

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208477 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/12 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066500
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 23 日(23.06.2014)
- (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 2013-131319 2013 年 6 月 24 日(24.06.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡藤 宏(OKAFUJI, Hiroshi); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 小野 雅彦(ONO, Masahiko); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 川合 治(KAWAI, Osamu); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 岡崎 正吾(OKAZAKI, Shogo); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号 虎ノ門ツインビルディング西棟 1 1 階 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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), ユーロパ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: (METH)ACRYLIC POLYMER, (METH)ACRYLIC RESIN COMPOSITION, (METH)ACRYLIC RESIN SHEET, (METH)ACRYLIC RESIN LAMINATED ARTICLE AND COMPOSITE SHEET

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル重合体、(メタ) アクリル樹脂組成物、(メタ) アクリル樹脂シート、(メタ) アクリル樹脂積層体及び複合シート

(57) Abstract: A (meth)acrylic polymer, a (meth)acrylic resin sheet containing same, a (meth)acrylic resin laminated article obtained by laminating a functional layer on one or both sides of a (meth)acrylic resin sheet, and a composite sheet containing said article. Said polymer contains 4.5-7.5% by mass of units of (a) an acrylate having a C1-11 hydrocarbon group and one ethylenically unsaturated bond in the molecule, 0.3-3.2% by mass of units of (b) a monomer having two or more ethylenically unsaturated bonds in the molecule, and 89.3-95.2% by mass of units of (c) a (meth)acrylate other than the monomer units.

(57) 要約: 炭素数 1 ~ 11 の炭化水素基を有し、分子中に 1 個のエチレン性不飽和結合を有するアクリル酸エステル (a) 単位 4.5 ~ 7.5 質量%と、分子中に 2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体 (b) 単位 0.3 ~ 3.2 質量%と、前記の単量体単位以外の他の (メタ) アクリル酸エステル (c) 単位 89.3 ~ 95.2 質量%を含有する (メタ) アクリル重合体、及びこれを含有する (メタ) アクリル樹脂シート、並びに (メタ) アクリル樹脂シートの片面又は両面に機能層が積層された (メタ) アクリル樹脂積層体及びこれを含む複合シート。



WO 2014/208477 A1

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル重合体、(メタ) アクリル樹脂組成物、(メタ) アクリル樹脂シート、(メタ) アクリル樹脂積層体及び複合シート

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクリル重合体、(メタ) アクリル樹脂組成物、(メタ) アクリル樹脂シート、(メタ) アクリル樹脂積層体及び複合シートに関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等の透明樹脂は、工業用資材、建築用資材等の各種資材として広く使用されている。特に近年では、その透明性と耐衝撃性の観点から、CRT、液晶テレビ、プラズマディスプレイ等の各種ディスプレイの前面板として使用されている。

[0003] 近年、ディスプレイの前面板には、反射防止機能、防眩機能、ハードコート機能、帯電防止機能、汚れ防止機能等の各種表面機能が要求されている。

[0004] このような各種表面機能を有する樹脂シートの製造方法としては、例えば、ディッピング方式が挙げられる。しかし、ディッピング方式は、バッチ処理のため生産性が低いという問題があった。

[0005] また、他の製造方法として、紫外線硬化型の接着層を介して基材フィルムに形成された機能層を被転写表面へ貼り合わせ、紫外線(UV)照射を行うことにより接着層を固化させた後に、基材フィルムを剥離し、機能層を被転写表面へ転写させる方法(以下「UVラミネート転写法」という。)が挙げられる。このような方法は、例えば特許文献1に開示されている。

[0006] 一方、アクリル樹脂は吸水性が高く、特にディスプレイの前面板に適用した場合には吸水による反り等の形状変化が生じ易いという問題がある。

[0007] アクリル樹脂の吸水性を改善する方法としては、例えば、メタクリル酸メチルと脂環式炭化水素基がエステル結合したメタクリル酸エステルとを共重

合させる方法が知られている。例えば特許文献2には、メタクリル酸メチルを含有する重合性単量体を重合してなる重合体と、メタクリル酸メチルと、特定の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び特定の直鎖又は分岐炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる2種以上の（メタ）アクリル酸エステル混合物とを含有し、特定の組成比を有し特定の屈折率条件を満たすアクリルシラップを重合してアクリル樹脂板を製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-158599号公報

特許文献2：特開2012-31351号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、アクリル樹脂板には、より高温、高湿環境下での反りを抑制することが求められているが、十分な反り抑制効果を有するものを得ることは困難である。更に、UVラミネート転写法は、比較的簡便な設備で生産性よく積層体を製造することが可能であるが、機能層と低吸水性に優れたアクリル基材との密着性が得られ難いという課題がある。

[0010] 本発明の目的は、低吸水性、耐熱性及び透明性に優れ、機能層との密着性が良好な（メタ）アクリル樹脂シート、並びにこの樹脂シートの形成に好適な（メタ）アクリル重合体及び（メタ）アクリル樹脂組成物を提供することにある。

[0011] また、本発明の他の目的は、この（メタ）アクリル樹脂シートに機能層が積層された（メタ）アクリル樹脂積層体、また、この（メタ）アクリル樹脂積層体が熱可塑性樹脂基材の表層に積層された複合シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明によれば、
単量体（a）単位 4.5～7.5 質量%と、
単量体（b）単位 0.3～3.2 質量%と、
単量体（c）単位 89.3～95.2 質量%とを含有し、
単量体（a）単位は、炭素数 1～11 の炭化水素基を有し、分子中に 1 個のエチレン性不飽和結合を有するアクリル酸エステル単位であり、
単量体（b）単位は、分子中に 2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位であり、
単量体（c）単位は、前記の単量体単位以外の他の（メタ）アクリル酸エステル単位である、（メタ）アクリル重合体（A）が提供される。
- [0013] また本発明によれば、上記（メタ）アクリル重合体（A）100質量部及びオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）0.002～0.7質量部を含有する（メタ）アクリル樹脂組成物が提供される。
- [0014] また本発明によれば、上記（メタ）アクリル重合体（A）を含有する（メタ）アクリル樹脂シートが提供される。
- [0015] また本発明によれば、上記（メタ）アクリル樹脂組成物を含有する（メタ）アクリル樹脂シートが提供される。
- [0016] また本発明によれば、上記（メタ）アクリル樹脂シートと、前記（メタ）アクリル樹脂シートの少なくとも片面に積層された機能層とを含む（メタ）アクリル樹脂積層体が提供される。
- [0017] また本発明によれば、熱可塑性樹脂基材と、熱可塑性樹脂基材の少なくとも一面に積層された上記（メタ）アクリル樹脂積層体とを含み、（メタ）アクリル樹脂積層体の（メタ）アクリル樹脂シートの面と、熱可塑性樹脂基材の面とが接するように積層された複合シートが提供される。
- [0018] また本発明によれば、熱可塑性樹脂基材と、熱可塑性樹脂基材の一面に積層された上記（メタ）アクリル樹脂積層体と、熱可塑性樹脂基材の他の一面に積層された機能層とを含み、前記（メタ）アクリル樹脂積層体の（メタ）アクリル樹脂シートの面と、熱可塑性樹脂基材の面とが接するように積層さ

れた複合シートが提供される。

発明の効果

[0019] 本発明の実施形態によれば、低吸水性、耐熱性及び透明性に優れ、機能層との密着性が良好な（メタ）アクリル樹脂シート、並びにこの樹脂シートの形成に好適な（メタ）アクリル重合体及び（メタ）アクリル樹脂組成物を提供することができる。

[0020] また、本発明の他の実施形態によれば、この（メタ）アクリル樹脂シートに機能層が積層された（メタ）アクリル樹脂積層体、また、この（メタ）アクリル樹脂積層体が基材に積層された複合シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、シート試験片のたわみ比率の測定法を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の実施形態による（メタ）アクリル重合体（A）は、炭素数1～11の炭化水素基を有し、分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有するアクリル酸エステル（a）単位と、分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体（b）単位と、単量体（a）及び（b）単位以外の他の（メタ）アクリル酸エステル（c）単位を含む。

[0023] 単量体（a）、（b）及び（c）の単位の合計量を100質量%としたとき、単量体（a）単位の含有量は4.5～7.5質量%の範囲にあり、単量体（b）単位の含有量は0.3～3.2質量%の範囲にあり、単量体（c）単位の含有量は89.3～95.2質量%の範囲にあることが好ましい。

[0024] 単量体（c）単位は、メタクリル酸メチル（c1）単位、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル（c2）単位、及びメタクリル酸エステル（c2）単位以外のメタクリル酸エステル単位であって、炭素数3～10の炭化水素基を有するメタクリル酸エステル（c3）単位を含むことができる。単量体（c2）としてはメタクリル酸イソボルニルが好ましく、単量体（c3）としてはメタクリル酸t-ブチルが好ましい。

[0025] 本発明の実施形態による（メタ）アクリル樹脂組成物は、（メタ）アクリ

ル重合体（A）とオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）を含む。

[0026] この組成物は、（メタ）アクリル重合体（A）100質量部に対して、オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）を0.002～0.7質量部を含有することが好ましい。

[0027] オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）は、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）であることが好ましく、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）であることがより好ましい。エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）中のアクリル酸アルキル単位の含有量は、15～40質量%の範囲にあることが好ましい。

[0028] 本発明の実施形態による（メタ）アクリル樹脂シートは、上記の（メタ）アクリル重合体（A）又は（メタ）アクリル樹脂組成物を含む。

[0029] 本発明の実施形態による（メタ）アクリル樹脂積層体は、上記の（メタ）アクリル樹脂シートと、このシートの少なくとも片面に積層された機能層を含む。このシートの両面に機能層が積層されていてもよい。

[0030] 本発明の実施形態による複合シートは、熱可塑性樹脂基材と、熱可塑性樹脂基材の少なくとも一面に積層された上記の（メタ）アクリル樹脂積層体とを含む。この（メタ）アクリル樹脂積層体の（メタ）アクリル樹脂シートの面と、熱可塑性樹脂基材の面とが接するように積層される。この熱可塑性樹脂基材の一面に（メタ）アクリル樹脂積層体が積層され、他の面に機能層を積層することができる。熱可塑性樹脂基材の厚みは0.5mm～2mmの範囲にあることが好ましい。（メタ）アクリル樹脂シートの厚みは0.03mm～0.2mmの範囲にあることが好ましい。

[0031] （メタ）アクリル樹脂積層体及び複合シートにおける機能層は、反射防止機能、防眩機能、ハードコート機能、帯電防止機能及び汚れ防止機能から選ばれる少なくとも一つの機能を有する層であることが好ましい。

[0032] （メタ）アクリル樹脂積層体及び複合シートは、50℃及び相対湿度90%の環境下で24時間放置した後に23℃及び相対湿度50%の環境下で5

時間放置したときのたわみ比率が0.2%以下であり、JIS K5600-5-6に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90%以上であることが好ましい。

[0033] 本発明の実施形態による（メタ）アクリル樹脂シートの上に、反射防止機能層、防眩機能層、ハードコート機能層、帯電防止機能層、汚れ防止機能層等の機能層を設けた（メタ）アクリル樹脂積層体及びこれを含む複合シートは、屋内外で使用される画像表示部材や、携帯電話、タッチパネルディスプレイ、太陽電池保護板、携帯情報端末、ノートブック型パソコン等のディスプレイの前面板として好適である。

[0034] 以下、本発明の好適な実施形態についてさらに説明する。

[0035] <単量体（a）単位>

単量体（a）単位を構成する単量体（a）は、炭素数1～11の炭化水素基を有し、分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有するアクリル酸エステルである。

[0036] 単量体（a）の具体例としては、以下の単量体が挙げられる。

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸メンチル、アクリル酸フェンチル、アクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、アクリル酸シクロデシル、アクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル等のアクリル酸エステル。

