



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116917125 A

(43) 申请公布日 2023.10.20

(21) 申请号 202280013268.1

(22) 申请日 2022.02.01

(30) 优先权数据

2021-016806 2021.02.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/003713 2022.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/168810 JA 2022.08.11

(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 龟井将太 中濑古大志 植木昭武

福永泰隆

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

专利代理师 龙淳 吕秀平

(51) Int.Cl.

B32B 27/16 (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

叠层体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种抑制了残留溶剂量量的叠层体。更具体而言,提供一种叠层体以及制造该叠层体的方法,该叠层体至少具有基材层和设置在上述基材层的表面的表面层,上述表面层通过涂布含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围的树脂组合物,并至少用第一干燥炉在60~90℃的范围的温度下进行干燥后,用第二干燥炉在100℃~130℃的范围的温度下进行干燥而形成,上述树脂组合物含有(甲基)丙烯酸基聚合物(C),上述(甲基)丙烯酸基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量和5,000~200,000的重均分子量,叠层体中的残留溶剂量为82mg/m²以下。

1. 一种叠层体,其特征在于:

其至少具有基材层和设置在所述基材层的表面的表面层,

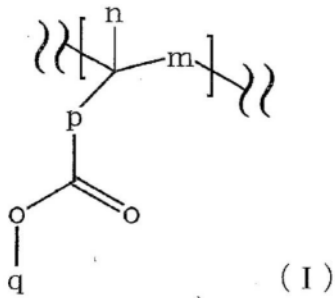
所述表面层通过涂布含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围的树脂组合物,并至少用第一干燥炉在60~90℃的范围的温度下进行干燥后,用第二干燥炉在100℃~130℃的范围的温度下进行干燥而形成,

所述树脂组合物含有(甲基)丙烯酰基聚合物(C),所述(甲基)丙烯酰基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量和5,000~200,000的重均分子量,

叠层体中的残留溶剂量为82mg/m²以下。

2. 如权利要求1所述的叠层体,其特征在于:

所述(甲基)丙烯酰基聚合物(C)含有以下的式(I)所示的重复单元,



在式(I)中,m是碳原子数1~4的亚烷基或单键,n是碳原子数1~4的烷基或氢,p是单键或碳原子数1或2的亚烷基,q是可以含有环氧基、羟基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任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所述的叠层体,其特征在于:

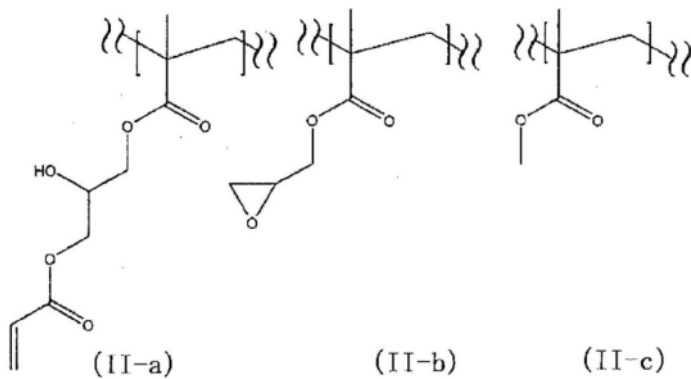
在所述式(I)中,m是碳原子数1或2的亚烷基,n是碳原子数1或2的烷基,p是单键或亚甲基,q是可以含有缩水甘油基、羟基和丙烯酰基中的至少任一种取代基的总碳原子数为1~6的烷基或氢。

4. 如权利要求3所述的叠层体,其特征在于:

在所述式(I)中,m是亚甲基,n是甲基,p是单键,q是甲基、含有缩水甘油基(环氧基)的碳原子数5以下的烷基或含有羟基和丙烯酰基的碳原子数8以下的烷基。

5. 如权利要求2所述的叠层体,其特征在于:

(甲基)丙烯酰基聚合物(C)含有以下的式(II-a)、式(II-b)和式(II-c)所示的重复单元中的至少任一种,



6. 如权利要求5所述的叠层体,其特征在于:

以所述式(II-a)的重复单元、所述式(II-b)的重复单元和所述式(II-c)的重复单元的合计摩尔数为基准,所述式(II-a)的重复单元为30~85摩尔%,所述式(II-b)的重复单元为5~30摩尔%,所述式(II-c)的重复单元为10~40摩尔%。

7. 如权利要求5所述的叠层体,其特征在于:

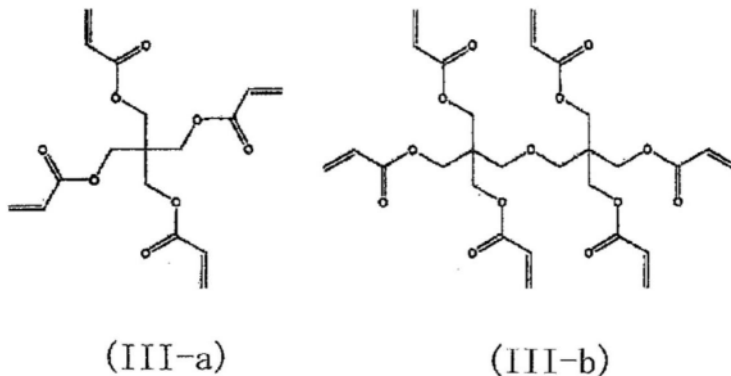
所述式(II-a)的重复单元、所述式(II-b)的重复单元和所述式(II-c)的重复单元的摩尔比为4.5~5.5:1.5~2.5:2.5~3.5。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的叠层体,其特征在于:

(甲基)丙烯酸基聚合物(C)还包含季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物。

9. 如权利要求8所述的叠层体,其特征在于:

所述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物为选自以下的式(III-a)所示的季戊四醇四丙烯酸酯、式(III-b)所示的二季戊四醇六丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯中的一种以上,



10. 如权利要求8或9所述的叠层体,其特征在于:

所述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物的含量以所述树脂组合物的总质量为基准,为70质量%以下。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的叠层体,其特征在于:

所述树脂组合物为辐射固化性树脂组合物。

12. 如权利要求1~11中任一项所述的叠层体,其特征在于:

所述树脂组合物还含有光聚合引发剂。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的叠层体,其特征在于:

所述基材层含有热塑性树脂。

14. 如权利要求1~13中任一项所述的叠层体,其特征在于:

所述叠层体为固化膜。

15. 一种成型体,其特征在于:

其是对权利要求1~14中任一项所述的叠层体进行热成型而得到的成型体。

16. 一种制造权利要求1~14中任一项所述的叠层体的方法,其特征在于,包括:

将含有辐射固化性树脂和有机溶剂的树脂组合物涂布在基材层的表面,得到涂布件的工序1;和

将所得到的涂布件干燥,在所述基材层的表面形成表面层的工序2,

所述叠层体至少具有基材层和表面层,

所述树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围,

所述树脂组合物含有(甲基)丙烯酰基聚合物(C),所述(甲基)丙烯酰基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量和5,000~200,000的重均分子量,

