.
4. 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 는 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트의 혼합물인, 항목 1 내지 항목 3 중 어느 한 항목에서 개시되는 반사방지막.
5. 하드코팅층은 1.0  $\mu\text{m}$  내지 10.0  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 매트 입자와 바인더를 포함하며, 상기 바인더는 1.48 내지 2.00 의 굴절율을 갖는, 항목 1 내지 항목 4 중 어느 한 항목에서 개시되는 반사방지막.
6. 하드코팅층은 지르코늄 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 인듐 옥사이드, 아연 옥사이드, 주석 옥사이드, 안티몬 옥사이드, 및 실리콘 옥사이드로부터 선택되는 하나 이상의 옥사이드를 함유하는 무기 필러를 포함하는, 항목 1 내지 항목 5 중 어느 한 항목에서 개시되는 반사방지막.
7. 저굴절율층은 실리카 또는 마그네슘 플루오라이드를 함유하는 무기 필러를 포함하는, 항목 1 내지 항목 6 중 어느 한 항목에서 개시되는 반사방지막.
8. 저굴절율층에 함유되는 무기 필러는 0.001  $\mu\text{m}$  내지 0.2  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는, 항목 7 에서 개시되는 반사방지막.
9. 반사방지막의 각각의 층은 코팅 후 연속으로 방사 또는 열 조사에 의해 경화되는 경화막인, 항목 1 내지 항목 8 중 어느 한 항목에서 개시되는 반사방지막.
10. 항목 1 내지 항목 9 중 어느 한 항에 기재된 반사방지막을 제조하는 방법으로서, 롤 형상의 투명 지지체를 연속으로 풀어내는 단계; 및 이와 같이 풀어진 투명 지지체의 하나의 표면 상에, 마이크로그라비아 (microgravure) 코팅 방법에 의해 하드코팅층 및 저굴절율층 중 하나 이상을 코팅하는 단계를 포함하는, 반사방지막의 제조 방법.
11. 편광막과 2 개의 보호막을 포함하는 편광판으로서, 2 개의 보호막 중 하나 이상은 항목 1 내지 항목 9 중 어느 한 항에 기재된 반사방지막인, 편광판.
12. 항목 1 내지 항목 9 중 어느 한 항에 기재된 반사방지막을 포함하는 디스플레이 장치로서, 반사방지막의 저굴절율층이 디스플레이의 최외부층인, 디스플레이 장치.

### 도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 따른 반사방지막의 실시형태를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 2 는 실시예 2 에서 이용되는 텐터 연신 장치를 나타내는 개략도이다.

### 참조 부호 및 기호의 설명

- 1 : 눈부심방지 반사방지막
- 2 : 투명 지지체
- 3 : 매끄러운 하드코팅층
- 4 : 눈부심방지 하드코팅층
- 5 : 저굴절율층
- 6 : 매트 입자
- (a) : 막 투입 방향

(β) : 다음 프로세스로의 막 이송 방향

(a) : 막 투입 단계

(b) : 막 연신 단계

(c) : 다음 프로세스로 연신된 막을 이송하는 단계

A1 : 고정 수단으로 막을 고정하는 위치 및 막을 연신하기 시작하는 위치 (우측 상의 실질적인 유지 시작점)

B1 : 고정 수단으로 막을 고정하는 위치 (좌측상)

C1 : 막의 연신의 시작 위치 (좌측 상의 실질적인 유지 시작점)

Cx : 막의 연신의 기본적인 종료 위치 및 막 해제점 (좌측 상의 실질적인 유지 해제점)

Ay : 막 연신의 기본적인 종료 위치 (우측 상의 실질적인 유지 해제점)

| L1-L2 | : 양측 상의 막 유지 수단 간의 이동 차이

W : 연신 프로세스의 종료 시 막의 실질적인 폭

θ : 연신 방향과 막 이송 방향 사이에 형성되는 각도

21 : 투입되는 막의 중심선

22 : 다음 프로세스로 이송되는 막의 중심선

23 : 막 유지 수단의 트랙 (좌측)

24 : 막 유지 수단의 트랙 (우측)

25 : 투입된 막

26 : 다음 프로세스로 이송되는 막

27, 27' : 양 측 상에서의 막 유지 (고정) 시작점

28, 28' : 양 측 상에서의 막 유지 수단의 해제점

### 본 발명을 수행하기 위한 최적의 모드

(반사방지막)

이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태로서 바람직한 반사방지막의 기본적인 구성을 설명한다.

도 1 은 본 발명에 따른 반사방지막의 실시형태를 나타내는 개략적인 단면도이며, 이 경우, 반사방지막 (1) 은 투명 지지체 (2), 매끄러운 하드코팅층 (3), 눈부심방지 하드코팅층 (4) 및 저굴절율층 (5) 을 순서대로 포함하는 층구성을 갖는다.

눈부심방지 하드코팅층 (4) 은 내부에 분산 배치되는 매트 입자 (6) 를 함유한다. 매트 입자 (6) 이외의 눈부심방지 하드코팅층의 재료는 1.48 내지 2.00 의 굴절율을 갖는 것이 바람직하며, 저굴절율층은 1.38 내지 1.49 의 굴절율을 갖는 것이

바람직하다. 비록 매끄러운 하드코팅층 (3) 은 본 발명에서는 필수적이지 않지만, 막의 강도를 개선하기 위하여 코팅되는 것이 바람직하다. 매끄러운 하드코팅층 (3) 및 눈부심방지 하드코팅층 (4) 각각은 단일층 구조 또는 예를 들면 2 내지 4 층을 포함하는 다층구조를 가질 수도 있다. 유사하게 저굴절율층 (5) 은 단일층 구조 또는 다층구조를 가질 수도 있다.

하드코팅층과 저굴절율층 사이에 다른 수지층을 제공할 수 있고, 저굴절율층에 대하여 지지체에 먼 측에 예를 들면 최외부층에 방오층을 제공할 수도 있다.

(하드코팅층)

본 발명의 하드코팅층을 설명한다.

하드코팅층은 주성분으로서 강도를 개선하고 가교결합 수축을 방지하기 위하여 굴절율을 제어하기 위한 무기 필러와, 바인딩 특성 및 하드코팅 특성을 부여하는 폴리머로 형성된다. 주성분과 함께, 필요에 따라 눈부심방지 특성을 부여하기 위한 매트 입자를 첨가한다.

본 발명의 하드코팅층은 다음의 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 와 (B) 가 중합 경화된 생성물을 함유한다.

(A) 다기능 아크릴레이트 모노머의 프로필렌 옥사이드 부가생성물 또는 에틸렌 옥사이드

(B) 옥사이드가 첨가되지 않은 다기능 아크릴레이트 모노머

여기서 언급되는 아크릴레이트 모노머는 아크릴로일기를 갖는 아크릴레이트 모노머와 메타크릴레이트기를 갖는 메타크릴레이트 모노머를 의미한다. 여기서 언급되는 용어 "(메트)아크릴레이트" 는 "아크릴레이트 또는 메타크릴레이트" 를 의미한다.

본 발명에서, 에틸렌 옥사이드는 "EO" 로 약식 표기되고, 프로필렌 옥사이드는 "PO" 로 약식 표기되며, "EO" 또는 "PO" 의 몰수는 "n" 으로 나타낸다.

다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 의 옥사이드 부가생성물에서, EO 또는 PO 의 개수 n 은 평균값이 1 내지 15 인 것이 바람직하고, 1 내지 10 인 것이 보다 바람직하며, 1 내지 6 인 것이 보다 더욱 바람직하고, 1 내지 3 인 것이 특히 바람직하다.

모노머의 구체적인 예는 다음의 성분을 포함하지만, 본 발명을 이로 한정하는 것은 아니다.

A-1 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=1)

A-2 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=1.5)

A-3 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=2)

A-4 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=6)

A-5 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=1)

A-6 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=2)

A-7 : 글리세린 트리(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=2)

A-8 : 글리세린 트리(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=2)

A-9 : 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=2)

A-10 : 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=2)

- A-11 : 디메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=2)
- A-12 : 디메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=2)
- A-13 : 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=1.5)
- A-14 : 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물 (n=1)
- A-15 : 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=1.5)
- A-16 : 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트의 PO 부가생성물 (n=1)
- A-17 : 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아뉴레이트 트리(메트)아크릴레이트

이러한 모노머를 결합하여 이용할 수도 있다.

트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 EO 부가생성물을 모노머 (A) 라 한다. 전술한 구체적인 예 중에서, A-1, A-2 및 A-10 을 이용하는 것이 특히 바람직하다.

옥사이드가 첨가되지 않는 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 는 어떠한 첨가 처리로 투입되지 않은 통상의 다기능 모노머를 의미하며, 특히, 높은 경도를 갖는 방사선 경화성 수지를 제조하기 위하여 본 기술 분야에서 일반적으로 알려진 다기능 아크릴레이트 모노머를 바람직하게 이용한다. 모노머 (B) 의 구체적인 예는 다음의 화합물을 포함하지만, 본 발명을 이로 한정하는 것은 아니다.

- B-1 : 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트
- B-2 : 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트
- B-3 : 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트
- B-4 : 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트
- B-5 : 디트리메틸로프로판 테트라(메트)아크릴레이트
- B-6 : 디트리메틸로프로판 트리(메트)아크릴레이트
- B-7 : 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트
- B-8 : 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트
- B-9 : 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트
- B-10 : 글리세린 트리(메트)아크릴레이트
- B-11 : 1,2,3-사이클로헥산 트리(메트)아크릴레이트

이러한 화합물을 결합하여 이용할 수도 있다.

전술한 구체적인 예 중, B-3, B-7 및 B-8 이 바람직하며, B-7 및 B-8 의 혼합물을 또한 바람직하게 이용한다.

다기능 모노머 (A) 및 (B) 의 총 함량은, 모노머가 첨가되는 층 (추가층) 의 바인더 폴리머에 기초하여, 3 내지 100 wt% 인 것이 바람직하며, 10 내지 100 wt% 인 것이 보다 바람직하며, 30 내지 100 wt% 인 것이 가장 바람직하다. 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 에 대한 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 의 혼합량 비율, 즉, (A)/(B) 은 바람직하게는 5/95 내지 95/5 이며, 보다 바람직하게는 10/90 내지 90/10 이며, 더욱 바람직하게는 20/80 내지 80/20 이다.

하드코팅특성을 개선하기 위하여, 성분 (A) 및 (B) 은 중합 경화 후 높은 탄성계수를 나타내는 성분인 것이 바람직하다.

필요에 따라 본 발명의 하드코팅층에 다기능 아크릴레이트 모노머의 중합 생성물과 다른 성분을 함유할 수도 있다.

다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 및 (B) 의 중합 생성물과 다른 바인더 성분은 주사슬로서 폴리에테르 사슬 또는 포화 하이드로카본 체인을 갖는 폴리머가 바람직하며, 주사슬로서 포화 하이드로카본 체인을 갖는 폴리머가 보다 바람직하다.

주사슬로서 포화 하이드로카본 체인을 갖는 바인더 폴리머는 에틸렌성 불포화 모노머의 폴리머인 것이 바람직하다. 주사슬로서 포화 하이드로카본 체인 및 가교결합 구조를 갖는 바인더 폴리머는 2 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머의 (코)폴리머인 것이 바람직하다.

모노머 (A) 및 (B) 이외의 본 발명에 이용할 수 있는 에틸렌성 불포화기를 갖는 다른 화합물의 예는 (1,4-사이클로헥산디올 디아크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트와 같은) (메트)아크릴릭산 및 폴리하이드릭 알코올의 에스테르, (1,4-디비닐벤젠, 4-비닐벤조익산 2-아크릴올리에틸 에스테르 및 1,4-디비닐사이클로헥사논과 같은) 비닐 벤젠 및 그 유도체, (디비닐술폰과 같은) 비닐술폰 화합물, (메틸렌 비스아크릴아미드와 같은) 아크릴아미드 화합물, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 및 메타크릴아미드를 포함한다. 이러한 화합물들을 2 이상을 결합하여 이러한 성분을 이용될 수도 있다.

하드코팅층이 높은 굴절율을 갖기 위하여, 모노머는 할로젠 원자, 황 원자, 인 원자 및 질소 원자로부터 선택되는 하나 이상의 원자 또는 방향족 고리를 구조에 포함하는 것이 바람직하다.

고굴절율 모노머의 구체적인 예는 비스(4-메타크릴로일티오페닐)술폰아이드, 비닐나프탈렌, 비닐페닐술폰아이드 및 4-메타크릴록시페닐-4'-메톡시페닐 티오에테르를 포함한다. 이러한 모노머를 2 이상을 결합하여 이용할 수도 있다.

