

(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
2012年8月2日(02.08.2012)



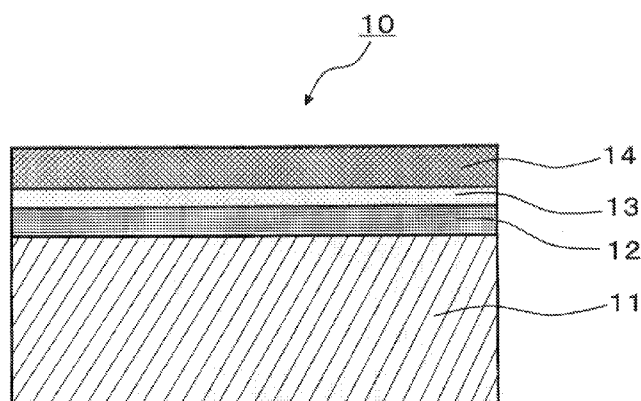
(10) 国際公開番号
WO 2012/101820 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *B29K 33/04* (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051796
- (22) 国際出願日: 2011年1月28日(28.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 齋藤 信雄(SAITOU, Nobuo) [JP/JP]; 〒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). 竹内 絵美(TAKEUCHI, Emi) [JP/JP]; 〒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: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: DECORATIVE SHEET, AND DECORATIVE RESIN-MOLDED ARTICLE EMPLOYING SAME

(54) 発明の名称: 加飾シート及びそれを用いてなる加飾樹脂成形品

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a decorative sheet having a surface protection layer that affords scratch-resistance and three-dimensional moldability. The decorative sheet is characterized in having at least a surface protection layer on a substrate, the surface protection layer comprising a cured product of an ionizing-radiation-curable resin composition containing at least a polycarbonate (meth)acrylate (A) and a polyfunctional (meth)acrylate (B), where the ratio (A)/(B) expressed in terms of weight is (98/2) to (70/30). The decorative sheet is further characterized in that the surface protection layer comprises a cured product of an ionizing-radiation-curable resin composition containing at least acrylic-silicone (meth)acrylate (C) and a polyfunctional (meth)acrylate (B), where the ratio (C)/(B) expressed in terms of weight is (50/50) to (95/5).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/101820 A1

本発明は、基材上に少なくとも表面保護層を有し、その表面保護層が少なくともポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（A）／（B）が（98／2）～（70／30）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする加飾シート及びその表面保護層が少なくともアクリルシリコン（メタ）アクリレート（C）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（C）／（B）が（50／50）～（95／5）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする加飾シートであり、耐傷付き性と三次元成形性とを両立し得る表面保護層を有する加飾シートを提供するものである。

明 細 書

発明の名称：加飾シート及びそれを用いてなる加飾樹脂成形品 技術分野

[0001] 本発明は特定の電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる表面保護層を有する加飾シートに関する。

背景技術

[0002] 成形品の表面に加飾シートを積層することで加飾した加飾樹脂成形品が、車両内装部品などの各種用途で使用されている。このような加飾樹脂成形品の成形方法としては、加飾シートを真空成型型により予め立体形状に成形しておき、該成形シートを射出成型型に挿入し、流動状態の樹脂を型内に射出して樹脂と成形シートを一体化するインサート成形法（例えば、特許文献 1 参照）と射出成形の際に金型内に挿入された加飾シートを、キャビティ内に射出注入された熔融樹脂と一体化させ、樹脂成形体表面に加飾を施す射出成形同時加飾法（例えば、特許文献 2、特許文献 3 参照）とがある。

[0003] 上記の加飾樹脂成形品は表面の耐傷付き性を向上させる目的で表面保護層が設けられる。しかしながら、上述の加飾樹脂成形品の成形方法において、インサート成形法では加飾シートを真空成型型により予め三次元（立体）形状に成形する過程、射出成形同時加飾法では加飾シートが予備成形時にあるいは熔融樹脂の射出時に、キャビティの内周面に沿うように延伸されて密着する過程で、加飾シートが真空圧空作用により、あるいは熔融樹脂の圧力、剪断応力による引っ張りなどによって、金型形状に沿うために最低必要な量以上に伸ばされるため、成形品の曲面部の表面保護層にクラックが入るといった問題があった。

[0004] 上記問題点に対して、表面保護層として紫外線硬化性樹脂などの電離放射線硬化性樹脂を用い、加飾シートの表面保護層を形成する樹脂の架橋密度を高めることにより、加飾樹脂成形品の表面の耐摩耗性や耐傷付き性を向上させる試みがなされたが、依然として成形の際に成形品曲面部にクラックが生

じるという問題があった。

また、表面保護層として紫外線硬化性樹脂などの電離放射線硬化性樹脂を用い、加飾シートの段階では半硬化状態とし、加飾成形された後に完全硬化させる方法が試みられたが（特許文献4参照）、未硬化樹脂成分を含む表面保護層は傷つきやすく、取り扱いが困難であり、未硬化樹脂成分が金型に付着することによる金型汚染の問題があった。この問題点を解決するために半硬化状態の表面保護層上に保護フィルムを設ける方法があるが、製造が煩雑になるとともに、コストアップの要因ともなる。

そこで、耐傷付き性と三次元成形性とを両立し得る表面保護層が要望されている。

[0005] ところで、ポリカーボネート（メタ）アクリレート含有樹脂組成物は知られており（例えば、特許文献5～10）、インサート成形用加飾シートの表面透明シートの背面の内側着色シートに黄変型ポリカーボネート系ウレタンアクリレートオリゴマーを少量含有する樹脂組成物を用いた例はある（特許文献11）が、加飾シートの表面保護層にポリカーボネート（メタ）アクリレートを用いた例はなかった。

[0006] また、アクリルシリコン樹脂は、アクリルポリマー鎖をシロキサン結合によって強固に架橋した構造を有し、耐候性、耐熱性、耐薬品性、耐水性に優れた特性を持ち、外装用塗料に広く使用されている。しかし、樹脂成形品の表面の耐傷付き性を向上させる目的で表面保護層として用いる場合、形成される皮膜が硬く脆くなりクラックが発生することがある。このクラックを防止するため、アクリルシリコン樹脂を表面保護層として用いる場合は、真空成形後のインサート成形用シート、あるいは射出成形後の樹脂成形品に紫外線硬化等の硬化処理を行っていた（例えば、特許文献12～14参照）。

