



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112839787 B

(45) 授权公告日 2023.06.27

(21) 申请号 201980066016.3

专利权人 MGC菲尔须特股份有限公司

(22) 申请日 2019.10.03

(72) 发明人 鸨田敦大 高崎雅登

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112839787 A

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(43) 申请公布日 2021.05.25

专利代理师 龙淳 邸万杰

(30) 优先权数据
2018-192739 2018.10.11 JP

(51) Int.Cl.
B29C 43/52 (2006.01)
B29C 43/34 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.07

(56) 对比文件
JP 特开2018-103518 A, 2018.07.05
TW 201431683 A, 2014.08.16
CN 103465579 A, 2013.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/039082 2019.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/075619 JA 2020.04.16

审查员 闫彭

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

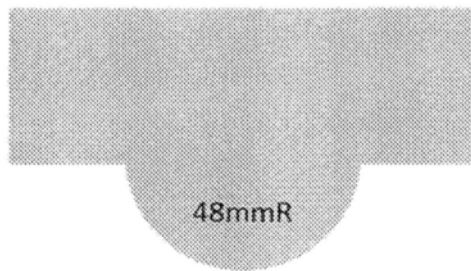
聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法

(57) 摘要

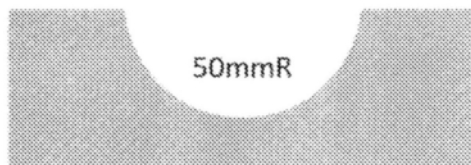
本发明提供聚碳酸酯片材的压制成型体的新的制造方法。本发明的聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法,该聚碳酸酯片材是在以聚碳酸酯树脂为主成分的树脂层(A)的至少一个表面上依次叠层有以高硬度树脂(B)为主成分的树脂层(B)和硬涂层(C),上述制造方法包括以下工序,工序(I):将上述聚碳酸酯片材预热至上述树脂层(A)的玻璃化转变温度-45℃以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度的工序;工序(II):将经过预热的上述聚碳酸酯片材配置在金属制的成型模具的上模和下模之间的工序,从上述工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下模之间为止的时间在90秒以内;和工序(III):通过将成型模具合模,将上模和下模中的一个模向另一个模按压,得到聚碳酸酯片材的压制成型体的工序,上述成型模具的温度为上述树脂层(A)的玻璃化转变温度以下的温度。

CN 112839787 B

上模



下模



1. 一种聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法,其特征在于:

该聚碳酸酯片材是在以聚碳酸酯树脂为主成分的树脂层(A)的至少一个表面上依次叠层以高硬度树脂(B)为主成分的树脂层(B)和硬涂层(C)而成的聚碳酸酯片材,

所述制造方法包括以下工序:

工序(I):将所述聚碳酸酯片材预热至所述树脂层(A)的玻璃化转变温度-45°C以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度的工序;

工序(II):将经过预热的所述聚碳酸酯片材配置在金属制的成型模具的上模和下模之间的工序,其中,从所述工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下模之间为止的时间为90秒以内;和

工序(III):通过将成型模具合模,将上模和下模中的一个模向另一个模按压,得到聚碳酸酯片材的压制成型体的工序,其中,所述成型模具的温度为所述树脂层(A)的玻璃化转变温度-5°C以上且玻璃化转变温度以下的温度。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其特征在于:

在所述工序(II)中,从工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下模之间为止的时间为60秒以内。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

在所述工序(III)中,成型模具的合模力在2000kgf以下。

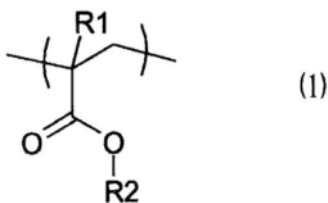
4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

所述聚碳酸酯片材的铅笔硬度为2H以上。

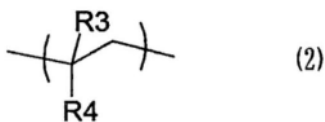
5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

高硬度树脂(B)为选自下述树脂(B1)~(B5)中的至少一种,

树脂(B1)为含有共聚物的树脂,该共聚物包含下述通式(1)所示的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)和下述通式(2)所示的脂肪族乙烯基结构单元(b),



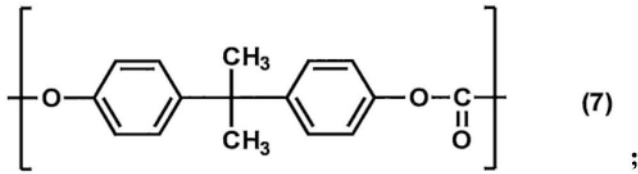
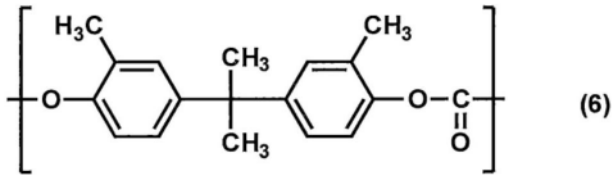
式中,R1为氢原子或甲基,R2为碳原子数1~18的烷基或可以被碳原子数1~4的烃基取代的5~18的环烷基,



式中,R3为氢原子或甲基,R4为可以被碳原子数1~4的烃基取代的环己基;

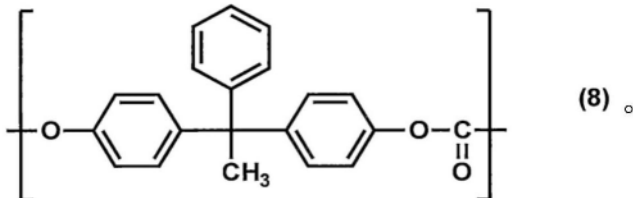
树脂(B2)为含有共聚物(D)的树脂,该共聚物(D)包含(甲基)丙烯酸酯结构单元6~77质量%、苯乙烯结构单元15~71质量%和不饱和二羧酸结构单元5~25质量%;

树脂(B3)为含有共聚物的树脂,该共聚物包含下述通式(6)所示的结构单元(c)和任选的下述通式(7)所示的结构单元(d),



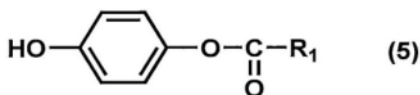
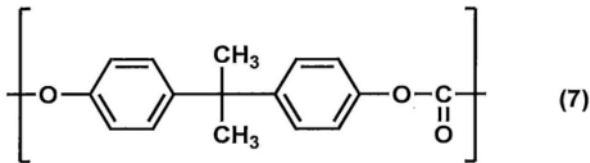
树脂 (B4) 为含有共聚物 (G) 的树脂, 该共聚物 (G) 包含苯乙烯结构单元 5~20 质量%、(甲基)丙烯酸酯结构单元 60~90 质量% 和 N-取代型马来酰亚胺结构单元 5~20 质量%;

树脂 (B5) 为含有聚合物的树脂, 该聚合物包含下述通式 (8) 所示的结构单元 (e)、任选的所述通式 (6) 所示的结构单元 (c) 和任选的所述通式 (7) 所示的结构单元 (d),



6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于:

所述聚碳酸酯树脂是包含通式 (7) 所示的结构单元、并且使用下述通式 (5) 所示的一元酚作为末端终止剂而制得的聚碳酸酯树脂,



式中, R_1 表示碳原子数 8~36 的烷基或碳原子数 8~36 的烯基。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于:

树脂层 (A) 的玻璃化转变温度与树脂层 (B) 的玻璃化转变温度满足以下关系:

$$-10^\circ\text{C} \leq (\text{树脂层 (B) 的玻璃化转变温度}) - (\text{树脂层 (A) 的玻璃化转变温度}) \leq 40^\circ\text{C}。$$

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于:

所述压制成型体为用于汽车、电器电子设备、家电制品或航空器的用途的零部件。

聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法。

背景技术

[0002] 汽车或航空器等的内外饰零件、电器电子设备、家电制品等大多使用树脂成型体。例如,仪表罩等的汽车内饰品和家电、OA仪器、个人计算机、小型便携设备等的显示面的构成零件使用玻璃板、透明树脂板等,保持它们的框架零件等使用树脂制的成型体(树脂成型体)。并且,便携电话终端等所使用的触摸面板型显示面的构成零件使用利用双面胶带等在由注射成型树脂(树脂成型体)构成的框架零件上粘接透明片材、特别是玻璃板,再叠层树脂成型体而得到的零件。关于触摸面板型显示面所使用的树脂成型体,从薄度、强度、耐划伤性和指纹拭去性等观点考虑,选择高弹性模量的树脂制材料。

[0003] 在上述这样的用途中所使用的树脂成型体能够通过将树脂片材成型而制造,但为了赋予与用途相应的特性,进行着各种努力。例如,或者利用硬涂层、装饰片材等对树脂片材进行修饰,或者叠层具有不同组成的树脂层而构成树脂片材,或者对所使用的树脂的组成进行研究。

[0004] 作为装饰片材,例如使用丙烯酸系树脂,还可以使用在丙烯酸系树脂层的上表面或下表面具有硬涂层的片材、或者在丙烯酸系树脂层上设置印刷等外观设计的基础上进一步贴合膜而得到的片材等。

[0005] 例如,专利文献1公开了从表面侧起依次叠层有透明丙烯酸系树脂片材层、图案印刷油墨层、ABS树脂片材层和ABS树脂背衬层的装饰片材。专利文献2公开了在聚碳酸酯树脂层的表面叠层有由甲基丙烯酸树脂和丙烯酸橡胶颗粒构成的层而成的多层膜,并且公开了对该多层膜的一个表面实施装饰、并在该装饰面上叠层有热塑性树脂片材而成的装饰片材。而且,还公开了通过在该装饰面上将热塑性树脂注射成型而制得的装饰成型品。

[0006] 专利文献3公开了使用在树脂基材上设置有热固化型或紫外线固化型的硬涂层的片材而成型得到的树脂成型品。

[0007] 另外,专利文献4公开了在基材膜的单面具有使用特定组成的硬涂涂料形成的层的装饰用硬涂膜,还记载了可以在基材膜上设置印刷层。该装饰膜能够实施热成型。专利文献4所记载的装饰膜与成型用树脂一体化,形成装饰成型品。

[0008] 专利文献5公开了在以聚碳酸酯系树脂组合物为主成分的基材层的单面具有以丙烯酸系树脂为主成分的被覆层的叠层片材。

[0009] 如上所述,提出了各种各样的成型用树脂片材或膜,但追求能够制造具有与用途更相应的特性的树脂成型体的树脂片材或膜,却是无穷无尽的课题。

[0010] 在现有技术中,在叠层不同种类的树脂层、并在其上设置硬涂层的情况下,各层所含的树脂的玻璃化转变温度(Tg)、熔融粘度不同,存在难以以不产生龟裂等不良状况的方式进行热成型的问题。

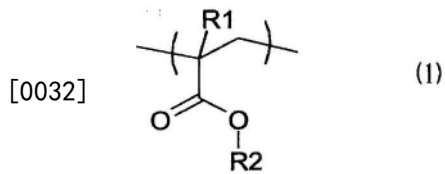
[0011] 在专利文献6中,公开了经过二维弯曲的硬涂片材的制造方法。公开了在该文献的

方法中调节叠层的树脂层间的T_g差和二维弯曲的加工温度进行二维弯曲。

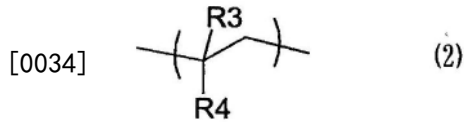
- [0012] 现有技术文献
- [0013] 专利文献
- [0014] 专利文献1:日本特开2001-334609号公报
- [0015] 专利文献2:日本特开2009-234184号公报
- [0016] 专利文献3:日本特公平4-40183号公报
- [0017] 专利文献4:日本特开2010-284910号公报
- [0018] 专利文献5:日本特开2009-196153号公报
- [0019] 专利文献6:日本特开2014-000688号公报