叠层体中的残留溶剂量为82mg/m²以下。

17.如权利要求16所述的方法,其特征在于:

在所述工序2中,使用至少两台干燥炉,最后的干燥炉的干燥炉温度高于最初的干燥炉的干燥炉温度。

18.如权利要求16或17所述的方法,其特征在于:

在所述工序2中,使用至少两台能够将涂布件加热到60℃以上的干燥炉,第一干燥炉的干燥炉温度为60~90℃的范围,第二干燥炉的干燥炉温度为100~130℃的范围。

19.如权利要求16~18中任一项所述的方法,其特征在于:

所述基材层的厚度为0.1mm~1.0mm,涂布在所述基材层的表面的树脂组合物的层的厚度为1.0μm~10μm。

叠层体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种抑制了残留溶剂量叠层体及其制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,具有涂敷层(以下也称为“表面层”)的树脂膜叠层体被用于各种领域(参见专利文献1)。例如,这样的树脂膜的叠层体被用于移动设备的前面板、背面板和汽车内部装饰部件等。

[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] 发明所要解决的技术问题

[0007] 具有在基材层上叠层表面层而成的叠层结构的叠层体通常通过在基材层上涂布含有有机溶剂的树脂组合物之后,将所得到的涂布件干燥而制作。然而,在现有方法中,存在如下问题:制成的叠层体中残留有相当数量的有机溶剂,在提高尺寸稳定性的热退火工序或热成型为预定形状的工序中容易产生气泡缺陷。因此,对抑制了残留溶剂量叠层体的需求依然存在。

[0008] 用于解决技术问题的技术方案

[0009] 本发明的发明人为了解决上述技术问题进行了深入研究。其结果发现:通过在至少具有基材层和表面层的叠层体的制造中使用具有预定沸点的多种溶剂并设定一定范围的干燥条件,会有效抑制叠层体的成型过程中的残留溶剂量。本发明是基于这些见解进一步反复研究而完成的发明。

[0010] 即,本发明包括下述的方式。

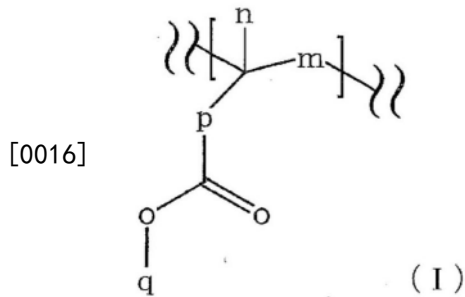
[0011] <1>一种叠层体,其至少具有基材层和设置在上述基材层的表面的表面层,

[0012] 上述表面层通过涂布含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围的树脂组合物,并至少用第一干燥炉在60~90℃的范围的温度下进行干燥后,用第二干燥炉在100℃~130℃的范围内的温度下进行干燥而形成,

[0013] 上述树脂组合物含有(甲基)丙烯酸基聚合物(C),上述(甲基)丙烯酸基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量和5,000~200,000的重均分子量,

[0014] 叠层体中的残留溶剂量为82mg/m²以下。

[0015] <2>如<1>所述的叠层体,其中,上述(甲基)丙烯酸基聚合物(C)含有以下的式(I)所示的重复单元。

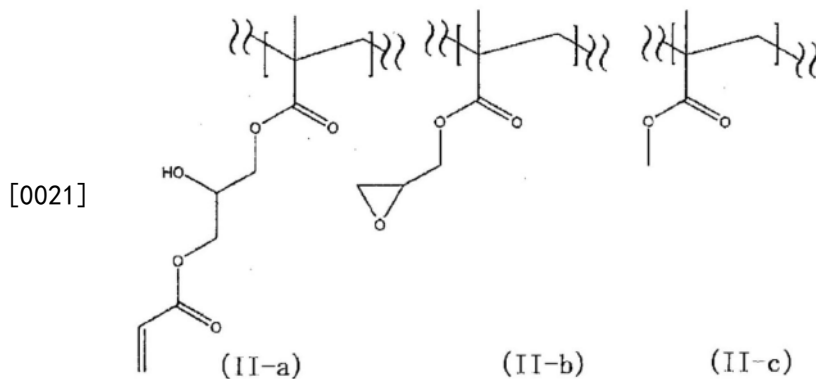


[0017] 在式(I)中,m是碳原子数1~4的亚烷基或单键,n是碳原子数1~4的烷基或氢,p是单键或碳原子数1或2的亚烷基,q是可以含有环氧基、羟基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任一种取代基的总碳原子数为1~12的烷基或氢。

[0018] <3>如<2>所述的叠层体,其中,在上述式(I)中,m是碳原子数1或2的亚烷基,n是碳原子数1或2的烷基,p是单键或亚甲基,q是可以含有缩水甘油基、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。

[0019] <4>如<3>所述的叠层体,其中,在式(I)中,m是亚甲基,n是甲基,p是单键,q是甲基、含有缩水甘油基(环氧基)的碳原子数5以下的烷基或含有羟基和丙烯酰基的碳原子数8以下的烷基。

[0020] <5>如<2>所述的叠层体,其中,(甲基)丙烯酰基聚合物(C)含有以下的式(II-a)、式(II-b)和式(II-c)所示的重复单元中的任一种。

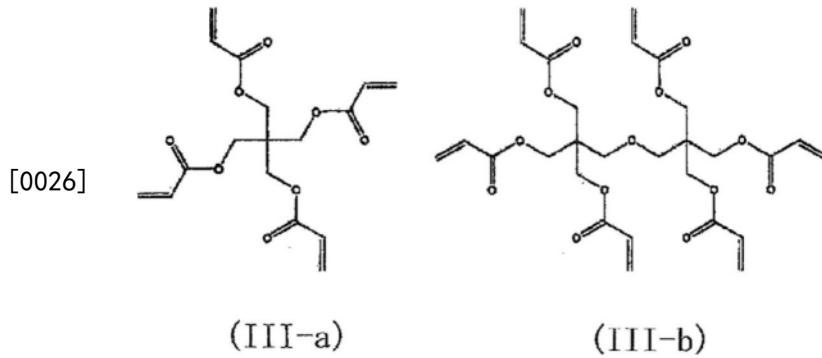


[0022] <6>如<5>所述的叠层体,其中,以上述式(II-a)的重复单元、上述式(II-b)的重复单元和上述式(II-c)的重复单元的合计摩尔数为基准,上述式(II-a)的重复单元为30~85摩尔%,上述式(II-b)的重复单元为5~30摩尔%,上述式(II-c)的重复单元为10~40摩尔%。

[0023] <7>如<5>所述的叠层体,其中,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为4.5~5.5:1.5~2.5:2.5~3.5。

[0024] <8>如<1>~<7>中任一项所述的叠层体,其中,(甲基)丙烯酰基聚合物(C)还包含季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物。

