



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월29일
(11) 등록번호 10-2800772
(24) 등록일자 2025년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/06 (2006.01) C08G 59/30 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) C09D 7/47 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 183/06 (2013.01)
C08G 59/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7028343
(22) 출원일자(국제) 2021년03월12일
심사청구일자 2022년08월17일
(85) 번역문제출일자 2022년08월17일
(65) 공개번호 10-2022-0128423
(43) 공개일자 2022년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/010245
(87) 국제공개번호 WO 2021/193173
국제공개일자 2021년09월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-058918 2020년03월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020200020593 A*
JP2015193747 A
KR1020160057221 A
KR1020200006096 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고
(72) 발명자
기타무라 데츠
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시킴가이사 내
다무라 아키오
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210 후지필름 가부시킴가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 **하드 코트층 형성용 조성물, 하드 코트 필름, 하드 코트 필름의 제조 방법 및 하드 코트 필름을 구비한 물품**

(57) 요약

본 발명에 의하여, 에폭시기를 포함하는 기를 갖는 구성 단위를 50몰% 이상 포함하고, 또한 중량 평균 분자량이 15000 이상 3000000 미만인 폴리오가노실세스퀴옥세인과, 비이온성 함불소 화합물로 이루어지는 레벨링제를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물, 상기 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름, 상기 하드 코트 필름의 제조 방법, 및 상기 하드 코트 필름을 구비한 물품이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/14 (2013.01)

C09D 7/47 (2018.01)

(72) 발명자

아쿠타가와 노부유키

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210

후지필름 가부시키키가이샤 내

후쿠시마 유타

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210

후지필름 가부시키키가이샤 내

마츠모토 아야코

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210

후지필름 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

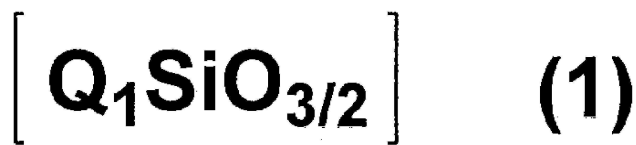
하기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는 폴리오가노실세스퀴옥세인과, 레벨링제를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로서,

상기 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 비율은 50몰% 이상이고,

상기 폴리오가노실세스퀴옥세인의 중량 평균 분자량은 15000 이상 3000000 미만이며,

상기 레벨링제는 비이온계 함불소 화합물이고,

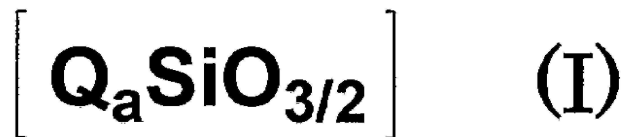
[화학식 1]



일반식 (1) 중, Q₁은 에폭시기를 포함하는 기를 나타낸다.

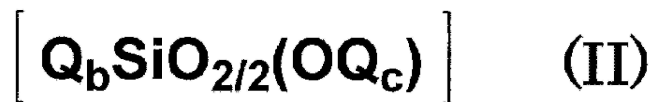
상기 폴리오가노실세스퀴옥세인에 포함되는 T2체에 대한 T3체의 몰비가 10.0 이상이고, T3체는 하기 일반식 (I)로 나타나는 구성 단위이고, T2체는 하기 일반식 (II)로 나타나는 구성 단위인, 하드 코트층 형성용 조성물.

[화학식 2]



일반식 (I) 중, Q_a는 유기기 또는 수소 원자를 나타낸다.

[화학식 3]



일반식 (II) 중, Q_b는 유기기 또는 수소 원자를 나타내고, Q_c는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리오가노실세스퀴옥세인의 중량 평균 분자량이 20000 이상 60000 미만인, 하드 코트층 형성용 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 비이온계 함불소 화합물의 중량 평균 분자량이 1200 이상 100000 미만인, 하드 코트층 형성용 조성물.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 비이온계 함불소 화합물이 중합체인, 하드 코트층 형성용 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 비율이 95몰% 이상인, 하드 코트층 형성용 조성물.

청구항 8

기재와, 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

헤이즈가 1.0% 미만인, 하드 코트 필름.

청구항 10

기재와 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법으로서,

(I) 상기 기재 상에, 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물을 도포하여, 하드 코트층 도막을 형성하는 공정, 및,

(II) 상기 하드 코트층 도막을 경화함으로써 상기 하드 코트층을 형성하는 공정을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법.

청구항 11

청구항 8에 기재된 하드 코트 필름을 구비한 물품.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 하드 코트 필름을 표면 보호 필름으로서 구비한 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 하드 코트층 형성용 조성물, 하드 코트 필름, 하드 코트 필름의 제조 방법 및 하드 코트 필름을 구비한 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음극선관(CRT)을 이용한 표시 장치, 플라즈마 디스플레이(PDP), 일렉트로 루미네선스 디스플레이(ELD), 형광 표

시 디스플레이(VFD), 필드 이미션 디스플레이(FED), 및 액정 디스플레이(LCD)와 같은 화상 표시 장치에서는, 표시면에 대한 스크래치를 방지하기 위하여, 기재(基材) 필름과 하드 코트층을 적층하여 이루어지는 하드 코트 필름을 마련하는 것이 적합하다.

[0003] 특허문헌 1에는, 에폭시기를 함유하는 실록세인 구성 단위를 포함하는 폴리오가노실세스퀴옥세인을 함유하는 경화성 조성물의 경화물층을 하드 코트층으로서 갖는 하드 코트 필름이 기재되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2에는, 에폭시기를 함유하는 실록세인 구성 단위를 포함하는 폴리오가노실세스퀴옥세인을 함유하는 경화성 조성물로 형성된 하드 코트층을 갖는 전사용 필름이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2017-8143호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2018-192704호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 특허문헌 1 및 2에 기재된 경화성 조성물로 형성된 하드 코트층은 내찰상성의 관점에서 개선이 요구되는 것을 알 수 있었다. 또, 하드 코트 필름의 헤이즈가 높아져 버리는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.

[0007] 본 발명의 과제는, 높은 표면 경도를 갖고, 헤이즈가 낮으며, 또한 내찰상성이 우수한 하드 코트 필름을 형성할 수 있는 하드 코트층 형성용 조성물, 상기 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름, 상기 하드 코트 필름의 제조 방법, 및 상기 하드 코트 필름을 구비한 물품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 예의 검토하여, 하기 수단에 의하여 상기 과제를 해소할 수 있는 것을 알아냈다.

[0009] [1]

[0010] 하기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는 폴리오가노실세스퀴옥세인과, 레벨링제를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로서,

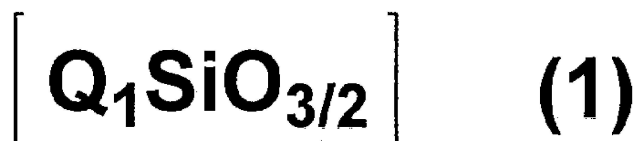
[0011] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 비율은 50몰% 이상이고,

[0012] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인의 중량 평균 분자량은 15000 이상 3000000 미만이며,

[0013] 상기 레벨링제는 비이온계 함불소 화합물인,

[0014] 하드 코트층 형성용 조성물.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 일반식 (1) 중, Q₁은 에폭시기를 포함하는 기를 나타낸다.

[0018] [2]

[0019] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인의 중량 평균 분자량이 20000 이상 60000 미만인, [1]에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물.

[0020] [3]

[0021] 상기 비이온계 함불소 화합물의 중량 평균 분자량이 1200 이상 100000 미만인, [1] 또는 [2]에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물.

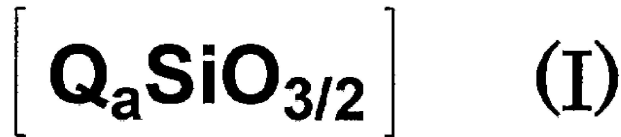
[0022] [4]

[0023] 상기 비이온계 함불소 화합물이 중합체인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물.

[0024] [5]

[0025] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인에 포함되는 T2체에 대한 T3체의 몰비가 5.0 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물. 단, T3체는 하기 일반식 (I)로 나타나는 구성 단위이고, T2체는 하기 일반식 (II)로 나타나는 구성 단위이다.

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] 일반식 (I) 중, Q_a는 유기기 또는 수소 원자를 나타낸다.

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] 일반식 (II) 중, Q_b는 유기기 또는 수소 원자를 나타내고, Q_c는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0032] [6]

[0033] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인에 포함되는 T2체에 대한 T3체의 몰비가 10.0 이상인, [5]에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물.

[0034] [7]

[0035] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 상기 일반식 (I)로 나타나는 구성 단위의 비율이 95몰% 이상인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물.

[0036] [8]

[0037] 기재와, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름.

[0038] [9]

[0039] 헤이즈가 1.0% 미만인, [8]에 기재된 하드 코트 필름.

[0040] [10]

[0041] 기재와 하드 코트층을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법으로서,

[0042] (1) 상기 기재 상에, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 하드 코트층 형성용 조성물을 도포하여, 하드 코트층

도막을 형성하는 공정, 및,

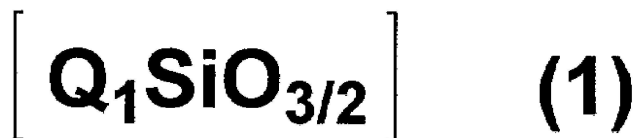
- [0043] (II) 상기 하드 코트층 도막을 경화함으로써 상기 하드 코트층을 형성하는 공정을 포함하는 하드 코트 필름의 제조 방법.
- [0044] [11]
- [0045] [8] 또는 [9]에 기재된 하드 코트 필름을 구비한 물품.
- [0046] [12]
- [0047] 상기 하드 코트 필름을 표면 보호 필름으로서 구비한 [11]에 기재된 물품.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 의하면, 높은 표면 경도를 갖고, 헤이즈가 낮으며, 또한 내찰상성이 우수한 하드 코트 필름을 형성할 수 있는 하드 코트층 형성용 조성물, 상기 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드코층을 포함하는 하드 코트 필름, 상기 하드 코트 필름의 제조 방법, 및 상기 하드 코트 필름을 구비한 물품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치가 물성값, 특성값 등을 나타내는 경우에, "(수치 1)~(수치 2)"라는 기재는 "(수치 1) 이상 (수치 2) 이하"의 의미를 나타낸다. 또, 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"라는 기재는, "아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중 적어도 어느 하나"의 의미를 나타낸다. "(메트)아크릴산", "(메트)아크릴로일", "(메트)아크릴아마이드", "(메트)아크릴로일옥시" 등도 동일하다.
- [0050] [하드 코트층 형성용 조성물]
- [0051] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은,
- [0052] 하기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는 폴리오가노실세스퀴옥세인과, 레벨링제를 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로서,
- [0053] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 비율은 50몰% 이상이고,
- [0054] 상기 폴리오가노실세스퀴옥세인의 중량 평균 분자량은 15000 이상 3000000 미만이며,
- [0055] 상기 레벨링제는 비이온계 함불소 화합물인,
- [0056] 하드 코트층 형성용 조성물이다.
- [0057] [화학식 4]



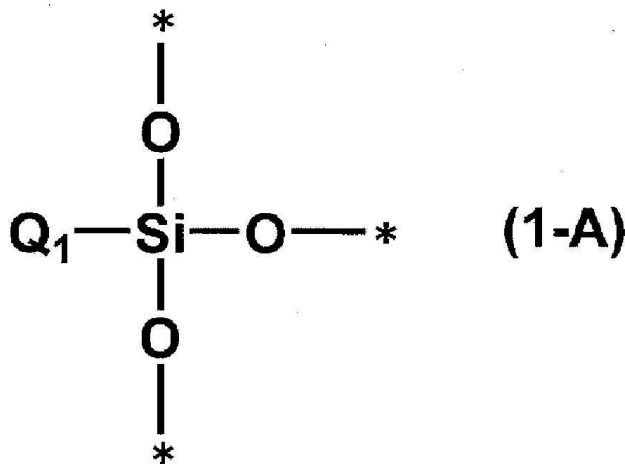
- [0058]
- [0059] 일반식 (1) 중, Q₁은 에폭시기를 포함하는 기를 나타낸다.
- [0060] <폴리오가노실세스퀴옥세인>
- [0061] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물에 포함되는 폴리오가노실세스퀴옥세인(이하, "폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)"이라고도 한다.)에 대하여 설명한다.
- [0062] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)은 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는다.
- [0063] 일반식 (1) 중의 "SiO_{3/2}"는, 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 결합 (Si-O-Si)에 의하여 구성되는 구조

부분을 나타낸다.

[0064] 폴리오가노실세스퀴옥세인이란, 가수분해성 3관능 실레인 화합물에서 유래하는 실록세인 구성 단위 (실세스퀴옥세인 단위)를 갖는 네트워크형 폴리머 또는 다면체 클러스터이며, 실록세인 결합에 의하여, 랜덤 구조, 래더 구조, 케이지 구조 등을 형성할 수 있다. 본 발명에 있어서, " $\text{SiO}_{3/2}$ "가 나타내는 구조 부분은, 상기의 어느 구조여도 되지만, 래더 구조를 많이 함유하고 있는 것이 바람직하다. 래더 구조를 형성하고 있음으로써, 하드 코트 필름의 변형 회복성을 양호하게 유지할 수 있다. 래더 구조의 형성은, FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)을 측정했을 때, $1020\text{-}1050\text{cm}^{-1}$ 부근에 나타나는 래더 구조에 특징적인 Si-O-Si 신축에서 유래하는 흡수의 유무에 의하여 정성적(定性的)으로 확인할 수 있다.

[0065] 또한, 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위를 보다 상세하게 기재하면, 하기 일반식 (1-A)로 나타낸다. 일반식 (1-A)로 나타나는 구조 중에 나타나는 규소 원자에 결합한 3개의 산소 원자는 각각 일반식 (1-A)에 나타나지 않은 다른 규소 원자와 결합하고 있다. 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위는, 이른바 T 단위이다.

[0066] [화학식 5]



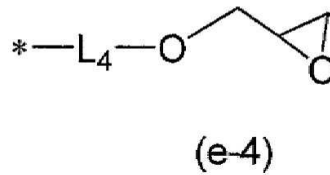
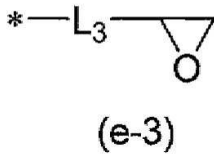
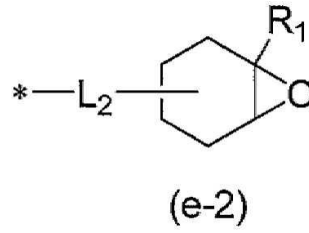
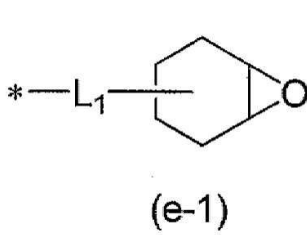
[0067] 일반식 (1-A) 중, Q_1 은 일반식 (1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다. *는 규소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0069] 일반식 (1) 중, Q_1 은 에폭시기를 포함하는 기를 나타낸다.

[0070] Q_1 은 옥시레인을 갖는 기이면 특별히 한정되지 않는다. Q_1 은 에폭시기여도 되고, 에폭시기와 에폭시기 이외의 기를 포함하는 기여도 된다. Q_1 은 지환식 에폭시기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

[0071] Q_1 은 하기 일반식 (e-1)로 나타나는 기, 하기 일반식 (e-2)로 나타나는 기, 하기 일반식 (e-3)으로 나타나는 기, 또는 하기 일반식 (e-4)로 나타나는 기인 것이 바람직하고, 강직성의 이유에서, 하기 일반식 (e-1)로 나타나는 기 또는 하기 일반식 (e-2)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하며, 하기 일반식 (e-1)로 나타나는 기인 것이 더 바람직하다.

[0072] [화학식 6]



[0073]

[0074] 일반식 (e-1)~(e-4) 중, L₁~L₄는 각각 독립적으로 단결합 또는 알킬렌기를 나타내고, *는 규소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0075] 일반식 (e-2) 중, R₁은 알킬기를 나타낸다.

