

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7204656号
(P7204656)

(45)発行日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(24)登録日 令和5年1月5日(2023.1.5)

(51)国際特許分類

C 0 9 D 133/14 (2006.01)	F I	C 0 9 D 133/14
C 0 9 D 7/65 (2018.01)		C 0 9 D 7/65
C 0 9 D 7/63 (2018.01)		C 0 9 D 7/63

請求項の数 13 (全33頁)

(21)出願番号 特願2019-549162(P2019-549162)
 (86)(22)出願日 平成30年9月20日(2018.9.20)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2018/034737
 (87)国際公開番号 WO2019/077930
 (87)国際公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)
 審査請求日 令和3年6月28日(2021.6.28)
 (31)優先権主張番号 特願2017-203043(P2017-203043)
 (32)優先日 平成29年10月20日(2017.10.20)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000250384
 リケンテクノス株式会社
 東京都千代田区神田淡路町2丁目101
 番地
 (74)代理人 110000855
 弁理士法人浅村特許事務所
 伊藤 茂一
 東京都千代田区神田淡路町2丁目101
 番地 リケンテクノス株式会社内
 審査官 井上 恵理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】艶消しハードコート形成用塗料、及びこれを用いた化粧シート

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

(A) アクリル系硬化性樹脂100質量部；
 (B) 平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子5～200質量部；
 (C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤0.05～20質量部；及び
 (D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物1～100質量部を含み、

ここで、上記(A)が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を100モル%として
(a3-1)メタクリル酸メチルに由来する構造単位を10～50モル%の量で含む、塗料。

10

【請求項2】

上記(A)アクリル系硬化性樹脂が、
 (a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位；
 (a2)ビニル芳香族化合物に由来する構造単位；及び
 (a3)(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を含み、
 ここで、上記(a3)(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位は、上記(a3-1)メタクリル酸メチルに由来する構造単位を含み、
 また、上記(A)アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を100モル%として、上記(a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構

20

造単位を 5 ~ 40 モル % の量で含む、請求項 1 に記載の塗料。

【請求項 3】

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 2) ビニル芳香族化合物に由来する構造単位を 10 ~ 50 モル % の量で含む、請求項 2 に記載の塗料。

【請求項 4】

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 3) (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を 20 ~ 85 モル % の量で含む、請求項 2 又は 3 に記載の塗料。

【請求項 5】

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が
 (a 1) 水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルに由来する構造単位；
 (a 2) ビニル芳香族化合物に由来する構造単位；
 (a 3 - 1) メタクリル酸メチルに由来する構造単位；及び
 (a 3 - 2) (メタ) アクリル酸の炭素数 4 以上の脂肪族アルキルエステルに由来する構造単位を含む、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の塗料。

【請求項 6】

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 3 - 2) (メタ) アクリル酸の炭素数 4 以上の脂肪族アルキルエステルに由来する構造単位を 5 ~ 40 モル % の量で含む、請求項 5 に記載の塗料。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の塗料から形成されたハードコートを含む物品。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の塗料から形成されたハードコートを含む化粧シート。

【請求項 9】

表層側から順に、第 1 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、
 上記第 1 のハードコートは、
 (A) アクリル系硬化性樹脂；
 (B) 平均粒子径 0.5 ~ 20 μm の樹脂粒子；
 (C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤；及び
 (D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物
 を含む塗料から形成されており、

ここで、上記 (A) が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として
(a 3 - 1) メタクリル酸メチルに由来する構造単位を 10 ~ 50 モル % の量で含み、
かつ、下記特性 (i) 、及び (ii) を満たす化粧シート：

- (i) 化粧シートの第 1 のハードコート表面の 60 度光沢値が 15 % 以下；及び
- (ii) 化粧シートの第 1 のハードコート表面のオレイン酸接触角が 25 度以上。

【請求項 10】

更に下記特性 (iii) を満たす請求項 9 に記載の化粧シート：
 (iii) 化粧シートの第 1 のハードコート表面に対してメタノールを含ませた綿により往復 10 回拭いた後のオレイン酸接触角が 20 度以上。

30

【請求項 11】

表層側から順に、第 1 のハードコート、第 2 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

上記第 2 のハードコートは、
 (A) アクリル系硬化性樹脂；
 (B) 平均粒子径 0.5 ~ 20 μm の樹脂粒子；及び
 (D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物
 を含む塗料から形成されている、請求項 9 又は 10 に記載の化粧シート。

【請求項 12】

40

50

表層側から順に、第1のハードコート、第2のハードコート、第3のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

上記第3のハードコートは、

(A) アクリル系硬化性樹脂；

(B) 平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子；及び

(D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物

を含む塗料から形成されている、請求項9～11のいずれか1項に記載の化粧シート。

【請求項13】

請求項8～12の何れか1項に記載の化粧シートを含む物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は塗料に関する。更に詳しくは、本発明は、艶消し意匠を付与するハードコート（以下、「艶消しハードコート」ということがある）を形成することができる塗料、及びこれを用いた化粧シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、冷蔵庫、洗濯機、エアコン、モバイルフォン、及びパソコンなどの家電製品；飾り棚、収納箪笥、食器戸棚、及び机などの家具；あるいは床、壁、及び浴室などの建築部材として、木材、合板、集成材、パーティクルボード、及びハードボードなどの木質系材料からなる基材；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂（ABS樹脂）、ポリカーボネート、及びポリエステルなどの樹脂系材料からなる基材；あるいは鉄、アルミニウムなどの金属系材料からなる基材の表面に化粧シートを貼合して加飾化粧されたものが使用されている。近年、商品の差別化ポイントとして、その意匠性がますます重視されるようになっている。そこで化粧シートの表面層に、艶消し剤を含む塗料からハードコートを形成することにより、化粧シートに艶消し意匠を付与することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、これらの技術には、ハードコートの耐汚染性や耐傷付き性、特に耐汚染性が不十分であるという不都合がある。またこれらの技術では、複雑な曲面を有する被着体の加飾化粧に適用することは難しい。

20

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2015-066731号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、艶消しハードコートを形成することができる塗料、及びこれを用いた艶消し意匠を有する化粧シートを提供することにある。本発明の更なる課題は、艶消し意匠を付与することができ、好ましくは、耐汚染性、耐傷付き性、耐クラック性、及び耐折曲性に優れたハードコートを形成することができる塗料、ならびに、これを用いて艶消し意匠を有し、かつ複雑な曲面を有する被着体の加飾化粧に適用することができる化粧シートを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するための本発明の諸態様は、以下のとおりである。

[1].

(A) アクリル系硬化性樹脂100質量部；

(B) 平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子5～200質量部；

(C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤0.05～20質量部；及び

(D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物1～100質量部

50

を含む塗料。

[2] .

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、

(a 1) 水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルに由来する構造単位；

(a 2) ビニル芳香族化合物に由来する構造単位；及び

(a 3) (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位

を含み、

ここで上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 1) 水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルに由来する構造単位を 5 ~ 40 モル % の量で含む、上記 [1] 項に記載の塗料。

10

[3] .

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 2) ビニル芳香族化合物に由来する構造単位を 10 ~ 50 モル % の量で含む、上記 [2] 項に記載の塗料。

[4] .

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 3) (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を 20 ~ 85 モル % の量で含む、上記 [2] 又は [3] 項に記載の塗料。

[5] .

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が

20

(a 1) 水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルに由来する構造単位；

(a 2) ビニル芳香族化合物に由来する構造単位；

(a 3 - 1) メタクリル酸メチルに由来する構造単位；及び

(a 3 - 2) (メタ) アクリル酸の炭素数 4 以上の脂肪族アルキルエステルに由来する構造単位を含む、上記 [1] ~ [4] 項の何れか 1 項に記載の塗料。

[6] .

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 3 - 1) メタクリル酸メチルに由来する構造単位を 10 ~ 50 モル % の量で含む、上記 [5] 項に記載の塗料。

[7] .

30

上記 (A) アクリル系硬化性樹脂が、全構成モノマーに由来する構造単位の総和を 100 モル % として、上記 (a 3 - 2) (メタ) アクリル酸の炭素数 4 以上の脂肪族アルキルエステルに由来する構造単位を 5 ~ 40 モル % の量で含む、上記 [5] 又は [6] 項に記載の塗料。

[8] .

上記 [1] ~ [7] 項の何れか 1 項に記載の塗料から形成されたハードコートを含む物品。

[9] .

上記 [1] ~ [7] 項の何れか 1 項に記載の塗料から形成されたハードコートを含む化粧シート。

40

[10] .

表層側から順に、第 1 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

上記第 1 のハードコートは、

(A) アクリル系硬化性樹脂；

(B) 平均粒子径 0.5 ~ 20 μm の樹脂粒子；

(C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤；及び

(D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物

を含む塗料から形成されており、下記特性 (i) 、及び (i i) を満たす化粧シート：

(i) 化粧シートの第 1 のハードコート表面の 60 度光沢値が 15 % 以下；及び

(i i) 化粧シートの第 1 のハードコート表面のオレイン酸接触角が 25 度以上。

50

[1 1] .

更に下記特性 (i i i) を満たす上記 [1 0] 項に記載の化粧シート :

(i i i) 化粧シートの第 1 のハードコート表面に対してメタノールを含ませた綿により往復 10 回拭いた後のオレイン酸接触角が 20 度以上。

[1 2] .

表層側から順に、第 1 のハードコート、第 2 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

上記第 2 のハードコートは、

- (A) アクリル系硬化性樹脂 ;
 - (B) 平均粒子径 0.5 ~ 20 μm の樹脂粒子 ; 及び
 - (D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物
- を含む塗料から形成されている、上記 [1 0] 又は [1 1] 項に記載の化粧シート。

[1 3] .

表層側から順に、第 1 のハードコート、第 2 のハードコート、第 3 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

上記第 3 のハードコートは、

- (A) アクリル系硬化性樹脂 ;
- (B) 平均粒子径 0.5 ~ 20 μm の樹脂粒子 ; 及び
- (D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物

を含む塗料から形成されている、上記 [1 0] ~ [1 2] のいずれか 1 項に記載の化粧シート。

[1 4] .

