

(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
2017年2月9日(09.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/022704 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 45/14 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072483
- (22) 国際出願日: 2016年8月1日(01.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-154795 2015年8月5日(05.08.2015) JP
- (71) 出願人: 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP). 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2丁目3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 佳英(WATANABE Yoshihide); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2-1番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 糸部 悟(ITOBE Satoru); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2-1番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 英汰(YOSHIKAWA Eita); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2-1番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 山口 克己(YAMAGUCHI Katsumi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 大塚 武史(OTSUKA Takefumi); 〒1040045 東京都中央区築地4丁目3番12号 秀和第二築地レジデンス210号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FORMABLE COATING FILM

(54) 発明の名称: 成型用コーティングフィルム

(57) Abstract: The present invention provides a formable coating film that is superior in formability (extensibility) and chemical resistance. The formable coating film according to the present invention is obtained by forming, on an acrylic film, a coating layer formed of an ionizing radiation curable resin composition containing a polyfunctional acrylate-based resin that has in the structure thereof a hydroxyl group and of which the weight average molecular weight (Mw) is 6.0×10^3 – 1.0×10^4 , wherein the area size of a 3200 – 3500 cm^{-1} range in an infrared spectrum of the surface of the coating layer is 0.3–1.0 times the area size of a 1650 – 1750 cm^{-1} range.

(57) 要約: 本発明は、成型性（伸長性）と耐薬品性に優れる成型用コーティングフィルムを提供する。本発明の成型用コーティングフィルムは、アクリルフィルム上に、構造中に水酸基を有する重量平均分子量（Mw）が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層を形成したものであり、上記コーティング層表面の赤外分光スペクトルの $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積が、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積の 0.3 倍以上 1.0 倍以下である。

WO 2017/022704 A1

明 細 書

発明の名称：成型用コーティングフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、インモールド成型法やフィルムインサート成型法、または３次元ラミネート成型法、真空成型法、圧空成型法、熱ラミネート法等による、表面が印刷や凹凸形状などで加飾もしくは保護された樹脂成型品の製造に好適に用いられる成型用コーティングフィルムに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話機等の携帯情報端末機器、ノート型パソコン、家電製品、自動車内外装部品などには樹脂成型品が多く使用されている。製品のコモディティ化が進む中、これらの製品においては、デザインによる差別化ニーズが高まっている。従来、樹脂成型品への加飾方法としては、射出成型等による３次元形状の樹脂成型品の表面に、着色塗料を塗装、あるいはスクリーン印刷を施していた。さらに製品の表面保護を目的としてスプレーやディッピングによりクリアコーティングを施す手法が行われていた。

[0003] しかし、このような従来方法は、高いデザイン性の加飾を行うことが困難であり、またスプレー塗装などでは使用する塗料等に含まれる揮発性溶剤などの化学物質による作業環境への影響の懸念がある。そこで代替方法として、印刷を施した基材フィルムにコーティング層を設けたデザイン性の高い加飾フィルムを用いるインモールド成型法やフィルムインサート成型法、３次元ラミネート成型法が提案されている。

[0004] 上記インモールド成型法は、射出成型用金型内で同時に真空成型と射出を行い、加飾フィルムを樹脂成型物表面へ積層する技術である。また、上記フィルムインサート成型法は、たとえば加飾フィルムを予め加熱（予備加熱）して真空成型法や圧空成型法や金型間での熱プレスなどにより加飾フィルムの予備成型物を得てから、次工程として射出成型により金型内に予備成型した加飾フィルムを設置し、射出成型による樹脂成型物と積層し、一体化させ

る方法である。

また、上記3次元ラミネート成型は、熱で軟化させた接着層付きの加飾シートを真空圧空状態で成形体に貼り付ける成型方法である。このとき加飾フィルムには、予備成型、積層時のシートの形状維持や割れ防止、接着性向上などの必要に応じて、予めABS樹脂等の熱可塑性樹脂シートからなるバッカーシートや、接着剤層などを積層しておくこともできる。

また、上記真空成型法は、金型内で加飾フィルムを加熱（予備加熱）軟化させた後、加飾フィルムとの間を真空にして引き伸ばして金型に密着させ、金型形状を賦型する成型方法である。圧空成型法とは、金型内で加飾フィルムを必要に応じて加熱（予備加熱）軟化させた後、加飾フィルムを必要に応じて加熱したガスによる加圧によって金型に密着させ、金型形状を賦型する成型方法である。金型間での熱プレスとは雄型と雌型からなる金型の間にフィルムを挟み、熱や圧力をかけながらフィルムをプレスする成型方法である。

[0005] 以上のような加飾フィルムを利用した成型方法に用いられる成型用コーティングフィルムとして、従来より種々の構成が提案されている（特許文献1～特許文献4等を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-274378号公報

特許文献2：特開2012-81628号公報

特許文献3：特開2012-193265号公報

特許文献4：特開2012-51247号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 成型用コーティングフィルムは様々な分野に利用されるようになるに伴い、3次元成型に追従する十分な伸長性（引き伸ばされても基材フィルム層や

コーティング層にクラック等が入らないこと)の他、樹脂成型品表面の成型用コーティングフィルムは人体に接触する機会が多いため、耐薬品性も重要視されるようになってきている。例えば、自動車内装部品などの樹脂成型品に適用される成型用コーティングフィルムにおいては、人の皮脂、汗に含まれる乳酸成分や、夏場や暑い地域において日焼け止め用のクリーム、ローションなどに対する耐性(耐薬品性)も重要視されるため、高い成型性の他、高い耐薬品性も要求されている。特にインモールド成型、インサート成型あるいは3次元ラミネート成型法による加飾に利用されるコーティングフィルムにおいては、基材フィルム層やコーティング層が引き伸ばされて薄層化されるため、一層高い耐薬品性も要求されている。

[0008] しかしながら、従来技術では、十分な成型性(伸長性)と、成型後の伸張された状態における耐薬品性を両立できるような成型用コーティングフィルムは得られていない。

[0009] そこで、本発明は、成型性(伸長性)と耐薬品性(特に成型後の伸張された状態における耐薬品性)に優れる成型用コーティングフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、人の皮脂、汗に含まれる乳酸成分や、日焼け止め用のクリーム、ローションなどに含まれる油脂成分が薬品痕が生じる原因であることを突き止め、構造中に水酸基を多く含む樹脂からなるコーティング層であれば耐薬品性に優れることを見出した。また、構造中に水酸基を含むUV(紫外線)硬化型樹脂のUV照射前の重量平均分子量(Mw)が 6.0×10^3 以上であれば、高い耐薬品性を維持しつつ、高い伸び率を維持できることを見出した。そして、このようなコーティング層樹脂の水酸基量のコントロールで耐薬品性を得られるため、成型性に優れる伸び率の高い樹脂を用いることにより、成型性と耐薬品性の両立が可能であり、成型用コーティングフィルムの延伸後の耐薬品性にも優れることを見出した。

すなわち、本発明者は、以下の構成を有する発明によって上記課題を解決できることを見出した。

本発明の構成は以下のとおりである。

[0011] 第1の発明は、アクリルフィルム上に、構造中に水酸基を有する重量平均分子量 (M_w) が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層を形成した成型用コーティングフィルムであって、前記コーティング層表面の赤外分光スペクトルの $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積が、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積の0.3倍以上1.0倍以下であることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

[0012] 第2の発明は、上記第1の発明において、前記多官能アクリレート系樹脂は、主鎖がウレタン樹脂組成物で側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するウレタンアクリレート系樹脂であることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

