

(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
2016年6月9日(09.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/088810 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/04 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083904
- (22) 国際出願日: 2015年12月2日(02.12.2015)
- (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 2014-244523 2014年12月2日(02.12.2014) JP
特願 2015-065209 2015年3月26日(26.03.2015) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福田 俊治(FUKUDA, Shunji); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田向 淳一(TAMUKI, Junichi); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 斎藤 律(SAITOU, Wataru); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 高澤 和幸(TAKASAWA, Kazuyuki); 〒1628001 東京都新宿区

市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 森本 太郎(MORIMOTO, Taro); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小山慶祐(KOYAMA, Keisuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). ▲亀▼井 美里(KAMEI, Misato); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 松岡雅尚(MATSUOKA, Masanao); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山田 威一郎, 外(YAMADA, Iichiro et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島6-2-40 中之島インテス21階 Osaka (JP).

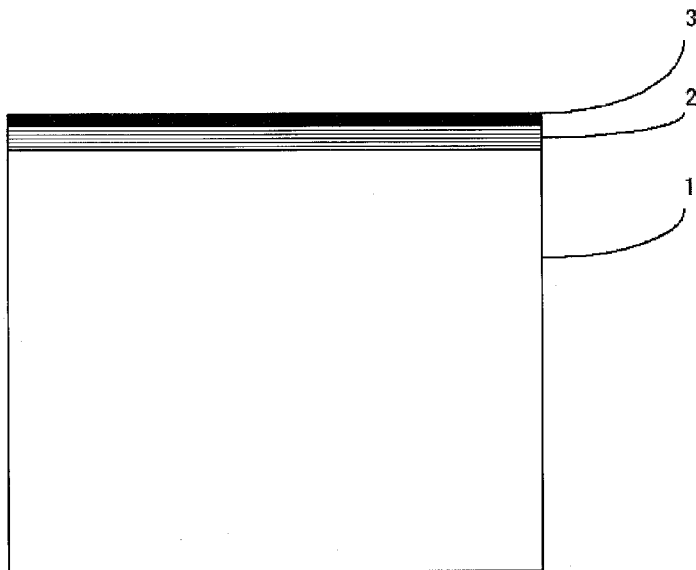
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC GLASS LAMINATE COATED WITH INORGANIC OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 無機酸化皮膜で被覆された有機ガラス積層体

[図1]



(57) Abstract: An objective of the present invention is to provide an organic glass laminate that exhibits excellent weathering resistance and abrasion resistance, and that can be used as an exterior member. This organic glass laminate comprises at least the following, in order: an organic glass base; a cured layer formed from the cured product of a resin composition, which comprises a curable resin and a UV absorber agent; and an inorganic oxide film. The glass transition temperature of the cured product which constitutes the cured layer is adjusted to 80-160°C, and the thickness of the inorganic oxide film is set to at least 0.01µm and less than 0.5µm, whereby weathering resistance and abrasion resistance are significantly improved, and the organic glass laminate is made suitable for use as an exterior member.

(57) 要約: 本発明の目的は、優れた耐候性及び耐摩耗性を備え、外装部材として使用される有機ガラス積層体を提供することである。少なくとも、有機ガラス基体と、硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなる硬化層と、無機酸化皮膜とをこ

の順に有する有機ガラス積層体において、硬化層を構成する硬化物のガラス転移点を80~160°Cに調節し、且つ無機酸化皮膜の厚みを0.01µm以上0.5µm未満にすることによって、耐候性及び耐摩耗性が格段に向上し、外装部材としての適性を備え得る。

WO 2016/088810 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：無機酸化皮膜で被覆された有機ガラス積層体

技術分野

[0001] 本発明は、外装部材として使用される有機ガラス積層体に関する。より詳細には、本発明は、無機酸化皮膜で被覆されており、優れた耐候性及び耐摩耗性を備える有機ガラス積層体に関する。更に、本発明は、当該有機ガラス積層体の製造に使用される有機ガラス積層用シートに関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリオレフィン、ABS等の樹脂素材は、透明性に優れ、無機ガラスに比べて軽量であることから、有機ガラスとして、様々な分野で無機ガラスの代替品として広く使用されている。特に、これらの有機ガラスの中でも、ポリカーボネートは、耐衝撃性、耐熱性、透明性等に優れており、自動車の窓等の外装部材として使用される有機ガラスとして検討が進められている。

[0003] 一方、有機ガラスは、耐候性や耐摩耗性の点で無機ガラスに比べて劣るため、その欠点を補うべく、有機ガラスの表面に硬化樹脂による表面保護層を積層させることが一般的に行われている。しかしながら、有機ガラスの要求性能の向上に対する要望には枚挙に暇がなく、硬化樹脂による表面保護層の積層だけでは、このような要望に追従できなくなっている。特に、有機ガラスを外装部材として使用する場合、風雨や紫外線に晒され、擦り傷を受けやすい環境で使用されるため、耐候性及び耐摩耗性を向上させることが要求されている。とりわけ、自動車分野で使用される外装用の有機ガラスでは、安全性、視認性等の観点から、より一層優れた耐候性及び耐摩耗性を備えさせることが求められている。

[0004] そこで、有機ガラスの表面に、硬化性樹脂の硬化層と二酸化ケイ素等の無機酸化皮膜を形成させて有機ガラス積層体にすることにより、有機ガラスの

耐摩耗性及び耐候性を向上させることが提案されている。例えば、特許文献1では、透明又は半透明プラスチック基板の表面に湿式法で硬化膜を形成し、その硬化膜上に、特定の条件でプラズマCVD層を形成させた有機ガラス積層体が開示されている。また、特許文献2には、プラスチック基材上にポリウレタン又はポリウレタンアクリレートの第1耐候層を設け、更に当該第1耐候層上に二酸化ケイ素等の無機物の第1耐摩耗層が設けられた有機ガラス積層体が開示されている。特許文献1及び2では、耐摩耗性を備えさせるために、無機酸化皮膜の厚みを $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましいとされている。しかしながら、このような厚みの無機酸化皮膜は、形成に多大な時間を要する上、加工性が悪く曲げるとクラックを生じ易いため、成形された有機ガラス上で直接形成しなければならず、製造プロセスが煩雑化するという欠点がある。

[0005] 更に、従来の硬化層と無機酸化皮膜が積層された有機ガラス積層体では、無機酸化皮膜にクラックが生じて剥離することがあり、耐候性の点でも依然として十分に満足できるものではなかった。

[0006] このような従来技術を背景として、外装部材として使用される有機ガラス積層体において、優れた耐候性及び耐摩耗性を備えさせ得る新たな技術の開発が切望されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-16257号公報

特許文献2：特表2010-513103号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、優れた耐候性及び耐摩耗性を備え、外装部材として使用される有機ガラス積層体を提供することを目的とする。更に、本発明は、当該有機ガラス積層体を簡便に製造するために使用される有機ガラス積層用シートを

提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、少なくとも、有機ガラス基体と、硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなる硬化層と、無機酸化皮膜とをこの順に有する有機ガラス積層体において、硬化層を構成する硬化物のガラス転移点を $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ に調節し、且つ無機酸化皮膜の厚みを $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満にすることによって、耐候性及び耐摩耗性が格段に向上し、外装部材としての適性を備え得ることを見出した。また、前記有機ガラス積層体は、曲げ加工に対する追従性に優れており、曲げ加工に供しても、無機酸化皮膜の剥離やクラック発生を抑制でき、優れた加工性を備えることを見出した。更に、基材フィルム上に、少なくとも前記硬化層、又は少なくとも前記硬化層と前記無機酸化皮膜とが積層されている有機ガラス積層用シートを使用することによって、前記有機ガラス積層体を簡便に製造できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0010] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1. 外装部材として使用される有機ガラス積層体であって、

少なくとも、有機ガラス基体と、硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなる硬化層と、無機酸化皮膜とを、この順に有し、

前記硬化物のガラス転移点が $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ であり、且つ

前記無機酸化皮膜の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満である、有機ガラス積層体。

項2. 前記硬化物のガラス転移点が $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ である、項1に記載の有機ガラス積層体。

項3. 前記硬化性樹脂が電離放射線硬化性樹脂である、項1又は2に記載の有機ガラス積層体。

項4. 前記電離放射線硬化性樹脂が、(i)3官能以上の(メタ)アクリレートと、(ii)2官能の(メタ)アクリレートとの組み合わせである、項3に記載

載の有機ガラス積層体。

項5. 前記(i)3官能以上の(メタ)アクリレートが、3官能以上のウレタン(メタ)アクリレートであり、且つ

前記(ii)2官能の(メタ)アクリレートが、(ii-1)2官能のカプロラク톤変性ウレタンアクリレート、(ii-2)2つの(メタ)アクリロイル基が1つの脂環又は脂肪族複素環に直接又は分子量200以下のリンカー領域を介して結合している(メタ)アクリレート、及び/又は(ii-3)2つの(メタ)アクリロイル基がウレタン結合を介して脂肪族鎖に結合している2官能のウレタン(メタ)アクリレートである、項4に記載の有機ガラス積層体。

項6. 前記硬化層がフィラー粒子を20~70質量%含む、項1~5のいずれかに記載の有機ガラス積層体。

項7. 前記硬化層の厚みが1~10 μ mである、項1~6のいずれかに記載の有機ガラス積層体。

項8. 前記樹脂組成物が、電離放射線硬化性樹脂の総量100質量部当たり、紫外線吸収剤を0.5~10質量部含む、項1~7のいずれかに記載の有機ガラス積層体。

項9. 前記無機酸化皮膜が、酸化ケイ素皮膜である、項1~8のいずれかに記載の有機ガラス積層体。

項10. 前記有機ガラス基体と前記硬化層の間に、前記有機ガラス基体側から、接着層と、プライマー層とをこの順に有する、項1~9のいずれかに記載の有機ガラス積層体。

項11. 前記プライマー層のガラス転移点が、前記硬化層を形成する硬化物のガラス転移点よりも低い、項10に記載の有機ガラス積層体。

項12. 前記有機ガラス基体から前記無機酸化皮膜の間に、部分的に形成された着色層を有する、項1~11のいずれかに記載の有機ガラス積層体。

項13. 項1~12のいずれかに記載の有機ガラス積層体を製造するために使用される有機ガラス積層用シートであって、

基材フィルム上に、少なくとも硬化層が積層されており、

前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃である、有機ガラス積層用シート。

項14. 前記基材フィルムが前記硬化層と離型可能な離型用フィルム層であり、有機ガラス基体上に前記硬化層を転写するために使用される、項13に記載の有機ガラス積層用シート。

項15. 前記離型用フィルム層と、前記硬化層と、プライマー層と、接着層がこの順で積層されている、項14に記載の有機ガラス積層用シート。

項16. 前記離型用フィルム層と前記硬化層の間、前記硬化層と前記プライマー層の間、及び前記接着層の前記プライマー層側とは反対側の面上のいずれか少なくとも1つに、部分的に形成された着色層を有する、項15に記載の有機ガラス積層用シート。

項17. 前記基材フィルムが透明な樹脂フィルム層であり、有機ガラス基体上に有機ガラス積層用シート自体を積層させて使用される、項13に記載の有機ガラス積層用シート。

項18. 前記樹脂フィルム層と、プライマー層と、前記硬化層とがこの順で積層されている、項17に記載の有機ガラス積層用シート。

項19. 前記樹脂フィルム層と前記プライマー層の間、及び／又は前記プライマー層と前記硬化層の間に、部分的に形成された着色層を有する、項18に記載の有機ガラス積層用シート。

項20. 基材フィルム上に、少なくとも硬化層が積層されており、

前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃である、有機ガラス積層用シートの

項1～12のいずれかに記載の有機ガラス積層体の製造のための使用。

項21. 項1～12のいずれかに記載の有機ガラス積層体を製造するために使用される有機ガラス積層用シートであって、

基材フィルム上に、少なくとも硬化層と、無機酸化皮膜とが積層されてお

り、

前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃であり、

前記無機酸化皮膜の厚みが0.01 μm以上0.5 μm未満である、有機ガラス積層用シート。

項22. 前記基材フィルムが前記無機酸化皮膜と離型可能な離型用フィルム層であり、

前記離型用フィルム層上に、少なくとも前記無機酸化皮膜と、前記硬化層とがこの順に積層されており、

有機ガラス基体上に、前記硬化層と前記無機酸化皮膜を転写するために使用される、項21に記載の有機ガラス積層用シート。

項23. 前記離型用フィルム層と、前記無機酸化皮膜と、前記硬化層と、プライマー層と、接着層がこの順で積層されている、項22に記載の有機ガラス積層用シート。

項24. 前記無機酸化皮膜と前記硬化層の間、前記硬化層と前記プライマー層の間、及び前記接着層の前記プライマー層側とは反対側の面上のいずれか少なくとも1つに、部分的に形成された着色層を有する、項23に記載の有機ガラス積層用シート。

項25. 前記基材フィルムが透明な樹脂フィルム層であり、

前記樹脂フィルム層上に、少なくとも、前記無機酸化皮膜と、前記硬化層とが積層されており、

有機ガラス基体上に有機ガラス積層用シート自体を積層させて使用される、項21に記載の有機ガラス積層用シート。

項26. 前記樹脂フィルム層と、プライマー層と、前記硬化層と、前記無機酸化皮膜がこの順で積層されている、項25に記載の有機ガラス積層用シート。

項27. 前記樹脂フィルム層と前記プライマー層の間、前記プライマー層と前記硬化層の間、及び前記硬化層と前記無機酸化皮膜の間のいずれか少な

くとも1つに、部分的に形成された着色層を有する、項26に記載の有機ガラス積層用シート。

項28. 基材フィルム上に、少なくとも硬化層と、無機酸化皮膜とが積層されており、

前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃であり、

前記無機酸化皮膜の厚みが0.01μm以上0.5μm未満である、有機ガラス積層用シートの

項1～12のいずれかに記載の有機ガラス積層体の製造のための使用。

項29. 項13～19のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートを用いて、有機ガラス基体上に少なくとも硬化層を積層させる工程1、及び

有機ガラス基体に積層された硬化層の上に0.01μm以上0.5μm未満の厚みの無機酸化皮膜を形成する工程2を含む、有機ガラス積層体の製造方法。

項30. 前記工程1において、予め成形された有機ガラス基体に、項13～19のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートを圧着させることにより、有機ガラス基体上に硬化層を積層させる、項29に記載の有機ガラス積層体の製造方法。

項31. 前記工程1と前記工程2の間に、硬化層が積層された有機ガラス基体の曲げ加工を行う、項30に記載の有機ガラス積層体の製造方法。

項32. 前記工程1において、項13～19のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートに対して、有機ガラス樹脂を射出させることにより、有機ガラス基体上に硬化層を積層させる、項29に記載の有機ガラス積層体の製造方法。

項33. 項21～27のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートを用いて、有機ガラス基体上に、少なくとも硬化層と、無機酸化皮膜とをこの順で積層させる工程を含む、有機ガラス積層体の製造方法。

項34. 予め成形された有機ガラス基体に、項21～27のいずれかに記

載の有機ガラス積層用シートを圧着させることにより、有機ガラス基体上に少なくとも前記硬化層と前記無機酸化皮膜とをこの順に積層させる、項33に記載の有機ガラス積層体の製造方法。

項35. 項21～27のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートに対して、有機ガラス樹脂を射出させることにより、有機ガラス基体上に少なくとも前記硬化層と前記無機酸化皮膜とをこの順に積層させる、項33に記載の有機ガラス積層体の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の有機ガラス積層体は、所定の組成及びガラス転移点を有する硬化層を介して無機酸化皮膜が積層されていることによって、耐候性が格段に向上しており、無機酸化皮膜にクラックや剥離が生じるのを抑制することができる。更に、本発明の有機ガラス積層体は、所定の組成及びガラス転移点を有する硬化層を介して無機酸化皮膜を積層させることによって、無機酸化皮膜の厚みが0.5 μ m未満であっても優れた耐摩耗性を備えさせることができるので、無機酸化皮膜の形成に要する時間を短縮化でき、製造効率の向上に寄与することもできる。更に、本発明の有機ガラス積層体は、曲げ加工に追従可能な成形性を備えているので、曲げ加工に供しても、無機酸化皮膜の剥離やクラック発生を抑制でき、優れた加工性を備えている。

[0012] また、本発明の有機ガラス積層用シートの一態様によれば、有機ガラス基体上に、前記硬化層を簡便な手法で積層させることができる。従って、本発明の有機ガラス積層用シートを使用して、有機ガラス基体上に前記硬化層を積層させた後に、硬化層上に無機酸化皮膜を形成することにより、簡便に本発明の有機ガラス積層体を製造することができる。また、前記硬化層は、所定のガラス転移点を備えることにより、曲げ加工に追従可能な成形性を備えている。従って、本発明の有機ガラス積層用シートを使用して有機ガラス基体に前記硬化層を積層させて曲げ加工に供し、その後、硬化層上に無機酸化皮膜を形成することにより、クラックを生じさせることなく、曲げ加工された有機ガラス積層体を製造することができる。

[0013] 更に、本発明の有機ガラス積層用シートの他の一態様によれば、有機ガラス基体上に、前記硬化層と前記無機酸化皮膜同時に積層させることができるので、本発明の有機ガラス積層体を簡便且つ効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の有機ガラス積層体の断面構造を示す図である。
[図2]本発明の有機ガラス積層体の断面構造を示す図である。
[図3]本発明の有機ガラス積層体の断面構造を示す図である。
[図4]本発明の有機ガラス積層体の断面構造を示す図である。
[図5]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図6]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図7]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図8]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図9]ラミネート法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図10]ラミネート法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図11]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図12]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図13]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。
[図14]転写法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す

図である。

[図15]ラミネート法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。

[図16]ラミネート法に使用される有機ガラス積層用シートの積層構造の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本書において、数値範囲に関する表記「X～Y」はX以上Y以下であることを指す。例えば、「80～160℃」との表記は80℃以上160℃以下であることを指す。

[0016] 1. 有機ガラス積層体

本発明の有機ガラス積層体は、外装部材として使用される有機ガラス積層体であって、少なくとも、有機ガラス基体と、硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなる硬化層と、無機酸化皮膜とをこの順に有し、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃であり、且つ前記無機酸化皮膜の厚みが0.01 μ m以上0.5 μ m未満であることを特徴とする。以下、本発明の有機ガラス積層体について詳述する。

[0017] 積層構造

本発明の有機ガラス積層体は、図1に示すように、少なくとも、有機ガラス基体1、硬化層2、及び無機酸化皮膜3をこの順に有する積層構造を備える。

[0018] また、本発明の有機ガラス積層体において、有機ガラス基体1に対する接着性を向上させるために、有機ガラス基体1と硬化層2の間にプライマー層4が設けられていてもよい。

[0019] また、本発明の有機ガラス積層体において、有機ガラス基体1に対する接着性を向上させるために、必要に応じて、有機ガラス基体1と硬化層2の間に接着層5が設けられていてもよい。前記プライマー層4を設ける場合には、接着層5は、有機ガラス基体1とプライマー層4の間に配置することが好ましい。

- [0020] 更に、本発明の有機ガラス積層体には、硬化層 2 の支持及び有機ガラス基体に対する接着性の向上のために、必要に応じて、有機ガラス基体 1 と硬化層 2 の間に、樹脂フィルム層 6 が設けられていてもよい。前記プライマー層 4 を設ける場合には、樹脂フィルム層 6 は、有機ガラス基体 1 とプライマー層 4 の間に配置することが好ましい。また、前記接着層 5 を設ける場合には、樹脂フィルム層 6 は、有機ガラス基体 1 と接着層 5 との間に配置することが好ましい。
- [0021] 本発明の有機ガラス積層体において、プライマー層 4 と接着層 5 が設けられる場合の積層構造を図 2 に、プライマー層 4 と樹脂フィルム層 6 が設けられる場合の積層構造を図 3 に示す。
- [0022] 本発明の有機ガラス積層体において、有機ガラス基体 1 から無機酸化皮膜 3 の間に、本発明の有機ガラス積層体を固定する際の接着剤塗布部の隠蔽、情報表示、意匠性の付与等を目的として、部分的に形成された着色層 9 が設けられていてもよい。例えば、本発明の有機ガラス積層体においてプライマー層 4 と接着層 5 を設ける場合には、着色層 9 は、無機酸化皮膜 3 と硬化層 2 の間、硬化層 2 とプライマー層 4 の間、プライマー層 4 と接着層 5 の間、及び接着層 5 と有機ガラス基体 1 の間のいずれか少なくとも 1 つに設けられていればよい。図 4 には、本発明の有機ガラス積層体において、プライマー層 4 と接着層 5 の間に、部分的に形成された着色層 9 を有する態様の断面の模式図を示す。また、例えば、本発明の有機ガラス積層体において樹脂フィルム層 6 とプライマー層 7 を設ける場合には、着色層 9 は、樹脂フィルム層 6 とプライマー層 7 の間、及び／又はプライマー層 7 と硬化層 2 の間に設けられていればよい。
- [0023] また、本発明の有機ガラス積層体において、硬化層 2 及び無機酸化皮膜 3 は、有機ガラス基体 1 の一方の面のみに設けられていてもよいが、有機ガラス基体 1 の両面に設けられていてもよい。即ち、後者の場合、本発明の有機ガラス積層体は、少なくとも、無機酸化皮膜 3 と、硬化層 2 と、有機ガラス基体 1 と、硬化層 2 と、無機酸化皮膜 3 とをこの順に有する積層構造を備え

ることになる。

[0024] 有機ガラス積層体を構成する各層の組成等

以下に、本発明の有機ガラス積層体を構成する各層の組成、物性、厚さ等について説明する。

[有機ガラス基体 1]

