



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2007-0112140  
 (43) 공개일자 2007년11월22일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>G02F 1/1335</i> (2006.01) <i>G02B 5/30</i> (2006.01)<br/> <i>B05D 1/26</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7019231<br/>             (22) 출원일자 2007년08월22일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2007년08월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/303808<br/>             국제출원일자 2006년02월22일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2006/090879<br/>             국제공개일자 2006년08월31일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             JP-P-2005-00045993 2005년02월22일 일본(JP)<br/>             (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>후지필름 가부시키키가이샤</b><br/>             일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>나카무라 가즈히로</b><br/>             일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210<br/>             후지필름가부시키키가이샤 나이<br/> <b>이노우에 가즈미</b><br/>             일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210<br/>             후지필름가부시키키가이샤 나이<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 36 항

**(54) 필름, 그 제조방법, 상기 필름을 사용한 편광판, 및 상기편광판을 사용한 액정 표시 장치 및 표시장치**

**(57) 요약**

필름은 투명 지지체; 및 0 내지 40%의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값과 0.3 내지 20%의 표면 산란에 기인한 헤이즈 값을 가지는 방현층을 포함한다.

(72) 발명자

**무라마츠 유조우**

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210  
후지필름가부시키키가이샤 나이

**이노우에 리키오**

일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210  
후지필름가부시키키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00053986 2005년02월28일 일본(JP)

JP-P-2005-00071287 2005년03월14일 일본(JP)

JP-P-2005-00196514 2005년07월05일 일본(JP)

JP-P-2005-00200401 2005년07월08일 일본(JP)

JP-P-2005-00201923 2005년07월11일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

투명 지지체; 및

0 내지 40%의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값과 0.3 내지 20%의 표면 산란에 기인한 헤이즈 값을 가지는 방현층을 포함하는, 필름.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

저굴절률층을 더 포함하고,

상기 투명 지지체, 상기 방현층 및 상기 저굴절률층이 이 순서대로 제공되는, 필름.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방현층은 5 내지 30%의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값과 1 내지 15%의 표면 산란에 기인한 헤이즈 값을 가지는, 필름

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.03 내지 0.35 $\mu\text{m}$ 의 평균 거칠기 Ra를 가지는, 필름.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 평균 거칠기 Ra는 0.08 내지 0.30 $\mu\text{m}$ 인, 필름.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

평균 상하부 거리 Sm이 50 내지 150 $\mu\text{m}$ 인, 필름.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.5mm의 광학 콤팩트에서 측정했을 때 JIS K 7105에 따라 5 내지 90%의 화상 선명도를 가지는, 필름.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

0.5mm의 광학 콤팩트에서 측정했을 때 JIS K 7105에 따른 상기 화상 선명도는 5 내지 30%인, 필름.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층은 반투명 수지 및 반투명 미립자를 포함하고,

상기 반투명 수지는 주성분으로서 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는, 필름.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

0.5 내지 10 $\mu$ m의 평균 입경을 가지는 한 종류 이상의 반투명 미립자가 상기 반투명 수지에 분산되는, 필름.

**청구항 11**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 반투명 미립자는 상기 방현층의 전체 고형분에 3 내지 30질량%로 함유되는, 필름.

**청구항 12**

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반투명 미립자 및 상기 반투명 수지 사이의 굴절률 차에 대한 절대값은 0.001 내지 0.050인, 필름.

**청구항 13**

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반투명 미립자는 아크릴 입자, 스티렌 입자, 또는 아크릴-스티렌 입자인, 필름.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

상기 반투명 미립자는 50 내지 100질량%의 아크릴 함율을 가진 가교된 폴리(메타)아크릴레이트 폴리머를 포함하는, 필름.

**청구항 15**

제 9 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층에 한 종류 이상의 무기 미립자가 함유되고,

상기 한 종류 이상의 무기 미립자 중 하나 이상은 상기 반투명 수지보다 높은 굴절률을 가지는, 필름.

**청구항 16**

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층에 한 종류 이상의 무기 미립자가 함유되고,

상기 한 종류 이상의 무기 미립자 중 하나 이상은 상기 반투명 수지보다 낮은 굴절률을 가지는, 필름.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층은 복수 종류의 용매를 포함하는 용매를 사용하여 형성되고,

상기 복수 종류의 용매는 상기 투명 지지체를 용해하지 않는 주용매 및 소량의 용매를 포함하고, 그리고

상기 주용매와 상기 소량의 용매 사이의 중량비는 99:1 내지 50:50인, 필름.

**청구항 18**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층은 1.50 이상의 굴절률 (na) 을 가지는, 필름.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

상기 방현층은 1.55 이상의 굴절률 (na) 을 가지는, 필름

**청구항 20**

제 9 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반투명 미립자는 50 내지 100질량%의 스티렌 함율을 가진 가교된 폴리(스티렌-아크릴) 코폴리머를 포함하는, 필름.

**청구항 21**

제 2 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저굴절률층은 불소 원자를 35 내지 80질량%의 범위 이내에서 함유하고 가교성 또는 중합성 관능기를 함유하는 함불소 화합물을 포함하는, 필름.

**청구항 22**

제 2 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저굴절률층을 형성할 때 사용되는 경화 조성물은 함불소 화합물, 무기 미립자 및 유기실란 화합물 중 2종 이상을 함유하는 조성물인, 필름.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,

상기 저굴절률층은 무기 미립자를 포함하고,

상기 무기 미립자는 상기 저굴절률층 두께의 10% 이상 100% 이하의 평균 입경을 가지는, 필름.

**청구항 24**

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서,

상기 무기 미립자는 주성분으로서 중공 구조를 가지고 1.17 내지 1.40의 굴절률을 가지는 실리콘 산화물을 포함하는, 필름.

**청구항 25**

제 2 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저굴절률층은 1.45 이하의 굴절률 (nb) 을 가지는, 필름.

**청구항 26**

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층 및 상기 저굴절률층 중 하나 이상은 유기실란, 상기 유기실란의 가수분해물, 상기 유기실란의 가수분해물의 부분 축합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 요소를 포함하는, 필름.

**청구항 27**

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

투명 도전층을 더 포함하고,

상기 투명 도전층은 상기 방현층 및 상기 투명 지지체 사이에 또는 상기 방현층 및 상기 저굴절률층 사이에 존재하는, 필름.

**청구항 28**

상기 제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층 및 상기 투명 지지체 사이에 투명 도전층을 더 포함하고,

상기 방현층은 도전성 입자를 포함하는, 필름.

**청구항 29**

제 2 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방현층의 굴절률 (na) 과 상기 저굴절률층의 굴절률 (nb) 사이의 차 (na-nb) 는 0.08 이상 0.35 이하인, 필름.

**청구항 30**

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저굴절률층 측으로부터 수직 방향에 대해 -60° 로 기울어져 입사되는 광량 I<sub>0</sub>에 대해서 +45° 로 기울어진 방향으로 반사되는 광량 I<sup>45°</sup> 는 하기 식 (1):

$$\text{식 (1)} \quad 5.0 \geq -\text{LOG}_{10}(I^{45^\circ} / I_0) \geq 3.8$$

을 만족하는, 필름.

**청구항 31**

제 30 항에 있어서,

상기 광량 I<sub>0</sub>에 대해서 +50° 기울어진 방향으로 반사되는 광량 I<sup>50°</sup> 및 +40° 기울어진 방향으로 반사되는 광량 I<sup>40°</sup> 는 하기 식 (2) 및 (3):

$$\text{식 (2)} \quad 4.0 \geq -\text{LOG}_{10}(I^{50^\circ} / I_0) \geq 3.0$$

$$\text{식 (3)} \quad 5.5 \geq -\text{LOG}_{10}(I^{40^\circ} / I_0) \geq 4.5$$

을 만족하는, 필름.

**청구항 32**

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 기재된 필름의 제조 방법으로서,

상기 투명 지지체 상에 상기 방현층 및/또는 저굴절률층을 코팅하기 위해서, 슬롯 다이의 상부 말단 립의 랜드를 상부 말단 립의 슬롯으로부터, 백업롤에 의해 지지되어 연속적으로 운행하는 투명 지지체의 웹 표면 가까이로 가져가면서, 반투명 미립자, 반투명 수지 및 용매를 함유하는 방현층용 코팅 조성물을 코팅하고 및/또는 저굴절률층용 코팅 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는, 필름의 제조 방법.

**청구항 33**

편광필름; 및

상기 편광필름의 정면 및 배면을 보호하기 위해서 정면 및 배면 양자에 부착된 2개의 보호필름을 포함하고,

상기 2개의 보호필름 중 하나는 제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 기재된 필름인, 편광판.

**청구항 34**

제 33 항에 있어서,

상기 2개의 보호필름 중 하나는 제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 기재된 필름이고, 상기 2개의 보호필름 중 다른 하나는 광학 보상 필름인, 편광판.

**청구항 35**

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 기재된 필름 또는 제 33 항 또는 제 34 항에 기재된 편광판을 포함하는 화상 표시 장치.

**청구항 36**

제 1 항 또는 제 31 항 중 어느 한 항에 기재된 필름 및 제 33 항 또는 제 34 항에 기재된 편광판 중 하나 이상을 포함하는 액정 표시 장치.

## 명세서

### 기술분야

- <1> 본 발명은 방현 필름, 반사방지 필름, 그 제조방법, 편광판 및 화상 표시 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 소정의 내부 산란 성질과 소정의 표면 산란 성질을 구비한 방현층을 가지는 방현 필름, 방현층 및 저굴절률층을 가지는 반사방지 필름, 그 제조방법, 표면 보호필름으로서 반사방지 필름을 사용하는 편광판, 상기 방현 필름, 반사방지 필름 또는 편광판을 사용한 화상 표시 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

- <2> 방현 필름은 보통 표면 산란 성질을 가지고, CRT, 플라즈마 디스플레이 (PDP), 전계발광 디스플레이 (ELD), 전계 방출 디스플레이 (FED), 표면-전도성 전자-에미터 디스플레이 (SED), 또는 액정표시장치 (LCD) 와 같은 표시 장치에서 외부광 반사로 인한 화상의 전사를 방지하기 위해서 디스플레이의 맨 마지막 표면에 배치된다. 또한, 최근 표시장치에서의 정세도 (fineness) 향상에 따라, 표면 산란 성질 이외에 내부 산란 성질을 가지는 방현 필름 또는 광산란 필름에 관한 기술이, 휘도에서의 미세한 불균일 (데즐링 (dazzling) 이라 함) 을 향상시키기 위한 수단 또는 방현 필름에 의한 LCD의 시야각 특성을 향상시키기 위한 수단으로 개시되어 왔다 (일본 특허 3507719 및 일본 공개특허공보 2003-270409).
- <3> 광산란 필름이 표시장치의 최외곽 표면에 적용되는 경우, 밝은 곳에서 외부광의 표면 반사를 억제하는 반사방지 기능을 가지는 필름이 또한 바람직한 것으로 공지되어 왔다.
- <4> 최근, 통상 액정 TV 세트에 대표되고 비교적 먼 위치에서도 시인되는 대형 스크린을 가지는 표시장치가 속해있는 애플리케이션 시장이 급속히 확장되어 왔다. 상기 애플리케이션에 있어서, 동일한 정세도에서 픽셀 크기가 커지고 시각적으로 인식할 수 있는 거리가 더 길어지기 때문에 상술한 데즐링의 문제가 완화된다. 반면에, 상술한 데즐링을 향상시키기 위한 수단으로 사용되는 높은 내부 산란 성질을 가지는 방현 필름이 상기 애플리케이션에 또한 적용되는데, 높은 내부 산란 성질이 암실에서 콘트라스트를 저하시키는 문제를 야기시키기 때문에, 이것이 상기 애플리케이션에 항상 긍정적인 것은 아니다. 또한, 상기 애플리케이션에 있어서 표시장치는 명실에서 자주 사용되는데, 기존의 방현층이 표시장치의 표면에 적용되는 경우, 표면이 명실에서 전체적으로 하얗게 번쩍거리는 문제가 발생되었다 (이후, 블러링 (blurring) 이라 함).
- <5> 한편, 가정의 거실과 같은 넓은 공간에서 액정 TV 세트에 통상 대표되는 대형 스크린을 가지는 표시장치를 사용하는 경우, 스크린은 정면에서 뿐만 아니라 비스듬한 위치에서도 종종 시인된다. 가정용 액정 TV 세트의 표면에 방현 필름 및 반사방지 필름을 사용하는 경우, 표면에서 반사광의 산란 성질 (표면 헤이즈 값) 이 커질 때 백화가 강화되기 때문에, 표면 헤이즈 값이 어느 정도 감소되는 것이 바람직하다. 반면, 표면 헤이즈 값이 소정 값 이하로 감소되는 경우, 화상이 표시장치의 표면으로 반사되어 명실에서의 콘트라스트 저하 문제를 발생시킨다. 이 경우, 반사율을 저하시키고 화상 반사를 방지할 필요가 있지만, 상기 성능을 동시에 만족시킬 수 있는 반사방지 필름은 아직 제안되지 않았다.

### 발명의 상세한 설명

- <6> 요약하면, 암실에서 방현성 및 콘트라스트의 저하 방지를 충족하고, 데즐링을 향상시키고, 명실에서 표면 백화를 억제하며, 표면에서 화상 반사를 방지할 수 있는 방현 필름 또는 반사방지 필름이 현재 아직도 존재하지 않는다.
- <7> 따라서, 본 발명의 목적은 암실에서의 콘트라스트 악화를 저하시키고, 데즐링을 향상시키고, 명실에서 표면 백화를 억제하며, 표면에서의 화상 반사를 방지할 수 있는 방현 필름 또는 반사방지 필름을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 또 다른 목적은 높은 생산성으로 상기 필름을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.
- <9> 또한, 상기 필름을 적용한 편광판 및 액정표시장치를 제공하는 것이 본 발명의 다른 목적이다.
- <10> 본 발명자는 앞서 말한 과제를 해결하기 위해서 열심히 연구했고, 그 결과, 다음의 구성을 채용함으로써 앞서

말한 과제가 해결되어 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 달성하였다.

- <11> 즉, 본 발명은 다음을 포함한다.
- <12> 1. 투명 지지체; 및 0 내지 40%의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값과 0.3 내지 20%의 표면 산란에 기인한 헤이즈 값을 가지는 방현층을 포함하는 방현 필름.
- <13> 2. 투명 지지체; 0 내지 40%의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값과 0.3 내지 20%의 표면 산란에 기인한 헤이즈 값을 가지는 방현층; 및 저굴절률층을 이 순서대로 포함하는 방현 필름.
- <14> 3. 상기 방현층은 5 내지 30%의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값과 1 내지 15%의 표면 산란에 기인한 헤이즈 값을 가지는, 상기 1 또는 2에 기재된 필름.
- <15> 4. 0.03 내지 0.35 $\mu$ m의 평균 거칠기 Ra를 가지는, 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <16> 5. 상기 평균 거칠기 Ra는 0.08 내지 0.30 $\mu$ m인, 상기 4에 기재된 필름.
- <17> 6. 평균 상하부 거리 Sm이 50 내지 150 $\mu$ m인, 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <18> 7. 0.5mm의 광학 콤팩트에서 측정했을 때 JIS K 7105에 따라 5 내지 90%의 화상 선명도를 가지는, 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <19> 8. 0.5mm의 광학 콤팩트에서 측정했을 때 JIS K 7105에 따른 상기 화상 선명도는 5 내지 30%인, 상기 7에 기재된 필름.
- <20> 9. 상기 방현층은 반투명 (translucent) 수지 및 반투명 미립자를 포함하고, 상기 반투명 수지는 주성분으로서 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는, 상기 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 필름.
- <21> 10. 0.5 내지 10 $\mu$ m의 평균 입경을 가지는 한 종류 이상의 반투명 미립자가 상기 반투명 수지에 분산되는, 상기 9에 기재된 필름.
- <22> 11. 상기 반투명 미립자는 상기 방현층의 전체 고형분에 3 내지 30질량%로 함유되는, 상기 9 또는 10에 기재된 필름.
- <23> 12. 상기 반투명 미립자 및 상기 반투명 수지 사이의 굴절률 차에 대한 절대값은 0.001 내지 0.050인, 상기 9 내지 11 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <24> 13. 상기 반투명 미립자는 아크릴 입자, 스티렌 입자, 또는 아크릴-스티렌 입자인, 상기 9 내지 12 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <25> 14. 상기 반투명 미립자는 50 내지 100질량%의 아크릴 함율을 가진 가교된 폴리(메타)아크릴레이트 폴리머를 포함하는, 상기 13에 기재된 필름.
- <26> 15. 상기 방현층에 한 종류 이상의 무기 미립자가 함유되고,
- <27> 상기 한 종류 이상의 무기 미립자 중 하나 이상은 상기 반투명 수지보다 높은 굴절률을 가지는, 상기 9 내지 14 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <28> 16. 상기 방현층에 한 종류 이상의 무기 미립자가 함유되고,
- <29> 상기 한 종류 이상의 무기 미립자 중 하나 이상은 상기 반투명 수지보다 낮은 굴절률을 가지는, 상기 6 내지 9 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <30> 17. 상기 방현층은 복수 종류의 용매를 포함하는 용매를 사용하여 형성되고,
- <31> 상기 복수 종류의 용매는 상기 투명 지지체를 용해하지 않는 주용매 및 소량의 용매를 포함하고, 상기 주용매와 상기 소량의 용매 사이의 중량비는 99:1 내지 50:50인, 상기 1 내지 16 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <32> 18. 상기 방현층은 1.50 이상의 굴절률 (na) 을 가지는, 상기 1 내지 13 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <33> 19. 상기 방현층은 1.55 이상의 굴절률 (na) 을 가지는, 상기 18에 기재된 필름.
- <34> 20. 상기 반투명 미립자는 50 내지 100질량%의 스티렌 함율을 가진 가교된 폴리(스티렌-아크릴) 코폴리머를 포함하는, 상기 9 내지 19 중 어느 하나에 기재된 필름.

- <35> 21. 상기 저굴절률층은 불소 원자를 35 내지 80질량%의 범위 이내에서 함유하고 가교성 또는 중합성 관능기를 함유하는 함불소 화합물을 포함하는, 상기 2 내지 20 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <36> 22. 상기 저굴절률층을 형성할 때 사용되는 경화 조성물은 함불소 화합물, 무기 미립자 및 유기실란 화합물 중 2종 이상을 함유하는 조성물인, 상기 2 내지 상기 21 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <37> 23. 상기 저굴절률층은 무기 미립자를 포함하고, 상기 무기 미립자는 상기 저굴절률층 두께의 10% 이상 100% 이하의 평균 입경을 가지는, 상기 22에 기재된 필름.
- <38> 24. 상기 무기 미립자는 주성분으로서 중공 구조를 가지고 1.17 내지 1.40의 굴절률을 가지는 실리콘 산화물을 포함하는, 상기 22 또는 23에 기재된 필름.
- <39> 25. 상기 저굴절률층은 1.45 이하의 굴절률 (nb) 을 가지는, 상기 2 내지 24 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <40> 26. 상기 방현층 및 상기 저굴절률층 중 하나 이상은 유기실란, 그 유기실란의 가수분해물, 그 유기실란의 가수분해물의 부분 축합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 요소를 포함하는, 상기 1 내지 25 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <41> 27. 투명 도전층을 더 포함하고, 상기 투명 도전층은 상기 방현층 및 상기 투명 지지체 사이에 또는 상기 방현층 및 상기 저굴절률층 사이에 존재하는, 상기 1 내지 26 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <42> 28. 상기 방현층 및 상기 투명 지지체 사이에 투명 도전층을 더 포함하고, 상기 방현층은 도전성 입자를 포함하는, 상기 1 내지 27 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <43> 29. 상기 방현층의 굴절률 (na) 과 상기 저굴절률층의 굴절률 (nb) 사이의 차 (na-nb) 는 0.08 이상 0.35 이하인, 상기 2 내지 28 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <44> 30. 상기 저굴절률층 측으로부터 수직 방향에 대해  $-60^\circ$  로 기울어져 입사되는 광량  $I_0$ 에 대해서  $+45^\circ$  로 기울어진 방향으로 반사되는 광량  $I^{45^\circ}$  는 하기 식 (1):
- <45> 식 (1)  $5.0 \geq -\text{LOG}_{10}(I^{45^\circ} / I_0) \geq 3.8$
- <46> 을 만족하는, 상기 2 내지 29 중 어느 하나에 기재된 필름.
- <47> 31. 상기 광량  $I_0$ 에 대해서  $+50^\circ$  기울어진 방향으로 반사되는 광량  $I^{50^\circ}$  및  $+40^\circ$  기울어진 방향으로 반사되는 광량  $I^{40^\circ}$  는 하기 식 (2) 및 (3):
- <48> 식 (2)  $4.0 \geq -\text{LOG}_{10}(I^{50^\circ} / I_0) \geq 3.0$
- <49> 식 (3)  $5.5 \geq -\text{LOG}_{10}(I^{40^\circ} / I_0) \geq 4.5$
- <50> 을 만족하는, 상기 30에 기재된 필름.
- <51> 32. 상기 투명 지지체 상에 상기 방현층 및/또는 저굴절률층을 코팅하기 위해서, 슬롯 다이의 상부 말단 립의 랜드를 상부 말단 립의 슬롯으로부터, 백업물에 의해 지지되어 연속적으로 운행하는 투명 지지체의 웹 표면 가까이로 가져가면서, 반투명 미립자, 반투명 수지 및 용매를 함유하는 방현층용 코팅 조성물을 코팅하고 및/또는 저굴절률층용 코팅 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는, 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름의 제조 방법.
- <52> 33. 편광필름; 및 상기 편광필름의 정면 및 배면을 보호하기 위해서 정면 및 배면 양자에 부착된 2개의 보호필름을 포함하고, 상기 2개의 보호필름 중 하나는 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름인, 편광판.
- <53> 34. 상기 2개의 보호필름 중 하나는 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름이고, 상기 2개의 보호필름 중 다른 하나는 광학 보상 필름인, 상기 33에 기재된 편광판.
- <54> 35. 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름 또는 상기 33 또는 34에 기재된 편광판을 포함하는 화상 표시 장치.
- <55> 36. 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름 및 상기 33 또는 34에 기재된 편광판 중 하나 이상을 포함하는

액정 표시 장치.

<56> 본 발명에서, 다음 실시형태가 또한 바람직하다.

<57> 37. 상기 방현층의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값이 5 내지 20%이고, 표면 산란에 기인한 헤이즈 값이 1 내지 10%인, 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름.

<58> 38. 상기 방현층의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값이 5 내지 30%이고, 표면 산란에 기인한 헤이즈 값이 2 내지 7%인, 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름.

<59> 39. 상기 방현층의 내부 산란에 기인한 헤이즈 값이 5 내지 15%이고, 표면 산란에 기인한 헤이즈 값이 2 내지 7%인, 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름.

<60> 40. 상기 반투명 미립자 및 상기 반투명 수지 사이의 굴절률 차에 대한 절대값은 0.001 내지 0.030인, 상기 9 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름.

<61> 41. 상기 방현층에 함유된 반투명 미립자의 굴절률 (nc) 및 상기 반투명 미립자의 굴절률 (nd) 의 차 (nc-nd) 는 0.04 이상이고, 상기 반투명 수지의 굴절률 (nc) 는 1.54이상인, 상기 9 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름.

<62> 42. 상기 반투명 미립자는 50 내지 100질량%의 아크릴 함율을 가진 가교된 폴리(스티렌-아크릴) 코폴리머인, 상기 9 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름.

<63> 43. 상기 소량의 용매의 증기압은 20 내지 30℃ 범위 이내의 임의의 온도에서 주용매보다 낮은, 상기 17에 기재된 필름.

<64> 44. 상기 방현층의 굴절률 (na) 및 상기 저굴절률층의 굴절률 (nb) 의 차 (na-nb) 는 0.17 이상 0.35 이하인, 상기 29에 기재된 필름.

<65> 45. 편광판을 형성하기 위한 2개의 보호필름에 상기 1 내지 31 중 어느 하나에 기재된 필름을 함유하지 않는 필름은, 복수층으로 구성되고 상기 편광필름과 접촉되는 표면의 반대측 표면에 광학 이방성 필름을 포함하는 광학 보상 필름이고, 광학 동일층 (isometric layer) 은 디스코틱 구조 단위를 가지는 화합물을 포함하는 층이고, 상기 디스코틱 구조 단위의 디스크 표면은 상기 보호필름의 표면에 기울어져 있으며, 그리고 상기 디스코틱 구조 단위의 디스크 표면과 상기 보호필름의 표면 사이에 형성된 각도는 광학 동일층의 깊이의 방향에 따라 변하는, 상기 34에 기재된 편광판.

<66> 46. 디스플레이 스크린의 대각선 크기가 20인치 이상인, 상기 36에 기재된 액정 표시 장치.

**산업상 이용 가능성**

<888> 본 발명은 암실에서의 콘트라스트 악화를 감소시킬 수 있고, 데즐링을 개선할 수 있고, 명실에서의 표면 백화를 억제할 수 있으며, 반사된 화상의 표면으로의 전사를 방지할 수 있는 방현 필름 또는 반사방지 필름을 제공한다.

<889> 또한, 본 발명은 높은 생산성으로 필름을 제조할 수 있는 제조방법을 제공한다.

<890> 또한, 본 발명은 암실에서의 콘트라스트 악화를 감소시킬 수 있고, 데즐링을 개선할 수 있고, 명실에서의 표면 백화를 억제할 수 있으며, 반사된 화상의 표면으로의 전사를 방지할 수 있는 필름을 이용한 편광판, 화상 표시 장치, 특히 액정표시장치를 제공한다.

<891> 충분히 설명된 바와 같이, 본 출원서에 외국 우선권의 이익이 주장되어 있는 모든 외국 특허 출원들 및 각각의 전체 내용은 참조로서 여기에 통합된다.

**도면의 간단한 설명**

<67> 도 1은 방현성을 가지는 방현 필름 및 반사방지 필름의 바람직한 실시형태를 개략적으로 도시한 단면도이다.

<68> 도 2는 본 발명의 방현 필름 및 반사방지 필름에 대하여 -60° 방향으로부터의 입사에 대한 40~50° 방향으로의 반사광량을 측정하기 위한 장치의 개략도이다.

<69> 도 3은 본 발명을 실행하기 위한 슬롯 다이를 적용한 코터의 단면도이다.

- <70> 도 4a는 본 발명에 의한 슬롯 다이의 단면 형상을 나타낸다.
- <71> 도 4b는 현존하는 슬롯 다이의 단면 형상을 도시한 도면이다.
- <72> 도 5는 본 발명을 실행하기 위한 코팅 단계에서의 슬롯 다이와 그 주변을 도시한 사시도이다.
- <73> 도 6은 서로 인접하는 압력 감소 챔버 및 웹 (W) 을 도시한 단면도이다 (백판 (40a) 이 챔버 (40) 와 일체화 됨).
- <74> 도 7은 서로 인접하는 압력 감소 챔버 및 웹 (W) 을 도시한 단면도이다 (백판 (40a) 이 스크류 (40c) 에 의해 챔버 (40) 에 유지되어 있음).
- <75> 1 : 방현 필름 (반사방지 필름)                      2 : 투명 지지체
- <76> 3 : 방현층    4 : 저굴절률층
- <77> 5 : 반투명 입자    10 : 코터
- <78> 11 : 백업 롤    W : 웹
- <79> 13 : 슬롯 다이    14 : 코팅액
- <80> 14a : 비드    14b : 코팅 필름
- <81> 15 : 포켓    16 : 슬롯
- <82> 16a : 슬롯 개구    17 : 상부 말단 립
- <83> 18 : 랜드    18a : 업스트림 립 랜드
- <84> 18b : 다운스트림 립 랜드
- <85>  $I_{up}$  : 업스트림 립 랜드 (18a) 의 랜드 길이
- <86>  $I_{lo}$  : 다운스트림 립 랜드 (18b) 의 랜드 길이
- <87>  $L_0$  : 오버바이트 길이 (다운스트림 립 랜드 (18b) 에서 웹 (W) 까지의 거리와 업스트림 립 랜드 (18a) 에서 웹 (W) 까지의 거리 차)
- <88>  $G_L$  : 상부 말단 립 (17) 과 웹 (W) 사이의 갭 (다운스트림 립 랜드 (18b) 와 웹 (W) 사이의 갭)
- <89> 30 : 현존하는 슬롯 다이                                      31a : 업스트림 립 랜드
- <90> 31b : 다운스트림 립 랜드                                      32 : 포켓
- <91> 33 : 슬롯    40 : 압력 감소 챔버
- <92> 40a : 백판    40b : 사이드 플레이트
- <93> 40c : 스크류
- <94>  $G_B$  : 백판 (40a) 및 웹 (W) 사이의 갭
- <95>  $G_S$  : 사이드 플레이트 (40a) 과 웹 (W) 사이의 갭
- <96> 본 발명을 수행하기 위한 최적 모드
- <97> 본 발명을 보다 구체적으로 기재한다.      본 명세서에서, 수치가 물성 수치, 특성 수치 등을 나타내는 경우, "(수치 1) 내지 (수치 2)"는 "(수치 1) 이상 및 (수치 2) 이하"를 의미한다.      또한, 본 명세서에서, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중에서 하나 이상"을 의미한다.      이것은 또한 "(메타)아크릴산" 등에도 적용한다.
- <98> 바람직한 실시형태의 기본 구성은 도면을 참조하여 본 발명의 필름에 대해 기재되는 것이다.
- <99> 도 1은 본 발명에 의한 바람직한 실시형태를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- <100> 도 1에 도시된 실시형태의 필름 (1) 은 투명 지지체 (2), 상기 투명 지지체 (2) 상에 형성된 방현층 (3), 상기

방현층 (3) 상에 형성된 저굴절률층 (4) 을 포함한다. 방현층 상에 저굴절률층을 광과장의 약 1/4 필름 두께로 형성함으로써, 박막 간섭의 원칙에 의하여 표면 반사가 저하될 수 있다. 또한, 본 발명의 방현 필름은 상기 투명 지지체 (2) 상에 하나 이상의 방현층 (3) 을 가진다. 또한, 본 발명의 방현 필름은 상기 투명 지지체 (2) 상에 적어도 방현층 (3) 및 저굴절률층 (4) 을 가진다. 이후, 방현층 (3) 및 저굴절률층 (4) 모두를 가지는 필름을 "방현성 반사방지 필름"으로 칭한다.

- <101> 방현층 (3) 은 바람직하게 반투명 수지 및 상기 반투명 수지에 분산된 반투명 미립자 (5) 를 포함한다.
- <102> 본 발명에서 방현성 반사방지 필름을 구성하는 층의 각각에 대한 굴절률은 다음 관계를 만족한다:
- <103> 방현층의 굴절률 > 투명 지지체의 굴절률 > 저굴절률층의 굴절률
- <104> 본 발명에서, 방현성을 가지는 방현층은 바람직하게 방현성 및 하드 코팅성을 모두 함께 가지고, 이 실시형태에서는 하나의 층으로 형성된 예가 도시되어 있지만, 복수의 층, 예컨대 2 내지 4개 층으로 구성될 수 있다. 또한, 정전기 방지를 위해서, 방현층 (3)과 저굴절률층 (4) 사이 또는 방현층 (3) 및 투명 지지체 (2) 에 투명 도전층이 바람직하게 제공되고, 투명 도전층이 방현층 (3) 및 투명 지지체 (2) 사이에 제공되는 것이 특히 바람직하다. 또한, 정전기 방지를 위해 방현층 (3) 및 투명 지지체 (2) 사이에 투명 도전층을 가지고 방현층 내에 도전성 입자를 가지는 것이 특히 효과적이다. 방현층 (3) 및 투명 지지체 (2) 사이에, 투명 도전층 이외에 습윤방지층과 같은 기능성 층이 또한 제공될 수 있다.
- <105> 또한, 방현층의 굴절률 (na) 과 저굴절률층의 굴절률 (nb) 의 차 (na-nb) 는 0.04 이상이고, 바람직하게 0.08 이상 0.35 이하이며, 더 바람직하게 0.17 이상 0.35 이하이고, 보다 더 바람직하게 0.20 이상 0.30 이하이다. 굴절률 차의 상기 범위 이내에서는, 반사율이 충분히 낮아져 반사된 화상이 표면으로 전사되는 것을 충분히 방지할 수 있고, 필름 강도가 향상되며, 그리고 색상 증가가 방지될 수 있다.
- <106> 방현층의 굴절률 (na) 은 바람직하게 1.50 이상이다. 명실에서의 화상 콘트라스트를 향상시키고 화상의 전사를 줄이기 위해서, 방현층의 굴절률 (na) 은 더 바람직하게 1.55 이상, 훨씬 바람직하게 1.57 이상 1.70 이하, 훨씬 더 바람직하게 1.59 이상 1.66 이하이다. 방현층의 굴절률을 특정 수치 이상으로 증가시키는 것에 의해서, 저굴절률층의 굴절률로부터의 굴절률 차가 커져 반사율을 줄일 수 있다. 반면에, 굴절률을 과도하게 크게하는 경우, 반투명 입자 및 반투명 수지 사이의 굴절률 차가 과도하게 증가하여 내부 헤이즈 값을 증가시키므로, 이것은 바람직하지 않다. 또한, 이것은 유용한 물질을 제한하고 비용을 증가시키기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명에서, 방현층의 굴절률은 반투명 입자를 제외한 고형분을 포함하는 코팅 필름의 굴절률로부터 결정되는 값이다.
- <107> 저굴절률층의 굴절률 (nb) 은 1.5 이하, 바람직하게 1.45 이하, 더 바람직하게 1.30 이상 1.40 이하, 보다 더 바람직하게 1.33 이상 1.37 이하이다. 저굴절률층의 굴절률을 특정 수치 이하로 떨어뜨림으로써, 방현층의 굴절률에 대한 굴절률 차를 향상시켜 반사율을 저하시킬 수 있다. 반면, 굴절률을 과도하게 저하시키는 경우, 저굴절률층의 강도가 저하되므로 바람직하지 않다. 유용한 재료가 제한되고 비용이 증가되기 때문에 바람직하지 않다.
- <108> 본 발명의 방현성 반사방지 필름에 있어서, 저굴절률층의 측면에서의 수직방향에 대해 -60° 로 기울어져 입사되는 광량 I<sub>0</sub>에 대해서 45° 로 기울어진 방향으로 반사되는 광량 I<sup>45°</sup> 가 바람직하게 상술된 식 (1) 을 만족한다. 도 2는 상기의 산란 특성을 측정하는 광학 시스템에 대한 개략도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 방현성 반사방지 필름의 표면에 수직인 방향은 0° 로 정의되고, 수직 방향에 대한 좌선회 (levorotation) 는 음으로 정의되며, 우선회 (dextrorotation) 는 양으로 정의된다. 식 (1) 에서 I<sub>0</sub>는 방현성 반사방지 필름의 저굴절률 층에 대해 -60° 방향으로 입사하는 광량을 나타낸다. 입사광량은 광원에 의해 제어될 수 있다.
- <109> 반면에, 광수신기를 +45° 방향으로 위치시키는 경우에 광수신기에 의해 측정된 반사광의 광량은 I<sup>45°</sup> 로 정의된다 (또한, 식 (2)의 I<sup>50°</sup> 및 식 (3)의 I<sup>40°</sup> 는 광수신기를 각각 +50° 방향 및 +40° 방향으로 위치시킨 채 동일 방법으로 측정된 광량에 대한 수치이다). 예를 들어, Murakami Shikizai Institute, Co. 에 의해 제작된 "Goniophotometer"가 상술한 측정 장치로서 사용될 수 있다.
- <110> 도 2에서, I<sub>0</sub> 및 I<sup>45°</sup> 는 표시장치의 흑표시 상태에 근접하기 위해서 방현성 반사방지 필름을 편광판에 결합시킨 상태에서 측정된 것인데, 그것은 방현성 반사방지 필름을 단독으로 사용하고 반사방지층이 있는 표면과 반대되

는 표면에 흑색 잉크를 처리하여 배면 반사가 없는 상태로 처리하는 것에 의해 또한 측정될 수 있다.

- <111> 식 (1)에서  $(-\text{LOG}_{10}(I^{45^\circ}/I_0))$  에 대한 값이 커짐에 따라, 이것은  $45^\circ$  방향에서의 산란광이 감소되고  $45^\circ$  에서 관측하는 경우 백색 블러링이 개선된다는 것을 의미한다. 식 (1)에 나타낸 바와 같이,  $(-\text{LOG}_{10}(I^{45^\circ}/I_0))$  의 값은 바람직하게 3.8 내지 5.0이고, 더 바람직하게 4.2 내지 4.7이다. 상기 범위 내에서는, 명실에서의 방현성 불충분 및 백색 블러링의 악화를 방지하는 것이 가능하다.
- <112> 수직 방향에 대해  $-60^\circ$  로 기울어져 입사하는 광량  $I_0$ 의 광에 대해서,  $50^\circ$  로 기울어진 방향에서 반사된 광량  $I^{50^\circ}$ ,  $45^\circ$  로 기울어진 방향에서 반사된 광량  $I^{45^\circ}$ ,  $40^\circ$  로 기울어진 방향에서 반사된 광량  $I^{40^\circ}$  이 수식 (2) 및 (3)을 만족하는 경우, 이것은 시야각의 더 넓은 범위에서 백색 블러링을 향상시킬 수 있어 보다 바람직하다.
- <113> 본 발명의 방현성 반사방지 필름은 표면 요철 형상에 있어서 바람직하게 설계되는데, 시인시 충분한 방현성, 백화의 억제 및 균일한 매트 필링 (feeling) 이 획득되기 때문에, 거칠기 평균 Ra는 0.03 내지  $0.35\mu\text{m}$ , 바람직하게 0.08 내지  $0.3\mu\text{m}$ , 더 바람직하게 0.08 내지  $0.22\mu\text{m}$ , 보다 더 바람직하게 0.08 내지  $0.18\mu\text{m}$ 이고, 10개 지점 평균 거칠기 Rz는 Ra의 10배 이하이며, 평균 상하부 거리 Sm은 50 내지  $150\mu\text{m}$ , 바람직하게 50 내지  $120\mu\text{m}$ 이며, 가장 깊은 오목부/볼록부에서의 볼록부 높이에 대한 표준 편차는  $0.5\mu\text{m}$  이하이며, 평균 상하부 거리에 대한 표준 편차는 중심선을 기준으로  $20\mu\text{m}$  이하이고, 그리고 0 내지  $5^\circ$  기울어진 각도의 표면은 10% 이상이다. 본 발명에서, 거칠기 평균 Ra는 "ANSI/ASME B46, 1-1985"에 따라 정의된다. 특히, 0.08 이상의 Ra에서 충분한 방현성이 획득될 수 있고, 0.3 이하의 Ra가 감소됨에 따라 외부광 반사에 대한 데글링, 표면 백화 등의 문제 발생이 방지되어, 바람직하다.
- <114> 또한, CIE 1976  $L^*a^*b^*$  색상 좌표에서의 반사광 색상이, C광원 하에서 a\*값이 -2 내지 2, b\*값이 -3 내지 3이고, 380 내지 780nm의 범위 내에서 반사율의 최대값과 최소값 사이의 비율이 0.5 내지 0.99인 것이 바람직하며, 이것은 반사광의 색상이 중립적이기 때문이다. 또한, C광원 하에서 투과광의 b\*값이 0 내지 3인 경우, 표시장치에 대한 애플리케이션 백색 표현에서의 황색화가 바람직하게 줄어든다.
- <115> 또한, 본 발명의 방현성 반사방지 필름은 바람직하게 광학 특성을 가지는데, 내부 산란에 의해 야기되는 헤이즈 (이하, 내부 헤이즈라 함) 가 0 내지 40%, 바람직하게 5 내지 30%, 더 바람직하게 5 내지 20%, 특히 바람직하게 5 내지 15%이다. 5% 이하의 내부 헤이즈의 경우, 비용을 증가시킬 뿐만 아니라, 유용한 물질의 조합이 제한되고 방현성 및 다른 특성치의 조화가 어려워진다. 내부 헤이즈가 40%를 초과하는 경우, 암실에서의 콘트라스트는 현저하게 악화된다. 또한, 타이트한 흑색 필링도 저하된다. 또한, 표면 산란에 의해 야기되는 헤이즈 (이하, 표면 헤이즈라 함) 가 0.3 내지 20%, 예를 들어 1 내지 15%, 바람직하게 1 내지 10%, 더 바람직하게 2 내지 7%, 그리고 보다 더 바람직하게 2 내지 5%이다. 표면 헤이즈가 1% 이하인 경우, 방현성이 불충분하다. 표면 헤이즈가 15%를 초과하는 경우, 외부광의 반사에 대해서 표면 백화가 발생하는 문제가 발생하기 때문에 바람직하지 않다.
- <116> 내부 헤이즈 및 표면 헤이즈의 조합은, 예를 들어, 0 내지 40%의 내부 헤이즈 및 0.3 내지 20%의 표면 헤이즈이고, 바람직하게 5 내지 30%의 내부 헤이즈 및 1 내지 15%의 표면 헤이즈이고, 더 바람직하게 5 내지 30%의 내부 헤이즈 및 2 내지 7%의 표면 헤이즈이고, 보다 더 바람직하게 5 내지 20%의 내부 헤이즈 및 1 내지 10%의 표면 헤이즈이며, 가장 바람직하게 5 내지 15%의 내부 헤이즈 및 2 내지 5%의 표면 헤이즈이다.
- <117> 표면 헤이즈 및 내부 헤이즈는 다음 절차에 의해 측정될 수 있다.
- <118> (1) 전체 헤이즈 값 (H) 은 JIS-K7136에 따라 측정된다.
- <119> (2) 헤이즈는 수많은 실리콘 오일의 액적을 저굴절률층 측의 필름 표면과 그 배면에 가하고, 각각 1mm 두께인 유리 시트 2장 (MATUNAMI에 의해 제작된 마이크로 슬라이드 유리 No. S 9111) 을 상기 표면 및 배면에서 동시에 샌드위치함으로써, 표면 헤이즈를 제거한 상태로 유리 시트 2장과 필름을 광학적으로 완전히 부착하여 측정하고, 여기에서 유리 시트 2장 사이에 실리콘 오일만을 샌드위치하여 별도로 측정된 헤이즈를 빼서 획득한 값을 필름의 내부 헤이즈 (Hi) 로서 산출한다.
- <120> (3) (1) 에 의해 측정된 전체 헤이즈 (H) 에서 (2)에 의해 산출된 내부 헤이즈 (Hi) 를 빼서 획득한 값을 필름 표면 헤이즈 (Hs) 로서 산출한다.
- <121> 본 발명의 방현성 반사방지 필름에 있어서, 충분한 방현성이 암실에서의 콘트라스트 저하 및 화상 블러링 개선

과 양립될 수 있기 때문에, 0.5mm의 광학 콤팩트에서 측정될 때, JIS K 7105에 의한 화상 선명성 (clarity) 가 5 내지 90%, 바람직하게 5 내지 80%, 더 바람직하게 5 내지 60%, 보다 더 바람직하게 5 내지 30%, 가장 바람직하게 12 내지 30%인 것이 바람직하다. 또한, 외부광 반사가 시인력 개선을 억제할 수 있기 때문에, 정반사율이 2.5%이하, 투과율이 90%이상인 것이 바람직하다. 정반사율은 특히 바람직하게 2.0% 이하, 더 바람직하게 1.5% 이하, 가장 바람직하게는 1.0% 이하이다.

