

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 24일 (24.08.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/142291 A1

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/027 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) G02B 1/111 (2014.01)
C09D 5/00 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001609
 - (22) 국제출원일: 2017년 2월 14일 (14.02.2017)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2016-0019945 2016년 2월 19일 (19.02.2016) KR
10-2017-0019349 2017년 2월 13일 (13.02.2017) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 변진석 (BYUN, Jin Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김재영 (KIM, Jae Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김부경 (KIM, Boo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장석훈 (JANG, Seok Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))



WO 2017/142291 A1

(54) Title: PHOTOCURABLE COATING COMPOSITION FOR FORMING LOW REFRACTIVE LAYER

(54) 발명의 명칭 : 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a photocurable coating composition for forming a low refractive layer, a method for preparing an anti-reflective film using the photocurable coating composition, and an anti-reflective film prepared by using the photocurable coating composition. According to the present invention, a low refractive layer is formed of a photocurable coating composition containing two or more kinds of photo-polymerizable compounds, a photo-initiator, surface-treated hollow inorganic nanoparticles, and surface-treated solid type inorganic nanoparticles.

(57) 요약서: 본 발명은 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물, 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하여 반사 방지 필름을 제조하는 방법 및 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하여 제조된 반사 방지 필름에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 2종 이상의 광중합성 화합물, 광개시제, 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 광경화성 코팅 조성물로 저굴절층을 형성한다.

【명세서】

【발명의 명칭】

저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 2월 19일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0019945 호 및 2017년 2월 13일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0019349 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물, 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하여 반사 방지 필름을 제조하는 방법 및 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하여 제조된 반사 방지 필름에 관한 것이다.

【배경기술】

15 일반적으로 PDP, LCD 등의 평판 디스플레이 장치에는 외부로부터 입사되는 빛의 반사를 최소화하기 위한 반사 방지 필름이 장착된다.

20 빛의 반사를 최소화하기 위한 방법으로는 수지에 무기 미립자 등의 필러를 분산시켜 기재 필름 상에 코팅하고 요철을 부여하는 방법(anti-glare: AG 코팅); 기재 필름 상에 굴절률이 다른 다수의 층을 형성시켜 빛의 간섭을 이용하는 방법 (anti-reflection: AR 코팅) 또는 이들을 혼용하는 방법 등이 있다.

25 그 중, 상기 AG 코팅의 경우 반사되는 빛의 절대량은 일반적인 하드 코팅과 동등한 수준이지만, 요철을 통한 빛의 산란을 이용해 눈에 들어오는 빛의 양을 줄임으로써 저반사 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 상기 AG 코팅은 표면 요철로 인해 화면의 선명도가 떨어지기 때문에, 최근에는 AR 코팅에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

30 상기 AR 코팅을 이용한 필름으로는 기재 필름 상에 하드 코팅층(고굴절층), 저굴절층 등이 적층된 다층 구조인 것이 상용화되고 있다. 그러나, 상기와 같이 다수의 층을 형성시키는 방법은 각 층을 형성하는 공정을 별도로 수행함에 따라 층간 밀착력(계면 접착력)이 약해 내스크래치성이 떨어지는 단점이 있다.

또한, 이전에는 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층의 내스크래치성을 향상시키기 위해서 나노미터 사이즈의 다양한 입자(예를 들어, 실리카, 알루미늄, 제올라이트 등의 입자)를 첨가하는 방법이 주로 시도되었다. 그러나, 상기와 같이 나노미터 사이즈의 입자를 사용하는 경우 저굴절층의 반사율을 낮추면서 내스크래치성을 동시에 높이기 어려운 한계가 있었으며, 나노미터의 사이즈의 입자로 인하여 저굴절층의 방오성이 크게 저하되었다.

이에 따라, 외부로부터 입사되는 빛의 절대 반사량을 줄이고 표면의 내스크래치성과 함께 방오성을 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 이에 따른 물성 개선의 정도가 미흡한 실정이다.

10 **【발명의 내용】**

【해결하려는 과제】

본 발명은 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하는 반사 방지 필름의 제조 방법을 제공한다.

15 본 발명은 또한 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하여 제조되는 반사 방지 필름을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

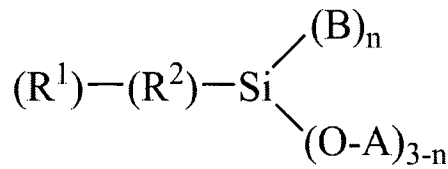
기존 반사 방지 필름에서는 저굴절층에 과량의 중공 실리카를 첨가하여 저굴절률을 구현하였다. 그러나, 이러한 반사 방지 필름에서는 과량의 중공 실리카로 인하여 내스크래치성 등의 기계적 특성이 열악한 문제가 있었다.

이에, 본 발명자들은 반사 방지 필름에 관한 연구를 진행하여, 반사 방지 필름의 저굴절층이 하드 코팅층과 결합할 수 있는 바인더 수지 내에 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포된 구조를 가지면 매우 낮은 반사율 및 높은 투광율을 나타내면서 높은 내스크래치성과 방오성을 동시에 구현할 수 있다는 점을 확인하고 발명을 완성하였다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 저굴절층을 형성하기 위한 광경화성 코팅 조성물, 상기 광경화성 코팅 조성물을 이용하여 저굴절층을 형성하는 반사 방지 필름의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 반사 방지 필름 등에 대해 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 2 종 이상의 광중합성 화합물, 광개시제, 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하며, 상기 2 종 이상의 광중합성 화합물 중 1 종 이상의 광중합성 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 5 조성물이 제공된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹은 $H_2C=C \begin{matrix} X \\ | \\ -Y-\xi \end{matrix}$ 이며,

상기 X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기, 10 탄소수 1 내지 6의 알콕시기 및 탄소수 1 내지 4의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나이고,

상기 Y는 단일결합, -CO- 또는 -COO-이며,

R²는 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 유래의 2가 잔기이거나, 혹은 상기 2가 잔기의 하나 이상의 수소가 하이드록시기, 카르복실기 또는 15 에폭시기로 치환된 2가 잔기이거나, 혹은 상기 2가 잔기의 하나 이상의 -CH₂-가 산소 원자들이 직접 연결되지 않도록 -O-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O-로 대체된 2가 잔기이고,

A는 수소 및 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중 어느 하나이며,

20 B는 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중 어느 하나이고,

n은 0 내지 2의 정수이다.

