(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063522
(43) 공개일자 2017년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/20 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B44C 1/17 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/20 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7004062
(22) 출원일자(국제) 2015년09월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/077757
(87) 국제공개번호 WO 2016/052628
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-200482 2014년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인
다이니폰 인사츠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반1고
(72) 발명자
노다 아키히사
일본 162-8001 도쿄도 신주쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤 나이
가와니시 히로키
일본 162-8001 도쿄도 신주쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
김진회, 김태홍

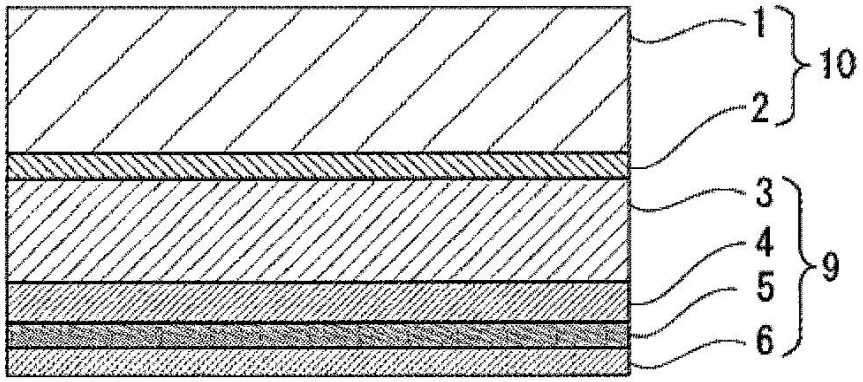
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **가식 시트**

(57) 요 약

칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출할 수 있는 가식 시트를 제공한다. 본 발명은 기재 상에, 적어도, 보호층, 프라이머층 및 장식층이 이 순으로 적층된 가식 시트로서, 상기 장식층이 흑색 안료를 포함하고, 상기 프라이머층이 수산기가 44 mgKOH/g 이하의 수지 A를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되어 있는 가식 시트에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B44C 1/17 (2013.01)
B32B 2307/402 (2013.01)
B32B 2451/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재 상에, 적어도, 보호층, 프라이머층 및 장식층이 이 순으로 적층된 가식 시트로서,

상기 장식층이 흑색 안료를 포함하고,

상기 프라이머층이 수산기가 44 mgKOH/g 이하의 수지 A를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되어 있는 가식 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수지 A의 유리 전이 온도가 50~140℃의 범위에 있는 가식 시트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 A의 수산기가가 0~25 mgKOH/g의 범위에 있는 가식 시트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 조성물에 포함되는 상기 수지 A의 함유량이, 상기 수지 조성물에 포함되는 수지 성분 중 10 질량% 이상인 가식 시트.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 장식층이, 상기 흑색 안료와, 상기 수지 A와 동일한 수지로 이루어진 바인더 수지를 포함하는 수지 조성물에 의해 형성되어 있는 가식 시트.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 장식층의 적어도 일부분이 흑색의 의장을 나타내는 부분을 갖고 있는 가식 시트.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 가식 시트를 성형 수지층에 전사하여 이루어진 가식 수지 성형품.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 보호층측의 표면의 적어도 일부에, $L^*a^*b^*$ 표색계의 L^*값이 2.5 이하가 되는 흑색 부분을 갖고 있는 가식 수지 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출할 수 있는 가식 시트, 및 이것을 이용한 가식 수지 성형품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 내외장, 건재 내장재, 가전 제품 등에 사용되는 수지 성형품이나, 무기 유리 대체 재료로서 이용되는 유기 유리 등에 이용되는 수지 성형품 등에 있어서는, 표면 보호나 의장성의 부여 등을 목적으로, 가식 시트를 적층하는 기술이 이용되고 있다. 이러한 기술에 사용되는 가식 시트로는, 라미네이트형의 가식 시트와, 전사형의 가식 시트로 크게 구별할 수 있다. 라미네이트형의 가식 시트는, 지지 기재 상에 표면 보호층이 최표면에 위치하도록 적층되어 있고, 지지 기재측에 성형 수지를 적층함으로써 수지 성형품 내에 지지 기재가 들어가도록 이

용된다. 한편, 전사형의 가식 시트는, 지지 기재 상에 직접 또는 필요에 따라 형성되는 이형층을 통해 표면 보호층이 적층되어 있고, 지지 기재와는 반대측에 성형 수지를 적층후 지지 기재를 박리함으로써, 수지 성형품에 지지 기재가 남지 않게 하여 이용된다. 이들 2종류의 가식 시트는, 수지 성형품의 형상이나 요구하는 기능 등에 따라서 구별하여 사용되고 있다.

[0003] 최근, 수요자의 기호의 다양성에 따라, 전사형의 가식 시트를 이용하여 얻어지는 수지 성형품에 대하여 더욱 고도의 의장성이 요구되게 되었고, 예컨대 칠흑감 등의 농색계의 옻칠을 한 것 같은 농색이고 윤기가 있는 선명한 색조를 갖는 고도의 의장이 요구되고 있다. 칠흑감과 같은 윤기를 갖는 색조의 표출에는, 장식층뿐만 아니라, 기재 또는 표면 보호층도 기여하고 있다. 이에 대해, 장식층에 특정한 안료를 이용함과 함께, 수지 성형품의 최외측에 배치되는 층의 투명도를 높임으로써, 예컨대, 주위의 상이 수지 성형품의 표면에 비치는 듯한 농색을 표출하는 수법이 제안되어 있다(예컨대 특허문헌 1 참조).

[0004] 특허문헌 1에 기재된 기술은, 장식층과 수지 성형품의 최외측에 배치되는 기재가 접해 있는 라미네이트형의 가식 시트에 관한 기술이다. 한편, 전사형의 가식 시트에 있어서는, 장식층보다 외측에 표면 보호층, 지지 기재 등이 형성되어 있고, 시트의 상태에서는 장식층은 직접 노출되어 있지 않다. 또한, 전사형의 가식 시트는, 성형 수지와 일체화되고, 지지 기재가 박리된 후에 노출되는 표면 보호층이 수지 성형품의 표면이 된다. 이 때문에, 전사형의 가식 시트를 이용하는 경우, 가식 시트에 의해 가식된 수지 성형품을 관찰했을 때의 윤기를, 제품 설계시에 설정한 원하는 윤기에 가깝게 하는 것은 한층 더 어렵다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해, 예컨대 특허문헌 2에는, 기재, 이형층, 표면 보호층, 프라이머층 및 장식층을 이 순으로 갖는 가식용 필름으로서, 그 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지고, 그 프라이머층이 폴리머 폴리올과, 이소시아네이트계 경화제와, 유리 전이 온도 Tg가 77℃ 이하인 바인더 수지를 포함하는 프라이머층 형성용 수지 조성물의 경화물로 이루어지고, 그 바인더 수지의 함유량이 그 폴리머 폴리올과 그 바인더 수지의 합계에 대하여 10~60 질량%인 가식용 필름이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2002-292798호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2013-75502호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 2에 개시된 기술에 의하면, 장식층과 기재 사이에 프라이머층 등이 배치되거나, 기재가 박리된 후에 노출되는 표면 보호층이 수지 성형품의 표면이 되는 경우라 하더라도, 표출하는 윤기가 선명한 색조를 가지며, 농색, 특히 칠흑감을 선명하게 표출하는 것이 가능해진다.

[0008] 그러나, 최근에는, 보다 윤기가 선명한 색조를 갖는 칠흑감의 표출이 요구되고 있고, 예컨대, 보호층측의 표면의 적어도 일부에, $L^*a^*b^*$ 표색계의 L^*값이 2.5 이하가 되는 매우 명도가 낮은 흑색 부분을 갖고 있는 것 같은 수지 성형품을 얻는 관점에서, 특허문헌 2에 개시된 기술에 더하여, 또 다른 기술 개발이 요망되고 있다.

[0009] 이러한 상황하에, 본 발명은, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출할 수 있는 가식 시트를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 그 가식 시트를 이용한 가식 수지 성형품을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 했다. 그 결과, 기재 상에, 적어도, 보호층, 프라이머층 및 장식층이 이 순으로 적층된 가식 시트로서, 장식층이 흑색 안료를 포함하고, 프라이머층이 수산기가 44 mgKOH/g 이하의 수지 A를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되어 있는 가식 시트는, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출할 수 있고, 예컨대, 보호층측의 표면의 적어도 일부에, $L^*a^*b^*$ 표색계의 L^*값이 2.5 이

하가 되는 매우 명도가 낮은 흑색 부분을 갖고 있는 것 같은 수지 성형품이 적합하게 얻어지는 것을 발견했다. 본 발명은, 이러한 지견에 기초하여 더욱 검토를 거듭함으로써 완성한 것이다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기에 게재하는 양태의 발명을 제공한다.

[0012] 항 1. 기재 상에, 적어도, 보호층, 프라이머층 및 장식층이 이 순으로 적층된 가식 시트로서,

[0013] 상기 장식층이 흑색 안료를 포함하고,

[0014] 상기 프라이머층이 수산기가 44 mgKOH/g 이하의 수지 A를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되어 있는 가식 시트.

[0015] 항 2. 상기 수지 A의 유리 전이 온도가 50~140℃의 범위에 있는, 항 1에 기재된 가식 시트.

[0016] 항 3. 상기 수지 A의 수산기가가 0~25 mgKOH/g의 범위에 있는, 항 1 또는 2에 기재된 가식 시트.

[0017] 항 4. 상기 수지 조성물에 포함되는 상기 수지 A의 함유량이, 상기 수지 조성물에 포함되는 수지 성분 중 10 질량% 이상인, 항 1~3 중 어느 한 항에 기재된 가식 시트.