上記 [9] ~ [1 3] 項の何れか 1 項に記載の化粧シートを含む物品。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の塗料から形成されたハードコートは、艶消し意匠を有する。本発明の好ましい塗料から形成されたハードコートは、艶消し意匠を有し、耐汚染性に優れる。また、本発明の好ましい塗料から形成されたハードコートは、耐傷付き性、耐クラック性、及び耐折曲性も良好である。

そのため本発明の塗料は、化粧シートに艶消し意匠を付与するためのハードコートの形成用塗料として好適に用いることができる。また本発明の好ましい塗料を用いて艶消し意匠を付与された化粧シートは、複雑な曲面を有する被着体の加飾化粧に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】図 1 は、本発明の化粧シートの一例を示す断面の概念図である。

【図 2】図 2 は、実施例で用いた上記成分 (A - 1) の ^{13}C - NMR スペクトルである。

【図 3】図 3 は、実施例で用いた上記成分 (C - 1) の GPC 曲線である。

【図 4】図 4 は、実施例で用いた被着体の写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

本明細書において「フィルム」の用語は、「シート」と相互交換的に又は相互置換可能に使用する。「樹脂」の用語は、2 以上の樹脂を含む樹脂混合物や、樹脂以外の成分を含む樹脂組成物をも含む用語として使用する。

用語「表層側」とは、ハードコートおよびフィルム基材の層を含んで形成された化粧シートを備えた物品が、現場での使用に供される際の外面により近いことを意味する。

また、本明細書において、ある層と他の層とを順に積層することは、それらの層を直接積層すること、及び、それらの層の間にアンカーコートなどの別の層を 1 層以上介在させて積層することの両方を含む。

数値範囲に係る「以上」の用語は、ある数値又はある数値超の意味で使用する。例えば

10

20

30

40

50

、20%以上は、20%又は20%超を意味する。数値範囲に係る「以下」の用語は、ある数値又はある数値未満の意味で使用する。例えば、20%以下は、20%又は20%未満を意味する。更に数値範囲に係る「～」の記号は、ある数値、ある数値超かつ他のある数値未満、又は他のある数値の意味で使用する。ここで、他のある数値は、ある数値よりも大きい数値とする。例えば、10～90%は、10%、10%超かつ90%未満、又は90%を意味する。

実施例以外において、又は別段に指定されていない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用される全ての数値は、「約」という用語により修飾されるものとして理解されるべきである。特許請求の範囲に対する均等論の適用を制限しようとすることなく、各数値は、有効数字に照らして、及び通常の丸め手法を適用することにより解釈されるべきである。10

【0009】

1. 塗料

本発明の塗料は、(A)アクリル系硬化性樹脂；(B)平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子；(C)シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤；及び、(D)1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を含む。

本発明の好ましい塗料は、(A)アクリル系硬化性樹脂；(B)平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子；(C)シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤；及び、(D)1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を含み、かつ無機粒子を含まない。

以下に説明する本発明の塗料（各成分およびその配合量）は、後述する第2のハードコートを備えた化粧シートまたは第2及び第3のハードコートを備えた化粧シートの態様においては、第1のハードコート形成用塗料として適用され得る。20

【0010】

(A) アクリル系硬化性樹脂

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、アクリル系樹脂であって、イソシアネート基を有する化合物などの硬化剤；熱；または、紫外線、電離放射線などの活性エネルギー線を用いて重合・硬化させることができるアクリル系樹脂である。上記成分(A)は、重合・硬化してハードコートを形成する働きをする。

なお、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂には、成分(B)の平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子であるアクリル系樹脂を包含しないものとする。また、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂には、成分(C)のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤であるアクリル系樹脂を包含しないものとする。30

【0011】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、好ましくは(a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位を含む。なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸又はアクリル酸の意味である。理論に拘束される意図はないが、本発明の好ましい塗料を用いて形成されたハードコートを含む化粧シートが、複雑な曲面を有する被着体の加飾化粧にも適用することが可能なのは、上記構造単位(a1)に由来する水酸基と上記(D)1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とが化学反応してウレタン結合を形成することにより、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性が良好になるためと考察できる。40

【0012】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、より好ましくは(a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位；及び、(a2)ビニル芳香族化合物に由来する構造単位を含む。上記構造単位(a2)を含むことにより、ハードコートの耐傷付き性が良好になる。また、上記構造単位(a2)を含むことにより、ハードコートとフィルム基材との密着性が良好になる。理論に拘束される意図はないが、上記構造単位(a2)は、芳香環の剛直な構造(リジッド構造)を有するため、ハードコートの硬度を高め、耐傷付き性を向上させると考察される。また、芳香環は平面的な空間配座であるため、ハードコートとフィルム基材との密着性を向上させると考察される。50

【0013】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、更に好ましくは(a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位；(a2)ビニル芳香族化合物に由来する構造単位；及び、(a3)(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を含む。上記構造単位(a3)の範囲には、上記(a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位(すなわち水酸基を有する構造単位)は包含されない。最も好ましくは、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、(a1)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位；(a2)ビニル芳香族化合物に由来する構造単位；(a3-1)メタクリル酸メチルに由来する構造単位；及び/または(a3-2)(メタ)アクリル酸の炭素数4以上の脂肪族(脂環族を含む)アルキルエステル由来する構造単位を含む。上記構造単位(a3-1)を含むことにより、ハードコートの耐傷付き性が良好になる。上記構造単位(a3-2)を含むことにより、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性が良好になる。これらの構造単位(a3-1)および(a3-2)は、上記構造単位(a3)の下位概念に属する。

【0014】

上記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルは、1分子中に1個以上の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルである。上記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、及び(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルを挙げることができる。上記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0015】

上記ビニル芳香族化合物は、重合性の炭素・炭素二重結合と芳香環を有する重合性モノマーである。上記ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、t-ブチルスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン、及びp-第3ブチルスチレンなどを挙げることができる。これらの中で、スチレンが好ましい。上記ビニル芳香族化合物としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0016】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、(メタ)アクリル酸のエーテル基を有していてもよい脂肪族(脂環族を含む)アルキルエステルである。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペニチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、及び(メタ)アクリル酸ステアリルなどを挙げができる。エーテル基を有するものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、及び(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどを挙げができる。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、ハードコートの耐傷付き性と耐クラック性及び耐折曲性とのバランスの観点から、上記(a3-1)メタクリル酸メチルと上記(a3-2)(メタ)アクリル酸の炭素数4以上の脂肪族(脂環族を含む)アルキルエステルとを併用することが好ましい。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0017】

10

20

30

40

50

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 1)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性の観点から、通常 5 モル%以上、好ましくは 8 モル%以上、より好ましくは 10 モル%以上であってよい。一方、この含有量は、他の化粧シートとの間の耐ブロッキング性の観点から、通常 40 モル%以下、好ましくは 35 モル%以下、更に好ましくは 30 モル%以下であってよい。

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 1)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、通常 5 モル%以上 40 モル%以下、好ましくは、5 モル%以上 35 モル%以下、5 モル%以上 30 モル%以下、8 モル%以上 40 モル%以下、8 モル%以上 35 モル%以下、8 モル%以上 30 モル%以下、10 モル%以上 40 モル%以下、10 モル%以上 35 モル%以下、または 10 モル%以上 30 モル%以下であってよい。
10

【 0018 】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 2)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、ハードコートの硬度を高め、耐傷付き性を向上させる観点から、通常 10 モル%以上、好ましくは 15 モル%以上、より好ましくは 20 モル%以上であってよい。一方、この含有量は、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性の観点から、通常 50 モル%以下、好ましくは 40 モル%以下、より好ましくは 35 モル%以下であってよい。

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 2)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、通常 10 モル%以上 50 モル%以下、好ましくは、10 モル%以上 40 モル%以下、10 モル%以上 35 モル%以下、15 モル%以上 50 モル%以下、15 モル%以上 40 モル%以下、15 モル%以上 35 モル%以下、20 モル%以上 50 モル%以下、20 モル%以上 40 モル%以下、または 20 モル%以上 35 モル%以下であってよい。
20

【 0019 】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 3)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、溶剤に上記成分(A)を容易に溶解させることができるようとする観点から、通常 20 モル%以上、好ましくは 30 モル%以上、より好ましくは 40 モル%以上であってよい。一方、この含有量は、ハードコートの耐溶剤性の観点から、通常 85 モル%以下、好ましくは 75 モル%以下、より好ましくは 65 モル%以下であってよい。
30

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 3)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、通常 20 モル%以上 85 モル%以下、好ましくは、20 モル%以上 75 モル%以下、20 モル%以上 65 モル%以下、30 モル%以上 85 モル%以下、30 モル%以上 75 モル%以下、30 モル%以上 65 モル%以下、40 モル%以上 85 モル%以下、40 モル%以上 75 モル%以下、または 40 モル%以上 65 モル%以下であってよい。

【 0020 】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 3 - 1)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、ハードコートの耐傷付き性の観点から、通常 10 モル%以上、好ましくは 15 モル%以上、より好ましくは 20 モル%以上であってよい。一方、この含有量は、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性の観点から、通常 50 モル%以下、好ましくは 45 モル%以下、より好ましくは 40 モル%以下であってよい。
40

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a 3 - 1)の含有量は、全構造単位の総和を 100 モル%として、通常 10 モル%以上 50 モル%以下、好ましくは、10 モル%以上 45 モル%以下、10 モル%以上 40 モル%以下、15 モル%以上 50 モル%以下、15 モル%以上 45 モル%以下、15 モル%以上 40 モル%以下、20 モル%以上 50 モル%以下、20 モル%以上 45 モル%以下、または 20 モル%以上 40 モル%以下であってよい。
50

【0021】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a3-2)の含有量は、全構造単位の総和を100モル%として、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性の観点から、通常5モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上であってよい。一方、この含有量は、ハードコートの耐傷付き性の観点、及び硬化前の塗膜が塗工装置に付着するなどの製造トラブルを防止する観点から、通常40モル%以下、好ましくは35モル%以下、更に好ましくは30モル%以下、最も好ましくは25モル%以下であってよい。

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a3-2)の含有量は、全構造単位の総和を100モル%として、通常5モル%以上40モル%以下、好ましくは、5モル%以上35モル%以下、5モル%以上30モル%以下、5モル%以上25モル%以下、10モル%以上40モル%以下、10モル%以上35モル%以下、10モル%以上30モル%以下、10モル%以上25モル%以下、15モル%以上35モル%以下、15モル%以上30モル%以下、または15モル%以上25モル%以下であってよい。

【0022】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、上記構造単位(a1)、(a2)、及び(a3)以外に、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの少なくとも何れか1種と共に重合可能な他の重合性モノマーに由来する構造単位を含むものであってよい。上記その他の重合性モノマーは、通常、炭素・炭素二重結合を有する化合物であり、典型的にはエチレン性二重結合を有する化合物である。

【0023】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂中の上記構造単位(a1)、(a2)、及び(a3)などの各構造単位の含有量は、¹³C-NMRを使用して求めることができる。¹³C-NMRスペクトルは、例えば、試料60mgをクロロホルム-d1溶媒0.6mLに溶解し、125MHzの核磁気共鳴装置を使用し、以下の条件で測定することができる。図2に実施例で用いた下記成分(A-1)の測定例を示す。図2中、構造単位を示すSt、BA、HEMA、MMAは、それぞれ、スチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチルを意味する。

ケミカルシフト基準：クロロホルム-d1を77.0ppmとした。

測定モード：シングルパルス逆ゲート付きデカップリング

パルス幅：30°。(3.70μ秒)

ポイント数：32K

測定範囲：250ppm(-25~225ppm)

繰り返し時間：30.0秒

積算回数：7500回

測定温度：25

ウインドウ関数：exponential(BF:2.00Hz)

【0024】

ピークの帰属は、「高分子分析ハンドブック(2008年9月20日初版第1刷、社団法人日本分析化学会高分子分析研究懇談会編、株式会社朝倉書店)」や「独立行政法人物質・材料研究機構材料情報ステーションのNMRデータベース(htt://polymer.nims.go.jp/NMR/)」を参考に行い、ピーク面積比から上記成分(A)中の各構造単位の割合を算出することができる。なお、¹³C-NMRの測定は、株式会社三井化学分析センターなどの分析機関において行うことができる。

【0025】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂を製造する方法は、特に制限されず、公知の方法を使用することができる。