第3の発明は、上記第1又は第2の発明において、前記コーティング層の膜厚が、 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

[0013] 第4の発明は、上記第1乃至第3のいずれかの発明において、前記電離放射線硬化型樹脂組成物を含有する塗料を前記アクリルフィルムに乾燥塗膜厚 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ で塗工後、紫外線または電子線照射により硬化させた幅 10 mm $\times$ 長さ 80 mm の試験片を作製し、温度 120°C で、当該試験片を引張速度 50 mm/分 、チャック間距離 40 mm にて引っ張った際に、前記電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層にクラックが入るまでの伸び率が200%以上(JIS K5600-5-4に規定する試験法準拠)であることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

[0014] 第5の発明は、上記第1乃至第4のいずれかの発明において、前記アクリルフィルムが、メタクリル酸メチル単位を50~100重量%、その他の単位を0~50重量%含む熱可塑性アクリル樹脂を20~100重量部含む樹

脂組成物を成型したものであることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

[0015] 第6の発明は、上記第1乃至第5のいずれかの発明において、前記アクリルフィルムが、ゴム成分を含むものであることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

第7の発明は、上記第6の発明において、前記ゴム成分が、アクリル酸エステルを主成分とする架橋重合体からなる弾性体層を1層以上含む単層または多層構造のコア層と、メタクリル酸エステルを主成分とするシェル層からなるコアシェル構造を有するゴム粒子であることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

[0016] 第8の発明は、上記第1乃至第7のいずれかの発明において、インモールド成型用またはインサート成型用あるいは3次元ラミネート成型用の表面加飾フィルム又は表面保護フィルムであることを特徴とする成型用コーティングフィルムである。

[0017] 第9の発明は、上記第1乃至第8のいずれかの発明の成型用コーティングフィルムの少なくとも一面に、印刷、着色あるいは加飾層を有することを特徴とする成形体表面保護あるいは加飾用のフィルムである。

第10の発明は、上記第1乃至第8のいずれかの発明の成型用コーティングフィルムの少なくとも一面に凹凸を有する表面形状を有することを特徴とする成形体表面保護あるいは加飾用のフィルムである。

[0018] 第11の発明は、上記第1乃至第10のいずれかの発明のフィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した、自動車内装用の加飾シートまたは加飾パネルである。

第12の発明は、上記第1乃至第10のいずれかの発明のフィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した、携帯用電子機器、音響機器もしくは電機製品用の筐体または表面の加飾あるいは保護パネルである。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、アクリルフィルム上に、構造中に水酸基を有する重量平均分子量 (M_w) が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下である多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層を形成し、前記コーティング層表面の赤外分光スペクトルの $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積が、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積の 0.3 倍以上 1.0 倍以下であることにより、成型性（伸長性）と耐薬品性（特に成型後の伸張された状態における耐薬品性）に優れる成型用コーティングフィルムを提供することができる。とくに前述の日焼け止め用のクリーム、ローションなどに含まれる油脂成分に対する耐薬品性を向上させることができる。

[0020] また、前記多官能アクリレート系樹脂は、主鎖がウレタン樹脂組成物で側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するウレタンアクリレート系樹脂であることが本発明の効果を高める上で好適である。

また、前記コーティング層の膜厚が、 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることが本発明の効果を高める上で好適である。

また、成型用コーティングフィルムの上記伸び率が 200% 以上であることが本発明の効果を良好に発現する上で好適である。

[0021] また、前記アクリルフィルムが、メタクリル酸メチル単位を $50 \sim 100$ 重量%、その他の単位を $0 \sim 50$ 重量%含む熱可塑性アクリル樹脂を $20 \sim 100$ 重量部含む樹脂組成物を成型したものであることが本発明の効果を高める上で好適である。

また、前記アクリルフィルムが、ゴム成分を含むものであることが本発明の効果を高める上で好適である。この場合、上記ゴム成分が、アクリル酸エステルを主成分とする架橋重合体からなる弾性体層を 1 層以上含む単層または多層構造のコア層と、メタクリル酸エステルを主成分とするシェル層からなるコアシェル構造を有するゴム粒子であることが好ましい。

[0022] 本発明の成型用コーティングフィルムは、インモールド成型用またはインサート成型用あるいは 3 次元ラミネート成型用の表面加飾フィルム又は表面保護フィルムとして好適である。

また、本発明の成型用コーティングフィルムは、その少なくとも一面に、印刷、着色あるいは加飾層を有する成形体表面保護あるいは加飾用のフィルムとして好適である。

また、本発明の成型用コーティングフィルムは、その少なくとも一面に凹凸を有する表面形状を有する成形体表面保護あるいは加飾用のフィルムとして好適である。

[0023] また、本発明に係る上記の各フィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した積層体は、自動車内装用の加飾シートまたは加飾パネルとして好適である。

また、本発明に係る上記の各フィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した積層体は、携帯用電子機器、音響機器もしくは電機製品用の筐体または表面の加飾あるいは保護パネルとして好適である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるわけではない。

本発明の一実施の形態の成型用コーティングフィルムは、基材フィルムであるアクリルフィルム上にコーティング層を形成したものであり、このコーティング層は、構造中に水酸基を有する多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物からなる。

以下、構成を詳しく説明する。

[0025] [アクリルフィルム]

まず、上記アクリルフィルムについて説明する。

本発明の成型用コーティングフィルムの基材フィルムにはアクリルフィルムが好ましく使用できる。基材フィルムにアクリルフィルムを使用することにより、本発明の成型用コーティングフィルムの透明性、耐候性、表面硬度、熱成形時における延伸性、二次成形性が優れたものになり、また、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ASA樹脂、ABS樹脂、AS樹脂など

のスチレン系樹脂、飽和もしくは不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリ乳酸樹脂、セルロースアシレート系樹脂、オレフィンー（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体樹脂などの熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、更にはこれらを用いた繊維／フィラー強化複合材、などからなる加飾基体に対する密着性が優れたものになる。

[0026] 本発明に使用されるアクリルフィルムに用いるアクリル樹脂としては、従来公知のものが使用出来るが、硬度、成形性の観点から、メタクリル酸メチル単位50～100重量%、およびその他の構造単位0～50重量%からなる熱可塑性アクリル重合体を20～100重量部含むことが好ましい。その他の構造単位としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸等のメタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデンなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0027] アクリル樹脂の製造方法は、特に限定されず、公知の懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、分散重合法等の公知の重合法が適用可能で

ある。

[0028] また、アクリル樹脂の耐熱性や剛性、表面硬度などを改善するため、特定の構造を有する単位を共重合や官能基修飾、変性などにより導入してもよい。このような特定の構造としては、たとえば、特開昭62-89705号や特開平02-178310号、WO2005/54311号などに示されているような、グルタリミド構造、特開2004-168882号や特開2006-171464号などに示されているような、ラクトン環構造、特開2004-307834号に示されているような、(メタ)アクリル酸単位や、これが熱的に縮合環化して得られるグルタル酸無水物構造、また特開平5-119217号に示されているようなマレイン酸無水物単位、WO2009/84541号に示されるようなN-置換マレイミド単位などがあげられる。たとえばこれらの構造をアクリル樹脂に導入することで、分子鎖がより剛直となり、本発明の成形用コーティングフィルムの耐熱性の向上、表面硬度の向上、加熱収縮の低減、耐薬品性や耐汚染性の向上などの効果が期待できる。