[0018] 항 5. 상기 장식층이, 상기 흑색 안료와, 상기 수지 A와 동일한 수지로 이루어진 바인더 수지를 포함하는 수지 조성물에 의해 형성되어 있는, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 가식 시트.

[0019] 항 6. 상기 장식층의 적어도 일부분이 흑색의 의장을 나타내는 부분을 갖고 있는, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 가식 시트.

[0020] 항 7. 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 가식 시트를 성형 수지층에 전사하여 이루어진 가식 수지 성형품.

[0021] 항 8. 상기 보호층측의 표면의 적어도 일부에, $L^*a^*b^*$ 표색계의 L^*값이 2.5 이하가 되는 흑색 부분을 갖고 있는, 항 7에 기재된 가식 수지 성형품.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출할 수 있는 가식 시트를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 그 가식 시트를 이용한 가식 수지 성형품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 가식 시트의 일형태의 단면 구조의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 지지체가 부착된 가식 수지 성형품의 일형태의 단면 구조의 모식도이다.

도 3은 본 발명의 가식 수지 성형품의 일형태의 단면 구조의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 1. 가식 시트

[0025] 본 발명의 가식 시트는, 기재 상에, 적어도, 보호층, 프라이머층 및 장식층이 이 순으로 적층된 가식 시트로서, 장식층이 흑색 안료를 포함하고, 프라이머층이 수산기가 44 mgKOH/g 이하의 수지 A를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되어 있는 것에 의해, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출할 수 있다. 본 발명의 가식 시트는, 여러가지 피착체에 적층후 기재를 박리함으로써, 보호층, 프라이머층 및 장식층을 전사하는 것에 의해 사용할 수 있다. 피착체는 특별히 한정되지 않지만, 피착체로서 성형 수지를 이용하는 것을 적합하게 들 수 있다. 즉, 본 발명의 가식 시트는, 성형 수지 상에 보호층, 프라이머층 및 장식층을 전사하여, 가식 수지 성형품을 제조하는 용도에 있어서 특히 유용하다. 이하, 본 발명의 가식 시트에 관해, 가식 수지 성형품을 제조하는 용도에 이용되는 경우의 양태를 중심으로 상세히 설명한다.

[0026] 가식 시트의 적층 구조

[0027] 본 발명의 가식 시트는, 기재(1) 상에, 적어도 보호층(3), 프라이머층(4) 및 장식층(5)을 갖는다. 기재(1)의 보호층(3)측의 표면에는, 기재(1)와 보호층(3)의 박리성을 높이는 것 등을 목적으로, 필요에 따라서 이형층(2)을 형성해도 좋다. 또한, 장식층(5)과 성형 수지층(8)의 밀착성을 높이는 것 등을 목적으로, 필요에 따라서 접착층(6)을 갖고 있어도 좋다.

[0028] 본 발명의 가식 시트의 적층 구조로서, 기재/보호층/프라이머층/장식층이 이 순으로 적층된 적층 구조; 기재/이형층/보호층/프라이머층/장식층이 이 순으로 적층된 적층 구조; 기재/보호층/프라이머층/장식층/접착층이 이 순으로 적층된 적층 구조; 기재/이형층/보호층/프라이머층/장식층/접착층이 이 순으로 적층된 적층 구조 등을 들 수 있다. 도 1에, 본 발명의 가식 시트의 적층 구조의 일양태로서, 기재/이형층/보호층/프라이머층/장식층/접착층이 이 순으로 적층된 가식 시트의 일형태의 단면 구조의 모식도를 나타낸다.

[0029] 가식 시트를 형성하는 각 층의 조성

[0030] [지지체(10)]

[0031] 본 발명의 가식 시트는, 지지체(10)로서, 기재(1) 및 필요에 따라서 이형층(2)을 갖는다. 또한, 후술하는 바와 같이, 기재(1)의 위에 형성된 보호층(3), 프라이머층(4), 장식층(5), 필요에 따라서 더 형성되는 접착층(6) 등이 전사층(9)을 구성하고 있다. 본 발명에 있어서는, 가식 시트와 성형 수지를 일체 성형한 후에, 지지체(10)와 전사층(9)의 계면이 박리되고, 지지체(10)가 박리 제거되어 가식 수지 성형품이 얻어진다.

[0032] (기재(1))

[0033] 본 발명에 있어서, 기재(1)는, 가식 시트에 있어서 지지 부재로서의 역할을 하는 지지체(10)로서 이용된다. 본 발명에서 이용되는 기재(1)는, 진공 성형 적성을 고려하여 선정되고, 대표적으로는 열가소성 수지로 이루어진 수지 시트가 사용된다. 그 열가소성 수지로는, 폴리에스테르 수지; 아크릴 수지; 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지; 폴리카보네이트 수지; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지); 염화비닐 수지 등을 들 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서는, 기재(1)로서, 폴리에스테르 시트를 이용하는 것이, 내열성, 치수 안정성, 성형성 및 범용성의 점에서 바람직하다. 폴리에스테르 시트를 구성하는 폴리에스테르 수지란, 다가 카르복실산과 다가 알콜의 중축합에 의해 얻어지는 에스테르기를 포함하는 폴리머를 나타내고, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등을 바람직하게 들 수 있고, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)가 내열성이나 치수 안정성의 점에서 특히 바람직하다.

[0035] 또한, 기재(1)에는, 작업성을 향상시킬 목적으로 미립자를 함유시켜도 좋다. 미립자로는, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산칼슘, 황산바륨, 인산리튬, 인산마그네슘, 인산칼슘, 산화알루미늄, 산화규소, 카올린 등의 무기 입자, 아크릴계 수지 등으로 이루어진 유기 입자, 내부 석출 입자 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경은 0.01~5.0 ㎛가 바람직하고, 0.05~3.0 ㎛가 보다 바람직하다. 또한, 폴리에스테르 수지 중의 미립자의 함유량은 0.01~5.0 질량%가 바람직하고, 0.1~1.0 질량%가 보다 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 각종 안정제, 윤활제, 산화방지제, 대전 방지제, 소포제, 형광 증백제 등을 배합할 수도 있다.

[0036] 본 발명에서 기재(1)로서 바람직하게 이용되는 폴리에스테르 시트는, 예컨대 이하와 같이 제조된다. 우선 상기 폴리에스테르계 수지와 그 밖의 원료를 익스트루더 등의 주지의 용융 압출 장치에 공급하고, 그 폴리에스테르계 수지의 융점 이상의 온도로 가열하여 용융한다. 이어서 용융 폴리머를 압출하면서, 회전 냉각 드럼 상에서 유리 전이 온도 이하의 온도가 되도록 급랭 고화하여, 실질적으로 비결정 상태의 미배향 시트를 얻는다. 이 시트를 2축 방향으로 연신하여 시트화하고, 열고정함으로써 얻어진다. 이 경우, 연신 방법은 축차 2축 연신이어도 좋고 동시 2축 연신이어도 좋다. 또한, 필요에 따라서, 열고정을 하기 전 또는 후에 다시 세로 및/또는 가로 방향으로 연신해도 좋다. 본 발명에 있어서는 충분한 치수 안정성을 얻기 위해 연신 배율을 면적 배율로서 7배 이하가 바람직하고, 5배 이하가 보다 바람직하고, 3배 이하가 더욱 바람직하다. 이 범위 내에 있으면, 얻어지는 폴리에스테르 시트를 사출 성형에 의한 삼차원 성형용의 가식 시트에 이용한 경우, 그 가식 시트가 사출 수지를 사출할 때의 온도 영역에서 다시 수축되지 않고, 그 온도 영역에서 필요한 시트 강도를 얻을 수 있다. 또, 폴리에스테르 시트는, 상기와 같이 제조해도 좋고, 시판하는 것을 이용해도 좋다.

[0037] 또한, 기재(1)는, 후술하는 이형층(2)과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 필요에 따라, 한면 또는 양면에 산화법이나 요철화법 등의 물리적 또는 화학적 표면 처리를 할 수 있다. 상기 산화법으로는, 예컨대 코로나 방전 처리, 크롬 산화 처리, 화염 처리, 열풍 처리, 오존·자외선 처리법 등을 들 수 있고, 요철화법으로는, 예컨대 샌드블라스트법, 용제 처리법 등을 들 수 있다. 이러한 표면 처리는, 기재(1)의 종류에 따라서 적절하게 선택되지만, 일반적으로는 코로나 방전 처리법이 효과 및 조작성 등의 면에서 바람직하게 이용된다. 또한, 기재(1)는, 기재(1)와 그 위에 형성되는 층의 층간 밀착성의 강화 등을 목적으로, 이(易)접착층을 형성하는 등의 처리를 실시해도 좋다. 또, 폴리에스테르 시트로서 시판의 것을 이용하는 경우에는, 그 시판품은 미리 상기한 바와 같은 표면 처리가 실시된 것이나, 이접착제층이 형성된 것도 이용할 수 있다.

[0038] 기재(1)의 두께는, 통상 10~150 ㎛이며, 10~125 ㎛가 바람직하고, 10~80 ㎛가 보다 바람직하다. 또한, 기재(1)로는, 이들 수지의 단층 시트, 혹은 동종 또는 이종 수지에 의한 복층 시트를 이용할 수 있다.

[0039] (이형층(2))

[0040] 이형층(2)은, 기재(1)와 보호층(3)의 박리성을 높이는 것 등을 목적으로, 필요에 따라서, 기재(1)의 보호층(3)이 적층되는 쪽의 표면에 형성된다. 이형층(2)은, 전면을 피복(전면이 꽉찬 형태)하고 있는 전면 이형층이어도 좋고, 일부에 형성되는 것이어도 좋다. 통상은, 박리성을 고려하여 전면 이형층이 바람직하다.

