

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4932061号
(P4932061)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 M
C 0 9 J 7/02 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 D
	B 3 2 B 27/00 B
	C 0 9 J 7/02 Z

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-507073 (P2011-507073)	(73) 特許権者	000125978
(86) (22) 出願日	平成22年3月9日(2010.3.9)		株式会社きもと
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/053891		東京都新宿区新宿2丁目19番1号
(87) 国際公開番号	W02010/113604	(74) 代理人	110000888
(87) 国際公開日	平成22年10月7日(2010.10.7)		特許業務法人 山王坂特許事務所
審査請求日	平成23年12月8日(2011.12.8)	(72) 発明者	長谷川 剛
(31) 優先権主張番号	特願2009-84615 (P2009-84615)		埼玉県さいたま市中央区鈴谷4丁目6番3
(32) 優先日	平成21年3月31日(2009.3.31)		5号 株式会社きもと 技術開発センター
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		内
早期審査対象出願		(72) 発明者	根岸 聡史
			埼玉県さいたま市中央区鈴谷4丁目6番3
			5号 株式会社きもと 技術開発センター
			内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性フィルムおよび積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチックフィルムの一の面に硬化膜で構成される機能層、他方の面に硬化終了前の接着層を有する機能性フィルムであって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり、

電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して下記関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする機能性フィルム。

$$\text{硬化後の接着層のマルテンス硬さ} \leq \text{機能層のマルテンス硬さ} \times 0.25$$

10

【請求項2】

一方の面に硬化膜で構成される機能層を有するプラスチックフィルムに硬化終了前の接着層を介して被着体を貼着した積層体であって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり、

電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して下記関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする積層体。

$$\text{硬化後の接着層のマルテンス硬さ} \leq \text{機能層のマルテンス硬さ} \times 0.25$$

【請求項3】

20

一方の面に硬化膜で構成される機能層を有するプラスチックフィルムに、硬化終了後の接着層と被着体を順次積層させた積層体であって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり

、電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して下記関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする積層体。

硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、機能性フィルムおよび積層体に関し、特に被着体表面に接着層を介して機能性フィルムを貼着した場合に、積層体表面の表面硬度を低下させない機能性フィルムおよび積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

部材の表面硬度を向上させるために、部材表面に硬化膜を設けることが行われている。このような硬化膜は、硬化膜用塗布液などを塗布すること（特許文献1）や、硬化膜が形成されたフィルムを、接着層を介して貼り合わせる（特許文献2）により、部材表面に設けられる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-35703号公報（従来技術）

【特許文献2】特開2008-50590号公報（請求項6）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、部材に硬化膜用塗布液を塗布し硬化させることによって部材表面に直接、硬化膜を設ける場合、硬化膜の部材表面に対する接着性が問題となる。通常、部材表面の材質、構造などの影響を受けるため、どのような部材にも適用することができる塗布液を設計することは難しい。従って、一般的には、部材と硬化膜との接着性を向上させるために、易接着層なども同時に設けなくてはならない。

30

【0005】

一方、硬化膜が形成されたフィルムを、接着層を介して貼り合わせるによって部材表面に硬化膜を設ける特許文献2の手法は、上記のように部材に直接、塗膜を設けるよりも簡便な方法であり、部材の材質や構造などを選ぶことなく部材表面に硬化膜を設けることができる点で優れている。

【0006】

しかし、このような硬化膜が形成されたフィルムを貼り合せた部材の表面硬度は、接着層の硬さの影響を受ける。特に硬さが柔らかい接着層を用いた場合、硬化膜が形成されたフィルムを貼り合せた部材の表面硬度は、硬化膜自体の表面硬度よりも低下するといった問題が発生する。

40

【0007】

そこで本発明は、他の部材へ貼着するための接着層を設けた場合であっても、機能性フィルムの表面硬度を低下させない機能性フィルムおよび積層体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】

