

(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
2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104555 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085919
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 24 日(24.12.2015)
- (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 2014-264138 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神村 浩之(KAMIMURA Hiroyuki); 〒
4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東
亜合成株式会社内 Aichi (JP). 津田 隆(TSUDA
Takashi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8
番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 岡崎 栄
一(OKAZAKI Eiichi); 〒4550026 愛知県名古屋市港
区昭和町 8 番地 東亜合成株式会社内 Aichi
(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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
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.
- (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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING RESIN SHEET

(54) 発明の名称: 樹脂シートの製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing a resin sheet, whereby the resultant resin sheet has a high modulus and is devoid of warping or defects in appearance. [Solution] A method for manufacturing a resin sheet, the method comprising performing steps 1-3 in sequence using an active-energy-ray-curable composition. Step 1: a step for applying the composition on a substrate, or injecting or causing the composition to flow into a substrate having a hollow section. Step 2: a step for radiating active-energy rays from either side of the substrate while maintaining a peak temperature of 55°C or below, and curing the composition. Step 3: a step for heating the cured composition obtained in step 2.

(57) 要約: 【課題】得られる樹脂シートが、外観不良や反りを起こすことがなく、高弾性率となる樹脂シートの製造方法の提供。【解決手段】活性エネルギー線硬化型組成物を使用し、下記工程 1～同 3 を順次実施する樹脂シートの製造方法。工程 1: 基材上に、前記組成物を塗工するか、又は 空間部を有する基材に、前記組成物を流し込むか若しくは注入する工程。工程 2: ピーク温度 55°C 以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させる工程。工程 3: 工程 2 で得られた組成物の硬化物を加熱する工程。



WO 2016/104555 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂シートの製造方法に関し、従来ガラスが使用されているディスプレイ、建材分野及び自動車分野におけるガラスの代替用途に使用することができ、光学シートとして好ましく使用でき、これら技術分野に属する。

尚、本明細書においては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を（メタ）アクリロイル基と表し、又、アクリレート又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと表す。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォン、タブレット端末、カーナビゲーションシステムなどのモバイル機器に、タッチパネル一体型液晶表示装置又はタッチパネル一体型有機ＥＬ表示装置が多く適用されるようになってきている。

従来、タッチパネルの透明導電性薄膜としては、ガラス上に酸化インジウムスズ（以下、ＩＴＯ）の薄膜を形成した導電性ガラスがよく知られているが、基材がガラスであるために可撓性、加工性に劣り、用途によっては好ましくない場合には、可撓性、加工性に加えて、耐衝撃性に優れ、軽量であるなどの利点から、ポリエチレンテレフタレートシート（ガラス転移温度約１２０℃）を基材とした透明導電性シートが使用されている。

一方、タッチパネルの薄型軽量化、透過率の向上、部材のコストダウンに貢献する事が期待される点から、カバーガラスにＩＴＯ等のタッチセンサを直接形成するカバー一体型タッチパネル、いわゆるＯＧＳ（Ｏｎｅ Ｇｌａｓｓ Ｓｏｌｕｔｉｏｎ）が一部採用されている。しかしながら、ＯＧＳタイプはカバーガラスが割れてしまうとタッチパネルを操作できなくなる事がネックとなっている。

[0003] そこで、耐衝撃性に優れるカバー樹脂に、ＩＴＯ等のタッチセンサを直接

形成する、いわゆるOPS (One Plastic Solution) が提案されている。しかしながら、従来のアクリル樹脂シートやポリカーネート樹脂シートでは、透明導電膜や金属電極形成プロセスでの耐熱性が不足するため、使用できない。

[0004] そこで、耐衝撃性に優れるカバー樹脂に、ITO等のタッチセンサを直接形成する、いわゆるOPS (One Plastic Solution) が提案されている。しかしながら、従来のアクリル系やポリカーネート系シートでは、透明導電膜や金属電極形成プロセスでの耐熱性が不足するため、使用できない。

[0005] 樹脂シートの耐熱性を向上させるために、架橋構造を有する反応型の硬化型組成物が提案されている。

例えば、特許文献1では、脂環構造を有する単官能（メタ）アクリレートと脂環構造を有するウレタン（メタ）アクリレートを含む光硬化性組成物であって、硬化物のガラス転移温度200℃以上、曲げ弾性率が3.0GPa以上である樹脂シートが提案されている。

このような硬化後の弾性率が高い樹脂シートの力学的性質や光学的性質は、その組成はもちろんこと、硬化方法によっても影響を受ける。

一般的に、硬化物が高架橋度で高弾性率となる組成物を硬化する際、硬化の条件により破損や反り等の形状不良、複屈折等により光学的性質の低下、力学的性質の不均質化等の問題が生じていた。

又、硬化後に弾性率が高くなる硬化型組成物は、反応初期でゲル化点を迎え粘度が急激に高くなり、反応率が低下することが知られている。未反応の反応性基は成形後の使用条件によっては反応が進行し、成型体（樹脂シート）の寸法安定性などの問題を引き起こす懸念がある。

[0006] これらの問題を改善する方法として、活性エネルギー線硬化型組成物を2段階の活性エネルギー線照射により、樹脂シートを製造する方法が知られている。

例えば、特許文献2には、活性エネルギー線が透過する平板と対する

平面板を有し、この2枚の板の間隔を一定に保持する手段を有する成型型に、光硬化性樹脂を注入し、硬化所要量の15%以下の活性エネルギー線を照射した後、残りの活性エネルギー線を照射する樹脂シートの製造方法が開示されている。

又、特許文献3には、紫外線照射を、第1段階における紫外線照射の積算光量が $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ で、第2段階における紫外線照射の積算光量が $1 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ である樹脂シートの製造方法が開示されている。

しかしながら、前記した活性エネルギー線の照射条件を制御する方法によっては、外観不良や反りを起こすことなく、高弾性率の樹脂シートを得ることができなかった。又、活性エネルギー線照射を多段階とすると、活性エネルギー線照射条件を変更するための設備が複雑になってしまう問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許5057775号公報

特許文献2：特開平10-058465号公報

特許文献3：特開2014-113723号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明らは、得られる樹脂シートが、外観不良や反りを起こすことなく、高弾性率となる樹脂シートの製造方法と見出すため、鋭意検討を行ったのである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが検討した結果、得られる樹脂シートの外観不良や反りの発生、弾性率低下等の原因が、活性エネルギー線の照射の初期において、組成物の硬化物が高温となることが原因ではないかとの着想のもと、鋭意検討を行った。

その結果、活性エネルギー線を照射すると、数%の照射量でも高温になる

ことが判明した。

又、組成物の成分の種類、活性エネルギー線反応物の濃度、樹脂シートの厚み等によっては反応初期に急激に反応が進行する場合もあり、少ない照射量でも硬化型組成物は高温になりうる。

そのため、硬化反応による残留応力に加え温度上昇に伴う体積変化により、得られる樹脂シートの歪が大きくなる。活性エネルギー線照射後に、加熱する方法も考えられるが、残留応力を除去するのが困難であった。

本発明者らは、以上の結果を踏まえ、活性エネルギー線硬化型組成物を使用し、硬化温度を所定温度に制御する活性エネルギー線による硬化工程と、前記工程により得られた硬化物を加熱する加熱工程より２段階の樹脂シートの製造方法により、高反応率で、外観不良のない平滑な表面形状を有し、力学的物性において均質な樹脂シートを得ることが可能になることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物を使用し、下記工程１～同３を順次実施する樹脂シートの製造方法に関する。

工程１：基材上に、前記組成物を塗工するか、又は

空間部を有する基材に、前記組成物を流し込むか若しくは注入する工程

工程２：ピーク温度５５℃以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させる工程

工程３：工程２で得られた組成物の硬化物を加熱する工程

[0011] 本発明で使用する組成物としては、エチレン性不飽和基を有する化合物（Ａ）を含むものが好ましい。

又、（Ａ）成分としては、２個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含むものが好ましく、３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物がより好ましい。３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、有機ポリイソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物であって、３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

