



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I592304 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：102147680

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/30 (2006.01)****C08J7/04 (2006.01)****B32B7/02 (2006.01)****B29C39/12 (2006.01)**

(30)優先權：2013/05/16 日本

2013-103769

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山澤英人 YAMAZAWA, HIDETO (JP)；岡崎正吾 OKAZAKI, SHOGO (JP)；川合治 KAWAI, OSAMU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

TW I225159

TW 200505677A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 47 頁

(54)名稱

樹脂積層體及其製造方法以及顯示器前面板

RESIN LAMINATE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND DISPLAY FRONT PLATE

(57)摘要

本發明是一種樹脂積層體，其包含硬化被膜及樹脂基材，且該硬化被膜是將硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，上述硬化性組成物含有：(A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體、(B)除上述(A)成分外的具有 3 個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體、(C)具有 2 個(甲基)丙烯醯基的多官能單體、以及(D)聚合起始劑，該硬化被膜的膜厚為 22 μ m~40 μ m，且該硬化被膜積層於該樹脂基材的表面。

A resin laminate including a cured coating film and a resin substrate, wherein the cured coating film is obtained by curing a curable composition which includes (A) at least one kind of a polyfunctional monomer selected from dipentaerythritolpenta(meth)acrylate and dipentaerythritolhexa(meth)acrylate, (B) a polyfunctional monomer having three or more (meth)acryloyl groups except the component (A.), (C) a polyfunctional monomer having two (meth)acryloyl groups, and (D) a polymerization initiator, wherein a film thickness of the cured coating film is 22 to 40 μ m, and wherein the resin substrate is laminated by the cured coating film on the surface thereof.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 樹脂基材
 - 2 . . . 硬化被膜
 - 3 . . . 樹脂積層體



圖1

發明摘要

※ 申請案號：102147680

※ 申請日：102.12.23

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

※IPC 分類：B32B 7/02 (2006.01)

B29C 39/12 (2006.01)

【發明名稱】樹脂積層體及其製造方法以及顯示器前面板

RESIN LAMINATE AND METHOD OF PRODUCING THE
SAME, AND DISPLAY FRONT PLATE

【中文】

本發明是一種樹脂積層體，其包含硬化被膜及樹脂基材，且該硬化被膜是將硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，上述硬化性組成物含有：(A) 選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體、(B) 除上述(A)成分外的具有 3 個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體、(C) 具有 2 個(甲基)丙烯醯基的多官能單體、以及(D) 聚合起始劑，該硬化被膜的膜厚為 22 μm ~ 40 μm ，且該硬化被膜積層於該樹脂基材的表面。

【英文】

A resin laminate including a cured coating film and a resin substrate, wherein the cured coating film is obtained by curing a curable composition which includes (A) at least one kind of a polyfunctional monomer selected from dipentaerythritolpenta(meth)acrylate and dipentaerythritolhexa(meth)acrylate, (B) a polyfunctional monomer

having three or more (meth)acryloyl groups except the component (A), (C) a polyfunctional monomer having two (meth)acryloyl groups, and (D) a polymerization initiator, wherein a film thickness of the cured coating film is 22 to 40 μ m, and wherein the resin substrate is laminated by the cured coating film on the surface thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：樹脂基材

2：硬化被膜

3：樹脂積層體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 樹脂積層體及其製造方法以及顯示器前面板

RESIN LAMINATE AND METHOD OF PRODUCING THE
SAME, AND DISPLAY FRONT PLATE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種樹脂積層體及其製造方法以及顯示器前面板。

本申請案主張基於 2013 年 5 月 16 日在日本提出申請的日本專利特願 2013-103769 號的優先權，並將其內容引用至本文中。

【先前技術】

【0002】 先前，為了保護陰極射線管（Cathode Ray Tube，CRT）顯示裝置、液晶電視、行動電話等各種顯示器的表面，而使用具有透明性的玻璃板或樹脂板作為顯示器前面板。另外，最近，大多採用觸控面板（touch panel）方式的顯示器。

作為觸控面板方式的顯示器所使用的顯示器前面板，使用耐擦傷性及表面硬度優異的玻璃板。在使用玻璃板作為顯示器前面板時，為了滿足低成本化與輕量化，而需要薄板化，但薄的玻璃板容易發生破裂，因此研究使用可實現低成本化與輕量化的樹脂板的顯示器前面板。另外，最近亦有具有各種形狀的顯示器前面板的要求，並研究使用在需要設計加工性時，加工性亦較玻璃優異的樹脂板的顯示器前面板。

然而，具有透明性的樹脂板比玻璃柔軟，因此容易產生因刮擦等引起的損傷。

【0003】 作為提高樹脂板的表面的耐擦傷性或表面硬度的方法，已知有：在基材表面形成使含有多官能(甲基)丙烯酸酯等多官能性單體的硬化性組成物硬化而得的交聯被膜的方法。

【0004】 作為提高樹脂板的表面的耐擦傷性或表面硬度的方法，例如在專利文獻 1 中提出：使含有特定多官能性單體的被覆材料組成物在空氣中藉由活性能量線使其硬化而在合成樹脂成形品的表面形成交聯硬化被膜，藉此獲得具有耐磨性、表面平滑性、可撓性、耐熱性、耐溶劑性、耐久性及與基材的密接性優異的表面的合成樹脂成形品。

【0005】 然而，由於上述被覆材料組成物在空氣中硬化，因此容易產生因空氣中的灰塵或粉塵引起的異物或在塗佈步驟中所產生的流紋等表面缺陷。另外，由於使用可在空氣中硬化的被覆材料組成物，因此存在於藉由活性能量線的硬化時容易受到因氧氣引起的硬化阻礙等問題。而且，就近年來特別受到關注的地球環境保護等觀點而言，使溶劑藉由交聯硬化被膜的硬化、乾燥步驟而揮散的方法欠佳。

【0006】 作為解決上述問題的方法，例如在專利文獻 2 中提出丙烯酸系樹脂積層體的製造方法，其包括：將硬化性組成物塗佈於鑄模內面的至少一部分上進行硬化，繼而在上述鑄模中注入丙烯酸系樹脂的原料，並進行澆鑄聚合的步驟。

【0007】 專利文獻 2 中所揭示的丙烯酸系樹脂積層體的製造方法由於將鑄模面轉印，因此可獲得表面狀態大幅地改良，且無因氧氣阻礙引起的硬度降低的表面硬化處理板。然而，設置於顯示器前面板的硬化被膜雖然耐擦傷性優異，但表面硬度說不上充分，而要求進一步的改善。另外，在使用積層改善了表面硬度的硬化被膜的積層體作為顯示器前面板時，在積層體的操作時，容易產生龜裂，而難以使用樹脂積層體作為觸控面板方式的顯示器中所使用的顯示器前面板。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 54-97,633 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2005-248,070 號公報

【發明內容】

【0009】 本發明的課題是提供一種設計加工性優異的樹脂積層體及其製造方法，上述樹脂積層體藉由在樹脂基材的表面積層透明性、耐擦傷性、表面硬度及耐龜裂性優異的硬化被膜，而能以低成本及輕量地用作觸控面板方式的顯示器中的顯示器前面板。

【0010】 另外，本發明的課題是提供一種顯示器前面板，其亦可用於使用在樹脂基材的表面積層透明性、耐擦傷性、表面硬度及耐龜裂性優異的硬化被膜而得的樹脂積層體的觸控面板方式的顯示器。

【0011】 上述課題藉由以下的本發明[1]～本發明[13]而解決。

[1]一種樹脂積層體，其是以下所示的硬化性組成物的硬化被膜以膜厚為 $22\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 積層於樹脂基材的表面而成；

