

(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 11 月 20 日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/184983 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
B29C 39/10 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084163
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)
- (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 2013-103769 2013 年 5 月 16 日(16.05.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山澤 英人(YAMAZAWA Hideto); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 岡崎 正吾(OKAZAKI Shogo); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 川合 治(KAWAI Osamu); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP).

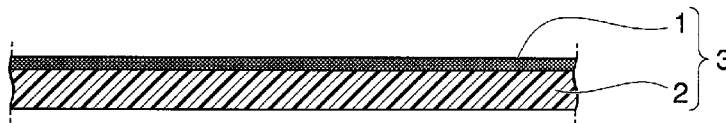
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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, 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, 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: RESIN LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING SAME AND DISPLAY FRONT PANEL

(54) 発明の名称: 樹脂積層体及びその製造方法並びにディスプレイ前面板



(57) Abstract: A resin laminate which comprises a cured coating film and a resin base. The cured coating film is obtained by curing a curable composition that contains (A) at least one polyfunctional monomer selected from among dipentaerythritol penta(meth)acrylates and dipentaerythritol hexa(meth)acrylates, (B) a polyfunctional monomer other than the component (A), which has three or more (meth)acryloyl groups, (C) a polyfunctional monomer having two (meth)acryloyl groups and (D) a polymerization initiator, said curable composition containing the component (A) in an amount of 20-50 parts by mass, the component (B) in an amount of 20-60 parts by mass and the component (C) in an amount of 15-35 parts by mass relative to 100 parts by mass of the total of the component (A), the component (B) and the component (C). The cured coating film has a film thickness of 22-40 μm , and is laminated on the surface of the resin base.

(57) 要約: 硬化被膜と樹脂基材とを含む樹脂積層体であって、この硬化被膜は、(A) ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体と、(B) 前記(A)成分を除く(メタ)アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体と、(C) (メタ)アクリロイル基を2個有する多官能単量体と、(D) 重合開始剤と、を含有し、かつ(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の合計量100質量部に対して、(A)成分の含有量が20~50質量部であり、(B)成分の含有量が20~60質量部であり、(C)成分の含有量が15~35質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、この硬化被膜の膜厚は、22~40 μm であり、かつこの硬化被膜が、この樹脂基材の表面に積層されている樹脂積層体。

WO 2014/184983 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂積層体及びその製造方法並びにディスプレイ前面板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂積層体及びその製造方法並びにディスプレイ前面板に関する。

本願は、2013年5月16日に、日本に出願された特願2013-103769号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、CRT表示装置、液晶テレビ、携帯電話等の各種ディスプレイの表面を保護する為に、ディスプレイ前面板として透明性を有するガラス板や樹脂板が使用されている。また、最近ではタッチパネル方式のディスプレイが多く採用されている。

タッチパネル方式のディスプレイに使用されるディスプレイ前面板としては耐擦傷性及び表面硬度に優れたガラス板が使用されている。ガラス板をディスプレイ前面板として使用する場合、低コスト化と軽量化を満足させるために薄板化が必要となるが、薄いガラス板では割れが発生し易いことから、低コスト化と軽量化が可能な樹脂板を使用したディスプレイ前面板が検討されている。また、最近では種々の形状を有するディスプレイ前面板の要求もあり、デザイン加工性が必要な場合にも、ガラスよりも加工性が優れた樹脂板を使用したディスプレイ前面板が検討されている。

しかしながら、透明性を有する樹脂板はガラスと比較して柔らかいため、引掻き等による傷が発生し易い。

[0003] 樹脂板の表面の耐擦傷性や表面硬度を向上する方法としては、多官能（メタ）アクリレート等の多官能性単量体を含有する硬化性組成物を硬化させて得られる架橋被膜を基材表面に形成する方法が知られている。

[0004] 樹脂板の表面の耐擦傷性や表面硬度を向上させる方法として、例えば、特

許文献 1 には、特定の多官能性単量体を含有する被覆材組成物を空气中で活性エネルギー線により硬化させて合成樹脂成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させることにより、耐摩耗性、表面平滑性、可とう性、耐熱性、耐溶剤性、耐久性及び基材との密着性に優れた表面を有する合成樹脂成形品を得ることが提案されている。

[0005] しかしながら、上記被覆材組成物は空气中で硬化されるので、空气中的埃又は粉塵に起因するブツや塗布工程中に発生する流れ模様等の表面欠陥が生じやすい。また、空气中で硬化可能な被覆材組成物を用いることから、活性エネルギー線による硬化の際に酸素による硬化阻害を受け易いといった問題がある。更に、溶剤を架橋硬化被膜の硬化・乾燥工程で揮散することは、近年特に注目されている地球環境保護といった観点からも好ましくない。

[0006] 上記問題を解決する方法として、例えば、特許文献 2 には、硬化性組成物を鋳型内面の少なくとも一部に塗布、硬化し、次いで前記鋳型中にアクリル樹脂の原料を注入し、注型重合を行う工程を有するアクリル樹脂積層体の製造方法が提案されている。

[0007] 特許文献 2 に開示されているアクリル樹脂積層体の製造方法は、鋳型面が転写されるため、表面状態が大幅に改良され、かつ、酸素阻害による硬度低下がない表面硬化処理板が得られる。しかしながら、ディスプレイ前面板に設けられる硬化被膜は耐擦傷性に優れるが、表面硬度が十分とはいえず、更なる改善が要求されている。また、表面硬度が改善された硬化被膜を積層した積層体をディスプレイ前面板として使用する場合、積層体の取扱いの際にクラックが発生し易く、樹脂積層体をタッチパネル方式のディスプレイに使用されるディスプレイ前面板として使用することが難しい。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開昭 54-97, 633 号公報

特許文献 2：特開 2005-248, 070 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、透明性、耐擦傷性、表面硬度及び耐クラック性に優れた硬化被膜を樹脂基材の表面に積層することにより、低コスト及び軽量で、タッチパネル方式のディスプレイにおけるディスプレイ前面板として使用することができるデザイン加工性に優れた樹脂積層体及びその製造方法を提供することを課題とする。

[0010] また、本発明は、透明性、耐擦傷性、表面硬度及び耐クラック性に優れた硬化被膜を樹脂基材の表面に積層して得られる樹脂積層体を使用したタッチパネル方式のディスプレイでも使用できるディスプレイ前面板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題は、以下の本発明〔1〕～〔13〕によって解決される。

〔1〕 以下に示す硬化性組成物の硬化被膜が膜厚 $22\sim40\mu\text{m}$ で樹脂基材の表面に積層された樹脂積層体。

<硬化性組成物>

(A) ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体 $20\sim50$ 質量部

(B) 多官能単量体(A)を除く(メタ)アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体 $20\sim60$ 質量部

(C) (メタ)アクリロイル基を2個有する多官能単量体 $15\sim35$ 質量部

(D) 重合開始剤

(但し、多官能単量体(A)、多官能単量体(B)及び多官能単量体(C)の合計量が 100 質量部)

〔2〕 硬化被膜の膜厚が $25\sim40\mu\text{m}$ である〔1〕に記載の樹脂積層体。

〔3〕 多官能単量体(A)、多官能単量体(B)及び多官能単量体(C)が以下の含有量の硬化性組成物の硬化被膜で、硬化被膜の膜厚が $25\sim30$

μm である〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂積層体。

多官能単量体（Ａ） ２５～４５質量部

多官能単量体（Ｂ） ２０～６０質量部

多官能単量体（Ｃ） ２０～３３質量部

（但し、多官能単量体（Ａ）、多官能単量体（Ｂ）及び多官能単量体（Ｃ）の合計量が１００質量部）

〔４〕 鉛筆硬度が６Ｈ以上である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔５〕 鉛筆硬度が８Ｈ以上である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔６〕 下記の評価方法による樹脂積層体の耐クラック性の評価において、曲率半径６０ｍｍに曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有するものである〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

