



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104129130 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201410174936. 6

(22) 申请日 2014. 04. 28

(30) 优先权数据

2013-095580 2013. 04. 30 JP

(71) 申请人 新日铁住金化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 北村健一 岩下新一 佐藤惠

后藤祯寿 山田裕明 熊田直刚

矶崎正义 林敬一

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 苗堃 赵曦

(51) Int. Cl.

B32B 27/08(2006. 01)

B32B 7/12(2006. 01)

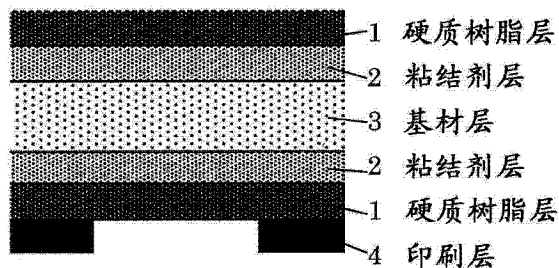
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

树脂层叠体

(57) 摘要

本发明提供树脂层叠体,其具有高的表面硬度且具有高透明性。即,一种树脂层叠体,具备硬质树脂层和基材层,所述硬质树脂层由以多官能(甲基)丙烯酸酯基单体为必要成分的固化型树脂组合物形成,具有三维交联结构且具有 $25\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 的厚度,所述基材层由单层热塑性树脂或2层以上的多层热塑性树脂构成,上述硬质树脂层独自的拉伸弹性模量为 $2000\sim 4000$ 兆帕,并且总光线透射率为90%以上,并且,基材层的总厚度 t_1 与硬质树脂层的厚度 t_2 之比(t_1/t_2)为 $0.25\sim 10$,树脂层叠体的比尔鲍姆划痕硬度为 $20\text{kg}/\text{mm}^2\sim 700\text{kg}/\text{mm}^2$ 。



1. 一种树脂层叠体,其特征在于,具备硬质树脂层和基材层,所述硬质树脂层由以多官能(甲基)丙烯酸基单体为必要成分的固化型树脂组合物形成,具有三维交联结构且具有 $25\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 的厚度,所述基材层由单层热塑性树脂或2层以上的多层热塑性树脂构成,所述硬质树脂层独自的拉伸弹性模量为 $2000\sim 4000$ 兆帕并且总光线透射率为90%以上,并且,基材层的总厚度 t_1 与硬质树脂层的厚度 t_2 之比 t_1/t_2 为 $0.25\sim 10$,树脂层叠体的比尔鲍姆划痕硬度为 $20\text{kg/mm}^2\sim 700\text{kg/mm}^2$ 。

2. 根据权利要求1所述的树脂层叠体,其特征在于,相对于固化性树脂组合物的固体成分100g,以40g以上的比例含有形成硬质树脂层的固化性树脂组合物中的(甲基)丙烯酸基单体的官能团个数为4以上的单体。

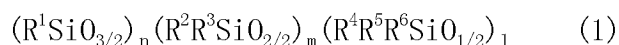
3. 根据权利要求1或2所述的树脂层叠体,其特征在于,硬质树脂层和基材层介由粘接层进行层叠。

4. 根据权利要求3所述的树脂层叠体,其特征在于,粘接层为选自粘结性粘接剂、压敏性粘接剂、光固化性粘接剂、热固性粘接剂以及热熔粘接剂中的任1种或2种以上。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂层叠体,其特征在于,硬质树脂层和热塑性树脂层介由易粘接层进行层叠。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂层叠体,其特征在于,形成硬质树脂层的固化型树脂组合物所含的多官能(甲基)丙烯酸基单体具有笼型倍半硅氧烷结构。

7. 根据权利要求6所述的树脂层叠体,其特征在于,具有笼型倍半硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸基单体由下述式(1)表示,



式(1)中 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 是碳原子数 $1\sim 6$ 的烷基、苯基、(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯酸氧基烷基、乙烯基或者具有环氧乙烷环的基团,可以分别为相同的基团也可以含有不同的基团,但式(1)中至少具有2个(甲基)丙烯酸基, n 、 m 、 l 为平均值, n 为 $6\sim 14$ 的数, m 为 $0\sim 4$ 的数, l 表示 $0\sim 4$ 的数,且满足 $m\leq 1$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的树脂层叠体,其特征在于,在基材层的表背两面具备硬质树脂层。

树脂层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优异的表面硬度、透明性和成型加工性的树脂层叠体,特别涉及作为透明多层片适合显示器面板的树脂层叠体。

背景技术

[0002] 在数码相机、移动电话等电子设备中,作为液晶显示器等的基板,或者作为用于保护液晶显示器等的表面不被划伤、污染等的保护板等,使用由丙烯酸、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等热塑性树脂制作的层叠体。这些形成层叠体的树脂由于具有光学特性优异且与玻璃相比不易破裂这样的特性,所以近年来在以往使用玻璃的领域也开始被广泛使用。然而,丙烯酸、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等热塑性树脂与玻璃相比,有表面硬度、耐磨损性、耐擦伤性差,容易划坏这样的缺点。

[0003] 为了消除该缺点,一直以来进行了关于树脂层叠体的表面改性的研究。例如,广泛实施了将热固型树脂、紫外线固化型的树脂涂布于基材表面的方法。在这些实施了涂布的树脂层叠体中,在耐磨损性、耐擦伤性方面看到了一定程度的改善,但表面硬度尚不充分,与玻璃相比表面硬度低,实用上存在很大问题。