< 硬化性組成物 >

(A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體 20 質量份 $\sim$ 50 質量份

(B)除多官能單體(A)外的具有 3 個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體 20 質量份 $\sim$ 60 質量份

(C)具有 2 個(甲基)丙烯醯基的多官能單體 15 質量份 $\sim$ 35 質量份

(D)聚合起始劑

(其中，多官能單體(A)、多官能單體(B)及多官能單體(C)的合計量為 100 質量份)。

[2]如上述[1]所述之樹脂積層體，其中硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 。

[3]如上述[1]或[2]所述之樹脂積層體，其是多官能單體(A)、多官能單體(B)及多官能單體(C)為以下含量的硬化性組成物的硬化被膜，且硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ ：

多官能單體(A) 25 質量份 $\sim$ 45 質量份

多官能單體(B) 20 質量份 $\sim$ 60 質量份

多官能單體(C) 20 質量份 $\sim$ 33 質量份

(其中，多官能單體(A)、多官能單體(B)及多官能單體(C)的合計量為 100 質量份)。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所述之樹脂積層體，其中鉛筆硬度為 6H 以上。

[5]如上述[1]至[3]中任一項所述之樹脂積層體，其中鉛筆硬度為 8H 以上。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所述之樹脂積層體，其中在藉由下述評價方法的樹脂積層體的耐龜裂性的評價中，在彎曲成曲率半徑為 60 mm 時，具有不產生龜裂的耐龜裂性。

於〈耐龜裂性的評價方法〉說明書全文中將曲率半徑的表示記載為 mm。

在具有特定曲率半徑的公模上，以具有硬化被膜的面成為外側的方式，載置寬度為 30 mm、長度為 120 mm 及厚度為 1 mm 的樹脂積層體，一邊由公模攀纏一邊進行彎曲，目視觀察保持 30 秒鐘後的樹脂積層體的硬化被膜的表面，判斷有無龜裂的產生。

[7]如上述[1]至[5]中任一項所述之樹脂積層體，其中在藉由下述評價方法的樹脂積層體的耐龜裂性的評價中，在彎曲成曲率半徑為 40 mm 時，具有不產生龜裂的耐龜裂性。

〈耐龜裂性的評價方法〉

在具有特定曲率半徑的公模上，以具有硬化被膜的面成為外側的方式，載置寬度為 30 mm、長度為 120 mm 及厚度為 1 mm 的樹脂積層體，一邊由公模攀纏一邊進行彎曲，目視觀察保持 30 秒鐘後的樹脂積層體的硬化被膜的表面，判斷有無龜裂的產生。

[8]如上述[1]至[7]中任一項所述之樹脂積層體，其中樹脂基材

是以甲基丙烯酸甲酯單元為主成分的甲基丙烯酸系樹脂。

[9]一種樹脂積層體的製造方法，其將以下所示的硬化性組成物塗佈於模的內面後使其硬化，而形成積層有膜厚為 22 μm ~40 μm 的硬化性組成物的硬化被膜的積層鑄模，繼而，將包含以甲基丙烯酸甲酯為主成分的自由基聚合性單體的樹脂基材原料，以與積層鑄模的形成有硬化被膜的面接觸的方式，流入至積層鑄模中後，藉由澆鑄聚合將樹脂基材原料進行聚合，而形成樹脂基材；硬化被膜積層於樹脂基材的表面；

<硬化性組成物>

(A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體 20 質量份~50 質量份

(B)除多官能單體(A)外的具有 3 個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體 20 質量份~60 質量份

(C)具有 2 個(甲基)丙烯醯基的多官能單體 15 質量份~35 質量份

(D)聚合起始劑

(其中，多官能單體(A)、多官能單體(B)及多官能單體(C)的合計量為 100 質量份)。

[10]如上述[9]所述之樹脂積層體的製造方法，其中硬化被膜的膜厚為 25 μm ~40 μm 。

[11]如上述[9]或[10]所述之樹脂積層體的製造方法，其中樹脂積層體是多官能單體(A)、多官能單體(B)及多官能單體(C)

為以下含量的硬化性組成物的硬化被膜，且硬化被膜的膜厚為 25 μm ~ 30 μm ：

多官能單體 (A) 25 質量份 ~ 45 質量份

多官能單體 (B) 20 質量份 ~ 60 質量份

多官能單體 (C) 20 質量份 ~ 33 質量份

(其中，多官能單體 (A)、多官能單體 (B) 及多官能單體 (C) 的合計量為 100 質量份)。

● [12]一種顯示器前面板，其使用如上述[1]至[8]中任一項所述之樹脂積層體。

[13]一種顯示器前面板，其使用藉由如上述[9]至[11]中任一項所述之方法而得的樹脂積層體。

【0012】 [1']一種樹脂積層體，其包含硬化被膜及樹脂基材，且上述硬化被膜是將硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，上述硬化性組成物含有：

● (A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體、

(B)除 (A) 成分外的具有 3 個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體、

(C)具有 2 個(甲基)丙烯醯基的多官能單體、

(D)聚合起始劑，且

(A)成分 (B)成分、及 (C)成分的合計量為 100 質量份，相對於 (A)成分 (B)成分、及 (C)成分的合計量 100 質

量份，(A) 成分的含量為 20 質量份～50 質量份、(B) 成分的含量為 20 質量份～60 質量份、(C) 成分的含量為 15 質量份～35 質量份，

上述硬化被膜的膜厚為 $22\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ ，且

上述硬化被膜積層於上述樹脂基材的表面。

[2']如上述[1']所述之樹脂積層體，其中硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ 。

[3']如上述[1']或[2']所述之樹脂積層體，其中硬化被膜是將相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量 100 質量份，(A)成分的含量為 24 質量份～45 質量份、(B)成分的含量為 20 質量份～60 質量份、(C)成分的含量為 20 質量份～33 質量份的硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，

上述硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ 。

[4']如上述[1']至[3']中任一項所述之樹脂積層體，其中鉛筆硬度為 6H 以上、9H 以下。

[5']如上述[1']至[3']中任一項所述之樹脂積層體，其中鉛筆硬度為 8H 以上、9H 以下。

[6']如上述[1']至[5']中任一項所述之樹脂積層體，其中在將樹脂積層體彎曲成曲率半徑為 60 mm 時，具有不產生龜裂的耐龜裂性。

[7']如上述[1']至[5']中任一項所述之樹脂積層體，其中在將樹脂積層體彎曲成曲率半徑為 40 mm 時，具有不產生龜裂的耐龜裂

性。

[8']如上述[1']至[7']中任一項所述之樹脂積層體，其中樹脂基材是以甲基丙烯酸甲酯單元為主成分的甲基丙烯酸系樹脂。

[9']一種樹脂積層體的製造方法，上述製造方法包括：在將硬化性組成物塗佈於模的內面後使其硬化，而形成膜厚為 22 μm ~40 μm 的上述硬化性組成物的硬化被膜積層於模上的積層鑄模；

將包含以甲基丙烯酸甲酯為主成分的自由基聚合性單體的混合物的樹脂基材原料，以與上述積層鑄模的形成有上述硬化被膜的面接觸的方式，流入至上述積層鑄模中；及

將流入至上述積層鑄模中的上述樹脂基材原料藉由澆鑄聚合進行聚合而形成樹脂基材；

上述硬化被膜積層於上述樹脂基材的表面，

上述硬化性組成物含有：

(A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體、(B)除(A)成分外的具有 3 個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體、(C)具有 2 個(甲基)丙烯醯基的多官能單體、

(D)聚合起始劑，且

(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量為 100 質量份，相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量 100 質量份，

(A)成分的含量為 20 質量份~50 質量份、(B)成分的含量為 20 質量份~60 質量份、(C)成分的含量為 15 質量份~35 質量份。

[10']如上述[9']所述之樹脂積層體的製造方法，其中硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 。

