



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0007985
 (43) 공개일자 2012년01월25일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08J 7/04</i> (2006.01) <i>C09K 3/18</i> (2006.01)
 <i>B32B 27/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-0069777
 (22) 출원일자 2011년07월14일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장 JP-P-2010-160461 2010년07월15일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 다이셀 벨류 코팅 가부시키가이샤
 일본 도쿄 미나토쿠 고우난 2-18-1</p> <p>(72) 발명자
 오까다, 가즈유키
 일본 661-0964 효고쎄 아мага사끼시 간자끼쎄 12
 방 1고 다이셀 벨류 코팅 가부시키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 김성완, 이석재, 장수길</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 하드코트 필름

(57) 요약

본 발명은 표면 경도가 높고, 지문 등의 오염이 부착되더라도 눈에 띄기 어렵고, 더구나 지문 등의 오염을 용이하게 제거할 수 있는 하드코트 필름을 제공한다.

또한, 본 발명의 하드코트 필름은 투명 기재 필름의 적어도 한쪽면에 하드코트층을 갖는 하드코트 필름으로서, 상기 하드코트층이 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와, 상기 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A) 100 중량부에 대하여 0.025 내지 5 중량부의 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)와, 라디칼 중합 개시제 (C)를 포함하는 라디칼 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 층이고, 상기 하드코트층 표면의 연필 경도가 2H 이상인 것을 특징으로 한다. 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)는 적어도 다관능 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1

투명 기재 필름의 적어도 한쪽면에 하드코트층을 갖는 하드코트 필름으로서, 상기 하드코트층이 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와, 상기 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)의 총량 100 중량부에 대하여 0.025 내지 5 중량부의 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)와, 라디칼 중합 개시제 (C)를 포함하는 라디칼 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 층이고, 상기 하드코트층 표면의 연필 경도가 2H 이상인 것을 특징으로 하는 하드코트 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)가 적어도 다관능 (메트)아크릴레이트를 포함하는 하드코트 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)가 라디칼 중합성기를 가짐과 동시에, 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴계 중합체인 하드코트 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 기재 필름이 폴리에스테르계, 아크릴계 또는 폴리올레핀계 필름인 하드코트 필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하드코트층 표면의 연필 경도가 3H 이상인 하드코트 필름.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 헤이즈값이 1.8% 이하인 하드코트 필름.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 디스플레이 또는 터치 패널 표면 보호용 하드코트 필름인 하드코트 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하드코트 필름에 관한 것이다. 보다 상세하게는 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 유기 EL 디스플레이, 필드 에미션 디스플레이(FED), 음극관 표시 장치(CRT) 등의 디스플레이, 터치 패널 등의 표면을 보호하기 위해서 이용되는 하드코트 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 등의 화상 표시 장치에 있어서는 플라스틱제의 디스플레이 표면의 물리 강도를 높이기 위해서, 상기 디스플레이 표면에 하드코트층을 설치하는 것이 널리 행해지고 있다. 그러나, 종래의 하드코트층은 표면에 사람의 지문(피지), 땀, 화장품 등의 오염이 부착되기 쉽고, 제품의 미관을 손상시키거나, 시인성이나 조작성에 지장을 초래하는 경우가 있었다. 또한, 일단 부착된 지문 등의 오염은 닦아내기 등의 방법으로는 용이하게 제거할 수 없다는 문제가 있었다.

[0003] 이러한 문제를 해결하는 수단으로서, (1) 표면 에너지가 낮은 퍼플루오로알킬기를 갖는 중합체를 도장하여, 표면에 발수·발유성을 부여하는 방법, (2) 마찬가지로 표면 에너지가 낮은 폴리디메틸실록산 골격을 갖는 중합체를 도장하여, 표면에 발수·발유성을 부여하는 방법, (3) 표면에 미세한 요철을 설치하여, 발수·발유성을 더욱 향상시키고 동시에, 접촉 면적을 감함으로써 오염이 부착되기 어렵게 하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이들 방법에서는 도막이 발유성이기 때문에, 부착된 피지, 지문 등의 유분을 빙겨 내어, 오히려 오염이 눈에 띈다는

문제가 있다.

[0004] 또한, 상기 이외의 방법으로서, (4) 표면을 초친수화함으로써, 오염이 부착되기 어렵게 하는 방법, (5) 상기 발수·발유기와 함께 특정한 친수기를 도입한 중합체를 도장하여, 오염의 제거성을 개선한 방법이 있다. 그러나, 상기 (4)의 방법은, 오염은 부착되기 어려워지지만, 일단 부착된 오염을 반대로 제거하기 어려워진다는 결점을 갖는다. 또한, (5)의 방법은 오염이 눈에 띈다는 결점을 갖는다.