바인더 폴리머는 가교결합구조를 갖는다. 2 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머 대신 또는 이에 첨가하여, 가교결합 기능기를 갖는 모노머를 이용하여, 폴리머에 가교결합 기능기를 투입하고, 가교결합 기능기의 반응을 통하여 가교결합 구조를 바인더 폴리머에 투입할 수 있다.

가교결합 기능기의 예는 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리딘기, 옥사졸린기, 알데히드기, 카르보닐기, 하이드라진기, 카르복실기, 메틸올기, 및 활성 메틸렌기를 포함한다. 비닐술폰산, 산 무수화물, 시아노아크릴레이트 유도체, 멜라민, 에테르화 메틸올, 에스테르, 우레탄, 테트라메톡시실란, 및 금속 알콕사이드를 또한 가교결합 구조에 투입하기 위한 모노머로서 이용할 수도 있다. 또한 분해 작용 결과로서 가교결합 특성을 나타내는 이러한 기능기, 예를 들면, 블록형 이소시아네이트기를 이용할 수도 있다. 가교결합 기능기를 갖는 바인더 폴리머는 코팅 후 가열에 의해 가교결합 구조를 형성할 수 있다.

광 라디컬 중합 개시제 또는 열 라디컬 중합 개시제의 존재 하에서 가열 또는 이온 방사 조사에 의해 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머의 중합을 수행할 수 있다.

따라서, 본 발명의 반사방지막으로 본 발명의 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 및 (B) 를 함유하는 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머, 광 라디컬 중합 개시제 또는 열 라디컬 개시제, 매트 입자 및 무기 필러를 적어도 함유하는 코팅 조성물이 바람직하며, 투명 지지체 상에 이 코팅 조성물을 코팅한 후, 이온 조사 또는 열에 의해 중합 반응을 통하여 경화함으로써, 반사방지막을 형성한다.

라디컬 광 중합 개시제의 예는 아세토페논 화합물, 벤조페논 화합물, 미힐러 (Michler) 벤조일벤조에이트, 아밀록심 에스테르, 테트라메틸트리암 술폰아이드, 및 티옥산톤 화합물을 포함한다.

특히, 광벽개형 광 라디컬 중합 개시제가 바람직하다. 광벽개형 광 라디컬 중합 개시제는, 1991 년 Gijutsu Joho Kyokai Co., Ltd. 의 K. Takasusuki 저, 최신 UV 경화 기술 (Saishin UV Kouka Gijutsu), 159 페이지에서 설명되어 있다.

상업적 이용가능한 광벽개형 광 라디컬 중합 개시제의 예는 Ciba Geigy Ltd. 에서 제조된 Irgacure (651, 184 및 907) 을 포함한다.

광중합 개시제는 다기능 모노머 100 중량부 당 0.1 내지 15 중량부의 양으로 이용하는 것이 바람직하고, 1 내지 10 중량부로 이용하는 것이 보다 바람직하다.

감광제를 광중합 개시제에 첨가하여 이용할 수도 있다. 감광제의 구체적인 예는 n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸포스핀, 미힐러 케톤 및 티옥산톤을 포함한다.

주사슬로서 폴리에테르 체인을 갖는 폴리머는 다기능 에폭시 화합물의 고리-개방형 중합 생성물인 것이 바람직하다. 다기능 에폭시 화합물의 고리 개방형 중합은 광 산생성제 또는 열 산생성제의 존재 하에서 가열 또는 이온 방사의 조사에 의해 수행될 수 있다.

따라서, 반사방지막은 다기능 에폭시 화합물, 광 산 생성제 또는 열 산 생성제, 매트 입자 및 무기 필러를 함유하는 코팅 조성물을 준비하고, 코팅 조성물을 투명 지지체 상에 코팅한 후, 이온 방사 또는 열에 의해 중합 반응을 통하여 경화하는 방식으로 형성될 수 있다.

반사방지 특성을 부여하기 위하여, 하드코팅층은 후술되는 무기 필러 보다 큰 평균 입자 직경을 갖는 매트 입자를 함유할 수도 있다. 이 매트 입자는 바람직하게는 1 내지 10  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 가지며, 보다 바람직하게는 1.5 내지 7.0  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는다.

매트 입자의 예는 무기 화합물 입자 및 수지 입자를 포함한다. 매트 입자의 구체적인 바람직한 예에는 실리카 입자,  $\text{TiO}_2$  입자 및  $\text{ZrO}_2$  입자와 같은 무기 입자, 및 가교결합된 아크릴 입자, 가교결합된 스티렌 입자, 멜라민 수지 입자 및 벤조구아나민 수지 입자와 같은 수지 입자를 포함한다. 이들 중에서, 가교결합된 아크릴 입자 및 가교결합된 스티렌 입자가 바람직하다.

매트 입자는 정구형 또는 불규칙 형상 중 어느 것을 가질 수도 있다.

2 이상의 상이한 종류의 매트 입자를 결합하여 이용할 수도 있다.

매트 입자는, 하드코팅층 내의 매트 입자의 양을 기준으로 하여, 10 내지 1500  $\text{mg}/\text{m}^2$  의 양으로, 바람직하게는 100 내지 1000  $\text{mg}/\text{m}^2$  의 양으로 하드코팅층에 함유될 수 있다.

특히, 가교결합된 메틸 메타크릴레이트 입자 또는 가교결합된 스티렌 입자를 매트 입자로서 이용하는 것이 바람직하며, 하드코팅층의 두께의 1/2 보다 큰 직경을 갖는 매트 입자를 전체 매트 입자 중 30 내지 100 % 를 차지하는 것이 바람직하다. 입자 직경은 목적에 따라 변화되며, 단일분산된 (monodisperse) 입자의 경우, 특히, 2 종류 또는 3 종류의 입자를 종종 조합하여 이용한다. 매트 입자의 입자 사이즈 분포는 쿨터 카운터법 (coulter counter method) 에 의해 측정되며, 이와 같이 측정되는 분포는 입자 개수 분포로 변환된다. 평균 입자 직경은 입자 개수 분포에 기초하여 계산된다.

하드코팅층의 굴절율을 증가시키기 위하여, 하드코팅층은 매트 입자와 함께, 0.2  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.1  $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 0.06  $\mu\text{m}$  이하의 평균 입자 직경을 갖는 금속 옥사이드를 함유하는 무기 필러를 함유하는 것이 바람직하다. 평균 입자 직경의 하한은 바람직하게는 0.0001  $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 0.001  $\mu\text{m}$  이상이다.

하드 코팅층에 함유되는 무기 필러는 지르코늄, 티타늄, 알루미늄, 인듐, 아연, 주석, 안티몬, 및 실리콘의 옥사이드로부터 선택되는 하나 이상의 옥사이드를 함유하는 무기 필러인 것이 바람직하다.

고굴절율 매트 입자를 이용하는 눈부심방지 하드코팅층으로, 실리콘의 옥사이드를 함유하는 무기 필러를 이용함으로써, 이 층의 굴절율을 낮추어 매트 입자가 아닌 다른 부분과 매트 입자 사이의 굴절율 차이를 증가시키는 것이 바람직하다.



하드 코팅층에 이용되는 무기 필러의 구체적인 예는  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_3$ , ITO, 및  $SiO_2$  를 포함하고,  $TiO_2$  및  $ZrO_2$  는 고굴절율을 달성한다는 점에서 특히 바람직하다. 무기 필러는 그 표면 상부가 실란 결합 처리 또는 티타늄 결합 처리에 투입되고, 이러한 표면 처리제는 필러의 표면으로 바인더 종과의 반응이 가능한 기능을 부여하므로 바람직하게 이용된다.

무기 필러의 추가량은, 하드코팅층의 총 무게에 기초하여, 바람직하게는 10 내지 90 % 이고, 보다 바람직하게는 20 내지 80 % 이며, 특히 바람직하게는 30 내지 75 % 이다.

필러는 광의 파장보다 작은 입자 직경을 가지며, 산란을 초래하지 않음으로써, 바인더를 구성하는 폴리머에 필러를 분산시켜 획득된 분산체가 광학적으로 균일한 물질로서 작용한다.

본 발명의 눈부심방지 하드코팅층의 바인더, 즉, 주성분으로서 무기 필러와 폴리머를 함유하는 혼합물은, 1.48 내지 2.00의 굴절율을 갖는 것이 바람직하며, 1.50 내지 1.80의 굴절율을 갖는 것이 보다 바람직하다. 이 범위로 굴절율을 유지하기 위하여, 바인더 폴리머와 무기 필러의 종 및 비율을 적절하게 선택할 수도 있다.

본 발명의 하드코팅층은 1 내지  $10 \mu m$ 의 두께를 갖는 것이 바람직하며, 1.2 내지  $6 \mu m$ 의 두께를 갖는 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 하드코팅층의 표면 균일도를 확보하기 위하여, 코팅 불균일, 건조 불균일 및 국부적 결함 발생없이, 불소 표면활성제, 실리콘 표면 활성제, 또는 이들 중 하나를 이용하여, 눈부심 방지 하드코팅층 형성용 코팅 조성물에 하드코팅층을 제조하는 것이 바람직하다. 특히, 불소 표면 활성제는, 미량에 의해, 코팅 불균일, 건조 불균일, 국부적 결함과 같은 본 발명의 반사방지막의 표면 결함을 방지하기 때문에 이용된다.

불소 표면 활성제의 바람직한 예는, 스미토모 3M 사 (Sumitomo 3M, Ltd.) 에서 제조되는 Fluorad FC-431 과 같은 비이온을 함유하는 퍼플루오로알킬술폰산 아미드기 및 다이니폰 잉크 케미컬사 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 에서 제조되는 Megafac F-171, F-172, F-173 및 F-176PF 과 같은 올리고머를 함유하는 퍼플루오로알킬기를 포함한다. 실리콘 표면 활성제의 예는, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과 같은 측쇄의 말단 또는 올리고머의 중심사슬을, 폴리디메틸실록산과 같은 다양한 종류의 치환물과 변형함으로써 획득되는 것을 포함한다.

본 발명의 반사방지막에서, 일반적으로 투명 지지체와 눈부심방지 하드코팅층 사이에 코팅되는, 눈부심방지 특성을 갖지 않는 소위 매끄러운 하드코팅층을 제공하여 막 강도를 개선하는 것이 바람직하다.

매끄러운 하드코팅층용 재료는, 눈부심방지 특성을 부여하기 위한 매트 입자를 이용하지 않는다는 점을 제외하고, 눈부심방지 하드코팅층과 동일하게 될 수도 있으며, 바인더 폴리머와 무기 필러로부터 주로 형성될 수도 있다.

본 발명의 매끄러운 하드코팅층에서, 무기 필러는 실리카 또는 알루미늄인 것이 바람직하며, 특히 강도와 다용성 측면에서 실리카가 바람직하다. 무기 필러는 그 표면 상부를 실란 결합제에 투입하는 것이 바람직하며, 이러한 표면 처리제는 필러의 표면으로 바인더종과 반응할 수 있는 기능을 달성하므로 바람직하게 이용된다.

무기 필러의 첨가량은, 하드코팅층의 총 질량에 기초하여, 바람직하게는 10 내지 90 % 이며, 보다 바람직하게는 20 내지 80 % 이며, 특히 바람직하게는 30 내지 75 % 이다. 매끄러운 하드코팅층은 바람직하게는 1 내지  $10 \mu m$ 의 두께를 가지며, 보다 바람직하게는 1.2 내지  $6 \mu m$ 의 두께를 갖는다.

#### (저굴절율층)

본 발명의 저굴절율층을 설명한다.

본 발명의 반사방지막의 저굴절율층의 굴절율은 바람직하게는 1.38 내지 1.49 이며, 보다 바람직하게는 1.38 내지 1.44 이다.

저굴절율을 달성하기 위하여 저굴절율층은 다음의 식 (1) 을 만족하는 것이 바람직하다.

## 식 (1)

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3$$

식 (1) 에서,  $m$  은 양의 홀수를 나타내며,  $n_1$  은 저굴절율층의 굴절율을 나타내며,  $d_1$  은 저굴절율층의 두께를 나타낸다.  $\lambda$ 는 파장을 나타내며, 500 내지 550 nm 의 범위이다.

식 (1) 을 만족시키는 경우는 파장 범위 내에서 식 (1) 을 만족시키는  $m$  값 (양의 홀수, 일반적으로 1) 이 있다는 것을 의미한다.

저굴절율층을 형성하기 위한 재료를 아래에 설명한다.

본 발명의 저굴절율층은 저굴절율 바인더 성분으로서 불소 함유 폴리머를 함유하는 것이 바람직하다. 불소 함유 폴리머는 0.03 내지 0.15 의 역학적 마찰 계수 및 90° 내지 120° 의 물에 대한 접촉각을 가지며, 이온 방사 또는 열 조사 하에서 가교결합성을 가질 수 있는 불소 함유 폴리머인 것이 바람직하다.

