



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월20일
(11) 등록번호 10-2616175
(24) 등록일자 2023년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/044 (2020.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) C08J 7/046 (2020.01)
C08K 3/22 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 7/044 (2022.01)
C08J 5/18 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2020-0171210
(22) 출원일자 2020년12월09일
심사청구일자 2020년12월09일

(65) 공개번호 10-2021-0075016
(43) 공개일자 2021년06월22일

(30) 우선권주장
JP-P-2019-224765 2019년12월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2016179603 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
토요잉크SC홀딩스주식회사
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고
토요켄주식회사
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고

(72) 발명자
세이노, 카즈마
일본국, 도쿄도 104-8379, 츄오-쿠, 교바시 2쵸메, 2반 1고, 토요켄주식회사내
하야카와, 토모히로
일본국, 도쿄도 104-8379, 츄오-쿠, 교바시 2쵸메, 2반 1고, 토요켄주식회사내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 **투명도전성 필름, 패턴 형성 투명도전성 필름, 광학부재, 및 전자기기**

(57) 요약

[과제] 표면조도, 컬성 및 HC성이 우수한, 투명도전성 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[해결수단] 투명필름의 편면(I면)에 하드코트층을, 반대면(II면)에 고굴절률층 및 투명도전층이 적층되어 이루어지는 투명도전성 필름으로서, 상기 하드코트층이 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분, 금속산화물(B), 및 광중합개시제(C)를 포함하는 하드코트제의 경화물이며, 또한, 상기 하드코트층의 표면조도Ra가 1.5nm 미만이고, 막두께 100 μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에, 상기 하드코트제를 이용하여 막두께 2 μm의 하드코트층을 형성한 10cm×10cm의 정방형의 시험편을, 상기 하드코트층을 형성 후 30분 이내로 100℃의 환경하에 1분간 정치했을 때의 상기 시험편의 네 모퉁이의 컬들뜸 높이의 평균이 10mm 이하인, 투명도전성 필름.

(52) CPC특허분류

C08J 7/042 (2022.01)
C08J 7/046 (2022.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C09D 133/14 (2013.01)
C09D 175/14 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
C08J 2367/02 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2017074792 A
WO2019131701 A1
KR1020180025866 A*
KR1020170120107 A
KR1020130050249 A*
JP2017140799 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

투명필름의 편면에 하드코트층을, 반대면에 고굴절률층 및 투명도전층이 적층되어 이루어지는 투명도전성 필름으로서,

상기 하드코트층이 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 성막성 성분, 금속산화물, 및 광중합개시제를 포함하는 하드코트제의 경화물이며, 또한, 상기 하드코트층의 표면조도가 1.5nm 미만이고,

상기 고굴절률층의 굴절률은 1.55~1.90이고,

상기 성막성 성분의 질량평균분자량이 1000~6000이고,

막두께 100 μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에, 상기 하드코트층을 이용하여 막두께 2 μm의 하드코트층을 형성한 10cm×10cm의 정방형의 시험편을, 상기 하드코트층을 형성 후 30분 이내로 100℃의 환경하에 1분간 정치했을 때의 상기 시험편의 네 모퉁이의 꺾(Cur1)들뜸 높이의 평균이 10mm 이하이고,

상기 성막성 성분이 하기 반응생성물:

수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트의 반응생성물;

폴리올과 폴리이소시아네이트를 이소시아네이트기 과잉의 조건하에 반응시켜 이루어지는 이소시아네이트기함유 우레탄프리폴리머와 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류의 반응생성물로서, 상기 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산변성 디아크릴레이트, 또는 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트인 반응생성물;

폴리올과 폴리이소시아네이트를 수산기 과잉의 조건하에 반응시켜 이루어지는 수산기함유 우레탄프리폴리머와 이소시아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트류의 반응생성물로서, 상기 이소시아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트류는 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 또는 (메트)아크릴로일이소시아네이트인 반응생성물;

카르복실기를 갖는 폴리올과 폴리이소시아네이트를 수산기 과잉의 조건하에 반응시켜 이루어지는 카르복실기함유 우레탄프리폴리머와 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴레이트류의 반응생성물로서, 상기 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴레이트류는 글리시딜(메트)아크릴레이트인 반응생성물

중 어느 하나를 포함하는, 투명도전성 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성막성 성분이 (메트)아크릴로일기를 평균으로 3~10개 갖는, 투명도전성 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 성막성 성분이 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트의 반응생성물을 포함하고,

상기 폴리이소시아네이트가 이소시아네이트기를 2개 갖는 디이소시아네이트일 때, 이소시아네이트기/수산기의 비가 0.2~0.7이고,

상기 폴리이소시아네이트가 이소시아네이트기를 3개 갖는 트리이소시아네이트일 때, 이소시아네이트기/수산기의 비가 0.1~0.4인, 투명도전성 필름.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 성막성 성분의 평균 (메트)아크릴로일기 당량이 200~900인, 투명도전성 필름.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 우레탄(메트)아크릴레이트가 (메트)아크릴로일기를 9개 이상 갖는, 투명도전성 필름.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 우레탄(메트)아크릴레이트가, 지환구조를 갖는, 투명도전성 필름.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 우레탄(메트)아크릴레이트가, 누레이트환구조를 갖는, 투명도전성 필름.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 금속산화물의 양이, 상기 성막성 성분 100질량부에 대하여 1질량부 이상 50질량부 이하인, 투명도전성 필름.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 금속산화물의 평균입자입자경이, 20nm 이상 50nm 이하인, 투명도전성 필름.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 기재된 투명도전성 필름에 있어서의 투명도전층을 패터닝하여 이루어지는 패턴 형성 투명도전성 필름.

청구항 12

제11항에 기재된 패턴 형성 투명도전성 필름을 구비하는 광학부재.

청구항 13

제12항에 기재된 광학부재를 구비하는 전자기기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특정의 하드코트제를 이용하여 이루어지는 투명도전성 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 결정성 투명필름 상에 고굴절률 도료를 도공하여 고굴절률층(굴절률 1.55~1.90)을 제작 후, 상기 고굴절률층 상에 투명도전층을 형성하는 재료를 스퍼터링 등의 방법에 의해 균일하게 성막시킨 투명도전성 필름은, 그 후 투명도전층을 다시 원하는 형상으로 패턴화함으로써, 터치패널 등의 표시장치의 전극재료로서 사용되고 있다.