[0005] 또한, 이들 방법과는 별도의 발상으로부터, (6) 표면을 발수·친유화함으로써, 피지 성분과의 친밀함을 좋게 하여, 부착되더라도 눈에 띄지 않게 하는 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 기재에 실록산 결합을 통해 스테아르산에스테르기 등이 결합하고 있는 오염 눈에 땀 방지 피막이 개시되어 있다. 그러나, 이 피막은 표면의 내흡집성이나 내구성이 충분하지 않고, 또한 도막의 형성에 번잡한 조작을 필요로 한다. 특허문헌 2에는 탄소수 12 이상의 알킬기 등을 발수성기로서 갖는 (메트)아크릴레이트를 공중합 성분으로서 포함하는 (메트)아크릴계 공중합체를 주성분으로 하는 내오염성 부여제, 및 이 내오염성 부여제로 형성된 도막을 표면에 갖는 내오염성 물품이 제안되어 있다. 그러나, 이 내오염성 물품은 오염 제거성의 유지성이 떨어진다. 또한, 상기 내오염성 부여제만으로는 경도가 낮은 도막밖에 얻어지지 않는다. 특허문헌 3에는 탄소수 10 이상의 지방족 또는 지환식 알킬기의 중합체 말단에 라디칼성 이중 결합을 갖는 단량체와, 경화성 관능기를 갖는 단량체와, 그 밖의 단량체를 반응시켜 얻어지는 그래프트 중합체를 주성분으로 하는 도료 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이 도료 조성물에 있어서, 상기 경화성 관능기는 기본적으로 양이온 경화성 관능기이기 때문에, 반응 속도가 느리고, 또한 UV 경화 종료시에도 경시적으로 반응이 진행한다는 결점을 갖는다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-353808호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2004-359834호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2009-249584호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 표면 경도가 높고, 지문 등의 오염을 용이하게 제거할 수 있는 하드코트 필름을 제공하는 데에 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 추가로 오염 제거성을 장기간 유지할 수 있는 하드코트 필름을 제공하는 데에 있다.

[0009] 본 발명의 별도의 목적은 추가로 지문 등의 오염이 부착되더라도 눈에 띄기 어려운 하드코트 필름을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토한 결과, 아크릴계 단량체 또는 올리고머와, 특정량의 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지와, 라디칼 중합 개시제를 포함하는 라디칼 경화성 조성물을 경화함으로써 하드코트 필름의 하드코트층을 형성하면, 표면 경도가 높고, 지문 등의 오염이 부착되더라도 눈에 띄지 않고, 상기 오염을 간단히 닦아낼 수 있다는 우수한 효과가 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0011] 즉, 본 발명은 투명 기재 필름의 적어도 한쪽면에 하드코트층을 갖는 하드코트 필름으로서, 상기 하드코트층이 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와, 상기 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)의 총량 100 중량부에 대하여 0.025 내지 5 중량부의 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)와, 라디칼 중합 개시제 (C)를 포함하는 라디칼 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 층이고, 상기 하드코트층 표면의 연필 경도가 2H 이상인 것을 특징으로 하는 하드코트 필름을 제공한다.

[0012] 상기 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)로서는 적어도 다관능 (메트)아크릴레이트를 포함하고 있는 것이 바람직하다.

- [0013] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)로서는 라디칼 중합성기를 가짐과 동시에, 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴계 중합체인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 투명 기재 필름으로서, 폴리에스테르계, 아크릴계 또는 폴리올레핀계 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0015] 하드코트층 표면의 연필 경도는 3H 이상인 것이 바람직하다.
- [0016] 하드코트 필름의 헤이즈값은 1.8% 이하인 것이 바람직하다.
- [0017] 하드코트 필름은 디스플레이 또는 터치 패널 표면 보호용 하드코트 필름으로서 이용된다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 하드코트 필름에 따르면, 아크릴계 단량체 또는 올리고머와, 특정량의 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지를 포함하는 조성물을 경화하여 하드코트층이 형성되기 때문에, 표면 경도가 높고, 지문 등의 오염이 부착되더라도 용이하게 제거할 수 있다. 또한, 하드코트층이 친유성을 나타내기 때문에, 지문 등의 오염이 부착되더라도 눈에 띄기 어려운 이점이 있다. 또한, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지와 아크릴계 단량체 또는 올리고머가 반응하여 가교 구조가 형성되기 때문인지, 오염 제거성을 장기간에 걸쳐 유지할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 하드코트 필름은 투명 기재 필름의 적어도 한쪽면에 하드코트층을 갖고 있다.
- [0020] [투명 기재 필름]
- [0021] 투명 기재 필름으로서 투명성과 적합한 기계적 강도를 갖는 필름이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 필름을 구성하는 수지로서, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지; 환상 올레핀계 수지; 폴리카보네이트; 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스디아세테이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트 등의 셀룰로오스계 수지; 폴리아미드; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-스티렌 수지(AS 수지) 등의 폴리스티렌계 수지; 폴리아릴레이트; 폴리술폰; 폴리에테르술폰; 폴리에테르케톤; 폴리에테르케톤이미드; 폴리이미드; 폴리염화비닐리덴; 폴리비닐알코올; 에틸렌-비닐알코올 공중합 수지 등을 들 수 있다. 투명 기재 필름으로서, 그 중에서도 투명성이 높고, 가요성이 우수한 점에서, 폴리에스테르계 수지 필름, 아크릴계 수지 필름 또는 폴리올레핀계 수지 필름이 바람직하다.
- [0022] 투명 기재 필름의 가시광의 투과율은, 예를 들면 60% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 80% 이상이고, 특히 바람직하게는 90% 이상이다.
- [0023] 투명 기재 필름의 두께는 용도에 따라서도 다르지만, 일반적으로는 20 내지 300 μm, 바람직하게는 50 내지 188 μm이다.
- [0024] [하드코트층]
- [0025] 본 발명에서의 하드코트층은, 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와, 상기 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)의 총량 100 중량부에 대하여 0.025 내지 5 중량부의 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)와, 라디칼 중합 개시제 (C)를 포함하는 라디칼 경화성 조성물을 경화하여 얻어지는 층이다.
- [0026] [아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)]
- [0027] 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)로서는 단관능의 아크릴계 단량체 또는 올리고머, 다관능의 아크릴계 단량체 또는 올리고머 중 어느 것일 수도 있고, 각각 1 또는 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0028] 단관능의 아크릴계 단량체로서, 예를 들면 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, t-아밀(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트,

