

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-20522
(P2018-20522A)

(43) 公開日 平成30年2月8日(2018.2.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36 1 0 2	4 F 1 0 0
C 0 8 F 220/10 (2006.01)	C 0 8 F 220/10	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-154539 (P2016-154539)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成28年8月5日(2016.8.5)	(71) 出願人	597003516 MGCフィルシート株式会社 埼玉県所沢市三ヶ島4丁目2242番地
		(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100110663 弁理士 杉山 共永
		(74) 代理人	100176094 弁理士 箱田 満
		(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明樹脂積層体

(57) 【要約】

【課題】透明基材材料や透明保護材料に使用できる、高温高湿な環境においても反りを防止することができる形状安定性に優れた樹脂積層体を提供する。

【解決手段】ポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂(A)シートの少なくとも一方の面に、熱可塑性樹脂(B)が積層されてなる樹脂積層体であって、熱可塑性樹脂(B)が、芳香族ビニル単量体単位を5~25質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を3~18質量%、アクリル化合物単量体単位を57~92質量%を含む共重合体(b)であり、ポリカーボネート系樹脂(A)の層と熱可塑性樹脂(B)の層の総厚が700μm以上であり、ポリカーボネート系樹脂(A)の層と熱可塑性樹脂(B)の層の総厚に対する熱可塑性樹脂(B)の層の厚みの割合が0.1~25%である、樹脂積層体。

【選択図】無し

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂 (A) シートの少なくとも一方の面に、熱可塑性樹脂 (B) が積層されてなる樹脂積層体であって、

熱可塑性樹脂 (B) が、

芳香族ビニル単量体単位を 5 ~ 25 質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を 3 ~ 18 質量%、アクリル化合物単量体単位を 57 ~ 92 質量%を含む共重合体 (b) であり、

ポリカーボネート系樹脂 (A) の層と熱可塑性樹脂 (B) の層の総厚が 700 μm 以上であり、

ポリカーボネート系樹脂 (A) の層と熱可塑性樹脂 (B) の層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) の層の厚みの割合が 0.1 ~ 25% である、樹脂積層体。

【請求項 2】

共重合体 (b) に含まれる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が、無水マレイン酸である、請求項 1 に記載の樹脂積層体。

【請求項 3】

共重合体 (b) に含まれるアクリル化合物単量体単位が、(メタ)アクリル酸エステルである、請求項 1 または 2 に記載の樹脂積層体。

【請求項 4】

共重合体 (b) に含まれる芳香族ビニル単量体単位が、スチレンである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 5】

共重合体 (b) の重量平均分子量 (Mw) が 50,000 ~ 250,000 である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 6】

ポリカーボネート系樹脂 (A) の重量平均分子量が 25,000 ~ 75,000 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 7】

樹脂積層体の全光線透過率が 75% 以上であり、Haze が 10% 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 8】

熱可塑性樹脂 (B) の層およびポリカーボネート系樹脂 (A) の層の少なくとも一方が紫外線吸収剤を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 9】

熱可塑性樹脂 (B) の層の表面にハードコート層をさらに備える、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 10】

樹脂積層体の片面または両面に、耐指紋処理、反射防止処理、防眩処理、耐候性処理、帯電防止処理および防汚処理のいずれか一つ以上が施されてなる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の樹脂積層体。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂積層体を含む透明基板材料。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂積層体を含む透明保護材料。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂積層体を含むタッチパネル前面保護板。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂積層体を含む、OA 機器用または携帯電子機器用の前面板。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明な基材材料や保護材料に使用され、ポリカーボネート系樹脂層と特定の熱可塑性樹脂層を特定の総厚、かつ、特定の割合で有する、高温高湿下に曝されても耐反り変形性に優れる樹脂積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル樹脂は表面硬度、透明性、耐擦傷性および耐候性などに優れる。一方、ポリカーボネート樹脂は耐衝撃性などに優れる。このことからアクリル樹脂層とポリカーボネート樹脂層を有する積層体は、表面硬度、透明性、耐擦傷性、耐候性および耐衝撃性などに優れ、自動車部品、家電製品、電子機器および携帯型情報端末の表示窓に用いられている。しかし、アクリル樹脂層とポリカーボネート樹脂層を有する積層体は、高温高湿下である屋外や車中で使用される場合に、反りが発生する問題を抱えている。

10

【0003】

また、特許文献1（特開平5-59321号公報）では、特定の -メチルスチレン単量体とメタクリル酸メチル単量体とこれらと共重合可能な単量体とを含む共重合体をポリカーボネート樹脂に被覆させた積層体の記載があるが、高温高湿下での反りに関する記載がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】特開平5-59321号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、透明基材材料や透明保護材料に使用できる、高温高湿な環境においても反りを防止することができる形状安定性に優れる樹脂積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂（A）シートの少なくとも一方の面に、熱可塑性樹脂（B）を積層させ、この熱可塑性樹脂（B）を芳香族ビニル単量体単位を5～25質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を3～18質量%、アクリル化合物単量体単位を57～92質量%を含む共重合体（b）とし、ポリカーボネート系樹脂（A）層と熱可塑性樹脂（B）層の総厚を700μm以上とし、さらに、ポリカーボネート系樹脂（A）の層と熱可塑性樹脂（B）の層の総厚に対する熱可塑性樹脂（B）の層の厚みの割合を0.1～25%とすることにより、高温高湿な環境においても反りを防止することができる形状安定性に優れる樹脂積層体が見出され、本発明に到達した。

30

【0007】

すなわち、本発明は、以下に記載する特徴を有するものである。

40

[1] ポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂（A）シートの少なくとも一方の面に、熱可塑性樹脂（B）が積層されてなる樹脂積層体であって、

熱可塑性樹脂（B）が、

芳香族ビニル単量体単位を5～25質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を3～18質量%、アクリル化合物単量体単位を57～92質量%を含む共重合体（b）であり、

ポリカーボネート系樹脂（A）の層と熱可塑性樹脂（B）の層の総厚が700μm以上であり、

ポリカーボネート系樹脂（A）の層と熱可塑性樹脂（B）の層の総厚に対する熱可塑性樹脂（B）の層の厚みの割合が0.1～25%である、樹脂積層体である。

50

[2] 共重合体 (b) に含まれる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が、無水マレイン酸である、上記 [1] に記載の樹脂積層体である。