[0025] <9>如<8>所述的叠层体,其中,上述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物选自以下的式(III-a)所示的季戊四醇四丙烯酸酯、式(III-b)所示的二季戊四醇六丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯中的一种以上。



[0027] <10>如<8>或<9>所述的叠层体,其中,上述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物的含量以上述树脂组合物的总质量为基准,为70质量%以下。

[0028] <11>如<1>~<10>中任一项所述的叠层体,其中,上述树脂组合物为辐射固化性树脂组合物。

[0029] <12>如<1>~<11>中任一项所述的叠层体,其中,上述树脂组合物还含有光聚合引发剂。

[0030] <13>如<1>~<12>中任一项所述的叠层体,其中,上述基材层含有热塑性树脂。

[0031] <14>如<1>~<13>中任一项所述的叠层体,其中,上述叠层体为固化膜。

[0032] <15>一种成型体,其是对<1>~<14>中任一项所述的叠层体进行热成型而得到的成型体。

[0033] <16>一种制造<1>~<14>中任一项所述的叠层体的方法,其包括:将含有辐射固化性树脂和有机溶剂的树脂组合物涂布在基材层的表面,得到涂布件的工序1;和

[0034] 将所得到的涂布件干燥,在上述基材层的表面形成表面层的工序2,

[0035] 上述叠层体至少具有基材层和表面层,

[0036] 上述树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围,

[0037] 上述树脂组合物含有(甲基)丙烯酰基聚合物(C),上述(甲基)丙烯酰基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量和5,000~200,000的重均分子量,

[0038] 叠层体中的残留溶剂量为82mg/m²以下。

[0039] <17>如<16>所述的方法,其中,在上述工序2中,使用至少两台干燥炉,最后的干燥炉的干燥炉温度高于最初的干燥炉的干燥炉温度。

[0040] <18>如<16>或<17>所述的方法,其中,在上述工序2中,至少使用两台能够将涂布件加热到60℃以上的干燥炉,第一干燥炉的干燥炉温度为60~90℃的范围,第二干燥炉的干燥炉温度为100~130℃的范围。

[0041] <19>如<16>~<18>中任一项所述的方法,其中,上述基材层的厚度为0.1mm~1.0mm,涂布在上述基材层的表面的树脂组合物的层的厚度为1.0μm~10μm。

[0042] 发明的效果

[0043] 本发明能够提供一种无损于成型性、耐擦伤性、硬度、密合性等成型体用叠层体所需的特性,显著减少了残留溶剂量叠层体。本发明的叠层体因为具有这样的优异特征,所以能够提供一种成型过程中的残留溶剂量得到了有效抑制的成型体。而且,这样的成型体例如适用于汽车内部装饰、电子设备的壳体等用途。本发明还提供一种制造显著减少了残

留溶剂量的叠层体的方法以及由叠层体得到的成型体。

附图说明

[0044] 图1是表示具有基材层30和设置在基材层30的表面的表面层20的叠层体10的一例的截面图。

具体实施方式

[0045] 本发明的发明人精心研究后发现了存在能够显著降低残留在叠层体的溶剂量的情形。然后,本发明的发明人对残留溶剂的问题进行反复试错后,结果发现:在通过印刷等在基材层上叠层层时,如果最初的干燥温度高,则溶剂就会被封入涂膜中,成为溶剂残留的原因。

[0046] 下面详细说明本发明。但本发明并非限于以下的实施方式,在具有本发明效果的范围内可以任意变更进行实施。

[0047] 1. 叠层体

[0048] 本发明的叠层体10的结构例如图1所示。即,本发明的叠层体10至少具有基材层30和设置在基材层30的表面的表面层20(图1)。在本发明的优选实施方式中,叠层体为成型用叠层体。本发明的叠层体10在表面层20的不与基材层30相接一侧的表面,还可以具有掩蔽层等其他层。在本发明的实施方式中,叠层体10中的残留溶剂量为 $82\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0049] 在本发明的一个实施方式中,能够提供一种叠层体,其至少具有基材层和设置在上述基材层的表面的表面层,上述表面层通过涂布含有沸点低于 120°C 的有机溶剂(A)和沸点在 120°C 以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围的树脂组合物,并至少用第一干燥炉在 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 的范围的温度下进行干燥后,用第二干燥炉在 $100^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 的范围的温度下进行干燥而形成,上述树脂组合物含有(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C),上述(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)具有 $200\sim 600\text{g}/\text{eq}$ 的(甲基)丙烯酸当量和 $5,000\sim 200,000$ 的重均分子量,叠层体中的残留溶剂量为 $82\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0050] 1.1 基材层

[0051] 在本发明的叠层体10中,基材层30可以由1层构成,也可以由2层以上构成。在本发明的一个实施方式中,基材层30例如可以由第一树脂层31和第二树脂层32构成(图1)。

[0052] 在本发明的叠层体10中,基材层30含有树脂,更优选含有热塑性树脂。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。这些可选项中,基材层的热塑性树脂优选至少含有聚碳酸酯树脂。在本发明的优选实施方式中,基材层含有热塑性树脂。

[0053] 作为基材层中所含的聚碳酸酯树脂的种类,只要是包括分子主链中含有碳酸酯键的 $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 单元(R为脂肪族基团、芳香族基团或包括脂肪族基团和芳香族基团两者,且具有直链结构或支链结构)的聚碳酸酯树脂,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、例如仅具有双酚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。

[0054] 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、进一步优选为22,500~25,000。

[0055] 另外,作为基材层中所含的丙烯酸树脂没有特别限定,例如为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)所代表的各种(甲基)丙烯酸酯的均聚物、或PMMA、MMA与其他的一种以上的单体的共聚物,进一步可以列举这些树脂的多种混合而成的混合物。其中,优选低双折射性、低吸湿性、耐热性优异的含有环状烷基结构的(甲基)丙烯酸酯。作为以上的(甲基)丙烯酸树脂的例子,有ACRYPET(三菱丽阳株式会社制)、DELPET(旭化成化学株式会社制)和PARAPET(可乐丽株式会社制),但不限定为这些。

[0056] 需要说明的是,将在聚碳酸酯树脂的表层叠层上述丙烯酸树脂而得到的制品用作基材层时,从能够提高基材层的表层的硬度这一点考虑而优选。在本发明的一个实施方式中,叠层体10例如由第一树脂层31和第二树脂层32构成(图1),上述第一树脂层31是丙烯酸树脂层,上述第二树脂层32是聚碳酸酯(PC)树脂层。在本发明的这样的实施方式中,表面层20叠层在具有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂层31和聚碳酸酯(PC)树脂层32的基材层30的PMMA层侧的表面上(图1)。

[0057] 此外,基材层可以含有添加剂作为热塑性树脂以外的成分。例如,可以是选自热稳定剂、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一种添加剂等。另外,基材层还可以添加抗静电剂、荧光增白剂、防雾剂、流动性改善剂、增塑剂、分散剂、抗菌剂等。