本発明の有機ガラス積層体において、有機ガラス基体 1 に使用される有機ガラスの種類については、透明で強度があり、現状のガラス代替として使用可能なものである限り、特に制限されないが、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリオレフィン、ABS等が挙げられる。これらの有機ガラスの中でも、ポリカーボネートは耐衝撃性や透明性、耐熱性に優れており、好適に使用される。

[0025] 有機ガラス基体 1 としてポリカーボネートを使用する場合、そのメルトボリュームレート (MVR) については、特に制限されないが、 $6 \sim 25 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分程度}$ 、好ましくは $6 \sim 12 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分程度}$ が挙げられる。メルトボリュームレートが低い程、優れた耐衝撃性を発揮するため、本発明の有機ガラス積層体の用途に応じて、適切なメルトボリュームレートを備えるポリカーボネート樹脂を選定すればよい。なお、当該メルトボリュームレートは、JIS K 7210-1999 に準拠し、温度 300°C 、荷重 1.2 kgf の条件にて測定される値である。

[0026] また、本発明の有機ガラス積層体において、有機ガラス基体 1 は、同一又は異なる種類の有機ガラスが複数積層されていてもよい。有機ガラスが複数積層されている有機ガラス基体 1 の一態様として、ポリカーボネート基体と他の有機ガラスからなる基体が積層されている構造が挙げられる。例えば、硬化層 2 側から、ポリカーボネート基体及びポリメチルメタクリレート基体を順に積層させた有機ガラス基体 1、或いは硬化層 2 側から、ポリメチルメタクリレート基体、ポリカーボネート基体及びポリメチルメタクリレート基体を順に積層させた有機ガラス基体 1 を使用することによって、ポリカーボ

ネート基体による耐衝撃性と、ポリメチルメタクリレート基体による高硬度を併せ持つことが可能になる。

[0027] また、有機ガラス基体 1 が複数の積層構造をとる場合、物性、化学組成、添加剤量等の組成の異なる 2 以上のポリカーボネート基体が積層されていてもよい。例えば、硬化層 2 側から、分子量が高く硬いポリカーボネート基体及び分子量が低く柔らかいポリカーボネート基体を順に積層させた有機ガラス基体 1 を使用することによって、ポリカーボネート基体による耐衝撃性に加えて、耐候性をより高く併せ持つことが可能になる。或いは、硬化層 2 側から、第 1 のポリカーボネート基体、第 2 のポリカーボネート基体、第 3 のポリカーボネート基体からなる 3 層構造の有機ガラス基体 1 の場合であれば、第 1 のポリカーボネート基体と第 2 のポリカーボネート基体に含まれる紫外線吸収剤量を、第 2 のポリカーボネート基体に含まれる紫外線吸収剤量よりも高く設定することによって、第 2 の基体の芯材としての機能が高まり、第 2 の基体によって優れた耐衝撃性を確保すると共に、耐候性をより高く併せ持たせることが可能になる。

[0028] このように、同一又は異なる種類の有機ガラスが複数積層されている有機ガラス基体 1 は、例えば、共押出しによって調製することができる。

[0029] 有機ガラス基体 1 の形状については、特に制限されず、製造される有機ガラス積層体の用途に応じて適宜設定すればよいが、厚みとして、通常 0.5 ~ 50 mm、好ましくは 0.8 ~ 20 mm、更に好ましくは 1.0 ~ 5 mm が挙げられる。

[0030] [硬化層 2]

本発明の有機ガラス積層体において、硬化層 2 は、有機ガラス基体 1 と無機酸化皮膜 3 との間で、且つ無機酸化皮膜と接面する態様で設けられる層である。当該硬化層 2 は、ガラス転移点が 80 ~ 160℃であり、且つ硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物によって形成される。このような特定のガラス転移点及び組成を満たす硬化層 2 と、後述する無機酸化皮膜 3 とを組み合わせる積層させることによって、有機ガラス積層体に優れ

た耐候性及び耐摩耗性を備えさせることが可能になる。また、硬化層2は、特定のガラス転移点を満たすことによって、曲げ加工に追従可能な成形性を備えることができるので、本発明の有機ガラス積層体の製造時に、有機ガラス基体1に硬化層2を積層させた状態で、無機酸化皮膜3の形成前に曲げ加工することも可能になる。このように、硬化層2の特性は、曲げ加工された本発明の有機ガラス積層体を簡便に製造する上でも寄与する。

[0031] (ガラス転移点)

硬化層2を構成する硬化物のガラス転移点については、80～160℃の範囲を充足していればよい。硬化層2を構成する硬化物のガラス転移点が80℃未満になると、硬化層2の耐熱性が不足し、無機酸化皮膜3を積層させるプロセスの際に付加される熱により、硬化層2に白化、黄変、減膜等が生じ、透明性が損なわれ、更に耐候性が低下する傾向が現れる。また、硬化層2を構成する硬化物のガラス転移点が160℃を超えると、耐候性及び耐摩耗性、曲げ加工時の追従性が低下する傾向が現れる。より一層優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせるという観点から、硬化層2を構成する硬化物のガラス転移点として、好ましくは90～150℃が挙げられる。

[0032] 本明細書において、硬化層2を構成する硬化物のガラス転移点は、動的粘弾性測定法 (DMA ; Dynamic Mechanical Analysis) によって測定される値である。具体的には、硬化層2を構成する硬化物について、動的粘弾性測定装置にて、観測長を15mm、昇温速度を5℃/分、測定周波数を1Hzとして、0～200℃の範囲で、貯蔵弾性率及び損失弾性率を測定し、損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値である $\tan \delta$ のピークトップを求め、当該ピークトップの温度がガラス転移点として特定される。

[0033] 硬化層2を構成する硬化物に前記ガラス転移点を充足させるには、硬化層2の形成に使用される硬化性樹脂の種類や組み合わせ等を適宜設定すればよい。

[0034] (硬化性樹脂)

硬化層 2 の形成に使用される硬化性樹脂については、架橋により硬化する樹脂であり、且つ前述するガラス転移点を充足させ得ることを限度として特に制限されないが、例えば、電離放射線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、1 液反応硬化性樹脂、2 液反応硬化性樹脂等が挙げられる。これらの硬化性樹脂の中でも、前述するガラス転移点を充足させ、より一層効果的に優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工への追従性を備えさせる上で、好ましくは電離放射線硬化性樹脂が挙げられる。

[0035] 電離放射線硬化性樹脂としては、具体的には、分子中に官能基（重合性不飽和結合及び／又はエポキシ基）を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜混合したものが挙げられる。ここで、電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合或いは架橋し得るエネルギー量子を有するものを指し、通常は、紫外線又は電子線が用いられるが、硬化層 2 に含まれる紫外線吸収剤の作用によって硬化層 2 の硬化が不十分になるのを避けるために、電子線であることが好ましい。

[0036] 硬化層 2 に使用される電離放射線硬化性樹脂の種類については、前述するガラス転移点を充足できるように適宜設定すればよく、当該ガラス転移点を充足できることを限度として特に制限されないが、当該電離放射線硬化性樹脂の好適な例として、分子内に重合性不飽和結合を 2 個以上（2 官能以上）有する多官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。なお、本発明において（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、他の類似する表記も同様の意である。

[0037] 多官能性（メタ）アクリレートの官能基数については、前述するガラス転移点を充足させうることを限度として、特に制限されないが、例えば、2～50、好ましくは 2～8、更に好ましくは 2～6 が挙げられる。

[0038] 多官能性（メタ）アクリレートとしては、具体的には、ウレタン（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ウレタン（メタ）アクリレート、脂環又は脂肪族複素環を有する（メタ）アクリレート、ポリカーボネート（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール系（メタ）アクリレート、エポキシ（

メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、ポリエーテル (メタ) アクリレート、ポリブタジエン (メタ) アクリレート、シリコーン (メタ) アクリレート、アミノプラスチック樹脂 (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0039] ここで、ウレタン (メタ) アクリレートは、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ) アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。カプロラクトン変性ウレタン (メタ) アクリレートは、例えば、カプロラクトン変性ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ (メタ) アクリレートとの反応により得ることができる。ポリカーボネート (メタ) アクリレートは、例えば、ポリカーボネートポリオール水酸基の一部又は全てを (メタ) アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ペンタエリスリトール系 (メタ) アクリレートは、例えば、ペンタエリスリトール又はその重合体の水酸基の一部又は全てを (メタ) アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシ (メタ) アクリレートは、例えば、比較的分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ) アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ (メタ) アクリレートを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ (メタ) アクリレートも用いることができる。ポリエステル (メタ) アクリレートは、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を (メタ) アクリル酸でエステル化することにより、或いは多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を (メタ) アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエーテル (メタ) アクリレートは、ポリエーテルポリオールの水酸基を (メタ) アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリブタジエン (メタ) アクリレートは、ポリブ

タジエンオリゴマーの側鎖に（メタ）アクリレート酸を付加することにより得ることができる。シリコーン（メタ）アクリレートは、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーンを（メタ）アクリル酸で変性させることにより得ることができる。アミノプラスト樹脂（メタ）アクリレートは、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスト樹脂を（メタ）アクリル酸で変性させることにより得ることができる。

[0040] これらの多官能性（メタ）アクリレートは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0041] これらの多官能性（メタ）アクリレートの中でも、前述するガラス転移点を充足させ、より一層効果的に有機ガラス積層体に優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせる上で、好ましくは(i)3官能以上の（メタ）アクリレートと(ii)2官能の（メタ）アクリレートとの組み合わせが挙げられる。以下、(i)3官能以上の（メタ）アクリレートと2官能の（メタ）アクリレートとの組み合わせについて説明する。

[0042] <(i)3官能以上の（メタ）アクリレート>

3官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ウレタン（メタ）アクリレート、ポリカーボネート（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール系（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート、アミノプラスト樹脂（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの3官能以上の（メタ）アクリレートは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0043] 3官能以上の（メタ）アクリレートの官能基数については、3以上である限り、特に制限されないが、前述するガラス転移点を充足させ、より一層効果的に優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせるという観点から、例えば3～50、好ましくは3～8、更に好ましくは4～6が挙げられる。

[0044] 3官能以上の(メタ)アクリレートの平均分子量については、その種類に応じて異なり、一律に規定することはできないが、例えば200~100000、好ましくは500~50000、更に好ましくは1000~30000が挙げられる。ここで、3官能以上の(メタ)アクリレートの平均分子量は、GPC分析によって測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された重量平均分子量を示す。

[0045] これらの3官能以上の(メタ)アクリレートの中でも、前述するガラス転移点を充足させ、より一層効果的に有機ガラス積層体に優れた耐候性及び耐摩耗性を備えさせるという観点から、好ましくはウレタン(メタ)アクリレート、更に好ましくはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート等の骨格を有したウレタン(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0046] これらの3官能以上の(メタ)アクリレートは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0047] <(ii) 2官能の(メタ)アクリレート>

2官能の(メタ)アクリレートの種類については、前述する(メタ)アクリレートの中で2官能のものを適宜選択すればよい。

[0048] (i) 3官能以上の(メタ)アクリレートと(ii) 2官能の(メタ)アクリレートの比率については、組み合わせる各(メタ)アクリレートの種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、(i) 3官能以上の(メタ)アクリレート100質量部に対して、(ii) 2官能の(メタ)アクリレートが1~150質量部、好ましくは5~120質量部、更に好ましくは10~100質量部が挙げられる。

[0049] 2官能の(メタ)アクリレートの好適な例として、より一層優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせるという観点から、(ii-1)カプロラクトン変性ウレタンアクリレート、(ii-2) 2つの(メタ)アクリロイル基が1つの脂環又は脂肪族複素環に直接又は分子量200以下のリンカー領域を介して結合している(メタ)アクリレート、及び/又は(ii-3) 2つの(メタ)アクリロイル基がウレタン結合を介して脂肪族鎖に結合している2官

能のウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。以下、これらの2官能の（メタ）アクリレートについて説明する。

[0050] <<(ii-1)カプロラクトン変性ウレタンアクリレート>>

2官能のカプロラクトン変性ウレタン（メタ）アクリレート（以下、「(ii-1)の2官能の（メタ）アクリレート」と表記することもある）は、カプロラクトン変性ジオールとポリイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートとの反応により得ることができる。

[0051] カプロラクトン変性ジオールとしては、好ましくは2個の水酸基を有し、重量平均分子量が、好ましくは500～3000、更に好ましくは750～2000のものが挙げられる。また、カプロラクトン変性ジオール以外のジオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオールを1種又は複数種を任意の割合で構成原料として混合して使用することもできる。

[0052] ポリイソシアネートとしては、2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートが好ましく、黄変を抑制する観点から、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタ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が好ましく挙げられる。また、ヒドロキシ（メタ）アクリレートとしては、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、カプロラクトン変性-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が好ましく挙げられる。

[0053] 2官能のカプロラクトン変性ウレタン（メタ）アクリレートは、これらのポリカプロラクトン系ジオールとポリイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートとの反応で合成することができる。合成法としては、ポリカプロラクトン変性ジオールとポリイソシアネートとを反応させて、両末端に-NCO基（イソシアネート基）を含有するポリウレタンプレポリマーを生成させた後に、ヒドロキシ（メタ）アクリレートと反応させる方法が好ましい。反応の条件等は常法に従えばよい。

[0054] 2官能のカプロラクトン変性ウレタン（メタ）アクリレートの平均分子量としては、例えば1000～12000、好ましくは1000～10000が挙げられる。ここで、2官能の（メタ）アクリレートの平均分子量は、GPC分析によって測定され、且つ標準ポリスチレンで換算された重量平均分子量を示す。

[0055] (i) 3官能以上の（メタ）アクリレートと、(ii-1)の2官能のカプロラクトン変性（メタ）アクリレートの比率については、特に制限されないが、(i) 3官能以上の（メタ）アクリレートを主剤として使用することが望ましく、例えば(i) 3官能以上の（メタ）アクリレート100質量部に対して、(ii-1)の2官能の（メタ）アクリレートが1～120質量部、好ましくは5～100質量部、更に好ましくは10～80質量部が挙げられる。

[0056] <<(ii-2) 2つの（メタ）アクリロイル基が1つの脂環又は脂肪族複素環に直接又は分子量200以下のリンカー領域を介して結合している（メタ）アクリレート>>

2つの（メタ）アクリロイル基が1つの脂環又は脂肪族複素環に直接又は分子量200以下のリンカー領域を介して結合している（メタ）アクリレート（以下、「(ii-2)の2官能の（メタ）アクリレート」と表記することもある）は、1分子中に脂環又は複素環を1つ有し、且つ当該脂環又は複素環に直接又は分子量200以下のリンカー領域を介して結合した（メタ）アクリロイル基（ $-C(=O)-CH=CH_2$ 又は $-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ ）を2つ有する構造であることを限度として特に制限されない。

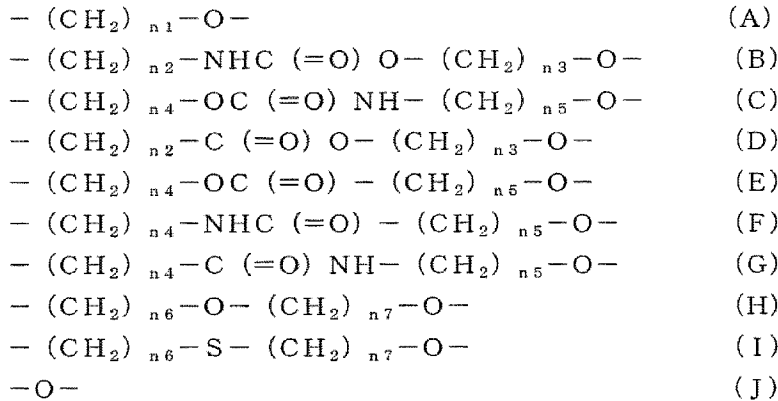
[0057] (ii-2)の2官能の（メタ）アクリレートが有する脂環又は複素環については、単環構造又は縮合環構造のいずれであってもよい。また、脂環又は複素環の員環数（単環構造の場合の員環数）については、特に制限されないが、例えば5～10、好ましくは5～8、更に好ましくは5～6が挙げられる。また、脂環又は複素環は、前記員環数の脂環又は複素環（単環）が、例えば2～4個、好ましくは2～3個の環が縮合した縮合環であってもよい。

[0058] (ii-2)の2官能の（メタ）アクリレートとして、好ましくは脂環を有する

ものが挙げられる。

- [0059] 前記脂環又は複素環として、具体的には、ジシクロペンタン、トリシクロデカン、シクロヘキサン、トリアジン、シクロペンタン、イソシアヌレート等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはジシクロペンタン、トリシクロデカンが挙げられる。
- [0060] また、前記脂環又は複素環は、直接又は分子量200以下のリンカー領域を介して結合した(メタ)アクリロイル基以外に、置換基を有していてもよい。置換基の種類については、特に制限されないが、例えば、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシル基、炭素数1~5のヒドロキシアルキル基水酸基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、当該置換基の数については、前記脂環又は複素環の構造等に応じて異なり、一律に規定することはできないが、例えば0~14個、好ましくは0~10個、更に好ましくは0~6個が挙げられる。
- [0061] (ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートにおいて、前記脂環又は複素環に(メタ)アクリロイル基が直接連結していてもよく、またリンカーを介して(メタ)アクリロイル基が結合していてもよい。(メタ)アクリロイル基がリンカーを介して前記脂環又は複素環に結合している場合、当該リンカー部分の分子量については、200以下であればよいが、好ましくは14~200、更に好ましくは14~150、より好ましくは14~120が挙げられる。また、当該リンカーの構造については、前記分子量範囲を充足することを限度として特に制限されないが、例えば、炭素数1~8のアルキレン基；ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等の結合；炭素数1~4のアルキレン基に前記結合が含まれるもの等が挙げられる。
- [0062] 当該リンカーとしては、具体的には以下の一般式(A)~(J)で表される基が挙げられる。

[化1]



[0063] 一般式 (A) ~ (J) で表される基は、それぞれ左端が前記脂環又は複素環に結合し、右端が (メタ) アクリロイル基に結合される。

[0064] 一般式 (A) 中、 n_1 は 1 ~ 8 の整数を示し、好ましくは 1 ~ 6、更に好ましくは 1 ~ 4 である。

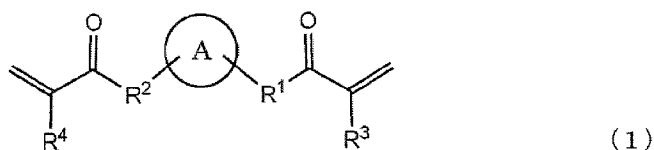
[0065] 一般式 (B)、及び (D) において、 n_2 は 0 ~ 6 の整数を示し、好ましくは 0 ~ 4、更に好ましくは 0 ~ 2 である。また、一般式 (B)、及び (D) において、 n_3 は 1 ~ 6 の整数を示し、好ましくは 1 ~ 4、更に好ましくは 1 ~ 2 である。ここで、 n_2 と n_3 の合計値は、12 以下であり、好ましくは 6 以下、更に好ましくは 4 以下である。

[0066] 一般式 (C)、(E)、(F)、及び (G) において、 n_4 は 0 ~ 6 の整数を示し、好ましくは 0 ~ 4、更に好ましくは 0 ~ 2 である。また、一般式 (C)、(E)、(F)、及び (G) において、 n_5 は、0 ~ 6 の整数を示し、好ましくは 0 ~ 4、更に好ましくは 0 ~ 2 である。ここで、 n_4 と n_5 の合計値は、12 以下であり、好ましくは 6 以下、更に好ましくは 4 以下である。

[0067] 一般式 (H) 及び (I) において、 n_6 は 0 ~ 6 の整数を示し、好ましくは 0 ~ 4、更に好ましくは 0 ~ 2 である。また、一般式 (H) 及び (I) において、 n_7 は、1 ~ 6 の整数を示し、好ましくは 1 ~ 4、更に好ましくは 1 ~ 2 である。ここで、 n_6 と n_7 の合計値は、12 以下であり、好ましくは 6 以下、更に好ましくは 4 以下である。

[0068] 前記(ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートとしては、具体的には、下記一般式(1)で表される化合物が例示される。

[化2]



[0069] 一般式(1)中、環Aは、置換又は未置換の脂環基又は複素環基を1~3つ有する化合物を示す。当該脂環基又は複素環基の具体例は前記の通りである。また、一般式(1)中、R¹及びR²は、同一又は異なって、単結合又は分子量が200以下のリンカーを示す。当該リンカーの具体例は前記の通りである。また、一般式(1)中、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。

[0070] (ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートは、前述する構造を充足することを限度として、その分子量については特に制限されないが、例えば200~1200、好ましくは200~800、更に好ましくは300~500が挙げられる。

[0071] (ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートとして、具体的には、イソホロンジイソシアネート1分子にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(ヒドロキシアルキル基の炭素数は1~4、好ましくは1~2)2分子がウレタン結合した(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、イソホロンジイソシアネート1分子にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート2分子がウレタン結合した(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートが挙げられる。

[0072] (ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートは、1種単独で使用してもよく、

また2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、前述するガラス転移点を充足させ、より一層効果的に優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせるという観点から、(ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートは、前記(ii-1)の2官能の(メタ)アクリレートと組み合わせ使用することが好ましい。

[0073] (i)3官能以上の(メタ)アクリレートと、(ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートの比率については、特に制限されないが、(i)3官能以上の(メタ)アクリレートを主剤として使用することが望ましく、例えば、(i)3官能以上の(メタ)アクリレート100質量部に対して、(ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートが1~40質量部、好ましくは5~35質量部、更に好ましくは10~30質量部が挙げられる。