发明内容

- [0020] 尽管有最近的进展,但仍然寻求聚碳酸酯片材的压制成型体的新的制造方法。
- [0021] 本发明例如如下。
- [0022] [1]一种聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法,其中,该聚碳酸酯片材是在以聚碳酸酯树脂为主成分的树脂层(A)的至少一个表面上依次叠层以高硬度树脂(B)为主成分的树脂层(B)和硬涂层(C)而成的聚碳酸酯片材,上述制造方法包括以下工序:
 - [0023] 工序(I):将上述聚碳酸酯片材预热至上述树脂层(A)的玻璃化转变温度-45℃以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度的工序;
 - [0024] 工序(II):将经过预热的上述聚碳酸酯片材配置在金属制的成型模具的上模和下模之间的工序,其中,从上述工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下模之间为止的时间为90秒以内;和
 - [0025] 工序(III):通过将成型模具合模,将上模和下模中的一个模向另一个模按压,得到聚碳酸酯片材的压制成型体的工序,其中,上述成型模具的温度为上述树脂层(A)的玻璃化转变温度以下的温度。
- [0026] [2]如[1]所述的方法,其中,在上述工序(II)中,从工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下模之间为止的时间为60秒以内。
- [0027] [3]如[1]或[2]所述的方法,其中,在上述工序(III)中,上述成型模具的温度为上述树脂层(A)的玻璃化转变温度-10℃以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度。
- [0028] [4]如[1]~[3]中任一项所述的方法,其中,在上述工序(III)中,成型模具的合模力在2000kgf以下。
- [0029] [5]如[1]~[4]中任一项所述的方法,其中,上述聚碳酸酯片材的铅笔硬度在2H以上。
- [0030] [6]如[1]~[5]中任一项所述的方法,其中,高硬度树脂(B)为选自下述树脂(B1)~(B5)中的至少一种,
- [0031] 树脂(B1)为含有共聚物的树脂,该共聚物包含下述通式(1)所示的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)和下述通式(2)所示的脂肪族乙烯基结构单元(b),



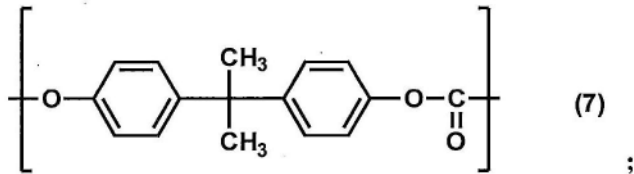
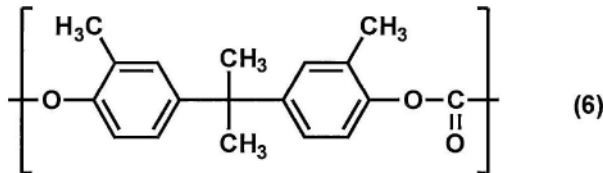
[0033] (式(1)中,R1为氢原子或甲基;R2为碳原子数1~18的烷基或可以被碳原子数1~4的烃基取代的5~18的环烷基。)



[0035] (式(2)中,R3为氢原子或甲基;R4为可以被碳原子数1~4的烃基取代的环己基。);

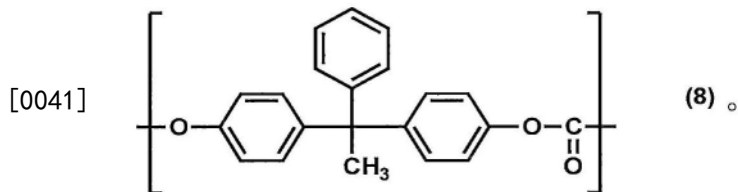
[0036] 树脂(B2)为含有共聚物(D)的树脂,该共聚物(D)包含(甲基)丙烯酸酯结构单元6~77质量%、苯乙烯结构单元15~71质量%和不饱和二羧酸结构单元5~25质量%;

[0037] 树脂(B3)为含有共聚物的树脂,该共聚物包含下述通式(6)所示的结构单元(c)和任意的下述通式(7)所示的结构单元(d),

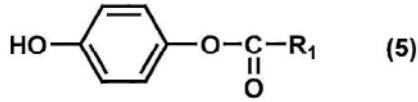
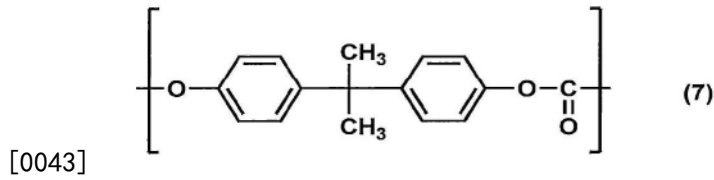


[0039] 树脂(B4)为含有共聚物(G)的树脂,该共聚物(G)包含苯乙烯结构单元5~20质量%、(甲基)丙烯酸酯结构单元60~90质量%和N-取代型马来酰亚胺结构单元5~20质量%;和

[0040] 树脂(B5)为含有聚合物的树脂,该聚合物包含下述通式(8)所示的结构单元(e)、任意的上述通式(6)所示的结构单元(c)和任意的上述通式(7)所示的结构单元(d),



[0042] [7]如[1]~[6]中任一项所述的方法,其中,上述聚碳酸酯树脂是包含通式(7)所示的结构单元、并且使用通式(5)所示的一元酚作为末端终止剂而制得的聚碳酸酯树脂,



[0044] (式中, R_1 表示碳原子数8~36的烷基或碳原子数8~36的烯基。)

[0045] [8]如[1]~[7]中任一项所述的方法,其中,树脂层(A)的玻璃化转变温度与树脂层(B)的玻璃化转变温度满足以下关系:

[0046] $-10^{\circ}\text{C} \leq (\text{树脂层(B)的玻璃化转变温度}) - (\text{树脂层(A)的玻璃化转变温度}) \leq 40^{\circ}\text{C}$ 。

[0047] [9]如[1]~[8]中任一项所述的方法,其中,上述压制成型体为用于汽车、电器电子设备、家电制品或航空器的用途的零部件。

[0048] 根据本发明,能够提供聚碳酸酯片材的压制成型体的新的制造方法。

[0049] 根据本发明的一个实施方式,能够提供硬度高、成型时不易产生硬涂龟裂或片材破裂的树脂成型体。

[0050] 根据本发明的优选实施方式,能够提供成型时的回弹小的树脂成型体。

[0051] 根据本发明的优选实施方式,能够提供成型时梨皮状凹凸的产生得到了抑制的树脂成型体。

[0052] 根据本发明的优选实施方式,能够提供不仅可以使使用二维弯曲用成型模具、还可以使使用多种曲面形状的成型模具而制得的热压制成型体。

附图说明

[0053] 图1是表示实施例和比较例的热压工序中使用的成型模具(二维状(隧道型))的截面的示意图。

[0054] 图2(a)是实施例13的成型体的截面照片,图2(b)是实施例5的成型体的截面照片。

具体实施方式

[0055] 以下,例示制造例和实施例等对本发明进行详细说明,但本发明并不限定于所例示的制造例或实施例等,在不大幅度超出本发明内容的范围内,也可以变更为任意的方法进行。

[0056] 本发明的一个实施方式涉及在以聚碳酸酯树脂为主成分的树脂层(A)的至少一个表面上依次叠层有以高硬度树脂(B)为主成分的树脂层(B)和硬涂层(C)的聚碳酸酯片材的压制成型体的制造方法。该制造方法包括以下的工序(I)~(III)。

[0057] 工序(I):将上述聚碳酸酯片材预热至上述树脂层(A)的玻璃化转变温度 -45°C 以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度的工序。

[0058] 工序(II):将经过预热的上述聚碳酸酯片材配置在金属制的成型模具的上模和下模之间的工序,其中,从上述工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下

模之间为止的时间为90秒以内。

[0059] 工序(III):通过将成型模具合模,将上模和下模中的一个模向另一个模按压,得到聚碳酸酯片材的压制成型体的工序,其中,上述成型模具的温度为上述树脂层(A)的玻璃化转变温度以下的温度。

[0060] 本发明的发明人对于包含聚碳酸酯树脂作为基材、并且在表面设置有硬涂层的高硬度的聚碳酸酯片材(成型用树脂片材)的压制成型体的制造方法进行了深入研究。结果发现,使成型所使用的聚碳酸酯片材为规定的叠层体(树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C))的构成,并且利用规定的压制成型方法进行成型,能够提供即使制成硬度高的片材也不易破裂、成型时龟裂的产生得到抑制、不易出现外观异常的成型体。而且发现,根据实施方式的制造方法,能够使用利用具有硬涂层的树脂叠层体的热成型的现有方法难以实现的、各种曲面形状的成型模具(例如、二维形状(例如由厚度2mm的片材形成的曲率半径70mm以下、进而曲率半径50mm以下的隧道型)、半球状的模具、曲率半径约100mmR以上的三维形状的模具),由此能够得到各种各样形状(例如三维形状)的热压制成型体。

[0061] 以下,对实施方式的压制成型所使用的聚碳酸酯片材和压制成型方法进行说明。

[0062] 1. 聚碳酸酯片材

[0063] 本发明的成型所使用的成型用的聚碳酸酯片材(以下也简称为“树脂片材”)具有以聚碳酸酯树脂(a1)为主成分的树脂层(A)、位于树脂层(A)的至少一个表面上的以高硬度树脂(B)为主成分的树脂层(B)、和硬涂层(C)。树脂层(B)位于树脂层(A)与硬涂层(C)之间。树脂层(A)与树脂层(B)之间、树脂层(B)与硬涂层(C)之间可以分别存在进一步的层。作为进一步的层,可以列举粘接剂层、底涂层等,但并不限定于这些。进一步的层也可以不存在。作为一个实施方式,树脂片材具有以聚碳酸酯树脂(a1)为主成分的树脂层(A)、在树脂层(A)的至少一个表面上直接叠层的树脂层(B)、和在树脂层(B)上直接叠层的硬涂层(C)。

[0064] 树脂层(B)和硬涂层(C)设置在树脂层(A)的至少一侧即可,另一侧的构成没有特别限制。另外,也可以将树脂层(B)设置在树脂层(A)的两侧,此时,能够在在一个或两个树脂层(B)上设置硬涂层(C)。在将树脂层(B)设置在树脂层(A)的两侧时,为了得到翘曲少的稳定的、且适合于热压制成型的树脂片材,优选2个树脂层(B)使用相同的高硬度树脂(B)。

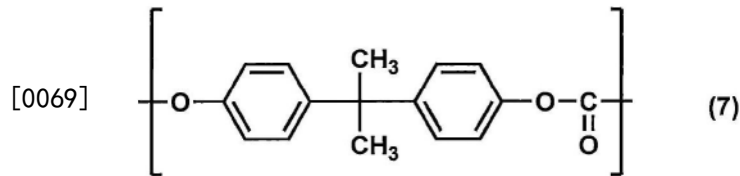
[0065] 接着,对聚碳酸酯片材(树脂片材)的各构成部件进行说明。

[0066] 2. 树脂层(A)

[0067] 树脂层(A)是成为聚碳酸酯片材的基材的层,是含有聚碳酸酯树脂(a1)作为主成分的树脂层。树脂层(A)所含的聚碳酸酯树脂(a1)可以为1种也可以为2种以上。在此,“以聚碳酸酯树脂(a1)为主成分”意指例如树脂层(A)中的聚碳酸酯树脂(a1)的含量相对于树脂层(A)的总质量占50质量%以上。树脂层(A)中的聚碳酸酯树脂(a1)的含量优选为75质量%以上,更优选为90质量%以上,特别优选为100质量%。通过增加聚碳酸酯树脂的含量,耐冲击性提升。

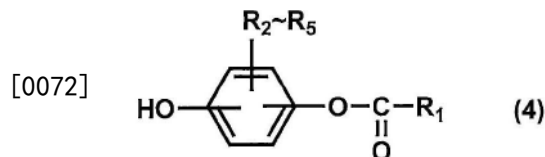
[0068] 作为聚碳酸酯树脂(a1),只要分子主链中包含碳酸酯键的单元、即包含 $-[O-R-OC(=O)]-$ 单元(在此,R可以包含脂肪族基团、芳香族基团或者脂肪族基团与芳香族基团两者,可以为直链结构也可以为支链结构)即可,没有特别限定。其中,优选为芳香族聚碳酸酯树脂,更优选使用芳香族二羟基化合物得到的芳香族聚碳酸酯树脂,特别优选使用包含下述式(7)的结构单元的聚碳酸酯树脂。通过使用这样的聚碳酸酯树脂,能够得到耐冲击性更优

异的树脂片材。



[0070] 具体而言,作为聚碳酸酯树脂(a1),优选列举芳香族聚碳酸酯树脂(例如Iupilon S-2000、Iupilon S-1000、Iupilon E-2000,三菱工程塑料株式会社生产)等。这些聚碳酸酯系树脂能够单独使用1种或将2种以上组合使用。

