



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0013242
(43) 공개일자 2023년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/16 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 3/30 (2006.01) B32B 37/10 (2006.01)
B32B 38/06 (2006.01) B32B 7/023 (2019.01)
C08J 7/046 (2020.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/16 (2021.01)
B32B 27/08 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2022-7039502
(22) 출원일자(국제) 2021년05월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/019013
(87) 국제공개번호 WO 2021/235493
국제공개일자 2021년11월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-088300 2020년05월20일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 페인트 오토모티브 코팅스 가부시키가이샤
일본 573 오사카 히라카타시 쇼다이오타니 2초메 14-1
(72) 발명자
다키가와 게이
일본 오사카후 히라카타시 쇼다이오타니 2초메 14반 1고 니폰 페인트 오토모티브 코팅스 가부시키가이샤 내
호소카와 다케키
일본 오사카후 히라카타시 쇼다이오타니 2초메 14반 1고 니폰 페인트 오토모티브 코팅스 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

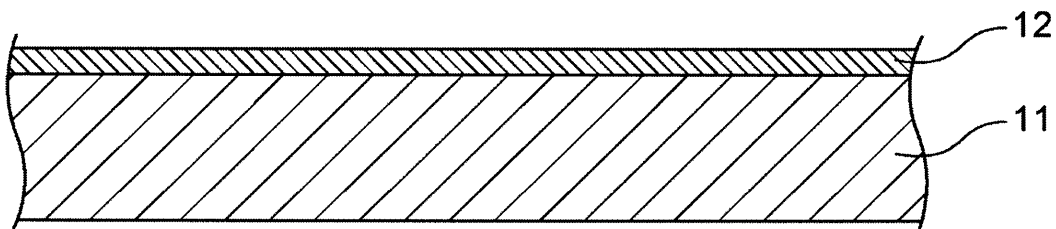
(54) 발명의 명칭 적층 필름 및 성형체, 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

부형성 및 금형으로부터의 이형성이 우수한 적층 필름을 제공한다. 투명 지지 기재와, 상기 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에 배치된 코팅층을 구비하고, 상기 코팅층은, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 포함하고, 상기 코팅층의 두께는, 2 μ m 초과이고, 상기 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 경도 HB₁₀₀은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이고, 상기 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 경도 HB₂₀₀₀은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이며, 상기 압입 경도 HB₂₀₀₀은, 상기 압입 경도 HB₁₀₀보다 작은, 적층 필름.

대표도 - 도1

10



(52) CPC특허분류

B32B 3/30 (2013.01)
B32B 37/1054 (2013.01)
B32B 38/06 (2013.01)
B32B 7/023 (2019.01)
C08J 7/046 (2022.01)
B32B 2255/10 (2013.01)
B32B 2255/26 (2013.01)
B32B 2310/08 (2013.01)
B32B 2333/12 (2013.01)

(72) 발명자

다카하시 줌페이

일본 오사카후 히라카타시 쇼다이오타니 2초메 14
반 1고 니폰 페인트 오토모티브 코팅스 가부시키가
이샤 내

나카데 다케시

일본 오사카후 히라카타시 쇼다이오타니 2초메 14
반 1고 니폰 페인트 오토모티브 코팅스 가부시키가
이샤 내

교바야시 가즈히토

일본 오사카후 히라카타시 쇼다이오타니 2초메 14
반 1고 니폰 페인트 오토모티브 코팅스 가부시키가
이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

투명 지지 기재와,
 상기 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면(主面)에 배치된 코팅층을 구비하고,
 상기 코팅층은, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 포함하고,
 상기 코팅층의 두께는, $2\mu\text{m}$ 초과이고,
 상기 코팅층의 압입 심도 100nm 에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 경도 HB_{100} 은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이고,
 상기 코팅층의 압입 심도 2000nm 에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 경도 HB_{2000} 은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이며,
 상기 압입 경도 HB_{2000} 은, 상기 압입 경도 HB_{100} 보다 작은, 적층 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 수지 조성물의 중합률 PB와, 활성 에너지를 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사한 후의 상기 코팅층에 있어서의 상기 수지 조성물의 중합률 PA의 차는, 15% 이상인, 적층 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 활성 에너지를 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사한 후의 상기 코팅층 표면의 연필 경도는, H 이상인, 적층 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 160°C 에 있어서의 신장률은, 5% 이상인, 적층 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 코팅층의 두께는, $3\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인, 적층 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 투명 지지 기재의 두께는, $75\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하인, 적층 필름.

청구항 7

투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 도포하는 도포 공정과,
 상기 수지 조성물에 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하의 활성 에너지를 조사하여, 코팅층을 얻는 제 1 조사 공정을 구비하고,
 상기 코팅층의 두께는, $2\mu\text{m}$ 초과이고,

상기 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 경도 HB₁₀₀은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이고,

상기 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 경도 HB₂₀₀₀은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이며,

상기 압입 경도 HB₂₀₀₀은, 상기 압입 경도 HB₁₀₀보다 작은, 적층 필름의 제조 방법.

청구항 8

투명 지지 기재와,

상기 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층을 구비하고,

상기 경화 수지층의 상기 투명 지지 기재와는 반대측의 주면은, 요철이 형성된 제 1 영역과 그 이외의 제 2 영역을 구비하고,

상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역은, 일체적으로 형성되어 있고,

상기 경화 수지층 표면의 연필 경도는, H 이상인, 성형체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 경화 수지층은, 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,

추가로, 상기 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 가식층을 구비하는, 성형체.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 경화 수지층은, 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,

추가로, 상기 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 성형 수지층을 구비하는, 성형체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름의 상기 코팅층을, 요철을 갖는 금형에 접촉시켜, 상기 코팅층의 일부에 요철을 형성하는 요철 형성 공정과,

상기 요철 형성 공정 후, 상기 코팅층에 활성 에너지선을 조사하여, 경화 수지층을 얻는 제 2 조사 공정을 구비하는, 성형체의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제 2 조사 공정에서는, 상기 경화 수지층 표면의 연필 경도가 H 이상이 되도록, 상기 활성 에너지선이 조사되는, 성형체의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 적층 필름에 있어서, 상기 코팅층은 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,

상기 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에, 가식층이 배치되어 있는, 성형체의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층 필름에 있어서, 상기 코팅층은 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,

상기 요철 형성 공정에서는, 상기 금형에 상기 코팅층을 대향시킴과 함께, 상기 투명 지지 기재를 향해 성형용 수지를 사출하여, 상기 코팅층에 상기 요철과 함께 성형 수지층이 형성되는, 성형체의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 금형은, 상기 적층 필름에 입체 형상을 부여하고,

추가로, 상기 요철 형성 공정 전에, 상기 적층 필름을 상기 입체 형상을 따른 형상으로 성형하는 프리폼 공정을 구비하는, 성형체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 적층 필름 및 성형체, 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디스플레이는, 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 전화, 휴대 정보 단말 기기(태블릿 퍼스널 컴퓨터, 모바일 기기 및 전자 수첩 등), 차재 기기 등, 다양한 전장 부품에 사용되고 있다.

[0003] 디스플레이의 정보 표시 부분은, 통상, 보호재에 의해 보호되어 있다. 보호재에는, 안티글레어(anti-glare)성 향상을 위해서 미세한 요철이 마련되는 경우가 있다. 특허문헌 1에는, 높이가 100nm 이상 250nm 이하인 볼록부를 구비하는 필름이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2018-12279호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 근년, 보호재에는, 질감 등의 표면 성상이 상이한 복수의 영역이 이음매 없이 형성된 디자인(이하, 심리스 디자인이라고 칭한다.), 예를 들면 디스플레이의 정보 표시 부분과 그 주위를 둘러싸는 베젤 부분이 일체적으로 형성된 디자인이 요구되고 있다. 그러나, 특허문헌 1에 기재되어 있는 필름을 이용하여, 심리스 디자인을 실현하는 것은 곤란하다. 본 발명의 과제는, 심리스 디자인을 실현하는 데에 적합한, 부형(賦形)성 및 금형으로부터의 이형성이 우수한 적층 필름을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 태양을 제공한다.

[0007] [1]

[0008] 투명 지지 기재와,

[0009] 상기 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면(主面)에 배치된 코팅층을 구비하고,

[0010] 상기 코팅층은, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 포함하고,

[0011] 상기 코팅층의 두께는, 2 μ m 초과이고,

[0012] 상기 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 경도 HB₁₀₀은, 0.30GPa 이상 0.65GPa

이하이고,

- [0013] 상기 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 정도 HB₂₀₀₀은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이며,
- [0014] 상기 압입 정도 HB₂₀₀₀은, 상기 압입 정도 HB₁₀₀보다 작은, 적층 필름.
- [0015] [2]
- [0016] 상기 수지 조성물의 중합률 PB와, 활성 에너지를 1500mJ/cm² 조사한 후의 상기 코팅층에 있어서의 상기 수지 조성물의 중합률 PA의 차는, 15% 이상인, 상기 [1]에 기재된 적층 필름.
- [0017] [3]
- [0018] 활성 에너지를 1500mJ/cm² 조사한 후의 상기 코팅층 표면의 연필 정도는, H 이상인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 적층 필름.
- [0019] [4]
- [0020] 160℃에 있어서의 신장률은, 5% 이상인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.
- [0021] [5]
- [0022] 상기 코팅층의 두께는, 3μm 이상 20μm 이하인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.
- [0023] [6]
- [0024] 상기 투명 지지 기재의 두께는, 75μm 이상 500μm 이하인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.
- [0025] [7]
- [0026] 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 도포하는 도포 공정과,
- [0027] 상기 수지 조성물에 5mJ/cm² 이상 150mJ/cm² 이하의 활성 에너지를 조사하여, 코팅층을 얻는 제 1 조사 공정을 구비하고,
- [0028] 상기 코팅층의 두께는, 2μm 초과이고,
- [0029] 상기 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 정도 HB₁₀₀은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이고,
- [0030] 상기 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인텐테이션법에 의한 압입 정도 HB₂₀₀₀은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이며,
- [0031] 상기 압입 정도 HB₂₀₀₀은, 상기 압입 정도 HB₁₀₀보다 작은, 적층 필름의 제조 방법.
- [0032] [8]
- [0033] 투명 지지 기재와,
- [0034] 상기 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층을 구비하고,
- [0035] 상기 경화 수지층의 상기 투명 지지 기재와는 반대측의 주면은, 요철이 형성된 제 1 영역과 그 이외의 제 2 영역을 구비하고,
- [0036] 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역은, 일체적으로 형성되어 있고,
- [0037] 상기 경화 수지층 표면의 연필 정도는, H 이상인, 성형체.
- [0038] [9]
- [0039] 상기 경화 수지층은, 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,
- [0040] 추가로, 상기 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 가식층을 구비하는, 상기 [8]에 기재된 성형체.

- [0041] [10]
- [0042] 상기 경화 수지층은, 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,
- [0043] 추가로, 상기 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 성형 수지층을 구비하는, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 성형체.
- [0044] [11]
- [0045] [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름의 상기 코팅층을, 요철을 갖는 금형에 접촉시켜, 상기 코팅층의 일부에 요철을 형성하는 요철 형성 공정과,
- [0046] 상기 요철 형성 공정 후, 상기 코팅층에 활성 에너지를 조사하여, 경화 수지층을 얻는 제 2 조사 공정을 구비하는, 성형체의 제조 방법.
- [0047] [12]
- [0048] 상기 제 2 조사 공정에서는, 경화 후의 상기 코팅층 표면의 연필 경도가 H 이상이 되도록, 상기 활성 에너지를 조사되는, 상기 [11]에 기재된 성형체의 제조 방법.
- [0049] [13]
- [0050] 상기 적층 필름에 있어서, 상기 코팅층은 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,
- [0051] 상기 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에, 가식층이 배치되어 있는, 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 성형체의 제조 방법.
- [0052] [14]
- [0053] 상기 적층 필름에 있어서, 상기 코팅층은 상기 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있고,
- [0054] 상기 요철 형성 공정에서는, 상기 금형에 상기 코팅층을 대향시킴과 함께, 상기 투명 지지 기재를 향해 성형용 수지를 사출하여, 상기 코팅층에 상기 요철과 함께 성형 수지층이 형성되는, 상기 [11]~[13] 중 어느 하나에 기재된 성형체의 제조 방법.
- [0055] [15]
- [0056] 상기 금형은, 상기 적층 필름에 입체 형상을 부여하고,
- [0057] 추가로, 상기 준비 공정 후, 상기 요철 형성 공정 전에, 상기 적층 필름을 상기 입체 형상을 따른 형상으로 성형하는 프리폼 공정을 구비하는, 상기 [14]에 기재된 성형체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0058] 본 발명에 의하면, 부형성 및 금형으로부터의 이형성이 우수한 적층 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0059] [도 1] 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 필름을 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- [도 2] 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 필름의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.
- [도 3] 본 발명의 다른 실시형태에 따른 적층 필름의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.
- [도 4] 본 발명의 일 실시형태에 따른 성형체를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- [도 5] 본 발명의 다른 실시형태에 따른 성형체를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- [도 6] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 성형체를 모식적으로 나타내는 사시도이다.
- [도 7] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 성형체를 모식적으로 나타내는 사시도이다.
- [도 8] 본 발명의 일 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.
- [도 9] 본 발명의 다른 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.

[도 10] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0060] 보호재의 최외에는, 통상, 경화 수지를 포함하는 층(이하, 경화 수지층이라고 칭하는 경우가 있다.)이 배치된다. 심리스 디자인을 실현하기 위해서는, 이 경화 수지층에, 예를 들면, 디스플레이의 정보 표시 부분에 대응하는 영역과 베젤에 대응하는 영역이, 일체적으로 형성될 필요가 있다. 즉, 경화 수지층의 표면에, 요철을 구비하는 영역과, 이것과는 상이한 질감(텍스처), 예를 들면 광택감을 갖는 영역이 형성되지 않으면 안 된다. 그러나, 단단한 경화 수지층에 요철을 부여하는 것은 곤란하다. 그래서, 수지를 완전히 경화시키기 전에, 요철을 형성하는 것이 생각된다.
- [0061] 요철을 구비하는 영역 및 이것과는 상이한 질감을 갖는 영역은, 예를 들면, 완전 미경화도 완전 경화도 아닌 경화 수지층(코팅층)에, 요철부와 평탄부를 갖는 금형을 짝 누르는 것에 의해 형성된다. 코팅층의 텍성이 크면, 금형으로부터 박리할 때, 특히 평탄부에 밀착되어 있던 코팅층의 표면이 거칠어지거나 백화되거나 하여, 원하는 질감이 얻어지기 어렵다. 코팅층의 텍성은, 표면 근방에 있어서의 코팅층의 경도에 영향을 받는다.
- [0062] 한편, 요철의 형성 용이성은, 코팅층의 내부에 있어서의 경도에 영향을 받는다. 예를 들면, 코팅층의 내부에 있어서의 경도가 과도하게 낮으면 복원율이 높아져, 요철이 형성되기 어려워진다. 특히, 부여되는 볼록부의 높이와 동일한 정도의 코팅층의 내부의 위치에 있어서의 경도가, 요철의 형성 용이성에 큰 영향을 준다.
- [0063] 본 실시형태는, 코팅층의 표면 근방 및 내부의 경도에 주목하여, 이들이 특정한 범위 및 관계를 만족시키는 코팅층을 구비하는 적층 필름을 제공한다. 이와 같은 코팅층은, 완전 미경화도 완전 경화도 아니다. 그 때문에, 코팅층에는, 요철이 전사될 수 있는 경도와, 금형으로부터 용이하게 박리될 수 있는 저택성이 겸비 된다. 따라서, 코팅층에 상이한 질감을 갖는 복수의 영역, 예를 들면 요철 영역과 평활한 영역을 동시에 형성할 수 있다. 또, 입체 형상으로 성형되는(예를 들면, 프리폼되는) 코팅층을 미경화 혹은 반경화 상태로 할 수 있기 때문에, 신장되기 쉽다. 따라서, 적층 필름을 복잡한 입체 형상으로 성형하는 것도 가능하다. 게다가, 요철, 추가로 필요에 따라서 입체 형상을 부여한 후, 코팅층을 완전히 경화시키는 것에 의해, 이들 형상은 장기적으로 유지된다.
- [0064] 본 실시형태에 따른 적층 필름을 이용하는 것에 의해, 심리스 디자인이 실현된다. 즉, 본 실시형태에 따른 적층 필름은, 심리스 디자인을 갖는 성형체의 재료로서 적합하다. 근년, 예를 들면 차재 용도에 있어서는, 베젤 부분을 인스트루먼트 패널 및/또는 센터 클러스터 패널을 검할 때까지 확대한 심리스 디자인을 갖는 패널도 제안되어 있다. 이와 같은 패널은, 매우 크고, 또한 복잡한 입체 형상을 갖고 있다. 본 실시형태에 따른 적층 필름은, 특히, 상기와 같은 심리스 디자인을 갖는 대형의 성형체의 재료로서 적합하다.
- [0065] 적층 필름
- [0066] 본 실시형태에 따른 적층 필름은, 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에 배치된 코팅층을 구비한다. 코팅층의 두께는, $2\mu\text{m}$ 초과이다. 코팅층은, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 포함한다.
- [0067] (압입 정도)
- [0068] 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 정도 HB_{100} 은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이다. 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 정도 HB_{2000} 은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이다. 압입 정도 HB_{2000} 은, 압입 정도 HB_{100} 보다 작다. 이와 같은 코팅층은, 완전 미경화도 완전 경화도 아닌 상태(이하, 반경화 혹은 반경화 상태라고 칭한다.)라고 할 수 있다.
- [0069] 압입 정도 HB_{100} 은, 코팅층의 표면 근방에 있어서의 정도(이하, 표면 정도라고 칭하는 경우가 있다.)를 나타내고 있다. 압입 정도 HB_{2000} 은, 코팅층의 내부에 있어서의 정도(이하, 내부 정도라고 칭하는 경우가 있다.)를 나타내고 있다. 코팅층의 내부란, 코팅층의 투명 지지 기재층의 영역이다. 압입 정도가 클수록, 정도가 높다. 코팅층의 정도는, 표면으로부터 투명 지지 기재를 향할수록 작아져 있어도 된다.
- [0070] 코팅층에, 300nm 이상 4000nm 이하 정도의 비교적 높은 볼록부가 부여되는 경우, 요철의 형성 용이성은, 코팅층의 내부 정도가 지배적이다. 내부 정도가 낮으면, 코팅층은 압입된 금형의 요철을 따라 용이하게 변형할 수 있다. 단, 코팅층의 정도가 과도하게 낮으면, 적층 필름을 금형으로부터 떼어냈을 때에, 코팅층은 원래의 형상으로 되돌아오기 쉽다. 볼록부가 높은 경우, 이 경향은 현저하다.