【0008】

上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、硬化膜で構成される機能層の表面硬度と、硬

50

化後の接着層の表面硬度とが特定の関係となるように硬化前接着層を構成することによって、機能性フィルムの表面硬度を低下させないことを見出した。

【0009】

またこれに加え、硬化膜が形成されたフィルムを硬さが硬い接着層を介して部材表面に貼り合わせた後、その貼り合わせ部材を所定形状に型抜き処理する場合において、その型抜き処理の時に、フィルムと接着層との間に浮きや剥がれが生じることを防止できることも見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明の機能性フィルムは、プラスチックフィルムの一方向の面に硬化膜で構成される機能層、他方の面に接着層を有する機能性フィルムであって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり

、
電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して、
硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$
の関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の積層体は、一方の面に硬化膜で構成される機能層を有するプラスチックフィルムに接着層を介して被着体を貼着した積層体であって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり

、
電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して、
硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$
の関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の積層体は、一方の面に硬化膜で構成される機能層を有するプラスチックフィルムに接着層を介して被着体を貼着した後、前記接着層を硬化させた積層体であって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり

、
電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して、
硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$
の関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする。

【0013】

本発明の機能性フィルム及び積層体において、単に「接着層」と記載したものは、硬化反応が終了する前を意味する「硬化終了前」の接着層、の意味で用いる。「硬化終了前」の状態には、硬化反応が開始される前（例えば硬化型接着剤の硬化成分が接着層中に100%存在する状態）を意味する「硬化開始前」の状態や、硬化反応が開始してから終了する前（例えば硬化型接着剤の硬化成分が接着層中に100%未満5%程度以上存在する状態）までを意味する「硬化開始後」の状態が含まれる。ただし、硬化反応が終了した後（例えば硬化型接着剤の硬化成分が接着層中に5%程度未満しか存在しない状態）を意味する「硬化終了後」の状態は除かれる。

【0014】

本発明において、「硬化後」とは、上記「硬化開始後」及び上記「硬化終了後」の意味で用い、上記「硬化終了後」の意味に限定されない。このような意味で用いるのは、硬化開始後、直ちに型抜き加工に供するとは限らず、時間を空けて（照射または加熱後、例えば1日～3日程度）、前記加工に供する場合に備えたものである。なお、「硬化前」とは、上記「硬化開始前」の意味で用いる。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0015】

本発明の機能性フィルムは、被着体へ貼着したときに、機能性フィルムの表面硬度が、機能層の表面硬度より低下することを防止することができる。また、型抜き処理を行った場合に、浮きや剥がれが生じないものとすることができる。

【0016】

また、本発明の積層体は、機能性フィルムの表面硬度が、機能層の表面硬度より低下することを防止することができる。また、型抜き処理を行った場合に、浮きや剥がれが生じないものとすることができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の機能性フィルムの実施の形態について説明する。

本発明の機能性フィルムは、プラスチックフィルムの一の面に硬化膜で構成される機能層、他方の面に接着層を有する機能性フィルムであって、

前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり、

電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2

以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して、

硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$

の関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されていることを特徴とする。

【0018】

プラスチックフィルムとしては、ポリエステル、ABS（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン）、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィン、セルロース樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドなどの合成樹脂からなるフィルムを用いることができる。その中でも、特に延伸加工、二軸延伸加工されたポリエステルフィルムが機械的強度、寸法安定性に優れ、さらに腰が強いため好ましい。

【0019】

プラスチックフィルムの一の面には、機能層が設けられる。本発明の機能層は、硬化型樹脂を含む樹脂組成物を硬化させた硬化膜からなる層である。硬化型樹脂としては、熱硬化型樹脂や電離放射線硬化型樹脂を用いることができ、表面硬度をより高くするために、電離放射線硬化型樹脂が好ましい。

【0020】

また、機能層として、ハードコート層、紫外線遮蔽層、赤外線遮蔽層、導電層、反射防止層などの機能を有することができる。このような各機能を有するためには、各種顔料や添加剤を添加することや、このような機能を有する硬化型樹脂を用いることも可能である。

【0021】

プラスチックフィルム他方の面には、接着層が設けられる。本発明の接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含んで構成されている。

