



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월07일
(11) 등록번호 10-2791030
(24) 등록일자 2025년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01) C08F 222/10 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
B32B 27/00 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-7020520(분할)

(22) 출원일자(국제) 2019년06월24일
심사청구일자 2023년07월06일

(85) 번역문제출일자 2023년06월16일

(65) 공개번호 10-2023-0093369

(43) 공개일자 2023년06월27일

(62) 원출원 특허 10-2021-7000306
원출원일자(국제) 2019년06월24일
심사청구일자 2022년06월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/024994

(87) 국제공개번호 WO 2020/008937
국제공개일자 2020년01월09일

(30) 우선권주장
JP-P-2018-128244 2018년07월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2013163765 A
JP2015160902 A
JP2017008128 A
JP2005126453 A

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1코

(72) 발명자
하라구치, 마사유키
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시킴가이샤 재료 과학 연구소내

츠지모토, 하루키
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시킴가이샤 재료 과학 연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 **플렉서블코팅용 경화성 조성물**

(57) 요약

[과제] 매우 높은 내찰상성과 연신성을 구비하고, 나아가 내마모성도 구비할 수 있는 하드코트층을 형성할 수 있는, 경화성 조성물을 제공한다.

[해결수단] (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머로서, 평균옥시에틸렌변성량이 이 중합성기 1mol에 대해 3mol 미만인 옥시에틸렌변성 다관능모노머 100질량부, (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.) 0.1질량부 내지 10질량부, 및 (c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부를 포함하는, 경화성 조성물, 및 이 조성물로부터 형성되는 하드코트층을 구비하는 하드코트필름.

(52) CPC특허분류

C08F 2/46 (2013.01)

C08F 222/1006 (2022.08)

C08F 222/103 (2022.08)

C09D 171/00 (2013.01)

C09D 4/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

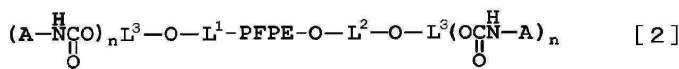
(a)활성 에너지선중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능 모노머로서, 평균 옥시에틸렌변성량이 이 중합성기 1mol에 대하여 0mol보다 크고 3mol 미만인 옥시에틸렌변성 다관능 모노머 100질량부,

(b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성 에너지선중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 0.1질량부 내지 10질량부, 및

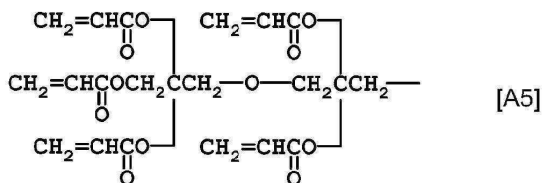
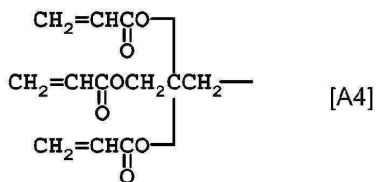
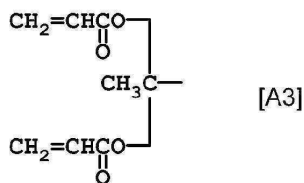
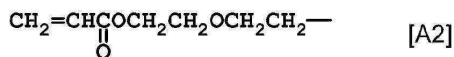
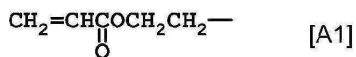
(c)활성 에너지선에 의해 라디칼을 발생시키는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부를 포함하고,

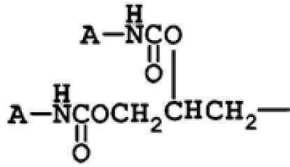
상기 (a)옥시에틸렌변성 다관능 모노머가, 옥시에틸렌변성 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 옥시에틸렌변성 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고,

상기 (b)퍼플루오로폴리에테르가, 하기 식[2]로 표시되는 화합물인, 경화성 조성물.



(식[2] 중, A는 하기 식[A1] 내지 식[A5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 또는 이 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조를 나타내고, PFPE는 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 나타내고(단, L¹과 결합하는 측이 옥시말단이며, L²와 결합하는 측이 퍼플루오로알킬렌말단이다.), L¹ 및 L²는, 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의, 알킬렌기 또는 알킬렌카르보닐기를 나타내고, 부분구조(A-NHC(=O)O)_nL³-은, 하기 식[B3]으로 표시된다.)



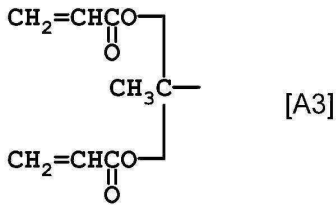


[B3]

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식[2] 중, A는 하기 식[A3]으로 표시되는 구조 또는 이 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조를 나타내는, 경화성 조성물.



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기가, $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 및 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 를 반복단위로서 갖는 기인, 경화성 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a)옥시에틸렌변성 다관능 모노머의 평균 옥시에틸렌변성량이, 상기 중합성기 1mol에 대하여 2mol 이하인, 경화성 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

(d)용매를 추가로 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

중합금지제, 광증감제, 레벨링제, 계면활성제, 밀착성부여제, 가소제, 자외선흡수제, 산화방지제, 저장안정제, 대전방지제, 무기충전제, 안료, 및 염료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막.

청구항 8

필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름으로서, 이 하드코트층이 제7항에 기재된 경화막으로 이루어지는, 하드코트필름.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 필름기재가, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 또는 열가소성 폴리우레탄인, 하드코트필름.

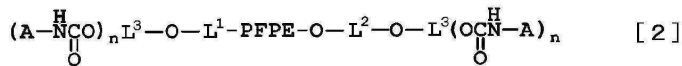
청구항 10

제8항에 있어서,

상기 하드코트층이 1 μm 내지 20 μm의 막두께를 갖는, 하드코트필름.

청구항 11

폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성 에너지선중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르로서, 하기 식[2]로 표시되는 화합물인 퍼플루오로폴리에테르.



(식[2] 중, A는 하기 식[A1] 내지 식[A5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 또는 이 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조를 나타내고, PFPE는 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 나타내고(단, L¹과 결합하는 측이 옥시말단이며, L²와 결합하는 측이 퍼플루오로알킬렌말단이다.), L¹ 및 L²는, 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의, 알킬렌기 또는 알킬렌카르보닐기를 나타내고, 부분구조(A-NHC(=O)O)_nL³-은, 하기 식[B3]으로 표시된다.)