헥사데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트 등의 C₁₋₂₀알킬(메트)아크릴레이트; 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시프로필(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트 등의 알콕시알킬(메트)아크릴레이트; 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸노메탄올(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 페닐(메트)아크릴레이트 등의 아릴(메트)아크릴레이트; 벤질(메트)아크릴레이트, 2-페닐에틸(메트)아크릴레이트 등의 아르알킬(메트)아크릴레이트; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴산 등의 카르복실기 함유 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로일모르폴린 등의 아미드기 함유 단량체; (메트)아크릴산아미노에틸, (메트)아크릴산디메틸아미노에틸, (메트)아크릴산t-부틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 단량체; 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 글리시딜기 함유 단량체 등을 들 수 있다.

[0029] 다관능의 아크릴계 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부탄디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥산디올디(메트)아크릴레이트, 노난디올디(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트 등의 2관능의 (메트)아크릴레이트; 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 등의 3관능의 (메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판헥사(메트)아크릴레이트 등의 4관능 이상의 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0030] 아크릴계 올리고머로서는, 예를 들면 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 아크릴계 올리고머의 분자량은 통상 1000 미만이다.

[0031] 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)는 오르가노폴리실록산을 갖는 단량체 및 불화알킬기를 갖는 단량체를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0032] 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)로서는 적어도 다관능 (메트)아크릴레이트(다관능의 아크릴계 단량체)를 포함하는 것이 바람직하다. 다관능 (메트)아크릴레이트 중에서도, 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트가 보다 바람직하고, 4관능 이상의 (메트)아크릴레이트가 더욱 바람직하고, 6관능 이상의 (메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 다관능 (메트)아크릴레이트[예를 들면, 2관능 이상의 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 4관능 이상의 (메트)아크릴레이트, 더욱 바람직하게는 6관능 이상의 (메트)아크릴레이트]의 사용량은 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A) 전체의 50 중량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 중량% 이상, 특히 바람직하게는 85 중량% 이상이다.

[0033] [라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)]

[0034] 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)에 있어서, 라디칼 중합성기로서는 (메트)아크릴로일기[(메트)아크릴로일옥시기를 포함함], 비닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, (메트)아크릴로일옥시기가 바람직하다.

[0035] 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)로서는 분자 내에, 발수·친유성 부위와 적어도 1개의 라디칼 중합성기를 갖고 있을 수 있다. 발수·친유성 부위로서는, 예를 들면 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체쇄부를 들 수 있다. 이러한 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체쇄부를 갖는 수지는 아크릴계 중합체에 포함된다. 또한, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)에 있어서, 라디칼 중합성기는 주쇄(예를 들면, 아크릴 중합체쇄 등)의 측쇄 부위에 위치하고 있을 수도 있고, 주쇄의 말단 부위에 위치하고 있을 수도 있다.

[0036] 상기 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기로서는, 예를 들면 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 이코실, 헨이코실, 도코실기 등의 탄소수 10 이상의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기; 시클로데실, 시클로도데실, 아다만틸, 이소보르닐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실, 트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데실, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기 등의 탄소수 10 이상의 지환식 탄화수소기; 상기 지환식 탄화수소기에 메틸렌기, 에틸렌기 등의 탄소수 1 내지 4 정도의 알킬렌기가 1 또는 2 이

상 결합한 기 등을 들 수 있다. 비방향족 탄화수소기의 탄소수는, 예를 들면 10 내지 24, 바람직하게는 10 내지 20, 더욱 바람직하게는 10 내지 18 정도이다.