[0041] 이형층(2)은, 실리콘계 수지, 불소계 수지, 아크릴계 수지(예컨대, 아크릴-멜라민계 수지가 포함됨), 폴리에스테르계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리우레탄계 수지, 셀룰로오스계 수지, 염화비닐-아세트산비닐계 공중합체 수지, 질화면 등의 열가소성 수지, 그 열가소성 수지를 형성하는 모노머의 공중합체, 혹은 이들 수지를 (메트)아크릴산이나 우레탄으로 변성한 것을, 단독으로 또는 복수를 혼합한 수지 조성물을 이용하여 형성할 수 있다. 그 중에서도, 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 이들 수지를 형성하는 모노머의 공중합체, 및 이들을 우레탄 변성한 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는, 아크릴-멜라민계 수지 단독, 아크릴-멜라민계 수지 함유 조성물, 폴리에스테르계 수지와 에틸렌 및 아크릴산의 공중합체를 우레탄 변성한 것을 혼합한 수지 조성물, 아크릴계 수지와 스티렌 및 아크릴의 공중합체의 에멀션을 혼합한 수지 조성물 등을 들 수 있다. 이들 중, 아크릴-멜라민계 수지 단독 또는 아크릴-멜라민계 수지를 50 질량% 이상 함유 조성물로 이형층(2)을 구성하는 것이 특히 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서, (메트)아크릴산이란 아크릴산 또는 메타크릴산을 의미하며, 다른 유사한 것에 관해서도 동일하다. 또한, 이형층(2)은 전리 방사선을 조사함으로써, 가교, 경화하는 분자 중에 중합성 불포화 결합 또는 에폭시기를 갖는 프리폴리머, 올리고머 및 모노머 등 중 적어도 1종을 적절하게 혼합한 보호층(3)의 항목에 기재된 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성할 수 있다.

[0042] 이형층(2)의 두께는, 통상 0.01~5 ㎛ 정도이고, 바람직하게는 0.05~3 ㎛ 정도이다.

[0043] (전사층(9))

[0044] 본 발명의 가식 시트에 있어서는, 지지체(10) 상에 형성된 보호층(3), 프라이머층(4), 장식층(5), 필요에 따라서 더 형성되는 접착층(6) 등이 전사층(9)을 구성하고 있다. 본 발명에 있어서는, 가식 시트와 성형 수지를 일체 성형한 후에, 지지체(10)와 전사층(9)의 계면이 박리되어, 가식 시트의 전사층(9)이 성형 수지층(8)에 전사된 가식 수지 성형품이 얻어진다.

[0045] [보호층(3)]

[0046] 보호층(3)은, 가식 시트의 내약품성, 내스크래치성 등을 높이기 위해 가식 수지 성형품의 최표면에 위치하도록 하여, 가식 시트에 형성되는 층이다. 본 발명에 있어서, 보호층(3)을 형성하는 수지로는, 특별히 제한되지 않고, 열경화성 수지, 열가소성 수지, 전리 방사선 경화성 수지 등을 들 수 있고, 가식 시트의 용도에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 이들 중에서도, 가식 시트의 내스크래치성을 높이고, 우수한 표면 특성을 부여하는 관점에서는, 전리 방사선 경화성 수지가 바람직하다. 보호층(3)은, 1층에 의해 형성되어 있어도 좋고, 2층 이상에 의해 형성되어 있어도 좋다.

[0047] 열경화성 수지로는, 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 에폭시 수지, 페놀 수지, 우레아 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 폴리이미드 수지, 실리콘 수지, 수산기 작용성 아크릴 수지, 카르복실 작용성 아크릴 수지, 아미드 작용성 공중합체, 우레탄 수지 등을 들 수 있다. 또한, 열가소성 수지로는, 특별히 제한되지 않고, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트 등의 아크릴 수지; 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리카보네이트 수지; 염화비닐계 수지; 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르 수지; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지); 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴산에스테르 수지 등을 들 수 있다.

[0048] (전리 방사선 경화성 수지)

[0049] 보호층(3)의 형성에 사용되는 전리 방사선 경화성 수지란, 전리 방사선을 조사함으로써 가교, 경화하는 수지이며, 구체적으로는, 분자 중에 중합성 불포화 결합 또는 에폭시기를 갖는 프리폴리머, 올리고머 및 모노머 등 중 적어도 1종을 적절하게 혼합한 것을 들 수 있다. 여기서 전리 방사선이란, 전자파 또는 하전 입자선 중, 분자를 중합 혹은 가교할 수 있는 에너지 양자를 갖는 것을 의미하며, 통상 자외선(UV) 또는 전자선(EB)이 이용되지만, 기타, X선, γ선 등의 전자파, α선, 이온선 등의 하전 입자선도 포함하는 것이다. 전리 방사선 경화성 수지 중

에서도 전자선 경화성 수지는, 무용제화가 가능하고, 광중합용 개시제를 필요로 하지 않고, 안정된 경화 특성을 얻을 수 있기 때문에, 보호층(3)의 형성에 있어서 바람직하게 사용된다.

[0050] 전리 방사선 경화성 수지로서 사용되는 상기 모노머로는, 분자 중에 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머가 적합하고, 그 중에서도 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머가 바람직하다. 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머로는, 분자 내에 중합성 불포화 결합을 2개 이상(2작용 이상), 바람직하게는 3개 이상(3작용 이상) 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머이면 된다. 다작용성 (메트)아크릴레이트로서, 구체적으로는, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 히드록시피발린산네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜테닐디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산디(메트)아크릴레이트, 알릴화시클로헥실디(메트)아크릴레이트, 이소시아누레이트디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0051] 또한, 전리 방사선 경화성 수지로서 사용되는 상기 올리고머로는, 분자 중에 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 (메트)아크릴레이트 올리고머가 바람직하고, 그 중에서도 분자 내에 중합성 불포화 결합을 2개 이상(2작용 이상) 갖는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머가 바람직하다. 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머로는, 예컨대, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트, 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔(메트)아크릴레이트, 실리콘(메트)아크릴레이트, 분자 중에 양이온 중합성 작용기를 갖는 올리고머(예컨대, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀형 에폭시 수지, 지방족 비닐에테르, 방향족 비닐에테르 등) 등을 들 수 있다. 여기서, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트는, 폴리머 주쇄에 카보네이트 결합을 가지며, 또한 말단 또는 측쇄에 (메트)아크릴레이트기를 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 폴리카보네이트폴리올을 (메트)아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻을 수 있다. 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트는, 예컨대 폴리카보네이트 골격을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트인 폴리카보네이트계 우레탄(메트)아크릴레이트 등이어도 좋다. 폴리카보네이트 골격을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트는, 예컨대, 폴리카보네이트폴리올과, 다가 이소시아네이트 화합물과, 히드록시(메트)아크릴레이트를 반응시킴으로써 얻어진다. 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트는, 실리콘 마크로 모노머를 (메트)아크릴레이트 모노머와 라디칼 공중합시킴으로써 얻을 수 있다. 우레탄(메트)아크릴레이트는, 예컨대, 폴리에테르폴리올이나 폴리에스테르폴리올이나 카프로락톤계 폴리올이나 폴리카보네이트폴리올과, 폴리이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 얻어지는 폴리우레탄 올리고머를, (메트)아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻을 수 있다. 에폭시(메트)아크릴레이트는, 예컨대, 비교적 저분자량의 비스페놀형 에폭시 수지나 노볼락형 에폭시 수지의 옥시란 고리에, (메트)아크릴산을 반응하여 에스테르화함으로써 얻을 수 있다. 또한, 이 에폭시(메트)아크릴레이트를 부분적으로 이염기성 카르복실산 무수물로 변성한 카르복실 변성형의 에폭시(메트)아크릴레이트도 이용할 수 있다. 폴리에스테르(메트)아크릴레이트는, 예컨대 다가 카르복실산과 다가 알콜의 축합에 의해 얻어지는 양 말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르 올리고머의 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화함으로써, 또는 다가 카르복실산에 알킬렌옥사이드를 부가하여 얻어지는 올리고머의 말단의 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻을 수 있다. 폴리에테르(메트)아크릴레이트는, 폴리에테르폴리올의 수산기를 (메트)아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻을 수 있다. 폴리부타디엔(메트)아크릴레이트는, 폴리부타디엔 올리고머의 측쇄에 (메트)아크릴산을 부가함으로써 얻을 수 있다. 실리콘(메트)아크릴레이트는, 주쇄에 폴리실록산 결합을 갖는 실리콘의 말단 또는 측쇄에 (메트)아크릴산을 부가함으로써 얻을 수 있다. 이들 중에서도, 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머로는, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트 등이 특히 바람직하다. 이들 올리고머는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0052] 본 발명의 가식 시트를 삼차원 성형용에 이용하는 경우, 상기한 전리 방사선 경화성 수지 중에서도, 우수한 삼차원 성형성을 얻는 관점에서는, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 삼차원 성형성과 내스크래치성을 양립시키는 관점에서는, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트와 우레탄(메트)아크릴레이트를 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 전리 방사선 경화성 수지로서 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머를 이용하는 경우, 우수한 삼차원 성형성을 얻는 관점에서는, 아크릴 수지 등의 열가소성 수지와 조합

하여 사용하는 것이 바람직하고, 삼차원 성형성과 내스크래치성을 양립시키는 관점에서는, 전리 방사선 경화성 수지 조성물 중의 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머와 열가소성 수지의 질량비를 25:75~75:25로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 전리 방사선 경화성 수지로서 우레탄(메트)아크릴레이트를 이용하는 경우, 삼차원 성형성과 내스크래치성을 양립시키는 관점에서는, 카프로락톤계 폴리올과 폴리이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 얻어지는 폴리우레탄 올리고머를, (메트)아크릴산에 의해 에스테르화함으로써 얻어지는 카프로락톤계 우레탄(메트)아크릴레이트나, 상기 폴리카보네이트계 우레탄(메트)아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0053] (무기 입자 및 유기 입자)

