



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414570 B

(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201580028335.7

(22)申请日 2015.05.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106414570 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据
2014-111806 2014.05.30 JP
2014-228518 2014.11.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/065555 2015.05.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/182744 JA 2015.12.03

(73)专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 山泽英人 冈藤宏 川合治

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08J 7/04(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)

(56)对比文件

US 2013302594 A1,2013.11.14,
JP 2009255544 A,2009.11.05,
US 2004050297 A1,2004.03.18,
US 6149979 A,2000.11.21,

审查员 程星光

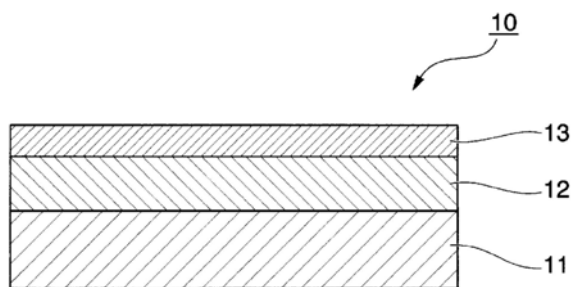
权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

树脂制品

(57)摘要

一种树脂制品,其表面的水接触角为90度以上、且铅笔硬度为8H以上。



1. 一种树脂制品,其表面的水接触角为90度以上、且铅笔硬度为8H以上,所述树脂制品为如下树脂制品:在树脂基材表面的全部或一部分具备固化覆膜A,在固化覆膜A中的和与树脂基材相接触的面对置的面上具备固化覆膜B,

用于形成所述固化覆膜(B)的固化性组合物(b)包含在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)、具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)、具有氨基的化合物(b3)以及聚合引发剂(b4),并且相对于所述在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)100质量份,所述具有氨基的化合物(b3)的含量为1-15质量份,具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)的含量为0.1质量份以上。

2. 根据权利要求1所述的树脂制品,其中,基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率为80%以上。

3. 根据权利要求1所述的树脂制品,其中,

所述水接触角为90度以上、且铅笔硬度为8H以上的表面为固化覆膜B的表面。

4. 一种树脂制品,其为在树脂基材表面的全部或一部分具备固化覆膜A、在固化覆膜A中的和与树脂基材相接触的面对置的面上具备固化覆膜B的树脂制品,固化覆膜B的表面的水接触角为90度以上,固化覆膜B的表面的铅笔硬度为7H以上,基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率为80%以上,用于形成所述固化覆膜B的固化性组合物(b)包含在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)、具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)、具有氨基的化合物(b3)以及聚合引发剂(b4),并且相对于所述在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)100质量份,所述具有氨基的化合物(b3)的含量为1-15质量份,具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)的含量为0.1质量份以上。

5. 根据权利要求3或4所述的树脂制品,其满足下述式(1)和(2),

$$3 \leq A_t/B_t \leq 80 \dots (1)$$

$$20 \mu\text{m} \leq A_t \leq 40 \mu\text{m} \dots (2)$$

A_t :固化覆膜A的膜厚, B_t :固化覆膜B的膜厚。

6. 根据权利要求1或4所述的树脂制品,其中,用纸抹布对所述树脂制品的表面以110g/cm²的压力进行1000次往复磨损后的由下述式(3-1)计算的水接触角降低率为10%以下,

$$\text{水接触角降低率}(\%) = (A_1 - B_1) / A_1 \times 100 \dots (3-1)$$

A_1 :磨损前的表面的水接触角(°)

B_1 :磨损后的表面的水接触角(°)。

7. 根据权利要求1或4所述的树脂制品,其中,用#000的钢丝棉对所述树脂制品的表面以110g/cm²的压力进行1000次往复磨损后的由下述式(3-2)计算的水接触角降低率为15%以下,

$$\text{水接触角降低率}(\%) = (A_2 - B_2) / A_2 \times 100 \dots (3-2)$$

A_2 :磨损前的表面的水接触角(°)

B_2 :磨损后的表面的水接触角(°)。

8. 根据权利要求1或4所述的树脂制品,其中,树脂制品的表面的马氏硬度为215N/mm²以上,由下述式(4)计算的nIT为70%以上,

$$\text{nIT}(\%) = (\text{弹性变形功}) / (\text{弹性变形功} + \text{塑性变形功}) \times 100 \dots (4)$$

9. 根据权利要求1或4所述的树脂制品,其中,树脂制品表面对三油酸甘油酯的接触角为50度以上。

10. 根据权利要求1或4所述的树脂制品,其中,树脂制品表面的水接触角为100度以上。

11. 根据权利要求1或4所述的树脂制品,其具有防反射性能。

12. 根据权利要求3或4所述的树脂制品,其中,在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)为在分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰氧基的化合物。

13. 根据权利要求3或4所述的树脂制品,其中,在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

14. 根据权利要求3或4所述的树脂制品,其中,具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)为全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯。

树脂制品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂制品。本申请基于2014年5月30日在日本申请的特愿2014-111806号和2014年11月11日在日本申请的特愿2014-228518号要求优先权,将其内容引入至此。

背景技术

[0002] 以往,为了保护CRT显示装置、液晶电视、移动电话等的各种显示器的表面,使用具有透明性的玻璃、树脂制品作为显示器用前面板。另外,最近,大多采用触摸面板方式的显示器。

[0003] 作为触摸面板方式的显示器中使用的显示器用前面板,使用了耐磨性和表面硬度优异的玻璃。使用玻璃作为显示器用前面板时,为了满足低成本化和轻量化而需要玻璃的薄板化。然而,对于薄的玻璃,容易产生破裂,因此,研究了使用能够低成本化和轻量化的树脂制品作为显示器用前面板。另外,最近,有时还要求具有各种形状的显示器用前面板,研究了使用设计加工性优异的树脂板作为显示器用前面板。

[0004] 然而,具有透明性的树脂制品与玻璃相比要柔软,因此,容易产生由刮划等所导致的划伤。另外,在显示器用前面板上附着有指纹、皮脂、汗、化妆品等污物时,污物显而易见,而且难以去除污物。因此,作为树脂制品的性能,在优异的耐磨性、表面硬度的基础上还需要防污性。

[0005] 作为提高耐磨性、表面硬度和防污性的方法,例如有如下方法:使用氟系硅烷偶联剂在含有二氧化硅等无机微粒的固化覆膜上设置防污层(专利文献1)。另外,公开了:在光固化性底漆层上形成具有亲水憎油性的氟化合物的层的方法(专利文献2);使用包含辐射线固化型有机硅树脂的组合物来形成层的方法(专利文献3)。另外,作为提高树脂板表面的防污性的方法,例如公开了如下方法:使用包含四官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物、三官能(甲基)丙烯酸酯化合物和具有全氟烷基或全氟聚醚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物的活性能量射线固化性树脂组合物。(专利文献4)。

[0006] 然而,专利文献1的方法中,可以得到表面硬度和防污性,但是固化覆膜与防污层的密合性不充分,因此,存在防污耐久性不充分的问题。专利文献2的方法中,光固化性底漆层与氟化合物的层的密合性充分,但是光固化性底漆层的硬度不充分,因此,氟化合物的层的表面硬度不充分。专利文献3的方法中,与公知的氟系添加剂相比防污性不充分。专利文献4的方法中,可以满足耐磨性和防污性,但是不能说表面硬度是充分的,要求进一步的改善。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2002-190136号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2001-270050号公报

[0011] 专利文献3:日本特开平11-29720号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2012-250353号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 本发明的课题在于,提供表面硬度、拒水性和密合性优异的树脂制品。本发明的课题还在于,提供耐磨性和防污耐久性优异的树脂制品。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 前述课题通过以下的本发明[1]~[20]来解决。

[0017] [1]一种树脂制品,其表面的水接触角为90度以上、且铅笔硬度为8H以上。

[0018] [2]根据[1]所述的树脂制品,其在表面具有固化覆膜。

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的树脂制品,其中,基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜的残留率为80%以上。

[0020] [4]根据[1]或[2]所述的树脂制品,其中,前述树脂制品为如下树脂制品:在树脂基材表面的全部或部分具备固化覆膜A,在固化覆膜A中的和与树脂基材相接触的面相对的面上具备固化覆膜B,前述水接触角为90度以上、且铅笔硬度为8H以上的表面为固化覆膜B的表面。

[0021] [5]一种树脂制品,其为在树脂基材表面的全部或部分具备固化覆膜A、在固化覆膜A中的和与树脂基材相接触的面相对的面上具备固化覆膜B的树脂制品,固化覆膜B的表面的水接触角为90度以上,固化覆膜B的表面的铅笔硬度为7H以上,基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率为80%以上。

[0022] [6]根据[4]或[5]所述的树脂制品,其满足下述式(1)和(2)。

$$[0023] \quad 3 \leq A_t/B_t \leq 80 \cdots (1)$$

$$[0024] \quad 20 \mu\text{m} \leq A_t \leq 40 \mu\text{m} \cdots (2)$$

[0025] A_t :固化覆膜A的膜厚、 B_t :固化覆膜B的膜厚

[0026] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的树脂制品,其中,用纸抹布对前述树脂制品的表面以 $110\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力进行1000次往复磨损后的由下述式(3-1)计算的水接触角降低率为10%以下。

$$[0027] \quad \text{水接触角降低率}(\%) = (A_1 - B_1) / A_1 \times 100 \cdots (3-1)$$

[0028] A_1 :磨损前的表面的水接触角($^\circ$)

[0029] B_1 :磨损后的表面的水接触角($^\circ$)

[0030] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的树脂制品,其中,用#000的钢丝棉对前述树脂制品的表面以 $110\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力进行1000次往复磨损后的由下述式(3-2)计算的水接触角降低率为15%以下。

$$[0031] \quad \text{水接触角降低率}(\%) = (A_2 - B_2) / A_2 \times 100 \cdots (3-2)$$

[0032] A_2 :磨损前的表面的水接触角($^\circ$)

[0033] B_2 :磨损后的表面的水接触角($^\circ$)

