



(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 I745472 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：106138057

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl. : **C09D4/02 (2006.01)** **C09D7/40 (2018.01)**
C09D5/00 (2006.01) **G02B1/14 (2015.01)**
B32B27/30 (2006.01) **B32B27/18 (2006.01)**
G06F3/041 (2006.01) **G09F9/00 (2006.01)**

(30)優先權：2016/11/25 日本 2016-229018

(71)申請人：日商理研科技股份有限公司 (日本) RIKEN TECHNOS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：鷺尾望 WASHIO, NOZOMU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW	201107352A	TW	201634281A
TW	201638250A	TW	2016382250A
CN	105404094A	JP	2016-172424A
KR	10-2004-0094153A	US	2010/210812A1

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 66 頁

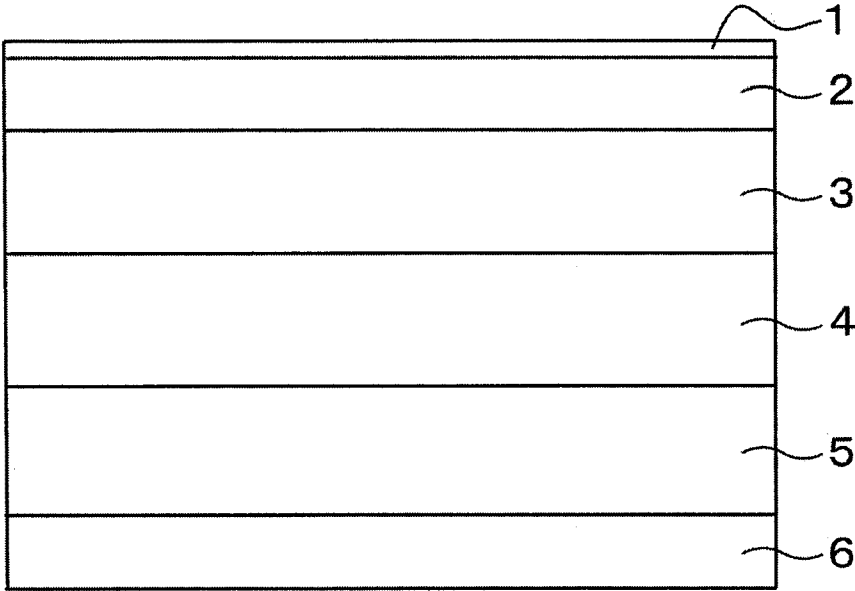
(54)名稱

硬塗積層膜、圖像顯示裝置及具有硬塗積層膜之物品

(57)摘要

本發明之一態樣是有關於從表層側依序具有第 1 硬質塗層、第 2 硬質塗層以及透明樹脂薄膜之層的硬塗積層膜。第 1 硬質塗層由包含多官能(甲基)丙烯酸酯(A)100 質量份、1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物(B)0.5~20 質量份、撥水劑(C)0.01~7 質量份以及矽烷耦合劑(D)0.01~10 質量份且不包含無機顆粒之塗料形成；第 2 硬質塗層由包含多官能(甲基)丙烯酸酯(A)100 質量份以及平均粒徑 1~300nm 之無機顆粒(F)30~300 質量份之塗料形成。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:第 1 硬質塗層

2:第 2 硬質塗層

3:第一聚(甲基)丙烯酸
鹽亞胺樹脂層($\alpha 1$)

4:芳香族聚碳酸酯樹脂
之層(β)

5:第二聚(甲基)丙烯酸
鹽亞胺樹脂層($\alpha 2$)

6:第 3 硬質塗層

【圖1】



110-6-23

I745472

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】

硬塗積層膜、圖像顯示裝置及具有硬塗積層膜之物品

【中文】

本發明之一態樣是有關於從表層側依序具有第1硬質塗層、第2硬質塗層以及透明樹脂薄膜之層的硬塗積層膜。第1硬質塗層由包含多官能（甲基）丙烯酸酯（A）100質量份、1個分子中具有2個以上2級硫醇基之化合物（B）0.5~20質量份、撥水劑（C）0.01~7質量份以及矽烷耦合劑（D）0.01~10質量份且不包含無機顆粒之塗料形成；第2硬質塗層由包含多官能（甲基）丙烯酸酯（A）100質量份以及平均粒徑1~300nm之無機顆粒（F）30~300質量份之塗料形成。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：第1硬質塗層
- 2：第2硬質塗層
- 3：第一聚（甲基）丙烯酸醯亞胺樹脂層（ $\alpha 1$ ）
- 4：芳香族聚碳酸酯樹脂之層（ β ）
- 5：第二聚（甲基）丙烯酸醯亞胺樹脂層（ $\alpha 2$ ）
- 6：第3硬質塗層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬塗積層膜、圖像顯示裝置及具有硬塗積層膜之物品

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬塗積層膜。更為具體地說，本發明是有關於一種耐觸控筆性良好之硬塗積層膜。

【先前技術】

【0002】 近年來，於液晶顯示器、電漿顯示器以及電致發光顯示器等圖像顯示裝置上，能夠藉由觸控筆手寫文字而進行輸入操作之系統得到普及。在此種使用於手寫影像識別系統的觸控筆中，使用橡膠製或彈性體製的筆尖。

【0003】 先前，由於需要符合耐熱性、尺寸穩定性、高透明度、高表面硬度以及高剛性等要求特性，在觸控式面板之顯示面板中使用以玻璃為基材之物品。另一方面，玻璃有耐衝擊性較低、易碎、加工性較差、不易處理、比重較高而且較重、難以滿足顯示器之曲面化與柔性化之要求等不妥之處。因此，人們正熱心研究一種取代玻璃的材料，提出許多在三醋酸纖維素、聚對酞酸乙二酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯以及降苡烯類聚合物等透明樹脂薄膜之表面形成有表面硬度與耐擦性良好的硬質塗層之硬塗積層膜（例如，參照專利文獻 1 以及 2）。

然而，其耐擦性還不夠充分。需要一種即使重複藉由觸控筆的數據的手寫輸入亦能夠維持防污性等表面特性的具有高度之耐擦性（良好的耐觸控筆性）的硬塗積層膜。

【0004】

[專利文獻 1] 日本專利特開 2000-052472 號公報

[專利文獻 2] 日本專利特開 2000-214791 號公報

【發明內容】

【0005】 本發明之課題是提供一種耐觸控筆性良好之硬塗積層膜。

本發明之另一課題，較佳為提供一種耐觸控筆性、防污性、透明度、色調、耐擦性、表面硬度以及表面外觀良好，適合於液晶顯示器、電漿顯示器以及電致發光顯示器等圖像顯示裝置之構件（包含具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置以及不具有觸控式面板功能的圖像顯示裝置），特別是具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置，且安裝有手寫影像識別系統者之顯示面板的硬塗積層膜。

【0006】 本發明者經積極研究之結果發現，藉由積層特定之兩種硬質塗層，可以實現上述課題。

【0007】 即，本發明之諸態樣如下。

[1]·

一種硬塗積層膜，其從表層側依序具有第1硬質塗層、第2硬質塗層以及透明樹脂薄膜之層，

上述第1硬質塗層，由包含以下成分且不包含無機顆粒之塗料形成：

- (A) 多官能（甲基）丙烯酸酯100質量份；
- (B) 1個分子中具有2個以上2級硫醇基之化合物0.5～20質量份；
- (C) 撥水劑0.01～7質量份；以及
- (D) 矽烷耦合劑0.01～10質量份；

上述第2硬質塗層，由包含以下成分之塗料形成：

(A) 多官能(甲基)丙烯酸酯100質量份；以及

(F) 平均粒徑1~300nm之無機微粒30~300質量份。

〔2〕·

如上述〔1〕項所述之硬塗積層膜，其中上述多官能(甲基)丙烯酸酯(A)包含新戊四醇三丙烯酸酯20質量%以上。

〔3〕·

如上述〔1〕或〔2〕項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第1硬質塗層之塗料還包含苯硫基系光聚合起始劑(E) 0.1~5質量份。

〔4〕·

如上述〔1〕~〔3〕項中任一項所述之硬塗積層膜，其中上述矽烷耦合劑(D)包含選自由具有胺基之矽烷耦合劑以及具有巰基之矽烷耦合劑構成的群組之一種以上。

〔5〕·

如上述〔1〕~〔4〕項中任一項所述之硬塗積層膜，其中上述撥水劑(C)包含含有(甲基)丙烯醯基之氟化聚醚系撥水劑。

〔6〕·

如上述〔1〕~〔5〕項中任一項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第2硬質塗層之塗料還包含調平劑(G) 0.01~1質量份。

〔7〕·

一種硬塗積層膜，其從表層側依序具有第1硬質塗層、第2硬質塗層以及透明樹脂薄膜層，

上述第1硬質塗層由不包含無機顆粒之塗料形成，

上述第2硬質塗層由包含無機微粒之塗料形成，

上述第1硬質塗層表面之往復橡膠磨損500次後之水接觸角為95度以上

。

〔8〕·

如上述〔7〕項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第1硬質塗層之塗料包含：

- （A）多官能（甲基）丙烯酸酯；
- （B）1個分子中具有2個以上2級硫醇基之化合物；
- （C）撥水劑；以及
- （D）矽烷耦合劑。

〔9〕·

如上述〔8〕項所述之硬塗積層膜，其中上述多官能（甲基）丙烯酸酯（A）包含新戊四醇三丙烯酸酯20質量%以上。

〔10〕·

如上述〔8〕或〔9〕項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第1硬質塗層之塗料還包含苯硫基系光聚合起始劑（E）。

〔11〕·

如上述〔1〕～〔10〕項中任一項所述之硬塗積層膜，其中上述透明樹脂薄膜為第一丙烯酸樹脂層（ $\alpha 1$ ）、芳香族聚碳酸酯樹脂層（ β ）、第二丙烯酸樹脂層（ $\alpha 2$ ）按照以上順序直接積層而成的透明多層薄膜。

〔12〕·

一種圖像顯示裝置，其包含如上述〔1〕～〔11〕項中任一項所述之硬塗積層膜。

【0008】 本發明之硬塗積層膜，其耐觸控筆性良好。本發明之較佳硬塗積層膜，耐觸控筆性、防污性、透明度、色調、耐擦性、表面硬度以及表面外觀良好。

因此，本發明之硬塗積層膜，可以作為液晶顯示器、電漿顯示器以及電致發光顯示器等圖像顯示裝置的構件（包括具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置以及不具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置），特別是具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置，且安裝有手寫影像識別系統者之顯示面板較佳地使用。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1 是顯示本發明之硬塗積層膜之一例之剖面圖。

圖 2 是說明曲率半徑之圖。

圖 3 是顯示紫外線照射裝置之一例之示意圖。

圖 4 是在實施例中使用的成膜裝置之示意圖。

【實施方式】

【0010】 在本說明書中，用語「薄膜」作為還包含薄片之用語使用。用語「樹脂」作為還包含包括 2 個以上樹脂之樹脂混合物以及包括樹脂以外之成分之樹脂成分之用語使用。又，在本說明書中，依序積層某一層與其它層，包括直接積層該等層以及在該等層之間使 1 層以上的錨固塗層（anchor coat）等其他層存在而積層之兩者。在本說明書中，數值範圍之「以上」之用語，以某一數值或超過某一數值之意思使用。例如，20%以上意味著 20%或超過 20%。數值範圍之「以下」之用語，以某一數值或小於某一數值之意思使用。例如，20%以下意味著 20%或小於 20%。再則，數值範圍之「～」之符號，以某一數值、超過某一數值且小於其他某一數值、或其他某一數值之意思使用。此處，其他某一數值為大於某一數值之數值。例如，

10~90%意味著 10%、超過 10%且小於 90%、或 90%。

在實施例以外，或者只要未另行指定，在本說明書以及申請專利範圍中使用之所有數值，均應理解為藉由用語「約」而被修飾者。無需對申請專利範圍之均等論的適用進行限制，各數值應對照有效數字並藉由適用通常的四捨五入方法而被解釋。

【0011】 本發明之硬塗積層膜，從表層側依序具有第 1 硬質塗層、第 2 硬質塗層以及透明樹脂薄膜層，上述第 1 硬質塗層由不包含無機顆粒之塗料形成，上述第 2 硬質塗層由包含無機顆粒之塗料形成。

此處，「表層側」意味著由複數層結構之硬質塗層積層體形成之物品在供現場使用時更接近外面（使用於圖像顯示裝置之情況下的顯示面）。

【0012】 無機顆粒（例如，矽石（二氧化矽）；氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鋇、氧化銻、氧化錫、銻錫氧化物、氧化銻以及氧化鉍等金屬氧化物顆粒；氟化鎂、氟化鈉等金屬氟化物顆粒；金屬硫化物顆粒；金屬氮化物顆粒；以及金屬顆粒等），對於提高硬質塗層之硬度具有較大的效果。另一方面，由於無機顆粒與塗料之樹脂成分的相互作用較弱，成為使耐觸控筆性與耐擦性不充分之原因。因此，在本發明中，藉由使形成最外層表面之第 1 硬質塗層不包含無機顆粒而保持耐觸控筆性與耐擦性，另一方面，藉由使第 2 硬質塗層包含無機顆粒，較佳為平均粒徑 1~300nm 之無機微粒而提高硬度，從而解決該問題。

【0013】 此處，「不包含」無機顆粒意味著未包含顯著量之無機顆粒。在硬質塗層形成用塗料之領域中，無機顆粒之顯著量，相對於塗料之樹脂成分 100 質量份，通常為 1 質量份左右以上。因此，所謂「不包含」無機顆

粒，亦可以換言之，相對於塗料之樹脂成分 100 質量份，無機顆粒之量通常為 0 質量份以上，小於 1 質量份，較佳為 0.1 質量份以下，更佳為 0.01 質量份以下。

【0014】 此處，所謂「包含」無機顆粒意味著包含可以提高硬質塗層之硬度的顯著量的無機顆粒。在硬質塗層形成用塗料之領域中，可以提高硬質塗層之硬度的顯著量為，相對於塗料之樹脂成分 100 質量份，通常為 5 質量份左右以上。因此，所謂「包含」無機顆粒，亦可以換言之，相對於塗料之樹脂成分 100 質量份，無機顆粒之量通常為 5 質量份以上，較佳為 30 質量份以上，更佳為 50 質量份以上，進一步更佳為 80 質量份以上，進而更佳為 100 質量份以上，最佳為 120 質量份以上。此處，無機顆粒之量之上限不受特殊限定，例如，相對於硬質塗層形成用塗料之樹脂成分 100 質量份，通常可以為 1000 質量份以下，較佳為 500 質量份以下，更佳為 300 質量份以下。

