



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월04일
(11) 등록번호 10-2725884
(24) 등록일자 2024년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/14 (2015.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08J 7/046 (2020.01) C09D 4/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 1/14 (2020.05)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7009329
(22) 출원일자(국제) 2022년10월04일
심사청구일자 2024년03월20일
(85) 번역문제출일자 2024년03월20일
(65) 공개번호 10-2024-0046588
(43) 공개일자 2024년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037194
(87) 국제공개번호 WO 2023/068040
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-171284 2021년10월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140134228 A
KR1020130141995 A
KR1020180112074 A

(73) 특허권자
아티엔스 가부시카가이사
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고
토요캠주식회사
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고
(72) 발명자
나카야마 유지
(우:104-0031) 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸
메 2반 1고 토요캠주식회사 내
에구사 나오키
(우:104-0031) 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸
메 2반 1고 토요캠주식회사 내
(74) 대리인
윤의섭

전체 청구항 수 : 총 5 항

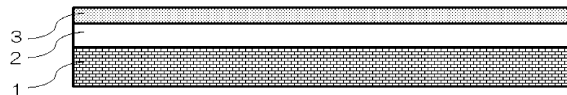
심사관 : 남배인

(54) 발명의 명칭 하드 코트 필름 및 그 제조 방법

(57) 요약

트리아세틸셀룰로오스 필름(1), 혼합층(2), 및 하드코트층(3)을 갖는 하드코트 필름으로서, 하드코트층(3)은 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성되고, 상기 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비가, 0.03~0.20이며, 혼합층(2)은, 트리아세틸셀룰로오스 필름(1)에, 상기 하드 코트층 형성용 조성물이 용해 또는 팽윤되어 형성된 층이며, 하드 코트 필름을 주사형 전자 현미경으로 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 하드 코트층(3)과 혼합층(2)의 합계 막 두께에 차지하는 혼합층(2)의 막 두께 비율이 65% 이상인 하드 코트 필름에 의해 해결된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 7/046 (2022.01)

C09D 4/00 (2013.01)

C08J 2301/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름이며,

상기 하드 코트층은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성되고,

상기 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비가, 0.03~0.20이며,

화합물(A)는, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 폴리우레탄 폴리(메타)아크릴레이트와, 펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트 중 적어도 하나를 포함하고,

용제(D)는 탄산 디메틸이며,

상기 혼합층은, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름에, 상기 하드 코트층 형성용 조성물이 용해 또는 팽윤되어 형성된 층이며,

하드 코트 필름을, 주사형 전자 현미경으로 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 상기 하드 코트층과 상기 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상인, 하드 코트 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B)의 함유율은, 화합물(A)와 화합물(B)의 합계 100질량% 중, 3~30질량%인, 하드 코트 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

화합물(B) 및 용제(D)의 합계의 함유율은, 상기 하드 코트층 형성용 조성물 100질량% 중, 40~70질량%인, 하드 코트 필름.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B)가, 아크릴로일모르폴린, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 또는 N-비닐-ε-카프로락탐으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 하드 코트 필름.

청구항 5

트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름의 제조 방법이며,

트리아세틸셀룰로오스 필름 상에, 하드 코트층 형성용 조성물을 도공하여, 혼합층 및 하드 코트층이 형성되고,

상기 하드 코트층 형성용 조성물은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하고,

상기 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비가, 0.03~0.20이며,

화합물(A)는, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 폴리우레탄 폴리(메타)아크릴레이트와, 펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트 중 적어도 하나를 포함하고,

용제(D)는 탄산 디메틸이며,

하드 코트 필름을, 주사형 전자 현미경으로 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 상기 하드 코트층과 상기 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상인, 하드 코트 필름의 제조 방법.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 하드 코트 필름 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 텔레비전, 컴퓨터, 카 내비게이션 시스템, 차량 탑재용 계기판, 휴대 전화 등의 화상 표시 장치로서 사용되는, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, EL 디스플레이, 리어 프로젝션 디스플레이, CRT 디스플레이 등의 각종 디스플레이에 있어서, 디스플레이 등의 표면을 보호할 목적으로 하드 코트 필름이 사용되고 있다.

[0003] 하드 코트 필름에는, 기계적 특성, 치수 안정성, 전기 절연성 등이 우수한 성질을 가지므로 광학 표시 재료를 비롯한 포장 재료, 전기 절연 재료, 각종 사진 재료, 그래픽 아트 재료 등의 많은 용도의 기재(基材)로서 투명한 플라스틱이 널리 사용되고 있다.

[0004] 투명한 플라스틱 중에서도, 디스플레이와 같은 광학 표시 재료에는 투명성, 빛의 굴절률, 내충격성, 내열성, 내구성 등의 면에서 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름이 많이 사용되고 있다.

[0005] 통상, 하드 코트 필름은, 기재인 트리아세틸셀룰로오스 필름 상에, 수지 조성물을 도공이나 인쇄 등의 방법으로 하드 코트층을 형성하여 제조된다. 이러한 하드 코트 필름으로서, 예를 들면 특허문헌 1에는, 1분자 중에 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 분자 중에 갖는 다관능성 모노머를 함유하는 전리(電離) 방사선 경화형 수지, 광중합 개시제, 및 용제로 이루어지는 하드 코트 조성물이 개시되어 있다. 이 하드 코트 조성물을 기재에 도포함으로써, 기재에 혼합하여 형성되는 혼합층과, 이 혼합층에 대해 기재 측과는 반대측에 형성되는 하드 코트층과의 합계 막 두께에 차지하는 혼합층의 막 두께 비율이 32% 이상 61% 이하인 하드 코트 필름이 기재되어 있다.

[0006] 또한, 하드 코트 필름은, 하드 코트층의 굴절률과, 기재 필름이 되는 트리아세틸셀룰로오스의 굴절률과의 굴절률차, 혹은 계면을 경계로 한 굴절률의 불연속적인 변화로 인해 하드 코트층 표면에서 반사하는 빛과, 하드 코트층과, 기재 필름의 계면에서 반사하는 빛이 간섭하고, 간섭 불균일(무지개색의 불균일)이 일어나, 디스플레이의 시인성을 열화시키고, 또한 디스플레이의 미관을 훼손한다는 문제가 있다.