[0029] さらに、本発明の目的を損なわないか、もしくは補強する範囲で、アクリル樹脂に対して、アクリル樹脂と少なくとも部分的に相溶性を有する熱可塑性樹脂を併用しても差し支えない。このような熱可塑性樹脂としては、たとえば、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-(メタ)アクリル酸樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、スチレン-N置換または非置換マレイミド樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル樹脂等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、非晶質の飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、オレフィン-(メタ)アクリル酸誘導体樹脂、セルロースアシレート等のセルロース誘導体、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ乳酸樹脂、PHBH樹脂、等が挙げられる。これらの中では、スチレン系樹脂やポリカーボネート樹脂が、アクリル樹脂との相溶性に優れ、本発明の成形用

コーティングフィルムの耐折り曲げ割れ性、耐溶剤性、低吸湿性などを向上できる可能性があることから好ましい。

[0030] 本発明に使用されるアクリル樹脂は、ゴム成分を含有したアクリル樹脂組成物であることがより好ましい。このようなゴム成分としては、例えば、アクリル酸エステル系架橋弾性体〔アクリル酸エステルを主成分とした重合体からなる架橋弾性体〕の粒子の存在下にビニル重合性単位を重合して得られた硬質の外層部を有するコアシェル型グラフト共重合体を用いることが好ましい。

[0031] 更に好ましくは、特開2003-73520号に示されているような、特定の粒子径及び架橋密度を有するアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子を用いたアクリル系弾性体グラフト共重合体や、あるいは特公昭55-27576号や特許第3563166号などに示されるような、例えば、架橋ゴム粒子の内部に硬質の架橋アクリル粒子を含有する硬質-軟質-硬質の多層構造を有するアクリル系弾性体グラフト共重合体を含有するアクリル樹脂組成物を用いることが好ましい。このようなアクリル系弾性体グラフト共重合体を含有するアクリル樹脂組成物を用いることで、本発明の成形用コーティングフィルムを、透明性、耐熱性、表面硬度、耐折り曲げ割れ性、耐折曲げ白化性、および熱成形時における延伸性、二次成形性などの物性のバランスに優れたフィルムとすることが出来る。

[0032] 本発明に好ましく用いられるアクリル系弾性体グラフト共重合体としては、一層以上のアクリル酸エステル系架橋弾性体からなる層を含有する一層または2層以上の層構造を有するアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子の存在下に、メタクリル酸エステル50～100重量%および共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%からなる単量体混合物（b）を共重合して得られるものが好ましい。2層以上の構造を有するアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子中で、アクリル酸エステル系架橋弾性体層はいずれの層に存在しても良いが、最外層がアクリル酸エステル系架橋弾性体層である事が、耐折曲げ割れ性の向上のためにより好ましい。

[0033] アクリル酸エステル系架橋弾性体には、アクリル酸エステル、必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体、および、共重合可能な1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体からなる単量体混合物（a）を重合させてなるものを好ましく使用できる。単量体および多官能性単量体を全部混合（1段重合）して使用してもよく、また、単量体および多官能性単量体の組成を変化させて2回以上（2段重合以上）に分けて使用してもよい。

[0034] アクリル酸エステル系架橋弾性体に使用するアクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数1～12のものを特に好ましく用いることができる。好ましい単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ドデシル等があげられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アクリル酸エステル系架橋弾性体におけるアクリル酸エステルの量は、単量体混合物（a）100重量%において50～99.9重量%が好ましく、70～99.9重量%がより好ましく、80～99.9重量%が最も好ましい。アクリル酸エステル量が50～99.9重量%であれば、架橋弾性体が良好なゴム弾性を有し、本発明の成形用コーティングフィルムが耐折り曲げ割れ性や耐衝撃性に優れ、二次成形時の伸びが良好になる傾向がある。

[0035] 前記アクリル酸エステル系架橋弾性体における共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ジシクロペンテニル等のメタクリル酸エステル、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタ

クリロニトリル等のシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸およびその塩、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カルシウム等のメタクリル酸およびその塩、メタクリルアミド、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸誘導体、無水マレイン酸、N-アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイン酸誘導体などが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらのうちでも、耐候性、透明性の点より、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび芳香族ビニル誘導体が特に好ましい。前記アクリル酸エステル系架橋弾性体における共重合可能な他のビニル系単量体の量は、単量体混合物(a) 100重量%において0~49.9重量%が好ましく、0~30重量%がより好ましく、0~20重量%が最も好ましい。他のビニル系単量体の量が49.9重量%を超えると、耐折り曲げ割れ性や耐衝撃性が低下し、二次成形時の伸びが低下し、成形加工や切削の際にクラックが発生しやすくなる場合がある。

[0036] アクリル酸エステル系架橋弾性体における共重合可能な1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体としては、架橋剤及び／又はグラフト交叉剤として通常使用されるものでよい。例えば、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリ

エチレングリコールジメタクリレート、トリメチルロールプロパントリメタクリレート、テトロメチロールメタンテトラメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートなどを使用することができる。これらの多官能性単量体は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0037] アクリル酸エステル系架橋弾性体における多官能性単量体の量は、アクリル酸エステル系架橋弾性体の平均粒子径と共に、折り曲げや引張変形時の白化性（応力白化）、二次成形の伸び量、透明性などに大きく影響する。アクリル酸エステル系架橋弾性体における上記多官能性単量体の配合量は、単量体混合物（a）100重量%において0.1～10重量%が好ましく、1.0～4重量%がより好ましい。多官能性単量体の配合量が0.1～10重量%であれば、耐折り曲げ白化性および成形時における樹脂の流動性の観点から好ましい。多官能性単量体の配合量が0.1重量%未満では、耐折り曲げ白化性や透明性が悪化する可能性がある。多官能性単量体の配合量が10重量%以上では耐折り曲げ割れ性や耐衝撃性、透明性等が低下する場合がある。

[0038] 前記アクリル系弾性体グラフト共重合体は、前記アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子の存在下に、メタクリル酸エステル50～100重量%および共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%からなる単量体混合物（b）をグラフト共重合させて得られるものが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子5～90重量部の存在下に、メタクリル酸アルキルエステル50～100重量%および共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%からなる単量体混合物（b）95～10重量部を少なくとも1段階以上でグラフト共重合させることにより得られるものである。ただし、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子および単量体混合物（b）の合計量が100重量部を満たすものとする。

[0039] 単量体混合物（b）中のメタクリル酸アルキルエステルの配合量は、硬度、剛性の点で、50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。メタクリル酸アルキルエステルとして

は、メタクリル酸メチルが重合性、アクリル樹脂との相溶性の点で特に好ましい。共重合可能な他のビニル系単量体としては、前記アクリル酸エステル系架橋弾性体の製造において共重合可能な他のビニル系単量体、あるいはアルキル基の炭素数が1～12であるアクリル酸アルキルエステルが同様に使用可能である。具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、スチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、*N*-置換マレイミド類等があげられる。これらの単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] アクリル系弾性体グラフト共重合体の製造においては、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子の存在下における単量体混合物(b)のグラフト共重合に際して、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子に対してグラフト結合していない重合体成分(フリーポリマー)が生じる場合がある。このようなフリーポリマーは、本発明のアクリル樹脂組成物及びアクリルフィルムのマトリクス相を構成するアクリル樹脂の一部または全部を構成するものとして使用できる。

[0041] 単量体混合物(b)には、重合体の分子量の制御および、上記のフリーポリマーの生成量を制御する目的で、連鎖移動剤を加えても良い。連鎖移動剤は、通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いればよいが、たとえば炭素数2～20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素あるいはそれらの混合物などが好ましい。連鎖移動剤の使用量は、単量体混合物(b)の総量100重量部に対して、0～2重量部、好ましくは0～0.5重量部を使用する。