- <122> 방현층을 아래에 기재한다.
- <123> [방현층]
- <124> 방현층은 필름에 표면 산란에 의한 방현성을 제공하고, 바람직하게, 필름의 내찰상성을 개선하기 위한 하드코팅성을 제공하고자 하는 목적을 가지고 형성된다. 따라서, 방현층은 하드코팅성을 제공할 수 있는 반투명 수지, 방현성을 제공하기 위한 반투명 미립자 및 용매를 함유한다.
- <125> <반투명 미립자>
- <126> 반투명 미립자의 평균 결정립 크기는 바람직하게 0.5 내지 10 $\mu$ m이고, 더 바람직하게 2.0 내지 6.0 $\mu$ m이다. 0.5 $\mu$ m 이상의 평균 결정립 크기에서는, 표시상에 문자 블러링을 야기시킬 염려가 없어서 광의 산란각도 분포가 만족스럽다. 또한, 10 $\mu$ m 이하에서는, 방현층의 두께가 증가되지 않기 때문에, 결이 증가되지 않고 재료 비용이 억제될 수 있다.
- <127> 반투명 미립자의 구체적인 예는 아크릴 입자, 스티렌 입자 또는 아크릴-스티렌 입자 등의 수지 입자와, 주성분으로 실리카를 함유하는 무기 입자를 포함하며, 예를 들어, 폴리((메타)아크릴레이트) 입자, 가교 폴리((메타)아크릴레이트) 입자, 폴리스티렌 입자, 가교 폴리스티렌 입자, 가교 폴리(아크릴-스티렌) 입자, 멜라민 수지 입자 및 벤조구아나민 수지 입자와 같은 수지 입자가 바람직하다. 그 중에서, 가교 수지 입자가 바람직하고, 가교 폴리스티렌 입자, 가교 폴리((메타)아크릴레이트) 입자 및 가교 (아크릴-스티렌) 입자가 바람직하게 사용된다. 상술한 입자에서 선택된 반투명 미립자 각각의 굴절률에 부응하는 반투명 수지의 굴절률을 제어함으로써, 본 발명의 내부 헤이즈, 표면 헤이즈 및 평균 중심선 거칠기가 획득될 수 있다. 구체적으로, 후술될 본 발명의 방현층에 바람직하게 사용되는 주성분으로서의 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머 (경화 후 굴절률; 1.50 내지 1.53) 를 포함하는 반투명 수지 및 50 내지 100질량%의 아크릴 함량을 가지는 가교 폴리(메타)아크릴레이트 폴리머를 포함하는 반투명 미립자의 혼용이 바람직하며, 특히, 상술한 반투명 수지 및 가교 폴리(스티렌-아크릴) 코폴리머 (굴절률; 1.48 내지 1.54) 를 포함하는 반투명 미립자의 혼용이 바람직하다.
- <128> 특히, 후술될 방현층에 대해서, 경화 후 굴절률이 1.55 내지 1.70, 바람직하게 1.56 내지 1.70, 더 바람직하게 1.58 내지 1.65인 반투명 수지를 사용하는 경우, 반투명 수지는 바람직하게 50 내지 100질량%의 스티렌 함량을 가지는 가교 폴리(메타)아크릴레이트 폴리머 및/또는 벤조구아나민 입자를 포함하는 반투명 미립자와 혼용되고, 상술한 반투명 수지와 50 내지 100질량%의 스티렌 함량을 가지는 가교 폴리(스티렌-아크릴) 코폴리머 (굴절률; 1.54 내지 1.59) 를 포함하는 반투명 미립자의 혼용이 특히 바람직하다.
- <129> 또한, 다른 입경을 가지는 2종류 이상의 반투명 미립자가 같이 사용될 수 있다. 결정립 크기가 큰 반투명 미립자에 의해 방현성을 제공하고, 작은 입径의 반투명 미립자에 의해 거친 느낌을 줄이는 것이 가능하다.
- <130> 본 발명에서 반투명 수지 및 반투명 미립자의 굴절률은 바람직하게 1.45 내지 1.70이고, 더 바람직하게 1.48 내지 1.65이다. 굴절률은 상기 반투명 수지 및 반투명 미립자의 양 비율과 종류를 적절히 선택함으로써 상술한 범위로 만들 수 있다. 그것을 선택하는 방법은 실험적으로 미리 결정되는 것이 바람직하다.
- <131> 또한, 본 발명에서의 반투명 수지 및 반투명 미립자 사이의 굴절률 차 (반투명 미립자의 굴절률 - 반투명 수지의 굴절률) 는 절대값으로 0.001 내지 0.100이고, 바람직하게 0.001 내지 0.050이며, 더 바람직하게 0.001 내지 0.040이고, 보다 더 바람직하게 0.001 내지 0.030이며, 특히 바람직하게 0.001 내지 0.020이고, 최적으로 0.001 내지 0.015이다. 상술한 범위 내에서, 필름 상의 문자 블러링, 암실에서의 콘트라스트 저하 및 표면 혼탁도 (turbidity) 등과 같은 문제가 일어나지 않는다.
- <132> 반투명 수지의 굴절률은 아베 굴절계에 의한 직접 측정 또는 분광 반사 스펙트럼 또는 분광 엘립소메트리 (ellipsometry) 에 의한 측정에 의해 정량적으로 평가될 수 있다. 반투명 미립자의 굴절률은, 굴절률이 상이한 용매 2 종류의 혼합비를 변화시켜 굴절률을 변화시킨 용매와 동일한 양으로 반투명 미립자를 분산시키고,

흔탁도를 측정하며, 그리고 흔탁도가 최소일 때 아베 굴절계로 용매의 굴절률을 측정함으로써 측정한다.

- <133> 이와 같이 형성된 방현층에 있어서, 방현층의 전체 고형분에 3 내지 30질량%로 포함되도록 반투명 입자를 혼합한다. 더 바람직하게는 5 내지 20질량%이다. 3질량% 이상에서 충분한 방현성이 획득될 수 있고, 30질량% 이하에서 화상 블러링, 표면 흔탁도 및 데즐링과 같은 문제가 일어나지 않는다.
- <134> 또한, 반투명 미립자의 밀도는 바람직하게 10 내지 1000mg/m<sup>2</sup>, 더 바람직하게 100 내지 700mg/m<sup>2</sup>이다.
- <135> 방현층의 두께는 예를 들어 1 내지 30 $\mu$ m이고, 바람직하게 1 내지 10 $\mu$ m이며, 더 바람직하게 1.2 내지 8 $\mu$ m이고, 특히 바람직하게 2.0 내지 7 $\mu$ m이다. 상기 범위에서, 경도의 불충분, 켈 또는 취약성 (fragility) 의 약화, 및 제작성 (fabricability) 의 저하가 방지될 수 있다.
- <136> <반투명 수지>
- <137> 반투명 수지의 굴절률은 1.50 이상이고, 바람직하게 1.51 이상이며, 더 바람직하게 1.56 이상 1.70 이하이며, 보다 더 바람직하게 1.58 이상 1.65 이하이다. 굴절률은 반투명 수지의 양 비율과 종류를 적절히 선택하는 것에 의해 상술한 범위 이내일 수 있다. 후술될 반투명 수지의 굴절률보다 높은 굴절률을 가지는 무기 입자는 굴절률을 상승시키기 위해서 사용될 수 있다. 그것을 선택하는 방법은 실험적으로 미리 결정하는 것이 바람직하다.
- <138> 반투명 수지는 바람직하게 주쇄로서 포화 탄화수소 사슬 또는 폴리에테르 사슬을 가지는 바인더 폴리머이고, 주쇄로서 포화 탄화수소 사슬을 가지는 바인더 폴리가 더 바람직하다. 또한, 바인더 폴리머는 바람직하게 가교 구조를 가진다.
- <139> 주쇄로서 포화 탄화수소 사슬을 가지는 바인더 폴리머로서, 에틸렌성 불포화 모노머의 폴리머가 바람직하다. 주쇄로서 불포화 탄화수소 사슬을 가지는 바인더 폴리머로서, 2이상의 에틸렌성 불포화기를 가지는 (코)폴리머 모노머가 특히 바람직하다.
- <140> 2 이상의 에틸렌성 불포화기를 가지는 모노머는 폴리히드릭 알코올의 에스테르 및 (메타)아크릴산 [예를 들어, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 1,2,3-사이클로헥산 테트라메타크릴레이트, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트, 및 폴리에스테르 폴리아크릴레이트], 상술한 에스테르의 에틸렌 옥사이드 변성물 또는 카프로락톤 변성물, 비닐벤젠, 및 그 유도체 [예를 들어, 1,4-디비닐벤젠, 4-비닐 벤조산-2-아크릴로일 에틸 에스테르, 1,4-디비닐 사이클로헥사논], 비닐 술폰 (예를 들어, 디비닐 술폰), 아크릴아미드 [예를 들어, 메틸렌 비스아크릴아미드], 및 메타아크릴아미드를 포함한다. 2이상의 모노머는 혼용되어 사용될 수 있다.
- <141> 방현성 반사방지 필름의 표면 반사를 충분히 감소시키기 위해서, 방현층 및 저굴절률층 사이의 굴절률 차를 더 크게 하는 것이 바람직하고, 방현층의 굴절률을 더 크게 하는 것이 바람직하다. 후술되는 바와 같이, 굴절률은 방현층의 바인더에 고굴절률의 무기 미립자를 분산시키는 방법에 의해 상승될 수 있으나, 무기 미립자의 입경이 충분히 작지 않다면, 투과광이 산란되어 불필요한 내부 헤이즈를 유발하고, 원료가 비싸서 무기 미립자의 종류에 따라 비용을 증가시킨다는 여러가지 단점과, 무기 미립자의 응집에 기인한 결점 증가 및 무기 미립자에 의한 경화전 바인더 점도의 상승에 의해 야기되는 수지 입자의 응집 상태 변화에 의한 표면 헤이즈의 변화와 같은 결점을 수반한다. 상기 관점에서, 고굴절률의 무기 미립자를 사용하지 않고, 바인더 폴리머의 굴절률을 높임으로써 방현층의 굴절률을 상승시키는 것이 바람직하다. 바인더 폴리머의 굴절률은, 모노머 구조에서 불소 이외의 할로겐 원자, 황 원자, 인 원자 및 질소 원자 중에서 선택된 하나 이상의 원자 또는 방향족 고리를 함유하는 고굴절률의 모노머 또는 올리고머, 또는 분자에 플루오렌 골격을 가지는 모노머 또는 올리고머를 선택 및 사용하는 것에 의해 높일 수 있다. 고굴절률 모노머의 구체적인 예는, 플루오렌 골격을 가지는 (메타)아크릴레이트, 우레탄 구조를 가지는 (메타)아크릴레이트, 비스(4-메타크릴로일 티오페닐)술퍼드, 비닐 나프탈렌, 비닐 페닐술퍼드, 4-메타크릴록시페닐-4'-메톡시페닐 티오에테르 등을 포함한다. 2 이상의 모노머를 혼용하여 사용할 수도 있다.
- <142> 또한, 반투명 수지는 바람직하게 주성분으로서 3 관능 이상의 기능성 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함한다. 상기 모노머로 반투명 수지를 형성함으로써, 방현층의 경도가 향상되어 얇은 두께로 하드코팅성을 부여할 수

있는 효과를 제공할 수 있다.

- <143> "주성분으로서 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는 광 투과성 수지"는 3 관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는 수지 성분이 반투명 수지에 40 내지 100mol%로 함유되는 것을 의미한다. 3 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는 반복 단위의 함량은 바람직하게 60 내지 100mol%이다.
- <144> 에틸렌성 불포화기를 가지는 모노머의 중합은 광-라디칼 개시제 또는 열-라디칼 개시제의 존재 하에서 이온화 방사선의 조사 또는 가열에 의해 수행될 수 있다.
- <145> 따라서, 방현층은, 상술한 에틸렌성 불포화 모노머와 같은 반투명 수지를 형성하기 위한 모노머와, 광-라디칼 개시제 또는 열-라디칼 개시제와, 반투명 미립자와, 선택적으로 후술될 무기 필러를 함유하는 코팅액을 조제하고, 상기 코팅액을 투명 지지체 상에 준비하고, 이후 이를 이온화 방사선의 조사 또는 가열로 중합 반응시켜 경화함으로써 형성될 수 있다.
- <146> 광-라디칼 (중합) 개시제는 아세토페논, 벤조인, 벤조페논, 포스핀 옥사이드, 케탈, 안트라퀴논, 티오크산톤, 아조 화합물, 퍼옥사이드, 2,3-디알킬디온 화합물, 디술퍼드 화합물, 플루오로아민 화합물, 및 방향족 술포니움을 포함한다. 아세토페논의 예는 2,2-디에톡시아세토페논, p-디메틸아세토페논, 1-히드록시 디메틸페닐 케톤, 1-히드록시 사이클로헥실페닐 케톤, 2-메틸-4-메틸티오-2-모르폴리노프로피오페논, 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논을 포함한다. 벤조인의 예는 벤조인 벤젠 술포네이트 에스테르, 벤조인 톨루엔 술포네이트 에스테르, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 및 벤조인 이소프로필 에테르를 포함한다. 벤조페논의 예는 벤조페논, 2,4-디클로로벤조페논, 4,4-디클로로벤조페논, 및 p-클로로벤조페논을 포함한다. 포스핀 옥사이드의 예는 2,4,6-트리메틸 벤조일페닐 포스핀 옥사이드를 포함한다.
- <147> 최신 UV 경화 기술 (p. 159, Kazuhiro Takasu에 의해 출판, Gijutsu Joho Kyokai Co.로부터 출판, 1991) 은 또한 본 발명에 유용한 여러가지 예를 기재한다.
- <148> 시판되는 광분열형 (photo-cleaving type) 광-라디칼 (중합) 개시제는 바람직한 예로서 Ciba Speciality Chemical Co.에 의해 제조된 ILUGACURE (651, 184, 907) 등을 포함한다.
- <149> 광-라디칼 (중합) 개시제는 다관능 모노머의 100질량부를 기준으로 바람직하게 0.1 내지 15질량부의 범위에서, 더 바람직하게 1 내지 10질량부의 범위에서 사용된다.
- <150> 광-라디칼 (중합) 개시제 이외에, 광감제가 또한 사용될 수 있다. 광감제의 구체적인 예는, n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸포스핀, Michler의 케톤, 및 티오크산톤을 포함한다.
- <151> 열-라디칼 개시제로서, 유기 또는 무기 퍼옥사이드, 유기 아조 및 디아조 화합물 등이 사용될 수 있다.
- <152> 구체적으로, 그것은 예를 들어, 유기 퍼옥사이드로서 벤조일 퍼옥사이드, 할로젠 벤조인 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 디부틸 퍼옥사이드, 큐멘 히드رو퍼옥사이드, 및 부틸 히드رو퍼옥사이드를 포함하고, 무기 퍼옥사이드로서 과산화 수소, 암모늄 퍼슬페이트, 및 칼륨 퍼슬페이트를 포함하고, 아조 화합물로서 2-아조-비스-이소부틸로니트릴, 2-아조-비스-프로피오니트릴, 및 2-아조-비스-사이클로헥산 디니트릴을 포함하며, 그리고 디아조 화합물로서 디아조아미노 벤젠 및 p-니트로벤젠 디아조늄을 포함한다.
- <153> 주쇄로서 폴리에테르를 가지는 바인더 폴리머로서, 다관능 에폭시 화합물의 개환 폴리머가 바람직하다. 다관능 에폭시 화합물의 개환 중합은 광-산 발생제 또는 열-산 발생제의 존재 하에서 이온화 방사선의 조사 또는 가열에 의해 수행될 수 있다.
- <154> 따라서, 방현층은 다관능 에폭시 화합물, 광-산 발생제 또는 열-산 발생제, 반투명 미립자 및 무기 미립자를 함유하는 코팅액을 제조하고, 이온화 방사선의 조사 또는 가열에 의한 중합 반응에 의해 투명 지지체 상의 상기 코팅액을 경화함으로써 형성될 수 있다.
- <155> 2 이상의 에틸렌성 불포화 기를 가지는 모노머 대신에 또는 추가하여, 가교결합성 관능기를 가지는 모노머를 사용하고 가교 결합기의 반응에 의해 가교 구조를 바인더 폴리머에 도입함으로써, 가교 관능기를 상기 폴리머에 도입할 수 있다.
- <156> 가교결합성 관능기의 예는 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리딘기, 옥사졸린기, 알데히드기, 아르보닐기, 히드로진기, 카르복실기, 메틸올기, 및 활성 메틸렌기를 포함한다. 비닐 술포산, 산 무수물, 시아노아크릴레이트 유도체, 펠라민, 에테르화 메틸올, 에스테르 및 우레탄, 그리고 테트라메톡시 실란과 같은 금속 알콕사이드가 가교 구조를 도입하기 위한 모노머로서 이용될 수도 있다. 블록 이소시아네이트기와 같은 분해 반응의

결과로서 가교결합성을 나타내는 관능기가 또한 사용될 수 있다. 즉, 본 발명에서 가교결합성 관능기는, 즉각적 반응성을 나타내지는 않을지라도, 분해의 결과로서 반응성을 나타내는 것들일 수 있다.

<157> 가교결합성 관능기를 가지는 바인더 폴리머는 코팅 이후 가열하여 가교 구조를 형성할 수 있다.

<158> (무기 미립자)

<159> 층의 굴절률을 제어하여 내부 산란에 기인하는 헤이즈 값을 제어하고 경도를 개선하기 위해서, 상술한 반투명 미립자 이외에, 실리콘, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 인듐, 아연, 주석 및 안티모니 중에서 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 주성분으로서 포함하고, 10 $\mu\text{m}$  이하, 예를 들어 2 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게 0.2 $\mu\text{m}$  이하, 특히 0.1 $\mu\text{m}$  이하, 더 바람직하게 0.06 $\mu\text{m}$  이하의 평균 입경을 가지는 무기 미립자가 방현층에 혼합될 수도 있다. 무기 미립자는 일반적으로 유기 물질보다 높은 비중을 가져서 코팅액의 밀도를 상승시킬 수 있기 때문에, 반투명 미립자의 침지 속도를 늦추는 효과도 가진다.

<160> 또한, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 인듐, 아연, 주석 및 안티모니 중에서 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 주성분으로서 포함하는 무기 미립자가 고굴절률을 가지기 때문에, 방현층의 굴절률을 높게 하고 방현성 반사방지 필름의 표면 반사를 충분히 감소시키기 위해서 상기 유기 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 무기 미립자는 바람직하게 반투명 수지의 굴절률보다 높다.

<161> 무기 미립자로서, 굴절률을 높이기 위해서, 티타늄, 지르코늄, 인듐, 납, 주석 및 안티모니 중에서 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 주성분으로서 포함하는 금속 산화물로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 사용하는 것이 특히 바람직하고, 티타늄 및 지르코늄에서 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 주성분으로서 포함하는 금속 산화물로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 그 둘 중에서, 방현층의 내광성 (light fastness) 이라는 관점에서 광 촉매 효과가 없는 지르코늄이 바람직하나, 억제된 광 촉매 효과를 가지는 티타늄을 사용하는 것도 바람직하다.

<162> 또한, 정전 전하를 방지하는 관점에서, 도전성 무기 미립자의 사용이 바람직하고, 인듐, 아연, 주석 및 안티모니에서 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 주성분으로서 포함하는 금속 산화물로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

<163> 또한, 경도를 개선하고 굴절률을 조절하기 위해서, 전술한 반투명 수지의 굴절률보다 낮은 굴절률을 가지는 하나 이상의 무기 입자가 첨가될 수 있다. 낮은 굴절률을 가지는 무기 입자로서, 실리카 입자가 바람직하게 사용된다. 실리카 입자로서, 0.2 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게 0.1 $\mu\text{m}$  이하, 더 바람직하게 0.06 $\mu\text{m}$  이하의 입경을 가지는 입자가 바람직하게 사용된다.

<164> 실리카 입자의 또 다른 실시형태로서, 실리카 응집체 (응집된 실리카) 가 사용될 수 있다. 주어진 1차 입경의 실리카 입자가 응집하는 것과 연속적인 네트워크와 같은 세공 (fine pore) 을 형성하는 것을 바람직하다.

응집체는 특히 1차 입경에서 수십 nm의 입자에 의해 바람직하게 형성된다. 응집가능한 실리카는 내부 산란을 증가시키지 않고 적절한 표면 헤이즈를 안정되게 공급할 수 있으므로, 방현성을 부여할 수 있는 전술한 반투명 입자로도 바람직하게 사용된다. 응집가능한 실리카는 다른 반투명 입자 또는 무기 입자와 독립적으로 또는 함께 사용될 수 있다. 응집가능한 실리카는, 공정이 이에 한정되지는 않지만, 예를 들어 규산 나트륨과 황산 사이의 중성 반응 (neutral reaction) 에 의해 그것을 합성하는 소위 습식 공정에 의해 획득될 수 있다. 습식 공정은 또한 대략 2그룹으로 분류되는데, 하나는 침전 공정이고 다른 하나는 젤라틴 공정이다.

그 중 하나가 본 발명에서 채용될 수 있다. 응집된 실리카의 2차 입경은 바람직하게 0.1 내지 10.0 $\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 그것을 함유하는 하드코트층의 두께를 고려하여 선택된다. 2차 입경은 응집된 실리카의 형성 과정에서 제어되거나, 또는 (샌드 밀 등을 사용한 기계적 분산, 또는 분산제를 이용한 화학적 분산에 의하여) 입자의 분산도를 조절하여 제어될 수 있다. 응집된 실리카 입자를 함유하는 하드코트층의 두께로 응집된 실리카 입자의 2차 입경을 분할함으로써 획득할 수치가 0.1 내지 2.0인 것이 특히 바람직하고, 0.3 내지 1.0인 것이 더 바람직하다. 본 발명에서, 표면 처리된 응집가능한 실리카도 바람직하게 사용될 수 있다.

<165> 방현층에 사용되는 무기 미립자에 대해서, 그 표면에 또한 바람직하게 실란 커플링 처리 또는 티타늄 커플링 처리가 가해지고, 바인더 종과 반응할 수 있는 관능기를 가지는 표면 처리제가 필러 표면에 대해 바람직하게 적용된다. 표면 처리제는 커플링 처리에 미리 사용하는 대신에, 코팅 성분에 혼합될 수 있다.

<166> 무기 미립자를 사용하는 경우, 첨가량은 방현층의 총 질량을 기준으로 바람직하게 10 내지 90%이고, 더 바람직하게 20 내지 80%이며, 특히 바람직하게 30 내지 75%이다.

<167> 상기 무기 미립자는 그 결정립 크기가 광 과장보다 충분히 작기 때문에 산란을 일으키지 않고, 필러가 바인더 폴리머에 분산된 분산액은 광학적으로 균일한 물질처럼 거동한다.

<168> 또한, 후술될 저굴절률층에서 사용할 수 있는 유기실란 화합물 및 그 유도체가 방현층에 사용될 수 있다. 유기실란 화합물 및 그 유도체의 첨가량은 방현층의 전체 고형분을 기준으로, 바람직하게 0.001 내지 50질량%이고, 더 바람직하게 0.01 내지 20질량%이며, 보다 더 바람직하게 0.3 내지 18질량%이고, 특히 바람직하게 3 내지 15질량%이다.

<169> <방현층에 사용하기 위한 계면활성제>

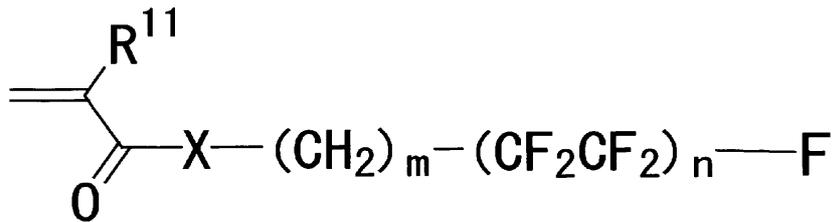
<170> 본 발명의 방현층은 코팅 불균일, 건조 불균일 및 점 결함 없이 2장 균일성을 확보하기 위해서, 바람직하게 불소 시리즈 또는 실리콘 시리즈 중 어느 것, 또는 둘 다로 이루어진 계면활성제를 방현층용을 형성하기 위한 코팅액에 함유한다. 특히, 불소계 계면 활성제가 본 발명의 방현성 반사방지 필름의 코팅 불균일, 건조 불균일, 점 결함 등의 평면 불량을 개선하는 효과를 제공하기 때문에 바람직하다.

<171> 평면 균일성을 개선하는 한편, 고속 코팅성을 제공하는 것에 의해 생산성을 향상시키는 것이 목적이다.

<172> 불소계 계면 활성제의 바람직한 예는 플루오로 지방족 기-함유 폴리머 (간단히 "불소계 폴리머"로 칭하는 경우도 있음) 를 포함한다. 불소계 폴리머로서, 아크릴 수지, 메타크릴 수지 그리고 하기 모노머 (i) 에 상응하는 반복단위 및 하기 모노머 (ii) 에 상응하는 반복단위를 함유하여 공중합할 수 있는 비닐 모노머를 가지는 코폴리머가 사용된다.

<173> (i) 하기 일반식 (I) 로 표현되는 플루오로 지방족 기-함유 모노머

<174> 일반식 (I)

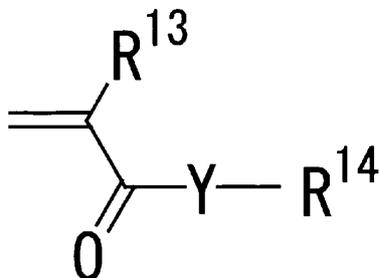


<175>

<176> 일반식 (I) 에서, R<sup>11</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 산소 원자, 황 원자, 또는 -N(R<sup>12</sup>)-를 나타내며, m은 1 이상 6 이하의 정수를 나타내고, n은 2 내지 4의 정수를 나타낸다. R<sup>12</sup>는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기를 나타내고, 바람직하게 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. X는 바람직하게 산소 원자이다.

<177> (ii) 상술한 (i) 와 공중합할 수 있는 하기 일반식 (II) 으로 표현되는 모노머

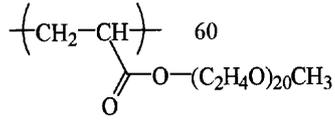
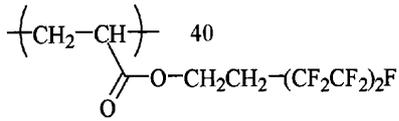
<178> 일반식 (II)



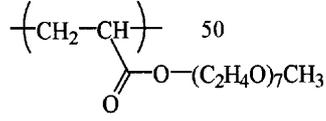
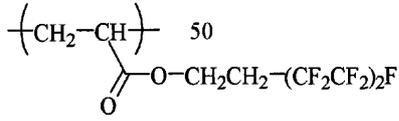
<179>

<180> 일반식 (II)에서, R<sup>13</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y는 산소 원자, 황 원자 또는 -N(R<sup>15</sup>)-를 나타내며, R<sup>15</sup>는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기를 나타내고, 바람직하게 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 구체적으로 산소 원자, -N(H)-, 및 -N(CH<sub>3</sub>)-를 나타낸다.

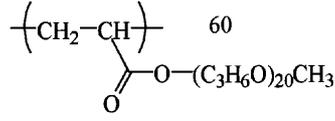
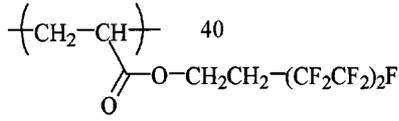
- <181>  $R^{14}$ 는 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기 또는 탄소 원자수 4 이상 20 이하의 폴리(알킬렌옥시) 기를 함유하는 알킬기를 나타낸다.
- <182> 알킬기  $R^{14}$ 의 치환기는 특정 제한 없이, 예를 들어, 히드록실기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 카르복실기, 알킬 에테르기, 아릴 에테르기, 불소 원자와 염소 원자와 붕소 원자 등의 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 또는 아미노기를 포함한다. 탄소 원자수 4 이상 20 이하의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기에 대해서, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 옥타데실기, 또는 에이코사닐기와, 사이크로헥실기 또는 사이클로헵틸기 등의 모노사이클로 사이클로알킬기와, 그리고 직쇄 또는 분지일 수 있는 사이클로헵틸기, 비사이클로데실기, 트리사이클로운데실기, 테트라사이클로도데실기, 아다만틸기, 노르보닐기, 또는 테트라사이클로데실기 등의 폴리사이클로 사이클로알킬기가 적절히 사용될 수 있다.
- <183> 본 발명의 방현층에 적용되는 불소계 폴리머에 사용되는 일반식 (I) 로 표현되는 플루오로 지방족 기-함유 모노머의 양은 불소계 폴리머의 각 모노머를 기준으로 10mol% 이상이고, 바람직하게 15 내지 70mol%이며, 더 바람직하게 20 내지 60mol%의 범위 이내이다.
- <184> 본 발명의 방현층에 사용되는 불소계 폴리머의 바람직한 질량 평균 분자량은 바람직하게 3,000 내지 100,000이고, 더 바람직하게 5,000 내지 80,000이다.
- <185> 또한, 본 발명의 방현층에 사용되는 불소계 폴리머의 바람직한 첨가량은 코팅액을 기준으로 0.001 내지 5질량%의 범위이고, 바람직하게 0.005 내지 3질량%의 범위이며, 더 바람직하게 0.1 내지 1질량%의 범위이다. 효과는 0.001질량% 이상 5질량% 이하의 불소계 폴리머의 첨가량으로 충분하고, 코팅 필름의 건조는 코팅 필름으로서 만족스러운 성능 (예를 들어, 반사율 및 내찰상성) 을 얻기 위해서 충분히 수행된다.
- <186> 이하, 일반식 (I) 로 표현되는 플루오로 지방족 기-함유 모노머에 상응하는 반복 단위를 함유하는 불소계 폴리머의 구체적인 구조 예가 표시되나, 이에 한정되지 않는다. 식 중 수치는 각 모노머 성분의 몰비를 나타낸다.  $M_w$ 는 질량 평균 분자량을 나타낸다.



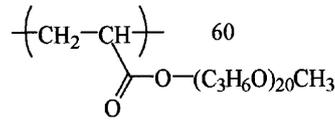
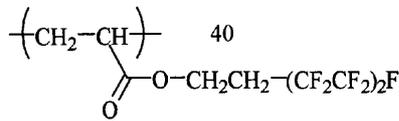
FP-1  
Mw 15,000



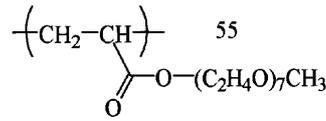
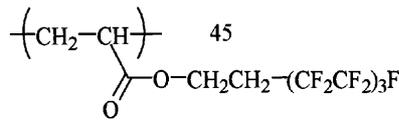
FP-2  
Mw 15,000



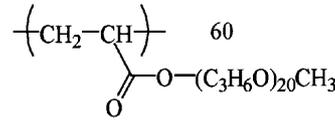
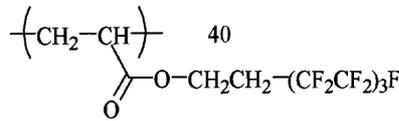
FP-3  
Mw 30,000



FP-4  
Mw 50,000



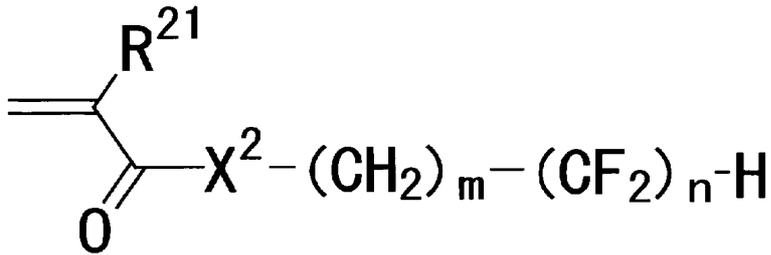
FP-5  
Mw 15,000



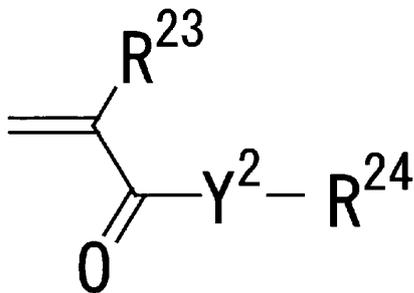
FP-6  
Mw 7,000



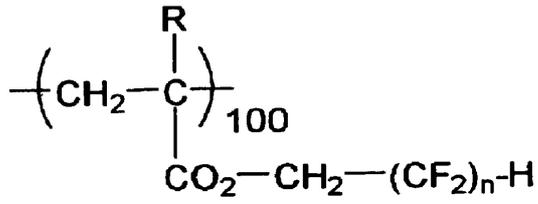
- <191> (iii) 하기 일반식 (III) 으로 표현되는 플루오로 지방족 기-함유 모노머  
 <192> 일반식 (III)



- <193>  
 <194> 일반식 (III) 에서, R<sup>21</sup>은 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기를 나타내고, 메틸기 및 수소 원자가 보다 바람직하다. X<sup>2</sup>는 산소 원자, 황 원자 또는 -N(R<sup>22</sup>)-를 나타내고, 산소 원자 또는 -N(R<sup>22</sup>)-이 보다 바람직하며, 산소 원자가 보다 더 바람직하다. m은 1 이상 6 이하의 정수 (더 바람직하게, 1 내지 3의 정수, 보다 더 바람직하게 1) 를 나타내고, n은 1 이상 18 이하의 정수 (더 바람직하게 4 내지 12의 정수, 보다 더 바람직하게 6 내지 8의 정수)을 나타낸다. R<sup>22</sup>는 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있고 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기가 더 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 더 바람직하다.  
 <195> 또한, 일반식 (III) 으로 표현되는 2이상의 플루오로 지방족 기-함유 모노머를 구성 성분으로서 또한 함유할 수 있다.  
 <196> (iv) 하기 일반식 (IV) 로 나타내어지는 상술한 (iii) 과 공중합가능한 모노머가 또한 사용될 수 있다.  
 <197> 일반식 (IV)

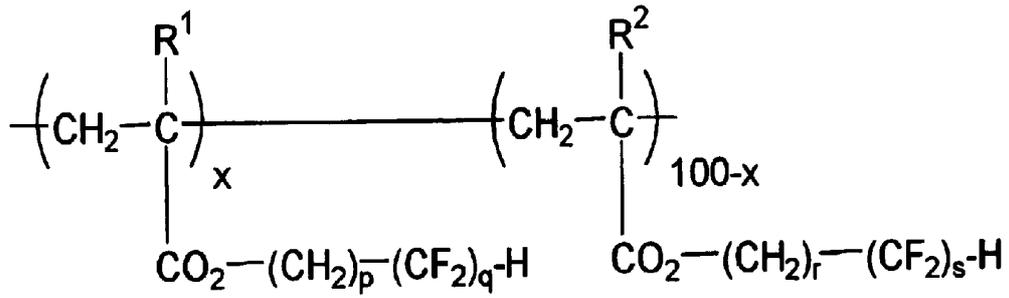


- <198>  
 <199> 일반식 (IV) 에서, R<sup>23</sup>은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 메틸기를 나타내고, 수소기 및 메틸기가 바람직하다. Y<sup>2</sup>는 산소 원자, 황 원자 또는 -N(R<sup>25</sup>)-를 나타내고, 산소 원자 또는 -N(R<sup>25</sup>)-가 보다 바람직하며, 산소 원자가 보다 더 바람직하다. R<sup>25</sup>는 수소기 또는 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고, 수소기 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기가 더 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 더 바람직하다.  
 <200> R<sup>24</sup>는 치환기를 가질 수 있는 탄소 원자수 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기, 폴리(알킬렌옥시)기-함유 알킬기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족기 (예를 들어, 페닐기 또는 나프틸기) 를 나타낸다. 탄소 원자수 1 내지 12의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기 또는 총 탄소 원자수 6 내지 18의 방향족기가 바람직하며, 탄소 원자수 1 내지 8의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기가 더 바람직하다.  
 <201> 이하, 일반식 (III) 으로 표현되는 플루오로 지방족 기-함유 모노머에 상응하는 반복 단위를 함유하는 불소계 폴리머의 구체적인 구조 예가 표시되나, 이에 한정되지 않는다. 식 중 수치는 각 모노머 성분의 몰비를 나타낸다. Mw는 질량 평균 분자량을 나타낸다.