[0007] 이러한 간섭 불균일의 발생을 저감시키는 방법으로서, 특허문헌 2에는, 기재를 용해 혹은 팽윤시키는 용제를 사용하여 하드 코트층을 형성함으로써 하드 코트층과 기재의 계면에서 미소한 요철을 불연속으로 형성시키는 방법이 설명되고 있다. 특허문헌 3에는, 기재를 용해 혹은 팽윤시키는 용제와 특정 범위의 용해도 파라미터 값을 갖는 활성 에너지선 경화형 화합물을 포함하는 조성물을 당해 기재에 도포함으로써 하드 코트층을 형성하는 방법이 설명되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개공보 제2014-058601호
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개공보 제2003-131007호

(특허문헌 0003) 일본 특허공개공보 제2007-160513호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 이러한 종래의 하드 코트 필름에서는, 간섭 불균일의 저감은 가능해도, 간섭 불균일을 저감시키면, 혼합층 형성의 제어 및 계면의 요철 등의 제어가 어렵고, 도막 헤이즈의 저하 및 내찰상성의 악화가 문제가 되어 버린다. 즉, 간섭 불균일의 억제와, 도막 헤이즈 및 내찰상성을 모두 만족할 수는 없는 것이 현상이다.
- [0010] 그리고 또한, 트리아세틸셀룰로오스 필름을 기재로서 사용한 하드 코트 필름은 투습도가 높기 때문에, 고온·고습도 환경하에서는 필름의 흡습에 의해 치수가 변화하여 변형이 생기거나, 밀착성이 저하된다고 하는 문제가 있었다.
- [0011] 따라서, 본 발명은, 트리아세틸셀룰로오스 필름에 특정의 하드 코트층 형성용 조성물을 침투시켜, 특정 비율의 혼합층을 형성함으로써, 도막 헤이즈, 및 내찰상성을 악화시키지 않고서(실용상 문제없는 범위로 하면서) 간섭 불균일이 억제되고, 그리고 또한 밀착성도 우수한 하드 코트 필름의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 이하의 발명에 이르렀다.
- [0013] [1]: 트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름이며,
- [0014] 상기 하드 코트층은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성되고,
- [0015] 상기 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비가, 0.03-0.20이며,
- [0016] 상기 혼합층은, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름에, 상기 하드 코트층 형성용 조성물이 용해 또는 팽윤되어 형성된 층이며,
- [0017] 하드 코트 필름을, 주사형 전자 현미경으로 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 상기 하드 코트층과 상기 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상인, 하드 코트 필름.
- [0018] [2]: 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B)은, 단면 2cm×장변 4cm×두께 80 μ m의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 초기의 질량(X1)과, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름을 25 $^{\circ}$ C의 환경하, 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B) 35g 중에 2시간 침지한 뒤의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 질량(X2)과의 질량 변화값[(X2)/(X1)]이 1.2 이상의, 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(b1)인, [1]에 기재된 하드 코트 필름.
- [0019] [3]: 용제(D)는, 단면 10cm×장변 10cm×두께 80 μ m의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 초기의 헤이즈값(Y1)과, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름을 25 $^{\circ}$ C의 환경하에서, 용제(D)를 0.1g 적하하고, 2분간 방치한 후에 60 $^{\circ}$ C에서 1분간 가열한 후의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 헤이즈값(Y2)과의 헤이즈 변화값[(Y2)-(Y1)]이 0.10 이상의, 용제(d1)인, [1] 또는 [2]에 기재된 하드 코트 필름.
- [0020] [4]: 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B)의 함유율은, 화합물(A)와 화합물(B)의 합계 100질량% 중, 3~30질량%인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트 필름.
- [0021] [5]: 화합물(B) 및 용제(D)의 합계의 함유율은, 하드 코트층 형성용 조성물 100질량% 중, 40~70질량%인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트 필름.
- [0022] [6]: 트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름의 제조 방법이며,
- [0023] 트리아세틸셀룰로오스 필름 상에, 하드 코트층 형성용 조성물을 도공하여, 혼합층, 및 하드 코트층이 형성되고,
- [0024] 상기 하드 코트층 형성용 조성물은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하고,
- [0025] 상기 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비가, 0.03-0.20이며,

[0026] 하드 코트 필름을, 주사형 전자 현미경으로 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 상기 하드 코트층과 상기 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상인, 하드 코트 필름의 제조 방법.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물을 사용함으로써, 도막 헤이즈 및 내찰상성을 악화시키지 않고서(실용상 문제없는 범위로 하면서) 간섭 불균일이 억제되어, 더욱 우수한 밀착성을 갖는 하드 코팅 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 본 실시형태의 하드 코트 필름의 구성의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에, 본 발명의 바람직한 실시형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 특정되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값의 범위로서 포함하는 것으로 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「필름」이나 「시트」는, 두께에 의해 구별되지 않는 것으로 한다. 환언하면, 본 명세서의 「시트」는, 두께가 얇은 필름 형상의 것도 포함되고, 본 명세서의 「필름」은, 두께가 있는 시트 형상의 것도 포함되는 것으로 한다.

[0030] 또한, 본 명세서에서는, 「(메타)아크릴」이라고 표기한 경우에는, 특별히 언급이 없는 한, 각각 「아크릴 또는 메타크릴」을 나타낸다.

[0031] 또한, 「3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A)」를 「화합물(A)」로, 「1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B)」를 「화합물(B)」로, 「1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(b1)」을 「화합물(b1)」로, 각각 칭하는 경우가 있다.

[0032] 본 명세서 중에 나오는 각종 성분은 특별히 주석하지 않는 한, 각각 독립적으로 1종 단독으로, 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0033] 《하드 코트 필름》

[0034] 본 발명의 하드 코트 필름은, 트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름이다. 상기 하드 코트층은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된다. 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비를 0.03~0.20으로 한다. 상기 혼합층은, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름에, 상기 하드 코트층 형성용 조성물이 용해 또는 팽윤하여 형성된 층이며, 주사형 전자 현미경으로 하드 코트 필름의 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상이다.

