



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월25일
(11) 등록번호 10-2593819
(24) 등록일자 2023년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01) C08J 7/046 (2020.01)
C08L 33/12 (2006.01) C09D 4/06 (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01) G02B 1/14 (2015.01)
G02B 5/30 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7026945
(22) 출원일자(국제) 2020년01월30일
심사청구일자 2023년01월19일
(85) 번역문제출일자 2021년08월24일
(65) 공개번호 10-2021-0126620
(43) 공개일자 2021년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/003502
(87) 국제공개번호 WO 2020/162328
국제공개일자 2020년08월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-020175 2019년02월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2018002987 A*
JP2005126453 A*
WO2016163478 A1*
WO2018123463 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시킴이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고
(72) 발명자
시카우치, 야스후미
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시킴이샤 재료 과학 연구소내
하라구치, 마사유키
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시킴이샤 재료 과학 연구소내
마츠야마, 모토노부
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시킴이샤 재료 과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **방현성 하드코트용 경화성 조성물**

(57) 요약

[과제] 방현성 및, 내칼상성이 우수하고, 또한 높은 초기의 발수성을 발현하는 하드코트층의 형성재료를 제공하는 것이다.

[해결수단] (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부, (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.) 0.05질량부 내지 10질량부, (c)0.2 μ m 내지 15 μ m의 평균입자경을 갖는 미립자 5질량부 내지 40질량부, 및 (d)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생시키는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부를 포함하는 경화성 조성물, 그리고 이 조성물로부터 형성되는 하드코트층을 구비하는 하드코트필름이다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/007 (2013.01)

C08J 7/046 (2022.01)

C08L 33/12 (2013.01)

C09D 4/06 (2013.01)

C09D 7/65 (2018.01)

G02B 1/14 (2020.05)

G02B 5/30 (2022.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부,

(b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.) 0.05질량부 내지 10질량부,

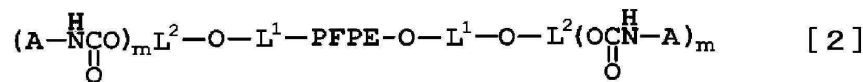
(c)0.2 μm 내지 15 μm의 평균입자경을 갖는 유기미립자 5질량부 내지 40질량부, 및

(d)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부

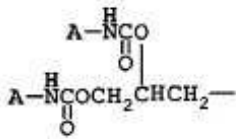
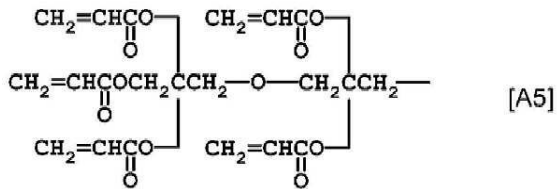
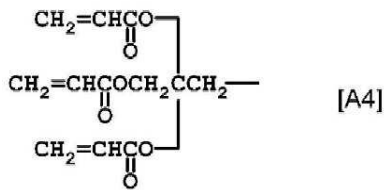
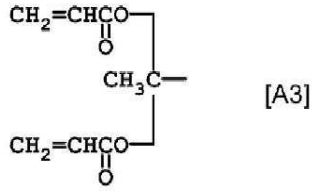
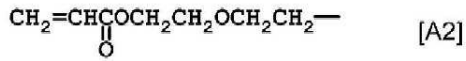
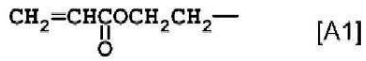
를 포함하는, 경화성 조성물로서,

상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기가, 반복단위-[OCF₂]- 및 반복단위-[OCF₂CF₂]-의 쌍방을 가지며, 이들 반복단위를 블록결합, 랜덤결합, 또는, 블록결합 및 랜덤결합으로 결합하여 이루어지는 기이고,

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



(식[2] 중, A는 하기 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 직접결합하는 측이 옥시말단이고, 산소원자와 결합하는 측이 퍼플루오로알킬렌말단이다.), L¹은, 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의 알킬렌기를 나타내고, 부분구조(A-NHC(=O)O)L²-는, 하기 식 [B3]로 표시되는 구조를 나타낸다.)



[B3]

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 퍼플루오로폴리에테르는, 그 분자쇄의 양말단 각각에 우레탄결합을 개재하여 활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는, 경화성 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 성분(c)의 유기미립자가 폴리메타크릴산메틸미립자인, 경화성 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서,

(e)용매를 추가로 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 기재된 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막.

청구항 10

필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름으로서, 이 하드코트층이 제9항에 기재된 경화막으로 이루어지는, 하드코트필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

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

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 하드코트층이 3 μm 내지 15 μm의 층두께를 갖는, 하드코트필름.

청구항 13

필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름의 제조방법으로서, 이 하드코트층이, 제1항 또는 제3항에 기재된 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하여 경화하는 공정을 포함하는, 하드코트필름의 제조방법.

청구항 14

제10항에 기재된 하드코트필름을 구비한 디스플레이.

청구항 15

제10항에 기재된 하드코트필름을 구비한 편광판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 터치패널 디스플레이, 액정 디스플레이 등의 각종 표시소자 등의 표면에 적용되는 하드코트층의 형성재료로서 유용한 경화성 조성물에 관한 것으로, 특히 내찰상성과 방현성(안티글래어 기능)이 우수하고, 초기의 발수성도 우수한 하드코트층을 형성가능한 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 퍼스털 컴퓨터, 휴대전화, 휴대게임기기, ATM 등의, 터치패널 디스플레이가 탑재된 제품이 매우 수량이 상품화되고 있다. 특히, 스마트폰이나 태블릿PC의 등장에 따라, 멀티터치 기능을 갖는 정전용량식 터치패널이 한번에 그 탑재수를 늘리고 있다.

[0003] 이들 터치패널 디스플레이 표면에는, 그 화면에의 외부광의 반사글래어(映り込み)에 의한 시인성의 저하를 방지하기 위해, 표면에 요철이 형성된 수 μm 정도의 하드코트층을 구비하는 방현성 하드코트필름을 첩합하는 방법이 이용되고 있다. 표면에 요철을 형성하는 수법으로는, 수 μm 정도의 입자경을 갖는 미립자를 하드코트층에

함유하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다.

[0004] 그런데, 정전용량식 터치패널에서는 인간의 손가락으로 접촉함으로써 조작을 행한다. 이 때문에, 조작을 행할 때마다 터치패널의 표면에 지문이 부착되고, 디스플레이의 화상의 시인성이 현저하게 손상되거나, 디스플레이의 외관이 손상되거나 한다는 문제가 발생할 우려가 있었다. 지문에는 땀 유래의 수분 및 피지 유래의 유분이 포함되어 있고, 그들 모두가 부착되기 어렵게 하기 위해, 디스플레이 표면의 하드코트층에는 발수성 및 발유성을 부여하는 것이 강하게 요망되고 있다.

[0005] 그러나, 정전용량식 터치패널은, 사람이 매일 손가락으로 접촉하므로, 초기의 방오성은 상당한 레벨에 도달해 있다고 하더라도, 사용 중에 흠집이 생김으로써 디스플레이의 화상의 시인성 및 방오성의 기능이 저하되는 경우가 많다. 특히 방현성 하드코트층에서는, 그 표면에 요철을 갖는 점에서, 결립이 발생하기 쉽고, 흠집이 생기기 쉽다. 그러므로, 사용과정에서의 방오성의 내구성이 과제였다.