- [0071] 본 실시형태에 있어서, 코팅층은, 요철이 전사되고, 유지될 정도의 내부 경도를 구비한다. 한편, 코팅층의 표면 경도는 높아, 저택성을 나타냄과 함께 변형하기 어렵다. 즉, 금형으로부터 박리될 때의 요철의 변형은, 코팅층의 표면 경도가 높은 것에 의해 억제된다. 그 때문에, 본 실시형태에 따른 적층 필름에, 원하는 요철을 용이하게 형성할 수 있다. 본 실시형태에서는, 코팅층에 상기와 같은 비교적 높은 블록부가 부여되는 것을 상정하여, 코팅층의 심도 2000nm에 있어서의 경도에 주목하고 있다.
- [0072] 특허문헌 1과 같이 높이가 수 백 nm 정도인 작은 블록부가 부여되는 경우, 요철의 형성 용이성은, 코팅층의 표면 경도가 지배적이다. 이 경우, 표면 근방에 있어서의 코팅층은, 요철이 전사될 수 있는 경도를 갖고 있을 필요가 있다. 그 때문에, 특허문헌 1에서는, 탄성 성분과 점성 성분의 비에 관한 파라미터 α 를, 80 이상 94 이하로 규정하고 있다. 이 수치는, 코팅층에 압자를 압입했을 때의 복원율이 높은 것을 나타내고 있다. 복원율이 높다고 하는 것은, 적어도 표면 근방에 있어서의 코팅층은 경도가 낮고, 높은 탄성을 갖고 있는 것을 의미한다. 코팅층의 내부는, 통상, 표면보다 경도가 낮다. 즉, 코팅층의 내부는 보다 높은 탄성을 갖고 있다. 이와 같이, 표면 및 내부 모두 탄성이 높아, 복원율이 높은 코팅층에, 300nm 이상의 높은 블록부를 정밀도 좋게 형성하는 것은 곤란하다.
- [0073] 압입 경도 HB_{100} 이 0.30GPa 이상이면, 코팅층의 표면은 저택성을 나타냄과 함께 변형하기 어렵다. 따라서, 코팅층은 금형으로부터 용이하게 박리된다. 즉, 코팅층의 표면에 전사된 금형의 모양을 고정밀도로 유지한 채로, 적층 필름을 박리할 수 있다. 압입 경도 HB_{100} 이 0.65GPa 이하이면, 적층 필름을 신장하는 것이 용이해진다. 따라서, 적층 필름을, 크랙의 발생을 억제하면서, 복잡한 입체 형상으로 성형할 수 있다.
- [0074] 압입 경도 HB_{2000} 이 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이면, 코팅층은 요철이 용이하게 부형될 정도의 경도를 갖는다. 즉, 코팅층은, 우수한 부형성을 갖는다. 그 때문에, 코팅층에 원하는 모양을 부여할 수 있다.
- [0075] 압입 경도 HB_{2000} 이 압입 경도 HB_{100} 보다 작은 것에 의해, 코팅층의 표면 근방 및 내부는, 각각의 기능을 발휘할 수 있다. 즉, 코팅층은, 우수한 이형성과 부형성을 발휘한다.
- [0076] 코팅층은, 적층 필름에 미세한 요철, 추가로 필요에 따라서 입체 형상을 부여한 후, 완전히 경화할 수 있다. 이에 의해, 부여된 요철 및 입체 형상은 장기적으로 유지된다. 즉, 얻어지는 성형체는, 우수한 형상 유지성을 갖는다.
- [0077] 압입 경도 HB_{100} 및 압입 경도 HB_{2000} 의 측정 대상은, 상기의 미세한 요철이 형성되기 직전의 적층 필름이다. 측정 대상의 적층 필름에 있어서의 코팅층은, 반경화 상태이다. 상기 압입 경도에 영향을 주지 않는 범위에서, 상기 압입 경도의 측정 후, 요철 형성 전의 적층 필름에는, 가열 처리나 가식, 프리폼이 행해져도 된다. 가열 처리나 가식, 프리폼이 행해진 후, 압입 경도 HB_{100} 및 압입 경도 HB_{2000} 이 측정되어도 된다.
- [0078] 나노인덴테이션법에 의한 압입 경도 H는, 나노인덴테이션 장치를 이용하여, 예를 들면, 연속 강성 측정법(Continuous Stiffness Measurement)에 의해 구해진다. 연속 강성 측정법에서는, 샘플에, 준정적인 시험 하중(직류(DC) 하중)에 더하여 미소 하중(교류(AC) 하중)이 주어진다. 이에 의해, 샘플에 걸리는 힘이 미소하게 진동한다. 그 결과로서 발생하는 변위의 진동 성분 및 변위와 하중의 위상차로부터, 깊이에 대한 스티프니스를 계산한다. 이에 의해, 깊이에 대해서, 경도의 연속적인 프로파일을 취득할 수 있다. 이 프로파일에 있어서의 깊이 100nm의 경도가 압입 경도 HB_{100} 혹은 후술하는 HA_{100} 이고, 2000nm에서의 경도가 압입 경도 HB_{2000} 혹은 후술하는 HA_{2000} 이다.
- [0079] 연속 강성 측정법에는, 예를 들면, Advanced Dynamic E and H. NMT 메소드를 사용할 수 있다. 나노인덴테이션 장치로서는, NANOMECHANICS, INC.제의 iMicro Nanoindenter를 사용할 수 있다. 이 경우, 하중 및 스티프니스의 계산에는 iMicro 전용 소프트웨어를 이용하면 된다. 샘플에는, 압자에 의해 최대 하중 50mN에 도달할 때까지 하중이 가해진다. 압자로서는, 예를 들면 버코비치(verkovich)형의 다이아몬드 압자가 이용된다. 측정 및 스티프니스의 계산에 있어서, 코팅층의 푸아송비 및 하중 등은, 적의 적절한 값을 설정하면 된다.
- [0080] (신장률)
- [0081] 160℃에 있어서의 적층 필름의 신장률은, 5.0% 이상이 바람직하다. 이 경우, 적층 필름은 180℃ 이하의 성형 온도에 있어서 충분한 신장률을 나타낸다. 따라서, 적층 필름은 입체 형상으로 성형되기 쉬워진다. 특히, 후술하는 프리폼 공정에 있어서, 적층 필름의 손상이 억제되기 쉬워진다. 상기 신장률은, 8.0% 이상이 보다 바람

직하고, 10% 이상이 특히 바람직하다. 상기 신장률은, 500% 이하여도 되고, 200% 이하여도 된다. 본 명세서에 있어서의 성형(forming)은, 프리폼 공정 및 요철 형성 공정에 의한 성형(molding)을 포함하는 개념이다.

[0082] 신장률은, JIS K 7127에 준거해서 측정된다. 구체적으로는, 적층 필름을 길이 200mm×폭 10mm로 잘라낸 시험편, 및 척간 거리가 150mm인 인장 시험기를 이용한다. 160℃ 분위기하, 인장 속도 300mm/분의 조건에서, 시험편의 장변을 2.5% 신장시킨다. 그 후, 당해 시험편을, 배율 1000배 또는 그 이상의 현미경에 의해 관찰하여, 길이 1mm를 초과하는 크기의 크랙의 유무를 확인한다. 크랙의 발생이 없으면, 새로운 시험편을 잘라내고, 다음은 장변을 5% 신장시킨다. 그리고, 마찬가지로의 수순으로 크랙 발생의 관찰을 실시한다. 이 수순을 반복하고, 상기의 크기를 갖는 크랙이 처음으로 확인되었을 때의 신장률을, 적층 필름의 신장률로 한다. 신장률을, 예를 들면, 2.5%씩 크게 하여 상기의 수순을 반복하면 된다.

[0083] 이하, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 구성하는 요소에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0084] [투명 지지 기재]

[0085] 투명 지지 기재는, 코팅층을 지지하는 기재이다. 투명 지지 기재는, 투명한 한 특별히 한정되지 않는다. 투명하다는 것은, 구체적으로는, 전광선 투과율이 40% 이상인 것을 말한다. 투명 지지 기재의 전광선 투과율은, 90% 이상이 바람직하다. 전광선 투과율은, JIS K 7361-1에 준거하는 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0086] 당 분야에 있어서 공지인 투명 지지 기재가, 특별히 제한되는 일 없이 이용된다. 투명 지지 기재는, 무색이어도 되고, 유색이어도 된다.

[0087] 투명 지지 기재는, 용도에 따라서 적절히 선택된다. 투명 지지 기재로서는, 예를 들면, 폴리카보네이트(PC)계 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스터계 필름; 다이아세틸 셀룰로스, 트라이아세틸 셀룰로스 등의 셀룰로오스계 필름; 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴계 필름; 폴리스타이렌, 아크릴로니트릴·스타이렌 공중합체 등의 스타이렌계 필름; 폴리염화 바이닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 환상 내지 노보넨 구조를 갖는 폴리올레핀, 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 올레핀계 필름; 나일론, 방향족 폴리아마이드 등의 아마이드계 필름을 들 수 있다. 또한, 투명 지지 기재는, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리에터 설폰, 폴리에터 에터 케톤, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리바이닐 알코올, 폴리염화 바이닐리덴, 폴리바이닐 부티랄, 폴리아릴레이트, 폴리옥시메틸렌, 에폭시 수지 등의 수지를 포함하는 필름이어도 되고, 이들 폴리머의 혼합물을 포함하는 필름이어도 된다.

[0088] 투명 지지 기재는, 복수의 필름의 적층체여도 된다. 투명 지지 기재는, 예를 들면, 아크릴계 필름과, 폴리카보네이트계 필름의 적층체여도 된다.

[0089] 투명 지지 기재는, 광학적으로 이방성을 갖고 있어도 되고, 등방성을 갖고 있어도 된다. 광학적으로 이방성을 갖는 투명 지지 기재의 복굴절의 크기는, 특별히 한정되지 않는다. 이방성을 갖는 투명 지지 기재의 위상차는, 파장의 $1/4(\lambda/4)$ 이어도 되고, 파장의 $1/2(\lambda/2)$ 이어도 된다.

[0090] 투명 지지 기재의 두께는, 적층 필름 및/또는 성형체의 용도 및 제조 방법 등에 따라서 적절히 설정된다. 투명 지지 기재의 두께는, 강도 및 핸들링성의 관점에서, 30 μm 이상이 바람직하고, 75 μm 이상이 보다 바람직하며, 200 μm 이상이 특히 바람직하다. 투명 지지 기재의 두께는, 신장성의 관점에서, 500 μm 이하가 바람직하고, 400 μm 이하가 보다 바람직하다. 일 태양에 있어서, 투명 지지 기재의 두께는, 75 μm 이상 500 μm 이하이다.

[0091] 투명 지지 기재는, 적층 필름이 입체 형상으로 성형될 때의 온도에 있어서, 신장성을 갖는 것이 바람직하다. 투명 지지 기재는, 예를 들면, 프리폼 공정에 있어서의 성형 온도에 있어서 신장성을 갖는 것이 바람직하다. 프리폼 공정에 있어서의 성형 온도는, 통상, 180℃ 이하이다. 성형성의 관점에서, 투명 지지 기재를 구성하는 재료의 유리 전이 온도(Tg)는, 성형 온도 이하, 즉 180℃ 이하가 바람직하다.

[0092] [코팅층]

[0093] 코팅층은, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 포함한다. 단, 코팅층은, 완전히는 경화되어 있지 않고, 완전히 미경화도 아니다. 코팅층은, 반경화 상태이다. 적층 필름에 요철 등의 각종 형상이 부여된 후, 코팅층을 완전히 경화하는 것에 의해, 당해 형상은 장기간에 걸쳐서 유지된다.

[0094] 반경화된 수지 조성물(코팅층)은, 예를 들면, 수지 조성물에, 5mJ/cm² 이상 150mJ/cm² 이하의 활성 에너지선을 조사하는 것에 의해 형성할 수 있다. 수지 조성물을 반경화로 하기 위한 활성 에너지선의 적산 광량은 이것으로 한정되지 않고, 수지 조성물의 조성 등에 따라 적절히 설정된다. 본 실시형태에서는, 수지 조성물의 조성

등을 고려하고, 또 코팅층의 압입 정도 HB_{100} 및 압입 정도 HB_{2000} 이, 상기의 범위 및 관계를 만족시키도록, 활성 에너지선이 조사된다.

[0095] $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 활성 에너지선이 조사된 수지 조성물은, 통상, 완전히 경화되어 있다고 할 수 있다. 후술하는 본 실시형태에 따른 성형체에 있어서의 경화 수지층(예를 들면, 하드코트층 및/또는 기능층)도 또한, 완전히 경화되어 있다. 즉, $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 활성 에너지선이 조사된 수지 조성물에 따른 물성은, 성형체에 있어서의 경화 수지층에 따른 물성으로 간주할 수 있다. 완전 경화 상태의 수지 조성물(경화 수지층)의 연필 경도는, 예를 들면, H 이상이다.

[0096] 수지 조성물이 활성 에너지선에 폭로되어 있지 않거나, 혹은 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 미만의 활성 에너지선에 폭로된 수지 조성물은, 완전히 미경화라고 간주할 수 있다.

[0097] 코팅층은, 1층이어도 되고, 2층 이상을 포함하고 있어도 된다. 각 층을 형성하는 수지 조성물은, 활성 에너지선 경화성의 수지를 포함하는 한, 각각 동일해도, 상이해도 된다. 적층수에 상관없이, 압입 심도 100nm 및 2000nm에 있어서의 경도가 상기의 범위 및 관계를 만족시키는 것에 의해, 부형성 및 금형으로부터의 이형성이 우수한 적층 필름이 얻어진다.

[0098] 코팅층은, 적어도 반경화된 하드코트층을 포함하는 것이 바람직하고, 대표적으로는, 반경화된 하드코트층과 반경화된 기능층을 포함한다. 하드코트층은, 주로, 성형체에 내찰상성이나 높은 경도를 부여하기 위해서 마련된다. 기능층은 광간섭층이어도 된다. 광간섭층은, 주로 반사율을 저감시키기 위해서, 하드코트층의 외측에 배치된다.

[0099] 광간섭층은, 1층이어도 되고, 복수의 층을 구비하고 있어도 된다. 광간섭층은, 예를 들면, 고굴절률을 갖는 층(이하, 고굴절률층 혹은 HR층이라고 칭하는 경우가 있다.), 중굴절률을 갖는 층(이하, 중굴절률층 혹은 MR층이라고 칭하는 경우가 있다.) 및 저굴절률을 갖는 층(이하, 저굴절률층 혹은 LR층이라고 칭하는 경우가 있다.)의 적어도 하나를 구비한다. HR층의 굴절률은, 1.55 이상 2.00 이하여도 된다. MR층의 굴절률은, 1.45 이상 1.60 이하여도 된다. LR층의 굴절률은, 1.35 이상 1.50 이하여도 된다.

[0100] 기능층은, 광간섭층 이외의 다른 층이어도 되고, 광간섭층과 함께 다른 층을 구비하고 있어도 된다. 다른 층으로서, 예를 들면, 항균·항바이러스층, 방오층을 들 수 있다. 항균·항바이러스층 및 방오층은, 예를 들면, 하드코트층(나아가서는, 광간섭층)의 외측에 배치된다.

[0101] <중합률>

[0102] 코팅층에 있어서의 수지 조성물, 즉 반경화 상태의 수지 조성물의 중합률 PB와, 활성 에너지선을 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사한 후의 수지 조성물, 즉 완전 경화 상태의 수지 조성물의 중합률 PA의 차($=|PB-PA|$)는, 예를 들면, 15% 이상이다. $|PB-PA|$ 가 이 범위이면, 형상 유지성은 보다 향상된다. $|PB-PA|$ 는, 18% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하다. $|PB-PA|$ 는, 60% 이하여도 되고, 50% 이하가 바람직하다. $|PB-PA|$ 가 15% 이상 60% 이하인 경우, 코팅층은, 반경화 상태라고 할 수 있다. 중합률에 의해, 코팅층 및 하드코트층의 압입 정도 H를 제어할 수 있다.

[0103] 중합률은, 예를 들면, 적외 분광법(IR: Infrared Spectroscopy)에 의해 얻어지는 적외 흡수 스펙트럼에 기초하여, 하기의 수순에 의해 얻을 수 있다.

[0104] 우선, 미경화된 코팅층을, 코팅층의 투명 지지 기재와는 반대측의 표면으로부터 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)로 분석한다. 가로축이 파수(cm^{-1})를 나타내고, 세로축이 흡광도를 나타내는 스펙트럼 차트 상에 있어서, 690cm^{-1} 부터 2015cm^{-1} 까지 사이의 베이스라인을 결정한다. 이 베이스라인을 이용하여, (메트)아크릴로일기의 탄소-탄소간의 이중 결합($\text{C}=\text{C}$)에서 유래하는 파수 810cm^{-1} 부근 및 1440cm^{-1} 부근에 있어서의 피크 높이 I_{NC1} 및 I_{NC2} 를 각각 산출한다. 마찬가지로, 상기 베이스라인을 이용하여, 에스터 결합의 탄소-산소 결합($\text{C}=\text{O}$)에서 유래하는 파수 1730cm^{-1} 부근에 있어서의 피크 높이 I_{NO} 를 산출한다. 피크 높이 I_{NC1} 및 I_{NC2} 를 각각 피크 높이 I_{NO} 로 나눈 값을 초기값 r_{01} 및 r_{02} 로 한다.

[0105] 다음으로, 반경화 상태의 코팅층을, 상기와 마찬가지로 해서, FT-IR로 분석하고, (메트)아크릴로일기의 $\text{C}=\text{C}$ 에서

유래하는 파수 810cm^{-1} 부근 및 1440cm^{-1} 부근에 있어서의 피크 높이 I_{BC1} 및 I_{BC2} , 에스터 결합의 C=O에서 유래하는 파수 1730cm^{-1} 부근에 있어서의 피크 높이 I_{B0} 를 산출한다. 피크 높이 I_{BC1} 및 I_{BC2} 를 각각 피크 높이 I_{B0} 로 나눈 값을 r_{B1} 및 r_{B2} 로 한다.

[0106] 초기값 r_{01} 에 대한 r_{B1} 의 비율($=r_{B1}/r_{01}$) 및 초기값 r_{02} 에 대한 r_{B2} 의 비율($=r_{B2}/r_{02}$)은, 각각 C=C의 감소율을 나타내고 있다. C=C는, 중합 반응에 의해 감소한다. 그 때문에, 1로부터 r_{B1}/r_{01} 을 뺀 값, 및 1로부터 r_{B2}/r_{02} 를 뺀 값은, 중합률을 나타내는 지표가 될 수 있다. 반경화 상태의 수지 조성물의 중합률 PB(%)는, $(1-r_{B1}/r_{01})\times 100$, 혹은 $(1-r_{B2}/r_{02})\times 100$ 에 의해 산출된다.