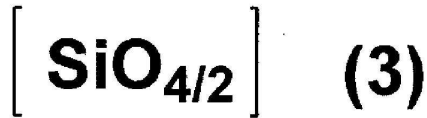
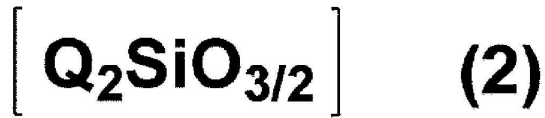
[0076] 일반식 (e-1)~(e-4) 중, L₁~L₄는 각각 독립적으로 알킬렌기를 나타내는 것이 바람직하며, 상기 알킬렌기는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수 1~10의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. 상기 알킬렌기의 구체예로서는, 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 다이메틸메틸렌기, 에틸렌기, i-프로필렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-데실렌기 등을 들 수 있다.

[0077] 일반식 (e-2) 중, R₁이 나타내는 알킬기는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0078] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1) 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 비율은 50몰% 이상이고, 표면 경도를 높게 할 수 있으며, 또한 내찰상성을 향상시킬 수 있다는 관점에서, 60몰% 이상인 것이 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하며, 95몰% 이상인 것이 특히 바람직하고, 97몰% 이상인 것이 가장 바람직하다. 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1) 중의 각 실록세인 구성 단위의 비율은, 예를 들면 원료의 조성이나 NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 스펙트럼 측정 등에 의하여 산출할 수 있다.

[0079] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)은, 상기 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위에 더하여, 그 외의 실록세인 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 그 외의 구성 단위로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 일반식 (2)로 나타나는 구성 단위, 또는 하기 식 (3)으로 나타나는 구성 단위가 바람직하다. 또, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)은 상기 이외에도 예를 들면 이른바 M 단위나 D 단위를 갖고 있어도 된다.

[0080] [화학식 7]



[0081]

[0082] 일반식 (2) 중, Q₂는 수소 원자 또는 에폭시기를 포함하는 기 이외의 유기기를 나타낸다.

[0083] 상기 일반식 (2) 중, Q₂는 에폭시기를 포함하는 기 이외의 유기기를 나타내는 것이 바람직하고, 에폭시기를 포함하는 기 이외의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기가 바람직하며, 알킬기 또는 아릴기가 보다 바람직하다.

[0084] Q₂가 알킬기를 나타내는 경우의 알킬기는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

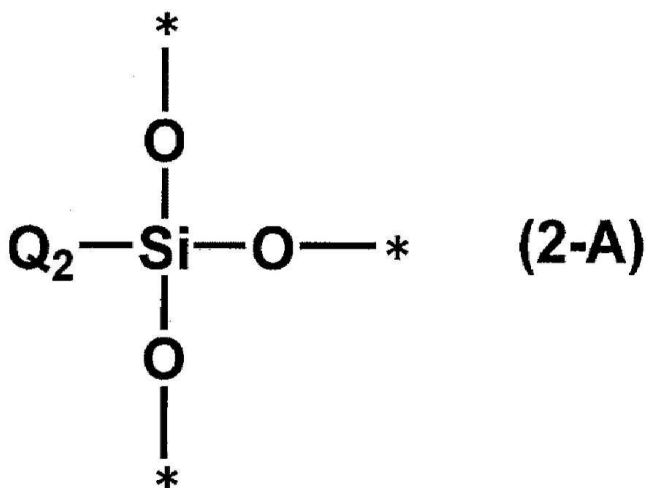
[0085] Q₂가 사이클로알킬기를 나타내는 경우의 사이클로알킬기는 탄소수 3~10의 사이클로알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 5~8의 사이클로알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0086] Q₂가 아릴기를 나타내는 경우의 아릴기는 탄소수 6~20의 아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 6~15의 아릴기인 것이 보다 바람직하며, 페닐기인 것이 더 바람직하다.

[0087] Q₂가 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타내는 경우의 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기는, 일반식 (2)에 나타나지 않은 다른 실록세인 구성 단위로 결합하고 있어도 된다.

[0088] 또한, 일반식 (2)로 나타나는 구성 단위를 보다 상세하게 기재하면, 하기 일반식 (2-A)로 나타낸다. 일반식 (2-A)로 나타나는 구조 중에 나타나는 규소 원자에 결합한 3개의 산소 원자는 각각 일반식 (2-A)에 나타나지 않은 다른 규소 원자와 결합하고 있다. 일반식 (2)로 나타나는 구성 단위는, 이른바 T 단위이다.

[0089] [화학식 8]



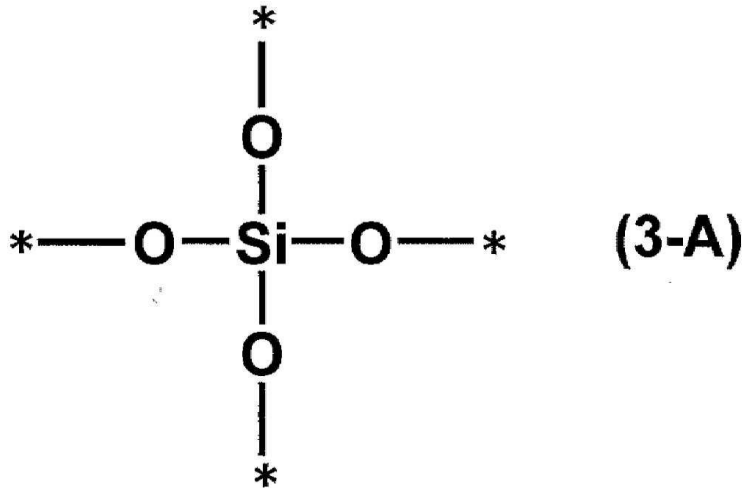
[0090]

[0091] 일반식 (2-A) 중, Q₂는 일반식 (2)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다. *는 규소 원자와의 결합 부위를

나타낸다.

[0092] 상기 식 (3)으로 나타나는 구성 단위를 보다 상세하게 기재하면, 하기 식 (3-A)로 나타낸다. 식 (3-A)로 나타나는 구조 중에 나타나는 규소 원자에 결합한 4개의 산소 원자는 각각 일반식 (3-A)에 나타나지 않은 다른 규소 원자와 결합하고 있다. 일반식 (3)으로 나타나는 구성 단위는, 이른바 Q 단위이다.

[0093] [화학식 9]

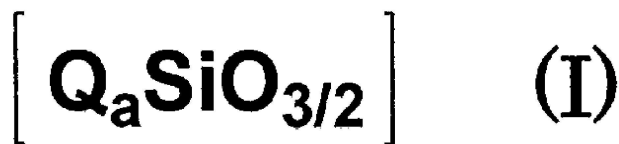


[0094]

[0095] 표면 경도를 높게 할 수 있고, 또한 내찰상성을 향상시킬 수 있다는 관점에서, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)에 포함되는 T2체에 대한 T3체의 몰비(이하, "T3/T2"라고도 한다.)는 5.0 이상인 것이 바람직하며, 8.0 이상인 것이 보다 바람직하고, 10.0 이상인 것이 더 바람직하며, 11.0 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 12.0 이상인 것이 특히 바람직하고, 13.0 이상인 것이 가장 바람직하다.

[0096] 단, T3체는 하기 일반식 (I)로 나타나는 구성 단위이고, T2체는 하기 일반식 (II)로 나타나는 구성 단위이다.

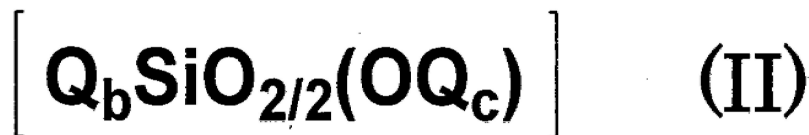
[0097] [화학식 10]



[0098]

[0099] 일반식 (I) 중, Q_a는 유기기 또는 수소 원자를 나타낸다.

[0100] [화학식 11]



[0101]

[0102] 일반식 (II) 중, Q_b는 유기기 또는 수소 원자를 나타내고, Q_c는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0103] 일반식 (I) 및 (II) 중, Q_a 및 Q_b는 각각 독립적으로 유기기 또는 수소 원자를 나타낸다. 상기 유기기로서는 상기 일반식 (1)에 있어서의 Q₁ 및 상기 일반식 (2)에 있어서의 Q₂와 동일한 기를 들 수 있다.

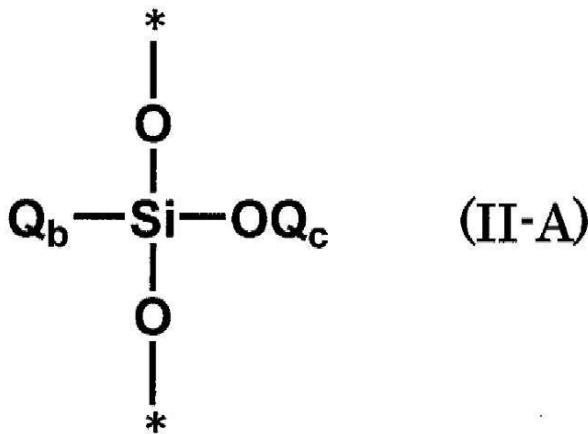
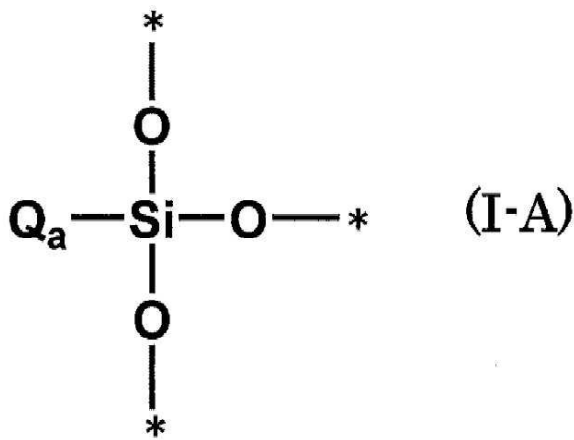
[0104] 일반식 (II) 중의 Q_c가 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내는 경우의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등을 들 수 있다.

[0105] Q_c에 있어서의 알킬기는, 통상은, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 원료로서 사용한 가수분해성 실레인 화합물에 있어서의 알콕시기(예를 들면, 후술하는 X¹-X³으로서의 알콕시기 등)를 형성하는 알킬기에서 유래한다.

[0106] 일반식 (I)로 나타나는 구성 단위를 보다 상세하게 기재하면, 하기 일반식 (I-A)로 나타난다. 일반식 (I-A)로 나타나는 구조 중에 나타나는 규소 원자에 결합한 3개의 산소 원자는 각각 일반식 (I-A)에 나타나지 않은 다른 규소 원자와 결합하고 있다.

[0107] 일반식 (II)로 나타나는 구성 단위를 보다 상세하게 기재하면, 하기 일반식 (II-A)로 나타난다. 일반식 (II-A)로 나타나는 구조 중에 나타나는 규소 원자에 결합한 2개의 산소 원자(Q_c와 결합하고 있지 않은 산소 원자)는 각각 일반식 (II-A)에 나타나지 않은 다른 규소 원자와 결합하고 있다.

[0108] [화학식 12]



[0109] 일반식 (I-A) 중, Q_a는 일반식 (I)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0111] 일반식 (II-A) 중, Q_b 및 Q_c는 각각 일반식 (II)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

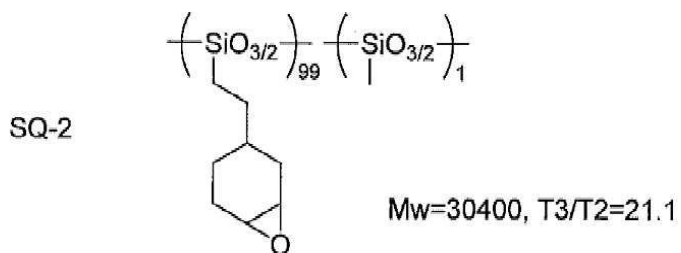
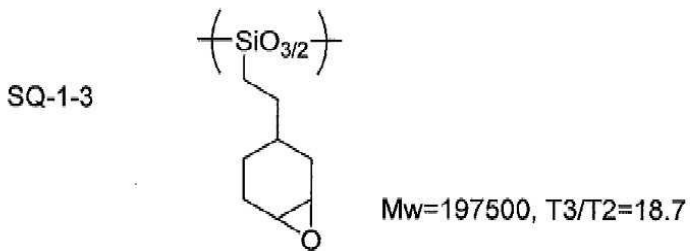
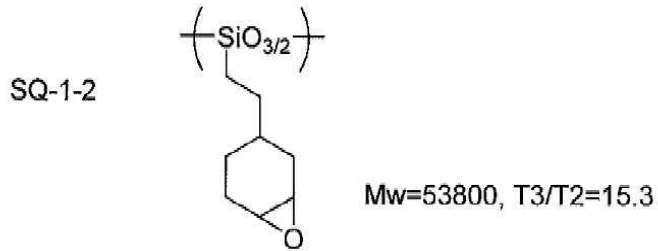
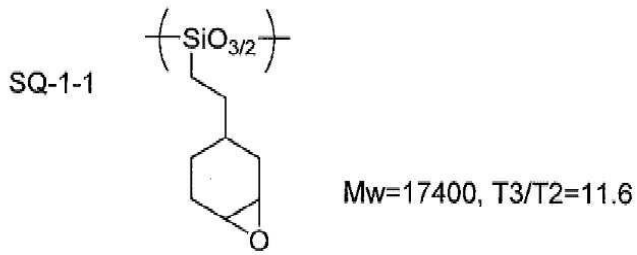
[0112] 일반식 (I-A) 및 (II-A) 중, *는 규소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0113] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)에 있어서의 T3/T2는, ²⁹Si-NMR 스펙트럼 측정에 의하여 구한다. ²⁹Si-NMR 스펙트럼에 있어서, 상기 일반식 (I)로 나타나는 구성 단위(T3체)에 있어서의 규소 원자와, 상기 일반식 (II)로 나타

나는 구성 단위(T2체)에 있어서의 규소 원자는, 상이한 위치(화학 시프트)에 시그널(피크)을 나타내기 때문에, 이들 각각의 피크의 적분비를 산출함으로써, T3/T2가 구해진다.

