

(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
2013年9月6日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/128697 A1

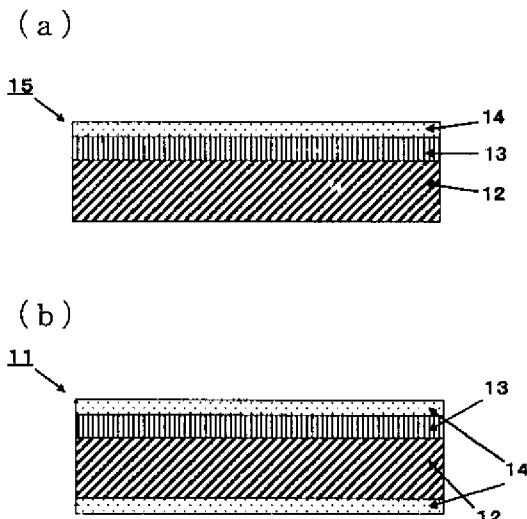
- (51) 国際特許分類:

B32B 27/30 (2006.01)	C09D 7/12 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)	C09D 133/00 (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)	C09D 201/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)	G02B 1/10 (2006.01)
C09D 7/06 (2006.01)	G09F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075181
- (22) 国際出願日: 2012年9月28日(28.09.2012)
- (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 2012-042064 2012年2月28日(28.02.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内1-1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤記央 (SATO, Norio); 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP). 河野正彦 (KAWANO, Masahiko); 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岩瀬吉和, 外 (IWASE, Yoshikazu et al.); 〒1066036 東京都港区六本木一丁目6番1号 泉ガーデンタワー アンダーソン・毛利・友常法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SCRATCH-RESISTANT RESIN LAMINATE, FRONT COVER MATERIAL FOR DISPLAYS, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 耐擦傷性樹脂積層体、ディスプレイのフロントカバー材及び画像表示装置



(57) Abstract: The present invention provides a scratch-resistant resin laminate which has scratch resistance function in the form of high surface hardness, while solving the problems of warping, productivity and the like. Proposed is a scratch-resistant resin laminate which has a configuration wherein a curable resin layer (B) that contains an organic-inorganic hybrid hard coating agent is laminated on both surfaces or one surface of an acrylic resin layer (A) that contains an acrylic resin as a main component. This scratch-resistant resin laminate is characterized in that: the acrylic resin layer (A) is a hard resin (a) which has a hard dispersed phase in an acrylic resin layer matrix; the organic-inorganic hybrid hard coating agent is configured of a curable resin composition that contains an inorganic component having a reactive functional group; the curable resin layer (B) has a thickness within the range of 5-15 μm; and the surface on which the curable resin layer (B) is laminated has a surface hardness of 7H or more.

(57) 要約: 本発明は、反りや生産性などの問題を解消しつつ、高い表面硬度としての耐擦傷性機能を有する、耐擦傷性樹脂積層体を提供するものである。アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層(A)の両面又は片面に、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層(B)を積層した構

成を備え、当該アクリル系樹脂層(A)は、アクリル系樹脂層マトリックス中に硬質性の分散相を有する硬質樹脂(a)であり、当該有機・無機ハイブリッド系コーティング剤は、反応性官能基を有する無機成分を含有する硬化性樹脂組成物から構成され、硬化性樹脂層(B)の厚みが5~15 μmの範囲であった、硬化性樹脂層(B)が積層された面の表面硬度が7H以上であることを特徴とする耐擦傷性樹脂積層体を提案する。

WO 2013/128697 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

耐擦傷性樹脂積層体、ディスプレイのフロントカバー材及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、画像表示装置の前面側（視認側）に配置して用いられる表面保護パネル、特にタッチパネル機能を有する携帯電話や液晶ペンタブレット等のフロントカバー材として好適に使用することができる耐擦傷性樹脂積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子機器のディスプレイ用カバー材等の分野では、硬度、耐熱性、透明性の観点から、広くガラスが用いられてきた。

しかしながら、ガラスは衝撃により容易に割れ、またガラス自身の重量も重いことからプラスチックでの代替が検討されている。

[0003] また最近では、各種電子機器・装置の小型化、軽量化、高性能化、低価格化が進み、ディスプレイカバーを始めとした樹脂成形品の使用条件は一段と厳しくなっており、低価格化や少量・多品種生産に対応するためには、打ち抜き加工性に優れ、生産性の高い樹脂シートが強く求められている。

[0004] これらの用途には、透明性が高く、表面硬度にも優れていることからアクリル系樹脂が広く用いられている。

しかしながら、アクリル系樹脂は非常に脆い性質のため、その加工方法は、切削加工で行われるのが一般的で、決して生産性の高いものとはいえない。

さらにアクリル系樹脂を使用した場合、例えば、スチールウール等の硬い素材に接したとき、特にマトリックス樹脂部の耐擦傷性が低いため傷が付きやすいという問題がある。

[0005] そこで、例えば、特許文献1では、ポリカーボネート系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる樹脂シートの両面又は片面に厚さ10～40 μ mのアク

リル系樹脂を主成分とするアクリル樹脂層が積層され、該アクリル樹脂層上にハードコート層が積層されることにより、総厚さを0.2～2.0mmとした打抜加工用ポリカーボネート樹脂積層シートが提案されている。かかる樹脂積層シートは、優れた打ち抜き加工性を持つことにより生産性が高く、耐擦傷性に優れるという性質を有する。

[0006] また特許文献2では、ポリカーボネート樹脂を含む積層体を構成するアクリル樹脂を含む層の厚み及び該積層体の総厚みを特定の範囲に制御し、更にアクリル樹脂を含む層上又はアクリル樹脂を含む層とポリカーボネート樹脂を含む基材上にハードコート処理することにより、表面硬度、特に鉛筆硬度、耐衝撃性のバランスのとれた液晶ディスプレイカバーに好適なポリカーボネート樹脂を含む積層体が提案されている。