[0054] 보호층(3)은, 가식 시트의 내약품성, 내스크래치성을 향상시키는 것, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키는 것 등을 목적으로, 무기 입자 및 유기 입자의 적어도 한쪽의 입자를 포함하고 있어도 좋다. 보호층(3)이 무기 입자 및 유기 입자의 적어도 한쪽의 입자를 포함하는 경우, 보호층(3)에서의 이들 입자의 합계 함유량으로는, 바람직하게는 30~60 질량% 정도, 바람직하게는 40~50 질량% 정도를 들 수 있다. 또한, 보호층(3)에 포함되는 이들 입자의 평균 입경으로는, 바람직하게는 0.01~0.5 ㎛ 정도를 들 수 있다. 보호층(3)에서의 이들 입자의 함유량 및 입경을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 가식 시트에 의해 얻어지는 칠흑감을 보다 선명하게 할 수 있다. 또한, 보호층(3)에서의 무기 입자 및 유기 입자의 종류로는, 후술하는 프라이머층(4)에서 예시한 것과 동일한 것을 이용할 수 있다. 또, 보호층(3)에 포함되는 이들 입자의 평균 입경의 측정 방법 및 산출 방법은, 후술하는 프라이머층(4)에 나타낸 방법과 동일하다.

[0055] (다른 첨가 성분)

[0056] 보호층(3)에는, 보호층(3)에 갖춰지는 원하는 물성에 따라서, 상기 무기 입자 및 유기 입자 외에 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이 첨가제로는, 예컨대 자외선 흡수제나 광안정제 등의 내후성 개선제, 내마모성 향상제, 중합 금지제, 가교제, 적외선 흡수제, 대전 방지제, 접착성 향상제, 레벨링제, 요변성 부여제, 커플링제, 가소제, 소포제, 충전제, 용제, 착색제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 상용되는 것에서 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 또한, 자외선 흡수제나 광안정제로서, 분자 내에 (메트)아크릴로일기 등의 중합성기를 갖는 반응성의 자외선 흡수제나 광안정제를 이용할 수도 있다.

[0057] (보호층(3)의 두께)

[0058] 보호층(3)의 두께(건조 또는 경화후의 두께)에 관해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 1~1000 ㎛, 바람직하게는 1~50 ㎛, 더욱 바람직하게는 1~30 ㎛을 들 수 있다. 이러한 범위의 두께를 만족하면, 내스크래치성, 내후성 등의 보호층으로서의 충분한 물성을 얻을 수 있음과 함께, 보호층(3)을 전리 방사선 경화성 수지를 이용하여 형성하는 경우에는 전리 방사선을 균일하게 조사하는 것이 가능하기 때문에, 균일하게 경화하는 것이 가능해지고, 경제적으로도 유리해진다. 또한, 보호층(3)의 두께가 상기 범위를 충족함으로써, 가식 시트의 삼차원 성형성이 한층 더 향상되기 때문에 자동차 내장 용도 등의 복잡한 삼차원 형상에 대하여 높은 추종성을 얻을 수 있다.

[0059] (전리 방사선 경화성 수지를 이용하는 경우의 보호층(3)의 형성)

[0060] 보호층(3)의 형성은, 예컨대 전리 방사선 경화성 수지를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 조제하고, 이것을 도포하고 가교 경화함으로써 행해진다. 또, 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 점도는, 후술하는 도포 방식에 의해, 보호층(3)의 아래에 위치하는 프라이머층(4)의 표면에 미경화 수지층을 형성할 수 있는 점도이면 된다.

[0061] 본 발명에 있어서는, 조제된 도포액을 상기 두께가 되도록, 보호층(3)의 아래에 위치하는 프라이머층(4)의 위에, 그라비아 코트, 바 코트, 롤 코트, 리버스롤 코트, 콤마 코트 등의 공지의 방식, 바람직하게는 그라비아 코트에 의해 도포하여 미경화 수지층을 형성시킨다.

[0062] 이와 같이 하여 형성된 미경화 수지층에, 전자선, 자외선 등의 전리 방사선을 조사하여 그 미경화 수지층을 경화시켜 보호층(3)을 형성한다. 여기서, 전리 방사선으로서 전자선을 이용하는 경우, 그 가속 전압에 관해서는, 이용하는 수지나 층의 두께에 따라서 적절하게 선정할 수 있지만, 통상 가속 전압 70~300 kV 정도를 들 수 있다.

[0063] 또, 전자선의 조사에 있어서, 가속 전압이 높을수록 투과 능력이 증가하기 때문에, 보호층(3)의 아래에 전자선 조사에 의해 열화하기 쉬운 수지를 사용하는 경우에는, 전자선의 투과 깊이와 보호층(3)의 두께가 실질적으로 같아지도록 가속 전압을 선정한다. 이에 따라, 보호층(3)의 아래에 위치하는 층에 대한 여분의 전자선의 조사를

억제할 수 있고, 과잉 전자선에 의한 각 층의 열화를 최소한에 그치게 할 수 있다.

[0064] 또한, 조사선량은, 보호층(3)의 가교 밀도가 포화하는 양이 바람직하고, 통상 5~300 kGy(0.5~30 Mrad), 바람직하게는 10~50 kGy(1~5 Mrad)의 범위에서 선정된다.

[0065] 또한, 전자선원으로서는 특별히 제한은 없고, 예컨대 코크로프트-월튼형, 반 데 그라프트형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 직선형, 다이나미트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 이용할 수 있다.

[0066] 전리 방사선으로서 자외선을 이용하는 경우에는, 파장 190~380 nm의 자외선을 포함하는 광선을 방사하면 된다. 자외선원으로는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 고압 수은등, 저압 수은등, 메탈할라이드 램프, 카본 아크등, 자외선 발광 다이오드(LED-UV) 등을 들 수 있다.

[0067] 이렇게 하여 형성된 보호층(3)에는 각종 첨가제를 첨가함으로써, 하드 코트 기능, 흐림 방지 코트 기능, 오염 방지 코트 기능, 방현 코트 기능, 반사 방지 코트 기능, 자외선 차폐 코트 기능, 적외선 차폐 코트 기능 등의 기능을 부여하는 처리를 행해도 좋다.

[0068] [프라이머층(4)]

[0069] 프라이머층(4)은, 보호층(3)과 그 아래(지지체(10)와는 반대측)에 위치하는 층의 밀착성을 높이고, 또한, 수산기가 44 mgKOH/g 이하의 수지 A를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성함으로써, 흑색 안료를 포함하는 후술하는 장식층(5)과의 상호 작용에 의해, 전사후의 가식 수지 성형품에 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키기 위해 형성되는 층이다. 프라이머층(4)이 배치됨으로써, 장식층(5)에 형성된 모양, 문자, 패턴형의 도안 또는 모양없는 단색의 의장이 특히 농색의 색조로 표현되어 있는 경우에는, 그 색조가 갖는 원래의 색조, 예컨대, 흑색이라면 칠흑감을 갖는 색조를 선명하게 표출할 수 있다. 그 밖에, 프라이머층(4)은, 밀착성의 향상, 내후성의 향상, 강도의 향상 등에도 기여한다.

[0070] 프라이머층(4)의 형성에 이용되는 수지 A로는, 수산기가 44 mgKOH/g 이하이면 특별히 제한되지 않고, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리염화비닐계 수지 등을 들 수 있지만, 특히 아크릴계 수지가 바람직하다. 또한, 프라이머층(4)을 형성하는 수지 조성물은, 수지 A와 함께 이소시아네이트계 경화제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0071] 예컨대, 보호층측의 표면의 적어도 일부에, 상기 L^*값이 2.5 이하가 되는 매우 명도가 낮은 흑색 부분을 갖고 있는 것 같은 수지 성형품을 얻는 관점에서는, 수지 A의 수산기가로는, 바람직하게는 0~40 mgKOH/g 정도의 범위, 보다 바람직하게는 0~25 mgKOH/g 정도의 범위를 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 수지의 수산기가는 JIS K 1557-1에 규정되는 방법에 의해 측정한 값이다.

[0072] 수지 A의 유리 전이 온도로는, 50℃ 이상인 것이 바람직하다. 수지 A의 유리 전이 온도를 50℃ 이상으로 함으로써, 후술하는 장식층(5)을 프라이머층(4) 상에 인쇄에 의해 형성할 때에, 장식층(5)의 전이성이 양호해진다. 그 때문에, 제품의 품질이 안정적이며 생산상 사정이 양호하고, 또 장식층(5)의 색불균일이 발생하기 어려워지는 것에 의해, 더욱 의장성이 우수한 수지 성형품을 제공하는 것이 가능해진다. 수지 A의 유리 전이 온도로는, 장식층(5)의 전이성을 양호하게 하고, 또한 농색의 의장을 보다 선명하게 표출하는 관점에서, 바람직하게는 50~150℃ 정도의 범위, 보다 바람직하게는 65~115℃ 정도의 범위를 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 수지의 유리 전이 온도(℃)는, 시차 열량 분석(DSC)법에 의해 피크 숄더가 되는 온도(℃)를 의미한다.

[0073] 수지 A의 중량 평균 분자량으로는, 바람직하게는 1,000~500,000 정도의 범위, 보다 바람직하게는 5,000~100,000 정도의 범위를 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서 수지의 중량 평균 분자량은, 겔침투 크로마토그래피(GPC) 분석에 의해 측정되고, 또한 표준 폴리스티렌으로 환산된 값이다.