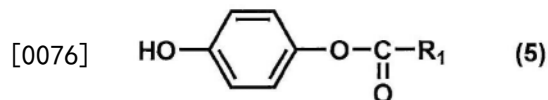
[0071] 为了控制聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度,还可以使用将下述通式(4)所示那样的一元酚作为末端终止剂进行加成得到的聚碳酸酯树脂。具体而言,是包含上述式(7)所示的结构单元、并且使用通式(4)所示的一元酚作为末端终止剂而制得的聚碳酸酯树脂。在本发明中也可以使用将这样的末端终止剂加成得到的聚碳酸酯树脂。



[0073] (式中, R_1 表示碳原子数8~36的烷基或碳原子数8~36的烯基; $R_2\sim R_5$ 分别独立地表示氢原子、卤素、或者可以具有取代基的碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~12的芳基;在此,上述取代基为卤素、碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~12的芳基。)

[0074] 在本说明书中,“烷基”和“烯基”可以为直链状也可以为支链状,还可以具有取代基。

[0075] 更优选通式(4)所示的一元酚由下述通式(5)表示。



[0077] (式中, R_1 表示碳原子数8~36的烷基或碳原子数8~36的烯基。)

[0078] 更优选通式(4)或通式(5)中的 R_1 的碳原子数在特定的数值范围内。具体而言,作为 R_1 的碳原子数的上限值,优选为30、更优选为22、特别优选为18。另外,作为 R_1 的碳原子数的下限值,优选为10、更优选为12。

[0079] 通式(4)或通式(5)中的 R_1 的碳原子数在上述范围内时,生产率(经济性)优异,而且聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度的升高得到抑制,热成型性优异。

[0080] 通式(4)或通式(5)所示的一元酚之中,特别优选使用对羟基苯甲酸十六烷基酯、对羟基苯甲酸2-己基癸酯中的一者或两者作为末端终止剂。

[0081] 例如,在使用通式(5)中 R_1 为碳原子数16的烷基的一元酚作为末端终止剂的情况下,能够得到玻璃化转变温度、熔融流动性、成型性、耐垂伸性等优异的聚碳酸酯树脂,因而特别优选。

[0082] 作为将这样的一元酚用作末端终止剂的聚碳酸酯树脂,例如可以列举Iupizeta T-1380(三菱瓦斯化学株式会社生产)等。

[0083] 在本发明中,聚碳酸酯树脂(a1)的重均分子量(M_w)会影响树脂片材的耐冲击性和

热稳定性。关于聚碳酸酯树脂(a1)的重均分子量(Mw),从耐冲击性和热稳定性的观点考虑,优选15,000~75,000,更优选20,000~70,000,进一步优选20,000~65,000。其中,本说明书中的重均分子量(Mw)是利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的标准聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0084] 在本发明中,优选树脂层(A)的玻璃化转变温度与树脂层(B)的玻璃化转变温度,满足以下的关系。

[0085] $-10^{\circ}\text{C} \leq (\text{树脂层(B)的玻璃化转变温度}) - (\text{树脂层(A)的玻璃化转变温度}) \leq 40^{\circ}\text{C}$

[0086] 通过满足这样的关系,能够得到硬度高、成型时不易产生龟裂、波流痕等外观异常的成型用树脂片材。特别是在热成型时不易产生外观异常,这样的树脂片材能够广泛地设定热成型时的条件(温度、加热时间等),因而可以说是适合热成型的树脂片材。

[0087] 树脂层(A)和树脂层(B)的玻璃化转变温度优选 $-10^{\circ}\text{C} \leq (\text{树脂层(B)的玻璃化转变温度}) - (\text{树脂层(A)的玻璃化转变温度}) \leq 30^{\circ}\text{C}$,更优选 $-7^{\circ}\text{C} \leq (\text{树脂层(B)的玻璃化转变温度}) - (\text{树脂层(A)的玻璃化转变温度}) \leq 30^{\circ}\text{C}$ 。在树脂层(B)的Tg远低于树脂层(A)的Tg时,在热成型时构成树脂层(B)的高硬度树脂成为橡胶状态或熔融状态,变得容易移动。在这种情况下,具有高度交联的结构、即使受热也保持坚硬状态的硬涂层(C)不会跟随容易移动的高硬度树脂而移动,容易产生龟裂。另一方面,在树脂层(B)的Tg相比于树脂层(A)的Tg过高时,构成树脂层(B)的高硬度树脂与构成树脂层(A)的聚碳酸酯树脂的粘度之差增大,将它们叠层时界面变得粗糙,会产生波流痕。

[0088] 对于本领域技术人员而言,能够考虑所使用的高硬度树脂的玻璃化转变温度(Tg)而从公知的聚碳酸酯树脂之中适当地选择使用具有满足上述关系的Tg的聚碳酸酯树脂(a1)。聚碳酸酯树脂(a1)的Tg优选为90~190 $^{\circ}\text{C}$,更优选为100~170 $^{\circ}\text{C}$,特别优选为110~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0089] 其中,在本说明书中,“树脂层(A)的玻璃化转变温度”意指树脂层(A)的作为主成分的聚碳酸酯树脂(a1)的玻璃化转变温度。树脂层(A)包含2种以上的聚碳酸酯树脂(a1)的情况下的玻璃化转变温度是聚碳酸酯树脂混合物的玻璃化转变温度。另外,“树脂层(B)的玻璃化转变温度”意指树脂层(B)的作为主成分的高硬度树脂的玻璃化转变温度。树脂层(B)包含2种以上的高硬度树脂的情况下的玻璃化转变温度是高硬度树脂混合物的玻璃化转变温度。在本说明书中,玻璃化转变温度是使用差示扫描量热测定装置以试样10mg、升温速度10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟进行测定、并且利用中点法算出的温度。

[0090] 树脂层(A)除了含有聚碳酸酯树脂(a1)之外,还可以含有其它树脂。作为这样的树脂,可以列举聚酯树脂等。聚酯树脂中作为二羧酸成分优选主要包含对苯二甲酸,但也可以包含除对苯二甲酸以外的二羧酸成分。

[0091] 例如,优选相对于作为主成分的乙二醇80~60摩尔%含有1,4-环己烷二甲醇20~40摩尔%(合计100摩尔%)的二醇成分与二羧酸成分缩聚而成的聚酯树脂(所谓的“PETG”)。树脂层(A)中的树脂优选仅为聚碳酸酯树脂(a1),但在含有其它树脂的情况下,其量相对于树脂层(A)的总质量优选为0~50质量%,更优选为0~30质量%,特别优选为0~20质量%。

[0092] 树脂层(A)还可以进一步含有添加剂等。作为添加剂,能够使用树脂片材中通常使

用的添加剂,作为这样的添加剂,例如可以列举抗氧化剂、抗着色剂、抗静电剂、脱模剂、润滑剂、染料、颜料、增塑剂、阻燃剂、树脂改性剂、增溶剂、有机填料或无机填料这样的增强材料等。将添加剂与树脂混合的方法没有特别限定,能够使用将总量混合的方法、将母料干式掺混的方法、将总量干式掺混的方法等。就添加剂的量而言,相对于树脂层(A)的总质量优选为0~10质量%,更优选为0~7质量%,特别优选为0~5质量%。

[0093] 树脂层(A)的厚度优选为0.3~10mm,更优选为0.3~5mm,特别优选为0.3~3.5mm。

[0094] 3. 树脂层(B)

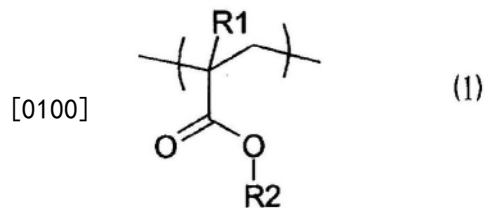
[0095] 树脂层(B)是含有高硬度树脂作为主成分的树脂层。在此,“高硬度树脂作为主成分”意指例如树脂层(B)中的高硬度树脂的含量相对于树脂层(B)的总质量占50质量%以上。树脂层(B)中的高硬度树脂的含量优选为70~100质量%以上,更优选为80~100质量%以上,特别优选为100质量%。

[0096] 在本说明书中,高硬度树脂意指铅笔硬度在HB以上的树脂。高硬度树脂的铅笔硬度优选为HB以上3H以下,更优选为H以上3H以下。关于这里所说的高硬度树脂的铅笔硬度,意指:将铅笔以角度45度、荷重750g按向由高硬度树脂构成的树脂层的表面、并逐渐增大硬度时不产生划痕的最硬的铅笔的硬度(依照JIS K 5600-5-4:1999的铅笔刮擦硬度试验)。

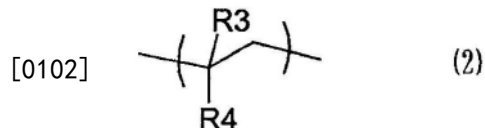
[0097] 树脂层(B)所含的高硬度树脂可以为1种,也可以为2种以上。高硬度树脂优选含有例如以下所示的树脂(B1)~(B5)中的至少一种。

[0098] <树脂(B1)>

[0099] 树脂(B1)是含有共聚物(b1)的树脂,该共聚物(b1)包含下述通式(1)所示的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)和下述通式(2)所示的脂肪族乙烯基结构单元(b)。树脂(B1)可以是该共聚物(b1)与其它聚合物的合金,例如可以是该共聚物(b1)与以下<树脂(B2)>中说明的共聚物(b2)的合金。优选在树脂(B1)中,相对于树脂(B1)的总质量(100质量%),共聚物(b1)的含量优选为80~100质量%,更优选为95~100质量%。



[0101] (式(1)中、R1为氢原子或甲基;R2为碳原子数1~18的烷基或可以被碳原子数1~4的烃基取代的碳原子数5~18的环烷基。)



[0103] (式(2)中、R3为氢原子或甲基;R4为可以被碳原子数1~4的烃基取代的环己基。)

[0104] 在本说明书中,“烃基”为直链状、支链状、环状的任一种均可,也可以具有取代基。

[0105] 在本说明书中,“环烷基”为单环式或双环式的任一种均可。

[0106] 在通式(1)所示的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)中,R2优选为碳原子数1~18的烷基或可以被碳原子数1~4的烃基(优选碳原子数1~4的烷基)取代的碳原子数5~18的环烷

基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。具体可以列举甲基、乙基、丁基、十二烷基、十八烷基、环己基、异冰片基等。

[0107] 在(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)之中,优选的是R2为甲基或乙基的(甲基)丙烯酸酯结构单元,更优选的是R1为甲基且R2为甲基的甲基丙烯酸甲酯结构单元。

[0108] 在通式(2)所示的脂肪族乙烯基结构单元(b)中,R3为氢原子或甲基,更优选为氢原子。R4为环己基或被碳原子数1~4的烃基(例如甲基、丁基)取代的环己基,优选不具有取代基的环己基。

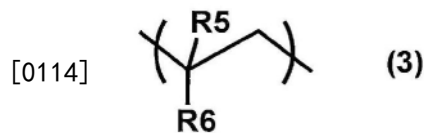
[0109] 脂肪族乙烯基结构单元(b)之中,更优选的是R3为氢原子且R4为环己基的脂肪族乙烯基结构单元。

[0110] 共聚物(b1)可以含有1种或2种以上的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a),也可以含有1种或2种以上的脂肪族乙烯基结构单元(b)。

[0111] (甲基)丙烯酸酯结构单元(a)与脂肪族乙烯基结构单元(b)的合计含量,相对于共聚物(b1)的全部结构单元优选为90~100摩尔%,更优选为95~100摩尔%,特别优选为98~100摩尔%。

[0112] 即,共聚物(b1)还可以含有除(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)和脂肪族乙烯基结构单元(b)以外的结构单元。其量相对于树脂(B1)的全部结构单元优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下,特别优选为2摩尔%以下。

[0113] 作为除(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)和脂肪族乙烯基结构单元(b)以外的结构单元,例如可以列举:使(甲基)丙烯酸酯单体与芳香族乙烯基单体聚合之后,将源自该芳香族乙烯基单体的芳香族双键氢化制造共聚物(b1),在该过程中生成的源自含未被氢化的芳香族双键的芳香族乙烯基单体的结构单元等。例如可以列举下述通式(3)所示的芳香族乙烯基结构单元。



[0115] (式(3)中,R5为氢原子或甲基;R6为可以被碳原子数1~4的烃基(例如甲基、丁基)取代的苯基、环己二烯基、环己烯基。)

[0116] 通式(1)所示的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)的含量,相对于树脂(B1)中的全部结构单元优选为65~80摩尔%,更优选为70~80摩尔%。树脂(B1)中的(甲基)丙烯酸酯结构单元(a)相对于全部结构单元的比例为65摩尔%以上时,能够得到与树脂层(A)的密合性和表面硬度优异的树脂层。并且,为80摩尔%以下时,树脂片材不易因吸水而产生翘曲。

