

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5581769号  
(P5581769)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 0 5 D</b>	<b>7/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 5 D 7/04
<b>B 0 5 D</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 5 D 5/06 I O 4 J
<b>B 3 2 B</b>	<b>7/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 7/06
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00 E

請求項の数 10 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-71009 (P2010-71009)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成22年3月25日 (2010.3.25)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2011-200804 (P2011-200804A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年10月13日 (2011.10.13)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成25年1月18日 (2013.1.18)		弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666
			弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	齋藤 信雄
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加飾シートの製造方法及び加飾シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面が平滑な剥離フィルム上にプライマー層を形成する工程と、該プライマー層上に意匠層を形成する工程と、該プライマー層及び該意匠層を基材上に転写する工程と、該基材上の該剥離フィルムを剥がす工程と、該基材上に形成された該プライマー層上に電離放射線硬化性樹脂組成物を積層する工程と、該電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して表面保護層を形成する工程とを含む加飾シートの製造方法であって、さらに該加飾シートの裏面の算術平均粗さRaを1.0～10.0μmとする粗面化処理工程を含むことを特徴とする、射出成形法による加飾樹脂成形品の製造に使用される加飾シートの製造方法。

【請求項2】

前記プライマー層及び意匠層を基材上に転写する工程において、鏡面板を用いた熱プレス加工又は鏡面ロールを用いたエンボス加工を用いる請求項1に記載の加飾シートの製造方法。

【請求項3】

前記粗面化処理が、前記基材に梨地板を用いた熱プレス加工又は梨地ロールを用いたエンボス加工を施すことにより行われる請求項1又は2に記載の加飾シートの製造方法。

【請求項4】

前記プライマー層及び意匠層を基材上に転写する工程と同時に加飾シートの裏面の粗面化処理工程を行う請求項1～3のいずれかに記載の加飾シートの製造方法。

【請求項5】

前記粗面化処理が、前記基材の裏面側に微小粒子を含有する樹脂層を設けることにより行われる請求項 1 に記載の加飾シートの製造方法。

【請求項 6】

基材上に意匠層と、プライマー層と、電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化してなる表面保護層とをこの順に有する加飾シートであって、該表面保護層の表面が平滑であり、該加飾シートの裏面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$  であることを特徴とする、射出成形法による加飾樹脂成形品の製造に使用される加飾シート。

【請求項 7】

前記表面保護層の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $0.01 \mu\text{m}$  以上  $1.0 \mu\text{m}$  未満である請求項 6 に記載の加飾シート。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法により得られる加飾シートを用いることを特徴とする射出成形法による加飾樹脂成形品の製造方法。

【請求項 9】

前記加飾シートを真空成形型により予め成形品の表面形状に真空成形して成形シートを得る工程、該成形シートを射出成形型に挿入し、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る工程を有する請求項 8 に記載の加飾樹脂成形品の製造方法。

【請求項 10】

前記加飾シートを射出成形型と真空成形型の兼用型に配置し、予備成形する工程、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る工程を有する請求項 8 に記載の加飾樹脂成形品の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は建築物用、車両用、建具用等の各種用途の加飾成形品に用いられる加飾シートの製造方法及び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成形品が、建築物用部材、車両内装部品等の各種用途で使用されている。このような加飾成形品に用いられる加飾シートは、通常、基材上に意匠層と表面保護層を順次積層して製造される。

30

しかし、かかる製造方法においては、意匠層を形成した際に表面に凹凸が生じ、その上に表面保護層を積層した際に表面保護層表面の平滑性が損なわれることが懸念される。

【0003】

ところで、特許文献 1 においては、熱可塑性樹脂裏当てシートの外面に接合される熱可塑性樹脂ベースコート/透明コート塗膜を含む自動車内装用表皮材料を提案している。上記ベースコート、透明コート塗膜は艶消しキャリア上にコーティング、乾燥された後、上記裏当てシートに転写し積層するとしている。しかし、特許文献 1 では透明コートの光沢は艶消しキャリアの平滑性に依存するため、平滑性の微調整が困難となる問題が生じる。

40

また、従来のように加飾シートの平滑化処理を全く行わないと、加飾シート表面の平滑性及び艶と射出成形後の加飾成形品の平滑性及び艶とが著しく異なることにより、加飾シートの意匠感と加飾成形品の意匠感とが大きく相違することがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2000 - 512225 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 0 5 】

上述の問題を解決するために、表面保護層表面に平滑性及び艶を付与する方法として、表面保護層を積層した後に鏡面処理された金属板を用いて熱プレス加工等により平滑化処理することも考えられるが、表面保護層の表面を平滑化しても意匠層の凹凸は残存するため、インサート成形や射出成形同時加飾において加飾シートが加熱されて表面保護層が軟化すると意匠層の凹凸が表面保護層に浮かび上がり、加飾成形品表面の平滑性及び艶が損なわれる恐れがある。すなわち、加飾シートの高い平滑性及び艶が射出成形後に低下し加飾シート表面の平滑性及び艶と射出成形後の加飾成形品表面の平滑性及び艶とが異なることとなり、加飾シートの意匠感と加飾成形品の意匠感とが相違することになる恐れがある。