[0035] <트리아세틸셀룰로오스 필름>

[0036] 본 발명에서 사용하는 트리아세틸셀룰로오스 필름은, 편광판 등의 기재로서 사용할 수 있는 광학적으로 투명한 그레이드이면 되고, 트리아세틸셀룰로오스 필름의 두께는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 강도나 취급 등의 작업성, 박층성 등의 면에서 10~500 μ m 정도이다. 특히 20~250 μ m가 바람직하다.

[0037] <하드 코트층 및 혼합층>

[0038] 본 발명의 하드 코트층은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된다. 또한, 혼합층은, 트리아세틸셀룰로오스 필름에, 하드 코트층 형성용 조성물이 용해 또는 팽윤되어 형성된 층이다. 그리고 또한, 하드 코트 필름을, 주사형 전자 현미경으로, 두께 방향의 단면을 관찰했을 때, 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상이다.

[0039] 막 두께 비율은, 보다 바람직하게는 67% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70% 이상이다. 또한, 하드 코트층의 관점에서, 바람직하게는 90% 이하이다. 혼합층의 막 두께 비율 65% 이상인 것에 의해, 간섭 불균일을 저감시키고, 도막 헤이즈 및 내찰상성의 저하가 없고, 밀착성도 양호하게 할 수 있다. 즉, 도막 헤이즈 및 내찰상성을 실용 가능 범위로 하면서, 간섭 불균일을 저감시키고, 또한 밀착성도 우수한 것으로 할 수 있다. 간섭 불균일의 저감

이 우수한 점에서 상기 막 두께 비율은 높은 쪽이 바람직하다.

- [0040] 상기 혼합층의 막 두께 비율을 65% 이상으로 하기 위해서, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물을 사용하는 것이 중요하다. 그리고 또한, 화합물(B) 및 용제(D)의 종류, 및 이들의 함유량에 의해 제어하는 것이 가능하다. 화합물(B)이 후술하는 화합물(b1)인 경우, 또는/및 용제(D)가 후술하는 용제(d1)인 경우, 특히 혼합층의 막 두께 비율을 65% 이상으로 하기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 화합물(B)가 화합물(b1)이고, 또한 용제(D)가 용제(d1)인 것이 특히 바람직하다.
- [0041] 또한, 하드 코트층 형성용 조성물의 불휘발분 농도의 조정, 또는 트리아세틸셀룰로오스 필름에 하드 코트층 형성용 조성물을 도공 후에 정치시키는 등의 제조 방법에 의해 기재 침투성을 향상시키는 것에 따라서도, 혼합층의 막 두께 비율을 65% 이상으로 하는 것이 가능하다.
- [0042] (하드 코트층 형성용 조성물)
- [0043] 하드 코트층 형성용 조성물은, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함한다.
- [0044] 또한, 화합물(B)는, 후술하는 질량 변화값 $[(X2)/(X1)]$ 이 1.2 이상인 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 용제(D)는, 후술하는 헤이즈 변화값 $[(Y2)-(Y1)]$ 이 0.10 이상인 용제인 것이 바람직하다.
- [0046] 특히 바람직하게는, 화합물(B)이 질량 변화값 $[(X2)/(X1)]$ 이 1.2 이상의 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(b1)이고, 용제(D)가, 헤이즈 변화값 $[(Y2)-(Y1)]$ 이 0.10 이상의 용제(d1)인 것이 바람직하다.
- [0047] 이로써 기재 침투성이 향상되고, 간섭 불균일 저감에 효과적이다.
- [0048] 하드 코트층 형성용 조성물의 불휘발분 농도는, 기재 침투성을 향상시키는 관점에서, 70질량% 이하가 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하다. 도막 헤이즈의 저하를 억제하는 관점에서, 불휘발분 25질량% 이상이 바람직하고, 35질량% 이상이 더욱 바람직하다. 하드 코트층 형성용 조성물의 불휘발분을 조정함으로써, 혼합층의 막 두께 비율을 65% 이상으로 제어하기 쉬워진다.
- [0049] [화합물(A)]
- [0050] 화합물(A)는, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이다. 화합물(A)로서는, 예를 들면 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, EO 변성트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, PO 변성트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 카프로락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타 에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 1,2,3-시클로헥산테트라(메타)아크릴레이트 등의, 다가 알코올과 (메타)아크릴산의 에스테르 화합물;
- [0051] 폴리우레탄 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리에테르 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리아크릴 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리알키드 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리에폭시 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리스피로 아세탈 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리부타디엔 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리티올 폴리엔폴리(메타)아크릴레이트, 폴리실리콘 폴리(메타)아크릴레이트 등의 다관능 화합물의 폴리(메타)아크릴레이트 화합물;
- [0052] 다가 알코올과 다염기산 및 (메타)아크릴산으로부터 합성되는 에스테르 화합물, 예를 들면 트리메틸올에탄/호박산/아크릴산=2/1/4(몰비)로 합성되는 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0053] 화합물(A)는 밀착성, 내찰상성, 및 신뢰성의 면에서, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 폴리우레탄폴리(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르폴리(메타)아크릴레이트, 폴리에테르폴리(메타)아크릴레이트, 및 폴리아크릴폴리(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 폴리우레탄 폴리(메타)아크릴레이트, 및

폴리에스테르폴리(메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 이들은 임의로 조합된다. 특히, 우레탄을 갖는 폴리우레탄 폴리(메타)아크릴레이트와, 펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트 또는/및 디펜타에리트리톨 폴리(메타)아크릴레이트를 조합하는 것이 바람직하다.

[0054] 화합물(A)의 함유율은, 하드 코트층 형성용 조성물 100질량% 중, 25~60질량%인 것이 바람직하고, 35~55질량%가 보다 바람직하다. 이 범위이면, 도막 강도가 향상되고, 내찰상성이나 신뢰성에 견딜 수 있는 도막이 형성될 수 있기 때문에 바람직하다.

[0055] [화합물(B)]

[0056] 화합물(B)는, 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이다.