저굴절율층에 이용되는 가교결합성 불소 함유 폴리머의 예는 퍼플루오로알킬기 함유 실란 화합물 (예를 들어, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로데실)트리에톡시실란), 및 구성 유닛으로서 가교결합 특성이 부여된 모노머 및 불소 함유 모노머를 함유하는 불소 함유 폴리머를 포함한다.

불소 함유 모노머 유닛의 구체적인 예는 플루오로올레핀 (예를 들면, 플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔), (메트)아크릴릭산의 부분적 또는 완전 불화 알킬 에스테르 유도체 (예를 들어, 오사카 유기화학 산업 (Osaka Organic Chemical Industry Ltd.) 에서 제조된 비스코트 6FM (Viscoat 6FM), 및 다이킨 산업 (Daikin Industries, Ltd.) 에서 제조된 M-2020) 및 완전 및 부분적 불화 비닐 에테르 화합물을 포함한다.

가교결합 특성을 부여하기 위한 모노머의 예는, 전방에 분자에 가교결합 기능을 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머, 및 카르복실기, 하이드록실기, 아미노기, 및 술폰산기 등을 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머 (예를 들면, (메트)아크릴릭산, 메틸올 (메트)아크릴레이트, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 및 알릴 아크릴레이트) 를 포함한다. 후자는 JP-A-10-25388 및 JP-A-10-147739 에 기재된 바와 같이 공중합 이후 가교결합 구조를 투입할 수 있다.

불소 함유 폴리머는 구성 유닛으로서 불소 함유 모노머만을 함유할 수도 있거나, 또는, 불소 함유 모노머 및 불소 원자를 함유하지 않는 모노머의 코폴리머일 수 있다. 결합하여 이용할 수 있는 모노머 유닛을 특별히 한정하지 않으며, 그 예는 올레핀 화합물 (예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 이소피렌, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드), 아크릴레이트 에스테르 화합물 (예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트), 메타크릴레이트 에스테르 화합물 (예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 스티렌 유도체 (예를 들면, 스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔 및  $\alpha$ -메틸스티렌), 비닐 에테르 화합물 (예를 들면, 메틸 비닐 에테르), 비닐 에스테르 화합물 (예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 신나메이트), 아크릴아미드 성분 (예를 들면, N-tert-부틸아크릴아미드 및 N-사이클로헥실아크릴아미드), 메타크릴아미드 성분 및 아크릴로니트릴 유도체를 포함한다.

불소 함유 폴리머는 방오성 특성을 부여하기 위하여 폴리실록산 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리실록산 구조를 투입하기 위한 방법은 특별히 제한되지 않으며, 바람직한 예는, JP-A-11-189621, JP-A-11-228631 및 JP-A-2000-313709 에 개시된 바와 같이 실리콘 마크로 (macro) 아조 개시제를 이용하여 폴리실록산 블록 공중합 성분을 투입하는 방법, 및 JP-A-2-251555 및 JP-A-2-308806 에 개시된 바와 같이 실리콘 마크로머 (macromer) 를 이용하여 폴리실록산 그래프트 공중합 성분을 투입하는 방법을 포함하는 것이다. 불소 함유 폴리머 중 폴리실록산 성분의 함량은 0.5 내지 10 wt% 인 것이 바람직하며, 1 내지 5 wt% 인 것이 특히 바람직하다.

또한, 전술한 절차 대신, 폴리실록산 함유 반응기를 첨가하는 것은 방오성 특성을 부여하기 때문에 바람직하다 (예를 들면, KF-100T, X-22-169AS, KF-102, X-22-3701IE, X-22-164B, X-22-5002, X-22-173B, X-22-174D, X-22-167B 및 X-22-161AS, 모두 신-에즈 케미컬 사의 제품명임; AK-5, AK-30 및 AK-32, 모두 토아고세이 사 (Toagosei

Co., Ltd.) 의 제품명임; 및 실라판 (Silapane) FM0275 및 실라판 FM0721, 모두 치소사 (Chisso Corp.) 의 제품명임). 폴리실록산은, 저굴절율층의 총 고체 함량에 기초하여, 0.5 내지 10 wt% 첨가되는 것이 바람직하며, 1 내지 5 wt% 첨가되는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 저굴절율층에서, 무기 필러는 막 강도를 개선하기 위하여 바람직하게 이용된다. 저굴절율층에 이용되는 무기 필러는 저굴절율을 갖는 것이 바람직하고, 무기 필러의 바람직한 예는 실리카 및 마그네슘 플루오라이드를 포함하며, 특히 실리카가 바람직하다.

무기 필러는 바람직하게는 0.001 내지 0.2  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.05  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는다. 필러의 입자 직경은 가능한한 균일한 (단일분산) 것이 바람직하다.

무기 필러의 첨가량은, 저굴절율층의 총 무게에 기초하여, 바람직하게는 5 내지 90 wt% 이며, 보다 바람직하게는 10 내지 70 wt% 이며, 특히 바람직하게는 10 내지 50 wt% 이다.

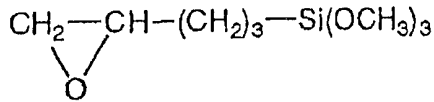
무기 필러는 표면 처리에 투입되는 것이 바람직하다. 표면 처리의 예는 플라즈마 방전 처리 및 코로나 방전 처리와 같은 물리적 표면 처리, 및 결합제를 이용하는 화학적 표면 처리를 포함하며, 결합제를 이용하는 것이 바람직하다. 결합제로서, (티타늄 결합제 및 실란 결합제와 같은) 유기알콕시 금속 화합물이 바람직하게 이용된다. 무기 필러가 실리카인 경우, 실란 결합 처리가 특히 효과적이다.

(유기실란 화합물)

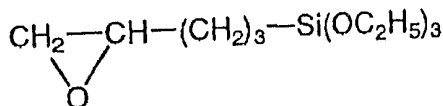
내흡결성의 관점에서 본 발명의 저굴절율층과 하드코팅층 중 하나 이상은 유기실란 화합물의 가수분해물 또는 그 부분 응축물, 즉, 졸 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

유기실란 화합물은 특별하게 제한되지 않지만, 바람직하게는 다음의 구체적인 화합물을 이용할 수 있다.

- S-1  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-2  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-3  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-4  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- S-5  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-6



S-7



유기실란 화합물의 가수분해 반응 및 응축 반응은 임의의 용매없이 또는 용매에서 수행될 수 있으며, 이 성분을 균일하게 혼합하기 위하여 유기 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 알코올, 방향족 하이드로카본, 에테르, 케톤, 및 에스테르를 바람직하게 이용할 수 있다.

용매는 유기실란 및 촉매를 분해하는 것이 바람직하다. 유기실란 및 촉매를 갖는 유기 용매에는 반응의 관점에서 코팅 조성물 또는 코팅 조성물 일부로서 이용되는 것이 바람직하며, 이 용매는 불소 함유 폴리머와 같은 다른 재료와의 혼합 시 분산성의 용해도를 감소시키지 않는 것이 바람직하다.

전술한 유기 용매 중 알코올의 예는 모노하이드릭 알코올 및 디하이드릭 알코올을 포함한다. 모노하이드릭 알코올로서, 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 포화 지방족 알코올이 바람직하다. 알코올의 구체적인 예는 메탄올, 에탄올, n-프로필 알코올, i-프로필 알코올, n-부틸 알코올, sec-부틸 알코올, tert-부틸 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 에틸렌 글리콜 아세테이트 모노에틸 에테르를 포함한다.

방향족 하이드로카본의 구체적인 예는 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌을 포함한다. 에테르의 구체적인 예는 테트라하이드로퓨란 및 디옥산을 포함한다. 케톤의 구체적인 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 디이소프로필 케톤을 포함한다. 에스테르의 구체적인 예는 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 프로필렌 카보네이트를 포함한다. 이러한 유기 용매는 단독으로 또는 2 종류 이상의 혼합물을 이용할 수도 있다.

유기실란 화합물의 가수분해반응 및 응축반응은 촉매 존재하에서 수행되는 것이 바람직하다. 촉매의 예는 하이드로클로릭산, 술폴릭산 및 니트릭산과 같은 무기산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 메탄술폰산 및 톨루엔술폰산과 같은 유기산, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 및 암모니아와 같은 무기기, 트리에틸아민 및 피리딘과 같은 유기기, 트리아소프로폭시 알루미늄 및 테트라부톡시 지르코늄과 같은 금속 알콕사이드를 포함하며, (무기산 및 유기산을 포함하는) 액시드 촉매가 졸 용액의 제조 안정성 및 졸 용액의 저장 안정성 관점에서 바람직하다. 염화수소산 및 황산은 무기산으로서 바람직하며, 4.5 이하의 물에서의 산 분해 상수 (25 °C 에서 pKa 값) 를 갖는 유기산이 바람직하다. 2.5 이하의 물에서의 산 분해 상수를 갖는 염화수소산, 황산 및 유기산이 더욱 바람직하다. 2.5 이하의 물에서의 산 분해 상수를 갖는 유기산이 보다 바람직하며, 메탄술폰산, 옥살산, 프탈릭산 및 말로닉산이 보다 더욱 바람직하고, 옥살산이 특히 바람직하다.

가수분해반응 및 응축반응은, 유기실란에 가수분해성 그룹 1 몰 당 물의 일반적으로 0.3 내지 2 몰, 바람직하게는 0.5 내지 1 몰 첨가된 후, 유기 용매의 존재 또는 부재하에서 교반되며, 바람직하게는, 25 내지 100 °C 의 온도에서 촉매의 존재 하에서 수행된다.

가수분해성 그룹이 알콕사이드이고 촉매가 유기 용매인 경우, 유기산의 술포기 또는 카르복실기가 프로톤을 제공하기 때문에 물의 첨가량이 감소될 수 있으며, 유기실란의 알콕사이드기 1 몰당 물 첨가량은 일반적으로 0 내지 2 몰이며, 바람직하게는 0 내지 1.5 몰이고, 보다 바람직하게는 0 내지 1 몰이고, 특히 바람직하게는 0 내지 0.5 몰이다. 알코올을 용매로서 이용하는 경우, 물을 실질적으로 첨가하지 않는 것이 바람직하다.

촉매 이용량은, 촉매가 무기산인 경우 가수분해성 그룹에 기초하여, 일반적으로 0.01 내지 10 몰% 이고, 바람직하게는 0.1 내지 5 몰% 이다. 촉매가 유기산인 경우, 그 이용량이 물의 첨가량에 따라 변화하는데, 물이 첨가되는 경우의 가수분해성 그룹에 기초할 때 일반적으로 0.01 내지 10 몰% 이고 바람직하게는 0.1 내지 5 몰% 이며, 물이 실질적으로 첨가되지 않는 경우의 가수 분해 그룹에 기초하여 일반적으로 1 내지 500 몰% 이고, 바람직하게는 10 내지 200 몰% 이며, 보다 바람직하게는 20 내지 200 몰% 이고, 특히 바람직하게는 50 내지 120 몰% 이다.

이 반응은 25 내지 100 °C 의 온도에서 교반함으로써 수행할 수 있으며, 유기실란의 반응성에 따라 이 온도를 적절하게 조절하는 것이 바람직하다.

유기실란의 적절한 졸 함량은 유기실란이 첨가되는 층에 따라 변화하며, 하드코팅층의 경우 매트 입자와 다른 고체 함량에 기초하여 바람직하게는 0.05 내지 3 wt% 이고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 wt% 이며, 보다 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.2 wt% 이다. 저굴절율층의 경우, 이 함량은 유기실란이 첨가되는 층의 고체 함량에 기초하여, 바람직하게는 0.1 내지 50 wt% 이며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20 wt% 이고, 특히 바람직하게는 2 내지 15 wt% 이다. 유기실란의 함량의 하한으로 인하여, 본 발명의 효과는 보다 우수하게 획득될 수 있다. 유기실란의 함량의 상한으로 인하여, 너무 큰 굴절율값을 방지할 수 있으며, 막의 형상 및 표면 특성이 개선될 수 있다.

유기실란 화합물은, 유기실란 화합물의 졸과 함께, 그 자체가 본 발명의 개별 층으로 이용될 수 있다. 바람직하게 이용될 수 있는 화합물의 구체적인 예는 유기실란 화합물에 대하여 예시한 화합물 S-1 내지 S-7 을 포함한다. 그 함량은, 화합물이 첨가되는 층의 매트 입자가 아닌 고체 함량에 기초하여 3 내지 20 wt% 이며, 보다 바람직하게는 5 내지 15 wt% 이다.

