

(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2017-105191
(P2017-105191A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 0 1	4 F 1 0 0
C 0 9 D 183/05 (2006.01)	C 0 9 D 183/05	4 J 0 3 8
C 0 9 D 183/07 (2006.01)	C 0 9 D 183/07	

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-235440 (P2016-235440)
 (22) 出願日 平成28年12月2日 (2016.12.2)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0173766
 (32) 優先日 平成27年12月8日 (2015.12.8)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 315006953
 エスケイシー ハース ディスプレイ フ
 ィルムズ カンパニー リミテッド
 大韓民国 331-836 チュンチョン
 ナムド チョンアンシ ソブクダ ソンゴ
 ウプ ソンゴギル 112
 (74) 代理人 100121728
 弁理士 井関 勝守
 (74) 代理人 100165803
 弁理士 金子 修平
 (72) 発明者 イ ガンギユ
 大韓民国 16567 ギョンギド スウ
 オンシ グォンソング グォンソンロ 6
 94 ボンギル 26、105-1204

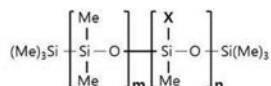
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷可能な機能性ハードコートフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 離型フィルムの剥離性、ハードコート層の外観及び保管安定性に優れた、印刷が可能なハードコートフィルム及びその製造方法の提供。

【解決手段】 基材層、離型層とハードコート層を順に積層された構造で格納して、前記離型層がビニル基又はヘキセニル基有する下記式で表されるポリジメチルシロキサンのハイドロジェンシロキサンを付加反応させて得られたシリコーン樹脂を含み、前記ハードコート層が、30以上のガラス転移温度を有する高分子樹脂を含んでおり、優れた硬度と印刷付着性を持つ一方で、離型層とハードコート層の剥離が容易で、ハードコート層の表面に印刷又は蒸着しても離型層とハードコート層がきれいに剥離することができるハードコートフィルム。



【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材層と、離型層と、ハードコート層とが順に積層された構造を有し、

前記離型層が、ビニル基またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサンにヒドロジェンシロキサンを付加反応させて得たシリコーン樹脂を含み、

前記ハードコート層が、30 以上のガラス転移温度 (T g) を有する高分子樹脂を含む、ハードコートフィルム。

【請求項 2】

前記ハードコート層は、前記離型層に対して 4 ~ 10 g f / i n . の付着力を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のハードコートフィルム。

10

【請求項 3】

前記シリコーン樹脂は、前記ポリジメチルシロキサンのビニル基またはヘキセニル基が前記ヒドロジェンシロキサンの S i - H 基と反応して形成されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載のハードコートフィルム。

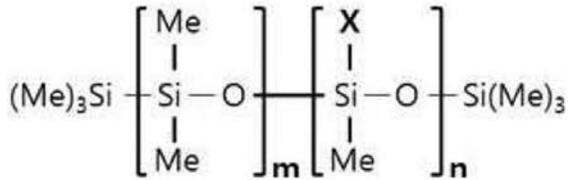
【請求項 4】

前記シリコーン樹脂における前記ヒドロジェンシロキサンは、前記ポリジメチルシロキサン 10 重量部に対して 0 . 05 ~ 1 . 0 重量部であることを特徴とする、請求項 3 に記載のハードコートフィルム。

【請求項 5】

(化学式 1)

20



(上記式において、X はビニル基またはヘキセニル基であり、Me はメチル基であり、n は 5 ~ 100 の整数であり、m+n は 1500 ~ 15000 の整数である。)

前記ポリジメチルシロキサンは、上記化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 4 に記載のハードコートフィルム。

30

【請求項 6】

前記離型層が、0 . 05 μ m ~ 1 . 0 μ m の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 に記載のハードコートフィルム。

【請求項 7】

前記ハードコート層が、0 . 1 μ m ~ 30 μ m の厚さおよび 1 H 以上の表面硬度を有することを特徴とする、請求項 6 に記載のハードコートフィルム。

【請求項 8】

前記ハードコートフィルムが、前記ハードコート層上に印刷層、蒸着層または粘着層をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のハードコートフィルム。

40

【請求項 9】

(1) ビニル基またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサンにヒドロジェンシロキサンを付加反応させてシリコーン樹脂を製造する段階と、

(2) 基材層上に前記シリコーン樹脂を含む組成物をコーティングして離型層を形成する段階と、

(3) 前記離型層上に、30 以上のガラス転移温度を有する高分子樹脂を含むハードコート層樹脂組成物をコーティングして、ハードコート層を形成する段階とを含む、ハードコートフィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記ハードコート層樹脂組成物が、前記離型層の表面張力よりも低いかまたは 10 d y

50

n / cm^2 以内の差の表面張力を有することを特徴とする、請求項 9 に記載のハードコートフィルムの製造方法。

【請求項 11】

前記ハードコート層樹脂組成物が、前記離型層の表面張力よりも低いかまたは $3 \text{ dy n} / \text{cm}^2$ 以内の差の表面張力を有することを特徴とする、請求項 10 に記載のハードコートフィルムの製造方法。