[0057] 화합물(B)로서는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸루푸릴(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸 에시드 포스페이트 등의 에스테르 화합물; 스티렌, α -메틸렌 등의 스티렌계 화합물; γ -(메타)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -(메타)아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 실란 화합물; 2-(N,N-디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, N-메틸올(메타)아크릴아미드, 디에틸(메타)아크릴아미드, N-비닐- ϵ -카프로락탐, 아크릴로일모르폴린 등의 질소 함유 화합물; 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필(메타)아크릴레이트 등의 불소 함유 화합물; 폴리머의 주쇄가 실리콘 성분이고 한쪽 말단이 (메타)아크릴레이트기로 수식된 중합성 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.

[0058] 화합물(B)는, 단변 2cm×장변 4cm×두께 80 μ m의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 초기의 질량(X1)과, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름을 25℃의 환경 하, 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B) 35g 중에 2시간 침지한 후의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 질량(X2)과의 질량 변화값[(X2)/(X1)]이 1.2 이상인 화합물(b1)로 하는 것이, 혼합층의 막 두께 비율을 65% 이상으로 제어하기 쉬우며, 간섭 불균일 저감이 우수한 것으로 할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0059] 질량 변화값[(X2)/(X1)]은, 보다 바람직하게는 2.0~10.0이며, 더욱 바람직하게는 5.0 이하이다. 이것을 만족하는 화합물(B)에 의해, 간섭 불균일의 저감을 보다 우수한 것으로 할 수 있다. [(X2)/(X1)]의 더욱 적합한 범위는 3.5~4.5이다.

[0060] 화합물(B)의 질량 변화값[(X2)/(X1)]을 예시하면, 아크릴로일모르폴린(3.9), 4-히드록시부틸아크릴레이트(2.9), 테트라히드로푸루푸릴아크릴레이트(1.5), N-비닐- ϵ -카프로락탐(4.3), 디에틸아크릴아미드(5.2), 라우릴아크릴레이트(1.0), 이소보르닐아크릴레이트(1.0), 페녹시에틸아크릴레이트(1.1)이고, 화합물(b1)인 아크릴로일모르폴린, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 테트라히드로푸루푸릴아크릴레이트, N-비닐- ϵ -카프로락탐, 디에틸아크릴아미드 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] 기재 침투성이 향상되어 간섭 불균일의 저감에 효과적인 관점에서, 보다 바람직하게는 아크릴로일모르폴린, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 또는 N-비닐- ϵ -카프로락탐이며, 더욱 바람직하게는 아크릴로일모르폴린이다.

[0062] 화합물(B)의 함유율의 하한값은, 화합물(A)와 화합물(B)의 합계 100질량% 중, 3질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4질량%, 더욱 바람직하게는 5질량%이다. 또한, 화합물(B)의 함유율의 상한값은, 화합물(A)과 화합물(B)의 합계 100질량% 중, 30질량%인 것이 바람직하고, 25질량%가 보다 바람직하고, 20질량%인 것이 더욱 바람직하다. 화합물(B)의 함유율이 3질량% 이상인 것으로, 기재 침투에 의한 간섭 불균일의 저감 효과가 커지고, 30질량% 이하임으로써, 내찰상성이 보다 우수하기 때문에 바람직하다.

[0063] [광중합 개시제(C)]

[0064] 광중합 개시제(C)는, 광 여기(勵起)에 의해 라디칼 중합을 개시할 수 있는 기능을 갖는 것이면 특별히 한정은 없고, 예를 들면 아세토페논 화합물, 벤조인 화합물, 벤조페논 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 케탈 화합물, 안트라퀴논 화합물, 티옥산톤 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인부틸에테르, 디에톡시아세토페논, 벤질디메틸케탈, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조인디페닐포스핀옥사이드, N,N-디메틸아미노벤조산 안식향산 이소아밀, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤 등을 들 수 있다. 또한, 증감제로서 공지의 유기 아민을 첨가할 수도 있다.

- [0065] 광중합 개시제(C)의 사용량은, 화합물(A)와 화합물(B)의 합계 100질량부에 대해, 0.1~20질량부가 바람직하고, 1~10질량부가 보다 바람직하다. 이 범위이면 충분한 중합 개시 효과를 얻을 수 있고, 밀착성이나 내찰상성의 향상에 효과적이다.
- [0066] 본 발명에 있어서의 하드 코트층 형성용 조성물에는, 광중합 개시제(C)에 증감제를 병용할 수 있다.
- [0067] 증감제는, 아민계 증감제, 안트라센계 증감제, 티옥산톤계 증감제 등을 들 수 있다. 증감제는 단독 또는 2종류 이상을 병용할 수 있다.
- [0068] 아민계 증감제는, 예를 들면 트리메틸아민, 메틸디메탄올아민, 트리에탄올아민, p-디에틸아미노아세트페논, p-디메틸아미노안식향산에틸, p-디메틸아미노안식향산이소아밀, 4-디메틸아미노안식향산에틸, N,N-디메틸벤질아민, 4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0069] 안트라센계 증감제는, 예를 들면 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디프로폭시안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥실옥시)안트라센 등을 들 수 있다.
- [0070] 티옥산톤계 증감제는, 예를 들면 2,4-디에틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤계 증감제를 들 수 있다. 시판품의 대표 예로서는, 아민계 증감제에서는, EPA(닛폰카야쿠사 제품), 안트라센계 증감제에서는, DBA, DEA(가와사키카세이코교사 제조), 티옥산톤계 증감제에서는, DETX, ITX(Lambson사 제조) 등을 예시할 수 있다.
- [0071] 증감제는, 티옥산톤계 증감제 등이 바람직하다.
- [0072] 증감제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 화합물(A)와 화합물(B)의 합계 100질량부에 대하여 0.1~10질량부인 것이 바람직하다.
- [0073] [용제(D)]
- [0074] 용제(D)는, 예를 들면 디부틸에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 프로필렌옥사이드, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 1,3,5-트리옥산, 테트라히드로푸란, 아니솔, 페넨톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류;
- [0075] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤류;
- [0076] 의산 에틸, 의산 프로필, 의산 펜틸, 초산 메틸, 초산 에틸, 초산 프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 탄산 디메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르 류;
- [0077] 기타, 2-메톡시초산메틸, 2-에톡시초산메틸, 2-에톡시초산에틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-메톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 1,2-디아세톡시아세톤, 아세틸아세톤, 디아세톤알코올, 아세토초산메틸, 아세토초산에틸 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0078] 용제(D)는, 단변 10cm×장변 10cm×두께 80 μ m의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 초기의 헤이즈값(Y1)과, 상기 트리아세틸셀룰로오스 필름을 25℃의 환경하, 용제(D)를 0.1g 적하하여 2분간 방치하고, 그 후, 60℃에서 1분간 가열하고, 그 후의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 헤이즈값(Y2)을 측정한다. 얻어진 헤이즈 변화값[(Y2)-(Y1)]이 0.10이상인 것에서, 혼합층의 막 두께 비율을 65%이상으로 제어하기 쉽고, 간섭 불균일 저감이 뛰어난 것으로 할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0079] 헤이즈 변화값[(Y2)-(Y1)]은, 보다 바람직하게는 0.10 이상 0.80 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.45 이하이다. 이것을 만족하는 용제(D)에 의해, 도막의 헤이즈, 또는 내찰상성을 저하시키지 않고, 기재 침투성이 향상되어, 간섭 불균일의 저감에 효과적이다.
- [0080] 용제(D)의 헤이즈 변화값[(Y2)-(Y1)]을 예시하면, 탄산디메틸(0.15), 초산에틸(0.47), 아세톤(0.81), 메틸에틸케톤(0.42), 1,3-디옥솔란(0.48), 메틸이소부틸케톤(0.01), 이소프로필알코올(0.04), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(0.00)이고, 용제(d1)인 탄산디메틸, 초산에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 또는 1,3-디옥솔란을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0081] 도막의 헤이즈, 또는 내찰상성을 저하시키지 않고, 기재 침투성이 향상되어, 간섭 불균일의 저감에 효과적이기 때문에, 보다 바람직하게는, 탄산디메틸, 메틸에틸케톤, 1,3-디옥솔란, 또는 초산에틸이고, 더욱 바람직하게는 탄산디메틸, 또는 메틸에틸케톤이다.

