

(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
2015 年 6 月 25 日(25.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/093404 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B29C 39/12 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)
B29C 39/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082985
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 12 日(12.12.2014)
- (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 2013-262527 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013) 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: 山澤 英人(YAMAZAWA Hideto); 〒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内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: RESIN LAMINATE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 樹脂積層体及びその製造方法

(57) Abstract: A resin laminate including a cured coating layer (A), a cured coating layer (B), and a resin base material layer (C). The resin base material layer (C) is between the cured coating layer (A) and the cured coating layer (B). The cured coating layer (A) and the cured coating layer (B) fulfil formulas (1)-(3). (1) $6H \leq P(A)$; (2) $3H \leq P(B) \leq 6H$; (3) $P(A) > P(B)$, where $P(A)$ indicates the pencil hardness of the cured coating layer (A) and $P(B)$ indicates the pencil hardness of the cured coating layer (B).

(57) 要約: 硬化被膜層 (A)、硬化被膜層 (B) 及び樹脂基材層 (C) を含む樹脂積層体であって、樹脂基材層 (C) が硬化被膜層 (A) と硬化被膜層 (B) の間にあり、硬化被膜層 (A) と硬化被膜層 (B) が下記式 (1) ~ (3) を満足する樹脂積層体。 (1) $6H \leq P(A)$ (2) $3H \leq P(B) \leq 6H$ (3) $P(A) > P(B)$ ただし、 $P(A)$ は硬化被膜層 (A) の鉛筆硬度を表し、 $P(B)$ は硬化被膜層 (B) の鉛筆硬度を表す。



WO 2015/093404 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂積層体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂積層体及びその製造方法に関する。本願は、2013年12月19日に、日本に出願された特願2013-262527号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、CRT表示装置、液晶テレビ、携帯電話等の各種ディスプレイの表面を保護する為に、ディスプレイ前面板として透明性を有する樹脂板が使用されている。また、最近ではタッチパネル方式のディスプレイ前面板が多く採用されている。

[0003] タッチパネル方式のディスプレイ前面板としては耐擦傷性及び表面硬度に優れたガラス板が使用されている。ガラス板をディスプレイ前面板として使用する場合、低コスト化と軽量化を満足させるためにディスプレイ前面板の薄板化が必要となる。しかしながら、薄いガラス板では割れが発生し易いことから、低コスト化と軽量化が可能な樹脂板をディスプレイ前面板として使用することが検討されている。また、最近では種々の形状を有するディスプレイ前面板が要求されており、ガラスよりも加工性が優れた樹脂板をディスプレイ前面板として使用することが検討されている。

[0004] 樹脂板の表面の耐擦傷性や表面硬度を向上する方法としては、多官能（メタ）アクリレート等の多官能性単量体を含有する硬化性組成物を硬化させ、それによって得られる硬化膜を樹脂基材の表面に形成する方法が知られている。

[0005] 樹脂板の表面の耐擦傷性や表面硬度を向上させる方法として、例えば、特許文献1には、分子中に3個のイソシアネート基を有する化合物と、分子中に水酸基と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物との反応物である、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するウレタン化合物単位を含む被覆

層を、アクリル系樹脂板の表面に有するアクリル系樹脂積層体が提案されている。しかしながら、特許文献1に記載の方法では、ディスプレイ前面板に設けられる硬化被膜である被覆層の耐擦傷性は向上するが、表面硬度が十分とはいえない。

[0006] 樹脂板の表面の耐擦傷性や表面硬度を向上させる方法として、例えば、特許文献2には、分子中に少なくとも6個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物を含む硬化性塗料を使用して、メタクリル樹脂板の表面に硬化被膜が形成されてなることを特徴とする耐擦傷性樹脂板が提案されている。しかしながら、特許文献2に記載の方法では、硬化被膜の耐擦傷性や表面硬度は向上するが、耐衝撃性が低く、容易に割れることがある。

[0007] 耐衝撃性を改善する手法として、例えば特許文献3には、メタクリル樹脂中にゴム粒子が分散したアクリル系樹脂層を含むアクリル系樹脂フィルムの表面に、硬化性塗料を硬化させた耐擦傷性皮膜が形成されてなることを特徴とする耐擦傷性アクリル系樹脂フィルムが提案されている。しかしながら、特許文献3に記載の方法では、樹脂フィルム自体の耐衝撃性は向上するが、耐擦傷性や表面硬度は十分とはいえない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-248070号公報

特許文献2：特開2008-6811号公報

特許文献3：特開2004-143365号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、透明性、耐擦傷性、表面硬度及び耐衝撃性に優れた硬化被膜を樹脂基材の表面に積層することにより、低コストで軽量の光学用シートとして使用することができる、デザイン加工性に優れた樹脂積層体を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題は、以下の本発明 [1] ～ [18] によって解決される。

[1] 硬化被膜層 (A)、硬化被膜層 (B) 及び樹脂基材層 (C) を含む樹脂積層体であって、樹脂基材層 (C) が硬化被膜層 (A) と硬化被膜層 (B) の間にあり、硬化被膜層 (A) と硬化被膜層 (B) が下記式 (1) ～ (3) を満足する樹脂積層体。

$$(1) \quad 6H \leq P(A)$$

$$(2) \quad 3H \leq P(B) \leq 6H$$

$$(3) \quad P(A) > P(B)$$

ただし、 $P(A)$ は硬化被膜層 (A) の鉛筆硬度を表し、 $P(B)$ は硬化被膜層 (B) の鉛筆硬度を表す。

[2] $P(A)$ が 7H 以上である [1] に記載の樹脂積層体。

[3] $P(A)$ が 8H 以上である [1] に記載の樹脂積層体。

[4] 下記の耐クラック性の評価において、曲率半径 X が 40 mm の場合にクラックが発生しない [1] に記載の樹脂積層体。

<耐クラック性の評価>

幅 30 mm、長さ 120 mm の樹脂積層体を、半円筒形の型であって、断面の曲率半径 R が X である型の上に硬化被膜層 (B) を有する面が外側になるように乗せて、型に沿って曲げて、30 秒間保持する。その後、樹脂積層体の硬化被膜層 (B) の表面を目視観察して、クラックの発生の有無を判断する。

[5] 耐クラック性の評価において、耐クラック性が、曲率半径 X が 30 mm の場合にクラックが発生しないものである [4] に記載の樹脂積層体。

[6] 硬化被膜層 (A) が、

(A-1) (メタ) アクリロイル基を 3 個以上有する多官能単量体、

(A-2) (メタ) アクリロイル基を 2 個有する多官能単量体及び

(A-3) 重合開始剤を含む硬化性組成物 (A) を硬化して得られる硬化被膜層であって、

前記硬化性組成物（A）は、前記（A－1）成分と前記（A－2）成分の合計100質量部に対し、前記（A－1）成分を65～85質量部及び前記（A－2）成分を15～35質量部含有する硬化性組成物である〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

〔7〕 前記（A－1）成分がジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体である〔6〕に記載の樹脂積層体。

〔8〕 硬化被膜層（A）の膜厚が20～40 μ mである〔1〕に記載の樹脂積層体。

〔9〕 硬化被膜層（B）が、

（B－1）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを除く、（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体、

（B－2）（メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体及び

（B－3）重合開始剤を含む硬化性組成物（B）を硬化して得られる硬化被膜層であって、

前記硬化性組成物（B）は、前記（B－1）成分と前記（B－2）成分の合計100質量部に対し、前記（B－1）成分を40～75質量部及び前記（B－2）成分を25～60質量部含有する硬化性組成物である〔1〕に記載の樹脂積層体。

〔10〕 樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面の、水に対する接触角が100度以上であり、かつトリオレインに対する接触角が60度以上である〔1〕に記載の樹脂積層体。

〔11〕 樹脂基材層（C）が、

メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は共重合体の総質量に対し50以上100質量%未満のメタクリル酸メチル単位及びメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を有する共重合体を含む樹脂である〔1〕に記載の樹脂積層体。

〔12〕 樹脂基材層（C）が、前記メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は前記共重合体100質量部に対してオレフィン-アクリル酸アルキル共重合体を0.02～1質量部含有する樹脂である〔11〕に記載の樹脂積層体。

〔13〕 メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位が、メタクリル酸メチル以外の炭素数2～20の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル由来の単量体単位を含む〔11〕に記載の樹脂積層体。

〔14〕 以下に示す型（A）と型（B）を、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）とを対向させて配置して得られる積層鋳型にメタクリル酸メチルを主成分とするラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料を流し込んだ後に、樹脂基材原料を注型重合して樹脂基材層（C）を形成した後に鋳型を除去する、樹脂基材の第1面に硬化被膜層（A）が積層され、第2面に硬化被膜層（B）が積層された樹脂積層体の製造方法であって、硬化被膜層（A）の鉛筆硬度が6H以上で、硬化被膜層（B）の鉛筆硬度が3～6Hで、硬化被膜層（A）が硬化被膜層（B）よりも高い鉛筆硬度を有する樹脂積層体の製造方法。

型（A）：鋳型の表面に硬化性組成物（A）を塗布した後に硬化性組成物（A）を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層（A）が積層された型

型（B）：鋳型の表面に硬化性組成物（B）を塗布した後に硬化性組成物（B）を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層（B）が積層された型

〔15〕 硬化被膜層（A）の鉛筆硬度が7H以上である〔14〕に記載の樹脂積層体の製造方法。

〔16〕 硬化被膜層（A）の鉛筆硬度が8H以上である〔14〕に記載の樹脂積層体の製造方法。

〔17〕 前記型（A）として、鋳型の硬化性組成物（A）と接触する面に、水に対する接触角が105°以上である被膜が形成された鋳型を用いる〔14〕に記載の樹脂積層体の製造方法。

〔18〕 以下に示す型（A）と型（B）を、硬化被膜層（A）と硬化被膜

層（Ｂ）とを対向させて配置して得られる積層鋳型にメチルメタクリレート
を主成分とするラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料を流し込んだ後に
、樹脂基材原料を注型重合して樹脂基材層（Ｃ）を形成した後に鋳型を除去
して得られる、樹脂基材の第１面に硬化被膜層（Ａ）が積層され、第２面に
硬化被膜層（Ｂ）が積層された樹脂積層体であって、硬化被膜層（Ａ）の鉛
筆硬度が６Ｈ以上で、硬化被膜層（Ｂ）の鉛筆硬度が３～６Ｈで、硬化被膜
層（Ａ）が硬化被膜層（Ｂ）よりも高い鉛筆硬度を有する樹脂積層体。