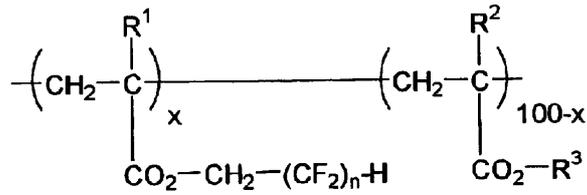


	R	n	Mw
P-1	H	4	8000
P-2	H	4	16000
P-3	H	4	33000
P-4	CH <sub>3</sub>	4	12000
P-5	CH <sub>3</sub>	4	28000
P-6	H	6	8000
P-7	H	6	14000
P-8	H	6	29000
P-9	CH <sub>3</sub>	6	10000
P-10	CH <sub>3</sub>	6	21000
P-11	H	8	4000
P-12	H	8	16000
P-13	H	8	31000
P-14	CH <sub>3</sub>	8	3000

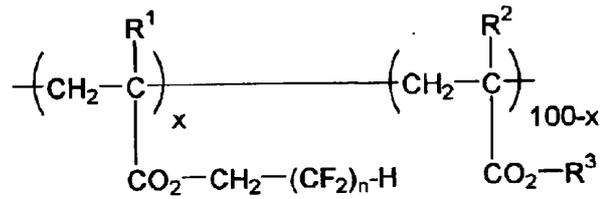
<202>



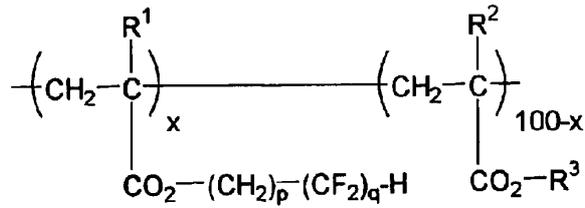
	x	R <sup>1</sup>	p	q	R <sup>2</sup>	r	s	Mw
P-15	50	H	1	4	CH <sub>3</sub>	1	4	10000
P-16	40	H	1	4	H	1	6	14000
P-17	60	H	1	4	CH <sub>3</sub>	1	6	21000
P-18	10	H	1	4	H	1	8	11000
P-19	40	H	1	4	H	1	8	16000
P-20	20	H	1	4	CH <sub>3</sub>	1	8	8000
P-21	10	CH <sub>3</sub>	1	4	CH <sub>3</sub>	1	8	7000
P-22	50	H	1	6	CH <sub>3</sub>	1	6	12000
P-23	50	H	1	6	CH <sub>3</sub>	1	6	22000
P-24	30	H	1	6	CH <sub>3</sub>	1	6	5000



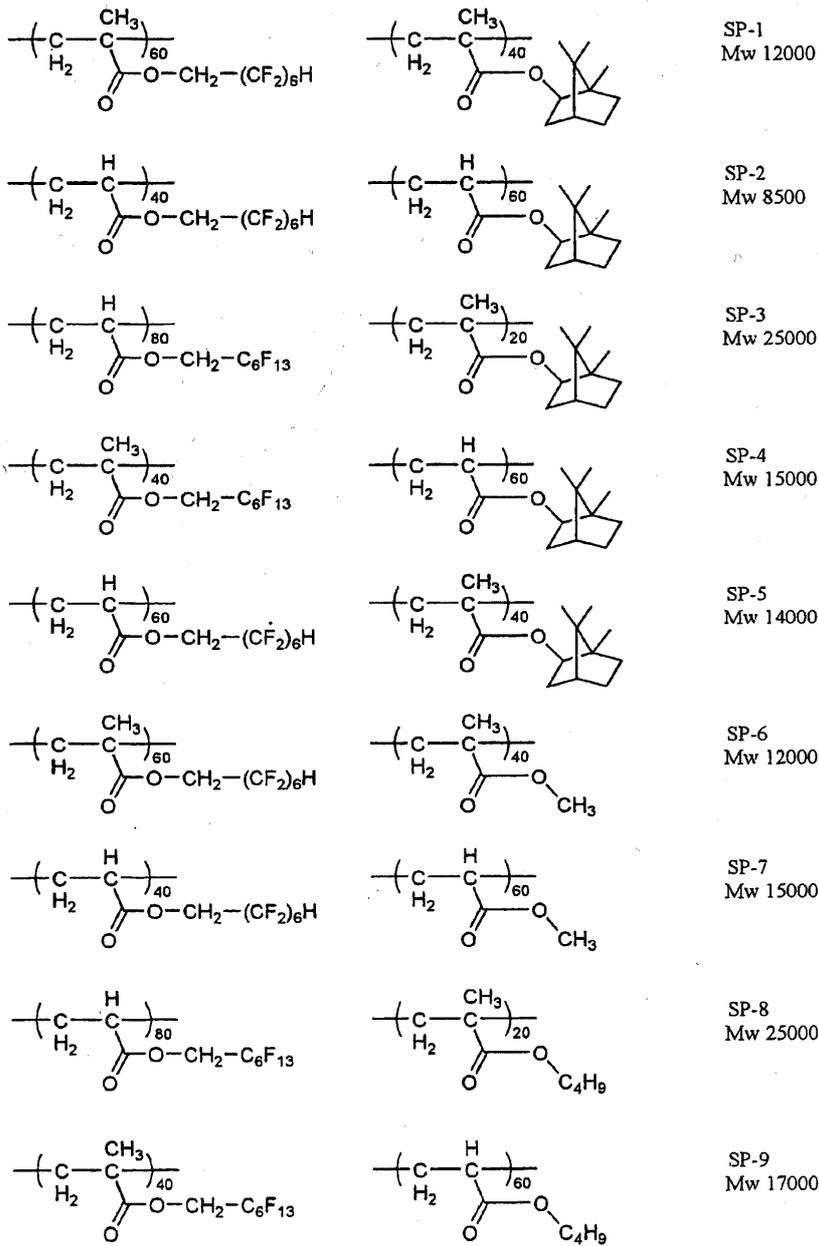
	x	R <sup>1</sup>	n	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sub>w</sub>
FP-148	80	H	4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	11000
FP-149	90	H	4	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	7000
FP-150	95	H	4	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	5000
FP-151	90	CH <sub>3</sub>	4	H	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	15000
FP-152	70	H	6	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18000
FP-153	90	H	6	CH <sub>3</sub>		12000
FP-154	80	H	6	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (s e c)	9000
FP-155	90	H	6	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	21000
FP-156	60	CH <sub>3</sub>	6	H	CH <sub>3</sub>	15000
FP-157	60	H	8	H	CH <sub>3</sub>	10000
FP-158	70	H	8	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24000
FP-159	70	H	8	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	5000
FP-160	50	H	8	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	16000
FP-161	80	H	8	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (i s o)	13000
FP-162	80	H	8	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	9000
FP-163	60	H	8	H		7000
FP-164	80	H	8	H	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	8000
FP-165	90	H	8	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	6000
FP-166	80	CH <sub>3</sub>	8	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (s e c)	18000
FP-167	70	CH <sub>3</sub>	8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	22000
FP-168	70	H	10	CH <sub>3</sub>	H	17000
FP-169	90	H	10	H	H	9000



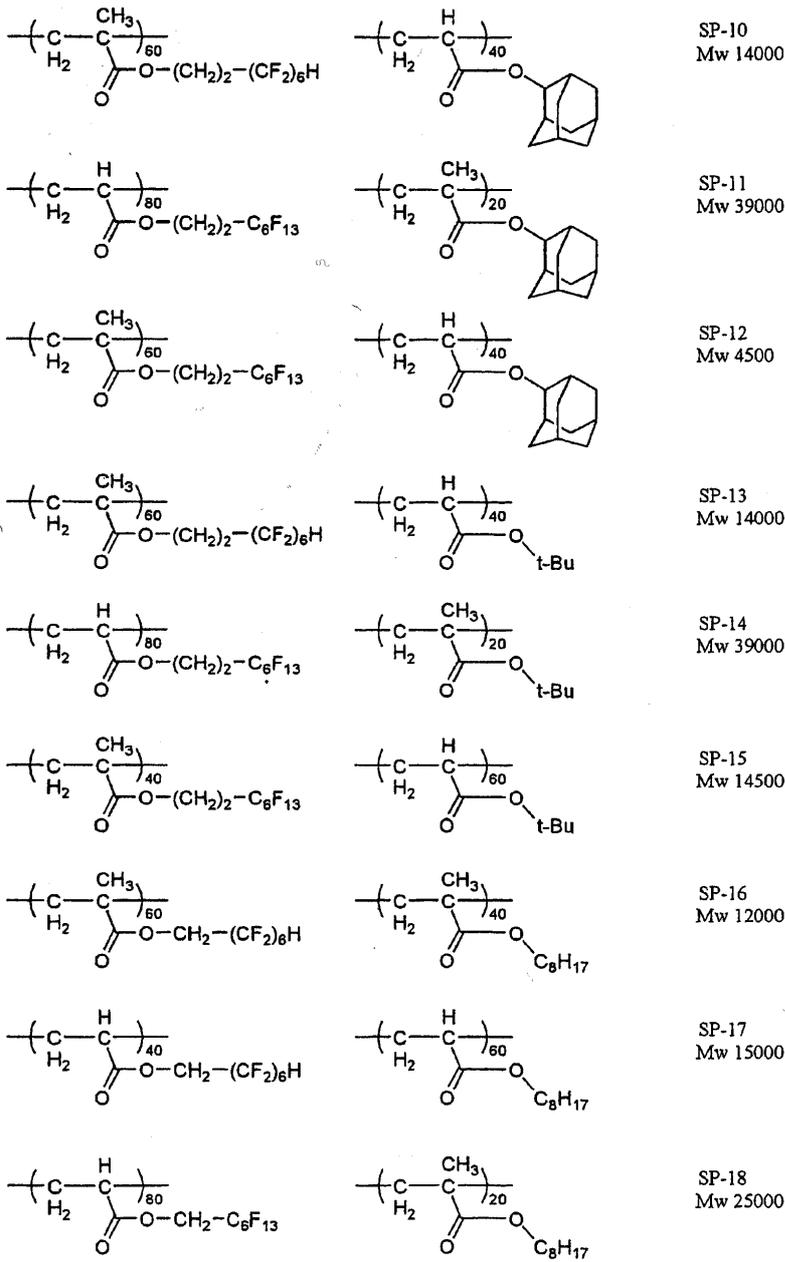
	x	R <sup>1</sup>	n	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Mw
FP-170	95	H	4	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -H	18000
FP-171	80	H	4	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	16000
FP-172	80	H	4	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	24000
FP-173	70	CH <sub>3</sub>	4	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>13</sub> -H	18000
FP-174	90	H	6	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -H	21000
FP-175	90	H	6	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> -H	9000
FP-176	80	H	6	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	12000
FP-177	80	H	6	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	34000
FP-178	75	F	6	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>13</sub> -H	11000
FP-179	85	CH <sub>3</sub>	6	CH <sub>3</sub>	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>20</sub> -H	18000
FP-180	95	CH <sub>3</sub>	6	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	27000
FP-181	80	H	8	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> -H	12000
FP-182	95	H	8	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	20000
FP-183	90	H	8	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	8000
FP-184	95	H	8	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>20</sub> -H	15000
FP-185	90	F	8	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>13</sub> -H	12000
FP-186	80	H	8	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -H	20000
FP-187	95	CH <sub>3</sub>	8	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	17000
FP-188	90	CH <sub>3</sub>	8	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	34000
FP-189	80	H	10	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -H	19000
FP-190	90	H	10	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	8000
FP-191	80	H	12	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	7000
FP-192	95	CH <sub>3</sub>	12	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	10000

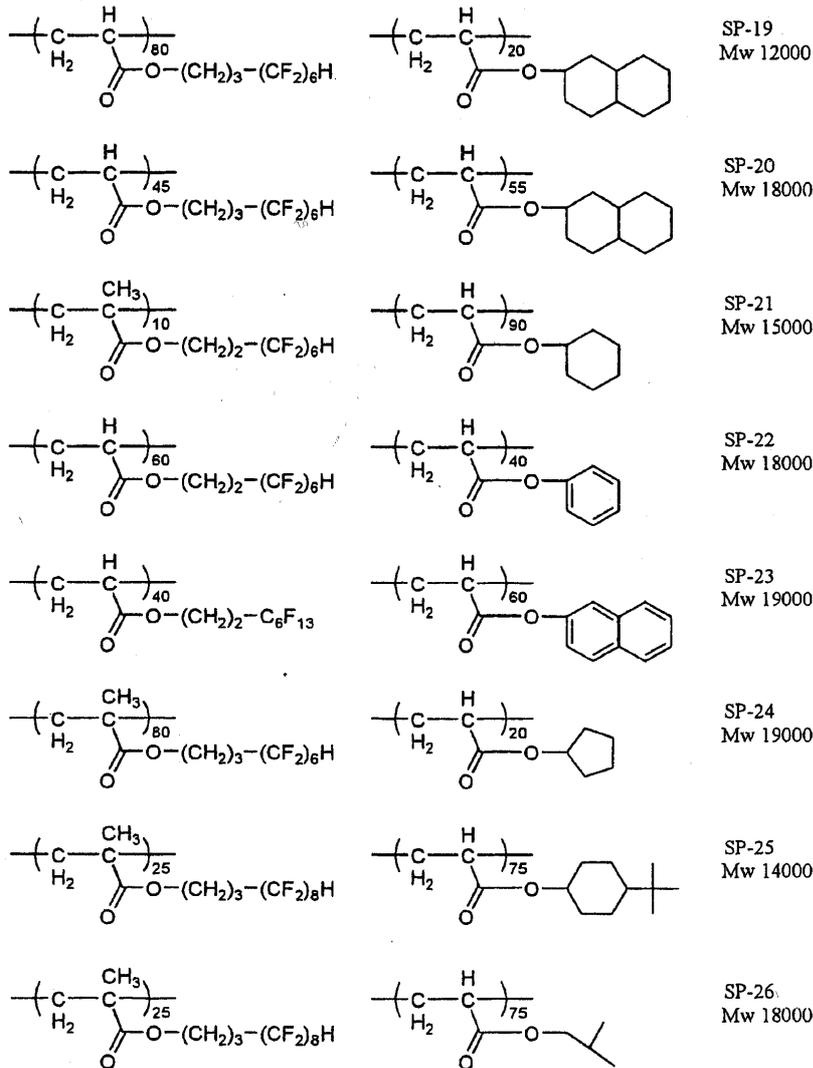


	x	R <sup>1</sup>	p	q	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Mw
FP-193	80	H	2	4	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	18000
FP-194	90	H	2	4	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	16000
FP-195	90	CH <sub>3</sub>	2	4	F	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	24000
FP-196	80	CH <sub>3</sub>	1	6	F	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	18000
FP-197	95	H	2	6	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	21000
FP-198	90	CH <sub>3</sub>	3	6	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	9000
FP-199	75	H	1	8	F	CH <sub>3</sub>	12000
FP-200	80	H	2	8	H	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	34000
FP-201	90	CH <sub>3</sub>	2	8	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>7</sub> -H	11000
FP-202	80	H	3	8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	18000
FP-203	90	H	1	10	F	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	27000
FP-204	95	H	2	10	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	12000
FP-205	85	CH <sub>3</sub>	2	10	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	20000
FP-206	80	H	1	12	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	8000
FP-207	90	H	1	12	H	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>13</sub> -H	15000
FP-208	60	CH <sub>3</sub>	3	12	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12000
FP-209	60	H	1	16	H	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	20000
FP-210	80	CH <sub>3</sub>	1	16	H	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	17000
FP-211	90	H	1	18	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	34000
FP-212	60	H	3	18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	19000



<207>





<209>

<210>

함불소 (fluoro-containing) 폴리머를 구성하는 플루오로 지방족 기-함유 모노머의 중합 단위의 함량은 바람직하게 10중량%이상이고, 더 바람직하게 50 내지 100중량%이다. 하드코트층의 불균일 방지의 중요성을 고려하여, 함량은 75 내지 100중량%가 가장 바람직하다. 저굴절률층이 하드코트층 상에 코팅된 경우, 함량은 50 내지 75중량%가 가장 바람직하다 (함량은 함불소 폴리머를 구성하는 전체 중합 단위를 기준으로 한다).

<211>

방현층 상에 저굴절률층을 코팅하는 시점에, 표면 에너지의 저하를 방지함으로써 반사 방지 성능의 악화를 방지할 수 있다. 방현층 코팅시 불소계 폴리머를 사용하여 코팅액의 표면 장력을 저하시키는 것에 의해 평면 균일성을 향상시킴으로써 고속 코팅에 의한 높은 생산성을 유지하고, 그리고 코로나 처리, 열 처리, 비누화 처리 또는 용매 처리, 특히 바람직하게는 코로나 처리 등의 표면 처리법을 적용하여 방현층 코팅 이후의 표면 자유 에너지의 저하를 방지함으로써, 저굴절률층을 코팅하기 전에 상술한 범위 이내로 방현층의 표면 에너지를 제어하여 목적을 또한 달성할 수 있다.

<212>

불소계 폴리머의 질량 평균 분자량은 바람직하게 3,000 내지 100,000이고, 더 바람직하게 5,000 내지 80,000이다.

<213>

또한, 불소계 폴리머의 바람직한 첨가량은 코팅액을 기준으로 0.001 내지 5질량% 이고, 더 바람직하게 0.005 내지 3질량%이며, 보다 더 바람직하게 0.01 내지 1질량% 범위 이내이다. 불소계 폴리머의 첨가량이 0.001질량% 이하인 경우, 효과가 만족스럽지 않다. 또한, 5질량% 이상인 경우, 코팅 필름이 충분히 건조되지 않거나 코팅 필름으로서의 성능 (예를 들어, 반사율 및 내찰상성) 에 바람직하지 않은 효과를 줄 수 있는 경우가 있다.

<214>

코팅액의 점도를 조절하기 위해서, 본 발명의 필름에 증점제 (thickening agent) 를 사용할 수 있다. 여기서 사용되는 증점제는 용액에 첨가시 용액의 점도를 향상시킬 수 있는 화합물을 의미한다. 증점제를 첨가한

코팅액의 점도 향상 정도는 바람직하게 1 내지 50cP, 더 바람직하게 3 내지 20cP, 가장 바람직하게 5 내지 10cP 이다.

- <215> 상기 증점제의 예는 다음을 포함하나, 이에 전혀 한정되지 않는다.
- <216> 폴리-ε-카프로 락톤
- <217> 폴리-ε-카프로 락톤 디올
- <218> 폴리-ε-카프로 락톤 트리올
- <219> 폴리비닐 아세테이트
- <220> 폴리(에틸렌 아디페이트)
- <221> 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트)
- <222> 폴리(1,4-부틸렌 글루타레이트)
- <223> 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트)
- <224> 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트)
- <225> 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)
- <226> 폴리(2-메틸-1,3-프로필렌 아디페이트)
- <227> 폴리(2-메틸-1,3-프로필렌 글루타레이트)
- <228> 폴리(네오펜틸글리콜 아디페이트)
- <229> 폴리(네오펜틸글리콜 세바케이트)
- <230> 폴리(1,3-프로필렌 아디페이트)
- <231> 폴리(1,3-프로필렌 글루타레이트)
- <232> 폴리비닐 부티랄
- <233> 폴리비닐 포르말
- <234> 폴리비닐 아세탈
- <235> 폴리비닐 프로파날
- <236> 폴리비닐 헥사날
- <237> 폴리비닐 피롤리돈
- <238> 폴리아크릴레이트
- <239> 폴리메타크릴레이트
- <240> 셀룰로오즈 아세테이트
- <241> 셀룰로오즈 프로피오네이트
- <242> 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트
- <243> 상기 물질 이외에, 공지된 점도 조절제, 또는 층을 이룬 화합물 (예를 들어, 스멕타이트 (smectite), 미카 (mica), 벤토나이트 (bentonite), 실리카 및 몬트모릴로나이트 (montmorillonite)) 그리고 일본 특허공개공보 8-325491에 개시된 나트륨 아크릴레이트 및 일본 특허공개공보 10-219136에 개시된 에틸 셀룰로오즈, 폴리아크릴산, 유기 점토와 같은 텍소트로피-부여제가 사용될 수 있다. 텍소트로피-부여제로서, 입경 0.3 $\mu$ m 이하의 층을 이룬 화합물을 유기 화합물로 처리함으로써 획득한 것이 특히 바람직하다. 입경 0.1 $\mu$ m 이하의 것이 더 바람직하다. 층을 이룬 화합물의 입경은 입자의 장축의 길이일 수 있다. UV선 경화성 수지의 100중량부 당 약 1 내지 약 10중량부의 양으로 약품을 첨가하는 것이 보통 바람직하다.

- <244> 본 발명의 방현층은 종종 투명 지지체 상에 직접 습식-코팅되기 때문에, 코팅 조성물에 사용되는 용매는 특히 중요한 팩터이다. 필요 조건은, 용매가 반투명 수지와 같은 각종 용질을 충분히 용해하나, 반투명 미립자를 용해하지 않아서 코팅 내지 건조 과정에서의 코팅 불균일 또는 건조 불균일을 덜 야기한다는 것을 포함한다. 또한, 용매가 지지체를 용해하지 않고 (평면성의 악화, 백화 등과 같은 불량 방지에 필요), 반면에 최소한 정도까지 지지체를 팽윤시키는 것 (밀착성에 필요) 등은 바람직한 성질이다. 용매는 단독으로 사용될 수 있으나, 2 이상의 용매를 사용하는 것과, 지지체의 팽윤성, 재료의 용해성 및 건조성, 그리고 입자의 응집성을 조절하는 것이 특히 바람직하다.
- <245> 구체적인 예로서, 각종 케톤 (메틸 에틸 케톤, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥사논 등) 과 각종 셀로솔브 (에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 등) 가 지지체로 트리아세틸 셀룰로오즈를 사용하는 경우에 바람직하게 사용된다. 또한, 각종 알코올 (예를 들어, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 1-부탄올 및 2-부탄올 등) 및 톨루엔이 바람직하게 사용된다. 다른 용매로서, 각종 알코올 (예를 들어, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 1-부탄올 및 2-부탄올) 및 톨루엔이 바람직하게 사용된다.
- <246> 구체적인 예로서, 트리아세틸 셀룰로오즈를 지지체로 사용하는 경우에, 각종 케톤 (메틸 에틸 케톤, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥사논 등) 및 톨루엔을 주용매로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 히드록실기를 가지는 용매 소량을 상술한 용매 중에서 선택된 주용매에 첨가하여 방현성을 조절할 수 있으므로 특히 바람직하다. 소량 첨가된 용매를 코팅 조성물을 건조하는 단계에서 주용매보다 나중까지 잔류시킴으로써 방현성을 향상시킬 수 있고, 따라서 20 내지 30°C 온도 범위에서는 소량 첨가된 용매가 주용매보다 낮은 증기압을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 바람직한 조합은 주용매로서 메틸 이소부틸 케톤 (21.7°C에서의 증기압: 16.5mmHg) 과 소량 첨가된 용매로서 프로필렌 글리콜 (20.0°C에서의 증기압: 0.08mmHg) 이다. 소량 첨가되고 히드록실기를 가지는 용매에 대한 주용매의 혼합비는 전자에 대한 후자의 비율로서 바람직하게 99:1 내지 50:50, 더 바람직하게 95:5 내지 70:30이다. 비율이 상술된 범위 이내인 경우, 코팅액의 우수한 안정성을 획득할 수 있다. 3 종류 이상의 용매를 사용하는 경우, 다른 용매의 함에 대해 가장 많은 양이 사용된 용매의 비율을 상술한 범위 이내 수준까지 조절하는 것이 바람직하다.
- <247> 또한, 투명 지지체를 덜 팽윤시키고 상술한 용매에서 선택된 주용매에, 잘 팽윤시키는 용매를 소량 첨가함으로써, 다른 성능 및 평면 형상을 악화시키지 않고 투명 지지체와의 밀착성을 개선할 수 있다. 구체적으로, 메틸 이소부틸 케톤, 톨루엔, 또는 각종 셀로솔브 (예를 들어, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르) 가 주용매로서 사용될 수 있고, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 1-부탄올, 2-부탄올 등이 소량 용매로서 사용될 수 있다. 주용매로서의 메틸 이소부틸 케톤 또는 톨루엔, 그리고 소량 용매로서의 메틸 에틸 케톤 또는 사이클로헥사논의 사용이 특히 바람직하다. 또한, 용매의 친수성을 제어하기 위해서, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 1-부탄올, 2-부탄올 등이 첨가되어 사용될 수 있다. 특히, 프로필렌 글리콜 또는 에틸렌 글리콜이 바람직하게 사용될 수 있다.
- <248> 주용매 및 소량 용매의 혼합비는 바람직하게 중량비로 99:1 내지 50:50이고, 더 바람직하게 95:5 내지 60:40이다. 상술한 범위 내에서, 코팅 후 건조 단계시 표면 품질의 산란성이 방지될 수 있다. 3종류 이상의 용매를 사용하는 경우, 다른 용매의 함에 대한 대량 첨가된 용매의 비율을 상술한 범위 이내로 조절하는 것이 바람직하다.
- <249> 이후, 저굴절률층이 하기에 기재된다.
- <250> [저굴절률층]
- <251> 본 발명에서 사용되는 저굴절률층은 바람직하게 35 내지 80질량%의 범위로 불소 원자를 함유하고 가교 또는 중합성 관능기를 함유하는 불소계 폴리머를 주로 포함하는 열경화성 및/또는 광경화성 조성물을 코팅함으로써 형성한다.
- <252> 본 발명의 방현성 반사방지 필름에서 저굴절률층의 굴절률은 바람직하게 1.45 이하, 더 바람직하게 1.30 이상 1.40 이하, 보다 더 바람직하게 1.33 이상 1.37 이하이다.
- <253> 또한, 저굴절률층은 반사율을 낮추는 관점에서 바람직하게 하기 식 (I)을 만족한다.
- <254> 식 (I)

- <255>  $(m/4) \times 0.7 < n1 \times d1 < (m/4) \times 1.3$
- <256> 여기서, m은 양의 홀수이고, n1은 저굴절률층의 굴절률이며, d1은 저굴절률층의 필름 두께 (nm) 이다. 또한, λ는 500 내지 550nm 범위 이내의 파장 값이다.
- <257> 식 (I)을 만족한다는 것은 식 (I) 을 만족하는 m (양의 홀수, 보통 1) 이 상기 파장 범위 이내에 있다는 것을 의미한다.
- <258> 저굴절률층은 코팅, 건조 및 예를 들어 주성분으로서 함불소 화합물을 함유하는 경화성 조성물의 경화에 의해 형성된 경화된 필름이다. 저굴절률층의 형성시 사용되는 경화성 조성물은 바람직하게 2 이상의 함불소 화합물 (A), 무기 입자 (B) 및 유기실란 화합물 (C) 을 함유하는 화합물이고, 특히 바람직하게 3가지 성분을 모두 포함하는 조성물이다. 함불소 화합물로서, 저굴절률을 가지는 함불소 폴리머 또는 함불소 졸 겔 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 함불소 폴리머 또는 함불소 졸 겔 물질로서, 표면이 0.03 내지 0.30의 동적 마찰 계수를 가지고 85 내지 120° 의 물에 대한 접촉각을 가지는 저굴절률층을 형성하기 위해서 열 또는 이온화 방사선에 의해 가교결합될 수 있는 물질들이 바람직하다.
- <259> 저굴절률층 형성용 물질을 아래에 기재한다.
- <260> <저굴절률층용 함불소 폴리머>
- <261> 생산성 향상이라는 관점에서, 경화된 필름으로서 형성되고 열 또는 이온화 방사선에 의해 가교되는 경우, 예를 들어, 웹으로서의 롤형 필름을 반송하면서 코팅 및 경화하는 경우, 상술된 함불소 폴리머는 0.03 내지 0.20의 동적 마찰 계수, 90 내지 120° 의 물에 대한 접촉각 및 코팅 필름에 대한 70° 이하의 순수의 미끄럼각 (dripping angle) 을 가지는 폴리머가 바람직하다.
- <262> 또한, 본 발명의 방현 필름 또는 방현성 반사방지 필름을 화상 표시 장치에 부착하는 경우, 시판되는 접착 테이프의 박리력이 낮아서 씨일 또는 메모 패드 접촉한 이후 더 박리되는 경향이 있기 때문에, 박리력은 바람직하게 500gf(4.9N) 이하, 더 바람직하게 300gf(2.9N) 이하, 가장 바람직하게 100gf(0.98N) 이하이다. 또한, 마이크로 경도계로 측정하는 경우, 표면 경도가 높아서 찰상이 어렵기 때문에, 표면 경도는 바람직하게 0.3GPa 이상, 더 바람직하게 0.5GPa 이상이다.
- <263> 저굴절률층으로 사용되는 함불소 폴리머는 바람직하게 35 내지 80질량%의 양으로 불소 원자를 포함하고, 바람직하게 중합성 가교 관능기를 함유하는 함불소 폴리머이며, 예를 들어, 구성 단위로서 함불소 모노머 단위 및 가교 반응성 단위를 가지는 함불소 코폴리머는 물론, 퍼플루오로알킬기-함유 실란 화합물 (예를 들어, 헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란)의 가수분해물 또는 탈수 축합물을 포함한다. 함불소 코폴리머의 경우, 주쇄는 바람직하게 탄소 원자로만 구성된다. 즉, 주쇄 골격은 산소 원자, 질소 원자 등이 없는 것이 바람직하다.
- <264> 함불소 모노머의 구체적인 예는, 예를 들어, 플루오로 올레핀 (예를 들어, 플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로옥틸 에틸렌, 헥사플루오로 프로필렌, 및 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥산올), (메타)아크릴 산의 부분 또는 완전 플루오로화 알킬 에스테르 유도체 (예를 들어, Osaka Yuki Kagaku에 의해 제조된 Biscoat 6FM, Daikin에 의해 제조된 M-2020), 및 완전 또는 부분 플루오로화 비닐 에테르를 포함한다. 굴절률, 용해성, 투명성 및 이용가능성 관점에서 퍼플루오로 올레핀이 바람직하고, 헥사플루오로 프로필렌이 특히 바람직하다.
- <265> 가교 반응성 단위는 글리시딜(메타)아크릴레이트 또는 글리시딜 비닐 에테르와 같이 분자 내에 이미 자기-가교성 관능기를 가지는 모노머의 중합에 의해 획득된 구성 단위; 및 카르복실기, 히드록실기, 아미노기, 술폰기 등을 가지는 모노머[예를 들어, (메타)아크릴 산, 메티로일(메타)아크릴레이트, 히드록시알킬(메타)아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 히드록시에틸 비닐 에테르, 히드록시부틸 비닐 에테르, 말레산 및 크로톤 산] 의 중합에 의해 획득된 구성 단위에 (메타)아크릴로일 기와 같은 가교성 반응기를 고분자 반응으로 도입함으로써 형성된 구성 단위를 포함한다 (이는 예를 들어, 히드록실기에 아크릴산 클로라이드를 반응시키는 방법에 의해 도입될 수 있다).
- <266> 또한, 용매에 대한 용해성, 필름의 투명성 등의 관점에서, 함불소 모노머 단위 및 가교성 반응 단위 이외에 불소 원자를 함유하지 않는 모노머를 적절히 공중합함으로써 다른 중합 단위가 또한 도입될 수 있다. 함께 사용될 수 있는 모노머 단위는 특정 제한이 없고, 예를 들어, 올레핀 [에틸렌, 프로필렌, 이소프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 등], 아크릴 산 에스테르 [메틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트

트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 등], 메타크릴 산 에스테르 [메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등], 스티렌 유도체 [스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 톨루엔, α-메틸스티렌 등], 비닐 에테르 [메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르 등], 비닐 에스테르 [비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 숙시네이트 등], 아크릴아미드 [N-tert-부틸 아크릴아미드, N-사이클로헥실 아크릴아미드 등], 메타크릴아미드, 및 아크릴로니트릴 유도체를 포함한다.

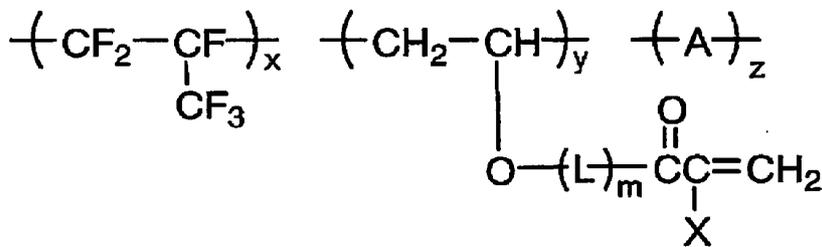
<267> 일본 특허공개공보 10-25388 및 10-147739에 기재된 바와 같이, 경화제는 함불소 폴리머와 조합하여 적절히 사용될 수 있다.

<268> 본 발명에서 특히 유용한 함불소 폴리머는 퍼플루오로 올레핀 및 비닐 에테르 또는 비닐 에스테르의 랜덤 코폴리머이다. 가교 반응만 할 수 있는 기 [(메타)아크릴로일기와 같은 라디칼 반응성 기, 에폭시 또는 옥세타닐기 등과 같은 개환 중합성 기] 를 가지는 것이 특히 바람직하다.

<269> 가교 반응기를 함유하는 중합 단위는 폴리머의 전체 중합 단위를 기준으로 바람직하게 5 내지 70mol%, 특히 바람직하게 30 내지 60mol%이다.

<270> 본 발명에서 사용되는 저굴절률층용 함불소 폴리머의 바람직한 형태는 일반식 1로 표현되는 코폴리머를 포함한다.

<271> 일반식 1



<272> 일반식 1에서, L은 탄소 원자수 1 내지 10의 연결기, 더 바람직하게 탄소 원자수 1 내지 6의 연결기, 특히 바람직하게 탄소 원자수 2 내지 4의 연결기를 나타내며, 그것은 직쇄 또는 분지 구조를 가지거나 고리 구조를 가질 수 있으며, 또는 O, N, S에서 선택된 헤테로 원자를 가질 수 있다.

<274> 바람직한 예는, 예를 들어,  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$  (여기서, \*는 폴리머 주쇄 측의 연결부를 나타내고, \*\*는 (메타)아크릴로일기 측의 연결부를 나타낸다) 를 포함하며, m은 0 또는 1을 나타낸다.

<275> 일반식 1에서, X는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 경화 반응 관점에서, 수소 원자가 더 바람직하다.

<276> 일반식 1에서, A는 임의의 비닐 모노머로부터 유도된 반복 단위를 나타내고, 이것이 헥사플루오로 프로필렌과 공중합할 수 있는 모노머의 구성 성분이고, 기관에 대한 밀착성, (필름 정도에 영향을 주는) 폴리머의 Tg, 용매에 대한 용해성, 투명성, 슬라이드성, 방진성 (防塵性) 및 방오성 등의 각종 관점에서 적절히 선택될 수 있는 한 특별히 제한되지 않으며, 목적에 따라서 단독으로 구성되거나 복수의 비닐 모노머로 구성될 수 있다.

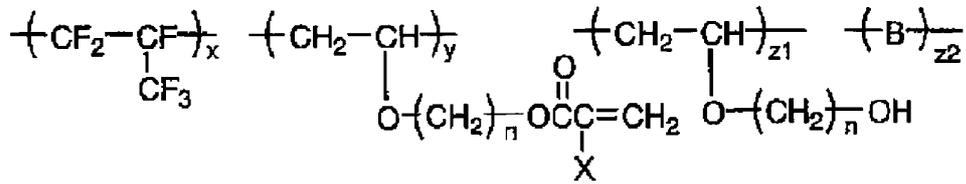
<277> 바람직한 예는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, t-부틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 이소프로필 비닐 에테르, 히드록시에틸 비닐 에테르, 히드록시부틸 비닐 에테르, 글리시딜 비닐 에테르, 및 알릴 비닐 에테르와 같은 비닐 에테르와, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 및 비닐 부티레이트와 같은 비닐 에스테르와, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 및 (메타)아크릴로일록시 프로필 트리메톡시 실란과 같은 (메타)아크릴레이트와, 스티렌 및 p-히드록시메틸 스티렌과 같은 스티렌 유도체와, 크로톤산, 말레산 및 이타콘산과 같은 불포화 카르복실산 및 그 유도체들을 포함한다. 비닐 에테르 유도체 및 비닐 에스테르 유도체가 더 바람직하고, 비닐 에테르 유도체가 특히 바람직하다.

<278> x, y, z 각각은 각 구성 성분의 mol%를 나타내는데, 여기서  $30 \leq x \leq 60$ ,  $5 \leq y \leq 70$ , 및  $0 \leq z \leq 65$ 가 바람직하고,  $35 \leq x \leq 55$ ,  $30 \leq y \leq 60$ , 및  $0 \leq z \leq 20$ 이 더 바람직하며,  $40 \leq x \leq 55$ ,  $40 \leq y \leq 55$ , 및  $0 \leq z \leq 10$ 이 특히 바람직하다.

이 경우,  $x+y+z=100$ 이다.

<279> 본 발명에서 사용되는 코폴리머의 특히 바람직한 형태는 일반식 2를 포함한다.

<280> 일반식 2



<281>

<282> 일반식 2에서, X는 일반식 1과 동일한 의미를 나타내고, 바람직한 범위 또한 동일하다.

<283> n은  $2 \leq n \leq 10$  의 정수를 나타내고, 바람직하게  $2 \leq n \leq 6$  의 정수이며, 특히 바람직하게  $2 \leq n \leq 4$  의 정수이다.

<284> B는 임의의 비닐 모노머로부터 유도된 반복 단위를 나타내고, 이것은 단독 조성물 또는 복수의 조성물 중 하나로 구성될 수 있다. 상기 일반식 1에서 A의 예로서 기재된 것이 예로서 적용된다.

<285> x, y, z1 및 z2 각각은 각 반복 단위의 mol%를 나타내고, x 및 y는 바람직하게  $30 \leq x \leq 60$  및  $5 \leq y \leq 70$ , 더 바람직하게  $35 \leq x \leq 55$  및  $30 \leq y \leq 60$ , 특히 바람직하게  $40 \leq x \leq 55$  및  $40 \leq y \leq 55$ 를 만족한다. z1 및 z2는 각각 바람직하게  $0 \leq z1 \leq 65$  및  $0 \leq z2 \leq 65$ , 더 바람직하게  $0 \leq z1 \leq 30$  및  $0 \leq z2 \leq 10$ , 특히 바람직하게  $0 \leq z1 \leq 10$  및  $0 \leq z2 \leq 5$ 를 만족한다. 이 경우,  $x+y+z1+z2=100$ 이다.

<286> 일반식 1 또는 2로 나타낸 코폴리머는, 예를 들어, 상술한 임의의 방법에 의해 핵사플루오로 프로필렌 성분 및 히드록시알킬 비닐 에테르 성분을 함유하는 코폴리머에 (메타)아크릴로일기를 도입함으로써 합성될 수 있다. 이 경우 사용된 재침전 용매는 바람직하게 이소프로판올, 헥산, 메탄올 등이다.

<287> 일반식 1 또는 2로 표현되는 코폴리머의 바람직한 구체적인 예는 일본 특허공개공보 2004-45462의 [0035] 내지 [0047]에 기재된 것을 포함하며, 이것은 상기 공보에 기재된 방법에 의해 합성될 수 있다.

<288> <저굴절률층용 무기 미립자>

<289> 무기 미립자의 배합량은, 바람직하게 1 내지 100mg/m<sup>2</sup>, 더 바람직하게 5 내지 80mg/m<sup>2</sup>, 보다 더 바람직하게 10 내지 60mg/m<sup>2</sup>이다. 양이 불충분한 경우 내찰상성 개선의 효과가 줄어들고, 양이 과도한 경우 미세 요철이 저굴절률층의 표면에 형성되어 적분된 반사율 또는 타이트한 흑화 (tight blackness) 와 같은 외관을 악화시키는 경우가 있으므로, 상술한 범위 이내가 바람직하다.

<290> 무기 미립자는 저굴절률층 내에 함유되어 있기 때문에 굴절률이 낮은 것이 바람직하다. 예를 들어, 무기 미립자는 불화 마그네슘 또는 실리콘 산화물 (실리카) 의 미립자를 포함한다. 특히, 실리카 미립자는 굴절률, 분산 안정성, 및 비용 면에서 바람직하다.

<291> 무기 입자의 평균 입경은, 예를 들어, 저굴절률층 두께에 대해서 10% 이상 100% 이하이고, 바람직하게 30% 이상 100% 이하이며, 더 바람직하게 35% 이상 80% 이하이고, 보다 더 바람직하게 40% 이상 60% 이하이다. 즉, 저굴절률층 100nm의 두께에 대해서, 실리카 미립자의 입경은 바람직하게 30nm 이상 100nm 이하, 더 바람직하게 35nm 이상 80nm 이하, 보다 더 바람직하게 40nm 이상 60nm 이하이다.

<292> 무기 미립자의 입경이 과도하게 작은 경우 내찰상성의 개선 효과가 줄어들고, 무기 미립자의 입경이 과도하게 큰 경우 미세 요철이 저굴절률층의 표면에 형성되어 적분된 반사율 또는 타이트한 흑화와 같은 외관을 악화시키는 경우가 있으므로, 상술한 범위가 바람직하다. 무기 미립자는 결정질 또는 비정질 중 하나일 수 있고, 그것이 소정의 입경을 충족할 수 있는 한 단일 분산 입자 또는 응집된 입자일 수 있다. 형상은 구형이 가장 바람직하나, 부정형이어도 상관없다.

<293> 무기 미립자의 평균 입경은 코울터 카운터 (coltar counter) 로 측정된다.

<294> 저굴절률층의 굴절률 증가를 저하시키기 위해서, 무기 미립자는 바람직하게 중공 구조를 가지고, 무기 미립자의 굴절률은 바람직하게 1.17 내지 1.40, 더 바람직하게 1.17 내지 1.35, 보다 더 바람직하게 1.17 내지 1.30이다. 굴절률은 전체 입자의 굴절률을 나타내고, 중공 구조의 무기 미립자의 경우 무기 재료의 외부 껍질만의 굴절률을 나타내지 않는다. 입자 내 공강 (cavity) 의 반경을 a, 외부 껍질의 입자 반경을 b로 가정하면, 공극

를 x는 하기 식 (II)로 표현된다.

식 (II)

$$x = (4\pi a^3/3)/(4\pi b^3/3) \times 100$$

여기서, x는 바람직하게 10 내지 60%, 더 바람직하게 20 내지 60%, 가장 바람직하게 30 내지 60%이다.