[0006] 지금까지, 방현성 및 내찰상성을 갖는 하드코트층에 있어서, 방오성 및 내찰상성을 하드코트층의 표면에 부여하는 성분으로서, 분자 내에 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)구조 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 표면개질제, 나아가 방현성을 하드코트층에 부여하는 성분으로서, 메타크릴산메틸-스티렌 공중합체(MS) 수지미립자를 이용한 기술이 개시되어 있다(특허문헌 1). 한편, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 표면개질제, 하드코트층에 방현성을 부여하는 성분으로서, 폴리메타크릴산메틸입자를 이용한 기술이 개시되어 있다(특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2013-257359호 공보
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2016/163478호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 1에 구체적으로 기재된 방법에서는, 분자 내에 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)구조 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 표면개질제의 불소함유량이 낮고, 충분한 방오성 및 내찰상성을 얻을 수 없다는 과제가 있었다. 또한, 내찰상성을 얻고자 MS수지입자의 첨가량을 저감하면 충분한 방현성이 얻어지지 않고, 충분한 방현성이 얻어질 정도로 MS수지입자를 첨가한 경우에는 내찰상성이 현저하게 저하된다는 과제가 있었다. 나아가, 하드코트층 중에 있어서의 수지입자의 분산성이 나빠, 이 수지입자가 응집물이 되어 도막의 외관을 손상시키는 것도 과제였다. 또한, 특허문헌 2에 구체적으로 기재된 방법에서는, 내찰상성과 충분한 방현성이 얻어지나, 초기의 물접촉각이 충분하지 않아 발수성이 낮다는 과제가 있었다. 즉, 방현성 및, 내찰상성이 우수하고, 또한 높은 초기의 발수성을 발현하는 하드코트층이 요구되고 있었다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 불소계 표면개질제로서 이용하고, 추가로 미립자를 첨가한 경화성 조성물을 채용함으로써, 우수한 방현성 및 높은 내찰상성을 가지며, 또한, 높은 초기의 발수성을 발현하는 하드코트층을 형성가능한 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 즉 본 발명은, 제1 관점으로서,

[0011] (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부,

[0012] (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.) 0.05질량부 내지

10질량부,

[0013] (c)0.2 μm 내지 15 μm의 평균입자경을 갖는 미립자 5질량부 내지 40질량부, 및

[0014] (d)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부

[0015] 를 포함하는, 경화성 조성물에 관한 것이다.

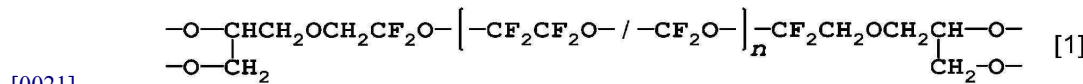
[0016] 제2 관점으로서, 상기 (b)피플루오로폴리에테르는, 그 분자쇄의 양말단 각각에 우레탄결합을 개재하여 활성에너지선 중합성기를 적어도 2개 갖는, 제1 관점에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0017] 제3 관점으로서, 상기 (b)피플루오로폴리에테르는, 그 분자쇄의 양말단 각각에 우레탄결합을 개재하여 활성에너지선 중합성기를 적어도 3개 갖는, 제2 관점에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0018] 제4 관점으로서, 상기 폴리(옥시피플루오로알킬렌)기가, 반복단위-[OCF₂]- 및 반복단위-[OCF₂CF₂]-의 쌍방을 가지며, 이들 반복단위를 블록결합, 랜덤결합, 또는, 블록결합 및 랜덤결합으로 결합하여 이루어지는 기인, 제1 관점 내지 제3 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0019] 제5 관점으로서, 상기 (b)피플루오로폴리에테르가 하기 식[1]로 표시되는 부분구조를 갖는, 제4 관점에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0020] [화학식 1]



[0021] (상기 식[1] 중,

[0022] n은, 반복단위-[OCF₂CF₂]-의 수와, 반복단위-[OCF₂]-의 수의 총수로서 5 내지 30의 정수를 나타내고,

[0023] 상기 반복단위-[OCF₂CF₂]-와, 상기 반복단위-[OCF₂]-는, 블록결합, 랜덤결합, 또는, 블록결합 및 랜덤결합 중 어느 하나로 결합하여 이루어진다.)

[0024] 제6 관점으로서, 상기 성분(c)의 미립자가 유기미립자인, 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0025] 제7 관점으로서, 상기 성분(c)의 유기미립자가 폴리메타크릴산메틸미립자인, 제6 관점에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0026] 제8 관점으로서, (e)용매를 추가로 포함하는, 제1 관점 내지 제7 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0027] 제9 관점으로서, 제1 관점 내지 제8 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막에 관한 것이다.

[0028] 제10 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름으로서, 이 하드코트층이 제9 관점에 기재된 경화막으로 이루어지는, 하드코트필름에 관한 것이다.

[0029] 제11 관점으로서, 상기 하드코트층이 1 μm 내지 20 μm의 층두께를 갖는, 제10 관점에 기재된 하드코트필름에 관한 것이다.

[0030] 제12 관점으로서, 상기 하드코트층이 3 μm 내지 15 μm의 층두께를 갖는, 제11 관점에 기재된 하드코트필름에 관한 것이다.

[0031] 제13 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름의 제조방법으로서, 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, 하드코트필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0032] 제14 관점으로서, 제10 관점 내지 제12 관점 중 어느 하나에 기재된 하드코트필름을 구비한 디스플레이에 관한 것이다.

[0034] 제15 관점으로서, 제10 관점 내지 제12 관점 중 어느 하나에 기재된 하드코트필름을 구비한 편광판에 관한 것이다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따르면, 두께 1 μ m 내지 20 μ m 정도의 박막에 있어서도 우수한 내찰상성 및 높은 방현성을 가지며 외관도 우수할 뿐만 아니라, 초기의 높은 발수성을 발현하는 경화막 및 하드코트층의 형성에 유용한 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막 또는 그로부터 형성되는 하드코트층을 표면에 구비한 하드코트필름을 제공할 수 있어, 방현성, 내찰상성 및 외관이 우수하고, 초기의 발수성이 우수한 하드코트필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] <경화성 조성물>

[0038] 본 발명의 경화성 조성물은, 상세하게는,

[0039] (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부,

[0040] (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.) 0.05질량부 내지 10질량부,

[0041] (c)0.2 μ m 내지 15 μ m의 평균입자경을 갖는 미립자 5질량부 내지 40질량부, 및

[0042] (d)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부

[0043] 를 포함하는, 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0044] 이하, 먼저 상기 (a) 내지 (e)의 각 성분에 대해 설명한다.

[0045] [(a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머]

[0046] 활성에너지선 경화성 다관능 모노머란, 자외선 등의 활성에너지선을 조사함으로써 중합반응이 진행되어, 경화하는 모노머를 가리킨다.

[0047] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 바람직한 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머로는, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머를 들 수 있다.

[0048] 한편, 본 발명에 있어서 (메트)아크릴레이트 화합물이란, 아크릴레이트 화합물과 메타크릴레이트 화합물의 양방을 말한다. 예를 들어 (메트)아크릴산은, 아크릴산과 메타크릴산을 말한다.