型（Ａ）：鋳型の表面に硬化性組成物（Ａ）を塗布した後に硬化性組成物（
Ａ）を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層（Ａ）が積層された型

型（Ｂ）：鋳型の表面に硬化性組成物（Ｂ）を塗布した後に硬化性組成物（
Ｂ）を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層（Ｂ）が積層された型

発明の効果

[0011] 本発明の硬化被膜が形成された樹脂積層体は、透明性、耐擦傷性、表面硬
度及び耐衝撃性に優れているので、低コストで軽量の光学用シートとして使
用することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明を以下に説明する。

[0013] [樹脂基材層（Ｃ）]

本発明で使用される樹脂基材層（Ｃ）は硬化被膜層（Ａ）と硬化被膜層（
Ｂ）の間に位置する層である。

樹脂基材層（Ｃ）の樹脂基材を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレ
フィン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェ
ノール樹脂、ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂が挙げられる。

[0014] 樹脂基材には、必要に応じて、上記の樹脂を積層したものを使用するこ
とができる。

[0015] 樹脂基材を構成する樹脂としては、透明性の点で、（メタ）アクリル樹脂
が好ましい。

[0016] （メタ）アクリル樹脂としては、例えば、メタクリル酸メチル単位のみを

含有する重合体、又は共重合体の総質量に対し50以上100質量%未満のメタクリル酸メチル単位及び0超50質量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を含有する共重合体を含む（メタ）アクリル樹脂が挙げられる。尚、各化合物の質量%の合計は100質量%を超えないものとする。

[0017] 尚、本発明において、「（メタ）アクリ」は「アクリ」及び「メタクリ」から選ばれる少なくとも1種を示す。

[0018] メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0019] メチルアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*so-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド；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）アクリレート等のヒドロキシ基含有ビニル単量体；酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン及びそれらの誘導体；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル等の窒素含有ビニル単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有単量体；及びスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体。

[0020] また、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体として、特に炭素数2～20の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（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-tert-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の（メタ）アクリル酸エステル類、などが挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を併用できる。

[0021] また必要に応じ、メタクリル酸メチル及び炭素数2～20の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な重合性単量体を、メタクリル酸メチル及び炭素数2～20の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルの合計100質量部に対し、0～10質量部の範囲で共重合させることもできる。

[0022] 上記のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体は1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0023] また、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、上記の単量体以外に、例えば、以下のものが挙げられる。

[0024] 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（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ビニル単量体；エチレン性不

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 種のジオールから得られる不飽和ポリエステルプレポリマー；及びエポキシ基の末端をアクリル変性することにより得られるビニルエステルプレポリマー。特にアルカンジオールジ（メタ）アクリレート類を共重合することで、前記樹脂基材の耐熱性が向上するため好ましい。

[0025] 上記のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体は 1 種又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

[0026] メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は共重合体の総質量に対し 50 以上 100 質量%未満のメタクリル酸メチル単位及び 0 超 50 質量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を含有する共重合体を含有する樹脂基材は、例えば、メタクリル酸メチルを主成分とするラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料を重合することにより得られる。メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は共重合体の総質量に対し 50 以上 100 質量%未満のメタクリル酸メチル単位及び 0 超 50 質量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を含有する共重合体を含む樹脂基材は、例えばメタクリル酸メチルのみを含有する樹脂基材原料、又は共重合体の総質量に対し 50 以上 100 質量%未満のメタクリル酸メチル及び 0 超 50 質量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を含む樹脂基材原料を重合することにより得られる。

ラジカル重合性単量体とは、例えばラジカル重合性の二重結合ラジカル重合性の二重結合を含有する化合物をいい、例えば、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を含む化合物をいう。

[0027] 樹脂基材原料としては、メタクリル酸メチルのみを含有するラジカル重合性単量体又は 50 以上 100 質量%未満のメタクリル酸メチル及び 0 超 50 質量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を含むラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料の一部を重合させた部分重合体であって、未重合のラジカル重合性単量体が残存しているシラップを使用することができる。

[0028] また、樹脂基材原料としては、上記のラジカル重合性単量体の混合物に（メタ）アクリル樹脂を溶解させたタイプのシラップを使用することができる。この場合、樹脂基材原料を重合して得られる樹脂基材層（C）に含まれる重合体が、共重合体の総質量に対し50以上100質量%未満のメタクリル酸メチル単位及び0超50質量%以下のメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を含有する共重合体であれば、溶解される（メタ）アクリル樹脂の組成及び量は限定されない。

[0029] 本発明において、オレフィン－アクリル酸アルキル共重合体を樹脂基材原料中に加えることで、耐衝撃性を向上させることができる。オレフィン－アクリル酸アルキル共重合体としては、透明性の点で、エチレン－アクリル酸アルキル共重合体であることが好ましい。本発明に用いるオレフィン－アクリル酸アルキル共重合体中のアクリル酸アルキル単位としては、例えば、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、アクリル酸プロピル単位及びアクリル酸ブチル単位が挙げられる。エチレン－アクリル酸アルキル共重合体としては、エチレン－アクリル酸メチル共重合体が透明性及び耐衝撃性の観点から好ましい。また、オレフィン－アクリル酸アルキル共重合体は更に無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物との共重合体であっても良い。

[0030] オレフィン－アクリル酸アルキル共重合体としてエチレン－アクリル酸メチル共重合体を用いる場合、樹脂基材原料に対するエチレン－アクリル酸メチル共重合体の溶解性及び透明性の高い樹脂基材層（C）を得る点で、エチレン－アクリル酸メチル共重合体中に、エチレン－アクリル酸メチル共重合体全単量体単位に対して、アクリル酸メチル単位を15質量%以上含むことが好ましく、20質量%以上含むことがより好ましい。また透明性の高い樹脂基材層（C）を得る点で、エチレン－アクリル酸メチル共重合体中に、エチレン－アクリル酸メチル共重合体中の全単量体単位に対して、アクリル酸メチル単位を40質量%以下含むことが好ましく、30質量%以下含むことがより好ましい。本発明の一態様として、エチレン－アクリル酸メチル共重

合体中に、エチレンーアクリル酸メチル共重合体中の全単量体単位に対して、アクリル酸メチル単位を15質量%以上40質量%以下含むことが好ましく、20質量%以上30質量%以下含むことがより好ましい。

[0031] オレフィンーアクリル酸アルキル共重合体の添加量は、メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は共重合体の総質量に対し50質量%以上100質量%未満のメタクリル酸メチル単位及びメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を有する共重合体100質量部に対して、0.02～1質量部が好ましく、0.02～0.4質量部がより好ましい。オレフィンーアクリル酸アルキル共重合体の添加量が0.02質量部以上であれば、十分な耐衝撃性向上効果が得られる傾向にある。また、1質量部以下であれば、オレフィンーアクリル酸アルキル共重合体の樹脂基材原料に対する溶解性及び樹脂基材の透明性が良好となる傾向にある。

[0032] オレフィンーアクリル酸アルキル共重合体は、樹脂基材原料中に、樹脂基材原料中の重合性単量体100質量部に対して0.1～10質量部を溶解させて用いることが好ましい。この重合性単量体は特に限定されず、例えばメタクリル酸メチル等の重合性単量体を用いることができる。尚、オレフィンーアクリル酸アルキル共重合体は通常、樹脂基材層(C)を構成する樹脂中に0.2～20 μ m径の大きさで分散しているのが好ましい。

[0033] 樹脂基材原料には重合開始剤(a)を添加することができる。

[0034] 重合開始剤(a)としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物；及び上記過酸化物にN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン等のアミン類を組み合わせたレドックス重合開始剤が挙げられる。

[0035] 重合開始剤(a)は1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0036] 重合開始剤（a）の添加量は、樹脂基材原料中のラジカル重合性単量体 100 質量部に対して 0.005～5 質量部が好ましい。

[0037] 樹脂基材原料には、必要に応じて、着色剤、離型剤、酸化防止剤、安定剤、難燃剤、耐衝撃改質剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、連鎖移動剤等の各種添加剤を添加することができる。

[0038] 樹脂基材原料の重合方法としては、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。

[0039] 樹脂基材は、厚みが 0.2 mm 以上 3 mm 以下であることが好ましく、0.5 mm 以上 2 mm 以下であることがより好ましい。樹脂基材の厚みとは、樹脂積層体を鉛直方向に切断した断面を微分干渉顕微鏡にて撮影し、樹脂基材の第 1 面から第 2 面までの寸法を任意の 5 箇所測定した平均値をいう。樹脂基材の第 1 面とは、樹脂基材の面のうち最も広い面積を有する二面の一つをいう。樹脂基材の第 2 面とは、樹脂基材において、樹脂基材の第 1 面に対向する面をいう。

[0040] [硬化被膜層（A）]

本発明における硬化被膜層（A）は、樹脂基材層（C）の第 1 面に備えられ、硬化被膜層（A）の第 1 面における鉛筆硬度が 6 H 以上であり、一般的に 6～9 H である。また、硬化被膜層（A）は硬化被膜層（B）よりも高い鉛筆硬度を有する。

硬化被膜層（A）の第 1 面とは、硬化被膜層（A）において、樹脂積層体を形成する際に樹脂基材と接する面と対向する面をいう。硬化被膜層（A）の第 2 面とは、硬化被膜層（A）において、樹脂積層体を形成する際に樹脂基材と接する面をいう。

[0041] 本発明においては、鉛筆硬度は J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準拠して得られた値である。

[0042] 樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第 1 面の鉛筆硬度が 6 H 以上の場合、人が直接触れて使用する際に傷がつきにくい。樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第 1 面の鉛筆硬度は 6 H 以上、9 H 以下であることが好ましく、7 H 以上

、9 H以下であることがより好ましく、8 H以上、9 H以下であることが更に好ましい。

本発明において、指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れ成分の除去性を良好にする為に、必要に応じて、硬化被膜層（A）に撥水性を付与することができる。指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れ成分の除去性を良好にする為に、硬化被膜層（A）の第1面の水に対する接触角は70度以上が好ましく、100度以上であることがより好ましく、100度以上、120度以下であることが更に好ましい。

また、本発明において、指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れ成分の除去性を良好にする為に、必要に応じて、硬化被膜層（A）の第1面に撥油性を付与することができる。指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れ成分の除去性を良好にする為に、硬化被膜層（A）の第1面のトリオレインに対する接触角が60度以上であることがより好ましく、70度以上、90度以下であることが更に好ましい。