[0034] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的树脂制品,其中,树脂制品的表面的马氏硬度为 $215\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,由下述式(4)计算的 n_{IT} 为70%以上。

$$[0035] \quad n_{IT}(\%) = (\text{弹性变形功}) / (\text{弹性变形功} + \text{塑性变形功})$$

$$[0036] \quad \times 100 \cdots (4)$$

[0037] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的树脂制品,其中,树脂制品表面对三油酸甘油

酯的接触角为50度以上。

[0038] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的树脂制品,其中,树脂制品表面的水接触角为100度以上。

[0039] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的树脂制品,其具有防反射性能。

[0040] [13]根据[4]~[12]中任一项所述的树脂制品,其中,固化覆膜B为使固化性组合物(b)固化而得到的固化覆膜B,所述固化性组合物(b)包含:在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)、具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)和聚合引发剂(b4)。

[0041] [14]根据[13]所述的树脂制品,其中,在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)为在分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰氧基的化合物。

[0042] [15]根据[13]或[14]所述的树脂制品,其中,在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0043] [16]根据[13]~[15]中任一项所述的树脂制品,其中,具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)为全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯。

[0044] [17]根据[13]~[16]中任一项所述的树脂制品,其中,相对于在分子中具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物(b1)100质量份,具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)为0.1~10质量份。

[0045] [18]根据[13]~[17]中任一项所述的树脂制品,其中,在固化性组合物(b)中,包含相对于(b1)成分100质量份为0.1~10质量份的(b2)成分。

[0046] [19]根据[13]~[18]中任一项所述的树脂制品,其中,固化性组合物(b)为进一步包含具有氨基的化合物(b3)的树脂制品,在固化性组合物(b)中,包含相对于(b1)成分100质量份为1~15质量份的(b3)成分。

[0047] [20]根据[13]~[19]中任一项所述的树脂制品,其中,固化覆膜A为使固化性组合物(a)固化而得到的固化覆膜,所述固化性组合物(a)包含:具有(甲基)丙烯酰氧基的单体(a1)、在分子内具有2个以下的(甲基)丙烯酰基的化合物(a2)和聚合引发剂(a3),在固化性组合物(a)中,包含相对于(a1)成分和(a2)成分的总量100质量份为55质量份以上且90质量份以下的(a1)成分。

[0048] 需要说明的是,本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指选自“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”中的至少1种,“(甲基)丙烯酰氧基”是指选自“丙烯酰氧基”和“甲基丙烯酰氧基”中的至少1种。

[0049] 发明的效果

[0050] 本发明提供表面硬度、拒水性和密合性优异的树脂制品。进而,课题在于,提供耐磨性和防污耐久性优异的树脂制品。

附图说明

[0051] 图1为示出本发明的树脂制品的一个实施方式的示意性截面图。

具体实施方式

[0052] 对于本发明的树脂制品,树脂制品的全部或一部分的表面的水接触角为90度以上、且铅笔硬度为8H以上。需要说明的是,本发明中,铅笔硬度为依据ISO 2409:1992而得到

的值。

[0053] 本发明的树脂制品优选基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜的残留率为80%以上。

[0054] 本发明的树脂制品的一个方案为如下树脂层叠体:在树脂基材表面的全部或一部分具备固化覆膜A,在固化覆膜A中与树脂基材相接触的对置的面(以下,也称为固化覆膜A的第1面)上具备固化覆膜B。

[0055] 本发明的树脂制品的第一方案如下:在固化覆膜B中的、和与固化覆膜A相接触的对置的面、即固化覆膜B的表面(以下,也称为固化覆膜B的第1面)的水接触角为90度以上,固化覆膜B的第1面的铅笔硬度为8H以上。

[0056] 本发明的树脂制品的第二方案如下:固化覆膜B的第1面的水接触角为90度以上,固化覆膜B的第1面的铅笔硬度为7H以上,基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率为80%以上。

[0057] 树脂制品的形状没有限定,可以为块状也可以为片状,更优选为片状。片状例如是指厚度为0.05~20mm。固化覆膜B的第1面的铅笔硬度优选为7H~9H,更优选为8H~9H。

[0058] 水或三油酸甘油酯的接触角可以通过在树脂制品的表面滴加水或三油酸甘油酯0.1 μ L~1mL并使用接触角计而求出。

[0059] <树脂基材>

[0060] 作为构成本发明的树脂制品的树脂基材,例如可以举出:聚烯烃树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、聚酯树脂和聚碳酸酯树脂。树脂基材可以多层次叠上述树脂。

[0061] 作为构成树脂制品的树脂基材,从透明性的方面出发,相对于构成树脂基材的树脂,(甲基)丙烯酸类树脂的含量优选为90~100质量%,进一步优选为100质量%。另外,(甲基)丙烯酸类树脂优选为以甲基丙烯酸甲酯单元为主成分的聚合物。对于以甲基丙烯酸甲酯单元为主成分的聚合物,相对于构成(甲基)丙烯酸类树脂的总构成单元,优选含有甲基丙烯酸甲酯单元50~100质量%的聚合物,进一步优选含有80~100质量%的聚合物,最优选含有100质量%的聚合物。

[0062] (甲基)丙烯酸类树脂为以甲基丙烯酸甲酯单元为主成分的聚合物的情况下,作为能够与构成(甲基)丙烯酸类树脂的甲基丙烯酸甲酯共聚的单体、即构成(甲基)丙烯酸类树脂的除甲基丙烯酸甲酯以外的单体,例如可以举出:丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸、马来酸、衣康酸等不饱和羧酸;马来酸酐、衣康酸酐等不饱和羧酸酐;N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺;(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯等含羟基的乙烯基单体;乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯;氯乙烯、偏二氯乙烯和它们的衍生物;(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈等含氮的乙烯基单体;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基的单体;以及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基单体。其中,从降低树脂基材的吸水率的方面出发,优选丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0063] 另外,作为能够与构成(甲基)丙烯酸类树脂的甲基丙烯酸甲酯共聚的单体、即构成(甲基)丙烯酸类树脂的除甲基丙烯酸甲酯以外的单体,除上述单体以外,例如可以举出:

乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚氧亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯;二乙烯基苯等分子中具有2个以上的烯属不饱和键的乙烯基单体;由包含烯属不饱和和聚羧酸的至少1种多元羧酸与至少1种二醇得到的不饱和聚酯预聚物;和将环氧基的末端进行丙烯酸类改性而得到的乙烯基酯预聚物。其中,从提高树脂片的耐热性的方面出发,优选新戊二醇二甲基丙烯酸酯。

[0064] 以甲基丙烯酸甲酯单元为主成分的(甲基)丙烯酸类树脂可以通过将树脂基材原料聚合而得到。作为树脂基材原料,例如可以举出:包含作为甲基丙烯酸甲酯的含量为50~100质量份和能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的含量为0~50质量份的、自由基聚合性单体的混合物。

[0065] 另外,作为树脂基材原料,可以使用:使作为甲基丙烯酸甲酯的含量为50~100质量份和能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的含量为0~50质量份的自由基聚合性单体的混合物一部分聚合而成的糖浆(syrup)。即,糖浆为部分聚合物与未聚合的自由基聚合性单体的混合物。

[0066] 另外,作为树脂基材原料,可以使用:在自由基聚合性单体的混合物中溶解有由与该自由基聚合性单体的混合物相同或不同组成的单体原料得到的(甲基)丙烯酸类树脂的糖浆。即,糖浆为(甲基)丙烯酸类树脂与自由基聚合性单体的混合物。

[0067] 可以在树脂基材原料中添加聚合引发剂。

[0068] 作为聚合引发剂,例如可以举出:过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化辛酸酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、月桂酰过氧化物等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈等偶氮系化合物;和在上述过氧化物中组合了N,N-二甲基二苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺等胺类而成的氧化还原聚合引发剂。

[0069] 聚合引发剂的添加量相对于树脂基材原料中的自由基聚合性单体100质量份优选为0.005~5质量份。

[0070] 可以根据需要,在树脂基材原料中添加着色剂、脱模剂、抗氧化剂、稳定剂、阻燃剂、耐冲击改性剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻聚剂、链转移剂等各种添加剂。

[0071] 作为树脂基材原料的聚合方法,例如可以举出:本体聚合法、溶液聚合法、乳液聚合法和悬浮聚合法,从(甲基)丙烯酸类树脂组合物的制造成本、使用溶剂所导致的环境负荷、(甲基)丙烯酸类树脂成形体的生产率和透明性的观点出发,优选本体聚合法。

[0072] 树脂基材的厚度优选为0.1mm~10mm,更优选为0.3mm~3mm。

[0073] 需要说明的是,本申请中树脂基材的厚度是指,使用游标卡尺,测定任意5处的从上表面至底面为止的距离而得到的平均值。

[0074] <固化覆膜A>

[0075] 作为本发明的一个侧面,固化覆膜A为构成本发明的树脂层叠体的构成要素之一,形成于树脂基材的第1面。

[0076] 固化覆膜A例如可以使后述的固化性组合物(a)的涂膜固化而得到。

[0077] 作为固化覆膜A的形成方法,例如可以举出如下方法:将固化性组合物(a)涂布于

树脂基材的表面,然后将固化性组合物(a)的涂膜加热或对涂膜照射活性能量射线,从而使固化性组合物(a)固化。

[0078] 本发明的固化覆膜A可以层叠于树脂基材的第1面、或第1面和第2面,可以根据目的而选择。树脂基材的第2面是指,树脂基材中与树脂基材的第1面对置的面。

[0079] 作为固化性组合物(a)向树脂基材表面的涂布方法,例如可以举出:流延法、辊涂法、棒涂法、喷雾涂布法和气刀涂布法。

[0080] 作为将固化覆膜A层叠于树脂基材表面的方法,例如可以举出以下2个方法。

[0081] 方法(1):在树脂基材表面形成固化性组合物(a)的涂膜,然后使固化性组合物(a)固化。

[0082] 方法(2):将在铸模表面形成固化性组合物(a)的涂膜后使固化性组合物(a)固化而在铸模表面层叠有固化覆膜A的模具与其他模具,以固化覆膜A为内侧的方式对置并配置,从而得到层叠铸模,在所得层叠铸模中注入树脂基材原料,然后使树脂基材原料进行浇铸聚合,进而去除2个铸模。

