

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6658847号
(P6658847)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int.Cl.

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

F 1

B 3 2 B 27/00

E

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2018-216267 (P2018-216267)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成30年11月19日(2018.11.19)		大日本印刷株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-70354 (P2015-70354) の分割		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
原出願日	平成27年3月30日(2015.3.30)	(74) 代理人	100124431
(65) 公開番号	特開2019-22999 (P2019-22999A)		弁理士 田中 順也
(43) 公開日	平成31年2月14日(2019.2.14)	(74) 代理人	100174160
審査請求日	平成30年11月21日(2018.11.21)		弁理士 水谷 馨也
		(72) 発明者	阿波 愛
			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
		(72) 発明者	藤井 俊文
			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
		審査官	安積 高靖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】化粧シート及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、基材層と、絵柄層と、第1の保護層と、前記第1の保護層の上に、前記絵柄層に同調するように部分的に設けられた第2の保護層とをこの順に有し、

前記第1の保護層が、官能基の数が2～3で重量平均分子量が5000以上のポリカーボネート(メタ)アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されており、

前記第2の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている、化粧シート。

【請求項2】

前記第2の保護層を形成する熱硬化性樹脂組成物の硬化物が、2液硬化型ウレタン樹脂を含む、請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】

前記第1の保護層を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物が、多官能(メタ)アクリレートをさらに含む、請求項1又は2に記載の化粧シート。

【請求項4】

前記第1の保護層及び前記第2の保護層の少なくとも一方が、艶消し剤を含む、請求項1～3のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項5】

前記第1の保護層の表面に占める前記第2の保護層が形成されている部分の面積の合計

10

20

割合が、5～95%の範囲にある、請求項1～4のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項6】

基材層の上に、絵柄層を積層する工程1と、

前記絵柄層の上に、官能基の数が2～3で重量平均分子量が5000以上のポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して、未硬化の第1の保護層を積層する工程2と、

前記未硬化の第1の保護層の上に、熱硬化性樹脂組成物を、前記絵柄層に同調するように部分的に積層した後、加熱して熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された第2の保護層を積層する工程3と、

前記工程1～工程3で得られた、前記基材層と、前記絵柄層と、前記未硬化の第1の保護層と、第2の保護層とが積層された化粧シート原反を巻き取る工程4と、

前記化粧シート原反の巻取体から前記化粧シート原反を巻き出し、前記未硬化の第1の保護層に電離放射線を照射して、前記未硬化の第1の保護層を硬化させて第1の保護層を形成する工程5と、

を順に備える、化粧シートの製造方法。

10

【請求項7】

少なくとも、基材層と、絵柄層と、未硬化の第1の保護層と、前記未硬化の第1の保護層の上に、前記絵柄層に同調するように部分的に設けられた第2の保護層とをこの順に有し、

前記未硬化の第1の保護層が、官能基の数が2～3で重量平均分子量が5000以上のポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の未硬化物により形成されおり、

前記第2の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている、化粧シート原反。

20

【請求項8】

基材層の上に、絵柄層を積層する工程1と、

前記絵柄層の上に、官能基の数が2～3で重量平均分子量が5000以上のポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して、未硬化の第1の保護層を積層する工程2と、

前記未硬化の第1の保護層の上に、熱硬化性樹脂組成物を、前記絵柄層に同調するように部分的に積層した後、加熱して熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された第2の保護層を積層する工程3と、

前記工程1～工程3で得られた、前記基材層と、前記絵柄層と、前記未硬化の第1の保護層と、第2の保護層とが積層された化粧シート原反を巻き取る工程4と、

を順に備える、化粧シート原反の製造方法。

30

【請求項9】

請求項1～5のいずれかに記載の化粧シートを成形樹脂層上に積層してなる加飾樹脂成形品。

【請求項10】

請求項1～5のいずれかに記載の化粧シートを被着材に貼着してなる化粧板。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製造装置の大型化を抑制することができ、耐傷付き性にも優れた化粧シート、当該化粧シートを利用した加飾樹脂成形品、及びこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々な物品の表面には、装飾を目的として化粧シートが積層されている。例えば、成形樹脂層に化粧シートが積層された加飾樹脂成形品が、車両内外装部品、家電筐体等として使用されている。また、木質系の被着材に化粧シートを貼着してなる化粧板が、床

50

材、扉、家具などに使用されている。

【0003】

加飾樹脂成形品の製造においては、予め意匠が付与された化粧シートを、射出成形によって樹脂と一体化させる成形法などが用いられている。このような加飾樹脂成形品の製造方法の代表的な例としては、例えばインサート成形法などが知られている。インサート成形法は、化粧シートを真空成形型により予め立体形状に成形しておき、当該化粧シートを射出成形型に挿入し、流動状態の樹脂を射出成形型内に射出することにより、樹脂と化粧シートとを一体化する方法である。

【0004】

化粧シートは、加飾樹脂成形品などの表面材として使用されるため、耐傷付き性などの表面特性を備えていることが要求されている。さらに、近年の消費者の高級志向に伴って、化粧シートには、高い質感を表出する意匠が求められている。

【0005】

例えば、加飾樹脂成形品に高い質感を付与する手法として、基材上に、絵柄層、第1の保護層、及び該第1の保護層上に部分的に第2の保護層を設けた化粧シートを用いる手法が知られている（例えば、特許文献1，2を参照）。これらの文献に開示された手法によれば、化粧シートの第1及び第2の保護層間で艶を変化させると共に、絵柄層と第2の保護層を同調させることにより、加飾樹脂成形品に高い質感を与えることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-113387号公報

【特許文献2】特開2014-193535号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1，2に開示されたような化粧シートにおいて、絵柄層と第2の保護層を同調させるためには、高い精度での位置制御が必要であり、絵柄層から第2の保護層の印刷工程をインラインで行う（すなわち、化粧シート原反を一旦巻き取らずに連続して工程を行う）必要がある。また、保護層を形成する樹脂としては、耐傷付き性、耐摩耗性等を付与する観点から硬化性樹脂、特に電離放射線硬化型樹脂を用いることが好ましい。この場合、電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布する工程と、電離放射線硬化性樹脂組成物に電離放射線を照射して硬化する工程は、インラインで行われることが一般的である。したがって、これらの工程を行う装置は、大型になりやすい。

【0008】

さらに、近年の消費者の高級品志向により、該化粧シートは、更なる高意匠化が求められている。化粧シートを高意匠化するために、絵柄層の色数を増やす方法が考えられる。しかしながら、絵柄層の色数を増やす場合、増やす色の数だけ絵柄印刷ユニットも増やす必要がある。このため、上述したような保護層を塗布または硬化する工程も含めると、装置がより一層大きくなるという問題が生じる。また、装置が大きくなることを避けて、保護層を形成する電離放射線硬化型樹脂に電離放射線を照射する工程をオフラインで行う（すなわち、化粧シート原反を一旦巻き取った後、巻き出して次工程を行う）と、化粧シートの最表面に位置する第2の保護層を形成する電離放射線硬化性樹脂が未硬化のまま巻き取られることになる。そうすると、化粧シート原反において、保護層の傷付きや、基材層と保護層との間でブロッキングが生じるといった問題が生じた。

このような状況下、本発明は、化粧シートの製造装置の大型化を抑制することができ、耐傷付き性にも優れた化粧シートを提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記のような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、少なくとも

10

20

30

40

50

、基材層と、絵柄層と、第 1 の保護層と、前記第 1 の保護層の上に、前記絵柄層に同調するように部分的に設けられた第 2 の保護層とをこの順に有し、第 1 の保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されおり、第 2 の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている化粧シートは、電離放射線硬化性樹脂の硬化をオフラインで行って製造することができ、化粧シートの製造装置の大型化を抑制することができることを見出した。さらに、当該化粧シートは、耐傷付き性にも優れることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成された発明である。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項 1 . 少なくとも、基材層と、絵柄層と、第 1 の保護層と、前記第 1 の保護層の上に、前記絵柄層に同調するように部分的に設けられた第 2 の保護層とをこの順に有し、

10

前記第 1 の保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されおり、

前記第 2 の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている、化粧シート

。

項 2 . 前記第 2 の保護層を形成する熱硬化性樹脂組成物の硬化物が、2 液硬化型ウレタン樹脂を含む、項 1 に記載の化粧シート。

項 3 . 前記第 1 の保護層を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む、項 1 または 2 に記載の化粧シート。