【0022】

電離放射線照射により硬化する硬化型接着剤としては、少なくとも電離放射線の照射によって架橋硬化することができる塗料から形成されるものを使用することが好ましい。このような電離放射線硬化塗料としては、光カチオン重合可能な光カチオン重合性樹脂や、光ラジカル重合可能な光重合性プレポリマー若しくは光重合性モノマー、などの1種又は2種以上を混合したものを使用することができる。また、このような電離放射線硬化塗料には、種々の添加剤を添加することができるが、硬化の際に紫外線を用いる場合には、光重合開始剤、紫外線増感剤等を添加することが好ましい。

【0023】

加熱により硬化する硬化型接着剤としては、熱硬化型樹脂を含有する塗布液をプラステ

10

20

30

40

50

ックフィルム上に塗布・熱により架橋硬化させるため、プラスチックフィルムの耐熱温度以下の熱により架橋硬化することができる熱硬化型樹脂が好ましく、メラミン系、エポキシ系、アミノアルキッド系、ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系、フェノール系等の架橋性樹脂を熱によって架橋硬化させるものを一種、または二種以上を混合して使用することができる。特に、表面硬度を向上させることができ、プラスチックフィルムとの接着性も良好なアクリル系熱硬化型樹脂が好ましい。これらは単独でも使用可能であるが、架橋性、架橋硬化塗膜の硬度をより向上させるためには、硬化剤を加えることが望ましい。

【 0 0 2 4 】

このような硬化型接着剤は、電離放射照射又は加熱によって、硬化反応が開始されるものである。電離放射線照射により硬化する硬化型接着剤を用いる場合、硬化反応が開始される前に、被着体へ貼着し、その後硬化させることが好ましい。硬化前に貼着することにより、接着層が固くなり、貼着するときに泡を巻き込むことを防止することができる。加熱により硬化する硬化型接着剤を用いる場合、電離放射線照射により硬化する硬化型接着剤を用いる場合と同様に、硬化反応が開始される前に被着体へ貼着し、その後硬化させてもよいが、加熱により硬化反応を開始させた後、硬化反応が終了する前に被着体へ貼着し、その後残りの硬化反応を進行させることもできる。

10

【 0 0 2 5 】

ここで硬化剤としては、ポリイソシアネート、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、カルボン酸などの化合物を適合する樹脂に合わせて適宜使用することができる。

20

【 0 0 2 6 】

本発明の接着層は、硬化後の接着層のマルテンス硬さが、第 1 に、前記機能層のマルテンス硬さに対して、

硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$

の関係式を満たすこととなるように、樹脂、モノマー、オリゴマーなどの配合が調製された硬化型接着剤を選択することにより構成することができる。なお、ここでの「硬化後」は、必ずしも硬化開始後から硬化終了後までの全ての状態で、上の関係を満たしていることを要求するものではなく、少なくとも硬化終了後に上の関係を満たしていればよいとする趣旨である。従って、硬化開始から硬化終了直前までは上の関係を満たしていないが、硬化終了後に満たすこととなる場合はもとより、硬化開始から硬化終了後の全ての状態で満たすこととなる場合も、本発明の「硬化後」に含まれる。

30

本発明では、接着層の硬化後のマルテンス硬さが、機能層のマルテンス硬さの 25% 以上、好ましくは 30% 以上となるように、硬化前の接着層の組成を調製する。接着層の硬化後のマルテンス硬さが機能層のマルテンス硬さの 25% 以上となるように硬化前の接着層の組成を調製することにより、機能層の表面硬度を低下させることがない。

【 0 0 2 7 】

マルテンス硬さとは、ピッカーズ圧子により接着層の表面を押し込んだときの試験荷重と押し込み表面積から求められる接着層の硬さ（凹み難さ）を表し、接着層の硬さの指標となるものである。

本発明の接着層は、硬化後の接着層のマルテンス硬さが、第 2 に、 260 N/mm^2 以下となるように、樹脂、モノマー、オリゴマーなどの配合が調製された硬化型接着剤を選択することにより構成することができる。なお、ここでの「硬化後」は、必ずしも硬化開始後から硬化終了後までの全ての状態で、上の数値以下を満たしていることを要求するものではなく、少なくとも硬化開始から硬化終了直前までの間に、上の数値以下を満たしていればよいとする趣旨である。従って、硬化終了後は上の数値以下を満たしていないが、硬化開始から硬化終了直前までの間は満たすこととなる場合はもとより、硬化開始から硬化終了後の全ての状態で満たすこととなる場合も本発明の「硬化後」に含まれる。