[0117] 通式(2)所示的脂肪族乙烯基结构单元(b)的含量,相对于树脂(B1)中的全部结构单元优选为20~35摩尔%,更优选为20~30摩尔%。脂肪族乙烯基结构单元(b)的含量为20摩尔%以上时,能够防止高温高湿下的翘曲,并且为35摩尔%以下时,能够防止与基材的界面上的剥离。

[0118] 其中,在本说明书中,“共聚物”为无规、嵌段和交替共聚物的任意结构均可。

[0119] 共聚物(b1)的制造方法没有特别限定,优选将至少一种(甲基)丙烯酸酯单体与至少一种芳香族乙烯基单体聚合后、将源自该芳香族乙烯基单体的芳香族双键氢化而得到的树脂。其中,(甲基)丙烯酸表示甲基丙烯酸和/或丙烯酸。

[0120] 作为此时所使用的芳香族乙烯基单体,具体可以列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对羟基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、氯代苯乙烯以及它们的衍生物等。这些之中优选的是苯乙烯。

[0121] (甲基)丙烯酸酯单体与芳香族乙烯基单体的聚合能够使用公知的方法,例如能够利用本体聚合法或溶液聚合法等制造。

[0122] 共聚物(b1)中优选源自芳香族乙烯基单体的芳香族双键的70%以上被氢化。即,优选源自芳香族乙烯基单体的结构单元中所含的芳香族双键的未氢化率低于30%。通过未氢化率低于30%,能够得到透明性优异的树脂。未氢化率更优选低于10%,进一步优选低于5%。

[0123] 树脂(B1)的重均分子量(Mw)没有特别限制,从强度和成型性的观点考虑,优选为50,000~400,000,更优选为70,000~300,000。

[0124] 树脂(B1)的玻璃化转变温度(Tg),优选为110~140°C的范围,更优选为110~135°C,特别优选为110~130°C。通过玻璃化转变温度(Tg)在110°C以上,本发明所提供的树脂片材在热环境或湿热环境下发生变形或破裂的情况少。另一方面,通过在140°C以下,在通过利用镜面辊或赋形辊的连续式热赋形、或者利用镜面模具或赋形模具的分批式热赋形进行成型的情况下,加工性优异。

[0125] 作为树脂(B1),具体可以列举Optimas 7500、6000(三菱瓦斯化学株式会社生产)。

[0126] 在作为高硬度树脂使用树脂(B1)的情况下,优选作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含上述通式(7)所示的结构单元、并且使用上述通式(5)所示的一元酚作为末端终止剂而制得的聚碳酸酯树脂(例如Iupizeta T-1380(三菱瓦斯化学株式会社生产))。特别优选如下的方式:作为树脂(B1)使用包含通式(1)所示的结构单元(R1、R2均为甲基,甲基丙烯酸甲酯)75摩尔%、通式(2)所示的结构单元(R3为氢原子、R4为环己基)25摩尔%的共聚物,作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含通式(7)的结构单元、作为末端终止剂使用通式(5)所示的一元酚(R1的碳原子数为8~22)而制得的聚碳酸酯树脂。

[0127] <树脂(B2)>

[0128] 树脂(B2)是包含(甲基)丙烯酸酯结构单元6~77质量%、苯乙烯结构单元15~71质量%和不饱和二羧酸结构单元5~25质量%的共聚物(D)的树脂。树脂(B)也可以是作为共聚物(D)彼此的合金的树脂、以及共聚物(D)与除共聚物(D)以外的高硬度聚合物的合金的树脂。作为除共聚物(D)以外的高硬度聚合物,可以列举甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等。在制成合金时,为了避免高硬度树脂的Tg下降,优选Tg更高的聚合物彼此的合金。

[0129] 作为构成(甲基)丙烯酸酯结构单元的(甲基)丙烯酸酯单体,例如可以列举丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等,特别优选甲基丙烯酸甲酯。这些(甲基)丙烯酸酯单体可以将2种以上混合使用。

[0130] (甲基)丙烯酸酯结构单元的含量,相对于共聚物(D)的总质量为6~77质量%,优选为6~70质量%,更优选为20~70质量%。

[0131] 作为苯乙烯结构单元,没有特别限定,能够使用任选的公知的苯乙烯系单体。从容易获取性的观点考虑,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等。这些之中,从相容性的观点考虑,特别优选苯乙烯。这些苯乙烯系

单体可以将2种以上混合使用。

[0132] 苯乙烯结构单元的含量,相对于共聚物(D)的总质量为15~71质量%,更优选为20~71质量%。

[0133] 作为构成不饱和二羧酸结构单元的不饱和二羧酸酐单体,例如可以列举马来酸、衣康酸、柠康酸、乌头酸等的酸酐,从与苯乙烯系单体的相溶性的观点考虑,优选马来酸酐。这些不饱和二羧酸酐单体可以将2种以上混合使用。

[0134] 不饱和二羧酸结构单元的含量,相对于共聚物(D)的总质量为5~25质量%,优选为6~24质量%,更优选为8~23质量%。

[0135] 上述(甲基)丙烯酸酯结构单元、苯乙烯结构单元和不饱和二羧酸结构单元的合计含量,相对于共聚物(D)的全部结构单元优选为90~100摩尔%,更优选为95~100摩尔%,特别优选为98~100摩尔%。

[0136] 即,共聚物(D)可以含有除上述(甲基)丙烯酸酯结构单元、苯乙烯结构单元和不饱和二羧酸结构单元以外的结构单元。其量相对于共聚物(D)的全部结构单元优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下,特别优选为2摩尔%以下。

[0137] 作为其它的结构单元,例如可以列举N-苯基马来酰亚胺等。

[0138] 共聚物(D)的制造方法没有特别限定,可以列举本体聚合法或溶液聚合法。

[0139] 作为树脂(B2),具体可以列举RESISFY R100、R200、R310(Denka Company Limited生产)、Delpet 980N(旭化成化学株式会社生产)、hw55(Daicel-Evonik Ltd.生产)等。

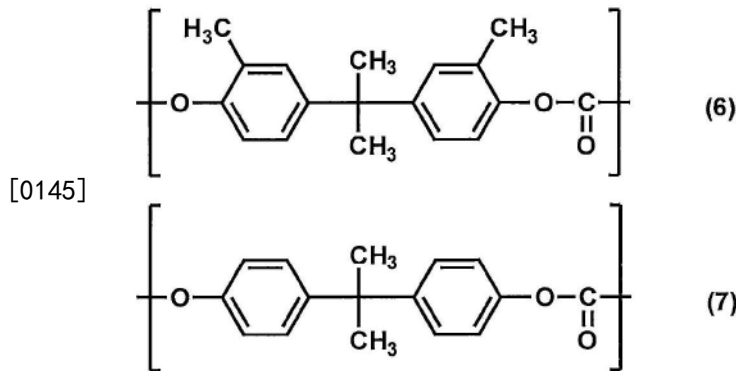
[0140] 树脂(B2)的重均分子量(Mw)没有特别限制,优选为50,000~300,000,更优选为80,000~200,000。

[0141] 树脂(B2)的玻璃化转变温度(Tg)优选为90~150°C,更优选为100~150°C,特别优选为115~150°C。

[0142] 在作为高硬度树脂使用树脂(B2)的情况下,优选作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含通式(7)的结构单元的聚碳酸酯树脂的方式。而且,特别优选使用作为末端终止剂使用通式(5)所示的一元酚(R1的碳原子数为8~22)而制得的聚碳酸酯树脂的方式。优选如下的方式:作为树脂(B2)使用由甲基丙烯酸甲酯结构单元6~26质量%、苯乙烯结构单元55~71质量%、马来酸酐结构单元15~23质量%构成的共聚物(R100、R200或R310,Denka Company Limited生产),作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含上述通式(7)所示的结构单元、并且作为末端终止剂使用上述通式(5)所示的一元酚而制得的聚碳酸酯树脂(例如Iupizeta T-1380)或者包含上述通式(7)所示的结构单元的聚碳酸酯树脂(例如Iupilon S-100)。并且,特别优选如下的方式:作为树脂(B2)使用由甲基丙烯酸甲酯结构单元21质量%、苯乙烯64质量%、马来酸酐15质量%构成的共聚物(R100,Denka Company Limited生产),作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含上述通式(7)所示的结构单元、并且作为末端终止剂使用上述通式(5)所示的一元酚而制得的聚碳酸酯树脂(例如Iupizeta T-1380)。

[0143] <树脂(B3)>

[0144] 树脂(B3)是包含如下的共聚物的树脂,该共聚物包含下述通式(6)所示的结构单元(c)和任意的下述通式(7)所示的结构单元(d)。树脂(B3)可以包含结构单元(d)也可以不含,优选包含。



[0146] 树脂(B3)的全部结构单元中的结构单元(c)的比例优选为50~100摩尔%,更优选为60~100摩尔%,特别优选为70~100摩尔%。树脂(B3)的全部结构单元中的结构单元(d)的比例优选为0~50摩尔%,更优选为0~40摩尔%,特别优选为0~30摩尔%。

[0147] 结构单元(c)与结构单元(d)的合计含量,相对于树脂(B3)优选为90~100摩尔%,更优选为95~100摩尔%,特别优选为98~100摩尔%。

[0148] 树脂(B3)可以包含除结构单元(c)和结构单元(d)以外的结构单元。在包含其它的结构单元的情况下,其量相对于树脂(B3)的全部结构单元优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下,特别优选为2摩尔%以下。

[0149] 作为其它的结构单元,例如可以列举后述的通式(8)所示的结构单元等。

[0150] 树脂(B3)的制造方法没有特别限定,除了作为单体使用双酚C之外,能够利用与上述的聚碳酸酯树脂(a1)的制造方法同样的方法制造。

[0151] 作为树脂(B3),具体可以列举Iupilon KH3410UR、KH3520UR、KS3410UR(三菱工程塑料株式会社生产)等。

[0152] 树脂(B3)的重均分子量(Mw)优选为15,000~75,000,更优选为20,000~70,000,特别优选为25,000~65,000。

[0153] 树脂(B3)的玻璃化转变温度(Tg)优选为105~150℃,更优选为110~140℃,特别优选为110~135℃。

[0154] 在作为高硬度树脂使用树脂(B3)的情况下,优选作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含通式(7)的结构单元的聚碳酸酯树脂的方式。而且,特别优选使用包含上述通式(7)所示的结构单元、并且作为末端终止剂使用通式(5)所示的一元酚(R1的碳原子数为8~22)而制得的聚碳酸酯树脂的方式。作为这样的聚碳酸酯树脂,可以列举Iupizeta T-1380(三菱瓦斯化学株式会社生产)。特别优选作为树脂(B3)使用Iupilon KS3410UR(三菱工程塑料株式会社生产)、作为聚碳酸酯树脂(a1)使用Iupizeta T-1380(三菱瓦斯化学株式会社生产)。

[0155] 在作为高硬度树脂使用树脂(B3)的情况下,作为树脂层(B)所含的其它树脂,优选包含结构单元(d)而不含结构单元(c)的树脂,更优选仅由结构单元(d)构成的树脂。具体而言,能够使用芳香族聚碳酸酯树脂(例如Iupilon S-2000、Iupilon S-1000、Iupilon E-2000,三菱工程塑料株式会社生产)等。在含有其它树脂的情况下,树脂(B3)相对于树脂层(B)所含的全部树脂的含有比例优选为45质量%以上,更优选为55质量%以上。

[0156] <树脂(B4)>

[0157] 树脂(B4)是包含共聚物(G)的树脂,该共聚物(G)包含苯乙烯结构单元5~20质量%、(甲基)丙烯酸酯结构单元60~90质量%和N-取代型马来酰亚胺结构单元5~20质

量%。树脂(B4)可以是共聚物(G)与上述共聚物(D)或其它聚合物的合金。在为合金的情况下,为了避免树脂层(B)的T_g下降,优选T_g更高的树脂彼此的合金。

[0158] 作为苯乙烯结构单元,没有特别限定,能够使用任选的公知的苯乙烯系单体,从获取容易性的观点考虑,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯等。这些之中,从相溶性的观点考虑,特别优选苯乙烯。共聚物(G)可以包含2种以上的这些苯乙烯结构单元。苯乙烯结构单元的含量,相对于共聚物(G)的总质量为5~20质量%,优选为5~15质量%,更优选为5~10质量%。