10

## 【 0 0 0 6 】

本発明者は、上記問題点に鑑み、高光沢の加飾シートにおいて、インサート成形、射出成形同時加飾等の3次元成形後も表面平滑性及び艶が保持され、意匠感が維持される加飾シートの製造方法に係る特許出願（特願2009-088099）を行ったが、意匠層やプライマー層表面を平滑面にする工程により加飾シートの両面が平滑化された場合、製造された加飾シートのロールは、小さな埃や塵を巻き込んで凹みや傷を生じ、また、加飾シートの表面と裏面が互いに密着してしまい、擦り傷やシワが発生するという問題があることを見出した。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、上記問題点に鑑み、高光沢の加飾シートにおいて、インサート成形、射出成形同時加飾等の3次元成形後も表面平滑性及び艶が保持され、意匠感が維持され、かつ、ロールに巻き取った場合であっても、異物を巻き込むことによる表面の凹みや傷が生じにくく、表面と裏面が互いに密着することによる擦り傷やシワが生じにくい加飾シートの製造方法を提供することを課題とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、表面保護層を積層する前に平滑化処理し、かつ、裏面を粗面化処理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。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、  
 (1) 表面が平滑な剥離フィルム上にプライマー層を形成する工程と、該プライマー層上に意匠層を形成する工程と、該プライマー層及び該意匠層を基材上に転写する工程と、該基材上の該剥離フィルムを剥がす工程と、該基材上に形成された該プライマー層上に電離放射線硬化性樹脂組成物を積層する工程と、該電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して表面保護層を形成する工程とを含む加飾シートの製造方法であって、さらに該加飾シートの裏面の算術平均粗さRaを1.0～10.0μmとする粗面化処理工程を含むことを特徴とする、射出成形法による加飾樹脂成形品の製造に使用される加飾シートの製造方法

30

(2) 前記プライマー層及び意匠層を基材上に転写する工程において、鏡面板を用いた熱プレス加工又は鏡面ロールを用いたエンボス加工を用いる上記(1)に記載の加飾シートの製造方法、

40

(3) 前記粗面化処理が、前記基材に梨地板を用いた熱プレス加工又は梨地ロールを用いたエンボス加工を施すことにより行われる上記(1)又は(2)に記載の加飾シートの製造方法、

(4) 前記プライマー層及び意匠層を基材上に転写する工程と同時に加飾シートの裏面の粗面化処理工程を行う上記(1)～(3)のいずれかに記載の加飾シートの製造方法、

(5) 前記粗面化処理が、前記基材の裏面側に微小粒子を含有する樹脂層を設けることにより行われる上記(1)に記載の加飾シートの製造方法、

(6) 基材上に意匠層と、プライマー層と、電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して

50

なる表面保護層とをこの順に有する加飾シートであって、該表面保護層の表面が平滑であり、該加飾シートの裏面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、射出成形法による加飾樹脂成形品の製造に使用される加飾シート、

(7) 前記表面保護層の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 未満である上記(6)に記載の加飾シート、

(8) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の方法により得られる加飾シートを用いることを特徴とする射出成形法による加飾樹脂成形品の製造方法、

(9) 前記加飾シートを真空成形型により予め成形品の表面形状に真空成形して成形シートを得る工程、該成形シートを射出成形型に挿入し、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る工程を有する上記(8)に記載の加飾樹脂成形品の製造方法、

(10) 前記加飾シートを射出成形型と真空成形型の兼用型に配置し、予備成形する工程、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る工程を有する上記(8)に記載の加飾樹脂成形品の製造方法、を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の加飾シートの製造方法によれば、高光沢の加飾シートにおいて、インサート成形、射出成形同時加飾等の3次元成形後も表面平滑性及び艶が保持され、意匠感が維持され、かつ、ロールに巻き取った場合であっても、異物を巻き込むことによる表面の凹みや傷が生じにくく、表面と裏面が互いに密着することによる擦り傷やシワが生じにくい加飾シートが得られた。実際にこの加飾シートを生産したところ、異物を巻き込むことによる傷や凹みが抑止され、かつ、加飾シート表面と裏面とのブロッキングが抑止された。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の加飾シートの製造方法における発明の一態様を示す工程図である。

【図2】本発明の加飾シートの製造方法における発明の一態様を示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の加飾シートの製造方法は、表面が平滑な剥離フィルム上にプライマー層を形成する工程と、該プライマー層上に意匠層を形成する工程と、該プライマー層及び該意匠層を基材上に転写する工程と、該基材上の該剥離フィルムを剥がす工程と、該基材上に形成された該プライマー層上に電離放射線硬化性樹脂組成物を積層する工程と、該電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して表面保護層を形成する工程と、加飾シートの裏面の算術平均粗さ  $R_a$  を $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ とする粗面化処理工程とを含むことを特徴とする。以下、本発明の製造方法について図1及び図2を用いて詳細に説明する。

図1及び図2は本発明の加飾シートの製造方法の概略を示す工程図である。本発明の製造方法は、以下の(1)～(7)の工程を少なくとも含む方法である。

【0013】

(1) 剥離フィルム上にプライマー層を形成する工程

表面が平滑な剥離フィルム11上にプライマー組成物を積層した後必要に応じ乾燥することによりプライマー層12を形成する。

本発明において、剥離フィルムの表面が平滑であるとは、算術平均粗さ( $R_a$ )が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることをいい、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ここで、算術平均粗さ( $R_a$ )とは、JIS B 0601:2001に規定された算術平均粗さ  $R_a$  をいう。

また、本発明の加飾シート表面の平滑性は、算術平均粗さ  $R_a$  として $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0014】

プライマー層12の積層方法としては、塗工法によって形成することができ、また、転

10

20

30

40

50

写法を用いることも可能である。塗工法によってプライマー層 1 2 を形成する場合には、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、スプレーコート等を用いることができる。また、転写法としては、一旦、薄いシート（フィルム基材）にプライマー層の塗膜を形成し、しかる後基材の表面に被覆する方法であり、塗工組成物の塗膜を基材と共に立体物に接着するラミネート法や、一旦離型性支持体シート上に塗膜と必要に応じて接着材層を形成した転写シートを接着後、支持体シートのみ剥離する転写法等がある。

#### 【 0 0 1 5 】

10

##### ( 2 ) プライマー層上に意匠層を形成する工程

次に、プライマー層 1 2 上に意匠用インキを印刷又は塗工した後必要に応じ乾燥することにより意匠層 1 3 を形成する。意匠層 1 3 は、絵柄層及びノ又は全面ベタ着色層からなる。