- [0037] 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체쇄(및 상기 중합체쇄를 갖는 아크릴계 중합체)는 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 적어도 포함하는 단량체 성분을 중합함으로써 얻을 수 있다.
- [0038] 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 대표적인 예로서, 예를 들면 데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트 등의 알킬 부분의 탄소수가 10 이상(예를 들면 10 내지 24, 바람직하게는 10 내지 20, 더욱 바람직하게는 10 내지 18)인 알킬(메트)아크릴레이트; 아다만틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸모노메탄올(메트)아크릴레이트 등의 탄소수가 10 이상(예를 들면 10 내지 24, 바람직하게는 10 내지 20, 더욱 바람직하게는 10 내지 18)인 지환식 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 단량체 성분 중에는 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 이외의 단량체가 포함되어 있을 수도 있다.
- [0040] 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 이외의 단량체로서는, 예를 들면 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, t-아밀(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트 등의 C₁₋₉알킬(메트)아크릴레이트; 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시프로필(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트 등의 알콕시알킬(메트)아크릴레이트; 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 탄소수 3 내지 9의 지환식 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 페닐(메트)아크릴레이트 등의 아릴(메트)아크릴레이트; 벤질(메트)아크릴레이트, 2-페닐에틸(메트)아크릴레이트 등의 아르알킬(메트)아크릴레이트; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트[=1,2-프로필렌글리콜-1-(메트)아크릴레이트], 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴산 등의 카르복실기 함유 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로일모르폴린 등의 아미드기 함유 단량체; (메트)아크릴산아미노에틸, (메트)아크릴산디메틸아미노에틸, (메트)아크릴산t-부틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 단량체; 글리시딜(메트)아크릴레이트[=2,3-에폭시프로필(메트)아크릴레이트] 등의 에폭시기(글리시딜기 등) 함유 단량체 등을 들 수 있다.
- [0041] 또한, 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 이외의 단량체로서, 다관능의 아크릴계 단량체를 사용할 수 있다. 다관능의 아크릴계 단량체로서, 예를 들면 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부탄디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥산디올디(메트)아크릴레이트, 노난디올디(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트 등의 2관능의 (메트)아크릴레이트; 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 등의 3관능의 (메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판헥사(메트)아크릴레이트 등의 4관능 이상의 (메트)아크릴레이트; 에폭시(메트)아크릴레이트; 폴리에스테르(메트)아크릴레이트; 우레탄(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0042] 상기한 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴계 중합체에 있어서, 분자 내에 라디칼 중합성기를 도입하는 방법으로서 특별히 한정되지 않는다.
- [0043] 예를 들면, 아크릴 중합체쇄의 측쇄에 라디칼 중합성기를 도입하는 방법으로서 (i) 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 다관능의 아크릴계 단량체를 공중합시켜, 분자 내에 미반응된 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합체를 얻는 방법, (ii) 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트와, 반응성 관능기 x를 갖는 라디칼 중합성 단량체를 공중합시킨 후, 얻어진 중합체의 측쇄의 반응성 관

능기 x를, 상기 반응성 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체와 반응시키는 방법을 들 수 있다. (i)와 (ii)를 병용할 수도 있다.

[0044] 상기 (i)에 있어서, 다관능의 아크릴계 단량체로서는 상기 예시한 것을 사용할 수 있다. 상기 (ii)에 있어서, 반응성 관능기 x를 갖는 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산 등의 관능기 x로서 카르복실기를 갖는 라디칼 중합성 단량체; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 관능기 x로서 수산기를 갖는 라디칼 중합성 단량체; 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 관능기 x로서 알콕시실릴기를 갖는 라디칼 중합성 단량체 등을 들 수 있다. 또한, 상기 (ii)에 있어서, 반응성 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체로서는 관능기 x가 카르복실기인 경우에는 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트[=2,3-에폭시프로필(메트)아크릴레이트] 등의 관능기 y로서 에폭시기를 갖는 라디칼 중합성 단량체; 관능기 x가 수산기인 경우에는 무수 말레산, (메트)아크릴로일이소시아네이트 등의 관능기 y로서 산 무수물기 또는 이소시아네이트기를 갖는 라디칼 중합성 단량체; 관능기 x가 알콕시실릴기인 경우에는 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 관능기 y로서 히드록실기 또는 알콕시실릴기를 갖는 라디칼 중합성 단량체 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 공중합은 아조비스이소부티로니트릴 등의 관용의 라디칼 중합 개시제를 이용하여, 통상법에 의해 행할 수 있다. 예를 들면, 유기 용매 중, 30 내지 120 °C 정도의 온도에서 중합을 행할 수 있다. 유기 용매로서는, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 헥산, 옥탄 등의 지방족 탄화수소; 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸 등의 에스테르; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올 등의 알코올; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 (ii)에 있어서, 공중합에 의해 얻어진 중합체와, 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체와의 반응은 용매 중 또는 용매의 비존재하, 예를 들면 60 내지 140 °C 정도의 온도에서 실시된다. 용매로서는 상기 유기 용매 등을 들 수 있다.

[0046] 얻어지는 중합체의 수 평균 분자량(스티렌 환산)은, 예를 들면 500 내지 50000, 바람직하게는 800 내지 25000 정도이다. 중합체의 수 평균 분자량이 너무 작으면, 도막으로 했을 때의 발수·친유성이 저하되기 쉬워진다. 또한, 중합체의 수 평균 분자량이 너무 크면 용매에 대한 용해성이 저하되기 쉬워진다.

[0047] 이렇게 해서 얻어지는 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)는 반응 후의 반응액을 그대로 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A) 및 라디칼 중합 개시제 (C)와의 배합에 사용할 수도 있고, 필요에 따라서, 침전 정제 등에 의해 단리 정제하여 이용할 수도 있다.

[0048] 라디칼 중합성기를 가짐과 동시에, 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴계 중합체에 있어서, 상기 중합체를 구성하는 단량체 성분 중 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는 알킬 부분의 탄소수가 10 내지 16인 알킬(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 그 중에서도 도데실(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 중합체를 구성하는 단량체 성분 중 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 이외의 단량체로서는 (a) 부틸(메트)아크릴레이트 등의 C₁₋₈알킬(메트)아크릴레이트, (b) 시클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 C₅₋₆시클로알킬(메트)아크릴레이트, (c) 벤질(메트)아크릴레이트, (d) 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 메타(아크릴레이트), (e) (메트)아크릴산 등의 카르복실기 함유 단량체, (f) 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트나 글리세린트리(메트)아크릴레이트 등의 다관능 (메트)아크릴레이트, (g) 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트, (h) 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실릴기 함유 (메트)아크릴레이트, (i) (메트)아크릴로일이소시아네이트 등의 이소시아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 이외의 단량체를 2 이상 이용하는 경우, 그의 바람직한 조합으로서, (1) (a)와, (d) 및/또는 (e)와, (f), (g), (h) 및 (i)로부터 선택된 적어도 1종과의 조합, (2) (a)와, (b) 및/또는 (c)와, (d) 및/또는 (e)와, (f), (g), (h) 및 (i)로부터 선택된 적어도 1종과의 조합이다. 특히, (a)와 (b)와 (c)와 (d)와 (e)와 (f)와 (g)의 조합이 바람직하다.