硬化被膜層（A）の表面に撥水性を付与することで、指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れ成分の除去性を良好とすることができる傾向にある。

[0043] 本願において、ある固体の表面の水に対する接触角は、23℃及び相対湿度50%の環境下において、その固体の表面に水0.2 μ Lの1滴を滴下し、携帯型接触角計（F i b r o s y s t e m a b社製、商品名：P G-X）を用いて求めた。本発明において、相対湿度はある気温で大気を含むことのできる水蒸気の最大量（飽和水蒸気量）に対する、水蒸気量の測定値の割合をいう。

また、本願において、ある固体の表面のトリオレインに対する接触角は、23℃及び相対湿度50%の環境下において、その固体の表面にトリオレイン0.2 μ Lの1滴を滴下し、携帯型接触角計（F i b r o s y s t e m a b社製、商品名：P G-X）を用いて求めた。

[0044] 硬化被膜層（A）は、厚みが20 μ m以上、40 μ m以下であることが好ましく、25 μ m以上、40 μ m以下であることがより好ましい。硬化被膜

層（A）の厚みとは、樹脂積層体を鉛直方向に切断した断面を微分干渉顕微鏡にて撮影し、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面から第2面までの寸法を任意の3箇所測定した平均値をいう。

[0045] 硬化被膜層（A）は、例えば、硬化性組成物（A）の塗膜を硬化させて得ることができる。

[0046] 硬化被膜層（A）の形成方法としては、例えば、硬化性組成物（A）を樹脂基材の第1面に塗布し、硬化性組成物（A）の塗膜を加熱する又は硬化性組成物（A）の塗膜に活性エネルギー線を照射した後に、硬化性組成物（A）を硬化させて硬化被膜層（A）を形成する方法が挙げられる。

[0047] 硬化性組成物（A）としては、（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体（A-1）と、（メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体（A-2）と、重合開始剤（A-3）を含有する組成物が挙げられる。

[0048] 多官能単量体（A-1）としては、例えば、各（メタ）アクリロイル基を結合する残基が炭化水素基又はその誘導体である多官能単量体が挙げられ、その分子内にはエーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウレタン結合等を含むことができる。

[0049] 多官能単量体（A-1）の具体例としては、1モルの多価アルコールと、3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線状のエステル化物等が挙げられる。

尚、ここでいう「多価アルコール」とは、分子中に水酸基を2個以上有するアルコールを意味する。

「多価カルボン酸」とは、分子中にカルボキシル基を2個以上有するカルボン酸を意味する。

「（メタ）アクリル酸の誘導体」とは、（メタ）アクリル酸の水素原子が、他の官能基に置換された化合物を意味する。

「線状」とは、直鎖状及び分岐鎖状を意味する。

[0050] 1モルの多価アルコールと、3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例としては、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、エチレンオキシド付加物トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加物トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（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、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加物ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン付加物ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン付加物ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

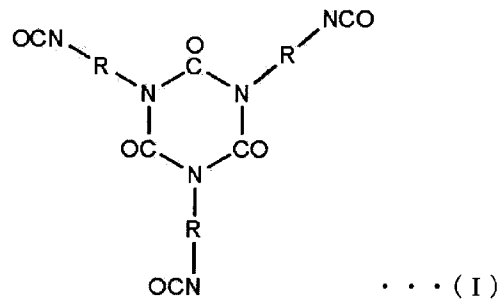
[0051] 多価アルコールと、多価カルボン酸又はその無水物と、（メタ）アクリル酸又はその誘導体とから得られる線状のエステル化物において、多価アルコールと、多価カルボン酸又はその無水物と、（メタ）アクリル酸の好ましい組み合わせ例としては、マロン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／ペンタエリスリトール／（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) アクリル酸が挙げられる。

[0052] 多官能単量体 (A-1) の他の例としては、下式 (1) で示されるポリイソシアネート 1 モルに対して、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) アクリルアミド等の活性水素を有するアクリルモノマー 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ル] イソシアヌレート；エポキシポリアクリレート；及びウレタンポリアクリレート等が挙げられる。

[0053]

[化1]



(式中、Rは置換基を含んでも良い、炭素数1～12の2価の炭化水素基を表す)

[0054] 下式(I)で示されるポリイソシアネートとしては、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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物の3量化により得られるポリイソシアネートが好ましい。

[0055] 多官能単量体(A-1)としては、上記の中から1種の単量体を単独で又は2種以上の単量体を組み合わせて使用することができる。多官能単量体(A-1)としては、硬化被膜の耐擦傷性及び表面硬度の点で、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、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)アクリレートが好ましく、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)アクリレートがより好ましい。

[0056] 硬化性組成物(A)における多官能単量体(A-1)及び多官能単量体(A-2)の含有量はそれぞれ、多官能単量体(A-1)と多官能単量体(A-2)の合計量100質量部に対して、多官能単量体(A-1)の含有量が65～85質量部であり、多官能単量体(A-2)の含有量が15～35質量部であることが好ましい。

[0057] 多官能単量体 (A-1) の含有量が、多官能単量体 (A-1) 及び多官能単量体 (A-2) の合計量 100 質量部に対して、65 質量部以上の場合に、硬化被膜層 (A) の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。また、多官能単量体 (A-1) の含有量が 85 質量部以下の場合に、硬化性組成物を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜層 (A) の耐クラック性が良好となる傾向にあり、樹脂基材層 (C) に対する硬化被膜層 (A) の密着性が良好となる傾向にある。

[0058] 多官能単量体 (A-2) としては、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルジ (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、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加物トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ポリエステルジ (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、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ポリエトキシジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

上記の中でも、好ましくは、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0059] 硬化性組成物 (A) 中の多官能単量体 (A-2) の含有量が、多官能単量体 (A-1) 及び多官能単量体 (A-2) の合計量 100 質量部に対して、15 質量部以上の場合に、硬化性組成物を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜層 (A) の耐クラック性が良好となる傾向にある。また、樹脂基材の第 1 面に硬化被膜層 (A) を積層した樹脂積層体の反りを抑制できる

傾向にある。多官能単量体（A-2）の含有量が35質量部以下の場合に、硬化被膜層（A）の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。

[0060] 重合開始剤（A-3）としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0061] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、*o*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン等のアセトフェノン類；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等のベンゾインエーテル類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類；メチルベンゾイルホルメート；1, 7-ビスアクリジニルヘプタン；及び9-フェニルアクリジン。

[0062] 重合開始剤（A-3）は1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0063] 重合開始剤（A-3）の添加量としては、硬化性組成物（A）中の多官能単量体（A-1）及び多官能単量体（A-2）の合計量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましい。

[0064] 硬化性組成物（A）は、必要に応じて離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、重合禁止剤、充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光

剤、連鎖移動剤等の各種添加剤を含有することができる。

[0065] 硬化性組成物（A）としては、例えば、20～50質量部のジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、又は20～50質量部のカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物；20～50質量部のペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物；5～15質量部のウレタン化合物であって、ヘキサメチレンジイソシアネートを3量化して得られるトリイソシアネート1モルに対して3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート3モルを反応して得られるウレタン化合物；10～40質量部の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；並びに0.5～3質量部のベンゾインエチルエーテルを含有し、前記化合物の質量部の合計が90～110質量部である組成物が挙げられる。

[0066] 樹脂基材層（C）の第1面への硬化性組成物（A）の塗布方法としては、例えば、流延法、ローラーコート法、バーコート法、噴霧コート法及びエアナイフコート法が挙げられる。

[0067] 硬化被膜層（A）を樹脂基材層（C）の第1面に積層する方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。

（1）樹脂基材層（C）の第1面に硬化性組成物（A）の塗膜を形成した後、硬化性組成物（A）を硬化させる方法

（2）鋳型の表面に硬化性組成物（A）の塗膜を形成した後、硬化性組成物（A）を硬化させて鋳型の表面に硬化被膜層（A）が積層された型（A）と、後述する鋳型の表面に硬化性組成物（B）の塗膜を形成した後、硬化性組成物（B）を硬化させて鋳型の表面に硬化被膜層（B）が積層された型（B）を、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）とを対向させて配置して得られる積層鋳型に、樹脂基材原料を流し込んだ後に樹脂基材原料を注型重合し、更に2つの鋳型を除去する方法

上記の方法の中で、高い鉛筆硬度を有する硬化被膜層（A）を得る点で、

(2)の方法が好ましい。

[0068] 上述の硬化性組成物(A)の硬化に際しては、異物等による欠陥が無い良好な外観を有する硬化被膜層(A)を得る点で、硬化性組成物(A)の塗膜の表面を樹脂フィルムで被覆することが好ましい。また、樹脂フィルムで硬化性組成物(A)の表面を覆った後、JIS硬度40°のゴムロール等のロールを用いて樹脂フィルム面に対して平滑処理を施すことが好ましい。ロールによる平滑処理により、より均一な膜厚の硬化被膜層(A)を得ることができる傾向にあり、高い平滑性と所望の膜厚を有する硬化被膜を得ることができる傾向にある。また、硬化性組成物(A)として活性エネルギー線硬化性組成物を使用する場合、樹脂フィルムで硬化性組成物(A)の表面を被覆した後に活性エネルギー線を照射することにより、硬化性組成物(A)の架橋反応が十分に進行して硬化度の良好な硬化被膜が得られる傾向にあり、硬化被膜層(A)の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。

[0069] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルムが挙げられる。これらの中で、コスト及び硬化性組成物(A)の硬化性の点で、PETフィルムが好ましい。

[0070] 樹脂フィルムの厚みとしては、樹脂フィルムの強度、取り扱い性及びコストの点で、8~125 μ mが好ましい。

[0071] 硬化性組成物(A)を活性エネルギー線で硬化する場合、活性エネルギー線としては、例えば、電子線、紫外線及び可視光線挙げられるが、装置コストや生産性の観点から紫外線が好ましい。

[0072] 活性エネルギー線の光源としては、例えば、蛍光紫外線ランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Arレーザー、He-Cdレーザー、固体レーザー、キセノンランプ、高周波誘導水銀ランプ及び太陽光が挙げられる。これらの中で、硬化性組成物(A)の硬化速度の点で、蛍光紫外線ランプ及び高圧水銀灯が好

ましい。活性エネルギー線の積算光量としては、 $5 \sim 2,000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。

