(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/046472 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)
B29C 51/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075737

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 26 日(26.09.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-202834 2013 年 9 月 28 日(28.09.2013) JP
特願 2013-203096 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子１丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長谷川　正英(HASEGAWA Masahide); 〒3550002 埼玉県東松山市東平１５５１　日本製紙株式会社　ケミカル事業本部　ケミカル機能材料研究所内 Saitama (JP). 江田　俊和(EDA Toshikazu); 〒3550002 埼玉県東松山市東平１５５１　日本製紙株式会社　ケミカル事業本部　ケミカル機能材料研究所内 Saitama (JP). 糸部　悟(ITOBE Satoru); 〒3550002 埼玉県東松山市東平１５５１　日本製紙株式会社　ケミカル事業本部　ケミカル機能材料研究所内 Saitama (JP). 日高　康博(HIDAKA Yasuhiro); 〒3550002 埼玉県東松山市東平１５５１　日本製紙株式会社　ケミカル事業本部　ケミカル機能材料研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 大塚　武史(OTSUKA Takefumi); 〒1040045 東京都中央区築地４丁目３番１２号　秀和第二築地レジデンス２１０号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: HARD-COATED FILM FOR MOLDING

(54) 発明の名称 : 成型用ハードコートフィルム

(57) **Abstract**: The present invention provides a hard-coated film for molding with improved molding properties, surface hardness, and scratch resistance. This hard-coated film for molding is formed by providing a hard coating layer atop a substrate film, said layer being formed by applying and curing a coating composition containing a resin in which are mixed: an ionizing radiation curable resin which satisfies condition (a) and of which the weight average molecular weight (Mw) is at least 150,000; an ionizing radiation curable resin which satisfies condition (b) and of which the weight average molecular weight (Mw) is at most 10,000; and an ionizing radiation curable resin which satisfies condition (c). Condition (a): Elongation is at least 50%, and pencil hardness is B-H. Condition (b): Elongation is at least 1%, and pencil hardness is H-4H. Condition (c): Elongation is at least 20%, and pencil hardness is HB-2H.

(57) 要約: 本発明は、成型性と表面硬度、耐擦傷性の特性を向上させた成型用ハードコートフィルムを提供する。 本発明の成型用ハードコートフィルムは、基材フィルム上に、条件(a)を満たす重量平均分子量 Mw が 150,000 以上の電離放射線硬化型樹脂、条件(b)を満たす重量平均分子量 Mw が 10,000 以下の電離放射線硬化型樹脂、条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂を混合させた樹脂を含有する塗料組成物を塗工し硬化させてなるハードコート層を設けてなる。 条件(a)：伸び率が５０％以上、かつ鉛筆硬度が B～H。 条件(b)：伸び率が１％以上、かつ鉛筆硬度が H～4H。 条件(c)：伸び率が２０％以上、かつ鉛筆硬度が HB～2H。

WO 2015/046472 A1

明　細　書

発明の名称 ： 成型用ハードコートフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、インモールド成型やインサート成型、または真空成型法による樹脂成型品の製造に用いられる成型用ハードコートフィルムに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話機等の携帯情報端末機器スマートフォン、ノート型パソコン、家電製品、自動車内外装部品などには樹脂成型品が多く用いられている。製品のコモディティ化が進む中、これらの製品においては、デザインによる差別化ニーズが高まっている。従来、樹脂成型品への加飾方法としては、射出成型等による３次元形状の樹脂成型品の表面に、着色塗料を塗装し、またはスクリーン印刷を施していた。さらに製品の表面保護を目的としてスプレーやディッピングによりクリアハードコートを施す手法が行われていた。

[0003] しかし、このような従来方法は、高いデザイン性の加飾を行うことが困難であり、またスプレー塗装などでは使用する塗料等に含まれる揮発性溶剤などの化学物質による作業環境への影響の懸念がある。そこで代替方法として、フィルムの印刷や塗布によるハードコート層を設けた加飾フィルムが用いられるようになり、樹脂成型物の表面にデザイン性の高い加飾を設けるインモールド成型が普及してきた。

インモールド成型法は、射出成型用金型内で同時に真空成型と射出を行い、加飾フィルムを樹脂成型物表面へ接着する技術である。一工程で製品が得られる長所があり、工程の短縮・塗装の省略が可能となる。

[0004] また、別の方法としてフィルムインサート成型法があり、加飾フィルムを加熱（予備加熱）し、金型により加飾フィルムの成型物を得てから、次工程として射出成型により予備成型した加飾フィルム成型物と樹脂成型物とを接着し、一体化させる方法である。この方法は汎用装置が流用できる長所があるが、二つの工程を経る必要がある。

[0005] また、加飾フィルムを利用した成型方法として、上記インモールド成型法の他に、真空成型法がある。この真空成型法は、真空下で、加飾フィルムを加熱（予備加熱）軟化させた後、加飾フィルムとの間を真空にし、伸ばしながら樹脂成型物の表面に貼り合わせる。その後、冷却および真空開放して成形品を取り出す。この真空成型法では、インモールド成型のような金型で挟み込む機械的な強い力でなく弱い空気圧しか働かないため、加飾フィルムを成型物の表面形状に追従させるには、フィルムの軟化温度より十分に高い温度で予備加熱を行う必要がある。予備加熱の温度が低すぎると、深絞りの３次元形状を持つ樹脂成型物へ加飾フィルムを貼り合わせる場合では、フィルムの伸ばされ方が不十分となり、例えば樹脂成型物が凹んだ９０度の曲げ部分では、加飾フィルムを貼合してもシャープな曲げとならず浅い丸みを帯びた形状となり、樹脂成型物の本来の形状を損なう。また、加飾フィルムの基材フィルムに用いられる樹脂組成種により適切な予備加熱温度を選択する必要がある。また、長所としては大型成型が容易である。

