(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0001251
(43) 공개일자 2024년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/00 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01) *C08F 220/28* (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01) *C08F 220/58* (2006.01)
G02B 1/14 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C08F 299/00 (2013.01)
B32B 27/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7041281
(22) 출원일자(국제) 2022년05월27일
심사청구일자 2023년11월29일
(85) 번역문제출일자 2023년11월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021816
(87) 국제공개번호 WO 2022/259893
국제공개일자 2022년12월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-095314 2021년06월07일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
가토 다카히로
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
기타무라 데츠
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물, 하드 코트 필름 및 하드 코트 필름의 제조 방법**

(57) 요 약

불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a) 및 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성 단위와, 명세서에 기재된 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)를 갖는 폴리머 (S)를 포함하는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 하드 코트 필름 및 상기 하드 코트 필름의 제조 방법에 의하여, 내찰상성이 우수한 경화층을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 하드 코트 필름 및 상기 하드 코트 필름의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/24 (2013.01)
C08F 220/283 (2022.08)
C08F 220/32 (2022.08)
C08F 220/58 (2022.08)
G02B 1/14 (2020.05)

(72) 발명자
와타나베 소이치로
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
요시마사 게이스케
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
마츠모토 아야코
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
다무라 아키오
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

(30) 우선권주장
JP-P-2021-106802 2021년06월28일 일본(JP)
JP-P-2022-016722 2022년02월04일 일본(JP)

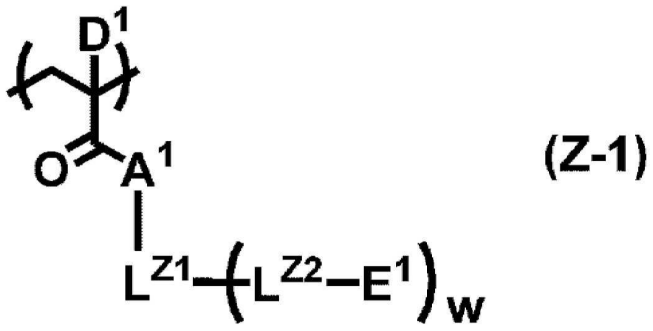
명 세 서

청구범위

청구항 1

불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a) 및 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성 단위와, 하기 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)를 갖는 폴리머 (S)를 포함하는 경화성 수지 조성물.

[화학식 1]



(Z-1)

일반식 (Z-1) 중,

D^1은 수소 원자, 메틸기, $-CH_2OR^{Z1}$ 또는 $-CH_2COOR^{Z2}$를 나타낸다. R^{Z1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z2}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

A^1은 -O- 또는 $-NR^{Z3}-$을 나타낸다. R^{Z3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

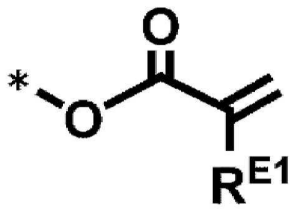
w는 2~5의 정수를 나타낸다.

L^{Z1}은 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 w+1가의 연결기를 나타낸다. 상기 지방족기에 포함되는 1개 이상의 $-CH_2-$는 각각 독립적으로 -CO-, -O- 또는 $-NR^{Z4}-$로 치환되어도 된다. R^{Z4}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z4}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z4}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

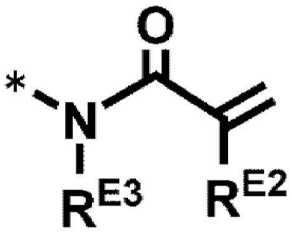
L^{Z2}는 알킬렌기, 아릴렌기, -CO-, -O-, 및 $-NR^{Z5}-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타낸다. R^{Z5}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z5}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z5}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

E^1은 하기 일반식 (Ea-1) 또는 (Ea-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[화학식 2]



(Ea-1)



(Ea-2)

일반식 (Ea-1) 및 (Ea-2) 중,

R^{E1} 및 R^{E2}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

R^{E3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

*는 결합 위치를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리머 (S)에 포함되는 모든 구성 단위에 대한, 상기 구성 단위 (a)의 물질량 기준의 함유량을 Wa로 하고, 상기 구성 단위 (b)의 물질량 기준의 함유량을 Wb로 하며, 상기 구성 단위 (z)의 물질량 기준의 함유량을 Wz로 한 경우, Wa, Wb 및 Wz가 각각, 0mol%≤Wa≤90mol%, 0mol%≤Wb≤90mol%, 0mol%<Wz<100mol%를 충족시키고, 또한 Wa와 Wb가 함께 0mol%인 것은 아닌, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 Wz가, 30mol%≤Wz≤95mol%를 충족시키는, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 (S)가, 추가로, 상기 구성 단위 (b)와는 상이한 구성 단위로서, 또한 수산기 결합성을 갖는 구성 단위 (c)를 갖는, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 폴리머 (S)에 포함되는 모든 구성 단위에 대한, 상기 구성 단위 (a)의 물질량 기준의 함유량을 Wa로 하고, 상기 구성 단위 (b)의 물질량 기준의 함유량을 Wb로 하며, 상기 구성 단위 (c)의 물질량 기준의 함유량을 Wc로 하고, 상기 구성 단위 (z)의 물질량 기준의 함유량을 Wz로 한 경우, Wa, Wb, Wc 및 Wz가 각각, 0mol%≤Wa≤90mol%, 0mol%≤Wb≤90mol%, 0mol%<Wc<90mol%, 0mol%<Wz<100mol%를 충족시키며, 또한 Wa와 Wb가 함께 0mol%인 것은 아닌, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 구성 단위 (c)가, 보론산기, 아이소사이아네이트기, 알데하이드기, 및 알콕시실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 (S)가, 상기 구성 단위 (a)와 상기 구성 단위 (b)와 상기 구성 단위 (z)를 갖는, 경화성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (Z-1) 중의 L^{Z1}이 w+1가의 지방족기를 나타내는, 경화성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (Z-1) 중의 L^{Z2}가 알킬렌기, -CO-, 및 -O-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타내는, 경화성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (Z-1) 중의 L^{Z1}과 L^{Z2}에 포함되는 탄소 원자수가 합계로 1~6인, 경화성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

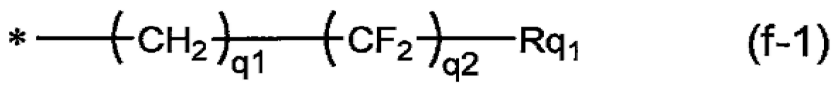
상기 구성 단위 (a)에 포함되는 불소 원자의 수가, 3개 이상 17개 이하인, 경화성 수지 조성물.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a)가, 하기 일반식 (f-1)로 나타나는 기를 갖는, 경화성 수지 조성물.

[화학식 3]



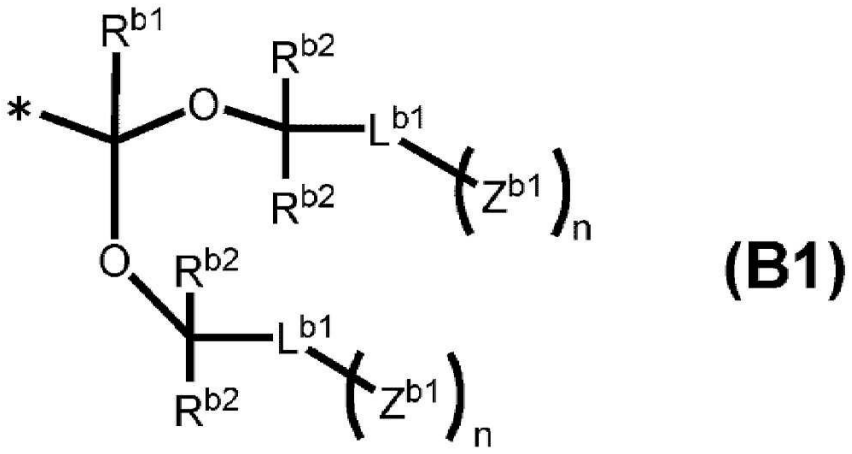
일반식 (f-1) 중, q1은 0~12의 정수를 나타내고, q2는 1~8의 정수를 나타내며, Rq_1은 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a)가, 하기 일반식 (B1)로 나타나는 기를 갖는, 경화성 수지 조성물.

[화학식 4]



(B1)

일반식 (B1) 중,

n은 1 이상의 정수를 나타낸다. 복수의 n은 동일해도 되고 상이해도 된다.

R^{b1}은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{b2}는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 복수의 R^{b2}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

L^{b1}은, n+1가의 연결기를 나타낸다. 복수의 L^{b1}은 동일해도 되고 상이해도 된다.

Z^{b1}은, 불소 원자를 함유하는 기를 나타낸다. 복수의 Z는 동일해도 되고 상이해도 된다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

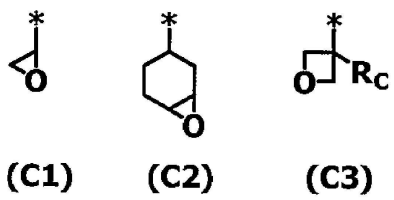
상기 구성 단위 (a)가, 퍼플루오로폴리에터기를 갖는, 경화성 수지 조성물.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구성 단위 (b)의 상기 양이온 중합성기가 하기 일반식 (C1)~(C3) 중 어느 하나로 나타나는 기인, 경화성 수지 조성물.

[화학식 5]



(C1) (C2) (C3)

일반식 (C1)~(C3) 중, *는 결합 위치를 나타낸다. 일반식 (C3) 중, R_C는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 (S)의 중량 평균 분자량이 5000~200000인, 경화성 수지 조성물.

청구항 17

기재와, 청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름.

청구항 18

기재와 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법으로서, 청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 상기 기재 상에 도포하여 도막을 형성하고, 상기 도막에 경화 처리를 실시함으로써 상기 하드 코트층을 형성하는, 하드 코트 필름의 제조 방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 경화 처리가, 광과 열에 의한 경화 처리인, 하드 코트 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 경화성 수지 조성물, 하드 코트 필름 및 하드 코트 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 경화성 수지 조성물은, 예를 들면 하드 코트층 형성용 조성물로서 이용할 수 있고, 기재(基材) 상에 도포하여 경화시킴으로써 하드 코트층을 형성할 수 있다. 예를 들면, 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 일렉트로 루미네선스 디스플레이(ELD)나 마이크로 LED(Light Emitting Diode), 마이크로 OLED(Organic Light Emitting Diode)와 같은 화상 표시 장치에서는, 표시 면에 대한 스크래치를 방지하기 위하여, 기재 상에 하드 코트층을 갖는 광학 필름(하드 코트 필름)을 마련하는 것이 적합하고, 하드 코트층의 형성을 위하여 경화성 수지 조성물이 이용되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 복수의 아크릴로일기를 갖는 구조 단위와 카복시기를 포함하는 구조 단위를 갖는 중합체, 및 용매를 함유하는 경화성 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2015-175923호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 종래의 경화성 수지 조성물을 경화시킴으로써 형성된 경화층은, 충분한 내찰상성이 얻어지지 않는 것을 알 수 있었다.

[0006] 본 발명의 과제는, 내찰상성이 우수한 경화층을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 하드 코트 필름 및 상기 하드 코트 필름의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

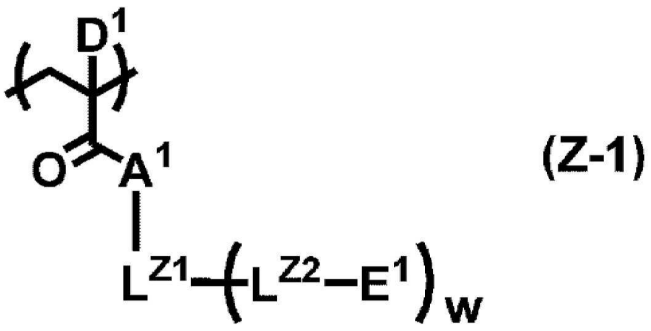
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 예의 검토하여, 하기 수단에 의하여 상기 과제를 해소할 수 있는 것을 알아냈다.

[0008] <1>

[0009] 불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a) 및 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성 단위와, 하기 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)를 갖는 폴리머 (S)를 포함하는 경화성 수지 조성물.

[0010] [화학식 1]



(Z-1)

[0011]

[0012] 일반식 (Z-1) 중,

[0013] D^1은 수소 원자, 메틸기, $-CH_2OR^{Z1}$ 또는 $-CH_2COOR^{Z2}$를 나타낸다. R^{Z1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z2}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0014] A^1은 -O- 또는 $-NR^{Z3}-$을 나타낸다. R^{Z3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0015] w는 2~5의 정수를 나타낸다.

[0016] L^{Z1}은 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 w+1가의 연결기를 나타낸다. 상기 지방족기에 포함되는 1개 이상의 $-CH_2-$는 각각 독립적으로 -CO-, -O- 또는 $-NR^{Z4}-$로 치환되어도 된다. R^{Z4}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z4}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z4}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0017] L^{Z2}는 알킬렌기, 아릴렌기, -CO-, -O-, 및 $-NR^{Z5}-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타낸다. R^{Z5}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z5}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z5}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0018] E^1은 하기 일반식 (Ea-1) 또는 (Ea-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0019] [화학식 2]

(Ea-1)

(Ea-2)

[0020]

[0021] 일반식 (Ea-1) 및 (Ea-2) 중,

[0022] R^{E1} 및 R^{E2}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0023] R^{E3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0024] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0025] <2>

[0026] 상기 폴리머 (S)에 포함되는 모든 구성 단위에 대한, 상기 구성 단위 (a)의 물질량 기준의 함유량을 Wa로 하고, 상기 구성 단위 (b)의 물질량 기준의 함유량을 Wb로 하며, 상기 구성 단위 (z)의 물질량 기준의 함유량을 Wz로 한 경우, Wa, Wb 및 Wz가 각각, 0mol%≤Wa≤90mol%, 0mol%≤Wb≤90mol%, 0mol%<Wz<100mol%를 충족시키고, 또한 Wa와 Wb가 함께 0mol%인 것은 아닌, <1>에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0027] <3>

[0028] 상기 Wz가, 30mol%≤Wz≤95mol%를 충족시키는, <2>에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0029] <4>

[0030] 상기 폴리머 (S)가, 추가로, 상기 구성 단위 (b)와는 상이한 구성 단위로서, 또한 수산기 결합성을 갖는 구성 단위 (c)를 갖는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0031] <5>

[0032] 상기 폴리머 (S)에 포함되는 모든 구성 단위에 대한, 상기 구성 단위 (a)의 물질량 기준의 함유량을 Wa로 하고, 상기 구성 단위 (b)의 물질량 기준의 함유량을 Wb로 하며, 상기 구성 단위 (c)의 물질량 기준의 함유량을 Wc로 하고, 상기 구성 단위 (z)의 물질량 기준의 함유량을 Wz로 한 경우, Wa, Wb, Wc 및 Wz가 각각, 0mol%≤Wa≤90mol%, 0mol%≤Wb≤90mol%, 0mol%<Wc<90mol%, 0mol%<Wz<100mol%를 충족시키며, 또한 Wa와 Wb가 함께 0mol%인 것은 아닌, <4>에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0033] <6>

[0034] 상기 구성 단위 (c)가, 보론산기, 아이소사이아네이트기, 알데하이드기, 및 알콕시실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는, <4> 또는 <5>에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0035] <7>

[0036] 상기 폴리머 (S)가, 상기 구성 단위 (a)와 상기 구성 단위 (b)와 상기 구성 단위 (z)를 갖는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0037] <8>

[0038] 상기 일반식 (Z-1) 중의 L^{Z1}이 w+1가의 지방족기를 나타내는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0039] <9>

[0040] 상기 일반식 (Z-1) 중의 L^{Z2}가 알킬렌기, -CO-, 및 -O-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타내는, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0041] <10>

[0042] 상기 일반식 (Z-1) 중의 L^{Z1}과 L^{Z2}에 포함되는 탄소 원자수가 합계로 1~6인, <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

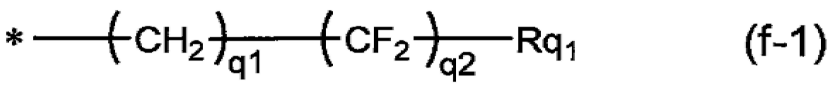
[0043] <11>

[0044] 상기 구성 단위 (a)에 포함되는 불소 원자의 수가, 3개 이상 17개 이하인, <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0045] <12>

[0046] 상기 구성 단위 (a)가, 하기 일반식 (f-1)로 나타나는 기를 갖는, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0047] [화학식 3]



(f-1)

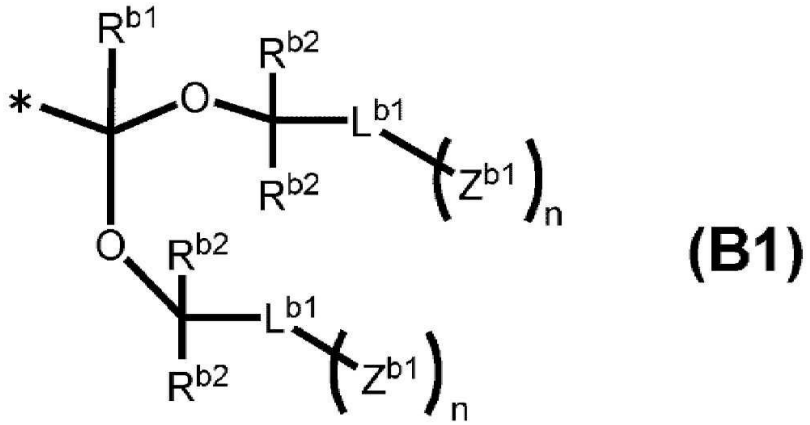
[0048]

[0049] 일반식 (f-1) 중, q1은 0~12의 정수를 나타내고, q2는 1~8의 정수를 나타내며, Rq_1은 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0050] <13>

[0051] 상기 구성 단위 (a)가, 하기 일반식 (B1)로 나타나는 기를 갖는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0052] [화학식 4]



(B1)

[0053]

[0054] 일반식 (B1) 중,

[0055] n은 1 이상의 정수를 나타낸다. 복수의 n은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0056] R^{b1}은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0057] R^{b2}는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 복수의 R^{b2}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0058] L^{b1}은, n+1가의 연결기를 나타낸다. 복수의 L^{b1}은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0059] Z^{b1}은, 불소 원자를 함유하는 기를 나타낸다. 복수의 Z는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0060] *는, 결합 위치를 나타낸다.

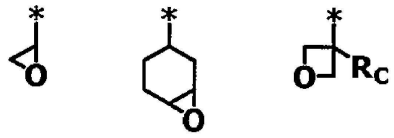
[0061] <14>

[0062] 상기 구성 단위 (a)가, 퍼플루오로폴리에터기를 갖는, <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0063] <15>

[0064] 상기 구성 단위 (b)의 상기 양이온 중합성기가 하기 일반식 (C1)~(C3) 중 어느 하나로 나타나는 기인, <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0065] [화학식 5]



(C1) (C2) (C3)

[0066]

[0067] 일반식 (C1)~(C3) 중, *는 결합 위치를 나타낸다. 일반식 (C3) 중, R_C는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0068] <16>

[0069] 상기 폴리머 (S)의 중량 평균 분자량이 5000~200000인, <1> 내지 <15> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0070] <17>

[0071] 기재와, <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름.

[0072] <18>

[0073] 기재와 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법으로서, <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물을 상기 기재 상에 도포하여 도막을 형성하고, 상기 도막에 경화 처리를 실시함으로써 상기 하드 코트층을 형성하는, 하드 코트 필름의 제조 방법.

[0074] <19>

[0075] 상기 경화 처리가, 광과 열에 의한 경화 처리인, <18>에 기재된 하드 코트 필름의 제조 방법.

발명의 효과

[0076] 본 발명에 의하면, 내찰상성이 우수한 경화층을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 하드 코트 필름 및 상기 하드 코트 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 본 명세서에 있어서, 수치가 물성값, 특성값 등을 나타내는 경우에, "(수치 1)~(수치 2)"라는 기재는 "(수치 1) 이상 (수치 2) 이하"의 의미를 나타낸다.

[0079] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"라는 기재는, "아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중 적어도 어느 하나"의 의미를 나타낸다. "(메트)아크릴산", "(메트)아크릴로일" 등도 동일하다.

[0080] 본 명세서에 있어서, 각 성분은, 각 성분에 해당하는 물질을 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 여기에서, 각 성분에 대하여 2종 이상의 물질을 병용하는 경우, 그 성분에 대한 함유량이란, 특별히 설명하지 않는 한, 병용한 물질의 합계의 함유량을 가리킨다.

[0081] 또, 본 명세서에 있어서 표기되는 2가의 기의 결합 방향은 특별히 한정되지 않는다.

[0082] [경화성 수지 조성물]

[0083] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 폴리머 (S)를 포함한다.