[11']如上述[9']或[10']所述之樹脂積層體的製造方法，其中硬化被膜是將相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量 100 質量份，(A)成分的含量為 24 質量份 $\sim$ 45 質量份、(B)成分的含量為 20 質量份 $\sim$ 60 質量份、(C)成分的含量為 20 質量份 $\sim$ 33 質量份的硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，

上述硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。

[12']一種顯示器前面板，其使用如上述[1']至[8']中任一項所述之樹脂積層體。

[13']一種顯示器前面板，其使用藉由如上述[9']至[11']中任一項所述之方法而得的樹脂積層體。

【0013】 另外，本發明的一個實施形態的樹脂積層體 3 中，硬化被膜 1 可積層於樹脂基材 2 的一個表面(圖 1)，上述硬化被膜 1 亦可積層於上述樹脂基材 2 的兩個表面(圖 2)。

【0014】 另外，本發明中，所謂「(甲基)丙烯酸酯」，是指選自「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」的至少 1 種，「(甲基)丙烯醯基」是指選自「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」的至少 1 種。

[發明的效果]

【0015】 作為本發明的一個實施形態的形成有硬化被膜的樹脂積層體，由於透明性、耐擦傷性、表面硬度及耐龜裂性優異，因此可較佳地用作在觸控面板方式的顯示器中亦可使用的各種顯示

器的前面板。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖 1 是表示作為本發明的一個實施形態的硬化被膜積層於樹脂基材的一個表面的樹脂積層體的剖面的示意圖。

圖 2 是表示作為本發明的一個實施形態的硬化被膜積層於樹脂基材的兩個表面的樹脂積層體的剖面的示意圖。

【實施方式】

【0017】 以下對本發明進行說明。

（硬化性組成物）

本發明中所使用的硬化性組成物含有後述的多官能單體（A）、後述的多官能單體（B）、後述的多官能單體（C）及後述的聚合起始劑（D），多官能單體（A）、多官能單體（B）及多官能單體（C）的合計量為 100 質量份，相對於多官能單體（A）、多官能單體（B）及多官能單體（C）的合計量 100 質量份，多官能單體（A）的含量為 20 質量份～50 質量份、多官能單體（B）的含量為 20 質量份～60 質量份、多官能單體（C）的含量為 15 質量份～35 質量份。

【0018】 在多官能單體（A）的含量為 20 質量份以上時，硬化被膜的耐擦傷性及表面硬度變得良好。另外，在多官能單體（A）的含量為 50 質量份以下時，使硬化性組成物硬化時的硬化收縮率降低，硬化被膜的耐龜裂性變得良好，並且硬化被膜對於後述的樹

脂基材的密接性變得良好。相對於多官能單體 (A)、多官能單體 (B) 及多官能單體 (C) 的合計量 100 質量份，多官能單體 (A) 的含量的下限值較佳為 25 質量份，多官能單體 (A) 的含量的上限值較佳為 45 質量份。

即，作為多官能單體 (A) 的含量，相對於多官能單體 (A)、多官能單體 (B) 及多官能單體 (C) 的合計量 100 質量份，較佳為 20 質量份以上、50 質量份以下，更佳為 25 質量份以上、45 質量份以下。

【0019】 在多官能單體 (B) 的含量為 20 質量份以上時，硬化被膜的耐擦傷性及表面硬度變得良好。另外，在多官能單體 (B) 的含量為 60 質量份以下時，使硬化性組成物硬化時的硬化收縮率降低，硬化被膜的耐龜裂性變得良好，並且硬化被膜對於樹脂基材的密接性變得良好。

即，作為多官能單體 (B) 的含量，相對於多官能單體 (A)、多官能單體 (B) 及多官能單體 (C) 的合計量 100 質量份，較佳為 20 質量份以上、60 質量份以下。

【0020】 在多官能單體 (C) 的含量為 15 質量份以上時，使硬化性組成物硬化時的硬化收縮率降低，硬化被膜的耐龜裂性變得良好。另外，有可抑制在樹脂基材的表面積層硬化被膜而成的樹脂積層體的翹曲的傾向。在多官能單體 (C) 的含量為 35 質量份以下時，硬化被膜的耐擦傷性及表面硬度變得良好。相對於多官能單體 (A)、多官能單體 (B) 及多官能單體 (C) 的合計量 100 質

量份，多官能單體（C）的含量的下限值較佳為 20 質量份，多官能單體（C）的含量的上限值較佳為 33 質量份。

即，相對於多官能單體（A）、多官能單體（B）及多官能單體（C）的合計量 100 質量份，作為多官能單體（C）的含量，較佳為 15 質量份以上、35 質量份以下，更佳為 20 質量份以上、33 質量份以下。

【0021】 本發明的硬化性組成物根據需要可含有：具有 1 個(甲基)丙烯酸酯基的單體；及脫模劑、潤滑劑、塑化劑、抗氧化劑、抗靜電劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、阻燃劑、阻燃助劑、聚合抑制劑、填充劑、顏料、染料、矽烷偶合劑、均染劑、消泡劑、螢光劑、或鏈轉移劑等各種添加劑。

【0022】 （多官能單體（A））

多官能單體（A）是選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種單體或單體混合物。

【0023】 （多官能單體（B））

多官能單體（B）是除多官能單體（A）外的具有 3 個以上、20 個以下(甲基)丙烯酸酯基的單體。

【0024】 作為多官能單體（B），例如可列舉：各鍵結(甲基)丙烯酸酯基的殘基為烴基或其衍生物的多官能單體，在其分子內可包含醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵等。

【0025】 作為多官能單體（B）的具體例，可列舉：由 1 莫耳的多元醇與 3 莫耳以上的(甲基)丙烯酸或其衍生物而得的酯化物、及

由多元醇與多元羧酸或其酐以及(甲基)丙烯酸或其衍生物而得的線狀酯化物等。

另外，此處所謂的「多元醇」，是指分子中具有 2 個以上羥基的醇。

所謂「多元羧酸」，是指分子中具有 2 個以上羧基的羧酸。

所謂「(甲基)丙烯酸的衍生物」，是指(甲基)丙烯酸化合物的官能基或氫原子被取代成其他官能基的化合物。

所謂「多元羧酸的衍生物」，是指多元羧酸的官能基或氫原子被取代成其他官能基的化合物。

所謂「線狀」，是指直鏈狀及支鏈狀。

【0026】 作為由 1 莫耳的多元醇與 3 莫耳以上的(甲基)丙烯酸或其衍生物而得的酯化物的例子，可列舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成物三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成物三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、五甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成物季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、己內酯加成物二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及己內酯加成物二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

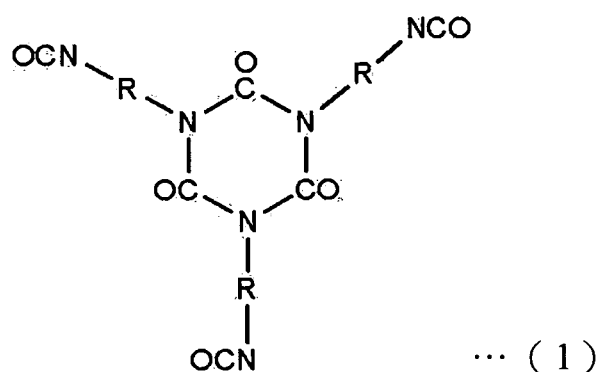
上述中，較佳為可列舉：季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