- [0082] 화합물(B) 및 용제(D)의 합계의 함유율은, 하드 코트층 형성용 조성물 100질량% 중, 40~80질량%인 것이 바람직하고, 40~70질량%인 것이 보다 바람직하며, 45~65질량%가 더욱 바람직하다. 40질량% 이상이면, 기재 침투성이 높은 것으로, 밀착성이 보다 향상되고, 80질량% 이하이면, 기재 침투성이 지나치게 높지 않고, 도막 헤이즈, 또는 내찰상성의 악화를 보다 억제할 수 있다.
- [0083] 화합물(B)/용제(D)의 질량비는 0.03~0.20이 바람직하고, 0.05~0.15가 보다 바람직하다. 0.03 이상이면 기재 침투성이 충분하고, 간섭 불균일의 저감 효과가 보다 향상되고, 0.20 이하이면 내찰상성이 보다 향상된다.
- [0084] 본 발명에 있어서의 하드 코트층 형성용 조성물에는, 필요에 따라서 그 밖의 첨가제를 포함할 수 있다. 그 밖의 첨가제는, 예를 들면 가소제, 표면 조정제, 광안정화제, 산화 방지제, 중합 금지제를 들 수 있다.
- [0085] <하드 코트 필름의 제조>
- [0086] 하드 코트 필름의 제조 방법은, 트리아세틸셀룰로오스 필름 상에 하드 코트층 형성용 조성물을 도공하는 등, 종래 공지的方法으로 제조할 수 있고, 특별히 제한되지 않는다.
- [0087] 예를 들면, 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물을 트리아세틸셀룰로오스 필름에 도공한 후, 필요에 따라 용제를 건조시킨다. 거기에 활성 에너지선을 조사함으로써, 도공한 하드 코트층 형성용 조성물을 가교 경화시켜, 트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름이 얻어진다.
- [0088] 이에 의해 주사형 전자 현미경으로 하드 코트 필름의 단면을 관찰했을 때, 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상인, 하드 코트 필름이 얻어진다.
- [0089] 또한, 트리아세틸셀룰로오스 필름에 하드 코트층 형성용 조성물을 도공하고, 정치시킴으로써 기재 침투성이 향상되고, 혼합층의 막 두께 비율을 65% 이상으로 하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.
- [0090] 도공 방법으로서, 바 코팅, 블레이드 코팅, 스펀 코팅, 리버스 코팅, 다이코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 립 코팅, 에어나이프 코팅, 디핑법 등을 들 수 있다.
- [0091] 활성 에너지선으로서, 전자선이나, 크세논 램프, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 카본 아크등, 텅스텐 램프 등의 광원으로부터 방출되는 자외선을 사용할 수 있다.
- [0092] 하드 코트 층의 막 두께는 하드 코트 성을 보유하고 있으면 특별히 한정되지 않고, 통상 1~20 μm , 바람직하게는 2~15 μm 이다. 하드 코트층과 혼합층을 합한 막 두께도 특별히 제한되지 않지만, 간섭 불균일의 저감을 위해 0.5~100 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.1~30 μm , 더욱 바람직하게는 1.2~25 μm 이다.
- [0093] 하드 코트 필름의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 50~300 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 81~100 μm , 더욱 바람직하게는 82~95 μm 이다.
- [0094] 실시 예
- [0095] 이하, 실시 예, 비교 예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급하지 않는 한, 「부」는 「질량부」, 「%」는 「질량%」를 의미한다.
- [0096] 또한, 표 중의 배합량은 질량부이며, 용제 이외는 불휘발분 환산값이다. 또한, 표의 공란은 배합되지 않았음을 나타낸다.
- [0097] <화합물(B)의 질량 변화값[(X2)/(X1)]>
- [0098] 화합물(B)의 질량 변화값[(X2)/(X1)]은, 하기의 방법으로 구하였다.
- [0099] 우선, 단변 2cm×장변 4cm×두께 80 μm 의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 초기의 질량(X1)을 측정하였다. 이어서, 이 트리아세틸셀룰로오스 필름을 25℃의 환경 하에서, 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B) 35g 중에 2시간 침지하였다. 그 후, 트리아세틸셀룰로오스 필름을 꺼내어, 키타올로 가볍게 닦은 후, 트리아세틸셀룰로오스 필름의 질량(X2)을 측정했다. 또한, 트리아세틸셀룰로오스 필름으로서, 두께 80 μm 의 트리아세틸셀룰로오스 필름(후지필름(주) 제조)을 사용하였다(후술하는 헤이즈도 이 필름을 사용하였다).
- [0100] <용제(D)의 헤이즈 변화값[(Y2)-(Y1)]>
- [0101] 용제(D)의 헤이즈 변화값[(Y2)-(Y1)]은, 하기의 방법으로 구하였다.
- [0102] 우선, 단변 10cm×장변 10cm×두께 80 μm 의 트리아세틸셀룰로오스 필름의 초기의 헤이즈값(Y1)을 측정하였다. 이