[0084] <폴리머 (S)>

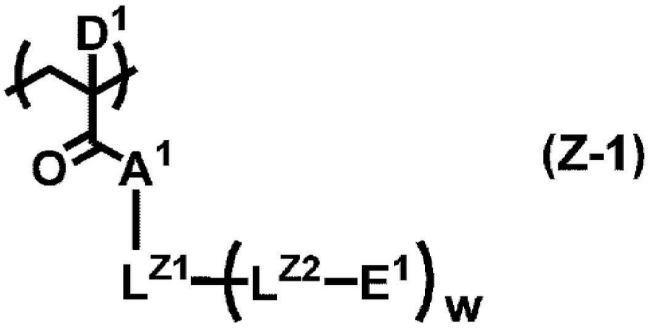
[0085] 폴리머 (S)는, 불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a) 및 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성 단위와, 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)를 갖는다.

[0086] 불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a)를, "구성 단위 (a)"라고도 부른다.

[0087] 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)를 "구성 단위 (b)"라고도 부른다.

[0088] 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)를 "구성 단위 (z)"라고도 부른다.

[0089] [화학식 6]



(Z-1)

[0090]

[0091] 일반식 (Z-1) 중,

[0092] D^1은 수소 원자, 메틸기, $-CH_2OR^{Z1}$ 또는 $-CH_2COOR^{Z2}$를 나타낸다. R^{Z1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z2}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0093] A^1은 -O- 또는 $-NR^{Z3}-$을 나타낸다. R^{Z3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0094] w는 2~5의 정수를 나타낸다.

[0095] L^{Z1}은 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 w+1가의 연결기를 나타낸다. 상기 지방족기에 포함되는 1개 이상의 $-CH_2-$는 각각 독립적으로 -CO-, -O- 또는 $-NR^{Z4}-$로 치환되어도 된다. R^{Z4}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z4}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z4}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0096] L^{Z2}는 알킬렌기, 아릴렌기, -CO-, -O-, 및 $-NR^{Z5}-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타낸다. R^{Z5}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z5}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z5}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0097] E^1은 하기 일반식 (Ea-1) 또는 (Ea-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0098] [화학식 7]

(Ea-1) (Ea-2)

[0099]

[0100] 일반식 (Ea-1) 및 (Ea-2) 중,

[0101] R^{E1} 및 R^{E2}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0102] R^{E3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0103] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0104] 폴리머 (S)는, 구성 단위 (z)를 갖고, 또한 구성 단위 (a)와 구성 단위 (b) 중 적어도 어느 하나를 갖는다. 즉, 폴리머 (S)는, 구성 단위 (a)와 구성 단위 (z)를 갖는 폴리머여도 되고, 구성 단위 (b)와 구성 단위 (z)를 갖는 폴리머여도 되며, 구성 단위 (a)와 구성 단위 (b)와 구성 단위 (z)를 갖는 폴리머여도 된다.

[0105] 폴리머 (S)에 있어서, 구성 단위 (a), 구성 단위 (b) 및 구성 단위 (z)는 서로 다른 구성 단위인 것이 바람직하다. 즉, 구성 단위 (a)는, 양이온 중합성기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구성 단위 (a)는, 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위가 아닌 것이 바람직하다. 구성 단위 (b)는, 불소 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구성 단위 (b)는, 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위가 아닌 것이 바람직하다. 구성 단위 (z)는, 불소 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구성 단위 (z)는, 양이온 중합성기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0106] 폴리머 (S)는 (메트)아크릴로일기 등의 라디칼 중합성기를 2개 이상 포함하는 구성 단위 (z)에 더하여, 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)를 갖는 경우, 양이온 경화 및 라디칼 경화의 더블 네트워크를 형성하기 때문에 높은 내찰상성이 얻어진다고 생각된다. 또, (메트)아크릴로일기 등의 라디칼 중합성기를 2개 이상 포함하는 구성 단위 (z)에 더하여, 불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a)를 갖는 경우, 불소 원자의 저표면 에너지의 효과에 의하여 최표면에 편재하고, 표면 라디칼 중합성 부위의 양을 늘림으로써 가교 밀도를 높여 내찰상성을 향상시키고 있다고 생각된다.

[0107] 폴리머 (S)에 포함되는 모든 구성 단위에 대한, 구성 단위 (a)의 물질량 기준의 함유량을 Wa로 하고, 구성 단위 (b)의 물질량 기준의 함유량을 Wb로 하며, 구성 단위 (z)의 물질량 기준의 함유량을 Wz로 한 경우, Wa, Wb 및 Wz가 각각, $0mol\% \leq Wa \leq 90mol\%$, $0mol\% \leq Wb \leq 90mol\%$, $0mol\% < Wz < 100mol\%$를 충족시키고, 또한 Wa와 Wb가 함께 0mol%인 것은 아닌 것이 바람직하다.

[0108] 내찰상성 향상의 관점에서, 폴리머 (S)가, 구성 단위 (a)와 구성 단위 (b)와 구성 단위 (z)를 갖는 것이 바람직하다. $0mol\% < Wa \leq 90mol\%$, $0mol\% < Wb \leq 90mol\%$, $0mol\% < Wz < 100mol\%$를 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0109] 내찰상성 향상의 관점에서, Wz가, $30mol\% \leq Wz \leq 95mol\%$를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0110] 폴리머 (S)의 주쇄 구조는 특별히 한정되지 않지만, (메트)아크릴 폴리머, 또는 (메트)아크릴아마이드 폴리머인 것이 바람직하다.

[0111] [불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a)]

[0112] 불소 원자를 포함하는 구성 단위 (a)에 대하여 설명한다.

[0113] 구성 단위 (a)에 포함되는 불소 원자의 수는, 3개 이상 17개 이하인 것이 바람직하다.

[0114] (불소 원자를 함유하는 기)

[0115] 구성 단위 (a)는, 불소 원자를 함유하는 기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0116] 불소 원자를 함유하는 기("불소 함유기"라고도 부른다.)는, 적어도 하나의 불소 원자를 포함하여 이루어지는 기이며, 예를 들면, 불소 원자, 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 유기기 등을 들 수 있다. 상기 유기기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1~20인 것이 바람직하고, 탄소수 2~15인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 4~10인 것이 더 바람직하고, 탄소수 4~8인 것이 특히 바람직하다. 상기 유기기는 직쇄 구조여도 되고 분기 구조여도 되며 환상 구조여도 된다. 상기 유기기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 알카인일기, 사이클로알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 및 이들 중 적어도 2개를 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있으며, 알킬기인 것이 바람직하다. 또, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 알카인일기, 사이클로알카인일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기는, 불소 원자 이외에 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0117] 불소 함유기는, 불소 원자를 갖는 지방족 탄화 수소기인 것이 바람직하다. 상기 지방족 탄화 수소기는, 산소 원자를 갖고 있어도 된다. 불소 함유기로서는, 예를 들면, 불소 원자 함유 알킬기, 불소 원자 함유 알킬기를 구성하는 $-CH_2-$ 중 1개 이상이 -O-로 치환된 것, 불소 원자 함유 알켄일기 등을 들 수 있다.

[0118] 여기에서, 불소 원자 함유 알킬기로서는, 알킬기를 구성하는 $-CH_2-$의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 알킬기나, 알킬기를 구성하는 일부의 탄소 원자가 불소 원자를 함유하는 치환기(예를 들면, $-CF_3$)를 갖는 것이어도

되지만, 알킬기를 구성하는 $-CH_2-$의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, $-(CF_2)_{fa}CF_3$이 보다 바람직하다. 또한, fa는, 0~12의 정수를 나타낸다.

[0119] 또, 불소 원자 함유 알킬기를 구성하는 $-CH_2-$의 1개 이상이 -O-로 치환된 것으로서는, 예를 들면, $-(CF_2)_{fb}OC(CF_3)_3$, $-CF_2CF_2O(CF_2CF_2O)_{fc}CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 등을 들 수 있다. 또한, fb는, 1~10의 정수를 나타내고, fc는, 1~10의 정수를 나타낸다.

[0120] 또, 불소 원자 함유 알켄일기로서는, 예를 들면, $-C(CF_3)=C(CF(CF_3)_2)_2$ 등을 들 수 있다.

[0121] 불소 원자를 갖는 지방족 탄화 수소기의 탄소수는 특별히 한정되지 않고, 1~30이 바람직하고, 3~20이 보다 바람직하며, 3~10이 더 바람직하다.

[0122] 불소 원자를 갖는 지방족 탄화 수소기에 포함되는 불소 원자의 수는 특별히 한정되지 않고, 1~30이 바람직하고, 5~25가 보다 바람직하며, 7~20이 더 바람직하다.

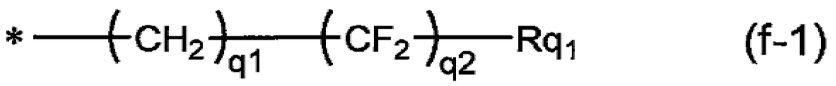
[0123] 불소 함유기는, 플루오로알킬기 또는 플루오로폴리에터기인 것이 바람직하다. 플루오로폴리에터기란, 복수의 불화 탄소기가 에터 결합으로 결합된 2가의 기이다. 플루오로폴리에터기는, 복수의 플루오로알킬렌기가 에터 결합으로 결합된 2가의 기인 것이 바람직하고, 복수의 퍼플루오로알킬렌기가 에터 결합으로 결합된 2가의 기(퍼플루오로폴리에터기)인 것이 바람직하다.

[0124] 불소 함유기는, 탄소수 1~20의 플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 2~15의 플루오로알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 4~10의 플루오로알킬기인 것이 더 바람직하고, 탄소수 4~8의 플루오로알킬기인 것이 특히 바람직하다.

[0125] 1개의 불소 함유기에 포함되는 불소 원자의 수는, 3개 이상 17개 이하인 것이 바람직하고, 5개 이상 15개 이하인 것이 보다 바람직하며, 9개 이상 13개 이하인 것이 더 바람직하다.

[0126] 불소 함유기는, 하기 일반식 (f-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하다. 즉, 구성 단위 (a)는, 하기 일반식 (f-1)로 나타나는 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0127] [화학식 8]



(f-1)

[0128]

[0129] 일반식 (f-1) 중, q1은 0~12의 정수를 나타내고, q2는 1~8의 정수를 나타내며, Rq_1은 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

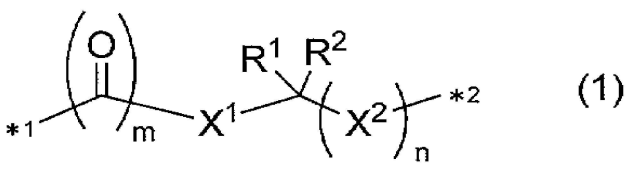
[0130] q1은 1~7의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 1~5의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하며, 1 또는 2를 나타내는 것이 더 바람직하다.

[0131] q2는 2~8의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 4~8의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하며, 4~6의 정수를 나타내는 것이 더 바람직하다.

[0132] Rq_1은 불소 원자를 나타내는 것이 바람직하다.

[0133] 구성 단위 (a)는, 하기 일반식 (1)로 나타나는 기를 포함해도 된다.

[0134] [화학식 9]



(1)

[0135]

[0136] 일반식 (1) 중,

[0137] X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0138] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^1 및 R^2 중 적어도 일방은 치환기를 나타낸다. R^1과 R^2는 결합하여 환을 형성해도 된다. R^1 및 R^2 중 적어도 일방은 구성 단위 (a)의 일반식 (1)로 나타나는 기 이외의 부분과 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0139] m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. 단, R^1 또는 R^2가 수소 원자를 나타내는 경우, n은 1을 나타낸다.

[0140] *1 및 *2는 결합 위치를 나타낸다.

[0141] 일반식 (1)로 나타나는 기는 산개열성기여도 된다. 산개열성기는, 산의 작용에 의하여 개열(開裂)하는 기이며, 전형적으로는 산의 작용에 의하여 개열하여 극성기(예를 들면, 하이드록시기, 카복시기, 케톤기 등)를 발생시키는 기이다.

[0142] 일반식 (1) 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, 산소 원자를 나타내는 것이 바람직하다.

[0143] 일반식 (1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^1 및 R^2가 치환기를 나타내는 경우의 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지의 어느 치환기여도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 알카인일기, 사이클로알카인일기, 아릴기, 헤테로환기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설폰일아미노기, 설파모일기, 카바모일기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로환 싸이오기, 인산 아마이드기, 하이드록시기, 머캅토기, 할로젠 원자, 사이아노기, 설포기, 카복시기, 나이트로기, 실릴기를 들 수 있다. 또, 이들 치환기가 1개 이상의 치환기를 더 가질 수 있는 경우는, 추가적인 치환기로서 상기한 치환기 등을 갖고 있어도 된다.

[0144] R^1 및 R^2가 치환기를 나타내는 경우의 치환기는, 유기기인 것이 바람직하며, 상기 유기기는 직쇄 구조여도 되고 분기 구조여도 되며 환상 구조여도 된다. 상기 유기기는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 알카인일기, 사이클로알카인일기, 아릴기, 알콕시기, 및 이들 중 적어도 2개를 조합하여 이루어지는 기가 보다 바람직하고, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 알콕시기인 것이 더 바람직하다. 상기 유기기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1~20인 것이 바람직하고, 1~10인 것이 보다 바람직하다. 상기 유기기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0145] 단, R^1 및 R^2 중 적어도 일방은 치환기를 나타낸다. 즉, R^1 및 R^2가 양방 모두 수소 원자를 나타내는 경우는 없다.

[0146] R^1과 R^2는 결합하여 환을 형성해도 되고, 상기 환은 탄소수 3~20의 지방족 탄화 수소환인 것이 바람직하며, 탄소수 4~12의 지방족 탄화 수소환인 것이 보다 바람직하다. 상기 지방족 탄화 수소환은 치환기를 갖고 있어도 된다. 또 상기 지방족 탄화 수소환은, 환원의 탄소-탄소 결합 사이에, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-, $-SO_2-$, -NR- 또는 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기를 갖고 있어도 된다. 상기 R은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0147] m은 0 또는 1을 나타내고, 0을 나타내는 것이 바람직하다.

[0148] n은 0 또는 1을 나타내고, 1을 나타내는 것이 바람직하다.

[0149] 일반식 (1) 중, *1 및 *2는 결합 위치를 나타낸다. *1 및 *2에는, 구성 단위 (a)의 일반식 (1)로 나타나는 기 이외의 부분 구조(수소 원자 등의 하나의 원자, 또는 불소 함유기나 폴리머 (S)의 주쇄 등의 복수의 원자로 이루어지는 원자단)가 결합한다.

[0150] 구성 단위 (a)가 불소 함유기와 산개열성기를 포함하는 경우, 구성 단위 (a)의 구체적인 양태로서는 이하의 양태를 들 수 있다.

[0151] 1) 일반식 (1) 중의 *2에 직접 또는 연결기를 통하여 불소 함유기가 결합하는 양태

[0152] 2) 일반식 (1) 중의 R^1 및 R^2 중 적어도 일방에 불소 함유기가 결합하는 양태

[0153] 3) 일반식 (1) 중의 *1에 직접 또는 연결기를 통하여 불소 함유기가 결합하는 양태

[0154] 상기 1), 3)에 있어서의 연결기로서는, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-, $-SO_2-$, -NR- 또는 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기를 들 수 있으며, -O- 또는 -S-가 바람직하다. 상기 R은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 상기 R이 치환기를 나타내는 경우의 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 아릴기 등을 들 수 있다.

[0155] 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 직쇄상, 탄소수 3~18의 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기가 더 바람직하다.

[0156] 아릴기로서는, 예를 들면, 탄소수 6~12의 아릴기를 들 수 있으며, 예를 들면, 페닐기, α-메틸페닐기, 및, 나프틸기를 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.

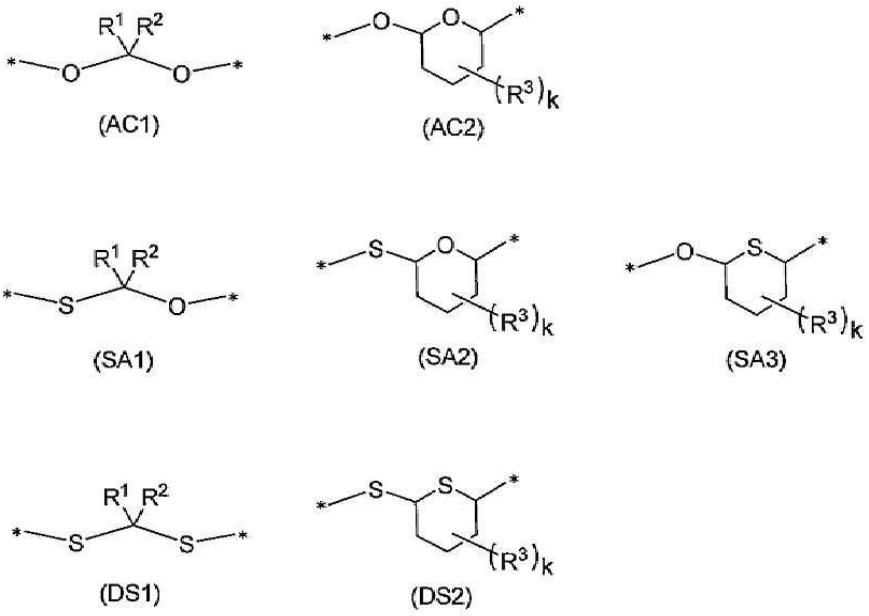
[0157] 구성 단위 (a)는, 아세탈 구조, 싸이오아세탈 구조 또는 다이싸이오아세탈 구조를 가져도 된다.

[0158] 아세탈 구조는 하기 일반식 (AC1) 또는 (AC2)로 나타나는 구조인 것이 바람직하다.

[0159] 싸이오아세탈 구조는 하기 일반식 (SA1), (SA2) 또는 (SA3)으로 나타나는 구조인 것이 바람직하다.

[0160] 다이싸이오아세탈 구조는 하기 일반식 (DS1) 또는 (DS2)로 나타나는 구조인 것이 바람직하다.

[0161] [화학식 10]



[0162]

[0163] 일반식 (AC1), (SA1) 및 (DS1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^1 및 R^2 중 적어도 일방은 치환기를 나타낸다. R^1과 R^2는 결합하여 환을 형성해도 된다. R^1 및 R^2 중 적어도 일방은 구성 단위 (a)의 일반식 (AC1), (SA1) 또는 (DS1)로 나타나는 구조 이외의 부분과 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0164] 일반식 (AC2), (SA2), (SA3) 및 (DS2) 중, R^3은 치환기를 나타내고, k는 0~3의 정수를 나타낸다. k가 2 또는 3을 나타내는 경우, 복수의 R^3은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0165] 일반식 (AC1), (AC2), (SA1), (SA2), (SA3), (DS1) 및 (DS2) 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0166] 일반식 (AC1), (SA1) 및 (DS1) 중, R^1 및 R^2는 각각 일반식 (1) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타내고, 구체예 및 바람직한 범위도 동일하다.

[0167] 일반식 (AC2), (SA2), (SA3) 및 (DS2) 중, R^3은 치환기를 나타내고, 구체예 및 바람직한 범위는, 일반식 (1) 중

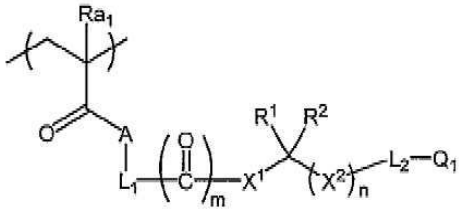
의 R^1 및 R^2가 치환기를 나타내는 경우의 치환기로서 든 것과 동일하다.

[0168] k는 0 또는 1을 나타내는 것이 바람직하다.

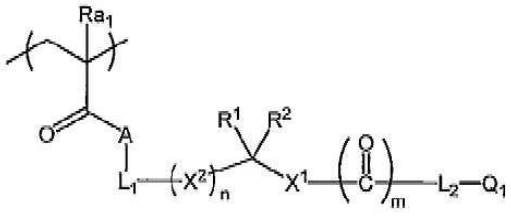
[0169] 폴리머 (S)가 (메트)아크릴 폴리머, (메트)아크릴아마이드 폴리머 등의 (메트)아크릴로일기를 갖는 모노머의 라디칼 중합에 의하여 합성되는 폴리머인 경우, 구성 단위 (a)는 하기 일반식 (A-1)~(A-5) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위여도 된다.

[0170] [화학식 11]

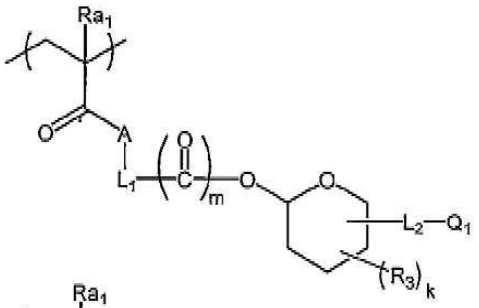
(A-1)



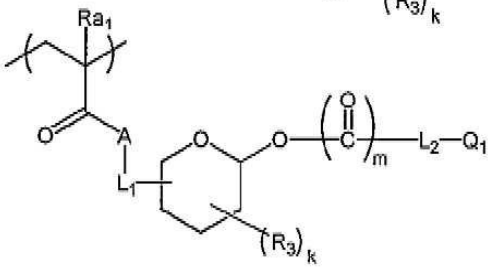
(A-2)



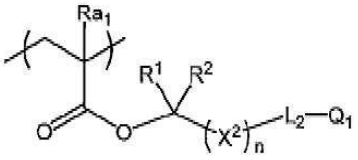
(A-3)



(A-4)



(A-5)



[0171]

[0172] 상기 일반식 중, Ra_1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. A는 -O- 또는 -NR-을 나타낸다. L_1은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Q_1은 불소 원자를 함유하는 기를 나타낸다. L_2는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. X^1, X^2, m, n, R^1 및 R^2는 각각 일반식 (1) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다. R^3 및 k는 각각 일반식 (AC2) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0173] 일반식 (A-1)~(A-4) 중, A는 -O- 또는 -NH-를 나타내고, -O-를 나타내는 것이 바람직하다.