(투명 지지체)

본 발명의 반사방지막의 투명 지지체로서, 플라스틱막이 바람직하게 이용된다. 플라스틱막을 형성하는 폴리머의 예는 셀룰로오스 에스테르 (예를 들어, 후시 사진 필름 가부시키가이샤 (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 제조 TAC-TD80U 및 TD80UF 가 그 대표적인 예인 트리아세틸 셀룰로오스 및 디아세틸 셀룰로오스 등), 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 (폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리올레핀, 노르보넨 수지 (예를 들어, 제이에스알사 (JSR Corp.) 에서 제조된 제품명 Arton), 및 비정질 폴리올레핀 (예를 들면, 제온사 (Zeon Corp.) 에서 제조된 제품명 Zeonex) 를 포함한다. 이들 중에서, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트가 바람직하며, 트리아세틸 셀룰로오스가 특히 바람직하다.

트리아세틸 셀룰로오스는 단일층 구조를 갖거나 복수의 층으로 형성된다. 단일층 구조를 갖는 트리아세틸 셀룰로오스는, JP-A-7-11055 에서 설명되는 드럼 플로우 캐스팅 또는 밴드 플로우 캐스팅에 의해 제조될 수 있으며, 복수의 층으로 형성되는 후자의 트리아세틸 셀룰로오스는 JP-A-61-94725 및 JP-B-62-43846 에서 개시되는 소위 코-플로우 캐스팅 방법에 의해 제조된다. 이러한 방법들에서, 원료 플레이크는, 할로젠화 하이드로카본 (예를 들면, 디클로로메탄), 알코올 (예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 부탄올), 에스테르 (예를 들면, 메틸 포르메이트 및 메틸 아세테이트), 및 에테르 (예를 들면, 디옥산, 테트라하이드로퓨란 및 디에틸 에테르) 와 같은 용매에서 용해되며, 가소제, 자외선 광흡수제, 열화 방지제, 윤활제, 및 분리 가속제와 같은 다양한 첨가제를 첨가하여, 용액을 형성한다 (이하, 도프라 함). 이 도프는, 도프 공급 수단 (다이라 함) 에 의해, 지지체, 예를 들면, 수평 순환형 금속 벨트 또는 회전 드럼 상에서 플로우-캐스트된다. 단일층 구조의 경우, 단일 도프는 단일층으로 플로우-캐스트된다. 복수의 층의 경우, 저농도 셀룰로오스 에스테르 도프는 고농도 도프의 양면 상에 공동-플로우-캐스트 (co-flow-cast) 된다. 지지체 상에서 도프를 특정 기간까지 건조하여 강성을 갖는 막을 형성한 후, 이 막을 지지체로부터 분리한 후, 다양한 이송 수단에 의해 건조부로 이송하여, 용매를 제거한다.

트리아세틸 셀룰로오스를 용해하기 위한 용매의 대표적인 예에는 디클로로메탄을 포함한다. 그러나, 광대역 환경 및 작업 환경의 관점에서, 용매는 디클로로메탄과 같은 할로젠화 하이드로카본을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 용어 "실질적으로 할로젠화 하이드로카본을 갖지 않는" 는 유기 용매 내의 할로젠화 하이드로카본의 비율이 5 wt% 보다 작은 것 (바람직하게는 2 wt% 이하) 을 의미한다. 트리아세틸 셀룰로오스의 도프가 실질적으로 디클로로메탄 등을 함유하지 않는 용매를 이용함으로써 준비되는 경우, 다음의 특별한 분해 방법을 이용하는 것이 필요하다.

이하, 냉각 분해 방법이라 하는 제 1 분해 방법을 설명한다. 실온 정도의 온도 (-10 내지 40 °C) 에서 교반하면서 트리아세틸 셀룰로오스를 용매에 점진적으로 첨가한다. 다음으로, 이 혼합물을 -100 내지 -10 °C 의 온도로, 바람직하게는 -80 내지 -10 °C 의 온도로, 보다 바람직하게는 -50 내지 -20 °C 의 온도로, 가장 바람직하게는 -50 내지 -30 °C 의 온도로 냉각한다. 이 냉각 동작은, 예를 들면, 드라이 아이스-메탄올 조 (-70 °C) 또는 냉각된 디에틸렌 글리콜 용액 (-30 내지 -20 °C) 에서 수행될 수 있다. 트리아세틸 셀룰로오스 및 용매의 혼합물은 냉각 시 고화된다. 다음으로, 이 혼합물을 0 °C 에서 200 °C 의 온도, 바람직하게는 0 °C 에서 150 °C 의 온도, 보다 바람직하게는 0 에서 120 °C 의 온도, 가장 바람직하게는 0 에서 50 °C 의 온도로 가열함으로써, 트리아세틸 셀룰로오스가 용매에서 플로우 용액을 형성한다. 가열조에서의 가열 또는 실온에서 간단히 방치시키도록 함으로써, 가열 동작을 수행할 수도 있다.

고온 분해 방법이라 하는 제 2 분해 방법을 아래에 설명한다. 실온 정도의 온도 (-10 내지 40 °C) 에서 교반하면서 트리아세틸 셀룰로오스를 용매에 점진적으로 첨가한다. 본 발명의 트리아세틸 셀룰로오스 용액에서, 트리아세틸 셀룰로오스가 다양한 용매를 함유하는 혼합 용매에 첨가됨으로써 팽창되는 것이 바람직하다. 이 방법에서, 트리아세틸 셀룰로오스의 분해된 농도는 바람직하게는 30 wt% 이하이며, 막 형성 시 건조 효율 관점에서 볼 때, 가능한 높은 것이 바람직하다. 이 유기 용매를, 0.2 내지 30 MPa 의 압력 하에서, 70 내지 240 °C 의 온도, 바람직하게는 80 내지 220 °C 의 온도, 보다 바람직하게는 100 내지 200 °C 의 온도, 가장 바람직하게는 100 내지 190 °C 의 온도로 가열한다. 가열된 용액은 실제로는 코팅될 수 없으므로, 이용되는 용매의 최저 끓는점 이하의 온도로 냉각되는 것이 필수적이다. 이는 -10 내지 50 °C 의 온도로의 냉각 하에서 보통의 압력으로 용액이 회복되는 경우 일반적인 동작이다. 트리아세틸 셀룰로오스 용액을 함유하는 고압 및 고온 용기 또는 라인을, 실온으로 방치하도록 함으로써 이 냉각 동작을 단순하게 수행할 수 있고, 보다 바람직하게는 이 장치를 냉각수와 같은 냉각 매체를 이용하여 냉각할 수도 있다. 실질적으로 할로젠화 하이드로카본을 함유하지 않는, 디클로로메탄과 같은 셀룰로오스 아세테이트막 및 이를 제조하기 위한 프로세스는 기술 개시 제 2002-1745 (일본 발명 및 혁신 연구소, Japan Institute of Invention and Innovation 출판) 에 개시된다.

(무기 필러)

전술한 바와 같이, 막 강도의 개선의 관점에서, 무기 필러는 지지체 상의 개별층에 첨가되는 것이 바람직하다. 이 층에 첨가되는 무기 필러는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 그 종 및 양은 층의 굴절율, 막 강도, 두께 및 코팅 특성에 따라 적절하게 변화될 수 있다. 본 발명에 이용되는 무기 필러의 형상을 특별하게 제한하지 않는다. 예를 들면, 구형, 판형, 섬유형, 로드형, 불규칙한 형상 및 동공 형상을 바람직하게 이용할 수도 있으며, 분산성의 관점에서 구형인 것이 바람직하다.

본 발명에서 무기 필러를 이용하는 방법을 특별하게 제한하지 않는다. 물 또는 유기 용매에서 건조 상태 또는 분산 상태일 수 있다.

본 발명에서, 무기 필러의 응집 및 침전을 억제하기 위한 분산 안정제를 이용하는 것이 바람직하다. 분산 안정제의 예는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 셀룰로오스 유도체, 폴리아미드, 포스페이트 에스테르, 폴리에테르, 표면 활성제, 실란 결합제 및 티타늄 결합제를 포함한다. 특히, 실란 결합제는 경화 후 고강도를 갖는 막을 제공하기 때문에 바람직하다. 분산 안정제로서의 실란 결합제의 첨가량은 특별하게 제한되지 않지만, 예를 들면, 무기 필러의 100 중량부 당 1 중량부 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 분산 안정제를 첨가하기 위한 방법을 한정하지 않는다. 가수분해 후 첨가될 수도 있으며, 또한, 다른 방법으로, 분산 안정제로서의 실란 결합제 및 무기 필러를 혼합하고, 다음으로 이 혼합물을 가수분해 및 응축에 투입한다. 후자의 방법이 바람직하다.

하드코팅층 및 저굴절율층에 적합한 무기 필러는 앞에 설명하였다.

(목적)

본 발명의 반사방지막은 그 하나의 표면 상에 접착제층이 제공된 후, 디스플레이의 외부면 상에 배치되거나 실제로 편광판용 보호막으로서 이용된다. 이러한 경우, 주로 불소 함유 폴리머를 포함하는 최외부층이 투명 지지체 상에 제공된 후, 충분한 접착을 위하여, 감화 처리에 투입되는 것이 바람직하다. 감화 처리는 공지된 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들면, 이 막을 적절한 주기의 시간 동안 알칼리 용액에 담가 두는 것이 바람직하다. 알칼리 용액에 담근 후, 이 막을 물로 충분히 세정하거나 희석된 산에 담금으로써, 알칼리 성분을 중화시켜, 알칼리 성분이 이 막에 잔류하는 것을 방지하도록 한다.

최외부층을 갖는 면과 반대되는 면 상의 투명 지지체의 표면은 감화 처리를 통하여 소수성이 부여된다.

이와 같이 형성되는 소수성 표면은 폴리비닐 알코올을 주로 함유하는 편광막에 대한 접착 특성의 개선에 특히 효과적이다. 친수성 표면은 대기 중에서 먼지를 포획하는 것이 어려우므로, 이 먼지가 접착되어 있는 편광막과 반사방지막 사이에 개재되는 것이 어렵게 된다. 따라서, 먼지로 인한 국부적 결함을 방지하는데 효과적이다.

감화 처리는 최외부층을 갖는 면과 반대되는 투명 지지체의 표면의 물에 대한 접촉각이, 바람직하게는 40°이하, 보다 바람직하게는 30°이하, 특히 바람직하게는 20°이하가 되는 범위로 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명의 반사방지막이 액정 디스플레이 장치에 이용되는 경우, 접착제층은 그 하나의 표면 상에 제공되고, 이 막은 디스플레이의 외부면 상에 배치된다. 투명 지지체가 트리아세틸 셀룰로오스인 경우, 트리아세틸 셀룰로오스가 편광판의 편광층을 보호하기 위한 보호막으로서 이용되었기 때문에, 보호막으로서의 본 발명의 반사방지막은 비용의 측면에서 바람직하다.

(반사방지막을 제조하기 위한 프로세스)

본 발명의 반사방지막의 층은, 코팅 후 조사 또는 가열 경화에 연속으로 투입되어, 경화된 막을 포함하는 층인 것이 바람직하다.

구체적으로는, 본 발명의 반사방지막은 다음의 방법으로 제조될 수 있지만 본 발명을 이로 한정하는 것은 아니다.

개별층을 형성하기 위한 성분을 함유하는 코팅 조성이 바람직하다. 눈부심방지 하드코팅층을 형성하기 위한 코팅 조성은, K 코팅 방법, 에어 나이프 코팅 방법, 커튼 코팅 방법, 롤러 코팅 방법, 와이어 바 코팅 방법, 그라비아 코팅 방법 및 압출 코팅 방법과 같은 방법에 의해 투명 지지체 상에 코팅된 후 (미국 특허 제 2,681,294 호에 개시), 가열 및 건조된다. 이

러한 방법 중에서, 마이크로그래피어 코팅 방법을 이용하는 것이 특히 바람직하다. 그 후, 코팅된 층은 광 조사 또는 가열에 투입되어, 하드코팅층을 형성하기 위한 모노머를 중합화하고 경화한다. 하드코팅층은 이 절차를 통하여 이와 같이 형성된다.

매끄러운 하드코팅층은 눈부심방지 하드코팅층을 형성하기 전에 유사한 방법으로 필요에 따라 코팅 및 경화될 수도 있다.

유사한 방법으로 저굴절율층을 형성하기 위한 코팅 조성이 눈부심방지층 상에 코팅됨으로써, 저굴절율층이 광 조사 또는 가열을 통하여 형성된다. 본 발명의 반사방지막은 전술한 절차를 통해 이와 같이 획득된다.

본 발명에 이용되는 마이크로그래피어 코팅 방법은 다음의 특징을 갖는 코팅 방법이다. 약 10 내지 100 mm, 바람직하게는 20 내지 50 mm 의 직경을 가지며, 그 주변 전체 상에 새겨진 그래피어 패턴을 갖는 그래피어 롤이 지지체 바로 아래에 배치된다. 그래피어 롤은 지지체의 이송 방향과 반대 방향으로 회전되며, 그래피어 롤의 표면 상의 초과 코팅 조성물은 닥터 블레이드 방법에 의해 스크랩 오프됨으로써, 일정한 양의 코팅 조성물이 이러한 지지체의 상부 표면에 없는 상태인 위치에서 지지체의 하부 표면 상으로 이송됨으로써 코팅된다. 감김 형상의 투명 지지체는 연속으로 풀러내고, 이와 같이 풀어진 투명 지지체의 하나의 표면 상부에는 마이크로그래피어 코팅법에 의해 하드코팅층과 저굴절율층 중 하나 이상이 코팅되는 것이 바람직하다.