[0004] 作为用于对透明塑料材料进一步提高表面硬度的涂布技术,例如,进行了通过向硬涂层混入高硬度的填料来提高表面硬度的尝试(参照专利文献 1、专利文献 2、专利文献 3)。另外,作为类似的方法,为了增加硬涂层的膜厚、缓和产生的应力,研究了混入无机和/或有机交联粒子、或者在该粒子的表面导入官能团,使其与硬涂层的树脂部分交联的所谓的有机-无机杂化的方法(参照专利文献 4、专利文献 5)。此外,还进行了通过使硬涂层多层化,增大涂层整体的厚度来得到更高的表面硬度的尝试(参照专利文献 6)。

[0005] 然而,作为这些方法的具体例所示出的例子,使用与聚碳酸酯树脂相比本来铅笔硬度就高的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、三乙酸纤维素膜作为基材,从而使铅笔硬度达到 4H~6H,虽然证实了该效果,但仅以薄的硬涂层无法实现铅笔硬度,所以硬的基底层、无机材料的辅助功能是必需的。因此,这些基底层、无机材料成为阻碍透明性的重要因素,不适合用于液晶显示器这样的显示装置。

[0006] 另外,还进行了如下尝试,即,使用作为铅笔硬度低的树脂的聚碳酸酯树脂,在聚碳酸酯树脂基材上以特定的膜厚形成 2 层由紫外线固化型树脂构成的涂膜,该紫外线固化型树脂含有二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯、多官能低聚物、多官能单体、单官能单体,并具有特定的官能团数,但在该技术中铅笔硬度最大为 4H,并不充分(参照专利文献 7)。

[0007] 此外,上述专利文献 7 基于 JIS K5600-5-4 对利用铅笔法测定的划痕硬度进行了评价,在热塑性树脂层上层叠了硬涂层和硬质树脂层而成的构成根据热塑性树脂和硬质树脂层的性质、厚度而受到作为下层的热塑性树脂的影响,产生由凹陷引起的塑性变形、弹性变形,乍一看很难辨别表面仅是凹陷还是由划痕引起的伤痕。另外,根据硬质树脂层的材质不同有时由本来没有预料到的凹陷引起的变形导致破裂产生,仅利用铅笔硬度的测定难以测定正确的表面硬度。此外,如上述那样用于液晶显示器等的保护板等用途时,需要考虑对

日常生活中由更硬的金属、矿物等引起的划痕的保护,因此对于利用与金属、矿相比柔软的铅笔法的判定,非常担心与实际日常生活中的耐磨损性、耐擦伤性有差别。

[0008] 专利文献 1:日本特开 2002-107503 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2002-060526 号公报

[0010] 专利文献 3:W02010/035764 号小册子

[0011] 专利文献 4:日本特开 2000-112379 号公报

[0012] 专利文献 5:日本特开 2000-103887 号公报

[0013] 专利文献 6:日本特开 2000-052472 号公报

[0014] 专利文献 7:日本特许第 4626463 号公报

发明内容

[0015] 本发明是鉴于上述现有技术的问题而完成的,提供一种具有高表面硬度并具有高透明性的树脂层叠体。

[0016] 本发明人等为了得到表面硬度优异并具有高透明性的树脂层叠体进行了深入研究,结果发现通过形成具备由规定的固化性树脂组合物构成的硬质树脂层和由热塑性树脂构成的基材层的树脂层叠体,能够同时实现这些目的,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明的树脂层叠体,其特征在于,具备硬质树脂层和基材层,所述硬质树脂层由以多官能(甲基)丙烯酸酯基单体为必要成分的固化型树脂组合物形成,具有三维交联结构且具有 $25\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 的厚度,所述基材层由单层热塑性树脂或 2 层以上的多层热塑性树脂构成,上述硬质树脂层独自的拉伸弹性模量为 $2000 \sim 4000$ 兆帕,并且总光线透射率为 90% 以上,并且,基材层的总厚度 t_1 与硬质树脂层的厚度 t_2 之比 (t_1/t_2) 为 $0.25 \sim 10$,树脂层叠体的比尔鲍姆划痕硬度为 $20\text{kg}/\text{mm}^2 \sim 700\text{kg}/\text{mm}^2$ 。

[0018] 这里,本发明中的树脂层叠体的划痕硬度的评价是利用基于 ASTM D1526-58T 的评价方法测定的划痕硬度。该方法是压头形状为锐角且低负荷的评价方法,因此上层的硬质树脂层和下层的热塑性树脂整体的性质不受厚度的影响,能够无评价偏差地进行层叠体硬度的评价。

[0019] 本发明中,优选相对于固化性树脂组合物的固体成分 100g,以 40g 以上的比例含有形成硬质树脂层的固化性树脂组合物中的(甲基)丙烯酸酯基单体的官能团个数为 4 以上的单体。

[0020] 另外,本发明中,优选硬质树脂层与基材层介由粘接层进行层叠。对于该粘接层,优选为选自粘结性粘接剂、压敏性粘接剂、光固化性粘接剂、热固性粘接剂以及热熔粘接剂中的任 1 种或 2 种以上。另外,硬质树脂层和热塑性树脂层可以介由易粘接层进行层叠。此外,本发明中,可以在基材层的表背两面具备硬质树脂层。

[0021] 另外,本发明中,形成硬质树脂层的固化型树脂组合物所含的多官能(甲基)丙烯酸酯基单体优选具有笼型倍半硅氧烷结构。更优选具有笼型倍半硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯基单体由下述式(1)表示,

[0022] $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_n(\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{2/2})_m(\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2})_1$ (1)

[0023] (式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 是碳原子数 1 ~ 6 的烷基、苯基、(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酸酯氧基烷基、乙烯基或者具有环氧乙烷环的基团,可以分别为相同的基团也可以含有不同

