



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0162016
(43) 공개일자 2023년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/14 (2015.01) B32B 7/025 (2019.01)
C08J 7/04 (2020.01) C09D 4/00 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/65 (2018.01) G02B 1/16 (2015.01)
G02B 1/18 (2015.01)
(52) CPC특허분류
G02B 1/14 (2020.05)
B32B 7/025 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2023-7036178
(22) 출원일자(국제) 2022년03월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/011689
(87) 국제공개번호 WO 2022/209867
국제공개일자 2022년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-063560 2021년04월02일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2초메 5반 1고
(72) 발명자
시카우치, 야스후미
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
와키타, 켄고
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **대전방지 하드코트층 및 경화성 조성물**

(57) 요약

[과제] 대전방지성을 가짐으로써 매우 높은 내마모성을 갖는 하드코트층, 및 이 하드코트층 형성용의 경화성 조성물을 제공하는 것이다.

[해결수단] 기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 하드코트층으로서, 표면저항값이 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 또한 표면의 수접촉각이 90° 이상인 하드코트층, 그리고 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부, (b)표면개질제 0.05질량부 내지 10질량부, (c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부, 및 (d)도전성 고분자재료 0.1질량부 내지 50질량부를 포함하는, 상기 하드코트층 형성용의 경화성 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/04 (2022.01)

C09D 4/00 (2013.01)

C09D 7/40 (2018.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

G02B 1/16 (2020.05)

G02B 1/18 (2020.05)

명세서

청구범위

청구항 1

기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 하드코트층으로서, 표면저항값이 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 또한 표면의 수접촉각이 90° 이상이며,

상기 하드코트층이 도전성 재료를 포함하고, 이 하드코트층의 표면을 지우개시험용의 지우개로 하중을 $3.54\text{kg}/\text{cm}^2$ 또한 4.5m/분의 속도로 1000왕복 이상 문지르는 내마모성 시험 후, 이 하드코트층의 표면의 수접촉각이 90° 이상이 되는 왕복횟수가, 이 도전성 재료를 포함하지 않는 하드코트층에 비해 1.3배 이상인 것을 특징으로 하는, 하드코트층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도전성 재료가 도전성 고분자재료인 하드코트층.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 도전성 고분자재료가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는 하드코트층.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 도전성 고분자재료가, 폴리스티렌설폰산이 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는, 하드코트층.

청구항 5

제13항에 있어서,

상기 도전성 재료가 금속산화물입자인 하드코트층.

청구항 6

제1항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하드코트층이 1층 이상으로 이루어지는 하드코트층.

청구항 7

(a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부,

(b)표면개질제 0.05질량부 내지 10질량부,

(c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부, 및

(d)도전성 고분자재료 0.1질량부 내지 50질량부를 포함하는, 제1항 내지 제4항, 제7항 중 어느 한 항에 기재된 하드코트층 형성용의 경화성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (b)표면개질제가, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 말단에 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르인, 경화성 조성물.

청구항 9

청구항 16

필름기재의 적어도 일방의 면에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 하드코트층을 구비한 하드코트필름.

청구항 17

필름기재의 적어도 일방의 면에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 하드코트층, 및 이 하드코트층 상에 도전성 재료를 포함하지 않는 하드코트 상층을 구비한 하드코트필름.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,
상기 하드코트층이 1 μ m 내지 20 μ m의 막두께를 갖는, 하드코트필름.

청구항 19

필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름의 제조방법으로서, 이 하드코트층이, 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 이 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하고 경화하는 공정을 포함하는 방법에 의해 형성되는, 하드코트필름의 제조방법.

청구항 20

제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하고 경화하는 공정을 포함하는, 필름기재와 하드코트층의 적층체의 제조방법.

청구항 21

청구항에 있어서,
상기 경화하는 공정에 의해 형성된 하드코트층 상에 하드코트 상층을 형성하는 공정을 추가로 포함하는, 적층체의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,
상기 하드코트 상층은 도전성 재료를 포함하지 않는, 적층체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 플렉서블 디스플레이 등의 각종 표시소자의 표면에 적용되는 하드코트층, 및 이 하드코트층의 형성 재료로서 유용한 경화성 조성물에 관한 것이다. 상세하게는, 대전방지성을 가짐으로써 내마모성이 우수하고, 나아가 발수성도 갖는 하드코트층, 및 이 하드코트층을 형성가능한 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대전화, 태블릿PC 등의 휴대정보단말, 컴퓨터, 텔레비전 등의 가전제품, 차재용 표시패널 등의 디스플레이에는, 표시를 보면서 손가락이나 펜 등으로 조작하는 터치패널이 보급되고 있다. 통상, 터치패널의 표면에는, 디스플레이에의 흠집 방지를 위해, 내찰상성을 갖는 하드코트층을 구비한 커버유리나 플라스틱필름 등이 적용되고 있다.

[0003] 인간의 손가락이나 펜 등으로 조작하므로, 하드코트층을 구비한 터치패널에는, 지문에 포함되는 땀 유래의 수분 및 피지 유래의 유분이 부착되기 어렵게 하기 위한 발수발유성이나, 매끄러운 쓰는 느낌을 실현하기 위한 미끄럼성(滑り性)이 요구되고 있다. 그러나, 터치패널은, 손가락이나 펜 등이 반복하여 접촉되므로, 마찰에 의해 하드코트층 표면이 마모되고, 초기의 발수발유성이 충분한 레벨에 도달해 있다고 하더라도, 사용 중에 이들 기능이 저하되는 경우가 많다. 그 때문에, 하드코트층에는, 초기의 발수발유성을 유지할 수 있는 매우 높은 내마

모성의 부여가 요망되고 있다.

- [0004] 일반적으로, 하드코트층에 내찰상성 및 내마모성을 부여하려면, 예를 들어, 고도의 가교구조를 형성하는, 즉 분자운동성이 낮은 가교구조를 형성함으로써 표면경도를 높이고, 외력에의 저항성을 부여하는 수법이 채용된다. 이 하드코트층의 형성재료로서, 현재, 라디칼에 의해 3차원 가교하는 다관능 아크릴레이트계 재료가 가장 이용되고 있다.
- [0005] 또한, 하드코트층을 형성하는 도포액에 첨가되는 불소계 표면개질제도, 이 하드코트층에 내찰상성 및 내마모성을 부여하므로, 활성에너지선 중합성기를 갖는 재료가 일반적으로 이용된다(특허문헌 1). 내찰상성 및 내마모성의 관점에서, 고밀도의 가교구조를 형성할 수 있는 저분자이고 활성에너지선 중합성기를 많이 갖는, 소위 아크릴당량이 작은 재료가 선호된다.
- [0006] 한편, 디스플레이 표면이 대전하면, 그 표면에 먼지가 부착되고, 전자기기에 장애나 파괴가 유발된다는 문제가 발생하므로, 디스플레이 표면에 적용하는 하드코트필름에는 대전방지성이 요망되고 있다.
- [0007] 예를 들어 라디칼에 의해 3차원 가교하는 다관능 아크릴레이트계 재료에 대전방지성을 부여하는 방법으로는, 금속산화물입자, 도전성 고분자, 나노카본, 이온액체 등의 도전성 재료를 첨가하는 방법이 알려져 있다.
- [0008] 대전방지제로서 금속산화물입자가 첨가된, 대전방지성을 갖는 하드코트층을 형성가능한 경화성 조성물이, 특허문헌 2 및 특허문헌 3에 개시되어 있다.
- [0009] 특허문헌 3에는, 필요에 따라 경화성 조성물에 첨가되는 기타 첨가물로서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포산)(PEDOT-PSS) 등의 폴리티오펜계, 폴리아세틸렌계, 폴리아닐린계, 폴리피롤계 등의 도전성 고분자류가 예시되어 있다. 이들 도전성 고분자류는, 상기 금속산화물입자와 함께, 대전방지제로서 첨가되는 것이다.
- [0010] 게다가, 대전방지제로서 도전성 고분자가 첨가된, 대전방지성을 갖는 하드코트층을 형성가능한 경화성 조성물이, 특허문헌 4에 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/163479호
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2020/162323호
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2020/162324호
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2008-248098호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명에서는, 대전방지성을 가짐으로써 매우 높은 내마모성을 갖는 하드코트층, 및 이 하드코트층 형성용의 경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 하드코트층으로서, 표면저항값이 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 또한 표면의 수접촉각이 90° 이상인 하드코트층, 그리고 (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부, (b)표면개질제 0.05질량부 내지 10질량부, (c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부, 및 (d)도전성 고분자재료 0.1질량부 내지 50질량부를 포함하는, 상기 하드코트층 형성용의 경화성 조성물이, 대전방지성을 가짐으로써 내마모성이 우수하고, 나아가 발수성도 갖는 하드코트층을 형성가능한 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.
- [0014] 즉 본 발명은, 제1 관점으로서, 기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 하드코트층으로서, 표면저항값이 $1 \times 10^6 \Omega/$