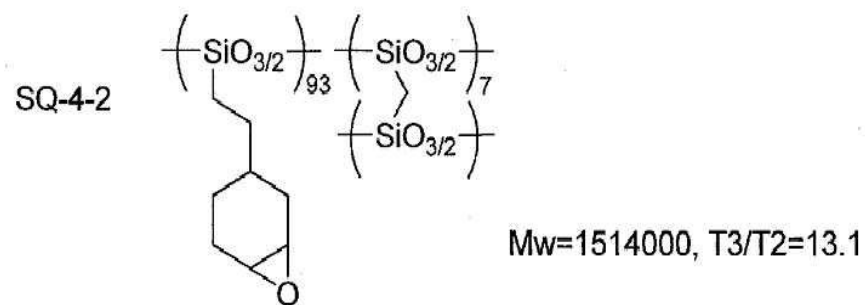
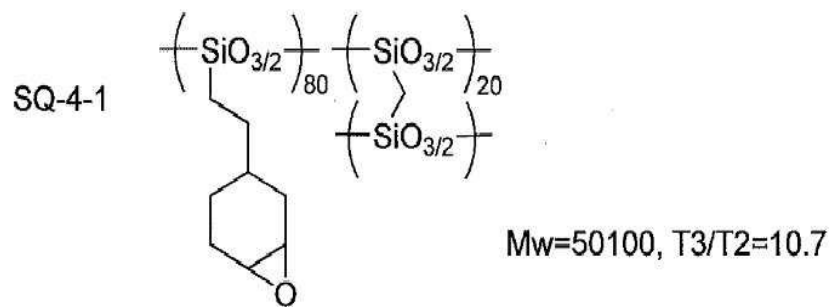
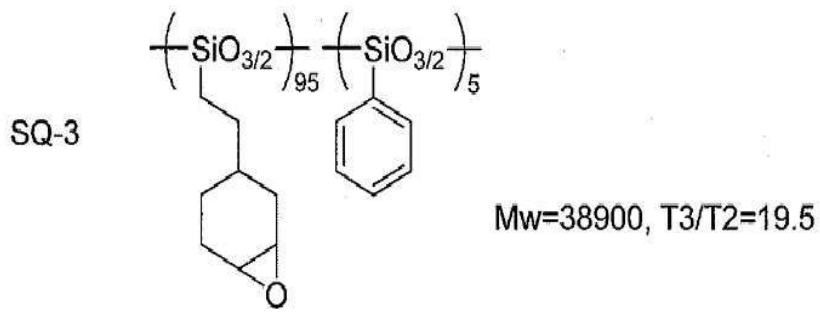
- [0114] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼은, 하기의 장치 및 조건에 의하여 측정한다.
- [0115] 측정 장치: 상품명 "JNM-ECA500NMR"(니혼 덴시(주)제)
- [0116] 용매: 증클로로포름
- [0117] 적산 횟수: 1800회
- [0118] 측정 온도: 25℃
- [0119] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 15000 이상 3000000 미만이고, 15000 이상 1600000 미만인 것이 바람직하며, 15000 이상 200000 미만인 것이 보다 바람직하고, 15000 이상 100000 미만인 것이 더 바람직하며, 15000 이상 60000 미만인 것이 보다 한층 바람직하고, 17000 이상 60000 미만인 것이 특히 바람직하며, 20000 이상 60000 미만인 것이 가장 바람직하다.
- [0120] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 중량 평균 분자량이 15000 이상이면, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)을 포함하는 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층의 표면 경도 및 내찰상성이 우수한 것이 된다. 하드 코트층 형성용 조성물의 경화 전의 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 중량 평균 분자량을 크게 해 둠으로써, 이것을 경화하여 얻어지는 하드 코트층 중의 폴리머가 매우 고분자량이 되어, 표면 경도 및 내찰상성이 향상되는 것이라고 생각된다. 또, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 중량 평균 분자량이 3000000 미만이면, 젤화가 일어나기 어려워, 하드 코트층 형성용 조성물의 보존 안정성이나 성막 시의 막의 균일성이 우수하다.
- [0121] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 분자량 분산도(Mw/Mn)는, 예를 들면 1.0~20.0이며, 바람직하게는 1.1~10.0이고, 보다 바람직하게는 1.2~6.0이며, 더 바람직하게는 1.3~5.0이다. Mw는 중량 평균 분자량을 나타내고, Mn은 수평균 분자량을 나타낸다.
- [0122] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 중량 평균 분자량 및 분자량 분산도는, 젤 침투 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리스타이렌 환산이다. 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 중량 평균 분자량 및 분자량 분산도는, 구체적으로는, 하기의 장치 및 조건에 의하여 측정된다.
- [0123] 측정 장치: 상품명 "LC-20AD"((주)시마즈 세이사쿠쇼제)
- [0124] 칼럼: Shodex KF-801×2개, KF-802, 및 KF-803(쇼와 덴코(주)제)
- [0125] 측정 온도: 40℃
- [0126] 용리액: 테트라하이드로퓨란(THF), 시료 농도 0.1~0.2질량%
- [0127] 유량: 1mL/분
- [0128] 검출기: UV-VIS 검출기(상품명 "SPD-20A", (주)시마즈 세이사쿠쇼제)
- [0129] 분자량: 표준 폴리스타이렌 환산
- [0130] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 구체예에 있어서, 각 구성 단위의 조성 비율은 몰비율이다.

[0131] [화학식 13]



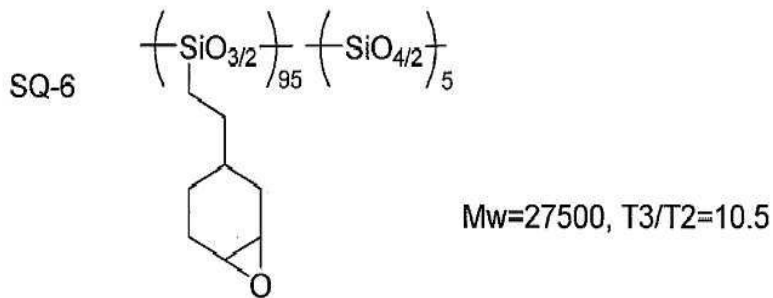
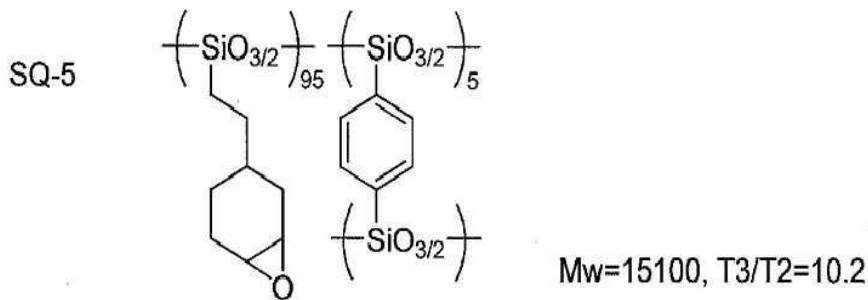
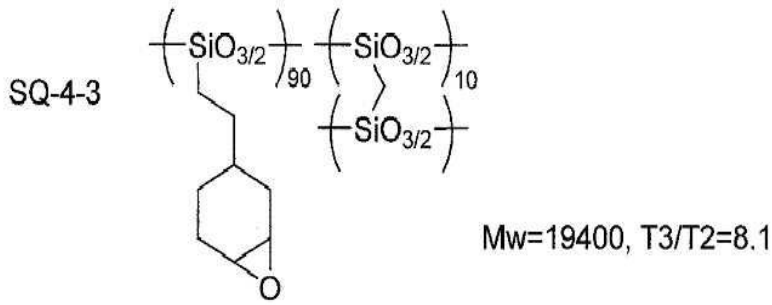
[0132]

[0133] [화학식 14]



[0134]

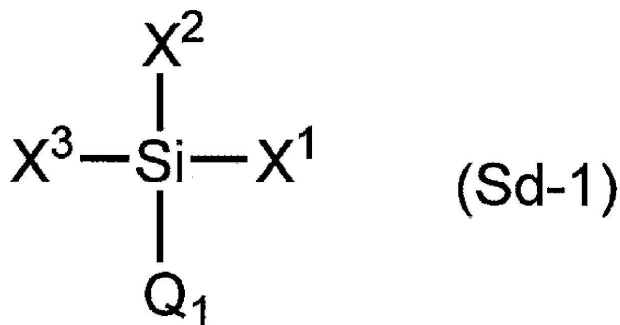
[0135] [화학식 15]



[0136]

[0137] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 공지의 제조 방법을 이용하여 제조할 수 있지만, 예를 들면, 하기 일반식 (Sd-1)로 나타나는 가수분해성 실레인 화합물을 가수분해 및 축합시키는 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0138] [화학식 16]



[0139]

[0140] 일반식 (Sd-1) 중, X^1 - X^3 은 각각 독립적으로 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타내고, Q_1 은 일반식 (1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

- [0141] 일반식 (Sd-1) 중의 Q₁의 바람직한 범위는, 일반식 (1) 중의 Q₁과 동일하다.
- [0142] 일반식 (Sd-1) 중, X¹-X³은 각각 독립적으로 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.
- [0143] 상기 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 아이소프로필옥시기, 뷰톡시기, 아이소뷰틸 옥시기 등의 탄소수 1~4의 알콕시기 등을 들 수 있다.
- [0144] 상기 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등을 들 수 있다.
- [0145] X¹-X³으로서는, 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다. 또한, X¹-X³은, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0146] 제조하고자 하는 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 구조에 의하여, 상기한 가수분해성 실레인 화합물에 더하여, 그 외의 가수분해성 실레인 화합물을 가수분해 및 축합시켜도 된다.
- [0147] 상기 가수분해성 실레인 화합물의 사용량 및 조성은, 원하는 폴리오가노실세스퀴옥세인의 구조에 따라 적절히 조정할 수 있다.
- [0148] 상기 가수분해성 실레인 화합물의 가수분해 및 축합 반응은, 동시에 행할 수도 있고, 축차(逐次) 행할 수도 있다. 상기 반응을 축차 행하는 경우, 반응을 행하는 순서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0149] 상기 가수분해성 실레인 화합물의 가수분해 및 축합 반응은, 용매의 존재하에서 행할 수도 있고, 비존재하에서 행할 수도 있으며, 용매의 존재하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0150] 상기 용매로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화 수소; 다이에틸에터, 다이메톡 시에테인, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에터; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤 등의 케톤; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 뷰틸 등의 에스터; N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드 등의 아마이드; 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴, 벤조나이트릴 등의 나이트릴; 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알코올, 뷰탄올 등의 알코올 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 용매로서는, 케톤 또는 에터가 바람직하다. 또한, 용매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0152] 용매의 사용량은, 특별히 한정되지 않으며, 통상, 가수분해성 실레인 화합물의 전량 100질량부에 대하여, 0~2000질량부의 범위 내에서, 원하는 반응 시간 등에 따라, 적절히 조정할 수 있다.
- [0153] 상기 가수분해성 실레인 화합물의 가수분해 및 축합 반응은, 촉매 및 물의 존재하에서 진행시키는 것이 바람직하다. 상기 촉매는, 산촉매여도 되고 알칼리 촉매여도 된다.
- [0154] 상기 산촉매로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 염산, 황산, 질산, 인산, 붕산 등의 광산; 인산 에스터; 아세트산, 폼산, 트라이플루오로아세트산 등의 카복실산; 메테인설피온산, 트라이플루오로메테인설피온산, p-톨루엔설피온산 등의 설피온산; 황성 백토 등의 고체산; 염화 철 등의 루이스산 등을 들 수 있다.
- [0155] 상기 알칼리 촉매로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 세슘 등의 알칼리 금속의 수산화물; 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘, 수산화 바륨 등의 알칼리 토류 금속의 수산화물; 탄산 리튬, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 세슘 등의 알칼리 금속의 탄산염; 탄산 마그네슘 등의 알칼리 토류 금속의 탄산염; 탄산 수소 리튬, 탄산 수소 나트륨, 탄산 수소 칼륨, 탄산 수소 세슘 등의 알칼리 금속의 탄산 수소염; 아세트산 리튬, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 아세트산 세슘 등의 알칼리 금속의 유기산염(예를 들면, 아세트산염); 아세트산 마그네슘 등의 알칼리 토류 금속의 유기산염(예를 들면, 아세트산염); 리튬메톡사이드, 나트륨메톡사이드, 나트륨에톡사이드, 나트륨아이소프로폭사이드, 칼륨에톡사이드, 칼륨 t-뷰톡사이드 등의 알칼리 금속의 알콕사이드; 나트륨페녹사이드 등의 알칼리 금속의 페녹사이드; 트라이에틸아민, N-메틸피페리딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]노나-5-엔 등의 아민류(제3급 아민 등); 피리딘, 2,2'-바이피리딘, 1,10-페난트롤린 등의 함질소 방향족 복소환 화합물 등을 들 수 있다.
- [0156] 또한, 촉매는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또, 촉매는, 물 또는 용매 등에 용해 또는 분산시킨 상태에서 사용할 수도 있다.
- [0157] 상기 촉매의 사용량은, 특별히 한정되지 않으며, 통상, 가수분해성 실레인 화합물의 전량 1몰에 대하여,

0.002~0.200몰의 범위 내에서, 적절히 조정할 수 있다.

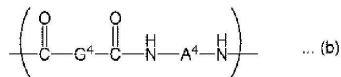
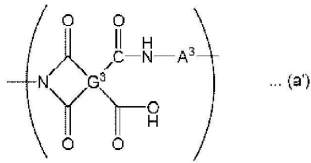
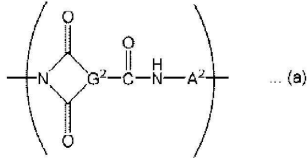
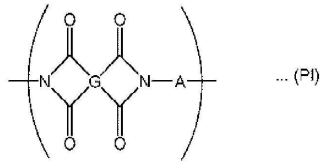
- [0158] 상기 가수분해 및 축합 반응 시의 물의 사용량은, 특별히 한정되지 않으며, 통상, 가수분해성 실레인 화합물의 전량 1몰에 대하여, 0.5~40몰의 범위 내에서, 적절히 조정할 수 있다.
- [0159] 상기 물의 첨가 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 사용하는 물의 전량(전체 사용량)을 일괄적으로 첨가해도 되고, 축차적으로 첨가해도 된다. 축차적으로 첨가할 시에는, 연속적으로 첨가해도 되고, 간헐적으로 첨가해도 된다.
- [0160] 상기 가수분해 및 축합 반응의 반응 온도는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 40~100℃이고, 바람직하게는 45~80℃이다. 또, 상기 가수분해 및 축합 반응의 반응 시간은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 0.1~15시간이고, 바람직하게는 1.5~10시간이다. 또, 상기 가수분해 및 축합 반응은, 상압하에서 행할 수도 있고, 가압하 또는 감압하에서 행할 수도 있다. 또한, 상기 가수분해 및 축합 반응을 행할 때의 분위기는, 예를 들면, 질소 분위기, 아르곤 분위기 등의 불활성 가스 분위기하, 공기하 등의 산소 존재하 등 중 어느 것이어도 되지만, 불활성 가스 분위기하가 바람직하다.
- [0161] 상기 가수분해성 실레인 화합물의 가수분해 및 축합 반응에 의하여, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)을 얻을 수 있다. 상기 가수분해 및 축합 반응의 종료 후에는, 촉매를 중화해도 된다. 또, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)을, 예를 들면, 수세, 산세정, 알칼리 세정, 여과, 농축, 증류, 추출, 정석(晶析), 재결정(再結晶), 칼럼 크로마토그래피 등의 분리 수단이나, 이들을 조합한 분리 수단 등에 의하여 분리 정제해도 된다.
- [0162] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물에 포함되는 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)은 1종만이어도 되고, 구조가 상이한 2종 이상이어도 된다.
- [0163] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물에 있어서의 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 함유율은, 특별히 한정되지 않지만, 하드 코트층 형성용 조성물의 전고형분에 대하여, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 하드 코트층 형성용 조성물에 있어서의 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 함유율의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 하드 코트층 형성용 조성물의 전고형분에 대하여, 99.9질량% 이하인 것이 바람직하고, 98질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 97질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0164] 또한, 전고형분이란 용제 이외의 전체 성분이다.
- [0165] <레벨링제>
- [0166] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은 레벨링제를 포함한다.
- [0167] 상기 레벨링제는 비이온계 함불소 화합물(이하, "함불소 화합물 (B)"라고도 한다.)이다.
- [0168] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은 레벨링제로서 1종만의 함불소 화합물 (B)를 포함하고 있어도 되고, 2종 이상의 함불소 화합물 (B)를 포함하고 있어도 된다.
- [0169] 함불소 화합물 (B)는 중합체인 것이 바람직하다. 함불소 화합물 (B)가 중합체인 경우, 올리고머여도 되고, 폴리머여도 된다.
- [0170] 레벨링성의 관점에서, 함불소 화합물 (B)의 중량 평균 분자량(Mw)은 1200 이상 100000 미만인 것이 바람직하고, 2000 이상 75000 미만인 것이 보다 바람직하며, 5000 이상 50000 미만인 것이 더 바람직하다.
- [0171] 함불소 화합물 (B)의 중량 평균 분자량은, 젤 침투 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리스타이렌 환산이다. 함불소 화합물 (B)의 중량 평균 분자량은, 구체적으로는, 하기의 장치 및 조건에 의하여 측정한다.
- [0172] 측정 장치: 상품명 "LC-20AD"((주)시마즈 세이사쿠쇼제)
- [0173] 칼럼: Shodex KF-801×2개, KF-802, 및 KF-803(쇼와 덴코(주)제)
- [0174] 측정 온도: 40℃
- [0175] 용리액: 테트라하이드로퓨란(THF), 시료 농도 0.1~0.2질량%
- [0176] 유량: 1mL/분
- [0177] 검출기: UV-VIS 검출기(상품명 "SPD-20A", (주)시마즈 세이사쿠쇼제)