[0006] 以上のような加飾フィルムを利用した成型方法に用いられる加飾フィルムとして、従来より種々の構成が提案されている（特許文献１～特許文献３を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－１９３２６５号公報

特許文献2：特開２０１２－８１６２８号公報

特許文献3：特開２０１２－５１２４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 成型用ハードコートフィルムが様々な分野に利用されるようになるに伴い、３次元成型に追従する十分な伸長性（伸ばされてもハードコート層にクラック等が入らないこと）の他、表面硬度（鉛筆硬度、耐擦傷性）も要求され

る。しかしながら、成型用ハードコートフィルムのハードコート層に使用される伸長性の高い樹脂は柔らかいため十分な表面硬度が発現せず、表面硬度に優れる樹脂は硬いため十分な伸長性は発現しないといったように、表面硬度と伸長性とがトレードオフの関係にある。また、表面の防汚性や易滑性といった新たな特性も求められている。

[0009] そこで、本発明は成型性（伸び率）と表面硬度、耐擦傷性の特性を向上させた成型用ハードコートフィルムを提供することを第１の目的とする。また、本発明は成型性（伸び率）と表面硬度、防汚性、易滑性、耐擦傷性の特性を向上させた成型用ハードコートフィルムを提供することを第２の目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する発明を提供するものである。

第１の発明は、基材フィルム上に、下記条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂、下記条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂、および下記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂を混合させた樹脂を含有する塗料組成物を塗工し硬化させてなるハードコート層を設けたことを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

条件(a)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm^{2}で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が５０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がB～Hである。

条件(b)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm^{2}で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィ

ルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が１％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がH～4Hである。

条件(c)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm^{2}で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が２０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がHB～2Hである。

[0011] 第２の発明は、第１の発明において、前記塗料組成物中にさらにフッ素シロキサン系樹脂を含有することを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

第３の発明は、第１又は第２の発明において、前記ハードコート層は、平均粒子径５～５０ｎｍの無機酸化物微粒子を含有することを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

第４の発明は、第３の発明において、前記無機酸化物微粒子はアルミニウムを主成分とすることを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

[0012] 第５の発明は、第３又は第４の発明において、前記無機酸化物微粒子の含有量が、塗料組成物の固形分１００重量部に対して０．１～５．０重量部であることを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

第６の発明は、第１乃至第５のいずれかの発明において、前記基材フィルムの前記ハードコート層を設けた面とは反対側の面に、プライマー層を介して加飾層を形成し、前記プライマー層は、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂及びポリメチルメタクリレート樹脂を含有することを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

第７の発明は、第６の発明において、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂との配合比率（重量部）が８０／２０～２５／７５の範囲であることを特徴とする成型用ハードコートフィルムである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、成型性（伸び率）と表面硬度、耐擦傷性の特性を向上させた成型用ハードコートフィルムを提供することができる。

また、本発明によれば、成型性（伸び率）と表面硬度、防汚性、易滑性、耐擦傷性の特性を向上させた成型用ハードコートフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の成型用ハードコートフィルムは、上記のとおり、基材フィルム上に、下記条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂、下記条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂、および下記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂を混合させた樹脂を含有する塗料組成物を塗工し硬化させてなるハードコート層を設けたことを特徴とするものである。

条件(a)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm^{2}で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が５０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がB～Hである。

条件(b)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm^{2}で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０

ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が１％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がH～4Hである。

条件(c)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm^{2}で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が２０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がHB～2Hである。

[0015] 上記条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂、上記条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂、および上記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂については後で詳しく説明する。

また、本発明の成型用ハードコートフィルムにおいては、前記ハードコート層にさらにフッ素シロキサン系樹脂を添加することも好ましい実施態様である。

[0016] ［基材フィルム］

まず、上記基材フィルムについて説明する。

本発明に用いることのできる基材フィルムとしては、特に限定されないが、熱成型可能な材料であって、伸長時応力が低く、弱い力で伸ばすことが可能な材料であることが好ましい。本発明においては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、ポリメチルメタアクリレート（ＰＭＭＡ）フィルム等のアクリルフィルム、ポリカーボネート（ＰＣ）フィルムなどを好ましく使用することができる。上記ＰＥＴフィルムの場合、汎用の二軸延伸ＰＥＴフィルムを用いてもよいが、より良好な成型性を得るためには、二軸延伸易成型ＰＥＴフィルムを用いることが特に好ましい。この二軸延

伸易成型ＰＥＴフィルムは、熱軟化温度が低く、弱い力で伸ばすことができ、しかも比較的安価な材料である。

[0017] また、上記アクリルフィルム、ポリカーボネート（ＰＣ）フィルムは、いずれも無延伸フィルムで、いずれの成型法にも好適に利用することができる。

基材フィルムの厚さについても特に制限はないが、例えば２５μｍ～１５０μｍ程度の厚さのフィルムが使用される。

[0018] [ハードコート層]

次に、上記ハードコート層について説明する。

本発明において、上記ハードコート層に含まれる樹脂としては、被膜を形成する樹脂であれば特に制限なく用いることができるが、特にハードコート層表面に硬度（鉛筆硬度、耐擦傷性）を付与し、また紫外線等の露光量によって架橋度合を調節することが可能であり、ハードコート層の伸長性と表面硬度（鉛筆硬度、耐擦傷性）の調節が可能になるという点で、電離放射線硬化型樹脂を用いることが好ましい。