[0073] 硬化被膜層（A）の第1面の水に対する接触角を100度以上とする方法として、例えば、硬化性組成物（A）中にパーフルオロポリエーテル単位を有する（メタ）アクリレートを添加する方法及び硬化被膜層（A）の第1面にフッ素含有コーティング被膜を積層する方法が挙げられる。すなわち、硬化被膜層（A）の第1面の水に対する接触角を向上した樹脂積層体としては、例えば硬化被膜層（A）中にパーフルオロポリエーテル単位を有する（メタ）アクリレートを含有する樹脂積層体や、樹脂基材層（C）の第1面に硬化被膜層（A）を備え、更に硬化被膜層（A）の第1面にフッ素含有コーティング被膜を備えた樹脂積層体が挙げられる。

[0074] また、上記の方法以外にも、例えば、以下の方法により樹脂積層体を得ることができる。

[0075] まず、鋳型の表面にフッ素含有コーティング被膜を形成する。次いで、フッ素含有コーティング被膜上にパーフルオロポリエーテル（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物（A）を塗布した後に硬化させて硬化被膜層（A）を有する積層型を得る。得られた積層型を型（A）の代わりに使用することにより、樹脂積層体を得る。

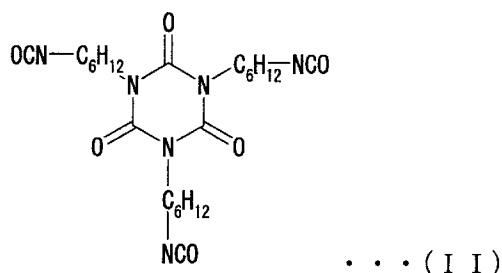
[0076] パーフルオロポリエーテル単位を有する（メタ）アクリレートにおけるパーフルオロポリエーテル単位としては、例えば、 $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}-$ 及び $-\text{[CF}_2\text{O]}-$ が挙げられる。

[0077] パーフルオロポリエーテル単位を有する（メタ）アクリレートは特に限定されるものではなく、公知のパーフルオロポリエーテル（メタ）アクリレートを使用することができる。

[0078] パーフルオロポリエーテル単位を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、下記一般式（I I）に示されるトリイソシアネートに、化合物（I I I - 1） $(\text{X}-\text{CH}_2-\text{OH})$ 、及び、化合物（I I I - 2） $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH})$ を反応させることで得ることができる。尚、X

はパーフルオロアルキル基又はパーフルオルポリエーテル基を示す。

[0079] [化2]



[0080] 一般式 (I I) に示される化合物は、一般式 (I I) に示されるトリイソシアネートの一つのイソシアネート基に、化合物 (I I I - 1) が反応し、残りの二つのイソシアネート基に、化合物 (I I I - 2) が反応することで得ることができる。

前記反応は、トリイソシアネートに (I I I - 1) 及び (I I I - 2) を同時に反応させてもよいし、或いは (I I I - 1) 及び (I I I - 2) を順次反応させてもよい。反応する各成分量は、トリイソシアネート 1 モルに対して、(I I I - 1) の有する水酸基と (I I I - 2) の有する水酸基の総和が 3 モルとなる成分量であることが好ましい。(I I I - 1) の量は、トリイソシアネート 1 モルに対して、0.0001 ~ 2.0 モル (0.01 ~ 2.0 モル) であることが好ましく、0.01 ~ 1.2 モル (0.1 ~ 1.2 モル) であることがより好ましい。(I I I - 2) の量は、トリイソシアネート 1 モルに対して、1.0 ~ 2.5 モルであることが好ましく、1.2 ~ 2.0 モルであることがより好ましい。

[0081] パーフルオロポリエーテル (メタ) アクリレートの商品としては、例えば、ダイキン工業 (株) 製の「オプツール DAC-HP」(商品名)、ソルベイソレクシス (株) 製の「Fluorolink MD500」(商品名)、Fluorolink MD700」(商品名)、「Fluorolink 5105X」(商品名) 及び「Fluorolink 5101X」(商品名) 並びに DIC (株) 製の「メガファック RS-75」(商品名)、「メガファック RS-76-NS」(商品名) 及び「メガファック RS-

903-NST」(商品名)が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。パーフルオロポリエーテル(メタ)アクリレートは、硬化性組成物(A)中の多官能単量体(A-1)と多官能単量体(A-2)の合計量100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましい。

[0082] 前述のフッ素含有コーティング被膜の形成に使用されるフッ素含有コーティング剤としては、例えば、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を含むフッ素化合物を含むコーティング剤を使用することができる。

[0083] 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ができる。

[0084] 上記の有機溶剤としては、例えば、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、フッ素含有コーティング剤との相溶性に優れる点で、含フッ素溶剤が好ましい。

[0085] 非フッ素溶剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 含フッ素アルコールの具体例としては、下式（ⅠⅤ－１）及び（ⅠⅤ－２）で示される化合物が挙げられる。

[0089]
$$\text{H}(\text{CF}_2)_v(\text{CH}_2)_w-\text{OH}, \text{F}(\text{CF}_2)_v(\text{CH}_2)_w-\text{OH}, \text{F}(\text{CF}_2)_v\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH} \quad (\text{ⅠⅤ－１})$$

$$\text{F}(\text{CF}_2)_v\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_2\text{OH} \quad (\text{ⅠⅤ－２})$$

尚、式（ⅠⅤ－１）及び（ⅠⅤ－２）において、 v 及 w はそれぞれ独立に 1 ～ 8 の整数を表す。

[0090] 含フッ素エーテルの具体例としては、下記式（Ⅴ）で示される化合物が挙げられる。

$$\text{R}^{21}-\text{O}-\text{R}^{22} \quad (\text{Ⅴ})$$

[0091] 尚、式（Ⅴ）において、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、 R^{21} 及び R^{22} の少なくとも一方のアルキル基に含まれる水素原子がフッ素原子に置換されている。

[0092] 含フッ素エーテルとしては、例えば、ハイドロフルオロアルキルエーテルが挙げられる。また、含フッ素エーテルの市販品としては、例えば、住友スリーエム（株）製の「HFE－7100」及び「HFE－7200」（いずれも商品名）が挙げられる。

[0093] ジトリフルオロメチルベンゼンとしては、 o －ジトリフルオロメチルベンゼン、 m －ジトリフルオロメチルベンゼン、 p －ジトリフルオロメチルベンゼン及びこれらの混合物が挙げられる。

[0094] 有機溶剤は 1 種又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0095] 本発明においては、硬化被膜層（A）とフッ素含有コーティング被膜の密着性を向上させる為に、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第 1 面を親水化処理、溶剤処理又はプライマー処理することが好ましい。

[0096] 親水化処理の方法としては、例えば、酸処理、アルカリ処理等の化学的処理法及びコロナ処理、プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、フレイム処理等

の物理的処理法が挙げられる。これらの中で、フッ素含有コーティング剤の濡れ性が向上する点でコロナ処理が好ましい。

[0097] 上記のコロナ処理とは、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面に放電処理を行い、極性を持つカルボキシル基や水酸基を生成させ、且つ荒面化する処理をいう。

[0098] 前記の樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面をプライマー処理する方法としては、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面にプライマー層を積層する方法が挙げられる。

[0099] 樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面へのフッ素含有コーティング剤の塗工方法としては、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、カーテンコート法及びディッピング法が挙げられる。

[0100] 本発明においては、必要に応じて樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面に反射防止層、防眩層、帯電防止層等の各種機能層を有してもよい。

[0101] 反射防止層としては、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面において樹脂積層体の内部に向かう方向に入射した光の反射光の光量が入射光の光量の0%以上20%以下となるものが好ましく、0%以上10%以下となるものがより好ましく、0%以上5%以下となるものが更に好ましい。このような反射防止層としては、例えば、高屈折率層の上に低屈折率層が積層された2層構造を有する積層構造又は高屈折率層の上に中屈折率層及び低屈折率層が順次積層された3層構造を有する積層構造のものが挙げられる。反射防止層は、高屈折率層が樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面に接するように配置される。

[0102] 反射防止層として高屈折率層の上に低屈折率層が積層された2層構造を有するものの場合、例えば、屈折率が1.3～1.5の低屈折率層と屈折率が1.6～2.0の高屈折率層を有するものが好ましい。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。

[0103] 低屈折率層及び高屈折率層の膜厚としては、それぞれ50nm以上が好ま

しく、70 nm以上がより好ましい。また、低屈折率層及び高屈折率層の膜厚としては、それぞれ200 nm以下が好ましく、150 nm以下がより好ましい。低屈折率層及び高屈折率層の膜厚は、それぞれ50 nm以上、200 nm以下が好ましく、70 nm以上、150 nm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。

[0104] 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用いてもよい。

[0105] 屈折率が1.3～1.5を有する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得られるシロキサン結合主体の層が挙げられる。

[0106] シロキサン結合主体の層の具体例としては、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、不飽和基又はアルコキ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。

[0107] 低屈折率層中には低屈折率化のために必要に応じてコロイダルシリカを含有することができる。

[0108] コロイダルシリカとしては、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を使用することができる。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としては1.20～1.40のものが挙げられ、通常のシリカの屈折率1.45～1.47に比較して低い。また、本発明においては、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。

[0109] 屈折率が1.6～2.0の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。

[0110] 金属アルコキシドとしては、下式（V I）で示されるものが挙げられる。

[0111] $M(OR)_m$ (V I)

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

金属原子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。

[0112] 金属アルコキシドの具体例としては以下のものが挙げられる。

[0113] 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-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サイド、アルミニウムブトキサイド、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-プロポキサイド、ジルコニウムイソプロポキサイド及びジルコニウムn-ブトキサイド。

[0114] 本発明においては、上記の金属酸化物膜の更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。

[0115] 本発明においては、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混合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。

[0116] 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、エアークナイフコート法、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により低屈折膜と高屈折膜とを積層する方法が挙げられる。

[0117] 樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面に防眩層を積層する場合、防眩層の上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。防眩層の上面とは、防眩層において硬化被膜層（A）の第1面と接する面と対向する面をいう。

[0118] 防眩層の形成方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0119] まず、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面に防眩層形成用組成物を塗布し、その上に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の微細凹凸形状を有する面が防眩層形成用組成物と接するように積層する。この状態で防眩層形成用組成物を硬化させ、樹脂積層体、防眩層形成用組成物が硬化した防眩層、細凹凸形状を有する活性エネルギー線透過性フィルムが順に積層した積層体を得る。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、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の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。

[0120] 上記の活性エネルギー線透過性フィルムと防眩層の微細凹凸面との離型性を良好とするために、必要に応じて防眩層形成用組成物に離型剤を添加することができる。

[0121] 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させ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持たせる方法が挙げられる。