[0107] 또, 완전 경화 상태의 코팅층을, 상기와 마찬가지로 해서, FT-IR로 분석하고, (메트)아크릴로일기의 C=C에서 유래하는 파수 810cm^{-1} 부근 및 1440cm^{-1} 부근에 있어서의 피크 높이 I_{AC1} 및 I_{AC2} , 에스터 결합의 C=O에서 유래하는 파수 1730cm^{-1} 부근에 있어서의 피크 높이 I_{A0} 를 산출한다. 피크 높이 I_{AC1} 및 I_{AC2} 를 각각 피크 높이 I_{A0} 로 나눈 값을 r_{A1} 및 r_{A2} 로 한다. 경화 상태의 수지 조성물의 중합률 PA(%)는, $(1-r_{A1}/r_{01})\times 100$, 혹은 $(1-r_{B2}/r_{02})\times 100$ 에 의해 산출된다.

[0108] 본 실시형태에 있어서, 중합률의 차($=|PB-PA|$)가 15% 이상이란, $|(1-r_{A1}/r_{01})\times 100-(1-r_{B1}/r_{01})\times 100|$, 및 $|(1-r_{A2}/r_{02})\times 100-(1-r_{B2}/r_{02})\times 100|$ 의 적어도 한쪽이, 15% 이상인 것을 말한다.

[0109] <압입 정도>

[0110] 압입 정도 HB_{100} 은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이다. 압입 정도 HB_{100} 은, 0.40GPa 이상이 바람직하고, 0.45GPa 이상이 보다 바람직하다. 압입 정도 HB_{100} 은, 0.60GPa 이하가 바람직하고, 0.55GPa 이하가 보다 바람직하며, 0.50GPa 이하가 특히 바람직하다.

[0111] 압입 정도 HB_{100} 과, 활성 에너지를 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사한 후의 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 정도 HA_{100} 의 차($=|HB_{100}-HA_{100}|$)는, 특별히 한정되지 않는다. 형상 유지성의 관점에서, $|HB_{100}-HA_{100}|$ 은, 0.05GPa 이상이어도 된다. $|HB_{100}-HA_{100}|$ 이 이 범위이면, 형상 유지성도 향상되기 쉽다. $|HB_{100}-HA_{100}|$ 은, 0.30GPa 이하여도 된다. 본 실시형태에 의하면, $|HB_{100}-HA_{100}|$ 은 상기 범위를 만족시킬 수 있다.

[0112] 압입 정도 HB_{2000} 은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이다. 압입 정도 HB_{2000} 은, 0.20GPa 이상이 바람직하다. 압입 정도 HB_{2000} 은, 0.33GPa 이하가 바람직하다.

[0113] 압입 정도 HB_{2000} 과, 활성 에너지를 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사한 후의 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 정도 HA_{2000} 의 차($=|HB_{2000}-HA_{2000}|$)는, 특별히 한정되지 않는다. 부형성의 관점에서, $|HB_{2000}-HA_{2000}|$ 은, 0.05GPa 이상이 바람직하다. $|HB_{2000}-HA_{2000}|$ 가 이 범위이면, 형상 유지성도 향상되기 쉽다. $|HB_{2000}-HA_{2000}|$ 은, 0.30GPa 이하여도 된다. 본 실시형태에 의하면, $|HB_{2000}-HA_{2000}|$ 은 상기 범위를 만족시킬 수 있다.

[0114] 압입 정도 HB_{100} 과 압입 정도 HB_{2000} 의 차($=|HB_{100}-HB_{2000}|$)는 특별히 한정되지 않는다. 부형성 및 이형성의 관점에서, $|HB_{100}-HB_{2000}|$ 은, 0.15GPa 이상이 바람직하고, 0.17GPa 이상이 보다 바람직하다. $|HB_{100}-HB_{2000}|$ 은, 0.30GPa 이하가 바람직하고, 0.25GPa 이하가 보다 바람직하다.

[0115] 코팅층은, 적층 필름이 입체 형상으로 성형될 때의 온도에 있어서, 신장성을 갖는 것이 바람직하다. 코팅층은, 예를 들면, 후술하는 프리폼 공정에 있어서의 성형 온도에 있어서 신장성을 갖는 것이 바람직하다. 프리폼 공정에 있어서의 성형 온도는, 통상, 180°C 이하이다. 성형성의 관점에서, 코팅층에 있어서의 수지 조성물의 T_g 는, 성형 온도 이하, 즉 180°C 이하가 바람직하다.

- [0116] 코팅층은, 요철 형성에 사용되는 금형으로부터 박리되기 쉬운 것이 요구된다. 요철 형성에 사용되는 금형의 온도는, 통상, 50℃ 이상이다. 이형성의 관점에서, 코팅층에 있어서의 수지 조성물의 Tg는, 50℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직하다. 유리 전이 온도는, JIS K 7121에 준거한 시차 주사형 열량계(DSC)에 의해 측정된다. 코팅층에 있어서의 수지 조성물의 Tg는, 코팅층의 경화의 정도와 관련한다. Tg를 제어하는 것에 의해, 코팅층의 부형성 및 이형성을 향상시킬 수 있다.
- [0117] <연필 정도>
- [0118] 내찰상성이 더 향상되기 쉬운 점에서, 활성 에너지를 1500mJ/cm² 조사한 후의 코팅층 표면의 연필 정도는, H 이상이 바람직하고, 2H 이상이 보다 바람직하다. 연필 정도는, JIS K 5600-5-4에 준거해서 측정된다.
- [0119] <시각 반사율>
- [0120] 미경화된 공간접층을 포함하는 적층 필름은, 특히 우수한 반사 방지 성능을 갖는다. 예를 들면, 적층 필름의 공간접층층으로부터 측정된, 380nm 이상 780nm 이하의 파장 영역에 있어서의 정반사광을 포함하는 시각 반사율은, 0.1% 이상 4.0% 이하이다. 적층 필름을 경화해서 얻어지는 성형체의, 제 1 영역에 더하여, 제 2 영역도 또한, 우수한 반사 방지성을 갖는다. 따라서, 성형체에는 외광에 의한 반영이 적어, 성형체는, 양호한 표시 특성 및 양호한 시인성을 갖고 있다. 성형체의 제 2 영역에 있어서의 상기 시각 반사율은, 마찬가지로, 0.1% 이상 4.0% 이하일 수 있다.
- [0121] 적층 필름 및 성형체의 상기 시각 반사율은, 0.1% 이상 3.0% 이하가 바람직하고, 0.1% 이상 2.5% 이하가 보다 바람직하다.
- [0122] 상기 시각 반사율은, 정반사광을 포함하는 모든 반사광을 측정하여 얻어진다. 즉, 상기 시각 반사율은, 이른바 SCI(Specular Component Include) 방식에 의해 측정된다. 이 방법은, 피측정물의 표면 상태에 의한 영향을 받기 어렵기 때문에, 미경화된 층의 시각 반사율을 측정할 수 있다.
- [0123] 적층 필름의 상기 시각 반사율은, 구체적으로는, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0124] 투명 지지 기재의, 코팅층과는 반대측의 면에, 흑색 도료(예를 들면, 품명: CZ-805 BLACK(닛코 비스사제))를, 바 코터를 이용하여, 건조 막 두께가 3μm 이상 6μm 이하가 되도록 도포한다. 그 후, 실온 환경하에서 5시간 방치하여 건조시키는 것에 의해, 평가 샘플 M을 작성한다.
- [0125] 얻어진 평가 샘플 M의 코팅층층으로부터, 분광 색채계(예를 들면, 닛폰 덴쇼쿠 공업사제의 SD7000)를 이용하여, 380nm 이상 780nm 이하의 파장 영역에 있어서의 SCI 방식에 의한 시각 반사율을 측정한다.
- [0126] 성형체의 상기 시각 반사율은, 이하와 같이 해서 측정할 수 있다.
- [0127] 상기에서 작성된 평가 샘플 M에, 적산 광량 150mJ/cm² 초과(예를 들면, 적산 광량 1500mJ/cm²)의 활성 에너지를 조사하는 것에 의해, 평가 샘플 N을 작성한다. 얻어진 평가 샘플 N의 코팅층층으로부터, 상기과 마찬가지로 해서 시각 반사율을 측정한다.
- [0128] <두께>
- [0129] 코팅층의 두께는, 2μm 초과인 한, 특별히 한정되지 않는다. 비교적 높은 볼록부의 형성이 용이한 점에서, 코팅층의 두께는, 3μm 이상이 바람직하고, 5μm 이상이 보다 바람직하다. 용이하게 경화되는 점에서, 코팅층의 두께는, 20μm 이하가 바람직하고, 15μm 이하가 보다 바람직하다. 코팅층의 두께는, 예를 들면, 3μm 이상 20μm 이하이다. 코팅층이 복수의 층을 포함하는 경우, 코팅층의 두께는, 이들 두께의 합계이다.
- [0130] 하드코트층의 두께는, 상기의 코팅층의 두께와 동일한 범위를 취할 수 있다. 기능층의 1층당의 두께는, 예를 들면, 5nm 이상 300nm 이하이고, 10nm 이상 200nm 이하이다.
- [0131] 코팅층의 두께는, 그 단면으로부터 구해진다. 구체적으로는, 적층 필름으로부터 10mm×10mm의 시험편을 잘라낸다. 마이크로톰을 이용하여, 시험편으로부터 단면을 관찰하기 위한 절편을 작성한다. 얻어진 절편을 레이저 현미경 혹은 투과형 전자 현미경으로 관찰하고, 임의의 10점에 있어서의 코팅층의 두께를 측정한다. 이들의 평균값을 코팅층의 두께로 한다. 투명 지지 기재의 두께도 마찬가지로 해서 구해진다. 마이크로톰으로서, 예를 들면, Leica Microsystems사제, RM2265가 이용된다. 레이저 현미경으로서, 예를 들면, KEYENCE사제, VK8700이 이용된다.

- [0132] (수지 조성물)
- [0133] 수지 조성물은, 활성 에너지선 경화성의 모노머, 올리고머 및 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 활성 에너지선은 특별히 한정되지 않고, 자외선, 전자선, α 선, β 선, γ 선 등의 전리 방사선이어도 된다. 이하, 활성 에너지선 경화성의 모노머, 올리고머 및 폴리머를, 수지 성분이라고 총칭하는 경우가 있다. 수지 조성물에 의해, 중합률, 코팅층 및 경화 수지층의 압입 정도 H를 제어할 수 있다.
- [0134] 코팅층이 복수의 층을 구비하는 경우, 각 층을 형성하는 수지 성분은, 동일해도 되고, 상이해도 된다. 그 중에서도, 각 층은, 동일 혹은 동종의 수지 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 각 층의 밀착성이 향상되어, 층간의 박리가 생기기 어려워지기 때문이다.
- [0135] 일 태양에 있어서, 수지 조성물은, 중합성 폴리머를 포함한다. 중합성 폴리머에 의해, 코팅층에는 경화성과 함께 저택성이 부여되기 쉬워진다.
- [0136] 다른 태양에 있어서, 수지 조성물은, 중합성 및 비중합성의 폴리머(이상, 폴리머라고 총칭하는 경우가 있다.)의 적어도 한쪽과, 중합성의 모노머 및 올리고머의 적어도 한쪽을 포함한다. 폴리머에 의해, 코팅층에는 저택성이 부여되기 쉬워진다. 또한, 부형성이 향상되기 쉬워진다. 중합성의 모노머 및 올리고머의 적어도 한쪽과 함께 폴리머를 배합하는 것에 의해, 중합률의 차(=|PB-PA|)가 15.0% 이상이 되도록 조정하기 쉬워진다. 그 결과, 형상 유지성은 더 향상되기 쉬워진다.택성의 제어가 용이해지는 점에서, 수지 조성물은, 중합성 폴리머 및 비중합성 폴리머의 쌍방과, 중합성의 모노머 및 올리고머의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0137] <비중합성 폴리머>
- [0138] 비중합성 폴리머는, 중합성 불포화기를 함유하지 않는 폴리머이다.
- [0139] 비중합성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 5,000 이상이다.택성의 관점에서, 비중합성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 10,000 이상이 바람직하다. 비중합성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 200,000 이하여도 되고, 100,000 이하가 바람직하며, 80,000 이하가 보다 바람직하다.
- [0140] 비중합성 폴리머로서는, 예를 들면, 유레테인 수지, 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 에폭시 수지를 들 수 있다.투명성,택성,물성,내구성의 관점에서,아크릴 수지가 바람직하다.
- [0141] <중합성 폴리머>
- [0142] 중합성 폴리머는, 중합성 불포화기를 함유하는 폴리머이다.
- [0143] 중합성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 5,000 이상이다.택성의 관점에서, 중합성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 10,000 이상이 바람직하다. 비중합성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 200,000 이하여도 되고, 100,000 이하가 바람직하며, 80,000 이하가 보다 바람직하다.
- [0144] 중합성 폴리머는, 탄소-탄소 결합, 에터 결합, 유레아 결합, 에스터 결합, 유레테인 결합 등을 포함하는 폴리머쇄를 주쇄로서 포함하고, 중합성 불포화기를 측쇄 혹은 말단기로서 포함한다.투명성의 관점에서,탄소-탄소 결합을 포함하는 폴리머쇄가 바람직하다.부형성의 관점에서, 유레테인 결합을 포함하는 폴리머쇄가 바람직하다.
- [0145] 중합성 불포화기는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 5 이상 포함된다. 중합성 불포화기는 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 중합성 불포화기로서, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기가 바람직하다.
- [0146] 바람직한 중합성 폴리머로서는, 구체적으로는, 유레테인 (메트)아크릴레이트 폴리머, 아크릴 (메트)아크릴레이트 폴리머를 들 수 있다.
- [0147] 유레테인 (메트)아크릴레이트 폴리머는, 예를 들면, (1) 분자 내에 말단 아이소사시아네이트기를 갖는 폴리아이소사시아네이트 화합물에, 수산기 및 아크릴로일기(또는 메타크릴로일기)를 갖는 화합물을 부가 반응시키는 방법, 또는 (2) 폴리아이소사시아네이트 화합물과 폴리올을 반응시켜 얻어지는 폴리유레테인 폴리올에, 아이소사시아네이트기 함유 (메트)아크릴레이트 모노머를 반응시키는 방법에 의해 조제할 수 있다.
- [0148] 폴리아이소사시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 2,4-톨릴렌 다이아이소사시아네이트, 2,6-톨릴렌 다이아이소사시아네이트, 1,3-자일렌 다이아이소사시아네이트, 1,4-자일렌 다이아이소사시아네이트, 자일릴렌 다이아이소사시아네이트, 1,5-나프탈렌 다이아이소사시아네이트, m-페닐렌 다이아이소사시아네이트, p-페닐렌 다이아이소

사이아네이트, 다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이벤질 다이아이소사이아네이트, 아이소포론 다이아이소사이아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트, 다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이아네이트, 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트, 2,4,4-트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트 혹은 이들 다이아이소사이아네이트 화합물 중 방향족의 아이소사이아네이트류를 수첨하여 얻어지는 다이아이소사이아네이트 화합물(예를 들면, 수첨 자일릴렌 다이아이소사이아네이트, 수첨 다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트 등의 다이아이소사이아네이트 화합물), 트라이페닐메테인 트라이아이소사이아네이트, 다이메틸렌트라이페닐 트라이아이소사이아네이트 등과 같은 2가 혹은 3가의 폴리아이소사이아네이트 화합물, 및, 이들의 다이아이소사이아네이트의 바이우레트 타입 부가물이나 아이소사이아누레이트환 타입 부가물을 들 수 있다.

- [0149] 상기의 방법 (1)에 있어서의 수산기 및 아크릴로일기(또는 메타크릴로일기)를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 다이(메트)아크릴레이트, 및 이들에 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, ϵ -카프로락톤, γ -부티로락톤 등을 부가하여 얻어지는 알킬렌 옥사이드 변성 또는 락톤 변성의 화합물을 들 수 있다.
- [0150] 상기의 방법 (2)에 있어서의 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 부틸렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 1,6-헥세인다이올, 트라이메틸올프로페인, 글리세린, 펜타에리트리톨, 폴리카프로락톤 다이올, 폴리에스터 폴리올, 폴리에터 폴리올을 들 수 있다.
- [0151] 상기의 방법 (2)에 있어서의 아이소사이아네이트기 함유 (메트)아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들면, 아이소사이아네이트에틸 아크릴레이트, 아이소사이아네이트프로필 아크릴레이트, 또 하이드록시에틸 아크릴레이트 등의 활성 수소 함유 중합성 모노머에 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트 등의 폴리아이소사이아네이트 화합물을 부가하여 이루어지는 불포화 화합물을 들 수 있다.
- [0152] 유레테인 (메트)아크릴레이트 폴리머는, 유레아 결합을 갖는 유레테인 유레아 (메트)아크릴레이트 폴리머여도 된다. 유레테인 유레아 (메트)아크릴레이트 폴리머는, 예를 들면, 상기의 방법 (2)에 있어서의 폴리올에 더하여 폴리아민을 병용하는 것에 의해 조제할 수 있다.
- [0153] 아크릴 (메트)아크릴레이트 폴리머는, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 함유하는 아크릴 폴리머이다. 구체적으로는, 글라이시딜 메타크릴레이트를 공중합한 아크릴 수지에 (메트)아크릴산을 부가한 화합물, 2-아크릴로일옥시에틸 아이소사이아네이트를 공중합한 아크릴 수지에 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트나 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트 등을 부가한 화합물, 수산기 함유 모노머를 공중합한 아크릴 수지에 2-아크릴로일옥시에틸 아이소사이아네이트를 부가한 수지를 들 수 있다.
- [0154] 폴리머는, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용된다.
- [0155] 하드코트층을 형성하는 수지 조성물(이하, 수지 조성물 HC라고 칭하는 경우가 있다.)에 있어서, 폴리머의 함유량은, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상이 바람직하고, 10질량부 이상이 보다 바람직하며, 15질량부 이상이 특히 바람직하다. 수지 조성물 HC에 있어서, 폴리머의 함유량은, 85질량부 이하가 바람직하고, 60질량부 이하가 보다 바람직하며, 45질량부 이하가 특히 바람직하다. 수지 조성물 HC에 있어서의 폴리머의 함유량은, 예를 들면, 5질량부 초과 85질량부 이하이다. 중합성 폴리머와 비중합성 폴리머의 배합비는 특별히 한정되지 않는다.
- [0156] 광간섭층을 형성하는 수지 조성물(이하, 수지 조성물 R이라고 칭하는 경우가 있다.)에 있어서, 폴리머의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 초과가 바람직하고, 10질량부 이상이 보다 바람직하며, 15질량부 이상이 특히 바람직하다. 폴리머의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 85질량부 이하가 바람직하고, 60질량부 이하가 보다 바람직하며, 25질량부 이하가 특히 바람직하다. 수지 조성물 R에 있어서의 폴리머의 함유량은, 예를 들면, 5질량부 초과 85질량부 이하이다. 중합성 폴리머와 비중합성 폴리머의 배합비는 특별히 한정되지 않는다.
- [0157] <중합성 올리고머>
- [0158] 중합성 올리고머는, 중합성 불포화기를 함유하는 올리고머이다.
- [0159] 중합성 올리고머의 중량 평균 분자량은, 500 이상 5,000 미만이다. 중합성 올리고머의 중량 평균 분자량은, 2,000 이상이어도 된다.
- [0160] 중합성 올리고머는, 분자량 이외에, 중합성 폴리머와 마찬가지로의 구성을 갖는다. 중합성 올리고머는, 탄소-탄

소 결합, 에터 결합, 유레아 결합, 에스터 결합, 유레테인 결합 등을 포함하는 올리고머쇄를 주쇄로서 포함하고, 중합성 불포화기를 측쇄 혹은 말단기로서 포함한다. 투명성의 관점에서, 탄소-탄소 결합을 포함하는 올리고머쇄가 바람직하다. 부형성의 관점에서, 유레테인 결합을 포함하는 올리고머쇄가 바람직하다.