的基团,但式中至少具有 2 个(甲基)丙烯酸基, n 、 m 、 l 为平均值, n 为 6 ~ 14 的数, m 为 0 ~ 4 的数, l 表示 0 ~ 4 的数,且满足 $m \leq l$ 。

[0024] 本发明的树脂层叠体能够在维持透明性的状态下具有高的表面硬度。并且,能够成为对冲击、弯曲具有足够的耐性的树脂层叠体,因此,成型、切削、穿孔等加工性优异,能够用作显示器面板、设计性优异的壳体等。

附图说明

[0025] 图 1 是示意性地表示本发明的第 1 方式发明的树脂层叠体的说明图。

[0026] 图 2 是示意性地表示本发明的第 2 方式发明的树脂层叠体的说明图。

[0027] 图 3 是示意性地表示本发明的第 3 方式发明的树脂层叠体的说明图。

[0028] 图 4 是示意性地表示比尔鲍姆划痕试验方法中使用的压头的说明图。

[0029] 符号说明

[0030] 1:硬质树脂层

[0031] 2:粘结剂层

[0032] 3:基材层

[0033] 3b:基材层

[0034] 4:印刷层

[0035] 5:压敏性粘接剂层

具体实施方式

[0036] 以下,对本发明进行详细说明。

[0037] < 硬质树脂层 >

[0038] 形成本发明的树脂层叠体中的硬质树脂层的固化型树脂组合物只要含有分子内具有 2 个以上烯键式不饱和键的多官能(甲基)丙烯酸酯,就没有特别限制。即,作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯,可举出二官能(甲基)丙烯酸酯或三官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0039] 其中,作为二官能(甲基)丙烯酸酯,例如可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、长链脂肪族二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、亚丙基二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊烷基酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚亚丙基二(甲基)丙烯酸酯、三甘油二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇改性三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、烯丙基化环己基二(甲基)丙烯酸酯、甲氧基化环己基二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰化异氰脲酸酯、双(丙烯酸氧基新戊二醇)己二酸酯、双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、四溴双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、双酚 S 二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二(甲基)丙烯酸酯、磷酸二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸锌等。

[0040] 另外,作为三官能以上的(甲基)丙烯酸酯,例如可举出三羟甲基丙烷三(甲基)

丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸甘油酯、季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、烷基改性季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、磷酸三（甲基）丙烯酸酯、三（丙烯酰氧基乙基）异氰脲酸酯、三（甲基丙烯酰氧基乙基）异氰脲酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二（三羟甲基丙烷）四丙烯酸酯、烷基改性季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、烷基改性季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、羧酸改性季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、氨基甲酸酯三（甲基）丙烯酸酯、酯三（甲基）丙烯酸酯、氨基甲酸酯六（甲基）丙烯酸酯、酯六（甲基）丙烯酸酯等。

[0041] 这些多官能性（甲基）丙烯酸酯可以单独使用 1 种也可以组合 2 种以上使用。

[0042] 另外,对于固化型树脂组合物,作为多官能（甲基）丙烯酰基单体,优选含有具有固化性笼型倍半硅氧烷结构的化合物。

[0043] 此外,上述具有固化性笼型倍半硅氧烷结构的化合物更优选含有下述通式 (1) 表示的笼型倍半硅氧烷树脂。

[0044] $(R^1SiO_{3/2})_n(R^2R^3SiO_{2/2})_m(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_1$ (1)

[0045] （式中 $R^1 \sim R^6$ 是碳原子数 1 ~ 6 的烷基、苯基、（甲基）丙烯酰基、（甲基）丙烯酰氧基烷基、乙烯基、具有环氧乙烷环的基团,可以分别为相同的基团也可以含有不同的基团,但式 (1) 中至少具有 2 个（甲基）丙烯酰基, n 、 m 、 l 为平均值, n 为 6 ~ 14 的数, m 为 0 ~ 4 的数, l 表示 0 ~ 4 的数,且满足 $m \leq 1$ ）

[0046] 上述笼型倍半硅氧烷树脂优选为构成笼的硅原子全部含有具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团或由（甲基）丙烯酰氧基烷基构成的反应性官能团使分子量分布和结构得到控制的笼型倍半硅氧烷树脂,但部分官能团也可以被置换成烷基、苯基等,另外,可以不是完全封闭的多面体结构,而是部分开裂的结构。为部分开裂的结构时,所连接的有机硅链上可以具有（甲基）丙烯酰基。

[0047] 本发明中使用的由固化型树脂组合物构成的硬质树脂层的厚度需要为 $25 \mu m \sim 250 \mu m$ 。如果厚度小于 $25 \mu m$,则无法得到充分的划痕硬度,如果厚度超过 $250 \mu m$,则总光线透射率降低,存在得不到显示器等所需的透明性这样的问题。

[0048] 另外,本发明中使用的硬质树脂层独自的拉伸弹性模量为 2000 ~ 4000 兆帕。如果拉伸弹性模量小于 2000 兆帕,则树脂层叠体的划痕硬度小于 $20 kg/mm^2$,如果超过 4000 兆帕,则有成型、切削、穿孔等加工性变难这样的问题。并且,由于本发明中使用的硬质树脂层适用于显示器面板等,所以其总光线透射率需要为 90% 以上。

[0049] 另外,相对于固化性树脂组合物的固体成分 100g 优选以 40g 以上的比例含有作为形成上述硬质树脂层的固化性树脂组合物的（甲基）丙烯酰基单体的官能团数为 4 以上的单体。如果（甲基）丙烯酰基单体的官能团数为 4 以上的单体小于 40g,则有即使厚度为 $25 \mu m$ 以上,也无法得到充分的划痕硬度这样的问题。