#### 【 0 0 1 6 】

##### ( 3 ) プライマー層及び意匠層を基材上に転写する工程

次いで、剥離フィルム 1 1 上に形成されたプライマー層 1 2 及び意匠層 1 3 を基材 1 4 に転写する。転写方法としては鏡面板を用いた熱プレス加工や鏡面ロールを用いたエンボス加工を用いることが好ましい。具体的には、公知の熱プレス機、エンボス加工機を用い、プライマー層 1 2 及び意匠層 1 3 を積層した剥離フィルム 1 1 と基材 1 4 を加熱軟化させ、重ねた状態で加圧し貼り合わせる。これにより、図 1 の ( a ) に示すようなシートが得られる。

20

#### 【 0 0 1 7 】

##### ( 4 ) 基材上の剥離フィルムを剥がす工程

転写後の基材 1 4 上の剥離フィルム 1 1 を剥がすことにより、図 1 の ( b ) に示すように基材 1 4 上に意匠層 1 3 とプライマー層 1 2 とがその順に積層されたシートが得られる。このとき、プライマー層 1 2 の表面は、前工程の剥離フィルム面を賦形し平滑面となっている。

#### 【 0 0 1 8 】

##### ( 5 ) プライマー層上に電離放射線硬化性樹脂組成物を積層する工程

30

次いで、電離放射線硬化性樹脂組成物からなる塗工液又は電離放射線硬化性樹脂組成物を含む塗工液をプライマー層 1 2 の平滑面上に塗工することにより積層する。塗工液の粘度は、後述の塗工方式により、プライマー層 1 2 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。

本発明の製造方法においては、調製された塗工液を、プライマー層 1 2 の表面に、硬化後の厚さが 1 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  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、コンマコート等の公知の方式、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。

ここで、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、紫外線又は電子線等を照射することにより、架橋、硬化する樹脂を指す。具体的には、従来電離放射線硬化性樹脂として慣用されている重合性モノマー及び重合性オリゴマーないしはプレポリマーの中から適宜選択して用いることができる。

40

#### 【 0 0 1 9 】

##### ( 6 ) 電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して表面保護層を形成する工程

次に、電離放射線硬化性樹脂組成物からなる未硬化樹脂層に電子線、紫外線等の電離放射線を照射することにより、電離放射線硬化性樹脂組成物を架橋硬化して表面保護層 1 5 を形成する。これにより、図 1 の ( c ) に示すように表面保護層 1 5 が形成された加飾シート 1 0 を得ることができる。

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

50

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、電子線により劣化する基材14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14への余分な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10～100kGy(1～10Mrad)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、高周波型等の各種電子線加速器を用いることができる。

#### 【0020】

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、カーボンアーク燈等が用いられる。

#### 【0021】

#### (7) 加飾シートの裏面の粗面化処理工程

本発明における加飾シート裏面の粗面化処理工程は、上述の算術平均粗さRaを満たす程度に加飾シートの裏面を粗面化し得る工程であれば特に限定されないが、例えば、加飾シート10の裏面側、具体的には基材14の意匠層13やプライマー層12と接しない面を、梨地板を用いた熱プレスや梨地ロールを用いたエンボス加工やサンドブラスト処理により粗面化する方法が挙げられる。熱プレス加工、エンボス加工としては、公知の方法を用いることができ、加飾シート10を、構成する基材の軟化温度以上、融点或いは熔融温度未満の温度に加熱して軟化させ、該加飾シート10の裏面側を加圧、賦形した後、冷却、固化することにより、図1に示すように加飾シート10の裏面は粗面化される。

また、本発明における粗面化処理としては、図2(d)に示すように、加飾シート10の裏面を、微小粒子含有樹脂層16を設けることにより、粗面化する方法も挙げられる。

#### 【0022】

熱プレスやエンボス加工により加飾シート10の裏面の粗面化を行う場合には、具体的には、基材14の表面側に鏡面板を用い、裏面側に梨地板を用いて熱プレス加工を行ったり、基材14の表面側に鏡面ロールを用い、裏面側に梨地ロールを用いてエンボス加工を行うことにより、加飾シート10の裏面の粗面化を行うことができる(図1参照)。より具体的には、プライマー層12及び意匠層13を基材14上に転写する際に、剥離フィルム11側に鏡面板を用い、基材14側に梨地板を用いて熱プレス加工を行ったり、剥離フィルム11側に鏡面ロールを用い、基材14側に梨地ロールを用いてエンボス加工を行うことにより、プライマー層12及び意匠層13を基材14上に転写すると同時に、加飾シート10の裏面を粗面化することもできる。

被処理面のRaの調整は、熱プレス温度やエンボス温度を調整したり、梨地板や梨地ロールの表面粗さを調整することで行うことができる。熱プレス温度やエンボス温度は、基材により適宜選定すればよく、例えば、塩化ビニルは30～70、ポリプロピレン樹脂は160～180、アクリル系樹脂は150～260とすると、梨地板や梨地ロールの凹凸形状を良好に賦形することができる。また、梨地板や梨地ロールの算術平均粗さRaは、1.0～2.0μmであると好ましく、1.0～15.0μmであるとより好ましく、1.0～10.0μmであるとさらに好ましい。

#### 【0023】

サンドブラスト処理は、圧縮空気を利用して、シリカやチタニアなどの無機粒子を、被処理面(加飾シート10の裏面)に吹き付けることで行うことができる。上記工程(3)以降に行うと、加飾シート10の裏面の算術平均粗さRaを高く維持しやすいため好ましい。被処理面のRaの調整は、無機粒子の粒子径や吹き付け量を調整することで行うこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0024】

加飾シート10の裏面に、微小粒子含有樹脂層16を設ける方法としては、バインダー樹脂及び微小粒子を含む樹脂組成物を、上述の塗工法や転写法により積層する方法が挙げられる(図2(d)参照)。

加飾シート10の裏面側に、微小粒子含有樹脂層16を設ける場合には、上記(1)~(6)のいずれかの工程の前で行うことができるが、上記工程(3)以降に行うと、加飾シート10の裏面の算術平均粗さRaを高く維持しやすいため好ましい。被処理面のRaの調整は、微小粒子とバインダー樹脂との配合比や、微小粒子の粒径を調整することで行うことができる。