[0037] <単量体（b）単位>

単量体（b）単位を構成する単量体（b）は、分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体である。

[0038] 単量体（b）の具体例としては、以下の単量体が挙げられる。

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,2-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン等の分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能重合性化合物；エチレン系不飽和ポリカルボン酸を含む少なくとも1種の多価カルボン酸と少なくとも1種のジオール類とから誘導された不飽和ポリエステルプレポリマー。

[0039] これらの中で、本発明の（メタ）アクリル樹脂シートの耐熱性の点で、アルカンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0040] 尚、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」から選ばれる少なくとも1種を意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」から選ばれる少なくとも1種を意味し、「（メタ）アクリロイルオキシ」は、「アクリロイルオキシ」及び「メタクリロイルオキシ」から選ばれる少なくとも1種を意味する。

[0041] <単量体（c）単位>

単量体（c）単位を構成する単量体（c）は、単量体（a）及び単量体（b）以外の（メタ）アクリル酸エステルである。

[0042] 単量体（c）としては、（メタ）アクリル重合体（A）の低吸水性を良好なものとする観点から、メタクリル酸メチル単位（単量体（c1）単位）、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する単量体（c2）単位及び炭素数3～10の炭化水素基を有する単量体（c3）単位を含有するものが挙げられる。

[0043] 単量体（c2）単位を構成する単量体（c2）の具体例としては、以下の

単量体が挙げられる。

[0044] メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸シクロデシル、メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェネチル等のメタクリル酸エステル。なかでも、吸水率が低く、耐熱性が高い理由から、メタクリル酸イソボルニルが好ましい。

[0045] 単量体 (c 3) 単位を構成する単量体 (c 3) の具体例としては、以下の単量体が挙げられる。

メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸n-ブチル等のメタクリル酸エステル。なかでも、吸水率が低く、耐熱性が高い理由から、メタクリル酸tert-ブチルが好ましい。

[0046] < (メタ) アクリル重合体 (A) >

本発明の実施形態による (メタ) アクリル重合体 (A) は、アクリル酸エステル (a) 単位 4.5 ~ 7.5 質量%、単量体 (b) 単位 0.3 ~ 3.2 質量% 及び (メタ) アクリル酸エステル (c) 単位 89.3 ~ 95.2 質量% を含有する共重合体である。

[0047] (メタ) アクリル重合体 (A) 中の単量体 (a) 単位の含有量を 4.5 質量% 以上とすることで、後述する機能層と (メタ) アクリル重合体 (A) との密着性を良好にできる。(メタ) アクリル重合体 (A) 中の単量体 (a) 単位の含有量を 7.5 質量% 以下とすることで、(メタ) アクリル重合体 (A) の耐熱性を良好にでき、(メタ) アクリル重合体 (A) の吸水性を低くすることができ、結果、(メタ) アクリル重合体 (A) を用いた (メタ) アクリル樹脂積層体及び複合シートのたわみ量を抑えることができる。単量体 (a) 単位の含有量の下限値は 4.6 質量% 以上が好ましく、5.0 質量%

以上がより好ましい。また、単量体（a）単位の含有量の上限値は7.1質量%以下が好ましく、7.0質量%以下がより好ましい。

[0048] （メタ）アクリル重合体（A）中の単量体（b）単位の含有量を0.3質量%以上とすることで、（メタ）アクリル重合体（A）の耐熱性を良好にでき、（メタ）アクリル重合体（A）の吸水性を低くすることができ、結果、（メタ）アクリル重合体（A）を用いた（メタ）アクリル樹脂積層体及び複合シートのたわみ量を抑えることができる。単量体（b）単位の含有量を3.2質量%以下とすることで、機能層と（メタ）アクリル重合体（A）との密着性を良好にできる。単量体（b）単位の含有量の下限値は0.4質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。また、単量体（b）単位の含有量の上限値は3.1質量%以下が好ましく、3.0質量%以下がより好ましい。

[0049] 単量体（a）、（b）及び（c）の単位の合計量を100質量%としたとき、単量体（c）単位の含有量は、単量体（a）単位と単量体（b）単位の合計含有量を除く残分の比率に相当する。単量体（a）単位の含有量が4.5～7.5質量%の範囲にあり、単量体（b）単位の含有量が0.3～3.2質量%の範囲にある場合、単量体（c）単位の含有量は89.3～95.2質量%の範囲に設定することができる。単量体（a）単位の含有量が4.6～7.1質量%の範囲にあり、単量体（b）単位の含有量が0.4～3.1質量%の範囲にある場合、単量体（c）単位の含有量は89.8～95.0質量%の範囲に設定することができる。単量体（a）単位の含有量が5.0～7.0質量%の範囲にあり、単量体（b）単位の含有量が0.5～3.0質量%の範囲にある場合、単量体（c）単位の含有量は90.0～94.5質量%の範囲に設定することができる。

[0050] （メタ）アクリル重合体（A）中の単量体（c）単位が、単量体（c1）単位、単量体（c2）単位及び単量体（c3）単位を含有する場合、（メタ）アクリル重合体（A）中の、単量体（c1）単位、単量体（c2）単位及び単量体（c3）単位の含有量としては、以下の量が好ましい。

- [0051] (メタ)アクリル重合体(A)中の単量体(c1)単位の含有量は、65～77質量%が好ましい。(メタ)アクリル重合体(A)中の単量体(c1)単位の含有量を65質量%以上とすることで(メタ)アクリル樹脂シートの透明性が良好となる傾向にあり、単量体(c1)単位の含有量を77質量%以下とすることで(メタ)アクリル重合体(A)の吸水性が抑制され、(メタ)アクリル樹脂シートの反りが抑制される傾向にある。単量体(c1)単位の含有量の下限値は67質量%以上がより好ましく、69質量%以上がさらに好ましい。また、単量体(c1)単位の含有量の上限値は75質量%以下がより好ましく、74質量%以下がさらに好ましい。
- [0052] (メタ)アクリル重合体(A)中の単量体(c2)単位の含有量は、10～20質量%が好ましい。(メタ)アクリル重合体(A)中の単量体(c2)単位の含有量を10質量%以上とすることで(メタ)アクリル重合体(A)の吸水性が抑制され、(メタ)アクリル樹脂シートの反りが抑制される傾向にあり、単量体(c2)単位の含有量を20質量%以下とすることで(メタ)アクリル重合体(A)の強度が良好となる傾向にある。単量体(c2)単位の含有量の下限値は11質量%以上がより好ましく、12質量%以上がさらに好ましい。また、単量体(c2)単位の含有量の上限値は19質量%以下がより好ましく、18質量%以下がさらに好ましい。
- [0053] (メタ)アクリル重合体(A)中の単量体(c3)単位の含有量は、3～7質量%が好ましい。(メタ)アクリル重合体(A)中の単量体(c3)単位の含有量を3質量%以上とすることで(メタ)アクリル重合体(A)の透明性が良好となる傾向にあり、単量体(c3)単位の含有量を7質量%以下とすることで(メタ)アクリル重合体(A)の強度が良好となる傾向にある。単量体(c3)単位の含有量の下限値は4質量%以上がより好ましい。また、単量体(c3)単位の含有量の上限値は6質量%以下がより好ましい。
- [0054] (メタ)アクリル重合体(A)の形態としては、例えば、粉体及びペレットが挙げられる。
- [0055] (メタ)アクリル重合体(A)の製造方法としては、例えば、塊状重合法

、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられる。これらの中で、（メタ）アクリル重合体（A）の製造コスト、溶剤使用等による環境負荷及び生産性の観点で、塊状重合が好ましい。

[0056] （メタ）アクリル重合体（A）の粉体の製造方法としては、例えば、特開2006-193647号公報に記載の方法のように、分散安定剤を用いて水中に分散させた単量体混合物を重合させ、次いで洗浄脱水処理の後に真空乾燥して粉体を得る方法が挙げられる。また、（メタ）アクリル重合体（A）のペレットの製造方法としては、例えば、上記の方法で得られた粉体を押出しすることによってペレットを得る方法、及び特開2000-26507号公報に記載の方法のように、単量体混合物を反応器内で塊状重合させ、未反応の単量体を分離除去しながら押出しすることによってペレットを得る方法が挙げられる。

[0057] 重合形式としては、ラジカル重合、アニオン重合等公知の形式を用いることができる。

[0058] 以下に、ラジカル重合の場合の条件について説明する。

[0059] ラジカル重合開始剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。

2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系重合開始剤；ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエートtert-ヘキシルパーオキシピバレート等の有機過酸化物系重合開始剤。

[0060] これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0061] ラジカル重合開始剤の添加量は、（メタ）アクリル重合体（A）を得るための原料単量体の総量100質量部に対し、0.01～1質量部が好ましい。

[0062] 重合温度は40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。また、重合温度は180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。

[0063] 重合時間は、重合の進行に応じて適宜決定される。

[0064] 重合の際には、必要に応じて、連鎖移動剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、難燃剤、染料、顔料、離型剤等の各種の添加剤を添加することができる。

[0065] 連鎖移動剤の添加量は、(メタ)アクリル重合体(A) 100質量部に対して0.001~0.015質量部が好ましい。連鎖移動剤の添加量が0.001質量部以上で、JIS K 7191-1のエッジワイス法に準じて測定した際の(メタ)アクリル重合体(A)の荷重たわみ温度が103℃以下となる傾向にあり、機能層と(メタ)アクリル重合体(A)との密着性が良好となる傾向にある。また、連鎖移動剤の添加量が0.015質量部以下で、(メタ)アクリル重合体(A)の耐熱性が良好となる傾向にある。

[0066] 連鎖移動剤としては、例えば、テルピノレン、 α -メチルスチレンダイマー、n-ドデシルメルカプタン、1,2-エタンジチオール、1,10-ジメチルカプトデカン等の末端に-SH基を有する化合物；トリエチレングリコールジメルカプタン、1,4-ジメルカプト-2,3-ブタンジオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール等の多価アルコールの-OH基を-SH基で2個以上置換した構造の化合物；チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリセロール、チオグリコール等の分子内に1個の-SH基と、-OH基及びCOOH基の少なくとも1個を有する化合物；エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(β -チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β -チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)等のチオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸等と多価アルコールとのエステル化合物；並びに1,5-ジメルカプト-3-チアペンタンが挙げられる。

[0067] <(メタ)アクリル樹脂組成物>

本発明の実施形態による(メタ)アクリル樹脂組成物は、(メタ)アクリ

ル重合体（A）とオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）（以下、適宜「共重合体（B）」という）を含有するものである。

[0068] 共重合体（B）は、オレフィン単位と（メタ）アクリル酸アルキル単位を含む共重合体である。

[0069] 共重合体（B）を構成するオレフィン単位の原料となるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソプレン及びブタジエンが挙げられる。このオレフィン単位は、一種のオレフィン単位であってもよいし、二種以上のオレフィン単位であってもよい。

[0070] また共重合体（B）を構成する（メタ）アクリル酸アルキル単位の原料となる（メタ）アクリル酸アルキルとしては、以下の単量体が挙げられる。（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ノルボルニルメチル、（メタ）アクリル酸メンチル、（メタ）アクリル酸フェンチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロデシル、（メタ）アクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸トリメチルシクロヘキシル等。

[0071] （メタ）アクリル樹脂組成物を用いて形成する（メタ）アクリル樹脂シート of 透明性及び耐衝撃性の観点から、共重合体（B）としては、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が好ましく、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）がより好ましく、エチレンーアクリル酸メチル共重合体が更に好ましい。また、これらの共重合体は無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物単量体との共重合体（酸無水物単量体由来