[0074] 본 발명의 프라이머층(4)을 형성하는 수지 성분에서의 수지 A의 함유량으로는, 특별히 제한되지 않지만, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출하는 관점에서, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 25~100 질량%의 범위, 더욱 바람직하게는 45~100 질량%의 범위, 한층 더 바람직하게는 65~100 질량%를 들 수 있다. 프라이머층(4)을 형성하는 수지 성분은, 모두 수지 A인 것이 특히 바람직하다.

[0075] <이소시아네이트계 경화제>

[0076] 본 발명의 프라이머층(4)을 형성하는 수지 조성물이 이소시아네이트계 경화제를 포함하는 경우, 이소시아네이트계 경화제로는, 특별히 제한되지 않지만, 다가 이소시아네이트가 바람직하고, 예컨대, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 등의 방향족 이

소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트 등의 지방족 이소시아네이트 내지는 지환식 이소시아네이트 등을 이용할 수 있다. 또한, 전술한 각종 이소시아네이트의 부가체 또는 다량체를 이용할 수 있고, 예컨대, 톨릴렌디이소시아네이트의 부가체, 톨릴렌디이소시아네이트 3량체(trimer) 등도 이용할 수 있다. 이소시아네이트계 경화제는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0077] 이소시아네이트계 경화제 중에서는, 특히, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트 등의 지환식 이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 또는 이들 이소시아네이트의 부가체 또는 다량체를 이용할 수 있다. 이들 이소시아네이트계 경화제는, 특히, 무황변형 이소시아네이트 화합물이라고 불리고, 내후성 시험 등에 의한 황변을 억제하면서, 장식층에 형성된 도안 등의 색조가 갖는 원래의 색조를 선명하게 표출한 상태를 유지할 수 있다. 즉, 이소시아네이트계 경화제는, 무황변형 이소시아네이트 화합물인 것이 바람직하다.

[0078] 프라이머층(4)을 형성하는 수지 조성물이 이소시아네이트계 경화제를 포함하는 경우, 수지 조성물에서의 이소시아네이트계 경화제의 함유량으로는 특별히 제한되지 않지만, 밀착성의 관점이나 장식층 등을 적층할 때의 인쇄 적성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 3~45 질량부 정도, 보다 바람직하게는 3~25 질량부 정도를 들 수 있다.

[0079] <바인더 수지>

[0080] 본 발명의 프라이머층(4)을 형성하는 수지 조성물은, 수지 A에 더하여, 바인더 수지를 더 포함하고 있어도 좋다. 또, 본 발명에 있어서 바인더 수지는, 상기 수지 A의 요건을 충족하지 않는 수지이며, 수산기가가 44 mgKOH/g를 넘는 수지이다. 바인더 수지로서 구체적으로는, 폴리우레탄계 수지, 염화비닐-아세트산비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지 등을 이용할 수 있다. 바인더 수지로서 사용 가능한 수지의 중량 평균 분자량으로는, 바람직하게는 1만~30만 정도, 보다 바람직하게는 5~20만 정도를 들 수 있다.

[0081] <무기 입자 및 유기 입자>

[0082] 프라이머층(4)은, 전사후의 가식 수지 성형품에 칠흑감 등의 농색의 의장을 한층 더 선명하게 표출시키기 위해, 무기 입자 및 유기 입자의 적어도 한쪽의 입자를 포함하고 있어도 좋다. 프라이머층(4)에서의 무기 입자 및 유기 입자의 적어도 한쪽의 입자의 합계 함유량으로는, 바람직하게는 11~50 질량% 정도, 보다 바람직하게는 25~35 질량% 정도를 들 수 있다.

[0083] 무기 입자 및 유기 입자의 평균 입경으로는, 특별히 제한되지 않지만, 장식층(5)과의 상호 작용에 의해 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키는 관점에서는, 바람직하게는 0.01~3 ㎛ 정도, 보다 바람직하게는 1~2 ㎛ 정도를 들 수 있다. 또, 무기 입자 및 유기 입자의 평균 입경은, 용액 중의 그 입자를 동적 광산란 방법으로 측정하여, 입경 분포를 누적 분포로 나타냈을 때의 50% 입경(d50: 메디안 직경)을 의미하며, Microtrac 입도 분석계(니키소 주식회사 제조)를 이용하여 측정된 값이다.

[0084] 무기 입자로는, 특별히 제한되지 않지만, 장식층(5)과의 상호 작용에 의해 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키는 관점에서는, 실리카 입자(콜로이달 실리카, 흄드 실리카, 침강성 실리카 등), 알루미나 입자, 지르코니아 입자, 티타니아 입자, 산화아연 입자 등의 금속 산화물 입자를 바람직하게 들 수 있고, 실리카 입자 및 알루미나 입자가 바람직하고, 특히 실리카 입자가 바람직하다. 무기 입자는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0085] 유기 입자로는, 특별히 제한되지 않지만, 장식층(5)과의 상호 작용에 의해 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키는 관점에서는, 우레탄 비드, 나일론 비드, 아크릴 비드, 실리콘 비드, 스티렌 비드, 멜라민 비드, 우레탄아크릴 비드, 폴리에스테르 비드, 폴리에틸렌 비드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 우레탄 비드, 나일론 비드, 아크릴 비드를 들 수 있다. 유기 입자는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0086] 무기 입자 및 유기 입자의 형상으로서는, 구, 타원체, 다면체, 인편형 등을 들 수 있고, 이들의 형상이 균일하고 정립(整粒)인 것이 바람직하다. 무기 입자 및 유기 입자는, 각각 시판품을 사용할 수도 있다.

[0087] 프라이머층(4)은, 무기 입자 및 유기 입자의 적어도 한쪽의 입자를 포함하면 되지만, 무기 입자를 포함하는 것이 바람직하고, 프라이머층(4)에 포함되는 입자는 실질적으로 무기 입자만이어도 좋다.

[0088] 프라이머층(4)의 두께에 관해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 0.1~10 ㎛ 정도, 바람직하게는 1~10 ㎛ 정도를 들 수 있다. 프라이머층(4)이 이러한 두께를 충족함으로써, 가식 시트의 칠흑감 등의 농색의 의장을 보다 선명하게 표출시킴과 함께, 보호층(3)의 균열, 파단, 백화 등을 유효하게 억제할 수 있다.

[0089] 프라이머층(4)은, 프라이머층(4)을 형성하는 수지 조성물을 이용하여, 그라비아 코트, 그라비아 리버스 코트, 그라비아 오프셋 코트, 스피너 코트, 롤 코트, 리버스롤 코트, 키스 코트, 휠 코트, 딥 코트, 실크 스크린에 의한 전면 코트, 와이어바 코트, 플로우 코트, 콤마 코트, 일회용 코트, 브러싱, 스프레이 코트 등의 통상의 도포 방법이나 전사 코팅법에 의해 형성된다. 여기서, 전사 코팅법이란, 얇은 시트(필름 기재)에 프라이머층이나 접착층의 도포막을 형성하고, 그 후에 가식 시트 중의 대상이 되는 층 표면에 피복하는 방법이다.

[0090] [장식층(5)]

[0091] 장식층(5)은, 상기 프라이머층(4)과 함께, 전사후의 가식 수지 성형품에 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출하기 위해 형성되는 층이다. 장식층(5)은 흑색 안료를 포함한다. 장식층(5)에 포함되는 흑색 안료에 의한 흑색의 의장이 상기 프라이머층(4)과 상호 작용하여, 전사후의 가식 수지 성형품에 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출한다. 장식층(5)은 부분적으로 형성된 층이어도 좋지만, 가식 시트의 전면에 형성되어 있는(전면이 꽉찬 층인) 것이 바람직하다. 또한, 장식층(5) 중 적어도 일부분이, 흑색의 의장을 나타내는 부분을 갖고 있고, 다른 부분이 흑색 이외의 의장을 나타내고 있어도 좋다.

[0092] 도시하지 않지만, 장식층(5)은, 적어도 장식 무늬층(decorative picture layer) 및 전면 장식층(decorative solid layer) 중 어느 한쪽을 갖는다. 장식 무늬층 및 전면 장식층 양쪽을 구비하고 있어도 좋다. 장식 무늬층 및 전면 장식층은 각각, 필요에 따라서 은폐성을 갖는 색으로 착색되어 있어도 좋고, 투명성을 갖고 있어도 좋다. 본 발명의 가식 시트에 있어서는, 상기 수지 A를 이용한 프라이머층(4)과 함께, 흑색의 안료를 포함하는 장식층(5)을 갖고 있기 때문에, 예컨대, 보호층(3)측의 표면의 적어도 일부에, L^*값이 2.5 이하가 되는 매우 명도가 낮은 흑색 부분을 갖고 있는 것 같은 수지 성형품을 얻을 수 있다. 이러한 수지 성형품은, 보호층(3)을 통해 관찰했을 때 「선명하고 광택감이 있는 흑」, 「피아노 블랙」 또는 「칠흑」으로 표현되는 색이 표출된다.

[0093] 장식 무늬층 및 전면 장식층에는, 각각, 모양, 문자, 패턴형의 도안 등이 인쇄 잉크 등에 의해 형성된다. 도안은, 범용의 인쇄 기술에 의해 인쇄 가능한 것이라면 임의이다. 예컨대, 나무의 결, 돌의 결, 옷감의 결, 모래의 결, 기하학 모양, 문자 등을 들 수 있다. 전면 장식층은, 프라이머층(4)의 표면의 전면에 걸쳐 균일하게 형성되는 층이다. 또는, 장식 무늬층이 인쇄된 프라이머층(4)의 전면에 걸쳐 형성된다. 전면 장식층은, 장식 무늬층에 형성된 도안을 돋보이게 하기 위해, 장식 무늬층보다 성형품측에 배치되어 있다. 가식전의 성형품 표면의 바탕색을, 보호층(3)측으로부터 관찰되지 않도록 하기 위해서는, 은폐성이 높은 장식 무늬층 및 전면 장식층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0094] 장식층(5)에 포함되는 흑색 안료로는, 흑색을 표출시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 카본 블랙, 마그네타이트형 사산화삼철 등을 들 수 있다. 흑색 안료는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 안료의 입경으로는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 평균 입경 10 ㎚~100 ㎚, 더욱 바람직하게는 10 ㎚~40 ㎚를 들 수 있다.