마이크로그래피어 코팅 방법의 코팅 조건으로서, 그래피어 롤 상에 새겨지는 그래피어 패턴의 라인 수는 바람직하게는 인치당 50 내지 800 라인, 보다 바람직하게는 인치당 100 내지 300 라인이며, 그래피어 패턴의 깊이는 바람직하게는 1 내지 600  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 5 내지 200  $\mu\text{m}$  이며, 그래피어 롤의 회전수는 바람직하게는 3 내지 800 rpm, 보다 바람직하게는 5 내지 200 rpm 이며, 지지체의 이송 속도는 바람직하게는 0.5 내지 100 m/min, 보다 바람직하게는 1 내지 50 m/min 이다.

통상 이와 같이 제조되는 본 발명의 반사방지막은 3 내지 55 %, 바람직하게는 4 내지 45 % 의 헤이즈값을 가지며, 450 내지 650 nm 파장에서의 평균 반사율은 2.4 % 이하, 바람직하게는 2.2 % 이하이다.

본 발명의 반사방지막은, 전술한 범위 내에서의 헤이즈값 및 평균 반사율로 인하여 투과된 이미지의 열화가 발생되지 않고 우수한 눈부심방지 특성 및 반사방지 특성을 제공한다.

#### (편광판)

편광판은 편광막과 그 양면으로부터 편광막을 개재하는 2 개의 보호막으로 주로 구성된다. 본 발명의 반사방지막은 그 양면으로부터 편광막을 개재하는 2 개의 보호막 중 하나 이상으로 이용되는 것이 바람직하다. 보호막으로서 본 발명의 반사방지막을 이용함으로써 편광판의 제조 비용이 감소될 수 있다. 또한, 외부 광의 반사는 본 발명의 반사방지막을 최외부층으로서 이용하여 방지됨으로써, 내흡결성 및 방오성 특성이 우수한 편광판을 획득할 수 있다.

편광막으로서, 공지되는 편광막과, 종방향에 평행 또는 수직하지 않은 흡수축을 갖는 긴 시트형 편광막으로부터 절단되어 획득되는 편광막을 이용할 수 있다. 종방향에 평행 또는 수직하지 않은 흡수축을 갖는 긴 시트형 편광막은 JP-A-2002-86554 호에 개시된 방법으로 제조될 수 있다.

#### (디스플레이 장치)

LCD, PDP, CRT 와 같은 이미지 디스플레이 장치에 본 발명의 반사방지막을 도포할 수 있다. 본 발명의 반사방지막은 투명 지지체를 가지므로, 이미지 디스플레이 장치의 이미지 디스플레이 표면에 투명 지지체의 면을 접착함으로써 이용된다.

본 발명의 반사방지막을 편광막의 표면 보호막 중 하나로서 이용하는 경우, 바람직하게는, TN, STN, VA, IPS, OCB, 및 ECB 모드의 투과, 반사, 또는 반투과형 액정 디스플레이 장치에 이용될 수 있다.

VA 모드의 액정셀은 (1) 로드형 액정 라인 분자가 전압을 인가하지 않을 때 실질적으로 수직 방향으로 배향되지만 전압을 인가할 때 실질적으로 수평 방향으로 배향되는 엄격한 의미의 VA 모드 액정셀 (JP-A-2-176625 에 개시) 을 포함하며, 또한, (2) 시야각을 개선하기 위한 MVA 모드의 액정셀 (Digest of Tech. Papers (Proceedings), vol. 28, (1997) p.845, SID97 에 개시), (3) 전압을 인가하지 않을 때 로드형 액정 라인 분자가 실질적으로 수직 방향으로 배향되지만

전압을 인가할 때 트위스트 멀티도메인으로 배향되는 모드의 액정 (Proceedings of Japan Liquid Crystal Symposium, p. 58 내지 59 (1998) 에 개시), 및 (4) 서바이벌 (survival) 모드의 액정셀 (LCD International 98 에서 보고) 를 포함한다.

OCB 모드의 액정셀은, 로드형 액정 라인 분자가 액정셀의 상부 및 하부가 반대 방향 (대칭적) 으로 각각 배향되고, 미국 특허 제 4,583,825 호 및 제 5,410,422 호에서 개시되는 벤드 배향 모드의 액정셀을 이용하는 액정 디스플레이 장치이다. 벤드 배향 모드 액정셀은 액정셀의 상부와 하부가 각각 대칭 방향으로 배향되는 로드형의 액정 라인 분자로 인하여 자체 광보상 기능을 갖는다. 따라서, 이 액정 모드는 또한 OCB 액정 모드라 한다. 벤드 배향 모드의 액정 디스플레이 장치는 응답 속도를 가지므로 이롭다.

전압이 인가되지 않을 때 로드형 액정 라인 분자가 실질적으로 수평 방향으로 배향되는 ECB 모드의 액정셀은, 컬러 TFT 액정 디스플레이 장치로서 가장 일반적으로 이용되며, 다양한 문헌에서 설명된다. 예를 들면, 토레이 리서치 센터 (Toray Research Center, Inc.) 에서 2001 년 발행한 "EL, PDP, LCD Displays" 에서 개시된다.

특히, JP-A-2001-100043 에 개시된 바와 같이, TN 모드 및 IPS 모드 액정 디스플레이 장치로의 적용 시, 특히 본 발명의 반사방지막에 반대되는 2 개의 보호막 중 한 면 상에 시야각 개선 효과를 갖는 광보상막을 바람직하게 이용함으로써, 하나의 편광판의 두께를 가지고 반사방지 효과 및 시야각 향상 효과를 갖는 편광판을 획득할 수 있다.

[실시예]

다음의 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 이로 한정되는 것은 아니다.

(유기실란 졸 조성물 (a) 의 제조)

교반기 및 리플럭스 콘덴서가 구비된 반응기에, 161 부의 아크릴로일록시프로필 트리메톡시실란, 123 부의 옥살산 및 415 부의 에탄올을 부어 혼합하고, 이 혼합물을 70 °C 에서 5 시간 동안 반응시킨 후, 실온으로 냉각하여, 유기실란 졸 조성물 (a) 을 획득하였다.

(매끄러운 하드코팅층 코팅 조성물 (a) 의 제조)

메틸 에틸 케톤 및 사이클로헥사논의 50/50 혼합 용매 403 g 에, 347 g 의 시중에서 입수가 가능한 실리카 함유 UV 경화 하드코팅 조성 (제이에스알사에서 제조된 Desolite Z7526, 고체 농도 : 72 %, 실리카 함량 : 38 %, 평균 입자 직경 : 20 nm) 물을 희석하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 조성물 (A) 의 제조)

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #360) 84 g, 디펜타 에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠사에서 제조된 DPHA) 의 혼합물 17 g, 및 시중에서 입수가 가능한 실리카 함유 UV 경화 하드코팅 조성물 (제이에스알사에서 제조된 개선된 용매 조성물을 갖는 Desolite Z7526, 고체 농도 : ca. 72 %, 고체 함량 중 SiO<sub>2</sub> 함량 : ca. 38 %, 중합성 모노머 및 중합 개시제 함유) 163 g 에, 19.2 g 의 메틸 이소부틸 케톤 및 27.1 g 의 메틸 에틸 케톤을 첨가하였다. 여기에 중합 개시제 (시바 게이지 사 (Ciba Geigy Ltd.) 에서 제조된 Irgacure 184) 5.8 g 을 더 첨가한 후 교반 및 혼합하였다. 결과 조성물을 코팅한 후 자외선 경화에 의해 획득되는 코팅막은 1.51 의 굴절율을 가졌다. 이 결과 조성물에, 폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로, 3.5 μm 의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리스티렌 입자로 분류된 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.) 에서 제조된 SXS-350H) 을 분산시켜 획득되는 분산 52.2 g 을 첨가한 후, 다음으로, 폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로, 5 μm 의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리스티렌 입자로 분류된 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 SXS-500H) 을 분산시켜 획득되는 분산 57.1 g 을 더 첨가하였다. 마지막으로, 여기에 유기실란 졸 조성물 6.6 g 을 더 첨가하여 혼합물을 획득하였다.

이 혼합물을 30 μm 의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (A) 를 제조하였다.



(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (B) 의 제조)

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #360) 122 g, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠사에서 제조된 DPHA) 의 혼합물 73.2 g, 및 중합 개시제 (시바 게이지 사 (Ciba Geigy Ltd.) 에서 제조된 Irgacure 184) 10.6 g 에, 79.3 g 의 메틸 이소부틸 케톤 및 36.1 g 의 메틸 에틸 케톤을 첨가하였다. 이 결과 조성물을 코팅한 후 자외선 경화에 의해 획득된 코팅막은 1.53 의 굴절율을 가졌다. 이 조성물에, 3.5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 가교결합성 폴리스티렌 입자의 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사 (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.) 에서 제조된 SXS-350H)(폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로 분산됨) 48.0 g 과, 5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 가교결합성 폴리스티렌 입자의 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 SXS-500H)(폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로 분산됨) 63.0 g 을 첨가하였다. 마지막으로, 여기에 유기실란 졸 조성물 5.9 g 을 더 첨가한 후 20 분 동안 분산기에 의해 교반하고, 다음으로, 30  $\mu\text{m}$  의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (B) 를 제조하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (C) 의 제조)

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #360) 80 g, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠사에서 제조된 DPHA) 의 혼합물 21 g, 및 시중에서 입수 가능한 지르코니아-함유 UV 경화 하드코팅층 조성물 (제이에스알사에서 제조된 DeSolite Z7404, 고체 농도 : 61 %, 고체 함량 중 지르코니아 함량 : 68 %, 평균 입자 직경 : 20 nm, 중합성 모노머 및 중합 개시제 함유) 327 g 에, 16.0 g 의 메틸 이소부틸 케톤 및 19.8 g 의 메틸 에틸 케톤을 첨가한 후 교반하여 혼합하였다. 이 결과 조성물을 코팅한 후 자외선 경화에 의해 획득된 코팅막은 1.70 의 굴절율을 가졌다.

이 결과 조성물에, 폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로, 3  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리메틸 메타크릴레이트 입자로 분류되는 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 MXS-300) 을 분산시켜 획득되는 분산 30.4 g 를 첨가하였고, 다음으로, 5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리메틸 메타크릴레이트 입자로 분류되는 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 SXS-500) 을 분산시켜 획득되는 분산 8.5 g 을 폴리트론 분산 장치에서 20 분 동안 10000 rpm 으로 분산시켜 더 첨가하였다. 마지막으로, 여기에 유기실란 졸 조성물 9.8 g 을 더 첨가한 후 20 분 동안 분산기에 의해 교반하고, 다음으로, 30  $\mu\text{m}$  의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (C) 를 제조하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (D) 의 제조)

코팅 조성물 (C) 의 제조시 이용되는 Viscoat #360 (오사카 유기 산업 사 제조) 을 Aronix M-350 (토아고세이사 제조)(트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 ( $n \approx 6$ ) 으로 대체한다는 점을 제외하고, 코팅 조성물 (C) 와 동일한 방법으로 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (E) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (F) 의 제조)

코팅 조성물 (C) 의 제조시 이용되는 Viscoat #360 (오사카 유기 산업 사 제조) 을 Aronix M-320 (토아고세이사 (Toagosei Co., Ltd.) 에서 제조)(트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 PO 부가생성물 ( $n \approx 2$ ) ) 으로 대체한다는 점을 제외하고, 코팅 조성물 (C) 와 동일한 방법으로 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (F) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (G) 의 제조)

코팅 조성물 (C) 의 제조시 이용되는 Viscoat #360 (오사카 유기 화학 산업에서 제조) 을 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트의 EO 부가생성물 ( $n=2$ ) 으로 대체한다는 점을 제외하고, 코팅 조성물 (C) 와 동일한 방법으로 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (G) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (H) 의 제조)

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #360) 127 g 를 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠사에서 제조된 DPHA) 의 혼합물 76.4 g 에 첨가하고, 여기에 중합 개시제 (시바 케이지사에서 제조된 Irgacure 184) 10.8 g 을 더 첨가한 후 교반하여 혼합하였다. 메틸 이소부틸 케톤 60.0 g 및 메틸 에틸 케톤 33.0 g 을 여기에 첨가한 후 혼합하였다. 이 결과 조성물을 코팅한 후 자외선 경화에 의해 획득된 코팅막은 1.53 의 굴절율을 가졌다.

