(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112534009 A
(43)申请公布日 2021.03.19

(21)申请号 201980051459.5
(22)申请日 2019.08.05
(30)优先权数据
2018-149540 2018.08.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.02.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/030745 2019.08.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/031967 JA 2020.02.13
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 福永泰隆 挂谷文彰
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳
(51)Int.Cl.
C09D 133/00(2006.01)
B32B 27/16(2006.01)
B32B 27/20(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
C09D 7/47(2006.01)
C09D 7/61(2006.01)

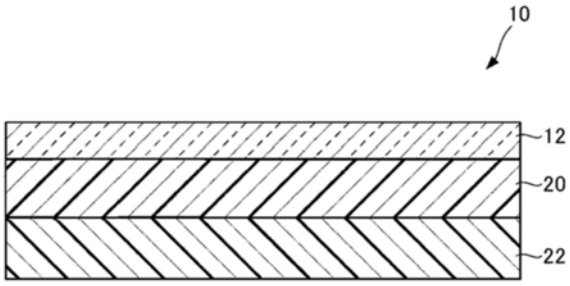
权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

硬涂层组合物、叠层体膜和固化膜

(57)摘要

本发明提供固化后能够制造具有优异的耐擦伤性和高的硬度的硬涂层并且加工时的成型性也优异的硬涂层组合物、具有这样的硬涂层组合物的叠层体膜等。上述课题通过如下的硬涂层组合物来解决，该硬涂层组合物为固化性硬涂层组合物，包含(甲基)丙烯酰基聚合物和无机氧化物纳米颗粒，(甲基)丙烯酰基聚合物具有200～500g/eq的(甲基)丙烯酸基当量，并且具有5,000～200,000的重均分子量。



CN 112534009 A

1.一种硬涂层组合物,其为固化性的硬涂层组合物,其特征在于,包含:

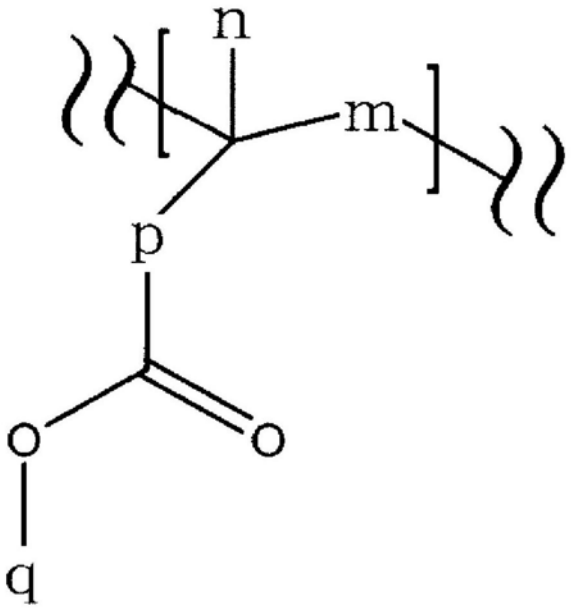
(甲基)丙烯酰基聚合物和无机氧化物纳米颗粒,

所述(甲基)丙烯酰基聚合物具有200～500g/eq的(甲基)丙烯酸基当量,并且具有5,000～200,000的重均分子量,

所述无机氧化物纳米颗粒的平均粒径为6nm以上且小于95nm。

2.如权利要求1所述的硬涂层组合物,其特征在于:

所述(甲基)丙烯酰基聚合物包含以下的式(I)所示的重复单元,



(I)

所述式(I)中,

m为碳原子数1～4的亚烷基或单键,

n为碳原子数1～4的烷基或氢,

p为单键或碳原子数1或2的亚烷基,

q为可以包含环氧基、羟基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任意一种取代基的总碳原子数为1～12的烷基、或氢。

3.如权利要求2所述的硬涂层组合物,其特征在于:

在所述式(I)中,

m为碳原子数1或2的亚烷基,

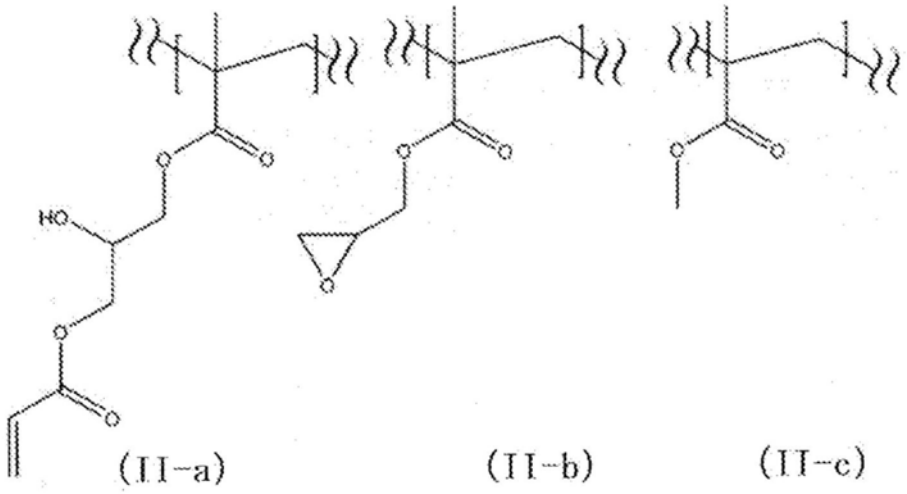
n为碳原子数1或2的烷基,

p为单键或亚甲基,

q为可以包含缩水甘油基、羟基和丙烯酰基中的至少任一种取代基的总碳原子数为1～6的烷基、或氢。

4.如权利要求2所述的硬涂层组合物,其特征在于:

所述(甲基)丙烯酰基聚合物包含以下的式(II－a)、式(II－b)和式(II－c)所示的重复单元的至少任意一种,



(II-a) (II-b) (II-c)

5.如权利要求1～4中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

所述硬涂层组合物包含以所述硬涂层组合物的总重量为基准时为20～80重量%的所述(甲基)丙烯酰基聚合物和80～20重量%的无机氧化物纳米颗粒。

6.如权利要求1～5中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

所述无机氧化物纳米颗粒包含在表面具有共聚性基团的二氧化硅。

7.如权利要求1～6中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

还包含流平剂。

8.如权利要求7所述的硬涂层组合物,其特征在于:

所述流平剂包含氟系添加剂或有机硅系添加剂。

9.如权利要求7或8所述的硬涂层组合物,其特征在于:

所述硬涂层组合物包含以所述硬涂层组合物的总重量为基准时的10重量%以下的所述流平剂。

10.如权利要求1～9中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

其为能量线固化性的硬涂层组合物。

11.如权利要求1～10中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

还包含光聚合引发剂。

12.如权利要求1～11中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

在将聚碳酸酯树脂与PMMA树脂叠层而得到的基材层的PMMA树脂侧的表面上涂敷所述硬涂层组合物,使得由所述硬涂层组合物形成厚度为7μm的涂覆层,在120℃干燥5分钟,切断为210mm×297mm×0.3mm(厚度)而得到叠层体的试样,在该叠层体的试样中,