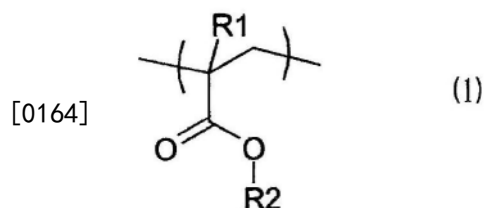
[0159] 作为(甲基)丙烯酸酯结构单元,例如可以列举源自丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等的结构单元,特别优选源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元。另外,共聚物(G)可以包含2种以上的这些(甲基)丙烯酸酯结构单元。(甲基)丙烯酸酯结构单元的含量,相对于共聚物(G)的总质量为60~90质量%,优选为70~90质量%,更优选为80~90质量%。

[0160] 作为共聚物(G)中的N-取代型马来酰亚胺结构单元,可以列举源自N-苯基马来酰亚胺、N-氯苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-硝基苯基马来酰亚胺、N-三溴苯基马来酰亚胺等N-芳基马来酰亚胺等的结构单元,从与丙烯酸树脂的相溶性的观点考虑,优选源自N-苯基马来酰亚胺的结构单元。共聚物(G)可以包含2种以上的这些N-取代型马来酰亚胺结构单元。N-取代型马来酰亚胺结构单元的含量,相对于共聚物(G)的总质量为5~20质量%,优选为5~15质量%,更优选为5~10质量%。

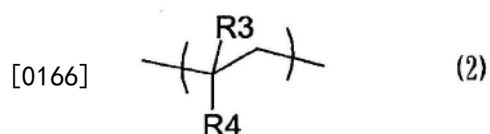
[0161] 苯乙烯结构单元、(甲基)丙烯酸酯结构单元和N-取代型马来酰亚胺结构单元的合计含量,相对于共聚物(G)优选为90~100摩尔%,更优选为95~100摩尔%,特别优选为98~100摩尔%。

[0162] 共聚物(G)还可以包含除上述结构单元以外的结构单元。在包含其它结构单元的情况下,其量相对于共聚物(G)的全部结构单元优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下,特别优选为2摩尔%以下。

[0163] 作为其它结构单元,例如可以列举下述的源自通式(1)的结构单元、源自通式(2)的结构单元等。



[0165] (式中,R1为氢原子或甲基;R2为碳原子数1~18的烷基(例如甲基、乙基、丁基、十二烷基、十八烷基等)或可以被碳原子数1~4的烃基(优选碳原子数1~4的烷基)取代的碳原子数5~18的环烷基(例如环己基、异冰片基等)。



[0167] (式中,R3为氢原子或甲基;R4为可以被碳原子数1~4的烃基(例如甲基、丁基)取代的环己基。)

[0168] 共聚物(G)的制造方法没有特别限定,能够通过溶液聚合、本体聚合等制造。

[0169] 作为树脂(B4),具体可以列举Delpet PM120N(旭化成化学株式会社生产)。

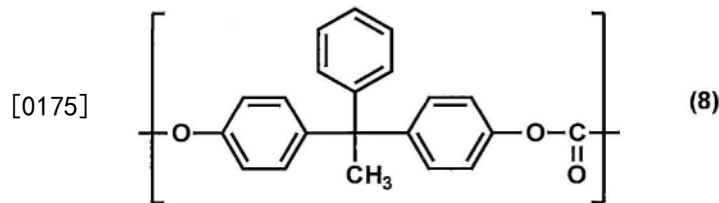
[0170] 树脂(B4)的重均分子量(Mw)优选为50,000~250,000,更优选为100,000~200,000。

[0171] 树脂(B4)的玻璃化转变温度(Tg)优选为110~150℃,更优选为115~140℃,特别优选为115~135℃。

[0172] 在作为高硬度树脂使用树脂(B4)的情况下,优选作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含通式(7)的结构单元的聚碳酸酯树脂的方式。而且,特别优选使用包含上述通式(7)所示的结构单元、并且作为末端终止剂使用通式(5)所示的一元酚(R1的碳原子数为8~22)而制得的聚碳酸酯树脂的方式。作为这样的聚碳酸酯树脂,可以列举Iupizeta T-1380(三菱瓦斯化学株式会社生产)。特别优选作为树脂(B4)使用由苯乙烯结构单元7%、(甲基)丙烯酸酯结构单元86%和N-取代型马来酰亚胺结构单元7%构成的Delpet PM-120N、作为聚碳酸酯树脂(a1)使用Iupizeta T-1380。

[0173] <树脂(B5)>

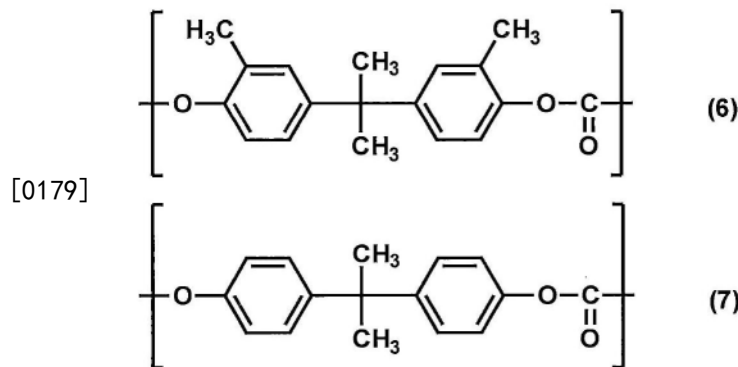
[0174] 树脂(B5)是包含聚合物(E)的树脂,该聚合物(E)包含下述通式(8)所示的结构单元(e)。



[0176] 聚合物(E)的全部结构单元中的结构单元(e)的比例优选为80~100摩尔%,更优选为90~100摩尔%,特别优选为95~100摩尔%。

[0177] 聚合物(E)也可以包含除结构单元(e)以外的结构单元,但优选为由结构单元(e)构成的聚碳酸酯树脂。在包含其它结构单元的情况下,其量相对于聚合物(E)的全部结构单元优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下,特别优选为2摩尔%以下。

[0178] 作为其它结构单元,例如可以列举下述通式(6)所示的结构单元(c)、通式(7)所示的结构单元(d)等。即,树脂(B5)是含有包含上述通式(8)所示的结构单元(e)、任选的上述通式(6)所示的结构单元(c)和任选的上述通式(7)所示的结构单元(d)的聚合物的树脂。



[0180] 聚合物(E)的制造方法没有特别限定,除了作为单体使用双酚AP之外,能够利用与上述的聚碳酸酯树脂(a1)的制造方法同样的方法制造。

[0181] 作为树脂(B5),具体可以列举Iupizeta FPC0220(三菱瓦斯化学株式会社生产)。

[0182] 树脂(B5)的重均分子量(Mw)优选为10,000~1,000,000,更优选为15,000~50,000。

[0183] 树脂(B5)的玻璃化转变温度优选为120~200℃,更优选为130~190℃,特别优选为140~190℃。

[0184] 在作为高硬度树脂使用树脂(B5)的情况下,优选作为聚碳酸酯树脂(a1)使用包含通式(7)的结构单元的聚碳酸酯树脂的方式。作为这样的聚碳酸酯树脂,可以列举Iupilon E-2000(三菱工程塑料株式会社生产)。特别优选作为树脂(B5)使用Iupizeta FPC0220(三菱瓦斯化学株式会社生产)、作为聚碳酸酯树脂(a1)使用Iupilon E-2000(三菱工程塑料株式会社生产)。

[0185] 在作为高硬度树脂使用树脂(B5)的情况下,作为树脂层(B)所含的其它聚合物,优选包含在树脂(B3)中说明的结构单元(d)而不含结构单元(e)的聚合物,更优选仅由结构单元(d)构成的聚合物。具体而言,能够使用芳香族聚碳酸酯树脂(例如,Iupilon S-2000、Iupilon S-1000、Iupilon E-2000,三菱工程塑料株式会社生产)等。在树脂(B5)含有其它聚合物的情况下,聚合物(E)相对于树脂层(B)所含的全部聚合物的含有比例优选为45质量%以上,更优选为55质量%以上。

[0186] 树脂层(B)所含的高硬度树脂可以为1种也可以为2种以上,在从树脂(B1)~(B5)中选择2种以上的情况下,可以从相同或不同的组类中选择,还可以含有除树脂(B1)~(B5)以外的高硬度树脂。

[0187] 在优选的一个实施方式中,高硬度树脂含有树脂(B2)。

[0188] 树脂层(B)除了含有上述说明的那样的高硬度树脂之外,还可以含有其它树脂。作为这样的树脂,可以列举甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、环烯烃(共)聚合物树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、各种弹性体等。树脂层(B)中的树脂优选仅为高硬度树脂,在含有其它树脂的情况下,其量相对于树脂层(B)优选为35质量%以下,更优选为25质量%以下,特别优选为10质量%以下。

[0189] 树脂层(B)可以进一步含有添加剂等。作为添加剂,能够使用与上述“2.树脂层(A)”中记载的同样的添加剂,其量也相同。

[0190] 树脂层(B)的厚度会影响成型用树脂片材的表面硬度和耐冲击性。即,在树脂层(B)过薄时,表面硬度下降,而在过厚时,耐冲击性下降。树脂层(B)的厚度优选为10~250μm,更优选为30~200μm,特别优选为60~150μm。

[0191] 4.树脂层(A)与树脂层(B)的叠层体

[0192] 如上所述,在树脂层(A)与树脂层(B)之间可以存在进一步的层,但在此对于在树脂层(A)上直接叠层树脂层(B)的情况进行说明。其叠层方法没有特别限定,在存在其它层的情况下,也能够同样地进行叠层。例如有如下方法等的各种方法:将单独形成的树脂层(A)和树脂层(B)重叠,对两者进行加热压接的方法;将单独形成的树脂层(A)和树脂层(B)重叠,利用粘接剂将两者粘接的方法;将树脂层(A)和树脂层(B)共挤出成型的方法;在预先

形成的树脂层(B)上,将树脂层(A)进行模内成型,而进行一体化的方法。这些方法之中,从制造成本和生产率的观点出发,优选进行共挤出成型的方法。

[0193] 共挤出的方法没有特别限定。例如,在供料块(feed-block)方式中,利用供料块在树脂层(A)的单面上配置树脂层(B),利用T模头挤出成片状之后,使其一边通过成型辊一边进行冷却,形成预期的叠层体。另外,在多歧管(multi-manifold)方式中,在多歧管模头内,在树脂层(A)的单面上配置树脂层(B),挤出成片状之后,使其一边通过成型辊一边进行冷却,形成预期的叠层体。

[0194] 树脂层(A)与树脂层(B)的合计厚度优选为0.5~3.5mm,更优选为0.5~3.0mm,特别优选为1.2~3.0mm。通过合计厚度在0.5mm以上,能够确保片材的刚性。并且,通过为3.5mm以下,在片材之下设置触摸面板等情况下,能够防止触敏传感器的灵敏度变差。树脂层(A)的厚度在树脂层(A)与树脂层(B)的合计厚度中所占的比例优选为75%~99%,更优选为80~99%,特别优选为85~99%。通过设为上述范围,能够兼顾硬度和耐冲击性。

[0195] 5. 硬涂层(C)

[0196] 本发明的树脂片材在树脂层(B)上具有硬涂层(C)。硬涂层(C)与树脂层(B)之间可以存在进一步的层,但优选硬涂层(C)在树脂层(B)上直接叠层。

[0197] 表面具有硬度高的硬涂层(C)的树脂片材、特别是作为树脂层(A)将聚碳酸酯树脂用作基材的树脂片材,与通常的玻璃板相比,耐冲击性优异、安全性高且轻量。并且,比通常的玻璃板更容易弯曲,不易因轻微的弯曲而破裂。可以认为这是由于树脂片材中的硬涂层(C)具有一定程度的柔软性的缘故。

[0198] 本发明的树脂片材在树脂层(A)与硬涂层(C)之间配置有树脂层(B),由此,能够进一步提高树脂片材的硬度。在聚碳酸酯的树脂层(A)上直接设置硬涂层(C)时会发生弹性模量低、容易纵向弯曲的问题,但通过设置树脂层(B),这样的问题也能够解决。另外,根据本发明,形成规定的叠层体(树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C))的构成,而且利用规定的热压条件,由此能够抑制龟裂等不良状况地进行热成型。

