

(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  
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/004853 A1

(51) 国際特許分類:  
B32B 27/30 (2006.01) C08J 7/046 (2020.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021666

(22) 国際出願日: 2024年6月14日(14.06.2024)

(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 2023-106289 2023年6月28日(28.06.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 長谷部花子 (HASEBE Hanako), 石丸富士雄 (ISHIMARU Fujio), 小山治規 (KOYAMA Haruki), 山口克己 (YAMAGUCHI Katsumi), 嶋本幸展 (SHIMAMOTO Yukihiro).

(74) 代理人: 弁理士法人池内アンドパートナーズ (IKEUCHI & PARTNERS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号 O A Pタワー26階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: MULTILAYER BODY, MOLDED BODY INCLUDING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 積層体、それを含む成形体、及び成形体の製造方法

(57) Abstract: One or more embodiments of the present invention relate to a multilayer body which comprises a base material layer and a cured resin layer, wherein the base material layer comprises an acrylic resin film, the acrylic resin film has a tensile elongation at break of 200% or more at 120 ° C, the cured resin layer is formed of a cured product of an active energy ray-curable resin composition that contains a urethane acrylate resin, the curing index represented by formula 1 of the cured resin layer is 0.013 or less, and the tensile elongation at cracking of the multilayer body is 80% or more at 120°C. (Formula 1): Curing index = B/D In formula 1, B represents the area of an infrared absorption peak near the wave number of 810 cm<sup>-1</sup> in an FT-IR measurement of the cured resin layer, and D represents the area of an infrared absorption peak near the wave number of 1,705 cm<sup>-1</sup> in the FT-IR measurement of the cured resin layer.

(57) 要約: 本発明の1以上の実施形態は、基材層及び硬化樹脂層を含む積層体であって、前記基材層は、アクリル系樹脂フィルムを含み、前記アクリル系樹脂フィルムは、120°Cでの引張破断伸度が200%以上であり、前記硬化樹脂層は、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物で形成されており、前記硬化樹脂層の下記式1で表される硬化指標が0.013以下であり、前記積層体の120°Cでの引張クラック伸度が80%以上である、積層体に関する。〔式1〕 硬化指標 = B/D ただし、前記式1において、Bは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数810 cm<sup>-1</sup>付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Dは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数1705 cm<sup>-1</sup>付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。



WO 2025/004853 A1

## 明 細 書

発明の名称：積層体、それを含む成形体、及び成形体の製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は、アクリル系樹脂フィルムを含む積層体、それを含む成形体、及び成形体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 弾性体を含むアクリル系樹脂組成物を成形してなるアクリル系樹脂フィルムは、透明性、硬度、耐候性、及び二次成形性等の優れた特性を活かして、様々な用途に展開されている。アクリル系樹脂フィルムの用途として、例えば、車両内外装部材の塗装代替としての加飾・保護用途、携帯電子機器、パソコン及び家電等の電子機器の外装部材の加飾・保護用途、並びに建築材としての用途等が挙げられる。

[0003] 車両内外装部材、並びに携帯電子機器、パソコン及び家電等の電子機器の加飾・保護にアクリル系樹脂フィルムを用いる場合、表面保護のための十分な耐傷付き性及び表面硬度が求められるとともに、立体形状を含む対象製品表面に均一に積層するための高い二次成形性が必要となる。例えば、特許文献1には、硬化後に高い表面硬度を示しつつ、高い二次成形性を示すようなハードコート層をアクリル系樹脂フィルム基材の表面に設けることにより、二次成形性と耐傷付き性を両立する技術が提案されている。

[0004] 一方、これらの用途においては、人体が製品に接触する機会も多いため、夏場や暑い地域において日焼け止め剤や虫よけ剤を人体の皮膚に使用する際に日焼け止め剤や虫よけ剤が製品表面に付着することによる製品表面の劣化が問題となる場合があり、これらに対する耐性も要求される。例えば、N,Nジエチル3-エチルベンズアミド（以下DEETとも称する。）は、人体への影響が少なく、蚊等の有害虫に対して高い虫よけ効果を有することから、虫よけを目的としたスプレー剤、及びローション等に主成分として配合する形で、広く使用されている。しかし、アクリル樹脂を含む多くのプラスチ

ック製品に対して、DEETを含む虫よけ剤を塗った人の皮膚が接触することにより、虫よけ剤に含まれるDEETがプラスチック製品の表面に付着することによって製品表面が侵され、外観が劣化すると言った問題がある。そこで、特許文献2では、アクリル系樹脂フィルム上にウレタン樹脂に由来する単位を含む樹脂からなる硬化樹脂層を設けることで、DEETに対する一定の耐性を付与した積層フィルムが提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開公報第2022/137768号  
特許文献2：国際公開公報第2016/199847号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特に近年、虫よけ効果の持続性を高めるために、例えば日本国内で虫よけ剤中に30%までの高濃度でDEETを配合することが認められるようになっており、DEETによるアクリル系樹脂フィルムを含む製品の表面の劣化を防止する需要は高まってきている。このような高濃度のDEET含有薬剤に対しても耐性を有するアクリル系樹脂フィルムが求められている。
- [0007] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、アクリル系樹脂フィルムを含み、高い表面硬度及び二次成形性を有するとともに、N,Nジエチル3-エチルベンズアミド等の薬品に対する耐薬品性が良好である積層体、それを含む成形体、及び成形体の製造方法を提供する。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の1以上の実施形態は、基材層及び硬化樹脂層を含む積層体であって、前記基材層は、アクリル系樹脂フィルムを含み、前記アクリル系樹脂フィルムは、120℃での引張破断伸度が200%以上であり、前記硬化樹脂層は、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

の硬化物で形成されており、前記硬化樹脂層の下記式 1 で表される硬化指標が 0.013 以下であり、前記積層体の 120℃での引張クラック伸度が 80%以上である、積層体に関する。

[式 1]

$$\text{硬化指標} = B / D$$

ただし、前記式 1 において、B は硬化樹脂層の FT-IR 測定における波数 810  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、D は硬化樹脂層の FT-IR 測定における波数 1705  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。

[0009] 本発明の 1 以上の実施形態は、前記積層体、及び成形体基材を含む成形体であって、前記積層体は、前記成形体基材の表面に積層されており、前記積層体の硬化樹脂層が前記積層体の基材層より成形体の表面側に配置されている成形体に関する。

[0010] 本発明の 1 以上の実施形態は、前記成形体の製造方法であって、前記積層体を、真空成形、圧空成形、フィルムインサート射出成形、及び 3 次元積層成形からなる群から選ばれる一種以上の方法を用いて、成形体基材の表面に積層する成形体の製造方法に関する。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、アクリル系樹脂フィルムを含み、高い表面硬度及び二次成形性を有するとともに、N,Nジエチル3-エチルベンズアミド等の薬品に対する耐薬品性が良好である積層体、それを含む成形体、及び成形体の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]比較例 2 において、硬化樹脂層の FT-IR 測定における波数 810  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークの面積、及び波数 1705  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークの面積に基づいて硬化指数を算出する方法を説明する図面である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果

、アクリル系樹脂フィルムを含む基材層と硬化樹脂層を含む積層体において、 $120^{\circ}\text{C}$ での引張破断伸度が $200\%$ 以上のアクリル系樹脂フィルムを用い、積層体の $120^{\circ}\text{C}$ での引張クラック伸度を $80\%$ 以上にするとともに、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物で硬化樹脂層を形成し、該硬化樹脂層の下記式1で表される硬化指標の値を特定の範囲、すなわち硬化の程度を特定の範囲にすることで、積層体の表面硬度及び二次成形性が高く、高濃度のDEETに対する耐薬品性が高まることを見出した。

[0014] [式1]

$$\text{硬化指標} = B / D$$

ただし、前記式1において、Bは硬化樹脂層のFTIR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Dは硬化樹脂層のFTIR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。

[0015] 本明細書において、硬化指標は、硬化樹脂層の硬化の程度を示すパラメータであり、より具体的には、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物における硬化反応の進展の度合いに依存する。FTIR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークは、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基のC-C二重結合の面外変角振動に対応するものであり、Bは硬化樹脂層における未硬化のアクリロイル基及びメタクリロイル基の含有量を反映し、硬化反応の進展により値が小さくなる。FTIR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークは、エステル基のC-O二重結合の伸縮振動に対応するものであり、Dは硬化樹脂層における未硬化のアクリロイル基及びメタクリロイル基、並びに、アクリロイル基及びメタクリロイル基が硬化反応した後のエステル基の総和量を反映するものであり、硬化反応の前後でC-O二重結合官能基の総量は原則的に変化しない。硬化指標B/Dは、硬化反応により減少する官能基であるアクリロイル基及びメタクリロイル基に対応するピーク面積値を、硬化反応により原則的

に変化しないピーク面積値で除算したものであり、その値は硬化反応の進展の度合いに依存し、硬化反応が未反応の状態で最大値となり、硬化反応が完全に進行すれば0となり、硬化樹脂層の硬化の程度を示すパラメータとして用いることができる。

本発明の1以上の実施形態において、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物で形成された硬化樹脂層の硬化指標B/Dを0.013以下にすることで、高濃度例えば30w/v%のDEETに対する耐薬品性が向上する。

[0016] 自動車内装材等の車両内装材において、ダッシュボードやドアトリム等はウィンドウガラスを通して日光の照射を受ける部分を有するため、これらの内装材においては、長時間の使用につれて表面が劣化しないように、日光の照射による比較的高い温度下における耐候性（耐紫外線劣化性）が要求される。アクリル系樹脂フィルム自体は、例えばインサード或いはインモールド加飾成形の手法により、自動車内装材表面の加飾表面材として広く使用され、高い二次成形性に加えて優れた耐候性を有するが、表面硬度や耐薬品性のためにハードコートや耐薬品性コーティングを施した場合、耐候性が劣る恐れがある。本発明の好ましい1以上の実施形態において、硬化指標B/Dを0.013以下にするとともに、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に、ウレタンアクリレート樹脂に加えて、反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含ませることで、耐候性、特にDEET等の薬品に対する耐薬品性を含む物性の耐候性を向上することができる。

[0017] 本明細書において、数値範囲が「～」で示されている場合、該数値範囲は両端値（上限及び下限）を含む。例えば、「X～Y」という数値範囲は、X及びYという両端値を含む範囲であり、「X以上Y以下」と同じ範囲である。また、その範囲内にある任意の数やその範囲内に含まれる任意の範囲が、具体的に開示される。また、本明細書において、数値範囲が複数記載されている場合、異なる数値範囲の上限及び下限を適宜組み合わせた数値範囲を

むものとする。

[0018] (アクリル系樹脂フィルム)

アクリル系樹脂フィルムは、120℃での引張破断伸度が200%以上である。これにより、硬化樹脂層との積層体の120℃での引張クラック伸度が高くなり、積層体の二次成形性が良好になりやすい。アクリル系樹脂フィルムの120℃での引張破断伸度の上限は特に限定されない。本明細書において、アクリル系樹脂フィルムの120℃での引張破断伸度は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0019] アクリル系樹脂フィルムは、アクリル樹脂、及びゴム成分（架橋エラストマーとも称される。）を含有するグラフト共重合体粒子を含むアクリル系樹脂組成物で形成されることが好ましい。

[0020] <アクリル樹脂>

アクリル樹脂としては、従来公知のものを適宜使用できる。例えば、硬度及び成形性の観点から、アクリル樹脂の構成単位の合計量を100質量%とした場合、メタクリル酸メチル単位50～100質量%、及びその他の構成単位0～50質量%から構成されるアクリル樹脂（熱可塑性アクリル重合体とも称される。）を用いることが好ましい。なお、熱可塑性アクリル重合体中の、メタクリル酸メチル単位及びその他の構成単位の合計量は100質量%である。

[0021] その他の構成単位としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、芳香族ビニル誘導体、及びシアン化ビニル誘導体等に由来する構成単位等が挙げられる。その他の構成単位は、後述するグルタルイミド構造、ラクトン環構造、N-置換マレイミド構造及び非置換マレイミド構造等でもよい。アクリル樹脂に含まれるその他の構成単位は、1種であってもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0022] アクリル酸誘導体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル

酸 2-フェノキシエチル、アクリル酸ベンジル、及びアクリル酸グリシジル等のアクリル酸エステル等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0023] メタクリル酸誘導体としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2-フェノキシエチル、及びメタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル、並びに後述する反応性紫外線吸収剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0024] 芳香族ビニル誘導体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、及び  $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0025] シアン化ビニル誘導体としては、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0026] アクリル樹脂の耐熱性、剛性及び表面硬度等を改善するため、アクリル樹脂に対して特定の構造を有する構成単位を共重合、官能基修飾及び変性等により導入してもよい。このような特定の構造としては、例えば、特開昭 62-89705 号公報、特開平 02-178310 号公報、及び国際公開公報 2005/54311 号等に示されているようなグルタルイミド構造、特開 2004-168882 号公報、及び特開 2006-171464 号公報等に示されているようなラクトン環構造、特開 2004-307834 号公報等に示されているような (メタ) アクリル酸単位が熱的に縮合環化して得られるグルタル酸無水物構造、特開平 5-119217 号公報に示されているようなマレイン酸無水物構造、並びに国際公開公報 2009/84541 号に示されるような N-置換マレイミド構造及び非置換マレイミド構造等が挙げられる。例えば、これらの構造がアクリル樹脂に導入されることで、分子鎖が剛直となる。その結果、耐熱性の向上、表面硬度の向上、加熱収縮の低減、及び耐薬品性の向上等の効果が期待できる。

[0027] アクリル樹脂の製造方法は、特に限定されず、例えば、公知の懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、及び乳化重合法等の重合法を適用可能である。

また、公知のラジカル重合法、リビングラジカル重合法、アニオン重合法、及びカチオン重合法のいずれを適用することも可能である。

[0028] アクリル系樹脂フィルム100質量%中において、アクリル樹脂の含有量は20～100質量%でもよく、20～99質量%であることが好ましく、25～95質量%であることがより好ましく、30～90質量%であることがさらに好ましい。

[0029] <ゴム成分を含有するグラフト共重合体>

アクリル系樹脂フィルムは、ゴム成分を含有するグラフト共重合体粒子として、平均粒子径が20～200nmであるグラフト共重合体粒子(A)を含むことが好ましい。この場合、アクリル系樹脂フィルムにおいて、アクリル樹脂、又は、アクリル樹脂及びその他の成分を含むマトリクス中に、グラフト共重合体粒子(A)が分散していることが好ましい。また、アクリル系樹脂フィルムは、ゴム成分を含有するグラフト共重合体粒子として、グラフト共重合体粒子(A)に加えて、必要に応じて、グラフト共重合体粒子(A)より平均粒子径が大きいグラフト共重合体粒子(B)を含んでもよい。この場合、アクリル系樹脂フィルムにおいて、アクリル樹脂、又は、アクリル樹脂及びその他の成分を含むマトリックス中に、グラフト共重合体粒子(A)及びグラフト共重合体粒子(B)が分散していることが好ましい。

[0030] グラフト共重合体粒子(A)は、ゴム成分である架橋エラストマー(A1)と、架橋エラストマー(A1)よりも表層側に位置するグラフトポリマー層(A2)とを備えるコアシェル構造(多層構造)を有することが好ましい。

[0031] 架橋エラストマー(A1)は、公知の架橋エラストマーであってよい。好ましくは、架橋エラストマー(A1)は、アクリル酸エステル系の架橋エラストマー(アクリル酸エステルを主成分とした重合体からなる架橋エラストマー)である。本明細書において、「主成分」とは、含有量が50質量%以上の成分を意味する。

[0032] アクリル酸エステル系の架橋エラストマー(A1)の粒子は、架橋エラス

トマー層の内部に、ガラス転移温度が室温（ $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ）以上である硬質又はガラス転移温度が $0^\circ\text{C}$ ないし室温の範囲となるような半硬質の架橋樹脂層を備える、同心球状の多層構造を有していてもよい。このような硬質又は半硬質の架橋樹脂層としては、例えば特公昭55-27576号公報等にも示されるような硬質の架橋メタクリル樹脂粒子、特開平4-270751号公報にも示されるようなメタクリル酸メチル-アクリル酸エステル-スチレンからなる半硬質の架橋粒子、さらには架橋度の高い架橋ゴム粒子等が挙げられる。このような硬質又は半硬質の架橋樹脂層を備えることにより透明性及び色調等の改善が期待できる場合がある。

[0033] グラフト共重合体粒子（A）は、前述のアクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）の粒子の存在下で、グラフトポリマー層（A2）を形成する単量体混合物をグラフト重合して形成される、コアシェル構造を有するのが好ましい。

[0034] グラフト共重合体粒子（A）の平均粒子径は、 $50 \sim 150 \text{ nm}$ が好ましく、 $50 \sim 120 \text{ nm}$ が特に好ましい。グラフト共重合体粒子（A）の平均粒子径が過小である場合、アクリル系樹脂フィルムの耐衝撃性及び耐折り曲げ割れ性が低下する傾向がある。グラフト共重合体粒子（A）の平均粒子径が過大である場合、アクリル系樹脂フィルムの透明性が悪化する傾向や、折り曲げによる白化が発生しやすくなる傾向がある。

[0035] アクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）としては、（a）アクリル酸エステルと、（b）アクリル酸エステルと共重合可能であり、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体と、（c）任意にアクリル酸エステルと共重合可能な他のビニル系単量体と、を含む単量体混合物（a-1）を重合して得られる架橋エラストマー粒子を好ましく使用できる。

