

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-116183

(P2012-116183A)

(43) 公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	1 O 2 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04 (2006.01)	C 0 8 J 7/04	C E Y M 4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14 (2006.01)	C 0 8 J 7/04	C F D 4 F 2 0 6
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 2 9 C 45/14	
	B 3 2 B 27/30	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-220237 (P2011-220237)	(71) 出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成23年10月4日 (2011.10.4)	(74) 代理人	100132230 弁理士 佐々木 一也
(31) 優先権主張番号	特願2010-251693 (P2010-251693)	(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(32) 優先日	平成22年11月10日 (2010.11.10)	(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	山田 裕明 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形用ハードコートフィルム積層体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリカーボネート樹脂等の成形品のハードコートとして非常に表面硬度が高く、樹脂成形品に対する密着性や金型への追従性に優れた射出成形用ハードコートフィルム積層体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材層を形成するポリカーボネート樹脂等のフィルムの片面に、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含んだ光硬化性樹脂組成物を塗布して硬化させることで、厚さが20 μm以上であり、波長550 nmでの透過率が90%以上であって、且つ、ガラス転移温度が230 以上のハードコート層を形成して射出成形用ハードコートフィルム積層体を得るようにする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、及びポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれた 1 種の樹脂の単層又は 2 種以上の複数層からなる基材層と、該基材層の片面に積層一体化されたハードコート層とを備えた射出成形用ハードコートフィルム積層体であって、前記ハードコート層は、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含有した光硬化性樹脂組成物を硬化させて厚みが 20 μm 以上からなり、波長 550 nm での透過率が 90 % 以上であって、且つ、ガラス転移温度が 230 以上であることを特徴とする射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【請求項 2】

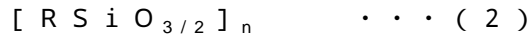
前記籠型シルセスキオキサン樹脂は、下記一般式 (1) :



〔式 (1) 中、R は (メタ) アクリロイル基を有する有機官能基又はビニル基を示し、X はアルコキシ基、又はアセトキシ基から選ばれる加水分解基を示す。〕で表わされるケイ素化合物を有機極性溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解反応させると共に一部縮合させ、得られた加水分解生成物を更に非極性溶媒及び塩基性触媒存在下で再縮合させて得られるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【請求項 3】

前記籠型シルセスキオキサン樹脂が、下記一般式 (2) :

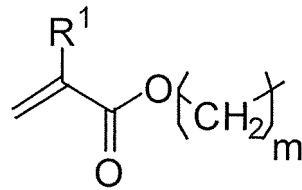


〔式 (2) 中、R は (メタ) アクリロイル基を有する有機官能基又はビニル基を示し、n は 8、10、12 又は 14 を示す。〕で表わされる籠型シルセスキオキサン樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【請求項 4】

前記 R が、下記一般式 (3) :

【化 1】



... (3)

〔式 (3) 中、R¹ は水素原子又はメチル基を示し、m は 1 ~ 3 の整数を示す。〕で表わされる有機官能基であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【請求項 5】

前記ハードコート層側の表面にプラスチックフィルムのカバー層を更に備えることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のうちいずれか一項に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【請求項 6】

基材層の厚みが 30 ~ 300 μm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のうちいずれか一項に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【請求項 7】

ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、及びポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれた 1 種の樹脂の単層又は 2 種以上の複数層からなる基材層とハードコート層とが積層一体化された射出成形用ハードコートフィルム積層体の製造方法であって、基材層の片面に光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含んだ光硬化性樹脂組成物を塗布して硬化させることで、厚さが 20 μm 以上であり、波長 550 nm での透過率が

10

20

30

40

50

90%以上であって、且つ、ガラス転移温度が230以上のハードコート層を形成することを特徴とする射出成形用ハードコートフィルム積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、射出成形用ハードコートフィルム積層体及びその製造方法に関し、例えば、自動車、航空機、ビル、学校、各商店などの窓ガラスや、自動車、航空機などの灯具カバー、照明カバーのほか、パソコンや携帯型電子機器などの筐体や各種部品をはじめとして幅広く利用されているポリカーボネート樹脂、P M M A（ポリメタクリル酸メチル）樹脂、又はP E T（ポリエチレンテレフタレート）樹脂の成形品の製造に必要な射出成形用ハードコートフィルム積層体及びその製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂の射出成形品は、ガラスや金属に比べて軽量であることなどの理由から、これらの代替材料として広く使用されている。しかし、ポリカーボネート樹脂等はガラスよりも表面硬度が低く傷が付きやすいことから、それを防ぐために表面に塗料を塗布したり、硬化性フィルムを貼り合わせるなどして表面を保護することが行われている。