[0199] 硬涂层(C)没有特别限制,能够使用丙烯酸系、硅系、三聚氰胺系、聚氨酯系、环氧系的公知的硬涂层。其中,硬涂层(C)优选为丙烯酸系硬涂层。在本说明书中,“丙烯酸系硬涂层”意指使含有(甲基)丙烯酰基作为聚合基团的单体、低聚物或预聚物聚合而形成了交联结构的涂膜。作为丙烯酸系硬涂层的组成,优选含有(甲基)丙烯酸系单体2~98质量%、(甲基)丙烯酸系低聚物2~98质量%和表面改性剂0~15质量%,更优选相对于(甲基)丙烯酸系单体、(甲基)丙烯酸系低聚物和表面改性剂的总和100质量份,含有0.001~7质量份的光聚合引发剂。

[0200] 硬涂层(C)更优选含有(甲基)丙烯酸系单体5~50质量%、(甲基)丙烯酸系低聚物50~95质量%和表面改性剂1~10质量%,特别优选含有(甲基)丙烯酸系单体20~40质量%、(甲基)丙烯酸系低聚物60~80质量%和表面改性剂2~5质量%。

[0201] 光聚合引发剂的量相对于(甲基)丙烯酸系单体、(甲基)丙烯酸系低聚物和表面改性剂的总和100质量份更优选为0.01~5质量份,特别优选为0.1~3质量份。

[0202] (1) (甲基)丙烯酸系单体

[0203] 作为(甲基)丙烯酸系单体,只要是在分子内作为官能团存在(甲基)丙烯酰基的单体就能够使用,可以为1官能单体、2官能单体或3官能以上的单体。

[0204] 作为1官能单体,可以例示(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯。作为2官能和/或3官能以上的(甲基)丙烯酸系单体的具体例,可以例示:二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊基二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇低聚丙烯酸酯、新戊二醇低聚丙烯酸酯、1,6-己二醇低聚丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油基丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷加成物三丙烯酸酯、甘油环氧丙烷加成物三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等。

[0205] 硬涂层(C)可以含有1种或2种以上的(甲基)丙烯酸系单体。(2)(甲基)丙烯酸系低聚物

[0206] 作为(甲基)丙烯酸系低聚物,可以列举2官能以上的多官能聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(以下也称为多官能聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物)、2官能以上的多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(以下也称为多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物)、2官能以上的多官能环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物(以下也称为多官能环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物)等。硬涂层(C)可以含有1种或2种以上的(甲基)丙烯酸系低聚物。

[0207] 作为多官能聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以列举:1分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基和羟基的(甲基)丙烯酸酯单体与多异氰酸酯的聚氨酯化反应生成物;使多元醇类与多异氰酸酯反应而得到的异氰酸酯化合物与1分子中具有至少一个以上的(甲基)丙烯酰氧基和羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的聚氨酯化反应生成物等。

[0208] 作为聚氨酯化反应中使用的1分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基和羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,可以列举2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0209] 作为聚氨酯化反应中使用的多异氰酸酯,可以列举:六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、将这些二异氰酸酯之中的芳香族异氰酸酯类氢化而得到的二异氰酸酯(例如氢化甲苯二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯等二异氰酸酯)、三苯基甲烷三异氰酸酯、二亚甲基三苯基三异氰酸酯等的二或三的多异氰酸酯、或者使二异氰酸酯多聚化而得到的多异氰酸酯。

[0210] 作为聚氨酯化反应中使用的多元醇类,除了通常的芳香族、脂肪族和脂环式的多元醇之外,还可以使用聚酯多元醇、聚醚多元醇等。通常,作为脂肪族和脂环式的多元醇,可以列举1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二羟甲基庚烷、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、甘油、氢化双酚A等。

[0211] 作为聚酯多元醇,可以列举通过上述的多元醇类与多元羧酸的脱水缩合反应而得到的物质。作为多元羧酸的具体的化合物,可以列举琥珀酸、己二酸、马来酸、偏苯三酸、六

氢苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。这些多元羧酸也可以为酸酐。另外，作为聚醚多元醇，除了聚亚烷基二醇之外，还可以列举通过上述的多元醇类或酚类与环氧烷的反应而得到的聚氧亚烷基改性多元醇。

[0212] 另外，多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可以通过使用(甲基)丙烯酸、多元羧酸和多元醇的脱水缩合反应获得。作为脱水缩合反应中使用的多元羧酸，可以列举琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、偏苯三酸、均苯四酸、六氢苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。这些多元羧酸也可以为酸酐。另外，作为脱水缩合反应中使用的多元醇，可以列举1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、新戊二醇、二羟甲基庚烷、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等。

[0213] 多官能环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物可以通过多缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸的加成反应获得。作为多缩水甘油醚，可以列举乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚等。

[0214] (3)表面改性剂

[0215] 本发明中使用的表面改性剂是指流平剂、抗静电剂、表面活性剂、拨水拨油剂、无机颗粒、有机颗粒等改变硬涂层(C)的表面性能的物质。

[0216] 作为流平剂，例如可以列举聚醚改性聚烷基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷、聚酯改性含羟基聚烷基硅氧烷、具有烷基的聚醚改性聚二甲基硅氧烷、改性聚醚、硅改性丙烯酸等。

[0217] 作为抗静电剂，例如可以列举甘油脂肪酸酯单甘油酯、甘油脂肪酸酯有机酸单甘油酯、聚甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂等。

[0218] 作为无机颗粒，例如可以列举二氧化硅颗粒、氧化铝颗粒、氧化锆颗粒、硅颗粒银颗粒、玻璃颗粒等。

[0219] 作为有机颗粒，例如可以列举丙烯酸颗粒、硅颗粒等。

[0220] 作为表面活性剂和拨水拨油剂，例如可以列举具有含氟基团-亲油性基团的低聚物、具有含氟基团-亲水性基团-亲油性基团-UV反应性基团的低聚物等的含氟的表面活性剂和拨水拨油剂。

[0221] (4)光聚合引发剂

[0222] 硬涂层(C)可以含有光聚合引发剂。在本说明书中，光聚合引发剂意指光自由基产生剂。

[0223] 作为能够在本发明中使用的单官能光聚合引发剂，例如可以例示：4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮[Darocur-2959,默克公司生产]； α -羟基- α, α' -二甲基苯乙酮[Darocur-1173,默克公司生产]；甲氧基苯乙酮、2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮[Irgacure-651]、1-羟基-环己基苯基酮等的苯乙酮系引发剂；苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚等的苯偶姻醚系引发剂；以及卤化酮、酰基氧化膦、酰基膦酸酯等。

[0224] (5)硬涂层(C)的形成方法

[0225] 硬涂层(C)的形成方法没有特别限定，例如能够通过位于硬涂层(C)之下的层(例如树脂层(B))上涂布硬涂液之后、使其发生光聚合而形成。

[0226] 涂布硬涂液的方法没有特别限定，能够采用公知的方法。例如可以列举旋涂法、浸渍法、喷涂法、滑动帘涂布法、棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、弯月面(Meniscus)涂布法、柔版

印刷法、丝网印刷法、拍涂法、流涂法等。

[0227] 作为光聚合时用于照射光的灯,使用在光波长420nm以下具有发光分布的灯,作为其例子可以列举低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、化学灯、黑光灯、微波激发汞灯、金属卤素灯等。

[0228] 上述灯的照射强度是左右所得到的聚合物的聚合度的因素,可以根据每种目的制品的性能而适当控制。在配合了通常的具有苯乙酮基的裂解型引发剂的情况下,照度优选为 $0.1\sim 300\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围。特别优选使用金属卤素灯并将照度设为 $10\sim 40\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0229] 光聚合反应因空气中的氧或溶解于反应性组合物中的氧而受到抑制。因此,光照射优选采用能够消除因氧而引起的反应抑制的方法实施。作为这样的方法之一,有如下的方法:利用聚对苯二甲酸乙二醇酯或特氟龙(注册商标)制的膜覆盖反应性组合物以阻断与氧的接触,透过膜向反应性组合物照射光的方法。还可以在利用氮气或二氧化碳等不活泼性气体置换了氧气的惰性气氛下,透过光透射性的窗向组合物照射光。

[0230] 为了提高硬涂层(C)的密合性,有时对涂布面进行前处理。作为处理例,可以列举喷砂法、溶剂处理法、电晕放电处理法、铬酸处理法、火焰处理法、热风处理法、臭氧处理法、紫外线处理法、利用树脂组合物的底涂处理法等公知的方法。

[0231] 硬涂层(C)在使用UV光(254nm)的照射输出为 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 的金属卤素灯进行紫外线照射的情况下,优选铅笔硬度为2H以上。

[0232] 作为硬涂层(C)的膜厚,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。通过膜厚在 $1\mu\text{m}$ 以上,能够获得充分的硬度。并且,膜厚在 $40\mu\text{m}$ 以下时,能够抑制在弯曲加工时产生龟裂。其中,硬涂层(C)的膜厚可以通过利用显微镜等观察截面、从涂膜界面至表面进行实测而测定。

[0233] 硬涂层(C)可以进一步被修饰。例如,能够实施防反射处理、防污处理、抗静电处理、耐候性处理和防眩处理中的任意一种以上。这些处理方法没有特别限定,能够利用公知的方法。例如可以列举涂布反射降低涂料的方法、蒸镀介电体薄膜的方法、涂布抗静电涂料的方法等。

[0234] 树脂片材(聚碳酸酯片材)的铅笔硬度优选为2H以上,例如为2H以上4H以下,特别优选为3H以上4H以下。关于这里所说的树脂片材的铅笔硬度,意指:将铅笔以角度45度、荷重750g按向硬涂层(C)的表面,并逐渐增大硬度时,不产生划痕的最硬的铅笔的硬度(按照JIS K 5600-5-4:1999的铅笔刮擦硬度试验)。

[0235] 6. 压制成型方法

[0236] 压制成型方法包括:在对聚碳酸酯片材进行热压制成型之前进行预热的工序(工序(I));将经过预热的片材配置于热压用成型模具的工序(工序(II));和进行合模从而成型的工序(工序(III))。以下对实施方式所涉及的压制成型方法的各工序进行说明。

[0237] 工序(I)

[0238] 在本工序中,将上述聚碳酸酯片材(树脂片材)预热至上述树脂层(A)的玻璃化转变温度 -45°C 以上且树脂层(A)的玻璃化转变温度以下的范围的温度。通过使预热温度为树脂层(A)的玻璃化转变温度 -45°C 以上的温度,能够防止压制时片材破裂。通过使预热温度为树脂层(A)的玻璃化转变温度以下的温度,能够抑制压制时硬涂层产生龟裂。在此,预热温度是指配置于热压用成型模具的工序(工序(II))前的经过预热的聚碳酸酯片材的温

度。

[0239] 预热的方法没有特别限制,可以列举在干燥机中进行干燥的方法、利用辐射进行加热的方法等。

[0240] 工序(II)

[0241] 在本工序中,将经过预热的上述聚碳酸酯片材(树脂片材)配置在金属制的成型模具的上模和下模之间。此时,从工序(I)结束后至将聚碳酸酯片材配置在成型模具的上模和下模之间为止的时间(配置时间)在90秒以内。通过使配置时间在90秒以内,能够抑制经过预热的片材的温度下降,防止压制时片材破裂。

[0242] 从抑制回弹的观点考虑,配置时间越短越好,优选在60秒以内,更优选在50秒以内。

[0243] 工序(III)

[0244] 在本工序中,通过将成型模具合模,将上模和下模中的一个模向另一个模按压,得到上述聚碳酸酯片材(树脂片材)的压制成型体。此时,使成型模具的温度为树脂层(A)的玻璃化转变温度(T_g)以下的温度。通过使成型模具的温度为树脂层(A)的T_g以下,能够抑制硬涂层产生龟裂。

[0245] 成型模具的温度优选为树脂层(A)的玻璃化转变温度-20℃以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度。从抑制回弹的观点考虑,成型模具的温度更优选为树脂层(A)的玻璃化转变温度-10℃以上且玻璃化转变温度以下的范围的温度,进一步优选为树脂层(A)的玻璃化转变温度-5℃~玻璃化转变温度的范围的温度。

[0246] 在此,成型模具的温度是指上模或下模的至少一个的与聚碳酸酯片材接触的部分的温度。因此,成型模具之中只要上模或下模的至少一个的与聚碳酸酯片材接触的部分满足上述温度条件即可,但优选上模和下模双方的与聚碳酸酯片材接触的部分满足上述温度条件。