【0027】 在由多元醇、多元羧酸或其酐、以及(甲基)丙烯酸或其衍生物而得的線狀酯化物中，作為多元醇、多元羧酸或其酐、以及(甲基)丙烯酸的較佳的組合例，可列舉：丙二酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、丙二酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、丙二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、丙二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/甘油/(甲基)丙烯酸、琥珀酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、己二酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、己二酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、己二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、己二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、戊二酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、戊二酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、戊二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、戊二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、癸二酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、癸二酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、癸二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、癸二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸/甘油/(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、衣康酸/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、衣康酸/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、衣康酸/甘油/(甲基)丙烯酸、衣康酸/季戊四醇/(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸酐/三羥甲基乙烷/(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸酐/三羥甲基丙烷/(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸酐/甘油/(甲基)丙烯酸及順丁烯二酸酐/季戊四醇/(甲基)丙烯酸。

【0028】 作為多官能單體（B）的其他例子，可列舉：對於下式（1）所示的聚異氰酸酯 1 莫耳，使(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲

基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-甲氧基丙酯、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥基(甲基)丙烯酸醯胺等具有活性氫的丙烯酸系單體 3 莫耳以上反應而得的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯；異三聚氰酸三(2-羥基乙基)酯的三(甲基)丙烯酸酯等聚[(甲基)丙烯酸醯氧基乙基]異三聚氰酸酯；環氧聚丙烯酸酯；及聚丙烯酸胺基甲酸酯等。

【0029】 [化 1]



(式中，R 可包含取代基，表示碳數 1~12 的 2 價烴基。)

【0030】 作為上式 (1) 所示的聚異氰酸酯，較佳為藉由三羥甲基丙烷甲苯二異氰酸酯 (trimethylolpropane toluylene diisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯 (tolylene diisocyanate)、二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲苯基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯等異氰酸酯化合物的三聚化而得的聚異氰酸酯。

【0031】 作為多官能單體 (B)，可自上述中單獨使用 1 種單體或

組合 2 種以上的單體而使用。

作為多官能單體 (B)，就硬化被膜的耐擦傷性及表面硬度的方面而言，較佳為二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

【0032】 (多官能單體 (C))

多官能單體 (C) 是具有 2 個(甲基)丙烯酸酯基的單體。

作為多官能單體 (C)，例如可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成物三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二羥甲基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯及羥基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

上述中，較佳為可列舉：1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

作為多官能單體 (C)，可自上述中單獨使用 1 種單體或組合 2 種以上的單體而使用。

【0033】 作為多官能單體 (A)、多官能單體 (B)、及多官能單體 (C) 的較佳的組合，可列舉：多官能單體 (A) 為選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種

單體或單體混合物、多官能單體（B）為選自季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯的至少一種單體或單體混合物、多官能單體（C）為 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯的組合。

【0034】 （聚合起始劑（D））

聚合起始劑（D）是用以使硬化性組成物硬化的成分。

【0035】 相對於多官能單體（A）、多官能單體（B）及多官能單體（C）的合計量 100 質量份，聚合起始劑（D）的含量較佳為 0.1 質量份～10 質量份。在聚合起始劑（D）的含量為 0.1 質量份以上時，有生產性提高的傾向。另外，在聚合起始劑（D）的含量為 10 質量份以下時，有可抑制硬化被膜的著色的傾向。

【0036】 作為聚合起始劑（D），例如可列舉：熱聚合起始劑及光聚合起始劑。

【0037】 作為熱聚合起始劑，例如可列舉：過氧化甲基乙基酮、過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、第三丁基過氧化氫、氫過氧化異丙苯、過氧化辛酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化月桂醯等有機過氧化物；偶氮雙異丁腈等偶氮系化合物；及上述過氧化物與 N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-對甲苯胺等胺類組合的氧化還原（redox）聚合起始劑。

【0038】 作為光聚合起始劑，例如可列舉：二苯甲酮、4,4-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、第三丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、2,4-二乙基硫雜蒽酮、異丙基硫雜蒽酮、2,4-二氯硫雜蒽酮等硫雜蒽酮類；二乙

氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶醯二甲基縮酮、1-羥基環己基-苯基酮、2-甲基-2-嗎啉基(4-硫甲基苯基)丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮等苯乙酮類；安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚等安息香醚類；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等醯基氧化膦類；苯甲醯基甲酸甲酯；1,7-雙吡啶基庚烷；及 9-苯基吡啶。

上述中，較佳為可列舉：安息香乙醚、1-羥基環己基-苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮。

作為聚合起始劑(D)，可單獨使用該些 1 種化合物或組合 2 種以上的化合物而使用。

【0039】（硬化被膜）

本發明中的硬化被膜是使上述硬化性組成物硬化而得的被膜。

【0040】 硬化被膜的膜厚為 22 μm ~40 μm 。在膜厚為 22 μm 以上時，硬化被膜的耐擦傷性及表面硬度變得良好。另外，在膜厚為 40 μm 以下時，硬化被膜的耐龜裂性變得良好，並且可抑制後述的本發明的樹脂積層體的翹曲。而且，在膜厚為 40 μm 以下時，可抑制樹脂積層體的切割時的破裂，並可抑制在樹脂積層體的操作時在硬化被膜上產生龜裂，加工性變得良好。硬化被膜的膜厚的下限值較佳為 25 μm ，膜厚的上限值較佳為 30 μm 。即，硬化被

膜的膜厚較佳為 25 μm ～30 μm 。

此處所謂的「硬化被膜的膜厚」，是指樹脂積層體中的硬化被膜的膜厚。

另外，本申請案說明書及申請專利範圍中的硬化被膜的膜厚，可藉由後述的實施例中所說明的測定方法而測定。具體而言，可藉由使用樹脂積層體的剖面的微分干涉顯微鏡照片，測定自硬化被膜的樹脂基材側，至位於與樹脂基材相對側的表層側的最表面為止的長度的最大值，而測定膜厚。

【0041】 硬化被膜的表面的依據 JIS K5600-5-4 而測定的鉛筆硬度較佳為 6H 以上、9H 以下，更佳為 7H 以上、9H 以下，尤佳為 8H 以上、9H 以下。在硬化被膜的表面的鉛筆硬度為 6H 以上時，即使用作觸控面板方式的顯示器前面板等各種顯示器前面板，在人直接接觸而使用時亦難以造成損傷。

【0042】 作為硬化被膜的形成方法，例如可列舉：將上述的硬化性組成物塗佈於後述的樹脂基材的表面，對硬化性組成物加熱或照射活性能量線後，使硬化性組成物硬化而形成硬化被膜的方法。

【0043】 作為硬化性組成物在樹脂基材的表面的塗佈方法，例如可列舉：流延法、輥塗法、棒塗法、噴霧塗佈法及氣刀塗佈法等。

【0044】 在本發明中，就獲得無因異物等引起的缺陷並具有良好的外觀的硬化被膜的方面而言，較佳為在樹脂基材的表面塗佈硬化性組成物後藉由樹脂膜被覆硬化性組成物的表面。在藉由樹脂膜覆蓋硬化性組成物的表面後，可使用 JIS 硬度 40°的橡膠輥等輥

對樹脂膜面實施平滑處理。藉此，可獲得更均勻的膜厚的硬化被膜，並可獲得具有高的平滑性與所期望的膜厚的硬化被膜。另外，藉由利用樹脂膜被覆硬化性組成物的表面而照射活性能量線，而有硬化性組成物的交聯反應充分地進行而獲得硬化度良好的硬化被膜的傾向，並有所得的硬化被膜的耐擦傷性及表面硬度變得良好的傾向。

【0045】 作為樹脂膜，例如可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯（Polyethylene Terephthalate，PET）膜、聚丙烯（Polypropylene，PP）膜、聚乙烯（Polyethylene，PE）膜及聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene Fluoride，PVDF）膜。該些中，就成本、及硬化被膜的硬化性的方面而言，較佳為 PET 膜。