【0003】

例えば、特開2008-260202号公報（特許文献1）には、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂とを含んだ混合樹脂組成物からなる基材層と、アクリル系ポリマーを含んだ紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物からなるハードコート層とを備えた射出成形用ハードコートフィルムに係る発明が記載されている。また、特開2002-1759号公報（特許文献2）には、樹脂フィルムに硬化性のコーティング剤を塗布して該コーティング剤を半硬化した後、これを金型内に装着してポリカーボネート樹脂を射出成形し、樹脂フィルムを剥離してから更にコーティング剤を硬化させて表面硬化されたポリカーボネート樹脂成形品の製造方法に係る発明が記載されている。そしてこの特許文献2には、 $R_n Si(OH)_{4-n}$ の構造を有するオルガノシランにコロイダルシリカを添加したシリコーン系コーティング剤や、アクリル系コーティング剤が好ましいものとして挙げられている。

20

【0004】

ところが、これまで射出成形樹脂の表面を保護するハードコートとして主に使用されているアクリル系やシリコーン系のコーティング剤では、耐傷付性の点で十分であるとは言えない。また、樹脂成形品がより幅広い用途で使用されるようになるためには、表面硬度を十分発現せしめることができながら射出成形品に対する密着性に優れ、しかも、金型への追従性を同時に満足できるようなハードコートフィルム積層体が更に必要となる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-260202号公報

【特許文献2】特開2002-1759号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、ポリカーボネート樹脂、P M M A樹脂、又はP E T樹脂の成形品のハードコートとして非常に表面硬度が高く、樹脂成形品に対する密着性や金型への追従性に優れた射出成形用ハードコートフィルム積層体を提供することを目的とする。また、本発明は、このような射出成形用ハードコートフィルム積層体を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

前記目的を達成するために本発明者等は鋭意検討した結果、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含有した光硬化性樹脂組成物を硬化させてハードコート層とし、これをポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、又はポリエチレンテレフタレートの1種以上を含んだ基材層と積層一体化して金型内に装着することで、ポリカーボネート樹脂、PMMA樹脂、又はPET樹脂の成形品の表面に、基材層を介して高い表面硬度のハードコートを密着性良く形成することができ、しかも、金型に対する追従性も満足できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

[1] ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、及びポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれた1種の樹脂の単層又は2種以上の複数層からなる基材層と、該基材層の片面に積層一体化されたハードコート層とを備えた射出成形用ハードコートフィルム積層体であって、前記ハードコート層は、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含有した光硬化性樹脂組成物を硬化させて厚みが20 μ m以上からなり、波長550nmでの透過率が90%以上であって、且つ、ガラス転移温度が230以上であることを特徴とする射出成形用ハードコートフィルム積層体。

10

【0009】

[2] 前記籠型シルセスキオキサン樹脂は、下記一般式(1)：



〔式(1)中、Rは(メタ)アクリロイル基を有する有機官能基又はビニル基を示し、Xはアルコキシ基、又はアセトキシ基から選ばれる加水分解基を示す。〕で表わされるケイ素化合物を有機極性溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解反応させると共に一部縮合させ、得られた加水分解生成物を更に非極性溶媒及び塩基性触媒存在下で再縮合させて得られるものであることを特徴とする[1]に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

20

【0010】

[3] 前記籠型シルセスキオキサン樹脂が、下記一般式(2)：



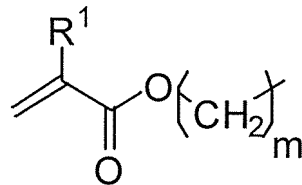
〔式(2)中、Rは(メタ)アクリロイル基を有する有機官能基又はビニル基を示し、nは8、10、12又は14を示す。〕で表わされる籠型シルセスキオキサン樹脂であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

30

【0011】

[4] 前記Rが、下記一般式(3)：

【化1】



... (3)

40

〔式(3)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、mは1~3の整数を示す。〕で表わされる有機官能基であることを特徴とする[2]又は[3]に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【0012】