- [0178] 분자량: 표준 폴리스타이렌 환산
- [0179] 폴리오가노실세스퀴옥세인과의 상용성의 관점에서, 함불소 화합물 (B)는 비이온성 화합물인 것이 바람직하다. 비이온성 화합물이란 분자 내에 이온성기(예를 들면, 카복시기, 설펜산기, 황산 에스터기 등의 음이온성기나, 4급 암모늄기 등의 양이온성기)를 갖지 않는 화합물이다.
- [0180] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은 레벨링제로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 DIC사제의 메가팍(등록 상표) F-554, AGC 세이미 케미칼사제의 서프론(등록 상표) S-243 등을 들 수 있으며, DIC사제의 메가팍(등록 상표) F-554가 특히 바람직하다.
- [0181] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물에 있어서의 레벨링제의 함유율은 특별히 한정되지 않지만, 하드 코트층 형성용 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001질량% 이상 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.005질량% 이상 3질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.01질량% 이상 1질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0182] <중합 개시제>
- [0183] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0184] 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)이 갖는 에폭시기는 양이온 중합성기이기 때문에, 양이온 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0185] 양이온 중합 개시제는, 광양이온 중합 개시제여도 되고, 열양이온 중합 개시제여도 되지만, 광양이온 중합 개시제인 것이 보다 바람직하다.
- [0186] 중합 개시제는 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0187] 광양이온 중합 개시제로서는, 광조사에 의하여 활성화중으로서 양이온을 발생할 수 있는 것이면 되고, 공지의 광양이온 중합 개시제를, 아무런 제한 없이 이용할 수 있다. 구체예로서는, 공지의 설포늄염, 암모늄염, 아이오도늄염(예를 들면 다이아릴아이오도늄염), 트리아릴설포늄염, 다이아조늄염, 이미늄염 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평8-143806호 단락 0050~0053에 나타나 있는 식 (25)~(28)로 나타나는 광양이온 중합 개시제, 일본 공개특허공보 평8-283320호 단락 0020에 양이온 중합 촉매로서 예시되어 있는 것 등을 들 수 있다. 또, 광양이온 중합 개시제는, 공지의 방법으로 합성 가능하고, 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서, 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-100P 등을 들 수 있다.
- [0188] 광양이온 중합 개시제로서는, 광중합 개시제의 광에 대한 감도, 화합물의 안정성 등의 점에서는, 다이아조늄염, 아이오도늄염, 설포늄염, 이미늄염이 바람직하다. 또, 내후성의 점에서는, 아이오도늄염이 가장 바람직하다.
- [0189] 아이오도늄염계의 광양이온 중합 개시제의 구체적인 시판품으로서, 예를 들면, 도쿄 가세이사제 B2380, 미도리 가가쿠사제 BBI-102, 후지필름 와코 준야쿠사제 WPI-113, 후지필름 와코 준야쿠사제 WPI-124, 후지필름 와코 준야쿠사제 WPI-169, 후지필름 와코 준야쿠사제 WPI-170, 도요 고세이 가가쿠사제 DTBPI-PFBS를 들 수 있다.
- [0190] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물 중의 중합 개시제의 함유율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1) 100질량부에 대하여, 0.1~20질량부가 바람직하고, 1~10질량부가 보다 바람직하다.
- [0191] <용매>
- [0192] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은, 용매를 포함하고 있어도 된다.
- [0193] 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-부탄올, i-부탄올 등의 알코올류; 아세톤, 메틸아이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류; 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족류; 프로필렌글라이콜모노메틸에터 등의 글라이콜에터류; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 아세트산 에스터류; 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.
- [0194] 하드 코트층 형성용 조성물 중의 용매의 함유율은, 하드 코트층 형성용 조성물의 도포 적성을 확보할 수 있는 범위에서 적절히 조정할 수 있다. 예를 들면, 하드 코트층 형성용 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 50~500질량부로 할 수 있으며, 바람직하게는 80~200질량부로 할 수 있다.

- [0195] 하드 코트층 형성용 조성물은, 통상, 액의 형태를 취한다.
- [0196] 하드 코트층 형성용 조성물의 고형분의 농도는, 통상, 10~90질량%이며, 바람직하게는 20~80질량%, 특히 바람직하게는 40~70질량%이다.
- [0197] <그 외의 첨가제>
- [0198] 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물은, 상기 이외의 성분을 함유하고 있어도 되고, 예를 들면, 무기 미립자, 분산제, 방오(防汚)제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0199] 본 발명의 하드 코트층 형성용 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.
- [0200] [하드 코트 필름]
- [0201] 본 발명은, 기재와, 상기 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름에도 관한 것이다.
- [0202] 본 발명의 하드 코트 필름은, 기재 상에 상기 하드 코트층을 갖는다.
- [0203] <기재>
- [0204] 본 발명의 하드 코트 필름에 이용하는 기재는, 가시광 영역의 투과율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0205] (폴리머)
- [0206] 기재는 폴리머를 포함하는 플라스틱 기재인 것이 바람직하다.
- [0207] 폴리머로서는, 광학적인 투명성, 기계적 강도, 열안정성 등이 우수한 폴리머가 바람직하다.
- [0208] 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리카보네이트계 폴리머, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르계 폴리머, 폴리스타이렌, 아크릴로니이트릴·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, 폴리에테르케톤계 폴리머, 폴리페닐렌설파이드계 폴리머, 염화 바이닐리덴계 폴리머, 바이닐알코올계 폴리머, 바이닐부티랄계 폴리머, 아릴레이트계 폴리머, 폴리옥시메틸렌계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 트라이아세틸셀룰로스로 대표되는 셀룰로스계 폴리머, 또는 상기 폴리머끼리의 공중합체, 상기 폴리머끼리를 혼합한 폴리머도 들 수 있다.
- [0209] 특히, 방향족 폴리아마이드 등의 아마이드계 폴리머 및 이미드계 폴리머는, JIS(일본 공업 규격) P8115(2001)에 따라 MIT 시험기에 의하여 측정된 파단(破斷) 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 W02017/014287호에 기재된 폴리이미드를 기재로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0210] 아마이드계 폴리머로서는, 방향족 폴리아마이드(아라미드계 폴리머)가 바람직하다.
- [0211] 기재는, 이미드계 폴리머 및 아라미드계 폴리머로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0212] 또, 기재는, 아크릴계, 유레테인계, 아크릴유레테인계, 에폭시계, 실리콘계 등의 자외선 경화형, 열경화형의 수지의 경화층으로서 형성할 수도 있다.
- [0213] (유연화 소재)
- [0214] 기재는, 상기의 폴리머를 더 유연화하는 소재를 함유해도 된다. 유연화 소재란, 파단 절곡 횟수를 향상시키는 화합물을 가리키며, 유연화 소재로서는, 고무질 탄성체, 취성(脆性) 개량제, 가소제, 슬라이드링 폴리머 등을 이용할 수 있다.

- [0215] 유연화 소재로서 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2016-167043호에 있어서의 단락 번호 [0051]~[0114]에 기재된 유연화 소재를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0216] 유연화 소재는, 폴리머에 단독으로 혼합해도 되고, 복수를 적절히 병용하여 혼합해도 되며, 또, 폴리머와 혼합하지 않고, 유연화 소재만을 단독 또는 복수 병용으로 이용하여 기재로 해도 된다.
- [0217] 이들 유연화 소재를 혼합하는 양은, 특별히 제한은 없으며, 단독으로 충분한 파단 절곡 횟수를 갖는 폴리머를 단독으로 필름의 기재로 해도 되고, 유연화 소재를 혼합해도 되며, 모두를 유연화 소재(100%)로 하여 충분한 파단 절곡 횟수를 갖게 해도 된다.
- [0218] (그 외의 첨가제)
- [0219] 기재에는, 용도에 따른 다양한 첨가제(예를 들면, 자외선 흡수제, 매트제, 산화 방지제, 박리 촉진제, 리타레이션(광학 이방성) 조절제, 등)를 첨가할 수 있다. 그들은 고체여도 되고 유상물(油狀物)이어도 된다. 즉, 그 용점 또는 비점에 있어서 특별히 한정되는 것은 아니다. 또 첨가제를 첨가하는 시기는 기재를 제작하는 공정에 있어서 어느 시점에서 첨가해도 되며, 소재 조제 공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 더하여 행해도 된다. 또한, 각 소재의 첨가량은 기능이 발현되는 한에 있어서 특별히 한정되지 않는다.
- [0220] 그 외의 첨가제로서는, 일본 공개특허공보 2016-167043호에 있어서의 단락 번호 [0117]~[0122]에 기재된 첨가제를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0221] 이상의 첨가제는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0222] (자외선 흡수제)
- [0223] 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 벤조트리아아졸 화합물, 트리아진 화합물, 벤즈옥사진 화합물을 들 수 있다. 여기에서 벤조트리아아졸 화합물이란, 벤조트리아아졸환을 갖는 화합물이며, 구체예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-111835호 단락 0033에 기재되어 있는 각종 벤조트리아아졸계 자외선 흡수제를 들 수 있다. 트리아진 화합물이란, 트리아진환을 갖는 화합물이며, 구체예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-111835호 단락 0033에 기재되어 있는 각종 트리아진계 자외선 흡수제를 들 수 있다. 벤즈옥사진 화합물로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2014-209162호 단락 0031에 기재되어 있는 것을 이용할 수 있다. 기재 중의 자외선 흡수제의 함유량은, 예를 들면 기재에 포함되는 폴리머 100질량부에 대하여 0.1~10질량부 정도이지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 또, 자외선 흡수제에 대해서는, 일본 공개특허공보 2013-111835호 단락 0032도 참조할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 내열성이 높고 휘산성이 낮은 자외선 흡수제가 바람직하다. 이러한 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, UVSORB101(후지필름 파인 케미컬즈 주식회사제), TINUVIN 360, TINUVIN 460, TINUVIN 1577(BASF사제), LA-F70, LA-31, LA-46(ADEKA사제) 등을 들 수 있다.
- [0224] 기재는, 투명성의 관점에서, 기재에 이용하는 유연화 소재 및 각종 첨가제와, 폴리머의 굴절률의 차가 작은 것이 바람직하다.
- [0225] (이미드계 폴리머를 포함하는 기재)
- [0226] 기재로서, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재를 바람직하게 이용할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 이미드계 폴리머란, 식 (PI), 식 (a), 식 (a') 및 식 (b)로 나타나는 반복 구조 단위를 적어도 1종 이상 포함하는 중합체를 의미한다. 그중에서도, 식 (PI)로 나타나는 반복 구조 단위가, 이미드계 폴리머의 주된 구조 단위이면, 필름의 강도 및 투명성의 관점에서 바람직하다. 식 (PI)로 나타나는 반복 구조 단위는, 이미드계 폴리머의 전체 반복 구조 단위에 대하여, 바람직하게는 40몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 50몰% 이상이며, 더 바람직하게는 70몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 90몰% 이상이며, 가장 바람직하게는 98몰% 이상이다.

[0227] [화학식 17]



[0228]

[0229] 식 (PI) 중의 G는 4가의 유기기를 나타내고, A는 2가의 유기기를 나타낸다. 식 (a) 중의 G²는 3가의 유기기를 나타내고, A²는 2가의 유기기를 나타낸다. 식 (a') 중의 G³은 4가의 유기기를 나타내고, A³은 2가의 유기기를 나타낸다. 식 (b) 중의 G⁴ 및 A⁴는, 각각 2가의 유기기를 나타낸다.

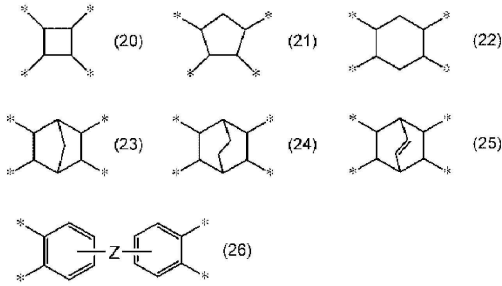
[0230] 식 (PI) 중, G로 나타나는 4가의 유기기의 유기기(이하, G의 유기기라고 하는 경우가 있다)로서는, 비환식 지방족기, 환식 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 들 수 있다. G의 유기기는, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 4가의 환식 지방족기 또는 4가의 방향족기인 것이 바람직하다. 방향족기로서는, 단환식 방향족기, 축합 다환식 방향족기 및 2 이상의 방향족환을 가지며 그들이 직접 또는 결합기에 의하여 서로 연결된 비축합 다환식 방향족기 등을 들 수 있다. 기재의 투명성 및 착색 억제 관점에서, G의 유기기는, 환식 지방족기, 불소계 치환기를 갖는 환식 지방족기, 불소계 치환기를 갖는 단환식 방향족기, 불소계 치환기를 갖는 축합 다환식 방향족기 또는 불소계 치환기를 갖는 비축합 다환식 방향족기인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 불소계 치환기란, 불소 원자를 포함하는 기를 의미한다. 불소계 치환기는, 바람직하게는 플루오로기(불소 원자, -F) 및 퍼플루오로알킬기이며, 더 바람직하게는 플루오로기 및 트라이플루오로메틸기이다.

[0231] 보다 구체적으로는, G의 유기기는, 예를 들면, 포화 또는 불포화 사이클로알킬기, 포화 또는 불포화 헤테로사이클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기, 및, 이들 중 임의의 2개의 기(동일해도 된다)를 가지며 이들이 직접 또는 결합기에 의하여 서로 연결된 기로부터 선택된다. 결합기로서는, -O-, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -SO₂-, -CO- 또는 -CO-NR-(R은, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~3의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다)을 들 수 있다.

[0232] G로 나타나는 4가의 유기기의 탄소수는 통상 2~32이며, 바람직하게는 4~15이고, 보다 바람직하게는 5~10이며, 더 바람직하게는 6~8이다. G의 유기기가 환식 지방족기 또는 방향족기인 경우, 이들 기를 구성하는 탄소 원자 중 적어도 하나가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다. 헤테로 원자로서는, O, N 또는 S를 들 수 있다.

[0233] G의 구체예로서는, 이하의 식 (20), 식 (21), 식 (22), 식 (23), 식 (24), 식 (25) 또는 식 (26)으로 나타나는 기를 들 수 있다. 식 중의 *는 결합손을 나타낸다. 식 (26) 중의 Z는, 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -Ar-O-Ar-, -Ar-CH₂-Ar-, -Ar-C(CH₃)₂-Ar- 또는 -Ar-SO₂-Ar-을 나타낸다. Ar은 탄소수 6~20의 아릴기를 나타내고, 예를 들면, 페닐렌기여도 된다. 이들 기의 수소 원자 중 적어도 하나가, 불소계 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0234] [화학식 18]



[0235]

[0236]

식 (PI) 중, A로 나타나는 2가의 유기기의 유기기(이하, A의 유기기라고 하는 경우가 있다)로서는, 비환식 지방족기, 환식 지방족기 및 방향족기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 들 수 있다. A로 나타나는 2가의 유기기는, 2가의 환식 지방족기 및 2가의 방향족기로부터 선택되는 것이 바람직하다. 방향족기로서는, 단환식 방향족기, 축합 다환식 방향족기, 및 2 이상의 방향족환을 가지며 그들이 직접 또는 결합기에 의하여 서로 연결된 비축합 다환식 방향족기를 들 수 있다. 기재의 투명성, 및 착색 억제에 관점에서, A의 유기기에는, 불소계 치환기가 도입되어 있는 것이 바람직하다.

[0237]

보다 구체적으로는, A의 유기기는, 예를 들면, 포화 또는 불포화 사이클로알킬기, 포화 또는 불포화 헤테로사이클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기, 및 이들 중 임의의 2개의 기(동일해도 된다)를 가지며 그들이 직접 또는 결합기에 의하여 서로 연결된 기로부터 선택된다. 헤테로 원자로서는, O, N 또는 S를 들 수 있으며, 결합기로서는, -O-, 탄소수 1~10의 알킬렌기, -SO₂-, -CO- 또는 -CO-NR-(R은 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~3의 알킬기 또는 수소 원자를 포함한다)을 들 수 있다.

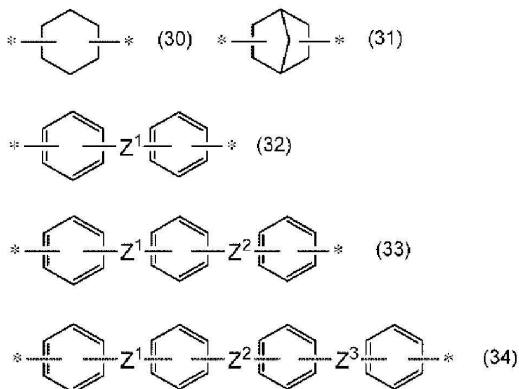
[0238]

A로 나타나는 2가의 유기기의 탄소수는, 통상 2~40이며, 바람직하게는 5~32이고, 보다 바람직하게는 12~28이며, 더 바람직하게는 24~27이다.