【0026】

10

20

30

40

50

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂の質量平均分子量は、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性の観点から、通常5千以上、好ましくは1万以上であってよい。一方、この質量平均分子量は、塗料の取扱性の観点から、通常10万以下、好ましくは5万以下であってよい。

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂の質量平均分子量は、通常5千以上10万以下、好ましくは、5千以上5万以下、1万以上10万以下、または1万以上5万以下であってよい。

【0027】

本明細書において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂の質量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(以下GPCと略すことがある。)により測定した微分分子量分布曲線(以下GPC曲線と略すことがある。)からポリスチレン換算分子量として算出される。GPCの測定は、システムとして東ソー株式会社の高速液体クロマトグラフィーシステム「HLC-8320」(商品名)(デガッサー、送液ポンプ、オートサンプラー、カラムオープン及びRI(示差屈折率)検出器を含むシステム)を使用し；GPCカラムとしShodex社のGPCカラム「KF-806L」(商品名)を2本、「KF-802」(商品名)及び「KF-801」(商品名)を各1本の合計4本を、上流側からKF-806L、KF-806L、KF-802、及びKF-801の順に連結して使用し；和光純薬工業株式会社の高速液体クロマトグラフ用テトラヒドロフラン(安定剤不含)を移動相として；流速1.0ミリリットル/分、カラム温度40℃、試料濃度1ミリグラム/ミリリットル、及び試料注入量100マイクロリットルの条件で行うことができる。各保持容量における溶出量は、測定試料の屈折率の分子量依存性が無いと見なしてRI検出器の検出量から求めることができる。また保持容量からポリスチレン換算分子量への較正曲線は、アジレントテクノロジー(Agilent Technology)株式会社の標準ポリスチレン「Easical PS-1」(商品名)(Plain Aの分子量6375000、5730000、1170000、315000、3480; Plain Bの分子量2517000、270600、71800、10750、705)を使用して作成することができる。解析プログラムは、東ソー株式会社の「TOSOH HLC-8320 GPC EcosEC」(商品名)を使用することができる。なお、GPCの理論及び測定の実際については、共立出版株式会社の「サイズ排除クロマトグラフィー 高分子の高速液体クロマトグラフィー、著者：森定雄、初版第1刷1991年12月10日」などの参考書を参照することができる。

実施例にて用いられた成分(A)の質量平均分子量は、この方法によって測定された。また、実施例にて用いられた成分(A)の数平均分子量も、同様の方法によって測定された。

【0028】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂のガラス転移温度は、硬化前の塗膜が塗工装置の送りロールなどに付着するなどのトラブルを防止する観点から、通常30℃以上、好ましくは40℃以上、より好ましくは45℃以上、更に好ましくは50℃以上であってよい。一方、このガラス転移温度は、ハードコートの耐クラック性、及び耐折曲性の観点から、通常100℃以下、好ましくは80℃以下であってよい。

一態様において、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂のガラス転移温度は、通常30℃以上100℃以下、好ましくは、30℃以上80℃以下、40℃以上100℃以下、40℃以上80℃以下、45℃以上100℃以下、45℃以上80℃以下、50℃以上100℃以下、または50℃以上80℃以下であってよい。

【0029】

本明細書において上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂のガラス転移温度は、常法によって求められる計算値、即ち下記式(Foxの式)から求めた値である。

$$1 / (Tg + 273) = W_1 / (Tg_1 + 273) + W_2 / (Tg_2 + 273) + W_3 / (Tg_3 + 273) + \dots + W_n / (Tg_n + 273)$$

式中、Tgは、n種の単量体からなる重合体のガラス転移温度()であり、W₁、W₂

10

20

30

40

50

、 $W_3 \cdots W_n$ は、単量体組成物中の各単量体の質量%であり、 Tg_1 、 Tg_2 、 Tg_3 ・・・ Tg_n は、各単量体のホモポリマーのガラス転移温度()である。各ホモポリマーの Tg は、例えば、ポリマーハンドブックなどに記載されている数値を使用することができる。

【0030】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂は、2以上のアクリル系硬化性樹脂を含む樹脂混合物であってもよい。樹脂混合物である場合は、混合物として上記構造単位(a1)、(a2)、及び(a3)などを含み、好ましくはこれらの含有量が上述の範囲になるようにすればよい。より好ましくは混合物を構成する各アクリル系硬化性樹脂がそれぞれ上記構造単位(a1)、(a2)、ならびに(a3)(または下位概念である(a3-1)および/または(a3-2))などを含み、更に好ましくはこれらの含有量がそれぞれ上述の範囲になるようにすればよい。上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂の他の特性についても同様である。

10

【0031】

(B) 平均粒子径0.5~20μmの樹脂粒子

上記成分(B)の平均粒子径0.5~20μmの樹脂粒子は、ハードコートの艶を消す働きをする。

【0032】

樹脂粒子としては、例えば、シリコーン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、弗素系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エチレン系樹脂、及びアミノ系化合物とホルムアルデヒドとの硬化樹脂などの樹脂粒子を挙げることができる。これらの中で、低比重、潤滑性、分散性、及び耐溶剤性の観点から、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂、及び弗素系樹脂の粒子が好ましい。ハードコートが白濁感のあるものとならないようにする観点から、アクリル系樹脂の粒子がより好ましい。また効率的にハードコートに艶消し意匠を付与する観点から、真球状のものが好ましい。樹脂粒子としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

20

【0033】

上記成分(B)の樹脂粒子の平均粒子径は、効率的にハードコートに艶消し意匠を付与する観点から、通常0.5μm以上、好ましくは1μm以上、より好ましくは2μm以上である。一方、この平均粒子径は、ハードコートが白濁感のあるものとならないようにする観点、及び良好な触感を付与する観点から、通常20μm以下、好ましくは15μm以下、より好ましくは10μm以下、更に好ましくは6μm以下である。

30

一実施形態において、上記成分(B)の樹脂粒子の平均粒子径は、通常0.5μm以上20μm以下、好ましくは、0.5μm以上15μm以下、0.5μm以上10μm以下、0.5μm以上6μm以下、1μm以上20μm以下、1μm以上15μm以下、1μm以上10μm以下、1μm以上6μm以下、2μm以上20μm以下、2μm以上15μm以下、2μm以上10μm以下、または2μm以上6μm以下であってよい。

【0034】

なお、本明細書において、樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒子径分布曲線において、粒子の小さい方からの累積が50質量%となる粒子径である。レーザー回折・散乱法による粒子径分布曲線の測定は、例えば、日機装株式会社のレーザー回折・散乱式粒度分析計「MT3200II」(商品名)を使用して行うことができる。

40

上記樹脂粒子の平均粒子径の測定のために、他の供給源から得られるレーザー回折・散乱式粒度分析計を用いてもよい。すなわち、当業者は、上記定義に基づき、かつ技術常識を参考にすることにより、上記樹脂粒子の平均粒子径を測定することができる。

【0035】

上記成分(B)の樹脂粒子の配合量は、上記成分(A)100質量部に対して、ハードコートの耐クラック性、及び耐折曲性の観点から、通常200質量部以下、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは60質量部以下、最も好ましくは50質量部以下であってよい。一方、上記成分(B)の樹脂粒子の配合量の

50

下限は、所望の艶消しの程度にもよるが、通常 5 質量部以上、好ましくは 10 質量部以上、より好ましくは 20 質量部以上、更に好ましくは 25 質量部以上、最も好ましくは 30 質量部以上であってよい。

一態様において、上記成分 (B) の樹脂粒子の配合量は、通常 5 質量部以上 200 質量部以下、好ましくは、5 質量部以上 150 質量部以下、5 質量部以上 100 質量部以下、5 質量部以上 60 質量部以下、5 質量部以上 50 質量部以下、10 質量部以上 200 質量部以下、10 質量部以上 150 質量部以下、10 質量部以上 100 質量部以下、10 質量部以上 60 質量部以下、10 質量部以上 50 質量部以下、20 質量部以上 200 質量部以下、20 質量部以上 150 質量部以下、20 質量部以上 100 質量部以下、20 質量部以上 60 質量部以下、20 質量部以上 50 質量部以下、25 質量部以上 200 質量部以下、25 質量部以上 150 質量部以下、25 質量部以上 100 質量部以下、25 質量部以上 60 質量部以下、25 質量部以上 50 質量部以下、30 質量部以上 200 質量部以下、30 質量部以上 150 質量部以下、30 質量部以上 100 質量部以下、30 質量部以上 60 質量部以下、または 30 質量部以上 50 質量部以下であってよい。
10

【0036】

(C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤

上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤は、ハードコートに撥油性を付与して耐汚染性及び耐傷付き性を高める働きをする。

【0037】

上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤としては、シリコーン・アクリル共重合体であって、撥油性を高める働きを有するものであれば、特に制限されない。上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤としては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に由来する構造単位を主として(通常 50 モル%以上、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上)含む重合体又は共重合体からなるアクリル系主鎖に、アルコキシシリル基を有する化合物、及びシロキサン結合「Si-O-Si」を有する化合物などの含珪素化合物に由来する構造単位を主として(通常 50 モル%以上、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上)含むシリコーン系側鎖が付加した構造の共重合体を挙げることができる。
20

上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤としては、例えば、上記含珪素化合物に由来する構造単位を主として(通常 50 モル%以上、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上)含むシリコーン系主鎖に、上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物に由来する構造単位を主として(通常 50 モル%以上、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上)含むアクリル系側鎖が付加した構造の共重合体を挙げることができる。
30

上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤としては、例えば、上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物と上記含珪素化合物とのランダム共重合体、及び上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物と上記含珪素化合物とのブロック共重合体を挙げることができる。これらの中で、清拭後のハードコート表面の撥油性(メタノールを含ませた綿により往復 10 回拭いた後のオレイン酸接触角)を良好な範囲に保つ観点から、アクリル系主鎖にシリコーン系側鎖が付加した構造の共重合体が好ましい。
40

【0038】

上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤の構成モノマーとして、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを用いることは好ましい。上記成分 (C) の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位中の水酸基と上記成分 (D) のイソシアネート基とが化学反応することによりウレタン結合を形成し、形成されるハードコートの耐クラック性及び耐折曲性が良好になることが期待できる。

【0039】

上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤は、(メタ)アクリロイル基を有するものであってもよく、有しないものであってもよい。この成分をハードコート表面に存在させて撥油性を発現させる観点から、上記成分 (C) のシリコーン・アクリル共
50

重合体系撥油剤としては、(メタ)アクリロイル基を有しない、又はごく少数の(メタ)アクリロイル基を有するのみのものが好ましい。ここで「ごく少数」とは、上記成分(C)のラマンスペクトルにおいて、 1720 cm^{-1} 付近に現れるカルボニルC=O伸縮振動に由来するシグナルの強度を100として、 1635 cm^{-1} 付近に現れる(メタ)アクリロイル基の炭素・炭素二重結合に由来するシグナルの強度が、通常10以下、好ましくは5以下、より好ましくは1以下、更に好ましくは0.5以下、最も好ましくは0.1以下であることを意味する。

【0040】

ラマンスペクトルは、システムとして日本分光株式会社の顕微レーザーレマン分光装置「NRS 3100」(商品名)を使用し、波長 532 nm のグリーンレーザを用い、以下の条件で測定することができる。10