[0036] アクリル酸エステル、多官能性単量体、及び他のビニル系単量体は全部を混合して1段階で重合されてもよい。また、アクリル系樹脂フィルムの靱性、耐白化性等を調節する目的で、適宜、アクリル酸エステル、多官能性単量

体、及び他のビニル系単量体の組成を変化させて、或いは同一の組成のまま、アクリル酸エステルと、多官能性単量体と、他のビニル系単量体とを、2段階以上の多段階に分けて重合されてもよい。

[0037] アクリル酸エステルとしては、重合性に優れ、安価であり、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が低い重合体を得られる等の点から、アクリル酸の脂肪族エステルが好ましく、アクリル酸脂肪族アルキルエステルがより好ましく、アルキル基の炭素原子数が1～22のアクリル酸脂肪族アルキルエステルが特に好ましい。脂肪族アルキルは、直鎖、分岐及び環状（脂環式とも称される。）のいずれでもよい。

[0038] 好ましいアクリル酸脂肪族アルキルエステルの具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ヘプタデシル、及びアクリル酸オクタデシル等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0039] アクリル酸エステル（好ましくはアクリル酸脂肪族アルキルエステル、より好ましくはアルキル基の炭素原子数が1～22のアクリル酸脂肪族アルキルエステル）の量は、単量体混合物（a-1）100質量%において50～99.9質量%であることが好ましく、70～99質量%であることがより好ましく、80～99質量%であることが最も好ましい。アクリル酸エステル量が50質量%以上であれば、アクリル系樹脂フィルムの耐衝撃性及び引張破断時の伸びが良好であり、二次成形時にクラックが発生しにくい。

[0040] 他のビニル系単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸イソボルニル、及びメタクリル酸ジシクロペンテニル等のメ

タクリル酸エステル；アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等のシアン化ビニル誘導体；スチレン、ビニルトルエン、及び $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体；アクリル酸；アクリル酸フェニル、及びアクリル酸ベンジル等のアクリル酸脂肪族アルキルエステル以外のアクリル酸誘導体；メタクリル酸；メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、及びメタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸誘導体；無水マレイン酸；N-アルキルマレイミド、及びN-フェニルマレイミド等のマレイン酸誘導体等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐候性及び透明性の観点より、他のビニル系単量体としては、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル誘導体からなる群から選ばれる1種以上の単量体が特に好ましい。

[0041] 他のビニル系単量体の量は、単量体混合物(a-1)100質量%において0~49.9質量%であることが好ましく、0~30質量%であることがより好ましく、0~20質量%であることがさらに好ましい。他のビニル系単量体の量が49.9質量%を超えると、アクリル系樹脂フィルムの耐衝撃性が低下しやすく、引張破断時の伸びが低下し、二次成形時にクラックが発生しやすい場合がある。

[0042] 多官能性単量体としては、架橋剤及び/又はグラフト交叉剤として通常使用される単量体を好適に使用することができる。多官能性単量体としては、例えば、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレエート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチルロールプロパントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、及びジプロピレングリコールジメタクリレート等を使用することができる。これらの多官能性単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] これらの多官能性単量体としては、グラフト交叉剤としての機能を有するものが、架橋エラストマー（A1）に対する、後述するグラフトポリマー層（A2）のグラフト結合数を向上し、その結果としてグラフト共重合体粒子（A）のアクリル樹脂への良好な分散性をもたらし、引張り及び曲げ変形に対する耐割れ性が向上するとともに応力白化が低減するため、より好ましい。このようなグラフト交叉剤の機能を有する多官能性単量体としては、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、及びジアリルマレエート等のアリル基を有するものが好ましく、アリルメタクリレート、及びアリルアクリレート等が特に好ましい。

[0044] 多官能性単量体の量は、単量体混合物（a-1）100質量%において0.1～10質量%であることが好ましく、1.0～4質量%であることがより好ましい。多官能性単量体の配合量がかかる範囲内であれば、アクリル系樹脂フィルムの耐折り曲げ割れ性、耐折り曲げ白化性、及び成形時における樹脂の流動性の観点から好ましい。

[0045] アクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）において、後述するグラフトポリマー層（A2）のグラフト被覆効率を高める目的で、多官能性単量体の量を、架橋エラストマー（A1）の内部と表面近傍で変更してもよい。具体的には、特許第1460364号公報や特許第1786959号公報等に示されているように、架橋エラストマー（A1）の表面近傍において、グラフト交叉剤としての機能をもつ多官能性単量体の含有量を内部よりも多くすることにより、グラフト共重合体粒子（A）のグラフトポリマー層による被覆を改善し、アクリル樹脂への分散性を良好にしたり、グラフト共重合体粒子（A）とアクリル樹脂の界面の剥離による耐割れ性の低下を抑制したりすることができる。さらに、相対的に少量のグラフトポリマー層（A2）で十分な被覆が得られることから、アクリル系樹脂組成物への所定量の架橋エラストマー（A1）を導入するためのグラフト共重合体粒子（A）の配合量を削減でき、それゆえアクリル系樹脂組成物の熔融粘度が低下し、アクリ

ル系樹脂フィルムの溶融加工性、フィルム加工精度の向上、及び表面硬度の向上等が期待できる。

[0046] アクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）の分子量及び架橋密度を制御する目的、並びに重合時の不均化停止反応に伴うポリマーの二重結合末端の減少により熱安定性等を制御する目的で、単量体混合物（a-1）に加えて、連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤は、通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いることができる。連鎖移動剤としては、例えば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、及びt-ドデシルメルカプタン等の炭素原子数2~20の単官能或いは多官能のメルカプタン化合物、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素或いはそれらの混合物等が好ましい。連鎖移動剤の添加量は、単量体混合物（a-1）の総量100質量部に対して、0~1.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0~0.2質量部である。

[0047] 架橋エラストマー（A1）の粒子は、上述したアクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）からなる単一層であってもよく、上述したアクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）からなる層を2層以上含む多層構造であってもよい。

[0048] 架橋エラストマー（A1）の粒子は、また、硬質又は半硬質の架橋樹脂層を含む多層粒子の少なくとも1層にアクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）を有するものでもよい。硬質又は半硬質の架橋樹脂層を構成する単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ベンジル、及びメタクリル酸フェノキシエチル等のメタクリル酸エステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、及びアクリル酸n-オクチル等のアクリル酸アルキルエステル；スチレン、及び $\alpha$ メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体；アクリロニトリル等のシアン化ビニル誘導体；無水マレイン酸；マレイミド類

等のマレイン酸誘導体；及び1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体等が挙げられる。多官能性単量体としては、アクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）層の重合に使用するものと同様のものを使用できる。これらの中では特にメタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、スチレン及びアクリロニトリル等からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。さらに硬質又は半硬質の架橋樹脂層の重合時には、これらの単量体に加えて、架橋密度を制御する目的、及びポリマーの二重結合末端を減少させて熱安定性等を制御する目的で、連鎖移動剤を併用してもよい。連鎖移動剤はアクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）層の重合と同様の連鎖移動剤を使用できる。連鎖移動剤の添加量は、硬質又は半硬質の架橋樹脂層を構成する単量体混合物の総量100質量部に対して、0～2質量部であることが好ましく、より好ましくは0～0.5質量部である。

[0049] グラフト共重合体粒子（A）が、コア粒子である架橋エラストマー（A1）の粒子と、シェル層であるグラフトポリマー層（A2）との2層構造である場合、グラフト共重合体粒子（A）は、典型的には、架橋エラストマー（A1）の粒子の存在下で、メタクリル酸エステル50～100質量%と、メタクリル酸エステルと共重合可能な他のビニル系単量体0～50質量%を含む（但し、メタクリル酸エステル及び他のビニル系単量体の合計が100質量%である。）単量体混合物（a-2）をグラフト共重合させてグラフトポリマー層（A2）を形成することにより得ることができる。

[0050] 単量体混合物（a-2）100質量%中のメタクリル酸エステルの量は、（a）マトリクスであるアクリル樹脂との相溶性の確保、及び（b）アクリル系樹脂フィルムへのコーティング時の溶剤の含浸等によるフィルムの韌性低下、成形時の延伸による白化及び割れの抑止の観点より、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、97質量%以上であることが特に好

ましい。

[0051] 単量体混合物 (a-2) において、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸オクチル等のメタクリル酸アルキルエステル、並びにメタクリル酸フェニル、及びメタクリル酸ベンジル等の芳香族メタクリル酸エステルが挙げられる。中でも、アルキル基の炭素原子数が1~4のメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0052] 単量体混合物 (a-2) において、他のビニル系単量体としては、アルキル基の炭素原子数が2以上のアクリル酸アルキルエステルを用いることができる。アルキル基の炭素原子数が2以上のアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、及びアクリル酸ステアрил等からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、及びアクリル酸t-ブチルからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、アクリル酸n-ブチルが特に好ましい。

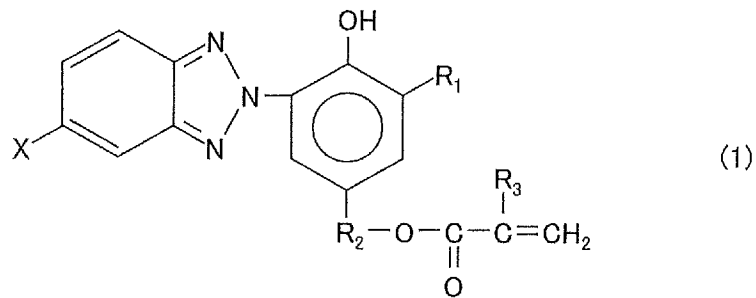
[0053] 単量体混合物 (a-2) において、他のビニル系単量体としては、スチレン及びその核置換体等の芳香族ビニル誘導体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、N-置換マレイミド類、無水マレイン酸、メタクリルアミド、及びアクリルアミド等を用いることもできる。

[0054] 単量体混合物 (a-2) は、他のビニル系単量体として反応性紫外線吸収剤を含むことが好ましい。つまり、グラフトポリマー層 (A2) が、反応性紫外線吸収剤に由来する構成単位を含むことが好ましい。単量体混合物 (a-2) が反応性紫外線吸収剤を含む場合、耐候性及び耐薬品性が良好である

アクリル系樹脂フィルムを得やすい。

[0055] 反応性紫外線吸収剤としては、公知の反応性紫外線吸収剤を使用することができ、特に限定されない。アクリル系樹脂フィルムの成形加工性及び耐候性の点から、反応性紫外線吸収剤としては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

[0056] [化1]



[0057] 一般式（1）中、Xは水素原子又はハロゲン原子であり、R<sub>1</sub>は水素原子、メチル基、又は炭素原子数4～6のt-アルキル基であり、R<sub>2</sub>は直鎖状、又は分岐鎖状の炭素原子数2～10のアルキレン基であり、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基である。

[0058] 一般式（1）で表される反応性紫外線吸収剤としては、具体的には、2-（2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール類が挙げられ、より具体的には、2-（2'-ヒドロキシ-5'-アクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、及び2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチル-3'-t-ブチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。好ましくは、コスト及び取り扱い性から、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾ

ールを用いる。本明細書において、(メタ)アクリロイルは、アクリロイル及びメタクリロイルの総称である。

[0059] グラフトポリマー層(A2)100質量%中における、反応性紫外線吸収剤に由来する構成単位の含有量は、0.01~5質量%であることが好ましく、0.1~3質量%であることがより好ましい。

[0060] グラフトポリマー層(A2)は、好ましくは、架橋エラストマー粒子(A1)5~90質量部の存在下で、メタクリル酸アルキルエステル70~99.5質量%、アルキル基の炭素原子数が2以上のアクリル酸アルキルエステル0.5~30質量%、及び他のビニル系単量体0~19質量%を含む(但し、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル及び他のビニル系単量体の合計が100質量%である)単量体混合物(a-2)10~95質量部を、少なくとも1段階以上でグラフト共重合させることにより得られるものである。ただし、架橋エラストマー(A1)の粒子と、単量体混合物(a-2)との合計量が100質量部を満たすものとする。

[0061] グラフト共重合体粒子(A)の製造において、とりわけ架橋エラストマー(A1)の粒子、例えばアクリル酸エステル系の架橋エラストマー(A1)の粒子の存在下における単量体混合物(a-2)のグラフト共重合に際して、アクリル酸エステル系の架橋エラストマー(A1)の粒子に対してグラフト結合していない重合体成分(フリーポリマー)が生じる場合がある。このようなフリーポリマーは、アクリル系樹脂組成物及びアクリル系樹脂フィルムのマトリクス相を構成するアクリル樹脂の一部又は全部を構成するものとして使用できる。

[0062] 単量体混合物(a-2)には、重合体の分子量を制御する目的、架橋エラストマー(A1)へのグラフト率及び架橋エラストマー(A1)に結合していないフリーポリマーの生成量を制御する目的、並びに重合時の不均化停止反応に伴うポリマーの二重結合末端の減少により熱安定性等を制御する目的で、連鎖移動剤を加えてもよい。このような連鎖移動剤は、架橋エラストマー(A1)の重合に使用可能な連鎖移動剤と同様の連鎖移動剤を使用できる

。連鎖移動剤の使用量は、単量体混合物（a-2）の総量100質量部に対して、0～2質量部であることが好ましく、より好ましくは0～0.5質量部である。

[0063] 架橋エラストマー（A1）の粒子に対する単量体混合物（a-2）のグラフト率、すなわちグラフト共重合体粒子（A）のグラフト率は、5～250%が好ましく、10～200%がより好ましく、20～150%がさらに好ましい。グラフト率が5%未満であると、アクリル系樹脂フィルムの耐折り曲げ白化性が低下したり、透明性が低下したり、引張破断時の伸びが低下して二次成形時にクラックが発生しやすくなったりする傾向がある。グラフト率が250%を超えると、フィルム成形時にアクリル系樹脂組成物の熔融粘度が高くなりやすく、アクリル系樹脂フィルムの成形性が低下する傾向がある。本明細書において、グラフト共重合体粒子（A）のグラフト率は、グラフト共重合体粒子（A）の粉末をメチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分に分離し、不溶分をグラフト分として次式より求めることができる。

グラフト率（%）＝100×（不溶分の質量分率－架橋エラストマー（A1）の質量分率）／架橋エラストマー（A1）の質量分率

[0064] アクリル系樹脂フィルム中のアクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）の平均粒子径 $d$ （nm）と、アクリル酸エステル系の架橋エラストマー（A1）に用いられる多官能性単量体の量 $w$ （質量%）は、関係式： $0.015d \leq w \leq 0.06d$ を満たすのが好ましく、 $0.02d \leq w \leq 0.05d$ を満たすのがより好ましい。多官能性単量体の量が、上記関係式の範囲であれば、アクリル系樹脂フィルムの二次成形時の伸びが低下しにくく、成形加工や切削の際にクラックが生じにくく、透明性に優れ、かつ、常温（約25℃）、アクリル系樹脂フィルムの軟化温度以上の高温、或いは常温と架橋エラストマー（A1）の $T_g$ との間の温度領域における折り曲げや引張変形の際に応力白化が生じ難く、さらにアクリル系樹脂フィルムと水分との接触によりアクリル系樹脂フィルム中に浸透する水分に起因する湿分起因のフィルムの白濁、白化が生じ難い、といった利点を有する。

- [0065] グラフト共重合体粒子（B）は、グラフト共重合体粒子（A）と同じく、ゴム成分である架橋エラストマー（B1）を備える。グラフト共重合体粒子（B）は、典型的には、グラフト共重合体粒子（A）と同じく、架橋エラストマー（B1）よりも表層側に位置するグラフトポリマー層（B2）を備える。つまり、グラフト共重合体粒子（B）は、コア層の架橋エラストマー（B1）と、シェル層のグラフトポリマー層（B2）とを備えるのが好ましい。また、コア層及びシェル層は、いずれも多層構造でもよい。
- [0066] グラフト共重合体粒子（B）は、その平均粒子径がグラフト共重合体粒子（A）よりも大きいことを除いて、グラフト共重合体粒子（A）と原料、及び製造方法等が概ね同様であってもよい。好ましくは、アクリル酸エステル系の架橋エラストマー（B1）の粒子は、架橋エラストマー層の内部に硬質或いは半硬質の架橋樹脂層を備える同心球状の多層構造を有する。このような硬質或いは半硬質の架橋樹脂層としては、例えば特公昭55-27576号公報等に示されるような硬質の架橋メタクリル樹脂粒子、及び特開平4-270751号公報や国際公開公報2014/41803号等に示されるようなメタクリル酸メチルーアクリル酸エステルースチレン共重合体等からなる半硬質層を有する架橋粒子等が挙げられる。このような硬質或いは半硬質の架橋樹脂層を導入することにより、グラフト共重合体粒子（A）よりも粒子径の大きいグラフト共重合体粒子（B）の透明性、耐折り曲げ白化性、及び耐折り曲げ割れ性等を改善させることができる。
- [0067] グラフト共重合体粒子（B）の平均粒子径は、150～400nmであることが好ましく、200～350nmであることがより好ましい。平均粒子径の大きなグラフト共重合体粒子（B）は、平均粒子径の小さなグラフト共重合体粒子（A）に比べて、アクリル系樹脂材料に対する外力の作用に対して、グラフト共重合体粒子の周囲のアクリル樹脂相に塑性変形（クレイズ）をより効果的に誘起する。このため、グラフト共重合体粒子（B）は、アクリル樹脂材料に耐衝撃性と耐クラック性とを付与する効果に非常に優れている。他方で、グラフト共重合体粒子（B）は、グラフト共重合体粒子（A）