[0174] 일반식 (A-1)~(A-4) 중, L_1은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L_1이 2가의 연결기를 나타내는 경우, -O-, -CO-, -COO-, -S-, $-SO_2-$, -NR-, 탄소수 1~20의 유기 연결기(예를 들면, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬렌기, 치환기를 가져도 되는 아릴렌기 등), 또는 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기 등을 들 수 있다. 상기 R은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 상기 R이 치환기를 나타내는 경우의 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 아릴기 등을 들 수 있다.

[0175] 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 직쇄상, 탄소수 3~18의 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기가 더 바람직하다.

[0176] 아릴기로서는, 예를 들면, 탄소수 6~12의 아릴기를 들 수 있으며, 예를 들면, 페닐기, α-메틸페닐기, 및, 나프틸기를 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.

[0177] L_1은 단결합, 또는, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -O-, -CO-, -COO-, -S- 혹은 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 탄소수 1~6의 알킬렌기, -O-, -CO-, -COO-, -S- 혹은 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기인 것이 보다 바람직하다.

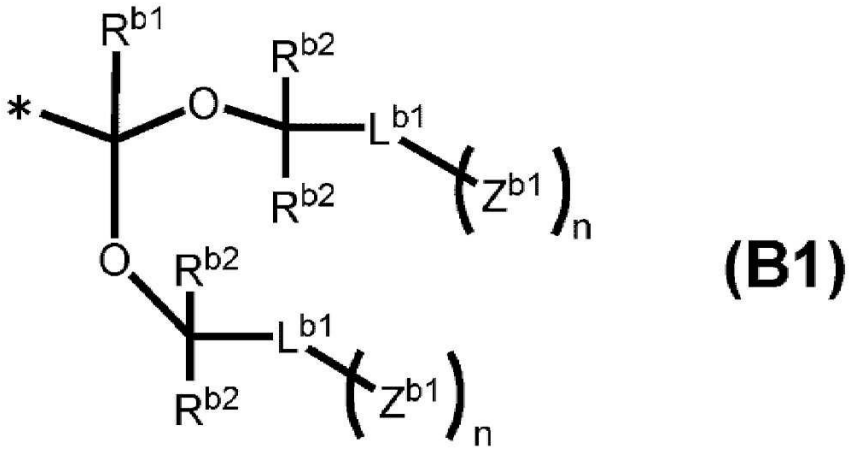
[0178] 일반식 (A-1)~(A-5) 중, Q_1은 불소 원자를 함유하는 기를 나타낸다. 불소 원자를 함유하는 기에 대해서는 상술한 것과 동일하다.

[0179] 일반식 (A-1)~(A-5) 중, L_2는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L_2가 2가의 연결기를 나타내는 경우의 구체예 및 바람직한 범위는 상기 L_1이 2가의 연결기를 나타내는 경우와 동일하다.

[0180] 상기 일반식 (A-1)~(A-5)에 있어서의 X^1, X^2, m, n, R^1 및 R^2는 각각 일반식 (1) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타내고, 구체예 및 바람직한 범위도 동일하다. 또, R^3 및 k는 각각 일반식 (AC2) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타내고, 구체예 및 바람직한 범위도 동일하다.

[0181] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층의 내찰상성을 더 향상시킬 수 있다는 이유에서, 구성 단위 (a)는, 하기 일반식 (B1)로 나타나는 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0182] [화학식 12]



(B1)

[0183]

[0184] 일반식 (B1) 중,

[0185] n은 1 이상의 정수를 나타낸다. 복수의 n은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0186] R^{b1}은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0187] R^{b2}는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 복수의 R^{b2}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0188] L^{b1}은, n+1가의 연결기를 나타낸다. 복수의 L^{b1}은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0189] Z^{b1}은, 불소 원자를 함유하는 기를 나타낸다. 복수의 Z는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0190] *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0191] 상기 일반식 (B1) 중, R^{b1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0192] R^{b1}의 일 양태가 나타내는 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지의 치환기를 들 수 있다.

[0193] 치환기로서는, 예를 들면, 산소 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 지방족 탄화 수소기, 및, 산소 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 방향족 탄화 수소기를 들 수 있으며, 보다 구체적으로는, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 아실옥시기 및, 이들을 조합한 기를 들 수 있다. 또한, 상기 치환기는, 치환기로 더 치환되어 있어도 된다.

[0194] 그중에서도, R^{b1}의 일 양태가 나타내는 치환기로서는, 탄소수 1~18의 지방족 탄화 수소기가 바람직하고, 탄소수 1~12의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~8의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~8의 분기상 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0195] 상기 일반식 (B1) 중, R^{b2}는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, 복수의 R^{b2}는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0196] R^{b2}의 일 양태가 나타내는 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지의 치환기를 들 수 있으며, 상기 일반식 (B1) 중의 R^{b1}의 일 양태가 나타내는 치환기로 예시한 기를 들 수 있다. 그중에서도, 탄소수 1~12의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~8의 분기상 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기인 것이 더 바람직하다.

[0197] R^{b2}는, 수소 원자를 나타내는 것이 바람직하다.

[0198] 상기 일반식 (B1) 중, L^{b1}은, n+1가의 연결기를 나타낸다. 단, 복수의 L^{b1}은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0199] n+1가의 연결기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~24의 n+1가의 탄화 수소기로서, 탄화 수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화 수소기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 산소 원자 또는 질소 원자를 포함하고 있어도 되는 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다.

[0200] n+1가의 연결기에 포함되는 탄소수는 특별히 한정되지 않고, 1~24가 바람직하며, 1~10이 보다 바람직하다.

[0201] n+1가의 연결기로서는, 2~4가의 연결기가 바람직하고, 2~3가의 연결기가 보다 바람직하며, 2가의 연결기가 더 바람직하다.

[0202] 2가의 연결기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 되는 2가의 탄화 수소기, 2가의 복소환기, -O-, -S-, -N(Q)-, -CO-, 또는, 이들을 조합한 기를 들 수 있다. Q는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0203] 2가의 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10(바람직하게는, 1~5)의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 알켄일렌기, 및, 탄소수 1~10의 알카인일렌기 등의 2가의 지방족 탄화 수소기; 아릴렌기 등의 2가의 방향족 탄화 수소기; 를 들 수 있다.

[0204] 2가의 복소환기로서는, 예를 들면, 2가의 방향족 복소환기를 들 수 있고, 구체적으로는, 피리딜렌기(피리딘-다이일기), 피리다진-다이일기, 이미다졸-다이일기, 싸이엔일렌(싸이오펜-다이일기), 퀴놀릴렌기(퀴놀린-다이일기) 등을 들 수 있다.

[0205] 또, 이들을 조합한 기로서는, 상술한, 2가의 탄화 수소기, 2가의 복소환기, -O-, -S-, -N(Q)-, 및, -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상을 조합한 기를 들 수 있고, 예를 들면, -O-2가의 탄화 수소기-, -(O-2가의 탄화 수소기)$_p$-O-(p는, 1 이상의 정수를 나타낸다), 및, -2가의 탄화 수소기-O-CO- 등을 들 수 있다.

[0206] 이들 2가의 연결기 중, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기쇄상의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 환상의 알킬렌기, 탄소수 6~12의 아릴렌기, 및, -O-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2 이상의 기를 조합한 2가의 연결기인 것이 바람직하다.

[0207] L^{b1}은 알킬렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0208] 2가의 탄화 수소기 및 2가의 복소환기가 갖고 있어도 되는 치환기, 및, Q로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 사이아노기, 카복시기, 알콕시카보닐기, 및, 하이드록시기를 들 수 있다.

[0209] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및, 아이오딘 원자를 들 수 있고, 불소 원자, 또는, 염소 원자가 바람직하다.

[0210] 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 직쇄상, 탄소수 3~18의 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기가 더 바람직하다.

[0211] 알콕시기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알콕시기가 보다 바람직하며, 메톡시기 또는 에톡시기가 더 바람직하다.

[0212] 아릴기로서는, 예를 들면, 탄소수 6~12의 아릴기를 들 수 있으며, 예를 들면, 페닐기, α-메틸페닐기, 및, 나프틸기를 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.

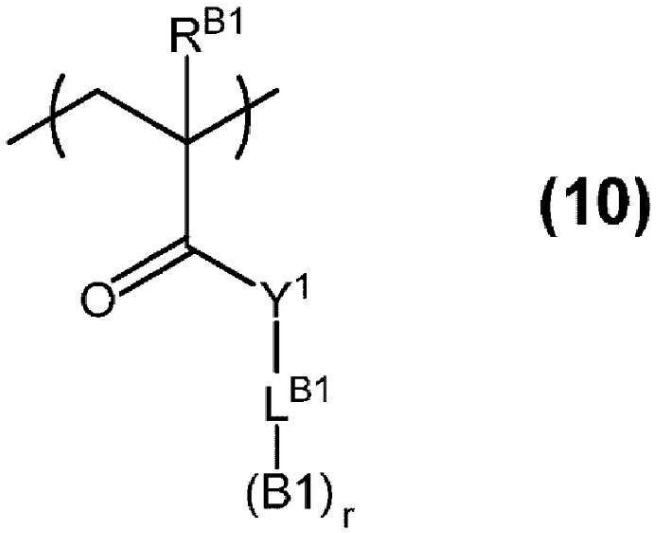
[0213] 아릴옥시기는, 방향족 복소환 옥시기여도 되고, 예를 들면, 페녹시기, 나프톡시기, 이미다조일옥시기, 벤즈이미다조일옥시기, 피리딘-4-일옥시기, 피리미딘일옥시기, 퀴나졸린일옥시기, 퓨린일옥시기, 및, 싸이오펜-3-일옥시기를 들 수 있다.

[0214] 알콕시카보닐기로서는, 예를 들면, 메톡시카보닐기, 및, 에톡시카보닐기를 들 수 있다.

[0215] 상기 일반식 (B1) 중, Z^{b1}은, 불소 원자를 함유하는 기를 나타낸다. 단, 복수의 Z^{b1}은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 불소 원자를 함유하는 기에 대해서는 상술한 것과 동일하다.

[0216] 구성 단위 (a)는, 하기 일반식 (10)으로 나타나는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0217] [화학식 13]



(10)

[0218]

[0219] 상기 일반식 (10) 중,

[0220] r은 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0221] R^{B1}은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0222] Y^1은 -O-, 또는, $-NR^Z-$를 나타낸다. R^Z는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0223] L^{B1}은 r+1가의 연결기를 나타낸다.

[0224] B1은, 상기 일반식 (B1)로 나타나는 기를 나타낸다. 단, 상기 일반식 (B1) 중의 *가, L^{B1}과의 결합 위치를 나타

내고, r이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 B1은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0225] 상기 일반식 (10) 중, R^{B1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0226] R^{B1}의 일 양태가 나타내는 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지의 치환기를 들 수 있으며, 상기 일반식 (B1) 중의 R^{b1}의 일 양태가 나타내는 치환기로 예시한 기를 들 수 있다. 그중에서도, 탄소수 1~12의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~8의 분기상 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기인 것이 더 바람직하다.

[0227] R^{B1}로서는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0228] 상기 일반식 (10) 중, Y^1은, -O-, 또는, $-NR^Z-$를 나타낸다. 단, R^Z는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0229] 여기에서, R^Z의 일 양태가 나타내는 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지의 치환기를 들 수 있으며, 상기 일반식 (B1) 중의 R^{b1}의 일 양태가 나타내는 치환기로 예시한 기를 들 수 있다. 그중에서도, 탄소수 1~12의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~8의 분기상 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기인 것이 더 바람직하다.

[0230] Y^1로서는, -O-, 또는, -NH-를 나타내는 것이 바람직하고, -O-를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0231] 상기 일반식 (10) 중, L^{B1}은, r+1가의 연결기를 나타낸다.

[0232] r+1가의 연결기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~24의 r+1가의 탄화 수소기로서, 탄화 수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화 수소기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 산소 원자 또는 질소 원자를 포함하고 있어도 되는 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다.

[0233] r+1가의 연결기에 포함되는 탄소수는 특별히 한정되지 않고, 1~24가 바람직하며, 1~10이 보다 바람직하다.

[0234] r+1가의 연결기로서는, 2~3가의 연결기가 바람직하고, 2가의 연결기가 보다 바람직하다.

[0235] 2가의 연결기로서는, 예를 들면, 상기 일반식 (B1) 중의 L^{b1}의 일 양태가 나타내는 2가의 연결기로 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0236] 상기 일반식 (10) 중, r은, 1 이상의 정수를 나타낸다. 그중에서도, 합성 적성의 관점에서, 1~3의 정수가 바람직하고, 1~2의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0237] 구성 단위 (a)는, 퍼플루오로폴리에터기를 갖고 있어도 된다.

[0238] 퍼플루오로폴리에터기는, 퍼플루오로알킬기가 에터 결합을 갖고 있는 경우를 가리키며, 1가여도 되고 2가 이상의 기여도 된다. 퍼플루오로폴리에터기는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며 환상이어도 된다. 퍼플루오로폴리에터기에 포함되는 탄소 원자수는 1~200이 바람직하고, 2~150이 보다 바람직하며, 3~100이 더 바람직하다.

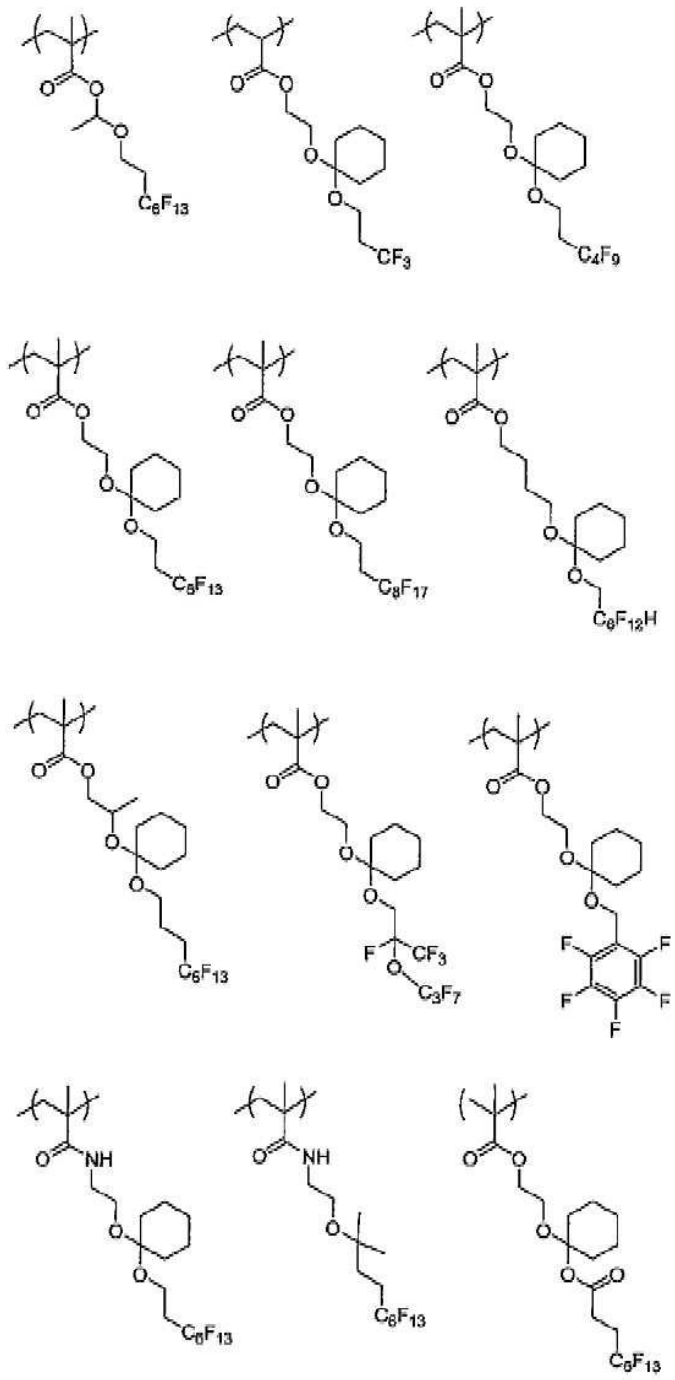
[0239] 퍼플루오로폴리에터기로서는, 예를 들면, $-(CF_2O)_{pf}-(CF_2CF_2O)_{qf}-$, $-[CF(CF_3)CF_2O]_{pf}-[CF(CF_3)]_{qf}-$, $-(CF_2CF_2CF_2O)_{pf}-$, $-(CF_2CF_2O)_{pf}-$ 등을 들 수 있다.

[0240] 상기 pf 및 qf는 각각 독립적으로 0~20의 정수를 나타낸다. 단 pf+qf는 1 이상의 정수이다.

[0241] pf 및 qf의 총계는 1~100이 바람직하고, 1~75가 보다 바람직하며, 3~50이 더 바람직하다.

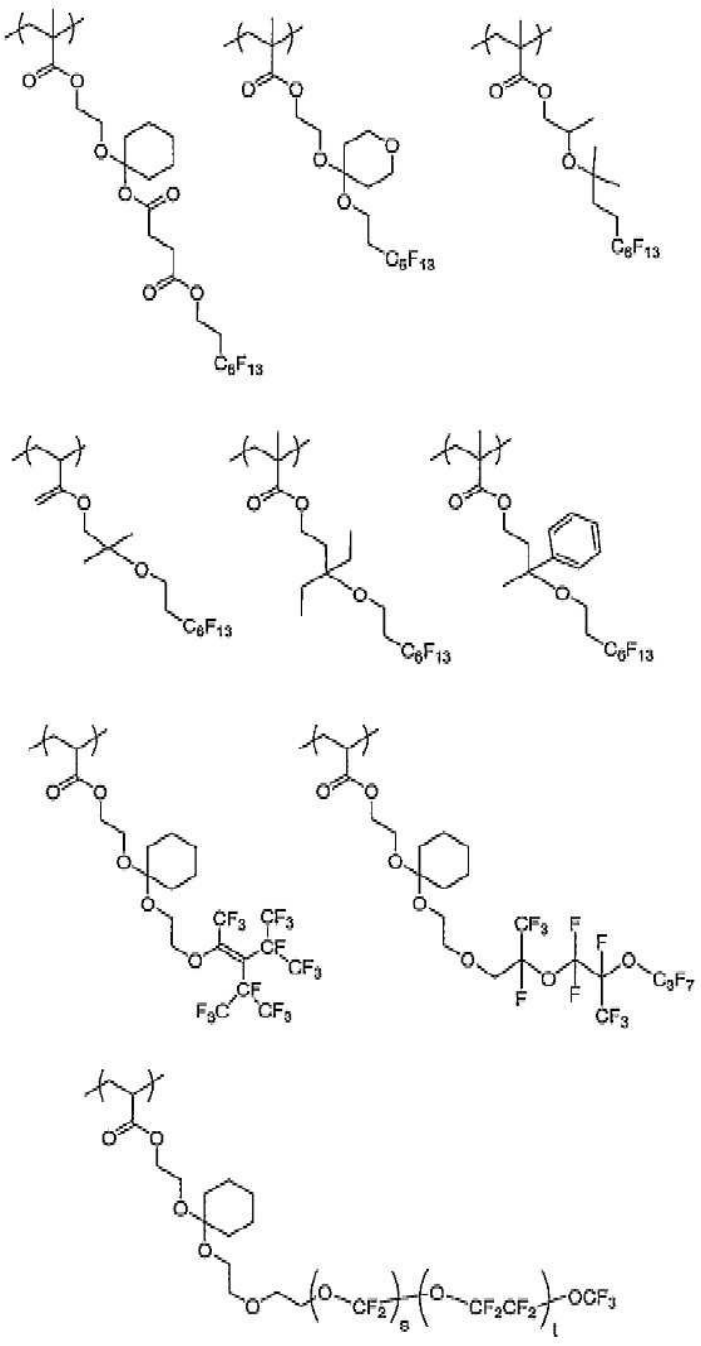
[0242] 구성 단위 (a)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 하기 s 및 t는 각각 독립적으로 0~10의 정수를 나타낸다. n은 0~10의 정수를 나타내며, 1~10의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 1~4의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0243] [화학식 14]



