

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(10) 国際公開番号

W O 2012/005221 A 1

(43) 国際公開日

2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

PCT

(51) 国際特許分類：

B32B 27/16 (2006.01)	C09D 133/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)	C09D 175/04 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)	C09D 175/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号：PCT/JP201 1/065306

(22) 国際出願日：201 1 年 7 月 4 日 (04.07.201 1)

(25) 国際出願の言語：日本語

(26) 国際公開の言語：日本語

(30) 優先権データ：

特願 2010-152686	2010 年 7 月 5 日 (05.07.2010)	JP
特願 201 1-1433	12 201 1 年 6 月 28 日 (28.06.201 1)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について)：日
東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORA -
TION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1
丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

() 発明者：および

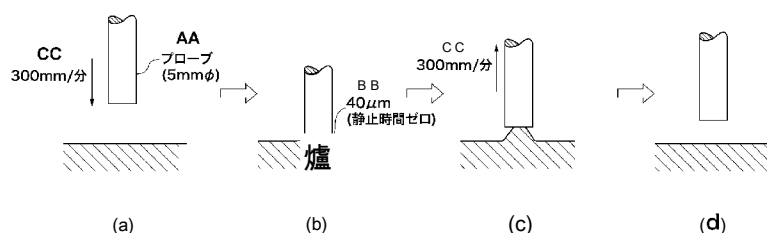
() 発明者/出願人 (米国についてのみ)：島崎 雄太
(SHIMAZAKI Yuta). 長崎 国夫 (NAGASAKI Ku-
nio). 井本 栄一 (IMOTO Eiichi).(74) 代理人：橋本 公秀，外 (HASHIMOTO Kimihide 添付公開書類：
et al); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 - 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階
栄光特許事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER SHEET, AND MULTILAYER SHEET

(54) 発明の名称：多層シートの製造方法および多層シート

【図1】



AA PROBE

BB ZERO REST TIME

CC 300 mm/MINUTE

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a multilayer sheet, wherein at least two active energy ray-curable resin layers are collectively polymerized by irradiation of an active energy ray. The active energy ray-curable resin layers include an active energy ray-curable resin layer (A), which is formed from a resin composition (A) that contains an active energy ray-curable acrylic monomer, and an active energy ray-curable resin layer (B), which is formed from a resin composition (B) that contains an active energy ray-curable acrylic monomer and a solid component that is composed of a urethane polymer. The solid component that is composed of a urethane polymer has a weight average molecular weight of 10,000 or more, and the solid component amount (the polymerized fraction) of the solid component that is composed of a urethane polymer in the resin composition (B) is 35% by mass or more. The solid component amount (the polymerized fraction) of two adjacent active energy ray-curable resin layers is set to be 50% by mass or more in total. Consequently, the method for producing a multilayer sheet exhibits high productivity and is capable of providing each layer with a desired function.

(57) 要約：

[続葉有]



少なくとも2層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層に活性エネルギー線を照射することによま一括^{3/4}
合してなる多層シートの製造方法において、該活性エネルギー線硬化性樹脂層が、活性エネルギー線硬
化t アクリル^{3/4}モノ-を^{1/4}する樹脂組成物Aにより形成ある活性エネルギー線硬化性樹脂層^{3/4}
と、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーと、ウレタンポリマーからなる固形成分とを含有マ^{3/4}
樹脂組成物Bとにより形成される活性エネルギー線硬化性樹脂層^{3/4}を有前記ウレタンポリマーか²
なる固形成分は重量平均分子量が10,000以上であり、かつ、前記樹脂組成物Bにおける前記ウレ
タンポリマーからなる固形成分の固形成分量(重合率分)が35%以上であり、互いに隣り合²
つの活性エネルギー線硬化性樹脂層の固形成分量(重合率分)が合計で50質量%以上とすることによ
り、高い生産性を有し、かつ、所望の機能を各層に付与することができる。

明 細 書

発 明 の 名 称 ： 多 層 シ ー ト の 製 造 方 法 お よ び 多 層 シ ー ト

技 術 分 野

- [0001] 本発明は活性エネルギー線の照射により重合（硬化）させた多層シートおよびその製造方法に関し、特に、高い生産性および所望の特性を実現することができる多層シートの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 活性エネルギー線の照射により硬化させたシートは、通常、乾燥工程を必要としないので、乾燥工程が必要な熱重合法等と比べて消費エネルギーが少なく、環境負荷が少ない、という利点がある。また、前記シートは多層構成であっても同時に一括で硬化させて多層シートを形成することができるので、例えば各層を貼り合わせて多層シートを作製する場合と比べて、高い生産性を期待することができる。
- [0003] 多層シート構成は、各層が各種の機能を分担することができるので、単層シートと比べて高機能シートを実現することができる。例えば、日本国特開2008-7632号公報には、2層以上の異なる紫外線硬化性樹脂層を多層コーティングした後、エネルギー線を照射して同時に一括硬化させて成る多層フィルムの製造方法が開示されている。この方法によれば、例えば基材層および粘着剤層を同時に硬化させて得ることができ、基材層と粘着剤層の投錨力に優れた粘着シートを実現することができる。
- [0004] また、日本国特開昭63-118392号公報には、2層以上の異なる紫外線硬化性樹脂層を逐次多層コーティングした後、紫外線を照射して一括重合させてなる多層フィルムの製造方法が開示されている。この方法によれば、隣接する層はそれぞれ高分子鎖マトリックスからなり、一方の層の高分子鎖はその界面を通して隣接層のマトリックスの中に延在し、これらの隣接する層が互いに強固に投錨されている多層フィルムを製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2008-7632号公報

特許文献2：日本国特開昭63-118392号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記製造方法で形成された多層シートは、各層に付与された特性の効果が得られないことがあった。本発明者らは鋭意研究を行った結果、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物層を積層した状態において、移動する低分子量成分がいずれかの層に存在する場合には、この低分子量成分が多層シートの各層に求められる特性に悪影響を及ぼすことを見出した。

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、生産性に優れた製造方法であり、かつ、所望の特性を有する多層シートが得られる製造方法を提供すること、また、該製造方法によって得られた多層シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の多層シートの製造方法は、少なくとも2層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層を活性エネルギー線によって一括重合して成る多層シートの製造方法であって、

該活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも1つは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーを含有する樹脂組成物Aにより形成される活性エネルギー線硬化性樹脂層Aであり、