- [0161] 중합성 불포화기는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 5 이상 포함된다. 중합성 불포화기는 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 중합성 불포화기로서, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기가 바람직하다.
- [0162] 바람직한 중합성 올리고머로서는, 구체적으로는, 유레테인 (메트)아크릴레이트 올리고머, 아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머를 들 수 있다.
- [0163] 상기 유레테인 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머는 각각, 유레테인 (메트)아크릴레이트 폴리머 및 아크릴 (메트)아크릴레이트 폴리머와 마찬가지로 해서 조제된다.
- [0164] 중합성 올리고머는, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용된다.
- [0165] 중합성 올리고머 또는 중합성 폴리머로서, 시판품을 이용해도 된다. 시판되고 있는 유레테인 (메트)아크릴레이트 올리고머 또는 폴리머로서는, 예를 들면, 닛폰 가야쿠 주식회사제의 DPHA-40H, UX-5000, UX-5102D20, UX-5103D, UX-5005, UX-3204, UX-4101, UXT-6100, UX-6101, UX-8101, UX-0937, UXF-4001-M35, UXF-4002; 교에이샤 화학 주식회사제의 UF-8001G, UA-510H; 다이셀 올렉스 주식회사제의 EBECRYL 244, EBECRYL 284, EBECRYL 8402, EBECRYL 8807, EBECRYL 264, EBECRYL 265, EBECRYL 9260, EBECRYL 8701, EBECRYL 8405, EBECRYL 1290, EBECRYL 5129, EBECRYL 220, KRM 8200, KRM 7804, KRM 8452; 미쓰비시 케미컬 주식회사제의 UV-1700B, UV-6300B, UV-7600B, UV-7640B, UV-7650B, UV-3520EA, UV-7000B, 자광 UV-AF305A; 알케마사제의 CN-9001, CN-9004, CN-9005, CN-965, CN-9178, CN-9893, CN-9782, CN-964, CN-9013, CN-9010; 신나카무라 화학 공업 주식회사제의 U-10PA, U-10HA, UA-33A, UA-53H, UA-32P, U-15HA, UA-122P, UA-160TM, UA-31F, UA-7100, UA-4200, UA-4400; 네가미 공업 주식회사제의 아트 레진 UN-3320HA, 아트 레진 UN-3320HB, 아트 레진 UN-3320HC, 아트 레진 UN-3320HS, 아트 레진 H-7M40, 아트 레진 UN-904, 아트 레진 UN-904M, 아트 레진 UN-901T, 아트 레진 UN-905, 아트 레진 UN-951, 아트 레진 UN-952, 아트 레진 UN-953, 아트 레진 UN-954, 아트 레진 UN-906, 아트 레진 UN-906S, 아트 레진 UN-907, 아트 레진 UN-908, 아트 레진 UN-333, 아트 레진 UN-5507, 아트 레진 UN-6300, 아트 레진 UN-6301, 아트 레진 UN-7600, 아트 레진 UN-7700, 아트 레진 UN-9000PEP, 아트 레진 UN-9200, 아트 레진 UN-904UREA, 아트 레진 UN-H7UREA 등을 이용할 수 있다.
- [0166] 시판되고 있는 아크릴 (메트)아크릴레이트 올리고머 또는 폴리머로서는, 예를 들면, DIC 주식회사제, 유니덱 V-6840, 유니덱 V-6841, 유니덱 V-6850, 유니덱 EMS-635, 유니덱 WHV-649; 히타치 가세이 주식회사제, 히타로이드 7975, 히타로이드 7977, 히타로이드 7988, 히타로이드 7975D; 네가미 공업 주식회사제, 아트 큐어 RA-3969MP, 아트 큐어 RA-3960PG, 아트 큐어 RA-3602MI, 아트 큐어 OAP-5000, 아트 큐어 OAP-2511, 아트 큐어 AHC-9202MI80, 아트 큐어 RA-3704MB, 아트 큐어 RA-3953MP, 아트 큐어 RA-4101, 아트 큐어 MAP-4000, 아트 큐어 MAP2801 등을 이용할 수 있다.
- [0167] <중합성 모노머>
- [0168] 중합성 모노머는, 중합성 불포화기를 함유하는 모노머이다.
- [0169] 중합성 모노머의 분자량은 특별히 한정되지 않는다. 중합성 모노머의 중합성 불포화기 당량은, 50g/eq. 이상이어도 되고, 200g/eq. 이하여도 된다.
- [0170] 중합성 모노머는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 5 이상의 중합성 불포화기를 갖는다. 중합성 불포화기로서는, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기가 바람직하게 예시된다. 바람직한 중합성 모노머는, 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머이다.
- [0171] 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머는, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 탈수 반응, 혹은 다가 알코올과 (메트)아크릴산 에스터의 에스터 교환 반응에 의해, 조제할 수 있다.
- [0172] 중합성 불포화기 당량이 50g/eq. 이상 200g/eq. 이하인 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 (200) 다이(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 1,4-부테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이옥세인 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화(2) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화(3) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡시화(4) 비스페놀 A 다이(메트)아크

릴레이트, 에톡시화(10) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭시화(3) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데케인 다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌 다이(메트)아크릴레이트 등의 2작용 (메트)아크릴레이트 모노머; 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡시화(3) 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 에톡시화(6) 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 에톡시화(9) 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 프로폭시화(3) 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 프로폭시화(6) 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 프로폭시화(9) 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡시화(4) 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡시화(8) 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소사시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성(1) 트리스(2-하이드록시에틸)아이소사시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성(3) 트리스(2-하이드록시에틸)아이소사시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트 등의 3작용 (메트)아크릴레이트 모노머; 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 트라이펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이트라이메틸올프로페인 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡시화(4) 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에톡시화(8) 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등의 4작용 (메트)아크릴레이트 모노머; 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 트라이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트 등의 5작용 (메트)아크릴레이트 모노머; 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트라이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 6작용 (메트)아크릴레이트 모노머; 트라이펜타에리트리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트라이펜타에리트리톨 옥타(메트)아크릴레이트 등의 7작용 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 들 수 있다.

[0173] 중합성 모노머는, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용된다.

[0174] 수지 조성물 HC에 있어서, 중합성 올리고머의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상 95질량부 이하이다. 중합성 모노머의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상 95질량부 이하이다. 중합성 모노머 및/또는 중합성 올리고머의 합계의 함유량은, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상이 바람직하고, 10질량부 이상이 보다 바람직하다. 중합성 모노머 및/또는 중합성 올리고머의 합계의 함유량은, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 95질량부 이하가 바람직하며, 70질량부 이하가 보다 바람직하다. 수지 조성물 HC에 있어서의 중합성 모노머 및/또는 중합성 올리고머의 합계의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상 95질량부 이하이다.

[0175] 수지 조성물 R에 있어서, 중합성 올리고머의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상 85질량부 이하이다. 중합성 모노머의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상 85질량부 이하이다. 중합성 모노머 및/또는 중합성 올리고머의 합계의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상이 바람직하고, 10질량부 이상이 보다 바람직하며, 13질량부 이상이 특히 바람직하다. 중합성 모노머 및/또는 중합성 올리고머의 합계의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 85질량부 이하가 바람직하고, 60질량부 이하가 보다 바람직하다. 수지 조성물 R에 있어서의 중합성 모노머 및/또는 중합성 올리고머의 합계의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 5질량부 이상 85질량부 이하이다.

[0176] <투광성 미립자>

[0177] 수지 조성물은, 필요에 따라서 투광성 미립자를 포함한다. 투광성 미립자에 의해, 경화 후의 코팅층(경화 수지층)의 안티글레어성 및 경도가 보다 향상되기 쉽다. 투광성 미립자의 평균 입자경은, 예를 들면 1.0 μm 이상 10 μm 이하이고, 0.5 μm 이상 10 μm 이하여도 된다. 평균 입자경은, 레이저 회절식 입도 분포계에 의해 측정되는 체적 환산의 적산이 50%가 되는 입자경(D50)을 말한다. 투광성 미립자는, 투명 또는 반투명이다. 반투명이라는 것은, 구체적으로는, JIS K 7361-1에 준거하는 방법에 의해 측정되는 전광선 투과율이, 30% 이상 40% 미만인 것을 말한다.

[0178] 투광성 미립자는, 유기 미립자여도 되고, 무기 미립자여도 된다. 투광성 미립자로서 시판품을 이용해도 된다. 시판되고 있는 투광성 미립자로서는, 예를 들면, 세키스이 화성품공업 주식회사제의 테크폴리머 SSX 시리즈(스타이렌-아크릴 공중합체 미립자), 소켄 화학 주식회사제 케미스노 SX 시리즈(스타이렌 중합체 미립자), 케미스노 MX 시리즈(아크릴 중합체 미립자), 주식회사 닛폰 쇼쿠바이제 시호스타 KE-P, KE-S 시리즈(실리카 미립자), 솔리오스타 RA(실리콘-아크릴 공중합체 미립자), 에포스타 S12(멜라민 중합체 미립자), 에포스타 MA 시리즈(스타이렌-아크릴 공중합체 미립자), 아크릴 공중합체 미립자, 닛코 리카 주식회사제 MSP 시리즈, NH 시리즈(실리

콘 미립자), 신닛폰 주금 매트리어얼즈 주식회사제 AZ 시리즈, AY 시리즈(알루미나 미립자)를 들 수 있다. 그 중에서도, 테크폴리머 SSX 시리즈(스타이렌-아크릴 공중합체 미립자) 케미스노 SX 시리즈(스타이렌 중합체 미립자), 에포스타 MA 시리즈(스타이렌-아크릴 공중합체 미립자)가 바람직하다.

[0179] <필러>

[0180] 수지 조성물은, 필요에 따라서 필러를 포함한다. 필러에 의해, 코팅층의 경화에 의한 체적 수축이 완화된다. 필러에 의해, 경화 후의 코팅층의 내찰상성이 향상된다.

[0181] 필러의 1차 입자경은, 투명성 및 안정성의 관점에서, 5nm 이상 1,000nm 이하가 바람직하고, 500nm 이하가 보다 바람직하며, 100nm 이하가 특히 바람직하다. 1차 입자경은, 단면 전자 현미경의 화상으로부터, 화상 처리 소프트웨어를 이용하여 측정된다.

[0182] 필러는, 유기 미립자여도 되고, 무기 미립자여도 된다. 그 중에서도, 무기 미립자가 바람직하다. 무기 미립자로서는, 예를 들면, 실리카(SiO_2) 입자, 알루미나 입자, 타이타니아 입자, 산화 주석 입자, 안티모니 도프 산화 주석(약칭: ATO) 입자, 인 도프 산화 주석 입자, 산화 아연 입자, 산화 타이타늄에 은을 담지한 입자, 실리카·알루미나 입자에 은을 담지한 입자, 유리에 복금속(은·아연·구리) 이온을 담지한 입자, 아이오딘화 구리 입자를 들 수 있다. 그 중에서도, 비용 및 안정성의 관점에서, 실리카 입자 및 알루미나 입자가 보다 바람직하다. 필러의 표면은, (메트)아크릴로일기 등의 불포화기에 의해 수식되어 있는 것이 바람직하다.

[0183] 필러로서, 시판품을 이용해도 된다. 시판되고 있는 실리카 입자(콜로이달 실리카)로서는, 예를 들면, 닛산 화학 공업 주식회사제의 IPA-ST, MEK-STM, IBK-ST, PGM-ST, XBA-ST, MEK-AC-2101, MEK-AC-2202, MEK-AC-4101 및 MIBK-SD, 후소 화학 공업 주식회사제의 PL-1-IPA, PL-1-TOL, PL-2-IPA, PL-2-MEK 및 PL-3-TOL, 닛키 촉매 화성 주식회사제의 OSCAL 시리즈 및 ELECOM 시리즈, 빅케미 재팬사제의 NANOBYK-3605를 들 수 있다. 시판되고 있는 알루미나 입자로서는, 예를 들면, 스미토모 오사카 시멘트 주식회사제의 AS-150I, AS-150T, 빅케미 재팬사제의 NANOBYK-3601, NANOBYK-3602, NANOBYK-3610을 들 수 있다.

[0184] 시판되고 있는 인 도프 산화 주석 입자로서는, 예를 들면, 닛산 화학 주식회사제의 HX-204 IP, CIK 나노텍사제의 PTOGPM15WT%-N09를 들 수 있다. 산화 타이타늄에 은을 담지한 입자로서는, 예를 들면, 닛키 촉매 화성사제의 ATOMY BALL-(S)를 들 수 있다. 실리카-알루미나 입자에 은을 담지한 입자로서는, 예를 들면, 닛키 촉매 화성사제의 ATOMY BALL-(UA), ELCOM NU-1023SIV, ELCOM NU-1024SIV를 들 수 있다. 실리카 입자에 은 담지시킨 입자로서는, 예를 들면, 이시즈카 가라스사제의 이온 퓨어 ZAF HS를 들 수 있다. 아이오딘화 구리 입자로서는, 예를 들면, NBC 메시테크사제의 Cufitec BE4-ANA01, AA1-ANA01, BB2-ANA01, BD3-ANA01을 들 수 있다.

[0185] 수지 조성물 HC에 있어서, 필러의 함유량은, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 60질량부 이하가 바람직하고, 30질량부 이하가 보다 바람직하며, 15질량부 이하가 특히 바람직하다. 필러의 함유량은, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 1질량부 이상이 보다 바람직하며, 3질량부 이상이 특히 바람직하다. 수지 조성물 HC에 있어서의 필러의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 HC의 고형분 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상 60질량부 이하이다.

[0186] 수지 조성물 R에 있어서, 필러의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 1질량부 이상이 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 바람직하며, 7질량부 이상이 특히 바람직하다. 필러의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 90질량부 이하가 바람직하다. 수지 조성물 R에 있어서의 필러의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 1질량부 이상 90질량부 이하이다.

[0187] <광중합 개시제>

[0188] 수지 조성물은, 필요에 따라서 광중합 개시제를 포함한다. 광중합 개시제의 배합량은, 수지 조성물의 고형분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상 10질량부 이하가 바람직하고, 1질량부 이상 10질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0189] 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 알킬페논계 광중합 개시제, 아실포스핀 옥사이드계 광중합 개시제, 타이타노센계 광중합 개시제, 옥심 에스터계 중합 개시제를 들 수 있다.

[0190] 알킬페논계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피온일)-벤질]페닐}-2-메틸-프로판-1-온,

2-메틸-1-(4-메틸싸이오페닐)-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1, 2-(다이메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모폴린일)페닐]-1-뷰탄온을 들 수 있다.

[0191] 아실포스핀 옥사이드계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀 옥사이드, 2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트라이페닐벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드 등의 모노 아실포스핀 옥사이드; 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸포스핀 옥사이드 등의 비스아실포스핀 옥사이드를 들 수 있다.

[0192] 타이타노센계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 비스(n 5-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)-비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)타이타늄을 들 수 있다. 옥심 에스터계 중합 개시제로서는, 예를 들면, 1,2-옥테인다이온, 1-[4-(페닐싸이오)-,2-(0-벤조일옥심)], 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-,1-(0-아세틸옥심), 옥시페닐아세트산, 2-[2-옥소-2-페닐아세톡시에톡시]에틸 에스터, 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 에스터를 들 수 있다.

[0193] 광중합 개시제는, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용된다.

[0194] 그 중에서도, 장파장 영역, 예를 들면 370nm 이상의 파장 영역에 흡수 파장을 갖는 광중합 개시제가 바람직하다. 이와 같은 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 상기의 아실포스핀 옥사이드계 광중합 개시제를 들 수 있다. 2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐포스핀 옥사이드는, IGM Resins B.V.사로부터 Omnirad TPO H로서 시판되고 있다. 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드는, IGM Resins B.V.사로부터 Omnirad 819로서 시판되고 있다.

[0195] 코팅층을 반경화시키는 온화한 경화 조건에서 활성 에너지선이 조사되는 경우, 코팅층의 내부에서는 경화 반응은 진행되기 어렵기 때문에, 원하는 경도가 얻어지기 어렵다. 장파장 영역에 흡수 파장을 갖는 광중합 개시제를 이용하는 것에 의해, 코팅층의 내부에 있어서의 경화 반응이 촉진된다.

[0196] <용매>

[0197] 수지 조성물은, 필요에 따라서 용매를 포함한다. 용매는 특별히 한정되지 않고, 조성물 중에 포함되는 성분, 도포되는 기재의 종류 및 조성물의 도포 방법 등에 따라서 적시 선택된다. 용매로서는, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족계 용매; 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤계 용매; 다이에틸 에터, 아이소프로필 에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터, 아니솔, 페넨톨 등의 에터계 용매; 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 아세트산 아이소프로필, 에틸렌 글라이콜 디아세테이트 등의 에스터계 용매; 다이메틸폼아마이드, 다이에틸폼아마이드, N-메틸 피롤리돈 등의 아마이드계 용매; 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 뷰틸 셀로솔브 등의 셀로솔브계 용매; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로필 알코올, 뷰탄올, 아이소부틸 알코올 등의 알코올계 용매; 다이클로로메테인, 클로로폼 등의 할로젠계 용매를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용된다. 그 중에서도, 에스터계 용매, 에터계 용매, 알코올계 용매 및 케톤계 용매가 바람직하다.

[0198] <굴절률 저하 성분>

[0199] 수지 조성물 R은, 광간섭층의 굴절률을 저하시키는 굴절률 저하 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 굴절률 저하 성분은, 예를 들면 입자상이다(이하, 굴절률 저하 입자라고 칭하는 경우가 있다.).

[0200] 굴절률 저하 성분으로서, 예를 들면, 중공상 실리카 미립자를 들 수 있다. 중공상 실리카 미립자는, 광간섭층의 강도를 유지하면서, 그 굴절률을 낮출 수 있다. 중공상 실리카 미립자는, 내부에 기체가 충전된 구조 및/또는 기체를 포함하는 다공질 구조체이다. 굴절률은, 기체의 점유율에 반비례해서 저하된다. 그 때문에, 중공상 실리카 미립자는, 실리카 미립자의 본래의 굴절률에 비해, 낮은 굴절률을 갖는다. 중공상 실리카 미립자로서는, 예를 들면, 스투리아 4320(닛키 촉매사제)을 들 수 있다.