の単位をさらに含む共重合体)であっても良い。また、これらの共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

[0072] 共重合体(B)中の(メタ)アクリル酸アルキル単位の含有量は、共重合体(B)の単量体混合物に対する溶解性、形成する(メタ)アクリル樹脂シート又は(メタ)アクリル樹脂積層体の透明性の観点から15質量%以上が好ましい。また、この含有量は、(メタ)アクリル樹脂シート又は(メタ)アクリル樹脂積層体の透明性及び耐衝撃性の観点から40質量%以下が好ましい。特に、共重合体(B)としてエチレン-アクリル酸アルキル共重合体(B-2)を使用する場合、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体中にアクリル酸アルキル単位は15~40質量%含まれていることが好ましい。アクリル酸アルキル単位が15質量%以上含まれている場合、共重合体(B)は単量体混合物に対する溶解性が良好であり、(メタ)アクリル樹脂シート又は(メタ)アクリル樹脂積層体の透明性が良好となる傾向にある。また、アクリル酸アルキル単位が40質量%以下含まれている場合、(メタ)アクリル樹脂シート又は(メタ)アクリル樹脂積層体の透明性及び耐衝撃性が良好となる傾向にある。

[0073] (メタ)アクリル樹脂シート中の共重合体(B)の含有量、及び(メタ)アクリル樹脂シートを形成する(メタ)アクリル樹脂組成物中の共重合体(B)の含有量は、特に(メタ)アクリル樹脂シート又はこれを含む(メタ)アクリル樹脂積層体をディスプレイ等の保護板又は前面板として用いる場合、(メタ)アクリル重合体(A)100質量部に対して0.002~0.7質量部が好ましく、0.005~0.5質量部がより好ましく、0.01~0.5質量部がさらに好ましく、0.01~0.1質量部が特に好ましい。共重合体(B)の含有量が0.002質量部以上で、(メタ)アクリル樹脂シート又はこれを含む(メタ)アクリル樹脂積層体の耐衝撃性をより良好にでき、0.7質量部以下で、(メタ)アクリル樹脂シート又はこれを含む(メタ)アクリル樹脂積層体の透明性をより良好にできる。また、導光板用途では、共重合体(B)の含有量は、0.005質量部以下が好ましい。

[0074] 本発明の実施形態においては、目的に応じて（メタ）アクリル重合体（A）中に下記式（1）で示される化合物（C）を含有することができる。

[0075] [化1]



[0076] （式（1）中、 R_1 は炭素数4～8のアルキル基、フェニル基又は置換基を有するフェニル基、 X はリンを示す）

[0077] 化合物（C）としては、例えば、トリフェニルフォスフィン、トリ n -オクチルフォスフィン、トリ n -ブチルフォスフィン、トリ（1，3，5-トリメチルフェニル）フォスフィン及びトリ（1，3，5-トリメトキシフェニル）フォスフィンが挙げられる。フェニル基の置換基としては、炭素数1～5のアルキル基又はアルコキシ基が挙げられる。

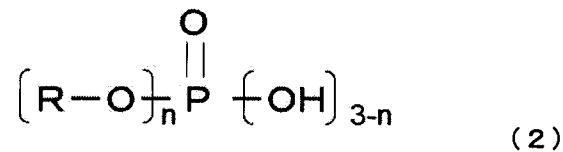
[0078] （メタ）アクリル樹脂シート中の化合物（C）の含有量は、（メタ）アクリル重合体（A）100質量部に対して0.01～0.05質量部が好ましい。化合物（C）の含有量が0.01質量部以上で、（メタ）アクリル樹脂シート又は（メタ）アクリル樹脂積層体と機能層の密着性が良好となる傾向にあり、また0.05質量部以下で、（メタ）アクリル樹脂シート又は（メタ）アクリル樹脂積層体の耐光性が良好となる傾向にある。

[0079] 本発明の実施形態においては、目的に応じて（メタ）アクリル重合体（A）に鋳型から剥離するための離型剤（D）を含有することができる。離型剤（D）としては例えば、有機塩などが挙げられ、鋳型の汚染が少ない観点からジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（AOT）（d-1）が好ましい。

[0080] また、離型剤（D）としては、下記式（2）で示されるリン酸エステル化合物（d-2）を含有することができる。

[0081]

[化2]



[0082] (式(2)中、 n は1～3の整数、 R は炭素数が1～4のアルキル基を示す)

[0083] リン酸エステル化合物(d-2)の中でも、式(2)中の炭素数が4又は2であるリン酸エステル化合物が(メタ)アクリル樹脂シートの鋳型からの剥離が良好となる点において好ましい。

[0084] (メタ)アクリル樹脂シート中の離型剤(D)の含有量は(メタ)アクリル重合体(A)100質量部に対して0.005～1.0質量部が好ましく、0.02～0.5質量部がより好ましく、0.04～0.3質量部が更に好ましい。離型剤(D)の含有量が0.005質量部以上で(メタ)アクリル樹脂シートの鋳型からの剥離性が良好となる傾向にあり、また1.0質量部以下で鋳型の汚染が抑制され外観に優れた(メタ)アクリル樹脂シートを得ることができる傾向にある。

[0085] <(メタ)アクリル樹脂シート>

本発明の実施形態による(メタ)アクリル樹脂シートは、(メタ)アクリル重合体(A)又は(メタ)アクリル樹脂組成物から得られるシートである。

[0086] (メタ)アクリル樹脂シートの厚みは、0.2mm～15mmであることが好ましい。

[0087] (メタ)アクリル樹脂シートの製造方法としては、例えば、注型重合法、押出成形法及び射出成形法が挙げられる。これらの中で、透明な樹脂シートが得られることから、特に光学用途等の透明性が要求される用途においては、注型重合法が好ましい。

- [0088] 注型重合法は、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用い、この鋳型内に（メタ）アクリル樹脂シートを得るための重合性原料を注入して重合させてシートを形成させ、得られたシートを鋳型から剥離する方法である。
- [0089] 注型重合用の鋳型は特に限定されず、通常使用されている鋳型を用いることができる。板状の樹脂成形物を得るための鋳型としては、例えば、セルキャスト用の鋳型と連続キャスト用の鋳型が挙げられる。
- [0090] セルキャスト用の鋳型としては、例えば、無機ガラス板、クロムメッキ金属板、ステンレス鋼板等の2枚の板状体を所定間隔で対向配置し、その縁部にガスケットを配置して、板状体とガスケットにより密封空間を形成させたものが挙げられる。
- [0091] 連続キャスト用の鋳型としては、例えば、同一方向へ同一速度で走行する一对のエンドレスベルトの相対する面と、その両側辺部においてエンドレスベルトと同一速度で走行するガスケットとにより密封空間を形成させたものが挙げられる。
- [0092] 鋳型内に注入される重合性原料としては、例えば、以下の原料組成物（1）、原料組成物（2）又は原料組成物（3）が挙げられる。尚、原料組成物（1）、原料組成物（2）又は原料組成物（3）には、共重合体（B）や化合物（C）や離型剤（D）を添加することができる。
- [0093] 原料組成物（1）：単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）を有する単量体混合物（1）を含む組成物、
原料組成物（2）：単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）を有する単量体混合物（1）の一部を重合して得られたシラップ（1）を含む組成物、
原料組成物（3）：単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）を有する第1の単量体混合物（2）を重合させて得られた重合物を、単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）を有する第2の単量体混合物（2'）に溶解させて得られたシラップ（2）を含む組成物、

ここで、第1の単量体混合物(2)と第2の単量体混合物(2')は同じ組成でも異なる組成でもよく、得られる(メタ)アクリル重合体(A)の組成が所定の組成となればよい。

[0094] 上記のシラップ(1)及びシラップ(2)は単量体に重合体が溶解した粘性液体である。

[0095] シラップ(1)又はシラップ(2)中の重合体の含有量は5～45質量%が好ましい。シラップ中の重合体の含有量が5質量%以上であると、注型重合時の重合時間が短縮できる傾向にあり、(メタ)アクリル樹脂シートに外観欠陥が生じにくくなる傾向にある。また、シラップ中の重合体の含有量が45質量%以下であると、シラップの粘度が適度で、シラップの取扱い性が良好となる傾向にある。シラップの重合時間を短縮し、得られる(メタ)アクリル樹脂シートに外観欠陥を生じ難くするためには、シラップの重合率はなるべく高い方がよい。逆に、シラップの取扱い性や添加剤の分散性を考慮すると、シラップの重合率はなるべく低い方がよい。これらの観点から、シラップ中の重合体の含有量は、5～45質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

[0096] 前記のシラップ中の重合体の含有量を5～45質量%の範囲内に調整する方法としては、例えば、冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器内に、前記の単量体混合物(1)又は単量体混合物(2)を含有する組成物を所定量計量して投入し、攪拌しながら加熱し、重合開始剤を加え、所定の温度に維持して重合を進行させた後、冷却する方法が挙げられる。

[0097] 得られたシラップ中には、必要に応じて着色や自然硬化を避けるために、重合禁止剤を添加することができる。

[0098] 重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及び2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

[0099] 注型重合の重合反応形式としては、例えば、ラジカル重合及びアニオン重

合が挙げられる。これらの中で、原料の汎用性や、製造条件の管理が容易なこと、汎用的な設備で簡便に製造できる点から、ラジカル重合が好ましい。

[0100] ラジカル重合を採用する場合、重合性原料中には、(メタ)アクリル重合体(A)を得る場合と同様のラジカル重合開始剤や各種添加剤を添加することができる。ラジカル重合開始剤の添加量は、単量体の総量100質量部に対し、0.01～1質量部が好ましい。

[0101] 重合性原料の重合温度は40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。また、重合性原料の重合温度は180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。重合時間は、重合硬化の進行に応じて適宜決定される。

[0102] 本発明の実施形態による(メタ)アクリル樹脂シートを注型重合法で製造する場合、重合性原料としては、(メタ)アクリル樹脂シートの耐衝撃性及び透明性の観点からは、原料組成物(1)及び(2)が好ましく、原料組成物(1)がより好ましい。また、(メタ)アクリル樹脂シートの生産性の観点からは、原料組成物(1)及び(2)が好ましく、原料組成物(2)がより好ましい。

[0103] <(メタ)アクリル樹脂積層体>

本発明の実施形態による(メタ)アクリル樹脂積層体は、(メタ)アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に後述する機能層が積層された積層体である。

[0104] (メタ)アクリル樹脂積層体はたわみ比率が0.2%以下であることが好ましい。たわみ比率が0.2%以下であると、(メタ)アクリル樹脂積層体が画像表示側へ接触せずに干渉模様等の外観欠陥を抑制できる傾向にある。

[0105] 本発明において、たわみ比率は、たわみ試験(50℃及び相対湿度90%の高温多湿環境下で24時間放置した後、23℃及び相対湿度50%の通常環境下で5時間放置)後に、図1に示すように、シート試験片端部(固定された試験片の四辺の端部)に対するシート試験片中央部の鉛直方向の変位量(たわみ量:a)を求め、下式により得られる値(たわみ試験前のシート試験片の長辺(b)に対するたわみ量(a)の比率)をいう。

[0106] たわみ比率 (%) = たわみ量 (a) ÷ 試験片の長辺 (b) × 100

(メタ) アクリル樹脂積層体の (メタ) アクリル樹脂シートと機能層とは、JIS K 5600-5-6 に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90%以上となる密着性を有していることが好ましい。機能層の残存率が90%以上であると、画像表示装置の保護板として使用している際に、膜剥離に伴う画像の視認性悪化等の問題を抑制できる傾向にある。

[0107] (メタ) アクリル樹脂積層体は、JIS K 7136に基づくヘーズが0.5%以下で、落球試験においてJIS K 7211に基づく50%衝撃破壊高さが300mm以上のものが好ましい。