르.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 플렉서블디스플레이 등의 표면에 적용되는 하드코트층의 형성재료로서 유용한 경화성 조성물에 관한 것이다. 상세하게는, 매우 높은 내찰상성과 내굴곡성과 연신성을 구비하고, 나아가 내마모성도 구비할 수 있는 하드코트층이 형성가능한 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트폰은, 우리의 일상생활에 없어서는 안 될 제품으로서, 널리 보급되어 있다. 최근, 스마트폰 등의 디스플레이로서, 굴곡가능한 디스플레이, 이른바 플렉서블디스플레이의 개발이 행해지고 있다. 플렉서블디스플레이는, 예를 들어, 굴곡 및 권취 등의 변형이 가능하고, 가지고 다닐 수 있는 모바일디스플레이로서, 폭넓은 용도가 기대되고 있다.

[0003] 통상, 스마트폰의 표면에는, 디스플레이에의 흠집방지를 위해, 커버유리가 사용되고 있다. 그런데, 일반적으로, 유리는 단단하여 굽혀서 되돌릴 수 없으므로, 플렉서블디스플레이에는 응용할 수 없다. 이에, 내찰상성을 갖는 하드코트층을 구비한 플라스틱필름의 적용이 시도되고 있다. 이들 하드코트층을 구비한 플라스틱필름은, 그 하드코트층을 외층으로 하여 굴곡시킨 경우, 이 하드코트층에 인장방향의 응력이 발생한다. 그러므로, 해당 하드코트층은 일정한 연신성을 갖는 것이 요구되고 있다.

[0004] 일반적으로, 하드코트층에 내찰상성을 부여하려면, 예를 들어, 고도의 가교구조를 형성함으로써, 즉 분자운동성이 낮은 가교구조를 형성함으로써 표면경도를 높여, 외력에 대한 저항성을 주는 수법이 채용된다. 이들 하드코트층형성재료로서, 현재, 라디칼에 의해 3차원 가교하는 다관능아크릴레이트계 재료가 가장 많이 이용되고 있다. 그러나, 다관능아크릴레이트계 재료는, 그 높은 가교밀도로 인해, 통상, 연신성을 갖지 않는다. 이처럼, 하드코트층의 연신성과 내찰상성은 트레이드오프의 관계에 있으며, 양자의 특성을 양립시키는 것이 과제가 되고 있었다.

[0005] 하드코트층의 연신성과 내찰상성을 양립하는 수법으로서, 다관능우레탄아크릴레이트올리고머와, 분자운동성이 높은 에틸렌옥사이드로 변성된 다관능아크릴레이트를 병용한 기술이 개시되어 있다(특허문헌 1).

[0006] 그런데, 상기 플렉서블디스플레이에 있어서도, 터치패널이 탑재되어 있으며, 이 터치패널을 손가락으로 만짐으로써 조작을 행한다. 이에 따라, 손가락으로 만질 때마다 터치패널에 지문이 부착되어, 그 외관이 손상된다는 문제가 발생하고 있다. 지문에는 땀유래의 수분 및 피지유래의 유분이 포함되어 있으며, 이 수분 및 유분 모두 부착되기 어렵게 하기 위해, 하드코트층에는 발수성 및 발유성을 부여하는 것이 강하게 요망되고 있다. 이러한 관점으로부터, 하드코트층의 표면에는, 지문 등에 대한 방오성을 갖고 있는 것이 요망되고 있다. 그러나, 하드코트층은, 사용 초기의 방오성은 높은 레벨로 달성할 수 있다고 해도, 사람이 매일 손으로 만지기 때문에, 사용중에 방오성의 기능이 저하되는 경우가 많다. 이에 따라, 사용과정에서의 방오성의 내구성이 과제였다.

[0007] 통상, 하드코트층의 표면에 방오성을 부여하는 수법으로는, 하드코트층을 형성하는 도포액에, 불소계 표면개질제를 소량 첨가하는 수법이 이용된다. 첨가된 불소계 표면개질제는, 그의 저표면에너지에 의해 하드코트층의 표면에 편석하고, 발수성 및 발유성을 부여한다. 이 불소계 표면개질제로는, 발수성, 발유성의 관점으로부터, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)쇄를 가진, 퍼플루오로폴리에테르라 불리는 1,000 내지 5,000 정도의 수평균분자량을 갖는 올리고머가 이용된다. 그러나, 이 퍼플루오로폴리에테르는, 높은 불소농도를 갖고 있으므로, 통상, 하드코트층을 형성하는 도포액에 사용되는 유기용매에는 용해되기 어렵다. 또한, 형성된 하드코트층에 있어서 응집을 일으킨다.

[0008] 이러한 퍼플루오로폴리에테르에, 유기용매에 대한 용해성 및 하드코트층에 있어서의 분산성을 부여하기 위해, 이 퍼플루오로폴리에테르에 유기부위를 도입하는 수법이 이용되고 있다. 나아가, 내찰상성을 부여하기 위해, (메트)아크릴레이트기로 대표되는 활성에너지선 경화성 부위를 결합시키는 수법이 이용되고 있다.

[0009] 지금까지, 내찰상성을 가진 방오성하드코트층으로서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)쇄의 양 말단에, 폴리(옥시알킬렌)기 및 1개의 우레탄결합을 개재하여 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을, 표면개질제로서 이용한 기술이 개시되어 있다(특허문헌 2).

- [0025] (식[1] 중, n은 반복단위 $-[OCF_2CF_2]-$ 의 수와, 반복단위 $-[OCF_2]-$ 의 수의 총수를 나타낸다.)
- [0026] 제6 관점으로서, 상기 (a)옥시에틸렌변성 다관능모노머가, 옥시에틸렌변성 다관능(메트)아크릴레이트 화합물 및 옥시에틸렌변성 다관능우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0027] 제7 관점으로서, 상기 (a)옥시에틸렌변성 다관능모노머의 평균옥시에틸렌변성량이, 상기 중합성기 1mol에 대해 2mol 이하인, 제1 관점 내지 제6 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0028] 제8 관점으로서, 추가로 (d)용매를 포함하는, 제1 관점 내지 제7 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0029] 제9 관점으로서, 제1 관점 내지 제8 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막에 관한 것이다.
- [0030] 제10 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름으로서, 이 하드코트층이 제9 관점에 기재된 경화막으로 이루어지는, 하드코트필름에 관한 것이다.
- [0031] 제11 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름으로서, 이 하드코트층이, 제1 관점 내지 제8 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성에너지선을 조사하여 경화하는 공정을 포함하는 방법에 의해 형성되어 이루어지는, 하드코트필름에 관한 것이다.
- [0032] 제12 관점으로서, 상기 하드코트층이 1 μ m 내지 10 μ m의 막두께를 갖는, 제10 관점 또는 제11 관점에 기재된 하드코트필름에 관한 것이다.
- [0033] 제13 관점으로서, 제1 관점 내지 제8 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성에너지선을 조사하여 경화하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