しかしながら、三次元加工後の成形品に硬化処理するのは煩雑であり経済性に劣り、均一な硬化処理もしにくい。

そこで、アクリルシリコン樹脂の優れた耐薬品性を維持しつつ、三次元成形性と耐傷付き性とを両立し得る表面保護層が要望されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2004-322501号公報
特許文献2：特公昭50-19132号公報
特許文献3：特公昭61-17255号公報
特許文献4：特開平6-134859号公報
特許文献5：特開昭64-24809号公報
特許文献6：特開平3-181517号公報
特許文献7：特開平7-44913号公報
特許文献8：特開2000-53887号公報
特許文献9：特開2000-198840号公報
特許文献10：特開2000-351843号公報
特許文献11：特開2003-145573号公報
特許文献12：特開平6-57199号公報
特許文献13：特開平6-100799号公報
特許文献14：特開平6-287470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、このような状況下で、耐傷付き性と三次元成形性とを両立し得る表面保護層を有する加飾シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、加飾シートの表面保護層を特定の電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物とすることにより、前記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。
- [0010] すなわち、本発明は、
(1) 基材上に少なくとも表面保護層を有する加飾シートであって、表面保

護層が、少なくともポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（A）／（B）が（98／2）～（70／30）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする加飾シート、

（2）基材上に少なくとも表面保護層を有する加飾シートであって、表面保護層が、少なくともアクリルシリコン（メタ）アクリレート（C）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（C）／（B）が（50／50）～（95／5）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする加飾シート、及び

（3）上記（1）又は（2）に記載の加飾シートを用いてなる加飾樹脂成形品を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の加飾シートは、その表面保護層が優れた耐傷付き性と良好な三次元成形性とを同時に満足し、さらには、その表面保護層が優れた耐薬品性及び耐傷付き性と良好な三次元成形性とを同時に満足するので、インサート成形法及び射出成形同時加飾法のいずれにおいても、表面保護層にクラック等が入ることがなく、且つ三次元成形し易い加飾樹脂成形品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の加飾シートの一態様の断面を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の第1の発明の加飾シートは、基材上に少なくとも表面保護層を有する加飾シートであって、表面保護層が、少なくともポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（A）／（B）が（98／2）～（70／30）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする。

ここで、電離放射線硬化性樹脂組成物とは、電離放射線硬化性樹脂を含有する組成物をいう。電離放射線硬化性樹脂とは、電磁波又は荷電粒子線の中

で分子を架橋、重合させ得るエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線又は電子線などを照射することにより、架橋、硬化する樹脂を指す。その他、X線、 γ 線などの電磁波、 α 線、イオン線などの荷電粒子線も電離放射線として使用可能である。

第1の発明においては、電離放射線硬化性樹脂として、少なくともポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）とが用いられる。ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）の質量比（A）／（B）が98／2より大きくなると（即ち、ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）の量が98質量%を超えると）、耐傷付き性が低下する。一方、ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）の質量比が70／30より小さくなると（即ち、ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）の量が70質量%未満となると）、三次元成形性が低下してしまう。好ましくは、ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）の質量比（A）／（B）が（95／5）～（80／20）である。

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、他の類似するものも同様の意である。

[0014] 本発明に用いられるポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）は、特に限定されず、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、且つ末端あるいは側鎖に（メタ）アクリレートを有するものであれば良い。このポリカーボネート（メタ）アクリレートは、架橋、硬化する観点から、2官能以上有することが好ましい。

上記のポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）は、例えば、ポリカーボネートポリオールの水酸基の一部又は全てを（メタ）アクリレート（アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル）に変換して得られる。このエステル化反応は、通常のエステル化反応によって行うことができる。例えば、1）ポリカーボネートポリオールとアクリル酸ハライド又はメタクリル酸

ハライドとを、塩基存在下に縮合させる方法、2) ポリカーボネートポリオールとアクリル酸無水物又はメタクリル酸無水物とを、触媒存在下に縮合させる方法、あるいは3) ポリカーボネートポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸とを、酸触媒存在下に縮合させる方法などが挙げられる。

[0015] 上記のポリカーボネートポリオールは、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、末端あるいは側鎖に2個以上、好ましくは2～50個の、より好ましくは3～50個の水酸基を有する重合体である。このポリカーボネートポリオールの代表的な製造方法は、ジオール化合物(d)、3価以上の多価アルコール(e)、及びカルボニル成分となる化合物(f)とから重縮合反応による方法である。

原料として用いられるジオール化合物(d)は、一般式 $\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$ で表される。ここで、 R_1 は、炭素数2～20の2価炭化水素基であって、基中にエーテル結合を含んでいても良い。例えば、直鎖、又は分岐状のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基である。

[0016] ジオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらジオールは、それを単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

[0017] また、3価以上の多価アルコール(e)の例としては、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトールなどのアルコール類を挙げることができる。さらに、これらの多価アルコールの水酸基

に対して、1～5当量のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、あるいはその他のアルキレンオキシドを付加させた水酸基を有するアルコール類であっても良い。多価アルコールは、これらを単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

[0018] カルボニル成分となる化合物（f）は、炭酸ジエステル、ホスゲン、又はこれらの等価体の中から選ばれるいずれかの化合物である。その具体例としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジフェニル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの炭酸ジエステル類、ホスゲン、あるいはクロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸フェニルなどのハロゲン化ギ酸エステル類などが挙げられる。これらは、単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

[0019] ポリカーボネートポリオールは、前記したジオール化合物（d）、3価以上の多価アルコール（e）、及びカルボニル成分となる化合物（f）とを、一般的な条件下で重縮合反応することにより合成される。例えば、ジオール化合物（d）と多価アルコール（e）との仕込みモル比（d）／（e）は、（50／50）～（99／1）の範囲にあることが好ましく、また、カルボニル成分となる化合物（f）のジオール化合物（d）と多価アルコール（e）に対する仕込みモル比は、ジオール化合物及び多価アルコールの持つ水酸基に対して、0.2～2当量であることが好ましい。

[0020] 前記の仕込み割合で重縮合反応した後のポリカーボネートポリオール中に存在する水酸基の当量数（eq./mol）は、1分子中に平均して3以上、好ましくは3～50、より好ましくは3～20である。この範囲であると、後述するエステル化反応によって必要な量の（メタ）アクリレート基が形成され、またポリカーボネート（メタ）アクリレート樹脂に適度な可撓性が付与される。なお、このポリカーボネートポリオールの末端官能基は、通常はOH基であるが、その一部がカーボネート基であっても良い。

以上説明したポリカーボネートポリオールの製造方法は、例えば、特開昭64-1726号公報に記載されている。また、このポリカーボネートポリ

オールは、特開平3-181517号公報に記載されているように、ポリカーボネートジオールと3価以上の多価アルコールとのエステル交換反応によっても製造することができる。