[0050] 라디칼 중합성기를 가짐과 동시에, 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴계 중합체에 있어서, 상기 중합체를 구성하는 단량체 성분에 대한 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트의 비율은, 예를 들면 15 중량% 이상(예를 들면 15 내지 95 중량%), 바람직하게는 20 중량% 이상

(예를 들면 20 내지 90 중량%), 더욱 바람직하게는 30 중량% 이상(예를 들면 30 내지 80 중량%)이다. 이 비율이 너무 적으면, 발수·친유성이 얻어지기 어려워지고, 오염 제거성, 내지문부착성이 저하되기 쉬워진다. 또한, 이 비율이 너무 많으면, 도막의 경도가 저하되기 쉬워진다.

- [0051] 라디칼 중합성기를 가진과 동시에, 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴계 중합체의 이중 결합 당량은, 예를 들면 100 내지 3000 g/eq, 바람직하게는 200 내지 2000 g/eq, 더욱 바람직하게는 300 내지 1000 g/eq이다.
- [0052] 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)로서는, 상기한 것 이외에 발수·친유성 부위로서 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체쇄부를 갖고, 상기 아크릴 중합체쇄의 말단 부위에 라디칼 중합성기를 갖는 수지를 들 수 있다.
- [0053] 이러한 수지는, 예를 들면 반응성 관능기 x를 포함하는 연쇄 이동제의 존재하, 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르를 적어도 포함하는 단량체 성분을 중합한 후, 아크릴 중합체쇄 말단의 관능기 x를, 상기 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0054] 관능기 x를 포함하는 연쇄 이동제로서는, 연쇄 이동부로서 기능하는 머캡토기와, 다른 관능기 x를 갖고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 머캡토아세트산, 머캡토프로피온산, 머캡토숙신산, 티오말산, 티오살리실산 등의 관능기 x로서 카르복실기를 갖는 연쇄 이동제; 2-머캡토에탄올, 1-머캡토-1-프로판올, 3-머캡토-2-부탄올, 1-티오글리세롤, 머캡토페놀 등의 관능기 x로서 수산기를 갖는 연쇄 이동제; 3-머캡토프로필트리메톡시실란, 3-머캡토프로필메틸디메톡시실란 등의 관능기 x로서 알콕시실릴기를 갖는 연쇄 이동제 등을 들 수 있다.
- [0055] 중합은 상기 공중합과 마찬가지로 행할 수 있다. 얻어지는 중합체의 수 평균 분자량(스티렌 환산)은, 예를 들면 500 내지 100000, 바람직하게는 800 내지 50000 정도이다. 중합체의 수 평균 분자량이 너무 작으면, 도막으로 했을 때의 발수·친유성이 저하되기 쉬워진다. 또한, 중합체의 수 평균 분자량이 너무 크면 용매에 대한 용해성이 저하되기 쉬워진다.
- [0056] 상기 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체로서는, 상기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응성 등의 측면에서, 이소시아네이트기를 갖는 라디칼 중합성 단량체가 바람직하다.
- [0057] 상기 중합체와, 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체와의 반응은 용매 중 또는 용매의 비존재하, 예를 들면 60 내지 140 °C 정도의 온도에서 실시된다. 용매로서는 상기 유기 용매 등을 들 수 있다. 이 반응에 의해, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)[발수·친유성 부위로서 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체쇄부를 갖고, 상기 아크릴 중합체쇄의 말단 부위에 라디칼 중합성기를 갖는 수지]를 얻을 수 있다.
- [0058] 중합체를 구성하는 단량체 성분의 예, 및 상기 단량체 성분의 바람직한 조합은 상기와 동일하다.
- [0059] 이렇게 해서 얻어지는 중합체는 반응 후의 반응액을 그대로 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A) 및 라디칼 중합 개시제 (C)와의 배합에 사용할 수도 있고, 필요에 따라서, 침전 정제 등에 의해 단리 정제하여 이용할 수도 있다.
- [0060] 또한, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)로서는, 상기에서 얻어지는 아크릴 중합체쇄의 말단 부위(또는 측쇄)에 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지가 갖는 라디칼 중합성기를 추가로 중합에 가하여, 측쇄에 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체쇄와, 측쇄에 라디칼 중합성기를 갖는 비닐 중합체쇄를 포함하는 그래프트 공중합체로 하고, 이것을 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)로서 이용할 수도 있다.
- [0061] 이 그래프트 공중합체는, 예를 들면 상기에서 얻어지는 아크릴 중합체쇄의 말단 부위(또는 측쇄)에 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지와, 다관능의 아크릴계 단량체 또는 반응성 관능기 x를 갖는 라디칼 중합성 단량체와, 필요에 따라서 다른 라디칼 중합성 단량체를 공중합하고, 단량체 (b2)로서 반응성 관능기 x를 갖는 라디칼 중합성 단량체를 이용한 경우에는 중합 후의 중합체와, 상기 반응성 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0062] 다관능의 아크릴계 단량체, 반응성 관능기 x를 갖는 라디칼 중합성 단량체, 반응성 관능기 x와 반응할 수 있는 관능기 y를 갖는 라디칼 중합성 단량체로서는, 상기 예시한 것을 사용할 수 있다.