[0083] 上述方法中,从得到具有高的铅笔硬度的固化覆膜A的方面出发,优选方法(2)。

[0084] 固化性组合物(a)固化时,从得到具有没有异物等所导致的缺陷的良好外观的固化覆膜A的方面出发,优选树脂薄膜覆盖固化性组合物(a)的涂膜的表面。另外,优选的是,用树脂薄膜覆盖固化性组合物(a)的表面后,使用依据JIS K 6253的硬度40°的橡胶辊等辊,对树脂薄膜面实施平滑处理。通过利用辊的平滑处理,可以得到更均匀膜厚的固化覆膜A,有可以得到具有高平滑性和期望的膜厚的固化覆膜的倾向。另外,使用活性能量射线固化性组合物作为固化性组合物(a)时,通过用树脂薄膜覆盖固化性组合物(a)的表面后照射活性能量射线,有固化性组合物(a)的交联反应充分进行而可以得到固化度良好的固化覆膜的倾向,有固化覆膜A的耐磨性和表面硬度变良好的倾向。

[0085] 作为树脂薄膜,例如可以举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜和聚偏二氟乙烯(PVDF)薄膜。其中,从成本和固化性组合物(a)的固化性的方面出发,优选PET薄膜。

[0086] 作为树脂薄膜的厚度,从树脂薄膜的强度、操作性和成本的方面出发,优选8~125 μm。

[0087] 将固化性组合物(a)用活性能量射线进行固化时,作为活性能量射线,例如可以举出:电子束、紫外线和可见光,从装置成本、生产率的观点出发,优选紫外线。

[0088] 作为活性能量射线的光源,例如可以举出:荧光紫外线灯、超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞灯、金属卤化物灯、Ar激光、He-Cd激光、固体激光、氙灯、高频感应汞灯和太阳光。其中,从固化性组合物(a)的固化速度的方面出发,优选荧光紫外线灯和高压汞灯。作为活性能量射线的累积光量,优选为5~2000mJ/cm²。

[0089] 本发明中,从树脂层叠体的表面硬度和耐磨性的方面出发,固化覆膜A优选具有铅笔硬度7~9H的硬度的表面。需要说明的是,本发明中,铅笔硬度是依据JIS 2409:1992而得到的值。

[0090] 固化覆膜A的膜厚优选为20~45μm,更优选为25~40μm,最优选为25~35μm。如果膜厚为20μm以上,则固化覆膜的耐磨性和表面硬度变得良好。另外,如果膜厚为40μm以下,则可以抑制树脂制品切断时的破裂,可以抑制树脂制品操作时固化覆膜中产生裂纹,加工

性变得良好。固化覆膜A的膜厚的下限值优选为25 μm ，膜厚的上限值优选为35 μm 。即，固化覆膜的膜厚优选为25~35 μm 。

[0091] 此处所谓固化覆膜A的膜厚是指，树脂制品中的固化覆膜A的膜厚。

[0092] 需要说明的是，固化覆膜A的厚度是指，用透射式电子显微镜观察将对象物沿垂直方向切断而得到的截面，测定任意5处的从上表面至底面为止的距离而得到的平均值。

[0093] <固化性组合物(a)>

[0094] 本发明中，固化性组合物(a)是为了得到固化覆膜A而使用的原料。

[0095] 固化性组合物(a)可以举出：含有(a1)成分、(a2)成分和聚合引发剂(a3)的组合物。

[0096] ((a1)成分)

[0097] 本发明中，(a1)成分为固化性组合物(a)的构成成分之一。

[0098] 作为(a1)成分，可以举出：具有(甲基)丙烯酰氧基的单体，例如可以举出：具有3个以上且20个以下的(甲基)丙烯酰氧基的单体。

[0099] 作为(a1)成分的具体例，可以举出：与各(甲基)丙烯酰氧基键合的残基为烃基或其衍生物的单体，在其分子内可以包含醚键、硫醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键等键。

[0100] 作为(a1)成分的具体例，可以举出：由1摩尔的多元醇与3摩尔以上的(甲基)丙烯酸或其衍生物得到的酯化物；以及，由多元醇、多元羧酸或其酐和(甲基)丙烯酸或其衍生物得到的线性酯化物。

[0101] 需要说明的是，此处所谓“多元醇”是指，分子中具有2个以上羟基的醇。

[0102] “多元羧酸”是指，分子中具有2个以上羧基的羧酸。

[0103] “(甲基)丙烯酸的衍生物”是指，(甲基)丙烯酸的氢原子被其他官能团所取代的化合物。

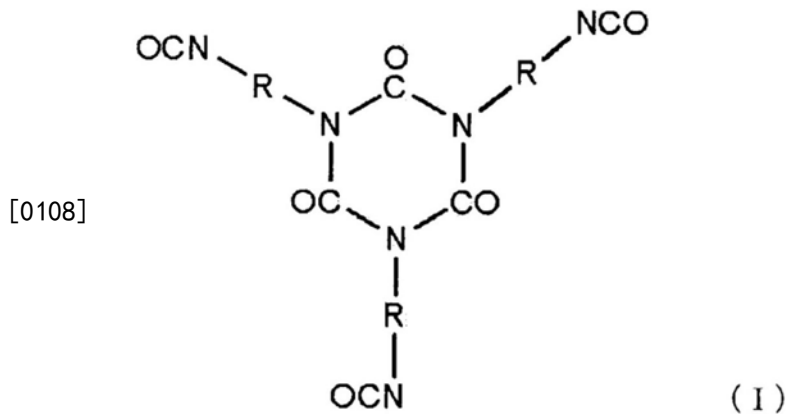
[0104] “线性”是指，直链状和支链状。

[0105] 作为由1摩尔的多元醇与3摩尔以上的(甲基)丙烯酸或其衍生物得到的酯化物的例子，可以举出：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、环氧乙烷加成物三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成物三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、五聚甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成物季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯加成物二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和己内酯加成物二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0106] 由多元醇、多元羧酸或其酐和(甲基)丙烯酸或其衍生物得到的线性酯化物中，作为多元醇、多元羧酸或其酐和(甲基)丙烯酸的优选组合的例子，可以举出：丙二酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、丙二酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、丙二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、丙二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/甘油/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、己二酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、己二酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、己二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、己二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、戊二酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸

酸、戊二酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、戊二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、戊二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、癸二酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、癸二酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、癸二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、癸二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、富马酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、富马酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、富马酸/甘油/(甲基)丙烯酸、富马酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、衣康酸/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、衣康酸/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、衣康酸/甘油/(甲基)丙烯酸、衣康酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、马来酸酐/三羟甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、马来酸酐/三羟甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、马来酸酐/甘油/(甲基)丙烯酸和马来酸酐/季戊四醇/(甲基)丙烯酸。

[0107] 作为(a1)成分的其他例子,可以举出:使(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-甲氧基丙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基(甲基)丙烯酰胺等具有活性氢的丙烯酸类单体3摩尔以上与下式(I)所示的多异氰酸酯1摩尔反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰脲酸的三(甲基)丙烯酸酯等聚[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯;环氧聚(甲基)丙烯酸酯;和氨基甲酸酯聚(甲基)丙烯酸酯。



[0109] (式(I)中,R表示可以包含取代基的、碳数1~12的2价烃基。)

[0110] 作为式(I)所示的多异氰酸酯,优选为三羟甲基丙烷甲代亚苯基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等由异氰酸酯化合物的三聚化得到的多异氰酸酯。

[0111] 作为(a1)成分,上述中可以单独使用1种单体或组合2种以上的单体而使用。

[0112] 作为(a1)成分,从固化覆膜A的耐磨性和表面硬度的方面出发,更优选为季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0113] 作为(a1)成分的含量,相对于(a1)成分和(a2)成分的总量100质量份,优选为55质量份以上且90质量份以下,更优选为60质量份以上且85质量份以下,进一步优选为65质量份以上且75质量份以下。(a1)成分的含量为50质量份以上时,有后述的固化覆膜A的耐磨性和表面硬度变良好的倾向。另外,(a1)成分的含量为90质量份以下时,有使固化性组合物(a)固化时的固化收缩率降低,固化覆膜A的耐裂纹性变良好,固化覆膜A对树脂基材的密合性变良好的倾向。

[0114] (a1)成分可以使用1种或组合2种以上使用。

[0115] (a2) 成分)

[0116] 本发明中, (a2) 成分为固化性组合物 (a) 的1例的构成成分之一。

[0117] 作为 (a2) 成分, 可以举出: 分子内具有2个以下的 (甲基) 丙烯酰基的化合物。

[0118] 作为 (a2) 成分, 例如可以举出以下物质。

[0119] 作为分子内具有2个 (甲基) 丙烯酰基的 (甲基) 丙烯酸酯化合物, 例如可以举出: 乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二环戊烯基二 (甲基) 丙烯酸酯、三乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、聚酯二 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二 (甲基) 丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、双酚A聚乙氧基二 (甲基) 丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二 (甲基) 丙烯酸酯和羟基特戊酸新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯。

[0120] 作为分子内具有1个 (甲基) 丙烯酰基的化合物, 例如可以举出: (甲基) 丙烯酸异冰片基氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸2-乙基己酯、乙基二乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、二环戊二烯 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯酯、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸四氯苯酯、(甲基) 丙烯酸2-四氯苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸四氢糠酯、(甲基) 丙烯酸四溴苯酯、(甲基) 丙烯酸2-四溴苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-三氯苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸三溴苯酯、(甲基) 丙烯酸2-三溴苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟丁酯、(甲基) 丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸五氯苯酯、(甲基) 丙烯酸五溴苯酯、聚乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚丙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸冰片酯、甲基三乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、2-乙基己基聚氧基 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸苯基氧基乙酯、三环癸烷单 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基-3-苯基氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸3-羟基-3-苯氧基丙酯、琥珀酸2- (甲基) 丙烯酰氧基乙酯、2- (甲基) 丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯、乙氧基二乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯和2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸酯。

[0121] (a2) 成分可以使用1种或组合2种以上使用。

[0122] 其中, 从提高固化覆膜A与树脂基材的密合性的方面出发, 优选1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯。