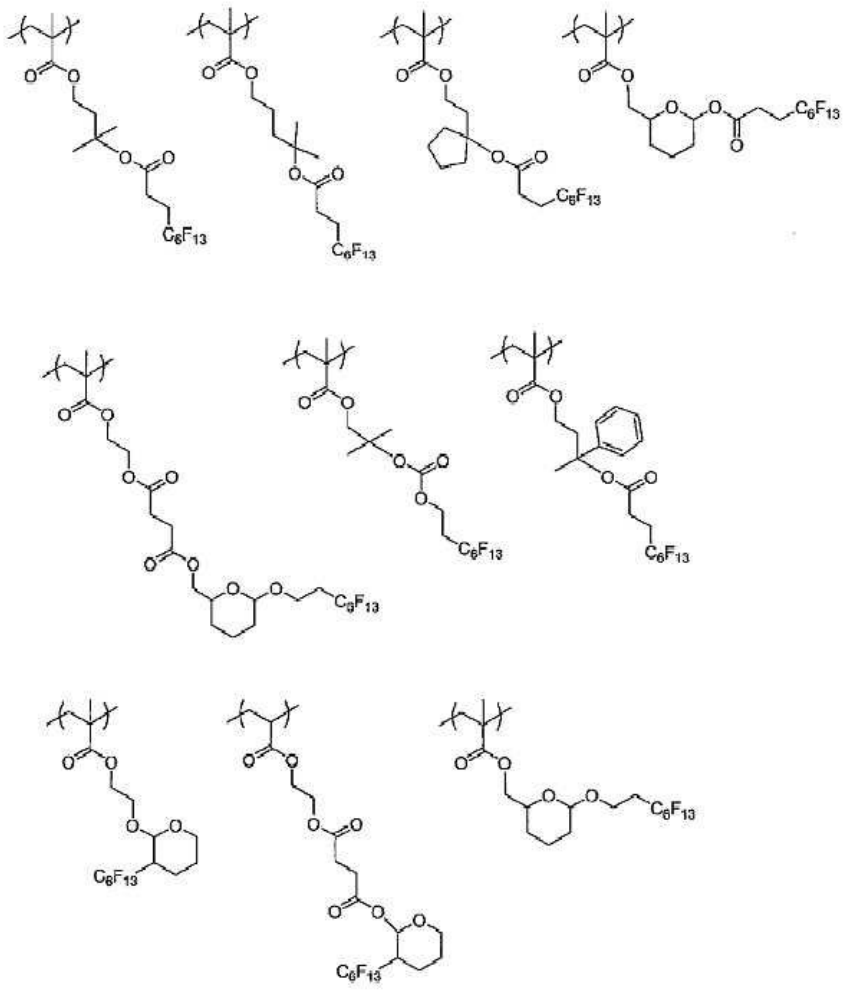
[0244]

[0245] [화학식 15]



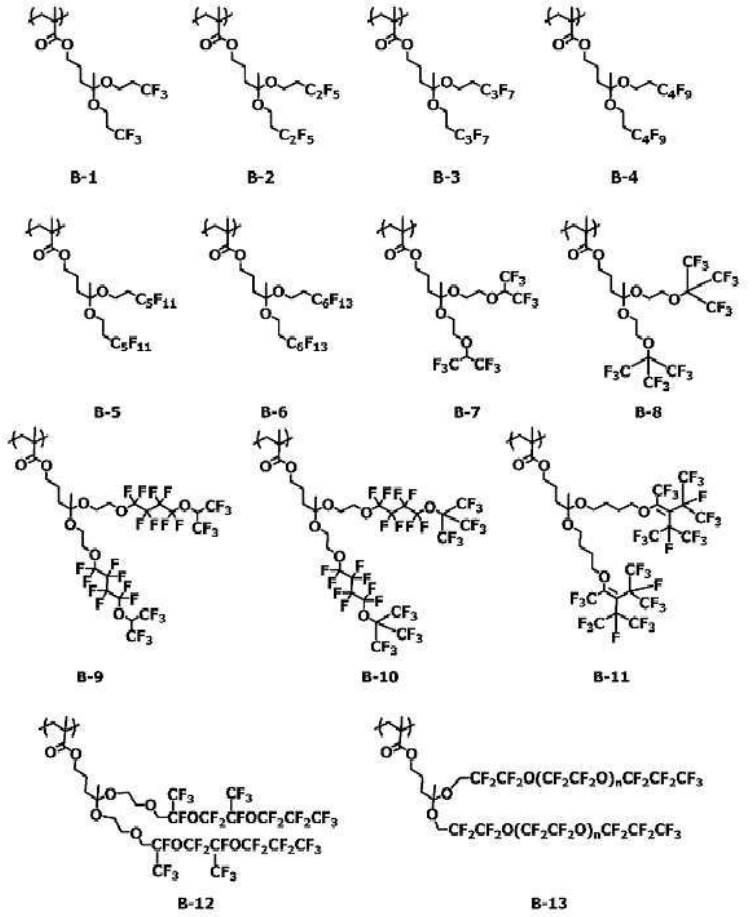
[0246]

[0247] [화학식 16]



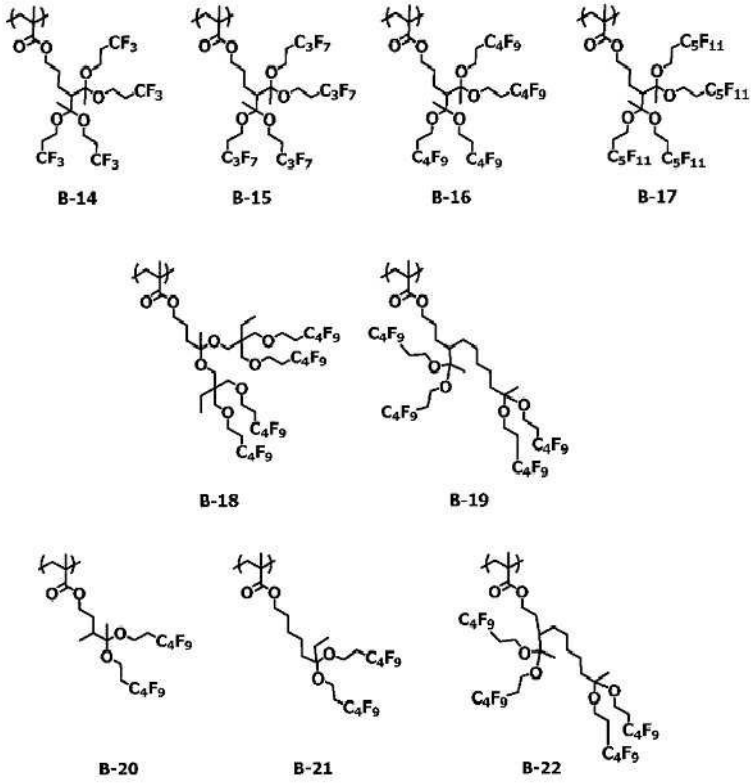
[0248]

[0249] [화학식 17]



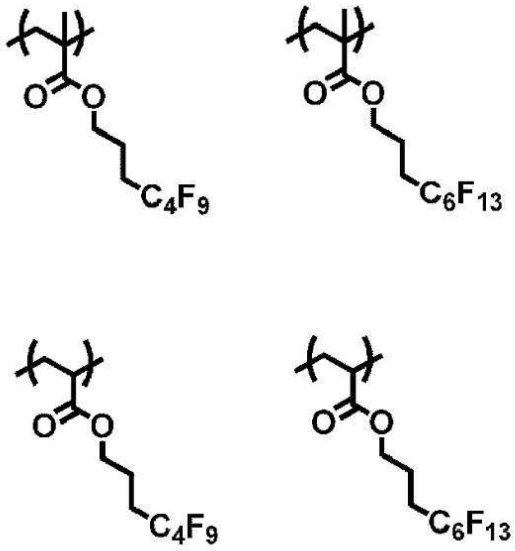
[0250]

[0251] [화학식 18]



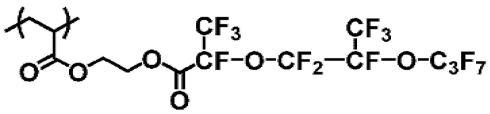
[0252]

[0253] [화학식 19]



[0254]

[0255] [화학식 20]



[0256]

[0257] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층의 내찰상성을 보다 향상시키는 관점에서, 폴리머(S)가 구성 단위 (a)를 포함하는 경우, 폴리머 (S) 중의 구성 단위 (a)의 함유량은, 폴리머 (S)에 포함되는 구성 단위의 전체에 대하여, 0몰% 초과 90몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이상 50몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 2몰% 이상 40몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 3몰% 이상 30몰% 이하인 것이 특히 바람직하며, 4몰% 이상 20몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 5몰% 이상 15몰% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0258] 〔양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)〕

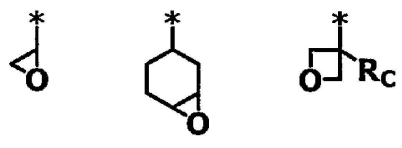
[0259] 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)에 대하여 설명한다.

[0260] 구성 단위 (b)의 양이온 중합성기는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 어느 양이온 중합성기여도 된다. 양이온 중합성기로서는, 예를 들면, 지환식 에터기, 환상 아세탈기, 환상 락톤기, 환상 싸이오에터기, 스파이로오쏘에스터기, 바이닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0261] 양이온 중합성기로서는, 지환식 에터기 또는 바이닐옥시기가 바람직하고, 에폭시기, 에폭시사이클로헥실기, 옥세탄일기 또는 바이닐옥시기가 보다 바람직하며, 에폭시기, 에폭시사이클로헥실기 또는 옥세탄일기가 더 바람직하고, 에폭시기 또는 에폭시사이클로헥실기가 가장 바람직하다. 또한, 상기한 각 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0262] 양이온 중합성기는 하기 식 (C1)~(C3) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0263] [화학식 21]



(C1) (C2) (C3)

[0264]

[0265] 식 (C1)~(C3) 중, *는 결합 위치를 나타낸다. 식 (C3) 중, R_C는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

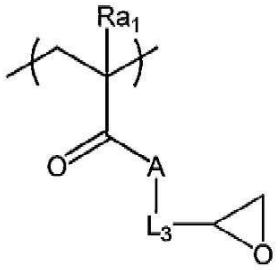
[0266] 식 (C3) 중의 R_C가 치환기를 나타내는 경우의 치환기는 특별히 한정되지 않지만, 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다.

[0267] R_C는 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

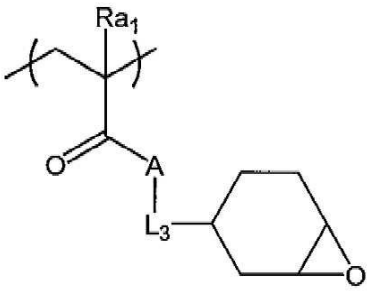
[0268] 폴리머 (S)가 (메트)아크릴 폴리머, (메트)아크릴아마이드 폴리머 등의 (메트)아크릴로일기를 갖는 모노머의 라디칼 중합에 의하여 합성되는 폴리머인 경우, 구성 단위 (b)는 하기 일반식 (CA-1)~(CA-3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0269] [화학식 22]

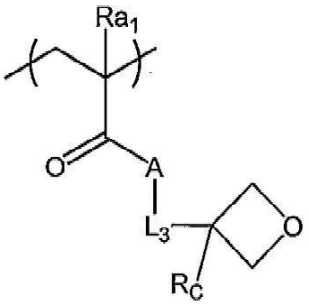
(CA-1)



(CA-2)



(CA-3)



[0270]

[0271] 일반식 (CA-1)~(CA-3) 중, Ra_1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. A는 -O- 또는 -NR-을 나타낸다. L_3은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 일반식 (CA-3) 중, R_C는 상기 식 (C3) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0272] 일반식 (CA-1)~(CA-3) 중, A는 -O- 또는 -NH-를 나타내고, -O-를 나타내는 것이 바람직하다.

[0273] 일반식 (CA-1)~(CA-3) 중, L_3은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0274] L_3이 2가의 연결기를 나타내는 경우, -O-, -CO-, -COO-, -S-, $-SO_2-$, -NR-, 탄소수 1~20의 유기 연결기(예를 들면, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬렌기, 치환기를 가져도 되는 아릴렌기 등), 또는 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기 등을 들 수 있다. 상기 R은 수소 원자 또는 치환기를

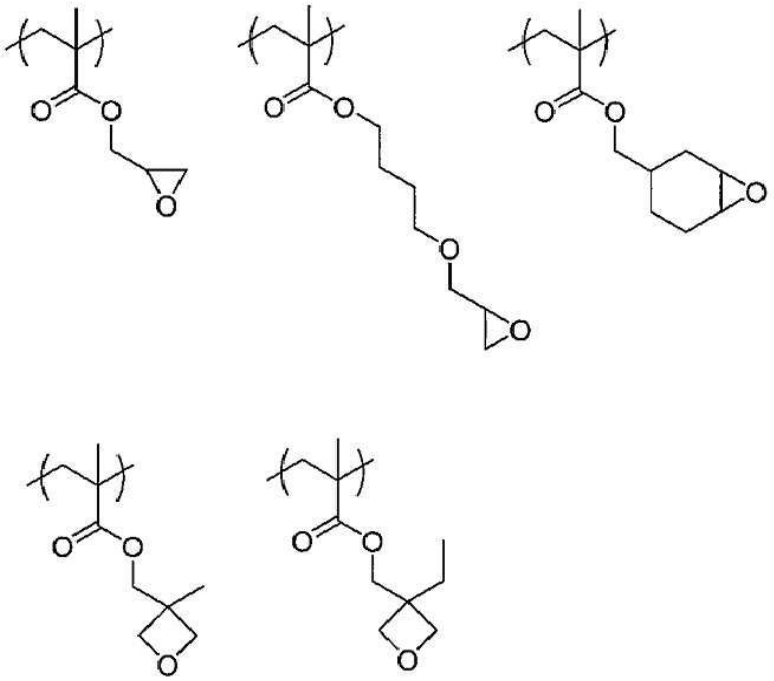
나타낸다.

[0275] L_3은 단결합, 또는, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -O-, -CO-, -COO-, -S- 혹은 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 탄소수 1~6의 알킬렌기, -O-, -CO-, -COO-, -S- 혹은 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기인 것이 보다 바람직하다.

[0276] 일반식 (CA-3) 중, R_C는 상기 식 (C3) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타내고, 구체예 및 바람직한 범위도 동일하다.

[0277] 양이온 중합성기를 포함하는 구성 단위 (b)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0278] [화학식 23]



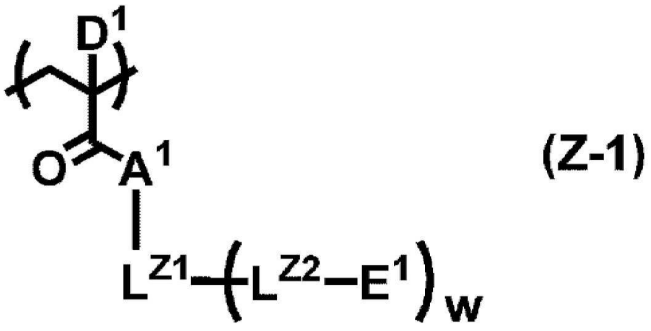
[0279]

[0280] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층의 내찰상성을 보다 향상시키는 관점에서, 폴리머 (S)가 구성 단위 (b)를 포함하는 경우, 폴리머 (S) 중의 구성 단위 (b)의 함유량은, 폴리머 (S)에 포함되는 구성 단위의 전체에 대하여, 0몰% 초과 90몰% 이하인 것이 바람직하고, 5몰% 이상 80몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10몰% 이상 70몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 20몰% 이상 60몰% 이하인 것이 특히 바람직하며, 30몰% 이상 50몰% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0281] 〔일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)〕

[0282] 일반식 (Z-1)로 나타나는 구성 단위 (z)에 대하여 설명한다.

[0283] [화학식 24]



(Z-1)

[0284]

[0285] 일반식 (Z-1) 중,

[0286] D^1은 수소 원자, 메틸기, $-CH_2OR^{Z1}$ 또는 $-CH_2COOR^{Z2}$를 나타낸다. R^{Z1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z2}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0287] A^1은 -O- 또는 $-NR^{Z3}$-을 나타낸다. R^{Z3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0288] w는 2~5의 정수를 나타낸다.

[0289] L^{Z1}은 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 w+1가의 연결기를 나타낸다. 상기 지방족기에 포함되는 1개 이상의 $-CH_2$-는 각각 독립적으로 -CO-, -O- 또는 $-NR^{Z4}$-로 치환되어도 된다. R^{Z4}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z4}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z4}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0290] L^{Z2}는 알킬렌기, 아릴렌기, -CO-, -O-, 및 $-NR^{Z5}$-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타낸다. R^{Z5}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{Z5}가 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{Z5}는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0291] E^1은 하기 일반식 (Ea-1) 또는 (Ea-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0292] [화학식 25]

[0293]

[0294] 일반식 (Ea-1) 및 (Ea-2) 중,

[0295] R^{E1} 및 R^{E2}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0296] R^{E3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0297] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0298] D^1은 수소 원자, 메틸기, $-CH_2OR^{Z1}$ 또는 $-CH_2COOR^{Z2}$를 나타낸다. R^{Z1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0299] D^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0300] A^1은 -O- 또는 $-NR^{Z3}$-을 나타낸다.

[0301] R^{Z3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0302] A^1은 -O- 또는 -NH-를 나타내는 것이 바람직하고, -O-를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0303] w는 2~4의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 2 또는 3을 나타내는 것이 보다 바람직하며, 2를 나타내는 것이

더 바람직하다.

[0304] R^{Z4}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0305] L^{Z1}은 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 w+1가의 연결기를 나타낸다. 상기 방향족기는, 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 6~10의 방향족 탄화 수소기인 것이 보다 바람직하다.

[0306] L^{Z1}은 w+1가의 지방족기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소수 1~10의 w+1가의 지방족 탄화 수소기를 나타내는 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~5의 w+1가의 지방족 탄화 수소기를 나타내는 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1~3의 w+1가의 지방족 탄화 수소기를 나타내는 것이 더 바람직하다. w+1가의 지방족 탄화 수소기는, 직쇄상 또는 분기쇄상인 것이 바람직하다. w+1가의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기로부터 임의의 w-1개의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기인 것이 바람직하다.

[0307] L^{Z2}는 알킬렌기, 아릴렌기, -CO-, -O-, 및 $-NR^{Z5}-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타낸다.

[0308] R^{Z5}는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0309] 상기 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 되며, 탄소수 1~10의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~3의 알킬렌기인 것이 더 바람직하다.

[0310] 상기 아릴기는, 탄소수 6~10의 아릴기인 것이 바람직하다.

[0311] L^{Z2}는 알킬렌기, -CO-, -O-, 및 $-NR^{Z5}-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타내는 것이 바람직하고, 알킬렌기, -CO-, 및 -O-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타내는 것이 보다 바람직하며, 알킬렌기 또는 단결합을 나타내는 것이 더 바람직하다.

[0312] 내찰상성이 향상된다는 이유에서, L^{Z1}과 L^{Z2}로 이루어지는 기($-L^{Z1}-(L^{Z2})_w-$)가 탄소 원자, 수소 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 이루어지는 것이 바람직하고, 탄소 원자 및 수소 원자로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. L^{Z1}과 L^{Z2}에 포함되는 탄소 원자수가 합계로 1~6인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하며, 1~4인 것이 더 바람직하고, 1~3인 것이 특히 바람직하다. L^{Z1}과 L^{Z2}에 포함되는 산소 원자수가 합계로 0~4인 것이 바람직하고, 0~2인 것이 보다 바람직하다.

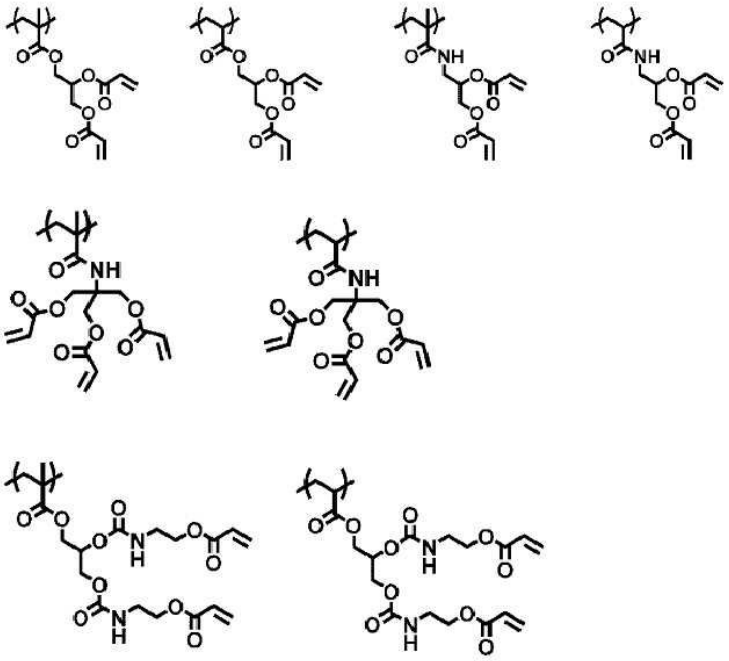
[0313] 일반식 (Ea-2) 중, R^{E3}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0314] E^1은 일반식 (Ea-1)로 나타나는 기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0315] 구성 단위 (z)의 E^1은 라디칼 중합성기인 것이 바람직하다.