項 4 . 前記第 1 の保護層を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物が、多官能（メタ）アクリレートをさらに含む、項 3 に記載の化粧シート。

20

項 5 . 前記第 1 の保護層及び前記第 2 の保護層の少なくとも一方が、艶消し剤を含む、項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化粧シート。

項 6 . 前記第 1 の保護層の表面に占める前記第 2 の保護層が形成されている部分の面積の合計割合が、5 ～ 9 5 % の範囲にある、項 1 ～ 5 のいずれかに記載の化粧シート。

項 7 . 基材層の上に、絵柄層を積層する工程 1 と、

前記絵柄層の上に、電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して、未硬化の第 1 の保護層を積層する工程 2 と、

前記未硬化の第 1 の保護層の上に、熱硬化性樹脂組成物を、前記絵柄層に同調するように部分的に積層した後、加熱して熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された第 2 の保護層を積層する工程 3 と、

30

前記工程 1 ～ 工程 3 で得られた、前記基材層と、前記絵柄層と、前記未硬化の第 1 の保護層と、第 2 の保護層とが積層された化粧シート原反を巻き取る工程 4 と、

前記化粧シート原反の巻取体から前記化粧シート原反を巻き出し、前記未硬化の第 1 の保護層に電離放射線を照射して、前記未硬化の第 1 の保護層を硬化させて第 1 の保護層を形成する工程 5 と、

を順に備える、化粧シートの製造方法。

項 8 . 少なくとも、基材層と、絵柄層と、未硬化の第 1 の保護層と、前記未硬化の第 1 の保護層の上に、前記絵柄層に同調するように部分的に設けられた第 2 の保護層とをこの順に有し、

前記未硬化の第 1 の保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の未硬化物により形成され

40

おり、
前記第 2 の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている、化粧シート原反。

項 9 . 基材層の上に、絵柄層を積層する工程 1 と、

前記絵柄層の上に、電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して、未硬化の第 1 の保護層を積層する工程 2 と、

前記未硬化の第 1 の保護層の上に、熱硬化性樹脂組成物を、前記絵柄層に同調するように部分的に積層した後、加熱して熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された第 2 の保護層を積層する工程 3 と、

前記工程 1 ～ 工程 3 で得られた、前記基材層と、前記絵柄層と、前記未硬化の第 1 の保

50

護層と、第２の保護層とが積層された化粧シート原反を巻き取る工程４と、を順に備える、化粧シート原反の製造方法。

項１０． 項１～６のいずれかに記載の化粧シートを成形樹脂層上に積層してなる加飾樹脂成形品。

項１１． 項１～６のいずれかに記載の化粧シートを被着材に貼着してなる化粧板。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の化粧シートによれば、化粧シートの製造装置の大型化を抑制することができ、耐傷付き性にも優れた化粧シート、当該化粧シートを利用した加飾樹脂成形品、及びこれらの製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の化粧シートの一例の略図的断面図である。

【図２】本発明の化粧シートの一例の略図的断面図である。

【図３】本発明の化粧シートを利用して製造される加飾樹脂成形品の一例の略図的断面図である。

【図４】本発明の化粧シートを利用して製造される加飾樹脂成形品の一例の略図的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

20

１．化粧シート

本発明の化粧シートは、少なくとも、基材層と、絵柄層と、第１の保護層と、前記第１の保護層の上に、前記絵柄層に同調するように部分的に設けられた第２の保護層とをこの順に有し、第１の保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されており、第２の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていることを特徴とする。本発明の化粧シートにおいては、このような構成を備えていることにより、電離放射線硬化性樹脂の硬化をオフラインで行って製造することができ、化粧シートの製造装置の大型化を抑制することができる。さらに、本発明の化粧シートにおいては、耐傷付き性にも優れている。

【００１４】

30

具体的には、後述の通り、本発明の化粧シートの製造工程においては、第１の保護層を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物を絵柄層の上に塗布した後、未硬化の第１の保護層の上から熱硬化性樹脂組成物を塗布し、熱硬化させて化粧シート原反とする。この化粧シート原反においては、未硬化の第１の保護層の上に、熱硬化した第２の保護層が部分的に形成されているため、化粧シート原反を一旦巻き取った場合にも、第２の保護層及び未硬化の第１の保護層の傷付きや、化粧シート原反のブロッキングが効果的に抑制される。従って、本発明の化粧シートは、電離放射線硬化性樹脂を塗布した後、電離放射線硬化性樹脂の硬化をオフラインで行って製造することができ、化粧シートの製造装置の大型化を効果的に抑制することができる。

【００１５】

40

さらに、本発明の化粧シートにおいては、第１の保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていることにより、耐傷付き性にも優れている。以下、本発明の化粧シートについて詳述する。

【００１６】

なお、本明細書において、特に言及しない限り、「（メタ）アクリル酸」とは「アクリル酸又はメタクリル酸」を意味し、他の類似する表記も同様の意である。

【００１７】

化粧シートの積層構造

本発明の化粧シートは、少なくとも、基材層１と、絵柄層２と、第１の保護層３と、第２の保護層４とがこの順に積層された積層構造を有する。例えば図１に示されるように、

50

絵柄層 2 は、基材層 1 の上に設けられている。また、第 1 の保護層 3 は、絵柄層 2 の上に設けられている。さらに、第 2 の保護層 4 は、第 1 の保護層 3 の表面の一部 4 a の上に設けられている。第 1 の保護層 3 の表面上においては、第 2 の保護層 4 が設けられた部分 4 a と、当該第 2 の保護層 4 が設けられていない部分 4 b とによって、凹凸形状が形成されている。

【0018】

本発明の化粧シートにおいて、第 1 の保護層 3 と絵柄層 2 との間など、第 1 の保護層 3 とこれに隣接する層との密着性を高めることなどを目的として、必要に応じて、プライマー層 5 を設けてもよい。また、化粧シートの成形性を高めることなどを目的として、絵柄層 2 と第 1 の保護層 3 との間、プライマー層 5 を設ける場合であれば絵柄層 2 とプライマー層 5 との間などに、必要に応じて、透明フィルム層 6 など設けてもよい。また、基材層 1 の色の变化やバラツキを抑制する目的で、基材層 1 と絵柄層 2 との間などに、必要に応じて、隠蔽層（図示しない）を設けてもよい。さらに、基材層 1 側の表面に接着層（図示しない）などを設けてもよい。

【0019】

本発明の化粧シートの積層構造として、基材層 / 絵柄層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された積層構造；基材層 / 絵柄層 / プライマー層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された積層構造；基材層 / 隠蔽層 / 絵柄層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された積層構造；基材層 / 隠蔽層 / 絵柄層 / 透明フィルム層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された積層構造；接着層 / 基材層 / 隠蔽層 / 絵柄層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された積層構造；接着層 / 基材層 / 隠蔽層 / 絵柄層 / 透明フィルム層 / プライマー層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された積層構造などが挙げられる。図 1 に、本発明の化粧シートの積層構造の一態様として、基材層 / 絵柄層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された化粧シートの一例の略図的断面図を示す。図 2 に、本発明の化粧シートの積層構造の一態様として、基材層 / 絵柄層 / 透明フィルム層 / プライマー層 / 第 1 の保護層 / 第 2 の保護層がこの順に積層された化粧シートの一例の略図的断面図を示す。

【0020】

化粧シートを形成する各層の組成

〔基材層 1〕

基材層 1 は、本発明の化粧シートにおいて支持体としての役割を果たす層である。基材層 1 としては特に限定されず、化粧シートの用途に応じて繊維質シート、樹脂シート、金属シート、木質系基材シート等を使用できるが、加飾樹脂成形品の製造に用いられる場合など、三次元成形性が要求される場合は、樹脂シート（樹脂フィルム）により形成されていることが好ましい。基材層 1 に使用される樹脂成分については、特に制限されず、三次元成形性や成形樹脂層との相性等に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは、熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、具体的には、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂（以下「ABS 樹脂」と表記することもある）；アクリロニトリル - スチレン - アクリル酸エステル樹脂；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；塩化ビニル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）等が挙げられる。これらの中でも、ABS 樹脂が三次元成形性の観点から好ましい。基材層 1 を形成する樹脂成分としては、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。また、基材層 1 は、これらの単層シートで形成されていてもよく、また同種又は異種のシートによる複層シートで形成されていてもよい。