[0239]

A의 구체예로서는, 이하의 식 (30), 식 (31), 식 (32), 식 (33) 또는 식 (34)로 나타나는 기를 들 수 있다. 식 중의 *는 결합손을 나타낸다. Z¹~Z³은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -CO- 또는 -CO-NR-(R은 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1~3의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다)을 나타낸다. 하기의 기에 있어서, Z¹과 Z², 및, Z²와 Z³은, 각각, 각 환에 대하여 메타위 또는 파라위에 있는 것이 바람직하다. 또, Z¹과 말단의 단결합, Z²와 말단의 단결합, 및, Z³과 말단의 단결합은, 각각 메타위 또는 파라위에 있는 것이 바람직하다. A의 하나의 예에 있어서, Z¹ 및 Z³이 -O-이며, 또한, Z²가 -CH₂-, -C(CH₃)₂- 또는 -SO₂-이다. 이들 기의 수소 원자의 1개 또는 2개 이상이, 불소계 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0240] [화학식 19]



[0241]

[0242]

A 및 G 중 적어도 일방을 구성하는 수소 원자 중 적어도 하나의 수소 원자가, 불소계 치환기, 수산기, 설펜기 및 탄소수 1~10의 알킬기 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기로 치환되어 있어도 된다. 또, A의 유기기 및 G의 유기기가 각각 환식 지방족기 또는 방향족기인 경우에, A 및 G 중 적어도 일방이

불소계 치환기를 갖는 것이 바람직하고, A 및 G의 양방이 불소계 치환기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

- [0243] 식 (a) 중의 G^2 는, 3개의 유기기이다. 이 유기기는, 3개의 기인 점 이외에는, 식 (PI) 중의 G의 유기기와 동일한 기로부터 선택할 수 있다. G^2 의 예로서는, G의 구체예로서 든 식 (20)~식 (26)으로 나타나는 기의 4개의 결합 중, 어느 하나가 수소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 식 (a) 중의 A^2 는 식 (PI) 중의 A와 동일한 기로부터 선택할 수 있다.
- [0244] 식 (a') 중의 G^3 은, 식 (PI) 중의 G와 동일한 기로부터 선택할 수 있다. 식 (a') 중의 A^3 은, 식 (PI) 중의 A와 동일한 기로부터 선택할 수 있다.
- [0245] 식 (b) 중의 G^4 는, 2개의 유기기이다. 이 유기기는, 2개의 기인 점 이외에는, 식 (PI) 중의 G의 유기기와 동일한 기로부터 선택할 수 있다. G^4 의 예로서는, G의 구체예로서 든 식 (20)~식 (26)으로 나타나는 기의 4개의 결합 중, 어느 2개가 수소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 식 (b) 중의 A^4 는, 식 (PI) 중의 A와 동일한 기로부터 선택할 수 있다.
- [0246] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재에 포함되는 이미드계 폴리머는, 다이아민류와, 테트라카복실산 화합물(산클로라이드 화합물 및 테트라카복실산 이무수물 등의 테트라카복실산 화합물 유연체(類緣體)를 포함한다) 또는 트라이카복실산 화합물(산클로라이드 화합물 및 트라이카복실산 무수물 등의 트라이카복실산 화합물 유연체를 포함한다) 중 적어도 1종류를 중축합함으로써 얻어지는 축합형 고분자여도 된다. 또한 다이카복실산 화합물(산클로라이드 화합물 등의 유연체를 포함한다)을 중축합시켜도 된다. 식 (PI) 또는 식 (a')로 나타나는 반복 구조 단위는, 통상, 다이아민류 및 테트라카복실산 화합물로부터 유도된다. 식 (a)로 나타나는 반복 구조 단위는, 통상, 다이아민류 및 트라이카복실산 화합물로부터 유도된다. 식 (b)로 나타나는 반복 구조 단위는, 통상, 다이아민류 및 다이카복실산 화합물로부터 유도된다.
- [0247] 테트라카복실산 화합물로서는, 방향족 테트라카복실산 화합물, 지환식 테트라카복실산 화합물 및 비환식 지방족 테트라카복실산 화합물 등을 들 수 있다. 이들은, 2종 이상을 병용해도 된다. 테트라카복실산 화합물은, 바람직하게는 테트라카복실산 이무수물이다. 테트라카복실산 이무수물로서는, 방향족 테트라카복실산 이무수물, 지환식 테트라카복실산 이무수물, 비환식 지방족 테트라카복실산 이무수물을 들 수 있다.
- [0248] 이미드계 폴리머의 용매에 대한 용해성, 및 기재를 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 테트라카복실산 화합물은, 지환식 테트라카복실산 화합물 또는 방향족 테트라카복실산 화합물 등인 것이 바람직하다. 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성 및 착색 억제에 관점에서, 테트라카복실산 화합물은, 불소계 치환기를 갖는 지환식 테트라카복실산 화합물 및 불소계 치환기를 갖는 방향족 테트라카복실산 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하고, 불소계 치환기를 갖는 지환식 테트라카복실산 화합물인 것이 더 바람직하다.
- [0249] 트라이카복실산 화합물로서는, 방향족 트라이카복실산, 지환식 트라이카복실산, 비환식 지방족 트라이카복실산 및 그들 유연의 산클로라이드 화합물, 산무수물 등을 들 수 있다. 트라이카복실산 화합물은, 바람직하게는 방향족 트라이카복실산, 지환식 트라이카복실산, 비환식 지방족 트라이카복실산 및 그들 유연의 산클로라이드 화합물로부터 선택된다. 트라이카복실산 화합물은, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0250] 이미드계 폴리머의 용매에 대한 용해성, 및 이미드계 폴리머를 포함하는 기재를 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 트라이카복실산 화합물은, 지환식 트라이카복실산 화합물 또는 방향족 트라이카복실산 화합물인 것이 바람직하다. 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성 및 착색 억제에 관점에서, 트라이카복실산 화합물은, 불소계 치환기를 갖는 지환식 트라이카복실산 화합물 또는 불소계 치환기를 갖는 방향족 트라이카복실산 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0251] 다이카복실산 화합물로서는, 방향족 다이카복실산, 지환식 다이카복실산, 비환식 지방족 다이카복실산 및 그들 유연의 산클로라이드 화합물, 산무수물 등을 들 수 있다. 다이카복실산 화합물은, 바람직하게는 방향족 다이카복실산, 지환식 다이카복실산, 비환식 지방족 다이카복실산 및 그들 유연의 산클로라이드 화합물로부터 선택된다. 다이카복실산 화합물은, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0252] 이미드계 폴리머의 용매에 대한 용해성, 및 이미드계 폴리머를 포함하는 기재를 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 다이카복실산 화합물은, 지환식 다이카복실산 화합물 또는 방향족 다이카복실산 화합물인 것이 바람직하다. 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성 및 착색 억제에 관점에서, 다이카복실산 화합물은, 불

소계 치환기를 갖는 지환식 다이카복실산 화합물 또는 불소계 치환기를 갖는 방향족 다이카복실산 화합물인 것이 더 바람직하다.

- [0253] 다이아민류로서는, 방향족 다이아민, 지환식 다이아민 및 지방족 다이아민을 들 수 있으며, 이들은 2종 이상 병용해도 된다. 이미드계 폴리머의 용매에 대한 용해성, 및 이미드계 폴리머를 포함하는 기재를 형성한 경우의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 다이아민류는, 지환식 다이아민 및 불소계 치환기를 갖는 방향족 다이아민으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0254] 이와 같은 이미드계 폴리머를 사용하면, 특히 우수한 굴곡성을 갖고, 높은 광투과율(예를 들면, 550nm의 광에 대하여 85% 이상, 바람직하게는 88% 이상), 낮은 황색도(YI값, 5 이하, 바람직하게는 3 이하), 및 낮은 헤이즈(1.5% 이하, 바람직하게는 1.0% 이하)를 갖는 기재가 얻어지기 쉽다.
- [0255] 이미드계 폴리머는, 상이한 복수의 종류의 상기의 반복 구조 단위를 포함하는 공중합체여도 된다. 폴리이미드계 고분자의 중량 평균 분자량은, 통상 10,000~500,000이다. 이미드계 폴리머의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는, 50,000~500,000이고, 더 바람직하게는 70,000~400,000이다. 중량 평균 분자량은, 젤 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)로 측정된 표준 폴리스타이렌 환산 분자량이다. 이미드계 폴리머의 중량 평균 분자량이 크면 높은 굴곡성이 얻어지기 쉬운 경향이 있지만, 이미드계 폴리머의 중량 평균 분자량이 과도하게 크면, 바니시의 점도가 높아져, 가공성이 저하되는 경향이 있다.
- [0256] 이미드계 폴리머는, 상술한 불소계 치환기 등에 의하여 도입할 수 있는 불소 원자 등의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다. 폴리이미드계 고분자가 할로젠 원자를 포함함으로써, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 탄성률을 향상시키고 또한 황색도를 저감시킬 수 있다. 이로써, 하드 코트 필름에 발생하는 흠집 및 주름 등이 억제되고, 또한, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성을 향상시킬 수 있다. 할로젠 원자로서 바람직하게는, 불소 원자이다. 폴리이미드계 고분자에 있어서의 할로젠 원자의 함유량은, 폴리이미드계 고분자의 질량을 기준으로 하여, 1~40질량%인 것이 바람직하고, 1~30질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0257] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재는, 1종 또는 2종 이상의 자외선 흡수제를 함유하고 있어도 된다. 자외선 흡수제는, 수지 재료의 분야에서 자외선 흡수제로서 통상 이용되고 있는 것에서, 적절히 선택할 수 있다. 자외선 흡수제는, 400nm 이하의 파장의 광을 흡수하는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이미드계 폴리머와 적절히 조합할 수 있는 자외선 흡수제는, 예를 들면, 벤조페논계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 벤조트리아아졸계 화합물 및 트리아진계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다.
- [0258] 본 명세서에 있어서, "계 화합물"이란, "계 화합물"이 붙여지는 화합물의 유도체를 가리킨다. 예를 들면, "벤조페논계 화합물"이란, 모체 골격으로서의 벤조페논과, 벤조페논에 결합되어 있는 치환기를 갖는 화합물을 가리킨다.
- [0259] 자외선 흡수제의 함유량은, 기재의 전체 질량에 대하여, 통상 1질량% 이상이며, 바람직하게는 2질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 3질량% 이상이며, 통상 10질량% 이하이고, 바람직하게는 8질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 6질량% 이하이다. 자외선 흡수제가 이들 양으로 포함됨으로써, 기재의 내후성을 높일 수 있다.
- [0260] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재는, 무기 입자 등의 무기 재료를 더 함유하고 있어도 된다. 무기 재료는, 규소 원자를 포함하는 규소 재료가 바람직하다. 이미드계 폴리머를 포함하는 기재가 규소 재료 등의 무기 재료를 함유함으로써, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 인장 탄성률을 용이하게 4.0GPa 이상으로 할 수 있다. 단, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 인장 탄성률을 제어하는 방법은, 무기 재료의 배합에 한정되지 않는다.
- [0261] 규소 원자를 포함하는 규소 재료로서는, 실리카 입자, 오쏘 규산 테트라에틸(TEOS) 등의 4급 알콕시실레인, 실세스퀴옥세인 유도체 등의 규소 화합물을 들 수 있다. 이들 규소 재료 중에서도, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성 및 굴곡성의 관점에서, 실리카 입자가 바람직하다.
- [0262] 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 통상, 100nm 이하이다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경이 100nm 이하이면 투명성이 향상되는 경향이 있다.
- [0263] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재 중의 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 관찰로 구할 수 있다. 실리카 입자의 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 정방향경으로 할 수 있다. 평균 1차 입자경은, TEM 관찰에 의하여 1차 입자경을 10점 측정하고, 그들의 평균값으로서 구할 수 있다. 이미드계 폴리머를 포함하는 기재를 형성하기 전의 실리카 입자의 입도 분포는, 시판 중인 레이저 회절식 입도 분포계에 의하여 구할 수 있다.

- [0264] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재에 있어서, 이미드계 폴리머와 무기 재료의 배합비는, 양자의 합계를 10으로 하여, 질량비로, 1: 9~10: 0인 것이 바람직하고, 3: 7~10: 0인 것이 보다 바람직하며, 3: 7~8: 2인 것이 더 바람직하고, 3: 7~7: 3인 것이 보다 더 바람직하다. 이미드계 폴리머 및 무기 재료의 합계 질량에 대한 무기 재료의 비율은, 통상 20질량% 이상이며, 바람직하게는 30질량% 이상이고, 통상 90질량% 이하이며, 바람직하게는 70질량% 이하이다. 이미드계 폴리머와 무기 재료(규소 재료)의 배합비가 상기의 범위 내이면, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 투명성 및 기계적 강도가 향상되는 경향이 있다. 또, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 인장 탄성률을 용이하게 4.0GPa 이상으로 할 수 있다.
- [0265] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재는, 투명성 및 굴곡성을 현저하게 저해하지 않는 범위에서, 이미드계 폴리머 및 무기 재료 이외의 성분을 더 함유하고 있어도 된다. 이미드계 폴리머 및 무기 재료 이외의 성분으로서는, 예를 들면, 산화 방지제, 이형제, 안정제, 블루잉제 등의 착색제, 난연제, 활제(滑劑), 증점제 및 레벨링제를 들 수 있다. 이미드계 폴리머 및 무기 재료 이외의 성분의 비율은, 기재의 질량에 대하여, 0% 초과 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0% 초과 10질량% 이하이다.
- [0266] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재가 이미드계 폴리머 및 규소 재료를 함유할 때, 적어도 일방의 면에 있어서의, 질소 원자에 대한 규소 원자의 원자수 비인 Si/N이 8 이상인 것이 바람직하다. 이 원자수 비 Si/N은, X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)에 의하여, 이미드계 폴리머를 포함하는 기재의 조성을 평가하고, 이것에 의하여 얻어진 규소 원자의 존재량과 질소 원자의 존재량으로부터 산출되는 값이다.
- [0267] 이미드계 폴리머를 포함하는 기재 중 적어도 일방의 면에 있어서의 Si/N이 8 이상임으로써, 하드 코트층과의 충분한 밀착성이 얻어진다. 밀착성의 관점에서, Si/N은, 9 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 이상인 것이 더 바람직하고, 50 이하인 것이 바람직하며, 40 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0268] (기재의 두께)
- [0269] 기재는 필름상인 것이 바람직하다(기재는 플라스틱 필름인 것이 특히 바람직하다).
- [0270] 기재의 두께는, 100 μ m 이하인 것이 보다 바람직하며, 80 μ m 이하인 것이 더 바람직하고, 50 μ m 이하가 가장 바람직하다. 기재의 두께가 얇아지면, 절곡 시의 표면과 이면의 곡률차가 작아지고, 크랙 등이 발생하기 어려워져, 복수 회의 절곡에서도, 기재의 파단이 발생하지 않게 된다. 한편, 기재의 취급의 용이성의 관점에서 기재의 두께는 3 μ m 이상인 것이 바람직하고, 5 μ m 이상인 것이 보다 바람직하며, 15 μ m 이상이 가장 바람직하다.
- [0271] (기재의 제작 방법)
- [0272] 기재는, 열가소성의 폴리머를 열용융하여 제막해도 되고, 폴리머를 균일하게 용해한 용액으로부터 용액 제막(솔벤트 캐스트법)에 의하여 제막해도 된다. 열용융 제막의 경우는, 상술한 유연화 소재 및 다양한 첨가제를, 열용융 시에 더할 수 있다. 한편, 기재를 용액 제막법으로 제작하는 경우는, 폴리머 용액(이하, 도프라고도 한다)에는, 각 조제 공정에 있어서 상술한 유연화 소재 및 다양한 첨가제를 더할 수 있다. 또 그 첨가하는 시기는 도프 제작 공정에 있어서 언제든지 첨가해도 되지만, 도프 조제 공정의 마지막 조제 공정에 첨가제를 첨가하여 조제하는 공정을 더하여 행해도 된다.
- [0273] 도막의 건조, 및/또는 베이킹을 위하여, 도막을 가열해도 된다. 도막의 가열 온도는, 통상 50~350 $^{\circ}$ C이다. 도막의 가열은, 불활성 분위기하 또는 감압하에서 행해도 된다. 도막을 가열함으로써 용매를 증발시켜, 제거할 수 있다. 기재는, 도막을 50~150 $^{\circ}$ C에서 건조하는 공정과, 건조 후의 도막을 180~350 $^{\circ}$ C에서 베이킹하는 공정을 포함하는 방법에 의하여, 형성되어도 된다.
- [0274] 기재의 적어도 일방의 면에는, 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0275] <하드 코트층>
- [0276] 본 발명의 하드 코트 필름은 상기 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층을 갖는다.
- [0277] 하드 코트층은, 기재의 적어도 일방의 면 상에 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0278] 본 발명의 하드 코트 필름이 후술하는 내찰상층을 갖는 경우는, 적어도 1층의 하드 코트층을, 기재와 내찰상층의 사이에 갖는 것이 바람직하다.
- [0279] 하드 코트층은, 상기 하드 코트층 형성용 조성물을 기재 상에 도포하여 얻어진 도막에 광조사 및 가열 중 적어

도 일방에 의한 경화 처리가 실시되어 형성된 것이 바람직하다. 즉, 하드 코트층은, 상기 하드 코트층 형성용 조성물의 경화물을 포함하는 것이 바람직하다.