10

【0025】

本発明の加飾シート10の裏面の粗面化処理は、裏面の算術平均粗さRaを1.0~10.0 $\mu$ mとすることを要し、1.0~9.0 $\mu$ mとすることが好ましく、1.2~8.0 $\mu$ mとすることがより好ましい。ここで、算術平均粗さRaとは、JIS B 0601:2001に規定された算術平均粗さRaをいう。

また、上記粗面化処理は、裏面の十点平均粗さRzを1.0~100.0 $\mu$ mとすることが好ましく、5.0~50 $\mu$ mとすることが好ましい。ここで、十点平均粗さRzとは、JIS B 0601:2001に規定された十点平均粗さRzをいう。

加飾シート10の裏面の算術平均粗さRaが1.0 $\mu$ m未満であると、本発明の効果が発現せず、10.0 $\mu$ mを超えると、加飾シート10の裏面側の粗さが表面にも影響するため、例えば加飾シート10を用いてインサート成形を行った場合に、得られる成形品の表面の平滑性や表面艶が劣ったり、射出樹脂との密着性が劣るなどの問題が発生する。

20

【0026】

本発明の製造方法において用いられる剥離フィルム11は、プライマー層12と接触しても後で剥離(剥がす)することができるフィルムであれば良く、特に制限されるものではない。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなるフィルムや紙類、又はそれらにシリコン等の離型剤がコーティングされ(剥離処理され)たフィルムや紙類等が挙げられる。剥離フィルム11は、剥離処理されている方が剥がし易く好ましい。

【0027】

本発明の製造方法において、剥離フィルム11上に形成されるプライマー層12は、基材14上にある意匠層13と表面保護層15との接着性を高める機能を有する。更に、プライマー層12の表面を平滑化することにより、意匠層13の凹凸を表面保護層15に影響させないで、表面保護層15の表面を平滑にすることを可能にする。

プライマー層12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、ブチラル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン等が用いられる。

30

【0028】

また、プライマー層12の厚さは0.1~10 $\mu$ m程度であることが好ましい。0.1 $\mu$ m以上であると、表面保護層の割れ、破断、白化等を防ぐ効果を十分に発揮させることも可能となる。一方、プライマー層の厚さが10 $\mu$ m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成形性が変動することが無く好ましい。

40

【0029】

次に、図1に示される絵柄層及び/又は全面ベタ着色層からなる意匠層13は、樹脂成形品に装飾性を与えるものである。絵柄層は、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)等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、煉瓦積模様等があり、これらを複合した寄木、パッチワーク等の模様もあ

50

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等によっても形成される。

#### 【0030】

意匠層13に用いるインキとしては、バインダーに顔料、染料等の着色剤、体質顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤等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（アクリルウレタン共重合樹脂等）、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等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。

10

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、コバルトブルー等の無機顔料、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等の有機顔料又は染料、アルミニウム、真鍮等の鱗片状箔片からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の鱗片状箔片からなる真珠光沢（パール）顔料等が用いられる。

#### 【0031】

本発明において、意匠層13と基材14との間に必要に応じ隠蔽層を設けても良い。隠蔽層は、基材14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 $\mu$ m程度の、いわゆるベタ印刷層が好適に用いられる。用いられるバインダー、着色剤等は、意匠層13に用いられるものと同様である。なお意匠層13が全面ベタ着色層を有する場合は、それを隠蔽層として用いても良い。

20

#### 【0032】

本発明の製造方法における基材14としては、真空成形適性や射出成形同時加飾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、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）、塩化ビニル樹脂、ポリエステル系樹脂等が使用される。また、基材14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。

30

基材14の厚さは、用途に応じて選定されるが、通常、0.03~1.0mm程度であり、コスト等を考慮すると0.03~0.5mm程度が一般的である。

#### 【0033】

上述の基材14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、表面に酸化法などの表面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・紫外線処理法等が挙げられる。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等の面から好ましく用いられる。

40

#### 【0034】

本発明の製造方法において、電離放射線硬化性樹脂組成物に用いられる電離放射線硬化性樹脂としての重合性モノマー及び重合性オリゴマー及び/又はプレポリマー（以下、オリゴマー/プレポリマーと略記することがある。）を以下に説明する。

重合性モノマーとしては、代表的には、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ（メタ）アクリレート系モノマーが好適であり、中でも多官能性（メタ）アクリレートが好ましい。なお、ここで「（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。多官能性（メタ）アクリレートとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上有する（メタ）アクリレートであれば良く、特

50

に制限はない。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)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性(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】

本発明においては、前記多官能性(メタ)アクリレートとともに、その粘度を低下させる等の目的で、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)アクリレート等が挙げられる。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。

#### 【0036】

次に、重合性オリゴマー/プレポリマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つオリゴマー/プレポリマー、例えばエポキシ(メタ)アクリレート系、ウレタン(メタ)アクリレート系、ポリエステル(メタ)アクリレート系、ポリエーテル(メタ)アクリレート系、ポリカーボネート(メタ)アクリレート系等が挙げられる。ここで、エポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマー/プレポリマーは、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)アクリレート系オリゴマー/プレポリ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/プレポリマーも用いることができる。ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマー/プレポリマーは、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/プレポリマーを、(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。ポリエステル(メタ)アクリレート系オリゴマー/プレポリマーとしては、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/プレポリマーの水酸基を(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ケンオキシドを付加して得られるオリゴマー/プレポリ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/プレポリマーは、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。ポリカーボネート(メタ)アクリレート系オリゴマー/プレポリマーは、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

10

20

30

40

50

る。

【0037】

さらに、重合性オリゴマー/プレポリマーとしては、他にポリブタジエンオリゴマー/プレポリマーの側鎖に(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/プレポリマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコン(メタ)アクリレート系オリゴマー/プレポリマー、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/プレポリマー、あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等の分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマー/プレポリマー等がある。