[5] 前記ハードコート層側の表面にプラスチックフィルムのカバー層を更に備えることを特徴とする[1]~[4]のうちいずれか一項に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

【0013】

[6] 基材層の厚みが30~300 μ mの範囲であることを特徴とする[1]~[5]のうちいずれか一項に記載の射出成形用ハードコートフィルム積層体。

50

【 0 0 1 4 】

[7] ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、及びポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれた1種の樹脂の単層又は2種以上の複数層からなる基材層とハードコート層とが積層一体化された射出成形用ハードコートフィルム積層体の製造方法であって、基材層の片面に光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含んだ光硬化性樹脂組成物を塗布して硬化させることで、厚さが20 μ m以上であり、波長550nmでの透過率が90%以上であって、且つ、ガラス転移温度が230以上のハードコート層を形成することを特徴とする射出成形用ハードコートフィルム積層体の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明ではポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、又はポリエチレンテレフタレートの1種以上を含んだ基材層と所定の光硬化性樹脂組成物を硬化させたハードコート層との積層構造体により、十分な表面硬度を保ったまま、フィルムインサート成形に使える効果が生ずる。すなわち、本発明の射出成形用ハードコートフィルム積層体は、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含有した光硬化性樹脂組成物からハードコート層を形成するため、金型への追従性に優れ、しかも、射出成形品の表面に対して高い表面硬度を付与せしめることができる。また、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、又はポリエチレンテレフタレートの1種以上を含んだ基材層を介して射出成形品の表面にハードコート層を形成することから、密着性に優れて、ハードコート層が剥がれてしまうようなことを防止することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明のハードコートフィルム積層体を示す断面模式図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明のハードコートフィルム積層体を用いてインサート成型する様子を示す断面模式図である。

【 図 3 】 図 3 は、インサート成型によって得られた射出成形体を示す断面模式図である。

【 図 4 】 図 4 は、本発明のハードコートフィルム積層体におけるハードコート層のみの光線透過率を示す。

【 図 5 】 図 5 は、本発明のハードコートフィルム積層体におけるハードコート層のみのガラス転移温度の測定結果を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を詳細に説明する。

図 1 に、本発明の射出成形用ハードコートフィルム積層体 1 の一実施形態を示す。このハードコートフィルム積層体 1 は、ポリカーボネート、PMMA、及びPETからなる群から選ばれた1種の樹脂の単層又は2種以上の複数層からなる基材層 4 の片面にハードコート層 2 とプラスチックフィルムのカバー層 3 が積層一体化されたものからなる。基材層を形成する樹脂はフィルム状のものを用いるのがよく、好適には、ポリカーボネート、PMMA、及びPETからなる群から選ばれた1種の樹脂フィルムを単独で基材層として用いてもよく、2種以上の樹脂フィルムを積層させた複数層のものを基材層として用いてもよい。なかでも、ポリカーボネートフィルム、PMMAフィルム、若しくはPETフィルムの単層からなる基材層、又は、ポリカーボネートフィルムとPMMAフィルムとが2枚貼り合わされた基材層がより好適である。

【 0 0 1 8 】

また、基材層の厚みについては、単層からなる場合と複数層からなる場合を含めて30~300 μ mの範囲であることが好ましい。30 μ mより小さいと基材層としての強度が不足し、破断する恐れがある。反対に、300 μ mより大きいと射出成形時に金型形状への追従性が低下する。また、本発明で用いるポリカーボネート、PMMA、及びPETの各樹脂には、それぞれ紫外線吸収剤、可塑剤、顔料等を添加剤として使用しても差し支えない。なお、本発明において、射出成形用ハードコートフィルム積層体の全体の厚みは特

10

20

30

40

50

に制限されず、各層それぞれで説明する好適な厚み範囲を有したものにすることが好ましい。

【0019】

本発明において、前記ハードコート層2は、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含有した光硬化性樹脂組成物を硬化させて厚みが20 μm 以上からなり、ガラス転移温度が230以上であって、且つ、波長550nmでの透過率が90%以上の透明な樹脂層からなることを特徴とするものである。

【0020】

このようにハードコート層(透明樹脂層)の厚みは20 μm 以上であり、好ましくは20~400 μm の範囲であり、より好ましい厚みは50~80 μm の範囲である。厚みが20 μm に満たない場合には十分な表面硬度を得ることができず、反対に厚みが400 μm を超えると柔軟性が損なわれ、例えば曲面を有するような成型物を得ることが困難となる。