[0108] <機能層>

機能層としては、耐擦傷性（ハードコート機能）、反射防止性、防眩性、防汚性（汚れ防止機能）、帯電防止性、飛散防止性、粘着性、接着性、軟質性等の各種機能を少なくとも一つ有する層が挙げられる。機能層としては、特に、反射防止機能、防眩機能、ハードコート機能、帯電防止機能及び汚れ防止機能から選ばれる少なくとも一つの機能を有する層であることが好ましい。また、機能層は、必要に応じて単層又は2層以上の多層とすることができる。2層以上の多層とする場合は、2種以上の機能を有する機能層を得ることができる。

[0109] 機能層は、例えば、硬化性組成物の硬化物の層とすることができる。このような硬化物の層は、ハードコート機能を有し、耐擦傷性を高めることができる。

[0110] 硬化性組成物としては、例えば、熱硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化性組成物が挙げられる。

[0111] 熱硬化性組成物としては、例えば、ビニル単量体等のラジカル重合性組成物及びアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等の縮重合型硬化性組成物が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

[0112] 活性エネルギー線硬化性組成物を使用する場合の活性エネルギー線として

は、例えば、電子線、放射線及び紫外線が挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物は、1種を単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

[0113] 硬化性組成物としては、(メタ)アクリル樹脂積層体の生産性や物性の観点から、紫外線硬化性組成物が好ましい。紫外線硬化性組成物としては、例えば、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物及び光開始剤(紫外線重合開始剤)を含有する組成物が挙げられる。

[0114] 分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、単量体(b)と同様の単量体及び以下の化合物が挙げられる。

1モルの多価アルコールと2モル以上の(メタ)アクリル酸又はその誘導体とから得られるエステル化物、及び多価アルコールと多価カルボン酸又はその無水物と(メタ)アクリル酸又はその誘導体とから得られるエステル化物。

[0115] 1モルの多価アルコールと2モル以上の(メタ)アクリル酸又はその誘導体とから得られるエステル化物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート等の3官能以上のポリオールのパリ(メタ)アクリレート。

[0116] 多価アルコールと、多価カルボン酸又はその無水物と、(メタ)アクリル酸又はその誘導体との組み合わせとしては、例えば、以下の組み合わせが挙

げられる。

マロン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、及び無水マレイン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸。

[0117] 分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物のその他の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

ジイソシアネート（例えば、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、及びトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等）の3量化により得られるポリイソシアネート1モル当たり、活性水素を有するアクリル系モノマー（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、1,2,3-プロパントリオール-1,3-ジ（メタ）アクリレート、及び3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）3モル以上を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のジ（メタ）アクリレート又はトリ（メタ）アクリレート等のポリ〔（メタ）アクリロイルオキシエチレン〕イソシアヌレート；エポキシポリ（メタ）アクリレート；並びに、ウレタンポリ（メタ）アクリレート。

[0118] 紫外線硬化性組成物に用いられる光開始剤の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；及び、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフ

インオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、ベンゾイルジエトキシフォスフィンオキサイド等のリン化合物。

[0119] 機能層の厚さは、例えば機能層がハードコート層の場合、（メタ）アクリル樹脂積層体の表面硬度と外観の点から、好ましくは１～１００μm、より好ましくは１～３０μmである。

[0120] （メタ）アクリル樹脂シートの表面上に硬化性組成物を塗布する方法としては、例えば、流延法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バキュームスロットダイコート法、ローラーコート法、バーコート法、噴霧コート法、エアナイフコート法、スピコート法、フローコート法、カーテンコート法、フィルムカバー法（例えばUVラミネート転写法）及びディッピング法が挙げられる。これらの中で、フィルムカバー法が、得られる塗膜の異物欠陥が少なく表面平滑性が良好である点で、好ましい。

[0121] フィルムカバー法により、硬化性組成物を塗布して（メタ）アクリル樹脂積層体を得る方法としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂シートに、硬化性組成物を介して、カバーフィルムを貼り合わせてフィルムラミネート物を形成する工程（硬化前積層体の形成工程）、硬化性組成物を硬化させて機能層とする工程（硬化後積層体の形成工程）、カバーフィルムを剥がして（メタ）アクリル樹脂積層体を得る工程を有する製造方法が挙げられる。硬化前積層体の形成工程においては、例えば、（メタ）アクリル樹脂シートの片面に硬化性組成物を塗布し、その塗布面にカバーフィルムを貼り合わせてフィルムラミネート物を形成することができる。また、カバーフィルム表面に剥離可能な機能層を予め形成しておき、この機能層つきカバーフィルムと（メタ）アクリル樹脂シートと貼り合わせ、次いでカバーフィルムを剥がすことにより、（メタ）アクリル樹脂シート側へ機能層を転写して、（メタ）アクリル樹脂積層体を得ることができる。このような方法により、様々な機能を有する（メタ）アクリル樹脂積層体の製造が可能である。

[0122] カバーフィルムとしては、活性エネルギー線透過性フィルムが用いられ、

公知のフィルムを利用することができる。また、機能層に対して剥離性を有するフィルムであれば好適であるが、剥離性が不十分であれば、カバーフィルムの表面に剥離層を設けてもよい。

[0123] 活性エネルギー線透過性フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等の合成樹脂フィルム；セルロースアセテートフィルム等のセルロース系フィルム；セロハン紙、グラシン紙、洋紙、和紙等の紙のフィルム状物、これらのフィルムの2種以上を含む複合フィルム状物や複合シート状物が挙げられる。また、これらのフィルムや複合フィルム状物に剥離層を設けたものが挙げられる。

[0124] 活性エネルギー線透過性フィルムの厚さは、4～500 μm が好ましい。活性エネルギー線透過性フィルムの厚さを4～500 μm とすることで、しわや亀裂等のない転写フィルムを得ることができる傾向にある。活性エネルギー線透過性フィルムの厚さの下限値は4 μm 以上が好ましく、12 μm 以上がより好ましく、30 μm 以上が更に好ましい。また、活性エネルギー線透過性フィルムの厚さの上限値は500 μm 以下が好ましく、150 μm 以下がより好ましく、120 μm 以下が更に好ましい。

[0125] 剥離層を形成するための剥離剤は、公知のポリマー、ワックス等の剥離剤を適宜選択使用できる。

[0126] 剥離層の形成方法としては、例えばパラフィンワックス；アクリル系、ウレタン系、シリコン系、メラミン系、尿素系、尿素-メラミン系、セルロース系、ベンゾグアナミン系等の樹脂；及び界面活性剤の少なくとも1種を有機溶剤又は水に溶解させた塗料をグラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等の通常の印刷法でカバーフィルム上に塗布、乾燥（熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂等の硬化性塗膜の場合には硬化）させて形成する方法が挙げられる。

[0127] 剥離層の厚さとしては、0.1～3 μm 程度が好ましい。剥離層が薄すぎ

る場合、剥離しにくい傾向があり、逆に剥離層が厚すぎる場合、剥離しやすくなり過ぎて転写前にカバーフィルム上の各層の脱離が起こりやすくなる傾向にある。

[0128] (反射防止層)

機能層として反射防止機能を有する反射防止層を積層する場合、反射防止層は、(メタ)アクリル樹脂積層体表面の反射光を入射光の20%以下、好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下に抑える機能を有する層であれば、どのような材料から構成されていてもよい。このような機能を付与するためには、例えば、2以上の異なる屈折率を有する膜の積層構造とする方法が挙げられる。

[0129] 反射防止層を2種の異なる屈折率を有する膜の積層構造とする場合には、各膜の屈折率は、例えば、空気に面する最表面の屈折率が1.3~1.5程度の低屈折率層と、(メタ)アクリル樹脂シート側に存在する屈折率が1.6~2.0の高屈折率層との積層構造が好ましい。この範囲であれば、入射光の反射光を十分抑制できる傾向にある。

[0130] 低屈折率層及び高屈折率層の膜厚は特に限定されないが、それぞれ50nm以上が好ましく、70nm以上がより好ましい。また200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましい。膜厚がこの範囲であれば、視認される波長の反射光を十分抑制できる傾向にある。

[0131] 低屈折率層としては、屈折率が1.3~1.5程度のものが好ましい。低屈折率層としては、例えば、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等の縮合重合型硬化性化合物からなるシロキサン結合主体の層が挙げられ、その具体例としては、シロキサン系樹脂のシロキサン結合の一部が水素原子、水酸基、不飽和基、アルコシル基で置換された化合物から形成されたものが挙げられる。

[0132] 低屈折率層を形成する成分としては、例えば、電子線、放射線、紫外線等の活性エネルギー線硬化性組成物及び熱硬化性組成物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、複数の硬化性を有する化合物を組み合

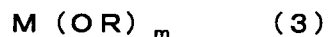
わせて用いてもよい。

[0133] 低屈折率層を形成する成分中にはコロイダルシリカを添加することが、さらなる低屈折率化を達成する観点で好ましい。コロイダルシリカは、多孔質シリカ及び非多孔質シリカから選ばれる少なくとも1種の微粒子を分散媒に分散させてコロイド溶液としたものである。ここで、多孔質シリカは粒子内が多孔性又は中空であり、内部に空気を含有した低密度のシリカである。多孔質シリカの屈折率は1.20～1.40であり、通常のシリカの屈折率1.45～1.47に比較して低い。従って、本発明の実施形態において低屈折率層の屈折率を低下させるためには、コロイダルシリカとして多孔質シリカを使用することがより好ましい。また、本発明の実施形態においては、必要に応じて、表面がシランカップリング剤処理されたコロイダルシリカを用いることができる。

[0134] 高屈折率層としては、屈折率が1.6～2.0程度のものが好ましい。高屈折率層としては、例えば、金属アルコキシドを加水分解した後に縮合させて得られる金属酸化物膜が挙げられる。

[0135] 金属アルコキシドとしては、下式(3)で示されるものが挙げられる。

[0136] [化3]



[0137] (式(3)中、Mは金属を表し、Rは炭素数1～5の炭化水素基を表し、mは金属Mの原子価(3又は4)を表す。)

[0138] 金属Mとしては、高屈折率層の屈折率の点で、チタン、アルミニウム、ジルコニウム及びスズが好ましく、チタンがより好ましい。

[0139] 金属アルコキシドの具体例としては、チタンメトキサイド、チタンエトキサイド、チタンn-プロポキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタンn

ーブトキサイド、チタンイソブトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウム t -ブトキサイド、スズ t -ブトキサイド、ジルコニウムエトキサイド、ジルコニウム n -プロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド及びジルコニウム n -ブトキサイドが挙げられる。

[0140] 本発明の実施形態においては、上記の金属酸化物膜のさらなる高屈折率化を達成する観点から、上記の金属酸化物膜中に、高屈折率の金属酸化物である ZrO_2 、 TiO_2 、 NbO 、 ITO 、 ATO 、 SbO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 及び ZnO から選ばれる少なくとも1種の微粒子を分散させたものが好ましい。

[0141] 本発明の実施形態においては、高屈折率層として、上記の金属酸化物膜以外に、例えば、ハードコート層を形成するための紫外線硬化性組成物中に高屈折率の金属酸化物微粒子を分散させたものを硬化したものを使用することができる。この場合、高屈折率の金属酸化物微粒子は、表面処理されたものを用いても良い。

[0142] 反射防止層の形成方法としては、例えば、流延法、ローラーコート法、バーコート法、噴霧コート法、エアーナイフコート法、スピンコート法、フローコート法、カーテンコート法、フィルムカバー法及びディッピング法が挙げられる。

[0143] 本発明の実施形態においては、反射防止層の（メタ）アクリル樹脂シート側に接着層及びハードコート層の少なくとも一層を形成することが好ましい。接着層を形成することにより、反射防止層と（メタ）アクリル樹脂シートとの密着性が良好となり、ハードコート層を形成することにより、反射防止層の表面硬度が良好となる。