[0021] 本発明に用いられるポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）の分子量は、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が、500以上であることが好ましく、1,000以上であることがより好ましく、2,000を超えることがさらに好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）の重量平均分子量の上限は特に制限されないが、粘度が高くなり過ぎないように制御する観点から100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましい。耐傷付き性と三次元成形性とを両立させる観点から、さらに好ましくは、2,000を超え50,000以下であり、特に好ましくは、5,000~20,000である。

[0022] 本発明に用いられる多官能（メタ）アクリレート（B）は、2官能以上の（メタ）アクリレートであれば良く、特に制限はない。ただし、硬化性の観点から3官能以上の（メタ）アクリレートが好ましい。ここで、n官能とは、分子内にエチレン性不飽和結合〔（メタ）アクリロイル基〕をn個有することをいう。

また、多官能（メタ）アクリレート（B）は、オリゴマー及びモノマーのいずれでも良いが、三次元成形性向上の観点から多官能（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

[0023] 上記の多官能（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えばウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマー、ポリエーテル（メタ）アクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。ここで、ウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステル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。エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、比較

的低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)アクリレート系オリゴマー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)アクリレートオリゴマーも用いることができる。ポリエステル(メタ)アクリレート系オリゴマーとしては、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、あるいは、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)アクリレート系オリゴマーは、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。

[0024] さらに、他の多官能(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリブタジエンオリゴマーの側鎖に(メタ)アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン(メタ)アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーン(メタ)アクリレート系オリゴマー、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変性したアミノプラスト樹脂(メタ)アクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。

[0025] また、上記の多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、具体的にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(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、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、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、エチレンオキシド変性リン酸ジ(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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（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、プロピオン酸変性ジ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トリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、プロピオン酸変性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、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

以上述べた多官能性（メタ）アクリレートオリゴマー及び多官能性（メタ）アクリレートモノマーは1種を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0026] 本発明の第2の発明の加飾シートは、基材上に少なくとも表面保護層を有する加飾シートであって、表面保護層が、少なくともアクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（C）／（B）が（50／50）～（95／5）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする。ここで、電離放射線硬化性樹脂組成物、電離放射線硬化性樹脂及び電離放射線は、上述の通りである。

第2の発明においては、電離放射線硬化性樹脂として、少なくともアクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）と多官能（メタ）アクリレート（B）とが用いられる。質量比（C）／（B）が（50／50）より小さいと（即ち、（C）及び（B）の合計量中、（C）の量が50質量%未満であると）、耐薬品性及び耐傷付き性が低下する。一方、質量比（C）／（B）が（95／5）より大きいと（即ち（C）及び（B）の合計量中、（C）の量が95質量%を超えると）、耐傷付き性及び三次元成形性が低下してしまう

。

[0027] 本発明に用いられるアクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）は、特に限定されず、1分子中に、アクリル樹脂の構造の一部がシロキサン結合（Si-O）に置換しており、かつ官能基としてアクリル樹脂の側鎖及び／又は主鎖末端に（メタ）アクリロイルオキシ基（アクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基）を2個以上有しているものであれば良い。

このアクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）の例としては、例えば、特開2007-070544号公報に開示されるような側鎖にシロキサン結合を有するアクリル樹脂の構造が好ましく挙げられる。

[0028] 本発明に用いられるアクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）は、例えばラジカル重合開始剤の存在下、シリコーンマクロモノマーを（メタ）アクリレートモノマーとラジカル共重合させることにより合成することができる。

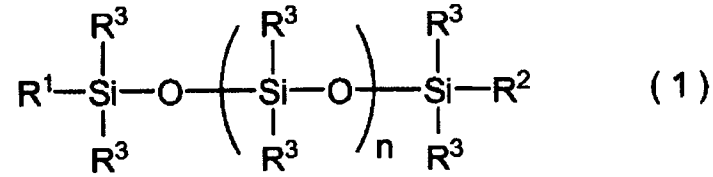
（メタ）アクリレートモノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これら（メタ）アクリレートモノマーは1種を単独で又は2種を組み合わせ用いられる。

シリコーンマクロモノマーは、例えば、n-ブチルリチウム又はリチウムシラノレート重合開始剤として、ヘキサアルキルシクロトリシロキサンをリビングアニオン重合し、更にラジカル重合性不飽和基含有シランでキャッピングして合成される。シリコーンマクロモノマーとしては、下記式（1）

；

[0029]

[化1]

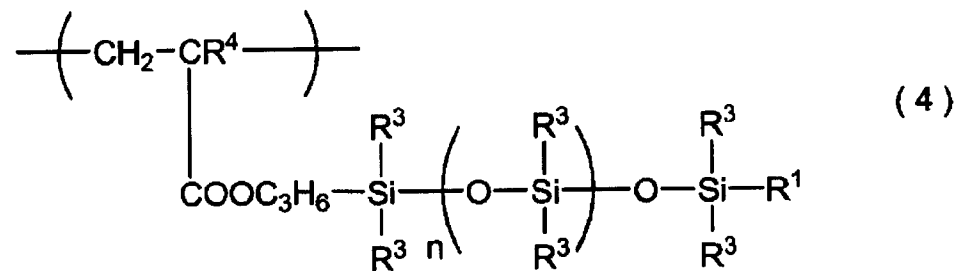
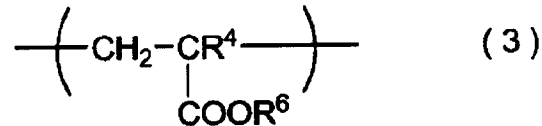
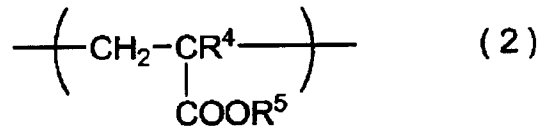


で表される化合物が好適に用いられる。ここで、式(1)中、R¹は、炭素数1～4のアルキル基を示し、メチル基又はn-ブチル基が好ましい。R²は、1価の有機基を示し、-CH=CH₂、-C₆H₄-CH=CH₂、-(CH₂)₃O(CO)CH=CH₂又は-(CH₂)₃O(CO)C(CH₃)=CH₂が好ましい。R³は、それぞれ同一であっても異なってもよく、炭素数1～6の炭化水素基を示し、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が好ましく、メチル基がより好ましい。また、nの数値は特に制限されず、例えばシリコーンマクロモノマーの数平均分子量が1000～30000が好ましく、1000～20000がより好ましい。

[0030] 上述の原料を用いて得られるアクリルシリコーン(メタ)アクリレート(C)は、例えば、下記式(2)、(3)及び(4)で表される構造単位を有する。

[0031]

[化2]