40

【 0 0 2 8 】

本発明における硬化後の接着層のマルテンス硬さは、温度 20、相対湿度 60% の雰囲気下で、超微小硬さ試験装置（商品名：フィッシャー・スコープ HM2000、フィッシャ

50

ー・インストルメンツ社)により、ISO-14577-1に準拠した方法で測定した値で表される。

本発明では、硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下、好ましくは、 200 N/mm^2 以下となるように硬化型接着剤を構成する。 260 N/mm^2 以下となるように硬化前の接着層を構成することにより、型抜き処理を行った場合に、浮きや剥がれが生じないものとすることができる。

【0029】

このように硬化後の接着層のマルテンス硬さが 260 N/mm^2 以下となるようにすることにより、型抜き処理を行う際に、プラスチックフィルムと接着層との間に浮きや剥がれが生じることを防ぐことができる理由は、マルテンス硬さが 260 N/mm^2 より大きくなると、プラスチックフィルムを刃で裁断するために大きな力が必要となり、プラスチックフィルムの反発する力が大きくなりすぎるため、プラスチックフィルムと接着層との間に浮きや剥がれが生じると考えられる。

【0030】

なお、マルテンス硬さが大きすぎると、硬化型接着剤による硬化収縮によって、積層体にカールが生じたり、硬化膜が形成されたフィルムまたは成形体に部分的な凹凸が発生したりして、平面性を損なうため、マルテンス硬さは大きすぎないことが好ましい。

【0031】

硬化後の接着層のマルテンス硬さは、硬化前の接着層に用いる樹脂を構成するモノマーやオリゴマーの配合や、硬化前の接着層に用いる樹脂の配合を調整することにより調整することができる。また、硬化型接着剤のほかに、熱可塑性樹脂を含めることにより調整することもできる。硬化後の接着層のマルテンス硬さを高めるためには、例えば接着層の硬化後の架橋密度を高めればよいし、希釈に使用するモノマー成分のホモポリマーのガラス転移温度を高いものに変更すればよい。架橋密度を高めるには、4～6官能の架橋密度が大きいモノマー(例えば、A-DPH(新中村化学)、A-TMMT(新中村化学))等を入れればよい。ガラス転移温度を上げるには、アクリル酸、アクリルアミド等を入れればよい。

【0032】

接着層の厚みは $1\sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、接着層の下限として更に好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、上限として更に好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下である。 $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることにより被着体との接着性を満足するためであり、 $50\ \mu\text{m}$ 以下とするのは、機能層に与える接着層の硬さの影響を少なくするためである。また、接着層の厚みを厚くすることによって、プラスチックフィルムに対する電離放射線の照射量が多くなるため、プラスチックフィルムの劣化を招くことにもなる。電離放射線の照射量は、 $500\sim 1500\ \text{mJ/cm}^2$ であることが好ましい。

【0033】

このような機能性フィルムは、接着層を介して被着体へ貼着され、積層体の機能層の表面硬度の低下を防止することができる。

【0034】

次に、本発明の積層体の実施の形態について説明する。

本発明の積層体は、一方の面に硬化膜で構成される機能層を有するプラスチックフィルムに接着層を介して被着体を貼着した積層体であって、前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり、電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して、

硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$

の関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されているものである。

【0035】

また、本発明の積層体は、一方の面に硬化膜で構成される機能層を有するプラスチックフィルムに接着層を介して被着体を貼着した後、前記接着層を硬化させた積層体であって

、前記接着層は、電離放射線照射又は加熱により硬化する硬化型接着剤を含むものであり、電離放射線照射又は加熱による硬化後の接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2

以下となり、かつ前記機能層のマルテンス硬さに対して、
硬化後の接着層のマルテンス硬さ 機能層のマルテンス硬さ $\times 0.25$
の関係式を満たすこととなるように前記接着層が構成されているものである。