[3] 共重合体 (b) に含まれるアクリル化合物単量体単位が、(メタ)アクリル酸エステルである、上記 [1] または [2] に記載の樹脂積層体である。

[4] 共重合体 (b) に含まれる芳香族ビニル単量体単位が、スチレンである、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[5] 共重合体 (b) の重量平均分子量 (M w) が 5 0 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0 である、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[6] ポリカーボネート系樹脂 (A) の重量平均分子量が 2 5 , 0 0 0 ~ 7 5 , 0 0 0 である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[7] 樹脂積層体の全光線透過率が 7 5 % 以上であり、H a z e が 1 0 % 以下である、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[8] 熱可塑性樹脂 (B) の層およびポリカーボネート系樹脂 (A) の層の少なくとも一方が紫外線吸収剤を含有する、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[9] 熱可塑性樹脂 (B) の層の表面にハードコート層をさらに備える、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[1 0] 樹脂積層体の片面または両面に、耐指紋処理、反射防止処理、防眩処理、耐候性処理、帯電防止処理および防汚処理のいずれか一つ以上が施されてなる、[1] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂積層体である。

[1 1] 上記 [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の樹脂積層体を含む透明基板材料である。

[1 2] 上記 [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の樹脂積層体を含む透明保護材料である。

[1 3] 上記 [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の樹脂積層体を含むタッチパネル前面保護板である。

[1 4] 上記 [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の樹脂積層体を含む、O A 機器用または携帯電子機器用の前面板である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、高温高湿な環境下における反り防止性などの形状安定性を有する樹脂積層体が提供され、該樹脂積層体は透明基板材料や透明保護材料として用いることができる。具体的には携帯電話端末、携帯型電子遊具、携帯情報端末、モバイルPCといった携帯型のディスプレイデバイスや、ノート型PC、デスクトップ型PC液晶モニター、液晶テレビといった設置型のディスプレイデバイスなどにおいて、例えばこれらの機器を保護する前面板として、好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明について製造例や実施例等を例示して詳細に説明するが、本発明は例示される製造例や実施例等に限定されるものではなく、本発明の内容を大きく逸脱しない範囲であれば任意の方法に変更して行うこともできる。

【0010】

本発明は、ポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂シート (A) の少なくとも一方の面に、熱可塑性樹脂 (B) が積層されてなる樹脂積層体に関するものであり、この熱可塑性樹脂 (B) が、芳香族ビニル単量体単位を 5 ~ 2 5 質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を 3 ~ 1 8 質量%、アクリル化合物単量体単位を 5 7 ~ 9 2 質量%を含む共重合体 (b) であり、ポリカーボネート系樹脂 (A) の層と熱可塑性樹脂 (B) の層の総厚が 7 0 0 μ m 以上であり、ポリカーボネート系樹脂 (A) の層と熱可塑性樹脂 (B) の層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) の層の厚みの割合が 0 . 1 ~ 2 5 % であることを特徴とする樹脂積層体に関するものである。

10

20

30

40

50

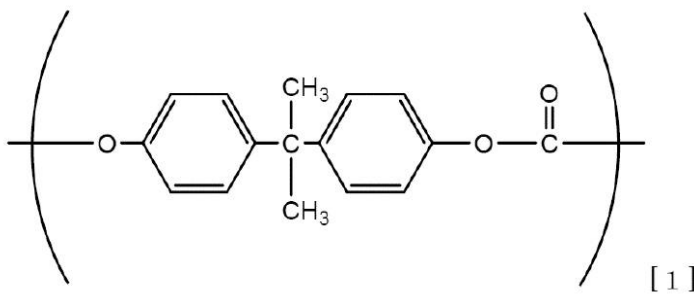
【 0 0 1 1 】

< ポリカーボネート系樹脂 (A) >

本発明に使用されるポリカーボネート系樹脂 (A) はポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂である。ここで、「ポリカーボネート樹脂を主成分とする」とは、ポリカーボネート樹脂の含有量が 5 0 質量 % を超えることを意味する。ポリカーボネート系樹脂 (A) は、7 5 質量 % 以上のポリカーボネート樹脂を含んでいるのが好ましく、9 0 質量 % 以上のポリカーボネート樹脂を含んでいるのがより好ましく、実質的にポリカーボネート樹脂からなるのがさらに好ましい。ポリカーボネート系樹脂 (A) は分子主鎖中に炭酸エステル結合を含む。即ち、 $- [O - R - O C O] -$ 単位 (式中、R が脂肪族基、芳香族基、又は脂肪族基と芳香族基の双方を含むもの、さらに直鎖構造あるいは分岐構造を持つものを示す) を含むものであれば特に限定されるものではないが、特に下記式 [1] の構造単位を含むポリカーボネートを使用することが好ましい。このようなポリカーボネートを使用することで、耐衝撃性に優れた樹脂積層体を得ることができる。

10

【 化 1 】



20

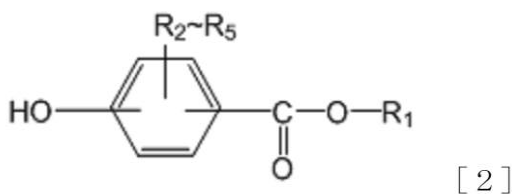
具体的には、ポリカーボネート系樹脂 (A) として、芳香族ポリカーボネート樹脂 (例えば、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社から市販されている、ユーピロン S - 2 0 0 0、ユーピロン S - 1 0 0 0、ユーピロン E - 2 0 0 0) 等が使用可能である。

【 0 0 1 2 】

近年、前面板にも曲げ加工を行うような要望が増えていることから、ポリカーボネート系樹脂 (A) は、下記式 [2] で表わされる 1 価フェノールを末端停止剤として用いて合成することが好ましい。

30

【 化 2 】



(式中、 R_1 は、炭素数 8 ~ 3 6 のアルキル基、又は炭素数 8 ~ 3 6 のアルケニル基を表し、

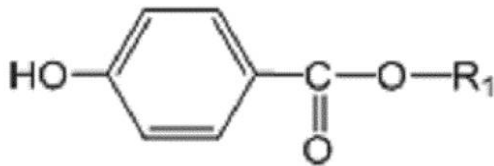
$R_2 \sim R_5$ はそれぞれ水素、ハロゲン、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基若しくは炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基を表し、置換基は、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基である。)

40

【 0 0 1 3 】

一般式 [2] の 1 価フェノールは、下記式 [3] で表わされる 1 価フェノールであることがより好ましい。

【化 3】



[3]

(式中、 R_1 は、炭素数 8 ~ 36 のアルキル基、又は、炭素数 8 ~ 36 のアルケニル基を表す。)

【 0 0 1 4 】

一般式 [2] 又は一般式 [3] における R_1 の炭素数は特定の数値範囲内であることがより好ましい。具体的には、 R_1 の炭素数の上限値として 22 がより好ましく、18 が特に好ましい。また、 R_1 の炭素数の下限値として、12 がより好ましい。