굴절률을 더 낮추고 중공의 무기 미립자의 공극률을 더 증가시키고자 하는 경우, 외부 껍질의 두께가 줄어들어 입자의 강도가 약화되기 때문에, 내찰상성의 관점에서 1.17 보다 작은 저굴절률을 가진 입자는 얻을 수 없다.

무기 미립자의 굴절률은 아베 굴절계 (Atago Co. 제작) 로 측정될 수 있다.

또한, 저굴절률층의 두께에 대해 25% 이하의 평균 입경을 가지는 하나 이상의 무기 미립자 (이하, "작은 크기의 무기 미립자"라 함) 는, 상기 바람직한 범위 이내의 입경을 가진 무기 미립자 (이하, "큰 크기의 무기 미립자"라 함) 와 혼용하여 사용될 수 있다.

작은 크기의 무기 미립자는 큰 크기의 무기 미립자 사이의 공간에 존재할 수 있기 때문에, 큰 크기의 무기 미립자에 대한 리테이닝제 (retaining agent) 로서 기여할 수 있다.

작은 크기의 무기 미립자의 평균 입경은, 100nm의 저굴절률층인 경우, 바람직하게 1nm 이상 20nm 이하, 더 바람직하게 5nm 이상 15nm 이하, 특히 바람직하게 10nm 이상 15nm 이하이다. 상기 무기 미립자의 사용은 재료 비용 및 리테이닝제의 효과면에서 바람직하다.

상술한 바와 같이, 상기 저굴절률층의 두께에 대해서 30 내지 100%의 평균 입경을 가지고, 중공 구조를 가지며, 언급한 바와 같이 1.17 내지 1.40의 굴절률을 가지는 무기 미립자가 특히 바람직하게 사용된다.

분산액 또는 코팅액에서의 분산을 안정화시키거나 또는 바인더 성분과의 친화력 및 접착력을 개선하기 위해서, 플라즈마 방전 처리 또는 코로나 방전 처리와 같은 물리적 표면 처리나 계면 활성제 또는 커플링제에 의한 화학적 표면 처리가 무기 미립자에 적용될 수 있다. 그 중에서, 커플링제의 사용이 특히 바람직하다. 커플링제로서, 알콕시 금속 화합물 (예를 들어, 티타늄 커플링제, 실란 커플링제) 이 바람직하게 사용된다. 그 중에서, 실란 커플링제가 특히 효과적이다.

커플링제는 저굴절률층의 무기 미립자에 대한 표면 처리제로서 코팅층 액을 조제하기 이전에 미리 표면 처리를 실시하기 위해서 사용되고, 코팅층 액 제조시 첨가제로서 커플링제를 더 첨가하여 상기 층 내에 함유시키는 것이 바람직하다.

표면 처리에 대한 부하를 완화시키기 위해서, 표면 처리 이전에 무기 미립자를 매체에 미리 분산시키는 것이 바람직하다.

이후, (C) 유기실란 화합물을 기재한다.

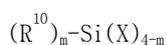
<저굴절률층에 사용하기 위한 유기실란 화합물

내찰상성 관점에서, 특히 반사방지능과 내찰상성을 양립시킨다는 점에서, 유기실란 화합물, 유기실란의 가수분해물, 유기실란의 가수분해물의 부분 축합물 중에서 선택된 하나 이상의 요소를 경화성 조성물에 혼합시키는 것이 바람직하다 (이하, 획득된 반응액을 "졸 성분"이라고도 함).

경화성 조성물을 코팅한 이후, 건조 및 가열 단계에서 축합하여 경화물을 형성함에 있어서, 상기 성분은 저굴절률층의 바인더로서 기능한다. 또한, 본 발명에서 함불소 폴리머는 바람직하게 함불소 화합물로서 존재하기 때문에 활성광선의 조사에 의해 3차원 구조를 가지는 바인더가 형성된다.

유기실란 화합물로서 하기 일반식 (1)로 표현되는 것이 바람직하다.

일반식 (1)



일반식 (1)에서, R<sup>10</sup>은 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다. 알킬기는 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 헥실, 데실, 및 헥사데실을 포함한다. 알킬기는 바람직하게 탄소

원자수 1 내지 30, 더 바람직하게 탄소 원자수 1 내지 16, 특히 바람직하게 탄소 원자수 1 내지 6인 것을 포함한다. 아릴기는 예를 들어, 페닐 및 나프틸을 포함하고, 페닐기가 바람직하다.

<315> X는 히드록실기 또는 가수분해성 기, 예를 들어, 알콕시기 (탄소 원자수 1 내지 5의 알콕시기가 바람직하고, 예를 들어, 메톡시기 및 에톡시기를 포함한다) 할로젠 원자 (예를 들어, Cl, Br 및 I), 및 R<sup>2</sup>COO (R<sup>2</sup>는 바람직하게 수소 원자이거나, 예를 들어 CH<sub>3</sub>COO 및 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO를 포함하는 탄소 원자수 1 내지 5의 알킬기이다) 를 나타내고, 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시가 특히 바람직하다.

<316> m은 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게 1 또는 2이며, 특히 바람직하게 1이다.

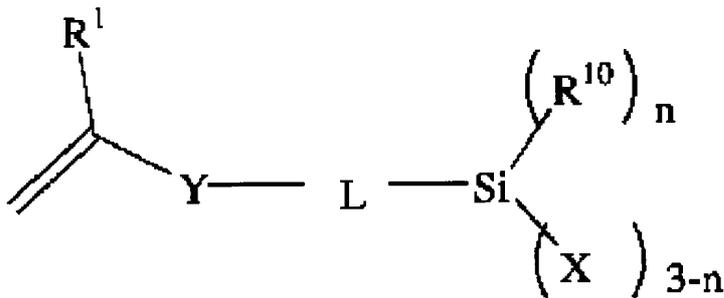
<317> R<sup>10</sup> 또는 X가 복수인 경우, 복수의 R<sup>10</sup> 또는 X는 서로 동일하거나 다를 수 있다.

<318> R<sup>10</sup>에 포함된 치환기는 특별한 제한이 없지만, 할로젠 원자 (불소, 염소, 붕소 등), 히드록실기, 메르캅토기, 카르복실기, 에폭시기, 알킬기 (메틸, 에틸, i-프로필, 프로필, t-부틸 등), 아릴기 (페닐, 나프틸 등), 방향족 헤테로사이클기 (푸릴, 피라조릴, 피리딜 등), 알콕시기 (메톡시, 에톡시, i-프로폭시, 헥실옥시 등), 아릴록시 (페녹시 등), 알킬티오기 (메틸티오, 에틸티오 등), 아릴티오기 (페닐티오 등), 알케닐기 (비닐 또는 1-프로페닐 등), 아실옥시기 (아세톡시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시 등), 알콕시카르보닐기 (메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등), 아릴옥시카르보닐기 (페녹시카르보닐 등), 카르바모일기 (카르바모일, N-메틸카르바모일, N,N-디메틸카르바모일, N-메틸-N-옥틸카르바모일 등), 및 아실아미노기 (아세틸아미노, 벤조일아미노, 아크릴아미노, 메타크릴아미노 등) 를 포함하며, 상기 치환기는 더 치환될 수 있다.

<319> R<sup>10</sup>이 복수인 경우, 그 중 하나 이상이 치환 알킬기 또는 치환 아릴기인 것이 바람직하다.

<320> 일반식 (1) 로 표현되는 유기실란 화합물 중에서, 하기 일반식 (2) 로 표현되는 비닐 중합성 치환기를 가지는 유기실란 화합물이 바람직하다.

<321> 일반식 (2)



<322>

<323> 일반식 (2) 에서, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 메틸기, 메톡시기, 알콕시카르보닐기, 시아노기, 불소 원자, 또는 염소 원자를 나타낸다. 알콕시카르보닐기는 메톡시카르보닐기 또는 에톡시카르보닐기를 포함한다. 수소 원자, 메틸기, 메톡시기, 메톡시카르보닐기, 시아노기, 불소 원자, 및 염소 원자가 바람직하며, 수소 원자, 메틸기, 메톡시카르보닐기, 불소 원자, 및 염소 원자가 더 바람직하며, 수소 원자, 및 메틸기가 특히 바람직하다.

<324> Y는 단일 결합을 나타내거나, \*-COO-\*\*, \*-CONH-\*\*, 또는 \*-O-\*\*를 나타내고, 단일 결합, \*-COO-\*\*, 및 \*-CONH-\*\*가 바람직하며, 단일 결합 및 \*-COO-\*\*이 더 바람직하고, \*-COO-\*\*가 특히 바람직하다. \*는 =C(R<sup>1</sup>) 과 결합하는 위치를 나타내고, \*\*는 L과 결합하는 위치를 나타낸다.

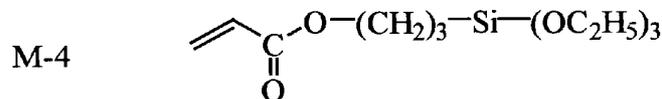
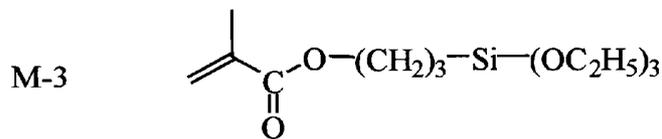
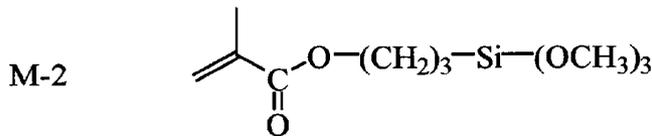
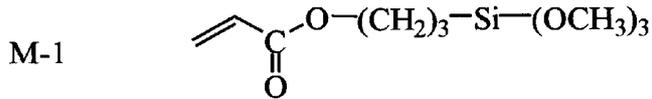
<325> L은 이가 연결 사슬을 나타낸다. 구체적으로, L은 치환 또는 비치환 알킬렌기, 치환 또는 비치환 아릴렌기, 내부에 연결기를 가지는 치환 또는 비치환 알킬렌기 (예를 들어, 에테르, 에스테르, 및 아미드), 내부에 연결기를 가지는 치환 또는 비치환 아릴렌기를 포함하고, 치환 또는 비치환 알킬렌기, 치환 또는 비치환 아릴렌기, 내부에 연결기를 가지는 알킬렌기가 바람직하고, 비치환 알킬렌기, 비치환 아릴렌기 및 내부에 에테르 또는 에스테르 연결기를 가지는 알킬렌기가 더 바람직하며, 그리고 비치환 알킬렌기 또는 내부에 에테르 또는 에스테르 연결기를 가지는 알킬렌기가 특히 바람직하다. 상기 치환기는 할로젠, 히드록실기, 메르캅토기, 카르복실기, 에폭시기, 알킬기, 아릴기 등을 포함하며, 상기 치환기는 더 치환될 수 있다.

<326> n은 0 또는 1을 나타낸다. X가 복수인 경우, 복수의 X는 서로 동일하거나 다를 수 있다. n은 바람직하게 0이다.

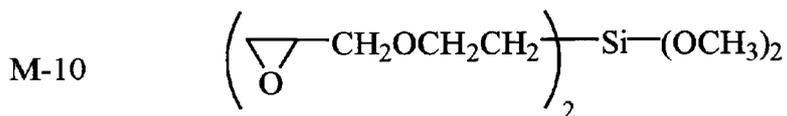
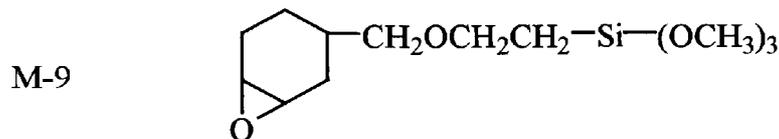
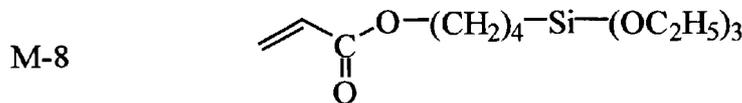
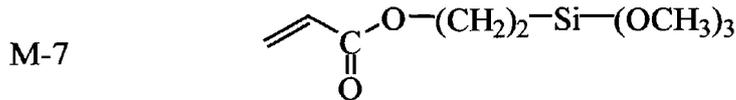
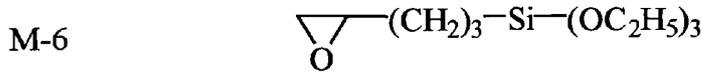
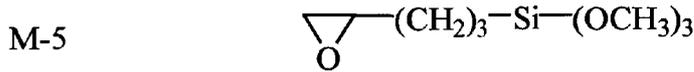
<327> R<sup>10</sup>은 일반식 (1) 과 동일한 의미를 가지고, 치환 또는 비치환 알킬기, 및 비치환 아릴기가 바람직하고, 비치환 알킬기 또는 비치환 아릴기가 더 바람직하다.

<328> X는 일반식 (1) 과 동일한 의미를 가지고, 할로겐 원자, 히드록실기, 비치환 알콕시기가 바람직하고, 염소 원자, 히드록실기, 탄소 원자수 1 내지 6의 비치환 알콕시기가 더 바람직하며, 히드록실기, 탄소 원자수 1 내지 3의 알콕시기가 보다 더 바람직하고, 메톡시기가 특히 바람직하다.

<329> 일반식 (1) 및 일반식 (2) 의 2 이상 화합물이 혼용되어 사용될 수 있다. 일반식 (1) 및 일반식 (2) 로 표현되는 상기 화합물의 구체적인 예는 아래에 도시되며, 특별히 이들에 한정되지 않는다.



<330>



<331>

<332> 그 중에서, (M-1), (M-2), 및 (M-5) 가 특히 바람직하다.

<333> 유기실란 화합물의 가수분해물 및/또는 부분 축합물은 촉매의 존재하에서 유기실란 화합물을 처리함으로써 통상 제조된다. 상기 촉매는 염산, 황산 및 질산과 같은 무기산; 옥살산, 아세트산, 포름산, 메탄 술폰산, 또는 톨루엔 술폰산과 같은 유기산; 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 또는 암모니아와 같은 무기 염기; 트리에틸아민 또는 피리딘과 같은 유기 염기; 트리이소프로폭시 알루미늄 또는 테트라부톡시 지르코늄과 같은 금속 알콕사이드; 및 중심 금속으로서 Zr, Ti 또는 Al와 같은 금속을 각각 가지는 금속 킬레이트 화합물을 포함한다. 본 발명에서, 금속 킬레이트 화합물, 및 무기산 및 유기산의 산촉매의 사용이 바람직하다. 무기산에서, 염산 및 황산이 바람직하다. 유기산에 있어서, 4.5 이하의 물에서 산 해리 상수 (25°C에서 pKa 값) 를 가지는 것이 바람직하고, 3.0 이하의 산 해리 상수를 가지는 염산, 황산 및 유기산이 더 바람직하며, 2.5 이하의 산 해리 상수를 가지는 염산, 황산 및 유기산이 특히 바람직하고, 2.5 이하의 산 해리 상수를 가지는 유기산이 보다 더 바람직하며, 구체적으로, 메탄 황산, 옥살산, 프탈산 및 말론산이 더 바람직하고, 옥살산이 특히 바람직하다.

<334> 리간드로서 일반식 R<sup>3</sup>OH (여기서, R<sup>3</sup>는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다) 로 표현되는 알코올을 가지는 금속 킬레이트 화합물 및 R<sup>4</sup>COCH<sub>2</sub>COR<sup>5</sup> (여기서, R<sup>4</sup>는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알콕시기를 나타낸다) 로 표현되는 화합물, 그리고 중심 금속으로서 Zr, Ti 및 Al에서 선택된 금속이 특별한 제한없이 바람직하게 사용될 수 있다. 본 발명에

서 사용되는 금속 킬레이트 화합물은 하기 일반식으로 표현된 화합물의 그룹으로부터 선택된 것들이고, 이것은 유기실란 화합물의 가수분해물 및/또는 부분 축합물의 축합 반응을 촉진하는 기능을 한다:



<336> 금속 킬레이트 화합물에서  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 동일하거나 다르며, 그것은 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 구체적으로, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-페닐기, 및 페닐기 등을 포함한다.

또한,  $R^5$ 는 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, 및 t-부톡시기 등의 탄소 원자수 1 내지 10의 알콕시기는 물론, 상술한 바와 같은 동일한 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다. 또한, 금속 킬레이트 화합물 각각에서의 p1, p2, q1, q2, r1, 및 r2는,  $p1+p2=4$ ,  $q1+q2=4$ , 및  $r1+r2=3$  각각을 제공하도록, 결정된 정수를 나타낸다.

<337> 금속 킬레이트 화합물의 구체적인 예는, 예를 들어, 트리-n-부톡시에틸 아세토아세테이트 지르코늄, 디-n-부톡시비스(에틸 아세토아세테이트) 지르코늄, n-부톡시트리스(에틸 아세토아세테이트) 지르코늄, 테트라키스(n-프로필 아세토아세테이트) 지르코늄, 테트라키스(아세틸 아세토아세테이트) 지르코늄, 및 테트라키스(에틸 아세토아세테이트) 지르코늄과 같은 지르코늄 킬레이트 화합물; 디이소프로폭시·비스(에틸 아세토아세테이트) 티타늄, 디이소프로폭시·비스(아세틸 아세테이트) 티타늄, 및 디이소프로폭시·비스(아세틸 아세톤) 티타늄과 같은 티타늄 킬레이트 화합물; 그리고 디이소프로폭시 에틸 아세토아세테이트 알루미늄, 디이소프로폭시 아세틸 아세토네이트 알루미늄, 이소프로폭시비스(에틸 아세토아세토네이트) 알루미늄, 이소프로폭시비스(아세틸 아세토네이트) 알루미늄, 트리스(에틸 아세토아세테이트) 알루미늄, 트리스(아세틸 아세토네이트) 알루미늄, 및 모노아세틸 아세토네이트·비스(에틸 아세토아세테이트) 알루미늄과 같은 알루미늄 킬레이트 화합물을 포함한다.

<338> 금속 킬레이트 화합물 중에서, 트리-n-부톡시에틸 아세토아세테이트 지르코늄, 디이소프로폭시비스(아세틸 아세토네이트)티타늄, 디이소프로폭시에틸 아세토아세테이트 알루미늄, 및 트리스(에틸 아세토아세테이트) 알루미늄이 바람직하다. 금속 킬레이트 화합물은 각각 단독으로 또는 2 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 또한, 금속 킬레이트 화합물의 부분 가수분해물도 사용될 수 있다.

<339> 또한, 본 발명에서 바람직하게 β-디케톤 화합물 및/또는 β-케토에스테르 화합물이 상술한 경화성 조성물에 더 첨가된다. 또한, 금속 킬레이트 화합물의 부분 가수분해물도 사용될 수 있다.

<340> 일반식  $R^4COCH_2COR^5$ 로 표현되는 β-디케톤 화합물 및/또는 β-케토에스테르 화합물이 본 발명에서 사용되는데, 이것은 본 발명에서 사용되는 경화성 조성물에 대한 안정 증진제로서 역할을 한다.  $R^4$ 는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고,  $R^5$ 는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알콕시기를 나타낸다. 즉, 금속 킬레이트 화합물의 금속 원자 (지르코늄, 티타늄 및/또는 알루미늄 화합물) 에 대한 배위는 금속 킬레이트 화합물에 의한 유기실란 화합물의 가수분해물 및/또는 부분 축합물의 축합 반응의 증진을 억제하는 기능 및 획득된 조성물의 저장 안정성을 개선하는 기능을 제공하는 것으로 사료된다. β-디케톤 화합물 및/또는 β-케토에스테르 화합물을 구성하는  $R^4$  및  $R^5$ 는 금속 킬레이트 화합물을 구성하는  $R^4$  및  $R^5$ 와 동일한 의미를 가진다.

<341> β-디케톤 화합물 및/또는 β-케토에스테르 화합물의 구체적인 예는, 예를 들어, 아세틸아세톤, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, n-프로필 아세토아세테이트, i-프로필 아세토아세테이트, n-부틸 아세토아세테이트, sec-부틸 아세토아세테이트, t-부틸 아세토아세테이트, 2,4-헥산-디온, 2,4-헵탄-디온, 3,5-헵탄-티온, 2,4-옥탄-디온, 2,4-노난-디온, 및 5-메틸-헥산-디온을 포함한다. 그 중에서, 에틸 아세토아세테이트 및 아세틸 아세톤이 바람직하고, 아세틸 아세톤이 특히 바람직하다. β-디케톤 화합물 및/또는 β-케토에스테르 화합물은 각각 단독으로 또는 2 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 본 발명에서 금속 킬레이트 화합물의 1mol을 기준으로 β-디케톤 화합물 및/또는 β-케토에스테르 화합물은 바람직하게 2mol 이상, 더 바람직하게 3 내지 20mol 사용된다. 양호한 안정성은 상기 범위 이내에서 획득될 수 있다.

<342> 유기 실란 화합물의 배합량은 저굴절률층의 전체 고형분을 기준으로 0.01 내지 50질량%, 더 바람직하게 0.5 내지 20질량%, 가장 바람직하게 1 내지 10질량%이다.

<343> 유기 실란 화합물이 경화성 조성물 (방현층 및 저굴절률층에 사용하기 위한 코팅액) 에 직접 첨가될 수 있으나,

축매 존재 하에서 유기 실란 화합물을 미리 처리하여 유기 실란 화합물의 가수분해물 또는 부분 축합물을 조제하고 상기 획득된 반응액 (졸 용액) 을 사용하여 경화성 조성물을 조제하는 것이 바람직하다. 본 발명에서, 유기 실란 화합물 및 금속 킬레이트 화합물의 가수분해물 및/또는 부분 축합물을 함유하는 조성물을 먼저 조제하고, 상기 조성물에  $\beta$ -디케톤 화합물 및/또는  $\beta$ -케토에스테르 화합물을 첨가하며, 방현층 또는 저굴절률층 중 적어도 하나를 위한 코팅액에 상기 액체를 혼합하고, 그리고 코팅을 적용하는 것이 바람직하다.

<344> 본 발명에서, 방현층 및 저굴절률층 양자는, 일반식 (1) 로 표현된 유기 실란의 가수분해물 및/또는 부분 축합물을 함유하는 경화성 코팅 조성물을 코팅하고 경화하는 것에 의해 형성된 경화 필름인 것이 바람직하다.

<345> 저굴절률층에 있어서 함불소 폴리머에 대한 유기실란의 졸 성분의 사용량은 바람직하게 5 내지 100질량%이고, 특히 바람직하게 5 내지 40질량%이며, 보다 더 바람직하게 8 내지 35질량%이고, 특히 바람직하게 10 내지 30질량%이다. 사용량이 불충분한 경우 본 발명의 효과가 덜 나타나고, 사용량이 과다한 경우 굴절률이 증가하거나 필름의 형상 또는 표면 특성이 악화되어, 바람직하지 않다.

<346> 경화성 조성물에서, 상술한 무기 미립자 이외의 무기 필러는 본 발명의 원하는 효과를 손상하지 않는 상기와 같은 범위 내의 첨가량으로 첨가될 수 있다. 무기 필러로서 방현층에서 기재한 무기 미립자가 바람직하고, 굴절률에 대해 현저한 효과를 제공하지 않는 범위 내에서 인듐, 주석 또는 안티모니와 같이 도전성을 제공할 수 있는 것들을 첨가하는 것이 바람직하다.

<347> 각종 졸-겔 재료는 저굴절률층에 대한 재료로서 또한 사용될 수 있다. 졸-겔 재료로서, 금속 알코올레이트 (실란, 티타늄, 알루미늄, 및 지르코늄과 같은 알코올레이트), 유기 알콕시 금속 화합물 및 그 가수분해물이 사용될 수 있다. 특히, 알콕시 실란, 유기 알콕시 실란 및 그 가수분해물이 바람직하다. 그 예는, 예를 들어, 테트라알콕시 실란 (테트라메톡시 실란, 테트라에톡시 실란 등), 알킬트리알콕시 실란 (메틸 트리메톡시 실란, 에틸 트리메톡시 실란 등), 아릴트리알콕시 실란 (페닐 트리메톡시 실란 등), 및 디알킬 디알콕시 실란 및 디아릴 디알콕시 실란을 포함한다. 또한, 각종 관능기를 가지는 유기 알콕시 실란 (비닐 트리알콕시 실란, 메틸 비닐 디알콕시 실란,  $\gamma$ -글리시딜록시 프로필 트리알콕시 실란,  $\gamma$ -글리시딜록시 프로필 메틸 디알콕시 실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시디사이클로헥실)에틸 트리알콕시 실란,  $\gamma$ -메타크릴로일록시 프로필트리알콕시 실란,  $\gamma$ -아미노프로필 트리알콕시 실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필 트리알콕시 실란,  $\gamma$ -클로로프로필 트리알콕시 실란 등), 및 퍼플루오로 알킬기-함유 실란 화합물 (예를 들어, 헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라테실) 트리알콕시 실란 및 3,3,3-트리플루오로프로필 트리메톡시 실란) 을 포함한다. 특히, 함불소 실란 화합물이 층의 굴절률을 떨어뜨리고, 물·오일 반발력을 제공한다는 관점에서 바람직하게 사용되며, 상술한 함불소 화합물로서 바람직하게 포함된다.

<348> [저굴절률층에서 사용하기 위한 경화성 조성물에 함유된 다른 성분]

<349> 경화성 조성물은 각종 첨가제 및 라디칼 중합 개시제, 또는 양이온 중합 개시제 (A) 함불소 화합물, (B) 무기 미립자 및 (C) 유기실란 화합물에 선택적으로 첨가하고 적절한 용매에 그것을 용해함으로써 준비된다. 고형분의 농도가 애플리케이션 용도에 따라 적절히 선택되는데, 통상 약 0.01 내지 60질량%이고, 바람직하게 0.5 내지 50질량%이며, 특히 바람직하게 약 1 내지 20질량%이다.

<350> 저굴절률층과 하부층 사이의 경계 접착력의 관점에서, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 에폭시 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 아미노플라스트, 다염기산 또는 그 무수물과 같은 경화제를 각각 소량 첨가할 수 있다. 그것을 첨가하는 경우, 저굴절률층의 필름의 전체 고형분을 기준으로 바람직하게 30질량% 이하의 범위 이내이고, 더 바람직하게 20질량% 이하의 범위 이내이며, 특히 바람직하게 10질량% 이하의 범위 이내이다.

<351> 또한, 방오성, 방수성, 내화학성, 및 미끄럼성 (slipping property) 과 같은 특성을 제공할 목적으로, 공지된 실리콘 화합물 또는 불소계 화합물의 미끄럼제 (slipping agent), 방오제가 또한 적절히 첨가될 수 있다. 첨가제를 첨가하는 경우, 저굴절률층의 전체 고형분을 기준으로 바람직하게 0.01 내지 20질량%의 범위, 더 바람직하게 0.05 내지 10질량%의 범위, 특히 바람직하게 0.1 내지 5질량%의 범위이다.

<352> 실리콘 화합물의 바람직한 예는 반복 단위로서 복수의 디메틸 실릴록시 단위를 함유하는 화합물 사슬의 말단 및/또는 측쇄에 치환기를 가지는 것을 포함한다. 디메틸 실릴록시 이외의 구조 단위는 반복 단위로서 디메틸 실릴록시를 함유하는 화합물 사슬에 또한 함유될 수 있다. 치환기는 서로 동일하거나 또는 다를 수 있으며, 바람직하게 복수개로 존재한다. 바람직한 치환기의 예는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기, 아릴기, 신나모일기, 에폭시기, 옥세타닐기, 히드록실기, 플루오로알킬기, 폴리옥시알킬렌기, 카르복실기, 및 아미노기

를 함유하는 것들을 포함한다. 분자량이 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게 100,000 이하, 특히 바람직하게 50,000 이하, 가장 바람직하게 3,000 내지 30,000이다. 실리콘 화합물의 실리콘 원자의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게 18.0질량% 이상, 특히 바람직하게 25.0 내지 37.8질량%, 가장 바람직하게 30.0 내지 37.0질량%이다. 바람직한 실리콘 화합물의 예는, 예를 들어, X-22-174DX, X-22-2426, X-22-164B, X22-164C, X-22-170DX, X-22-176D, 및 X-22-1821 (상품명, Shinetsu Chemical Co. 제조), Chisso Co.에 의해 제조된 FM-0725, FM-7725, FM-4421, FM-5521, FM-6621, 및 FM-1121, 그리고 Gelest에 의해 제조된 DMS-U22, RMS-033, RNS-083, UMS-182, DMS-H21, DMS-H31, HMS-301, FMS121, FMS123, FMS131, FMS141, 및 FMS 221 (상품명)를 포함하며, 특별히 이에 한정되지 않는다.

<353> 불소계 화합물로서, 플루오로알킬기를 가지는 화합물이 바람직하다. 플루오로알킬기는 바람직하게 탄소 원자수 1 내지 20, 더 바람직하게 탄소 원자수 1 내지 10을 가지며, 그것은 직쇄 구조 (예를 들어,  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ , 및  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ), 분지 구조 (예를 들어,  $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ , 및  $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ ), 또는 지환식 구조 (바람직하게, 5-원 고리 또는 6-원 고리, 예를 들어, 퍼플루오로사이클로헥실기, 퍼플루오로사이클로펜틸기, 또는 그것으로 치환된 알킬기) 이거나, 또는 에테르 결합 (예를 들어,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ , 및  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ) 을 가질 수 있다. 플루오로 알킬기는 하나의 동일한 분자에 복수개 함유될 수 있다.

<354> 또한, 불소계 화합물은 저굴절률층의 필름과 상용가능성 또는 결합 형성에 기여하는 치환기를 바람직하게 가진다. 치환기는 서로 동일하거나 또는 다를 수 있고, 바람직하게 복수개로 존재한다. 바람직한 치환기의 예는, 예를 들어, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기, 아릴기, 신나모일기, 에폭시기, 옥세타닐기, 히드록실기, 폴리옥시알킬렌기, 카르복실기, 및 아미노기를 포함한다. 불소계 화합물은 분자량 관점에서 특별한 제한 없이 불소 원자를 함유하지 않는 화합물을 가진 폴리머 또는 올리고머일 수 있다. 불소계 화합물에서의 불소 원자의 함량이 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게 20질량% 이상, 특히 바람직하게 30 내지 70질량%, 가장 바람직하게 40 내지 70질량%이다. 불소계 화합물의 바람직한 예는, Dai Nippon Ink Chemical Industry, Co.에서 제조된 R-2020, M-2020, R-3838, 및 M-3833 (상품명) 및 Dai Nippon Ink Co.에서 제조된 Megafac F-171, F-172, F-179A, 및 Difenser MCF-300 (상품명) 을 포함하며, 특별히 이에 한정되지 않는다.

<355> 또한, 열폭방지성, 내수성, 내화학적 및 미끄럼성과 같은 특성을 부여하기 위해서, 적정 첨가될 수 있는 실리콘계 화합물 또는 함불소 화합물과 함께, 그 분자 구조가 바람직하게 함불소 화합물 (A) 의 분자 구조에 통합되어, 저굴절률층을 형성하기 위한 경화성 조성물에 혼합될 수 있다. 즉, 상기 구조가 전술한 함불소 폴리머 또는 함불소 졸 겔의 분자 구조에 블록형 또는 그래프트형으로 바람직하게 통합될 수 있다.

<356> 방진성 및 대전방지성과 같은 특성을 제공하기 위해서, 비-양이온 계면 활성제 또는 폴리옥시알킬 화합물과 같은 방진제 및 대전방지제가 적절히 첨가될 수 있다. 방진제 및 대전 방지제의 구조 단위는 관능 부로서 실리콘 화합물 또는 불소계 화합물에 또한 통합될 수 있다. 첨가제를 첨가하는 경우, 저굴절률층의 전체 고품분을 기준으로 바람직하게 0.01 내지 20질량%의 범위, 더 바람직하게 0.05 내지 10질량%의 범위, 특히 바람직하게 0.1 내지 5질량%의 범위로 첨가된다. 바람직한 화합물의 예는 Dai-Nippon Ink Co.에 의해 제조된 Megafac F-150 (상품명) 및 Toray Dow-Corning에 의해 제조된 SH-3748 (상품명) 을 포함한다.

<357> [저굴절률층에서 사용하기 위한 용매]

<358> 본 발명의 저굴절률층을 형성하기 위한 코팅 조성물에 사용되는 용매로서, 각 성분을 용해하거나 분산시킬 수 있다는 관점에서 선택된 각종 용매는, 코팅 단계 및 건조 단계에서, 균일한 평면 형상을 형성하려는 경향이 있고, 액체 보존성을 확보할 수 있으며, 적절한 포화 증기압을 가진다. 건조시 부하의 관점에서, 주성분으로서 정상 압력 및 실온에서 100°C 이하의 끓는점을 가지는 용매를 포함하는 것이 바람직하고, 건조 속도를 조절하기 위해서 100°C 이상의 끓는점을 가지는 용매를 소량 포함하는 것이 보다 더 바람직하다.

<359> 100°C 이하의 끓는점을 가지는 용매는, 예를 들어, 헥산 (끓는점: 68.7°C), 헵탄 (98.4°C), 사이클로헥산 (80.7°C) 및 벤젠 (80.1°C) 와 같은 탄화수소와, 디클로로메탄 (39.8°C), 클로로포름 (61.2°C), 카본 테트라클로라이드 (76.8°C), 1,2-디클로로에탄 (83.5°C) 및 트리클로로에틸렌 (87.2°C) 과 같은 할로젠화 탄화수소와, 디에틸 에테르 (34.6°C), 디이소프로필 에테르 (68.5°C), 디프로필 에테르 (90.5°C), 테트라히드로푸란 (66°C) 과 같은 에테르와, 에틸 포르메이트 (54.2°C), 메틸 아세테이트 (57.8°C), 에틸 아세테이트 (77.1°C), 이소프로필 아세테이트 (89°C) 와 같은 에스테르와, 아세톤 (56.1°C), 2-부타논 (메틸 에틸 케톤과 동일함, 79.6°C) 과 같은 케톤과, 메탄올 (64.5°C), 에탄올 (78.3°C), 2-프로판올 (82.4°C), 1-프로판올 (97.2°C) 과 같은 알코올과, 아세

토니트릴 (81.6℃), 프로피오니트릴 (97.4℃) 과 같은 시아노 화합물과, 그리고 카본 디설피스 (46.2℃) 를 포함한다. 그 중에서, 케톤 및 에스테르가 바람직하고, 케톤이 특히 바람직하다. 케톤 중에서, 2-부타논이 특히 바람직하다.

<360> 100℃ 이상의 끓는점을 가지는 용매는, 예를 들어, 옥탄 (125.7℃), 톨루엔 (110.6℃), 크실렌 (138℃), 테트라클로로에틸렌 (121.2℃), 클로로벤젠 (131.7℃), 디옥산 (101.3℃), 디부틸 에테르 (142.4℃), 이소부틸 아세테이트 (118℃), 사이클로헥사논 (155.7℃), 2-메틸-4-펜타논 (MIBK와 동일, 115.9℃), 1-부탄올 (117.7℃), N,N-디메틸포름아미드 (153℃), N,N-디메틸아세트아미드 (166℃), 및 디메틸술폰사이드 (189℃) 를 포함한다. 사이클로헥사논 및 2-메틸-4-펜타논이 바람직하다.

<361> [투명 도전층]

<362> 본 발명의 방현성 반사방지 필름에 있어서, 필름 표면 상의 정전하를 방지하기 위해서 투명 도전층에 바람직하게 대전방지 효과를 제공한다. 디스플레이 측에서 표면 저항값을 저하시키는 것이 요구될 경우 또는 표면에의 먼지 증착이 문제를 일으킬 경우, 투명 도전층이 효과적이다. 투명 도전층을 형성하는 방법은, 예를 들어, 도전성 입자, 반응성 경화수지를 함유하는 도전성 코팅액을 코팅하는 방법, 또는 투명 필름을 형성하는 금속 산화물 또는 금속의 기상 증착 또는 스퍼터링에 의해 도전성 박막을 형성하는 방법과 같은 공지된 방법을 포함한다. 코팅의 경우, 상기 방법이 특별히 제한되지 않으며, 코팅은 코팅액의 성질 및 코팅량에 따라서 롤 코팅, 그라비어 코팅, 바 코팅 또는 압출 코팅과 같은 공지된 방법으로부터 최적 방법을 선택함으로써 수행될 수 있다.

<363> 투명 도전층은 투명 지지체 또는 방현층 상에 직접적으로 형성되거나 또는 그 사이에 강한 접착력을 형성하기 위해 프라이머층에 의해 형성될 수 있다.

<364> 투명 도전층의 두께는 바람직하게 0.01 내지 10 $\mu$ m이고, 더 바람직하게 0.03 내지 7 $\mu$ m이며, 보다 더 바람직하게 0.05 내지 5 $\mu$ m이다. 최상 표면층 가까이의 층을 사용하는 경우, 필름의 두께가 얇더라도 대전 방지성이 충분히 획득될 수 있다. 투명 도전층의 면 저항성은 바람직하게 10<sup>5</sup> 내지 10<sup>12</sup>Ω/sq, 더 바람직하게 10<sup>5</sup> 내지 10<sup>9</sup>Ω/sq, 그리고 가장 바람직하게 10<sup>5</sup> 내지 10<sup>8</sup>Ω/sq이다. 투명 도전층의 면 저항성은 4탐침법으로 측정될 수 있다.

<365> 투명 도전층은 바람직하게 실질적으로 투명하다. 구체적으로, 투명 도전층의 헤이즈는 바람직하게 10% 이하, 더 바람직하게 5% 이하, 보다 더 바람직하게 3% 이하, 가장 바람직하게 1% 이하이다. 파장 550nm에서의 광 투과율은 바람직하게 50% 이상, 더 바람직하게 60% 이상, 보다 더 바람직하게 65% 이상, 가장 바람직하게 70% 이상이다.

<366> 투명 도전층의 강도가 우수한 것이 바람직하고, 연필 경도에 의한 대전방지층의 특정 강도가 1kg 부하에서 바람직하게 H 이상, 더 바람직하게 2H 이상, 보다 더 바람직하게 3H 이상, 가장 바람직하게 4H 이상이다 (JIS-K-5400에 따라).

<367> (도전성 입자)

<368> 투명 도전층에서 사용되는 도전성 입자의 1차 입자의 평균 입경은 바람직하게 1 내지 150nm, 더 바람직하게 5 내지 100nm, 가장 바람직하게 5 내지 70nm이다. 형성될 투명한 도전층에서의 도전입자의 평균 입경은 1 내지 200nm, 바람직하게 5 내지 150nm, 더 바람직하게 10 내지 100nm, 가장 바람직하게 10 내지 80nm이다. 도전성 입자의 평균 입경은 입자의 질량당 중량이 측정된 평균 크기이고, 광산란법 또는 전자 현미경 사진으로 측정될 수 있다.

<369> 도전성 입자의 구체적인 표면 영역은 바람직하게 10 내지 400m<sup>2</sup>/g, 더 바람직하게 20 내지 200m<sup>2</sup>/g, 가장 바람직하게 30 내지 150m<sup>2</sup>/g이다.

<370> 도전성 입자는 바람직하게 금속 산화물 또는 질화물을 포함하는 무기 미립자이다.

<371> 상기 금속 산화물 또는 질화물의 예는, 주석 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물 및 티타늄 산화물을 포함한다. 주석 산화물 및 인듐 산화물이 특히 바람직하다.

<372> 도전성 입자는 주성분으로 금속 산화물 또는 질화물을 포함하고 다른 요소를 더 함유할 수 있다. 주성분은 입자를 구성하는 성분 중에서 가장 많은 함량 (질량%) 을 가지는 성분을 의미한다. 다른 요소의 예는 Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, Al, Mg, Si, P, S, B, Nb, In, V 및 할로젠 원자를 포함한다.

다. 주석 산화물 및 인듐 산화물의 도전성을 향상시키기 위해서, Sb, P, B, Nb, In, V 및 할로젠 원자를 첨가하는 것이 바람직하다. Sb (ATO) 를 함유하는 주석 산화물 및 Sn (ITO) 를 함유하는 인듐 산화물이 특히 바람직하다. ATO에서의 Sb 비율은 바람직하게 3 내지 20질량%이다. ITO에서의 Sn 비율은 바람직하게 5 내지 20질량%이다.