10

【0021】

本発明のハードコートフィルム積層体を自動車や航空機の窓ガラス用として使用することを想定すると、直射日光により表面が高温となる。また、パソコンや携帯型電子機器などの筐体用として使用する場合には、機器内部に熱が発生する。そのため、ハードコート層は熱による変形を防ぐために耐熱性が必要となり、ガラス転移温度230以上、好適には250以上であることが必要である。また、自動車や航空機の窓ガラスやパソコンや携帯型電子機器の液晶表示部分では視認性を確保するため波長550nmでの透過率が90%以上必要となる。

20

【0022】

また、このような透明樹脂層(ハードコート層)は、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂を含有する光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる層である。このような光硬化性樹脂組成物における前記籠型シルセスキオキサン樹脂の含有量は、光硬化性樹脂組成物の質量に対して、3質量%以上となる量であることが好ましく、5~70質量%の範囲内であることがより好ましい。前記含有量が3%未満では射出成型用ハードコートフィルム積層体において透明樹脂層のガラス転移温度が低くなる傾向にあるため射出成型時の金型温度での耐熱性が不十分となりやすい傾向にある。他方、前記含有量が前記上限を超えると、透明樹脂層の靱性が損なわれ、ハンドリングにより表面にクラック発生等の外観不良が発生しやすい傾向にある。このように籠型シルセスキオキサン樹脂の含有量を調節することにより、透明樹脂層のガラス転移温度を調節することができ、例えば、前記籠型シルセスキオキサン樹脂の含有量が同じ場合でも、前記籠型シルセスキオキサン樹脂と併用する他の樹脂等のガラス転移温度により変動するため、前記籠型シルセスキオキサン樹脂の含有量を適宜調節することにより、透明樹脂層のガラス転移温度を調節することができる。なお、ハードコート層のガラス転移温度の上限値は、有機物を含んでいることを考慮すると450程度である。

30

【0023】

本発明にかかる籠型シルセスキオキサン樹脂は、光硬化性を有する籠型シルセスキオキサン樹脂である。このような籠型シルセスキオキサン樹脂としては、例えば下記一般式(1)：

40



で表わされるケイ素化合物を有機極性溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解反応させると共に一部縮合させ、得られた加水分解生成物を更に非極性溶媒及び塩基性触媒存在下で再縮合させてなるものが挙げられる。なお、前記一般式(1)において、Rは(メタ)アクリロイル基を有する有機官能基又はビニル基を示し、Xはアルコキシ基、アセトキシ基等の加水分解基を示す。

【0024】

また、本発明においては、このような籠型シルセスキオキサン樹脂が、下記一般式(2)：

50

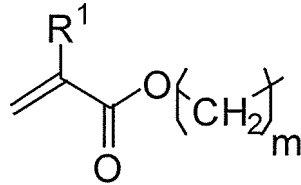


で表される籠型シルセスキオキサン樹脂であることが好ましい。なお、前記一般式(2)において、Rは(メタ)アクリロイル基を有する有機官能基又はビニル基を示し、nは8、10、12又は14を示す。

【0025】

さらに、本発明においては、前記Rが、一般式(3)：

【化2】



... (3)

で表わされる有機官能基であることが好ましい。なお、前記一般式(3)において、R¹は水素原子又はメチル基を示す。また、前記一般式(3)において、mは1~3の整数を示す。

【0026】

このような籠型シルセスキオキサン樹脂は、樹脂中のケイ素原子全てに(メタ)アクリロイル基を有する有機官能基からなる反応性官能基を有し、且つ、分子量分布及び分子構造の制御された籠型シルセスキオキサン樹脂であることが好ましい。また、このような籠型シルセスキオキサン樹脂の分子構造は、完全に閉じた多面体でなくてもよく、例えば、一部が開裂したような構造であってもよい。また、このような籠型シルセスキオキサン樹脂の平均分子量も特に限定されず、このような籠型シルセスキオキサン樹脂がオリゴマーであってもよい。