[0007] このように、アクリル系樹脂を使用した樹脂成形体表面の耐擦傷性を向上させるために、紫外線硬化型樹脂等により構成されるハードコート層を所定の厚みで積層させる方法が一般に用いられている。この樹脂積層体によれば、積層された耐擦傷性樹脂層により、耐擦傷性、耐摩耗性などの表面硬度が向上する。

[0008] さらに、特許文献3では、硬質性の分散相を含む熱可塑性マトリックス樹脂としてのアクリル系樹脂から構成される基材上に厚さ1～5 μ mの耐擦傷性樹脂層が積層されている耐擦傷性樹脂積層体が提案されている。この耐擦傷性樹脂積層体は、アクリル樹脂により構成される基材と樹脂材料が異なっても、樹脂の硬化・収縮に伴って、反りやうねり、剥離等が生じることがないという性質を有する。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2008-049623号公報

特許文献2：国際公開パンフレット WO2008/047940号公報

特許文献3：特開2007-296711号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記特許文献 1 及び 2 に開示されている樹脂積層体では、アクリル系樹脂等により構成される基材にハードコート層が積層された構成の場合、樹脂の硬化・収縮に伴って、反りやうねり、剥離などが生じる問題があった。

[0011] また上記特許文献 3 に開示されている耐擦傷性樹脂は、マトリックス樹脂である熱可塑性樹脂にラジカル重合で得られる硬質性の樹脂を分散相として含む構成を有する。

この分散相により樹脂成形体の耐擦傷性を向上させるものであるが、鉛筆硬度等の表面硬度の観点からは、依然として、改良の余地があった。

[0012] そこで、本発明の目的は、反りやうねりの問題を解消しつつ、高い表面硬度としての耐擦傷性機能を有する、耐擦傷性樹脂積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層（A）の両面又は片面に、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を積層した構成を備えることを特徴とする耐擦傷性樹脂積層体を提案する。

[0014] 本発明はまた、樹脂基材（C）の両面又は片面に、アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層（A）が積層された樹脂積層体上の少なくとも一面に、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を積層した構成を備えることを特徴とする耐擦傷性樹脂積層体を提案する。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する耐擦傷性樹脂積層体は、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含有する硬化性樹脂層（B）を具備することで、反りやうねりの問題を解消しつつ、高い表面硬度としての耐擦傷性機能を有することができる。

またより好ましくは、特定構成の樹脂積層体において、有機・無機ハイブ

リッド系ハードコーティング剤を含有する硬化性樹脂層（B）を適用させることで、優れた打ち抜き加工性を付与しつつ、より高い表面高度としての耐擦傷性機能を具備することができる。

したがって、本耐擦傷性樹脂積層体は、液晶ディスプレイのフロントカバー材、特に、タッチパネル機能を有する携帯電話や液晶ペンタブレットのフロントカバー材として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施形態にかかる耐擦傷性樹脂積層体の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態の一例としての耐擦傷性樹脂積層体（「本樹脂積層体」と称する）について説明する。但し、本発明が、この本樹脂積層体に限定されるものではない。

[0018] <本樹脂積層体>

本樹脂積層体は、アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層（A）の両面又は片面に、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を積層した構成を有する。

また、より好ましくは、本樹脂積層体は、樹脂基材（C）の両面又は片面に、アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層（A）が積層された樹脂積層体上の少なくとも一面に、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を積層した構成を有する。

[0019] <アクリル系樹脂層（A）>

アクリル系樹脂層（A）は、アクリル系樹脂を主成分として含む層である。

アクリル系樹脂を構成する単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、アクリル酸、ベンジル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ

) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、アクリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、コハク酸2- (メタ) アクロイルオキシエチル、マレイン酸2- (メタ) アクロイルオキシエチル、フタル酸2- (メタ) アクロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2- (メタ) アクリルオキシエチル、ペンタメチルピペリジル (メタ) アクリレート、テトラメチルピペリジル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

これらは、単独で重合して使用してもよく、2種類以上を重合して使用してもよい。また、これらのアクリル系単量体と重合され得る他の単量体としては、例えばポリオレフィン系単量体、ビニル系単量体等が挙げられる。

[0020] アクリル系樹脂層 (A) は、鉛筆硬度が3 H以上の硬質樹脂層 (a) から構成されることが好ましい。アクリル系樹脂層 (A) をこのように高い表面硬度を有するもので形成することにより、本樹脂積層体に極めて高い表面硬度を付与できるなどの利点が得られる。

[0021] かかる観点から、アクリル系樹脂層 (A) の鉛筆硬度は、4 H以上であることがより好ましく、5 H以上であることがさらに好ましい。

[0022] アクリル系樹脂層 (A) の鉛筆硬度を3 H以上とする好ましい方法としては、アクリル系樹脂層 (A) のアクリル系樹脂マトリックス中に硬質性の分散相を含有させる方法を挙げることができる。

より具体的には、アクリル系樹脂中に、アクリル系樹脂より耐熱性又は耐擦傷性の優れた硬質分散相材料を含有・分散してなる硬質樹脂層 (a) によ

ってアクリル系樹脂層（A）を形成する方法が挙げられる。

[0023] 硬質分散相材料としては、熱硬化性樹脂が挙げられ、具体的には、フェノール樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂等の重縮合又は付加縮合系樹脂の他、熱硬化性アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂等の付加重合系樹脂が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。熱硬化性樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらの熱硬化性樹脂と架橋し得る不飽和結合を有する熱可塑性樹脂を組み合わせて使用してもよい。

[0024] 硬質分散相の形状は、粒子状、球状、線状、繊維状等が挙げられ、熱可塑性マトリックス樹脂であるアクリル系樹脂中に均等に分散され易い点からは球状が好ましい。ただし、これに限定されるものではない。

硬質分散相の粒径は、本樹脂積層体の使用目的、用途等に応じて適宜設定されるが、好ましくは0.1～1000 μm である。硬質分散相のアクリル系樹脂層（A）中における配合量は、本樹脂積層体の使用目的、用途等に応じて適宜設定されるが、好ましくは0.1～60重量%である。