[0074] また、2官能の(メタ)アクリレートとして、(ii-1)の2官能の(メタ)アクリレートと(ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートを組み合わせ使用する場合、(i)3官能以上の(メタ)アクリレートとこれらの2官能の(メタ)アクリレートの比率については、特に制限されないが、(i)3官能以上の(メタ)アクリレートを主剤として使用することが望ましく、例えば、(i)の3官能以上の(メタ)アクリレート100質量部に対して、(ii-1)の2官能の(メタ)アクリレートが0.5~120質量部、好ましくは1.5~100質量部、更に好ましくは2.5~80質量部であり、且つ(ii-2)の2官能の(メタ)アクリレートが1~40質量部、好ましくは3~35質量部、更に好ましくは5~30質量部が挙げられる。

[0075] <<(ii-3)2つの(メタ)アクリロイル基がウレタン結合を介して脂肪族鎖に結合している2官能のウレタン(メタ)アクリレート>>

2つの(メタ)アクリロイル基がウレタン結合を介して脂肪族鎖に結合している2官能のウレタン(メタ)アクリレート(以下、「(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレート」と表記することもある)としては、2つの(メタ)アクリロイル基(-C(=O)-CH=CH₂又は-C(=O)-C(CH₃)=CH₂)が、ウレタン結合を含む脂肪族鎖を介して結合している構造であることを限度として特に制限さ

れない。

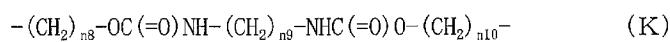
[0076] 前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートにおいて、ウレタン結合は、脂肪族鎖の末端ではなく、脂肪族鎖の中に組み込まれた形で存在することが好ましい。

[0077] 当該脂肪族鎖を構成する全炭素数(ウレタン結合部分以外の炭素数)については、特に制限されないが、例えば、2~90、好ましくは2~70、更に好ましくは2~50が挙げられる。

[0078] 前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートにおいて、前記脂肪族鎖は、ウレタン結合以外の結合を含んでいてもよい。ウレタン結合以外の結合としては、例えば、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、カーボネート結合、チオエーテル結合などが挙げられる。

[0079] 前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートにおいて、ウレタン結合を含む脂肪族鎖としては、具体的には以下の一般式(K)で表される基が挙げられる。

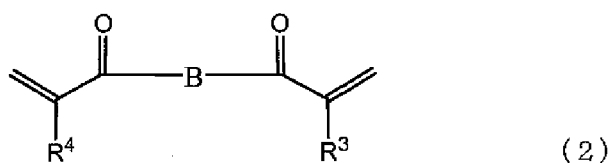
[化3]



[0080] 一般式(K)中、 n_8 及び n_{10} は、同一又は異なって、1~35の整数を示し、好ましくは2~25、更に好ましくは2~8、特に好ましくは2~6である。また、一般式(K)中、 n_9 は1~35の整数を示し、好ましくは2~25、更に好ましくは2~20、特に好ましくは2~8である。ここで、 n_8 、 n_9 及び n_{10} 合計値は、90以下であり、好ましくは3~70、更に好ましくは6~50、特に好ましくは6~24、最も好ましくは6~20である。

[0081] 前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートとしては、具体的には、下記一般式(2)で表される化合物が例示される。

[化4]



[0082] 一般式(2)中、基Bは、ウレタン結合を含む脂肪族鎖を示す。当該脂肪族鎖の具体例は前記の通りである。また、一般式(2)中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。

[0083] 前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートは、前述する構造を充足することを限度として、その分子量については特に制限されないが、例えば190~5000が挙げられる。特に、より一層効果的に優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせるという観点から、前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートの分子量として、好ましくは190~1200、更に好ましくは190~600が挙げられる。

[0084] 前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0085] (i)3官能以上の(メタ)アクリレートと、(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートの比率については、特に制限されないが、(i)3官能以上の(メタ)アクリレートを主剤として使用することが望ましく、例えば、(i)3官能以上の(メタ)アクリレート100質量部に対して、前記(ii-3)の2官能の(メタ)アクリレートが1~40質量部、好ましくは5~35質量部、更に好ましくは10~30質量部が挙げられる。

[0086] (紫外線吸収剤)

硬化層2には、前記硬化性樹脂と共に、紫外線吸収剤が含まれる。このように硬化層2において、前述するガラス転移点を備えさせ、且つ紫外線吸収剤を含有させることによって、優れた耐候性及び耐摩耗性を備えることが可能になる。

[0087] 硬化層2に使用される紫外線吸収剤の種類については、特に制限されないが、例えば、ヒドロキシフェニルトリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、サリチル酸フェニルエステル系化合物、アクリルニトリル系化合物等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはヒドロキシフェニルトリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、更に好ましくはヒドロキシフェニルトリアジン系

化合物が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0088] 硬化層2における硬化性樹脂と紫外線吸収剤の比率については、特に制限されないが、例えば、硬化層2の硬化性樹脂を効果的に保護するという観点から、硬化性樹脂の総量100質量部に対して0.1~10質量部、好ましくは0.2~10質量部であればよいが、更に好ましくは0.5~5質量部、特に好ましくは0.7~2質量部が挙げられる。

[0089] また、硬化層2において紫外線吸収剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、硬化層2よりも下層に到達する紫外線量を低減させるという観点から、硬化層2の総量100質量部に対して、紫外線吸収剤が0.1~20質量部、好ましくは0.2~15質量部、更に好ましくは0.5~10質量部、特に好ましくは0.7~5質量部が挙げられる。

[0090] (他の添加剤)

硬化層2には、前述する成分以外に、耐候性を更に向上させるために、必要に応じて光安定剤を含んでいてもよい。光安定剤としては、好ましくは、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)が挙げられる。また、光安定剤の好適な例として、硬化性樹脂と反応性を有する、即ち分子内に反応性基を有する反応性ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。このような反応性ヒンダードアミン系光安定剤を用いることで、架橋阻害が生じることなくハードコート性(耐傷性等)を向上させることができると共に、ブリードアウトを低減できるので、ブリードアウトによる性能低下、硬化層2の表面のべたつき、必要に応じて設けられるプライマー層4との密着不良を効果的に抑制することができる。反応性基としては、具体的には、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基などのエチレン性二重結合を有する官能基が挙げられる。このような光安定剤としては、例えば、1,2,2,6,6-ペンタメチルー4-ピペリジニルメタクリレート(BASF社製、商品名「サノールLS-3410」)又は(日立化成工業株式会社製、商品名「FA-711MM」)、や2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジニルメタクリ

レート（日立化成工業株式会社製、商品名「FA-712HM」）などが好ましく挙げられる。これらの光安定剤は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0091] 硬化層2における光安定剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、電離放射線硬化性樹脂の総量100質量部に対して0.5～10質量部、好ましくは1～8質量部、更に好ましくは2～6質量部が挙げられる。

[0092] 更に、硬化層2には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、前記以外の各種添加剤を含有してもよい。このような添加剤としては、例えば、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、易滑剤、防汚剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、着色剤、フィラー粒子等が挙げられる。

[0093] 例えば、樹脂成分よりも、硬度や耐熱性の高いフィラー粒子を添加することにより、硬化層2の硬度や耐熱性を向上させると共に、無機酸化皮膜3を形成する際に熱やプラズマに晒されることによる硬化層2へのダメージを軽減することができる。特に、無機酸化皮膜3の製膜プロセスが長時間となる場合や、投入電力が高い場合は、硬化層2へのダメージ、具体的には、硬化層2の分解、白化などを抑制するために、フィラー粒子を添加することが好ましい。このようなフィラー粒子の種類については、特に制限されないが、例えば、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の金属硫酸塩、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化銀、塩化カルシウム等の金属塩化物；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム等の金属ケイ酸塩；アルモシリケート、カオリン、タルク、珪灰石、雲母等が挙げられる。これらのフィラー粒子は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらのフィラー粒子の中でも、硬化層2へのダメージをより一層効果的に軽減させるという観点から、好ましくはシリカが挙げられる。硬化層2にフィラー粒子を添加する場合、その含

有量としては、硬化層2の固形分中20～70質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましい。

[0094] (硬化層2の厚さ)

硬化層2の厚さについては、特に制限されないが、より一層優れた耐候性、耐摩耗性、及び曲げ加工追従性を備えさせるという観点から、通常1～10 μm 、好ましくは1.5～6 μm が挙げられる。

[0095] (硬化層2の形成方法)

硬化層2の形成は、使用する硬化性樹脂の種類に応じた方法を採用すればよい。例えば、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、1液反応硬化性樹脂、又は2液反応硬化性樹脂を使用する場合であれば、これらの樹脂と、紫外線吸収剤と、必要に応じて各種添加剤を混合した硬化層2用の樹脂組成物を、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート等の方法で所定の配置部位に塗工し、必要に応じて加熱を行うことにより、当該樹脂組成物を硬化させればよい。

[0096] 前記硬化層2用の樹脂組成物は、硬化性樹脂、及び必要に応じて添加される添加剤が溶剤に溶解又は分散させたものであればよい。前記硬化層2用の樹脂組成物で使用される溶剤としては、硬化性樹脂、及び必要に応じて添加される添加剤に対して溶解性又は相溶性を示すものであればよく、硬化層2用の樹脂組成物の塗布方法や硬化層2の形成時の乾燥方法等に応じて適宜選定すればよいが、硬化性樹脂に対する溶解性又は相溶性、乾燥性等の観点から、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0097] また、電離放射線硬化性樹脂を使用する場合であれば、電離放射線硬化性

樹脂と、紫外線吸収剤と、必要に応じて各種添加剤とを混合した硬化層用の樹脂組成物を、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート等の方法で所定の配置部位に塗工し、当該樹脂組成物に電子線、紫外線等の電離放射線を照射して硬化させればよい。

[0098] 電離放射線硬化性樹脂の硬化に電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる電離放射線硬化性樹脂の種類や硬化層2の厚み等に応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧70～300kV程度が挙げられる。また、照射線量は、樹脂層の架橋密度が飽和する量が好ましく、通常5～300kGy(0.5～30Mrad)、好ましくは10～100kGy(1～10Mrad)の範囲で選定される。更に、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器を用いることができる。

[0099] かくして形成された硬化層2には、各種の添加剤を添加することにより、ハードコート機能、防曇コート機能、防眩コート機能、反射防止コート機能、紫外線遮蔽コート機能、赤外線遮蔽コート機能等の機能を付与する処理を行ってもよい。

[0100] [無機酸化皮膜3]

本発明の有機ガラス積層体において、無機酸化皮膜3は、硬化層2上(有機ガラス積層体における最表層)に配置される層である。当該無機酸化皮膜3は、厚みが0.01 μ m以上0.5 μ m未満となるように設定される。このような厚みの無機酸化皮膜3と、前記硬化層2とを組み合わせる積層させることによって、有機ガラス積層体に優れた耐候性及び耐摩耗性を備えさせることが可能になる。

[0101] 無機酸化皮膜3の厚さについては、0.01 μ m以上0.5 μ m未満を充足していればよいが、より一層優れた耐候性及び耐摩耗性を備えさせるという観点から、好ましくは0.03～0.4 μ m、更に好ましくは0.05～0.3 μ mが挙げられる。

- [0102] 無機酸化皮膜3の形成に使用される無機酸化物としては、特に制限されないが、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化クロム、酸窒化ケイ素、酸窒化アルミニウム、酸窒化マグネシウム、酸窒化亜鉛、酸窒化スズ、酸窒化チタン、酸窒化ガリウム等が挙げられる。これらの中でも、より一層優れた耐候性及び耐摩耗性の付与、コスト、皮膜形成の容易性等の観点から、好ましくは酸化ケイ素及び酸窒化ケイ素、更に好ましくは酸化ケイ素が挙げられる。
- [0103] 無機酸化皮膜3を形成する方法については、特に制限されず、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等のいずれいづれの方法であってもよいが、無機酸化皮膜3の形成容易性等の観点から、好ましくは蒸着法が挙げられる。
- [0104] 蒸着法としては、化学蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)等のいずれの方法であってもよいが、好ましくはCVDが挙げられる。CVDとしては、プラズマCVD、熱CVD、光CVD等のいずれであってもよいが、無機酸化皮膜の形成容易性や、ガス流量比の調整による無機酸化皮膜物性の制御性等の観点から、好ましくはプラズマCVDが挙げられる。
- [0105] 無機酸化皮膜3の形成に使用される材料は、無機酸化皮膜3を構成する無機酸化物の種類、製膜条件に応じて、適宜選定すればよい。
- [0106] 例えば、プラズマCVDによって酸化ケイ素皮膜を形成させる場合、そのモノマー材料は、常温で適当な蒸気圧を持ち、プラズマCVDを実施できることを限度として特に制限されないが、一例として、メチル基及び／又はエチル基を含み、且つSiを主鎖とする有機ケイ素化合物が挙げられる。このような有機ケイ素化合物としては、具体的には、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン(MTMOS)、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシ

ラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS)、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの有機ケイ素化合物の中でも、無機酸化皮膜3の前記硬化層2への密着性等の観点から、好ましくはHMDSO、HMDSO、TEOSが挙げられる。

[0107] また、プラズマCVDによって無機酸化皮膜3を形成させる場合、使用する蒸着用ガス組成物は、モノマー材料（蒸着用モノマーガス）と、酸素供給ガスと、キャリアガスとを含有していればよい。蒸着用ガス組成物に使用される酸素供給ガスとしては、例えば、酸素ガス、オゾンガス、笑気ガス（N₂O）等が挙げられ、好ましくは酸素ガスが挙げられる。また、蒸着用ガス組成物に使用されるキャリアガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスが挙げられる。また、蒸着用ガス組成物には、窒素ガスを含有させることにより、無機酸化皮膜中に窒化物を形成させることもできる。

[0108] また、蒸着用ガス組成物における各ガス成分の混合比は、使用するモノマー材料の種類、成膜室内に残留する酸素ガス及び水、プラズマのエネルギー等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、モノマー材料1～40vol%、酸素供給ガス0～70vol%、及び不活性ガス1～60vol%が挙げられる。

[0109] また、有機ガラス積層体において、無機酸化皮膜3は、単層であってもよく、また同一又は異なる無機酸化物によって2層以上設けられていてもよい。

[0110] [プライマー層4]

本発明の有機ガラス積層体において、プライマー層4は、有機ガラス基体1に対する接着性を向上させるために、有機ガラス基体1と硬化層2の間に、必要に応じて設けられる層である。後述する樹脂フィルム層6を設ける場

合、プライマー層4は、硬化層2と樹脂フィルム層6の間、及び／又は樹脂フィルム層6と有機ガラス基体1との間に設ければよいが、少なくとも硬化層2と樹脂フィルム層6の間に設けることが好ましい。

[0111] プライマー層4はバインダー樹脂を用いて形成される。バインダー樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ウレタン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル／ウレタン共重合体樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン等が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのバインダー樹脂の中でも、好ましくはウレタン樹脂、更に好ましくはアクリル成分を含むポリウレタンが挙げられる。

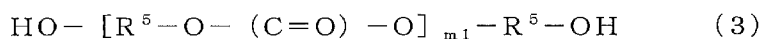
[0112] アクリル成分を含むポリウレタンとは、高分子鎖中にアクリル骨格を有するポリウレタンであり、具体的には、ウレタン成分とアクリル成分との共重合体であるウレタンアクリル共重合体、ポリウレタンを構成するポリオール成分又はポリイソシアネート成分としてヒドロキシル基又はイソシアネート基を有するアクリル樹脂等のいずれであってもよいが、好ましくはウレタンアクリル共重合体が挙げられる。ウレタンアクリル共重合体は、例えば、1分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するアクリル樹脂にポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させる方法(特開平6-100653号公報等参照)や、不飽和二重結合を両末端に有するウレタンプレポリマーにアクリルモノマーを反応させる方法(特開平10-1524号公報等参照)等によって得ることができる。

[0113] また、前記アクリル成分を含むポリウレタンは、高分子鎖中に、アクリル骨格に加えてポリカーボネート骨格又はポリエステル骨格を有するものが好ましい。高分子鎖中にポリカーボネート骨格又はポリエステル骨格を有するポリウレタンとしては、ウレタン樹脂を構成するポリオール成分又はポリイソシアネート成分として、ヒドロキシル基又はイソシアネート基を有するアクリル樹脂と、ヒドロキシル基又はイソシアネート基を有するポリカーボネ

ート樹脂又はポリエステル樹脂を用いたものであってもよいが、ポリカーボネート系ウレタン成分とアクリル成分の共重合体であるポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体、又はポリエステル系ウレタン成分とアクリル成分の共重合体であるポリエステル系ウレタンアクリル共重合体がよりに好ましく、ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体が特に好ましい。これらのポリウレタンは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

- [0114] ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体は、例えば、カーボネートジオールとジイソシアネートを反応させて得られたポリカーボネート系ウレタンと、アクリル骨格を有するジオールを共重合させることにより得ることができる。また、ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体は、アクリル骨格を有するジオールに、カーボネートジオールとジイソシアネートを反応させることによっても得ることができる。ここで、前記アクリル骨格を有するジオールとしては、具体的には、(メタ)アクリル酸、アルキル基の炭素数が1~6程度の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、或いはこれらがラジカル重合したオリゴマー又はプレポリマー(重合度2~10程度)に、2つの水酸基が導入されている化合物が挙げられる。前記ジイソシアネートとしては、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素転化キシリレンジイソシアネート等の脂環式系イソシアネートが挙げられる。また、前記カーボネートジオールとしては、具体的には、下記一般式(3)に示される化合物(式中、 R^5 は、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数1~12の2価の複素環基、又は置換基を有していてもよい炭素数1~12の2価の脂環基であり、 m_1 は1~10の整数である)等が挙げられる。

[化5]

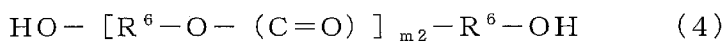


- [0115] また、ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体は、ラジカル重合す

る基が導入されているポリカーボネート系ポリウレタンプレポリマーを、アクリルモノマーとラジカル重合させることによって得ることもできる。前記アクリルモノマーとしては、具体的には、(メタ)アクリル酸やアルキル基の炭素数が1~6程度の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

- [0116] ポリエステル系ウレタンアクリル共重合体は、例えば、エステルジオールとジイソシアネートを反応させて得られたポリエステル系ウレタンと、アクリル骨格を有するジオールを共重合させることにより得ることができる。あるいは、アクリル骨格を有するジオールに、エステルジオールとジイソシアネートを反応させることによっても得ることができる。ここで、アクリル骨格を有するジオール及びジイソシアネートは、前記ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体の製造に使用されるものと同様である。また、エステルジオールとしては、具体的には、下記一般式(4)に示される化合物(式中、 R^6 は、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数1~12の2価の複素環基、又は置換基を有していてもよい炭素数1~12の2価の脂環基であり、 m_2 は1~10の整数である)等が挙げられる。

[化6]



- [0117] また、ポリエステル系ウレタンアクリル共重合体は、ラジカル重合する基が導入されているポリエステル系ポリウレタンプレポリマーを、アクリルモノマーとラジカル重合させることによって得ることもできる。アクリルモノマーとしては、前記ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体の製造に使用されるものと同様である。

- [0118] 前記ポリウレタンの平均分子量については、特に制限されないが、例えば、4万~10万、好ましくは5万~8万が挙げられる。ここで、ポリウレタンの平均分子量は、GPC分析によって測定され、且つ標準ポリスチレンで換算された重量平均分子量を示す。

- [0119] 前記アクリル成分を含むポリウレタンにおいて、アクリル成分の含有量については、特に制限されないが、例えば、1～30質量%、好ましくは5～20質量%が挙げられる。ここで、アクリル成分の含有量とは、ポリウレタンの総質量当たり、アクリル骨格を構成するモノマーが占める割合（質量%）である。ポリウレタンにおけるアクリル成分の含有量は、ポリウレタンのNMRスペクトルを測定し、全ピーク面積に対するアクリル成分に帰属されるピーク面積の割合を算出することによって算出される。
- [0120] また、プライマー層4のガラス転移点については、特に制限されないが、前記硬化層2を形成している硬化物よりも低いことが好ましい。このように、前記硬化層2を形成している硬化物に比べて、プライマー層4のガラス転移点を低く設定することによって、硬化層2との密着性を高めることができ、より一層効果的に優れた耐候性及び耐摩耗性を備えさせることが可能になると共に、曲げ加工追従性及び密着性を維持することができる。プライマー層4のガラス転移点としては、具体的には、0～150℃、好ましくは10～120℃、更に好ましくは20～100℃が挙げられる。なお、本明細書において、プライマー層4のガラス転移点は、動的粘弾性測定法（DMA；Dynamic Mechanical Analysis）によって測定される値であり、その具体的測定方法は、前記硬化層2の硬化物の場合と同様である。
- [0121] プライマー層4のガラス転移点は、使用するバインダーの種類を適宜選択することによって調整することができる。特に、前記アクリル成分を含むポリウレタンは、前記ガラス転移点を備えさせることができるので、プライマー層4を形成するバインダー樹脂として好適である。
- [0122] プライマー層4には、より一層優れた耐候性を備えさせるために、必要に応じて、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。プライマー層4に使用される紫外線吸収剤の種類については、前記硬化層2に使用される紫外線吸収剤と同様である。
- [0123] プライマー層4における紫外線吸収剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、バインダー樹脂の総量100質量部に対して1～50質量