10

【0038】

本発明における電離放射線硬化性樹脂組成物としては、少なくとも、ポリカーボネート(メタ)アクリレート又はアクリルシリコン(メタ)アクリレートと、多官能(メタ)アクリレートとを含有するものを用いると、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、表面保護層にクラック等が入ることがなく、かつ三次元成形し易い加飾シートを得ることができる点で好ましい。

【0039】

電離放射線硬化性樹脂組成物として、ポリカーボネート(メタ)アクリレート及び多官能(メタ)アクリレート含有するものを用いる場合、ポリカーボネート(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートとの質量比は好ましくは98:2~70:30であり、さらに好ましくは95:5~80:20である。

20

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(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。

ポリカーボネート(メタ)アクリレートは、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。

30

【0040】

電離放射線硬化性樹脂組成物として、アクリルシリコン(メタ)アクリレート及び多環能(メタ)アクリレート含有するものを用いる場合、アクリルシリコン(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートとの質量比は好ましくは50:50~95:5であり、さらに好ましくは95:5~80:20である。

本発明に用いられるアクリルシリコン(メタ)アクリレートは、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。

40

アクリルシリコン(メタ)アクリレートは、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。アクリルシリコン(メタ)アクリレート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。

50

## 【0041】

本発明に用いられる多官能(メタ)アクリレートは、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、2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2個有することをいう。

また、多官能(メタ)アクリレートは、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。

多官能(メタ)アクリレートは、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。多官能(メタ)アクリレート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。

## 【0042】

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。

## 【0043】

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チック樹脂を変性したアミノプラスチック樹脂(メタ)アクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。

## 【0044】

電離放射線硬化性樹脂として紫外線硬化性樹脂を用いる場合には、光重合開始剤を樹脂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、分子中にラジカル重合性不飽和基を有する重合性モノマーや重合性オリゴマー/プレポリマーに対しては、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-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

10

20

30

40

50

ルフォリノ - 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 - ターシャリープ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等が挙げられる。

また、分子中にカチオン重合性官能基を有する重合性オリゴマー / プレポリマー等に対しては、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等が挙げられる。

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、チオール系増感剤等を用いることができる。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明においては、電離放射線硬化性樹脂として電子線硬化性樹脂を用いることが好ましい。電子線硬化性樹脂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。

#### 【 0 0 4 6 】

上記電離放射線硬化性樹脂組成物中には、本発明の効果を奏する範囲で他の樹脂を含有させることができる。例えば、本発明の製造方法により得られる加飾シート 10 に柔軟性を付与したい場合には、熱可塑性樹脂を添加することができる。一方、溶剤への耐性が必要な場合には、熱可塑性樹脂を含有しないことが好ましい。

熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル系樹脂、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール(ブチラール樹脂)、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等のポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン等のアセタール樹脂、エチレン - 4 フッ化エチレン共重合体等のフッ素樹脂、ポリイミド、ポリ乳酸、ポリビニルアセタール樹脂、液晶性ポリエステル樹脂等が挙げられ、これらは 1 種単独でも又は 2 種以上を組み合わせて用いても良い。2 種以上組み合わせる場合は、これらの樹脂を構成するモノマーの共重合体でも良いし、それぞれの樹脂を混合して用いても良い。

#### 【 0 0 4 7 】

上記熱可塑性樹脂のうち、本発明では(メタ)アクリル系樹脂を主成分とするものが好ましく、なかでもモノマー成分として少なくとも(メタ)アクリル酸エステルを含有する単量体を重合してなるものが好ましい。

より具体的には、(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好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

前記熱可塑性樹脂は、重量平均分子量が 9 万 ~ 1 2 万の範囲である。重量平均分子量がこの範囲であると、架橋硬化して表面保護層を形成した後の成形性及び表面の耐摩耗性、耐擦傷性のいずれも高いレベルで得ることができる。

なお、ここで重量平均分子量とは、ゲルパーミエションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算のものである。ここで用いる溶媒としては通常用いられるものを適宜選択して行うことができ、例えば、テトラヒドロフラン(THF)又は N - メチル - 2 - ピロリジノン(NMP)等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 9 】

また、前記熱可塑性樹脂の多分散度(重量平均分子量  $M_w$  / 数平均分子量  $M_n$ ) が 1 . 1 ~ 3 . 0 の範囲であることが好ましい。多分散度がこの範囲内であると、やはり架橋硬化して表面保護層を形成した後の成形性及び表面の耐摩耗性、耐擦傷性のいずれも高いレ

10

20

30

40

50

ベルで得ることができる。以上の点から、該(メタ)アクリル系樹脂の多分散度は、さらに1.5~2.5の範囲であることが好ましい。

【0050】

また、本発明の製造方法における表面保護層を構成する樹脂組成物には、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、添加剤としては、例えば耐候性改善剤、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、耐摩耗性向上剤等が挙げられる。

【0051】

このようにして、形成された表面保護層15には、各種の添加剤を添加して各種の機能、例えば、高硬度で耐擦傷性を有する、いわゆるハードコート機能、防曇機能、防汚機能、防眩機能、反射防止機能、紫外線遮蔽機能、赤外線遮蔽機能等を付与することもできる。

10

【0052】

本発明においては、表面保護層15の硬化後の厚さが1~30 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。表面保護層15の硬化後の厚さが1 $\mu\text{m}$ 以上であると透明感、光沢感等、優れた意匠性が得られ、更に耐汚染性、耐擦傷性、耐候性等の保護層としての十分な物性が得られる。一方、30 $\mu\text{m}$ 以下であると成形の際に保護層の割れ、白化等がなく、所望の形状に追従することができ、3次元成形後も良好な意匠性を有することができる。この観点から、表面保護層15の硬化後の厚さは2~20 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、3~10 $\mu\text{m}$ の範囲が

20

【0053】

微小粒子含有樹脂層16に用いられるバインダー樹脂としては、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樹脂や、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ニトロセルロース樹脂(硝化綿)などの樹脂類ほか、アルキルチタネート、エチレンイミンなどの化合物も使用することができ、被着体や射出樹脂との密着性などの観点から適宜選択して用いることができる。