[0144] （防眩層）

機能層として防眩機能を有する防眩層を積層する場合、防眩層の表面に微細凹凸を形成する方法及び防眩層中に光拡散性微粒子を添加して内部散乱により外光を乱反射させる方法の少なくとも1つの方法により外光の映りこみを

抑制することができる。防眩層を有する機能層の形成方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0145] まず、微細凹凸形状を有する活性エネルギー線透過性フィルムに前述のハードコート層を形成する紫外線硬化性組成物を塗布した後に硬化させ、ハードコート層が形成されたフィルムを得る。その後、このフィルムを、（メタ）アクリル樹脂シートの表面に上記のハードコート層の面が接するように積層した後、活性エネルギー線透過性フィルムを剥離することにより、（メタ）アクリル樹脂シートの表面に微細凹凸形状の表面を有する防眩層が積層された積層体を得ることができる。（メタ）アクリル樹脂シートの表面にハードコート層を積層する場合、必要に応じて接着剤を使用することができる。また、活性エネルギー線透過性フィルムとハードコート層の微細凹凸面との離型性を良好とするために、必要に応じてハードコート層中に離型剤を添加することができる。

[0146] 活性エネルギー線透過性フィルムの表面に微細凹凸形状を形成する方法としては、例えば、活性エネルギー線透過性フィルムの表面自体に凹凸形状を形成する方法、及び平滑な活性エネルギー線透過性フィルム表面にコーティング法により凹凸形状を付与する方法が挙げられる。

[0147] 活性エネルギー線透過性フィルムの表面自体に凹凸形状を形成する方法としては、例えば、活性エネルギー線透過性フィルム形成用の樹脂中に粒子を練りこむ方法、活性エネルギー線透過性フィルム形成用の樹脂をガラス転移温度以上に加熱した状態で、微細凹凸表面に有する型を用いて型表面の微細凹凸形状を転写させる方法が挙げられる。

[0148] 平滑な活性エネルギー線透過性フィルム表面にコーティング法により凹凸形状を付与する方法としては、例えば、アンチグレアコーティング剤を塗布する方法、及び硬化性組成物を活性エネルギー線透過性フィルムと微細凹凸表面を有する型の間に流し込んで硬化させた後に型から剥離する方法（2P法）が挙げられる。

[0149] 微細凹凸表面を有する型の作製方法としては、例えば、サンドブラスト法

、ケミカルエッチング法、リソグラフィー法等の方法で微細凹凸形状を形成させる方法が挙げられる。型の形状は、生産性が良好である観点から、ロール形状が好ましい。

[0150] (汚れ防止層)

機能層として汚れ防止機能を有する汚れ防止層を積層する場合、汚れ防止層が有する機能は、撥水性又は撥油性でもよく、親水性又は親油性でもよいが、汚れを除去し易い観点から撥水性又は撥油性を有することが好ましい。

[0151] 撥水性又は撥油性を有する汚れ防止層を形成するための原料としては、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、フッ素原子を有する(メタ)アクリレート及び紫外線重合開始剤を含む紫外線硬化性組成物を用いることが生産性の観点から好ましい。

[0152] 分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、前述の2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物を用いることができる。また、紫外線重合開始剤としては、前述の紫外線重合開始剤を用いることができる。

[0153] フッ素原子を有する(メタ)アクリレートは撥水層の撥水・撥油性能(防汚性)を発現するために必須な成分である。

[0154] フッ素原子を有する(メタ)アクリレートとしては、公知のフッ素原子を有する(メタ)アクリレートを使用することができる。フッ素原子を有する(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、ヘプタデカンフルオロデシルアクリレートである大阪有機化学工業(株)製「ビスコート17F」(商品名)、パーフルオロオクチルエチルアクリレートである共栄社化学(株)製「ライトアクリレートFA-108」(商品名)、1,10-ビス(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロデカンである共栄社化学(株)製「16-FDA」(商品名)が挙げられる。

[0155] また、フッ素原子を有する(メタ)アクリレートとして、汚れ防止層の撥水・撥油性能を良好とする点で、パーフルオロポリエーテル基を有する(メ

タ) アクリレートが好ましい。パーフルオロポリエーテル基を有する(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、ダイキン工業(株)製「オプツールDAC」(商品名)、DIC(株)製「EXP RS-503」及び「EXP RS-751-k」が挙げられる。

[0156] フッ素原子を有する(メタ)アクリレートは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0157] フッ素原子を有する(メタ)アクリレートの添加量は、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物100質量部に対して0.1~2質量部が好ましい。フッ素原子を有する(メタ)アクリレートの添加量が0.1質量部以上で、汚れ防止層の撥水・撥油性能を十分とすることができる傾向にある。また、フッ素原子を有する(メタ)アクリレートの添加量が2質量部以下で、汚れ防止層の硬化性及び透明性を良好とすることができる傾向にある。

[0158] 紫外線重合開始剤の添加量としては、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物100質量部に対して0.1~10質量部が好ましい。

[0159] 汚れ防止層の膜厚は0.1 μ m以上が好ましく、1 μ m以上がより好ましい。また、汚れ防止層の膜厚は15 μ m以下が好ましく、10 μ m以下がより好ましい。膜厚が上記の範囲において、十分な表面硬度、透明性を有する汚れ防止層が得られ、汚れ防止層によるフィルムの反りも少なく、外観も良好である傾向にある。

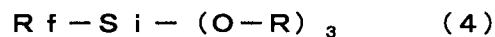
[0160] 上述の紫外線硬化性組成物中のフッ素原子を有する(メタ)アクリレートは表面張力が低いために、比較的表面張力の高い活性エネルギー線透過性フィルムよりも表面張力の低い大気界面に集まりやすい傾向にある。従って、汚れ防止層を(メタ)アクリル樹脂シートの表面に転写法により積層した場合、フッ素原子を有する(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル樹脂シート(A)側により多く存在する(以下、「配向する」という。)ため、得られた樹脂積層体表層の汚れ防止層の撥水・撥油性能が不十分になる傾向に

ある。このような傾向を防ぎ、活性エネルギー線透過性フィルム側にフッ素原子を有する（メタ）アクリレートを配向させるためには、活性エネルギー線透過性フィルム上にフッ素原子を有する被膜を形成し、その上に、汚れ防止層を形成することが好ましい。

[0161] フッ素原子を有する被膜は、公知の含フッ素化合物及び有機溶剤を含有するフッ素含有コーティング剤をフィルム上に塗工し、次いで有機溶剤を揮発させて得ることができる。

[0162] 含フッ素化合物としては、下式（４）で示される含フッ素化合物が、表面張力の低い被膜を形成できる点で、好ましい。

[0163] [化4]



[0164] （式（４）中、Rfはフッ素原子を有する有機官能基、Rは炭素数が１～３のアルキル基を表す。）

[0165] 上記のフッ素含有コーティング剤中に含有する含フッ素化合物は、フィルム表面上に表面張力が低く、撥水・撥油性能の高い後述の被膜を形成するための成分である。

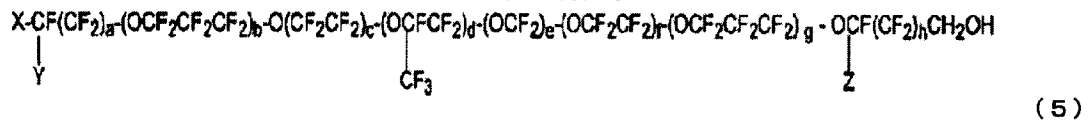
[0166] 撥油性能の点及びフィルムとの密着性の点で、Rfはパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基であることが好ましい。

[0167] パーフルオロアルキル基の炭素数は２～１６の範囲にあることが好ましい。

[0168] パーフルオロポリエーテル基の好ましい構造としては、下式（５）に示される化合物由来の基（式（５）の末端OH基からHがとれた残基）が挙げられる。

[0169]

[化5]



[0170] (式中、Xはフッ素原子、Y及びZはそれぞれ独立にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、a～hはそれぞれ独立した整数であり、aは1～16の整数、cは0～5の整数、b、d、e、f及びgは0～200の整数、並びにhは0～16の整数である。)

[0171] 式(5)において、a～hの数値が大きすぎなければ分子量が大きくなり過ぎず、溶解性が良好となる傾向がある。一方、a～hの数値が小さすぎなければ撥水性及び撥油性が良好となる傾向がある。

[0172] 含フッ素化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0173] 含フッ素化合物は、撥水・撥油性能の高い被膜を得る点で、フッ素含有コーティング剤中に0.02～0.2質量%含有されることが好ましい。

[0174] フッ素含有コーティング剤中に含有される有機溶剤としては、含フッ素化合物との相溶性に優れたものを使用することができる。また、フッ素含有コーティング剤中に含有される有機溶剤は、フッ素含有コーティング剤の粘度、乾燥速度及び被膜の膜厚をコントロールするために使用される。

[0175] フッ素原子を有する被膜の膜厚は2nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましい。またフッ素原子を有する被膜の膜厚は20nm以下が好ましく、15nm以下がより好ましい。膜厚が上記の範囲において、外観が良好であり、また、汚れ防止層の形成に効果的な被膜を得ることができる傾向にある。

[0176] 前記有機溶剤としては炭化水素系溶剤等の非フッ素溶剤及び含フッ素溶剤が挙げられるが、含フッ素化合物との相溶性に優れる点で、含フッ素溶剤が

好ましい。

- [0177] 非フッ素溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられる。
- [0178] 含フッ素溶剤としては、例えば、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル及びジトリフルオロメチルベンゼンが挙げられる。
- [0179] フッ素含有コーティング剤中に含有される有機溶剤は、1種を単独で又は2種以上を併せて使用することができる。
- [0180] フッ素含有コーティング剤の作製方法は、含フッ素化合物及び有機溶剤の必要量を混合して濃度や粘度を適宜調整する方法、並びに含フッ素化合物及び有機溶剤が既に混合された状態の市販品を使用し、必要に応じて有機溶剤を追加する方法のいずれでもよい。
- [0181] フッ素含有コーティング剤の市販品としては、例えば、(株)フロロテクノロジー製「フロロサーフFG5010」(商品名)、ダイキン工業(株)製「オブツールDSX」及び「オブツールAES-4」(いずれも商品名)並びに住友スリーエム(株)製「ノベックEGC-1720」(商品名)が挙げられる。これら市販品を使用する際には、適宜、有機溶剤を添加することにより、含フッ素化合物の含有量を調整することができる。
- [0182] フッ素含有コーティング剤のフィルム表面への塗工方法としては、例えば、前記反射防止層の形成方法と同様の方法が挙げられる。
- [0183] フッ素原子を有する被膜の形成方法としては、例えば、フッ素含有コーテ

ィング剤をフィルム上に塗工し、次いで有機溶剤を揮発させる乾燥処理を実施することにより得ることができる。

[0184] フッ素含有コーティング剤は表面張力が低く、塗工時にフィルム表面がフッ素含有コーティング剤をはじき易いため、フィルムカバー法で塗工することが好ましい。また、フッ素含有コーティング剤は、汚れ防止層の耐擦傷性向上の観点から、また仕上がり不良の原因となる泡やゴミ等の混入防止の観点から、酸素等によって重合阻害されることのない嫌気性雰囲気中で硬化することが好ましい。

[0185] 得られたフッ素原子を有する被膜は表面張力が低く、撥水・撥油性能が高いため、汚れ防止層を転写する際、フッ素含有コーティング剤に含まれるフッ素原子を有する（メタ）アクリレートがフッ素含有コーティング剤の塗膜の被膜側の表層に配向しやすくなり、得られる（メタ）アクリル樹脂積層体上の汚れ防止層の撥水・撥油性が向上する。（メタ）アクリル樹脂積層体上の汚れ防止層表面の水に対する接触角は100度以上が好ましく、105度以上がより好ましい。