- [0063] 그 밖의 라디칼 중합성 단량체로서는 상기 탄소수 10 이상의 비방향족 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴레이트 이외의 단량체로서 예시한 것을 사용할 수 있다.
- [0064] 그래프트 공중합체는 용액 라디칼 중합 등의 관용의 방법에 의해 제조할 수 있다. 용액 중합에 이용하는 용매로서는 상기 유기 용매를 사용할 수 있다. 그래프트 공중합체의 중량 평균 분자량은, 예를 들면 1000 내지 200000, 바람직하게는 5000 내지 100000 정도이다.
- [0065] 그래프트 공중합체를 구성하는 단량체 성분의 예, 및 상기 단량체 성분의 바람직한 조합은 상기와 동일하다.
- [0066] [라디칼 중합 개시제 (C)]
- [0067] 라디칼 중합 개시제 (C)는 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A), 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 경화를 촉진시키기 위해서 이용된다. 라디칼 중합 개시제 (C)는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0068] 라디칼 중합 개시제 (C)로서는, 일반적으로 라디칼 중합에 이용되는 공지된 광 라디칼 중합 개시제, 열 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 광 라디칼 중합 개시제의 대표적인 예로서, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)-4,4'-디(메톡시카르보닐)벤조페논, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 과산화에스테르류; t-부틸히드로퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드 등의 과산화물류; 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인·벤조인알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등의 아세토페논류; 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤 등의 시클로헥실페닐케톤류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논 등의 벤조페논류; 크산톤류; 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄; 티타노센 화합물; 방향족 요오도늄염, 방향족 술포늄염 등을 들 수 있다. 열 라디칼 중합 개시제의 대표적인 예로서, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 디에틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 디부틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 아조 화합물, 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 등의 유기 과산화물, 과산화수소 등을 들 수 있다. 과산화물을 라디칼 중합 개시제로서 사용하는 경우, 환원제를 조합하여 산화 환원형의 개시제로 할 수도 있다.
- [0069] [라디칼 경화성 조성물]
- [0070] 본 발명에서, 라디칼 경화성 조성물은 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)와, 라디칼 중합 개시제 (C)를 포함하고 있다.
- [0071] 라디칼 경화성 조성물에 있어서, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 양은 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)의 총량 100 중량부에 대하여, 0.025 내지 5 중량부이고, 바람직하게는 0.03 내지 4.5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 4 중량부이다. 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 양이 너무 적으면, 오염 물질 제거성이 저하됨과 동시에, 지문이 부착된 경우에 지문이 눈에 띄기 쉬워진다. 반대로, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 양이 너무 많으면, 하드코트층의 표면 경도가 저하되기 쉬워진다. 특히, 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)를 이용하지 않고, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)와 라디칼 중합 개시제 (C)만으로 하드코트층을 형성한 경우에는 표면 경도가 현저히 저하된다.
- [0072] 라디칼 중합 개시제 (C)의 양은 그의 종류에 따라서도 다르지만, 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 총량 100 중량부에 대하여, 예를 들면 0.1 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 중량부 정도이다. 라디칼 중합 개시제 (C)의 양이 너무 적으면, 충분히 경화가 진행되지 않게 되는 경우가 있고, 반대로 너무 많으면, 도막이 취약해지는 경우가 있다.
- [0073] 라디칼 경화성 조성물에는 도공성 등을 조절하는 목적으로, 유기 용매 등의 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용제로서는 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)나 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 종류에 따라서도 다르고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤; 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 메톡시프로필아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 메톡시프로판올, 3-메톡시부탄올, 에톡시에탄올 등의 알코올; 디이소프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르 등을 들 수 있다. 용제의 양으로서 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A)와 라디칼 중합성

기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)의 합계량(100 중량부)에 대하여, 5 내지 500 중량부가 바람직하다.