【0015】 第 1 硬質塗層

上述第 1 硬質塗層，通常形成本發明之硬塗積層膜之表面。上述第 1 硬質塗層，在本發明之硬塗積層膜作為具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置之顯示面板使用的情況下，通常形成觸控面。上述第 1 硬質塗層，表現出良好的耐觸控筆性，發揮即使手寫輸入大量之數據也維持防污性等表面特性之作用。

【0016】 作為上述第 1 硬質塗層形成用塗料，除不包含無機顆粒以外並不受限制，可以使用任意之塗料。作為較為理想的上述第 1 硬質塗層形成用塗料，可以列舉出包含有效電能線（active energy ray）硬化樹脂，可以藉由

紫外線與電子束等有效電能線進行聚合、硬化而形成硬質塗層之塗料。

【0017】 作為上述有效電能線硬化樹脂，可以列舉出，例如，選自聚胺酯（甲基）丙烯酸酯、聚酯（甲基）丙烯酸酯、聚丙烯（甲基）丙烯酸酯、環氧基（甲基）丙烯酸酯、聚烷二醇聚（甲基）丙烯酸酯以及聚醚（甲基）丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之預聚合物或低聚物；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸異茨酯、甲基丙烯酸雙環戊基酯、甲基丙烯酸雙環戊烯基乙氧酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯賽路蘇、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、2-丙烯醯乙氧基酞酸氫酯、甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯以及甲基丙烯酸三甲基矽氧基乙酯等含有（甲基）丙烯醯基之單官能反應性單體；N-乙烯基吡咯酮、苯乙烯等單官能反應性單體；二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、2,2'-雙（4-（甲基）丙烯醯氧聚乙炔氧苯基）丙烷以及 2,2'-雙（4-（甲基）丙烯醯氧聚丙炔氧苯基）丙烷等含有（甲基）丙烯醯基之雙官能反應性單體；三羥甲丙烷三（甲基）丙烯酸酯以及三羥甲乙烷三（甲基）丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之三官能反應性單體；新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之四官能反應性單體；以及二新戊四醇六丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之六官能反應性單體等的 1 種以上，或將上述 1 種以上作為構成單體之樹脂。作為上述有效電能線硬化樹脂，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。此外，在本說明書中，（甲基）丙烯酸酯意味著丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

【0018】 在將本發明之硬塗積層膜作為具有觸控式面板功能的圖像顯示裝置之顯示面板，特別是具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置，且安裝有手寫影像識別系統者之顯示面板使用的情況下，從耐觸控筆性、防污性、透明度、色調、耐擦性、表面硬度以及表面外觀之觀點考慮，作為上述第 1 硬質塗層形成用塗料，較佳為包含多官能（甲基）丙烯酸酯（A）、在 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物（B）、撥水劑（C）以及矽烷耦合劑（D），且不包含無機顆粒之塗料。又，作為上述第 1 硬質塗層形成用塗料，更佳為包含將新戊四醇三丙烯酸酯包含 20 質量%以上的多官能（甲基）丙烯酸酯（A）、在 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物（B）、撥水劑（C）以及矽烷耦合劑（D），且不包含無機顆粒之塗料。

作為上述第 1 硬質塗層形成用塗料，更佳為包含多官能（甲基）丙烯酸酯（A）、在 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物（B）、撥水劑（C）、矽烷耦合劑（D）以及苯硫基系光聚合起始劑（E），且不包含無機顆粒之塗料。又，作為上述第 1 硬質塗層形成用塗料，進而更佳為包含將新戊四醇三丙烯酸酯包含 20 質量%以上的多官能（甲基）丙烯酸酯（A）、在 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物（B）、撥水劑（C）、矽烷耦合劑（D）以及苯硫基系光聚合起始劑（E），且不包含無機顆粒之塗料。

【0019】 （A）多官能（甲基）丙烯酸酯

上述成分多官能（甲基）丙烯酸酯（A），由於 1 個分子中具有 2 個以上之（甲基）丙烯醯基，故發揮藉由紫外線與電子束等有效電能線進行聚合、硬化而形成硬質塗層之作用。

【0020】 作為上述多官能（甲基）丙烯酸酯，可以列舉出，例如，二乙二

醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、2,2'-雙（4-（甲基）丙烯醯氧聚乙炔氧苯基）丙烷以及 2,2'-雙（4-（甲基）丙烯醯氧聚丙炔氧苯基）丙烷等含有（甲基）丙烯醯基之雙官能反應性單體；三羥甲丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲乙烷三（甲基）丙烯酸酯以及新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之三官能反應性單體；新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之四官能反應性單體；二新戊四醇六丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之六官能反應性單體；三新戊四醇丙烯酸酯等含有（甲基）丙烯醯基之七官能或八官能反應性單體；以及將該等之 1 種以上作為構成單體之聚合物（低聚物與預聚合物）。

【0021】 作為上述成分多官能（甲基）丙烯酸酯（A），從耐觸控筆性之觀點考慮，較佳為 1 個分子中具有 3 個以上之（甲基）丙烯醯基之（甲基）丙烯酸酯，更佳為 1 個分子中具有 4 個以上之（甲基）丙烯醯基之（甲基）丙烯酸酯，進一步更佳為 1 個分子中具有 6 個以上之（甲基）丙烯醯基之（甲基）丙烯酸酯。

【0022】 作為上述成分多官能（甲基）丙烯酸酯（A），從耐觸控筆性之觀點考慮，較佳為 1 個分子中具有 2 個以上之（甲基）丙烯醯基之（甲基）丙烯酸酯的混合物，且包含新戊四醇三丙烯酸酯 20 質量%以上者，更佳為包含 40%質量以上者，進一步更佳為包含 50 質量%以上者。上述成分（A）可以包含新戊四醇三丙烯酸酯 100 質量%以下，或者小於 100 質量%，或者 90 質量%以下，或者 80 質量%以下。又，上述成分（A）可以包含新戊四醇三丙烯酸酯 20 質量%以上 100 質量%以下，20 質量%以上且小於 100 質

量%，20 質量%以上 90 質量%以下，20 質量%以上 80 質量%以下，40 質量%以上 100 質量%以下，40 質量%以上且小於 100 質量%，40 質量%以上 90 質量%以下，40 質量%以上 80 質量%以下，50 質量%以上 100 質量%以下，50 質量%以上且小於 100 質量%，50 質量%以上 90 質量%以下，或者 50 質量%以上 80 質量%以下。

【0023】 作為上述成分多官能（甲基）丙烯酸酯（A），從耐觸控筆性之觀點考慮，最佳為新戊四醇三丙烯酸酯與選自由二新戊四醇丙烯酸酯、單新戊四醇丙烯酸酯以及聚新戊四醇丙烯酸酯構成的群組之 1 種以上的混合物。此處，上述混合物中的新戊四醇三丙烯酸酯之含量，將各成分之總和作為 100 質量%，可以較佳為 20 質量%以上，更佳為 40 質量%以上，進一步更佳為 50 質量%以上。作為其他實施形態，上述混合物中的新戊四醇三丙烯酸酯之含量，將各成分之總和作為 100 質量%，可以為 20~80 質量%，40~80 質量%，或者 50~80 質量%以上。

【0024】 上述新戊四醇三丙烯酸酯是具有將 3 個新戊四醇丙烯酸酯連結在一起的結構的化合物，具有 8 個或 7 個（在末端殘留有羥基之情況下）丙烯酸基。即，上述新戊四醇三丙烯酸酯是指新戊四醇七丙烯酸酯、或者新戊四醇八丙烯酸酯、或者該等之混合物。下述式（1）表示多官能新戊四醇三丙烯酸酯之結構。此處，在 $n=2$ 、R 為 H 或 $\text{COCH}=\text{CH}_2$ 時，為新戊四醇七丙烯酸酯或者新戊四醇八丙烯酸酯（統稱為「新戊四醇三丙烯酸酯」）。對於上述 R 之 H 與 $\text{COCH}=\text{CH}_2$ 之莫耳比不受特殊限制，但從將所得之黏度最適化之觀點考慮，通常可以是 40：60~80：20，更加典型地可以是 50：50~70：30。

【0030】 (B) 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物

上述成分 (B) 一個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物，發揮藉由與上述成分 (A) 相互作用而顯著地提高耐觸控筆性之作用。

【0031】 上述成分 (B) 一個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物，亦可以是在 1 個分子中具有 1 個或 2 個以上 (甲基) 丙烯醯基、乙烯基、環氧基以及異氰酸酯基等 2 級硫醇基以外之聚合性官能基者。在本說明書中，1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基，且具有 2 個以上 (甲基) 丙烯醯基之化合物為上述成分 (B)。

【0032】 作為上述 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物，可以列舉出，例如，1,4-雙 (3-巰基丁醯氧基) 丁烷、1,3,5-三 (3-巰基丁醯氧乙基) -1,3,5-三嗪-2,4,6 (1H,3H,5H) -三酮、三羥甲丙烷三 (3-巰基丁酸酯)、三羥甲基乙烷三 (3-巰基丁酸酯) 以及新戊四醇四 (3-巰基丁酸酯) 等。該等之中，從耐觸控筆性之觀點考慮，較佳為 1 個分子中具有 4 個以上 2 級硫醇基之化合物。作為上述成分 (B) 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0033】 上述成分 (B) 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物之摻含量，相對於上述成分 (A) 100 質量份，從耐觸控筆性之觀點考慮，通常可以是 0.5 質量份以上，較佳為 1 質量份以上，更佳為 2 質量份以上，進一步更佳為 3 質量份以上。另一方面，上述成分 (B) 之摻含量，從表面硬度之觀點考慮，通常可以為 20 質量%以下，較佳為 15 質量%以下，更佳為 12 質量%以下，進一步更佳為 10 質量%以下。在一態樣中，上述成分 (B) 之摻含量，相對於上述成分 (A) 100 質量份，通常可以為 0.5 質量份以上

20 質量%以下，較佳為 0.5 質量份以上 15 質量%以下、0.5 質量份以上 12 質量%以下、0.5 質量份以上 10 質量%以下、1 質量份以上 20 質量%以下、1 質量份以上 15 質量%以下、1 質量份以上 12 質量%以下、1 質量份以上 10 質量%以下、2 質量份以上 20 質量%以下、2 質量份以上 15 質量%以下、2 質量份以上 12 質量%以下、2 質量份以上 10 質量%以下、3 質量份以上 20 質量%以下、3 質量份以上 15 質量%以下、3 質量份以上 12 質量%以下、或者 3 質量份以上 10 質量%以下。

【0034】 (C) 撥水劑

上述成分撥水劑 (C)，發揮提高耐觸控筆性、防止污漬黏附性以及污漬擦拭性之作用。

【0035】 作為上述撥水劑，可以列舉出，例如，石蠟、聚乙烯蠟以及丙烯·乙烯共聚物蠟等蠟系撥水劑；矽油、矽氧樹脂、聚二甲基矽氧烷、烷基苯基酮等矽系撥水劑；氟化聚醚系撥水劑、氟化聚烷系撥水劑等含氟系撥水劑等。作為上述成分撥水劑 (C)，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0036】 在該等之中，作為上述成分撥水劑 (C)，從撥水性能之觀點考慮，較佳為氟化聚醚系撥水劑。從防止上述成分 (C) 與上述成分 (A) 以及/或者上述成分 (B) 發生化學鍵結乃至強烈地相互作用，上述成分 (C) 溢出等問題 (trouble) 之觀點考慮，作為上述成分撥水劑 (C)，更佳為包含分子內含有 (甲基) 丙烯醯基與氟化聚醚基之化合物的撥水劑 (以下，簡稱為含有 (甲基) 丙烯醯基之氟化聚醚系撥水劑。)。作為上述成分撥水劑 (C) 更佳的是，從適當調節與上述成分 (A) 以及/或者上述成分 (B) 之

化學鍵結乃至相互作用，保持較高之透明度並使其體現出良好的撥水性之觀點考慮，含有丙烯醯基之氟化聚醚系撥水劑與含有甲基丙烯醯基之氟化聚醚系撥水劑的混合物。

【0037】 上述成分撥水劑（C）的摻含量，相對於上述成分（A）100 質量份，從防止上述成分（C）溢出等問題之觀點考慮，通常可以為 7 質量份以下，較佳為 4 質量份以下，更佳為 2 質量份以下。另一方面，從獲得成分（C）之使用效果之觀點考慮，通常可以為 0.01 質量份以上，較佳為 0.05 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。在一態樣中，上述成分（C）之摻含量，通常可以為 0.01 質量份以上 7 質量份以下，較佳為 0.01 質量份以上 4 質量份以下或 0.01 質量份以上 2 質量份以下，或者較佳為 0.05 質量份以上 7 質量份以下或 0.05 質量份以上 4 質量份以下或 0.05 質量份以上 2 質量份以下，或者較佳為 0.1 質量份以上 7 質量份以下或 0.1 質量份以上 4 質量份以下或 0.1 質量份以上 2 質量份以下。

【0038】 （D）矽烷耦合劑

上述成分矽烷耦合劑（D）發揮提高上述第 1 硬質塗層與上述第 2 硬質塗層之黏著性之作用。

【0039】 矽烷耦合劑為具有水解性基團（例如，甲氧基、乙氧基等烷氧基；乙醯氧基等醯氧基；氯基等鹵素基等）以及有機官能基（例如，胺基、巯基、乙烯基、環氧基、甲基丙烯醯氧丙基、丙烯醯氧丙基以及異氰酸酯基等）的至少 2 種不同反應基之矽烷化合物。在該等之中，作為上述成分矽烷耦合劑（D），從黏著性之觀點考慮，較佳為具有胺基之矽烷耦合劑（具有胺基與水解性基團之矽烷化合物）以及具有巯基之矽烷耦合劑（具有巯

基與水解性基團之矽烷化合物)。從黏著性以及臭味之觀點考慮，更佳為具有胺基之矽烷耦合劑。

【0040】 作為具有胺基之矽烷耦合劑，可以列舉出，例如，N-2-（胺乙基）-3-胺丙基二甲氧矽烷、N-2-（胺乙基）-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-2-（胺乙基）-3-胺丙基三乙氧矽烷、3-胺丙基三甲氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、3-三乙氧矽基-N-（1,3-二甲基-亞丁基）丙胺、N-苯基-3-胺丙基三甲氧矽烷以及 N-（乙烯苄基）-2-胺乙基-3-胺丙基三甲氧矽烷等。

【0041】 作為具有巰基之矽烷耦合劑，可以列舉出，例如，3-巰丙基基基二甲氧矽烷以及 3-巰丙基三甲氧矽烷等。

【0042】 作為上述成分矽烷耦合劑（D），可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0043】 上述成分矽烷耦合劑（D）的摻含量，相對於上述成分（A）100 質量份，從可以確實得到提高黏著性之效果之觀點考慮，通常可以為 0.01 質量份以上，較佳為 0.05 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。另一方面，從塗料之適用期之觀點考慮，通常可以為 10 質量份以下，較佳為 5 質量份以下，更佳為 1 質量份以下。在一態樣中，上述成分（D）之摻含量，通常可以為 0.01 質量份以上 10 質量份以下，較佳為 0.01 質量份以上 5 質量份以下或 0.01 質量份以上 1 質量份以下，或者較佳為 0.05 質量份以上 10 質量份以下或 0.05 質量份以上 5 質量份以下或 0.05 質量份以上 1 質量份以下，或者較佳為 0.1 質量份以上 10 質量份以下或 0.1 質量份以上 5 質量份以下或 0.1 質量份以上 1 質量份以下。