- [0029] 제13 관점으로서, 상기 (d)도전성 고분자재료가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는, 제7 관점 내지 제12 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0030] 제14 관점으로서, 상기 (d)도전성 고분자재료가, 폴리스티렌설포닉산이 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는, 제13 관점에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0031] 제15 관점으로서, 추가로 (e)용매를 포함하는 제7 관점 내지 제14 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물에 관한 것이다.
- [0032] 제16 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 제1 관점 내지 제6 관점 중 어느 하나에 기재된 하드코트층을 구비한 하드코트필름에 관한 것이다.
- [0033] 제17 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 제1 관점 내지 제6 관점 중 어느 하나에 기재된 하드코트층, 및 이 하드코트층 상에 도전성 재료를 포함하지 않는 하드코트 상층을 구비한 하드코트필름에 관한 것이다.
- [0034] 제18 관점으로서, 상기 하드코트층이 1 μ m 내지 20 μ m의 막두께를 갖는, 제16 관점 또는 제17 관점에 기재된 하드코트필름에 관한 것이다.
- [0035] 제19 관점으로서, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름의 제조방법으로서, 이 하드코트층이, 제7 관점 내지 제15 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물을 이 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하고 경화하는 공정을 포함하는 방법에 의해 형성되는, 하드코트필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [0036] 제20 관점으로서, 제7 관점 내지 제15 관점 중 어느 하나에 기재된 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하고 경화하는 공정을 포함하는, 필름기재와 하드코트층의 적층체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0037] 제21 관점으로서, 상기 경화하는 공정에 의해 형성된 하드코트층 상에 하드코트 상층을 형성하는 공정을 추가로 포함하는, 제20 관점에 기재된 적층체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0038] 제22 관점으로서, 상기 하드코트 상층은 도전성 재료를 포함하지 않는, 제21 관점에 기재된 적층체의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 따르면, 두께 1 μ m 내지 20 μ m 정도의 박막에 있어서도 매우 높은 내마모성과 대전방지성을 갖는 경화막 및 하드코트층의 형성에 유용한 경화성 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막 또는 하드코트층이 표면에 부여된 하드코트필름을 제공할 수 있고, 매우 높은 내마모성과 대전방지성을 갖는 하드코트필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] <하드코트층>
- [0041] 본 발명의 하드코트층은, 상세하게는, 기재의 적어도 일방의 면에 마련되는 하드코트층으로서, 표면저항값이 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 또한 표면의 수직축각이 90° 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 기재로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 후술하는 기재를 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 하드코트층의 표면저항값은, 대전방지성과 내마모성을 재현 좋게 얻기 위해, $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 바람직하게는 $1 \times 10^7 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 보다 바람직하게는, $1 \times 10^8 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^9 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 미만으로 한다.
- [0044] 하드코트층의 표면저항값이 상기 범위를 나타내는 경우, 하드코트층은 대전방지성을 갖고, 또한 마모에 의한 하드코트층의 발수성의 저하가 억제된다는 내마모성을 가질 수 있다.
- [0045] 상기 하드코트층은 도전성 재료를 포함한다. 도전성 재료란, 본 발명의 하드코트층에 대전방지성능을 부여할 수 있는 도전성 재료를 말한다. 도전성 재료로는, 예를 들어, 도전성 고분자류, 금속산화물입자류, 나노카본류, 이온액체류를 들 수 있다.

- [0046] 상기 도전성 고분자류의 예로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포산)(PEDOT-PSS) 등의 폴리티오펜계, 올리고티오펜계, 폴리아세틸렌계, 폴리아닐린계, 폴리피롤계, 폴리(p-페닐렌)계, 폴리플루오렌계, 폴리(p-페닐렌비닐렌)계, 폴리티에닐렌비닐렌계 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 금속산화물입자류의 예로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 산화주석(SnO₂), 주석도프 산화인듐(ITO), 불소도프 산화주석(FTO), 안티몬도프 산화주석(ATO), 인도프 산화주석(PTO), 갈륨도프 산화아연(GZO), 알루미늄도프 산화아연(AIZO), 안티몬도프 산화아연(AZO), 인듐도프 산화아연 또는 산화아연도프 산화인듐(IZO), 산화인듐갈륨아연(IGZO)을 들 수 있다.
- [0048] 상기 금속산화물입자로서 또한, 금속산화물을 핵으로 하고, 그 표면이 산성 또는 염기성의 산화물로 피복된 표면피복형 금속산화물입자를 들 수 있다. 상기 핵으로서, 예를 들어 산화주석 등의 상기 금속산화물입자 외에, 산화티탄, 산화티탄-산화주석 복합체, 산화지르코늄-산화주석 복합체, 산화텅스텐-산화주석 복합체, 산화티탄-산화지르코늄-산화주석 복합체를 들 수 있다. 상기 산성 또는 염기성의 산화물로서, 예를 들어 오산화안티몬, 산화규소-오산화안티몬 복합체, 산화규소-산화주석 복합체를 들 수 있다.
- [0049] 상기 나노카본류의 예로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, CNT(카본나노튜브), 그래핀, 풀러렌 등의 나노카본류를 들 수 있다.
- [0050] 상기 이온액체류의 예로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 암모늄계, 이미다졸륨계, 포스포늄계, 피리디늄계, 피롤리디늄계, 셀포늄계 등으로 이루어지는 이온액체류를 들 수 있다.
- [0051] 상기 도전성 재료의 사용량은, 이 하드코트층이 대전방지성과 내마모성을 재현 좋게 얻어지는 상기 표면저항값을 갖고, 또한 표면의 수접촉각이 90° 이상이 되는 양이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0052] 상기 하드코트층은, 하드코트층의 표면을 지우개시험용의 지우개로 하중을 3.54kg/cm² 또한 4.5m/분의 속도로 1000왕복 이상 문지르는 내마모성 시험 후, 이 하드코트층의 표면의 수접촉각이 90° 이상이 되는 왕복횟수가, 도전성 재료를 포함하지 않는 하드코트층에 비해 1.3배 이상, 바람직하게는 1.6배 이상, 보다 바람직하게는 2배 이상, 더욱 바람직하게는 4배 이상이다.
- [0053] 내마모성 시험은, 예를 들어, 실시예에 기재된 장치 및 측정조건에 따라 평가된다.
- [0054] 왕복횟수의 비는, (내마모성 시험에 의해 본 발명의 하드코트층의 수접촉각이 90° 미만이 된 왕복횟수-1000회)/(내마모성 시험에 의해 도전성을 갖지 않는 하드코트층의 수접촉각이 90° 미만이 된 왕복횟수-1000회)에 의해 구해진다.
- [0055] 도전성 재료를 포함하지 않는 하드코트층으로는, 본 발명의 하드코트층으로부터 도전성 성분을 제외한 것이다. 예를 들어, 후술하는 본 발명의 하드코트층을 형성하기 위한 경화성 조성물로부터 도전성 재료를 제외한 경화성 조성물을 이용하여 형성되는 하드코트층을 들 수 있다. 바람직하게는, 도전성 재료를 포함하지 않는 하드코트층을 형성하기 위한 경화 조성물은, 본 발명의 하드코트층을 형성하기 위한 경화성 조성물과 동일한 용매를 이용하여 동일한 고형분농도로 조제한 것을 이용한다.
- [0056] <경화성 조성물>
- [0057] 본 발명의 경화성 조성물은, 상세하게는, (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머 100질량부, (b)표면개질제 0.05질량부 내지 10질량부, (c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제 1질량부 내지 20질량부, 및 (d)도전성 고분자재료 0.1질량부 내지 50질량부를 포함하는 상기 하드코트층 형성용의 경화성 조성물이다. 이하, 우선 상기 (a) 내지 (d)의 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0058] [(a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머]
- [0059] (a)활성에너지선 경화성 다관능 모노머(이하, 간단히 「(a)다관능 모노머」라고도 칭한다)란, 자외선 등의 활성에너지선을 조사함으로써 중합반응이 진행되고, 경화하는 다관능 모노머를 가리킨다.
- [0060] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 바람직한 (a)다관능 모노머로서, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머, 후술하는 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머, 및 락톤변성 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머를 들 수 있다. 본 발명에서는, (a)다관능 모노머로서, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는