[0049] 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 에톡시화디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 에톡시화글리세린트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화비스페놀A디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 비스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트디(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트, 트리스클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 디옥산글리콜디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-1-아크릴로일옥시-3-메타크릴로일옥시프로판, 2-하이드록시-1,3-디(메트)아크릴로일옥시프로판, 9,9-비스[4-(2-(메트)아크릴로일옥시에톡시)페

닐]플루오렌, 비스[4-(메트)아크릴로일티오페닐]설파이드, 비스[2-(메트)아크릴로일티오테틸]설파이드, 1,3-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디메탄올디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0050] 그 중에서도 바람직한 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0051] 또한, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다. 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물은, 1분자 내에 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 복수 가지며, 우레탄결합(-NHCOO-)을 하나 이상 갖는 화합물이다.

[0052] 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로는, 예를 들어, 다관능 이소시아네이트와 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트와의 반응에 의해 얻어지는 것, 다관능 이소시아네이트와 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리올과의 반응에 의해 얻어지는 것을 들 수 있으나, 본 발명에서 사용가능한 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물은 이러한 예시만으로 한정되는 것은 아니다.

[0053] 한편 상기 다관능 이소시아네이트로는, 예를 들어, 톨릴렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0054] 또한 상기 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어, (메트)아크릴산2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산2-하이드록시프로필, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨헵타(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0055] 그리고 상기 폴리올로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 디올류; 이들 디올류와 석신산, 말레산, 아디프산 등의 지방족 디카르복산류 또는 디카르복산무수물류와의 반응생성물인 폴리에스테르폴리올; 폴리에테르폴리올; 폴리카보네이트디올을 들 수 있다.

[0056] 본 발명에서는, 상기 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머로서, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 및 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 얻어지는 경화물의 내찰상성의 관점에서, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 및 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물을 병용하는 것이 바람직하다.

[0057] 또한, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 병용하는 것이 바람직하다(이 경우, 우레탄결합을 함유하고 있는지의 유무는 상관하지 않는다, 이하 동일).

[0058] 또한, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물)과 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물을 조합하여 사용하는 경우, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 100질량부에 대하여, 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물 20질량부 내지 100질량부를 사용하는 것이 바람직하고, 30질량부 내지 70질량부를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0059] 나아가, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 있어서, 상기 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 상기 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 조합하여 사용하는 경우, 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100질량부에 대하여, 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 10질량부 내지 100질량부를 사용하는 것이 바람직하고, 20질량부 내지 60질량부를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0060] 또한, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 100질량부에 대하여 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물 20질량부 내지 100질량부 또한 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100질량부에 대하여 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 10질량부 내지 100질량부로 사용하는 것,

[0061] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 100질량부에 대하여 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물 20질량부 내지 100질량부 또한 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100질량부에 대하여 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 20질량부 내지 60질량부로 사용하는 것,

[0062] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 100질량부에 대하여 다관능 우레탄(메

트)아크릴레이트 화합물 30질량부 내지 70질량부 또한 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100질량부에 대하여 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 10질량부 내지 100질량부로 사용하는 것,

[0063] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(우레탄결합을 포함하지 않는 화합물) 100질량부에 대하여 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물 30질량부 내지 70질량부 또한 5관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100질량부에 대하여 4관능 이하의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 20질량부 내지 60질량부로 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] [(b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 제외한다.)]

[0065] 본 발명에서는, (b)성분으로서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(이후, 간단히 「(b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르」라고도 칭한다)를 사용한다. (b)성분은, 본 발명의 경화성 조성물을 적용하는 하드코트층에 있어서의 표면개질제로서의 역할을 한다.

[0066] 또한, (b)성분은, (a)성분과의 상용성이 우수하고, 그에 따라, 하드코트층이 백탁되는 것을 억제하여, 투명한 외관을 나타내는 하드코트층의 형성을 가능하게 한다.

[0067] 한편, 상기의 폴리(옥시알킬렌)기란, 옥시알킬렌기의 반복단위수가 2 이상이며 또한 옥시알킬렌기에 있어서의 알킬렌기는 비치환된 알킬렌기인 기를 의도한다.

[0068] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기에 있어서의 알킬렌기의 탄소원자수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소원자수 1 내지 4인 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기는, 탄소원자수 1 내지 4의 2가의 불화탄소기와 산소원자가 교호로 연결된 구조를 갖는 기를 가리키며, 옥시퍼플루오로알킬렌기는 탄소원자수 1 내지 4의 2가의 불화탄소기와 산소원자가 연결된 구조를 갖는 기를 가리킨다. 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.

[0069] 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.

[0070] 이들 중에서도, 내찰상성이 양호해지는 경화막이 얻어지는 관점에서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기로서, $-[OCF_2]-$ (옥시퍼플루오로메틸렌기)와 $-[OCF_2CF_2]-$ (옥시퍼플루오로에틸렌기)의 쌍방을 반복단위로서 갖는 기를 이용하는 것이 바람직하다.

[0071] 그 중에서도 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기로서, 반복단위: $-[OCF_2]-$ 와 $-[OCF_2CF_2]-$ 를, 몰비율로 [반복단위: $-[OCF_2]-$]:[반복단위: $-[OCF_2CF_2]-$]=2:1 내지 1:2가 되는 비율로 포함하는 기인 것이 바람직하고, 대략 1:1이 되는 비율로 포함하는 기인 것이 보다 바람직하다. 이들 반복단위의 결합은, 블록결합 및 랜덤결합 중 어느 것일 수도 있다.

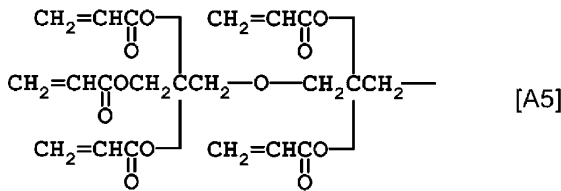
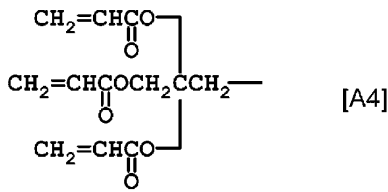
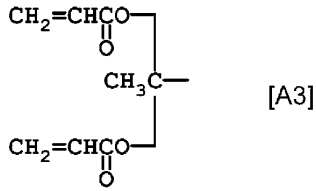
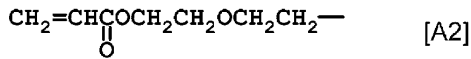
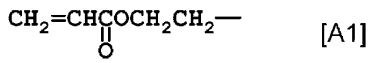
[0072] 상기 옥시퍼플루오로알킬렌기의 반복단위수는, 그 반복단위수의 총계로서 5 내지 30의 범위인 것이 바람직하고, 7 내지 21의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0073] 또한, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기의 겔침투 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량(Mw)은, 1,000 내지 5,000, 바람직하게는 1,500 내지 3,000이다.

[0074] 상기 활성에너지선 중합성기로는, 예를 들어 (메트)아크릴로일기, 비닐기를 들 수 있다.