【0044】 從藉由有效電能線使硬化性良好之觀點考慮，使上述第 1 硬質塗

層形成用塗料進一步包含 1 個分子中具有 2 個以上異氰酸酯基 ($-N=C=O$) 之化合物以及/或者光聚合起始劑為佳。

【0045】 作為上述 1 個分子中具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，可以列舉出，例如，亞甲雙-4-異氰酸環己酯；二異氰酸甲苯酯之三羥甲丙烷加成物、六亞甲二異氰酸酯之三羥甲丙烷加成物、異佛酮二異氰酸酯之三羥甲丙烷加成物、二異氰酸甲苯酯之三聚異氰酸酯體、六亞甲二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、異佛酮二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、六亞甲二異氰酸酯之縮二脲體等聚異氰酸酯；以及上述聚異氰酸酯之塊狀異氰酸酯等胺甲酸乙酯交聯劑等。作為上述 1 個分子中具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。又，交聯時，根據需要亦可以添加二氯化錫二月桂酸酯、二氯化錫二乙基己酸酯等催化劑。

【0046】 作為上述光聚合起始劑，可以列舉出，例如，二苯基酮、鄰苯甲醯苯甲酸甲酯、4-甲基二苯基酮、4,4'-雙(二乙胺)二苯基酮、鄰苯甲醯苯甲酸甲酯、4-苯基二苯基酮、4-苯甲醯-4'-甲基二苯基硫醚、3,3',4,4'-四(三級丁基過氧羰基)二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮等二苯基酮系化合物；安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、聯苯甲醯縮酮等安息香系化合物；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮等苯乙酮系化合物；甲蒽醌、2-乙蒽醌、2-戊蒽醌等蒽醌系化合物；噻噸酮(Thioxanthone)、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮等噻噸酮系化合物；苯乙酮二甲基縮酮等烷基苯基酮系化合物；三嗪系化合物；二咪唑化合物；醯基磷氧化物系化合物；二茂鈦系化合物；肟酯系化合物；肟苯基乙酸酯系化合物；羥基酮系化合物；2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-嗎啉基

丙烷-1-酮等苯硫基系化合物、以及胺基苯甲酸系化合物等。在該等之中，較佳為苯乙酮系化合物以及苯硫基系化合物。作為上述光聚合起始劑，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0047】 上述光聚合起始劑之摻含量，相對於上述成分（A）100 質量份，從使所形成之硬質塗層不發生黃變著色之觀點考慮，通常可以為 10 質量份以下，較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下。另一方面，上述光聚合起始劑之摻含量，從確實得到光聚合起始劑之使用效果的觀點考慮，通常可以為 0.1 質量份以上，較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 1 質量份以上，進一步更佳為 2 質量份以上。上述光聚合起始劑之摻含量，通常可以為 0.1 質量份以上 10 質量份以下，較佳為 0.1 質量份以上 7 質量份以下、0.1 質量份以上 5 質量份以下、0.5 質量份以上 10 質量份以下、0.5 質量份以上 7 質量份以下、0.5 質量份以上 5 質量份以下、1 質量份以上 10 質量份以下、1 質量份以上 7 質量份以下、1 質量份以上 5 質量份以下、2 質量份以上 10 質量份以下、2 質量份以上 7 質量份以下、或 2 質量份以上 5 質量份以下。

【0048】 在不違背本發明之目的之範圍內，根據需要，可以使上述第 1 硬質塗層形成用塗料包含 1 種或 2 種以上抗靜電劑、表面活性劑、調平劑、觸變劑、防污劑、印刷性改良劑、抗氧化劑、耐候性穩定劑、耐光性穩定劑、紫外線吸收劑、熱穩定劑、有機微粒以及有機著色劑等添加劑。

【0049】 為稀釋成易塗佈之濃度，上述第 1 硬質塗層形成用塗料亦可以根據需要包含溶劑。上述溶劑只要不與上述成分（A）～（D）以及其他任選成分發生反應、或者催化（促進）該等成分之自體反應（包含劣化反應），則不受特殊限制。作為上述溶劑，可以列舉出，1-甲氧基-2-丙醇、乙酸乙

酯、乙酸 n-丁酯、甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二丙酮醇以及丙酮等。作為上述溶劑，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0050】 上述第 1 硬質塗層形成用塗料可以藉由混合、攪拌該等成分而得到。

【0051】 使用上述第 1 硬質塗層形成用塗料形成上述第 1 硬質塗層之方法，並不受特殊限制，可以使用公知的捲繞塗佈方法。作為上述方法，可以列舉出，例如，輥塗、凹版塗佈、反轉塗佈、輥刷、浸塗、噴塗、旋塗、氣動刮刀塗佈以及剛模塗佈等方法。

【0052】 上述第 1 硬質塗層之厚度，從耐觸控筆性以及表面硬度之觀點考慮，可以較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1\mu\text{m}$ 以上。另一方面，從表面硬度以及與第 2 硬質塗層的黏著性之觀點考慮，上述第 1 硬質塗層之厚度，可以較佳為 $5\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4\mu\text{m}$ 以下，進一步更佳為 $3\mu\text{m}$ 以下。在一態樣中，上述第 1 硬質塗層之厚度，可以較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下或 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下或 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下、或者，可以較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下或 $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下或 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下。

【0053】 第 2 硬質塗層

作為上述第 2 硬質塗層形成用塗料，除包含無機顆粒以外不受限制，可以使用任意之塗料。作為較佳的上述第 2 硬質塗層形成用塗料，可以列舉出，還包含有效電能線硬化樹脂，可以藉由紫外線與電子束等有效電能線進行聚合、硬化而形成硬質塗層之塗料。

【0054】 上述有效電能線硬化樹脂，可以使用已於上述第 1 硬質塗層形成用塗料之說明中如上說明者。惟，第 1 硬質塗層形成用塗料中之有效電能

線硬化樹脂與第 2 質塗層形成用塗料中之有效電能線硬化樹脂，可以相同亦可以不同。作為上述有效電能線硬化樹脂，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0055】 在將本發明之硬塗積層膜作為具有觸控式面板功能的圖像顯示裝置之顯示面板，特別是具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置，且安裝有手寫影像識別系統者之顯示面板使用的情況下，從耐觸控筆性、防污性、透明度、色調、耐擦性、表面硬度以及表面外觀之觀點考慮，作為上述第 2 硬質塗層形成用塗料，較佳為包含多官能（甲基）丙烯酸酯（A）、以及平均粒徑為 1~300nm 之無機微粒（F）的塗料。更佳為包含多官能（甲基）丙烯酸酯（A）、平均粒徑為 1~300nm 之無機微粒（F）、以及調平劑（G）的塗料。

【0056】 上述多官能（甲基）丙烯酸酯（A），可以使用已於第 1 硬質塗層形成用塗料之說明中如上說明者。惟，第 1 硬質塗層形成用塗料中之多官能（甲基）丙烯酸酯（A）與第 2 質塗層形成用塗料中之多官能（甲基）丙烯酸酯（A），可以相同亦可以不同。作為上述成分（A），可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0057】 （F）平均粒徑 1~300nm 之無機微粒

上述成分（F）平均粒徑 1~300nm 之無機微粒，發揮顯著地提高本發明之硬塗積層膜之硬度的作用。

【0058】 作為無機微粒，可以列舉出，例如，矽石（二氧化矽）；氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鋇、氧化鈮、氧化錫、鈮錫氧化物、氧化銻以及氧化鉍等金屬氧化物微粒；氟化鎂以及氟化鈉等金屬氟化物微

粒；金屬硫化物微粒；金屬氮化物微粒；以及金屬微粒等。

【0059】 該等之中，為獲得表面硬度更高的硬質塗層，較佳為矽石與氧化鋁之微粒，更佳為矽石微粒。作為矽石微粒之市售品，可以列舉出，日產化學工業股份有限公司的 SNOWTEX（商品名）、扶桑化學工業股份有限公司的 QUARTRON（商品名）等。

【0060】 為提高無機微粒在塗料中之分散性、並提高所得硬質塗層之表面硬度，使用藉由乙烯基矽烷以及胺基矽烷等矽烷耦合劑、鈦酸酯耦合劑、鋁酸鹽耦合劑、具有（甲基）丙烯醯基、乙烯基以及烯丙基等乙烯性不飽和鍵結基與環氧基等反應性官能基之有機化合物以及脂肪酸、脂肪酸金屬鹽等表面處理劑等對該無機微粒之表面進行處理者為佳。

【0061】 上述成分（F）之無機微粒的平均粒徑，從保持硬質塗層之透明度之觀點、以及確實得到硬度改良效果之觀點考慮，通常可以為 300nm 以下，較佳為 200nm 以下，更佳為 120nm 以下。另一方面，平均粒徑之下限，通常可以獲取的無機微粒最多也細微至 1nm 左右。

【0062】 另外，在本說明書中，無機微粒之平均粒徑為，在使用雷射繞射・散射法測定的從顆粒較小者開始之累積為 50 質量%的粒徑。無機微粒之平均粒徑，在使用日機裝股份有限公司之雷射繞射・散射式粒度分析儀「MT3200II」（商品名）測定的粒徑分佈曲線中，可以作為從顆粒較小者開始之累積為 50 質量%的粒徑進行計算。

【0063】 上述成分（F）平均粒徑為 1~300nm 之無機微粒的摻含量，相對於上述成分（A）100 質量份，從表面硬度之觀點考慮，通常可以為 30 質量份以上，較佳為 50 質量份以上，更佳為 80 質量份以上，進一步更佳為

100 質量份以上，最佳為 120 質量份以上。另一方面，上述成分（F）之摻合量，從透明度之觀點考慮，通常可以為 300 質量份以下，較佳為 250 質量份以下，更佳為 200 質量份以下。在一態樣中，上述成分（F）之摻合量，通常可以為 30 質量份以上 300 質量份以下，較佳為 30 質量份以上 250 質量份以下、30 質量份以上 200 質量份以下、50 質量份以上 300 質量份以下、50 質量份以上 250 質量份以下、50 質量份以上 200 質量份以下、80 質量份以上 300 質量份以下、80 質量份以上 250 質量份以下、80 質量份以上 200 質量份以下、100 質量份以上 300 質量份以下、100 質量份以上 250 質量份以下、100 質量份以上 200 質量份以下、120 質量份以上 300 質量份以下、120 質量份以上 250 質量份以下、或 120 質量份以上 200 質量份以下。

【0064】 （G）調平劑

從使上述第 2 硬質塗層之表面平滑、使上述第 1 硬質塗層容易形成之觀點考慮，較佳為使上述第 2 硬質塗層形成用塗料還包含調平劑（G）。

【0065】 作為上述調平劑，可以列舉出，例如，丙烯酸系調平劑、矽系調平劑、氟系調平劑、矽-丙烯酸共聚物系調平劑、氟改質丙烯酸系調平劑、氟改質矽系調平劑以及向該等導入官能基（例如，甲氧基、乙氧基等烷氧基、醯氧基、鹵素基、胺基、乙烯基、環氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基以及異氰酸酯基等）的調平劑等。在該等之中，作為上述成分調平劑（G），較佳為矽與丙烯酸共聚物系調平劑。作為上述成分（G），可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0066】 上述成分調平劑（G）的摻合量，相對於上述成分（A）100 質量份，從使上述第 2 硬質塗層之表面平滑、使上述第 1 硬質塗層容易形成之

觀點考慮，通常可以為 0.01 質量份以上，較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.2 質量份以上。另一方面，從在上述第 2 硬質塗層上不排斥上述第 1 硬質塗層形成用塗料而能夠良好地塗佈之觀點考慮，上述成分（G）之摻含量，通常可以為 1 質量份以下，較佳為 0.6 質量份以下，更佳為 0.4 質量份以下。在一態樣中，上述成分（G）之摻含量，通常可以為 0.01 質量份以上 1 質量份以下，較佳為 0.01 質量份以上 0.6 質量份以下或 0.01 質量份以上 0.4 質量份以下，或者較佳為 0.1 質量份以上 1 質量份以下或 0.1 質量份以上 0.6 質量份以下或 0.1 質量份以上 0.4 質量份以下，或者較佳為 0.2 質量份以上 1 質量份以下或 0.2 質量份以上 0.6 質量份以下或 0.2 質量份以上 0.4 質量份以下。

【0067】 從藉由有效電能線使硬化性良好之觀點考慮，使上述第 2 硬質塗層形成用塗料進一步包含 1 個分子中具有 2 個以上異氰酸酯基（ $-N=C=O$ ）之化合物以及/或者光聚合起始劑為佳。

【0068】 對於上述 1 個分子中具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，可以使用已於第 1 硬質塗層形成用塗料之說明中如上說明者。作為上述 1 個分子中具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0069】 對於上述光聚合起始劑，可以使用已於第 1 硬質塗層形成用塗料之說明中如上說明者。作為上述光聚合起始劑，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0070】 根據需要，可以使上述第 2 硬質塗層形成用塗料包含 1 種或 2 種以上抗靜電劑、表面活性劑、觸變劑、防污劑、印刷性改良劑、抗氧化劑、

耐候性穩定劑、耐光性穩定劑、紫外線吸收劑、熱穩定劑、著色劑以及有機微粒等添加劑。

【0071】 為稀釋成易塗佈之濃度，上述第 2 硬質塗層形成用塗料亦可以根據需要包含溶劑。上述溶劑只要不與上述成分（A）、上述成分（F）以及其他任選成分反應、或者催化（促進）該等成分之自體反應（包含劣化反應），則並不受特殊限制。作為上述溶劑，可以列舉出，例如，1-甲氧基-2-丙醇、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二丙酮醇以及丙酮等。在該等之中，較佳為 1-甲氧基-2-丙醇。作為上述溶劑，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0072】 上述第 2 硬質塗層形成用塗料可以藉由混合、攪拌該等成分而得到。

【0073】 使用上述第 2 硬質塗層形成用塗料形成上述第 2 硬質塗層之方法，並不受特殊限制，可以使用公知的捲繞塗佈方法。作為上述方法，可以列舉出，例如，輥塗、凹版塗佈、反轉塗佈、輥刷、浸塗、噴塗、旋塗、氣動刮刀塗佈以及剛模塗佈等方法。

