

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 23일 (23.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/030392 A1

- (51) 국제특허분류: G02B 1/11 (2014.01) G02B 1/14 (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/009111
- (22) 국제출원일: 2016년 8월 18일 (18.08.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0116260 2015년 8월 18일 (18.08.2015) KR
10-2016-0104409 2016년 8월 17일 (17.08.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김부경 (KIM, Boo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장석훈 (JANG, Seok Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허은규 (HER, Eun Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 변진석 (BYUN, Jin Seok); 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, 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, KN, KP, 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:

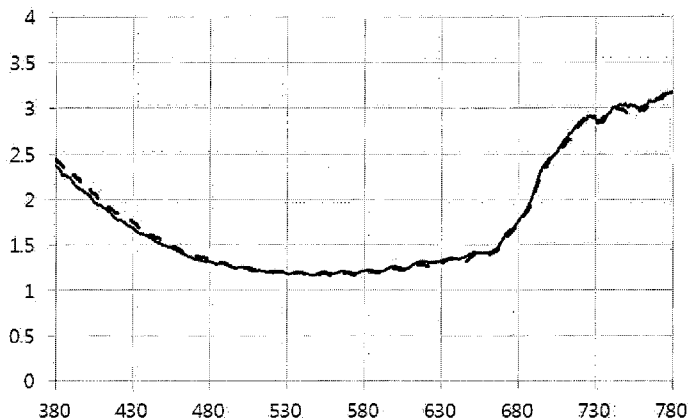
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LOW REFRACTIVE LAYER AND ANTI-REFLECTION FILM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 저굴절층 및 이를 포함하는 반사 방지 필름

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a low refractive layer and an anti-reflection film comprising same. The low refractive layer can exhibit both excellent optical properties, i.e. low reflectance and high light transmittance, and excellent mechanical properties, such as high abrasion resistance and scratch resistance, while having no adverse effect on the color of a polymer resin forming the low refractive layer. In particular, the low refractive layer can maintain said excellent physical properties, even after alkali treatment, due to excellent alkali resistance. Accordingly, in the case of being introduced to a display device, the low refractive layer can simplify the production process and is expected to significantly increase the production rate and output.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/030392 A1



- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 저굴절층 및 이를 포함하는 반사 방지 필름에 관한 것이다. 상기 저굴절층은 저굴절층을 형성하는 고분자 수지의 색상에 악영향을 미치지 않으면서 낮은 반사율 및 높은 투광율의 우수한 광학 특성과 높은 내마모성 및 내스크래치성 등의 우수한 기계적 물성을 동시에 나타낼 수 있다. 특히, 상기 저굴절층은 우수한 내알칼리성으로 인해, 알칼리 처리 후에도 상술한 우수한 물성을 유지할 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층을 디스플레이 장치에 도입할 경우 제조 공정을 단순화할 수 있고 생산 속도 및 생산량을 현저하게 증대시킬 것으로 기대된다.

【명세서】

【발명의 명칭】

저굴절층 및 이를 포함하는 반사 방지 필름

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 8월 18일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0116260 호 및 2016년 8월 17일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0104409 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 저굴절층 및 상기 저굴절층과 하드 코팅층을 포함하는 반사 방지 필름에 관한 것이다.

【배경기술】

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

15 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.

20 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.

25 상기 AR 코팅을 이용한 필름으로는 기재 필름 상에 하드 코팅층(고굴절률층), 저반사 코팅층 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.

30 이에 따라, 외부로부터 입사되는 빛의 절대 반사량을 줄이고, 표면의

내스크래치성을 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나 이에 따른 물성 개선의 정도가 미흡한 실정이다. 또한, 반사 방지 필름에 적용되는 고분자 필름에 내스크래치성을 높이기 위해 무기 첨가제 등을 첨가하는 등의 방법이 알려져 있는데, 이에 따르면 상기 고분자 필름의 내알칼리성이 크게 저하되어
 5 편광판 등의 제조 과정에 적용하기에는 부적합해지는 한계가 있었다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 우수한 광학 특성 및 기계적 특성을 나타낼 수 있는 저굴절층을 제공한다.

10 또한, 본 발명은 상기 저굴절층을 포함하는 반사 방지 필름을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 저굴절층 및 이를 포함하는 반사 방지 필름 등에 대해 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 하기 식 1을 만족하는 저굴절층이 제공된다.

15 [식 1]

$$0.5 \geq \Delta b^* = |b^*_1 - b^*_0|$$

상기 식 1에서,

b^*_0 은 상기 저굴절층의 국제 조명 위원회가 정한 $L^*a^*b^*$ 색 좌표계의 b^* 값이며,

20 b^*_1 은 상기 저굴절층을 30℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦은 다음, 55℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에 30초간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦아 준비한 필름에 대하여 b^*_0 를 측정된 방법과 같이 측정된 $L^*a^*b^*$ 색 좌표계의 b^* 값이다.

본 명세서에서 용어 저굴절층은 낮은 굴절률을 갖는 층을 의미할 수
 25 있으며, 예를 들면, 약 1.2 내지 1.6의 굴절률을 나타내는 층을 의미할 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 저굴절층은 가시 광선 영역에 대한 반사율 및 색상 등의 광학 물성과 내스크래치성 등의 기계적 물성이 우수한 특성을 갖는다. 이에 따라, 상기 저굴절층은 디스플레이 장치에 사용되어 영상의 품질 저하 없이
 30 외부 충격 혹은 자극 등으로부터 장치 표면을 효과적으로 보호할 수 있다.

뿐만 아니라 상기 저굴절층은 알칼리에 노출되어도 상술한 물성의 변화가 매우 작은 특성을 갖는다. 이러한 높은 내알칼리성으로 인해, 상기 저굴절층은 디스플레이 장치의 제조 공정 시에 저굴절층을 보호하기 위해 필수적으로 수행되는 보호 필름의 부착 및 탈착 공정을 생략할 수 있으며, 이에 따라

5 디스플레이 장치의 생산 공정을 단순화하고 생산 단가를 낮출 수 있다. 특히, 상기 저굴절층은 고온에서의 내알칼리성도 우수하여 디스플레이 장치의 제조 공정의 제조 조건을 보다 가혹한 조건으로 조절하여 장치의 품질 저하 없이 생산 속도 및 생산성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

보다 구체적으로, 상기 저굴절층은 상술한 식 1을 만족할 수 있다. 상기

10 식 1에서, b^*_0 은 저굴절층의 초기 색상을 평가할 수 있는 값이며, b^*_1 은 알칼리 처리된 저굴절층의 색상을 평가할 수 있는 값이다. 이때, 상기 저굴절층은 2회에 걸쳐 알칼리로 처리되며, 특히 2번째 알칼리 처리는 고온의 수산화나트륨 수용액에 의해 수행된다. 이에 따라, 상기 식 1의 알칼리 처리 전후의 저굴절층의 색상 변화 정도를 통해 저굴절층의 고온에서의 내알칼리성을 평가할

15 수 있다. 상기 알칼리 처리 조건은 식 1에 기재된 바와 같으며, 알칼리 처리와 관련된 자세한 내용은 후술하는 실험예를 참고할 수 있다. 또한, 알칼리 처리 전후의 저굴절층에 대한 $L^*a^*b^*$ 색 좌표계의 b^* 값의 평가 방법과 관련된 자세한 내용도 후술하는 실험예를 참고할 수 있다.

일 구현예에 따른 저굴절층은 우수한 내알칼리성으로 인해 식 1의 알칼리

20 처리 전후의 색상 변화 정도(Δb^*)가 0.5 이하, 0.45 이하 혹은 0.4 이하일 수 있다. 상기 저굴절층은 고온의 알칼리 처리 후에도 색상 변화가 없을 수 있으므로, 식 1의 Δb^* 는 0일 수 있다.

기존의 저굴절층에는 가시 광선 영역에서 낮은 반사율을 나타내기 위해 혹은 내스크래치성을 개선하기 위해 무기 충전제 등이 첨가되었다. 그러나,

25 이러한 무기 충전제는 저굴절층의 내알칼리성을 크게 저하시켜 알칼리 처리 공정을 필수적으로 수반하는 디스플레이 장치의 제조 공정에 저굴절층을 적용시키기 어렵게 하였으며, 저굴절층을 착색시켜 디스플레이 장치의 영상 품질에 악영향을 미치는 문제가 있었다.

그러나, 상기 일 구현예에 따른 저굴절층은 저굴절층에 포함된 고분자

30 수지의 색상 변화 없이 혹은 색상 변화를 최소화하면서 우수한 내스크래치성 및

내알칼리성 등의 특성을 나타낼 수 있다. 일 예로, 상기 저굴절층의 알칼리 처리 전의 b^* 값(식 1의 b^*_0 값)은 1 내지 -8 혹은 1 내지 -5일 수 있다.

상기 $L^*a^*b^*$ 색 좌표계에서 b^* 값은 양수이면 황색에 치우친 색을 나타내며, 음수이면 청색에 치우친 색을 나타낸다. 따라서, 상기 일 구현예에 따른
5 저굴절층은 상술한 바와 같은 색 좌표값을 나타내어 디스플레이 장치 영상의 품질 변화 없이 영상을 그대로 투과시키면서 눈부심 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

또한, 상기 일 구현예에 따른 저굴절층은 상술한 바와 같이 우수한 내알칼리성을 나타내어 고온의 알칼리에 노출되어도 색상 변화가 거의 없는
10 특성을 갖는다. 일 예로, 상기 저굴절층의 알칼리 처리 후의 b^* 값(식 1의 b^*_1 값)은 1.5 내지 -8.5, 1 내지 -8, 0 내지 -8 혹은 1.5 내지 -5.5일 수 있다.

한편, 상기 일 구현예에 따른 저굴절층은 우수한 내알칼리성으로 인해 하기 식 2를 만족할 수 있다.