【0036】

このような機能層を積層される被着体としては、ポリエステル、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィン、セルロース樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミドなどの合成樹脂からなる成形品を用いることができ、各種形状のものを使用することができる。その中でもフィルム状やシート状の平面性に優れるものが好適に用いられ、特に延伸加工、二軸延伸加工されたポリエステルフィルムが機械的強度、寸法安定性に優れ、さらに腰が強いため好ましい。

10

【0037】

機能層を有するプラスチックフィルムは、上述機能性フィルムと同様のものを用いることができる。また、接着層も機能性フィルムと同様のものを用いることができる。

【0038】

また、接着層は、機能層を有するプラスチックフィルムの他方の面に設けられていても良いし、機能層を有するプラスチックフィルムが設けられる被着体上に直接設けられていても良い。また、機能層を有するプラスチックフィルムと被着体の間に充填し設けても良い。

20

【0039】

このような積層体は、機能層を有するプラスチックフィルムを、接着層を介して、被着体に積層した場合でも、接着層の影響を受けずに、積層体の機能層の表面硬度を低下を防止することができる。

【0040】

接着層や機能層中には、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤を添加してもよい。

【0041】

接着層および機能層を形成する方法としては、各層の構成成分を適当な溶媒に溶解又は分散させて塗布液を調製したり、溶媒を用いることなく各層の構成成分を混合して塗布液を調製したりすることにより塗布液を調製し、当該塗布液をロールコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法などの公知の方法によりプラスチックフィルム上に塗布、電離放射線照射や加熱する方法があげられる。また、塗布液とせず、調製した溶液を、流し込み接着層を形成することも可能である。

30

【実施例】

【0042】

以下、実施例により本発明を更に説明する。なお、「部」、「%」は特に示さない限り、重量基準とする。

【0043】

40

[実施例1]

厚み $75\text{ }\mu\text{m}$ のプラスチックフィルム（コスモシャインA4300：東洋紡績社）の一方の面に、下記ハードコート塗料をバーコーター法により塗布、乾燥した後、高圧水銀灯で紫外線を照射し（照射量 300 mJ/cm^2 ）、厚み $6\text{ }\mu\text{m}$ の実施例1のハードコート膜を形成し、ハードコート層を有するプラスチックフィルムaを作製した。

【0044】

<ハードコート塗料の処方>

- ・電離放射線硬化型樹脂組成物（固形分100%） 10部
（ビームセット575：荒川化学工業社）
- ・光重合開始剤 0.5部

50

(イルガキュア651：チバ・ジャパン社)

・プロピレングリコールモノメチルエーテル 23部

【0045】

ハードコート層を有するプラスチックフィルムaのハードコート層とは反対面に、下記処方の接着層用塗料を厚み30 μ mとなるように塗布、乾燥して接着層(硬化前)を形成した。次に、接着層に、被着体としての厚み188 μ mのプラスチックフィルム(コスモシャインA4300：東洋紡績社)を対向させて貼り合せた後、高圧水銀灯で紫外線を照射し(照射量500mJ/cm²)、接着層を完全に硬化させて(「硬化終了後」の接着層。以下同じ)、実施例1の積層体Aを作製した。

【0046】

10

<接着層塗料の処方>

・電離放射線硬化型樹脂(固形分100%) 60部

(KAYARAD R-115：日本化薬社)

・2-ヒドロキシエチルメタクリレート 40部

・光重合開始剤 5部

(イルガキュア184：チバ・ジャパン社)

【0047】

[実施例2]

実施例1の接着層用塗料を下記接着層用塗料に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2の積層体Bを作製した。

20

【0048】

<接着層塗料の処方>

・電離放射線硬化型樹脂(固形分100%) 20部

(KAYARAD R-115：日本化薬社)

・電離放射線硬化型樹脂(固形分100%) 40部

(NKオリゴ U-200PA：新中村化学工業社)

・2-ヒドロキシエチルメタクリレート 40部

・光重合開始剤 5部

(イルガキュア184：チバ・ジャパン社)

【0049】

30

[実施例3]

厚み75 μ mのプラスチックフィルム(コスモシャインA4300：東洋紡績社)の一方の面に、下記ハードコート塗料をバーコーター法により塗布、乾燥した後、高圧水銀灯で紫外線を照射し(照射量300mJ/cm²)、厚み3 μ mの実施例3のハードコート膜を形成し、ハードコート層を有するプラスチックフィルムbを作製した。