상기 일 구현예에 따른 광경화성 코팅 조성물에 포함될 수 있는 광중합성 화합물은 (메트)아크릴로일기 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 25 올리고머를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 광중합성 화합물은 빛이 조사되면, 예를 들어 가시 광선 또는 자외선의 조사되면 중합 반응을 일으키는 화합물을 통칭한다. 그리고, (메트)아크릴로일[(meth)acryloyl]은 아크릴로일(acryloyl)

및 메타크릴로일(methacryloyl) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

상기 일 구현예에 따른 광경화성 코팅 조성물은 이러한 광중합성 화합물을 2 종 이상 포함하며, 2 종 이상의 광중합성 화합물 중 1 종 이상의 광중합성 화합물(이하, '제 1 광중합성 화합물'로 호칭한다)로 상기 화학식 5 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기 혹은 알케닐기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬기; 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 탄소수 2 내지 6의 직쇄 알케닐기; 또는 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 또는 고리형 알케닐기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기, n-헥실기, tert-헥실기, iso-헥실기, neo-헥실기 또는 사이클로헥실기 동일 수 있다.

탄소수 1 내지 6의 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알콕시기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 알콕시기; 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알콕시기; 또는 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 또는 고리형 알콕시기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, iso-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, iso-펜톡시기, neo-펜톡시기, n-헥톡시기, iso-헥톡시기, tert-헥톡시기, neo-헥톡시기 또는 사이클로헥톡시기 동일 수 있다.

탄소수 1 내지 4의 알콕시카르보닐기는 -CO-R^a의 구조로 R^a는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 4의 알콕시카르보닐기는 -CO-OCH₃, -CO-OCH₂CH₃ 또는 -CO-OCH₂CH₂CH₃ 동일 수 있다.

단일결합은 Y로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않는 경우를 의미한다.

탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 유래의 2가 잔기는 직쇄, 분지쇄

또는 고리형 알킬렌기(alkylene group) 혹은 알케닐렌기(alkenylene group)일 수 있다.

구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 유래의 2가 잔기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬렌기; 탄소수 1 내지 10의 직쇄 알킬렌기; 5 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬렌기; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬렌기; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬렌기; 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬렌기; 탄소수 2 내지 20의 직쇄 알케닐렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알케닐렌기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 유래의 2가 잔기는 메틸렌기, 10 에틸렌기, n-프로필렌기, 1,2-프로필렌기, n-부틸렌기, 1,2-부틸렌기 또는 이소부틸렌기 등일 수 있다.

상기 2가 잔기의 하나 이상의 수소가 하이드록시기, 카르복실기 또는 에폭시기로 치환된 2가 잔기의 비제한적인 예로는, 프로필렌기의 하나의 수소가 하이드록시기로 치환된 1-하이드록시프로필렌기, 프로필렌기의 하나의 수소가 카르복실기로 치환된 1-카르복실프로필렌기, 프로필렌의 두 개의 수소가 에폭시기로 치환된 1,2-에폭시프로필렌기 등을 들 수 있다. 15

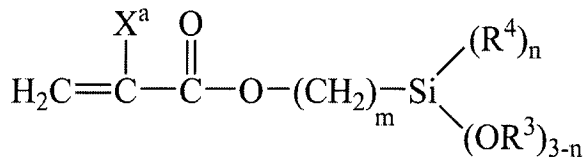
그리고, 상기 2가 잔기의 하나 이상의 -CH₂-가 산소 원자들이 직접 연결되지 않도록 -O-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O-로 대체된 2가 잔기의 비제한적인 예로는, 프로필렌기의 하나의 -CH₂-가 -O-, -CO-O-, -O-CO- 또는 - 20 O-CO-O-로 대체된 -OCH₂CH₂-, -CO-OCH₂CH₂-, -O-CO-CH₂CH₂- 또는 -O-CO-OCH₂CH₂- 등을 들 수 있다.

상기 제 1 광중합성 화합물은 상기 화학식 1 외의 다른 광중합성 화합물(이하, '제 2 광중합성 화합물'이라 호칭한다)과 중합되어 저굴절층의 바인더 수지를 형성할 수 있는 -R¹ 그룹과 하드 코팅층과 결합할 수 있는 - 25 Si(B)_n(O-A)_{3-n} 그룹을 포함한다. 이에 따라, 상기 제 1 광중합성 화합물을 사용하면 하드 코팅층에 결합된 저굴절층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제 1 광중합성 화합물의 -Si(B)_n(O-A)_{3-n} 그룹은 후술하는 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자와 결합 혹은 상호 작용하여 저굴절층의 바인더 수지에 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 30 솔리드형 무기 나노 입자를 보다 강하게 고정시킬 수 있다. 이로써, 광학 제반

성능은 물론 기계적 특성이 우수한 반사 방지 필름을 제공할 수 있다. 한편, 상기 제 1 광중합성 화합물은 -R² 그룹에 방향족 고리를 포함하지 않아 낮은 굴절률의 저굴절층을 형성할 수 있다.

구체적으로, 상기 제 1 광중합성 화합물로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 상기 X^a는 수소 혹은 메틸기이고,

R³는 수소 및 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중 어느 하나이며, R⁴는 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중 어느 하나이고,

m은 2 내지 6의 정수이며, n은 0 내지 2의 정수이다.

보다 구체적으로, 상기 제 1 광중합성 화합물로는 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-[3-(메트)아크릴옥시프로필렌옥시]프로필트리메톡시실란 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 화학식 1 외의 다른 광중합성 화합물인 제 2 광중합성 화합물은 (메트)아크릴로일기 또는 비닐기를 1 이상, 2 이상 또는 3 이상 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다.

상기 (메트)아크릴로일기를 포함하는 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트,

5 헥사메틸렌 다이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트,
 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜
 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸
 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 부틸
 (메트)아크릴레이트 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물이나, 또는 우레탄 변성
 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트 올리고머,
 에테르아크릴레이트 올리고머, 덴드리틱 아크릴레이트 올리고머, 또는 이들의
 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

10 상기 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는,
 디비닐벤젠, 스티렌, 파라메틸스티렌 또는 이들 중 1 종 이상을 중합하여 얻은
 올리고머 등을 들 수 있다. 상기에서 올리고머의 분자량은 1,000 내지 10,000
 g/mol로 조절될 수 있다.