部、好ましくは2～40質量部であればよいが、更に好ましくは3～35質量部が挙げられる。

[0124] また、プライマー層4には、前述する成分以外に、より一層優れた耐候性を更に向上させるために、必要に応じて光安定剤を含んでもよい。プライマー層4に使用される安定剤の種類については、前記硬化層2に使用される光安定剤と同様である。

[0125] プライマー層4における光安定剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、バインダー樹脂の総量100質量部に対して0.5～20質量部、好ましくは1～15質量部であればよいが、更に好ましくは2～10質量部が挙げられる。

[0126] また、プライマー層4には、前記バインダー樹脂の硬化を促進したり、前述するガラス転移点を備えさせたりするために、必要に応じて硬化剤を含んでもよい。プライマー層4に使用される硬化剤としては、例えば、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、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート等のイソシアネート系硬化剤が挙げられる。これらの硬化剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0127] プライマー層4における硬化剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、バインダー樹脂の総量100質量部に対して5～40質量部、好ましくは8～35質量部であればよいが、更に好ましくは10～30質量部が挙げられる。

[0128] 更に、プライマー層3にはブロッキング現象を抑制するために、必要に応じてブロッキング防止剤を含んでもよい。プライマー層3に使用されるブロッキング防止剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、炭酸カルシウム等の無機粒子が挙げられる。これらのブロッキング防止剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、ブロッキング防止剤の平均粒子径に

については、特に制限されないが、透明性とブロッキング現象の発生の抑制の点から、通常0.1～10 μm 程度、好ましくは0.5～8 μm 、更に好ましくは0.5～5 μm が挙げられる。ブロッキング防止剤の粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定したものである。

[0129] プライマー層4におけるブロッキング防止剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、バインダー樹脂の総量100質量部に対して1～20質量部、好ましくは2～15質量部であればよいが、更に好ましくは3～10質量部が挙げられる。

[0130] 更に、プライマー層4には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、前記以外の各種添加剤を含有してもよい。このような添加剤としては、例えば、耐摩耗性向上剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、着色剤等が挙げられる。これらの添加剤は、常用されるものから適宜選択して用いることができる。

[0131] プライマー層4の厚さについては、特に制限されないが、例えば0.5～20 μm 、好ましくは1～10 μm が挙げられる。

[0132] プライマー層4は、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等の通常の塗布方法や転写コーティング法により、バインダー樹脂を含むプライマー層4用の樹脂組成物を所定の層の上に塗工することにより形成される。ここで、転写コーティング法とは、薄いシート（フィルム基材とは別のシート）に転写すべき層の塗膜を形成し、その後に積層させるべき所定の層の表面に被覆する方法である。

[0133] 前記プライマー層4用の樹脂組成物は、バインダー樹脂、及び必要に応じて添加される添加剤が溶剤に溶解又は分散させたものであればよい。前記プライマー層4用の樹脂組成物で使用される溶剤としては、バインダー樹脂、

及び必要に応じて添加される添加剤に対して溶解性又は相溶性を示すものであればよく、プライマー層4用の樹脂組成物の塗布方法やプライマー層4の形成時の乾燥方法等に応じて適宜選定すればよいが、バインダー樹脂に対する溶解性又は相溶性、乾燥性等の観点から、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0134] [接着層5]

接着層5は、有機ガラス基体1に対する接着性を高めるために、有機ガラス基体1に対する接着性を向上させるために、必要に応じて、有機ガラス基体1と硬化層2の間に設けられるようである。前記プライマー層4を設ける場合には、接着層5は、有機ガラス基体1とプライマー層4の間に配置すればよい。

[0135] 接着層4は、感熱接着剤や加圧接着剤等の接着性樹脂で構成された接着層であればよいが、好ましくは加熱によって溶着作用を発現するヒートシール層が挙げられる。接着層4を構成する接着性樹脂としては、具体的には、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。これらの接着性樹脂は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0136] 接着層4の厚さとしては、通常0.1~10 μ m、好ましくは0.5~6 μ m、更に好ましくは1~4 μ mが挙げられる。

[0137] 接着層4の形成は、接着性樹脂を、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバーロールコート、コンマコート等の方法で、積層させるべき所定の層の上に塗工することによって行われる。

[0138] [樹脂フィルム層6]

樹脂フィルム層6は、硬化層2の支持及び有機ガラス基体1に対する接着性の向上のために、有機ガラス基体1と硬化層2の間に、必要に応じて設けられる層である。また、前記プライマー層4を設ける場合には、樹脂フィルム層6は、有機ガラス基体1とプライマー層4の間に配置される。

[0139] 本発明の有機ガラス積層体において、樹脂フィルム層6は、一般的な透明基材フィルムに使用されている透明樹脂を使用することができる。樹脂フィルム層6を構成する樹脂としては、例えば、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセンなどのシクロオレフィンから得られるシクロオレフィン樹脂、シリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリメタクリル酸メチルやポリメタクリル酸ブチルなどのアクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル樹脂などの樹脂が好ましく挙げられる。これらの中でも、より優れた透明性を備えさせるという観点から、好ましくは、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、更に好ましくはアクリル樹脂が挙げられる。

[0140] また、樹脂フィルム層6には、前述する透明樹脂に加えて、必要に応じて、各種添加剤が含まれていてもよい。このような添加剤としては、例えば、可塑剤、安定剤、マット剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等が挙げられる。

[0141] 更に、樹脂フィルム層6は、必要に応じて、コロナ放電、グロー放電、UV照射等の表面処理に供されたものであってもよい。

[0142] 樹脂フィルム層6の厚さとしては、通常50～300 μm 、好ましくは75～200 μm 、更に好ましくは75～150 μm が挙げられる。

[0143] [着色層9]

着色層9は、本発明の有機ガラス積層体を固定する際の接着剤塗布部の隠蔽、情報表示、意匠性の付与等の目的で、有機ガラス基体1から無機酸化皮膜3までの間に、必要に応じて設けられる層である。

[0144] 例えば、本発明の有機ガラス積層体を自動車の窓枠部材として使用する場合、当該有機ガラス積層体の固定方法には、接着剤での固定、はめ込み、ビス止め等を選択しうるが、作業の簡易さから、接着剤での固定が好まれる。その際に、有機ガラス積層体の全面が透明であると、接着剤塗布部が視認され易くなり、外観が損なわれるおそれがある。このような外部から視認されるのが望ましくない領域に対応する部位に、隠蔽目的で着色層9を設けることによって、当該領域を隠すことができる。また、製造者、規制等の情報表示や、柄等の意匠の付与したい場合には、着色層9によって情報表示や意匠を付することもできる。

[0145] 着色層9は、有機ガラス基体1から無機酸化皮膜3までの間に設けられていればよい。例えば、プライマー層4と接着層5を設ける場合であれば、着色層9は、無機酸化皮膜3と硬化層2の間、硬化層2とプライマー層4の間、プライマー層4と接着層5の間、及び接着層5と有機ガラス基体1の間のいずれか少なくとも1つに設けられていればよいが、密着性や耐候性の観点から、プライマー層4と接着層5の間に設けられていことが好ましい。また、例えば、樹脂フィルム層7とプライマー層4とを設ける場合であれば、着色層9は、樹脂フィルム層7とプライマー層の間、及び／又はプライマー層と硬化層の間に、に設けられていればよいが、密着性や耐候性の観点から、樹脂フィルム層7とプライマー層の間に設けられていことが好ましい。

[0146] また、本発明の有機ガラス積層体において、着色層9として、色調が異なる2以上の層が、同一又は異なる配置箇所に設けられていてもよい。例えば、有機ガラス基体1側から、黒色を呈する着色層9と白色を呈する着色層9がこの順で設けられていてもよく、また、有機ガラス基体1側から、白色を呈する着色層9と黒色を呈する着色層9がこの順で設けられていてもよい。

[0147] また、着色層9の形状については、本発明の有機ガラス積層体の面方向に対して垂直方向から見た際に部分的に設けられていることを限度として、特に制限されず、その目的に応じて適宜設定すればよい。例えば、本発明の有機ガラス積層体を固定する際の接着剤塗布部の隠蔽目的で着色層9を設ける

場合であれば、当該本発明の有機ガラス積層体の外縁部を隠蔽する枠状であることが好ましい。このように本発明の有機ガラス積層体の外縁部を隠蔽する枠状である場合には、着色層9の幅は、例えば10~200mm程度に設定すればよい。更に、本発明の有機ガラス積層体の外縁部を隠蔽する枠状の着色層9を設ける場合には、当該枠状の着色層9と、当該枠状の着色層9が設けられていない領域の境界付近には、グラデーションパターンの着色層9が更に設けられていてもよい。このようなグラデーションパターンは、例えば、円（ドット）、長方形（線）、正方形及び三角形等の模様をパターンとして、枠状の着色層9から離れるに連れて、当該模様が小さくなったり、当該模様の色が薄くなったりするように設定すればよい。

[0148] また、情報表示や意匠の付与の目的で着色層9を設ける場合であれば、着色層9の形状は、企業のロゴ、商標及び規制指示を含む、文字、記号、数字、柄等であればよい。

[0149] 着色層9が呈する色調については、特に制限されず、その目的に応じて、着色透明、着色半透明、着色不透明等のいずれを採用してもよい。例えば、着色層9を下部の部分的な隠蔽目的で使用する場合には、着色不透明であることが好ましい。

[0150] より具体的には、着色層9を隠蔽目的で設ける場合であれば、優れた隠蔽性を付与するという観点から、当該着色層9のOD（Optical Density；光学濃度）値は、高い程好ましく、具体的には3以上、好ましくは4以上、更に好ましくは5以上が挙げられる。ここで、着色層9のOD値は、以下の方法で求められる値である。

（着色層9のOD値の測定方法）

本発明の有機ガラス積層体において、着色層9が設けられていない部位のOD値（ OD_{low} 値）と、着色層9が設けられている部位のOD値（ OD_{high} 値）を測定する。算出式（ OD_{high} 値－ OD_{low} 値）に従って求められる値が着色層9のOD値となる。ここで、 OD_{low} 値と OD_{high} 値は、透過濃度計を用い、中心波長555nmにて測定される値である。

- [0151] また、前述する着色層9のOD値は、着色層9の形成に使用する顔料や染料の種類や含有量を適宜設定することによって充足させることができる。
- [0152] 着色層9は、着色料と、バインダー樹脂とによって形成される。
- [0153] 前記着色料としては、顔料又は染料のいずれか一方を使用しても、またこれらの双方を使用してもよいが、耐久性や耐候性の観点から、好ましくは顔料が挙げられる。また、前記着色料が呈する色については、着色層9の目的に応じて適宜設定すればよいが、隠蔽目的で設ける場合には、黒色顔料が好適である。黒色顔料の種類については、特に制限されないが、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、ペリレンブラック、アゾメチンアゾ系ブラック等が挙げられる。
- [0154] また、前記バインダー樹脂としては、特に制限されないが、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂等、ウレタン樹脂、及びこれらの樹脂の共重合樹脂（例えば、ウレタン-アクリル共重合樹脂等）等が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、1液硬化型又は2液硬化型のいずれであってもよい。また、これらのバインダー樹脂は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0155] また、着色層9には、必要に応じて、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、着色剤、フィラー等の添加剤が含まれてもよい。
- [0156] 着色層9の厚さについては、その目的、設定すべきOD値、使用する着色料の種類や含有量等に応じて適宜設定すればよいが、通常0.1~20 μm 、好ましくは1~15 μm 、更に好ましくは3~10 μm が挙げられる。
- [0157] 着色層9の形成は、着色料、バインダー樹脂、及び必要に応じて添加される添加剤を含む着色層9用のインキ組成物を、グラビアコート、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、コンマコート、インクジェット、ディスペンサー等の方法で、所定の層上に塗工することによって行われる。

[0158] 前記着色層9形成用のインキ組成物は、着色料、バインダー樹脂、及び必要に応じて添加される添加剤が溶剤に溶解又は分散させたものであればよい。前記着色層9用のインキ組成物で使用される溶剤としては、着色料、バインダー樹脂、及び必要に応じて添加される添加剤に対して溶解性又は相溶性を示すものであればよく、着色層9用のインキ組成物の塗工方法や着色層9形成時の乾燥方法等に応じて適宜選定すればよいが、着色料及びバインダー樹脂に対する溶解性又は相溶性、乾燥性等の観点から、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0159] 有機ガラス積層体の用途

本発明の有機ガラス積層体は、外装部材として用いられる。本発明の有機ガラス積層体は、優れた耐候性及び耐摩耗性を備えているので、直射日光や風雨に晒される環境で使用される外装部材に要求される性能を十分に満足させることができる。本発明において、「外装部材」は、日光や風雨に直接的に晒される部材（窓部材、屋根部材、車両の外装部材等）のみならず、ひさし等の緩衝部材を介して屋外に設置される準外装部材（玄関ドア等）も包含する。

[0160] 本発明の有機ガラス積層体として、具体的には、自動車、鉄道等の車両用の外装部材（各種ウインドウ、サンルーフ、ルーフパネル、ウインドーリフレクター、ウインカーランプレンズ、サイドミラー、ヘッドランプカバー等）；バルコニーの仕切り板、テラスやカーポート等の屋根部材、玄関ドア、建造物の窓等の建築部材；防音壁や風防壁等の壁材；信号機に使用されるレンズ類等が挙げられる。これらの中でも、本発明の有機ガラス積層体は、車

両用の外装部材、特に自動車用の窓として好適に使用できる。

[0161] 有機ガラス積層体の製造方法

本発明の有機ガラス積層体の製造方法については、前述する層構造を形成できることを限度として、特に制限されないが、例えば、例えば、有機ガラス基体 1 及び無機酸化皮膜 3 以外の各層を予め積層させた有機ガラス積層用シートを作製しておき、当該有機ガラス積層用シートを用いて、少なくとも硬化層 2 を含む層を有機ガラス基体 1 に積層させた後に、硬化層 2 上に所定の厚みの無機酸化皮膜 3 を形成する方法（以下、「第 1 法」と表記することもある）；有機ガラス基体 1 以外の各層を予め積層させた有機ガラス積層用シートを作製しておき、当該有機ガラス積層用シートを用いて、少なくとも無機酸化皮膜 3 及び硬化層 2 を含む層を有機ガラス基体 1 に積層させることにより、有機ガラス基体 1 上に、硬化層 2 及び所定の厚みの無機酸化皮膜 3 を形成する方法（以下、「第 2 法」と表記することもある）；ガラス基体 1 の上に各層を順次積層させる方法（以下、「第 3 法」と表記することもある）等が挙げられる。前記第 1 法及び第 2 法は、有機ガラス積層体を効率的に製造でき、しかも、無機酸化皮膜にクラックを生じさせることなく、曲げ加工された有機ガラス積層体を簡便に製造できるので、本発明の有機ガラス積層体の製造方法として好適である。特に、前記第 2 法は、有機ガラス基体 1 上に無機酸化皮膜 3 を製膜するのではなく、無機酸化皮膜 3 を予め有機ガラス積層用シートに製膜するので、有機ガラス基体の三次元形状に影響を受けることなく、均一な膜厚の無機酸化皮膜 3 を形成しやすいため、本発明の有機ガラス積層体の製造方法として特に好適である。以下、前記第 1 法～第 3 法について説明する。

[0162] [第 1 法]

第 1 法では、基材フィルム上に少なくとも硬化層 2 を積層させた有機ガラス積層用シート（以下、「第 1 有機ガラス積層用シート」と表記することもある）を用いて、有機ガラス基体 1 上に少なくとも硬化層 2 を積層させる工程、及び有機ガラス基体 1 に積層された硬化層 2 の上に $0.01 \mu\text{m}$ 以上 0

． 5 μ m 未満の厚みの無機酸化皮膜 3 を形成する工程を行う。

[0163] 第 1 有機ガラス積層用シートを用いて、有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 を積層させる方法としては、第 1 有機ガラス積層用シートに設けた硬化層 2 を有機ガラス基体 1 に転写することにより、有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 を積層させる方法（以下、「転写法」と表記することもある）；及び第 1 有機ガラス積層用シート自体を有機ガラスにラミネート（積層）して、有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 を積層させる方法（以下、「ラミネート法」と表記することもある）が挙げられる。

[0164] 第 1 有機ガラス積層用シートは、基材フィルム上に少なくとも硬化層 2 が積層されていればよく、その層構造については、転写法又はラミネート法の別に応じて適宜設定される。

[0165] 具体的には、転写法で使用される第 1 有機ガラス積層用シート（以下、「第 1 転写用シート」と表記することもある）については、基材フィルムとして離型用フィルム層 7 を使用し、離型用フィルム層 7 上に、少なくとも硬化層 2 が積層されていればよい。また、製造する有機ガラス積層体にプライマー層 4、接着層 5、樹脂フィルム層 6、及び／又は着色層 9 を設ける場合には、転写用シートは、これらの層が所定の配置で積層されていればよい。第 1 転写用シートでは、離型用フィルム層 7 と反対側の最表面が有機ガラス基体 1 と接する面になる。第 1 転写用シートの好適な層構造の一例として、離型用フィルム層 7 と、硬化層 2 と、プライマー層 4 と、接着層 5 がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第 1 転写用シートの積層構造を図 5 に示す。また、第 1 転写用シートの好適な層構造の他の一例として、離型用フィルム層 7 と、硬化層 2 と、プライマー層 4 と、着色層 9 と、接着層 5 がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第 1 転写用シートの積層構造を図 6 に示す。

[0166] 第 1 転写用シートにおいて、離型用フィルム層 7 を構成する樹脂としては、硬化層 2 に対する剥離性を備えている限り、特に制限されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニ

ル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル等のアクリル系樹脂；ポリスチレン等のスチレン系樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、三酢酸セルロース、セロファン、ポリカーボネート、ポリウレタン系等のエラストマー系樹脂等によるものが利用される。これらの樹脂の中でも、成形性及び剥離特性が良好である点から、好ましくはポリエステル系樹脂、更に好ましくはポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

[0167] 離型用フィルム層 7 は、単一の樹脂を用いて形成された単層であってもよく、また同種又は異種の樹脂を用いて形成された複層であってもよい。また、離型用フィルム層 7 には剥離強度を調整するために任意のコーティングや処理が施されてもよい。

[0168] 更に、離型用フィルム層 7 には、硬化層 2 に対する剥離強度を調整するために、必要に応じて、硬化層 2 と接する側の面に離型層 8 が設けられていてもよい。離型層 8 を設けた第 1 転写用シートの好適な層構造の一例として、離型用フィルム層 7 と、離型層 8 と、硬化層 2 と、プライマー層 4 と、接着層 5 がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第 1 転写用シートの積層構造を図 7 に示す。また、離型層 8 を設けた第 1 転写用シートの好適な層構造の他の一例として、離型用フィルム層 7 と、離型層 8 と、硬化層 2 と、プライマー層 4 と、着色層 9 と、接着層 5 がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第 1 転写用シートの積層構造を図 8 に示す。

[0169] 離型層 8 は、硬化層 2 に対する剥離強度を調整できる熱可塑性樹脂によって形成される。離型層 8 を形成する熱可塑性樹脂として、具体的には、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、アクリルメラミン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。離型層 8 の厚さとしては、通常 0.1 ~

10 μm 、好ましくは0.2~8 μm 、更に好ましくは0.3~5 μm が挙げられる。

[0170] 離型層8の形成は、熱可塑性樹脂を、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート等の方法で、前記離型用フィルム層7の上に塗工することによって行われる。

[0171] 離型用フィルム層7の厚さとしては、特に制限されないが、通常20~200 μm 、好ましくは30~100 μm 、更に好ましくは40~80 μm が挙げられる。

[0172] また、ラミネート法で使用される第1有機ガラス積層用シート（以下、「第1ラミネート用シート」と表記することもある）については、基材フィルムとして樹脂フィルム層6を使用し、樹脂フィルム層6上に、少なくとも硬化層2が積層されていればよい。また、製造する有機ガラス積層体にプライマー層4、接着層5、及び／又は樹脂フィルム層6を設ける場合には、第1ラミネート用シートは、これらの層が所定の配置で積層されていればよい。第1ラミネート用シートでは、樹脂フィルム層6側の最表面が有機ガラス基体1と接する面になる。第1ラミネート用シートの好適な層構造の一例として、樹脂フィルム層6と、プライマー層4と、硬化層2とがこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第1ラミネート用シートの積層構造を図9に示す。また、第1ラミネート用シートの好適な層構造の他の一例として、樹脂フィルム層6と、着色層9と、プライマー層4と、硬化層2とがこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第1ラミネート用シートの積層構造を図10に示す。

[0173] 第1有機ガラス積層用シートを有機ガラス基体1に積層させる方法としては、具体的には、予め成形された有機ガラス基体1に第1有機ガラス積層用シートを圧着する方法（以下、「圧着法」と表記することもある）；有機ガラス樹脂を射出成形する際に有機第1ガラス積層用シートと一体化させて積層する方法（以下、「射出成形一体化法」と表記することもある）が挙げられる。以下、圧着法と射出成形一体化法に分けて、本発明の有機ガラス積層

体の製造方法について説明する。

[0174] 圧着法としては、具体的には、押出し成形等により有機ガラス基体 1 を成形し、その直後又は冷却後に、ロール等を用いて第 1 有機ガラス積層用シートを、当該有機ガラス基体 1 に圧着して積層する方法が挙げられる。有機ガラス基体 1 に第 1 有機ガラス積層用シートを圧着する際に、有機ガラス積層用シートを加熱してもよい。有機ガラス積層用シートの加熱は、圧着前の有機ガラス積層用シートの予備加熱、熱圧ロールによる圧着と同時の加熱等によって行うことができる。また、第 1 有機ガラス積層用シートを圧着する前に有機ガラス基体 1 を予備加熱してもよい。