균으로부터 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서 (메트)아크릴레이트 화합물이란, 아크릴레이트 화합물과 메타크릴레이트 화합물의 양방을 포함하고, 예를 들어 (메트)아크릴산은, 아크릴산 및 메타크릴산을 포함한다.

[0061] 또한 (a)다관능 모노머는 옥시알킬렌변성 다관능 모노머일 수도 있고, 이 옥시알킬렌변성으로서, 예를 들어, 옥시메틸렌변성, 옥시에틸렌변성(E0변성이라고도 칭한다), 및 옥시프로필렌변성을 들 수 있다. 상기 옥시알킬렌변성 다관능 모노머로서, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 또는 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물에 있어서, 옥시알킬렌변성한 화합물을 들 수 있다. 상기 옥시알킬렌변성 다관능 모노머도, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0062] 또한 본 발명에 있어서 바람직한 (a)다관능 모노머로서, (메트)아크릴로일기를 1분자 중에 적어도 3개, 예를 들어, 1분자 중에 적어도 4개 갖는 다관능 모노머를 들 수 있다. 본 발명에서는, (a)다관능 모노머로서, (메트)아크릴로일기를 1분자 중에 적어도 3개 갖는, 옥시알킬렌변성 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 모노머를 들 수 있다.

[0063] 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물(단, 우레탄결합을 갖고 있지 않은 화합물)로서, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 에톡시화 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 에톡시화 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀A디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 비스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트디(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트, 트리스클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 디옥산글리콜디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-1-아크릴로일옥시-3-메타크릴로일옥시프로판, 2-하이드록시-1,3-디(메트)아크릴로일옥시프로판, 9,9-비스[4-(2-(메트)아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌, 비스[4-(메트)아크릴로일티오페닐]설파이드, 비스[2-(메트)아크릴로일티오에틸]설파이드, 1,3-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디메탄올디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 및 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들 중에서, 바람직한 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 및 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0064] 상기 옥시알킬렌변성 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 예를 들어, 옥시알킬렌으로 변성된 폴리올의 (메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다. 상기 폴리올로서, 예를 들어, 글리세린, 디글리세린, 트리글리세린, 테트라글리세린, 펜타글리세린, 헥사글리세린, 데카글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 및 디펜타에리스리톨을 들 수 있다.

[0065] 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물은, 1분자 중에 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 복수 갖고, 우레탄결합[-NHC(=O)O-]을 하나 이상 갖는 화합물이며, 우레아결합[-NHC(=O)NH-]을 추가로 갖고 있을 수도 있다. 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물로서, 예를 들어, 다관능 이소시아네이트와 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트와의 반응에 의해 얻어지는 화합물, 및 다관능 이소시아네이트와 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 폴리올과의 반응에 의해 얻어지는 화합물을 들 수 있는데, 본 발명에서 사용가능한 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물은 이들 예시만으로 한정되지 않는다.

[0066] 한편 상기 다관능 이소시아네이트로서, 예를 들어, 톨릴렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 및 헥사메틸렌디이소시아네이트를 들 수 있다. 또한 상기 하이드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서, 예를 들어, (메트)아크릴산2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산2-하이드록시프로필, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 및 트리펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 나아가 상기 폴리올로서, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 디올류; 이들 디올류와 석신산, 말레산,

아디프산 등의 지방족 디카르본산류 또는 디카르본산 무수물류와의 반응생성물인 폴리에스테르폴리올; 폴리에테르폴리올; 및 폴리카보네이트디올을 들 수 있다.

[0067] (a)다관능 모노머는 락톤변성 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물일 수도 있고, 변성하는 락톤으로서 ε-카프로락톤이 바람직하다. 상기 락톤변성 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로서, 예를 들어, ε-카프로락톤변성 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤변성 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤변성 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 및 ε-카프로락톤변성 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

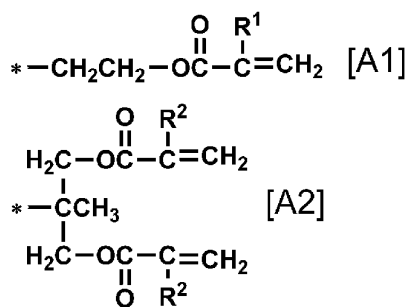
[0068] [(b)표면개질제]

[0069] (b)표면개질제는, 특별히 한정되지 않으나, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 말단에 활성에너지선 중합성기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르가 바람직하고, 이 퍼플루오로폴리에테르를 이하, 간단히 「(b1)퍼플루오로폴리에테르」라고도 칭한다. 활성에너지선 중합성기를 갖는 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 말단은, 이 분자쇄의 모든 말단 및 일부의 말단, 어느 것이어도 된다. 상기 분자쇄가 직쇄상인 경우, 이 분자쇄의 모든 말단 및 일부의 말단은, 각각 이 직쇄상의 분자쇄의 양말단 및 편말단이다. (b1)퍼플루오로폴리에테르는, 바람직하게는, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 말단에, 우레탄결합을 개재하여 활성에너지선 중합성기를 갖는다. 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄는, 예를 들어 상기 식[1] 또는 식[2]로 표시되는 구조를 갖는다.

[0070] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기로서, 내마모성 및 내찰상성이 양호해지는 경화막(하드코트층)이 얻어지는 관점에서, $-(CF_2O)_n-$ (옥시퍼플루오로메틸렌기)와 $-(CF_2CF_2O)_m-$ (옥시퍼플루오로에틸렌기)의 쌍방을 반복단위로서 갖는 기가 바람직하다. 그 경우, 이들 옥시퍼플루오로알킬렌기의 결합은, 블록결합 및 랜덤결합의 어느 것이어도 된다.