[0025] アクリル系樹脂層（A）中に硬質分散相を含ませる方法としては、特に限定されないが、例えば次の方法が挙げられる。

a) アクリル系樹脂材料に硬質分散相を構成する熱硬化性樹脂材料を添加する。

b) 次に、溶融混練し、所定形状に成型した後、相分離及び架橋を生じさせることにより硬質分散相を構成することができる。また、熱硬化性樹脂を予め粒子状等に成型し、アクリル系樹脂中に添加し、熱硬化性樹脂が溶解しない温度で混練及び成型してもよい。

[0026] （アクリル系樹脂層（A）の厚み）

アクリル系樹脂層（A）の厚みは、40 μm 以上であることが好ましい。アクリル系樹脂層（A）の層厚みが40 μm 以上であるとアクリル系樹脂層の寄与による耐擦傷性の向上効果が得られない虞がない。かかる観点から、

アクリル系樹脂層（A）の厚みは、50 μm 以上であることがより好ましい。また、成形加工性の観点から、アクリル樹脂層（A）の厚みは、200 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以下であることがより好ましい。

[0027] <硬化性樹脂層（B）>

本樹脂積層体は、硬化性樹脂層（B）を有する。硬化性樹脂層（B）は、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含み、反りやうねりが生じることなく、本樹脂積層体に、高い耐擦傷性を付与する役割を担う層である。

硬化性樹脂層（B）は、例えば、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む塗料を用いて、他の層の上に塗膜として積層することで形成することができる。ただし、この方法に限定されるものではない。

他の層との積層方法としては、公知の方法が使用される。例えば、カバーフィルムを使用するラミネート方式、ディップコート法、ナチュラルコート法、リバースコート法、カンマコーター法、ロールコート法、スピンコート法、ワイヤーバー法、エクストルージョン法、カーテンコート法、スプレコート法、グラビアコート法等が挙げられる。その他、例えば、離型層に硬化性樹脂層（B）が接着されてなる転写シートを用いて、当該硬化性樹脂層（B）を他の層に積層する方法を採用してもよい。

[0028] （有機・無機ハイブリッド系コーティング剤）

有機・無機ハイブリッド系コーティング剤としては、反応性官能基を有する無機成分を含有する硬化性樹脂組成物から構成されるものを挙げることができる。

このような有機・無機ハイブリッド系コーティング剤は、反応性官能基を有する無機成分を利用して、例えば、この無機成分が、ラジカル重合性モノマーと共重合及び架橋することで、有機バインダーに無機成分を含有させるなる有機・無機複合系コーティング剤に比べて、硬化収縮が生じにくく、かつ高い耐擦傷性を発現することができる。

より好ましくは、硬化収縮の観点から、反応性官能基を有する無機成分と

して紫外線反応性のシリカを含む、有機・無機ハイブリッド系コーティング剤を挙げることができる。

さらに好ましくは、紫外線反応性のコロイダルシリカを含む、有機・無機ハイブリッド系コーティング剤を挙げることができる。

また、ラジカル重合性モノマーとしては、多官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。例えば、2官能性（メタ）アクリレートとしては、エチレンオキサイド変性ジアクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）ジアクリレート、ウレタン（メタ）ジアクリレート等が挙げられる。

また3官能性以上の多官能性（メタ）アクリレートとしては、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートやトリメチロールプロパントリエトキシ（メタ）アクリレート、ウレタントリ（メタ）アクリレート、ウレタンテトラ（メタ）アクリレート、ウレタンヘキサ（メタ）アクリレート、ポリエステルテトラ（メタ）アクリレート、ポリエステルヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0029] またハードコートにおける、硬化収縮率及び粘度の調整、少量添加物の溶解性向上といった目的のために、適宜1官能性（メタ）アクリレートを加えることができる。1官能性（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレン（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフ

リル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0030] 有機・無機ハイブリッド系コーティング剤中の反応性官能基を有する無機成分の含有量としては、表面硬度、透明性及び打ち抜き加工性などの理由から、5質量%以上65質量%未満であることが好ましく、10質量%以上50質量%未満であることがより好ましく、15重量%以上50重量%未満であることが最も好ましい。

[0031] （表面調整成分）

硬化性樹脂層（B）は、表面調整成分としてレベリング剤を含むことが好ましい。

レベリング剤としては、シリコン系レベリング剤、アクリル系レベリング剤などを挙げることができ、特に、末端に反応性の官能基を有するものが好ましく、2官能以上の反応性の官能基を有するものがより好ましい。

具体的には、両末端に2重結合を有する、アクリル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社製の「BYK-UV 3500」、「BYK-UV 3530」）や、2重結合を末端に2個ずつ計4個有する、アクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン株式会社製の「BYK-UV 3570」）などが挙げられる。

これらの中でも、ヘイズの値が安定し、かつ耐擦傷性の向上に寄与する、アクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

[0032] （その他成分）

硬化性樹脂層（B）は滑剤を含むことが好ましい。

滑剤としては、例えば、ケイ素系化合物、フッ素系化合物又はこれらの混合化合物が挙げられる。これらを添加することで、滑り性を改善することができる。

[0033] 硬化性樹脂層（B）は、上記以外にも、必要に応じて、例えば、紫外線吸

収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤などを添加してもよい。

[0034] (硬化性樹脂層 (B) の厚み)

硬化性樹脂層 (B) の厚みは、5 ~ 15 μm の範囲であることが好ましい。厚みが5 μm 以上であると硬化性樹脂層 (B) による耐擦傷性の向上効果が十分に得られ、一方、厚みが15 μm 以下であることで、硬化性樹脂層 (B) を構成する紫外線硬化性樹脂等の硬化・収縮に伴って反りやうねり、剥離等が生ずる虞がない。さらには、紫外線硬化性樹脂層により透明性を著しく損なう虞もない。