グレーティング: 1800本/mm

露光時間: 20秒

積算回数: 2回

中心波数: 1600 cm^{-1}

スリット: 0.05mm

減光器オープン

対物レンズ: オリンパス株式会社の「MPLFLN」(商品名)

データ間隔: 0.1 cm^{-1}

【0041】

ラマンスペクトルの理論及び測定の実際については、木全良典、津田隆による「顕微レーザーラマン分光法による多官能アクリレート硬化物の表面硬化状態の解析」(東亜合成グループ研究年報 TRENDS 2016 第19号 3-1~6頁)を参考とすることができる。20

【0042】

上記成分(C)のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤の質量平均分子量は、ハードコートの耐汚染性及び耐傷付き性の観点から、通常2千以上、好ましくは4千以上であってよい。一方、この質量平均分子量は、通常5万以下、好ましくは2万以下であってよい。

一実施形態において、上記成分(C)のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤の質量平均分子量は、通常2千以上5万以下、好ましくは、2千以上2万以下、4千以上5万以下、または4千以上2万以下であってよい。30

【0043】

上記成分(C)のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤の質量平均分子量は、GPCにより測定したGPC曲線からポリスチレン換算分子量として算出した。GPC測定は、上記成分(A)の説明において上述したのと同じ方法で行うことができる。図3に実施例で用いた下記成分(C-1)のGPC曲線を示す。最も低分子量の領域に1本の明確なピークが認められ、そのピーカトップ位置のポリスチレン換算分子量は310である。また相対的に高分子量側の領域に3本の重なりあうプロードなピークが認められ、そのピーカトップ位置のポリスチレン換算分子量は、低分子量側から順に1400、3200、及び9000である。そして全体の質量平均分子量は6400、数平均分子量は1700、Z平均分子量は1600である。40

【0044】

上記成分(C)のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤の配合量(固形分換算を指す;以下同様)は、上記成分(A)100質量部に対して、上記成分(C)の使用効果を確実に得る観点から、通常0.05質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上、更により好ましくは0.6質量部以上、最も好ましくは1質量部以上であってよい。一方、この配合量は、経済性の観点から、通常20質量部以下、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下であってよい。

一実施形態において、上記成分(C)のシリコーン・アクリル共重合体系撥油剤の配合量は、通常0.05質量部以上20質量部以下、好ましくは、0.05質量部以上10質50

量部以下、0.05質量部以上5質量部以下、0.05質量部以上3質量部以下、0.1質量部以上20質量部以下、0.1質量部以上10質量部以下、0.1質量部以上5質量部以下、0.1質量部以上3質量部以下、0.3質量部以上20質量部以下、0.3質量部以上10質量部以下、0.3質量部以上5質量部以下、0.3質量部以上3質量部以下、0.6質量部以上20質量部以下、0.6質量部以上10質量部以下、0.6質量部以上5質量部以下、0.6質量部以上3質量部以下、1質量部以上20質量部以下、1質量部以上10質量部以下、1質量部以上5質量部以下、または1質量部以上3質量部以下であつてよい。

【0045】

(D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物

10

上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基(-N=C=O)を有する化合物は、上記成分(A)の水酸基と反応してウレタン結合を形成し、ハードコートの耐クラック性、及び耐折曲性を良好にする働きをする。また、上記成分(D)は、ハードコートとフィルム基材との密着性を良好にする働きをする。

【0046】

上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、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、トリレンジイソシアネート、及びメチレンビス-4-シクロヘキシリイソシアネート；トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体等のポリイソシアネート；及び、上記ポリイソシアネートのブロック型イソシアネート等のウレタン架橋剤などを挙げることができる。

20

【0047】

上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、ハードコートの耐傷付き性と耐クラック性及び耐折曲性とのバランスの観点から、1分子中に3個のイソシアネート基を有する化合物が好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体でありかつイソシアネート環構造をもつもの(下記式(1))、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体でありかつトリメチロールプロパンアダクト体であるもの(下記式(2))、及びヘキサメチレンジイソシアネートの3量体でありかつビウレット体であるもの(下記式(3)：式中、Rは-(CH₂)₆-である。)がより好ましい。

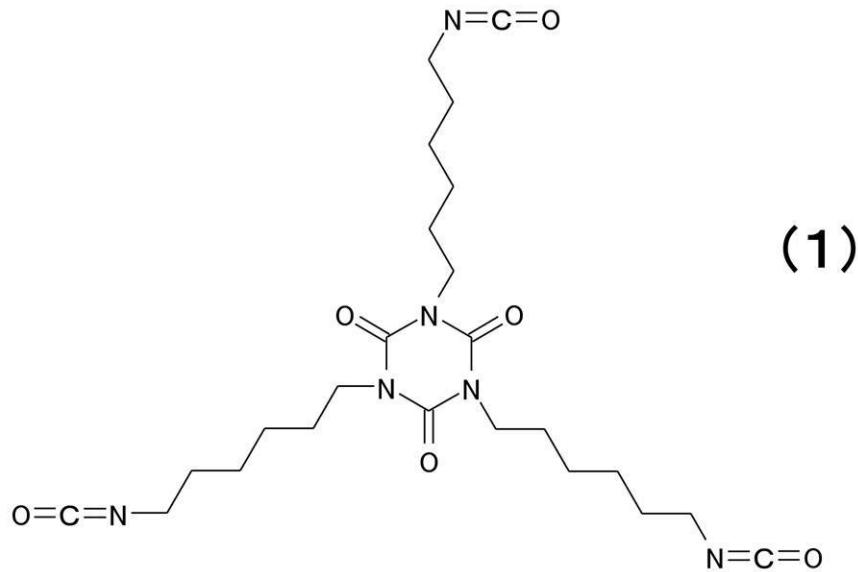
30

【0048】

40

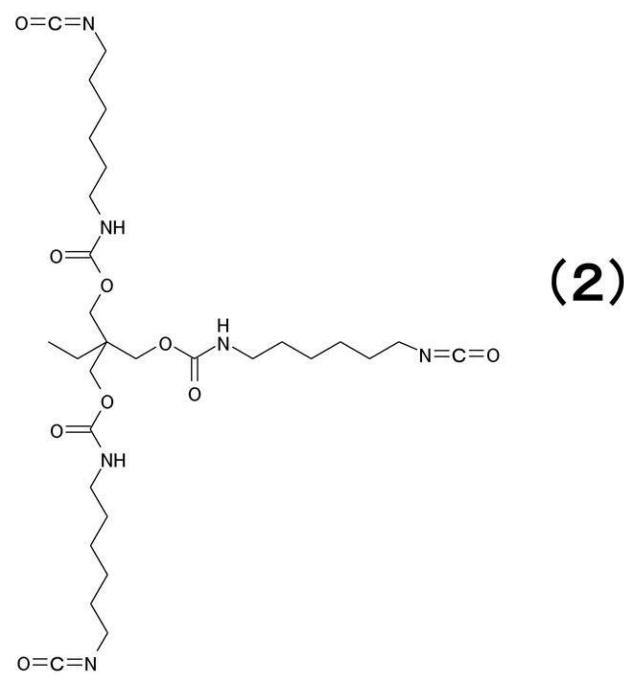
50

【化 1】



【0 0 4 9】

【化 2】

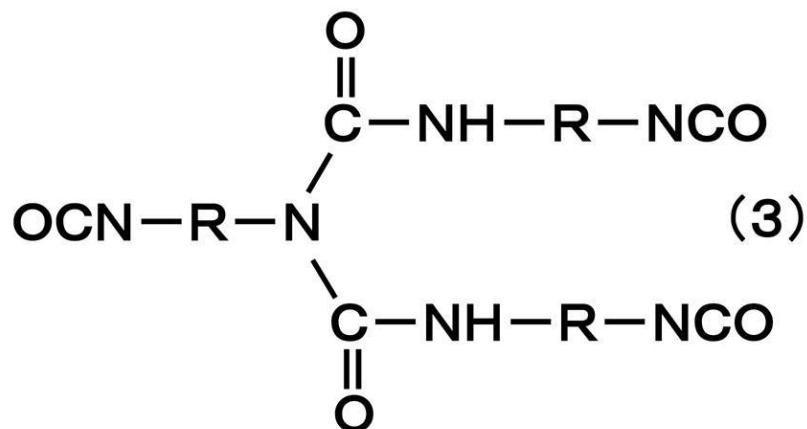


【0 0 5 0】

40

50

【化3】



10

【0051】

理論に拘束される意図はないが、これらはヘキサメチレン鎖の先の互いに離れた位置にイソシアネート基が存在するという構造上の特徴があるため、得られるハードコートは、耐クラック性及び耐折曲性に優れ、かつ耐傷付性にも優れるものになると考察される。従って、同様にアルキル鎖の先の互いに離れた位置にイソシアネート基が存在するという構造上の特徴を有する上記以外の1分子中に2以上のイソシアネート基(-N=C=O)を有する化合物もまた、同様に好ましく用いることができると考えられる

20

【0052】

上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。また、本発明の目的に反しない限度において、所望により、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジエチルヘキソエートなどの触媒を添加してもよい。

【0053】

本発明の塗料は、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂に由来する水酸基の数(a)と、上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物に由来するイソシアネート基の数(d)との比(d/a)が、ハードコートの耐クラック性及び耐折曲性の観点から、通常0.5以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であってよい。一方、比(d/a)は、ハードコートの耐水性の観点、及び架橋反応を十分に進行させる観点から、通常2以下、好ましくは1.6以下、より好ましくは1.4以下であってよい。

30

一実施形態において、この比(d/a)は、通常0.5以上2以下、好ましくは、0.5以上1.6以下、0.5以上1.4以下、0.7以上2以下、0.7以上1.6以下、0.7以上1.4以下、0.8以上2以下、0.8以上1.6以下、または0.8以上1.4以下であってよい。

【0054】

上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂に由来する水酸基の単位量当たりの数は、JIS-K1557-1:2007に準拠し、上記成分(A)中の水酸基をアセチル化試薬(無水酢酸のピリジン溶液)によりアセチル化した後、過剰のアセチル化試薬を水により加水分解し、生成した酢酸を京都電子工業株式会社の電位差自動滴定装置「AT-610型」(商品名)を使用して、水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定する方法により求めることができる。なお、構造上は水酸基を含まないにも係わらず、上述の方法で水酸基の数を測定できるものは、水酸基を含む成分を副生成物として含有しているものと考えられる。

40

【0055】

上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物に由来するイソシアネート基の単位量当たりの数は、JIS-K7301:1995に準拠し、上記成分(D)中のイソシアネート基をジノルマルブチルアミンと反応させた後、過剰のジノル

50

マルプチルアミンを京都電子工業株式会社の電位差自動滴定装置「A T - 6 1 0 型」（商品名）を使用して、塩酸水溶液で滴定する方法により求めることができる。

【 0 0 5 6 】

上記成分（D）の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の配合量は、上記成分（A）100質量部に対して、硬化性の観点から、通常100質量部以下、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下であってよい。一方、この配合量は、上記成分（A）100質量部に対して、上記成分（D）の使用効果を確実に得る観点から、通常1質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上であってよい。