[0019] 本発明に用いられる電離放射線硬化型樹脂は、紫外線（以下「ＵＶ」と略記する。）や電子線（以下「ＥＢ」と略記する。）を照射することによって硬化する透明な樹脂であれば、特に限定されるものではなく、例えば、ウレタンアクリレート系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等の中から適宜選択することができる。電離放射線型樹脂として好ましいものは、分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有するＵＶまたはＥＢにて硬化可能な多官能アクリレートからなるものが挙げられる。分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有するＵＶまたはＥＢ硬化可能な多官能アクリレートの具体例としては、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）

アクリレート等のポリオールポリアクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルのジアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレートなどのエポキシ（メタ）アクリレート、多価アルコールと多価カルボン酸及び／またはその無水物とアクリル酸とをエステル化することによって得ることができるポリエステル（メタ）アクリレート、多価アルコール、多価イソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させることによって得られるウレタン（メタ）アクリレート、ポリシロキサンポリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。なお、多官能アクリレートは３種以上混合して用いてもよい。

[0020] 本発明のハードコートフィルムにおいて、特徴的な構成は、前述のとおり、基材フィルム上に、前記条件(a)を満たす電離放射線硬化型樹脂、前記条件(b)を満たす電離放射線硬化型樹脂、および前記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂の３成分を混合させた樹脂を含有する塗料組成物を塗工し硬化させてなるハードコート層を設けたことである。

[0021] ここで、条件(a)を満たす電離放射線硬化型樹脂は、重量平均分子量Mwが150,000以上であり、条件(b)を満たす電離放射線硬化型樹脂は、重量平均分子量Mwが10,000以下であり、好ましくはMwが2,000以下である。また、条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂は、好ましくは重量平均分子量Mwが10,000以下であり、より好ましくはMwが2,000以下である。

なお、本発明において、電離放射線硬化型樹脂の重量平均分子量Mwは、ポリスチレンを標準物質に用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した値である。

[0022] また、本発明においては、上記の重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂が以下の条件(a)を、上記の重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂が以下の条件(b)を、上記の好ましくは重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂が以下の条件(c)をそれぞれ満たす電離放射線硬化型樹脂であることが重要である。

[0023] 条件(a)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm²で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が５０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がB～Hである。

条件(b)：上記条件(a)と同様の試験法により測定した伸び率が１％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がH～4Hである。

条件(c)：上記条件(a)と同様の試験法により測定した伸び率が２０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がHB～2Hである。

[0024] 本発明において、上記条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂（成分１）、上記条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂（成分２）、および上記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂（成分３）の混合比率は、成分１：成分２：成分３＝２０～７０：５～３０：２０～７０（重量部）であることが好ましい。この混合比率外であると、成型性（伸び率）と表面硬度、耐擦傷性のいずれの特性も向上させることが難しくなる。

[0025] このように、ハードコート層の樹脂成分として、上記条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂、上記条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂、および上記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂の３成分を混合して用いることにより、成型用ハードコートフィルムの成型性（伸び率）と表面硬度、耐擦傷性のいずれの特性も向上させることが可能となる。

[0026] また、上記ハードコート層に含まれる樹脂としては、上述の電離放射線硬化型樹脂の他に、ポリエチレン、ポロプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、ウレア樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ、ケイ素樹脂等の熱硬化性樹脂を本発明の効

果、すなわちハードコート層の伸長性と硬度、耐擦傷性を損なわない範囲内で含有してもよい。

[0027] また、上記ハードコート層に含まれる電離放射線硬化型樹脂の光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類などの公知のものが利用できる。

[0028] 本発明においては、上記ハードコート層にフッ素シロキサン系樹脂を添加することで防汚性、易滑性（ハードコート層表面のタッチ感）、耐擦傷性を向上させることができる。

本発明において、フッ素シロキサン系樹脂とは、フッ素系樹脂とシロキサン系樹脂とをハイブリッドさせた化合物、あるいはフッ素系樹脂とシロキサン系樹脂とを混合した混合物を意味する。前記フッ素系樹脂は、炭化水素基中の水素原子のすべてあるいは一部をフッ素原子に置換したパーフルオロアルキル基を含有する化合物であり、パーフルオロオクタンスルホン酸パーフルオロオクタン酸ペルフルオロアルキルカルボン酸フッ素テロマーアルコールなどが挙げられる。また、前記シロキサン系樹脂としてはポリジメチルシロキサンを基本構造とする誘導体であり、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリメチルアルキルシロキサン、変性ポリシロキサン等がある。

本発明において、フッ素系樹脂とシロキサン系樹脂とをハイブリッドさせた化合物、あるいはフッ素系樹脂とシロキサン系樹脂とを混合した混合物におけるフッ素系樹脂とシロキサン系樹脂の配合比率は、フッ素系樹脂：シロキサン系樹脂＝10:90～90:10（重量%）であることが好ましい。

[0029] 本発明において、ハードコート層に添加するフッ素系シロキサン系樹脂の添加量は、ハードコート層用塗料組成物の固形分100重量部に対して0.1～3.0重量部であることが好ましい。

本発明おいて、フッ素シロキサン系樹脂は、熱硬化型あるいは電離放射線硬化型（ＵＶ硬化型、ＥＶ硬化型）のどちらでも構わないが、電離線硬化型（特に、ＵＶ硬化型）の樹脂を使用することは、表面を擦っても易滑性や防汚性が維持されるため好ましい。

[0030] 本発明においては、表面硬度のより一層の向上の観点から、上記ハードコート層に無機酸化物微粒子を含有させることが好ましい。この場合、無機酸化物微粒子の平均粒子径は５～５０ｎｍであることが好ましく、さらに好ましくは平均粒子径１０～２０ｎｍである。平均粒子径が５ｎｍ未満であると十分な表面硬度を得ることが困難である。一方、平均粒子径が５０ｎｍを超えるとハードコート層の光沢、透明性が低下し、可撓性も低下する。