将所述叠层体在190℃预热40秒钟,在具有13mm的深拉深高度并且具有长和宽的尺寸均为30mm的直角形状的突起部的模具中,以所述基材层的聚碳酸酯树脂侧的表面与所述模具接触的方式配置所述试样,使用3.5MPa的高压空气,进行所述叠层体的试样的加压成型,此时,所得到的加压成型体与所述模具的直角形状的所述突起部接触的区域的半径R在3mm以内,且该加压成型体上的所述涂覆层不发生开裂。

13.如权利要求1～12中任一项所述的硬涂层组合物,其特征在于:

在将聚碳酸酯树脂与PMMA树脂叠层而得到的基材层的PMMA树脂侧的表面上涂敷所述硬涂层组合物,使得由所述硬涂层组合物形成厚度为7μm的涂覆层,在120℃干燥5分钟,

在没有固化的所述涂覆层的表面贴附聚丙烯制的厚度30μm的掩蔽膜，在所述掩蔽膜上施加30kg/m^2的压力经过24小时后，所述掩蔽膜剥离后的所述涂覆层的所述表面的表面粗糙度Sa小于0.01μm。

14.一种叠层体膜，其特征在于：

在包含树脂的基材层上包含具有权利要求1～13中任一项所述的硬涂层组合物的涂覆层。

15.如权利要求14所述的叠层体膜，其特征在于：

所述基材层的厚度为0.1mm～1.0mm，所述涂覆层的厚度为1.0μm～10μm。

16.一种固化膜，其特征在于：

其是使权利要求14或15所述的叠层体膜固化而得到的。

17.如权利要求16所述的固化膜，其特征在于：

所述涂覆层侧的表面的铅笔硬度为B以上。

18.如权利要求16或17所述的固化膜，其特征在于：

在所述涂覆层侧的表面上将#0000的钢丝绒在100gf/cm^2的压力下往复擦伤15次的情况下，基于JIS K 7136:2000评价的擦伤前和擦伤后的所述涂覆层的雾度变化(ΔH)小于3.0%。

19.如权利要求16～18中任一项所述的固化膜，其特征在于：

根据JIS K 5600－5－6:1999对所述涂覆层侧的密合性确定的评价结果为0。

硬涂层组合物、叠层体膜和固化膜

技术领域

[0001] 本发明涉及硬涂层组合物、特别涉及能够固化的硬涂层组合物和包含硬涂层组合物的叠层体膜等。

背景技术

[0002] 目前，具有硬涂层的树脂膜叠层体在各种领域中使用(参照专利文献1)。例如，这样的树脂膜的叠层体被用于移动设备的前面板、背面板和汽车内装部件等。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特表2017－508828号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 保护树脂膜的叠层体的表面的硬涂层被认为需要一定程度以上的硬度和高耐擦伤性。另一方面，为了制造具有所希望形状的树脂膜叠层体，构成各层的树脂膜需要优异的成型性。而在叠层体的特别是硬涂层的制造所使用的树脂组合物中，难以满足这些所有不同的性能。

[0008] 因此，本发明的课题在于提供在固化后具有优异的耐擦伤性和高的硬度的硬涂层并且在加工时的成型性也优异的硬涂层组合物、具有这样的硬涂层组合物的叠层体膜等。

[0009] 用于解决课题的方法

[0010] 本发明的发明人发现包含规定的聚合物和纳米颗粒的固化性的硬涂层组合物具有能够解决上述课题的优异的特征，从而完成了本发明。

[0011] 即，本发明如下所述。

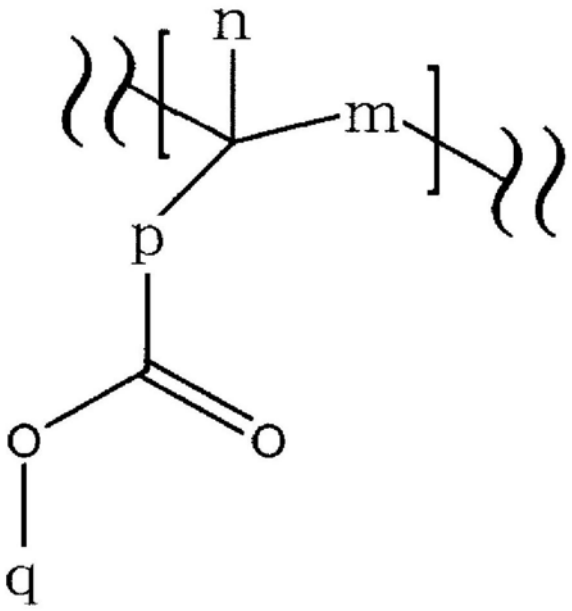
[0012] (1)一种硬涂层组合物，其为固化性的硬涂层组合物，包含：

[0013] (甲基)丙烯酰基聚合物和无机氧化物纳米颗粒，

[0014] 上述(甲基)丙烯酰基聚合物具有200～500g/eq的(甲基)丙烯酸基当量，并且具有5,000～200,000的重均分子量，

[0015] 上述无机氧化物纳米颗粒的平均粒径为6nm以上且小于95nm。

[0016] (2)如上述(1)所述的硬涂层组合物，其中，上述(甲基)丙烯酰基聚合物包含以下的式(I)所示的重复单元。

[0017] 

(I)

[0018] 上述式(I)中，

[0019] m为碳原子数1～4的亚烷基或单键，

[0020] n为碳原子数1～4的烷基或氢，

[0021] p为单键或碳原子数1或2的亚烷基，

[0022] q为可以包含环氧基、羟基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任意一种取代基的总碳原子数为1～12的烷基、或氢。

[0023] (3)如上述(2)所述的硬涂层组合物，其中，在上述式(I)中，

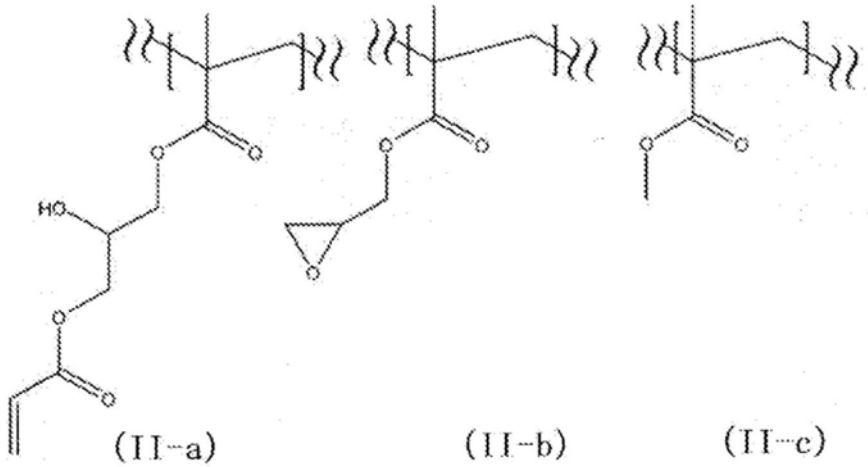
[0024] m为碳原子数1或2的亚烷基，

[0025] n为碳原子数1或2的烷基。

[0026] p为单键或亚甲基，

[0027] q为可以包含缩水甘油基、羟基和丙烯酰基中的至少任意一种取代基的总碳原子数为1～6的烷基、或氢。

[0028] (4)如上述(2)所述的硬涂层组合物，其中，上述(甲基)丙烯酰基聚合物包含以下的式(II－a)、式(II－b)和式(II－c)所示的重复单元的至少任意一种。