【0021】

基材層 1 は、隣接する層との密着性を向上させるために、必要に応じて、片面又は両面に酸化法や凹凸化法等の物理的又は化学的表面処理が施されていてもよい。基材層 1 の表面処理として行われる酸化法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、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。また、基材層 1 の表面処理として行われる凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法等が挙

げられる。これらの表面処理は、基材層 1 を構成する樹脂成分の種類に応じて適宜選択されるが、効果及び操作性等の観点から、好ましくはコロナ放電処理法が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

また、基材層 1 には、着色剤などを配合した着色、色彩を整えるための塗装、デザイン性を付与するための模様の形成などがなされていてもよい。

【 0 0 2 3 】

基材層 1 の厚みは、特に制限されず、化粧シートの用途等に応じて適宜設定されるが、通常 5 0 ~ 8 0 0 μ m 程度、好ましくは 1 0 0 ~ 6 0 0 μ m 程度、さらに好ましくは 2 0 0 ~ 5 0 0 μ m 程度が挙げられる。基材層 1 の厚みが上記範囲内であると、化粧シートに対してより一層優れた三次元成形性、意匠性などを備えさせることができる。

10

【 0 0 2 4 】

[絵柄層 2]

絵柄層 2 は、基材層 1 の上に設けられ、化粧シートに装飾性を与える層であり、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。絵柄層 2 によって形成される模様は、特に制限されず、例えば、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、煉瓦積模様など挙げられ、これらを複合した寄木、パッチワーク等の模様も挙げられる。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。

20

【 0 0 2 5 】

絵柄層 2 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、特に制限されず、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が挙げられる。これらの樹脂は、1 種類単独で使用してもよいし、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 2 6 】

着色剤としては、特に制限されず、例えば、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）顔料などが挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

絵柄層 2 の厚みは、特に制限されないが、例えば 1 ~ 3 0 μ m 程度、好ましくは 1 ~ 2 0 μ m 程度が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

[第 1 の保護層 3]

第 1 の保護層 3 は、化粧シートの耐傷付き性、耐候性などを高め、さらに後述の第 2 の保護層 4 と共に化粧シートに高い質感を付与するために設けられる層である。第 1 の保護層 3 は、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている。第 1 の保護層 3 の形成に使用される電離放射線硬化性樹脂とは、電離放射線を照射することにより、架橋、硬化する樹脂であり、具体的には、分子中に重合性不飽和結合又はエポキシ基を有する、プレポリマー、オリゴマー、及びモノマーなどのうち少なくとも 1 種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、分子を重合あるいは架橋しうるエネルギー量子を有するものを意味し、通常紫外線（UV）又は電子線（EB）が用いられるが、その他、X 線、 γ 線等の電磁波、 α 線、イオン線等の荷電粒子線も含むものである。電離放射線硬化性樹脂の中でも、電子線硬化性樹脂は、無溶剤化が可能

40

50

であり、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ため、第1の保護層3の形成において好適に使用される。

【0029】

<電離放射線硬化性樹脂>

電離放射線硬化性樹脂として使用される上記モノマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ(メタ)アクリレートモノマーが好適であり、中でも多官能(メタ)アクリレートモノマーが好ましい。多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、分子内に重合性不飽和結合を2個以上(2官能以上)、好ましくは3個以上(3官能以上)有する(メタ)アクリレートモノマーであればよい。多官能(メタ)アクリレートとして、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。これらのモノマーは、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。

【0030】

また、電離放射線硬化性樹脂として使用される上記オリゴマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ(メタ)アクリレートオリゴマーが好適であり、中でも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(メタ)アクリレートオリゴマーが好ましい。多官能(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ポリカーボネート(メタ)アクリレート、アクリルシリコン(メタ)アクリレート、ウレタン(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、シリコン(メタ)アクリレート、分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマー(例えば、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)等が挙げられる。ここで、ポリカーボネート(メタ)アクリレートは、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、かつ末端または側鎖に(メタ)アクリレート基を有するものであれば特に制限されず、例えば、ポリカーボネートポリオールを(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)アクリレートは、例えば、ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ)アクリレートなどであってもよい。ポリカーボネート骨格を有するウレタン(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と、多価イソシアネート化合物と、ヒドロキシ(メタ)アクリレートとを反応させることにより得られる。アクリルシリコン(メタ)アクリレートは、シリコ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得ることができる。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やポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物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

10

20

30

40

50

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)アクリレート部分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)アクリル酸を付加することにより得ることができる。シリコン(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ンの末端又は側鎖に(メタ)アクリル酸を付加することにより得ることができる。これらの中でも、多官能(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリカーボネート(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどが特に好ましい。これらのオリゴマーは、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。

【0031】

加飾樹脂成形品の製造に用いられる場合など、化粧シートに三次元成形性が要求される場合は、上記した電離放射線硬化性樹脂の中でも、優れた三次元成形性を得る観点からは、多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートをを用いることが好ましい。本発明の化粧シートにおいて、第1の保護層がポリカーボネート(メタ)アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されることで、第2の保護層が熱硬化性樹脂組成物の硬化物であっても優れた三次元成形性を得ることができる。また、三次元成形性と耐傷付き性を両立する観点からは、多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートを組み合わせ使用することがより好ましい。また、電離放射線硬化性樹脂として多官能(メタ)アクリレートモノマーを用いる場合、優れた三次元成形性を得る観点からは、アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂と組み合わせ使用することが好ましく、三次元成形性と耐傷付き性を両立する観点からは、電離放射線硬化性樹脂組成物の多官能(メタ)アクリレートモノマーと熱可塑性樹脂との質量比を25:75~75:25とすることがより好ましい。以下、多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレート及び多官能(メタ)アクリレートについて、詳述する。

【0032】

<多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレート>

多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートは、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、かつ末端あるいは側鎖に(メタ)アクリレートを2個以上有するものであれば、特に制限されない。また、当該(メタ)アクリレートは、架橋、硬化を良好にするという観点から、1分子当たりの官能基の数として、好ましくは2~6個が挙げられる。多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートは、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0033】

多官能ポリカーボネート(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、或いは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等が挙げられる。

【0034】

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、末端又は側鎖に2個以上、好ましくは2~50個、更に好ましくは3~50個の水酸基を有する重合

体である。当該ポリカーボネートポリオールのための代表的な製造方法は、ジオール化合物（A）、3価以上の多価アルコール（B）、及びカルボニル成分となる化合物（C）とから重縮合反応による方法が挙げられる。

【0035】

ポリカーボネートポリオールの原料として用いられるジオール化合物（A）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よい。 R^1 は、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。

【0036】

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等が挙げられる。これらのジオールは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0037】

また、ポリカーボネートポリオールの原料として用いられる 3 価以上の多価アルコール（B）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、ソルビトール等のアルコール類が挙げられる。また、当該 3 価以上の多価アルコールは、前記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よい。これらの多価アルコールは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0038】

ポリカーボネートポリオールの原料として用いられるカルボニル成分となる化合物（C）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。当該化合物として、具体的には、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等の炭酸ジエステル類；ホスゲン；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等のハロゲン化ギ酸エステル類等が挙げられる。これらの化合物は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0039】

ポリカーボネートポリオールは、前記ジオール化合物（A）、3 価以上の多価アルコール（B）、及びカルボニル成分となる化合物（C）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。ジオール化合物（A）と多価アルコール（B）との仕込みモル比は、例えば、50 : 50 ~ 99 : 1 の範囲に設定すればよい。また、ジオール化合物（A）と多価アルコール（B）とに対する、カルボニル成分となる化合物（C）の仕込みモル比は、例えば、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 当量の範囲に設定すればよい。

【0040】

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）としては、例えば、1 分子中に平均して 3 以上、好ましくは 3 ~ 50、更に好ましくは 3 ~ 20 が挙げられる。このような等量数を充足すると、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、また多官能ポリカーボネート（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