15 상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물의 함량은 특별히
 한정되는 것은 아니나, 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름의 기계적
 물성 등을 고려하여 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분 중 상기 광중합성
 화합물의 함량은 5 중량% 내지 80 중량%로 조절될 수 있다. 본 명세서에서,
 상기 광중합성 화합물의 함량은 제 1 및 제 2 광중합성 화합물 함량의 총 합을
 의미한다. 그리고, 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분은 상기 광경화성 코팅
 조성물 중 액상의 성분, 예를 들어, 후술하는 바와 같이 선택적으로 포함될 수
 20 있는 유기 용매 등의 성분을 제외한 고체 성분만을 의미한다.

또한, 상기 제 1 광중합성 화합물과 제 2 광중합성 화합물은 0.001:1
 내지 4:1, 0.01:1 내지 3:1, 0.1:1 내지 2:1 혹은 0.5:1 내지 1.5:1의
 중량비율로 사용될 수 있다.

25 이러한 범위 내에서 하드 코팅층에 강하게 부착되며 표면 처리된
 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 강하게
 고정할 수 있고, 낮은 반사율을 나타내며 뛰어난 내스크래치성 및 방오성을
 나타내는 저굴절층을 제공할 수 있다.

한편, 상기 광경화성 코팅 조성물에는 광반응성 작용기를 포함한
 함불소 화합물이 추가로 포함될 수 있다. 본 명세서에서 광반응성 작용기를
 30 포함한 함불소 화합물은 2,000 g/mol 이상의 중량평균분자량을 가지며 불소로

치환된 화합물을 의미하며, 이러한 화합물은 상술한 광중합성 화합물의 정의에 포함되지 않는 것으로 규정한다.

상기 함불소 화합물에는 1 이상의 광반응성 작용기가 도입되어 있으며, 상기 광반응성 작용기는 빛의 조사에 의하여, 예를 들어, 가시 광선 또는 자외선의 조사에 의하여 중합 반응에 참여할 수 있는 작용기를 의미한다. 상기 광반응성 작용기는 빛의 조사에 의하여 중합 반응에 참여할 수 있는 것으로 알려진 다양한 작용기를 포함할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 비닐(vinyl)기 또는 머캡토(mercapto)기 등을 들 수 있다. 상기 1 이상의 광반응성 작용기는 나열한 작용기 중 어느 하나이거나 혹은 나열한 작용기 중에서 선택된 2 종 이상으로 구성될 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 규소; 또는 규소 화합물로부터 유래한 측쇄 혹은 반복단위를 더 포함할 수 있다. 상기 함불소 화합물이 규소 혹은 규소 화합물 유래의 측쇄나 반복단위를 포함할 경우, 규소의 함량은 함불소 화합물 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에 포함되는 규소는 상기 일 구현예의 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 다른 성분과의 상용성을 높일 수 있으며 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층에 헤이즈(haze)가 발생하는 것을 방지하여 투명도를 높이는 역할을 할 수 있다. 한편, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 중 규소의 함량이 지나치게 많아지면, 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함된 다른 성분과 상기 함불소 화합물 간의 상용성이 오히려 저하될 수 있으며, 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름이 충분한 투광도나 반사 방지 성능을 나타내지 못하고 표면의 방오성 또한 저하될 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 2,000 내지 200,000 g/mol 혹은 5,000 내지 100,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 함불소 화합물이 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층 표면에 균일하게 배열되지 못하고 내부에 위치하게 되어 저굴절층의 방오성이 저하되고, 저굴절층의 가교 밀도가 낮아져 반사 방지 필름의 전체 강도 및 내스크래치성 등의 기계적 물성이 저하될 수 있다. 반면, 상기 광반응성

작용기를 포함한 함불소 화합물의 중량평균분자량이 너무 크면, 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함된 다른 성분과 상용성이 낮아질 수 있고, 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층의 헤이즈가 높아지고 광투광도가 낮아질 수 있으며, 상기 저굴절층의 강도 또한 저하될 수 있다. 본 명세서에서 중량평균분자량은

5 GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정한 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미한다.

구체적으로, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 i) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 지방족 화합물 또는 지방족 고리 화합물; ii) 상기 지방족 화합물 또는 지방족

10 고리 화합물의 하나 이상의 탄소가 규소로 치환된 실리콘계 화합물; iii) 상기 지방족 화합물 또는 지방족 고리 화합물의 하나 이상의 탄소가 규소로 치환되고 하나 이상의 $-CH_2-$ 가 산소로 치환된 실록산계 화합물; iv) 상기 지방족 화합물 또는 지방족 고리 화합물의 하나 이상의 $-CH_2-$ 가 산소로 치환된 플루오로폴리에테르; 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수

15 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 20 내지 300 중량부의 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물을 포함할 수 있다. 상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물이 과량으로 첨가되는 경우 상기 광경화성 코팅 조성물의

20 코팅성이 저하되거나 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내구성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다. 또한, 상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 양이 너무 적으면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한

방오성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다.

한편, 상기 일 구현예에 따른 광경화성 코팅 조성물은 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한다. 본 명세서에서 무기 나노 입자라 함은 (유기) 금속 화합물 혹은 (유기) 준금속 화합물로부터 도출되는 수 nm 내지 수백 nm의 크기를 가지는 무기 나노 입자를

25 의미하며, 중공형 무기 나노 입자라 함은 무기 나노 입자의 표면 및/또는

30 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미하고, 솔리드형 무기 나노

입자라 함은 그 내부에 빈 공간이 존재하지 않는 형태의 입자를 의미한다.

상기 일 구현예의 광경화성 코팅 조성물로부터 형성되는 저굴절층에서
 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자는 저굴절층과 하드 코팅층의
 계면에 가깝게 분포하고 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자는 상기
 5 저굴절층의 하드 코팅층과 접하는 면의 이면인 표면에 가깝게 분포한다.
 이러한 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기
 나노 입자의 특이적 분포로 인해 보다 낮은 반사율을 나타내며 내스크래치성과
 방오성이 향상된 반사 방지 필름을 제공할 수 있다.

상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기
 10 나노 입자의 특이적 분포를 위해 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자로는
 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자에 비하여 0.50 g/cm^3 이상의 높은 밀도를
 갖는 무기 나노 입자가 사용될 수 있다. 이러한 밀도 차이로 인해 상기
 광경화성 코팅 조성물로 저굴절층을 형성하면 하드 코팅층과 가까운 면에 표면
 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하고 하드 코팅층과 먼 면에 표면
 15 처리된 중공형 무기 나노 입자가 주로 분포할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기
 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자로는 1.50 내지 3.50 g/cm^3 의 밀도를
 가지는 표면 처리된 무기 나노 입자가 사용될 수 있고, 상기 표면 처리된
 솔리드형 무기 나노 입자로는 2.00 내지 4.00 g/cm^3 의 밀도를 가지는 표면
 처리된 무기 나노 입자가 사용될 수 있다.