[0029] 

(II-a) (II-b) (II-c)

[0030] (5)如上述(1)～(4)中任一项所述的硬涂层组合物，其中，上述硬涂层组合物包含以上述硬涂层组合物的总重量为基准时为20～80重量％的上述(甲基)丙烯酰基聚合物和

80～20重量%的无机氧化物纳米颗粒。

[0031] (6)如上述(1)～(5)中任一项所述的硬涂层组合物,其中,上述无机氧化物纳米颗粒包含在表面具有共聚性基团的二氧化硅。

[0032] (7)如上述(1)～(6)中任一项所述的硬涂层组合物,其还包含流平剂。

[0033] (8)如上述(7)所述的硬涂层组合物,其中,上述流平剂包含氟系添加剂或有机硅系添加剂。

[0034] (9)如上述(7)或(8)所述的硬涂层组合物,其中,上述硬涂层组合物包含以上述硬涂层组合物的总重量为基准时为10重量%以下的上述流平剂。

[0035] (10)如上述(1)～(9)中任一项所述的硬涂层组合物,其为能量线固化性的硬涂层组合物。

[0036] (11)如上述(1)～(10)中任一项所述的硬涂层组合物,其还包含光聚合引发剂。

[0037] (12)如上述(1)～(11)中任一项所述的硬涂层组合物,其中,

[0038] 在将聚碳酸酯树脂与PMMA树脂叠层而得到的基材层的PMMA树脂侧的表面上涂敷上述硬涂层组合物,使得由上述硬涂层组合物形成厚度为7μm的涂覆层,在120℃干燥5分钟,切断为210mm×297mm×0.3mm(厚度)而得到叠层体的试样,在该叠层体的试样中,

[0039] 将上述叠层体在190℃预热40秒钟,在具有13mm的深拉深高度并且具有长和宽的尺寸均为30mm的直角形状的突起部的模具,以上述基材层的聚碳酸酯树脂侧的表面与上述模具接触的方式配置上述试样,使用3.5MPa的高压空气,进行上述叠层体的试样的加压成型,此时,

[0040] 所得到的加压成型体与上述模具的直角形状的所述突起部接触的区域的半径R在3mm以内,且该加压成型体上的上述涂覆层不发生开裂。

[0041] (13)如上述(1)～(12)中任一项所述的硬涂层组合物,其中,

[0042] 在聚碳酸酯树脂于PMMA树脂叠层而得到的基材层的PMMA树脂侧的表面上涂敷上述硬涂层组合物,使得由上述硬涂层组合物形成厚度为7μm的涂覆层,在120℃干燥5分钟,

[0043] 在没有固化的上述涂覆层的表面贴附聚丙烯制的厚度30μm的掩蔽膜,在上述掩蔽膜上施加30kg/m^2的压力经过24小时后,上述掩蔽膜剥离后的上述涂覆层的上述表面的表面粗糙度Sa小于0.01μm。

[0044] (14)一种叠层体膜,其在包含树脂的基材层上包含具有上述(1)～(13)中任一项所述的硬涂层组合物的涂覆层。

[0045] (15)如上述(14)所述的叠层体膜,其中,上述基材层的厚度为0.1mm～1.0mm,上述涂覆层的厚度为1.0μm～10μm。

[0046] (16)使上述(14)或(15)所述的叠层体膜固化得到的固化膜。

[0047] (17)如上述(16)所述的固化膜,其中,上述涂覆层侧的表面的铅笔硬度为B以上。

[0048] (18)如上述(16)或(17)所述的固化膜,其中,在上述涂覆层侧的表面上将#0000的钢丝绒在100gf/cm^2的压力下往复擦伤15次的情况下,基于JIS K 7136:2000评价的擦伤前和擦伤后的上述涂覆层的雾度变化(ΔH)小于3.0%。

[0049] (19)如上述(16)～(18)中任一项所述的固化膜,其中,根据JIS K 5600－5－6:1999对上述涂覆层侧的密合性确定的评价结果为0。

[0050] 发明的效果

[0051] 本发明的硬涂层组合物如上所述具有规定的聚合物和纳米颗粒，如果固化就能够形成硬度和耐擦伤性高的硬涂层，在固化前的状态下成型性优异。

[0052] 这样由于具有优异的特征，所以本发明的硬涂层组合物例如特别适合作为移动设备、汽车内装部件等的用途所使用的树脂膜叠层体的材料。

附图说明

[0053] 图1为表示包括具有硬涂层组合物的涂覆层的叠层体膜的具体例的剖面图。

具体实施方式

[0054] 以下，详细说明本发明。此外，本发明不限于以下的实施方式，能够在具有发明效果的范围内任意变更实施。

[0055] [硬涂层组合物]

[0056] 本发明的硬涂层组合物具有通过能量线的照射等发生固化的固化性，包含(甲基)丙烯酰基聚合物和无机氧化物纳米颗粒。如后面叙述的详细内容那样，硬涂层组合物在固化前成型性和表干(tack free)性优异，另外，如果使其固化形成例如硬涂层时，能够实现高的硬度和优异的耐擦伤性。

[0057] 硬涂层组合物优选包含以硬涂层组合物的总重量为基准时为20～80重量％的(甲基)丙烯酰基聚合物和80～20重量％的无机氧化物纳米颗粒。更优选硬涂层组合物包含30～70重量％的(甲基)丙烯酰基聚合物和70～30重量％的无机氧化物纳米颗粒，更加优选包含40～60重量％的(甲基)丙烯酰基聚合物和60～40重量％的无机氧化物纳米颗粒。

[0058] ＜(甲基)丙烯酰基聚合物＞

[0059] (甲基)丙烯酰基聚合物具有200～500g/eq的(甲基)丙烯酸基当量。(甲基)丙烯酰基聚合物的(甲基)丙烯酸基当量优选为220～450g/eq，更优选为250～400g/eq。