該活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも1つは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーと、ウレタンポリマーからなる固形成分とを含有する樹脂組成物Bにより形成される活性エネルギー線硬化性樹脂層Bであり、

前記ウレタンポリマーからなる固形成分は重量平均分子量が10,000以上であり、かつ、前記樹脂組成物Bにおける前記ウレタンポリマーからな

る固形成分の固形成分量（重合率分）が35質量%以上であり、

互いに隣り合う2つの活性エネルギー線硬化性樹脂層の固形成分量（重合率分）が合計で50質量%以上であること

を特徴とする。

[0008] 本発明においては、前記ウレタンポリマーがアクリロイル基末端ウレタンポリマーであることが好ましい。

[0009] また、前記活性エネルギー線硬化性樹脂層Aと前記活性エネルギー線硬化性樹脂層Bとは互いに隣接することが好ましい。

[0010] 本発明の多層シートは、上記いずれかの製造方法によって得られることを特徴とする。

[0011] 本発明においては、前記活性エネルギー線硬化性樹脂層Bに隣接する層が、常温でタックを有することが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、互いに機能の異なる層を、各層の特性を損なうことなく積層した多層シートが得られる製造方法を提供することができる。しかも、この製造方法は生産性に優れた製造方法でもある。また、本発明によれば、該製造方法によって得られた多層シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1はタックを測定する方法を説明するための概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。尚、本明細書において、質量で表される全ての百分率や部は、重量で表される百分率や部と同様である。

本発明の多層シートは、少なくとも2層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層を有するシートである。

該活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも1つは活性エネルギー線硬化性樹脂層Aであり、該活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも1つは活性エネルギー線硬化性樹脂層Bである。前記活性エネルギー線硬化性樹脂層Aは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーを含有する樹脂組成物

A により形成され、前記活性エネルギー線硬化性樹脂層 B は、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーと、ウレタンポリマーからなる固形成分とを含有する樹脂組成物 B により形成される。前記ウレタンポリマーからなる固形成分は重量平均分子量が 10,000 以上であり、かつ、前記樹脂組成物 B における前記ウレタンポリマーからなる固形成分の固形成分量（重合率分）が 35 質量%以上である。さらに、互いに隣り合う 2 つの活性エネルギー線硬化性樹脂層の固形成分量（重合率分）は、合計で 50 質量%以上であることが必要である。

[001 5] 本発明においては、積層した活性エネルギー線硬化性樹脂層を活性エネルギー線によって一括重合して多層シートを形成する。例えば、2 層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層に活性エネルギー線を照射等することにより一括重合して多層シートを形成することができる。

[001 6] 本発明において、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が部分的に重合したプレポリマー成分を有する場合、その樹脂組成物（以下、「部分重合物」ともいう）中の固形成分量（重合率分）は以下のようにして求めることができる。すなわち、まず、部分重合物を約 0.5 g 精秤する（乾燥前の部分重合物の重量）。次に、この精秤した部分重合物を 130℃で 2 時間乾燥させた後の重量を精秤し、乾燥により変化した重量の減少量（揮発分（未反応モノマーの重量））を求める。得られた値を下記式に代入して固形成分量（重合率分）（%）を求める。

固形成分量（重合率分）（%）＝ { 1 - （重量の減少量） / （乾燥前の部分重合物の重量） } × 100

[001 7] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂層 A は、樹脂組成物 A を用いてなる層であり、この樹脂組成物 A は活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーを含有する。活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーとしては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-オ

クチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、n-オクタデシル (メタ) アクリレート、あるいは、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー；(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 6-ヒドロキシヘキシル、(メタ) アクリル酸 8-ヒドロキシオクチル、(メタ) アクリル酸 10-ヒドロキシデシル、(メタ) アクリル酸 12-ヒドロキシラウリル、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルアクリレート等のヒドロキシル基含有モノマー；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニルアクリレート等の脂環式構造を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物モノマー；2-メチルプロパンスルホン酸、スルホプロピルアクリレート等のスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフエート等の燐酸含有モノマー等が挙げられる。また、(メタ) アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のN-置換 (メタ) アクリルアミド等のアミド系モノマー、N-(メタ) アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N-(メタ) アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ) アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミド等のスクシンイミド系モノマー；酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルボン酸アミド類、N-ビニルカプロラクタム等のビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノアクリレート系モノマー；(メタ) アクリル酸グリシジル、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、フッ素 (メタ) アクリレート、シリコーン (メタ) アクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メチル (メタ) アクリ

レー ト、オクタデシル (メタ) アクリレー ト等のアクリル酸エステル系モノマーなどが挙げられる。これらの活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーは単独で、あるいは2種類以上を併用することができる。

[001 8] また、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーとして、多官能性モノマーを用いることもできる。多官能性モノマーを使用することにより、例えば、凝集力を高めたりすることができ、所望の物性を得ることができる。

[001 9] 多官能性モノマーとしては、例えば、ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレー ト、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、(ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、ネオペンチルダリコールジ (メタ) アクリレー ト、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレー ト、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレー ト、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレー ト、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレー ト、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレー ト、アリル (メタ) アクリレー ト、ビニル (メタ) アクリレー ト、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレー ト、ポリエステルアクリレー ト、ウレタンアクリレー ト、プチルジ (メタ) アクリレー ト、ヘキシルジ (メタ) アクリレー ト等を挙げることができる。

[0020] 多官能性モノマーの使用量は、得られるポリマー部材の目的、用途等に応じて、適宜決定することができる。例えば、得られるポリマー部材に粘着性を要求する場合には、モノマー成分全量に対して、多官能性モノマーの使用量は2質量%以下 (例えば、0.01質量%以上、2.0質量%以下) であることが好ましく、更に好ましくは、0.02質量%以上、1質量%以下である。多官能性モノマーの使用量が2質量%を超えると、凝集力が高くなりすぎて感圧接着性が低下するおそれがある。また、多官能性モノマーの使用量が少なすぎると、例えば、0.01質量%未満では、凝集力向上の効果が得られない場合がある。