[0071] (b1)퍼플루오로폴리에테르는, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 말단에, 1개의 활성에너지선 중합성기를 갖는 것으로 한정되지 않고, 2개 이상의 활성에너지선 중합성기를 갖는 것일 수도 있다. 이 활성에너지선 중합성기로서, 예를 들어 (메트)아크릴로일기 및 비닐기를 들 수 있고, 이 활성에너지선 중합성기를 갖는 말단기로서, 예를 들어, 하기 식[A1] 또는 식[A2]로 표시되는 기를 들 수 있다. 이들 말단기 중, 활성에너지선 중합성기를 2개 갖는, 식[A2]로 표시되는 기가 바람직하다.

[0072] [화학식 2]



[0073]

[0074] (상기 식[A1] 및 식[A2] 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, *는 상기 우레탄결합과의 결합수(結合手)를 나타낸다.)

[0075] (b1)퍼플루오로폴리에테르는, 내마모성 및 내찰상성이 양호해지는 경화막(하드코트층)이 얻어지는 관점에서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양말단에 활성에너지선 중합성기를 갖는 것이 보다 바람직하고, 1분자 중의 이 활성에너지선 중합성기의 수가 많은 것이 더욱 바람직하다. 이 중합성기의 수는, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양말단에 각각 2개 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3개 이상이다.

[0076] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 (b)표면개질제의 함유량은, 상기 (a)다관능 모노머 100질량부에 대하여, 0.05질량부 내지 10질량부, 바람직하게는 0.1질량 내지 5질량부, 보다 바람직하게는 0.1질량부 내지 3질량부이다. (b)표면개질제의 함유량이 0.05질량부 이상임으로써, 하드코트층에 충분한 내마모성 및 내찰상성을 부여할 수 있고, 또한 (b)표면개질제의 함유량이 10질량부 이하임으로써, (a)다관능 모노머와 충분히 상용하고, 백택이

적은 하드코트층을 얻을 수 있다.

- [0077] (b)표면개질제는, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 2종 이상을 조합하는 경우, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 편말단(일방의 말단)에, 우레탄결합을 개재하여 활성에너지선 중합성기를 갖고, 또한 그 분자쇄의 타단(다른 일방의 말단)에 하이드록시기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르가 포함되어 있을 수도 있다.
- [0078] [(c)활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제]
- [0079] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 바람직한 활성에너지선에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제(이하, 간단히 「(c)중합개시제」라고도 칭한다)는, 예를 들어, 전자선, 자외선, X선 등의 활성에너지선에 의해, 특히 자외선 조사에 의해 라디칼을 발생하는 중합개시제이다.
- [0080] 상기 (c)중합개시제로는, 예를 들어, 벤조인류, 알킬페논류, 티옥산톤류, 아조류, 아지드류, 디아조류, o-퀴논디아지드류, 아실포스핀옥사이드류, 옥시메스테르류, 유기과산화물, 벤조페논류, 비스쿠마린류, 비스이미다졸류, 티타노센류, 티올류, 할로겐화탄화수소류, 트리클로로메틸트리아진류, 및 요소도염염, 설포늄염 등의 오늄염류 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 본 발명에서는, 투명성, 표면경화성, 내부경화성, 박막경화성의 관점에서 (c)중합개시제로서, 알킬페논류 또는 아실포스핀옥사이드류를 1종 단독으로, 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 알킬페논류 또는 아실포스핀옥사이드류를 사용함으로써, 내마모성이 보다 향상된 경화막(하드코트층)을 얻을 수 있다.
- [0081] 상기 알킬페논류로는, 예를 들어, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-하이드록시-1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-1-(4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)벤질)페닐)-2-메틸프로판-1-온 등의 α-하이드록시알킬페논류; 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 등의 α-아미노알킬페논류; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온; 페닐글리옥실산메틸 등을 들 수 있다.
- [0082] 상기 아실포스핀옥사이드류로는, 예를 들어, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0083] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 (c)중합개시제의 함유량은, 상기 (a)다관능 모노머 100질량부에 대하여, 1질량부 내지 20질량부, 바람직하게는 2질량부 내지 10질량부이다.
- [0084] [(d)도전성 고분자재료]
- [0085] 도전성 고분자재료란, 본 발명의 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막(하드코트층)에 대전방지성능을 부여할 수 있는 도전성 재료를 말한다.
- [0086] 상기 (d)도전성 고분자재료의 예로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포산)(PEDOT-PSS) 등의 폴리티오펜계, 올리고티오펜계, 폴리아세틸렌계, 폴리아닐린계, 폴리피롤계, 폴리(p-페닐렌)계, 폴리플루오렌계, 폴리(p-페닐렌비닐렌)계, 폴리티에닐렌비닐렌계 등을 들 수 있다.
- [0087] (d)도전성 고분자재료의 시판품의 예로는, 예를 들어, 데나트론(등록상표) F-120CD, P-502RG, P-557C, P-200HC, P-801, P-800SL, P-500NT, P-400MP-A, P-560ST, SP-801, SV4stab, SP-548AH, PT-432MF, PT-436, PT-557MF, PT-200HC, PT-432MFT, PT-432NT, [나가세켄텍스(주)제], 오르가콘(등록상표) ICP1010, ICP1020, ICP1021, ICP1030, ICP1050, S300, S315, S305plus, EL-P3145, EL-P3155, EL-P3165, EL-P5015, HIL-1005, S305, N-1005, DRY[일본 아그파머테리얼즈(주)제], 세플지더(등록상표) AS-D, AS-H, AS-M, AS-Q, AS-S, HC-A, HC-R, SAS-P, SAS-F, ASZ-A, ASZ-B, ASZ-C, ASZ-D, OC-AE, OCK[신에쓰폴리머(주)제], Clevios(등록상표) PT2, F020, F010, FAS, FAS8, F141M, FEHO, FELO, PT4, PSB6, PH1000, F100T, FET, SV3, SV3STAB, SV4, SV4STAB, PJetOLED, PJet700N, PJet700[헤레우스(주)제], 베라졸(등록상표) WED-S, WED-SM, ED-0130-M, ED-BF4, AN-S03-T[소켄화학(주)제], SELFTRON(등록상표) S표준 그레이드, H고도전 그레이드, 유기용제 그레이드[토소(주)제], PEDOT-PSS(제품번호) 483095, 560596, 655201, 739316, 900181, 768650, 739332, 739324, 768618, 649805, 687316, 649805, 736295, 736309, 736287, 687316, 649813, 649821, 678392, 675288, 483028, 687553, 759791, 660485, 660523, 669210[Sigma-Aldrich사제] 등을 이용할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 (d)도전성 고분자재료의 함유량은, 상기 (a)다관능 모노머 100질량부에 대하여, 0.1질량부 내지 50질량부, 바람직하게는 0.15질량부 내지 40질량부, 보다 바람직하게는 0.2질량부 내지 30

질량부이다.

[0089] [(e)용매]

[0090] 본 발명의 경화성 조성물은, 추가로 (e)용매를 포함하고 있을 수도 있고, 즉 바니시(막형성재료)의 형태로 할 수도 있다. 상기 (e)용매로는, 상기 (a)성분 내지 (d)성분을 용해 또는 균일하게 분산하고, 또한 후술하는 경화막(하드코트층) 형성에 요하는 도공시의 작업성이나 경화 전후의 건조성 등을 고려하여 적당히 선택하면 된다. 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 테트라린 등의 방향족 탄화수소류; n-헥산, n-헵탄, 미네랄스피릿, 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환식 탄화수소류; 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, o-디클로로벤젠 등의 할로겐화물류; 아세트산 에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 메톡시부틸아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등의 에스테르류 또는 에스테르에테르류; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란(THF), 1,4-디옥산, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디-n-부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 2-에틸헥실알코올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류; N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 아미드류; 디메틸설폭사이드(DMSO) 등의 설폭사이드류, 그리고 이들 용매 중 2종 이상을 혼합한 용매를 들 수 있다.