[0050] 另外,对于固化型树脂组合物,从使树脂层叠体得到充分的划痕硬度并且使切削、穿孔等机械加工良好等观点考虑,优选每 100g 硬质树脂组合物的固体成分中的（甲基）丙烯酰基的摩尔数为 0.6 ~ 0.9 的范围。此处,每 100g 固化性树脂组合物的固体成分中的（甲基）丙烯酰基的摩尔数由以下的式子算出。

[0051] (每 100g 中的 (甲基) 丙烯酰基的摩尔数) = (100/ 分子量) × 1 分子中的 (甲基) 丙烯酰基的数量

[0052] 应予说明, 使用多种多官能 (甲基) 丙烯酰单体作为固化型树脂组合物时, 利用根据配合比例算出的平均的 (甲基) 丙烯酰基数, 配合二氧化硅等填充剂时, 在包括其重量的基础上, 算出 (甲基) 丙烯酰基的摩尔数的平均值。

[0053] 另外, 由固化型树脂组合物构成的固质树脂层在每 100g 固化性树脂组合物的固体成分中的 (甲基) 丙烯酰基的摩尔数不脱离 0.6 ~ 0.9 范围的范围内可以与单官能性 (甲基) 丙烯酸酯组合。但是, 如果配合一定量以上的单官能 (甲基) 丙烯酸酯, 则有表面硬度降低的趋势, 因此出于调整粘度等目的进行配合时, 优选限制在最低限度, 相对于固化型树脂组合物优选为 30 重量% 以下。

[0054] 此处, 作为单官能 (甲基) 丙烯酸酯, 例如, 可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸异肉豆蔻酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十七烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十九烷基酯、丙烯酸二十烷基酯、丙烯酸正月桂基酯、丙烯酸硬脂基酯等丙烯酸烷基酯类, 丙烯酰吗啉、丙烯酸环己酯、丙烯酸双环戊烯酯、丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯、丙烯酸二环戊烷基酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸 2- 羟基乙酯、丙烯酸 2- 羟基丙酯、丙烯酸 2- 羟基丁酯、丙烯酸 2- 羟基 -3- 苯基氧基丙酯、1, 4- 丁二醇单丙烯酸酯、2- 羟基烷基丙烯酰磷酸酯、丙烯酸 4- 羟基环己酯、1, 6- 己二醇单丙烯酸酯、新戊二醇单丙烯酸酯、使上述含羟基的丙烯酸酯系化合物与 ϵ - 己内酯等环状酯化合物加成而得的化合物, 烷基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯等含缩水甘油基的化合物与丙烯酸的加成反应得到的化合物, 聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯、(2- 乙基 -2- 甲基 -1, 3- 二氧杂戊环 -4- 基) 甲基丙烯酸酯、(2- 异丁基 -2- 甲基 -1, 3- 二氧杂戊环 -4- 基) 甲基丙烯酸酯等。

[0055] 通过对本发明中使用的固化型树脂组合物进行自由基共聚能够得到 (甲基) 丙烯酸树脂共聚物。出于改进 (甲基) 丙烯酸树脂共聚物的物性、或者促进自由基共聚等目的, 可以在本发明的固化型树脂组合物中配合各种添加剂。作为促进反应的添加剂, 可例示热聚合引发剂、热聚合促进剂、光聚合引发剂、光引发助剂、敏化剂等。配合光聚合引发剂或热聚合引发剂时, 其添加量相对于固化型树脂组合物的总计 100 重量份, 优选为 0.1 ~ 5 重量份的范围, 进一步优选为 0.1 ~ 3 重量份的范围。如果该添加量不足 0.1 重量份, 则固化变得不充分, 所得硬质树脂层的强度、刚性变低, 另一方面, 如果超过 5 重量份, 则可能产生硬质树脂层着色等问题。

[0056] 作为将固化型树脂组合物作为光固化性组合物时使用的光聚合引发剂, 可优选使用苯乙酮系、苯偶姻系、二苯甲酮系、噻吨酮系、酰基氧化膦系等化合物。更具体而言, 可例示 2, 2- 二甲氧基 -1, 2- 二苯基乙烷 -1- 酮、1- 羟基 - 环己基 - 苯基 - 酮、2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 - 丙烷 -1- 酮、1-[4-(2- 羟基乙氧基) - 苯基] -2- 羟基 -2- 甲基 -1- 丙烷 -1- 酮、2- 羟基 -1-[4-[4-(2- 羟基 -2- 甲基 - 丙酰基) - 苄基] 苯基] -2- 甲基 - 丙烷 -1- 酮、苯基

乙醛酸甲酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、1-[4-(苯硫基)-1,2-辛烷二酮-2-(0-苯甲酰肼)]、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-乙酮-1-(0-乙酰肼)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1-酮、双-2,6-二甲氧基苯甲酰基-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、二苯甲酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮,这些可以单独使用一种,也可以并用二种以上。

[0057] 本发明中使用的固化型树脂组合物通过配合自由基聚合引发剂,利用加热或光照射使其固化,从而能够以平面、曲面等任意形状制造硬质树脂层。利用加热来制造任意形状的硬质树脂层时,其成型温度可以根据热聚合引发剂和促进剂的选择,从室温到 200℃左右的宽范围进行选择。此时,通过在模具内、钢带上使其聚合固化,从而能够得到所希望的形状的硬质树脂层。