10

20

30

40

50

ネート基であってもよい。

【0041】

以上説明したポリカーボネートポリオール製造方法は、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。

【0042】

多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートの分子量については、特に制限されないが、例えば、重量平均分子量が5千以上、好ましくは1万以上が挙げられる。多官能ポリカーボネート(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という観点から、例えば、10万以下、好ましくは5万以下が挙げられる。多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートの重量平均分子量として、質感のある豊かな低艶感の表出効果と成形性をより一層向上させるという観点から、好ましくは1万~5万、更に好ましくは1万~2万が挙げられる。

【0043】

なお、本明細書における多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した値である。

【0044】

第1の保護層3の形成に使用される電離放射線硬化性樹脂組成物における多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートの含有量としては、本発明の効果を奏することを限度として、特に制限されないが、射出成形時などにおける熱と圧力によっても、第1の保護層3と後述の第2の保護層3によって形成された凹凸形状を保持し、化粧シートに表出されていた高い質感の劣化をより効果的に抑制する観点からは、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上が挙げられる。

【0045】

<多官能(メタ)アクリレート>

多官能(メタ)アクリレートとしては、特に制限されないが、多官能ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。多官能ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリマー主鎖にウレタン結合を有し、かつ末端あるいは側鎖に(メタ)アクリレートを2個以上有するものであれば、特に制限されない。このような多官能ウレタン(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。また、多官能ウレタン(メタ)アクリレートは、架橋、硬化を良好にするという観点から、1分子当たりの官能基の数として、好ましくは2~12個が挙げられる。また、多官能(メタ)アクリレートは、シリコーン変性されたものであってもよい。多官能(メタ)アクリレートは、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0046】

多官能(メタ)アクリレートの分子量については、特に制限されないが、例えば、重量平均分子量が2千以上、好ましくは5千以上が挙げられる。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という観点から、例えば、3万以下、好ましくは1万以下が挙げられる。

【0047】

なお、本明細書における多官能(メタ)アクリレートの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した値である。

【0048】

第1の保護層3の形成に使用される電離放射線硬化性樹脂組成物における、多官能(メタ)アクリレートの含有量としては、本発明の効果を奏することを限度として、特に制限

10

20

30

40

50

されないが、射出成形時などにおける熱と圧力によっても、第1の保護層3と後述の第2の保護層3によって形成された凹凸形状を保持し、化粧シートに表出されていた高い質感の劣化をより効果的に抑制する観点からは、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下が挙げられる。

【0049】

第1の保護層3の形成に使用される電離放射線硬化性樹脂組成物において、多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートとを併用する場合、これらの質量比(多官能ポリカーボネート(メタ)アクリレート:多官能(メタ)アクリレートとしては、好ましくは50:50~99:1程度、より好ましくは80:20~99:1程度、さらに好ましくは85:15~99:1程度が挙げられる。

10

【0050】

第1の保護層3は、艶消し剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は、保護層3の艶を低下させたり、耐傷付き性をより向上させるために使用される。

【0051】

艶消し剤としては、例えば、無機粒子及び樹脂粒子が挙げられる。なお、第1の保護層3において、無機粒子及び樹脂粒子は、主に、第1の保護層3の艶を低下させる機能を有し、艶を低下させる機能は、一般には無機粒子の方が樹脂粒子よりも大きい傾向がある。第1の保護層3に無機粒子または樹脂粒子が含まれる場合、これらの粒子は、第1の保護層3中に分散されている。

【0052】

20

無機粒子としては、無機化合物により形成された粒子であれば、特に制限されず、例えば、シリカ粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、アルミナ粒子、ガラスバルーン粒子が挙げられ、これらの中でも好ましくはシリカ粒子が挙げられる。無機粒子は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。無機粒子の粒子径としては、例えば0.5~20 μm 程度、好ましくは1~10 μm 程度が挙げられる。なお、本発明において、無機粒子の粒子径は、島津レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2100を使用し、圧縮空気を利用してノズルから測定対象となる粉体を噴射し、空気中に分散させて測定する、噴射型乾式測定方式により測定される値である。

【0053】

第1の保護層3が無機粒子を含む場合、無機粒子の含有量としては、特に制限されないが、上述の電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、好ましくは1~60質量部程度、より好ましくは10~40質量部程度が挙げられる。無機粒子は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0054】

また、樹脂粒子としては、樹脂により形成された粒子であれば、特に制限されず、例えば、ウレタンビーズ、ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコーンビーズ、スチレンビーズ、メラミンビーズ、ウレタンアクリルビーズ、ポリエステルビーズ、ポリエチレンビーズなどが挙げられる。これらの樹脂粒子の中でも、化粧シートの耐傷付き性をより向上させる観点からは、好ましくはウレタンビーズが挙げられる。樹脂粒子は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。樹脂粒子の粒子径としては、例えば0.5~30 μm 程度、好ましくは1~20 μm 程度が挙げられる。なお、樹脂粒子の粒子径は、上記の無機粒子と同様の方法により測定される値である。

40

【0055】

第1の保護層3が樹脂粒子を含む場合、樹脂粒子の含有量としては、特に制限されないが、上述の電離放射線硬化性樹脂組成物に含まれる電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、好ましくは1~200質量部程度、より好ましくは10~150質量部程度が挙げられる。

【0056】

なお、第1の保護層3において、無機粒子及び樹脂粒子の少なくとも一方が含まれる場合、第1の保護層3の表面からこれらの粒子の一部が突出していてもよいし、第1の保護

50

層 3 の内部に粒子が埋没していてもよい。

【 0 0 5 7 】

第 1 の保護層 3 中には、上記の多官能ポリカーボネート（メタ）アクリレート、多官能（メタ）アクリレート、無機粒子、及び樹脂粒子の他、第 1 の保護層 3 に備えさせる所望の物性に応じて、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、例えば紫外線吸収剤や光安定剤等の耐候性改善剤、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。また、紫外線吸収剤や光安定剤として、分子内に（メタ）アクリロイル基等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。

10

【 0 0 5 8 】

第 1 の保護層 3 の硬化後の厚みについては、特に制限されないが、例えば、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。このような範囲の厚みを満たすと、耐傷付き性等の第 1 の保護層としての十分な物性が得られる。また、第 1 の保護層 3 を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物に対して電離放射線を均一に照射することが可能であるため、均一に硬化することが可能となり、経済的にも有利になる。なお、第 1 の保護層 3 が上述の無機粒子及び樹脂粒子の少なくとも一方を含む場合、第 1 の保護層 3 の厚みとは、無機粒子または樹脂粒子が第 1 の保護層 3 の表面に位置していない部分の厚みをいう。

20

【 0 0 5 9 】

第 1 の保護層 3 の形成は、例えば、上記の多官能ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む上記の電離放射線硬化性樹脂組成物を調製し、これを塗布し、架橋硬化することにより行われる。なお、電離放射線硬化性樹脂組成物の粘度は、後述の塗布方式により、第 1 の保護層 3 に隣接する層上に未硬化樹脂層を形成し得る粘度であればよい。本発明においては、調製された塗布液を、前記厚みとなるように、第 1 の保護層 3 に隣接する層上に、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布し、未硬化樹脂層を形成させる。このようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線等の電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させて第 1 の保護層 3 を形成する。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 $70 \sim 300 \text{ kV}$ 程度が挙げられる。

30

【 0 0 6 0 】

なお、電子線の照射において、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、第 1 の保護層 3 の下に電子線照射によって劣化しやすい樹脂を使用する場合には、電子線の透過深さと第 1 の保護層 3 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。これにより、第 1 の保護層 3 の下に位置する層への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による各層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、第 1 の保護層 3 の架橋密度が飽和する量が好ましく、通常 $5 \sim 300 \text{ kGy}$ ($0.5 \sim 30 \text{ Mrad}$)、好ましくは $10 \sim 50 \text{ kGy}$ ($1 \sim 5 \text{ Mrad}$) 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、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。電離放射線として紫外線を用いる場合には、波長 $190 \sim 380 \text{ nm}$ の紫外線を含む光線を放射すればよい。紫外線源としては、特に制限されないが、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挙げられる。

40

【 0 0 6 1 】

[第 2 の保護層 4]

第 2 の保護層 4 は、本発明の化粧シートにおいて、第 1 の保護層 3 の一部の上に設けられており、これにより形成された凹凸形状によって、化粧シートに高い質感を付与してい