[0095] 장식층(5)에서의 흑색 안료의 함유량으로는, 특별히 제한되지 않지만, 상기 프라이머층(4)과의 상호 작용에 의해 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키는 관점에서는, 바람직하게는 10~50 질량% 정도, 보다 바람직하게는 30~40 질량% 정도를 들 수 있다.

[0096] 장식층(5)은, 흑색 안료, 바인더 수지, 및 용제 또는 분산매를 포함하는 인쇄 잉크를 이용하여 형성된다.

[0097] 장식층(5)은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 흑색 안료 이외의 다른 착색제를 포함하고 있어도 좋다. 다른 착색제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 알루미늄, 크롬, 니켈, 주석, 티탄, 인화철, 구리, 금, 은, 놋쇠 등의 금속, 합금 또는 금속 화합물의 인편형 박분(箔粉)으로 이루어진 메탈릭 안료; 운모형 산화철, 이산화티탄 피복 운모, 이산화티탄 피복 옥시염화비스무트, 옥시염화비스무트, 이산화티탄 피복 탈크, 어린박(魚鱗箔), 착색 이산화티탄 피복 운모, 염기성 탄산납 등의 박분으로 이루어진 진주 광택(펄) 안료; 알루민산스트론튬, 알루민산칼슘, 알루민산바륨, 황화아연, 황화칼슘 등의 형광 안료; 이산화티탄, 아연화, 삼산화안티몬 등의 백색 무기 안료; 아연화, 벵갈라, 주(朱), 군청, 코발트 블루, 티탄황, 황납 등의 무기 안료; 이소인돌리논 옐로우, 한자 옐로우 A, 퀴나크리돈 레드, 퍼머넌트 레드 4R, 프탈로시아닌 블루, 인단트렌 블루 RS, 아닐린 블랙 등의 유기 안료(염료도 포함함) 등을 들 수 있다. 이들 외의 착색제는, 1종 단독으로 사용해도 좋

고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0098] 또한, 장식층(5)의 형성에 이용되는 인쇄 잉크의 바인더 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 염소화폴리올레핀계 수지, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체계 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 알키드계 수지, 석유계 수지, 케톤 수지, 에폭시계 수지, 멜라민계 수지, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 섬유소 유도체, 고무계 수지 등을 들 수 있다. 이들 바인더 수지는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0099] 또한, 프라이머층과 장식층의 융합을 좋게 하고, 칠흑감 등의 농색의 의장을 선명하게 표출시키는 관점에서, 장식층(5)은, 흑색 안료와, 상기 수지 A와 동일한 수지로 이루어진 바인더 수지를 포함하는 수지 조성물에 의해 형성되어 있어도 좋다. 동일 수지를 적층하는 편이 프라이머층과 흑색의 장식층의 융합이 좋기 때문에, 프라이머층과 흑색의 장식층의 계면이 생기기 어렵고, 간섭무늬 등의 발생을 억제할 수 있어, 칠흑감의 향상으로 이어진다.

[0100] 또한, 장식층(5)의 형성에 이용되는 인쇄 잉크의 용제 또는 분산매로는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 석유계 유기 용제; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산-2-메톡시에틸, 아세트산-2-에톡시에틸 등의 에스테르계 유기 용제; 메틸알콜, 에틸알콜, 노르말프로필알콜, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알콜계 유기 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 유기 용제; 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 유기 용제; 디클로로메탄, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등의 염소계 유기 용제; 물 등을 들 수 있다. 이들 용제 또는 분산매는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0101] 또한, 장식층(5)의 형성에 사용되는 인쇄 잉크에는, 필요에 따라서, 침강 방지제, 경화 촉매, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 레벨링제, 증점제, 소포제, 활제 등이 포함되어 있어도 좋다.

[0102] 장식층(5)은, 프라이머층(4) 위 등 인접하는 층의 위에, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 실크 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄 등의 공지의 인쇄법에 의해 형성할 수 있다.

[0103] 장식층(5)의 두께에 관해서는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 1~40 ㎛ 정도, 바람직하게는 3~30 ㎛ 정도를 들 수 있다.

[0104] [접착층(6)]

[0105] 접착층(6)은, 가식 시트와 성형 수지층(8)의 밀착성 등을 향상시키는 것 등을 목적으로, 장식층(5)의 이면(성형 수지층(8)측) 등에 필요에 따라서 형성되는 층이다. 접착층(6)을 형성하는 수지로는, 이들의 층간의 밀착성이나 접착성을 향상시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지가 이용된다. 열가소성 수지로는, 예컨대, 아크릴 수지, 아크릴 변성 폴리올레핀 수지, 염소화폴리올레핀 수지, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 열가소성 우레탄 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 고무계 수지 등을 들 수 있다. 열가소성 수지는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 또한, 열경화성 수지로는, 예컨대, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 열경화성 수지는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0106] 접착층(6)은 반드시 필요한 층은 아니지만, 본 발명의 가식 시트를, 예컨대 후술하는 진공 압착법 등, 미리 준비된 수지 성형체 상에 접착하는 것에 의한 가식 방법에 적용하는 것을 상정한 경우는, 형성되어 있는 것이 바람직하다. 진공 압착법에 이용하는 경우, 상기한 각종 수지 중, 가압 또는 가열에 의해 접착성을 발현하는 수지로서 관용의 것을 사용하여 접착층(6)을 형성하는 것이 바람직하다.

[0107] 접착층(6)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 0.1~30 ㎛ 정도, 바람직하게는 0.5~20 ㎛ 정도, 더욱 바람직하게는 1~8 ㎛ 정도를 들 수 있다.

[0108] 2. 가식 수지 성형품 및 그 제조 방법

[0109] 본 발명의 가식 수지 성형품은, 본 발명의 가식 시트에 성형 수지를 일체화시켜, 보호층(3), 프라이머층(4) 및 장식층(5)을 포함하는 전사층(9)을 성형 수지층(8)에 전사함으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 가식 시트를 전사형의 가식 시트로서 이용하여, 그 가식 시트의 지지체(10)와는 반대측에 성형 수지층(8)을 적층함으로써, 적어도 성형 수지층(8)과, 장식층(5)과, 프라이머층(4)과, 보호층(3)과, 지지체(10)가 이 순으로 적층된, 지지체가 부착된 가식 수지 성형품이 얻어진다(예컨대 도 2를 참조). 다음으로, 지지체가 부착된 가식

수지 성형품으로부터 지지체(10)를 박리함으로써, 적어도 성형 수지층(8)과, 장식층(5)과, 프라이머층(4)과, 보호층(3)이 적층된 본 발명의 가식 수지 성형품이 얻어진다(예컨대 도 3을 참조). 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 가식 수지 성형품에서는, 필요에 따라서, 전술한 접착층(6) 등이 더 형성되어 있어도 좋다. 본 발명의 가식 시트에 있어서, 보호층(3), 장식층(5), 프라이머층(4) 및 접착층(6) 등이 전사층(9)을 형성하고 있고, 기재(1) 및 이형층(2)이 지지체(10)를 형성하고 있고, 가식 시트의 전사층(9)이 성형 수지층(8)에 전사되어 가식 수지 성형품이 얻어진다.

[0110] 본 발명의 가식 수지 성형품은, 보호층측의 표면의 적어도 일부에, L^*값이 2.5 이하가 되는 흑색 부분을 갖고 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 가식 수지 성형품은, 상기 본 발명의 가식 시트를 이용하여 제조되기 때문에, 이러한 명도가 매우 낮은 흑색 부분을 갖는 것이 가능하고, 그 부분에 우수한 칠흑감을 표출할 수 있다. 또한, 본 발명의 가식 수지 성형품의 보호층측의 표면의 전면이, L^*값이 2.5 이하가 되는 흑색인 경우에는, 가식 수지 성형품 전체적으로 우수한 칠흑감이 표출된다.

[0111] 본 발명의 가식 수지 성형품의 표면의 L^*값은, 가식 수지 성형품의 보호층측의 표면에 관해, 코니카미놀타사 제조 분광측색계 CM-2500d를 이용하여(광원 D65, 각도 10°) $L^*a^*b^*$ 표색계의 L^*값을 측정한 값이다.

[0112] 전사용 가식 시트에 의한 본 발명의 가식 수지 성형품의 제조 방법으로는, 이하의 공정 (1)~(5)를 포함하는 방법을 들 수 있다.

[0113] (1) 우선, 상기 가식 시트의 장식층측(지지체와 반대측)을 금형 내를 향하게 하여, 열반에 의해 장식층측으로부터 가식 시트를 가열하는 공정,

[0114] (2) 가열된 그 가식 시트를 금형 내 형상을 따르도록 예비 성형(진공 성형)하여 금형 내면에 밀착시켜 형체결하는 공정,

[0115] (3) 수지를 금형 내에 사출하는 공정,

[0116] (4) 그 사출 수지가 냉각된 후에 금형으로부터 가식 수지 성형품(지지체가 부착된 가식 수지 성형품)을 꺼내는 공정, 및

[0117] (5) 가식 수지 성형품의 보호층으로부터 지지체를 박리하는 공정.