[0091] 본 발명의 경화성 조성물에 있어서 (e)용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 본 발명의 경화성 조성물에 있어서의 고형분농도가 1질량% 내지 70질량%, 바람직하게는 5질량% 내지 50질량%가 되는 농도로 사용한다. 여기서 고형분농도(불휘발분농도라고도 칭한다)란, 본 발명의 경화성 조성물의 상기 (a)성분 내지 (e)성분(및 필요에 따라 기타 첨가제)의 총질량(합계질량)에 대한 고형분(전체성분으로부터 용매성분을 제외한 것)의 함유량을 나타낸다.

[0092] [기타 첨가제]

[0093] 또한, 본 발명의 경화성 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 필요에 따라 일반적으로 첨가되는 첨가제, 예를 들어, 중합촉진제, 중합금지제, 광증감제, 레벨링제, 계면활성제, 밀착성 부여제, 가소제, 자외선 흡수제, 광안정제, 산화방지제, 저장안정제, 도전조제, 무기충진제, 광확산제, 안료, 염료, 소포제, 탈포제 등을 적당히 배합할 수 있다.

[0094] <경화막>

[0095] 본 발명의 경화성 조성물은, 기재 상에 도포(코팅)하여 도막을 형성하고, 이 도막에 활성화에너지선을 조사하여 중합(경화)시킴으로써, 경화막을 형성할 수 있다. 이 경화막도 본 발명의 대상이다. 또한 상기 서술한 하드코트층 및 후술하는 하드코트필름에 있어서의 하드코트층을 이 경화막으로 이루어지는 것으로 할 수 있다.

[0096] 상기 기재로는, 예를 들어, 각종 수지(폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)나 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리우레탄, 열가소성폴리우레탄(TPU), 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 노보넨계 수지), 금속, 목재, 종이, 유리, 슬레이트 등을 들 수 있다. 이들 기재의 형상은 판상, 필름상 또는 3차원 성형체일 수도 있다. 또한, 상기 기재의 표면에, 예를 들어, 프라이머층, 자외선흡수층, 적외선흡수층, 근적외선흡수층, 전자파흡수층, 색보정층, 굴절률조정층, 내후성층, 반사방지층, 대전방지층, 변색방지층, 가스배리어층, 수증기배리어층, 광산란층, 전극층 등이 하드코트층의 하층으로서 형성되어 있을 수도 있고, 이 하드코트층의 하층이 복수 적층되어 있을 수도 있다. 상기 기재의 표면에 형성되는 층으로는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 특별히 제한되지 않는다.

[0097] 상기 기재 상에의 도포방법은, 캐스트코트법, 스펀코트법, 블레이드코트법, 딥코트법, 롤코트법, 스프레이코트법, 바코트법, 다이코트법, 잉크젯법, 인쇄법(블록판인쇄법, 오탁판인쇄법, 평판인쇄법, 스크린인쇄법 등) 등을 적당히 선택할 수 있고, 그 중에서도 롤·투·롤(roll-to-roll)법에 이용할 수 있고, 또한 박막도포성의 관점에서, 블록판인쇄법, 특히 그래비어코트법을 이용하는 것이 바람직하다. 한편 사전에 구멍직경이 0.2μm 내지 5μm 정도인 필터 등을 이용하여 경화성 조성물을 여과한 후, 도포에 제공하는 것이 바람직하다. 한편 도포할 때, 필요에 따라 이 경화성 조성물에 용제를 첨가하여 바니시의 형태로 할 수도 있다. 이 경우의 용제로는 전

술의 [(e)용매]에서 예로 든 다양한 용매를 들 수 있다.

- [0098] 기재 상에 경화성 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 필요에 따라 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단으로 도막을 예비건조하여 용매를 제거한다(용매제거공정). 이때의 가열건조의 조건으로는, 예를 들어, 40℃ 내지 120℃에서, 30초간 내지 10분간 정도로 하는 것이 바람직하다. 건조 후, 자외선 등의 활성에너지선을 조사하여, 도막을 경화시킨다. 활성에너지선으로는, 자외선, 전자선, X선 등을 들 수 있고, 특히 자외선이 바람직하다. 자외선 조사에 이용하는 광원으로는, 태양광선, 케미칼램프, 저압수은등, 고압수은등, 메탈할라이드램프, 크세논램프, UV-LED, 무전극램프 등을 사용할 수 있다. 나아가 그 후, 포스트베이크를 행함으로써, 구체적으로는 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단을 이용하여 가열함으로써 중합을 완결시킬 수도 있다.
- [0099] 한편, 형성되는 경화막의 두께는, 건조, 경화 후에 있어서, 통상 0.1μm 내지 20μm, 바람직하게는 0.1μm 내지 15μm, 보다 바람직하게는 0.1μm 내지 10μm이다.
- [0100] <하드코트필름>
- [0101] 본 발명의 경화성 조성물을 이용하여, 필름기재의 적어도 일방의 면(표면)에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름을 제조할 수 있다. 이 하드코트필름도 본 발명의 대상이며, 이 하드코트필름은, 예를 들어 터치패널이나 액정디스플레이 등의 각종 표시소자 등의 표면을 보호하기 위해 호적하게 이용된다.
- [0102] 본 발명의 하드코트필름에 있어서의 하드코트층은, 전술의 본 발명의 경화성 조성물을 필름기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 공정과, 필요에 따라 가열에 의해 용매를 제거하는 공정과, 이 도막에 자외선 등의 활성에너지선을 조사하고, 이 도막을 경화시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 형성할 수 있다. 이들 공정을 포함하는, 필름기재의 적어도 일방의 면에 하드코트층을 구비하는 하드코트필름의 제조방법도 본 발명의 대상이다.
- [0103] 상기 필름기재로는, 전술의 <경화막>에서 예로 든 기재 중, 광학용으로 사용가능한 각종의 투명한 수지계 필름이 이용된다. 바람직한 수지계 필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리우레탄, 열가소성폴리우레탄(TPU), 폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 등의 필름을 들 수 있다.
- [0104] 상기 필름기재로는, 복수의 층이 적층하여 형성되어 있을 수도 있다. 예를 들어, 상기 수지계 필름의 표면에, 프라이머층, 자외선흡수층, 적외선흡수층, 근적외선흡수층, 전자파흡수층, 색보정층, 굴절률조정층, 내후성층, 반사방지층, 대전방지층, 변색방지층, 가스배리어층, 수증기배리어층, 광산란층, 전극층 등의, 이 수지계 필름과는 상이한 층이 하드코트층의 하층으로서 적층되어 있을 수도 있고, 이 하드코트층의 하층이 복수 적층되어 있을 수도 있다. 상기 수지계 필름의 표면에 적층되는 층으로는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 특별히 제한되지 않는다.
- [0105] 한편 적층체에는, 상기 필름기재의 적어도 일방의 면(표면)에 1층 이상의 하드코트층을 구비한 것, 및 이 필름기재와 이 하드코트층의 사이에 추가로 하드코트층의 하층을 갖는 것이 있다.
- [0106] 또한 상기 필름기재 상에의 본 발명의 경화성 조성물의 도포방법(도막형성공정) 및 도막에의 활성에너지선 조사방법(경화공정)은, 전술의 <경화막>에 예로 든 방법을 이용할 수 있다. 또한 본 발명의 경화성 조성물에 용매가 포함되는(바니시형태인) 경우, 도막형성공정의 후, 필요에 따라 이 도막을 건조하고 용매제거하는 공정을 포함할 수 있다. 그 경우, 전술의 <경화막>에 예로 든 도막의 건조방법(용매제거공정)을 이용할 수 있다.
- [0107] 이리 하여 얻어진 하드코트층의 층두께는, 예를 들어 1μm 내지 20μm, 바람직하게는 1μm 내지 15μm, 보다 바람직하게는 1μm 내지 10μm이다.
- [0108] 실시예
- [0109] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0110] 한편, 실시예에 있어서, 시료의 조제 및 물성의 분석에 이용한 장치 및 조건은, 이하와 같다.
- [0111] (1)바코터에 의한 도포
- [0112] 장치: TQC사제 Automatic Filmapplicator AB3125
- [0113] 바: 오에스지시스템프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-22, 최대웨트막두께 22μm(와이어바 #9 상당)