一実施形態において、上記成分（D）の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の配合量は、通常1質量部以上100質量部以下、好ましくは、1質量部以上80質量部以下、1質量部以上60質量部以下、1質量部以上50質量部以下、10質量部以上100質量部以下、10質量部以上80質量部以下、10質量部以上60質量部以下、10質量部以上50質量部以下、20質量部以上100質量部以下、20質量部以上80質量部以下、20質量部以上60質量部以下、20質量部以上50質量部以下、25質量部以上100質量部以下、25質量部以上80質量部以下、25質量部以上60質量部以下、または25質量部以上50質量部以下であってよい。

10

【 0 0 5 7 】

本発明の塗料には、本発明の目的に反しない限度において、所望により、上記成分（A）～（D）以外の成分、例えば、上記成分（A）以外の硬化性樹脂、上記成分（B）以外の有機粒子、上記成分（C）以外の撥油剤、上記成分（D）以外のイソシアネート基を有する化合物、熱可塑性樹脂、帯電防止剤、界面活性剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、汚染防止剤、印刷性改良剤、酸化防止剤、耐候性安定剤、耐光性安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、及び着色剤などの任意成分を1種、又は2種以上含ませることができる。

20

【 0 0 5 8 】

本発明の塗料は、好ましくは無機粒子を含まない。無機粒子（例えば、シリカ（二酸化珪素）；酸化アルミニウム、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物、酸化アンチモン、及び酸化セリウム等の金属酸化物粒子；弗化マグネシウム、及び弗化ナトリウム等の金属弗化物粒子；金属硫化物粒子；金属窒化物粒子；及び金属粒子など）は、化粧シートに艶消し意匠を付与する観点では有用である。一方、無機粒子は、上記成分（A）のアクリル系硬化性樹脂などの樹脂成分との相互作用が弱く、ハードコートの耐擦傷性を不十分なものにする原因となっていた。また無機粒子はハードコートを白濁感のあるものとし、意匠性を低下させる原因となることもあった。そこで本発明の塗料は、無機粒子を含まないようにしてハードコートの耐擦傷性を保持し、ハードコートが白濁感のあるものとならないようにすることができる。

30

【 0 0 5 9 】

ここで無機粒子を「含まない」とは、有意な量の無機粒子を含んではいないという意味である。化粧シートに艶消し意匠を付与するためのハードコート形成用塗料において、無機粒子の艶消し剤としての有意な量は、上記成分（A）のアクリル系硬化性樹脂100質量部に対して、通常5質量部程度以上である。従って、無機粒子を「含まない」とは、上記成分（A）100質量部に対して、無機粒子の量が通常5質量部未満、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以下、最も好ましくは0.01質量部以下と言い換えることもできる。

40

【 0 0 6 0 】

本発明の塗料には、塗工し易い濃度に希釈するため、所望により、溶剤を含ませてもよい。上記溶剤は上記成分（A）～（D）、及びその他の任意成分と反応したり、これらの成分の自己反応（劣化反応を含む）を触媒（促進）したりしないものであれば、特に制限されない。上記溶剤としては、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ダイアセト

50

ンアルコール、及びアセトンなどを挙げることができる。上記溶剤としてはこれらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0061】

本発明の塗料は、これらの成分を混合、攪拌することにより得られる。

【0062】

本発明の塗料を用いてハードコートを形成する方法は特に制限されず、公知のウェブ塗布方法を使用することができる。上記方法としては、例えば、ロッドコート、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、キシリバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアナイフコート、及びダイコートなどの方法を挙げることができる。これら10の方法の中で安定した膜厚のハードコートを形成する観点から、ロッドコートが好ましく、ロッドとしてマイヤーバーを用いるロッドコート（以下、「マイヤーバー方式」と略すことがある）がより好ましい。

【0063】

2. 化粧シート

本発明の化粧シート（実施形態A）は、本発明の塗料を用いて形成されたハードコートを有する化粧シートである。化粧シートは、通常、ロール状に巻き取られた巻回体として生産・流通し、所望に応じて裁断されて、物品の表面の化粧・加飾に用いられる。本発明の塗料を用いて形成されるハードコートは、通常は、本発明の化粧シートの正面（実使用状態において通常視認される側の面）の表面保護層として形成される。ここで実使用状態とは、化粧シートが各種物品の表面の化粧・加飾に用いられた状態をいう。

【0064】

本発明の化粧シートとしては、例えば、熱可塑性樹脂フィルムの正面側となる面上に、印刷層を設け、更に該印刷層の面の上に本発明の塗料を用いて形成されたハードコートを有する化粧シートを挙げることができる。

【0065】

上記熱可塑性樹脂フィルムは化粧シートの基材となる層である。上記熱可塑性樹脂フィルムは、通常は、意匠性の観点から着色されて被着体を隠蔽する働きをする。

【0066】

上記熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば、ポリ塩化ビニル系樹脂；芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステルなどのポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂；アクリル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリ（メタ）アクリルイミド系樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂（ABS樹脂）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体、及びスチレン・エチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのスチレン系樹脂；セロファン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、及びアセチルセルロースブチレートなどのセルロース系樹脂；ポリ塩化ビニリデン系樹脂；ポリフッ化ビニリデンなどの含弗素系樹脂；その他、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリエーテルエーテルケトン、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、ポリスルフォン、ポリエーテルスルфонなどの樹脂フィルムを挙げることができる。これらのフィルムは、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、及び二軸延伸フィルムを包含する。また、熱可塑性樹脂フィルムは、これらの1種以上を2層以上積層した積層フィルムを包含する。

【0067】

上記熱可塑性樹脂フィルムを着色する場合の着色剤は、特に制限されず、任意の着色剤を用いることができる。上記着色剤としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛華、弁柄、及び紺青などの無機顔料；アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、アントラキノン系、キノフタロン系、及びジオキサジン系などの有機顔料などを挙げることができる。上記着色剤としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。上記着色剤の

10

20

30

40

50

配合量は、着色剤の種類や所望の隠蔽性にもよるが、上記熱可塑性樹脂フィルムに用いられる基材樹脂を100質量部として、通常0.1~40質量部程度である。

【0068】

上記熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、特に制限されないが、化粧シート生産時の取扱いの観点から、好ましくは50μm以上、より好ましくは75μm以上であってよい。一方、上記熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、化粧シートを物品に被着させる際の作業性の観点から、通常300μm以下、好ましくは250μm以下であってよい。

一態様において、上記熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、50μm以上300μm以下、50μm以上250μm、75μm以上300μm以下、または75μm以上250μmであってよい。

10

【0069】

上記印刷層は、高い意匠性を付与するために設けるものであり、任意の模様を任意のインキと任意の印刷機を使用して印刷することにより形成することができる。

【0070】

上記印刷層は、直接又はアンカーコートを介して、上記熱可塑性樹脂フィルムの正面側の面の上に、全面的に又は部分的に、施すことができる。模様としては、ヘアライン等の金属調模様、木目模様、大理石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、寄木模様、及びパッチワークなどを挙げることができる。

印刷インキとしては、バインダーに顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、及び硬化剤等を適宜混合したものを使用することができる。上記バインダーとしては、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、及び酢酸セルロース系樹脂などの樹脂、及びこれらの樹脂組成物を使用することができる。また金属調の意匠を施すため、アルミニウム、錫、チタン、インジウム及びこれらの酸化物などを、直接又はアンカーコートを介して、上記熱可塑性樹脂フィルムの正面側の面の上に、全面的に又は部分的に、公知の方法により蒸着してもよい。

20

【0071】

本発明の塗料を用いて、上記熱可塑性樹脂フィルムの正面側の面の上に形成された上記印刷層の面の上に、直接又はアンカーコートを介してハードコートを形成する方法は特に制限されず、公知のウェブ塗布方法を使用することができる。上記方法としては、例えば、ロッドコート、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、キスリバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアナイフコート、及びダイコートなどの方法を挙げることができる。これらの方法の中で、安定した膜厚のハードコートを形成する観点から、ロッドコートが好ましく、マイヤーバー方式がより好ましい。

30

【0072】

本発明の塗料を用いて艶消しハードコートを形成する際の塗布量（硬化後の質量）は、特に制限されないが、ハードコートの耐傷付き性の観点から、通常1g/m²以上、好ましくは2g/m²以上、より好ましくは3g/m²以上、更に好ましくは3.5g/m²以上であってよい。一方、本発明の塗料の塗布量は、艶消し性の観点から、通常30g/m²以下、好ましくは20g/m²以下、より好ましくは10g/m²以下、更に好ましくは7g/m²以下であってよい。

40

一態様において、本発明の塗料の塗布量は、通常1g/m²以上30g/m²以下、好ましくは、1g/m²以上20g/m²以下、1g/m²以上10g/m²以下、1g/m²以上7g/m²以下、2g/m²以上30g/m²以下、2g/m²以上20g/m²以下、2g/m²以上10g/m²以下、2g/m²以上7g/m²以下、3g/m²以上30g/m²以下、3g/m²以上20g/m²以下、3g/m²以上10g/m²以下、3g/m²以上7g/m²以下、3.5g/m²以上30g/m²以下、3.5g/m²以上20g/m²以下、3.5g/m²以上10g/m²以下、または3.5g/m²以上7g

50

/ m² 以下であってよい。

【 0 0 7 3 】

上記アンカーコートを形成するためのアンカーコート剤としては、特に制限されず、任意のアンカーコート剤を用いることができる。上記アンカーコート剤としては、例えば、ポリエステル系、アクリル系、ポリウレタン系、アクリルウレタン系、及びポリエステルウレタン系のアンカーコート剤を挙げることができる。上記アンカーコート剤としては、これらの 1 種以上を用いることができる。

【 0 0 7 4 】

上記アンカーコート剤には、本発明の目的に反しない限度において、所望により、酸化防止剤、耐候性安定剤、耐光性安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、帯電防止剤、界面活性剤、着色剤、赤外線遮蔽剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、及びフィラー等の添加剤を 1 種、又は 2 種以上含ませてもよい。

10

【 0 0 7 5 】

上記アンカーコート剤を用いて上記アンカーコートを形成する方法は特に制限されず、公知のウェブ塗布方法を使用することができる。上記方法としては、例えば、ロッドコート、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、キスリバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアナイフコート、及びダイコートなどの方法を挙げができる。

【 0 0 7 6 】

上記アンカーコートの厚みは、特に制限されないが、通常 0 . 0 1 ~ 5 μ m 程度、好ましくは 0 . 1 ~ 2 μ m であってよい。

20

【 0 0 7 7 】

本発明の化粧シートは、本発明の化粧シートを用いて加飾・化粧される被着体との密着性を向上させる観点から、上記熱可塑性樹脂フィルムの正面側となる面とは反対側の面上に、直接又はアンカーコートを介して粘着剤層又は接着剤層を形成してもよい。

【 0 0 7 8 】

本発明の化粧シートは、ある態様（実施形態 B ）において、表層側から順に、第 1 のハードコート、第 2 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

30

上記第 1 のハードコートは、

- (A) アクリル系硬化性樹脂；
- (B) 平均粒子径 0 . 5 ~ 2 0 μ m の樹脂粒子；
- (C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤；及び、
- (D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物