[식 2]

15 $30\% \geq \Delta S = [(S_0 - S_1)/S_0] \times 100$

상기 식 2에서,

S_0 는 #0000 등급의 스틸울에 하중을 걸고 24rpm의 속도로 10회 왕복하며 저굴절층의 표면을 문질렀을 때, 스크래치가 발생되지 않는 최대 하중이며,

S_1 은 상기 저굴절층을 30℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에
20 2분간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦은 다음, 55℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에 30초간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦아 준비한 상기 필름에 대하여 S_0 를 측정하는 방법과 같이 측정된 스크래치가 발생되지 않는 최대 하중이다.

상기 식 2의 하중의 단위는 $g/(2*2cm^2)$ 이고, 이는 가로 2cm, 세로 2cm의
25 면적($2*2cm^2$) 당 무게(g)를 의미한다.

상기 식 2에서 S_0 는 저굴절층의 초기 내스크래치성을 평가할 수 있는 값이며, S_1 은 알칼리 처리된 저굴절층의 내스크래치성을 평가할 수 있는 값이다. 이때, 상기 알칼리 처리 조건은 식 1과 동일하며, 알칼리 처리 전후의 저굴절층에 대한 내스크래치성은 식 2에 기재된 바와 같이 평가될 수 있고,
30 내스크래치성의 평가 방법과 관련된 자세한 내용은 후술하는 실험예를 참고할 수

있다.

일 구현예에 따른 저굴절층은 우수한 내알칼리성으로 인해 식 2의 알칼리 처리 전후의 내스크래치성의 변화율(ΔS)이 30% 이하, 25% 이하, 20% 이하 혹은 15% 이하일 수 있다. 또한, 상기 저굴절층은 고온의 알칼리 처리 후에도 변함
5 없는 내스크래치성을 나타낼 수 있으므로, 식 2의 ΔS 는 0%일 수 있다.

한편, 상기 저굴절층은 상술한 바와 같이 내스크래치성 등의 기계적 물성이 우수한 특성을 갖는다. 일 예로, 상기 저굴절층의 알칼리 처리 전의 내스크래치성(식 2의 S_0 값)은 약 250 내지 800g/(2*2cm²) 혹은 약 300 내지 800g/(2*2cm²) 정도일 수 있다. 또한, 상기 저굴절층은 우수한 내알칼리성으로
10 인해 알칼리 처리 후에도 우수한 내스크래치성을 나타낼 수 있다. 일 예로, 상기 저굴절층의 알칼리 처리 후의 내스크래치성(식 2의 S_1 값)은 약 200 내지 800g/(2*2cm²) 혹은 약 230 내지 800g/(2*2cm²) 정도일 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 저굴절층은 상술한 우수한 광학 특성 및 기계적 특성과 함께 가시 광선 영역에서의 최소 반사율을 나타낼 수 있다. 보다
15 구체적으로, 상기 저굴절층은 약 480 내지 680nm의 파장 영역 혹은 약 500 내지 580nm의 파장 영역에서 최소 반사율을 나타내어 디스플레이 장치의 눈부심 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

또한, 상기 일 구현예에 따른 저굴절층은 가시 광선 영역에서 매우 낮은 반사율을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 저굴절층은 380 내지 780nm
20 파장 영역의 광에 대한 평균 반사율이 0.9 내지 2.5%, 0.9 내지 2.2%, 0.9 내지 2.0%, 0.9 내지 1.5% 혹은 1 내지 1.3%일 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층이 디스플레이 장치에 도입되면 외부에서 입사되는 빛에 의한 눈부심 현상을 방지할 수 있다.

상기 저굴절층의 평균 반사율 및 색 좌표값은 분광광도계를 이용하여
25 측정될 수 있다. 구체적으로, 상온에서 sampling interval 1 nm (2nm 이하가 바람직하나, 5nm로도 조절 가능), time constant 0.1 sec, slit width 20 nm, medium scanning speed로 측정 조건을 고정하고, 저굴절층의 양면 중 광을 조사할 면의 반대면을 광이 투과되지 못하도록 암색화하고, 다른 면에 380nm 내지 780nm 파장 영역의 광을 조사하여 반사율 및 색 좌표값을 측정할 수 있다.
30 이때, 상기 저굴절층이 기재 필름; 혹은 후술하는 바와 같이 기재 필름 상에

형성된 하드 코팅층에 형성되어 있다면, 기재 필름의 저굴절층 혹은 하드 코팅층이 형성되지 않은 면을 광이 투과되지 못하도록 암색화할 수 있다. 일 예로, 상기 암색화는 해당 면에 검정 테이프를 붙여 수행될 수 있다.

또한, 상기 저굴절층이 요철이 없는 평평한 표면을 가질 경우 5°의 입사각으로 광을 조사하고 5°의 반사각으로 반사된 광을 측정하여, 표준 시료 물질(BaSO₄와 95% Al 거울, Shimadzu 제공)의 측정 값을 기준으로, 상기 저굴절층의 파장에 따른 반사율을 측정하게 된다(measure 모드). 그리고, UV-2401PC color analysis 프로그램을 통해 상기 반사율로부터 평균 반사율 및 색 좌표값을 도출할 수 있다.

반면, 상기 저굴절층이 요철이 있는 표면을 가질 경우, 광을 저굴절층에 수직으로 입사시키고 전 방향으로 산란되어 반사되는 광을 측정하여, 표준 시료 물질(BaSO₄, Shimadzu 제공)의 측정 값을 기준으로, 상기 저굴절층의 파장에 따른 반사율을 측정하게 된다(100%T 모드). 그리고, UV-2401PC color analysis 프로그램을 통해 상기 반사율로부터 평균 반사율 및 색 좌표값을 도출할 수 있다.

상술한 바와 같이 우수한 광학 특성 및 기계적 특성을 나타낼 수 있는 일 구현예에 따른 저굴절층은 광중합성 화합물, 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane), -O-CF₂CF₂-O-CF₃를 포함하는 불소계 화합물, 무기 입자 및 광중합 개시제를 포함하는 광경화성 코팅 조성물을 광경화시켜 얻은 광경화물을 포함할 수 있다.

본 명세서에서 광중합성 화합물은 빛이 조사되면, 예를 들어, 가시 광선 또는 자외선이 조사되면 중합 반응을 일으키는 화합물을 통칭한다.

상기 광경화성 코팅 조성물에는 광중합성 화합물로서 (메트)아크릴로일[(meth)acryloyl]기 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머가 포함될 수 있다. 상기 단량체 또는 올리고머는 (메트)아크릴로일기 또는 비닐기를 1 이상, 2 이상 또는 3 이상 포함할 수 있다. 본 명세서에서 (메트)아크릴[(meth)acryl]은 아크릴(acryl) 및 메타크릴(methacryl) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

상기 (메타)아크릴로일기를 포함한 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, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트,
 트리메틸올프로판 플리에톡시 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜
 디(메트)크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 에틸헥실
 5 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트 또는 이들의 2종 이상의
 혼합물이나, 또는 우레탄 변성 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트
 올리고머, 에테르아크릴레이트 올리고머, 덴드리틱 아크릴레이트 올리고머 또는
 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

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

상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물의 함량은 최종
 제조되는 저굴절층의 기계적 물성 등을 고려하여 상기 광경화성 코팅 조성물의
 15 고형분에 대하여 20 중량% 내지 80 중량%, 30 중량% 내지 70 중량% 혹은 30
 중량% 내지 65 중량%로 조절될 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분은 상기 광경화성 코팅 조성물 중
 액상의 성분, 예를 들어, 후술하는 바와 같이 선택적으로 포함될 수 있는 유기
 용매 등의 성분이 제외된 고체 성분만을 의미한다.

20 상기 광경화성 코팅 조성물에는 반응성 작용기가 1 이상 치환된
 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane)이 포함되어, 착색 없이 낮은 반사율 및
 높은 투광율을 구현할 수 있고, 내알칼리성을 향상시킴과 동시에 우수한
 내마모성 또는 내스크래치성을 확보할 수 있는 저굴절층을 제공할 수 있다.

이러한 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 상기
 25 광중합성 화합물 100 중량부 대비 0.5 내지 25 중량부, 1 내지 20 중량부, 1.5
 내지 19 중량부 또는 2 내지 15 중량부로 포함될 수 있다. 또한, 상기 광경화성
 코팅 조성물 중 상기 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 함량은
 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분에 대하여 1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량%
 내지 20 중량%, 1 중량% 내지 15 중량% 혹은 1 중량% 내지 10 중량%로 조절될 수
 30 있다.

만일 상기 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 함량이 상술한 범위 미만이면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 고분자 수지의 내알칼리성이나 내스크래치성을 충분히 확보하기 어려울 수 있다. 반면, 상기 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 함량이 5 상술한 범위를 초과하면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 제조되는 저굴절층의 투명도가 저하될 수 있으며, 내스크래치성이 오히려 저하될 수 있다.

상기 폴리실세스퀴옥산에 치환될 수 있는 반응성 작용기는, 알코올, 아민, 카르복실산, 에폭사이드, 이미드, (메트)아크릴레이트, 니트릴, 노보넨, 올레핀[알릴(ally), 사이클로알케닐(cycloalkenyl) 또는 비닐디메틸실릴 등], 10 폴리에틸렌글리콜, 싸이올 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 에폭사이드 또는 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 반응성 작용기가 에폭사이드인 경우에는 반응성 작용기로서 2-[3,4-에폭시사이클로헥실]에틸기 혹은 3-글리시독시프로필기(3-glycidoxypropyl) 등이 도입될 수 있으며, (메트)아크릴레이트인 경우에는 15 반응성 작용기로서 (메트)아크릴로일옥시알킬기(이때, 알킬기는 탄소수 1 내지 6일 수 있음) 등이 도입될 수 있다.

본 명세서에서 폴리실세스퀴옥산이 반응성 작용기로 상기 광중합성 화합물과 동일한 작용기를 채용한다 하더라도 실록산 결합(-Si-O-)을 골격으로 20 하는 폴리실세스퀴옥산은 광중합성 화합물에 포함되지 않는 것으로 규정한다.