[0075] (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르는, (메트)아크릴로일기 등의 활성에너지선 중합성기를 1개 이 분자쇄의 양말단에 갖는 것으로 한정되지 않고, 2개 이상의 활성에너지선 중합성기를 이 분자쇄의 양말단에 갖는 것일 수도 있고, 예를 들어, 활성에너지선 중합성기를 포함하는 말단구조로는, 이하에 나타내는 식[A1] 내지 식[A5]의 구조, 및 이들 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조를 들 수 있다.

[0076] [화학식 2]



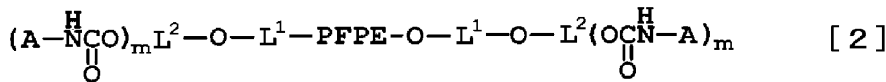
[0077]

[0078]

이러한 (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르로는, 예를 들어, 이하의 식[2]로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0079]

[화학식 3]



[0080]

[0081]

(식[2] 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 직접결합하는 측이 옥시말단이고, 산소원자와 결합하는 측이 퍼플루오로알킬렌말단이다.), L¹은, 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의 알킬렌기를 나타내고, m은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수를 나타내고, L²는, m+1가의 알코올로부터 OH를 제외한 m+1가의 잔기를 나타낸다.)

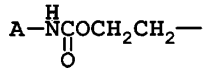
[0082]

상기 불소원자 1개 내지 3개로 치환된 탄소원자수 2 또는 3의 알킬렌기로는, 예를 들어, -CH₂CHF-, -CH₂CF₂-, -CHF₂CF₂-, -CH₂CH₂CHF-, -CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CHF₂CF₂-를 들 수 있고, -CH₂CF₂-가 바람직하다.

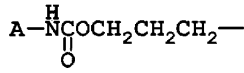
[0083]

상기 식[2]로 표시되는 화합물에 있어서의 부분구조(A-NHC(=O))_mL²-로는, 예를 들어, 이하에 나타내는 식[B1] 내지 식[B12]로 표시되는 구조를 들 수 있다.

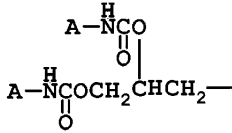
[0084] [화학식 4]



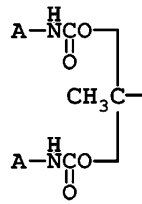
[B1]



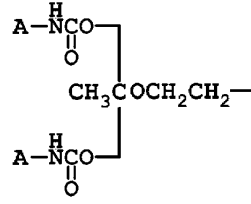
[B2]



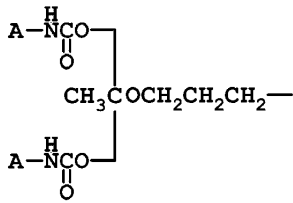
[B3]



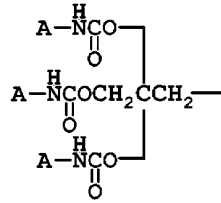
[B4]



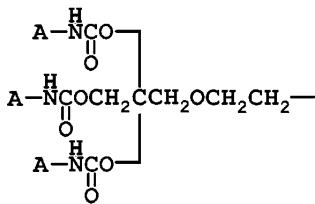
[B5]



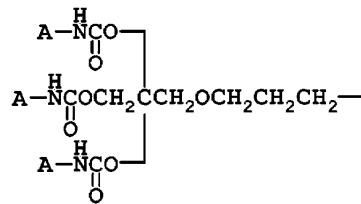
[B6]



[B7]



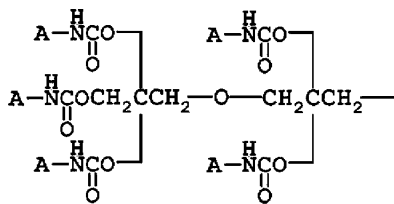
[B8]



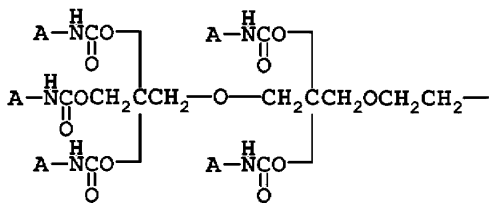
[B9]

[0085]

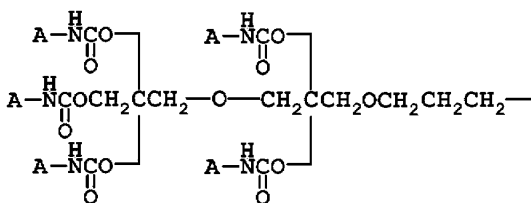
[0086] [화학식 5]



[B10]



[B11]



[B12]

[0087]

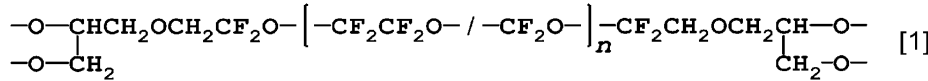
[0088] (식[B1] 내지 식[B12] 중, A는 상기 식[A1] 내지 식[A5]로 표시되는 구조 및 이들 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조 중 1개를 나타낸다.)

[0089] 상기 식[B1] 내지 식[B12]로 표시되는 구조 중에서, 식[B1] 및 식[B2]가 m=1인 경우에 상당하고, 식[B3] 내지 식[B6]이 m=2인 경우에 상당하고, 식[B7] 내지 식[B9]가 m=3인 경우에 상당하고, 식[B10] 내지 식[B12]가 m=5인 경우에 상당한다.

[0090] 이들 중에서도, 식[B3]으로 표시되는 구조가 바람직하고, 특히 식[B3]과 식[A3]의 조합이 바람직하다.

[0091] (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 중 특히 바람직한 것으로서, 하기 식[1]로 표시되는 부분구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0092] [화학식 6]



[0093]

[0094] 식[1]로 표시되는 부분구조는, 상기 식[2]로 표시되는 화합물로부터, A-NHC(=O)를 제외한 부분에 상당한다.

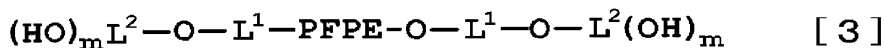
[0095] 식[1] 중의 n은, 반복단위-[OCF₂CF₂]-의 수와, 반복단위-[OCF₂]-의 수의 총수를 나타내고, 5 내지 30의 범위의 정수가 바람직하고, 7 내지 21의 범위의 정수가 보다 바람직하다. 또한, 반복단위-[OCF₂CF₂]-의 수와, 반복단위-[OCF₂]-의 수의 비율은, 2:1 내지 1:2의 범위인 것이 바람직하고, 대략 1:1의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 이들 반복단위의 결합은, 블록결합 및 랜덤결합 중 어느 것일 수도 있다.

[0096] 본 발명에 있어서 (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르는, 전술의 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부에 대하여, 0.05질량부 내지 10질량부, 예를 들어 0.1질량부 내지 10질량부, 바람직하게는 0.1질량부 내지 5질량부의 비율로 사용한다.

[0097] (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 0.05질량부 이상의 비율로 사용함으로써, 하드코트층에 충분한 내찰상성을 부여할 수 있다. 또한, (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 10질량부 이하의 비율로 사용함으로써, (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머와 충분히 상용하여, 보다 백택이 적은 하드코트층을 얻을 수 있다.