さらに、組成物としては、（Ｂ）光重合開始剤を含むものが好ましい。

- [0012] 工程 2 において、ピーク温度を 20～40℃で維持する方法が好ましい。
工程 2 における活性エネルギー線の照射強度としては、0.1～200 mW/cm²が好ましい。
又、工程 2 において、活性エネルギー線を照射する光源は発光ダイオードが好ましい。
- [0013] 工程 3 においては、工程 2 において反応熱が確認されなくなった時点で、工程 3 を実施する方法が好ましい。
又、工程 3 においては、250℃以下の温度で加熱するのが好ましく、100～250℃がより好ましい。
- [0014] 得られる硬化物の物性としては、曲げ弾性率が 1 GPa 以上であるものが好ましい。又、硬化物の全光線透過率が 90%以上であるものが好ましい。
以下、本発明を詳細に説明する。

発明の効果

- [0015] 本発明の製造方法によれば、活性エネルギー線硬化型組成物の硬化時の反応温度に応じて、活性エネルギー線量を制御することにより、重合時に硬化型組成物が高温にならず、さらに反応熱が観測されなくなった後に加熱することで、重合反応の完結および残留応力の解放し反りのない平滑な表面性が得られるとともに、光学的、力学物性的にも均質な透明樹脂成形体を得られる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図 1 は、本発明により樹脂シートを製造する際に使用する成形型の 1 例を示す図である。
[図2]図 2 は、本発明により樹脂シートを製造する際に使用する活性エネルギー線照射装置の 1 例を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0017] 本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物を使用し、下記工程 1～同 3 を順次実施する樹脂シートの製造方法に関する。
工程 1：基材上に、前記組成物を塗工するか、又は

空間部を有する基材に、前記組成物を流し込むか若しくは注入する工程

工程 2：温度を 55℃以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させる工程

工程 3：工程 2 で得られた組成物の硬化物を加熱する工程

以下、活性エネルギー線硬化型組成物、及び樹脂シートの製造方法について説明する。

[0018] 1. 活性エネルギー線硬化型組成物

本発明の製造方法では、活性エネルギー線硬化型組成物を使用する。

活性エネルギー線硬化型組成物を構成する化合物としては、活性エネルギー線の照射によりラジカル種、カチオン種及びアニオン種等の活性種を発生する化合物が挙げられる。

活性エネルギー線の照射によりラジカル種を発生する化合物としては、エチレン性不飽和基を有する化合物（A）〔以下、「（A）成分」という〕が挙げられる。

活性エネルギー線の照射によりカチオン種を発生する化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテル等が挙げられる。

活性エネルギー線の照射によりアニオン種を発生する化合物としては、クロムアミンチオシアネート、白金アセチルアセトネート、ペンタカルボニル金属錯体、シッフ塩基、フェロセン、メタロセン及びアルキルアルミニウムポルフィリン等が挙げられる。

[0019] 本発明においては、（A）成分を含む組成物が好ましい。

（A）成分におけるエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びビニルエーテル基等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

（A）成分としては、エチレン性不飽和基を 1 個有する化合物〔以下、「単官能不飽和化合物」という〕、及びエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物〔以下、「多官能不飽和化合物」という〕等が挙げられる。

以下、それぞれの化合物について具体的に説明する。

[0020] 1-1. 単官能不飽和化合物

単官能不飽和化合物としては、1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物〔以下、「単官能（メタ）アクリレート」という〕等が挙げられる。

[0021] 単官能（メタ）アクリレートの具体例としては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、o-フェニルフェノールエチレンオキサイド付加物（1～4モル付加物）（メタ）アクリレート、p-クミルフェノールエチレンオキサイド付加物（1～4モル付加物）（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、o-フェニルフェニル（メタ）アクリレート及びp-クミルフェニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0022] 単官能不飽和化合物としては、種々の官能基を有する化合物であっても良い。

カルボキシル基を有する化合物の例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸のポリカプロラクトン変性物、（メタ）アクリル酸のマイケル付加型多量体、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと無水フタル酸の付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと無水コハク酸の

付加物等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0023] 水酸基を有する化合物の例としては、水酸基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。

水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート及びヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0024] アミド基を有する化合物の例としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン及び（メタ）アクリルアミド系化合物等が挙げられる。

（メタ）アクリルアミド系化合物の具体例としては、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド及びN-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド等のN-アルキルアクリルアミド；

N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド及びN, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド等のN, N-ジアルキルアクリルアミド；

N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド及びN-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド等のN-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド；並びに

（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

これら化合物の中でも、（メタ）アクリロイルモルホリン及びN-ビニルホルムアミドが好ましい。

[0025] カルバメート基を有する化合物の例としては、オキサゾリドン基を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができ、その具体例としては、2-（2-オキソ-3-オキサゾリジニル）エチルアクリレート等を挙げることが

できる。

[0026] イミド基を有する化合物の例としては、マレイミド基を有する化合物が挙げられる。マレイミド基を有する化合物としては、ヘキサヒドロフタルイミド基を有する（メタ）アクリレート及びテトラヒドロフタルイミド基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。ヘキサヒドロフタルイミド基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、N-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等が挙げられる。テトラヒドロフタルイミド基を有する（メタ）アクリレートの例としては、N-（メタ）アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタルイミド等が挙げられる。

[0027] 1-2. 多官能不飽和化合物

多官能不飽和化合物としては、2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物〔以下、「2官能（メタ）アクリレート」という。以下、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を「○官能（メタ）アクリレート」と同様に表記する。〕としては、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート及びビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等の芳香族骨格を有する2官能（メタ）アクリレート；

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、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（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、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（1-メチルブチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート及びネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族骨

格を有する2官能（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；

ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート及びスピログリコールジ（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有する2官能（メタ）アクリレート；

尚、上記においてアルキレンオキサイド付加物としては、エチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0028] 多官能（メタ）アクリレートとしては、上記以外にもウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレー及びポリエーテル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

以下、これらの化合物について説明する。

[0029] 1-2-1. ウレタン（メタ）アクリレート

多官能（メタ）アクリレートとしては、ウレタン結合を有し2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であるウレタン（メタ）アクリレート〔以下、「(A1)成分」という〕が好ましい。

(A1)成分としては、ポリオール、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物〔以下、「(A1-1)成分」という〕、並びに有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物〔以下、「(A1-2)成分」という〕等が挙げられる。

以下、(A1-1)成分及び(A1-2)成分について説明する。

[0030] 1) (A1-1)成分

(A1-1)成分は、ポリオール、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物である。

[0031] (A1-1)成分におけるポリオールとしては、ジオールが好ましい。

ジオールとしては、低分子量ジオール、ポリエステル骨格を有するジオール、ポリエーテル骨格を有するジオール及びポリカーボネート骨格を有するジオールが好ましい。

低分子量ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール

、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。

ポリエステル骨格を有するジオールとしては、前記低分子量ジオール又はポリカプロラクトンジオール等のジオール成分と、ジカルボン酸又はその無水物等の酸成分とのエステル化反応物等が挙げられる。

ジカルボン酸又はその無水物としては、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等、並びにこれらの無水物等が挙げられる。

ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエトラメチレングリコール等が挙げられる。

ポリカーボネートジオールとしては、前記低分子量ジオール又は／及びビスフェノールA等のビスフェノールと、エチレンカーボネート及び炭酸ジブチルエステル等の炭酸ジアルキルエステルの反応物等が挙げられる。

[0032] 有機ポリイソシアネートとしては、脂環式基を有しない脂肪族ポリイソシアネート（以下、単に「脂肪族ポリイソシアネート」という）、脂環式基を有する脂肪族ポリイソシアネート（以下、「脂環式ポリイソシアネート」という）、複素環を有するポリイソシアネート及び芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリジンジイソシアネート等が挙げられる。

脂環式ポリイソシアネートとしては、水素化トリレンジイソシアネート、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート3量体等が挙げられる。

芳香族ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、パラ

フェニレンジイソシアネート及び1, 5-ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

本発明において、有機ポリイソシアネートとしては、硬化物の物理特性に優れ、黄変が少ないという点で脂肪族ポリイソシアネートが好ましい。

[0033] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、水酸基含有モノ（メタ）アクリレートが好ましい。