[0021] 得られるポリマー部材に硬い物性が要求される場合には、例えば、フィルム用途やハードコート用途等に適した物性 (硬さ) が求められる場合には、

多官能性モノマーの使用量はモノマー成分全量に対して95質量%以下（例えば、0.01質量%以上、95質量%以下）であることが好ましく、更に好ましくは、1質量%以上、70質量%以下である。多官能性モノマーの使用量がモノマー成分全量に対して95質量%を超えると、重合時の硬化収縮が大きくなり均一なフィルム状またはシート状のポリマー部材が得られなくなるおそれや、得られたポリマー部材が非常に脆くなるおそれがある。また、多官能性モノマーの使用量が少なすぎると（例えば、0.01質量%未満であると）、十分な耐溶媒性や耐熱性を有するポリマー部材が得られなくなるおそれがある。

[0022] なお、本発明において「フィルム」という場合には、シートを含み、「シート」という場合には、フィルムを含む概念とする。また、本発明において、（メタ）アクリレートや（メタ）アクリル酸のように、「（メタ）アクリル」と表示した場合には、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。また、本発明において同様の表現が使用される場合には、特にことわりがない限り、上記と同様の意味を有するものとする。更にまた、単に「アクリル」と表示した場合でも、特にことわりがなく、一般常識上問題がなければ、メタクリルも含む意味に解するものとする。

[0023] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂層Bは、樹脂組成物Bを用いてなる層であり、この樹脂組成物Bは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーとウレタンポリマーからなる固形成分とを含有する。

[0024] この活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーとしては、既述した樹脂組成物Aを構成する活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーと同様のものを使用することができる。また、使用量についても、同様の使用量で用いることができる。

[0025] ウレタンポリマーからなる固形成分は、重量平均分子量（M_w）が10,000以上であり、好ましくは20,000以上であり、更に好ましくは30,000以上である。ウレタンポリマーからなる固形成分の重量平均分子量（M_w）が10,000未満では、隣接する層にポリマー成分が拡散して

しまつて所望の特性が得られないことがある。

[0026] ウレタンポリマーは、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得ることができる。ポリオールの水酸基とポリイソシアネートとを反応させる際には触媒を用いても良い。触媒としては、ウレタン反応において一般的に使用される触媒を用いることができ、例えば、ジブチルスズジラウレート、オクトエ酸スズ、1,4-ジアザビスクロ(2,2,2)オクタン等を用いることができる。

[0027] ポリオールとしては、1分子中に2個以上の水酸基を有するものが好ましい。低分子のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジェチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の2価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価または4価のアルコールなどが挙げられる。

[0028] 高分子のポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、カーボネートポリオール、カプロラクトンポリオール等が挙げられる。これらの中では、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、カーボネートポリオールが好ましい。

[0029] ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、上記の2価のアルコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のアルコールと、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の2価の塩基との重縮合物が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン等のラクトン系開環重合体ポリオールポリカーボネートジオールなどが用いられる。アクリルポリオールとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するモノマーの共重合体、この他にも、水酸基含有物とアクリル系モノマーとの共重合体等が挙

げられる。エポキシポリオールとしては、アミン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0030] 本発明においては、上記ポリオールを単独で、あるいは2種類以上を併用することができる。

[0031] 本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族、脂環族のジイソシアネート、および、これらのジイソシアネートの二量体、三量体等が挙げられる。

[0032] 芳香族、脂肪族、脂環族のジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、プタン-1,4-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらのジイソシアネートの二量体、三量体や、ポリフェニルメタンポリイソシアネート等も用いられる。イソシアネートの三量体としては、イソシアヌレート型、ビュレット型、アロファネート型等が挙げられ、適宜、使用することができる。

[0033] これらのイソシアネートは、単独で、あるいは2種類以上を併用することができる。また、ウレタン反応性、アクリルとの相溶性等の観点から、イソシアネートの種類、組合せ等を適宜選択することができる。

[0034] 本発明において、ウレタンポリマーを形成するためのポリオール成分とポリイソシアネート成分の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオール成分の使用量はポリイソシアネート成分に対し、NCO/OH

(当量比) が 0.8 ~ 3.0 であることが好ましく、1.0 ~ 3.0 であることが更に好ましい。—O—O—/O—が 0.8 以上、3.0 以下であれば、分子量が低下することがなく、本発明の目的の種々の機能を発揮しうる多層シートを得ることができる。

[0035] 前記ウレタンポリマーは、アクリロイル基末端ウレタンポリマーであることが好ましい。例えば、ウレタンポリマーに水酸基含有アクリル系モノマーを添加して、ポリマー末端をアクリロイル基とすることが好ましい。ウレタンポリマーの分子内にアクリロイル基を導入することにより、アクリル系モノマーとの共重合性を付与することができる。

[0036] 水酸基含有アクリル系モノマーとしては、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート等が使用される。水酸基含有アクリル系モノマーの添加量は、ウレタンポリマー 100 質量部に対して、0.1 質量部以上、10 質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは 0.1 質量部以上、5 質量部以下である。

[0037] 本発明において、樹脂組成物 B 中のウレタンポリマーは、該ウレタンポリマーからなる固形成分量 (重合率分) が 35 質量% 以上となるように含有させる。樹脂組成物 B 中のウレタンポリマーからなる固形成分量 (重合率分) が 35 質量% よりも少ないと、例えば、樹脂組成物 B から形成した活性エネルギー線硬化性樹脂層 B に粘着層を積層させた場合に、活性エネルギー線硬化性樹脂層 B 側に粘着力 (タック) が出るおそれがある。

[0038] 本発明の多層シートは、更なる機能を付与したり、より経済的な積層シートを得るために前記活性エネルギー線硬化性樹脂層 A および活性エネルギー線硬化性樹脂層 B の 2 層以外に、活性エネルギー線の照射により硬化 (重合) してポリマー層を形成する他の樹脂組成物からなる他の活性エネルギー線硬化性樹脂層を設けることができる。

[0039] 他の樹脂組成物としては、特に限定されないが、例えば、アクリル系、ゴム系、ビニルアルキルエーテル系、シリコーン系、ポリエステル系、ポリア

ミド系、ウレタン系、フッ素系、エポキシ系などのモノマーを含有する活性エネルギー線硬化性組成物が挙げられる。

[0040] 本発明においては、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化するために、当該樹脂組成物にはそれぞれ光重合開始剤が添加される。

[0041] ここで使用される光重合開始剤としては、各種の光重合開始剤を使用することができるが、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾインエーテル系光重合開始剤；アニソールメチルエーテル等の置換ベンゾインエーテル系光重合開始剤；2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の置換アセトフェノン系光重合開始剤；2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン等の置換アルファケトン系光重合開始剤；2-ナフタレンスルフォニルクロライド等の芳香族スルフォニルクロライド系光重合開始剤；1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)-オキシム等の光活性オキシム系光重合開始剤；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤などが挙げられる。

[0042] 光重合開始剤として、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の「イルガキュア651」（2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン）等を商業的に入手することができる。

[0043] 光重合開始剤の使用量は、例えば、それぞれの活性エネルギー線硬化性樹脂層を形成する樹脂組成物それぞれにおいて、全モノマー成分の100質量部に対して、0.01質量部以上、5質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは0.05質量部以上、3質量部以下である。

[0044] また、それぞれの活性エネルギー線硬化性樹脂層を形成する樹脂組成物には、それぞれ各種の添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、界面活性剤、粘着付与剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、着

色剤（顔料や染料等）などが挙げられる。

[0045] 本発明において、多層シートを構成する各層を形成する材料は適度な粘度を有することが好ましく、例えば、B型粘度計による粘度測定において、25℃で0.3～40 Pa・sであることが好ましい。適度な粘度を有していれば、活性エネルギー線を照射する前に、塗布層などの層形状を容易に形成することができる。粘度の調整方法としては、例えば、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーを予備重合して、モノマーの一定量を重合させた部分重合物（固形成分）としておくことにより樹脂組成物に粘度を付与することができる。あるいは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマー中でウレタンポリマーを形成して、ウレタンポリマーからなる固形成分（部分重合物）としておくことにより粘度調整することもできる。具体的には、例えば、ポリオールを活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーに溶解させた後、ポリイソシアネート等を添加して反応させて、ウレタンポリマー—アクリル系モノマー混合物を形成して粘度調整を行うことができる。また、活性エネルギー線硬化性アクリルモノマーに他のポリマー成分（部分重合物）等を添加することにより粘度調整することもできる。

[0046] 樹脂組成物に粘度を付与する場合、各樹脂組成物中の部分重合物の固形成分量（重合率分）は、そのポリマー分子量にもよるが、2～80質量％程度とすることが好ましく、更に好ましくは5～70質量％である。樹脂組成物の粘度を前記範囲とすることで、シート形状を形成しやすく、積層作業がしやすくなる。

[0047] 活性エネルギー線硬化性樹脂層Aを形成する樹脂組成物Aは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーのみを含有してもよいが、塗布作業性の観点から、部分重合物を含有することが好ましい。部分重合物を含有する場合、活性エネルギー線硬化性樹脂層Aにおける部分重合物の固形成分量（重合率分）は、2質量％以上が好ましく、5質量％以上がより好ましい。また、上限は、50質量％以下が好ましく、35質量％未満がより好ましい。

また、活性エネルギー線硬化性樹脂層Bにおいて、該活性エネルギー線硬

化性樹脂層 B を形成する樹脂組成物 B 中のウレタンポリマーからなる固形成分（部分重合物）の固形成分量（重合率分）は 35 質量%以上であることが必要であり、40 質量%以上、80 質量%以下であることが好ましい。ウレタンポリマーからなる固形成分の固形成分量（重合率分）が 35 質量%より少ないと、ウレタン成分量が少なくなり、例えば、樹脂組成物 B から形成した活性エネルギー線硬化性樹脂層 B に粘着層を積層させた場合に、活性エネルギー線硬化性樹脂層 B 側に粘着力（タック）が出るおそれがある。

[0048] 尚、本発明においては、互いに隣り合う 2 つの活性エネルギー線硬化性樹脂層の固形成分量（重合率分）の合計が、50 質量%以上であることが必要であり、70 質量%以上が好ましい。隣り合う 2 層の固形成分量（重合率分）の合計が 50 質量%より少ないと、互いの層の間での低分子量成分の相互拡散の度合いが大きくなり、各層での機能分離に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0049] 本発明の多層シートは、上述したように、少なくとも 2 層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層を有し、その少なくとも 1 つは活性エネルギー線硬化性樹脂層 A（「A 層」と表示）であり、また、その少なくとも 1 つは活性エネルギー線硬化性樹脂層 B（「B 層」と表示）である。該多層シートは所望の層数を有することができ、A 層および B 層も所定の層数を設定することができる。層構成としては、A 層/ B 層、A 層/ B 層/ A 層、A 層/ A 層/ B 層、A 層/ B 層/ B 層など、適宜の層構成を採用することができる。また、A 層と B 層以外の他の層を積層する場合は、該他の層の特性に応じて層間や最外層などの位置に適宜積層することができる。

例えば、A 層に粘着機能を付与し、B 層に硬さ（フィルム状等）の機能を付与する場合、A 層（粘着層）/ B 層（基材層）、A 層（粘着層）/ B 層（基材層）/ A 層（粘着層）などの層構成とすることができるし、あるいは、B 層にも粘着機能を付与するならば、A 層（粘着層）/ B 層（粘着層）などの層構成とすることもできる。このように、片面粘着テープや両面粘着テープのような用途に用いることもできる。

なお、本発明においては、A層とB層とは隣接することが好ましく、A層およびB層以外の他の層を積層する場合は、A層とB層が積層された積層構造に順次隣接させて積層するのが好ましい。

[0050] 本発明の多層シートは、積層した活性エネルギー線硬化性樹脂層を活性エネルギー線によって一括重合して得られる。例えば、2層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層に活性エネルギー線を照射することによって形成される。ここで用いられる活性エネルギー線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、電子線等の電離性放射線や紫外線等の放射線、または可視光などが挙げられる。活性エネルギー線は、光重合開始剤の種類等に応じて、適宜選択することができる。

[0051] 活性エネルギー線の照射に使用される装置等は、適宜選択することができるが、例えば、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト、殺菌ランプ、メタルハライドランプ、LED (Light Emitting Diode) ランプ、EB (Electron Beam) 照射装置等を用いることができる。

[0052] 紫外線などの照射量は、要求される特性等に応じて、任意に設定することができる。一般的には、紫外線の照射量は、 $100 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $1,000 \sim 4,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、更に好ましくは $2,000 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。紫外線の照射量が 100 mJ/cm^2 より少ないと、十分な重合率が得られないことがあり、 $5,000 \text{ mJ/cm}^2$ より多いと、劣化の原因となることがある。

[0053] 本発明の多層シートは、適度な粘度に調整された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（例えば、樹脂組成物Aおよび樹脂組成物B）を、多層ダイスを用いて多層構造の樹脂組成物塗布層を支持体等の上に形成し、活性エネルギー線を照射して製造することができる。