- [0003] 투명도전층을 형성하는 재료로는, 가시광투과율이 높고, 표면저항값이 비교적 낮은 점, 환경특성이 우수한 점에서, 인듐계 산화물인 산화인듐주석(이하, ITO라고 한다)이나, 은 또는 구리로 이루어지는, 나노와이어를 주성분으로 한 것이 널리 이용되고 있다.
- [0004] 투명도전성 필름을 제조할 때나 투명도전성 필름을 사용하여 광학부재를 제조할 때, 공업적으로는 장치의 투명도전성 필름을 고속으로 반송하거나, 장치의 투명도전성 필름을 롤상으로 권취하거나, 권취한 롤을 풀거나 한다. 이러한 반송공정이나 권취공정·권해공정에 있어서, 투명도전층과, 결정성의 투명필름의 투명도전층이 마련되지 않은 면(투명도전층과 접촉하게 된다)과의 접촉면적이 너무 크면, 블로킹된다. 블로킹에 저항하여 반송하거나, 권취하거나, 풀거나 하면, 투명도전층에 흠집이 생긴다는 문제가 있다.
- [0005] 이 문제를 해결하기 위해, 투명필름의 투명도전층이 마련되지 않은 면에 블로킹방지용의 하드코트층을 형성시키는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1 등).
- [0006] 특허문헌 1에는, (A)3개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 알킬렌옥사이드변성 (메트)아크릴레이트 모노머, (B)6개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머, (C)평균입자입자경이 5nm~20nm, 평균입자입자경이 100nm~300nm인 실리카입자, (D)광중합성 개시제를 포함하는 자외선경화형 안티블로킹하드코트 수지 조성물이 개시되어 있다.
- [0007] 또한, 특허문헌 2에는, 환상 올레핀계 수지 기재에 우수한 내찰상성 및 기재밀착성을 부여하기 위해, (A)불포화기 당량이 110 이상 600 미만, 중량평균분자량이 600~6,000인 우레탄(메트)아크릴레이트, (B)벤조페논계 개시제 및/또는 티옥산톤계 개시제, (C)평균입자입자경이 1nm~200nm인 실리카입자를 포함하는 활성에너지선 경화형 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2017-226787호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허공개 2018-203887호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그런데, 상술한 장치의 투명도전성 필름은, 생산성이나 경제성의 관점에서 최근 점점 장척화되는 경향이 있다. 보다 긴 투명도전성 필름을 제작함으로써, 생산시간 전체에 차지하는 각 공정의 준비에 소요되는 시간의 비율을 줄이거나, 또한 제품 전체에 차지하는 권취개시나 권취종료의 리드 부분(최종적으로는 사용할 수 없는 부분)의 비율을 줄이거나 할 수 있기 때문이다.
- [0010] 그러나, 투명도전성 필름이 보다 길어짐으로써, 권심에 가까운 부분에는 과도한 부하가 가해지는 점에서, 블로킹방지용의 하드코트층에는 하드코트층 자체가 흠집나지 않도록 충분한 경도가 요구됨과 함께, 하드코트층의 표면이 결정성의 투명필름의 표면이나 투명도전층의 표면을 흠집내지 않을 것이 요구된다.
- [0011] 게다가, 전자기기에 대한 소형화·경량화의 요구를 수용하여, 전자기기를 구성하는 광학부재에 대해서도 마찬가지로 소형화·경량화가 요구되며, 그 광학부재를 구성하는 투명도전성 필름, 그리고 그 투명도전성 필름을 구성하는 지지체나 고굴절률층에 대한 박막화의 요구가 높아지고 있다.
- [0012] 그러나, 지지체가 얇아지면 블로킹방지용의 하드코트층의 경화수축에 의해, 고굴절률층이나 투명도전층을 마련하기 전의 중간체에 현저하게 컬(Curl)이 생긴다. 고굴절률층이나 투명도전층은 지지체를 사이에 두고 블로킹방지용의 하드코트층의 반대측에 마련되는 층이며, 상기 중간체에 컬이 생기면, 균일한 고굴절률층이나 투명도전층을 형성하기 어려워진다. 혹은, 상기 중간체를 잡아당기거나 하여 중간체를 평평하게 하면서 고굴절률층이나 투명도전층을 형성했다 하더라도, 고굴절률층이나 투명도전층을 형성한 후의 투명도전성 필름에 있어서의 하드코트층에는 경화수축의 영향이 적지 않게 남는다.
- [0013] 또한, 적층순서를 변경하여, 지지체에 먼저 고굴절률층이나 투명도전층을 적층하고, 그 후 지지체의 반대면(고

굴절률층이나 투명도전층이 마련되지 않은 면)에 블로킹방지용의 하드코트층을 성막시킨 경우, 하드코트층의 경화수축이 크면, 앞서 마련해 둔 고굴절률층이나 투명도전층이 하드코트층의 경화수축의 영향을 받아 수축하고, 균일성이 손상되어, 조립 후의 터치센싱 기능에 동작불량을 일으키는 등의 결함이 발생하기 쉽다는 문제가 있다.

[0014] 특허문헌 1, 2에 개시되는 하드코트층은, 그 표면조도Ra가 크므로, 고굴절률층의 표면이나 투명도전층의 표면을 흠집낸다는 문제가 있다. 고굴절률층이나 투명도전층의 표면의 흠집은, 투명성을 손상시키는 원인이 될 뿐만 아니라, 전기적 안정성을 손상시킬 우려가 있다.

[0015] 또한, 특허문헌 1, 2에 개시되는 하드코트층은, 꺾이 생기기 쉽다는 문제도 있다.

[0016] 본 발명은, 지지체인 투명필름을 사이에 두고, 표면조도가 작고, 꺾이 생기기 어려우며, 충분히 단단한 하드코트층과, 상기 하드코트층과는 반대측에 고굴절률층과 투명도전층을 갖는 투명도전성 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 실시형태는, 투명필름의 편면(I면)에 하드코트층을, 반대면(II면)에 고굴절률층 및 투명도전층이 적층되어 이루어지는 투명도전성 필름으로서, 상기 하드코트층이 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분, 금속산화물(B), 및 광중합개시제(C)를 포함하는 하드코트층의 경화물이며, 또한, 상기 하드코트층의 표면조도Ra가 1.5nm 미만이고, 막두께 100 μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에, 상기 하드코트층을 이용하여 막두께 2 μm의 하드코트층을 형성한 10cm×10cm의 정방형의 시험편을, 상기 하드코트층을 성막 후 30분 이내로 100℃의 환경하에 1분간 정치했을 때의 상기 시험편의 네 모퉁이의 꺾들뜸 높이의 평균이 10mm 이하인 투명도전성 필름에 관한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 투명도전성 필름에 있어서의 투명도전층을 패터닝하여 이루어지는 패턴 형성 투명도전성 필름에 관한 것이다.

[0019] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 패턴 형성 투명도전성 필름을 구비하는 광학부재에 관한 것이다.

[0020] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 광학부재를 구비하는 전자기기에 관한 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 실시형태에 의해, 지지체인 투명필름을 사이에 두고, 표면조도가 작고, 꺾이 생기기 어려우며, 충분히 단단한 하드코트층과, 상기 하드코트층과는 반대측에 고굴절률층과 투명도전층을 갖는 투명도전성 필름을 제공할 수 있다.

[0022] 나아가, 수산기함유 용제를 포함하는 하드코트층을 이용함으로써, 교반시에 발생하는 기포를 신속하게 제거할 수 있다. 이에 따라, 공정상, 교반 후 바로 도공가능하며, 또한, 기포 유래의 도막결손을 대폭으로 줄여 수율을 높일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] <<투명도전성 필름>>

[0024] 본 발명의 실시형태의 투명도전성 필름은, 투명필름의 편면(I면)에 하드코트층을, 투명필름의 반대면(II면)에 고굴절률층 및 투명도전층이 적층되어 이루어지는 것이다. 한편, 해당 투명도전성 필름을 투명도전성 필름 a라고도 한다.

[0025] 1. 하드코트층

[0026] 본 발명의 실시형태에 있어서의 하드코트층은, 이하에서 설명하는 하드코트층의 경화물이다. 하드코트층의 표면조도(Ra)는, 1.5nm 미만이고, 더 나아가 0.1~1.5nm 미만이다. 표면조도(Ra)란, JIS B0601·JIS B0031에 정의되는 산술평균조도를 나타낸다.

[0027] [[하드코트제]]

[0028] 본 발명의 실시형태에 있어서의 하드코트층을 형성하기 위한 하드코트제는, 적어도 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분, 금속산화물(B), 및 광중합개시제(C)를 포함한다.