상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자로는 특별히 한정되는 것은
 20 아니나 약 200 nm 이하의 최대 직경을 가지는 표면 처리된 무기 나노 입자를
 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자로는 약
 1 내지 200 nm 또는 10 내지 100 nm 의 직경을 가지는 표면 처리된 무기 나노
 입자가 사용될 수 있다. 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자로는
 25 특별히 한정되는 것은 아니나 약 100 nm 이하의 최대 직경을 가지는 표면
 처리된 무기 나노 입자를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 표면 처리된
 솔리드형 무기 나노 입자로는 약 0.5 내지 100 nm 또는 1 내지 30 nm 의 직경을
 가지는 표면 처리된 무기 나노 입자가 사용될 수 있다. 상기 표면 처리된
 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자로 상술한
 30 범위의 직경을 가지는 표면 처리된 무기 나노 입자를 사용하여 기계적 강도 및

광학 제반 성능이 우수한 반사 방지 필름을 제공할 수 있다.

상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자는 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대해 10 내지 400 중량부, 100 내지 300 중량부 혹은 150 내지 250 중량부로 사용될 수 있다. 그리고, 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자는 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대해 10 내지 400 중량부, 10 내지 200 중량부, 10 내지 100 중량부 혹은 10 내지 50 중량부로 사용될 수 있다.

상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자의 함량이 과다해지는 경우, 저굴절층 형성 시에 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 간의 상 분리가 충분히 일어나지 않고 혼재될 수 있다. 이에 따라, 저굴절층의 반사율이 높아질 수 있으며, 표면 요철이 과다하게 발생하여 방오성이 저하될 수 있다. 반면, 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자의 함량이 지나치게 적은 경우, 하드 코팅층 및 저굴절층 간의 계면으로부터 가까운 영역에 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하기 어려울 수 있으며, 이에 따라 저굴절층의 반사율이 증가할 수 있다.

상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자에서, 중공형 무기 나노 입자와 솔리드형 무기 나노 입자로는 동일한 종류의 금속 혹은 준금속을 포함하는 입자가 사용되거나 혹은 서로 다른 종류의 금속 혹은 준금속을 포함하는 입자가 사용될 수 있다. 일 예로, 상기 중공형 무기 나노 입자로는 중공형 실리카 입자가 사용되고, 솔리드형 무기 나노 입자로는 솔리드형 실리카 입자가 사용될 수 있다.

이러한 중공형 및 솔리드형 무기 나노 입자를 표면 처리하지 않고 사용하면 충분한 내스크래치성 및 방오성을 나타내는 저굴절층을 제공하기 어렵다. 그러나, 상기 일 구현예에 따르면, 상기 중공형 및 솔리드형 무기 나노 입자는 표면 처리되어 광경화성 코팅 조성물에 포함됨으로써 보다 높은 가교도의 저굴절층을 형성하여 내스크래치성 및 방오성을 보다 개선할 수 있다.

상기 중공형 및 솔리드형 무기 나노 입자는 광반응성 작용기를 포함하는 유기 규소 화합물과 반응시켜 표면 처리될 수 있다.

상기 광반응성 작용기로는 (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 비닐(vinyl)기 또는 머캡토(mercapto)기 등을 예시할 수 있다. 상기 광반응성

작용기를 포함하는 유기 규소 화합물의 구체적인 예로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시메틸트리메톡시실란, γ -글리시독시메틸트리에톡시실란, γ -글리시독시에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시에틸트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -(β -글리시독시에톡시)프로필트리메톡시실란, γ -(메트)아크릴로일옥시메틸트리메톡시실란, γ -(메트)아크릴로일옥시메틸트리에톡시실란, 10 (메트)아크릴로일옥시에틸트리메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, (메트)아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란 또는 γ -머캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 상기 중공형 또는 솔리드형 15 무기 나노 입자의 표면에는 1 종의 유기 규소 화합물로 표면 개질하여 1 종의 광반응성 작용기가 도입되거나 혹은 2 종 이상의 유기 규소 화합물로 표면 개질하여 2 종 이상의 광반응성 작용기가 도입될 수 있다.

상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자는 분산매에 분산된 콜로이드 상으로 이용될 수 있다. 이때, 20 상기 분산매로는 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 부탄올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 초산에틸, 초산부틸, 감마부틸로락톤 등의 에스테르류; 테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산 등의 에테르류; 또는 이들의 혼합물 등의 25 유기 용매가 사용될 수 있다. 콜로이드 상 중의 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 또는 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자의 함량은 사용하고자 하는 각 무기 나노 입자의 사용 함량과 광경화성 코팅 조성물의 점도 등을 고려하여 적절하게 결정될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 콜로이드 상 중 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 또는 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자의 고품분 30 함량은 약 5 중량% 내지 60 중량%일 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물에 사용되는 광개시제로는 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 개시제가 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 광개시제로는 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 광개시제는 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 100 중량부로 사용될 수 있다. 상기 광개시제의 양이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화 단계에서 미경화된 단량체 혹은 올리고머가 잔류할 수 있다. 반면, 상기 광개시제의 양이 너무 많으면, 미반응 개시제가 불순물로 잔류하거나 가교 밀도가 낮아져서 제조되는 반사 방지 필름의 기계적 물성이 저하되거나 반사율이 크게 높아질 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 광경화성 코팅 조성물은 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 유기 용매의 비제한적인 예로는, 케톤류, 알코올류, 아세테이트류, 에테르류 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물 등을 들 수 있다.

이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, 디아세톤알코올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류; 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류; 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 유기 용매는 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 각 성분들을 혼합하는 시기에 첨가되거나 각 성분들이 유기 용매에 분산 또는 혼합된 상태로 첨가되면서 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 상기 광경화성 코팅 조성물 중 유기 용매의 함량이 너무 적으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 흐름성이 저하되어 최종 제조되는 저굴절층에 줄무늬가 생기는 등 불량 발생할 수 있다. 또한, 상기 유기 용매를 과량 첨가시 고형분 함량이 낮아져, 코팅성이 저하되거나 균일한 코팅막의 형성이 어려워 저굴절층의 물성이나 표면 특성이 저하될 수 있고, 건조 및 경화 과정에서 불량 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 광경화성 코팅 조성물은 포함되는

성분들의 전체 고형분의 농도가 1 중량% 내지 50 중량% 또는 2 내지 20 중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 광경화성 코팅 조성물을 하드 코팅층 상에 도포 및 건조하는 단계; 및 상기 단계에서 얻은 건조물을 5 광경화하는 단계를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법이 제공된다.