よりも、耐折り曲げ白化性及び／又は耐溶剤白化性等に劣る。このため、例えば、アクリル樹脂とグラフト共重合体粒子（A）とを含むアクリル系樹脂組成物に対して、グラフト共重合体粒子（B）を少量添加することで、（a）アクリル系樹脂フィルムに対する軟質成分の総含有量を低くしてアクリル系樹脂フィルム及び積層体の表面硬度を低下させず、（b）アクリル系樹脂フィルムに外部応力が加わった時、有機溶剤を含む塗布液を塗布した時及び／又は成形加工時の白化性は悪化させにくく、かつ（c）アクリル系樹脂フィルム及び積層体の耐割れ性、二次成形性等を効率的に向上させる効果が期待できる。グラフト共重合体粒子（A）及び少量のグラフト共重合体粒子（B）を併用するアクリル系樹脂フィルムとしては、例えば、国際公開公報2013/051239号及びや国際公開公報2019/181752号等に開示されるものが挙げられる。

[0068] 本明細書において、グラフト共重合体粒子（A）、及びグラフト共重合体粒子（B）の平均粒子径は、体積基準（質量基準とも称される。）での平均粒子径であり、ラテックス状態で、日機装株式会社製のMicrotrac粒度分布測定装置MT3000等のレーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置を使用し、動的光散乱法を用いて測定できる。

[0069] グラフト共重合体粒子（A）、及びグラフト共重合体粒子（B）の製造方法は、特に限定されず、公知の乳化重合法、ミニエマルジョン重合法、懸濁重合法、及び溶液重合法等が適用可能である。樹脂構造の調整幅が大きい点から、乳化重合法が特に好ましい。

[0070] グラフト共重合体粒子（A）、及び／又はグラフト共重合体粒子（B）の乳化重合において使用される開始剤としては、有機系過酸化物、無機系過酸化物、及びアゾ化合物等の公知の開始剤を使用することができる。具体的には、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アルキルパーオキシカーボネート類、及びアルキルパーオキシエステル類等の有機系過酸化物；過硫酸カ

リウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウム等の無機系過酸化物；並びにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] これらの開始剤は、(a) 熱分解型のラジカル重合開始剤として使用されてもよく、或いは、(b) これらの開始剤と、硫酸第一鉄等の触媒と、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、及びヒドロキシアセトン酸等の還元剤とを組み合わせ、レドックス型重合開始剤系として使用されてもよい。なお、触媒は、水溶性の確保のためエチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム等との錯体として使用してもよい。

[0072] グラフト共重合体粒子(A)及び/又はグラフト共重合体粒子(B)の乳化重合に使用される界面活性剤(乳化剤とも称される。)には特に限定はない。乳化重合には、公知の界面活性剤が広く使用できる。好ましい界面活性剤としては、例えば、(a) アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸(ジオクチルスルホコハク酸等)、アルキル硫酸、脂肪酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、アルキルリン酸、アルキルエーテルリン酸、アルキルフェニルエーテルリン酸、及びサーファクチン等のナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩等の陰イオン性界面活性剤、及び(b) アルキルフェノール類とプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドとの反応生成物、並びに脂肪族アルコール類とプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドとの反応生成物等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] 乳化重合により得られるグラフト共重合体粒子(A)のラテックス、又はグラフト共重合体粒子(B)のラテックスから、公知の方法により、グラフト共重合体粒子(A)、又はグラフト共重合体粒子(B)を分離及び回収することができる。例えば、ラテックスに、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム

ム、塩化マグネシウム、酢酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩酸、酢酸、及び硫酸等の水溶性電解質を添加してグラフト共重合体粒子を凝固させた後、若しくはラテックスの凍結によりグラフト共重合体粒子を水相と分離凝固させた後、固形分の濾別、洗浄及び乾燥の操作により、グラフト共重合体粒子（A）、又はグラフト共重合体粒子（B）を分離及び回収できる。また、ラテックスに対する噴霧乾燥、凍結凝固、及び凍結乾燥等の処理により、グラフト共重合体粒子（A）、又はグラフト共重合体粒子（B）を分離及び回収することもできる。

[0074] アクリル系樹脂フィルムの外観欠陥及び／又は内部異物を低減する目的で、好ましくは、グラフト共重合体粒子（A）、又はグラフト共重合体粒子（B）の分離及び回収に先立ち、予めグラフト共重合体粒子（A）のラテックス、又はグラフト共重合体粒子（B）のラテックスをフィルター及び／又はメッシュでろ過することにより、環境異物及び重合スケール等の異物欠陥原因となる物質を除去してもよい。

[0075] フィルター及びメッシュとしては、液状媒体のろ過に用いられる公知のフィルター及びメッシュを使用可能である。フィルター及びメッシュの形式、フィルター及びメッシュの目開き、ろ過精度、及びろ過容量等は、対象となる用途、除去すべき異物の種類、大きさや量に応じて適宜選択される。フィルター及びメッシュの目開き及びろ過精度は、例えば、それぞれ、グラフト共重合体粒子（A）、又はグラフト共重合体粒子（B）の平均粒子径よりも2倍以上大きいものが好ましい。

[0076] アクリル系樹脂フィルム100質量%中において、グラフト共重合体粒子（A）の含有量は特に限定されないが、10～70質量%であることが好ましく、15～50質量%であることがより好ましく、20～45質量%であることがさらに好ましい。

[0077] アクリル系樹脂フィルム100質量%中において、グラフト共重合体粒子（B）の含有量は特に限定されず、本発明の積層体の品質を損なわず、適用する用途上好ましい範囲で適宜調整することが可能であるが、アクリル系樹

脂フィルムの延伸或いは折り曲げ加工の際の応力白化、及び水分との接触後のフィルムの白濁を抑制する観点からは、過度に使用しないことが望ましく、0～20質量%であることが好ましく、0～10質量%であることがより好ましく、0～5質量%であることが最も好ましい。また、グラフト共重合体粒子（B）を全く含有しないものであってもよい。

[0078] <他の成分>

アクリル系樹脂フィルム（アクリル系樹脂フィルムを構成するアクリル系樹脂組成物）は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、アクリル樹脂と少なくとも部分的に相溶性を有する熱可塑性樹脂を含んでもよい。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、非晶質の飽和ポリエステル樹脂、オレフィン-メタクリル酸誘導体樹脂、オレフィン-アクリル酸誘導体樹脂、ポリイミド樹脂、ポリ乳酸樹脂、及びPHBH（ポリ（3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシヘキサノエート））樹脂等が挙げられる。スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-（メタ）アクリル酸樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、スチレン-N置換若しくは非置換マレイミド樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、及びスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル樹脂等が挙げられる。中でも、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びポリイミド樹脂からなる群から選ばれる1種以上の熱可塑性樹脂が、アクリル樹脂との相溶性に優れ、アクリル系樹脂フィルムの耐折り曲げ割れ性、耐溶剤性、耐薬品性、及び低吸湿性等を改善できる可能性があることから好ましい。本明細書において、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。

[0079] アクリル系樹脂フィルム（アクリル系樹脂フィルムを構成するアクリル系樹脂組成物）は、また、本発明の一実施形態の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、アクリル系樹脂フィルムに使用される従来公知の添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、光拡散剤、艶消し剤、滑剤、顔料及び染料等の着色料、繊維状充填材、

有機粒子及び／又は無機粒子からなるアンチブロッキング剤、金属及び／又は金属酸化物からなる赤外線反射剤、可塑剤、並びに帯電防止剤等が挙げられる。添加剤は、これらに限定されない。これらの添加剤は、本発明の一実施形態の目的を阻害しない範囲で、若しくは本発明の一実施形態の効果を増強するため、添加剤の種類に応じた任意の量を用いることができる。

[0080] <アクリル系樹脂フィルムの物性>

アクリル系樹脂フィルムのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、 $145^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $140^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $135^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましく、 $130^{\circ}\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。アクリル系樹脂フィルムのガラス転移温度が $145^{\circ}\text{C}$ 以下であると、成形温度を高くすることなく成形が可能であり、成形時のクラック発生を抑制できるとの利点を有する。また、アクリル系樹脂フィルムのガラス転移温度の下限は特に限定されないが、印刷の乾燥時の印刷ズレ防止及び信頼性向上の観点から、例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。アクリル系樹脂フィルムのガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）等の公知の方法を用いて求めることができる。

[0081] アクリル系樹脂フィルムの厚さは、特に限定されないが、例えば、 $50\sim 350\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $60\sim 300\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $70\sim 250\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。アクリル系樹脂フィルムの厚さが上述した範囲内であると、フィルムが十分な延伸性を有し、取り扱い性に優れるとともに、成形体作製時に樹脂基材（成形体基材）に積層後の外観に優れるとの利点を有する。本明細書において、アクリル系樹脂フィルムの厚さは、実施例に記載の方法により測定される。

[0082] アクリル系樹脂フィルムのJIS K 5600-5-4に準じて測定される鉛筆硬度は、表面硬度及び耐擦傷性に優れる観点から、 $500\text{g}$ 荷重で2B以上の硬さが好ましく、B以上の硬さがより好ましく、HB以上の硬さが特に好ましい。

[0083] <アクリル系樹脂フィルムの製造方法>

アクリル系樹脂フィルムは、公知の加工方法により製造できる。公知の加工方法の具体例としては、溶融加工法、カレンダー成形法、プレス成形法、及び溶剤キャスト法等が挙げられる。溶融加工法としては、例えばインフレーション法及びTダイ押出法等が挙げられる。また、溶剤キャスト法では、例えばアクリル系樹脂組成物を溶剤に溶解・分散させた後、得られた分散液（ドープ）を、ベルト状基材上にフィルム状に流涎する。次いで、流涎されたフィルム状のドープから溶剤を揮発させることにより、アクリル系樹脂フィルムを得る。

[0084] これらの方法の中では、溶剤を使用しない溶融加工法が好ましく、特にTダイ押出法やカレンダー成形法が好ましい。溶融加工法によれば、製造するフィルムの厚さの制限が少なく、表面性に優れたフィルムを高い生産性で製造でき、かつ溶剤による自然環境及び作業環境への負荷、並びに製造コストを低減することができる。

[0085] アクリル系樹脂組成物を、溶融加工法又は溶剤キャスト法によりフィルムに成形する場合、アクリル系樹脂フィルムの外観品質の向上の観点から、フィルター又はメッシュを用いるろ過を用いて、アクリル系樹脂フィルムの外観欠陥や内部異物等の原因となる、アクリル系樹脂組成物中の環境異物、重合スケール、劣化樹脂等を除去することが好ましい。

[0086] 溶融加工によるフィルム製造時には、アクリル樹脂、及びグラフト共重合体粒子等の原料の配合後のアクリル系樹脂組成物の溶融混練時、及びTダイによる溶融フィルム製膜工程のうちの、1以上の任意のタイミングでアクリル系樹脂組成物のろ過を行うことができる。また溶剤キャスト法では、アクリル樹脂、グラフト共重合体粒子（A）、グラフト共重合体粒子（B）及び他の成分を溶剤と混合した後、キャスト製膜を行う前にアクリル系樹脂組成物のろ過を行えばよい。

[0087] このようなフィルター及びメッシュとしては、フィルター及びメッシュが溶融加工条件に応じた耐熱性及び耐久性、或いはキャスト用の溶剤及びドープ等に対する耐性を有する限りにおいて、公知のフィルター及びメッシュを

特に制限なく利用できる。

- [0088] アクリル系樹脂フィルムを溶融加工により製造する場合、特に高品質のアクリル系樹脂フィルムを得るためには、ろ過容量が大きく、フィルムの品質を損なう樹脂劣化物及び架橋物等の発生原因となる、溶融樹脂の滞留が少ないフィルターが好ましい。例えばリーフディスク型フィルター及びプリーツ型フィルターを用いるのが、ろ過効率及び生産性の観点から好ましい。
- [0089] アクリル系樹脂フィルムをTダイ押出法により製造する場合、フィルムの厚み精度を向上させるために、例えば押出成形されたフィルムのTD方向（押出方向に対して垂直な方向）のフィルム厚み分布をオンラインで測定し、これに基づいてフィルムを押し出中のTダイのリップクリアランスを自動調整する、自動ダイ装置を使用することができる。適切な制御方法を用いて自動ダイを適用することにより、アクリル系樹脂フィルムの厚み精度を向上できる可能性がある。
- [0090] アクリル系樹脂フィルムの製造において、必要に応じて、フィルムを成形加工する際に、溶融状態のフィルム両面を冷却ロール又は冷却ベルトに同時に接触させる（挟み込む）ことにより、表面性のより優れたフィルムを得ることができる。この場合、溶融状態のフィルムを、アクリル系樹脂組成物のガラス転移温度 $-80^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくはガラス転移温度 $-70^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に維持した冷却ロール又は冷却ベルトに同時に接触させるのが好ましい。冷却ロール又は冷却ベルトの温度の上限は、特に限定されないが、例えば、アクリル系樹脂組成物のガラス転移温度 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下でもよい。より好ましくは、このような挟み込みを行うためのロールの少なくとも一方として、例えば特開2000-153547号公報及び特開平11-235747号公報等の開示されたような弾性を有する金属スリーブを有するロールを使用し、低い挟み込み圧力を用いてロール鏡面又は特定の表面形状の転写を行う。これにより、(a) 残留ひずみが少なく、平滑性に優れたフィルム、及び／又は (b) 適度な表面粗度を有しフィルム表面の滑り性に優れたフィルム同士のブロッキングが抑制された、内部歪のより少ないフィルムを得ることがで

きる。

[0091] また、目的に応じて、フィルムの成形に引続いて、一軸延伸或いは二軸延伸を行うことも可能である。一軸延伸或いは二軸延伸は、公知の延伸装置を用いて実施できる。二軸延伸は、逐次二軸延伸、同時二軸延伸、及び縦延伸の後、縦方向を緩和しつつ横延伸を行い、フィルムのボーイング現象を抑制させる方法等、公知の形式で実施することが可能である。

[0092] (基材層)

基材層は、アクリル系樹脂フィルムを含むものである。基材層は平滑な表面を有するものであっても良く、また本発明の効果を阻害しない範囲内において、用途の必要に応じて、基材層の片面又は両面に、ヘアライン、プリズム、凹凸形状、立体装飾、艶消し表面、一定の表面粗度を有する粗面、フィルム端部へのナーリング等の任意の表面形状を付与したものでよい。このような表面形状の付与は、公知の方法で実施できる。例えば、押出直後のフィルム、又は繰り出し装置から繰り出された成形済みのフィルムの両方の表面（両面とも称される。）を、少なくとも一方の表面（片面とも称される。）に表面形状を有する2本のロール又はベルトで挟み込むことにより、ロールの表面形状を転写する方法が挙げられる。基材層は、また、本発明の効果を阻害しない範囲内において、用途の必要に応じて、アクリル系樹脂フィルムの片面又は両面に印刷加飾層が積層されたものでよい。

[0093] (硬化樹脂層)

硬化樹脂層は、ウレタンアクリレート樹脂、又は好ましくはウレタンアクリレート樹脂、反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含む、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（以下において、単に「硬化性樹脂組成物」とも記す。）の硬化物で形成されている。具体的には、硬化樹脂層はウレタンアクリレート樹脂含む硬化性樹脂組成物、又は好ましくはウレタンアクリレート樹脂、反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含む硬化性樹脂組成物をアクリル系樹脂フィルムを含

む基材層上に塗布により積層したのち、硬化させることにより形成することができる。硬化樹脂層は、アクリル系樹脂フィルムを含む基材層の片面に形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。硬化樹脂層用の硬化性樹脂組成物は、大掛かりな加熱等の装置を必要とせず、硬化が早く、コストに優れるとの観点から、活性エネルギー硬化性を有することが好ましく、ウレタンアクリレート樹脂、反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物が活性エネルギー硬化性を有することがより好ましい。

[0094] 本発明の1以上の実施形態の積層体において、硬化樹脂層は、表面硬度の向上とともに、高いクラック伸度を有することが求められる。それにより、積層体を成形体の形状に合わせて二次成形の際、延伸や折り曲げ加工等に伴って破断或いは著しい白化を生じない。

しかしながら、一般的に、硬化樹脂層において、硬化性樹脂を含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、高度に架橋されること、及び／又は、硬度の高い充填剤を含有することで、外部応力に対する硬化物表面の変形が抑制され、表面硬度及び耐擦り傷性を発現している。表面硬度及び耐擦り傷性と、変形性及び延伸性とは相反する性質であり、硬化樹脂層において、これらを両立することは容易ではなかった。

[0095] 硬化樹脂層の表面硬度を維持しつつ二次成形時の高い延伸性を付与するために、硬化樹脂層に用いる硬化性樹脂（例えば、ウレタンアクリレート樹脂）を、例えば、以下のような（1）～（3）の方法で設計することができる。硬化樹脂層において、例えば（1）～（3）等のいずれかの手法を単独で用いてもよく、或いは適宜組み合わせで使用してもよい。なお、硬化樹脂層には、硬化樹脂層の表面硬度を維持しつつ二次成形時の高い延伸性を付与することができるウレタンアクリレート樹脂を含む市販の硬化性樹脂組成物を適宜用いてもよい。