[0316] 구성 단위 (z)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0317] [화학식 26]



[0318]

[0319] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층의 내찰상성을 보다 향상시키는 관점에서, 폴리머(S) 중의 구성 단위 (z)의 함유량은, 폴리머 (S)에 포함되는 구성 단위의 전체에 대하여, 0몰% 초과100몰% 미만인 것이 바람직하고, 20몰% 이상 97몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30몰% 이상 95몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 40몰% 이상 80몰% 이하인 것이 특히 바람직하며, 50몰% 이상 70몰% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0320] 폴리머 (S)는, 상기 구성 단위 (a)~(c)에 더하여, 임의의 다른 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0321] 〔수산기 결합성을 갖는 구성 단위 (c)〕

[0322] 폴리머 (S)는, 추가로, 구성 단위 (b)와는 상이한 구성 단위로서, 또한 수산기 결합성을 갖는 구성 단위 (c)를 갖고 있어도 된다.

[0323] 수산기 결합성을 갖는 구성 단위 (c)를, "구성 단위 (c)"라고도 부른다.

[0324] "수산기 결합성을 갖는다"란, 수산기에 결합할 수 있다는 의미이다.

[0325] 구성 단위 (c)는, 수산기 결합성을 갖는 기를 포함하는 것이 바람직하고, 수산기와 화학 결합 가능한 기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0326] 구성 단위 (c)는, 보론산기, 보론산 에스터기, 아이소사이아네이트기, 알데하이드기, 및 알콕시실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 것이 바람직하고, 보론산기, 보론산 에스터기, 및 아이소사이아네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 것이 보다 바람직하며, 보론산기 및 보론산 에스터기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 것이 더 바람직하다.

[0327] 상기 알콕시실릴기는, 탄소수 1~20의 알콕시실릴기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알콕시실릴기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~7의 알콕시실릴기가 더 바람직하고, 탄소수 1~4의 알콕시실릴기가 특히 바람직하다.

[0328] 구성 단위 (c)는, 하기 일반식 (BR-1) 또는 (BR-2)로 나타나는 기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0329] [화학식 27]

(BR-1) (BR-2)

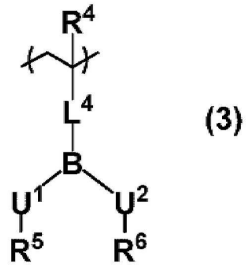
[0330]

[0331] 상기 일반식 (BR-1) 중, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기)를 나타낸다. 상기 알킬기는 치환기를 가져도 된다. 치환기로서는, 수소 원자를 제외한 1가의 비금속 원자단을 들 수 있고, 예를 들면, 상술한 일반식 (1) 중의 R^1 및 R^2가 치환기를 나타내는 경우의 치환기로서 든 것과 동일하다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0332] 상기 일반식 (BR-2) 중, E^{21} 및 E^{22}는 각각 독립적으로 -O- 또는 $-NR^{K1}-$을 나타낸다. R^{K1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. R^{K1}이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{K1}은 동일해도 되고 상이해도 된다. L^{31}은 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬렌기) 또는 아릴렌기(바람직하게는 탄소수 6~10의 아릴렌기)를 나타낸다. 상기 알킬렌기 및 상기 아릴렌기는 치환기를 가져도 된다. 치환기로서는, 수소 원자를 제외한 1가의 비금속 원자단을 들 수 있고, 예를 들면, 상술한 일반식 (1) 중의 R^1 및 R^2가 치환기를 나타내는 경우의 치환기로서 든 것과 동일하다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0333] 구성 단위 (c)는, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 것이 바람직하다.

[0334] [화학식 28]



(3)

[0335]

[0336] 일반식 (3) 중,

[0337] R^4는 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.

[0338] U^1 및 U^2는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCOO- 또는 -NH-를 나타낸다.

[0339] R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족 탄화 수소기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0340] R^5와 R^6은 결합해도 된다.

[0341] L^4는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0342] 일반식 (3) 중의 R^4는 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.

[0343] R^4가 나타내는 알킬기는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~7의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0344] R^4는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0345] 일반식 (3) 중의 U^1 및 U^2는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCOO- 또는 -NH-를 나타내고,

-O- 또는 -NH-를 나타내는 것이 바람직하며, -O-를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0346] 일반식 (3) 중의 R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족 탄화 수소기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^5와 R^6은 결합해도 된다.

[0347] R^5 및 R^6이 나타내는 지방족 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0348] R^5 및 R^6이 나타내는 지방족 탄화 수소기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기 또는 알카인일기를 들 수 있다.

[0349] 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~7의 알킬기가 더 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 특히 바람직하다.

[0350] 알킬기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트라이데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, 1-메틸뷰틸기, 아이소헥실기, 2-메틸헥실기 등의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 들 수 있다.

[0351] 사이클로알킬기는, 탄소수 3~20의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~15의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.

[0352] 사이클로알킬기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.

[0353] 알켄일기는, 탄소수 2~20의 알켄일기가 바람직하고, 탄소수 2~10의 알켄일기가 보다 바람직하며, 탄소수 2~7의 알켄일기가 더 바람직하고, 탄소수 2~4의 알켄일기가 특히 바람직하다.

[0354] 알켄일기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 바이닐기, 1-프로펜일기, 1-뷰텐일기, 1-메틸-1-프로펜일기 등의 직쇄상 또는 분기상의 알켄일기를 들 수 있다.

[0355] 사이클로알켄일기는, 탄소수 3~20의 사이클로알켄일기가 바람직하고, 탄소수 5~15의 사이클로알켄일기가 보다 바람직하다.

[0356] 사이클로알켄일기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 1-사이클로펜텐일기, 1-사이클로헥센일기 등을 들 수 있다.

[0357] 알카인일기는, 탄소수 2~20의 알카인일기가 바람직하고, 탄소수 2~10의 알카인일기가 보다 바람직하며, 탄소수 2~7의 알카인일기가 더 바람직하고, 탄소수 2~4의 알카인일기가 특히 바람직하다.

[0358] 알카인일기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 에타인일기, 1-프로파인일기, 1-뷰틴일기, 1-옥타인일기 등을 들 수 있다.

[0359] R^5 및 R^6이 나타내는 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0360] R^5 및 R^6이 나타내는 아릴기는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6~15의 아릴기가 보다 바람직하며, 탄소수 6~12의 아릴기가 더 바람직하다.

[0361] R^5 및 R^6이 나타내는 아릴기는, 예를 들면, 1개에서 4개의 벤젠환이 축합환을 형성한 것, 벤젠환과 불포화 5원환이 축합환을 형성한 것이어도 된다.

[0362] R^5 및 R^6이 나타내는 아릴기로서는, 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 인데닐기, 아세나뷰텐일기, 플루오렌일기, 피렌일기 등을 들 수 있다.

[0363] R^5 및 R^6이 나타내는 헤테로아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0364] R^5 및 R^6이 나타내는 헤테로아릴기로서는, 예를 들면, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 포함하는 복소 방향환 상의 수소 원자를 1개 제거하고, 헤테로아릴기로 한 것을 들 수 있다.

[0365] 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 포함하는 복소 방

향환으로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 피라졸, 이미다졸, 트라이아졸, 옥사졸, 아이소옥사졸, 옥사다이아졸, 싸이아졸, 싸이아다이아졸, 인돌, 카바졸, 벤조퓨란, 다이벤조퓨란, 싸이아나프텐, 다이벤조싸이오펜, 인다졸벤즈이미다졸, 안트라닐, 벤즈아이소옥사졸, 벤즈옥사졸, 벤조싸이아졸, 퓨린, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트라이아진, 퀴놀린, 아크리딘, 아이소퀴놀린, 프탈라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프틸리딘, 페난트롤린, 프테리딘 등을 들 수 있다.

[0366] R^5 및 R^6이 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 수소 원자를 제외한 1가의 비금속 원자단을 들 수 있고, 예를 들면, 상술한 일반식 (1) 중의 R^1 및 R^2가 치환기를 나타내는 경우의 치환기로서 든 것과 동일하다.

[0367] R^5 및 R^6은, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0368] R^5 및 R^6은 모두 수소 원자를 나타내거나, 또는 모두 알킬기를 나타내고, R^5와 R^6이 결합하고 있는(즉, R^5와 R^6이 알킬렌 연결기를 나타낸다) 것이 더 바람직하다.

[0369] 일반식 (3) 중의 L^4는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0370] L^4가 나타내는 2가의 연결기는, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, $-CONR^{13}-$, $-NR^{13}COO-$, $-CR^{13}N-$, 치환 혹은 무치환의 2가의 지방족기, 치환 혹은 무치환의 2가의 방향족기, 및, 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기를 나타내는 것이 바람직하다. R^{13}은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.

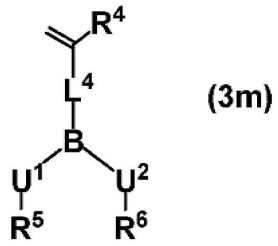
[0371] L^4가 치환 혹은 무치환의 2가의 지방족기를 포함하는 경우에는, 지방족기의 탄소수는 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~10인 것이 더 바람직하다.

[0372] L^4가 치환 혹은 무치환의 2가의 방향족기를 포함하는 경우에는, 방향족환의 수는 1~3이 바람직하고, 1~2가 보다 바람직하며, 1인 것이 더 바람직하다.

[0373] L^4는, -O-, -COO-, -OCO-, $-CONR^{13}-$, $-NR^{13}COO-$, 치환 혹은 무치환의 2가의 지방족기, 치환 혹은 무치환의 2가의 방향족기, 및, 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기인 것이 바람직하고, -O-, -COO-, -OCO-, 치환 혹은 무치환의 2가의 지방족기, 치환 혹은 무치환의 2가의 방향족기, 및, 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하며, -O-, -COO-, -OCO-, 치환 혹은 무치환의 알킬렌기, 치환 혹은 무치환의 아릴렌기, 및, 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 연결기인 것이 더 바람직하다.

[0374] 일반식 (3)으로 나타나는 반복 단위는, 하기 일반식 (3m)으로 나타나는 화합물을 중합함으로써 얻어진다.

[0375] [화학식 29]



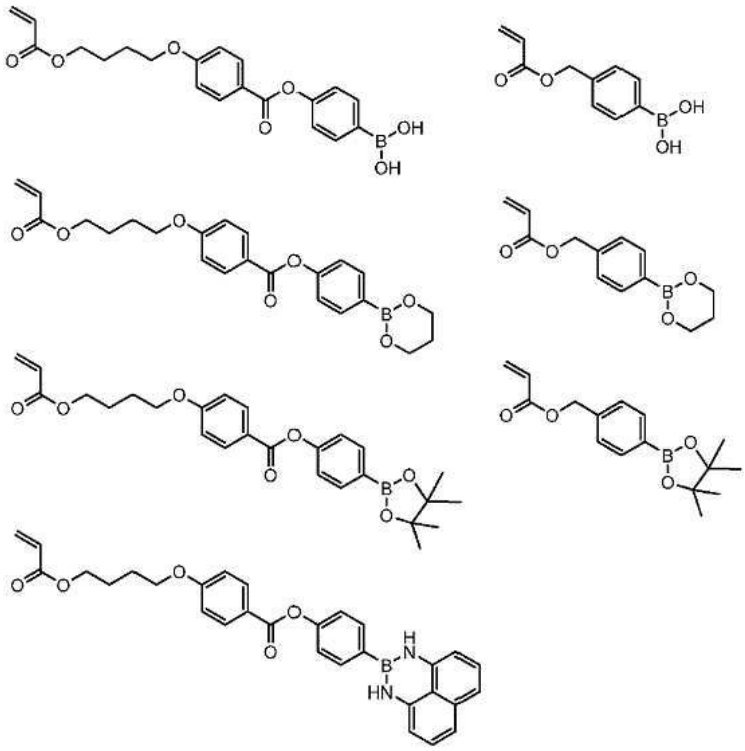
(3m)

[0376]

[0377] 일반식 (3m) 중, R^4, U^1, U^2, R^5, R^6 및 L^4는, 각각 일반식 (3) 중의 R^4, U^1, U^2, R^5, R^6 및 L^4와 동일한 의미를 나타내고, 각각에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위도 동일하다.

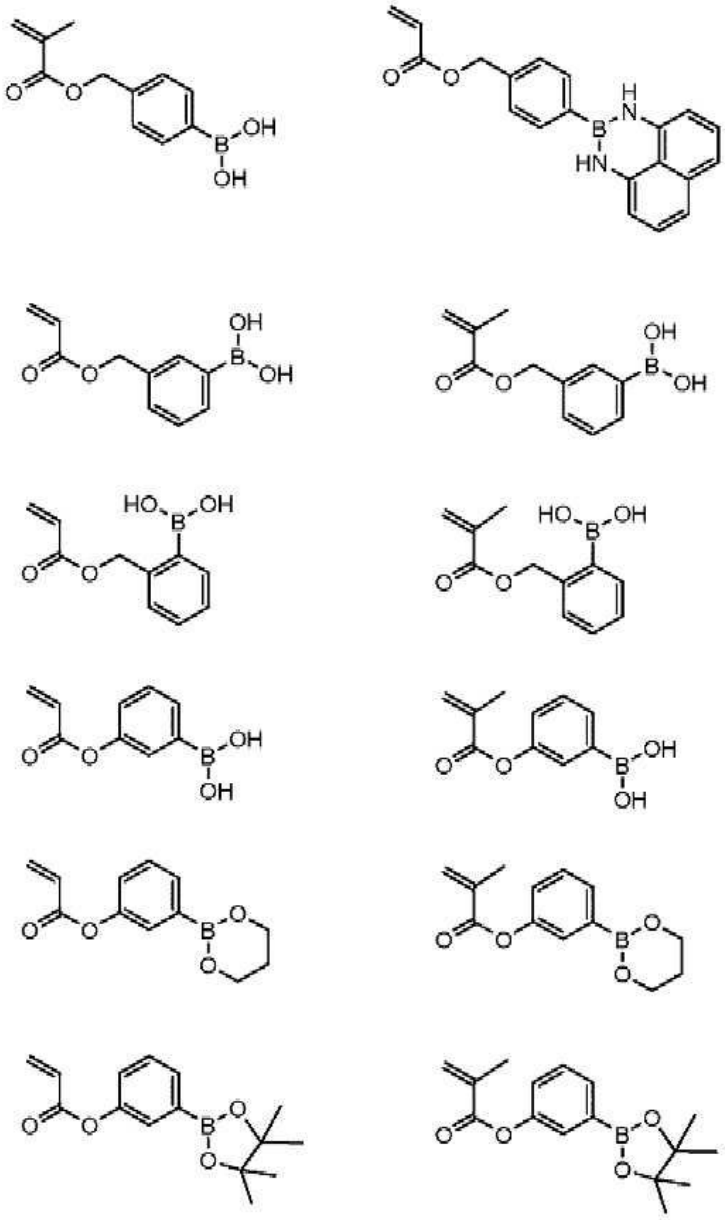
[0378] 일반식 (3)으로 나타나는 반복 단위를 형성할 수 있는 일반식 (3m)으로 나타나는 화합물의 구체예를 이하에 기재하지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0379] [화학식 30]



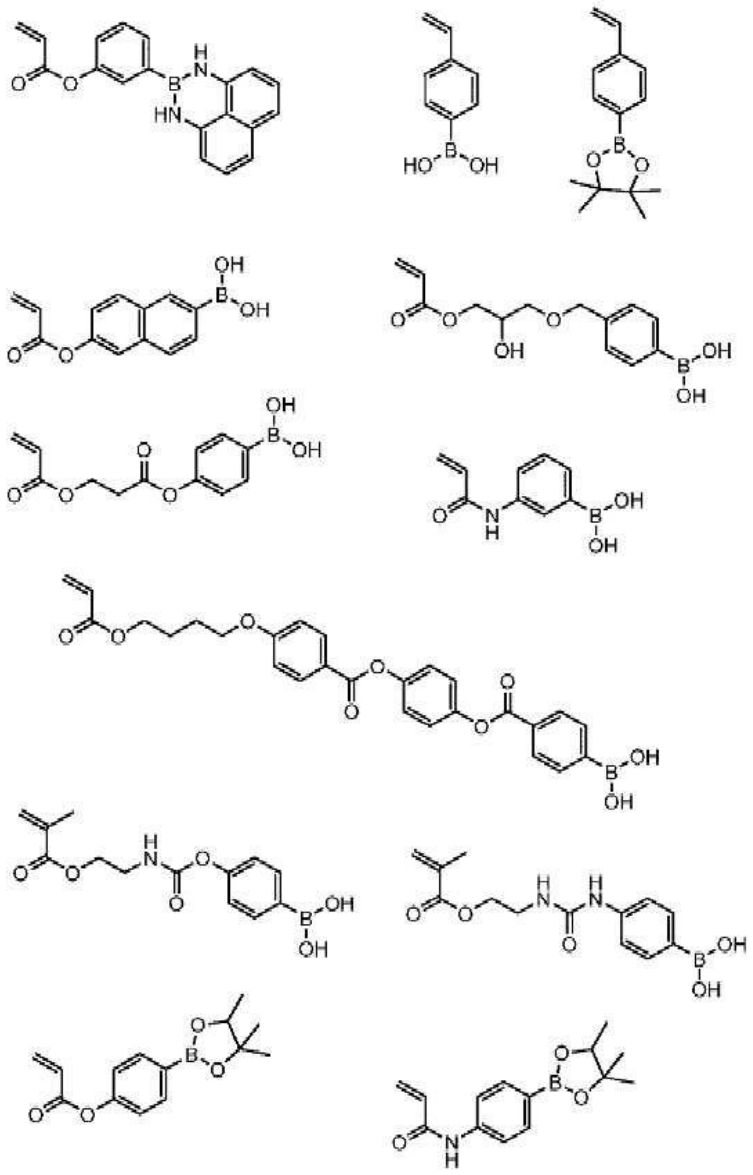
[0380]

[0381] [화학식 31]



[0382]

[0383] [화학식 32]



[0384]

[0385] 폴리머 (S)에 포함되는 모든 구성 단위에 대한, 구성 단위 (a)의 물질량 기준의 함유량을 Wa로 하고, 구성 단위 (b)의 물질량 기준의 함유량을 Wb로 하며, 구성 단위 (c)의 물질량 기준의 함유량을 Wc로 하고, 구성 단위 (z)의 물질량 기준의 함유량을 Wz로 한 경우, Wa, Wb, Wc 및 Wz가 각각, 0mol%≤Wa≤90mol%, 0mol%≤Wb≤90mol%, 0mol%<Wc<90mol%, 0mol%<Wz<100mol%를 충족시키며, 또한 Wa와 Wb가 함께 0mol%인 것은 아닌 것이 바람직하다.

[0386] 폴리머 (S)가 구성 단위 (c)를 포함하는 경우, 폴리머 (S) 중의 구성 단위 (c)의 함유량은, 폴리머 (S)에 포함되는 구성 단위의 전체에 대하여, 0몰% 초과 90몰% 이하인 것이 바람직하고, 5몰% 이상 85몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10몰% 이상 80몰% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0387] 폴리머 (S)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 중량 평균 분자량이 5000~200000인 것이 바람직하고, 8000~150000인 것이 보다 바람직하며, 10000~100000인 것이 더 바람직하다.

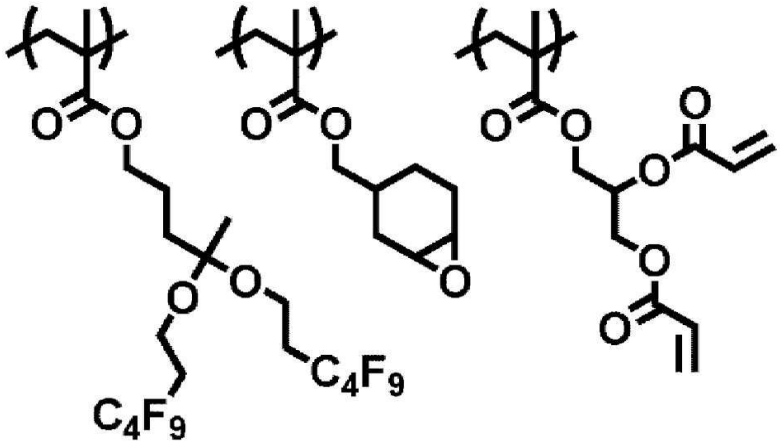
[0388] 폴리머 (S)의 분자량 분산도(Mw/Mn)는, 예를 들면 1.00~4.00이고, 바람직하게는 1.10~3.70이며, 보다 바람직하게는 1.20~3.00이고, 더 바람직하게는 1.20~2.50이다. Mw는 중량 평균 분자량을 나타내고, Mn은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0389] 폴리머 (S)의 중량 평균 분자량, 분자량 분산도는, 특별히 설명하지 않는 한, GPC의 측정값(폴리스타이렌 환산)이다. 중량 평균 분자량은, 구체적으로는 장치로서 HLC-8220(도소 주식회사제)을 준비하여, 용리액으로서 테

트라하이드로퓨란을 이용하고, 칼럼으로서 TSKgel(등록 상표) G3000HXL+TSKgel(등록 상표) G2000HXL을 이용하며, 온도 23℃, 유량 1mL/min의 조건하, 시차 굴절률(RI) 검출기를 이용하여 측정한다.