[0042] アクリル系弾性体グラフト共重合体の製造におけるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子に対する単量体混合物(b)のグラフト率は、5～250%が好ましく、10～220%がより好ましく、20～200%がさらに好ましい。グラフト率が5%未満では耐折曲げ白化性、透明性、二次成形時の伸

びが低下し、成形加工や切削の際にクラックが発生しやすくなる傾向がある。250%を超えると、アクリルフィルム成形時の熔融粘度が高くなり、成形性が低下する傾向がある。

[0043] アクリル系弾性体グラフト共重合体の平均粒子径 d は $10\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ が好ましく、 $30\text{ nm} \sim 350\text{ nm}$ がより好ましく、 $50\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ がさらに好ましい。アクリル系弾性体グラフト共重合体の平均粒子径が 10 nm 未満では、耐折曲げ割れ性や耐衝撃性が低下する傾向がある。 400 nm を超えるとフィルムの透明性や耐折り曲げ白化性が悪化する傾向にある。ここでのアクリル系弾性体グラフト共重合体の平均粒子径は、日機装株式会社製 Microtrac 粒度分布測定装置 MT3000 を使用し、ラテックス状態で光散乱法を用いて測定した値である。

[0044] アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子の平均粒子径 d (nm) と、アクリル酸エステル系架橋弾性体に用いられる多官能性単量体の量 w (重量%) とは、アクリルフィルムやコーティングフィルムの耐折り曲げ白化性 (応力白化)、引張破断時の伸び、あるいは透明性に大きく影響する為、関係式： $0.02d \leq w \leq 0.06d$ を満たすものであることが好ましく、 $0.02d \leq w \leq 0.05d$ を満たすものであることがより好ましい。多官能性単量体の量が、上記関係式の範囲であれば、本発明の成形用コーティングフィルムの二次成形時の伸びが低下しにくく、成形加工や切削の際にクラックが生じにくく、透明性に優れ、かつ折り曲げや引張変形の際に応力白化が生じ難い、といった利点を有する。

[0045] アクリルフィルムにこのような利点を付与する場合には、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子は、使用する多官能性単量体の量が上記の関係式を満たすとともに、平均粒子径 d は $50 \sim 250\text{ nm}$ が好ましく、 $50 \sim 200\text{ nm}$ がより好ましく、 $50 \sim 150\text{ nm}$ がさらに好ましく、 $60 \sim 120\text{ nm}$ が特に好ましい。アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子の平均粒子径 d が 50 nm 以上であれば、本発明の成形用コーティングフィルムの二次成形時の伸びが低下しにくく、成形加工や切削の際にクラックが生じにくく、ま

た250nm以下であれば、応力白化が生じ難く、透明性、特に真空成形、圧空成形、インサート成形等の二次成形後の透明性（加熱前後の透明性保持）を優れたものにすることができる。

[0046] 前記アクリル系弾性体グラフト共重合体の製造方法は、特に限定されず、公知の乳化重合法、乳化－懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法または分散重合法等が適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。

[0047] アクリル系弾性体グラフト共重合体の重合における開始剤としては、公知の有機系過酸化物、無機系過酸化物、アゾ化合物などの開始剤を使用することができる。具体的には、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、パーオキシマレイン酸*t*-ブチルエステル、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機系過酸化物や、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機系過酸化物、さらにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物も使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの開始剤は、熱分解型のラジカル重合開始剤として使用してもよく、またあるいは亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウムの錯体などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型重合開始剤として使用してもよい。これらの中でも、重合安定性、粒子径制御の点から、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機系過酸化物を用いるか、もしくは、*t*-ブチルヒドロパーオキシドやクメンヒドロパーオキシド等の有機系過酸化物を2価の鉄塩等の無機系還元剤および／またはホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、還元糖、アスコルビン酸等の水溶性還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤を使用するのがより好ましい。上記の無機過酸化物あるいは有機系過酸化物は、重合系に直接添加する方法、単量体に溶解混合して添加する方法、水溶液または乳化分散液として添加する方法など、公知の添加法で

添加することができる。

[0048] 前記アクリル系弾性体グラフト共重合体の乳化重合に使用される界面活性剤には特に限定はなく、公知の界面活性剤が広く使用できる。例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム、アルキルリン酸ナトリウム、アルキルエーテルリン酸ナトリウム、アルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類とプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとの反応生成物等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0049] 乳化重合により得られたアクリル系弾性体グラフト共重合体のラテックスは、公知の方法によりアクリル系弾性体グラフト共重合体を固体として分離、回収することができる。たとえばラテックスに水溶性電解質を添加して凝固後、固形分の洗浄および乾燥の操作により、または、ラテックスの噴霧乾燥、凍結乾燥などによる処理により、アクリル系弾性体グラフト共重合体のパウダーを分離、回収することができる。

[0050] より好ましくは、アクリルフィルムの外観欠陥や内部異物を低減する目的で、アクリル系弾性体グラフト共重合体の分離、回収に先立ち、予めアクリル系弾性体グラフト共重合体のラテックスをフィルターやメッシュでろ過して、環境異物や、重合スケールなどの、異物欠陥原因となる物質を除去することが、アクリルフィルムの外観品質を向上させるために好ましい。このようなフィルターやメッシュとしては、たとえば目開きがアクリル系弾性体グラフト共重合体の平均粒子径よりも2倍以上大きいものであれば良く、液状媒体のろ過に用いられる公知のものが使用可能である。

[0051] アクリルフィルムに用いられるアクリル樹脂組成物中のアクリル酸系エステル架橋弾性体の含有量は、5～70重量%が好ましく、5～45重量%がより好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。ただし、アクリルフィルム中で、アクリル系弾性体グラフト共重合体およびアクリル樹脂からなる

アクリル樹脂組成物の合計量が100重量%であるものとする。アクリル酸系エステル架橋弾性体の含有量が5重量%以上であれば、得られるフィルムの二次成形時の伸びが低下し難く、成形加工や切削の際にクラックが発生し難くなる傾向がある。また70%を超えると溶融流動性が低下し、溶融加工が困難になる。

[0052] 本発明の成形用コーティングフィルムに使用されるアクリルフィルムの製造方法は、公知の成形加工法が使用できる。例えば、溶融加工法であるインフレーション法やTダイ押出法、あるいはカレンダー成形法、あるいは本発明に使用するアクリル樹脂組成物を溶剤に溶解分散後、ベルト状基材上にフィルム状に流延し溶剤を揮発させることで製膜する溶剤キャスト法等を用いることにより良好に製造される。この中でも、溶剤を使用しない溶融押出法、特にTダイ押出法を用いることが好ましい。溶融押出法によれば、表面製に優れたフィルムを高い生産性で製造でき、さらに製造コストや溶剤による地球環境や作業環境への負荷を低減することができる。