【0074】 從表面硬度之觀點考慮，上述第 2 硬質塗層之厚度，可以較佳為 10 μ m 以上，更佳為 15 μ m 以上，進一步更佳為 18 μ m 以上。另一方面，從耐捲曲性以及耐彎曲性之觀點考慮，可以較佳為 30 μ m 以下，更佳為 27 μ m 以下，進一步更佳為 25 μ m 以下。在一態樣中，第 2 硬質塗層之厚度，可以較佳為 10 μ m 以上 30 μ m 以下或 10 μ m 以上 27 μ m 以下或 10 μ m 以上 25 μ m 以下、或者可以較佳為 15 μ m 以上 30 μ m 以下或 15 μ m 以上 27 μ m 以下或 15 μ m 以上 25 μ m 以下、或者較佳為 18 μ m 以上 30 μ m 以下或 18 μ m 以上 27 μ m 以

下或 18 μm 以上 25 μm 以下。

【0075】 透明樹脂薄膜

上述透明樹脂薄膜為成為用於在其上形成上述第 1 硬質塗層以及上述第 2 硬質塗層之透明薄膜基材的層。作為上述透明樹脂薄膜，除具有較高之透明度、且無著色以外並不受特殊限制，可以使用任意之透明樹脂薄膜。作為上述透明樹脂薄膜，可以列舉出，例如，三醋酸纖維素等纖維素酯系樹脂；聚對酞酸乙二酯等聚酯樹脂；乙烯降莰烯共聚物等環烴樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯以及乙烯環己烷·(甲基)丙烯酸甲酯共聚物等丙烯酸樹脂；芳香族聚碳酸酯系樹脂；聚丙烯以及 4-甲基-戊烯基-1 等聚烯烴系樹脂；聚醯胺系樹脂；聚芳酯系樹脂；聚合物型胺甲酸乙酯丙烯酸酯系樹脂；以及聚醯亞胺系樹脂等薄膜。該等薄膜包含無向薄膜 (nonoriented film)、單軸定向膜以及雙軸定向膜。又，該等薄膜包含將該等之 1 種或 2 種以上積層 2 層以上之積層膜。

【0076】 上述透明樹脂薄膜之厚度並不受特殊限制，根據需要可以設為任意之厚度。從本發明之硬塗積層膜之可操作性之觀點考慮，通常可以為 20 μm 以上，較佳為 50 μm 以上。在將本發明之硬塗積層膜作為顯示面板使用時，從保持剛性之觀點考慮，通常可以為 300 μm 以上，較佳為 500 μm 以上，更佳為 600 μm 以上。又，從滿足裝置之薄壁化之要求之觀點考慮，通常可以為 1500 μm 以下，較佳為 1200 μm 以下，更佳為 1000 μm 以下。在將本發明之硬塗積層膜用於不需要較高之剛性之用途的情況下，從經濟性之觀點考慮，通常可以為 250 μm 以下，較佳為 150 μm 以下。

另外，上述透明樹脂薄膜之厚度，在整個薄膜中實質上為一定。此處

所說的「實質上一定之厚度」是指在工業上通常實施之步驟、品質管理之振幅即 $-5\sim+5\mu\text{m}$ 左右之幅度之範圍內（如下所述，對於薄膜為複數層結構時之各層也適用）。例如，在將要製造之上述透明樹脂薄膜之厚度設定為 $100\mu\text{m}$ 時，薄膜之某一位置之厚度為 $95\mu\text{m}$ ，如薄膜之某一其他位置之厚度為 $105\mu\text{m}$ 最大發生 $-5\sim+5\mu\text{m}$ 之變動之情況下，可以說其實質上具有一定之厚度 $100\mu\text{m}$ 。

【0077】 上述透明樹脂薄膜，較佳為丙烯酸樹脂之透明樹脂薄膜。

【0078】 作為上述丙烯酸樹脂，可以列舉出，例如，（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物、主要包含來源於（甲基）丙烯酸酯之構造單位（通常為 50 莫耳%以上，較佳為 65 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上）之共聚物、以及該等之改質體等。另外，（甲基）丙烯酸意味著丙烯酸或甲基丙烯酸。又，（共）聚合物意味著聚合物或共聚物。

【0079】 作為上述（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物，可以列舉出，例如，聚（甲基）丙烯酸甲酯、聚（甲基）丙烯酸乙酯、聚（甲基）丙烯酸丙酯、聚（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸甲酯・（甲基）丙烯酸丁酯共聚物、（甲基）丙烯酸乙酯・（甲基）丙烯酸丁酯共聚物等。

【0080】 作為主要包含來源於上述（甲基）丙烯酸酯之構造單位之共聚物，可以列舉出，例如，乙烯・（甲基）丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯・（甲基）丙烯酸甲酯共聚物、乙烯環己烷・（甲基）丙烯酸甲酯共聚物、順丁烯二酐・（甲基）丙烯酸甲酯共聚物以及 N-取代順丁烯二醯亞胺・（甲基）丙烯酸甲酯共聚物等。

【0081】 作為上述改質體，可以列舉出，例如，藉由分子內環化反應導入

內酯環構造之聚合物；藉由分子內環化反應導入戊二酸酐之聚合物；以及藉由使其與亞胺化劑（可以列舉出，例如，甲胺、環己胺以及氨等）反應而導入醯亞胺構造之聚合物（以下，有時稱之為聚（甲基）丙烯酸亞胺系樹脂）等。

【0082】 作為上述丙烯酸樹脂之透明樹脂薄膜，可以列舉出，該等之 1 種或 2 種以上之混合物的薄膜。該等薄膜包含無向薄膜（nonoriented film）、單軸定向膜以及雙軸定向膜。又，該等薄膜包含將該等之 1 種或 2 種以上積層 2 層以上之積層膜。

【0083】 上述透明樹脂薄膜，更佳為乙烯環己烷·（甲基）丙烯酸甲酯共聚物之薄膜。藉由使用乙烯環己烷·（甲基）丙烯酸甲酯共聚物之薄膜，可以形成耐觸控筆性、透明度、色調、耐擦性、表面硬度、表面平滑度、外觀、剛性以及抗濕性良好的硬塗積層膜，可以作為智慧型行動電話與輸入板終端之顯示面板較佳地使用。上述乙烯環己烷·（甲基）丙烯酸甲酯共聚物中之來源於（甲基）丙烯酸甲酯的構造單位之含量，以來源於全聚合性單體之構造單位之總和為 100 莫耳%，通常可以為 50～95 莫耳%，較佳為 65～90 莫耳%，更佳為 70～85 莫耳%。此處，「聚合性單體」意味著可以與（甲基）丙烯酸甲酯、乙烯環己烷以及（可以任選而添加）該等共聚合之單體。該可共聚合單體通常為具有碳-碳雙鍵之化合物，典型地為具有乙烯性雙鍵之化合物。

【0084】 上述透明樹脂薄膜，更佳為聚（甲基）丙烯酸亞胺系樹脂之薄膜。藉由使用聚（甲基）丙烯酸亞胺系樹脂之薄膜，可以形成耐觸控筆性、透明度、色調、耐擦性、表面硬度、表面平滑度、外觀、剛性、耐熱性以及

耐熱尺寸穩定性良好的硬塗積層膜，可以作為智慧型行動電話與輸入板終端之顯示面板與透明導電性基板較佳地使用。

【0085】 上述丙烯酸樹脂之黃色指數（根據 JIS K7105：1981，使用島津製作所股份有限公司之色度計「SolidSpec-3700」（商品名）進行測定），可以較佳為 3 以下，更佳為 2 以下，進一步更佳為 1 以下。藉由使用黃色指數為 3 以下之丙烯酸樹脂，可以得到可以作為圖像顯示裝置之構件較佳地使用的硬塗積層膜。黃色指數愈低愈理想。

【0086】 上述丙烯酸樹脂之熔體質量流動速率（根據 ISO1133，在 260℃、98.07N 之條件下測定），從擠出載荷與熔融薄膜之穩定性之觀點考慮，可以較佳為 0.1～20g/10 分，更佳為 0.5～10g/10 分。

【0087】 根據需要，可以使上述丙烯酸樹脂包含內核-外殼橡膠。在將上述丙烯酸樹脂作為 100 質量份時，藉由將上述內核-外殼橡膠以通常為 0～100 質量份、較佳為 3～50 質量份、更佳為 5～30 質量份之量使用，可以提高切削加工性與耐衝擊性。

【0088】 作為上述內核-外殼橡膠，可以列舉出，例如，異丁烯酸酯・苯乙烯/丁二烯橡膠接枝共聚物、丙烯腈・苯乙烯/丁二烯橡膠接枝共聚物、丙烯腈・苯乙烯/乙烯・丙烯橡膠接枝共聚物、丙烯腈・苯乙烯/丙烯酸酯接枝共聚物、異丁烯酸酯/丙烯酸酯橡膠接枝共聚物以及異丁烯酸酯・丙烯腈/丙烯酸酯橡膠接枝共聚物等內核-外殼橡膠。作為上述內核-外殼橡膠，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0089】 又，在不違背本發明之目的之範圍內，可以根據需要，使上述丙烯酸樹脂進一步包含丙烯酸樹脂與內核-外殼橡膠以外的熱塑性樹脂，顏

料、無機填料、有機填料、樹脂填料，潤滑劑、抗氧化劑、耐候性穩定劑、熱穩定劑、離型劑、抗靜電劑以及表面活性劑等添加劑等。該等之任選成分之摻合量，在將丙烯酸樹脂作為 100 質量份時，通常為 0.01~10 質量份左右。

【0090】 上述透明樹脂薄膜，更佳為第一丙烯酸樹脂層 ($\alpha 1$)、芳香族聚碳酸酯樹脂層 (β)、第二丙烯酸樹脂層 ($\alpha 2$) 按照以上順序直接積層而成的透明多層薄膜。另外，在本說明書中，在硬塗積層膜作為具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置之構件使用時，以在上述 $\alpha 1$ 層側形成有觸控面者為例對本發明進行說明。

【0091】 丙烯酸樹脂雖然表面硬度較佳，但切削加工性容易不足，相對於此，芳香族聚碳酸酯系樹脂雖然切削加工性較佳，但表面硬度容易不足。因此，藉由使用上述之層構成之透明多層薄膜，可以互相補充兩者之缺點，容易得到表面硬度以及切削加工性均較佳之硬塗積層膜。

【0092】 上述 $\alpha 1$ 層之層厚度不受特殊限制，但從本發明之硬塗積層膜的表面硬度之觀點考慮，通常可以為 20 μm 以上，較佳為 40 μm 以上，更佳為 60 μm 以上，進一步更佳為 80 μm 以上。

【0093】 上述 $\alpha 2$ 層之層厚度不受特殊限制，但從本發明之硬塗積層膜的耐捲曲性之觀點考慮，較佳為與上述 $\alpha 1$ 層相同的層厚度。

【0094】 此外，此處，從物理化學之嚴格意義上講，所謂「相同的層厚度」不應該被解釋為相同的層厚度。而應該解釋為在工業上通常實施之步驟、品質管理的振幅範圍內相同的層厚度。這是因為只要在工業上通常實施之步驟、品質管理之振幅範圍內相同的層厚度，即可良好地保持多層薄膜之

耐捲曲性。在根據 T 字模共擠法形成之無向多層薄膜(co-extruded polyolefin film) 之情況下，通常以-5~+5 μm 左右之幅度進行步驟、品質管理，因此，例如在設定層厚度為 70 μm 時，應該被解釋為層厚度 65 μm 與層厚度 75 μm 相同。此處之「相同的層厚度」亦可以改稱為「實質上相同的層厚度」。

【0095】 上述 β 層之層厚度不受特殊限制，但從本發明之硬塗積層膜的切削加工性之觀點考慮，通常可以為 20 μm 以上，較佳為 80 μm 以上。

【0096】 上述 $\alpha 1$ 層以及上述 $\alpha 2$ 層之丙烯酸樹脂，可以使用以上所述者。

【0097】 此外，用於上述 $\alpha 1$ 層之丙烯酸樹脂與用於上述 $\alpha 2$ 層之丙烯酸樹脂，亦可以使用不同樹脂特性者，例如，種類、熔體質量流動速率以及玻璃轉化溫度等不同之丙烯酸樹脂。從本發明之硬塗積層膜的耐捲曲性之觀點考慮，較佳為使用相同樹脂特性者。例如，使用同一等級的同一批為較佳實施態樣之一。

【0098】 作為用於上述 β 層的芳香族聚碳酸酯系樹脂，可以使用，例如，雙酚 A、二甲基雙酚 A、1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲環己烷等芳香族二羥基化合物與光氣的藉由界面聚合法而得到的聚合物；藉由雙酚 A、二甲基雙酚 A、1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲環己烷等芳香族二羥基化合物與碳酸二苯酯等碳酸二酯的轉酯反應而得到的聚合物等芳香族聚碳酸酯系樹脂的 1 種或 2 種以上之混合物。

【0099】 作為上述芳香族聚碳酸酯系樹脂中可以包含的較佳之任選成分，可以列舉出內核-外殼橡膠。在將芳香族聚碳酸酯系樹脂與內核-外殼橡膠之合計作為 100 質量份時，藉由以 0~30 質量份(芳香族聚碳酸酯系樹脂 100~70 質量份)，較佳為 0~10 質量份(芳香族聚碳酸酯系樹脂 100~

90 質量份) 的量使用內核-外殼橡膠，可以更加提高硬塗積層膜之切削加工性與耐衝擊性。

【0100】 作為上述內核-外殼橡膠，可以列舉出，例如，異丁烯酸酯・苯乙烯/丁二烯橡膠接枝共聚物、丙烯腈・苯乙烯/丁二烯橡膠接枝共聚物、丙烯腈・苯乙烯/乙烯・丙烯橡膠接枝共聚物、丙烯腈・苯乙烯/丙烯酸酯接枝共聚物、異丁烯酸酯/丙烯酸酯橡膠接枝共聚物以及異丁烯酸酯・丙烯腈/丙烯酸酯橡膠接枝共聚物等內核-外殼橡膠。作為上述內核-外殼橡膠，可以使用該等之 1 種或 2 種以上之混合物。

【0101】 又，在不違背本發明之目的之範圍內，根據需要可以使上述芳香族聚碳酸酯系樹脂進一步包含芳香族聚碳酸酯系樹脂與內核-外殼橡膠以外的熱塑性樹脂，顏料、無機填料、有機填料、樹脂填料，潤滑劑、抗氧化劑、耐候性穩定劑、熱穩定劑、離型劑、抗靜電劑以及表面活性劑等添加劑等。該等之任選成分之摻合量，在使芳香族聚碳酸酯系樹脂與內核-外殼橡膠之合計為 100 質量份時，通常為 0.01~10 質量份左右。