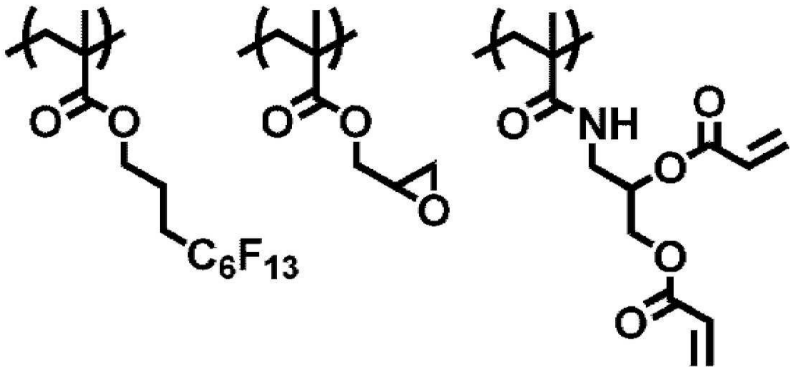
[0390] 폴리머 (S)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0391] [화학식 33]



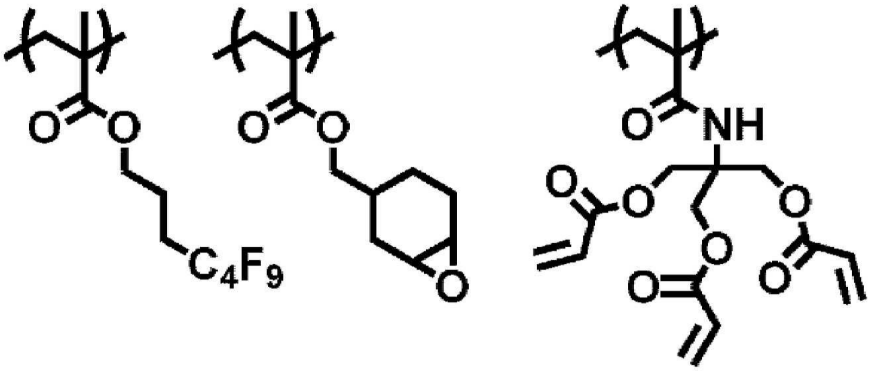
[0392]

[0393] [화학식 34]



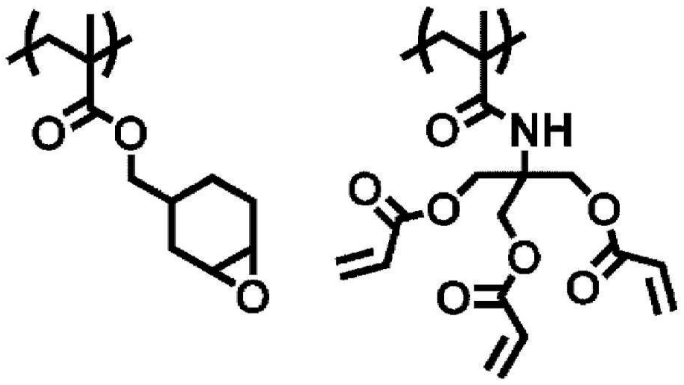
[0394]

[0395] [화학식 35]



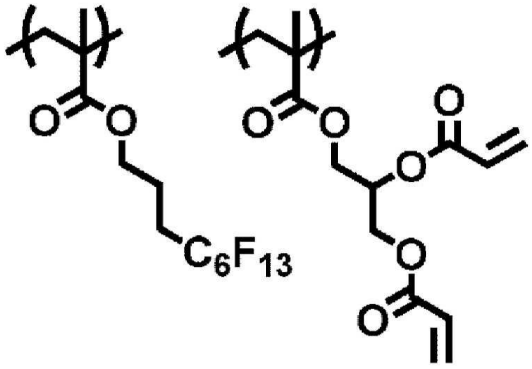
[0396]

[0397] [화학식 36]



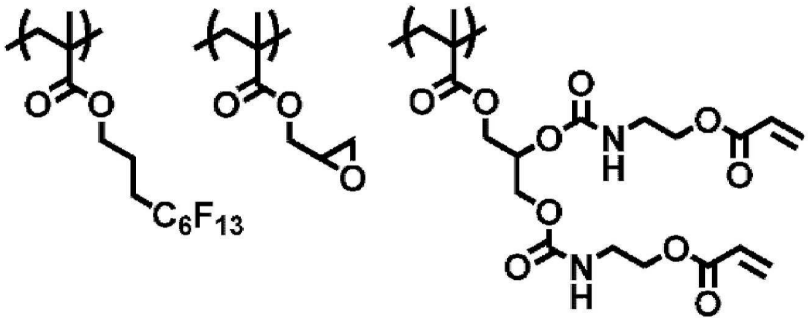
[0398]

[0399] [화학식 37]



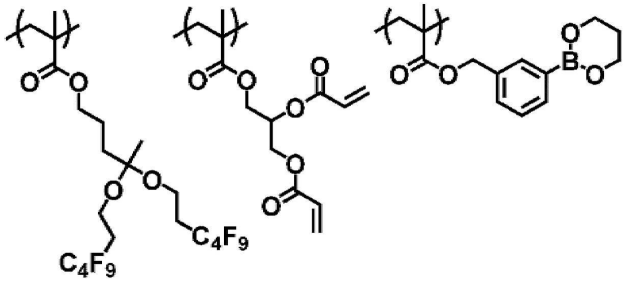
[0400]

[0401] [화학식 38]



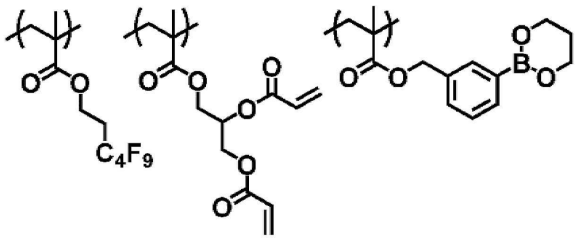
[0402]

[0403] [화학식 39]



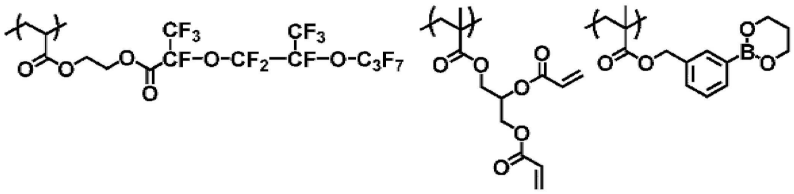
[0404]

[0405] [화학식 40]



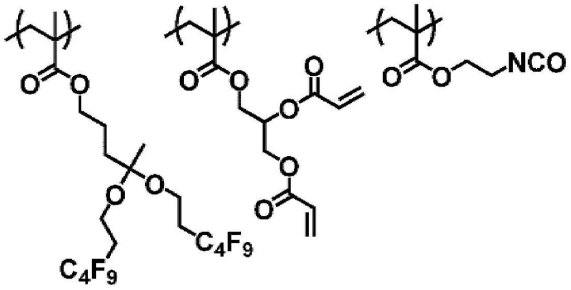
[0406]

[0407] [화학식 41]



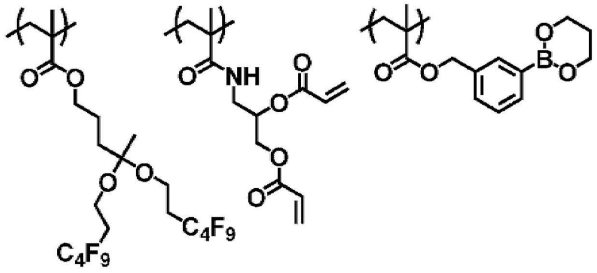
[0408]

[0409] [화학식 42]



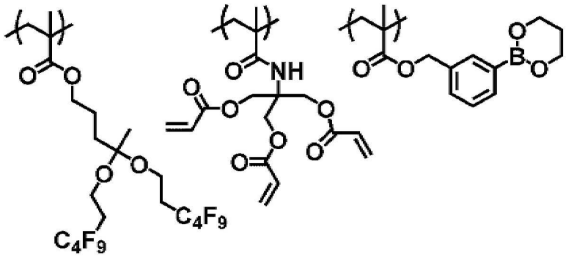
[0410]

[0411] [화학식 43]



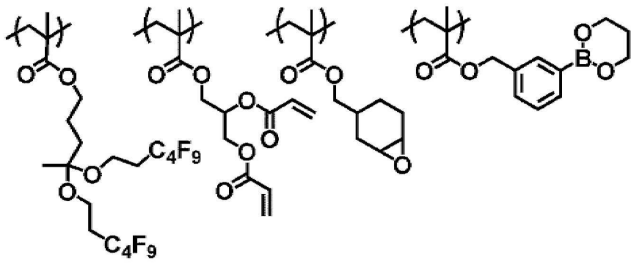
[0412]

[0413] [화학식 44]



[0414]

[0415] [화학식 45]



[0416]

[0417] <폴리머 (S)의 제조 방법>

[0418] 폴리머 (S)는 공지의 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0419] 예를 들면, 상술한 불소 원자를 함유하는 기를 포함하는 모노머, 상술한 양이온 중합성기를 포함하는 모노머, 상술한 라디칼 중합성기를 포함하는 모노머, 및 임의의 그 외의 모노머를 혼합하고, 유기 용매 중에서, 라디칼 중합 개시제를 이용하여 중합함으로써 제조할 수 있다. 라디칼 중합 시에는 구성 단위 (z)의 라디칼 중합성기의 반응을 방지하기 위하여 공지의 방법에 의하여 보호하는 것이 바람직하다.

[0420] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 폴리머 (S)의 함유율은 특별히 한정되지 않고, 경화성 수지 조성물의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0421] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는, 폴리머 (S)를 주성분으로서 이용할 수도 있고, 첨가제로서 이용할 수도 있다. 주성분이란, 경화성 수지 조성물에 포함되는 고형분 중, 가장 함유율이 높은 성분이다. 첨가제란, 경화성 수지 조성물에 포함되는 고형분 중, 주성분이 아닌 성분이다.

[0422] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 하드 코트층 형성용 조성물로서 이용하고, 또한 폴리머 (S)를 주성분으로서 이용하는 경우, 폴리머 (S)의 함유율은, 하드 코트층 형성용 조성물(경화성 수지 조성물) 중의 전고형분에 대하여, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리머 (S)의 함유율의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 98질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 97질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0423] 또한, 전고형분이란 용매 이외의 전체 성분이다.

[0424] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 하드 코트층 형성용 조성물로서 이용하고, 또한 폴리머 (S)를 첨가제로서 이용하는 경우, 폴리머 (S)의 함유율은, 하드 코트층 형성용 조성물(경화성 수지 조성물) 중의 전고형분에 대하여, 예를 들면, 0.001~10질량%로 할 수 있고, 0.01~7질량%로 할 수도 있으며, 0.1~5질량%로 할 수도 있고, 0.1~3질량%로 할 수도 있다.

[0425] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중, 폴리머 (S)는 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다.

[0426] 이하, 본 발명의 경화성 수지 조성물(바람직하게는 하드 코트층 형성용 조성물)이 포함해도 되는 그 외의 성분에 대하여 설명한다.

[0427] (양이온 중합성기를 갖는 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1))

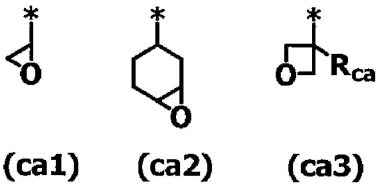
[0428] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 양이온 중합성기를 갖는 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)("폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)"이라고도 한다.)을 포함할 수 있다.

[0429] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)에 있어서의 양이온 중합성기는 특별히 한정되지 않고, 공지의 어느 양이온 중합성기여도 된다. 양이온 중합성기로서는, 예를 들면, 지환식 에터기, 환상 아세탈기, 환상 락톤기, 환상 싸이오에터기, 스파이로오쏘에스터기, 바이닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0430] 양이온 중합성기로서는, 지환식 에터기 또는 바이닐옥시기가 바람직하고, 에폭시기, 에폭시사이클로헥실기, 옥세탄일기 또는 바이닐옥시기가 보다 바람직하며, 에폭시기, 에폭시사이클로헥실기 또는 옥세탄일기가 더 바람직하고, 에폭시기 또는 에폭시사이클로헥실기가 가장 바람직하다. 또한, 상기한 각 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0431] 양이온 중합성기는 하기 식 (ca1)~(ca3) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0432] [화학식 46]



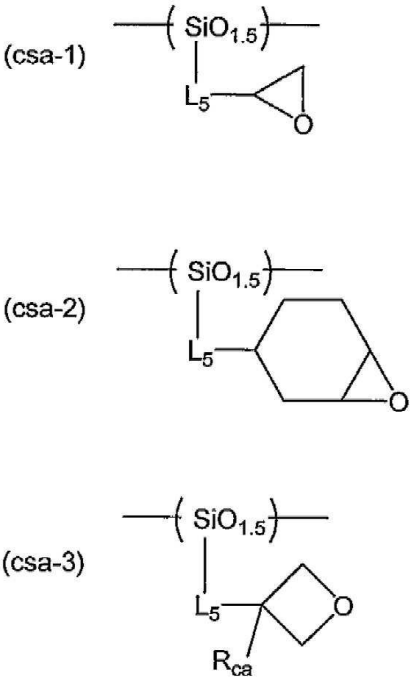
[0433]

[0434] 식 (ca1)~(ca3) 중, *는 결합 위치를 나타낸다. 식 (ca3) 중, R_{ca}는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0435] 식 (ca) 중의 R_{ca}가 치환기를 나타내는 경우의 치환기의 구체예 및 바람직한 범위는 상술한 식 (C3) 중의 R_C가 치환기를 나타내는 경우의 치환기와 동일하다.

[0436] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)은, 하기 일반식 (csa-1)~(csa-3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0437] [화학식 47]



[0438]

[0439] 일반식 (csa-1)~(csa-3) 중, L_5는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 일반식 (csa-3) 중, R_{ca}는 식 (ca3) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0440] "$SiO_{1.5}$"는, 폴리실세스퀴옥세인 중의 실록세인 결합(Si-O-Si)에 의하여 구성되는 구조 부분(실세스퀴옥세인 단위)을 나타낸다.

[0441] 폴리실세스퀴옥세인이란, 가수분해성 3관능 실레인 화합물에서 유래하는 실록세인 구성 단위를 갖는 네트워크형 폴리머 또는 다면체 클러스터이며, 실록세인 결합에 의하여, 랜덤 구조, 래더 구조, 케이지 구조 등을 형성할 수 있다.

[0442] 이하, 본 명세서에 기재되어 있는 "$SiO_{1.5}$"도 상기와 동일하다.

[0443] 일반식 (csa-1)~(csa-3) 중, L_5는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L_5가 2가의 연결기를 나타내는 경우, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO_2-, -NR-, 탄소수 1~20의 유기 연결기(예를 들면, 치환기를 가져도 되는 알킬렌기, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬렌기, 치환기를 가져도 되는 아릴렌기 등), 또는 이들을 2개 이상 조합하여

이루어지는 연결기 등을 들 수 있다. 상기 R은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0444] L_5는 단결합, 또는, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -O-, -CO-, -COO-, -S- 혹은 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 탄소수 1~6의 알킬렌기, -O-, -CO-, -COO-, -S- 혹은 이들을 2개 이상 조합하여 이루어지는 연결기인 것이 보다 바람직하다.

[0445] 일반식 (csa-3) 중, R_{ca}는 식 (ca3) 중에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타내고, 구체예 및 바람직한 범위도 동일하다.

[0446] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)에 있어서의 상술한 일반식 (csa-1)~(csa-3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위의 함유량은, 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)에 포함되는 구성 단위의 전체에 대하여, 50몰% 이상 100몰% 이하인 것이 바람직하고, 70몰% 이상 100몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상 100몰% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0447] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)은, 상기 일반식 (csa-1)~(csa-3) 중 어느 하나로 나타나는 구성 단위에 더하여, 그 외의 임의의 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0448] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)의 젤 침투 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리스타이렌 환산의 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 500~6000이고, 보다 바람직하게는 1000~4500이며, 더 바람직하게는 1500~3000이다.

[0449] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)의 GPC에 의한 표준 폴리스타이렌 환산의 분자량 분산도(Mw/Mn)는, 예를 들면 1.0~4.0이고, 바람직하게는 1.1~3.7이며, 보다 바람직하게는 1.2~3.0이고, 더 바람직하게는 1.3~2.5이다. Mw는 중량 평균 분자량을 나타내고, Mn은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0450] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)의 중량 평균 분자량 및 분자량 분산도의 측정 방법은, 상술한 폴리머 (S)의 중량 평균 분자량 및 분자량 분산도의 측정 방법과 동일하다.

[0451] 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)은 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다.

[0452] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서의 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)의 함유율은, 특별히 한정되지 않지만, 경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 50질량% 이상으로 할 수 있고, 70질량% 이상으로 할 수 있으며, 80질량% 이상으로 할 수 있다. 경화성 수지 조성물에 있어서의 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1)의 함유율의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 99.999질량% 이하로 할 수 있고, 99.99질량% 이하로 할 수 있으며, 99.9질량% 이하로 할 수 있다.

[0453] 또한, 전고형분이란 용매 이외의 전체 성분이다.

[0454] (라디칼 중합 개시제)

[0455] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 라디칼 중합 개시제를 포함하고 있어도 된다.

[0456] 라디칼 중합 개시제는 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 라디칼 중합 개시제는 광중합 개시제여도 되고, 열중합 개시제여도 된다.

[0457] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 라디칼 중합 개시제의 함유율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 폴리머 (S) 100질량부에 대하여, 0.1~500질량부가 바람직하고, 0.5~20질량부가 보다 바람직하다.

[0458] (양이온 중합 개시제)

[0459] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 양이온 중합 개시제를 포함하고 있어도 된다.

[0460] 양이온 중합 개시제는, 광양이온 중합 개시제여도 되고, 열양이온 중합 개시제여도 된다.

[0461] 양이온 중합 개시제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 설포늄염, 암모늄염, 아이오도늄염(예를 들면 다이아릴아이오도늄염), 트라이아릴설포늄염, 다이아조늄염, 이미늄염 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 방향족 설포늄, 방향족 아이오도늄, 방향족 다이아조늄 및 피리디늄으로부터 선택되는 적어도 1종의 양이온과, BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 및 $B(C_6F_5)_4^-$로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온으로 구성되는 오늄염, 알루미늄 착체 등의 양이온 중합 개시제를 들 수 있다.

[0462] 양이온 중합 개시제는, 공지의 방법으로 합성 가능하고, 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서는, 예를 들면, 닛폰 소다사제 CI-1370, CI-2064, CI-2397, CI-2624, CI-2639, CI-2734, CI-2758, CI-2823, CI-2855 및

CI-5102 등, 로디아사제 PHOTOINITIATOR2047 등, 유니온 카바이트사제 UVI-6974, UVI-6990, 산아프로사제 CPI-10P, CPI-100P, CPI-101P, CPI-110P, TA-100 등, 산신 가가쿠 고교사제 산에이드 SI-B2A, 산에이드 SI-B3A 등을 들 수 있다.

[0463] 아이오도늄염계의 광양이온 중합 개시제의 구체적인 시판품으로서는, 예를 들면, 도쿄 가세이사제 B2380, 미도리 가가쿠사제 BBI-102, 후지필름 와코 준야쿠제 WPI-113, 후지필름 와코 준야쿠제 WPI-124, 후지필름 와코 준야쿠제 WPI-169, 후지필름 와코 준야쿠제 WPI-170, 도요 고세이 가가쿠사제 DTBPI-PFBS를 들 수 있다.

[0464] 양이온 중합 개시제는 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다.

[0465] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 양이온 중합 개시제의 함유율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 폴리오가노실세스퀴옥세인(a1) 100질량부에 대하여, 0.1~200질량부가 바람직하고, 1~50질량부가 보다 바람직하다.

[0466] (용매)

[0467] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 용매를 포함하고 있어도 된다.

[0468] 용매로서는, 유기 용매가 바람직하고, 유기 용매의 1종 또는 2종 이상을 임의의 비율로 혼합하여 이용할 수 있다. 유기 용매의 구체예로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-뷰탄올, i-뷰탄올 등의 알코올류; 아세톤, 메틸아이소뷰틸케톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류; 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족류; 프로필렌글라이콜모노메틸에터 등의 글라이콜에터류; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸 등의 아세트산 에스터류; 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.

[0469] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서의 용매의 함유율은, 경화성 수지 조성물의 도포 적성을 확보할 수 있는 범위에서 적절히 조정할 수 있다. 예를 들면, 경화성 수지 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 50~500질량부로 할 수 있고, 바람직하게는 80~200질량부로 할 수 있다.

[0470] 경화성 수지 조성물은, 통상, 액의 형태를 취한다.

[0471] 경화성 수지 조성물의 고형분의 농도는, 통상, 10~90질량%이며, 바람직하게는 20~80질량%이고, 특히 바람직하게는 40~75질량%이다.