[0053] より好ましくは、アクリル樹脂組成物を溶融加工法あるいは溶剤キャスト法で加工する際に、フィルター又はメッシュを用いて、アクリルフィルムの外観欠陥や内部異物等の原因となる、アクリル樹脂組成物中の環境異物や重合スケール、劣化樹脂などをろ過し、除去することが、アクリルフィルムの外観品質を向上させる上で好ましい。このようなろ過工程は、たとえば溶融加工時にアクリル樹脂とアクリル系弾性体グラフト共重合体、その他配合物の配合・ペレット化の段階で行っても良く、Tダイ押出法を用いる場合には、Tダイによるフィルム製膜工程の前に行っても良く、その両方を行っても良い。また溶剤キャスト法を用いる場合には、アクリル樹脂とアクリル系弾性体グラフト共重合体の溶液混合後、キャスト製膜を行う前に実施すればよい。このようなフィルターやメッシュとしては、公知のものが広く利用可能である。特に高品質のアクリルフィルムを溶融加工により製造する場合には、リーフディスク型フィルターを用いることが、ろ過効率や生産性の上で好ましい。

[0054] 本発明において使用されるアクリルフィルムの製造においては、フィルムを成形加工する際、熔融状態のフィルム両面を冷却ロールまたは金属ベルトに同時に接触させる（挟み込む）ことにより、特にアクリル樹脂組成物のガラス転移温度 $T_g - 50^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは $T_g - 30^\circ\text{C}$ 以内の温度に維持したロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより、表面平滑性の優れたフィルムを得ることも可能である。より好ましくは、このような挟み込みを行うためのロールとして、少なくとも一方をたとえば特開2000-153547号や特開平11-235747号等の開示されたような弾性を有する金属ロールを用いることで、フィルムの残留歪を軽減し、内部歪のより少ないフィルムを得ることが出来る。

[0055] また、フィルムの剛性の向上などの目的に応じて、フィルムの成形に引続いて、一軸延伸あるいは二軸延伸を行うことも可能である。一軸あるいは二軸延伸は、公知の延伸装置を用いて実施することができる。二軸延伸は、同時二軸延伸、逐次延伸のいずれも用いることが出来る。

[0056] 更に、本発明の成型用コーティングフィルムもしくはこれに使用されるアクリルフィルムは、表面加飾や保護用途の上の必要に応じて、フィルムの片面あるいは両面に、凹凸を有する表面形状、たとえばヘアライン、プリズム、木目調形状、レリーフ、幾何学模様、商標やロゴ、不均一粗面、艶消し表面等の任意の表面形状を付与していても良い。このような表面形状の付与は、公知の方法で実施することが出来る。たとえば、熔融押出直後の熔融状態のフィルム、あるいは繰り出し装置から繰り出された成形済みのフィルムの両面を、少なくとも一方の表面に表面形状を有する2本のロールまたはベルトで挟み込むことにより、フィルム表面にロール表面の形状を転写する方法が挙げられる。表面形状の付与は、基材であるアクリルフィルムに予め行っても良いし、コーティング層の形成後に行っても良い。またコーティング層側、アクリルフィルム層側のいずれに対しても良い。

[0057] 本発明に使用されるアクリルフィルムには、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル樹脂及びアクリルフィルムに使用される従来公知の添加剤を

添加することが出来る。このような添加剤としては、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、ハロゲン系、アンチモン系、リン系、シリコン系、金属(水)酸化物系などの難燃剤、架橋樹脂粒子や官能基含有樹脂、無機微粒子などの光拡散剤、艶消し剤もしくはアンチブロッキング剤、滑剤、顔料や染料等の着色料、金属や金属酸化物からなる赤外線反射剤、可塑剤、帯電防止剤等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの添加剤は、アクリルフィルム及び本発明の成形用コーティングフィルムの特長を妨げず、アクリルフィルムと、後述するコーティング層の接着性を阻害しない範囲で、またブリードアウト等により外観を汚染したり、表面加飾や表面保護等の本発明の成形用コーティングフィルムの目的を妨げる事のない範囲で、任意の量を使用することが出来る。

[0058] 本発明において、アクリルフィルムの厚みについては、特に制限はないが、コーティング層の加工条件、及び基材フィルムの経済性、機械的強度、ハンドリング性等の関係から、 $25\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 程度の範囲であることが好ましい。

[0059] アクリルフィルムの表面に対してコロナ処理や低温プラズマ処理等の表面処理、フィルムの走行性の改善を目的とした滑材の添加、アクリルフィルムの成膜時或いは成膜後に熱可塑性樹脂或いは熱硬化性樹脂を用いた易接着処理を行うこともできる。また、帯電防止性を付与する目的で静防処理等も行うことができる。

[0060] [コーティング層]

次に、上記コーティング層について説明する。

本発明において、コーティング層に含まれる樹脂は、構造中に水酸基を有する重量平均分子量 (M_w) が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂である。

構造中に水酸基を含む樹脂を用いることにより、耐薬品性が得られ、この

水酸基間の水素結合のために耐薬品性を向上させることができる。また、重量平均分子量 (M_w) が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の成型性に優れる伸び率の高い多官能アクリレート系樹脂を用いることにより、十分な成型性と耐薬品性（特に成型後の伸張された状態における耐薬品性）の両立が可能である。なお、重量平均分子量 (M_w) が 6.0×10^3 未満の樹脂を用いると、コーティング層の伸び率が不足する。また、重量平均分子量 (M_w) が 1.0×10^4 よりも大きな樹脂を用いると、塗工適正が悪くなるなど別の問題が生じる。

[0061] また、多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂を用いることにより、特にコーティング層表面に硬度（鉛筆硬度、耐擦傷性）を付与し、また、紫外線の露光量によって架橋度合を調節することが可能であり、コーティング層の伸長性と表面硬度（鉛筆硬度、耐擦傷性）の調節が可能になる。

[0062] 水酸基を有する多官能アクリレート系樹脂は、多価アルコールとイソシアネートモノマーあるいは有機ポリイソシアネート、および水酸基を有する多官能アクリレートモノマーを無溶剤または有機溶剤下で反応させて得ることができる。多価アルコールとしてはアクリルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。イソシアネートモノマーとしてはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。有機ポリイソシアネートとしてはイソシアネートモノマーから合成されるアダクトタイプ、イソシアヌレートタイプ、ビュレットタイプのポリイソシアネートなどが挙げられる。水酸基を有する多官能アクリレートモノマーとしては2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどが挙げられる。

[0063] 上記多官能アクリレート系樹脂の中でも、主鎖がウレタン樹脂組成物で側

鎖に（メタ）アクリロイル基を有するウレタンアクリレート系樹脂は、高強度で伸びのある強靱性の高い皮膜を形成する樹脂として知られ、本発明の効果をより高めることができるため好適である。また、このウレタンアクリレート系樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下であることが好ましい。

[0064] 本発明においては、上記コーティング層表面の赤外分光スペクトルの3200～3500 cm^{-1} 領域の面積が、1650～1750 cm^{-1} 領域の面積の0.3倍以上1.0倍以下である。

[0065] 赤外分光スペクトル（以下、「IRスペクトル」と略記することもある。）の3200～3500 cm^{-1} 領域は、O—H伸縮振動による吸収領域であり、1650～1750 cm^{-1} 領域は、C=O伸縮振動による吸収領域である。従って、赤外分光スペクトルの1650～1750 cm^{-1} 領域の面積に対する3200～3500 cm^{-1} 領域の面積比は、上記コーティング層を構成する樹脂に含まれるカルボニル基の量を基準とした場合のこれに対する水酸基の量の比を示すことになる。つまり、上記の面積比の値が大きいほど、上記コーティング層を構成する樹脂に含まれる水酸基の量が多いことになる。

[0066] 本発明において、コーティング層の赤外分光スペクトルの測定は、アクリルフィルム上に塗工した後のコーティング層表面に対して行うことができる。すなわち、本発明におけるコーティング層の赤外分光スペクトルは、アクリルフィルム上に塗工した後のコーティング層表面の赤外分光スペクトルを意味する。