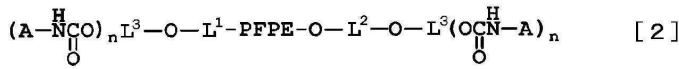
- [0034] 본 발명에 따르면, 매우 높은 내찰상성과 내굴곡성과 연신성을 구비하고, 더 나아가서는 내마모성도 구비할 수 있는 하드코트층을 형성할 수 있는, 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] <경화성 조성물>
- [0036] 본 발명의 경화성 조성물은, 상세하게는,
- [0037] (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머로서, 평균옥시에틸렌변성량이 이 중합성기 1mol에 대해 3mol 미만인 옥시에틸렌변성 다관능모노머 100질량부,
- [0038] (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.) 0.1질량부 내지 10질량부, 및
- [0039] (c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부
- [0040] 를 포함하는, 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0041] 이하, 우선 상기 (a) 내지 (c)의 각 성분 대하여 설명한다.
- [0042] [(a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머로서, 평균옥시에틸렌변성량이 이 중합성기 1mol에 대해 3mol 미만인 옥시에틸렌변성 다관능모노머(간단히, (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머라고도 기재한다.)]
- [0043] 활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머는, 활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는, 옥시에틸렌으로 변성된 다관능모노머로서, 평균옥시에틸렌변성량이 이 중합성기 1mol에 대해 3mol 미만인 옥시에틸렌변성 다관능모노머를 나타낸다.

- [0044] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 바람직한 (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머로는, 활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 가지며, 평균옥시에틸렌변성량이 이 중합성기 1mol에 대해 3mol 미만인, 옥시에틸렌변성 다관능(메트)아크릴레이트 화합물 및 옥시에틸렌변성 다관능우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머이다.
- [0045] 한편, 본 발명에 있어서 (메트)아크릴레이트 화합물이란, 아크릴레이트 화합물과 메타크릴레이트 화합물의 양방을 말한다. 예를 들어 (메트)아크릴산은, 아크릴산과 메타크릴산을 말한다.
- [0046] (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머에 있어서의 평균옥시에틸렌변성량은, 이 모노머가 갖는 활성에너지선 중합성기 1mol에 대해 3mol 미만이고, 바람직하게는, 이 모노머가 갖는 활성에너지선 중합성기 1mol에 대해 2mol 이하이다.
- [0047] 또한, (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머에 있어서의 평균옥시에틸렌변성량은, 이 모노머가 갖는 활성에너지선 중합성기 1mol에 대해 0mol보다 크고, 바람직하게는, 이 모노머가 갖는 활성에너지선 중합성기 1mol에 대해 0.1mol 이상, 보다 바람직하게는 0.5mol 이상이다.
- [0048] 상기 옥시에틸렌변성 다관능(메트)아크릴레이트 화합물로는, 예를 들어, 옥시에틸렌으로 변성된 폴리올의 (메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다.
- [0049] 이 폴리올로는, 예를 들어, 글리세린, 디글리세린, 트리글리세린, 테트라글리세린, 펜타글리세린, 헥사글리세린, 데카글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨을 들 수 있다.
- [0050] (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머에 있어서의 활성에너지선 중합성기로는, 예를 들어, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 에폭시기를 들 수 있다.
- [0051] (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머 1분자에 대한, 옥시에틸렌의 부가수는, 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 12이다.
- [0052] 본 발명에서는, 상기 (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성 다관능모노머를 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0053] [(b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.)]
- [0054] 본 발명에서는, (b)성분으로서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(이후, 간단히 「(b)양 말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르」라고도 칭한다)를 사용한다. (b)성분은, 본 발명의 경화성 조성물을 적용하는 하드코트층에 있어서의 표면개질제로서의 역할을 한다.
- [0055] 또한, (b)성분은, (a)성분과의 상용성이 우수하며, 그에 따라, 하드코트층이 백탁되는 것을 억제하여, 투명한 외관을 나타내는 하드코트층의 형성을 가능하게 한다.
- [0056] 한편, 상기의 폴리(옥시알킬렌)기란, 옥시알킬렌기의 반복단위수가 2 이상이고 또한 옥시알킬렌기에 있어서의 알킬렌기는 비치환된 알킬렌기인 기를 의도한다.
- [0057] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기에 있어서의 알킬렌기의 탄소원자수는 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 4이다. 즉, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기는, 탄소원자수 1 내지 4의 2가의 불화탄소기와 산소원자가 교호로 연결된 구조를 갖는 기를 나타내고, 옥시퍼플루오로알킬렌기는 탄소원자수 1 내지 4의 2가의 불화탄소기와 산소원자가 연결된 구조를 갖는 기를 나타낸다. 구체적으로는, $-[OCF_2]-$ (옥시퍼플루오로메틸렌기), $-[OCF_2CF_2]-$ (옥시퍼플루오로에틸렌기), $-[OCF_2CF_2CF_2]-$ (옥시퍼플루오로프로판-1,3-디일기), $-[OCF_2C(CF_3)F]-$ (옥시퍼플루오로프로판-1,2-디일기) 등의 기를 들 수 있다.
- [0058] 상기 옥시퍼플루오로알킬렌기는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있고, 그 경우, 복수종의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 결합은 블록결합 및 랜덤결합 중 어느 것일 수도 있다.
- [0059] 이들 중에서도, 내찰상성이 양호해지는 경화막이 얻어지는 관점으로부터, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기로서,

[0069] [화학식 3]



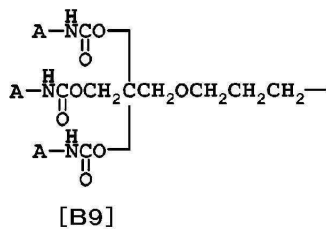
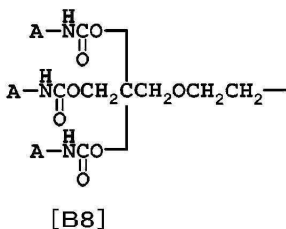
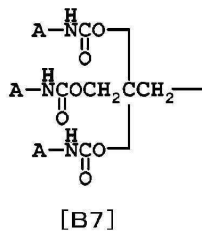
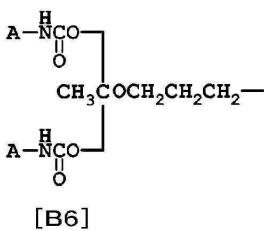
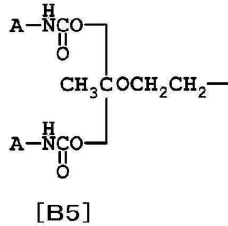
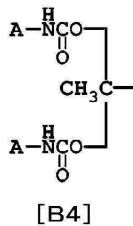
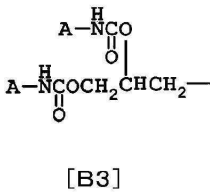
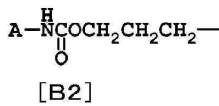
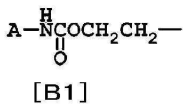
[0070]