【0050】

<ハードコート塗料の処方>

- カプロラクトン変性トリス

- (2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート 5部

(SR368：サートマー社)(固形分100%)

40

・電離放射線硬化型樹脂組成物(固形分100%) 10部

(ビームセット575：荒川化学工業社)

・光重合開始剤 0.4部

(イルガキュア651：チバ・ジャパン社)

・プロピレングリコールモノメチルエーテル 30部

【0051】

ハードコート層を有するプラスチックフィルムbのハードコート層とは反対面に、下記処方の接着層用塗料を厚み30 μ mとなるように塗布、乾燥して接着層(硬化前)を形成した。次に、接着層に、被着体としての厚み188 μ mのプラスチックフィルム(コスモシャインA4300：東洋紡績社)を対向させて貼り合せた後、高圧水銀灯で紫外線を照射し

50

(照射量 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$)、接着層を完全に硬化させて、実施例 3 の積層体 C を作製した。

【 0 0 5 2 】

< 接着層塗料の処方 >

- ・ 電離放射線硬化型樹脂 (固形分 1 0 0 %) 6 0 部
(K A Y A R A D R-115 : 日本化薬社)
- ・ 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 4 0 部
- ・ 光重合開始剤 5 部
(イルガキュア 184 : チバ・ジャパン社)

【 0 0 5 3 】

[実施例 4]

実施例 3 の接着層用塗料を下記接着層用塗料に変更した以外は、実施例 3 と同様にして実施例 4 の積層体 D を作製した。

【 0 0 5 4 】

< 接着層塗料の処方 >

- ・ 電離放射線硬化型樹脂 (固形分 1 0 0 %) 3 0 部
(K A Y A R A D R-115 : 日本化薬社)
- ・ 電離放射線硬化型樹脂 (固形分 1 0 0 %) 3 0 部
(N K オリゴ U-200PA : 新中村化学工業社)
- ・ 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 4 0 部
- ・ 光重合開始剤 5 部
(イルガキュア 184 : チバ・ジャパン社)

【 0 0 5 5 】

[比較例 1]

実施例 1 の接着層用塗料を下記接着層用塗料に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の積層体 E を作製した。

【 0 0 5 6 】

< 接着層塗料の処方 >

- ・ 電離放射線硬化型樹脂 (固形分 1 0 0 %) 5 2 . 5 部
(N K オリゴ U-200PA : 新中村化学工業社)
- ・ 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 4 0 部
- ・ ブチルアクリレート 7 . 5 部
- ・ 光重合開始剤 5 部
(イルガキュア 184 : チバ・ジャパン社)

【 0 0 5 7 】

[比較例 2]

実施例 1 の接着層用塗料を下記接着層用塗料に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 の積層体 F を作製した。

【 0 0 5 8 】

< 接着層塗料の処方 >

- ・ 電離放射線硬化型樹脂 (固形分 1 0 0 %) 1 0 0 部
(N K エステル A-TMM-3N : 新中村工業社)
- ・ 光重合開始剤 5 部
(イルガキュア 184 : チバ・ジャパン社)

【 0 0 5 9 】

[比較例 3]

厚み $50 \mu\text{m}$ のプラスチックフィルム (コスモシャイン A4300 : 東洋紡績社) の一方の面に、下記ハードコート塗料をバーコーター法により塗布、乾燥した後、高圧水銀灯で紫外線を照射し (照射量 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$)、厚み $6 \mu\text{m}$ の比較例 3 のハードコート膜を形成し、ハードコート層を有するプラスチックフィルム c を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

< ハードコート塗料の処方 >

- ・ 電離放射線硬化型樹脂組成物（固形分 8 0 %） 2 0 部
（ U N I D I C 17-806 : D I C 社 ）
- ・ 希釈溶媒 3 4 部
- ・ 光重合開始剤 0 . 8 部
（ イルガキュア184 : チバ・ジャパン社 ）