이 결과 조성물에, 폴리트론 분산 장치에서, 20 분 동안 10000 rpm 으로, 5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리메틸 메타크릴레이트 입자로 분류되는 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 MXS-500) 102 g 를 첨가하였고, 다음으로, 2.5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 실리카 입자의 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산을 분산하여 획득한 분산 (니폰 소쿠바이 사 (Nippon Shokubau Co., Ltd.) 에서 제조된 Seahostar KE-P250, 제품명) 95 g 을 폴리트론 분산 장치에서 30 분 동안 10000 rpm 으로 분산시켜 더 첨가하였다. 마지막으로, 여기에 유기실란 졸 조성물 6.1 g 을 더 첨가한 후 20 분 동안 분산기에 의해 교반하고, 다음으로, 30  $\mu\text{m}$  의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (H) 를 제조하였다.

#### (눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (I) 의 제조)

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #360) 66.5 g 를 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠사에서 제조된 DPHA) 의 혼합물 18.5 g 에 첨가하고, 여기에 시중에서 입수가 가능한 지르코니아-함유 UV 경화 하드코팅 조성물 (제이에스알사에서 제조된 DeSolite Z7404, 고체 농도 : 61 %, 고체 함량 중 지르코니아 함량 : 68 %, 평균 입자 직경 : 20 nm) 260 g 을 메틸 이소부틸 케톤 56 g 과 메틸 에틸 케톤 18 g 으로 희석하였다. 여기에 실란 결합제 (신에쓰 케미컬사에서 제조된 KBM-5105) 28 g 을 첨가한 후 혼합하였다. 이 결과 조성물을 코팅한 후 자외선 경화에 의해 획득된 코팅막은 1.61 의 굴절율을 가졌다.

이 결과 조성물에, 3  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리메틸 메타크릴레이트 입자로 분류되는 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 MXS-300)(폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로 분산하여 획득되는 분산) 42 g 를 첨가하였고, 다음으로, 1.5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 실리카 입자의 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 Seahostar KE-P150, 제품명)(폴리트론 분산 장치에서, 40 분 동안 10000 rpm 으로 분산하여 획득되는 분산) 111 g 을 더 첨가하였다. 이 결과 조성물을 20 분 동안 분산기에 의해 교반하고, 다음으로, 30  $\mu\text{m}$  의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (I) 를 제조하였다.

#### (눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (J) 의 제조)

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #360) 80 g, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 산업에서 제조된 Viscoat #295) 21 g, 및 시중에서 입수가 가능한 지르코니아-함유 UV 경화 하드코팅 조성물 (제이에스알사에서 제조된 DeSolite Z7404, 고체 농도 : 61 %, 고체 함량 중 지르코니아 함량 : 68 %, 평균 입자 직경 : 20 nm, 중합성 모노머 및 중합 개시제 함유) 327 g 에 메틸 이소부틸 케톤 16.0 g 과 메틸 에틸 케톤 19.8 g 를 첨가하였다. 이 결과 조성물을 코팅한 후 자외선 경화에 의해 획득된 코팅막은 1.70 의 굴절율을 가졌다.

이 결과 조성물에, 폴리트론 분산 장치에서, 30 분 동안 10000 rpm 으로, 3  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리메틸 메타크릴레이트 입자로 분류되는 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 MXS-300) 을 분산하여 획득되는 분산 30.4 g 를 첨가하였고, 다음으로, 여기에, 폴리트론 분산 장치에서, 20 분 동안 10000 rpm 으로, 5  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 강화 가교결합성 폴리메틸 메타크릴레이트 입자로 분류되는 30 % 메틸 이소부틸 케톤 분산 (소켄 케미컬 엔지니어링사에서 제조된 MXS-500, 제품명) 을 분산하여 획득한 분산 48.5 g 을 더 첨가하였다. 마지막으로, 여기에 유기실란 졸 조성물 9.8 g 을 더 첨가한 후 20 분 동안 분산기에 의해 교반하고, 다음으로, 30  $\mu\text{m}$  의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (J) 를 제조하였다.

#### (눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (U) 의 제조)

코팅 조성물 (A) 의 제조시 이용되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 산업에서 제조, Viscoat #360) 의 EO 부가생성물을 이용하지 않고, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠사 제조, DPHA) 혼합물의 양을 101 g 으로 증가시킨 점을 제외하고, 코팅 조성물 (A) 와 동일한 방법으로 비교용 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (U) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (V) 의 제조)

코팅 조성물 (B) 의 제조시 이용되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 EO 부가생성물 (오사카 유기 화학 산업에서 제조, Viscoat #360)을 이용하지 않고, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠 제조, DPHA) 혼합물의 양을 195.2 g 으로 증가시킨 점을 제외하고, 코팅 조성물 (B) 와 동일한 방법으로 비교용 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (V) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (W) 의 제조)

코팅 조성물 (C) 의 제조시 이용되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 산업에서 제조, Viscoat #360) 의 EO 부가생성물을 이용하지 않고, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠 제조, DPHA) 혼합물의 양을 101 g 으로 증가시킨 점을 제외하고, 코팅 조성물 (C) 와 동일한 방법으로 비교용 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (W) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (X) 의 제조)

코팅 조성물 (H) 의 제조시 이용되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 산업에서 제조, Viscoat #360) 의 EO 부가생성물을 이용하지 않고, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠 제조, DPHA) 혼합물의 양을 203.4 g 으로 증가시킨 점을 제외하고, 코팅 조성물 (H) 와 동일한 방법으로 비교용 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (X) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (Y) 의 제조)

코팅 조성물 (I) 의 제조시 이용되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 산업에서 제조, Viscoat #360) 의 EO 부가생성물을 이용하지 않고, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (니폰 가야쿠 제조, DPHA) 혼합물의 양을 85 g 으로 증가시킨 점을 제외하고, 코팅 조성물 (I) 와 동일한 방법으로 비교용 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (Y) 을 준비하였다.

(눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (Z) 의 제조)

코팅 조성물 (J) 의 제조시 이용되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 산업에서 제조, Viscoat #360) 의 EO 부가생성물을 이용하지 않고, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (오사카 유기 화학 사에서 제조한 Viscoat #295) 의 양을 101 g 으로 증가시킨 점을 제외하고, 코팅 조성물 (J) 와 동일한 방법으로 비교용 눈부심방지 하드코팅층 코팅 조성물 (Z) 을 준비하였다.

(저굴절율층 코팅 조성물 (1) 의 제조)

1.42 의 굴절율을 갖는 열 가교결합성 불소-함유 폴리머 (제이에스알 사에서 제조된 JN-7228) 150 g 에, 실리카 졸 (니산 화학 산업사 (Nissan Chemical Industries, Ltd.) 에서 제조된 MEK-ST, 평균 입자 직경 : 15 nm, 고체 농도 : 30 %) 14 g, 유기실란 졸 조성물 (a) 4.0 g, 메틸 에틸 케톤 30 g 및 사이클로헥산은 6.0 g 을 첨가한 후 교반하고, 이 결과 조성물을 1  $\mu$ m 의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 저굴절율층 코팅 조성물 (1) 을 제조하였다.

(저굴절율층 코팅 조성물 (2) 의 제조)

1.42 의 굴절율을 갖는 열 가교결합성 불소-함유 폴리머 (제이에스알 사에서 제조된 JN-7228, 고체 농도 : 6 %) 150 g 에, 실리카 졸 (니산 화학 산업사에서 제조된 MEK-ST 와 유사하지만 상이한 입자 직경을 갖는 제품, 평균 입자 직경 : 45

nm, 고체 농도 : 30 %) 14 g, 유기실란 졸 조성물 (a) 4.0 g, 메틸 에틸 케톤 30 g 및 사이클로헥산은 6.0 g 을 첨가한 후 교반하고, 이 결과 조성물을 1  $\mu\text{m}$  의 개구 사이즈를 갖는 폴리프로필렌 필터로 여과하여, 저굴절율층 코팅 조성물 (2) 을 제조하였다.

(실시예 1)

매끄러운 하드코팅층 (a), 눈부심방지 하드코팅층 (A 내지 J 및 U 내지 Z), 및 저굴절율층 (1, 2) 을 다음의 방식으로 코팅 하였다. 이와 같이 결합된 층들의 조합을 아래의 표 1 에 나타낸다.

(1) 매끄러운 하드코팅층의 코팅

롤 형상의 80  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 트리아세틸 셀룰로오스막 (후지 샤신 가부시키키가이샤에서 제조된 TAC-TD80U) 을 풀고, 30 rpm 의 그라비아 롤 회전수 및 10 m/min 의 이송 속도의 조건 하에서 닥터 블레이드, 및 인치당 180 라인수 및 40  $\mu\text{m}$  의 깊이를 가지며 50 mm 의 직경을 갖는 그라비아 패턴을 갖는 마이크로그라비아 롤을 이용하여, 그 상부에 전술한 매끄러운 하드코팅층 (코팅 조성물) 을 코팅하였다. 이 코팅층을 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 분 동안 건조한 후, 160 W/cm 의 공기 냉각 금속 할라이드 램프를 이용하여, 0.1 % 이하의 산소 농도를 갖는 질소 퍼지 하에서, 코팅층을 400 mW/cm<sup>2</sup> 의 조도 및 300 mJ/cm<sup>2</sup> 의 도즈량의 자외선 조사에 의해 경화함으로써, 2.5  $\mu\text{m}$  두께의 매끄러운 하드코팅층을 형성한 후, 감았다 (winding).

(2) 눈부심방지 하드코팅층의 코팅

롤 형상의 80  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 트리아세틸 셀룰로오스막 (후지 샤신 가부시키키가이샤에서 제조된 TAC-TD80U) 또는 그 위에 형성된 매끄러운 하드코팅층을 갖는 트리아세틸 셀룰로오스막을 다시 30 rpm 의 그라비아 롤 회전수 및 5 m/min 의 이송 속도의 조건 하에서 닥터 블레이드, 및 인치당 180 내지 140 라인수 및 40  $\mu\text{m}$  의 깊이를 가지며 50 mm 의 직경을 갖는 그라비아 패턴을 갖는 마이크로그라비아 롤을 이용하여, 그 상부에 전술한 매끄러운 하드코팅층 코팅조성물을 코팅하였다. 이 코팅층을 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 4 분 동안 건조한 후, 160 W/cm 의 공기 냉각 금속 할라이드 램프 (아이그래픽사 제조) 를 이용하여, 질소 퍼지 하에서, 이 코팅층을 400 mW/cm<sup>2</sup> 의 조도 및 300 mJ/cm<sup>2</sup> 의 도즈량의 자외선 조사에 의해 경화함으로써, 2.5 내지 4.5  $\mu\text{m}$  두께의 눈부심방지 하드코팅층을 형성한 후, 감았다.

(3) 저굴절율층의 코팅

그 상부에 매끄러운 하드코팅층 및 눈부심방지 하드코팅층이 형성되는 트리아세틸 셀룰로오스막 또는 눈부심방지 하드코팅층만이 형성된 트리아세틸 셀룰로오스막을 다시 풀고, 그 상부에, 30 rpm 의 그라비아 롤 회전수 및 10 m/min 의 이송 속도의 조건 하에서 닥터 블레이드, 및 인치당 180 라인수 및 40  $\mu\text{m}$  의 깊이를 가지며, 50 mm 의 직경을 갖는 그라비아 패턴을 갖는 마이크로그라비아 롤을 이용하여 전술한 저굴절율층 코팅 조성물을 코팅하였다. 이 코팅층을 80  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 분 동안 건조한 후, 240 W/cm 의 공기 냉각 금속 할라이드 램프를 이용하여, 질소 퍼지 하에서, 이 코팅층을 400 mW/cm<sup>2</sup> 의 조도 및 300 mJ/cm<sup>2</sup> 의 도즈량의 자외선 조사에 의해 경화하고, 140  $^{\circ}\text{C}$  에서 10 분 동안 가열하여 가교결합시킴으로써, 0.096  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 저굴절율층을 형성한 후, 감았다.

표 1.

시료 번호	매끄러운 하드코팅층 코팅성분	반사방지막 하드코팅층 코팅성분	저온절융층 코팅성분
101 (본발명)	$\alpha$	A	1
102 (본발명)	$\alpha$	C	1
103 (본발명)	none	A	1
104 (본발명)	none	B	1
105 (본발명)	none	C	1
106 (본발명)	none	D	1
107 (본발명)	none	E	1
108 (본발명)	none	F	1
109 (본발명)	none	G	1
110 (본발명)	none	H	1
111 (본발명)	none	I	1
112 (본발명)	none	J	1
113 (본발명)	none	U	1
114 (본발명)	none	V	1
115 (본발명)	none	W	1
116 (본발명)	none	X	1
117 (본발명)	none	Y	1
118 (본발명)	none	Z	1
119 (본발명)	none	A	2
120 (본발명)	none	B	2
121 (본발명)	none	C	2
122 (본발명)	none	H	2
123 (본발명)	none	I	2

(반사방지막의 평가)

이 결과막을 다음의 항목에 대하여 평가하였다.