- [0029] [성막성 성분]
- [0030] 성막성 성분은, 이하에서 설명하는 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 적어도 포함한다. 성막성 성분은, 예를 들어, 후술하는 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트의 반응생성물을 포함해도 된다. 이하, 해당 반응생성물을 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물이라고도 기재하며, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물은, 우레탄(메트)아크릴레이트(A) 이외에 미반응물 등을 포함해도 된다.
- [0031] 또한, 성막성 성분은, (메트)아크릴계 화합물 등의 중합성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물을 포함해도 된다.
- [0032] <우레탄(메트)아크릴레이트(A)>
- [0033] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)는, 예를 들어, 이하와 같은 방법으로 얻을 수 있다.
- [0034] 방법 1; 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류(a1)와 폴리이소시아네이트(a2)를 반응시키는 방법.
- [0035] 방법 2; 폴리올과 폴리이소시아네이트(a2)를 이소시아네이트기 과잉의 조건하에 반응시켜 이루어지는 이소시아네이트기함유 우레탄프리폴리머를, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류(a1)와 반응시키는 방법.
- [0036] 방법 3; 폴리올과 폴리이소시아네이트(a2)를 수산기 과잉의 조건하에 반응시켜 이루어지는 수산기함유 우레탄프리폴리머를, 이소시아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트류와 반응시키는 방법.
- [0037] 방법 4; 카르복실기를 갖는 폴리올과 폴리이소시아네이트(a2)를 수산기 과잉의 조건하에 반응시켜 이루어지는 카르복실기함유 우레탄프리폴리머를, 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴레이트류와 반응시키는 방법.
- [0038] 합성 스텝의 수로부터 간이한 합성법인 방법 1이 바람직하다.
- [0039] (수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류(a1))
- [0040] 상기 방법 1 및 2에서 이용되는 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류(a1)로는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산변성 디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.
- [0041] (폴리이소시아네이트(a2))
- [0042] 상기 방법 1~4에서 이용되는 폴리이소시아네이트(a2)로는, 톨릴렌다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트 등 및 이들의 수소첨가체, 혹은 이소포론다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등 및 이들의 트리메틸올프로판 어덕트체, 삼량화 누레이트체, 알로파네이트체, 뷰렛체 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 방법 2 및 3에서 이용되는 폴리올로는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-헵틸글리콜, 네오헵틸글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 헥산트리올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨 등 외에,
- [0044] 상기 폴리올과 다염기산이나 다염기산무수물과의 축중합물 등을 들 수 있다.
- [0045] 다염기산이나 다염기산무수물로는, 프탈산이나 무수프탈산과 같은 방향족계 다염기산, 아디프산이나 세바스산과 같은 지방족계 다염기산 등을 들 수 있다.
- [0046] 상기 방법 3에서 이용되는 이소시아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트류로는, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, (메트)아크릴로일이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 방법 4에서 이용되는 카르복실기를 갖는 폴리올로는, 디메틸올부탄산, 디메틸올프로피온산 등을 들 수 있다. 나아가, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜과 같은 폴리올과 디메틸올부탄산 등의 다염기산이나 다염기산무수물과의 축중합물도 들 수 있다.
- [0048] 상기 방법 4에서 이용되는 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴레이트류로는, 글리시딜(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0049] 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류, 폴리이소시아네이트, 폴리올, 이소시아네이트기를 갖는 (메트)아크릴레이트류는, 각각 1종류여도 되고, 2종 이상을 아울러 이용할 수 있다.
- [0050] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)는, 컬 저감의 관점에서 분자 내에 환구조를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어,

지환구조 및/또는 누레이트환구조를 가짐으로써 활성에너지선 조사시의 경화수축을 대폭으로 저감시킬 수 있고, 그 후 암반응이 진행되어 경화가 진행되어도 썩이 생기기 어려워진다. 특히 누레이트환구조를 갖는 것이 바람직하다.

- [0051] 지환구조를 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트(A)는, 폴리이소시아네이트로서 이소포론다이소시아네이트나 톨릴렌다이소시아네이트의 수소첨가체, 자일릴렌다이소시아네이트의 수소첨가체, 메틸렌디페닐다이소시아네이트의 수소첨가체 및 이들의 유도체를 이용함으로써 얻을 수 있다. 혹은, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류로서 시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트를 이용함으로써 얻을 수 있다. 혹은, 폴리올로서 시클로헥산디올을 이용함으로써 얻을 수 있다. 혹은, 다염기산이나 다염기산무수물로서 시클로헥산디카르본산이나 그의 무수물을 이용함으로써 얻을 수 있다.
- [0052] 누레이트환구조를 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트(A)는, 상기 방법 1~4에 있어서 폴리이소시아네이트로서 다양한 다이소시아네이트 성분으로부터 형성되는 삼량체(누레이트체)를 이용함으로써 얻을 수 있다.
- [0053] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)로는, 경도(HC성)의 관점에서 6개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 것을 이용하는 것이 바람직하고, 9개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 것을 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 경화성의 관점에서 아크릴로일기를 갖는 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 그리고, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분은, (메트)아크릴로일기를 평균으로 3~10개 갖는 것이 바람직하고, 4~8개 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 상기 방법 1~4에 의해 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 얻을 때에는, 이상적인 우레탄(메트)아크릴레이트(A) 이외에, 이하와 같은 다양한 성분도 포함될 수 있다. 방법 1을 예로 설명한다.
- [0056] 예를 들어, 원료인 수산기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트류에는 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트류와의 혼합상태로 제공되어 있는 것도 있으므로, 그러한 혼합물을 이용한 경우, 상기 방법 1에 의한 생성물에는, 이상적인 우레탄(메트)아크릴레이트(A) 외에 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트류도 포함되게 된다. 또한, 일반적으로 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류는, 폴리이소시아네이트에 비하여 과잉하게 이용하므로, 미반응의 수산기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트류도 방법 1에 의한 생성물에 포함되게 된다.
- [0057] 나아가, 수산기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트류로서 제조·판매되고 있는 것에는, 수산기를 2개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트류나 (메트)아크릴레이트류의 원료인 (메트)아크릴산이 소량 포함되는 경우도 있다.
- [0058] 그러므로, 이상적인 우레탄(메트)아크릴레이트(A) 중의 (메트)아크릴로일기의 일부에, 미반응의 수산기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트류 중의 (메트)아크릴로일기나 수산기를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트류 중의 (메트)아크릴로일기가 차례로 반응한 것이나, 수산기를 2개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트류와 수산기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트류와 폴리이소시아네이트가 반응한 것도, 방법 1에 의한 생성물에 포함되게 되어, 방법 1에 의한 생성물은 다양한 구조·분자량의 분자종의 집합체가 되며, 비교적 넓은 분자량 분포를 나타낸다. 방법 2~4에 의한 경우도 동일하다.
- [0059] 이에, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분의 (메트)아크릴로일기의 평균개수를 구하는 방식을, 수산기를 갖고, (메트)아크릴로일기를 5개 갖는 (메트)아크릴레이트인 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트(이하, DPPA라고 한다. 분자량: 524)와, 수산기를 갖지 않고, (메트)아크릴로일기를 6개 갖는 (메트)아크릴레이트인 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(이하, DPHA라고 한다. 분자량: 578)를 1:1(몰비)로 포함하는 조성물: 2103g을, 이소시아네이트기를 21.8wt% 포함하는 헥사메틸렌다이소시아네이트의 누레이트체(이하, HDI-누레이트라고 한다.): 74g(이소시아네이트(NCO)기로서 약 0.38몰=(74×0.218/42)×100)과 반응시키는 경우를 예로 하여 설명한다.
- [0060] DPPA는 1분자당 수산기를 1개, HDI누레이트는 1분자당 NCO기를 3개 가지므로, DPPA 3분자가 HDI누레이트 1분자와 반응한다고 생각된다. 따라서, 상기 조성물 2103g 중에 포함되는 DPPA는 1000g(약 1.91몰)이며, 그 중 약 0.38몰에 상당하는 약 199g의 DPPA가 상기 HDI누레이트(분자량: 504)와 반응한다고 생각되며, 그 결과, 생성물은,
- [0061] 이론분자량: 2076(=504+524×3)이 된다.
- [0062] (메트)아크릴로일기를 15개 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트(A): 약 273g과,
- [0063] (메트)아크릴로일기를 5개 갖는 미반응의 DPPA: 약 801g과,