【請求項 12】

前記ハードコート層樹脂組成物が、溶媒として $22 \sim 26 \text{ dy n} / \text{cm}^2$ の表面張力を有するケトン系、アルコール系またはこれらの混合溶媒を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載のハードコートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷が可能なハードコートフィルムおよびその製造方法に関するものである。より具体的には、ハードコート層上に印刷および蒸着処理が可能で離型フィルムとの剥離が容易なハードコートフィルムおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近、印刷による厚さの段差を減らすために、無基材転写タイプのハードコートフィルムが多く使われている。ほとんどの無基材転写タイプのハードコートフィルムは、離型フィルム上にハードコート樹脂組成物を塗布および硬化させてハードコート層が形成される（特許文献 1 参照）。その後、上記ハードコート層上にインクやパターンなどを利用した印刷層が形成され、上記印刷層上にプラスチック射出成形製品を取り付けた後、離型フィルムを除去する方法で転写されている。

【0003】

ハードコートフィルムに備えられる離型フィルムは、基材層と離型層とで構成され、このうち、ハードコート層と接合される離型層には、原料樹脂として、主にシリコン系樹脂やフッ素系樹脂が使用される。

【0004】

そのうち、シリコン系離型層の場合、剥離力が低く価格が手頃な利点があるが、無基材転写タイプの製品を製造するために、離型層上にハードコート層を直接形成する過程で、シリコン系離型層の表面張力勾配によって正常なコート層の形成が難しく、未コート（non-coating）、ピンホール（pin-hole）などのコート不良が多数発生するという問題があった。また、シリコン系離型層は、表面張力が低いため、製造工程中にハードコート層と離型層が剥離されて、ハードコート層が割れたり、または製造後ロールに多重巻き取り（winding）して保管する過程で接触する他の層にハードコート層が転移されたりする問題があった。

【0005】

このような問題のために、シリコン系離型層の代わりに、表面張力が高いメラミン系やアクリル系離型層が無基材転写タイプのハードコートフィルムに代替的に使用されている。

【0006】

しかし、メラミン系やアクリル系離型層の場合、シリコン系離型層とは異なり、オーバーコート性は良好であるが、剥離力が高く剥離力制御が難しいので、印刷工程の後、離型フィルムの剥離の際、きれいに剥離できず、離型面にハードコート層の残留物が存在する問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】韓国特許公開公報第 2015 - 77428 号

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の目的は、離型フィルムの剥離性、ハードコート層の外観、および保管安定性に優れたハードコートフィルム及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的に応じて、本発明は、基材層 (base layer or backing layer) と、離型層 (releaselayer) と、ハードコート層 (hard coating layer) とが順に積層された構造からなり、上記離型層がビニル基 (vinyl group) またはヘキセニル基 (hexenyl group) を有するポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane) にヒドロジェンシロキサン (hydrogensiloxane) を付加反応させて得られたシリコーン樹脂 (silicone resin) を含む樹脂組成物から形成されてなり、上記ハードコート層が、30 以上のガラス転移温度 (T_g) を有する高分子樹脂を含む、ハードコートフィルムを提供する。

10

【0010】

上記他の目的に応じて、本発明は、(1) ビニル基またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサンにヒドロジェンシロキサンを付加反応させてシリコーン樹脂を製造する段階と、(2) 基材層上に上記シリコーン樹脂を含む組成物をコーティングして離型層を形成する段階と、(3) 上記離型層上に、30 以上のガラス転移温度を有する高分子樹脂を含むハードコート層樹脂組成物をコーティングして、ハードコート層を形成する段階とを含む、ハードコートフィルムの製造方法を提供する。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明に係るハードコートフィルムは、ハードコート層が優れた硬度と印刷性を有する一方、離型層との剥離が容易なので、ハードコート層の表面に印刷または蒸着した後でも、離型フィルムはハードコート層からきれいに剥離され得る。

【0012】

特に、上記ハードコートフィルムは、相対的に高いガラス転移温度を有するハードコート層の樹脂を使用して、ロール巻取りおよび後工程 (post-process) などにおいて外力が加わっても、ハードコート層が割れたり他の層に転写されたりしないので、長期間の保管が可能である。

30

【0013】

また、上記ハードコートフィルムは、離型層との付着力が調節され、ロール巻取りおよび後工程のもとでも離型層とハードコート層とが容易に剥離されず、ハードコート層の製造のための組成物の表面張力が調節され、シリコーン系離型層上にも良好なコートが可能である。

【0014】

したがって、本発明に係るハードコートフィルムは、ハードコート層の表面にインク印刷、金属蒸着等の処理をした後、透明粘着テープなどを用いて、ガラス板に付着して飛散防止フィルム (anti-scattering film) として活用するか、あるいはプラスチック製品の射出後に携帯電話やタブレットPCの外装材等として使用可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、実施例によるハードコートフィルムの層構成を示す。

【図2】図2は、実施例によるハードコートフィルムの層構成を示す。

【図3】図3は、実施例によるハードコートフィルムの層構成を示す。

【図4】図4は、実施例によるハードコートフィルムの層構成を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明について添付の図面を参照して、より具体的に説明する。添付の図面にお