を含む塗料から形成されており、

上記第 2 のハードコートは、

- (A) アクリル系硬化性樹脂；
- (B) 平均粒子径 0 . 5 ~ 2 0 μ m の樹脂粒子；及び、
- (D) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物

を含む塗料から形成されたものであってよい。

40

ここで第 1 のハードコートを形成するための塗料の諸成分は、上述したとおりのものを用いることができる。また、これらの成分の 1 つまたは複数の配合量は、上述したとおりであってよい。

【 0 0 7 9 】

本発明の化粧シートは、他の態様（実施形態 C ）において、表層側から順に、第 1 のハードコート、第 2 のハードコート、第 3 のハードコート、及びフィルム基材の層を有し、

上記第 1 のハードコートは、

- (A) アクリル系硬化性樹脂；
- (B) 平均粒子径 0 . 5 ~ 2 0 μ m の樹脂粒子；

50

(C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤；及び、
 (D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物
 を含む塗料から形成されており、かつ、

上記第2のハードコートは、

(A) アクリル系硬化性樹脂；
 (B) 平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子；及び、
 (D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物
 を含む塗料から形成されており、ならびに／または

上記第3のハードコートは、

(A) アクリル系硬化性樹脂；
 (B) 平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子；及び、
 (D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物
 を含む塗料から形成されたものであってよい。

ここで第1のハードコートを形成するための塗料の諸成分は、上述したとおりのものを用いることができる。また、これらの成分の1つまたは複数の配合量は、上述したとおりであってよい。

【0080】

実施形態BおよびC（実施形態Aの下位概念）の化粧シートは、ハードコートを2層又は3層重ねることにより、艶消し性が良好になる。なお、第2のハードコート形成用塗料と第3のハードコート形成用塗料とは、同じ配合組成の塗料であってもよく、違う配合組成の塗料であってもよく、制限されない。また、第2のハードコート形成用塗料および／または第3のハードコート形成用塗料は、上記成分(C)などの撥油剤を含むものであってもよいが、更にその表面の上に塗料を弾かれることなく良好に塗布する観点から、撥油剤を含まないものが好ましい。

【0081】

ここで上記成分(C)シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤などの撥油剤を「含まない」とは、ハードコート形成用塗料を用いて形成されたハードコートの表面の上に、更に塗料を塗布しようとしたとき、更に塗布しようとする塗料が弾かれて良好に塗布することができないか（この場合は撥油剤の量は有意である）、又は弾かれることなく良好に塗布することができるか（この場合は撥油剤の量は有意ではない）の観点において、有意な量の撥油剤を含んではいないという意味である。撥油剤の有意な量は、上記成分(A)のアクリル系硬化性樹脂100質量部に対して、通常0.1質量部程度以上である。従って、撥油剤を「含まない」とは、上記成分(A)100質量部に対して、撥油剤の量が通常0.1質量部未満、好ましくは0.01質量部以下、より好ましくは0.005質量部以下、更に好ましくは0.001質量部以下、最も好ましくは0.0001質量部以下または0質量部と言い換えることもできる。

【0082】

上記第2のハードコートの形成用塗料のための上記(A)アクリル系硬化性樹脂、上記(B)平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子、及び上記(D)1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物については、「1. 塗料」において上述したのと同じものを用いることができる。

【0083】

上記第2のハードコートの形成用塗料において、上記成分(B)の平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子の配合量は、上記成分(A)100質量部に対して、ハードコートの耐クラック性、及び耐折曲性の観点から、通常200質量部以下、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは60質量部以下、最も好ましくは50質量部以下であってよい。一方、上記成分(B)の配合量の下限は、所望の艶消しの程度にもよるが、通常5質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上、最も好ましくは30質量部以上であってよい。

10

20

30

40

50

一態様において、上記第2のハードコートの形成用塗料における上記成分(B)の樹脂粒子の配合量は、通常5質量部以上200質量部以下、好ましくは、5質量部以上150質量部以下、5質量部以上100質量部以下、5質量部以上60質量部以下、5質量部以上50質量部以下、10質量部以上200質量部以下、10質量部以上150質量部以下、10質量部以上100質量部以下、10質量部以上60質量部以下、10質量部以上50質量部以下、20質量部以上200質量部以下、20質量部以上150質量部以下、20質量部以上100質量部以下、20質量部以上60質量部以下、20質量部以上50質量部以下、25質量部以上200質量部以下、25質量部以上150質量部以下、25質量部以上100質量部以下、25質量部以上60質量部以下、25質量部以上50質量部以下、30質量部以上200質量部以下、30質量部以上150質量部以下、30質量部以上100質量部以下、30質量部以上60質量部以下、または30質量部以上50質量部以下であってよい。

【0084】

上記第2のハードコートの形成用塗料において、上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の配合量は、上記成分(A)100質量部に対して、硬化性の観点から、通常100質量部以下、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下であってよい。一方、この配合量は、上記成分(D)の使用効果を確実に得る観点から、通常1質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上であってよい。

一実施形態において、上記第2のハードコートの形成用塗料における上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の配合量は、通常1質量部以上100質量部以下、好ましくは、1質量部以上80質量部以下、1質量部以上60質量部以下、1質量部以上50質量部以下、10質量部以上100質量部以下、10質量部以上80質量部以下、10質量部以上60質量部以下、10質量部以上50質量部以下、20質量部以上100質量部以下、20質量部以上80質量部以下、20質量部以上60質量部以下、20質量部以上50質量部以下、25質量部以上100質量部以下、25質量部以上80質量部以下、25質量部以上60質量部以下、25質量部以上50質量部以下、または25質量部以上50質量部以下であってよい。

【0085】

上記第2のハードコートの形成用塗料には、本発明の目的に反しない限度において、所望により、上記成分(A)、(B)、(D)以外の成分、例えば、上記成分(A)以外の硬化性樹脂、上記成分(B)以外の有機粒子、上記成分(D)以外のイソシアネート基を有する化合物、熱可塑性樹脂、帯電防止剤、界面活性剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、汚染防止剤、印刷性改良剤、酸化防止剤、耐候性安定剤、耐光性安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、無機粒子、及び着色剤などの任意成分を1種、又は2種以上含ませることができる。

【0086】

上記第3のハードコートの形成用塗料のための上記(A)アクリル系硬化性樹脂、上記(B)平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子、及び上記(D)1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物については、「1. 塗料」において上述したのと同じものを用いることができる。

【0087】

上記第3のハードコートの形成用塗料において、上記成分(B)の平均粒子径0.5～20μmの樹脂粒子の配合量は、上記成分(A)100質量部に対して、ハードコートの耐クラック性、及び耐折曲性の観点から、通常200質量部以下、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは60質量部以下、最も好ましくは50質量部以下であってよい。一方、上記成分(B)の配合量の下限は、所望の艶消しの程度にもよるが、通常5質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上、最も好ましくは30質量部以上であってよい。

10

20

30

40

50

一態様において、上記第3のハードコートの形成用塗料における上記成分(B)の樹脂粒子の配合量は、通常5質量部以上200質量部以下、好ましくは、5質量部以上150質量部以下、5質量部以上100質量部以下、5質量部以上60質量部以下、5質量部以上50質量部以下、10質量部以上200質量部以下、10質量部以上150質量部以下、10質量部以上100質量部以下、10質量部以上60質量部以下、10質量部以上50質量部以下、20質量部以上200質量部以下、20質量部以上150質量部以下、20質量部以上100質量部以下、20質量部以上60質量部以下、20質量部以上50質量部以下、25質量部以上200質量部以下、25質量部以上150質量部以下、25質量部以上100質量部以下、25質量部以上60質量部以下、25質量部以上50質量部以下、30質量部以上200質量部以下、30質量部以上150質量部以下、30質量部以上100質量部以下、30質量部以上60質量部以下、または30質量部以上50質量部以下であってよい。

【0088】

上記第3のハードコートの形成用塗料において、上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の配合量は、上記成分(A)100質量部に対して、硬化性の観点から、通常100質量部以下、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下であってよい。一方、上記成分(D)の使用効果を確実に得る観点から、通常1質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上であってよい。

一実施形態において、上記第2のハードコートの形成用塗料における上記成分(D)の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物の配合量は、通常1質量部以上100質量部以下、好ましくは、1質量部以上80質量部以下、1質量部以上60質量部以下、1質量部以上50質量部以下、10質量部以上100質量部以下、10質量部以上80質量部以下、10質量部以上60質量部以下、10質量部以上50質量部以下、20質量部以上100質量部以下、20質量部以上80質量部以下、20質量部以上60質量部以下、20質量部以上50質量部以下、25質量部以上100質量部以下、25質量部以上80質量部以下、25質量部以上60質量部以下、または25質量部以上50質量部以下であってよい。

【0089】

上記第3のハードコートの形成用塗料には、本発明の目的に反しない限度において、所望により、上記成分(A)、(B)、(D)以外の成分、例えば、上記成分(A)以外の硬化性樹脂、上記成分(B)以外の有機粒子、上記成分(D)以外のイソシアネート基を有する化合物、熱可塑性樹脂、帯電防止剤、界面活性剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、汚染防止剤、印刷性改良剤、酸化防止剤、耐候性安定剤、耐光性安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、無機粒子、及び着色剤などの任意成分を1種、又は2種以上含ませることができる。

【0090】

図1は、本発明の化粧シート(実施形態A)の一例を示す断面の概念図である。表層側から順に、本発明の塗料から形成されたハードコート1、印刷層3、着色熱可塑性樹脂フィルムの層4、及び粘着剤層5を有している。ハードコート1は、平均粒子径0.5~20μmの樹脂粒子2を含み、これによりハードコート1表面には凹凸が形成され、艶消し意匠が付与されている。

【0091】

本発明の化粧シートは、実施形態A~Cのいずれの場合も、その最表層側のハードコート表面の60度光沢値(JIS Z 8741:1997に準拠し、コニカミノルタ株式会社のマルチアングル光沢計「GM-268」(商品名)を使用して測定)が、艶消し性の観点から、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、更により好ましくは8%以下、なお更に好ましくは5%以下、最も好ましくは3%以下であってよい。一方、60度光沢値は、ハードコート表面の傷を目立ち難くする観点から、好ましくは1%以上であってよい。

10

20

30

40

50

【0092】

本発明の化粧シートは、実施形態A～Cのいずれの場合も、その最表層側のハードコート表面のオレイン酸接触角が、防汚性の観点から、好ましくは25度以上、より好ましくは35度以上、更に好ましくは40度以上、最も好ましくは45度以上であってよい。オレイン酸接触角は大きい方が好ましい。ここでオレイン酸接触角は、KRUSS社の自動接触角計「DSA20」(商品名)を使用し、関東化学株式会社のオレイン酸「鹿1級」を用い、温度23°の条件で、油滴の幅と高さとから算出する方法(JIS R3257:1999を参照)で測定することができる。

【0093】

本発明の化粧シートは、実施形態A～Cのいずれの場合も、下記実施例の試験(iii)「清拭後の撥油性(メタノールを含ませた綿により往復10回拭いた後のオレイン酸接触角)」に従い測定したその最表層側のハードコート表面のオレイン酸接触角が、防汚性の観点から、好ましくは20度以上、より好ましくは30度以上、更に好ましくは35度以上、最も好ましくは40度以上であってよい。清拭後の撥油性(メタノールを含ませた綿により往復10回拭いた後のオレイン酸接触角)は大きい方が好ましい。