- [0064] (메트)아크릴로일기를 6개 갖는 DPHA: 약 1103g을 포함한다고 가정한다.
- [0065] 따라서, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분의 (메트)아크릴로일기의 평균개수는, $(273 \times 15 + 801 \times 5 + 1103 \times 6) / (2103 + 74) = 6.8$ 이 된다.
- [0066] 즉, 여기서 말하는 성막성 성분이 갖는 (메트)아크릴로일기의 평균개수는 이론값이다.
- [0067] 한편, 생성물 전체는, 상술한 바와 같이 다양한 구조·분자량의 분자종의 집합체가 된다고 생각되는데, 하나하나의 분자종과 각각의 함유율을 모두 특정하는 것은 사실상 불가능하다.
- [0068] 이에, 생성물 전체로서의 성질은, 상기의 이론적인 (메트)아크릴로일기의 평균개수와, 질량평균분자량(Mw)에 의해 특정하는 것으로 한다.
- [0069] 질량평균분자량은 후술하는 방법에 따라 구할 수 있다.
- [0070] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분의 질량평균분자량(Mw)은, 1000~6000인 것이 바람직하고, 1200~4000인 것이 보다 바람직하고, 1400~3500인 것이 더욱 바람직하다. 질량평균분자량(Mw)을 1000~6000으로 함으로써, 컬성과 HC성을 양립시키기 쉽다.
- [0071] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분의 (메트)아크릴 당량Mw/f는, 200~900이 바람직하고, 300~800이 보다 바람직하고, 400~700이 더욱 바람직하다. (메트)아크릴 당량Mw/f를 200~900으로 함으로써, 컬성, 표면조도 및 HC성의 밸런스를 취하기 쉽다.
- [0072] 한편, 여기서 말하는 「f」는, 상술한 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분의 (메트)아크릴로일기의 평균개수의 의미이다.
- [0073] 성막성 성분에 첨가할 수 있는 (메트)아크릴계 화합물로는, 상기 DPHA와 같이 (메트)아크릴로일기 이외의 관능기를 갖지 않는 것일 수도, 수산기, 알콕시기, 카르복실기, 아미드기, 실란올기 등의 관능기를 갖는 것일 수도 있다.
- [0074] (메트)아크릴계 화합물 이외의 중합성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물로는, 지방산비닐 화합물, 알킬비닐에테르 화합물, α -올레핀 화합물, 비닐 화합물, 에틸렌 화합물 등을 들 수 있다.
- [0075] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물 중에 포함되는 우레탄(메트)아크릴레이트(A)의 함유율은, 수산기를 갖는 성분과 이소시아네이트기를 갖는 성분을 반응시킬 때, 이소시아네이트기/수산기의 비를 바꿈으로써, 변경가능하다.
- [0076] 구체적으로는, 이소시아네이트기를 갖는 성분으로서 이소시아네이트기를 2개 갖는 디이소시아네이트성분을 이용하는 경우는 이소시아네이트기/수산기의 비를 0.2~0.7, 더 나아가 0.2~0.6으로 함으로써, 이소시아네이트기를 갖는 성분으로서 이소시아네이트기를 3개 갖는 이소시아네이트성분을 이용하는 경우는 이소시아네이트기/수산기의 비를 0.1~0.4, 더 나아가 0.1~0.3으로 함으로써, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)의 함유율이 큰 생성물을 얻을 수 있다. 또한, 이소시아네이트기를 갖는 성분으로서 이소시아네이트기를 2개 갖는 디이소시아네이트 성분을 이용하는 경우, 이소시아네이트기/수산기의 비는 0.3~0.7일 수도 있다.
- [0077] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물을 얻은 후, 추가로 (메트)아크릴계 화합물 등을 첨가하여 성막성 성분으로 하는 경우, 해당 성막성 성분의 (메트)아크릴로일기의 평균수나 평균(메트)아크릴로일기 당량은, 상술한 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물의 경우와 동일하게 하여 구할 수 있다.
- [0078] (메트)아크릴계 화합물로는, 알킬계 (메트)아크릴레이트, 알킬렌글리콜계 (메트)아크릴레이트, 카르복실기와 중합성 불포화 이중결합을 갖는 화합물, 수산기를 갖는 (메트)아크릴계 화합물, 질소함유 (메트)아크릴계 화합물, 벤질(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 도막의 HC성의 관점에서는, 다관능인 것이 바람직하다.
- [0079] 다관능의 아크릴계 화합물로는, 적어도 3개 이상의 아크릴로일기를 갖는 것이 바람직하고, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 이소시아누르산변성 트리아크릴레이트 및 이들의 에틸렌옥사이드 변성체 또는 프로필렌옥사이드 변성체 등을 들 수 있다.
- [0080] 본 발명의 실시형태에서는, 2개의 아크릴로일기를 갖는 아크릴계 화합물도 이용할 수 있다. 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 노난디올디아크릴레이트, 비스페놀A디아크릴레이트, 비스페놀F디아크릴레이트 및 이들의 에틸렌

옥사이드 변성체 또는 프로필렌옥사이드 변성체 등을 들 수 있다.

- [0081] 본 발명의 실시형태에서는, 또한 단관능의 (메트)아크릴계 화합물도 이용할 수 있다. 단관능의 (메트)아크릴계 화합물로는, 구체적으로는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트, 도코실(메트)아크릴레이트 등의 탄소수 1~22의 알킬(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0082] 단관능의 알킬렌글리콜계 (메트)아크릴레이트로는,
- [0083] 에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의, 말단에 수산기를 갖고 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 모노(메트)아크릴레이트;
- [0084] 메톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로폭시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, n-부톡시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, n-펜톡시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시테트라프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시테트라프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로폭시테트라프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, n-부톡시테트라프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, n-펜톡시테트라프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리테트라메틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의, 말단에 알콕시기를 갖고 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 모노(메트)아크릴레이트;
- [0085] 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시테트라프로필렌에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의, 말단에 페녹시기 또는 아릴옥시기를 갖는 폴리옥시알킬렌계 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0086] 카르복실기 및 중합성 불포화 이중결합을 갖는 화합물로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 또는, 이들 알킬 혹은 알케닐모노에스테르, 프탈산 β -(메트)아크릴옥시에틸모노에스테르, 이소프탈산 β -(메트)아크릴옥시에틸모노에스테르, 석신산 β -(메트)아크릴옥시에틸모노에스테르, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 계피산 등을 들 수 있다.
- [0087] 수산기함유 (메트)아크릴계 화합물(단, 상술한 말단에 수산기를 갖고 폴리옥시알킬렌쇄를 갖는 모노(메트)아크릴레이트는 제외한다)로는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시비닐벤젠, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0088] 질소함유 (메트)아크릴계 화합물로는, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-메톡시메틸-(메트)아크릴아미드, N-에톡시메틸-(메트)아크릴아미드, N-프로폭시메틸-(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸-(메트)아크릴아미드, N-펜톡시메틸-(메트)아크릴아미드 등의 모노알킬올(메트)아크릴아미드, N,N-디(메틸올)아크릴아미드 등의 디알킬올(메트)아크릴아미드 등의 아크릴아미드계 불포화 화합물;
- [0089] 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 디알킬아미노기를 갖는 불포화 화합물 등이 있다.
- [0090] 나아가 단관능의 (메트)아크릴계 화합물로는, 퍼플루오로메틸(메트)아크릴레이트 등의, 탄소수 1~20의 퍼플루오로알킬기를 갖는 퍼플루오로알킬알킬(메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.
- [0091] 나아가, 중합성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물로는, 비닐트리클로르실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐트리에톡시실란, γ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실릴기함유 비닐 화합물 및 그의 유도체;
- [0092] 글리시딜아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실아크릴레이트 등의 글리시딜기함유 아크릴레이트;
- [0093] 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로헥실에틸렌, 퍼플루오로옥틸에틸렌, 퍼플루오로데실에틸렌 등의 퍼플루오로알킬알킬렌류 등의 퍼플루오로알킬기함유 비닐 모노머 등을 들 수 있다.