[0201] 굴절률 저하 성분으로서, 내부 및/또는 표면의 적어도 일부에, 나노포러스 구조가 형성되는 실리카 미립자를 이용해도 된다. 나노포러스 구조는, 실리카 미립자의 형태, 구조, 응집 상태, 도막의 내부에서의 분산 상태에 따라서 형성된다. 굴절률 저하 성분으로서, 중공상 아크릴 미립자를 이용해도 된다. 중공상 아크릴 미립자로서는, 예를 들면, 세키스이 가세이 공업사제 XX-5952Z, XX-5966Z, XX-6061Z를 들 수 있다.

[0202] 굴절률 저하 입자의 체적 평균 입자경은, 50nm 이상 200nm 이하가 바람직하다. 체적 평균 입자경은, 1차 입자

경이다.

- [0203] 굴절률 저하 성분의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 35질량부 이상이 바람직하고, 37.5질량부 이상이 보다 바람직하다. 굴절률 저하 성분의 함유량은, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 75질량부 이하가 바람직하고, 60질량부 이하가 보다 바람직하다. 이에 의해, 경화된 공간섭층은, 우수한 반사 방지성을 발휘하기 쉽다. 굴절률 저하 성분의 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물 R의 고형분 100질량부에 대해서, 35질량부 이상 75질량부 이하이다.
- [0204] <기타>
- [0205] 수지 조성물은, 필요에 따라서 여러 가지 첨가제를 포함한다. 첨가제로서는, 예를 들면, 대전 방지제, 가소제, 계면활성제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 표면 조정제, 레벨링제 및 광안정제(예를 들면, 힌더드 아민계 광안정제(HALS)), 항균제, 항곰팡이제, 항바이러스제, 방오제를 들 수 있다. 특히, 항균제, 항곰팡이제, 항바이러스제, 방오제는, 최외층을 형성하는 수지 조성물(예를 들면, 수지 조성물 R)에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0206] [보호 필름]
- [0207] 적층 필름은, 코팅층의 외표면측에, 보호 필름을 갖고 있어도 된다. 보호 필름은, 코팅층 및 적층 필름을 보호함과 함께, 수지 조성물 R을 필름상으로 성형하기 위한 이형지로서 기능한다. 보호 필름은, 수지 조성물 R이 도포되는 면에 점착층이나 이형층을 가져도 된다.
- [0208] 당 분야에 있어서 공지인 보호 필름이, 특별히 제한되는 일 없이 이용된다. 보호 필름은, 무색이어도 되고, 유색이어도 된다. 보호 필름은, 투명해도 된다.
- [0209] 보호 필름의 두께는, 특별히 한정되지 않는다. 보호 필름의 두께는, 20 μm 이상 100 μm 이하여도 된다. 이에 의해, 코팅층의 보호 효과가 높아지기 쉽다. 보호 필름의 두께는, 25 μm 이상이 바람직하고, 30 μm 이상이 보다 바람직하고, 33 μm 이상이 더 바람직하며, 35 μm 이상이 특히 바람직하다. 보호 필름의 두께는, 85 μm 이하가 바람직하고, 80 μm 이하가 보다 바람직하며, 65 μm 이하가 더 바람직하다. 보호 필름의 두께는, 점착층의 두께를 포함하지 않는 값이다.
- [0210] 보호 필름은, 예를 들면 수지제이다. 수지 필름으로서는, 폴리에틸렌 필름 및 폴리프로필렌 필름(무연신 폴리프로필렌 필름(CPP 필름) 및 2축 연신 폴리프로필렌 필름(OPP 필름)을 포함한다) 등의 폴리올레핀 필름, 이들 폴리올레핀을 변성하고, 추가적인 기능을 부가한 변성 폴리올레핀 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리락트산 등의 폴리에스터 필름, 폴리스타이렌 필름, AS 수지 필름 및 ABS 수지 필름 등의 폴리스타이렌계 수지 필름, 나일론 필름, 폴리아마이드 필름, 폴리염화 바이닐 필름 및 폴리염화 바이닐리덴 필름, 폴리메틸렌 필름을 들 수 있다.
- [0211] 그 중에서도, 폴리에틸렌 필름, 폴리스타이렌 필름, 변성 폴리올레핀 필름, 폴리메틸렌 필름, OPP 필름 및 CPP 필름으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 특히, 두께 30 μm 이상 100 μm 이하의 폴리에틸렌 필름, 폴리스타이렌 필름, 변성 폴리올레핀 필름, 폴리메틸렌 필름, OPP 필름 및 CPP 필름으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0212] 수지 필름에는, 필요에 따라서, 대전 방지제, 자외선 방지제 등의 첨가제가 첨가되어 있어도 된다. 수지 필름의 표면은, 코로나 처리 혹은 저온 플라즈마 처리가 실시되어 있어도 된다.
- [0213] 도 1은, 본 실시형태에 따른 적층 필름을 모식적으로 나타내는 단면도이다. 적층 필름(10)은, 투명 지지 기재(11)와 그 한쪽 주면에 배치된 코팅층(12)을 구비한다.
- [0214] 적층 필름의 제조 방법
- [0215] 본 실시형태에 따른 적층 필름은, 예를 들면, 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물을 도포하는 도포 공정과, 수지 조성물에 5mJ/cm² 이상 150mJ/cm² 이하의 활성 에너지선을 조사하여, 반경화 상태의 수지 조성물에 의해 형성되는 코팅층을 얻는 제 1 조사 공정을 구비하는 방법에 의해 제조된다.
- [0216] 도 2는, 본 실시형태에 따른 적층 필름의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.
- [0217] (1) 도포 공정(S11)
- [0218] 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에, 활성 에너지선 경화성의 수지 조성물(예를 들면, 상기의 수지 조성물

HC)을 도포한다. 이에 의해, 미경화된 코팅층이 형성된다.

- [0219] 수지 조성물은, 공지된 수법에 의해 조제된다. 수지 조성물은, 예를 들면, 페인트 셰이커, 믹서, 디스퍼션 등의 통상 이용되는 혼합 장치를 이용하여, 각 성분을 혼합하는 것에 의해 조제된다.
- [0220] 수지 조성물의 도포 방법은, 수지 조성물의 성상 등에 따라서 적절히 선택된다. 도포 방법으로서, 예를 들면 딥 코팅법, 에어나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 롤러 코팅법, 바 코팅법, 다이 코팅법, 잉크젯법, 그라비아 코팅법 또는 익스트루전 코팅법을 들 수 있다.
- [0221] 수지 조성물의 도포량은 특별히 한정되지 않는다. 수지 조성물은, 코팅층의 두께가 $2\mu\text{m}$ 초과, 예를 들면 $3\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하가 되도록, 도포된다.
- [0222] (2) 건조 공정(S12)
- [0223] 도포 공정 (1) 후, 제 1 조사 공정 (3) 전에, 도포된 수지 조성물을 건조시켜도 된다. 건조 공정에 의해, 수지 조성물에 포함되는 용제 성분의 적어도 일부가 제거되어, 핸들링성이 향상됨과 함께, 경화의 정도가 제어되기 쉬워진다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않고, 도포량, 용제의 종류 등에 따라서 적절히 설정된다.
- [0224] (3) 제 1 조사 공정(S13)
- [0225] 수지 조성물에 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하의 활성 에너지선을 조사한다. 제 1 조사 공정에 의해, 수지 조성물은 반경화 상태가 되어, 상기의 코팅층이 얻어진다. 제 1 조사 공정에 있어서의 적산 광량에 의해, 수지 조성물의 중합률 나아가서는 코팅층의 압입 정도 H를 제어할 수 있다. 제 1 조사 공정은, 후술하는 요철 형성 공정 전에 행해지면 되고, 프리폼 공정의 전이어도 되고, 후여도 된다.
- [0226] 본 공정에 있어서의 적산 광량은, $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상이어도 되고, $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상이어도 된다. 본 공정에 있어서의 적산 광량은, $130\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하여도 되고, $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하여도 된다. 활성 에너지선의 조사는, 코팅층측에서 행해져도 되고, 투명 지지 기재측에서 행해져도 된다. 활성 에너지선의 조사는, 대기 분위기에서 행해도 되고, 질소 분위기에서 행해도 된다.
- [0227] 코팅층에 있어서, 압입 정도 HB_{2000} 은, 압입 정도 HB_{100} 보다 작다. 또, 압입 정도 HB_{2000} 은 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이다. 그 때문에, 코팅층은, 우수한 부형성을 갖는다. 따라서, 코팅층에 원하는 모양을 부여할 수 있다. 압입 정도 HB_{100} 은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이다. 그 때문에, 코팅층의 표면에 전사된 금형의 모양이 고정밀도로 유지된 채로, 금형으로부터 적층 필름을 박리할 수 있다.
- [0228] 활성 에너지선의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 활성 에너지선은, 중합성의 모노머 혹은 올리고머의 종류에 따라서 적절히 선택된다. 활성 에너지선은 특별히 한정되지 않고, 자외선, 전자선, α 선, β 선, γ 선 등의 전리 방사선이어도 된다. 그 중에서도, 자외선이 바람직하다. 자외선은, 예를 들면, 고압 수은등, 초고압 수은등을 이용하여 조사된다.
- [0229] [복수의 층을 포함하는 코팅층을 구비하는 적층 필름의 제조 방법]
- [0230] 복수의 층(대표적으로는, 반경화된 하드코트층 및 반경화된 광간섭층)을 포함하는 코팅층은, 라미네이트법 혹은 코팅법에 의해 형성된다. 제 1 조사 공정 (3)은, 복수회 행해져도 된다.
- [0231] (라미네이트법)
- [0232] 라미네이트법에서는, 도포 공정 (1)에 따라, 각각 다른 기재 상에 형성된 복수의 층을 첩합(貼合)한다. 건조 공정 (2)는, 층끼리를 첩합하기 전에 임의로 행해진다. 제 1 조사 공정 (3)은, 층끼리를 첩합하기 전에, 각각의 층에 대해서 행해져도 되고, 첩합한 후에 일괄해서 행해져도 된다. 라미네이트법에 의하면, 미경화된 층끼리여도 혼상은 억제되기 쉽다.
- [0233] (코팅법)
- [0234] 코팅법에서는, 도포 공정 (1)에 따라 투명 지지 기재 상에 형성된 층 상에, 다른 층을 형성하는 수지 조성물이 도포된다. 건조 공정 (2)는, 다른 수지 조성물이 도포되기 전에 임의로 행해진다. 혼상 억제의 관점에서, 제 1 조사 공정 (3)은, 다른 수지 조성물이 도포되기 전에, 투명 지지 기재 상에 형성된 층에 대해서 행해지는 것이 바람직하다. 다른 수지 조성물의 도포 후, 이번에는 다른 수지 조성물에 대해서 제 1 조사 공정 (3)이 행해

진다.

[0235] 도 3은, 본 실시형태에 따른 적층 필름의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다. 도 3은, 라미네이트법에 의해 미경화된 하드코트층과 미경화된 광간섭층이 적층된 후, 제 1 조사 공정이 행해지는 실시형태를 나타내고 있다.

[0236] 성형체

[0237] 본 실시형태에 따른 성형체는, 상기의 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 적어도 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층(경화 후의 코팅층)을 구비한다. 경화 수지층의 투명 지지 기재와는 반대측의 주면은, 요철이 형성된 제 1 영역과 그 이외의 제 2 영역을 구비한다. 제 1 영역과 제 2 영역은, 일체적으로 형성되어 있다. 경화 수지층 표면의 연필 경도는, H 이상이다. 성형체는, 미세한 요철과 함께, 입체 형상(3차원 형상)을 갖고 있어도 된다.

[0238] 성형체는, 본 실시형태에 따른 적층 필름의 코팅층에 부분적으로 요철을 부여하고, 경화시키는 것에 의해 형성된다. 경화 수지층은, $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 활성 에너지선이 조사된 코팅층과 마찬가지로의 물성을 갖는다.

[0239] [경화 수지층]

[0240] 경화 수지층은, 미세한 요철이 형성된 제 1 영역과 그 이외의 제 2 영역을 구비한다. 복수의 제 1 영역 및/또는 제 2 영역이 배치되어 있어도 된다.

[0241] 경화 수지층은, 1층이어도 되고, 2층 이상을 포함하고 있어도 된다. 경화 수지층은, 적어도 하드코트층을 포함한다. 일 태양에 있어서, 경화 수지층은, 하드코트층 및 하나 이상의 기능층(대표적으로는, 광간섭층)을 포함한다.

[0242] 성형체는, 예를 들면, 디스플레이의 보호재로서 사용된다. 이 경우, 제 1 영역은, 디스플레이에 대응하도록 배치된다. 제 1 영역은, 성형체의 디스플레이 부분으로서 이해될 수 있다. 요철에 의해, 안티글레어성이 향상된다. 제 1 영역은, 조작 표시부에 대응하도록 배치되어도 된다. 제 2 영역은, 예를 들면 디스플레이의 주위를 둘러싸는 영역(베젤)에 대응하도록 배치된다. 제 2 영역은, 성형체의 베젤 부분으로서 이해될 수 있다. 제 2 영역은, 제 1 영역과는 상이한 질감, 예를 들면 광택감을 구비한다. 그 때문에, 베젤 부분의 의장성이 향상된다.

[0243] 제 1 영역과 제 2 영역은, 일체적으로 형성되어 있다. 즉, 제 1 영역과 제 2 영역은 모두, 1개의 경화 수지층의 표면에 배치되어 있다. 그 때문에, 이 성형체를 이용하는 것에 의해, 심리스 디자인을 실현할 수 있다.

[0244] 경화 수지층 표면의 연필 경도는, H 이상이다. 즉, 경화 수지층은, 높은 경도를 갖고 있다. 그 때문에, 성형체는 내찰상성이 우수함과 함께, 요철은 장기간에 걸쳐서 유지된다. 경화 수지층 표면의 연필 경도는, 2H 이상이 바람직하다. 경화 수지층 표면의 연필 경도는, 요철이 부여되어 있지 않은 영역(예를 들면, 제 2 영역)에 있어서 측정된다. 혹은, 측정용으로 작성된 요철이 부여되어 있지 않은 평활한 경화 수지층의 표면에 있어서 측정된다.

[0245] 볼록부의 높이는 특별히 한정되지 않는다. 안티글레어성의 관점에서, 볼록부의 높이는, 예를 들면, $0.3\mu\text{m}$ 이상 $4.0\mu\text{m}$ 이하여도 되고, $1.0\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하여도 된다. 볼록부의 높이는, 경화 수지층의 두께 방향의 단면으로부터 산출된다. 볼록부의 높이는, 제 1 영역에 형성된 오목부의 가장 낮은 지점에서 볼록부의 가장 높은 점까지의 거리의, 임의의 5점에 있어서의 평균값이다.

[0246] 안티글레어성의 관점에서, 제 1 영역의 10점 평균 거칠기 Rz_{JIS} 는, $0.2\mu\text{m}$ 이상 $1.0\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 10점 평균 거칠기 Rz_{JIS} 는, 예를 들면 레이저 현미경을 이용하여, JIS B0601: 2001의 규정에 준거해서 구해진다. 10점 평균 거칠기 Rz_{JIS} 는, 구체적으로는, 컷오프값 위상 보상 대역 통과 필터를 적용해서 얻은 기준 길이의 거칠기 곡선에 있어서, 가장 높은 산정(山頂)(볼록부)으로부터 높은 순으로 5번째까지의 산 높이의 평균과, 가장 깊은 곡저(谷底)(오목부)로부터 깊은 순으로 5번째까지의 곡 깊이의 평균의 합이다.

[0247] [가식층]

[0248] 성형체는, 추가로 가식층을 구비하고 있어도 된다. 성형체는, 예를 들면, 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층과, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 가식층을 구비한다. 가식층은, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면의 일부에 마련되어도 된다. 가식층은, 모양, 문자 또는 금속 광택 등의 장식을 성형체에 주는 층이다. 가식층에 의해, 성형체의 의장성이 높아진다. 가식층은, 예를 들면, 제 2 영역에 대향

하도록 배치된다. 이때, 가식층은, 제 2 영역을 통해서 시인된다.

- [0249] 가식층으로서는, 예를 들면, 인쇄층 및 증착층의 적어도 하나를 들 수 있다. 인쇄층 및 증착층은 각각, 1 이상의 층이며, 복수의 층을 구비하고 있어도 된다. 가식층의 두께는 특별히 한정되지 않고, 의장성 등에 따라서, 적절히 설정된다.
- [0250] 인쇄층에는, 예를 들면, 나뭇결 모양, 돌결 모양, 옷감의 결 모양, 모래의 결 모양, 기하학 모양, 문자, 전면 솔리드(whole solid)가 그려진다. 인쇄층은, 예를 들면, 바인더 수지와 착색제를 포함하는 착색 잉크에 의해 형성된다. 바인더 수지는 특별히 한정되지 않는다. 바인더 수지로서는, 예를 들면, 염화 바이닐/아세트산 바이닐계 공중합체 등의 폴리바이닐계 수지, 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리우레테인계 수지, 폴리바이닐 아세탈계 수지, 폴리에스터 우레테인계 수지, 셀룰로스 에스터계 수지, 알키드 수지, 염소화 폴리우레탄계 수지를 들 수 있다.
- [0251] 착색제는 특별히 한정되지 않고, 공지된 안료 또는 염료를 들 수 있다. 황색 안료로서는, 예를 들면, 폴리아조 등의 아조계 안료, 아이소인돌리논 등의 유기 안료 또는 타이타늄 니켈 안티모니 산화물 등의 무기 안료를 들 수 있다. 적색 안료로서는, 예를 들면, 폴리아조 등의 아조계 안료, 퀴나크리돈 등의 유기 안료 또는 벵갈라 등의 무기 안료를 들 수 있다. 청색 안료로서는, 예를 들면, 프탈로시아닌 블루 등의 유기 안료 또는 코발트 블루 등의 무기 안료를 들 수 있다. 흑색 안료로서는, 예를 들면, 아닐린 블랙 등의 유기 안료를 들 수 있다. 백색 안료로서는, 예를 들면, 이산화 타이타늄 등의 무기 안료를 들 수 있다.
- [0252] 증착층은, 예를 들면, 알루미늄, 니켈, 금, 백금, 크로뮴, 철, 구리, 인듐, 주석, 은, 타이타늄, 납, 아연 등의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속, 또는 이들의 합금 혹은 화합물에 의해 형성된다.
- [0253] [성형 수지층]
- [0254] 성형체는, 추가로 성형 수지층을 구비하고 있어도 된다. 성형 수지층은, 투명 지지 기재와 함께 경화 수지층을 지지한다. 성형체는, 예를 들면, 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층과, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 성형 수지층을 구비한다. 성형 수지층의 형상은 제한되지 않는다. 그 때문에, 성형체의 디자인의 자유도가 높아진다.
- [0255] 성형 수지층을 형성하는 수지는 특별히 한정되지 않는다. 성형 수지층은, 예를 들면, 열경화성 수지 및/또는 열가소성 수지를 포함한다. 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 페놀 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 불포화 폴리에스터, 열경화성 폴리이미드를 들 수 있다. 열가소성 수지로서는, 이른바 엔지니어링 플라스틱을 들 수 있다. 엔지니어링 플라스틱으로서, 예를 들면, 폴리아마이드, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리설폰, 폴리테터 설폰, 폴리페닐렌 설파이드, 액정 폴리머를 들 수 있다.
- [0256] 성형체는, 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층과, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 가식층과, 성형 수지층을 구비하고 있어도 된다. 가식층은, 예를 들면, 경화 수지층과 성형 수지층으로 협지하도록 배치되거나, 혹은 성형 수지층의 경화 수지층과는 반대측의 면에 배치된다.
- [0257] 성형체는, 디스플레이의 보호재로서 특히 적합하다. 디스플레이로서, 예를 들면, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라즈마 디스플레이를 들 수 있다. 성형체는, 특히, 차재용의 터치 패널 디스플레이의 보호재로서 적합하다. 성형체는, 제 1 영역이 디스플레이의 정보 표시 부분에 대향하도록 배치된다. 성형체는, 하드코트 층이 외측을 향하도록 배치된다. 성형체는, 또한, 디스플레이의 보호재를 겸한 인스트루먼트 패널 및/또는 센터 클러스터 패널로서 특히 적합하다.
- [0258] 도 4는, 본 실시형태에 따른 성형체를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 성형체(20A)는, 투명 지지 기재(11)와 그 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층(22)을 구비한다. 경화 수지층(22)은, 미세한 요철을 구비하는 제 1 영역(221)과, 평활한 제 2 영역(222)을 구비한다.
- [0259] 도 5는, 본 실시형태에 따른 다른 성형체를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 성형체(20B)는, 투명 지지 기재(11)와, 그 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층(22)과, 가식층(23)과, 성형 수지층(24)을 구비한다. 가식층(23)은, 제 2 영역(222)에 대향하도록, 또한 경화 수지층(22)과 성형 수지층(24)으로 협지하도록 배치되어 있다.
- [0260] 도 6은, 본 실시형태에 따른 다른 성형체를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 성형체(20C)는, 투명 지지 기재(11)와, 그 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층(22)과, 가식층(23)과, 성형 수지층(24)을 구비한다. 가식층(23)은, 제 2 영역(222)에 대향하도록, 또한 성형 수지층(24)의 경화 수지층(22)과는 반대측에 배치되어

있다.