[0247] 成型模具的材质只要是能够控制为上述规定温度的材质即可,没有特别限制。例如,能够使用铝、不锈钢、钢材等金属制的模具。另外,在本工序的压制成型中,不仅能够使用二维弯曲用成型模具,还能够使用多种曲面形状的成型模具(例如二维形状(例如利用厚度2mm的片材形成的曲率半径70mm以下、进而曲率半径50mm以下的隧道型)的模具、半球状的模具、三维形状的模具(例如曲率半径约100mmR以上))。

[0248] 其中,根据专利文献6的方法,利用厚度2mm的片材进行二维形状的成型时,即使曲率半径为100mm也会产生龟裂,因而只能获得曲率半径大(柔缓的形状)的成型品。而且不能成型为三维形状。

[0249] 合模的驱动方法没有特别限制,可以使用伺服电动机、油压千斤顶、气缸、利用重物的加重。

[0250] 成型模具的合模力优选为3000kgf以下。从防止产生梨皮状凹凸的观点考虑,成型模具的合模力更优选为2000kgf以下。并且,进一步优选为100kgf以上1500kgf以下,特别优选为100kgf以上1000kgf以下。

[0251] 7. 压制成型体

[0252] 按照上述制造方法制得的压制成型体适合作为需要硬度的具有多种曲面形状(例如、二维形状(例如利用厚度2mm的片材形成的曲率半径70mm以下、进而曲率半径50mm以下

的隧道型)、三维形状(例如曲率半径约100mmR以上))的成型品使用。例如,能够流畅地制造具有与平面部连续的曲面部的构成零件,因而能够提供具有新的设计和功能的制品。

[0253] 在利用现有的树脂片材想要制造具有上述形状的成型品时,大多会发生在热压制成型、真空成型、压空成型、TOM成型等热成型时产生龟裂等的不良状况。因此,为了抑制热成型时产生龟裂,有时需要在使硬涂层的硬度降低等方面下功夫。但是,在降低硬涂层的硬度时,虽然热成型性提高,但由于硬涂层软而容易划伤,出现耐药品性下降这样的新问题。

[0254] 相对于此,根据本发明的制造方法,如上所述那样能够抑制龟裂的产生,因而能够在不降低硬涂层硬度的前提下提供多种形状的成型体。按照本发明的制造方法制得的压制成型体由于在表层具有硬的硬涂层,因而不易划伤,耐药品性也高。利用这样的特性,本发明的压制成型体能够用于计算机、手机等的显示面的构成零件、汽车外饰用和内饰用部件、手机终端、计算机、平板型PC、汽车导航仪等的具有曲面的筐体或前面板等。例如,在一个实施方式中,压制成型体为用于汽车、电器电子设备、家电制品或航空器的用途的零部件。

[0255] 实施例

[0256] 以下例示本发明的实施例,但本发明并不限于实施例的方式。在本说明书中,只要没有特别说明,%表示质量百分比。

[0257] <玻璃化转变温度(Tg)的测定>

[0258] 使用日立高新技术株式会社制的差示扫描量热计DSC7020,在升温速度10℃/分钟、氮气氛围下测得实施例和比较例中使用的聚碳酸酯树脂和高硬度树脂的玻璃化转变温度。测定所使用的树脂的重量为10~20mg。

[0259] <高硬度树脂的铅笔硬度的测定>

[0260] 对于实施例和比较例中制得的形成硬涂层(C)之前的树脂层(B)与树脂层(A)的叠层体(树脂片材),依照JIS K 5600-5-4:1999通过铅笔刮擦硬度试验评价树脂层(B)侧的铅笔硬度。将铅笔以角度45度、荷重750g按向树脂层(B)的表面,并逐渐增大硬度,将不产生划痕的最硬的铅笔的硬度评价为构成树脂层(B)的高硬度树脂的铅笔硬度。

[0261] <树脂片材的铅笔硬度的测定>

[0262] 对于实施例和比较例中制得的热压工序前的树脂片材,依照JIS K 5600-5-4:1999通过铅笔刮擦硬度试验进行评价。将铅笔以角度45度、荷重750g按向硬涂层(C)的表面,并逐渐增大硬度,将不产生划痕的最硬的铅笔的硬度评价为铅笔硬度。

[0263] 将硬度为2H以上评价为合格。

[0264] <回弹的评价方法>

[0265] 利用触针式轮廓形状测定机(TOKYO SEIMITSU CO.,LTD.制的CONTOURECORD 2700SD3)以6mm/秒的速度测定成型体的曲率半径R,评价回弹。越接近模具(下模)的曲率半径R,结果越好。

[0266] <热压机>

[0267] 实施例和比较例中使用的热压机是利用伺服电动机进行合模驱动的构造,合模力的最大值为3000kgf。

[0268] <硬涂层龟裂的评价>

[0269] 对于实施例和比较例中制得的压制成型体,确认是否存在50mmR部分的龟裂。

[0270] [实施例1]

[0271] 使用具有螺杆直径35mm的单螺杆挤出机、螺杆直径65mm的单螺杆挤出机、与各单螺杆挤出机连接的供料块和与供料块连接的T模头的多层挤出装置,形成由树脂层(A)和树脂层(B)构成的叠层体。具体而言,向螺杆直径35mm的单螺杆挤出机连续导入高硬度树脂(B2)(甲基丙烯酸甲酯结构单元21质量%、苯乙烯结构单元64质量%和马来酸酐结构单元15质量%的共聚物,RESISFY R100(Denka Company Limited生产)、Tg:124°C、重均分子量(Mw):171,000、铅笔硬度:H),以料筒温度230°C、排出速度2.6kg/h的条件挤出。另外,向螺杆直径65mm的单螺杆挤出机连续导入聚碳酸酯树脂(Iupizeta T-1380,三菱瓦斯化学株式会社生产、Tg:125°C、重均分子量(Mw):44,500),以料筒温度240°C、排出速度83.0kg/h的条件挤出。

[0272] 将挤出的高硬度树脂和聚碳酸酯树脂导入具有2种2层的分配销的供料块,以240°C的温度将高硬度树脂与聚碳酸酯树脂叠层。再将其导入温度240°C的T模头挤出成片状,从上游侧起一边利用温度设为120°C、130°C、190°C的3根镜面加工辊转印镜面一边进行冷却,得到树脂层(B)与聚碳酸酯树脂层(树脂层(A))的叠层体。所得到的叠层体的厚度为2mm,树脂层(B)的厚度在中央附近为60 μ m。

[0273] 在上述得到的叠层体的树脂层(B)侧形成硬涂层(C)。硬涂层(C)的材料如下。

[0274] • (甲基)丙烯酸系低聚物:U6HA 6官能聚氨酯丙烯酸酯低聚物(新中村化学工业株式会社生产)60质量%、

[0275] • (甲基)丙烯酸系单体:4EG-A PEG200#二丙烯酸酯(四乙二醇二丙烯酸酯、共荣社化学株式会社生产)35质量%、和

[0276] • 表面改性剂:RS-90具有含氟基团-亲水性基团-亲油性基团-UV反应性基团的低聚物(DIC株式会社生产)5质量%、

[0277] 相对于上述三种材料的混合物100质量份,

[0278] • 光聚合引发剂:I-184(巴斯夫有限公司生产(化合物名称:1-羟基-环己基苯基酮))为1质量份。

[0279] 利用棒涂机在叠层体上涂布上述材料,照射金属卤素灯(20mW/cm²)5秒,使硬涂层固化,制作将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。硬涂层(C)的膜厚为6 μ m。

[0280] 热压工序

[0281] (工序I)

[0282] 将所得到的树脂片材放入设定为120°C的搁板干燥机内,进行3分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为80°C。

[0283] (工序II)

[0284] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0285] (工序III)

[0286] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122°C、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0287] [实施例2]

[0288] 使用与实施例1相同的多层挤出装置,形成由树脂层(A)和树脂层(B)构成的叠层

体。具体而言,向螺杆直径35mm的单螺杆挤出机连续导入高硬度树脂(B2)(甲基丙烯酸甲酯结构单元6质量%、苯乙烯结构单元71质量%和马来酸酐结构单元23质量%的共聚物,RESISFY R310(Denka Company Limited生产)、Tg:141℃、重均分子量(Mw):132,000、铅笔硬度:2H,以料筒温度240℃、排出速度2.6kg/h的条件挤出。另外,向螺杆直径65mm的单螺杆挤出机连续导入聚碳酸酯树脂(Iupilon S-1000,三菱工程塑料株式会社生产、Tg:147℃、重均分子量(Mw):49,500),以料筒温度280℃、排出速度83.0kg/h的条件挤出。

[0289] 将挤出的高硬度树脂和聚碳酸酯树脂导入具有2种2层的分配销的供料块,以280℃的温度将高硬度树脂和聚碳酸酯树脂叠层。再将其导入温度280℃的T模头挤出成片状,从上流侧起一边利用温度设为120℃、130℃、190℃的3根镜面加工辊转印镜面一边进行冷却,得到树脂层(B)与聚碳酸酯树脂层(树脂层(A))的叠层体。所得到的叠层体的厚度为2mm,树脂层(B)的厚度在中央附近为60μm。

[0290] 硬涂层(C)与实施例1同样地形成,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0291] 热压工序

[0292] (工序I)

[0293] 将所得到的树脂片材放入设定为150℃的搁板干燥机内,进行3分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为110℃。

[0294] (工序II)

[0295] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0296] (工序III)

[0297] 利用间隔(在模具上下夹入成型片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为144℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟条件下进行。

[0298] [实施例3]

[0299] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0300] 热压工序

[0301] (工序I)

[0302] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行10分钟预热。从搁板干燥机取出的片材温度为90℃。

[0303] (工序II)

[0304] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0305] (工序III)

[0306] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟条件下进行。

[0307] [实施例4]

[0308] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0309] 热压工序

[0310] (工序I)

[0311] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行3分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为80℃。

[0312] (工序II)

[0313] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0314] (工序III)

[0315] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为1000kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0316] [实施例5]

[0317] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0318] 热压工序

[0319] (工序I)

[0320] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0321] (工序II)

[0322] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0323] (工序III)

[0324] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为1000kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0325] [实施例6]

[0326] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0327] 热压工序

[0328] (工序I)

[0329] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0330] (工序II)

[0331] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0332] (工序III)

[0333] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为1900kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0334] [实施例7]

[0335] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0336] 热压工序

[0337] (工序I)

[0338] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0339] (工序II)

[0340] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0341] (工序III)

[0342] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为100kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0343] [实施例8]

[0344] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0345] 热压工序

[0346] (工序I)

[0347] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0348] (工序II)

[0349] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0350] (工序III)

[0351] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0352] [实施例9]

[0353] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0354] 热压工序

[0355] (工序I)

[0356] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0357] (工序II)

[0358] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0359] (工序III)

[0360] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为115℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0361] [实施例10]

[0362] 与实施例2同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0363] 热压工序

[0364] (工序I)

[0365] 将所得到的树脂片材放入设定为150℃的搁板干燥机内,进行3分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为110℃。

[0366] (工序II)

[0367] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0368] (工序III)

[0369] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为135℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0370] [实施例11]

[0371] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0372] 热压工序

[0373] (工序I)

[0374] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0375] (工序II)

[0376] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用80秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0377] (工序III)

[0378] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0379] [实施例12]

[0380] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0381] 热压工序

[0382] (工序I)

[0383] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0384] (工序II)

[0385] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0386] (工序III)

[0387] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为105℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0388] [实施例13]

[0389] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0390] 热压工序

[0391] (工序I)

[0392] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0393] (工序II)

[0394] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0395] (工序III)

[0396] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为3000kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0397] [比较例1]

[0398] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0399] 热压工序

[0400] (工序I)

[0401] 将所得到的树脂片材放入设定为80℃的搁板干燥机内,进行1分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为60℃。

[0402] (工序II)

[0403] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0404] (工序III)

[0405] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0406] [比较例2]

[0407] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0408] 热压工序

[0409] (工序I)

[0410] 将所得到的树脂片材放入设定为150℃的搁板干燥机内,进行10分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为130℃。

[0411] (工序II)

[0412] 将带有硬涂层的聚碳酸酯从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0413] (工序III)

[0414] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟的条件下进行。

[0415] [比较例3]

[0416] 与实施例2同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂

片材。

[0417] 热压工序

[0418] (工序I)

[0419] 将所得到的树脂片材放入设定为150℃的搁板干燥机内,进行1分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为80℃。

[0420] (工序II)

[0421] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用50秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0422] (工序III)

[0423] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为144℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟条件下进行。

[0424] [比较例4]