【0046】 作為樹脂膜的厚度，較佳為 $8\ \mu\text{m} \sim 125\ \mu\text{m}$ 。

【0047】 作為活性能量線，例如可列舉：電子束、紫外線及可見光線，但就裝置成本或生產性的觀點而言，較佳為紫外線。作為活性能量線的累計光量，較佳為 $5\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

【0048】 作為活性能量線的光源，例如可列舉：螢光紫外線燈、超高壓水銀燈、高壓水銀燈、中壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氬（Ar）雷射、氦-鎘（He-Cd）雷射、固體雷射、氙燈、高頻感應水銀燈及太陽光。該些中，就硬化性組成物的硬化速度的方面而言，較佳為螢光紫外線燈及高壓水銀燈。

【0049】 在藉由加熱使硬化性組成物硬化時，作為加熱裝置，可使用公知的熱風乾燥爐等。作為加熱溫度，通常為 $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ，

作為加熱時間，通常為 1 分鐘～48 小時。

【0050】 （樹脂基材）

作為構成本發明中所使用的樹脂基材的樹脂，例如可列舉：
聚烯烴樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚
樹脂、聚酯樹脂及聚碳酸酯樹脂等。

【0051】 樹脂基材根據需要可使用積層有上述樹脂的樹脂基材。

【0052】 作為構成樹脂基材的樹脂，就透明性的方面而言，較佳
為以甲基丙烯酸甲酯單元為主成分的(甲基)丙烯酸系樹脂。

【0053】 所謂「以甲基丙烯酸甲酯單元為主成分的(甲基)丙烯酸
系樹脂」，是指相對於構成(甲基)丙烯酸系樹脂的全部結構單元，
含有甲基丙烯酸甲酯單元 50 質量%～100 質量%、及可與甲基丙烯
酸甲酯共聚合的單體單元 0 質量%～50 質量%，上述各成分的合計
量不超過 100 質量%的聚合物。

【0054】 作為可與甲基丙烯酸甲酯單元共聚合的單體，例如可列
舉：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、
甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己
酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸酯；丙烯酸
甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三
丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等丙烯酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、順
丁烯二酸、衣康酸等不飽和羧酸；順丁烯二酸酐、衣康酸酐等不
飽和羧酸酐；N-苯基順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺
等順丁烯二醯亞胺；丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、

甲基丙烯酸 2-羥基丙酯等含有羥基的乙烯系單體；乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯；氯乙烯、偏二氯乙烯及該些的衍生物；甲基丙烯醯胺、丙烯腈等含有氮的乙烯系單體；丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯等含有環氧基的單體；以及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯系單體等。

上述中，較佳為丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、異苧基(甲基)丙烯酸酯。

● 【0055】 另外，作為可與甲基丙烯酸甲酯單元共聚合的單體，除了上述單體以外，例如可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷烴二醇二(甲基)丙烯酸酯；二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚氧烴二醇二(甲基)丙烯酸酯；二乙

● 烯基苯等分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和鍵的乙烯系單體；由含有乙烯性不飽和聚羧酸的至少 1 種多元羧酸與至少 1 種二醇而得的不飽和聚酯預聚物；及藉由將環氧基的末端進行丙烯酸系改質而得的乙烯酯預聚物等。

上述中，較佳為可列舉：新戊二醇二甲基丙烯酸酯。

【0056】 以甲基丙烯酸甲酯單元為主成分的(甲基)丙烯酸系樹脂例如藉由將包含以甲基丙烯酸甲酯為主成分的自由基聚合性單體的混合物的樹脂基材原料進行聚合而得，上述自由基聚合性單體

的混合物即相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總質量而含有 50 質量%~100 質量%的甲基丙烯酸甲酯、以及相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總質量而含有 0 質量%~50 質量%的可與甲基丙烯酸甲酯共聚合的單體，且上述甲基丙烯酸甲酯和可與上述甲基丙烯酸甲酯共聚合的單體的合計量不超過 100 質量%。

【0057】 在本發明中，作為樹脂基材原料，可使用：使相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總質量，而含有甲基丙烯酸甲酯 50 質量%~100 質量%及可與甲基丙烯酸甲酯共聚合的單體 0 質量%~50 質量%，且上述甲基丙烯酸甲酯和可與上述甲基丙烯酸甲酯共聚合的單體的合計量不超過 100 質量%的自由基聚合性單體的混合物的一部分聚合而成的部分聚合物，以及作為其餘的自由基聚合性單體的混合物的漿液 (syrup)。另外，根據需要，作為樹脂基材原料，可使用在以甲基丙烯酸甲酯為主成分的自由基聚合性單體的混合物中，溶解作為樹脂基材原料的(甲基)丙烯酸系樹脂的類型的漿液。

【0058】 上述漿液中的部分聚合物或作為樹脂基材原料的(甲基)丙烯酸系樹脂的分子量，較佳為質量平均分子量為 30 萬以下。另外，作為部分聚合物的聚合率，相對於部分聚合物的總質量，較佳為 5 質量%以上、50 質量%以下。另外，漿液中的部分聚合物或(甲基)丙烯酸系樹脂、與自由基聚合性單體的混合比例，以質量比計較佳為 2：98~50：50。

【0059】 樹脂基材原料中可添加起始劑。

【0060】 作為起始劑，例如可列舉：與聚合起始劑（D）中的有機過氧化物及偶氮系化合物相同的化合物。

【0061】 相對於(甲基)丙烯酸系樹脂基材原料中的自由基聚合性單體 100 質量份，起始劑的添加量較佳為 0.005 質量份～5 質量份。

【0062】 在樹脂基材原料中，根據需要，可添加著色劑、脫模劑、抗氧化劑、穩定劑、阻燃劑、耐衝擊改質劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、聚合抑制劑、鏈轉移劑等各種添加劑。

● 【0063】 作為樹脂基材原料的聚合方法，例如可列舉：塊狀聚合法、溶液聚合法、乳化聚合法及懸浮聚合法，但就(甲基)丙烯酸系樹脂組成物的製造成本、因溶劑使用等引起的環境負載、(甲基)丙烯酸系樹脂成形體的生產性、透明性的觀點而言，較佳為塊狀聚合法。

【0064】 （樹脂積層體）

● 作為本發明的一個實施形態的樹脂積層體，是在樹脂基材的表面積層有膜厚為 22 μm ～40 μm 的硬化被膜的積層體。

作為本發明的一個實施形態的樹脂積層體，較佳為在藉由下述評價方法的耐龜裂性的評價中，在將樹脂積層體彎曲成曲率半徑為 60 mm 時具有不產生龜裂的耐龜裂性的樹脂積層體，更佳為在將樹脂積層體彎曲成曲率半徑為 40 mm 時具有不產生龜裂的耐龜裂性的樹脂積層體。藉由設為在彎曲成曲率半徑為 60 mm 時具有不產生龜裂的耐龜裂性的樹脂積層體，而有可獲得操作加工性等加工性優異的顯示器前面板的傾向。

<耐龜裂性的評價方法>

在具有特定曲率半徑的公模上，以具有硬化被膜的面成為外側的方式，載置寬度為 30 mm、長度為 120 mm 及厚度為 1 mm 的樹脂積層體，一邊由公模攀纏一邊進行彎曲，目視觀察保持 30 秒鐘後的樹脂積層體的硬化被膜的表面，判斷有無龜裂的產生。