[0054] あるいは、支持体等の上に、適度な粘度に調整された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布し、次いで、その塗布層の上に、別の適度な粘度に調整された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布し、また、必要に応じて、さらに、適度な粘度に調整された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗

布する作業を必要回数繰り返して、多層構造の樹脂組成物塗布層を形成した後、活性エネルギー線を照射して多層シートを製造することができる。

[0055] あるいは、別々の支持体上に、それぞれ異なる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を適度な粘度に調整した後、塗布して塗布層を形成し、これらの塗布層同士を重ね合わせて多層構造の樹脂組成物塗布層が支持体でサンドイッチされた構造とし、次いで、活性エネルギー線を照射して多層シートを製造しても良い。

[0056] ここで用いられる支持体としては、活性エネルギー線の透過を阻害しないものを使用することが好ましい。また、支持体の表面は、必要に応じて、例えば、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的または物理的方法による酸化処理等が施されていてもよいし、あるいは、下塗り剤や剥離剤等によるコーティング処理等が施されていてもよい。

[0057] 支持体は多層シートを形成した後に剥離除去してもよいし、あるいは、一部のみを剥離したり、全く剥離しなくても良い。支持体の厚みは、強度や柔軟性、使用目的等に応じて適宜選択することができる。例えば、一般的には $1,000\ \mu\text{m}$ 以下（例えば $1\sim 1,000\ \mu\text{m}$ ）であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下程度である。また、支持体は単層構造でも、2層以上の積層構造でもよい。

[0058] 本発明多層シートを構成する各層の厚みは、目的等に応じて、適宜決定することができる。例えば、活性エネルギー線硬化性樹脂層Aの厚みは、 $30\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、特に $50\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。該層の厚みが $30\ \mu\text{m}$ 未満では、ウレタンポリマーの拡散による影響を受ける場合がある。

[0059] また、活性エネルギー線硬化性樹脂層Bの厚みは、 $20\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \text{mm}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.5\ \text{mm}$ 以下であり、特に好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \text{mm}$ 以下である。該層の

厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上であれば、ウレタンポリマーの有する特徴を十分に活かすことができる。また、 2.0mm を超えると、活性エネルギー線による硬化に長時間要する場合があります、生産性の悪化につながることもある。

[0060] 尚、本発明の多層シート製造方法において、活性エネルギー線硬化性樹脂層 B は、活性エネルギー線アクリル系モノマーとウレタンポリマーの前駆体であるポリオールとポリイソシアネートとをあらかじめ混合し、これらを部分的に（一定量）重合させることでウレタンポリマーを含有させた樹脂組成物 B を塗布することにより形成してもよく、あらかじめウレタンポリマーを作製しておき、これを活性エネルギー線アクリル系モノマーと混合した樹脂組成物 B を塗布することにより形成してもよい。

[0061] 本発明の多層シートは、活性エネルギー線硬化性樹脂層 B と隣接する層の少なくとも 1 つが、常温でタックを有する層であることが好ましい。本発明においては、多層シートの各層に別個の機能を実現できることが好ましく、例えば、隣接する層のタック値の差が大きいことが好ましい。尚、本発明において、常温とは、 $15\sim 25\text{℃}$ をいう。

[0062] 本発明の製造方法を用いれば、2 層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層を一括重合させても、各層に要求される機能に悪影響を及ぼすことがなく、各層が所望の機能分担を発揮する多層シートが得られる。すなわち、単層では到底実現できないような多様な特性を有する多層シートが得られるので、種々の用途に適用することができる。例えば、ある層を粘着剤層、別の層を基材層とすることで粘着シートとすることもできる。

[0063] また、本発明によれば、紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、多層構造のシートを同時に一括で重合することができるので、工程が簡易であり、生産性に優れている。また、溶剤等を必要としないので、環境保護の観点からも優れている。

[0064] すなわち、本発明によれば、所望の特性を有する多層シートが得られる製造方法を提供することができる。しかも、この製造方法は生産性に優れた製造方法でもある。また、本発明によれば、該製造方法によって得られた多層

シートを提供することができる。

実施例

[0065] 以下に実施例を用いて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特にことわりがない限り、部は質量部を意味する。また、以下の実施例において使用された測定方法（評価方法）を下記に示す。

[0066] （測定方法および評価方法）

（１）分子量の測定

得られたシロップ（シロップ状の樹脂組成物）を 130°C で２時間乾燥して、低分子量成分を取り除いて固形成分を得た。得られた固形成分をテトラヒドロフラン溶媒で 0.05 質量％となるように調整し、この溶液をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した。測定装置としては東ソー（株）製の「HLC-8020」を用い、カラムは東ソー（株）製のTSK_{gel} GMH_{HR}⁻（20）を用いた。

[0067] （２）タックの測定

得られた多層シートを、 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ のサイズに切断して試験用サンプルとした。図１に示すように、この試験用サンプルの表面に、端子直径 5 mm のプロープを、室温下で、押し込み速度 300 mm/min 、押し込み距離 $40\mu\text{m}$ 、荷重 1.5 kg で押し込み（図１のステップ（b））、静止時間ゼロで、プロープ先端を引き抜き速度 300 mm/min で引き抜いて（図１のステップ（c））、タック（単位：N）を測定した。なお、図１においては、（a）～（d）の順に、この一連の測定作業を図示した。

[0068] （製造例１）

冷却管、温度計、および攪拌装置を備えた反応容器に、（メタ）アクリル系モノマーとして、シクロヘキシルアクリレート（CHA）を 100 部、ポリオールとして、数平均分子量 650 のポリ（テトラメチレン）グリコール（PTMG-650、三菱化学（株）製）を 73.3 部、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）を 0.01 部投入し、攪拌しながら、水添

キシリレンジイソシアネート (HXDI) (三井化学ポリウレタン (株) 製) の 24.1 部を滴下し、65℃で10時間反応させて、ウレタンポリマー—アクリル系モノマー混合物を得た。

[0069] その後、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を 2.6 部投入し、65℃で1時間反応させてアクリロイル基末端ウレタンポリマー—アクリル系モノマー混合物を得た。さらに、光重合開始剤として 2,2—ジメトキシー 1,2—ジフエニルエタン—1—オン (チバ・ジャパン (株) 製の「IRGACURE 651」) を 0.30 部添加して、塗布液 (シロップ I) を得た。