- [0280] (하드 코트층 형성용 조성물의 경화물)
- [0281] 본 발명의 하드 코트 필름의 하드 코트층은, 상기 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물의 경화물을 포함하는 것이다.
- [0282] 하드 코트층 형성용 조성물의 경화물은, 적어도, 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 에폭시기가 중합 반응에 의하여 결합하여 이루어지는 경화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0283] 본 발명의 하드 코트 필름의 하드 코트층에 있어서의, 상기 하드 코트층 형성용 조성물의 경화물의 함유율은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0284] (하드 코트층의 막두께)
- [0285] 하드 코트층의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.5~30 μm 인 것이 바람직하고, 1~25 μm 인 것이 보다 바람직하며, 2~20 μm 인 것이 더 바람직하다.
- [0286] 하드 코트층의 막두께는, 하드 코트 필름의 단면을 광학 현미경으로 관찰하여 산출한다. 단면 시료는, 단면 절삭 장치 울트라 마이크로톰을 이용한 마이크로톰이나, 집속(集束) 이온빔(FIB) 장치를 이용한 단면 가공법에 의하여 작성할 수 있다.
- [0287] <헤이즈>
- [0288] 본 발명의 하드 코트 필름의 헤이즈(전체 헤이즈)는 1.0% 미만인 것이 바람직하고, 0.7% 미만인 것이 보다 바람직하며, 0.4% 미만인 것이 더 바람직하다.
- [0289] 헤이즈는, JIS K7136:2000에 준거하여 헤이즈미터에 의하여 측정한다.
- [0290] 또한, "JIS"는, Japanese Industrial Standards(일본 공업 규격)의 약어이다.
- [0291] <연필 경도>
- [0292] 본 발명의 하드 코트 필름은, 우수한 연필 경도를 갖는다.
- [0293] 본 발명의 하드 코트 필름은, 연필 경도가 4H 이상인 것이 바람직하고, 5H 이상인 것이 보다 바람직하며, 6H 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0294] 연필 경도는, JIS K5400에 따라 평가한다.
- [0295] <내찰상성>
- [0296] 본 발명의 하드 코트 필름은, 우수한 내찰상성을 갖는다.
- [0297] 본 발명의 하드 코트 필름은, 하드 코트층 상에, 200g의 하중으로 스틸 울 마찰 시험을 행했을 때에, 10회(10왕복) 마찰시켜도 흠집이 나지 않는 것이 바람직하고, 50회(50왕복) 마찰시켜도 흠집이 나지 않는 것이 보다 바람직하며, 100회(100왕복) 마찰시켜도 흠집이 나지 않는 것이 더 바람직하다.
- [0298] 내찰상성은 구체적으로는 이하와 같이 측정한다.
- [0299] 하드 코트 필름의 기재와는 반대 측의 표면(하드 코트층 측 표면)을, 러빙 테스터를 이용하여, 이하의 조건에서 마찰 테스트를 행한다.
- [0300] 평가 환경 조건: 온도 25℃, 상대 습도 60%
- [0301] 마찰재: 스틸 울(니혼 스틸 울(주)제, 그레이드 No.0)
- [0302] 시료와 접촉하는 테스터의 마찰 선단(先端)부(1cm×1cm)에 감아, 밴드 고정
- [0303] 이동 거리(편도): 13cm,
- [0304] 마찰 속도: 13cm/초,
- [0305] 하중: 200g, 선단부

- [0306] 선단부 접촉 면적: 1cm×1cm,
- [0307] 시험 후의 하드 코트 필름이 마찰된 면과는 반대 측의 면에 유성 흑색 잉크를 도포하고, 반사광으로 육안 관찰하여, 스틸 울과 접촉하고 있던 부분에 흠집이 났을 때의 마찰 횟수를 측정했다.
- [0308] <내찰상층>
- [0309] 본 발명의 하드 코트 필름은, 상기 하드 코트층 이외의 기능층을 갖고 있어도 된다. 상기 기능층으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 내찰상층을 들 수 있다.
- [0310] 또한, 본 발명의 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드 코트층은 내찰상성이 우수한 것이지만, 내찰상층을 하드 코트층 상에 마련함으로써, 더 우수한 내찰상성을 부여하는 것이 가능해진다.
- [0311] 본 발명의 하드 코트 필름이 내찰상층을 갖는 경우, 적어도 1층의 내찰상층을, 하드 코트층의 기재와 반대 측의 표면 상에 갖는 것이 바람직하다.
- [0312] 본 발명의 하드 코트 필름의 내찰상층은, 라디칼 중합성 화합물 (c1)을 포함하는 내찰상층 형성용 조성물의 경화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0313] (라디칼 중합성 화합물 (c1))
- [0314] 라디칼 중합성 화합물 (c1)("화합물 (c1)"이라고도 한다.)에 대하여 설명한다.
- [0315] 화합물 (c1)은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다.
- [0316] 화합물 (c1)에 있어서의 라디칼 중합성기로서는, 특별히 한정되지 않으며, 일반적으로 알려져 있는 라디칼 중합성기를 이용할 수 있다. 라디칼 중합성기로서는, 중합성 불포화기를 들 수 있으며, 구체적으로는, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 알릴기 등을 들 수 있고, (메트)아크릴로일기가 바람직하다. 또한, 상기한 각 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0317] 화합물 (c1)은, 1분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 1분자 중에 3개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0318] 화합물 (c1)의 분자량은 특별히 한정되지 않으며, 모노머여도 되고, 올리고머여도 되며, 폴리머여도 된다.
- [0319] 상기 화합물 (c1)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0320] 1분자 중에 2개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 네오헨틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노네인다이올다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발산 네오헨틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜텐일(메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜텐일옥시에틸(메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜탄일다이(메트)아크릴레이트 등이 적합하게 예시된다.
- [0321] 1분자 중에 3개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스터를 들 수 있다. 구체적으로는, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로페인트테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 고가교라는 점에서는 펜타에리트리톨트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 혹은 다이펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 또는 이들 혼합물이 바람직하다.
- [0322] 화합물 (c1)은 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0323] 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.
- [0324] (라디칼 중합 개시제)
- [0325] 본 발명에 있어서의 내찰상층 형성용 조성물은, 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0326] 라디칼 중합 개시제는 1종만 이용해도 되고, 구조가 상이한 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 라디칼 중합 개시제는 광중합 개시제여도 되고, 열중합 개시제여도 된다.

- [0327] 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.
- [0328] (용매)
- [0329] 본 발명에 있어서의 내찰상층 형성용 조성물은, 용매를 포함하고 있어도 된다.
- [0330] 용매로서는, 상술한 하드 코트층 형성용 조성물이 포함하고 있어도 되는 용매와 동일하다.
- [0331] 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 있으며, 바람직하게는 80~200질량부로 할 수 있다.
- [0332] 내찰상층 형성용 조성물은, 통상, 액의 형태를 취한다.
- [0333] 내찰상층 형성용 조성물의 고형분의 농도는, 통상, 10~90질량% 정도이며, 바람직하게는 20~80질량%, 특히 바람직하게는 40~70질량% 정도이다.
- [0334] (그 외 첨가제)
- [0335] 내찰상층 형성용 조성물은, 상기 이외의 성분을 함유하고 있어도 되고, 예를 들면, 무기 입자, 레벨링제, 방오제, 대전 방지제, 활제, 용매 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0336] 특히, 활제로서 하기의 함불소 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0337] [함불소 화합물]
- [0338] 함불소 화합물은, 모노머, 올리고머, 폴리머 중 어느 것이어도 된다. 함불소 화합물은, 내찰상층 중에서 화합물 (c1)과의 결합 형성 혹은 상용성에 기여하는 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이 치환기는 동일해도 되고 상이해도 되며, 복수 개 있는 것이 바람직하다.
- [0339] 이 치환기는 중합성기가 바람직하고, 라디칼 중합성, 양이온 중합성, 음이온 중합성, 축중합성 및 부가 중합성 중 어느 하나를 나타내는 중합성 반응기이면 되며, 바람직한 치환기의 예로서는, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 바이닐기, 알릴기, 신나모일기, 에폭시기, 옥세탄일기, 수산기, 폴리옥시알킬렌기, 카복실기, 아미노기를 들 수 있다. 그중에서도 라디칼 중합성기가 바람직하고, 그중에서도 아크릴로일기, 메타크릴로일기가 특히 바람직하다.
- [0340] 함불소 화합물은 불소 원자를 포함하지 않는 화합물과의 폴리머여도 되고 올리고머여도 된다.
- [0341] 상기 함불소 화합물은, 하기 일반식 (F)로 나타나는 불소계 화합물이 바람직하다.
- [0342] 일반식 (F): $(R^f)-[(W)-(R^A)_{nf}]_{mf}$
- [0343] (식 중, R^f 는 (페)플루오로알킬기 또는 (페)플루오로폴리에터기, W는 단결합 또는 연결기, R^A 는 중합성 불포화기를 나타낸다. nf는 1~3의 정수를 나타낸다. mf는 1~3의 정수를 나타낸다.)
- [0344] 일반식 (F)에 있어서, R^A 는 중합성 불포화기를 나타낸다. 중합성 불포화기는, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선을 조사함으로써 라디칼 중합 반응을 일으킬 수 있는 불포화 결합을 갖는 기(즉, 라디칼 중합성기)인 것이 바람직하고, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기, 바이닐기, 알릴기 등을 들 수 있으며, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기, 및 이들 기에 있어서의 임의의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기가 바람직하게 이용된다.
- [0345] 일반식 (F)에 있어서, R^f 는 (페)플루오로알킬기 또는 (페)플루오로폴리에터기를 나타낸다.
- [0346] 여기에서, (페)플루오로알킬기는, 플루오로알킬기 및 페플루오로알킬기 중 적어도 1종을 나타내고, (페)플루오로폴리에터기는, 플루오로폴리에터기 및 페플루오로폴리에터기 중 적어도 1종을 나타낸다. 내찰상층의 관점에서, R^f 중의 불소 함유율은 높은 편이 바람직하다.
- [0347] (페)플루오로알킬기는, 탄소수 1~20의 기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 기이다.

- [0348] (피)플루오로알킬기는, 직쇄 구조(예를 들면 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$)여도 되고, 분기 구조(예를 들면 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$)여도 되며, 지환식 구조(바람직하게는 5원환 또는 6원환이고, 예를 들면 퍼플루오로사이클로헥실기 및 퍼플루오로사이클로펜틸기 및 이들 기로 치환된 알킬기)여도 된다.
- [0349] (피)플루오로폴리에터기는, (피)플루오로알킬기가 에터 결합을 갖고 있는 경우를 가리키며, 1가여도 되고 2가 이상의 기여도 된다. 플루오로폴리에터기로서는, 예를 들면 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, 불소 원자를 4개 이상 갖는 탄소수 4~20의 플루오로사이클로알킬기 등을 들 수 있다. 또, 퍼플루오로폴리에터기로서는, 예를 들면, $-(\text{CF}_2\text{O})_{\text{pf}}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\text{qf}}$, $-\text{[CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O]}_{\text{pf}}-\text{[CF}(\text{CF}_3)]_{\text{qf}}$, $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\text{pf}}$, $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\text{pf}}$ 등을 들 수 있다.
- [0350] 상기 pf 및 qf는 각각 독립적으로 0~20의 정수를 나타낸다. 단 pf+qf는 1 이상의 정수이다.
- [0351] pf 및 qf의 총계는 1~83이 바람직하고, 1~43이 보다 바람직하며, 5~23이 더 바람직하다.
- [0352] 상기 함불소 화합물은, 내찰상성이 우수하다는 관점에서 $-(\text{CF}_2\text{O})_{\text{pf}}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\text{qf}}$ 로 나타나는 퍼플루오로폴리에터기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0353] 본 발명에 있어서는, 함불소 화합물은, 퍼플루오로폴리에터기를 갖고, 또한 중합성 불포화기를 1분자 중에 복수 갖는 것이 바람직하다.
- [0354] 일반식 (F)에 있어서, W는 단결합 또는 연결기를 나타낸다. W가 나타내는 연결기로서는, 예를 들면 알킬렌기, 아릴렌기 및 헤테로알킬렌기, 및 이들 기가 조합된 연결기를 들 수 있다. 이들 연결기는, 또한, 옥시기, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐이미노기 및 설폰아마이드기 등, 및 이들 기가 조합된 관능기를 가져도 된다.
- [0355] W로서, 바람직하게는, 에틸렌기, 보다 바람직하게는, 카보닐이미노기와 결합한 에틸렌기이다.
- [0356] 함불소 화합물의 불소 원자 함유량에는 특별히 제한은 없지만, 20질량% 이상이 바람직하고, 30~70질량%가 보다 바람직하며, 40~70질량%가 더 바람직하다.
- [0357] 바람직한 함불소 화합물의 예로서는, 다이킨 고교(주)제의 R-2020, M-2020, R-3833, M-3833 및 옵틀 DAC(이상 상품명), DIC사제의 메가팍 F-171, F-172, F-179A, RS-78, RS-90, 디펜서 MCF-300 및 MCF-323(이상 상품명)을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0358] 내찰상성의 관점에서, 일반식 (F)에 있어서, nf와 mf의 곱(nf×mf)은 2 이상이 바람직하고, 4 이상이 보다 바람직하다.
- [0359] 중합성 불포화기를 갖는 함불소 화합물의 중량 평균 분자량(Mw)은, 분자 배척 크로마토그래피, 예를 들면 젤 침투 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0360] 본 발명에서 이용되는 함불소 화합물의 Mw는 400 이상 50000 미만이 바람직하고, 400 이상 30000 미만이 보다 바람직하며, 400 이상 25000 미만이 더 바람직하다.
- [0361] 함불소 화합물의 함유율은, 내찰상층 형성용 조성물 중의 전고형분에 대하여, 0.01~5질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.5~5질량%가 더 바람직하고, 0.5~2질량%가 특히 바람직하다.
- [0362] 본 발명에 이용하는 내찰상층 형성용 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.
- [0363] (내찰상층 형성용 조성물의 경화물)
- [0364] 본 발명의 하드 코트 필름의 내찰상층은, 화합물 (c1)을 포함하는 내찰상층 형성용 조성물의 경화물을 포함하는 것인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 화합물 (c1) 및 라디칼 중합 개시제를 포함하는 내찰상층 형성용 조성물의 경화물을 포함하는 것이다.
- [0365] 내찰상층 형성용 조성물의 경화물은, 적어도, 화합물 (c1)의 라디칼 중합성기가 중합 반응하여 이루어지는 경화물을 포함하는 것이 바람직하다.