【0065】 作為本發明的樹脂積層體的製造方法，例如可列舉以下 2 種方法。

(1) 在樹脂基材的表面塗佈硬化性組成物後使硬化性組成物硬化而獲得樹脂積層體的方法。

(2) 在使硬化性組成物硬化而得的硬化被膜的表面形成用以獲得樹脂基材的樹脂基材原料層後，將樹脂基材原料層進行聚合而獲得樹脂積層體的方法。

該些方法中，就獲得硬化被膜的鉛筆硬度與樹脂積層體的耐龜裂性的平衡的方面而言，較佳為上述的 (2) 的方法。

【0066】 作為上述的 (2) 的方法，例如可列舉：以下的 (2-1) 的方法。

【0067】 <方法 (2-1)>

首先，在模的內面塗佈硬化性組成物，藉由樹脂膜覆蓋硬化性組成物的表面。繼而，照射活性能量線使硬化性組成物硬化後將樹脂膜剝離，而獲得在模的內表面積層有硬化被膜的積層鑄模。在所得的積層鑄模中注入樹脂基材原料，然後，藉由澆鑄聚合使樹脂基材原料硬化。繼而，將在樹脂基材的表面積層有硬化

被膜的樹脂積層體自模剝離而獲得樹脂積層體。

即，(2-1) 的樹脂積層體的製造方法是包括以下方面的樹脂積層體的製造方法：在模的內面塗佈硬化性組成物，藉由樹脂膜覆蓋硬化性組成物的表面；照射活性能量線使上述硬化性組成物硬化後將樹脂膜剝離，而獲得在模的內表面積層有硬化被膜的積層鑄模；在上述積層鑄模中注入樹脂基材原料，藉由澆鑄聚合使上述樹脂基材原料硬化；及在藉由上述樹脂基材原料的硬化而得的樹脂基材的表面，將積層有上述硬化被膜的樹脂積層體自模剝離。

作為樹脂膜，可使用與上述樹脂膜相同的膜。

作為活性能量線，可使用與上述活性能量線相同的能量線，作為使用活性能量線的硬化方法，可藉由與上述相同的方法進行硬化。

上述的彎曲成曲率半徑為 60 mm 時具有不產生龜裂的耐龜裂性、硬化被膜的鉛筆硬度為 6H 以上的樹脂積層體例如可藉由以下方式獲得：藉由上述的 (2-1) 的方法，在樹脂基材的表面形成膜厚為 22 μm ~ 40 μm 的硬化被膜。

另外，上述的彎曲成曲率半徑為 60 mm 時具有不產生龜裂的耐龜裂性、硬化被膜的鉛筆硬度為 8H 以上的樹脂積層體例如可藉由以下方式獲得：藉由上述的 (2-1) 的方法，在樹脂基材的表面形成膜厚為 25 μm ~ 40 μm 的硬化被膜。

而且，作為上述的彎曲成曲率半徑為 40 mm 時具有不產生龜

裂的耐龜裂性、硬化被膜的鉛筆硬度為 8H 以上的樹脂積層體例如可藉由以下方式獲得：藉由上述的（2-1）的方法，在樹脂基材的表面，形成將上述多官能單體（A）、上述多官能單體（B）及上述多官能單體（C）為以下含量的硬化性組成物硬化而得的膜厚為 25 μm ～40 μm 的硬化被膜，

上述多官能單體（A）：25 質量份～45 質量份

上述多官能單體（B）：20 質量份～60 質量份

上述多官能單體（C）：20 質量份～33 質量份

（其中，多官能單體（A）、多官能單體（B）及多官能單體（C）的合計量為 100 質量份）。

【0068】 作為鑄模的種類，例如可列舉：模具、片材等模。鑄模是通常使 2 個模以積層有硬化被膜的面成為內面的方式相對而製作。模的積層有硬化被膜的面較佳為具有平滑的表面。

【0069】 作為鑄模的材質，例如可列舉：不鏽鋼、玻璃及樹脂等。

【0070】 鑄模可為使相同材質的 2 個模相對的鑄模，亦可為使不同材質的 2 個模相對的鑄模。

【0071】 作為製作鑄模的方法，例如可列舉以下的方法。

【0072】 首先，配置在 1 個模的內表面形成有硬化被膜的 1 個積層模。繼而，以與該積層模相對的方式配置另一個模，在該些模之間所形成的空間部的周緣部設置墊片（gasket）而進行密封，藉此製作在內側具有固定容積的積層鑄模。

【0073】 在本發明中，可將硬化被膜形成於 1 個模的內面，亦可

形成於 2 個模的內面。

【0074】 作為墊片的材質，較佳為聚氯乙烯，其中更佳為軟質聚氯乙烯。

【0075】 在所得的積層鑄模內注入樹脂基材原料進行澆鑄聚合，而形成樹脂基材。

【0076】 將所得的樹脂基材以硬化被膜與樹脂基材成為一體的狀態自模取出，藉此可獲得樹脂積層體。

● 【0077】 另外，在本說明書及申請專利範圍中，所謂「澆鑄聚合」，例如是指使用由使以特定間隔相對配置的 2 個模相對的鑄模、與配置於其周緣部的密封材料形成的積層鑄模，在積層鑄模內注入樹脂基材原料進行聚合的方法。

作為樹脂基材原料的澆鑄聚合法，例如可列舉：將樹脂基材原料流入至積層鑄模內進行加熱的模具澆鑄（cell casting）法。

● 【0078】 作為樹脂基材原料的澆鑄聚合法，除了上述的方法以外，亦可列舉連續澆鑄聚合法作為較佳的方法。

所謂連續澆鑄聚合法，是在由朝著相同方向以相同速度行進的相對的不鏽鋼製環帶（endless belt）的表面積層有硬化被膜的積層不鏽鋼製環帶、另一不鏽鋼製環帶、以及藉由與上述墊片相同的墊片密封該些不鏽鋼製環帶的兩側端部而成的空間部，自上游連續地流入樹脂基材原料進行加熱，從而連續地進行聚合的聚合法。

【0079】 作為積層鑄模的加熱方法，例如可列舉：藉由 30℃～

98℃ 的溫水等熱源加熱積層鑄模的方法。聚合時間根據聚合的進行而適當確定。

【0080】 在本發明中，爲了提高樹脂基材原料的聚合率，根據需要，亦可在空氣環境下藉由遠紅外線加熱器等熱源進行 90℃～150℃ 的熱處理。聚合時間根據聚合的進行而適當確定。另外，在熱處理後，根據需要可進行送風等冷卻處理。

【0081】 作為樹脂積層體的厚度，只要爲 0.2 mm～2 mm 即可，較佳爲 0.3 mm～1 mm。

【0082】 （顯示器前面板）

作為本發明的一個實施形態的顯示器前面板，可將上述的作為本發明的實施形態的任一種樹脂積層體直接用作顯示器前面板。

[實施例]

【0083】 以下，藉由實施例對本發明進行詳細地說明。另外，實施例中的各種評價藉由下述的方法而實施。另外，以下，「份」表示「質量份」。

【0084】 （1）硬化被膜的膜厚

使用樹脂積層體的剖面的微分干涉顯微鏡照片測定硬化被膜的膜厚。

（2）霧度（haze）

使用日本電色工業（股）製造的 HAZE METER NDH4000（商品名），依據 JIS K7136 所示的測定法，測定樹脂積層體霧度。

(3) 耐擦傷性

藉由以下所示的擦傷試驗前與擦傷試驗後的霧度值的差 Δ 霧度(%)，評價樹脂積層體的表面的硬化被膜的耐擦傷性。擦傷試驗是將安裝有#000的鋼絲絨(日本鋼絲絨(Nippon Steel Wool)(股)製造、商品名:BON-STAR No.000)的直徑為24 mm的圓形墊放置於樹脂積層體的硬化被膜側的表面上，在2,000 g的負荷下，在20 mm的距離往復100次而實施。

[耐擦傷性(Δ 霧度(%))]=[擦傷後的霧度值(%)]-[擦傷前的霧度值(%)]