水酸基含有モノ（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート及びヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0034] 2) (A1-2)成分

(A1-2)成分は、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物であり、ウレタンアダクトと称される化合物である。

(A) 成分として、(A1-2)成分を使用することにより、架橋密度が高くなり、耐熱性が向上するため好ましい。

[0035] (A1-2)成分において、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、前記した化合物が挙げられる。

[0036] (A1-2)成分においては、水酸基含有（メタ）アクリレートとして、水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「水酸基含有多官能（メタ）アクリレート」という）を使用することもできる。

(A1-2)成分としては、当該有機ポリイソシアネートと水酸基含有多官能（メタ）アクリレートの反応物〔以下、「(A1-2-1)成分」という〕を使用すると、架橋密度が高くなり、耐熱性、耐摩耗性及び耐擦傷性にも優れるものとなるため好ましい。

水酸基含有多官能（メタ）アクリレートとしては、種々の化合物が使用でき、具体的には、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタ

エリスリトールのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、硬化膜が耐磨耗性と耐擦傷性に優れる点で、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有し、水酸基を1個有する化合物が好ましく、具体的には、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これら化合物の中でも、得られる硬化物の反りを防止できる点で、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0037] (A1-2-1)成分の製造において、原料の水酸基含有多官能（メタ）アクリレートは、通常、水酸基含有多官能（メタ）アクリレートと水酸基を有しない多官能（メタ）アクリレートを含む混合物であるが、(A1-2-1)成分としては当該混合物を使用して製造されたものも使用することができる。

具体的には、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートとトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートの混合物、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートとジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートの混合物、及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートの混合物等が挙げられる。

[0038] (A1-2)成分の別の好ましい化合物としては、3個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートと水酸基含有モノ（メタ）アクリレートの反応物〔以下、「(A1-2-2)成分」という〕が挙げられる。

(A1-2-2)成分における水酸基含有モノ（メタ）アクリレートとしては、前記した化合物と同様の化合物が挙げられる。

3個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートの例としては、前記したヘキサメチレンジイソシアネート3量体及びイソホロンジイソシアネート3量体等を挙げることができる。

(A1-2-2)成分の好ましい例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 量体とヒドロキシブチルアクリレートの付加反応物等が挙げられる。

[0039] さらに、(A1-2)成分としては、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物であって、3 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物がより好ましい。当該化合物は、硬化物の適度な架橋密度によって剛性を維持すると同時に高い強靱性を有するものとなる。

当該化合物の例としては、前記した(A1-2-1)成分及び(A1-2-2)成分を挙げることができる。

[0040] 3) (A1)成分の製造方法

(A1)成分は、(A1-1)成分においては、ポリオール、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの付加反応、(A1-2)成分においては、有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの付加反応により製造される。

この付加反応は無触媒でも可能であるが、反応を効率的に進めるために、ジブチルスズジラウレート等の錫系触媒や、トリエチルアミン等のアミン系触媒等を添加しても良い。

[0041] 1-2-2. ポリエステル（メタ）アクリレート

ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、ポリエステルジオールと（メタ）アクリル酸との脱水縮合物等が挙げられる。

ここで、ポリエステルジオールとしては、ジオールとジカルボン酸又はその無水物との反応物等が挙げられる。

ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の低分子量ジオール、並びにこれ

らのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

ジカルボン酸又はその無水物としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸及びトリメリット酸等のジカルボン酸、並びにこれらの無水物等が挙げられる。

[0042] 1-2-3. エポキシ（メタ）アクリレート

エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加反応させた化合物である。エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0043] 芳香族エポキシ樹脂としては、具体的には、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン又はそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル；フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；グリシジルフタルイミド； α -フタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

[0044] 脂肪族エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール及び1, 6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコール、ジブロモネオペンチルグリコール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル；水素添加ビスフェノールA及びそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

上記において、アルキレンオキサイド付加物のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が好ましい。

[0045] 1-2-4. ポリエーテル（メタ）アクリレート

ポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、ポリアルキレングリコール（メタ）ジアクリレートがあり、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）アクリレート及びポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0046] 1-3. 総括

（Ａ）成分としては、前記した化合物の１種のみを使用しても、２種以上を併用しても良い。

[0047] （Ａ）成分としては、前記した化合物の中でも、硬化物の曲げ弾性率が高くなるという理由で、３官能以上の（メタ）アクリレートが好ましく、より好ましくは有機ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物であって、３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。

（Ａ）成分として３官能以上の（メタ）アクリレートを含む場合は、（Ａ）成分の合計量中に２０重量％以上含むことが好ましい。

又、単官能（メタ）アクリレートとしては、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有する単官能（メタ）アクリレート、並びに２官能（メタ）アクリレートとしては、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート及びスピログリコールジ（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有する２官能（メタ）アクリレートが好ましい。

[0048] 1-4. 活性エネルギー線硬化型組成物

組成物の粘度は目的に応じて適宜設定すれば良く、５０～１０，０００ｍＰａ・ｓが好ましい。

尚、本発明において粘度とは、Ｅ型粘度計を使用して２５℃で測定した値を意味する。

[0049] 本発明における組成物は、前記（Ａ）成分を好ましく含むものであるが、目的に応じて種々の成分を配合することができる。

その他成分としては、具体的には、光重合開始剤〔以下、「（Ｂ）成分」

という〕、熱重合開始剤〔以下、「(C)成分」という〕、有機溶剤、可塑剤、重合禁止剤又は／及び酸化防止剤、耐光性向上剤、並びに２個以上のメルカプト基を有する化合物等を挙げることができる。

又、前記以外にも、離型剤、フィラー及び溶解性重合体等を配合することができる。

離型剤は、得られる樹脂シートを基材からの離型を容易にする目的で配合する。離型剤としては、基材から離型でき、配合液および硬化物が濁らなければ、各種界面活性剤が使用できる。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸等のアニオン界面活性剤、アルキルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン界面活性剤、アルキルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤さらには、フッ素やケイ素を含む界面活性剤等が挙げられる。

フィラーは、得られる樹脂シートの機械物性を向上させる目的で配合する。フィラーとしては、無機化合物及び有機化合物のいずれも使用できる。無機化合物としては、シリカ及びアルミナ等が挙げられる。有機化合物としては重合体を使用することができる。フィラーとしては、本発明の組成物から得られる樹脂シートが光学用途として使用される場合には、光学物性を低下させないものが好ましい。

溶解性重合体は、得られる樹脂シートの機械物性を向上させる目的で配合する。溶解性重合体とは、組成物に溶解する重合体を意味する。本発明では、組成物に溶解しない重合体をフィラーと称して区別する。

[0050] (B)成分は、光重合開始剤である。

(B)成分は、活性エネルギー線として紫外線及び可視光線を用いた場合に配合する成分である。活性エネルギー線として電子線を使用する場合には、必ずしも配合する必要はないが、硬化性を改善させるため必要に応じて少量配合することもできる。

[0051] (B)成分としては、活性エネルギー線の照射によりラジカル種を発生する化合物を使用する場合には、光ラジカル重合開始剤を使用し、活性エネルギー

ギー線の照射によりカチオン種を発生する化合物を使用する場合には、光カチオン重合開始剤を使用し、活性エネルギー線の照射によりアニオン種を発生する化合物を使用する場合には、光アニオン重合開始剤を使用する。

本発明においては、（A）成分を使用することが好ましく、この場合は光ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

[0052] 光ラジカル重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、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、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-1-(メチルビニル)フェニル]プロパノン、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、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリノ-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、アデカオプトマーN-1414（(株)ADEKA製）、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン化合物；

ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-(メチルフェニルチオ)フェニルフェニルメタン、メチル-2-ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルフォニル)プロパン-1-オン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N,N'-テ

トラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及び4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、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、エチル-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィネート及びビス(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等のアシルホスフィンオキサイド化合物；

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-プロピルチオキサントン、3-[3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イル]オキシ]-2-ヒドロキシプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド及びフロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物；
アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン等のアクリドン系化合物；