- [0114] 바: 오에스지시스템프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-25, 최대웨트막두께 25 μm(와이어바 #10 상당)
- [0115] 바: 오에스지시스템프로덕츠(주)제 A-Bar OSP-30, 최대웨트막두께 30 μm(와이어바 #12 상당)
- [0116] 도포속도: 4m/분
- [0117] (2)오븐
- [0118] 장치: 산키케이소(주)제 2층식 클린오븐(상하식) PO-250-45-D
- [0119] (3)UV경화
- [0120] 장치: 헤레우스(주)제 CV-110QC-G
- [0121] 램프: 헤레우스(주)제 무전극램프 H-bulb
- [0122] (4)겔 침투 크로마토그래피(GPC)
- [0123] 장치: 토소(주)제 HLC-8420GPC
- [0124] 칼럼: 토소(주)제 TSKgel(등록상표) G2000HXL, G3000HXL
- [0125] 칼럼온도: 40℃
- [0126] 용리액: 테트라하이드로푸란
- [0127] 검출기: UV
- [0128] (5)내마모성 시험
- [0129] 장치: 신토과학(주)제 왕복마모시험기 TRIBOGEAR TYPE: 30H
- [0130] 주사속도: 4.5m/분
- [0131] 주사거리: 50mm
- [0132] (6)접촉각 측정
- [0133] 장치: 교와계면과학(주)제 DropMaster DM-501
- [0134] 측정온도: 23℃
- [0135] (7)표면저항 측정
- [0136] 장치: 닛토세이코에널리테크(주)(구 (주)미쯔비시케미칼에널리테크)제 고저항률계 하이레스터 UP MCP-HT450
- [0137] 프로브: URS프로브
- [0138] 인가전압: 100V
- [0139] (8)전광선투과율, 헤이즈 측정
- [0140] 장치: 일본전색공업(주)제 헤이즈미터 NDH5000
- [0141] 또한, 약기호는 이하의 의미를 나타낸다.
- [0142] A1: 옥시에틸렌변성 다관능 아크릴레이트[다이이치공업제약(주)제 뉴프론티어(등록상표) MF-001]
- [0143] A2: 디글리세린EO변성 아크릴레이트[동아합성(주)제 아로닉스(등록상표) M-460]
- [0144] A3: 다관능 아크릴레이트[동아합성(주)제 아로닉스(등록상표) MT-3010]
- [0145] A4: 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트/디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 혼합물[일본화약(주)제 KAYARAD(등록상표) DN-0075]
- [0146] A5: 다관능 우레탄아크릴레이트[네가미공업(주)제 아트레진(등록상표) UN-904]
- [0147] C1: PEDOT-PSS수분산액[Sigma-Aldrich사제 PEDOT-PSS 1.3질량% 수분산액 도전성 그레이드 제품번호 483095]
- [0148] C2: PEDOT-PSS수분산액[Sigma-Aldrich사제 PEDOT-PSS 3.0질량% 내지 4.0질량% 수분산액 고도전성 그레이드 제

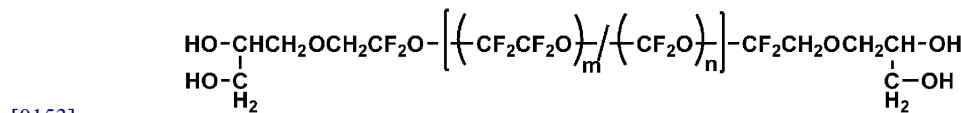
품번호 655201]

[0149] C3: 산화주석을 핵으로 하여 그 표면이 오산화안티몬으로 피복된 1차입자경 30nm 내지 40nm의 코어셸입자 30질량% 메탄올분산졸[닛산화학(주)제 산콜로이드(등록상표) HX-307M1]

[0150] ※ 여기서 1차입자경이란, 투과형 전자현미경관찰에 의해 측정되는 평균입자경을 가리킨다. 입자경은 투과형 전자현미경에 의한 졸을 구리메쉬 상에 적하하고 건조시켜, 투과형 전자현미경(일본전자(주)제 JEM-1020)을 이용하여 가속전압 100kV로 관찰하여, 100개의 입자를 측정하고 평균화한 값을 평균1차입자경으로서 구하였다.

[0151] PFPE1: 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양말단 각각에 폴리(옥시알킬렌)기를 개재하지 않고 하이드록시기를 2개 갖는 하기 구조의 퍼플루오로폴리에테르[솔베이스페셜티폴리머즈사제 Fomblin(등록상표) T4]

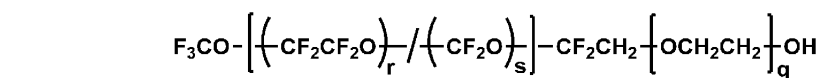
[0152] [화학식 3]



[0153] (상기 식 중, m은 반복단위-(CF₂CF₂O)-의 수, 및 n은 반복단위-(CF₂O)-의 수로서, 5 ≤ (m+n) ≤ 40을 만족시키고, m 및 n은 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타낸다.)

[0155] PFPE2: 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 편말단에만 폴리(옥시에틸렌)기를 개재하고, 하이드록시기를 1개 갖는 하기 구조의 퍼플루오로폴리에테르[솔베이스페셜티폴리머즈사제 Fomblin(등록상표) 4102X]

[0156] [화학식 4]



[0157] (상기 식 중, r은 반복단위-(CF₂CF₂O)-의 수, 및 s는 반복단위-(CF₂O)-의 수로서, 5 ≤ (r+s) ≤ 30을 만족시키고, r 및 s는 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타내고, q는 옥시에틸렌기의 수로서 2 내지 20의 정수를 나타낸다.)

[0159] BEI: 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트[쇼와덴코(주)제 카렌즈(등록상표) BEI]

[0160] DOTDD: 디네오테칸산디옥틸주석[닛토화성(주)제 네오스텐(등록상표) U-830]

[0161] O2959: 2-하이드록시-1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-메틸프로판-1-온[IGM Resins사제 OMNIRAD(등록상표) 2959]

[0162] OTPO: 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드[IGM Resins사제 OMNIRAD(등록상표) TPOH]

[0163] L1: 표면개질제[DIC(주)제 메가팍(등록상표) R-40]

[0164] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0165] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0166] MeOH: 메탄올

[0167] IPA: 2-프로판올

[0168] [제조예 1] 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 양말단 각각에 우레탄결합을 개재하여 아크릴로일기를 4개 갖는 퍼플루오로폴리에테르(S1)의 제조

[0169] 스크류관에, PFPE1 1.19g(0.5mmol), BEI 0.52g(2.0mmol), DOTDD 0.017g(PFPE1 및 BEI의 합계 질량의 0.01배량), 및 PGMEA 1.67g을 투입하였다. 이 혼합물을, 스테러칩을 이용하여 실온(대략 23℃)에서 24시간 교반하여, 목적 화합물인 S1의 50질량% PGMEA용액을 얻었다. 얻어진 S1의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량: Mw는 2,300, 분산도: Mw(중량평균 분자량)/Mn(수평균 분자량)은 1.0이었다.