【0102】 上述透明樹脂薄膜之製造方法不受特殊限制。作為在上述透明樹脂薄膜為聚(甲基)丙烯酸亞胺系樹脂薄膜時之較佳的製造方法，可以列舉出日本專利特開 2015-033844 號公報所述之方法。作為在上述透明樹脂薄膜為將第一丙烯酸樹脂層($\alpha 1$)、芳香族聚碳酸酯樹脂層(β)、第二丙烯酸樹脂層($\alpha 2$)按照以上順序直接積層而成的透明多層薄膜時之較佳的製造方法，可以列舉出日本專利特開 2015-083370 號公報所述之方法。又，在

形成硬質塗層時，為提高與硬質塗層之黏合強度，亦可以在上述透明樹脂薄膜之硬質塗層形成面或兩面提前實施電暈放電處理與錨固塗層形成等易黏合處理。

【0103】 本發明之硬塗積層膜，從表層側依序具有上述第 1 硬質塗層、上述第 2 硬質塗層、上述透明樹脂薄膜之層以及第 3 硬質塗層為更佳。藉由形成上述第 3 硬質塗層，欲使硬塗積層膜向一側捲曲之力（以下，有時簡稱為捲曲力。）與向另一側捲曲之力均發揮作用。並且，藉由使該兩個捲曲力相互抵消而變為零，可以抑制捲曲之發生。

上述第 3 硬質塗層之成分以及厚度，只要能夠使兩個捲曲力相互抵消，則不受特殊限制。第 3 硬質塗層之成分與厚度，例如，可以為在以上對第 2 硬質塗層進行說明者。

【0104】 又，近年來，以圖像顯示裝置之輕質化為目的，提出在顯示面板之背面直接形成有觸感測器之雙層構造之觸控式面板（所謂單層玻璃解決方案（One Glass Solution））。又，為進一步輕質化，還提出所謂代替單層玻璃解決方案之單層塑料解決方案。在將本發明之硬塗積層膜用於代替所謂單層玻璃解決方案的單層塑料解決方案之情況下，藉由形成上述第 3 硬質塗層，作為印刷面容易賦予較佳的特性。

【0105】 根據需要，本發明之硬塗積層膜亦可以具有上述第 1 硬質塗層、上述第 2 硬質塗層、上述透明樹脂薄膜層以及上述第 3 硬質塗層以外的任意層。作為任意層，可以列舉出，例如，上述第 1~3 之硬質塗層以外的硬質塗層、錨固塗層、黏結劑層、透明導電層、高折射率層、低折射率層以

及防反射功能層等。

【0106】 圖 1 是顯示本發明之硬塗積層膜之一例之剖面之概念圖。圖 1 之非限定性的一例之硬塗積層膜，在其作為具有觸控式面板功能的圖像顯示裝置之構件使用時，從觸控面側依序具有第 1 硬質塗層 1、第 2 硬質塗層 2、第一聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺樹脂層（ $\alpha 1$ ）3、芳香族聚碳酸酯樹脂層（ β ）4、第二聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺樹脂層（ $\alpha 2$ ）5 以及第 3 硬質塗層 6。

【0107】 本發明之硬塗積層膜，總透光率（根據 JIS K7361-1：1997，利用日本電色工業股份有限公司的濁度計「NDH2000」（商品名）測定）可以較佳為 85%以上，更佳為 88%以上，進一步更佳為 90%以上。由於總透光率為 85%以上，本發明之硬塗積層膜可以作為圖像顯示裝置構件較佳地使用。總透光率愈高愈佳。

【0108】 本發明之硬塗積層膜，在要求如玻璃一樣的透明感較高者的情況下，濁度（haze）（根據 JIS K7136：2000，利用日本電色工業股份有限公司的濁度計「NDH2000」（商品名）測定）可以較佳為 2.0%以下，更佳為 1.5%以下，進一步更佳為 1.0%以下，最佳為 0.5%以下。濁度愈低愈佳。由於濁度為 2.0%以下，本發明之硬塗積層膜，如玻璃一樣的透明感較高。

【0109】 本發明之硬塗積層膜，在要求賦予防光眩性功能者之情況下，濁度（根據 JIS K7136：2000，利用日本電色工業股份有限公司的濁度計「NDH2000」（商品名）測定）取決於欲賦予之防光眩性之位準，但通常可以為 3%以上，較佳為 5%以上。另一方面，從防止所顯示之圖像之褪色之觀點考慮，通常可以為 30%以下，較佳為 25%以下。

【0110】 本發明之硬塗積層膜，上述第 1 硬質塗層表面之鉛筆硬度（根

據 JIS K5600-5-4，在 750g 負載之條件下，利用三菱鉛筆股份有限公司的鉛筆「UNI」（商品名）測定），可以較佳為 5H 以上，更佳為 6H 以上，進一步更佳為 8H 以上，最佳為 9H 以上。由於鉛筆硬度為 5H 以上，故本發明之硬塗積層膜可以作為圖像顯示裝置構件較佳地使用。鉛筆硬度愈高愈佳。

【0111】 本發明之硬塗積層膜，最小彎曲半徑可以較佳為 50mm 以下，更佳為 40mm 以下，進一步更佳為 30mm 以下。由於最小彎曲半徑較佳為 50mm 以下，本發明之硬塗積層膜，可以作為薄膜捲容易處理，有利於提高製造效率等。最小彎曲半徑愈小愈佳。此處，最小彎曲半徑為按照下述實施例之試驗（xi）測定的值。此外，最小彎曲半徑為，在彎折硬塗積層膜時，在彎曲部之表面即將發生裂紋時的彎曲半徑，是表示彎曲極限的指標。彎曲半徑與曲率半徑被同樣地定義。

【0112】 曲率半徑，參照圖 2 定義如下。從曲線之 M 點至 N 點之長度設為 ΔS ，M 點中之切線之斜率與 N 點中之切線之斜率之差設為 $\Delta\alpha$ ，如果與 M 點中之切線垂直且在 M 點相交之直線和與 N 點中之切線垂直且與在 N 點相交之直線的交點為 O，並且 ΔS 足夠小，則從 M 點至 N 點之曲線可以近似於圓弧（圖 2）。此時的半徑被定義為曲率半徑。又，如果曲率半徑為 R，則 $\angle MON = \Delta\alpha$ ， ΔS 足夠小時，由於 $\Delta\alpha$ 也足夠小，故 $\Delta S = R\Delta\alpha$ 成立， $R = \Delta S / \Delta\alpha$ 。

【0113】 本發明之硬塗積層膜，上述第 1 硬質塗層表面之水接觸角，可以較佳為 95 度以上，更佳為 100 度以上，進一步更佳為 105 度以上。在將本發明之硬塗積層膜作為觸控式面板之顯示面板使用的情況下，通常，上述第 1 硬質塗層形成觸控面。由於上述第 1 硬質塗層表面之水接觸角為 95

度以上，在觸控面上，可以隨意滑動手指或筆操作觸控式面板。從使手指或筆隨意滑動之觀點考慮，較佳為水接觸角較高者。水接觸角之上限不受特殊限制，但從手指滑動性之觀點考慮，通常以 120 度左右較為充分。此處，水接觸角為按照下述實施例之試驗（iv）測定之值。

【0114】 本發明之硬塗積層膜，上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角，較佳為在往復橡膠磨損 500 次後，更佳為在往復橡膠磨損 1000 次後，進一步更佳為在往復橡膠磨損 1500 次後，可以較佳為 95 度以上，更佳為 100 度以上，進一步更佳為 105 度以上。由於硬塗積層膜具有此種特性，即使重複數據的手寫輸入，亦可以維持手指滑動性等表面特性。能夠維持水接觸角 95 度以上之橡膠磨損次數愈多愈佳。此處，橡膠磨損後之水接觸角為按照下述實施例之試驗（v）測定的值。此外，由於橡膠磨損所產生之第 1 硬質塗層表面之微小之擦痕，水接觸角變小，故可以考慮橡膠磨損後之水接觸角是「耐擦性」之一種。又，用於觸控式面板之手寫影像識別系統之觸控筆之筆尖，通常為橡膠製或彈性體製，故可以理解橡膠磨損後之水接觸角是「耐觸控筆性」之典型的一個指標。

【0115】 本發明之硬塗積層膜，上述第 1 硬質塗層表面之棉拭後之水接觸角，在較佳為往復棉拭 20000 次後，更佳為往復棉拭 25000 次後，可以較佳為 95 度以上，更佳為 100 度以上，進一步更佳為 105 度以上。由於硬塗積層膜具有此種特性，即使用手帕等反復擦拭也能夠維持手指滑動性等表面特性。能夠維持水接觸角 95 度以上之棉拭次數愈多愈佳。此處，棉拭後之水接觸角為按照下述實施例之試驗（vi）測定的值。

【0116】 本發明之硬塗積層膜，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性，

可以較佳為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1500 次，更佳為往復擦拭 1750 次，進一步更佳為往復擦拭 2000 次之後，亦未見刮痕之位準。由於耐鋼絲絨性處於較高之位準，可以將本發明之硬塗積層膜作為觸控式面板之顯示面板較佳地使用。耐鋼絲絨性之位準愈高愈佳。此處，耐鋼絲絨性為按照下述實施例之試驗（vii）測定的值。

在一態樣中，本發明之硬塗積層膜，可以較佳為上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 500 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1500 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 1000 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1500 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 1500 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1500 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 500 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1750 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 1000 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1750 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 1500 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 1750 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損

後之水接觸角在往復橡膠磨損 500 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 2000 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 1000 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 2000 次後亦未見刮痕之位準，或者上述第 1 硬質塗層表面之橡膠磨損後之水接觸角在往復橡膠磨損 1500 次後為 95 度以上，並且，上述第 1 硬質塗層表面之耐鋼絲絨性為即使在用鋼絲絨往復擦拭 2000 次後亦未見刮痕之位準。

【0117】 本發明之硬塗積層膜的黃色指數（根據 JIS K7105:1981，利用島津製作所股份有限公司的色度計「SolidSpec-3700」（商品名）測定），可以較佳為 3 以下，更佳為 2 以下，進一步更佳為 1 以下。黃色指數愈低愈佳。由於硬塗積層膜其黃色指數為 3 以下，故可以作為圖像顯示裝置構件較佳地使用。

【0118】 製造方法

本發明之硬塗積層膜之製造方法不受特殊限制，可以使用任意方法進行製造。

作為較佳的製造方法，從上述第 1 硬質塗層與上述第 2 硬質塗層的黏著性之觀點考慮，可以列舉出包含以下步驟之方法。

（1）在透明樹脂薄膜上塗佈第2硬質塗層形成用塗料並形成第1溼塗層之步驟；

（2）向由上述第2硬質塗層形成用塗料形成之第1溼塗層照射有效電能線，使累計光量為 $1\sim 230\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較佳為 $5\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為 $10\sim 160\text{mJ}$

/cm²，進一步更佳為20～120mJ/cm²，最佳為30～100mJ/cm²，並使由第2硬質塗層形成用塗料構成之第1溼塗層為手指觸摸乾燥狀態之塗層之步驟；

(3) 在由第2硬質塗層形成用塗料形成之手指觸摸乾燥狀態的塗層上，塗佈第1硬質塗層形成用塗料並形成第2溼塗層的步驟；以及

(4) 對由第1硬質塗層形成用塗料形成之第2溼塗層進行預熱，使溫度達到30～100℃，較佳為溫度40～85℃，更佳為溫度50～75℃，並且照射有效電能線，使累計光量為240～10000mJ/cm²，較佳為320～5000mJ/cm²，更佳為360～2000mJ/cm²，從而獲得包含由第2硬質塗層形成用塗料形成的第2硬質塗層以及由第1硬質塗層形成用塗料形成的第1硬質塗層之硬塗積層膜之步驟。

【0119】 在上述步驟(1)中，由上述第2硬質塗層形成用塗料形成第1溼塗層的方法不受特殊限制，可以使用公知的捲繞塗佈方法。作為上述方法，可以列舉出，例如，輥塗、凹版塗佈、反轉塗佈、輥刷、浸塗、噴塗、旋塗、氣動刮刀塗佈以及剛模塗佈等方法。

【0120】 在上述步驟(1)中由上述第2硬質塗層形成用塗料形成之第1溼塗層，在上述步驟(2)中處於手指觸摸乾燥狀態乃至無黏性之狀態，即使與捲繞裝置直接接觸也不會引起黏附等操作上的問題。因此，在隨後的上述步驟(3)中，在由上述第2硬質塗層形成用塗料形成的上述手指觸摸乾燥狀態之塗層上，可以使用上述第1硬質塗層形成用塗料形成第2溼塗層。

【0121】 此外，在本說明書中，「塗層處於手指觸摸乾燥狀態(無黏性的狀態)」意味著處於即使塗層與捲繞裝置直接接觸也不會發生操作上的問題

的狀態。

【0122】 在上述步驟（2）中之有效電能線之照射，取決於作為上述第 2 硬質塗層形成用塗料使用之塗料之特性，但從使塗層確實地處於手指觸摸乾燥狀態之觀點考慮，累計光量通常為 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，較佳為 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，更佳為 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，進一步更佳為 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，最佳為 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。另一方面，從上述第 1 硬質塗層與上述第 2 硬質塗層的黏著性之觀點考慮，有效電能線之照射，以使累計光量通常為 $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，較佳為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，更佳為 $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，進一步更佳為 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，最佳為 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下之方式實施。該步驟之累計光量，通常可以為 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，較佳為 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，或者可以較佳為 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，或者可以較佳為 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，或者可以較佳為 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，或者可以較佳為 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $230\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

【0123】 在上述步驟（2）中，在照射有效電能線之前，對由上述第 2 硬

質塗層形成用塗料形成之第 1 溼塗層進行預乾燥為佳。上述預乾燥，例如，可以藉由使卷箔紙以從入口至出口所需通過時間為 0.5～10 分左右、較佳為 1～5 分的線速度通過設定溫度 23～150℃ 左右、較佳為溫度 50～120℃ 的乾燥爐內來實施。

【0124】 在上述步驟（2）中照射有效電能線時，亦可以對由上述第 2 硬質塗層形成用塗料形成之第 1 溼塗層進行預熱，使溫度為 40～120℃、較佳為溫度 70～100℃。藉由實施此種預熱，可以使塗層確實地處於手指觸摸乾燥狀態。上述預熱之方法不受特殊限制，可以藉由任意方法實施。對於具體方法之示例，在下述步驟（4）的說明中敘述。

【0125】 在上述步驟（3）中，由上述第 1 硬質塗層形成用塗料形成第 2 溼塗層的方法不受特殊限制，可以使用公知的捲繞塗佈方法。作為上述方法，可以列舉出，例如，輥塗、凹版塗佈、反轉塗佈、輥刷、浸塗、噴塗、旋塗、氣動刮刀塗佈以及剛模塗佈等方法。

【0126】 在上述步驟（3）中由上述第 1 硬質塗層形成用塗料形成之第 2 溼塗層，在上述步驟（4）中完全硬化。同時，由上述第 2 硬質塗層形成用塗料形成之手指觸摸乾燥狀態之塗層也完全硬化。