[0261] 도 7은, 본 실시형태에 따른 또 다른 성형체를 모식적으로 나타내는 사시도이다. 성형체(20D)는, 투명 지지 기재(11)와, 그 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층(22)과, 가식층(23)과, 성형 수지층(24)을 구비한다. 성형체(20D)는, 입체 형상을 갖고 있다. 성형체(20D)는, 예를 들면 카 내비게이션 시스템의 디스플레이의 보호재이다. 경화 수지층(22)은, 복수의 제 1 영역(221)과, 이들 제 1 영역(221)을 둘러싸는 제 2 영역(222)을 구비한다. 1개의 제 1 영역(221)은 디스플레이의 정보 표시 부분에 대응하고, 다른 제 1 영역(221)은 조작 표시부에 해당하고 있다. 제 2 영역(222)은 디스플레이를 둘러싸는 베젤에 대응하고 있다.

[0262] 성형체의 제조 방법

[0263] 본 실시형태에 따른 성형체는, 상기의 적층 필름의 코팅층에 요철을 형성하고, 그 후, 활성 에너지선의 조사(제 2 조사 공정)를 행하는 것에 의해 행해진다. 이에 의해, 코팅층에 상이한 질감을 갖는 복수의 영역, 예를 들면 요철 영역과 평활한 영역을 동시에 형성할 수 있다. 코팅층은, 상기한 대로, 활성 에너지선 경화성이고, 예를 들면, 미경화 상태의 수지 조성물에, 제 1 조사 공정을 행하는 것에 의해 얻어진다.

[0264] 가식층을 구비하는 성형체는, 적층 필름, 투명 지지 기재와 미경화된 수지 조성물층을 구비하는 적층체(이하, 적층 필름의 전구체라고 칭한다.) 혹은 성형체에, 가식층을 형성하는 것에 의해 얻어진다. 가식층을 형성하는 공정(가식 공정)은, 제 1 조사 공정 전에 행해져도 되고, 제 2 조사 공정 후에 행해져도 되고, 제 1 조사 공정과 제 2 조사 공정 사이에 행해져도 된다.

[0265] 입체 형상을 구비하는 성형체는, 적층 필름을 사출 성형하는 것에 의해 얻어진다. 사출 성형 공정은, 요철 형성 공정 전, 후, 혹은 이것과 병행해서 행해진다. 그 중에서도, 사출 성형 공정과 요철 형성 공정이 병행해서 행해지는 것, 즉, 미세한 요철과 입체 형상이 일 공정에서 형성되는 것이 바람직하다.

[0266] 사출 성형 공정 전에, 프리폼 공정이 행해지는 것이 바람직하다. 프리폼 공정에서는, 적층 필름 혹은 적층 필름의 전구체가, 미리 입체 형상에 가까운 형상으로 성형된다. 이에 의해, 사출 성형에 있어서, 보다 용이하게 원하는 입체 형상이 얻어진다.

[0267] 일 태양에 있어서, 성형체의 제조 방법은, 적층 필름에 대한 요철 형성 공정과, 제 2 조사 공정을 구비한다. 도 8은, 본 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.

[0268] 일 태양에 있어서, 성형체의 제조 방법은, 적층 필름에 대한 가식 공정과, 프리폼 공정과, 요철 형성 공정(및 사출 성형 공정)과, 제 2 조사 공정을 구비한다. 도 9는, 본 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.

[0269] 일 태양에 있어서, 성형체의 제조 방법은, 적층 필름의 전구체에 대한 가식 공정과, 프리폼 공정과, 제 1 조사 공정과, 요철 형성 공정(및 사출 성형 공정)과, 제 2 조사 공정을 구비한다. 도 10은, 본 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법을 나타내는 플로차트이다.

[0270] 이하, 각 공정을 설명한다.

[0271] (i) 적층 필름의 준비

[0272] 예를 들면, 상기와 같이 해서 제작된 적층 필름이 준비된다.

[0273] (ii) 적층 필름의 전구체의 제작

[0274] 예를 들면, 상기의 도포 공정 (1)과 건조 공정 (2)를 포함하는 방법에 의해 제작된 적층 필름의 전구체가 준비된다.

[0275] (iii) 제 1 조사 공정(S25)

[0276] 본 공정에서는, 적층 필름의 제조 방법의 제 1 조사 공정 (3)과 마찬가지로 해서, 수지 조성물에 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하의 활성 에너지선이 조사된다.

[0277] 제 1 조사 공정에 의해 수지 조성물은 반경화되어, 코팅층이 형성된다. 코팅층의 압입 경도 H_{100} 은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하이다. 코팅층의 압입 경도 HB_{2000} 은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이다. 압입 경도 HB_{2000} 은 압입 경도 HB_{100} 보다 작다.

- [0278] (iv) 가식 공정(S23)
- [0279] 본 공정에서는, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면, 혹은 성형 수지층의 경화 수지층과는 반대측의 면에, 상기의 가식층이 형성된다.
- [0280] 인쇄층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 인쇄층의 형성 방법으로서, 예를 들면, 오프셋 인쇄법, 그라 비어 인쇄법, 스크린 인쇄법, 롤 코팅법 및 스프레이 코팅법을 들 수 있다. 증착층의 형성 방법도 특별히 한정 되지 않는다. 증착층의 형성 방법으로서, 예를 들면, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 및 도금법 을 들 수 있다.
- [0281] (v) 프리폼 공정(S24)
- [0282] 본 공정에서는, 적층 필름 혹은 그의 전구체에, 원하는 입체 형상을 따른 형상이 성형된다. 프리폼 공정 후, 적층 필름 혹은 그의 전구체의 불필요한 부분을 제거하는 트리밍 공정을 행해도 된다.
- [0283] 프리폼의 방법은 특별히 한정되지 않는다. 프리폼은, 예를 들면, 진공 성형법, 압공 성형법, 진공 압공 성형법 에 의해 실행된다. 프리폼에서는, 제 1 금형과 적층 필름 혹은 그의 전구체가 동일한 처리실에 설치된다. 적 층 필름 혹은 그의 전구체는, 투명 지지 기재가 제 1 금형에 대향하도록 설치된다. 적층 필름 혹은 그의 전구 체를 수지 조성물의 Tg 이상의 온도로 가열하여, 처리실을 진공 상태 및/또는 가압 상태로 한다. 이에 의해, 적층 필름 혹은 그의 전구체는 제 1 금형을 따라 변형한다. 이어서, 적층 필름 혹은 그의 전구체를 냉각하여, 제 1 금형으로부터 떼어낸다.
- [0284] 제 1 금형의 재질은 특별히 한정되지 않는다. 제 1 금형은, 수지제여도 되고, 금속제여도 된다.
- [0285] 프리폼 공정에 제공되는 수지 조성물은, 미경화 혹은 반경화 상태이다. 그 때문에, 적층 필름 혹은 그의 전구 체는, 크랙을 일으키는 일 없이, 제 1 금형을 따라 용이하게 변형할 수 있다. 따라서, 복잡한 입체 형상이 실 현된다. 프리폼 공정 후의 수지 조성물은, 여전히 미경화 혹은 반경화 상태이다.
- [0286] (vi) 요철 형성 공정(S21)
- [0287] 본 공정에서는, 요철을 갖는 금형(제 2 금형)에, 반경화 상태의 수지 조성물을 포함하는 코팅층을 접촉시켜, 코팅층의 일부에 요철을 형성한다.
- [0288] 코팅층의 압입 심도 100nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 경도 HB₁₀₀은, 0.30GPa 이상 0.65GPa 이하 이다. 코팅층의 압입 심도 2000nm에 있어서의 나노인덴테이션법에 의한 압입 경도 HB₂₀₀₀은, 0.15GPa 이상 0.35GPa 이하이다. 압입 경도 HB₂₀₀₀은, 압입 경도 HB₁₀₀보다 작다. 그 때문에, 코팅층은, 우수한 이형성과 부 형성을 발휘한다.
- [0289] 제 2 금형의 재질은 특별히 한정되지 않는다. 제 2 금형은, 수지제여도 되고, 금속제여도 된다. 금형의 재질 에 상관없이, 코팅층은 용이하게 금형으로부터 박리된다.
- [0290] 본 공정에서는, 요철과 함께, 입체 형상이 부여되어도 된다. 이 경우, 요철과 함께 원하는 입체 형상을 구비하 는 제 2 금형이 이용된다.
- [0291] 코팅층이 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치되어 있는 경우, 요철은, 사출 성형법(예를 들면, 인서트 몰드법) 에 의해 부여되어도 된다. 사출 성형에서는, 예를 들면, 부분적으로 요철을 갖는 제 2 금형에 코팅층을 대향시 킴과 함께, 투명 지지 기재를 향해 성형용 수지가 사출된다. 이에 의해, 코팅층의 일부에 요철이 형성됨과 함 께, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 성형 수지층이 형성된다.
- [0292] 적층 필름은, 반경화 상태의 코팅층을 구비한다. 그 때문에, 적층 필름은, 다양한 형상의 금형에 추종할 수 있 다. 또, 프리폼에 의해 형성된 입체 형상과, 본 공정에서 이용되는 제 2 금형 사이에 치수차가 있는 경우에도, 크랙의 발생이 억제된다.
- [0293] (vii) 제 2 조사 공정(S22)
- [0294] 본 공정에서는, 코팅층에 활성 에너지선이 조사된다. 이에 의해, 코팅층은 완전히 경화되어, 경화 수지층이 형 성된다.
- [0295] 활성 에너지선은, 예를 들면, 경화 수지층의 연필 경도가 H 이상이 되도록 조사된다. 본 공정에 있어서의 활성

에너지선의 적산 광량은, $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 초과이고, 예를 들면, $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하이다.

[0296] 본 실시형태에 따른 성형체의 제조 방법에서는, 반경화 상태인 코팅층을 구비하는 적층 필름에 대해서, 요철 형성 공정이 행해진다. 그 때문에, 적층 필름에 치밀한 요철을 고정밀도로 부여할 수 있다. 또, 적층 필름을, 크랙을 일으키게 하는 일 없이, 다양한 입체 형상으로 성형할 수 있다. 그리고, 요철 형성 공정이 종료된 후, 수지 조성물은 경화된다. 그 때문에, 부여된 형상은, 장기간에 걸쳐서 유지된다.

[0297] 실시예

[0298] 이하의 실시예에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다. 실시예 중, 「부」 및 「%」는, 예고가 없는 한, 질량 기준에 의한다. 혼합 부수는, 모두 고형분의 질량이다.

[0299] 본 명세서에 있어서의 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 각 성분은, 이하대로이다.

[0300] (비중합성 폴리머)

[0301] 아크릴 폴리머 A: Mw 60,000

[0302] (중합성 폴리머)

[0303] 아크릴 폴리머 B: Mw 20,000

[0304] 아크릴 폴리머 A, B는, 이하와 같이 해서 조제했다.

[0305] [아크릴 폴리머 A의 조제]

[0306] n-부틸 메타크릴레이트 30부, 메틸 메타크릴레이트 70부, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.8부로 이루어지는 혼합물을 조제했다. 별도로, 교반 날개, 질소 도입관, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 500ml 반응 용기에, 톨루엔 40부를 투입하고, 110°C 로 가온했다. 이 반응 용기 내를 교반시키면서, 상기 혼합물을, 질소 분위기하에서 2시간에 걸쳐서 등속으로 적하했다. 적하 종료 후, 110°C 의 온도 조건하에서 1시간 반응을 행했다. 그 후, 상기 반응 용기에, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 1부와 톨루엔 25부의 혼합 용액을, 1시간에 걸쳐서 적하했다. 이어서, 반응 용기 내를 145°C 까지 가열하고, 2시간 더 반응시켰다. 계속해서, 반응 용기 내를 110°C 이하로 냉각하고, 톨루엔 59부를 더 첨가했다. 이에 의해, 중량 평균 분자량 60,000의 아크릴 폴리머 A를 얻었다.

[0307] [아크릴 폴리머 B의 조제]

[0308] 2,3-에폭시프로필 메타크릴레이트 30부, 메틸 메타크릴레이트 70부, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 10부로 이루어지는 혼합물을 조제했다. 별도로, 교반 날개, 질소 도입관, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 500ml 반응 용기에, 톨루엔 40부를 투입하고, 110°C 로 가온했다. 이 반응 용기 내를 교반시키면서, 상기 혼합물을, 질소 분위기하에서 2시간에 걸쳐서 등속으로 적하했다. 적하 종료 후, 110°C 의 온도 조건하에서 1시간 반응을 행했다. 그 후, 상기 반응 용기에, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 1부와 톨루엔 25부의 혼합 용액을, 1시간에 걸쳐서 적하했다. 이어서, 반응 용기 내를 145°C 까지 가열하고, 2시간 더 반응시켰다. 계속해서, 반응 용기 내를 110°C 이하로 냉각하고, 톨루엔 59부를 더 첨가하여, 전구체 B1을 얻었다.

[0309] 상기와 동일한 형태의 다른 반응 용기에, 전구체 B1을 306.5부, 아크릴산을 15.66부, 하이드로퀴논 모노메틸 에터를 0.43부, 톨루엔을 56부, 각각 투입하고, 공기를 불어 넣고 교반하면서, 90°C 까지 가열했다. 90°C 의 온도 조건하, 이 반응 용기에, 톨루엔 3부와 테트라부틸암모늄 브로마이드 0.81부의 혼합 용액을 더 첨가하고, 1시간 반응시켰다. 계속해서, 105°C 까지 가열하고, 반응 용액 중의 고형분의 산가가 8 이하가 될 때까지, 105°C 의 온도 조건하에서 반응을 행했다. 그 후, 상기 반응 용액에 하이드로퀴논 모노메틸 에터 0.43부와 톨루엔 3부의 혼합 용액을 첨가하고, 온도를 75°C 로 했다. 계속해서, 카렌즈 MOI(쇼와 덴코 주식회사제, 2-메타크릴로일옥시 에틸 아이소사시아네이트) 10.1부와 톨루엔 5.0부와 다이부틸주석 다이라우레이트 0.043부의 혼합 용액을 첨가하고, 70°C 의 온도 조건하에서 2시간 반응시켰다. 그 후, 60°C 이하로 냉각하고, 메탄올 2부와 톨루엔 10부의 혼합 용액을 첨가했다. 이에 의해, 중량 평균 분자량 20,000의 아크릴 폴리머 B를 얻었다.

[0310] 산가의 측정은, JIS K 5601-2-1에 준해서, 상기 반응 용액을 0.1N의 수산화 칼륨(KOH) 용액으로 적정하고, 하기 식 산가= $\{(\text{KOH 용액의 적하량}[\text{ml}]) \times (\text{KOH 용액의 몰 농도}[\text{mol/L}])\} / (\text{고형분의 질량}[\text{g}])$ 에 따라 산출했다.