[0186] フッ素原子を有する被膜が積層された活性エネルギー線透過性フィルムの被膜上に、前記フッ素原子を有する（メタ）アクリレートを含むフッ素含有コーティング剤を塗工する方法としては、例えば、前記反射防止層の形成方法と同様の方法が挙げられる。

[0187] フッ素含有コーティング剤としては、例えば、電子線、放射線、紫外線等の活性エネルギー線で硬化するものが挙げられる。

[0188] 以下に、フィルムカバー法により汚れ防止層が積層された（メタ）アクリル樹脂積層体の製造方法の一例を詳細に説明する。

[0189] 活性エネルギー線透過性フィルム上にフッ素含有コーティング剤を塗布、乾燥させてフッ素原子を有する被膜を形成し、フッ素原子を有する被膜の面上にフッ素原子を有する（メタ）アクリレートを含む紫外線硬化性組成物を塗工する。次いで、カバーフィルムとして別の活性エネルギー線透過性フィルムの任意の面と、前記の紫外線硬化性組成物を塗工した活性エネルギー線

透過性フィルムの紫外線硬化性組成物の塗工面とを相対させてプレスロールで圧接することにより、活性エネルギー線透過性フィルム、フッ素原子を有する被膜、紫外線硬化性組成物塗工膜及びカバーフィルムが順次積層された積層体が形成される。この積層体に、カバーフィルム面側よりフィルムを介して、紫外線照射装置を用いて紫外線を照射し、紫外線硬化性組成物を硬化させる。

[0190] 本発明の実施形態においては上記積層体が形成された後、活性エネルギー線の照射までに保持時間を設けることが好ましい。この保持時間としては、フッ素原子を有する（メタ）アクリレートが紫外線硬化性組成物中でフッ素原子を有する被膜の面側に配向することを考慮して0.5～5分が好ましい。

[0191] 紫外線硬化性組成物の硬化後、カバーフィルムを剥離して、汚れ防止層が積層された積層フィルムを得ることができる。

[0192] （耐電防止層）

機能層として帯電防止機能を有する帯電防止層を積層する場合について以下に説明する。

[0193] 帯電防止層は、分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物、帯電防止成分及び紫外線重合開始剤を含む帯電防止層用紫外線硬化性組成物を用いることが生産性の観点から好ましい。

[0194] 分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、前述の2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物を用いることができる。また、紫外線重合開始剤としては、前述の紫外線重合開始剤を用いることができる。

[0195] 帯電防止成分としては、例えば、電子伝導型の有機化合物、導電性粒子及びイオン伝導型の有機化合物が挙げられる。帯電防止成分としては、環境の変化を受け難く、導電性能が安定し、特に低湿環境下でも良好な導電性能を発現する点で、 π 共役系導電性有機化合物、導電性微粒子等の電子伝導型の帯電防止成分が好ましい。

- [0196] π 共役系導電性有機化合物としては、例えば、脂肪族共役系のポリアセチレン、芳香族共役系のポリ（パラフェニレン）、複素環式共役系のポリピロール、ポリチオフェン、ポリチオフェン系導電性ポリマー、含ヘテロ原子共役系のポリアニリン及び混合型共役系のポリ（フェニレンビニレン）が挙げられる。これらの中で、帯電防止層の透明性の点で、ポリチオフェン系導電性ポリマーが好ましい。
- [0197] 導電性微粒子としては、例えば、カーボン系、金属系、金属酸化物系、導電被覆系の各種微粒子が挙げられる。
- [0198] カーボン系の微粒子としては、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボン粉末、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等のカーボン繊維、及び膨張化黒鉛粉砕品のカーボンフレークが挙げられる。
- [0199] 金属系微粒子としては、例えば、アルミニウム、銅、金、銀、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、チタン、タングステン、タンタル等の金属及びそれらの金属を含有する合金の粉末や金属フレーク、鉄、銅、ステンレス、銀メッキ銅、黄銅等の金属繊維が挙げられる。
- [0200] 金属酸化物系微粒子としては、例えば、酸化錫、アンチモンをドーピングした酸化錫（ATO）、酸化インジウム、スズをドーピングした酸化インジウム（ITO）、酸化亜鉛、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、五酸化アンチモン等の微粒子が挙げられる。
- [0201] 導電被覆系微粒子としては、例えば、酸化チタン（球状、針状）、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ等の各種微粒子表面を、酸化錫、ATO、ITO等の帯電防止成分で被覆した導電性微粒子、金、ニッケル等の金属で表面処理されたポリスチレン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂ビーズが挙げられる。
- [0202] 好適な導電性微粒子としては、例えば、金、銀、銀／パラジウム合金、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属系微粒子、及び酸化錫、ATO、ITO

、酸化亜鉛、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛等の金属酸化物系微粒子が挙げられる。

[0203] 導電性微粒子の一次粒子の質量平均粒径は、帯電防止層の導電性の点で、1 nm以上が好ましい。また、導電性微粒子の一次粒子の質量平均粒径は、帯電防止層の透明性の点で、200 nm以下が好ましく、150 nm以下がより好ましく、100 nm以下が更に好ましく、80 nm以下が特に好ましい。導電性微粒子の質量平均粒径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。

[0204] 紫外線重合開始剤の添加量は、紫外線照射による硬化性の観点から、帯電防止層用紫外線硬化性組成物100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、帯電防止層の良好な色調を維持する観点から、帯電防止層用紫外線硬化性組成物100質量部に対して10質量部以下が好ましい。

[0205] 帯電防止層用紫外線硬化性組成物には、必要に応じて、スリップ性向上剤、レベリング剤、無機微粒子、光安定剤（紫外線吸収剤、HALS等）等の各種添加剤を添加できる。（メタ）アクリル樹脂積層体の透明性の観点から、その添加量は帯電防止層用紫外線硬化性組成物100質量部に対して10質量部以下が好ましい。

[0206] 帯電防止層の膜厚は、0.1 μ m以上が好ましく、0.5 μ m以上がより好ましい。また帯電防止層の膜厚は10 μ m以下が好ましく、7 μ m以下がより好ましい。帯電防止層の膜厚が上記の範囲において、十分な表面硬度、帯電防止性能、透明性を有し、（メタ）アクリル樹脂積層体の反りも少なく、外観も良好である傾向にある。

[0207] 帯電防止層の表面抵抗値は、（メタ）アクリル樹脂積層体の帯電防止性の点で、 $10^{10} \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^8 \Omega/\square$ 以下がより好ましい。

[0208] 帯電防止層の形成方法としては、例えば、前記反射防止層の形成方法と同様の方法が挙げられる。

[0209] （接着層）

本発明の実施形態においては、機能層は、必要に応じて、接着層を介して

(メタ) アクリル樹脂シートと積層することができる。

[0210] 接着層を形成する樹脂としては、例えば、(メタ) アクリル樹脂、塩素化オレフィン系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、マレイン酸系樹脂、塩化ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、ポリアミド系樹脂、クマロンインデン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレン系樹脂、ブチラール樹脂、ロジン系樹脂、エポキシ系樹脂の熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0211] 上記熱可塑性樹脂は、ポリアミド系樹脂にブチラール樹脂、ロジン系樹脂及びエポキシ系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を混合させた樹脂組成物が好ましい。また、熱可塑性樹脂は、ポリウレタン樹脂にブチラール樹脂、ロジン系樹脂及びエポキシ系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を混合させた樹脂組成物であってもよく、更にはポリアミド系樹脂とポリウレタン系樹脂との混合物にブチラール樹脂、ロジン系樹脂及びエポキシ系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を混合させた樹脂組成物としてもよい。いずれの場合であっても、低温でも接着性が良好な接着層を得ることができる傾向にある。

[0212] 接着層の形成方法としては、例えば、前記反射防止層の形成方法と同様の方法が挙げられる。

[0213] <複合シート>

本発明の実施形態による複合シートは、熱可塑性樹脂基材の一面に(メタ) アクリル樹脂積層体の(メタ) アクリル樹脂シートの面が接するように、熱可塑性樹脂基材と(メタ) アクリル樹脂積層体が積層されたシートである。熱可塑性樹脂基材の他の面(反対側の面)に他の(メタ) アクリル樹脂積層体が積層されてもよい。その際、その(メタ) アクリル樹脂積層体の(メタ) アクリル樹脂シートの面が熱可塑性樹脂基材の面に接触する。このように熱可塑性樹脂基材の両側に積層された複合シートは互いに同じ構造を有するものであっても、互いに異なる構造を有するものであってもよい。また、熱可塑性樹脂基材の他の面(反対側の面)に機能層を積層してもよい。

- [0214] 熱可塑性樹脂基材としては、例えば、ポリスチレン、スチレンーメチルメタクリレート共重合体等の芳香族ビニル単量体単位含有樹脂、環状ポリオレフィン等のオレフィン樹脂、ポリカーボネート等のポリカーボネート樹脂及びポリカーボネートと異種材料との複層材が挙げられる。
- [0215] また複合シートの構成としては、例えば以下の構成が挙げられる。
- 機能層／（メタ）アクリル樹脂シート／熱可塑性樹脂基材、
機能層／（メタ）アクリル樹脂シート／熱可塑性樹脂基材／（メタ）アクリル樹脂シート／機能層、
機能層／（メタ）アクリル樹脂シート／熱可塑性樹脂基材／（メタ）アクリル樹脂シート、
機能層／（メタ）アクリル樹脂シート／熱可塑性樹脂基材／機能層。
- [0216] 複合シートにおける熱可塑性樹脂基材と（メタ）アクリル樹脂シートの厚みは、反り抑制及び高い鉛筆硬度を維持する観点から、熱可塑性樹脂基材の厚みが0.5 mm～2 mmの範囲にあることが好ましく、（メタ）アクリル樹脂シートの厚みが0.03 mm～0.2 mmの範囲にあることが好ましい。
- [0217] 複合シートのたわみ比率は0.2％以下であることが好ましい。たわみ比率が0.2％以下であると、複合シートが画像表示側へ接触せずに干渉模様等の外観欠陥を抑制できる傾向にある。なお、たわみ率は前述のたわみ率と同様にして得られる値である。
- [0218] 複合シートの（メタ）アクリル樹脂シートと機能層とは、JIS K 5600-5-6に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90％以上となる密着性を有していることが好ましい。機能層の残存率が90％以上であると、画像表示装置の保護板として使用している際に、膜剥離に伴う画像の視認性悪化等の問題を抑制できる傾向にある。
- [0219] 複合シートは、JIS K 7136に基づくヘーズが0.5％以下で、落球試験においてJIS K 7211に基づく50％衝撃破壊高さが300 mm以上のものが好ましい。

実施例

[0220] 以下、実施例により本発明を更に説明する。尚、実施例及び比較例で使用した化合物の略称は以下の通りである。また、以下において、「部」は「質量部」を示す。

[0221] 「E/MA共重合体」：エチレンーアクリル酸メチル共重合体（アクリル酸メチル単位含有量：24質量%）

「MMA」：メタクリル酸メチル

「IBXMA」：メタクリル酸イソボルニル

「IBXA」：アクリル酸イソボルニル

「TBMA」：メタクリル酸t-ブチル

「BA」：アクリル酸n-ブチル

「NPG」：ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール

「HPP」：パーヘキシルPV（t-ヘキシルパーオキシピバレート、純度70質量%）

「PBPV」：パーブチルPV（t-ブチルパーオキシピバレート、純度70質量%）

「AOT」：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

「ウレタン（メタ）アクリレート1」：ヘキサメチレンジイソシアネートの3量化により得られるポリイソシアネート1モル当たり、3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート3モルを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート、