【0054】

微小粒子含有樹脂層16に用いられる微小粒子としては、例えば、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、アルミナ、酸性白土、クレー、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、酸化スズ、チタンホワイト、尿素粉末樹脂などの無機微小粒子や、アクリルビーズ、ポリエチレン、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド(ナイロン)などの有機高分子などからなる有機微小粒子が用いられる。これらのうち、取り扱いが容易で、かつ安価なシリカ、アクリルビーズ、ポリエチレンワックス等が好適である。

30

微小粒子の平均粒径は好ましくは0.5~20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5~10 $\mu\text{m}$ であり、添加量は、バインダー樹脂100質量部に対して、0.1~10質量部の範囲が好ましく、0.5~5質量部の範囲がさらに好ましい。なお、粒子の形状は、多面体、球形、鱗片状などである。

【0055】

40

本発明の製造方法により得られる加飾シート10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等の各種射出成形法に用いることができ、特に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、本発明の製造方法により得られる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】

50

射出樹脂は用途に応じた樹脂が使用され、ポリエチレン、ポリプロピレン等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、塩化ビニル樹脂等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等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。

10

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。

なお、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品は、表面平滑性及び艶に優れ、意匠性の高い成形品となる。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】

20

#### 【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、この例によってなら限定されるものではない。

なお、各評価方法・測定方法の詳細を以下に示す。

#### （算術平均粗さ $R_a$ ）

株式会社東京精密製表面粗さ測定器、商品名「ハンディサーフE-35A」を使用し、JIS B 0601:2001に準拠し、長さLの粗さ曲線を中心線から折り返し、それぞれの粗さ曲線と中心線によって得られた全面積を長さLで割った値をマイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）で表わした。

#### （十点平均粗さ $R_{z\text{JIS}}$ ）

30

十点平均粗さ  $R_{z\text{JIS}}$  を、JIS B 0601:2001に準拠して、測定長4mm、カットオフ値0.8mmで測定した。

#### （エンボス堅牢度）

加飾シートを所定温度のオイルバスに1分間浸漬し、浸漬後のエンボスのしぼ戻り及び艶を目視した。10刻みで評価を行い、しぼ戻りがなく、艶の変化もない最も高い温度を示した。

#### （耐ブロッキング性）

加飾シートを2枚用い、一方の表面側と他方の裏面側とを重ね合わせてブロッキング・テスターにより2.94MPaの荷重をかけ、40で72時間放置した後、接している面同士の付着・接合程度を以下の指標により評価した。

40

：重ねた加飾シートを剥がす際、全く抵抗が無い状態である。

×：重ねた加飾シートを剥がす際に抵抗があり、加飾シートの表面側にブロッキングに由来する擦り傷やシワが確認された。

#### （異物による傷、凹み）

加飾シートを、一層の表面側と他層の裏面側とを重ね合わせたロール状に巻き取り、20で168時間放置した。ロールから20枚の加飾シートを切り出し、表面保護層に傷、凹みがあるものの枚数を確認した。尚、これらの傷や凹みは、ロールに巻き込まれた微細な塵埃等の異物に起因するものと考えられる。

：傷、凹みが生じた加飾シート 0枚

：傷、凹みが生じた加飾シート 10枚未満

50

×：傷、凹みが生じた加飾シート 10枚以上

(表面艶)

グロスメーター(ビックガードナー社製マイクロ・トリ・グロス)を用い、入射角60°の条件で、グロス値を測定した。数値が高いほど艶が高いことを示す。

(平滑性)

加飾シートをインサート成形した成形品表面を目視にて評価した。

；表面の平滑性に優れ、成形品表面に鮮鋭な像が映り込んだ。

×；表面の平滑性に乏しく、成形品表面に映り込んだ像が歪んだ。

(ヘイズ)

A S T M D 4 0 3 9 に定義されたヘイズ値にて評価した。グロスメーター(ビックガードナー社製マイクロ・トリ・グロス)を用い、入射角60°、20°の条件で、それぞれのグロス値を測定し、下式にてヘイズ値を求めた。

ヘイズ値 = グロス値(60°) - グロス値(20°)

ヘイズ値が小さいほど光沢感、透明感が高いことを示し、ヘイズ値が大きいほど曇り透明性が低いことを示す。

(射出樹脂との密着性)

インサート成形後にシート表面にカッターナイフを用いて2mm間隔に縦10本、横10本の碁盤目状の切れ込みを入れた後、切れ込みを入れた部分にニチバン製セロテープ(登録商標)を圧着し、急激剥離した。

；剥離はなかった。

；碁盤目の切れ込みに沿って極軽微な剥離が見られた。

×：シートと射出樹脂の間で剥離が見られた。

【0060】

実施例1

剥離フィルムとして表層にシリコン系の離型層を有する2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ:25μm、算術平均粗さ(Ra):0.01μm)を用い、この剥離フィルム上にアクリル/ウレタンブロック共重合樹脂を塗工して、厚さ2μmの透明なプライマー層を形成した。

次いで、このプライマー層上にアクリルウレタン共重合樹脂インキを用い、グラビア印刷により木目柄の意匠層を形成した。その後、剥離フィルム上にプライマー層と意匠層とが形成されたシートの意匠層側を基材(ABS樹脂からなるシート、厚さ;400μm)に接触させた後、プライマー層側(表面側)に算術平均粗さRa0.05μmのステンレス製鏡面板を、基材側(裏面側)に算術平均粗さRa8.0μmの梨地柄の入ったステンレス製金属板を用いた熱プレス機を用いて、150、5kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下、10分間熱プレス加工を行った。熱プレス加工後、剥離フィルムを剥離し、プライマー層、意匠層を基材に転写した。

次に、剥離フィルムを剥離した後のプライマー層表面に、2官能のウレタンアクリレート(重量平均分子量;2,000)からなる電子線硬化性樹脂組成物を硬化後の厚さが6μmとなるようにグラビアリバースにて塗布した。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加飾シートを得た。