한편, 상기 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 상술한 반응성 작용기 이외에 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 25 선택된 1종 이상의 비반응성 작용기로 추가 치환될 수 있다. 이와 같이 상기 폴리실세스퀴옥산의 표면이 반응성 작용기와 비반응성 작용기로 치환됨에 따라, 상기 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산에서 실록산 결합(-Si-O-)이 분자 내부에 위치하면서 외부로 노출되지 않게 되어 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 고분자 수지의 내알칼리성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 폴리실세스퀴옥산에 반응성 작용기와 함께 30 도입되는 비반응성 작용기가 탄소수 6 이상의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기;

탄소수 6 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 또는 탄소수 6 내지 30의 사이클로알킬기인 경우, 저굴절층의 내알칼리성을 보다 향상시킬 수 있다.

상기 폴리실세스퀴옥산은 $(RSiO_{1.5})_n$ 로 표기될 수 있으며(이때, n은 4 내지 30 또는 8 내지 20이고, R은 각각 독립적으로 반응성 작용기; 혹은 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 비반응성 작용기임), 랜덤, 사다리형, 케이지(cage) 및 부분적인 케이지(cage) 등의 다양한 구조를 가질 수 있다.

이 중, 상술한 특성을 보다 향상시키기 위해, 상기 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산으로서, 1개 이상의 반응성 작용기로 치환되어 있고 케이지(cage) 구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)을 사용할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 다면체 올리고머 실세스퀴옥산은 분자 중 8 내지 20개의 실리콘을 포함할 수 있다.

이러한 1 이상의 반응성 작용기로 치환되어 있고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)의 예로는, TMP DiolIsobutyl POSS, Cyclohexanediol Isobutyl POSS, 1,2-PropanediolIsobutyl POSS, Octa(3-hydroxy-3 methylbutyldimethylsiloxy) POSS 등 알코올이 1 이상 치환된 POSS; AminopropylIsobutyl POSS, AminopropylIsooctyl POSS, Aminoethylaminopropyl Isobutyl POSS, N-Phenylaminopropyl POSS, N-Methylaminopropyl Isobutyl POSS, OctaAmmonium POSS, AminophenylCyclohexyl POSS, AminophenylIsobutyl POSS 등 아민이 1 이상 치환된 POSS; Maleamic Acid-Cyclohexyl POSS, Maleamic Acid-Isobutyl POSS, Octa Maleamic Acid POSS 등 카르복실산이 1 이상 치환된 POSS; EpoxyCyclohexylIsobutyl POSS, Epoxycyclohexyl POSS, Glycidyl POSS, GlycidylEthyl POSS, GlycidylIsobutyl POSS, GlycidylIsooctyl POSS 등 에폭사이드가 1 이상 치환된 POSS; POSS Maleimide Cyclohexyl, POSS Maleimide Isobutyl 등 이미드가 1 이상 치환된 POSS; AcryloIsobutyl POSS, (Meth)acrylIsobutyl POSS, (Meth)acrylate Cyclohexyl POSS, (Meth)acrylate Isobutyl POSS, (Meth)acrylate Ethyl POSS, (Meth)acrylEthyl POSS,

(Meth)acrylate Isooctyl POSS, (Meth)acrylIsooctyl POSS, (Meth)acrylPhenyl POSS, (Meth)acryl POSS, Acrylo POSS 등 (메타)아크릴레이트가 1 이상 치환된 POSS; CyanopropylIsobutyl POSS 등의 니트릴기가 1 이상 치환된 POSS; NorbornenylethylEthyl POSS, NorbornenylethylIsobutyl POSS, Norbornenylethyl

5 DiSilanoIsobutyl POSS, Trisnorbornenyl Isobutyl POSS 등 노보넨기가 1 이상 치환된 POSS; AllylIsobutyl POSS, MonoVinylIsobutyl POSS, OctaCyclohexenyldimethylsilyl POSS, OctaVinyl dimethylsilyl POSS, OctaVinyl POSS 등 비닐기 1 이상 치환된 POSS; AllylIsobutyl POSS, MonoVinylIsobutyl POSS, OctaCyclohexenyldimethylsilyl POSS, OctaVinyl dimethylsilyl POSS,

10 OctaVinyl POSS 등의 올레핀이 1 이상 치환된 POSS; 탄소수 5 내지 30의 PEG가 치환된 POSS; 또는 MercaptopropylIsobutyl POSS 또는 MercaptopropylIsooctyl POSS 등의 싸이올기가 1 이상 치환된 POSS; 등을 들 수 있다.

또한, 상기 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개 이상에는 반응성 작용기가 도입될 수 있으며, 반응성 작용기가 도입되지 않은

15 실리콘들에는 상술한 비반응성 작용기가 치환될 수 있다.

상기 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개에 반응성 작용기가 도입되면 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 고분자 수지의 기계적 물성을 크게 향상시킬 수 있다. 그리고, 나머지

20 실리콘들에 비반응성 작용기가 도입되면, 분자 구조적으로 입체적인 장애(Steric hinderance)가 나타나 실록산 결합(-Si-O-)이 외부로 노출될 가능성을 크게 낮출 수 있다. 이에 따라, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 고분자 수지의 내알칼리성을 크게 향상시킬 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 폴리실세스퀴옥산에 반응성 작용기 및 비반응성 작용기가 함께 치환되는 경우, 상기 폴리실세스퀴옥산에 치환된 비반응성

25 작용기에 대한 반응성 작용기의 몰비(반응성 작용기의 몰수/비반응성 작용기의 몰수)는 0.20 이상 또는 0.30 이상일 수 있고, 또한 0.20 내지 6.00, 0.30 내지 4.00 또는 0.40 내지 3.00 일 수 있다.

상기 폴리실세스퀴옥산에 치환되는 반응성 작용기 및 비반응성 작용기 간의 비율이 상기 범위인 경우, 상기 폴리실세스퀴옥산 분자에서 입체적인

30 장애가 극대화될 수 있고, 이에 따라 실록산 결합(-Si-O-)이 외부로 노출될

염려가 현저하게 감소되어 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 고분자 수지의 기계적 물성이나 내알칼리성을 크게 향상시킬 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물은 $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$ 를 포함하는 불소계 화합물을 포함한다.

- 5 본 명세서에서 불소계 화합물은 2,000g/mol 이상의 중량평균분자량을 가지며 불소로 치환된 화합물을 의미하며, 이러한 화합물은 상술한 광중합성 화합물의 정의에 포함되지 않는 것으로 규정한다.

 특히, 상기 불소계 화합물은 $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$ 를 포함하여, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 제조되는 저굴절층은 보다 낮은 반사율 및 향상된 투광율을
10 가질 수 있고 아울러 보다 향상된 내알칼리성 및 내스크래치성을 나타낼 수 있다.

 상기 불소계 화합물은 $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$ 와 함께 $-O-(CF_2)_n-O-$ (여기서 n은 1 내지 3의 정수이다) 및 $-O-CF_2CF_2CF_3$ 를 포함하여 상술한 물성을 보다 향상시킬 수 있다.

 상기 불소계 화합물에는 1 이상의 광반응성 작용기가 도입되어 있으며,
15 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
20 (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 비닐(vinyl)기 또는 머캅토(merapto)기 등을 들 수 있다.

 상기 불소계 화합물은 1 중량% 내지 25 중량%의 불소 함량을 가질 수 있다. 상기 불소계 화합물에서 불소의 함량이 상기 범위 미만이면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어지는 최종 결과물의 표면으로 불소 성분이
25 충분히 배열하지 못하여 내알칼리성 등의 물성을 충분히 확보하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 불소계 화합물에서 불소의 함량이 상기 범위를 초과하면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어지는 최종 결과물의 표면 특성이 저하되거나
 최종 결과물을 얻기 위한 후단 공정 중에 불량품 발생률이 높아질 수 있다.

 상기 불소계 화합물은 규소; 또는 규소 화합물로부터 유래한 측쇄 혹은 반복단위를 더 포함할 수 있다. 상기 불소계 화합물이 규소 혹은 규소 화합물
30 유래의 측쇄나 반복단위를 포함할 경우, 규소의 함량은 불소계 화합물에 대하여

0.1 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 불소계 화합물에 포함되는 규소는 상기 구현예의 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층에 헤이즈(haze)가 발생하는 것을 방지하여 투명도를 높이는 역할을 할 수 있다. 한편, 상기 불소계 화합물 중 규소의 함량이 상기 범위를 초과하면 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층의 내알칼리성이 저하될 수 있다.

상기 불소계 화합물은 2,000 내지 200,000g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 불소계 화합물의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내알칼리성을 갖지 못할 수 있다. 또한, 상기 불소계 화합물의 중량평균분자량이 너무 크면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내구성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다. 본 명세서에서 중량평균분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미한다.

구체적으로, 상기 불소계 화합물은 i) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 지방족 화합물 또는 지방족 고리 화합물; ii) 상기 지방족 화합물 또는 지방족 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 있다.

저굴절층이 상기 식 1을 충족할 정도로 고온의 내알칼리성을 나타내기 위해서는 알칼리 용액이 저굴절층 내부로 침투하거나 흡수되지 않도록 저굴절층의 표면에는 충분한 함량의 불소가 분포해야 하며, 만일 저굴절층 내부로 알칼리 용액이 침투 혹은 흡수되더라도 이러한 알칼리 용액에 견딜 수 있도록 가교 밀도가 높아야 한다.

본 발명의 저굴절층의 표면에는 상기 불소계 화합물의 경화물이 분포되어 있어 저굴절층을 알칼리로 처리하더라도 알칼리 용액이 저굴절층 내부로 침투하거나 흡수되는 것을 방지할 수 있다. 하지만, 상기 불소계 화합물은 상술한 광중합성 화합물에 비해 분자량이 크며 동일 부피 또는 중량에 대해 더 적은 함량의 광반응성 작용기를 가지기 때문에 광중합성 화합물의 함량이

감소하고 불소계 화합물의 함량이 증가하는 경우 저굴절층의 가교 밀도가 저하되는 경향이 있다.