【 0 0 6 1 】

ハードコート層を有するプラスチックフィルム c のハードコート層とは反対面に、下記処方の接着層用塗料を厚み 3 0 μ m となるように塗布、乾燥して接着層（硬化前）を形成した。次に、接着層に、被着体としての厚み 1 8 8 μ m のプラスチックフィルム（コスモシャインA4300 : 東洋紡績社）を対向させて貼り合せた後、高圧水銀灯で紫外線を照射し（照射量 5 0 0 m J / c m²）、接着層を完全に硬化させて、比較例 3 の積層体 G を作製した。

10

【 0 0 6 2 】

< 接着層塗料の処方 >

- ・ 電離放射線硬化型樹脂（固形分 1 0 0 %） 2 0 部
（ U-6HA : 新中村化学社 ）
- ・ 希釈溶媒 2 0 部
- ・ 光重合開始剤 5 部
（ イルガキュア184 : チバ・ジャパン社 ）

20

【 0 0 6 3 】

[比較例 4]

比較例 3 の厚み 5 0 μ m のプラスチックフィルム（コスモシャインA4300 : 東洋紡績社）を厚み 7 5 μ m のプラスチックフィルム（コスモシャインA4300 : 東洋紡績社）に変更した以外は、比較例 3 と同様にして比較例 4 の積層体 H を作製した。

【 0 0 6 4 】

[比較例 5]

比較例 3 の厚み 5 0 μ m のプラスチックフィルム（コスモシャインA4300 : 東洋紡績社）を厚み 2 5 0 μ m のプラスチックフィルム（コスモシャインA4300 : 東洋紡績社）に変更した以外は、比較例 3 と同様にして比較例 5 の積層体 I を作製した。

30

【 0 0 6 5 】

得られた実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 の積層体について、下記項目の評価を行った。

【 0 0 6 6 】

[マルテンス硬さの測定]

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 の接着層塗布液を厚み 1 8 8 μ m の透明ポリエステルフィルム（コスモシャインA4300 : 東洋紡績社）に、厚みが 3 0 μ m となるように塗布、乾燥して接着層（硬化前）を形成した。次に、接着層上に離型フィルムを貼り合わせ、紫外線照射して、接着層を硬化させた。次に、紫外線照射から 2 4 時間が経過した後、離型フィルムを接着層から剥離した。離型フィルムを剥離した後の接着層は「硬化終了後」のものである。その後、硬化後の接着層の表面のマルテンス硬さを I S O - 1 4 5 7 7 - 1 に準拠した方法で測定した（表 1 の「接着層のマルテンス硬さ」）。測定は、温度 2 0、相対湿度 6 0 % の雰囲気下で、超微小硬さ試験装置（商品名：フィッシャー・スコープ HM2000、フィッシャー・インストルメンツ社）を用いて行った。但し、最大試験荷重を 1 m N として測定した。結果を表 1 に示す。

40

また、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 の、積層体 A ~ I のハードコート層および、ハードコート層を有するプラスチックフィルム a ~ c のハードコート層面、の表面の各マルテンス硬さについても、上述した硬化後の接着層の表面のマルテンス硬さの測定と同じ方法で測定した（前者は表 1 の「積層体のハードコート層のマルテンス硬さ」、後者は表 1 の「ハードコート層を有するフィルムのマルテンス硬さ」）。結果を表 1 に示す。

50

【 0 0 6 7 】

[マルテンス硬さによる評価]

積層体のハードコート層のマルテンス硬さが、ハードコート層を有するプラスチックフィルム¹のマルテンス硬さの92%未満であったものを「×」、92%以上96%未満であったものを「○」、96%以上であったものを「◎」とした。結果を表1に示す。

【 0 0 6 8 】

[鉛筆硬度による評価]

実施例1～4および比較例1～5の、積層体A～Iのハードコート層および、ハードコート層を有するプラスチックフィルムa～cのハードコート層、の表面の鉛筆硬度を、JIS K 5600-5-4:1999に従い、測定した。積層体のハードコート層の鉛筆硬度が、ハードコート層を有するプラスチックフィルムの鉛筆硬度より低下したものを「×」、鉛筆硬度が低下しなかったものを「○」とした。結果を表1に示す。