式(2)、(3)及び(4)中、R¹、R³は式(1)におけるものと同義であり、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、R⁵は上記(メタ)アクリレートモノマー中のアルキル基又はグリシジル基あるいは上記(メタ)アクリレートモノマー中のアルキル基又はグリシジル基等の官能基を有していてもよいアルキル基を示し、R⁶は(メタ)アクリロイルオキシ基を有する有機基を示す。

上述のアクリルシリコーン(メタ)アクリレート(C)は、1種を単独で又は2種を組み合わせて用いられる。

[0032] 上記のアクリルシリコーン(メタ)アクリレート(C)の分子量は、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が、1,000以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましい。アクリルシリコーン(メタ)アクリレート(C)の重量平均分子量の上限は特に制限されないが、粘度が高くなり過ぎないように制御する観点から150,000以下が好ましく、100,000以下がより好ま

しい。三次元成形性と耐薬品性と耐傷付き性とを鼎立させる観点から、2,000~100,000であることが特に好ましい。

また、アクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）の架橋点間平均分子量は、100~2,500であることが好ましい。架橋点間平均分子量が100以上であれば、三次元成形性の観点から好ましく、2,500以下であれば、耐薬品性及び耐傷付き性の観点から好ましい。

[0033] 第2の発明に用いられる多官能（メタ）アクリレート（B）は、第1の発明に用いられる多官能（メタ）アクリレート（B）と同じものが用いられる。特に、第2の発明の発明において、三次元成形性と耐傷付き性とを両立させる観点から、後述する試験方法におけるヤング率が60~2,000MPaであることが好ましく、100~1,500MPaであることがより好ましい。

[0034] 本発明においては、前記多官能性（メタ）アクリレート（B）とともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性（メタ）アクリレートを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。単官能性（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性（メタ）アクリレートは1種を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0035] 電離放射線硬化性樹脂組成物として紫外線硬化性樹脂組成物を用いる場合には、光重合用開始剤を紫外線硬化性樹脂100質量部に対して、0.1~5質量部程度添加することが望ましい。光重合用開始剤としては、従来慣用されているものから適宜選択することができ、特に限定されず、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾ

インイソプロピルエーテル、ベンゾインー n -ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、 p -フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタールなどが挙げられる。

また、光増感剤としては、例えば p -ジメチル安息香酸エステル、第三級アミン類、チオール系増感剤などを用いることができる。

[0036] 本発明においては、電離放射線硬化性樹脂組成物として電子線硬化性樹脂組成物を用いることが好ましい。電子線硬化性樹脂組成物は無溶剤化が可能であって、環境や健康の観点からより好ましく、かつ、光重合用開始剤を必要とせず、安定な硬化特性が得られるからである。

[0037] また本発明における表面保護層を構成する電離放射線硬化性樹脂組成物には、得られる硬化樹脂層の所望物性に応じて、各種添加剤を配合することができる。この添加剤としては、例えば耐候性改善剤、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、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤などが挙げられる。

ここで、耐候性改善剤としては、紫外線吸収剤や光安定剤を用いることができる。紫外線吸収剤は、無機系、有機系のいずれでも良く、無機系紫外線

吸収剤としては、平均粒径が5～120nm程度の二酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛などを好ましく用いることができる。また、有機系紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール系、具体的には、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールの3-[3-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸エステルなどが挙げられる。一方、光安定剤としては、例えばヒンダードアミン系、具体的には2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2'-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。また、紫外線吸収剤や光安定剤として、分子内に(メタ)アクリロイル基などの重合性基を有する反応性の紫外線吸収剤や光安定剤を用いることもできる。また、本発明のポリマーの表面保護層としての性能(耐傷付き性と三次元成形性)を損なわない程度に共重合して使用することもできる。

[0038] 耐摩耗性向上剤としては、例えば無機物では α -アルミナ、シリカ、カオリナイト、酸化鉄、ダイヤモンド、炭化ケイ素などの球状粒子が挙げられる。粒子形状は、球、楕円体、多面体、鱗片形などが挙げられ、特に制限はないが、球状が好ましい。有機物では架橋アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの合成樹脂ビーズが挙げられる。粒径は、通常膜厚の30～200%程度とする。これらの中でも球状の α -アルミナは、硬度が高く、耐摩耗性の向上に対する効果が大きいこと、また、球状の粒子を比較的得やすい点で特に好ましいものである。

重合禁止剤としては、例えばヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、t-ブチルカテコールなどが、架橋剤としては、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、金

属キレート化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物などが用いられる。

充填剤としては、例えば硫酸バリウム、タルク、クレー、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが用いられる。

着色剤としては、例えばキナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知の着色用顔料などが用いられる。

赤外線吸収剤としては、例えば、ジチオール系金属錯体、フタロシアニン系化合物、ジインモニウム化合物などが用いられる。

[0039] 次に、本発明の加飾シートの構成について図1を用いて詳細に説明する。

図1はインサート成形に用いる場合の本発明の加飾シート10の一態様の断面を示す模式図である。図1に示す例では、基材11上に絵柄層12、プライマー層13及び表面保護層14が順次積層されている。ここで、表面保護層14は上述の電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して形成されるものである。

[0040] 基材11としては、真空成形適性を考慮して選定され、代表的には熱可塑性樹脂からなる樹脂シートが使用される。該熱可塑性樹脂としては、一般的には、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（以下「ABS樹脂」という）、アクリル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂などが使用される。また、基材11は、これら樹脂の単層シート、あるいは同種又は異種樹脂による複層シートとして使用することができる。

基材の厚さは、用途に応じて選定されるが、通常、0.05～1.0mm程度であり、コスト等を考慮すると0.1～0.7mm程度が一般的である。

[0041] これらの基材はその上に設けられる層との密着性を向上させるために、所望により、片面又は両面に酸化法や凹凸化法などの物理的又は化学的 surface 処理を施すことができる。

上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、基材の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。

また該基材はプライマー層を形成するなどの処理を施しても良いし、色彩を整えるための塗装や、デザイン的な観点での模様があらかじめ形成されていても良い。

[0042] 図1に示される絵柄層12は加飾樹脂成形品に装飾性を与えるものであり、種々の模様をインキと印刷機を使用して印刷することにより形成される。模様としては、木目模様、大理石模様（例えばトラバーチン大理石模様）などの岩石の表面を模した石目模様、布目や布状の模様を模した布地模様、タイル貼模様、煉瓦積模様などがあり、これらを複合した寄木、パッチワークなどの模様もある。これらの模様は通常の黄色、赤色、青色、及び黒色のプロセスカラーによる多色印刷によって形成される他、模様を構成する個々の色の版を用意して行う特色による多色印刷などによっても形成される。