[0311] (자광 UV-AF305A)

- [0312] 불소 함유 다작용 실리콘 유레테인 아크릴레이트 올리고머
- [0313] 미쓰비시 케미컬 주식회사제
- [0314] (KRM-8452)
- [0315] 다작용 유레테인 아크릴레이트 올리고머
- [0316] 다이셀 올넥스사
- [0317] Mw 3,884
- [0318] (CN-9893)
- [0319] 2작용 유레테인 아크릴레이트 올리고머
- [0320] 사토머사제
- [0321] (아로닉스 M-402)
- [0322] 다작용 아크릴 모노머
- [0323] 도아 합성 주식회사제
- [0324] (아로닉스 M-315)
- [0325] 3작용 아크릴 모노머
- [0326] 도아 합성 주식회사제
- [0327] (아트 레진 H-7M40)
- [0328] 4작용 유레테인 아크릴레이트 올리고머
- [0329] 네가미 공업 주식회사제
- [0330] Mw=1000~1500
- [0331] (아트 레진 UN-904M)
- [0332] 10작용 유레테인 아크릴레이트 올리고머
- [0333] 네가미 공업 주식회사제
- [0334] Mw=4900
- [0335] (ELCOM V-8802)
- [0336] 필러(실리카 미립자, 1차 입자경 약 10nm)
- [0337] 닛키 촉매 화성 주식회사제
- [0338] (HX-204 IP)
- [0339] 필러(인 도프 산화 주석 졸, 1차 입자경 5nm~20nm)
- [0340] 닛산 화학 주식회사제
- [0341] (스루리아 4320)
- [0342] 굴절률 저하 입자(중공상 실리카 미립자, 체적 평균 입자경 55nm)
- [0343] 닛키 촉매 화성 주식회사제
- [0344] (Omnirad 184)
- [0345] 광중합 개시제
- [0346] IGM Resins B.V.사제
- [0347] (Omnirad TPO H)

- [0348] 광중합 개시제
- [0349] IGM Resins B.V. 사제
- [0350] [실시예 1]
- [0351] (1) 수지 조성물 HC1의 조제
- [0352] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터가 투입된 용기 내에서, 아크릴 폴리머 A를 37부, 아로닉스 M-402를 35부, 자광 UV-AF305A를 12부, ELCOM V-8802를 15부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 3.9부를 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC1을 제조했다.
- [0353] (2) 적층 필름의 제작
- [0354] 투명 지지 기재(PMMA 및 PC로 이루어지는 2층 필름, 상품명: AW-10U, 주식회사 샤인 테크노제, 총두께 250 μm , PMMA층 두께 35 μm , PC층 두께 215 μm)의 PMMA의 면에, 수지 조성물 HC1을 바 코터에 의해 도포하고, 80℃에서 1분간 건조시켜 용매를 휘발시켰다. 계속해서, 도막에 적산 광량 35mJ/cm²의 활성 에너지선(자외선)을 조사하여, 반경화 상태의 코팅층(하드코트층)을 구비하는 적층 필름 A1을 얻었다. 코팅층의 막 두께는 8 μm 였다.
- [0355] (3) 성형체의 제작
- [0356] (3-1) 인쇄층의 형성
- [0357] 제작된 적층 필름 A1에 있어서의 투명 지지 기재의 코팅층과는 반대측의 주면에, 스크린 인쇄에 의해 인쇄층을 형성하고, 건조 온도 80℃에서 10분간 건조시켰다. 이 인쇄 공정을 5회 반복하고, 그 후, 90℃에서 1시간 건조시켰다. 인쇄층의 형성에는, 아닐린 블랙을 이용했다.
- [0358] (3-2) 프리폼
- [0359] 인쇄층을 구비하는 적층 필름을 160℃로 가열하고, 진공 압공 성형법에 의해 프리폼을 실시했다. 계속해서, 트리밍을 실시했다.
- [0360] (3-3) 요철의 형성
- [0361] 일부에 요철을 구비하는 금형을 이용하여, 인서트 몰드를 행했다. 금형은 80℃로 가열했다. 성형용 수지로서, 폴리카보네이트 수지를 이용했다. 금형의 블록부의 최대 높이는 2.0 μm 이고, 10점 평균 거칠기 Rz_{JIS}는 1.5 μm 였다.
- [0362] (3-4) 활성 에너지선의 조사
- [0363] 코팅층에, 적산 광량 1500mJ/cm²의 활성 에너지선(자외선)을 조사했다. 이에 의해, 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치된 경화 수지층(하드코트층)과, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 인쇄층과, 성형 수지층을 구비하는 성형체 X1을 얻었다. 경화 수지층의 표면은, 금형의 요철이 전사되어 형성된 제 1 영역과, 평활한 제 2 영역을 구비하고 있었다.
- [0364] [평가]
- [0365] 적층 필름 A1 또는 성형체 X1에 대해서, 이하의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0366] (a) 이형성
- [0367] 성형체의 경화 수지층의 제 2 영역을 육안 관찰하여, 하기의 기준에 따라 평가했다.
- [0368] 최량: 표면에, 금형을 박리할 때에 생긴 거칠음 및 백화가 확인되지 않는다
- [0369] 양(良): 표면에, 금형을 박리할 때에 생긴 거칠음 및 백화가 근소하게 확인되지만, 질감의 큰 저하는 없다
- [0370] 가(可): 표면에, 금형을 박리할 때에 생긴 거칠음 및 백화가 확인되지만, 질감의 현저한 저하는 없다
- [0371] 불량: 표면에, 금형을 박리할 때에 생긴 거칠음 및 백화가 확인되고, 질감의 현저한 저하가 보인다
- [0372] (b) 부형성

- [0373] 성형체의 경화 수지층의 제 1 영역을 육안 관찰하여, 하기의 기준에 따라 평가했다.
- [0374] 최량: 충분한 안티글레이성이 얻어지고 있어, 볼록부의 높이가, 금형의 볼록부의 최대 높이의 80% 이상이라고 판단할 수 있다
- [0375] 양: 실용상 충분한 안티글레이성이 얻어지고 있어, 볼록부의 높이가, 금형의 볼록부의 최대 높이의 50% 이상 80% 미만이라고 판단할 수 있다
- [0376] 불량: 안티글레이성이 불충분하여, 볼록부의 높이가, 금형의 볼록부의 최대 높이의 50% 미만이라고 판단할 수 있다
- [0377] (c) 형상 유지성
- [0378] 성형체를, 상대습도 85%, 온도 85℃의 항온 항습실에 250시간, 정치했다. 이 가속 시험 후, 부형성 (b)와 마찬가지로 기저의 기준으로 평가했다.
- [0379] (d) 압입 정도
- [0380] NANOMECHANICS, INC.제의 iMicro Nanoindenter를 이용하여, 연속 강성 측정법(사용 메소드: Advanced Dynamic E and H. NMT)에 의해 측정했다.
- [0381] 구체적으로는, 적층 필름의 표면에, 준정적인 시험 하중에 미소한 AC 하중을 중첩해서 주었다. 하중은, 최대 하중 50mN에 도달할 때까지 주었다. 압자로서, 버코비치형의 다이아몬드 압자(선단 곡률 반경 20nm)를 사용했다. 발생하는 변위의 진동 성분 및 변위와 하중의 위상차로부터, 깊이에 대한 연속적인 스티프니스를 계산하여, 깊이에 대한 경도의 프로파일을 취득했다. 이 프로파일에 있어서의 깊이 100nm의 경도를 압입 정도 HB₁₀₀으로 하고, 2000nm에서의 경도를 압입 정도 HB₂₀₀₀으로 했다. 하중 및 스티프니스의 계산에는 iMicro 전용 소프트웨어를 이용했다. 스티프니스의 계산에 있어서, 코팅층의 푸아송비를 0.35로 했다. 하중은, 변형 속도 ($\partial P / \partial t$)/P가 0.2가 되도록 제어했다. iMicro 전용 소프트웨어에서의 해석에 있어서, 코팅층의 표면 위치로서, 측정 시에 iMicro 전용 소프트웨어 상에서 임시로 정의되는 점(d(Force)/d(Disp)가 대략 500N/m가 되는 점)을 그대로 설정했다.
- [0382] (e) 중합률
- [0383] 미경화된 적층 필름 및 반경화 상태의 적층 필름에 대하여, 상기 방법에 따라 FT-IR 분석을 행하여, 각각의 적외 흡수 스펙트럼을 얻었다. 적외 흡수 스펙트럼으로부터, 상기 방법에 따라 중합률 PB, PA를 산출했다.
- [0384] (f) 신장률
- [0385] JIS K 7127에 준거해서 측정했다.
- [0386] 구체적으로는, 적층 필름으로부터 길이 200mm×폭 10mm의 시험편을 잘라냈다. 이 시험편을, 척간 거리가 150mm인 인장 시험기에 세팅하고, 160℃ 분위기하, 인장 속도 300mm/분의 조건에서, 시험편을 2.5% 신장했다. 그 후, 당해 시험편을, 배율 1000배 또는 그 이상의 현미경에 의해 관찰하여, 길이 1mm를 초과하는 크기의 크랙의 유무를 확인했다. 크랙의 발생이 없으면, 새로운 시험편을 잘라내고, 다음은 장변을 5% 신장시켰다. 그리고, 마찬가지로의 수순으로 크랙 발생의 관찰을 실시했다. 신장률을 2.5%씩 크게 하면서 이 수순을 반복했다. 상기 크기의 크랙이 처음으로 확인되었을 때의 신장률을, 적층 필름의 신장률로 했다. 동일한 적층 필름으로부터 시험편을 3개 작성하고, 각각에 대하여 산출된 신장률의 평균값을, 적층 필름의 신장률로 했다.
- [0387] (g) 연필 정도
- [0388] JIS K 5600-5-4(1999) 긁기 정도(연필법)에 따라, 성형체의 경화 수지층의 제 2 영역에 있어서의 연필 정도를 측정했다.
- [0389] [실시에 2]
- [0390] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 코팅층의 막 두께를 6μm로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A2를 얻었다. 적층 필름 A2를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X2를 얻었다. 적층 필름 A2 및 성형체 X2에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0391] [실시에 3]

- [0392] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 코팅층의 막 두께를 $10\mu\text{m}$ 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A3을 얻었다. 적층 필름 A3을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X3을 얻었다. 적층 필름 A3 및 성형체 X3에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0393] [실시예 4]
- [0394] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을 질소 분위기하에 있어서 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A4를 얻었다. 적층 필름 A4를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X4를 얻었다. 적층 필름 A4 및 성형체 X4에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0395] [실시예 5]
- [0396] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을, 적산 광량이 $7.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A5를 얻었다. 적층 필름 A5를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X5를 얻었다. 적층 필름 A5 및 성형체 X5에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0397] [실시예 6]
- [0398] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을, 적산 광량이 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A6을 얻었다. 적층 필름 A6을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X6을 얻었다. 적층 필름 A6 및 성형체 X6에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0399] [비교예 1]
- [0400] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을 조사하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 B1을 얻었다. 적층 필름 B1을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 Y1을 얻었다. 적층 필름 B1 및 성형체 Y1에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0401] [비교예 2]
- [0402] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을, 적산 광량이 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 B2를 얻었다. 적층 필름 B2를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 Y2를 얻었다. 적층 필름 B2 및 성형체 Y2에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0403] [비교예 3]
- [0404] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을, 적산 광량이 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 B3을 얻었다. 적층 필름 B3을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 Y3을 얻었다. 적층 필름 B3 및 성형체 Y3에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0405] [비교예 4]
- [0406] 적층 필름의 제작 (2)에 있어서, 활성 에너지선을, 적산 광량이 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 B4를 얻었다. 적층 필름 B4를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 Y4를 얻었다. 적층 필름 B4 및 성형체 Y4에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	적층 필름					성형체		이형성	부형성	형상 유지성	연필 경도
	UV 적산 광량 (mJ/cm ²)	압입 경도(GPa)		중합률 P B	신장률	중합률 P A	중합률의 차 PB-PA				
		100nm	2000nm								
비교예 1	0	0.21	0.05	0.0%	≥100%	49.5%	49.5%	불량	불량	최량	2H
실시예 1	35	0.49	0.27	25.0%	12.5%	55.0%	30.0%	최량	최량	최량	2H
실시예 2	35	0.47	0.29	25.0%	20%	53.0%	28.0%	최량	최량	최량	2H
실시예 3	35	0.47	0.29	30.0%	15%	57.0%	27.0%	최량	최량	최량	2H
실시예 4	35	0.49	0.28	25.0%	12.5%	55.0%	30.0%	최량	최량	최량	2H
실시예 5	7.5	0.37	0.17	13.0%	50%	54.0%	41.0%	양	양	최량	2H
실시예 6	100	0.50	0.30	27.1%	10%	53.0%	25.9%	최량	최량	최량	2H
비교예 2	200	0.52	0.36	34.1%	2.5%	51.7%	17.7%	최량	불량	최량	2H
비교예 3	500	0.53	0.36	41.6%	<2.5%	51.3%	9.7%	최량	불량	불량	2H
비교예 4	1500	0.54	0.37	49.5%	<2.5%	52.6%	3.1%	최량	불량	불량	2H

[0407]

[0408]

실시예 1 내지 실시예 6의 성형체는 모두, 이형성 및 부형성이 우수하다. 또, 형상 유지성도 높았다. 또한, 이들 성형체에서 목시할 수 있는 크랙은 확인할 수 없었다.

[0409]

비교예 1은, 압입 경도 HB₁₀₀ 및 HB₂₀₀₀이 모두 작은 예이다. 이 예에서는 이형성 및 부형성이 낮다.

[0410]

비교예 2 내지 비교예 4는, 압입 경도 HB₂₀₀₀이 큰 예이다. 이들 예에서도 부형성이 낮다. 비교예 3 및 비교예 4에서는, 형상 유지성도 낮았다.

[0411]

[실시예 7]

[0412]

(1) 수지 조성물 HC2의 조제

[0413]

프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 아크릴 폴리머 A를 43부, 아로닉스 M-402를 42부, ELCOM V-8802를 15부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC2를 제조했다.

[0414]

(2) 적층 필름의 제작

[0415]

수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC2를 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A7을 얻었다.

[0416]

(3) 성형체의 제작

[0417]

적층 필름 A7을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X7을 얻었다. 적층 필름 A7 및 성형체 X7에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0418]

[실시예 8]

[0419]

(1) 수지 조성물 HC3의 조제

[0420]

프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 아크릴 폴리머 A를 51부, 아로닉스 M-402를 49부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분의 합계 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC3을 제조했다.

[0421]

(2) 적층 필름의 제작

[0422]

수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC3을 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A8을 얻었다.

- [0423] (3) 성형체의 제작
- [0424] 적층 필름 A8을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X8을 얻었다. 적층 필름 A8 및 성형체 X8에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0425] [실시예 9]
- [0426] (1) 수지 조성물 HC4의 조제
- [0427] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 아크릴 폴리머 B를 73부, 자광 UV-AF305A를 12부, ELCOM V-8802를 15부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC4를 제조했다.
- [0428] (2) 적층 필름의 제작
- [0429] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC4를 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A9를 얻었다.
- [0430] (3) 성형체의 제작
- [0431] 적층 필름 A9를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X9를 얻었다. 적층 필름 A9 및 성형체 X9에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0432] [실시예 10]
- [0433] (1) 수지 조성물 HC5의 조제
- [0434] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 아크릴 폴리머 B를 85부, ELCOM V-8802를 15부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC5를 제조했다.
- [0435] (2) 적층 필름의 제작
- [0436] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC5를 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A10을 얻었다.
- [0437] (3) 성형체의 제작
- [0438] 적층 필름 A10을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X10을 얻었다. 적층 필름 A10 및 성형체 X10에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0439] [실시예 11]
- [0440] (1) 수지 조성물 HC6의 조제
- [0441] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 아크릴 폴리머 B를 100부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC6을 제조했다.
- [0442] (2) 적층 필름의 제작
- [0443] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC6을 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A11을 얻었다.
- [0444] (3) 성형체의 제작
- [0445] 적층 필름 A11을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X11을 얻었다. 적층 필름 A11 및 성형체 X11에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0446] [실시예 12]
- [0447] (1) 수지 조성물 HC7의 조제
- [0448] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, CN-9893을 67.5부, 아로닉스 M-315를 22.5부, 아트 레진

H-7M40을 5.0부, 아트 레진 UN-904M을 5.0부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC7을 제조했다.

[0449] (2) 적층 필름의 제작

[0450] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC7을 이용한 것, 코팅층의 막 두께를 $3\mu\text{m}$ 로 한 것, 및 활성 에너지선을, 적산 광량이 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A12를 얻었다.

[0451] (3) 성형체의 제작

[0452] 적층 필름 A12를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X12를 얻었다. 적층 필름 A12 및 성형체 X12에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0453] [실시예 13]

[0454] (1) 수지 조성물 HC8의 조제

[0455] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 아트 레진 H-7M40을 50부, 아트 레진 UN-904M을 50부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC8을 제조했다.

[0456] (2) 적층 필름의 제작

[0457] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC8을 이용한 것, 및 코팅층의 막 두께를 $3\mu\text{m}$ 로 한 것, 및 활성 에너지선을, 적산 광량이 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 적층 필름 A13을 얻었다.

[0458] (3) 성형체의 제작

[0459] 적층 필름 A13을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 X13을 얻었다. 적층 필름 A13 및 성형체 X13에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0460] [비교예 5]

[0461] (1) 수지 조성물 HC9의 조제

[0462] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 자광 UV-AF305A를 85부, ELCOM V-8802를 15부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분과 ELCOM V-8802의 합계 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC9를 제조했다.

[0463] (2) 적층 필름의 제작

[0464] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC9를 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 B5를 얻었다.

[0465] (3) 성형체의 제작

[0466] 적층 필름 B5를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 Y5를 얻었다. 적층 필름 B5 및 성형체 Y5에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0467] [비교예 6]

[0468] (1) 수지 조성물 HC10의 조제

[0469] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터를 포함하는 용기에, 자광 UV-AF305A를 100부, Omnirad 184를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 2.9부, Omnirad TPO H를 상기의 수지 성분 100부에 대해서 3.9부 혼합하여, 고형분 농도 35%의 투명한 수지 조성물 HC10을 제조했다.

[0470] (2) 적층 필름의 제작

[0471] 수지 조성물 HC1 대신에 수지 조성물 HC10을 이용한 것 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서, 적층 필름 B5를 얻었다.

[0472] (3) 성형체의 제작

[0473] 적층 필름 B5를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 성형체 Y6을 얻었다. 적층 필름 B6 및 성형체 Y6에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	적층 필름					성형체		이형성	부형성	형상 유지성	연필 경도
	UV 적산 광량 (mJ/cm ²)	압입 경도(GPa)		중합률 P B	신장률	중합률 P A	중합률의 차 PB-PA				
		100nm	2000nm								
실시예 7	100	0.51	0.34	22.9%	15%	43%	20.1%	최량	양	최량	2H
실시예 8	100	0.54	0.27	28.0%	20%	68%	40.0%	최량	최량	최량	H~2H
실시예 9	100	0.53	0.29	31.1%	5%	54%	22.9%	최량	최량	양	2H
실시예 10	100	0.47	0.23	27.4%	10%	52%	24.6%	최량	최량	최량	2H
실시예 11	100	0.49	0.2	30.0%	15%	80%	50.0%	최량	최량	최량	2H
실시예 12	150	0.47	0.23	48.0%	25%	70%	22.0%	최량	양	가	H
실시예 13	150	0.5	0.31	50.0%	<2.5%	71%	21.0%	최량	양	가	2H
비교예 5	100	0.64	0.44	17.4%	0%	27%	9.6%	최량	불량	불량	2H
비교예 6	100	0.59	0.36	14.3%	0%	39%	24.7%	최량	불량	최량	2H

[0474]

[0475] 실시예 7 내지 실시예 13의 성형체는 모두, 이형성 및 부형성이 우수하다. 실시예 7 내지 실시예 12의 성형체에는, 목시할 수 있는 크랙은 확인할 수 없었다. 실시예 7 내지 실시예 11의 성형체에 있어서는, 더욱이 형상 유지성도 높다.

[0476] 비교예 5는, 압입 경도 HB₂₀₀₀이 과도하게 큰 예이다. 이 예에서는, 부형성이 낮다. 게다가, 형상 유지성도 낮았다.

[0477] 비교예 6은, 압입 경도 HB₂₀₀₀이 큰 예이다. 이 예에서는 부형성이 낮다.