50

いては、理解を助けるために大きさや間隔などが誇張されて表示されることがあり、また、当技術分野に属する通常の技術者に自明な内容は、図示が省略され得る。

【0017】

図1において、一実施例によるハードコートフィルムは、第1基材層111、第1離型層121およびハードコート層130が順に積層された構造を有する。

【0018】

図2において、他の実施例によるハードコートフィルムは、第1離型層121、第1基材層111、第1離型層121およびハードコート層130が順に積層された構造を有する。

【0019】

図3において、また他の実施例によるハードコートフィルムは、第1基材層111、第1離型層121、ハードコート層130、第2離型層122および第2基材層112が順に積層された構造を有する。

【0020】

上記ハードコートフィルムは、上記ハードコート層上に印刷層、蒸着層または粘着層をさらに有することができる。

【0021】

図4において、また他の実施例によるハードコートフィルムは、第1基材層111、第1離型層121、ハードコート層130、粘着層140、第2離型層122および第2基材層112が順に積層された構造を含む。

【0022】

以下、各構成層別に具体的に説明する。

【0023】

上記基材層111、112は、透明なフィルムであってもよく、例えば、透明高分子フィルムであり得る。上記基材層は、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、セルロース、アクリル、ポリ塩化ビニル、およびこれらの混合物からなる群より選択される高分子樹脂を含むことができる。具体的に、上記基材層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、アクリル、ポリ塩化ビニルおよびこれらの混合物からなる群より選択される高分子樹脂を含むことができる。

【0024】

また、上記基材層は、機械的強度や光学的機能を高めるために、必要に応じて、フィルムが1軸延伸または二軸延伸されたものであり得る。

【0025】

上記基材層の厚さは、材質に応じて選択され得るが、 $20\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であってよく、好ましくは、 $50\mu\text{m} \sim 188\mu\text{m}$ で有り得る。

【0026】

上記離型層121、122は、剥離力の低いシリコン樹脂を含む。従来のメラミン系またはアクリル系離型フィルムの場合には、ハードコート層との剥離の際、ハードコート層が離型フィルムに残留する問題があったが、本発明によれば、このような問題を解決することができる。

【0027】

上記離型層に含まれるシリコン樹脂は、ポリジメチルシロキサンにヒドロジェンシロキサンを付加反応させて得られたものであり得る。具体的には、上記シリコン樹脂は、上記ポリジメチルシロキサンのビニル基またはヘキセニル基が、上記ヒドロジェンシロキサンのSi-H基と反応して形成されたものであり得る。これにより、上記シリコン樹脂は、ポリジメチルシロキサンの繰り返し単位とヒドロジェンシロキサンの繰り返し単位とを一緒に有することができる。

【0028】

10

20

30

40

50

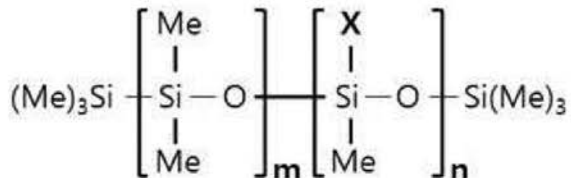
上記シリコーン樹脂は、上記ポリジメチルシロキサン 10 重量部に、上記ハイドロジェンシロキサン 0.05 ~ 1.0 重量部を付加反応させて得られたものであり得る。上記ハイドロジェンシロキサンの反応量が 0.05 重量部以上の時に、残留粘着率の低下および低分子 (small molecule) の移行問題が発生することを抑制するのに有利で、反応量が 1.0 重量部以下の時に、離型保持力がより優れ得る。

【0029】

具体的な例として、上記ポリジメチルシロキサンは、下記化学式 1 で表示され得る。

【0030】

(化学式 1)



10

【0031】

上記式において、X はビニル基またはヘキセニル基であり、Me はメチル基であり、n は 5 ~ 100 の整数、好ましくは 5 ~ 50 の整数であり、m + n は 1500 ~ 15000 の整数、好ましくは 3000 ~ 10000 の整数である。

20

【0032】

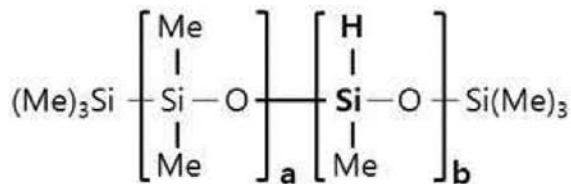
上記ポリジメチルシロキサンは、分子量が約 15 万 ~ 60 万 g/mol であり得る。

【0033】

上記ハイドロジェンシロキサンは、下記化学式 2 で表示され得る。

【0034】

(化学式 2)



30

【0035】

上記式において、Me はメチル基であり、a + b は 2 ~ 100 の整数であり、b > a である。

【0036】

上記ハイドロジェンシロキサンの市販製品の例としては、Shinetsu 社の X-92-122 およびダウコーニング社の SYL-OFF7048、SYL-OFF7599、SYL-OFF7678、SYL-OFF7689 などが挙げられるが、これらに限定されることはない。