따라서, 저굴절층의 표면에서부터 내부까지 상기 불소계 화합물의 경화물이 과량 존재하는 경우에는 저굴절층의 가교 밀도가 저하되어 우수한 내알칼리성을 나타내기 어렵다.

저굴절층이 상기 식 1을 충족할 정도로 고온의 내알칼리성을 나타내기 위해서는 불소계 화합물의 경화물이 대부분 저굴절층의 표면에 존재해야 한다. 상기 불소계 화합물의 경화물이 대부분 저굴절층의 표면에 존재하기 위해서는 광경화성 코팅 조성물 내의 상기 불소계 화합물의 함량을 조절하는 것이 중요하다.

구체적으로, 상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 75 중량부, 1 내지 50 중량부, 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부 혹은 1 내지 15 중량부의 불소계 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 불소계 화합물의 함량은 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분에 대하여 0.5 중량% 내지 50 중량%, 0.5 중량% 내지 30 중량%, 0.5 중량% 내지 20 중량% 혹은 1 중량% 내지 15 중량%로 조절될 수 있다.

상기 광중합성 화합물 대비 상기 불소계 화합물이 과량으로 첨가되는 경우 상기 광경화성 코팅 조성물의 코팅성이 저하되거나 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층의 가교 밀도가 저하되어 충분한 내알칼리성, 내구성, 내스크래치성 등을 나타내지 못할 수 있다. 또한, 상기 광중합성 화합물 대비 상기 불소계 화합물의 양이 너무 적으면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층 표면에 충분한 함량의 불소가 분포되지 못해 저굴절층이 충분한 내알칼리성을 갖지 못할 수 있다.

한편, 상기 광경화성 코팅 조성물은 나노 미터 또는 마이크로 미터 단위의 직경을 갖는 무기 입자를 포함한다.

구체적으로, 상기 무기 입자는 10 내지 100nm의 수평균 입경을 갖는 중공 실리카 입자(silica hollow particle)일 수 있다. 상기 중공 실리카 입자는 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 실리카 입자로서, 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 실리카 입자를 의미한다. 상기 중공 실리카 입자는 속이 찬 입자에 비하여 낮은 굴절률을 가져 우수한 반사 방지 특성을

나타낼 수 있다.

상기 무기 입자는 수평균 입경이 10 내지 100nm, 20 내지 70nm 혹은 30 내지 70nm인 것일 수 있으며, 입자의 형상은 구상인 것이 바람직하지만, 부정형이라도 무방하다.

5 또한, 상기 무기 입자로는 그 표면이 불소계 화합물로 코팅된 것을 단독으로 사용하거나, 혹은 이를 불소계 화합물로 표면이 코팅되지 않는 무기 입자와 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 무기 입자의 표면을 불소계 화합물로 코팅하면 표면 에너지를 보다 낮출 수 있어, 상기 광경화성 코팅 조성물 내에서
10 상기 무기 입자가 보다 균일하게 분포할 수 있다. 이에 따라, 이러한 무기 입자를 포함하는 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어지는 필름은 보다 향상된 내구성이나 내스크래치성을 나타낼 수 있다.

상기 무기 입자의 표면에 불소계 화합물을 코팅하는 방법으로 통상적으로 알려진 입자 코팅 방법이나 중합 방법 등이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 무기 입자 및 불소계 화합물을 물과 촉매의 존재 하에서
15 졸-겔 반응시켜서 가수 분해 및 축합 반응을 통해 상기 무기 입자의 표면에 불소계 화합물을 결합시키는 방법 등이 사용될 수 있다.

그리고, 상기 무기 입자는 소정의 분산매에 분산된 콜로이드상으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 무기 입자를 포함하는 콜로이드상은 분산매로 유기 용매를 포함할 수 있다.

20 상기 무기 입자의 콜로이드상에서 무기 입자의 고형분 함량은 상기 광경화성 코팅 조성물 중 무기 입자의 함량 범위나 상기 광경화성 코팅 조성물의 점도 등을 고려하여 결정될 수 있다. 일 예로, 상기 콜로이드상 중 상기 무기 입자의 고형분 함량은 5 중량% 내지 60 중량%일 수 있다.

여기서, 상기 분산매 중 유기 용매로는 메탄올, 이소프로필알코올,
25 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 혼합물이 사용될 수 있다.

30 상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여

상기 무기 입자를 10 내지 320 중량부, 20 내지 200 중량부 혹은 30 내지 200 중량부로 포함할 수 있다. 또한, 상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 무기 입자의 함량은 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분에 대하여 10 중량% 내지 80 중량%, 20 중량% 내지 70 중량% 혹은 20 중량% 내지 60 중량%로 조절될 수 있다.

5 만일 상기 무기 입자가 과량으로 첨가되면 고분자 수지의 함량 저하로 인하여 코팅막의 내스크래치성이나 내마모성이 저하될 수 있다.

상기 광중합 개시제로는 광경화성 코팅 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 화합물이면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 구체적으로 벤조페논계 화합물, 아세토펜계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계
10 화합물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 광중합 개시제는 1 내지 100 중량부, 1 내지 50 중량부 혹은 1 내지 20 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 또한, 상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합 개시제의 함량은
15 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분에 대하여 0.1 중량% 내지 15 중량%, 1 중량% 내지 10 중량% 혹은 3 중량% 내지 7 중량%로 조절될 수 있다.

상기 광중합 개시제의 양이 너무 적으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화 단계에서 미경화되어 잔류하는 물질이 발생할 수 있다. 상기 광중합 개시제의 양이 너무 많으면, 미반응 개시제가 불순물로 잔류하거나 가교 밀도가 낮아져서 제조되는 필름의 기계적 물성이 저하되거나 반사율이 크게 높아질 수
20 있다.

한편, 상기 광경화성 코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는
25 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, iso-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류; 에틸아세테이트, iso-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류; 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

30 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 필름에 줄무늬가 생기는 등 불량 발생 수 있다. 또한, 상기 유기 용매의 과량 첨가시 고형분 함량이 낮아져, 코팅 및 성막이 충분히 되지 않아서 필름의 물성이나 표면 특성이 저하될 수 있고, 건조 및 경화 과정에서 불량이 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 광경화성 코팅 조성물은 포함되는 성분들의 전체 고형분의 농도가 1 내지 50 중량%, 또는 2 내지 20 중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

10 이러한 광경화성 코팅 조성물은 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 방법에 따라 도포 및 광경화되어 상술한 저굴절층을 제공할 수 있다.

우선, 상기 광경화성 코팅 조성물은 소정의 기재 상에 도포될 수 있다. 이때, 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 저굴절층의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재가 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

15 상기 광경화성 코팅 조성물은 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 방법 및 장치를 이용하여 도포될 수 있으며, 예를 들어, Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법 또는 2 roll 코팅법 등을 통해 도포될 수 있다.

상기 저굴절층은 1nm 내지 300nm 또는 50nm 내지 200nm의 두께를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 소정의 기재 상에 도포되는 상기 광경화성 코팅 조성물의 두께는 약 1nm 내지 300nm, 또는 50nm 내지 200nm로 조절될 수 있다.

상기와 같이 광경화성 코팅 조성물을 기재 상에 도포한 후, 200 내지 400nm 파장 영역의 자외선 또는 가시 광선을 조사하여 상기 광경화성 코팅 조성물을 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 광경화 단계는 질소 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이에 따라, 광경화 단계 전 혹은 광경화 단계 중에 질소 퍼징이 추가로 수행될 수 있다.

상기와 같이 광경화성 코팅 조성물로부터 제조된 저굴절층은 광중합성 화합물, 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산 및 -O-CF₂CF₂-O-CF₃를

포함하는 불소계 화합물 간의 가교 중합체를 포함하는 고분자 수지와 상기 고분자 수지에 분산된 무기 입자를 포함할 수 있다.

그러나, 본 발명의 저굴절층은 상술한 성분 및 조성에 의해서만 형성되는 것은 아니며, 상기 식 1을 만족할 수 있다면 상술한 내용을 참고하여 다양한
5 성분 및 조성으로 형성될 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 저굴절층; 및 상기 저굴절층의 일면 상에 형성된 하드 코팅층을 포함하는 반사 방지 필름이 제공된다. 상기 저굴절층에 대하여는 앞서 자세하게 설명하였으므로 여기서는 자세한 설명을 생략하기로 한다.

10 상기 하드 코팅층으로는 통상적으로 알려진 하드 코팅층이 특별한 제한 없이 채용될 수 있다.

일 예로, 상기 하드 코팅층은 광경화성 수지 및 중량평균분자량이 10,000g/mol 이상인 (공)중합체(이하, 고분자량 (공)중합체라 함)를 포함하는 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 유기 또는 무기 미립자를 포함할 수
15 있다. 본 명세서에서 (공)중합체는 공중합체(co-polymer) 및 단독중합체(homopolymer) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

상기 고분자량 (공)중합체는 셀룰로오스계 폴리머, 아크릴계 폴리머, 스티렌계 폴리머, 에폭사이드계 폴리머, 나일론계 폴리머, 우레탄계 폴리머 및 폴리올레핀계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 폴리머를 포함할
20 수 있다.

상기 하드 코팅층에 포함되는 광경화성 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광중합성 화합물의 중합체로서, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물로는 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트
25 올리고머, 폴리에스테르 아크릴레이트 및 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 반응성 아크릴레이트 올리고머 군; 및 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세린 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸프로판 에톡시레이트
30 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜

디아크릴레이트 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 다관능성 아크릴레이트 단량체 군에서 선택되는 1 종 이상이 사용될 수 있다.

상기 유기 또는 무기 미립자는 입경이 1 내지 10 μm 일 수 있다.