「ジアクリレート1」：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート

「ポリアクリレート1」：ペンタエリスリトールトリアクリレート（50～70質量%）とペンタエリスリトールテトラアクリレート（50～30質量%）の混合物

「ポリアクリレート2」：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（60～70質量%）とジペンタエリスリトールペンタアクリレート（40～30質量%）の混合物、

「TDPO」：2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド

「リン酸エステル1」モノエチルアシッドフォスフェート（50質量%）とジエチルアシッドフォスフェートとトリエチルアシッドフォスフェート（50質量%）の混合物

「リン酸エステル2」モノエチルアシッドフォスフェート（50質量%）とジエチルアシッドフォスフェートとトリエチルアシッドフォスフェート（50質量%）の混合物。

[0222] 本発明による実施形態及び実施例における各種評価は以下の方法で実施した。

[0223] （1）全光線透過率及びヘーズ

（メタ）アクリル樹脂積層体、複合シートから45～65mm角の試験片を切り出して全光線透過率及びヘーズを測定した。（メタ）アクリル樹脂積層体、複合シートの全光線透過率及びヘーズは、日本電色工業(株)製のHAZE METER NDH2000（商品名）を用いてJIS K7136の測定法に準拠して測定した。

[0224] （2）耐衝撃性

（メタ）アクリル樹脂積層体、複合シートの耐衝撃性の評価は落球試験により行った。この落球試験による耐衝撃性の評価は、JIS K 7211-1に準拠し、以下に示す落球試験条件にて以下の方法により行った。

[0225] 支持台の穴の中心と試験片の中心が一致するように、支持台の上に試験片を置き、試験片の左右2辺をセロファンテープで支持台に固定し、ステンレス鋼製の球を試験片の中央に落下させた。落下高さは25mm単位で変更し、各落下高さにおける試験片の数を20とし、50%以上の試験片にクラックが生じた高さ（50%衝撃破壊高さ）を求めた。

[0226] ＜落球試験条件＞

試験片サイズ：一辺50mmの正方形

支持台サイズ：直径20mmの円形の穴が空いた5mm厚のアクリル板

落球サイズ：ステンレス鋼製の球（球径 20.0 mm ϕ 、質量 18.5 g）

測定雰囲気温度：23℃

測定雰囲気の相対湿度：50%

測定前の試験片の測定雰囲気中での放置時間：24 hr 以上。

[0227] (3) 耐擦傷性

#000のスチールウールを装着した直径 25.4 mm の円形パッドを（メタ）アクリル樹脂積層体の機能層、複合シートの機能層の表面上に置き、9.8 N の荷重下で、20 mm の距離を 100 回往復させて擦傷処理し、擦傷処理前のヘーズ（擦傷前ヘーズ）及び、擦傷処理後のヘーズ（擦傷後ヘーズ）を求めた。耐擦傷性は、次式より求められるヘーズの変化量（ Δ ヘーズ（%））により評価した。

$$[\Delta \text{ヘーズ} (\%)] = [\text{擦傷後ヘーズ} (\%)] - [\text{擦傷前ヘーズ} (\%)]$$

[0228] (4) たわみ比率

（メタ）アクリル樹脂積層体及び複合シートのたわみ比率は、以下の条件で、（メタ）アクリル樹脂積層体及び複合シートを 50℃ 及び相対湿度 90% の高温多湿環境下で 24 時間放置した後、23℃ 及び相対湿度 50% の通常環境下で 5 時間放置したときのシート試験片のたわみ量（a）を測定し、高温多湿環境下での放置前の試験片の長辺（b）（固定枠と重ならない部分の長さ：55 mm）に対するたわみ量（a）の比率を下式により求めた。（図1参照）

$$\text{たわみ比率} (\%) = \text{たわみ量} (a) \div \text{試験片の長辺} (b) \times 100$$

[0229] <たわみ比率の測定条件>

ガラス製の土台の中心部に、固定治具（固定枠）を、両面テープを用いて貼り合わせた。次いで、上記固定治具の中央部に、所定サイズの試験片を、両面テープを用いて貼り付け、吸水変位測定用サンプルを作製した。得られた吸水変位測定用サンプルを所定の高温多湿環境下に 24 時間保持し、更に所定の通常環境下に 5 時間放置した後、キーエンス（株）製レーザー変位計（LK-085）を用いて、サンプルの中央部の鉛直方向のたわみ量（吸水

変位量)を測定した。たわみ量は、シート試験片の4隅に対してシート試験片の中央がどの程度鉛直方向に変位しているかを測定した。尚、ガラス製土台側への変位をプラス、逆側への変位をマイナスとする。

- [0230] ・試験片サイズ：縦45mm及び横65mm
- ・固定治具：幅5mmの矩形状の枠であって、枠の外側の短辺が45mm、枠の外側の長辺が65mm、枠の内側の短辺が35mm、枠の内側の長辺が55mm、厚み3mmの金属枠、
- ・土台：縦80mm、横80mm及び厚み5mmのガラスプレート
- ・両面テープ：幅5mmの3M（株）製両面テープ。商品名：VHB（TM）
- ・高温多湿環境：50℃及び相対湿度90%
- ・通常環境：23℃及び相対湿度50%。

[0231] （5）密着性

（メタ）アクリル樹脂積層体及び複合シートにおける機能層の密着性は以下の基盤目剥離試験により評価した。

- [0232] 温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及び相対湿度 $50 \pm 5\%$ の環境下で、JIS K5600-5-6に準拠して25マスの基盤目の剥離評価を4箇所を実施し、合計100マスの中で剥離せずに残ったマスの数を求めた。

[0233] 〔製造例1〕元シラップ1の調製

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器中に、表1に示すように、E/MA共重合体0.038部、MMA60部、IBXMA24部、IBXA6.5部、TBMA8.2部、BA1.1部及びNPG0.08部の混合物を供給し、攪拌しながら窒素ガスでバブリングした後、加熱を開始した。液温が60℃になった時点で、HPP0.034部を添加し、更に液温を100℃まで上昇させ、この温度を13分間維持した。次いで、液温を室温まで冷却し、元シラップ1を得た。元シラップ1中の重合体の含有量は20質量%であった。

[0234]

[表1]

表1

元シラップ1の組成(部)						
(c1)	(c2)	(c3)	(a)		(b)	共重合体(B)
MMA	IBXMA	TBMA	IBXA	BA	NPG	E/MA共重合体
65	22	8.2	3.5	1.1	0.08	0.038

[0235] [実施例1]

二枚のガラス板（縦300mm、横300mm、厚み5mm）を対向させ、その縁部を軟質ポリ塩化ビニル製のガスケットで封じ、注型重合用の鋳型を作製した。

[0236] 元シラップ1の68部に、MMA28.7部、BA3部及びNPG0.3部を添加して希釈シラップとし、更にPBPV0.08部、トリフェニルフォスフィン（化合物（C））0.03部及びAOT（離型剤（D））0.08部を添加して、重合性原料とした。

[0237] 前記の鋳型内に上記の重合性原料を注入し、対向するガラス板の間隔を1.6mmに調整した。次いで、この鋳型を84℃の水浴中で30分加熱し、更に130℃の空気炉中で30分加熱して鋳型内の重合性原料を重合硬化させ、シート状重合体を得た。その後、鋳型を冷却し、ガラス板からシート状重合体を剥離して、厚み1mmのアクリル樹脂シートを得た。

[0238] ウレタン（メタ）アクリレート1を20部、ジアクリレート1を30部、ポリアクリレート1を25部、ポリアクリレート2を25部及びTDPOを2部混合し、機能層形成用の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を50℃に加温した後に、上記のアクリル樹脂シートの片面にこの硬化性組成物を塗布し、更にその塗布面に易接着層を有するPETフィルムのPET表面側を重ね合わせて積層し、硬化前積層体を得た。

[0239] 上記の硬化前積層体を43℃に加温した状態で60秒間経過させた後に、PETフィルムを介して照射されるように出力9.6kWのメタルハライド

ランプの下 20 cm の位置のところを 2.5 m / 分の速度で通過させ、積算光量 570 mJ / cm² 及びピーク照度 220 mW / cm² の条件で硬化性組成物を硬化させて機能層が形成された硬化後積層体を得た。その後、硬化後積層体から PET フィルムを剥離して (メタ) アクリル樹脂積層体を得た。得られた (メタ) アクリル樹脂積層体中の機能層の膜厚は 13 μm であった。評価結果を表 2 に示す。

[0240]

[表2]

表2

希釈シラップ 組成 (部)	元シラップ 種類 量	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
(メタ) アクリル 重合体 (A)の 単量体 組成 (質量%)	(a) 単位	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	BA	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
	合計	3	1.5	2	3	4	3	2	3	4	3	4
	NPG	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	2	2	2	3	3
(b) 単位	MMA	28.7	30	29.5	28.5	27.5	28	28	27	26	26	25
	IBXA	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	BA	3.7	2.2	2.7	3.7	4.7	3.7	2.7	3.7	4.7	3.7	4.7
	合計	6.1	4.6	5.1	6.1	7.1	6.1	5.1	6.1	7.1	6.1	7.1
(c1) 単位	NPG	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	1.1	2.1	2.1	2.1	3.1	3.1
	合計	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	1.1	2.1	2.1	2.1	3.1	3.1
	MMA	72.9	74.2	73.7	72.7	71.7	72.2	72.2	71.2	70.2	70.2	69.2
	IBXMA	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1
(c2) 単位	TBMA	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	ラジカル重合開始剤(部)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	トリフェニルフォスフィン	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	AOT	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
(c3) 単位	リン酸エステル2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸エステル1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘース(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	全光線透過率(%)	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
評価結果	50%衝撃破壊高さ(mm)	400	400	400	400	375	400	400	400	400	400	400
	Δヘース(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	たわみ比率(%)	0.18	0.13	0.15	0.16	0.18	0.16	0.13	0.15	0.16	0.16	0.16
	密着性(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97

[0241]

[実施例2 ~ 13]

希釈シラップ組成、（メタ）アクリル重合体（A）の単量体組成、助剤を表2に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして（メタ）アクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表2に示す。

[0242] [実施例14]

鋳型の対向するガラス板の間隔を0.3mmに調整する以外は実施例1と同様にして厚み0.1mmのアクリル樹脂シートを得た。得られたアクリル樹脂シートを使用し、実施例1と同様にして（メタ）アクリル樹脂積層体を得た。得られた（メタ）アクリル樹脂積層体中の機能層の膜厚は13μmであった。

[0243] ウレタン（メタ）アクリレート1を20部、ジアクリレート1を30部、ポリアクリレート1を25部、ポリアクリレート2を25部及びTDPOを2部混合し、接着用組成物を得た。

[0244] 次いで、厚み0.6mmのポリカーボネートシートの片面に50℃に加温した接着用組成物を塗布し、更にその塗布面に前記の（メタ）アクリル樹脂積層体の機能層が積層されていない面側を重ね合わせて積層し、硬化前複合シートを得た。

[0245] 上記の硬化前複合シートを43℃に加温した状態で60秒間経過させた後に、（メタ）アクリル樹脂積層体を介して照射されるように出力9.6kWのメタルハライドランプの下20cmの位置のところで2.5m/分の速度で硬化前複合シートを通過させ、積算光量570mJ/cm²及びピーク照度220mW/cm²の条件で接着用組成物を硬化させてのポリカーボネートシートの片面に（メタ）アクリル樹脂積層体が積層された複合シート得た。（メタ）アクリル樹脂積層体が積層されていないポリカーボネートシートのもう片方の面に上記と同様の作業を行い、ポリカーボネートシートの両面に（メタ）アクリル樹脂積層体が積層された複合シートを得た。