[0031] 本発明において上記無機酸化物微粒子としては、例えばアルミナやシリカなどを挙げることができる。これらの中でも、アルミニウムを主成分とするアルミナは高硬度を有するため、シリカよりも少ない添加量で効果を得られることから特に好適である。

[0032] 本発明において、無機酸化物微粒子の含有量は、ハードコート層用塗料組成物の固形分１００重量部に対して０．１～５．０重量部であることが好ましい。含有量が０．１重量部未満であると、耐擦傷性の向上効果が得られ難い。一方、含有量が５．０重量部を超えるとヘイズが上がってしまい、成型用ハードコートフィルムを用いた成型体の意匠性が損なわれることがある。

[0033] また、上記ハードコート層に添加するその他の添加剤として、本発明の効果を損わない範囲で、消泡剤、レベリング剤、表面張力調整剤、防汚剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収財、光安定化剤などを必要に応じて含有してもよい。

[0034] 本発明において、上記ハードコート層の塗膜厚さは、特に制約されるわけではないが、例えば１～１０μｍ程度の範囲であることが好適である。塗膜厚さが１μｍよりも薄いと必要な硬度が得られ難くなる。また、塗膜厚さが１０μｍよりも厚いと良好な伸長性が得られ難くなる。

[0035] 上記ハードコート層は、上述の電離放射線型樹脂の他に、無機酸化物微粒子、重合開始剤、その他の添加剤等を適当な溶媒に溶解、分散した塗料を上記基材フィルム上に塗工、乾燥して形成される。溶媒としては、含有される前記樹脂の溶解性に応じて適宜選択でき、少なくとも固形分（樹脂、重合開始剤、その他添加剤など）を均一に溶解あるいは分散できる溶媒であればよ

い。そのような溶媒としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン等）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタン等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類、アミド類などが例示できる。また、溶媒は単独で使用しても２種類以上を混合して使用してもよい。

[0036] ハードコート層の塗工方法については特に限定されないが、通常、グラビア塗工、マイクログラビア塗工、ファウンテンバー塗工、スライドダイ塗工、スロットダイ塗工など、塗膜厚さの調整が容易な方式で塗工が可能である。なお、塗工したハードコート層の膜厚は、例えばマイクロメーターで実測することにより測定可能である。

[0037] また、本発明の成型用ハードコートフィルムにおいては、上記基材フィルムのハードコート層を設けた側とは反対面に例えば印刷層などの加飾層や、着色・接着フィルムなどを設けてもよい。

[0038] 上記加飾層は、例えば絵柄層及び／又は隠蔽層、金属蒸着層等により構成される。ここで、絵柄層は、模様や文字等とパターン状の絵柄を表現するために設けられる層であり、隠蔽層は全面ベタ層であり樹脂等の着色等を隠蔽するために設けられる層である。また、金属蒸着層は、一部或いは全面を金属調に蒸着した層であり、樹脂等の着色等を隠蔽するために設けられる層、或いは樹脂層を金属調に表現することを目的に設けられる層である。

[0039] 加飾層（例えば絵柄層及び／又は隠蔽層）は、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷等の公知の印刷法により形成することができる。加飾層の形成厚みは、特に制約は無いが、意匠性の観点からは例えば３～５０μｍが好ましく、更に好ましくは１０～３０μｍである。また、上記金属蒸着層

は、スパッタリングなどの方法で成膜することができる。

[0040] 加飾層の形成に使用される印刷インキのバインダーとしては、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル２液硬化型樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂等を例示できる。印刷インキは、通常、溶剤に溶解又は分散した態様で提供される。溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶剤、或いは前記の溶剤の混合物を使用できる。通常、溶剤系塗料を調整の際に使用する汎用溶剤を用いることができる。

[0041] なお、基材フィルム上に直接印刷して上記加飾層を形成した場合、加飾層（印刷層）と基材フィルムとの密着性が不十分となりやすく加飾層の脱落といった問題が発生するおそれがある。このため、基材フィルムと加飾層の間に基材フィルムと加飾層の両者との密着性を有するプライマー層を設けることが好ましい。また、このプライマー層を設けた加飾フィルムを成型用フィルムとして使用する場合、プライマー層の特性として基材フィルムと加飾層の両者との密着性の他、成型時の基材フィルムの伸びに追従する物性（伸び）が良好であることも必要とされる。

[0042] 本発明において、上記プライマー層は、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂及びポリメチルメタクリレート樹脂を主成分として含有する構成とすることが好ましい。また、この場合、その配合比率（重量部）を、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂／ポリメチルメタクリレート樹脂＝８０／２０～２５／７５の範囲とすることが好ましい。

[0043] 上記ポリメチルメタクリレート樹脂に対する上記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂の配合比率が８０重量部超では、プライマー層２の乾燥塗膜の耐溶剤性が低下するため、加飾層を形成する塗料（インキなど）に含まれる溶剤

（例えばインキ溶剤の代表的な組成：ＮＰＲ（ｎ－プロピルアルコール）／トルエン／酢酸エチル／ＭＥＫ（メチルエチルケトン）＝３０／３０／２０／２０（重量部）など）でプライマー層塗膜が侵食され、加飾性、密着性の低下を生じ易いこと、また耐熱性が低下するため、操業上の問題が生じる場合がある。さらに、成型用フィルムを巻き取った際に圧着あるいはブロッキングなどの問題を発生する。一方、上記ポリメチルメタクリレート樹脂に対する上記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂の配合比率が２５重量部未満では、基材フィルムあるいは加飾層との密着性が低下する。