[0098] 상기 (b)분자쇄의 양말단에 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르는, 예를 들어, 하기 식[3]

[0099] [화학식 7]



[0100]

[0101] (식[3] 중, PFPE, L¹, L² 및 m은, 상기 식[2]와 동일한 의미를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물의 양말단에 존재하는 하이드록시기에 대하여, 중합성기를 갖는 이소시아네이트 화합물, 즉, 상기 식[A1] 내지 식[A5]로 표시되는 구조 및 이들 구조 중의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 치환한 구조에 있어서의 결합수에 이소시아나토기가 결합한 화합물(예를 들어, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 1,1-비스((메트)아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트)를 반응시켜 우레탄결합을 형성함으로써 얻을 수 있다.

[0102] 한편 본 발명의 경화성 조성물에는, (b)폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에, 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖지 않는다.)에 더하여, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 편말단(일방의 말단)에 우레탄결합을 개재하여, 활성에너지선 중합성기를 가지며, 또한 그 분자쇄의 타단(또 다른 일방의 말단)에 하이드록시기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 우레탄결합의 사이 그리고 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 하이드록시기의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖지 않는다.)나, 상기 식[3]으로 표시되는 바와 같은, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르로서, 그 분자쇄의 양말단에 하이드록시기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(단, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기와 상기 하이드록시기의 사이에 폴리(옥시알킬렌)기를 갖지 않는다.)[활성에너지선 중합성기를 갖고 있지 않은 화합물]가 포함되어 있을 수도 있다.

[0103] [(c)0.2 μm 내지 15 μm의 평균입자경을 갖는 미립자]

- [0104] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, 0.2 μm 내지 15 μm 의 평균입자경을 갖는 미립자(이하, 간단히 「(c)미립자」라고도 칭한다)는, 이 경화성 조성물로부터 형성되는 하드코트층의 표면을 요철형상으로 하여 방현성을 부여한다.
- [0105] 본 발명에서는 상기 (c)미립자로서, 유기미립자, 무기미립자, 유기무기복합미립자를 사용할 수 있다. 이들 미립자 중에서도, 투명성의 관점에서 유기미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 유기미립자는, 그 굴절률과 하드코트층 형성재료인 경화성 조성물의 굴절률과의 차를 제어함으로써, 하드코트층의 헤이즈값을 제어하는 역할도 담당할 수 있다.
- [0106] 상기 (c)미립자의 형상은 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 비즈상의 대략 구형일 수도 있고, 분말 등의 부정형인 것일 수도 있으나, 대략 구형인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 에스펙트비가 1.5 이하인 대략 구형의 입자이며, 가장 바람직하게는 진구상 입자이다.
- [0107] 상기 유기미립자로는, 예를 들어, 폴리메타크릴산메틸미립자(PMMA미립자), 실리콘미립자, 폴리스티렌미립자, 폴리카보네이트미립자, 아크릴스티렌미립자, 벤조구아나민미립자, 멜라민미립자, 폴리올레핀미립자, 폴리에스테르미립자, 폴리아미드미립자, 폴리이미드미립자, 폴리불화에틸렌미립자를 들 수 있다. 이들 유기미립자는, 1종류를 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.
- [0108] 이들 유기미립자 중에서도, 폴리메타크릴산메틸미립자를 호적하게 이용할 수 있다.
- [0109] 본 발명에서 사용하는 상기 (c)미립자의 평균입자경은 0.2 μm 내지 15 μm 의 범위이며, 예를 들어 1 μm 내지 10 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 여기서 평균입자경(μm)이란, Mie이론에 기초한 레이저회절·산란법에 의해 측정하여 얻어지는 50%체적직경(메디안직경)이다. 상기 (c)미립자의 평균입자경이 상기 수치범위보다 커지면, 디스플레이의 화상선명성이 저하되고, 또한 상기 수치범위보다 작으면, 충분한 방현성이 얻어지지 않아, 번쩍거림(ギラツキ)도 커진다는 문제가 발생하기 쉬워진다. 한편 상기 (c)미립자는, 그 입도분포에 대해서는 특별히 한정되지 않으나, 입자경이 균일한(揃った) 단분산의 미립자인 것이 바람직하다.
- [0110] 상기 (c)미립자는, 상기 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머의 경화물과의 굴절률차가 0 내지 0.20인 굴절률을 갖고 이루어지는 미립자인 것이 바람직하고, 나아가 상기 굴절률차가 0 내지 0.10인 것이 바람직하다.
- [0111] 또한, 상기 (c)미립자는, 그 평균입자경이, 후술하는 본 발명의 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막의 막두께에 대하여, 미립자의 평균입자경b/막두께a=0.1 내지 1.0의 범위를 만족하도록 선택하는 것이 바람직하다.
- [0112] 상기 유기미립자는, 시판품을 호적하게 이용할 수 있고, 예를 들어, 테크폴리머(등록상표) MBX시리즈, 동 SBX시리즈, 동 MSX시리즈, 동 SMX시리즈, 동 SSX시리즈, 동 BMX시리즈, 동 ABX시리즈, 동 ARX시리즈, 동 AFX시리즈, 동 MB시리즈, 동 MBP시리즈, 동 MB-C시리즈, 동 ACX시리즈, 동 ACP시리즈[이상, 세키스이화학공업(주)제]; 토스펠(등록상표) 시리즈[모몬티브·퍼포먼스·머테리얼즈·재팬(동)제]; 에포스타(등록상표) 시리즈, 동 MA시리즈, 동 ST시리즈, 동 MX시리즈[이상, (주)일본촉매제]; 읍토비즈(등록상표) 시리즈[닛산화학(주)제]; 플로우비즈 시리즈[스미토모세이카(주)제]; 토레이펠(등록상표) PPS, 동 PAI, 동 PES, 동 EP[이상, 토레이(주)제]; 3M(등록상표) 다이니온TF마이크로파우더 시리즈[3M사제]; 케미스노우(등록상표) MX시리즈, 동 MZ시리즈, 동 MR시리즈, 동 KMR시리즈, 동 KSR시리즈, 동 MP시리즈, 동 SX시리즈, 동 SGP시리즈[이상, 소켄화학(주)제]; 타프틱(등록상표) AR650시리즈, 동 AR-750시리즈, 동 FH-S시리즈, 동 A-20, 동 YK시리즈, 동 ASF시리즈, 동 HU시리즈, 동 F시리즈, 동 C시리즈, 동 WS시리즈[이상, 토요보(주)제]; 아트펠(등록상표) GR시리즈, 동 SE시리즈, 동 G시리즈, 동 GS시리즈, 동 J시리즈, 동 MF시리즈, 동 BE시리즈[이상, 네가미공업(주)제]; 신에쓰실리콘(등록상표) KMP시리즈[신에쓰화학공업(주)제]를 이용할 수 있다.
- [0113] 본 발명에 있어서 (c)미립자는, 전술의 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부에 대하여, 5질량부 내지 40질량부, 예를 들어 5질량부 내지 30질량부, 바람직하게는 8질량부 내지 25질량부의 비율로 사용한다.
- [0114] [(d)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제]
- [0115] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 바람직한 활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제(이하, 간단히 「(d)중합개시제」라고도 칭한다)는, 예를 들어, 전자선, 자외선, X선 등의 활성에너지선에 의해, 특히 자외선 조사에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제이다.
- [0116] 상기 (d)중합개시제로는, 예를 들어 벤조인류, 알킬페논류, 티오크산톤류, 아조류, 아지드류, 디아조류, o-퀴논디아지드류, 아실포스핀옥사이드류, 옥시메스테르류, 유기과산화물, 벤조페논류, 비스쿠마린류,

비스이미다졸류, 티타노센류, 티올류, 할로젠화탄화수소류, 트리클로로메틸트리아진류, 및 요오도늄염, 셀포늄염 등의 오늄염류를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0117] 그 중에서도 본 발명에서는, 투명성, 표면경화성, 박막경화성의 관점에서 (d)중합개시제로서, 알킬페논류를 사용하는 것이 바람직하다. 알킬페논류를 사용함으로써, 내찰상성이 보다 향상된 경화막을 얻을 수 있다.