[0175] また、第 1 転写用シートを使用する場合には、有機ガラス基体 1 に転写用シートを圧着させた後に、離型用フィルム層 7 を剥離して除去すればよい。

[0176] また、有機ガラス基体 1 に第 1 転写用シートを圧着させた後に、必要に応じて、曲げ加工を行ってもよい。前述するように、硬化層 2 は、優れた曲げ加工追従性を備えているので、有機ガラス基体 1 上に積層された硬化層 2 の剥離やクラック等を生じさせることなく、曲げ加工を行うことができる。また、第 1 有機ガラス積層用シートが転写用シートである場合には、曲げ加工は、離型用の基材フィルム 1 の剥離前又は後のいずれで行ってもよい。曲げ加工の手法については、特に制限されず、例えば、冷間曲げ加工、熱曲げ加工等が挙げられるが、加工性の観点から熱曲げ加工が好ましい。熱曲げ加工を行う際の温度については、使用する有機ガラス基体 1 の種類に応じて適宜設定されるが、例えば、有機ガラス基体 1 がポリカーボネートで形成されている場合であれば、通常 100～250℃、好ましくは 150～200℃が挙げられる。また、曲げ加工における曲率半径については、有機ガラス積層体の形状等に応じて適宜設定すればよい。

[0177] 圧着法の場合には、第 1 有機ガラス積層用シートは、有機ガラス基体 1 との接着性を付与するために接着層 5 が設けられていることが好ましい。また、圧着法の場合は、加工性、製造効率等の観点から、第 1 転写用シートを使用することが好ましい。

[0178] 射出成形一体化法としては、具体的には、第1有機ガラス積層用シートの所定の一方（第1転写用シートの場合は、離型用フィルム層7とは反対側の面；第1ラミネート用シートの場合は、硬化層2から見て樹脂フィルム層6側の面）に対して有機ガラス樹脂を射出して成形する方法が挙げられる。

[0179] より具体的には、射出成形一体化法によって有機ガラス積層用シートと有機ガラス基体1とを一体化する方法の一態様として、下記第Ⅰ～Ⅱ工程をする方法が挙げられる。

第Ⅰ工程：第1有機ガラス積層用シート（第1転写用シートの場合は、離型用フィルム層7とは反対側の面が射出される有機ガラス樹脂側に配置；第1ラミネート用シートの場合

は、硬化層2から見て樹脂フィルム層6側の面が射出される有機ガラス樹脂側に配置）を射出成形型に挿入し、射出成形型を閉じ、流動状態の有機ガラス樹脂を射出成形型内に射出して有機ガラス基体1と第1有機ガラス積層用シートを一体化する。

第Ⅱ工程：第1転写用シートを使用した場合は、離型用フィルム層7を剥離して除去する。

[0180] 前記第Ⅰ工程において第1有機ガラス積層用シートが射出された樹脂と一体化し易くするために、第1有機ガラス積層用シートを射出成形型に挿入する前に、必要に応じて、有機ガラス積層用シートを予備加熱してもよい。また、第1有機ガラス積層用シートの予備加熱を行わなくても、射出された有機ガラスの余熱によって、射出された有機ガラス樹脂と有機ガラス積層用シートを一体化することもできる。また、前記第Ⅰ工程において、射出成形型に挿入した有機ガラス積層用シートは、有機ガラス樹脂を射出する前に真空吸引等によって射出成形型に添わせてもよい。

[0181] また、前記第Ⅱ工程において、離型用フィルム層7の剥離は、射出成形型の離間と同時に行ってもよく、射出成形型の離間後に行ってもよい。また、有機ガラス積層体の使用時まで離型用フィルム層7の剥離を行わず、離型用フィルム層7が付した状態を維持してもよい。

[0182] 前記態様の射出成形一体化法は、加工性、製造効率等の観点から、第1ラミネート用シートを使用することが好ましい。

[0183] また、射出成形一体化法によって第1有機ガラス積層用シートと有機ガラス基体1とを一体化する方法の他の態様として、下記第1工程～第5工程を実施する方法が挙げられる。

第1工程：型開き状態の雌雄一对の金型の中に、第1有機ガラス積層用シートの所定の面（転写用シートの場合は、離型用フィルム層7とは反対側；ラミネート用シートの場合は、硬化層2から見て樹脂フィルム層6側の面）がキャビティ側に向くように供給して、固定する。更に、第1有機ガラス積層用シートの有機ガラス樹脂が射出される側の面を加熱、軟化させると共に、それとは反対側の面と対面している金型側から真空吸引して、第1有機ガラス積層用シートを当該可動金型の形状に沿って密着させることにより、第1有機ガラス積層用シートを予備成形する。

第2工程：両金型を型締めした後、両金型で形成されるキャビティ内に、流動状態の有機ガラス樹脂を射出、充填して固化させることにより、有機ガラス基体と第1有機ガラス積層用シートを積層一体化させる。

第3工程：可動金型を固定金型から離間させて、有機ガラス基体1と第1有機ガラス積層用シートが一体化された有機ガラス積層体を取り出す。

第4工程：有機ガラス積層体の余分な部分をトリミングして所望の形状に調整する。

第5工程：第1転写用シートを使用した場合は、離型用フィルム層7を剥離して除去する。なお、本第5工程は、前記第3工程における金型の離間と同時に行ってもよく、また前記第3工程と前記第4工程の間に行ってもよい。

[0184] このように圧着法又は射出成形一体化法にて有機ガラス基体1上に硬化層2を積層させた後に、硬化層2上に0.01 μ m以上0.5 μ m未満の厚みの無機酸化皮膜3を形成することによって、本発明の有機ガラス積層体が得られる。無機酸化皮膜3を形成する方法については、前記の通りである。

[0185] また、硬化層2上への無機酸化皮膜3の形成前又は後に、必要に応じて、

有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 を積層させた積層体に対して曲げ加工を行ってもよい。曲げ加工の手法については前記の通りである。

[0186] [第 2 法]

第 1 法では、基材フィルム上に少なくとも硬化層 2 及び $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の厚みの無機酸化皮膜 3 を積層させた有機ガラス積層用シート（以下、「第 2 有機ガラス積層用シート」と表記することもある）を用いて、有機ガラス基体 1 上に当該硬化層 2 及び無機酸化皮膜 3 を積層させる工程を行う。

[0187] 第 2 有機ガラス積層用シートを用いて、有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 及び無機酸化皮膜 3 を積層させる方法としては、第 2 有機ガラス積層用シートに設けた硬化層 2 及び無機酸化皮膜 3 を有機ガラス基体 1 に転写することにより、有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 及び無機酸化皮膜 3 を積層させる転写法；並びに第 2 有機ガラス積層用シート自体を有機ガラスにラミネート（積層）して、有機ガラス基体 1 上に硬化層 2 及び無機酸化皮膜 3 を積層させるラミネート法が挙げられる。第 2 法では、より一層効率的に本発明の有機ガラスを製造するという観点から、ラミネート法が好ましい。

[0188] 第 2 有機ガラス積層用シートは、基材フィルム上に少なくとも硬化層 2 及び $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の厚みの無機酸化皮膜 3 が積層されていればよく、その層構造については、転写法又はラミネート法の別に応じて適宜設定される。

[0189] 具体的には、転写法で使用される第 2 有機ガラス積層用シート（以下、「第 2 転写用シート」と表記することもある）については、基材フィルムとして離型用フィルム層 7 を使用し、離型用フィルム層 7 上に、少なくとも $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の厚みの無機酸化皮膜 3 及び硬化層 2 がこの順で積層されていればよい。また、製造する有機ガラス積層体にプライマー層 4、接着層 5、樹脂フィルム層 6、及び／又は着色層 9 を設ける場合には、転写用シートは、これらの層が所定の配置で積層されていればよい。第 2 転写用シートでは、離型用フィルム層 7 と反対側の最表面が有機ガラス基体

1と接する面になる。第2転写用シートの好適な層構造の一例として、離型用フィルム層7と、無機酸化皮膜3と、硬化層2と、プライマー層4と、接着層5がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第2転写用シートの積層構造を図11に示す。また、第2転写用シートの好適な層構造の他の一例として、離型用フィルム層7と、無機酸化皮膜3と、硬化層2と、プライマー層4と、着色層9と、接着層5がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第2転写用シートの積層構造を図12に示す。

[0190] 第2転写用シートに設けられる離型用フィルム層7について、構成する樹脂の種類、構造、厚さ等については、前記第1転写用シートの場合と同様である。また、離型用フィルム層7には、無機酸化皮膜3に対する剥離強度を調整するために、必要に応じて、無機酸化皮膜3と接する側に離型層8が設けられていてもよい。離型層8を設けた第2転写用シートの好適な一例として、離型用フィルム層7と、離型層8と、無機酸化皮膜3と、硬化層2と、プライマー層4と、接着層5がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第2転写用シートの積層構造を図13に示す。また、離型層8を設けた第2転写用シートの他の好適な一例として、離型用フィルム層7と、離型層8と、無機酸化皮膜3と、硬化層2と、プライマー層4と、着色層9と、接着層5がこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第2転写用シートの積層構造を図14に示す。離型層8の形成に使用される樹脂の種類、厚さ、形成方法等についても、前記第1転写用シートの場合と同様である。

[0191] また、ラミネート法で使用される第2有機ガラス積層用シート（以下、「第2ラミネート用シート」と表記することもある）については、基材フィルムとして樹脂フィルム層6を使用し、樹脂フィルム層6上に、少なくとも硬化層2及び0.01 μm 以上0.5 μm 未満の厚みの無機酸化皮膜3がこの順で積層されていればよい。また、製造する有機ガラス積層体にプライマー層4、接着層5、及び／又は樹脂フィルム層6を設ける場合には、第2ラミネート用シートは、これらの層が所定の配置で積層されていればよい。第2ラミネート用シートでは、樹脂フィルム層6側の最表面が有機ガラス基体

1と接する面になる。第2ラミネート用シートの好適な層構造の一例として、樹脂フィルム層6と、プライマー層4と、硬化層2と無機酸化皮膜3とがこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第2ラミネート用シートの積層構造を図15に示す。第2ラミネート用シートの好適な層構造の他の一例として、樹脂フィルム層6と、着色層9と、プライマー層4と、硬化層2と無機酸化皮膜3とがこの順で積層されている層構造が挙げられる。当該第2ラミネート用シートの積層構造を図16に示す。

[0192] 第2有機ガラス積層用シートを有機ガラス基体1に積層させる方法としては、具体的には、圧着法及び射出成形一体化法が挙げられる。第2法において、圧着法及び射出成形一体化法の具体的方法については、前記第1有機ガラス積層用シートを使用する場合と同様である。

[0193] また、第2有機ガラス積層用シートを有機ガラス基体1に積層させた後に、必要に応じて、曲げ加工を行ってもよい。曲げ加工の手法については前記の通りである。

[0194] [第3法]

第3法では、ガラス基体1の上に、少なくとも硬化層2及び $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満の厚みの無機酸化皮膜3をこの順で積層させる。有機ガラス積層体に、プライマー層4、接着層5、及び／又は樹脂フィルム層6を設ける場合には、これらの層が所定の配置となるように積層されればよい。各層の形成方法については、前記の通りである。

[0195] また、第3法では、各層の形成の途中、又は全ての層の形成後に、必要に応じて、曲げ加工を行ってもよい。曲げ加工の手法については前記の通りである。

[0196] 2. 有機ガラス積層体用シート

本発明は、前記第1法及び第2法によって有機ガラス積層体を製造するための有機ガラス積層用シートを提供する。当該有機ガラス積層用シートの層構造については、使用態様（転写法又はラミネート法の別）に応じて、適宜設定される。使用態様毎の有機ガラス積層用シートの層構造については、前

記の通りである。

実施例

[0197] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、ガラス転移点の測定は、比較例5～8の硬化層以外は全てDMA法にて行い、比較例5～8の硬化層はDMA法での測定ができなかったため、DSC法（示差走査熱量測定）にて行った。

[0198] 1. 有機ガラス積層体の製造

実施例1

離型用フィルム層上に、硬化層、プライマー層、及び接着層がこの順に積層している有機ガラス積層用シート（第1転写用シート）を用いて、前記第1法により有機ガラス積層体の製造を行った。具体的な製造方法は以下の通りである。

[0199] 下記組成の硬化層形成用の樹脂組成物1を、ポリエチレンテレフタレートからなる離型用フィルム層（厚さ75 μm ）に、3 μm となるように塗工し、電子線照射10Mradにて硬化させることにより、離型用フィルム層上に硬化層を積層させた。次いで、当該硬化層面にコロナ放電処理をした上に、下記組成のプライマー層形成用の樹脂組成物Aをグラビアリバーズ法によって塗工して厚さ3 μm のプライマー層を形成し、更に当該プライマー層上に、熱融着樹脂（アクリル樹脂）をグラビアリバーズ法によって塗工して厚さ4 μm の接着層を形成した。斯して、離型用フィルム層上に、硬化層、プライマー層、及び接着層が順に積層された有機ガラス積層用シート（第1転写用シート）を得た。

[0200] <硬化層形成用の樹脂組成物1（硬化後のガラス転移点91 $^{\circ}\text{C}$ ）>

- ・ 6官能のウレタンアクリレート（分子量約1,000）：60質量部
- ・ 2官能のカプロラクトン変性ウレタンアクリレート（分子量数千程度）：40質量部
- ・ ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤：0.7質量部（BASFジャ

パン株式会社製「Tinuvin479」)

・反応性官能基を有する光安定剤（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジニルメタクリレート、日本乳化剤株式会社製「サノールLS-3410」）：4.2質量部・非反応性シリコン化合物（ポリエーテル変性シリコンオイル）：0.3質量部

・耐傷フィラー（シリカ粒子、平均粒子径：2 μm ）：2質量部

[0201] <プライマー層形成用の樹脂組成物A（ガラス転移点36°C）>

・ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体*1：100質量部

・ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤*2：17質量部

・ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤*3：13質量部

・ヒンダードアミン系光安定剤*4：8質量部

・ブロッキング防止剤*5：9質量部

・硬化剤（ヘキサメチレンジイソシアネート）：25質量部

*1：ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体は、ウレタン成分の含有量は30質量%、重量平均分子量50000を使用した。

*2：チヌビン400（商品名）、2-[4-[（2-ヒドロキシ-3-オキシデシルオキシプロピル）オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4，6-ビス（2，4-ジメチルフェニル）-1，3，5-トリアジン、BASFジャパン株式会社製

*3：チヌビン479（商品名）、2-（2-ヒドロキシ-4-[1-オクチルオキシカルボニルエトキシ]フェニル）-4，6-ビス（4-フェニルフェニル）-1，3，5-トリアジン、BASFジャパン株式会社製

*4：チヌビン123（商品名）、ビス（1-オクチロキシ-2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート）、BASFジャパン株式会社製

*5：シリカ粒子、平均粒径：3 μm

[0202] 次いで、射出成形一体化法によって、前記で得られた有機ガラス積層用シートとポリカーボネート基体を一体化させた。具体的には、型開き状態の雌

雄一对の金型（可動金型と固定金型）の間に、有機ガラス積層用シートを、硬化層が樹脂と接するように樹脂フィルムをキャビティ内に供給し、固定した。その後、有機ガラス積層用シートの樹脂フィルム層を100℃に加熱して軟化させると共に、硬化層側と対面している金型側から真空吸引して、軟化した有機ガラス積層用シートを当該可動金型の形状に沿って密着させることにより、有機ガラス積層用シートを予備成形した。次いで、両金型を型締めした後、両金型で形成されるキャビティ内に、流動状態の前記ポリカーボネート樹脂を射出、充填して固化させることにより、形成されたポリカーボネート基体と有機ガラス積層用シートを積層一体化させた。その後、可動金型を固定金型から離間させて、ポリカーボネート基体、接着層、プライマー層、及び硬化層が順に積層された積層体を得た。

[0203] その後、以下の方法で、前記で得られた積層体の硬化層の上に、CVD処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜した。

[0204] 前記で得られた積層体の硬化層上に二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を形成するために、平行平板型の電極構造を有するプラズマCVD装置（ANELVA製、型番：PED-401）を使用した。当該プラズマCVD装置は直径325mmの下部電極に40kHzの高周波電力が投入されるように改造してある。また、下部電極はチラーにより温度設定が可能である。上部電極はガスを導入するためシャワーヘッドになっている。フッ素化合物を導入するためのバブラーを設置し、ウォーターバスにより温度を設定できるようにした。バブラーからニードルバルブを介して、プラズマCVD装置内にガスが導入される。ニードルバルブの調整によりバブラーの圧力を変更できる。

[0205] 前記で得られた積層体をプラズマCVD装置の真空チャンバーに入れ、下部電極上に設置した。また、膜厚を測定するため、表面が鏡面加工されたシリコンウエハを一部マスキングした状態で下部電極上に設置した。下部電極の温度は18℃とした。チャンバーを閉めて5mTorr（0.67Pa）まで減圧した後、アルゴンガスをキャリアガスとし、バブリングして、モノマ材料としてヘキサメチルジシロキサンをプラズマCVD装置の真空チャン

バー内に供給した。このとき、Arガスの流量を2.9 sccm、酸素ガス流量を表1に示す所定値、モノマー流量を1.0 sccm、バブラーの温度を25℃、バブラーの圧力を160 Torr (21330 Pa) とした。排気量を調整して真空チャンバー内の圧力を100 mTorr (13.3 Pa) に調整した後、放電電力を104 Wとし、成膜を行った。成膜時間は表1に示す所定値とした。成膜時間経過後放電を止めて、大気圧に戻してから、蒸着膜が成膜された支持部材をCVD装置のチャンバーから取り出すことにより、前記で得られた積層体の硬化層の上面に二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜が形成された有機ガラス積層体を得た。

[0206] 得られた二酸化ケイ素皮膜の膜厚は、シリコンウエハ上の無機酸化皮膜のある部分とない部分の段差を小坂研究所製サーフコーダET4000Lにて測定することで確認した。以下の各実施例及び比較例においても同様である。

[0207] 実施例2～4及び14

無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表1に示す所定値に変更したこと以外は、実施例1と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0208] 実施例5

下記組成の硬化層形成用の樹脂組成物2を用いて硬化層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機ガラス積層用シート（第1転写用シート）を得た。

[0209] <硬化層形成用の樹脂組成物2（硬化後のガラス転移点95℃）>

- ・ 6官能の電離放射線硬化性樹脂（6官能のウレタンアクリレート(分子量約1,000)60質量部と2官能のカプロラクトン変性ウレタンアクリレート(分子量数千程度)40質量部の混合物)：100質量部
- ・ イソホロンジイソシアネートにヒドロキシエチルアクリレート2つがウレタン結合した脂環式ウレタンジアクリレート：16質量部
- ・ ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（BASFジャパン株式会社製「Tinuvin479」）：2.3質量部

- ・反応性官能基を有する光安定剤（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジニルメタクリレート、日本乳化剤株式会社製「サノールLS-3410」）：4.2質量部
- ・非反応性シリコン化合物（ポリエーテル変性シリコンオイル）：0.3質量部

- ・耐傷フィラー（シリカ粒子、平均粒子径：2 μm）：2質量部

[0210] 次いで、厚み3mmのポリカーボネート板を押し出し溶融にて成形し、成形板が余熱を持った状態で、前記で得られた有機ガラス積層用シート（転写用シート）を接着層がポリカーボネート板側になるように成形板の上下両側に配して、熱ロールにより成形板の両面に圧着した。その後、離型用フィルム層を剥離することにより、硬化層、プライマー層、接着層、ポリカーボネート板、接着層、プライマー層、及び硬化層がこの順で積層されている積層体を得た。

[0211] 前記で得られた積層体の一方面に対して、CVD処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜した。CVD処理の条件は、製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表1に示す所定値に変更したこと以外は、実施例1の場合と同条件に設定した。

[0212] 実施例6

下記組成の硬化層形成用の樹脂組成物3を用いて硬化層を形成し、無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表1に示す所定値に変更したこと以外は、実施例1と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0213] <硬化層形成用の樹脂組成物3（硬化後のガラス転移点146℃）>

- ・イソシアヌレート環を有する多官能アクリレート（重量平均分子量約27,000：4～8官能のアクリレートポリマーを主成分とする）：80質量部

- ・2つの（メタ）アクリロイル基がウレタン結合を含む脂肪族鎖を介して結合している2官能ウレタンアクリレートモノマー^{#1}（分子量約400）：20質量部

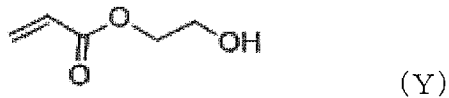
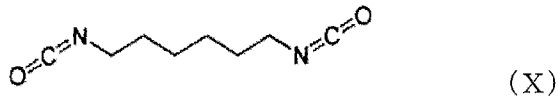
- ・ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（BASFジャパン株式会社製「Tinuvin479」）：2.3質量部

・反応性官能基を有する光安定剤（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジニルメタクリレート、日本乳化剤株式会社製「サノールLS-3410」）：4.2質量部・非反応性シリコン化合物（ポリエーテル変性シリコンオイル）：0.3質量部

・耐傷フィラー（シリカ粒子、平均粒子径：2 μm）：2質量部

#1 2官能ウレタンアクリレートモノマーは、下記式(X)で示される化合物1分子と下記式(Y)で示される化合物2分子が結合したものであり、下記式(X)で示される化合物のイソシアネート基と下記式(Y)で示される化合物の水酸基とが反応してウレタン結合を形成している。

[化7]