10

【 0 0 1 5 】

一般式 [2] 又は一般式 [3] で示される 1 価フェノール (末端停止剤) の中でも、パラヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、パラヒドロキシ安息香酸 2 - ヘキシルデシルエステルのいずれかもしくは両方を末端停止剤として使用することが特に好ましい。

【 0 0 1 6 】

R_1 として、例えば、炭素数 16 のアルキル基を有する 1 価フェノール (末端停止剤) を使用した場合、ガラス転移温度、熔融流動性、成形性、耐ドロウダウン性、ポリカーボネート樹脂製造時の 1 価フェノールの溶剤溶解性が優れており、本発明に用いるポリカーボネート樹脂に使用する末端停止剤として、特に好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

一方、一般式 [2] 又は一般式 [3] における R_1 の炭素数が増加しすぎると、1 価フェノール (末端停止剤) の有機溶剤溶解性が低下する傾向があり、ポリカーボネート樹脂製造時の生産性が低下することがある。

一例として、 R_1 の炭素数が 36 以下であれば、ポリカーボネート樹脂を製造するにあたって生産性が高く、経済性も良い。 R_1 の炭素数が 22 以下であれば、1 価フェノールは、特に有機溶剤溶解性に優れており、ポリカーボネート樹脂を製造するにあたって生産性を非常に高くすることができ、経済性も向上する。

30

一般式 [2] 又は一般式 [3] における R_1 の炭素数が小さすぎると、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が十分に低い値とはならず、熱成形性が低下することがある。

【 0 0 1 8 】

ポリカーボネート系樹脂 (A) に含まれる他の樹脂としては、ポリエステル系樹脂がある。ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸を主成分として含んでいればよく、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分を含んでいてもよい。

例えば、主成分であるエチレングリコール 80 ~ 60 (モル比率) に対して 1, 4 - シクロヘキサジメタノールを 20 ~ 40 (モル比率、合計 100) 含むグリコール成分とが重縮合してなるポリエステル系樹脂、所謂「PETG」が好ましい。また、ポリカーボネート系樹脂 (A) には、エステル結合とカーボネート結合をポリマー骨格中に有するポリエステルカーボネート系樹脂が含まれていてもよい。

40

【 0 0 1 9 】

本発明において、ポリカーボネート系樹脂 (A) の重量平均分子量は、樹脂積層体の耐衝撃性および成形条件に影響する。つまり、重量平均分子量が小さ過ぎる場合は、樹脂積層体の耐衝撃性が低下するので好ましくない。重量平均分子量が大き過ぎる場合は、ポリカーボネート系樹脂 (A) を含む樹脂層を積層させる時に過剰な熱源を必要とする場合があり、好ましくない。また成形法によっては高い温度が必要になるので、ポリカーボネート系樹脂 (A) が高温にさらされることになり、その熱安定性に悪影響を及ぼすことがある。ポリカーボネート系樹脂 (A) の重量平均分子量は、15, 000 ~ 75, 000 が好ましく、20, 000 ~ 70, 000 がより好ましい。さらに好ましくは 25, 000

50

～ 65,000である。

【0020】

<ポリカーボネート系樹脂(A)の重量平均分子量の測定法>

ポリカーボネート系樹脂(A)の重量平均分子量は、特開2007-179018号公報の段落0061～0064の記載に基づいて測定することができる。測定法の詳細を以下に示す。

【表1】

表1：重量平均分子量の測定条件

装置	Waters社製「Aliance」
カラム	昭和電工製「Shodex K-805L」(2本)
検出器	UV検出器：254nm
溶離液	クロロホルム

10

【0021】

標準ポリマーとしてポリスチレン(PS)を使用して測定を行った後、ユニバーサルキャリブレーション法により、溶出時間とポリカーボネート(PC)の分子量との関係を求めて検量線とする。そして、PCの溶出曲線(クロマトグラム)を検量線の場合と同一の条件で測定し、溶出時間(分子量)とその溶出時間のピーク面積(分子数)とから各平均分子量を求める。分子量 M_i の分子数を N_i とすると、重量平均分子量は、以下のように表される。また換算式は以下の式を使用した。

20

(重量平均分子量)

$$M_w = \frac{\sum (N_i M_i^2)}{\sum (N_i M_i)}$$

(換算式)

$$M_{PC} = 0.47822 M_{PS}^{1.01470}$$

なお、 M_{PC} はPCの分子量、 M_{PS} はPSの分子量を示す。

【0022】

本発明に使用されるポリカーボネート系樹脂(A)の製造方法は、公知のホスゲン法(界面重合法)、エステル交換法(溶融法)等、使用するモノマーにより適宜選択できる。

【0023】

<熱可塑性樹脂(B)>

本発明に使用される熱可塑性樹脂(B)は、後述の共重合体(b)である。共重合体(b)の構成要素について以下に説明する。

30

【0024】

[共重合体(b)]

本発明による熱可塑性樹脂(B)は芳香族ビニル単量体単位を5～25質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を3～18質量%、アクリル化合物単量体単位を57～92質量%を含む共重合体(b)である。

【0025】

芳香族ビニル単量体としては、特に限定されず、任意の公知の芳香族ビニル単量体を用いる事が出来るが、入手の容易性の観点から、スチレン、メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン等が挙げられる。これらの中でも、相溶性の観点からスチレンが特に好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は2種以上を混合してもよい。

40

【0026】

不飽和ジカルボン酸無水物単量体としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等の酸無水物が挙げられ、アクリル樹脂との相溶性の観点から無水マレイン酸が好ましい。これらの不飽和ジカルボン酸無水物単量体は2種以上を混合してもよい。

【0027】

本明細書において、「アクリル化合物単量体」には、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸および(メタ)アクリル酸エステルが含まれるもの

50

とする。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル及びメタクリル酸2エチルヘキシル等が挙げられる。その中でも、アクリル樹脂との相溶性の観点から(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、その中でもメタクリル酸メチル(MMA)がより好ましい。これらのアクリル化合物単量体は2種以上を混合してもよい。

【0028】

共重合体(b)の重量平均分子量(Mw)は50,000~250,000であるのが好ましく、100,000~200,000であるのがより好ましい。重量平均分子量が50,000~250,000である場合において、ポリカーボネート系樹脂(A)と積層でフローマークなどの外観不良が発生しにくい。なお、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、及び分子量分布(Mw/Mn)は、溶媒としてTHFやクロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定を行うことができる。