상기 다른 구현예의 반사 방지 필름의 제조 방법은 상술한 광경화성 코팅 조성물을 사용하여 저굴절층을 형성하는 것 외에 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 방법에 따라 반사 방지 필름을 제공할 수 있다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법에 따르면, 상술한 10 광경화성 코팅 조성물을 하드 코팅층에 도포할 수 있다. 이때, 상기 하드 코팅층으로는 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 종류의 하드 코팅층이 사용될 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 하드 코팅층으로는 광경화성 수지 및 상기 광경화성 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅층을 들 수 있다.

상기 광경화성 수지는 광중합성 화합물이 자외선 등의 광에 의해 중합된 중합체로서, 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 통상적인 수지일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 광경화성 수지는 다관능성 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머의 중합체일 수 있고, 이때 (메트)아크릴레이트계 관능기의 수는 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 20 7인 것이, 하드 코팅층의 물성 확보 측면에서 유리하다. 구체적으로, 상기 광경화성 수지는 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 25 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 다관능성 (메트)아크릴레이트계 단량체의 중합체일 수 있다.

상기 대전 방지제는 4급 암모늄염 화합물; 피리디늄염; 1 내지 3개의 30 아미노기를 갖는 양이온성 화합물; 설펜산 염기, 황산 에스테르 염기, 인산

에스테르 염기, 포스폰산 염기 등의 음이온성 화합물; 아미노산계 또는 아미노 황산 에스테르계 화합물 등의 양성 화합물; 이미노 알코올계 화합물, 글리세린계 화합물, 폴리에틸렌 글리콜계 화합물 등의 비이온성 화합물; 주석 또는 티타늄 등을 포함한 금속 알콕사이드 화합물 등의 유기 금속 화합물; 5
 상기 유기 금속 화합물의 아세틸아세토네이트 염 등의 금속 킬레이트 화합물; 이러한 화합물들의 2 종 이상의 반응물 또는 고분자화물; 이러한 화합물들의 2 종 이상의 혼합물일 수 있다. 여기서, 상기 4급 암모늄염 화합물은 분자 내에 1개 이상의 4급 암모늄염기를 가지는 화합물일 수 있으며, 저분자형 또는 고분자형을 제한 없이 사용할 수 있다.

10 또한, 상기 대전 방지제로는 도전성 고분자와 금속 산화물 미립자도 사용할 수 있다. 상기 도전성 고분자로는 방향족 공액계 폴리(파라페닐렌), 헥테로고리식 공액계의 폴리피롤, 폴리티오펜, 지방족 공액계의 폴리아세틸렌, 헥테로 원자를 함유한 공액계의 폴리아닐린, 혼합 형태 공액계의 폴리(페닐렌 비닐렌), 분자 중에 복수의 공액 사슬을 갖는 공액계인 복쇄형 공액계 화합물, 15
 공액 고분자 사슬을 포화 고분자에 그래프트 또는 블록 공중합시킨 도전성 복합체 등을 들 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 미립자로는 산화 아연, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 세륨, 인듐 주석 산화물, 산화 인듐, 산화 알루미늄, 안티몬 도핑된 산화 주석, 알루미늄 도핑된 산화 아연 등을 들 수 있다.

상기 광경화성 수지; 및 상기 광경화성 수지에 분산된 대전 방지제를 20 포함하는 하드 코팅층은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

상기 알콕시 실란계 화합물은 당 업계에서 통상적인 것일 수 있으나, 바람직하게는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 25
 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필트리메톡시실란 및 글리시독시프로필트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물일 수 있다.

또한, 상기 금속 알콕사이드계 올리고머는 금속 알콕사이드계 화합물 및 물을 포함하는 조성물의 졸-겔 반응을 통해 제조할 수 있다. 상기 졸-겔 30
 반응은 전술한 알콕시 실란계 올리고머의 제조 방법에 준하는 방법으로 수행할

수 있다.

다만, 상기 금속 알콕사이드계 화합물은 물과 급격하게 반응할 수 있으므로, 상기 금속 알콕사이드계 화합물을 유기 용매에 희석한 후 물을 천천히 드로핑하는 방법으로 상기 졸-겔 반응을 수행할 수 있다. 이때, 반응 효율 등을 감안하여, 물에 대한 금속 알콕사이드 화합물의 몰비(금속이온 기준)는 3 내지 170인 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.

여기서, 상기 금속 알콕사이드계 화합물은 티타늄 테트라-이소프로폭사이드, 지르코늄 이소프로폭사이드 및 알루미늄 이소프로폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물일 수 있다.

상기 하드 코팅층은 0.1 μm 내지 100 μm의 두께를 가질 수 있다.

상기 하드 코팅층은 기재의 일면에 형성된 것일 수 있다. 상기 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 저굴절층 또는 반사 방지 필름의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재를 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 반사 방지 필름의 제조 방법에서, 광경화성 코팅 조성물은 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 방법 및 장치를 이용하여 하드 코팅층에 도포될 수 있다. 예를 들어, 상기 광경화성 코팅 조성물은 Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법 또는 2 roll 코팅법 등을 통해 도포될 수 있다. 이때, 상기 광경화성 코팅 조성물은 광경화 후 형성되는 저굴절층의 두께가 1 nm 내지 300 nm 또는 50 nm 내지 200 nm가 되도록 도포될 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물의 도포 및 건조 단계에서는 광경화성 코팅 조성물을 도포한 후 얻어진 도막을 35℃ 내지 100℃에서 건조할 수 있다. 만일 건조 온도가 상기 범위를 벗어나면 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 간의 상 분리가 충분히 일어나지 않고 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 혼재되어 저굴절층의 내스크래치성 및 방오성이 저하될 뿐만 아니라 반사율도 크게 높아질 수 있다. 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자의 충분한 상 분리를 위해 상기 건조 온도는 약 40℃ 내지 80℃로 조절될 수 있다.