[0044] 上記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂における塩化ビニルと酢酸ビニルとの比率は特に限定されるものではないが、塩化ビニル／酢酸ビニル＝６５／３５～９０／１０（重量部）であることが好ましく、より好ましくは７０／３０～９０／１０（重量部）である。塩化ビニルの比率が低いと、耐熱性の低下による操業上の問題、巻き取った際の圧着、ブロッキングなどの問題が発生する懸念がある。たとえば、塩化ビニルの比率が６５重量部未満では塗膜の硬度低下や耐溶剤性が低下し易くなる問題点がある。一方、上記比率が９０重量部超では柔軟性の低下や耐溶剤性の向上に伴い溶剤への溶解性が低下するため好ましくない。

[0045] なお、塩化ビニルと酢酸ビニルとの比率は下記の式Ｉから算出することができる。

［式Ｉ］

塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）＝ポリ塩化ビニルのガラス転移温度（８７℃）×塩化ビニルの比率（ａ）＋ポリ酢酸ビニルのガラス転移温度（２９℃）×酢酸ビニルの比率（ｂ＝１－ａ）

[0046] 本発明において、上記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）が６５℃以上であることが好ましい。ガラス転移温度が６５℃未満では、耐熱性の低下による操業上の問題、フィルムを巻き取った際の圧着、ブロッキングなどの問題が発生する懸念がある。なお、上記ポリメチルメタクリレート樹脂は、ホモポリマーであり、通常、ガラス転移温度は１０５℃

である。

[0047] 上記プライマー層には、耐光性の付与を目的にベンゾトリアゾール系或いはベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、塗工性の改善を目的とした各種レベリング剤（フッ素系、シロキサン系、アクリル系等）、光安定剤、静防処理剤、消泡剤、帯電防止剤、難燃剤等を配合することも可能である。また、プライマー層用塗料の溶剤として使用する場合には、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶剤、或いは前記の溶剤の混合物を使用することができる。通常、溶剤系塗料を調整の際に使用する汎用溶剤を用いることができる。

[0048] 上記プライマー層の形成（成膜）方法としては、グラビア塗工、マイクログラビア塗工、ファウンテンバー塗工、スライドダイ塗工、スロットダイ塗工、スクリーン印刷法等の公知の塗工方式で塗設した後、通常５０～１００℃程度の温度で乾燥する。

[0049] 上記プライマー層の乾燥後の塗工厚みに関しては、特に限定されないが、通常、０．１μｍから１．０μｍの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは０．２μｍから０．５μｍの範囲である。塗工厚みが０．１μｍ未満では、基材フィルムとの密着性の低下や、プライマー層上に加飾層を形成する際、加飾層塗料中の溶剤でプライマー層表層が浸食され密着性の低下を生じ易い問題点がある。一方、塗工厚みが１．０μｍ超では、基材フィルム、加飾層とのより一層の密着性の向上効果は得られず、かえってコスト高となること、また成型用フィルムを延伸の際、白化が生じ易くなるため好ましくない。

[0050] 上記プライマー層には、さらに無機あるいは有機微粒子を配合することは成型用フィルムを巻き取った際の圧着、ブロッキングなどの防止の点から好ま

しい。その場合、配合量（重量部）は、プライマー層を形成する熱可塑性樹脂／無機或いは有機微粒子＝９９．８／０．２～９５．０／５．０であることが好ましい。上記微粒子の配合量が５．０重量部を超えると透明性の低下や成型用ハードコートフィルムの延伸時に白化が発生し易くなるため好ましくない。一方、上記微粒子の配合量が０．２重量部未満であると十分な効果が発現しない懸念がある。

[0051] 無機微粒子としては、アルミナ、酸化亜鉛、シリカ等の微粒子を例示することができ、有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレート、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物等の微粒子を例示することができる。粒子径としては、例えば０．０８５μｍ～０．５０μｍの微粒子の使用が好ましい。粒子径が０．０８５μｍ未満では、プライマー層面とハードコート層面とを重ねて巻き取った際にブロッキングの発生はないが圧着し易いため好ましくない。一方、粒子径が０．５０μｍ超では、それ以上の圧着或いはブロッキングの防止効果は得られず、かえってコスト高となること、外部ヘイズが高くなり透明性の低下を生じ易くなるため好ましくない。

[0052] 以上説明したように、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂及びポリメチルメタクリレート樹脂を、好ましくは、該塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂との配合比率（重量部）が８０／２０～２５／７５の範囲で含有するプライマー層を設けることにより、該プライマー層は基材フィルムと加飾層の両者との密着性に優れ、該プライマー層を介しての基材フィルムと加飾層との密着性を向上させることができる。また、上記構成によるプライマー層は、成型時の基材フィルムの伸びに追従する物性（伸び）が良好である。

実施例

[0053] 以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。

なお、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「％」は、それぞれ「重量部」及び「重量％」を表す。

なお、以下で使用するアクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」は、重量平均分子量Mw180,000、伸び率はベース基材PETが破断するまでクラックが入らず、鉛筆硬度Ｂであり、前記の条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂に相当する。

また、多官能モノマー紫外線硬化型樹脂「ビスコートV#802（商品名）」は、重量平均分子量Mw1,100、伸び率4.0%、鉛筆硬度２Ｈであり、前記の条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂に相当する。

また、ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「RC29－047（商品名）」は、重量平均分子量Mw1,650、伸び率45.0%、鉛筆硬度Ｈであり、前記の条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂に相当する。

なお、上記の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。ＧＰＣ測定の標準サンプルにはポリスチレンを使用した。