<耐クラック性の評価方法>明細書全文を通して曲率半径の表示をｍｍ記載に致しました。

幅３０ｍｍ、長さ１２０ｍｍ及び厚み１ｍｍの樹脂積層体を所定の曲率半径を有するオス型の上に硬化被膜を有する面が外側になるように乗せて、オス型に這わせながら曲げて、３０秒間保持した後の樹脂積層体の硬化被膜の表面を目視観察して、クラックの発生の有無を判断する。

〔７〕 下記の評価方法による樹脂積層体の耐クラック性の評価において、曲率半径４０ｍｍに曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有するものである〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

<耐クラック性の評価方法>

幅３０ｍｍ、長さ１２０ｍｍ及び厚み１ｍｍの樹脂積層体を所定の曲率半径を有するオス型の上に硬化被膜を有する面が外側になるように乗せて、オス型に這わせながら曲げて、３０秒間保持した後の樹脂積層体の硬化被膜の表面を目視観察して、クラックの発生の有無を判断する。

〔８〕 樹脂基材がメチルメタクリレート単位を主成分とするメタクリル樹

脂である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔９〕 以下に示す硬化性組成物を型の内面に塗布した後に硬化させて、膜厚が $22 \sim 40 \mu\text{m}$ の、硬化性組成物の硬化被膜が積層された積層鋳型を形成し、次いで、メチルメタクリレートを主成分とするラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料を、積層鋳型の硬化被膜が形成された面に接触するように積層鋳型に流し込んだ後に、注型重合により樹脂基材原料を重合して樹脂基材を形成する、硬化被膜が樹脂基材の表面に積層された樹脂積層体の製造方法。

<硬化性組成物>

(Ａ) ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体 $20 \sim 50$ 質量部

(Ｂ) 多官能単量体(Ａ)を除く(メタ)アクリロイル基を３個以上有する多官能単量体 $20 \sim 60$ 質量部

(Ｃ) (メタ)アクリロイル基を２個有する多官能単量体 $15 \sim 35$ 質量部

(Ｄ) 重合開始剤

(但し、多官能単量体(Ａ)、多官能単量体(Ｂ)及び多官能単量体(Ｃ)の合計量が 100 質量部)

〔１０〕 硬化被膜の膜厚が $25 \sim 40 \mu\text{m}$ である〔９〕に記載の樹脂積層体の製造方法。

〔１１〕 多官能単量体(Ａ)、多官能単量体(Ｂ)及び多官能単量体(Ｃ)が以下の含有量の硬化性組成物の硬化被膜で、硬化被膜の膜厚が $25 \sim 30 \mu\text{m}$ である〔９〕又は〔１０〕に記載の樹脂積層体の製造方法。

多官能単量体(Ａ) $25 \sim 45$ 質量部

多官能単量体(Ｂ) $20 \sim 60$ 質量部

多官能単量体(Ｃ) $20 \sim 33$ 質量部

(但し、多官能単量体(Ａ)、多官能単量体(Ｂ)及び多官能単量体(Ｃ)の合計量が 100 質量部)

[12] [1] ~ [8] のいずれかに記載の樹脂積層体を使用したディスプレイ前面板。

[13] [9] ~ [11] のいずれかに記載の方法で得られた樹脂積層体を使用したディスプレイ前面板。

[0012] [1'] 硬化被膜と樹脂基材とを含む樹脂積層体であって、

前記硬化被膜は、

(A) ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体と、

(B) (A) 成分を除く (メタ) アクリロイル基を 3 個以上有する多官能単量体と、

(C) (メタ) アクリロイル基を 2 個有する多官能単量体と、

(D) 重合開始剤と、を含有し、かつ

(A) 成分 (B) 成分、及び (C) 成分の合計量が 100 質量部であり、

(A) 成分 (B) 成分、及び (C) 成分の合計量 100 質量部に対して、(A) 成分の含有量が 20 ~ 50 質量部であり、(B) 成分の含有量が 20 ~ 60 質量部であり、(C) 成分の含有量が 15 ~ 35 質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、

前記硬化被膜の膜厚は、22 ~ 40 μm であり、かつ

前記硬化被膜が、前記樹脂基材の表面に積層されている樹脂積層体。

[2'] 硬化被膜の膜厚が 25 ~ 40 μm である [1'] に記載の樹脂積層体。

[3'] 硬化被膜が、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分の合計量 100 質量部に対して、(A) 成分の含有量が 24 ~ 45 質量部であり、(B) 成分の含有量が 20 ~ 60 質量部であり、(C) 成分の含有量が 20 ~ 33 質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、

前記硬化被膜の膜厚が、25 ~ 30 μm である [1'] 又は [2'] に記載の樹脂積層体。

〔4'〕 鉛筆硬度が6 H以上、9 H以下である〔1'〕～〔3'〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔5'〕 鉛筆硬度が8 H以上、9 H以下である〔1'〕～〔3'〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔6'〕 樹脂積層体を曲率半径60 mmに曲げた際に、クラックが発生しない耐クラック性を有する〔1'〕～〔5'〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔7'〕 樹脂積層体を曲率半径40 mmに曲げた際に、クラックが発生しない耐クラック性を有する〔1'〕～〔5'〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔8'〕 樹脂基材がメチルメタクリレート単位を主成分とするメタクリル樹脂である〔1'〕～〔7'〕のいずれかに記載の樹脂積層体。

〔9'〕 樹脂積層体の製造方法であって、
前記製造方法は、
硬化性組成物を型の内面に塗布した後に硬化させて、膜厚が22～40 μm の、前記硬化性組成物の硬化被膜が型に対して積層された積層鋳型を形成すること、
メチルメタクリレートの主成分とするラジカル重合性単量体の混合物を含む樹脂基材原料を、前記積層鋳型の前記硬化被膜が形成された面に接触するように前記積層鋳型に流し込むこと、及び
前記積層鋳型に流し込んだ前記樹脂基材原料を注型重合により重合して樹脂基材を形成すること、を含み、
前記硬化被膜は前記樹脂基材の表面に積層されており、
前記硬化性組成物は、

(A) ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体と、(B) (A)成分を除く(メタ)アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体と、(C) (メタ)アクリロイル基を2個有する多官能

単量体と、

(D) 重合開始剤と、を含有し、かつ、

(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量が100質量部であり、

(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量100質量部に対して、

(A) 成分の含有量が20～50質量部であり、(B) 成分の含有量が20～60質量部であり、(C) 成分の含有量が15～35質量部である

樹脂積層体の製造方法。

[10'] 硬化被膜の膜厚が25～40 μ mである[9']に記載の樹脂積層体の製造方法。

[11'] 硬化被膜が、(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量100質量部に対して、(A) 成分の含有量が24～45質量部であり、

(B) 成分の含有量が20～60質量部であり、(C) 成分の含有量が20～33質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、

前記硬化被膜の膜厚が、25～30 μ mである[9']又は[10']に記載の樹脂積層体の製造方法。

[12'] [1']～[8']のいずれかに記載の樹脂積層体を使用したディスプレイ前面板。

[13'] [9']～[11']のいずれかに記載の方法で得られた樹脂積層体を使用したディスプレイ前面板。

[0013] 尚、本発明の一実施形態における樹脂積層体は、硬化被膜が樹脂基材の一方の表面に積層されていてもよく、前記硬化被膜が前記樹脂基材の両方の表面に積層されていてもよい。