[0035] 本樹脂積層体は硬質分散相を含有するアクリル系樹脂層 (A) と硬化性樹脂層 (B) の相乗効果により薄い樹脂積層体でも高硬度を達成することが出来る。例えば、前記アクリル系樹脂層 (A) の厚みを、前述の好ましい範囲の上限である200 μm とした場合、前記硬化性樹脂層 (B) の厚みが5 μm 未満の場合には、本樹脂積層体において高硬度は達成できない。また、逆にアクリル系樹脂層 (A) の厚みを、前述の好ましい範囲の下限である40 μm とした場合、硬化性樹脂層 (B) の厚みが15 μm を超える場合には、本樹脂積層体において反りやうねりが生じる虞がある。このように、本樹脂積層体において、高硬度を達成するためには、その積層比として、前記アクリル系樹脂層 (A) の厚みが50 μm 以上200 μm 以下であり、且つ硬化性樹脂層 (B) の厚みが5 μm 以上15 μm 以下であることが特に好ましい。

[0036] 一般に、硬化性樹脂層は硬化の際に収縮することが知られており、他の層と積層させた場合にカールを生じる虞がある。硬化性樹脂層の収縮の割合は、硬化性樹脂層の厚みに比例する傾向にあるため、硬化性樹脂層の厚さのみで高硬度を達成することはカールの観点からも実用的ではない。樹脂積層体の硬化収縮に伴うカールは3 mm以下であることが好ましく、2 mm以下であることがさらに好ましい。また、このカールを抑制する観点からも、アクリル系樹脂層 (A) と硬化性樹脂層 (B) の厚み比を前述に記載の範囲にすることが好ましい。

[0037] <樹脂基材 (C)>

樹脂基材 (C) は、本樹脂積層体に打ち抜き加工性を付与する役割を担う層である。かかる観点から、樹脂基材 (C) としては、ポリカーボネート (PC) 樹脂、トリアセチルセルロース (TAC) 樹脂、ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 樹脂、メタクリル酸メチルースチレン共重合 (MS) 樹脂、ポリスルホン樹脂、ノルボルネン系樹脂及びシクロオレフィン樹脂の何れか一種以上を含む樹脂組成物から形成されることが好ましい。

本樹脂積層体の好ましい用途においては、樹脂基材 (C) は、透明樹脂から構成されることが好ましい。

[0038] 樹脂基材 (C) は、上記の中でも特に、透明性、耐衝撃性、耐熱性などの観点を加味すると、ポリカーボネート樹脂から形成されることが特に好ましい。

ポリカーボネート樹脂は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物とともにホスゲンと反応させる界面重合法により得られる。

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えばビスフェノールとアセトンから合成されるビスフェノールAが挙げられる。

また、その他ビスフェノールAを原料としてエステル交換法、ピリジン法等によって製造することができる。

また、ビスフェノールAとジカルボン酸誘導体、例えば、テレ (イソ) フタル酸ジクロリド等との共重合体により得られるポリエステルカーボネート、ビスフェノールAの誘導体、例えば、テトラメチルビスフェノールA等の重合により得られるものも例示することができる。

[0039] ポリカーボネート系樹脂の分子量は、通常押出成形によりシートを製造できる程度の粘度となる分子量が好ましく、具体的には、粘度平均分子量として15000~40000、好ましくは20000~35000、より好ましくは22000~30000である。

これより分子量が小さいと、組成物から得られるシートの衝撃強度が低くなり好ましくない。一方、これより分子量が大きいと、流動性が低下し、押し出し成形性が悪くなる虞がある。

[0040] <本樹脂積層体の構成>

本樹脂積層体は、アクリル系樹脂層（A）と、有機・無機ハイブリッド系コーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を有することを要する。また好ましくは、さらに樹脂基材（C）を備える。

より具体的には、（B）／（A）、（B）／（A）／（B）、（B）／（A）／（C）、（B）／（A）／（C）／（B）、（B）／（C）／（A）／（B）、（B）／（A）／（C）／（A）及び（B）／（A）／（C）／（A）／（B）などが挙げられる。これらの構成の中でも、アクリル系樹脂（A）の両面又は片面に硬化性樹脂層（B）が積層された構成が好ましく、（B）／（A）／（C）及び（B）／（A）／（C）／（B）の構成がもっとも好ましい。

[0041] 図1は、本樹脂積層体の一実施形態の構成を図示したものであり、図1の（a）では、樹脂基材12の片面にアクリル系樹脂層13が積層された樹脂積層体上の片面に硬化性樹脂層14を積層した構成の耐擦傷性樹脂積層体15を例示している。

かかる構成によれば、アクリル系樹脂層13と硬化性樹脂層14の相乗効果により、硬化性樹脂層の厚みが5～15 μ と薄い場合であっても高い表面硬度を発現できるなどの利点を有する。

また図1の（b）では、樹脂基材12の片面にアクリル系樹脂層13が積層された樹脂積層体上の両面に硬化性樹脂層14を積層した構成の耐擦傷性樹脂積層体11を例示している。かかる構成によれば、樹脂基材12にも硬化性樹脂層14が積層された構成であるため、樹脂基材12に工程傷が発生することを抑制できるなどの利点を有する。なお、工程傷の発生を抑制するために形成される樹脂基材12側の硬化性樹脂層は、通常のハードコート層によって形成しても良い。

[0042] <製造方法>

本樹脂積層体の製造方法としては、特に制限されるものではなく、公知の方法を採用することができる。

本樹脂積層体の製造装置としては、例えば、ポリカーボネート系樹脂を押し出す一つのメイン押し出機と、アクリル樹脂層を構成するアクリル系樹脂を押し出すサブ押し出機により構成される。通常、サブ押し出機はメイン押し出機より小型のものが採用される。

メイン押し出機の温度条件は、通常230～290℃、好ましくは240～280℃であり、サブ押し出機の温度条件は通常220～270℃、好ましくは230～260℃である。また、樹脂中の異物を除去するために押し出機のTダイより上流側にポリマーフィルターを設置することが好ましい。

[0043] 2種の溶融樹脂を共押し出で積層する方法としては、フィードブロック方式、マルチマニホールド方式などの公知の方法を用いることができる。この場合、フィードブロックで積層された溶融樹脂はTダイなどのシート成形ダイに導かれ、シート状に成形された後、表面を鏡面処理された成形ロール（金属弾性ロール又はポリッシングロール）に流入して、バンクを形成する。