[0123] 作为 (a2) 成分的含量, 相对于 (a1) 成分和 (a2) 成分的总量100质量份, 优选为10质量份以上且50质量份以下, 更优选为15质量份以上且40质量份以下, 进一步优选为25质量份以上且35质量份以下。(a2) 成分的含量为10质量份以上时, 使固化性组合物 (a) 固化时的固化收缩率降低, 有固化覆膜A的耐裂纹性变良好的倾向, 有固化覆膜A对树脂基材的密合性变良好的倾向。另外, 有可以抑制在树脂基材表面层叠有固化覆膜A的树脂层叠体的弯曲的倾向。进而, (a2) 成分的含量为50质量份以下时, 有固化覆膜A的耐磨性和表面硬度变良好的倾向。

[0124] (聚合引发剂 (a3))

[0125] 聚合引发剂 (a3) 为固化性组合物 (a) 的1例的构成成分之一。

[0126] 作为聚合引发剂(a3),例如可以举出:二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、甲基邻苯甲酰苯甲酸酯、4-苯基二苯甲酮、叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮等噻吨酮类;二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苯偶酰二甲基缩酮、1-羟基环己基-苯基酮、2-甲基-2-吗啉基(4-硫代甲基苯基)-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮等苯乙酮类;苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻醚类;2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦等酰基氧化膦类;甲基苯甲酰甲酸酯;1,7-双吡啶基庚烷;和9-苯基吡啶。

[0127] 它们可以使用1种或组合2种以上使用。

[0128] 作为聚合引发剂(a3)的添加量,从促进固化覆膜A的固化性的方面出发,相对于(a1)成分和(a2)成分的总量100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.1~5质量份。

[0129] 固化性组合物(a)可以根据需要含有:有机溶剂、脱模剂、润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、阻燃助剂、阻聚剂、填充剂、颜料、染料、硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂、荧光剂、链转移剂等各种添加剂。

[0130] <固化覆膜B>

[0131] 作为本发明的一个侧面,固化覆膜B为构成本发明的树脂层叠体的构成要素之一,是在层叠于树脂基材的第1面的固化覆膜A中的、和与树脂基材相接触的面对置的面上形成的。

[0132] 固化覆膜B具有:固化覆膜B中的和与固化覆膜A相接触的面对置的面对水的接触角为90度以上、且铅笔硬度为7~9H的硬度的表面。

[0133] 通过将固化覆膜B的表面对水的接触角设为90度以上,可以使树脂层叠体的拒水性和防污耐久性良好。

[0134] 另外,通过将固化覆膜B的表面的铅笔硬度设为7~9H,可以抑制在树脂制品的表面由手指的指甲等所导致的刮痕划伤的产生,可以形成耐磨性良好的树脂制品。铅笔硬度优选为8H~9H。

[0135] 固化覆膜B的膜厚为0.5~6 μm 。膜厚为0.5 μm 以上时,固化覆膜的耐磨性和表面硬度变良好。另外,膜厚为6 μm 以下时,与固化覆膜A的密合性提高。固化覆膜B的膜厚的下限值优选为0.6 μm ,膜厚的上限值优选为4 μm 。即,固化覆膜B的膜厚优选为0.6 μm ~4 μm 。

[0136] 此处所谓固化覆膜的膜厚是指,树脂制品中的固化覆膜B的膜厚。需要说明的是,固化覆膜B的厚度是指,用透射式电子显微镜观察将对象物沿垂直方向切断的截面,测定任意5处的从上表面至底面为止的距离而得到的平均值。

[0137] 另外,本发明中,固化覆膜A的膜厚与固化覆膜B的膜厚优选满足下述式(1)。

[0138] $3 \leq A_t/B_t \leq 80 \cdots (1)$

[0139] A_t :固化覆膜A的膜厚、 B_t :固化覆膜B的膜厚

[0140] 固化覆膜B例如可以使后述的固化性组合物(b)的涂膜固化而得到。

[0141] 本发明中,固化覆膜A层叠于树脂基材的第1面和第2面时,固化覆膜B可以仅层叠在树脂基材的第1面所层叠的固化覆膜A上,也可以层叠在树脂基材的第1面和第2面所层叠的固化覆膜A这两者上,可以根据目的而选择。

[0142] 作为固化覆膜B的形成方法,例如可以举出如下方法:将固化性组合物(b)涂布于固化覆膜A的表面,然后通过加热固化性组合物(b)的涂膜或照射活性能量射线,从而使固化性组合物(b)固化,由此形成固化覆膜B。

[0143] 作为固化性组合物(b)向固化覆膜A的表面的涂布方法,可以举出与固化性组合物(a)的涂布方法同样的方法。

[0144] <固化性组合物(b)>

[0145] 本发明中,固化性组合物(b)是为了得到固化覆膜B而使用的原料。

[0146] 作为固化性组合物(b),例如可以举出:含有(b1)成分、(b2)成分和聚合引发剂(b4)的组合物;或含有(b2)成分、(b3)成分和聚合引发剂(b4)的组合物。

[0147] (b1)成分)

[0148] 本发明中,(b1)成分为固化性组合物(b)的1例的构成成分之一。

[0149] 作为(b1)成分,可以举出与(a1)和(a2)成分同样的物质。它们可以使用1种或组合2种以上使用。

[0150] 作为(b1)成分,从提高固化性组合物(b)的固化性和耐磨性的方面出发,优选为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和具有3个以上(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。其中,从提高耐磨性、且提高与固化覆膜A的密合性的方面出,优选具有3个以上(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,进一步优选具有6个以上(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0151] (b1)成分可以使用1种或组合2种以上使用。

[0152] (b2)成分)

[0153] 本发明中,具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)成分为固化性组合物(b)的1例的构成成分之一。

[0154] 作为具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物(b2)成分,没有特别限定,可以使用公知的具有活性能量射线反应性基团的含氟化合物。

[0155] 作为(b2)成分的市售品,例如可以举出:DAIKIN INDUSTRIES,Ltd.制造的“Optool DAC-HP”(商品名)、ソルベイソレクシス(株)制造的“Fluorolink MD500”(商品名)、“Fluorolink MD700”(商品名)、“Fluorolink 5105X”(商品名)、“Fluorolink 5101X”(商品名)、DIC株式会社制造的“MEGAFACE RS-75”(商品名)和“MEGAFACE RS-76-NS”(商品名)、十七氟癸基丙烯酸酯即大阪有机化学工业株式会社制造的“Viscoat 17F”(商品名)、全氟辛基乙基丙烯酸酯即共荣社化学株式会社制造的“Lightacrylate FA-108”(商品名)、1,10-双(甲基)丙烯酰氧基-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟癸烷即共荣社化学株式会社制造的“16-FDA”(商品名)。

[0156] 作为(b2)成分,从使固化覆膜B的拒水性、憎油性和耐久性良好的方面出发,优选为全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯。

[0157] (b2)成分例如为具备具有至少1个全氟聚醚单元的基团和至少1个(甲基)丙烯酰氧基的单体。

[0158] 作为全氟聚醚单元,例如可以举出: $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}-$ 和 $-\text{[CF}_2\text{O]}-$ 。

[0159] 由于具有全氟聚醚单元的基团的存在,因此可以对固化覆膜B的表面赋予拒水性和憎油性。

[0160] 作为(b2)成分,从提高固化覆膜B的拒水性和耐久性的方面出发,优选分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基的物质。

[0161] (b2)成分可以单独使用1种或组合2种以上使用。

[0162] (b2)成分的含量相对于(b1)成分100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.25~4质量份。(b2)成分的含量为0.1质量份以上时,有固化覆膜B的接触角变为90度以上的倾向,有可以容易擦拭指纹、皮脂、汗、化妆品等污物的倾向。(b2)的含量为10质量份以下时,有固化覆膜B的耐磨性和表面硬度变良好的倾向。

[0163] ((b3)成分)

[0164] 本发明中,(b3)成分为用于形成固化覆膜B的固化性组合物(b)的1例的构成成分之一。

[0165] (b3)成分为具有氨基的化合物,例如可以举出:具有氨基的硅烷化合物和具有氨基的(甲基)丙烯酸酯。

[0166] 作为具有氨基的硅烷化合物,例如可以举出:N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0167] 作为具有氨基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出:丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸7-氨基-3,7-二甲基辛酯、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸四氯苯酯、N-乙炔基甲酰胺、N-正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰基吗啉。

[0168] 它们可以使用1种或组合2种以上使用。

[0169] (b3)成分的含量相对于(b1)成分100质量份优选为1~15质量份,更优选为2.2~10质量份。(b3)成分的含量为1质量份以上时,有固化覆膜B与固化覆膜A的密合性变良好的倾向。(b3)成分的含量为15质量份以下时,有固化覆膜B的耐磨性和表面硬度变良好的倾向。

[0170] (聚合引发剂(b4))

[0171] 聚合引发剂(b4)为固化性组合物(b)的1例的构成成分之一。

[0172] 作为聚合引发剂(b4),可以举出与聚合引发剂(a3)同样的物质。它们可以使用1种或组合2种以上使用。

[0173] 作为聚合引发剂(b4)的添加量,从促进固化覆膜B的固化性的方面出发,相对于(b1)成分和(b2)成分的总量100质量份,优选为0.1~10质量份。

[0174] 本发明中,为了降低固化性组合物(b)的粘度,可以添加:选自分子中具有1个或2个(甲基)丙烯酰氧基的化合物和有机溶剂中的至少1种化合物。

[0175] 作为分子中具有1个或2个(甲基)丙烯酰氧基的化合物,可以举出与(a2)成分同样的物质。它们可以使用1种或组合2种以上使用。

[0176] 作为有机溶剂,例如可以举出:烃系溶剂等非氟溶剂和含氟溶剂。

[0177] 作为非氟溶剂的具体例,可以举出:甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮等酮类;乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等一元醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇等多元醇等醇类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、 γ -丁内酯等酯类;二乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯、四氢呋喃、1,4-二氧杂环己烷等醚类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;和二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类。

[0178] 作为含氟溶剂的具体例,可以举出:含氟醇、含氟醚、氢氟烃和二(三氟甲基)苯。

[0179] 作为含氟醇的具体例,可以举出: $\text{H}(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_o(\text{CH}_2)_p\text{-OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_q\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 和 $\text{F}(\text{CF}_2)_r\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_2\text{OH}$ 所示的化合物。需要说明的是,上述式中,m、n、o、p、q和r分别独立地表示1~8的整数。