어서, 이 트리아세틸셀룰로오스 필름을 25℃의 환경하, 용제(D)를 0.1g 적하하고, 2분간 방치했다. 그 후에, 60℃ 1분간 가열하고, 상온으로 되돌린 후, 트리아세틸셀룰로오스 필름의 헤이즈값(Y2)을 측정하였다.

- [0103] 표 1에서 사용한 성분 A~D에 대해서 하기에 나타낸다.
- [0104] <3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A)>
- [0105] · UA-306H: (교에이사카가쿠(주) 제품: 6관능 우레탄아크릴레이트)
- [0106] · M405: 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(토와카세이(주) 제조: 아로닉스 M405, 6관능 모노머)
- [0107] · PET30: 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(닛폰카야쿠(주) 제조: KAYARAD PET30, 3관능 모노머)
- [0108] <1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B)>
- [0109] 또한, 괄호 안의 수치는, 질량 변화값[(X2)/(X1)]이다.
- [0110] (1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(b1))
- [0111] · ACOMO: 아크릴로일모르폴린(KJ케미컬즈(주) 제조: ACOMO, 단관능 모노머, 3.9)
- [0112] · 4-HBA: 4-히드록시부틸아크릴레이트(미즈비시케미컬(주) 제조: 4HBA, 단관능 모노머, 2.9),
- [0113] · THF-A: 테트라히드로푸루푸릴 아크릴레이트(교에이사카가쿠(주) 제조: 라이트 아크릴레이트 THF-A, 단관능 모노머, 1.5)
- [0114] · NVP: N-비닐카프로락탐(ASHLAND 제조: V-Cap/RC, 단관능 모노머, 4.3)
- [0115] · DEAA: 디에틸아크릴아미드(KJ케미컬즈(주) 제조: DEAA, 단관능 모노머, 5.2)
- [0116] (그 외 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물)
- [0117] · LA: 라우릴 아크릴레이트(교에이사카가쿠(주) 제조: 라이트 아크릴레이트 L-A, 단관능 모노머, 1.0)
- [0118] · IBXA: 이소보르닐아크릴레이트(오사카유키카가쿠코교(주) 제조: IBXA, 단관능 모노머, 1.0)
- [0119] · PEA: 페녹시에틸아크릴레이트(교에이사카가쿠(주) 제조: 라이트 아크릴레이트 PO-A, 단관능 모노머, 1.1)
- [0120] <광중합 개시제(C)>
- [0121] · APO: 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스핀옥사이드(다이토카세이코교(주) 제조: DAIDO UV-CURE APO)
- [0122] <용제(D)>
- [0123] 또한, 괄호 안의 수치는, 헤이즈 변화 값[(Y2)-(Y1)]이다.
- [0124] (1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 용제(d1))
- [0125] · DMC: 탄산디메틸(우베코산(주) 제조, 0.15)
- [0126] · 초산에틸((주)다이셀 제조, 0.47)
- [0127] · 아세톤(미즈비시케미컬(주) 제조, 0.81)
- [0128] · MEK: 메틸에틸케톤(마루젠세키유카가쿠(주) 제조, 0.42)
- [0129] · 1,3-디옥솔란(도호카가쿠코교(주) 제조, 0.48)
- [0130] (그 외 용제)
- [0131] · MIBK: 메틸이소부틸케톤(미즈비시케미컬(주) 제조, 0.01)
- [0132] · IPA: 이소프로필알코올(키시다카가쿠(주) 제조, 0.04)
- [0133] · PGM: 프로필렌글리콜모노메틸에테르(다이신카가쿠(주) 제조, 0.00)
- [0134] <실시 예 1>
- [0135] 화합물(A)로서, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 헥사메틸렌디이소시아네이트의 2:1 부가물을 주성분으로 하는 우레탄 프리폴리머(교에이사카가쿠(주) 제조: UA-306H, 6관능 우레탄아크릴레이트) 50부, 디펜타에리트리톨

헥사아크릴레이트(토아고세이(주) 제조: 아로닉스 M405, 6관능 모노머) 30부, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (닛폰카야쿠(주) 제조: KAYARAD PET30, 3관능 모노머) 10부, 화합물(B)로서, 아크릴로일모르폴린(KJ케미컬즈(주) 제조: ACOMO, 단관능 모노머) 10부, 광중합 개시제(C)로서, 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스핀옥사이드(다이도카세이코교(주) 제조: DAIDO) UV-CURE APO) 3부, 용제(D)로서, 탄산디메틸(우베코산(주) 제조: DMC) 100부를 혼합하여, 하드 코트층 형성용 조성물을 얻었다.

[0136] 계속해서, 두께 80 μ m의 트리아세틸셀룰로오스 필름(후지필름(주) 제조) 상에, 얻어진 하드 코트층 형성용 조성물을 바 코터 No.10을 사용하여 도포하고, 열풍 오븐으로 1분간 건조하였다. 그 후, 출력 80w/cm의 고압 수은 램프로 자외선을 조사하고, 도포층을 경화시켜서, 트리아세틸셀룰로오스 필름, 혼합층, 및 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름을 얻었다. 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께는 9.0 μ m, 하드 코트 필름의 막 두께는 87.0 μ m 이었다. 또한, 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율은 70.5%였다.