- [0094] 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물에 추가로 첨가할 수 있는 중합성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물은, 1종류로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 이용할 수도 있다. 성막성 성분은, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물과 추가로 첨가할 수 있는 중합성 불포화 이중결합기를 갖는 화합물의 합계 100질량% 중, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 10질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하고, 30질량% 이상이 더욱 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 10질량% 이상 포함함으로써 HC성과 컬성을 양립하기 쉬워진다.
- [0095] <금속산화물(B)>
- [0096] 하드코트층의 투명성이라는 관점에 있어서는, 하드코트층의 주성분이 되는 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 생성물의 굴절률nD가 1.46~1.52 정도이므로, 금속산화물(B)의 굴절률nD는 1.46~1.52 정도인 것이 바람직하다. 이러한 금속산화물(B)로는, 예를 들어 실리카(nD=1.47)를 들 수 있다. 실리카를 단독으로 이용할 수도 있고, 다른 금속산화물을 포함한 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0097] 실리카의 시판품으로는, 예를 들어,
- [0098] 일본에어로실 주식회사제: AEROSIL 시리즈(50, 90G, 130, 0X50, TT600),
- [0099] 닛산화학공업 주식회사제: 오가노실리카졸 시리즈(MA-ST-M, MA-ST-L, IPA-ST-L, IPA-ST-ZL, MEK-ST-L, MEK-ST-ZL, MIBK-ST-L, MIBK-ST-M, MEK-AC-4130Y, MEK-AC-5140Z, PGM-AC-4130Y, MIBK-SD-L), 타키몬씨아이화학 주식회사제: 나노텍 SiO₂ 등을 들 수 있다.
- [0100] 이들 금속산화물(B)의 평균일차입자경은, 20nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 22nm 이상, 더욱 바람직하게는 25nm 이상이다. 20nm 이상의 평균일차입자경을 갖는 금속산화물(B)을 포함함으로써, 해당 금속산화물의 일부가 하드코트층 표면으로부터 돌출되게 된다. 연필 등의 접촉에 의해 하드코트층이 흠집나서 절삭되는 것을, 돌출된 금속산화물이 억제·방지한다. 또한 응력을 완화하고 결을 억제하여 크랙을 방지한다는 관점에서 도, 금속산화물(B)의 평균일차입자경은, 상기와 같이 적어도 20nm인 것이 바람직하다.
- [0101] 또한, 금속산화물(B)의 평균일차입자경의 상한으로는, 응집되어 너무 커지는 이차입자가 되는 것을 방지하기 위해, 커도 80nm이며, 바람직하게는 50nm 이하이다.
- [0102] 금속산화물(B)의 평균일차입자경은, 전자현미경의 관찰에 의해 구할 수 있다. 즉, 주사형 전자현미경(일본전자 주식회사제 「JEM-2800」)을 이용하여 배율 2만배로 관찰했을 때의 입자 10개의 평균사이즈를 평균일차입자경으로 하여 이용하였다.
- [0103] 하드코트층에 포함되는 금속산화물(B)의 함유량으로는, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분 100질량부에 대하여, 1질량부 이상이 바람직하고, 3질량부 이상이 보다 바람직하고, 5질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또한 50질량부 이하가 바람직하고, 30질량부 이하가 보다 바람직하고, 15질량부 이하가 더욱 바람직하다. 금속산화물(B)의 함유량을 이들 범위로 함으로써, 원하는 HC성 및 컬성을 얻으면서, 표면조도를 일정 수준 이하로 유지하는 것이 가능해진다.
- [0104] <광중합개시제(C)>
- [0105] 본 발명의 실시형태에 있어서의 하드코트층은, 광중합개시제(C)를 포함한다.
- [0106] 광중합개시제로는, 광여기에 의해 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분 중의 (메트)아크릴로일기 등의 활성에너지선 경화성 관능기의 중합을 개시할 수 있는 기능을 갖는 것이면 특별히 한정은 없고, 예를 들어 모노카르보닐 화합물, 디카르보닐 화합물, 아세토페논 화합물, 벤조인에테르 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 아미노카르보닐 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0107] 구체적으로는, 모노카르보닐 화합물로는, 벤조페논, 4-메틸-벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 메틸-o-벤조일벤조에이트, 4-페닐벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2-이소-프로필티옥산톤, 4-이소-프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤 등을 들 수 있다.
- [0108] 디카르보닐 화합물로는, 2-에틸안트라퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 메틸- α -옥소벤젠아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0109] 아세토페논 화합물로는, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시-시클로헥실페닐케톤, 디에톡시아세토페논, 디부톡시아세토페논, 2,2-디메톡시

-1,2-디페닐에탄-1-온, 2,2-디에톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등을 들 수 있다.

- [0110] 벤조인에테르 화합물로는, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인노말부틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0111] 아실포스핀옥사이드 화합물로는, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 4-n-프로필페닐-디(2,6-디클로로벤조일)포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0112] 아미노카르보닐 화합물로는, 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 2-n-부톡시에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 이소아밀-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸벤조에이트, 4,4'-비스-4-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-비스-4-디에틸아미노벤조페논, 2,5'-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로펜탄온 등을 들 수 있다.
- [0113] 광중합개시제의 시판품으로는, IGM-Resins B.V.사제의 Omnirad 184, 651, 500, 907, 127, 369, 784, 2959, 에사큐어원, BASF사제의 루시린 TPO 등을 들 수 있다.
- [0114] 특히, 활성에너지선 경화 후의 내황변의 관점에서, Omnirad 184나 에사큐어원이 바람직하다.
- [0115] 광중합개시제는, 상기 화합물로 한정되지 않고, 활성에너지선에 의해 중합을 개시시킬 능력이 있으면, 어떠한 것이어도 상관없다. 이들 광중합개시제는, 1종류로 이용되는 것 외에, 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0116] 광중합개시제의 사용량에 관해서는, 특별히 제한은 되지 않으나, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막 성 성분 100질량부에 대하여, 1~20질량부의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 증감제로서, 공지의 유기아민 등을 첨가할 수도 있다.
- [0117] 나아가, 상기 광중합개시제 외에, 양이온중합용의 개시제를 병용할 수도 있다.
- [0118] 본 발명의 실시형태에 있어서의 하드코트제는, 적어도, 상술한 (A)~(C)와, 필요에 따라 용제를 함유하는 것이며, 추가로 다양한 첨가제를, 본 발명의 실시형태의 목적이나 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 포함할 수 있다.
- [0119] 첨가제로는, 예를 들어, 중합금지제, 광증감제, 레벨링제, 슬립제, 소포제, 계면활성제, 향균제, 안티블로킹제, 가소제, 자외선흡수제, 적외선흡수제, 산화방지제, 실란커플링제, 도전성 폴리머, 도전성 계면활성제, 무기충진제, 안료, 염료 등을 들 수 있다.
- [0120] 용제를 첨가하는 경우는, 용제를 휘발시킨 후에 활성에너지선에 의한 경화처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0121] 용제로는, 특별히 제한되는 것이 아니며, 다양한 공지의 유기용제를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 아세톤, 아세틸아세톤, 톨루엔, 자일렌, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메톡시-2-부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노n-부틸에테르, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알코올, 유산에틸, 유산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-에톡시에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 테트라하이드로푸란, 메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 이들 유기용제는, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.
- [0122] 특히 수산기함유 용제는, 실리콘이나 불소계 등의 표면장력을 낮추는 첨가제를 포함하는 경우에는, 각종 재료를 배합하여 교반한 후, 또는 도공시에 발생하는 거품에 대한 소포성이 우수하다. 수산기함유 용제를 용제조성 중에 함유함으로써, 도막결손을 억제하여 수율향상에 있어서 매우 효과적인 점에서 바람직하다.
- [0123] 전체용제 100질량% 중의 수산기함유 용제함유량은, 5~70질량%인 것이 바람직하고, 10~50질량%인 것이 보다 바람직하고, 15~40질량%인 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 수산기함유 용제로는, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메톡시-2-부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노n-부틸에테르, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다. 특히, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르는, 소포성과 지구(澀口)용제(휘발성이 약한 용제)로서의 휘발성이 우수하여 도면이 보다 양호해지는 점에서 바람직하다.
- [0124] 하드코트제로는 기지의 제조방법으로 얻을 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 처음에 우레탄(메

트)아크릴레이트(A)를 포함하는 성막성 성분 및 금속산화물(B)을 혼합분산하고, 안정한 금속산화물 분산체를 얻은 후, 광중합개시제(C) 및 다른 다양한 첨가제를 첨가 및 조제하여 제조하는 방법 등을 들 수 있다.

[0125] 2. 투명필름

[0126] 투명필름으로는, 박막이며 롤상으로 권취가능한 필름상의 유리, 혹은 각종 플라스틱 필름 등을 들 수 있고, 하드코트층의 HC성을 높은 레벨로 발현할 수 있는 것이 바람직하다. 각종 플라스틱 필름으로는, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름, 폴리아미드(PA) 필름 등의 결정성 플라스틱 필름이나, 폴리염화비닐(PVC) 필름, 폴리카보네이트(PC) 필름, 폴리메타크릴산메틸(PMMA) 필름 등의 비결정성의 필름을 들 수 있고, 결정성 플라스틱류가 바람직하다. 비결정성의 필름은, 본 발명의 실시형태의 효과를 저해하지 않는 범위에서 사용할 수 있다.

[0127] 본 발명의 실시형태에 있어서는, 상업적으로도 범용성이 높은 PET필름을 이용하는 것이 바람직하다.

[0128] 또한, 형성되는 하드코트층의 밀착성의 관점에서, 투명필름 상에 이(易)접착층 또는 투명필름 표면에 코로나처리 등의 이접착처리가 이루어져 있는 것이 바람직하다.

[0129] 투명필름의 두께는, 바람직하게는 25 μm~500 μm, 보다 바람직하게는 50 μm~300 μm, 더욱 바람직하게는 75 μm~200 μm이다.

[0130] 투명필름에 하드코트제를 도공하는 방법으로는, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어 로드 또는 와이어바 등을 이용한 방법이나, 마이크로 그라비아, 그라비아, 다이, 커튼, 립, 슬롯 또는 스핀 등의 각종 코팅방법을 이용할 수 있다.

