

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/125976 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08F 30/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052675
- (22) 国際出願日: 2014年2月5日(05.02.2014)
- (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 2013-024811 2013年2月12日(12.02.2013) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北村 健一(KITAMURA Ken'ichi); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 岩下 新一(IWASHITA Shin-ichi); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 佐藤 恵(SATO Megumi); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 後

藤 禎寿(GOTO Yoshihisa); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 山田 裕明(YAMADA Hiroaki); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 熊田 直剛(KUMATA Naotaka); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 磯崎 正義(ISOZAKI Masayoshi); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 林 敬一(HAYASHI Keiichi); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP).

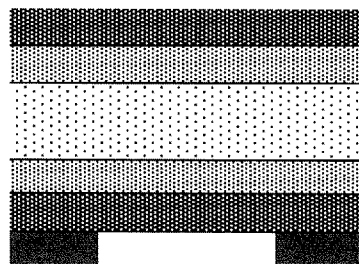
(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K西新橋ビル5階 Tokyo (JP).

(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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: RESIN LAMINATE

(54) 発明の名称: 樹脂積層体



- 1 硬質樹脂層
- 2 バインダー
- 3 熱可塑性樹脂層
- 2 バインダー
- 1 硬質樹脂層
- 4 印刷層

- 1 Hard resin layer
- 2 Binder
- 3 Thermoplastic resin layer
- 4 Print layer

(57) Abstract: Provided is a resin laminate which has high surface hardness, while having high transparency. A resin laminate which comprises: a hard resin layer which is formed from a curable resin composition containing, as an essential component, a polyfunctional (meth)acrylic monomer, and which has a three-dimensional crosslinked structure, while having a thickness of from 25 μm to 250 μm (inclusive); and a base layer which is composed of one or more layers that are formed of a thermoplastic resin. This resin laminate is characterized in that: the hard resin layer has a tensile modulus of 2,000-4,000 MPa and a total light transmittance of 90% or more by itself; the number of moles of the (meth)acryl groups of the curable resin composition per 100 g of the solid content is 0.6-0.9; and the laminate has a pencil hardness of 6H or more.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/125976 A1



PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高い表面硬度を有していると共に、高透明性を有する樹脂積層体を提供する。多官能（メタ）アクリル単量体を必須成分とする硬化型樹脂組成物から形成され、三次元架橋構造を有して $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する硬質樹脂層と、熱可塑性樹脂の単層または 2 以上の複数層からなる基材層とを有する樹脂積層体であって、前記硬質樹脂層は、単独での引っ張り弾性率が $2,000\sim 4,000$ メガパスカルであると共に、全光線透過率が 90% 以上であり、また、硬化性樹脂組成物の固形分 100 g あたりの（メタ）アクリル基のモル数が $0.6\sim 0.9$ であり、積層体の鉛筆硬度が 6 H 以上であることを特徴とする樹脂積層体である。

明 細 書

発明の名称：樹脂積層体

技術分野

[0001] 本発明は、優れた表面硬度、透明性、及び成形加工性を有する樹脂積層体に関し、特に透明多層シートとしてディスプレイ面板に好適な樹脂積層体に関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラや携帯電話等の電子機器においては、液晶ディスプレイ等の基板として、又は液晶ディスプレイ等の表面をキズや汚れ等から守るための保護板等として、アクリルやポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂で作られた積層体が用いられている。これらの積層体を形成する樹脂は、光学特性に優れ且つガラスに比べ割れにくいという特性を有していることから、近年、従来はガラスが使用されていた分野にも広く使用されるようになってきている。しかしながら、アクリルやポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂はガラスに比べて表面硬度、耐摩耗性、耐擦傷性に劣り、傷つきやすいという欠点がある。

[0003] この欠点を解消するため、従来から樹脂積層体の表面改質に関する検討がなされてきた。例えば、熱硬化型樹脂や、紫外線硬化型の樹脂を基材表面にコーティングすることが広く実施されている。これらのコーティングが施された樹脂積層体においては、耐摩耗性、耐擦傷性においてはある程度の改善がみられるものの、表面硬度に関しては不十分であり、ガラスに比べ鉛筆硬度などの表面硬度が低く、実用上大きな問題がある。

[0004] 透明プラスチック材料について表面硬度をさらに向上するためのコーティングの技術としては、例えば、ハードコート層に高硬度のフィラーを混入することで、表面硬度を向上させる試みがなされている（特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。また、類似の方法として、ハードコート層の膜厚を大きめにし、発生する応力を緩和するために無機及び／又は有機架橋粒子

を混入したり、該粒子の表面に官能基を導入して、ハードコート層の樹脂と部分的に架橋させる、いわゆる有機無機ハイブリッドの手法が検討されている（特許文献4、特許文献5参照）。さらには、ハードコート層を多層化し、コート全体の厚さを大きくすることで、より高い表面硬度を得ようとする試みがなされている（特許文献6参照）。