상기 유기 또는 무기 미립자는 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 에폭시계 수지 및 나일론 수지로 이루어진 군에서 선택된 유기 미립자이거나 산화규소, 이산화티탄, 산화인듐, 산화주석, 산화지르코늄 및 산화아연으로 이루어진 군에서 선택된 무기 미립자일 수 있다.

상기 하드 코팅층은 유기 또는 무기 미립자, 광중합성 화합물, 광개시제 및 고분자량 (공)중합체를 포함하는 코팅 조성물로부터 형성될 수 있다. 이러한 하드 코팅층을 포함하는 반사 방지 필름은 눈부심 방지 효과가 탁월하다.

한편, 상기 하드 코팅층의 또 다른 일 예로, 광경화성 수지를 포함하는 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅층을 들 수 있다.

상기 하드 코팅층에 포함되는 광경화성 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광중합성 화합물의 중합체로서, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물로는 다관능성 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머가 사용될 수 있고, 이때 (메트)아크릴레이트계 관능기의 수는 2 내지 10, 2 내지 8 혹은 2 내지 7로 조절되어 하드 코팅층의 목적하는 물성을 확보할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광중합성 화합물로는 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 틀루엔 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

상기 대전 방지제는 4급 암모늄염 화합물, 전도성 고분자 또는 이들의 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. 또한, 상기 전도성 고분자로는 저분자형 또는 고분자형을

제한 없이 사용할 수 있으며, 그 종류는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것일 수 있으므로, 특별히 제한되지 않는다.

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

상기 알콕시 실란계 화합물은 당업계에서 통상적인 것일 수 있으나, 바람직하게는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메타크릴톡시프로필트리에톡시실란, 글리시톡시프로필 트리메톡시실란, 및 글리시톡시프로필 트리에톡시실란으로
10 이루어진 군에서 선택되는 1종 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 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 유기용매에 희석한 후 물을 천천히 드로핑하는 방법으로 상기 졸-겔 반응을 수행할 수 있다. 이때, 반응 효율 등을 감안하여, 물에 대한 금속 알콕사이드 화합물의 물비(금속이온 기준)는 3 내지 170인 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.

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

한편, 상기 반사 방지 필름은 상기 하드 코팅층의 다른 일면에 결합된 기재를 더 포함할 수 있다. 상기 기재는 광 투과도가 90% 이상이고, 헤이즈 1% 이하인 투명 필름일 수 있다. 또한, 상기 기재의 소재는 트리아세틸셀룰로오스, 사이클로올레핀중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등일 수 있다. 또한, 상기 기재 필름의 두께는 생산성 등을 고려하여 10 내지 300 μm 일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다.

【발명의 효과】

30 발명의 일 구현예에 따른 저굴절층은 고분자 수지의 색상에 악영향을

미치지 않으면서 낮은 반사율 및 높은 투광율의 우수한 광학 특성과 높은 내마모성 및 내스크래치성 등의 우수한 기계적 물성을 동시에 나타낼 수 있다. 특히, 상기 저굴절층은 우수한 내알칼리성으로 인해, 알칼리 처리 후에도 상술한 우수한 물성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층을 디스플레이 장치에

5 도입할 경우 제조 공정을 단순화할 수 있고 생산 속도 및 생산량을 현저하게 증대시킬 것으로 기대된다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

10 도 2는 실시예 2에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 3에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

15 도 4는 비교예 1에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

도 5는 비교예 2에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

도 6은 비교예 3에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

20 도 7은 비교예 4에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

도 8은 비교예 5에서 제조한 반사 방지 필름의 파장에 따른 반사율을 나타내는 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

25 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.

<제조예>

30 제조예1: 하드 코팅 필름1(HD1)의 제조

KYOEISHA사 염타입의 대전 방지 하드 코팅액(고형분 50 중량%, 제품명: LJD-1000)을 트리아세틸셀룰로오스 필름에 #10 mayer bar로 코팅하고 90°C에서 1분간 건조한 이후, 150 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 5 μ m의 두께를 갖는 하드 코팅 필름(HD1)을 제조하였다.

5

제조예2: 하드 코팅 필름2(HD2)의 제조

펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 30g, 고분자량 공중합체(BEAMSET 371, Arakawa사, Epoxy Acrylate, 분자량 40,000) 2.5g, 메틸에틸케톤 20g 및 레벨링제(Tego wet 270) 0.5g을 균일하게 혼합한 이후에 굴절률이 1.525인 미립자로서 아크릴-스티렌 공중합체(부피 평균 입경: 2 μ m, 제조사: Sekisui Plastic) 2g을 첨가하여 하드 코팅 조성물을 제조하였다. 이와 같이 얻어진 하드 코팅 조성물을 트리아세틸셀룰로오스 필름에 #10 mayer bar로 코팅하고 90°C에서 1분간 건조하였다. 상기 건조물에 150 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 5 μ m의 두께를 갖는 하드 코팅 필름(HD2)을 제조하였다.

15

제조예3: 폴리실세스퀴옥산 1의 제조

질소 가스 도입관, 컨덴서(condenser) 및 교반기를 갖춘 1L 반응기에, 이소옥틸트리메톡시실란(isooctyltrimethoxy silane) 36.57g (0.156mol), 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(3-methacryloxypropyl trimethoxysilane) 23.34g (0.094mol) 및 메탄올(methanol) 500mL를 투입하고 실온에서 10 분간 교반하였다. 이후, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide) 280g (0.77mol, 25 wt% in methanol)을 투입하고, 질소 분위기 하에서 반응기 온도를 60°C로 올리고 8 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종결 후, Column Chromatography와 재결정을 통해 isooctyl group과 methacryloxypropyl group으로 치환된 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) 15g을 얻었다. GP Chromatography로 확인한 결과, 폴리실세스퀴옥산의 실리콘에 치환된 isooctyl group에 대한 methacryloxypropyl group의 몰비(methacryloxypropyl group의 몰수/isooctyl group의 몰수)는 약 0.6 내지 1.67인 것이 확인되었다.

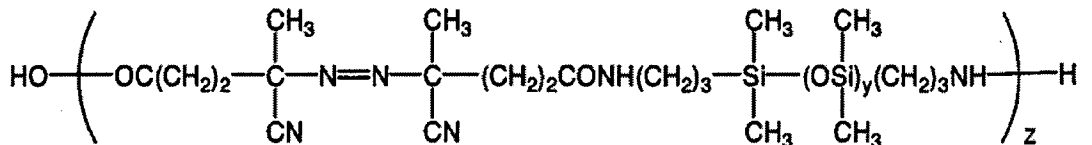
30

제조예4: 불소계 화합물 2의 제조

2.0 L의 전자 교반기 부착 스테인리스제 오토클레이브를 질소 가스로 충분히 치환한 후, 초산에틸 400 g, 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르) 53.2 g, 에틸 비닐 에테르 36.1 g, 히드록시에틸 비닐 에테르 44.0 g, 과산화 라우로일
 5 1.00 g, 하기 화학식 1으로 표시되는 아조기 함유 폴리디메틸실록산(VPS1001(상품명), Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제) 6.0 g 및 비이온성 반응성 유화제(NE-30(상품명), 아사히 전화학공업(주)제) 20.0 g를 첨가해, 드라이아이스 메탄올로 -50℃까지 냉각한 후, 재차 질소가스로 계 내 산소를 제거했다.

10

[화학식 1]



이어서 헥사플루오로프로필렌 120.0 g를 첨가하고 승온을 시작했다. 오토클레이브 내의 온도가 60℃에 이른 시점에서의 압력은 5.3 X 10⁵ Pa를 나타냈다. 그 후 70℃로 20 시간 교반 하에 반응을 계속해, 압력이 1.7 X 10⁵
 15 Pa로 저하한 시점에서 오토클레이브를 냉각하여 반응을 정지시켰다. 실온에 이른 후, 미반응 모노머를 방출한 후 오토클레이브를 개방하여, 고형분 농도 26.4%의 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 용액을 메탄올에 투입해 폴리머를 석출시킨 후, 메탄올로 세척하고 50℃에서 진공 건조하여 220 g의 수산기 함유 함불소 중합체를 얻었다.

20

전자 교반기, 유리제 냉각관 및 온도계를 구비한 용량 1 리터의 플라스크에 앞서 제조한 수산기 함유 함불소 중합체를 50.0 g, 중합 금지체로서 2,6-디-t-부틸페놀 0.01 g 및 메틸이소부틸케톤(MIBK) 370 g을 첨가하고, 20℃에서 상기 수산기 함유 함불소 중합체가 MIBK에 용해되어 용액이 투명해질 때까지 교반하였다.

25

이어서 이 계에 2-아크릴로일옥시에틸 이소시아네이트를 13.7 g를 첨가해, 용액이 균일하게 될 때까지 교반한 후, 디부틸틴 디라우레이트 0.1 g를 첨가한 다음 계의 온도를 55-65℃로 유지하며 5 시간 동안 교반함으로써, 에틸렌성 불포화기 함유 함불소 중합체(아크릴 변성 함불소 중합체)의 MIBK 용액을 얻었다.

이 용액 2 g을 칭량하여 알루미늄 접시에 떨어뜨리고 150℃의 핫 플레이트상에서 5 분간 건조한 후 재칭량하여 고형분의 함량을 계산한 결과 고형분의 함량은 15.0 중량%이었다.

5 <실시에 및 비교예: 반사 방지 필름의 제조>

(1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

하기 표 1의 성분을 혼합하고, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분이 3 중량%가 되도록 희석하였다.