[0122] 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持たせる方法としては、例えば、活性エネルギー線透過性フィルムを形成するための樹脂中に粒子を練りこむ方法及び活性エネルギー線透過性フィルムを形成するため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形状を有する型と接触させて型の表面の微細凹凸形状を転写させる方法が挙げられる。

[0123] 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持たせる方法としては、例えば、アンチグレアコーティング剤を活性エネルギー線透過性フィルム表面に塗布する方法及びコーティング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。

[0124] 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。

[0125] [硬化被膜層（Ｂ）]

本発明における硬化被膜層（Ｂ）は、樹脂基材層（Ｃ）の第２面に備えられ、硬化被膜層（Ｂ）の第２面、すなわち硬化被膜層（Ｂ）の樹脂基材層（Ｃ）に接する面に対向する面における鉛筆硬度が３～６Ｈである。

硬化被膜層（Ｂ）の第１面とは、硬化被膜層（Ｂ）において、樹脂積層体を形成する際に樹脂基材と接する面をいう。樹脂積層体の硬化被膜層（Ｂ）の第２面とは、硬化被膜層（Ｂ）において、樹脂積層体を形成する際に樹脂基材層（Ｃ）と接する面と対向する面をいう。

[0126] 硬化被膜層（Ｂ）の第２面の鉛筆硬度が３Ｈ以上の場合、樹脂積層体の耐衝撃性を良好とすることができる。樹脂積層体の取扱時における傷つきを防止するための取扱性を良好とする点で、硬化被膜層（Ｂ）の第２面の鉛筆硬度は３Ｈ以上６Ｈ以下が好ましく、４Ｈ以上６Ｈ以下がより好ましい。

[0127] 硬化被膜層（Ｂ）は、厚みが１０μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましく、１５μｍ以上４０μｍ以下であることがより好ましい。硬化被膜層（Ｂ）の厚みとは、樹脂積層体を鉛直方向に切断した断面を微分干渉顕微鏡にて撮影し、硬化被膜層（Ｂ）の樹脂基材層（Ｃ）に接する面から樹脂積層体の硬化被膜層（Ｂ）の面までの寸法を任意の３箇所測定した平均値をいう。

[0128] 本発明においては、樹脂積層体としたときの硬化被膜層（Ｂ）は、下記の耐クラック性の評価において、曲率半径が４０ｍｍの場合にクラックが発生しないものが好ましく、曲率半径が３０ｍｍの場合にクラックが発生しないものがより好ましい。樹脂積層体の硬化被膜層（Ｂ）が曲率半径４０ｍｍに曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有することにより、樹脂積層体の耐衝撃性をより良好なものとすることができる傾向にある。

＜耐クラック性の評価＞

幅30mm及び長さ120mmの樹脂積層体を、半円筒形の型であって、断面の弧の曲率半径Rが40mm又は30mmである型の上に硬化被膜層（B）の第2面が鉛直方向上側になるように乗せる。樹脂積層体を型に沿って曲げて、30秒間保持する。その後、樹脂積層体の硬化被膜層（B）の第2面を目視観察して、クラックの発生の有無を判断する。

耐クラック性の評価において用いる樹脂積層体の厚みは、例えば0.2mm以上3mm以下である。

耐クラック性の評価に使用する型の材質としては特に限定されるものではなく、例えば、木製、樹脂製及び鋼鉄製が挙げられる。また、型の大きさは、評価に使用する試験片全体が載置されるサイズであれば特に限定されない。

樹脂積層体を型に沿って曲げる行為は、例えば2～10秒間かけて行う。

[0129] 硬化被膜層（B）は、例えば、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）アクリレートを除く（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体（B-1）と、（メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体（B-2）と、重合開始剤（B-3）を含有する硬化性組成物（B）の塗膜を硬化させて得ることができる。

[0130] 硬化性組成物（B）としては、例えば、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを除く（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体（B-1）と、（メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体（B-2）と、重合開始剤（B-3）を含有する組成物が挙げられる。

[0131] ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを除く（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体（B-1）としては、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリ

レートを除く多官能単量体（A-1）に使用されるものと同様のものが挙げられる。（メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体（B-2）としては、多官能単量体（A-2）に使用されるものと同様のものが挙げられる。硬化性組成物（B）としては、硬化被膜層（B）の鉛筆硬度が3～6Hとなるように選択すればよい。

[0132] 樹脂硬化組成物（B）における、多官能単量体（B-1）及び多官能単量体（B-2）それぞれ含有量は、多官能単量体（B-1）及び多官能単量体（B-2）の合計量100質量部に対して、多官能単量体（B-1）の含有量が40～75質量部であり、多官能単量体（B-2）の含有量が25～60質量部であることが好ましい。

[0133] 多官能単量体（B-1）の含有量が、多官能単量体（B-1）及び多官能単量体（B-2）の合計量100質量部に対して40質量部以上の場合に、硬化被膜層（B）の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。また、多官能単量体（B-1）の含有量が75質量部以下の場合に、硬化性組成物（B）を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜層（B）の耐クラック性が良好となる傾向にあり、樹脂基材層（C）に対する硬化被膜層（B）の密着性が良好となる傾向にある。

多官能単量体（B-2）の含有量が、多官能単量体（B-1）及び多官能単量体（B-2）の合計量100質量部に対して25質量部以上の場合に、硬化性組成物（B）を硬化させる際の硬化収縮率が低下し、硬化被膜層（B）の耐クラック性が良好となる傾向にある。また、樹脂基材層（C）の第2面に硬化被膜層（B）を積層した樹脂積層体の反りを抑制できる傾向にある。樹脂硬化組成物（B）における多官能単量体（A-2）の含有量が60質量部以下の場合に、硬化被膜層（B）の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。

[0134] 重合開始剤（B-3）としては、硬化性組成物（A）に使用される重合開始剤（A-3）と同様のものが挙げられる。また、重合開始剤（B-3）の添加量は、硬化組成物（B）中の、多官能単量体（B-1）及び多官能単量

体（B-2）の合計量100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。

[0135] 硬化性組成物（B）は、必要に応じて硬化性組成物（A）中に添加できる添加剤と同様の各種添加剤を含有することができる。

[0136] 硬化性組成物（B）としては、例えば、40～70質量部のコハク酸／トリメチロールエタン／アクリル酸の縮合混合物、30～60質量部の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、及び0.5～3質量部のベンゾインエチルエーテルを含有し、前記化合物の質量部の合計が95～115質量部である組成物が挙げられる。

本発明の一態様として、硬化性組成物（B）として本組成物を用いる際、硬化性組成物（A）として20～50質量部のジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、又は20～50質量部のカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物；20～50質量部のペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物；5～15質量部のウレタン化合物であって、ヘキサメチレンジイソシアネートを3量化して得られるトリイソシアネート1モルに対して3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート3モルを反応して得られるウレタン化合物；10～40質量部の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；並びに0.5～3質量部のベンゾインエチルエーテルを含有し、前記化合物の質量部の合計が90～110質量部である組成物（A'）を用いてもよい。

硬化性組成物（B）としては、例えば、15～35質量部のカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物；20～40質量部のペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物；5～25質量部のウレタンアクリレート化合物；20～40質量部の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；並びに0.5～3

質量部のベンゾインエチルエーテルを含有し、前記化合物の質量部の合計が70～110質量部である組成物が挙げられる。

本発明の一態様として、硬化性組成物（B）として本組成物を用いる際、硬化性組成物（A）として上述の組成物（A'）を用いてもよい。

硬化性組成物（B）としては、例えば、20～40質量部のペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物；30～50質量部のウレタンアクリレート化合物；20～40質量部の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；並びに0.5～3質量部のベンゾインエチルエーテルを含有し、前記化合物の質量部の合計が70～110質量部である組成物が挙げられる。

本発明の一態様として、硬化性組成物（B）として本組成物を用いる際、硬化性組成物（A）として上述の組成物（A'）を用いてもよい。

[0137] 樹脂基材層（C）の第2面への硬化性組成物（B）の塗布方法としては、樹脂基材層（C）の第1面への硬化性組成物（A）の塗布方法と同様の方法が挙げられる。

[0138] 硬化被膜層（B）を樹脂基材層（C）の第2面に積層する方法としては、硬化被膜層（A）を樹脂基材層（C）の第1面に積層する方法と同様の方法が挙げられる。

[0139] 硬化被膜層（B）を樹脂基材層（C）の第2面に積層する方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。

（1）樹脂基材層（C）の第2面に硬化性組成物（B）の塗膜を形成した後に硬化性組成物（B）を硬化させる方法

（2）鋳型の表面に硬化性組成物（B）の塗膜を形成した後に硬化性組成物（B）を硬化させて鋳型の表面に硬化皮膜層（B）が積層された型（B）と、鋳型の表面に硬化性組成物（A）の塗膜を形成した後に硬化性組成物（A）を硬化させて鋳型の表面に硬化皮膜層（A）が積層された型（A）を、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）とを対向させて配置して得られる積層鋳型に、樹脂基材原料を流し込んだ後に樹脂基材原料を注型重合し、更に2つ

の鋳型を除去する方法

上記の方法の中で、樹脂積層体の硬化被膜層（B）が曲率半径40mmに曲げた際にクラックが発生しない耐クラック性を有するものを得る場合、（2）の方法が好ましい。

[0140] 上述の硬化性組成物（B）の硬化に際しては、異物等による欠陥が無い良好な外観を有する硬化被膜層（B）を得る点で、硬化性組成物（B）の塗膜の表面を樹脂フィルムで被覆することが好ましい。また、樹脂フィルムで硬化性組成物（B）の表面を覆った後、JIS硬度40°のゴムロール等のロールを用いて樹脂フィルム面に対して平滑処理を施すことが好ましい。ロールによる平滑処理により、より均一な膜厚の硬化被膜層（B）を得ることができ、高い平滑性と所望の膜厚を有する硬化被膜を得ることができる傾向にある。また、硬化性組成物（B）として活性エネルギー線硬化性組成物を使用する場合、樹脂フィルムで硬化性組成物（B）の表面を被覆した後に活性エネルギー線を照射することにより、硬化性組成物（B）の架橋反応が十分に進行して硬化度の良好な硬化被膜が得られる傾向にあり、硬化被膜層（B）の耐擦傷性及び表面硬度が良好となる傾向にある。

[0141] 樹脂フィルムとしては、上記（1）及び（2）の方法と同様の方法で硬化被膜層（A）を得る際に使用される樹脂フィルムと同様のものを使用することができる。

[0142] 硬化性組成物（B）を活性エネルギー線で硬化する場合、活性エネルギー線としては、硬化性組成物（A）を活性エネルギー線で硬化する場合に使用される活性エネルギー線と同様のものを使用することができる。