[0118] 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.

[0119] 본 발명에 있어서 (d)중합개시제는, 전술의 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부에 대하여, 1질량부 내지 20질량부, 바람직하게는 2질량부 내지 10질량부의 비율로 사용한다.

[0120] [(e)용매]

[0121] 본 발명의 경화성 조성물은, (e)용매를 추가로 포함하고 있을 수도 있고, 즉 바니시(막형성재료)의 형태로 할 수도 있다.

[0122] 상기 용매로는, 상기 (a)성분 내지 (d)성분을 용해·분산하고, 또한 후술하는 경화막(하드코트층)형성에 있어서의 도공시의 작업성이나 경화 전후의 건조성 등을 고려하여 적당히 선택하면 된다. 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 할로젠화물류; 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 메톡시부틸아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등의 에스테르류 또는 에스테르에테르류; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란(THF), 1,4-디옥산, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디-n-부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 2-에틸헥실알코올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류; N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 아미드류; 디메틸설폭사이드(DMSO) 등의 설폭사이드류, 그리고 이들 용매 중 2종 이상을 혼합한 용매를 들 수 있다.

[0123] 또한, 도공 후의 건조시에 있어서의 상기 미립자의 분산성을 제어할 목적으로, 고비점의 용매를 사용할 수도 있다.

[0124] 이러한 용매로는, 예를 들어, 아세트산시클로헥실, 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노부틸에테르, 3-메톡시부탄올, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜-메틸-프로필-에테르를 들 수 있다.

[0125] (e)용매의 사용량은 특별히 한정되지 않는데, 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)성분 내지 (d)성분(및 필요에 따라 기타 첨가제)의 총 질량(합계질량)에 대한 고형분(전체성분으로부터 용매성분을 제외한 것)의 함유량을 나타낸다.

[0126] [기타 첨가물]

[0127] 또한, 본 발명의 경화성 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 필요에 따라 일반적으로 첨가되는 첨가제, 예를 들어, 중합촉진제, 중합금지제, 광증감제, 레벨링제, 계면활성제, 밀착성부여제, 가소제, 자외선 흡수제, 광안정제, 산화방지제, 저장안정제, 대전방지제, 무기충전제, 안료, 염료를 적당히 배합할 수 있다.

- [0128] 또한, 경화막의 헤이즈값을 제어할 목적으로, 산화티탄 등의 무기미립자를 배합할 수도 있다.
- [0129] 나아가, 경화막의 경도나 내찰상성을 높일 목적으로, 예를 들어, 이산화규소(실리카), 활성에너지선 경화성기 등의 반응성기를 갖는 이산화규소(실리카) 등의 무기미립자를 배합할 수도 있다. 한편, 상기 기타 첨가물의 무기미립자로서, 평균입자경 0.2 μm 미만의 나노입자를 이용할 수 있다.
- [0130] <경화막>
- [0131] 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.
- [0132] 이 경우의 상기 기재로는, 예를 들어, 각종 수지(폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)나 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리우레탄, 열가소성 폴리우레탄(TPU), 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 노보넨계 수지 등), 금속, 목재, 종이, 유리, 슬레이트를 들 수 있다. 이들 기재의 형상은 판상, 필름상 또는 3차원 성형체여도 된다.
- [0133] 상기 기재 상에의 도포방법으로는, 예를 들어, 캐스트코트법, 스펀코트법, 블레이드코트법, 딥코트법, 롤코트법, 스프레이코트법, 바코트법, 다이코트법, 잉크젯법, 인쇄법(볼록판 인쇄법, 오목판 인쇄법, 평판 인쇄법, 스크린인쇄법 등)을 적당히 선택할 수 있고, 이들 방법 중에서도, 롤·투·롤(roll-to-roll)법으로 이용할 수 있으며, 또한 박막도포성의 관점에서, 볼록판 인쇄법, 특히 그래비어코트법을 이용하는 것이 바람직하다. 한편 사전에 구멍직경이 0.2 μm 정도인 필터 등을 이용하여 경화성 조성물을 여과한 후, 도포에 제공하는 것이 바람직하다. 한편 도포할 때, 필요에 따라 이 경화성 조성물에 용제를 추가로 첨가할 수도 있다. 이 경우의 용제로는 전술의 [(e)용매]에서 든 다양한 용매를 사용할 수 있다.
- [0134] 기재 상에 경화성 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 필요에 따라 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단으로 도막을 예비건조하여 용매를 제거한다(용매제거공정). 이 때의 가열건조의 조건으로는, 예를 들어, 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 30초 내지 10분 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0135] 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.
- [0136] 추가로 그 후, 포스트베이킹을 행함으로써, 구체적으로는 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단을 이용하여 가열함으로써 중합을 완결시킬 수도 있다.
- [0137] 한편, 형성되는 경화막의 두께는, 건조, 경화 후에 있어서, 통상 0.01 μm 내지 50 μm , 예를 들어 0.05 μm 내지 20 μm , 바람직하게는 1 μm 내지 20 μm , 보다 바람직하게는 3 μm 내지 15 μm 이다.
- [0138] <하드코트필름>
- [0139] 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 터치패널이나 액정 디스플레이 등의 각종 표시소자의 표면을 보호하기 위해 호적하게 이용된다.
- [0140] 본 발명의 하드코트필름에 있어서의 하드코트층은, 전술의 본 발명의 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 자외선 등의 활성에너지선을 조사하여 이 도막을 경화시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 형성할 수 있다. 이들 공정을 포함하는, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름의 제조방법도 본 발명의 대상이다.
- [0141] 상기 필름기재로는, 전술의 <경화막>에서 든 기재 중, 광학도로 사용가능한 각종의 투명한 수지계 필름이 이용된다. 바람직한 수지필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리우레탄, 열가소성 폴리우레탄(TPU), 폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 등의 필름을 들 수 있다.
- [0142] 또한 상기 필름기재 상에의 경화성 조성물의 도포방법(도막형성공정) 및 도막에의 활성에너지선 조사방법(경화공정)은, 전술의 <경화막>에 든 방법을 이용할 수 있다. 또한 본 발명의 경화성 조성물에 용매가 포함되는(바

니시 형태의) 경우, 도막형성공정 후, 필요에 따라 이 도막을 건조하여 용매제거하는 공정을 포함할 수 있다. 그 경우, 전술의 <경화막>에 든 도막의 건조방법(용매제거공정)을 이용할 수 있다.