50

る。また、第2の保護層4と第1の保護層3との間に艶差を設けることによって、化粧シートに高い質感を付与することができる。例えば、第2の保護層4を高艶状態（グロス）とし、第1の保護層3を低艶状態（マット）とし、両層間、ひいては第2の保護層4の形成部と非形成部との間に艶差を発現させることにより、化粧シートに高い質感を付与することができる。

【0062】

また、本発明においては、第2の保護層4は、絵柄層2に同調するように部分的に設けられている。より具体的には、第1の保護層3の表面上の第2の保護層4が設けられた部分4aと設けられていない部分4bとによって形成された凹部形状と、後述の絵柄層2によって形成される模様とを同調させることにより、化粧シートに高い質感や、本物らしい意匠感を付与することができる。例えば後述の絵柄層2に形成された模様が木目柄である場合、その絵柄によって表現された導管部と、上記の凹凸形状の凹部とを同調させることにより、木目柄にリアル感を持たせることができる。さらに、本発明において、第1の保護層3が上記の電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていることにより、第1の保護層3と第2の保護層4によって化粧シートに表出されていた高い質感や本物らしい意匠感が加飾樹脂成形品の成形時に劣化することが効果的に抑制されている。

【0063】

第2の保護層4は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている。第2の保護層4の形成に用いられる熱硬化性樹脂としては、特に制限されず、例えば、アクリルポリオール樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、水酸基官能性アクリル樹脂、カルボキシル官能性アクリル樹脂、アミド官能性共重合体、ウレタン樹脂などが挙げられ、これらのなかでも、水酸基官能性アクリル樹脂及びウレタン樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0064】

水酸基官能性アクリル樹脂としては、好ましくはアクリルポリオール樹脂などが挙げられる。また、アクリルポリオール樹脂としては、特に制限されないが、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、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、オクチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の分子中に水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとを共重合させて得られるものが挙げられる。また、ウレタン樹脂としては、好ましくは2液硬化型ウレタン樹脂が挙げられる。

【0065】

上記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化合物であればよく、具体的には、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等が挙げられる。上記イソシアネートとしては、具体的には、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等の芳香族イソシアネート；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等の脂肪族（又は脂環族）イソシアネートが挙げられる。

【0066】

上記ウレタン樹脂の中でも、架橋後の密着性の向上等の観点から、好ましくは、ポリオールとしてアクリルポリオール、又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、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；さらに好ましくは、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を組み合わせが挙げられる。

【0067】

上記アクリル樹脂としては、特に制限されないが、例えば、(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る。(メタ)アクリル樹脂として、より具体的には、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等の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。これらのアクリル樹脂は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ

10

【0068】

(メタ)アクリル-ウレタン共重合体樹脂としては、特に制限されないが、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挙げられる。また、硬化剤としては、前述する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におけるアクリルとウレタン比の比率については、特に制限されないが、例えば、アクリル/ウレタン比(質量比)として、9/1~1/9、好ましくは8/2~2/8が挙げられる。

【0069】

当該熱硬化性樹脂の重量平均分子量としては、特に制限されないが、例えば、アクリルポリオール樹脂であれば、好ましくは30000~200000程度、より好ましくは70000~150000程度が挙げられる。なお、本明細書におけるアクリルポリオール樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した値である。

20

【0070】

これらの熱硬化性樹脂の硬化の態様としては、特に制限されず、例えば以下のような態様が例示できる。例えば、エポキシ樹脂であれば、アミン、酸触媒、カルボン酸、酸無水物、水酸基、ジシアンジアミド又はケチミンとの反応などが挙げられる。フェノール樹脂であれば、塩基触媒と過剰なアルデヒドとの反応などが挙げられる。ユリア樹脂であれば、アルカリ性または酸性下での重縮合反応などが挙げられる。不飽和ポリエステル樹脂であれば、無水マレイン酸とジオールとの共縮合反応などが挙げられる。メラミン樹脂であれば、メチロールメラミンの加熱重縮合反応などが挙げられる。アルキド樹脂であれば、側鎖などに導入された不飽和基同士の空気酸化による反応などが挙げられる。ポリイミド樹脂であれば、酸または弱アルカリ触媒の存在下での反応、又はイソシアネート化合物との反応(2液型の場合)などが挙げられる。シリコーン樹脂であれば、シラノール基の酸触媒の存在下での縮合反応などが挙げられる。水酸基官能性アクリル樹脂であれば、水酸基と自身が持つアミノ樹脂との反応(1液型の場合)などが挙げられる。カルボキシル官能性アクリル樹脂であれば、アクリル酸またはメタクリル酸などのカルボン酸とエポキシ化合物による反応などが挙げられる。アミド官能性共重合体であれば、水酸基との反応または自己縮合反応などが挙げられる。ウレタン樹脂であれば、水酸基を含有するポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂等の樹脂とイソシアネート化合物又はその変性物との反応などが挙げられる。

30

40

【0071】

第2の保護層4は、添加剤として艶消し剤やワックスを含んでいてもよい。これらの添加剤は、第2の保護層4の艶を低下させたり、耐傷付き性をより向上させるために使用される。艶消し剤としては、特に制限されず、例えば、無機粒子、樹脂粒子などが挙げられる。無機粒子及び樹脂粒子としては、それぞれ、第1の保護層3で例示した無機粒子及び樹脂粒子と同じものが例示できる。なお、第2の保護層4において、無機粒子及び樹脂粒子は、主に、第2の保護層4の艶を低下させる機能を発揮する。上述の通り、第1の保護層3と第2の保護層4とに艶差を設けることによって、化粧シートに高い質感を付与する

50

ことができる。第2の保護層4に無機粒子及び樹脂粒子が含まれる場合、これらの粒子は、第2の保護層4に分散されている。

【0072】

第2の保護層4に含まれる無機粒子の粒子径としては、特に制限されないが、好ましくは0.5～15 µm程度、より好ましくは1～10 µm程度が挙げられる。また、樹脂粒子の粒子径としては、特に制限されないが、好ましくは0.1～20 µm程度、より好ましくは0.5～15 µm程度が挙げられる。

【0073】

第2の保護層4が無機粒子を含む場合、第2の保護層4に含まれる無機粒子の含有量としては、特に制限されず、第2の保護層4に含まれる上記の樹脂100質量部に対して、好ましくは1～50質量部程度、より好ましくは5～30質量部程度が挙げられる。また、樹脂粒子の含有量としては、特に制限されず、第2の保護層4に含まれる上記の樹脂100質量部に対して、好ましくは1～200質量部程度、より好ましくは10～150質量部程度が挙げられる。

10

【0074】

ワックスとしては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のポリオレフィンワックスが使用できる。ワックスは、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよいし、無機粒子や樹脂粒子と併用してもよい。

【0075】

第2の保護層4がワックスを含む場合、第2の保護層4に含まれるワックスの含有量としては、特に制限されず、第2の保護層4に含まれる上記の樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部程度、より好ましくは0.5～2質量部程度が挙げられる。

20

【0076】

なお、第2の保護層4において、無機粒子及び樹脂粒子の少なくとも一方が含まれる場合、第2の保護層4の表面からこれらの粒子の一部が突出していてもよいし、第2の保護層4の内部に粒子が埋没していてもよい。

【0077】

第1の保護層3の表面に占める第2の保護層4が形成されている部分の面積の合計割合としては、特に制限されないが、化粧シート原反を巻取体とした際のブロッキング等を効果的に抑制する観点からは、好ましくは5～95%、より好ましくは10～95%、さらに20～95%の範囲が挙げられる。

30

【0078】

第2の保護層4の厚みは、特に制限されないが、化粧シートに質感を与えるとともに、成形後においても、第2の保護層4によって形成された凹凸形状が保持され、化粧シートに表出されていた高い質感の劣化を効果的に抑制する観点からは、好ましくは0.1～20 µm程度、より好ましくは0.5～10 µm程度、さらに好ましくは1～5 µm程度が挙げられる。なお、第2の保護層4が上述の無機粒子及び樹脂粒子の少なくとも一方を含む場合、第2の保護層4の厚みとは、無機粒子または樹脂粒子が第2の保護層4の表面に位置していない部分の厚みをいう。