[0214] 実施例7

樹脂フィルム層上に、プライマー層と、硬化層とがこの順に積層している有機ガラス積層用シート（第1ラミネート用シート）を用いて、前記第1法により有機ガラス積層体の製造を行った。具体的な製造方法は以下の通りである。

[0215] アクリルフィルムからなる樹脂フィルム層（厚さ125 μm）の上に、下記組成のプライマー層形成用の樹脂組成物Bをグラビアリバース法によって塗工して厚さ1.5 μmのプライマー層を形成した。次いで、当該プライマー層上に前記硬化層形成用の樹脂組成物1を3 μmとなるように塗工し、電子線照射10 Mradにて硬化させることにより、樹脂フィルム層、プライマー層、及び硬化層が順に積層された有機ガラス積層用シート（第1ラミネート用シート）得た。

[0216] <プライマー層形成用の樹脂組成物B（ガラス転移点100℃未満）>

・アクリルポリマーポリオール80質量部

- ・ウレタン樹脂 20 質量部
- ・ヘキサメチレンジイソシアネート 10 質量部
- ・ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（BASF ジャパン株式会社製「Tinuvin479」） 3.0 質量部
- ・ヒンダードアミン系光安定剤 1.8 質量部

[0217] 次いで、射出成形一体化法によって、前記で得られた有機ガラス積層用シートとポリカーボネート基体を一体化させた。具体的には、型開き状態の雌雄一对の金型（可動金型と固定金型）の間に、有機ガラス積層用シートを、樹脂フィルム層側の面がキャビティ側に向くように供給して、固定した。その後、有機ガラス積層用シートの樹脂フィルム層を 100℃ に加熱して軟化させると共に、硬化層側と対面している金型側から真空吸引して、軟化した有機ガラス積層用シートを当該可動金型の形状に沿って密着させることにより、有機ガラス積層用シートを予備成形した。次いで、両金型を型締めした後、両金型で形成されるキャビティ内に、流動状態の前記ポリカーボネート樹脂を射出、充填して固化させることにより、形成されたポリカーボネート基体と有機ガラス積層用シートを積層一体化させた。その後、可動金型を固定金型から離間させて、ポリカーボネート基体、樹脂フィルム層、プライマ層、及び硬化層が順に積層された積層体を得た。

[0218] その後、無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表 1 に示す所定値に変更したこと以外は、実施例 1 と同条件で、前記で得られた積層体の硬化層の上に、二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜し、有機ガラス積層体を得た。

[0219] 実施例 8 及び 9

下記組成の硬化層形成用の樹脂組成物 4 を用いて硬化層を形成し、無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表 1 に示す所定値に変更したこと以外は、実施例 1 と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0220] <硬化層形成用の樹脂組成物 4（硬化後のガラス転移点 116℃）>

- ・ウレタンアクリレートオリゴマー（分子量 2000）：46 質量部

- ・耐傷フィラー（シリカ粒子、平均粒子径：30nm程度）：54質量部
- ・ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤：0.7質量部（BASFジャパン株式会社製「Tinuvin479」）
- ・反応性官能基を有する光安定剤（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニルメタクリレート、日本乳化剤株式会社製「サノールLS-3410」）：4.2質量部
- ・非反応性シリコン化合物（ポリエーテル変性シリコンオイル）：0.3質量部

[0221] 実施例10～13

無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表1に示す所定値に変更したこと以外は、実施例8及び9と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0222] 実施例15

実施例1と同条件で、ポリカーボネート基体、接着層、プライマー層、及び硬化層が順に積層された積層体を得た。その後、以下の方法で、前記で得られた積層体の硬化層の上に、スパッタリング処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜した。

[0223] 前記で得られた積層体をスパッタリング装置（アネルバ製、型番：E-400）のチャンバーに設置した。膜厚を測定するため、表面が鏡面加工されたシリコンウエハを一部マスキングした状態であわせて設置した。チャンバーを閉めて 1.0×10^{-4} Paまで減圧した後、二酸化ケイ素をターゲットとし、Arガスの流量を30sccm、酸素ガス流量を10sccm、成膜時の圧力を0.5 Pa、放電電力（RF）900Wとし、15分間成膜を行った。成膜時間経過後放電を止めて、大気圧に戻してから、成膜された支持部材をスパッタリング装置のチャンバーから取り出すことにより、前記で得られた積層体の硬化層の上面に二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜が形成された有機ガラス積層体を得た。

[0224] 得られた二酸化ケイ素皮膜の膜厚は、シリコンウエハ上の無機酸化皮膜のある部分とない部分の段差を小坂研究所製サーフコーダET4000Lにて

測定することで確認した。

[0225] 実施例 1 6

硬化層形成用の樹脂組成物 4 を用いて硬化層を形成したこと以外は、実施例 1 5 と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0226] 実施例 1 7

前記硬化層形成用の樹脂組成物 1 を、ポリエチレンテレフタレートからなる離型用フィルム層（厚さ 75 μm ）に、3 μm となるように塗工し、電子線照射 10 Mrad にて硬化させることにより、離型用フィルム層上に硬化層を積層させた。次いで、当該硬化層面にコロナ放電処理をした上に、前記プライマー層形成用の樹脂組成物 A をグラビアリバース法によって塗工して厚さ 3 μm のプライマー層を形成した。更に当該プライマー層上に、着色層用のインキ組成物（黒色顔料：カーボンブラック（平均粒径 24 nm）210 重量部、バインダー樹脂：塩酢ビ樹脂 100 重量部、アクリル樹脂 100 重量部の混合物を含有）をグラビアダイレクト法にて、3 度重ね塗り塗工することにより、縦 170 mm、横 100 mm、幅 20 mm の枠状（開口部を有する形状）の着色層（厚さ 5 μm ）を形成した。更に当該プライマー層ならびに隠蔽層上に、熱融着樹脂（アクリル樹脂）をグラビアリバース法によって塗工して厚さ 4 μm の接着層を形成した。斯して、離型用フィルム層上に、硬化層、プライマー層、部分的に形成された着色層、及び接着層が順に積層された有機ガラス積層用シート（第 1 転写用シート）を得た。なお、得られた第 1 転写用シートにおける着色層の OD 値を、透過濃度計（D200-11、Gretag Macbeth 社製）を用いて前記方法で測定したところ、5.8 であった。

[0227] 前記で得られた第 1 転写用シートを用いて、実施例 1 と同条件で、射出成形一体化、及び無機酸化被膜の製膜を行うことにより、有機ガラス積層体を製造した。

[0228] 実施例 1 8

アクリルフィルムからなる樹脂フィルム層（厚さ 125 μm ）の上に、着

色層用のインキ組成物（黒色顔料：カーボンブラック（平均粒径24 nm）210重量部、バインダー樹脂：塩酢ビ樹脂100重量部、アクリル樹脂100重量部の混合物を含有）をグラビアダイレクト法にて、3度重ね塗り塗工することにより、縦170mm、横100mm、幅20mmの枠状（開口部を有する形状）の着色層（厚さ5 μ m）を形成した。更に、樹脂フィルム層及び着色層上に、前記プライマー層形成用の樹脂組成物Bをグラビアリバース法によって塗工して厚さ1.5 μ mのプライマー層を形成した。次いで、当該プライマー層上に前記硬化層形成用の樹脂組成物1を3 μ mとなるように塗工し、電子線照射10Mradにて硬化させることにより、樹脂フィルム層、部分的に形成された着色層、プライマー層、及び硬化層が順に積層された有機ガラス積層用シート（第1ラミネート用シート）を得た。

[0229] 前記で得られた第1ラミネート用シートを用いて、実施例7と同条件で、射出成形一体化、及び無機酸化被膜の製膜を行うことにより、有機ガラス積層体を製造した。

[0230] 実施例19

樹脂フィルム層上に、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜がこの順に積層している有機ガラス積層用シート（第2ラミネート用シート）を用いて、第2法により有機ガラス積層体の製造を行った。具体的な製造方法は以下の通りである。

[0231] 先ず、樹脂フィルム層、プライマー層、及び硬化層が順に積層されたシートを得た。当該シートは、実施例7に示している第1ラミネート用シートの同条件で製造した。

[0232] 上記で得られた積層用シートの硬化層上に、CVD処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜し、樹脂フィルム層、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜が順に積層された有機ガラス積層用シート（第2ラミネート用シート）を得た。CVD処理の条件は、実施例7の場合と同条件に設定した。

[0233] 次いで、射出成形一体化法によって、前記で得られ有機ガラス積層用シ-

ト（第2ラミネート用シート）とポリカーボネート基体を一体化させた。具体的には、型開き状態の雌雄一对の金型（可動金型と固定金型）の間に、有機ガラス積層用シートを、樹脂フィルム層側の面がキャビティ側に向くように供給して、固定した。その後、有機ガラス積層用シートの樹脂フィルム層を100℃に加熱して軟化させると共に、無機酸化皮膜側と対面している金型側から真空吸引して、軟化した有機ガラス積層用シートを当該可動金型の形状に沿って密着させることにより、有機ガラス積層用シートを予備成形した。次いで、両金型を型締めした後、両金型で形成されるキャビティ内に、流動状態のポリカーボネート樹脂を射出、充填して固化させることにより、形成されたポリカーボネート基体と有機ガラス積層用シートを積層一体化させた。その後、可動金型を固定金型から離間させて、ポリカーボネート基体、樹脂フィルム層、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜がこの順に積層された有機ガラス積層体を得た。

[0234] 実施例 20

先ず、樹脂フィルム層、部分的に形成された着色層、プライマー層、及び硬化層が順に積層されたシートを得た。当該シートは、実施例18に示している第1ラミネート用シートの同条件で製造した。

[0235] 上記で得られたシートの硬化層上に、CVD処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜し、樹脂フィルム層、部分的に形成された着色層、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜が順に積層された有機ガラス積層用シート（第2ラミネート用シート）を得た。CVD処理の条件は、実施例19の場合と同条件に設定した。

[0236] 前記で得られた第2ラミネート用シートを用いて、実施例19と同条件で、射出成形一体化を行うことにより、有機ガラス積層体を製造した。

[0237] 実施例 21

離型用フィルム層上に、無機酸化皮膜、硬化層、プライマー層、及び接着層がこの順に積層している有機ガラス積層用シート（第2転写用シート）を用いて、第2法により有機ガラス積層体の製造を行った。具体的な製造方法

は以下の通りである。

- [0238] ポリエチレンテレフタレートからなる離型用フィルム層（厚さ75 μm ）に、前記実施例1と同条件でCVD処理を行い、無機酸化皮膜を形成した。
- [0239] 次いで、前記実施例1で使用した架橋硬化性樹脂組成物1を3 μm となるように塗工し、電子線照射10Mradにて硬化させて硬化層を形成した。その後、当該硬化層面にコロナ放電処理を施し、その上に前記実施例1で使用したプライマー層形成用の樹脂組成物Aをグラビアリバーズ法によって塗工して厚さ3 μm のプライマー層を形成し、更に当該プライマー層上に、熱融着樹脂（アクリル樹脂）をグラビアリバーズ法によって塗工して厚さ4 μm の接着層を形成した。斯して、離型用フィルム層と、無機酸化皮膜と、硬化層と、プライマー層と、接着層とがこの順に積層された有機ガラス積層用シート（第2転写用シート）を得た。
- [0240] 次いで、射出成形一体化法によって、前記で得られ有機ガラス積層用シート（第2転写用シート）とポリカーボネート基体を一体化させた。具体的には、型開き状態の雌雄一对の金型（可動金型と固定金型）の間に、有機ガラス積層用シートを、接着層側の面がキャビティ側に向くように供給して、固定した。その後、有機ガラス積層用シートを100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して軟化させると共に、離型用フィルム層側と対面している金型側から真空吸引して、軟化した有機ガラス積層用シートを当該可動金型の形状に沿って密着させることにより、有機ガラス積層用シートを予備成形した。次いで、両金型を型締めした後、両金型で形成されるキャビティ内に、流動状態のポリカーボネート樹脂を射出、充填して固化させることにより、形成されたポリカーボネート基体と有機ガラス積層用シートを積層一体化させた。その後、可動金型を固定金型から離間させた後、離型用フィルム層を剥離して、ポリカーボネート基体、接着層、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜がこの順に積層された有機ガラス積層体を得た。

[0241] 実施例22

離型用フィルム層上に、無機酸化皮膜、硬化層、プライマー層、部分的に

形成された着色層、及び接着層がこの順に積層している有機ガラス積層用シート（第2転写用シート）を用いて、第2法により有機ガラス積層体の製造を行った。具体的な製造方法は以下の通りである。

[0242] ポリエチレンテレフタレートからなる離型用フィルム層（厚さ75 μm ）に、前記実施例1と同条件でCVD処理を行い、無機酸化皮膜を形成した。

[0243] 次に、前記実施例1で使用した架橋硬化性樹脂組成物1を3 μm となるように塗工し、電子線照射10Mradにて硬化させて硬化層を形成した。その後、当該硬化層面にコロナ放電処理を施し、その上に前記実施例1で使用したプライマー層形成用の樹脂組成物Aをグラビアリバーズ法によって塗工して厚さ3 μm のプライマー層を形成し、更に当該プライマー層上に、着色層用のインキ組成物（黒色顔料：カーボンブラック（平均粒径24nm）210重量部、バインダー樹脂：塩酢ビ樹脂100重量部、アクリル樹脂100重量部の混合物を含有）をグラビアダイレクト法にて、3度重ね塗り塗工することにより、縦170mm、横100mm、幅20mmの枠状（開口部を有する形状）の着色層（厚さ5 μm ）を形成した。更に当該プライマー層及び着色層上に、熱融着樹脂（アクリル樹脂）をグラビアリバーズ法によって塗工して厚さ4 μm の接着層を形成した。斯して、離型用フィルム層と、無機酸化皮膜と、硬化層と、プライマー層と、部分的に形成された着色層と、接着層とがこの順に積層された有機ガラス積層用シート（第2転写用シート）を得た。

[0244] 前記で得られた第2転写用シートを用いて、実施例21と同条件で、射出成形一体化を行うことにより、有機ガラス積層体を製造した。

[0245] 比較例1

無機酸化皮膜を形成しなかったこと以外は、実施例1と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0246] 比較例2及び3

無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表2に示す所定値に変更したこと以外は、実施例1と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0247] 比較例 4 ～ 8

無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表 2 に示す所定値に変更したこと以外は、実施例 8 と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0248] 比較例 9

下記組成の硬化層形成用の樹脂組成物 5 を用いて硬化層を形成したこと、及び無機酸化皮膜を形成しなかったこと以外は、実施例 7 と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

<硬化層形成用の樹脂組成物 5 (硬化後のガラス転移点 36℃)>

- ・ 2 官能ポリカーボネートアクリレート (重量平均分子量: 10,000)
: 94 質量部
- ・ 6 官能ウレタンアクリレート (重量平均分子量: 6,000)
): 6 質量部
- ・ トリアジン系紫外線吸収剤: 5 質量部 (「TINUVIN 479 (商品名)」, BASF 社製,
- ・ 電子線反応性ヒンダードアミン系光安定剤: 5 質量部 (「サノール LS-3410 (商品名)」, BASF 社製

[0249] 比較例 10

前記硬化層形成用の樹脂組成物 5 を用いて硬化層を形成し、無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表 2 に示す所定値に変更したこと以外は、実施例 7 と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0250] 比較例 11

有機ガラス積層用シートをセットしないこと以外は、実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂を射出成形することにより、厚さ 3 mm のポリカーボネート基体を作製した。

[0251] 次いで、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を含有するアクリル系プライマー (商品名「SHP 470」、モメンティブ社製) をスピンコート法により、ポリカーボネート基体上に乾燥後の厚さが 2 μm となるように塗工し、熱風循環式乾燥機にて、120℃で30分間乾燥し、プライマー層を形成した。更に、当該プライマー層上に、紫外線吸収剤を樹脂 100 質量部当た

り6. 5質量部となるように添加したシリコン系ハードコーティング液（商品名「AS4700、モメンティブ社製；ポリジメチルシロキサンとコロイダルシリカを含有）をスピンコート法にて加熱後の厚さが6 μm となるように塗工し、熱風循環式乾燥機にて、120°Cで60分間加熱して硬化層を形成することにより、ポリカーボネート基体、プライマー層、及び硬化層がこの順に積層された有機ガラス積層体を得た。

[0252] 比較例 1 2

比較例 1 1 で得られた有機ガラス積層体の硬化層上にCVD処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜し、ポリカーボネート基体、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜がこの順に積層された有機ガラス積層体を得た。CVD処理の条件は、製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表2に示す所定値に変更したこと以外は、実施例 1 の場合と同条件に設定した。

[0253] 比較例 1 3

比較例 1 1 に示す条件でポリカーボネート基体を得た。得られたポリカーボネート基体に、スピンコート法により加熱後の膜厚が4 μm となるようにアクリル系プライマーを塗布し、熱風循環式乾燥機にて、120°Cで30分間加熱し、プライマー層を形成した。更に、当該プライマー層上に硬化後の膜厚が4 μm となるように紫外線吸収剤非含有のシリコン系ハードコーティング液をスピンコート法により塗布し、熱風循環式乾燥機にて、120°Cで60分間加熱し、硬化層を形成した。斯して、ポリカーボネート基体、アクリル樹脂層、及び硬化層がこの順に積層された有機ガラス積層体を得た。

[0254] 比較例 1 4

比較例 1 3 で得られた有機ガラス積層体の硬化層上にCVD処理によって二酸化ケイ素からなる無機酸化皮膜を製膜し、ポリカーボネート基体、プライマー層、硬化層、及び無機酸化皮膜がこの順に積層された有機ガラス積層体を得た。CVD処理の条件は、製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表2に示す所定値に変更したこと以外は、実施例 1 の場合と同条件に設定した。

[0255] 比較例 1 5

下記硬化層形成用の樹脂組成物6を用いて硬化層を形成し、下記プライマー層形成用の樹脂組成物Cを用いてプライマー層を形成し、無機酸化皮膜の製膜時の酸素ガス流量及び成膜時間を表2に示す所定値に変更したこと以外は、実施例1と同条件で有機ガラス積層体を製造した。

[0256] <硬化層形成用の樹脂組成物6 (硬化後のガラス転移点91℃)>

- ・ 6官能のウレタンアクリレート(分子量約1,000) : 60質量部
- ・ 2官能のカプロラクトン変性ウレタンアクリレート(分子量数千程度) : 40質量部
- ・ 非反応性シリコン化合物 (ポリエーテル変性シリコンオイル) : 0.3質量部
- ・ 耐傷フィラー (シリカ粒子、平均粒子径 : 2 μm) : 2質量部

[0257] <プライマー層形成用の樹脂組成物C (ガラス転移点36℃)>

- ・ ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体*1 : 100質量部
- ・ ブロッキング防止剤*2 : 9質量部
- ・ 硬化剤 (ヘキサンメチレンジイソシアネート) : 25質量部

*1 : ポリカーボネート系ウレタンアクリル共重合体は、ウレタン成分の含有量は30質量%、重量平均分子量50000を使用した。

*2 : シリカ粒子、平均粒径 : 3 μm

[0258] 2. 有機ガラス積層体の性能評価 (密着性、耐摩耗性、耐候性、耐高温水性)

(密着性)

各有機ガラス積層体の無機酸化皮膜又は硬化層の面に対して、JIS K 5400に準拠して、切り込み深さを1mmに設定して碁盤目状に切り込みを入れ、ニチバンのセロテープ (CT405AP-24) を用い、碁盤目テープ剥離試験を行った。有機ガラス積層体から無機酸化皮膜又は硬化層の剥離の有無を観察した。

[0259] (耐摩耗性)

ASTM D1044-08E1に基づき、摩耗輪にCS-10Fを用い、

50 rpm、500 g 荷重の条件で回転数500に設定してテーバー磨耗試験を行った。テーバー磨耗試験前後の各有機ガラス積層体の4カ所について、ヘーズメータ（日本電色工業製 NDH-2000）を用いてJIS K 7136に記載の方法に従ってヘイズを測定し、その平均値を求めた。前記テーバー磨耗試験後のヘイズからテーバー磨耗試験前のヘイズを差し引くことにより、テーバー磨耗試験前後のヘイズ差（ ΔH ）を求めた。当該ヘイズ差（ ΔH ）が5以下の場合には十分な耐摩耗性を備えており、外装用途への実用化が可能と判定される。

[0260] （耐候性）

調製直後の各有機ガラス積層体について、促進耐候性試験機（SUV-W 23、岩崎電気社製）を用いて、(1)紫外線を60 mW/cm²、63°C、50 RH%で20時間、(2)暗黒、30°C、98 RH%で4時間、及び(3)前記(2)の条件の前後に水噴射30秒間の条件を1サイクルとして、合計33サイクル行った。

[0261] 耐候性試験前後の各有機ガラス積層体について、ヘーズメータ（日本電色工業製 NDH-2000）を用いてJIS K 7136に記載の方法に従ってヘイズを測定した。前記耐候性試験後のヘイズから耐候性試験前のヘイズを差し引くことにより、耐候性試験前後のヘイズ差（ ΔH ）を求めた。当該ヘイズ差（ ΔH ）が10以下の場合には十分な耐候性を備えており、外装用途への実用化が可能と判定される。

[0262] 更に、促進耐候性試験前後に各有機ガラス積層体のイエローインデックス（YI）の測定を行い、促進耐候試験後のイエローインデックスから促進耐候試験前のイエローインデックスを差し引くことによりイエローインデックスの差（ ΔYI ）を求めた。当該イエローインデックスの差（ ΔYI ）が10以下の場合には十分な耐候性を備えており、外装用途への実用化が可能と判定される。なお、イエローインデックスの測定は、分光光度計（UV-2550、島津製作所社製）を用い、JIS K 7103の「プラスチックの黄色度及び黄変度試験方法」に準拠して、C光源及び視野角2°に設定し