- [0143] 이렇게 하여 얻어진 하드코트층의 층두께(막두께)는, 상기 (c)미립자의 평균입자경에 비해 1배 내지 10배의 두께가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 예를 들어 상기 하드코트층의 두께는, 바람직하게는 1 μ m 내지 20 μ m, 보다 바람직하게는 3 μ m 내지 15 μ m이다.
- [0144] 상기의 본 발명의 하드코트필름은, 디스플레이나 편광판의 하드코트필름으로서 이용할 수 있고, 상기 하드코트 필름을 구비한 디스플레이 및 편광판도 본 발명의 대상이다.
- [0145] 실시예
- [0146] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0147] 한편, 실시예에 있어서, 시료의 조제 및 물성의 분석에 이용한 장치 및 조건은, 이하와 같다.
- [0148] (1)바코터에 의한 도포
- [0149] 장치: TQC Sheen사제 Automatic Filmapplicator AB3125
- [0150] 바1: 오에스지시스템 프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-42, 최대 웨트막두께 42 μ m(와이어바 #16 상당)
- [0151] 바2: 오에스지시스템 프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-22, 최대 웨트막두께 22 μ m(와이어바 #9 상당)
- [0152] 바3: 오에스지시스템 프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-52, 최대 웨트막두께 52 μ m(와이어바 #20 상당)
- [0153] 도포속도: 4m/분
- [0154] (2)오븐
- [0155] 장치: 산키케이소(주)제 2층식 클린오븐(상하식) PO-250-45-D
- [0156] (3) UV경화
- [0157] 장치: 헤레우스(주)제 CV-110QC-G
- [0158] 램프: 헤레우스(주)제 고압수은램프 H-bulb
- [0159] (4)막두께(층두께)
- [0160] 장치: (주)니콘제 디지털측장기 디지털마이크로 MH-15M+ 카운터 TC-101
- [0161] (5)광택도 측정
- [0162] 장치: 코니카미놀타(주)제 광택계 GM-268Plus
- [0163] 측정각도: 60도
- [0164] (6)내찰상성 시험
- [0165] 장치: 신토카가쿠(주)제 왕복마모시험기 TRIBOGEAR TYPE: 30H
- [0166] 주사속도: 4,500mm/분
- [0167] 주사거리: 50mm
- [0168] (7)전광선투과율, 헤이즈
- [0169] 장치: 일본전색공업(주)제 헤이즈미터 NDH5000
- [0170] (8)접촉각 측정
- [0171] 장치: 교와계면과학(주)제 DropMaster DM-501
- [0172] 측정온도: 20 $^{\circ}$ C
- [0173] 또한, 약기호는 이하의 의미를 나타낸다.

- [0174] PFPE1: 분자쇄의 양말단 각각에 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고 하이드록시기를 2개 갖는 퍼플루오로폴리에테르[솔베이스페셜티폴리머즈사제 Fomblin(등록상표) T4]
- [0175] PFPE2: 분자쇄의 양말단에 폴리(옥시알킬렌)기(반복단위수 8 또는 9)를 개재하여 하이드록시기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르[솔베이스페셜티폴리머즈사제 Fluorolink 5147X]
- [0176] BEI: 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트[쇼와덴코(주)제 카렌즈(등록상표) BEI]
- [0177] DOTDD: 디네오데칸산디옥틸주석[닛토화성(주)제 네오스탄(ネオスタン)(등록상표) U-830]
- [0178] DBTDL: 디라우르산디부틸주석[도쿄화성공업(주)제]
- [0179] DPFA: 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트/디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 혼합물[일본화약(주)제 KAYALAD(등록상표) DN-0075]
- [0180] PETA: 펜타에리스리톨트리아크릴레이트/펜타에리스리톨테트라아크릴레이트 혼합물[신나카무라화학공업(주)제 NK에스테르 A-TMM-3LM-N]
- [0181] UA: 6관능 지방족 우레탄아크릴레이트올리고머[다이셀·올넥스(주)제 EBECRYL(등록상표) 5129]
- [0182] FP1: 가교폴리메타크릴산메틸 진구상 입자[세키스이화학공업(주)제 테크폴리머(등록상표) SSX-105, 평균입자경 5 μ m]
- [0183] FP2: 가교폴리메타크릴산메틸 진구상 입자[세키스이화학공업(주)제 테크폴리머(등록상표) SSX-108, 평균입자경 8 μ m]
- [0184] FP3: 가교폴리메타크릴산메틸 진구상 입자[세키스이화학공업(주)제 테크폴리머(등록상표) SSX-110, 평균입자경 10 μ m]
- [0185] FP4: 가교폴리메타크릴산메틸 진구상 입자[세키스이화학공업(주)제 테크폴리머(등록상표) SSX-103, 평균입자경 3 μ m]
- [0186] 02959: 2-하이드록시-1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-메틸프로판-1-온[IGM Resins사제 OMNIRAD(등록상표) 2959]
- [0187] EPA: p-디메틸아미노안식향산에틸[일본화약(주)제 KAYACURE(등록상표) EPA]
- [0188] PET: 양면이(易)접착처리 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)필름[토레이(주)제 루미러(등록상표) U403, 두께 100 μ m]
- [0189] TAC: 양면이접착처리 셀룰로오스트리아세테이트(TAC)필름[후지필름(주)제 후지택(등록상표) TD80ULP, 두께 80 μ m]
- [0190] MEK: 메틸에틸케톤
- [0191] MIBK: 메틸이소부틸케톤
- [0192] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0193] [제조예 1] 분자쇄의 양말단 각각에 (폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고)우레탄결합을 개재하여 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르(SM1)의 제조
- [0194] 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, 스테러칩을 이용하여 실온(대략 23 $^{\circ}$ C)에서 24시간 교반하여, 목적 화합물인 SM1의 50질량% MEK용액을 얻었다.
- [0195] 얻어진 SM1의 GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량: Mw는 3,000, 분산도: Mw(중량평균분자량)/Mn(수평균분자량)은 1.2였다.
- [0196] [제조예 2] 분자쇄의 양말단에 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하여 아크릴로일기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(SM2)의 제조
- [0197] 스크류관에, PFPE2 1.05g(0.5mmol), BEI 0.26g(1.0mmol), DBTDL 0.01g(0.02mmol), 및 MEK 1.30g을 투입하였다. 이 혼합물을, 스테러칩을 이용하여 실온(대략 23 $^{\circ}$ C)에서 24시간 교반하였다. 이 반응혼합물을 MEK 3.93g으로

희석하여, 목적 화합물인 SM2의 20질량% MEK용액을 얻었다.