（1）硬化性樹脂組成物の硬化後のガラス転移温度を室温と二次成形温度（例えば、約110～140℃）との間に設計し、室温下では硬質としつつ、

二次成形温度下では軟化して変形が可能な設計とする。これにより、該硬化性樹脂の硬化物（硬化樹脂層）は、室温下では高い表面硬度を示しつつ、二次成形の際には高い延伸性を示す。

（２）複数の異なった構造の硬化性樹脂を組み合わせて用いることにより、硬化性樹脂の硬化後の架橋構造を、均一なものではなく、架橋密度の高い比較的硬質の部分と、架橋密度が低く塑性変形性が大きい比較的軟質の部分を持ち、ミクロ構造的に不均一なものとなるように設計する。これにより、硬化性樹脂の硬化物（硬化樹脂層）中の架橋密度の高い部分により、高い表面硬度を発現するとともに、二次成形の際には、架橋密度の低い部分に変形して、高い延伸性を示す。

（３）硬化性樹脂に、低架橋度又は非架橋の樹脂成分、並びに／或いは、低弾性率の樹脂成分を配合する。これにより、硬化性樹脂の硬化後に、架橋密度の高い硬化性樹脂相に、低架橋度又は未架橋、並びに／或いは、低弾性率の微細領域（ドメイン）が分散した構造が形成されることで、硬化性樹脂の硬化物（硬化樹脂層）において、表面硬度をある程度維持しつつ、変形性及び延伸性を付与する。このような低架橋度又は未架橋或いは低弾性率の樹脂成分としては、例えば、（a）熱可塑性のメタクリル樹脂、スチレンアクリロニトリル樹脂、脂肪族ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、セルロースアシレート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱可塑性樹脂、（b）必要に応じて反応性官能基を有してもよいアクリルゴム、シリコンゴム、水素添加スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、オレフィン系ゴム、ウレタンゴム等の架橋又は非架橋の軟質樹脂、並びにポリエステル系、ポリウレタン系、アクリル系、オレフィン系、スチレン系、シリコン系、フッ素樹脂系等の熱可塑性エラストマー材料、（c）架橋されたゴム粒子表面に熱可塑性樹脂がグラフト重合したコアシェル型ゴム粒子等が挙げられる。

[0096] <ウレタンアクリレート樹脂>

ウレタンアクリレート樹脂は、例えば、多価アルコールと、多価イソシア

ネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートとを混合して、イソシアネート基と水酸基との反応によりウレタン結合を生成させることにより得ることができる。本明細書において、（メタ）アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートの総称である。

[0097] また、多価アルコールと、多価イソシアネートを反応させて得られた、ポリウレタン化合物の末端或いは側鎖のイソシアネート基と、水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させて、末端或いは側鎖に（メタ）アクリロイル基を形成することにより得ることもできる。本明細書において、（メタ）アクリロイル基は、メタクリロイル基及びアクリロイル基を包含する意味である。

[0098] ウレタンアクリレート樹脂の各種特性は、特に制限されず、例えば、多価アルコールの構造と、多価イソシアネートの種類と、水酸基含有（メタ）アクリレートに由来する、アクリロイル基又はメタクリロイル基（ $\text{C H}_2=\text{C H}-\text{C O}-$ 、又は、 $\text{C H}_2=\text{C}(\text{C H}_3)-\text{C O}-$ ）の数によって適宜分子量、組成、直鎖或いは分岐鎖等の主鎖構造、官能基数等を調整できる。ウレタンアクリレート樹脂として、さらに硬化性コーティング剤として市販されているウレタンアクリレート樹脂を含む樹脂組成物等も挙げられる。

[0099] 多価イソシアネートとしては、2つ以上のイソシアネート基を含有する化合物であればよく、特に制限されない。多価イソシアネート化合物として、例えば、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、1，3-キシリレンジイソシアネート、1，4-キシリレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ジフェニルメタ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、4，4'-ジフェニルメタントリイソシアネート、3，3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4，4'-ビフェニレンジイソシアネート、1，6-ヘキサレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアネートエチル）フ

マレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、トリエチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、トリエチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートのオリゴマー、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン、及びイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体等が挙げられる。これらの中では、芳香族骨格を含まず、飽和脂肪族骨格や脂環式骨格を有する多価イソシアネート化合物が、耐候性により優れる構造を与えるため、好ましい。このような多価イソシアネート化合物としては、1, 6-ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン等が挙げられる。また、これらのポリイソシアネートは、1種を単独或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0100] 多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサジオール、1,

4-シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリカプロラクトンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリウレタンジオール、ビスフェノール化合物、ビフェノール化合物、ノルボルナンジオール、ジシクロペンタンジオール、及びアダマンタンジオール等が挙げられる。これらの中では、芳香族骨格を含まず、飽和脂肪族骨格や脂環式骨格を有する多価アルコールが、耐候性により優れる構造を与えるため、好ましい。これらの多価アルコールは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0101] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、特に制限されることなく、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタアクリレートのほか、必要により、（a）少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合を持つ化合物、例えば2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチールプロパンモノ（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、アリルアルコール、エチレングリコールアリルエーテル、グリセリン（モノ、ジ）アリルエーテル、及びN-メチロール（メタ）アクリルアミド等、（b）或いはこれらの混合物が添加可能である。

[0102] イソシアネート成分のイソシアネート基と水酸基の反応を促進するために、有機錫系ウレタン化触媒を使用してもよい。有機錫系ウレタン化触媒としては、ウレタン化反応に一般に使用されるものであればよく、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアルキルマレート、ステアリン酸錫、及びオクチル酸錫等が挙げられる。

[0103] 本発明の1以上の実施形態において、硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物の少なくとも一部としては、ウレタンアクリレート樹脂を含む市販の硬化性樹脂

組成物を用いてもよい。このような市販品としては、例えば、アイカ工業株式会社製の品名「Z-607-27L」、荒川化学工業株式会社製の品名「ビームセット1200W」、大成ファインケミカル株式会社製の品名「アクリット8UX-116A」、日本化工塗料株式会社製の品名「NXD-004AP」、大同化成工業株式会社製の品名「P-5820TAH-1」及び「P-5820TA-20J」、並びにトーヨーケム株式会社製の品名「リオデュラスMOL7200」等が挙げられる。これらのウレタンアクリレート樹脂を含む市販の硬化性樹脂組成物は硬化後も高い伸度を有することから、これらを用いることにより、積層体の120℃でのクラック伸度をより高めることができる。

[0104] <光安定剤>

硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、好ましくは光安定剤を含む。光安定剤を含むことにより、硬化樹脂層の紫外線劣化や光劣化に対する安定性が向上し、該硬化樹脂層を含む積層体で被覆した成形体の屋外若しくは屋内で日光の照射を受ける部位や用途における表面のクラック、及び剥離等の耐候劣化が抑制される。

[0105] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、より好ましくは光安定剤として少なくとも反応性官能基を有するヒンダードアミン光安定剤（以下において、「反応性HALS」とも記す。）を含む。反応性HALSにおいて、反応性官能基は、ウレタンアクリレート樹脂との反応性を有するものであればよく、例えば、エチレン性二重結合を有する官能基が挙げられ、より具体的には、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、及びアリル基等からなる群から選ばれる1以上を含むことが好ましく、より好ましくはメタクリロイル基及びアクリロイル基からなる群から選ばれる1以上を含む。ヒンダードアミン系光安定剤が反応性官能基を有することで、ウレタンアクリレート樹脂を硬化させる際に、ヒンダードアミン光安定剤分子がウレタンアクリレート樹脂と反応し、硬化樹脂層を形成する硬化物に化学結合した状態で導入される。これにより、屋外暴露等の環境下においても、硬化樹脂層の表面からのヒ

ンダードアミン系光安定剤の移行や流失が抑制されることにより、より長期間にわたり硬化樹脂層の耐候劣化を抑制することができる。

[0106] 反応性HALSとしては、例えば4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、及び1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの反応性HALSは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0107] 反応性HALSとしては、例えば、メタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル(4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとも称される、株式会社ADEKA製、商品名「アデカスタブ LA-82」、又は日立化成工業株式会社製、商品名「FA-711MM」)、メタクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニル(4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとも称される、株式会社ADEKA製、商品名「アデカスタブ LA-87」、又は日立化成工業株式会社製、商品名「FA-712HM」)等の市販品を用いてもよい。

[0108] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、ウレタンアクリレート樹脂100質量部に対し、反応性HALSを0.1~10質量部含むことが好ましく、0.

5～6質量部含むことがより好ましく、1.0～4質量部含むことがさらに好ましい。反応性HALSを0.1質量部以上含むことで、長期耐候性が向上する。また、反応性HALSが10質量部以下であると、硬化樹脂層の品質を阻害することなく耐候性を改善できる。

[0109] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、反応性HALSに加えて、必要に応じて、反応性官能基を有しないヒンダードアミン光安定剤（以下、HALSとも記す。）等の他の光安定剤を含んでもよい。HALSとしては、例えば、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバケート、メチル（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバケート、及び2,4-ビス[N-ブチル-N-（1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）アミノ]-6-（2-ヒドロキシエチルアミン）-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。この場合、硬化樹脂層の硬化時のブリードアウトや硬化阻害を来すことなく、耐候性を更に改善するという観点から、硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、ウレタンアクリレート樹脂100質量部に対し、光安定剤を合計で0.5～10質量部含んでもよく、0.8～6質量部含んでもよく、1.0～4質量部含んでもよい。

[0110] <疎水性基及び反応性官能基を有する化合物>

硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、好ましく疎水性基及び反応性基を有する化合物（以下において、単に「疎水反応性化合物」とも記す。）を含む。このような化合物は一般に、レベリング剤、界面活性剤、防汚剤、撥水剤、撥油剤、分散剤、及び滑り剤等と称されることがある。このような化合物は、基材、硬化性樹脂、配合するフィラー等の成分に合わせて、組成や構造等を適宜調整、選定した上で、硬化性樹脂組成物及び／又は硬化性樹脂組成物を含む塗料に配合することにより、疎水性基及び反応性基を有する化合物の分子が、硬化性樹脂組成物及び／又は塗料の塗布後の表面、並びに/或いは基材やフィラー等の他素材との界面において、疎水性基を表面側又は界面側に

向けて分布し、それにより硬化性樹脂組成物及び／又は硬化性樹脂組成物を含む塗料の表面張力を低下させたり、他素材との濡れ性を改善する作用を有する。さらに塗布後及び／又は硬化後の硬化樹脂層の表面に疎水性、撥水性、撥油性、防汚性、滑り性、及び耐擦り傷性等の機能を付与したり、塗布後及び／又は硬化後の硬化樹脂層の表面を平滑にしたり、配合するフィラー等の成分の分散状態を改善する等の作用を有する。本発明の1以上の実施形態において、硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物に疎水性基及び反応性基を有する化合物を添加することにより、硬化樹脂層の表面を疎水性にすることでDEET成分の硬化樹脂層への浸透がより効果的に抑制され、特に反応性HALSと併用することで、耐DEET性の耐候性を改善する効果を示すものと推定される。

[0111] <疎水性基>

疎水反応性化合物は分子内に疎水性基を含有する。疎水性基としては、具体的には、飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、シリコーン基、及びフッ素含有基等が挙げられる。シリコーン基としては、例えば、ポリジメチルシロキサン基等のアルキル置換ポリシロキサン基が挙げられ、アルキル置換基の一部に炭化水素基以外の官能基を有していてもよく、アルキル置換基の一部又は全部の水素基がフッ素基に置換されていてもよい。フッ素含有基としては、例えば、部分フッ素化炭化水素基、パーフルオロアルキル基、部分フッ素化ポリアルキレンオキシ基、ポリパーフルオロアルキレンオキシ基、及びフルオロアルキル置換シロキサン基等が例示される。このような疎水性基の中では、高い疎水性を有し、化合物の添加によるレベリング性や濡れ性の付与の性能に優れるとともに、撥水性、及び撥油性等に優れ、耐DEET性を改善する効果に優れると推定されることから、シリコーン基及びフッ素含有基からなる群から選ばれる1つ以上が好ましく、フッ素含有基がより好ましい。シリコーン基及びフッ素含有基を含む疎水性基としては、フルオロアルキル置換シロキサン基を適宜用いることができる。

[0112] <反応性基>

疎水反応性化合物は、分子内に前記の疎水性基に加えて反応性基、より好ましくはウレタンアクリレート樹脂の硬化反応時にともに反応することができる官能基を有する。このような反応性基を含有することにより、硬化反応の際に硬化性樹脂と疎水反応性化合物（疎水性基及び反応性基を有する化合物）の間に化学結合が形成されるため、積層体の硬化樹脂層の表面から疎水性基及び反応性基を有する化合物が流失せずに硬化樹脂層の表面にとどまり易くなり、長期間にわたって疎水性、撥水性、撥油性、防汚性、滑り性、耐擦り傷性、及び耐DEET性等の機能を維持することが期待できる。このような反応性基として、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、及びアリル基等の炭素-炭素二重結合基、並びにチオール基等が挙げられる。これらの中では、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群から選ばれる1以上が、ウレタンアクリレート基との反応性が良好であり、耐候性、及び耐候試験後の耐DEET性の維持に優れる等の点で好ましい。

[0113] 疎水反応性化合物として、反応性を有するレベリング剤、防汚剤、及び界面活性剤等として市販される製品を使用してもよい。具体的には「BYK-UV」シリーズ(BYK Chemie社製)、「メガファック」シリーズ(DIC株式会社製)、「フタージェント」シリーズ(株式会社ネオス製)、KPシリーズ及びKY-1200シリーズ(信越化学製)、「ディスパロン」シリーズ(楠本化成製)、「ポリフロー」シリーズ(共栄社化学製)、「サーフロン」シリーズ(AGCセイミケミカル製)等のレベリング剤、界面活性剤、及び表面調整剤等として販売されている市販の製品が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、例えば、「メガファックRS」(DIC株式会社製)、「フタージェント601」(株式会社ネオス製)、「KY-1203」(信越化学製)等は、硬化樹脂層の表面に比較的高い水接触角及びオレイン酸接触角を与え、耐DEET性、特に耐候試験後の耐DEET性等を改善できる効果が期待できるため好ましい。

[0114] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、ウレタンアクリレート樹脂100質量

部に対し、疎水性基及び反応性基を有する化合物を0.01～5質量部含むことが好ましく、0.05～4質量部含むことがより好ましく、0.1～3質量部含むことがさらに好ましい。疎水性基及び反応性基を有する化合物を0.01質量部以上含むことで、硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物のレベリング性の改善、基材やフィラー成分への濡れ性の改善やハジキ等の欠陥防止効果に加えて、反応性HALSとの併用により耐DEET性の耐候性が向上する。また、疎水性基及び反応性基を有する化合物が5質量部以下であると、過度の配合による基材密着性の低下、及びリコート性の低下等の悪影響が生じにくい。

[0115] <他の成分>

硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物は、上述した各成分に加えて、他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば、(メタ)アクリレート系化合物、エポキシアクリレート系モノマー、ポリエステルアクリレート、及びポリアクリルアクリレート等のラジカル反応性官能基を有するモノマー、オリゴマー、樹脂、或いはこれらの混合物を併用することができる。また、ウレタンアクリレート樹脂と、例えば、(a) 2～4官能のシラン化合物の加水分解縮合物、及び／又は(b) エポキシ基、及びオキセタン基等のカチオン硬化性並びに／或いはアニオン硬化性官能基を有するモノマー、オリゴマー、樹脂、又はこれらの混合物を含む組成物とを併用してもよい。これらの他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0116] (メタ)アクリレート系化合物は、(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個以上有する限り特に制限されない。具体的には、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ポリアルキレングリコールジ(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、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、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、及びジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。(メタ)アクリレート系化合物として、さらに紫外線硬化性ハードコート剤として市販されているもの等が挙げられる。

[0117] エポキシアクリレート系モノマーとしては特に制限がない。具体的には、グリシジル (メタ) アクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジル (メタ) アクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、及びビニルシクロヘキセンモノオキサイド (すなわち、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン) 等が挙げられる。また、ビスフェノール系、ノボラック系、及びビフェニル系等の骨格を有するエポキシ樹脂モノマーのエポキシ基を、アクリル酸と反応させて得られる、いわゆるビニルエステル系モノマーも、エポキシアクリレート系モノマーとして使用可能である。

[0118] 硬化樹脂層を形成する際に樹脂層 (硬化性樹脂組成物の塗布膜) を硬化させる方法としては、公知の方法を適用できる。硬化方法としては、紫外線や電子ビーム線に代表される活性エネルギー線を照射する方法が好ましい。紫外線の照射により硬化を行う場合には、光重合開始剤が使用される。

[0119] 光重合開始剤の具体例としては、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾイルエチルエーテル、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、ジベンジル、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、及び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-オン等が挙げられる。これらの中では、ウレタンアクリレート樹脂との相溶性に優れる1-ヒドロキシ-