[0058] 在基材层中,优选含有80质量%以上的热塑性树脂,更优选含有90质量%以上、特别优选95质量%以上的热塑性树脂。另外,在基材层的热塑性树脂中,优选含有80质量%以上的聚碳酸酯树脂,更优选含有90质量%以上、特别优选95质量%以上的聚碳酸酯树脂。

[0059] 基材层的厚度没有特别限制,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。在本发明的更优选实施方式中,基材层的厚度为0.1mm~1.0mm。

[0060] 1.2表面层

[0061] 本发明的表面层20通过在上述基材层30的表面涂布树脂组合物并进行干燥而设置。在上述基材层30由多层、例如由第一树脂层31和第二树脂层32构成时(图1),表面层20叠层在具有上述第一树脂层31和上述第二树脂层32的基材层30的第一树脂层31侧的表面上(图1)。

[0062] <树脂组合物>

[0063] 本发明的表面层所使用的树脂组合物含有(甲基)丙烯酰基聚合物(C)和有机溶剂。

[0064] <(甲基)丙烯酰基聚合物(C)>

[0065] 在本发明的实施方式中,(甲基)丙烯酰基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量。(甲基)丙烯酰基聚合物的(甲基)丙烯酸当量优选为200~500g/eq、更优选为220~450g/eq、进一步优选为250~400g/eq。

[0066] 另外,在本发明的实施方式中,(甲基)丙烯酰基聚合物(C)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、进一步优选为20,000~50,000。

[0067] 重均分子量的值能够基于日本特开2007-179018号公报的第[0061]~[0064]段的记载进行测定。测定方法的详细情况如下所示。

[0068] [表1]

[0069] 重均分子量的测定条件

[0070] 装置	Waters公司制“Aliance”
柱	昭和电工制“Shodex K-850L”(2根)
检测器	UV检测器:254nm
洗脱液	氯仿

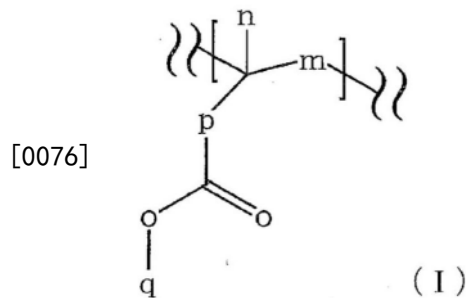
[0071] 即,首先,通过将聚苯乙烯作为标准聚合物的通用校准方法,制成表示洗脱时间与聚碳酸酯的分子量之间的关系的校准曲线。然后,在与上述校准曲线的情况相同的条件下测定聚碳酸酯的洗脱曲线(色谱图)。再根据聚碳酸酯的洗脱时间(分子量)和该洗脱时间的峰面积(分子数)计算出重均分子量(Mw)。重均分子量由以下的式(A)表示,在式(A)中,Ni是指具有分子量Mi的分子数。

[0072] $M_w = \sum (N_i M_i^2) / \sum (N_i M_i) \dots (A)$

[0073] 需要说明的是,在本说明书中,(甲基)丙烯酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸中的任意种。

[0074] 如上所述,关于含有具有规定范围的(甲基)丙烯酸当量和重均分子量的(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)的树脂组合物,固化前的无粘性(tack free)和固化后的耐擦伤性良好,而且也可以使固化反应和聚合反应容易进行。

[0075] 在本发明的一个实施方式中,表面层所使用的树脂组合物中所含的(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)优选具有以下的式(I)所示的重复单元。



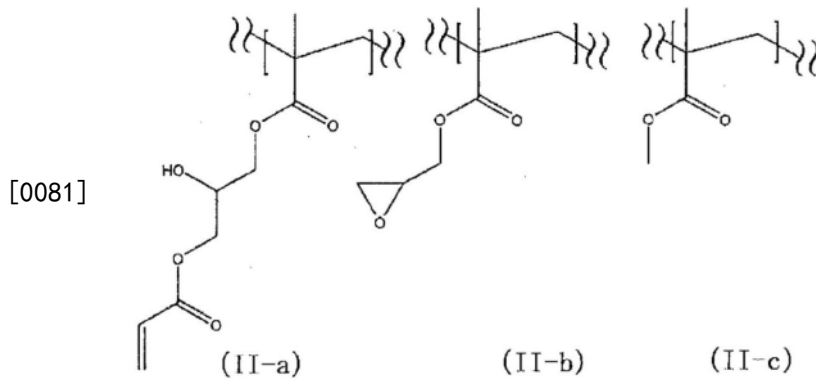
[0077] 其中,在式(I)中,m是碳原子数1~4的亚烷基或单键,n是碳原子数1~4的烷基或氢,p是单键或碳原子数1或2的亚烷基,q是可以含有环氧基、羟基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少任一种取代基的总碳原子数为1~12的烷基或氢。

[0078] 在本发明的一个实施方式中,(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)更优选含有以下的重复单元,即,该重复单元中,在上述式(I)中,m是碳原子数1或2的亚烷基,n是碳原子数1或2的烷基,p是单键或亚甲基,q是可以含有缩水甘油基、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。

[0079] 例如,在上述式(I)中,m是亚甲基,n是甲基,p是单键,q是甲基、含有缩水甘油基(环氧基)的碳原子数5以下的烷基、含有羟基和丙烯酰基的碳原子数8以下的烷基等。

[0080] 在本发明的一个实施方式中,作为(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)中所能够含有的重

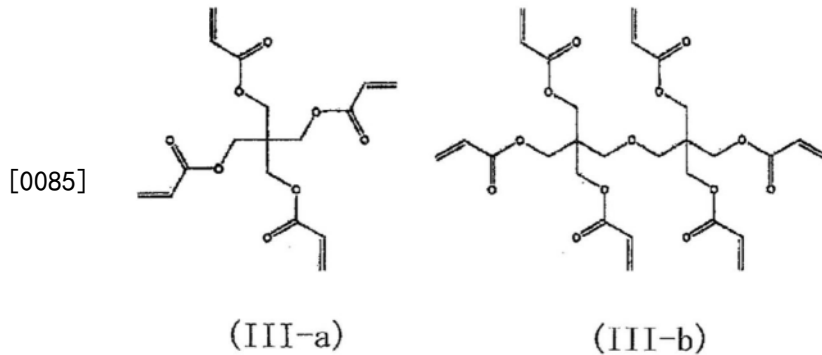
复单元的具体例,可以举出以下的式(II-a)、式(II-b)和式(II-c)所示的重复单元。



[0082] 在本发明的一个实施方式中,在(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)中,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,上述式(II-a)的重复单元为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%。在本发明的优选实施方式中,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,上述式(II-a)的重复单元为30~85摩尔%,上述式(II-b)的重复单元为5~30摩尔%,上述式(II-c)的重复单元为10~40摩尔%。在本发明的更优选实施方式中,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,上述式(II-a)的重复单元为40~80摩尔%,上述式(II-b)的重复单元为10~25摩尔%,上述式(II-c)的重复单元为10~35摩尔%。