[0071] (식 중, A는 상기 식[A1] 내지 식[A5]로 표시되는 구조 및 이들 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조 중 1개를 나타내고, PFPE는 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 나타내고(단, L¹과 결합하는 측이 옥시말단이고, L²와 결합하는 측이 퍼플루오로알킬렌말단이다.), L¹ 및 L²는, 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의, 알킬렌기 또는 알킬렌카르보닐기를 나타내고, n은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수를 나타내고, L³은, n+1개의 알코올로부터 OH를 제외한 n+1개의 잔기를 나타낸다.)

[0072] 상기 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의, 알킬렌기 또는 알킬렌카르보닐기로는, 예를 들어, -CH₂CHF-, -CH₂CF₂-, -CHF₂CF₂-, -CH₂CH₂CHF-, -CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CHF₂CF₂-, -C(=O)CF₂-를 들 수 있고, CH₂CF₂가 바람직하다.

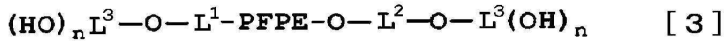
[0073] 상기 식[2]로 표시되는 화합물에 있어서의 부분구조(A-NHC(=O)O)_nL³-로는, 예를 들어, 이하에 나타내는 식[B1] 내지 식[B12]로 표시되는 구조를 들 수 있다.

[0074] [화학식 4]



[0075]

[0088] [화학식 7]



[0089]

[0090]

(식 중, PFPE, L¹, L², L³ 및 n은, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물의 양 말단에 존재하는 하이드록시기에 대해, 중합성기를 갖는 이소시아네이트 화합물, 즉, 상기 식[A1] 내지 식[A5]로 표시되는 구조 및 이들 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조에 있어서의 결합수(手)에 이소시아나토기가 결합한 화합물(예를 들어, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 1,1-비스((메트)아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트)를 반응시켜 우레탄결합을 형성함으로써 얻을 수 있다.

[0091]

한편 본 발명의 경화성 조성물에는, (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에, 우레탄 결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖지 않는다.)에 더하여, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 일단에 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 가지며, 또한 이 분자쇄의 타단에 하이드록시기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합 사이 그리고 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 하이드록시기 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖지 않는다.)나, 상기 식[3]으로 표시되는 바와 같은, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단에 하이드록시기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 하이드록시기 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖지 않는다.)[활성에너지선 중합성기를 갖지 않는 화합물]가 포함되어 있을 수도 있다.

[0092]

본 발명은 또한, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양 말단 각각에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는, 퍼플루오로폴리에테르 화합물(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.)에 관한 것이기도 하다.

[0093]

상기의, 양 말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 화합물로는, 상기 식[1]로 표시되는 부분구조를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0094]

본 발명의 퍼플루오로폴리에테르 화합물은, 상기 서술한 바와 같이, (a)성분과의 상용성이 우수하며, 그에 따라, 하드코트층이 백택하는 것을 억제하여, 투명한 외관을 나타내는 하드코트층의 형성을 가능하게 한다는 우수한 효과를 나타낸다.

[0095]

본 발명은 또한, 상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물로 이루어지는, 표면개질제, 그리고 이 퍼플루오로폴리에테르 화합물의, 표면개질을 위한 사용에 관한 것이기도 하다.

[0096]

[(c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제]

[0097]

본 발명의 경화성 조성물에 있어서 바람직한 활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제(이하, 간단히 「(c)중합개시제」라고도 칭한다)는, 예를 들어, 전자선, 자외선, X선 등의 활성에너지선에 의해, 특히 자외선 조사에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제이다.

[0098]

상기 (c)중합개시제로는, 예를 들어, 벤조인류, 알킬페논류, 티옥산톤류, 아조류, 아지드류, 디아조류, o-퀴논 디아지드류, 아실포스핀옥사이드류, 옥시메스테르류, 유기과산화물, 벤조페논류, 비스쿠마린류, 비스이미다졸류, 티타노센류, 티올류, 할로젠화탄화수소류, 트리클로로메틸트리아진류, 및 요오도늄염, 설포늄염 등의 오늄염류를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0099]

상기 (c)중합개시제 중에서도 본 발명에서는, 투명성, 표면경화성, 박막경화성의 관점으로부터 (c)중합개시제로서, 알킬페논류를 사용하는 것이 바람직하다. 알킬페논류를 사용함으로써, 내찰상성이 보다 향상된 경화막을 얻을 수 있다.

[0100]

상기 알킬페논류로는, 예를 들어, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-하이드록시-1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-1-(4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)벤질)페닐)-2-메틸프로판-1-온 등의 α-하이드록시알킬페논류; 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 등의 α-아미노알킬페논류; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온; 페닐글리옥실산메틸을 들 수 있다.

[0101]

본 발명에 있어서 (c)중합개시제는, 상기 서술한 (a)활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는 옥시에틸렌변성

다관능모노머 100질량부에 대해, 1질량부 내지 20질량부, 바람직하게는 2질량부 내지 10질량부의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