10 【표 1】

	LR1	LR2	LR3	LR4	LR5	LR6
중공 실리카 분산액 ¹⁾	220 (44)	130 (26)	220 (44)	130 (26)	220 (44)	40 (8)
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	41 (41)	62 (62)	47 (47)	67 (67)	41 (41)	0 (0)
폴리실세스퀴옥산 1 ²⁾	6 (6)	5 (5)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
폴리실세스퀴옥산 2 ³⁾	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	6 (6)	30 (30)
불소계 화합물 1 ⁴⁾	13.333 (4)	6.667 (2)	13.333 (4)	6.667 (2)	0 (0)	0 (0)
불소계 화합물 2 ⁵⁾	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	26.667 (4)	400 (60)
광개시제(Irgacure-127, Ciba사)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	2 (2)

(단위: g; 괄호 안의 수치는 고형분의 함량을 의미한다.)

1) 중공 실리카 분산액: 수평균 직경이 50nm인 중공 실리카 입자가 MIBK에 20 중량%로 분산된 THRULYA 4320(축매화성 제품)

2) 폴리실세스퀴옥산 1: 제조예 3에 따라 제조된 폴리실세스퀴옥산 1

15 3) 폴리실세스퀴옥산 2: TOAGOSEI CO., Ltd.의 MAC-SQ-F

4) 불소계 화합물 1: 광반응성 작용기, -O-CF₂CF₂-O-CF₃, -O-(CF₂)₃-O- 및 -O-CF₂CF₂CF₃를 포함하는 불소계 화합물로서 MIBK에 30 중량%로 희석된 DIC사의 RS907

20 5) 불소계 화합물 2: 제조예 4에 따라 제조된 것으로, 고형분 15 중량%로 MIBK에 분산된 불소계 화합물 2

(2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조(실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5)

하기 표 2에 기재된 하드 코팅 필름 상에, 상기 표 1에서 각각 얻어진 5 광경화성 코팅 조성물을 #3 mayer bar로 코팅하고, 60°C에서 1분간 건조하였다. 그리고, 질소 퍼징하에서 상기 건조물에 180 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 110nm의 두께를 갖는 저굴절층을 형성함으로써 반사 방지 필름을 제조하였다.

<실험예: 반사 방지 필름의 물성 측정>

10 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름에 대하여 다음과 같은 항목의 실험을 시행하였다.

1. 알칼리 전처리

15 30°C의 NaOH 수용액(NaOH를 증류수에 10 중량%로 희석한 용액)에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 반사 방지 필름 각각을 2 분간 담궜다가 흐르는 물로 세척한 후 물기를 닦아주었다. 이어서, 물기를 닦은 반사 방지 필름을 다시 55°C의 NaOH 수용액(NaOH를 증류수에 10 중량%로 희석한 용액)에 30 초간 담궜다가 흐르는 물로 세척한 후 물기를 닦아주었다.

20 2. 반사율(Y) 및 색좌표값(b*) 측정

상기 알칼리 전처리 전후 시점에서 SolidSpec 3700 (SHIMADZU)를 이용하여, 실시예 및 비교예에서 제조한 반사 방지 필름의 평균 반사율 및 색좌표값을 측정하였다.

구체적으로, 기재 필름의 하드 코팅층이 형성되지 않은 면에 광이 25 투과하지 못하도록 검정 테이프를 붙이고, sampling interval 1 nm, time constant 0.1 sec, slit width 20 nm, medium scanning speed로 측정 조건을 고정한 후, 상온에서 상기 반사 방지 필름의 저굴절층에 380nm 내지 780nm 파장 영역의 광을 조사하였다.

하드 코팅 필름으로 HD2를 사용한 경우 100%T 모드를 적용하고 하드 코팅 30 필름을 HD1을 사용한 경우에는 Measure 모드를 적용하여 380nm 내지 780nm 파장

영역에서의 반사율을 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 제조한 반사 방지 필름의 380nm 내지 780nm 파장 영역에 대한 반사율 측정 결과를 도 1 내지 도 8에 나타내었다. 도 1 내지 도 8의 점선(----)은 알칼리 처리 전의 반사 방지 필름의 파장(x축)에 따른 반사율(y축)을 보여주는 그래프이고, 실선(——)은 알칼리 처리 후의 반사 방지 필름의 파장(x축)에 따른 반사율(y축)을 보여주는 그래프이다.

그리고, UV-2401PC color analysis 프로그램을 통해 상기 반사율로부터 380nm 내지 780nm 파장 영역에서의 평균 반사율 및 색 좌표값(b*)을 도출하여 표 2에 기재하였다.

10

3. 내스크래치성 측정

상기 전처리 전후 시점에서, #0000 등급의 스틸울에 하중을 걸고 24rpm의 속도로 10회 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

【표 2】

		실시예 1	비교예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3	실시예 3	비교예 4	비교예 5
하드 코팅층		HD2	HD2	HD1	HD1	HD1	HD2	HD2	HD2
저굴절층		LR1	LR3	LR1	LR3	LR5	LR2	LR4	LR6
최소 반사율을 나타내는 파장 범위[nm]		540~550	480~530	510~540	510~530	550~610	510~520	540~590	560~610
평균 반사율	전처리 전	1.23%	1.32%	1.07%	1.20%	1.19%	2.09%	2.00%	2.28%
	전처리 후	1.24%	1.33%	1.01%	1.18%	1.24%	2.15%	2.02%	2.25%
색좌표 값(b*)	전처리 전(b* ₀)	-3.48	-1.05	-2.27	-2.78	-6.92	-1.04	-2.62	-2.30
	전처리 후(b* ₁)	-3.04	-0.15	-1.84	-1.93	-5.87	-0.74	-1.54	-0.86
	Δb* = b* ₁ - b* ₀	0.44	0.9	0.43	0.85	1.05	0.3	1.08	1.44
내스크래치성	전처리 전 [단위: g/(2*2cm ²)]	350	200	400	150	200	600	500	450
	전처리 후 [단위: g/(2*2cm ²)]	250	50	350	50	100	600	300	250
	ΔS = [(S ₀ - S ₁)	28.57%	75.00%	12.50%	66.67%	50.00%	0.00%	40.00%	44.44%

	/S ₀] X 100								
--	-------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

상기 표 2 및 도 1 내지 도 8을 참조하면, 실시예 1 및 2의 반사 방지 필름은 가시 광선 영역(480 내지 680nm)에서 현저하게 낮은 반사율 및 높은 내스크래치성을 나타내며, 이러한 특성은 알칼리 처리 후에도 우수한 수준으로 유지됨이 확인된다. 이에 반해, 비교예 1 내지 3의 반사 방지 필름은 열악한 내스크래치성을 나타내며, 특히, 알칼리 처리 후에 내스크래치성이 현저하게 저하됨이 확인된다.

한편, 실시예 3, 비교예 4 및 5의 반사 방지 필름은 저굴절층에 포함된 중공 실리카의 함량을 줄여 높은 내스크래치성을 구현하였으나, 마찬가지로 비교예 4 및 5의 반사 방지 필름은 알칼리 처리 후에 내스크래치성이 현저하게 저하됨이 확인된다.

이에 따라, 본 발명의 특정 조건을 만족시키는 저굴절층을 이용한 경우에 한하여 뛰어난 내알칼리성을 나타내 알칼리 처리 전후에 물성 변화가 적은 반사 방지 필름을 제공할 수 있음이 확인된다. 특히, 이러한 저굴절층은 편광판의 제조 공정에 따라 알칼리에 노출되어도 반사율 또는 투과율 등의 광학 물성이나 내마모성 또는 내스크래치성 등의 기계적 물성의 저하가 크지 않기 때문에, 외부 표면 보호를 위한 추가적인 보호 필름의 적용을 생략할 수 있어서 생산 공정을 단순화하고 생산 비용을 절감할 수 있다. 또한, 상기 저굴절층은 고온의 알칼리 처리 공정에서도 우수한 광학 물성 및 기계적 물성을 유지해 생산 속도 및 생산성 향상에 크게 기여할 것으로 기대된다.

【청구범위】

【청구항 1】

하기 식 1을 만족하는 저굴절층:

[식 1]

5 $0.5 \geq \Delta b^* = |b^*_1 - b^*_0|$

상기 식 1에서,

b^*_0 은 상기 저굴절층의 국제 조명 위원회가 정한 $L^*a^*b^*$ 색 좌표계의 b^* 값이며,

b^*_1 은 상기 저굴절층을 30℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에
10 2분간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦은 다음, 55℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에 30초간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦아 준비한 필름에 대하여 b^*_0 를 측정하는 방법과 같이 측정된 $L^*a^*b^*$ 색 좌표계의 b^* 값이다.

【청구항 2】

15 제 1 항에 있어서, 상기 식 1의 b^*_0 값이 1 내지 -8인 저굴절층.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 식 1의 b^*_1 값이 1.5 내지 -8.5인 저굴절층.

20 【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 하기 식 2를 만족하는 저굴절층:

[식 2]

$30\% \geq \Delta S = [(S_0 - S_1)/S_0] \times 100$

상기 식 2에서,

25 S_0 는 #0000 등급의 스틸울에 하중을 걸고 24rpm의 속도로 10회 왕복하며 저굴절층의 표면을 문질렀을 때, 스크래치가 발생되지 않는 최대 하중이며,

S_1 은 상기 저굴절층을 30℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦은 다음, 55℃로 가열된 10 중량%의 수산화나트륨 수용액에 30초간 침지시킨 후, 물로 세척하고 물기를 닦아 준비한
30 상기 필름에 대하여 S_0 를 측정하는 방법과 같이 측정된 스크래치가 발생되지 않는

최대 하중이다.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 식 2의 S₀값이 250 내지 800g인 저굴절층.

5

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 식 2의 S₁값이 200 내지 800g인 저굴절층.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 480 내지 680nm의 파장 영역에서 최소 반사율을 나타내는 저굴절층.

10

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 380 내지 780nm 파장 영역의 광에 대한 평균 반사율이 0.9 내지 2.5%인 저굴절층.

15

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 광중합성 화합물, 반응성 작용기가 1 이상 치환된 폴리실세스퀴옥산, -O-CF₂CF₂-O-CF₃를 포함하는 불소계 화합물, 무기 입자 및 광중합 개시제를 포함하는 광경화성 코팅 조성물을 광경화시켜 얻은 광경화물을 포함하는 저굴절층.