상술한 바와 같이 소정의 밀도 차이가 있는 무기 나노 입자를 채용하여 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 준비하고, 이를 포함하는 광경화성 코팅 조성물을 도포하여 얻은 도막을 상술한 온도 범위에서 건조하면 밀도의 차이에 의해 하드 코팅층에 가까운 면에는 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하고 하드 코팅층과 먼 면에는 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자가 주로 분포할 수 있다. 이러한 특이적 분포에 의해 반사율은 더욱 낮추고 내스크래치성 및 방오성이 보다 개선된 저굴절층을 제공할 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물을 도포하여 얻은 도막은 상술한 온도 범위에서 약 10 초 내지 5 분 또는 30 초 내지 4 분간 건조될 수 있다. 상기 건조 시간이 너무 짧은 경우, 상술한 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 간의 상 분리가 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 상기 건조 시간이 너무 긴 경우, 상기 형성되는 저굴절층이 하드 코팅층에 침식될 수 있다.

상기와 같이 광경화성 코팅 조성물을 하드 코팅층 상에 도포 및 건조하는 단계를 통해 하드 코팅층 상에 도포된 광경화성 코팅 조성물의 건조물을 얻을 수 있다. 이후, 건조물을 광경화하는 단계에서는 상기 건조물에 200 내지 400 nm 파장 영역의 자외선 또는 가시 광선을 조사하여 상기 광경화성 코팅 조성물의 건조물을 광경화시킬 수 있다. 이때, 조사되는 광의 노광량은 100 내지 4,000 mJ/cm²의 범위로 조절될 수 있고, 노광 시간은 사용되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 조절될 수 있다.

상기 건조물을 광경화하는 단계는 질소 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이에 따라, 광경화하는 단계 전 혹은 광경화하는 단계 중에 질소 퍼징이 추가로 수행될 수 있다.

상기와 같이 광경화성 코팅 조성물로부터 제조된 저굴절층은 제 1 및 제 2 광중합성 화합물과 필요에 따라 사용될 수 있는 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물이 가교 중합되어 생성되는 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 결합 혹은 분산되어 있는 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한다. 특히, 상기 바인더 수지는 하드

코팅층과 결합할 수 있어 하드 코팅층에 대한 저굴절층의 밀착력을 더욱 향상시키고, 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 더욱 강하게 고정하는 역할을 한다. 그리고, 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자는 서로 구분될 수 있도록 분포되어 상기 저굴절층은 보다 낮은 반사율 및 높은 투광율을 나타내며 높은 내스크래치성과 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 하드 코팅층; 및 하기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 상술한 광경화성 코팅 조성물의 광경화물을 포함하는 저굴절층을 포함하고, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재하는 반사 방지 필름이 제공된다.

상기 저굴절층은 상기 일 구현예에 따른 광경화성 수지 조성물의 광경화물을 포함한다. 즉, 저굴절층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(제 1 광중합성 화합물)과 상기 화학식 1의 화합물 외의 다른 광중합성 화합물(제 2 광중합성 화합물)이 가교 중합되어 생성되는 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 결합 혹은 분산되어 있는 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자와 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한다. 그리고, 상기 저굴절층에 포함되는 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상은 하드 코팅층 및 저굴절층 간의 계면으로부터 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 존재한다.

본 명세서에서 '상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 특정 영역에 존재한다'는 상기 저굴절층의 단면에서 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 특정 영역에 대부분 존재한다는 의미로 정의된다. 구체적으로 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상은 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 부피를 측정하여 확인 가능하다. 본 명세서에서 특정 영역에 존재하는 표면 처리된 무기 나노 입자의 함량은, 서로 다른 영역의 경계면에 걸쳐 존재하는 표면 처리된 무기 나노 입자의 함량은 제외하고, 특정 영역 안에 존재하는 표면 처리된 무기 나노 입자의 함량으로 결정된다.

상기 저굴절층에서 하드 코팅층과 접하는 면의 이면인 표면에는 표면

처리된 증공형 무기 나노 입자가 주로 분포할 수 있는데, 구체적으로 상기 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자 전체 중 30 부피% 이상이 전체 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재할 수 있다. 즉, 하드 코팅층과 접하는 면의 이면인 저굴절층의 표면으로부터 소정의 두께를 갖는 영역에는 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자만 존재하며 이때 이 영역에 존재하는 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자의 함량이 전체 중 30 부피% 이상일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다.

상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자를 주로 분포시킴에 따라서, 상기 저굴절층 내에 서로 굴절률이 다른 2 개 이상의 부분 또는 2 개 이상의 층이 형성될 수 있으며, 이에 따라 상기 반사 방지 필름의 반사율이 낮아질 수 있다.

구체적으로, 상기 저굴절층은 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제 1 층과 상기 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제 2 층을 포함할 수 있으며, 상기 제 1 층이 제 2 층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자가 주로 분포하는데, 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 증공형 무기 나노 입자 각각이 주로 분포하는 영역이 저굴절층 내에서 가시적으로 확인되는 독립된

층을 형성할 수 있다.

이와 같은 반사 방지 필름은 이전에 무기 나노 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 반사율 보다 낮은 반사율을 구현할 수 있다. 구체적으로 상기 반사 방지 필름은 380 nm 내지 780 nm의 가시 광선 파장대 영역에서 0.7 % 이하, 5 0.6 % 이하 혹은 0.55 % 이하의 평균 반사율을 나타낼 수 있다.

상기 반사 방지 필름에서 저굴절층은 1 nm 내지 300 nm 또는 50 nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다.

상술한 바와 같이 상기 반사 방지 필름은 저굴절층에 포함되는 바인더 수지가 하드 코팅층과 결합할 수 있어 저굴절층과 하드 코팅층의 밀착력이 10 매우 우수하고, 저굴절층에서 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 하드 코팅층 및 저굴절층 간의 계면 가까이에 주로 분포시키고 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자를 상기 계면의 반대면 가까이에 주로 분포시켜 이전에 무기 나노 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 실제 반사율에 비하여 보다 낮은 반사율을 달성할 수 있으며, 또한 크게 향상된 내스크래치성 및 방오성을 15 나타낼 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 낮은 반사율 및 높은 투광율을 나타내면서 높은 내스크래치성과 방오성을 동시에 구현할 수 있는 반사 방지 필름을 제공할 수 있다.

20 **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

25 제조예 1: 하드 코팅 필름의 제조

KYOEISHA사 염타입의 대전 방지 하드 코팅액(고형분 50 중량%, 제품명: LJD-1000)을 트리아세틸셀룰로오스 필름에 #10 mayer bar로 코팅하고 90℃에서 1 분간 건조하였다. 이후, 얻어진 도막에 150 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 약 5 내지 6 μm의 두께를 갖는 하드 코팅층을 형성함으로써 하드 코팅 필름을 30 제조하였다.