10

【0029】

<各種材料製造方法>

本発明の合成樹脂積層体の製造方法は、特に限定されない。例えば、個別に形成した熱可塑性樹脂層(B)と、ポリカーボネート系樹脂層(A)とを積層して両者を加熱圧着する方法、個別に形成した熱可塑性樹脂層(B)とポリカーボネート系樹脂層(A)とを積層して、両者を接着剤によって接着する方法、熱可塑性樹脂(B)層とポリカーボネート系樹脂(A)層とを共押出成形する方法、予め形成しておいた熱可塑性樹脂(B)層を用いて、ポリカーボネート系樹脂(A)をインモールド成形して一体化する方法、などの各種方法があるが、製造コストや生産性の観点からは、共押出成形する方法が好ましい。

20

【0030】

本発明において、熱可塑性樹脂(B)の製造方法には特に制限はなく、必要な成分を、例えばタンブラーやヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの混合機を用いて予め混合しておき、その後バンパリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダーなどの機械で溶融混練するといった公知の方法が適用できる。

【0031】

<樹脂積層体>

本発明の樹脂積層体は、ポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂(A)シートの少なくとも一方の面に、熱可塑性樹脂(B)が積層されてなる樹脂積層体である。

30

【0032】

本発明において、樹脂積層体(シート)におけるポリカーボネート系樹脂(A)層と熱可塑性樹脂(B)層の総厚、ポリカーボネート系樹脂(A)の層と熱可塑性樹脂(B)の層の総厚に対する熱可塑性樹脂(B)の層の厚みの割合、および熱可塑性樹脂(B)層の組成が、樹脂積層体の高温高湿な環境下における反りに影響する。つまり、熱可塑性樹脂(B)が、芳香族ビニル単量体単位を5~25質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を3~18質量%、アクリル化合物単量体単位を57~92質量%を含む共重合体(b)であり、ポリカーボネート系樹脂(A)の層と熱可塑性樹脂(B)の層の総厚が700µm以上であり、ポリカーボネート系樹脂(A)の層と熱可塑性樹脂(B)の層の総厚に対する熱可塑性樹脂(B)の層の厚みの割合が0.1~25%であることで、高温高湿な環境下においても反りを抑制することができる。したがって、ポリカーボネート系樹脂(A)層と熱可塑性樹脂(B)層の総厚が薄すぎると高温高湿な環境下における反りが大きくなり、総厚が厚い時には高温高湿な環境下における反りが小さくなる。具体的には、ポリカーボネート系樹脂(A)層と熱可塑性樹脂(B)層の総厚は好ましくは700µm以上、より好ましくは800µm以上、さらに好ましくは1,000µm以上である。また総厚は、4,000µm以下が好ましく、3,000µm以下がより好ましく、2,000µm以下がさらに好ましい。

40

【0033】

50

本発明において、熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚さは、樹脂積層体の表面硬度や耐衝撃性に影響する。つまり、ポリカーボネート系樹脂（Ａ）層と熱可塑性樹脂（Ｂ）層の総厚に対する熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚みの割合が小さすぎると表面硬度が低くなり、好ましくない。ポリカーボネート系樹脂（Ａ）層と熱可塑性樹脂（Ｂ）層の総厚に対する熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚みの割合が大きすぎると耐衝撃性が悪くなり好ましくない。総厚に対する熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚みの割合は１～２５％が好ましく、２～２０％がより好ましい。さらに好ましくは２～１１％であり、特に好ましくは３～１１％である。

【００３４】

本発明において、樹脂積層体（シート）の外観上、全光線透過率は好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは８５％以上である。全光線透過率の上
10
限値は、好ましくは９５％である。樹脂積層体（シート）のH a z e（ヘイズ）は好ましくは３０％以下、より好ましくは２５％以下、さらに好ましくは２０％以下である。H a z eの下限値は好ましくは０％である。

【００３５】

< 任意の添加剤 >

本発明において、基材層を形成するポリカーボネート系樹脂（Ａ）および／または表面を形成する熱可塑性樹脂（Ｂ）には、上述の主たる成分以外の成分を含めることができる。

【００３６】

例えば、ポリカーボネート系樹脂（Ａ）および／または熱可塑性樹脂（Ｂ）には、紫外線吸収剤を混合して使用することができる。紫外線吸収剤の含有量が多過ぎると、成形法によっては過剰な紫外線吸収剤が高い温度がかかることによって飛散し、成形環境を汚染するため不具合を起こすことがある。このことから紫外線吸収剤の含有割合は０～５質量％が好ましく、０～３質量％がより好ましく、さらに好ましくは０～１質量％である。紫外線吸収剤としては、例えば、２，４-ジヒドロキシベンゾフェノン、２-ヒドロキシ-４-メトキシベンゾフェノン、２-ヒドロキシ-４-n-オクトキシベンゾフェノン、２-ヒドロキシ-４-ドデシロキシベンゾフェノン、２-ヒドロキシ-４-オクタデシロキシベンゾフェノン、２，２'-ジヒドロキシ-４-メトキシベンゾフェノン、２，２'-ジヒドロキシ-４，４'-ジメトキシベンゾフェノン、２，２'，４，４'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、２-(２-ヒドロキシ-５-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、２-(２-ヒドロキシ-３，５-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、２-(２-ヒドロキシ-３-t-ブチル-５-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(２H-ベンゾトリアゾール-２-イル)-４，６-ビス(１-メチル-１-フェニルエチル)フェノールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸フェニル、２，４-ジ-t-ブチルフェニル-３，５-ジ-t-ブチル-４-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤、ビス(２，２，６，
20
6-テトラメチルピペリジン-４-イル)セバケートなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤、２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-メトキシフェニル)-１，３，
30
５-トリアジン、２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-エトキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、２，４-ジフェニル-(２-ヒドロキシ-４-プロポキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、２，４-ジフェニル-(２-ヒドロキシ-４-ブトキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-ブトキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-ヘキシルオキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-オクチルオキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、
40
２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-ドデシルオキシフェニル)-１，３，５-トリアジン、２，４-ジフェニル-６-(２-ヒドロキシ-４-ベンジルオキシフェニル)-１，３，５-トリアジンなどのトリアジン系紫外線吸収剤などが挙げられる。混合の方法は特に限定されず、全量コンパウンドする方法、マスターバッチをドライブレンドする方法、全量ドライブレンドする方法などを用いることができる。
50