- [0102] [(d)용매]
- [0103] 본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (d)용매를 포함하고 있을 수도 있고, 즉 바니시(막형성재료)의 형태로 할 수도 있다.
- [0104] 상기 용매로는, 상기 (a) 내지 (c)성분을 용해하고, 또한 후술하는 경화막(하드코트층) 형성에 드는 도공시의 작업성이나 경화 전후의 건조성 등을 고려하여 적당히 선택하면 된다. 이 용매로서, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 테트라린 등의 방향족 탄화수소류; n-헥산, n-헵탄, 미네랄스피릿, 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환식 탄화수소류; 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, o-디클로로벤젠 등의 할로겐화물류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메톡시부틸아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 또는 에스테르에테르류; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디-n-부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 2-에틸헥실알코올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드류, 그리고 이들 용매 중 2종 이상을 혼합한 용매를 들 수 있다.
- [0105] (d)용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 본 발명의 경화성 조성물에 있어서의 고형분농도가 1질량% 내지 70질량%, 바람직하게는 5질량% 내지 50질량%가 되는 농도로 사용한다. 여기서 고형분농도(불휘발분농도라고도 칭한다)란, 본 발명의 경화성 조성물의 상기 (a) 내지 (d)성분(및 필요에 따라 기타 첨가제)의 총질량(합계질량)에 대한 고형분(전체성분에서 용매성분을 제외한 것)의 함유량을 나타낸다.
- [0106] [기타 첨가물]
- [0107] 또한, 본 발명의 경화성 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 필요에 따라 일반적으로 첨가되는 첨가제, 예를 들어, 중합금지제, 광증감제, 레벨링제, 계면활성제, 밀착성부여제, 가소제, 자외선흡수제, 산화방지제, 저장안정제, 대전방지제, 무기충전제, 안료, 염료를 적당히 배합할 수도 있다.
- [0108] <경화막>
- [0109] 본 발명의 경화성 조성물은, 기재 상에 도포(코팅)하여 도막을 형성하고, 이 도막에 활성에너지선을 조사하여 중합(경화)시킴으로써, 경화막을 형성할 수 있다. 이 경화막도 본 발명의 대상이다. 또한 후술하는 하드코트 필름에 있어서의 하드코트층을 이 경화막으로 이루어지는 것으로 할 수 있다.
- [0110] 이 경우의 상기 기재로는, 예를 들어, 각종 수지(폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)나 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 트리아세틸셀룰로오스, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌공중합체(ABS), 아크릴로니트릴-스티렌공중합체(AS), 노보넨계 수지, 열가소성폴리우레탄(TPU) 등), 금속, 목재, 종이, 유리, 슬레이트를 들 수 있다. 이들 기재의 형상은 판상, 필름상 또는 3차원성형체여도 된다.
- [0111] 상기 기재 상에의 도포방법은, 예를 들어, 캐스트코트법, 스핀코트법, 블레이드코트법, 딥코트법, 롤코트법, 스프레이코트법, 바코트법, 다이코트법, 잉크젯법, 인쇄법(예를 들어, 철판인쇄법, 요판인쇄법, 평판인쇄법, 스크린인쇄법)을 적당히 선택할 수 있고, 이들 방법 중에서도, 롤·투·롤(roll-to-roll)법에 이용할 수 있고, 또한 박막도포법의 관점으로부터, 철판인쇄법, 특히 그라비아코트법을 이용하는 것이 바람직하다. 한편 사전에 구멍 직경이 0.2 μ m 정도인 필터 등을 이용하여 경화성 조성물을 여과한 후, 도포에 제공하는 것이 바람직하다. 한편 도포시, 필요에 따라 이 경화성 조성물에 용제를 첨가하여 바니시의 형태로 할 수도 있다. 이 경우의 용제로는 상기 서술한 [(d)용매]에서 언급한 여러가지 용매를 들 수 있다.
- [0112] 기재 상에 경화성 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 필요에 따라 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단으로 도막을 예비건조하여 용매를 제거한다(용매제거공정). 이때의 가열건조의 조건으로는, 예를 들어, 40 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C에서, 30초 내지 10분 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0113] 건조 후, 자외선 등의 활성에너지선을 조사하여, 도막을 경화시킨다. 활성에너지선으로는, 예를 들어, 자외선,

전자선, X선을 들 수 있고, 특히 자외선이 바람직하다. 자외선 조사에 이용하는 광원으로는, 예를 들어, 태양광선, 케미칼램프, 저압수은등, 고압수은등, 메탈할라이드램프, 크세논램프, UV-LED를 사용할 수 있다.

[0114] 다시 그 후, 포스트베이크를 행함으로써, 구체적으로는 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단을 이용하여 가열함으로써 중합을 완결시킬 수도 있다.

[0115] 한편, 형성되는 경화막의 두께는, 건조, 경화 후에 있어서, 통상 0.01 μm 내지 50 μm, 바람직하게는 0.05 μm 내지 20 μm이다.

[0116] <하드코트필름>

[0117] 본 발명의 경화성 조성물을 이용하여, 필름기재의 적어도 일방의 면(표면)에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름을 제조할 수 있다. 이 하드코트필름도 본 발명의 대상이며, 이 하드코트필름은, 예를 들어 플렉서블디스플레이 등의 각종 표시소자의 표면을 보호하기 위해 호적하게 이용된다.

[0118] 본 발명의 하드코트필름에 있어서의 하드코트층은, 상기 서술한 본 발명의 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 자외선 등의 활성화에너지선을 조사하고 이 도막을 경화시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0119] 상기 필름기재로는, 상기 서술한 <경화막>에서 언급한 기재 중, 광학용도로 사용가능한 각종 투명한 수지계 필름이 이용된다. 바람직한 수지계 필름으로서, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 열가소성폴리우레탄(TPU)을 들 수 있다.

[0120] 또한 상기 필름기재 상에의 경화성 조성물의 도포방법(도막형성공정) 및 도막에의 활성화에너지선 조사방법(경화공정)은, 상기 서술한 <경화막>에 언급한 방법을 이용할 수 있다. 또한 본 발명의 경화성 조성물에 용매가 포함되는(바니시형태) 경우, 도막형성공정의 후, 필요에 따라, 이 도막을 건조하여 용매제거하는 공정을 포함할 수 있다. 그 경우, 상기 서술한 <경화막>에 언급한 도막의 건조방법(용매제거공정)을 이용할 수 있다.

[0121] 이렇게 하여 얻어진 하드코트층의 막두께는, 바람직하게는 1 μm 내지 20 μm, 보다 바람직하게는 1 μm 내지 10 μm이다.

[0122] 본 발명은 또한, 상기 서술한 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하여 경화하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조방법에 관한 것이기도 하다.

[0123] 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정 및 이 도막에 활성화에너지선을 조사하여 경화하는 공정은, 상기 서술한 것과 동일한 조작 및 조건으로 행할 수 있다.

[0124] 실시예

[0125] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명은 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0126] 한편, 실시예에 있어서, 시료의 조제 및 물성의 분석에 이용한 장치 및 조건은, 이하와 같다.