このシート状成形物は、成形ロール通過中に鏡面仕上げと冷却が行われ、積層体が形成される。

また、マルチマニホールドダイの場合は、該ダイ内で積層された溶融樹脂は同様にダイ内部でシート状に成形された後、成形ロールにて表面仕上げ、及び冷却が行われ、積層体が形成される。ダイの温度としては、通常210～300℃、好ましくは230～280℃であり、成形ロール温度としては、通常100～190℃、好ましくは110～180℃である。ロールは縦型ロール又は横型ロールを適宜使用することができる。

[0044] <用途>

本樹脂積層体は、画像表示装置の前面側（視認側）に配置して用いられる表面保護パネル、特にタッチパネル機能を有する携帯電話や液晶ペンタブレット等のフロントカバー材として有用である。

[0045] <用語の説明>

一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚みが極めて小さく、最大厚みが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されるものをいい（日本工業規格 J I S K 6 9 0 0）、一般的に「シート」とは、J I Sにおける定義上、薄く、一般にその厚みが長さとの幅のわりには小さく平らな製品をいう。しかし、シートとフィルムの境界は定かではなく、本発明において文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

[0046] また、本明細書において「主成分」と表現した場合、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない範囲で他の成分を含有することを許容する意を包含する。

この際、当該主成分の含有割合を特定するものではないが、主成分（2成分以上が主成分である場合には、これらの合計量）は組成物中の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上（100%含む）を占めるものである。

[0047] 本発明において、「X～Y」（X、Yは任意の数字）と表現した場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」及び「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

また、本発明において、「X以上」（Xは任意の数字）と表現した場合、特にことわらない限り「好ましくはXより大きい」の意を包含し、「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、特にことわらない限り「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

実施例

[0048] 以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。

[0049] <測定及び評価方法>

先ずは、実施例・比較例で得たサンプルの各種物性値の測定方法及び評価方法について説明する。

[0050] (表面硬度評価)

実施例及び比較例の樹脂積層体に対して、表面における鉛筆硬度を J I S K 5600-5-4 に準拠して測定を行った。

[0051] (耐擦傷性評価)

実施例及び比較例の樹脂積層体に対して、#0000のステールウールを用いて荷重1000gで樹脂積層体の表面(硬化性樹脂層側)を50往復擦り、傷の有無を目視にて観察した。なお、表1において、○は「傷なし」、△は「傷ありだが実用レベル」、×は「傷あり」をそれぞれ表す。

[0052] <打ち抜き加工性>

実施例及び比較例の樹脂積層体20cm角の試験サンプルに対して、J I S K 6251のダンベル刃を用い、東洋精機社製スクリープレス機で打ち抜き試験を行った。評価は打ち抜いたサンプル片及び基材にクラックもしくは基材の割れの有無により判別し、○は「割れ、クラックともになし」、×は「割れ若しくはクラックが発生」したことをそれぞれ表す。

[0053] <カール試験>

樹脂基材としてA4サイズのPETフィルム(三菱樹脂製、商品名「ダイアホイル」)125 μ mを用いて、各実施例及び比較例に記載の方法と同様の手法で硬化樹脂層を形成させた。各サンプルの中央部分を10cm角に切り出して試験サンプルとした。評価は4隅の反りを定規で計測し、その4点の平均値を試験サンプルにおけるカール値とした。

[0054] <実施例1>

基材樹脂としてポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名「ユーピロンS1000」)80質量部と、PCTG(SKケミカル社製、商品名「SKYGREEN J2003」)20質量部の混合物からなる層、硬質性の分散相を有するアクリル系樹脂(Arkema社製、商品名「AltuglasHT121」)からなる層を押出成形機に

て基材樹脂層の厚さが $560\mu\text{m}$ 、アクリル系樹脂層の厚さが $140\mu\text{m}$ 、積層体の厚さが $700\mu\text{m}$ になるよう共押出で積層体 a を成形した。押出条件は、アクリル樹脂層の押出温度が 240°C 、基材樹脂層の押出温度が 265°C 、ロール温度は $R1=110^\circ\text{C}$ 、 $R2=120^\circ\text{C}$ 、 $R3=125^\circ\text{C}$ であった。

[0055] 積層体 a のアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（DIC社製、商品名「EKS1105」、紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：15～25質量%）10質量部、イルガキュア184（チバジャパン社製）0.2質量部、MEK2質量部の混合溶液を、バーコーターを用いて塗布し、 70°C で3分間乾燥後、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $5\mu\text{m}$ の樹脂積層体 1 を得た。

[0056] <実施例 2 >

積層体 a のアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC7800」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：40～50質量%）を、バーコーターを用いて塗布し、 90°C で1分間乾燥後、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $6\mu\text{m}$ の樹脂積層体 2 を得た。

[0057] <実施例 3 >

レベリング剤として、アクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン株式会社製、商品名「BYK-UV3570」）をハードコーティング剤100部に対して、5部の割合で添加した以外は、実施例 2 と同様にして、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $6\mu\text{m}$ の樹脂積層体 3 を得た。

[0058] <実施例 4 >

積層体 a のアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（亜細亜工業社製、商品名「EXCERATE R

UA-069VE」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：5～15質量％）を、バーコーターを用いて塗布し、90℃で1分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが6μmの樹脂積層体4を得た。

[0059] <実施例5>

積層体aのアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC7300」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：10～20質量％）を、バーコーターを用いて塗布し、90℃で1分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが6μmの樹脂積層体5を得た。

[0060] <実施例6>

硬質性の分散相を有するアクリル系樹脂（Arkema社製、商品名「AltuGLasHT121」）を押出成形機にて厚みが700μmのアクリル系樹脂層からなる積層体bを成形した。押出条件は、押出温度が240℃、ロール温度はR1=110℃、R2=120℃、R3=125℃であった。

[0061] 積層体bの片面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC7800」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：40～50質量％）を、バーコーターを用いて塗布し、90℃で1分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが6μmの樹脂積層体6を得た。