[0043] 絵柄層12に用いる絵柄インキとしては、バインダーに顔料、染料などの着色剤、体質顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤などを適宜混合したものが使用される。該バインダーとしては特に制限はなく、例えば、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル系共重合体樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル／アクリル系共重合体樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、酢酸セルロース系樹脂などの中から任意のものが、1種単独で又は2種以上を混合して用いられる。

着色剤としては、カーボンブラック（墨）、鉄黒、チタン白、アンチモン白、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルーなどの無機顔料、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルーなどの有機顔料又は染料、アルミニウム、真鍮などの鱗片状箔片から

なる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛などの鱗片状箔片からなる真珠光沢（パール）顔料などが用いられる。

[0044] 本発明の加飾シート10は、所望により、基材11と絵柄層12との間に隠蔽層（図示しない。）を設けても良い。基材11表面の色の变化、ばらつきにより、加飾シート10の柄の色に影響を及ぼさないようにする目的で設けられる。通常不透明色で形成することが多く、その厚さは1~20 μ m程度の、いわゆるベタ印刷層が好適に用いられる。

[0045] 本発明の加飾シート10は、表面保護層14の延伸部に微細な割れや白化を生じにくくするため、所望により、絵柄層12と表面保護層14との間にプライマー層13を設けることができる。プライマー層13を構成するプライマー組成物は、（メタ）アクリル樹脂、ウレタン樹脂、（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などをバインダー樹脂とするものが好ましく用いられ、これらの樹脂は一種又は二種以上を混合して用いることができる。これらのなかでも、ウレタン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、及び（メタ）アクリル/ウレタン共重合体樹脂が好ましい。また、耐薬品性、表面保護層14との密着性の観点から、プライマー層14の形成においては、架橋剤を用いることが好ましい。

（メタ）アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体、2種以上の異なる（メタ）アクリル酸エステルモノマーの共重合体、又は（メタ）アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体が挙げられ、具体的には、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル・（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル・（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体などの（メタ）アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなる（メタ）アクリル樹脂が好適に用いられる。ここで（メタ）アクリルとはアクリル又

はメタクリルを意味する。

[0046] ウレタン樹脂としては、ポリオール（多価アルコール）を主剤とし、イソシアネートを架橋剤（硬化剤）とするポリウレタンを使用できる。ポリオールとしては、分子中に2個以上の水酸基を有するもので、例えばポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオールなどが使用される。前記イソシアネートとしては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、或いはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂肪族（又は脂環族）イソシアネートが用いられる。また、ウレタン樹脂とブチラール樹脂を混ぜて構成することも可能である。

架橋後の表面保護層14との密着性、物性、成形性の面から、ポリオールとしてアクリルポリオールあるいはポリエステルポリオールと、架橋材としてヘキサメチレンジイソシアネート、あるいは4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートとから組み合わせることが好ましく、特にアクリルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネートとの組み合わせが好ましい。

（メタ）アクリル・ウレタン共重合体樹脂としては、例えばアクリル/ウレタン（ポリエステルウレタン）ブロック共重合系樹脂が好ましい。硬化剤としては、上記の各種イソシアネートが用いられる。アクリル/ウレタン（ポリエステルウレタン）ブロック共重合系樹脂は所望により、アクリル/ウレタン比（質量比）を好ましくは（9/1）～（1/9）、より好ましくは（8/2）～（2/8）の範囲で調整し、種々の加飾シートに用いることができるので、プライマー組成物に用いられる樹脂として特に好ましい。

[0047] 本発明の加飾シート10は射出樹脂との密着性を向上させるため、所望により、加飾シート10の裏面（表面保護層14とは反対側の面）接着剤層（図示しない。）を設けることができる。接着剤層には、射出樹脂に応じて、熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂が用いられる。熱可塑性樹脂としては、アクリ

ル樹脂、アクリル変性ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ウレタン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂などが挙げられ、これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。また、熱硬化性樹脂としては、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0048] 表面保護層14の形成は上述の電離放射線硬化性樹脂組成物を含有する塗工液を調製し、これを塗布し、架橋硬化することで得ることができる。なお、塗工液の粘度は、後述の塗工方式により、基材の表面に未硬化樹脂層を形成し得る粘度であれば良く、特に制限はない。

本発明においては、調製された塗工液を、絵柄層12又はプライマー層13の表面に、硬化後の厚さが1~1000 μ mになるように、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、コンマコートなどの公知の方式、好ましくはグラビアコートにより塗工し、未硬化樹脂層を形成させる。

[0049] 本発明においては、このようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線などの電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させる。ここで、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧70~300kV程度で未硬化樹脂層を硬化させることが好ましい。

なお、電子線の照射においては、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、基材11として電子線により劣化する基材を使用する場合には、電子線の透過深さと樹脂層の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定することにより、基材11への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による基材の劣化を最小限にとどめることができる。

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10~50kGy(1~5Mrad)の範囲で選定される。

さらに、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、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

[0050] 電離放射線として紫外線を用いる場合には、波長190～380nmの紫外線を含むものを放射する。紫外線源としては特に制限はなく、例えば高圧水銀燈、低圧水銀燈、メタルハライドランプ、カーボンアーク燈などが用いられる。

[0051] このようにして、形成された硬化樹脂層には、各種の添加剤を添加して各種の機能、例えば、高硬度で耐傷付き性を有する、いわゆるハードコート機能、防曇コート機能、防汚コート機能、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などを付与することもできる。

[0052] 本発明においては、表面保護層14の硬化後の厚さが1～1000 μ mであることが好ましい。表面保護層14の硬化後の厚さが1 μ m以上であれば、耐傷付き性、耐候性などの保護層としての十分な物性が得られる。一方、表面保護層14の硬化後の厚さが1000 μ m以下であれば、電離放射線を均一に照射し易く、均一な硬化が得られ易く、経済的にも有利となる。

また、表面保護層14の硬化後の厚さをより好ましくは1～50 μ m、さらに好ましくは1～30 μ mとすることにより、三次元成形性が向上し、自動車内装用途などの複雑な三次元形状への高い追従性を得ることができる。従って、本発明の加飾シートにおいて、硬質な電離放射線硬化性樹脂を配合しても優れた三次元成形性を発現させることができ、三次元成形性を損なうことなく、塗膜を硬くすることができるため、加工や実用面で好ましい優れた耐傷付き性を持たせることができる。

本発明の加飾シートは、表面保護層14の厚さを従来のものより厚くしても、十分に高い三次元成形性が得られることから、特に表面保護層に高い膜厚を要求される部材、例えば車両外装部品などの加飾シートとしても有用である。

[0053] 絵柄層 12 はグラビア印刷などの通常の印刷方法により形成される。隠蔽層はグラビア印刷などの通常の印刷方法やグラビアコート、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などの通常の塗工方法により形成される。