- <373> 도전성 입자는 또한 표면 처리될 수 있다. 표면 처리는 무기 화합물 또는 유기 화합물을 사용함으로써 수행될 수 있다. 표면 처리에 사용되는 무기 화합물의 예는 알루미늄 및 실리카를 포함한다. 실리카 처리가 특히 바람직하다. 표면 처리에 사용되는 유기 화합물의 예는 폴리올, 알카놀아민, 스테르산, 실란 커플링제, 및 티타네이트 커플링제를 포함한다. 실란 커플링제가 가장 바람직하다. 2 이상의 표면 처리가 혼용되어 사용될 수 있다.
- <374> 도전성 입자의 형상은 바람직하게 과립형, 구형, 입방형, 방추형 또는 부정형으로 사용될 수 있다.
- <375> 투명 도전층의 도전성 무기 미립자의 비율은 바람직하게 20 내지 90질량%이고, 더 바람직하게 25 내지 85질량%이며, 보다 더 바람직하게 30 내지 80질량%이다.
- <376> 2 이상의 도전성 입자가 투명 도전층에서 혼용되어 사용될 수 있다.
- <377> 도전성 입자는 투명 도전층에 대해 분산 상태로 사용될 수 있다. 도전성 입자에 대한 분산 매개체로서, 60 내지 170°C 끓는점을 가진 액체의 사용이 바람직하다. 분산 매개체의 예는, 물, 알코올 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 벤질 알코올), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 사이클로헥사논), 에스테르 (예를 들어, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 또는 부틸 포르메이트), 지방족 탄화수소 (예를 들어, 헥산 또는 사이클로헥산), 할로겐화 탄화수소 (예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 및 카본 테트라클로라이드), 방향족 탄화수소 (예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌), 아미드 (예를 들어, 디메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 및 n-메틸피롤리돈), 에테르 (예를 들어, 디에틸 에테르, 디옥산, 및 테트라히드로푸란), 에테르 알코올 (예를 들어, 1-메톡시-2-프로판올) 을 포함한다. 그 중에서, 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 메틸이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 및 부탄올이 특히 바람직하다. 도전성 입자는 분산 장치를 사용하여 매개체에 분산될 수 있다. 분산 장치의 예는 샌드 그라인더 밀 (예를 들어, 핀을 가진 비드 밀), 고속 임펠러 밀, 펄스 밀, 롤러 밀, 애트리터 (attritor), 및 콜로이드 밀, 샌드 그라인더 밀을 포함하고, 고속 임펠러 밀이 특히 바람직하다. 또한, 예비 분산 처리도 수행될 수 있다. 예비 분산 처리에서 사용되는 분산 장치의 예는 볼 밀, 3개의 롤 밀, 니더 (kneader), 및 압출기를 포함한다.
- <378> 도전성 입자가 방현층에 또한 첨가될 수 있다.
- <379> 도전성 입자가 방현층에 또한 첨가될 수 있다.
- <380> (투명 도전층을 위한 바인더)
- <381> 투명 도전층에서, 가교된 폴리머가 바인더로 사용될 수 있다. 가교된 폴리머는 바람직하게 음이온 기를 가진다. 음이온 기를 가지는 가교된 폴리머는, 음이온 기를 가지는 폴리머의 주쇄가 가교된 구조를 가진다. 음이온 기는 도전성 입자의 분산 상태를 유지하는 기능을 가진다. 가교 구조는 폴리머에 대한 성막 성능을 제공하는 기능과 투명 도전층을 강화하는 기능을 가진다.
- <382> 폴리머 주쇄의 예는 폴리올레핀 (포화 탄화수소), 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아민, 폴리아미드 및 멜라민 수지를 포함한다. 폴리올레핀 주쇄, 폴리에테르 주쇄 및 폴리우레아 주쇄가 바람직하고, 폴리올레핀 주쇄 및 폴리에테르 주쇄가 더 바람직하며, 폴리올레핀 주쇄가 가장 바람직하다.
- <383> 폴리올레핀 주쇄는 포화 탄화수소를 포함한다. 폴리올레핀 주쇄는, 예를 들어, 불포화 중합성기의 부가 중합 반응에 의해 획득될 수 있다.
- <384> 폴리에테르 주쇄는 반복 단위가 에테르 결합 (-O-) 에 의해 연결된다. 폴리에테르 주쇄는, 예를 들어, 에폭시기의 개환 중합 반응에 의해 획득될 수 있다.
- <385> 폴리우레아 주쇄에서, 반복 단위는 우레아 결합 (-NH-CO-NH-) 으로 연결된다. 폴리우레아 주쇄는, 예를 들어, 이소시아네이트기와 아민노기 사이의 폴리축합 반응에 의해 획득된다. 폴리우레탄에서, 반복 단위는 우레탄 결합 (-NH-CO-O-) 에 의해 연결된다.
- <386> 폴리우레탄 주쇄는, 예를 들어, 이소시아네이트기 및 (N-메틸올 기를 함유하는) 히드록실기 사이의 폴리축합 반

응에 의해 획득될 수 있다.

- <387> 폴리에스테르 주쇄에서, 반복 단위는 에스테르 결합 (-CO-O-) 으로 연결된다. 폴리에스테르 주쇄는, 예를 들어, (산 할라이드 기를 포함하는) 카르복실기 및 (N-메틸을 기를 포함하는) 히드록실기 사이의 폴리축합 반응에 의해 획득될 수 있다.
- <388> 폴리아민 주쇄에서, 반복 단위는 이미노 결합 (-NH-) 으로 연결된다. 폴리아민 주쇄는, 예를 들어, 에틸렌 이민기의 개환 중합 반응에 의해 획득된다.
- <389> 폴리아미드 주쇄에서, 반복 단위는 아마이드 결합 (-NH-CO-) 으로 연결된다. 폴리아미드 주쇄는, 예를 들어, 이소시아네이트기 및 (산 할라이드 기를 포함하는) 카르복실레이트기 사이의 반응에 의해 획득될 수 있다.
- <390> 멜라민 수지 주쇄는, 예를 들어, 트리아진 고리 (예를 들어, 멜라민) 및 알데히드 (예를 들어, 포름알데히드) 사이의 폴리축합 반응으로 획득될 수 있다. 멜라민 수지에서, 주쇄는 자체적으로 가교 구조를 가진다.
- <391> 음이온 기는 폴리머 주쇄에 직접적으로 연결되거나, 또는 연결기에 의해 주쇄에 연결된다. 음이온 기는 측쇄의 연결기에 의해 주쇄에 바람직하게 연결된다.
- <392> 음이온 기의 예는, 예를 들어, 카르복실산 기 (카르복실), 술폰산 기 (술폰), 및 인산 기 (포스포노) 를 포함하고, 술폰산 기 및 인산기가 바람직하다. 음이온 기는 염 상태일 수 있다. 음이온 기로 염을 형성하는 양이온은 바람직하게 알칼리 금속 이온이다. 또한, 음이온 기의 양성자는 해리될 수 있다.
- <393> 음이온 기와 폴리머 주쇄를 연결하기 위한 연결기는 바람직하게 -CO-, -O-, 알킬렌기, 아릴렌기, 및 그 조합으로부터 선택된 2가 기이다.
- <394> 가교 구조에서, 2 이상의 주쇄는 화학적으로 결합된다 (바람직하게, 공유 결합에 의해서). 가교 구조는 바람직하게 공유 결합에서 3 이상의 주쇄를 가진다. 가교 구조는 바람직하게 -CO-, -O-, -S-, 질소 원자, 인 원자, 지방족 잔유물, 방향족 잔유물, 및 그 조합으로부터 선택된 2가 이상의 기를 포함한다.
- <395> 음이온 기를 가지는 가교 폴리머는 바람직하게 음이온 기를 가지는 반복 단위 및 가교 구조를 가지는 반복 단위를 함유하는 코폴리머이다. 코폴리머에서 음이온 기를 가지는 반복 단위의 비율은 바람직하게 2 내지 96질량%, 더 바람직하게 4 내지 94질량%, 가장 바람직하게 6 내지 92질량% 이다. 반복 단위는 2 이상의 음이온 기를 또한 가질 수 있다. 코폴리머에서 가교 구조를 가지는 반복 단위의 비율은 바람직하게 4 내지 98질량%, 더 바람직하게 6 내지 96질량%, 가장 바람직하게 8 내지 94질량%이다.
- <396> 음이온 기를 가지는 가교 폴리머의 반복 단위는 음이온 기 및 가교 구조 모두를 가질 수 있다. 또한, 다른 반복 단위 (음이온 기 또는 가교 구조 중 어떤 것도 가지지 않은 반복 단위) 도 함유될 수 있다.
- <397> 다른 반복 단위로서, 아미노기 또는 4급 암모늄 기를 가지는 반복 단위 및 벤젠 고리를 가지는 반복 단위가 바람직하다. 아미노기 또는 4급 암모늄기는 음이온 기와 같은 무기 미립자의 분산 상태를 유지하는 기능을 가진다. 아미노기, 4급 암모늄 기, 및 벤젠 고리는 또한, 음이온 기를 가지는 반복 단위 또는 가교 구조를 가지는 반복 단위에 함유되는 경우, 동일한 효과를 제공할 수 있다.
- <398> 아미노기 또는 4급 암모늄 기를 가지는 반복 단위에서, 아미노기 또는 4급 암모늄기는 폴리머 주쇄에 직접적으로 결합되거나 또는 연결기로 결합된다. 아미노기 또는 4급 암모늄 기는 바람직하게 연결기에 의해 주쇄에 측쇄로서 결합된다.
- <399> 상기 아미노기 또는 4급 암모늄 기는 바람직하게 2급 아미노기, 3급 아미노기 또는 4급 암모늄기이고, 3급 아미노기 또는 4급 암모늄기가 바람직하다. 2급 아미노기, 3급 아미노기 또는 4급 암모늄기에서 질소 원자에 결합된 기는 바람직하게 알킬기이고, 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기가 바람직하고 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기가 더 바람직하다.
- <400> 4급 암모늄 기의 반대 이온은 바람직하게 할라이드 이온이다. 폴리머 주쇄로 아미노기 또는 4급 암모늄 기를 결합하는 연결기는 바람직하게 -CO-, -NH-, -O-, 알킬렌기, 아릴렌기, 및 그 조합으로부터 선택된 2가 기이다. 음이온기를 가지는 가교 폴리머가 아미노기 또는 4급 암모늄기를 가지는 반복 단위를 함유하는 경우, 비율은 바람직하게 0.06 내지 32질량%, 더 바람직하게 0.08 내지 30질량%, 가장 바람직하게 0.1 내지 28질량% 이다.

- <401> 상술된 바인더에 대해서, 예를 들어, 일본 특허공개공보 2003-39586에 기재된 하기의 반응성 유기 실리콘 화합물이 혼용되어 또한 사용될 수 있다. 반응성 유기 실리콘 화합물은 이온 방사선-경화성 수지 및 반응성 유기 실리콘 화합물의 전체를 기준으로 10 내지 100중량% 범위 내에서 사용된다. 특히, 하기 (3)의 이온 방사선-경화성 유기 실리콘 화합물을 사용하는 경우, 수지 성분과 동일한 것만 사용함으로써 도전층을 형성하는 것이 가능하다.
- <402> (1) 실리콘 알콕사이드
- <403> 이것은  $RmSi(OR')n$  으로 표현되는 화합물이고, 여기서 R, R' 각각은 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기를 표현하고 m 및 n 각각은  $m+n=4$ 를 제공하는 정수이다. 예를 들어, 상기 화합물은 테트라메톡시 실란, 테트라에톡시 실란, 테트라-iso-프로폭시 실란, 테트라-n-프로폭시 실란, 테트라-n-부톡시 실란, 테트라-sec-부톡시 실란, 테트라-tert-부톡시 실란, 테트라-펜타-에톡시 실란, 테트라-펜타-iso-프로폭시 실란, 테트라-펜타-n-프로폭시 실란, 테트라-펜타-n-부톡시 실란, 테트라-펜타-sec-부톡시 실란, 테트라-펜타-tert-부톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란, 메틸트리에톡시 실란, 메틸트리프로폭시 실란, 메틸트리부톡시 실란, 디메틸디메톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 디메틸에톡시 실란, 디메틸메톡시 실란, 디메틸프로폭시 실란, 디메틸부톡시 실란, 메틸디메톡시 실란, 메틸 디에톡시 실란, 및 헥실트리메톡시 실란을 포함한다.
- <404> (2) 실란 커플링제
- <405> 예를 들어, 커플링제는  $\gamma$ -(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시 실란,  $\gamma$ -(2-아미노에틸)아미노프로필메틸 디메톡시 실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 트리메톡시 실란,  $\gamma$ -아미노프로필 트리에톡시 실란,  $\gamma$ -메트 크리아옥시프로필트리메톡시 실란, N- $\beta$ -(N-비닐벤질아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메톡시 실란·히드로클로릭 염,  $\gamma$ -글리시독시프로필 트리메톡시 실란, 아미노 실란, 메틸트리메톡시 실란, 비닐 트리아세톡시 실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필 트리메톡시 실란,  $\gamma$ -클로로프로필 트리메톡시 실란, 헥사메틸 디실란, 비닐트리스( $\beta$ -메톡시에톡시) 실란, 옥타세틸디메틸[3-(트리메톡시실릴)프로필]암모늄 클로라이드, 메틸트리클로로 실란, 및 디메틸디클로로 실란을 포함한다.
- <406> (3) 이온 방사선-경화성 실리콘 화합물
- <407> 화합물은 이온 방사선에 의한 반응성 가교를 수행하는 복수의 기, 예를 들어, 중합성 이중 결합기를 가지는 5000 이하의 분자량을 가지는 유기 실리콘 화합물을 포함한다. 반응성 유기 실리콘 화합물은, 예를 들어, 화합물 반응에 의해 형성된 비닐 관능 폴리실란, 단일 말단 비닐 관능 폴리실란, 양 말단 비닐 관능 폴리실란, 단일 말단 비닐 관능 폴리실록산, 양 말단 비닐 관능 폴리실록산, 또는 비닐 관능 폴리실록산을 포함한다.
- <408> 다른 화합물은 3-(메타)아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란 및 3-(메타)아크릴옥시프로필 메틸디메톡시 실란과 같은 (메타)아크릴옥시 실란 화합물을 포함한다.
- <409> 대전 방지 기능을 더 획득하기 위해서, 본 발명의 방현층에 도전성 입자를 분산시켜 일본 특허공개공보 2003-39586에 개시된 이방성 도전성 필름으로서 기능을 제공하는 것이 바람직하다.
- <410> <투명 지지체>
- <411> 본 발명의 방현성 반사방지 필름의 투명 지지체로서 플라스틱 필름이 바람직하게 사용된다. 플라스틱 필름을 형성하는 폴리머는, 셀룰로오스 아실레이트 (예를 들어, 트리아세틸 셀룰로오스, 디아세틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 통상적으로 Fuji Photographic Film Inc. 에 의해 제조된 TAC-TD80U, TD80UL 등), 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리올레핀, 노르보르넨 수지 (Arton: JSR Co. 에 의해 제조된 상품명), 비정질 폴리올레핀 (Zeonex: Nippon Zeon Co. 에 의해 제조된 상품명) 등을 포함한다. 그 중에서, 트리아세틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 노르보르넨 수지 및 비정질 폴리올레핀이 바람직하고, 트리아세틸 셀룰로오스가 특히 바람직하며, 트리아세틸 셀룰로오스가 특히 바람직하다.
- <412> 셀룰로오스 아실레이트는 단일층 또는 복수층을 포함한다. 단일층의 셀룰로오스 아실레이트는 일본 특허공개공보 7-11055에 개시된 드럼 캐스팅, 밴드 캐스팅 등에 의해 제조되고, 복수층을 포함하는 후자의 셀룰로오스 아실레이트는 예를 들어, 특허 공개 공보의 일본 특허공개공보 61-94725, 일본 특허공개공보 62-43846 등에 기재된 소위 코-캐스팅법에 의해 제조된다. 즉, 방법은 할로겐화 탄화수소 (디클로로메탄 등), 알코올 (메탄올, 에탄올, 부탄올 등), 에스테르 (메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트 등), 에테르 (디옥산, 디옥솔란, 디에틸

에테르 등) 와 같은 용매에 원료 플레이크를 용해하는 단계와, 가소제, UV선 흡수제, 노화 방지제, 미끄럼제, 릴리싱 프로모터 등과 같은 각종 첨가제를 선택적으로 첨가하여 용액 (도프라 칭함) 을 형성하는 단계와, 그리고 도프 공급 수단 (다이아 칭함) 에 의해 상기 용액을 수평 엔드리스 타입의 엔드리스 금속 벨트 또는 회전 드럼을 포함하는 지지체 상에 캐스팅하는 단계를 포함하며, 여기서 단일층의 경우 단일 도프가 단일층으로 캐스팅되고, 복수층의 경우 고농도의 셀룰로오즈 에스테르 도프의 양측 상에 코-캐스팅되며, 상기 도프를 상기 지지체 상에서 어느 정도 건조하는 단계와, 상기 지지체로부터 강성을 제공받은 필름을 박리한 다음, 이를 각종 반송 수단에 의해 건조부를 통과시켜 용매를 제거하는 단계를 포함한다.

<413> 상술한 셀룰로오즈 아실레이트를 용해하기 위한 용매로서는, 디클로로메탄이 통상적이다. 하지만, 지구 환경 또는 작업 환경의 관점에서, 용매가 실질적으로 디클로로메탄과 같은 할로겐화 탄화수소를 함유하지 않는 것이 바람직하다. "실질적으로 함유하지 않는다"는 유기 용매의 할로겐화 탄화수소의 비율이 5질량% 이하 (바람직하게 2 질량% 이하) 임을 의미한다.

<414> 상술한 각종 셀룰로오즈 아실레이트 필름 (트리아세틸 셀룰로오즈 등을 포함하는 필름) 및 그 제조 방법은 Hatsumei Kyokai에 의한 공개 기술 레포트 공보 2001-1745 (2001년 3월 15일 출판) 에 기재된다.

<415> 셀룰로오즈 아실레이트 필름의 두께는 40 내지 200 $\mu$ m, 예를 들어 바람직하게 40 내지 120 $\mu$ m이다. 취급성 및 코팅성 관점에서 약 80 $\mu$ m이 바람직한 한편, 표시 장치의 두께를 줄이는 최신 경향 관점에서 편광판 두께를 줄이는 것이 크게 요구되며, 편광판의 두께를 줄이고자 하는 관점에서 40 내지 60 $\mu$ m가 바람직하다. 본 발명의 방현성 반사방지 필름용 투명 지지체로서 상기 셀룰로오즈 아실레이트 박막을 사용하는 경우, 셀룰로오즈 아실레이트 필름 상에 직접 코팅된 층의 용매, 필름 두께, 가교 수축 등을 최적화함으로써 취급성 및 코팅성의 문제를 해결하는 것이 바람직하다.

<416> <다른 층>

<417> 본 발명의 방현층 및 투명 공급 사이에 또한 제공될 수 있는 다른 층은, 하드코트층 (경도가 방현층 단독으로 불충분한 경우), 방습층, 접착 개선층, 이리데센스 (iridescence) 불균일 (간섭 불균일) 방지층 등을 포함한다.

<418> 상기 층은 공지된 방법에 의해 형성될 수 있다.

<419> 본 발명의 방현성 반사방지 필름이 하기 방법에 의해 형성될 수 있으나, 이 방법에 제한되지 않는다.

<420> [코팅액 제조]

<421> 먼저, 각 층을 형성하기 위한 성분을 함유하는 코팅액이 제조된다. 이 경우, 코팅액의 함수율 상승은 용매의 증발량을 최소화함으로써 억제될 수 있다. 코팅액의 함수율은 바람직하게 5% 이하, 더 바람직하게 2% 이하, 특히 1% 이하이다. 용매의 증발은, 예를 들어, 탱크 내 각 물질을 대전시킨 후 교반 동안 불합성을 향상시키는 것, 또는 액체 이동 작업시 코팅액의 공기와의 접촉면을 최소화함으로써 억제될 수 있다. 선택적으로, 코팅 중 또는 그 전후, 코팅액 중 함수율을 저감하는 수단이 또한 제공될 수 있다.

<422> 방현층을 형성하는 코팅액 중에서, 직접 그 위에 형성된 저굴절률층의 건조 필름의 두께 (약 50 내지 120nm) 에 상응하는 모든 이물 (즉, 90% 이상) 을 실질적으로 제거할 수 있는 여과를 수행하는 것이 바람직하다. 광확산성을 제공하기 위한 반투명 미립자가 저굴절률층의 두께보다 크거나 같기 때문에, 여과는 투과성 미립자 이외의 모든 물질이 첨가되는 중간 액체에 대해 바람직하게 수행된다. 또한, 상술한 작은 입경을 가진 이물을 제거할 수 있는 필터를 이용하지 않은 경우, 그 위에 직접 형성된 웨트 필름 (약 1 내지 10 $\mu$ m) 의 두께에 상응하는 모든 이물을 실질적으로 최소한 제거할 수 있는 여과를 적용하는 것이 바람직하다. 상기 수단으로, 그 위에 직접 형성된 층의 점 결함을 감소시킬 수 있다.

<423> [코팅]

<424> 이후, 방현층을 형성하기 위한 코팅액 및 필요에 의해 저굴절률층 또는 또 다른 층이 투명 공급부 상에 코팅되고 가열 및 건조된다. 이후, 각 층을 형성하기 위한 경화성 수지 또는 모노머가 광조사 및/또는 가열에 의해 경화된다. 이로써, 각 층이 형성된다.

<425> 본 발명의 필름 각 층의 코팅법은 특별히 제한되지 않고, 딥 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 롤러 코팅법, 와이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 압출 코팅법 (다이 코팅법)(미국 특허 2,681,294 참조) 및 마이크로-그라비아 코팅법과 같은 공지된 방법이 채용될 수 있다. 이 중에서, 마이크로-그라비아 코팅법 및 다이

코팅법이 바람직하고, 고 생산성을 위해 다이 코팅법이 바람직하게 사용된다. 특히, 본 발명의 방현층 또는 반사방지 필름의 경우에서처럼, 웨트 코팅량의 작은 영역 (20 cc/m<sup>2</sup> 이하) 에 대해 바람직하게 사용될 수 있는 다이 코터에 대해서 설명한다.

- <426> <다이 코터의 구성>
- <427> 도 3은 본 발명을 수행하기 위한 슬롯 다이를 사용한 코터의 절단면이다. 코터 (10) 는, 비드 (14a) 와 같은 슬롯 다이 (13) 로부터의 코팅액 (14) 을 백업-롤 (11) 상에 지지되어 연속 주행하는 웹 (W) 에 코팅함으로써 웹 (W) 상에 코팅 필름(14b) 을 형성한다.
- <428> 포켓 (15) 및 슬롯 (16) 은 슬롯 다이 (13) 내부에 형성된다. 포켓 (15) 은 곡선 및 직선으로 구성되는 단면을 가지고, 예를 들어 도 3에 도시된 바와 같이 원형이거나 반원형일 수 있다. 포켓 (15) 은 슬롯 다이 (13) 의 폭방향을 따라 절단 형상을 가지고 연장된 코팅액용 액체 보존 공간이고 유효 연장 길이는 보통 코팅 폭보다 다소 길거나 동일하다. 코팅액 (14) 은 슬롯 다이 (13) 의 측면 또는 슬롯 개구 (16a) 에 반대되는 면의 중심으로부터 포켓 (15) 으로 공급된다. 또한, 코팅액 (14) 의 누출을 방지하기 위해서 스톱퍼가 포켓 (15) 에 제공된다.
- <429> 슬롯 (16) 은 포켓 (15) 으로부터 웹 (W) 까지의 코팅액 (14) 유효이고 포켓 (15) 과 같이 슬롯 다이 (13) 의 폭방향을 절단면 형상을 가진다. 웹의 측면에 배치된 개구 (16a) 는 도시되지 않은 제어판 등을 사용하여 코팅 폭과 실질적으로 동일한 크기의 폭으로 제어된다. 웹 주행 방향으로 백업 롤 (11) 의 접선에 대한 슬롯 (16) 의 상단에서의 각은 바람직하게 30° 이상 90° 이하이다.
- <430> 슬롯 (16) 의 개구 (16a) 가 위치하는 슬롯 다이 (13) 의 상단 립 (17) 은 테이퍼 형상으로 형성되고 상단은 랜드 (18) 라 불리는 평탄부 (18) 로 되어 있다. 랜드 (18) 에 있어서, 슬롯 (16) 에 대한 웹 (W) 의 진행 방향에서, 상류측은 상류 립 랜드 (18a) 로 불리고, 하류측은 하류측 립 랜드 (18b) 로 불린다.
- <431> 도 4a 및 도 4b는 종래 경우와 비교하여 슬롯 다이 (13) 의 절단 형상을 나타낸 것으로, 도 4a는 본 발명의 슬롯 다이 (13) 를 나타내고 도 4b는 종래의 슬롯 다이 (30) 에서 슬롯 다이 (30) 를 나타낸다. 종래의 슬롯 다이 (30) 에서, 웹에 대한 상류 립 랜드 (31a) 의 거리와 하류 립 랜드 (31b) 의 거리는 동일하다. 참조 번호 32 는 포켓을 지시하고 33은 슬롯을 지시한다. 반대로, 본 발명의 슬롯 다이 (13) 에서, 하류측 립 랜드에 대한 길이 (I<sub>L0</sub>) 가 짧아져서, 20 $\mu$ m 이하의 습윤한 필름 두께로 코팅하는 것이 정확하게 수행될 수 있다.
- <432> 상류측 립 랜드 (18a) 에 대한 랜드 길이 (I<sub>LP</sub>) 는 특별히 제한되지 않지만, 500 $\mu$ m 내지 1mm의 범위에서 바람직하게 사용된다. 하류측 립 랜드 (18b) 에 대한 랜드 길이 (I<sub>L0</sub>) 는 30 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 바람직하게 30 $\mu$ m 이상 80 $\mu$ m 이하, 더 바람직하게 30 $\mu$ m 이상 60 $\mu$ m 이하이다. 하류측 립의 랜드 길이 (I<sub>L0</sub>) 가 30 $\mu$ m보다 짧은 경우, 예지 또는 상단 립에서의 랜드가 깨지는 경향이 있고, 코팅된 필름에서 줄무늬가 발생하는 경향이 있으며, 그 결과, 코팅이 불가능해진다. 또한, 하류측의 웨팅 선의 위치 설정이 어려워, 코팅액이 하류측에서 퍼지는 문제도 발생한다. 하류측에서 코팅액의 웨트 스프레딩 (wet spreading) 은 웨팅 선이 일정하지 않다는 것을 의미하고, 이것은 코팅 표면 상의 줄무늬 같은 형상의 악화를 유발하는 것으로 알려져 있다. 반면, 하류측 립의 랜드 길이 (I<sub>L0</sub>) 가 100 $\mu$ m보다 긴 경우, 비드의 형성 자체가 불가능하기 때문에, 박막 코팅이 수행될 수 없다.
- <433> 또한, 하류측 립 랜드 (18b) 가 상류측 립 랜드 (18a) 보다 웹 (W) 에 더 가까운 오버바이트 (overbite) 형상이기 때문에, 이것은 압력 감소 정도를 저하시킬 수 있고 박막 코팅에 적합한 비드를 형성할 수 있다. 웹에 대한 하류측 립 랜드 (18b) 와 상류측 립 랜드 (18a) 사이의 거리 차는 (이후, 오버바이트 길이 L<sub>0</sub>라 함) 바람직하게 30 $\mu$ m 이상 120 $\mu$ m 이하, 더 바람직하게 30 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 가장 바람직하게 30 $\mu$ m 이상 80 $\mu$ m 이하이다. 슬롯 다이 (13) 가 오버바이트 형상을 가지는 경우, 상단 립 (17) 과 웹 (W) 사이의 갭 (G<sub>L</sub>) 은 하류측 립 랜드 (18b) 와 웹 (W) 사이의 갭을 나타낸다.
- <434> 도 5는 본 발명을 실행하는 코팅 단계에서 슬롯 다이와 그 주위를 도시한 사시도이다. 감압 챔버 (40) 는 웹과 접촉하지 않는 위치에서 웹 (W) 의 진행 방향에 반대되는 측에 위치하여, 비드 (14a) 에 대해 감압이 충분히 조절될 수 있다. 감압 챔버 (40) 는 작업 효율을 유지하기 위해서 백 플레이트 (40a) 및 사이드 플레이트 (40b) 를 가지고, 갭 G<sub>B</sub> 및 G<sub>S</sub>가 백 플레이트 (40a) 및 웹 (W) 사이 그리고 사이드 플레이트 (40b) 및 웹

(W) 사이에 각각 존재한다. 도 6 및 도 7은 서로 근접해 있는 감압 챔버 (40) 와 웹 (W) 을 나타낸 절단면 도이다. 사이드 플레이트 및 백 플레이트는 도 6에 도시된 바와 같이, 챔버 메인 바디에 결합되거나, 도 7에 도시된 바와 같이 적절히 갭을 변화시키도록 스크류 (40c) 등의 수단에 의해 챔버에 고정된 구조일 수 있다.

입의 구조에서, 백 플레이트 (40a) 및 웹 (W) 사이에 실제로 존재하는 부분 및 사이드 플레이트 (40b) 및 웹 (W) 사이에 실제로 존재하는 부분을 각각 갭  $G_B$  및  $G_S$ 로 정의한다. 도 5에 도시된 바와 같이, 감압 챔버 (40) 가 웹 (W) 및 슬롯 다이 (13) 아래에 위치하는 경우, 감압 챔버 (40) 의 백 플레이트 (40a) 와 웹 (W) 사이의 갭 ( $G_B$ ) 은 백 플레이트 (40a) 의 최상단에서 웹 (W) 까지의 갭을 의미한다.

<435> 백 플레이트 (40a) 와 웹 (W) 사이의 갭 ( $G_B$ )은 바람직하게 슬롯 다이 (13) 의 상단 립 (17) 과 웹 (W) 사이의 갭  $G_L$ 보다 커서, 백업 롤의 편심에 기인되는 비드 가까이의 감압도 변화가 억제될 수 있다. 예를 들어, 슬롯 다이 (13) 의 상단 립 (17) 과 웹 (W) 사이의 갭 ( $G_L$ ) 이  $30\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이고, 백 플레이트 (40a) 와 웹 (W) 사이의 갭 ( $G_B$ ) 이 바람직하게  $100\mu\text{m}$  이상  $500\mu\text{m}$  이하이다.

<436> <재료, 정확성>

<437> 웹의 진행 방향 측의 상단 립의 웹 주행 방향으로의 길이가 더 크기 때문에, 비드의 형성에 불리하고, 슬롯 다이의 폭방향에 있어서 입의 부분 사이에서 길이가 산재할 때, 약한 외란에 의해서 조차도 불안정해진다. 따라서, 슬롯 다이의 폭 방향으로 변동 폭이  $20\mu\text{m}$  이내가 되도록 길이를 설계하는 것이 바람직하다.

<438> 또한, 슬롯 다이의 상단 립을 위한 재료에 관하여, 스테인레스 스틸과 같은 재료가 사용되는 경우, 다이 제조 단계에서 약해지고, 슬롯 다이 상단 립의 길이가 웹의 주행 방향으로  $30$  내지  $100\mu\text{m}$  범위로 정의될 때에도 상단 립의 정확도를 만족할 수 없다. 따라서, 높은 가공 정확도를 유지하기 위해서, 일본 특허 2817053에 기재된 바와 같이 초강 (superhard) 재료를 사용하는 것이 중요하다. 구체적으로,  $5\mu\text{m}$  이하의 평균 입경을 가지는 탄화물 결정을 결합으로써 형성된 초강 합금을 사용하여 적어도 슬롯 다이의 상단 립을 형성하는 것이 바람직하다. 초강 합금은 코발트와 같은 결합 금속과 텅스텐 탄화물 (이후, WC라 함) 과 같은 탄화물 입자를 결합한 것을 포함하고, 티타늄, 탄탈륨, 니오븀 및 그 혼합 금속을 결합 금속으로도 사용할 수 있다. WC 결정의 평균 입경은  $3\mu\text{m}$  이하가 더 바람직하다.

<439> 높은 정확도로 코팅하기 위해서는, 웹 진행 방향 측에서 상단 립의 랜드 길이의 산재와 슬롯 다이의 폭방향에서의 웹에 대한 갭이 또한 중요한 팩터이다. 2가지 팩터의 조합을 획득하는 것, 즉, 갭 변동폭을 어느 정도로 제한할 수 있는 범위로 직진도를 획득하는 것이 바람직하다. 상단 립과 백업롤 사이의 직진도는 슬롯 다이의 폭방향에서의 갭 변동폭이  $5\mu\text{m}$  이하가 되도록 정의된다.

<440> <코팅 속도>

<441> 상술한 바와 같이 백업 롤 및 상단 립에 대한 정확도를 얻음으로써, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 코팅 방식이 고속 코팅시에도 필름 두께의 안정성이 높아진다. 또한, 본 발명에서의 코팅 방식이 전계량 (pre-metering) 방식이기 때문에, 안정한 필름 두께가 고속 코팅시에 용이하게 확보될 수 있다. 본 발명의 방형성 반사방지 필름에서와 같이 낮은 코팅량의 코팅액에 있어서, 본 발명의 코팅 방식은 우수한 필름 두께 안정성과 함께 고속 코팅을 수행할 수 있다. 다른 코팅 방식에 의한 코팅이 가능하지만, 딥 코팅법은 액체 수용 탱크에서의 코팅액 진동을 불가피하게 하여, 계단식 요철을 발생시키는 경향이 있다. 리버스 롤 코팅법은 코팅과 관련된 롤의 편심 또는 굴곡에 기인하여 계단식 요철을 발생시키는 경향이 있다. 또한, 상기 코팅 방식은 후계량 방식이기 때문에 안정한 필름 두께를 확보하는 것이 어렵다. 생산성 관점에서, 본 발명의 제조 방법을 사용하여  $25\text{m}/\text{분}$  이상으로 코팅을 적용하는 것이 또한 바람직하다.

<442> <습식 코팅량>

<443> 방형성을 형성하는 경우, 직접적으로 또는 기재 필름 상의 다른 층으로 3 내지  $50\mu\text{m}$ , 예를 들어 3 내지  $30\mu\text{m}$  범위 이내로 코팅액을 코팅하는 것이 바람직하고, 건조에서의 요철을 방지하고자 하는 관점에서, 3 내지  $20\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, 그리고 6 내지  $20\mu\text{m}$ 의 범위가 더 바람직하다. 또한, 저굴절률층을 형성하는 경우, 직접적으로 또는 방형성 상의 다른 층으로, 1 내지  $10\mu\text{m}$  범위의 습식 코팅 두께로 코팅 조성물을 코팅하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 2 내지  $7\mu\text{m}$ 의 범위로, 특히 바람직하게 2 내지  $5\mu\text{m}$ 의 범위로 코팅한다.

<444> [건조]

<445> 직접적으로 또는 기재 필름 상의 다른 층으로 코팅된 이후, 방형성 및 저굴절률층은 용매를 건조하기 위해서 웹

에 의해 가열 존으로 반송된다. 이 경우, 건조 존의 온도는 25 내지 140℃인 것이 바람직하고, 건조 존의 전반에서는 온도가 상대적으로 낮고 건조 존의 후반에서는 상대적으로 높은 것이 바람직하다. 하지만, 각 층의 코팅 조성물에 함유된 용매 이외의 다른 성분이 휘발되는 때의 온도보다 낮은 것이 바람직하다. 예를 들어, UV선 경화성 수지와 혼용되어 사용되는 시판용 광-라디칼 발생제는 120℃의 온풍으로 수분 이내에 약 수십%로 휘발되는 것을 포함한다. 또한, 1 관능 또는 2 관능 아크릴레이트 모노머는 100℃의 온풍으로 휘발을 진행하는 것을 포함한다. 그 경우, 각 층의 코팅 조성물에 함유된 용매 이외의 다른 성분이 휘발하는 때보다 낮은 온도가 바람직하다.

<446> 기재 필름 상의 각 층에 대한 코팅 조성물을 코팅한 이후, 건조 바람은 건조시 요철을 방지하기 위해서 1 내지 50% 사이의 코팅 조성물의 고형분 농도에 대해서 0.1 내지 2m/sec의 범위 내의 코팅 필름 표면 상의 풍속이 바람직하다.

<447> 또한, 기재 필름 상의 각 층에 대한 코팅 조성물을 코팅한 이후, 건조 존에서 코팅된 면에 반대되는 측에서 기재 필름에 접촉한 컨베이어 롤과 상기 기재 필름 사이의 온도차를 0 내지 20℃ 이내로 조절하는 것이 바람직하며, 이것은 컨베이어 롤 상의 불균일 열 전도에 의해 야기되는 건조에서의 요철을 방지할 수 있기 때문이다.

<448> [경화]

<449> 용매의 건조 존 이후, 이온 방사선 및/또는 열에 의한 각 코팅 필름의 경화를 위한 존에 웹을 통과시켜 코팅 필름을 경화한다. 예를 들어, 코팅 필름이 UV-경화성인 경우, 10 내지 1000mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량의 적외선이 UV 램프에 의해 바람직하게 조사되어 각 층을 경화한다. 이 경우, 웹의 폭방향에서의 조사량 분포는 중심에서의 최대 조사량에 대해서 양단까지 포함하여 바람직하게 50 내지 100%의 분포, 더 바람직하게 80 내지 100%의 분포와 같다. 또한, 표면 경화를 진행하기 위해 질소 가스 등을 퍼지함으로써 산소 농도를 저하시키는 것이 필요한 경우, 산소 농도는 바람직하게 5%이하, 특히 바람직하게 0.01 내지 5%이다. 특히, 저굴절률층의 산소 농도는 바람직하게 0.1%이하, 더 바람직하게 0.05% 이하, 보다 더 바람직하게 0.02% 이하이다. 폭방향에서의 산소 농도의 분포는 2%이하이다.

<450> 방현층의 경화율 (100-잔존 관능기 함율) 이 100% 이하의 특정 수치에 이르는 경우, 본 발명의 저굴절률층이 그 위에 배치되고 저굴절률층을 이온 방사선 및/또는 열로 경화시 그 아래의 방현층 경화율이 저굴절률층을 형성하기 전보다 향상될 때, 방현층 및 저굴절률층의 밀착성이 바람직하게 개선된다.

<451> 상술한 바와 같이 제조된 본 발명의 방현성 반사방지 필름이 편광판으로 제조되고 액정표시장치에서 사용된다. 이 경우, 편광판은, 예를 들어, 일 표면 상에 점착층을 제공하여 표시장치의 최외곽 표면에 배치한다. 본 발명의 방현성 반사방지 필름은 편광판의 편광 필름을 양 표면에 샌드위치하는 2개의 보호필름 중 적어도 어느 하나에 바람직하게 사용된다.

<452> 본 발명의 반사방지 필름은 보호필름으로서도 역할을 하기 때문에, 편광판 제작 비용이 감소될 수 있다. 또한, 본 발명의 반사방지 필름을 최외곽 표면층으로 사용하는 것에 의해서, 외부광을 전사시켜 내찰상성, 방오성 면에서도 우수한 편광판을 공급할 수 있다.

<453> 편광필름을 위한 2개의 표면 보호필름 중 하나로 본 발명의 방현성 반사방지 필름을 사용하여 편광판을 준비하는 경우, 반사방지 구조를 가지는 층의 반대측, 즉, 편광필름과 접촉되는 측 표면에 투명 지지체의 표면을 제공함으로써, 방현성 반사방지 필름의 접착 표면의 접착력을 향상시키는 것이 바람직하다. 친수화된 표면은 폴리비닐 알코올을 주성분으로 포함하는 접착층과의 접착성을 개선하는데 효과적이다. 반사방지 필름을 친수화시키기 위한 처리로서, 하기 비누화 처리가 바람직하게 수행된다.

<454> [비누화 처리]

<455> (1) 알칼리 용액에 침지 (浸漬) 하는 법

<456> 이것은 알칼리와의 반응성을 가지는 필름의 전체 표면을 비누화 처리하기 위해서 광산란 필름 또는 반사방지 필름을 적절한 조건하에서 알칼리 용액에 침지하는 방법으로, 특별한 시설이 필요하지 않기 때문에 비용 면에서 바람직하다. 알칼리 용액은 수산화 나트륨 수용액이 바람직하다. 농도는 바람직하게 0.5 내지 3mol/L이고, 특히 바람직하게 1 내지 2mol/L이다. 알칼리 용액의 온도는 바람직하게 30 내지 75℃이고, 특히 바람직하게 40 내지 60℃이다.

<457> 비누화 조건의 조합은 바람직하게 상대적으로 서로 완화 (緩和) 한 조건이고, 이것은 광산란 필름 및 반사방지

필름의 재료 및 구성성분, 또는 목표하는 접촉각에 의해 결정된다.