【0079】

40

第2の保護層4は、上記の第1の保護層3と同様の方法により形成することができる。具体的には、第2の保護層4を形成する熱硬化性樹脂組成物を調製し、前記の厚みとなるように、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェット印刷等の公知の印刷方式、好ましくはグラビア印刷により第1の保護層3上の一部に樹脂組成物を塗布し、加熱により熱硬化性樹脂組成物を硬化させることによって形成することができる。前述の通り、本発明において、第2の保護層4の形成は、未硬化の第1の保護層3の上に熱硬化性樹脂組成物を塗布、加熱硬化することにより行うことができる。

【0080】

[プライマー層5]

プライマー層5は、第1の保護層3とその下に位置する層との密着性を高めることなど

50

を目的として、必要に応じて含まれる層である。プライマー層 5 は、樹脂により形成することができる。

【 0 0 8 1 】

プライマー層 5 を形成する樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、(メタ)アクリル-ウレタン共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、好ましくは、ウレタン樹脂、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挙げられる。これらの樹脂は、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。

【 0 0 8 2 】

上記ウレタン樹脂としては、第 2 の保護層 4 と同様のものが使用できる。

10

【 0 0 8 3 】

プライマー層 5 の厚みについては、特に制限されないが、例えば 0 . 1 ~ 1 0 μ m 程度、好ましくは 1 ~ 1 0 μ m 程度が挙げられる。プライマー層 5 がこのような厚みを充足することにより、第 1 の保護層 3 の割れ、破断、白化などを効果的に抑制することができる。

【 0 0 8 4 】

プライマー層 5 は、プライマー層 5 を形成する樹脂を用いて、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、スピンナーコート、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)にプライマー層や接着層の塗膜を形成し、その後に化粧シート中の対象となる層表面に被覆する方法である。

20

【 0 0 8 5 】

[透明フィルム層 6]

透明フィルム層 6 は、本発明の化粧シートの耐傷付き性や耐候性を高めると共に、成形性を高める支持体としての役割を果たし、必要に応じて、基材層 1 や絵柄層 2 などの上に設けられる。透明フィルム層 6 は、樹脂フィルムにより形成される。透明フィルム層 6 を備えることで成形性が高まり、化粧シートを三次元成形した際に第 1 の保護層 3 や第 2 の保護層 4 にクラックが生じ難くなる。透明フィルム層 6 を形成する樹脂フィルムとしては、化粧シートの成形性を高められると共に、絵柄層 2 の上に設けられる場合において絵柄層 2 による意匠を隠蔽しないものであれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル樹脂、またはアクリル樹脂などのフィルムが挙げられる。

30

【 0 0 8 6 】

透明フィルム層 6 の厚みは、特に限定されないが、通常 1 5 ~ 2 0 0 μ m 程度、好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 μ m 程度である。

【 0 0 8 7 】

透明フィルム層 6 を形成する方法は、特に制限されないが、例えば、基材層 1 や絵柄層 2 など、隣接する層の表面上に上記の樹脂フィルムを熱ラミネート、ドライラミネートなどにより積層する方法などが挙げられる。

40

【 0 0 8 8 】

[隠蔽層]

隠蔽層は、基材層 1 の色の变化やバラツキを抑制する目的で、基材層 1 と第 1 の保護層 3 との間、絵柄層 2 を設ける場合であれば基材層 1 と絵柄層 2 との間などに、必要に応じて設けられる層である。

【 0 0 8 9 】

隠蔽層は、基材層 1 が化粧シートの色調や絵柄に悪影響を及ぼすのを抑制するために設けられるため、一般には不透明色の層として形成される。

【 0 0 9 0 】

50

隠蔽層は、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インキ組成物を用いて形成される。隠蔽層を形成するインキ組成物は、上述の絵柄層 2 に使用されるものから適宜選択して使用される。

【0091】

隠蔽層は、通常、厚みが 1 ~ 20 μm 程度に設定され、所謂ベタ印刷層として形成されることが望ましい。

【0092】

[接着層]

接着層は、化粧シートと被着材や射出樹脂との密着性を向上させることなどを目的として、基材層 1 の裏面に必要に応じて設けられる層である。接着層を形成する樹脂としては、化粧シートと被着材や射出樹脂との密着性を向上させることができるものであれば、特に制限されず、例えば、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が用いられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、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る。熱可塑性樹脂は、1 種類単独で使用してもよいし、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等挙げられる。熱硬化性樹脂は、1 種類単独で使用してもよいし、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0093】

接着層は必ずしも必要な層ではないが、本発明の化粧シートを、後述する真空圧着法など、予め用意された樹脂成形体上への貼着による加飾方法に適用することを想定した場合は、設けられていることが好ましい。真空圧着法に用いる場合、上記した各種の樹脂のうち、加圧又は加熱により接着性を発現する樹脂として慣用のものを使用して接着層を形成することが好ましい。

【0094】

接着層は、上記の樹脂を基材層 1 の表面に塗工することにより形成することができる。接着層の厚みは、特に制限されないが、好ましくは 1 ~ 20 μm 程度が挙げられる。

【0095】

2. 化粧シートの製造方法

前述した本発明の化粧シートは、以下の工程 1 ~ 5 を含む方法により製造することができる。

基材層の上に、絵柄層を積層する工程 1

前記絵柄層の上に、電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して、未硬化の第 1 の保護層を積層する工程 2

前記未硬化の第 1 の保護層の上に、熱硬化性樹脂組成物を、前記絵柄層に同調するように部分的に積層した後、加熱して熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された第 2 の保護層を積層する工程 3

前記工程 1 ~ 工程 3 で得られた、前記基材層と、前記絵柄層と、前記未硬化の第 1 の保護層と、第 2 の保護層とが積層された化粧シート原反を巻き取る工程 4

前記化粧シート原反の巻取体から前記化粧シート原反を巻き出し、前記未硬化の第 1 の保護層に電離放射線を照射して、前記未硬化の第 1 の保護層を硬化させて第 1 の保護層を形成する工程 5。

【0096】

化粧シートに、前述のプライマー層 5、透明フィルム層 6、隠蔽層などを積層する場合には、工程 1 または工程 2 の前に、接着層を積層する場合には、工程 5 の後に、これらの層を積層する工程を設ければよい。また、各層の形成に使用される成分、厚み、各層の形成方法の具体的条件等については、前記各層の組成の欄で述べた通りである。

【0097】

以上の通り、本発明の化粧シートの製造工程においては、第 1 の保護層 3 を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物を絵柄層 2 の上に塗布した後（工程 2）、未硬化の第 1 の保護

10

20

30

40

50

層の上から熱硬化性樹脂組成物を塗布し、熱硬化させて化粧シート原反とする（工程３）。この化粧シート原反においては、未硬化の第１の保護層３の上に、熱硬化した第２の保護層４が部分的に形成されているため、工程４において、化粧シート原反を一旦巻き取った場合にも、第２の保護層４及び未硬化の第１の保護層３の傷付きや、化粧シート原反のブロッキングが効果的に抑制される。従って、本発明の化粧シートの製造方法においては、電離放射線硬化性樹脂を塗布した後、電離放射線硬化性樹脂の硬化をオフラインで行って化粧シートを製造することができ、化粧シートの製造装置の大型化を効果的に抑制することができる。

【００９８】

本発明の化粧シートの製造工程において製造される、化粧シート原反は、少なくとも、基材層１と、絵柄層２と、未硬化の第１の保護層３と、前記未硬化の第１の保護層３の上に、前記絵柄層２に同調するように部分的に設けられた第２の保護層４とをこの順に有し、未硬化の第１の保護層３が、電離放射線硬化性樹脂組成物の未硬化物により形成されており、第２の保護層４が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている。

【００９９】

前述の本発明の化粧シートの製造方法においても説明した通り、本発明の化粧シート原反は、以下の工程１～３（化粧シート原反の巻取体とする場合には、工程１～４）により製造することができる。

基材層の上に、絵柄層を積層する工程１

前記絵柄層の上に、電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して、未硬化の第１の保護層を積層する工程２

前記未硬化の第１の保護層の上に、熱硬化性樹脂組成物を、前記絵柄層に同調するように部分的に積層した後、加熱して熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された第２の保護層を積層する工程３