[0143] 活性エネルギー線の光源としては、硬化性組成物（A）を活性エネルギー線で硬化する場合に使用されるものと同様のものを使用することができる。

[0144] 本発明においては、必要に応じて樹脂積層体の硬化被膜層（B）の第2面に反射防止層、防眩層、帯電防止層等の各種機能層を有してもよい。硬化性組成物（B）の第1面とは、硬化性組成物（B）において、樹脂基材と接する面をいう。硬化性組成物（B）の第2面とは、硬化性組成物（B）におい

て、樹脂基材と接する面と対向する面をいう。

[0145] 上記の各種機能層としては、樹脂積層体の硬化被膜層（A）の第1面に積層される各種機能層と同様のものが挙げられる。

[0146] [樹脂積層体]

本発明の樹脂積層体は、樹脂基材層（C）の第1面に硬化被膜層（A）を備え、樹脂基材層（C）の第2面に硬化被膜層（B）を備えた積層体である。

[0147] 樹脂積層体は、樹脂基材層（C）の厚みが0.2 mm以上3 mm以下であり、かつ硬化被膜層（A）の厚みが20 μ m以上40 μ m以下であり、かつ硬化被膜層（B）の厚みが10 μ m以上50 μ m以下であることが好ましい。

[0148] 樹脂積層体の製造方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。

（1）樹脂基材層（C）の第1面に硬化被膜層（A）を積層した後に樹脂基材層（C）の第2面に硬化被膜層（B）を積層する、又は樹脂基材層（C）の第2面に硬化被膜層（B）を積層した後に樹脂基材層（C）の第1面に硬化被膜層（A）を積層して樹脂積層体を得る方法

（2）鋳型の表面に硬化被膜層（A）が積層された型（A）と、鋳型の表面に硬化被膜層（B）が積層された型（B）を、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）とを対向させて配置することにより得られる積層鋳型に樹脂基材原料を流し込んだ後に樹脂基材原料を注型重合し、更に2つの鋳型を除去して樹脂積層体を得る方法

以下に上記の（2）の方法について更に説明する。

[0149] 鋳型としては、例えば、金型及びシートが挙げられる。

[0150] 鋳型の硬化被膜層（A）又は硬化被膜層（B）が積層される面は、平滑な表面を有することが好ましい。

[0151] 鋳型の材質としては、例えば、ステンレス鋼、ガラス及び樹脂が挙げられる。

[0152] 型（A）及び型（B）に使用される鋳型は同じ材質でも異なる材質でもよ

い。

[0153] 積層鋳型を作製する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

[0154] まず、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）を対向させて型（A）と型（B）を配置する。次いで、型（A）の周縁部と型（B）の周縁部との間に形成された空間を、ガスケットを設けてシールすることにより、型（A）と型（B）で構成される積層鋳型の内側に一定の容積の空間を有する積層鋳型を作製する。

[0155] 樹脂基材原料の注型重合法としては、例えば、樹脂基材原料を積層鋳型内に流し込んで加熱する、セルキャスト法が挙げられる。

[0156] 樹脂基材原料の注型重合法としては、上記の方法以外に、ステンレス製エンドレスベルトを用いた連続注型重合法も好適な方法として挙げられる。連続注型重合法では、表面に硬化被膜層（A）が積層された積層ステンレス製エンドレスベルトと表面に硬化被膜層（B）が積層された積層ステンレス製エンドレスベルトとを対向して配置する。これらのステンレス製エンドレスベルトの両側端部を上記のガスケットと同様のガスケットでシールして空間を形成する。二つの積層ステンレス製エンドレスベルトを同一方向に同一速度で走行させ、上記空間に上流において連続的に樹脂基材原料を流し込んで加熱することにより、連続的に樹脂基材原料を重合させる。

[0157] 樹脂基材原料の加熱方法としては、例えば、樹脂基材原料が流し込まれた積層鋳型を30～98℃の温水等の熱源で加熱する方法が挙げられる。重合時間は、重合硬化の進行に応じて適宜決定すればよい。加熱時間は例えば3分～24時間である。

[0158] 本発明においては、樹脂基材原料の重合率を高めるために、必要に応じて空気雰囲気下、遠赤外線ヒーター等の熱源を用いて90～150℃の熱処理を行うことができる。また、熱処理後に、必要に応じて送風等の冷却処理を行うことができる。

実施例

[0159] 以下、実施例により本発明を説明する。尚、実施例における各種評価は下

記の方法により実施した。また、以下において、「部」は「質量部」を表す。

(1) 硬化被膜の膜厚

樹脂積層体の断面の微分干渉顕微鏡写真を用いて硬化被膜層 (A) 及び硬化被膜層 (B) の膜厚を測定した。

(2) ヘーズ

日本電色工業 (株) 製 HAZE METER NDH4000 (商品名) を用いて JIS K7136 に示される測定法に準拠して、樹脂積層体のヘーズを測定した。

(3) 耐擦傷性

樹脂積層体の表面の硬化被膜の耐擦傷性を、擦傷試験前と擦傷試験後の樹脂積層体のヘーズ値の差 Δ ヘーズ (%) により評価した。擦傷試験は、#000 のスチールウール (日本スチールウール (株) 製、商品名: ボンスター No. 000) を装着した直径 24 mm の円形パッドを樹脂積層体の硬化被膜側の表面上に置き、2,000 g の荷重下で 20 mm の距離を、100 回往復させて実施した。

[0160] [耐擦傷性 (Δ ヘーズ (%))] = [擦傷後のヘーズ値 (%)] - [擦傷前のヘーズ値 (%)]

(4) 鉛筆硬度

樹脂積層体の表面、すなわち硬化被膜層 (A) の第 1 面及び硬化被膜層 (B) の第 2 面の鉛筆硬度を JIS K5600-5-4 に準拠して測定し、表面硬度を評価した。

(5) 耐衝撃性

50 mm 角に切断した厚み 1 mm の樹脂積層体のサンプルを、直径 20 mm の円形の穴が空いた 5 mm 厚の亚克力板である支持台の上に設置した。サンプルは支持台の穴がサンプル中央の下になるように、サンプルの対抗する 2 辺をセロハンテープでサンプル支持台に固定した。23℃及び相対湿度 50% の条件下で、ステンレス球 (球径 20.0 mm ϕ 、質量 35.9 g) を

樹脂積層体の中央に落下させたときの50%破壊高さを測定し、耐衝撃性を評価した。尚、50%破壊高さはISO 6603-1に準拠して求めた。

(6) 耐クラック性

樹脂積層体の表面の耐クラック性を、樹脂積層体を曲率半径40mm及び30mmに曲げた時のクラック発生の有無を観察することにより評価した。耐クラック性の評価は、以下の手順で行った。幅30mm、長さ120mm及び厚み1mmの樹脂積層体を、半円筒形の型であって、断面の弧の曲率半径Rが40mm又は30mm、底辺の長さが100mmである木製の型の上に樹脂積層体の硬化被膜層(B)の第2面が鉛直方向上側になるように樹脂積層体を載置した。樹脂積層体の全体を型の弧に沿って曲げて、30秒間保持した。その後、樹脂積層体の硬化被膜層(B)の第2面を目視観察して、下記基準で判断した。

「◎」：クラックが認められない。

「○」：曲率半径30mmに曲げた時にクラックが認められる。

「×」：曲率半径40mmに曲げた時にクラックが認められる。

(7) 水に対する接触角

23℃及び相対湿度50%の環境下において、樹脂積層体の硬化被膜層(A)の第1面又は硬化被膜層(B)の第2面に水0.2μLの1滴を滴下し、携帯型接触角計(Fibro system ab社製、商品名：PG-X)を用いて樹脂積層体の硬化被膜層(A)の第1面及び硬化被膜層(B)の第2面の水に対する接触角を求めた。

(8) トリオレインに対する接触角

23℃及び相対湿度50%の環境下において、樹脂積層体の硬化被膜層(A)の表面にトリオレイン0.2μLの1滴を滴下し、携帯型接触角計(Fibro system ab社製、商品名：PG-X)を用いて樹脂積層体の硬化被膜層(A)の第1面のトリオレインに対する接触角を求めた。

[0161] 以下において、略称は下記化合物を示す。

ポリアクリレート1：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ポリア

クリレート 1 の総質量に対して 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 (ポリアクリレート 1 の総質量に対して 40～30 質量%) の混合物。

ポリアクリレート 2 : カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (ポリアクリレート 2 の総質量に対して 60～70 質量%) とカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (ポリアクリレート 2 の総質量に対して 40～30 質量%) の混合物。

ポリアクリレート 3 : ペンタエリスリトールトリアクリレート (ポリアクリレート 3 の総質量に対して 50～70 質量%) とペンタエリスリトールテトラアクリレート (ポリアクリレート 3 の総質量に対して 50～30 質量%) の混合物

ポリアクリレート 4 : コハク酸／トリメチロールエタン／アクリル酸のモル比 1 : 5 : 4 の縮合混合物

ウレタンアクリレート 1 : ヘキサメチレンジイソシアネートを 3 量化して得られるトリイソシアネート 1 モルに対して 3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 3 モルを反応して得られるウレタン化合物
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

B E E : ベンゾインエチルエーテル (精工化学 (株) 製、商品名)

H C P K : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

メガファック 903 N S T : フッ素含有アクリレート化合物 (D I C (株) 製、商品名)

U N - 2 3 0 0 : ウレタンアクリレート化合物 (根上工業 (株) 製、商品名)

〔実施例 1〕

ポリアクリレート 1 ; 30 部、ポリアクリレート 3 ; 30 部、ウレタンアクリレート 1 ; 10 部、ジアクリレート 1 ; 30 部及び B E E ; 1.5 部を混合し、硬化被膜層 (A) を形成するための硬化性組成物 (A 1) を得た。また、ポリアクリレート 4 ; 50 部、ジアクリレート 1 ; 50 部及び B E E ;

1.5部を混合し、硬化被膜層（B）を形成するための硬化性組成物（B1）を得た。

[0162] 鏡面を有するSUS304板（ステンレス）を鋳型とし、この鋳型の鏡面上に、硬化性組成物（A1）を塗布し、厚さ12 μ mのPETフィルム「NS」（帝人デュポンフィルム（株）製、商品名）を被せ、硬化前積層体（1-1）を得た。