[0014] 尚、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及び「メタクリレート」から選ばれる少なくとも1種を意味し、「(メタ)アクリロイル基」は「アクリロイル基」及び「メタクリロイル基」から選ばれる少なくとも1種を意味する。

発明の効果

[0015] 本発明の一実施形態である、硬化被膜が形成された樹脂積層体は、透明性

、耐擦傷性、表面硬度及び耐クラック性に優れている為、タッチパネル方式のディスプレイでも使用できる各種ディスプレイの前面板として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態である、硬化被膜が樹脂基材の一方の表面に積層した樹脂積層体の断面を示した模式図である。

[図2]本発明の一実施形態である、硬化被膜が樹脂基材の両方の表面に積層した樹脂積層体の断面を示した模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明を以下に説明する。

(硬化性組成物)

本発明で使用される硬化性組成物は、後述する多官能単量体（A）、後述する多官能単量体（B）、後述する多官能単量体（C）及び後述する重合開始剤（D）を含有し、多官能単量体（A）、多官能単量体（B）及び多官能単量体（C）の合計量が100質量部であり、多官能単量体（A）、多官能単量体（B）及び多官能単量体（C）の合計量100質量部に対して、多官能単量体（A）の含有量が20～50質量部であり、多官能単量体（B）の含有量が20～60質量部であり、多官能単量体（C）の含有量が15～35質量部である。

[0018] 多官能単量体（A）の含有量が20質量部以上の場合に、硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる。また、多官能単量体（A）の含有量が50質量部以下の場合に、硬化性組成物を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜の耐クラック性が良好となり、後述する樹脂基材に対する硬化被膜の密着性が良好となる。多官能単量体（A）、多官能単量体（B）及び多官能単量体（C）の合計量100質量部に対して、多官能単量体（A）の含有量の下限値は25質量部が好ましく、多官能単量体（A）の含有量の上限値は45質量部が好ましい。

即ち、多官能単量体（A）の含有量としては、多官能単量体（A）、多官能

単量体（Ｂ）及び多官能単量体（Ｃ）の合計量１００質量部に対して、２０質量部以上、５０質量部以下が好ましく、より好ましくは、２５質量部以上、４５質量部以下である。

[0019] 多官能単量体（Ｂ）の含有量が２０質量部以上の場合に、硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる。また、多官能単量体（Ｂ）の含有量が６０質量部以下の場合に、硬化性組成物を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜の耐クラック性が良好となり、樹脂基材に対する硬化被膜の密着性が良好となる。

即ち、多官能単量体（Ｂ）の含有量としては、多官能単量体（Ａ）、多官能単量体（Ｂ）及び多官能単量体（Ｃ）の合計量１００質量部に対して、２０質量部以上、６０質量部以下であることが好ましい。

[0020] 多官能単量体（Ｃ）の含有量が１５質量部以上の場合に、硬化性組成物を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜の耐クラック性が良好となる。また、樹脂基材の表面に硬化被膜を積層した樹脂積層体の反りを抑制できる傾向にある。多官能単量体（Ｃ）の含有量が３５質量部以下の場合に、硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる。多官能単量体（Ａ）、多官能単量体（Ｂ）及び多官能単量体（Ｃ）の合計量１００質量部に対して、多官能単量体（Ｃ）の含有量の下限値は２０質量部が好ましく、多官能単量体（Ｃ）の含有量の上限値は３３質量部が好ましい。

即ち、多官能単量体（Ａ）、多官能単量体（Ｂ）及び多官能単量体（Ｃ）の合計量１００質量部に対して、多官能単量体（Ｃ）の含有量としては、１５質量部以上、３５質量部以下であることが好ましく、より好ましくは、２０質量部以上、３３質量部以下である。

[0021] 本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、（メタ）アクリロイル基を１個有する単量体；及び離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、重合禁止剤、充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光剤、又は連鎖移動剤等の各種添加剤を含有することができる。

[0022] (多官能単量体 (A))

多官能単量体 (A) は、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも一種の単量体又は単量体混合物である。

[0023] (多官能単量体 (B))

多官能単量体 (B) は、多官能単量体 (A) を除く (メタ) アクリロイル基を 3 個以上、20 個以下有する単量体である。

[0024] 多官能単量体 (B) としては、例えば、各 (メタ) アクリロイル基を結合する残基が炭化水素基又はその誘導体である多官能単量体が挙げられ、その分子内にはエーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウレタン結合等を含むことができる。

[0025] 多官能単量体 (B) の具体例としては、1 モルの多価アルコールと、3 モル以上の (メタ) アクリル酸又はその誘導体とから得られるエステル化物及び多価アルコールと多価カルボン酸又はその無水物と (メタ) アクリル酸又はその誘導体とから得られる線状のエステル化物等が挙げられる。

なお、ここでいう「多価アルコール」とは、分子中に水酸基を 2 個以上有するアルコールを意味する。

「多価カルボン酸」とは、分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸を意味する。

「(メタ) アクリル酸の誘導体」とは、(メタ) アクリル酸化合物の官能基または水素原子が、他の官能基に置換された化合物を意味する。

「多価カルボン酸の誘導体」とは多価カルボン酸の官能基または水素原子が、他の官能基に置換された化合物を意味する。

「線状」とは、直鎖状及び分岐鎖状を意味する。

[0026] 1 モルの多価アルコールと、3 モル以上の (メタ) アクリル酸又はその誘導体とから得られるエステル化物の例としては、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、エチレンオキシド付加物トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレー

ト、プロピレンオキシド付加物トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加物ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン付加物ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びカプロラクトン付加物ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

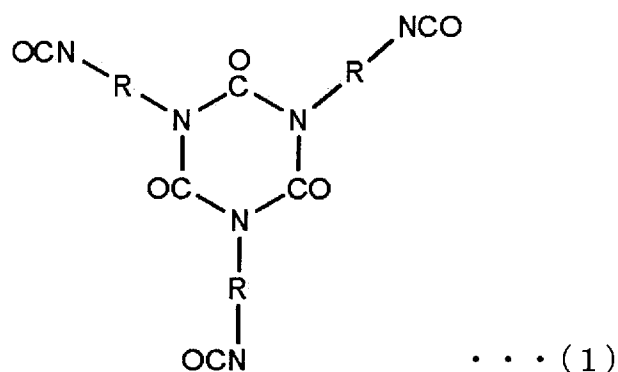
上記のなかでも、好ましくは、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0027] 多価アルコールと、多価カルボン酸又はその無水物と、（メタ）アクリル酸又はその誘導体とから得られる線状のエステル化物において、多価アルコールと、多価カルボン酸又はその無水物と、（メタ）アクリル酸の好ましい組み合わせ例としては、マロン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アク

リル酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸及び無水マレイン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸が挙げられる。

[0028] 多官能単量体（B）の他の例としては、下式（1）で示されるポリイソシアネート1モルに対して、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、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド等の活性水素を有するアクリルモノマー3モル以上を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のトリ（メタ）アクリレート等のポリ〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート；エポキシポリアクリレート；及びウレタンポリアクリレート等が挙げられる。

[0029] [化1]



(式中、Rは置換基を含んでも良い、炭素数1～12の2価の炭化水素基を表す。)

[0030] 下式(1)で示されるポリイソシアネートとしては、トリメチロールプロパントルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロ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等のイソシアネート化合物の3量化により得られるポリイソシアネートが好ましい。