[0070] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO/OH} = 1.1$ であり、固形成分量 (重合率分) は 50 質量%であり、固形成分 (ウレタンアクリレートポリマー) の重量平均分子量 (MW) は 52,000 であった。

[0071] (製造例 2)

(メタ)アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例 1 と同様にして、塗布液 (シロップ II) を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート (CHA) を 100 部、数平均分子量 650 のポリ (テトラメチレン) グリコール (商品名「PTMG_650」) を 68.4 部、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL) を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート (HXDI) を 25.5 部、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を 6.1 部使用した。

[0072] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO/OH} = 1.25$ であり、固形成分量 (重合率分) は 50 質量%であり、固形成分 (ウレタンアクリレートポリマー) の重量平均分子量 (MW) は 23,000 であった。

[0073] (製造例 3)

(メタ)アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、

水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例 1 と同様にして、塗布液（シロップ I I I）を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート（C H A）を 100 部、数平均分子量 650 のポリ（テトラメチレン）グリコール（商品名「PTMG_650」）を 64.1 部、ジラウリン酸ジブチルスズ（D B T L）を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート（H X D I）を 26.8 部、ヒドロキシエチルアクリレート（H E A）を 9.2 部使用した。

[0074] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO} / \text{OH} = 1.4$ であり、固形成分量（重合率分）は 50 質量%であり、固形成分（ウレタンアクリレートポリマー）の重量平均分子量（M W）は 14,000 であった。

[0075] （製造例 4）

（メタ）アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例 1 と同様にして、塗布液（シロップ I V）を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート（C H A）を 100 部、数平均分子量 650 のポリ（テトラメチレン）グリコール（商品名「PTMG_650」）を 51.1 部、ジラウリン酸ジブチルスズ（D B T L）を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート（H X D I）を 30.6 部、ヒドロキシエチルアクリレート（H E A）を 18.3 部使用した。

[0076] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO} / \text{OH} = 2.0$ であり、固形成分量（重合率分）は 50 質量%であり、固形成分（ウレタンアクリレートポリマー）の重量平均分子量（M W）は 8,000 であった。

[0077] （製造例 5）

（メタ）アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例 1 と同様にして、塗布液（シロップ V）を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート (C H A) を 186 部、数平均分子量 650 のポリ (テトラメチレン) グリコール (商品名「PTMG_650」) を 68.4 部、ジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート (H X D I) を 25.5 部、ヒドロキシエチルアクリレート (H E A) を 6.1 部使用した。

[0078] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO} / \text{OH} = 1.25$ であり、固形成分量 (重合率分) は 35 質量%であり、固形成分 (ウレタンアクリレートポリマー) の重量平均分子量 (M W) は 23,000 であった。

[0079] (製造例 6)

(メタ) アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例 1 と同様にして、塗布液 (シロップ V I) を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート (C H A) を 400 部、数平均分子量 650 のポリ (テトラメチレン) グリコール (商品名「PTMG_650」) を 68.4 部、ジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート (H X D I) を 25.5 部、ヒドロキシエチルアクリレート (H E A) を 6.1 部使用した。

[0080] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO} / \text{OH} = 1.25$ であり、固形成分量 (重合率分) は 20 質量%であり、固形成分 (ウレタンアクリレートポリマー) の重量平均分子量 (M W) は 23,000 であった。

[0081] (製造例 7)

(メタ) アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例 1 と同様にして、塗布液 (シロップ V I I) を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート (C H A) を 25 部、数平均分子量 650 のポリ (テトラメチレン) グリコール (商品名「PTMG_650

」) を 51.1 部、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL) を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート (HXDI) を 30.6 部、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を 18.3 部使用した。

[0082] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO/OH} = 2.0$ であり、固形成分量 (重合率分) は 80 質量% であり、固形成分 (ウレタンアクリレートポリマー) の重量平均分子量 (MW) は 8,000 であった。

[0083] (製造例 8)

ブチルアクリレート (BA) の 100 部に、2,2-ジメトキシー-1,2-ジフエニルエタン-1-オン (商品名「IRGACURE 651」、チバ-ジャパン (株) 製) の 0.10 部を加えた溶液を 4 つのフラスコに投入し、窒素雰囲気下で紫外線に暴露し、部分的に光重合させて、プレポリマーを含む塗布液 (シロップ A) を得た。なお、固形成分量 (重合率分) は 13 質量% であり、固形成分 (プレポリマー) の重量平均分子量 (MW) は 210 万であった。

[0084] (製造例 9)

(メタ) アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更し、かつ、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン (キシダ化学 (株) 製) を 2.0×10^{-2} 部加えた以外は製造例 1 と同様にして、塗布液 (シロップ B) を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート (CHA) を 186 部、数平均分子量 650 のポリ(テトラメチレン)グリコール (商品名「PTMG-650」) を 68.4 部、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL) を 0.01 部、水添キシリレンジイソシアネート (HXDI) を 25.5 部、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を 6.1 部使用した。

[0085] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $\text{NCO/OH} = 1.25$ であり、固形成分量 (重合率分) は 32 質量% であ

り、固形成分（ウレタンアクリレートポリマー）の重量平均分子量（ M_w ）は120万であった。

[0086] （製造例10）

（メタ）アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更し、かつ、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン（キシダ化学（株）製）を1.7×10⁻¹部加えた以外は製造例1と同様にして、塗布液（シロップC）を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート（CHA）を186部、数平均分子量650のポリ（テトラメチレン）グリコール（商品名「PTMG_650」）を68.4部、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）を0.01部、水添キシリレンジイソシアネート（HXDI）を25.5部、ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）を6.1部使用した。

[0087] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $NCO/OH = 1.25$ であり、固形成分量（重合率分）は67質量%であり、固形成分（ウレタンアクリレートポリマー）の重量平均分子量（ M_w ）は33万であった。

[0088] （製造例11）

（メタ）アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例1と同様にして、塗布液（シロップV111）を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート（CHA）を25部、数平均分子量650のポリ（テトラメチレン）グリコール（商品名「PTMG_650」）を68.4部、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）を0.01部、水添キシリレンジイソシアネート（HXDI）を25.5部、ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）を6.1部使用した。

[0089] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $NCO/OH = 1.25$ であり、固形成分量（重合率分）は80質量%であ

り、固形成分（ウレタンアクリレートポリマー）の重量平均分子量（ M_w ）は23,000であった。

[0090] （製造例12）

（メタ）アクリル系モノマー、ポリオール、触媒、ポリイソシアネート、水酸基含有アクリル系モノマーの種類および使用量を以下のように変更した以外は製造例1と同様にして、塗布液（シロップIX）を得た。