[0478] [실시예 14]

[0479] (1) 수지 조성물 LR의 조제

[0480] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터가 투입된 용기 내에서, 아크릴 폴리머 A를 14.8질량부, 아로닉스 M-402를 10질량부, KRM-8452를 13.3질량부, 자광 UV-AF305A를 13.3질량부, 및 Omnirad 184를 4.8질량부 혼합했다. 추가로, 스투리아 4320을 43.8질량부 혼합했다. 이에 의해, 고형분 농도 3%의 유백색의, 저굴절률층용의 수지 조성물 LR을 조제했다. 수지 조성물 LR에 의해 형성되는 층의 굴절률은, 1.20 이상 1.55 이하였다.

[0481] (2) 적층 필름의 제작

[0482] (2-1) 미경화된 광간섭층(저굴절률층)의 형성

[0483] OPP 필름(보호 필름)에, 수지 조성물 LR을, 바 코터에 의해, 건조 후의 두께가 95nm가 되도록 도포했다. 그 후, 80℃에서 1분간 건조시켜 용매를 휘발시켜, 미경화된 저굴절률층이 형성된 전사용 필름 C-1을 얻었다.

[0484] (2-2) 미경화된 하드코트층의 형성

[0485] 실시예 1과 마찬가지로 해서, 투명 지지 기재 상에, 건조 후의 두께가 12 μm의 미경화된 하드코트층을 형성했다.

[0486] (2-3) 미경화된 하드코트층과 저굴절률층의 적층

[0487] 투명 지지 기재로 지지된 미경화된 하드코트층 표면과, 전사용 필름 C-1의 미경화된 저굴절률층 표면을 접합했다. 계속해서, 보호 필름을 박리했다.

[0488] (2-4) 활성 에너지선의 조사

- [0489] 계속해서, 얻어진 적층체에 적산 광량 $35\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 활성 에너지선(자외선)을 조사했다. 이에 의해, 투명 지지 기재와, 반경화된 하드코트층과, 반경화된 저굴절률층을 이 순서로 갖는 적층 필름 A14를 제조했다.
- [0490] (3) 성형체의 제작
- [0491] 적층 필름 A1 대신에, 미경화된 적층 필름 A14를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 투명 지지 기재와, 투명 지지 기재의 한쪽 주면에 배치된 하드코트층과, 하드코트층 상에 배치된 저굴절률층과, 투명 지지 기재의 다른 쪽 주면에 배치된 인쇄층과, 성형 수지층을 구비하는 성형체 X14를 얻었다. 적층 필름 A14 및 성형체 X14에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0492] [실시예 15]
- [0493] (1) 수지 조성물 HR의 조제
- [0494] 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터가 투입된 용기 내에서, 아크릴 폴리머 A를 8.9질량부, KRM-8452를 2.7질량부, 및 Omnirad 184를 1.8질량부 혼합했다. 추가로, HX-204 IP를 86.5질량부 혼합했다. 이에 의해, 고형분 농도 3%의 유백색의, 고굴절률층용의 수지 조성물 HR을 조제했다. 수지 조성물 HR에 의해 형성되는 층의 굴절률은, 1.55 초과 2.00 이하였다.
- [0495] (2) 적층 필름의 제작
- [0496] (2-1) 미경화된 공간접층(고굴절률층)의 형성
- [0497] OPP 필름(보호 필름)에, 수지 조성물 R2를, 바 코터에 의해, 건조 후의 두께가 95nm가 되도록 도포했다. 그 후, 80℃에서 1분간 건조시켜 용매를 휘발시켜, 미경화된 고굴절률층이 형성된 전사용 필름 C-2를 얻었다.
- [0498] (2-2) 미경화된 하드코트층의 형성
- [0499] 실시예 1과 마찬가지로 해서, 투명 지지 기재 상에, 건조 후의 두께가 8μm인 미경화된 하드코트층을 형성했다.
- [0500] (2-3) 미경화된 저굴절률층의 형성
- [0501] 실시예 14와 마찬가지로 해서, 미경화된 저굴절률층이 형성된 전사용 필름 C-1을 얻었다.
- [0502] (2-4) 미경화된 하드코트층과 저굴절률층과 고굴절률층의 적층
- [0503] 우선, 전사용 필름 C-2의 미경화된 고굴절률층 표면과, 투명 지지 기재로 지지된 미경화된 하드코트층 표면을 접합했다.
- [0504] 이어서, 전사용 필름 C-2의 보호 필름을 박리하여, 미경화된 고굴절률층을 노출시켰다. 계속해서, 고굴절률층에, 전사용 필름 C-1의 저굴절률층을 접합했다. 보호 필름을 박리하고, 적층체에 적산 광량 $35\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 활성 에너지선(자외선)을 조사했다. 반경화 상태의 하드코트층, 고굴절률층 및 저굴절률층을 이 순서로 구비하는 적층 필름 A15를 얻었다.
- [0505] (3) 성형체의 제작
- [0506] 적층 필름 A14 대신에, 적층 필름 A15를 이용한 것 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로 해서, 성형체 X15를 얻었다. 적층 필름 A15 및 성형체 X15에 대하여, 상기의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0507] 실시예 14 및 15에서는, 추가로, 얻어진 성형체의 시감 반사율도 평가했다.
- [0508] (h) 시감 반사율
- [0509] 적층 필름의 투명 지지 기재에 있어서의, 하드코트층과는 반대측의 면에 대해, 흑색 도료(품명: CZ-805 BLACK (닛콘 빅스사제)을, 바 코터를 이용하여, 건조 막 두께가 3μm 이상 6μm 이하가 되도록 도포했다. 이어서, 흑색 도료를 도포한 적층 필름을, 실온 환경하에서 5시간 방치하여, 건조를 행했다. 계속해서, 적산 광량 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 활성 에너지선을 조사하여, 경화된 평가 샘플을 작성했다.
- [0510] 평가 샘플의 공간접층측으로부터, SCI 방식에 의한 시감 반사율을 측정하여, 평가했다. 측정에는, 닛폰 덴쇼쿠 공업사제의 SD7000을 이용하고, 측정 파장 영역을 380nm 이상 780nm 이하로 했다.

표 3

	적층 필름					성형체		이형성	무형성	형상 유지성	연필 경도	시각 반사율
	UV 적산 광량 (mJ/cm ²)	압입 경도(GPa)		중합률 P B	신장률	중합률 P A	중합률의 차 PB-PA					
		100nm	2000nm									
실시예 14	35	0.41	0.25	51.5%	5%	90.0%	38.5%	최량	최량	최량	2H	1.8%
실시예 15	35	0.45	0.26	51.7%	5%	89.8%	38.1%	최량	최량	최량	2H	0.9%

[0511]

[0512]

실시예 14 및 15의 성형체는 모두, 이형성, 부형성 및 형상 유지성이 우수하다. 또, 이들 성형체에, 목시할 수 있는 크랙은 확인할 수 없었다. 게다가, 성형체의 시각 반사율은 작아, 우수한 반사 방지 성능을 갖는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0513]

본 발명에 의하면, 미세한 요철의 부형성 및 이형성이 우수한 적층 필름을 제공할 수 있다. 그 때문에, 이 적층 필름은, 특히 심리스 디자인을 구비하는 디스플레이의 보호재를 제조하기 위해서 바람직하게 이용된다.

[0514]

본원은, 2020년 5월 20일자로 일본에서 출원된 특허출원 2020-088300에 기초하는 우선권을 주장하고, 그 기재 내용의 전부가 참조하는 것에 의해 본 명세서에 원용된다.

부호의 설명

[0515]

10 적층 필름

11 투명 지지 기재

12 코팅층

20A, 20B, 20C, 20D 성형체

22 경화 수지층

221 제 1 영역

222 제 2 영역

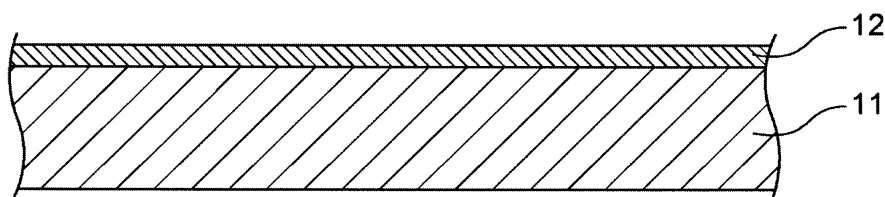
23 가식층

24 성형 수지층

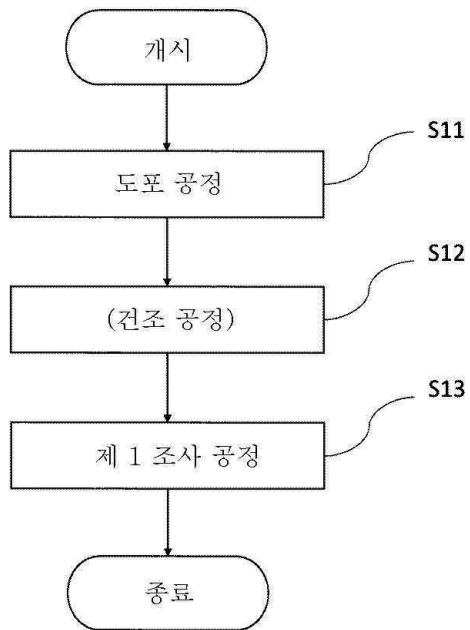
도면

도면1

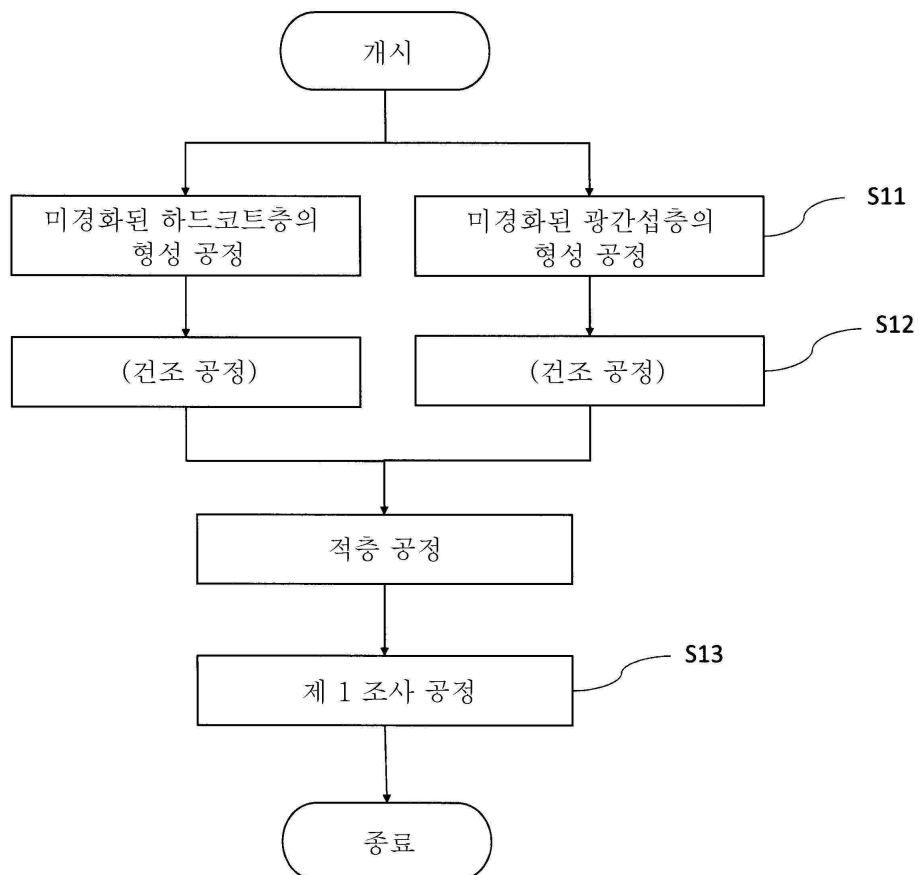
10



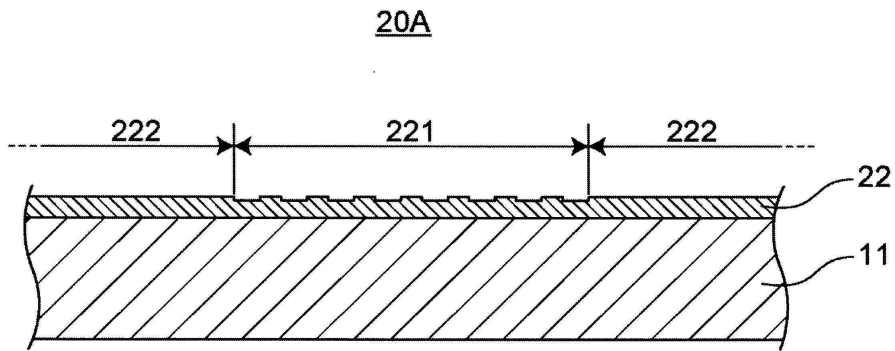
도면2



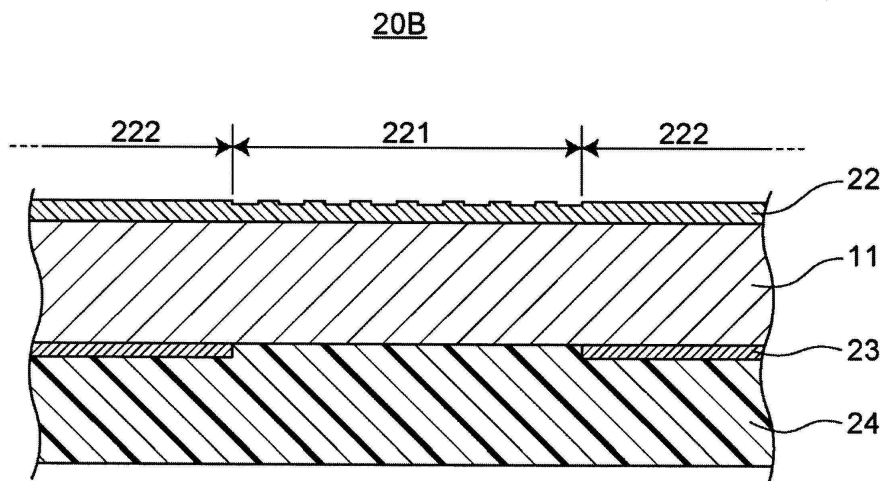
도면3



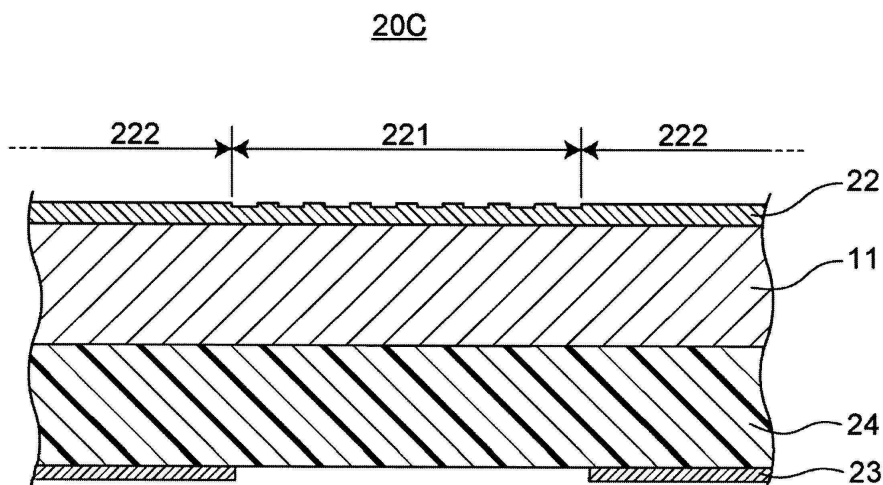
도면4



도면5

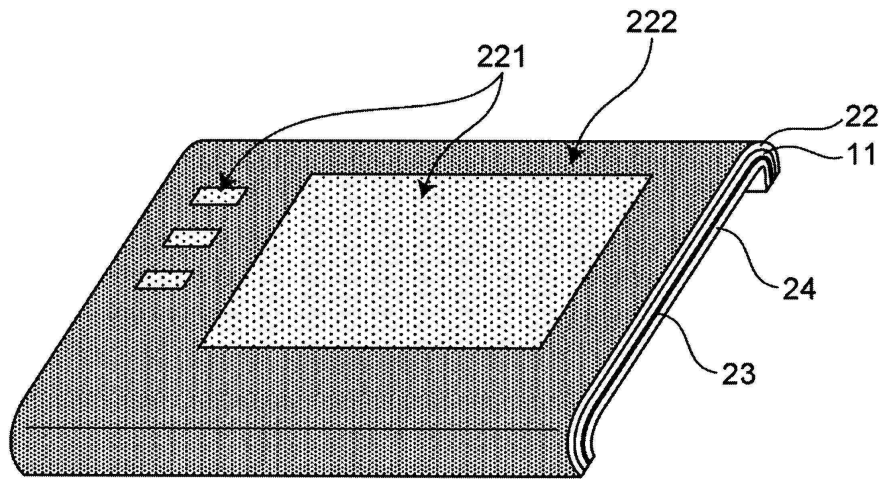


도면6

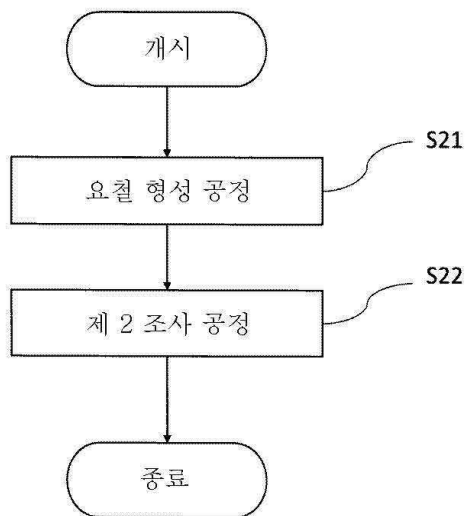


도면7

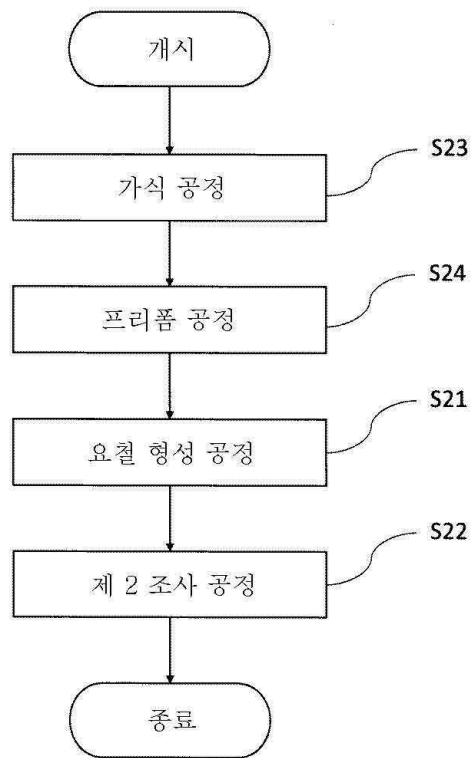
20D



도면8



도면9



도면10