[0131] 경화처리는, 투명필름에 하드코트제를 도공하고, 자연 또는 강제 건조시킨 후에 활성화에너지선을 조사하여 경화한다.

[0132] 활성화에너지선으로는, 예를 들어, 자외선, 전자선, 파장 400~500nm의 가시광선 등을 들 수 있다.

[0133] 자외선 및 파장 400~500nm의 가시광선의 선원(광원)에는, 예를 들어 고압수은램프, 초고압수은램프, 메탈할라이드램프, 갈륨램프, 크세논램프, 카본아크램프 등을 사용할 수 있다. 전자선원에는, 열전자방사총, 전해방사총 등을 사용할 수 있다. 이들 활성화에너지선 조사에, 적외선, 원적외선, 열풍, 고주파가열 등에 의한 열처리를 병용할 수 있다.

[0134] 한편, 전자선으로 경화시키는 경우는, 물에 의한 경화저해 또는 유기용제의 잔류에 의한 도막의 강도저하를 방지하기 위해, 자연 또는 강제 건조시킨 후에 경화처리를 행하는 편이 보다 바람직하다. 경화처리의 타이밍은, 도공과 동시여도 되고, 도공 후여도 된다.

[0135] 조사하는 활성화에너지선량은, 충분한 성능발휘와 하드코트층의 결의 관점에서, 50~2000mJ/cm²의 범위 내인 것이 바람직하고, 100~1500mJ/cm²의 범위 내가 보다 바람직하고, 200~1000mJ/cm²의 범위 내가 더욱 바람직하다.

[0136] 하드코트층의 두께는, 바람직하게는 0.5 μm~5 μm, 보다 바람직하게는 0.7 μm~4 μm, 더욱 바람직하게는 1 μm~3 μm이다.

[0137] 3. 고굴절률층

[0138] 고굴절률층은, 해당 고굴절률층 상에 형성되는 투명도전층이 패터닝된 후, 패터닝형상을 잘 보이지 않게 할 목적으로 적층되는, 굴절률이 높은 층이며, 구체적으로는 굴절률이 높은 금속산화물 입자와 활성화에너지선 경화성 성분을 포함하는 조성물의 경화물이다. 투명도전층은, 후술하는 바와 같이 도전성 금속화합물에 의해 형성되므로, 그 굴절률은 1.55~1.90 정도이다. 따라서, 고굴절률층의 굴절률은 가능한 한 투명도전층의 굴절률에 가까운 것이 바람직하다.

[0139] 상기 굴절률이 높은 금속산화물 입자 및 활성화에너지선 경화성 성분은 이미 알려진 재료를 이용하여 얻을 수 있다. 예를 들어, 굴절률이 높은 금속산화물 입자로는, 산화티탄(nD=2.72), 산화지르코늄(nD=2.22), 산화알루미늄(nD=1.77) 등을 들 수 있다. 또한, 활성화에너지선 경화성 성분으로는, 상술한 하드코트제에 포함되는 우레탄(메트)아크릴레이트(A)나 기타 경화성 성분을 동일하게 예시할 수 있다.

[0140] 고굴절률층의 두께는, 바람직하게는 0.03 μm~30 μm, 보다 바람직하게는 0.05 μm~10 μm이다.

[0141] 4. 투명도전층

- [0142] 투명도전층은, 고굴절률층 위에 적층되는 층이며, 구체적으로는 진공을 이용한 성막법에 의해 형성된 층이다. 진공을 이용한 성막법으로는, 예를 들어, 진공증착법(물리적 증착법 또는 화학적 증착법), 스퍼터링법, 이온플레이팅법 등의 드라이프로세스를 이용할 수 있다. 이들 방법에 의해, 고굴절률층에 도전성 금속화합물을 부착시켜 투명도전층을 형성할 수 있다. 투명도전층은, 고굴절률층의 전체면에 마련된 후, 에칭 등의 방법에 의해 원하는 형상으로 패터닝함으로써, 회로나 전극으로 할 수 있다. 투명도전층의 두께는, 도전성 향상, 및 고굴절률층과의 밀착성 향상의 관점에서, 1nm~1 μ m의 범위 내인 것이 바람직하고, 더 나아가 0.01 μ m~1 μ m의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0143] 투명도전층의 형성에 이용되는 도전성 금속화합물로는, 산화인듐주석, 산화주석, 산화아연, 은 또는 구리로 이루어지는, 나노와이어 등을 들 수 있다.
- [0144] 5. 기타 구성
- [0145] 고굴절률층과 투명도전층과의 사이에 앵커층을 배치하여, 고굴절률층과 앵커층이 접하고, 앵커층과 투명도전층이 접하는 태양으로 할 수 있다.
- [0146] 고굴절률층과 투명도전층이 접하는 상술한 경우와 동일하게 하여, 우선, 투명필름 상에 고굴절률층을 형성한다. 이어서, 고굴절률층 상에 앵커층을 형성한 후, 투명도전층을 형성한다.
- [0147] 앵커층은, 투명도전층의 경우와 동일하게 진공을 이용한 성막법에 의해 형성된 층이다. 앵커층의 형성에 이용되는 금속산화물로는, 산화규소를 들 수 있고, 강고한 밀착성을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0148] 또한, 투명도전성 필름은, 앵커층 이외의 기타 층을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0149] <<패턴 형성 투명도전성 필름>>
- [0150] 패턴 형성 투명도전성 필름은, 투명도전성 필름 α 에 있어서의 투명도전층을 패터닝하여 이루어지는 것이다. 해당 패턴 형성 투명도전성 필름을 투명도전성 필름 β 라고도 한다.
- [0151] <<광학부재>>
- [0152] 광학부재는, 상술한 바와 같이, 적어도 하드코트층, 투명필름, 고굴절률층, 투명도전층을 갖는 적층체의 투명도전층을 에칭처리 등에 의해 패터닝함으로써 얻어지는 패턴 형성 투명도전성 필름을 포함하는 터치센서를 구비한 부재이다.
- [0153] <<전자기기>>
- [0154] 전자기기는, 상술한 터치센서를 구비한 각종 기기, 예를 들어, 스마트폰, 태블릿, PC, 텔레비전, 카 내비게이션 시스템이나, 기타 상업시설 등의 안내판이나 교통권발매기 등의 기기를 말한다. 이들 기기에 있어서 상술한 터치센서는 터치패널로서 기능한다.
- [0155] 본 명세서 등에 있어서, 「~」을 이용하여 나타낸 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 포함하는 것으로 한다.
- [0156] 본 발명은 2019년 12월 12일 출원의 일본특허출원번호 2019-224765의 주제에 관련되며, 그 전체 개시내용을 참조에 의해 본 명세서에 편입한다.
- [0158] [실시예]
- [0159] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하나, 본 발명은, 이 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 한편, 합성에 및 실시예에 있어서 재료의 배합부수는, 용제를 제외하고, 불휘발분환산이다.
- [0160] [분자량의 측정]
- [0161] 질량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)은, 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정하였다. 측정조건은 이하와 같다. 한편, Mw 및 Mn은 모두, 폴리스티렌환산값이다.
- [0162] 장치: SHIMADZU Prominence(주식회사 시마즈제작소),
- [0163] 컬럼: SHODEX LF-804(쇼와덴코 주식회사제)를 3개 직렬로 접속,
- [0164] 검출기: 시차굴절률검출기,

- [0165] 용매: 테트라하이드로푸란(THF),
- [0166] 유속: 1.0mL/분,
- [0167] 용매온도: 40℃,
- [0168] 시료농도: 0.2%,
- [0169] 시료주입량: 100 μ L.
- [0170] <우레탄(메트)아크릴레이트(A)의 합성>
- [0171] (합성예 1)
- [0172] (A1): 교반기, 환류냉각기, 질소도입관, 온도계, 적하깔때기를 구비한 4구 플라스크에, 아로닉스 M403: 2103g (분자량: 524의 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트(DPPA) 1000g(약 1.91몰)과, 분자량: 578의 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA) 1103g(약 1.91몰)을 포함하는 조성물. 토아고세이 주식회사제), 네오스탄 U-810(주석 촉매, 닛토카세이 주식회사제): 0.1g, 아세트산부틸: 815g을 넣고, 액온을 50℃로 한 후, 이소시아네이트기를 약 21.8질량% 포함하는 헥사메틸렌다이소시아네이트의 누레이트체: 74g(이소시아네이트기를 약 0.38mol을 포함한다)을 적하깔때기로부터 30분간에 걸쳐 적하하였다. 승온이 멈춘 후, 80℃로 승온하여 3시간 반응시키고, FT-IR로 이소시아네이트기의 피크가 없어진 것을 확인 후, 냉각시키면서 아세트산부틸을 첨가하고, 희석하여, DPPA와 HDI-누레이트체의 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A1의 고형분 70질량%의 용액을 얻었다.
- [0173] DPPA와 HDI-누레이트체의 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A1의 질량평균분자량은 1930, 상술한 방법으로 구한 평균관능기수($f_{C=C}$)는 6.8, 생성물의 아크릴 당량 M_w/f 는 285였다. 한편, 생성물 A1은 이론적으로는 약 50.7질량%의 DPHA를 포함한다.
- [0174] (합성예 2~11)
- [0175] 합성예 2~11도 합성예 1과 동일한 방법으로 표 1의 배합비에 따라, 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A2~A11을 합성하였다. 표 1 중의 f_{OH} 는 수산기수, f_{NCO} 는 이소시아네이트기수를 나타낸다.