【0027】

本発明にかかる光硬化性樹脂組成物は、前記籠型シルセスキオキサン樹脂を含有するものである。また、本発明でいう光硬化性樹脂組成物とは、活性エネルギー線を照射して硬化可能な樹脂組成物であればよく、特に制限されない。このような光硬化性樹脂組成物には、前記籠型シルセスキオキサン以外に他の樹脂が含まれていてもよい。このように籠型シルセスキオキサン樹脂と混合して用いることができる他の樹脂としては籠型シルセスキオキサン樹脂と相溶性及び反応性を有する樹脂であればよく、特に限定されないが、例えば(メタ)アクリル基を有する樹脂として(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル等が挙げられ、前記籠型シルセスキオキサンとは直接反応性を有していないが、併用可能な樹脂として、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。また、このような光硬化性樹脂組成物は、光硬化性を阻害しない範囲であれば、フィラー系添加物を更に含有していてもよい。フィラー系添加物の具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の微粒子フィラーや、ガラスファイバー短繊維又は長繊維、スチレンやポリエステル等のプラスチック繊維が挙げられる。

【0028】

また、このような光硬化性樹脂組成物は、通常、光重合開始剤を更に含有する。このような光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系、アシルフォスフィンオキサイド系、チタンセン系等の光重合開始剤が挙げられる。このような光重合開始剤の具体例としては、*p*-ヒドロキシアルキルフェノン、ピアセチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルケトン、(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)フェニルケトン、*p*-ヒドロキシイソプロピル(*p*-イソプロピルフェニル)ケトン、ジエチルチオキサントン、エチルアンスラキノン、ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0029】

なお、このような光硬化性樹脂組成物としては、粘度調整等のために、公知の溶媒を希

10

20

30

40

50

釈剤として含有しているものを使用してよいが、溶媒の揮発除去工程を考慮すると時間を要し生産効率が低下するという観点、並びに硬化フィルム内部に残留溶媒等が存在し成形フィルムの特性低下につながるという観点から、溶媒の含有量が5%以下のものを使用することが好ましく、溶媒を含有していないものを使用することがより好ましい。

【0030】

次に、以上説明した本発明の射出成形用ハードコートフィルム積層体を製造する方法について説明する。本発明の射出成形用ハードコートフィルム積層体は、例えば、基材層としてポリカーボネートフィルムを単独で用いる場合には、ポリカーボネートフィルムを予め準備し、前記ポリカーボネートフィルム層の表面に前記光硬化性樹脂組成物を塗布した後硬化せしめて前記透明樹脂層を形成させることにより製造することができる。

10

【0031】

このように光硬化性樹脂組成物を塗布する方法としては、特に限定されず適宜公知の方法を採用することができる。塗布装置としては、公知の塗布装置を採用することができるが、塗布ヘッドを用いて硬化反応を起こすとゲル状の付着物が筋や異物の原因となるため、望ましくは塗布ヘッドには紫外線が当たらないようにすることが好ましい。また、塗布方式としては、グラビアコート、ロールコート、リバースコート、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ワイパーコート、カーテンコート、押出コート、スピナーコート等の公知の塗布方法を採用することができる。

【0032】

また、光硬化性樹脂組成物を塗布した後硬化せしめる方法としては、例えば、塗布後の光硬化性樹脂組成物上に紫外線を発生させて照射して光硬化させるという紫外線照射法を採用することができる。このような方法に用いる紫外線ランプとして、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、パルス型キセノンランプ、キセノン/水銀混合ランプ、低圧殺菌ランプ、無電極ランプが挙げられる。これらの紫外線ランプの中でも、メタルハライドランプ又は高圧水銀ランプを用いることが好ましい。また、照射条件はそれぞれのランプの条件によって異なるが、照射露光量は $20 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であればよく、 $100 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ での範囲であることが好ましい。また、光エネルギーの有効利用の観点から、紫外線ランプには楕円型、放物線型、拡散型等の反射板を取り付けることが好ましく、さらには、冷却対策として熱カットフィルター等を取り付けてもよい。

20

30

【0033】

また、紫外線ランプの照射箇所には、冷却装置を取り付けることが好ましい。このような冷却装置により、紫外線ランプからの発生する熱に誘発される射出成形用ハードコートフィルム積層体の熱変形を抑制することができる。このような冷却装置の冷却方式としては、空冷方式、水冷方式等の公知の方法を採用することができる。