[0083] 此外,在本发明的一个实施方式中,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。

[0084] 在本发明的一个实施方式中,(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)也可以添加具有多个丙烯酸酯基的多官能性丙烯酸酯化合物。可以添加到(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)中的具有多个丙烯酸酯基的多官能性丙烯酸酯化合物优选含有3个以上的丙烯酸酯基。在本发明的优选实施方式中,可以添加到(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)中的具有多个丙烯酸酯基的多官能性丙烯酸酯化合物可以是季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物。在本发明的优选实施方式中,(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)还包括季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物。作为具有多个丙烯酸酯基的多官能性丙烯酸酯化合物,例如可以使用以下的式(III-a)所示的季戊四醇四丙烯酸酯、式(III-b)表示的季戊四醇六丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯等。在本发明的优选实施方式中,上述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物为选自以下的式(III-a)所示的季戊四醇四丙烯酸酯、式(III-b)所示的季戊四醇六丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯中的一种以上。



[0086] 在本发明的一个实施方式中,可以添加到(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)中的具有多个丙烯酸酯基的多官能性丙烯酸酯化合物以与(甲基)丙烯酸酯基聚合物的合计质量为基准,优选含有70质量%以下、更优选50质量%以下。在本发明的优选实施方式中,上述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物以上述树脂组合物的总质量为基准,以70质量%以下的量含有。在本发明的更优选实施方式中,上述季戊四醇系多官能性丙烯酸酯化合物以上述树脂组合物的总质量为基准,以50质量%以下的量含有。通过这样将多官能性丙烯酸酯化合物添加到上述树脂组合物中并与(甲基)丙烯酸酯基聚合物的侧链所含的丙烯酸基、缩水甘油基(环氧基)和羟基反应,能够形成具有更高的耐擦伤性的表面膜。

[0087] <有机溶剂>

[0088] 表面层所使用的树脂组合物含有有机溶剂作为稀释溶剂。在本发明的实施方式中,表面层所使用的树脂组合物中,作为稀释溶剂,含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)。在本说明书中,沸点是指1个大气压下的沸点。

[0089] 在本发明的实施方式中,沸点低于120℃的有机溶剂(A)的沸点例如可以是40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、111℃、112℃、113℃、114℃、115℃、116℃、117℃、118℃、119℃等。在本发明的实施方式中,沸点低于120℃的有机溶剂(A)的沸点例如可以为40℃以上且低于120℃、45℃以上且低于120℃、50℃以上且低于120℃、55℃以上且低于120℃、60℃以上且低于120℃、65℃以上且低于120℃、70℃以上且低于120℃、75℃以上且低于120℃、80℃以上且低于120℃、85℃以上且低于120℃、90℃以上且低于120℃、95℃以上且低于120℃、100℃以上且低于120℃、105℃以上且低于120℃、110℃以上且低于120℃、111℃以上且低于120℃、112℃以上且低于120℃、113℃以上且低于120℃、114℃以上且低于120℃、115℃以上且低于120℃、116℃以上且低于120℃、117℃以上且低于120℃、118℃以上且低于120℃、119℃以上且低于120℃等。在本发明的实施方式中,沸点低于120℃的有机溶剂(A)的沸点可以优选为40℃以上且低于120℃,更优选为65℃以上且低于120℃、进一步优选为90℃以上且低于120℃。

[0090] 作为本发明能够使用的上述的沸点低于120℃的有机溶剂(A),例如可以举出甲基异丁基酮(MIBK,沸点:116℃)、丙酮(沸点:56℃)、异丙醇(沸点:83℃)、甲乙酮(沸点:80℃)、2-丁醇(沸点:100℃)、甲苯(沸点:111℃)等,但不限于此。本发明能够使用的有机溶剂(A)优选可以为甲基异丁基酮(MIBK)、异丙醇、甲乙酮、2-丁醇、甲苯,更优选为甲基异丁基酮(MIBK)、2-丁醇、甲苯,进一步优选可以为甲基异丁基酮(MIBK)。在本发明的优选一个实施方式中,有机溶剂(A)为甲基异丁基酮(MIBK)。

[0091] 在本发明的实施方式中,沸点为120℃以上的有机溶剂(B)的沸点例如可以为120

℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃、160℃、165℃、170℃、175℃、180℃、185℃、190℃、195℃、200℃、205℃、210℃、215℃、220℃、225℃、230℃、235℃、240℃、245℃、250℃等。在本发明的实施方式中,沸点为120℃以上的有机溶剂(B)的沸点例如可以为120℃以上且250℃以下、120℃以上且245℃以下、120℃以上且240℃以下、120℃以上且235℃以下、120℃以上且230℃以下、120℃以上且225℃以下、120℃以上且220℃以下、120℃以上且215℃以下、120℃以上且210℃以下、120℃以上且205℃以下、120℃以上且200℃以下、120℃以上且195℃以下、120℃以上且190℃以下、120℃以上且185℃以下、120℃以上且180℃以下、120℃以上且175℃以下、120℃以上且170℃以下、120℃以上且165℃以下、120℃以上且160℃以下、120℃以上且155℃以下、120℃以上且150℃以下、120℃以上且145℃以下、120℃以上且140℃以下、120℃以上且135℃以下、120℃以上且130℃以下、120℃以上且125℃以下等。在本发明的实施方式中,沸点为120℃以上的有机溶剂(B)的沸点优选可以为120℃以上且250℃以下、更优选为120℃以上且205℃以下、进一步优选为120℃以上且160℃以下。

[0092] 作为本发明中能够使用的上述的沸点为120℃以上的有机溶剂(B),例如可以举出环己酮(沸点:155.6℃)、甲基环己醇(174℃)、甲基环己酮(163℃)、苯基甲醇(205℃)、乙二醇单丁醚(230℃)等,但不限于这些。本发明中能够使用的有机溶剂(B)优选可以为环己酮、甲基环己醇、甲基环己酮、苯基甲醇,更优选可以为环己酮、甲基环己醇、甲基环己酮,进一步优选可以为环己酮。在本发明的优选实施方式中,有机溶剂(B)是环己酮。

[0093] 在本发明的实施方式中,表面层所使用的树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且A:B为3:7~7:3的范围。本发明的上述树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比例例如为3:7、3.5:7(即1:2)、4:6、5:5、6:4、7:3.5(即2:1)、7:3。

[0094] 本发明的上述树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比例例如可以为3:7~7:3、3:7~7:3.5(即2:1)、3:7~6:4、3:7~5:5、3:7~4:6、3:7~3.5:7(即1:2);3.5:7(即1:2)~7:3、3.5:7(即1:2)~7:3.5(即2:1)、3.5:7(即1:2)~6:4、3.5:7(即1:2)~5:5、3.5:7(即1:2)~4:6、4:6~7:3、4:6~7:3.5(即2:1)、4:6~6:4、4:6~5:5、5:5~7:3、5:5~7:3.5(即2:1)、5:5~6:4、6:4~7:3、6:4~7:3.5(即2:1);7:3.5(即2:1)~7:3。