すなわち、シクロヘキシルアクリレート（CHA）を25部、数平均分子量650のポリ（テトラメチレン）グリコール（商品名「PTMG-650」）を60.8部、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）を0.01部、水添キシリレンジイソシアネート（HXDI）を20.9部、ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）を3.3部使用した。

[0091] なお、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の使用量は、当量比で、 $NCO/OH = 1.25$ であり、固形成分量（重合率分）は80質量%であり、固形成分（ウレタンアクリレートポリマー）の重量平均分子量（ M_w ）は34,000であった。

[0092] （実施例1）

シロップIの100部に対して、光重合開始剤として2,2-ジメトキシー-1,2-ジフエニルエタン-1-オン（商品名「IRGACURE 651」、チバ・ジャパン（株）製）の0.15部を添加し、攪拌、混合した後、この塗布液を、厚みが100 μm の剥離処理したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、硬化後の厚みが100 μm になるように塗布して塗布層（下層）を作製した。

[0093] 別途、シロップAの100部に対して、架橋剤としてヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）（新中村化学工業（株）製）の1.0部を添加し、攪拌、混合した後、この塗布液を、厚みが38 μm の剥離処理したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、硬化後の厚みが100 μm になるように塗布して塗布層（上層）を作製しておいた。

[0094] 作製した2層の塗布層どうしを、すなわち、上層と下層とを気泡が入らな

いように貼り合わせ、ブラックライトを用いて紫外線（照度4.0mW/cm²、光量900mJ/cm²）を照射して硬化させて、PETフィルム上に活性エネルギー線硬化性樹脂層を有する多層シートを作製した。得られた多層シートについて、タックの測定を行った。その結果を表1に示す。

[0095] （実施例2～実施例5、実施例7～8、および、比較例1～比較例4）

塗布層（上層）および塗布層（下層）の作製に用いるシロップを表1および表2に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、多層シートを作製した。得られた多層シートについて、タックの測定を行った。その結果を表1および表2に示す。

[0096] （実施例6）

塗布層（上層）の厚み及び塗布層（下層）の厚みを表1に示すように変更した以外は実施例2と同様にして、多層シートを作製した。得られた多層シートについて、タックの測定を行った。その結果を表1に示す。

[0097]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
上層	塗布液の種類	シロップA	シロップA	シロップA	シロップC	シロップB	シロップB
	厚み (μ m)	100	100	100	100	100	60
	固形成分量 (質量 %)	13	13	13	67	32	13
	分子量 (Mw)	210 万	210 万	210 万	33 万	120 万	210 万
下層	塗布液の種類	シロップ I	シロップ II	シロップ III	シロップ V	シロップ V	シロップ V
	厚み (μ m)	100	100	100	100	100	60
	固形成分量 (質量 %)	50	50	50	35	35	50
	分子量 (Mw)	52000	23000	14000	23000	23000	230 000
固形成分量合計		63	63	63	102	67	63
表面タック (上層)		7.7	6.4	6.4	6.8	9.5	3.5
表面タック (下層)		1.4	2.1	1.3	2.4	2.0	0.0

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
上層	塗布液の種類	シロップA	シロップA	シロップA	シロップA
	厚み(μm)	100	100	100	100
	固形成分量(質量%)	13	13	13	13
	分子量(Mw)	2100000	2100000	2100000	2100000
下層	塗布液の種類	シロップIV	シロップVI	シロップVII	シロップV
	厚み(μm)	100	100	100	100
	固形成分量(質量%)	50	20	80	35
	分子量(Mw)	8000	23000	8000	23000
固形成分量合計		63	33	93	48
表面タック(上層)		5.4	6.1	2.6	6.6
表面タック(下層)		0.0	5.7	0.0	3.3

[0099] 表1および表2から明らかなように、実施例1～8の多層シートは、上層の表面タック値と下層の表面タック値との間に大きな差が認められ、上層および下層の各層が機能分離されていることが分かった。一方、比較例1および比較例3の多層シートは、下層の固形成分の重量平均分子量(Mw)が1万より小さいので、該成分が隣接する層に拡散し、各層の特性が損なわれていることが分かった。すなわち、比較例1および比較例3では、例えば、比較例1は同一厚みの実施例1～5と比較すると上層の表面タック値が低下してしまい、また、比較例3は同一厚みの実施例7～8と比較すると上層の表面タック値が低下してしまい、上層と下層との機能分離が実現できていないことが分かった。また、隣接する層の固形成分量の合計値が50質量%より小さい比較例2及び比較例4では、層間を移動しうる低分子量成分が増えるので、本来ならばタックが発現しないはずの下層にもタックが現れてしまい、上層と下層との機能分離が実現できていないことが分かった。

[0100] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2010年7月5日出願の日本特許出願(特願2010-152686)、及び2011年6月28日出願の日

本特許出願（特願 2 0 1 1 - 1 4 3 3 1 2）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