10

【実施例】

【0094】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0095】

測定方法

20

(i) 60度光沢値(艶消し性)

JIS Z8741:1997に準拠し、コニカミノルタ株式会社のマルチアングル光沢計「GM-268」(商品名)を使用し、ハードコート表面の60度光沢値を測定した。

【0096】

(ii) オレイン酸接触角

化粧シートのハードコート表面について、KRUSS社の自動接触角計「DSA20」(商品名)を使用し、関東化学株式会社のオレイン酸「鹿1級」を用い、温度23°の条件で、油滴の幅と高さとから算出する方法(JIS R3257:1999を参照。)でオレイン酸接触角を測定した。

【0097】

30

(iii) 清拭後の撥油性(メタノールを含ませた綿により往復10回拭いた後のオレイン酸接触角)

縦150mm、横50mmの大きさで、化粧シートのマシン方向が試験片の縦方向となるように採取した試験片を、化粧シートのハードコートが表面になるようにJIS L0849:2013の学振形試験機に置き、学振形試験機の摩擦端子に、4枚重ねのガーゼ(川本産業株式会社の医療用タイプ1ガーゼ)で覆ったステンレス板(縦10mm、横10mm、厚み1mm)を取付け、該ステンレス板の縦横面が試験片と接触するようにセットした。ガーゼにメタノール(和光純薬工業株式会社のJIS試薬特級メタノール)3ミリリットルを含ませ(ひたひた状態になる)、試験片のハードコート面を、摩擦端子の移動距離60mm、速度1往復/秒の条件で往復10回拭いた後、当該清拭箇所のオレイン酸接触角を上記試験(ii)と同様にして測定した。

40

【0098】

(iv) 爪スクラッチ

卓上に厚みが5mmのフロートガラス板を置き、その面の上に、縦150mm、横100mmの大きさで、化粧シートのマシン方向が試験片の縦方向となるように採取した試験片を、化粧シートのハードコートが表面となるように置き、上記フロートガラス板、上記試験片の何れも動かないように固定した。温度23±2°、相対湿度50～65%の環境で24時間状態調節をした後、同環境下において、上記試験片の評価面(ハードコート面)に利き腕の手の人差し指を垂直に強く押し当て、直径が2cmの螺旋擦過を素早く行つた。このとき評価面と利き腕の手の甲とが面平行となるように、利き腕の手の人差し指が

50

評価面に対する垂線となるようにした。螺旋擦過による傷の痕跡を目視観察し、以下の基準で評価した。

(非常に良好)：方向を変化させながら光を反射させて間近に観察しても傷が認められない。

○(良好)：方向を変化させながら光を反射させて間近に観察すると傷が認められる。

(やや不良)：方向を変化させながら光を反射させて観察するまでもなく、傷が認められる。

×(不良)：ハードコートの削れた箇所、ないし脱落した箇所が認められる。

【0099】

(v) 指すべり性

10

化粧シートのハードコート面を人差し指で上下左右や円状になぞり、思い通りになぞることができたか否かの印象により評価した。試験は10名が各々を行い、思い通りになぞれた場合を2点、ほぼ思い通りになぞれた場合を1点、指が引っ掛かるなどして思い通りになぞれなかった場合を0点として各人の点数を集計し、以下の基準で評価した。

(非常に良好)：17～20点

(良好)：13～16点

(やや不良)：9～12点

×(不良)：0～8点

【0100】

20

(vi) マンドレル試験(耐クラック性及び耐折曲性の指標)

JIS K 5600-5-1:1999に準拠し、化粧シートから化粧シートのマシン方向100mm×横方向50mmとなるように採取したサンプルを用い、円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験を行った。割れの起こらなかったマンドレルのうち直径が最小のマンドレルの直径を求めた。

【0101】

(vi i) 成形性1

(vi i - 1) 有限会社徳永NCのミディアムデンシティファイバーボード(以下、「MDF」という)である「MDF加工品」(商品名)(表面の平滑なMDF)を、縦300mm、横200mm、厚み18mmにカットし、曲面加工(3～10R)を施し、更に天面に装飾の溝を彫り込み、被着体を得た。得られた被着体の写真を図4に示す。

30

(vi i - 2) 得られた被着体の全面にKLEIBERIT社の接着剤「630.2」(商品名)をスプレー塗付した。

(vi i - 3) WEMHONER社のメンブレン成形機「PRESSEN KT-M-139/280-24」(商品名)の所定の位置に台座(大きさ縦290mm、横180mm、厚み18mmの表面の平滑なMDF製)を置き、該台座の上に、上記被着体を、その天面とは反対側の面が台座側となるように、上記台座の縦方向と上記被着体の縦方向とが一致するように、及び上記台座の縦横面の対角線の交点と上記被着体の縦横面の対角線の交点とが一致するように置いた。更にその上に、裁断した化粧シート(マシン方向450mm、横方向350mmの大きさ)を、そのハードコート面とは反対側の面が貼着面となるように、上記被着体の縦方向と上記化粧シートのマシン方向とが一致するように、及び上記被着体の縦横面の対角線の交点と上記裁断した化粧シートの縦横面の対角線の交点とが一致するように載せた。

40

(vi i - 4) 上記メンブレン成形機のメンブレンの表面温度が80となるように予熱した後、温度110、押圧時間60秒、及び圧力0.39MPaの条件で、メンブレン成形を行い、成形体を得た。

(vi i - 5) 上記で得た成形体の外観を肉眼(矯正視力1.0)で、又はルーペ(拡大倍率25倍)を用いて目視観察し、以下の基準で評価した。

A：被着体の立体形状に化粧シートが均一に追従し、色柄が均一に伸びている。クラックはルーペを用いても認められない。

B：被着体の立体形状に化粧シートが追従して伸びている。しかし、大きく延伸される

50

部分において、ハードコートに、肉眼では認められないが、ルーペを用いると認められる程度の微細なクラックが入っている。

C : 被着体の立体形状に化粧シートが追従して伸びている。しかし、大きく延伸される部分において、ハードコートに、肉眼で認められるクラックが入っている。

D : 被着体の立体形状に化粧シートが追従できていない部分がある。

【0102】

(viii) 成形性2

被着体の天面に装飾の溝を形成しなかったこと以外は、上記成形性1と同様に成形性的評価を行った。

【0103】

使用した原材料

(A) アクリル系硬化性樹脂

(A-1) メタクリル酸2-ヒドロキシエチルに由来する構造単位19.8モル%、スチレンに由来する構造単位28.6モル%、メタクリル酸メチルに由来する構造単位33.6モル%、及びアクリル酸ブチルに由来する構造単位18.0モル%からなる樹脂。質量平均分子量2万3千、数平均分子量1万。単位量当たりの水酸基の個数1.75モル/Kg、ガラス転移温度(FOXの式による計算値；以下、同じ)52。

(A-2) メタクリル酸2-ヒドロキシエチルに由来する構造単位10.2モル%、スチレンに由来する構造単位28.3モル%、メタクリル酸メチルに由来する構造単位38.8モル%、及びアクリル酸ブチルに由来する構造単位22.7モル%からなる樹脂。質量平均分子量2万5千、数平均分子量1万1千。単位量当たりの水酸基の個数0.91モル/Kg、ガラス転移温度46。

(A-3) メタクリル酸2-ヒドロキシエチルに由来する構造単位20.4モル%、スチレンに由来する構造単位39.5モル%、メタクリル酸メチルに由来する構造単位25.3モル%、及びアクリル酸ブチルに由来する構造単位14.8モル%からなる樹脂。質量平均分子量2万4千、数平均分子量1万。単位量当たりの水酸基の個数1.80モル/Kg、ガラス転移温度57。

(A-4) メタクリル酸2-ヒドロキシエチルに由来する構造単位19.6モル%、スチレンに由来する構造単位29.2モル%、メタクリル酸メチルに由来する構造単位27.1モル%、及びアクリル酸ブチルに由来する構造単位24.1モル%からなる樹脂。質量平均分子量2万7千、数平均分子量1万3千。単位量当たりの水酸基の個数1.70モル/Kg、ガラス転移温度40。

【0104】

(B) 平均粒子径0.5~20μmの樹脂粒子

(B-1) 根上工業株式会社の架橋アクリル樹脂粒子「アートパールJ-6PF」(商品名)。平均粒子径4μm。

(B-2) 根上工業株式会社の架橋アクリル樹脂粒子「アートパールSE-010T」(商品名)。平均粒子径10μm。

(B-3) 根上工業株式会社の架橋アクリル樹脂粒子「アートパールJ-4PY」(商品名)。平均粒子径2μm。

【0105】

(C) シリコーン・アクリル共重合体系撥油剤

(C-1) 共栄社化学株式会社の「GL-01」(商品名)。アクリル系主鎖にシリコーン系側鎖が付加した構造の共重合体。この共重合体は(メタ)アクリロイル基を有しない(ラマンスペクトルの 1635cm^{-1} 付近に現れる(メタ)アクリロイル基の炭素・炭素二重結合に由来するシグナルが認められない)。固形分20質量%。

(C-2) 共栄社化学株式会社の「GL-02R」(商品名)。アクリル系主鎖にシリコーン系側鎖が付加した構造の共重合体。この共重合体は(メタ)アクリロイル基を有する。固形分20質量%。

【0106】

10

20

30

40

50

(D) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物

(D-1) ナトコ株式会社のヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体「No.21硬化剤」(商品名)。単位量当たりのイソシアネート基の個数: 3.24モル/Kg。

【0107】

(E) その他の成分

(E-1) メチルエチルケトン。

【0108】

フィルム基材

(- 1) リケンテクノス株式会社の灰色に着色された PETG系樹脂フィルム「SET791 FZ26629」(商品名)。厚み 250 μm、ハードコート形成面の 60 度光沢値 30 %。10

(- 2) リケンテクノス株式会社の白色に着色されたポリブチレンテレフタレート系樹脂フィルム「HR(WHT)」(商品名)。厚み 250 μm、ハードコート形成面の 60 度光沢値 30 %。

(- 3) 下記(- 1) 50 質量部と下記(- 2) 50 質量部の混合物を用い、チルロールと表面ゴムロールとでニップする機構を備えた引巻取機、押出機、及びTダイを備えた装置を使用し、Tダイ出口樹脂温度 270 、チルロール温度 50 の条件で、製膜した厚み 250 μm の樹脂フィルム。ハードコート形成面の 60 度光沢値 1 %。

【0109】

(- 1) イーストマン ケミカル カンパニーの非晶性芳香族ポリエステル系樹脂「KODAR PETG GS1」(商品名)。20

(- 2) 東レ株式会社のポリブチレンテレフタレート系樹脂「トレコン1200M」(商品名)。

【0110】

例1

1. 塗料の調製

上記成分(A-1) 100 質量部、上記成分(B-1) 36 質量部、上記成分(C-1) 9 質量部(固形分換算 1.8 質量部。表には固形分換算の値を記載)、上記成分(D-1) 37 質量部、及び上記成分(E-1) 150 質量部を混合攪拌して塗料を得た。上記成分(A)に由来する水酸基の数(a)と、上記成分(D)の由来するイソシアネート基の数(d)との比(d/a)は、使用した原材料の種類とその配合比から、1.35と算出される。30