[0005] しかしながら、これらの方法の具体例として示されたものは、基材としてポリカーボネート樹脂よりも元々鉛筆硬度が高いポリエチレンテレフタレートフィルムやセルローストリアセートフィルムを用いて鉛筆硬度を4 Hから6 Hまで達成し、その効果を実証してはいるものの、薄いハードコート層だけでは鉛筆硬度を達成することができないために硬い下地層や無機材料の補助的機能が必須である。そのため、これらの下地層や無機材料は透明性を阻害する要因となり、液晶ディスプレイのような表示装置用としては不適である。

[0006] また、鉛筆硬度が低い樹脂であるポリカーボネート樹脂を用いて2官能ウレタンアクリレート、多官能オリゴマー、多官能モノマー、単官能モノマーを含有し特定の官能基数をもった紫外線硬化型樹脂よりなる塗膜を、特定の膜厚でポリカーボネート樹脂基材上に2層に形成する試みがなされているが、この技術において鉛筆硬度は最大で4 Hであり十分ではない（特許文献7参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2002-107503号公報
特許文献2：特開2002-060526号公報
特許文献3：WO2010/035764号パンフレット
特許文献4：特開2000-112379号公報
特許文献5：特開2000-103887号公報
特許文献6：特開2000-052472号公報
特許文献7：特許第4626463号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記従来技術の問題を鑑みてなされたものであり、高い表面硬度を有していると共に、高透明性を有する樹脂積層体を提供するものである。

課題を解決するための手段

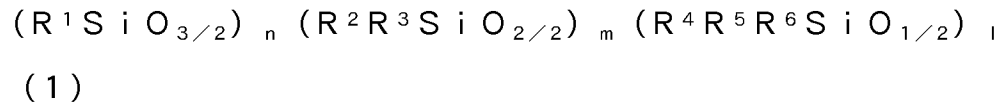
[0009] 本発明者らは、表面硬度に優れながらも、高い透明性を有する樹脂積層体を得るために鋭意検討した結果、所定の硬化性樹脂組成物からなる硬質樹脂層と熱可塑性樹脂からなる基材層とを備えた樹脂積層体とすることで、これらを同時に達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、多官能（メタ）アクリル単量体を必須成分とする硬化型樹脂組成物から形成され、三次元架橋構造を有して $25\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する硬質樹脂層と、熱可塑性樹脂の単層または2以上の複数層からなる基材層とを有する樹脂積層体であって、前記硬質樹脂層は、単独での引っ張り弾性率が $2,000\sim 4,000$ メガパスカルであると共に、全光線透過率が90%以上であり、また、硬化性樹脂組成物の固形分 100g あたりの（メタ）アクリル基のモル数が $0.6\sim 0.9$ であり、積層体の鉛筆硬度が6H以上であることを特徴とする樹脂積層体である。

[0011] 本発明において、好ましくは、硬質樹脂層と基材層とが、接着層を介して積層されているのがよい。この接着層については、粘着性接着剤、感圧性接着剤、光硬化性接着剤、熱硬化性接着剤、及びホットメルト接着剤からなる群から選ばれたいずれか1種又は2種以上であるのが好適である。また、硬質樹脂層と熱可塑性樹脂層とが、易接着層を介して積層されているようにしてもよい。更に、本発明においては、硬質樹脂層が、表裏両面に備えられているようにしてもよい。

[0012] また、本発明においては、硬質樹脂層を形成する硬化型樹脂組成物に含まれた多官能（メタ）アクリル単量体が、かご型シルセスキオキサン構造を有するものであるのが好ましい。より好ましくは、かご型シルセスキオキサン

構造を有する多官能（メタ）アクリル単量体が、下記式（１）



（式中 $R^1 \sim R^6$ は炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、ビニル基、又はオキシラン環を有する基であり、それぞれ同一の基であっても異なった基を含んでもよいが、式中に少なくとも２個の（メタ）アクリル基を有し、また、 n 、 m 、 l は平均値であって、 n は６～１４の数であり、 m は０～４の数であり、 l は０～４の数を示し、かつ $m \leq l$ を満たす）で表されるものであるのがよい。

発明の効果

[0013] 本発明の樹脂積層体は、透明性を維持したまま高い表面硬度を有することができる。しかも、衝撃や曲げに対して十分な耐性を有する樹脂積層体とすることができるため、成形や切削、打ち抜き等の加工性優れ、ディスプレイ面版やデザイン性にすぐれた筐体等として使用することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図１]本発明の第１態様発明の積層体を模式的に示した説明図である。

[図２]本発明の第２態様発明の積層体を模式的に示した説明図である。

[図３]本発明の第３態様発明の積層体を模式的に示した説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0016] <硬質樹脂層>

本発明の樹脂積層体における硬質樹脂層を形成する硬化型樹脂組成物は、分子内にエチレン性不飽和結合を２個以上有する（メタ）アクリレートを含むものであることが好ましく、特に制限はない。すなわち、上記多官能（メタ）アクリレートとしては、二官能（メタ）アクリレート又は三官能以上の（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0017] 二官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（

メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオール (メタ) アクリレート、長鎖脂肪族ジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、プロピレンジ (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレートテトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (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、ポリプロピレンジ (メタ) アクリレート、トリグリセロールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、アクリル化イソシアヌレート、ビス (アクリロキシネオペンチルグリコール) アジペート、ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、テトラブROMOビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール S ジ (メタ) アクリレート、ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、フタル酸ジ (メタ) アクリレート、リン酸ジ (メタ) アクリレート、亜鉛ジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

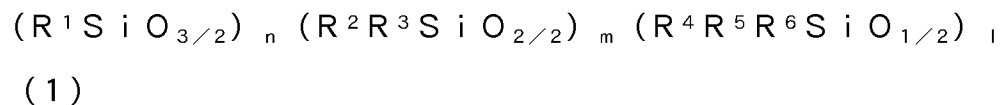
[0018] また、三官能以上の (メタ) アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、グリセロールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、リン酸トリ (メタ) アクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、アル

キル変性ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カルボン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ウレタントリ（メタ）アクリレート、エステルトリ（メタ）アクリレート、ウレタンヘキサ（メタ）アクリレート、エステルヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0019] これらの多官能性（メタ）アクリレートは１種を単独で用いても良いし、２種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0020] また、硬化型樹脂組成物については、多官能（メタ）アクリル単量体として、硬化性かご型シルセスキオキサン構造を有する化合物が含まれることが好ましい。

[0021] さらに、上記硬化性かご型シルセスキオキサン構造を有する化合物は下記一般式（１）で表されるかご型シルセスキオキサン樹脂を含有させるのがより好ましい。



（式中 $R^1 \sim R^6$ は炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、ビニル基、オキシラン環を有する基であり、それぞれ同一の基であっても異なった基を含んでもよいが式中に少なくとも２個の（メタ）アクリル基を有し、 n 、 m 、 l は平均値であって、 n は６～１４の数であり、 m は０～４の数であり、 l は０～４の数を示し、かつ $m \leq l$ を満たす）

[0022] 上記かご型シルセスキオキサン樹脂は、かごを構成するケイ素原子全てに（メタ）アクリル基を有する有機官能基又は（メタ）アクリロイルオキシアルキル基からなる反応性官能基を有して、分子量分布及び分子構造の制御された籠型シルセスキオキサン樹脂であるのが好ましいが、一部がアルキル基

、フェニル基等に置き換わっていても差し支えなく、また、完全に閉じた多面体構造ではなく、一部が開裂したような構造であってもよい。一部が開裂した構造の場合、連結されるシリコン鎖に（メタ）アクリル基を有していてもよい。

[0023] 本発明で使用される硬化型樹脂組成物からなる硬質樹脂層は、硬化性樹脂組成物の固形分 100 g あたりの（メタ）アクリル基のモル数が 0.6～0.9 の範囲であるものを用いて得られる必要があり、厚みは 25 μm 以上 250 μm 以下であることが必要である。100 g あたりの（メタ）アクリル基のモル数が 0.6 より少ないと十分な鉛筆硬度が得られず、0.9 より多いと耐衝撃性が低下し、切削、打ち抜きなどの機械的加工が困難になる。また、厚みが 25 μm 未満では十分な鉛筆硬度が得られず、厚みが 250 μm を超えると全光線透過率が低下し、ディスプレイ等に必要な透明性が得られないという問題がある。

[0024] 硬化性樹脂組成物の固形分 100 g あたりの（メタ）アクリル基のモル数は以下の式で算出される。

$$（100 \text{ g あたりの（メタ）アクリル基のモル数}） = （100 / \text{分子量}） \times 1 \text{ 分子中の（メタ）アクリル基の数}$$

なお、硬化型樹脂組成物として複数種の多官能（メタ）アクリル単量体を用いた場合は、配合割合に応じて算出した平均の（メタ）アクリル基のモル数を用い、シリカ等の充填剤を配合した場合はその重量も含めた上で（メタ）アクリル基のモル数の平均値を算出する。

[0025] 硬質樹脂層を形成する硬化型樹脂組成物は、固形分 100 g あたりの（メタ）アクリル基のモル数が 0.6～0.9 の範囲から逸脱しない範囲で単官能性（メタ）アクリレートと組み合わせることができる。ただし、単官能（メタ）アクリレートを一定量以上配合すると、表面硬度が低下する傾向となるため、粘度調整等の目的で配合する場合も最低限にとどめることが望ましく、硬化型樹脂組成物に対して 30 重量%以下であることが好ましい。

[0026] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エ

チルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*s*-*sec*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ウンデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、ヘプタデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ノナデシルアクリレート、エイコデシルアクリレート、*n*-ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアルキルアクリレート類、アクリロイルモルホリン、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピルアクリレート、1,4-ブタンジオールモノアクリレート、2-ヒドロキシアルキルアクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート、1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、ネオペンチルグリコールモノアクリレート、上記の水酸基含有アクリル酸エステル系化合物に ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を付加させたもの、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート等のグリシジル基含有化合物とアクリル酸との付加反応により得られる化合物、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、(2-エチル-2-メチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリレート、(2-イソブチル-2-メチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリ

レート等が挙げられる。

[0027] 本発明で使用される硬化型樹脂組成物はこれをラジカル共重合することにより、(メタ)アクリル樹脂共重合体を得ることができる。(メタ)アクリル樹脂共重合体の物性を改良するため又はラジカル共重合を促進するためなどの目的で、本発明の硬化型樹脂組成物に種々の添加剤を配合することができる。反応を促進する添加剤として熱重合開始剤、熱重合促進剤、光重合開始剤、光開始助剤、鋭感剤等を例示することができる。光重合開始剤又は熱重合開始剤を配合する場合、その添加量は硬化型樹脂組成物の合計100重量部に対して、0.1～5重量部の範囲とすることがよく、0.1～3重量部の範囲とすることが更に好ましい。この添加量が0.1重量部に満たないと硬化が不十分となり、得られる硬質樹脂層の強度、剛性が低くなり、一方、5重量部を超えると硬質樹脂層の着色等の問題が生じるおそれがある。

[0028] 硬化型樹脂組成物を光硬化性組成物とする場合に用いられる光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサンソン系、アシルホスフィンオキサイド系等の化合物を好適に使用することができる。より具体的には、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォ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、1,2-オクタジオン,1-[4-(フェニルチオ)-,2-(0-ベンゾイルオキシム)],エタノン,1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(0-アセチルオキシム)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-ベンジル

ー２－ジメチルアミノー１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１－オン、ビス－２，６－ジメトキシベンゾイル－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ベンゾフェノン、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、１－クロロ－４－プロポキシチオキサントンを例示することができ、これらは一種単独で用いるほか、二種以上を併用することができる。

[0029] 本発明で使用される硬化型樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤を配合して加熱又は光照射によって硬化させることで平面や曲面など任意の形状で硬質樹脂層を製造することができる。加熱によって任意の形状の硬質樹脂層を製造する場合、その成形温度は、熱重合開始剤と促進剤の選択により、室温から２００℃前後までの広い範囲から選択することができる。この場合、金型内やスチールベルト上で重合硬化させることで所望の形状の硬質樹脂層を得ることができる。

[0030] また、光照射によって硬質樹脂層を製造する場合、波長１０～４００nmの紫外線や波長４００～７００nmの可視光線を照射することで得ることができる。用いる光の波長は特に制限されるものではないが、特に波長２００～４００nmの近紫外線が好適に用いられる。紫外線発生源として用いられるランプとしては、低圧水銀ランプ（出力：０．４～４Ｗ／ｃｍ）、高圧水銀ランプ（４０～１６０Ｗ／ｃｍ）、超高圧水銀ランプ（１７３～４３５Ｗ／ｃｍ）、メタルハイドランプ（８０～１６０Ｗ／ｃｍ）、パルスキセノンランプ（８０～１２０Ｗ／ｃｍ）、無電極放電ランプ（８０～１２０Ｗ／ｃｍ）等を例示することができる。これらの紫外線ランプは、各々その分光分布に特徴があるため、使用する光開始剤の種類に応じて選定される。

[0031] 光照射によって本発明で使用される任意の形状の硬質樹脂層を得る方法としては、例えば任意のキャビティ形状を有し、石英ガラス等の透明素材で構成された金型内に硬化性樹脂組成物を注入し、上記の紫外線ランプで紫外線を照射して重合硬化を行い、金型から脱型させることで所望の形状の硬質樹脂層を製造する方法や、金型を用いない場合には、例えば移動するスチール

ベルト上にドクターブレードやロール状のコーターを用いて本発明の硬化型樹脂組成物を塗布し、上記の紫外線ランプで重合硬化させることで、シート状の硬質樹脂層を製造する方法等を例示することができる。

[0032] <基材層>

本発明に使用される熱可塑性樹脂層（基材層）としては、透明性に優れることが望ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリイミド（PI）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、含ノルボルネン樹脂、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド等の各種樹脂フィルムを好適に使用することができる。これらのフィルムは無延伸のものも、延伸加工を施したものも使用可能であるが、これらのうち耐熱性、透明性、耐候性、耐溶剤性、耐衝撃性、加工性、コストの観点から、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）が特に好ましい。

[0033] 基材層は、本発明の樹脂積層体に剛性を付与し、衝撃や曲げに対して十分な耐性を与える。例えば、本発明における硬質樹脂層が、かご型シルセスキオキサン構造を有する多官能（メタ）アクリル単量体を含んだ硬化型樹脂組成物から形成されると、好適には鉛筆硬度が6H以上の高い表面硬度を備えることができるが、透明性を確保するために厚みを250 μ m以下にすると、耐衝撃性が不十分になってしまう。そのため本発明においては、基材層によって衝撃や曲げ等に対する十分な耐性を備えるようにする。この基材層については、その総厚みが0.5～2000 μ m、好ましくは10～1000 μ mであるのがよい。厚みが0.5 μ m未満では十分な剛性が得られず、反対に2000 μ mを超えると成形や切削、打ち抜き等の加工が困難となる。