- [0074] 라디칼 경화성 조성물에는 상기한 것 이외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 다른 수지, 소포제, 광 증감제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 안정제, 블로킹 방지제, 레벨링제, 계면활성제, 증량제, 안료, 염료, 방청제, 대전 방지제, 도전제, 가소제, 윤활제, 수지 미립자, 무기 미립자 등의 각종 첨가제를 첨가할 수도 있다.
- [0075] 라디칼 경화성 조성물 중의 아크릴계 단량체 또는 올리고머 (A) 및 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 (B)가 차지하는 비율은 합계로, 용제를 제외하는 전 성분(전 불휘발분)에 대하여, 예를 들면 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상이다.
- [0076] 라디칼 경화성 조성물을 투명 기재 필름 상에 도포하는 방법으로서, 예를 들면 스핀 코팅법, 솔칠, 스프레이법(분무), 침지 코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 플로우 코팅법, 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 에어나이프 코팅법 등을 들 수 있다. 도포 후, 용제를 이용한 경우에는 용제를 건조하고, 바람직하게는 활성 에너지선을 조사함으로써 경화시켜, 투명 기재 필름 표면에 하드코트층을 형성한다.
- [0077] 조사하는 활성 에너지선으로서, 자외선, X선, 전자선 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 안전성, 반응 효율 등의 공업성 측면 등에서 자외선이 가장 바람직하게 이용된다. 이용되는 자외선의 파장은 200 내지 400 nm가 바람직하고, 바람직한 조사 조건으로서, 예를 들면 조도 1 내지 1000 mW/cm², 조사량 0.1 내지 10000 mJ/cm²이다. 활성 에너지선의 조사 장치로서, 예를 들면 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 메탈할라이드 램프, 엑시머 램프 등의 램프 광원, 아르곤 이온 레이저나 헬륨 네온 레이저 등의 펄스, 연속의 레이저 광원 등을 사용할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 경화 처리에 더하여 열 처리를 행하면, 경화가 충분히 진행되기 쉬워지기 때문에, 바람직하다. 열 처리는 경화 처리 후가 바람직하고, 조건은 라디칼 경화성 조성물이 도포되는 투명 기재 필름의 종류에 따라 서로 다르지만, 예를 들면 실온 내지 180 ℃의 온도에서, 10분 내지 1주간 정도 행하는 것이 바람직하다.
- [0079] 하드코트층의 두께는, 예를 들면 2 내지 100 μm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 50 μm이다. 상기 바람직한 범위보다도 하드코트층이 얇은 경우에는 내흡집성이 저하되는 경우가 있고, 두꺼우면 비용면에서 불리해지고, 또한 의장성이 저하되는 경우나, 하드코트층 자체가 박리되기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0080] 이와 같이 하여, 표면 경도가 높은 하드코트층을 갖는 하드코트 필름을 얻을 수 있다. 본 발명의 하드코트 필름의 하드코트층의 연필 경도는 2H 이상이고, 보다 바람직하게는 3H 이상이다.
- [0081] 또한, 본 발명의 하드코트 필름의 하드코트층은 내흡집성이 우수하다. 예를 들면, 스틸울(#0000)에 1 kgf의 방추를 놓고, 하드코트층 표면을 20회 왕복 문지르는 시험을 행한 경우, 흠이 가지 않는다.
- [0082] 또한, 본 발명의 하드코트 필름의 하드코트층은 내지문부착성 및 오염 물질 제거성이 우수하다. 즉, 하드코트층 표면에 지문을 부착시키고, 흑지에 놓더라도, 지문이 눈에 띄지 않는다. 또한, 하드코트층 표면에 지문을 부착시키고, 티슈 페이퍼로 닦으면 5회 이내(특히, 3회 이내)의 조작으로 지문이 제거된다.
- [0083] 추가로 또한, 본 발명의 하드코트 필름의 하드코트층의 물에 대한 접촉각은, 예를 들면 80도 이상, 특히 85도 이상이다. 물에 대한 접촉각이 80도 미만인 경우에는 발수성이 낮아, 지문이나 피지를 닦아내는 것이 곤란해지기 쉽다. 또한, 본 발명의 하드코트 필름의 하드코트층의 노르말헥사데칸(nHD)에 대한 접촉각은, 예를 들면 10도 이하, 특히 8도 이하이다. 노르말헥사데칸(nHD)에 대한 접촉각이 너무 크면, 친유성이 낮아, 지문이나 피지가 부착했을 때, 매우 눈에 띄기 쉽다. 또한, 광택도도 저하된다.
- [0084] 또한, 본 발명의 하드코트 필름은 헤이즈값이 작고, 전체 광선 투과율이 높다. 하드코트 필름의 헤이즈값은, 예를 들면 2.0% 이하, 바람직하게는 1.8% 이하(특히 1.5% 이하)이다. 예를 들면, 하드코트층의 두께가 6 μm, 투명 기재 필름이 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로 두께 188 μm인 경우에 있어서, 헤이즈값은 2.0% 이하, 특히 1.8% 이하(또한 1.5% 이하)이다. 전체 광선 투과율은, 예를 들면 85% 이상, 특히 90% 이상이다. 전체 광선 투과율이 85% 미만인 경우에는 광학 재료로서 사용 곤란한 경우나, 의장성이 저하되는 경우가 있다.
- [0085] 본 발명의 하드코트 필름은 상기한 바와 같은 특성을 갖기 때문에, 예를 들면 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 유기 EL 디스플레이, 필드에미션 디스플레이(FED), 음극관 표시 장치(CRT) 등의 디스플레이나 터치 패널, 특히 평판 디스플레이의 표면을 보호하기 위해서 이용되는 하드코트 필름으로서 유용하다.
- [0086] [실시예]