20

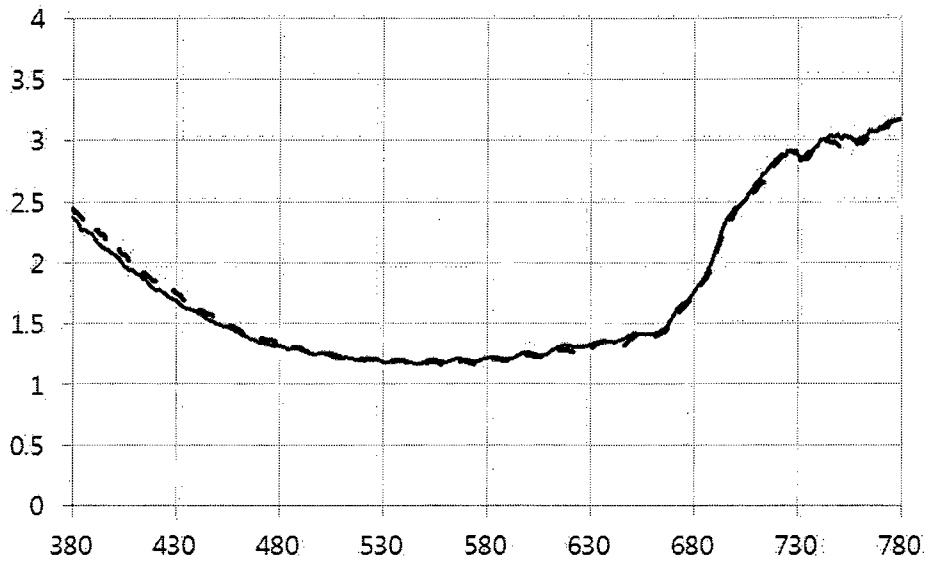
【청구항 10】

제 1 항의 저굴절층; 및 상기 저굴절층의 일면에 형성된 하드 코팅층을 포함하는 반사 방지 필름.