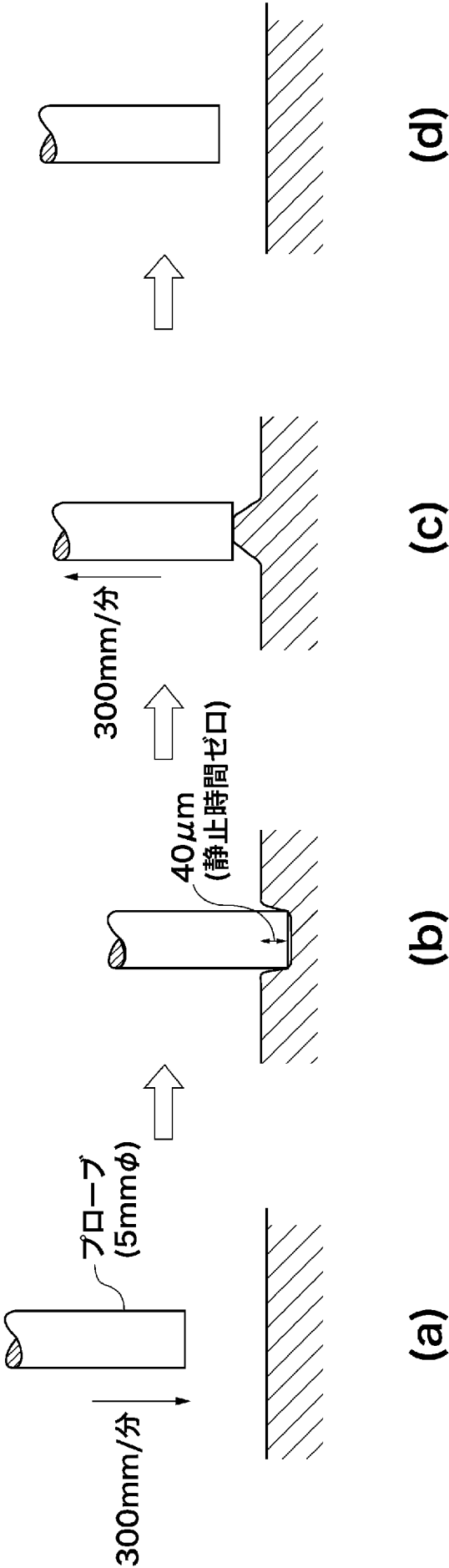
産業上の利用可能性

[0101] 本発明の製造方法により得られた多層シートは、各層に別個の機能を持たせることができるので、種々の用途に適用することができる。

請求の範囲

- [請求項 1] 少なくとも 2 層以上の活性エネルギー線硬化性樹脂層に活性エネルギー線を照射することにより一括重合して成る多層シート of 製造方法であって、
- 該活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも 1 つは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーを含有する樹脂組成物 A により形成される活性エネルギー線硬化性樹脂層 A であり、
- 該活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも 1 つは、活性エネルギー線硬化性アクリル系モノマーと、ウレタンポリマーからなる固形成分とを含有する樹脂組成物 B により形成される活性エネルギー線硬化性樹脂層 B であり、
- 前記ウレタンポリマーからなる固形成分は重量平均分子量が 10,000 以上であり、かつ、前記樹脂組成物 B における前記ウレタンポリマーからなる固形成分の固形成分量（重合率分）が 35 質量%以上であり、
- 互いに隣り合う 2 つの活性エネルギー線硬化性樹脂層の固形成分量（重合率分）が合計で 50 質量%以上である、
- 多層シートの製造方法。
- [請求項 2] 前記ウレタンポリマーが、アクリロイル基末端ウレタンポリマーである請求項 1 に記載の多層シートの製造方法。
- [請求項 3] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂層 A と前記活性エネルギー線硬化性樹脂層 B とは互いに隣接する請求項 1 または請求項 2 に記載の多層シートの製造方法。
- [請求項 4] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の多層シートの製造方法により得られた多層シート。
- [請求項 5] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂層 B に隣接する層が、常温でタックを有する層である請求項 4 に記載の多層シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B2 7/1 6 (2006.01)i, B32B2 7/30 (2006.01)i, B32B2 7/40 (2006.01)i, C09D1 33/0 8 (2006.01)i, C09D1 75/04 (2006.01)i, C09D1 75/1 6 (2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0 , C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 , C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J P 2 0 0 2 - 2 6 4 2 7 6 A (D S M N . V .) , 1 8 S e p t e m b e r 2 0 0 2 (1 8 . 0 9 . 2 0 0 2) , claim 1 ; paragraphs [0 0 4 0] t o [0 0 4 5] , [0 0 5 5] , [0 0 5 7] , [0 0 6 2] , [0 0 6 4] , [0 0 6 9] , [0 0 7 0] , [0 0 7 6] & W O 2 0 0 2 / 0 7 0 4 1 8 A I claim 1 ; page 1 1 , l i n e 1 t o p a g e 1 2 , l i n e 3 4 ; page 1 5 , l i n e s 1 0 t o 3 2 ; e x a m p l e s ; c o m p a r a t i v e e x p e r i m e n t s	1-5
X	J P 2 0 0 5 - 1 4 4 6 9 9 A (L i n t e c C o r p .) , 0 9 J u n e 2 0 0 5 (0 9 . 0 6 . 2 0 0 5) , claim 1 ; paragraphs [0 0 0 9] , [0 0 1 1] , [0 0 1 3] , [0 0 1 5] ; e x a m p l e s & E P 1 5 3 1 1 6 7 A I claim 1 ; paragraphs [0 0 3 0] , [0 0 3 3] t o [0 0 3 5] , [0 0 3 8] , [0 0 5 0] ; e x a m p l e s	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

0 9 S e p t e m b e r , 2 0 1 1 (0 9 . 0 9 . 1 1)

Date of mailing of the international search report

2 0 S e p t e m b e r , 2 0 1 1 (2 0 . 0 9 . 1 1)

Name and mailing address of the ISA/

J a p a n e s e P a t e n t O f f i c e

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-313728 A (Sumi tomo Bake lite Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), claim 1; paragraphs [0015], [0026], [0027]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/16 (2006. 01) i , B32B27/30 (2006. 01) i , B32B27/40 (2006. 01) i , C09D133/08 (2006. 01) i ,
C09D175/04 (2006. 01) i , C09D175/16 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00- 43/00 , C09D1/00- 10/00 , C09D101/00- 201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 年

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

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-264276 A (デーエスエム ナムローゼ フェンノート シ ャップ) 2002. 09. 18 , 請求項 1] , [0 0 4 0] — [0 0 4 5] , [0 0 5 5] , [0 0 5 7] , [0 0 6 2] , [0 0 6 4] , [0 0 6 9] , [0 0 7 0] , [0 0 7 6] & WO 2002/070418 AI, Claim 1, Page 11 ine 1_ Page 12 line 34 , Page 15 line 10-32 , Examples and Comparative Experiments	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
IE 「国際出願 日前の出願または特許であるが、国際出願 日以後に公表されたもの」
I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
P 「国際出願 日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「」国際出願 日又は優先 日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
IX 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 大輔

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

4 7 7 3

C (続 き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-144699 A (リンテック株式会社) 2005. 06. 09, 請求項 1】 , 【 0 0 0 9】 , 【 0 0 1 1】 , 【 0 0 1 3】 , 【 0 0 1 5】 , 【 実施例】 & EP 1531167 A1, Claim 1, [0030] , [0033] - [0035] , [0038] , [0050] , Examples	1 - 5
A	JP 2007-313728 A (住友ベークライト株式会社) 2007. 12. 06, 請求項 1】 , 【 0 0 1 5】 , 【 0 0 2 6】 , 【 0 0 2 7】 , 【 実施例】 (ファミリーなし)	1 - 5