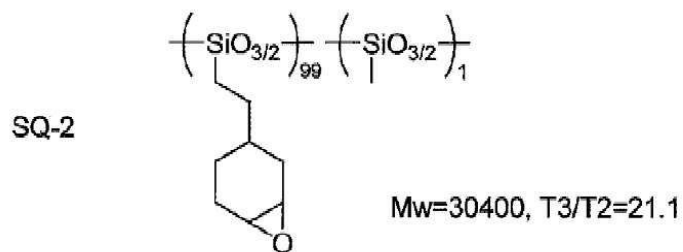
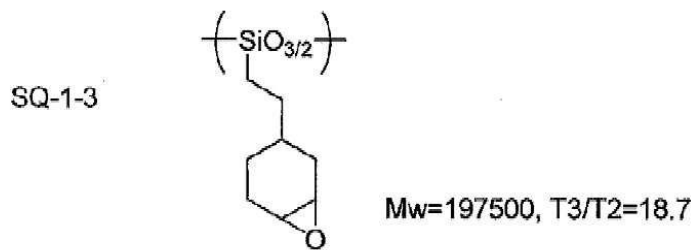
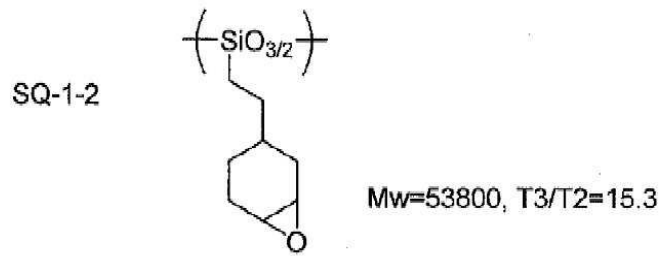
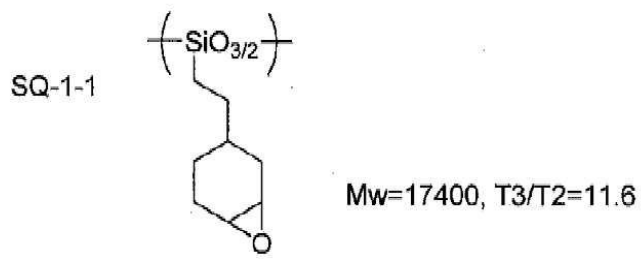
- [0366] 본 발명의 하드 코트 필름의 내찰상층에 있어서의 내찰상층 형성용 조성물의 경화물의 함유율은, 내찰상층의 전체 질량에 대하여 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 80질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0367] (내찰상층의 막두께)
- [0368] 내찰상층의 막두께는, 반복 절곡 내성의 관점에서, 3.0 μm 미만인 것이 바람직하고, 0.1~2.0 μm 인 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.0 μm 인 것이 더 바람직하다.
- [0369] <하드 코트 필름의 제조 방법>
- [0370] 본 발명의 하드 코트 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0371] 본 발명의 하드 코트 필름의 제조 방법은, 하기 공정 (I) 및 (II)를 포함하는 제조 방법인 것이 바람직하다.
- [0372] (I) 기재 상에, 상기 하드 코트층 형성용 조성물을 도포하여 하드 코트층 도막을 형성하는 공정
- [0373] (II) 상기 하드 코트층 도막을 경화함으로써 하드 코트층을 형성하는 공정
- [0374] 또, 본 발명의 하드 코트 필름이 내찰상층을 더 갖는 경우는, 상기 공정 (I) 및 (II)에 더하여, 추가로 하기 공정 (III) 및 (IV)를 포함하는 제조 방법인 것이 바람직하다.
- [0375] (III) 상기 하드 코트층 상에, 라디칼 중합성 화합물 (c1)을 포함하는 내찰상층 형성용 조성물을 도포하여 내찰상층 도막을 형성하는 공정
- [0376] (IV) 상기 내찰상층 도막을 경화함으로써 내찰상층을 형성하는 공정
- [0377] -공정 (I)-
- [0378] 공정 (I)은, 기재 상에 상기 하드 코트층 형성용 조성물을 도포하여 하드 코트층 도막을 마련하는 공정이다.
- [0379] 기재 및 하드 코트층 형성용 조성물에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0380] 하드 코트층 형성용 조성물의 도포 방법으로서, 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.
- [0381] -공정 (II)-
- [0382] 공정 (II)는, 상기 하드 코트층 도막을 경화함으로써 하드 코트층을 형성하는 공정이다. 또한, 하드 코트층 도막을 경화한다란, 하드 코트층 도막에 포함되는 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 에폭시기의 적어도 일부를 중합 반응시키는 것을 말한다.
- [0383] 하드 코트층 도막의 경화는, 전리(電離) 방사선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의하여 행해지는 것이 바람직하고, 전리 방사선의 조사 및 가열의 양방에 의하여 행해지는 것이 보다 바람직하다.
- [0384] 전리 방사선의 종류에 대해서는, 특별히 제한은 없으며, X선, 전자선, 자외선, 가시광, 적외선 등을 들 수 있지만, 자외선이 바람직하게 이용된다. 예를 들면 하드 코트층 도막이 자외선 경화성이면, 자외선 램프에 의하여 10mJ/cm²~2000mJ/cm²의 조사량의 자외선을 조사하여 경화성 화합물을 경화하는 것이 바람직하고, 하드 코트 필름이 하드 코트층 상에 내찰상층을 갖는 경우에 있어서는, 경화성 화합물을 반경화하는 것이 바람직하다. 50mJ/cm²~1800mJ/cm²인 것이 보다 바람직하며, 100mJ/cm²~1500mJ/cm²인 것이 더 바람직하다. 자외선 램프종으로서, 메탈할라이드 램프나 고압 수은 램프 등이 적합하게 이용된다.
- [0385] 열에 의하여 경화되는 경우, 온도에 특별히 제한은 없지만, 80℃ 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 100℃ 이상 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 120℃ 이상 160℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0386] 경화 시의 산소 농도는 0~1.0체적%인 것이 바람직하고, 0~0.1체적%인 것이 더 바람직하며, 0~0.05체적%인 것이 가장 바람직하다.
- [0387] -공정 (III)-
- [0388] 공정 (III)은, 상기 하드 코트층 상에, 라디칼 중합성 화합물 (c1)을 포함하는 내찰상층 형성용 조성물을 도포

하여 내찰상층 도막을 형성하는 공정이다.

- [0389] 라디칼 중합성 화합물 (c1), 및 내찰상층 형성용 조성물에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0390] 내찰상층 형성용 조성물의 도포 방법으로는, 특별히 한정되지 않으며 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 롤러 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 다이 코트법 등을 들 수 있다.
- [0391] -공정 (IV)-
- [0392] 공정 (IV)는, 상기 내찰상층 도막을 경화함으로써 내찰상층을 형성하는 공정이다.
- [0393] 내찰상층 도막의 경화는, 전리 방사선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의하여 행해지는 것이 바람직하다. 전리 방사선의 조사 및 가열에 대해서는, 공정 (II)에 있어서 기재된 것과 동일하다. 또한, 내찰상층 도막을 경화한다란, 내찰상층 도막에 포함되는 라디칼 중합성 화합물 (c1)의 라디칼 중합성기의 적어도 일부를 중합 반응시키는 것을 말한다.
- [0394] 본 발명에서는, 하드 코트 필름이 하드 코트층 상에 내찰상층을 갖는 경우에 있어서는, 상기 공정 (II)에 있어서, 하드 코트층 도막을 반경화시키는 것이 바람직하다. 즉, 공정 (II)에 있어서 하드 코트층 도막을 반경화시키고, 이어서, 공정 (III)에서는, 반경화된 하드 코트층 상에 내찰상층 형성용 조성물을 도포하여 내찰상층 도막을 형성하며, 이어서, 공정 (IV)에서는, 내찰상층 도막을 경화함과 함께, 하드 코트층의 완전 경화를 행하는 것이 바람직하다. 여기에서, 하드 코트층 도막을 반경화시킨다란, 하드 코트층 도막에 포함되는 폴리오가노실세스퀴옥세인 (a1)의 에폭시기 중 일부만을 중합 반응시키는 것을 말한다. 하드 코트층 도막의 반경화는, 전리 방사선의 조사량이나, 가열의 온도 및 시간을 조절함으로써 행할 수 있다.
- [0395] 공정 (I)과 공정 (II)의 사이, 공정 (II)와 공정 (III)의 사이, 공정 (III)과 공정 (IV)의 사이, 또는 공정 (IV) 후에, 필요에 따라 건조 처리를 행해도 된다. 건조 처리는, 온풍의 분사, 가열로 내로의 배치, 가열로 내에서의 반송, 하드 코트층 및 내찰상층이 마련되어 있지 않은 면(기재면)으로부터의 롤러를 이용한 가열 등에 의하여 행할 수 있다. 가열 온도는, 용매를 건조 제거할 수 있는 온도로 설정하면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 여기에서 가열 온도란, 온풍의 온도 또는 가열로 내의 분위기 온도를 말하는 것으로 한다.
- [0396] 본 발명은, 상기 하드 코트 필름을 구비한 물품에도 관한 것이다.
- [0397] 본 발명의 하드 코트 필름의 용도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 화상 표시 장치의 표면 보호 필름으로서 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 하드 코트 필름의 상기 특성을 활용할 수 있는 적합한 용도로서, 예를 들면, 폴더블 디바이스(폴더블 디스플레이)의 표면 보호 필름으로서 이용할 수 있다. 폴더블 디바이스란, 표시 화면이 변형 가능한 플렉시블 디스플레이를 채용한 디바이스이며, 표시 화면의 변형성을 이용하여 디바이스 본체(디스플레이)를 절첩하는 것이 가능하다.
- [0398] 폴더블 디바이스로서는, 예를 들면, 유기 일렉트로 루미네선스 디바이스 등을 들 수 있다.
- [0399] 실시예
- [0400] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이것에 의하여 한정하여 해석되는 것은 아니다.
- [0401] <기재의 제작>
- [0402] (폴리이미드 분말의 제조)
- [0403] 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.

- [0404] (기재 S-1의 제작)
- [0405] 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 박리하고, 프레임에 핀으로 고정하여, 필름이 고정된 프레임을 진공 오븐에 넣고, 100℃부터 300℃까지 가열 온도를 서서히 높이면서 2시간 가열하며, 그 후, 서서히 냉각했다. 냉각 후의 필름을 프레임으로부터 분리한 후, 최종 열처리 공정으로서, 추가로 300℃에서 30분간 열처리하여, 폴리이미드 필름으로 이루어지는, 두께 40 μm의 기재 S-1을 얻었다.
- [0406] <폴리오가노실세스퀴옥세인 SQ-1-1의 합성>
- [0407] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인(98.6g, 400mmol), 아세톤(100g), 탄산 칼륨(553mg, 4.0mmol), 순수(76.0g, 4000mmol)를 혼합하여, 50℃에서 5시간 교반했다. 반응액을 실온(23℃)으로 되돌린 후, 메틸아이스부틸케톤(200g), 5질량% 식염수(200g)를 첨가하여, 유기층을 추출했다. 유기층을 5질량% 식염수(200g)로 2회, 순수(200g)로 2회 세정한 후, 감압 농축함으로써 50.0질량%의 메틸아이스부틸케톤(MIBK) 용액으로서 SQ-1-1을 131.1g 얻었다(수율 93%).
- [0408] <폴리오가노실세스퀴옥세인 SQ-1-2의 합성>
- [0409] SQ-1-1(50.0질량% MIBK 용액, 65.0g), 아세트산(1.63g)을 혼합하여, 50℃에서 3.5시간 교반했다. 반응액을 실온으로 되돌린 후, 메틸아이스부틸케톤(100g), 5질량% 식염수(100g)를 첨가하여, 유기층을 추출했다. 유기층을 5질량% 식염수(100g)로 2회, 순수(100g)로 2회 세정한 후, 감압 농축함으로써 53.2질량%의 메틸아이스부틸케톤(MIBK) 용액으로서 SQ-1-2를 65.7g 얻었다(수율 95%).
- [0410] 반응 시간을 3.5시간에서 8.5시간으로 변경하는 것 이외에는 SQ-1-2와 동일하게 하여, SQ-1-3을 합성했다.
- [0411] 사용하는 모노머의 종류 및 사용량을 변경한 것 이외에는 SQ-1-1과 동일하게 하여, SQ-2, SQ-3, 및 SQ-4-2를 합성했다.
- [0412] 사용하는 모노머의 종류 및 사용량을 변경하고, 아세톤, 순수의 사용량을 각각 100g, 76.0g에서 400g, 83.0g으로 변경한 것 이외에는 SQ-1-1과 동일하게 하여 SQ-4-1을 합성했다.
- [0413] 사용하는 모노머양을 변경하고, 반응 시간을 5시간에서 2.5시간으로 변경하는 것 이외에는 SQ-4-1과 동일하게 하여 SQ-4-3을 합성했다.
- [0414] 사용하는 모노머의 종류 및 사용량을 변경한 것 이외에는 SQ-4-1과 동일하게 하여 SQ-5 및 SQ-6을 합성했다.
- [0415] 일본 공개특허공보 2018-192704호의 제조예 1, 제조예 4, 제조예 2에 준하여 SQ-1x-1~3을 합성했다.
- [0416] J.Mater.Chem.C, 2017, 5, 10955-10964.의 LPPSQ-TMS의 합성법에 따라 SQ-7을 합성했다.
- [0417] 사용하는 모노머의 종류 및 사용량을 변경한 것 이외에는 SQ-7과 동일하게 하여 SQ-8을 합성했다.
- [0418] 이하에 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리오가노실세스퀴옥세인의 구조식, 중량 평균 분자량(Mw), T3/T2를 나타낸다. 하기 구조식에 있어서 각 구성 단위의 비율은 몰비율이다. Mw 및 T3/T2는 각각 상술한 방법으로 측정된 것이다.

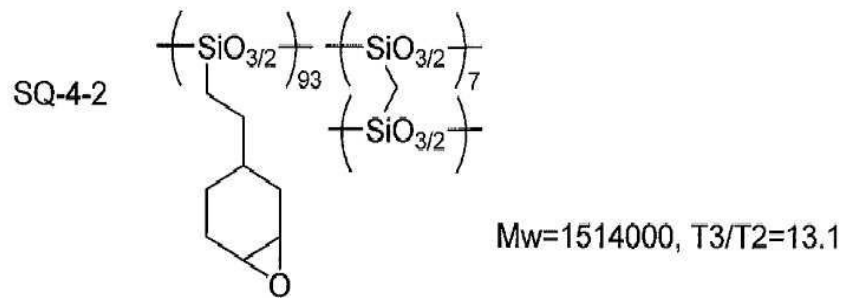
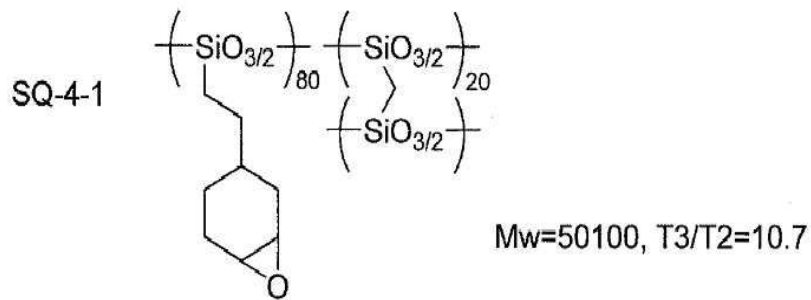
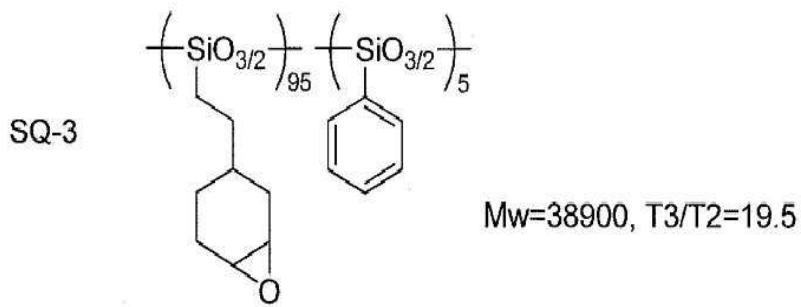
[0419] [화학식 20]



[0420]