[0137] <실시 예 2~20, 비교 예 1~11>

[0138] 표 1~3에 나타내는 바와 같이, 조성 및 배합량(질량부)을 변경한 것 이외에는, 실시 예 1과 동일하게 하여, 실시 예 2~20, 비교 예 1~11의 하드 코트층 형성용 조성물을 제조하여 하드 코트 필름을 얻었다. 얻어진 하드 코트 필름의 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께, 하드 코트 필름의 막 두께, 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율을 표 1~3 에 나타내었다.

[0139] [평가]

[0140] 각 실시 예, 비교 예에서 얻어진 하드 코트 필름에 대해서 이하의 방법으로 측정 및, 평가를 행하였다. 결과를 표 1~3에 나타낸다.

[0141] [혼합층의 막 두께 비율 평가]

[0142] 얻어진 하드 코트 필름의 두께 방향의 단면을 울트라 마이크로톰(라이카 마이크로시스템즈사 제조, 형식: EM UC 7)을 이용하여 다이아몬드 나이프로 수회 깎아 평활화한 후, 주사 전자 현미경(니혼덴시사 제조, 형식: JSM-7800F)로 가압 전압 5kV로 단면 관찰했다. 혼합층의 막 두께 비율은, 하기 식으로부터 산출했다.

[0143] 혼합층의 막 두께 비율(%)= 혼합층의 막 두께(μ m)/(하드 코트층의 막 두께(μ m)+혼합층의 막 두께(μ m)) \times 100

[0144] [하드 코트 필름의 막 두께 평가]

[0145] 얻어진 하드 코트 필름의 막 두께(μ m)는, 디지털마이크로(Nikon사 제조, 형식: MH-15M)를 사용하여 측정하였다.

[0146] [밀착성 평가 1]

[0147] 얻어진 하드 코트 필름을 사용하여 테이프 밀착 시험을 실시했다. 테이프 밀착 시험은 JISK5600에 준거하여 실시하였다.

[0148] 하드 코트 필름을 기체에 도달하지만 절단하지 않는 정도의 깊이로 폭 1mm 간격으로 10줄간 \times 10줄간의 합계 100 줄간을 형성하도록 커터 나이프로 커팅선을 넣고, 셀로판 테이프(25mm폭, 니치반사 제조)를 도막 표면에 붙인 후, 셀로판 테이프를 손으로 빠르게 박리함으로써, 남은 줄간의 상태를 평가하였다.

[0149] · 평가 기준

[0150] +++ : 박리 없음(매우 양호).

[0151] ++ : 줄간의 가장자리가 약간 이지러짐(양호).

[0152] + : 1~5줄간의 박리가 관찰됨(실용상 문제 없음).

[0153] NG : 6줄간 이상의 박리가 관찰됨(실용불가).

[0154] [간섭 불균일 평가]

[0155] 하드 코트 필름을 5cm \times 5cm로 커팅하고, 도공면과는 반대측의 TAC 기재 표면을 사포로 10왕복 정도 문지르고, 표면을 평활하게 한 후, 흑색 매트 도료를 적하하여 70 $^{\circ}$ C 2분 건조했다. 이것을 분광 광도계(히타치 하이테크놀로지스사 제조, 형식: U-4100)로 5 $^{\circ}$ 절대 반사율을 측정하고, 반사 곡선의 리플의 유무를 관찰하였다.

[0156] · 평가 기준

- [0157] +++: 리플이 관찰되지 않는다(매우 양호).
- [0158] ++: 상기 기준 미만. 리플이 거의 관찰되지 않는다(좋음).
- [0159] +: 상기 기준 미만. 리플이 약간 관찰된다(실용상 문제 없음).
- [0160] NG: 상기 기준 미만. 리플이 관찰된다(실용 불가).
- [0161] [도막 헤이즈 평가 1]
- [0162] 하드 코트 필름을 10cm×10cm로 컷팅하고, 분광 헤이즈 미터(니혼덴쇼쿠코교사 제조, SH7000)를 사용하여 헤이즈값을 측정하였다.
- [0163] · 평가 기준
- [0164] ++: 0.5% 미만(양호).
- [0165] +: 0.5% 이상 1.0% 미만(실용상 문제 없음).
- [0166] NG: 1.0% 이상(실용 불가).
- [0167] [내찰상성 평가]
- [0168] #0000의 스틸 울을 장착한 1평방 센티미터의 네모난 패드를 시료 표면 상에 놓고, 하중 500g으로 10회 왕복시킨 후, 외관을 육안으로 평가하여, 상처의 개수를 측정하였다.
- [0169] · 평가 기준
- [0170] ++: 상처 0개(양호).
- [0171] +: 상처 1개 이상 5개 미만(실용상 문제 없음).
- [0172] NG: 상처 5개 이상(실용 불가).
- [0173] [내찰상성 평가 2]
- [0174] 내찰상성 평가 1의 하중 500g을 하중 1kg으로 변경한 것 이외에는 동일한 방법으로 시험을 행하였다.
- [0175] · 평가 기준
- [0176] ++++: 상처 0개(우수함).
- [0177] +++: 상처 3개 이하(양호).
- [0178] ++: 상처 4개 이상 6개 이하(양호).
- [0179] +: 상처 7개 이상 9개 이하(실용상 문제 없음).
- [0180] NG: 상처 10개 이상(실용 불가).
- [0181] [밀착성 평가 2]
- [0182] 전술한 밀착성 평가 1을 행한 후, 또한, 동일한 개소에, 추가로 2회(합계 3회), 셀로판 테이프의 박리 시험을 실시하고, 이하의 기준으로 남은 줄칸의 상태를 평가했다.
- [0183] · 평가 기준
- [0184] +++ : 박리 없음 (매우 양호).
- [0185] ++ : 줄칸의 가장자리가 약간 이지러짐(양호).
- [0186] + : 1~5줄칸의 박리가 관찰됨(실용상 문제 없다).
- [0187] NG : 6줄칸 이상의 박리가 관찰됨(실용 불가).