40

【0037】

これにより、上記シリコーン樹脂は、上記化学式 1 の繰り返し単位 (角括弧で囲まれている単位) と、上記化学式 2 の繰り返し単位 (角括弧で囲まれている単位) を一緒に持つことができる。

【0038】

上記離型層は、厚さ (乾燥厚さ) が 0.05 μm ~ 1 μm で有り得る。離型層の厚さが 0.05 μm 以上のとき、ハードコート層との低い離型力および優れた離型偏差を有するのに有利であり、離型層の厚さが 1 μm 以下のとき、耐ブロッキング (anti-blocking)

50

特性を確保するのに、より有利であり得る。

【0039】

上記離型層の表面張力は、 $20 \sim 30 \text{ dy n / c m }^2$ であり得る。

【0040】

上記離型層は、標準的な粘着テープに対する離型力（剥離力）が $3 \sim 20 \text{ g f / i n .}$ であり、より好ましくは $4 \sim 15 \text{ g f / i n .}$ であり得る。離型力が上記好ましい範囲内のとき、離型フィルム剥離時にハードコート層の残留物が離型層に残らないとともに、ロール巻取りおよび後工程の際に離型層がハードコート層から剥離される危険性を抑制することができる。

【0041】

上記ハードコート層130は離型フィルムの離型層上に形成され、後加工の際に印刷または蒸着される層との付着力を確保する役割を果たす。

【0042】

上記ハードコート層は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂などを含むことができ、好ましくは、表面硬度を高めて、高いハードコート性を発揮することができるように、電離放射線（紫外線または電子線）硬化性樹脂を含むことができる。

【0043】

上記熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の具体的な例としては、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、ポリウレタンアクリレート系樹脂、エポキシアクリレート系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、セルロース系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂およびこれらの混合物などを挙げることができる。

【0044】

上記電離放射線硬化性樹脂としては、電離放射線の照射により架橋および硬化される光重合性プレポリマーを使用することができる。上記光重合性プレポリマーとしては、カチオン重合型とラジカル重合型の光重合性プレポリマーを使用することができる。上記カチオン重合型光重合性プレポリマーの例としては、エポキシ系樹脂やビニルエステル系樹脂などを挙げることができる。上記エポキシ系樹脂としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ノボラック（novolac）エポキシ樹脂、脂環式（alicyclic）エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂およびこれらの混合物などを挙げることができる。上記ラジカル重合型光重合性プレポリマーとしては、1分子中に2個以上のアクリロイル（acryloyl）基を有し、架橋硬化により3次元網目（network）構造となるアクリル系プレポリマー（硬質プレポリマー）を、ハードコート性の観点から好ましく使用することができる。

【0045】

上記アクリル系プレポリマーの例としては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、ポリフルオロアルキルアクリレート、シリコンアクリレートおよびこれらの混合物などを挙げることができる。上記ウレタンアクリレート系プレポリマーは、例えば、ポリエーテルポリオール（polyether polyol）またはポリエステルポリオール（polyesterpolyol）とポリイソシアネート（polyisocyanate）との反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸との反応によりエステル化（esterification）して得ることができる。上記ポリエステルアクリレート系プレポリマーは、例えば、多価カルボン酸（multivalent carboxylic acids）と多価アルコール（multivalentalcohols）との縮合によって得られる両末端に水酸基（hydroxyl group）を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化するか、または多価カルボン酸にアルキレンオキシド（alkylene oxide）を付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。上記エポキシアクリレート系プレポリマーは、例えば、比較的低い分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラックエポキシ樹脂のオキシラン（oxiran）環と（メタ）アクリル酸とのエステル化反応により得ることができる。

10

20

30

40

50

【0046】

上記ハードコート層は、架橋硬化性の向上または硬化収縮の調整などの各種性能を付与するために、光重合性モノマーをさらに含むことができる。光重合性モノマーの例としては、1官能(メタ)アクリルモノマー(例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートなど)、2官能(メタ)アクリルモノマー(例えば、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピパリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(hydroxypivalic acid neopentyl glycol di(meth)acrylate)など)、3官能以上の(メタ)アクリルモノマー(例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチルプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート(pentaerythritol tri(meth)acrylate)など)を挙げることができる。これらの光重合性モノマーは、単独で、または2種以上を組み合わせることができる。

10

【0047】

上記ハードコート層を紫外線照射により硬化させて形成する場合には、ハードコート層は、前述した光重合性プレポリマーおよび光重合性モノマーの外に光重合開始剤をさらに含むことができる。上記光重合開始剤として、紫外線硬化樹脂の硬化に汎用的に使われる通常の開始剤はすべて使用可能であり、例えば、オキシムエステル系(oxime esters)、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系(benzoins)、キサントン系(xanthones)、トリアジン系、ハロメチルオキサジアゾール系、ロフィンダイマー類(lophine dimers)などの光重合開始剤を使用することができる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせることができる。