[0060] (甲基)丙烯酰基聚合物优选还具有100～1000g/eq的双键当量，(甲基)丙烯酰基聚合物的双键当量更优选为150～800g/eq，更加优选为200～600g/eq，特别优选为250～400g/eq。

[0061] 另外，(甲基)丙烯酰基聚合物具有5,000～200,000的重均分子量。(甲基)丙烯酰基聚合物的重均分子量优选为10,000～150,000，更优选为15,000～100,000，更加优选为18,000～50,000。

[0062] 重均分子量的值能够根据日本特开2007－179018号公报的第0061～0064段的记载来测定。测定方法的详细情况表示如下。

[0063] [表1]

[0064] 重均分子量的测定条件

[0065]

装置	Waters公司制“Aliance”
色谱柱	昭和电工制“Shodex K－805L”(2根)
检测器	UV检测器:254nm
洗脱液	氯仿

[0066] 即，首先，通过以聚苯乙烯作为标准聚合物的通用校正法，制成表示洗脱时间与聚碳酸酯的分子量的关系的标准曲线。然后，在与上述的标准曲线的情况相同的条件下测定

聚碳酸酯的洗脱曲线(色谱图)。进而,从聚碳酸酯的洗脱时间(分子量)及该洗脱时间的峰面积(分子数)算出重均分子量(Mw)。重均分子量由以下的式(A)表示,在式(A)中,Ni是指具有分子量Mi的分子数。

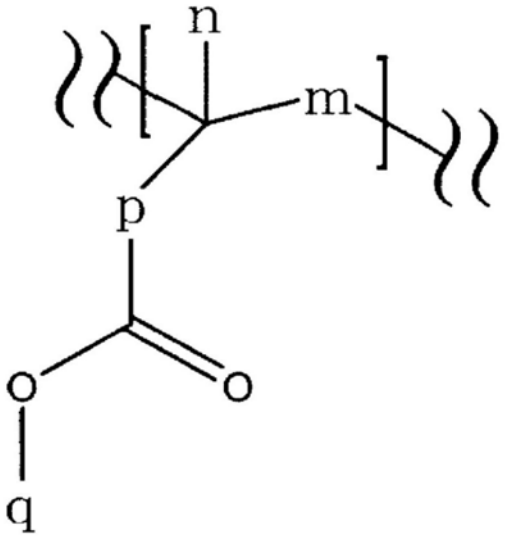
[0067] $Mw = \Sigma (NiMi^2) / \Sigma (NiMi) \cdots (A)$

[0068] 此外,在本说明书中,(甲基)丙烯酸包含丙烯酸和甲基丙烯酸的任意种。

[0069] 如上所述,包含具有规定范围的(甲基)丙烯酸基当量和重均分子量的(甲基)丙烯酰基聚合物的硬涂层组合物,固化前的表干性和固化后的耐擦伤性良好,并且也能够容易地进行固化、聚合反应。

[0070] 硬涂层组合物所含的(甲基)丙烯酰基聚合物优选具有以下的式(I)所示的重复单元。

[0071]



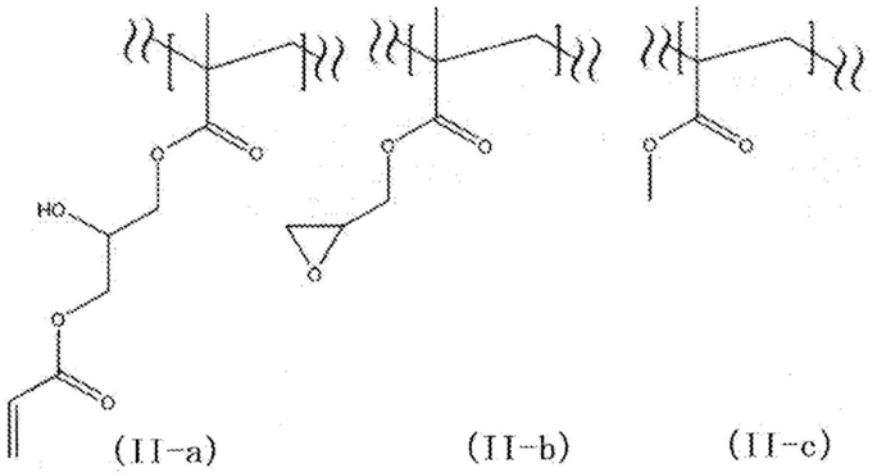
(I)

[0072] 其中,在式(I)中,m为碳原子数1～4的亚烷基或单键,n为碳原子数1～4的烷基或氢,p为单键或碳原子数1或2的亚烷基,q为可以包含环氧基、羟基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任意一种取代基的总碳原子数为1～12的烷基或氢。

[0073] (甲基)丙烯酰基聚合物更优选包含以下的重复单元,即在上述式(I)中,m为碳原子数1或2的亚烷基,n为碳原子数1或2的烷基,p为单键或亚甲基,q为可以包含缩水甘油基、羟基和丙烯酰基的至少一种取代基的总碳原子数为1～6的烷基或氢的重复单元。

[0074] 例如,在上述式(I)中,m为亚甲基,n为甲基,p为单键,q为甲基、包含缩水甘油基(环氧基)的碳原子数5以下的烷基、包含羟基和丙烯酰基的碳原子数8以下的烷基等。

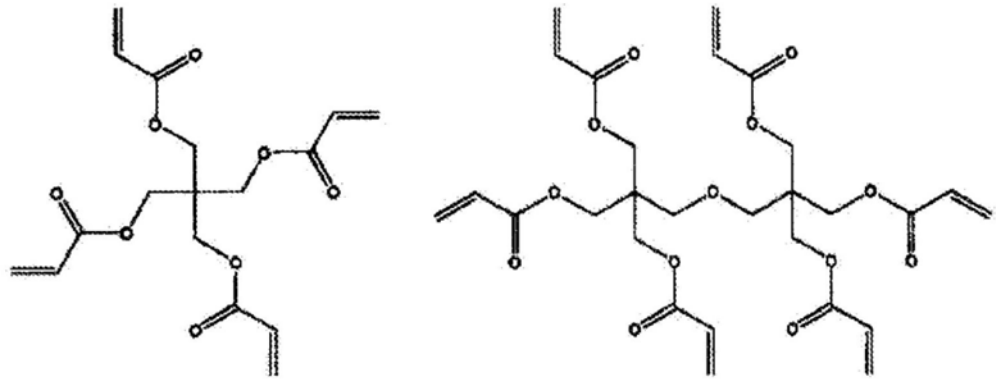
[0075] 作为(甲基)丙烯酰基聚合物所含的重复单元的具体例,可以列举以下的式(II－a)、式(II－b)和式(II－c)所示的重复单元。

[0076] 