[0180] 作为含氟醚的具体例,可以举出: $\text{R}^{21}\text{-O-R}^{22}$ 所示的化合物。需要说明的是,上述式中, R^{21} 和 R^{22} 分别独立地为碳数1~10的直链或支链烷基, R^{21} 和 R^{22} 中的至少一者包含氟原子。

[0181] 作为含氟醚,例如可以举出:氢氟烷基醚。另外,作为含氟醚的市售品,例如可以举出:Sumitomo 3M Limited制造的“HE-7100”(商品名)和“HFE-7200”(商品名)。

[0182] 作为氢氟烃的具体例,可以举出:链状结构和环状结构的氢氟烃。

[0183] 作为氢氟烃的市售品,例如可以举出:Dupont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.制造的“Vertrel HFC43-10mee”(商品名)和Zeon Corporation制造的“ZEORORA H”(商品名)。

[0184] 作为二(三氟甲基)苯的具体例,可以举出:邻二(三氟甲基)苯、间二(三氟甲基)苯、对二(三氟甲基)苯和它们的混合物。

[0185] 有机溶剂可以使用1种或组合2种以上使用。

[0186] 本发明中,固化性组合物(b)可以根据需要含有:脱模剂、润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、阻燃助剂、阻聚剂、填充剂、颜料、染料、消泡剂、荧光剂、链转移剂等各种添加剂。

[0187] (无机微粒(b5))

[0188] 另外,本发明中,为了提高固化覆膜B与固化覆膜A的密合性,可以在固化性组合物(b)中添加后述的无机微粒(b5)。

[0189] 作为无机微粒(b5),例如可以举出:无定形二氧化硅、结晶性二氧化硅、二氧化硅-氧化铝复合氧化物、高岭石、滑石、碳酸钙(方解石型、球文石型)、沸石、氧化铝、羟磷灰石等无机颗粒、交联丙烯酸类颗粒、交联PMMA颗粒、交联聚苯乙烯颗粒、尼龙颗粒、聚酯颗粒、苯并胍胺·福尔马林缩合物颗粒、苯并胍胺·三聚氰胺·甲醛缩合物颗粒、三聚氰胺·甲醛缩合物颗粒等耐热性高分子颗粒和二氧化硅·丙烯酸类复合化合物等有机·无机混合微粒。

[0190] 作为无机微粒(b5)的形状,例如可以举出:球状、块状、板状、纤维状和鳞片状,其中,从分散性、与其他构件接触时颗粒难以脱落的方面出发,优选球状的颗粒。

[0191] 无机微粒(b5)例如可以举出:平均粒径1~300nm左右的物质。从分散性的方面出发,作为无机微粒(b5)的平均粒径,优选为3~100nm。

[0192] 平均粒径设为通过粒度分布测定装置SALD-7100(制品名、株式会社岛津制作所制造)依据JIS Z 8825-1而测定的值。

[0193] (硅酮系流平剂(b6))

[0194] 另外,本发明中,为了削减固化覆膜B的表面缺陷,可以在固化性组合物(b)中添加后述的硅酮系流平剂(b6)。通过添加硅酮系流平剂(b6),可以调整固化性组合物(b)的表面张力。

[0195] 作为硅酮系流平剂(b6),例如可以举出:POLYFLOW KL-401、POLYFLOW KL-403(以上均为商品名、共荣社化学株式会社制造)、BYK-300、BYK-306、BYK-310、BYK-320、BYK-322、BYK-325、BYK-331、BYK-333、BYK-345、BYK-378、BYK-UV 3505(以上均为商品名、BYK Japan株式会社制造)、KP-323、KP-326、KP-341(以上均为商品名、信越化学工业株式会社制造)。

[0196] 其中,优选选择选自芳烷基改性聚甲基烷基硅氧烷、聚醚改性聚甲基烷基硅氧烷、聚醚改性二甲基聚硅氧烷、具有丙烯酰基的二甲基聚硅氧烷中的至少1种硅酮系流平剂。

[0197] <树脂制品>

[0198] 本发明的树脂制品为如下树脂制品:在树脂基材的第1面具有固化覆膜A,在固化覆膜A中的和与树脂基材相接触的面对置的面上具备固化覆膜B。

[0199] 本发明的树脂制品的基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率优选为80%以上,更优选为90%以上,进一步优选为100%。

[0200] 树脂层叠体中的基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率为80%以上时,树脂层叠体的耐磨性变良好。基于依据ISO 2409:1992的划格剥离试验的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率优选为100%。此处所谓残留率是指,划格剥离试验后不使其剥离而残留于树脂片上的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率。

[0201] 对于本发明的树脂制品,从可以用于各种光学用途的方面出发,优选总透光率为88%以上、雾度为1%以下的透明的片。更优选树脂制品的总透光率为91%以上、雾度为0.5%以下。

[0202] 本发明的树脂制品的固化覆膜B由于防污耐久性优异,因此,用纸抹布、钢丝棉磨损固化覆膜表面时的水接触角的降低少。此处所谓纸抹布是指,擦拭污物或擦拭落下的液体时所使用的纸。作为纸抹布,例如可以举出:“Kimtowel”、“Kimwipe”、“WYPALL”、“ケイドライ”(以上、商品名、NIPPON PAPER CRECIA Co.,LTD.制造)、“Whisper”(商品名、TOYO PAPER MFG.CO.,LTD.制造)、“サーボイル”(商品名、S.T.Corporation制造)等。另外,水接触角是指,在树脂制品的固化覆膜B的表面上以1滴滴加水0.2 μ l,测定水与固化覆膜面之间的接触角而得到的值。

[0203] 本发明的树脂制品优选的是,通过依据ISO-14577-1的方法测定的马氏硬度为215N/mm²以上,弹性变形功相对于合计变形功(弹性变形功与塑性变形功之和)的比例nIT(%)为70%以上。通过nIT设为70%以上,弹性变形功的比例变高,因此有测定铅笔硬度时表面复原的倾向,从而有显示出更高的铅笔硬度的倾向。

[0204] 本发明中,可以根据需要,在固化覆膜A的第1面具有防反射层、防眩层、抗静电层等各种功能层。固化覆膜B也可以为各种功能层。

[0205] 作为防反射层,树脂层叠体的表面中对朝向树脂层叠体的内部的方向入射的光的反射光的光量优选为入射光的光量的0%以上且20%以下,更优选为0%以上且10%以下,进一步优选为0%以上且5%以下。作为这样的防反射层,例如可以举出:具有低于固化覆膜A的折射率的低折射率层、具有在高折射率层上层叠有低折射率层的2层结构的层叠结构或具有在高折射率层上依次层叠有中折射率层和低折射率层的3层结构的层叠结构。

[0206] 具有在高折射率层上层叠有低折射率层的2层结构作为防反射层的情况下,例如优选具有折射率为1.3~1.5的低折射率层和折射率为1.6~2.0的高折射率层。如果为该范围,则有可以充分抑制入射光的反射光的倾向。

[0207] 作为低折射率层和高折射率层的膜厚,分别优选为50nm以上,更优选为70nm以上。另外,作为低折射率层和高折射率层的膜厚,分别优选为200nm以下,更优选为150nm以下。低折射率层和高折射率层的膜厚分别优选为50nm以上且200nm以下,更优选为70nm以上且150nm以下。如果膜厚为该范围,则有可以充分抑制可视的波长的反射光的倾向。

[0208] 作为形成低折射率层的成分,例如可以举出:电子束、辐射线、紫外线等活性能量射线固化性组合物和热固化性组合物。它们可以分别单独使用,也可以组合多种具有固化性的化合物来使用。

[0209] 作为折射率具有1.3~1.5的低折射率层,例如可以举出:由烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷等缩合聚合型固化性化合物得到的硅氧烷键主体的层。

[0210] 作为硅氧烷键主体的层的具体例,可以举出:由硅氧烷系树脂的硅氧烷键的一部分被氢原子、羟基、不饱和基或烷氧基所取代而成的化合物形成的物质。

[0211] 为了低折射率化,可以根据需要在低折射率层中含有胶体二氧化硅。

[0212] 作为胶体二氧化硅,可以使用:使选自多孔质二氧化硅和非多孔质二氧化硅中的至少1种微粒分散于分散介质而形成胶体溶液的物质。此处,多孔质二氧化硅的颗粒内为多孔性或中空,是内部含有空气的低密度的二氧化硅。作为多孔质二氧化硅的折射率,可以举出1.20~1.40,与通常的二氧化硅的折射率1.45~1.47相比低。另外,本发明中,可以根据需要使用表面经过了硅烷偶联剂处理的胶体二氧化硅。

[0213] 作为折射率为1.6~2.0的高折射率层,例如可以举出:使金属醇盐水解后缩合而得到的金属氧化物膜。

[0214] 作为金属醇盐,可以举出:下式(II)所示的物质。

[0215] $M(OR)_m$ (II)

[0216] (式(II)中,M表示金属原子,R表示碳数1~5的烃基,m表示金属原子M的原子价(3或4)。

[0217] 作为金属原子M,从高折射率层的折射率的方面出发,优选钛、铝、锆和锡,更优选钛。

[0218] 作为金属醇盐的具体例,可以举出:甲醇钛、乙醇钛、正丙醇钛、异丙醇钛、正丁醇钛、异丁醇钛、乙醇铝、异丙醇铝、丁醇铝、叔丁醇铝、叔丁醇锡、乙醇锆、正丙醇锆、异丙醇锆和正丁醇锆。

[0219] 本发明中,从达成上述金属氧化物膜的进一步高折射率化的观点出发,上述金属氧化物膜中,优选使选自高折射率的金属氧化物即 ZrO_2 、 TiO_2 、 NbO 、ITO、ATO、 SbO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 和 ZnO 中的至少1种微粒分散而成的膜。

[0220] 本发明中,作为高折射率层,除上述金属氧化物膜以外,例如可以使用:使在用于形成固化覆膜B的紫外线固化性混合物中分散有高折射率的金属氧化物微粒的物质固化而成的层。上述情况下,高折射率的金属氧化物微粒也可以使用经过了表面处理的物质。