【0034】

なお、このように紫外線照射法により光硬化性樹脂組成物を硬化せしめる場合には、紫外線硬化反応はラジカル反応であるため酸素による反応阻害を受ける。そのため、光硬化性樹脂組成物の硬化反応における酸素による反応阻害を抑制するという観点から、光硬化性樹脂組成物を塗布した後にその表面を透明なプラスチックフィルムからなるカバー層で覆うことが好ましい。また、このように光硬化性樹脂組成物の表面をカバー層で覆うことにより、光硬化性樹脂組成物の表面における酸素濃度1%以下にすることが好ましく、0.1%以下にすることが好ましい。このように酸素濃度を小さくするためには、表面に空孔がなく、酸素透過率の小さい透明なプラスチックフィルムを採用することが好ましい。このようなフィルムの材質としては、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）、ポリプロピレン、ポリエチレン、アセテート樹脂、アクリル系樹脂、フッ化ビニル系樹脂、ポリアミド、ポリアリレート、セロファン、ポリエーテルスルホン、ノルボルネン系樹脂等のプラスチックが挙げられる。これらのプラスチックは、1種を単独

40

50

でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。なお、このようなプラスチックフィルムは、硬化後の光硬化性樹脂組成物（ハードコート層）との剥離が可能でなければならないため、プラスチックフィルムの表面にシリコン塗布、フッ素塗布等の易剥離処理が施されているものを用いることが好ましい。

【実施例】

【0035】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り「部」は「質量部」を表す。

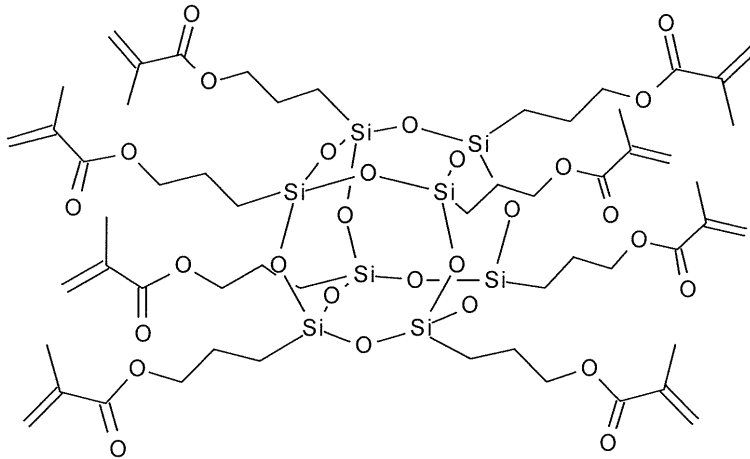
【0036】

10

(実施例1)

下記構造式(4)

【化3】



20

(4)

で表わされるシルセスキオキサン25部、ジペンタエリスリトール（日本化薬社製、商品名「KAYARAD DPHA」）65部、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（共栄社化学社製、商品名「ライトアクリレートDCP-A」）10部、及びヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「IRGACURE 184」）2.5部を均一に攪拌混合した後、脱泡して液状の光硬化性樹脂組成物を得た。

30

【0037】

次に、得られた液状の光硬化性樹脂組成物を、予めシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名「KBE-903」）で表面処理したポリカーボネートフィルム（住友化学製、商品名「テクノロイC000」）に硬化後の厚みが0.05mmとなるように塗布した。そして、透明カバーフィルム（材質：ポリエチレンテレフタレート、波長550nmでの光透過率90%以上）を塗工した光硬化性樹脂へ圧着してカバー層とした後、メタルハライドランプにて紫外線を6400mJ/cm²の照射露光量で照射して透明樹脂層を硬化せしめることにより、図1に示すようなポリカーボネート樹脂からなる基材層4 - 透明樹脂層（ハードコート層）2 - カバー層3の三層構造からなる射出成形用ハードコートフィルム積層体1を得た。

40

【0038】

次に、図2(a)に示すように、第1射出成形型5内にハードコートフィルム積層体1を平面状のままカバー層3の一部が第1射出成形金型のキャビティー壁面に当接する状態で配置した後、図2(b)に示すように、第1射出成形型の上に第2射出成形型を重ね合わせて閉締し、この状態で射出ゲートより金型内のキャビティーに、予め120で24時間乾燥せしめたポリカーボネート樹脂（出光株式会社製、商品名「タフロン190

50

0」)を、樹脂温度280、金型温度80、設定射出圧力1700kg/cm²、射出時間3秒の条件で射出することによって、図3に示すような厚み3mmのポリカーボネート樹脂からなる樹脂成形体7の表面にハードコートフィルム積層体1からなるハードコート部を備えた射出成形体8を得た。