プライマー層 13 や接着層は、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、スプレーコートなどの通常の塗工方法や転写コーティング法により形成される。転写コーティング法は、一旦、薄いシート（フィルム基材）にプライマー層 13 や接着層の塗膜を形成し、しかる後に加飾シート 10 中の対象となる層表面に被覆する方法である。

[0054] 絵柄層 12 の厚さはその絵柄により適宜選択される。隠蔽層の厚さは 1 ~ 20 μm 程度である。

プライマー層 13 の厚さは 0.1 ~ 10 μm 程度であることが好ましい。0.1 μm 以上であると、表面保護層の割れ、破断、白化などを防ぐ効果を十分に発揮させることができる。一方、プライマー層の厚さが 10 μm 以下であれば、プライマー層を塗工した際、塗膜の乾燥、硬化が安定であるので三次元成形性が変動することが無く好ましい。以上の点からプライマー層の厚さは 1 ~ 10 μm であることがより好ましい。接着層の厚さも同様に 0.1 ~ 10 μm 程度であることが好ましい。

[0055] 本発明の加飾シートは、インサート成形法、射出成形同時加飾法、ブロー成形法、ガスインジェクション成形法などの各種射出成形法に用いることができ、インサート成形法及び射出成形同時加飾法に好適に用いられる。

インサート成形法では、真空成形工程において、本発明の加飾シートを真空成形型により予め成形品表面形状に真空成形（オフライン予備成形）し、次いで必要に応じて余分な部分をトリミングして成形シートを得る。この成形シートを射出成形型に挿入し、射出成形型を型締めし、流動状態の樹脂を

型内に射出し、固化させて、射出成形と同時に樹脂成形物の外表面に加飾シートを一体化させ、加飾樹脂成形品を製造する。

[0056] 射出樹脂は用途に応じた樹脂が使用され、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂が代表的である。また、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂なども用途に応じ用いることができる。

[0057] 次に、射出成形同時加飾法においては、本発明の加飾シートを射出成形の吸引孔が設けられた真空成形型との兼用雌型に配置し、この雌型で予備成形（インライン予備成形）を行った後、射出成形型を型締めして、流動状態の樹脂を型内に射出充填し、固化させて、射出成形と同時に樹脂成形物の外表面に加飾シートを一体化させ、加飾樹脂成形品を製造する。

なお、射出成形同時加飾法では、射出樹脂による熱圧を加飾シートが受けるため、平板に近く、加飾シートの絞りが小さい場合には、加飾シートは予熱してもしなくても良い。

ここで用いる射出樹脂としてはインサート成形法で説明したものと同様のものを用いることができる。

[0058] 以上のようにして製造された加飾樹脂成形体は、その表面保護層に成形過程でクラックが入ることがなく三次元成形性が良好であり、その表面は高い耐傷付き性を有する。また、耐溶剤性及び耐薬品性が高い。さらに本発明の製造方法では、加飾シートの製造段階で表面保護層が完全硬化されるので、加飾樹脂成形体を製造した後に表面保護層を架橋硬化する工程が不要である。

実施例

[0059] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

評価方法

(1) 三次元成形性（真空成形）

各実施例及び比較例で得た加飾シートについて以下に示す方法で真空成形を行い、成形後の外観にて評価した。評価基準は以下のとおりである。

◎；表面保護層に塗膜割れや白化が全く見られず、良好に型の形状に追従した。

○；三次元形状部又は最大延伸部の一部に微細な塗膜割れ又は白化が認められたが実用上問題なし。

△；三次元形状部又は最大延伸部の一部に軽微な塗膜割れ又は白化が発生した。

×；型の形状に追従できずに表面保護層に塗膜割れや白化が見られた。

<真空成形>

加飾シートを赤外線ヒーターで160℃に加熱し、軟化させる。次いで、真空成形用型を用いて最大延伸倍率150%で真空成形を行い、型の内部形状に成形する。シートを冷却後、型より加飾シートを離型する。

[0060] (2) 耐傷付き性 (A法)

#0000スチールウールを用いて荷重1.5kgfで5回往復後の試験片の外観を評価した。評価基準は以下のとおりである。

◎；傷付きがなかった。

○；表面に微細な傷が認められたが、塗膜の削れや白化はなかった。

△；表面に軽微な傷があった。

×；表面に著しい傷があった。

[0061] (3) 耐傷付き性 (B法)

テスター産業(株)製「学振型摩擦堅牢度試験機」を用い、摩擦用白綿布としてカナキン3号を用いて荷重500gfで1,000回往復後の試験片の外観を評価する。評価基準は以下のとおりである。

◎；ほとんど傷は認められなかった。

○；表面に微細な傷が認められたが、塗膜の削れや白化はなかった。

△；表面に軽微な傷があった。

×；全面にわたり塗膜の削れ又は白化を伴う著しい傷が生じた。

[0062] (4) 耐薬品性

各実施例及び比較例で得た加飾シートの表面保護層にエタノールを滴下する。時計皿で滴下部分を被覆し室温（25℃）で1時間経過後、時計皿を外し、外観を確認し、以下の評価基準により評価する。

○；塗膜に著しい変化なし。

×；塗膜の膨潤又は剥離があった。

[0063] (5) 重量平均分子量及び数平均分子量

東ソー（株）製高速GPC装置を用いた。用いたカラムは東ソー（株）製、商品名「TSK gel αM」であり、溶媒はN-メチル-2-ピロリジノン（NMP）を用い、カラム温度40℃、流速0.5cc/minで測定を行なった。尚、本発明における重量平均分子量及び数平均分子量は標準ポリスチレン換算を行った。

(6) 架橋点間平均分子量

上記で得た数平均分子量を官能基数で割った値を架橋点間平均分子量とした。

[0064] (7) ヤング率

JIS K 7127に準拠した引張試験を行ない、多官能（メタ）アクリレートの硬化塗膜の試料片に荷重をかけた際の伸びから、以下の式により求めた。

$$E = (W \times L) / (A \times \Delta t)$$

ここで、Wは荷重（kg）、Lは試験前の標線間距離（cm）、Aは試験片の断面積、及びΔtは荷重Wにおける標線間距離（cm）である。

表面処理をしていないポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」という）フィルムの上に各実施例及び比較例で製造した樹脂組成物を架橋硬化後の膜厚が約15μmになるように塗布した。この未硬化樹脂層に加速電圧165kV、照射線量50kGy（5Mrad）の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させた。硬化膜をPETフィルムから剥がして、幅25mm、長さ120mmの試験片を切り出した。