[0054] [実施例１－１]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と、多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）5部と、ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ社製）45部を主剤とし、イルガキュア１８４（光重合開始剤、ＢＡＳＦ製）5部と、ヒンダードアミン系化合物「TINUVIN 770DF（商品名）」（ＢＡＳＦ製）0.5部と、ヒドロキシフェニルトリアジン系化合物「TINUVIN479（商品名）」（ＢＡＳＦ製）0.5部と、アルミニウムを主成分とした微粒子「ALMIBK H06（商品名）」（平均粒径13nm、CIKナノテック製）の対固形分3%を酢酸ブチル/n-プロピルアルコール＝50/50（重量%）で紫外線硬化型樹脂の塗料中の固形分濃度が16%となるまで希釈し十分攪拌してハードコート層塗料を調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

伸び試験用として厚さ125μｍのＰＥＴフィルム「Ａ4350（商品名）」（東レ製）の一方の面に上記塗料をバーコーターで塗工し、80℃で１分間熱風乾燥した後、紫外線光量450ｍＪ／ｃｍ^{2}で硬化させた。得られた塗膜の厚さは1.5μｍであった。

次いで、鉛筆硬度、耐擦傷性試験用として厚さ125μｍのＰＭＭＡフィルム（住友製）の一方の面に上記塗料をバーコーターで塗工し、80℃で１分間熱風乾燥した後、紫外線光量450ｍＪ/ｃｍ^{2}で硬化させた。得られた塗膜の厚さは1.5μｍであった。

[0055] ［実施例１－２］

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と、多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）10部と、ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）40部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0056] ［実施例１－３］

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と、多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）15部と、ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）35部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0057] [比較例１－１]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）100部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0058] [比較例１－２]

＜塗料調製＞

多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）100部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0059] [比較例１－３]

＜塗料調製＞

ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）100部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0060] [比較例１－４]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）70部と、多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）30部を主剤とし、他の添加剤は

実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0061] [比較例１－５]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）65部と、多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）35部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0062] [比較例１－６]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化型樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）60部と、多官能モノマー系紫外線硬化型樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）40部を主剤とし、他の添加剤は実施例１－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例１－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0063] 以上のようにして作製された実施例及び比較例のハードコートフィルムを次の項目について評価し、その結果を纏めて表１に示した。

（１）鉛筆硬度

ＪＩＳ　Ｋ５６００に示される試験法により鉛筆硬度を測定した。

（２）成型性（伸び率）

前述の伸び試験用のハードコートフィルムを使用し、サンプルサイズ幅１

５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製する。引張速度５０ｍｍ／分、チャック間距離１００ｍｍで引張り、表面のハードコート層にクラックが入るまでの引張伸度を測定した。

（３）耐擦傷性

堅牢度試験機（テスター産業製）により、ハードコート層の磨耗及び摩擦に対する堅牢性試験を行った。ＰＭＭＡフィルム上に塗工されたハードコート層とスチールウール#0000を荷重１０２g/cm²×１０往復にて互いに摩擦し、試験前と後のヘイズ値の差を測定した（以下「ΔHaze」と略記する。）。なお、上記ヘイズ値は、村上色彩技術研究所製ヘイズメーター「ＨＭ１５０」を用いて測定した。

ΔHaze＝（耐擦傷性試験後のヘイズ値）－（耐擦傷性試験前のヘイズ値）

上記ΔHazeが低い方がハードコート表層の傷が少ないことを示す。

[0064] [表1]

表１	鉛筆硬度	成型性（伸び率%）	ヘイズ値（%）	耐擦傷性 ΔHaze（%）
実施例1-1	F～H	76	0.3	1.0
実施例1-2	H	70	0.3	0.7
実施例1-3	H	67	0.3	0.6
比較例1-1	B	＞100	0.3	14.1
比較例1-2	2H	4	0.3	0.0
比較例1-3	H	45	0.3	0.6
比較例1-4	B	70	0.3	1.5
比較例1-5	B	57	0.3	1.2
比較例1-6	HB	46	0.3	0.8

[0065] 上記表１の結果から明らかなように、ハードコート層の樹脂成分として特定の電離放射線硬化型樹脂３成分を使用した本発明の実施例によれば、成型性（伸び率）と表面硬度（鉛筆硬度）、耐擦傷性のいずれの特性も良好な成型用ハードコートフィルムが得られる。

これに対し、ハードコート層の樹脂成分として前記電離放射線硬化型樹脂のいずれかを単独で使用した比較例１－１～１－３では、成型性（伸び率）と表面硬度、耐擦傷性のうちの少なくともいずれかの特性が不良であり、これらの特性をすべて向上させることが困難である。さらに、ハードコート層の樹脂成分として前記電離放射線硬化型樹脂３成分のうちの２成分を使用した比較例１－４～１－６においても、成型性（伸び率）と表面硬度、耐擦傷性の特性をすべて向上させることが困難である。

つまり、本発明のように、ハードコート層の樹脂成分として特定の電離放射線硬化型樹脂３成分を使用することによってはじめて、成型性（伸び率）と表面硬度（鉛筆硬度）、耐擦傷性のいずれの特性も向上させた成型用ハードコートフィルムが得られるわけである。