20

【0048】

上記ハードコート層は、離型フィルムの離型層上にハードコート層樹脂組成物をコーティングし、必要に応じて硬化させて形成されたものであり得る。

【0049】

この際、上記ハードコート層樹脂組成物に使用される溶媒としては、コーティングされる離型層との表面張力差を最小限にできるように、表面張力の低い溶媒を使用することが好ましい。これにより、上記ハードコート層樹脂組成物は、上記離型層の表面張力よりも低いか、または 10 dyn/cm^2 以内の差の表面張力を有することができる。

30

【0050】

上記ハードコート層は、30以上、例えば、30~60、30~70、30~80、または30~90のガラス転移温度(T_g)を有する高分子樹脂を含む。一般的に、 T_g が低いほど軟質であり、 T_g が高いほど硬質のポリマーとみなせる。 T_g が30未満である場合、原料が軟質であり、表面硬度が非常に低いため、巻き取り及び取り扱いの過程で巻き取り圧力や外力によってコート層が割れたり、外部への転移が容易なので、 T_g が30以上の原料を使用することにより、巻き取り圧力や外力によってコート層が割れたり転移したりしない、最小限の硬度を確保することができる。

40

【0051】

上記ハードコート層は、厚さが $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であり得る。ハードコート層の厚さが上記好ましい範囲内のとき、ハードコート層として十分な表面硬度を発揮しながら、ヘイズ、透過率、および塗膜密着力の面でより優れる。

【0052】

また、上記ハードコート層は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さおよび1H以上の表面硬度を有して良い。

【0053】

上記ハードコート層の上記離型層に対する付着力は、 $4 \sim 10 \text{ gf/in.}$ であり得る。層間付着力が上記好ましい範囲内であるとき、工程あるいは取り扱いの過程で離型層と

50

ハードコート層との間における剥離の発生をより抑制することができ、ハードコート層と離型層との剥離がきれいに行われるとともに残留物の発生を抑制するために、より有利であり得る。

【0054】

上記粘着層140は、ハードコート層130の一面に形成され、その後ガラス板などへの付着性を向上させる役割をする。

【0055】

上記粘着層は、通常の粘着剤の樹脂組成物を用いて形成され得る。

【0056】

上記粘着剤樹脂組成物は、アクリル系モノマーおよびカルボキシル基含有不飽和モノマーがそれぞれ1種以上重合して形成され得る。上記アクリル系モノマーの具体的例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルメアクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、メチル-ヒドロキシメチルアクリレート、エチル-ヒドロキシメチルアクリレート、プロピル-ヒドロキシメチルアクリレート、ブチル-ヒドロキシメチルアクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート(octafluoropentyl(meth)acrylate)、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート(heptadecafluorodecyl(meth)acrylate)、イソボルニル(メタ)アクリレート(isobornyl(meth)acrylate)、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート(dicyclopentanyl(meth)acrylate)、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート(dicyclopentenyl(meth)acrylate)、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート(dicyclopentanyloxyethyl(meth)acrylate)、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート(dicyclopentenylloxyethyl(meth)acrylate)及びその混合物を挙げることができ、好ましくは、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート及びその混合物を挙げることができる。上記カルボキシル基含有不飽和モノマーの具体的な例としては、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ酢酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル酸、イタコン酸(itaconic acid)、マレイン酸(maleic acid)、マレイン酸無水物(maleic anhydride)およびその混合物を挙げることができ、好ましくは、(メタ)アクリル酸、アクリル酸、およびその混合物を挙げることができる。

【0057】

上記ハードコートフィルムの製造方法は、(1)ビニル基またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサンにハイドロジェンシロキサンを付加反応させて、シリコーン樹脂を製造する段階と、(2)基材層上に上記シリコーン樹脂を含む組成物をコーティングして離型層を形成する段階と、(3)上記離型層上に、30以上のガラス転移温度を有する高分子樹脂を含むハードコート層樹脂組成物をコーティングして、ハードコート層を形成する段階とを有する。

【0058】

以下、各段階別で具体的に説明する。

【0059】

上記の段階(1)は、ビニル基またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサンに

10

20

30

40

50

ハイドロジェンシロキサンを付加反応させてシリコーン樹脂を製造する段階である。

【0060】

上記ポリジメチルシロキサンおよびハイドロジェンシロキサンの具体的な種類、構造、および反応量は先に例示した通りである。

【0061】

具体的には、上記ポリジメチルシロキサンは、上記化学式1に示すようにビニル基またはヘキセニル基を有することができ、これにより、上記ビニル基またはヘキセニル基が、上記ハイドロジェンシロキサンのSi-H基と反応することができる。

【0062】

また、上記反応は、白金触媒下で行うことができる。

10

【0063】

上記段階(2)は、基材層上に上記シリコーン樹脂を含む組成物をコーティングして離型層を形成する段階である。

【0064】

上記基材層は、上記例示した原料を使用して、一般的な溶融押出法などにより製造することができる。

【0065】

また、上記基材層は、機械的強度または光学的機能を高めるために、必要に応じて、フィルムに1軸延伸または2軸延伸処理をすることができる。

【0066】

20

その後、上記基材層上に上記製造されたシリコーン樹脂を含む組成物を塗布した後、加熱乾燥や硬化などを経て、離型層を形成することができる。

【0067】

上記段階(3)は、上記離型層上にハードコート層樹脂組成物をコーティングして、ハードコート層を形成する段階である。

【0068】

具体的には、上記離型層上に、30以上のガラス転移温度を有する高分子樹脂を含むハードコート層樹脂組成物をコーティングし、必要に応じて硬化させることにより、ハードコート層を製造することができる。