【 0 0 3 7 】

本発明において、基材層を形成するポリカーボネート系樹脂（A）および／または表層を形成する熱可塑性樹脂（B）には、上記紫外線吸収剤以外にも、各種添加剤を混合して使用することができる。そのような添加剤としては、例えば、抗酸化剤や抗着色剤、抗帯電剤、離型剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、樹脂改質剤、相溶化剤、有機フィラーや無機フィラーといった強化材などが挙げられる。混合の方法は特に限定されず、全量コンパウンドする方法、マスターバッチをドライブレンドする方法、全量ドライブレンドする方法などを用いることができる。

【 0 0 3 8 】

< 任意の処理 >

本発明において、熱可塑性樹脂（B）層の表面、またはポリカーボネート系樹脂（A）層の表面にハードコート処理を施してもよい。例えば、熱エネルギーおよび／または光エネルギーを用いて硬化させるハードコート塗料を用いるハードコート処理によりハードコート層を形成する。熱エネルギーを用いて硬化させるハードコート塗料としては、例えば、ポリオルガノシロキサン系、架橋型アクリル系などの熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。また、光エネルギーを用いて硬化させるハードコート塗料としては、例えば、1官能および／または多官能であるアクリレートモノマーおよび／またはオリゴマーからなる樹脂組成物に光重合開始剤が加えられた光硬化性樹脂組成物などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明における熱可塑性樹脂（B）層の表面、またはポリカーボネート系樹脂（A）層の表面上に施す、光エネルギーを用いて硬化させるハードコート塗料としては、例えば、1,9-ノナンジオールジアクリレート20～60質量%と、1,9-ノナンジオールジアクリレートと共重合可能な2官能以上の多官能（メタ）アクリレートモノマーならびに2官能以上の多官能ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーおよび／または2官能以上の多官能ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマーおよび／または2官能以上の多官能エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーからなる化合物40～80質量%とからなる樹脂組成物の100質量部に、光重合開始剤が1～10質量部添加された光硬化性樹脂組成物などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

本発明におけるハードコート塗料を塗布する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、メニスカスコート法、フレキシ印刷法、スクリーン印刷法、ビートコート法、捌け法などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

ハードコート層の密着性を向上させる目的で、ハードコート処理前に塗布面の前処理を行うことがある。処理例として、サンドブラスト法、溶剤処理法、コロナ放電処理法、クロム酸処理法、火炎処理法、熱風処理法、オゾン処理法、紫外線処理法、樹脂組成物によるプライマー処理法などの公知の方法が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

本発明における熱可塑性樹脂（B）層、ポリカーボネート系樹脂（A）層及びハードコート層の各材料、例えば、熱可塑性樹脂（B）およびポリカーボネート系樹脂（A）等は、フィルター処理によりろ過精製されることが好ましい。フィルターを通して生成あるいは積層する事により異物や欠点といった外観不良が少ない合成樹脂積層体を得ることが出来る。ろ過方法に特に制限はなく、溶融ろ過、溶液ろ過、あるいはその組み合わせ等を使うことが出来る。

【 0 0 4 3 】

使用するフィルターに特に制限はなく、公知のものが使用でき、各材料の使用温度、粘度、ろ過精度により適宜選ばれる。フィルターの濾材としては、特に限定されないがポリプロピレン、コットン、ポリエステル、ビスコースレイヨンやグラスファイバーの不織布あるいはロービングヤーン巻物、フェノール樹脂含浸セルローズ、金属繊維不織布焼結体

10

20

30

40

50

、金属粉末焼結体、ブレーカープレート、あるいはこれらの組み合わせなど、いずれも使用可能である。特に耐熱性や耐久性、耐圧力性を考えると金属繊維不織布を焼結したタイプが好ましい。

【0044】

ろ過精度は、ポリカーボネート系樹脂(A)については、50 μ m以下、好ましくは30 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下である。またハードコート剤のろ過精度は、樹脂積層体の最表層に塗布される事から、20 μ m以下、好ましくは10 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下である。

【0045】

熱可塑性樹脂(B)とポリカーボネート系樹脂(A)のろ過については、例えば熱可塑性樹脂溶融ろ過に用いられているポリマーフィルターを使うことが好ましい。ポリマーフィルターは、その構造によりリーフディスクフィルター、キャンドルフィルター、バックディスクフィルター、円筒型フィルターなどに分類されるが、特に有効ろ過面積が大きいリーフディスクフィルターが好適である。

10

【0046】

本発明の樹脂積層体には、その片面または両面に耐指紋処理、反射防止処理、防汚処理、帯電防止処理、耐候性処理および防眩処理のいずれか一つ以上を施すことができる。反射防止処理、防汚処理、帯電防止処理、耐候性処理および防眩処理の方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、反射低減塗料を塗布する方法、誘電体薄膜を蒸着する方法、帯電防止塗料を塗布する方法などが挙げられる。

20

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0048】

製造例で得られた積層樹脂の物性測定および実施例ならびに比較例で得られた合成樹脂積層体の評価は以下のように行った。

【0049】

<高温高湿環境下の反り試験>

樹脂積層体の試験片を10cm \times 6cm四方に切り出した。試験片を2点支持型のホルダーにセットして温度23 $^{\circ}$ C、相対湿度50%に設定した環境試験機に24時間以上投入して状態調整した後、反りを測定した。このときの値を処理前反り量の値とした。次に試験片をホルダーにセットして温度85 $^{\circ}$ C、相対湿度85%に設定した環境試験機の中に投入し、その状態で120時間保持した。さらに温度23 $^{\circ}$ C、相対湿度50%に設定した環境試験機の中にホルダーごと移動し、その状態で4時間保持後に再度反りを測定した。このときの値を処理後反り量の値とした。反りの測定には、電動ステージ具備の3次元形状測定機を使用し、取り出した試験片を上凸の状態に水平に静置し、1mm間隔でスキャンし、中央部の盛り上がり反りとして計測した。処理前後の反り量の差の絶対値、すなわち|(処理後反り量)-(処理前反り量)|を反り変化量として評価した。その際、反り変化量が700 μ mを超えると、肉眼でも反りが認識できるようになる場合があるため、下記の基準で反り試験の合否判定を行った。

30

40

(合格)：樹脂積層体の反り変化量 700 μ m

×(不合格)：上記の範囲以外

【0050】

<鉛筆引っかき硬度試験>

JIS K 5600-5-4に準拠し、表面に対して角度45度、荷重750gで熱可塑性樹脂(B)層表面に硬度の低い方から順番に鉛筆を押し付け、傷跡を生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を鉛筆硬度として評価した。鉛筆硬度は、ランクが低い順に、2B、B、HB、F、H、2H、3Hおよび4Hで示される。下記の基準で鉛筆引っかき硬度試験の合否判定を行い、以上を合格とした。