[0034] <接着層>

本発明に係る樹脂積層体は、硬質樹脂層と基材層とをフィルム、シート状

いずれかのバインダー層（接着層）により積層することができる。

[0035] バインダー層としては、その厚みが、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では十分な接着効果を得ることが難しく、 $30 \mu\text{m}$ 以上では積層体の鉛筆硬度が十分得られなくなるおそれがある。

[0036] また、接着層としてのバインダー層を構成するものとしては、粘着性接着剤、感圧性接着剤、光硬化性接着剤、熱硬化性接着剤及びホットメルト接着剤を用いることもできる。このようなものとしてアクリル接着剤、ウレタン接着剤、エポキシ接着剤ポリエステル接着剤、ポリビニルアルコール接着剤、ポリオレフィン接着剤、変性ポリオレフィン接着剤、ポリビニルアルキルエーテル接着剤、ゴム接着剤、塩化ビニル・酢酸ビニル接着剤、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS共重合体）接着剤、その水素添加物（SEBS共重合体）接着剤、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・スチレン共重合体などのエチレン接着剤、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体などのアクリル酸エステル接着剤、などを挙げられるが、接着性、透明性、加工性が良好であれば特に限定されるものではない。

[0037] <易接着層>

また、バインダー層を構成する別のものとしては、易接着層が挙げられる。易接着層は難接着性である樹脂層の表面に化学的易接着能もしくは物理的易接着能を施す処理がされた層である。化学的易接着能とは、基材層上に官能基を有する樹脂の薄膜層を形成し、硬質樹脂層と化学的結合を形成することで密着力を得るものであり、物理的易接着能とは、基材上に凹凸を有する樹脂薄膜層又は無機薄膜層を形成することで、アンカー効果により硬質樹脂層との密着力を得るものである。化学的易接着能を有する材料としては、多官能（メタ）アクリレート類、エポキシ類、チオール基含有化合物等が挙げられ、物理的易接着能を有する材料としては、 SiO_2 、 SiN 、 SiC 等の

蒸着膜等が挙げられる。

[0038] ここで、図 1 には、本発明における樹脂積層体の第 1 の態様が示されている。図 1 に示した樹脂積層体は、熱可塑性樹脂層（基材層）3 の両面にバインダー層 2 を挟み、その上下両面に硬質樹脂層 1 が積層されている。また、この第 1 の形態に係る樹脂積層体では、片側の硬質樹脂層 1 に印刷層 4 が形成された構造を有している。ここで、バインダー層 2 は、硬質樹脂層 1 と熱可塑性樹脂層 3 とを一体化せしめるための接着層として機能している。このように、本発明に係る樹脂積層体の下面に印刷層 4 を形成することにより模様、文字等を構成することができる。印刷層 4 の印刷柄としては任意に選択することができ、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、全面ベタ、メタリック等の絵柄が挙げられる。なお、ここにおけるバインダー層 2 は前記接着層又は易接着層のいずれであってもよい。

[0039] 印刷層 4 には硬質樹脂層や熱可塑性樹脂層（基材層）との相性がよい樹脂成分が配合されていることが好ましく、例えば、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体等のポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキッド樹脂及び塩素化ポリオレフィン樹脂が挙げられる。このような樹脂成分を配合することで、印刷の剥離や脱落を抑制することができる。

[0040] また、印刷層 4 の形成に際しては、適切な色の顔料又は染料を含有する着色剤を用いることができる。

[0041] 印刷層 4 の形成方法としては、例えば、オフセット印刷法、グラビア輪転印刷法、スクリーン印刷法等の印刷法、ロールコート法、スプレーコート法等のコート法及びフレキソグラフ印刷法が挙げられる。

[0042] 印刷層 4 の厚さとしては、樹脂積層体において所望の表面外観が得られるように適宜厚さを選択すれば良く、通常、0.5～30 μm 程度である。

[0043] また、本発明の樹脂積層体は、第 2、第 3 の実施態様として図 2、図 3 に示す構造を例示することができる。

[0044] 図2に示される第2の実施態様においては、熱可塑性樹脂3bの上面に印刷層4を形成し、その印刷層4側上部と印刷層4が形成されていない側にそれぞれ感圧性接着剤層5を挟み、印刷層4側に硬質樹脂層1を、また、熱印刷層4が形成されていない側に熱可塑性樹脂層3を形成する。

[0045] 図2において、使用される熱可塑性樹脂3bとしては、透明性である限り特に限定されないがポリメチルメタクリレート（PMMA）が好ましい。

[0046] 図3に示される第3の実施態様においては、熱可塑性樹脂3の上面にバインダーを介して硬質樹脂層1を形成し、また、熱可塑性樹脂3の下面に印刷層4を形成し、その下部と印刷層4が形成されていない熱可塑性樹脂層3上面に感圧性接着剤層4を挟み熱可塑性樹脂3を形成する。