- <458> 알칼리 용액에 침지한 후, 필름을 물로 충분히 세척하여 알칼리 성분이 필름에 남지 않도록 하거나, 또는 알칼리 성분을 중화하기 위해서 묽은 산에 침지하는 것이 바람직하다.
- <459> 비누화에 의해서, 방현성 반사방지층을 가지는 표면과 반대되는 투명 지지체의 표면이 친수화된다. 편광판용 보호필름은 친수화된 투명 기재의 표면이 편광필름과 접촉하도록 사용된다. 친수화된 표면은 폴리비닐알코올을 주성분으로 포함하는 접착층과의 접착성을 개선하는데 효과적이다.
- <460> 비누화 처리를 위해서, 방현성 반사방지 층을 가지는 층의 반대측 투명 지지체 표면에서의 물에 대한 접촉각이 낮은 것이 편광필름의 접착성 관점에서 바람직하다. 반면, 방현층 및 저굴절률층을 가지는 표면은 물론 그 내부까지 침지법에 의해서 알칼리 손상을 받기 때문에, 필수적인 최소한의 반응 조건을 채택하는 것이 중요하다. 알칼리로 인해 각 층에서 받은 손상의 지표로서, 방현층 및 저굴절률층 층의 반대측 표면에서의 투명 지지체의 물에 대한 접촉각을 적용하는 경우, 특히 투명 지지체가 트리아세틸 셀룰로오즈인 경우, 10 내지 50° 가 바람직하고, 30 내지 50° 가 더 바람직하며, 40 내지 50° 가 특히 바람직하다. 50° 이상에서는, 편광필름과의 접착성 관점에서 문제가 생기기 때문에 바람직하지 않다. 반면, 10° 이하에서는, 손상이 과도하게 큰 경우 물리적 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- <461> (2) 알칼리 용액의 코팅법
- <462> 상술한 침지법에서 각 필름에 대한 손상을 피하기 위한 수단으로서, 방현층 및 저굴절률층을 가지는 표면의 반대 표면에만 알칼리 용액을 코팅하는 알칼리 용액 코팅법, 및 적절한 조건 하에서 이를 가열, 수세정 및 건조하는 것이 바람직하게 적용된다. 이 경우에서의 코팅은, 알칼리 용액 등이 비누화 처리하기 위한 표면에만 접촉한다는 것을 의미하고, 이것은 코팅 이외에 예를 들어, 분사 또는 액체-함유 벨트와 접촉하는 것에 의해서도 수행된다. 상기 방법의 적용에 의해 알칼리 용액을 코팅하기 위한 시설 및 단계가 추가적으로 필요하므로, 비용 면에서 침지법 (1) 보다 못하다. 한편, 알칼리 용액은 비누화 처리된 표면에만 접촉하기 때문에, 반대 면은 알칼리 용액에 민감한 재료를 사용한 층을 가질 수 있다. 예를 들어, 부식, 용해, 박리 등의 각종 불리한 점이 알칼리 용액에 의해 야기되기 때문에 기상 증착 필름 또는 졸-겔 필름은 침지법에 바람직하지 않으며, 코팅법의 경우 용액과 접촉하지 않기 때문에 아무런 곤란없이 사용될 수 있다.
- <463> 롤형 지지체로부터 되감긴 각 층을 형성한 이후, 코팅법 (1) 및 (2) 중 임의의 것이 수행될 수 있으므로, 상술한 방현성 반사방지 필름의 제조 단계에 부가하여 일련의 작업으로서 이것이 수행될 수 있다. 또한, 동일한 방법으로 연속적으로 되감겨진 지지체를 포함하는 편광판에 대해서 접착 단계를 또한 수행함으로써, 시트마다 동일한 작업을 수행하는 것보다 높은 효율로 편광판을 제조할 수 있다.
- <464> (3) 적층 필름으로 방현층 및 반사방지 필름을 보호하는 비누화 방법
- <465> 상기 (2) 와 동일하게, 방현층 및/또는 저굴절률층이 알칼리 용액에 대한 내성이 부족한 경우, 최종층을 형성하고 알칼리 용액에 그것을 침지한 후 최종층을 형성하는 표면에 적층 필름을 접착시킴으로써, 최종층으로 형성된 표면의 반대측의 트리아세틸 셀룰로오즈 표면만을 친수화시키고, 이후 적층 필름을 연이어 박리한다. 이 방법에서도, 편광판 보호필름에 필요한 친수화 처리가, 최종층으로 형성된 면과 반대되는 트리아세틸 셀룰로오즈 필름의 표면에만 적용되므로 방현층 및 저굴절률층에 대한 손상이 없다. 상술한 방법 (2) 와 비교하여, 적층 필름이 낭비되지만, 알칼리 용액을 코팅하기 위한 특별한 장치가 요구되지 않는다는 이점이 있다.
- <466> (4) 방현층까지 형성한 후 알칼리 용액에 침지하는 방법
- <467> 방현층까지의 성분은 알칼리 용액에 대한 내성이 있지만, 저굴절률층은 알칼리 용액에 대해 내성이 부족한 경우, 방현층까지 형성하고, 알칼리 용액에 침지하여 양 표면을 친수화 처리한 후, 방현층 상에 저굴절률층을 형성할 수 있다. 제조 과정이 복잡하지만, 특히 저굴절률층이 불소 함유 졸-겔 필름과 같은 친수화층을 가지는 경우, 방현층 및 저굴절률층 사이의 층간 밀착을 개선할 수 있는 이점을 제공한다.
- <468> (5) 미리 비누화된 트리아세틸 셀룰로오즈 필름으로 방현층 및 반사방지 층을 형성하는 방법
- <469> 예를 들어, 알칼리 용액에 미리 침지하여 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 비누화한 다음, 일 표면에 직접적으로 또는 다른 층으로 방현층 및 저굴절률층을 형성할 수 있다. 알칼리 용액에 침지하여 비누화하는 경우, 방현층 또는 타층과 비누화에 의해 친수화된 트리아세틸 셀룰로오즈 표면 사이의 층간 밀착이 악화되는 경우가 있다. 이 경우, 방현층 또는 타층이 형성된 표면에 대해서만 코로나 방전 또는 글로우 방전과 같은 처리를 적용하는 것에 의해 친수화 표면을 제거한 후 방현층 또는 타층을 형성함으로써 이를 대처할 수 있다.

또한, 방현층 또는 타층이 친수성기를 가지는 경우 층간 밀착이 만족스러운 경우가 있다.

<470> 본 발명의 광산란 필름 또는 반사방지 필름을 사용하는 편광관은 물론, 이 편광관을 사용하는 액정표시장치에 대해 설명한다.

<471> [편광관]

<472> 본 발명의 바람직한 편광관은 편광필름을 위한 보호필름 (편광관용 보호필름) 중 하나 이상으로서 본 발명의 필름을 가진다. 편광관용 보호필름은 바람직하게 방현층 및 반사방지 층이 있는 층의 반대측 상의 투명 지지체의 표면에서, 즉, 편광필름이 부착되는 층의 표면에서 10 내지 50° 범위의 물에 대한 접촉각을 가진다.

<473> 편광관용 보호필름으로서 본 발명에 의한 필름을 사용하는 것에 의해, 물리적 강도 및 내광성이 우수하고 광산란 기능 또는 반사방지 기능을 가지는 편광관이 제조될 수 있고, 현저한 비용 저감 및 표시장치의 두께 감소를 가능하게 한다.

<474> 또한, 편광관용 보호필름 중 하나에 대해서 본 발명의 필름을 사용하고 편광필름의 보호필름 중 다른 것에 대해서 후술할 광학 이방성을 가지는 광학 보상 필름을 사용하는 편광관을 제조함으로써, 명실에서의 액정표시장치의 콘트라스트 및 시인성이 더욱 개선되고, 수직 및 좌우 방향에서의 시야각이 상당히 넓어질 수 있는 편광관이 제조될 수 있다.

<475> [광학 보상 필름]

<476> 편광관에 광학 보상 필름 (광학 이방성 필름) 을 제공함으로써 액정표시장치 스크린의 시야각 특성이 개선될 수 있다. 광학 보상 필름은 바람직하게, 편광자를 샌드위치하는 본 발명의 방현성 반사방지 필름의 반대측에 사용될 수 있다. 광학 보상 필름은 본 발명의 필름이 적용되는 층과 반대되는 층의 편광관용 보호필름 중 하나 상에 접촉제로 고정될 수도 있다. 편광관의 두께 관점에서, 본 발명의 필름을 편광관의 일측 상의 보호필름으로 사용하고 광학 보상 필름을 편광관의 타측 상의 보호필름으로 사용하여, 상기 2개의 필름으로 편광자를 샌드위치하는 것이 특히 바람직하다. 광학 보상 필름에 대해서, 필름 자체 내에 광학 이방성 성분을 혼합하거나, 필름을 연신하거나, 또는 두가지 모두를 수행함으로써 필름 자체가 특정 광학 이방성을 획득하여도 되고, 또는 광학 이방성 층 (리타레이션 층) 을 상기 필름 상에 제공하여도 된다.

<477> 공지된 광학 보상층이 사용될 수도 있지만, 디스코틱 화합물의 디스크 면이 보호필름 표면에 대해 상대적으로 기울어지고 디스코틱 화합물의 디스크 면과 보호필름 표면 사이의 각도가 보호필름 표면으로부터의 거리에 따라 변하는 (광학 이방성 층의 깊이 방향으로 변하는) 디스코틱 구조 단위를 가지는 화합물을 포함하는, 광학 이방성이 있는 층을 가지는 광학 보상 층을 사용하는 것이 시야각을 넓힌다는 점에서 바람직하다.

<478> 상기 각도는 보호필름의 표면에서부터 디스코틱 화합물을 포함하는 광학 이방성층의 거리 증가에 따라 증가하는 것이 바람직하다.

<479> 또한, 액정표시장치의 콘트라스트 또는 틸트를 개선하기 위해서, 실질적으로 광학 등방성을 가지도록 작은 광학 이방성 (Re, Rth) 을 가지고, 광학 이방성 (Re, Rth) 의 작은 파장 분산을 나타내는 셀룰로오스 아실레이트 필름을 사용하는 것이 또한 바람직하다. 반사형 디스플레이에 있어서, 단일 시트 또는 복수 시트로 구성된 λ/4판의 기능을 가지는 필름을 사용하는 것도 바람직하다.

<480> 편광필름을 위한 보호필름으로 광학 보상 층을 사용하는 경우, 편광필름에 접촉된 층의 표면이 비누화되는 것이 바람직한데, 이것은 비누화 처리에 의해서 실행된다.

<481> [편광 필름]

<482> 편광필름으로서, 편광필름의 흡수축이 장축 방향과 평행하지도 않고 수직하지 않은 긴 편광필름으로부터 절단된 편광필름 또는 공지 편광필름을 사용할 수 있다. 편광필름의 흡수축이 장축 방향과 평행하지도 않고 수직하지 않은 긴 편광필름은 하기 방법으로 제작된다.

<483> 즉, 이 필름은 유지 수단에 의해 폴리머 필름의 양 끝단을 계속해서 유지하면서 장력을 적용하여 편광필름을 필름의 폭방향으로 적어도 1.1 내지 20.0배로 연신하고, 그리고 장축 방향의 필름 양단 사이의 유지 장치의 진행 속도 차이가 3%이내가 되게 하고, 필름의 양단을 유지하는 단계의 출구에서의 필름의 진행 방향과 필름의 실질 연신 방향 사이의 각도가 20 내지 70° 로 기울어지도록 필름의 양 끝단을 유지한 상태에서 필름 진행 방향을 변경하는 연신법에 의해 제조될 수 있다. 특히, 45° 로 기울어진 필름이 생산성 관점에서 바람직하게 사용된

다.

<484> 폴리머 필름의 연신법은 일본 특허공개공보 2002-86554, 단락 0020 내지 0030에 구체적으로 기재된다.

<485> <액정표시장치>

<486> 본 발명의 필름을 사용하는 편광판은 액정표시장치 (LCD), 플라즈마 표시 패널 (PDP), 일렉트로루미네스 표시장치 (ELD), 음극선관 표시장치 (CRT), 전계 발광 디스플레이 (FED) 및 표면-전도 전자-방출 디스플레이 (SED) 와 같은 화상 디스플레이에 적용될 수 있다. 본 발명의 필름은 투명 지지체를 가지므로, 화상 표시 장치의 화상 표시면에 투명 지지체 측을 접착하여 사용된다.

<487> 본 발명의 필름은, 편광필름의 표면 보호필름의 일측으로 사용하는 경우, 트위스티드 네마틱 (TN), 슈퍼-트위스티드 네마틱 (STN), 수직 배향 (VA), 횡전계 (IPS), 광학 보상 밴드 셀 (OCB) 및 ECB 모드 등과 같은 투과형, 반사형 또는 반투과형 액정표시장치에 적용될 수 있다. 특히, 낮은 정세도의 중형 또는 소형 표시장치의 용도에 있어서, 예를 들어, VA, IPS, OCB 등에서 바람직하게 사용될 수 있고, TN, STN로 또한 바람직하게 사용될 수 있다. 대형 액정 TV 세트와 같은 용도에 있어서, 특히 디스플레이 스크린의 대각선이 바람직하게 20인치 이상이고, 정세도가 XGA 이하 (종횡비 3:4의 표시장치에 있어서 1024×768 이하) 인 것들로 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름은 내부 헤이즈가 실질적으로 없기 때문에, 20인치이고 XGA (종횡비 3:4의 표시장치에 있어서 1024×768) 를 초과하는 정세도를 가지는 것들에서 데즐링이 때때로 허용수준을 초과하며, 이는 데즐링이 중시되는 경우에는 바람직하지 않다. 또한, 데즐링 정도는 화소 크기와 표면의 방형 필름의 표면 요철 형상 사이의 관계에 따라 달라지기 때문에, 30인치 크기의 표시장치에 대해서 UXGA (종횡비 3:4의 표시장치에 있어서 1600×1200) 이하의 정세도, 40인치 크기의 표시장치에 대해서 QXGA (종횡비 3:4의 표시장치에 있어서 2048×1536) 이하의 정세도로 사용될 수 있다.

<488> VA 모드 액정셀은 (1) 바-형상 액정 분자가 전압 무인가시 실질적으로 수직배향되고 전압 인가시 실질적으로 수평 배향되는 협의의 VA 모드 액정셀 (일본 특허공개공보 2-176625에 기재) 과, 추가로 (2) 시야각 확장을 위한 멀티 도메인 모드의 액정셀 (MVA 모드) (SID 97, Digest of tech. Papers (pre-text) 28 (1997) 845에 기재) 과, (3) 바-형상의 액정 분자가 전압 무인가시 실질적으로 수직 배향되고 전압 인가시 트위스티드 멀티-도메인 모드로 배향되는 모드의 액정셀 (n-ASM 모드) (일본 액정 토론회의 pre-text, Nos. 58~59, 1998에 기재) 과, (4) SURVAIVAL 모드의 액정셀 (LDC 인터내셔널 98에서 발표) 을 포함한다.

<489> OCB 모드의 액정셀은, 바-형상 액정분자가 액정셀의 상부와 하부 사이에서 실질적으로 반대 방향으로 (대칭적으로) 배향되는 밴드 배향 모드의 액정셀을 사용하는 액정표시장치이고, 이것은 미국 특허 4583825 및 5410422의 각 명세서에 개시된다. 바-형상 액정분자는 액정셀의 상부와 하부 사이에서 대칭적으로 배향되기 때문에, 밴드 배향 모드의 액정셀은 자기-광학 보상 기능을 가진다. 따라서, 이러한 액정 모드는 OCB (광학 보상 밴드) 액정 모드로도 불려진다. 밴드 배향 모드의 액정표시장치는 고속 응답의 장점을 가진다.

<490> ECB 모드의 액정셀에서, 바-형상 액정분자는 전압 무인가시 실질적으로 수평 배향되며, 이는 컬러 TFT 액정표시장치로 종종 이용되고 많은 문헌에 기재되어 왔다. 예를 들어, 토레이 리서치 센터에서 발행된 "DL, PDP, LCD 디스플레이" (2001) 에 기재되어 있다.

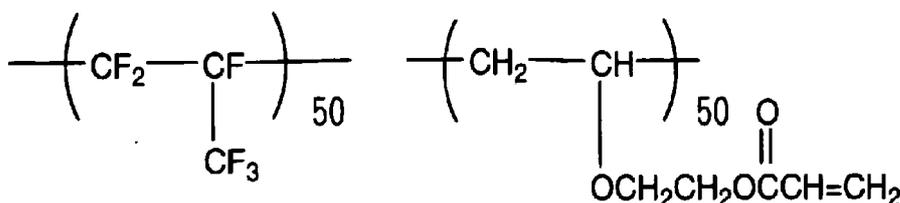
<491> [실시예]

<492> 본 발명은 실시예를 참고로 하여 구체적으로 기재되나, 이에 한정되지 않는다. 다른 기재가 없다면, "부" 및 "%"는 질량을 기준으로 한 것이다.

<493> [실시예 1]

<494> (피플루오로올레핀 코폴리머 (1) 의 합성)

<495> 피플루오로올레핀 코폴리머 (1)



<496>

- <497> (50:50은 몰비를 나타냄)
- <498> 스테인레스 스틸로 제작된 교반기를 가진 내부 용량 100ml의 오토클레이브에 에틸 아세테이트 40ml, 히드록시에틸 비닐 에테르 14.7g, 및 디라우로일 퍼옥사이드 0.55g을 투입하고, 시스템 내부를 탈기시켜 질소 가스로 치환했다. 또한, 핵사플루오로프로필렌 (HFP) 25g을 오토클레이브에 도입하고 온도를 65°C로 올렸다. 오토클레이브 내부 온도가 65°C에 이를 때, 압력은 0.53MPa (5.4kg/cm<sup>2</sup>) 이었다. 온도를 유지하면서 반응을 8시간 동안 계속하고, 압력이 0.31MPa (3.2kg/cm<sup>2</sup>) 에 이를 때 가열을 멈추고 시스템을 냉각시켰다. 내부 온도가 실온보다 낮을 때, 미반응 모노머가 배출되고, 오토클레이브가 개방되며, 반응액이 취출되었다. 획득된 반응액은 대량의 핵산으로 바뀌고, 용매가 경사분리 (decantation) 로 제거되어 침전된 폴리머가 회수되었다. 또한, 폴리머를 소량의 에틸 아세테이트에 용해하고 핵산으로부터 재침전을 2번 수행하여 잔여 모노머를 완전히 이동시켰다. 건조 이후, 28g의 폴리머를 획득했다. 다음, 폴리머 20g을 N,N-디메틸 아세토아미드 100ml에 용해하고, 얼음 냉각 하에서 아크릴산 클로라이드를 떨어뜨린 후, 10시간 동안 실온에서 교반하였다. 에틸 아세테이트를 반응액에 첨가하고 수세정하며, 유기층을 추출한 후 농축시키고, 획득된 폴리머를 핵산으로 재침전시켜, 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1) 19g을 획득했다. 획득된 폴리머의 굴절률은 1.421이었다.
- <499> (졸 용액의 제조)
- <500> 메틸 에틸 케톤 120부, 아크릴로일록시 프로필 트리메톡시 실란 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 100부, 디이소프로폭시 알루미늄 에틸 아세토아세테이트 3부를 교반기 및 환류 냉각기를 가지는 반응기에 첨가하여 혼합한 후, 이온 교환수 30부를 첨가하여 4시간 동안 60°C에서 반응시켰다. 이후, 실온으로 냉각하여 졸 용액 a를 획득했다. 질량 평균 분자량은 1600이고, 올리고머 이상의 성분 중에서 1,000 내지 20,000의 분자량을 가진 성분은 100%이었다. 또한, 가스 크로마토그래피 분석에 근거하여, 시료인 아크릴로일록시 프로필 트리메톡시 실란이 전혀 남아있지 않았다.
- <501> (방현충용 코팅액 A의 제조)
- <502> 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 핵사아크릴레이트 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 의 혼합물 25.4g을 메틸 이소부틸 케톤 46.3g으로 희석했다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 1.3g을 첨가하고, 교반하면서 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (FP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 첨가하고 에어 분산 (air dispersion) 으로 120분간 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 상기 용액의 코팅 및 UV-선 경화에 의해 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.520이었다.
- <503> 결국, 20분간 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 상기 용액에 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성비 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 첨가한 후, 에어 분산으로 10분간 교반하였다.
- <504> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현충용 코팅액 A를 제조하였다.
- <505> (방현충용 코팅액 B의 제조)
- <506> 방현충용 코팅액 B는 주용매로서 사용된 메틸 이소부틸 케톤 (21.7°C에서의 증기압: 16.5mmHg) 을 46.3g에서 40.0g으로 바꾸는 것과 히드록실기를 가지는 소량의 용매로서 프로필렌 글리콜 (20.0°C에서의 증기압: 0.08mmHg) 6.3g을 첨가하는 것을 제외하고 방현충용 코팅액 A와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <507> (방현충용 코팅액 C의 제조)
- <508> 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 핵사아크릴레이트 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 의 혼합물 12.7g을 메틸 이소부틸 케톤 16.7g으로 희석하고, 콜로이달 실리카 분산액 MiBK-ST (상품명, 평균 입경: 15nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) 42.3g을 첨가하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality Chemicals Co. 제조) 1.3g을 첨가하고, 교반하면서 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (EP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 첨가하고 에어 분산으로 120분간 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 상기 용액의 코팅 및 UV-선 경화에 의해 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.500이었다.

- <509> 최종적으로, 20분간 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 상기 용액에 평균 입경 3.0 $\mu$ m의 가교된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 입자 (가교제 = 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 10% 함유, 굴절률: 1.492) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 첨가한 후, 에어 분산으로 10분간 교반하였다.
- <510> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 C를 제조하였다.
- <511> (방현층용 코팅액 D의 제조)
- <512> 방현층용 코팅액 D는 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성비 = 50/50, 굴절률: 1.530) 를 가교된 폴리스티렌 입자 (굴절률 1.607) 로 바꾸는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <513> (방현층용 코팅액 E의 제조)
- <514> 방현층용 코팅액 A에 대해서, 방현층용 코팅액 E는 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 의 혼합물 양을 24.3g으로 바꾸고, 메틸 이소부틸 케톤의 양을 43.8g으로 바꾸며, 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성비 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액을 24.6g으로 바꾸는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <515> (방현층용 코팅액 F의 제조)
- <516> 방현층용 코팅액 E에 대해서, 방현층용 코팅액 F는 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성비 = 50/50, 굴절률: 1.536) 를 (코폴리머 조성비 = 60/40, 굴절률: 1.554) 로 바꾸는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 E와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <517> (저굴절률층용 코팅액 A의 제조)
- <518> 폴리실록산 및 히드록실기를 함유하는 굴절률 1.44의 열 가교 함불소 폴리머 (JTA113, 고형분: 6%, JSR Corp. 제조) 13g, 콜로이달 실리카 분산액 MEK-ST-L (상품명, 평균 입경: 45nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) 1.3g, 상술한 졸 용액 0.6g, 메틸 에틸 케톤 5g 및 사이클로헥산은 0.6g을 첨가 및 교반한 후, 그것을 공경 1 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 저굴절률층용 코팅액을 제조하였다. 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.45이었다.
- <519> (저굴절률층용 코팅액 B의 제조)
- <520> (분산액 A의 제조)
- <521> 아크릴로일록시 프로필 트리메톡시 실란 (Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 30g, 디이소프로폭시 알루미늄 에틸 아세테이트 1.5g을 중공 실리카 미립자 졸 (이소프로필 알코올 실리카 졸, 평균 입경: 60nm, 셀 두께: 10nm, 실리카 농도: 20질량%, 실리카 입자의 굴절률: 1.31, 일본 특허공개공보 2002-79616의 제조예 4에 따라서 크기를 변경하면서 제조함) 500g에 첨가하고 혼합한 후, 이온 교환수 9g을 첨가하였다. 8시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 반응시킨 후, 실온으로 냉각하고 아세틸 아세톤 1.8g을 첨가하였다. 실리카 함량이 실질적으로 일정하도록 사이클로헥산은을 분산액 500g에 첨가하면서, 압력 20kPa에서 감압증류에 의한 용매 치환을 수행하였다. 분산액에 이물이 형성되지 않고, 사이클로헥산으로 고형분이 20질량%로 제어될 때, 점도가 25 $^{\circ}$ C에서 5mPa·s이었다. 획득된 분산액 A의 이소프로필 알코올의 잔여량이 가스 크로마토그래피에 의해 분석된 경우, 1.5%이었다.
- <522> (코팅액 B의 제조)
- <523> Opstar-JTA113 (열가교 함불소 실리콘 폴리머 조성액 (고형분: 6%): JSR Corp. 제조) (고형분으로서 47.0질량부) 783.3질량부에 분산액 A (실리카 + 표면 처리제 고형분으로서 39.0질량부) 195질량부, 콜로이달 실리카 분산액 (실리카, 다른 입경의 MEK-ST, 평균 입경: 45nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) (고형분으로서 9.0질량부) 30.0질량부, 및 졸 용액 a (고형분으로서 5.0질량부) 17.2질량부를 첨가하였다. 저굴절률층용 코팅액 B는 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤의 비율이 10:90이 되도록 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤으로 희석하여 제조하였다. 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.39이었다.
- <524> (저굴절률층용 코팅액 C의 제조)
- <525> 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1) 의 15.2g, 중공 실리카 졸 (굴절률: 1.31, 평균 입경: 60nm, 고형분 20%) 2.1g, 반응성 실리콘 X-22-164B (상품명: Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 0.3g, 졸 용액 a 7.3g, 광중

합 개시제 (Ilugacure 907 (상품명), Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 0.76g, 메틸 에틸 케톤 301g, 및 사이클로hex산 9.0g을 첨가 및 교반한 후, 그것을 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 저굴절률층용 코팅액 C를 제조하였다. 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.40이었다.

<526> [실시예 1]

<527> (1) 방현층 코팅

<528> 투명 지지체로서 80 $\mu$ m 두께의 트리아세틸 셀룰로오즈 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Inc. 제조) 을 물형으로부터 풀고, 방현층용 코팅액 A를 아래에 기재된 장치 구성 및 코팅 조건을 가지고 다이 코팅법으로 코팅하고, 그리고 30 $^{\circ}$ C에서 15초 및 90 $^{\circ}$ C에서 20초 건조한 후, 질소 퍼지 하에서 160W/cm의 공기-냉각 금속 할라이드 램프 (I Graphics Co. 제조) 로 조사량 90mJ/cm<sup>2</sup>의 UV선을 조사하여 코팅층을 경화하여, 방현성을 가지는 6 $\mu$ m 두께의 방현층을 형성하여 감았다.

<529> 기본 조건:

<530> 상류 립 랜드 길이 I<sub>UP</sub> 0.5mm, 하류 립 랜드 길이 I<sub>LO</sub> 50 $\mu$ m, 웹 진행 방향으로 슬롯 (16) 의 개구 길이 150 $\mu$ m 및 슬롯 (16) 길이 50mm를 가지는 슬롯 다이 (13) 를 사용하였다. 상류 립 랜드 (18a) 와 웹 (W) 사이의 갭이 하류 립 랜드 (18b) 와 웹 (W) 사이의 갭보다 50 $\mu$ m 더 길었고 (이후, 50 $\mu$ m의 오버바이트 길이라 함), 하류 립 랜드 (18b) 및 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>L</sub>이 50 $\mu$ m로 설정됐다. 또한, 감압 챔버 (40) 의 사이드 플레이트 (40b) 및 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>s</sub>, 및 백 플레이트 (40a) 와 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>b</sub>는 각각 200 $\mu$ m로 설정되었다. 각 코팅액의 액성에 따라서, 방현층용 코팅액 A, C, D의 경우 코팅 속도 = 20m/분, 습식 코팅량 = 17.5ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하고, 방현층용 코팅액 B의 경우 코팅 속도 = 40m/분, 습식 코팅량 = 21.0ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하고, 저굴절률층의 경우 코팅 속도 = 40m/분, 습식 코팅량 = 5.0ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하였다. 코팅폭은 1300nm이었고, 유효 폭은 1280nm이었다.

<531> (2) 저굴절률층의 코팅

<532> 방현층용 코팅액 A를 코팅하여 방현층을 제공한 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 다시 풀고, 저굴절률층용 코팅액 A를 상술한 기본 조건 하에서 코팅하고, 그리고 120 $^{\circ}$ C에서 150초간 건조한 후 140 $^{\circ}$ C에서 8분간 더 건조한 후, 질소 퍼지 하에서 0.1% 산소농도의 대기에서 240W/cm의 공기-냉각 금속 할라이드 램프 (I Graphic Co. 제조) 로 조사량 300mJ/cm<sup>2</sup>의 UV선을 조사하여, 100nm 두께의 저굴절률층을 형성하여 감았다.

<533> (3) 방현성 반사방지 필름에 대한 비누화 처리

<534> 저굴절률층 필름을 형성한 후, 상술한 시료에 대해 이하의 처리를 수행하였다.

<535> 수산화 나트륨 수용액 1.5mol/L을 제조하고 55 $^{\circ}$ C의 온도로 유지시켰다. 묽은 황산 수용액 0.01mol/L를 제조하고 35 $^{\circ}$ C의 온도로 유지시켰다. 제조된 방현성 반사방지 필름을 수산화 나트륨 수용액에 2분 동안 침지시킨 후, 물에 침지시켜서 수산화 나트륨 수용액을 충분히 세정하였다. 이후, 묽은 황산 수용액에 1분 동안 침지시킨 후, 물에 침지하여서 묽은 황산 수용액을 충분히 세정하였다. 마지막으로, 120 $^{\circ}$ C에서 시료를 충분히 건조하였다.

<536> 이러한 방법에 의해, 비누화 처리 이후 방현성 반사방지 필름을 제작하였다. 이것이 실시예 1-1이다.

<537> 방현층은 방현층용 코팅액 A를 방현층용 코팅액 B 내지 F로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일한 방법으로 형성되었고, 저굴절률층의 코팅 및 비누화 처리는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행되었다. 방현층용 코팅액 B로 코팅된 것은 실시예 1-2이고, 방현층용 코팅액 C로 코팅된 것은 실시예 1-3이고, 방현층용 코팅액 E로 코팅된 것은 실시예 1-4이고, 방현층용 코팅액 F로 코팅된 것은 실시예 1-5이고, 그리고 방현층용 코팅액 D로 코팅된 것은 실시예 1-6이다.

<538> 실시예 1-7 및 1-8 그리고 비교예 1-1은 코팅액 E의 코팅량을 바꾸고, 필름의 두께를 바꾸는 것을 제외하고 실시예 1-4과 동일한 방법으로 제조되었다.

<539> 실시예 1-9 및 1-10 그리고 비교예 1-2는 코팅액 F의 코팅량을 바꾸고, 필름의 두께를 바꾸는 것을 제외하고 실시예 1-5와 동일한 방법으로 제조되었다.

<540> 비교예 1-3은 코팅액 D의 코팅량을 바꾸고, 필름의 두께를 바꾸는 것을 제외하고 실시예 1-6과 동일한 방법으로

제조되었다.

<541> (방현층에 대한 평가)

<542> 획득된 필름을 하기 항목으로 평가하였다. 결과는 표 1에 표시된다.

<543> (1) 평균 반사율

<544> 필름의 배면을 샌드 페이퍼로 조면화한 후, 흑색 잉크로 처리하여 배면 반사를 제거하고, 이 상태로 분광광도계 (JASCO 제조) 를 사용하여 380 내지 780nm의 파장 범위에서 입사각 5° 에서의 경면 반사율에 대해 표면을 측정하였다. 결과를 위해서, 450 내지 650nm에서의 경면 반사율의 산술 평균값을 사용하였다.

<545> (2) 헤이즈

<546> 획득된 필름의 총 헤이즈 (H), 내부 헤이즈 (Hi), 및 표면 헤이즈 (Hs) 를 하기 측정법으로 측정하였다.

<547> 1. 획득된 필름의 총 헤이즈 값 (H) 은 JIS-K-7136에 따라 측정되었다.

<548> 2. 저굴절률층 측에 대하여 획득된 필름의 표면 및 배면에 실리콘 오일을 몇 방울 첨가하고, 각 1mm 두께의 유리판 (마이크로슬라이드 유리 #S 9111, MATSUNAMI 제조) 2장을 사용하여 표면 및 배면에서 그것을 샌드위칭하는 것에 의해 2장의 유리판과 획득된 필름을 광학적으로 완전히 밀착시키고, 표면 헤이즈를 제거한 상태에서 헤이즈를 측정하였다. 2장의 유리판 사이에 실리콘 오일만을 샌드위칭함으로써 측정된 헤이즈를 뺀 값을 필름의 내부 헤이즈 (Hi) 로 산출하였다.

<549> 3. 1에 의해 산출된 총 헤이즈 (H) 에서 2에 의해 산출된 내부 헤이즈 (Hi) 를 빼서 얻은 값을 표면 헤이즈 (Hs) 로 산출하였다.

<550> 본 발명에서 참고되는 헤이즈 값은 상기 방법으로 구해진 총 헤이즈 (H) 를 의미한다.

<551> (3) 화상 선명성

<552> JIS K7105에 따라 투명한 화상 선명성을 광학 콤팩-폭 0.5mm에 대해 측정하였다.

<553> (4) 평균 거칠기 Ra

<554> 획득된 필름의 평균 거칠기 Ra를 ANSI/ASME B46, 1-1985에 따라 측정하였다.

<555> (5) 방현성

<556> 루버 (louver) 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 획득된 필름 상에 45° 각도로 반사시키고, -45° 방향으로 관찰한 경우 반사된 화상의 블러링 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다.

<557> 형광 램프의 윤곽이 전혀 관측될 수 없다 : ◎

<558> 형광 램프의 윤곽이 약간 관측될 수 있다 : ○

<559> 형광 램프가 블러링되거나 윤곽을 구별할 수 있다 : △

<560> 형광 램프가 거의 블러링되지 않는다 : ×

<561> (7) 흑화 (blackness)

<562> 시판되는 편광판 2개를 그 흡수축이 서로 수직하도록 유리 기판 양면 상에 부착시키고, 획득된 필름의 지지체 측이 편광판과 대향하도록 획득된 필름 각각을 편광판의 일측 상에 접착제를 사용하여 부착하였다. 암실에서 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 가 획득된 필름 상에 60° 이상의 각도로 반사되었고, 전체 표면에 대한 흑색 상태 (흑화) 가 하기 기준에 따라 육안으로 정면에서 평가되었다.

<563> 흑화가 매우 우수하다 : ◎

<564> 흑화가 우수하다 : ○

<565> 흑화가 다소 나쁘다 : △

<566> 흑화가 나쁘다 : ×

<567> (8) 내부 백색 혼탁도

- <568> 실리콘 오일로 샌드위칭된 내부 헤이즈의 측정시 2개의 유리판 사이에 획득된 필름을 포함하는 각 샘플을 암실의 면광원 상에 배치하여 필름의 내부 백색 혼탁도를 평가하였다.
- <569> 백색 혼탁도가 눈에 띄지 않는다 : ◎
- <570> 백색 혼탁도가 다소 눈에 띈다 : ○
- <571> 백색 혼탁도가 눈에 띈다 : △
- <572> 백색 혼탁도가 심각하게 눈에 띈다 : ×

**표 1**

<573>

	평균 반사율 (%)	내부 헤이즈 (%)	표면 헤이즈 (%)	총 헤이즈 (%)	Ra(μm)	화상 선 명성 (%)	방현성 (%)	흑화	내부 혼탁도
실시예 1-1	1.8	10.0	5.2	15.2	0.18	15.3	◎	◎	◎
실시예 1-2	1.7	10.2	4.9	15.1	0.18	16.2	◎	◎	◎
실시예 1-3	1.9	5.1	6.2	11.3	0.13	28.0	○	○	◎
실시예 1-4	1.8	20.8	8.3	29.1	0.23	14.4	◎	○	○
실시예 1-5	1.7	28.4	10.7	39.1	0.27	13.8	◎	△	△
실시예 1-6	1.7	38.5	8.5	47.0	0.20	11.5	◎	○	△
실시예 1-7	2.1	28	2	30	0.12	40	○	◎	○
실시예 1-8	1.9	24	5	29	0.16	25	○	◎	○
비교예 1-1	0.9	18	23	41	0.31	14	◎	×	○
실시예 1-9	2.2	37	3	40	0.14	30	○	◎	△
실시예 1-10	1.9	32	6	38	0.18	24	○	◎	△
비교예 1-2	1.1	25	21	46	0.30	15	◎	×	○
비교예 1-3	2.0	45	5	50	0.16	26	○	◎	×

- <574> 본 발명의 실시예에서, 우수한 흑화 및 감소된 내부 백색 혼탁도를 나타내는 샘플을 제조하였다.
- <575> 방현 필름 (1-11 내지 1-20) 을 각 실시예 1-1 내지 1-10에서 저굴절률층을 형성하지 않는 것을 제외하고 동일한 방법으로 제조하였다. 실시예 1-1 내지 1-10과 비교해서 흑화가 다소 저하되었지만, 흑화 및 내부 백색 혼탁도에 대하여 우수한 평가 결과를 보였다.
- <576> 또한, 방현성 반사방지 필름이, 실시예 1-1의 저굴절률층용 코팅액 A를 저굴절률층 코팅액 B로 대체한 것을 제외하고 동일한 방법으로 제조되었을 때, 평균 반사율이 1.2% 개선되었고 흑화가 실시예 1-1보다 더 개선되었다.
- <577> 또한, 방현성 반사방지 필름이, 실시예 1-1의 저굴절률층용 코팅액 A를 저굴절률층 코팅액 C로 대체한 것과 코팅후 건조 시간을 90℃에서 1분으로 바꾼 것과 코팅후 UV선 조사량을 900mJ/cm<sup>2</sup>로 바꾼 것을 제외하고 동일한 방법으로 제조되었을 때, 평균 반사율이 1.5% 개선되었고 흑화가 실시예 1-1보다 더 개선되었다. 또한, 내찰 상성이 개선되었다.
- <578> 실시예 필름으로, 표면 거칠기 곡선과 평균선의 교차점으로부터 결정된 볼록부 (peak) 에서 오목부 (valley) 까지의 주기 간격의 평균값 Sm이 JIS-B0601에 따라 측정되어, 모든 필름에 대해 평균값이 55 내지 120μm 범위 이내임이 밝혀졌다.
- <579> [실시예 2]
- <580> (편광판 제조)
- <581> 55℃에서 2분간 1.5mol/L NaOH 수용액에 침지한 후 물로 중화 및 세정한 80μm 두께의 트리아세틸 셀룰로오즈 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Co. 제조, 이후 TAC 필름이라 함) 과, 실시예 1에서 제조된 각 방현성 반사방지 필름 (비누화 처리 후: 실시예 1-1 내지 실시예 1-10, 비교예 1-3) 을 요오드 흡착 및 연신에 의해 폴리비닐 알코올로부터 제조된 편광필름의 양면 상에 보호를 위해 접착시켜 편광판을 제조하였다. 실시예 1에서 제조된 방현성 반사방지 필름의 투명 지지체 표면을 편광필름에 접착시켰다. 이것이 각각 실시예 2-1 내지 실시

예 2-10과 비교예 2-1 내지 비교예 2-3이다.