【0127】 雖然沒有拘泥於理論之意圖，但可以推測出，依據上述方法可以提高上述第 1 硬質塗層與上述第 2 硬質塗層之黏著性，是由於將有效電能線的照射，在上述步驟（2）中抑制為足以使塗層處於手指觸摸乾燥狀態但不足以完全硬化的累計光量，在上述步驟（4）中初次設定為足以使塗層完全硬化的累計光量，藉此同時實現兩硬質塗層之完全硬化。

【0128】 上述步驟（4）中之有效電能線的照射，從使塗層完全硬化之觀

點以及第 1 硬質塗層與第 2 硬質塗層的黏著性之觀點考慮，以累計光量為 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，較佳為 $320\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上，更佳為 $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上之方式實施。另一方面，從使所得到之硬塗積層膜不發生黃變之觀點以及成本之觀點考慮，有效電能線的照射，以累計光量為 $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，較佳為 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，更佳為 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下之方式實施。該步驟之累計光量，通常可以為 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，較佳為 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，或者較佳為 $320\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $320\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $320\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，或者較佳為 $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下或 $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

【0129】 在上述步驟（4）中，在照射有效電能線之前，對由上述第 1 硬質塗層形成用塗料形成之第 2 溼塗層進行預乾燥為佳。上述預乾燥，例如，可以藉由使卷箔紙以從入口至出口所需通過時間為 0.5～10 分左右、較佳為 1～5 分的線速度通過設定溫度 $23\sim 150^\circ\text{C}$ 左右、較佳為溫度 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 的乾燥爐內來實施。

【0130】 在上述步驟（4）中，在照射有效電能線時，由上述第 1 硬質塗層形成用塗料構成之溼塗層，從即使在上述第 1 硬質塗層形成用塗料與上述第 2 硬質塗層形成用塗料之特性差異較大之情況下也能夠獲得良好的層間黏著強度之觀點考慮，通常預熱溫度為 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 、較佳為溫度 $40\sim 85^\circ\text{C}$ 、更佳為溫度 $50\sim 75^\circ\text{C}$ 。又，該溫度範圍，可以較佳為 $30\sim 85^\circ\text{C}$ 或 $30\sim 75^\circ\text{C}$ ，或者較佳為 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 或 $40\sim 75^\circ\text{C}$ ，或者較佳為 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 或 $50\sim 85^\circ\text{C}$ 。對上述預熱之方法沒有特殊限制，可以使用任意之方法實施。可

以列舉出，例如，如圖 3 所示，使卷箔紙 9 沿著與有效電能線照射裝置 7 相對設置的鏡面金屬輥 8，並將鏡面金屬輥 8 的表面溫度控制為規定溫度之方法（圖 3 中之 10 表示保持角）；作為照射爐包圍有效電能線照射裝置周圍，並將照射爐內之溫度控制為規定溫度之方法；以及該等之組合等。

【0131】 在上述步驟（4）之後，亦可以進行老化處理。可以使硬塗積層膜之特性穩定。

【0132】 物品

本發明之硬塗積層膜，由於具有上述之特性，故可以作為物品或物品之構件較佳地使用。本發明之物品是包含本發明之硬塗積層膜之物品（包含物品之構件），不受特殊限制。作為上述物品（包含物品之構件），可以列舉出，例如，液晶顯示器、電漿顯示器以及電致發光顯示器等圖像顯示裝置，以及該等之顯示面板、透明導電性基板以及框體等構件，電視、個人電腦、輸入板資訊設備、智慧型行動電話以及該等之框體或顯示面板等構件，還有冰箱、洗衣機、碗櫥、衣櫥及構成該等之面板，建築物之門窗等，車輛、車窗、擋風玻璃、天窗以及儀表板等，電子看板以及該等之保護板，陳列櫥窗，太陽能電池及其框體與前板等構件等。

【0133】 在生產本發明之物品時，為向所得物品賦予較高之新式樣性，亦可以在與本發明之硬塗積層膜的正面（在將物品供實際使用時，成為通常目視之側的面。以下，同樣。）相對側之面上積層裝飾片。此種實施態樣，在將本發明之硬塗積層膜作為冰箱、洗衣機、碗櫥以及衣櫥等物品之構成開閉本體之正面部的門體之正面的板與構成開閉本體之平面部之蓋體之平面的板使用的情況下，特別有效。作為上述裝飾片不受限制，可以使

用任意之裝飾片。作為上述裝飾片，可以使用例如任意之著色樹脂片。

【0134】 作為上述著色樹脂片，可以列舉出，例如，芳香族聚酯、芳香族聚酯等聚酯樹脂；丙烯酸樹脂；聚碳酸酯系樹脂；聚（甲基）丙烯酸亞胺系樹脂；聚乙烯、聚丙烯以及聚甲基戊烯等聚烯烴系樹脂；玻璃紙、三醋酸纖維素、雙醋酸纖維素以及醋酸纖維素丁酸酯等纖維素系樹脂；聚苯乙烯、丙烯腈・丁二烯・苯乙烯共聚合樹脂（ABS 樹脂）、苯乙烯・乙烯・丙烯・苯乙烯共聚物、苯乙烯・乙烯・乙炔・丙烯・苯乙烯共聚物以及苯乙烯・乙烯・丁二烯・苯乙烯共聚物等苯乙烯系樹脂；聚氯乙烯樹脂；聚二氯亞乙烯樹脂；聚二氟亞乙烯等含氟樹脂；除此之外，聚乙烯醇、乙烯-乙醇、聚醚醚酮、尼龍、聚醯胺、聚醯亞胺、聚胺甲酸酯、聚醚醯亞胺、聚砜、聚醚砜等著色樹脂片。該等之片包含無向片、單軸定向片、雙軸定向片。又，包含將該等之 1 種以上積層 2 層以上之積層板。

【0135】 上述著色樹脂片之厚度並不受特殊限制，通常可以為 20 μm 以上，較佳為 50 μm 以上，更佳為 80 μm 以上。又，從滿足物品之薄壁化之要求之觀點考慮，著色樹脂片之厚度，通常可以為 1500 μm 以下，較佳為 800 μm 以下，更佳為 400 μm 以下。

【0136】 根據需要，且為提高新式樣感，亦可以在上述著色樹脂片之正面側之面上設置印刷層。上述印刷層為賦予較高的新式樣性而設，可以藉由使用任意之油墨與任意之印刷機印刷任意之圖形而形成。

【0137】 印刷可以在本發明之硬塗積層膜之與正面相對側之面上或/及上述著色樹脂片之正面側之面上，直接或藉由錨固塗層整體或部分地實施。作為圖形，可以列舉出，細線條（hairline）等金屬紋理圖形、木紋圖

形、模仿大理石等岩石表面的石紋圖形、模仿布紋或布狀之圖形的布料圖形、瓷磚拼貼圖形、砌磚圖形、嵌木地板圖形以及補綴品（patchwork）等。作為印刷油墨，可以使用向黏結劑適當混合顏料、溶劑、穩定劑、可塑劑、催化劑以及硬化劑等的混合物。作為上述黏結劑，可以使用，例如，聚胺甲酸酯系樹脂、氯乙烯・乙酸乙烯系共聚物樹脂、氯乙烯・乙酸乙烯・丙烯酸系共聚物樹脂、氯化聚丙烯系樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺系樹脂、丁醛樹脂、聚苯乙烯樹脂、硝化纖維素系樹脂以及醋酸纖維素系樹脂等樹脂以及該等之樹脂成分。又，為實施金屬紋理之新式樣，亦可以在本發明之硬塗積層膜之與正面相對側之面上或/及上述著色樹脂片之正面側之面上，直接或者經由錨固塗層，並根據公知的方法整體或部分地沉積鋁、錫、鈦、鈮以及該等之氧化物等。

【0138】 本發明之硬塗積層膜與上述裝飾片之積層不受特殊限制，可以利用任意方法實施。作為上述方法，可以列舉出，例如，使用公知之黏合劑進行乾式積層之方法，以及在形成由公知之黏著劑構成之層後，將兩者重疊按壓之方法等。

[實施例]

【0139】 以下，藉由實施例對本發明進行說明，但本發明並不僅限於該等。

【0140】 測定方法

（i）總透光率

按照 JIS K7361-1：1997，利用日本電色工業股份有限公司的濁度計「NDH2000」（商品名）測定總透光率。

【0141】 (ii) 濁度

按照 JIS K7136：2000，利用日本電色工業股份有限公司的濁度計「NDH2000」（商品名）測定濁度。

【0142】 (iii) 黃色指數

按照 JIS K7105：1981，利用島津製作所公司研製的色度計「SolidSpec-3700」（商品名）測定黃色指數。

【0143】 (iv) 水接觸角

對於硬塗積層膜之第 1 硬質塗層面，使用 KRUSS 公司的自動接觸角計「DSA20」（商品名），並利用藉由水滴之幅度與高度計算之方法（參照 JIS R3257：1999。）測定水接觸角。

【0144】 (v) 耐擦性 1（橡膠磨損後之水接觸角）

將以縱 150mm、橫 25mm 的大小且使硬塗積層膜之機器方向成為試驗片之縱向之方式採集的試驗片，放置於 JIS L0849:2013 之學振型試驗機（摩擦試驗機 1 形），使硬塗積層膜之第 1 硬質塗層成為表面。在該學振型試驗機之摩擦端子安裝 STAEDTLER 公司的塑料橡皮「Mars Plastic 528 55」（商品名）。該橡皮為直徑 7mm、長度 96mm 的圓柱形狀。向上述試驗片設置上述橡皮使該橡皮之一側底面之全部與上述試驗片接觸並向上述試驗片加載 500g 負載，將試驗片之第 1 硬質塗層面在摩擦端子之移動距離 60mm、速度 1 往復/秒之條件下往復擦拭 500 次後，按照上述（iv）之方法，測定該橡膠磨損處之水接觸角。在水接觸角為 95 度以上時，進一步往復擦拭 500 次後，按照上述（iv）之方法，重複進行測定該橡膠磨損處之水接觸角的作業，並按照以下標準進行評估。

A：往復 1500 次後，水接觸角仍為 95 度以上。

B：往復 1000 次後，水接觸角為 95 度以上，但 1500 次後小於 95 度。

C：往復 500 次後，水接觸角為 95 度以上，但 1000 次後小於 95 度。

D：往復 500 次後，水接觸角小於 95 度。

【0145】 (vi) 耐擦性 2 (棉拭後之水接觸角)

將以縱 150mm、橫 25mm 之大小且使硬塗積層膜之機器方向成為試驗片之縱向的方式採集的試驗片，放置在 JIS L0849:2013 之學振型試驗機(摩擦試驗機 1 形)，使硬塗積層膜之第 1 硬質塗層成為表面，並向學振型試驗機之摩擦端子安裝用 4 張重疊之紗布(川本產業股份有限公司的醫療用 1 類紗布)覆蓋的不鏽鋼板(縱 10mm、橫 10mm、厚 1mm)，設置該不鏽鋼板的縱橫面與試驗片接觸，加載 350g 負載，將試驗片之第 1 硬質塗層面在摩擦端子的移動距離 60mm、速度 1 往復/秒之條件下往復擦拭 10000 次後，按照上述 (iv) 之方法測定該棉拭處之水接觸角。在水接觸角為 95 度以上時，進一步往復擦拭 5000 次後，按照上述 (iv) 之方法，重複進行測定該棉拭處之水接觸角的作業，並按照以下標準進行評估。

A：往復 25000 次後，水接觸角仍為 95 度以上。

B：往復 20000 次後，水接觸角為 95 度以上，但 25000 次後小於 95 度。

C：往復 15000 次後，水接觸角為 95 度以上，但 20000 次後小於 95 度。

D：往復 10000 次後，水接觸角為 95 度以上，但 15000 次後小於 95 度。

E：往復 10000 次後，水接觸角小於 95 度。

【0146】 (vii) 耐擦性 3 (耐鋼絲絨性)

將以縱 150mm、橫 25mm 之大小且使硬塗積層膜之機器方向成為試驗片之縱向的方式採集的試驗片，放置在 JIS L0849:2013 之學振型試驗機(摩擦試驗機 1 形)，使第 1 硬質塗層成為表面。接著，在向學振型試驗機的摩擦端子安裝#0000 的鋼絲絨後，加載 500g 負載，在摩擦端子的移動速度 300mm/分、移動距離 30mm 的條件下，對試驗片之表面往復擦拭 1000 次後，目視觀測該摩擦部位。在未見刮痕之情況下，進一步往復擦拭 250 次後，重複目視觀測該摩擦部位之作業，並按照以下標準進行評估。

A：往復 2000 次後，亦未見刮痕。

B：往復 1750 次後，未見刮痕，但在往復 2000 次後，可見刮痕。

C：往復 1500 次後，未見刮痕，但在往復 1750 次後，可見刮痕。

D：往復 1250 次後，未見刮痕，但在往復 1500 次後，可見刮痕。

E：往復 1000 次後，未見刮痕，但在往復 1250 次後，可見刮痕。

F：往復 1000 次後，可見刮痕。

【0147】 (viii) 鉛筆硬度

按照 JIS K5600-5-4:1999，在試驗長度 25mm、負載 750g 之條件下，利用三菱鉛筆股份有限公司的鉛筆「UNI」(商品名)對硬塗積層膜之第 1 硬質塗層面測定鉛筆硬度。

【0148】 (ix) 表面平滑度 (表面外觀)

不同地改變螢光燈之光的人射角進行照射並目視觀測硬塗積層膜之表面 (兩側面)，並按照以下標準進行評估。

◎（非常良好）：表面無波紋與刮痕。即使貼近透過光觀察也無渾濁感。

。

○（良好）：如果貼近透過光觀察，有輕微渾濁感的部位。

△（略微不良）：如果貼近觀察，表面輕微可見波紋與刮痕。又，有渾濁感。

×（不良）：表面可見多處波紋與刮痕。又，有明顯渾濁感。

【0149】 （x）棋盤格試驗（cross-cut adhesion test，黏著性）

按照JIS K5600-5-6：1999，在對硬塗積層膜從第1硬質塗層面側加入100格（1格＝1mm×1mm）之棋盤格之切痕後，向棋盤格黏貼黏著試驗用膠帶並用手指梳理後剝離。評估標準遵從JIS之上述標準的表1。

分類0：切割之邊緣完全平整，所有格子之格均未剝離。

分類1：切割之交叉點中之塗層有較小之剝離。橫切（cross cut）部分受影響之面積未明顯超過5%。

分類2：塗層沿切割之邊緣及/或在交差點發生剝離。橫切部分受影響之面積明顯超過5%但未超過15%。

分類3：塗層沿切割之邊緣部分或整體發生較大剝離及/或格之各個部分發生部分或整體剝離。橫切部分受影響之面積明顯超過15%但未超過35%。

分類4：塗層沿切割之邊緣部分或整體發生較大剝離及/或多處格發生部分或整體剝離。橫切部分受影響之面積明顯超過35%但未超過65%。

分類5：剝離程度超過分類4之情況為本分類。

【0150】 （xi）最小彎曲半徑

參考 JIS-K6902：2007 的彎曲成型性（B 法），對於在溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $50 \pm 5\%$ 下進行 24 小時狀態調節之試驗片，進行彎折以使彎曲溫度