[0058] 另外,利用光照射来制造硬质树脂层时,可以通过照射波长 10 ~ 400nm 的紫外线、波长 400 ~ 700nm 的可见光线而得到。使用的光的波长没有特别限制,特别优选使用波长 200 ~ 400nm 的近紫外线。作为紫外线发生源使用的灯,可例示低压汞灯(输出功率:0.4 ~ 4W/cm)、高压汞灯(40 ~ 160W/cm)、超高压汞灯(173 ~ 435W/cm)、金属卤化物灯(80 ~ 160W/cm)、脉冲氙灯(80 ~ 120W/cm)、无电极放电灯(80 ~ 120W/cm)等。由于这些紫外线灯各自在其分光分布方面有特征,所以根据使用的光引发剂的种类进行选择。

[0059] 作为利用光照射来得到本发明中使用的任意形状的硬质树脂层的方法,例如可例示如下方法:向具有任意的腔室形状、且由石英玻璃等透明原材料构成的模具内注入固化性树脂组合物,用上述紫外线灯照射紫外线进行聚合固化,使其从模具脱模,由此制造所希望的形状的硬质树脂层的方法;在不使用模具的情况下,例如使用刮刀、辊状的涂布机在移动的钢带上涂布本发明的固化型树脂组合物,用上述紫外线灯使其聚合固化,由此制造片状的硬质树脂层的方法等。

[0060] < 基材层 >

[0061] 作为本发明中的基材层,优选透明性优异,可优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三乙酰纤维素(TAC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、环烯烃共聚物(COC)、含降冰片烯树脂、聚醚砜、玻璃纸、芳香族聚酰胺等各种树脂膜。这些膜可以使用无拉伸的膜,也可以使用实施了拉伸加工的膜,它们中,从耐热性、透明性、耐候性、耐溶剂性、耐冲击性、加工性、成本的观点考虑,特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)。

[0062] 基材层对本发明的树脂层叠体赋予刚性,针对于冲击、弯曲赋予足够的耐性。例如,本发明中的硬质树脂层若由含有具有笼型倍半硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯单体的固化型树脂组合物形成,则能够适当地具备划痕强度高的表面硬度,但如果为了确保透明性,使硬质树脂层的厚度为 250 μm 以下,则耐冲击性变得不充分。因此,本发明中,凭借基材层具备对冲击、弯曲等的足够的耐性。对于该基材层,其总厚度为 0.5 ~ 2000 μm,优选为 10 ~ 1000 μm。小于 0.5 μm 时,无法得到充分的刚性,若超过 2000 μm,则成型、切削、穿孔等加工变得困难。另外,本发明中,基材层的总计厚度 t_1 与硬质树脂层的厚度 t_2 之

比 (t_1/t_2) 为 0.25 ~ 10。若该厚度之比小于 0.25, 则有成型、切削、穿孔等的加工性变得困难这样的问题, 若超过 10, 则有比尔鲍姆划痕硬度小于 20kg/mm² 这样的问题。

[0063] < 粘接层 >

[0064] 本发明涉及的树脂层叠体可以利用膜状或片状的粘结剂层 (粘接层) 层叠硬质树脂层和基材层而成。

[0065] 作为粘结剂层, 其厚度为 0.01 ~ 30 μm , 优选为 0.1 ~ 10 μm 。小于 0.01 μm 时, 难以得到充分的粘接效果, 为 30 μm 以上时, 担心无法充分得到层叠体的划痕硬度。

[0066] 另外, 作为构成作为粘接层的粘结剂层的粘接剂, 也可使用粘结性粘接剂、压敏性粘接剂、光固化性粘接剂、热固性粘接剂和热熔粘接剂。作为这样的粘接剂, 可举出丙烯酸粘接剂、氨基甲酸酯粘接剂、环氧粘接剂、聚酯粘接剂、聚乙烯醇粘接剂、聚烯烃粘接剂、改性聚烯烃粘接剂、聚乙烯基烷基醚粘接剂、橡胶粘接剂、氯乙烯·乙酸乙烯酯粘接剂、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物 (SBS 共聚物) 粘接剂、其氢化物 (SEBS 共聚物) 粘接剂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物等乙烯粘接剂、乙烯·甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯·丙烯酸甲酯共聚物、乙烯·甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯·丙烯酸乙酯共聚物等丙烯酸酯粘接剂等, 只要粘接性、透明性、加工性良好, 就没有特别限定。

[0067] < 易粘接层 >

[0068] 另外, 作为构成粘结剂层的其它层, 可举出易粘接层。易粘接层是经过对难粘接性的树脂的表面施以化学易粘接性能或物理易粘接性能的处理的层。其中, 化学易粘接性能详细而言是通过在基材层上形成具有官能团的树脂的薄膜层, 与硬质树脂层形成化学键, 从而得到密合力的性能, 另一方面, 物理易粘接性能是指通过在基材上形成具有凹凸的树脂薄膜层或无机薄膜层, 从而利用锚固效果得到与硬质树脂层的密合力的性能。作为具有化学易粘接性能的材料, 可举出多官能 (甲基) 丙烯酸酯类、环氧类、含硫醇基的化合物等, 作为具有物理易粘接性能的材料, 可举出 SiO₂、SiN、SiC 等的蒸镀膜等。

[0069] 图 1 中示出了本发明中的树脂层叠体的第 1 方式。图 1 中示出的树脂层叠体是在由热塑性树脂构成的基材层 3 的两面夹持粘结剂层 2, 在其上下两面层叠硬质树脂层 1 而成的。另外, 在该第 1 方式涉及的树脂层叠体中, 具有在单侧的硬质树脂层 1 形成有印刷层 4 的结构。这里, 粘合剂层 2 作为用于使硬质树脂层 1 和基材层 3 一体化的粘接层发挥功能。另外, 通过在本发明涉及的树脂层叠体的下表面形成印刷层 4, 从而能够构成图形、文字等。作为印刷层 4 的印刷花纹, 可以任意选择, 例如可举出木纹、石纹、布纹、砂纹、几何图形、文字、整面实心、金属等图案。应予说明, 这里的粘结剂层 2 可以是上述粘接层或易粘接层中任一种。