- <582> 또한, 비누화 처리 이후 양면의 보호필름에 대해 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 적용하여 편광판을 제작하였다. 이것이 비교예 2-4이다.
- <583> [실시예 3]
- <584> (편광판에 대한 평가)
- <585> 각 액정 TV 세트에서 시야측 상의 편광판 일부를 박리하고 그 부분을 하기 표 2에 표시된 것과 같은 조합에 의해 실시예 2에서 제조된 실시예 2-1 내지 실시예 2-10, 비교예 2-1 내지 비교예 2-4, 비교예 2-2의 편광판으로 대체함으로써 표시장치를 제작하였다. 획득된 표시장치에 대해 하기 항목의 평가를 수행하였다. 결과는 표 2에 표시된다.
- <586> (1) 백색 블러링
- <587> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD TV 패널들 (각각 VA 모드) 에 대해서, 표면측 상의 편광판을 평활한 표면을 가지는 2장의 TAC 필름을 보호필름으로 사용한 편광판으로 대체하였고, 전체 흑색 표시 상태에서 루버없는 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 패널 상부에서 60° 이상의 각도로 반사시켰다. 전체 스크린의 백색 밝기 상태 (백색 블러링) 를 하기 기준에 따라 정면에서 육안으로 평가하였다.
- <588> 백색 블러링이 관측되지 않아 양호하였다 : ◎
- <589> 백색 블러링이 약간 관측되었으나, 상대적으로 양호하였다 : ○
- <590> 백화가 다소 관측되었다 : △
- <591> 백화가 현저하여 양호하지 않았다 : ×
- <592> 백화가 심각하여 실용적이지 않았다 : ××
- <593> (2) 암실 콘트라스트
- <594> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD 패널 (각각 VA 모드) 에 대해서, 표면측 상의 편광판을 평활한 표면을 가지는 TAC 필름 2장을 보호필름으로 사용한 편광판으로 대체 (재포장) 하였고, 그리고 암실에서 정면 콘트라스트를 측정하였다.
- <595> 계속해서, 실시예 2 및 비교예 2의 각 편광판으로 대체하여 동일한 방법으로 정면 콘트라스트를 측정하였고, 보호필름으로서 평활한 TAC 필름을 사용한 편광판에 대해 측정된 콘트라스트 값에 대한 정면 콘트라스트의 저하율을 백분율로 평가하였다. 예를 들어, 실시예 3-1 및 비교예 3-1에 대한 콘트라스트 값은 각각 868 및 882이었고, 여기서 저하율은  $(868-882)/882 \times 100 = -2\%$  이었고, 이것은 표에서 -2%로 표현되었다. 또한, 보호필름으로서 표준 TAC 필름을 사용한 편광판에 대해 측정된 값은 동일 패널 (크기, 정세도 등) 로 획득되었다.
- <596> (3) 데즐링
- <597> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD 패널 상의 고른 녹색 표시 상태에서, 각 B, G 및 R 픽셀에 대한 부분 확대/축소가 균일하지 않게 관측되는 상태 (데즐링) 를 하기 기준에 근거하여 육안으로 평가하였다.
- <598> 데즐링이 전혀 관측되지 않아서, 양호하였다 : ◎
- <599> 데즐링이 약간 관측되었으나, 비교적 양호하였다 : ○
- <600> 데즐링이 약간 관측되었다 : △
- <601> 데즐링이 현저하여 양호하지 않았다 : ×
- <602> (4) 화상 반사
- <603> 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 획득된 액정 TV 세트 상에 45° 각도에서 반사시키고, -45° 방향으로 관찰되는 반사된 화상의 반사 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다.
- <604> 형광 램프의 윤곽이 전혀 인식될 수 없을 정도로, 반사되지 않았다 : ◎
- <605> 형광 램프의 윤곽이 약간 인식되었으나, 실질적으로 반사되지 않았다 : ○

- <606> 형광 램프의 윤곽이 블러링되었으나, 약간 반사되었다 : △
- <607> 형광 램프가 완전히 반사되었다 : ×

**표 2**

<608>

시료 No.	편광판	패널 크기 (인치)	패널 정세도	백색 블러링	암실 콘트라스트 (%)	데즐링	화상 반사
실시예 3-1	실시예 2-1	32	VGA	◎	-2	◎	◎
실시예 3-2	실시예 2-2	32	VGA	◎	-2	◎	◎
실시예 3-3	실시예 2-3	32	VGA	○	-1	◎	○
실시예 3-4	실시예 2-4	32	VGA	△	-3	◎	◎
실시예 3-5	실시예 2-5	32	VGA	×	-4	◎	◎
실시예 3-6	실시예 2-6	32	VGA	△	-11	◎	◎
비교예 3-1	비교예 2-1	32	VGA	◎	0 (기준)	◎	×
실시예 3-7	실시예 2-1	20	XGA	◎	-2	○	◎
실시예 3-8	실시예 2-1	45	XGA	◎	측정 안됨	◎	◎
실시예 3-9	실시예 2-2	20	XGA	◎	-2	◎	◎
실시예 3-10	실시예 2-3	20	XGA	○	-1	◎	○
실시예 3-11	실시예 2-4	20	XGA	△	-3	◎	◎
실시예 3-12	실시예 2-5	20	XGA	×	-4	◎	◎
실시예 3-13	실시예 2-6	20	XGA	△	-10	◎	◎
비교예 3-2	비교예 2-1	20	XGA	◎	0 (기준)	◎	×
실시예 3-14	실시예 2-7	32	VGA	◎	-5	◎	○
실시예 3-15	실시예 2-8	32	VGA	◎	-4	◎	○
비교예 3-3	비교예 2-1	32	VGA	××	-3	◎	◎
실시예 3-16	실시예 2-9	32	VGA	◎	-10	◎	○
실시예 3-17	실시예 2-10	32	VGA	○	-7	◎	○
비교예 3-4	비교예 2-2	32	VGA	××	-4	◎	◎
비교예 3-5	비교예 2-3	32	VGA	◎	-15	◎	○

<609> 표 2에 표시된 결과는 다음을 나타낸다.

<610> 20 인치 이상의 액정 TV 세트에 적용될 때, 본 발명의 방현성 반사방지 필름은 높은 방현성을 제공하고, 암실 콘트라스트, 데즐링 및 백색 블러링의 열화를 감소시킬 수 있다. 비교예 3-1 및 3-2는 실용상 적합하지 않는 수준이었다. 비교예 3-4에서, 백색 블러링은 실용상 적합하지 않는 수준이었다. 실시예 3-5 및 3-12는 현저한 백색 블러링을 나타내었고, 실시예 3-4, 3-6, 3-11 및 3-13은 다소 나쁜 백색 블러링을 나타내었다. 하지만, TV 세트 상으로 일반 화상을 보기 위함에 있어서, 백색 블러링은 악영향을 미치는 수준은 아니었다. 비교예 3-5에서, 암실 콘트라스트는 실용상 적합하지 않은 수준까지 악화되었다. 실시예 3-13 및 3-16은 명실에서 TV 세트 상으로 일반 화상을 보기 위함에 있어서 실제 문제를 일으키지 않는 수준은 아니었으나, 암실 콘트라스트에서 아주 심각하게 저하되어 어두운 환경에서 콘트라스트가 악화되었다. 암실 콘트라스트에 관련하여, 실시예 3-1 내지 3-3, 3-7 내지 3-10은 최상의 특성을 나타내었고, 어두운 환경에서도, 콘트라스트가 악화되지 않았고, 20인치 이상의 TV 세트 사용에 가장 바람직한 것으로 드러났다.

<611> [실시예 4]

<612> 투과형 TN 액정셀의 시인면의 편광판 시인면 상의 보호필름으로서 실시예 1-1 내지 1-10의 방현성 반사방지 필름을 사용하고, 투과형 TN 액정셀의 시인면의 액정셀 측의 편광판 보호필름 및 투과형 TN 액정셀의 백라이트 면의 액정셀 측의 편광판 보호필름으로서 시야각 확대 필름 (와이드 뷰 필름 SA 12B, Fuji Photofilm Co. Ltd. 제조) 을 사용하는 경우, 수직 및 좌우 방향으로 현저히 넓은 시야각을 가지고, 시인성이 현저히 우수하며, 높은 화상 품질을 가지는 액정표시장치를 얻을 수 있다.

- <613> [실시예 5]
- <614> 실시예 1의 저굴절률층용 코팅액 A 및 B에 대한 JTA113 또는 JN7228을, 함불소 열경화 폴리머 80g, 경화제로서 Cymel 303 (Nippon Cytec Industries Inc. 제조) 20g, 일본 특허공개공보 11-189621의 실시예 1에 기재된 바와 같이 6%로 MEK에 용해된 경화 촉매로서 CATALYST 4050 (Nippon Cytec Industries Inc. 제조) 2.0g을 용해하여 형성된 용액으로 대체함으로써, 상술한 것과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.
- <615> [참고예]
- <616> 실시예 1-1의 방현층 및 저굴절률층을 바 코팅법으로 코팅하였다. 방현층에 대해서 No. 10 바를 사용하고 저굴절률층에 대해서 No. 2.9 바를 사용하는 동안, 15m/분 이상의 코팅 속도에서 줄무늬 형상의 평면 불균일이 방현층에 발생하였고 20m/분 이상의 코팅 속도에서 줄무늬 형상의 평면 불균일이 저굴절률층에 발생하였다.
- <617> [실시예 6에서 사용하기 위한 조성물의 제조]
- <618> (퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1') 의 합성)
- <619> 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1') 는 실시예 1에서의 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1) 와 동일하다.
- <620> (졸 용액의 제조)
- <621> 졸 용액은 실시예 1의 졸 용액과 동일하다.
- <622> (방현층용 코팅액 A'의 제조)
- <623> 시판용 지르코니아-함유 UV-경화성 하드코팅액 (데졸라이트 Z7404, JSR Corp. 제조, 고형분: 약 61%, 용매: 메틸 이소부틸 케톤으로 대체됨, 고형에서의 ZrO<sub>2</sub> 함율: 약 70%, 중합성 모노머, 중합 개시제 함유) 24.5g을, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 5.0g에 첨가하고, 메틸 이소부틸 케톤 33.4g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality Chemicals Co. 제조) 0.06g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (FP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.610이었다.
- <624> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리스티렌 입자 (굴절률: 1.60) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.
- <625> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 A'를 제조하였다.
- <626> (방현층용 코팅액 B'의 제조)
- <627> 방현층용 코팅액 B'는 용매 일부를 메틸 이소부틸 케톤으로 대체하고 메틸 이소부틸 케톤 대 메틸 에틸 케톤의 비율을 70:30으로 바꾸는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A'와 동일한 방법으로 제조되었다. 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.61이었다.
- <628> (방현층용 코팅액 C'의 제조)
- <629> 시판용 지르코니아-함유 UV-경화성 하드코팅액 (데졸라이트 Z7404, JSR Corp. 제조, 고형분: 약 61%, 용매: 메틸 에틸 케톤, 고형에서의 ZrO<sub>2</sub> 함율: 약 70%, 중합성 모노머, 중합 개시제 함유) 15.8g을, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 16g에 첨가하고, 메틸 이소부틸 케톤 39.8g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 0.66g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (EP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.57이었다.
- <630> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-

스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 30/70, 굴절률: 1.561) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.

- <631> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 C'를 제조하였다.
- <632> (방현층용 코팅액 D'의 제조)
- <633> 시판용 지르코니아-함유 UV-경화성 하드코팅액 (테졸라이트 Z7404, JSR Corp. 제조, 고형분: 약 61%, 용매: 메틸 에틸 케톤, 고형에서의 ZrO<sub>2</sub> 함율: 약 70%, 중합성 모노머, 중합 개시제 함유) 5.9g을, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 22.0g에 첨가하고, 메틸 이소부틸 케톤 43.8g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 0.91g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (EP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.550이었다.
- <634> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.
- <635> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 D'를 제조하였다.
- <636> (방현층용 코팅액 E'의 제조)
- <637> 시판용 지르코니아-함유 UV-경화성 하드코팅액 (테졸라이트 Z7404, JSR Corp. 제조, 고형분: 약 61%, 용매: 메틸 에틸 케톤, 고형에서의 ZrO<sub>2</sub> 함율: 약 70%, 중합성 모노머, 중합 개시제 함유) 24.5g을, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 5.0g에 첨가하고, 메틸 이소부틸 케톤 33.4g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 0.06g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (EP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.620이었다.
- <638> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 입자 (가교제 = 10% 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 함유, 굴절률: 1.492) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.
- <639> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 E'를 제조하였다.
- <640> (방현층용 코팅액 F'의 제조)
- <641> 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 25.0g을 메틸 이소부틸 케톤 46.3g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 1.3g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (EP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.520이었다.
- <642> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 22.0g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.
- <643> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 F'를 제조하였다.
- <644> (방현층용 코팅액 G'의 제조)

- <645> 방현층용 코팅액 G'는 방현층용 코팅액 A'에 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리스티렌 (굴절률: 1.60) 입자의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액의 일부를 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (공중합 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액으로 대체하고, 획득된 방현성 반사방지 필름의 내부 헤이즈 값을 15.8%로 제어하는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A'와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <646> (방현층용 코팅액 H'의 제조)
- <647> 방현층용 코팅액 H'는 방현층용 코팅액 A'에 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리스티렌 (굴절률: 1.60) 입자의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액의 일부를 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (공중합 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액으로 대체하고, 획득된 방현성 반사방지 필름의 내부 헤이즈 값을 23.2%로 제어하는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A'와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <648> (방현층용 코팅액 I'의 제조)
- <649> 방현층용 코팅액 I'는 방현층용 코팅액 A'에 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리스티렌 (굴절률: 1.60) 입자의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액의 일부를 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (공중합 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액으로 대체하고, 획득된 방현성 반사방지 필름의 내부 헤이즈 값을 28.8%로 제어하는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A'와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <650> (방현층용 코팅액 J'의 제조)
- <651> 방현층용 코팅액 J'는 방현층용 코팅액 A'에 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리스티렌 (굴절률: 1.60) 입자의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액의 일부를 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (공중합 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액으로 대체하고, 획득된 방현성 반사방지 필름의 내부 헤이즈 값을 33.5%로 제어하는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A'와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <652> (저굴절률층용 코팅액 A'의 제조)
- <653> 폴리실록산 및 히드록실기를 함유하는 굴절률 1.44의 열 가교 함불소 폴리머 (JTA113, 고형분: 6%, JSR Corp. 제조) 13g, 콜로이달 실리카 분산액 MEK-ST-L (상품명, 평균 입경: 45nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) 1.3g, 상술한 졸 용액 0.6g, 메틸 에틸 케톤 5g 및 사이클로헥산은 0.6g을 첨가 및 교반한 후, 그것을 공경 1 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 저굴절률층용 코팅액 A'를 제조하였다. 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.45이었다.
- <654> (저굴절률층용 코팅액 B'의 제조)
- <655> (분산액 A의 제조)
- <656> 분산액 A는 실시예 1의 분산액 A와 동일하다.
- <657> (코팅액 B'의 제조)
- <658> Opstar-JTA113 (열가교 함불소 실리콘 폴리머 조성액 (고형분: 6%): JSR Corp. 제조) (고형분으로서 47.0질량부) 783.3질량부에 분산액 A-1 (실리카 + 표면 처리제 고형분으로서 39.0질량부) 195질량부, 콜로이달 실리카 분산액 (실리카, 다른 입경의 MEK-ST, 평균 입경: 45nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) (고형분으로서 9.0질량부) 30.0질량부, 및 졸 용액 a (고형분으로서 5.0질량부) 17.2질량부를 첨가하였다. 저굴절률층용 코팅액 B'는 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤의 비율이 10:90이 되도록 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤으로 희석하여 제조하였다. 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.39이었다.
- <659> (저굴절률층용 코팅액 C'의 제조)
- <660> 저굴절률층용 코팅액 C'는 Opstar-JTA113 (열가교 함불소 실리콘 폴리머 조성액 (고형분: 6%): JSR Corp. 제조)의 첨가량을 증가시키고 분산액 A의 첨가량을 줄여서 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률을 1.36으로 바꾸는 것을 제외하고 저굴절률층용 코팅액 B'와 동일한 방법으로 제조되었다.
- <661> (저굴절률층용 코팅액 D'의 제조)
- <662> 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1) 15.2g, 중공 실리카 졸 (굴절률: 1.31, 평균 입경: 60nm, 고형분 20%) 2.1g, 반응성 실리콘 X-22-164B (상품명: Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 0.3g, 졸 용액 a 7.3g, 광중합 개시제 (Ilugacure 907 (상품명), Ciba Speciality Chemicals Co. 제조) 0.76g, 메틸 에틸 케톤 301g, 및 사이클로

핵산 9.0g을 첨가 및 교반한 후, 그것을 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 저굴절률층용 코팅액 D'를 제조하였다. 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.40이었다.

[실시예 6]

(1) 방현층 코팅

투명 지지체로서 80 $\mu$ m 두께의 트리아세틸 셀룰로오즈 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Inc. 제조) 을 롤형으로 부터 풀고, 방현층용 코팅액 A를 아래에 기재된 장치 구성 및 코팅 조건으로 다이 코팅법으로 코팅하고, 그리고 30 $^{\circ}$ C에서 15초 및 90 $^{\circ}$ C에서 20초 동안 건조한 후, 질소 퍼지 하에서 160W/cm의 공기-냉각 금속 할라이드 램프 (I Graphics Co. 제조) 로 조사량 90mJ/cm<sup>2</sup>의 UV선을 조사하여 코팅층을 경화하여, 방현성을 가지는 6 $\mu$ m 두께의 방현층을 형성하여 감았다.

기본 조건:

도 3에 도시된 코터 (10) 를 사용하여 코팅을 수행하였다. 상류 립 랜드 길이 I<sub>UP</sub> 0.5mm, 하류 립 랜드 길이 I<sub>LO</sub> 50 $\mu$ m, 웹 진행 방향으로 슬롯 (16) 의 개구 길이 150 $\mu$ m 및 슬롯 (16) 길이 50mm를 가지는 슬롯 다이 (13) 를 사용하였다. 상류 립 랜드 (18a) 와 웹 (W) 사이의 갭이 하류 립 랜드 (18b) 와 웹 (W) 사이의 갭보다 50 $\mu$ m 더 길었고 (이후, 50 $\mu$ m의 오버바이트 길이라 함), 하류 립 랜드 (18b) 및 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>L</sub>이 50 $\mu$ m로 설정됐다. 또한, 감압 챔버 (40) 의 사이드 플레이트 (40b) 및 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>S</sub>, 백 플레이트 (40a) 와 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>B</sub>는 각각 200 $\mu$ m로 설정되었다. 각 코팅액의 액성에 따라서, 방현층용 코팅액 A, C, D의 경우 코팅 속도 = 20m/분, 습식 코팅량 = 17.5ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하고, 방현층용 코팅액 B의 경우 코팅 속도 = 40m/분, 습식 코팅량 = 21.0ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하고, 코팅 속도 = 40m/분에서 코팅을 수행하였다. 코팅폭은 1300nm이었고, 유효 폭은 1280nm이었다.

(2) 저굴절률층의 코팅

방현층용 코팅액 A'를 코팅하여 방현층을 제공한 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 다시 풀고, 저굴절률층용 코팅액 A'를 상술한 기본 조건 (코팅 속도 = 40m/분, 습식 코팅량 = 5.0ml/m<sup>2</sup>) 하에서 코팅하고, 그리고 120 $^{\circ}$ C에서 150초간 건조한 후 140 $^{\circ}$ C에서 8분간 더 건조하고, 질소 퍼지 하에서 0.1% 산소농도의 분위기에서 240W/cm의 공기-냉각 금속 할라이드 램프 (I Graphic Co. 제조) 로 조사량 300mJ/cm<sup>2</sup>의 UV선을 조사하여 100nm 두께의 저굴절률층을 형성하여 감았다.

(3) 방현성 반사방지 필름에 대한 비누화 처리

저굴절률층 필름을 형성한 후, 상술한 시료에 대해 이하의 처리를 수행하였다.

수산화 나트륨 수용액 1.5mol/L을 제조하고 55 $^{\circ}$ C의 온도로 유지시켰다. 묽은 황산 수용액 0.01mol/L를 제조하고 35 $^{\circ}$ C의 온도로 유지시켰다. 제조된 방현성 반사방지 필름을 수산화 나트륨 수용액에 2분 동안 침지시킨 후, 물에 침지시켜서 수산화 나트륨 수용액을 충분히 세정하였다. 다음, 묽은 황산 수용액에 1분 동안 침지시킨 후, 물에 침지하여서 묽은 황산 수용액을 충분히 세정하였다. 마지막으로, 120 $^{\circ}$ C에서 시료를 충분히 건조하였다.

이러한 방법에 의해, 비누화 처리 이후 방현성 반사방지 필름을 제작하였다. 이것이 실시예 6-1이다.

방현층은 방현층용 코팅액 A'를 방현층용 코팅액 C', D', F'로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 6-1과 동일한 방법으로 형성되었고, 저굴절률층의 코팅 및 비누화 처리는 실시예 6-1과 동일한 방법으로 수행되었다. 방현층용 코팅액 C'로 코팅된 것은 실시예 6-2이고, 방현층용 코팅액 D'로 코팅된 것은 실시예 6-3이고, 방현층용 코팅액 F'로 코팅된 것은 실시예 6-4이다.

또한, 방현층용 코팅액 A'를 방현층용 코팅액 E로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 6-1과 동일한 방법으로 형성되고, 저굴절률층의 코팅 및 비누화 처리가 실시예 6-1과 동일한 방법으로 수행된 것은 비교예 6-1이다.

(방현층에 대한 평가)

획득된 필름을 하기 항목으로 평가하였다. 결과는 표 3에 표시된다.

(1) 평균 반사율

필름의 배면을 샌드 페이퍼로 조면화한 후, 흑색 잉크로 처리하여 배면 반사를 제거하고, 이 상태로 분광광도계

(JASCO 제조) 를 사용하여 380 내지 780nm의 파장 범위에서 입사각 5° 에서의 경면 반사율에 대해 표면을 측정하였다. 결과를 위해서, 450 내지 650nm에서의 경면 반사율의 산술 평균값을 사용하였다.

<680> (2) 헤이즈

<681> 획득된 필름의 총 헤이즈 (H), 내부 헤이즈 (Hi), 및 표면 헤이즈 (Hs) 를 하기 측정으로 측정하였다.

<682> 1. 획득된 필름의 총 헤이즈 값 (H) 은 JIS-K-7136에 따라 측정되었다.

<683> 2. 저굴절률층 측에 대하여 획득된 필름의 표면 및 배면에 실리콘 오일을 몇 방울 첨가하고, 각 1mm 두께의 유리판 (마이크로슬라이드 유리 #S 9111, MATSUNAMI 제조) 2장을 사용하여 표면 및 배면에서 그것을 샌드위칭하는 것에 의해 2장의 유리판과 획득된 필름을 광학적으로 완전히 밀착시키고, 표면 헤이즈를 제거한 상태에서 헤이즈를 측정하였다. 2장의 유리판 사이에 실리콘 오일만을 샌드위칭함으로써 측정된 헤이즈를 뺀 값을 필름의 내부 헤이즈 (Hi) 로 산출하였다.

<684> 3. 1에 의해 산출된 총 헤이즈 (H) 에서 2에 의해 산출된 내부 헤이즈 (Hi) 를 빼서 얻은 값을 표면 헤이즈 (Hs) 로 산출하였다.

<685> (3) 화상 선명성

<686> JIS K7105에 따라 투명한 화상 선명성을 광학 콤팩-폭 0.5mm에 대해 측정하였다.

<687> (4) 평균 거칠기 Ra

<688> 획득된 필름의 평균 거칠기 Ra를 ANSI/ASME B46, 1-1985에 따라 측정하였다.

<689> (5) 방현성 · 반사방지성

<690> 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 획득된 필름 상에 45° 각도로 반사시키고, -45° 방향으로 관찰한 경우 반사된 화상의 블러링 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다.

<691> 형광 램프의 윤곽이 관측되지 않고 표면 반사 강도가 특별히 관측되지 않는다  
: ◎

<692> 형광 램프의 윤곽이 관측되지 않으나 표면 반사 강도가 약간 관측된다: ○

<693> 형광 램프의 윤곽이 관측되지 않으나, 표면 반사 강도가 관측된다 : △

<694> 형광 램프의 윤곽이 관측되지 않았으나, 표면 반사 강도가 현저히 관측되었다  
: △'

<695> 형광 램프의 윤곽이 관측되었다 : ×

<696> (6) 흑화

<697> 시판되는 편광판 2개를 그 흡수축이 서로 수직하도록 유리 기판 양면 상에 부착시키고, 획득된 필름의 지지체 측이 편광판과 대향하도록 획득된 필름 각각을 편광판의 일측 상에 접착제를 사용하여 부착하였다. 암실에서 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 가 획득된 필름 상에 60° 이상의 각도로 반사되었고, 전체 표면에 대한 흑색 상태 (흑화) 가 하기 기준에 따라 육안으로 정면에서 평가되었다.

<698> 흑화가 현저히 우수하였다 : ◎↑

<699> 흑화가 매우 우수하였다 : ◎

<700> 흑화가 우수하였다 : ○

<701> 흑화가 다소 나빴다 : △

<702> 흑화가 양호하지 않았다 : ×

<703> (7) 내부 백색 혼탁도

<704> 실리콘 오일로 샌드위칭된 내부 헤이즈의 측정시 2개의 유리판 사이에 획득된 필름을 포함하는 각 샘플을 암실의 평면 광원 상에 배치하여 필름의 내부 백색 혼탁도를 평가하였다.

<705> 백색 혼탁도가 눈에 띄지 않았다 : ◎

- <706> 백색 혼탁도가 다소 눈에 띄었다 : ○
- <707> 백색 혼탁도가 눈에 띄었다 : △
- <708> 백색 혼탁도가 심각하게 눈에 띄었다 : ×

**표 3**

<709>	시료 No.	평균 반사율 (%)	내부 헤이즈 (%)	표면 헤이즈 (%)	총 헤이즈 (%)	Ra(μm)	화상 선 명성 (%)	방현성 (%)	흑화	내부 혼탁도
	실시예 6-1	1.2	5.2	5.3	10.5	0.18	29.0	◎	◎↑	◎
	실시예 6-2	1.4	6.7	5.1	11.8	0.17	28.2	○	◎↑	◎
	실시예 6-3	1.4	5.8	6.0	11.8	0.20	27.0	○	◎↑	◎
	비교예 6-1	1.2	42.5	10.1	52.5	0.22	9.5	△	○	×
	실시예 6-4	1.6	7.1	5.2	12.3	0.18	15.2	△'	◎↑	◎

<710> 실시예 6-4는 명실에서 TV 세트 상의 일반 화상을 보기 위한 실제 문제를 야기하지 않는 수준은 아니었으나, 명실에서 반사된 빛에 의해 강한 표면 백화를 나타내었다. 그것은, 표면 헤이즈 값이 10%를 초과할 때, 반사 백화에 대해서 몇가지 문제가 수반되었음이 밝혀졌다. 비교예 6-4는 강한 표면 반사광 및 심각한 표면 백화를 보였다. 방현층 및 저굴절률층 사이의 굴절률 차가 0.08 이상인 경우, 특히 바람직한 반사방지 성능이 획득되었음을 알아냈다. 실시예 6-4는 강한 표면 반사를 보임에도 불구하고 형광램프의 윤곽이 관측되지 않는 수준이었고, 결국 실제 문제는 수반되지 않았다.

<711> 실시예 6-1 내지 6-3 각각에 대해서 평균 중심선 거칠기가 0.15μm와 0.30μm의 사이값 임이 확인되었다.

<712> 또한, 실시예 6-1의 저굴절률층용 코팅액 A'를 저굴절률층 코팅액 B'로 대체한 것을 제외하고 동일한 방법으로 방현성 반사방지 필름 6-5를 제조한 경우, 평균 반사율이 0.6% 개선되었고 방현성 및 흑화가 보다 개선되었다.

<713> 또한, 실시예 6-1의 저굴절률층용 코팅액 A'를 저굴절률층 코팅액 C'로 대체한 것을 제외하고 동일한 방법으로 방현성 반사방지 필름 6-6을 제조한 경우, 평균 반사율이 0.5% 개선되었고 방현성 및 흑화가 보다 개선되었다.

<714> 또한, 실시예 6-1의 저굴절률층용 코팅액 A'를 저굴절률층 코팅액 D'로 대체한 것과 코팅후 UV선 조사량을 900mJ/cm<sup>2</sup>로 바꾼 것을 제외하고 동일한 방법으로 방현성 반사방지 필름 6-7을 제조하는 경우, 평균 반사율이 0.7% 개선되었다. 또한, 내찰상성이 개선될 수 있었다.

<715> 방현층은 방현층용 코팅액 A'를 방현층용 코팅액 G', H', I', 및 J'로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 6-1과 동일한 방법으로 형성되었고, 저굴절률층의 코팅 및 비누화 처리는 실시예 6-1과 동일한 방법으로 수행되었다. 방현층용 코팅액 G'로 코팅된 것은 실시예 6-8이고, 방현층용 코팅액 H'로 코팅된 것은 실시예 6-9이고, 방현층용 코팅액 I'로 코팅된 것은 실시예 6-10이고, 방현층용 코팅액 J'로 코팅된 것은 실시예 6-11이다. 실시예 6-8 내지 6-11의 필름에 대한 평균 반사율은 1.2이었다.

<716> [실시예 7]

<717> 55℃에서 2분간 1.5mol/L NaOH 수용액에 침지한 후 물로 중화 및 세정한 80μm 두께의 트리아세틸 셀룰로오즈 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Co. 제조, 이후 TAC 필름이라 함) 과, 실시예 6에서 제조된 각 방현성 반사방지 필름 (비누화 처리 후: 실시예 6-1 내지 실시예 6-11, 비교예 6-1) 을 요오드 흡착 및 연신에 의해 폴리비닐 알코올로부터 제조된 편광필름에 보호를 위해 접착시켜 편광판을 제조하였다. 이것이 각각 실시예 7-1 내지 실시예 7-11과 비교예 7-1이다.

<718> 또한, 비누화 처리 이후 양면의 보호필름에 대해 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 적용하여 편광판을 제작하였다. 이것이 비교예 7-2이다.

<719> [실시예 8]

<720> (편광판에 대한 평가)

<721> 각 액정 TV 세트에서 시야측 상의 편광판 일부를 박리하고 그 부분을 하기 표 4에 표시된 것과 같은 조합에 의

해 실시예 7에서 제조된 실시예 7-1 내지 실시예 7-11, 비교예 7-1 내지 비교예 7-2의 편광판으로 대체함으로써 표시장치를 제작하였다. 그것은 실시예 8-1 내지 실시예 8-11, 및 비교예 8-1 내지 비교예 8-3이었다. 획득된 표시장치에 대해 하기 항목의 평가를 수행하였다. 결과는 표 4에 표시된다.

<722> (1) 암실 콘트라스트

<723> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD 패널 (각각 VA 모드) 에 대해서, 표면측 상의 편광판을 평활한 표면을 가지는 TAC 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Inc. 제조) 2장을 보호필름으로 사용한 편광판으로 대체 (재포장) 하였고 (비교예 6-3), 그리고 암실에서 정면 콘트라스트를 측정하였다.

<724> 계속해서, 실시예 7 및 비교예 5의 각 편광판으로 대체하여 동일한 방법으로 정면 콘트라스트를 측정하였고, 보호필름으로 평활한 TAC 필름을 사용한 편광판에 대해 측정된 콘트라스트 값에 대한 정면 콘트라스트의 저하율을 백분율로 평가하였다.

<725> (2) 데즐링

<726> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD 패널 상의 고른 녹색 표시 상태에서, 각 B, G 및 R 픽셀에 대한 부분 확대/축소가 균일하지 않게 관측되는 상태 (데즐링) 를 하기 기준에 근거하여 육안으로 평가하였다.

<727> 데즐링이 전혀 관측되지 않아서, 양호하였다 : ◎

<728> 데즐링이 약간 관측되었으나, 비교적 양호하였다 : ○

<729> 데즐링이 약간 관측되었다 : △

<730> 데즐링이 현저하여 양호하지 않았다 : ×

<731> (3) 화상 반사

<732> 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 획득된 액정 TV 세트 상에 45° 각도에서 반사시키고, -45° 방향으로 관찰되는 반사된 화상의 반사 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다.

<733> 형광 램프의 윤곽이 전혀 인식될 수 없을 정도로 반사되지 않고, 표면 반사가 현저히 작았다 : ◎

<734> 형광 램프의 윤곽이 명백하게 인식될 수 없을 정도로 반사되지 않았다 : ○

<735> 형광 램프의 윤곽이 분명히 인식될 수 없었으나, 표면 반사량이 다소 관측된다 : △

<736> 형광 램프의 윤곽이 분명히 인식될 수 없었으나, 표면 반사량이 관측된다 : ×

<737> 형광 램프가 완전히 반사되었다 : ××

**표 4**

시료 No.	편광판	패널 크기 (인치)	패널 정세도	암실 콘트라스트 저하율(%)	데즐링	화상 반사
실시예 8-1	실시예 7-1	32	VGA	-1	◎	○
실시예 8-2	실시예 7-2	32	VGA	-1	◎	○
실시예 8-3	실시예 7-3	32	VGA	-2	◎	△
실시예 8-4	실시예 7-4	32	VGA	-1	◎	○
실시예 8-5	실시예 7-5	32	VGA	-1	◎	◎
실시예 8-6	실시예 7-6	32	VGA	-1	◎	◎
실시예 8-7	실시예 7-7	32	VGA	-1	◎	◎
비교예 8-1	비교예 7-1	32	VGA	-14	◎	○
실시예 8-8	실시예 7-8	32	VGA	-3	◎	×
비교예 8-2	비교예 7-2	32	VGA	0 (기준)	◎	××

<738>

실시예 8-9	실시예 7-1	20	XGA	-1	○	○
실시예 8-10	실시예 7-1	45	XGA	-2	◎	○

- <739> 실시예 8-1에서 사용되는 편광판 (실시예 7-1) 대신에 실시예 7에서 제조된 실시예 7-8 내지 실시예 7-11의 편광판을 사용하는 경우, 암실 콘트라스트 저하율은 각각 -6%, -8%, -10%, 및 -11%이었고, 암실 콘트라스트가 비록 실시예 8-1의 것보다는 열악하였지만 비교예 8-1의 것과 비교하여 양호하였다.
- <740> 표 4에 표시된 결과로부터, 다음을 알 수 있다.
- <741> 20 인치 이상의 액정 TV 세트에 적용될 때, 본 발명의 방현성 반사방지 필름은 높은 방현성과 암실 콘트라스트 열화의 저하 및 데즐링의 개선 사이의 양립 가능성을 제공할 수 있다.
- <742> [실시예 9]
- <743> 투과형 TN 액정셀의 시인면의 액정셀 측의 편광판을 위한 보호필름 및 투과형 TN 액정셀의 백라이트 면의 액정셀 측의 편광판을 위한 보호필름으로서 시야각 확대 필름 (와이드 뷰 필름 SA 12B, Fuji Photofilm Co. Ltd. 제조) 을 사용하는 경우, 수직 및 좌우 방향으로 현저히 넓은 시야각을 가지고, 시인성이 현저히 우수하며, 높은 화상 품질을 가지는 액정표시장치를 얻을 수 있다.
- <744> [참고예]
- <745> 실시예 6-1의 방현층 및 저굴절률층을 바 코팅법으로 코팅하였다. 방현층에 대해서 No. 10 바를 사용하고 저굴절률층에 대해서 No. 2.9 바를 사용하는 동안, 15m/분 이상의 코팅 속도에서 줄무늬 형상의 평면 불균일이 방현층에 발생하였고 20m/분 이상의 코팅 속도에서 줄무늬 형상의 평면 불균일이 저굴절률층에 발생하였다.
- <746> [실시예 10]
- <747> 실시예 6의 저굴절률층용 코팅액 A, B 및 C에 대한 JTA113을, 함불소 열경화 폴리머 80g, 경화제로서 Cymel 303 (Nippon Cytec Industries Inc. 제조) 20g, 일본 특허공개공보 11-189621의 실시예 1에 기재된 바와 같이 6%로 MEK에 용해된 경화 촉매로서 CATALYST 4050 (Nippon Cytec Industries Inc. 제조) 2.0g을 용해하여 형성된 용액으로 대체함으로써, 상술한 것과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.
- <748> [실시예 11]
- <749> (퍼플루오로올레핀 코폴리머 (I') 의 합성)
- <750> 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (I') 는 실시예 1에서의 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (I) 와 동일하다.
- <751> (졸 용액의 제조)
- <752> 졸 용액은 실시예 1의 졸 용액과 동일하다.
- <753> (방현층용 코팅액 A'의 제조)
- <754> 디펜타에리트릴렌 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트릴렌 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 25.4g을 메틸 이소부틸 케톤 52.6g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 1.3g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (FP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 5.2g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.520이었다.
- <755> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성비=50/50, 굴절률: 1.536) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 21.0g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.
- <756> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 "를 제조하였다.
- <757> (방현층용 코팅액 B'의 제조)
- <758> 방현층용 코팅액 B"는, 주용매로 사용되는 메틸 이소부틸 케톤 (21.7 $^{\circ}$ C에서의 증기압: 16.5mmHg) 을 52.6g에서

46.3g으로 바꾸고 히드록실기를 가지는 소량의 용매로서 프로필렌 글리콜 (20.0°C에서의 증기압: 0.08mmHg) 6.3g을 첨가하는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A와 동일한 방법으로 제조되었다.

<759> (방현층용 코팅액 C'의 제조)

<760> 디펜타에리트릴톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트릴톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (DPHA, Nippon Kayaku Co. 제조) 11.4g을 메틸 이소부틸 케톤 25.7g으로 희석하고, 콜로이드 실리카 분산액 MiBK-ST (상품명, 평균 입경: 15nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) 를 첨가하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 1.2g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (EP-149) 0.04g, 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 4.7g, 및 분자량 40,000의 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (CAB-531-1, Eastman Chemical Co. 제조) 0.50g을 120분 동안 에어 분산으로 첨가 및 교반하여 용질을 완전히 용해하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.500이었다.

<761> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.0 $\mu$ m의 가교된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 입자 (에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 = 가교제 10% 함유, 굴절률: 1.492) 의 30% 메틸 이소부틸 케톤 분산액 18.9g을 용액에 첨가한 후, 10분 동안 에어 분산으로 교반하였다.

<762> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 "를 제조하였다.

<763> (방현층용 코팅액 D'의 제조)

<764> 방현층용 코팅액 D"는, 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 50/50, 굴절률 1.530) 를 가교된 폴리스티렌 입자 (굴절률 1.607) 로 바꾸고, 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 30/70, 굴절률 1.570) 각각을 동일한 분산액을 사용하여 12.5g으로 바꾸는 것을 제외하고 방현층용 코팅액 A"와 동일한 방법으로 제조되었다.

<765> (저굴절률층용 코팅액 A'의 제조)

<766> 폴리실록산 및 히드록실기를 함유하는 굴절률 1.44의 열 가교 함불소 폴리머 (JTA113, 고형분: 6%, JSR Corp. 제조) 13g, 콜로이드 실리카 분산액 MEK-ST-L (상품명, 평균 입경: 45nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) 1.3g, 졸 용액 a 0.6g, 메틸 에틸 케톤 5g 및 사이클로헥사논 0.6g을 첨가 및 교반한 후, 그것을 공경 1 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 저굴절률층용 코팅액 A"를 제조하였다. 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.45이었다.

<767> (저굴절률층용 코팅액 B'의 제조)

<768> (분산액 A의 제조)

<769> 분산액 A는 실시예 1의 분산액 A와 동일하다.

<770> (코팅액 B'의 제조)

<771> Opstar-JTA113 (열가교 함불소 실리콘 폴리머 조성액 (고형분: 6%): JSR Corp. 제조) (고형분으로서 47.0질량부) 783.3 질량부에 분산액 A (실리카 + 표면 처리제 고형분으로서 39.0질량부) 195질량부, 콜로이드 실리카 분산액 (실리카, 다른 입경의 MEK-ST, 평균 입경: 45nm, 고형분: 30%, Nissan Chemical Co. 제조) (고형분으로서 9.0질량부) 30.0질량부, 및 졸 용액 a (고형분으로서 5.0질량부) 17.2질량부를 첨가하였다. 저굴절률층용 코팅액 B"는 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤의 비율이 10:90이 되도록 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤으로 희석하여 제조하였다. 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.39이었다.

<772> (저굴절률층용 코팅액 C'의 제조)

<773> 저굴절률층용 코팅액 C"는 퍼플루오로올레핀 코폴리머 (1") 15.2g, 중공 실리카 졸 (굴절률: 1.31, 평균 입경: 60nm, 고형분 20%) 2.1g, 반응성 실리콘 X-22-164B (상품명: Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 0.3g, 졸 용액 a 7.3g, 광중합 개시제 (Ilugacure 907 (상품명), Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 0.76g, 메틸 에틸 케톤 301g, 및 사이클로헥산 9.0g을 첨가 및 교반한 후, 그것을 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 저굴절률층용 코팅액 C"를 제조하였다. 상기 코팅액으로 형성된 층의 굴절률은 1.40이었다.

<774> (1) 방현층 코팅

<775> 80 $\mu$ m 두께의 트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Inc. 제조) 을 틀형으로부터 풀고, 방현

층용 코팅액 A"를 아래에 기재된 장치 구성 및 코팅 조건을 가지고 다이 코팅법으로 코팅하고, 그리고 30℃에서 15초 및 90℃에서 20초 동안 건조한 후, 질소 퍼지 하에서 160W/cm의 공기-냉각 금속 할라이드 램프 (I Graphics Co. 제조) 로 조사량 90mJ/cm<sup>2</sup>의 UV선을 조사하여 코팅층을 경화하여, 방현성을 가지는 6μm 두께의 방현층을 형성하여 감았다.