(1) 평균 반사율

스펙트로포토미터 (자스코사 (JASCO Co., Ltd.) 제조) 를 이용하여 5°의 입사각에서 380 nm 내지 780 nm 의 파장 영역에서 스펙트럼 반사율을 측정하였다. 이 결과를 450 내지 650 nm 의 평균 반사율에서 나타냈다.

(2) 헤이즈

이 결과막의 헤이즈를 헤이즈미터 (니폰 덴쇼쿠 산업사에서 제조된 Model 1001DP) 로 측정하였다.

(3) 연필 경도의 평가

내흡결성의 평가를 위하여 JIS K5400 에 따른 연필 경도의 평가를 수행하였다. 반사방지막의 조건을 2 시간 동안 25 ℃ 의 온도 및 60 % 의 상대습도로 조절한 다음, JIS S6006 으로 정의되는 3H 테스트 연필로 1 kg 의 하중 하에서 흡결을 내었다. 이 평가는 다음의 기준으로 이루어졌다.

A : 5 개의 테스트 샘플에서 흡결이 발견되지 않았다.

B : 5 개의 테스트 샘플 중 1 또는 2 개 흡결이 발견되었다.

C : 5 개의 테스트 샘플 중 3 이상의 흡결이 발견되었다.

(4) 접촉각 및 지문 점착의 평가

방오성 특성을 평가하기 위하여, 반사방지막 샘플의 조건을 2 시간 동안 25 ℃ 의 온도 및 60 % 의 상대습도로 조절한 다음, 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 샘플의 표면에 지문을 바른 후, 이 지문을 세척 형겅으로 닦아내고, 이 상태를 관찰하여, 지문의 점착을 다음의 기준으로 평가하였다.

A : 지문이 완전하게 지워졌다.

B : 지문이 약간 보인다.

C : 지문이 실질적으로 지워지지 않았다.

(5) 역학적 마찰 계수

표면 윤활 특성의 평가를 위하여, 반사방지막 샘플에 대하여 역학적 마찰 계수를 평가하였다. 이 샘플의 조건을 2 시간 동안 25 ℃ 의 온도 및 60 % 의 상대습도로 조절한 다음, 100 g 의 하중 및 60 cm/min 의 속도에서 5 mm 의 직경을 갖는 스테인레스 스틸볼에 의해 역학적 마찰 측정 장치 (HEIDON-14) 를 이용하여 측정하였다.

(6) 눈부심방지 특성의 평가

반사방지막 상에 노출형 (naked) 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 비추고, 비취진 이미지 흐림 (blur) 의 정도를 다음의 기준으로 평가하였다.

AA : 형광 램프의 윤곽이 실질적으로 인식되지 않았다.

A : 형광 램프의 윤곽이 약간 인식되었다.

B : 형광 램프가 흐리지만 그 윤곽이 인식되었다.

C : 형광 램프가 실질적으로 흐리지 않았다.

(7) 눈부심의 평가

루버로 커버되는 형광 램프로부터 확산되는 광을 반사방지막 상에 반사시키고, 그 표면 눈부심을 다음의 기준으로 평가하였다.

A : 실질적으로 눈부심이 관찰되지 않았다.

B : 약간의 눈부심이 관찰되었다.

C : 육안 사이즈의 눈부심이 관찰되었다.

(8) 강모에 의한 내흡결성의 평가

다음의 조건 하에서 러빙 테스터를 이용하여 러빙 테스트에 반사방지막을 투입하였다.

샘플의 조절 조건 : 25 °C, 60 %RH, 2 시간 이상

러빙 재료 : 강모 (니혼 강모 (Nihon Steel Wool Co., Ltd.) 사에서 제조, 등급 0000) 을 샘플과 접촉된 상태로 테스터의 러빙 팁 말단 (1 cm<sup>2</sup>) 상에 포함시켜 밴드로 고정하였다.

이동 거리 (한 방향) : 13 cm

러빙 속도 : 13 cm/sec

하중 : 200 g/cm<sup>2</sup>

팁 말단의 접촉 면적 : 1 cm<sup>2</sup>

러빙 횟수 : 10 회 왕복

이와 같이 러빙 테스트에 투입된 샘플의 배면 상에 유성 블랙 잉크를 코팅하고, 다음의 기준에 의해 반사된 광에 의해 육안으로 러빙된 부분 상의 흡결을 관찰하였다.

AA : 꼼꼼한 관찰에 의해서도 흡결을 완전하게 관찰하지 못하였다.

A : 꼼꼼한 관찰에 의해 얇은 흡결을 약간 관찰하였다.

AB : 얇은 흡결을 관찰하였다.

B : 중간 흡결을 관찰하였다.

C : 두꺼운 흡결을 관찰하였다.

(9) 젖은 면 버드 러빙 (bud rubbing) 에 대한 내성 평가

러빙 테스터의 팁 말단에 면 버드를 고정하였다. 매끄러운 디쉬에서 클립으로 상부 단부 및 하부 단부 상에 샘플을 고정하고, 샘플 및 면 버드를 25 °C 의 실온에서 25 °C 의 물에 담그었다. 이 샘플을 다양한 러빙 회수로 300 g 의 하중 하에서 면 버드로 러빙하였다. 러빙 조건은 다음과 같았다.

러빙 거리 (한 방향) : 1 cm

러빙 속도 : 초당 약 2 회 왕복

러빙되는 샘플을 관찰하고, 다음의 기준에 의해, 막의 박리 발생 시의 러빙 회수로서 러빙 내성을 평가하였다.

C : 0 내지 30 회 왕복시 막이 박리되었다.

BC : 10 내지 30 회 왕복시 막이 박리되었다.

B : 30 내지 50 회 왕복시 막이 박리되었다.

AB : 50 내지 100 회 왕복시 막이 박리되었다.

A : 100 내지 150 회 왕복시 막이 박리되었다.

AA : 150 회 이상 왕복시 막이 박리되었다.

(10) 중심선 평균 거칠기 (Ra) 의 평가

이와 같이 제조된 눈부심방지 반사방지막에 대하여, 표면 거칠기 측정기 (코사카 연구소 (Kosaka Laboratory) 제조, AY22) 를 이용하여, 중심선 평균 거칠기 (Ra) 를 평가하였다. 중심선 평균 거칠기 (Ra) 의 값은 고해상도 모니터에 적용할 수 있는 눈부심방지 반사방지막을 개발할 때 중요한 척도이다. 이 수가 작을 때, 이 막은 고해상도 모니터에 적용할 수 있다.

(11) 헤이즈 표면 특성의 평가

이와 같이 제조된 눈부심방지 반사방지막을 18×30 cm 샘플로 절단하고, 샘플의 표면 (즉, 저굴절율층에 대한 반대면) 을 블랙 영구 펠트 마커로 칠하였다. 형광 램프 하에서 저굴절율층의 면 상의 표면 특징을 관찰하여, 다음의 기준에 의해 헤이즈 표면 특성을 평가하였다.

A : 표면에 걸쳐 균일한 반사광을 관찰하였고 헤이즈를 발견하지 못하였다.

B : 헤이즈 (패치) 형상의 반사광의 얇은 비평탄함이 몇몇 위치에서 발견하였다.

C : 헤이즈 형상의 반사광의 비평탄함이 표면에 걸쳐 발견되었다.

평가 결과를 상세하게 설명한다. 샘플 중에서 본 발명의 샘플은 지문 접촉에 대하여 등급 A 로 평가되고, 눈부심방지 특성에 대하여 등급 A 내지 B 로 평가되었으며, 눈부심에 대하여 등급 A 로 평가되고, 접촉각은 100° 내지 103° 의 범위로 평가되었다. 역학적 마찰 계수는 0.07 내지 0.1 의 범위였으며, 바람직하다. 반사방지 특성 및 연필 경도는 눈부심방지 반사방지막에서 필요한 레벨을 초과하는 값이었다.

다른 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

본 발명에 따른 샘플 (101 내지 112 및 119 내지 123) 은 비교예 샘플 (113 내지 118) 에 비하여 강모에 대한 내흡결성이 우수한 것으로 발견되었다. 이러한 결과는, 모노머 (B) 만을 이용하는 종래 구성에 비교할 때, 다기능 아크릴레이트 화합물 (A) 의 EO 또는 PO 부가생성물이 옥사이드가 첨가되지 않은 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 와 결합하여 이용되는 본 발명의 효과에 의해 획득되는 것이 자명하다.

헤이즈 표면 특성에 대한 본 발명의 샘플 (105) 및 비교예 샘플 (115) 의 평가 결과에 따르면, 얇은 헤이즈 비평탄성이 샘플 (115) 에서 관찰되었지만, 샘플 (105) 는 반사광의 헤이즈 불균일성을 나타내지 않고 깨끗한 표면 특성을 제공하였다.

**표 2.**



샘플 번호	평균 반사율 (%)	헤이즈 (%)	연필경도	강모에 의한 내물결성	젖은 면 바드	Ra (µm)
101 (본발명)	2.1	43	A	A	A	0.13
102 (본발명)	2.1	48	A	A	A	0.13
103 (본발명)	2.2	42	A	A	A	0.14
104 (본발명)	2.2	41	B	A	A	0.13
105 (본발명)	2.1	49	A	A	A	0.14
106 (본발명)	2.2	48	A	A	A	0.13
107 (본발명)	2.1	47	B	AA	A	0.13
108 (본발명)	2.1	48	A	A	A	0.13
109 (본발명)	2.2	48	A	A	A	0.13
110 (본발명)	2.3	23	B	A	A	0.12
111 (본발명)	2.1	53	A	A	A	0.11
112 (본발명)	2.2	43	B	A	A	0.13
113 (비교예)	2.2	43	A	B	A	0.13
114 (비교예)	2.1	42	B	B	A	0.13
115 (비교예)	2.2	49	A	B	A	0.13
116 (비교예)	2.3	24	B	B	A	0.13
117 (비교예)	2.1	53	A	C	A	0.11
118 (비교예)	2.2	44	B	B	A	0.13
119 (비교예)	2.2	42	B	AA	A	0.14
120 (비교예)	2.3	50	A	A	A	0.14
121 (비교예)	2.2	24	B	AA	A	0.14
122 (비교예)	2.3	43	A	AA	A	0.14
123 (비교예)	2.2	54	A	A	A	0.12

본 발명에 따라 샘플 (101 내지 112 및 119 내지 123) 의 막을 이용하여, 눈부심방지 반사방지 편광판을 제조하였다. 최 외부층으로서 반사방지막이 배치된 편광판을 이용하여 액정 디스플레이 장치를 제조하였다. 외부광의 반사가 없는 우수한 콘트라스트를 획득하였으며, 눈부심방지 특성으로 인하여 흐릿하게 비춰진 이미지와 함께 우수한 시인성을 획득하였다.

다음으로, 편광자, 투명 지지체를 포함하는 광보상막 및 배향고정된 디스크틱 액정을 갖는 광학 이방성층을 갖는 본 발명에 따른 샘플과, 광산란층을 갖는 편광판을 조합하여, 액정 디스플레이 장치를 제조하였다. 액정 디스플레이 장치의 시인성에 대한 평가는, 우수한 콘트라스트를 획득하고, 눈부심방지 특성으로 인하여 흐릿하게 비춰지는 이미지와 함께 우수한 성능을 획득하였다는 것을 나타냈다.

(반사방지막의 감화 처리)

실시에 1 의 샘플 101 내지 123 을 다음의 처리에 투입하였다.

1.5 N 의 수산화 나트륨 수용액을 준비하고, 50 °C 로 유지하였다. 0.01 N 희석 황산 수용액을 준비하였다.

이와 같이 제조된 반사방지막을 2 분 동안 수산화 나트륨 수용액에 담근 후, 물에 담그고, 수산화 나트륨 수용액을 제거하였다. 다음으로, 반사방지막을 1 분 동안 희석된 황산 수용액에 담근 다음, 물에 담그고, 희석된 황산 수용액을 제거하였다. 이 반사방지막을 100 °C 에서 충분히 건조하였다.

이와 같이 제조된 감화 처리에 투입된 반사방지막을 다음의 방법으로 평가하였다.

(12) 감화 처리로 인한 막의 박리 평가

100 장의 반사방지막을 감화 처리에 투입하고, 감화 처리 전후의 막의 박리 존재를 다음의 3 가지 등급으로 평가하였다.

A : 100 장 전부에 박리가 완전하게 관찰되지 않았다.

B : 5 장 이하에서 박리가 관찰되었다.

C : 5 장 초과에서 박리가 관찰되었다.