- [0087] 이하에, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 상세히 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 실시예 1
- [0089] 아크릴계 단량체[다관능 (메트)아크릴레이트]로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(다이셀 사이텍사 제조, 상품명 「DPHA」) 100 중량부에, 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지[후지 가세이 고교사 제조, 상품명 「ZX-214-A」; 라디칼 중합성기 및 발수·친유성기를 갖는 아크릴계 올리고머의 아세트산부틸/이소프로필알코올 용액; 이중 결합 당량 560 g/eq(불휘발분)] 0.06 중량부(수지: 0.03 중량부), 및 라디칼 중합 개시제(시바 스펙셜티 케미컬즈사 제조, 상품명 「이르가큐어 184」; 라디칼 광 중합 개시제) 3.00 중량부를 첨가한 것을, 조성물 중의 불휘발분이 40 중량%가 되도록 메틸에틸케톤으로 희석하여 코팅 조성물을 얻었다.
- [0090] 계속해서, 막 두께 188 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(미쓰비시 주시 가부시끼가이샤 제조, 상품명 「O321E188W76A」, PET 필름)의 한쪽면에, 상기한 코팅 조성물을 바코터 #12를 이용하여 도포한 후, 건조기에 의해 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 건조하고, 자외선을 조사함으로써 경화하여[광원: 고압 수은 램프, 컨베어스피드: 15 m/분, 조사 횟수: 3패스, 적산 광량: 1000 mJ/cm^2], 표면에 두께 약 6 μm 의 도막(하드코트층)을 갖는 PET 필름을 얻었다.
- [0091] 이렇게 해서 얻어진 표면에 도막(하드코트층)을 갖는 PET 필름을 24시간 실온에서 방치한 후, 표면의 도막에 대하여, 연필 경도, 내스틸울성, 내지문부착성, 오염 물질 제거성, 물·n-헥사데칸(nHD) 접촉각을 측정하였다. 또한, PET 필름과 도막 전체에 대하여, 헤이즈값·전체 광선 투과율을 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0092] 실시예 2 내지 6, 비교예 1 내지 4
- [0093] 아크릴계 단량체[다관능 (메트)아크릴레이트], 라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지 및 라디칼 중합 개시제의 배합 비율을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 표면에 두께 약 6 μm 의 도막(하드코트층)을 갖는 PET 필름을 얻었다.
- [0094] 이렇게 해서 얻어진 표면에 도막(하드코트층)을 갖는 PET 필름을 24시간 실온에서 방치한 후, 표면의 도막에 대하여, 연필 경도, 내스틸울성, 내지문부착성, 오염 물질 제거성, 물·n-헥사데칸(nHD) 접촉각을 측정하였다. 또한, PET 필름과 도막 전체에 대하여, 헤이즈값·전체 광선 투과율을 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0095] 평가 방법
- [0096] (1) 연필 경도
- [0097] JIS K5600에 준하여, 굵기 경도(연필법) 시험 장치(신토 가가꾸사 제조, 상품명 「HE1DON-14D」)를 사용하여, 하중 1 kg, 45도법, 측정 거리 30 mm에서 연필 경도를 평가하였다. 3H 및 2H의 연필로 각각 5회 측정하여, 각각 3회 이상 흠이 가지 않은 경우를 「○」, 3회 이상 흠이 간 경우를 「×」로 하였다.
- [0098] (2) 내스틸울성(내흠집성)
- [0099] #0000 스틸울에 하중 1 kg 가하여, 20회 왕복 문질렀을 때에 흠이 가지 않은 것을 「○」, 흠이 간 것을 「×」로 하였다.
- [0100] (3) 내지문부착성
- [0101] 도막에 지문을 부착시키고, 흑지에 놓고 육안으로 지문의 부착 정도를 관찰하였다. 지문이 눈에 띄지 않는 것을 「○」, 조금 눈에 띄는 것을 「△」로 하였다.
- [0102] (4) 오염 물질 제거성
- [0103] 도막에 지문을 부착시키고, 티슈 페이퍼로 닦아 내어 지문의 제거성을 평가하였다. 지문이 제거되기까지의 티슈 페이퍼의 닦아낸 횟수를 나타내었다. 4회까지이면 허용 범위이지만, 3회 이하인 것이 바람직하다.
- [0104] (5) 물·n-헥사데칸(nHD) 접촉각
- [0105] 자동·동적 접촉각계(교와 카이멘 가가꾸사 제조, 형식 DCA-UZ)를 사용하여, 도막에 대하여, 약 5 μL 의 각 액의 접촉각을 5점 측정하여 평균하였다.

[0106] (6) 헤이즈값·전체 광선 투과율

[0107] 헤이즈값·전체 광선 투과율을 헤이즈미터(니혼 분포사 제조, 상품명 「300A형」)를 사용하여, 5점 이상 측정하여, 평균하였다. 헤이즈값은 JIS K7136에 준거하여 측정하였다.

표 1

경화성 조성물	실시예						비교예			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
아크릴계 단량체(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
라디칼 중합성기를 갖는 발수·친유성 수지(B)	0.03	0.1	0.5	1	3	5	0	0.01	10	100
라디칼 중합 개시제(C)	3.00	3.00	3.02	3.03	3.09	3.15	3.00	3.00	3.30	3.00
연필 경도 3H	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×
연필 경도 2H	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
내스틸용성	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×
내지문부착성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
오염 물질 제거성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
물 접촉각	4	3	3	3	3	3	5	5	3	3
nHD접촉각	73	86	86	87	87.7	88.2	61.6	66.7	90.7	95.1
헤이즈값	3.4	4.3	4.5	4.8	5.5	5.9	2.2	2.5	6.3	15
전체 광선 투과율	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.8	0.8	0.8	2.0	0.8
	91.0	91.6	91.4	91.4	91.4	91.4	91.4	91.2	91.4	91.6

[0108]

[0109] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예의 하드코트 필름은 경도, 내지문부착성, 오염 물질 제거성 및 투명성이 우수하다. 이것에 대하여, 비교예 3 및 4의 하드코트 필름은 경도 면에서 떨어지고, 비교예 1 및 2는 오염 물질 제거성 면에서 떨어진다.