て、透過モードにて測定することによって求めた。

[0263] (耐高温水性)

各有機ガラス積層体を沸騰水中に3時間浸漬させた。その後、各有機ガラス積層体の水分を十分に拭き取った後に、前記と同様の方法で基盤目テープ剥離試験を行い、有機ガラス積層体から無機酸化皮膜又は硬化層の剥離の有無を観察した。

[0264] (評価結果)

得られた結果を表1及び2に示す。これらの結果から明らかなように、有機ガラス基体上に硬化層と無機酸化皮膜を設けた有機ガラス積層体において、硬化層を硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物で形成し、そのガラス転移点が80～160℃の範囲を充足し、且つ無機酸化皮膜の厚みが0.01μm以上0.5μm未満を満たす場合に、優れた耐候性及び耐摩耗性を備えることができていた。

[0265] また、部分的に着色層を設けた有機ガラス積層体(実施例17、18、20、及び22)については、着色層を設けた部分で層間の剥離は生じておらず、密着性、耐摩耗性、及び耐候性の点でも、着色層を設けなかった場合と同様の傾向が確認され(表1には示さず)、着色層によって、密着性、耐摩耗性、及び耐候性に悪影響が及ぼされないことも確認された。

[0266]

[表1]

実施例	無機酸七皮膜の製造条件			硬化層		プライマー層		耐摩耗性		耐水性		
	O ₂ 流量 (sccm)	厚さ (nm)	膜厚時間 (分)	使用した樹脂組成物	ガラス転移点	紫外線吸収剤の添加量(樹脂100質量部当たりの比率:重量部)	ガラス転移点	紫外線吸収剤の添加量(樹脂100質量部当たりの比率:重量部)	試験前のヘイズ	試験前後のヘイズ差(ΔH)	試験前後のインテグリティス差(ΔYI)	剥離の有無又は外観の色
実施例 1	2.0	88	5	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	1.7	3.2	9.0	剥離なし
実施例 2	2.0	134	5	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	1.7	3.1	未実施	剥離なし
実施例 3	2.0	475	30	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	2.4	1.8	未実施	剥離なし
実施例 4	5.0	102	5	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	1.9	1.4	4.0	剥離なし
実施例 5	5.0	100	5	樹脂組成物2	95°C	2.0	36°C	29	2.8	3.3	5.1	剥離なし
実施例 6	5.0	100	5	樹脂組成物3	146°C	2.3	36°C	29	3.4	3.8	0.2	剥離なし
実施例 7	5.0	129	5	樹脂組成物1	91°C	0.7	<100°C	3	1.7	4.1	4.2	剥離なし
実施例 8	5.0	41	2.5	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	1.6	3.0	未実施	剥離なし
実施例 9	5.0	98	5	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	1.6	3.8	未実施	剥離なし
実施例 10	5.0	406	30	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	1.8	4.5	未実施	剥離なし
実施例 11	50.0	91	5	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	1.9	2.5	未実施	剥離なし
実施例 12	50.0	288	15	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	1.7	2.2	未実施	剥離なし
実施例 13	2.0	460	30	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	1.6	1.7	未実施	剥離なし
実施例 14	5.0	434	30	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	3.3	2.3	未実施	剥離なし
実施例 15	10.0	100	15	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	0.7	4.9	未実施	剥離なし
実施例 16	10.0	100	15	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	0.7	3.8	未実施	剥離なし

[0267]

[表2]

比較例	無機酸化皮膜の製膜条件			硬化層		ガラス転移点	ブライマー層		密着性	耐摩耗性		耐水性		
	O ₂ 流量 (sccm)	厚さ (nm)	製膜時間 (分)	使用した樹脂組成物	ガラス転移点		紫外線吸収剤の添加量(樹脂100質量部当たりの比率・重量部)	ガラス転移点		紫外線吸収剤の添加量(樹脂100質量部当たりの比率・重量部)	試験前のヘイズ	試験前後のヘイズ差(ΔH)	試験前後のイエローインデックス差(ΔYI)	剥離の有無又は外観の色
比較例 1		無機酸化皮膜なし		樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	剥離なし	1.8	8.0	64.0	4.4	剥離なし
比較例 2	2.0	764	60	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	剥離あり	2.0	1.9	未実施	未実施	剥離あり
比較例 3	5.0	868	60	樹脂組成物1	91°C	0.7	36°C	29	剥離あり	2.0	7.1	未実施	未実施	剥離あり
比較例 4	5.0	795	30	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	剥離あり	2.1	4.0	未実施	未実施	剥離あり
比較例 5	5.0	1387	60	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	剥離あり	1.9	3.8	未実施	未実施	剥離あり
比較例 6	50.0	515	30	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	一部剥離あり	1.8	4.2	未実施	未実施	一部剥離あり
比較例 7	50.0	844	45	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	一部剥離あり	1.7	3.7	未実施	未実施	剥離あり
比較例 8	50.0	1211	60	樹脂組成物4	116°C	1.5	36°C	29	一部剥離あり	2.0	3.8	未実施	未実施	剥離あり
比較例 9		無機酸化皮膜なし		樹脂組成物5	36°C	5.0	<100°C	3	剥離なし	1.2	10.0	0.7	0.5	剥離なし
比較例 10	2.0	111	5	樹脂組成物5	36°C	5.0	<100°C	3	剥離なし	7.6	-2.5	-3.5	0.2	剥離なし
比較例 11		無機酸化皮膜なし		シリコーン	200°C以上	0.8	未測定	6.5	剥離なし	1.0	7.1	7.8	23.5	剥離あり
比較例 12	2.0	2200	180	シリコーン	200°C以上	0.8	未測定	6.5	剥離なし	0.3	<2	8.4 ^{#1}	11.44 ^{#1}	剥離あり
比較例 13		無機酸化皮膜なし		シリコーン	200°C以上	0.6~0.8	未測定	5~8	剥離なし	0.1	2.8	3.1	0.9	剥離あり
比較例 14	2.0	100	5	シリコーン	200°C以上	0.6~0.8	未測定	5~8	剥離なし	0.2	1.0	26.5	0.0	剥離あり
比較例 15	5.0	102	5	樹脂組成物6	91°C	0	36°C	0	剥離なし	1.9	1.4	31.6	38.6	剥離なし

1 2.5サイクルでの測定結果を示す。

[0268] 3. 有機ガラス積層体の性能評価 (曲げ加工追従性)

実施例 1、比較例 1 及び 11 の有機ガラス積層体の曲げ加工追従性について、以下の方法で評価を行った。各有機ガラス積層体を熱風循環式乾燥機にて 160°C で 3 分間加熱した。その後、加熱した各有機ガラス積層体を、半

円筒形（円筒を縦に切ったような形）の金型に押し当てて、曲率半径1000mmとなるように曲げ加工を実施した。

[0269] 曲げ加工された各有機ガラス積層体の表面を観察した結果を表3に示す。表3に示す通り、実施例1の有機ガラス積層体は、曲げ加工後の表面にクラックが発生しておらず、曲げ加工追従性に優れていた。また、ガラス転移点が80～160℃の硬化物からなる硬化層を有する比較例1の有機ガラス積層体でも、優れた曲げ加工追従性を備えていた。一方、ガラス転移点が160℃を超えている硬化物からなる硬化層を有する比較例11の有機ガラス積層体では、曲げ加工後の表面にクラックが認められ、曲げ加工追従性の点で劣っていた。

[0270] [表3]

	曲げ加工後の表面状態
実施例1	クラックの発生が認められず、良好な表面状態であった。
比較例1	クラックの発生が認められず、良好な表面状態であった。
比較例11	硬化層にクラックの発生が認められ、実用化できない状態であった。

符号の説明

- [0271] 1 有機ガラス基体
 2 硬化層
 3 無機酸化皮膜
 4 プライマー層
 5 接着層
 6 樹脂フィルム層
 7 離型用フィルム層
 8 離型層
 9 着色層

請求の範囲

- [請求項1] 外装部材として使用される有機ガラス積層体であって、
少なくとも、有機ガラス基体と、硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなる硬化層と、無機酸化皮膜とを、この順に有し、
前記硬化物のガラス転移点が80～160℃であり、且つ
前記無機酸化皮膜の厚みが0.01 μm以上0.5 μm未満である、有機ガラス積層体。
- [請求項2] 前記硬化性樹脂が、(i)3官能以上の(メタ)アクリレートと、(ii)2官能の(メタ)アクリレートとを含む電離放射線硬化性樹脂である、請求項1に記載の有機ガラス積層体。
- [請求項3] 前記硬化層がフィラー粒子を20～70質量%含む、請求項1又は2に記載の有機ガラス積層体。
- [請求項4] 前記硬化層の厚みが1～10 μmである、請求項1～3のいずれかに記載の有機ガラス積層体。
- [請求項5] 前記樹脂組成物が、電離放射線硬化性樹脂の総量100質量部当たり、紫外線吸収剤を0.5～10質量部含む、請求項1～4のいずれかに記載の有機ガラス積層体。
- [請求項6] 前記有機ガラス基体と前記硬化層の間に、前記有機ガラス基体側から、接着層と、プライマー層とをこの順に有し、且つ前記プライマー層のガラス転移点が、前記硬化層を形成する硬化物のガラス転移点よりも低い、請求項1～5のいずれかに記載の有機ガラス積層体。
- [請求項7] 前記有機ガラス基体から前記無機酸化皮膜の間に、部分的に形成された着色層を有する、請求項1～6のいずれかに記載の有機ガラス積層体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の有機ガラス積層体を製造するために使用される有機ガラス積層用シートであって、
基材フィルム上に、少なくとも硬化層が積層されており、

前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃である、有機ガラス積層用シート。

[請求項9] 前記基材フィルムが前記硬化層と離型可能な離型用フィルム層であり、有機ガラス基体上に前記硬化層を転写するために使用される、請求項8に記載の有機ガラス積層用シート。

[請求項10] 前記基材フィルムが透明な樹脂フィルム層であり、有機ガラス基体上に有機ガラス積層用シート自体を積層させて使用される、請求項8に記載の有機ガラス積層用シート。

[請求項11] 基材フィルム上に、少なくとも硬化層が積層されており、
前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃である、有機ガラス積層用シートの
請求項1～7のいずれかに記載の有機ガラス積層体の製造のための使用。

[請求項12] 請求項1～7のいずれかに記載の有機ガラス積層体を製造するために使用される有機ガラス積層用シートであって、
基材フィルム上に、少なくとも硬化層と、無機酸化皮膜とが積層されており、
前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が80～160℃であり、
前記無機酸化皮膜の厚みが0.01 μm以上0.5 μm未満である、
有機ガラス積層用シート。

[請求項13] 前記基材フィルムが前記無機酸化皮膜と離型可能な離型用フィルム層であり、
前記離型用フィルム層上に、少なくとも前記無機酸化皮膜と、前記硬化層とがこの順に積層されており、

有機ガラス基体上に、前記硬化層と前記無機酸化皮膜を転写するために使用される、請求項 1 2 に記載の有機ガラス積層用シート。

[請求項14]

前記基材フィルムが透明な樹脂フィルム層であり、
前記樹脂フィルム層上に、少なくとも、前記無機酸化皮膜と、前記硬化層とが積層されており、

有機ガラス基体上に有機ガラス積層用シート自体を積層させて使用される、請求項 1 2 に記載の有機ガラス積層用シート。

[請求項15]

基材フィルム上に、少なくとも硬化層と、無機酸化皮膜とが積層されており、

前記硬化層が硬化性樹脂及び紫外線吸収剤を含む樹脂組成物の硬化物からなり、前記硬化物のガラス転移点が 80～160℃であり、

前記無機酸化皮膜の厚みが 0.01 μm 以上 0.5 μm 未満である、有機ガラス積層用シートの

請求項 1～7 のいずれかに記載の有機ガラス積層体の製造のための使用。

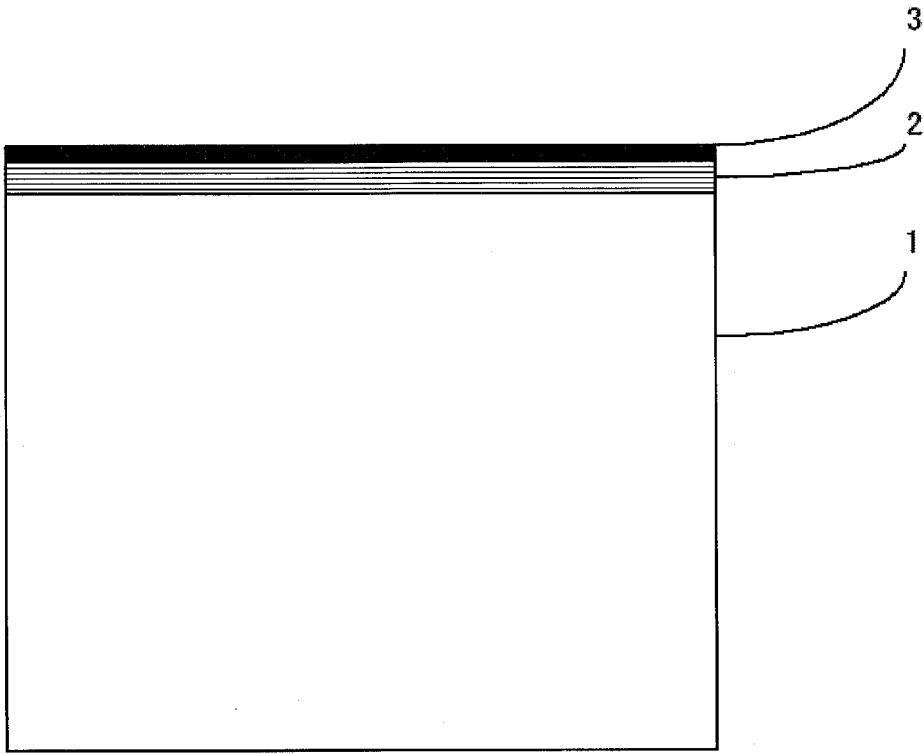
[請求項16]

請求項 8～10 のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートを用いて、有機ガラス基体上に少なくとも硬化層を積層させる工程 1、及び有機ガラス基体に積層された硬化層の上に 0.01 μm 以上 0.5 μm 未満の厚みの無機酸化皮膜を形成する工程 2 を含む、有機ガラス積層体の製造方法。

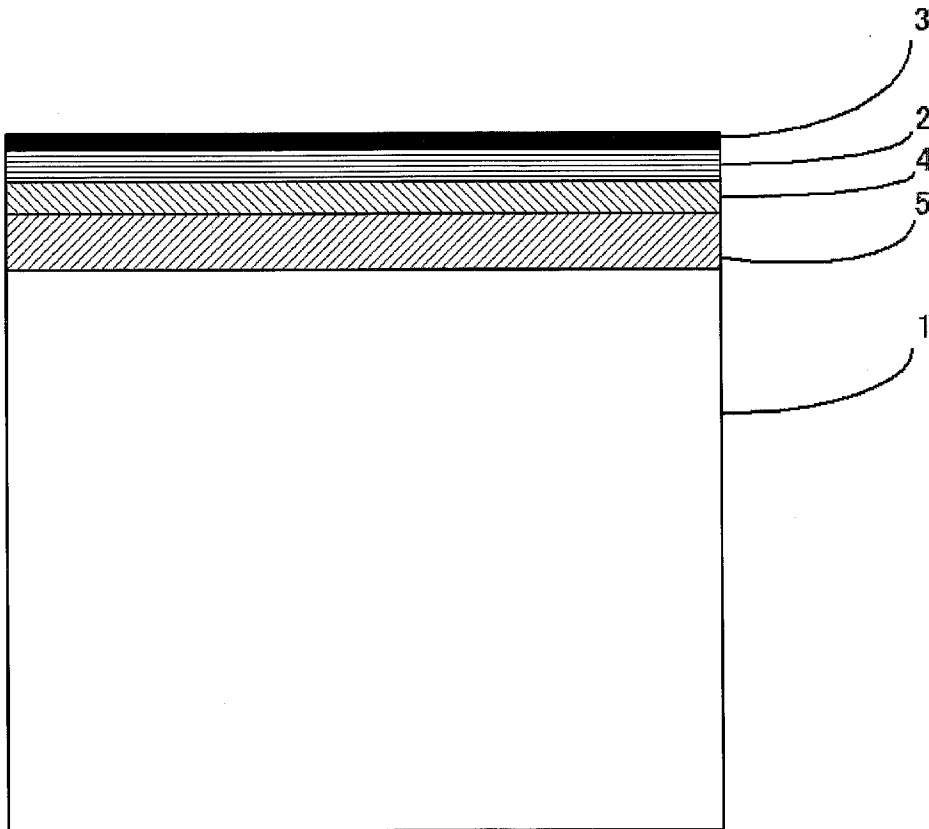
[請求項17]

請求項 1 2～14 のいずれかに記載の有機ガラス積層用シートを用いて、有機ガラス基体上に、少なくとも硬化層と、無機酸化皮膜とをこの順で積層させる工程を含む、有機ガラス積層体の製造方法。

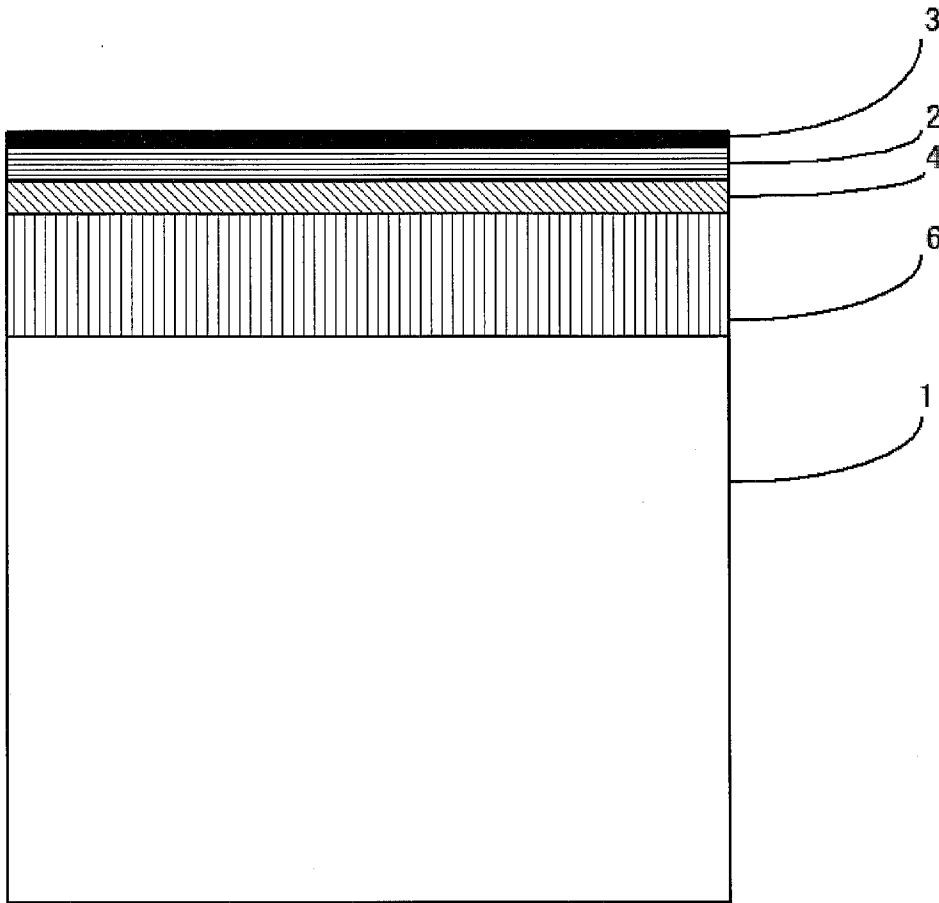
[図1]



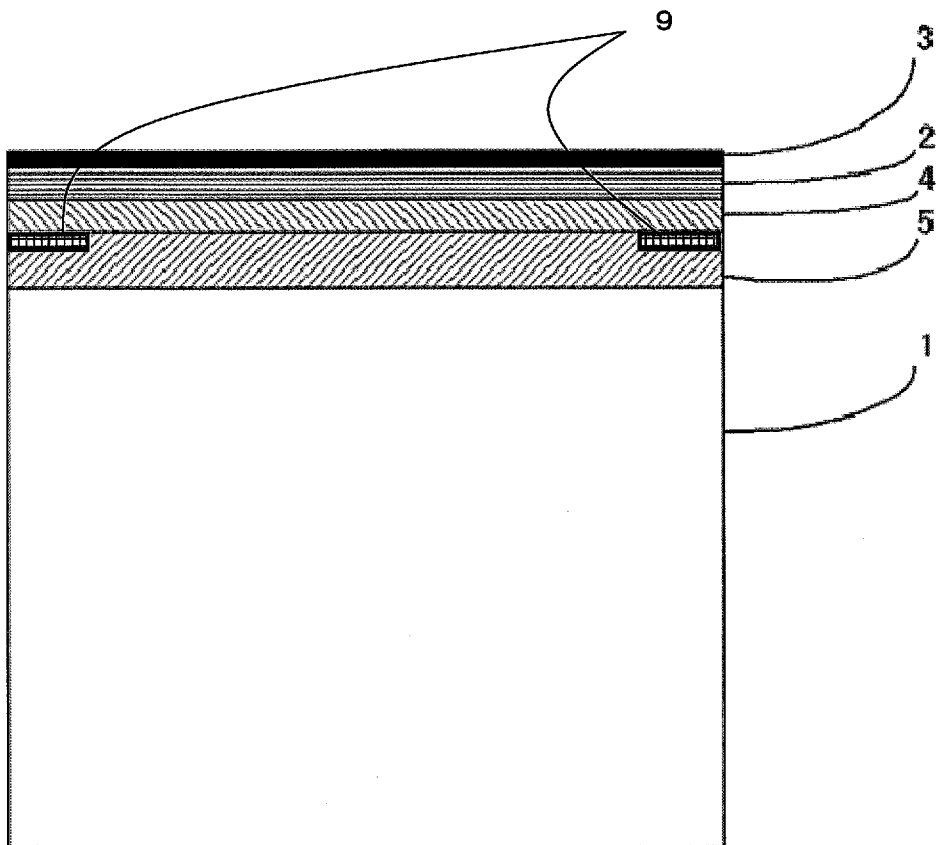
[図2]