[0221] 作为用于得到树脂层叠体的方法,例如可以举出:包括下述工序(1)~工序(3)的方法。

- [0222] 工序(1):形成树脂层叠体的工序,该树脂层叠体在树脂基材的第1面上形成有铅笔硬度为8~9H的固化覆膜A
- [0223] 工序(2):在树脂层叠体的固化覆膜A的面上形成固化性组合物(b)的涂膜的工序
- [0224] 工序(3):使固化性组合物(b)的涂膜固化而形成固化覆膜B的工序
- [0225] 上述的工序(1)可以设为包括下述工序(1a)和工序(1b)的工序。
- [0226] 工序(1a):形成固化覆膜A的工序
- [0227] 工序(1b):在固化覆膜A上涂布树脂基材原料,然后进行聚合而形成树脂层叠体的工序
- [0228] 作为树脂层叠体的制造方法的具体例,可以举出以下的2个方法。
- [0229] (1)在树脂片的表面上依次层叠固化覆膜A固化覆膜B而得到树脂层叠体的方法
- [0230] (2)依次经由以下的工序(i)~(iv)的工序而得到树脂层叠体的方法
- [0231] (i)使铸模的表面层叠有固化覆膜A的模具(X1)与另一组的模具(X2)以固化覆膜A为内侧的方式对置而形成层叠铸模的工序
- [0232] (ii)在层叠铸模中注入树脂基材原料,然后使树脂基材原料进行浇铸聚合,然后得到铸模的工序
- [0233] (iii)浇铸聚合后从铸模去除2个铸模,得到形成有固化覆膜A的树脂层叠体的工序
- [0234] (iv)在树脂层叠体的固化覆膜A中的和与树脂基材相接触的对置的面上层叠固化覆膜B而得到树脂层叠体的方法
- [0235] 本发明中,可以在1个模具的内面形成固化覆膜A,也可以在2个模具的内面形成固化覆膜A。
- [0236] 以下,对上述(2)的方法进一步说明。
- [0237] 作为铸模,例如可以举出:模、玻璃和片。
- [0238] 铸模的层叠有固化覆膜A的面优选具有平滑的表面。
- [0239] 作为铸模的材质,例如可以举出:不锈钢、玻璃和树脂。
- [0240] 模具(X1)和模具(X2)中使用的铸模可以为相同材质也可以为不同材质。
- [0241] 作为制作层叠铸模的方法,例如可以举出以下的方法。
- [0242] 首先,使模具(X1)与模具(X2)以固化覆膜A成为内侧的方式对置而配置。接着,设置垫片来密封在模具(X1)的周缘部与模具(X2)的周缘部之间形成的空间,从而制作在由模具(X1)和模具(X2)形成的层叠铸模的内侧具有一定容积的空间的层叠铸模。
- [0243] 作为树脂基材原料的浇铸聚合法,例如可以举出:在层叠铸模内注入树脂基材原料并加热的模具浇注法(cell casting method)。
- [0244] 作为树脂基材原料的浇铸聚合法,除上述方法以外,还可以举出使用不锈钢制环带的连续浇铸聚合法作为适合的方法。连续浇铸聚合法中,将表面层叠有固化覆膜A的层叠不锈钢制环带与其他不锈钢制环带对置地配置。将这些不锈钢制环带的两侧端部用与上述垫片同样的垫片密封并形成空间。使二个层叠不锈钢制环带沿同一方向以同一速度行进,在上述空间中从上游连续地注入树脂片原料并加热,从而使树脂基材原料连续地聚合。
- [0245] 作为树脂基材原料的加热方法,例如可以举出如下方法:将注入了树脂基材原料的层叠铸模用30~98℃的温水等热源进行加热。另外,为了提高层叠铸模中的树脂片的聚

合率,可以根据需要,在空气气氛下,使用远红外线加热器等热源,将层叠铸模在90~150℃的条件下进一步进行热处理。另外,热处理后,可以根据需要进行送风等冷却处理。聚合时间可以根据聚合固化的进行而适当确定。

[0246] 加热时间例如为3分钟~24小时。

[0247] 以下示出在固化覆膜A的第1面上形成作为功能层的防反射层、防眩层时的具体例。

[0248] 作为防反射层的形成方法,例如可以举出:流延法、辊涂法、棒涂法、喷雾涂布法、气刀涂布法、旋涂法、流涂法、帘涂法、薄膜覆盖法和浸渍法。

[0249] 在固化覆膜A的第1面层叠防眩层时,通过在防眩层的第1面形成微细凹凸的方法和防眩层中添加光扩散性微粒而由内部散射使外部光漫反射的方法中的至少1种方法,可以抑制外部光的照入。防眩层的第1面是指,防眩层中和与固化覆膜A的第1面相接触的面相对置的面。

[0250] 作为防眩层的形成方法,例如可以举出以下的方法。

[0251] 首先,在具有微细凹凸形状的活性能量射线透射性薄膜的具有微细凹凸形状的面涂布防眩层形成用组合物后使其固化,得到层叠有防眩层的活性能量射线透射性薄膜。之后,在后述的树脂层叠体的固化覆膜A的第1面上,以与层叠有上述防眩层的活性能量射线透射性薄膜的防眩层的面接触的方式进行层叠,然后将活性能量射线透射性薄膜剥离,从而得到在树脂层叠体的表面层叠有具有微细凹凸形状的表面的防眩层的层叠体。

[0252] 为了使上述活性能量射线透射性薄膜与防眩层的微细凹凸面的脱模性良好,可以根据需要在防眩层形成用组合物中添加脱模剂。

[0253] 作为在活性能量射线透射性薄膜的表面形成微细凹凸形状的方法,例如可以举出:在活性能量射线透射性薄膜的表面本身形成凹凸形状的方法;和,通过涂布法,使平滑的活性能量射线透射性薄膜表面具有凹凸形状的方法。

[0254] 作为使活性能量射线透射性薄膜的表面本身具有凹凸形状的方法,例如可以举出:在用于形成活性能量射线透射性薄膜的树脂中混炼颗粒的方法;和,以将用于形成活性能量射线透射性薄膜的树脂加热至玻璃化转变温度以上的状态使其与具有微细凹凸形状的模具接触,使模具表面的微细凹凸形状转印的方法。

[0255] 作为通过涂布法使平滑的活性能量射线透射性薄膜表面具有凹凸形状的方法,例如可以举出:涂布防眩涂布剂的方法;和,将涂布组合物注入到活性能量射线透射性薄膜与具有微细凹凸表面的模具之间并使其固化后从模具剥离的方法(2P法)。

[0256] 作为具有微细凹凸表面的模具的制作方法,例如可以举出:利用喷砂法、化学蚀刻法、光刻法等方法形成微细凹凸形状的方法。从生产率良好的观点出发,模具的形状优选为卷形状。

[0257] 实施例

[0258] 以下,根据实施例对本发明进行详细说明。需要说明的是,实施例中的各种评价通过下述方法实施。另外,以下中“份”表示“质量份”。

[0259] (1) 固化覆膜的膜厚

[0260] 用切片沿树脂层叠体的厚度方向切出宽100nm的样品,利用透射式电子显微镜(日本电子株式会社制造的JEM-1010(商品名))观察树脂层叠体的截面,测定固化覆膜A和

固化覆膜B的膜厚。

[0261] At:固化覆膜A的膜厚

[0262] Bt:固化覆膜B的膜厚

[0263] (2) 总透光率和雾度

[0264] 使用日本电色工业株式会社制造的HAZE METER NDH4000(商品名),依据ISO 13468-1:1996所示的测定法,测定树脂层叠体的总透光率,依据ISO14782:1999所示的测定法,测定树脂层叠体的雾度。

[0265] (3) 铅笔硬度

[0266] 依据ISO 2409:1992测定树脂层叠体的固化覆膜B的铅笔硬度,评价表面硬度。对于树脂层叠体不具备固化覆膜B的实施例,对树脂层叠体的固化覆膜A进行评价。

[0267] (4) 接触角

[0268] 在23℃和相对湿度50%的环境下,在树脂层叠体的固化覆膜B的表面滴加水0.2μL的1滴,使用便携式接触角计(Fibro system ab株式会社制造、商品名:PG-X),求出树脂层叠体的固化覆膜B的表面对水的接触角。对于树脂层叠体不具备固化覆膜B的实施例,对树脂层叠体的固化覆膜A进行评价。

[0269] 使用三油酸甘油酯代替水,除此之外,与水接触角的测定的情况同样地求出三油酸甘油酯的接触角。

[0270] (5) 固化覆膜的残留率

[0271] 对依据ISO 2409:1992实施划格剥离试验时的、残留于树脂层叠体的表面的固化覆膜A和固化覆膜B的残留率进行评价。对于树脂层叠体不具备固化覆膜B的实施例,对树脂层叠体的固化覆膜A进行评价,对于树脂层叠体不具备固化覆膜A的实施例,对树脂层叠体的固化覆膜B进行评价。

[0272] (6) 耐磨性

[0273] 通过以下所示的磨损试验前与磨损试验后的雾度值之差 Δ 雾度(%)评价树脂层叠体的固化覆膜B的耐磨性。磨损试验如下实施;将装有#000的钢丝棉(日本钢丝棉(株)制、商品名:BONSTAR No.000)的直径24mm的圆形垫放置于树脂层叠体的固化覆膜B侧的表面上,在2000g的载荷下在20mm的距离往复100次从而实施。

[0274] [耐磨性(Δ 雾度(%))]=[磨损后的雾度值(%)]-[磨损前的雾度值(%)]

[0275] 对于树脂层叠体不具备固化覆膜B的实施例,对树脂层叠体的固化覆膜A进行评价。

[0276] (7) 对纸抹布的防污耐久性

[0277] 防污耐久性利用由以下方法求出的、磨损前后的水与树脂层叠体中的固化覆膜B的面的接触角的变化率(水接触角降低率)进行评价。

[0278] 使用双面胶带,将“Kimtowel”(商品名、NIPPON PAPER CRECIA Co.,LTD.制造)1张(380mm×330mm)的背面粘贴于直径24mm的圆形垫的表面,接着,将“Kimtowel”从圆形垫的中心裁切为直径24mm尺寸的大小。将装有“Kimtowel”的直径24mm的圆形垫的“Kimtowel”的面放置于树脂层叠体的固化覆膜表面,在500g的载荷下,在60mm的距离往复2000次,对树脂层叠体中的固化覆膜的表面进行磨损,由下式(3)求出树脂层叠体表面的固化覆膜的试验前与试验后对水的接触角的变化率(水接触角降低率)。需要说明的是,对固化覆膜施