[0031] 多官能単量体(B)としては、上記の中から1種の単量体を単独で又は2種以上の単量体を組み合わせて使用することができる。

多官能単量体(B)としては、硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度の点で、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0032] (多官能単量体(C))

多官能単量体(C)は、(メタ)アクリロイル基を2個有する単量体である。

多官能単量体(C)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、ジシクロペンテニルジ(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、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加物トリメチロールプロパンジ(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、ネオペンチルグリコールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(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、トリシクロデカンジメチロールジ(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、ビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記のなかでも、好ましくは、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

多官能単量体（C）としては、上記の中から1種類の単量体を単独で又は2種以上の単量体を組み合わせて使用することができる。

[0033] 多官能単量体（A）、多官能単量体（B）、及び多官能単量体（C）の好ましい組み合わせとしては、多官能単量体（A）がジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種の単量体又は単量体混合物であり、多官能単量体（B）が、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種の単量体又は単量体混合物であり、多官能単量体（C）が、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートである組み合わせが挙げられる。

[0034] （重合開始剤（D））

重合開始剤（D）は、硬化性組成物を硬化させるための成分である。

[0035] 重合開始剤（D）の含有量は、多官能単量体（A）、多官能単量体（B）及び多官能単量体（C）の合計量100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。重合開始剤（D）の含有量が0.1質量部以上の場合に、生産性が向上する傾向がある。また、重合開始剤（D）の含有量が10質量部以下の場合に、硬化被膜の着色を抑制することができる傾向がある。

[0036] 重合開始剤（D）としては、例えば、熱重合開始剤及び光重合開始剤が挙げられる。

[0037] 熱重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクト

エート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物；及び上記過酸化物にN，N-ジメチルアニリン、N，N-ジメチル-p-トルイジン等のアミン類を組み合わせたレドックス重合開始剤が挙げられる。

[0038] 光重合開始剤としては、例えば、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、2，4，6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、*t*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、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、2，4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、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等のベンゾインエーテル類；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類；メチルベンゾイルホルメート；1，7-ビスアクリジニルヘプタン；及び9-フェニルアクリジンが挙げられる。

上記のなかでも、好ましくは、ベンゾインエチルエーテル、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-オンが挙げられる。

重合開始剤（D）としては、これら1種の化合物を単独で又は2種以上の化合物を組み合わせて使用することができる。

[0039] （硬化被膜）

本発明における硬化被膜は、前述の硬化性組成物を硬化させて得られる被膜である。

[0040] 硬化被膜の膜厚は22～40 μm である。膜厚が22 μm 以上の場合に、硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる。また、膜厚が40 μm 以下の場合に、硬化被膜の耐クラック性が良好となり、後述する本発明の樹脂積層体の反りを抑制することができる。更に、膜厚が40 μm 以下の場合に、樹脂積層体の切断時の割れを抑制でき、樹脂積層体の取り扱い時に硬化被膜にクラックが発生するのを抑制でき、加工性が良好となる。硬化被膜の膜厚の下限値は25 μm が好ましく、膜厚の上限値は30 μm が好ましい。即ち、硬化被膜の膜厚は、25～30 μm が好ましい。

ここでいう「硬化被膜の膜厚」とは、樹脂積層体における硬化被膜の膜厚を意味する。

なお、本願明細書及び請求の範囲における硬化被膜の膜厚は、後述の実施例において説明する測定方法により測定することができる。具体的には、樹脂積層体の断面の微分干渉顕微鏡写真を用いて、硬化被膜の樹脂基材側から、樹脂基材と反対に位置する表層側の最表面までの長さの最大値を測定することにより、膜厚を測定することができる。

[0041] 硬化被膜の表面は、JIS K5600-5-4に準拠して測定した鉛筆硬度が6H以上、9H以下であることが好ましく、7H以上、9H以下であることがより好ましく、8H以上、9H以下であることが更に好ましい。硬化被膜の表面の鉛筆硬度が6H以上の場合に、タッチパネル方式のディスプレイ前面板等の各種ディスプレイ前面板として使用しても、人が直接触れて使用する際に傷がつきにくくなる。

[0042] 硬化被膜の形成方法としては、例えば、前述の硬化性組成物を後述する樹脂基材の表面に塗布し、硬化性組成物に加熱又は活性エネルギー線を照射した後に、硬化性組成物を硬化させて硬化被膜を形成する方法が挙げられる。

[0043] 樹脂基材の表面への硬化性組成物の塗布方法としては、例えば、流延法、ローラーコート法、バーコート法、噴霧コート法及びエアナイフコート法

等が挙げられる。

[0044] 本発明においては、異物等による欠陥が無い良好な外観を有する硬化被膜を得る点で、樹脂基材の表面に硬化性組成物を塗布した後に樹脂フィルムで硬化性組成物の表面を被覆するのが好ましい。樹脂フィルムで硬化性組成物の表面を覆った後、JIS硬度40°のゴムロール等のロールを用いて樹脂フィルム面に対して平滑処理を施すことができる。これにより、より均一な膜厚の硬化被膜を得ることができ、高い平滑性と所望の膜厚を有する硬化被膜を得ることができる。また、樹脂フィルムで硬化性組成物の表面を被覆して活性エネルギー線を照射することにより、硬化性組成物の架橋反応が充分に進行して硬化度の良好な硬化被膜が得られる傾向にあり、得られ硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。

[0045] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）フィルムが挙げられる。これらの中で、コスト、及び硬化被膜の硬化性の点で、PETフィルムが好ましい。

[0046] 樹脂フィルムの厚みとしては8～125 μ mが好ましい。

[0047] 活性エネルギー線としては、例えば、電子線、紫外線及び可視光線挙げられるが、装置コストや生産性の観点から紫外線が好ましい。活性エネルギー線の積算光量としては、5～2000mJ/cm²が好ましい。

[0048] 活性エネルギー線の光源としては、例えば、蛍光紫外線ランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Arレーザー、He-Cdレーザー、固体レーザー、キセノンランプ、高周波誘導水銀ランプ及び太陽光が挙げられる。これらの中で、硬化性組成物の硬化速度の点で、蛍光紫外線ランプ及び高圧水銀灯が好ましい。

[0049] 加熱により硬化性組成物を硬化させる場合は、加熱装置としては、公知の熱風乾燥炉等を用いることができる。加熱温度としては通常40℃～120℃であり、加熱時間としては通常1分間～48時間である。

[0050] (樹脂基材)

本発明で使用される樹脂基材を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

[0051] 樹脂基材には、必要に応じて、上記の樹脂を積層した樹脂基材を使用することができる。

[0052] 樹脂基材を構成する樹脂としては、透明性の点で、メチルメタクリレート単位を主成分とする(メタ)アクリル樹脂が好ましい。

[0053] 「メチルメタクリレート単位を主成分とする(メタ)アクリル樹脂」とは、(メタ)アクリル樹脂を構成する全構成単位に対して、メチルメタクリレート単位50～100質量%、及びメチルメタクリレートと共重合可能な単量体単位0～50質量%を含有し、前記各成分の合計量が100質量%を超えない重合体を意味する。

[0054] メチルメタクリレート単位と共重合可能な単量体としては、例えば、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；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、*i*so-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基含有ビニル単量体；酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン及びそれらの誘導体；メタクリルアミド、アクリロニトリル等の窒素含有ビニル単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート

等のエポキシ基含有単量体；並びにスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体等が挙げられる。

上記の中でも、好ましくは、*n*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、イソボニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0055] また、メチルメタクリレート単位と共重合可能な単量体としては、上記の単量体以外に、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 2-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, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン等の分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するビニル単量体；エチレン性不飽和ポリカルボン酸を含む少なくとも1種の多価カルボン酸と少なくとも1種のジオールから得られる不飽和ポリエステルプレポリマー；及びエポキシ基の末端をアクリル変性することにより得られるビニルエステルプレポリマー等が挙げられる。