【 0 0 6 9 】

[抜き加工適性]

実施例1～4および比較例1～5の、積層体A～Iに、型抜き機による型抜き処理を行い、各5枚のサンプル片を作製した。なお、型抜き処理は、硬化前接着層に紫外線を照射してから24時間が経過した後の積層体A～Iに対して行った。型抜き処理の際に、5枚のサンプル片全ての端部に浮きや剥がれが発生したものを「×」、5枚のサンプル片中1～4枚の端部に浮きや剥がれが発生したものを「○」、5枚のサンプル片全てに浮きや剥がれが発生しなかったものを「◎」とした。結果を表1に示す。

【 0 0 7 0 】

【 表 1 】

	積層体の ハードコート層の マルテンス硬さ	ハードコート層を 有するフィルムの マルテンス硬さ	接着層の マルテンス硬さ	マルテンス 硬さによる 評価	鉛筆硬度 による 評価	抜き加工 適性
実施例1	222	229	259	◎	○	○
実施例2	218	229	60	○	○	○
実施例3	196	203	259	◎	○	○
実施例4	195	203	62	◎	○	○
比較例1	205	229	8	×	×	○
比較例2	225	229	397	◎	○	×
比較例3	436	450	287	◎	○	△
比較例4	421	450	287	○	○	△
比較例5	479	450	287	◎	○	△

【 0 0 7 1 】

表1から以下のことが理解できる。

実施例1～4の積層体は、接着層のマルテンス硬さが、ハードコート層を有するフィルム¹のハードコート層のマルテンス硬さの25%以上であったため、接着層の影響を受けずに、積層体のハードコート層の表面硬度の低下を防止することができるものであった。また、接着層のマルテンス硬さが、 260 N/mm^2 以下であるため、抜き加工適性や平面性も良好なものであった。

【 0 0 7 2 】

特に、実施例1、3～4の積層体は、接着層のマルテンス硬さが、ハードコート層を有するフィルム¹のハードコート層のマルテンス硬さの30%以上であったため、接着層の影響を受けず、鉛筆硬度による評価だけではなく、マルテンス硬さによる評価も良好なものであった。

【 0 0 7 3 】

比較例1の積層体は、接着層のマルテンス硬さが、ハードコート層を有するフィルム¹の

ハードコート層のマルテンス硬さの25%未満であったため、接着層の影響を受け、積層体のハードコート層の表面硬度の低下を防止することができないものであった。

【0074】

比較例2の積層体は、接着層のマルテンス硬さが、ハードコート層を有するフィルムのハードコート層のマルテンス硬さの25%以上であったが、接着層のマルテンス硬さが260 N/mm²より大きいものであったため、抜き加工適性に問題があるものであった。

【0075】

なお、比較例3～5の結果から、ハードコート層を有するプラスチックフィルムcのマルテンス硬さや、積層体G～Iのハードコート層のマルテンス硬さは、基材の厚みに影響されないことが分かった。

【0076】

[実施例5]

実施例1の積層体Aの紫外線照射量を100 mJ/cm²に変更し、接着層を半硬化させた以外は、実施例1と同様にして、実施例5の積層体A1を作製した。接着層が半硬化状態のA1に対し、上記同様の抜き加工適性評価を行ったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

次に、接着層が半硬化状態の積層体A1に、上記同様、型抜き機による型抜き処理を行った後、さらに高圧水銀灯で紫外線を照射し(照射量400 mJ/cm²)、接着層を完全に硬化させた。この接着層完全に硬化させた積層体A1を、上記同様の評価(抜き加工適性を除く)を行ったところ、実施例1と同様に、優れた評価が得られた。

以上のことから、接着層が半硬化状態でも、接着層のマルテンス硬さが所定値に調整されていれば、鉛筆硬度や抜き加工適性の評価に優れることが確認できた。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 栗嶋 進

埼玉県さいたま市中央区鈴谷4丁目6番35号 株式会社きもと 技術開発センター内

審査官 常見 優

(56)参考文献 国際公開第2007/080774(WO, A1)

特開平11-077874(JP, A)

特開平11-271506(JP, A)

特開2006-103169(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

C09J 7/00- 7/04