[0067] 例えば、アクリルフィルム上にコーティング層用塗料を所定の方法にて塗工し、UVまたはEB（電子線）照射により硬化させて形成されたコーティング層表面に対して、赤外分光光度計を用い、ATR法（全反射法）によって赤外分光スペクトル（赤外吸収スペクトル）を測定する。そして、得られた横軸を波数（ cm^{-1} ）とし、縦軸を吸光度としたスペクトルチャート上において、目的とする官能基由来のピーク範囲（上記の波数領域）にベースラインを引き、このベースラインとスペクトル曲線とで囲まれる面積をピーク面

積（上記の波数領域の面積）とすることができる。

[0068] 本発明では、構造中に水酸基を含む、重量平均分子量（Mw）が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の多官能アクリレート系樹脂を用いることにより、優れた耐薬品性が得られるが、特にコーティング層表面の赤外分光スペクトルの $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積が、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積の0.3倍以上1.0倍以下となるようにすることで耐薬品性、とくに前述の日焼け止め用のクリーム、ローションなどに含まれる油脂成分に対する耐薬品性を向上させることができる。なお、上記の面積比が0.3倍未満であると、耐薬品性が得られないか、あるいは不十分である。また、上記の面積比が1.0倍より大きいと、塗料が調製しにくくなる、塗膜とアクリルフィルムの密着性が不足するなど別の問題が生じる。

[0069] なお、上記コーティング層を構成する上記の多官能アクリレート系樹脂に含まれる水酸基量は、例えば上記のウレタンアクリレート系樹脂の場合、水酸基を有する多官能アクリレートモノマー種や配合比量によって所定に調節することが可能である。

[0070] 本発明のコーティング層に用いられる電離放射線硬化型樹脂は、本発明の効果、すなわち成型性と耐薬品性の効果を阻害しない範囲で、フェノール樹脂、ウレア樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ、ケイ素樹脂等の熱硬化性樹脂、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能アクリレートなどの電離放射線硬化型樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル等の熱可塑性樹脂を併用することができる。

[0071] 上記の分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能アクリレートの具体例としては、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ

(メタ) アクリレート等のポリオールポリアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルのジアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジ(メタ) アクリレートなどのエポキシ(メタ) アクリレート、多価アルコールと多価カルボン酸及び／またはその無水物とアクリル酸とをエステル化することによって得ることができるポリエステル(メタ) アクリレート、多価アルコール、多価イソシアネート及び水酸基含有(メタ) アクリレートを反応させることによって得られるウレタン(メタ) アクリレート、ポリシロキサンポリ(メタ) アクリレート等を挙げることができる。

[0072] 本発明の成型用コーティングフィルムにおいては、上記多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物を含有する塗料を前記アクリルフィルムに乾燥塗膜厚 1 ～ 3 μm で塗工後、紫外線または電子線照射により硬化させた幅 10 mm × 長さ 80 mm の試験片を作製し、温度 120℃ 下で、当該試験片を引張速度 50 mm/分にて引っ張った際に、前記電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層にクラックが入るまでの伸び率が 200% 以上 (JIS K5600-5-4 に規定する試験法準拠) であることが好ましい。

ただし、本発明の成型用コーティングフィルムの用途によって、要求される伸び率が異なるので、一概には言えないが、上記のように伸び率が 200% 以上であれば、あらゆる用途において十分な成型性を備えることができる。

[0073] また、上記コーティング層に電離放射線硬化型樹脂の光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾ含まれるフェノン類などの公知のものが使用できる。

[0074] また、上記コーティング層に添加するその他の添加剤として、本発明の効果を損なわない範囲で、消泡剤、表面張力調整剤(レベリング剤)、防汚剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を必要に応じて含有してもよい。

[0075] 本発明における上記コーティング層は、上述の多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂の他に、光重合開始剤、その他の添加剤等を適当な溶媒に溶解、分散した塗料を上記基材フィルム上に塗工、乾燥して形成される。溶媒としては、含有される前記樹脂の溶解性に応じて適宜選択でき、少なくとも固形分（樹脂、重合開始剤、その他添加剤）を均一に溶解あるいは分散できる溶媒であればよい。そのような溶媒としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン等）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタン等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類、アミド類などが例示できる。また、溶媒は単独で使用しても2種類以上を混合して使用してもよい。

[0076] 本発明において、上記コーティング層の塗膜厚さは、特に制約されるわけではないが、例えば1～3 μm の範囲であることが好適である。塗膜厚さが1 μm よりも薄いと十分な耐薬品性が得られなかったり、必要な硬度が得られ難くなる。また、塗膜厚さが3 μm よりも厚いと良好な伸長性が得られ難くなる。

[0077] 上記コーティング層の塗工方法については、特に限定はないが、グラビア塗工、マイクログラビア塗工、ファウンテンバー塗工、スライドダイ塗工、スロットダイ塗工など、塗膜厚さの調整が容易な方式で塗工が可能である。なお、塗工したコーティング層の塗膜厚さは、マイクロメーターで実測することにより測定可能である。

[0078] また、本発明の成型用コーティングフィルムにおいては、上記基材フィルムのコーティング層を設けた側とは反対面に、直接あるいは適当なプライマ

一層を介して印刷層などの加飾層や、着色・接着フィルムなどを設けてもよい。また、コーティング層の上に更にオーバーコート層などを設けることも可能である。

[0079] 上記加飾層は、例えば絵柄層及び／又は隠蔽層、金属蒸着層等により構成される。ここで、絵柄層は、模様や文字等とパターン状の絵柄を表現するために設けられる層であり、隠蔽層は全面ベタ層であり樹脂等の着色等を隠蔽するために設けられる層である。また、金属蒸着層は、一部或いは全面を金属調に蒸着した層であり、樹脂等の着色等を隠蔽するために設けられる層、或いは樹脂層を金属調に表現することを目的に設けられる層である。

[0080] 上記加飾層（例えば絵柄層及び／又は隠蔽層）は、例えばグラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷等の公知の印刷法により形成することができる。また、上記金属蒸着層は、スパッタリングなどの方法で成膜することができる。

[0081] 以上説明したように、本発明の成型用コーティングフィルムでは、アクリルフィルム上に、構造中に水酸基を有する重量平均分子量（Mw）が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層を形成し、当該コーティング層表面の赤外分光スペクトルの $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積が、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積の0.3倍以上1.0倍以下であることにより、成型性（伸長性）と耐薬品性（特に成型後の伸張された状態における耐薬品性）のいずれにも優れる成型用コーティングフィルムを提供することができる。とくに前述の日焼け止め用のクリーム、ローションなどに含まれる油脂成分に対する耐薬品性を向上させることができる。

[0082] また、本発明の成型用コーティングフィルムは、インモールド成型用またはインサート成型用あるいは3次元ラミネート成型用の表面加飾フィルム又は表面保護フィルムとして好適である。

また、本発明の成型用コーティングフィルムは、その少なくとも一面に、印刷、着色あるいは加飾層を有する成形体表面保護あるいは加飾用のフィル

ムとして好適である。

また、本発明の成型用コーティングフィルムは、その少なくとも一面に凹凸を有する表面形状を有する成形体表面保護あるいは加飾用のフィルムとして好適である。

[0083] また、本発明に係る上記の各フィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した積層体は、自動車内装用の加飾シートまたは加飾パネルとして好適である。

また、本発明に係る上記の各フィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した積層体は、携帯用電子機器、音響機器もしくは電機製品用の筐体または表面の加飾あるいは保護パネルとして好適である。