실시예 1: 반사 방지 필름의 제조

(1) 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물의 제조

펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 (PETA) 1 중량부에 대하여, 표면
 5 처리된 중공형 실리카 나노 입자 (직경: 약 50 내지 60 nm, 밀도: 1.96 g/cm³,
 유기 규소 화합물: 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 상품명:
 THRULYA-4320, 제조사: JGC catalyst and chemicals사) 4.14 중량부, 표면
 처리된 솔리드형 실리카 나노 입자 (직경: 약 12 nm, 밀도: 2.65 g/cm³, 유기
 10 규소 화합물: 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란) 0.38 중량부,
 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 (RS-537, DIC사) 1.67 중량부,
 광개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 0.33 중량부, 3-
 메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 1.1 중량부를 첨가하였다. 그리고,
 얻어진 조성물이 3.2 중량%의 고형분 농도를 갖도록 상기 조성물에 MIBK
 (methyl isobutyl ketone)을 첨가하였다.

15

(2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

상기 제조예 1에서 제조한 하드 코팅 필름의 하드 코팅층 상에
 상기에서 얻어진 광경화성 코팅 조성물을 #4 mayer bar로 코팅하고 60°C에서 1
 분간 건조하였다. 이후, 얻어진 도막에 질소 퍼징하에서 180 mJ/cm²의
 20 자외선을 조사하여 110 내지 120 nm의 두께를 갖는 저굴절층을 형성함으로써
 반사 방지 필름을 제조하였다.

실시예 2: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 3-
 25 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과
 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

실시예 3: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 3-
 30 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과

동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

실시예 4: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 3-
5 아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한
방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

실시예 5: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 3-
10 아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과
동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

비교예 1: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 3-
15 글리시독시프로필메틸디에톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과
동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

비교예 2: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 N-
20 페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과
동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

비교예 3: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 대신 p-
25 스티릴트리메톡시실란을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로
반사 방지 필름을 제조하였다.

비교예 4: 반사 방지 필름의 제조

상기 실시예 1에서 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란을 사용하지
30 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

시험예: 반사 방지 필름의 물성 측정

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 반사 방지 필름에 대하여 다음과 같은 항목의 시험을 시행하였다.

5

1. 반사 방지 필름의 평균 반사율 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름이 가시 광선 영역(380 nm 내지 780 nm)에서 나타내는 평균 반사율을 Solidspec 3700 (SHIMADZU) 장비를 이용하여 측정하였다.

10

2. 내스크래치성 측정

#0000 등급의 스틸울에 특정 하중을 걸고 27 rpm의 속도로 10 회 왕복하며 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면을 문질렀다. LED 50W 천장 조명 아래에서 육안으로 관찰되는 스크래치가 발생되지 않는 최대 하중을 측정하였다. 상기 하중은 가로 2cm, 세로 2cm의 면적(2*2cm²) 당 무게(g)로 정의된다.

15

3. 방오성 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면에 검은색 네임펜으로 5 cm 길이의 직선을 그리고, 상기 직선을 무진천으로 문질러서 지웠다. 이때, 상기 직선이 지워지기까지 무진천으로 문지른 회수를 세어 방오성을 평가하였다.

20

<측정 기준>

○: 10 회 이하로 문질렀을 때 지워짐

25

△: 11 회 내지 20 회 문질렀을 때 지워짐

X: 20 회를 초과하여 문질렀을 때 지워지거나 혹은 지워지지 않음

4. 상 분리 여부 확인

하드 코팅층으로부터 30 nm 이내에 전체 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자(표면 처리된 솔리드형 실리카 나노 입자) 중 70 부피% 이상의 표면

30

처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 존재하는 경우 상 분리가 일어난 것으로 결정하였다.

【표 1】

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4
평균 반사율[%]	0.53	0.52	0.51	0.53	0.51	0.55	0.68	0.71	0.80
내스크래치성[g]	700	700	700	650	700	100	100	150	100
방오성	○	○	○	○	○	△	△	△	△
상 분리 여부	○	○	○	○	○	○	○	○	○

- 5 상기 표 1을 참조하면, 실시예와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(제 1 광중합성 화합물)로부터 제조된 바인더 수지 내에 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포되는 경우, 비교예의 상 분리된 구조에 비하여 보다 낮은 반사율과 보다 향상된 내스크래치성을 나타내는 것이 확인된다. 이로써,
- 10 상기 제 1 광중합성 화합물은 하드 코팅층에 결합할 수 있는 바인더 수지를 제공함으로써 반사 방지 필름의 반사율을 더욱 낮추고 내스크래치성을 보다 향상시키는 것이 확인되며, 에폭시기, 아미노기, 스티릴과 같은 다른 반응성 관능기를 가지는 화합물로는 이러한 효과를 구현할 수 없음이 확인된다.

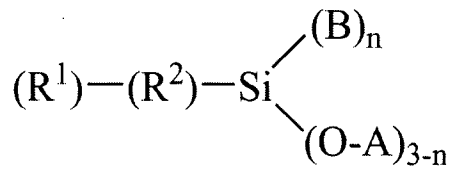
【특허청구범위】

【청구항 1】

2 종 이상의 광중합성 화합물, 광개시제, 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 및 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하며,

5 상기 2 종 이상의 광중합성 화합물 중 1 종 이상의 광중합성 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹은 $H_2C=C \begin{matrix} X \\ | \\ -Y-\xi \end{matrix}$ 이며,

10 상기 X는 수소, 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기 및 탄소수 1 내지 4의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나이고,

상기 Y는 단일결합, -CO- 또는 -COO-이며,

15 R²는 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 유래의 2가 잔기이거나, 혹은 상기 2가 잔기의 하나 이상의 수소가 하이드록시기, 카르복실기 또는 에폭시기로 치환된 2가 잔기이거나, 혹은 상기 2가 잔기의 하나 이상의 -CH₂-가 산소 원자들이 직접 연결되지 않도록 -O-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O-로 대체된 2가 잔기이고,

20 A는 수소 및 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중 어느 하나이며,

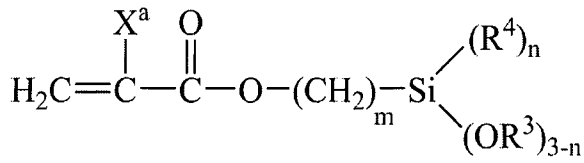
B는 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중 어느 하나이고,

n은 0 내지 2의 정수이다.