- [0198] [실시에 1 내지 실시예 9, 비교예 1 내지 비교예 4]
- [0199] 표 1의 기재에 따라 이하의 각 성분을 혼합하고, 고형분농도 40질량%의 경화성 조성물을 조제하였다. 한편, 여기서 고형분이란 용매 이외의 성분을 가리킨다. 또한, 표 1 중, [부]란 [질량부]를 나타내고, [%]란 [질량%]를 나타낸다.
- [0200] (1)다관능 모노머: DPHA 50질량부, UA 30질량부, 및 PETA 20질량부
- [0201] (2)표면개질제: 표 1에 기재된 표면개질제를 표 1에 기재된 양(고형분 또는 유효성분 환산)
- [0202] (3)유기미립자: 표 1에 기재된 유기미립자를 표 1에 기재된 양
- [0203] (4)중합개시제: 02959 5질량부
- [0204] (5)중합촉진제: EPA 표 1에 기재된 양
- [0205] (6)용매: 표 1에 기재된 용매를 표 1에 기재된 양
- [0206] 이 경화성 조성물을, A4사이즈의 표 2에 기재된 필름 상에, 표 2에 기재된 바를 사용하여 바코터에 의해 도포하여 도막을 얻었다. 이 도막을 표 2에 기재된 조건으로, 오븐에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 표 2에 기재된 노광량의 UV광을 조사하여 노광함으로써, 표 2에 나타낸 두께의 하드코트층(경화막)을 갖는 하드코트필름을 제작하였다.
- [0207] 얻어진 하드코트필름의, 방현성, 내찰상성, 물접촉각, 헤이즈, 그리고 전광선투과율을 평가하였다. 방현성, 내찰상성, 및 물접촉각의 평가의 수순을 이하에 나타낸다. 또한, 결과를 표 3에 아울러 나타낸다.
- [0208] [방현성]
- [0209] 얻어진 하드코트필름을 광택도Gs(60°)가 11.8인 흑색의 대(臺)에 놓고, 이 하드코트필름의 하드코트층 표면의 광택도Gs(60°)를 측정하여, 이하의 기준A, B 및 C에 따라 평가하였다. 한편 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되며, A인 것이 바람직하다.
- [0210] A: Gs(60°) ≤ 120
- [0211] B: 120 < Gs(60°) ≤ 125
- [0212] C: Gs(60°) > 125
- [0213] [내찰상성]
- [0214] 하드코트필름의 하드코트층 표면을, 상기 왕복마모시험기에 부착한 스틸울[Liberon사제 Liberon #0000]로 500g/cm²의 하중을 가하여 2,000왕복 문질렀다. 3색 광원하에서 흠집의 정도를 육안으로 확인하고, 이하의 기준A, B 및 C에 따라 평가하였다. 한편 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되며, A인 것이 바람직하다.
- [0215] A: 흠집 없음
- [0216] B: 세세한 흠집이 수개 발생
- [0217] C: 전체면에 흠집이 발생
- [0218] [접촉각]
- [0219] 물 1μL를 하드코트필름의 하드코트층 표면에 부착시키고, 그 5초 후의 접촉각θ를 5점에서 측정하여, 그 평균값을 물접촉각값으로 하고, 이하의 기준A 및 C에 따라 평가하였다. 한편 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 물접촉각(초기의 발수성)은 A(108° 이상)인 것이 요구된다.
- [0220] A: 물접촉각값 ≥ 108°
- [0221] C: 물접촉각값 < 108°

[0222]

[표 1]

표 1

	다관능 모노머 [부]			표면 개질제		유기 미립자		O2959	EPA	용매 P:PGME M:MIBK		고형분 농도
	DPHA	UA	PETA	[부]	[부]	[부]	[부]	[부]	[부]	[부]	[%]	
실시예 1	50	30	20	SM1	0.2	FP1	10	5	-	P	173	40
실시예 2	50	30	20	SM1	0.2	FP1	20	5	-	P	188	40
실시예 3	50	30	20	SM1	0.2	FP1	30	5	-	P	203	40
실시예 4	50	30	20	SM1	0.2	FP1	20	5	-	M P	158 30	40
실시예 5	50	30	20	SM1	0.2	FP2	20	5	-	M P	158 30	40
실시예 6	50	30	20	SM1	0.2	FP3	20	5	-	M P	158 30	40
실시예 7	50	30	20	SM1	0.2	FP4	20	5	-	P	188	40
실시예 8	50	30	20	SM1	0.2	FP1	10	5	-	P	173	40
실시예 9	50	30	20	SM1	0.2	FP1	15	5	-	P	181	40
비교예 1	50	30	20	SM2	1	FP1	20	5	0.1	P	188	40
비교예 2	50	30	20	SM1	0.2	none	-	5	-	P	158	40
비교예 3	50	30	20	SM1	0.2	none	-	5	0.1	P	158	40
비교예 4	50	30	20	SM1	0.2	FP1	50	5	-	P	233	40

[0223]

[0224] [표 2]

표 2

	필름	사용바	건조조건		노광량 [mJ/cm ²]	하드코트층 층두께
			온도 [°C]	시간 [분]		[μm]
실시예 1	PET	바1	120	1	500	11
실시예 2	PET	바1	120	1	500	11
실시예 3	PET	바1	120	1	500	10
실시예 4	TAC	바1	100	1	500	10
실시예 5	TAC	바1	100	1	500	10
실시예 6	TAC	바1	100	1	500	10
실시예 7	TAC	바1	120	1	500	10
실시예 8	TAC	바3	120	1	500	14
실시예 9	TAC	바1	120	1	500	11
비교예 1	PET	바1	120	1	500	10
비교예 2	PET	바2	120	3	300	5
비교예 3	PET	바2	120	3	300	5
비교예 4	PET	바1	120	1	500	12

[0225]

[0226] [표 3]

표 3

	방현성	내찰상성	물접촉각	헤이즈 [%]	전광선 투과율 [%]
실시예1	A	A	A	16	91
실시예2	A	A	A	23	91
실시예3	A	B	A	30	91
실시예4	A	A	A	26	91
실시예5	A	A	A	36	92
실시예6	A	A	A	36	92
실시예7	A	A	A	24	92
실시예8	A	A	A	19	92
실시예9	A	A	A	22	92
비교예1	A	A	C	22	91
비교예2	C	A	A	1	91
비교예3	C	A	A	1	91
비교예4	A	C	A	40	92

[0227]

[0228] 표 1 내지 표 3에 나타내는 바와 같이, 하드코트층에 있어서의 표면개질제로서 분자쇄의 양말단 각각에 (폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고)우레탄결합을 개재하여 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르SM1을

이용하고, 또한 유기미립자를 배합한 실시예 1 내지 실시예 9의 경화성 조성물을 이용하여 제작한 하드코트층을 구비하는 각 하드코트필름은, 이 층의 층두께 10 μ m 내지 14 μ m에서 내찰상성 및, 방현성이 우수한 하드코트층을 구비하는 하드코트필름을 얻을 수 있었다. 또한 초기의 발수성에 대해서도 108° 이상의 결과가 되어, 후술하는 비교예와 비교하여, 실제의 사용을 고려한 경우의 기준을 모두 만족하는 것이었다.

[0229] 한편, 표면개질제로서 분자쇄의 양말단에 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하여 아크릴로일기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르SM2를 이용하여 제작한 하드코트층을 구비하는 비교예 1의 하드코트필름은, 원하는 초기의 발수성을 얻을 수 없었다.

[0230] 또한 유기미립자를 포함하지 않는, 비교예 2 및 비교예 3은 원하는 방현성이 얻어지지 않았다. 게다가, 유기미립자를 50질량부 포함하는 비교예 4는 높은 방현성이 얻어졌으나, 내찰상성이 뒤떨어지는 결과가 되었다.