50

：熱可塑性樹脂（B）表面の鉛筆硬度が2H以上

：熱可塑性樹脂（B）表面の鉛筆硬度がH

×：熱可塑性樹脂（B）表面の鉛筆硬度がH未満

【0051】

<耐衝撃試験>

樹脂積層体の試験片を8cm×8cm四方に切り出して、試験片の熱可塑性樹脂（B）層を上面にして、両面を直径6cmの円の穴が開いた治具に支持した。円の中心に重さ40gの砲金製4mmR半球状の弾丸を10cmの高さから落とし、試験片が破断するまで10cmずつ高さを上げて試験した。そして、破断しない最大高さを耐衝撃性として評価した。下記の基準で耐衝撃性の合否の判定を行った。

（合格）：破断しない最大高さが60cm以上

×（不合格）：上記の範囲以外

【0052】

<全光線透過率測定>

反射・透過率計HR-100型（株式会社村上色彩技術研究所製）を用いて樹脂積層体の全光線透過率をJIS K7361-1に準じて測定し、下記の基準で全光線透過率試験の合否判定を行った。

（合格）：樹脂積層体の全光線透過率 75%

×（不合格）：上記の範囲以外

【0053】

<Haze測定>

反射・透過率計HR-100型（株式会社村上色彩技術研究所製）を用いて樹脂積層体のHazeをJIS K7136に準じて測定し、下記の基準でHaze試験の合否判定を行った。

（合格）：樹脂積層体のHaze 30%

×（不合格）：上記の範囲以外

【0054】

<各種材料例>

ポリカーボネート系樹脂（A）、共重合体（b）について、下記に示す材料を例示するが、これらに限定されるわけではない。

A-1：ポリカーボネート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製ユーピロンE-2000、重量平均分子量：34,000

b1-1：アクリル樹脂：旭化成ケミカルズ株式会社製アクリル樹脂 デルペット980N（スチレン：無水マレイン酸：MMAの質量比=16：8：76、重量平均分子量：133,000）

b1-2：アクリル樹脂：ダイセル・エポニック株式会社製アクリル樹脂 PLEXIGLAS hw55（スチレン：無水マレイン酸：MMAの質量比=15：9：76、重量平均分子量：141,000）

d1-1：アクリル樹脂：株式会社クラレ製メチルメタクリレート樹脂 パラペットHR-L（スチレン：無水マレイン酸：MMAの質量比=0：0：100、重量平均分子量：90,000）

【0055】

製造例1〔樹脂（B11）ペレットの製造〕

共重合体（b）としてのデルペット980N（b1-1）を100質量部に対して、リン系添加剤PEP-36（株式会社ADEKA製）0.05質量%、およびステアリン酸モノグリセリド（製品名：H-100、理研ビタミン株式会社製）0.2質量%、酸化防止剤2,6-ジ-ターシャリーブチル-クレゾール（製品名：K-NOX、共同薬品株式会社製）0.1質量%、紫外線吸収剤Tinuvin1600（BASFジャパン株式会社製）0.7質量%を加え、ブレンダーで20分混合後、スクリー径26mmの2軸押出機（東芝機械株式会社製、TEM-26SS、L/D 40）を用い、シリン

10

20

30

40

50

ダー温度 240 で溶融混練して、ストランド状に押出してペレタイザーでペレット化した。ペレットは安定して製造できた。

【0056】

製造例 2〔樹脂(B12)ペレットの製造〕

共重合体(b)としての PLEXIGLAS hw55(b1-2)を100質量部に対して、リン系添加剤 PEP-36 0.05質量%、およびステアリン酸モノグリセリド 0.2質量%、酸化防止剤 2,6-ジ-ターシャリーブチル-クレゾール 0.1質量%、紫外線吸収剤 Tinuvin 1600 0.7質量%を加え、製造例1と同様に混合、ペレット化を行った。ペレットは安定して製造できた。

【0057】

比較製造例 1〔樹脂(D11)ペレットの製造〕

パラペット HR-L(d1-1)を100質量部に対して、リン系添加剤 PEP-36 0.05質量%、およびステアリン酸モノグリセリド 0.2質量%、酸化防止剤 2,6-ジ-ターシャリーブチル-クレゾール 0.1質量%、紫外線吸収剤 Tinuvin 1600 0.7質量%を加え、製造例1と同様に混合、ペレット化を行った。ペレットは安定して製造できた。

【0058】

実施例 1

軸径 32mmの単軸押出機と、軸径 65mmの単軸押出機と、全押出機に連結されたフィードブロックと、フィードブロックに連結されたTダイとを有する多層押出機に各押出機と連結したマルチマニホールダイとを有する多層押出装置を用いて樹脂積層体を成形した。軸径 32mmの単軸押出機に製造例1で得た樹脂(B11)を連続的に導入し、シリンダー温度 240、吐出量を 2.1kg/hの条件で押し出した。また軸径 65mmの単軸押出機にポリカーボネート樹脂(A-1)(三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製、製品名:ユーピロンE-2000、重量平均分子量:34,000)を連続的に導入し、シリンダー温度 280、吐出量を 30.0kg/hで押し出した。全押出機に連結されたフィードブロックは2種2層の分配ピンを備え、温度 270にして(B11)と(A-1)を導入し積層した。その先に連結された温度 270のTダイでシート状に押し出し、上流側から温度 130、140、180とした3本の鏡面仕上げロールで鏡面を転写しながら冷却し、ライン速度 0.8m/minにし、(B11)と(A-1)の積層体(E11)を得た。得られた積層体(E11)の全体厚みは 1000μm、B11から成る層の厚みは中央付近で 60μmであり、(B)層と(A)層の総厚に対する熱可塑性樹脂(B)層の厚みの割合は 6.0%であった。積層体(E11)の高温高湿環境下の反り変化量は 283μmで合格であり、熱可塑性樹脂(B)の鉛筆硬度は 2Hで合格であり、破断しない最大高さは 100cmで合格であり、全光線透過率は 91.4%で合格であり、Hazeは 0.2%で合格であり、総合判定で合格であった。

【0059】

実施例 2

樹脂(B11)の吐出量を 3.5kg/h、ポリカーボネート樹脂(A-1)の吐出量を 28.6kg/h、ライン速度 0.8m/minとした以外は積層体(E11)と同様な成形条件で積層体(E12)を得た。積層体(E12)の全体厚みは 1000μm、B11から成る層の厚みは中央付近で 100μmであり、(B)層と(A)層の総厚に対する熱可塑性樹脂(B)層の厚みの割合は 10.0%であった。積層体(E12)の高温高湿環境下の反り変化量は 425μmで合格であり、熱可塑性樹脂(B)の鉛筆硬度は 2Hで合格であり、破断しない最大高さは 80cmで合格であり、全光線透過率は 91.4%で合格であり、Hazeは 0.2%で合格であり、総合判定で合格であった。