上記の中でも、好ましくは、ネオペンチルグリコールジメタクリレートが挙げられる。

[0056] メチルメタクリレート単位を主成分とする（メタ）アクリル樹脂は、例えば、メチルメタクリレートを主成分とするラジカル重合性単量体の混合物、即ち、メチルメタクリレートを、（メタ）アクリル樹脂の総質量に対して、50～100質量%と、メチルメタクリレートと共重合可能な単量体を、（メタ）アクリル樹脂の総質量に対して、0～50質量%と、を含有し、前記メチルメタクリレートと前記メチルメタクリレートと共重合可能な単量体との合計量が100質量%を超えない、ラジカル重合性単量体の混合物を含む

樹脂基材原料を重合することにより得られる。

[0057] 本発明において、樹脂基材原料としては、（メタ）アクリル樹脂の総質量に対して、メチルメタクリレート50～100質量%及びメチルメタクリレートと共重合可能な単量体0～50質量%を含有し、前記メチルメタクリレートと前記メチルメタクリレートと共重合可能な単量体との合計量が100質量%を超えない、ラジカル重合性単量体の混合物の一部を重合させた部分重合体と、残りのラジカル重合性単量体の混合物であるシラップを使用することができる。また、必要に応じて、樹脂基材原料として、メチルメタクリレートを主成分とするラジカル重合性単量体の混合物に、樹脂基材原料としての（メタ）アクリル樹脂を溶解させたタイプのシラップを使用することができる。

[0058] 上記のシラップ中の部分重合体又は樹脂基材原料としての（メタ）アクリル樹脂の分子量としては、質量平均分子量30万以下が好ましい。また、部分重合体の重合率としては、部分重合体の総質量に対して、5質量%以上、50質量%以下が好ましい。また、シラップ中の部分重合体又は（メタ）アクリル樹脂と、ラジカル重合性単量体との混合割合は、質量比で2：98～50：50が好ましい。

[0059] 樹脂基材原料には開始剤を添加することができる。

[0060] 開始剤としては、例えば、重合開始剤（D）における有機化酸化物及びアゾ系化合物と同様の化合物が挙げられる。

[0061] 開始剤の添加量は、（メタ）アクリル樹脂基材原料中のラジカル重合性単量体100質量部に対し、0.005～5質量部が好ましい。

[0062] 樹脂基材原料には、必要に応じて、着色剤、離型剤、酸化防止剤、安定剤、難燃剤、耐衝撃改質剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、連鎖移動剤等の各種添加剤を添加することができる。

[0063] 樹脂基材原料の重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられるが、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造コスト、溶剤使用等による環境負荷、（メタ）アクリル樹脂成形体の生産

性、透明性、の観点から、塊状重合法が好ましい。

[0064] (樹脂積層体)

本発明の一実施形態である樹脂積層体は、樹脂基材の表面に膜厚 22～40 μm の硬化被膜が積層した積層体である。

本発明の一実施形態である樹脂積層体は、下記の評価方法による耐クラック性の評価において、樹脂積層体を曲率半径 60 mm に曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有する樹脂積層体であることが好ましく、樹脂積層体を曲率半径 40 mm に曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有する樹脂積層体であることがより好ましい。曲率半径 60 mm に曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有する樹脂積層体とすることにより、取扱加工性等の加工性に優れたディスプレイ前面板を得ることができる傾向にある。

<耐クラック性の評価方法>

幅 30 mm、長さ 120 mm 及び厚み 1 mm の樹脂積層体を所定の曲率半径を有するオス型の上に硬化被膜を有する面が外側になるように乗せて、オス型に這わせながら曲げて、30 秒間保持した後の樹脂積層体の硬化被膜の表面を目視観察して、クラックの発生の有無を判断する。

[0065] 本発明の樹脂積層体の製造方法としては、例えば、以下の 2 つの方法が挙げられる。

(1) 樹脂基材の表面に硬化性組成物を塗布した後に硬化性組成物を硬化させて樹脂積層体を得る方法。

(2) 硬化性組成物を硬化させて得られた硬化被膜の表面に樹脂基材を得るための樹脂基材原料層を形成した後に樹脂基材原料層を重合して樹脂積層体を得る方法。

これらの方法の中で、硬化被膜の鉛筆硬度と樹脂積層体の耐クラック性のバランスを得る点で上記の (2) の方法が好ましい。

[0066] 前記の (2) の方法としては、例えば、以下の (2-1) の方法が挙げられる。

[0067] <方法（２－１）>

まず、型の内面に硬化性組成物を塗布し、硬化性組成物の表面を樹脂フィルムで覆う。次いで、活性エネルギー線を照射して硬化性組成物を硬化した後に樹脂フィルムを剥がし、型の内表面に硬化被膜が積層された積層鋳型を得る。得られた積層鋳型に樹脂基材原料を注入し、その後、注型重合により樹脂基材原料を硬化させる。次いで、樹脂基材の表面に硬化被膜が積層された樹脂積層体を型から剥離して樹脂積層体を得る。

即ち、（２－１）の樹脂積層体の製造方法は、型の内面に硬化性組成物を塗布し、硬化性組成物の表面を樹脂フィルムで覆うこと；活性エネルギー線を照射して前記硬化性組成物を硬化した後に樹脂フィルムを剥がし、型の内表面に硬化被膜が積層された積層鋳型を得ること；前記積層鋳型に樹脂基材原料を注入し、注型重合により前記樹脂基材原料を硬化させること；及び前記樹脂基材原料の硬化により得られた樹脂基材の表面に、前記硬化被膜が積層された樹脂積層体を型から剥離すること、を含む樹脂積層体の製造方法である。

樹脂フィルムとしては、前述の樹脂フィルムと同様のフィルムを用いることができる。

活性エネルギー線としては、前述の活性エネルギー線と同様のエネルギー線を用いることができ、活性エネルギー線を用いた硬化方法としては、前述と同様の方法で硬化することができる。

前述の曲率半径 60 mm に曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有し、硬化被膜の鉛筆硬度が 6 H 以上である樹脂積層体は、例えば、上記の（２－１）の方法で樹脂基材の表面に膜厚が 22～40 μm の硬化被膜を形成することにより得ることができる。

また、前述の曲率半径 60 mm に曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有し、硬化被膜の鉛筆硬度が 8 H 以上である樹脂積層体は、例えば、上記の（２－１）の方法で樹脂基材の表面に膜厚が 25～40 μm の硬化被膜を形成することにより得ることができる。

更に、前述の曲率半径40mmに曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有し、硬化被膜の鉛筆硬度が8H以上である樹脂積層体としては、例えば、上記の(2-1)の方法で樹脂基材の表面に、前記多官能単量体(A)、前記多官能単量体(B)及び前記多官能単量体(C)が以下の含有量の硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜で、膜厚が25~40 μ mの硬化被膜を形成することにより得ることができる。

前記多官能単量体(A) : 25~45質量部

前記多官能単量体(B) : 20~60質量部

前記多官能単量体(C) : 20~33質量部

(但し、多官能単量体(A)、多官能単量体(B)及び多官能単量体(C)の合計量が100質量部である。)

[0068] 鋳型の種類としては、例えば、金型、シート等の型が挙げられる。鋳型は、通常2つの型を、硬化被膜が積層された面が内面となるように対向させて作成される。型の硬化被膜が積層される面は、平滑な表面を有することが好ましい。