[0062] <比較例1>

積層体aのアクリル系樹脂層の面に主成分ウレタンアクリレートの紫外線硬化性ハードコーティング剤（亜細亜工業社製、商品名「EXCERATERUA-066VE」）10質量部、イルガキュア184（チバジャパン社製）0.02質量部、MEK15質量部の混合溶液を、バーコーターを用いて塗布し、70℃で5分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、

乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $7 \mu\text{m}$ の樹脂積層体 7 を得た。

[0063] <比較例 2>

積層体 a のアクリル系樹脂層の面に主成分ウレタンアクリレートの紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC1101」）を、バーコーターを用いて塗布し、 90°C で 1 分間乾燥後、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $8 \mu\text{m}$ の樹脂積層体 8 を得た。

<比較例 3>

ポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名「ユーピロン S1000」）を押出成形機にて厚みが $700 \mu\text{m}$ の樹脂シート c を成形した。押出条件は、押出温度が 265°C 、ロール温度は $R1 = 110^\circ\text{C}$ 、 $R2 = 120^\circ\text{C}$ 、 $R3 = 125^\circ\text{C}$ であった。

[0064] 樹脂シート c の片面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC7800」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：40～50質量%）を、バーコーターを用いて塗布し、 90°C で 1 分間乾燥後、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $6 \mu\text{m}$ の樹脂積層体 9 を得た。

[0065] <比較例 4>

硬質性の分散相を有さないアクリル樹脂（三菱レイヨン社製、商品名「アクリペット VH001」）を用い、押出成形機にて厚みが $700 \mu\text{m}$ の単層樹脂シート d を形成した。押出条件は、押出温度が 240°C 、ロール温度は $R1 = 100^\circ\text{C}$ 、 $R2 = 110^\circ\text{C}$ 、 $R3 = 125^\circ\text{C}$ であった。

[0066] 樹脂シート d の片面に主成分ウレタンアクリレートの紫外線硬化性ハードコーティング剤（亜細亜工業社製、商品名「EXCERATE RUA-066VE」）を、バーコーターを用いて塗布し、 70°C で 5 分間乾燥後、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $6 \mu\text{m}$ の樹脂積層体 10 を得た。

[0067] 実施例 1～6 及び比較例 1～4 で得た樹脂積層体 1～10 の評価結果を表

1 に示した。総合評価については鉛筆硬度が 7 H 以上且つカール試験の値が 2 mm 以下を○として、何れか一方を満たさないものは×と記載した。

[0068] [表1]

	硬化性樹脂層の厚み (μm)	鉛筆硬度	打ち抜き加工性	耐擦傷性評価	カール (mm)	総合評価
実施例 1	5	8 H	○	○	1.5	○
実施例 2	6	8 H	○	○	1	○
実施例 3	6	8 H	○	○	1	○
実施例 4	6	7 H	○	△	0.5	○
実施例 5	6	7 H	○	○	0.5	○
実施例 6	6	8 H	×	○	0.5	○
比較例 1	7	7 H	○	×	1.5	×
比較例 2	8	7 H	○	△	>1.5	×
比較例 3	6	2 H	○	○	1	×
比較例 4	6	3 H	×	○	1	×

[0069] 表 1 の結果から、比較例 1 及び比較例 2 のウレタンアクリレート系紫外線硬化性ハードコーティング剤では、鉛筆硬度は 7 H であるが、カール量が多く、実用レベルにはなかった。

一方、有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤を用いた実施例においては、高い鉛筆硬度を有し、反りやうねりの発生も見られなかった。

特に、実施例 1～3、及び実施例 6 の有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤においては、鉛筆硬度 8 H を達成している。

しかしながら、比較例 3 ではポリカーボネート樹脂に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤を用いているにもかかわらず、基材樹脂の硬度が低いため十分な鉛筆硬度を得るには至らなかった。

これらの結果から、アクリル系樹脂との積層体に有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層を積層させることでより高硬度の耐擦傷性樹脂積層体を得ることができる。

なお、本実施例及び比較例においてカール試験の差異をより明確にするた

めにPETフィルムを用いたが、積層体1～3においても同等の傾向が見られることが推定される。

[0070] <カール試験2>

樹脂基材として下記の積層体dを用いて、各実施例及び比較例に記載の方法と同様の手法で硬化樹脂層を形成させた。各サンプルの中央部分を10cm角に切り出して試験サンプルとした。評価は4隅の反りを定規で計測し、その4点の平均値を試験サンプルにおけるカール値とした。なお、カール値は原反の熱膨張分も含めた値である。

[0071] <ヘイズ>

実施例及び比較例の樹脂積層体5cm角の試験サンプルに対して、試験機器としてNDH5000（日本電色産業工業社製）を用いて測定を行った。試験はJIS K 7136に則り行い、その平均値を試験サンプルにおけるヘイズ値とした。

[0072] <実施例7>

基材樹脂としてポリカーボネート樹脂（住化スタイロン社製、商品名「CALIBRE301-4」）80質量部と、PCTG（SKケミカル社製、商品名「SKYGREEN J2003」）20質量部の混合物からなる層、硬質性の分散相を有するアクリル系樹脂（Arkema社製、商品名「AltuglasHT121」）からなる層を押し出し成形機にて基材樹脂層の厚さが240 μ m、アクリル系樹脂層の厚さが60 μ m、積層体の厚さが300 μ mになるよう共押し出で積層体dを成形した。押し出し条件は、アクリル樹脂層の押し出し温度が240 $^{\circ}$ C、基材樹脂層の押し出し温度が265 $^{\circ}$ C、ロール温度はR1=110 $^{\circ}$ C、R2=115 $^{\circ}$ C、R3=95 $^{\circ}$ Cであった。

[0073] 積層体dのアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（DIC社製、商品名「EKS1105」、紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：15～25質量%）10質量部、イルガキュア184（チバジャパン社製）0.2質量部、MEK2質量部の混合溶液を、バーコーターを用いて塗布し、70 $^{\circ}$ Cで3分間乾燥後

、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $12\ \mu\text{m}$ の樹脂積層体11を得た。