クロヘキシルーフェニルーケトンが好ましい。

- [0120] アクリル系樹脂フィルムを含む基材層の片面又は両面に硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化性樹脂組成物からなる樹脂層（塗布膜）を硬化させて硬化樹脂層を形成することができる。
- [0121] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物をアクリル系樹脂フィルムを含む基材層の片面又は両面に塗布して塗布膜を硬化させることにより硬化樹脂層を形成する場合、硬化性樹脂組成物には、紫外線吸収剤、消泡剤、酸化防止剤、光拡散剤、艶消し剤、滑剤、顔料及び染料等の着色料、有機粒子、無機粒子、並びに帯電防止剤等の各種添加剤を、必要に応じて添加できる。添加剤は、これらに限定されない。
- [0122] また、本発明の目的を阻害しない範囲内において、表面硬度及び耐摩耗性の観点から、硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物には、無機微粒子を添加してもよい。無機微粒子としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ（酸化アルミニウム）、酸化チタン、酸化亜鉛、ジルコニア、グラフェン、ナノカーボン、カーボンブラック、ナノダイヤモンド、マイカ、チタン酸バリウム、窒化ホウ素、金属銀、及び金属銅等が挙げられる。これらの無機微粒子は、表面処理を行わずに使用してもよく、また分散状態の制御や良好な延伸性の維持のためにあらかじめ公知の方法で表面処理を実施し、硬化樹脂層との親和性を適宜制御してもよい。
- [0123] また、本発明の目的を阻害しない範囲内において、硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物には、積層体の防眩性を高める観点から、防眩粒子を含んでもよい。防眩粒子については、例えば所望の防眩性、透過像の鮮明度、ギラツキ、表面の漆黒感、表面硬度、滑り性、及び帯電防止性等の種々の特性のバランスを得るために、粒子の材質、配合部数、粒子の分散溶剤の種類、粒子径、分散粒子径、硬化樹脂層の厚さ、アクリル系樹脂フィルムを含む基材層との相対的な屈折率差、粒子表面とアクリル系樹脂フィルムを含む基材層や溶剤との親和性や反応性等を適宜、本発明の効果を損なわない公知の技術範囲で調整することができる。

[0124] 硬化樹脂層に配合する防眩粒子の材質としては、本発明の目的を阻害しない範囲内において、積層体の防眩性を高めることができればよく、特に限定されず、例えば、無機粒子及び／又は有機粒子を用いることができる。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ、ガラスフレーク、マイカ、クレイ、酸化チタン、酸化亜鉛、ジルコニア、及び金属粒子等が挙げられる。有機粒子とは、例えば、アルキル（メタ）アクリレート単位、芳香族ビニル単位、及びシロキサン単位等からなる群から選ばれる一つ以上を主成分とする架橋された有機樹脂粒子、並びにコアシェル型多層構造樹脂粒子等が挙げられる。入手が容易であり用途に応じた防眩性の設計が容易である点から、粒子は、無機酸化物粒子（例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛及びジルコニア等）及び架橋された有機樹脂粒子（例えば、架橋されたシリコン樹脂、架橋されたアクリル樹脂及び架橋された芳香族ビニル樹脂等）からなる群から選ばれる一つ以上であることが好ましく、シリカ、アルミナ、ジルコニア、及び架橋された有機樹脂粒子からなる群から選択される1種以上であることがより好ましい。また、防眩性、分散性、及び表面硬度等の物性バランスの観点から、シリカ、アルミナ及び架橋された有機樹脂粒子からなる群から選択される1種以上であることが特に好ましい。また、これらの粒子は、分散性の制御の観点より、反応性置換基を有してもよいシランカップリング剤や反応性単量体等の使用、プラズマ処理、コロナ処理等の公知の手法による表面処理及び／又はグラフト重合処理等が施されていてもよい。粒子と硬化樹脂層との界面接着性が向上し、粒子の分散性、延伸時のクラック及び／又は白化が改善できる可能性があることから、少なくとも一部の粒子が、当該粒子の表面に、ウレタンアクリレート樹脂との反応性を有する反応性官能基を含有することが好ましい。ウレタンアクリレート樹脂との反応性を有する反応性官能基としては、（a）ビニル基、及び（メタ）アクリロイル基等のラジカル反応性官能基、（b）エポキシ基、オキセタン基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、イソシアニル基、水酸基、及びアミノ基等のイオン性官能基、及び（c）シリル基、及びアルコキシシリ

ル基等の湿分硬化性官能基等が挙げられる。

[0125] 硬化樹脂層において、「防眩粒子」又は「無機微粒子」は、その一次粒子の大きさによって、一次粒子の状態のままで分散している場合もあり、又は複数の粒子が凝集した状態で分散している場合もある。これらの粒子又は微粒子、或いはその凝集物が分布した領域（分散ドメイン）のサイズを、「平均分散粒子径」として規定する。一次粒子のサイズが大きいものは、平均分散粒子径と一次（基本）粒子径とが同じになることもある。

[0126] 防眩粒子の平均分散粒子径は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、 $0.1 \sim 50.0 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \sim 25.0 \mu\text{m}$ 、又は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 等であってもよい。本明細書において、電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジーズ、H7650)にて測定した倍率200,000倍、 $1200 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ の積層体の断面写真を観察し、硬化樹脂層中の防眩粒子の分散ドメイン10個の粒子径の相加平均値を計算し、得られた値を硬化樹脂層中の防眩粒子の平均分散粒子径とする。

[0127] 無機微粒子の平均分散粒子径は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、 $0.5 \sim 1000 \text{ nm}$ 、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ 、又は $2 \sim 200 \text{ nm}$ 等であってもよい。本明細書において、電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジーズ、H7650)にて測定した倍率200,000倍、 $1200 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ の積層体の断面写真を観察し、硬化樹脂層中の無機微粒子の分散ドメイン10個の粒子径の相加平均値を計算し、得られた値を硬化樹脂層中の無機微粒子の平均分散粒子径とする。

[0128] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物中の防眩粒子の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲内において、積層体の防眩性を高めることができればよく、特に限定されないが、例えば、 $0.1 \sim 30.0$ 質量%、 $0.5 \sim 20.0$ 質量%、又は $1.0 \sim 15.0$ 質量%等であってもよい。

[0129] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物中の無機微粒子の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲内において、積層体の耐摩耗性を高めることができればよく、特に限定されないが、例えば、 $0.1 \sim 30.0$ 質量%、 $0.3 \sim 20$

、0質量%、又は0.5～15.0質量%等であってもよい。

[0130] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物に適切な塗布性を付与するためには、通常、有機溶剤が配合される。有機溶剤としては、硬化性樹脂組成物に所望する塗布性を付与でき、かつ所望する厚さ及び性能の硬化樹脂層を形成できる限り特に限定されない。有機溶剤の沸点は50～150℃であることが、塗布性と、形成される樹脂層（塗布膜）の乾燥性の点から好ましい。

[0131] 有機溶剤の具体例としては、ヘキサン等の飽和炭化水素；トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、及び塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びブタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、及びエチルセロソルブ等のエーテル類；N-メチルピロリドン、及びジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられる。有機溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0132] 硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物を、アクリル系樹脂フィルムを含む基材層の片面又は両面に塗布する場合、塗布方法としては任意の方法を特に制限なく採用することができる。塗布方法としては、例えば、リバーコート法、グラビアコート法、バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、キスコート法、ワイヤーバーコート法、及びカーテンコート法等が挙げられる。これらの塗布方法は、1種を単独で、又は複数種を組み合わせ実施されてもよい。

[0133] 上述した硬化樹脂層用硬化性樹脂組成物をアクリル系樹脂フィルムを含む基材層の片面又は両面に塗布して樹脂層（塗布膜）を形成した後、乾燥による塗布膜からの有機溶剤の除去と、紫外線照射等の活性エネルギー線による樹脂層の硬化とを行うことにより、硬化樹脂層が形成される。

[0134] 塗布後の樹脂層より有機溶剤を除去する際の乾燥温度は、60～120℃

であることが好ましく、70～100℃であることがより好ましい。乾燥温度が低すぎると、樹脂層（塗布膜）中に有機溶剤が残留する場合がある。また、乾燥温度が高すぎると、アクリル系樹脂フィルムの熱変形により、積層体（硬化樹脂層）の平坦性が損なわれる場合がある。

[0135] 樹脂層（塗布膜）を硬化させる際に照射される紫外線の波長は200～400nmの範囲が好ましい。紫外線（UV）積算光量は、500mJ/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、より好ましくは550mJ/cm<sup>2</sup>以上であり、さらに好ましくは600mJ/cm<sup>2</sup>以上である。UV積算光量を500mJ/cm<sup>2</sup>以上とすることで、硬化樹脂層の硬化の程度を高くすることができ、具体的には、上述した式1で表される硬化指標を低くする、及び/又は、下記式2で表される硬化度を高くすることができ、硬化樹脂層の架橋密度が高くなり、積層体の硬度、耐DEET性、及び耐DEET性の耐候性（耐候試験後の耐DEET性）を高くすることができる。積算光量の上限は、過度の紫外線照射やこれによる発熱等による硬化樹脂層の劣化を招かないとともに、エネルギー効率の点を考慮し、適宜設定すればよい。例えば1500mJ/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、1400mJ/cm<sup>2</sup>以下、1300mJ/cm<sup>2</sup>以下、1200mJ/cm<sup>2</sup>以下、1100mJ/cm<sup>2</sup>以下、1000mJ/cm<sup>2</sup>以下、900mJ/cm<sup>2</sup>以下、又は800mJ/cm<sup>2</sup>以下でもよい。

[0136] <「硬化指標」及び「硬化度」>

本発明の1以上の実施形態の積層体において、硬化樹脂層は、上述したとおり硬化指標が0.013以下である必要がある。更に好ましくは、硬化樹脂層の下記式2で表される硬化度が75%以上である。

[0137] 一般的に、硬化性樹脂組成物の架橋反応は、架橋度が高まるほど、架橋したポリマー鎖の運動が束縛されるため、通常硬化反応が100%進行することはまれであり、未反応の硬化性官能基が残存することが多い。硬化反応の進展度合いの定量は、一般的に、例えばCP/MAS（Cross Polarization Magic Angle Spinning）-1H NMR等の分析手法により、反応前後の官

能基に対応するスペクトルを定量することで行われるが、本明細書では、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物で形成された硬化樹脂層の硬化反応の進展度合いを、反射モードでのFTIR分析を用い、下記式1で算出した硬化指標及び/又は下記式2で算出した硬化度にて示すことができる。

[式1]

$$\text{硬化指標} = B / D$$

[式2]

$$\text{硬化度 (\%)} = 100 \times [(A / C) - (B / D)] / (A / C)$$

ただし、前記式1及び式2において、Aは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFTIR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Bは硬化樹脂層のFTIR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Cは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFTIR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Dは硬化樹脂層のFTIR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。

[0138] 赤外スペクトルの波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、アクリロイル基及びメタクリロイル基のC-C二重結合の面外変角振動に対応するものであり、Aは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜中のアクリロイル基及びメタクリロイル基の含有量を反映し、Bは硬化樹脂層、すなわち硬化後の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜中のアクリロイル基及びメタクリロイル基の含有量を反映する。A及びBの値は、硬化反応の進展により減少する。FTIR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークは、エステル基のC-O二重結合の伸縮振動に対応するものであり、C及びDは、それぞれ、硬化反応前後の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜中の未硬化のアクリロイル基及びメタクリロイル基、並びにアクリロイル基及びメタクリロイル基が硬化反応した後のエステル基の総和量を反映するものであり、硬化反応の前後でC-O二重結合官能基の総量は原則的に変化

しない。したがって、上記の硬化指標  $B/D$  は、反応により減少する官能基であるアクリロイル基及びメタクリロイル基に対応するピーク面積値を、反応により原則的に変化しないピーク面積値で除算したもので、未反応の状態での最大となり、硬化反応が完全に進行すれば0となり、硬化反応の進行度の指標として用いることができる。また、上記式2で表される硬化度は、硬化前のアクリロイル基及びメタクリロイル基の含有量に対する、硬化後のアクリロイル基及びメタクリロイル基の残存量の割合を示すものであり、硬化反応の進行度の指標として用いることができる。

[0139] 更に、本発明の1以上の実施形態の積層体が表面に配置された成形体の表面硬度、耐DEET性、及び耐候性等を更に向上させる目的で、積層体の真空及び/或いは圧空成形による二次成形後、もしくは、積層体が表面に配置された成形体の少なくとも一部に対して、更に紫外線等の活性エネルギー線を照射する操作を行ってもよい。

[0140] (積層体)

本発明の1以上の実施形態において、積層体は、アクリル系樹脂フィルムを含む基材層と、基材層の片面に積層された硬化樹脂層を含んでもよい。また、積層体において、アクリル系樹脂層の両面に硬化樹脂層が積層されてもよい。また、積層体は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、必要に応じて、基材層と硬化樹脂層の間、及び/又は、積層体の片面又は両面に積層された他の機能層を含んでもよい。

[0141] 他の機能層としては、特に限定されず、従来公知のものが広く適用できる。例えば、印刷層、加飾層、接着層、帯電防止層、導電層、誘電層、熱可塑性樹脂層及び光学機能層等が挙げられる。加飾層は、着色層、意匠層、表面凹凸層、及びエンボス層等を含んでもよい。接着層は、プライマー層等を含んでもよい。熱可塑性樹脂層は、防汚層、耐指紋層、ハードコート層、耐傷付き層、ガスバリア層、及びガス吸収層等が挙げられる。光学機能層は、低屈折率層、高屈折率層、紫外線遮蔽層、赤外線遮蔽（反射層とも称される。）、光拡散層、防眩層、艶消層、位相差調整層、視野角調整層、及び偏光層

等が挙げられる。積層体は、他の機能層を、2種以上組み合わせて備えてもよい。また一つの機能層が、二つ以上の複数の機能を兼ね備えてもよい。

[0142] 積層体は、120℃でのクラック伸度が80%以上である。これにより、積層体を熱可塑性樹脂基材等の成形体基材上に積層し、積層体で熱可塑性樹脂基材等の成形体基材を被覆する際に、特に積層体を加熱下で真空成形、又は圧空成形によって賦形する際に、基材への積層成型の際に、或いは必要に応じて賦形した積層体を金型表面に置いた後にインサート射出成形により成形体を取得する際に、積層体にクラックや白化等の欠陥が発生することを抑制することができ、二次成形性が良好である。積層体の120℃でのクラック伸度は、好ましくは90%以上である。積層体の120℃でのクラック伸度の上限は特に限定されない。本明細書において、積層体の120℃でのクラック伸度は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0143] 積層体は、成形時の白化を抑制する観点から、120℃での40%延伸時のヘイズの変化値(Δヘイズ)は、0.5%以下であることが好ましく、0.3%以下であることがより好ましく、0.2%以下であることが特に好ましい。また、積層体は、成形時の白化を抑制する観点から、120℃での80%延伸時のヘイズの変化値(Δヘイズ)は、0.5%以下であることが好ましく、0.3%以下であることがより好ましく、0.2%以下であることが特に好ましい。本明細書において、積層体の120℃での40%延伸時のΔヘイズ及び120℃での80%延伸時のΔヘイズは、いずれも実施例に記載の方法で測定することができる。また、本明細書において、40%延伸とは、延伸前のサイズをL1とし、延伸後のサイズをL2とした場合、 $[100 \times (L2 - L1) / L1]$  %が40%であることを意味し、80%延伸とは、延伸前のサイズをL1とし、延伸後のサイズをL2とした場合、 $[100 \times (L2 - L1) / L1]$  %が80%であることを意味する。

[0144] 積層体は、表面硬度に優れ、該積層体を用いた成形体の耐擦傷性を高める観点から、硬化樹脂層側の鉛筆硬度が500g荷重でB以上であることが好ましく、HB以上であることがより好ましく、F以上であることがさらに好

ましく、H以上であることが特に好ましい。

- [0145] 積層体は、耐薬品性に優れる観点から、硬化樹脂層の表面にイソプロピルアルコールを約0.02 mL滴下して23℃で6時間放置した際に目視による外観上の変化がないことが好ましい。また、積層体は、耐薬品性に優れる観点から、硬化樹脂層の表面にアセトンを約0.02 mL滴下して23℃で6時間放置した際に目視による外観上の変化がないことが好ましい。
- [0146] 積層体は、耐摩耗性に優れる観点から、硬化樹脂層の表面に対し、500 g/cm<sup>2</sup>の荷重下でガーゼを20往復させる耐摩耗性試験前後の積層体のヘイズの変化値(Δヘイズ)が0.5%以下であることが好ましく、0.4%以下であることがより好ましく、0.3%以下であることがさらに好ましい。
- [0147] 積層体は、耐摩耗性に優れる観点から、硬化樹脂層の表面に対し、100 g/cm<sup>2</sup>の荷重下でスチールウール(#0000)を10往復させる耐摩耗性試験前後の積層体のヘイズの変化値(Δヘイズ)が2%以下であることが好ましく、1.8%以下であることがより好ましく、1.6%以下であることがさらに好ましい。
- [0148] 積層体は、以下の条件にて実施される耐DEET性評価において外観上の変化がない事が望ましい。すなわち、積層体の硬化樹脂層の表面にN,N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの30%エタノール溶液からなる虫よけ剤を0.05 g塗布したガーゼを配置し、23℃かつ相対湿度65%の条件下で30秒間放置し、さらに74℃の恒温槽にて1時間静置した際に目視による外観上の変化がないことが好ましい。
- [0149] 積層体は、例えば自動車内装用途の一部において必要となる耐候性レベルに応じた耐候試験後において、耐DEET性を保持すること、すなわち耐DEET性の耐候性を有することが望ましい。すなわち、積層体を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、光源としてキセノンランプを用い、放射照度180W/m<sup>2</sup>(300~400nm)、ブラックパネル温度89℃、及び降雨無しの条件下で、300時間実施する耐候性試験を行った後、積層体の