- [0185] (a2-2)테스모듈 I(이소포론다이소시아네이트, NCO%=37.5(고형분 100%), 스미카코베스트로우레탄 주식회사제),
- [0186] (a2-3)테스모듈 Z4470BA(이소포론다이소시아네이트-뉴레이트체의 아세트산부틸용액, NCO%=16.9(고형분 100% 환산), 스미카코베스트로우레탄 주식회사제).
- [0187] (실시예 1)
- [0188] 합성예 1에서 합성한 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A1을 100질량부(불휘발분), 금속산화물로서 평균일차입자경이 30nm인 후술의 (B3)을 10질량부, 광중합개시제로서 에사큐어원(IGM-Resins B.V.사제)을 5질량부, 레벨링제로서 BYK349(실리콘계 첨가제, 빅케미·재팬 주식회사제)를 0.1질량부, 희석용제로서 부족분의 폴리에틸렌글리콜모노에틸에테르(PGME)를 20부, 및 아세트산부틸을 60부, 혼합·분산하여, 하드코트제 1을 얻었다.
- [0189] 후술하는 방법에 따라, 하드코트제의 소포성, 하드코트층을 마련한 중간적층체의 결성, 하드코트층의 표면조도, 하드코트층의 경도(HC성)를 평가하였다.
- [0190] (실시예 2)~(실시예 11)
- [0191] 합성예 1에서 합성한 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A1 대신에, 합성예 2~10에서 합성한 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A2~A11을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 하드코트제 1~11을 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0192] (실시예 12)~(실시예 17)
- [0193] 평균일차입자경이 30nm인 금속산화물(B3)의 양을, 1질량부, 3질량부, 5질량부, 15질량부, 30질량부, 50질량부로 한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 하드코트제 12~17을 얻고, 동일하게 평가하였다. 표 3에는 실시예 3도 함께 기재한다.
- [0194] (실시예 18)~(실시예 21)
- [0195] 합성예 1에서 합성한 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A1 대신에, 합성예 4에서 합성한 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 A4를 이용하고, 금속산화물로서 평균일차입자경이 20nm인 후술의 (B1), 22nm인 후술의 (B2), 30nm인 (B3), 50nm인 후술의 (B4), 80nm인 후술의 (B5)를 각각 10질량부 이용한 것 이외는 실시예 4와 동일하게 하여 하드코트제 18~21을 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0196] (실시예 22)
- [0197] 희석용제로서 폴리에틸렌글리콜모노에틸에테르(PGME)를 이용하지 않고, 아세트산부틸을 80질량부로 한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 하드코트제 22를 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0198] (실시예 23)
- [0199] 에사큐어원 대신에 광중합개시제로서 Omirad 184(IGM Resins B.V.사제)를 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 하드코트제 23을 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0200] (비교예 1)
- [0201] 금속산화물을 이용하지 않은 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 하드코트제를 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0202] (비교예 2)
- [0203] 금속산화물로서 평균일차입자경이 30nm인 (B3)을 100질량부로 한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 하드코트제를 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0204] (비교예 3)
- [0205] 금속산화물로서 평균일차입자경이 10nm인 후술의 (B6)을 10질량부 이용한 것 이외는 실시예 4와 동일하게 하여 하드코트제를 얻고, 동일하게 평가하였다.
- [0206] (비교예 4)
- [0207] 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 생성물 대신에, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트를 100질량부, 금속산화물로서 평균일차입자경이 30nm인 (B3)을 10질량부 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 하드코트제를

연고, 동일하게 평가하였다.

- [0208] [재료]
- [0209] 사용한 재료는, 이하와 같다.
- [0210] ($x' = 1$)DPHA(디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 다이셀·올넥스 주식회사제, 분자량: 578, $M_w/f_{c-c}=96.3$)
- [0211] <금속산화물(B)>
- [0212] 사용한 금속산화물은, 이하와 같다.
- [0213] (B1) AEROSIL 130(실리카, 평균일차입자경 16nm, 일본에어로실 주식회사제),
- [0214] (B2) CHO-ST-M(실리카, 평균일차입자경 22nm, 닛산화학 주식회사제),
- [0215] (B3) AEROSIL 50(실리카, 평균일차입자경 30nm, 일본에어로실 주식회사제),
- [0216] (B4) MEK-AC-4130Y(실리카, 평균일차입자경 45nm, 닛산화학 주식회사제),
- [0217] (B5) MEK-AC-5140Z(실리카, 평균일차입자경 85nm, 닛산화학 주식회사제),
- [0218] (B6) MEK-ST(실리카, 평균일차입자경 10nm, 닛산화학 주식회사제).
- [0219] <광중합개시제(C)>
- [0220] 사용한 광중합개시제는, 이하와 같다.
- [0221] (C1) 에사큐어원(IGM Resins B.V.사제),
- [0222] (C2) Omirad 184(IGM Resins B.V.사제)
- [0223] (하드코트제의 소포성)
- [0224] 하드코트제 20질량부를 70mL의 덩게가 부착된 용기에 넣고 봉한 후, 용기째로 격렬하게 10회 흔들어 실험대에 정치했을 때, 기포가 없어질 때까지의 시간을 측정하였다. 평가기준은 이하와 같다.
- [0225] <평가기준>
- [0226] AA: 정치했을 때에 기포가 없다, 우량.
- [0227] A: 정치한 후 2초 이내에 소포되었다, 양호.
- [0228] B: 정치한 후 2초~10초 이내에 소포되었다, 사용가.
- [0229] C: 정치한 후 10초 경과해도 소포되지 않는다, 불량.
- [0230] (중간체 1의 컬성)
- [0231] 100 μ m두께의 이접착처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(토요보 주식회사제 「코스모샤인 A4100」 상에, 바코터를 이용하여, 실시예·비교예에서 얻어진 각 하드코트제를 도공하고, 건조하여 유기용제를 제거한 후, 고압수은램프를 이용하여 200mJ/cm²의 자외선을 조사하고, 2 μ m의 하드코트층을 형성하여, 중간체 1을 얻었다.
- [0232] 상기 중간체 1의 대략 중심부를 10cm×10cm의 사방(정방형)으로 잘라내고, 하드코트층을 형성 후 30분 이내로, 100℃ 1분간 가열하였다. 그 때의 단부의 컬들뜸의 높이를 평가하였다. 평가기준은 이하와 같다.
- [0233] AA: 컬들뜸 높이가 0mm, 우량.
- [0234] A: 컬들뜸 높이가 0~5mm, 양호.
- [0235] B: 컬들뜸 높이가 5~10mm, 사용가.
- [0236] C: 컬들뜸 높이가 10mm 초과, 불량.
- [0237] (중간체의 표면조도(Ra))
- [0238] 상기 중간체 1의 하드코트면의 표면조도에 대해서, 3차원구조해석 현미경(ZYGO시스템캐논·마케팅·재팬 주식회사제)을 이용하여 측정하였다. 표면조도(Ra)란, JIS B0601·JIS B0031에 정의되는 산술평균조도를 나타낸다.