[0069] 鋳型の材質としては、例えば、ステンレス鋼、ガラス及び樹脂等が挙げられる。

[0070] 鋳型は、同材質の2つの型を対向させた鋳型でも、異なる材質の2つの型を対向させた鋳型でもよい。

[0071] 鋳型を作製する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

[0072] まず、1つの型の内表面に硬化被膜が形成された1つの積層型を配置する。次いで、その積層型と対向するようにもう1つの型を配置し、それらの型の間に形成された空間部の周縁部にガスケットを設けてシールすることにより、内側に一定の容積を有する積層鋳型を作製する。

[0073] 本発明においては、硬化被膜を1つの型の内面に形成しても、2つの型の内面に形成してもよい。

[0074] ガスケットの材質としては、ポリ塩化ビニルが好ましく、中でも軟質ポリ塩化ビニルがより好ましい。

[0075] 得られた積層鋳型内に、樹脂基材原料を注入して注型重合を行い、樹脂基材を形成する。

[0076] 得られた樹脂基材を型から、硬化被膜と樹脂基材とが一体化された状態に取り出すことにより、樹脂積層体を得ることができる。

[0077] なお、本明細書及び請求の範囲において、「注型重合」とは、例えば、所定間隔で対向配置された2つの型を対向させた鋳型とその周縁部に配置された封止材料とによって形成された積層鋳型を用い、積層鋳型内に樹脂基材原料を注入して重合させる方法を意味する。

樹脂基材原料の注型重合法としては、例えば、樹脂基材原料を積層鋳型内に流し込んで加熱する、セルキャスト法が挙げられる。

[0078] 樹脂基材原料の注型重合法としては、上記の方法以外に、連続注型重合法も好適な方法として挙げられる。

連続注型重合法とは、同一方向に同一速度で走行する、対向させたステンレス製エンドレスベルトの表面に硬化被膜が積層された積層ステンレス製エンドレスベルトと、他のステンレス製エンドレスベルトと、これらのステンレス製エンドレスベルトの両側端部を上記のガスケットと同様のガスケットでシールした空間部に、上流から連続的に樹脂基材原料を流し込んで加熱することによって連続的に重合させる重合法である。

[0079] 積層鋳型の加熱方法としては、例えば、積層鋳型を30～98℃の温水等の熱源で加熱する方法が挙げられる。重合時間は、重合の進行に応じて適宜決定される。

[0080] 本発明においては、樹脂基材原料の重合率を高めるために、必要に応じて空気雰囲気下、遠赤外線ヒーター等の熱源により、90～150℃の熱処理を行うこともできる。重合時間は、重合の進行に応じて適宜決定される。また、熱処理後に、必要に応じて送風等の冷却処理を行うことができる。

[0081] 樹脂積層体の厚みとしては、0.2mm～2mmであればよく、0.3mm～1mmが好ましい。

[0082] (ディスプレイ前面版)

本発明の一実施形態であるディスプレイ前面版は、前述した本発明の実施形態であるいずれかの樹脂積層体をそのままディスプレイ前面版として使用することができる。

実施例

[0083] 以下、実施例により本発明を詳しく説明する。尚、実施例における各種評価は下記の方法により実施した。また、以下において、「部」は「質量部」を表す。

[0084] (1) 硬化被膜の膜厚

樹脂積層体の断面の微分干渉顕微鏡写真を用いて硬化被膜の膜厚を測定した。

(2) ヘーズ

日本電色工業（株）製 HAZE METER NDH4000（商品名）を用いて JIS K7136 に示される測定法に準拠して、樹脂積層体ヘーズを測定した。

(3) 耐擦傷性

樹脂積層体の表面の硬化被膜の耐擦傷性を、以下に示す擦傷試験前と擦傷試験後のヘーズ値の差 Δ ヘーズ（％）により評価した。擦傷試験は、#000 のスチールウール（日本スチールウール（株）製、商品名：ボンスター No. 000）を装着した直径 24 mm の円形パッドを樹脂積層体の硬化被膜側の表面上に置き、2,000 g の荷重下で 20 mm の距離を、100 回往復させて実施した。

$$[\text{耐擦傷性}(\Delta\text{ヘーズ}(\%))] = [\text{擦傷後のヘーズ値}(\%)] - [\text{擦傷前のヘーズ値}(\%)]$$

(4) 鉛筆硬度

樹脂積層体の表面の硬化被膜の鉛筆硬度を JIS K5600-5-4 に準拠して測定し、表面硬度を評価した。

(5) 耐クラック性

樹脂積層体の表面の耐クラック性を、樹脂積層体を 40 mm、60 mm 及

び75mmの3種の曲率半径に曲げた時のクラック発生の有無を観察することにより評価した。耐クラック性の評価は、幅30mm、長さ120mm及び厚み1mmの樹脂積層体を所定の曲率半径を有するオス型の上に硬化被膜を有する面が外側になるように乗せて、オス型に這わせながら曲げて、30秒間保持した後の樹脂積層体の硬化被膜の表面を目視観察して、下記基準で判断した。なお、ここでいうクラック無とは、全くクラックがない事を意味し、クラック有りとは1本以上のクラックがある事を意味する。

「A」：クラック無し

「B」：クラック有り

[0085] 以下において、略称は下記化合物を示す。

D P H A：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（日本化薬（株）製、商品名）

U-6 H A：ヘキサメチレンジイソシアネートを3量化して得られるトリイソシアネート1モルに対して3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート3モルを反応して得られるウレタン化合物（新中村化学工業（株）製、商品名）

D P C A-30：カプロラクトン付加物ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及び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の混合物（日本化薬（株）製、商品名）

M305：ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（東亜合成（株）製、商品名）

M309：トリメチルプロパントリアクリレート（東亜合成（株）製、商品名）

C6D A：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（大阪有機化学工業（株）製、商品名）

B E E：ベンゾインエチルエーテル（精工化学（株）製、商品名）

ルシリンT P O：ジフェニルー（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキサイド（BASFジャパン（株）製、商品名）

IRGACURE 184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASFジャパン (株) 製、商品名)

[0086] [実施例1]

DPHA ; 30部、U-6HA ; 10部、M305 ; 30部、C6DA ; 30部及びBEE ; 1.5部を混合し、硬化性組成物(1)を得た。

[0087] 鏡面を有するSUS304板を鋳型とし、この鋳型の鏡面上に、硬化性組成物(1)を塗布し、厚さ12 μ mのPETフィルム「NS」(帝人デュポンフィルム(株) 製、商品名)を被せ、硬化前被膜(1-1)を得た。

[0088] 硬化前被膜(1-1)のPETフィルム上に、JIS硬度40°のゴムロールを、過剰な硬化性組成物(1)をしごき出しながら、気泡を含まないように圧着させて、硬化前被膜(1-2)を得た。次いで、硬化前被膜(1-2)のPETフィルム面を上にして、出力40Wの蛍光紫外線ランプ(東芝(株) 製、商品名: FL40BL)の下方20cmの位置を、2m/分間のスピードで通過させて、硬化性組成物(1)を硬化させて硬化後被膜(1-3)を得た。この後、硬化後被膜(1-3)のPETフィルムを剥離し、硬化後被膜(1-4)を得た。

[0089] 次いで、硬化後被膜(1-4)の硬化被膜部分を上にして、出力30W/cm²の高圧水銀灯の下方20cmの位置を3m/分間のスピードで通過させて、硬化後被膜(1-4)に紫外線を照射して更に硬化させ、膜厚39 μ mの硬化性組成物(1)の硬化被膜が鋳型に対して積層された積層型(1A)を得た。得られた積層型(1A)と、硬化被膜を形成していないSUS304板とを、積層型(1A)の硬化被膜が内側になるように対向させて、これら2枚のSUS304板の周縁部を軟質ポリ塩化ビニル製のガスケットで封じて、積層鋳型(1B)を作製した。