為 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、彎折線處於與硬塗積層膜之機器方向垂直之方向、硬塗積層膜之第 1 硬質塗層成為外側，從而形成曲面並進行測定。將未發生裂紋的成形治具中正面部分之半徑最小者的正面部分之半徑作為最小彎曲半徑。該「正面部分」意味著 JIS K6902：2007 的 18.2 項所規定之 B 法中關於成形治具的相同用語。

【0151】 (xii) 切削加工性（曲線狀切削加工線之狀態）

利用藉由電腦進行自動控制的路由器處理機，在硬塗積層膜設置直徑 2mm 的正圓形切削孔與直徑 0.5mm 的正圓形切削孔。此時使用的研磨機是刀刃之尖端形狀為圓柱圓形之超硬合金製 4 枚刃，並帶有刻痕，刀片直徑根據加工部位適當選擇。接著，對直徑 2mm 的切削孔，目視或用顯微鏡（100 倍）觀察其切削端面，按照以下標準進行評估。同樣，對於直徑 0.5mm 的切削孔，目視或用顯微鏡（100 倍）觀察其切削端面，並按照以下標準進行評估。表按前者之結果-後者之結果之順序進行記載。

◎（非常良好）：即使用顯微鏡觀察亦未見裂紋、縮痕。

○（良好）：即使用顯微鏡觀察亦未見裂紋。但可見縮痕。

△（略微不良）：目視未見裂紋。但是，用顯微鏡觀察可見裂紋。

×（不良）：即使目視亦可見裂紋。

【0152】 使用的原材料

（A）多官能（甲基）丙烯酸酯

（A-1）大阪有機化學工業股份有限公司之新戊四醇三丙烯酸酯、二新戊四醇丙烯酸酯、單新戊四醇丙烯酸酯以及聚新戊四醇丙烯酸酯之混合物「Viscoat #802」（商品名）。該商品中之新戊四醇三丙烯酸酯的含量為 60 質

量%。

(A-2) 二新戊四醇六丙烯酸酯 (六官能)

(A-3) 新戊四醇三丙烯酸酯 (三官能)

【0153】 (B) 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物

(B-1) 昭和電工股份有限公司之 1 個分子中具有 4 個 2 級硫醇基之化合物「Karenz MT PE-1」(商品名)。新戊四醇四 (3-巰基丁酸酯)。

(B-2) 昭和電工股份有限公司之 1 個分子中具有 3 個 2 級硫醇基之化合物「Karenz MT NR-1」(商品名)。1,3,5-三 (3-巰基丁醯氧乙基) -1,3,5-三嗪-2,4,6 (1H,3H,5H) -三酮。

(B-3) 昭和電工股份有限公司之 1 個分子中具有 2 個 2 級硫醇基之化合物「Karenz MT BD-1」(商品名)。1,4-雙 (3-巰基丁醯氧基) 丁烷。

【0154】 (C) 撥水劑

(C-1) 信越化學工業股份有限公司之含有丙烯醯基之氟化聚醚系撥水劑「KY-1203」(商品名)。固體含量 20 質量%。

(C-2) 索爾韋 (Solvay) 公司之含有甲基丙烯醯基之氟化聚醚系撥水劑「FOMBLIN MT70」(商品名)。固體含量 70 質量%。

【0155】 (D) 矽烷耦合劑

(D-1) 信越化學工業股份有限公司之 N-2- (胺乙基) -3-胺丙甲基二甲氧矽烷「KBM-602」(商品名)。

【0156】 (E) 光聚合起始劑

(E-1) BASF 公司之苯硫基系光聚合起始劑 (2-甲基-1- (4-甲硫基苯基) -2-嗎啉基丙烷-1-酮)「IRGACURE907」(商品名)。

(E-2) 雙邦實業股份有限公司之苯基酮系光聚合起始劑(1-羥基-環己基-苯基酮)「SB-PI714」(商品名)。

(E-3) BASF 公司之苯乙酮系光聚合起始劑(2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮)「IRGACURE127」(商品名)。

【0157】 (F) 平均粒徑 1~300nm 之無機微粒

(F-1) 使用具有乙烯基之矽烷耦合劑進行表面處理之平均粒徑 20nm 的矽石微粒。

【0158】 (G) 調平劑

(G-1) 楠本化成股份有限公司之矽-丙烯酸共聚物系調平劑「DISPARLON NSH-8430HF」(商品名)。固體含量 10 質量%。

【0159】 任選成分(optional ingredient)

(PGM) 1-甲氧基-2-丙醇(丙二醇單甲醚)。

【0160】 (H1) 第 1 硬質塗層形成用塗料

(H1-1) 混合攪拌上述(A-1) 100 質量份、上述(B-1) 5 質量份、上述(C-1) 5 質量份(換算為固體含量 1 質量份)、上述(C-2) 0.15 質量份(換算為固體含量 0.105 質量份)、上述(D-1) 0.5 質量份、上述(E-1) 1 質量份、上述(E-2) 2.5 質量份、上述(E-3) 0.5 質量份以及上述(PGM) 130 質量份而得到塗料。表 1 顯示摻和比。此外，對於上述(C-1)與上述成分(C-2)，在表中記載固體含量換算值。

【0161】 除將(H1-2~H1-10)摻和比變更為如表 1~3 所示以外，與上述(H1-1)同樣地得到塗料。此外，對於上述(C-1)與上述成分(C-2)，

在表中記載固體含量換算值。

【0162】 (H2) 第 2 硬質塗層形成用塗料

(H2-1) 混合攪拌上述 (A-3) 100 質量份、上述 (E-2) 17 質量份、上述 (F-1) 140 質量份、上述 (G-1) 2 質量份 (換算為固體含量 0.2 質量份) 以及上述 (PGM) 200 質量份而得到塗料。

(H2-2) 混合攪拌上述 (A-3) 100 質量份、上述 (E-2) 17 質量份、上述 (F-1) 80 質量份、上述 (G-1) 2 質量份 (換算為固體含量 0.2 質量份) 以及上述 (PGM) 155 質量份而得到塗料。

(H2-3) 混合攪拌上述 (A-3) 100 質量份、上述 (E-2) 17 質量份、上述 (F-1) 30 質量份、上述 (G-1) 2 質量份 (換算為固體含量 0.2 質量份) 以及上述 (PGM) 120 質量份而得到塗料。

【0163】 (P) 透明樹脂薄膜

(P-1) 使用具備包含 2 種 3 層多歧管方式的共擠 T 字模 11 以及第一鏡面輥 13 (帶著熔融薄膜 12 送出至下一個搬運輥側之輥) 與第二鏡面輥 14 一起模壓熔融薄膜之機構的拉伸卷取機的裝置 (參照圖 4), 作為 2 種 3 層多層樹脂薄膜的兩個外層 ($\alpha 1$ 層與 $\alpha 2$ 層) 將 Evonik 公司的聚 (甲基) 丙烯酸亞胺「PLEXIMID TT50」(商品名), 作為中間層 (β 層) 將住化 Styron 聚碳酸酯股份有限公司的芳香族聚碳酸酯「CALIBER 301-4」(商品名), 從共擠 T 字模 11 中連續共擠出。為使 $\alpha 1$ 層成為第一鏡面輥 13 側, 將該共擠出物供給投入至旋轉的第一鏡面輥 13 與第二鏡面輥 14 之間, 進行模壓, 得到總厚度 250 μm 、 $\alpha 1$ 層的層厚度 80 μm 、 β 層的層厚度 90 μm 、 $\alpha 2$ 層的層厚度 80 μm 的透明樹脂薄膜。此時, 設定條件為 T 字模的設定溫度 300°C、

第一鏡面輥的設定溫度 130°C、第二鏡面輥的設定溫度 120°C、牽引速度 6.5m/分。

【0164】 (P-2) 作為兩個外層，將來源於聚合性單體之構造單位之總和作為 100 莫耳%，使用包含來源於甲基丙烯酸甲酯之構造單位 76.8 莫耳%之量以及來源於乙烯環己烷之構造單位 23.2 莫耳%之量之丙烯酸樹脂代替上述「PLEXIMID TT50」(商品名)，除此以外，與上述 (P-1) 同樣地得到透明樹脂薄膜。

【0165】 例 1

對上述 (P-1) 之兩面進行電暈放電處理。兩面潤濕指數均為 64mN/m。然後，在 $\alpha 1$ 層側之面上，使用模具方式的塗佈裝置，塗佈上述 (H2-1) 使潤溼厚度達到 40 μm (硬化後厚度 22 μm)，得到 (H2-1) 之溼塗層。接著，以從入口至出口的所需通過時間為 1 分鐘的線速度，使該 (H2-1) 之溼塗層通過爐內溫度設定為 90°C 的乾燥爐。然後，使用將高壓水銀燈類型的紫外線照射裝置 7 與直徑 25.4cm 的鏡面金屬輥 8 相對設置的硬化裝置 (參照圖 3)，在鏡面金屬輥 8 的溫度 90°C、累計光量 80mJ/cm² 之條件下進行處理。藉此，上述 (H2-1) 之溼塗層成為手指觸摸乾燥狀態的塗層。接著，使用模具方式的塗佈裝置，在上述 (H2-1) 之手指觸摸乾燥狀態的塗層上，塗佈上述 (H1-1) 使潤溼厚度達到 6.3 μm (硬化後厚度 1.7 μm)。接著，以從入口至出口的所需通過時間為 1 分鐘的線速度，使該塗佈物通過爐內溫度設定為 70°C 的乾燥爐。然後，使用將高壓水銀燈類型的紫外線照射裝置 7 與直徑 25.4cm 之鏡面金屬輥 8 相對設置的硬化裝置 (參照圖 3)，在鏡面金屬輥 8 的溫度 70°C、累計光量 700mJ/cm² 的條件下進行處理，形成第 1

硬質塗層以及第 2 硬質塗層。接著，在 $\alpha 2$ 層側之面上，使用與形成第 2 硬質塗層時使用者相同的塗料（例 1 為上述（H2-1）），並使用模具方式的塗佈裝置，以與第 2 硬質塗層相同的硬化後厚度（例 1 的硬化後厚度為 22 μm ）形成第 3 硬質塗層，得到硬塗積層膜。進行上述試驗（i）～（xii）。將結果顯示於表 1。

【0166】 例 2～10、14、15

作為第 1 硬質塗層形成用塗料，使用表 1～3 中任意一項所示之塗料代替上述（H1-1），適當調節潤溼厚度使硬質塗層之硬化後厚度與例 1 相同，除此以外，均與例 1 相同地進行硬塗積層膜之製造以及物理性質的測定與評估。將結果顯示於表 1～3 中任意一個。

【0167】 例 11

作為第 2 硬質塗層形成用塗料，使用上述（H2-2）代替上述（H2-1），適當調節潤溼厚度使硬質塗層之硬化後厚度與例 1 相同，除此以外，均與例 1 相同地進行硬塗積層膜之製造以及物理性質的測定與評估。將結果顯示於表 3。

【0168】 例 12

作為第 2 硬質塗層形成用塗料，使用上述（H2-3）代替上述（H2-1），適當調節潤溼厚度使硬質塗層之硬化後厚度與例 1 相同，除此以外，均與例 1 相同地進行硬塗積層膜之製造以及物理性質的測定與評估。將結果顯示於表 3。

【0169】 例 13

作為透明樹脂薄膜，使用上述（P-2）代替上述（P-1），適當調節潤溼

厚度使硬質塗層之硬化後厚度與例 1 相同，除此以外，均與例 1 相同地進行硬塗積層膜之製造以及物理性質的測定與評估。將結果顯示於表 3。

【0170】 [表 1]

		例1	例2	例3	例4	例5
第1硬質塗層塗料		H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5
第1硬質塗層塗料摻和比（質量份）	A-1	100	100	100	100	100
	A-2	-	-	-	-	-
	B-1	5	10	3	1	-
	B-2	-	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-
	C-1	1	1	1	1	1
	C-2	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105
	D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	E-1	1	1	1	1	1
	E-2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	E-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	PGM	130	130	130	130	130
第2硬質塗層塗料		H2-1	H2-1	H2-1	H2-1	H2-1
透明樹脂薄膜		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
評估結果	總透光率%	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9
	濁度%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	黃色指數	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水接觸角deg	116	116	116	116	116
	耐擦性1	A	A	A	C	D
	耐擦性2	A	A	A	A	A
	耐擦性3	A	A	A	A	A
	鉛筆硬度	9H	9H	9H	9H	9H
	表面平滑度	◎	◎	◎	◎	◎
	棋盤格試驗	分類0	分類0	分類0	分類0	分類0
	最小彎曲半徑mm	40	40	40	40	40
	切削加工性	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎

【0171】 [表 2]

		例6	例7	例8	例9	例10
第1硬質塗層塗料		H1-6	H1-7	H1-8	H1-9	H1-10
第1硬質塗層塗料摻和比（質量份）	A-1	100	100	100	-	50
	A-2	-	-	-	100	50
	B-1	-	-	5	5	5
	B-2	5	-	-	-	-
	B-3	-	5	-	-	-
	C-1	1	1	1	1	1
	C-2	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105
	D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	E-1	1	1	-	1	1
	E-2	2.5	2.5	4	2.5	2.5
	E-3	0.5	0.5	-	0.5	0.5
	PGM	130	130	130	130	130
第2硬質塗層塗料		H2-1	H2-1	H2-1	H2-1	H2-1
透明樹脂薄膜		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
評估結果	總透光率%	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9
	濁度%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	黃色指數	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水接觸角deg	116	116	116	116	116
	耐擦性1	A	A	B	C	B
	耐擦性2	A	A	A	A	A
	耐擦性3	A	A	A	E	C
	鉛筆硬度	9H	9H	9H	7H	8H
	表面平滑度	◎	◎	◎	◎	◎
	棋盤格試驗	分類0	分類0	分類0	分類0	分類0
	最小彎曲半徑mm	40	40	40	40	40
	切削加工性	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎

【0172】 [表 3]