[0472] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 이외의 성분을 함유하고 있어도 되고, 예를 들면, 무기 미립자, 분산제, 레벨링제, 방오(防汚)제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등을 함유하고 있어도 된다.

[0473] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 이상 설명한 각종 성분을 동시에, 또는 임의의 순서로 순차 혼합함으로써 조제할 수 있다. 조제 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 조제에는 공지의 교반기 등을 이용할 수 있다.

[0474] [하드 코트 필름]

[0475] 본 발명의 하드 코트 필름은, 기재(바람직하게는 플라스틱 기재)와, 상술한 본 발명의 경화성 수지 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름이다.

[0476] (하드 코트층의 막두께)

[0477] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 의하여 형성할 수 있는 하드 코트층의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.5~30㎛인 것이 바람직하고, 1~25㎛인 것이 보다 바람직하며, 2~20㎛인 것이 더 바람직하다.

[0478] 하드 코트층의 막두께는, 적층체의 단면을 광학 현미경으로 관찰하여 산출한다. 단면 시료는, 단면 절삭 장치 울트라 마이크로톰을 이용한 마이크로톰법이나, 집속(集束) 이온빔(FIB) 장치를 이용한 단면 가공법 등에 의하여 작성할 수 있다.

[0479] <기재>

[0480] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 기재 상에 도포하여, 도막을 경화시킴으로써, 하드 코트층으로 할 수 있다.

[0481] 하드 코트 필름에 이용되는 기재는, 가시광 영역의 투과율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0482] (폴리머)

[0483] 기재는 플라스틱 기재인 것이 바람직하고, 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다.

[0484] 폴리머로서는, 광학적인 투명성, 기계적 강도, 열안정성 등이 우수한 폴리머가 바람직하다.

[0485] 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스터계 폴리머, 폴리스타이렌, 아크릴로나이트릴·스타이렌 공중합체(AS 수지) 등의 스타이렌계 폴리머 등을 들 수 있다. 또, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 노보넨계 수지, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀계 폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 (메트)아크릴계 폴리머, 염화 바이닐계 폴리머, 나일론, 방향족 폴리아마이드 등의 아마이드계 폴리머, 이미드계 폴리머, 설폰계 폴리머, 폴리에터설폰계 폴리머, 폴리에터에터케톤계 폴리머, 폴리페닐렌설파이드계 폴리머, 염화 바이닐리덴계 폴리머, 바이닐알코올계 폴리머, 바이닐뷰티랄계 폴리머, 아릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 트라이아세틸셀룰로스로 대표되는 셀룰로스계 폴리머, 또는 상기 폴리머끼리의 공중합체, 상기 폴리머끼리를 혼합한 폴리머도 들 수 있다.

[0486] 특히, 방향족 폴리아마이드 등의 아마이드계 폴리머 및 이미드계 폴리머는, JIS(일본 공업 규격) P8115(2001)에 따라 MIT 시험기에 의하여 측정된 파단 절곡 횟수가 크고, 경도도 비교적 높은 점에서, 기재로서 바람직하게 이용할 수 있다. 예를 들면, 일본 특허공보 제5699454호의 실시예 1에 있는 바와 같은 방향족 폴리아마이드, 일본 공표특허공보 2015-508345호, 일본 공표특허공보 2016-521216호, 및 WO2017/014287호에 기재된 폴리이미드를 기재로서 바람직하게 이용할 수 있다.

[0487] 아마이드계 폴리머로서는, 방향족 폴리아마이드(아라미드계 폴리머)가 바람직하다.

[0488] 기재는, 이미드계 폴리머 및 아라미드계 폴리머로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머를 함유하는 것이 바람직하다.

[0489] (기재의 두께)

[0490] 기재는 필름상인 것이 바람직하다.

[0491] 기재의 두께는, 100 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 μm 이하인 것이 더 바람직하며, 50 μm 이하가 가장 바람직하다. 또, 기재의 취급의 용이성의 관점에서 기재의 두께는 3 μm 이상인 것이 바람직하고, 5 μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 15 μm 이상이 가장 바람직하다.

[0492] (내찰상성)

[0493] 본 발명의 하드 코트 필름은 내찰상성이 우수하다.

[0494] 내찰상성의 지표로서, 본 발명의 하드 코트 필름의 하드 코트층의 표면을, 러빙 테스터를 이용하여, 이하의 조건에서 마찰 시험을 행한 경우, 왕복 50회 마찰시킨 경우에 흡집이 발생하지 않는 것이 바람직하고, 왕복 100회 마찰시킨 경우에 흡집이 발생하지 않는 것이 보다 바람직하며, 왕복 300회 마찰시킨 경우에 흡집이 발생하지 않는 것이 더 바람직하다.

[0495] 평가 환경 조건: 25℃, 상대 습도 60%

[0496] 마찰재: 스틸 울(니혼 스틸 울(주)제, 그레이드 No. #0000번)

[0497] 시료와 접촉하는 테스터의 마찰 선단부(先端部)(1cm×1cm)에 감아, 밴드 고정

[0498] 이동 거리(편도): 13cm

[0499] 마찰 속도: 13cm/초

[0500] 하중: 100g/cm^2

[0501] 선단부 접촉 면적: 1cm×1cm

[0502] 마찰 횟수: 왕복 50회, 왕복 100회, 왕복 300회

[0503] 시험 후의 하드 코트 필름이 마찰된 면(하드 코트층의 표면)과는 반대 측의 면(기재의 표면)에 유성 흑색 잉크를 도포하고, 반사광으로 육안 관찰하여, 스틸 울과 접촉하고 있던 부분에 흠집이 발생했을 때의 마찰 횟수를 계측하여 평가했다.

[0504] <내찰상층>

[0505] 본 발명의 하드 코트 필름은, 내찰상층을 더 갖고 있어도 된다. 본 발명의 하드 코트 필름이 내찰상층을 갖는 경우, 기재, 하드 코트층, 내찰상층을 이 순서로 갖는 것이 바람직하다.

[0506] 내찰상층은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 라디칼 중합성 화합물 (c1)을 포함하는 내찰상층 형성용 조성물을 경화하여 이루어지는 층이다.

[0507] (라디칼 중합성 화합물 (c1))

[0508] 라디칼 중합성 화합물 (c1)("화합물 (c1)"이라고도 한다.)에 대하여 설명한다.

[0509] 화합물 (c1)은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다.

[0510] 화합물 (c1)에 있어서의 라디칼 중합성기로서는, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 알려져 있는 라디칼 중합성기를 이용할 수 있다. 라디칼 중합성기로서는, 중합성 불포화기를 들 수 있고, 구체적으로는, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 알릴기 등을 들 수 있으며, (메트)아크릴로일기가 바람직하다. 또한, 상기한 각 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0511] 화합물(c1)은, 1분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 1분자 중에 3개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0512] 화합물 (c1)의 분자량은 특별히 한정되지 않고, 모노머여도 되고, 올리고머여도 되며, 폴리머여도 된다.

[0513] 화합물 (c1)은 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다.

[0514] 내찰상층 형성용 조성물 중의 화합물 (c1)의 함유율은, 내찰상층 형성용 조성물 중의 전고형분에 대하여, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 85질량% 이상이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 더 바람직하다.

[0515] (라디칼 중합 개시제)

[0516] 내찰상층 형성용 조성물은, 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0517] 라디칼 중합 개시제는 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 라디칼 중합 개시제는 광중합 개시제여도 되고, 열중합 개시제여도 된다.

[0518] 내찰상층 형성용 조성물 중의 라디칼 중합 개시제의 함유율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 화합물 (c1) 100질량부에 대하여, 0.1~200질량부가 바람직하고, 1~50질량부가 보다 바람직하다.

[0519] (용매)

[0520] 내찰상층 형성용 조성물은, 용매를 포함하고 있어도 된다.

[0521] 용매로서는, 상술한 경화성 수지 조성물이 포함하고 있어도 되는 용매와 동일하다.

[0522] 본 발명에 있어서의 내찰상층 형성용 조성물에 있어서의 용매의 함유율은, 내찰상층 형성용 조성물의 도포 적성을 확보할 수 있는 범위에서 적절히 조정할 수 있다. 예를 들면, 내찰상층 형성용 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 50~500질량부로 할 수 있고, 바람직하게는 80~200질량부로 할 수 있다.

[0523] 내찰상층 형성용 조성물은, 통상, 액의 형태를 취한다.

[0524] 내찰상층 형성용 조성물의 고형분의 농도는, 통상, 10~90질량%이며, 바람직하게는 15~80질량%이고, 특히 바람직하게는 20~70질량%이다.

[0525] (그 외 첨가제)

[0526] 내찰상층 형성용 조성물은, 상기 이외의 성분을 함유하고 있어도 되고, 예를 들면, 무기 입자, 레벨링제, 방오제, 대전 방지제, 슬라이딩제, 용매 등을 함유하고 있어도 된다.

[0527] (내찰상층의 막두께)

[0528] 내찰상층의 막두께는, 반복 절곡 내성의 관점에서, 3.0㎛ 미만인 것이 바람직하고, 0.1~2.0㎛인 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.0㎛인 것이 더 바람직하다.

[0529] <하드 코트 필름의 제조 방법>

[0530] 본 발명의 하드 코트 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0531] 본 발명의 하드 코트 필름의 제조 방법은, 기재와 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법으로서, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 기재 상에 도포하여 도막을 형성하고, 도막에 경화 처리를 실시함으로써 하드 코트층을 형성하는, 하드 코트 필름의 제조 방법인 것이 바람직하다.

[0532] 상기 기재에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0533] 상기 경화 처리는, 광 및 열 중 적어도 일방에 의한 경화 처리인 것이 바람직하고, 경화 반응률을 높일 수 있다는 이유에서, 광과 열에 의한 경화 처리인 것이 보다 바람직하다. 광에 의한 경화 처리란, 광(바람직하게는 전리(電離) 방사선)의 조사에 의하여 중합 반응을 진행시키는 처리이다. 열에 의한 경화 처리란, 가열에 의하여 중합 반응을 진행시키는 처리이다.

[0534] 경화성 수지 조성물의 도포 방법으로서는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 롤러 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비어 코트법, 다이 코트법 등을 들 수 있다.

[0535] 광(바람직하게는 전리 방사선)의 종류에 대해서는, 특별히 제한은 없고, X선, 전자선, 자외선, 가시광, 적외선 등을 들 수 있지만, 자외선이 바람직하게 이용된다. 예를 들면 하드 코트층 도막이 자외선 경화성이면, 자외선 램프에 의하여 10mJ/cm^2~2000mJ/cm^2의 조사량의 자외선을 조사하여 경화성 화합물을 반경화하는 것이 바람직하다. 50mJ/cm^2~1800mJ/cm^2인 것이 보다 바람직하며, 100mJ/cm^2~1500mJ/cm^2인 것이 더 바람직하다. 자외선 램프종으로서는, 메탈할라이드 램프나 고압 수은 램프 등이 적합하게 이용된다.

[0536] 열에 의하여 경화하는 경우, 하드 코트층 도막이 가열됨으로써 도달하는 온도에 특별히 제한은 없지만, 80℃ 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 100℃ 이상 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 120℃ 이상 160℃ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0537] 경화 시의 산소 농도는 0~1.0체적%인 것이 바람직하고, 0~0.1체적%인 것이 더 바람직하며, 0~0.05체적%인 것이 가장 바람직하다.

[0538] 본 발명의 하드 코트 필름은, 표면의 면상 및 내찰상성이 우수한 것이며, 예를 들면, 광학 필름으로서 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 하드 코트 필름은, 화상 표시 장치의 표면 보호 필름(화상 표시 장치용 표면 보호 필름)으로서 이용할 수 있다. 화상 표시 장치용 표면 보호 필름은, 화상 표시 장치의 표시면(디스플레이 표면)을 보호하기 위하여, 화상 표시 장치의 표면에 배치되는 보호 필름이다.

[0539] 본 발명은, 본 발명의 하드 코트 필름을 구비한 물품, 및 본 발명의 하드 코트 필름을 표면 보호 필름으로서 구비한 화상 표시 장치에도 관한 것이다.

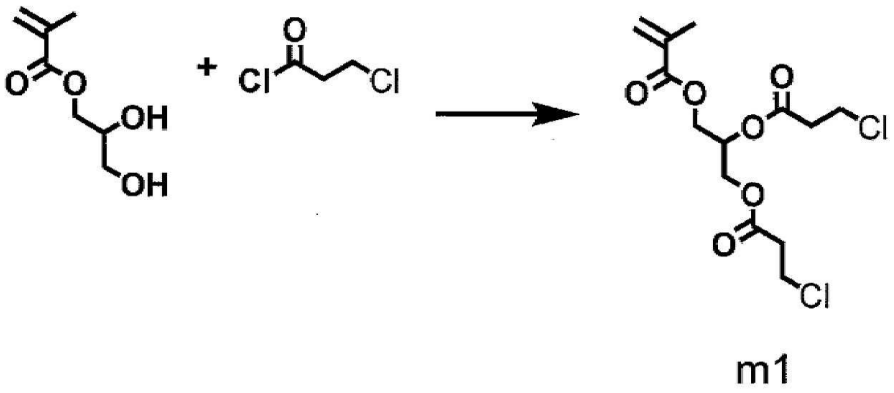
[0540] 실시예

[0541] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이로써 한정되어 해석되는 것은 아니다.

[0542] <모노머 m1의 합성>

[0543] 교반기 및 적하 깔때기를 설치한 2L 반응기 내에, 글리세린모노메타크릴레이트 100g, N,N-다이메틸아세트아마이드 544g을 투입하고, 반응기 내를 0℃로 냉각하면서, 3-클로로프로피온산 클로라이드 237.8g을 1시간 동안 적하 깔때기로 적하했다. 실온으로 승온한 후, 25℃에서 4시간 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응액을 탄산 수소 나트륨 수용액 및 포화 식염수로 순차 세정한 후에 감압 농축하여, 실리카젤 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 하기 식 m1로 나타나는 모노머 m1을 191g 얻었다(수율 90%).

[0544] [화학식 48]



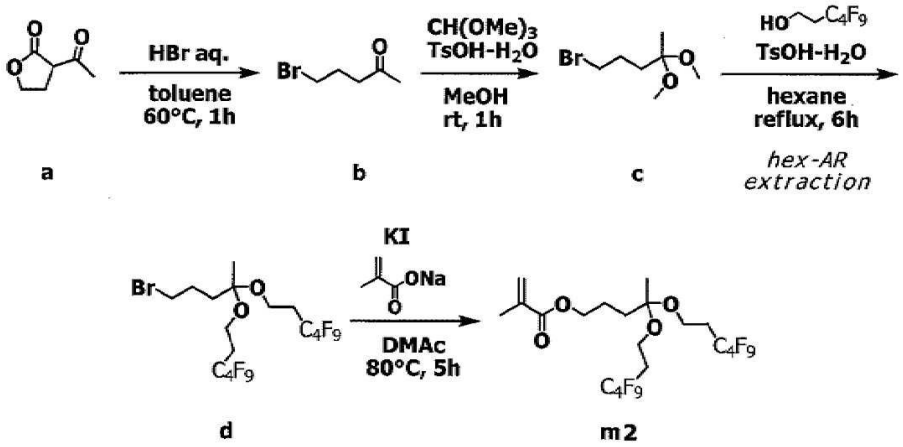
m1

[0545]

[0546] <모노머 m2의 합성>

[0547] 하기 스킴에 따라, 하기 식 m2로 나타나는 모노머 m2를 합성했다.

[0548] [화학식 49]



[0549]

[0550] <b의 합성>

[0551] 2000mL 가지 플라스크에, 2-아세틸뷰티로락톤(상기 스킴 중, 식 a로 나타나는 화합물) 200g, 브로민화 수소 수용액(48%) 320g, 톨루엔 300mL를 칭량하고, 60℃에서 1시간 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 분액 깔때기로 옮겨 헥세인 100mL를 더했다. 싸이오 황산 나트륨 10g을 더한 포화 탄산 수소 나트륨수 100mL와 포화 식염수 100mL로 분액 세정하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조하며, 농축함으로써 갈색 액체로서 화합물 b(상기 스킴 중, 식 b로 나타나는 화합물)를 260.0g 얻었다.

[0552] <c의 합성>

[0553] 2000mL 가지 플라스크에, 화합물 b를 256g, 폼산 트라이메틸 165.6g, p-톨루엔설폰산 일수화물 9g, 메탄올 400mL를 칭량하고, 실온에서 1시간 교반했다. 다이아이소프로필에틸아민 15mL를 더하고, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거했다. 헥세인 500mL, 아세트산 에틸 50mL를 더하고, 분액 깔때기로 옮겨, 포화 탄산 수소 나트륨 수용액 500mL로 2회 분액 세정하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조하며, 농축함으로써 갈색 액체로서 화합물 c(상기 스킴 중, 식 c로 나타나는 화합물)를 248.0g

[0554] <d의 합성>

[0555] 500mL 가지 플라스크에, 화합물 c를 50g, p-톨루엔설폰산 일수화물 0.45g, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로헥산1-올 172.5g, 헥세인 100mL를 칭량하고, 77℃에서 딘 스타크를 장착하여, 6시간 교반했다.

[0556] 이어서, 다이아이소프로필에틸아민 1mL를 더하고, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거했다. 헥세인 700mL, 아세토

나이트릴 400mL를 더하고, 분액 깔때기로 옮겨, 헥세인층을 분취하며 이배퍼레이터로 농축함으로써 갈색 액체로서 화합물 d(상기 스킴 중, 식 d로 나타나는 화합물)를 73.0g 얻었다.

[0557] <모노머 m2의 합성>

[0558] 300mL 가지 플라스크에, 화합물 d를 50g, 다이뷰틸하이드록시톨루엔(BHT)을 50mg, 아이오딘화 칼륨을 1.23g, 메타크릴산 나트륨 12g, N,N-다이메틸아세트아마이드 50mL를 칭량하고, 80℃에서 5시간 교반했다. 실온까지 냉각하고, 물 200mL를 더하여 5분간 교반 후, 분액 깔때기로 옮겨, 헥세인 200mL, 아세트산 에틸 20mL를 더했다. 분액 깔때기를 진탕(振蕩)시킨 후 수층(水層)을 제거했다. 포화 염화 나트륨 수용액을 더하고, 분액 세정했다. 얻어진 유기층을 무수 황산 나트륨으로 건조하여 농축하고, 칼럼 크로마토그래피를 행함으로써, 모노머 m2를 41g 얻었다.

[0559] <폴리머 (S-1)의 합성>

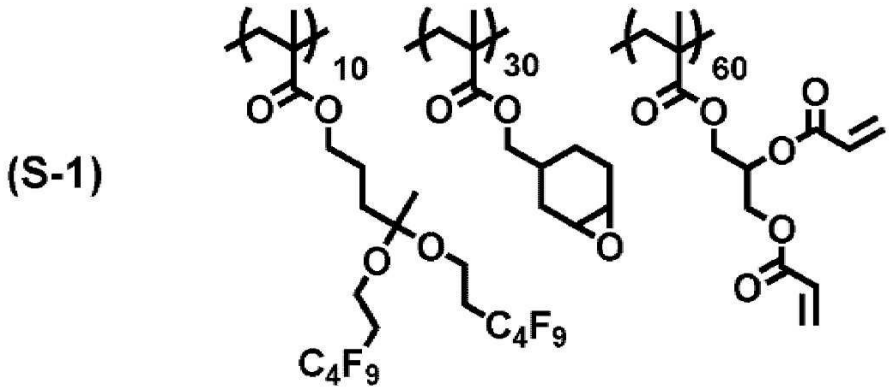
[0560] 모노머 m2를 2.0g, 사이클로머 M100(주식회사 다이셀제)을 1.71g, 모노머 m1을 6.29g, 메틸에틸케톤(MEK)을 18.57g, 2,2'-아조비스(아이소뷰티르산)다이메틸(중합 개시제, 후지필름 와코 준야쿠 주식회사제)을 2.85g 칭량하고, 70℃에서 6시간 교반했다.

[0561] 반응 후, 헥세인 500mL를 이용하여 재침전했다. 얻어진 고체를 MEK 15g으로 용해시키고, 트라이에틸아민 11g, p-메톡시페놀 0.01g을 첨가 후, 60℃에서 4시간 교반했다. 반응액을 실온으로 되돌린 후, 메탄올과 물의 1:1 혼합 용매 500mL를 이용하여 재침전하고, MEK 25g으로 용해시킴으로써 폴리머 (S-1)을 7.0g 얻었다(수율 70%).

[0562] 폴리머 (S-2)~(S-6), (S2-1)~(S2-7)은 폴리머 (S-1)의 합성에 준한 합성법에 의하여, 각각 모노머의 종류 및 양, 중합 개시제의 양을 변경하여 합성했다.