[0047] 図2及び図3の実施態様において用いた感圧性接着剤層5は公知の感圧性接着剤を用いることができる。具体的には、例えば、天然ゴム系樹脂、合成ゴム系樹脂、シリコン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂等の粘着剤を用いることができる。

[0048] 上記接着剤は必要な光透過性、粘着性、耐候性を得ることができればこれに限定されるものではない。

また、層構成によっては、色素の劣化を防止するために、紫外線を吸収する効果のあるUV吸収剤（ベンゾトリアゾールなど）を粘着剤に含めることが望ましい。

[0049] 感圧性接着剤層5としては、その平均厚みが、0.01～30μm、好ましくは0.1～10μmである。0.01μm未満では十分な接着強度を得ることができず、また印刷層の凹凸を吸収して平坦化する効果も低下する。また、30μm以上では積層体の鉛筆硬度が十分得られなくなる。

[0050] 本発明の実施態様図1、3においては、樹脂積層体の状態で熱成形により三次元的形状を付与することができる。図1、3における熱可塑性樹脂層3は熱により成形可能であり、硬質樹脂層1は十分な柔軟性を有するため熱可塑性樹脂層の形状に追従してバインダー層2を介して一体成型品とすることができる。熱形成としては真空成形、圧空成形、プレス成形等が挙げられる。

[0051] また、本発明の実施態様図2に示す樹脂積層体のような層構成とする場合、あらかじめ別々に所定の形状に成形したAパーツ、Bパーツを感圧成接着層5を介して貼り合わせてもよいし、また、Bパーツを構成する熱可塑性樹脂層3を所望の形状の金型内にAパーツを装填したうえで、射出成型によって注入することで形成してもよい。

[0052] なお、実施態様図1～3にはそれぞれ印刷層4が形成されているが、印刷層4は省略することもできるし、また、積層体製造プロセスに合わせて任意の層間に任意の印刷方法で形成すればよい。

[0053] 射出成形する熱可塑性樹脂は、透明性を有するものが望ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、芳香族ポリアミド等を好適に使用することができるが、耐熱性、透明性、耐候性、耐溶剤性、剛度、コストの観点から、ポリエチレンテレフタレートやポリメチルメタクリレートもしくはポリカーボネートを用いることが好ましく、耐衝撃性の観点から、ポリカーボネートが特に好ましい。

実施例

[0054] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明で用いた評価方法及び記号は以下のとおりである。

[0055] 1) 鉛筆硬度：JIS K 5600に準じて測定した。
2) 全光線透過率：JIS K 7361-1に準じて測定した。
3) 膜厚：(株)ミットヨ製ID-SXを用いて測定した。
4) 引張り弾性率：JIS 7127に準じて測定した。
5) 加工性：ルーター加工機（メガロテクニカ社製）にルーター刃（内山刃物製、刃径2mm、直刃）を取り付け、実施例で得られた樹脂積層体を回転数20,000rpm、送り速度900mm/分の加工条件で切削加工を行い、切断面の顕微鏡観察を行い切断面に欠け（チッピング）が観察されたものを×

観察されなかったものを○とした。

[0056] [実施例 1]

(硬質樹脂層の作成)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：85重量部、PMMA：15重量部を110℃に加熱混練し、その後、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン：2.5重量部を混合して硬化性樹脂組成物を得た。

次に、ロールコーターを用いて、厚さ0.15mmになるように剥離処理されたPET上に硬化性樹脂組成物をキャスト（流延）し、別の剥離処理されたPETをキャストされた硬化性樹脂組成物にラミネートしたのち30W/cmの高圧水銀ランプを用い、4000mJ/cm²の積算露光量で硬化させ、剥離処理されたPETをすべて剥離除去することで所定の厚みとしたシート状の硬質樹脂層を得た。得られた硬質樹脂層について引っ張り弾性率及び全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

[0057] (樹脂積層体の作成)

ポリカーボネート（帝人社製PC-1151、200mm×200mm×厚さ0.5mm）にカチオン系光硬化性接着剤（協立化学産業社製）を5μmの厚みになるように塗布流延した後、上記で得られた硬質樹脂層をポリカーボネートの片面側全面に貼り合せ、圧着したのち、メタルハライドランプにて紫外線を500mJ/cm²の割合で両面から照射し樹脂積層体を得た。得られた樹脂積層体について鉛筆硬度及び加工性を評価した。結果を表1に示す。

[0058] [合成例]

攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた反応容器に、溶媒として2-プロパノール（IPA）400mlと塩基性触媒として5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH水溶液）を装入した。滴下ロートにIPA150mlと3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（MTMS：東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製SZ-6030）126.