得られた加飾シートの算術平均粗さRaは、表面側が0.1μmであり、裏面側が3.0μmであった。また、エンボス堅牢度は130であった。

次に、得られた加飾シートを、シートの温度が170になるまで赤外線ヒーターで加熱し、軟化させた後、真空成形した。型より加飾シートを離型し、裏面を確認したところエンボスは消失し、平滑になっていた。真空成形した加飾シートの不要部分を、ダイカット型を油圧により押し当ててトリミングした。このトリミングした加飾シートを用いて、射出成型型に挿入した後、型締めして、型内にABS樹脂を射出して、成形品表面に加飾シートが積層一体化し、インサート成形による加飾樹脂成形品を得た。

【0061】

10

20

30

40

50

## 実施例 2

熱プレスの温度を 140 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0062】

## 実施例 3

熱プレスの温度を 180 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0063】

## 実施例 4

熱プレスの温度を 230 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0064】

## 実施例 5

実施例 1 の熱プレス加工において、裏面側に、梨地柄の入ったステンレス製金属板に代えて、算術平均粗さ  $Ra 0.05 \mu m$  のステンレス製鏡面板を用い、また、表面の電子線硬化性樹脂組成物を硬化させた後、裏面側にアクリル系樹脂 100 質量部及びシリカ（平均粒径： $1.5 \mu m$ ）3 質量部からなる組成物を塗工量  $1 g / m^2$  でグラビア印刷を施して微小粒子含有樹脂層を設けた以外は実施例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0065】

## 実施例 6

平均粒径  $1.5 \mu m$  のシリカに代えて、平均粒径  $3.0 \mu m$  のシリカを用いた以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0066】

## 実施例 7

平均粒径  $1.5 \mu m$  のシリカに代えて、平均粒径  $5.0 \mu m$  のシリカを用いた以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0067】

## 実施例 8

平均粒径  $1.5 \mu m$  のシリカに代えて、平均粒径  $5.0 \mu m$  のアクリルビーズを用いた以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0068】

## 実施例 9

平均粒径  $1.5 \mu m$  のシリカに代えて、平均粒径  $5.0 \mu m$  のポリエチレンワックスを用いた以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0069】

## 実施例 10

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）と 6 官能のウレタンアクリレート（重量平均分子量；6,000）を 94：6 の比で混合した電子線硬化性樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0070】

## 実施例 11

2 官能のアクリルシリコンアクリレート（重量平均分子量；20,000）と 6 官能のウレタンアクリレート（重量平均分子量；5,000）を 70：30 の比で混合した電子線硬化性樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【0071】

## 比較例 1

実施例 1 の熱プレス加工において、裏面側に、梨地柄の入ったステンレス製金属板に代えて、算術平均粗さ  $Ra 0.05 \mu m$  のステンレス製鏡面板を用いて熱プレス加工を行っ

10

20

30

40

50

た以外は、実施例 1 と同様に加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【 0 0 7 2 】

比較例 2

実施例 1 の熱プレス加工において、裏面側に、算術平均粗さ  $R_a$  が  $19 \mu\text{m}$  の梨地柄の入ったステンレス製金属板を用いて、 $140^\circ\text{C}$  で熱プレス加工を行った以外は、実施例 1 と同様に加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【 0 0 7 3 】

比較例 3

比較例 1 において、表面側にアクリル系樹脂 100 質量部及びシリカ（平均粒径： $3.0 \mu\text{m}$ ）10 質量部からなる組成物を塗工量  $1 \text{g}/\text{m}^2$  でグラビア印刷を施して微小粒子含有樹脂層を設けた以外は比較例 1 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

10

【 0 0 7 4 】

比較例 4

平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$  のシリカに代えて、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  のシリカを用いた以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【 0 0 7 5 】

比較例 5

平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$  のシリカに代えて、平均粒径  $9.0 \mu\text{m}$  のシリカを用いた以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【 0 0 7 6 】

20

比較例 6

比較例 1 において、裏面側に帯電防止剤としてカチオン系界面活性剤（ジメチル硫酸トリメチルアンモニウム塩）のイソプロピルアルコール 10% 溶液を乾燥時塗布厚が  $0.5 \text{g}/\text{m}^2$  となるようにグラビアコーティングにより塗布した以外は実施例 5 と同様にして加飾シート及び加飾樹脂成形品を得た。

【 0 0 7 7 】

次に、実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 6 の加飾シートの表面及び裏面について、算術平均粗さ  $R_a$ 、十点平均粗さ  $R_z$  を測定し、また裏面についてエンボス堅牢度を測定した。結果を第 1 表 ~ 第 3 表に示す。併せて、得られた実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 6 の加飾シートの耐ブロッキング性、異物による傷及び凹みと、加飾樹脂成形品の表面艶、平滑性、ヘイズ及び射出樹脂との密着性とを評価した。結果を第 1 表 ~ 第 3 表に示す。

30

【 0 0 7 8 】

【表 1】

第1表		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
表面	算術平均粗さRa [ $\mu\text{m}$ ]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	十点平均粗さRz [ $\mu\text{m}$ ]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
裏面	微小粒子	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	算術平均粗さRa [ $\mu\text{m}$ ]	3	1.5	5	7	1	4	6	7	6	
	十点平均粗さRz [ $\mu\text{m}$ ]	13	10	27	35	-	-	-	-	-	
	エンボス堅牢度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	130 $^{\circ}\text{C}$	120 $^{\circ}\text{C}$	140 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	-	-	-	-	-	-
	微小粒子 (平均粒径)	無	無	無	無	シリカ (1.5 $\mu\text{m}$ )	シリカ (3.0 $\mu\text{m}$ )	シリカ (5.0 $\mu\text{m}$ )	アクリル ビーズ (5.0 $\mu\text{m}$ )	ポリエチレン ワックス (5.0 $\mu\text{m}$ )	
シート	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	異物による傷、凹み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
加飾樹脂 成形品	表面艶	90	91	88	85	89	87	90	89	89	
	平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ヘイズ	5.9	5.7	6.1	6.9	5.7	5.8	6.0	6.2	7.3	
評価項目	射出樹脂との密着性	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	