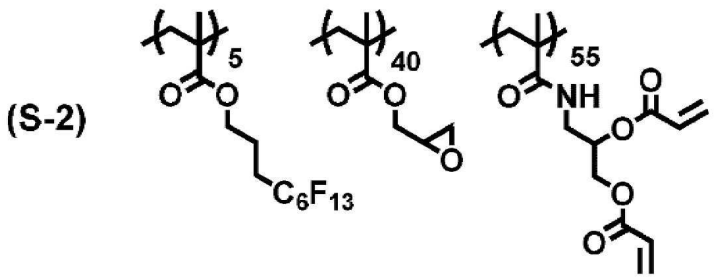
[0563] 사용한 각 폴리머의 구조식 및 중량 평균 분자량(Mw)을 이하에 나타낸다. 하기 구조식 중의 각 구성 단위의 함유량(함유 비율)은 물질량 기준이며, 단위는 "몰%"이다.

[0564] [화학식 50]



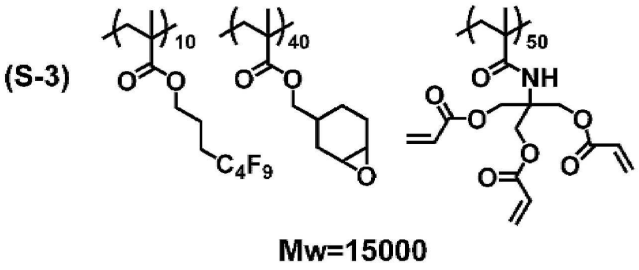
[0565]

[0566] [화학식 51]



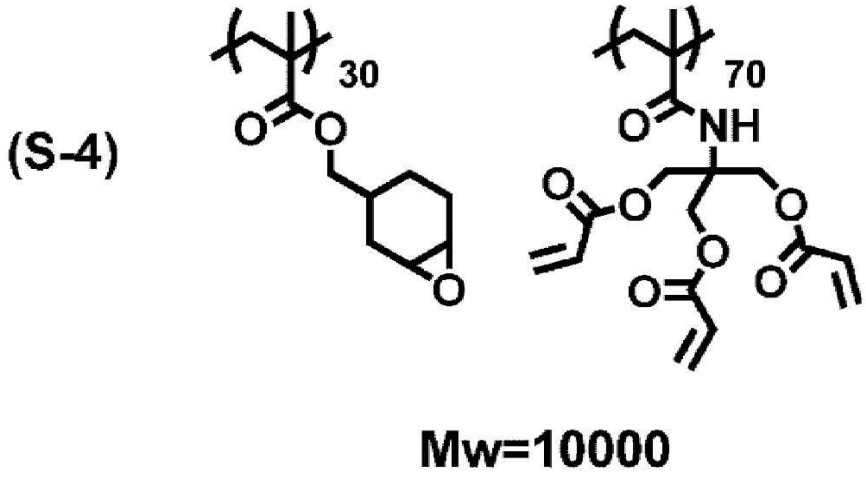
[0567]

[0568] [화학식 52]



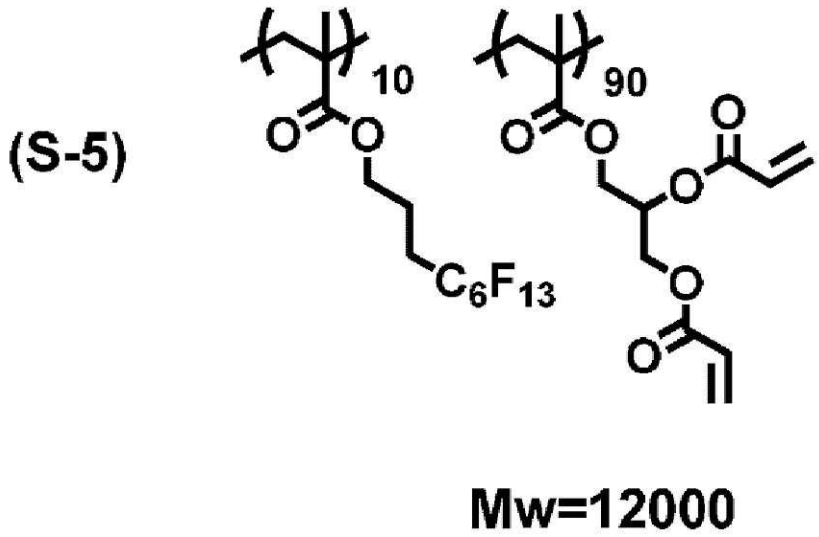
[0569]

[0570] [화학식 53]



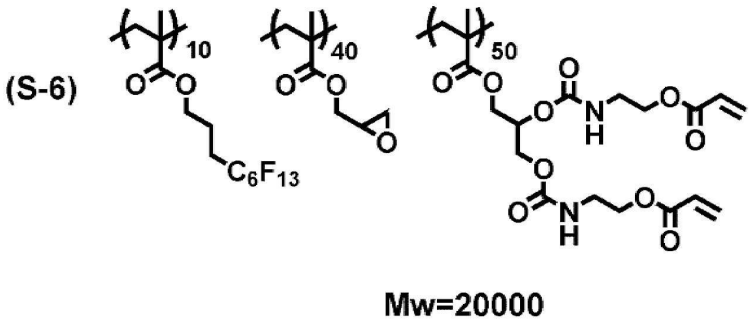
[0571]

[0572] [화학식 54]



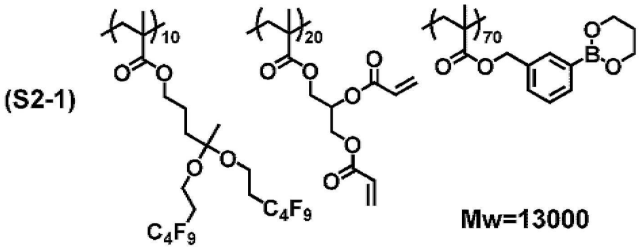
[0573]

[0574] [화학식 55]



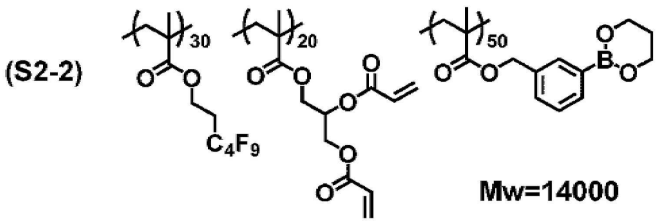
[0575]

[0576] [화학식 56]



[0577]

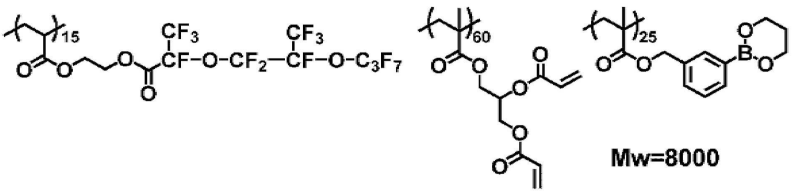
[0578] [화학식 57]



[0579]

[0580] [화학식 58]

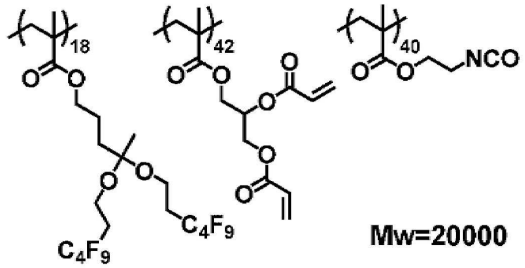
(S2-3)



[0581]

[0582] [화학식 59]

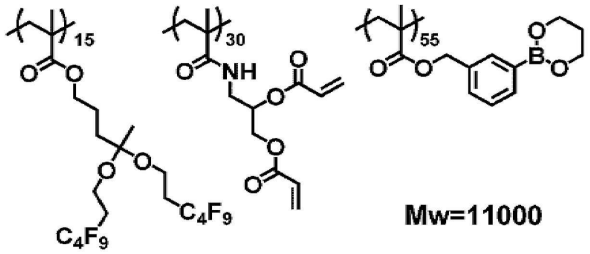
(S2-4)



[0583]

[0584] [화학식 60]

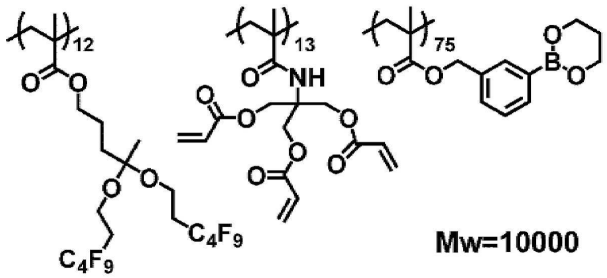
(S2-5)



[0585]

[0586] [화학식 61]

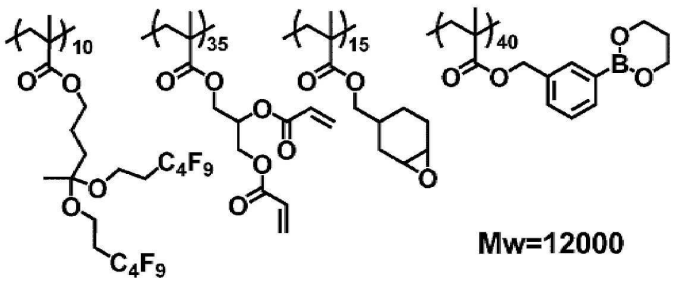
(S2-6)



[0587]

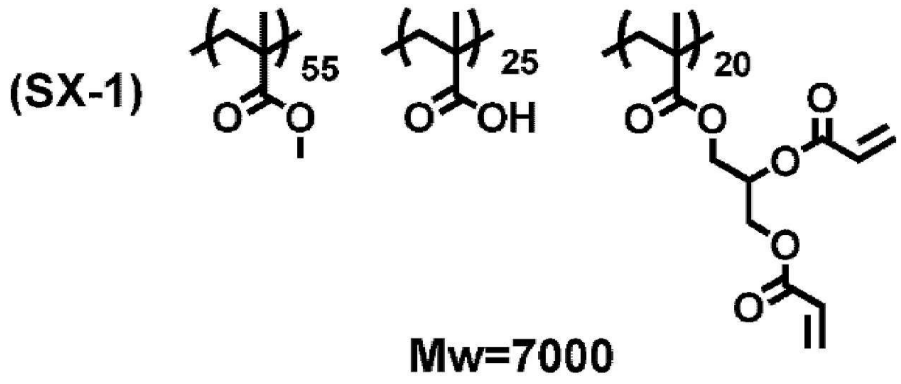
[0588] [화학식 62]

(S2-7)



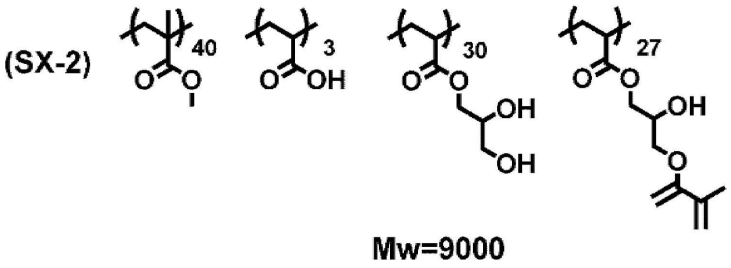
[0589]

[0590] [화학식 63]



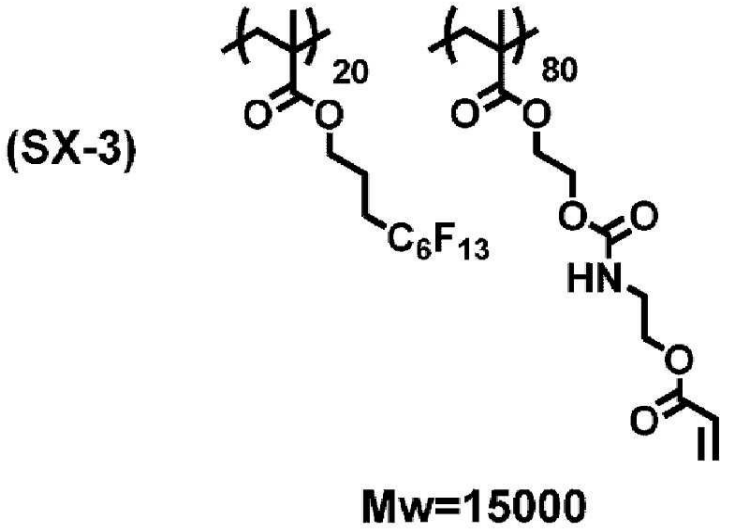
[0591]

[0592] [화학식 64]



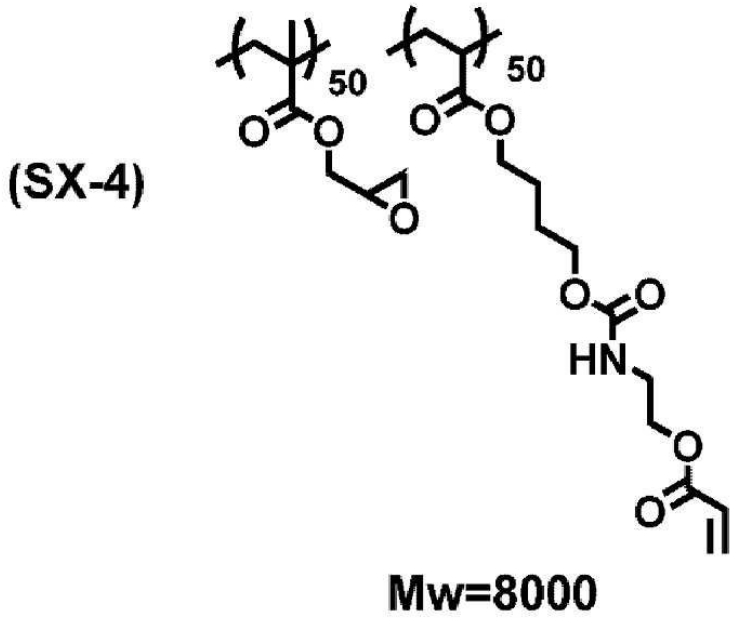
[0593]

[0594] [화학식 65]



[0595]

[0596] [화학식 66]



[0597]

[0598] <기재의 제작>

[0599] (폴리이미드 분말의 제조)

[0600] 교반기, 질소 주입 장치, 적하 깔때기, 온도 조절기 및 냉각기를 장착한 1L의 반응기에, 질소 기류하, N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc) 832g을 더한 후, 반응기의 온도를 25℃로 했다. 여기에, 비스트라이플루오로메틸벤지딘(TFDB) 64.046g(0.2mol)을 더하여 용해했다. 얻어진 용액을 25℃로 유지하면서, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물(6FDA) 31.09g(0.07mol)과 바이페닐테트라카복실산 이무수물(BPDA) 8.83g(0.03mol)을 투입하고, 일정 시간 교반하여 반응시켰다. 그 후, 염화 테레프탈로일(TPC) 20.302g(0.1mol)을 첨가하여, 고형분 농도 13질량%의 폴리암산 용액을 얻었다. 이어서, 이 폴리암산 용액에 피리딘 25.6g, 무수 아세트산 33.1g을 투입하여 30분 교반하고, 70℃에서 1시간 더 교반한 후, 상온으로 냉각했다. 여기에 메탄올 20L를 더하고, 침전한 고형분을 여과하여 분쇄했다. 그 후, 100℃하, 진공에서 6시간 건조시켜, 111g의 폴리이미드 분말을 얻었다.

[0601] (기재 K-1의 제작)

[0602] 100g의 상기 폴리이미드 분말을 670g의 N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc)에 용해하여 13질량%의 용액을 얻었다. 얻어진 용액을 스테인리스판에 유연(流延)하고, 130℃의 열풍으로 30분 건조시켰다. 그 후 필름을 스테인리스판으로부터 박리하여, 프레임에 핀으로 고정하고, 필름이 고정된 프레임을 진공 오븐에 넣어, 100℃부터 300℃까지 가열 온도를 서서히 높이면서 2시간 가열하고, 그 후, 서서히 냉각했다. 냉각 후의 필름을 프레임으로부터 분리한 후, 최종 열처리 공정으로서, 300℃에서 30분간 더 열처리하여, 폴리이미드 필름으로 이루어지는, 두께 30㎛의 기재 K-1을 얻었다.

[0603] [실시예 1]

[0604] <경화성 수지 조성물(하드 코트층 형성용 조성물)의 조제>

[0605] (경화성 수지 조성물 HC-1)

[0606] 하기 성분을 하기 양으로 믹싱 탱크에 투입하고, 교반했다. 얻어진 조성물을 구멍 직경 0.45㎛의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여, 경화성 수지 조성물 HC-1로 했다.

[0607] 폴리머 (S-1) 94.75질량부

[0608] 이르가큐어 127 5.00질량부

[0609] RS-90 0.25질량부

[0610] MIBK(메틸아이소뷰틸케톤) 100.00질량부

[0611] 이르가큐어 127(Irg.127): 광라디칼 중합 개시제, BASF사제

[0612] RS-90: 슬라이딩제, DIC(주)제

[0613] (하드 코트 필름의 제조)

[0614] 두께 30㎛의 폴리이미드 기재 K-1 상에 상기 경화성 수지 조성물 HC-1을 와이어 바 #18을 이용하여, 경화 후의 막두께가 18㎛가 되도록 바 도포하고, 기재 상에 하드 코트층 도막을 마련했다.

[0615] 이어서, 하드 코트층 도막을 120℃에서 1분간 건조한 후, 25℃, 산소 농도 100ppm(parts per million)의 조건에서 공랭 수은 램프를 이용하여, 자외선을 조사했다. 이와 같이 하여 하드 코트층 도막을 경화했다.

[0616] 이와 같이 하여, 기재 상에, 하드 코트층(경화성 수지 조성물 HC-1을 경화하여 이루어지는 층)을 갖는 하드 코트 필름을 얻었다.

[0617] [실시예 2~13, 비교예 1~5]

[0618] 폴리머 (S-1) 대신에, 하기 표 1에 기재된 폴리머를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 2~13, 비교예 1~5의 하드 코트 필름을 각각 제조했다.

[0619] 비교예 5에서는, 폴리머 (SX-1)과 폴리머 (SX-4)를, 폴리머 (SX-1):폴리머 (SX-4)의 질량비 1:1으로 이용하고, 폴리머 (SX-1)과 폴리머 (SX-4)의 합계의 함유량을 실시예 1의 폴리머 (S-1)의 함유량과 동일하게 했다.

[0620] (내찰상성의 평가)

[0621] 제조한 각 실시예 및 비교예의 하드 코트 필름의 하드 코트층의 표면을, 러빙 테스터를 이용하여, 이하의 조건에서 마찰 시험을 행함으로써, 내찰상성의 지표로 했다.

[0622] 평가 환경 조건: 25℃, 상대 습도 60%

[0623] 마찰재: 스틸 울(니혼 스틸 울(주)제, 그레이드 No. #0000번)

[0624] 시료와 접촉하는 테스터의 마찰 선단부(1cm×1cm)에 감아, 밴드 고정

[0625] 이동 거리(편도): 13cm

[0626] 마찰 속도: 13cm/초

[0627] 하중: 100g/cm^2

[0628] 선단부 접촉 면적: 1cm×1cm

[0629] 마찰 횟수: 왕복 10회, 왕복 50회, 왕복 100회, 왕복 300회

[0630] 시험 후의 하드 코트 필름이 마찰시킨 면(하드 코트층의 표면)과는 반대 측의 면(기재의 표면)에 유성 흑색 잉크를 도포하고, 반사광으로 육안 관찰하여, 스틸 울과 접촉하고 있던 부분에 흠집이 발생했을 때의 마찰 횟수를 계측하여 평가했다.

[0631] A: 왕복 300회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생하지 않는다

[0632] B: 왕복 100회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생하지 않지만, 왕복 300회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생한다

[0633] C: 왕복 50회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생하지 않지만, 왕복 100회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생한다

[0634] D: 왕복 10회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생하지 않지만, 왕복 50회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생한다

[0635] E: 왕복 10회 마찰시킨 경우에 흠집이 발생한다

[0636] 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0637] [표 1]

	폴리머	내찰상성
실시예 1	(S-1)	A
실시예 2	(S-2)	B
실시예 3	(S-3)	B
실시예 4	(S-4)	C
실시예 5	(S-5)	C
실시예 6	(S-6)	C
실시예 7	(S2-1)	A
실시예 8	(S2-2)	B
실시예 9	(S2-3)	B
실시예 10	(S2-4)	A
실시예 11	(S2-5)	A
실시예 12	(S2-6)	A
실시예 13	(S2-7)	A
비교예 1	(SX-1)	E
비교예 2	(SX-2)	E
비교예 3	(SX-3)	E
비교예 4	(SX-4)	E
비교예 5	(SX-1)과 (SX-4) (질량비 1:1)	E

[0638]

[0639] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~13의 하드 코트 필름은, 내찰상성이 우수했다.

산업상 이용가능성

[0641] 본 발명에 의하면, 내찰상성이 우수한 경화층을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 하드 코트 필름 및 상기 하드 코트 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0642] 본 발명을 상세하게 또 특정 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이나 수정을 더할 수 있는 것은 당업자에게 있어 명확하다.

[0643] 본 출원은, 2021년 6월 7일 출원된 일본 특허출원(특원 2021-95314), 2021년 6월 28일 출원된 일본 특허출원(특원 2021-106802), 및 2022년 2월 4일 출원된 일본 특허출원(특원 2022-16722)에 근거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 원용된다.