[0170] [제조예 2] 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌)기를 포함하는 분자쇄의 편말단에만 우레탄결합을 개재하여 아크릴로일

기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르(S2)의 제조

- [0171] 스크류관에, PFPE2 3.08g(1.6mmol), BEI 0.39g(1.6mmol), DOTDD 0.035g(PFPE2 및 BEI의 합계 질량의 0.01배량), 및 PGMEA 3.5g을 투입하였다. 이 혼합물을, 스티러칩을 이용하여 실온(대략 23℃)에서 72시간 교반하여, 목적의 퍼플루오로폴리에테르 화합물S2의 50질량% PGMEA용액을 얻었다. 얻어진 S2의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량: Mw는 1908, 분산도: Mw(중량평균 분자량)/Mn(수평균 분자량)은 1.0이었다.
- [0172] [실시에 1 내지 실시예 11, 비교예 1 내지 비교예 10]
- [0173] 표 1에 기재된 하기의 각 성분을 혼합하고, 표 1에 기재된 고형분농도의 경화성 조성물을 조제하였다. 한편, 여기서 고형분이란 용매 이외의 성분을 가리킨다. 또한, 표 1 중, [부]란 [질량부]를, [%]는 [질량%]를 나타낸다.
- [0174] 다관능 모노머: 표 1에 기재된 다관능 모노머를 100질량부
- [0175] 도전성 재료: 표 1에 기재된 도전성 재료를 표 1에 기재된 양(고형분환산)
- [0176] ※C2는 3.5질량% 수분산액으로서 고형분을 환산하였다.
- [0177] 표면개질제: 표 1에 기재된 표면개질제를 표 1에 기재된 양(고형분환산)
- [0178] 중합개시제: 02959를 3질량부
- [0179] 용매: 표 1에 기재된 용매를 표 1에 기재된 양
- [0180] [표 1]

표 1

	다관능 모노머		도전성 재료		표면개질제		중합개시제	용매				고형분 [%]
	명칭	[부]	명칭	[부]	명칭	[부]		[부]	명칭	[부]	명칭	
실시에 1	A1	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	188.2	MeOH	188.4	20
실시에 2	A1	100	C1	0.7	S1	0.2	3	PGME	181	MeOH	181.2	20
실시에 3	A1	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	188.2	IPA	188.4	20
실시에 4	A1	100	C1	0.3	S1	0.2	3	PGME	130.2	MeOH	260.8	20
실시에 5	A1	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	125.4	MeOH	251.2	20
실시에 6	A2	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	188.2	MeOH	188.4	20
실시에 7	A3	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	188.2	MeOH	188.4	20
실시에 8	A4	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	188.2	MeOH	188.4	20
실시에 9	A5	100	C1	0.5	S1	0.2	3	PGME	188.2	MeOH	188.4	20
실시에 10	A2	100	C1	1	S1	0.2	3	PGME	170.2	IPA	170.4	20
실시에 11	A2	100	C2	0.5	S1	0.2	3	PGME	200.3	MeOH	200.5	20
비교예 1	A1	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	206.2	MeOH	206.4	20
비교예 2	A1	100	C1	0.3	S1	0.2	3	PGME	195.4	MeOH	195.6	20
비교예 3	A1	100	C1	0.5	—	—	3	PGME	188	MeOH	188	20
비교예 4	A1	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	192	IPA	192.2	20
비교예 5	A1	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	137.4	MeOH	275.2	20
비교예 6	A2	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	206.2	MeOH	206.4	20
비교예 7	A3	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	206.2	MeOH	206.4	20
비교예 8	A4	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	206.2	MeOH	206.4	20
비교예 9	A5	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	206.2	MeOH	206.4	20
비교예 10	A2	100	—	—	S1	0.2	3	PGME	202.6	IPA	206.4	20

- [0181]
- [0182] 표 1에 따라서 조제한 경화성 조성물을, 양면을 이접착처리하여 프라이머층이 형성된 A4사이즈의 PET필름[도레이(주)제 루밀러(상표등록) U403(별칭 U40), 두께 100 μm] 상에 바코터에 의해 도포하여, 도막을 얻었다. 이 도막을 65℃의 오븐에서 3분간 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 노광량 300mJ/cm²의 UV광을 조사하고 노광함으로써, 대략 3 μm의 막두께를 갖는 하드코트층(경화막)을 갖는 하드코트필름을 제작하였다.
- [0183] 얻어진 하드코트층을 갖는 하드코트필름의, 발수성, 내마모성, 대전방지성, 헤이즈 및 전광선투과율을 평가하였

다. 발수성, 내마모성 및 대전방지성의 평가의 수순을 이하에 나타낸다. 결과를 표 2에 함께 나타낸다.

[0184] [발수성]

[0185] 물 1 μ L를 하드코트층 표면에 부착시키고, 그 5초 후의 접촉각 θ 을 5회 측정하고, 그 평균값으로부터 이하의 기준에 따라 발수성을 평가하였다. 한편, 하드코트층으로서 실제의 사용을 상정한 경우, 적어도 B인 것이 요구되고, A인 것이 바람직하다.

[0186] A: $\theta \geq 105^\circ$

[0187] B: $90^\circ \leq \theta < 105^\circ$

[0188] C: $\theta < 90^\circ$

[0189] [내마모성]

[0190] 하드코트층 표면을, 상기 왕복마모시험기에 장착한 원통형 지우개[Minoan사제 RUBBER STICK, $\phi 6.0\text{mm}$]로 1kg, 즉 3.54kg/cm²의 하중을 가하여 1000왕복 문질렀다. 그 문지른 부분에 물 1 μ L를 부착시키고, 그 5초 후의 접촉각 θ 을 5회 측정하고, 그 평균값을 접촉각값으로 하였다. 접촉각값이 90 $^\circ$ 이상인 경우는, 접촉각값이 90 $^\circ$ 미만이 될 때까지 동일한 조작을 반복하여, 접촉각값이 90 $^\circ$ 미만이 된 하나 전의 시험횟수를 구하였다.

[0191] [표면저항값]

[0192] 상기 고저항층에 부속하는 레지테이블 UFL의 테플론(등록상표)면에 하드코트필름을 배치하고, 이 하드코트필름의 하드코트층 표면에 프로브를 짝 누르고, 그 10초 후의 표면저항값을 5회 측정하고, 그 평균값을 산출하였다.