1, 2-オクタンジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]及びエタノン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-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類；

2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体及び2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；並びに9-フェニルアクリジン及び1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)へ

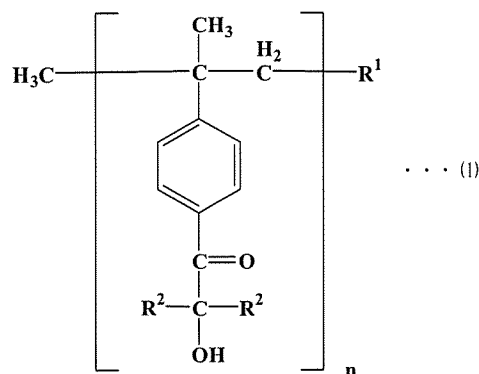
プタン等のアクリジン誘導体等が挙げられる。

[0053] 光ラジカル重合開始剤としては、前記以外にも分子量が350以上の光重合開始剤を使用することも可能である。分子量350以上の光重合開始剤は、光照射後の分解物により得られる樹脂シートが着色を生じることがなく、さらに透明導電性フィルムの製造に使用する場合、分解物が透明導電体層の真空成膜時のアウトガスも発生しないため、短時間で高真空に到達することができ、導電体層の膜質が低下して低抵抗化しにくくなってしまいうことを防止することができる。

[0054] 光ラジカル重合開始剤としては、分子量が350以上で紫外線や可視光線等の光により重合開始する化合物であれば種々の化合物を使用することができる。

光ラジカル重合開始剤の具体例としては、ヒドロキシケトンのポリマー等が挙げられ、例えば、下記式(1)で表される化合物等が挙げられる。当該化合物は、(A)成分との相溶性に優れる点でも好ましい。

[0055] [化1]



[0056] 式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はアルキル基を表し、 n は2～5数を表す。

R^2 はアルキル基としては、メチル基、エチル基及びプロピル基等の低級アルキル基が好ましい。

[0057] 式(1)で表される化合物の具体例としては、オリゴ(2-ヒドロキシー-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン等が挙げられる。

げられる。

当該化合物は市販されており、例えば、ESACURE KIP 150 (Lamberti社製) が知られている。ESACURE KIP 150は、上記式(1)表される化合物において、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はメチル基、 n は2～3数、かつ $[(204, 3 \times n + 16, 0)]$ 又は $[(204, 3 \times n + 30, 1)]$ の分子量を有する化合物である。

[0058] 前記以外の化合物としては、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸等を挙げることができる。

当該化合物は市販されており、イルガキュア754 (BASF社製) が知られている。イルガキュア754は、オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルの混合物である。

[0059] (B)成分の配合割合としては、(A)成分の合計量100重量部に対して、0.01～10重量部が好ましく、より好ましくは0.1～5重量部である。

(B)成分の配合割合を0.01重量%以上とすることにより、適量の紫外線又は可視光線量で組成物を硬化させることができ生産性を向上させることができ、一方10重量部以下とすることで、硬化物の耐候性や透明性に優れたものとすることができる。

[0060] 組成物には、必要に応じて(C)成分(熱重合開始剤)を配合することができる。

熱重合開始剤としては、種々の化合物を使用することができ、有機過酸化物及びアゾ系開始剤が好ましい。

[0061] 有機過酸化物の具体例としては、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シ

クロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、ジラウロイルパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0062] アゾ系化合物の具体例としては、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾジ-t-オクタン、アゾジ-t-ブタン等が挙げられる。

これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。又、有機過酸化物は還元剤と組み合わせることによりレドックス反応とすることも可能

である。

[0063] (C) 成分の使用割合としては、(A) 成分の合計量 100 重量部に対して、10 重量部以下が好ましい。

熱重合開始剤を単独で用いる場合は、通常のラジカル熱重合の常套手段にしたがって行えばよく、場合によっては光重合開始剤と併用し、光硬化させた後にさらに反応率を向上させる目的で熱硬化を行うこともできる。

[0064] 2. 樹脂シートの製造方法

本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物を使用し、下記工程 1 ～同 3 を順次実施する樹脂シートの製造方法に関する。

工程 1：基材上に、前記組成物を塗工するか、又は

空間部を有する基材に、前記組成物を流し込むか若しくは注入する工程

工程 2：ピーク温度 55℃以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させる工程

工程 3：工程 2 で得られた組成物の硬化物を加熱する工程

以下、工程 1 ～工程 3 について説明する。

[0065] 2-1. 工程 1

工程 1 は、基材上に、前記組成物を塗工するか、又は空間部を有する基材に、前記組成物を流し込むか若しくは注入する工程である。

[0066] 1) 基材

基材としては、剥離可能な基材及び離型性を有しない基材（以下、「非離型性基材」という）のいずれも使用することができる。

剥離可能な基材としては、金属、ガラス、離型処理されたフィルム及び剥離性を有する表面未処理フィルム（以下、まとめて「離型材」という）等が挙げられる。

離型材としては、シリコーン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、表面未処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、表面未処理シクロオレフィンポリマーフィルム及び表面未処理OPPフィルム（ポリプロピレン）等が挙げられる。

[0067] 本発明の組成物から得られる樹脂シートに対して、低いヘイズにしたり表面平滑性を付与するためには、剥離可能な基材として表面粗さ（中心線平均粗さ） R_a が $0.15\mu m$ 以下の基材を使用することが好ましく、 $0.001\sim 0.100\mu m$ の基材がより好ましい。さらに、ヘイズとしては 3.0% 以下が好ましい。

当該基材の具体例としては、ガラス、表面未処理ポリエチレンテレフタレートフィルムや表面未処理OPPフィルム（ポリプロピレン）等が挙げられる。

尚、本発明において表面粗さ R_a とは、フィルムの表面の凹凸を測定し、平均の粗さを計算したものを意味する。

[0068] 非離型性基材としては、前記以外の各種プラスチックが挙げられ、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ノルボルネン等の環状オレフィンモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

[0069] 空間部を有する基材としては、凹部を有する基材が挙げられる。離型材に目的の膜厚とする所定の形状の穴を空け、凹部を形成したものが挙げられる。

この場合、凹部を有する基材に組成物を流し込んだ後、当該凹部を有する基材の上に、別の基材を重ねることもできる。

空間部を有する基材の他の例としては、離型材上に、硬化物が目的の膜厚となるように堰（スペーサー）を設けたもの（以下、「成型型」という）等も挙げられる。この場合も、堰の上に、別の基材を重ねることもできる。

[0070] この場合、基材のいずれか又は両方が活性エネルギー線を透過する透明板を使用する必要がある。

透明板としては活性エネルギー線が透過すれば良く、材質は限定しないが、表面の平滑性、剛性、耐熱性、化学的安定性の面からガラスが好ましい。基材は、湾曲していてもよい。

[0071] 成形型の例として、図1を挙げ説明する。

図1の(a1-1)及び(a1-2)は、2枚の基材〔図1：(a1-1)の(1)及び(a1-2)の(1)′〕、2枚の離型性に優れる基材〔図1：(a1-1)の(2)及び(a1-2)の(2)′〕及び1枚の堰を設けるための基材〔図1：(a1-1)の(3)〕から構成される成形型の例である。

図1の(a2)は、2枚の基材〔図1：(a2)の(1)及び(1)′〕、及び1枚の堰を設けるための基材〔図1：(a2)の(3)〕から構成される成形型の例である。

[0072] 堰を設けるための基材〔図1：(a1-1)の(3)〕は、図1に示す通り、上部に組成物を注入するための空孔部を有する形状のものが好ましい〔図1：(a1-1)の(3-1)〕。当該堰を設けるための基材としては、種々の材料が使用でき、シリコンゴム等を挙げることができる。

[0073] 図1の(a1-1)及び(a1-2)の具体例としては、基材として2枚のガラス、2枚の離型処理されたフィルム及び1枚の堰を設けるための基材から構成される成形型が挙げられる。