[0127] (1) 바코터에 의한 도포

[0128] 장치: (주)에스엠티제 PM-9050MC

[0129] 바: 오에스지시스템프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-22, 최대웨트막두께 22 μm(와이어바 #9 상당)

[0130] 도포속도: 4m/분

[0131] (2) 오븐

[0132] 장치: 어드밴텍토요(주)제 무진건조기 DRC433FA

[0133] (3) UV경화

[0134] 장치: 헤레우스(주)제 CV-110QC-G

[0135] 램프: 헤레우스(주)제 고압수은램프 H-bulb

[0136] (4) 겔침투크로마토그래피(GPC)

- [0137] 장치: 토소(주)제 HLC-8220GPC
- [0138] 컬럼: 쇼와덴코(주)제 Shodex(등록상표) GPC K-804L, GPC K-805L
- [0139] 컬럼온도: 40℃
- [0140] 용리액: 테트라하이드로푸란
- [0141] 검출기: RI
- [0142] (5) 내찰상성 시험
- [0143] 장치: 헤이돈과학(주)제 왕복마모시험기 TRIBOGEAR TYPE: 30S
- [0144] 주사속도: 3,000mm/분
- [0145] 주사거리: 50mm
- [0146] (6) 접촉각
- [0147] 장치: 교와계면과학(주)제 DropMaster DM-501
- [0148] 측정온도: 20℃
- [0149] (7) 굴곡시험
- [0150] 장치: 올굿(주)제 원통형 맨드릴굴곡시험기
- [0151] (8) 인장시험
- [0152] 장치: (주)시마즈제작소제 탁상형 정밀만능시험기 오토그래프 AGS-10kNX
- [0153] 그림용 도구(つかみ具): 1kN수동나사식 평면형 그림용 도구
- [0154] 그림용 톱니(つかみ歯): 고강도 러버코트 그림용 톱니
- [0155] 인장속도: 50mm/분
- [0156] 측정온도: 23℃
- [0157] (9) 내마모성 시험
- [0158] 장치: 헤이돈과학(주)제 왕복마모시험기 TRIBOGEAR TYPE: 30S
- [0159] 주사속도: 4,500mm/분
- [0160] 주사거리: 50mm
- [0161] 또한, 약기호는 이하의 의미를 나타낸다.
- [0162] a-1: 에틸렌옥사이드변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트[토아합성(주)제 아로닉스(등록상표) M-350, 옥시에틸렌기 3mol]
- [0163] a-2: 에틸렌옥사이드변성 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트[일본화약(주)제 KAYALAD RP-1040, 옥시에틸렌기 4mol]
- [0164] a-3: 에틸렌옥사이드변성 디글리세린테트라아크릴레이트[토아합성(주)제 아로닉스(등록상표) M-460, 옥시에틸렌기 4mol]
- [0165] a-4: 에틸렌옥사이드변성 테트라글리세린폴리아크릴레이트[사카모토약품공업(주)제 SA-TE6, 관능기수 6, 옥시에틸렌기 6mol]
- [0166] a-5: 에틸렌옥사이드변성 데카글리세린폴리아크릴레이트[사카모토약품공업(주)제 SA-ZE12, 관능기수 12, 옥시에틸렌기 12mol]
- [0167] a-6: 에틸렌옥사이드변성 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트[일본화약(주)제 KAYALAD DPEA-12, 옥시에틸렌기 12mol]

- [0168] a-51: 트리메틸올프로판트리아크릴레이트[신나카무라화학공업(주)제 NK에스테르 A-TMPT]
- [0169] a-52: 글리세린트리아크릴레이트[토아합성(주)제 아로닉스(등록상표) MT-3547]
- [0170] a-53: 펜타에리스리톨트리아크릴레이트/펜타에리스리톨테트라아크릴레이트혼합물[일본화약(주)제 KAYALAD PET-30]
- [0171] a-54: 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트/디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트혼합물[일본화약(주)제 KAYALAD DPFA]
- [0172] a-55: 프로필렌옥사이드변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트[토아합성(주)제 아로닉스(등록상표) M-310, 옥시(메틸에틸렌)기 3mol]
- [0173] a-56: 프로필렌옥사이드변성 글리세린트리아크릴레이트[다이셀·올넥스(주)제 OTA480, 옥시(메틸에틸렌)기 3mol]
- [0174] a-57: 에틸렌옥사이드변성 글리세린트리아크릴레이트[신나카무라화학공업(주)제 NK에스테르 A-GLY-9E, 옥시에틸렌기 9mol]
- [0175] PFPE1: 양 말단 각각에 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고 하이드록시기를 2개 갖는 퍼플루오로폴리에테르[솔베이스페셜티폴리머즈사제 Fomblin(등록상표) T4]
- [0176] BEI: 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트[쇼와덴코(주)제 카렌즈(등록상표) BEI]
- [0177] AOI: 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트[쇼와덴코(주)제 카렌즈(등록상표) AOI]
- [0178] DOTDD: 디네오테칸산디옥틸주석[닛토화성(주)제 네오스탄(등록상표) U-830]
- [0179] I2959: 2-하이드록시-1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-메틸프로판-1-온[BASF제팬(주)제 IRGACURE(등록상표) 2959]
- [0180] MEK: 메틸에틸케톤
- [0181] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0182] MeOH: 메탄올
- [0183] [제조예 1] 양 말단 각각에 우레탄결합을 개재하여 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르(SM1)의 제조
- [0184] 스크류관에, PFPE1 1.19g(0.5mmol), BEI 0.52g(2.0mmol), DOTDD 0.017g(PFPE1 및 BEI의 합계질량의 0.01배량), 및 MEK 1.67g을 투입하였다. 이 혼합물을, 스티러칩을 이용하여 실온(약 23℃)에서 24시간 교반하여, 목적 화합물인 SM1의 50질량%MEK용액을 얻었다.
- [0185] 얻어진 SM1의 GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량: Mw는 3,000, 분산도: Mw(중량평균분자량)/Mn(수평균분자량)는 1.2이었다.
- [0186] [제조예 2] 우레탄결합을 개재하여, 양 말단 중 일단에 아크릴로일기를 2개 가지며, 이 양 말단의 타단에 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르(SM2)의 제조
- [0187] 스크류관에, PFPE1 1.19g(0.5mmol), BEI 0.36g(1.5mmol), DOTDD 0.015g(PFPE1 및 BEI의 합계질량의 0.01배량), 및 MEK 1.56g을 투입하였다. 이 혼합물을, 스티러칩을 이용하여 실온(약 23℃)에서 72시간 교반하여, 목적 화합물인 SM2의 50질량%MEK용액을 얻었다.
- [0188] 얻어진 SM2의 GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량: Mw는 2,750, 분산도: Mw(중량평균분자량)/Mn(수평균분자량)는 1.2이었다.
- [0189] [제조예 3] 우레탄결합을 개재하여, 양 말단 중 일단에 아크릴로일기를 3개 가지며, 이 양 말단의 타단에 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르(SM3)의 제조
- [0190] 스크류관에, PFPE1 1.19g(0.5mmol), BEI 0.36g(1.5mmol), AOI 0.07g(0.5mmol), DOTDD 0.016g(PFPE1, BEI, AOI의 합계질량의 0.01배량), 및 MEK 1.64g을 투입하였다. 이 혼합물을, 스티러칩을 이용하여 실온(약 23℃)에서 72시간 교반하여, 목적 화합물인 SM3의 50질량%MEK용액을 얻었다.
- [0191] 얻어진 SM3의 GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량: Mw는 2,900, 분산도: Mw(중량평균분자

량)/Mn(수평균분자량)는 1.2이었다.