加的“Kimtowel”的面的接触压力为110g/cm²。水接触角降低率为10%以下时,设为防污耐久性良好。

[0279] 水接触角降低率(%) = (A-B) / A × 100 (3)

[0280] A: 磨损前的固化覆膜的水接触角(°)

[0281] B: 磨损后的固化覆膜的水接触角(°)

[0282] 对于树脂层叠体不具备固化覆膜B的实施例,对树脂层叠体的固化覆膜A进行评价。

[0283] (8) 对SW的防污耐久性

[0284] 使用#000的钢丝棉(日本钢丝棉(株)制、商品名:BONSTAR No.000),除此之外,与对纸抹布的防污耐久性的情况同样地,求出对钢丝棉(也称为SW)的防污耐久性。水接触角降低率为15%以下时,设为防污耐久性良好。

[0285] (9) 马氏硬度和弹性变形功相对于合计变形功的比例

[0286] 使用超微小硬度试验装置(Fisher Instruments公司、商品名:Fisher Scope HM2000),通过依据ISO-14577-1的方法,在如下所述的测定条件下测定树脂层叠体表面的马氏硬度、以及弹性变形功相对于合计变形功(弹性变形功与塑性变形功之和)的比例。

[0287] 压头形状:维氏压头(a=136°)、

[0288] 测定环境:温度23℃·相对湿度50%、

[0289] 最大试验载荷:100mN、

[0290] 载荷速度:100mN/5秒、

[0291] 最大载荷蠕变时间:10秒、

[0292] 除荷速度:100mN/5秒。

[0293] 由下式(4)求出nIT(%)。

[0294] $nIT = \text{弹性变形功} / \text{合计变形功}$ (4)

[0295] (10) 固化覆膜外观

[0296] 以目视观察树脂层叠体的表面,确认表面缺陷的有无。

[0297] “◎”:每1m²中没有0.1mm²以上的表面缺陷

[0298] “○”:每1m²中有0.1mm²以上且小于0.25mm²的表面缺陷

[0299] “△”:每1m²中有0.25mm²以上且小于1mm²的表面缺陷

[0300] “×”:每1m²中有1mm²以上的表面缺陷

[0301] 以下中,简称表示下述化合物。

[0302] 聚丙烯酸酯1:二季戊四醇六丙烯酸酯(60~70质量%)与二季戊四醇五丙烯酸酯(40~30质量%)的混合物。

[0303] 聚丙烯酸酯2:季戊四醇三丙烯酸酯(50~70质量%)与季戊四醇四丙烯酸酯(50~30质量%)的混合物

[0304] 聚丙烯酸酯3:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0305] 氨基甲酸酯丙烯酸酯1:使六亚甲基二异氰酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯反应而得到的氨基甲酸酯化合物

[0306] UN-2300:氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物(根上工业株式会社制造、商品名)

[0307] 二丙烯酸酯1:1,6-己二醇二丙烯酸酯

- [0308] BEE: 苯偶姻乙醚
- [0309] Optool DAC-HP: 全氟聚醚(甲基)丙烯酸酯20质量%、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷50质量%和丙二醇单甲醚30质量%的混合物(DAIKIN INDUSTRIES, Ltd. 制造、商品名)
- [0310] 氟系丙烯酸酯1:1,10-双(甲基)丙烯酰氧基-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟癸烷
- [0311] Surulia S: 中空硅胶的异丙醇(IPA)分散体(固体成分浓度20%) (日挥触媒化成株式会社制造、商品名)
- [0312] 硅烷化合物1: 氨基丙基三甲氧基硅烷
- [0313] 硅烷化合物2: 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0314] DEMA: 甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯
- [0315] NBMA: N-正丁氧基甲基丙烯酰胺
- [0316] HCPK: 1-羟基环己基苯基酮
- [0317] TPO: 二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦
- [0318] 二氧化硅微粒溶液1: 二氧化硅微粒(平均粒径50nm) 30%、甲乙酮70%的混合物
- [0319] PGM: 丙二醇单甲醚
- [0320] IPA: 异丙醇
- [0321] 氟系溶剂1: 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷
- [0322] BYK-325: 聚醚改性聚甲基烷基硅氧烷溶液(BYK Japan株式会社制造、商品名)
- [0323] BYK-322: 芳烷基改性聚甲基烷基硅氧烷溶液(BYK Japan株式会社制造、商品名)
- [0324] BYK-UV 3505: 具有丙烯酰基的二甲基聚硅氧烷(BYK Japan株式会社制造、商品名)
- [0325] [制造例1] 经过了水解处理和缩合反应处理的硅胶(1)的制造
- [0326] 在具备搅拌机和冷凝管的四口烧瓶反应容器中投入Surulia S 63g, 接着添加硅烷化合物2 12g。之后, 边搅拌边依次添加水4.4g和0.01mol/L盐酸水溶液0.1g, 在80℃下进行2小时加热。
- [0327] 接着, 使反应体系为减压状态, 使挥发成分馏出直至固体成分浓度变为40%, 然后添加甲苯38g, 在80℃下进行2小时加热。
- [0328] 之后, 使反应体系为减压状态, 使挥发成分馏出直至固体成分浓度变为60%, 进而在80℃下进行2小时加热, 得到经过了水解处理和缩合反应处理的硅胶(1)。
- [0329] 所得硅胶(1)为白浊的液体, 固体成分浓度为60%。需要说明的是, 固体成分浓度是将硅胶(1)在80℃的环境下加热干燥3天、由干燥前后的重量差通过计算而求出的。
- [0330] (实施例1)
- [0331] 将聚丙烯酸酯1 20份、聚丙烯酸酯2 45份、二丙烯酸酯1 35份和BEE 1.5份混合, 得到固化性组合物(a)。
- [0332] 以具有镜面的SUS304板作为铸模, 在该铸模的镜面上涂布固化性组合物(a), 覆盖厚度12μm的PET薄膜, 得到固化前覆膜(A-1)。
- [0333] 边挤出过剩的固化性组合物(a)边以不含气泡的方式使JIS硬度40°的橡胶辊压接到固化前覆膜(A-1)的PET薄膜上, 得到固化前覆膜(A-2)。接着, 以固化前覆膜(A-2)的PET薄膜面为上, 以2m/分钟的速率使其通过输出功率40W的荧光紫外线灯(东芝株式会社制造、

商品名:FL40BL)下方20cm的位置,使固化性组合物(a)固化而得到固化后覆膜(A-3)。之后,从固化后覆膜(A-3)剥离PET薄膜,得到固化覆膜(A-4)。

[0334] 接着,以固化覆膜(A-4)的固化覆膜部分为上,使其以3m/分钟的速率通过输出功率 $30\text{W}/\text{cm}^2$ 的高压汞灯下方20cm的位置,对固化覆膜(A-4)照射紫外线进而使其固化,得到铸模表面层叠有膜厚 $30\mu\text{m}$ 的固化性组合物(a)的固化覆膜(A-4)的层叠模具(X)。使所得层叠模具(X)与未形成固化覆膜(A-4)的SUS304板以层叠模具(X)的固化覆膜(A-4)为内侧的方式对置,将这些2张SUS304板的周缘部用软质聚氯乙烯制的垫片密封,从而制作层叠铸模(Y)。

[0335] 接着,在该层叠铸模(Y)内,对于含有包含质均分子量22万的聚甲基丙烯酸甲酯20份和甲基丙烯酸甲酯80份的混合物100份、2-(5-甲基-2-羟基苯基)-苯并三唑0.01份、偶氮双二甲基戊腈0.05份以及二辛基磺基琥珀酸酯的钠盐0.005份的树脂片原料(Z),在减压下去除溶存空气,然后注入到前述层叠铸模(Y)内,在 80°C 的水浴中聚合1小时,接着在 130°C 的空气炉中聚合1小时。冷却后,从层叠铸模(Y)剥离SUS304板,得到在单侧的表面具有固化覆膜(A-4)的厚度1mm的树脂层叠体(C-1)。

[0336] 将聚丙烯酸酯1 100份、Optool DAC-HP 20份、硅烷化合物1 5份、HCPK5份、BYK-325 0.3份和PGM 2131.5份混合,得到固化性组合物(b)。使用棒涂机,将上述制备好的固化性组合物(b)涂布于树脂层叠体(C-1)的形成有固化覆膜(A-4)的面,得到树脂层叠体(C-2)。

[0337] 接着,将树脂层叠体(C-2)在 70°C 的热风干燥炉中干燥10分钟,然后使用高压汞灯,照射累积光量 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ (波长 $320\sim 380\text{nm}$ 的紫外线能量)的紫外线,得到具有膜厚 $1.5\mu\text{m}$ 的固化覆膜的树脂层叠体(C-3)。

[0338] 对于所得树脂层叠体(C-3),利用前述评价方法,对总透光率、雾度、铅笔硬度、接触角、固化覆膜的残留率和防污耐久性进行评价。将评价结果示于表1。

[0339] 树脂层叠体(C-3)的固化覆膜B的铅笔硬度为8H,对水的接触角为 109° ,透明性、表面硬度、以及树脂片与固化覆膜A和固化覆膜B的密合性优异,耐磨性和防污耐久性良好。

[0340] [表1]