試験条件は、引張速度 50 mm/分、チャック間距離 80 mm、標線間距離 50 mmとした。

[0065] 実施例 1～7 及び比較例 1～4

基材としてABS樹脂フィルム（曲げ弾性率；2000MPa、厚さ；400 μ m）を用い、該フィルムの表面に、アクリル系樹脂インキを用いグラビア印刷により木目柄の絵柄層を形成した。次いで、絵柄層の表面にアクリルポリオール及びヘキサメチ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は、アクリルポリオールのOH当量と同量のNCO当量となるように配合した。）を含むプライマー組成物からなるプライマー層をグラビアリバースコートにより塗工した。プライマー層の厚さは3 μ mであった。

次に、プライマー層の表面に、第1表に示す組成の電子線硬化性樹脂組成物を樹脂組成物の硬化後の厚さ（ μ m）が第1表に示す値となるようにグラビアコートにより塗工した。この未硬化樹脂層に加速電圧165kV、照射線量50kGy（5Mrad）の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させて、11種類の加飾シートを得た。

該加飾シートについて上記方法にて評価した。評価結果を第1表に示す。

[0066] [表1]

第1表

		実施例							比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
樹脂組成物の組成	電子線硬化性樹脂A	94	94	94	90	87	85	—	—	—	50	100
	電子線硬化性樹脂B	—	—	—	—	—	—	95	—	—	—	—
	電子線硬化性樹脂C	6	6	—	10	10	10	—	100	—	50	—
	電子線硬化性樹脂D	—	—	6	—	3	5	5	—	100	—	—
樹脂組成物の硬化後の厚さ（ μ m）		10	20	8	6	8	8	5	8	8	8	8
評価結果	三次元成形性	◎	○	◎	○	○	◎	○	×	×	×	○
	耐傷付き性（A法）	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	◎	△	×
	耐傷付き性（B法）	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	△	×

[0067] [注]

電子線硬化性樹脂A；2官能のポリカーボネートアクリレート、重量平均分

子量：10,000

電子線硬化性樹脂B：6官能のポリカーボネートアクリレート、重量平均

分子量：6,000

電子線硬化性樹脂C：6官能のウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均

分子量：6,000

電子線硬化性樹脂D：6官能のウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均

分子量：10,000

[0068] 実施例8～12及び比較例5～8

基材としてABS樹脂フィルム（曲げ弾性率；2000MPa、厚さ；400 μ m）を用い、該フィルムの表面に、アクリル系樹脂インキを用いグラビア印刷により木目柄の絵柄層を形成した。次いで、絵柄層の表面にアクリルポリオール及びヘキサメチ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は、アクリルポリオールのOH当量と同量のNCO当量となるように配合した。）を含むプライマー組成物からなるプライマー層をグラビアリバースコートにより塗工した。プライマー層の厚さは3 μ mであった。

次に、プライマー層の表面に、第2表に示す組成の電子線硬化性樹脂組成物を樹脂組成物の硬化後の厚さ（ μ m）が第2表に示す値となるようにグラビアコートにより塗工した。この未硬化樹脂層に加速電圧165kV、照射線量50kGy（5Mrad）の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させて、9種類の加飾シートを得た。

該加飾シートについて上記方法にて評価した。評価結果を第2表に示す。

[0069]

[表2]

第2表

		実施例					比較例			
		8	9	10	11	12	5	6	7	8
樹脂組成物の組成	電子線硬化性樹脂E	70	—	—	—	—	100	—	—	—
	電子線硬化性樹脂F	—	70	—	—	—	—	—	—	—
	電子線硬化性樹脂G	—	—	70	70	50	—	100	—	30
	電子線硬化性樹脂H	30	30	30	—	—	—	—	100	—
	電子線硬化性樹脂I	—	—	—	30	50	—	—	—	70
樹脂組成物の硬化後の厚さ(μm)		7	7	7	10	10	7	7	7	33
評価結果	三次元成形性	○	○	○	○	○	×	×	×	△
	耐薬品性	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	耐傷付き性(B法)	○	○	○	○	○	×	×	○	×

[0070] 電子線硬化性樹脂E；アクリルシリコンアクリレート、重量平均分子量：

20,000、架橋点間平均分子量：100

電子線硬化性樹脂F；アクリルシリコンアクリレート、重量平均分子量：

20,000、架橋点間平均分子量：200

電子線硬化性樹脂G；アクリルシリコンアクリレート、重量平均分子量：

20,000、架橋点間平均分子量：400

電子線硬化性樹脂H；6官能のウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均

分子量：5,000、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化塗膜のヤング率：

800MPa

電子線硬化性樹脂I；2官能のウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均

分子量：15,000、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化塗膜のヤング率

：200MPa

[0071] 本発明の実施例1～12の加飾シートは、通常のインサート成形法や射出

成形同時加飾法において、160℃程度の加熱温度から金型に接触時の温度

まで急激な温度低下と急激な伸張速度、高伸張度の条件であってもクラック

や割れが発生することがなく、三次元成形性が良好であった。さらに、製造

された加飾樹脂成形品の表面は高い耐傷付き性を有することが確認された。

また、実施例 8 ～ 12 の加飾シートは、高い耐薬品性をも有することが確認された。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の加飾シートは各種加飾樹脂成形品に用いられ、例えば、自動車などの車両の内装材又は外装材、幅木、回縁等の造作部材、窓枠、扉枠等の建具、壁、床、天井等の建築物の内装材、テレビ受像機、空調機等の家電製品の筐体、容器などの用途の加飾樹脂成形品に好適に用いられる。