[0095] 在本发明的优选实施方式中,上述树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比可以为3:7~7:3、3:7~7:3.5(即2:1)、3:7~6:4、3:7~5:5;3.5:7(即1:2)~7:3、3.5:7(即1:2)~7:3.5(即2:1)、3.5:7(即1:2)~6:4、3.5:7(即1:2)~5:5;4:6~7:3、4:6~7:3.5(即2:1)、4:6~6:4、4:6~5:5。

[0096] 在本发明的优选实施方式中,表面层中所使用的树脂组合物以上述树脂组合物中的上述稀释溶剂的总质量为基准,含有30~50质量%的沸点低于120℃的有机溶剂(A)和70~50质量%的沸点在120℃以上的有机溶剂(B)。

[0097] 在本发明中,表面层所使用的树脂组合物通过上述范围的比例含有有机溶剂(A)和有机溶剂(B),在固化前,其涂布性、成型性和无粘性优异,在涂布树脂组合物并进行干燥后的叠层体中,除了高的硬度和优异的耐擦伤性以外,还能够防止产生针孔等的不良情况,适度调节叠层体中的残留溶剂量。

[0098] <树脂组合物中的其他成分>

[0099] 表面层所使用的树脂组合物优选除了上述(甲基)丙烯酸基聚合物(C)以外,还含有流平剂。作为流平剂,例如可以使用氟系添加剂、有机硅系添加剂等。

[0100] 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(均为含有氟基团的含有UV反应性基团的低聚物)等,这些中,作为氟系添加剂,优选FTERGENT 601AD等。

[0101] 另外,作为有机硅系添加剂,可以使用BYK Chemie公司制BYK-UV3500、BYK-UV3505(均为含有丙烯酸基的聚醚改性聚二甲基硅氧烷)等,这些中,作为有机硅系添加剂,优选为BYK-UV3500等。

[0102] 在表面层所使用的树脂组合物中,优选以树脂组合物的总质量为基准,含有0.1质量%以上10质量%以下的流平剂,树脂组合物中的流平剂的含量更优选为0.5质量%以上7质量%以下,进一步优选为1质量%以上5质量%以下。

[0103] 在本发明的一个实施方式中,表面层所使用的树脂组合物可以是固化性的树脂组合物。在本发明的优选实施方式中,上述的树脂组合物是辐射固化性树脂组合物。在本发明的一个实施方式中,辐射固化性树脂组合物可以是能量射线固化性树脂组合物或热固化性树脂组合物,优选具有能量射线固化性,更优选具有紫外线固化性。因此,表面层所使用的树脂组合物优选还含有光聚合引发剂。在本发明的优选实施方式中,上述树脂组合物还含有光聚合引发剂。

[0104] 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)、Esacure ONE(2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮)低聚物等,这些中,从耐热性的观点考虑,优选IRGACURE TPO等作为光聚合引发剂。

[0105] 在表面层所使用的树脂组合物中,例如以树脂组合物的总质量为基准,含有1质量%以上6质量%以下的光聚合引发剂。光聚合引发剂在树脂组合物中的含量更优选为2质量%以上5质量%以下,进一步优选为3质量%以上4质量%以下。

[0106] 表面层所使用的树脂组合物还可以含有其他添加剂、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。此外,只要不显著有损于所希望的各物性,树脂组合物中还可以添加抗静电剂、荧光增白剂、防雾剂、流动性改善剂、增塑剂、分散剂、抗菌剂、无机氧化物纳米颗粒等。

[0107] 在表面层所使用的树脂组合物中,优选含有(甲基)丙烯酸基聚合物(C)、有机溶剂(A)和有机溶剂(B)60质量%以上,更优选80质量%以上,特别优选90质量%以上。

[0108] 因此,树脂组合物中的除了上述主要三成分的(甲基)丙烯酸基聚合物(C)、有机溶剂(A)和有机溶剂(B)以外的成分的含量优选低于40质量%、更优选低于20质量%、特别优选低于10质量%。

[0109] <树脂组合物的制造>

[0110] 表面层所使用的树脂组合物是通过将上述的(甲基)丙烯酸基聚合物(C)、有机溶剂(A)、有机溶剂(B)等材料物质掺混来制造。例如,通过使用滚筒将(甲基)丙烯酸基聚合物

等各成分混合来制造树脂组合物。

[0111] <树脂组合物的性状>

[0112] (i) 未固化状态下的无粘性

[0113] 本发明中,表面层所使用的树脂组合物的无粘性优异。因此,即使未固化状态的树脂组合物与例如操作者的手等其他物质接触,也能够保持规定的形状,并且能够抑制一部分树脂组合物附着在所接触的物质表面的情形。这样,在利用无粘性优异的树脂组合物成型为适用于各种用途的形状后,能够容易地实施固化的加工。此外,也容易将固化前的状态下的树脂组合物以规定形状进行保管或流通。

[0114] (ii) 未固化状态下的成型性(压缩空气成型性)

[0115] 本发明的表面层所使用的树脂组合物在未固化状态下的成型性也优异。上述树脂组合物的成型性例如可以如下所示进行评价。即,在基材层的表面上涂布上述的树脂组合物并进行干燥之后,对所得到的涂布件在将其配置在具有凸部的模具上的状态下进行加热而实施压缩空气成型性时,能够通过片状的树脂组合物是否随着凸部而适度延伸以及是否出现了裂纹等进行评价。

[0116] 虽然省略了细节,但在这样的评价试验中确认了:表面层所使用的树脂组合物能够在压缩空气成型性时不产生裂纹地随着凸部而延伸。

[0117] 1.3 叠层体的制造方法

[0118] 包含基材层的叠层体如下制造。

[0119] <基材层的制造>

[0120] 首先,通过现有方法将构成基材层的树脂组合物等材料加工成层状(片状),制造基材层。例如为通过挤出成型、浇铸成型的方法。作为挤出成型的例子,可以举出:将基材层所使用的树脂组合物的粒料、薄片或粉末利用挤出机熔融、混炼后,从T模等挤出,将所得到的半熔融状的片材用辊夹压,并冷却、固化,从而形成片材的方法。基材层的组成如上所述。基材层可以由单一层构成,也可以由多层构成。在本发明的一个实施方式中,基材层30例如可以由第一树脂层31和第二树脂层32构成(图1)。

[0121] <表面层的形成>

[0122] 然后,在具有单一层或多层的基材层的外侧表面涂布如上所述制得的表面层所使用的树脂组合物形成表面层。表面层所使用的树脂组合物的组成和性状如上所述。

[0123] 在本发明的实施方式中,表面层通过包括以下工序的方法形成:将含有辐射固化性树脂和有机溶剂的树脂组合物涂布在基材层的表面,得到涂布件的工序1;和将所得到的涂布件干燥,在上述基材层的表面形成表面层的工序2。然后,根据本发明的方法,能够得到叠层体中的残留溶剂量为 $82\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的叠层体。