ガラス〔図1：(a1-1)の(1)〕の上に、離型処理されたフィルム〔図1：(a1-1)の(2)〕を重ね、その上に堰を設けるための基材〔図1：(a1-1)の(3)〕を重ね堰（スペーサー）とする。さらにその上に、離型処理されたフィルム〔図1：(a1-2)の(2)′〕を重ね、その上にガラス〔図1：(a1-2)の(1)′〕を重ね成形型とする。

[0074] 図1の(a2)の具体例としては、基材〔図1：(a2)の(1)及び(1)′〕として、離型処理されたガラスや金属を使用する場合であり、硬化物の離型性に優れるため、図1の(a1-1)や(a1-2)における2枚の離型処理されたフィルムは不要である。

ガラスにおける離型処理とは、フッ素処理、シリコン処理、リン酸エステル系離型剤、パラフィン系離型剤及び金属酸化膜処理等が挙げられる。

又、組成物の硬化物自体が離型性に優れる場合には、当該成形型として、離型処理されていないガラスを使用することもできる。組成物の硬化物自体が離型性に優れる例としては、組成物に離型剤を配合した例が挙げられる。

[0075] 本発明においては、図1の(a2)の成形型がより好ましい。

[0076] 2) 組成物の事前処理

本発明の組成物の塗工又は注入に当たって、組成物としては、得られる樹脂フィルムを、異物の混入防止や空隙等の欠陥の発生を防止したり、光学物性の優れたものとするため、原料成分を攪拌・混合した後、精製したものを使用することが好ましい。

組成物の精製方法としては、組成物をろ過する方法が簡便であり好ましい。ろ過の方法としては、加圧ろ過等が挙げられる。

ろ過精度は、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下である。ろ過精度は小さいほど好ましいが、小さすぎるとフィルターが目詰まりし易くなり、フィルターの交換頻度が増え生産性が低下するため、下限は0.1 μm が好ましい。

[0077] 樹脂シートの製造に当たっては、硬化物中に気泡を含むことを防止するため、各成分を配合した後に脱泡処理することが好ましい。

脱泡処理の方法としては、静置、真空減圧、遠心分離、サイクロン（自転・公転ミキサー）、気液分離膜、超音波、圧力振動及び多軸押出機による脱泡等が挙げられる。

[0078] 3) 塗工又は注入

基材に組成物を塗工する場合の塗工方法としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、従来公知のバーコーター、アプリケーター、ドクターブレード、ナイフコーター、コンマコーター、リバースロールコーター、ダイコーター、リップコーター、グラビアコーター及びマイクログラビアコーター等で塗工する方法が挙げられる。

空間部を有する基材に組成物を注入する場合は、組成物を注射器等の注入機器や注入装置に入れ注入する方法等が挙げられる。

[0079] この場合の膜厚としては、後記する樹脂シートの目的とする膜厚に応じて適宜設定すれば良い。

特にガラス代替用途、好ましくはOPS用途に使用する場合、100 μm

～5 mmが好ましく、より好ましくは200 μm～3 mmであり、特に好ましくは300 μm～2 mmである。

[0080] 2-2. 工程2

工程2は、ピーク温度55℃以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させる工程である。

[0081] 1) 活性エネルギー線照射器

活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、可視光線及びX線等が挙げられるが、安価な装置を使用することができるため、可視光線及び紫外線が好ましい。

紫外線照射器は特に限定されるものではなく、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ブラックライトランプ、UV無電極ランプ、LED等が挙げられる。

[0082] 2) 反応温度・ピーク温度

工程2では、ピーク温度55℃以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射する。好ましいピーク温度としては20～40℃である。

本発明においては、目的とする重合温度を決定し、その温度を維持するように後記する方法より管理する。この場合、設定温度に到達した後も直ちに温度が低下することではなく、設定温度より高い値となってしまう。本発明では、この値をピーク温度という。

設定する反応温度は、活性エネルギー線硬化型組成物の組成及び目的とする樹脂シートの厚み等により適宜選択されるが、より反応前後の体積変化を少なくするために、反応前の温度との差が50℃以下であることが望ましい。

[0083] 3) 活性エネルギー線照射装置

温度の制御方法としては、活性エネルギー線を照射して反応を開始した後、反応中の反応温度を測定し、その検出温度に応じて、活性エネルギー線の照射を停止・開始する方法、活性エネルギー線の照射量を調整する等が挙げ

られる。

活性エネルギー線の照射を停止・開始や照射量の調整は、前記反応温度が設定温度を保つように、又は設定温度から大きく乖離しないように、マニュアル又はコンピュータ制御等により適宜調整する。具体的には、反応温度が設定温度を超えた場合や一定の上昇傾向を示した場合には、活性エネルギー線の照射を停止するか又は照射量を減量し、反応温度が設定値を下回った場合や一定の下降傾向を示した場合には、活性エネルギー線を再照射するか又は照射量を増加させる。

[0084] 活性エネルギー線の照射強度は、活性エネルギー線硬化型組成物の組成、特に（Ｂ）成分（光重合開始剤）の割合、目的とする樹脂シートの厚み等に従い、適宜調整すれば良い。照射強度としては、 $0.1 \sim 2000 \text{ mW/cm}^2$ が好ましい。

組成物が（Ｂ）成分を比較的高濃度で含む場合は、照射強度としては、 $0.1 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ が好ましい。一方、組成物が（Ｂ）成分を比較的低濃度で含む場合は、照射強度としては、 $300 \sim 2000 \text{ mW/cm}^2$ が好ましい。

反応温度が設定温度の $\pm 20^\circ\text{C}$ 以内となるよう、照射強度、制御装置を選択することが好ましく、より好ましくは $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内である。

[0085] 反応温度の測定は、熱電対及び測温抵抗体及びサーミスター等を用いる接触式温度測定装置、並びに赤外線等を利用した非接触式温度測定装置等が挙げられる。

本発明においては、種々の液性状を有する反応系の温度を簡便に測定することができる点から、非接触式の放射温度計を使用して行うことが好ましく、より好ましくは赤外線温度計である。

[0086] 反応初期の温度を制御する目的や反応熱を効率的に除去し活性エネルギー線照射工程を短縮する目的で、熱交換装置を用いることも可能である。熱交換装置としては、空気、窒素などの気流を発生する装置や、成型型に接触させ熱媒体を通液することが可能なジャケット装置が挙げられる。又、熱交換装

置は後述する加熱装置を兼ねることもできる。

[0087] 工程 2 で使用する活性エネルギー線照射装置の具体例を、図 2 を挙げ説明する。尚、図 2 はあくまで 1 例であり、当該装置以外にも種々の装置が使用可能である。

図 2 において、(4)は工程 1 で得られた組成物を含む成型型、(5)は活性エネルギー線照射器、(6)は温度制御装置、(7)は非接触式放射温度計である。

活性エネルギー線照射器(5)により活性エネルギー線を照射し、組成物を含む成型型(4)の温度を非接触式放射温度計(7)により測定する。温度計(7)により測定された温度に基づき目的とする設定温度を温度制御装置(6)により制御する。具体的には、設定温度より高くなると、温度制御装置(6)により活性エネルギー線照射器(5)の活性エネルギー線照射が停止又は照射量が提言され、逆に設定温度より低くなると、温度制御装置(6)により活性エネルギー線照射器(5)の活性エネルギー線照射が開始又は照射量が増加される。

組成物を含む成型型(4)の冷却方法としては、そのまま外気と接触させるのみでも良いが、成型型(4)において活性エネルギー線照しない側の面を空冷したり、図 2 の(b2)のように、成型型(4)において活性エネルギー線照しない側の面に熱交換器を設置して冷却する方法等が挙げられる。

空冷する場合においては、窒素ガス等の不活性ガスを供給することが好ましい。

熱交換器としては、前記したもの等が挙げられる。

[0088] 2-3. 工程 3

工程 3 は、工程 2 で得られた組成物の硬化物を加熱する工程である。

工程 3 は、残留応力の緩和及び反応率の向上のために実施される工程である。

工程 3 は、活性エネルギー線による硬化工程で反応熱が確認されなくなった後に実施することが好ましい。反応熱が確認されないとは、活性エネルギー線照射時に反応温度を測定し、温度変化がほとんどなくなり、活性エネルギー線照射による活性種が発生しなくなるため設定温度より温度が低下して