[0074] <実施例8>

積層体dのアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC7800」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：40～50質量%）を、バーコーターを用いて塗布し、 90°C で1分間乾燥後、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $12\ \mu\text{m}$ の樹脂積層体12を得た。

[0075] <実施例9>

レベリング剤として、アクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン株式会社製、商品名「BYK-UV3570」）をハードコーティング剤100部に対して、5部の割合で添加した以外は、実施例2と同様にして、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $12\ \mu\text{m}$ の樹脂積層体13を得た。

[0076] <実施例10>

積層体dのアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（亜細亜工業社製、商品名「EXCERATE RUA-069VE」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：5～15質量%）を、バーコーターを用いて塗布し、 90°C で1分間乾燥後、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $12\ \mu\text{m}$ の樹脂積層体14を得た。

[0077] <実施例11>

積層体dのアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC7300」紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）含有量：10～20質量%）を、バーコーターを用いて塗布し、 90°C で1分間乾燥後、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが $12\ \mu\text{m}$ の樹脂積層

体15を得た。

[0078] <比較例5>

積層体dのアクリル系樹脂層の面に主成分ウレタンアクリレートの紫外線硬化性ハードコーティング剤（亜細亜工業社製、商品名「EXCERATERUA-066VE」）10質量部、イルガキュア184（チバジャパン社製）0.02質量部、MEK15質量部の混合溶液を、バーコーターを用いて塗布し、70℃で5分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが12μmの樹脂積層体16を得た。

[0079] <比較例6>

積層体dのアクリル系樹脂層の面に主成分ウレタンアクリレートの紫外線硬化性ハードコーティング剤（モメンティブ社製、商品名「UVHC1101」）を、バーコーターを用いて塗布し、90℃で1分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが12μmの樹脂積層体17を得た。

[0080] 実施例7～11及び比較例4～5で得た樹脂積層体11～17の評価結果を表2に示した。総合評価については鉛筆硬度が7H以上且つカール試験の値が2mm以下を○として、何れか一方を満たさないものは×と記載した。

[0081] [表2]

	硬化性樹脂層の厚み (μm)	鉛筆硬度	打ち抜き加工性	耐擦傷性評価	カール (mm)	ヘイズ (%)	総合評価
実施例7	12	9H	○	○	0.5	0.43	○
実施例8	12	9H	○	○	0.5	0.38	○
実施例9	12	9H	○	○	0.5	0.36	○
実施例10	12	8H	○	△	1.0	0.44	○
実施例11	12	8H	○	○	0.5	0.39	○
比較例5	12	7H	○	×	5.0	0.53	×
比較例6	12	7H	○	△	3.5	0.46	×

[0082] 表2の結果から、比較例5及び比較例6のウレタンアクリレート系紫外線硬化性ハードコーティング剤では、耐擦傷性、及びカールの点から実用レベルには至らないことを確認した。

一方で実施例7～実施例11はカールもほとんどなく、且つ300 μ mの薄膜基材にも関わらず、鉛筆硬度で8H以上といずれも高硬度の積層体が得られている。特に実施例7～9においては鉛筆硬度9Hと最高レベルの表面硬度を達成しており、中でも実施例9においては、レベリング剤を添加したことにより優れたヘイズ値を有している。

[0083] 本樹脂積層体の成形性を確認するため、下記成形性の試験を実施した。

<成形性>

実施例12及び比較例7の樹脂積層体A4大の試験サンプルを用いて真空成形を実施した。試験条件は、成形温度は110 $^{\circ}$ C、真空圧は0.1MPa、成形時間は10秒、金型角部のR=2mm、絞りの深さは20mmである。評価は成形後のサンプルを目視で評価し、○は「割れなし」、×は「割れあり」をそれぞれ表す。

[0084] <実施例12>

基材樹脂としてポリカーボネート樹脂（住化スタイロン社製、商品名「CALIBRE301-4」）80質量部と、PCTG（SKケミカル社製、商品名「SKYGREEN J2003」）20質量部の混合物からなる層、硬質性の分散相を有するアクリル系樹脂（Arkema社製、商品名「AltuglasHT121」）からなる層を押出成形機にて基材樹脂層の厚さが105 μ m、アクリル系樹脂層の厚さが20 μ m、積層体の厚さが125 μ mになるよう共押出で積層体eを成形した。押出条件は、アクリル樹脂層の押出温度が240 $^{\circ}$ C、基材樹脂層の押出温度が265 $^{\circ}$ C、ロール温度はR1=110 $^{\circ}$ C、R2=110 $^{\circ}$ C、R3=80 $^{\circ}$ Cであった。

[0085] 積層体eのアクリル系樹脂層の面に有機・無機ハイブリッド系紫外線硬化性ハードコーティング剤（MOMENTIVE社製、商品名「UVHC7800F」、紫外線反応性官能基を有する無機成分（シリカ）無機成分含有量：30～40質量%）を、バーコーターを用いて塗布し、90 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが10 μ mの樹脂積層体18を得た。

[0086] <比較例 7 >

積層体 e のアクリル系樹脂層の面に主成分ウレタンアクリレートの紫外線硬化性ハードコーティング剤（亜細亜工業社製、商品名「EXCERATE RUA-066VE」）10質量部、イルガキュア184（チバジャパン社製）0.02質量部、MEK15質量部の混合溶液を、バーコーターを用いて塗布し、70℃で5分間乾燥後、500mJ/cm²の露光量で露光し、乾燥後の硬化性樹脂層の厚さが10μmの樹脂積層体19を得た。

[0087] 実施例12及び比較例7で得た樹脂積層体18～19の評価結果を表3に示した。

[0088] [表3]

	硬化性樹脂層の厚み (μm)	鉛筆硬度	成形性	耐擦傷性評価	カール (mm)	ヘイズ (%)
実施例12	12	7H	○	○	1.5	0.39
比較例7	12	6H	×	△	9.5	0.35

[0089] 表3の結果から、本樹脂積層体の構成が熱成形性用途にも応用できる可能性が示唆された。アクリル系樹脂層及び硬化性樹脂層の厚みの比率を調整することで成形可能な低カール且つ高硬度の樹脂積層体を形成することが出来ると推察される。