[0077] 在(甲基)丙烯酰基聚合物中,上述式(II－a)的重复单元优选以上述式(II－a)的重复单元、上述式(II－b)的重复单元和上述式(II－c)的重复单元的合计摩尔数为基准,为30～85摩尔%,更优选为40～80摩尔%。上述式(II－b)的重复单元以上述合计摩尔数为基准,优选为5～30摩尔%,更优选为10～25摩尔%。另外,上述式(II－c)的重复单元以上述合计摩尔数为基准,优选为10～40摩尔%,更优选为10～35摩尔%。

[0078] 另外,上述式(II－a)的重复单元、上述式(II－b)的重复单元和上述式(II－c)的重复单元的摩尔比优选为4.5～5.5:1.5～2.5:2.5～3.5,例如为5:2:3。

[0079] (甲基)丙烯酰基聚合物中可以添加季戊四醇系的多官能性丙烯酸酯化合物。作为具有多个丙烯酸酯基、优选具有3个以上的丙烯酸酯基的多官能性丙烯酸酯化合物,例如可以使用分别由以下的式(III－a)和式(III－b)所示的季戊四醇四丙烯酸酯、和二季戊四醇六丙烯酸酯以外,还可以使用季戊四醇三丙烯酸酯等。

[0080] 

[0081] 多官能性丙烯酸酯化合物以与(甲基)丙烯酰基聚合物的合计重量为基准,优选含有70重量%以下,更优选含有50重量%以下。这样,在硬涂层组合物中加入多官能性丙烯酸酯化合物,使其与(甲基)丙烯酰基聚合物的侧链所含的丙烯酰基、缩水甘油基(环氧基)和羟基反应,由此能够形成具有更高耐擦伤性的硬涂膜。

[0082] ＜无机氧化物纳米颗粒＞

[0083] 作为硬涂层组合物所含的无机氧化物纳米颗粒,能够使用二氧化硅颗粒和氧化铝颗粒等,这些之中,无机氧化物纳米颗粒优选包含二氧化硅颗粒,二氧化硅颗粒优选至少包

含胶体二氧化硅。

[0084] 硬涂层所含的无机氧化物纳米颗粒优选由表面处理剂处理。通过表面处理，能够使无机氧化物纳米颗粒在硬涂层组合物中、特别是(甲基)丙烯酰基聚合物成分中以稳定的状态分散。

[0085] 作为对无机氧化物纳米颗粒的表面处理剂，适合使用具有能够与无机氧化物纳米颗粒的表面结合的取代基、和与使无机氧化物纳米颗粒分散的硬涂层组合物的成分、特别是(甲基)丙烯酰基聚合物的相溶性高的取代基的化合物。例如作为表面处理剂，可以使用硅烷化合物、醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸等。

[0086] 无机氧化物纳米颗粒优选在表面具有共聚性基团。共聚性基团能够通过无机氧化物纳米颗粒的表面处理来导入，作为共聚性基团的具体例，可以列举乙烯基、(甲基)丙烯酸基、自由基聚合性基等。

[0087] 无机氧化物纳米颗粒的平均粒径为6nm以上且小于95nm。无机氧化物纳米颗粒的平均粒径更优选为7～50nm，更加优选为8～20nm。

[0088] 为了使硬涂层组合物的固化后的表面不产生凹凸、使表面外观良好，优选尽可能使用不为凝集状态的无机氧化物纳米颗粒。

[0089] ＜硬涂层组合物中的其他成分＞

[0090] 硬涂层组合物优选除了包含上述的(甲基)丙烯酰基聚合物和无机氧化物纳米颗粒以外，还包含流平剂。作为流平剂，例如可以使用氟系添加剂、有机硅系添加剂等。

[0091] 作为氟系添加剂，可以使用DIC制MEGAFACE RS－56、RS－75、RS－76－E、RS－76－NS、RS－78、RS－90、NEOS制Ftergent 710FL、220P、208G、601AD、602A、650A、228P、Ftergent 240GFTX－218(均为具有含氟基的UV反应性基团的寡聚物)等，这些之中，优选Ftergent601AD等作为氟系添加剂。

[0092] 另外，作为有机硅系添加剂，可以使用BYK－Chemie公司制BYK－UV3500、BYK－UV3505(均为含丙烯酸基的聚醚改性聚二甲基硅氧烷)等，这些之中，优选BYK－UV3500等作为有机硅系添加剂。

[0093] 在硬涂层组合物中，优选含有以硬涂层组合物的总重量为基准时为0.1重量％以上10重量％以下的流平剂，硬涂层组合物中的流平剂的含量更优选为0.5重量％以上7重量％以下，更加优选为1重量％以上5重量％以下。

[0094] 另外，固化性的硬涂层组合物可以为能量线固化性或热固性的，优选具有能量线固化性，更优选具有紫外线固化性。因此，硬涂层组合物优选还含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂，可以使用IRGACURE 184(1－羟基－环己基－苯基－酮)、IRGACURE 1173(2－羟基－2－甲基－1－苯基－丙烷－1－酮)、IRGACURE TPO(2,4,6－三甲基苯甲酰基－二苯基－氧化膦)、IRGACURE 819(双(2,4,6－三甲基苯甲酰基)－苯基氧化膦)、EsacureONE(寡聚(2－羟基－2－甲基－1－[4－(1－甲基乙烯基)苯基]丙酮)等，这些之中，从耐热性的观点出发，优选IRGACURE TPO等作为光聚合引发剂。

[0095] 在硬涂层组合物中，例如包含以硬涂层组合物的总重量为基准时为1重量％以上6重量％以下的光聚合引发剂。光聚合引发剂的硬涂层组合物中的含量更优选为2重量％以上5重量％以下，更加优选为3重量％以上4重量％以下。

[0096] 硬涂层组合物还可以包含其他的添加剂、例如选自热稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、

阻燃助剂、紫外线吸收剂、脱模剂和着色剂中的至少1种添加剂。只要不明显损害所希望的各项物性，也可以在硬涂层组合物中添加抗静电剂、荧光增白剂、防雾剂、流动性改良剂、增塑剂、分散剂、抗菌剂等。

[0097] 在硬涂层组合物中，优选包含(甲基)丙烯酰基聚合物和无机氧化物纳米颗粒60质量％以上，更优选包含80质量％以上，特别优选包含90质量％以上。因此，硬涂层组合物中的上述主要的两成分以外的成分的含量优选低于40质量％，更优选为低于20质量％，特别优选低于10质量％。

[0098] ＜硬涂层组合物的制造＞

[0099] 硬涂层组合物通过将上述的(甲基)丙烯酰基聚合物、无机氧化物纳米颗粒等的材料物质掺混而制造。例如使用滚筒，将(甲基)丙烯酰基聚合物等的各成分混合，进而通过挤出机进行熔融混炼，制造(甲基)丙烯酰基聚合物。其中，树脂组合物的形态不限定于粒料状，可以为薄片状、粉末状、或块状等。