【0069】

30

上記コーティングは、ハードコート層樹脂組成物を離型層上にスピン法またはスリットコーティング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、アプリケーション(applicator)法などの方法を使用して、所望のコーティング厚さ、例えば、2~25μmのウェットコート(wet-coating)の厚さで行うことができる。上記塗布後は、50~150の温度で1~10分間加熱して溶媒を除去することができる。

【0070】

上記硬化は、200nm~450nmの波長を有する光線を照射して行うことができる。照射に使用される光源として、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを使用することができ、場合によっては、X線、電子線なども利用することができる。露光量は、組成物の各成分の種類、配合量および乾燥膜の厚さによって異なるが、高圧水銀ランプを使用する場合には、100mJ/cm²(365nm波長で)以下であり得る。

40

【0071】

コーティングのためのハードコート層樹脂組成物は、上記例示した原料樹脂(モノマー、オリゴマーまたはポリマー)を硬化剤(熱硬化剤またはUV硬化剤)および希釈用溶媒と配合して、必要に応じて添加剤を混合して製造される。

【0072】

上記ハードコート層樹脂組成物は、30以上のガラス転移温度(Tg)を有する高分子樹脂を含む。例えば、上記ハードコート層樹脂組成物は、溶媒を除いて、30以上のガラス転移温度(Tg)を有することができる。

50

【0073】

また、上記溶媒としては、コーティングされる離型層との表面張力差を最小化できるように、表面張力の低い溶媒を使用することが好ましい。例えば、上記溶媒としては、表面張力が低いアルコール系、ケトン系、またはこれらの混合溶媒を使用することができる。好ましくは、上記溶媒は、表面張力が $22 \sim 30 \text{ dy n / c m}^2$ でもよく、より好ましくは $22 \sim 26 \text{ dy n / c m}^2$ であり得る。つまり、上記ハードコート層樹脂組成物は、溶媒として $22 \sim 26 \text{ dy n / c m}^2$ の表面張力を有するケトン系、アルコール系、またはこれらの混合溶媒を含むことができる。

【0074】

また、上記ハードコート層樹脂組成物は、上記離型層の表面張力よりも低いか、 10 dy n / c m^2 以内の差の表面張力を有してもよく、より好ましくは、上記離型層の表面張力よりも低いか、 3 dy n / c m^2 以内の差の表面張力を有することができる。表面張力が上記好ましい範囲内のとき、未コーティングなどの不良が発生しないので、コーティング外観がより良好になり得る。

【0075】

また、表面張力以外に、外観安定性を確保するために、ハードコート層樹脂組成物の粘度が約 $10 \sim 100 \text{ c p s}$ に調節されることが望ましい。粘度が上記好ましい範囲内のとき、未コーティングなどの不良を抑制しつつ、インライン(in-line)設備においてコーティングを容易にすることができる。

【0076】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、下記実施例は本発明を例示するためだけのものであり、本発明の範囲はこれらに限定されない。

【0077】

< 離型フィルムの製造 >

(実施例1-1)

ビニル基またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサン(ダウコーニング社製、LTC750A)10重量部、ヒドロジェンシロキサン(ダウコーニング社製、SYL-OFF7048)0.2重量部、白金触媒0.002重量部、および残りの溶媒(トルエン/メチルエチルケトン混合溶媒)を配合および攪拌して、合計100重量部の離型層樹脂組成物を製造した。上記離型層樹脂組成物を、通常のコーティング法により $50 \mu\text{m}$ 厚さのPETフィルムに塗布した後、 150°C で30秒間加熱乾燥した。その結果、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の離型層がPETフィルム上に形成された離型フィルムを得た。

【0078】

(実施例1-2)

上記実施例1と同じ手順を行うが、離型層樹脂組成物の塗布量を調節して厚さ $0.05 \mu\text{m}$ の離型層がPETフィルム上に形成された離型フィルムを製造した。

【0079】

(実施例1-3)

上記実施例1と同じ手順を行うが、離型層樹脂組成物の塗布量を調節して厚さ $1 \mu\text{m}$ の離型層がPETフィルム上に形成された離型フィルムを製造した。

【0080】

(比較例1-1)

メラミン樹脂(エギオンケミカル、AU-126-60)10重量部、硬化触媒としてp-トルエンスルホン酸0.05重量部および残量の溶剤(トルエン/メチルエチルケトン/イソプロピルアルコール混合溶剤)を配合して、合計100重量部の離型層樹脂組成物を製造した。上記離型層樹脂組成物を用いて上記実施例1-1と同様の方法で離型フィルムを製造した。

【0081】

< ハードコート層の製造 >

(実施例2-1)