[0341]

| 固化性组合物(a)的组成(份) | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 | 比较例4 | 比较例5 | 比较例6 |
|--------------------------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
| 聚丙烯酸酯1 | 20 | 20 | 50 | 20 | 20 | 30 | 20 | 20 | 20 | 30 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 聚丙烯酸酯2 | 45 | 45 | — | 45 | 45 | 30 | 45 | 45 | 30 | 45 | — | 45 | 45 | 45 | — | 45 |
| 聚丙烯酸酯3 | — | — | 30 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 50 |
| 二丙烯酸酯1 | 35 | 35 | 20 | 35 | 35 | 30 | 35 | 35 | 30 | 35 | — | 35 | 35 | 35 | 50 | 35 |
| BEE | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | — | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 聚丙烯酸酯1 | 100 | — | 100 | 30 | 30 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 |
| 聚丙烯酸酯2 | — | 100 | — | — | 100 | — | — | — | — | — | 100 | — | 50 | 100 | — | — |
| 聚丙烯酸酯3 | — | — | — | 35 | 35 | — | — | — | — | — | — | — | 50 | — | — | — |
| 氨基甲酸酯丙烯酸酯1 | — | — | — | — | — | — | 100 | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| UN-2300 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — |
| 二丙烯酸酯1 | — | — | — | 25 | 25 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Optool DAC-HP (固体成分) | 4 | 2 | 3 | 0.4 | 0.4 | — | 2 | 12 | 47.5 | 2 | 2 | — | 2 | 2 | 3 | 0.05 |
| 氟系丙烯酸酯1 | — | — | — | — | — | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 硅烷化合物1 | 5 | — | 12 | — | — | — | — | — | 2.5 | — | — | — | — | — | 5 | 5 |
| DEMA | — | 2.5 | — | 5 | — | 2.5 | — | — | — | — | 2.5 | — | 0.5 | 20 | — | — |
| NBMA | — | — | — | — | 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| HCPK | 5 | 5 | 5 | — | — | 5 | 5 | 5 | — | 5 | 5 | — | 5 | 5 | 5 | 5 |
| TPO | — | — | — | 2 | 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 二氧化硅微粒溶液1 (固体成分) | — | — | — | 5 | 8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 硅烷1 (固体成分) | — | — | — | — | — | — | — | — | 50 | — | — | — | — | — | — | — |
| BYK-325 | 0.3 | 0.2 | 0.05 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1 |
| BYK UV3505 | — | — | — | — | — | — | 0.2 | 0.2 | — | 0.5 | — | — | — | — | — | — |
| PGM | 2140 | 980.5 | 2273 | — | — | 977.5 | 3 | 18 | 980.5 | 3 | 980.5 | — | 980.5 | 980.5 | 2140 | 2140 |
| 乙酸乙酯 | — | — | — | — | — | — | 300 | 300 | — | 350 | — | — | — | — | — | — |
| IPA | — | — | — | — | — | — | 150 | 150 | — | 250 | — | — | — | — | — | — |
| 甲苯 | — | — | — | — | — | — | 150 | 150 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 氟系溶剂1 | 7.5 | 5 | 7.5 | — | — | — | — | — | — | 5 | 5 | — | 5 | 5 | 5 | 7.5 |
| 固化覆膜 A 的膜厚(μm) | 30 | 35 | 42 | 23 | 35 | 30 | 27 | 27 | 30 | 30 | — | 25 | 25 | 25 | 40 | 30 |
| 固化覆膜 B 的膜厚(μm) | 1.5 | 2.0 | 0.5 | 8.0 | 6.0 | 2.5 | 1.2 | 1.0 | 0.1 | 1.2 | 3.0 | — | 1.2 | 2.5 | 1.2 | 2.0 |
| 树脂层叠体的总透光率(%) | 20.0 | 17.5 | 84 | 2.9 | 5.8 | 12 | 22.5 | 27.0 | 0.003 | 25.0 | — | — | 20.8 | 10.0 | 33.3 | 15.0 |
| 树脂层叠体的总透光率(%) | 91.9 | 91.9 | 92.0 | 92.1 | 92.3 | 91.8 | 91.9 | 92.1 | 94.5 | 91.9 | 92.0 | 92.0 | 91.9 | 91.9 | 92.1 | 92.0 |
| 树脂层叠体的硬度 | 8H | 9H | 8H | 8H | 8H | 8H | 8H | 8H | 8H | 8H | 7H | 5H | 8H | 5H | 5H | 8H |
| 树脂层叠体的铅笔硬度 | 109 | 108 | 104 | 102 | 103 | 97 | 107 | 112 | 110 | 105 | 104 | 78 | 104 | 107 | 104 | 89 |
| 树脂层叠体的水接触角(度) | 70 | 70 | 69 | 65 | 65 | 48 | 71 | 71 | 75 | 70 | 68 | 18 | 70 | 68 | 67 | 45 |
| 树脂层叠体的三油醇甘油的接触角(度) | 0.20 | 0.65 | 0.95 | 0.20 | 0.10 | 0.29 | 0.2 | 1.05 | 1.5 | 0.78 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 2.50 | 0.20 | 0.20 |
| 树脂层叠体的耐擦性(%) | 100 | 100 | 100 | 80 | 94 | 85 | 100 | 100 | 100 | 100 | 70 | 100 | 0 | 100 | 100 | 100 |
| 固化覆膜的残留率(%) | 3.7 | 4.8 | 3.8 | 2.9 | 4.8 | 14.0 | 3.5 | 4.8 | 18.2 | 2.9 | 3.8 | 0 | 4.8 | 12 | 3.8 | 3.7 |
| 纸抹布耐污耐久性(%) | 13.2 | 11.7 | 16.3 | 11.7 | 12.6 | 19.6 | 10.4 | 16.3 | 22.3 | 15.2 | 13.2 | 0 | 14.5 | 22.3 | 12.6 | 4.8 |
| SW 耐污耐久性(%) | 230 | 240 | 220 | 225 | 215 | 220 | 238 | 245 | 220 | 220 | 200 | 240 | 230 | 220 | 210 | 230 |
| 马氏硬度(N/mm ²) | 77 | 78 | 75 | 60 | 77 | 75 | 77 | 77 | 70 | 75 | 47 | 77 | 75 | 70 | 75 | 76 |
| nD(%) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 树脂层叠体的外观*1 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | ◎ | ◎ | △ | ○ | × | ◎ | × | × | × | ○ |

[0342] [实施例2、3、6~10和比较例3~6]

[0343] 作为固化性组合物(a)、固化性组合物(b),使用表1的组成的物质。除此之外,利用与实施例1同样的方法得到树脂层叠体。将评价结果示于表1。

[0344] [实施例4、5]

[0345] 作为固化性组合物(b),使用表1的组成的物质,除此之外,利用与实施例1同样的方法,得到在树脂基材的第1面上具有固化覆膜A的厚度1mm的树脂层叠体(D-1)。需要说明的是,Optool DAC-HP和二氧化硅微粒1利用蒸发仪使有机溶剂挥发而使用。将上述固化性组合物(b)涂布于树脂层叠体(D-1)的形成有固化覆膜A的面的表面。

[0346] 接着,使四氟乙烯与六氟丙烯共聚物薄膜“Neoflon FEP”(DAIKIN INDUSTRIES, Ltd.制造、商品名)以与固化性组合物(b)的涂布面接触的方式粘贴,以2.5m/分钟速度使其通过加压辊下,以固化性组合物(b)的固化前覆膜(B-1)的膜厚变为表1所述的膜厚的方式进行层叠处理。

[0347] 接着,将依次层叠有树脂层叠体(D-1)、固化前覆膜(B-1)、Neoflon FEP的树脂层叠体(D-2)保持1分钟。之后,使所得树脂层叠体(D-2)以2.5m/分钟速度通过输出功率120W/cm²的金属卤化物灯下24cm的位置,使固化前覆膜(B-1)固化,得到树脂层叠体(D-3)。

[0348] 之后,将Neoflon FEP从前述树脂层叠体(D-3)剥离,得到树脂层叠体(D-4)。将评价结果示于表1。

[0349] [比较例1]

[0350] 使用棒涂机,将作为固化性组合物(b)的表1的组成的物质涂布于甲基丙烯酸类树脂片“Acrylite MR100”(三菱丽阳株式会社制造、商品名)的未形成硬涂层的面,得到树脂层叠体(E-1)。

[0351] 接着,将树脂层叠体(E-1)在70℃的热风干燥炉中干燥10分钟,然后使用高压汞灯,照射累积光量600mJ/cm²(波长320~380nm的紫外线能量)的紫外线,得到具有膜厚3μm的固化覆膜B的树脂层叠体(E-2)。将评价结果示于表1。

[0352] 比较例1的树脂层叠体由于未层叠固化覆膜A,因此铅笔硬度为低水平。

[0353] [比较例2]

[0354] 除了未形成固化覆膜B之外,利用与实施例1同样的方法得到层叠有固化覆膜A的树脂层叠体(F-1)。将评价结果示于表1。

[0355] 比较例2的树脂层叠体由于未层叠固化覆膜B,因此,固化覆膜A对水的接触角为低水平,为78度。

[0356] 产业上的可利用性

[0357] 本发明提供表面硬度、拒水性和密合性优异的树脂制品。进而,课题在于,提供耐磨性和防污耐久性优异的树脂制品。

[0358] 附图标记说明

[0359] 10 树脂制品

[0360] 11 树脂基材

[0361] 12 固化覆膜A

[0362] 13 固化覆膜B

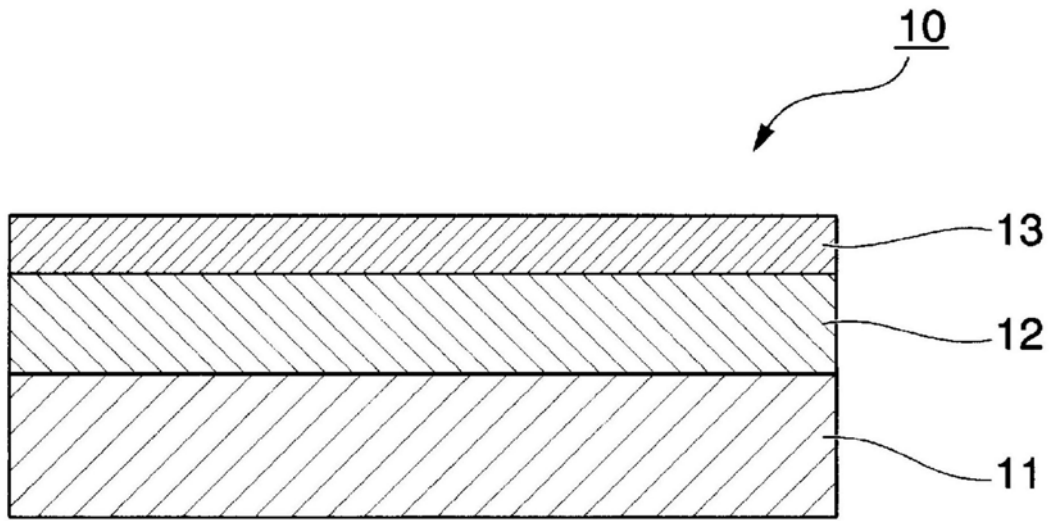


图1