[0100] ＜硬涂层组合物的性状＞

[0101] (i)表干性

[0102] 本发明的硬涂层组合物的表干性优异。因此，未固化的状态的硬涂层组合物例如即使与作业者的手等其他物质接触，也能够维持规定的形状，且可以抑制硬涂层组合物的一部分附着于接触的物质的表面。这样，利用表干性优异的硬涂层组合物，在成型为适于各种用途的形状后，能够容易地实施使其固化的加工。另外，以规定的形状直接保管固化前的状态的硬涂层组合物或者使其流通也容易。

[0103] 相对于此，在表干性差的树脂组合物、例如分子量低的寡聚物等为主成分的树脂组合物中，需要在成型为适于各种用途的形状之前固化的工序，因此确认到成型性差的倾向。

[0104] (ii)掩蔽膜剥离后的光泽性(外观)

[0105] 在本发明的硬涂层组合物中，以未固化的状态加工成膜状，叠层掩蔽膜并剥离时，能够抑制膜表面的凹凸的发生，能够良好地维持光泽。

[0106] 如后面所叙述的详细内容那样，本发明的硬涂层组合物在这样的评价试验中，确认到能够将掩蔽膜剥离后的表面保持得平滑，能够维持良好的光泽。

[0107] (iii)成型性(加压成型性)

[0108] 本发明的硬涂层组合物的未固化的状态的成型性也优异。硬涂层组合物的成型性例如如下方式进行评价。即，在基材层的表面上涂布硬涂层组合物使其干燥后，将所得到的叠层体配置在具有凸部的模具上的状态下进行加热来实施加压成型时，能够通过片状的硬涂层组合物是否追随凸部并适度延伸以及是否发生开裂等来进行评价。

[0109] 如后面所叙述的详细内容那样，本发明的硬涂层组合物在这样的评价试验中，确认到在加压成型性时没有产生开裂能够追随凸部并且能够延伸。

[0110] (iv)耐擦伤性

[0111] 使本发明的硬涂层组合物固化后，可以实现高的耐擦伤性。如后面所叙述的详细内容那样，确认到如果使具有硬涂层组合物的层的叠层体固化而形成硬涂层，则硬涂层的表面的耐擦伤性比固化的PMMA树脂(聚甲基丙烯酸甲酯树脂)和透镜用树脂优异。

[0112] (v)硬度

[0113] 固化后的硬涂层组合物具有高的硬度。具体而言，在涂敷在PMMA基材上使其固化的情况下，能够实现JIS K 5600－5－4:1999的评价方法中的铅笔硬度B以上。在固化后的硬涂层组合物的表面中，可以实现更优选为F以上、特别优选为2H以上的铅笔硬度。

[0114] (vi)密合性

[0115] 固化后的硬涂层组合物另外对树脂基材的密合性也优异。具体而言，如后面所叙述的详细内容那样，在涂敷在PMMA基材上使其固化的情况下，通过JIS K 5600－5－6:1999的评价方法确定的评价结果为0，得到了比评价结果1～5更好的结果。

[0116] [叠层体膜]

[0117] 本发明的叠层体膜是在包含树脂的基材层的任意表面上叠层具有未固化的状态的上述的硬涂层组合物的涂覆层、优选由未固化的状态的硬涂层组合物构成的涂覆层得到的膜。

[0118] 叠层体膜的基材层优选包含树脂、更优选包含热塑性树脂。关于热塑性树脂的种类没有特别限定，可以使用聚碳酸酯(PC)树脂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等的丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三乙酰纤维素(TAC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺(PI)、环烯烃共聚物(COC)、含降冰片烯树脂、聚醚砜、赛璐玢(Cellophane)、芳香族聚酰胺等各种树脂。基材层的热塑性树脂在这些选择项中，优选至少包含聚碳酸酯树脂。

[0119] 作为叠层体膜的基材层所含的聚碳酸酯树脂的种类，只要是在分子主链中包含碳酸酯键的－[O－R－OCO]－单元(R为脂肪族基、芳香族基、或包括脂肪族基和芳香族基双方的基团，而且具有直链结构或支链结构)的树脂就没有特别限定，优选具有双酚骨架的聚碳酸酯等，特别优选具有双酚A骨架或双酚C骨架的聚碳酸酯。作为聚碳酸酯树脂，可以使用双酚A和双酚C的混合物或共聚物。通过使用双酚C系的聚碳酸酯树脂例如仅双酚C的聚碳酸酯树脂、双酚C和双酚A的混合物或共聚物的聚碳酸酯树脂，能够提高基材层的硬度。

[0120] 另外，聚碳酸酯树脂的粘均分子量优选为15,000～40,000，更优选为20,000～35,000，更加优选为22,500～25,000。

[0121] 另外，作为叠层体膜的基材层所含的丙烯酸树脂，没有特别限定，例如可以列举聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为代表的各种(甲基)丙烯酸酯的均聚物、或者PMMA或MMA与其他1种以上的单体的共聚物、以及这些树脂的多种混合得到的树脂。这些之中，优选低双折射率、低吸湿性、耐热性优异的包含环状烷基结构的(甲基)丙烯酸酯。作为如上的(甲基)丙烯酸树脂的例子，有ACRYPET(三菱丽阳制)、DELPET(旭化成化学制)、PARAPET(KURARAY制)，但不限定于这些。

[0122] 此外，使用在聚碳酸酯树脂的表层叠层上述丙烯酸树脂得到的叠层体作为基材时，在能够使基材层的表层的硬度提高的方面为优选。

[0123] 另外，叠层体膜的基材层作为热塑性树脂以外的成分也可以包含添加剂。例如为选自热稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、阻燃助剂、紫外线吸收剂、脱模剂和着色剂中的至少1种添加剂等。另外，也可以在基材层中添加抗静电剂、荧光增白剂、防雾剂、流动性改良剂、增塑剂、分散剂、抗菌剂等。

[0124] 在叠层体膜的基材层中，优选包含热塑性树脂80质量％以上，更优选包含90质量％以上、特别优选包含95质量％以上的热塑性树脂。另外，基材层的热塑性树脂中，优选包含聚碳酸酯树脂80质量％以上，更优选包含90质量％以上、特别优选包含95质量％以上

的聚碳酸酯树脂。

[0125] 叠层体膜的基材层的厚度没有特别限制，优选为30～1000μm(1mm)，更优选为50～700μm，特别优选为100～500μm。另外，可以设置2层以上的基材层，在设置有多个基材层的情况下，基材层的合计厚度例如为100～1000μm、优选为200～500μm左右。

[0126] 本发明的叠层体膜可以如下制造。首先，在基材层的制造中，将树脂组合物等的材料用现有的方法加工成层状(片状)。例如为利用挤出成型、浇铸成型的方法。作为挤出成型的例子，可以列举将树脂组合物的粒料、薄片或粉末用挤出机熔融、混炼后，从T模等挤出，一边将所得到的半熔融状的片用辊夹压，一边冷却、固化来形成片的方法。