【0111】

2. 化粧シートの製造

上記フィルム基材(- 1)のハードコート形成面の上に、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体をメジウムとするインクを用いて厚み 1 μm の木目柄の印刷層を形成し、更にマイヤーバー方式の塗工装置を使用し、上記で得た塗料を用い、塗布量(硬化後の質量)が 5 g / m² となるように、塗布・乾燥・硬化してハードコートを形成し、化粧シートを得た。

【0112】

3. 化粧シートの評価

この化粧シートの物性の測定・評価のため、上記試験(i) ~ (viii)を行った。結果を表1に示す。また化粧シートの横方向の中央部付近について、マシン方向に 100 m 毎に 20箇所の 60 度光沢値を上記試験(i)の方法に従い測定し、得られた測定値 20 個から 60 度光沢値の標準偏差を求めた。標準偏差は 0.30 であったから、艶消し性は安定していると評価できる。同様に、化粧シートの横方向の中央部付近について、マシン方向に 100 m 毎に 20箇所のマンドレル試験を上記(vii)の方法に従って行い、得られた測定値 20 個からマンドレル試験結果の標準偏差を求めた。標準偏差は 0.92 であったから、この特性も安定していると評価できる。40

【0113】

例2 ~ 15

塗料の配合を表 1 ~ 3 の何れか 1 に示すように変更したこと以外は、例 1 と同様にして化粧シートを得た。これらの化粧シートの物性の測定・評価のため、上記試験 (i) ~ (v i i i) を行った。結果を表 1 ~ 3 の何れか 1 に示す。

なお、表には、成分 (C) の配合量について固形分換算の値を記載している。以下、同様である。

【 0 1 1 4 】

例 1 6 、 1 7

塗料の塗布量を表 3 に示すように変更したこと以外は、例 1 と同様にして化粧シートを得た。これらの化粧シートの物性の測定・評価のため、上記試験 (i) ~ (v i i i) を行つた。結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 1 5 】

例 1 8 、 1 9

使用するフィルム基材を表 3 に示すように変更したこと以外は、例 1 と同様にして化粧シートを得た。これらの化粧シートの物性の測定・評価のため、上記試験 (i) ~ (v i i i) を行つた。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 6 】

例 2 0

上記 (B - 1) の配合量を 12 質量部に、使用するフィルム基材を上記 (- 3) に変更したこと以外は、例 1 と同様にして化粧シートを得た。この化粧シートの物性の測定・評価のため、上記試験 (i) ~ (v i i i) を行つた。結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 1 7 】

例 2 1

上記 (B - 1) の配合量を 12 質量部に、使用するフィルム基材を上記 (- 3) に、及び塗料の塗布量を 2 g / m² に変更したこと以外は、例 1 と同様にして化粧シートを得た。この化粧シートの物性の測定・評価のため、上記試験 (i) ~ (v i i i) を行つた。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 8 】

30

40

50

【表1】

表 1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
配合(質量部)	A-1	100	—	—	—	100	100
	A-2	—	100	—	—	—	—
	A-3	—	—	100	—	—	—
	A-4	—	—	—	100	—	—
	B-1	36	36	36	36	70	20
	B-2	—	—	—	—	—	—
	B-3	—	—	—	—	—	—
	C-1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	C-2	—	—	—	—	—	—
	D-1	37	20	39	36	37	37
	E-1	150	140	150	150	170	140
評価結果	比d/a	1.35	1.40	1.39	1.31	1.35	1.35
	塗布量 g/m ²	5	5	5	5	5	5
	フィルム基材	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1
	60度光沢値 %	8	8	8	8	5	15
	オレイン酸接触角 deg	50	48	50	45	55	43
	清拭後の撥油性 deg	45	40	45	36	48	38
	爪スクラッチ	◎	○	◎	×	○	◎
	指すべり性	◎	◎	◎	◎	◎	×
	マンドレル試験 mm	2	2	4	2	2	3
	成形性1	A	A	C	A	B	A
	成形性2	A	A	B	A	A	A

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

【表2】

表2

	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
配合量(部量)	A-1 100	100	100	100	100	100	100
	A-2 —	—	—	—	—	—	—
	A-3 —	—	—	—	—	—	—
	A-4 —	—	—	—	—	—	—
	B-1 —	—	36	36	36	36	36
	B-2 36	—	—	—	—	—	—
	B-3 —	36	—	—	—	—	—
	C-1 1.8	1.8	1.0	0.5	—	—	1.8
	C-2 —	—	—	—	—	1.8	—
	D-1 37	37	37	37	37	37	20
	E-1 150	150	150	150	150	150	180
比d/a	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	0.72
塗布量 g/m ²	5	5	5	5	5	5	5
フィルム基材	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1
60度光沢値 %	10	12	8	8	8	8	8
オレイン酸接触角 deg	50	45	42	34	12	50	52
清拭後の撥油性 deg	45	40	36	27	11	21	37
爪スクラッチ	◎	○	○	○	△	◎	○
指すべり性	△	◎	◎	○	×	◎	◎
マンドレル試験 mm	2	2	2	2	2	2	2
成形性1	A	A	A	A	A	A	A
成形性2	A	A	A	A	A	A	A

【0120】

10

20

30

40

50

【表3】

表3

	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21
品質(質量) 配合	A-1 100	100	100	100	100	100	100
	A-2 —	—	—	—	—	—	—
	A-3 —	—	—	—	—	—	—
	A-4 —	—	—	—	—	—	—
	B-1 36	36	36	36	36	12	12
	B-2 —	—	—	—	—	—	—
	B-3 —	—	—	—	—	—	—
	C-1 1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	C-2 —	—	—	—	—	—	—
	D-1 49	37	37	37	37	37	37
	E-1 150	150	150	150	150	150	150
比d/a	1.80	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
塗布量 g/m ²	5	3	7	5	5	5	2
フィルム基材	α-1	α-1	α-1	α-2	α-3	α-3	α-3
60度光沢値 %	9	10	5	8	8	15	12
オレイン酸接触角 deg	48	40	53	51	50	51	46
清拭後の撥油性 deg	44	32	47	46	45	46	38
爪スクラッチ	◎	○	◎	◎	◎	◎	△
指すべり性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
マンドレル試験 mm	4	2	3	2	2	2	2
成形性1	B	A	B	D	A	A	A
成形性2	B	A	A	D	A	A	A

【0121】

本発明の塗料から形成されたハードコートを有する化粧シートは、良好な艶消し意匠を有する。また、本発明の塗料から形成された好ましいハードコートを有する化粧シートは、オレイン酸接触角、及び清拭後の撥油性の結果から防汚性も良好と期待できる。更に、本発明の塗料から形成された好ましいハードコートを有する化粧シートは、複雑な曲面を有する被着体の加飾化粧に適用することができる。

【符号の説明】

【0122】

- 1 : ハードコート
- 2 : 平均粒子径0.5~20 μmの樹脂粒子
- 3 : 印刷層
- 4 : 熱可塑性樹脂フィルムの層
- 5 : 粘着剤層

10

20

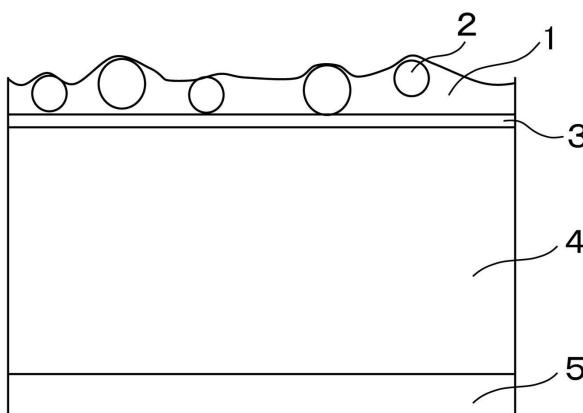
30

40

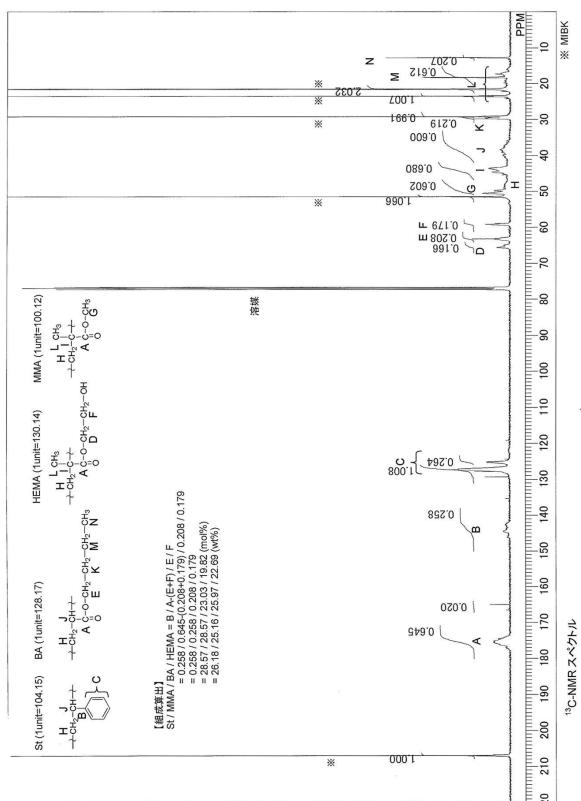
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

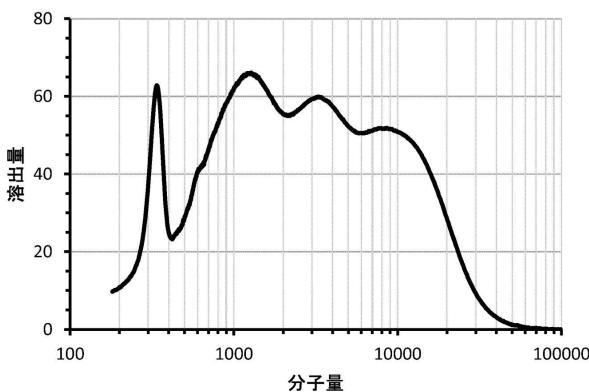
20

30

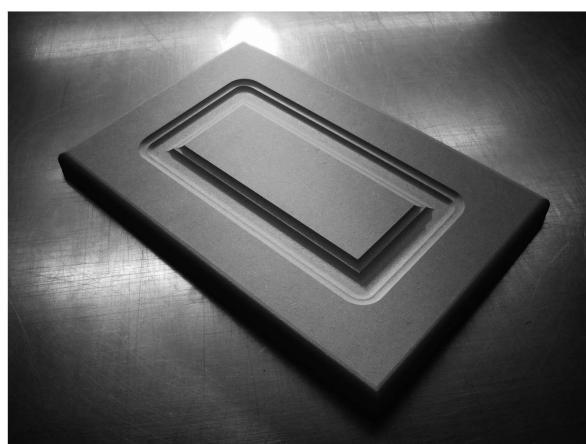
40

50

【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2015-105297(JP, A)
 特開2015-203807(JP, A)
 国際公開第2016/147733(WO, A1)
 国際公開第2016/020978(WO, A1)
 特開2007-168261(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C09D 1/00 - 201/10
 B32B 1/00 - 43/00
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)