10

20

30

40

50

アクリル系ポリオール（エギオンケミカル、A O F - 2 0 2 3）1 0 重量部、イソシアネート化合物（エギオンケミカル、A H - 2 1 0 0）0 . 5 重量部および残量の溶媒（メチルエチルケトン）を配合および攪拌して、溶媒を除いた樹脂固形分の濃度が3 0 重量%であり、T g が約3 0 であるハードコート層樹脂組成物を製造した。上記ハードコート層樹脂組成物を、通常のコーティング法により離型フィルムの離型層上に塗布した後、1 2 0 で1 2 0 秒間加熱乾燥した。その結果、離型フィルムの離型層上に厚さ2 . 0 μ m のハードコート層が形成されたハードコートフィルムを得た。

【0082】

（比較例2 - 1）

アクリル系ポリオール（polyol、エギオンケミカル、A F - 3 0 1 R）1 0 重量部、イソシアネート化合物（isocyanate、エギオンケミカル、A H - 2 1 0 0）0 . 5 重量部に溶媒（メチルエチルケトン）を配合および攪拌して、溶媒を除いた樹脂固形分の濃度が3 0 重量%であり、T g が約2 0 であるハードコート層樹脂組成物を製造した。上記ハードコート層樹脂組成物を用いて、上記実施例2 - 1と同様の方法で離型フィルムを製造した。

10

【0083】

（比較例2 - 2）

上記実施例2 - 1と同じ手順を繰り返すが、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを使用してハードコートフィルムを製造した。

20

【0084】

（比較例2 - 3）

アクリレートオリゴマー（S M P - 5 5 0 A、共栄社化学、日本）1 0 0 重量部および光重合開始剤（Irgacure 1 8 4、B A S F 社）5 重量部に溶媒（メチルエチルケトン）を配合および攪拌して、溶媒を除いた樹脂固形分の濃度が3 0 重量%であり、T g が約2 0 であるハードコート層樹脂組成物を製造した。上記ハードコート層樹脂組成物を用いて、上記実施例2 - 1と同様の方法で離型フィルムを製造した。

【0085】

（比較例2 - 4）

上記比較例2 - 3と同じ方法で離型フィルムの離型層上にハードコート層を形成した。上記ハードコート層上に高圧水銀紫外線ランプを使用して積算光量3 0 0 m J / c m ² の条件で照射し硬化させた。その結果、離型フィルムの離型層上に厚さ2 . 0 μ m のハードコート層が形成されたハードコートフィルムを得た。

30

【0086】

<物性評価>

前記実施例1 - 1 ~ 1 - 3および比較例1 - 1に基づいて、それぞれ離型フィルムを製造し、これらの各離型フィルムに、上記実施例2 - 1および比較例2 - 1 ~ 2 - 4に基づいてハードコート層を形成して、4種の離型フィルム上に5種のハードコート層が組み合わせられた合計2 0 個のハードコートフィルムを製造した。

【0087】

以後、物性を下記のように評価して表1にまとめた。

40

【0088】

（実験例1：離型力（剥離力）評価）

離型フィルムの離型面に標準粘着テープ（T E S A 7 4 7 5）を合紙した。常温にて3 0 分間放置した後、1 8 0 °の角度を以て、0 . 3 m / m i nおよび2 5 m / m i nの条件で剥離テストを行った。

【0089】

（実験例2：層間付着力評価）

離型フィルムに合紙したハードコート層を常温にて3 0 分間放置した後、1 8 0 °角度を以て、0 . 3 m / m i nおよび2 5 m / m i nの条件で剥離テストを行った。また、剥離の際、離型層にハードコート層の残留物が残っているかを目視で観察した。

50

【 0 0 9 0 】

(実験例 3 : ハードコート層の外観評価)

離型層上に、コーティングして硬化させて形成されたハードコート層の外観を目視観察して、未コーティングなどのコーティング欠陥がないか確認した。

【 0 0 9 1 】

: コーティング欠陥が観察されない。

【 0 0 9 2 】

x : 未コーティングなどのコーティング欠陥が観察される。

【 0 0 9 3 】

(実験例 4 : 印刷附着性の評価)

評価用インク (Seiko Advance LTD、710 Matte Black) 1 0 重量部と硬化剤 (Seiko Advance LTD、MS-8 Hardner) 1 . 0 重量部とを配合および攪拌して、ハードコート層の表面に 1 0 μ m 厚さに塗布した後、8 0 で 3 0 分間加熱乾燥した。その後、印刷層の表面についてクロスハッチカット (cross hatch cut) テストを行い、印刷層が剥離されるか否かを目視で観察した。

【 0 0 9 4 】

: 印刷層が剥離されない。

【 0 0 9 5 】

x : 印刷層の剥離が発生している。

【 0 0 9 6 】

(実験例 5 : 保管安定性の評価)

ハードコートフィルムを 1 0 0 m m 角の大きさに切って 1 0 個の試片を用意した。下部ガラス板の上に 1 0 個の試片を積層し、その上に上部ガラス板を被せた。上部ガラス板の上に 1 0 k g の錘を置いて 1 時間放置した。錘およびガラス板を除いて、ハードコート層が積層された試片の基材層表面に転写されたかあるいは剥離されたかの可否を目視で観察した。