【0060】

実施例 3

樹脂(B11)の吐出量を 2.4kg/h、ポリカーボネート樹脂(A-1)の吐出量を 29.7kg/h、ライン速度 1.0m/minとした以外は積層体(E11)と同様

10

20

30

40

50

な成形条件で積層体 (E 1 3) を得た。積層体 (E 1 3) の全体厚みは 8 0 0 μm 、B 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 6 0 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 7 . 5 % であった。積層体 (E 1 3) の高温高湿環境下の反り変化量は 5 3 7 μm で合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 7 0 c m で合格であり、全光線透過率は 9 1 . 4 % で合格であり、H a z e は 0 . 1 % で合格であり、総合判定で合格であった。

【 0 0 6 1 】

実施例 4

樹脂 (B 1 1) の代わりに樹脂 (B 1 2) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして (B 1 2) と (A - 1) の積層体 (E 1 4) を得た。積層体 (E 1 4) の全体厚みは 1 0 0 0 μm 、B 1 2 から成る層の厚みは中央付近で 6 0 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 6 . 0 % であった。積層体 (E 1 4) の高温高湿環境下の反り変化量は 2 6 8 μm で合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 1 0 0 c m で合格であり、全光線透過率は 9 1 . 2 % で合格であり、H a z e は 0 . 3 % で合格であり、総合判定で合格であった。

【 0 0 6 2 】

実施例 5

樹脂 (B 1 1) の代わりに樹脂 (B 1 2) を使用した以外は、実施例 2 と同様にして (B 1 2) と (A - 1) の積層体 (E 1 5) を得た。積層体 (E 1 5) の全体厚みは 1 0 0 0 μm 、B 1 2 から成る層の厚みは中央付近で 1 0 0 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 1 0 . 0 % であった。積層体 (E 1 5) の高温高湿環境下の反り変化量は 3 9 7 μm で合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 8 0 c m で合格であり、全光線透過率は 9 1 . 2 % で合格であり、H a z e は 0 . 3 % で合格であり、総合判定で合格であった。

【 0 0 6 3 】

実施例 6

樹脂 (B 1 1) の代わりに樹脂 (B 1 2) を使用した以外は、実施例 3 と同様にして (B 1 2) と (A - 1) の積層体 (E 1 6) を得た。積層体 (E 1 6) の全体厚みは 8 0 0 μm 、B 1 2 から成る層の厚みは中央付近で 6 0 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 7 . 5 % であった。積層体 (E 1 6) の高温高湿環境下の反り変化量は 5 0 2 μm で合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 7 0 c m で合格であり、全光線透過率は 9 1 . 2 % で合格であり、H a z e は 0 . 2 % で合格であり、総合判定で合格であった。

【 0 0 6 4 】

実施例 7

樹脂 (B 1 1) の吐出量を 0 . 4 k g / h、ポリカーボネート樹脂 (A - 1) の吐出量を 3 1 . 7 k g / h、ライン速度 0 . 8 m / m i n とした以外は積層体 (E 1 1) と同様な成形条件で積層体 (E 1 7) を得た。積層体 (E 1 7) の全体厚みは 1 0 0 0 μm 、B 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 1 0 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 1 . 0 % であった。積層体 (E 1 7) の高温高湿環境下の反り変化量は 1 0 9 μm で合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は H で合格であり、破断しない最大高さは 1 3 0 c m で合格であり、全光線透過率は 9 1 . 4 % で合格であり、H a z e は 0 . 2 % で合格であり、総合判定で合格であった。

【 0 0 6 5 】

比較例 1

樹脂 (B 1 1) の代わりに樹脂 (D 1 1) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして (D 1 1) と (A - 1) の積層体 (F 1 1) を得た。積層体 (F 1 1) の全体厚みは 1 0 0 0 μm 、D 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 6 0 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 6 . 0 % であった。積層体 (F 1 1) の高温高湿環境下の反り変化量は 9 0 6 μm で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬

10

20

30

40

50

度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 100 cm で合格であり、全光線透過率は 91.6% で合格であり、H a z e は 0.1% で合格であり、総合判定で不合格であった。

【0066】

比較例 2

樹脂 (B 1 1) の代わりに樹脂 (D 1 1) を使用した以外は、実施例 2 と同様にして (D 1 1) と (A - 1) の積層体 (F 1 2) を得た。積層体 (F 1 2) の全体厚みは 1000 μm 、D 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 100 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 10.0% であった。積層体 (F 1 2) の高温高湿環境下の反り変化量は 1157 μm で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 80 cm で合格であり、全光線透過率は 91.6% で合格であり、H a z e は 0.1% で合格であり、総合判定で不合格であった。

10

【0067】

比較例 3

樹脂 (B 1 1) の代わりに樹脂 (D 1 1) を使用した以外は、実施例 3 と同様にして (D 1 1) と (A - 1) の積層体 (F 1 3) を得た。積層体 (F 1 3) の全体厚みは 800 μm 、D 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 60 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 7.5% であった。積層体 (F 1 3) の高温高湿環境下の反り変化量は 1491 μm で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 70 cm で不合格であり、全光線透過率は 91.6% で合格であり、H a z e は 0.1% で合格であり、総合判定で不合格であった。

20

【0068】

比較例 4

樹脂 (D 1 1) の吐出量を 3.8 kg/h、ポリカーボネート樹脂 (A - 1) の吐出量を 28.6 kg/h、ライン速度 1.6 m/min とした以外は積層体 (E 1 1) と同様な成形条件で積層体 (F 1 4) を得た。積層体 (F 1 4) の全体厚みは 500 μm 、D 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 60 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 12.0% であった。積層体 (F 1 4) の高温高湿環境下の反り変化量は 1959 μm で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 30 cm で不合格であり、全光線透過率は 91.6% で合格であり、H a z e は 0.1% で合格であり、総合判定で不合格であった。

30

【0069】

比較例 5

樹脂 (D 1 1) の代わりに樹脂 (B 1 1) を使用した以外は、比較例 4 と同様にして (B 1 1) と (A - 1) の積層体 (F 1 5) を得た。積層体 (F 1 5) の全体厚みは 500 μm 、B 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 60 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 12.0% であった。積層体 (F 1 5) の高温高湿環境下の反り変化量は 944 μm で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 30 cm で不合格であり、全光線透過率は 91.4% で合格であり、H a z e は 0.1% で合格であり、総合判定で不合格であった。