[0066] ［実施例２－１］

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化性樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と多官能モノマー系紫外線硬化性樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）5部、ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）45部を主剤とし、イルガキュア１８４（光重合開始剤、ＢＡＳＦ製）5部と、ヒンダードアミン系化合物「TINUVIN770DF（商品名）」（ＢＡＳＦ製）0.5部と、ヒドロキシフェニルトリアジン系化合物「TINUVIN479（商品名）」（ＢＡＳＦ製）0.5部と、フッ素シロキサン系樹脂「RS922（商品名）」（ＤＩＣ製）0.7部とアルミニウムを主成分とした微粒子「ALMIBKH06（商品名）」（平均粒径13nm、CIKナノテック製）の対固形分3%を酢酸ブチル/n-プロピルアルコール＝50/50（重量%）で紫外線硬化性樹脂の塗料中の固形分濃度が16%となるまで希釈し十分攪拌してハードコート層塗料を調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

伸び試験用として厚さ125μｍのＰＥＴフィルム「Ａ4350（商品名）」（東レ製）の一方の面に上記塗料をバーコーターで塗工し、80℃で１分間熱風乾

燥した後、紫外線光量450ｍＪ/cm²で硬化させた。得られた塗膜の厚さは1.5μｍであった。次いで、鉛筆硬度、耐擦傷性試験用として厚さ125μｍのＰＭＭＡフィルム（住友製）の一方の面に上記塗料をバーコーターで塗工し、80℃で１分間熱風乾燥した後、紫外線光量450ｍＪ/cm²で硬化させた。得られた塗膜の厚さは1.5μｍであった。

[0067] [実施例２－２]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化性樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と多官能モノマー系紫外線硬化性樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）10部、ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）40部を主剤とし、他の添加剤は実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0068] [実施例２－３]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化性樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と多官能モノマー系紫外線硬化性樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）15部、ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）35部を主剤とし、他の添加剤は実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0069] [実施例２－４]

＜塗料調製＞

フッ素シロキサン系樹脂「RS922（商品名）」（ＤＩＣ製）0.10部添加し、

他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0070] [実施例２－５]

＜塗料調製＞

フッ素シロキサン系樹脂「RS922（商品名）」（ＤＩＣ製）0.50部添加し、他の添加剤及び樹脂は実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0071] [実施例２－６]

＜塗料調製＞

フッ素シロキサン系樹脂「RS922（商品名）」（ＤＩＣ製）1.4部添加し、他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0072] [実施例２－７]

＜塗料調製＞

フッ素系樹脂「RS75（商品名）」（ＤＩＣ製）0.4部、シロキサン系樹脂「RS576（商品名）」（ＤＩＣ製）0.3部を混合、添加した。他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0073] [実施例２－８]

＜塗料調製＞

フッ素系樹脂「RS75（商品名）」（ＤＩＣ製）0.2部、シロキサン系樹脂「RS576（商品名）」（ＤＩＣ製）0.5部を混合、添加した。他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0074] [比較例２－１]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化性樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）100部を主剤とし、他の添加剤は実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にして伸び試験用と鉛筆硬度、耐擦傷性用ハードコートフィルムを作製した。

[0075] [比較例２－２]

＜塗料調製＞

多官能モノマー系紫外線硬化性樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）100部を主剤とし、他の添加剤は実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にして用ハードコートフィルムを作製した。

[0076] [比較例２－３]

＜塗料調製＞

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）100部を主剤とし、他の添加剤は実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0077] [比較例２－４]

＜塗料調製＞

アクリルポリマー系紫外線硬化性樹脂「8BR-500（商品名）」（固形分37%、大成ファインケミカル製）50部と多官能モノマー系紫外線硬化性樹脂「V#802（商品名）」（固形分100%、大阪有機製）10部、ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂「RC29-047(商品名)」（固形分75%、ＤＩＣ製）40部を主剤とし、他の添加剤はアルミニウムを主成分とした微粒子「ALMIBKH06（商品名）」を除き、実施例２－１に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0078] [比較例２－５]

＜塗料調製＞

フッ素シロキサン系樹脂「RS922（商品名）」（ＤＩＣ製）を添加せずに実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0079] ［比較例２－６］

＜塗料調製＞

フッ素シロキサン系樹脂「RS922（商品名）」（ＤＩＣ製）0.05部添加し、他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0080] [比較例２－７]

＜塗料調製＞

フッ素系樹脂「RS75（商品名）」（ＤＩＣ製）0.7部を添加した。他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0081] [比較例２－８]

＜塗料調製＞

シロキサン系樹脂「RS576（商品名）」（ＤＩＣ製）0.7部を添加した。他の添加剤及び樹脂は実施例２－２に準じて調製した。

＜ハードコートフィルム作製＞

上記塗料を用いて実施例２－１と同様にしてハードコートフィルムを作製した。

[0082] 以上のようにして作製された実施例及び比較例のハードコートフィルムを次の項目について評価し、その結果を纏めて表２に示した。

（１）鉛筆硬度

前記と同じ方法。

（２）成型性（伸び率）

前記と同じ方法。

（３）耐擦傷性

前記と同じ方法。

[0083] （４）防汚性

ＪＩＳ Ｋ5500に準じて、成型用ハードコートフィルムのハードコート層に対する水の接触角を測定した。なお、接触角が大きいほど水系の汚れに対して有効である。

また、成型用ハードコートフィルムのハードコート層面のマジックインキ（寺西化学工業製）に対するハジキ性を油系の汚れに対する評価とした。なお、ハジキ性は、成型用ハードコートフィルムのハードコート層面に、マジ

ックインキ（寺西化学工業製）を用いて、筆記し、次の基準で目視評価を行った。

はじく ◎ ＞ ○ （実用上問題ないレベル）＞ △＞× はじかない

（５）易滑性

表面測定器（HEIDON製、試験片寸法は27mm×65mm、500gの荷重）により、動摩擦係数μを測定した。

（６）ROD TEST

引掻き式硬度計（ERICHSEN318、荷重：3N）で測定した後のヘコミ具合を次の基準で目視評価した。

ヘコミ無し ◎ ＞ ○（実用上問題ないレベル） ＞ △ ＞ × ヘコミあり

[0084] [表2]