(4) 鉛筆硬度

依據 JIS K5600-5-4 測定樹脂積層體的表面的硬化被膜的鉛筆硬度，並評價表面硬度。

(5) 耐龜裂性

藉由觀察將樹脂積層體彎曲成40 mm、60 mm及75 mm這3種曲率半徑時的龜裂產生的有無，評價樹脂積層體的表面的耐龜裂性。耐龜裂性的評價是在具有特定曲率半徑的公模上，以具有硬化被膜的面成為外側的方式，載置寬度為30 mm、長度為120 mm及厚度為1 mm的樹脂積層體，一邊由公模攀纏一邊進行彎曲，目視觀察保持30秒鐘後的樹脂積層體的硬化被膜的表面，藉由下述基準進行判斷。另外，此處所謂的無龜裂，是指完全無龜裂，所

謂有龜裂，是指有 1 條以上的龜裂。

「A」：無龜裂

「B」：有龜裂

【0085】 以下，簡稱表示下述化合物。

DPHA：二季戊四醇五丙烯酸酯及二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物（日本化藥（股）製造、商品名）

U-6HA：相對於將六亞甲基二異氰酸酯三聚化而得的三異氰酸酯 1 莫耳，而使甲基丙烯酸 3-丙烯醯氧基-2-羥基丙酯 3 莫耳反應而得的胺基甲酸酯化合物（新中村化學工業（股）製造、商品名）

DPCA-30：己內酯加成物二季戊四醇五丙烯酸酯及己內酯改質二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物（日本化藥（股）製造、商品名）

M305：季戊四醇三丙烯酸酯及季戊四醇四丙烯酸酯的混合物（東亞合成（股）製造、商品名）

M309：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（東亞合成（股）製造、商品名）

C6DA：1,6-己二醇二丙烯酸酯（大阪有機化學工業（股）製造、商品名）

BEE：安息香乙醚（精工化學（股）製造、商品名）

LUCIRIN TPO：二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦（日本巴斯夫（BASF Japan）（股）製造、商品名）

IRGACURE184：1-羥基環己基苯基酮（日本巴斯夫（股）製造、商品名）

【0086】 [實施例 1]

將 DPHA；30 份、U-6HA；10 份、M305；30 份、C6DA；30 份及 BEE；1.5 份混合，而獲得硬化性組成物（1）。

【0087】 將具有鏡面的 SUS304 板作為鑄模，在該鑄模的鏡面上，塗佈硬化性組成物（1），並覆蓋厚度為 12 μm 的 PET 膜「NS」（帝人杜邦薄膜（Teijin Dupont Films）（股）製造、商品名），而獲得硬化前被膜（1-1）。

【0088】 一邊將過量的硬化性組成物（1）取出，一邊以不含氣泡的方式，在硬化前被膜（1-1）的 PET 膜上壓接 JIS 硬度 40°的橡膠輥，而獲得硬化前被膜（1-2）。繼而，將硬化前被膜（1-2）的 PET 膜面設為上，以 2 m/分鐘的速度通過輸出為 40 W/cm^2 的螢光紫外線燈（東芝（股）製造、商品名：FL40BL）的下方 20 cm 的位置，使硬化性組成物（1）硬化而獲得硬化後被膜（1-3）。然後，將硬化後被膜（1-3）的 PET 膜剝離，而獲得硬化後被膜（1-4）。

【0089】 繼而，將硬化後被膜（1-4）的硬化被膜部分設為上，以 3 m/分鐘的速度通過輸出為 30 W/cm^2 的高壓水銀燈的下方 20 cm 的位置，對硬化後被膜（1-4）照射紫外線進而進行硬化，而獲得膜厚為 39 μm 的硬化性組成物（1）的硬化被膜積層於鑄模的積層模（1A）。使所得的積層模（1A）、與未形成硬化被膜的 SUS304 板以積層模（1A）的硬化被膜成為內側的方式相對，藉由軟質聚

氯乙烯製墊片密封該些 2 片 SUS304 板的周緣部，而製作積層鑄模（1B）。

【0090】 繼而，在該積層鑄模（1B）內，將包含含有質量平均分子量為 22 萬的聚甲基丙烯酸甲酯 20 份及甲基丙烯酸甲酯 80 份的混合物 100 份、2-(5-甲基-2-羥基苯基)-苯并三唑 0.01 份、偶氮雙二甲基戊腈 0.05 份、及磺基琥珀酸二辛酯的鈉鹽 0.005 份的樹脂基材原料（1C）在減壓下除去溶存空氣後，注入至上述的積層鑄模（1B）內，在 80℃ 的水浴中聚合 1 小時、繼而在 130℃ 的空氣爐中聚合 1 小時。冷卻後，自積層鑄模（1B）剝離 SUS304 板而獲得在單側的表面具有硬化被膜的厚度為 1 mm 的樹脂積層體（1D）。

藉由上述評價方法，對所得的樹脂積層體（1D）評價硬化被膜的膜厚、霧度、耐擦傷性、鉛筆硬度、及耐龜裂性。將評價結果表示於表 1。

【0091】 樹脂積層體（1D）的硬化被膜的耐擦傷性為 0.03%，鉛筆硬度為 9H，耐擦傷性或表面硬度優異。

【0092】 [實施例 2]

使相對而向相同方向以相同速度行進的寬度為 2800 mm、厚度為 1 mm 的經鏡面精加工的一對 SUS304 製環帶的行進暫時停止，在一對環帶的上側的環帶面塗佈作為與實施例 1 相同的組成的硬化性組成物（1），並覆蓋厚度為 12 μm 的 PET 膜「NS」（帝人杜邦薄膜（股）製造、商品名），而獲得硬化前被膜（2-1）。

【0093】 一邊將過量的硬化性組成物（1）取出，一邊以不含氣泡的方式，在硬化前被膜（2-1）的 PET 膜上，壓接 JIS 硬度 40° 的橡膠輥，而獲得硬化前被膜（2-2）。繼而，將硬化前被膜（2-2）的 PET 膜面設為上而再次開始環帶的行進，以 2 m/分鐘的速度通過輸出為 40 W/cm^2 的螢光紫外線燈（東芝（股）製造、商品名：FL40BL）的下方 20 cm 的位置，使硬化性組成物（1）硬化而獲得硬化後被膜（2-3）。然後，將硬化後被膜（2-3）的 PET 膜剝離，而獲得硬化後被膜（2-4）。

【0094】 繼而，將硬化後被膜（2-4）的硬化被膜部分設為上，以 3 m/分鐘的速度通過輸出為 30 W/cm^2 的高壓水銀燈的下方 20 cm 的位置，對硬化後被膜（2-4）照射紫外線而獲得膜厚為 $32 \mu\text{m}$ 的硬化性組成物（1）的硬化被膜積層於鑄模的積層模（2A）。

【0095】 在與形成有硬化被膜的環帶（積層模（2A））不同的環帶的兩側端部，由與環帶以相同速度行進的軟質聚氯乙烯製墊片圍住，在形成有將一對環帶的間隙設為 1.5 mm 的空間部的積層鑄模（2B）中，使用定量泵以固定流量注入樹脂基材原料（2C）進行聚合。此時，隨著環帶的行進，藉由 78°C 的溫水淋浴加熱 45 分鐘進行聚合。然後，進而藉由遠紅外線加熱器進行 30 分鐘的 135°C 的熱處理後，藉由送風歷時 10 分鐘冷卻至 85°C 為止。冷卻後，將單側的表面具有硬化被膜的厚度為 1 mm 的樹脂積層體（2D）自上述環帶連續地剝離並取出。

藉由上述評價方法，對所得的樹脂積層體（2D）評價硬化被

膜的膜厚、霧度、耐擦傷性、鉛筆硬度、及耐龜裂性。將評價結果表示於表 1。

【0096】 [實施例 3～實施例 6、比較例 1～比較例 5]