前記工程１～工程３で得られた、前記基材層と、前記絵柄層と、前記未硬化の第１の保護層と、第２の保護層とが積層された化粧シート原反を巻き取る工程４。

【０１００】

３．加飾樹脂成形品

本発明の加飾樹脂成形品は、本発明の化粧シートに成形樹脂を一体化させることにより成形されてなるものである。即ち、本発明の加飾樹脂成形品は、少なくとも、成形樹脂層７と、基材層１と、絵柄層２と、第１の保護層３と、前記第１の保護層３の上に、前記絵柄層２に同調するように部分的に設けられた第２の保護層４とをこの順に有し、第１の保護層３が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されおり、第２の保護層４が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていることを特徴とする。本発明の加飾樹脂成形品では、必要に応じて、前述の絵柄層２、隠蔽層、透明フィルム層６、プライマー層５、接着層などの少なくとも１層がさらに設けられていてもよい（図３，４を参照）。

【０１０１】

本発明の加飾樹脂成形品は、例えば、本発明の化粧シートを用いて、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より作製される。本発明においては、本発明の化粧シートを各種射出成形法に供して加飾樹脂成形品を作製することによって、射出成形の際に質感が損なわれることを抑制するという上述の効果を発揮することができる。これらの射出成形法の中でも、好ましくはインサート成形法及び射出成形同時加飾法が挙げられる。

【０１０２】

インサート成形法では、まず、真空成形工程において、本発明の化粧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化粧シートを一体化させることにより、加飾樹脂成形品が製造される。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

より具体的には、下記の工程を含むインサート成形法によって、本発明の加飾樹脂成形品が製造される。

本発明の化粧シートを真空成形型により予め立体形状に成形する真空成形工程、

真空成形された化粧シートの余分な部分をトリミングして成形シートを得るトリミング工程、及び

成形シートを射出成型型に挿入し、射出成型型を閉じ、流動状態の樹脂を射出成型型内に射出して樹脂と成形シートを一体化する一体化工程。

【 0 1 0 4 】

インサート成形法における真空成形工程では、化粧シートを加熱して成形してもよい。この時の加熱温度は、特に限定されず、化粧シートを構成する樹脂の種類や、化粧シートの厚みなどによって適宜選択すればよいが、例えば基材層としてABS樹脂フィルムを使用する場合であれば、通常120～200程度とすることができる。また、一体化工程において、流動状態の樹脂の温度は、特に限定されないが、通常180～320程度とすることができる。

10

【 0 1 0 5 】

また、射出成形同時加飾法では、本発明の化粧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、射出成型型を型締めして、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本発明の化粧シートを一体化させることにより、加飾樹脂成形品が製造される。

20

【 0 1 0 6 】

より具体的には、下記の工程を含む射出成形同時加飾法によって、本発明の加飾樹脂成形品が製造される。

本発明の化粧シートを、所定形状の成形面を有する可動金型の当該成形面に対し、化粧シートの基材層の表面が対面するように設置した後、当該化粧シートを加熱、軟化させると共に、可動金型側から真空吸引して、軟化した化粧シートを当該可動金型の成形面に沿って密着させることにより、化粧シートを予備成形する予備成形工程、

成形面に沿って密着された化粧シートを有する可動金型と固定金型とを型締めした後、両金型で形成されるキャビティ内に、流動状態の樹脂を射出、充填して固化させることにより樹脂成形体を形成し、樹脂成形体と化粧シートを積層一体化させる一体化工程、及び

30

可動金型を固定金型から離間させて、化粧シート全層が積層されてなる樹脂成形体を取り出す取出工程。

【 0 1 0 7 】

射出成形同時加飾法の予備成形工程において、化粧シートの加熱温度は、特に限定されず、化粧シートを構成する樹脂の種類や、化粧シートの厚みなどによって適宜選択すればよいが、基材層としてポリエステル樹脂フィルムやアクリル樹脂フィルムを使用する場合であれば、通常70～130程度とすることができる。また、射出成形工程において、流動状態の樹脂の温度は、特に限定されないが、通常180～320程度とすることができる。

40

【 0 1 0 8 】

また、本発明の加飾樹脂成形品は、真空圧着法等の、予め用意された立体的な樹脂成形体（成形樹脂層7）上に、本発明の化粧シートを貼着する加飾方法によっても作製することができる。真空圧着法では、まず、上側に位置する第1真空室及び下側に位置する第2真空室からなる真空圧着機内に、本発明の化粧シート及び樹脂成形体を、化粧シートが第1真空室側、樹脂成形体が第2真空室側となるように、且つ化粧シートの基材層1側が樹脂成形体側に向くように真空圧着機内に設置し、2つの真空室を真空状態とする。樹脂成形体は、第2真空室側に備えられた、上下に昇降可能な昇降台上に設置される。次いで、第1の真空室を加圧すると共に、昇降台を用いて成形体を化粧シートに押し当て、2つの真空室間の圧力差を利用して、化粧シートを延伸しながら樹脂成形体の表面に貼着する。

50

最後に２つの真空室を大気圧に開放し、必要に応じて化粧シートの余分な部分をトリミングすることにより、本発明の加飾樹脂成形品を得ることができる。

【０１０９】

真空圧着法においては、上記の成形体を化粧シートに押し当てる工程の前に、化粧シートを軟化させて成形性を高めるため、化粧シートを加熱する工程を備えることが好ましい。当該工程を備える真空圧着法は、特に真空加熱圧着法と呼ばれることがある。当該工程における加熱温度は、化粧シートを構成する樹脂の種類や、化粧シートの厚みなどによって適宜選択すればよいが、基材層としてポリエステル樹脂フィルムやアクリル樹脂フィルムを使用する場合であれば、通常６０～２００程度とすることができる。

【０１１０】

本発明の加飾樹脂成形品において、成形樹脂層７は、用途に応じた樹脂を選択して形成すればよい。成形樹脂層７を形成する成形樹脂としては、熱可塑性樹脂であってもよく、また熱硬化性樹脂であってもよい。

【０１１１】

熱可塑性樹脂としては、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、塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、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。

【０１１２】

また、熱硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、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。

【０１１３】

４．化粧板

上記本発明の化粧シートを被着材上に貼着することにより、化粧板とすることができる。被着材は、限定的でなく、公知の化粧板に用いられるものと同様のものを用いることができる。上記被着材としては、例えば、木質材、金属、セラミックス、プラスチック、ガラス等が挙げられる。特に、上記化粧シートは、木質材に好適に使用することができる。木質材としては、具体的には、杉、檜、樺、松、ラワン、チーク、メラピー等の各種素材から作られた突板、木材単板、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板（ＭＤＦ）、チップボード、又はチップボードが積層された複合基材等が挙げられる。上記木質材としては、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板（ＭＤＦ）を用いることが好ましい。

【０１１４】

化粧シートを被着材上に貼着する方法は限定的でなく、例えば接着剤により化粧シートを被着材に貼着する方法等を採用することができる。接着剤は、被着材の種類等に応じて公知の接着剤から適宜選択すればよい。例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、アイオノマー等のほか、ブタジエン・アクリルニトリルゴム、ネオプレンゴム、天然ゴム等が挙げられる。これら接着剤は、単独で又は２種以上を組み合わせ用いる。上記本発明の化粧シートを被着材上に貼着することにより、化粧板とすることができる。被着材は、限定的でなく、公知の化粧板に用いられるものと同様のものを用いることができる。上記被着材としては、例えば、木質材、金属、セラミックス、プラスチック、ガラス等が挙げられる。特に、上記化粧シートは、木質材に好適に使用することができる。木質材としては、具体的には、杉、檜、樺、松、ラワン、チーク、メラピー等の各種素材から作られた突板、木材単板、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板（ＭＤＦ）、チップボード、又はチップボードが積層された複合基材等が挙げられる。上記木質材としては、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板（ＭＤＦ）を用いることが好ましい。

【０１１５】

化粧シートを被着材上に貼着する方法は限定的でなく、例えば接着剤により化粧シート

10

20

30

40

50

を被着材に貼着する方法等を採用することができる。接着剤は、被着材の種類等に応じて公知の接着剤から適宜選択すればよい。例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、アイオノマー等のほか、ブタジエン・アクリルニトリルゴム、ネオプレンゴム、天然ゴム等が挙げられる。これら接着剤は、単独で又は２種以上を組み合わせ用いる。

【０１１６】

本発明の加飾樹脂成形品や化粧板は、高い耐傷付き性を有し、且つ意匠性にも優れるので、例えば、自動車等の車両の内装材又は外装材；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；容器等として利用することができる。