【 0 0 9 7 】

: ハードコート層が他の層に転写されず、層間剥離もない。

【 0 0 9 8 】

x : ハードコート層が他の層に転写されるか、層間剥離が発生する。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

【表 1】

離型フィルム				ハードコート層			フィルム評価			
製造法	離型力 (gf/in)	離型層 厚さ (μm)	離型層 表面張力 (dyn/cm^2)	製造法	組成物の 表面張力 (dyn/cm^2)	コート 外観	層間 付着力 (gf/in)	剥離時 残留物 有無	印刷 付着性	保管 安定性
実施例 1-1	6.3	0.5	23	実施例 2-1	26	○	4.5	無	○	○
				比較例 2-1	26	○	4.5	無	○	×
				比較例 2-2	28	×	-	無	×	-
				比較例 2-3	26	○	4.9	無	○	×
				比較例 2-4	26	○	2.0	無	×	×
実施例 1-2	12.6	0.05	23	実施例 2-1	26	○	8.8	無	○	○
				比較例 2-1	26	○	8.9	無	○	×
				比較例 2-2	28	×	-	無	×	-
				比較例 2-3	26	○	7.8	無	○	×
				比較例 2-4	26	○	3.3	無	×	×
実施例 1-3	4.5	1.0	23	実施例 2-1	26	○	4.0	無	○	○
				比較例 2-1	26	○	4.0	無	○	×
				比較例 2-2	28	×	-	無	×	-
				比較例 2-3	26	○	4.1	無	○	×
				比較例 2-4	26	○	1.2	無	×	×
比較例 1-1	26.0	0.5	32	実施例 2-1	26	○	12.0	残留	○	○
				比較例 2-1	26	○	12.0	残留	○	○
				比較例 2-2	28	○	12.0	残留	○	○
				比較例 2-3	26	○	12.8	残留	○	○
				比較例 2-4	26	○	8.0	残留	×	○

10

20

30

40

【0100】

上記表 1 に示すように、本発明による実施例 1-1 ~ 1-3 の離型フィルム上に、実施例 2-1 のハードコート層が形成されたハードコートフィルムは、離型フィルムの離型力と表面張力、ハードコート層の表面張力および層間付着力が好ましい範囲内にあり、コーティングの外観と保管安定性に優れたことと評価された。

【0101】

50

一方、比較例 1 - 1 のようにメラミン系離型層を導入する場合、ハードコート層のコーティング外観は良好であるが、層間付着力が高いため、ハードコート層と離型層を剥離する場合、剥離がきれいに行われず、ハードコート層が残留する問題が発生した。

【 0 1 0 2 】

また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 の離型フィルムを導入しても、比較例 2 - 1、2 - 3、および 2 - 4 のように、ガラス転移温度が 30 未満であるハードコート層を形成する場合、層間付着力が好ましい範囲から外れるか、または印刷付着性、保管安定性などにおいて低く評価された。また、比較例 2 - 2 のように表面張力が望ましい範囲を超えるハードコート層樹脂組成物を用いてコーティングする場合、未コーティングなどのコーティング欠陥が発生した。

【 符号の説明 】

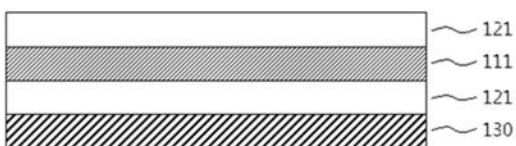
【 0 1 0 3 】

- 1 1 1 : 第 1 基材層
- 1 1 2 : 第 2 基材層
- 1 2 1 : 第 1 離形層
- 1 2 2 : 第 2 離形層
- 1 3 0 : ハードコート層
- 1 4 0 : 粘着層

【 図 1 】



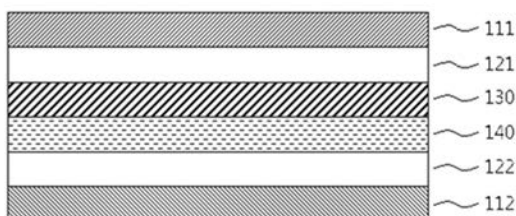
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 イ ギョンミン

大韓民国 31085 チュンチョンナムド チョンアンシ ソブクグ 3ゴンダン 6口 33
、106-1104

(72)発明者 ジョン グァンス

大韓民国 31049 チュンチョンナムド チョンアンシ ソブクグ ソンゴウップ ボンジュ
口 120、102-1301

(72)発明者 チョエ ヨンス

大韓民国 31099 チュンチョンナムド チョンアンシ ソブクグ ヌルプルン 1ギル 5
0、403-802

(72)発明者 ビン グァンウン

大韓民国 57525 ジョンラナムド ゴクソングン ゴクソンウップ デピョン 2ギル 3
3-18Fターム(参考) 4F100 AK52B AT00A BA03 BA05 BA07 BA10A BA10C BA10E CB05E EH46B
EH46C EH66E HB31D JA05B JB04C JK06B JK12C JL14B
4J038 DL031 DL041 DL101 FA111 JA32 KA04 NA10 NA11 PA17 PA19