行き、最終的には活性エネルギー線照射装置内の温度に近づく状態を意味する。

加熱方法としては、工程2で得られた組成物の硬化物を、所望の温度に保たれている加熱装置に投入又は接触させることにより所望の温度及び時間で加熱する。

加熱の方法としては、得られた組成物の硬化物を成形型から脱型しても、脱型しなくても良い。後の工程が簡便になることから、脱型しない方法が好ましい。

組成物として熱硬化型組成物を使用する場合の加熱方法としては、熱及びオイル等の熱媒浴に浸漬する方法、熱プレスを用いる方法、並びに温調式恒温槽内に保持する方法等が挙げられる。

[0089] 加熱の温度としては、組成物の組成及び活性エネルギー線による硬化工程後の反応率により適宜設定されるが、着色や分解を防止できることから、250℃以下が好ましく、40～250℃がより好ましく、100～250℃がさらに好ましく、特に好ましくは60～180℃である。

加熱時間は使用する組成物、及び目的とする樹脂シート等に応じて適宜設定すれば良く、3時間以上が挙げられる。加熱時間の上限は、経済性を考慮し24時間以下が好ましい。

又、目的に応じて加熱温度を変更することもできる。

[0090] 3. 樹脂シート物性

本発明で得られる樹脂シートとしては、物性として曲げ試験における弾性率が1GPa以上であるものが好ましい。

弾性率としては、2GPa以上が好ましく、より好ましくは3GPa以上である。

尚、本発明における曲げ試験における弾性率とは、支点間距離30mm、曲げ速度0.2mm/分で行った曲げ試験において、歪み0.1%と1%の応力から計算した値を意味する。

[0091] さらに本発明で得られる樹脂シートとしては、物性として全光線透過率が

90%以上であるものが好ましい。

全光線透過率としては、92%以上が好ましい。

尚、本発明における全光線透過率とは、JIS K7361-1（プラスチック？透明材料の全光線透過率の試験方法）に規定される拡散成分を含む光線透過率を意味する。

[0092] 組成物の硬化物のガラス転移温度（以下、「 T_g 」という）としては、0～250℃が好ましく、より好ましくは20～230℃である。 T_g を0℃以上とすることにより、得られる樹脂シートが剛性や耐熱性に優れるものとなり、250℃以下とすることにより、強靱性を保持することができる。

尚、本発明における T_g とは、周波数1Hz、昇温速度2℃/分、引張モードで測定した動的粘弾性スペクトルにおける引張損失係数 $\tan \delta$ が最大となるときの温度を意味する。

[0093] 樹脂シートの膜厚としては、目的に応じて適宜設定すれば良い。

特にガラス代替用途、好ましくはOPS用途に使用する場合、100 μm ～5mmが好ましく、より好ましくは200 μm ～3mmであり、特に好ましくは300 μm ～2mmである。

[0094] 4. 樹脂シートの用途

本発明の製造方法で得られる樹脂シートは、従来ガラスが使用され高曲げ弾性率が要求されるディスプレイ用途、建材分野及び自動車分野において使用でき、特に光学シートとして好ましく使用することができる。

本発明の組成物から形成される光学シートは、種々の光学用途に使用できるものである。より具体的には、偏光板の偏光子保護フィルム、プリズムシート用支持フィルム及び導光フィルム等の液晶表示装置やタッチパネル一体型液晶表示装置に使用されるシート、各種機能性フィルム（例えば、ハードコートシート、加飾シート、透明導電性シート）及び表面形状を付したシート（例えば、モスアイ型反射防止シートや太陽電池用テクスチャー構造付きシート）のベースシート、太陽電池等屋外用の耐光性（耐候性）シート、LED照明・有機EL照明用フィルム、フレキシブルエレクトロニクス用透明

耐熱シート等の用途が挙げられる。

[0095] 本発明の組成物から形成される光学シートは、耐熱性に優れるため、透明導電性シートの製造に好ましく使用することができる。この用途で使用する組成物としては、透明導電性体層の真空成膜時のアウトガス発生を抑制できる点で、有機溶剤を含まない無溶剤型組成物が好ましい。

さらに、本発明の光学シートは、厚膜であっても耐熱性に優れるうえ可撓性を有しかつ高強度であるため、O P S用の透明導電性シート基材として使用することもでき、この場合、膜厚が0.5 mm以上1.5 mm以下の光学シートをより好ましく使用することができる。

[0096] 透明導電性シートの製造方法は、常法に従えば良い。

透明導電体層を形成する金属酸化物としては、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン、インジウムスズ複合酸化物、スズ－アンチモン複合酸化物、亜鉛－アルミニウム複合酸化物、インジウム－亜鉛複合酸化物、チタン－ニオブ複合酸化物等が挙げられる。これらのうち、環境安定性や回路加工性の観点から、インジウムスズ複合酸化物、インジウム－亜鉛複合酸化物が好ましい。

透明導電体層を形成する方法としては、常法に従えば良く、本発明の光学シートを使用して、前記金属酸化物を使用して真空成膜装置を使用してスパッタ法により形成する方法等が挙げられる。

より具体的には、前記金属酸化物をターゲット材料とし、脱水・脱ガスを行った後、排気して真空にし、光学シートを所定の温度とした後、スパッタ装置を使用して光学シート上に透明導電体層を形成する方法等が挙げられる。

実施例

[0097] 1. 実施例 1 及び同 2、比較例 1 及び同 2

1) 組成物の製造

(A) 成分として下記O T－1 0 0 0の5 0重量部（以下、「部」という）、トリメチロールプロパントリアクリレート〔東亜合成（株）製アロニッ

クスM-309]の10部、1,6-ヘキサジアクリレート〔大阪有機化学工業(株)製ビスコート#230]の40部及び(B)成分(光重合開始剤)として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(BASFジャパン(株)製ダロキュア1173)の0.5部を攪拌・混合し、得られた混合物を真空下に脱泡し、活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

尚、真空下の脱泡の方法としては、密栓したベルジャー内に得られた混合物の入ったビーカーを入れ、真空減圧方式により10分間脱泡した。脱泡時の温度は室温、圧力は約0.1kPaとした。

・OT-1000:ペンタエリスリトールトリアクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートの付加反応物(「アダクト」という)とペンタエリスリトールテトラアクリレート(「PETeA」という)の混合物〔62:38(重量比)〕、東亜合成(株)製アロニックスOT-1000

[0098] 2) 工程1

樹脂シートを製造するための成型型として、図1の(a2)示す成型型を使用した。

2枚のガラス板〔100mm×100mm、厚さ3mm〕、及び1枚のシリコンゴム製板(厚さ1.0mm)を使用した。ガラスは、フッ素系コート剤〔サーフ工業(株)製MX031〕により離型処理を行ったものを使用した。

ガラス板〔図1の(a2):(1)〕の上に、その上にシリコンゴム製板〔図1の(a2):(3)〕を重ね堰(スペーサー)とし、その上にガラス板〔図1の(a2):(1)′〕を重ね成型型とした。

成型型のシリコンゴム製板の空孔部〔図1:(3-1)〕から、上記で得られた組成物を、注射器により注液した。

[0099] 3) 工程2

紫外線照射装置として、図2の(b1)に示す装置を使用した。

図2において、(4)は工程1で得られた組成物を含む成型型、(5)は紫外線照射器、(6)は温度制御装置、(7)は赤外線温度計である。

実施例 1、同 2 及び比較例 2 においては、紫外線照射器として、下記の紫外線照射器を用いた。

照射器 1：オプトコード（株）製の LED 照射器（LED 365-9 UV O 33 B）

比較例 1 においては、紫外線照射装置として、下記照射器 2 を使用した。

照射器 2：アイグラフィックス（株）製紫外線照射装置（高圧水銀灯）

照射器 1 ではウシオ（株）製 U I T - 2 5 0（受光器 365 nm）、照射器 2 ではフュージョン UV システムズ・ジャパン（株）社製 UV POWER P U C K）により照度を測定した。