硬化樹脂層の表面にN, N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの30%エタノール溶液からなる虫よけ剤を0.05g塗布したガーゼを配置し、23℃かつ相対湿度65%の条件下で30秒間放置し、さらに74℃の恒温槽にて1時間静置した際に目視による外観上の変化がないことがより好ましく、積層体を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、光源としてキセノンランプを用い、放射照度180W/m<sup>2</sup>(300~400nm)、ブラックパネル温度89℃、及び降雨無しの条件下で、500時間実施する耐候性試験を行った後、積層体の硬化樹脂層の表面にN, N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの30%エタノール溶液からなる虫よけ剤を0.05g塗布したガーゼを配置し、23℃かつ相対湿度65%の条件下で30秒間放置し、さらに74℃の恒温槽にて1時間静置した際に目視による外観上の変化がないことがさらに好ましい。

[0150] 積層体は、耐候性の観点から、上記の300時間又は500時間の耐候性試験後の積層体の、耐候性試験前の積層体に対する色差 $\Delta E$ が0.5以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましい。

[0151] 積層体は、耐候性の観点から、上記の300時間又は500時間の耐候性試験後の積層体の、耐候性試験前の積層体に対する $\Delta Y I$ が0.5以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましい。本明細書において、 $\Delta Y I$ は、実施例に記載の方法で測定算出することができる。

[0152] 積層体は、耐DEET性の観点から、硬化樹脂層の表面の水接触角が105°以上であることが好ましい。また、積層体は、耐DEET性の耐候性の観点から、上記の300時間の耐候性試験後の硬化樹脂層の表面の水接触角が95°以上であることが好ましい。また、積層体は、耐DEET性の耐候性の観点から、上記の500時間の耐候性試験後の硬化樹脂層の表面の水接触角が92°以上であることが好ましい。本明細書において、水接触角は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0153] 積層体は、耐DEET性の観点から、硬化樹脂層の表面のオレイン酸接触角が65°以上であることが好ましい。積層体の硬化樹脂層側の表面のオレ

イン酸接触角は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0154] 積層体は、透明性の観点から、ヘイズが2.0%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましく、0.8%以下であることがさらにより好ましく、0.6%以下であることがさらにより好ましく、0.4%以下であることが特に好ましい。また、積層体は、透明性の耐候性の観点から、上記の300時間の耐候性試験後のヘイズが2.0%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましく、0.8%以下であることがさらにより好ましく、0.6%以下であることがさらにより好ましい。また、積層体は、透明性の耐候性の観点から、上記の500時間の耐候性試験後のヘイズが2.0%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましく、0.8%以下であることがさらにより好ましく、0.6%以下であることがさらにより好ましい。ただし、外観等の品質の要求に基づいて、アクリル系樹脂フィルム基材及び／又は硬化樹脂層に対して、艶消し剤や防眩剤等の成分を導入する場合は必ずしもこの限りではない。本明細書において、ヘイズは、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0155] 積層体は、透明性の観点から、全光線透過率が90%以上であることが好ましく、91%以上であることがより好ましい。また、積層体は、透明性の耐候性の観点から、上記の300時間の耐候性試験後の全光線透過率が90%以上であることが好ましく、91%以上であることがより好ましい。また、積層体は、透明性の耐候性の観点から、上記の500時間の耐候性試験後の全光線透過率が90%以上であることが好ましく、91%以上であることがより好ましい。本明細書において、全光線透過率は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0156] 積層体は、成形体を加飾及び／又は保護する加飾保護シートとして用いることができる。加飾保護シートとして用いる場合は、積層体は、基材層及び硬化樹脂層に加えて、上述した印刷層、加飾層、接着層、帯電防止層、熱可

塑性樹脂層、及び光学機能層からなる群から選ばれる一つ以上の層をさらに含むことができる。積層体を加飾保護シートとして用いることにより、成形体に耐DEET性、耐候性、耐擦り傷性、及び耐候試験後の耐DEET性等の種々の機能性を付与することができる。

[0157] (成形体)

本発明の1以上の実施形態において、成形体は、上述した積層体を含み、積層体は、成形体基材の表面に積層されており、積層体の硬化樹脂層が積層体の基材層より成形体の表面側に配置されている。積層体は、成形体基材の表面の一部又は全部に積層されてもよい。積層体の120℃でのクラック伸度が高いことで、少なくとも一部に非平面の立体的形状を有する成形体基材を積層体で被覆し、立体的形状を有する成形体、より具体的には樹脂成形体を好適に得ることができる。積層体は、様々な形状を有する成形体において、成形体基材を被覆することで、成形体に耐DEET性、耐候性、耐擦り傷性、及び耐候試験後の耐DEET性等の種々の機能性を付与することができる。

[0158] 成形体基材は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂基材を好適に用いることができる。熱可塑性樹脂基材は、例えば、ビスフェノール系骨格、フルオレン系骨格又はイソソルバイド系骨格等を有するポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチレン系樹脂（AS樹脂、ABS樹脂、MAS樹脂、スチレンマレイミド系樹脂、スチレン無水マレイン酸樹脂等）、飽和ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、PPS系樹脂、POM系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ乳酸樹脂、セルロースアシレート系樹脂、及びポリオレフィン系樹脂等で構成してもよい。中でも、優れた透明性を有することから、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、及び非晶性のポリオレフィン系樹脂等からなる群から選ばれる1以上が好ましく、積層体との良好な密着性を有することから、ポリカーボネート樹脂、及び／又はアクリル樹脂がより好ましく、ポリカーボネート樹脂が高剛性、高耐熱性、高耐衝撃性の観点からさらに好ましい。

[0159] 成形体は、耐候性、耐擦り傷性、耐DEET性、及び耐候試験前後の耐DEET性に優れることから、例えば、自動車内装材等の車両内装材、自動車外装材等の車両外装材、携帯電子機器やパソコンの筐体や外装部材、及び家電外装材等として用いることができる。特に自動車内装材として好適に用いることができる。自動車内装材としては、具体的には、コンソールボックス、メーターカバー、ドアパネル、アームレスト、ドアロックペダル、ステアリングホイール、各種スイッチボタン及びスイッチベース、シフトレバー、センタークラスター、ダッシュボード、インストルメントパネル、車載ディスプレイ前面板、センサーカバー、エンブレム等のメッキパーツ、並びにガーニッシュ類等が挙げられる。

[0160] 成形体の製造方法は、成形体基材、好ましくは熱可塑性樹脂基材の少なくとも一部を積層体で被覆することができる成形方法であればよく、特に限定されない。積層体を用い、例えば、インモールド成形、フィルムインサート射出成形等により、表面に積層体が配置された成形体を製造することができる。また、インモールド成形、フィルムインサート射出成形の前に、必要に応じて、積層体に対し、真空成形、圧空成形、圧縮成形等の方法による予備賦形を行ってもよい。或いは積層体を加熱下に減圧及び/又は加圧条件を加えて、少なくとも一部に非平面の立体形状を有する熱可塑性樹脂基材の表面に積層体を配置して樹脂成形体を作製する、いわゆる3次元積層成形を行ってもよい。さらに、積層体を加熱するとともに、適宜引き伸ばしつつ、手貼りにて熱可塑性樹脂基材の表面に積層して樹脂成形体を作製してもよい。

## 実施例

[0161] 以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例のみに限定されない。下記において、特に指摘がない場合、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

[0162] 実施例及び比較例において用いた測定方法及び評価方法を説明する。

[0163] (硬化指標及び硬化度)

硬化樹脂層の硬化指標及び硬化度は、FT/IR-4700 (日本分光株

式会社製)を使用し、ダイヤモンドプリズムを使用したATR法(全反射測定法)にて硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜(乾燥状態)の表面及び硬化樹脂層の表面の赤外線吸収スペクトルを測定し、プリズム材質の赤外線吸収スペクトルに由来する成分の補正を行った後、横軸が波数( $\text{cm}^{-1}$ )であり、縦軸が透過率(%)である赤外線吸収スペクトルにおいて、機器の「スペクトル解析」機能を用いて、波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピーク、及び $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークのそれぞれのふもとの2点を結ぶ直線であるベースラインを以下に記載の方法で設定し、ピーク面積に相当する数値を求めた。なお、横軸が波数( $\text{cm}^{-1}$ )であり、縦軸が透過率(%)である赤外線吸収スペクトルにおいて、赤外吸収ピークは下向きに観察される。この数値をそれぞれのピーク面積と見なし、下記式1及び式2にて硬化指標および硬化度を算出した。

[式1]

$$\text{硬化指標} = B / D$$

[式2]

$$\text{硬化度}(\%) = 100 \times [(A / C) - (B / D)] / (A / C)$$

式1及び式2において、Aは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFT-IR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピーク面積を示し、Bは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピーク面積を示し、Cは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFT-IR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピーク面積を示し、Dは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピーク面積を示す。A及びCは、同一の赤外線吸収スペクトルのチャートより、それぞれ、対応するピークのふもとの2点を結ぶ直線をベースラインとして、ベースラインとピークの曲線で囲まれているエリアの面積をピーク面積として求め、B及びDは、同一の赤外線吸収スペクトルのチャートより、それぞれ、対応するピークのふもとの2点を結ぶ直線をベースラインとして、ベースラインとピークの曲線で囲まれて

いるエリアの面積をピーク面積として求めた。なお、波数  $810\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはアクリレート基の炭素-炭素 (C-C) 二重結合の面外変角振動に対応するものであり、波数  $1705\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはエステル基の炭素-酸素 (C-O) 二重結合の伸縮振動に対応するものである。赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) のチャートにおいて、所定のピークのふもとの2点は、該ピークの両側の IR スペクトルのラインから、それぞれ該ピークの中央に向かって、当該ラインが下方への屈曲を開始する点を意味する。

図1に、比較例2について、IR スペクトルのチャートより硬化指標  $B/D$  を求めた例を示す。図1において、ピーク1は波数  $810\text{ cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークであり、ピーク2は波数  $1705\text{ cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークである。ピーク1において、ふもとの2点 a 及び b を結ぶ直線であるベースライン  $Lb1$  とピーク1の曲線で囲まれているエリアの面積であるピーク面積に相当する数値すなわち  $B$  は、 $23.5038$  であり、ピーク2において、ふもとの2点 c 及び d を結ぶ直線であるベースライン  $Lb2$  とピーク2の曲線で囲まれているエリアの面積であるピーク面積に相当する数値すなわち  $D$  は  $1276.81$  となる。これにより硬化指標  $B/D$  は  $0.0184$  と算出される。

IR スペクトルのチャートにおいて、ピーク1に隣接する両側の IR スペクトルのラインが、それぞれ、ピーク1の中央に向かって下方へ屈曲を開始する点 a 及び b が、それぞれ、ピーク1のふもとの2点となる。また、IR スペクトルのチャートにおいて、ピーク2に隣接する両側の IR スペクトルのラインが、それぞれ、ピーク2の中央に向かって下方へ屈曲を開始する点 c 及び d が、それぞれ、ピーク2のふもとの2点となる。

[0164] (120°Cでの引張破断伸度)

アクリル系樹脂フィルムを  $10\text{ mm}$  (幅)  $\times$   $100\text{ mm}$  (長さ) に切り出し、試験片とした。当該試験片について、 $120^\circ\text{C}$  に設定された高温槽が取り付けられたテンシロン引張試験機 (株式会社島津製作所、AG-2000D) を用いて、余熱時間2分、チャック間距離  $40\text{ mm}$  及び引張速度  $200$

mm/分の条件で測定を行った。アクリル系樹脂フィルムが破断した際の伸度を引張破断伸度とした。引張破断伸度の値は、5つの試験片を用いて得られた測定結果のうち、最も高い値と最も低い値を除いた3つの値の相加平均値である。

[0165] (120℃でのクラック伸度)

積層体を10mm(幅)×100mm(長さ)に切り出し、試料とした。当該試料について、120℃に設定された高温槽が取り付けられたテンシロン引張試験機(株式会社島津製作所、AG-2000D)を用いて、余熱時間2分、チャック間距離40mm及び引張速度200mm/分の条件で測定を行った。硬化樹脂層にクラックが発生した時の伸度を120℃でのクラック伸度とした。クラック伸度の値は、3つの試料に対して測定を行って得られた試験結果(3つ)の相加平均値である。

[0166] (厚さ)

アクリル系樹脂フィルムの厚さ(膜厚)は、PEACOCKダイアルゲージNo.25(株式会社尾崎製作所製)で測定した。

硬化樹脂層の厚さ(膜厚)は、F20膜厚測定システム(フィルメトリクス株式会社製)で測定した。硬化樹脂層の反対面をサインペンで黒塗りし、アクリル系樹脂フィルムの屈折率を1.49及び硬化樹脂層の屈折率を1.50として測定した。

[0167] (全光線透過率及びヘイズ)

積層体の全光線透過率及びヘイズは、ヘイズメーターNDH4000(日本電色工業株式会社製)を用いて、それぞれ、JIS K 7375:2008及びJIS K 7136:2000に準じて測定した。

[0168] (120℃で延伸後のΔヘイズ)

積層体を10mm(幅)×100mm(長さ)に切り出し、試料とした。当該試料について、120℃に設定された恒温槽が取り付けられたテンシロン引張試験機(株式会社島津製作所、AG-2000D)を用いて、余熱時間2分、チャック間距離40mm及び引張速度200mm/分の条件で40

%或いは80%延伸し、延伸後の積層体の延伸部分のヘイズをヘイズメーターNDH4000（日本電色工業株式会社製）を用いてJIS K 7136：2000に準じて測定した。なお、40%延伸時にチャック間距離が56mmとなり、80%延伸時にチャック間距離が72mmとなる。延伸前の積層体のヘイズと、40%或いは80%延伸後の積層体のヘイズとの差の絶対値を「120℃で40%延伸後の $\Delta$ ヘイズ」或いは「120℃で80%延伸後の $\Delta$ ヘイズ」とした。

[0169] （鉛筆硬度）

JIS K 5600-5-4：1999に準じ、荷重500gにて積層体の硬化樹脂層側の表面の鉛筆硬度を測定した。

[0170] （耐候性試験）

スーパーキセノンウェザーメーター（スガ試験機株式会社製、SX2D-75）を用いた。フィルター構成は内側に石英ガラス、外側にポリシリケート#275を使用し、直接の太陽光を模擬した。積層体の試料（40mm×50mm）を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、下記の条件にて、300時間又は500時間の耐候性試験を行った。

条件：放射照度180W/m<sup>2</sup>（300～400nm）、ブラックパネル温度89±3℃、相対湿度50±5%、降雨なし

[0171] （耐DEET試験）

5cm×5cm角に切り出した積層体の試料を、硬化樹脂層側が上側になるように水平な場所に置き、その上に5cm×5cmに切り出したガーゼ（FCガーゼ、白十字株式会社製）を1枚置き、ガーゼの中央に0.05gの虫よけ剤（ムヒの虫よけムシペール $\alpha$ 30、池田模範堂製、DEET（N,N-ジエチル3-メチルベンズアミド）のアルコール溶液、100mL中にDEET30gを含む）を滴下して30秒放置した。なお、虫除け剤はガーゼに浸透して積層体の硬化樹脂層の表面と接している。その後、74℃のオーブンに1時間放置した後、カーゼを取り除き、濡れた布で残存する薬品（虫よけ剤）をふき取り、硬化樹脂層の表面を目視で観察し、下記の基準で耐D

E E T性を評価した。

良好：外観変化なし

不良：滴下部の輪郭状に跡が残る、及び／又は、滴下部が白化する

[0172] (耐イソプロピルアルコール試験、耐アセトン試験)

5 c m × 5 c m角に切り出した積層体の試料を、硬化樹脂層側が上側になるように水平な場所に置き、その上にスポイドで取ったイソプロピルアルコール（以下、I P Aとも記す。）又はアセトンを1滴たらし（約0. 0 2 m L）、そのまま室温（2 3℃）で6時間放置した後に、硬化樹脂層の表面を目視で観察し、下記の基準で耐薬品性を評価した。

良好：外観変化なし

不良：滴下部の輪郭状に跡が残る、及び／又は、滴下部表面が溶解する

[0173] (スチールウール摩耗試験)

表面性測定機（H E I D O N T y p e 1 4 D R、新東科学株式会社製）を用いた。直径1 m mの測定子にスチールウール# 0 0 0 0を装着し、1 0 0 gの錘を載せた。積層体の硬化樹脂層の表面にスチールウールを載せ、ストローク：7 0 m m、スピード6 0 0 0 m m / m i nで1 0往復試験を実施した。スチールウール（S W）摩耗試験後の積層体の硬化樹脂層の表面の擦り傷の有無及び程度を目視で観察した。更に試験後のヘイズ値を測定し、試験後のヘイズ値と、試験前のヘイズ値の差の絶対値をΔヘイズとした。

[0174] (ガーゼ摩耗試験)

往復摩耗試験機H E I D O N T y p e 3 0 S（新東科学株式会社製）を用いた。直径1 m mの測定子にガーゼを装着し、5 0 0 gの錘を載せた。積層体の硬化樹脂層の表面にガーゼを載せ、ストローク：1 0 0 m m、スピード6 0 0 0 m m / m i nで2 0 0往復試験を実施した。試験後の積層体表面の擦り傷の有無及び程度を目視で観察した。更に試験後のヘイズ値を測定し、試験後のヘイズ値と、試験前のヘイズ値の差の絶対値をΔヘイズとした。

[0175] (密着試験)

積層体の硬化樹脂層の表面にカッターナイフを用いて1mm間隔で碁盤目状に100マスのアクリル系樹脂フィルム表面まで達するよう硬化樹脂層を貫通する切込みを入れ、上からセロハンテープを強く圧着させた後、テープの端を一気に引きはがし、硬化樹脂層の剥がれ具合により、下記の基準で硬化樹脂層と基材間の密着性を評価した。