- [0192] [실시에 1 내지 실시예 9, 비교예 1 내지 비교예 8]
- [0193] 이하의 (1) 내지 (4)의 각 성분을 혼합하고, 표 1에 기재된 고형분농도의 경화성 조성물을 조제하였다. 한편, 여기서 고형분이란 용매 이외의 성분을 나타낸다. 또한, 표 1 중, [부]란 [질량부]를, E0는 옥시에틸렌기를, P0는 옥시(메틸에틸렌)기를, 각각 나타낸다.
- [0194] (1)다관능모노머: 표 1에 기재된 다관능모노머 100질량부
- [0195] (2)표면개질제: 표 1에 기재된 표면개질제 표 1에 따른 기재의 양(고형분환산)
- [0196] (3)중합개시제: I2959 3질량부
- [0197] (4)용매: PGME 표 1에 기재된 양
- [0198] 이 경화성 조성물을, A4사이즈의 양면이(易)접착처리 PET필름[도레이(주)제 루미터(상표등록) U403, 두께 100 μm] 상에 바코터에 의해 도포하여, 도막을 얻었다. 이 도막을 120℃의 오븐에서 3분간 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 노광량 300mJ/cm²의 UV광을 조사하여 노광함으로써, 약 5 μm의 막두께를 갖는 하드코트층(경화막)을 갖는 하드코트필름을 제작하였다.
- [0199] 얻어진 하드코트필름의, 내찰상성(외관, 방오성), 내굴곡성, 및 연신성을 평가하였다. 각 평가의 순서를 이하에 나타낸다. 결과를 표 2에 함께 나타낸다.
- [0200] [내찰상성: 외관]
- [0201] 하드코트층 표면을, 왕복마모시험기에 장착한 스틸울[본스타관매(주)제 본스타(등록상표) #0000(초극세)]로 250g/cm²의 하중을 가해 2,000왕복 문지르고, 흠집의 정도를 육안으로 확인하고 이하의 기준 A, B 및 C에 따라서 평가하였다. 한편, 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되며, A인 것이 바람직하다.
- [0202] A: 흠집이 나지 않음
- [0203] B: 일부분에 흠집이 남
- [0204] C: 전체면에 흠집이 남
- [0205] [내찰상성: 방오성]
- [0206] 상기 서술한 내찰상시험 전후에 있어서, 하드코트층 표면의 물접촉각을 측정하고, 시험 전의 접촉각값, 및 시험 전후의 접촉각값의 차(시험 전의 접촉각-시험 후의 접촉각)를 이하의 기준 A 및 C에 따라서 평가하였다. 한편, 접촉각은, 물 1 μL를 하드코트층 표면에 부착시키고, 그 5초 후의 접촉각θ를 5점에서 측정하고, 그 평균값을 접촉각값으로 하였다. 한편, 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, A인 것이 바람직하다.
- [0207] A: 시험 전의 접촉각값이 90도 이상이면서 시험 전후의 접촉각값의 차가 10도 미만
- [0208] C: 시험 전의 접촉각값이 90도 이상이면서 시험 전후의 접촉각값의 차가 10도 이상, 또는 시험 전의 접촉각값이 90도 미만
- [0209] [내굴곡성]
- [0210] 하드코트필름을 길이 80mm, 폭 20mm의 직사각형으로 잘라내어, 시험편을 제작하였다. 맨드릴을 세트한 시험기에, 시험편의 단면을 고정하고, 1초 내지 2초간 걸쳐 하드코트층이 외측이 되도록 180도 굴곡시켰다. 굴곡 후의 하드코트층을 육안으로 관찰하고, 크랙의 유무를 확인하였다. 곡률반경이 1mmR, 2mmR, 3mmR, 5mmR, 10mmR인 맨드릴로 시험하고, 크랙이 발생하지 않은 최소의 곡률반경을 내굴곡성으로 하여, 이하의 기준 A, B 및 C에 따라서 평가하였다. 한편, 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되며, A인 것이 바람직하다.
- [0211] A: 3mmR 미만
- [0212] B: 3mmR 이상 10mmR 미만
- [0213] C: 10mmR 이상

[0214] [연신성]

[0215] 하드코트필름을 길이 60mm, 폭 10mm의 직사각형으로 잘라내어, 시험편을 제작하였다. 시험편의 길이방향의 양단으로부터 20mm씩을 잡도록 만능시험기의 그립용 도구에 장착하고, 연신율(=(그립용 도구간거리의 증가량)÷(그립용 도구간거리)×100)이 2.5%, 7.5%, 10%가 되도록 인장시험을 행하였다. 시험편의 하드코트층을 육안으로 관찰하고, 크랙이 발생하지 않은 최대의 연신율을 연신성으로 하여, 이하의 기준 A, B 및 C에 따라서 평가하였다. 한편, 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되며, A인 것이 바람직하다.

[0216] A: 10% 이상

[0217] B: 2.5% 이상 10% 미만

[0218] C: 2.5% 미만

[0219] [표 1]

표 1

	다관능모노머					표면개질제		I2959 [부]	PGME [부]	고형분 농도[%]
	관능 기수	옥시알킬렌기 [mol]	[부]	[부]	[부]					
실시예 1	a-1	3	EO	3	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 2	a-2	4	EO	4	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 3	a-3	4	EO	4	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 4	a-4	6	EO	6	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 5	a-5	12	EO	12	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 6	a-6	6	EO	12	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 7	a-1	3	EO	3	100	SM1	10	3	159.5	40
실시예 8	a-1	3	EO	3	100	SM2	0.2	3	154.6	40
실시예 9	a-1	3	EO	3	100	SM3	0.2	3	154.6	40
비교예 1	a-51	3	none	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 2	a-52	3	none	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 3	a-53	4	none	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 4	a-54	6	none	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 5	a-55	3	PO	3	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 6	a-56	3	PO	3	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 7	a-57	3	EO	9	100	SM1	0.2	3	154.6	40
비교예 8	a-1	3	EO	3	100	none	-	3	154.5	40

[0220]

[0221] [표 2]