除了設為表 1 所示的硬化性組成物的組成及硬化被膜的膜厚以外，藉由與實施例 1 相同的方法獲得樹脂積層體。

藉由上述評價方法，對所得的樹脂積層體評價硬化被膜的膜厚、霧度、耐擦傷性、鉛筆硬度、及耐龜裂性。

將評價結果表示於表 1。

【0097】 [實施例 7]

將表 1 所示的硬化性組成物塗佈於厚度為 1 mm 的甲基丙烯酸系樹脂板「ACRYLITE MR100」(三菱麗陽(Mitsubishi Rayon)(股)製造、商品名)的未形成硬塗層的面上。

繼而，將 PET 膜「OX-50」(帝人杜邦薄膜(股)製造、商品名)的高平滑面以與硬化性組成物的塗佈面接觸的方式貼合，藉由壓製輥以 7 m/分鐘的速度壓製，並以硬化性組成物的硬化被膜的膜厚為 25 μm 的方式進行調整。

繼而，在依序積層甲基丙烯酸系樹脂板、硬化性組成物及 PET 膜的狀態下保持 1 分鐘而獲得積層物。然後，使所得的積層物以 2.5 m/分鐘的速度通過輸出為 120 W/cm^2 的金屬鹵化物燈之下 24 cm 的位置，使硬化性組成物硬化，而獲得硬化積層物。

然後，自所得的硬化積層物剝離 PET 膜，而獲得在甲基丙烯酸系樹脂板積層有硬化被膜的樹脂積層體。

藉由上述評價方法，對所得的樹脂積層體（2D）評價硬化被膜的膜厚、霧度、耐擦傷性、鉛筆硬度、及耐龜裂性。將評價結果表示於表 1。

【0098】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
硬化性組成物的種類		(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(4)	(5)	(1)	(1)	(6)	(7)
硬化性組成物 的組成	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
	C6DA	30	30	35	35	17.5	30	30	30	30	30	40	10
D	BEE	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	LUCIRIN TPO	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-
IRGACURE184		-	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-
硬化皮膜的膜厚 (μm)		39	26	33	24	26	22	25	24	42	20	24	30
霧度		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：△霧度		0.03	0.05	0.08	0.10	0.02	0.05	0.12	0.21	0.02	0.13	0.21	0.02
積層體的評價 結果	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
	60R	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B
	75R	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

【0099】 比較例 1 的樹脂積層體由於在硬化性組成物中不含有多官能單體（A），因此耐擦傷性或表面硬度為低位。

【0100】 比較例 2 的樹脂積層體由於硬化被膜的膜厚過厚，因此耐龜裂性不良。

【0101】 比較例 3 的樹脂積層體由於硬化被膜的膜厚過薄，因此耐擦傷性及表面硬度為低位。

【0102】 比較例 4 的樹脂積層體由於硬化性組成物中的多官能單體（A）的含量少、且多官能單體（C）的含量多，因此耐擦傷性及表面硬度為低位。

【0103】 比較例 5 的樹脂積層體由於硬化性組成物中的多官能單體（A）的含量多、且多官能單體（C）的含量少，因此耐龜裂性不良。

[產業上之可利用性]

【0104】 本發明的樹脂積層體及其製造方法、以及使用上述樹脂積層體的顯示器前面板，由於低成本及輕量，且可用作觸控面板方式的顯示器的前面板的設計加工性優異，因此在產業上極為有用。

【符號說明】

【0105】

1：硬化被膜

2：樹脂基材

3：樹脂積層體

申請專利範圍

1. 一種樹脂積層體，其包含硬化被膜及樹脂基材，且

上述硬化被膜是將硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，上述硬化性組成物含有：

(A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體、

(B)除(A)成分外的具有3個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體、

(C)具有2個(甲基)丙烯醯基的多官能單體、

(D)聚合起始劑，且

(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量為100質量份，相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量100質量份，(A)成分的含量為20質量份～50質量份，(B)成分的含量為20質量份～60質量份，(C)成分的含量為15質量份～35質量份，

上述硬化被膜的膜厚為22 μm ～40 μm ，

上述硬化被膜積層於上述樹脂基材的表面，且

上述樹脂積層體的硬化被膜表面的鉛筆硬度為6H以上、9H以下。

2. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂積層體，其中硬化被膜的膜厚為25 μm ～40 μm 。

3. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂積層體，其中硬化被膜

是將相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的合計量 100 質量份，(A) 成分的含量為 20 質量份～50 質量份、(B) 成分的含量為 20 質量份～60 質量份、(C) 成分的含量為 20 質量份～33 質量份的硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，

上述硬化被膜的膜厚為 25 μm ～30 μm 。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂積層體，其中鉛筆硬度為 8H 以上、9H 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂積層體，其中在將樹脂積層體彎曲成曲率半徑為 60 mm 時，具有不產生龜裂的耐龜裂性。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂積層體，其中在將樹脂積層體彎曲成曲率半徑為 40 mm 時，具有不產生龜裂的耐龜裂性。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂積層體，其中樹脂基材是以甲基丙烯酸甲酯單元為主成分的甲基丙烯酸系樹脂。

8. 一種樹脂積層體的製造方法，上述製造方法包括：

在將硬化性組成物塗佈於模的內面後使其硬化，而形成積層有膜厚為 22 μm ～40 μm 的上述硬化性組成物的硬化被膜的積層鑄模；

將包含以甲基丙烯酸甲酯為主成分的自由基聚合性單體的混合物的樹脂基材原料，以與上述積層鑄模的形成有上述硬化被膜的面接觸的方式，流入至上述積層鑄模中；及

將流入至上述積層鑄模中的上述樹脂基材原料藉由澆鑄聚合進行聚合而形成樹脂基材；

上述硬化被膜積層於上述樹脂基材的表面，

上述硬化性組成物含有：

(A)選自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的至少一種多官能單體、

(B)除(A)成分外的具有3個以上(甲基)丙烯醯基的多官能單體、

(C)具有2個(甲基)丙烯醯基的多官能單體、以及

(D)聚合起始劑；且

(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量為100質量份，
相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量100質量份，(A)成分的含量為20質量份～50質量份、(B)成分的含量為20質量份～60質量份、(C)成分的含量為15質量份～35質量份，

上述樹脂積層體的硬化被膜表面的鉛筆硬度為6H以上、9H以下。

9. 如申請專利範圍第8項所述之樹脂積層體的製造方法，其中硬化被膜的膜厚為25 μm ～40 μm 。

10. 如申請專利範圍第8項所述之樹脂積層體的製造方法，其中硬化被膜是將相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的合計量100質量份，(A)成分的含量為20質量份～50質量份、(B)成分的含量為20質量份～60質量份、(C)成分的含量為20質量份～33質量份的硬化性組成物硬化而得的硬化被膜，

上述硬化被膜的膜厚為 $25\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。

11. 一種顯示器前面板，其使用如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂積層體。

12. 一種顯示器前面板，其使用藉由如申請專利範圍第 8 項所述之方法而得的樹脂積層體。

圖式



圖1

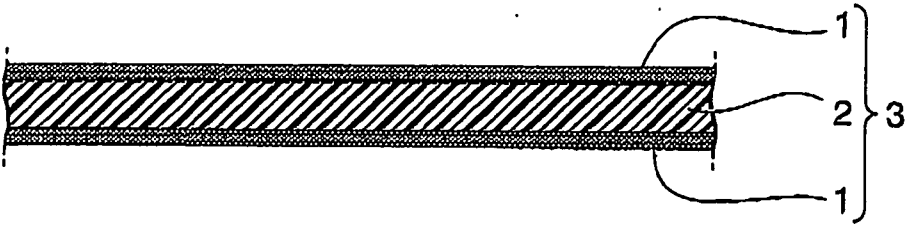


圖2