良好：100マス全部において剥がれなし

普通：一部のマスにおいて剥がれあり

不良：100マス全部において剥がれあり

[0176] (色調)

JIS Z 8781-4:2013に準拠し、分光色彩計SE7700(日本電飾工業株式会社製)を用い、下記の条件下で積層体の色調を測定した。耐候性試験の前後の積層体についての測定により得られたXYZ値及び $L^*a^*b^*$ 値より、耐候性試験前後の色差( $\Delta E$ )及びYI値を求めた。さらに耐候性試験後のYI値と耐候性試験前のYI値の差の絶対値を $\Delta YI$ とした。

モード：透過、光源：D65、視野：2°、測定径：28mm

[0177] (水接触角、オレイン酸接触角)

協和界面科学株式会社製の接触角測定装置(DMO-501型)を使用し、積層体の硬化樹脂層側の表面上に水或いはオレイン酸を滴下して接触角を測定した。

[0178] [製造例1：グラフト共重合体粒子(A)]

攪拌機付き8L重合装置に、以下の物質を仕込んだ。

- ・脱イオン水 200部
- ・ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.24部
- ・ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(別名：ロンガリット) 0.15部
- ・エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム 0.001部
- ・硫酸第一鉄 0.00025部

重合装置内の気体を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とし

た。その後、重合装置の内温を60℃にした。次いで、下記の単量体混合物を10質量部/時間の割合(速度)で連続的に重合装置内に添加した。下記の単量体混合物の添加終了後、さらに0.5時間重合を継続し、架橋エラストマー(A1)の粒子(平均粒子径90nm)を得た。重合転化率は99.5%であった。下記において、RUVAは、反応性紫外線吸収剤(2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2-H-ベンゾトリアゾール、大塚化学(株)製、RUVA-93)である。

[0179] 単量体混合物：

- ・ビニル単量体混合物(アクリル酸n-ブチル(BA)90%及びメタクリル酸メチル(MMA)10%) 30部
- ・RUVA 0.3部
- ・メタクリル酸アリル(ALMA) 0.63部
- ・クメンヒドロパーオキシド(CHP) 0.2部。

[0180] その後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.05部を、架橋エラストマー(A1)の粒子を含む前記重合装置内に仕込んだ。次いで、重合装置の内温を60℃にし、グラフトポリマー層(A2)形成用のビニル単量体混合物(MMA98%、BA1%、及びRUVA1%)70部、t-ドデシルメルカプタン0.5部及びCHP0.5部からなる単量体混合物を10部/時間の割合で連続的に重合装置内に添加した。さらに1時間重合を継続し、グラフト共重合体粒子(A)(平均粒子径90nm)のラテックスを得た。重合転化率は98.2%であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで塩析及び凝固させた後、凝固した固形分を水洗、及び乾燥させて、粉末状のグラフト共重合体粒子(A)を得た。

[0181] [製造例2：グラフト共重合体粒子(B)]

攪拌機付き8L重合装置に、以下の物質を仕込み、攪拌を開始した。

- ・脱イオン水 175部
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸 0.01部
- ・ホウ酸 0.4725部

・炭酸ナトリウム 0.04725部

重合装置の内温を80℃に設定し、重合装置内の気体を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とした。重合装置の内温が80℃になった後、ビニル単量体混合物（MMA 97%、及びBA 3%）7部と、メタクリル酸アリル0.035部、及びt-ドデシルメルカプタン0.02部とからなる混合液を重合装置内に投入した。続いて重合装置内にt-ブチルヒドロパーオキシド0.03部を投入した。5分後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.065部を5%水溶液として投入した。10分後、t-ブチルヒドロパーオキシド0.05部を投入した。更に15分後、水酸化ナトリウム0.01部を2%水溶液として投入した。

[0182] 次いで、ビニル単量体混合物（MMA 97%、及びBA 3%）20部、メタクリル酸アリル0.1部、t-ドデシルメルカプタン0.07部、及びポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸0.085部からなる混合物を、60分かけて重合装置内に連続追加した。連続追加の完了の5分後、t-ブチルヒドロパーオキシド0.003部を投入した。さらに30分重合を継続することにより、コア（架橋エラストマー（B1））の1層目となる硬質の架橋重合体の粒子を得た。重合転化率は99.0%であった。

[0183] 次いで、水酸化ナトリウム0.027部を2%水溶液として重合装置内に添加した。次いで、過硫酸カリウム0.08部を2%水溶液として重合装置内に添加した。その後、ビニル単量体混合物（BA 82%、及びスチレン（St）18%）50部、及びメタクリル酸アリル0.375部からなる混合液を150分かけて連続的に重合装置内に添加した。添加終了後、過硫酸カリウム0.015部を2%水溶液として重合装置内に添加した。次いで、120分重合を継続し、硬質の架橋樹脂層と架橋エラストマー層との二層構造からなるコア層重合体を得た。重合転化率は99.0%であり、平均粒子径は225nmであった。

[0184] その後、過硫酸カリウム0.03部を2%水溶液として重合装置内に添加した。次いで、1層目のシェル層用のビニル単量体混合物（MMA 97%、

及びBA3%) 15部を45分かけて連続的に重合装置内に添加した。さらに30分重合後、2層目のシェル層用のビニル単量体混合物(MMA55%、及びBA45%) 8部を20分かけて連続的に重合装置内に添加した。さらに60分重合することで、2層構造のコア層と、2層のシェル層とからなるグラフト共重合体粒子(B)のラテックスを得た。重合転化率は100.0%であった。得られたラテックスを塩化マグネシウムで塩析及び凝固させた後、凝固した固形分を水洗、及び乾燥させて、粉末状のグラフト共重合体粒子(B)を得た。グラフト共重合体粒子(B)の平均粒子径は240nmであった。

[0185] [製造例3：アクリル系樹脂フィルム]

製造例1で得られた粉末状のグラフト共重合体粒子(A)30部、製造例2で得られた粉末状のグラフト共重合体粒子(B)4部、パラペットHM(ポリメタクリル酸メチル；株式会社クラレ製、メタクリル酸メチル100%)66部、及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(株式会社ADEKA製「AO60」)0.6部をヘンシェルミキサーを用いて混合した。次いで、ダイスと押出機のヘッドとの間にリーフディスク型ポリマーフィルター(長瀬産業製、ろ過精度10 $\mu$ m、サイズ7インチ、枚数33枚)を備えた58mm $\phi$ ベント式同方向二軸押出機(東芝機械株式会社製TEM58 L/D=41.7)を使用し、シリンダ温度を190 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ Cに調整し、スクリー一回転数150rpm、吐出量180kg/時間にて混合物の溶融混練を行い、押出機からストランド状に引き取り冷却後切断してペレットを得た。得られたペレットを、Tダイ付90mm $\phi$ 単軸押出機を用いて、シリンダ設定温度180 $^{\circ}$ C~240 $^{\circ}$ Cにて吐出量150kg/hrにて溶融混練し、ダイス温度240 $^{\circ}$ CにてTダイより吐出し、90 $^{\circ}$ Cに温調した金属性キャストロールと60 $^{\circ}$ Cに温調した弾性金属スリーブを備えたタッチロールに両面を接触させて冷却固化しつつ成膜して巻き取り、厚さ75 $\mu$ mのアクリル系樹脂フィルムを得た。上述したとおりに測定したアクリル系樹脂フィルムの120 $^{\circ}$ Cでの引張破断伸度は、220%であった。

## [0186] [製造例4：塗料]

ウレタンアクリレート樹脂を含む硬化性樹脂組成物（大同化成工業製、品名「P-5820TAH-1」、ウレタンアクリレート樹脂を主成分とし、少量のアクリル酸エステル、微量の酸化アルミニウムナノ粒子（無機微粒子）、及び光重合開始剤を含む、固形分濃度30質量%、溶剤：メチルエチルケトンとプロピレングリコールとメチルイソブチルケトンの混合溶剤、以下、単に「P-5820TAH-1」と記す。）をメチルエチルケトンで希釈して固形分濃度24質量%とした後、得られた樹脂組成物の固形分100部に対して、反応性HALS（ADEKA製、品名「アデカスタブ LA-82」、以下、「LA-82」とも記す。）を0.5部、フッ素含有アクリル化合物（信越化学工業製、品名「KY-1203」、固形分濃度20%、溶剤：メチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンの混合溶剤、以下、単に「KY-1203」とも記す。）を固形分として0.3部を添加し、攪拌混合して、塗料1を得た。

LA-82及びKY-1203の配合量を下記表1に示すとおりにした以外は、塗料1の場合と同様にして、塗料2、3及び7を作製した。

ウレタンアクリレート樹脂を含む硬化性樹脂組成物（大同化成工業製、品名「P-5820TA-20J」、ウレタンアクリレート樹脂を主成分とし、少量のアクリル酸エステル及び光重合開始剤を含む、固形分濃度24%、溶剤：メチルエチルケトンとプロピレングリコールとメチルイソブチルケトンの混合溶剤、以下、単に「P-5820TA-20J」とも記す。）を用い、該樹脂組成物の固形分100部に対して、LA-82及びKY-1203の配合量を下記表1に示すとおりにした以外は、塗料1の場合と同様にして、塗料4～6、8及び9を作製した。

塗料10として、P-5820TA-20Jをそのまま用いた。

## [0187]

[表1]

塗料	配合量(質量部)			
	P-5820TAH-1 (固形分として)	P-5820TA-20J (固形分として)	KY-1203	LA-82
1	100	0	0.3	0.5
2	100	0	0.3	1.0
3	100	0	0.3	2.0
4	0	100	0.3	0.5
5	0	100	0.3	1.0
6	0	100	0.3	2.0
7	100	0	0.3	0.0
8	0	100	0.3	0.0
9	0	100	0	2.0
10	0	100	0	0

## [0188] (実施例1)

製造例3で得られたアクリル系樹脂フィルム上に、バーコーターを用いて塗料1を塗布し、アクリル系樹脂フィルム上に硬化性樹脂層を形成した。続いて、硬化性樹脂層を80℃で1分間乾燥し、当該硬化性樹脂層から溶媒を揮発させた。次いで、乾燥後の硬化性樹脂層（硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜）に表2に記載のUV積算光量で紫外線を照射し、硬化性樹脂層を硬化させて、下記表2に示す厚さを有する硬化樹脂層（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物）を形成し、積層体を得た。硬化樹脂層を形成する際の冷却ロールの温度は、50℃であった。

## [0189] (実施例2～9)

下記表2に示す塗料を用いた以外は、実施例1と同様にして、積層体を作製した。

## [0190] (実施例10～11)

下記表2に示す塗料を用い、硬化樹脂層の厚さを下記表2に示すようにした以外は、実施例1と同様にして、積層体を作製した。

## [0191] (比較例1)

UV積算光量を下記表2に示すとおりにした以外は、実施例6と同様にして、積層体を作製した。

[0192] (比較例2)

下記表2に示す塗料を用い、硬化樹脂層の厚さ及びUV積算光量を下記表2に示すようにした以外は、実施例1と同様にして、積層体を作製した。

[0193] 実施例及び比較例で得られた積層体について、各種物性（初期）を上述したとおりに測定評価し、その結果を下記表2に示した。また、実施例及び比較例で得られた積層体を用いて耐候性試験を行い、その後積層体の各種物性を上述したとおりに測定評価し、その結果を下記表3に示した。下記表3において、300時間とは、300時間の耐候性試験を行った後の積層体の物性を意味し、500時間とは、500時間の耐候性試験を行った後の積層体の物性を意味する。また、下記表3において、塗料における反応性HALS及びフッ素含有アクリル化合物の配合量は、塗料中の固形分（ウレタンアクリレート樹脂）100質量部に対する質量部である。

[0194]

[表2]

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2		
塗料	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	
硬化樹脂層の厚さ	μm	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	2	3.5	4
UV積算光量		650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	460	460	460
全光線透過率	%	92.1	92.1	92.2	92.2	92.1	92.1	92.1	92.0	92.1	92.1	92.2	92.1	92.1	92.0
ヘイズ	%	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3	0.5	0.8	0.5	0.5	0.4
色調	L*	96.7	96.8	96.7	96.8	96.8	96.7	96.8	96.6	96.7	96.7	96.6	96.5	96.5	96.7
	a*	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	-0.1
	b*	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4
	YI	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
水接触角	°	108	109	110	109	107	108	75	107	108	110	106	108	108	75
オレイン酸接触角	°	75	75	73	75	74	74	16	75	74	75	73	73	73	16
耐DEET性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
耐IPA性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐アセトン性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
鉛筆硬度		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F-H	F-H	F-H
SW摩擦試験	目視	傷あり	傷あり	傷あり	著しい傷あり	著しい傷あり	著しい傷あり	著しい傷あり	傷あり	著しい傷あり	著しい傷あり	傷あり	著しい傷あり	著しい傷あり	著しい傷あり
	Δヘイズ(%)	0.6	1.0	1.4	4.2	7.1	4.6	9.5	1.3	8.4	0.2	0.5	12.0	12.0	12.2
ガーゼ摩擦試験	目視	傷なし	傷なし	傷なし	傷なし	傷なし	傷なし	傷あり	傷なし	傷なし	傷なし	傷なし	傷あり	傷あり	傷あり
	Δヘイズ(%)	-0.2	-0.2	-0.1	0.0	-0.3	-0.1	1.1	0.1	0.3	-0.4	-0.2	1.5	1.3	1.3
120°Cでのクランク伸度	%	90	80	80	90	80	80	80.0	90	80	90	90	120	120	120
120°Cで40%延伸時のΔヘイズ	%	-0.1	0.0	0.0	0.1	-0.2	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
120°Cで80%延伸時のΔヘイズ	%	0.0	0.4	0.2	0.1	-0.1	0.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硬化度	%	84	80	88	79	77	79	78	85	78	84	76	60	62	62
硬化指標		0.0077	0.0098	0.0059	0.0103	0.0111	0.0100	0.0104	0.0070	0.0104	0.0079	0.0115	0.0193	0.0184	0.0184

初期

[0195] [表3]

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
塗料	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
	反応性HALS	質量部	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	フッ素含有アクリル化合物	質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	全光線透過率	%	92.1	91.9	92.1	92.1	92.1	92.0	92.0	92.0	92.1	92.0	
	ヘイズ	%	0.4	0.6	0.4	0.3	0.4	0.6	0.6	0.4	0.3	0.4	
	色調	L*	96.8	96.7	96.8	96.8	96.8	96.8	96.8	96.7	96.7	96.7	96.7
		a*	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.0	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
		b*	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		ΔE	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
		YI	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
水接触角	°	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	
耐DEET性	密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	未測定	良好	良好	良好	良好	
300時間	全光線透過率	%	92.0	92.0	92.1	91.9	92.0	92.0	92.0	92.1	92.0	92.0	
	ヘイズ	%	0.5	0.6	0.5	1.1	0.7	0.6	0.9	0.6	0.4	0.7	
	色調	L*	96.5	96.7	96.7	96.6	96.7	96.6	96.6	96.4	96.7	96.7	96.7
		a*	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0
		b*	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
		ΔE	0.2	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
		YI	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8
	水接触角	°	-0.1	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.1	-0.1	0.1	0.1	0.0	
	耐DEET性	密着性	98	97	94	96	94	96	96	98	95	95	91
		密着性	不良	良好	良好	不良	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良
500時間	耐DEET性	密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
	全光線透過率	%	92.0	92.0	92.1	91.9	92.0	92.0	92.0	92.0	92.1	92.0	
	ヘイズ	%	0.5	0.6	0.5	1.1	0.7	0.6	0.9	0.6	0.4	0.7	
	色調	L*	96.5	96.7	96.7	96.6	96.7	96.6	96.6	96.4	96.7	96.7	96.7
		a*	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0
		b*	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
		ΔE	0.2	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
		YI	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8
	水接触角	°	-0.1	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.1	-0.1	0.1	0.1	0.0	
耐DEET性	密着性	98	97	94	96	94	96	96	98	95	95	91	
	密着性	不良	良好	良好	不良	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	

[0196] 上記表2から分かるように、実施例の積層体は、透明性に優れ、表面硬度及び耐擦傷性が良好であり、二次成形性に優れるとともに、耐DEET性が良好である。また、硬化樹脂層が無機微粒子を含む実施例1-3、8、10及び11の積層体は、優れたスチールウール耐摩耗性及びガーゼ耐摩耗性を有する。

一方、硬化樹脂層の硬化指標が0.013を超える比較例の積層体は、耐DEET性が劣っていた。比較例の積層体において、硬化樹脂層の硬化度は75未満であった。

[0197] また、上記表3から分かるように、硬化性樹脂層が反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含む、すなわち硬化性樹脂層が、ウレタンアクリレート樹脂、反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物で形成された実施例1~6の積層体は、300時間の耐候性試験後の耐DEET性も良好であった。特に、ウレタンアクリレート樹脂100質量部に対して反応性HALSを0.5質量部より多く含む実施例2、3、5及び6の積層体は、500時間の耐候性試験後の耐DEET性も良好であった。

一方、硬化性樹脂層が反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに、疎水性基及び反応性官能基を有する化合物の一方のみを含む実施例7~11の積層体は、初期耐DEET性は良好であるが、耐候性試験後の耐DEET性が劣る。