表２	鉛筆硬度	成型性（伸び率）[%]	耐擦傷性 △Haze（%）	防汚性		易滑性	ROD TEST
				水接触角[°]	油性マジックハジキ性	動摩擦係数μ	
実施例2-1	F～H	76	1.0	102	◎	0.11	◎
実施例2-2	H	70	0.7	102	◎	0.11	◎
実施例2-3	H	67	0.6	102	◎	0.11	◎
実施例2-4	H	70	0.9	86	○	0.4	○～△
実施例2-5	H	70	0.9	100	◎	0.15	○
実施例2-6	H	70	0.6	104	◎	0.08	◎
実施例2-7	H	70	0.9	98	◎	0.15	◎
実施例2-8	H	70	1.0	96	○	0.11	◎
比較例2-1	H	＞100	14.1	－	◎	－	×
比較例2-2	2H	4	0.0	103	◎	－	◎
比較例2-3	H	45	0.6	－	◎	－	◎
比較例2-4	H	70	4.4	102	◎	－	○
比較例2-5	H	70	1.6	70	×	0.58	×
比較例2-6	H	70	1.2	80	×	0.5	×
比較例2-7	H	70	1.5	102	◎	0.24	○
比較例2-8	H	70	0.7	93	△	0.10	◎

[0085] 上記表２の結果から明らかなように、ハードコート層の樹脂成分として特定

の電離放射線硬化型樹脂の３成分にフッ素シロキサン系樹脂を混合させた樹脂を使用した本発明の実施例によれば、成型性（伸び率）と表面硬度（鉛筆硬度）、防汚性、易滑性、耐擦傷性のいずれの特性も良好な成型用ハードコートフィルムが得られる。

これに対し、ハードコート層の樹脂成分として前記電離放射線硬化型樹脂のいずれかを単独で使用した比較例では、成型性（伸び率）と表面硬度、防汚性、易滑性、耐擦傷性のうちの少なくともいずれかの特性が不良であり、これらの特性をすべて向上させることが困難である。

請求の範囲

[請求項1] 基材フィルム上に、下記条件(a)を満たす重量平均分子量Mwが150,000以上の電離放射線硬化型樹脂、下記条件(b)を満たす重量平均分子量Mwが10,000以下の電離放射線硬化型樹脂、および下記条件(c)を満たす電離放射線硬化型樹脂を混合させた樹脂を含有する塗料組成物を塗工し硬化させてなるハードコート層を設けたことを特徴とする成型用ハードコートフィルム。

条件(a)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm²で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が５０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がB～Hである。

条件(b)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm²で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が１％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がH～4Hである。

条件(c)：ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線光量50～1000mJ/cm²で硬化させた電離放射線硬化型樹脂の1.5μｍの塗膜を形成させたフィルムを作製する。次に、当該作製したフィルムから、幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験片を作製し、温度２５℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、当該試験片を引張速度５０ｍｍ／分にて引張った際に、前記塗膜にクラックが入るまでの伸び率が２０％以上で、かつ、JIS K5600に規定される鉛筆硬度がHB～2Hである。

[請求項2] 前記塗料組成物中にさらにフッ素シロキサン系樹脂を含有することを特徴とする請求項１に記載の成型用ハードコートフィルム。

[請求項3] 前記ハードコート層は、平均粒子径５～５０ｎｍの無機酸化物微粒子を含有することを特徴とする請求項１又は２に記載の成型用ハードコートフィルム。

[請求項4] 前記無機酸化物微粒子はアルミニウムを主成分とすることを特徴とする請求項３に記載の成型用ハードコートフィルム。

[請求項5] 前記無機酸化物微粒子の含有量が、塗料組成物の固形分１００重量部に対して０．１～５．０重量部であることを特徴とする請求項３又は４に記載の成型用ハードコートフィルム。

[請求項6] 前記基材フィルムの前記ハードコート層を設けた面とは反対側の面に、プライマー層を介して加飾層を形成し、前記プライマー層は、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂及びポリメチルメタクリレート樹脂を含有することを特徴とする請求項１乃至５のいずれかに記載の成型用ハードコートフィルム。

[請求項7] 前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂との配合比率（重量部）が８０／２０～２５／７５の範囲であることを特徴とする請求項６に記載の成型用ハードコートフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/00(2006.01)i, *B29C45/14*(2006.01)i, *B29C51/14*(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i, *B29L9/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, B29C45/00-45/84, 51/00-51/46, B29L9/00, C08J7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	WO 2014/162956 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; paragraphs [0032], [0045]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2013-6346 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; examples; drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2011-131406 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; examples (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 18 December 2014 (18.12.14)	Date of mailing of the international search report 06 January 2015 (06.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-260202 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; examples; drawings (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７５７３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/00(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B29C51/14(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, B29L9/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, B29C45/00-45/84, 51/00-51/46, B29L9/00, C08J7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
E，X	WO 2014/162956 A1（日本製紙株式会社） 2014.10.09，請求の範囲，[0032]，[0045]，実施例 （ファミリーなし）	１－７
A	JP 2013-6346 A（日立化成工業株式会社） 2013.01.10，特許請求の範囲，実施例，図面 （ファミリーなし）	１－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １８．１２．２０１４	国際調査報告の発送日 ０６．０１．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９２８０ 山　本　　昌　広 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-131406 A（東洋紡績株式会社） 2011.07.07，特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	１－７
A	JP 2008-260202 A（住友ベークライト株式会社） 2008.10.30，特許請求の範囲，実施例，図面 （ファミリーなし）	１－７