実施例

[0084] 以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。

なお、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

[0085] [実施例 1]

<コーティング層塗料の調製>

重量平均分子量 (M_w) が 6.7×10^3 である水酸基含有ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂 100 部、光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 5 部と、光安定化剤として、ビス (1, 1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) -[[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート 0.5 部と、紫外線吸収剤として、2-[4-[4, 6-ビス ([1, 1'-ビフェニル]-4-イル) -1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-3-ヒドロキシフェノキシ]プロパン酸イソオクチルエステル 0.5 部と、フッ素シロキサン系レベリング剤 0.3 部を酢酸ブチル/ n -プロピルアルコール = 50/50 (重量部) で紫外線硬化型樹脂の塗料中の固形分濃度が 20% となるまで希釈

し十分攪拌してコーティング層塗料を調製した。

[0086] <成型用アクリルフィルムの作製>

(アクリル系弾性体グラフト共重合体 (c 1 - 1) の製造)

攪拌機付き 8 L 重合装置に、以下の物質を仕込んだ。

- ・脱イオン水 200 部
- ・ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム 0.33 部
- ・ソディウムホルムアルデヒドスルフォキシレート 0.15 部
- ・エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム 0.001 部
- ・硫酸第一鉄 0.00025 部

重合装置内を攪拌しつつ、窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とした後、内温を 60℃にし、下記単量体混合物 (c 1 - 1 a) 30 部を 10 重量部/時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、さらに 0.5 時間重合を継続し、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (平均粒子径 $d = 80 \text{ nm}$) を得た。重合転化率は 99.5%であった。

単量体混合物 (c 1 - 1 a) :

- ・ビニル単量体混合物 (アクリル酸ブチル (BA) 90%およびメタクリル酸メチル (MMA) 10%) 100 部
- ・アリルメタクリレート (AIMA) 1 部
- ・クメンハイドロパーオキシド (CHP) 0.2 部

その後、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム 0.05 重量部を仕込んだ後、内温を 60℃にし、ビニル単量体混合物 (BA 10%および MMA 90%) 100 部、ターシャリドデシルメルカプタン (t-DM) 0.5 部および CHP 0.5 部からなる単量体混合物 (c 1 - 1 b) 70 部を 10 部/時間の割合で連続的に添加し、さらに 1 時間重合を継続し、アクリル系弾性体グラフト共重合体 (c 1 - 1) (平均粒子径 = 90 nm) を得た。重合転化率は 98.2%であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで塩析、凝固し、水洗、乾燥してアクリル系弾性体グラフト共重合体の樹脂粉末 (c 1 - 1) を得た。

[0087] (アクリルフィルムの製膜化)

アクリル系弾性体グラフト共重合体 (c 1-1) 70部およびメタクリル系重合体 (住友化学 (株) 製、スミペックスMM) 30部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した後、シリンダ温度を150℃～220℃に温度調整した90mmφ L/D=36 ベント付単軸押出機を使用し、スクリー回転数90rpm、吐出量190kg/hrにて溶融混練を行い、ストランド状に引き取り、水槽にて冷却後、ペレタイザーを用いて切断して、アクリル系樹脂 (C-1) の樹脂ペレットを得た。

得られたアクリル系樹脂の樹脂ペレット (C-1) を、Tダイ付90mmφ L/D=29 単軸押出機を用いて、シリンダ設定温度170～210℃にて吐出量100kg/hrにて溶融混練し、ダイス温度200～215℃にてTダイより吐出し、吐出された樹脂の両面を金属ロールと弾性金属ロールに同時に接触させて成形し、厚み75μmのアクリルフィルムを得た。

[0088] <成型用コーティングフィルムの作製>

得られた厚さ75μmのアクリルフィルムの片面に上記のコーティング層塗料をバーコーターで塗工し、80℃で1分間熱風乾燥した後、紫外線光量450mJ/m²で硬化させ、膜厚1.4μmのコーティング層を形成し、本実施例の成型用コーティングフィルムを作製した。

[0089] [実施例2]

コーティング層の膜厚を1.8μmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして成型用コーティングフィルムを作製した。

[0090] [実施例3]

コーティング層の膜厚を3.0μmに変更したこと以外は、実施例1と同様にして成型用コーティングフィルムを作製した。

[0091] [比較例1]

コーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂を、重量平均分子量 (M_w) が 2.5×10^6 の水酸基を含有しないアクリルアクリレート系紫外線硬化型樹脂に変更したこと以外は、実施例1と同様にして成型用コーティングフィルム

を作製した。

[0092] [比較例 2]

コーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂を、水酸基含有紫外線硬化型樹脂ヒドロキシブチルアクリレートに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして成型用コーティングフィルムを作製した。

[0093] [比較例 3]

コーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂を、重量平均分子量 (M_w) が 5.0×10^3 である水酸基含有ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして成型用コーティングフィルムを作製した。

[0094] [比較例 4]

コーティング層の膜厚を $0.8 \mu m$ に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして成型用コーティングフィルムを作製した。

[0095] 以上のようにして作製した実施例及び比較例の各成型用コーティングフィルムを次の項目について評価し、その結果を纏めて後記表 1 に示した。また、各成型用コーティングフィツムのコーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂の重量平均分子量 (M_w) 及びコーティング層の塗工膜厚についても併せて後記表 1 に示した。

[0096] (1) IR 測定及びピーク面積比

各成型用コーティングフィルムのコーティング層表面に対して、ATR 法により赤外分光光度計によって赤外分光スペクトル (赤外吸収スペクトル) を測定した。赤外分光光度計は、FT-IR Spectrometer Spectrum100 (株式会社パーキンエルマージャパン) を使用した。得られた横軸を波数 (cm^{-1}) とし、縦軸を吸光度としたスペクトルチャート上において、目的とする官能基由来のピーク範囲 (上記の $3200 \sim 3500 cm^{-1}$ 領域及び $1650 \sim 1750 cm^{-1}$ 領域) にそれぞれベースラインを引き、このベースラインとスペクトル曲線とで囲まれる面積をピーク面積 (上記の各波数領域の面積) とした。そして、 $3200 \sim 3500 cm^{-1}$ 領域の面積 / $1650 \sim 1750 cm^{-1}$

領域の面積の値をピーク面積比とした。

[0097] (2) 伸び率

各成型用コーティングフィルムを、サンプルサイズ幅 10 mm×長さ 80 mm の試験片とし、温度 120℃で、当該試験片を引張速度 50 mm/分、チャック間距離 40 mm で引張り、表面のコーティング層にクラックが入るまでの引張伸度 (%) を測定した。

評価基準は以下のとおりである。「○」を合格とした。

○：伸び率が 200%以上である。

×：伸び率が 200%未満である。

[0098] (3) 耐薬品性（未延伸）

実施例および比較例で得られた各成型用コーティングフィルムから、サンプルサイズ幅 10 mm×長さ 80 mm の試験片を採取した。その試験片を未延伸状態のまま、その表面に市販の日焼け止めクリーム「コパトーン（登録商標）」を塗布した。その後、80℃環境下で 24 時間放置してから日焼け止めクリームをふき取り、薬品痕を目視で観察した。