[0124] 在本发明中,作为将表面层所使用的树脂组合物涂布到基材层的方法,能够使用凹版涂布、模具涂布、帘式涂布、棒涂(rod coating)、线棒涂(bar coating)、刮板涂布、刮刀涂布、浸涂等。可以根据涂料粘度和涂敷层厚度从这些方法中选择适当的方法。例如,在采用粘度 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的涂料来得到干燥膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的表面层时,希望使用适于低粘度薄膜涂敷的凹版涂布。

[0125] 在本发明中,作为使上述涂布件干燥的方法,可以采用热风干燥、红外线干燥、远红外线干燥、滚筒加热干燥、电磁感应加热干燥等。从生产性、控制性的观点考虑,希望采用

热风干燥。

[0126] 作为使上述涂布件干燥的工序中所采用的热风干燥炉的构成,为了能够独立地控制温度和风速,希望具有至少两个以上的工作区。作为热风供给方式,可以采用平行于基材的传输方向供给热风的顺流式、逆流式、或垂直于基材的传输方向供给热风的狭缝喷嘴方式、或者介于两者之间的斜向供给热风的方式。作为干燥炉内的基材传输方式,可以使用辊支承方式和浮法方式等。此外,在涂布工序与干燥炉中的干燥工序之间,为了调节涂敷面外观的目的、调节干燥炉内外的压差的目的等,也可以设置一个非主动干燥区。另外,也可以在通过干燥炉后设置冷却区等。

[0127] 在本发明的优选实施方式中,能够提供一种上述的叠层体的制造方法,上述方法包括:将含有辐射固化性树脂和有机溶剂的树脂组合物涂布在基材层的表面,得到涂布件的工序1;和将所得到的涂布件干燥,在上述基材层的表面形成表面层的工序2,上述叠层体至少具有基材层和表面层,上述树脂组合物含有沸点低于120℃的有机溶剂(A)和沸点在120℃以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围,上述树脂组合物含有(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C),上述(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)具有200~600g/eq的(甲基)丙烯酸当量和5,000~200,000的重均分子量,叠层体中的残留溶剂量为82mg/m²以下。

[0128] 在本发明的一个实施方式中,上述工序2中使用的干燥炉可以为至少两台。在本发明的优选实施方式中,在上述工序2中,可以使用至少两台干燥炉,最后的干燥炉的干燥炉温度高于最初的干燥炉的干燥炉温度。

[0129] 在本发明的优选实施方式中,在上述工序2中,可以使用至少两台能够将涂布件加热到60℃以上的干燥炉。在该实施方式中,第一干燥炉的干燥炉温度可以为60~90℃的范围,第二干燥炉的干燥炉温度可以为100~130℃的范围。在本发明的更优选实施方式中,在上述工序2中,可以使用至少两台能够将涂布件加热到60℃以上的干燥炉,第一干燥炉的干燥炉温度为60~90℃的范围,第二干燥炉的干燥炉温度为100~130℃的范围。

[0130] 在本发明的优选实施方式中,在上述工序2中,可以使用至少两台能够将涂布件加热到60℃以上的干燥炉,最后的干燥炉的干燥炉温度高于最初的干燥炉的干燥炉温度。在本发明的更优选实施方式中,在上述工序2中,可以使用至少两台能够将涂布件加热到60℃以上的干燥炉,最初的干燥炉的干燥炉温度为60~90℃的范围,最后的干燥炉的干燥炉温度为100~130℃的范围。

[0131] 在本发明的优选实施方式中,上述基材层的厚度为0.1mm~1.0mm,涂布在上述基材层的表面的树脂组合物的层的厚度为1.0μm~10μm。

[0132] 在这样得到的具有基材层和表面层的叠层体的表面层侧的表面还可以进一步粘贴掩膜。

[0133] <表面层的物性>

[0134] (i) 厚度

[0135] 在本发明中,表面层20的厚度优选为1.0μm~10μm。表面层的厚度例如为2.0μm~8.0μm或者3.0μm~7.0μm。

[0136] (ii) 耐擦伤性

[0137] 在使表面层固化时,能够实现高的耐擦伤性。细节如后所述,在使具有表面层的叠层体固化时,可以确认表面层的表面的耐擦伤性优于固化后的PMMA树脂(聚甲基丙烯酸甲

酯树脂)、透镜用树脂。

[0138] (iii) 硬度

[0139] 固化后的表面层具有高的硬度。具体而言,能够实现JIS K5600-5-4:1999的评价方法中的B以上的铅笔硬度。在固化后的表面层的表面,能够实现更优选为F以上、特别优选为2H以上的铅笔硬度。

[0140] (vi) 密合性

[0141] 使树脂组合物固化而得到的表面层对基材层的密合性也优异。具体而言,细节如后所述,在基材层上涂布并固化时,按照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更良好的结果。

[0142] 从上述固化后所得到的表面层的性状明确可知,固化膜的表面层侧的表面具有优异的性状。即,在固化膜的表面层侧的表面,高的铅笔硬度、优选按照JIS K 5600-5-4:1999为B以上的铅笔硬度、高的耐擦伤性和优异的密合性、例如按照JIS K 5600-5-6的评价结果为0级的密合性均能够实现。

[0143] <叠层体的物性>

[0144] (i) 残留溶剂量

[0145] 在本发明的一个实施方式中,能够提供叠层体中的残留溶剂量为 $82\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的叠层体。在本发明的实施方式中,叠层体中的残留溶剂量可以为 $82\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $80\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $75\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $70\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $65\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $60\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $55\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $45\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $35\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 以下等。在本发明中,叠层体中的残留溶剂量越少越好。

[0146] 根据本发明的方法,能够得到一种叠层体,其至少具有基材层和设置在上述基材层的表面的表面层,上述表面层通过涂布含有沸点低于 120°C 的有机溶剂(A)和沸点在 120°C 以上的有机溶剂(B)且质量比A:B为3:7~7:3的范围的树脂组合物,并至少用第一干燥炉在 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 的范围的温度下进行干燥后,用第二干燥炉在 $100^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 的范围的温度下进行干燥而形成,上述树脂组合物含有(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C),上述(甲基)丙烯酸酯基聚合物(C)具有 $200\sim 600\text{g}/\text{eq}$ 的(甲基)丙烯酸当量和 $5,000\sim 200,000$ 的重均分子量,叠层体中的残留溶剂量为 $82\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0147] (ii) 外观(针孔)

[0148] 利用透射光和反射光目视评价是否存在针孔,将尺寸为 $0.06\text{mm}\Phi$ 以上且 0.3mm^2 以上的针孔低于 10 个/ m^2 定义为合格,将 10 个/ m^2 以上定义为不合格。

[0149] (iii) 外观(流平性)

[0150] 利用透射光和反射光目视评价是否流平,将涂布时可能发生的涂料脱落的线性缺陷、得不到平滑表面反而是出现凹凸的状态未出现的情形定义为合格,将出现的情形定义为不合格。