[0100] 紫外線を照射し、照射面側のガラスを透過した紫外線の照度を測定し、所望の照度となるように紫外線照射器からの距離で調整した。

実施例 1 及び 2 では、照度を一定として紫外線を照射し、赤外線温度計(7)で測定した温度により、温度制御装置(6)で照射をオン・オフで制御することにより照射量を制御して温度調整を行った。

照射は、23℃から行い、硬化中の組成物硬化物の温度が25℃以下となるまで行った。それ以外の場合の照射は、所定の時間行った。

実施例 1 及び同 2 の設定温度は30℃とし、重合の最大温度をピーク温度とした。

これに対して、比較例 1 及び同 2 では、紫外線照射を開始した後、温度制御を行わなかった

[0101] 4) 工程 3

紫外線照射後、窒素気流中で硬化物を150℃で16時間加熱し、樹脂シートを得た。

得られた樹脂シートについて、下記の方法に従い、反り、外観、反応率及び曲げ弾性率を評価した。それらの結果を表 1 に示す。

[0102] (1) 評価方法

a) 反り

樹脂シートの形状：厚さ1mm、80mm×80mmの板を硬化後に凸反

りとなっている面を下向きにして定盤の上に載置し、4隅の浮き上がり量を位置センサで測定し、その測定値の平均値を初期反り量とした。測定結果より、下記3水準で判定した。

○：反りがほとんどない

△：反り量が0.3 mm以内

×：反り量が0.3 mmを超過

[0103] b) 外観

得られた樹脂シートの表面について、実体顕微鏡を使用して200倍の倍率で目視で観察し、筋状の凹凸の個数を数えた。得られた個数より、下記3水準で判定した。

○：筋状の凹凸が0～5個みられる

△：筋状の凹凸が6～10個みられる

×：筋状の凹凸が10個以上みられる

[0104] c) 反応率

C=C結合の消費率を、FT-IR-ATR法にて行った。1720 cm⁻¹のC=O伸縮振動の吸収を基準に、硬化前後での810 cm⁻¹のC=Cの変角振動の吸収の減少より算出した。

[0105] d) 曲げ弾性率

80 mm×80 mm、厚さ1 mmの樹脂シートから、長さ40 (mm)×幅10 (mm)の試験片5個を切り出し、インストロン5566A（支点間距離30 mm、0.2 mm/秒、25℃、50%RH）で測定し、平均値を曲げ弾性率（GPa）とした。バラツキを示す変動係数C.V.は、標準偏差／平均値×100より算出した。

[0106] e) 全光線透過率

得られた樹脂シートを使用し、JIS K7361-1に従い、日本電色工業（株）製NDH2000を使用し、全光線透過率を測定した。

実施例1及び同2並びに比較例1及び同2で得られた樹脂シートの全光線透過率は、全て90%以上であり、後記表1への記載を省略した。

[0107] [表1]

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
紫外線照射条件	照射機		照射器 1	照射器 1	照射器 2	照射器 1
	照度 (mW/cm^2)		3.6	0.23	100	3.6
	積算光量 (J/cm^2)		10	4	12	12
	温度制御		あり	あり	なし	なし
温度	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)		30 ± 6	30 ± 1	—	—
	ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)		36	31	100	60
評価結果	反応率 (%)		90	92	84	91
	外観	凹凸の個数	0	0	>20	9
		判定	○	○	×	△
	反り	(mm)	0	0	1.0	0.2
		判定	○	○	×	△
	曲げ弾性率 (GPa)		3.6	3.1	3.3	3.5
	曲げ弾性率の CV (%)		1.0	0.9	5.6	1.5

[0108] 2. 総括

実施例 1 及び同 2 の製造方法は、得られた樹脂シートの凹凸が見られず外観が良好で、反りがほとんどなく良好であり、3 点曲げ試験による曲げ弾性率は 3 GPa 以上であった。さらにバラツキを示す変動係数 CV は、1.0 以下であり、均質な物性を示した。

これに対して、照射量による温度の制御を行わず、紫外線照射直後の温度が 100 $^{\circ}\text{C}$ となった比較例 1 では、樹脂成形体表面に無数の筋状の凹凸が見られた上、反りが発生した。さらには曲げ弾性率の CV は 5.6 % と実施例を比べて大きくなった。

又、実施例 1 及び同 2 と同じ照射装置を用いたが温度制御を行わなかった比較例 2 では、わずかな反りが発生したものの、実施例 1 及び同 2 に比べ、表面に筋状の凹凸の数がやや多くなり、しかも凹凸が大きなものであった。又、曲げ弾性率の CV は 1.5 % と実施例を比べて大きくなってしまい、バラツキが大きくなった。

これは、比較例 1 及び同 2 では、温度が制御されていないために、樹脂シート製造時の重合熱により不均一な温度分布が生じ、結果として樹脂シート内の重合速度、さらには残留応力が不均一となったことが原因であると推測している。

産業上の利用可能性

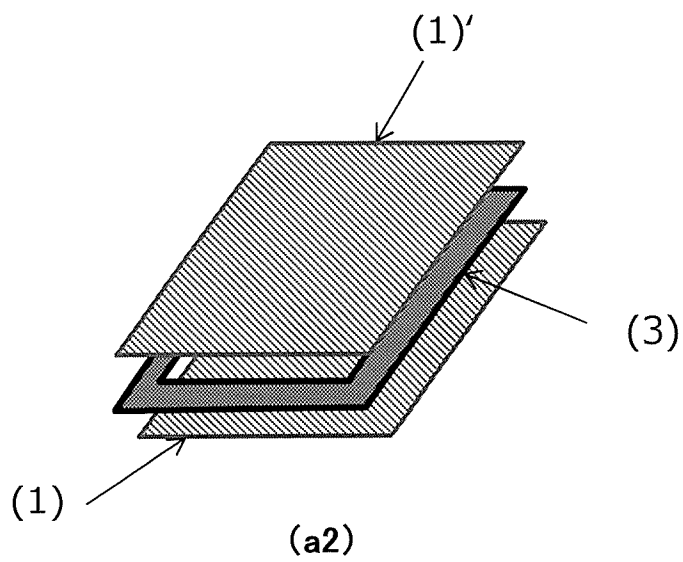
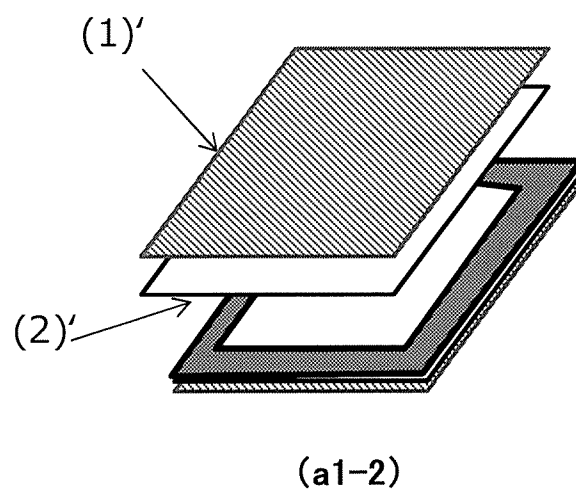
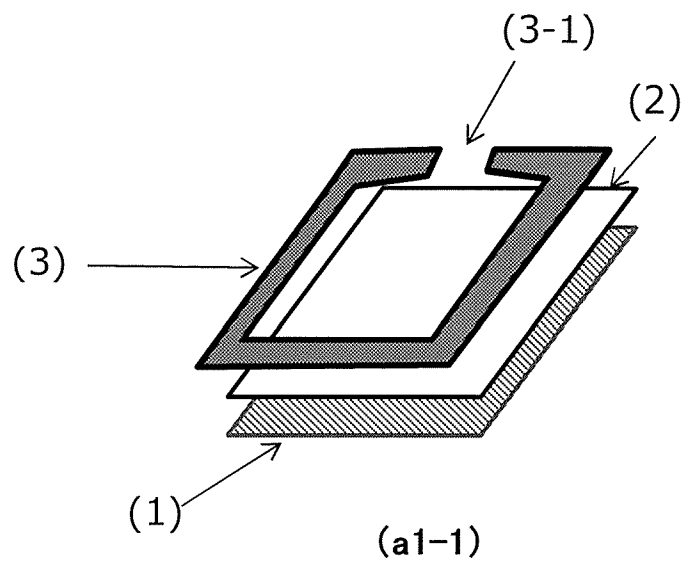
[0109] 本発明で得られる樹脂シートは、種々の用途に使用することができ、従来ガラスが使用されているディスプレイ、建材分野及び自動車分野におけるガラスの代替用途に使用することができる。本発明で得られる樹脂シートは、光学シートとして好ましく使用することができ、当該光学シートは、透明導電性シートの製造に好ましく使用することができ、タッチパネル用透明導電性シートの製造により好ましく使用することができる。