【0039】

上記のようにして得られたハードコート部を備えた射出成形体8について、以下のようにして表面硬度及び強度を評価した。結果を表1に示す。

【0040】

<表面硬度評価法>

ハードコート部を備えた成形体に対してJIS K5600-5-4 引っかき硬度(鉛筆法)に準拠して行った。また、スチールウール試験を行った。スチールウール試験は消しゴム試験機(株式会社本光製作所製)を用い、スチールウール#0000を用いて行い、荷重500gでスチールウールを往復させた。

【0041】

<強度評価法>

ハードコート部を備えた成形体に対して曲げ試験を行った。試験方法としては、中央が開口している土台の上に(開口部:80mm×50mm)、120mm×30mmの試験片を置き、上方から、押し芯先端R:SR5、速度:5mm/cm、押し込み深さ40mmまで押し込んだときの曲げ応力、及びハードコート層の表面状態を観察した。

【0042】

(実施例2)

上記の液状の光硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが0.025mmとなるように塗布し、実施例1と同様の方法でハードコート部を備えた射出成形体8を得た後、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0043】

(実施例3)

ポリカーボネートフィルムとPMM Aフィルムとが貼り合わされたポリカーボネート・PMM Aフィルム(住友化学製、商品名「テクノロイC001」)のポリカーボネートフィルム側を予めシランカップリング剤(信越化学工業製、商品名「KBE-903」)で表面処理した。表面処理したポリカーボネートフィルム側に上記の液状の光硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが0.07mmとなるように塗布し、実施例1と同様の方法でハードコート部を備えた射出成形体8を得た後、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0044】

(比較例1)

上記の液状の光硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが0.015mmとなるように塗布し、実施例1と同様の方法でハードコート部を備えた射出成形体8を得た後、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0045】

(比較例2)

比較例としてポリカーボネートシートの表面にアクリル系ハードコートが施された三菱ガス化学製商品名ユーピロン・シートMR58(厚み0.65mm)を貼着して、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】

(実施例4)

上記の液状の光硬化性樹脂組成物を、予めシランカップリング剤(信越化学工業製、商品名「KBE-903」)で表面処理したPMM Aフィルム(住友化学製、商品名「テクノロイS001G」)に硬化後の厚みが0.1mmとなるように塗布し、実施例1と同様の方法で射出成形用ハードコートフィルム積層体1を得た。その後、実施例1と同様の方法で射出樹脂をPMM A樹脂(住友化学製、商品名「スミベックスHT55X」)にし

10

20

30

40

50

て、樹脂温度 250、金型温度 80、設定射出圧力 129 MPa、射出時間 6 秒の条件で射出することによって、図 3 に示すような厚み 1.6 mm の PMMA 樹脂からなる樹脂成形体 7 の表面にハードコートフィルム積層体 1 からなるハードコート部を備えた射出成形体 8 を得た。実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0047】

(実施例 5)

上記構造式(4)で表わされるシルセスキオキサン 15 部、ジペンタエリスリトール(日本化薬社製、商品名「KAYARAD DPHA」) 55 部、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学社製、商品名「ライトアクリレートDCP-A」) 30 部、及びヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「IRGACURE 184」) 2.5 部を均一に攪拌混合した後、脱泡して液状の光硬化性樹脂組成物を得た。

10

【0048】

上記の液状の光硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが 0.050 mm となるように塗布し、実施例 1 と同様の方法でハードコート部を備えた射出成形体 8 を得た。実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0049】

(実施例 6)

上記構造式(4)で表わされるシルセスキオキサン 70 部、ジペンタエリスリトール(日本化薬社製、商品名「KAYARAD DPHA」) 20 部、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学社製、商品名「ライトアクリレートDCP-A」) 10 部、及びヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「IRGACURE 184」) 2.5 部を均一に攪拌混合した後、脱泡して液状の光硬化性樹脂組成物を得た。

20

【0050】

上記の液状の光硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが 0.050 mm となるように塗布し、実施例 1 と同様の方法でハードコート部を備えた射出成形体 8 を得た。実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
引っかき硬度(鉛筆法)	9H	7H	9H	9H	9H	6H	4H	3H
スチールウール試験	500g 1000回で 傷なし	500g 1000回で 傷なし	500g 1000回で 傷なし	500g 1000回で 傷なし	500g 300回で 傷なし	500g 6回で 傷あり	500g 1000回で 傷なし	500g 6回で 傷あり
曲げ	200 N	200 N	200 N	40 N	200 N	200 N	200 N	2.1 N
試験	表面状態	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックなし