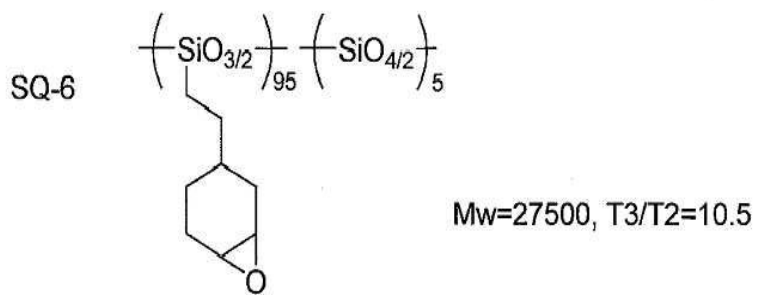
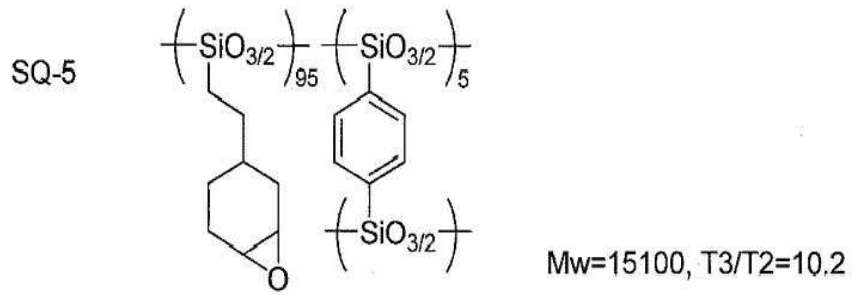
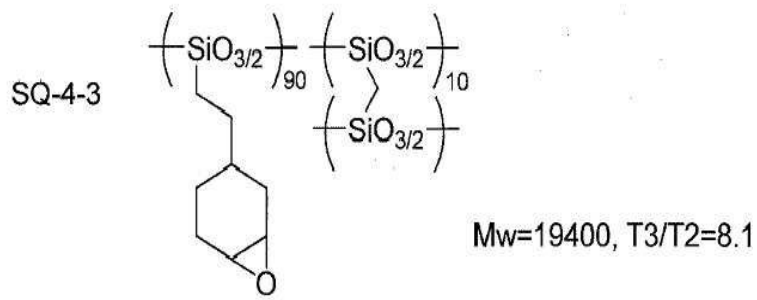
[0421]

[화학식 21]



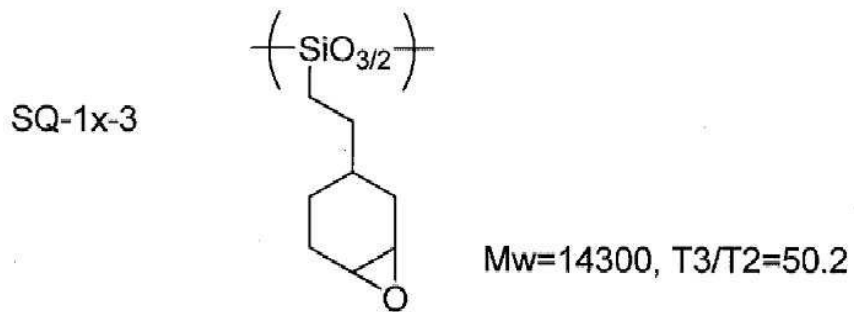
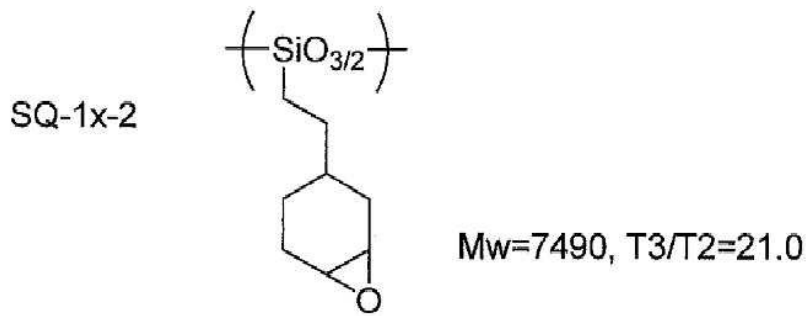
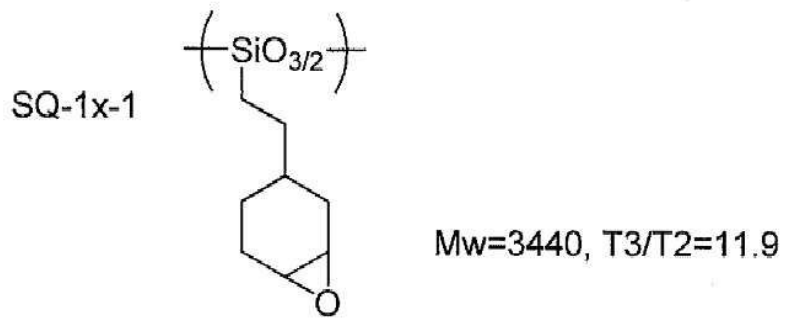
[0422]

[0423] [화학식 22]



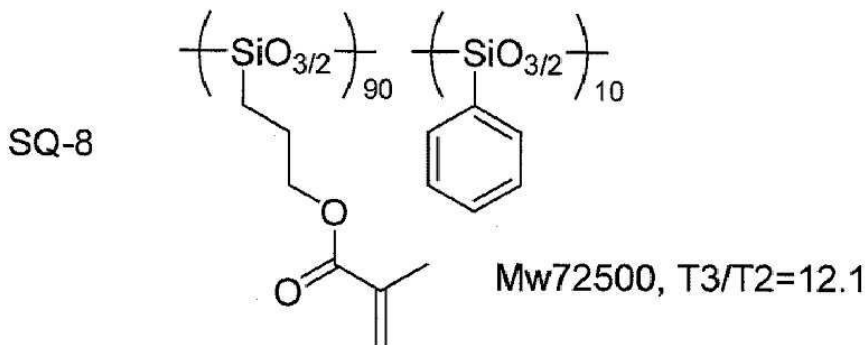
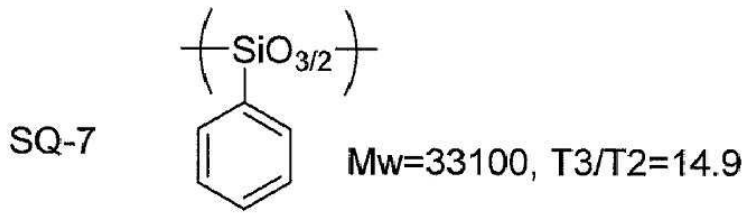
[0424]

[0425] [화학식 23]



[0426]

[0427] [화학식 24]



[0428]

[0429] 이하에 실시예 및 비교예에서 사용한 레벨링제를 기재한다.

[0430] W-1: 메가팍(등록 상표) F-554(DIC제, 함불소기·친유성기 함유 올리고머, 비이온성)

[0431] W-2: 서프론(등록 상표) S-243(AGC 세이미 케미칼제, 퍼플루오로알킬 EO부가물, 비이온성)

[0432] W-1x: 메가팍(등록 상표) F-114(DIC제, 퍼플루오로부테인실폰산염(저분자, 음이온성))

[0433] W-2x: 폴리플로 No.95(교에이샤 가가쿠제, 아크릴폴리머)

[0434] W-3x: BYK(등록 상표)-SILCLEAN(등록 상표) 3700(빅케미제, 수산기 함유 실리콘 변성 아크릴)

[0435] W-4x: BYK(등록 상표)-307(빅케미제, 폴리에터 변성 폴리다이메틸실록산)

[0436] [실시예 1]

[0437] <하드 코트층 형성용 조성물 1의 조제>

[0438] 상기에서 얻어진 폴리오가노실세스퀴옥세인(SQ-1-1)을 함유하는 MIBK 용액에, 산아프로사제 CPI-100P(광양이온 중합 개시제), W-1(레벨링제), 및 MIBK를 첨가하여, 하드 코트층 형성용 조성물의 전고형분에 대한 각 함유 성분의 함유율이 하기 표 1에 기재된 것이 되도록 조정하여, 고형분 농도 50질량%의 하드 코트층 형성용 조성물 1을 얻었다.

[0439] [표 1]

함유 성분(고형분)	함유율 (질량%)
폴리오가노실세스퀴옥세인	94.9
광양이온 중합 개시제	5.0
레벨링제	0.1

[0440]

[0441]

<하드 코트 필름 1의 제조>

[0442]

두께 40 μm의 폴리이미드 기재 S-1 상에 상기 하드 코트층 형성용 조성물 1을 와이어 바 #18을 이용하여, 경화 후의 막두께가 17 μm가 되도록 바 도포했다. 도포 후, 도막을 120℃에서 5분간 가열했다. 이어서, 고압 수은등 램프를 1개 이용하여, 도막 표면으로부터 18cm의 높이로부터, 적산 조사량이 600mJ/cm²가 되도록 자외선을 조사했다. 또한 140℃에서 3시간 가열하여, 도막을 경화시켰다. 이렇게 하여, 기재 필름 상에 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름 1을 제작했다.

[0443]

[실시에 2~11, 비교예 1~11]

[0444]

사용하는 폴리오가노실세스퀴옥세인의 종류 또는 레벨링제의 종류를 하기 표 2에 기재된 것으로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2~11, 비교예 1~11의 하드 코트층 형성용 조성물 2~11, 1x~11x를 조제했다. 또, 하드 코트층 형성용 조성물 1 대신에, 하드 코트층 형성용 조성물 2~11, 1x~11x를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 하드 코트 필름 2~11, 1x~11x를 제작했다.

[0445]

[평가]

[0446]

얻어진 하드 코트 필름에 대하여, 하기의 평가를 실시했다.

[0447]

(헤이즈)

[0448]

헤이즈(전체 헤이즈)는, JIS K7136:2000에 준거하여 닛폰 덴쇼쿠 고교(주)제 헤이즈미터 NDH2000에 의하여 측정했다.

[0449]

A: 0.4% 미만

[0450]

B: 0.4% 이상 0.7% 미만

[0451]

C: 0.7% 이상 1.0% 미만

[0452]

D: 1.0% 이상

[0453]

(연필 경도)

[0454]

JIS K5400에 따라 연필 경도 평가를 행했다. 각 실시예 및 비교예의 하드 코트 필름을, 온도 25℃, 상대 습도 60%에서 2시간 조습(調濕)한 후, 하드 코트층 표면이 상이한 5개소에 대하여, JIS S 6006에 규정하는 H-9H의 시험용 연필을 이용하여 4.9N의 하중으로 긁었다. 그 후, 육안으로 흠집이 확인되는 개소가 0~2개소였던 연필의 경도 중, 가장 경도가 높은 연필 경도를 평가 결과로 하고, 하기 A~D의 4단계로 기재했다. 연필 경도는, "H"의 앞에 기재되는 수치가 높을수록, 경도가 높아 바람직하다.

[0455]

A: 6H 이상

[0456]

B: 5H 이상 6H 미만

[0457]

C: 4H 이상 5H 미만

[0458]

D: 4H 미만

[0459]

(내찰상성)

[0460]

러빙 테스트를 이용하여, 온도 25℃, 상대 습도 60%의 환경하에서, 평가 대상(하드 코트 필름)과 접촉하는 테스트

터의 마찰 선단부(1cm×1cm)에 스틸 울(니혼 스틸 울(주)제, 그레이드 No.0)을 감아 움직이지 않도록 밴드 고정하여, 각 실시예 및 비교예의 하드 코트 필름의 하드 코트층 표면을 이하의 조건에서 마찰시켰다.

- [0461] 이동 거리(편도): 13cm
- [0462] 마찰 속도: 13cm/초
- [0463] 하중: 200g, 선단부
- [0464] 접촉 면적: 1cm×1cm.
- [0465] 시험 후의 각 실시예 및 비교예의 하드 코트 필름의 하드 코트층과는 반대 측의 면에 유성 흑색 잉크를 도포하고, 반사광으로 육안 관찰하여, 스틸 울과 접촉하고 있던 부분에 흠집이 났을 때의 마찰 횟수를 측정하여, 이하의 4단계로 평가했다. 또한 하기 마찰 횟수는 왕복의 횟수이다.
- [0466] A: 100회 마찰시켜도 흠집이 나지 않는다.
- [0467] B: 50회 마찰시켜도 흠집이 나지 않지만, 100회 마찰시키는 사이에 흠집이 난다.
- [0468] C: 10회 마찰시켜도 흠집이 나지 않지만, 50회 마찰시키는 사이에 흠집이 난다.
- [0469] D: 10회 마찰시키는 사이에 흠집이 난다.
- [0470] 평가 결과를 하기 표 2에 나타낸다. 또한, 하기 표 2에 있어서, "구성 단위 (1)의 함유율(몰%)은, 폴리오가노실세스퀴옥세인 중의 실록세인 구성 단위의 전량에 대한 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 비율(몰%)을 나타낸다.

[0471] [표 2]

구분	폴리오가노실세스퀴옥세인			레벨링제		평가 결과		
	종류	Mw	구성 단위 (1)의 함유율 (몰%)	T3/T2	레이즈	연필 경도	내찰상성	
실시예 1	SQ-1-1	17400	100	11.6	A	B	B	
실시예 2	SQ-1-2	53800	100	15.3	A	A	A	
실시예 3	SQ-1-2	53800	100	15.3	B	A	B	
실시예 4	SQ-1-3	197500	100	18.7	A	B	B	
실시예 5	SQ-2	30400	99	21.1	A	A	A	
실시예 6	SQ-3	38900	95	19.5	B	B	B	
실시예 7	SQ-4-1	50100	80	10.7	A	B	B	
실시예 8	SQ-5	15100	95	10.2	A	B	B	
실시예 9	SQ-6	27500	95	10.5	A	A	A	
실시예 10	SQ-4-2	1514000	93	13.1	A	B	B	
실시예 11	SQ-4-3	19400	90	8.1	A	B	C	
비교예 1	SQ-1x-1	3440	100	11.9	C	D	D	
비교예 2	SQ-1x-1	3440	100	11.9	A	D	C	
비교예 3	SQ-1x-2	7490	100	21.0	C	C	D	
비교예 4	SQ-1x-3	14300	100	50.2	D	C	D	
비교예 5	SQ-1-1	17400	100	11.6	D	C	D	
비교예 6	SQ-1-1	17400	100	11.6	D	C	D	
비교예 7	SQ-1-3	197500	100	18.7	D	C	D	
비교예 8	SQ-4-1	50100	80	10.7	B	C	D	
비교예 9	SQ-5	15100	95	10.2	D	C	D	
비교예 10	SQ-7	33100	0	14.9	A	D	D	
비교예 11	SQ-8	72500	0	12.1	A	C	D	

[0472]

[0473] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~11의 하드 코트 필름은, 높은 표면 경도를 갖고, 헤이즈가 낮으며, 또한 내찰상성이 우수했다.

[0474] 폴리오가노실세스퀴옥세인의 중량 평균 분자량(Mw)이 15000 미만인 비교예 1~4의 하드 코트 필름은, 표면 경도 및 내찰상성 중 적어도 어느 하나가 실시예에 비하여 뒤떨어져 있었다.

[0475] 비이온성 함불소 화합물이 아닌 레벨링제를 이용한 비교예 5~8의 하드 코트 필름은, 표면 경도 및 내찰상성이 실시예에 비하여 뒤떨어져 있었다.

[0476] 레벨링제를 이용하지 않은 비교예 9의 하드 코트 필름은, 헤이즈, 표면 경도, 및 내찰상성이 모두 실시예에 비하여 뒤떨어져 있었다.

[0477] 에폭시기를 포함하는 기를 함유하는 구성 단위인 일반식 (1)로 나타나는 구성 단위의 함유율이 50몰% 미만인 폴리오가노실세스퀴옥세인을 이용한 비교예 10~11의 하드 코트 필름은, 표면 경도 및 내찰상성이 실시예에 비하여 뒤떨어져 있었다.

산업상 이용가능성

[0478] 산업상 이용가능성

[0479] 본 발명에 의하면, 높은 표면 경도를 갖고, 헤이즈가 낮으며, 또한 내찰상성이 우수한 하드 코트 필름을 형성할

수 있는 하드 코트층 형성용 조성물, 상기 하드 코트층 형성용 조성물로 형성된 하드코층을 포함하는 하드 코트 필름, 상기 하드 코트 필름의 제조 방법, 및 상기 하드 코트 필름을 구비한 물품을 제공할 수 있다.

[0480] 본 발명을 상세하게 또 특정 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이나 수정을 더할 수 있는 것은 당업자에게 있어 명확하다.

[0481] 본 출원은, 2020년 3월 27일 출원된 일본 특허출원(특원 2020-058918)에 근거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.