[0163] 硬化前積層体（1-1）のPETフィルム上にJIS硬度40°のゴムロールを圧着させて、過剰な硬化性組成物（A1）をしごき出しながら硬化性組成物（A1）中に気泡が含まれないようにし、硬化前積層体（1-2）を得た。次いで、硬化前積層体（1-2）を、PETフィルム面を鉛直方向上にして、出力40Wの蛍光紫外線ランプ（東芝（株）製、商品名：FL40BL）の下方20cmの位置を2m/分のスピードで通過させて、硬化性組成物（A1）を硬化させて硬化被膜層（A）とし、硬化後積層体（1-3）を得た。この後、硬化後積層体（1-3）のPETフィルムを剥離し、硬化後積層体（1-4）を得た。

[0164] 次いで、硬化後積層体（1-4）を、硬化被膜層（A）を上にして、出力60W/cm²の高圧水銀灯の下方20cmの位置を2m/分のスピードで通過させて、硬化後積層体（1-4）に紫外線を照射して更に硬化させた。これにより、膜厚20 μ mの硬化性組成物（A1）が硬化した硬化被膜層（A1）が積層された型（A1）を得た。

[0165] 上記の型（A1）を得る方法と同様の方法で、鏡面を有するSUS304板の鋳型上に硬化被膜層（B）を形成する硬化性組成物（B1）を塗布し、硬化させて膜厚20 μ mの硬化性組成物（B1）が硬化した硬化被膜層（B1）が積層された型（B1）を得た。

[0166] 得られた型（A1）と得られた型（B1）を、型（A1）に積層された硬化被膜層（A1）及び型（B1）に積層された硬化被膜層（B1）を対向させて配置した。型（A1）の周縁部と型（B1）の周縁部との間に形成された空間を軟質ポリ塩化ビニル製のガスケットで封じて、積層鋳型（1）を作

製した。

[0167] 冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器（重合釜）に、メタクリル酸メチル単量体 100 部を供給し、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。内温が 80℃ になった時点で、ラジカル重合開始剤である 2,2'-アゾビスー（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.06 部を添加し、更に内温 100℃ まで加熱した後、13 分間保持した。その後、反応器を室温まで冷却して、シラップ（1）を得た。このシラップ（1）の重合率は約 21 質量%であった。前記シラップ（1）100 部に t-ヘキシルパーオキシピバレート 0.3 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.05 部及び 2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール 0.03 部を含有する、樹脂基材原料（1）を得た。

次いで、この積層鋳型（1）内に、樹脂基材原料（1）を減圧下において溶存空気を除去した後、前記の積層鋳型（1）内に注入し、80℃の水浴中で 1 時間、次いで 130℃の空気炉で 1 時間重合させた。冷却後、積層鋳型（1）から型（A1）及び型（B1）を剥離して、樹脂基材の第 1 面に硬化被膜層（A1）を備え、樹脂基材の第 2 面に硬化被膜層（B1）を備える厚さ 1 mm の樹脂積層体（1）を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0168]

[表1]

		実施例										比較例			
樹脂積層体の種類		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
硬化性組成物(A)の組成	種類	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
	A-1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
	ポリアクリレート1	30	—	—	30	40	30	30	—	30	30	—	—	—	—
	ポリアクリレート2	—	30	30	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	ポリアクリレート3	30	30	30	30	40	30	30	30	30	30	—	30	30	30
	ポリアクリレート4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	ウレタンアクリレート1	10	10	10	10	—	10	10	10	10	10	—	10	10	10
	ジアクリレート1	30	30	30	30	20	30	30	30	30	30	52.5	30	20	30
	BEE	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5
	HCPK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
硬化性組成物(B)の組成	1-メキシ-2-ブタノール	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	2	—
	種類	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
	ポリアクリレート2	—	25	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	ポリアクリレート3	—	30	—	30	—	—	30	30	30	30	—	30	30	30
	ポリアクリレート4	50	—	50	—	50	50	—	—	—	—	50	—	—	—
	ウレタンアクリレート1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	—
	UN2300	—	15	—	40	—	—	40	15	40	40	—	—	—	40
	ジアクリレート1	52.5	30	50	30	52.5	52.5	30	25	30	30	52.5	30	20	30
	ポリアクリレート1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	40	—
	BEE	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5
樹脂積層体評価結果	HCPK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	1-メキシ-2-ブタノール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	膜厚(μm)	20	25	20	25	25	20	40	25	33	25	19	28	20	28
	鉛筆硬度(P(A))	8H	7H	8H	8H	9H	8H*	9H	7H	8H	8H	4H	8H	5H	8H
	耐擦傷性	0.03	0.07	0.03	0.02	0.10	0.05*	0.04	0.07	0.03	0.05	0.12	0.03	0.18	0.05
	水接触角(°)	75	74	75	73	107	110*	74	74	75	73	71	75	110	76
	トリオレイン接触角(°)	14	15	14	12	68	73*	13	15	14	12	14	13	74	13
	膜厚(μm)	20	25	45	30	20	21	30	40	40	30	20	26	18	26
	鉛筆硬度(P(B))	4H	6H	5H	4H	4H	4H	4H	6H	5H	4H	4H	8H	5H	8H
	耐擦傷性	0.12	0.18	0.12	0.59	0.10	0.11	0.26	0.15	0.20	0.30	0.12	0.04	0.16	0.04
積層体	水接触角(°)	71	71	71	74	72	72	74	71	74	73	71	75	75	76
	耐クワック性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	×	×
50%破壊高さ(mm)		350	320	340	395	340	335	360	290	340	480	345	200	190	215

*実施例6の硬化被膜層(A)の評価結果は、フッ素含有コーティング剤塗膜上の評価結果を示す。

[0169] [実施例 2～4、7～9、比較例 1～2]

硬化性組成物 (A) 及び (B) として表 1 に示す組成のものを使用する以外は実施例 1 と同様の方法で硬化被膜層 (A 2)、(A 3)、(A 4)、(A 7)、(A 8)、(A 9)、(A 11) 及び (A 12) 並びに硬化被膜層 (B 2)、(B 3)、(B 4)、(B 7)、(B 8)、(B 9)、(B 11) 及び (B 12) を得、次いで樹脂積層体 (2)、(3)、(4)、(7)、(8)、(9)、(11) 及び (12) を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0170] [実施例 5]

硬化被膜層 (A) を形成する鋳型となる鏡面を有する SUS 304 板上に、フッ素含有コーティング剤として「フロロサーフ FG5010Z130-0.1」((株)フロロテクノロジー製、商品名)を、バーコーターを用いて乾燥膜厚が 15 nm となるように塗布し、フッ素含有コーティング剤塗膜を有する塗膜形成鋳型を得た。次いで、この塗膜形成鋳型を 60℃の熱風乾燥炉で 10 分間乾燥し、更に室温で 8 時間放置し、表面がフッ素処理された SUS 積層鋳型を得た。

[0171] 硬化被膜層 (A) を形成するために使用する鋳型として SUS 積層鋳型を使用すること、硬化性組成物 (A) 及び硬化性組成物 (B) として表 1 に示すものを使用すること及び積層鋳型 (5) から硬化被膜層 (A) を形成するために使用された SUS 積層鋳型と硬化被膜層 (B) を形成するために使用された鋳型を剥離すること以外は実施例 1 と同様の方法で樹脂積層体 (5) を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0172] [実施例 6]

実施例 1 と同様にして得られた樹脂積層体 (6') の硬化被膜層 (A 6) の表面を放電量 135 W 分/m²でコロナ処理した。次いで、コロナ処理した面に、フッ素含有コーティング剤として「ノベック EGC1720」(住友スリーエム(株)製、商品名)を、バーコーターを用いて乾燥膜厚が 10 nm となるように塗布し、フッ素含有コーティング剤塗膜を有する樹脂積層体 (6') を得た。次いで、フッ素含有コーティング剤塗膜を有する樹脂積層

体（６´）を６０℃の熱風乾燥炉で１０分間乾燥し、更に室温で８時間放置し、表面がフッ素処理された樹脂積層体（６）を得た。尚、実施例６の硬化被膜層（Ａ）の評価結果は、フッ素含有コーティング剤塗膜上の評価結果を示す。評価結果を表１に示す。

[0173] 〔実施例１０、比較例４〕

硬化性組成物（Ａ）及び（Ｂ）として表１に示す組成のものを使用する以外は実施例１と同様の方法で硬化被膜層（Ａ１０）及び（Ａ１４）並びに硬化被膜層（Ｂ１０）及び（Ｂ１４）を得た。

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器（重合釜）に、ＥＢ０５０Ｓ；エチレン－アクリル酸メチル共重合体（商品名レクスパールＥＭＡ、アクリル酸メチル単位含有量２４％、日本ポリエチレン株式会社製）を０．１部溶解したメタクリル酸メチル６８部、メタクリル酸イソボルニル２０部、アクリル酸イソボルニル３部、メタクリル酸ｔ－ブチル８部、アクリル酸ブチル１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。内温が６０℃になった時点で、ラジカル重合開始剤である２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．１部を添加し、更に内温１００℃まで加熱した後、１３分間保持した。その後、反応器を室温まで冷却して、シラップを得た。このシラップの重合率は約３０質量％であった。

前記シラップ１００部にｔ－ヘキシルパーオキシピバレート０．３部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム０．０５部及び２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール０．０３部を含有する、樹脂基材原料（２）を得た。樹脂基材原料（２）を使用する以外は実施例１と同様の方法で樹脂積層体（１０）及び（１４）を得た。評価結果を表１に示す。

[0174] 〔比較例３〕

硬化性組成物（Ａ）として表１に示す硬化性組成物（Ａ１３）を、厚さ１ｍｍのメタクリル樹脂板「アクリライトＬ」（三菱レイヨン（株）製、商品名）の第１面に塗布し、硬化性組成物（Ａ１３）の塗膜が被覆された硬化性

組成物塗膜被覆メタクリル樹脂板を得た。

[0175] 次いで、硬化性組成物塗膜被覆メタクリル樹脂板の硬化性組成物（A 1 3）の塗布面とPETフィルム「OX-50」（帝人デュポンフィルム（株）製、商品名）を、PETフィルム「OX-50」の高平滑面が硬化性組成物（A 1 3）の塗布面に接触するように、貼り合わせ、プレスロールにより6 m／分の速度でプレスし、硬化性組成物の硬化被膜層（A 1 3）の膜厚が18 μ mになるように調整した。