10

20

30

40

(参考例)

上記実施例 1 で用いた液状の光硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが 0.050 mm となるように基材層用の PET 上に塗布し、その上から別のカバー層用の PET を、塗工した光硬化性樹脂へ圧着した後、超高圧水銀ランプにて紫外線を 6400 mJ/cm^2 の照射露光量で照射してハードコート層を硬化せしめた。硬化後、基材層用及びカバー層用の PET をそれぞれ剥離することによってハードコート層のみのフィルムを得た。

【0053】

< 光線透過率測定 >

ハードコート層のみの光線透過率は分光光度計 (株式会社日立製作所製、Spectrophotometer U-4000) で測定したところ、550 nm での透過率 91.7% であった。結果を図 4 に示す。

10

【0054】

< 動的粘弾性測定 >

ハードコート層のみのガラス転移温度は動的粘弾性測定装置 (株式会社ユービーエム製、DVE-V4 レオスペクトラー) で測定した。結果は図 5 に示したとおりであり、tan で表されるガラス転移温度は 230 までの測定では観測されなかった。なお、ここで、 E' は貯蔵弾性率を示し、 E'' は損失弾性率を示し、 $\tan \delta = E''/E'$ である。

【0055】

また、実施例 5 及び実施例 6 で用いた光硬化性樹脂組成物についても同様に光線透過率、動的粘弾性測定を行ったが、いずれも透過率 90% 以上であり、230 までの測定でガラス転移温度は観測されなかった。

20

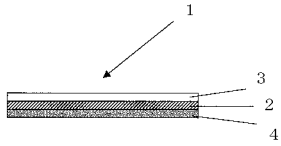
【符号の説明】

【0056】

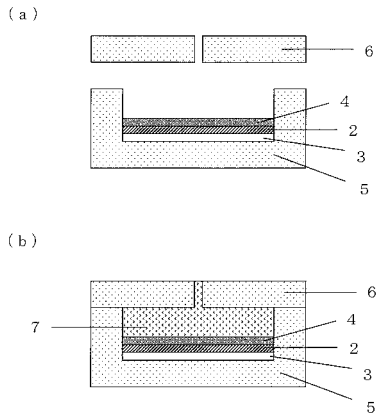
- 1 : 射出成形用ハードコートフィルム積層体
- 2 : ハードコート層
- 3 : カバー層
- 4 : 基材層
- 5 : 第 1 射出成形型
- 6 : 第 2 射出成形型
- 7 : 樹脂成形体
- 8 : 射出成形体

30

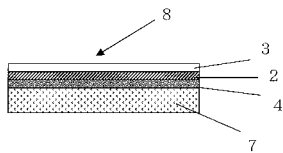
【 図 1 】



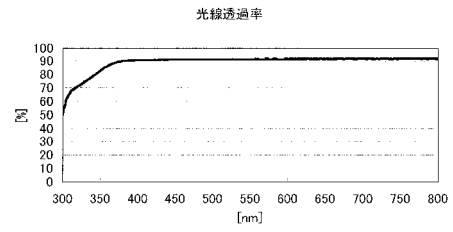
【 図 2 】



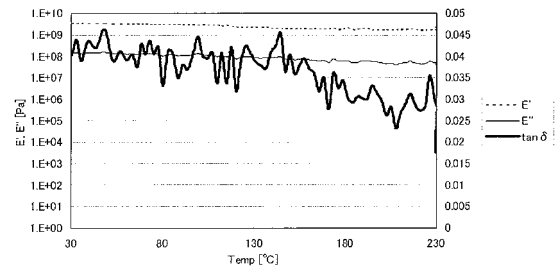
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 3 2 B 27/36

(72)発明者 後藤 禎寿

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 林 敬一

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内

Fターム(参考) 4F006 AA22 AA36 AB39 BA02 CA04 CA08 DA04 EA03

4F100 AK41 AK45 AK80B AR00C AT00A BA02 BA03 BA07 EH46 EJ54

EJ67 JK12 JL11 YY00A YY00B

4F206 AA28 AD05 AD08 AD11 AD20 JA07 JB12 JB13