[0090] 次いで、この積層鋳型(1B)内に、質量平均分子量22万のポリメタクリル酸メチル20部及びメタクリル酸メチル80部を含有する混合物100部、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール0.01部、アゾビスジメチルバレロニトリル0.05部、及びジオクチルス

ルフォサクシネートのナトリウム塩 0.005 部、を含有する樹脂基材原料 (1C) を、減圧下において溶存空気を除去した後、前記の積層鋳型 (1B) 内に注入し、80℃の水浴中で1時間、次いで130℃の空気炉で1時間重合させた。冷却後、積層鋳型 (1B) から SUS304 板を剥離して片側の表面に硬化被膜を有する厚さ 1 mm の樹脂積層体 (1D) を得た。

得られた樹脂積層体 (1D) について、前述の評価方法にて、硬化被膜の膜厚、ヘーズ、耐擦傷性、鉛筆硬度、及び耐クラック性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0091] 樹脂積層体 (1D) の硬化被膜の、耐擦傷性は 0.03%、鉛筆硬度は 9H であり、耐擦傷性や表面硬度に優れていた。

[0092] [実施例 2]

対向して同一方向へ同一速度で走行する、幅 2800 mm、厚さ 1 mm の鏡面仕上げされた一对の SUS304 製エンドレスベルトの走行を一時停止させて、一对のエンドレスベルトの上側のエンドレスベルト面に、実施例 1 と同じ組成である硬化性組成物 (1) を塗布し、厚さ 12 μ m の PET フィルム「NS」(帝人デュポンフィルム(株)製、商品名)を被せ、硬化前被膜 (2-1) を得た。

[0093] 硬化前被膜 (2-1) の PET フィルム上に、JIS 硬度 40° のゴムロールを、過剰な硬化性組成物 (1) をしごき出しながら、気泡を含まないように圧着させて、硬化前被膜 (2-2) を得た。次いで、硬化前被膜 (2-2) の PET フィルム面を上にしてエンドレスベルトの走行を再開させて、出力 40 W/cm² の蛍光紫外線ランプ(東芝(株)製、商品名: FL40BL)の下方 20 cm の位置を、2 m/分間のスピードで通過させて、硬化性組成物 (1) を硬化させて硬化後被膜 (2-3) を得た。この後、硬化後被膜 (2-3) の PET フィルムを剥離し、硬化後被膜 (2-4) を得た。

[0094] 次いで、硬化後被膜 (2-4) の硬化被膜部分を上にして、出力 30 W/cm² の高圧水銀灯の下方 20 cm の位置を 3 m/分間のスピードで通過させて、硬化後被膜 (2-4) に紫外線を照射して膜厚 32 μ m の硬化性組成物

(1) の硬化被膜が鋳型に対して積層された積層型 (2 A) を得た。

[0095] 硬化被膜が形成されたエンドレスベルト (積層型 (2 A)) と別のエンドレスベルトの両側端部に、エンドレスベルトと同一速度で走行する軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとで囲い、一対のエンドレスベルトの間隙を 1.5 mm とした空間部が形成された積層鋳型 (2 B) に、定量ポンプを用いて一定流量で樹脂基材原料 (2 C) を注入し、重合させた。その際、エンドレスベルトの走行と共に、78℃の温水シャワーで45分間加熱して重合させた。その後、更に遠赤外線ヒーターにより135℃の熱処理を30分間行った後、送風により10分間かけて85℃まで冷却した。冷却後、前記エンドレスベルトから、片側の表面に硬化被膜を有する厚さ1mmの樹脂積層体 (2 D) を連続的に剥離し、取り出した。

得られた樹脂積層体 (2 D) について、前述の評価方法にて、硬化被膜の膜厚、ヘーズ、耐擦傷性、鉛筆硬度、及び耐クラック性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0096] [実施例3～6、比較例1～5]

表1に示す硬化性組成物の組成及び硬化被膜の膜厚とした以外は、実施例1と同様の方法で樹脂積層体を得た。

得られた樹脂積層体について、前述の評価方法にて、硬化被膜の膜厚、ヘーズ、耐擦傷性、鉛筆硬度、及び耐クラック性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0097] [実施例7]

表1に示す硬化性組成物を、厚さ1mmのメタクリル樹脂板「アクリライトMR100」(三菱レイヨン(株)製、商品名)のハードコート層が形成されていない面に塗布した。

次いで、PETフィルム「OX-50」(帝人デュポンフィルム(株)製、商品名)の高平滑面が硬化性組成物の塗布面に接触するように貼り合わせ、プレスロールにより7m/分間の速度でプレスし、硬化性組成物の硬化被膜の膜厚が25μmになるように調整した。

次いで、メタクリル樹脂板、硬化性組成物及びPETフィルムが順次積層された状態で1分間保持し、積層物を得た。この後、得られた積層物を出力120W/cm²のメタルハライドランプの下24cmの位置を2.5m/分の速度で通過させて硬化性組成物を硬化させ、硬化積層物を得た。

この後、得られた硬化積層物からPETフィルムを剥離し、メタクリル樹脂板に硬化被膜が積層された樹脂積層体を得た。

得られた樹脂積層体(2D)について、前述の評価方法にて、硬化被膜の膜厚、ヘーズ、耐擦傷性、鉛筆硬度、及び耐クラック性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0098]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
硬化性組成物の種類	(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(4)	(5)	(1)	(1)	(6)	(7)
A	30	30	20	20	50	30	30	-	30	30	15	55
U6HA	10	10	-	-	-	10	10	10	10	10	-	-
DPCA-30	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
M305	30	30	45	45	-	30	30	30	30	30	45	-
M309	-	-	-	-	32.5	-	-	-	-	-	-	35
C	30	30	35	35	17.5	30	30	30	30	30	40	10
BEE	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-
IRGACURE184	-	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-
硬化皮膜の膜厚(μm)	39	26	33	24	26	22	25	24	42	20	24	30
ヘーズ	0.05	0.05	0.06	0.04	0.07	0.06	0.05	0.10	0.06	0.03	0.05	0.08
耐擦傷性: $\angle$ ヘーズ	0.03	0.05	0.08	0.10	0.02	0.05	0.12	0.21	0.02	0.13	0.21	0.02
鉛筆硬度	9H	8H	8H	7H	9H	7H	6H	5H	9H	5H	5H	9H
40R	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A	B
耐クラック性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B
60R	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
75R	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

硬化性組成物
の組成積層体の評価
結果

- [0099] 比較例 1 の樹脂積層体は硬化性組成物中に多官能単量体（A）を含有しない為、耐擦傷性や表面硬度が低位であった。
- [0100] 比較例 2 の樹脂積層体は硬化被膜の膜厚が厚すぎる為、耐クラック性が不良であった。
- [0101] 比較例 3 の樹脂積層体は硬化被膜の膜厚が薄すぎる為、耐擦傷性及び表面硬度が低位であった。
- [0102] 比較例 4 の樹脂積層体は硬化性組成物中の多官能単量体（A）の含有量が少なく、多官能単量体（C）の含有量が多い為、耐擦傷性及び表面硬度が低位であった。
- [0103] 比較例 5 の樹脂積層体は硬化性組成物中の多官能単量体（A）の含有量が多く、多官能単量体（C）の含有量が少ない為、耐クラック性が不良であった。