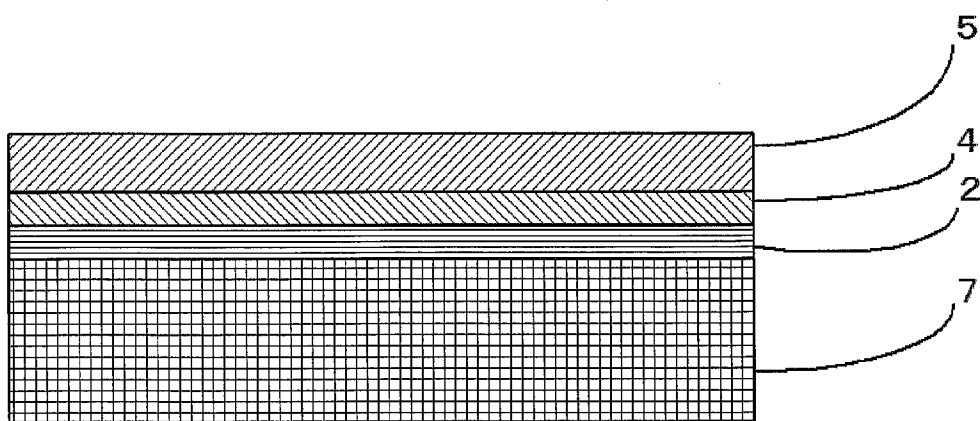
[図3]



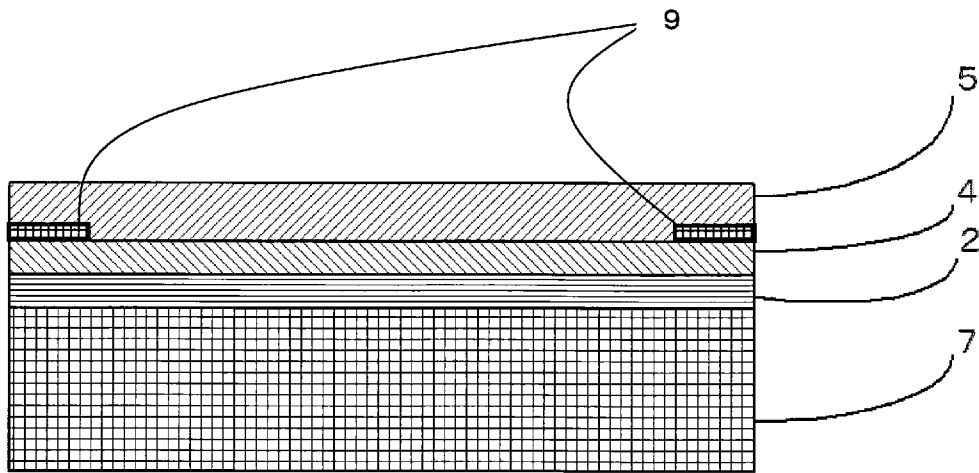
[図4]



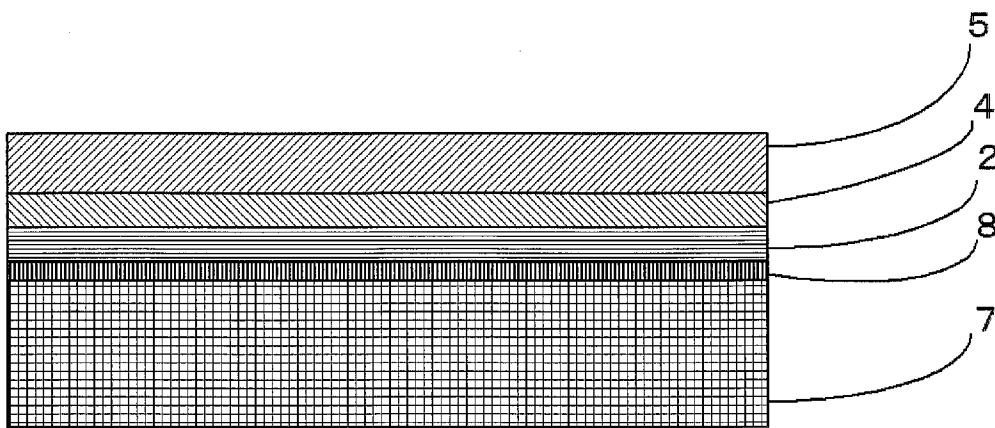
[図5]



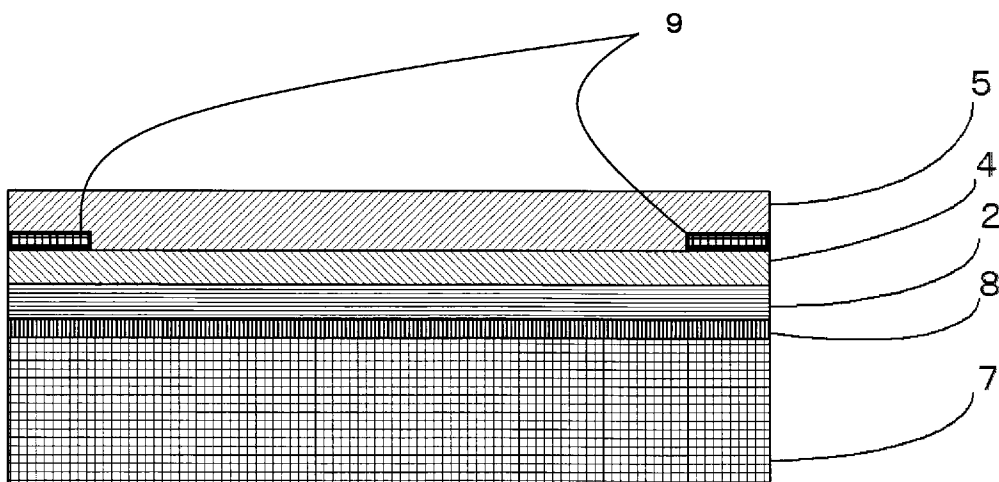
[図6]



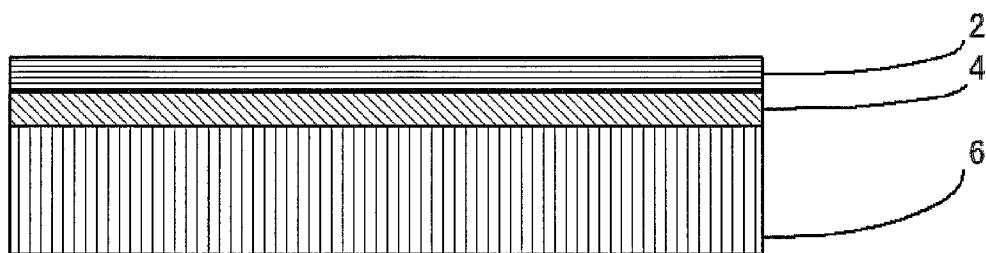
[図7]



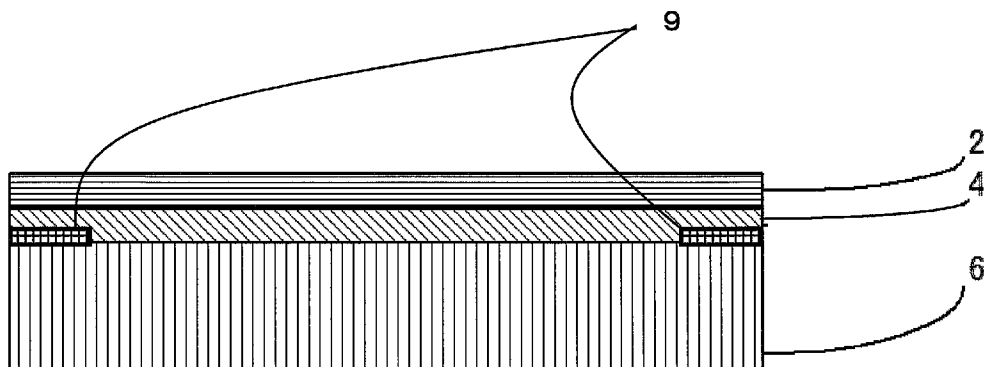
[図8]



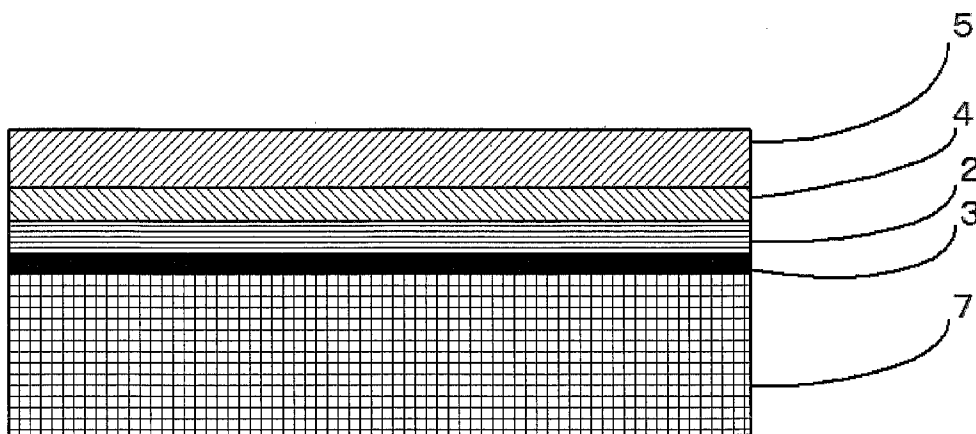
[図9]



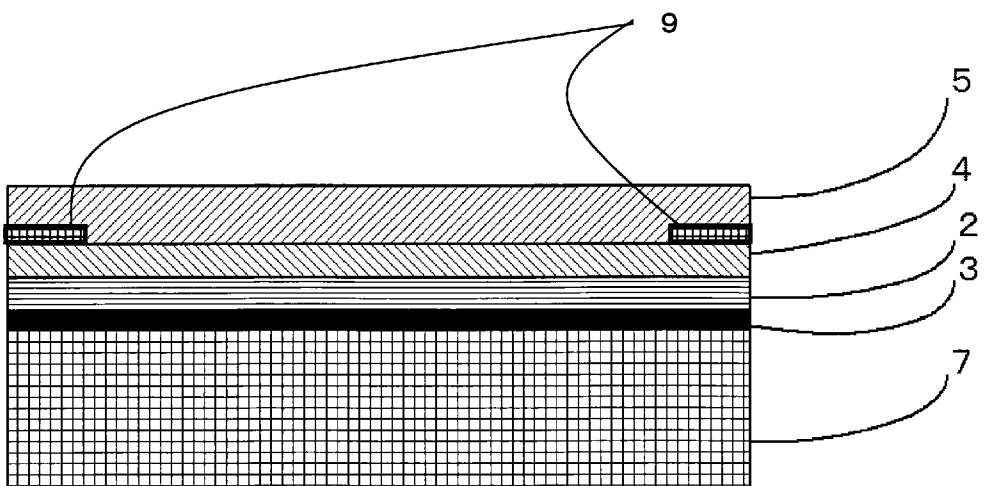
[図10]



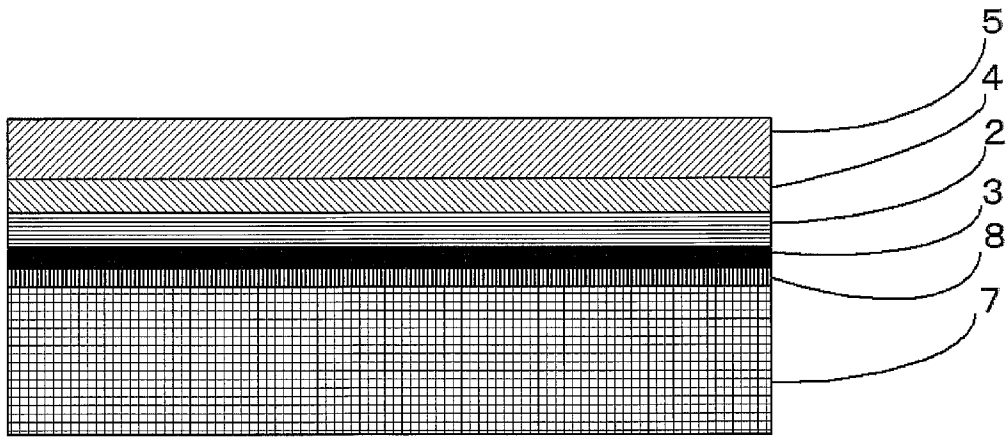
[図11]



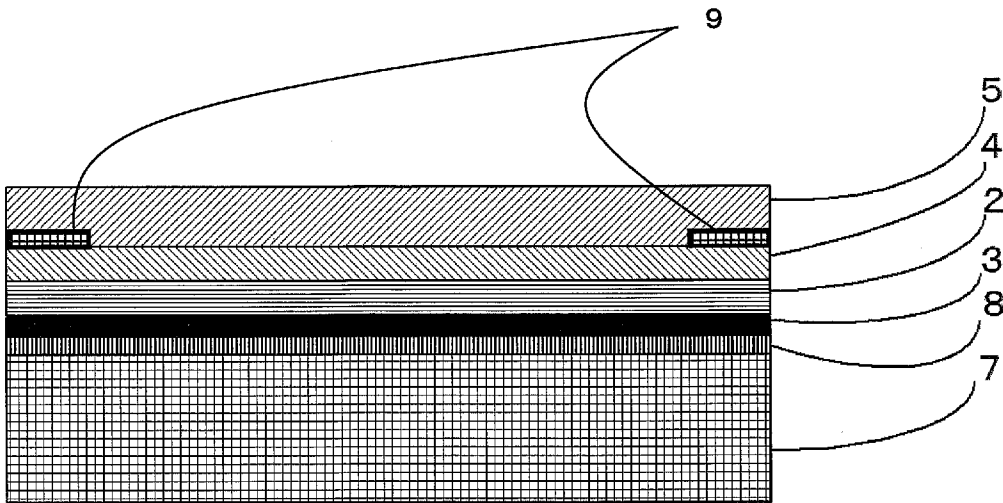
[図12]



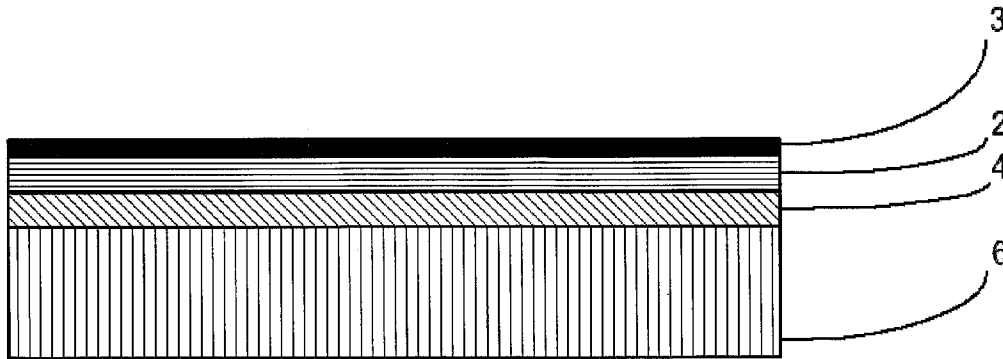
[図13]



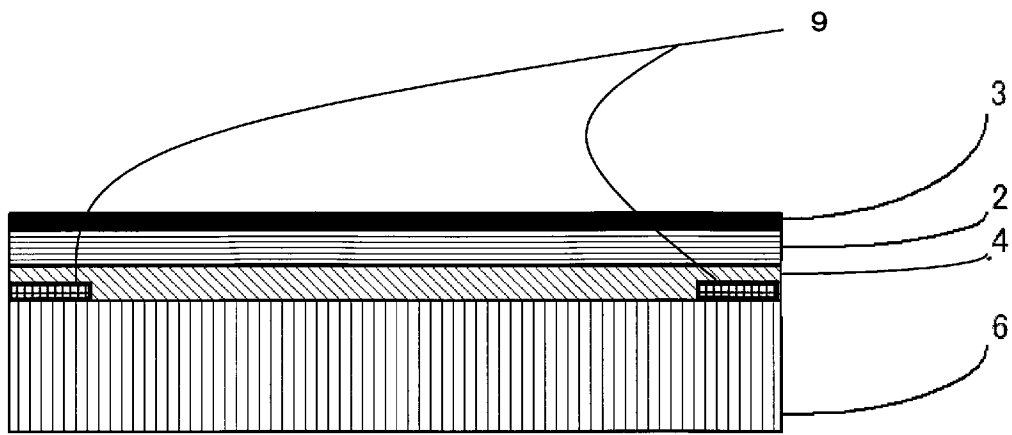
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/04(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/18(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, B29C45/00-45/84, B29L9/00, C08J7/04-7/06, B60J1/00-1/20, B60J10/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-051013 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),	1-8, 10-12, 14-16
Y	20 March 2014 (20.03.2014), claim 1; paragraphs [0002], [0023] to [0025], [0027], [0028], [0048], [0049], [0053], [0056], [0060], [0070], [0074], [0078] to [0081], [0083], [0084], [0125]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 2011-164363 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0009], [0013] (Family: none)	1-17

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
26 February 2016 (26.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2015/083904

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 2014-205366 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), claim 1; paragraphs [0012], [0022], [0024], [0025] (Family: none)	9
Y	JP 2013-212614 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claim 1; paragraphs [0013], [0025] (Family: none)	13,17
A	JP 2008-194993 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claim 1; paragraph [0062] (Family: none)	1-17
A	JP 2010-513103 A (Exatec L.L.C.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims 1, 4, 9 to 11; paragraphs [0006], [0011], [0019], [0020], [0031] & US 2008/0166569 A1 claims 1, 4, 9 to 11; paragraphs [0006], [0011], [0019], [0020], [0031] & WO 2008/077098 A1 & EP 2097256 A & KR 10-2009-0094462 A & CN 101678654 A	1-17
A	JP 2009-529453 A (Exatec L.L.C.), 20 August 2009 (20.08.2009), claims 1 to 33; paragraphs [0002], [0003], [0008], [0012] to [0014], [0022], [0023], [0026], [0028] & US 2007/0212548 A1 claims 1 to 33; paragraphs [0002], [0003], [0010], [0014] to [0016], [0024], [0025], [0028], [0030] & WO 2007/106418 A1 & EP 1996647 A & KR 10-2009-0006087 A & CN 101432345 A	1-17
P,A	JP 2015-085675 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), claim 1; paragraphs [0015] to [0019], [0023], [0027], [0030], [0052] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B9/04(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/18(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 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B29C45/00-45/84, B29L9/00, C08J7/04-7/06, B60J1/00-1/20, B60J10/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

DWPI (Thomson Innovation)

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	JP 2014-051013 A (大日本印刷株式会社) 2014.03.20 請求項 1, [0002], [0023]-[0025], [0027], [0028], [0048], [0049], [0053], [0056], [0060], [0070], [0074], [0078]-[0081], [0083],	1-8, 10-12, 14 -16
Y	[0084], [0125], 実施例 (ファミリーなし)	1-17

☑ 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

26.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 進

4 S

3549

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-164363 A (ダイセル化学工業株式会社) 2011. 08. 25 請求項 1-3, [0009], [0013] (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2014-205366 A (大日本印刷株式会社) 2014. 10. 30 請求項 1, [0012], [0022], [0024], [0025] (ファミリーなし)	9
Y	JP 2013-212614 A (大日本印刷株式会社) 2013. 10. 17 請求項 1, [0013], [0025] (ファミリーなし)	13, 17
A	JP 2008-194993 A (出光興産株式会社) 2008. 08. 28 請求項 1, [0062] (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2010-513103 A (エクシアテック、エル. エル. シー.) 2010. 04. 30 請求項 1, 4, 9-11, [0006], [0011], [0019], [0020], [0031] & US 2008/0166569 A1, クレーム 1, 4, 9-11, [0006], [0011], [0019], [0020], [0031] & WO 2008/077098 A1 & EP 2097256 A & KR 10-2009-0094462 A & CN 101678654 A	1-17
A	JP 2009-529453 A (エクシアテック、エル. エル. シー.) 2009. 08. 20 請求項 1-33, [0002], [0003], [0008], [0012]-[0014], [0022], [0023], [0026], [0028] & US 2007/0212548 A1, クレーム 1-33, [0002], [0003], [0010], [0014]-[0016], [0024], [0025], [0028], [0030] & WO 2007/106418 A1 & EP 1996647 A & KR 10-2009-0006087 A & CN 101432345 A	1-17
P, A	JP 2015-085675 A (大日本印刷株式会社) 2015. 05. 07 請求項 1, [0015]-[0019], [0023], [0027], [0030], [0052] (ファミリーなし)	1-17