<776> 기본 조건:

<777> 상류 립 랜드 길이 I<sub>UP</sub> 0.5mm, 하류 립 랜드 길이 I<sub>LO</sub> 50μm, 웹 진행 방향으로 슬롯 (16) 의 개구 길이 150μm 및 슬롯 (16) 길이 50mm를 가지는 슬롯 다이 (13) 를 사용하였다. 상류 립 랜드 (18a) 와 웹 (W) 사이의 갭이 하류 립 랜드 (18b) 와 웹 (W) 사이의 갭보다 50μm 더 길었고 (이후, 50μm의 오버바이트 길이라 함), 하류 립 랜드 (18b) 및 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>L</sub>이 50μm로 설정됐다. 또한, 감압 챔버 (40) 의 사이드 플레이트 (40b) 및 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>S</sub>, 백 플레이트 (40a) 와 웹 (W) 사이의 갭 G<sub>B</sub>는 각각 200μm로 설정되었다. 각 코팅 액의 액성에 따라서, 방현층용 코팅액 A", C", D"의 경우 코팅 속도 = 20m/분, 습식 코팅량 = 17.5ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하고, 방현층용 코팅액 B"의 경우 코팅 속도 = 40m/분, 습식 코팅량 = 17.3ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하고, 저굴절률층의 경우 코팅 속도 = 40m/분, 습식 코팅량 = 5.0ml/m<sup>2</sup>로 코팅을 수행하였다. 코팅폭은 1300nm이었고, 유효 폭은 1280nm이었다.

<778> (2) 저굴절률층의 코팅

<779> 방현층용 코팅액 A"를 코팅하여 방현층을 제공한 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 다시 풀고, 저굴절률층용 코팅액 A를 상술한 기본 조건 하에서 코팅하고, 그리고 120℃에서 150초간 건조한 후 140℃에서 8분간 더 건조하고, 질소 퍼지 하에서 0.1% 산소농도의 대기에서 240W/cm의 공기-냉각 금속 할라이드 램프 (I Graphic Co. 제조) 로 조사량 300mJ/cm<sup>2</sup>의 UV선을 조사하여 100nm 두께의 저굴절률층을 형성하여 감았다.

<780> (3) 방현성 반사방지 필름에 대한 비누화 처리

<781> 저굴절률층 필름을 형성한 후, 상술한 시료에 대해 이하의 처리를 수행하였다.

<782> 수산화 나트륨 수용액 1.5mol/L을 제조하고 55℃의 온도로 유지시켰다. 묽은 황산 수용액 0.01mol/L를 제조하고 35℃의 온도로 유지시켰다. 제조된 방현성 반사방지 필름을 수산화 나트륨 수용액에 2분 동안 침지시킨 후, 물에 침지시켜서 수산화 나트륨 수용액을 충분히 세정하였다. 이후, 묽은 황산 수용액에 1분 동안 침지시킨 후, 물에 침지하여서 묽은 황산 수용액을 충분히 세정하였다. 마지막으로, 120℃에서 시료를 충분히 건조하였다.

<783> 이러한 방법에 의해, 비누화 처리 이후 방현성 반사방지 필름을 제작하였다. 이것이 실시예 11-1이다.

<784> 방현층은 방현층용 코팅액 A"를 방현층용 코팅액 B", C", D"로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 12-1과 동일한 방법으로 형성되었고, 저굴절률층의 코팅 및 비누화 처리는 실시예 11-1과 동일한 방법으로 수행되었다. 방현층용 코팅액 B"로 코팅된 것은 실시예 11-2이고, 방현층용 코팅액 C"로 코팅된 것은 실시예 11-3이고, 방현층용 코팅액 D"로 코팅된 것은 실시예 11-4이다.

<785> (방현층에 대한 평가)

<786> 획득된 필름을 하기 항목으로 평가하였다. 결과는 표 5에 표시된다.

<787> (1) 반사 광도계 (reflection photogoniometer)

<788> 1mm 두께의 유리판 (마이크로슬라이드 유리 #S 9111, MATSUNAMI 제조) 의 표면 및 배면 모두에 각각 평활면을 가진 편광판을 직교 니콜로 접촉시키고, 본 발명의 방현성 반사방지 필름을 반사방지층으로 코팅된 측면과 반대되는 표면에서 그 일측면에 접촉시트를 사용하여 접촉하여 측정을 위한 샘플 조각을 제작하였다. 계속해서, 처음에는 Murakami Kizai Kenkyusho Co.에 의해 제조된 "광측정계" 를 사용하여 샘플 조각 없이 입사광량 I<sub>0</sub>를 측정하였다.

<789> 계속해서, 입사광을 -60° 로 설정하여, 샘플 조각의 저굴절률층 측면으로부터의 수직 방향을 기준으로 60° 기울어진 광량 I<sub>0</sub>의 입사광에 대해서 40° 내지 50° 의 범위에서 0.1° 씩 순차적으로 반사광량을 각각 측정하였고, 45° 기울어진 방향으로 반사된 광량 I<sup>45°</sup>, 50° 기울어진 방향에서 반사된 광량 I<sup>50°</sup>, 및 40° 기울어진 방향으로 반사된 광량 I<sup>40°</sup> 를 읽어서 각 각도에서의 -LOG<sub>0</sub>(I/I<sub>0</sub>)을 산출하였다.

- <790> (2) 평균 반사율
- <791> 필름의 배면을 샌드 페이퍼로 조면화한 후, 흑색 잉크로 처리하여 배면 반사를 제거하고, 이 상태로 분광광도계 (JASCO 제조) 를 사용하여 380 내지 780nm의 파장 범위에서 입사각 5° 에서의 경면 반사율에 대해 표면을 측정하였다. 결과를 위해서, 450 내지 650nm에서의 경면 반사율에 대한 산술 평균값을 사용하였다.
- <792> (2) 헤이즈
- <793> 획득된 필름의 총 헤이즈 (H), 내부 헤이즈 (Hi), 및 표면 헤이즈 (Hs) 를 하기 측정으로 측정하였다.
- <794> [1] 획득된 필름의 총 헤이즈 값 (H) 은 JIS-K-7136에 따라 측정되었다.
- <795> [2] 저굴절률층 측에 대하여 획득된 필름의 표면 및 배면에 실리콘 오일을 몇 방울 첨가하고, 각 1mm 두께의 유리판 (마이크로슬라이드 유리 #S 9111, MATSUNAMI 제조) 2장을 사용하여 표면 및 배면에서 그것을 샌드위칭하는 것에 의해 2장의 유리판과 획득된 필름을 광학적으로 완전히 밀착시키고, 표면 헤이즈를 제거한 상태에서 헤이즈를 측정하였다. 2장의 유리판 사이에 실리콘 오일만을 샌드위칭함으로써 측정된 헤이즈를 뺀 값을 필름의 내부 헤이즈 (Hi) 로 산출하였다.
- <796> [3] (1)에 의해 산출된 총 헤이즈 (H) 에서 (2)에 의해 산출된 내부 헤이즈 (Hi) 를 빼서 얻은 값을 표면 헤이즈 (Hs) 로 산출하였다.
- <797> (4) 화상 선명성
- <798> JIS K7105에 따라 투명한 화상 선명성을 광학 콤팩-폭 0.5mm에 대해 측정하였다.
- <799> (5) 평균 거칠기 Ra
- <800> 획득된 필름의 평균 거칠기 Ra를 ANSI/ASME B46, 1-1985에 따라 측정하였다.
- <801> (6) 방현성
- <802> 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 획득된 필름 상에 45° 각도로 반사시키고, -45° 방향으로 관찰한 경우 반사된 화상의 블러링 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다.
- <803> 형광 램프의 윤곽이 전혀 관측될 수 없었다 : ◎
- <804> 형광 램프의 윤곽이 약간 관측될 수 있었다 : ○
- <805> 형광 램프가 블러링되거나 윤곽을 구별할 수 있었다 : △
- <806> 형광 램프가 거의 블러링되지 않았다 : ×
- <807> (7) 흑화
- <808> 시판되는 편광판 2개를 그 흡수축이 서로 수직하도록 유리 기관 양면 상에 부착시키고, 획득된 필름의 지지체 측이 편광판과 대향하도록 획득된 필름 각각을 편광판의 일측 상에 접착제를 사용하여 부착하였다. 암실에서 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 가 획득된 필름 상에 60° 이상의 각도로 반사되었고, 전체 표면에 대한 흑색 상태 (흑화) 가 하기 기준에 따라 육안으로 정면에서 평가되었다.
- <809> 흑화가 현저히 우수하였다 : ◎↑
- <810> 흑화가 매우 우수하였다 : ◎
- <811> 흑화가 우수하였다 : ○
- <812> 흑화가 다소 나빴다 : △
- <813> 흑화가 양호하지 않았다 : ×
- <814> (8) 내부 백색 혼탁도
- <815> 실리콘 오일로 샌드위칭된 내부 헤이즈의 측정시 2개의 유리판 사이에 획득된 필름을 포함하는 각 샘플을 암실의 평면 광원 상에 배치하여 필름의 내부 백색 혼탁도를 평가하였다.
- <816> 백색 혼탁도가 눈에 띄지 않았다 : ◎

- <817> 백색 혼탁도가 다소 눈에 띄었다 : ○
- <818> 백색 혼탁도가 눈에 띄었다 : △
- <819> 백색 혼탁도가 심각하게 눈에 띄었다 : ×

표 5

시료 No.	$-\text{LOG}_{10}(I/I_0)$ 40° /45° /50°	평균 반사율 (%)	내부 헤이즈 (%)	표면 헤이즈 (%)	총 헤이즈 (%)	Ra (μm)	화상 선명성 (%)	방현성 (%)	흑화	내부 백색 혼탁도
실시예 11-1	5.0/4.5/3.7	1.8	10.0	5.2	15.2	0.13	27.3	○	◎	◎
실시예 11-2	5.0/4.5/3.7	1.8	10.2	4.9	15.1	0.13	27.2	○	◎	◎
실시예 11-3	4.9/4.3/3.6	1.7	5.1	6.2	11.3	0.15	22.0	◎	○	◎
실시예 11-4	4.7/3.9/3.3	1.7	38.5	11.0	47.0	0.20	11.5	◎	△	△

- <821> 또한, 배면의 반사광이 직교 편광관에 의해 차단되기 때문에 광측정계에 사용되는 샘플 조각은 패널의 흑색 표시에 근접하는 외형을 나타내는 한편, 실시예 11-1 내지 11-3의 샘플 조각은 육안 관찰시 백색 블러링이 저감되어 타이트한 흑색으로 표시되었다. 한편, 실시예 11-4의 샘플 조각은 정반사의 근방에서부터 축이 벗어난 영역까지 백색으로 반짝거렸고, 백색 블러링에 근접하는 외관을 나타내었다.
- <822> 또한, 방현성 반사방지 필름이, 실시예 12-1의 저굴절률층용 코팅액 A"를 저굴절률층 코팅액 B"로 대체한 것을 제외하고 동일한 방법으로 제조되었을 때, 평균 반사율이 1.2% 개선되었다.
- <823> 또한, 방현성 반사방지 필름이, 실시예 12-1의 저굴절률층용 코팅액 A"를 저굴절률층 코팅액 C"로 대체한 것과 코팅후 건조 시간을 90℃에서 1분으로 바꾸고 코팅후 UV선 조사량을 900mJ/cm<sup>2</sup>로 바꾼 것을 제외하고 동일한 방법으로 제조되었을 때, 평균 반사율이 1.5% 개선되었다. 그리고, 내찰상성이 개선되었다.
- <824> [실시예 12]
- <825> (편광판 제조)
- <826> 55℃에서 2분간 1.5mol/L NaOH 수용액에 침지한 후 물로 중화 및 세정한 80μm 두께의 트리아세틸 셀룰로오즈 필름 (TAC-TD80U, Fuji Photofilm Co. 제조, 이후 TAC 필름이라 함) 과 실시예 1에서 제조된 각 방현성 반사방지 필름 (비누화 처리 후: 실시예 11-1 내지 실시예 11-4) 을, 요오드 흡착 및 연신에 의해 폴리비닐 알코올로부터 제조된 편광판의 양면 상에 접착시켜 편광판을 제조하였다. 이것이 각각 실시예 12-1 내지 실시예 12-4이다.
- <827> 또한, 비누화 처리 이후 양면의 보호필름에 대해 트리아세틸 셀룰로오즈 필름을 적용하여 편광판을 제작하였다. 이것이 비교예 12-1이다.
- <828> [실시예 13]
- <829> (편광판에 대한 평가)
- <830> 각 액정 TV 세트에서 시야측 상의 편광판 일부를 박리하고 그 부분을 하기 표 6에 표시된 것과 같은 조합에 의해 실시예 12에서 제조된 실시예 12-1 내지 실시예 12-4, 비교예 12-1의 편광판으로 대체함으로써 표시장치를 제작하였다. 획득된 표시장치에 대해 하기 항목의 평가를 수행하였다. 결과는 표 6에 표시된다.
- <831> (1) 백색 블러링
- <832> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD TV 패널들 (각각 VA 모드) 에 대해서, 표면측 상의 편광판을 보

호필름으로서 평활한 표면을 가지는 2장의 TAC 필름을 사용한 편광판으로 대체 (재포장) 하였고, 전면에 대한 흑색 표시 하에서, 루버없는 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 암실의 상부에서 60° 각도로 반사시켰고, 전면에 대한 백색 반짝거림 상태 (백색 블러링) 를 하기 기준에 따라 정면에서 육안으로 평가하였다.

- <833> 백색 블러링이 관측되지 않아 양호하다 : ◎
- <834> 백색 블러링이 약간 관측되나, 상대적으로 양호하다 : ○
- <835> 백색 블러링이 다소 관측된다 : △
- <836> 백색 블러링이 현저하여 양호하지 않다 : ×
- <837> (2) 암실 콘트라스트
- <838> 상기 (1)에서 제조된 LCD 패널을 사용하여 암실에서 정면 콘트라스트를 측정하였다.
- <839> 계속해서, 실시예 2 및 비교예 2의 각 편광판으로 대체하여 동일한 방법으로 정면 콘트라스트를 측정하였고, 보호필름으로서 평활한 TAC 필름을 사용한 편광판에 대해 측정된 콘트라스트 값에 대한 정면 콘트라스트의 저하율을 백분율로 평가하였다. 예를 들어, 실시예 3-1 및 비교예 3-2에 대한 콘트라스트 값은 각각 868 및 882이었고, 여기서 저하율은 (882-868)/882×100=2% 이었고, 이것은 표에서 -2%로 표현된다.
- <840> (3) 데즐링
- <841> 표에 기재된 정세도 및 화상 크기를 가지는 LCD 패널 상의 고른 녹색 표시 상태에서, 각 B, G 및 R 픽셀에 대한 부분 확대/축소가 균일하지 않게 관측되는 상태 (데즐링) 를 하기 기준에 근거하여 육안으로 평가하였다.
- <842> 데즐링이 전혀 관측되지 않아서 양호하였다 : ◎
- <843> 데즐링이 약간 관측되었으나 비교적 양호하였다 : ○
- <844> 데즐링이 약간 관측되었다 : △
- <845> 데즐링이 현저하여 양호하지 않았다 : ×
- <846> (4) 화상 반사
- <847> 루버 없이 노출된 형광 램프 (8000 cd/m<sup>2</sup>) 를 획득된 액정 TV 세트 상에 45° 각도에서 반사시키고, -45° 방향으로 관찰되는 반사된 화상의 반사 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다.
- <848> 형광 램프의 윤곽이 전혀 인식될 수 없을 정도로 반사되지 않았다 : ◎
- <849> 형광 램프의 윤곽이 약간 인식되었으나 실질적으로 반사되지 않았다 : ○
- <850> 형광 램프의 윤곽이 블러링되었으나 약간 반사되었다 : △
- <851> 형광 램프가 완전히 반사되었다 : ×

**표 6**

시료 No.	편광판	패널 크기 (인치)	패널 정세도	백색 블러링	암실 콘트라스트 저하율(%)	데즐링	화상 반사
실시예 13-1	실시예 12-1	32	VGA	◎	-2	◎	○
실시예 13-2	실시예 12-2	32	VGA	◎	-2	◎	○
실시예 13-3	실시예 12-3	32	VGA	○	-1	◎	◎
실시예 13-4	실시예 12-4	32	VGA	×	-11	◎	◎
비교예 13-1	비교예 12-1	32	VGA	◎	0 (기준)	◎	×

- <853> 표 6에 표시된 결과로부터, 다음을 알 수 있다.
- <854> 20 인치 이상의 액정 TV 세트에 적용될 때, 본 발명의 방현성 반사방지 필름은 높은 방현성과 암실 콘트라스트 열화의 저하 및 데즐링의 개선 사이의 양립 가능성을 제공할 수 있다. 실시예 13-4는 TV 세트 상으로 일반 화상을 보기 위함에 있어서, 백색 블러링이 악영향을 미치는 수준은 아니었으나, 심각한 백색 블러링, 심각한

암실 콘트라스트의 감소 및 어두운 환경에서의 콘트라스트 악화를 나타내었다.

<855> [실시예 14]

<856> 투과형 TN 액정셀의 시인면의 액정셀 측의 편광판 보호필름 및 투과형 TN 액정셀의 백라이트 면의 액정셀 측의 편광판 보호필름으로서 시야각 확대 필름 (와이드 뷰 필름 SA 12B, Fuji Photofilm Co. Ltd. 제조) 을 사용하는 경우, 수직 및 좌우 방향으로 현저히 넓은 시야각을 가지고, 시인성이 현저히 우수하며, 높은 화상 품질을 가지는 액정표시장치를 얻을 수 있다.

<857> [참고예]

<858> 실시예 11-1의 방현층 및 저굴절률층을 바 코팅법으로 코팅하였다. 방현층에 대해서 No. 10 바를 사용하고 저굴절률층에 대해서 No. 2.9 바를 사용하는 동안, 15m/분 이상의 코팅 속도에서 줄무늬 형상의 평면 불균일이 방현층에 발생하였고 20m/분 이상의 코팅 속도에서 줄무늬 형상의 평면 불균일이 저굴절률층에 발생하였다.

<859> [실시예 15]

<860> (방현층용 코팅액 E'의 제조)

<861> 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (PET 30, Nippon Kayaku Co. 제조) 31g을 메틸 이소부틸 케톤 38g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 1.5g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (FP-149) 0.04g 및 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 6.2g을 첨가하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.520이었다.

<862> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.540) 의 30% 사이클로헥산은 분산액 39.0g을 용액에 첨가하여 최종액을 조제하였다.

<863> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 E'를 제조하였다.

<864> (방현층용 코팅액 F'의 제조)

<865> 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물 (PET 30, Nippon Kayaku Co. 제조) 31g을 메틸 이소부틸 케톤 38g으로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 (Ilugacure 184, Ciba Speciality chemicals Co. 제조) 1.5g을 교반하면서 첨가 및 혼합하였다. 계속해서, 불소계 표면 개질제 (FP-149) 0.04g 및 실란 커플링제 (KBM-5103, Shinetsu Chemical Industry Co. 제조) 6.2g을 첨가하였다. 용액을 코팅하고 UV-선으로 경화함으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.520이었다.

<866> 마지막으로, 20분 동안 10,000rpm의 폴리트론 분산 장비에 의해 분산된 평균 입경 3.5 $\mu$ m의 가교된 폴리(아크릴-스티렌) 입자 (코폴리머 조성 비율 = 50/50, 굴절률: 1.540) 의 30% 사이클로헥산은 분산액 26.0g을 용액에 첨가하여 최종액을 조제하였다.

<867> 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 E'를 제조하였다.

<868> 방현층은 방현층용 코팅액 A'를 방현층용 코팅액 E', F'로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 11-1과 동일한 방법으로 형성되었고, 또한 저굴절률층의 코팅 및 비누화 처리는 실시예 11-1과 동일한 방법으로 수행되었다. 방현층용 코팅액 E'로 코팅된 것은 실시예 16-1이고, 방현층용 코팅액 F'로 코팅된 것은 실시예 16-2이다.

<869> 표 7은 실시예 12와 동일한 방법에서의 본 발명의 샘플인 실시예 16-1, 16-2의 평가 결과를 나타낸다.

**표 7**

<870>

시료 No.	-LOG <sub>10</sub> (I/I <sub>0</sub> ) 40° /45° /50°	평균 반사율 (%)	내부 헤이즈 (%)	표면 헤이즈 (%)	총 헤이즈 (%)	Ra ( $\mu$ m)	화상 선명성 (%)	방현성 (%)
실시예 16-1	4.9/4.2/3.6	1.80	28.0	7.6	34.6	0.17	17.0	◎
실시예 16-2	4.8/4.1/3.5	1.70	23.1	8.9	31.0	0.16	17.0	◎

- <871> [실시예 17]
- <872> 본 발명의 견본으로서 실시예 12와 동일한 방법으로 실시예 16-1 및 16-2에서 제조된 편광판은 실시예 17-1, 실시예 17-2이다.
- <873> [실시예 18]
- <874> 또한, 실시예 13과 동일한 방법으로 편광판인 실시예 17-1 및 17-2에 대해 평가가 수행되었다. 결과는 표 8에 나타낸다.

**표 8**

시료 No.	편광판	패널 크기 (인치)	패널 정세도	백색 블러링	암실 콘트라스트 저하율 (%)	데즐링	화상 반사
실시예 18-1	실시예 17-1	32	VGA	○	-7	◎	◎
실시예 18-2	실시예 17-2	32	VGA	○	-6	◎	◎

- <876> [실시예 19](응집된 실리카의 보강)
- <877> [방현층용 코팅액 A'' 및 B''의 제조]

**표 9**

시료명		코팅액 명칭	
		A''	B''
바인더	PET-30	22.5	20.00
	DPHA	22.5	20.00
입자	응집성 실리카 (2차 응집체 크기: 1.5 $\mu$ m)	-	5.00
개시제	Irgacure 184	1.00	1.00
	Irgacure 907	0.20	0.20
레벨링제	FP-7	0.08	0.08
용매	메틸 이소부틸 케톤	45.00	45.00
	사이클로헥사논	10.00	10.00

- <879> 방현층용 코팅액 A'' 및 B''는 상기 표에 따라 제조되었다. 표에서 수치는 중량%이다. 또한, PET-30은 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트의 혼합물 [Nippon Kayaku K.K. 제조] 이고, DPHA는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트의 혼합물 [Nippon Kayaku K.K. 제조] 이며, 단분산 실리카는 입경 1.5 $\mu$ m의 SEAHOSTAR KE-P150이고, 응집성 실리카는 1.5 $\mu$ m의 2차 응집 크기를 가지며 (1차 입경: 수십 nm) [Nippon Silica K.K. 제조], Irgacure 184는 중합 개시제 [Ciba Speciality Chemicals 제조] 이고, 그리고 Irgacure 907도 중합 개시제 [Ciba Speciality Chemicals 제조] 이다. 충분히 혼합된 각 용액은 액체 혼합물을 공경 30 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 제작된 필터로 여과하여 방현층용 코팅액 A'' 및 B''를 완성하였다.
- <880> 방현층용 코팅액 A를 방현층용 코팅액 B''로 바꾸는 것과 그 코팅량을 2.6 $\mu$ m의 경화된 두께로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일한 방법으로 방현층을 형성하였다. 또한, 저굴절률층을 코팅하여 제공하였고, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비누화 처리를 수행하여 실시예 19-1을 제조하였다.
- <881> 방현층용 코팅액 B''를 방현층용 코팅액 A''로 바꾸는 것을 제외하고 실시예 19-1과 동일한 방법으로 비교예 19-1을 준비하였다.
- <882> 실시예 19-1에 사용된 방현층용 코팅액 B''의 코팅량을 변경하여 필름 두께를 변경하는 것을 제외하고 실시예

19-1과 동일한 방법으로 표면 헤이즈 값이 서로 다른 실시예 19-2 내지 19-4 및 비교예 19-2를 준비하였다.

<883> 방현 필름을 실시예 1-1과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 10에 나타낸다.

표 10

<884>

시료 No.	평균 반사율 (%)	내부 헤이즈 (%)	표면 헤이즈 (%)	총 헤이즈 (%)	Ra	화상 선명성 (%)	방현성	흑화	내부 백색 혼탁도
비교예 19-1	2.7	0	0	0	0.01	99	×	◎	◎
실시예 19-1	2.2	2	1	3	0.08	52	△	◎	◎
실시예 19-2	2.0	2	4	6	0.14	26	○	◎	◎
실시예 20-3	1.8	2	6	8	0.16	23	○	○	◎
실시예 19-4	1.6	2	11	13	0.19	17	◎	△	◎
비교예 19-2	0.9	1	25	26	0.31	10	◎	×	◎

<885> 실시예 19-1 내지 19-4 그리고 비교예 19-1 및 19-2의 방현 필름을 사용하여 실시예 2-1과 동일한 방법으로 편광관 (실시예 20-1 내지 20-4 그리고 비교예 20-1 및 20-2) 을 제조하고, 실시예 3-1과 동일한 방법으로 평가하였다. 평가 결과는 표 11에 나타낸다.

표 11

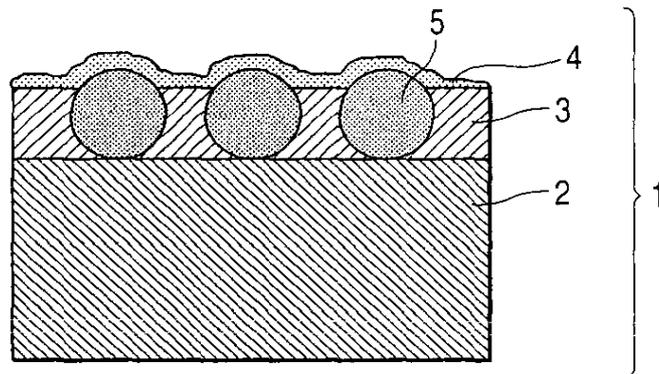
<886>

시료 No.	편광관	패널 크기 (인치)	패널 정세도	백색 블러링	암실 콘트라스트 (%)	데즐링	화상 반사
비교예 21-1	비교예 20-1	32	VGA	◎	0	◎	×
실시예 21-1	실시예 20-1	32	VGA	◎	-1	◎	△
실시예 21-2	실시예 20-2	32	VGA	◎	-1	◎	○
실시예 21-3	실시예 20-3	32	VGA	○	-1	◎	○
실시예 21-4	실시예 20-4	32	VGA	×	-1	◎	◎
비교예 21-2	비교예 20-2	32	VGA	××	0	◎	◎
실시예 21-5	실시예 20-1	20	XGA	◎	-1	◎	△
실시예 21-6	실시예 20-2	20	XGA	◎	-1	△	○
실시예 21-7	실시예 20-3	20	XGA	○	-1	△	○
실시예 21-8	실시예 20-4	20	XGA	×	0	×	◎

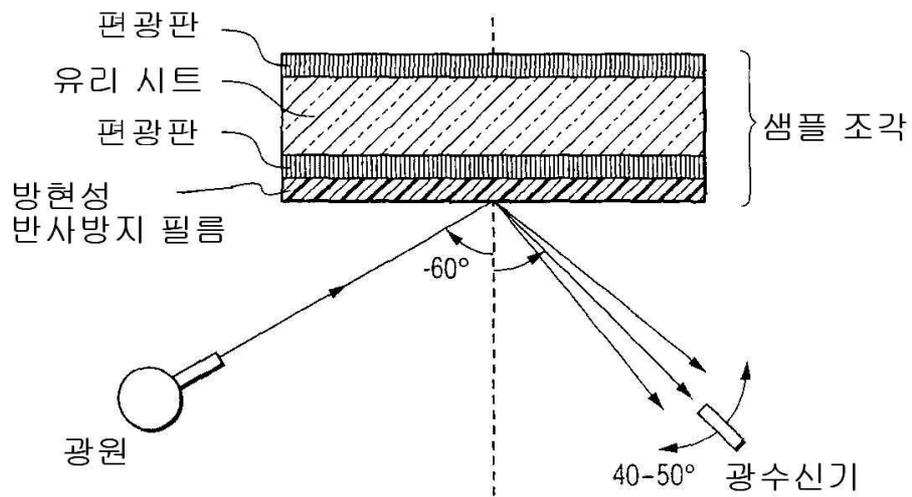
<887> 표 11로부터 명백히 한 바와 같이, 실시예의 모든 샘플은 우수한 평가 결과를 제공하였다. 실시예 21-4 및 21-8이 악화된 백색 블러링을 나타내어 명실에서 사용하는 동안 몇 가지 영향을 끼치더라도, 실제 문제가 되는 않는 수준이었다. 실시예 21-8이 약간의 데즐링을 제공하여 우수하지 않더라도, TV 세트 상으로 일반 화상을 시청하는데 문제가 없다. 비교예 21-1은 실용상 적합하지 않은 수준으로 화상 반사를 제공하였다. 비교예 21-3은 실용상 적합하지 않은 수준으로 백색 블러링을 제공하였다. 비교예 21-1 및 21-2는 TV 세트 상으로 일반 화상을 시청하는데 바람직하게 사용할 수 없는 수준이었다.

도면

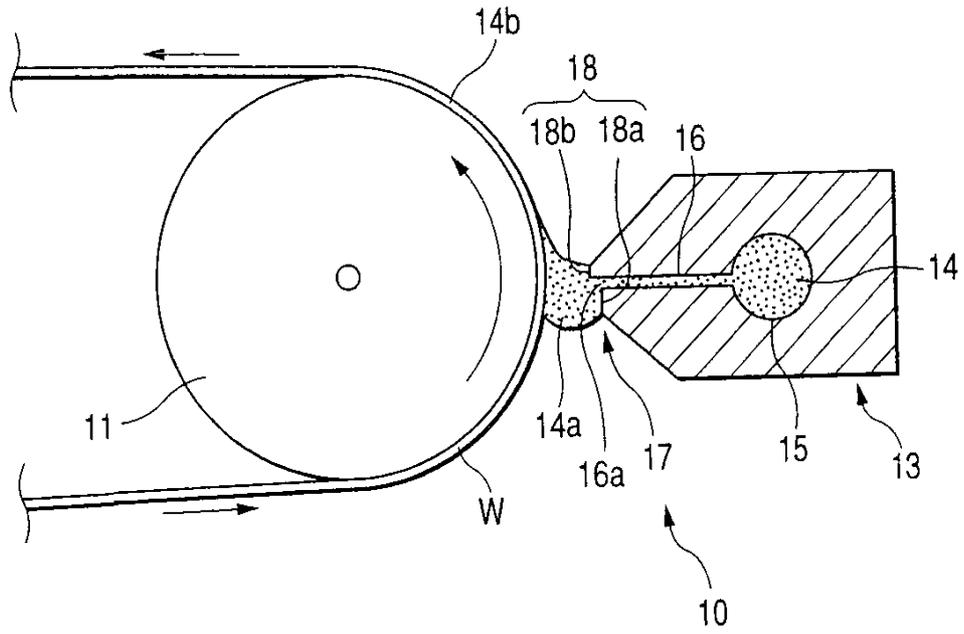
도면1



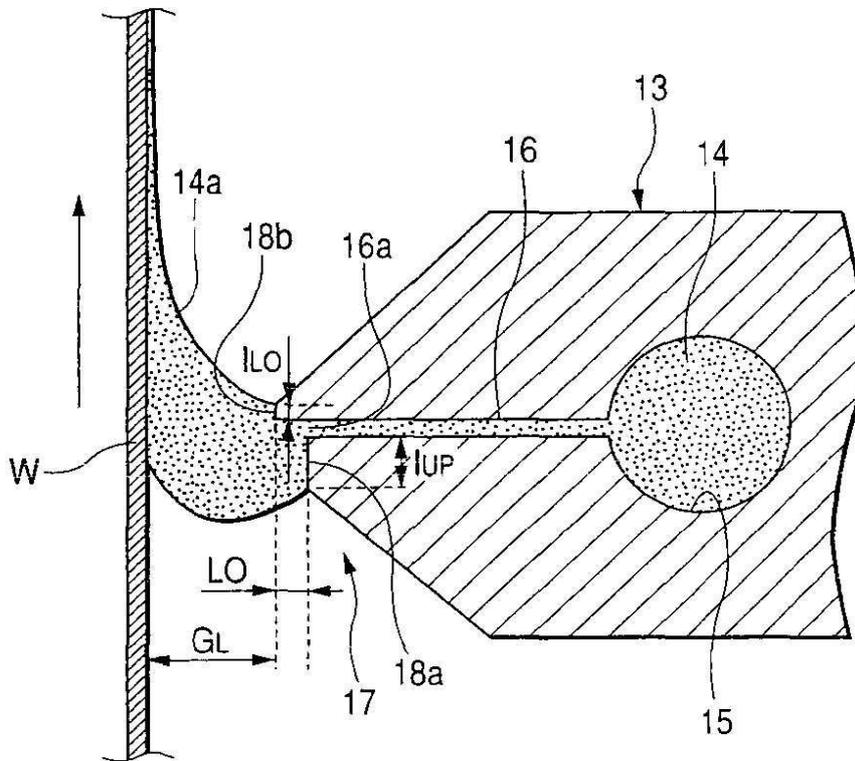
도면2



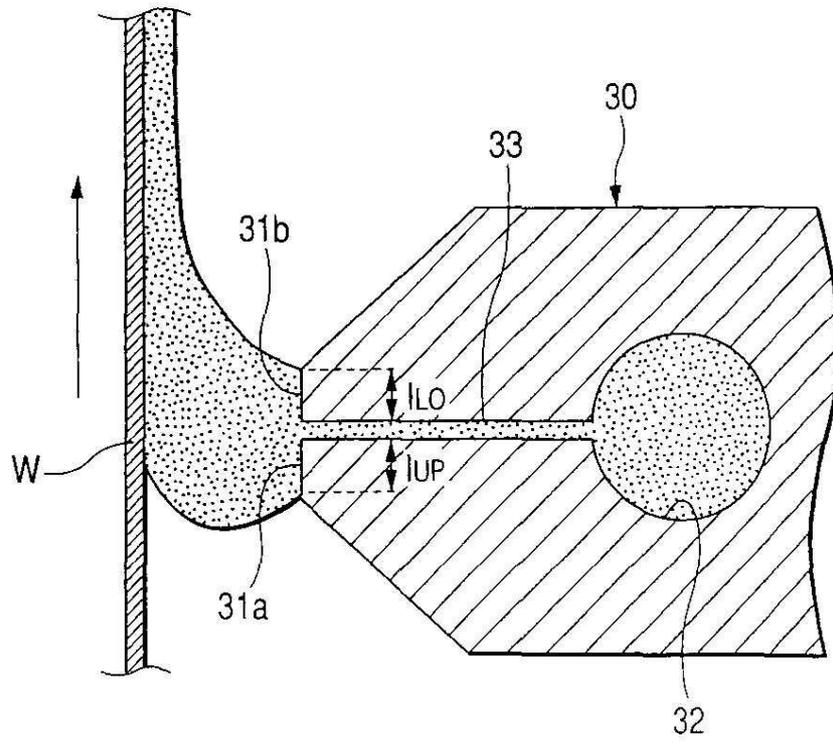
도면3



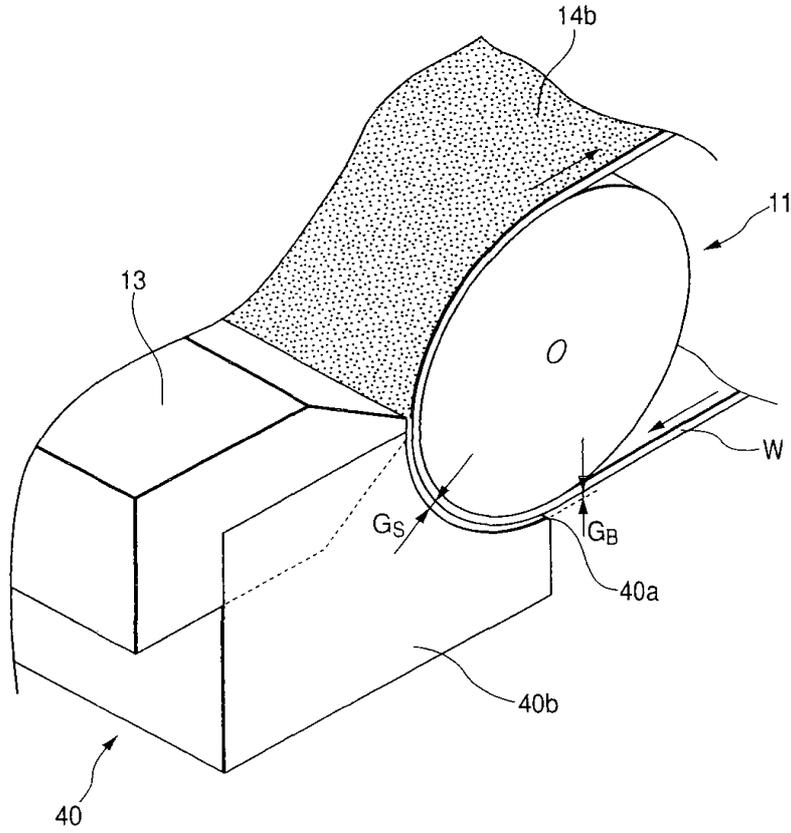
도면4a



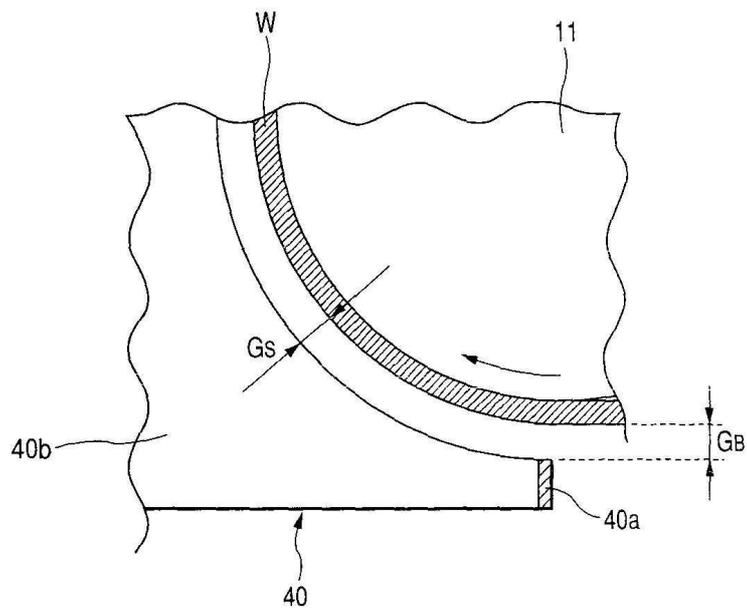
도면4b



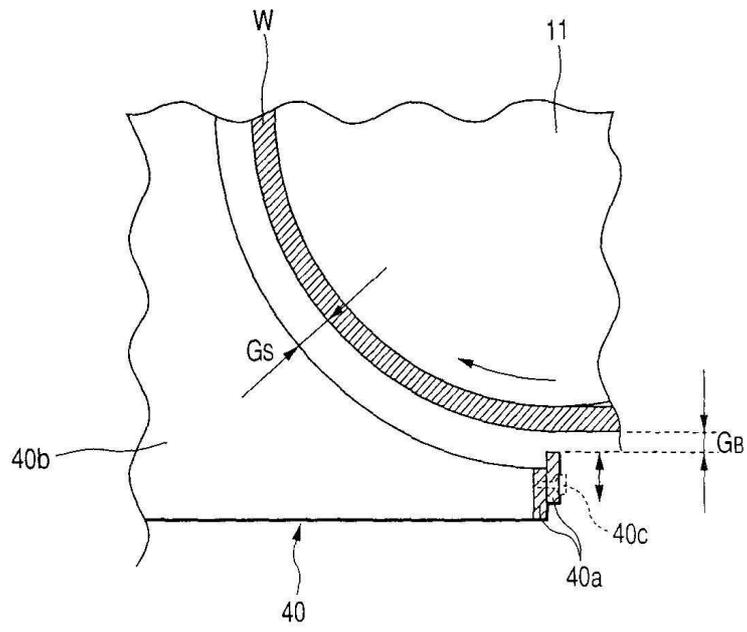
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	膜，其制造方法，使用该膜的偏振片，液晶显示器和使用该偏振片的显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020070112140A</a>	公开(公告)日	2007-11-22
申请号	KR1020077019231	申请日	2006-02-22
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	NAKAMURA KAZUHIRO 나카무라가즈히로 INOUE KATSUMI 이노우에가츠미 MURAMATSU YUZOU 무라마츠유조우 INOUE RIKIO 이노우에리키오		
发明人	나카무라가즈히로 이노우에가츠미 무라마츠유조우 이노우에리키오		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 B05D1/26		
CPC分类号	C08F222/1006 G02B1/111		
优先权	2005045993 2005-02-22 JP 2005053986 2005-02-28 JP 2005071287 2005-03-14 JP 2005196514 2005-07-05 JP 2005200401 2005-07-08 JP 2005201923 2005-07-11 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

薄膜包括：透明支撑体；防眩层由于内部散射引起的雾度值为0-40%，由于表面散射引起的雾度值为0.3-20%。©KIPO & WIPO 2008