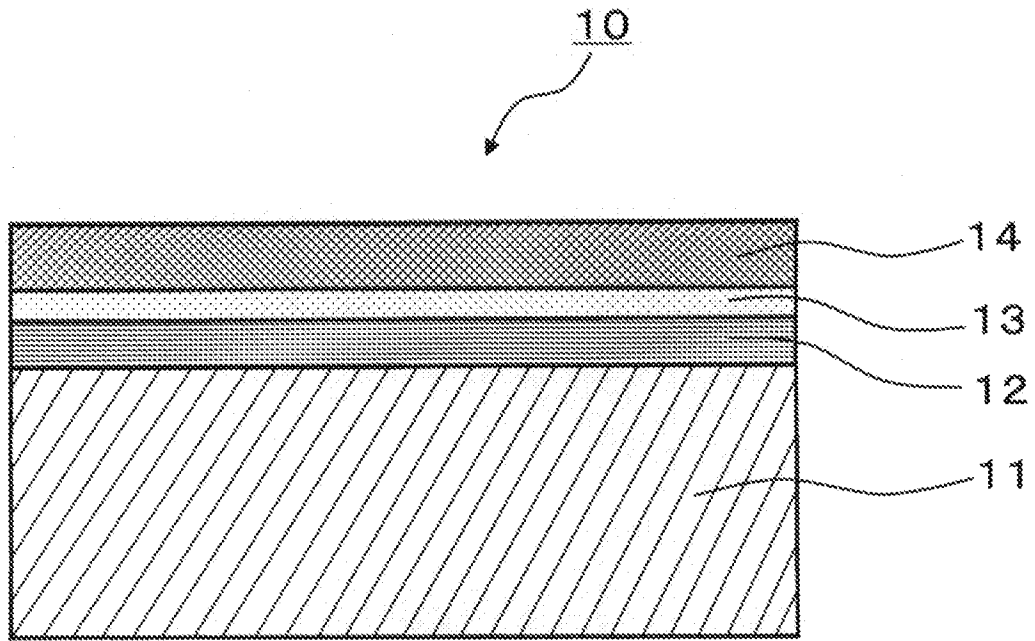
符号の説明

- [0073] 10. 加飾シート
- 11. 基材
- 12. 絵柄層
- 13. プライマー層
- 14. 表面保護層

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に少なくとも表面保護層を有する加飾シートであって、表面保護層が、少なくともポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（A）／（B）が（98／2）～（70／30）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする加飾シート。
- [請求項2] 基材上に少なくとも表面保護層を有する加飾シートであって、表面保護層が、少なくともアクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）と多官能（メタ）アクリレート（B）とを含有し、質量比（C）／（B）が（50／50）～（95／5）である電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする加飾シート。
- [請求項3] 前記多官能（メタ）アクリレート（B）が、3官能以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の加飾シート。
- [請求項4] 前記ポリカーボネート（メタ）アクリレート（A）の重量平均分子量が、2,000を超えることを特徴とする請求項1又は3に記載の加飾シート。
- [請求項5] 前記アクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）の重量平均分子量が、2,000～100,000であることを特徴とする請求項2又は3に記載の加飾シート。
- [請求項6] 前記アクリルシリコーン（メタ）アクリレート（C）の架橋点間平均分子量が、100～2,500であることを特徴とする請求項2、3又は5に記載の加飾シート。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の加飾シートを用いてなる加飾樹脂成形品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/36
(2006.01)i, B29K33/04(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, B05D1/00-7/26, B29C45/00-45/84

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y A	JP 2009-241368 A (Kimoto Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0004] to [0006], [0033] to [0048]; fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
Y A	JP 2000-53887 A (BASF AG.), 22 February 2000 (22.02.2000), claims; paragraphs [0053] to [0057] & US 6350523 B1 column 4, line 58 to column 5, line 17 & EP 965620 A1	1, 3, 4, 7 2, 5, 6

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
02 March, 2011 (02.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051796

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 1-24809 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 January 1989 (26.01.1989), page 2, upper left column, lines 5 to 7; upper right column, line 4 to lower left column, line 1; page 4, lower right column, lines 1 to 12; Effects of the Invention (Family: none)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
Y A	JP 3-181517 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 August 1991 (07.08.1991), page 1, right column, lines 6 to 13; page 2, upper left column, line 2 to lower left column, line 6; page 4, lower left column, lines 5 to 14 & EP 424219 A2 page 3, lines 15 to 50 & US 5143997 A	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
A	JP 2002-46393 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 February 2002 (12.02.2002), claims; paragraphs [0001] to [0002], [0033] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-70544 A (ZEBRA-pen-Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraphs [0016] to [0032] (Family: none)	1-7
A	JP 6-57199 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraphs [0001], [0007] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-160320 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims; paragraphs [0001], [0014] to [0022] (Family: none)	1-7
A	JP 2003-181869 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 July 2003 (02.07.2003), claims; paragraphs [0020] to [0028] (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051796

<Concerning restriction of scope of search>

Although the inventions of claims 5 and 6 restrict the physical properties of acrylic silicone (meta) acrylate, claim 3 cited by claims 5 and 6 involves inventions which do not cite claim 2, namely, the inventions in which the acrylic silicone (meta) acrylate is not a mandatory component.

Meanwhile, it is unclear which layer the acrylic silicone (meta) acrylate is included in the inventions of claims 5 and 6 which cite claim 3 which does not cite claim 2.

Consequently, the search has been made on the inventions of claims 5 and 6 and the dependent claims thereof as including all the matters specified in claim 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B29K33/04(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, B05D1/00-7/26, B29C45/00-45/84

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
Y A	JP 2009-241368 A (株式会社きもと) 2009.10.22, 特許請求の範囲、【0004】-【0006】、【0033】-【0048】、図1 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
Y A	JP 2000-53887 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2000.02.22, 特許請求の範囲、【0053】-【0057】 & US 6350523 B1, 第4欄第58行-第5欄第17行 & EP 965620 A1	1, 3, 4, 7 2, 5, 6

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、一般的な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

02.03.2011

国際調査報告の発送日

15.03.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

山本 晋也

4S

3341

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 A	JP 1-24809 A (株式会社クラレ) 1989.01.26, 第2頁左上欄第5行 -第7行、右上欄第4行-左下欄第1行、第4頁右下欄第1行-第 12行、発明の効果 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
Y A	JP 3-181517 A (ダイセル化学工業株式会社) 1991.08.07, 第1頁右 側欄第6行-第13行、第2頁左上欄第2行-左下欄第6行、第4 頁左下欄第5行-第14行 & EP 424219 A2, 第3頁第15行-第5 0行 & US 5143997 A	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
A	JP 2002-46393 A (東洋紡績株式会社) 2002.02.12, 特許請求の範囲、 【0001】-【0002】、【0033】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-70544 A (ゼブラ株式会社) 2007.03.22, 特許請求の範囲、 【0016】-【0032】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-57199 A (三菱油化株式会社) 1994.03.01, 特許請求の範囲、【0 001】、【0007】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-160320 A (日立化成工業株式会社) 2002.06.04, 特許請求 の範囲、【0001】、【0014】-【0022】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-181869 A (大日本印刷株式会社) 2003.07.02, 特許請求の 範囲、【0020】-【0028】 (ファミリーなし)	1-7

<調査範囲の限定について>

請求項5及び6に係る発明は、アクリルシリコーン（メタ）アクリレートの物性を限定するものであるが、請求項5及び6が引用する請求項3は請求項2を引用しない発明、即ち、アクリルシリコーン（メタ）アクリレートを必須の成分としない発明も包含している。

そして、請求項2を引用しない請求項3を引用する請求項5及び6に係る発明において、アクリルシリコーン（メタ）アクリレートとはどの層に含まれるものなのかが不明確である。

よって、請求項5及び6とこれらの従属請求項に係る発明は、請求項2において特定されている事項を全て含むものとして、調査を行った。