[0127] 然后，在具有单一层或多个层的基材层的外侧表面将涂覆组合物涂布、干燥，形成涂覆层。

[0128] 在叠层体膜中，基材层的厚度优选为0.1mm～1.0mm。基材层的厚度例如为0.2mm～0.8mm或0.3mm～0.7mm。

[0129] 在叠层体膜中，涂覆层的厚度优选为1.0μm～10μm。涂层的厚度例如为2.0μm～8.0μm或3.0μm～5.0μm。

[0130] 叠层体膜的结构例如如图1所示。在图1所例示的叠层体膜10中，通过主要由硬涂层组合物、优选通过仅由硬涂层组合物形成的涂覆层12被叠层于具有聚甲基丙烯酸甲酯层(PMMA树脂层)20和聚碳酸酯层(PC树脂层)22的基材层的PMMA层侧的表面上。

[0131] [固化膜]

[0132] 本发明的固化膜为使上述的叠层体膜固化得到的膜。即，叠层体膜具有固化性的涂覆层，使叠层体膜的涂覆层固化则能够得到固化膜。作为其固化方法可以采用光固化和热固化等的方法。

[0133] 从上述的硬涂层组合物的固化后的性状可知，本发明的固化膜的涂覆层侧的表面具有优异的性状。即，在固化膜的涂覆层侧的表面中，实现了高的铅笔硬度、优选根据JIS K 5600－5－4:1999实现了B以上的铅笔硬度、高的耐擦伤性以及优异的密合性、例如JIS K 5600－5－6:1999中的评价结果为0水平的密合性均可以实现。

[0134] 实施例

[0135] 以下，表示实施例对本发明进一步具体地说明。但本发明不限定于以下的实施例，在不脱离本发明的主旨的范围内能够任意变更实施。

[0136] [叠层体的制造]

[0137] 首先，通过将以下的表2的各成分混合来制备涂覆组合物(涂覆溶液)。这里使用的含丙烯酰基聚合物如下。

[0138] (a)含丙烯酰基聚合物A:根上工业制Art cure RA－3602MI

[0139] (在侧链含有双键的丙烯酸聚合物:(甲基)丙烯酸基当量300g/eq:双键当量300g/eq)

[0140] (b)丙烯酰基聚合物B:大阪有机化学工业制Star－501

[0141] (树状聚合物聚丙烯酸酯(在末端具有丙烯酸酯基的多支链(二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)连结型)聚丙烯酸酯:(甲基)丙烯酸基当量120g/eq)

[0142] (c)丙烯酰基聚合物C:根上工业制Art cure OAP－5000

[0143] (在侧链含有双键的丙烯酸聚合物:(甲基)丙烯酸基当量2000g/eq:双键当量

2000g/eq)

[0144] (d)丙烯酰基聚合物D:根上工业制Art Resin UN－3320HC

[0145] (聚氨酯丙烯酸酯寡聚物:(甲基)丙烯酸基当量250g/eq)

[0146] 另外,添加在涂覆溶液中的无机氧化物的颗粒(纳米二氧化硅)如下。

[0147] 纳米二氧化硅:日产化学株式会社制的MEK－AC－2140Z(有机硅溶胶(平均粒径10～15nm:表面改性型的硅溶胶)

[0148] 进而,在所得到的混合液中作为稀释溶剂加入MEK,将制备成固体成分30重量%的涂覆溶液涂覆在PC/PMMA共挤出膜(PC:Iupilon E－2000、三菱工程塑料株式会社制、PMMA:ALTUGLAS V020、阿科玛公司制;PMMA层的厚度45μm:合计厚度0.3mm)的PMMA侧。

[0149] 涂覆工序使用#16绕线棒进行,将涂布的涂覆溶液在120℃干燥5分钟。利用干燥后的涂覆溶液形成约7微米厚度的涂覆层。然后将涂覆层使用Fusion H阀(Fusion UV Systems),以1.8m/分钟的条件一边送空气,一边以90%的输出固化。紫外线照射的条件为1000mJ/cm^2。

[0150] [性状的评价]

[0151] 关于这样得到的固化后的叠层体以及使涂层干燥并固化前的状态的叠层体(未固化的叠层体),如下评价性状。

[0152] ＜未固化状态下的表干性＞

[0153] 通过指触评价来评价未固化的叠层体的表干性。

[0154] ＜未固化状态下的掩蔽膜剥离后的光泽性(外观)＞

[0155] 制作具有聚碳酸酯树脂与PMMA树脂叠层而得到的基材层的试验片,在试验片的基材层的PMMA树脂侧的表面上,以由硬涂层组合物形成厚度为7μm的涂覆层的方式涂敷硬涂层组合物,在120℃干燥5分钟。

[0156] 然后在没有固化的涂覆层的表面贴附聚丙烯制的厚度30μm的掩蔽膜,从掩蔽膜上施加30kg/m^2的压力经过24小时后,剥离掩蔽膜,利用株式会社日立高新技术制扫描型白色干涉显微镜VS1530测定涂覆层的表面的表面粗糙度Sa(根据ISO25178)。

[0157] 表面粗糙度Sa的值小于0.01μm的实施例以及比较例被评价为外观良好。

[0158] ＜未固化状态下的成型性(加压成型性)＞

[0159] 制作具有聚碳酸酯树脂与PMMA树脂叠层而得到的基材层的试验片,在试验片的基材层的PMMA树脂侧的表面上,以由硬涂层组合物形成厚度为7μm的涂覆层的方式涂敷硬涂层组合物,在120℃干燥5分钟。

[0160] 然后,在裁断成210mm×297mm×0.3mm(厚度)得到的叠层体的试样中,将叠层体在190℃预热40秒钟,在包含具有13mm的深拉深高度并且长和宽的尺寸均为30mm的直角形状的突起部的模具,以基材层的聚碳酸酯树脂侧的表面接触模具的方式配置试样,使用3.5MPa的高压空气进行叠层体的试样的加压成型。

[0161] 这样得到的加压成型体与模具的直角形状部接触的区域的半径R在3mm以内,且在该加压成型体上的涂覆层没有发生开裂的实施例以及比较例被评价为成型性良好。

[0162] 此外,在作为聚碳酸酯树脂与PMMA树脂叠层得到的叠层体的基材层中,如上所述,PMMA层的厚度为45μm,整体的厚度为0.3mm。

[0163] ＜固化后的耐擦伤性＞

[0164] 在固化后的涂覆层的表面上，在100gf/cm^{2}的压力下将#0000的钢丝绒往复15次将其擦伤。根据JIS K 7136:2000，算出雾度变化的绝对值(ΔH)进行评价，该雾度变化的绝对值是预先在擦伤试验之前测定的雾度值与擦伤试验后基于JIS K 7136:2000测定的雾度值的差。ΔH的值低于3.0%的实施例和比较例被评价为耐擦伤性良好。