[0246] 得られた複合シートの全光線透過率は88%で、ヘーズは0.8%であった。また、複合シートの50%衝撃破壊高さは500mmで、擦傷試験後のΔヘーズは0.1%で、たわみ比率は0.1%で、密着性は100%であっ

た。

[0247] <比較例 1 ～ 4 >

希釈シラップ組成、(メタ)アクリル重合体の単量体組成を表 3 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして(メタ)アクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表 3 に示す。

[0248] 比較例 1 は単量体 (b) 単位が 0.3 質量%未満であったので、(メタ)アクリル樹脂積層体のたわみ比率(吸水変位量)が大きかった。

[0249] 比較例 2 は単量体 (b) 単位が 3.2 質量%より多く含有されているので、機能層(硬化層)と(メタ)アクリル樹脂シートとの密着性が不足していた。

[0250] 比較例 3 は(メタ)アクリル樹脂積層体においてアクリル酸エステル (a) 単位が 4.5 質量%未満であったので、機能層と(メタ)アクリル樹脂シートとの密着性が不足していた。

[0251] 比較例 4 はアクリル酸エステル (a) 単位が 7.5 質量%より多く含有されているので、(メタ)アクリル樹脂積層体のたわみ比率(吸水変位量)が大きかった。

[0252]

[表3]

表3

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
希釈シラップ 組成 (部)	元シラップ	種類	1	1	1	1
		量	68	68	68	68
	BA		3	3	1	5
	NPG		0	4	0.5	0.5
	MMA		29	25	30.5	26.5
(メタ) アクリル 重合体 (A) の 単量体 組成 (質量%)	(a) 単位	IBXA	2.4	2.4	2.4	2.4
		BA	3.7	3.7	1.7	5.7
		合計	6.1	6.1	4.1	8.1
	(b) 単位	NPG	0.1	4.1	0.6	0.6
		合計	0.1	4.1	0.6	0.6
	(c1) 単位	MMA	73.2	69.2	74.7	70.7
	(c2) 単位	IBXMA	15.1	15.1	15.1	15.1
	(c3) 単位	TBMA	5.5	5.5	5.5	5.5
ラジカル重合開始剤(部)		PBPV	0.08	0.08	0.08	0.08
助剤(部)	トリフェニルフォスフィン		0.03	0.03	0.03	0.03
	AOT		0.08	0.08	0.08	0.08
評価 結果	ヘース*(%)		0.1	0.1	0.1	0.1
	全光線透過率(%)		92	92	92	92
	50%衝撃破壊高さ(mm)		400	400	400	375
	Δヘース*(%)		0.1	0.1	0.1	0.1
	たわみ比率(%)		0.33	0.18	0.21	0.32
	密着性(%)		100	20	34	100

請求の範囲

- [請求項1] 単量体 (a) 単位 4.5 ～ 7.5 質量%と、
単量体 (b) 単位 0.3 ～ 3.2 質量%と、
単量体 (c) 単位 89.3 ～ 95.2 質量%とを含有し、
単量体 (a) 単位は、炭素数 1 ～ 11 の炭化水素基を有し、分子中に 1 個のエチレン性不飽和結合を有するアクリル酸エステル単位であり、
単量体 (b) 単位は、分子中に 2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位であり、
単量体 (c) 単位は、前記の単量体単位以外の他の (メタ) アクリル酸エステル単位である、(メタ) アクリル重合体 (A)。
- [請求項2] 単量体 (c) 単位が、単量体 (c1) 単位、単量体 (c2) 単位及び単量体 (c3) 単位を含有し、
単量体 (c1) 単位は、メタクリル酸メチル単位であり、
単量体 (c2) 単位は、炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル単位であり、
単量体 (c3) 単位は、メタクリル酸エステル (c2) 単位以外のメタクリル酸エステル単位であって、炭素数 3 ～ 10 の炭化水素基を有するメタクリル酸エステル単位である、請求項 1 に記載の (メタ) アクリル重合体 (A)。
- [請求項3] 単量体 (c2) がメタクリル酸イソボルニルであり、単量体 (c3) がメタクリル酸 t-ブチルである請求項 2 に記載の (メタ) アクリル重合体 (A)。
- [請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の (メタ) アクリル重合体 (A) 100 質量部及びオレフィン- (メタ) アクリル酸アルキル共重合体 (B) 0.002 ～ 0.7 質量部を含有する (メタ) アクリル樹脂組成物。
- [請求項5] オレフィン- (メタ) アクリル酸アルキル共重合体 (B) が、エチ

レンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）である請求項4に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。

[請求項6] エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）である請求項5に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。

[請求項7] エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）中のアクリル酸アルキル単位の含有量が15～40質量%である請求項6に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1～3のいずれかに記載の（メタ）アクリル重合体（A）を含有する（メタ）アクリル樹脂シート。

[請求項9] 請求項4に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物を含有する（メタ）アクリル樹脂シート。

[請求項10] 請求項8に記載の（メタ）アクリル樹脂シートと、
（メタ）アクリル樹脂シートの少なくとも片面に積層された機能層とを含む（メタ）アクリル樹脂積層体。

[請求項11] 請求項8に記載の（メタ）アクリル樹脂シートと、
（メタ）アクリル樹脂シートの両面に積層された機能層とを含む（メタ）アクリル樹脂積層体。

[請求項12] 熱可塑性樹脂基材と、
熱可塑性樹脂基材の少なくとも一面に積層された請求項10に記載の（メタ）アクリル樹脂積層体とを含み、
（メタ）アクリル樹脂積層体の（メタ）アクリル樹脂シートの面と、熱可塑性樹脂基材の面とが接するように積層された複合シート。

[請求項13] 熱可塑性樹脂基材と、
熱可塑性樹脂基材の一面に積層された請求項10に記載の（メタ）アクリル樹脂積層体と、
熱可塑性樹脂基材の他の一面に積層された機能層とを含み、
（メタ）アクリル樹脂積層体の（メタ）アクリル樹脂シートの面と

、熱可塑性樹脂基材の面とが接するように積層された複合シート。

[請求項14] 50℃及び相対湿度90%の環境下で24時間放置した後に23℃及び相対湿度50%の環境下で5時間放置したときの(メタ)アクリル樹脂積層体のたわみ比率が0.2%以下であり、JIS K5600-5-6に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90%以上である請求項10に記載の(メタ)アクリル樹脂積層体。

[請求項15] 50℃及び相対湿度90%の環境下で24時間放置した後に23℃及び相対湿度50%の環境下で5時間放置したときの(メタ)アクリル樹脂積層体のたわみ比率が0.2%以下であり、JIS K5600-5-6に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90%以上である請求項11に記載の(メタ)アクリル樹脂積層体。

[請求項16] 50℃及び相対湿度90%の環境下で24時間放置した後に23℃及び相対湿度50%の環境下で5時間放置したときの複合シートのたわみ比率が0.2%以下であり、JIS K5600-5-6に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90%以上である請求項12に記載の複合シート。

[請求項17] 50℃及び相対湿度90%の環境下で24時間放置した後に23℃及び相対湿度50%の環境下で5時間放置したときの複合シートのたわみ比率が0.2%以下であり、JIS K5600-5-6に準拠して基盤目剥離試験を行ったときの機能層の残存率が90%以上である請求項13に記載の複合シート。

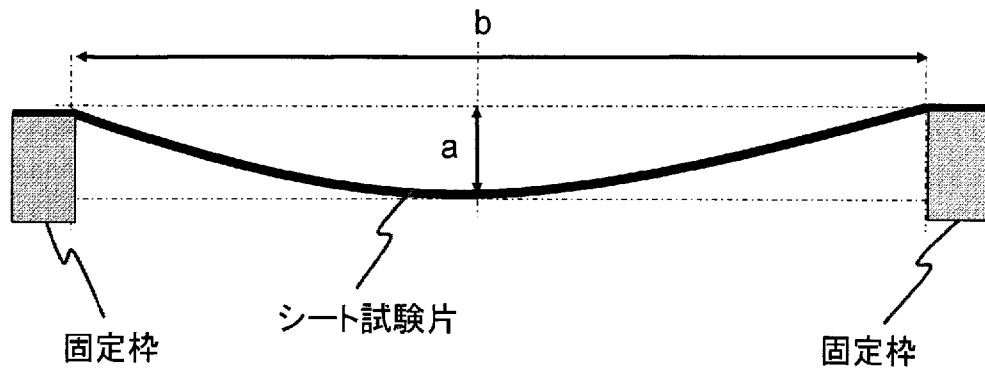
[請求項18] 機能層が反射防止機能、防眩機能、ハードコート機能、帯電防止機能及び汚れ防止機能から選ばれる少なくとも一つの機能を有する層である請求項10に記載の(メタ)アクリル樹脂積層体。

[請求項19] 機能層が反射防止機能、防眩機能、ハードコート機能、帯電防止機能及び汚れ防止機能から選ばれる少なくとも一つの機能を有する層で

ある請求項 1 2 に記載の複合シート。

[請求項20] 熱可塑性樹脂基材の厚みが 0.5 mm～2 mm であり、（メタ）アクリル樹脂シートの厚みが 0.03 mm～0.2 mm である請求項 1 2 に記載の複合シート。

[図1]



$$\text{たわみ比率}(\%) = a/b \times 100$$

a: シート試験片のたわみ量

b: シート試験片の長辺

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/12(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(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)

C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-59613 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 March 1987 (16.03.1987), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 62-59657 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 March 1987 (16.03.1987), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 7-17843 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 January 1995 (20.01.1995), entire text & US 5556835 A & EP 631788 A1	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2014 (10.07.14)Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-47107 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 February 1990 (16.02.1990), entire text & US 5021530 A & GB 2221689 A	1-20
A	JP 2008-16702 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 50-63085 A (Union Carbide Corp.), 29 May 1975 (29.05.1975), entire text & US 3804881 A & GB 1423534 A	1-20
A	JP 8-12787 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 January 1996 (16.01.1996), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2000-159821 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text (Family: none)	1-20
A	Ludovic Valette, (Meth)acrylic Cross-Linked Polymer Microparticles: Synthesis by Dispersion Polymerization and Particle Characterization, Macromol. Mater. Eng., 2002, 287, 1, 31-40	1-20
A	Wen-Chang Chen, Synthesis and characterization of large diameter acrylic polymer light conduits, J. Mater. Chem., 1999, 9, 10, 2307- 2312	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/12(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(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（I P C））

Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 62-59613 A（電気化学工業株式会社）1987.03.16, 全文 （ファミリーなし）	1-20
A	JP 62-59657 A（電気化学工業株式会社）1987.03.16, 全文 （ファミリーなし）	1-20
A	JP 7-17843 A（株式会社日本触媒）1995.01.20, 全文 & US 5556835 A & EP 631788 A1	1-20

☒ 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

「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

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

米村 耕一

4 J

3 7 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
A	JP 2-47107 A (関西ペイント株式会社) 1990.02.16, 全文 & US 5021530 A & GB 2221689 A	1-20
A	JP 2008-16702 A (三菱製紙株式会社) 2008.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 50-63085 A (ユニオン カーバイド コーポレーション) 1975.05.29, 全文 & US 3804881 A & GB 1423534 A	1-20
A	JP 8-12787 A (三菱レイヨン株式会社) 1996.01.16, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-159821 A (住友化学工業株式会社) 2000.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	Ludovic Valette, (Meth)acrylic Cross-Linked Polymer Microparticles: Synthesis by Dispersion Polymerization and Particle Characterization, Macromol. Mater. Eng., 2002, 287, 1, 31-40	1-20
A	Wen-Chang Chen, Synthesis and characterization of large diameter acrylic polymer light conduits, J. Mater. Chem., 1999, 9, 10, 2307-2312	1-20