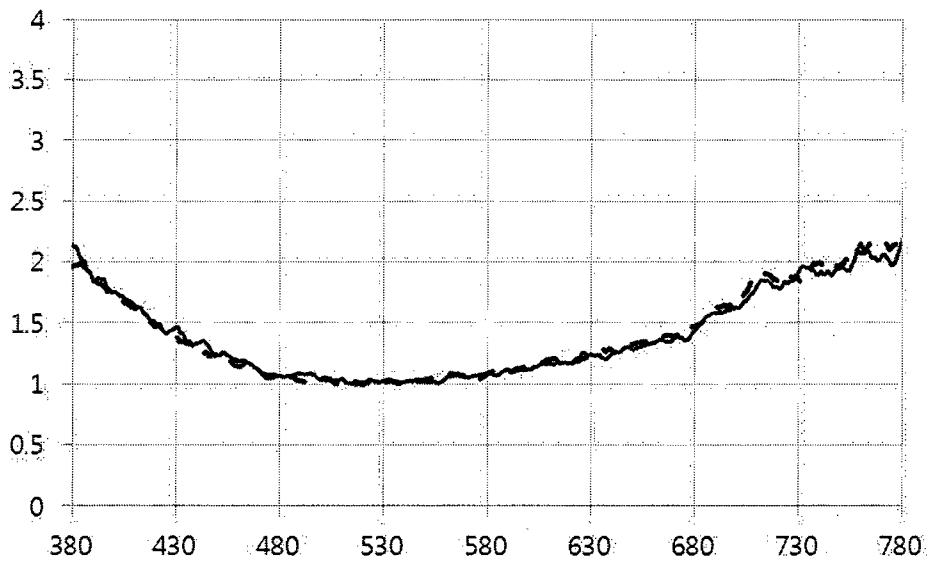
25

【도면】

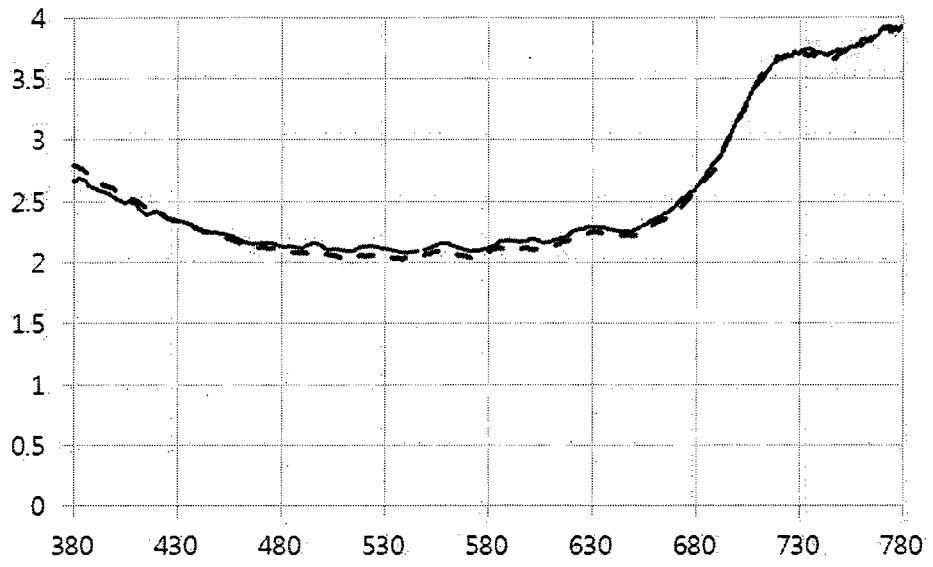
【도 1】



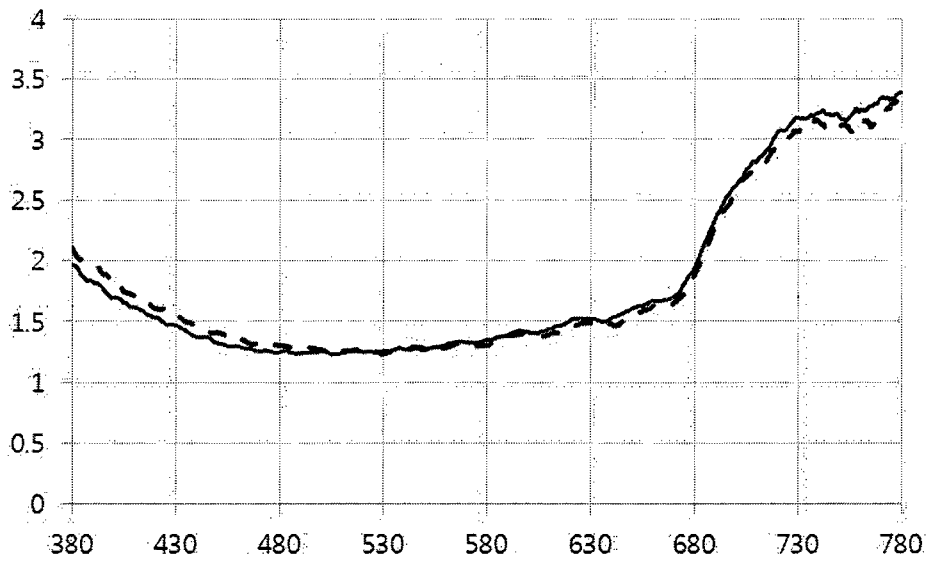
【도 2】



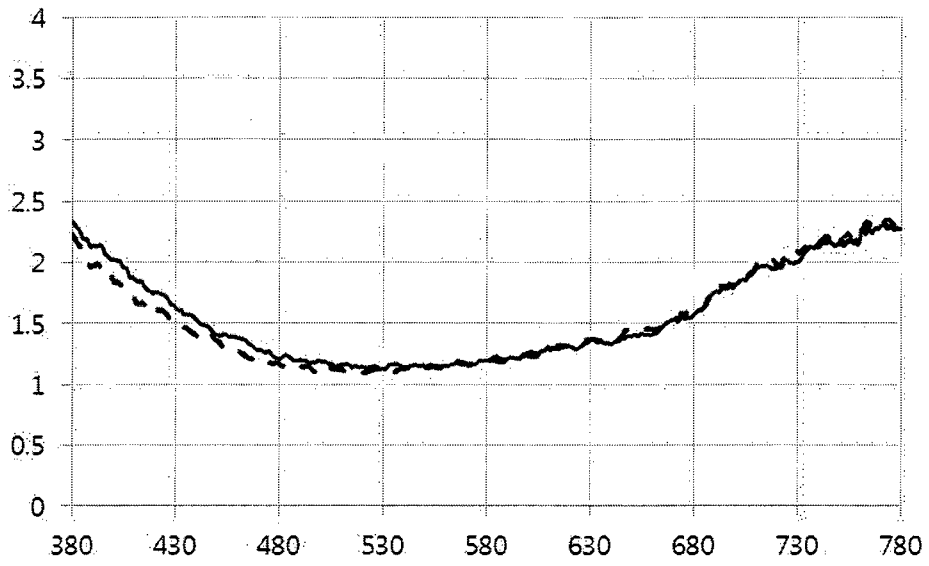
【도 3】



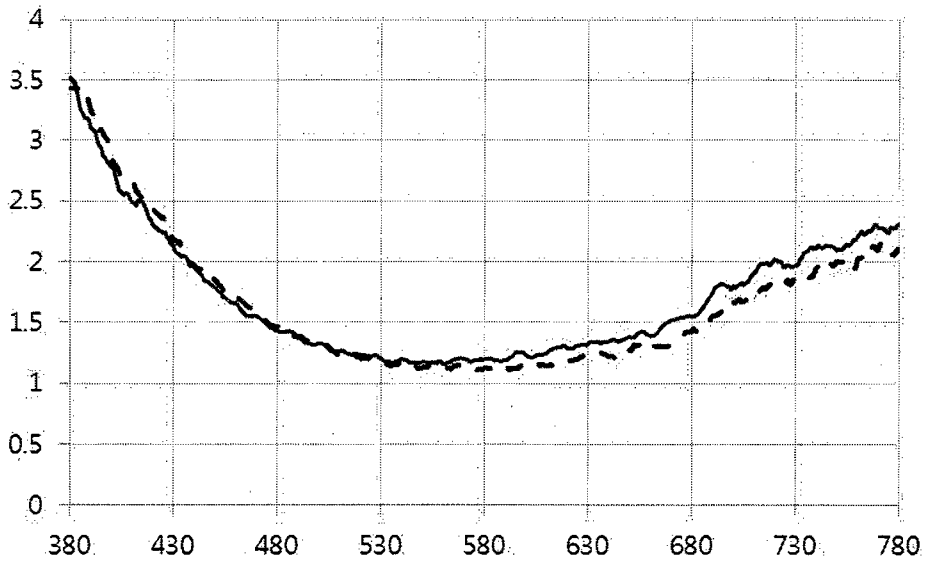
【도 4】



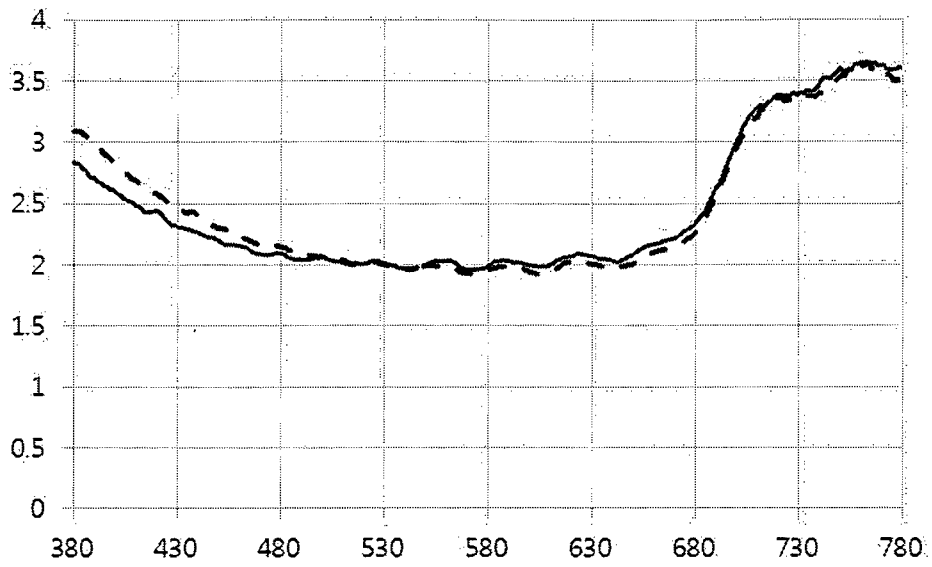
【도 5】



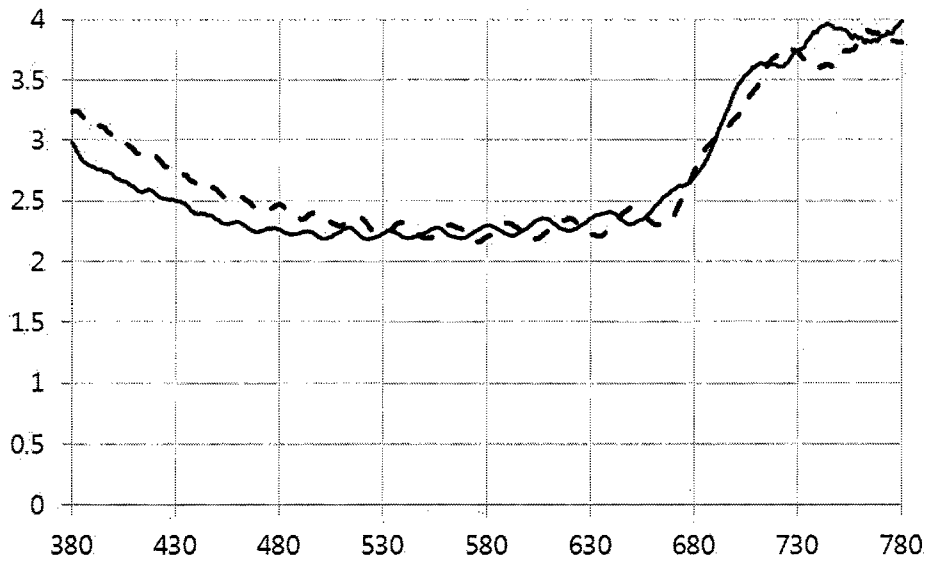
【도 6】



【도 7】



【도 8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/009111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 1/111(2014.01)i, G02B 1/14(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)

G02B 1/111; G02B 1/11; B32B 7/02; G02B 5/30; G02B 1/10; B32B 27/20; G02F 1/1335; C23C 14/08; B32B 27/36; G02B 1/14

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) & Keywords: low refraction, color, sodium hydroxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0048727 A (FUJI FILM CORP.) 09 May 2007 See paragraph [0189] and claims 1-2.	1-10
A	JP 2014-192341 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 06 October 2014 See paragraphs [0047]-[0050] and claim 1.	1-10
A	KR 10-2006-0111622 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 27 October 2006 See abstract and claims 26-27.	1-10
A	JP 2005-077860 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 24 March 2005 See abstract and claims 1-2.	1-10
A	JP 07-252634 A (NIPPON STEEL CORP.) 03 October 1995 See paragraphs [0025]-[0035] and claims 1-3.	1-10

 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

"I" 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

09 DECEMBER 2016 (09.12.2016)

Date of mailing of the international search report

12 DECEMBER 2016 (12.12.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/009111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0048727 A	09/05/2007	JP 2006-079068 A	23/03/2006
		JP 4914585 B2	11/04/2012
		KR 10-1173451 B1	13/08/2012
		TW 1394977 B	01/05/2013
		US 2008-0088925 A1	17/04/2008
		US 2011-0317263 A1	29/12/2011
		WO 2006-016542 A1	16/02/2006
		JP 2014-192341 A	06/10/2014
KR 10-2006-0111622 A	27/10/2006	CN 101957460 A	26/01/2011
		CN 101957460 B	24/10/2012
		CN 101957461 A	26/01/2011
		CN 101957461 B	13/03/2013
		CN 1922008 A	28/02/2007
		CN 1922008 B	01/12/2010
		CN 1922008 C	28/02/2007
		EP 1697131 A1	06/09/2006
		EP 1697131 A4	16/09/2009
		EP 1697131 B1	27/06/2012
		JP 2005-186568 A	14/07/2005
		JP 2005-201986 A	28/07/2005
		JP 2005-227472 A	25/08/2005
		JP 2005-257786 A	22/09/2005
		JP 2005-283872 A	13/10/2005
		JP 4393232 B2	06/01/2010
		TW 200525175 A	01/08/2005
		TW 1388876 B	11/03/2013
US 2007-0146887 A1	28/06/2007		
US 8039065 B2	18/10/2011		
WO 2005-063484 A1	14/07/2005		
JP 2005-077860 A	24/03/2005	NONE	
JP 07-252634 A	03/10/1995	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
G02B 1/111(2014.01)i, G02B 1/14(2014.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
G02B 1/111; G02B 1/11; B32B 7/02; G02B 5/30; G02B 1/10; B32B 27/20; G02F 1/1335; C23C 14/08; B32B 27/36; G02B 1/14

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) & 키워드: 저굴절, 색상, 수산화나트륨

C. 관련 문헌

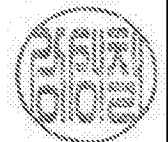
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0048727 A (후지필름 가부시키키가이샤) 2007.05.09 단락 [0189] 및 청구항 1-2 참조.	1-10
A	JP 2014-192341 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 2014.10.06 단락 [0047]-[0050] 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2006-0111622 A (후지 사진 필름 가부시키키가이샤) 2006.10.27 요약 및 청구항 26-27 참조.	1-10
A	JP 2005-077860 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2005.03.24 요약 및 청구항 1-2 참조.	1-10
A	JP 07-252634 A (NIPPON STEEL CORP.) 1995.10.03 단락 [0025]-[0035] 및 청구항 1-3 참조.	1-10

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 2016년 12월 09일 (09.12.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 12월 12일 (12.12.2016)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 강성철 전화번호 +82-42-481-8405
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0048727 A	2007/05/09	JP 2006-079068 A JP 4914585 B2 KR 10-1173451 B1 TW I394977 B US 2008-0088925 A1 US 2011-0317263 A1 WO 2006-016542 A1	2006/03/23 2012/04/11 2012/08/13 2013/05/01 2008/04/17 2011/12/29 2006/02/16
JP 2014-192341 A	2014/10/06	없음	
KR 10-2006-0111622 A	2006/10/27	CN 101957460 A CN 101957460 B CN 101957461 A CN 101957461 B CN 1922008 A CN 1922008 B CN 1922008 C EP 1697131 A1 EP 1697131 A4 EP 1697131 B1 JP 2005-186568 A JP 2005-201986 A JP 2005-227472 A JP 2005-257786 A JP 2005-283872 A JP 4393232 B2 TW 200525175 A TW I388876 B US 2007-0146887 A1 US 8039065 B2 WO 2005-063484 A1	2011/01/26 2012/10/24 2011/01/26 2013/03/13 2007/02/28 2010/12/01 2007/02/28 2006/09/06 2009/09/16 2012/06/27 2005/07/14 2005/07/28 2005/08/25 2005/09/22 2005/10/13 2010/01/06 2005/08/01 2013/03/11 2007/06/28 2011/10/18 2005/07/14
JP 2005-077860 A	2005/03/24	없음	
JP 07-252634 A	1995/10/03	없음	