[0198] 本発明は、特に限定されないが、例えば、下記の実施形態を含んでもよい。

[0199] [1] 基材層及び硬化樹脂層を含む積層体であって、

前記基材層は、アクリル系樹脂フィルムを含み、

前記アクリル系樹脂フィルムは、120℃での引張破断伸度が200%以上であり、

前記硬化樹脂層は、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬

化性樹脂組成物の硬化物で形成されており、

前記硬化樹脂層の下記式 1 で表される硬化指標が 0.013 以下であり、  
前記積層体の 120℃での引張クラック伸度が 80%以上である、積層体

。

[式 1]

硬化指標 =  $B/D$

ただし、前記式 1 において、B は硬化樹脂層の FT-IR 測定における波数 810  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、D は硬化樹脂層の FT-IR 測定における波数 1705  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外線吸収ピークの面積を示す

。

[2] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、さらに反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含む、[1] に記載の積層体。

[3] 前記反応性官能基は、メタクリロイル基及びアクリロイル基からなる群から選ばれる一つ以上を含む、[2] に記載の積層体。

[4] 前記疎水性基及び反応性官能基を有する化合物は、反応性官能基を有するフッ素化合物又は反応性官能基を有するシリコン化合物である、[2] 又は [3] に記載の積層体。

[5] 前記疎水性基及び反応性官能基を有する化合物は、反応性官能基を有するフッ素化合物である、[2] ~ [4] のいずれかに記載の積層体。

[6] 前記ウレタンアクリレート樹脂 100 質量部に対し、前記反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤の割合は 1 ~ 10 質量部である、[2] ~ [5] のいずれかに記載の積層体。

[7] 前記ウレタンアクリレート樹脂 100 質量部に対し、前記疎水性基及び反応性官能基を有する化合物の割合は 0.1 ~ 5 質量部である、[2] ~ [6] のいずれかに記載の積層体。

[8] 前記硬化樹脂層の下記式 2 で表される硬化度が 75%以上である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の積層体。

[式2]

$$\text{硬化度 (\%)} = 100 \times [(A/C) - (B/D)] / (A/C)$$

ただし、前記式2において、Aは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFT-IR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Bは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数 $810\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Cは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFT-IR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Dは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数 $1705\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。

[9] 前記積層体の硬化樹脂層の表面の水接触角が $105^\circ$ 以上である、[1]～[8]のいずれかに記載の積層体。

[10] 前記積層体の硬化樹脂層の表面のオレイン酸接触角が $65^\circ$ 以上である、[1]～[9]のいずれかに記載の積層体。

[11] 前記積層体の硬化樹脂層の表面にN,N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの $30\text{ w/v}\%$ エタノール溶液からなる虫よけ剤を $0.05\text{ g}$ 塗布したガーゼを配置し、 $23^\circ\text{C}$ かつ相対湿度 $65\%$ の条件下で $30$ 秒間放置し、さらに $74^\circ\text{C}$ の恒温槽にて $1$ 時間静置した際に目視による外観上の変化がない、[1]～[10]のいずれかに記載の積層体。

[12] 前記積層体を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、光源としてキセノンランプを用い、放射照度 $180\text{ W/m}^2$  ( $300\sim 400\text{ nm}$ )、ブラックパネル温度 $89^\circ\text{C}$ 、及び降雨無しの条件下で、 $500$ 時間実施する耐候性試験を行った後、前記積層体の硬化樹脂層の表面にN,N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの $30\%$ エタノール溶液からなる虫よけ剤を $0.05\text{ g}$ 塗布したガーゼを配置し、 $23^\circ\text{C}$ かつ相対湿度 $65\%$ の条件下で $30$ 秒間放置し、さらに $74^\circ\text{C}$ の恒温槽にて $1$ 時間静置した際に目視による外観上の変化がない、[1]～[11]のいずれかに記載の積層体。

[13] 前記積層体は、 $120^\circ\text{C}$ で $80\%$ 延伸前後のヘイズ値の変化値が $0.5\%$ 以下である、[1]～[12]のいずれかに記載の積層体。

[14] 前記硬化樹脂層の表面にイソプロピルアルコール又はアセトンを約0.02 mL滴下して23℃で6時間放置した際に目視による外観上の変化がない、[1]～[13]のいずれかに記載の積層体。

[15] 前記積層体の硬化樹脂層の表面に対し、500 g/cm<sup>2</sup>の荷重下でガーゼを20往復させる耐摩耗性試験前後の前記積層体のヘイズの変化値が0.5%以下である、[1]～[14]のいずれかに記載の積層体。

[16] 前記積層体の硬化樹脂層の表面に対し、100 g/cm<sup>2</sup>の荷重下でスチールウール(#0000)を10往復させる耐摩耗性試験前後の前記積層体のヘイズの変化値が2%以下である、[1]～[15]のいずれかに記載の積層体。

[17] 前記積層体を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、光源としてキセノンランプを用い、放射照度180 W/m<sup>2</sup>(300～400 nm)、ブラックパネル温度89℃、及び降雨無しの条件下で、500時間実施する耐候性試験を行った後の前記積層体の色差の変化 $\Delta E$ が0.5未満である、[1]～[16]のいずれかに記載の積層体。

[18] 前記積層体は、成形体を加飾及び/又は保護するのに用いられる、[1]～[17]のいずれかに記載の積層体。

[19] 前記積層体は、印刷層、加飾層、接着層、帯電防止層、熱可塑性樹脂層、及び光学機能層からなる群から選ばれる一つ以上の層をさらに含む、[18]に記載の積層体。

[20] [1]～[19]のいずれかに記載の積層体、及び成形体基材を含む成形体であって、

前記積層体は、前記成形体基材の表面に積層されており、前記積層体の硬化樹脂層が前記積層体の基材層より成形体の表面側に配置されている、成形体。

[21] 前記成形体基材において、前記積層体が積層されている表面が立体形状を有する、[20]に記載の成形体。

[22] [20]に記載の成形体の製造方法であって、[1]～[19]

のいずれかに記載の積層体を、真空成形、圧空成形、フィルムインサート射出成形、及び3次元積層成形からなる群から選ばれる一種以上の方法を用いて、成形体基材の表面に積層する、成形体の製造方法。

[0200] 上記で説明した各実施形態は、個々に独立したものではなく、過剰説明をするまでもなく、当業者をすれば、適宜、組み合わせることが可能である。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材層及び硬化樹脂層を含む積層体であって、  
前記基材層は、アクリル系樹脂フィルムを含み、  
前記アクリル系樹脂フィルムは、120℃での引張破断伸度が200%以上であり、  
前記硬化樹脂層は、ウレタンアクリレート樹脂を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物で形成されており、  
前記硬化樹脂層の下記式1で表される硬化指標が0.013以下であり、  
前記積層体の120℃での引張クラック伸度が80%以上である、積層体。

[式1]

$$\text{硬化指標} = B / D$$

ただし、前記式1において、Bは硬化樹脂層のFTIR測定における波数810 cm<sup>-1</sup>付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Dは硬化樹脂層のFTIR測定における波数1705 cm<sup>-1</sup>付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。

- [請求項2] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、さらに反応性官能基を有するヒンダードアミン系光安定剤、並びに疎水性基及び反応性官能基を有する化合物を含む、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記反応性官能基は、メタクリロイル基及びアクリロイル基からなる群から選ばれる一つ以上を含む、請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記疎水性基及び反応性官能基を有する化合物は、反応性官能基を有するフッ素化合物又は反応性官能基を有するシリコン化合物である、請求項2に記載の積層体。
- [請求項5] 前記疎水性基及び反応性官能基を有する化合物は、反応性官能基を有するフッ素化合物である、請求項2に記載の積層体。
- [請求項6] 前記ウレタンアクリレート樹脂100質量部に対し、前記反応性官

能基を有するヒンダードアミン系光安定剤の割合は1～10質量部である、請求項2に記載の積層体。

[請求項7] 前記ウレタンアクリレート樹脂100質量部に対し、前記疎水性基及び反応性官能基を有する化合物の割合は0.1～5質量部である、請求項2に記載の積層体。

[請求項8] 前記硬化樹脂層の下記式2で表される硬化度が75%以上である、請求項1に記載の積層体。

[式2]

$$\text{硬化度 (\%)} = 100 \times [(A/C) - (B/D)] / (A/C)$$

ただし、前記式2において、Aは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFT-IR測定における波数810 $\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Bは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数810 $\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Cは硬化前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布膜のFT-IR測定における波数1705 $\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示し、Dは硬化樹脂層のFT-IR測定における波数1705 $\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外線吸収ピークの面積を示す。

[請求項9] 前記積層体の硬化樹脂層の表面の水接触角が105°以上である、請求項1に記載の積層体。

[請求項10] 前記積層体の硬化樹脂層の表面のオレイン酸接触角が65°以上である、請求項1に記載の積層体。

[請求項11] 前記積層体の硬化樹脂層の表面にN,N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの30w/v%エタノール溶液からなる虫よけ剤を0.05g塗布したガーゼを配置し、23℃かつ相対湿度65%の条件下で30秒間放置し、さらに74℃の恒温槽にて1時間静置した際に目視による外観上の変化がない、請求項1に記載の積層体。

[請求項12] 前記積層体を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、光源としてキセノンランプを用い、放射照度180W/m<sup>2</sup> (300～400

n m)、ブラックパネル温度89℃、及び降雨無しの条件下で、500時間実施する耐候性試験を行った後、前記積層体の硬化樹脂層の表面にN,N-ジエチル-3-メチルベンズアミドの30%エタノール溶液からなる虫よけ剤を0.05g塗布したガーゼを配置し、23℃かつ相対湿度65%の条件下で30秒間放置し、さらに74℃の恒温槽にて1時間静置した際に目視による外観上の変化がない、請求項1に記載の積層体。

[請求項13] 前記積層体は、120℃で80%延伸前後のヘイズ値の変化値が0.5%以下である、請求項1に記載の積層体。

[請求項14] 前記硬化樹脂層の表面にイソプロピルアルコール又はアセトンを約0.02mL滴下して23℃で6時間放置した際に目視による外観上の変化がない、請求項1に記載の積層体。

[請求項15] 前記積層体の硬化樹脂層の表面に対し、500g/cm<sup>2</sup>の荷重下でガーゼを20往復させる耐摩耗性試験前後の前記積層体のヘイズの変化値が0.5%以下である、請求項1に記載の積層体。

[請求項16] 前記積層体の硬化樹脂層の表面に対し、100g/cm<sup>2</sup>の荷重下でスチールウール(#0000)を10往復させる耐摩耗性試験前後の前記積層体のヘイズの変化値が2%以下である、請求項1に記載の積層体。

[請求項17] 前記積層体を硬化樹脂層側が光源側になるように設置し、光源としてキセノンランプを用い、放射照度180W/m<sup>2</sup>(300~400nm)、ブラックパネル温度89℃、及び降雨無しの条件下で、500時間実施する耐候性試験を行った後の前記積層体の色差の変化ΔEが0.5未満である、請求項1に記載の積層体。

[請求項18] 前記積層体は、成形体を加飾及び/又は保護するのに用いられる、請求項1に記載の積層体。

[請求項19] 前記積層体は、印刷層、加飾層、接着層、帯電防止層、熱可塑性樹脂層、及び光学機能層からなる群から選ばれる一つ以上の層をさらに

含む、請求項 18 に記載の積層体。

[請求項20] 請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の積層体、及び成形体基材を含む成形体であって、

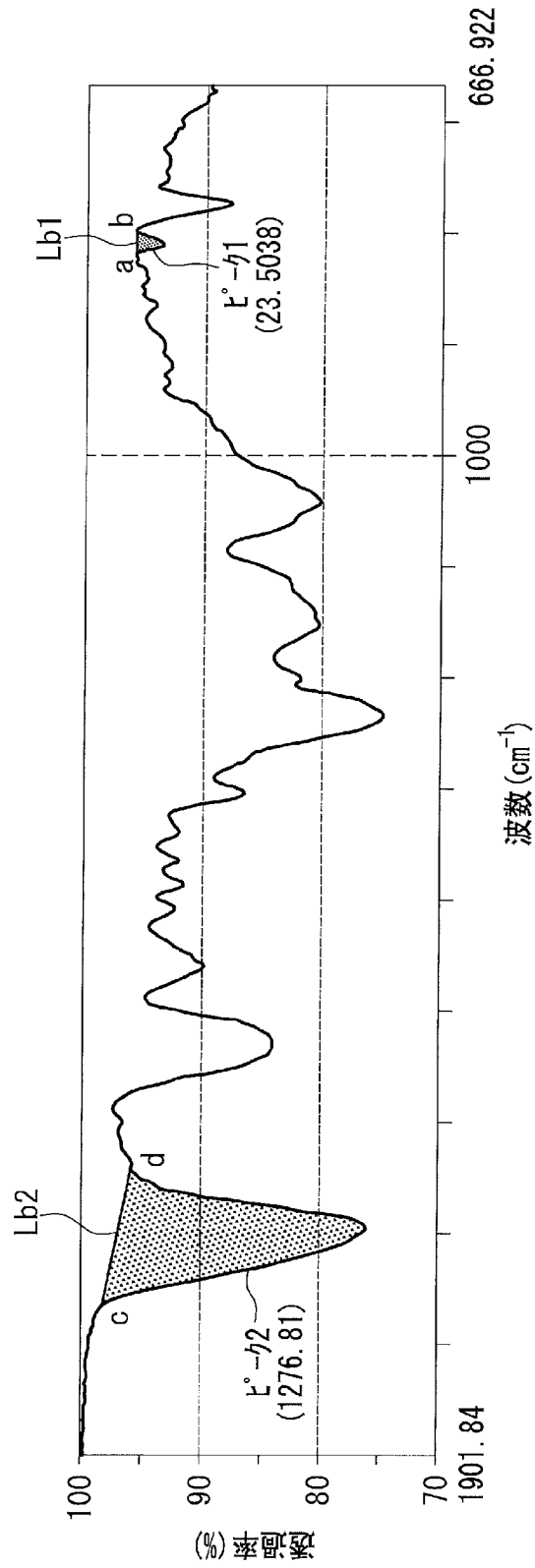
前記積層体は、前記成形体基材の表面に積層されており、前記積層体の硬化樹脂層が前記積層体の基材層より成形体の表面側に配置されている、成形体。

[請求項21] 前記成形体基材において、前記積層体が積層されている表面が立体形状を有する、請求項 20 に記載の成形体。

[請求項22] 請求項 20 に記載の成形体の製造方法であって、

請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の積層体を、真空成形、圧空成形、フィルムインサート射出成形、及び 3 次元積層成形からなる群から選ばれる一種以上の方法を用いて、成形体基材の表面に積層する、成形体の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021666

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>B32B 27/30</i> (2006.01)i; <i>C08J 7/046</i> (2020.01)i FI: B32B27/30 A; C08J7/046 A CEY  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B; C08J7/04-7/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/185815 A1 (KANEKA CORP.) 09 September 2022 (2022-09-09) claims, paragraphs [0002], [0144], [0145], [0169], [0253], [0263], [0273], [0278], [0280], examples, in particular, table 5, example A12, table 8, example B13	1, 8-11, 13-22
A		2-7, 12
A	WO 2022/137768 A1 (KANEKA CORP.) 30 June 2022 (2022-06-30) entire text	1-22
A	WO 2016/199847 A1 (KANEKA CORP.) 15 December 2016 (2016-12-15) entire text	1-22
A	JP 5267700 B1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 21 August 2013 (2013-08-21) entire text	1-22
A	JP 2017-138626 A (RIKEN TECHNOS CORPORATION) 10 August 2017 (2017-08-10) entire text	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>21 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>03 September 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/021666</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/185815 A1	09 September 2022	US 2023/0416556 A1 claims, examples EP 4302996 A1 CN 116963907 A	
WO 2022/137768 A1	30 June 2022	US 2023/0340218 A1 EP 4269101 A1 CN 116761840 A	
WO 2016/199847 A1	15 December 2016	(Family: none)	
JP 5267700 B1	21 August 2013	(Family: none)	
JP 2017-138626 A	10 August 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/30(2006.01)i; C08J 7/046(2020.01)i FI: B32B27/30 A; C08J7/046 A CEY		
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）） B32B; C08J7/04-7/06 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2022/185815 A1 (株式会社カネカ) 09.09.2022 (2022-09-09) 請求の範囲、[0002]、[0144]、[0145]、[0169]、[0253]、[0263]、 [0273]、[0278]、[0280]、実施例、特に、表5の実施例A12、表8の実 施例B13	1,8-11,13-22
A		2-7,12
A	WO 2022/137768 A1 (株式会社カネカ) 30.06.2022 (2022-06-30) 全文	1-22
A	WO 2016/199847 A1 (株式会社カネカ) 15.12.2016 (2016-12-15) 全文	1-22
A	JP 5267700 B1 (大日本印刷株式会社) 21.08.2013 (2013-08-21) 全文	1-22
A	JP 2017-138626 A (リケンテクノス株式会社) 10.08.2017 (2017-08-10) 全文	1-22
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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 21.08.2024	国際調査報告の発送日 03.09.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 芦原 ゆりか 4S 9161 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021666

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/185815	A1	09.09.2022	US	2023/0416556	A1	
					クレーム、実施例		
				EP	4302996	A1	
				CN	116963907	A	
-----							
WO	2022/137768	A1	30.06.2022	US	2023/0340218	A1	
				EP	4269101	A1	
				CN	116761840	A	
-----							
WO	2016/199847	A1	15.12.2016	(ファミリーなし)			
-----							
JP	5267700	B1	21.08.2013	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2017-138626	A	10.08.2017	(ファミリーなし)			
-----							