【表 2】

第2表

			実施例10	実施例11
シート構成	表面	算術平均粗さRa [ $\mu\text{m}$ ]	0.1	0.1
		十点平均粗さRz [ $\mu\text{m}$ ]	1	1
		微小粒子	無	無
	裏面	算術平均粗さRa [ $\mu\text{m}$ ]	2	1.5
		十点平均粗さRz [ $\mu\text{m}$ ]	12	11
		エンボス堅牢度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	130 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$
		微小粒子 (平均粒径)	無	無
評価項目	加飾シート	耐ブロッキング性	○	○
		異物による傷、凹み	○	○
	加飾樹脂成形品	表面艶	90	91
		平滑性	○	○
		ヘイズ	5.7	4.9
		射出樹脂との密着性	◎	◎

10

20

【 0 0 8 0 】

【表3】

第3表		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
シート構成	表面	算術平均粗さRa [ $\mu\text{m}$ ] 10点平均粗さRz [ $\mu\text{m}$ ] 微小粒子 (平均粒径)	2.3 15 無	4 20 シリカ (3.0 $\mu\text{m}$ )	0.1 1 無	0.1 1 無	0.1 1 無	
	裏面	算術平均粗さRa [ $\mu\text{m}$ ] 10点平均粗さRz [ $\mu\text{m}$ ] エンボス堅牢度 [ $^{\circ}\text{C}$ ] 微小粒子 (平均粒径) 界面活性剤	0.1 1 - 無 無	13 60 140 $^{\circ}\text{C}$ 無 無	0.1 1 - 無 無	0.2 - - シリカ (0.1 $\mu\text{m}$ ) 無	13 - - シリカ (9.0 $\mu\text{m}$ ) 無	0.1 - - 無 有
評価項目	加飾シート	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	
	加飾樹脂 成形品	異物による傷、凹み	○	○	○	○	△	
		表面艶	92	80	65	88	85	89
		平滑性	○	×	×	○	○	○
	ヘイズ	5.9	30	42	6.2	9.5	6.0	
	射出樹脂との密着性	○	○	○	○	×	×	

## 【0081】

第1表～第3表に示すように、実施例1～11の加飾シートは、ロールに巻き取った場合であっても、ブロッキングや異物の巻き込みによる傷や凹みが生じなかった。これに対し、裏面の算術平均粗さRaが1.0 $\mu\text{m}$ 未満であった比較例1及び4では、ブロッキングや異物の巻き込みによる傷や凹みが生じた。一方、裏面の算術平均粗さが10.0超であった比較例2及び5では、加飾シート表面の平滑性が損なわれたり、射出樹脂との密着性が低下する等の問題が生じた。

また、加飾シート表面側に微小粒子含有樹脂層を設けた比較例3では、加飾シート表面の平滑性が損なわれた。

比較例6では、加飾シートの裏面に界面活性剤を塗布することでブロッキングが抑止されたが、加飾シートの両面が共に平滑であるため、異物の巻き込みによる傷や凹みは完全

10

20

30

40

50

には防止できず、また、射出樹脂との密着性が低下してしまった。

【産業上の利用可能性】

【0082】

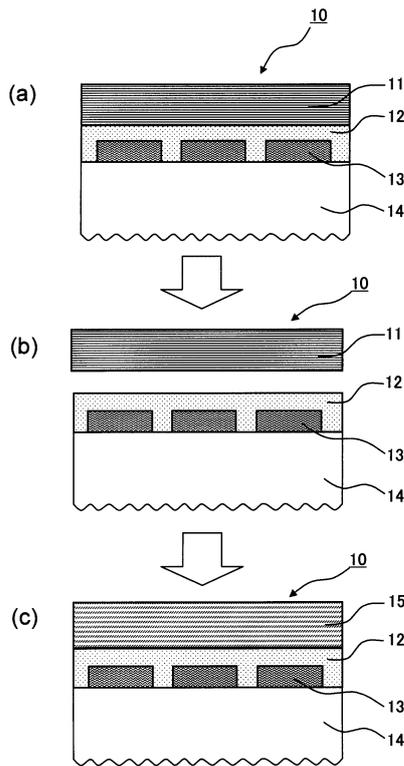
本発明の製造方法により得られる加飾シートは、例えば、自動車等の車両の内装材又は外装材、幅木、回縁等の造作部材、窓枠、扉枠等の建具、壁、床、天井等の建築物の内装材、テレビ受像機、空調機等の家電製品の筐体、容器等の加飾樹脂成形品に好適用いられる。

【符号の説明】

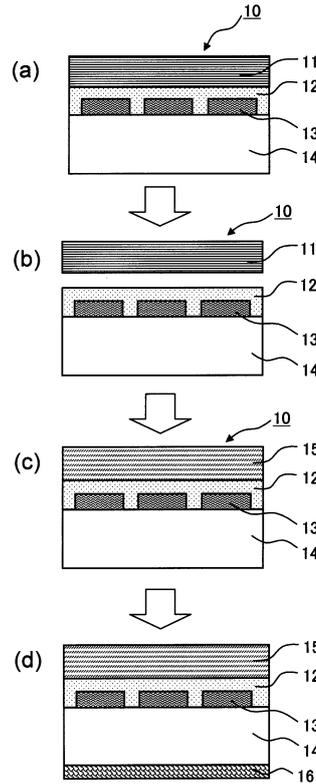
【0083】

- 10 . 加飾シート
- 11 . 剥離フィルム
- 12 . プライマー層
- 13 . 意匠層
- 14 . 基材
- 15 . 表面保護層
- 16 . 微小粒子含有樹脂層

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開2000-071410(JP,A)  
特開2008-062416(JP,A)  
特開2003-181869(JP,A)  
特開平06-126915(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D 1/00-7/26  
B32B 1/00-43/00