[0118] 상기 양 공정 (1) 및 (2)에 있어서, 가식 시트를 가열하는 온도는, 기재(1)의 유리 전이 온도 근방 이상이고, 또한 용융 온도(또는 융점) 미만의 범위인 것이 바람직하다. 통상은 유리 전이 온도 근방의 온도에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 유리 전이 온도 근방이란, 유리 전이 온도±5℃ 정도의 범위를 가리키며, 기재(1)로서 적합한 폴리에스테르 필름을 사용하는 경우에는, 일반적으로 70~130℃ 정도이다. 또, 그다지 복잡하지 않은 형상의 금형을 이용하는 경우는, 가식 시트를 가열하는 공정이나, 가식 시트를 예비 성형하는 공정을 생략하고, 후기하는 공정 (3)에 있어서, 사출 수지의 열과 압력에 의해 가식 시트를 금형의 형상으로 성형해도 좋다.

[0119] 상기 공정 (3)에 있어서, 후술하는 성형용 수지를 용융시켜 캐비티 내에 사출하여 그 가식 시트와 성형용 수지를 일체화시킨다. 성형용 수지가 열가소성 수지인 경우는, 가열 용융에 의해 유동 상태로 하고, 또한, 성형용 수지가 열경화성 수지인 경우는, 미경화의 액상 조성물을 실온 또는 적절하게 가열하여 유동 상태로 사출하고 냉각시켜 고화시킨다. 이것에 의해, 가식 시트가, 형성된 수지 성형체와 일체화하여 접착되어, 지지체가 부착된 가식 수지 성형품이 된다. 사출 수지의 가열 온도는 성형용 수지의 종류에 따르지만, 일반적으로 180~320℃ 정도이다.

[0120] 이와 같이 하여 얻어진, 지지체가 부착된 가식 수지 성형품은, 공정 (4)에 있어서 냉각시킨 후에 금형으로부터 꺼낸 후, 공정 (5)에 있어서 지지체(10)를 보호층(3)으로부터 박리함으로써 가식 수지 성형품을 얻는다. 또한, 지지체(10)를 보호층(3)으로부터 박리하는 공정은, 가식 수지 성형품을 금형으로부터 꺼내는 공정과 동시에 행해져도 좋다. 즉, 공정 (5)는 공정 (4)에 포함되는 것이어도 좋다.

[0121] 또한, 가식 수지 성형품의 제조는, 진공 압착법에 의해 행할 수도 있다. 진공 압착법에서는, 우선, 상측에 위치하는 제1 진공실 및 하측에 위치하는 제2 진공실로 이루어진 진공 압착기 내에, 본 발명의 가식 시트 및 수지 성형체를, 가식 시트가 제1 진공실측, 수지 성형체가 제2 진공실측이 되도록, 또한 가식 시트의 성형 수지층(8)을 적층하는 쪽이 수지 성형체측으로 향하도록 진공 압착기 내에 설치하여, 2개의 진공실을 진공 상태로 한

다. 수지 성형체는, 제2 진공실측에 구비된 상하로 승강 가능한 승강대 상에 설치된다. 이어서, 제1 진공실을 가압함과 함께, 승강대를 이용하여 성형체를 가식 시트에 압박하고, 2개의 진공실 사이의 압력차를 이용하여, 가식 시트를 연신하면서 수지 성형체의 표면에 접착한다. 마지막으로 2개의 진공실을 대기압에 개방하고, 지지체(10)를 박리하고, 필요에 따라서 가식 시트의 여분의 부분을 트리밍함으로써, 본 발명의 가식 수지 성형품을 얻을 수 있다.

[0122] 진공 압착법에 있어서는, 상기 성형체를 가식 시트에 압박하는 공정의 전에, 가식 시트를 연화시켜 성형성을 높이기 위해, 가식 시트를 가열하는 공정을 구비하는 것이 바람직하다. 그 공정을 구비하는 진공 압착법은, 특히 진공 가열 압착법이라고 불리는 경우가 있다. 그 공정에서의 가열 온도는, 가식 시트를 구성하는 수지의 종류나, 가식 시트의 두께 등에 따라 적절하게 선택하면 되지만, 예컨대 기재(1)로서 폴리에스테르 수지 필름이나 아크릴 수지 필름을 사용하는 경우라면, 통상 60~200℃ 정도로 할 수 있다.

[0123] 본 발명의 가식 수지 성형품에 있어서, 성형 수지층(8)은 용도에 따른 수지를 선택하여 형성하면 된다. 성형 수지층(8)을 형성하는 성형용 수지로는, 열가소성 수지여도 좋고, 또한 열경화성 수지여도 좋다.

[0124] 열가소성 수지로는, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지, ABS 수지, 스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 염화비닐계 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0125] 또한, 열경화성 수지로는, 예컨대, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 열경화성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0126] 또, 지지체가 부착된 가식 수지 성형품에 있어서, 지지체(10)는, 가식 수지 성형품의 보호 시트로서의 역할을 하기 때문에, 지지체가 부착된 가식 수지 성형품의 제조후에 박리시키지 않고 그대로 보관해 두고, 필요할 때 지지체(10)를 박리해도 좋다. 이와 같은 양태로 사용함으로써, 수송시의 마찰 등에 의해 가식 수지 성형품에 스크래치가 생기는 것을 방지할 수 있다.

[0127] 본 발명의 가식 수지 성형품은, 칠흑감 등의 농색의 의장이 선명하게 표출되고 있기 때문에, 예컨대, 자동차 등의 차량의 내장재 또는 외장재; 창틀, 문틀 등의 창호; 벽, 바닥, 천장 등의 건축물의 내장재; 텔레비전 수상기, 공조기 등의 가전 제품의 케이스; 용기 등으로서 이용할 수 있다.

[0128] **실시예**

[0129] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 상세히 설명한다. 단 본 발명은 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0130] [가식 시트의 제조]

[0131] 기재로서, 한쪽 면에 이접착제층이 형성된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 50 ㎛)을 이용했다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 이접착제층의 면에, 멜라민계 수지를 주성분으로 하는 도공액을 그라비아 인쇄로 인쇄하여 이형층(두께 1 ㎛)을 형성했다. 이어서, 이형층의 위에, 표 1에 나타내는 전리 방사선 경화성 수지 조성물을, 경화후의 두께가 3 ㎛가 되도록 바코터에 의해 도공하고, 보호층 형성용 도포막을 형성했다. 이 도막 위로부터 가속 전압 165 kV, 조사선량 50 kGy(5 Mrad)의 전자선을 조사하여, 보호층 형성용 도포막을 경화시켜 보호층을 형성했다. 이 보호층의 위에, 표 1에 기재된 수지 A를 포함하는 수지 조성물을 그라비아에 의해 도공하고, 프라이머층(두께 1.5 ㎛)을 형성했다. 또한, 프라이머층 상에, 아크릴계 수지 및 염화비닐-아세트산비닐계 공중합체 수지(아크릴 수지 50 질량%, 염화비닐-아세트산비닐계 공중합체 수지 50 질량%)를 바인더 수지로 하고, 흑색 안료(카본 블랙, 평균 입경 13 nm)를 30 질량% 포함하는 장식층 형성용 흑색계 잉크 조성물을 이용하여, 전면이 흑색인 장식층(두께 2 ㎛)을 그라비아 인쇄에 의해 형성했다. 또한, 장식층 상에, 아크릴계 수지(연화 온도: 125℃)를 포함하는 접착층 형성용의 수지 조성물을 이용하여, 접착층(두께 2 ㎛)을 그라비아 인쇄에 의해 형성함으로써, 기재/이형층/보호층/프라이머층/장식층/접착층이 순서대로 적층된 가식 시트를 제조했다. 보호층을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물, 및 프라이머층을 형성하는 수지 조성물의 상세는, 이하와 같다.

[0132] <전리 방사선 경화성 수지 조성물>

[0133] ·전리 방사선 경화성 수지 조성물 A: 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머(펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 분자량: 298) 40 질량부, 중량 평균 분자량 Mw 150000의 열가소성 수지(아크릴 수지, 유리 전이 온도 Tg: 105℃) 60 질량부, 기타 자외선 흡수제: 1.1 질량부, 광안정제: 0.6 질량부, 및 레벨링제 0.2 질량부를 포함하는 전리

방사선 경화성 수지 조성물

[0134] ·전리 방사선 경화성 수지 조성물 B: 2작용 폴리카보네이트계 우레탄아크릴레이트(중량 평균 분자량: 10,000) 94 질량부, 및 6작용 우레탄아크릴레이트(중량 평균 분자량: 6,000) 6 질량부, 기타 자외선 흡수제: 1.1 질량부, 광안정제: 0.6 질량부, 및 레벨링제 0.2 질량부를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물

[0135] <프라이머층을 형성하는 수지 조성물>

[0136] 실시예 1: 아크릴계 수지 a(유리 전이 온도 40℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 105,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:17로 포함하는 수지 조성물

[0137] 실시예 2: 아크릴계 수지 b(유리 전이 온도 50℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 70,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0138] 실시예 3: 아크릴계 수지 c(유리 전이 온도 80℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 65,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0139] 실시예 4: 아크릴계 수지 d(유리 전이 온도 105℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 68,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0140] 실시예 5: 아크릴계 수지 e(유리 전이 온도 105℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 40,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0141] 실시예 6: 아크릴계 수지 f(유리 전이 온도 135℃, 수산기가 25 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 15,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:17로 포함하는 수지 조성물

[0142] 실시예 7: 아크릴계 수지 g(유리 전이 온도 70℃, 수산기가 35 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 50,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0143] 실시예 8: 아크릴계 수지 h(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 40 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0144] 실시예 9: 에스테르계 수지 a(유리 전이 온도 65℃, 수산기가 6 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 15,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:17로 포함하는 수지 조성물