[0070] 优选在印刷层 4 中配合与硬质树脂层、基材层的亲和性好的树脂成分, 例如可举出氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物等聚乙烯基系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、聚乙烯基缩醛系树脂、聚酯氨基甲酸酯系树脂、纤维素酯系树脂、醇酸树脂、氯化聚烯烃树脂等。通过配合这样的树脂成分, 从而能够抑制印刷的剥离、脱落。

[0071] 另外, 形成印刷层 4 时, 可以使用含有适当颜色的颜料或染料的着色剂。

[0072] 作为印刷层 4 的形成方法, 例如可举出胶版印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法等印刷法, 辊涂法、喷涂法等涂布法以及柔版印刷法。

[0073] 作为印刷层 4 的厚度, 以树脂层叠体可得到所希望的表面外观的方式适当地选择

厚度即可,通常优选为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 左右。

[0074] 另外,对于本发明的树脂层叠体,作为第2、第3实施方式,可以例示图2、图3所示的结构。

[0075] 在图2所示的第2实施方式中,在基材层3b的上表面形成印刷层4,在该印刷层4侧上部和未形成印刷层4的一侧分别夹持压敏性粘接剂层5,在印刷层4侧形成硬质树脂层1,另外在未形成印刷层4的一侧形成基材层3。

[0076] 在图2中,作为使用的基材层3b,只要具有透明性就没有特别限定,优选聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0077] 另外,在图3所示的第3实施方式中,在基材层3的上表面介由粘结剂层2形成硬质树脂层1,另外,在基材层3的下表面形成印刷层4,在其下部介由压敏性粘接剂层5形成第2基材层3。

[0078] 在图2和图3的实施方式中使用的压敏性粘接剂层5可以使用公知的压敏性粘接剂。具体而言,例如可以使用天然橡胶系树脂、合成橡胶系树脂、有机硅系树脂、丙烯酸系树脂、乙酸乙烯酯系树脂、氨基甲酸酯系树脂等粘结剂。

[0079] 上述粘接剂只要能够得到所需的透光性、粘结性、耐候性就没有限定。另外,根据层构成,为了防止色素的劣化,优选在粘结剂中含有具有吸收紫外线效果的UV吸收剂(苯并三唑等)。

[0080] 作为压敏性粘接剂层5,其平均厚度为 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$,优选为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。小于 $0.01 \mu\text{m}$ 时,无法得到充分的粘接强度,并且吸收印刷层的凹凸而使其平坦化的效果也降低。另外,为 $30 \mu\text{m}$ 以上时,可能成为引起使层叠体的划痕硬度降低的重要因素。

[0081] 在本发明的实施方式图1、3中,能够以树脂层叠体的状态通过热成型来赋予三维形状。图1、3中的基材层3可通过热而成型,由于硬质树脂层1具有充分的柔软性,所以能够随着基材层3的形状介由粘结剂层2形成一体成型品。作为热成型,可举出真空成型、压空成型、加压成型等。

[0082] 另外,为本发明的实施方式图2所示的树脂层叠体这样的层构成时,可以使预先分别成型为规定形状的A部分(硬质树脂层1、压敏性粘接剂层5、印刷层4、基材层3)和B部分(压敏性粘接剂层5、基材层3)介由压敏性粘接剂层5贴合,另外,构成B部分的基材层3可以通过在所希望的形状的模具内装填预先在A部分形成有压敏性粘接剂层5的部分,之后利用注射模塑成型作为注射模塑成型用树脂注入而形成。

[0083] 应予说明,在实施方式图1~3中分别形成了印刷层4,但印刷层4也可以省略,另外,可以配合层叠体制造工艺而在任意的层间用任意的印刷方法形成。

[0084] 对基材层3进行注射模塑成型时,作为注射模塑成型用的热塑性树脂,优选具有透明性,可以优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三乙酰纤维素(TAC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、环烯烃共聚物(COC)、含降冰片烯树脂、聚醚砜、玻璃纸、芳香族聚酰胺等各种树脂膜,从耐热性、透明性、耐候性、耐溶剂性、刚度、成本的观点考虑,优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚碳酸酯,从耐冲击性的观点考虑,特别优选聚碳酸酯。

[0085] 在此,对本发明的硬度的评价方法进行说明。在ASTM D1526-58T中公开了使用前

端的形状为锐角的压头的比尔鲍姆划痕硬度测定方法。该方法是在施加一定的负荷将压头按压在试样的表面的状态下使试样移动,由压头引起的伤痕的宽度和负荷评价硬度的方法。本发明的发明者使用该方法对各种材料实施硬度评价,结果发现能够更正确地判定出靠铅笔硬度无法判定的抗划伤度,对此时的材料的特性进行了考察。即比尔鲍姆划痕硬度优选为 $20 \sim 700 \text{ kg/mm}^2$ 的范围。若值小于该范围则以小负荷就容易简单地划伤,所以不优选,若值大于该范围则容易产生细小的伤痕,所以不优选。进一步对划痕硬度的值大的情况进行补充说明,在比尔鲍姆划痕硬度的测定中,测定了伤痕的宽度,值大表示以小负荷就会产生细小的伤痕,推测由于对硬材质的压头没有抵抗力所以表面被破坏而带伤痕。反之,小负荷时,认为吸收压头产生的按压而不带伤痕的材料现实表面硬度更优异。根据上述看法,更优选的比尔鲍姆划痕硬度的范围为 $30 \sim 600 \text{ kg/mm}^2$,进一步优选为 $40 \sim 500 \text{ kg/mm}^2$ 的范围。应予说明,测定比尔鲍姆划痕硬度时的负荷在约数克~数十克的范围内选择适当的负荷。若负荷小则不产生伤痕因此无法测定,若过大则难以辨别差别,所以不优选。此外,在该负荷的范围不受伤的材料在加工上困难也是同样的,所以也不优选。