- [0239] AA: 표면조도(Ra)가 0.5nm 미만, 우량.
- [0240] A: 표면조도(Ra)가 0.5nm 이상, 1.0nm 미만, 양호.
- [0241] B: 표면조도(Ra)가 1.0nm 이상, 1.5nm 미만, 사용가.
- [0242] C: 표면조도(Ra)가 1.5nm 이상, 불량.
- [0243] (중간체 1의 HC성)
- [0244] JIS-K-5600의 시험방법에 따라, 상기 중간체 1의 하드코트면의 경도를 구하였다. 평가기준은 이하와 같다.
- [0245] AA: 3H, 우량.
- [0246] A: 2H, 양호.
- [0247] B: H, 사용가.
- [0248] C: F, 불량.
- [0249] (투명도전층에 대한 하드코트층의 안티블로킹성)
- [0250] <투명도전성 필름의 제작>
- [0251] 25 μm 두께의 이접착처리 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도요보필름솔루션 주식회사제 「테트론 필름 HPE25」) 상에, 바코터를 이용하여, 실시예·비교예에서 얻어진 하드코트층을 도공하고, 건조하여 유기용제를 제거한 후, 고압수은램프를 이용하여 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 조사하고, 5 μm 의 하드코트층을 형성하여, 중간체 2를 얻었다.
- [0252] 이어서, 얻어진 중간체 2의 하드코트층과는 반대면(하드코트층에 대향하고 있는 면)의 상기 폴리에스테르 필름 상(제2면)에, 산화지르코늄을 함유하는 도료(경화물의 굴절률: 1.70)를 도공·조사하여, 고굴절률층을 얻었다.
- [0253] 얻어진 고굴절률층 상에 마그네트론 스퍼터장치(주식회사 진공디바이스제 「MSP-30T 마그네트론 스퍼터」)에 의해, 산화인듐주석을 스퍼터링하고, 25nm의 투명도전층을 형성하여, 투명도전성 필름을 얻었다.
- [0254] <학진(學振)시험기에 의한 마찰시험>
- [0255] 학진시험기의 시험편대에, 투명도전층이 시험편이 되도록 투명도전성 필름을 세트한다. 별도로, 학진시험기의 마찰자에, 하드코트층이 상기 시험편대에 세트된 투명도전층 측을 향하도록, 1cm×1cm로 컷트한 투명도전성 필름을 세트한다.
- [0256] 하중 200g의 조건으로, 투명도전층의 표면을 하드코트층으로 10회 왕복하여 문질렀다.
- [0257] 투명도전층의 표면을 하드코트층으로 문지른 전후에 있어서의 투명도전층의 표면저항값을 이하의 방법으로 측정하고, 시험 전의 표면저항값에 대한 시험 후의 표면저항값의 변화를 평가하였다.
- [0258] <도전층의 표면저항값 측정방법>
- [0259] 측정장치에 닛토세이쿠 애널리텍 주식회사제 「로레스타 GX MCP-T600」과 일렬로 나열된 4개의 단자를 갖는 프로브를 이용하여, 투명도전층의 표면저항값을 구하였다. 시험 후의 경우는, 상기 프로브의 상기 단자군이, 문지른 방향을 가로지르도록, 투명도전층에 상기 프로브를 대고 눌러 투명도전층의 표면저항값을 구하였다.
- [0260] <평가기준>
- [0261] A: 시험 후의 표면저항값이 시험 전의 저항값의 10배 미만, 양호.
- [0262] B: 시험 후의 표면저항값이 시험 전의 저항값의 10배 이상, 100배 미만, 사용가.
- [0263] C: 시험 후의 표면저항값이 시험 전의 저항값의 100배 이상, 불량

표 2

		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
합성예		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
생성물 : 100점량부(분취반분)		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
우레탄(메트)아크릴 레이트의 함유물 (%)		12.6	22.7	17.2	42.1	9.2	24.0	30.0	27.0	34.7	49.0	55.4
$f_{C=C}$		6.8	6.9	4.9	4.7	4.0	5.6	6.3	3.5	3.6	3.9	4.0
$MW / f_{C=C}$		285	249	432	285	364	642	857	331	340	398	386
금속산화물 (B3) : 30nm		1.0 점량부										
개시제 에시쿠아렌		5 점량부										
리튬염제 BYK349		0.1 점량부										
용제 PGME : OH 있음		2.0 점량부										
아세트산부틸 : OH 없음		6.0 점량부										
소포성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
결성		B	A	AA	A	A	AA	AA	B	A	A	A
표면조도		AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	AA	AA	AA	A
HC성		AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	AA	AA	AA	B
인디올포장성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[편 2]

[0264]

[0265]

[0266]

[표 3]

표 3

		실시예									
		12	13	14	3	15	16	17			
합성예		3									
생성물: 100질량부(물취합본)		A3									
우레탄(메트)아크릴레이트의 함유율(%)		17.2									
$f_{C=C}$		4.9									
$M_w / f_{C=C}$		432									
금속산화물 (B 3) : 30 nm		1	3	5	10	15	30	50			
개시제		5 질량부									
에시큐아원		0.1 질량부									
레벨링제		BYK349									
용제		P G M E : O H 있음 아세트산부틸 : O H 없음									
		20 질량부									
		60 질량부									
소포성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
결성		B	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
표면조도		AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	B	B
HC성		B	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
안티블로킹성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0267]

[0268]

[표 4]

표 4

	실시에							비교예			
	18	19	4	20	21	22	23	1	2	3	4
합성예			4			3		3		4	-
생성물: 100질량부(물/합성예)			A4			A3		A3		A4	-
우레탄(메트)아크릴레이트의 함유율(%)			42.1			17.2		17.2		42.1	-
f _{C=C}			4.7			4.9		4.9		4.7	-
M _w /f _{C=C}			285			432		432		285	-
(x'1) : DPHA			-			-		-		-	100질량부
금속산화물	(B1) : 20nm	10질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B2) : 22nm	-	10질량부	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B3) : 30nm	-	-	10질량부	-	10질량부	10질량부	-	100질량부	-	10질량부
	(B4) : 50nm	-	-	-	10질량부	-	-	-	-	-	-
	(B5) : 80nm	-	-	-	-	10질량부	-	-	-	-	-
	(B6) : 10nm	-	-	-	-	-	-	-	-	10질량부	-
개시제	에시큐어원							5질량부			
	Omnirad184							5질량부			
레벨링제	BYK349							0.1질량부			
응제	P G M E : OH 있음							20질량부			
	에시트산부틸, OH 없음							60질량부			
평가	소포성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	컬성	A	A	A	A	B	B	AA	C	A	C
	표면조도	AA	AA	AA	A	B	AA	AA	AA	C	A
	HC성	B	A	AA	AA	AA	AA	AA	C	A	B
	안티블로킹성	B	B	A	A	A	A	A	C	A	C

[0269]

[0270]

표 4에 나타내는 바와 같이, 금속산화물(B)을 포함하지 않는 비교예 1은, 표면조도는 양호하나, 응력완화성을 발휘할 수 없으므로 결이 생기기 쉽고, 또한 HC성이 불충분하다. 더 나아가 투명도전층에 대한 안티블로킹성도 부족하다. 또한, 금속산화물의 양이 과잉한 비교예 2는, 투명도전층에 대한 안티블로킹성은 양호하나, 금속산화물의 양이 너무 많아 표면조도가 커진다. 또한, 금속산화물 자체가 작은 비교예 3은, 하드코트층 표면에 금속산화물의 일부가 돌출되는 양이 적으므로 투명도전층에 대한 안티블로킹성이 발현되지 않아, 결을 억제하는 효과가 발현되지 않는다. 또한, 우레탄(메트)아크릴레이트(A)를 포함하지 않는 비교예 4는, 표면조도 등은 양호하기는 하나, 하드코트층의 유연성이 부족하여 컬성을 억제할 수 없다.

산업상 이용가능성

[0273]

본 발명의 실시형태의 투명도전성 필름은, 스마트폰, 태블릿, PC, 텔레비전, 카 내비게이션 시스템이나, 기타

상업시설 등의 안내판이나 교통권발매기 등에 탑재되는 터치패널기능을 발휘하는 부재로서 이용할 수 있다. 특히 박막의 투명필름을 지지체에 이용한 경우에도 결이 생기기 어려우므로, 투명필름의 원료의 절약, 각종 기기의 박형화에 공헌할 수 있다.