[0176] 次いで、メタクリル樹脂板、硬化性組成物（A 1 3）及びPETフィルムが順次積層された状態で1分間保持し、積層物を得た。この後、得られた積層物を出力120 W／cmのメタルハライドランプの下24 cmの位置を2.5 m／分の速度で通過させて硬化性組成物（A 1 3）を硬化させ、硬化積層物を得た。

[0177] この後、PETフィルムを硬化積層物から剥離し、メタクリル樹脂板に硬化被膜層（A 1 3）が積層された積層樹脂板を得た。

[0178] 次いで、上述のメタクリル樹脂板に硬化被膜層（A 1 3）を積層する方法と同様にして、メタクリル樹脂板に硬化被膜層（A 1 3）が積層された面と対向する面に表1に示す硬化性組成物（B 1 3）を塗布し、更に硬化被膜層（B 1 3）を形成して、メタクリル樹脂板の第1面に硬化被膜層（A 1 3）が積層され、メタクリル樹脂板の第1面に対向する面に硬化被膜層（B 1 3）が積層された樹脂積層体を得た。評価結果を表1に示す。

産業上の利用可能性

[0179] 本発明の硬化被膜が形成された樹脂積層体は、透明性、耐擦傷性、表面硬度及び耐衝撃性に優れている為、人が直接触れて使用する際に好適である。

請求の範囲

[請求項1] 硬化被膜層（A）、硬化被膜層（B）及び樹脂基材層（C）を含む樹脂積層体であって、樹脂基材層（C）が硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）の間にあり、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）が下記式（1）～（3）を満足する樹脂積層体。

$$(1) \quad 6H \leq P(A)$$

$$(2) \quad 3H \leq P(B) \leq 6H$$

$$(3) \quad P(A) > P(B)$$

ただし、 $P(A)$ は硬化被膜層（A）の鉛筆硬度を表し、 $P(B)$ は硬化被膜層（B）の鉛筆硬度を表す。

[請求項2] $P(A)$ が7H以上である請求項1に記載の樹脂積層体。

[請求項3] $P(A)$ が8H以上である請求項1に記載の樹脂積層体。

[請求項4] 下記の耐クラック性の評価において、曲率半径Xが40mmの場合にクラックが発生しない請求項1に記載の樹脂積層体。

＜耐クラック性の評価＞

幅30mm、長さ120mmの樹脂積層体を、半円筒形の型であって、断面の曲率半径RがXである型の上に硬化被膜層（B）を有する面が外側になるように乗せて、型に沿って曲げて、30秒間保持する。その後、樹脂積層体の硬化被膜層（B）の表面を目視観察して、クラックの発生の有無を判断する。

[請求項5] 耐クラック性の評価において、耐クラック性が、曲率半径Xが30mmの場合にクラックが発生しないものである請求項4に記載の樹脂積層体。

[請求項6] 硬化被膜層（A）が、
（A-1）（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能単量体、
（A-2）（メタ）アクリロイル基を2個有する多官能単量体及び
（A-3）重合開始剤
を含む硬化性組成物（A）を硬化して得られる硬化被膜層であって、

前記硬化性組成物（Ａ）は、前記（Ａ－１）成分と前記（Ａ－２）成分の合計１００質量部に対し、前記（Ａ－１）成分を６５～８５質量部及び前記（Ａ－２）成分を１５～３５質量部含有する硬化性組成物である請求項１～５のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[請求項7] 前記（Ａ－１）成分がジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種の単量体である請求項６に記載の樹脂積層体。

[請求項8] 硬化被膜層（Ａ）の膜厚が２０～４０μmである請求項１に記載の樹脂積層体。

[請求項9] 硬化被膜層（Ｂ）が、
（Ｂ－１）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを除く、（メタ）アクリロイル基を３個以上有する多官能単量体、
（Ｂ－２）（メタ）アクリロイル基を２個有する多官能単量体及び
（Ｂ－３）重合開始剤
を含む硬化性組成物（Ｂ）を硬化して得られる硬化被膜層であって、
前記硬化性組成物（Ｂ）は、前記（Ｂ－１）成分と前記（Ｂ－２）成分の合計１００質量部に対し、前記（Ｂ－１）成分を４０～７５質量部及び前記（Ｂ－２）成分を２５～６０質量部含有する硬化性組成物である請求項１に記載の樹脂積層体。

[請求項10] 樹脂積層体の硬化被膜層（Ａ）の第１面の、水に対する接触角が１００度以上であり、かつトリオレインに対する接触角が６０度以上である請求項１に記載の樹脂積層体。

[請求項11] 樹脂基材層（Ｃ）が、
メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は共重合体の総質量に対し５０以上１００質量％未満のメタクリル酸メチル単位及びメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位を有する共重合体を含む

樹脂である請求項 1 に記載の樹脂積層体。

[請求項12] 樹脂基材層（C）が、前記メタクリル酸メチル単位のみを含有する重合体、又は前記共重合体 100 質量部に対してオレフィン－アクリル酸アルキル共重合体を 0.02～1 質量部含有する樹脂である請求項 11 に記載の樹脂積層体。

[請求項13] メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体単位が、メタクリル酸メチル以外の炭素数 2～20 の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル由来の単量体単位を含む請求項 11 に記載の樹脂積層体。

[請求項14] 以下に示す型（A）と型（B）を、硬化被膜層（A）と硬化被膜層（B）とを対向させて配置して得られる積層鋳型にメタクリル酸メチルを主成分とするラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料を流し込んだ後に、樹脂基材原料を注型重合して樹脂基材層（C）を形成した後に鋳型を除去する、樹脂基材の第 1 面に硬化被膜層（A）が積層され、第 2 面に硬化被膜層（B）が積層された樹脂積層体の製造方法であって、硬化被膜層（A）の鉛筆硬度が 6 H 以上で、硬化被膜層（B）の鉛筆硬度が 3～6 H で、硬化被膜層（A）が硬化被膜層（B）よりも高い鉛筆硬度を有する樹脂積層体の製造方法。

型（A）：鋳型の表面に硬化性組成物（A）を塗布した後に硬化性組成物（A）を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層（A）が積層された型

型（B）：鋳型の表面に硬化性組成物（B）を塗布した後に硬化性組成物（B）を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層（B）が積層された型

[請求項15] 硬化被膜層（A）の鉛筆硬度が 7 H 以上である請求項 14 に記載の樹脂積層体の製造方法。

[請求項16] 硬化被膜層（A）の鉛筆硬度が 8 H 以上である請求項 14 に記載の樹脂積層体の製造方法。

[請求項17] 前記型（A）として、鋳型の硬化性組成物（A）と接触する面に、

水に対する接触角が 105° 以上である被膜が形成された鋳型を用いる請求項14に記載の樹脂積層体の製造方法。

[請求項18]

以下に示す型(A)と型(B)を、硬化被膜層(A)と硬化被膜層(B)とを対向させて配置して得られる積層鋳型にメチルメタクリレートを主成分とするラジカル重合性単量体を含む樹脂基材原料を流し込んだ後に、樹脂基材原料を注型重合して樹脂基材層(C)を形成した後に鋳型を除去して得られる、樹脂基材の第1面に硬化被膜層(A)が積層され、第2面に硬化被膜層(B)が積層された樹脂積層体であって、硬化被膜層(A)の鉛筆硬度が6H以上で、硬化被膜層(B)の鉛筆硬度が3～6Hで、硬化被膜層(A)が硬化被膜層(B)よりも高い鉛筆硬度を有する樹脂積層体。

型(A)：鋳型の表面に硬化性組成物(A)を塗布した後に硬化性組成物(A)を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層(A)が積層された型

型(B)：鋳型の表面に硬化性組成物(B)を塗布した後に硬化性組成物(B)を硬化させて、鋳型の表面に硬化被膜層(B)が積層された型

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B29C39/12(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B29L9/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B29C39/00-39/24, G02B1/10, G06F3/041

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-30307 A (Yugen Kaisha CRD), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraphs [0001], [0022], [0030] to [0033], [0049] to [0054]; examples (Family: none)	1-5, 8, 10-13 6-7, 9, 14-18
Y	JP 2010-248426 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims 1, 9 to 11; paragraphs [0005] to [0007], [0021], [0028] to [0031], [0036] to [0042]; examples (Family: none)	6-7, 9

☒ 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
03 March 2015 (03.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-220487 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), paragraphs [0001], [0011], [0014] to [0018]; examples (Family: none)	6-7, 9
Y	JP 61-108520 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 May 1986 (27.05.1986), claim 1; examples (Family: none)	14-18
Y	JP 6-328469 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), claim 1; examples (Family: none)	14-18
Y	JP 2005-186456 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims 1, 8; paragraphs [0023] to [0026]; examples (Family: none)	14-18
A	JP 2013-132785 A (DIC Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2010-188540 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2011-39978 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2013-10323 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraphs [0010], [0039]; examples (Family: none)	1-18
A	WO 2011/013798 A1 (Meiham Shinku Kogyo Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B29C39/12(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B29L9/00(2006.01)n

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. B32B1/00-43/00, B29C39/00-39/24, G02B1/10, G06F3/041

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-30307 A（有限会社シーアールディー） 2007. 02. 08, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0022], [0030]-[0033], [0049]-[0054], 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10-13 6-7, 9, 14-18
Y	JP 2010-248426 A（日本化薬株式会社） 2010. 11. 04, 請求項 1, 9-11, 段落[0005]-[0007], [0021], [0028]-[0031], [0036]-[0042], 実施例 (ファミリーなし)	6-7, 9

☒ 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

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 5

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）

中尾 奈穂子

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

4 S

3 9 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-220487 A (凸版印刷株式会社) 2002. 08. 09, 段落[0001], [0011], [0014]-[0018], 実施例 (ファミリーなし)	6-7, 9
Y	JP 61-108520 A (三菱レイヨン株式会社) 1986. 05. 27, 請求項 1, 実施例 (ファミリーなし)	14-18
Y	JP 6-328469 A (住友化学工業株式会社) 1994. 11. 29, 請求項 1, 実施例 (ファミリーなし)	14-18
Y	JP 2005-186456 A (三菱レイヨン株式会社) 2005. 07. 14, 請求項 1, 8, 段落[0023]-[0026], 実施例 (ファミリーなし)	14-18
A	JP 2013-132785 A (D I C株式会社) 2013. 07. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-188540 A (凸版印刷株式会社) 2010. 09. 02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2011-39978 A (凸版印刷株式会社) 2011. 02. 24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2013-10323 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2013. 01. 17, 特許請求の範囲, 段落[0010], [0039], 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2011/013798 A1 (名阪真空工業株式会社) 2011. 02. 03, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-18