[0151] <固化膜>

[0152] 通过将上述的涂布件干燥而使之固化时,得到了作为固化膜的叠层体。在粘贴掩膜时,在除去掩膜后进行固化。在本发明的优选实施方式中,叠层体为固化膜。

[0153] <成型体>

[0154] 通过使上述的叠层体热成型,能够得到成型体。在本发明的一个实施方式中,能够

提供使上述叠层体热成型而得到的成型体。

[0155] 实施例

[0156] 下面给出实施例更具体地说明本发明。但本发明并非限于以下的实施例，在不偏离本发明的主旨的范围内，可以任意变更进行实施。

[0157] <实施例1>

[0158] 通过在紫外线固化型丙烯酸酯基聚合物(根上工业制ART CURE RA-3602MI)中混合环己酮、甲基异丁基酮(MIBK)，使MIBK:环己酮的质量比为6:4，并将固态成分浓度调节为20质量%。再添加光聚合引发剂IRGACURE 184(相对于固态成分为3质量%)，得到了表面层所使用的树脂组合物。

[0159] 将如上所述得到的表面层所使用的树脂组合物涂布在作为基材层的聚碳酸酯(PC)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜的PMMA侧，得到了涂布件。

[0160] 涂布的工序使用了120丝凹版辊进行。然后，通过在最初的干燥炉(在下表中称为“前干燥炉”)中以60℃、在最后的干燥炉(在下表中称为“后干燥炉”)中以120℃使涂布件干燥，由此实施干燥工序，在PMMA侧的表面形成了约4μm的辐射固化性树脂层作为表面层，得到了叠层体。对所得到的叠层体，评价了残留溶剂量、是否存在针孔、是否存在流平不良。评价结果示于下表。

[0161] <实施例2~10、比较例1~16>

[0162] 除了变更为下表所示的组成、干燥温度以外，与实施例1同样得到了叠层体。与实施例1同样，对所得到的叠层体，评价了残留溶剂量、是否存在针孔、是否存在流平不良。评价结果示于下表。

[0163] [表2]

[0164]

	组成比(质量%)				干燥炉温度(℃)		残留溶剂量(mg/m ²)			外观①	外观②
	丙烯酸酯基聚合物	有机溶剂(A)	有机溶剂(B)	光聚合引发剂	前干燥炉	后干燥炉	有机溶剂(A)	有机溶剂(B)	合计	针孔	流平不良
		MIBK	环己酮				MIBK	环己酮			
实施例1	40	36	24	1	60	120	0.9	46.9	47.8	合格	合格
实施例2	40	36	24	1	60	130	0.7	30.5	31.2	合格	合格
实施例3	40	36	24	1	70	100	0.8	54.6	55.4	合格	合格
实施例4	40	36	24	1	70	130	0.7	38.2	38.9	合格	合格
实施例5	40	36	24	1	70	140	0.5	23.0	23.5	合格	合格
实施例6	40	36	24	1	90	120	1.0	50.9	51.9	合格	合格
实施例7	40	20	40	1	60	120	0.6	74.1	74.7	合格	合格
实施例8	40	20	40	1	70	100	0.7	80.7	81.4	合格	合格
实施例9	40	20	40	1	70	130	0.5	57.4	57.9	合格	合格
实施例10	40	20	40	1	90	120	0.6	78.5	79.1	合格	合格
比较例1	40	44	16	1	60	120	1.1	36.5	37.6	不合格	合格
比较例2	40	44	16	1	70	100	1.3	43.9	45.2	不合格	合格
比较例3	40	44	16	1	70	130	1.1	34.1	35.2	不合格	合格
比较例4	40	44	16	1	90	120	1.6	38.8	40.4	不合格	合格
比较例5	40	44	16	1	100	130	1.3	31.2	32.5	不合格	不合格
比较例6	40	36	24	1	100	100	1.4	56.5	57.9	合格	不合格
比较例7	40	36	24	1	100	120	1.6	51.6	53.2	合格	不合格
比较例8	40	36	24	1	100	130	1.1	45.5	46.6	合格	不合格
比较例9	40	36	24	1	100	140	0.7	22.1	22.8	合格	不合格
比较例10	40	36	24	1	120	130	2.0	61.1	63.1	合格	不合格
比较例11	40	20	40	1	100	130	1.3	31.2	32.5	合格	不合格
比较例12	40	12	48	1	60	120	0.5	84.2	84.7	合格	合格
比较例13	40	12	48	1	70	100	0.3	108.3	108.6	合格	合格
比较例14	40	12	48	1	70	130	0.3	82.1	82.4	合格	合格
比较例15	40	12	48	1	90	120	0.5	99.1	99.6	合格	合格
比较例16	40	12	48	1	100	130	0.6	90.9	91.5	合格	合格

[0165] 如上所述，本发明的叠层体均具有在无损于成型性、耐擦伤性、硬度、密合性、良好的外观等成型体用叠层体所需的特性的前提下，显著减少了残留溶剂量的优异特征。因此，

本发明的叠层体适用于汽车内部装饰、电子设备的壳体等用途。

[0166] 符号说明

[0167] 10:叠层体;20:表面层;30:基材层;31:第一树脂层;32:第二树脂层。

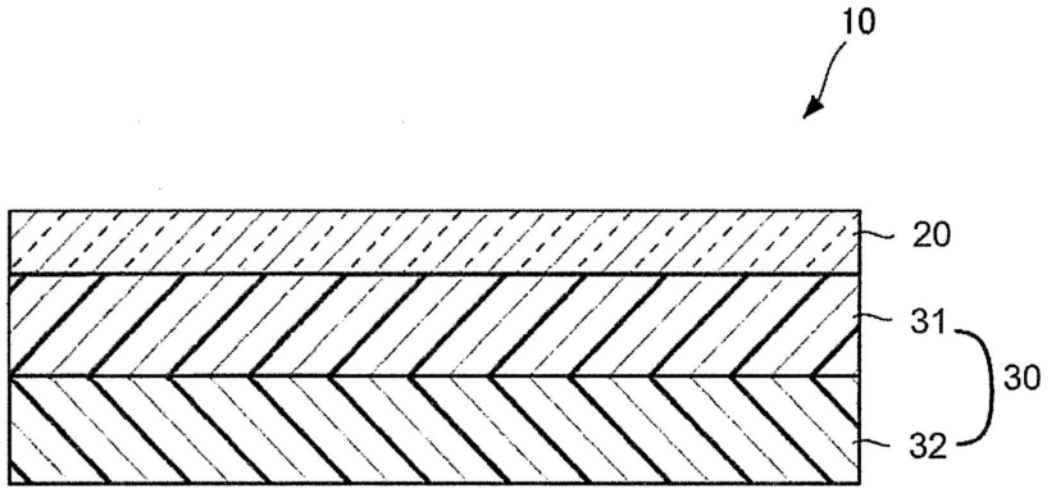


图1