[0086] 实施例

[0087] 以下,使用实施例进一步详细说明本发明。应予说明,本发明中使用的评价方法和符号如下。

[0088] 1) 划痕硬度:以 ASTM D1526-58T(塑料材料的比尔鲍姆划痕试验方法)为基准,使用前端为金刚石制、且具有由顶点的内角为 90° 的 3 个三角形构成的三角锥状的前端形状的压头(图 4),并将其以一个三角锥的底边与行进方向垂直的方式配置,以负荷 30g 进行试验,通过显微镜观察,以目视观察伤痕,测定试验痕的宽幅。

[0089] 2) 总光线透射率:基于 JIS K7361-1 进行测定。

[0090] 3) 膜厚:使用 Mitutoyo 株式会社制 ID-SX 进行测定。

[0091] 4) 拉伸弹性模量:基于 JIS7127 进行测定。

[0092] 5) 加工性:在刨刨(ルーター)加工机(MEGAROTECHNICA 公司制)中安装刨刨刀(内山刃物制,刃径 2mm,直刃),在转数 20000rpm、送给速度 900mm/分钟的加工条件下对实施例中得到的树脂层叠体进行切削加工,进行切断面的显微镜观察,将在切断面观察到缺损(碎屑)的情况评价为 $\times$,没有观察到的情况评价为 $\bigcirc$ 。

[0093] [实施例 1]

[0094] (硬质树脂层的制作)

[0095] 将二季戊四醇六丙烯酸酯:85 重量份和 PMMA:15 重量份加热混炼至 110°C ,其后,混合作为光聚合引发剂的 1-羟基环己基苯基酮:2.5 重量份,得到固化性树脂组合物。

[0096] 接下来,使用辊涂机,以厚度成为 0.15mm 的方式将固化性树脂组合物浇铸(流延)到实施过剥离处理的 PET 上,将另外的实施过剥离处理的 PET 层压在被浇铸的固化性树脂组合物上后,使用 30W/cm 的高压汞灯,以 4000 mJ/cm^2 的累积曝光量使其固化,通过完全剥离除去实施过剥离处理的 PET,得到形成规定厚度的片状的硬质树脂层。对得到的硬质树脂层测定拉伸弹性模量和总光线透射率。将结果示于表 1。

[0097] (树脂层叠体的制作)

[0098] 在作为基材层的聚碳酸酯(帝人公司制 PC-1151, $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times$ 厚度 $0.5 \text{ mm}(t_1)$)上涂布流延阳离子系光固化性粘接剂(协立化学产业公司制)形成 $5 \mu\text{m}$ 的厚

度后,将上述中得到的硬质树脂层贴合于聚碳酸酯的单面侧整面,压接后,用金属卤化物灯以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的比例从两面照射紫外线,得到树脂层叠体。对得到的树脂层叠体评价划痕硬度和加工性。将此时的硬质树脂层厚度 (t_2)、厚度比率 (t_1/t_2) 及划痕硬度的结果示于表 1。

[0099] [实施例 2]

[0100] 使配合组成为表 1 所示的重量比例,除此以外,与实施例 1 同样地得到硬质树脂层和树脂层叠体。将得到的成型体的评价结果一并示于表 1。

[0101] [合成例 1]

[0102] 在具备搅拌机、滴液漏斗、温度计的反应容器中,装入作为溶剂的 2-丙醇 (IPA) 400ml 和作为碱性催化剂的 5% 四甲基氢氧化铵水溶液 (TMAH 水溶液)。在滴液漏斗中加入 IPA 150ml 和 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MTMS; Dow Corning Toray Silicone 株式会社制 SZ-6030) 126.9g,一边搅拌反应容器,一边在室温用 30 分钟滴加 MTMS 的 IPA 溶液。MTMS 滴加结束后,不加热地搅拌 2 小时。搅拌 2 小时后在减压下除去溶剂,用甲苯 500ml 溶解。用饱和食盐水对反应溶液进行水洗至呈中性后,用无水硫酸镁脱水。滤除无水硫酸镁,进行浓缩,由此得到全部硅原子上具有甲基丙烯酰基的笼型倍半硅氧烷化合物 86g。该倍半硅氧烷为可溶于各种有机溶剂的无色的粘性液体。

[0103] [实施例 3]

[0104] 混合上述合成例 1 中得到的在全部硅原子上具有甲基丙烯酰基的笼型倍半硅氧烷化合物:25 重量份、二季戊四醇六丙烯酸酯:40 重量份、二丙烯酸二环戊烷基酯:30 重量份、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 1:5 重量份、以及作为光聚合引发剂的 1-羟基环己基苯基酮:2.5 重量份,得到透明的固化性树脂组合物。

[0105] 接下来,与实施例 1 同样地得到硬质树脂层后,与实施例 1 同样地制作树脂层叠体进行评价。将结果示于表 1。

[0106] [实施例 4~9 和比较例 1~4]

[0107] 使配合组成为表 1 所示的重量比例,除此以外,与实施例 1 同样地得到硬质树脂层和树脂层叠体。将得到的成型体的评价结果一并示于表 1。应予说明,由于比较例 1 中硬质树脂层存在大的凹陷所以难以判断伤痕。