評価基準は以下のとおりである。「○」を合格とした。

○：薬品痕が全く見られない。

△：薬品痕が若干見られる。

×：薬品痕がはっきりと見られる。

[0099] (4) 耐薬品性（延伸後）

実施例および比較例で得られた各成型用コーティングフィルムから、上記 (3) の場合と同様にサンプルサイズ幅 10 mm×長さ 80 mm の試験片を採取した。その試験片を上記 (2) の方法で 200%（元の長さの 3 倍）まで延伸してから、上記と同じ方法で日焼け止めクリームを塗布し、80℃環境下で 24 時間放置した後、日焼け止めクリームをふき取り、薬品痕を目視で観察した。

評価基準は上記 (3) の場合と同様である。

なお、伸び率 200% が得られないサンプルについては、試験を実施しな

かった。

[0100] [表1]

	分子量(Mw)	塗工膜厚 μm	ピーク面積比 OH基/C=O基	伸び率		未延伸・耐薬品性 80°C×24h	200%延伸・耐薬品性 80°C×24h
				%	(判定)		
実施例1	6.7×10^3	1.4	0.32	250	○	○	○
実施例2	6.7×10^3	1.8	0.31	220	○	○	○
比較例1	2.5×10^6	1.4	0.11	220	○	×	×
比較例2	144	1.4	0.61	90	×	×	—
比較例3	5.0×10^3	1.4	0.30	110	×	○	—
比較例4	6.7×10^3	0.8	0.28	260	○	△	△
実施例3	6.7×10^3	3	0.32	200	○	○	○

[0101] 上記表1の結果から明らかなように、本発明の実施例によれば、未延伸、

延伸後のいずれの場合においても、また、高温環境下に放置した場合においても、良好な耐薬品性を備えている。したがって、本発明の実施例によれば、耐薬品性と成型性（伸長性）のいずれにも優れる成型用コーティングフィルムが得られる。とくに前述の日焼け止め用のクリーム、ローションなどに含まれる油脂成分に対する耐薬品性に優れる成型用コーティングフィルムが得られる。

[0102] これに対し、コーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂の重量平均分子量は大きい、ピーク面積比が0.3未満である比較例1では、伸び率はある程度得られるものの、耐薬品性が劣り、未延伸、延伸後のいずれの場合においても、また高温環境下に放置した場合においては、耐薬品性は得られない。

また、比較例2では、ピーク面積比が0.3より大きい、コーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂の重量平均分子量が著しく小さいため、伸び率も小さく、また耐薬品性も得られなかった。また、ピーク面積比が0.3以上であるが、コーティング層塗料に用いた紫外線硬化型樹脂の重量平均分子量が 6.0×10^3 より小さい比較例3では、未延伸時の耐薬品性は良好だが、伸び率が不足しており、成型性（伸長性）と耐薬品性（特に成型後の伸張された状態における耐薬品性）を両立できない。

さらに、通常コーティング層塗料が同一である場合、膜厚の変化のみではコーティング層のピーク面積は変化しないが、コーティング層が薄膜化するほど基材フィルムの影響を受けやすくなる。上記比較例4では、コーティング層の薄膜化により、ピーク面積比が0.3未満を示し、伸び率は良好であるものの、耐薬品性がやや劣り、未延伸、延伸後のいずれの場合においても、また高温環境下に放置した場合においては、耐薬品性が不足している。

請求の範囲

- [請求項1] アクリルフィルム上に、構造中に水酸基を有する重量平均分子量（ M_w ）が 6.0×10^3 以上 1.0×10^4 以下の多官能アクリレート系樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層を形成した成型用コーティングフィルムであって、前記コーティング層表面の赤外分光スペクトルの $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積が、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の面積の0.3倍以上1.0倍以下であることを特徴とする成型用コーティングフィルム。
- [請求項2] 前記多官能アクリレート系樹脂は、主鎖がウレタン樹脂組成物で側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するウレタンアクリレート系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の成型用コーティングフィルム。
- [請求項3] 前記コーティング層の膜厚が、 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の成型用コーティングフィルム。
- [請求項4] 前記電離放射線硬化型樹脂組成物を含有する塗料を前記アクリルフィルムに乾燥塗膜厚 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ で塗工後、紫外線または電子線照射により硬化させた幅 $10 \text{ mm} \times$ 長さ 80 mm の試験片を作製し、温度 120°C で、当該試験片を引張速度 50 mm/分 、チャック間距離 40 mm にて引っ張った際に、前記電離放射線硬化型樹脂組成物からなるコーティング層にクラックが入るまでの伸び率が 200% 以上（JIS K5600-5-4に規定する試験法準拠）であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の成型用コーティングフィルム。
- [請求項5] 前記アクリルフィルムが、メタクリル酸メチル単位を $50 \sim 100$ 重量%、その他の単位を $0 \sim 50$ 重量%含む熱可塑性アクリル樹脂を $20 \sim 100$ 重量部含む樹脂組成物を成型したものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の成型用コーティングフィルム。

- [請求項6] 前記アクリルフィルムが、ゴム成分を含むものであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の成型用コーティングフィルム。
- [請求項7] 前記ゴム成分が、アクリル酸エステルを主成分とする架橋重合体からなる弾性体層を1層以上含む単層または多層構造のコア層と、メタクリル酸エステルを主成分とするシェル層からなるコアシェル構造を有するゴム粒子であることを特徴とする請求項6に記載の成型用コーティングフィルム。
- [請求項8] インモールド成型用またはインサート成型用あるいは3次元ラミネート成型用の表面加飾フィルム又は表面保護フィルムであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の成型用コーティングフィルム。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれかに記載の成型用コーティングフィルムの少なくとも一面に、印刷、着色あるいは加飾層を有することを特徴とする成形体表面保護あるいは加飾用のフィルム。
- [請求項10] 請求項1乃至8のいずれかに記載の成型用コーティングフィルムの少なくとも一面に凹凸を有する表面形状を有することを特徴とする成形体表面保護あるいは加飾用のフィルム。
- [請求項11] 請求項1乃至10のいずれかに記載のフィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した、自動車内装用の加飾シートまたは加飾パネル。
- [請求項12] 請求項1乃至10にいずれか記載のフィルムを、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含むシートまたは成形体の表面に積層した、携帯用電子機器、音響機器もしくは電機製品用の筐体または表面の加飾あるいは保護パネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C45/14(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

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)

B29C45/14, B32B27/00-B32B27/42, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-38173 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 February 2015 (26.02.2015), paragraphs [0022] to [0161] (Family: none)	1-12
A	JP 2000-109773 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 18 April 2000 (18.04.2000), paragraphs [0013] to [0051]; fig. 1 to 2 & US 6527898 B1 column 4, line 32 to column 18, line 61; fig. 1 to 8 & WO 2000/020228 A1 & EP 1125764 A1 & DE 69937686 T2 & CA 2345361 A1 & CN 1328508 A	1-12

☒ 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
05 September 2016 (05.09.16)

Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072483

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-49524 A (Kaneka Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), paragraphs [0003] to [0075] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C45/14(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

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. B29C45/14, B32B27/00-B32B27/42, C08J7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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
A	JP 2015-38173 A（三菱レイヨン株式会社）2015.02.26, [0022]-[0161]（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2000-109773 A（日本写真印刷株式会社）2000.04.18, [0013]-[0051], 図 1-2 & US 6527898 B1, 第 4 欄第 32 行-第 18 欄第 61 行, Fig. 1-8 & WO 2000/020228 A1 & EP 1125764 A1 & DE 69937686 T2 & CA 2345361 A1 & CN 1328508 A	1-12

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.09.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

酒井 英夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4 R

9631

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
A	JP 2008-49524 A (株式会社カネカ) 2008.03.06, [0003]-[0075] (ファミリーなし)	1-12