9 g を入れ、反応容器を攪拌しながら、室温でMTMSのIPA溶液を30分かけて滴下した。MTMS滴下終了後、加熱することなく2時間攪拌した。2時間攪拌後溶媒を減圧下で溶媒を除去し、トルエン500 mlで溶解した。反応溶液を飽和食塩水で中性になるまで水洗した後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。無水硫酸マグネシウムをろ別し、濃縮することでメタクリロイル基を全てのケイ素原子上に有した籠型シルセスキオキサン化合物を86 g得た。このシルセスキオキサンは種々の有機溶剤に可溶な無色の粘性液体であった。

[0059] [実施例2]

上記合成例で得たメタクリロイル基を全てのケイ素原子上に有した籠型シルセスキオキサン化合物：23重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：39重量部、ジシクロペンタニルジアクリレート：32重量部、ウレタンアクリレートオリゴマー1：6重量部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン：2.5重量部を混合し、透明な硬化性樹脂組成物を得た。

次に、実施例1と同様にして硬質樹脂層を得たのち、実施例1と同様にして樹脂積層体を作成し評価を行った。結果を表1に示す。

[0060] [実施例3～9及び比較例1～4]

硬化性樹脂組成物の配合組成を表1に示す重量割合とした他は、実施例1と同様にして硬質樹脂層及び樹脂積層体を得た。得られた成形体の評価結果を併せて表1に示す。

[0061] 表中の略号は次のとおり。

A：合成例1で得られた化合物

B：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）製KAYARAD DPHA）

C：トリメチロールプロパントリメタクリレート（共栄社化学（株）製ライトエステルTMP）

D：ペンタエリスリトールトリアクリレート（共栄社化学（株）製ライトア

クリレートPE-3A)

E : カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート1 (日本化薬(株)製KAYARAD DPCA-20)

F : カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2 (日本化薬(株)製KAYARAD DPCA-30)

G : ジシクロペンタニルジアクリレート (共栄社化学(株)製ライトアクリレートDCP-A)

H : ジシクロペンタニルジメタクリレート (新中村化学(株)製NKエステルDCP)

I : PMMA ((株)クラレ製 パラペットLW : 重量平均分子量約34000)

J : ウレタンアクリレートオリゴマー1 (共栄社化学(株)製UF-503 : 数平均分子量約8800)

K : ウレタンアクリレートオリゴマー2 (新中村化学(株)製NKオリゴUA-122P : 数平均分子量約1100)

L : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (重合開始剤、BASFジャパン(株)製IRGACURE184)

[0062]

[表1]

	樹脂組成												(メタ)アクリル 基のモル数	膜厚 [μm]	積層状態で の鉛筆硬度	引張弾性率 [MPa]	透過率 [%]	積層体の 加工性
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L						
実施例1	-	85	-	-	-	-	-	-	15	-	-	2.5	0.88	150	8H	3800	90.2	○
実施例2	-	40	-	40	-	-	-	-	-	-	20	2.5	0.86	60	8H	3350	91.2	○
実施例3	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	150	8H	2450	90.6	○
実施例4	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	250	8H	2450	90.1	○
実施例5	25	40	-	-	-	-	-	30	-	-	5	2.5	0.75	100	8H	2450	90.9	○
実施例6	25	20	20	-	-	-	-	30	-	-	5	2.5	0.74	100	6H	2380	90.8	○
実施例7	25	20	-	-	-	20	-	30	-	-	5	2.5	0.67	200	6H	2200	90.6	○
実施例8	5	40	-	35	-	-	10	-	-	10	-	2.5	0.87	50	6H	3900	91.2	○
実施例9	20	-	35	-	35	-	-	-	-	10	-	2.5	0.73	100	6H	2200	91.0	○
比較例1	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	20	2H	2450	91.8	○
比較例2	25	40	-	-	-	-	30	-	-	5	-	2.5	0.76	300	9H	2450	88.2	○
比較例3	-	85	-	-	-	-	10	-	-	5	-	2.5	0.95	100	9H	4400	90.2	×
比較例4	25	-	-	-	-	40	-	30	-	-	5	2.5	0.59	100	3H	1920	90.7	○