[0188] [표 1]

표 1.			실시 예											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
하드 코트층 형성용 조성물	화합물 (A)	UA-306H	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
		M405	30	30	30	30	30	30	30	30	30	37		
		PET30	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	화합물 (B)	화합물 (b1)	ACMO	10					10	10	10	10	3	
			4-HBA		10									
			THF-A			10								
			NVP				10							
		DEAA					10							
		기타	LA											
			IBXA											
	PEA													
	광중합 개시제 (C)	용제 (D)	용제 (d1)	APO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
				DMC	100	100	100	100	100					100
				조산에틸						100				
		기타	아세톤							100				
MEK										100				
1,3-디옥솔란											100			
MIBK														
IPA														
PGM														
(B)+(D)함유율(%)			54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	54.2	50.7		
(B)/(D)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.03				
하드코트 필름	하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께 [μm]		9.0	8.9	8.5	8.9	8.8	8.8	8.7	8.9	8.9	8.5		
	하드 코트 필름의 막 두께 [μm]		87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0		
	혼합층의 막 두께 비율 [%]		70.5	69.0	65.3	69.2	68.4	68.0	67.4	69.1	68.8	65.1		
평가 결과	밀착성		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++		
	간섭 불균일		+++	+++	+	+++	++	+++	+++	+++	+++	+		
	도막 헤이즈		++	++	++	++	++	+	+	++	+	++		
	내찰상성		++	++	++	++	++	++	+	++	++	++		
	내찰상성 1kgNG10회		++++	+++	+++	++++	+++	+++	+++	+++	+++	++++		
밀착성 3회박리		++	+	+	++	+	+	+	+	+	++			

[0189]

[0190]

[표 2]

표 2			실시 예										
			11	12	13	14	15	16	17	18	19		
하드 코트층 형성용 조성물	화합물 (A)	UA-306H	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
		M405	35	25	20	30	30	30	30	10	10		
		PET30	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	화합물 (B)	화합물 (b1)	ACMO	5	15	20	10	10	10	10		30	
			4-HBA										
			THF-A										
			NVP										
		기타	DEAA										
			LA								30		
	광중합 개시제 (C)	용제 (D)	IBXA										
			PEA										
			APO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
			용제 (d1)	DMC	100	100	100	55	70	150	190	190	
				초산에틸									
				아세톤									
				MEK									
			기타	1, 3-디옥솔란									
MIBK												190	
IPA													
		PGM											
	(B)+(D)함유율 (%)	51.7	56.7	59.1	41.1	46.2	63.2	68.3	75.1	75.1			
	(B)/(D)	0.05	0.15	0.20	0.18	0.14	0.07	0.05	0.16	0.16			
하드 코트 필름	하드코트층과 혼합층의 합계 막 두께 [μm]		8.7	9.1	9.2	8.5	8.6	9.1	9.2	8.4	8.4		
	하드 코트 필름의 막 두께 [μm]		87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0		
	혼합층의 막 두께 비율 [%]		67.3	71.1	72.2	65.2	66.7	71.7	72.1	65.1	65.2		
평가 결과	밀착성		++	++	++	+	++	++	++	++	++		
	간섭 불균일		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+		
	도막 헤이즈		++	++	++	++	++	++	+	+	+		
	내할상성		++	++	++	++	++	++	+	+	+		
	내할상성 1kgNG10회		++++	++++	+++	++++	++++	++++	+++	++	++		
	밀착성 3회박리		++	++	++	+	++	++	+	+	+		

[0191]

[0192] [표 3]

표 3		비교 예															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
하드 코트층 형성용 조성물	화합물(A)	U A-3 0 6 H	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0			
		M 4 0 5	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	4 0	3 0	1 0	1 5		
		P E T 3 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0		
	화합물(B)	화합물(b1)	A C M O				1 0	1 0	1 0					1 0	3 0	2 5	
			4-H B A														
			T H F - A														
			N V P														
		D E A A															
		기타	L A	1 0							1 0						
			I B X A		1 0							1 0					
	P E A				1 0							1 0					
	용제(D)	용제(d1)	광중합 개시제(C)	A P O	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
			기타	D M C	1 0 0	1 0 0	1 0 0							1 0 0		1 0 0	1 0 0
				초산에틸													
				아세톤													
				M E K													
		1, 3-디옥솔란															
M I B K					1 0 0				1 0 0	1 0 0	1 0 0						
I P A						1 0 0											
P G M								1 0 0									
(B)+ (D)함유율 (%)		5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	5 4. 2	4 9. 3	9. 7	6 4. 0	6 1. 6		
(B) / (D)	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0. 1 0	0	0	0. 3 0	0. 2 5			
하드 코트 필름	하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께 [μm]	7. 8	7. 7	7. 9	7. 6	7. 8	8. 0	7. 0	7. 0	7. 0	7. 8	7. 3	9. 3	9. 2			
	하드 코트 필름의 막 두께 [μm]	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0	8 7. 0			
	혼합층의 막 두께 비율[%]	4 7. 3	4 6. 1	4 9. 8	4 5. 6	4 7. 1	5 0. 0	0	0	0	4 7. 0	2 2. 1	7 3. 4	7 3. 0			
평가 결과	밀착성	+	+	+	+	+	+	NG	NG	NG	+	NG	++	++			
	간섭 불균일	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	+++	+++			
	도막 헤이즈	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	NG	++	++		
	내찰상성	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	NG	+	+			
	내찰상성 1kgNG10회	++	++	++	++	++	++	++	+	+	+	++	NG	+	++		
밀착성 3회바리	+	+	+	+	+	+	+	NG	NG	NG	+	NG	NG	NG			

[0193]

[0194]

표 1~3의 결과로부터, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(A), 1개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B), 광중합 개시제(C), 및 용제(D)를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성되는 하드 코트층 및 혼합층을 갖고, 하드 코트층 형성용 조성물 중의 화합물(B)/용제(D)의 질량비가, 0.03~0.20이고, 또한 하드 코트층과 혼합층의 합계 막 두께에 차지하는 상기 혼합층의 막 두께 비율이 65% 이상인, 본 하드 코트 필름에 의하면, 지금까지 양립이 어려웠던 도막 헤이즈, 내찰상성, 간섭 불균일, 및 밀착성을 겸비한, 우수한 하드 코트 필름이 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0195]

이 출원은, 2021년 10월 20일에 출원된 일본 특허출원 제2021-171284호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 전부를 여기에 포함한다.

부호의 설명

[0196]

- 1; 트리아세틸셀룰로오스 필름
- 2; 혼합층
- 3; 하드코트층

도면

도면1