10

【実施例】

【０１１７】

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。ただし、本発明は、実施例に限定されない。

【０１１８】

<実施例１～２及び比較例１～３>

(化粧シートの作製)

基材層としてのＡＢＳ樹脂フィルム（厚み４００μｍ）上に、塩化ビニル樹脂／酢酸ビニル・アクリル系共重合体（質量比５０：５０）を含むインキを用いて、グラビア印刷により絵柄層（厚み５μｍ）を形成した。絵柄層の模様は、木目模様とした。次に、絵柄層の上に表１に記載の組成を有する樹脂組成物を用いて、グラビア印刷により未硬化の第１の保護層（厚み３μｍ）を形成した。次に、未硬化の第１の保護層の上に、表１の組成を有する樹脂組成物を用いて、絵柄層の木目模様の導管部に対応する位置が非形成部となるように、木目模様と同調した第２の保護層（厚み３μｍ）をパターン状に形成し、加熱硬化（温度８０℃）させ、化粧シート原反を得た。次に、化粧シート原反（長さ５００ｍ）を円断面の直径が４８ｃｍの円柱状のコア管に巻き取った。得られた巻取体から、化粧シート原反を巻き出し、化粧シート原反の第２の保護層側から電子線を照射（加速電圧１６５ｋＶ、照射線量５０ｋＧｙ（５Ｍｒａｄ））して、第１の保護層または第２の保護層を硬化して、表１に示されるような構成を有する、基材層／絵柄層／第１の保護層／第２の保護層がこの順に積層された化粧シートを得た。なお、実施例１～２及び比較例１～３で得られた化粧シートにおいて、第１の保護層の表面に占める第２の保護層が形成されている部分の面積の合計割合は、約５０％であった。

20

30

【０１１９】

(化粧シート原反のブロッキング評価)

実施例及び比較例の各化粧シート原反の巻取体を室温（２０℃）で１週間保管した。次に、巻取体から化粧シート原反を巻き出した際のブロッキングを以下の基準で評価した。結果を表１に示す。

○：ブロッキングは見られず、巻き出し後の第１の保護層及び第２の保護層の状態に変化がない。

×：ブロッキングが見られ、巻き出し後の第１の保護層及び第２の保護層の状態に変化がある。

40

【０１２０】

(化粧シートの成形性評価)

実施例及び比較例の各化粧シートを、それぞれ赤外線ヒーターで１６０℃に加熱し、軟化させた。次に、真空成形用型を用い、最大延伸倍率が１５０％になる条件で真空成形し、真空成形用型の内部形状となるように化粧シートを成形した。次に、化粧シートを冷却後、真空成形用型から離型した。離型した各化粧シートについて、以下の評価基準に従い成形性を評価した。結果を表１に示す。

○：離型した化粧シートの表面に割れや白化が全く見られず、真空成形用型の内部形状に良好に追従していた

50

×：１００％未満の延伸部の表面にも割れや白化が見られ、真空成形用型の内部形状に追従できていなかった

【０１２１】

（耐傷付き性評価試験）

実施例及び比較例の各化粧シートの表面を爪で１０往復ひっかき、表面の状態を目視で観察し、以下の基準に従い評価した。結果を表１に示す。

○：表面に傷付きがなく、艶の上昇も認められなかった

：表面に微細な傷や、艶の上昇が認められたが、実用上問題がない

×：表面に著しい傷があり、艶の上昇が認められた

【０１２２】

【表１】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
第2の保護層の樹脂組成物	樹脂	AU	AU	EB	EB	AU
	添加剤	3U	3U+WAX	3U	3U	3U
	樹脂100質量部に 対する添加剤の量 (質量部)	10	10(3U)+1(WAX)	10	10	10
第1の保護層の樹脂組成物	樹脂	EB	EB	EB	AU	AU
	無機粒子	1.3S	1.3S	1.3S	1.3S	2S
	樹脂100質量部に 対する無機粒子の量 (質量部)	30	30	30	40	30
化粧シート原反のブロッキング		○	○	×	×	○
化粧シートの成形性 (最大延伸倍率150%)		○	○	○	×	×
加飾シートの耐傷付き性		△	○	○	×	×

【０１２３】

表１に示す各成分としては、以下のものを用いた。

（樹脂）

AU：アクリルポリオール／ウレタン樹脂（質量比８：２）１００質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート７質量部の２液硬化型樹脂

EB：２官能ポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量１万）／２官能ポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量２万）／４官能シリコン変性ウレタンアクリレート（重量平均分子量６千）の混合樹脂（質量比６４．７／３２．３／３）

（無機粒子）

１．３Ｓ：粒子径１．３μmのシリカ粒子

２Ｓ：粒子径２μmのシリカ粒子

（添加剤：樹脂粒子）

３Ｕ：粒子径３μmのウレタンビーズ

（添加剤：ワックス）

WAX：粒子径５μmのポリプロピレンワックスとポリエチレンワックスの混合物

【０１２４】

表１に示されるように、化粧シート原反において、第１の保護層が未硬化の電離放射線硬化性樹脂組成物により形成されており、第２の保護層が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている実施例１～２においては、化粧シート原反のブロッキングが抑制されており、第１の保護層を硬化させた後の化粧シートの成形性及び耐傷付き性にも優れることが分かる。

一方、未硬化の電離放射線硬化性樹脂組成物を第２の保護層に用いた比較例１，２の化粧シート原反においては、ブロッキングが生じてしまった。さらに、比較例２の化粧シ

10

20

30

40

50

トにおいては、成形性及び耐傷付き性が劣っていた。また、第1の保護層と第2の保護層を共に熱硬化性樹脂組成物の硬化物により形成した比較例3の化粧シート原反においては、ブロッキングは効果的に抑制されたが、化粧シートの成形性及び耐傷付き性が劣っていた。

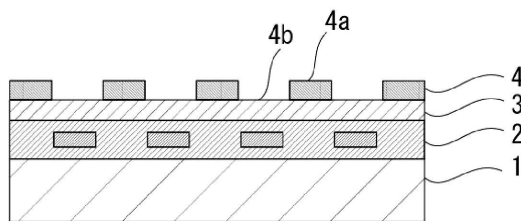
【符号の説明】

【0125】

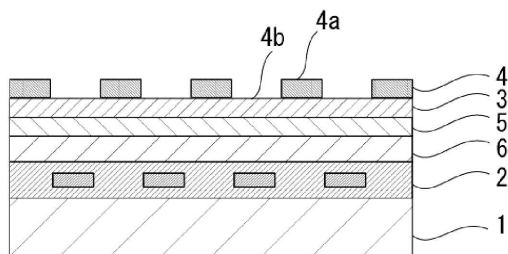
- 1 ... 基材層
- 2 ... 絵柄層
- 3 ... 第1の保護層
- 4 ... 第2の保護層
- 5 ... プライマー層
- 6 ... 透明フィルム層
- 7 ... 成形樹脂層

10

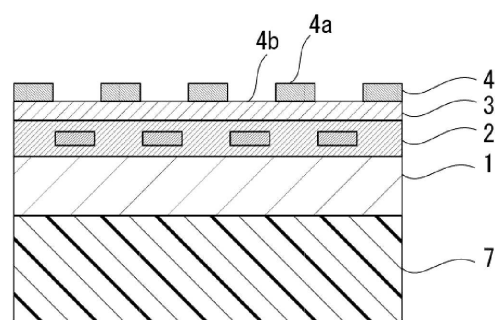
【図1】



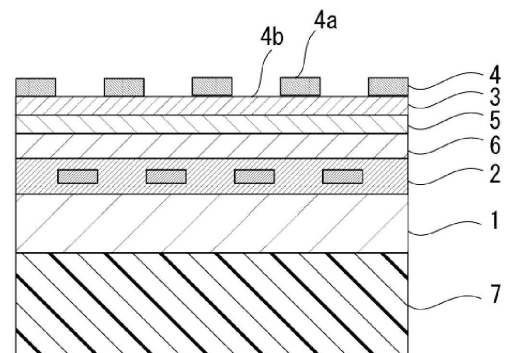
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-138469(JP,A)
特開2014-193535(JP,A)
国際公開第2009/150954(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00 - 43/00
B05D	1/00 - 7/26
C08J	7/04 - 7/06