[0165] ＜固化后的耐药品性＞

[0166] 在固化后的涂覆层的表面涂布NEUTROGENA SPF100，在80℃经过1小时后，目测观察外观。表面没有异常的实施例和比较例被评价为耐药品性良好。

[0167] ＜固化后的铅笔硬度＞

[0168] 基于JIS K 5600－5－4:1999的条件进行测定，以没有伤痕的最硬的铅笔的编号进行评价。

[0169] ＜密合性＞

[0170] 利用JIS K5600－5－6:1999的评价方法进行评价。评价结果为0的实施例和比较例被评价为密合性为良好。

[0171] 各实施例和比较例的叠层体的膜的性状的测定结果如表2所示。

[0172] [表2]

[0173]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	参考例1
成分	含丙烯酰氧基的聚合物A固体成分（重量份）	50	30	70	100	0	0	0	90
	含丙烯酰氧基的聚合物B固体成分（重量份）	0	0	0	0	50	0	0	0
	含丙烯酰氧基的聚合物C固体成分（重量份）	0	0	0	0	0	50	0	0
	含丙烯酰氧基的聚合物D固体成分（重量份）	0	0	0	0	0	0	50	0
	（甲基）丙烯酸当量（g/eq）	300	300	300	300	120	2000	250	300
	含丙烯酰氧基的聚合物分子量	20000	20000	20000	20000	18000	15000	1500	20000
	二季戊四醇六丙烯酸酯DPHA（重量份）	0	20	0	0	0	0	0	0
	纳米二氧化硅（重量份）	50	50	30	0	50	50	50	10
	光聚合引发剂IRGACURE TPO（重量份）	3	3	3	3	3	3	3	3
	流平剂（硅系添加剂）BYK-UV3500（重量份）	1	1	1	1	1	1	1	1
评价项目	UV照射前 表干性	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好
	UV照射前 外观	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好
	UV照射前 成型性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
	UV照射后 耐擦伤性	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好	不良
	UV照射后 耐药品性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	UV照射后 铅笔硬度	2H	3H	2H	2H	3H	H	3H	H
	UV照射后 密合性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

含丙烯酰氧基的聚合物A：根上工业制Art cure RA－3602MI
含丙烯酰氧基的聚合物B：大阪有机化学工业制Star－501
含丙烯酰氧基的聚合物C：根上工业制Art cure OAP－5000
含丙烯酰氧基的聚合物D：根上工业制Art Resin UN－3320HC
纳米二氧化硅：日产化学株式会社制有机硅溶胶MEK－AC－2140Z
（平均粒径10～15nm、表面具有共聚性基团的类型）

[0174] 符号说明

[0175] 10 叠层体膜

[0176] 12 涂覆层

[0177] 20 聚甲基丙烯酸甲酯层(PMMA树脂层)

[0178] 22 聚碳酸酯层(PC树脂层)

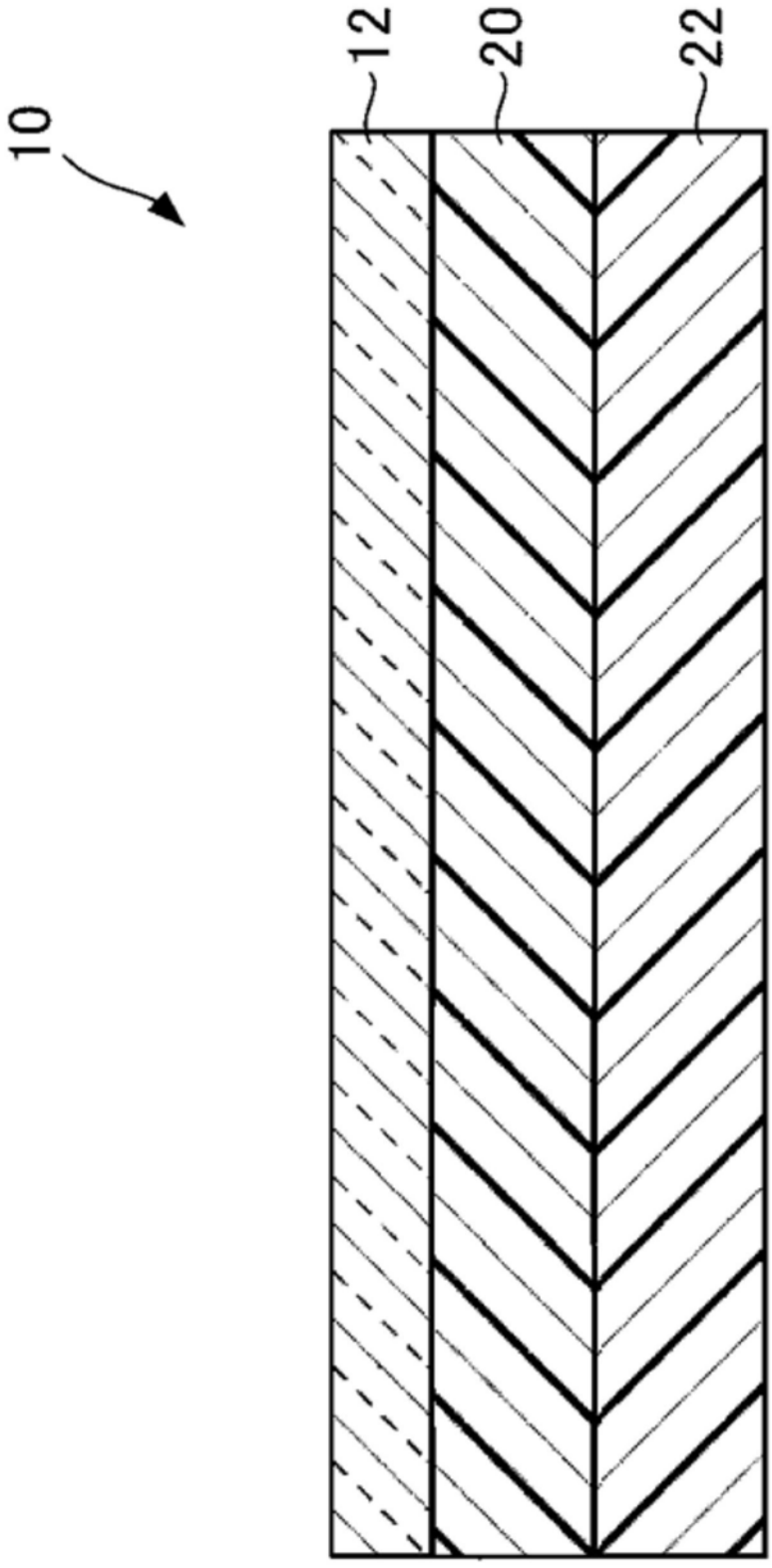


图1