		例11	例12	例13	例14	例15
第1硬質塗層塗料		H1-1	H1-1	H1-1	H1-11	H1-12
第1硬質塗層塗料摻和比（質量份）	A-1	100	100	100	100	100
	A-2	-	-	-	-	-
	B-1	5	5	5	5	5
	B-2	-	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-
	C-1	1	1	1	1	-
	C-2	0.105	0.105	0.105	0.105	-
	D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	E-1	1	1	1	1	1
	E-2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	E-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	F-1	-	-	-	2-	-
	PGM	130	130	130	130	130
第2硬質塗層塗料		H2-2	H2-3	H2-1	H2-1	H2-1
透明樹脂薄膜		P-1	P-1	P-2	P-1	P-1
評估結果	總透光率%	91.1	91.2	90.9	90.1	90.1
	濁度%	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3
	黃色指數	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水接觸角deg	116	116	116	116	74
	耐擦性1	A	A	A	D	-
	耐擦性2	A	A	A	E	-
	耐擦性3	A	A	A	E	C
	鉛筆硬度	8H	5H	8H	9H	7H
	表面平滑度	◎	◎	◎	◎	◎
	棋盤格試驗	分類0	分類0	分類0	分類0	分類0
	最小彎曲半徑mm	30	30	40	40	40
	切削加工性	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎	◎-◎

【0173】 從該等之結果發現，本發明之硬塗積層膜，橡膠磨損後之水接觸角（耐觸控筆性之指標）良好。又發現，本發明之較佳硬塗積層膜，水接觸角（防污性之指標）、橡膠磨損後之水接觸角（耐觸控筆性之指標）、透明度、色調、耐擦性、表面硬度以及表面外觀良好。

此外，在例 14 中，在往復 100 次後還對上述試驗（v）耐擦性 1（橡膠磨損後之水接觸角）進行測定，其結果，水接觸角已經小於 95 度（87 度）。又，在例 15 中，由於初期水接觸角為 72 度，故省略上述試驗（v）耐擦性 1（橡膠磨損後之水接觸角）與上述試驗（vi）耐擦性 2（棉拭後之水接觸角）。

【0174】 因此，本發明之硬塗積層膜，可以作為液晶顯示器、電漿顯示器以及電致發光顯示器等圖像顯示裝置的構件（包括具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置以及不具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置），特別是具有觸控式面板功能之圖像顯示裝置，且安裝有手寫影像識別系統者之顯示面板較佳地使用。

【符號說明】

【0175】

1：第 1 硬質塗層

2：第 2 硬質塗層

3：第一聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺樹脂層（ $\alpha 1$ ）

4：芳香族聚碳酸酯樹脂之層（ β ）

5：第二聚（甲基）丙烯酸鹽亞胺樹脂層（ $\alpha 2$ ）

6：第 3 硬質塗層

7：紫外線照射裝置

8：鏡面金屬輥

9：卷箔紙

10：保持角

11：T 字模

12：熔融樹脂薄膜

13：第一鏡面輥

14：第二鏡面輥

M、N：點

O：交點

α ：角度

ΔS ：M 點至 N 點之長度

$\Delta\alpha$ ：M 點中之切線之斜率與 N 點中之切線之斜率之差

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種硬塗積層膜，其從表層側依序具有第1硬質塗層、第2硬質塗層以及透明樹脂薄膜層，

上述第1硬質塗層由包含以下成分且不包含無機顆粒之塗料形成：

- (A) 多官能（甲基）丙烯酸酯 100 質量份；
- (B) 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物 0.5～20 質量份；
- (C) 撥水劑 0.01～7 質量份；以及
- (D) 矽烷耦合劑 0.01～10 質量份；並且

上述第2硬質塗層由包含無機顆粒之塗料形成。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗積層膜，其中上述多官能（甲基）丙烯酸酯（A）包含新戊四醇三丙烯酸酯20質量%以上。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第1硬質塗層之塗料還包含苯硫基系光聚合起始劑（E）0.1～5質量份。

【第4項】 如申請專利範圍第2項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第1硬質塗層之塗料還包含苯硫基系光聚合起始劑（E）0.1～5質量份。

【第5項】 一種硬塗積層膜，其從表層側依序具有第1硬質塗層、第2硬質塗層以及透明樹脂薄膜層，

上述第1硬質塗層由包含以下成分且不包含無機顆粒之塗料形成：

- (A) 多官能（甲基）丙烯酸酯；
- (B) 1 個分子中具有 2 個以上 2 級硫醇基之化合物；
- (C) 撥水劑；以及
- (D) 矽烷耦合劑，且

上述第 2 硬質塗層由包含無機顆粒之塗料形成，

上述第 1 硬質塗層之表面的往復橡膠磨損 500 次後之水接觸角為 95 度以上。

【第 6 項】 如申請專利範圍第 5 項所述之硬塗積層膜，其中上述多官能（甲基）丙烯酸酯（A）包含新戊四醇三丙烯酸酯 20 質量%以上。

【第 7 項】 如申請專利範圍第 5 項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第 1 硬質塗層之塗料還包含苯硫基系光聚合起始劑（E）。

【第 8 項】 如申請專利範圍第 6 項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第 1 硬質塗層之塗料還包含苯硫基系光聚合起始劑（E）。

【第 9 項】 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之硬塗積層膜，其中上述矽烷耦合劑（D）包含選自由具有胺基之矽烷耦合劑以及具有巯基之矽烷耦合劑構成的群組之一種以上。

【第 10 項】 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之硬塗積層膜，其中上述撥水劑（C）包含含有（甲基）丙烯酸鹽基之氟化聚醚系撥水劑。

【第 11 項】 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第 2 硬質塗層之塗料包含：

（A2）多官能（甲基）丙烯酸酯 100 質量份；以及

（F）平均粒徑 1~300nm 之無機微粒 30~300 質量份。

【第 12 項】 如申請專利範圍第 11 項所述之硬塗積層膜，其中形成上述第 2 硬質塗層之塗料還包含調平劑（G）0.01~1 質量份。

【第 13 項】 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之硬塗積層膜，其中上述透明樹脂薄膜為第一丙烯酸樹脂層（ $\alpha 1$ ）、芳香族聚碳酸酯樹脂層

(β)、第二丙烯酸樹脂層 ($\alpha 2$) 按照以上順序直接積層而成的透明多層薄膜。

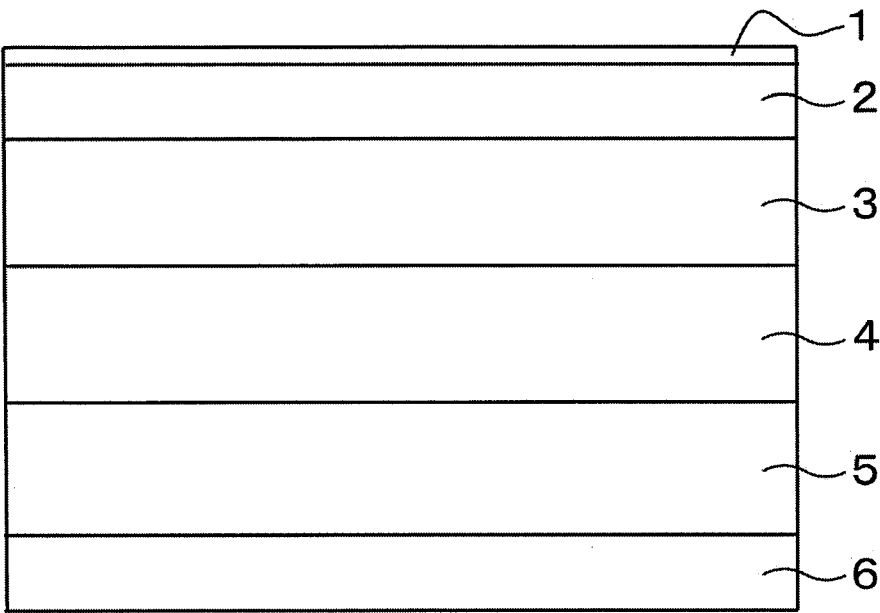
【第14項】 一種圖像顯示裝置，其包含：

如申請專利範圍第1項至第13項中任一項所述之硬塗積層膜。

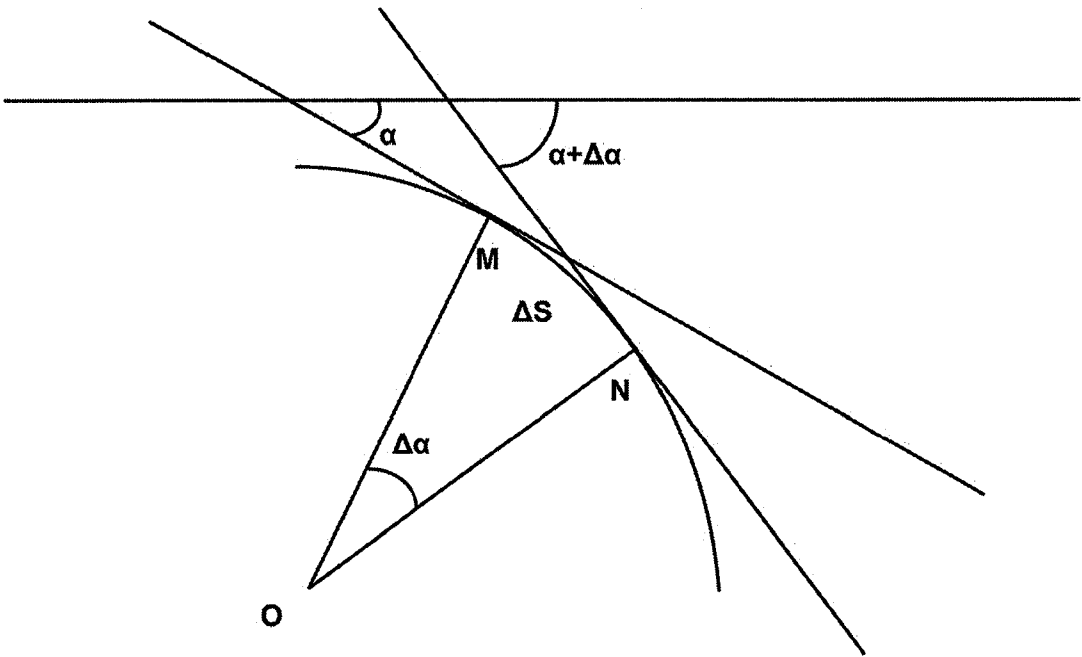
【第15項】 一種具有硬塗積層膜之物品，其包含：

如申請專利範圍第1項至第13項中任一項所述之硬塗積層膜。

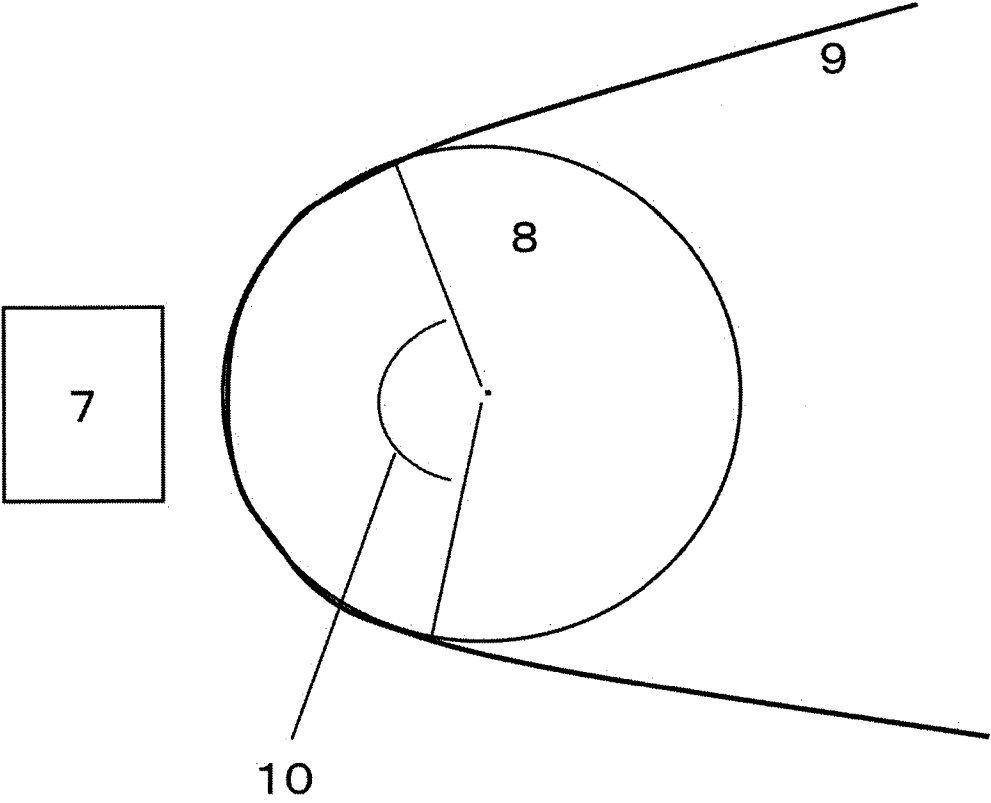
【發明圖式】



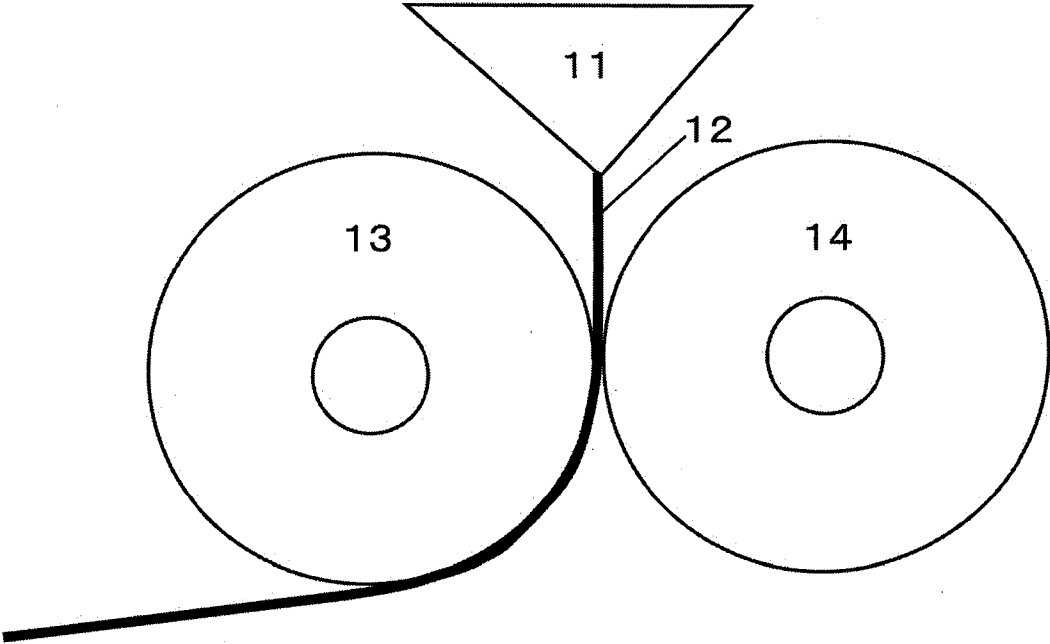
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】