[0193] [표 2]

표 2

	표면저항값 [Ω/\square]	내마모성 [왕복횟수]	내마모성 대 비교예	비교대상	발수성	헤이즈 [%]	전광선투과율 [%]
실시예 1	5×10^{12}	15000	7.5	비교예 1	A	0.99	91.06
실시예 2	5×10^{12}	9000	4.5	비교예 1	A	0.95	90.84
실시예 3	2×10^{11}	5000	1.7	비교예 4	A	1.00	91.24
실시예 4	2×10^{12}	8000	>8	비교예 5	A	0.98	91.20
실시예 5	7×10^{12}	13000	>13	비교예 5	A	0.96	91.03
실시예 6	2×10^{12}	23000	11.5	비교예 6	A	0.97	91.15
실시예 7	3×10^{12}	20000	5	비교예 7	A	0.98	91.08
실시예 8	4×10^{12}	10000	10	비교예 8	A	0.93	90.89
실시예 9	3×10^{12}	8000	>8	비교예 9	A	0.94	90.97
실시예 10	3×10^0	23000	4.6	비교예 10	A	1.04	91.25
실시예 11	3×10^9	10000	5	비교예 6	A	0.97	91.32
비교예 1	1×10^{14} 이상	2000	—	—	A	0.99	91.48
비교예 2	1×10^{14} 이상	1000	—	—	A	1.00	91.20
비교예 3	3×10^{11}	1000 미만	—	—	C	0.95	91.07
비교예 4	1×10^{14} 이상	3000	—	—	A	0.99	91.33
비교예 5	1×10^{14} 이상	1000 미만	—	—	A	1.01	91.51
비교예 6	1×10^{14} 이상	2000	—	—	A	1.01	91.55
비교예 7	1×10^{14} 이상	4000	—	—	A	0.98	91.47
비교예 8	1×10^{14} 이상	1000	—	—	A	0.95	91.31
비교예 9	1×10^{14} 이상	1000 미만	—	—	A	1.00	91.36
비교예 10	1×10^{14} 이상	5000	—	—	A	0.96	91.58

[0194]

[0195] 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 11의 경화성 조성물로부터 얻어진 하드코트층은, 표면저항값이 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만인 대전방지성, 또한 표면의 수접촉각이 105 $^\circ$ 이상인 양호한 발수성을 나타내고, 도전성 재료를 포함하지 않는 경화성 조성물로부터 얻어진 하드코트층(비교예 1 및 비교예 4 내지 비교예 10)과 비교하여, 1.7배 이상 내마모성이 우수한 것이 명백해졌다.

[0196] 비교예 2의 경화성 조성물은 실시예 4의 경화성 조성물과 동량의 도전성 재료를 포함하는데, 비교예 2의 경화성 조성물로부터 얻어진 하드코트층은 표면저항값이 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 이상이며, 실시예 4의 경화성 조성물로부터 얻어진 하드코트층보다도 내마모성이 열등한 결과가 되었다. 비교예 3의 경화성 조성물로부터 얻어진 하드코트층은, 표면저항값이 $3 \times 10^{11} \Omega/\square$ 인 대전방지성을 갖는데, 표면의 수접촉각이 90° 미만이므로 발수성이 열등한 결과가 되었다.

[0197] [조성물에 1, 비교예 11]

[0198] 표 3에 기재된 이하의 각 성분을 혼합하고, 표 3에 기재된 고형분농도의 경화성 조성물을 조제하였다. 한편, 여기서 고형분이란 용매 이외의 성분을 가리킨다. 또한, 표 3 중, [부]란 [질량부]를, [%]는 [질량%]를 나타낸다.

[0199] 다관능 모노머: 표 3에 기재된 다관능 모노머를 100질량부

[0200] 도전성 재료: 표 3에 기재된 도전성 재료를 표 3에 기재된 양(고형분 환산)

[0201] 표면개질제: 표 3에 기재된 표면개질제를 표 3에 기재된 양(고형분환산)

[0202] 중합개시제: 표 3에 기재된 중합개시제를 표 3에 기재된 양

[0203] 용매: 표 3에 기재된 용매를 표 3에 기재된 양

[0204] [표 3]

표 3

	다관능 모노머		도전성 재료		표면개질제		중합개시제		용매				고형분 [%]
	명칭	[부]	명칭	[부]	명칭	[부]	명칭	[부]	명칭	[부]	명칭	[부]	
조성물예 1	A1	100	C3	180	L1	0.05	OTPO	3.5	PGME	226.8	MeOH	437.4	20
비교예 11	A1	100	—	—	S2	0.2	O2959	3	PGME	206.2	MeOH	206.4	20

[0205]

[0206] 비교예 11의 경화성 조성물을, 양면을 이접착처리하여 프라이머층이 형성된 A4사이즈의 PET필름[도레이(주)제 루밀러(상표등록) U403(별칭 U40), 두께 100 μm] 상에 바코터에 의해 도포하여, 도막을 얻었다. 이 도막을 65 $^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 3분간 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 노광량 300mJ/cm²의 UV광을 조사하고 노광함으로써, 대략 3 μm 의 막두께를 갖는 하드코트층(경화막)을 갖는 하드코트필름을 제작하였다.

[0207] [실시예 12]

[0208] 조성물예 1의 경화성 조성물을, 양면을 이접착처리하여 프라이머층이 형성된 A4사이즈의 PET필름[도레이(주)제 루밀러(상표등록) U403(별칭 U40), 두께 100 μm] 상에 바코터에 의해 도포하여, 도막을 얻었다. 이 도막을 65 $^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 3분간 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 노광량 300mJ/cm²의 UV광을 조사하고 노광함으로써, 대략 2 μm 의 막두께를 갖는 하드코트층(경화막)을 갖는 하드코트필름을 제작하였다.

[0209] 그 후, 상기 하드코트층 상에 비교예 11의 경화성 조성물을 도포하여, 도막을 얻었다. 이 도막을 65 $^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 3분간 건조시켜 용매를 제거하였다. 얻어진 막을, 질소분위기하, 노광량 300mJ/cm²의 UV광을 조사하고 노광함으로써, 상기 하드코트층 상에, 비교예 11의 경화성 조성물로부터 얻어진 대략 3 μm 막두께의 하드코트층(경화막)을 추가로 갖는 하드코트필름(합계 5 μm 막두께)을 제작하였다.

[0210] 얻어진 하드코트층을 갖는 하드코트필름의, 발수성, 내마모성, 및 표면저항값을 상기 평가수법에 따라 평가하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0211] [표 4]

표 4

	적층구조	표면저항값 [Ω/□]	내마모성 [왕복횟수]	내마모성 대 비교예	비교대상	발수성	헤이즈 [%]	전광선투과율 [%]
실시에 12	비교예 11/ 조성물예 1/ U403	1×10^{12}	11000	1.38	비교예 11	A	1.0	91.13
	비교예 11 / U403	1×10^{14} 이상	8000	—	—	A	0.97	91.41

[0212]

[0213]

표 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 12의 하드코트필름은, 도전성 재료를 포함하지 않는 비교예 11의 경화성 조성물로부터 얻어지는 하드코트층을 상층으로 하고, 도전성 재료C3를 포함하는 조성물예 1의 경화성 조성물로부터 얻어지는 하드코트층을 하층으로 하는 적층체이다. 그리고, 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 12의 하드코트필름의 하드코트층은, 표면저항값이 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 를 나타내고, 수접촉각 105° 이상의 양호한 발수성을 나타내는 것이다. 한편, 비교예 11의 경화성 조성물로부터 얻어지는 하드코트층은, 표면저항값이 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 이상이며, 실시예 12의 하드코트필름의 하드코트층의 표면저항값보다도 높은 값을 나타내고, 실시예 12의 하드코트필름의 하드코트층은, 비교예 11의 경화성 조성물로부터 얻어지는 하드코트층과 비교하여, 1.38배 내마모성이 향상되는 결과가 되었다.

[0214]

하드코트층의 표면저항값이 높은($1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 이상) 경우, 내마모성 시험시에 사용하는 지우개로부터 탈리한 지우개가루는, 이 하드코트층의 표면에 부착되어 잔류하기 쉬워진다. 그 때문에, 지우개를 사용한 내마모성 시험의 결과, 표면저항값이 높은 하드코트층의 내마모성이 저하된다고 생각된다. 한편, 하드코트층의 표면저항값이 낮은($1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이상 $1 \times 10^{14} \Omega/\square$ 미만) 경우, 내마모성 시험시에 사용하는 지우개로부터 탈리한 지우개가루는, 이 하드코트층의 표면에 잔류하기 어려워진다. 그 때문에, 지우개를 사용한 내마모성 시험의 결과, 표면저항값이 낮은 하드코트층의 내마모성이 향상된다고 생각된다.