符号の説明

- [0063] 1 : 硬質樹脂層
2 : バインダー
3、3b : 熱可塑性樹脂層
4 : 印刷層
5 : 感圧性接着剤層

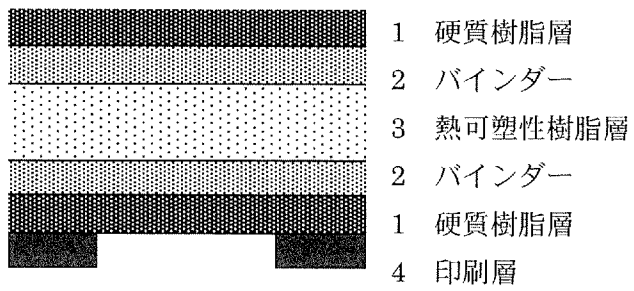
請求の範囲

- [請求項1] 多官能（メタ）アクリル単量体を必須成分とする硬化型樹脂組成物から形成され、三次元架橋構造を有して $25\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する硬質樹脂層と、熱可塑性樹脂の単層又は2以上の複数層からなる基材層とを有する樹脂積層体であって、前記硬質樹脂層は、単独での引っ張り弾性率が $2,000\sim 4,000$ メガパスカルであると共に、全光線透過率が90%以上であり、また、硬化性樹脂組成物の固形分 100g あたりの（メタ）アクリル基のモル数が $0.6\sim 0.9$ であり、積層体の鉛筆硬度が6H以上であることを特徴とする樹脂積層体。
- [請求項2] 硬質樹脂層と基材層とが、接着層を介して積層されていることを特徴とする請求項1に記載の樹脂積層体。
- [請求項3] 接着層が、粘着性接着剤、感圧性接着剤、光硬化性接着剤、熱硬化性接着剤及びホットメルト接着剤からなる群から選ばれたいずれか1種又は2種以上からなることを特徴とする請求項2に記載の樹脂積層体。
- [請求項4] 硬質樹脂層と熱可塑性樹脂層とが、易接着層を介して積層されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂積層体。
- [請求項5] 硬質樹脂層を形成する硬化型樹脂組成物に含まれた多官能（メタ）アクリル単量体が、かご型シルセスキオキサン構造を有するものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の樹脂積層体。
- [請求項6] かご型シルセスキオキサン構造を有する多官能（メタ）アクリル単量体が、下記式（1）
- $$(R^1SiO_{3/2})_n(R^2R^3SiO_{2/2})_m(R^4R^5R^6SiO_{1/2})_l \quad (1)$$
- （式中 $R^1\sim R^6$ は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、ビニル基、又はオキシラン環を有する基であり、それぞれ同一の基であっても異

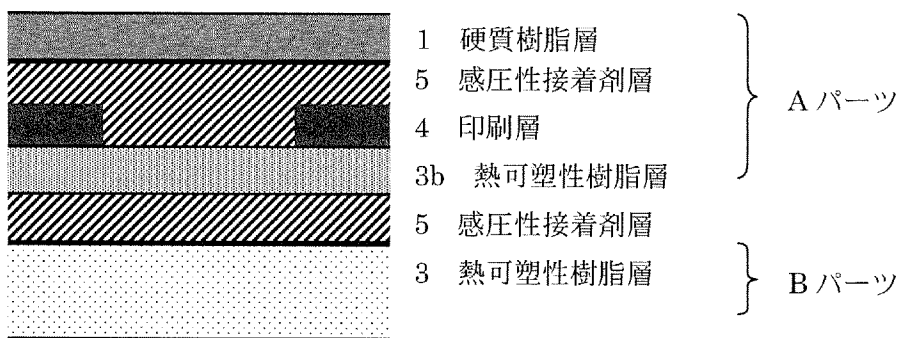
なった基を含んでもよいが、式中に少なくとも2個の（メタ）アクリル基を有し、また、 n 、 m 、 l は平均値であって、 n は6～14の数であり、 m は0～4の数であり、 l は0～4の数を示し、かつ $m \leq l$ を満たす）で表されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の樹脂積層体。

[請求項7] 硬質樹脂層が、表裏両面に備えられていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の樹脂積層体。

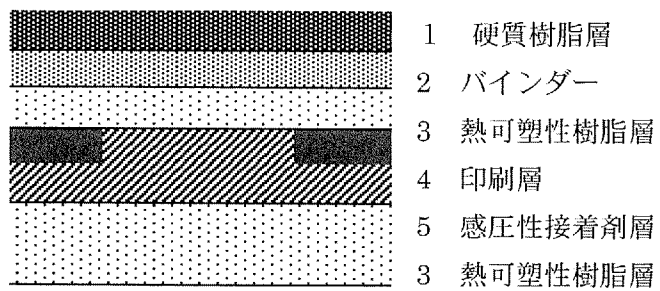
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F290/06(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)

B32B27/30, C08F30/08, C08F290/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2013-252687 A (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd., Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-7
A	JP 6-41334 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 15 February 1994 (15.02.1994), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2008-260202 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims (Family: none)	1-7

☒ 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

"T" 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
24 March, 2014 (24.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052675

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 9-300549 A (Sony Corp., Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 November 1997 (25.11.1997), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2008-95064 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims & KR 10-2008-0023641 A & CN 101200622 A & TW 200823255 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F290/06(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. B32B27/30, C08F30/08, C08F290/06

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

C. 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
P, X	JP 2013-252687 A（新日鉄住金化学株式会社，日本化薬株式会社） 2013.12.19，特許請求の範囲，実施例 1-4（ファミリーなし）	1-7
A	JP 6-41334 A（三井東圧化学株式会社）1994.02.15， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2008-260202 A（住友ベークライト株式会社）2008.10.30， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

「A」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

「E」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

「L」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）

「O」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

「T」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

「X」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

「Y」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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

横田 晃一

4 S

4 5 1 8

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

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
A	JP 9-300549 A (ソニー株式会社, 日本化薬株式会社) 1997. 11. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-95064 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2008. 04. 24, 特許請求の範囲 & KR 10-2008-0023641 A & CN 101200622 A & TW 200823255 A	1-7