40

【0070】

比較例 6

樹脂 (D 1 1) の代わりに樹脂 (B 1 2) を使用した以外は、比較例 4 と同様にして (B 1 2) と (A - 1) の積層体 (F 1 6) を得た。積層体 (F 1 6) の全体厚みは 500 μm 、B 1 2 から成る層の厚みは中央付近で 60 μm であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 12.0% であった。積層体 (F 1 6) の高温高湿環境下の反り変化量は 875 μm で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬

50

度は 2 H で合格であり、破断しない最大高さは 30 cm で不合格であり、全光線透過率は 91.2% で合格であり、H a z e は 0.2% で合格であり、総合判定で不合格であった。

【0071】

比較例 7

樹脂 (B 1 1) の吐出量を 10.5 kg/h、ポリカーボネート樹脂 (A - 1) の吐出量を 21.6 kg/h、ライン速度 0.8 m/min とした以外は積層体 (E 1 1) と同様な成形条件で積層体 (F 1 7) を得た。積層体 (F 1 7) の全体厚みは 1000 μ m、B 1 1 から成る層の厚みは中央付近で 300 μ m であり、(B) 層と (A) 層の総厚に対する熱可塑性樹脂 (B) 層の厚みの割合は 30.0% であった。積層体 (F 1 7) の高温高湿環境下の反り変化量は 1528 μ m で不合格であり、熱可塑性樹脂 (B) の鉛筆硬度は 3 H で合格であり、破断しない最大高さは 50 cm で不合格であり、全光線透過率は 91.4% で合格であり、H a z e は 0.2% で合格であり、総合判定で不合格であった。

10

【0072】

実施例および比較例で得られた結果を表 2 に示す。

【表 2】

表2

例	積層体	層構成	厚み B/A [μm]	ポリカーボネート系 樹脂(A)層と熱可塑 性樹脂(B)層の総 厚に対する熱可塑 性樹脂(B)層の厚 みの割合 [%]		高温高湿環境下 の反り		鉛筆硬度		耐衝撃性		全光線 透過率 の合否	Haze [%]	Haze の合否	総合判断
				反り 変化量 [μm]	反り 変化量 の合否	熱可塑性樹 脂(B)表面 の鉛筆硬度	鉛筆硬度 の合否	破断しな い最大高 さ [cm]	耐衝撃性 の合否						
実施例1	E11	B11/A-1	60/940	6.0	283	○	2H	○	100	○	91.4	○	0.2	○	合格
実施例2	E12	B11/A-1	100/900	10.0	425	○	2H	○	80	○	91.4	○	0.2	○	合格
実施例3	E13	B11/A-1	60/740	7.5	537	○	2H	○	70	○	91.4	○	0.1	○	合格
実施例4	E14	B12/A-1	60/940	6.0	268	○	2H	○	100	○	91.2	○	0.3	○	合格
実施例5	E15	B12/A-1	100/900	10.0	397	○	2H	○	80	○	91.2	○	0.3	○	合格
実施例6	E16	B12/A-1	60/740	7.5	502	○	2H	○	70	○	91.2	○	0.2	○	合格
実施例7	E17	B11/A-1	10/990	1.0	109	○	H	△	130	○	91.4	○	0.2	○	合格
比較例1	F11	D11/A-1	60/940	6.0	906	×	2H	○	100	○	91.6	○	0.1	○	不合格
比較例2	F12	D11/A-1	100/900	10.0	1157	×	2H	○	80	○	91.6	○	0.1	○	不合格
比較例3	F13	D11/A-1	60/740	7.5	1491	×	2H	○	70	○	91.6	○	0.1	○	不合格
比較例4	F14	D11/A-1	60/440	12.0	1959	×	2H	○	30	×	91.6	○	0.1	○	不合格
比較例5	F15	B11/A-1	60/440	12.0	944	×	2H	○	30	×	91.4	○	0.1	○	不合格
比較例6	F16	B12/A-1	60/440	12.0	875	×	2H	○	30	×	91.2	○	0.2	○	不合格
比較例7	F17	B11/A-1	300/700	30.0	1528	×	3H	○	50	×	91.4	○	0.2	○	不合格

以上のように、本発明による樹脂積層体はポリカーボネート系樹脂層に熱可塑性樹脂層が積層された樹脂積層体である。そして、この熱可塑性樹脂層が所定の組成比の芳香族ビニル単量体単位、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位およびアクリル化合物単量体単位を含む共重合体であり、所定の総厚に対する熱可塑性樹脂層の厚みの割合、且つ、ポリカーボネート系樹脂層と熱可塑性樹脂層の総厚が所定の厚さ以上であることで、本発明による樹脂積層体は高温高湿下に曝されても耐反り変形性に優れるという特徴を有する。

【0074】

例えば、所定の組成比の芳香族ビニル単量体単位、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位およびアクリル化合物単量体単位の共重合体（b1-1またはb1-2）を熱可塑性樹脂に用いた積層体（実施例1～7）は、アクリル化合物単量体単位のみからなる熱可塑性樹脂（d1-1）を用いた積層体（比較例1～3）より高温高湿環境下の反り変化量を抑制している。

10

しかし、所定の組成比の芳香族ビニル単量体単位、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位およびアクリル化合物単量体単位の共重合体を熱可塑性樹脂に用いた積層体であっても、ポリカーボネート系樹脂層と熱可塑性樹脂層の総厚が薄い積層体（比較例5～6）や総厚に対する熱可塑性樹脂層の厚みの割合が高い積層体（比較例7）は高温高湿環境下の反り変化量の抑制ができていない。

このように本発明による積層体は、従来のアクリル樹脂とポリカーボネートの積層体の高温高湿環境下の反り変化量を抑制することができる。

【0075】

20

以上のように、高温高湿環境下の反り変化量を抑制する本発明による樹脂積層体は、透明基材材料や透明保護材料などとして好適に用いられ、特にタッチパネル前面保護板、OA機器用または携帯電子機器用の前面板として好適に用いられることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平林 正樹

大阪府豊中市神州町2番12号 MGCフィルシート株式会社 大阪工場内

Fターム(参考) 4F100 AK11B AK11J AK12C AK12J AK24B AK24J AK25B AK26J AK45A AL01B

AR00C AR00D BA02 BA03 BA04 BA05 CA07A CA07B EH20 GB41

JA07A JA07B JB16B JG03D JK10 JK12C JL06D JL09D JN01 YY00

YY00A YY00B

4J100 AB02Q AB03Q AK31R AK32R AL03P AL04P CA05 DA01 JA43