25 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 상기 X^a는 수소 혹은 메틸기이고,

R³는 수소 및 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중
 5 어느 하나이며, R⁴는 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 유래의 1가 잔기 중
 어느 하나이고,

m은 2 내지 6의 정수이며, n은 0 내지 2의 정수이다.

【청구항 3】

10 제 1 항에 있어서, 상기 2 종의 광중합성 화합물은 상기 화학식 1의
 화합물 외의 다른 광중합성 화합물로, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨
 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트,
 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트,
 15 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판
 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 폴리에톡시
 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올
 디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실
 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 스티렌,
 20 파라메틸스티렌, 우레탄 변성 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드
 아크릴레이트 올리고머, 에테르아크릴레이트 올리고머, 덴드리틱 아크릴레이트
 올리고머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 저굴절층 형성용 광경화성 코팅
 조성물.

【청구항 4】

25 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 1
 외의 다른 광중합성 화합물을 0.001:1 내지 4:1의 중량 비율로 포함하는
 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물을 추가로 포함하는 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물.

5

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 20 내지 300 중량부로 포함되는 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물.

10

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자에 비하여 0.50 g/cm³ 이상 높은 밀도를 갖는 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물.

15

【청구항 8】

제 1 항에 따른 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물을 하드 코팅층 상에 도포 및 건조하는 단계; 및

상기 단계에서 얻은 건조물을 광경화하는 단계를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법.

20

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 광경화성 코팅 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35℃ 내지 100℃에서 건조하는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

25

【청구항 10】

하드 코팅층; 및

하기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 제 1 항에 따른 광경화성 코팅 조성물의 광경화물을 포함하는 저굴절층을 포함하고,

30

상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층

전체 두께 50% 이내에 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재하는 반사 방지 필름.

【청구항 11】

5 제 10 항에 있어서, 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 전체 중 30 부피% 이상이 전체 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재하는, 반사 방지 필름.

10 【청구항 12】

제 10 항에 있어서, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재하는, 반사 방지 필름.

15 【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재하는, 반사 방지 필름.

20 【청구항 14】

제 10 항에 있어서, 상기 저굴절층은 상기 표면 처리된 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제 1 층과 상기 표면 처리된 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제 2 층을 포함하며,
상기 제 1 층이 제 2 층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층
25 간의 계면에 보다 가까이 위치하는, 반사 방지 필름.

【청구항 15】

제 10 항에 있어서, 상기 반사 방지 필름은 380 nm 내지 780 nm의 가시 광선 파장대 영역에서 0.7 % 이하의 평균 반사율을 나타내는, 반사 방지 필름.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/028(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, G02B 1/111(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/027; G02B 1/11; C08K 7/26; G02B 5/30; B32B 27/20; C08J 7/04; C08J 5/18; C08L 27/12; H01B 5/14; G06F 3/041; G03F 7/028; C09D 7/12; C09D 5/00; G02B 1/111

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, CAplus), Google & Keywords: low refractive layer, photo-curable, coating, film, reflectance, hollow type, solid type, nanoparticle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0046873 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 May 2009 See claims 1-2, 11-12, 22; and paragraphs [7], [21], [39], [41]-[42], [99], [104].	1-15
A	KR 10-2014-0006922 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 07 November 2011 See claims 1-11.	1-15
A	KR 10-2011-0121233 A (DONGGUK UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 07 November 2011 See the entire document.	1-15
A	KR 10-1405076 B1 (KOYI CO., LTD.) 01 July 2014 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2015-0137198 A (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 09 December 2015 See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 JUNE 2017 (07.06.2017)

Date of mailing of the international search report

09 JUNE 2017 (09.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001609

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0046873 A	11/05/2009	CN 101501130 A	05/08/2009
		JP 2009-545651 A	24/12/2009
		TW 200833763 A	16/08/2008
		US 2008-032053 A1	07/02/2008
		WO 2008-019077 A1	14/02/2008
KR 10-2014-0006922 A	16/01/2014	CN 103460079 A	18/12/2013
		CN 103460079 B	20/01/2016
		JP 6011527 B2	19/10/2016
		TW 201245756 A	16/11/2012
		TW 1542899 B	21/07/2016
WO 2012-147527 A1	01/11/2012		
KR 10-2011-0121233 A	07/11/2011	NONE	
KR 10-1405076 B1	01/07/2014	NONE	
KR 10-2015-0137198 A	09/12/2015	KR 10-1599540 B1	04/03/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/028(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)i, G02B 1/111(2014.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 G03F 7/027; G02B 1/11; C08K 7/26; G02B 5/30; B32B 27/20; C08J 7/04; C08J 5/18; C08L 27/12; H01B 5/14; G06F 3/041; G03F 7/028; C09D 7/12; C09D 5/00; G02B 1/111

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, CAplus), Google & 키워드: 저굴절층, 광경화성, 코팅, 필름, 반사, 중공형, 솔리드형, 나노입자



C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0046873 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2009.05.11 청구항 1-2, 11-12, 22; 및 단락 [7], [21], [39], [41]-[42], [99], [104] 참조.	1-15
A	KR 10-2014-0006922 A (다이니폰 인사츠 가부시키가이샤) 2014.01.16 청구항 1-11 참조.	1-15
A	KR 10-2011-0121233 A (동국대학교 산학협력단) 2011.11.07 전제 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-1405076 B1 ((주)코이즈) 2014.07.01 전제 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2015-0137198 A (아주대학교산학협력단) 2015.12.09 전제 문헌 참조.	1-15

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 06월 07일 (07.06.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 06월 09일 (09.06.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580 
--	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0046873 A	2009/05/11	CN 101501130 A JP 2009-545651 A TW 200833763 A US 2008-032053 A1 WO 2008-019077 A1	2009/08/05 2009/12/24 2008/08/16 2008/02/07 2008/02/14
KR 10-2014-0006922 A	2014/01/16	CN 103460079 A CN 103460079 B JP 6011527 B2 TW 201245756 A TW I542899 B WO 2012-147527 A1	2013/12/18 2016/01/20 2016/10/19 2012/11/16 2016/07/21 2012/11/01
KR 10-2011-0121233 A	2011/11/07	없음	
KR 10-1405076 B1	2014/07/01	없음	
KR 10-2015-0137198 A	2015/12/09	KR 10-1599540 B1	2016/03/04