産業上の利用可能性

- [0104] 本発明の樹脂積層体及びその製造方法、並びに前記樹脂積層体を使用したディスプレイ前面版は、低コスト及び軽量で、タッチパネル方式のディスプレイの前面板として使用することができるデザイン加工性に優れているので、産業上極めて有用である。

符号の説明

- [0105] 1 樹脂基材
 2 硬化被膜
 3 樹脂積層体

請求の範囲

- [請求項1] 硬化被膜と樹脂基材とを含む樹脂積層体であって、
前記硬化被膜は、
(A) ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体と、
(B) (A) 成分を除く（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体と、
(C) (メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体と、
(D) 重合開始剤と、を含有し、かつ
(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量が100質量部であり、
(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量100質量部に対して、(A) 成分の含有量が20～50質量部であり、(B) 成分の含有量が20～60質量部であり、(C) 成分の含有量が15～35質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、
前記硬化被膜の膜厚は、22～40 μm であり、かつ
前記硬化被膜が、前記樹脂基材の表面に積層されている樹脂積層体。
- [請求項2] 硬化被膜の膜厚が25～40 μm である請求項1に記載の樹脂積層体。
- [請求項3] 硬化被膜が、(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量100質量部に対して、(A) 成分の含有量が24～45質量部であり、
(B) 成分の含有量が20～60質量部であり、(C) 成分の含有量が20～33質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、
前記硬化被膜の膜厚が、25～30 μm である請求項1に記載の樹脂積層体。
- [請求項4] 鉛筆硬度が6H以上、9H以下である請求項1に記載の樹脂積層体

- 。
- [請求項5] 鉛筆硬度が8 H以上、9 H以下である請求項1に記載の樹脂積層体
- 。
- [請求項6] 樹脂積層体を曲率半径60 mmに曲げた際に、クラックが発生しない耐クラック性を有する請求項1に記載の樹脂積層体。
- [請求項7] 樹脂積層体を曲率半径40 mmに曲げた際に、クラックが発生しない耐クラック性を有する請求項1に記載の樹脂積層体。
- [請求項8] 樹脂基材がメチルメタクリレート単位を主成分とするメタクリル樹脂である請求項1に記載の樹脂積層体。
- [請求項9] 樹脂積層体の製造方法であって、
前記製造方法は、
硬化性組成物を型の内面に塗布した後に硬化させて、膜厚が22～40 μm の、前記硬化性組成物の硬化被膜が積層された積層鋳型を形成すること、
メチルメタクリレートを主成分とするラジカル重合性単量体の混合物を含む樹脂基材原料を、前記積層鋳型の前記硬化被膜が形成された面に接触するように前記積層鋳型に流し込むこと、及び
前記積層鋳型に流し込んだ前記樹脂基材原料を注型重合により重合して樹脂基材を形成すること、を含み、
前記硬化被膜は前記樹脂基材の表面に積層されており、
前記硬化性組成物は、
(A) ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも一種の多官能単量体と、(B) (A)成分を除く(メタ)アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体と、(C) (メタ)アクリロイル基を2個有する多官能単量体と、
(D) 重合開始剤と、を含有し、かつ、
(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の合計量が100質量部で

あり、

(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量 100 質量部に対して、(A) 成分の含有量が 20～50 質量部であり、(B) 成分の含有量が 20～60 質量部であり、(C) 成分の含有量が 15～35 質量部である

樹脂積層体の製造方法

[請求項10] 硬化被膜の膜厚が 25～40 μm である請求項 9 に記載の樹脂積層体の製造方法。

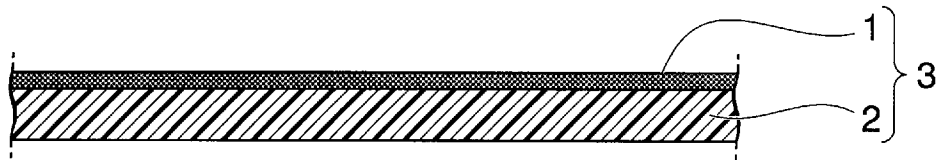
[請求項11] 硬化被膜が、(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の合計量 100 質量部に対して、(A) 成分の含有量が 24～45 質量部であり、(B) 成分の含有量が 20～60 質量部であり、(C) 成分の含有量が 20～33 質量部である硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜であり、

前記硬化被膜の膜厚が、25～30 μm である請求項 9 に記載の樹脂積層体の製造方法。

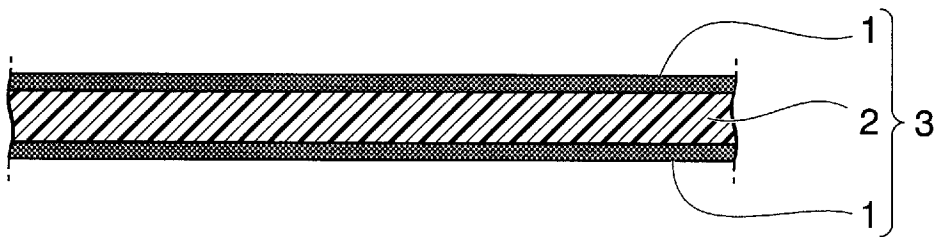
[請求項12] 請求項 1 に記載の樹脂積層体を使用したディスプレイ前面板。

[請求項13] 請求項 9 に記載の方法で得られた樹脂積層体を使用したディスプレイ前面板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B29C39/10(2006.01)i, C08F220/20(2006.01)i,
C08F290/06(2006.01)i, G09F9/00(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, B29C39/10, C08F220/20, C08F290/06, G09F9/00

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.
Y	JP 2010-280064 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims; paragraphs [0013], [0026], [0061]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-13
Y	JP 2010-77282 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0015], [0019], [0023], [0055]; example 3 (Family: none)	1-13
Y	JP 2006-198823 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), claims; paragraph [0027]; examples 1 to 2 (Family: none)	1-11

☒ 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
28 January, 2014 (28.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084163

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/026881 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; page 3, lines 34 to 40; page 4, line 48 to page 5, line 7; examples & TW 225159 B & CN 1558824 A	1-13
Y	JP 2001-287308 A (Toray Industries, Inc.), 16 October 2001 (16.10.2001), claims; paragraphs [0007], [0055] (Family: none)	1-13
Y	JP 2007-276310 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claim 2; paragraphs [0009], [0042], [0047]; examples (Family: none)	9-11,13

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, B29C39/10(2006.01)i, C08F220/20(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G09F9/00(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, B29C39/10, C08F220/20, C08F290/06, G09F9/00

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
Y	JP 2010-280064 A（三菱レイヨン株式会社）2010.12.16, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0026】, 【0061】, 実施例1-3（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 2010-77282 A（三菱レイヨン株式会社）2010.04.08, 特許請求の範囲, 【0015】, 【0019】, 【0023】, 【0055】, 実施例3（ファミリーなし）	1-13

☒ 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 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 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）

柴田 昌弘

4 S

9 8 4 2

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
Y	JP 2006-198823 A (三菱レイヨン株式会社) 2006.08.03, 特許請求の範囲, 【0027】, 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-11
Y	WO 2003/026881 A1 (富士写真フイルム株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲, 第3頁第34-40行, 第4頁第48行から第5頁第7行, 実施例 & TW 225159 B & CN 1558824 A	1-13
Y	JP 2001-287308 A (東レ株式会社) 2001.10.16, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0055】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2007-276310 A (三菱レイヨン株式会社) 2007.10.25, 請求項2, 【0009】, 【0042】, 【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	9-11, 13