[0108] 表中的缩写如下。

[0109] A:合成例 1 中得到的化合物

[0110] B:二季戊四醇六丙烯酸酯(日本化药株式会社制 KAYARAD DPHA)

[0111] C:三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制 Light Ester TMP)

[0112] D:季戊四醇三丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制 Light Acrylate PE-3A)

[0113] E:己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯 1(日本化药株式会社制 KAYARAD DPCA-20)

[0114] F:己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯 2(日本化药株式会社制 KAYARAD DPCA-30)

[0115] G:二丙烯酸二环戊烷基酯(共荣社化学株式会社制 Light Acrylate DCP-A)

[0116] H:二甲基丙烯酸二环戊烷基酯(新中村化学株式会社制 NK Ester DCP)

[0117] I:聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (KURARAY 株式会社制 Parapet LW:重均分子量约 34000)

[0118] J:氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 1(共荣社化学株式会社制 UF-503:数均分子量约

8800)

[0119] K:氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 2(新中村化学株式会社制 NK Oligo UA-122P:数均分子量约 1100)

[0120] L:1-羟基环己基苯基酮(聚合引发剂, BASF Japan 株式会社制 IRGACURE184)

[0121] 表 1

[0122]

[表1]

	树脂组成												(甲基)丙烯酸酯的摩尔数	膜厚t ₂ [μm]	膜厚t ₁ [μm]	t ₁ /t ₂	层叠状态下的划痕强度 [kg/mm ²]	拉伸弹性模量 [MPa]	透射率 [%]	层叠体的加工性
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L								
实施例1	-	85	-	-	-	-	-	-	15	-	-	2.5	0.88	150	500	3.33	90	3800	90.2	○
实施例2	-	40	-	40	-	-	-	-	-	-	20	2.5	0.86	60	500	8.33	77	3350	91.2	○
实施例3	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	150	500	3.33	320	2450	90.6	○
实施例4	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	250	500	2.00	350	2450	90.1	○
实施例5	25	40	-	-	-	-	-	30	-	-	5	2.5	0.75	100	500	5.00	78	2450	90.9	○
实施例6	25	20	20	-	-	-	-	30	-	-	5	2.5	0.74	100	500	5.00	160	2380	90.8	○
实施例7	25	20	-	-	-	20	-	30	-	-	5	2.5	0.67	200	500	2.50	180	2200	90.6	○
实施例8	5	40	-	35	-	-	10	-	-	10	-	2.5	0.87	50	500	10.00	80	3900	91.2	○
实施例9	20	-	35	-	35	-	-	-	-	10	-	2.5	0.73	100	500	5.00	150	2200	91.0	○
比较例1	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	20	500	25.00	不能测定※	2450	91.8	○
比较例2	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	300	500	1.67	100	2450	88.2	○
比较例3	-	85	-	-	-	-	10	-	-	5	-	2.5	0.95	100	500	5.00	65	4400	90.2	×
比较例4	25	-	-	-	-	40	-	30	-	-	5	2.5	0.59	100	500	5.00	27	1920	90.7	○

※由于硬质树脂层存在大的凹陷所以无法判定伤痕。

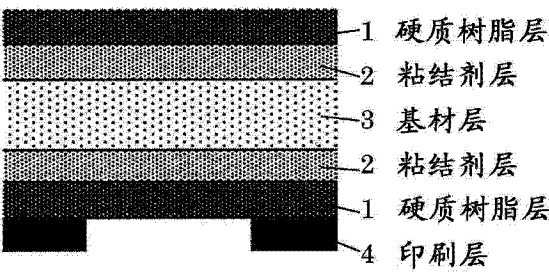


图 1

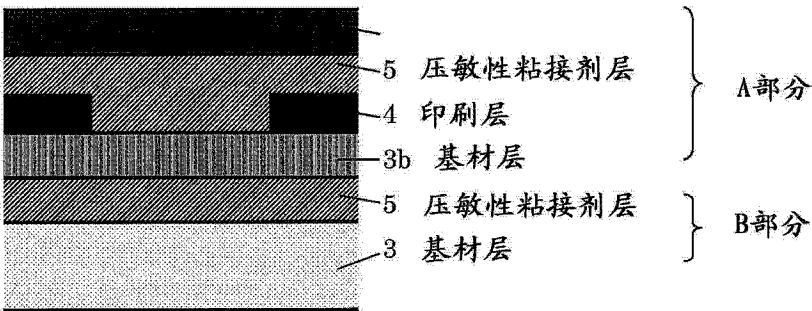


图 2

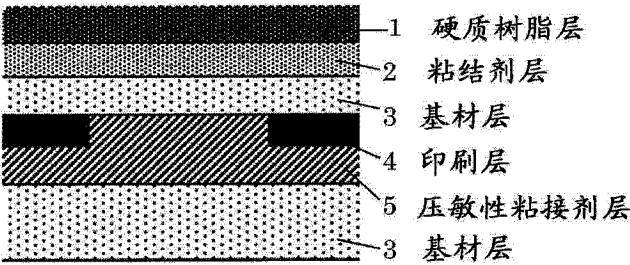


图 3

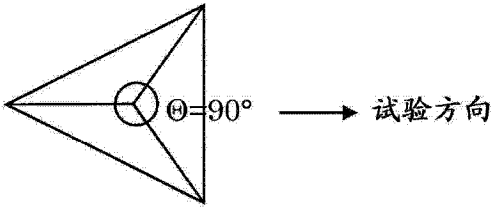


图 4