[0425] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0426] 热压工序

[0427] (工序I)

[0428] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0429] (工序II)

[0430] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用10秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0431] (工序III)

[0432] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为130℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟条件下进行。

[0433] (比较例5)

[0434] 与实施例1同样操作,得到将树脂层(A)、树脂层(B)和硬涂层(C)依次叠层的树脂片材。

[0435] 热压工序

[0436] (工序I)

[0437] 将所得到的树脂片材放入设定为120℃的搁板干燥机内,进行6分钟预热。从搁板干燥机取出的片材的温度为85℃。

[0438] (工序II)

[0439] 将树脂片材从搁板干燥机取出后,用100秒置于铝制热压模具(图1)的下模。

[0440] (工序III)

[0441] 利用间隔(在模具上下夹入成型用片材的间隙)为2mm、下模的曲率半径R为50mm的铝制热压用模具(图1)将树脂片材热压制成型。在上下模具的温度均为122℃、合模力为200kgf、压制时间为3分钟条件下进行<成型体的评价>

[0442] 对于实施例和比较例中制得的树脂片材的压制成型体,为了进行回弹评价,测得曲率半径R。并且,目测观察硬涂层有无龟裂、成型体片材有无破裂以及成型体表面有无梨

皮。将其结果示于以下表1。

[0443] [表1]

	树脂层 (A) T _g (°C)	工序 (I) 预热后的 片材温度 (°C)	工序 (II) 配置时间 (秒)	工序 (III) 成型模具 温度 (°C)	工序 (III) 合模力 (kgf)	成型前 树脂片材 铅笔硬度	硬涂层 有无 龟裂	片材 有无 破裂	成型体 曲率半径 R(mm)	表面 有无 梨皮
实施例 1	125	80	50	122	200	2H	无	无	51	无
实施例 2	147	110	50	144	200	3H	无	无	51	无
实施例 3	125	90	50	122	200	2H	无	无	52	无
实施例 4	125	80	50	122	1000	2H	无	无	51	无
实施例 5	125	85	50	122	1000	2H	无	无	51	无
实施例 6	125	85	50	122	1900	2H	无	无	51	无
实施例 7	125	85	50	122	100	2H	无	无	51	无
实施例 8	125	85	10	122	200	2H	无	无	51	无
实施例 9	125	85	10	115	200	2H	无	无	53	无
实施例 10	147	110	50	135	200	3H	无	无	53	无
实施例 11	125	85	80	122	200	2H	无	无	58	无
实施例 12	125	85	10	105	200	2H	无	无	60	无
实施例 13	125	85	10	122	3000	2H	无	无	51	有
比较例 1	125	60	10	122	200	2H	无	破裂	-	无
比较例 2	125	130	10	122	200	2H	有	无	51	有
比较例 3	147	80	50	144	200	3H	无	破裂	-	无
比较例 4	125	85	10	130	200	2H	有	无	51	有
比较例 5	125	85	100	122	200	2H	无	破裂	-	无

[0444]

[0445] 可知在本发明的规定的条件下实施了预热、在成型模具中的配置以及合模的实施例的树脂片材的压制成型体的硬度高、热成型后不产生硬涂层龟裂和破裂的外观异常。并且,实施例中得到的树脂片材的压制成型体也未产生波流痕的外观异常。

[0446] 另外,成型模具的合模力为2000kgf以下的实施例1~12未出现梨皮。图2(b)为实施例5的成型体的截面照片。另一方面,成型模具的合模力超过2000kgf的实施例13观察到

了梨皮(图2(a))。

[0447] 能够确认与成型时的成型模具的温度低于树脂层(A)的玻璃化转变温度 -10°C 的实施例12相比,成型时的成型模具的温度为树脂层(A)的玻璃化转变温度 -10°C 以上且玻璃化转变温度以下的温度、并且除了成型模具的温度以外的条件相同的实施例8、9的成型体的曲率半径R接近下模的曲率半径(50mm)、回弹的产生降低。

[0448] 还能够确认与从工序(I)结束后至将树脂片材配置在成型模具为止的时间超过60秒且在90秒以下的实施例11相比,配置时间为60秒以下、并且除了配置时间以外的条件相同的实施例8的成型体的曲率半径R接近下模的曲率半径(50mm),回弹得到了进一步抑制。

[0449] 另一方面,确认比较例的树脂片材的压制成型体因热成型而产生硬涂层龟裂和/或破裂。

[0450] 具体而言,预热温度低于树脂层(A)的玻璃化转变温度 -45°C 的比较例1、3,观察到因热成型而使片材发生破裂。

[0451] 预热温度超过树脂层(A)的玻璃化转变温度的比较例2出现硬涂层龟裂。成型时的成型模具的温度超过树脂层(A)的玻璃化转变温度的比较例4因热成型而发生硬涂层龟裂。

[0452] 从工序(I)结束后至将树脂片材配置在成型模具为止的时间超过90秒的比较例5,观察到片材出现破裂。

[0453] 对本发明的几个实施方式进行了说明,但这些实施方式仅作为示例提供,并不用于限定发明的范围。这些新的实施方式能够以其它的各种各样的方式实施,在不脱离发明要点的范围内,能够进行各种省略、替换、变更。这些实施方式及其变形也包括在发明的范围和要点内,并且也包括在请求保护的范围内所记载的发明及其等同的范围内。其中,本说明书中记载的所有的文献和出版物,无论其目的如何,全部均通过参考援引在本说明书中。并且,本说明书包括作为本申请的优先权基础的日本专利申请的特愿2018-192739号(2018年10月11日申请)的请求保护的范围内、说明书和说明书附图的公开内容。

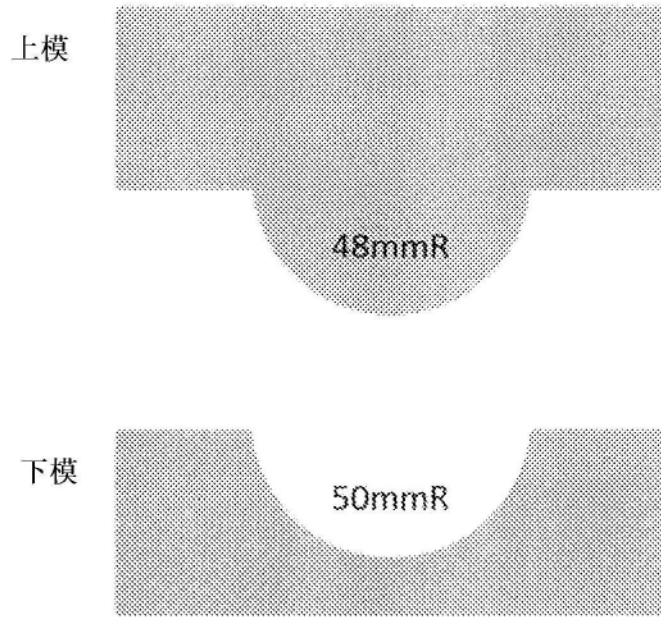


图1

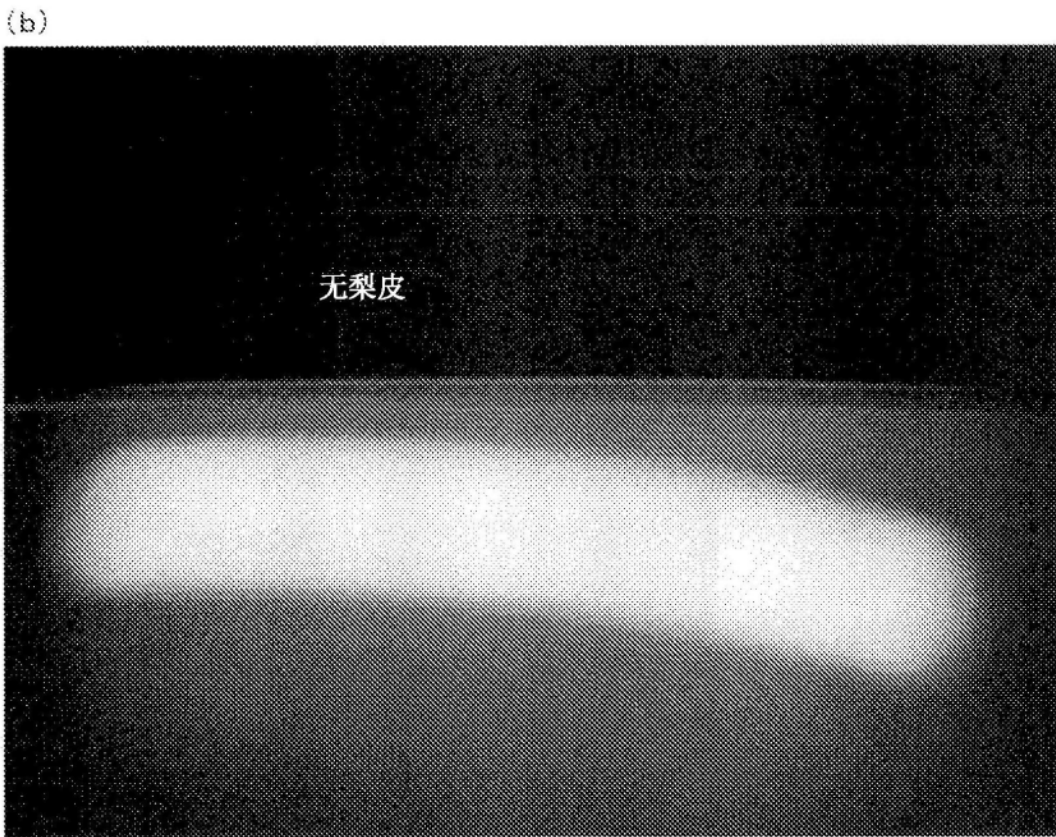
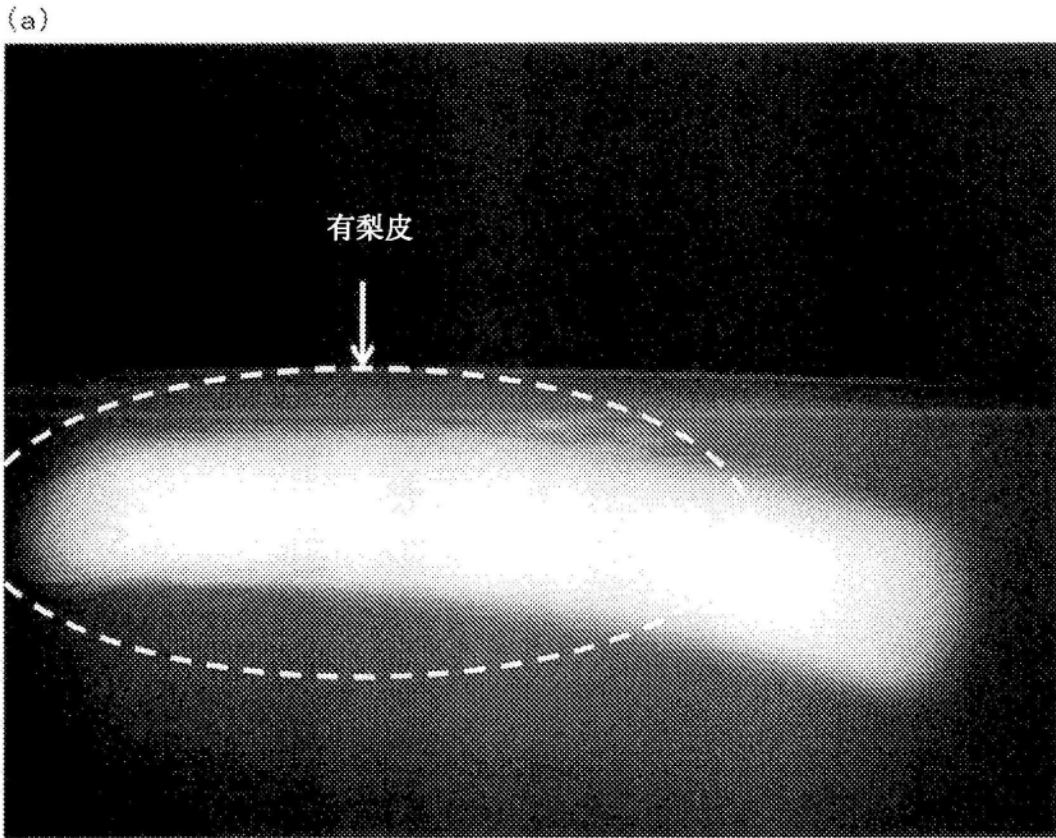


图2