표2

	내찰상성		내굴곡성	연신성
	외관	방오성		
실시예 1	A	A	A	A
실시예 2	A	A	B	B
실시예 3	A	A	A	A
실시예 4	A	A	A	A
실시예 5	A	A	A	A
실시예 6	B	A	A	A
실시예 7	B	A	A	A
실시예 8	B	A	A	A
실시예 9	B	A	A	A
비교예 1	A	A	C	C
비교예 2	A	A	C	C
비교예 3	A	A	C	C
비교예 4	A	A	C	C
비교예 5	C	C	A	A
비교예 6	C	C	A	A
비교예 7	B	C	A	A
비교예 8	C	C	A	A

[0222]

[0223]

표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같이, 다관능모노머로서 관능기수가 3 이상이면서 관능기 1mol에 대한 옥시에틸렌기가 1mol 내지 2mol인 옥시에틸렌변성 아크릴레이트를, 표면개질제로 하여 양 말단 각각에 우레탄결합을 개재하여 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르SM1을, 각각 배합한 경화성 조성물을 이용하여 제작한 하드코트필름(실시예 1 내지 실시예 7)은, 내찰상성이 우수함과 함께 내굴곡성 및 적당한 연신성을 갖는 것이 명백해졌다. 또한, 표면개질제로서 상기 SM1을 대신하여 퍼플루오로폴리에테르SM2 또는 SM3을 배합한 경화성 조성물을 이용하여 제작한 하드코트필름(실시예 8 및 실시예 9)은, 내찰상성이 우수함과 함께 내굴곡성 및 적당한 연신성을 갖는 것이 명백해졌다.

[0224]

한편, 다관능모노머로서, 옥시에틸렌변성되어 있지 않은 3관능 내지 6관능아크릴레이트를 이용한 하드코트필름(비교예 1 내지 비교예 4)은, 내굴곡성 및 연신성이 매우 뒤떨어지는 결과가 되었다. 또한, 옥시(메틸에틸렌)변성 3관능아크릴레이트를 이용한 하드코트필름(비교예 5 및 비교예 6)은, 관능기 1mol에 대한 옥시알킬렌기가 1mol이어도 내찰상성이 뒤떨어지는 결과가 되었다. 나아가, 옥시에틸렌변성 아크릴레이트여도, 관능기 1mol에 대한 옥시에틸렌기가 3mol인 아크릴레이트를 이용한 하드코트필름(비교예 7)은, 방오성이 뒤떨어지는 결과가 되었다. 또한, 표면개질제인 퍼플루오로폴리에테르를 포함하지 않는 하드코트필름(비교예 8)은, 내찰상성 및 방오성이 뒤떨어지는 결과가 되었다.

[0225]

[실시예 10 내지 실시예 12, 비교예 9]

[0226]

이하의 (1) 내지 (4)의 각 성분을 혼합하여, 표 3에 기재된 고형분농도의 경화성 조성물을 조제하였다. 한편, 여기서 고형분이란 용매 이외의 성분을 나타낸다. 또한, 표 3 중, [부]란 [질량부]를, E0는 옥시에틸렌기를, 각각 나타낸다.

- [0227] (1)다관능모노머: 표 3에 기재된 다관능모노머 100질량부
- [0228] (2)표면개질제: 표 3에 기재된 표면개질제 0.2질량부(고형분환산)
- [0229] (3)중합개시제: I2959 3질량부
- [0230] (4)용매: MeOH 표 3에 기재된 양

[0231] 이 경화성 조성물을, A4사이즈의 양면이접착처리 PET필름[도레이(주)제 루미러(상표등록) U403, 두께 100 μ m] 상에 바코더에 의해 도포하여, 도막을 얻었다. 이 도막을 65℃의 오븐에서 3분간 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 노광량 300mJ/cm²의 UV광을 조사하여 노광함으로써, 약 5 μ m의 막두께를 갖는 하드코트층(경화막)을 갖는 하드코트필름을 제작하였다.

[0232] 얻어진 하드코트필름에 대하여, 상기 서술한 [내찰상성], [내굴곡성] 및 [연신성]의 평가에 더하여, 내마모성을 평가하였다. 내마모성 평가의 순서를 이하에 나타낸다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0233] [내마모성]

[0234] 하드코트층 표면을, 왕복마모시험기에 장착한 원통형 지우개[Minoan사제 RUBBER STICK, ϕ 6.0mm]로 1kg의 하중을 가해 3,000왕복 문질렀다. 그 문지른 부분에 물 1 μ L를 부착시키고, 그 5초 후의 접촉각 θ 를 5점 측정하고, 그 평균값을 접촉각값으로 하고, 이하의 기준 A, B 및 C에 따라서 평가하였다. 한편, 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되며, A인 것이 바람직하다.

[0235] A: $\theta \geq 80^\circ$

[0236] B: $70^\circ \leq \theta < 80^\circ$

[0237] C: $\theta < 70^\circ$

[0238] [표 3]

표 3

	다관능모노머					표면개질제		I2959 [부]	MeOH [부]	고형분 농도[%]
	a-3	관능 기수	옥시알킬렌기 [mol]	[부]	[부]	[부]				
							EO			
실시예 10	a-3	4	EO	4	100	SM1	0.2	3	154.6	40
실시예 11	a-3	4	EO	4	100	SM2	0.2	3	154.6	40
실시예 12	a-3	4	EO	4	100	SM3	0.2	3	154.6	40
비교예 9	a-3	4	EO	4	100	none	-	3	154.5	40

[0239]

[0240] [표 4]

표 4

	내찰상성		내굴곡성	연신성	내마모성
	외관	방오성			
실시예 10	A	A	A	A	B
실시예 11	B	A	A	A	A
실시예 12	B	A	A	A	A
비교예 9	C	C	A	A	C

[0241]

[0242] 표 3 및 표 4에 나타내는 바와 같이, 다관능모노머로서 관능기수가 3 이상이면서 관능기 1mol에 대한 옥시에틸렌기가 1mol인 옥시에틸렌변성 아크릴레이트를, 표면개질제로서 퍼플루오로폴리에테르SM1, SM2 또는 SM3을, 각각 배합한 경화성 조성물을 이용하여 제작한 하드코트필름(실시예 10 내지 실시예 12)은, 우수한 내찰상성, 내굴곡성 및 연신성에 더하여, 양호한 내마모성을 갖는 것이 명백해졌다.

[0243] 한편, 표면개질제인 퍼플루오로폴리에테르를 포함하지 않는 하드코트필름(비교예 9)은, 내마모성이 뒤떨어지는 결과가 되었다.