請求の範囲

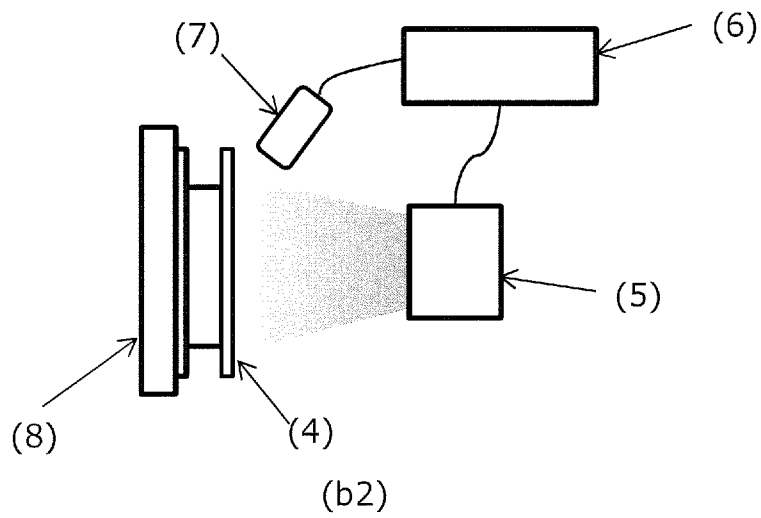
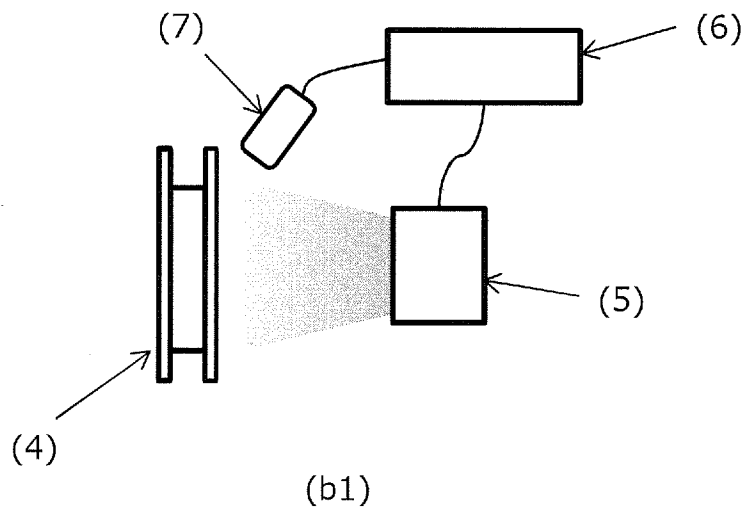
- [請求項1] 活性エネルギー線硬化型組成物を使用し、下記工程1～同3を順次実施する樹脂シートの製造方法。
- 工程1：基材上に、前記組成物を塗工するか、又は空間部を有する基材に、前記組成物を流し込むか若しくは注入する工程
- 工程2：ピーク温度55℃以下に維持しながら、基材のいずれかの側から活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させる工程
- 工程3：工程2で得られた組成物の硬化物を加熱する工程
- [請求項2] 前記組成物が、エチレン性不飽和基を有する化合物（A）を含む請求項1記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項3] 工程2のピーク温度を20～40℃で維持する請求項1又は請求項2に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項4] 工程2における反応熱が確認されなくなった時点で、工程3を実施する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項5] 工程3において、250℃以下の温度で加熱する請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項6] 工程3において、100～250℃の温度で加熱する請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項7] 工程2における活性エネルギー線の照射強度を0.1～200mW/cm²とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項8] 工程2の活性エネルギー線を照射する光源が発光ダイオードである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項9] 前記組成物が（A）成分として2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含む請求項2～請求項8のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。

- [請求項10] 前記組成物が（A）成分として3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含む請求項9項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項11] 前記3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が、有機ポリイソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物であって、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物である請求項10に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項12] 前記組成物が（B）光重合開始剤を含む請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項13] 硬化物の曲げ弾性率が1 GPa以上である請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。
- [請求項14] 硬化物の全光線透過率が90%以上である請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の樹脂シートの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/00(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08J5/18(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)

C08F2/00-2/48, C08F290/06, C08J5/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2005-280261 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims 1 to 13; paragraphs [0006], [0030] to [0031], [0033], [0039]; examples (Family: none)	1-3, 5-7, 9-10, 12-14 8, 11 4
Y	WO 2010/018793 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims 1 to 16; paragraphs [0021] to [0022], [0041] to [0042], [0045]; examples 7 to 21 & JP 5747439 B & US 2011/0230623 A1 claims 1 to 16; examples 1 to 21 & EP 2314633 A1 & CN 102186888 A & KR 10-2011-0067098 A & TW 201012647 A	1-14

☒ 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
10 March 2016 (10.03.16)

Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085919

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-204736 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims 1 to 16; paragraph [0067]; examples (Family: none)	1-14
Y	JP 2007-056222 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 1 to 9; paragraph [0014] (Family: none)	1-14
Y	JP 2005-325290 A (Nitto Denko Corp.), 24 November 2005 (24.11.2005), paragraph [0038] (Family: none)	1-14
Y	JP 2003-147004 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraph [0029] (Family: none)	1-14
Y	JP 2002-348303 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), paragraph [0004] (Family: none)	1-14
Y	JP 2003-277421 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), paragraph [0029] (Family: none)	1-14
Y	JP 11-049811 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 23 February 1999 (23.02.1999), paragraph [0005] (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-323601 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), paragraph [0036] (Family: none)	1-14
P, A	JP 2015-098578 A (Toagosei Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims 1 to 5; paragraph [0040] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/00(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08J5/18(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（IPC））

Int.Cl. C08F2/00-2/48, C08F290/06, C08J5/18

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y A	JP 2005-280261 A（三菱化学株式会社）2005.10.13, 請求項1-13、[0006]、[0030]-[0031]、[0033]、[0039]、実施例（ファミリーなし）	1-3, 5-7, 9-10, 12-14 8, 11 4

☒ 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

10.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

井津 健太郎

4 J

4164

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	WO 2010/018793 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2010.02.18, 請求項1-16、[0021]-[0022]、[0041]-[0042]、[0045]、実施例7-21 & JP 5747439 B & US 2011/0230623 A1:Claims1-16, Examples1-21 & EP 2314633 A1 & CN 102186888 A & KR 10-2011-0067098 A & TW 201012647 A	1-14
Y	JP 2007-204736 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.08.16, 請求項1-16、[0067]、実施例 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2007-056222 A (株式会社日本触媒) 2007.03.08, 請求項1-9、[0014] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2005-325290 A (日東電工株式会社) 2005.11.24, [0038] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2003-147004 A (第一工業製薬株式会社) 2003.05.21, [0029] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2002-348303 A (三菱レイヨン株式会社) 2002.12.04, [0004] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2003-277421 A (株式会社日本触媒) 2003.10.02, [0029] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 11-049811 A (綜研化学株式会社) 1999.02.23, [0005] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-323601 A (第一工業製薬株式会社) 2004.11.18, [0036] (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2015-098578 A (東亜合成株式会社) 2015.05.28, 請求項1-5、[0040] (ファミリーなし)	1-14