[0145] 실시예 10: 에스테르계 수지 b(유리 전이 온도 67℃, 수산기가 6 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 17,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0146] 실시예 11: 우레탄계 수지 a(유리 전이 온도 92℃, 수산기가 19 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 6,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0147] 실시예 12: 아크릴계 수지 d(유리 전이 온도 105℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 68,000) 및 아크릴계 수지 i(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 81 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)의 혼합 수지(고형분으로의 질량비 100:50)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0148] 실시예 13: 아크릴계 수지 d(유리 전이 온도 105℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 68,000) 및 아크릴계 수지 i(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 81 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)의 혼합 수지(고형분으로의 질량비 100:115)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0149] 실시예 14: 아크릴계 수지 d(유리 전이 온도 105℃, 수산기가 0 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 68,000) 및 아크릴계 수지 i(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 81 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)의 혼합 수지(고형분으로의 질량비 100:270)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:22로 포함하는 수지 조성물

[0150] 비교예 1: 아크릴계 수지 i(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 81 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:28로 포함하는 수지 조성물

[0151] 비교예 2: 아크릴계 수지 i(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 81 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:28로 포함하는 수지 조성물

[0152] 비교예 3: 아크릴계 수지 j(유리 전이 온도 90℃, 수산기가 120 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 35,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:28로 포함하는 수지 조성물

[0153] 비교예 4: 아크릴계 수지 k(유리 전이 온도 45℃, 수산기가 150 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 15,000)와 이소시아네이트계 경화제(XDI)를 질량비 100:27로 포함하는 수지 조성물

[0154] 또, 표 1에 나타내는 수지 A의 중량 평균 분자량, 유리 전이 온도 Tg 및 수산기가는, 각각 이하의 방법에 의해 측정한 값이다.

[0155] (1) 수산기가

[0156] JIS K 1557-1에 규정되는 방법에 의해 측정했다.

[0157] (2) 중량 평균 분자량

[0158] GPC 분석에 의해 측정되고, 또한 표준 폴리스티렌으로 환산된 값을 이용했다.

[0159] (3) 유리 전이 온도 Tg

[0160] 시차 열량 분석(DSC)법에 의해, 피크 숄더가 되는 온도를 유리 전이 온도 Tg(℃)로 했다.

[0161] [수지 성형품의 제조]

[0162] 상기에서 얻어진 각 가식 시트를 금형에 넣고, 적외선 히터로 350℃, 7초간 가열하고, 진공 성형으로 금형 내의 형상을 따르도록 예비 성형하여 형체결했다(최대 연신 배율 100%). 그 후, 사출 수지를 금형의 캐비티 내에 사출하고, 그 가식 시트와 사출 수지를 일체화 성형하여, 금형으로부터 꺼내는 동시에 지지체(기재 및 이형층)를 박리 제거함으로써, 가식 수지 성형품을 얻었다.

[0163] <프라이머층을 통한 장식층과 보호층의 초기 밀착성>

[0164] 상기에서 얻어진 가식 수지 성형품에 관해, 프라이머층을 통한 장식층과 보호층의 밀착성을 크로스컷 밀착 시험(2 mm 간격으로 세로 11개, 가로 11개의 칼집을 넣고 100 매스의 크로스컷을 형성한 후, 니치반 제조 셀로테이프(등록상표)를 크로스컷트 상에 압착하여 급격 박리)에 의해, 하기 평가 기준으로 평가했다.

[0165] (평가 기준)

[0166] ○: 보호층, 장식층 모두 박리되지 않고 양호하게 밀착되어 있었다.

[0167] △: 보호층 또는 장식층이 경미하게 박리되었지만 실용상 문제없을 정도였다.

[0168] ×: 보호층 또는 장식층이 박리되었다.

[0169] <가식 수지 성형품의 L값의 측정>

[0170] 가식 수지 성형품의 표면에 관해, 코니카미놀타사 제조 분광 측색계 CM-2500d를 이용하여(광원 D65, 각도 10°) $L^*a^*b^*$ 표색계의 L^*값을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0171] <장식층의 프라이머층에 대한 전이성>

[0172] 기재에 이형층/보호층을 순서대로 적층한 필름에 그라비아 인쇄로 프라이머층/장식층/접착층을 형성했다. 그 때 판에 잉크 자국의 유무, 인쇄선의 상태를 가식 시트의 상태, 및 가식 수지 성형품의 상태에서 육안으로 확인했다.

[0173] ◎: 잉크 자국, 인쇄선 등이 가식 시트의 상태에서도 성형품의 상태에서도 보이지 않아 전이성이 양호했다.

[0174] ○: 경미한 인쇄선 등이 가식 시트의 상태에서 확인되었지만, 성형후 육안으로 확인할 수 없기 때문에, 실용상 문제없다.

[0175] △: 잉크 자국, 인쇄선 등이 성형후에도 육안으로 확인되는 개소가 존재했다.

[0176] ×: 잉크 자국, 인쇄선 등이 성형후에도 넓은 범위에 걸쳐 보여, 의장감이 크게 손상되었다.

표 1

	보호층을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물	수지 A	Tg(℃)	수산기가 (mgKOH/g)	초기 밀착성	장식층의 전이성	가식 수지 성형품의 L* 값
실시예 1	A	아크릴계 a	40	0	○	△	2.04
실시예 2		아크릴계 b	50	0	○	○	2.09
실시예 3		아크릴계 c	80	0	○	◎	1.98
실시예 4		아크릴계 d	105	0	○	◎	1.01
실시예 5		아크릴계 e	105	0	○	◎	1.67
실시예 6		아크릴계 f	135	25	△	◎	1.86
실시예 7		아크릴계 g	70	35	○	◎	1.62
실시예 8		아크릴계 h	90	40	○	◎	1.92
실시예 9		에스테르계a	65	6	○	◎	1.69
실시예 10		에스테르계b	67	8	○	○	1.59
실시예 11		우레탄계 a	92	19	○	◎	1.56
실시예 12		아크릴계 d:아크릴계 i =100:50(질량비)의 혼합 수지	*1	*2	○	◎	1.05
실시예 13		아크릴계 d:아크릴계 i =100:115(질량비)의 혼합 수지	*1	*2	○	◎	1.35
실시예 14		아크릴계 d:아크릴계 i =100:270(질량비)의 혼합 수지	*1	*2	○	◎	1.90
비교예 1		아크릴계 i	90	81	○	◎	3.24
비교예 2	B	아크릴계 i	90	81	○	◎	2.96
비교예 3		아크릴계 j	90	120	○	◎	3.02
비교예 4	A	아크릴계 k	45	150	○	△	2.69

*1: 아크릴계 수지 d는 Tg 105℃, 아크릴계 수지 i는 Tg 90℃
*2: 아크릴계 수지 d는 0 mgKOH/g, 아크릴계 수지 i는 81 mgKOH/g

[0177]

부호의 설명

[0178] 1: 기재 2: 이형층

3: 보호층 4: 프라이머층

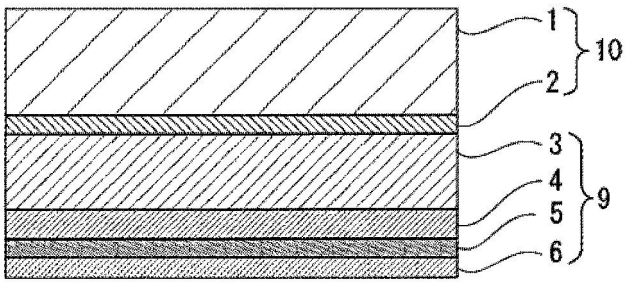
5: 장식층 6: 접착층

8: 성형 수지층 9: 전사층

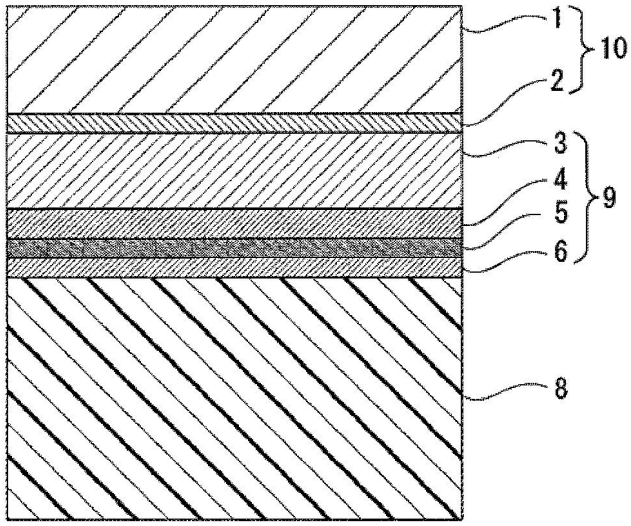
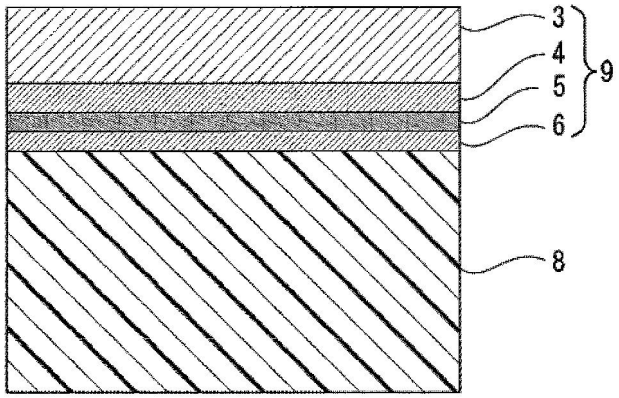
10: 지지체

도면

도면1



도면2



도면3