(13) 크로스컷 (crosscut) 접착의 평가

편광판용 보호막의 조건을 2 시간 동안 25 °C 의 온도 및 60 % 의 상대습도에서 조절하였다. 편광판용 보호막의 최외부층의 표면은 11×11 라인으로 크로스컷되었다. 크로스컷 표면 상에 폴리에스테르 접착 테이프 (닛토덴고 가부시킴이샤 제조, No. 31B) 를 접착하여 잘 붙인 후, 그로부터 빠르게 벗겨내었다. 보호막의 동일한 위치 상에서 접착 테이프의 접착 및 박리 동작을 3 회 반복하고, 다음의 3 가지 등급으로 막의 박리 발생을 육안으로 관찰하였다.

A : 100 개의 사각형에서 박리가 완전하게 관찰되지 않았다.

B : 2 개 이하의 사각형에서 박리를 관찰하였다.

C : 2 개 초과 사각형에서 박리를 관찰하였다.

접착 평가의 결과, 실시예 1 의 샘플 전체에서, 감화 처리로 인한 박리 및 크로스컷 표면 상의 박리를 관찰하지 못하였다.

본 발명의 샘플에 대하여 하드코팅층 및 저굴절율층을 갖는 면과 반대면 상에서의 물과의 접촉각을 측정한 결과, 접촉각은 모든 샘플에 대하여 40° 내지 30° 범위였다.

(실시예 2)

25 °C 에서 60 초 동안 2.0 g/L 의 요오드와 4.0 g/L 의 요오드화칼륨을 함유하는 수용액에 PVA (폴리비닐 알코올) 막을 담근 다음, 25 °C 에서 60 초 동안 10 g/L 의 붕산을 함유하는 수용액에 담그었다. 다음으로, 이 막을 도 2 에 나타낸 구성을 갖는 텐터 연신 장치로 투입하여 5.3 배 연신하였다. 텐터는 도 2 에 나타낸 연신 방향에 대하여 조절된 후, 폭을 일정하게 유지하였다. 이 막을 80 °C 분위기에서 건조한 다음, 텐터에서 분리하였다. 그 양측 상의 텐터 클립들 사이의 이송 속도의 차이는 0.05 % 보다 작았으며, 이와 같이 투입된 막의 중심선과 다음 프로세스로 이송되는 막의 중심선 사이의 각도는 46° 이었다. 텐터의 양 단부 상에서의 막 유지 수단들 간의 이동차 |L1-L2| 는 0.7 m 이며, 연신 프로세스의 말단에서의 실질적인 막의 폭 (W) 은 0.7 m, 즉, 이 관계는 |L1-L2| =W 를 충족하였다. 텐터의 출구에서의 실질적인 연신 방향은 다음 프로세스로 이송되는 막의 중심선 (22) 에 대하여 45° 로 하강하였다. 텐터의 출구에서는 막의 구겨짐이나 변형이 발생되지 않았다.

접착제로서 3% PVA 수용액 (쿠라레이샤 (Kuraray Co., Ltd.) 에서 제조된 PVA-117H) 을 이용하여, 이 연신된 막에 후지 사신 가부시킴이샤에서 제조되는 Fujitac (3.0 nm 의 리타데이션값을 갖는 셀룰로오스 트리아세테이트막) 을 접착하고, 80 °C 에서 건조하여 650 mm 의 유효폭을 갖는 편광판을 획득하였다. 이와 같이 획득되는 편광판의 흡수축의 방향은 종방향에 대하여 45° 로 하강하였다. 편광판은 43.7 % 의 투과율 및 550 nm 에서 99.97 % 의 편광도를 가졌다. 이 편광판을, 절단될 예지가 웹 막의 종방향에 정확하게 평행하도록 310×233 mm 의 크기로 절단하여, 예지에 대하여 45 도로 하강하는 흡수축 및 91.5 % 의 면효율을 갖는 편광판을 획득하였다.

감화 처리에 투입되는 실시예 1의 본 발명의 샘플(101 내지 112 및 119 내지 123)의 막을 전술한 편광판에 접착하여, 눈부심방지 및 반사방지막을 갖는 편광판을 제조하였다. 이 편광판을 이용하여 외부면 상에 반사방지층을 갖는 액정 디스플레이 장치를 제조하였다. 외부광의 반사없이 우수한 콘트라스트를 획득하였으며, 눈부심방지 특성으로 인하여 흐릿하게 비치는 이미지와 함께 우수한 시인성을 획득하였다.

(실시예 3)

45°하강하는 흡수축을 갖는 편광판의 제조 시, 후지 사진 가부시키가이샤에서 제조되는 Fujitac (3.0 nm의 리타레이션 값을 갖는 셀룰로오스 트리아세테이트막) 대신, 감화처리에 투입되었던 실시예 1의 본 발명의 샘플(101 내지 112 및 119 내지 123)의 막을 이용하였다는 점을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 편광판을 제조하였다. 이 편광판을 이용하여 최외부층 상에 반사방지층을 갖는 액정 디스플레이 장치를 제조하였다. 실시예 2와 유사하게, 외부광의 반사없이 우수한 콘트라스트를 획득하였으며, 눈부심방지 특성으로 인하여 흐릿하게 비치는 이미지를 갖는 우수한 시인성을 획득하였다.

(실시예 4)

55 °C에서 2분 동안 1.5 N의 수산화나트륨 수용액에, 실시예 1의 본 발명의 샘플 101 내지 112 및 119 내지 123을 담근 후, 물에서 중화시키고 세정하여, 그 배면 상의 트리아세틸 셀룰로오스 표면을 감화 처리에 투입하였다. 이와 같이 획득된 막을 폴리비닐 알코올에 요오드를 흡수시켜 제조한 편광판의 상부면 상에 접착한 후 연신하였다. 전술한 바와 동일한 조건으로 감화 처리에 투입되었던 80 μm의 두께를 갖는 트리아세틸 셀룰로오스막(후지 사진 필름 가부시키가이샤 제조, TAC-TD80U)을 편광막의 다른 표면 상에 접착하여 편광판을 제조하였다. 이와 같이 제조된 편광판을 접착하여, 최외부층인 반사방지막을, 투과형 TN 액정 디스플레이 장치를 갖는 노트북 개인용 컴퓨터용 액정 디스플레이 장치(스미토모 사(Sumitomo 3M, Ltd.)에서 제조된 D-BEF, 백라이트와 액정셀 사이의 편광 선택층을 갖는 편광 산란막)의 시인층 상의 편광판으로 대체하도록 하였다. 그 결과, 배경의 반사가 현저하게 적은 매우 우수한 표시 품질을 갖는 디스플레이 장치를 획득하였다.

(실시예 5)

본 발명의 샘플(101 내지 112 및 119 내지 123)을 갖는 투과형 TM 액정셀에서는, 디스코틱 구조 유닛의 디스크 표면이 투명 지지체의 표면에 대하여 하강하고 디스코틱 구조 유닛의 디스크 표면과 투명 지지체 사이에서 형성되는 각도가 광학 이방성층의 깊이 방향으로 변화하는, 시인각 향상막(후지 사진 필름 가부시키가이샤 제조, Wide-View Film SA-12B)을 시인층의 편광판의 액정셀층 상의 보호막, 및 백라이트층 상의 편광판의 액정셀층 상의 보호막으로 이용하였다. 그 결과, 밝은 실내에서 우수한 콘트라스트, 매우 넓은 수직수평 시야각, 매우 우수한 시인성 및 높은 디스플레이 품질을 갖는 액정 디스플레이 장치를 획득하였다.

(실시예 6)

실시예 1에서 제조된 본 발명의 샘플(101 내지 112 및 119 내지 123)을 접착제를 통해 유기 EL 디스플레이 장치의 표면 상의 글라스판에 접착하였다. 그 결과, 글라스 표면 상의 반사가 억제되고 높은 시인성을 갖는 디스플레이 품질을 획득하였다.

(실시예 7)

실시예 1에서 제조된 본 발명의 샘플(101 내지 112 및 119 내지 123)을 이용하여 한 면 상에 반사방지막을 갖는 편광판을 제조하였다. 반사방지막을 갖는 면과 반대되는 편광판의 표면 상에 λ/4판을 접착하고, 이 편광판을 유기 EL 디스플레이 장치의 표면 상의 글라스판 상에 접착하였다. 그 결과, 표면 글라스판의 내부 상의 반사 및 표면 상의 반사를 억제하여, 높은 시인성을 갖는 디스플레이 장치를 획득하였다.

### 산업상이용가능성

본 발명에 따르면, 다기능 아크릴레이트 모노머(A)의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가생성물, 및 옥사이드가 첨가되지 않은 다기능 아크릴레이트 모노머(B)를 결합하여 이용하여, 충분한 반사방지 능력 및 방오성 특성을 유지

하면서, 내흡결성을 개선시킬 수 있으므로, 코팅된 막의 헤이즈 표면 특성의 결함이 억제되는 반사방지막을 제공할 수 있다. 또한, 고 생산성으로 생산할 수 있는 반사방지막을 제조하기 위한 프로세스를 제공할 수 있다. 또한, 높은 시인성을 갖는 디스플레이 장치를 제조할 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

투명 지지체, 하나 이상의 하드코팅층, 및 저굴절율층을 순서대로 포함하는 반사방지막으로서,

상기 하드코팅층은, 다기능 아크릴레이트 모노머의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 부가생성물 (A) 과 옥사이드 부가생성물을 갖지 않는 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 와의 중합 생성물을 포함하는, 반사방지막.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서,

상기 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 는 1 내지 3 몰수의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 갖는, 반사방지막.

**청구항 3.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 다기능 아크릴레이트 모노머 (A) 는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트의 에틸렌 옥사이드 부가생성물인, 반사방지막.

**청구항 4.**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다기능 아크릴레이트 모노머 (B) 는 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트와의 혼합물인, 반사방지막.

**청구항 5.**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하드코팅층은 1.0  $\mu\text{m}$  내지 10.0  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는 매트 입자 (matt particle) 와 바인더를 포함하며,

상기 바인더는 1.48 내지 2.00 의 굴절율을 갖는, 반사방지막.

**청구항 6.**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하드코팅층은, 지르코늄 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 인듐 옥사이드, 아연 옥사이드, 주석 옥사이드, 안티몬 옥사이드 및 실리콘 옥사이드로부터 선택되는 하나 이상의 옥사이드를 함유하는 무기 필러 (inorganic filler) 를 포함하는, 반사방지막.

#### 청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저굴절율층은 실리카 또는 마그네슘 플루오라이드를 함유하는 무기 필러를 포함하는, 반사방지막.

#### 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 저굴절율층에 함유되는 상기 무기 필러는 0.001  $\mu\text{m}$  내지 0.2  $\mu\text{m}$  의 평균 입자 직경을 갖는, 반사방지막.

#### 청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반사방지막의 각각의 층은 코팅 후 연속으로 방사 또는 열 조사에 의해 경화되는 경화막인, 반사방지막.

#### 청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 반사방지막을 제조하는 방법으로서,

롤 형상의 투명 지지체를 연속으로 풀어내는 단계; 및

이와 같이 풀어진 상기 투명 지지체의 하나의 표면 상에, 마이크로그라비어 (microgravure) 코팅 방법에 의해 하드코팅 층 및 저굴절율층 중 하나 이상을 코팅하는 단계를 포함하는, 반사방지막의 제조 방법.

#### 청구항 11.

편광막과 2 개의 보호막을 포함하는 편광판으로서,

상기 2 개의 보호막 중 하나 이상은 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 반사방지막인, 편광판.

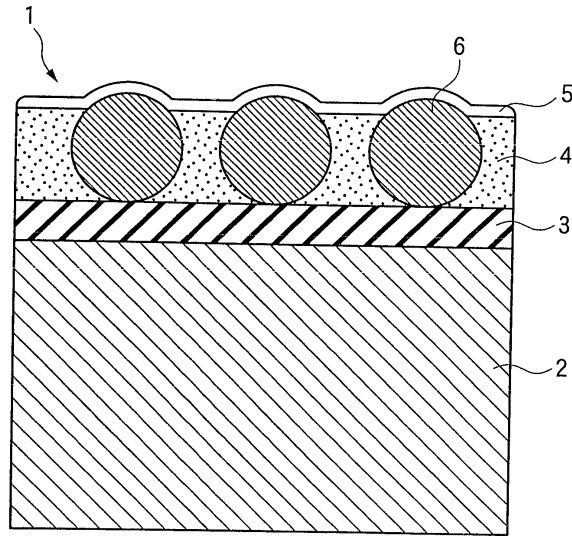
#### 청구항 12.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 반사방지막을 포함하는 디스플레이 장치로서,

상기 반사방지막의 저굴절율층은 디스플레이의 최외부층인, 디스플레이 장치.

도면

도면1



도면2