符合の説明

- [0090] 11、15：本樹脂積層体
 12：樹脂基材
 13：アクリル系樹脂層
 14：硬化性樹脂層

請求の範囲

- [請求項1] アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層（A）の両面又は片面に、有機・無機ハイブリッド系コーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を積層した構成を備え、当該アクリル系樹脂層（A）は、アクリル系樹脂層マトリックス中に硬質性の分散相を有する硬質樹脂（a）であり、当該有機・無機ハイブリッド系コーティング剤は、反応性官能基を有する無機成分を含有する硬化性樹脂組成物から構成され、硬化性樹脂層（B）の厚みが5～15 μ mの範囲であって、硬化性樹脂層（B）が積層された面の表面硬度が7H以上であることを特徴とする耐擦傷性樹脂積層体。
- [請求項2] 樹脂基材（C）の両面又は片面に、アクリル系樹脂を主成分として含むアクリル系樹脂層（A）が積層された樹脂積層体上の少なくとも一面に、有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤を含む硬化性樹脂層（B）を積層した構成を備え、当該アクリル系樹脂層（A）は、アクリル系樹脂層マトリックス中に硬質性の分散相を有する硬質樹脂（a）であり、当該有機・無機ハイブリッド系コーティング剤は、反応性官能基を有する無機成分を含有する硬化性樹脂組成物から構成され、硬化性樹脂層（B）の厚みが5～15 μ mの範囲であって、硬化性樹脂層（B）が積層された面の表面硬度が7H以上であることを特徴とする耐擦傷性樹脂積層体。
- [請求項3] 前記反応性官能基を有する無機成分が、紫外線反応性のシリカであることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐擦傷性樹脂積層体。
- [請求項4] 有機・無機ハイブリッド系ハードコーティング剤中の無機成分が10質量%以上50質量%未満である、請求項1～3の何れか一項記載の耐擦傷性樹脂積層体。
- [請求項5] 硬化性樹脂層（B）が、末端に反応性の官能基を有するレベリング剤を含む、請求項1～4の何れか一項記載の耐擦傷性樹脂積層体。
- [請求項6] 前記レベリング剤が、アクリル基を有するポリエーテル変性ポリジ

メチルシロキサン、又はアクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサンであることを特徴とする請求項5に記載の耐擦傷性樹脂積層体。

[請求項7] 硬化性樹脂層（B）が、滑剤を含む、請求項1～6の何れか一項記載の耐擦傷性樹脂積層体。

[請求項8] アクリル系樹脂層（A）が、鉛筆硬度3H以上の硬質樹脂層（a）である、請求項1～7の何れか一項記載の耐擦傷性樹脂積層体。

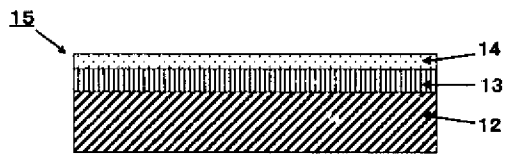
[請求項9] 前記樹脂基材（C）が、ポリカーボネート（PC）樹脂、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂、メタクリル酸メチルースチレン共重合（MS）樹脂、ポリスルホン樹脂、ノルボルネン系樹脂及びシクロオレフィン樹脂の群から選択される何れか一種以上を含む、請求項1～8の何れか一項記載の耐擦傷性樹脂積層体。

[請求項10] 請求項1～9の何れか一項記載の耐擦傷性樹脂積層体を有するディスプレイのフロントカバー材。

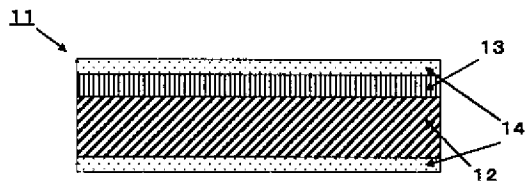
[請求項11] 請求項10記載のディスプレイのフロントカバー材を備える画像表示装置。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C09D1/00-201/10, G02B1/10-1/12, G09F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-44163 A (Meihan Shinku Kogyo Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims; paragraphs [0038], [0041] (Family: none)	1-11
Y	JP 2010-134436 A (Toray Advanced Film Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0155] to [0157] (Family: none)	1-11
Y	JP 2008-303343 A (Toray Industries, Inc.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0077] to [0079] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2012 (29.10.12)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2012 (06.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 1995/017349 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 June 1995 (29.06.1995), claims & US 5800606 A & EP 736488 A1	1-11
Y	JP 2010-237572 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0037], [0123] to [0126] (Family: none)	5-7
Y	JP 2007-47722 A (Nitto Denko Corp.), 22 February 2007 (22.02.2007), paragraphs [0059], [0060] & US 2006/0132922 A1	5-7
A	JP 2009-198863 A (Toray Industries, Inc.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2007-213079 A (Dongwoo Fine-Chem Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text & KR 10-2007-0080820 A & CN 101016197 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C09D1/00-201/10, G02B1/10-1/12, G09F9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-44163 A (名阪真空工業株式会社) 2010.02.25, 特許請求の範囲、【0038】、【0041】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2010-134436 A (東レフィルム加工株式会社) 2010.06.17, 【0155】～【0157】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2008-303343 A (東レ株式会社) 2008.12.18, 【0077】～【0079】 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
29.10.2012

国際調査報告の発送日
06.11.2012

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 S	4168
奥野 剛規		
電話番号 03-3581-1101 内線 3474		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 1995/017349 A1 (三菱化学株式会社) 1995.06.29, 請求の範囲 & US 5800606 A & EP 736488 A1	1-11
Y	JP 2010-237572 A (大日本印刷株式会社) 2010.10.21, 【0037】、 【0123】～【0126】 (ファミリーなし)	5-7
Y	JP 2007-47722 A (日東電工株式会社) 2007.02.22, 【0059】、 【0060】 & US 2006/0132922 A1	5-7
A	JP 2009-198863 A (東レ株式会社) 2009.09.03, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-213079 A (東友ファインケム株式会社) 2007.08.23, 全文 & KR 10-2007-0080820 A & CN 101016197 A	1-11