(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4182194号
(P4182194)

(45)発行日　平成20年11月19日(2008.11.19)　(24)登録日　平成20年9月12日(2008.9.12)

(51)Int.Cl.		F I	
B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/30	A
B29C 45/14	(2006.01)	B29C 45/14	
B29K 105/20	(2006.01)	B29K 105:20	
B29K 633/00	(2006.01)	B29K 633:00	
B29L 9/00	(2006.01)	B29L 9:00	

請求項の数 12　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2001-101989(P2001-101989)
(22)出願日　平成13年3月30日(2001.3.30)
(65)公開番号　特開2002-79621(P2002-79621A)
(43)公開日　平成14年3月19日(2002.3.19)
審査請求日　平成14年6月27日(2002.6.27)
審判番号　不服2005-15044(P2005-15044/J1)
審判請求日　平成17年8月4日(2005.8.4)
(31)優先権主張番号　特願2000-203809(P2000-203809)
(32)優先日　平成12年7月5日(2000.7.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100086276
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也
(72)発明者　岡崎　正吾
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社　中央技術研究所内
(72)発明者　角野　洋子
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社　中央技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光硬化シートおよびそれを用いた成形品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂（ａ－１）および光重合開始剤（ａ－２）を含み、（ａ－１）以外の架橋性化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物（Ａ）の層と、架橋ゴム成分を有する熱可塑性アクリル樹脂シートである基材シート（Ｂ）とを含む光硬化性シート。

【請求項２】

光硬化性樹脂組成物（Ａ）の層側にカバーフィルムが設けられている、請求項１記載の光硬化性シート。

【請求項３】

請求項１または２に記載した光硬化性シートの基材シート側に施された印刷層および／または蒸着層を含む光硬化性加飾シート。

【請求項４】

請求項１または２に記載した光硬化性シートの基材シート側に形成された、印刷層および／または蒸着層、および接着層を含む光硬化性インサート成形用シート。

【請求項５】

請求項１または２に記載した光硬化性シートの基材シート側に形成された、印刷層および／または蒸着層、接着層およびプライマーシートを含む光硬化性インサート成形用シート。

【請求項６】

請求項１～５のいずれかに記載した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程（１）、金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程（３）、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程（４）を含むインサート成形品の製造方法。

【請求項７】

予めカバーフィルムを剥離除去する工程（０）をさらに含む、請求項６記載の成形品の製造方法。

【請求項８】

請求項１～５のいずれかに記載した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程（１）、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形してシートを金型形状に追従させる工程（２）、金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程（３）、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程（４）を含むインサート成形品の製造方法。

【請求項９】

予めカバーフィルムを剥離除去する工程（０）をさらに含む、請求項８記載の成形品の製造方法。

【請求項１０】

請求項１～５のいずれかに記載した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように、射出成形用金型とは別の立体成形用型に挿入配置する工程（１－１）、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形してシートを金型形状に追従させる工程（２）、予備成形した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように、射出成形用金型に挿入配置する工程（１－２）、成形用金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程（３）、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程（４）を含むインサート成形品の製造方法。

【請求項１１】

予めカバーフィルムを剥離除去する工程（０）をさらに含む、請求項１０記載の成形品の製造方法。

【請求項１２】

請求項６～１１のいずれかに記載した方法により得られた成形品。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた外観、意匠性、耐磨耗性、耐薬品性および耐候性を有し、粘着性のない光硬化性シート、それを用いた成形品の製造方法およびそのような光硬化性シートを与える光硬化性組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

プラスチック製品の成形と同時にその表面に装飾を施す方法として、（１）金型内表面に予め模様を付けておく方法、（２）金型内壁面に転写フィルムを装着し、成形と同時にフィルムの模様等を成形品の外面に転写する方法、（３）機能付シートまたは印刷シートを

金型内壁面に貼り付けておき、成形と同時にそのシートを成形品表面に貼り付けする方法等が提案されている。（２）または（３）の方法については、例えば、特開昭６０－２５０９２５号公報、特公昭５９－３６８４１号公報、特公平８－２５５０号公報に耐候性付与シートまたは印刷シートを金型内壁面に形成した後、成形用樹脂を射出成形することによリ、シートで表面が被覆された成形品を製造する方法が提案されている。

【０００３】

しかしながら、上記の技術は、加飾や機能性の付与を熱可塑性シートや印刷の転写で行っているため、得られた成形品の表面硬度が不十分なものであった。例えば、成形品に耐候性を付与する場合には、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などからなる高耐候性シートを用いれば良いが、充分な表面硬度が得られないという問題がある。これに対して、表面硬度の高い成形品を得ようとする場合には、予め架橋した表面硬度の高いシートを用いなければならない。しかしながら、そのようなシートは、立体形状の成形品への適用が困難である。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、特公平７－３２３号公報に示されているように、アクリル樹脂、反応性ビニル基を有する化合物および光重合開始剤を含有する樹脂組成物により形成される光硬化性樹脂層とシート基材とが積層されてなる光硬化性シートが提案された。しかしながら、この方法では、光硬化させる前のシートは、低分子量の反応性ビニル基を有する化合物を含有するため、表面に粘着性が有り、あるいは表面の粘着性が時間と共に変化する等の現象が起こり、ロール状態での保存安定性が不良である。具体的には、粘着して巻き出せなかったり、低温で保存しないと両端より化合物がしみ出す等の問題があった。さらには、その粘着性のため、印刷シートとして使用する場合の印刷工程において不具合が生じていた。

【０００５】

かかる問題を解決するため、本発明者らは、先に、側鎖に脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂と光重合開始剤からなる組成物を積層した基材シートを開発することにより粘着性のない光硬化性シートを提案したが、さらに高い表面硬度および良好な耐候性を達成するために鋭意検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明の目的は、意匠性の良好な成形品の製造に有利に用いることのできる、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性に優れ、かつ、粘着性がなく、加工性および保存安定性に優れた光硬化性積層シートを提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するため、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂（ａ－１）および光重合開始剤（ａ－２）を含み、（ａ－１）以外の架橋性化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物（Ａ）と基材シート（Ｂ）とを含む光硬化性シート、それを用いた光硬化性加飾シートおよび光硬化性インサート成形用シート、並びにそのような光硬化性シートを用いたインサート成形品の製造方法を提供する。

【０００７】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について順次説明する。

本発明の光硬化性シートは、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂（ａ－１）および光重合開始剤（ａ－２）を含み、前記（ａ－１）以外の架橋性化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物（Ａ）の層と、基材シート（Ｂ）とを含む。かかる構成を有する本発明の光硬化性シートにおいては、著しく良好な耐磨耗性が得られる。また、本発明の光硬化性シートは、このようにポリマー側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する構造を導入したことにより、ポリマー側鎖間で架橋反応が進行するため、反応性ビニル基を有する低分子量架橋性化合物を含有させる必要が無く、そのため粘着性が無く、保存安定性に優れるシートが得られるという利点を有する。

【０００８】

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂としては、例えば、ガラス転移温度が２５～１７０℃、好ましくは３０～１５０℃の、ポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有するものが挙げられる。具体的には、ポリマーとして以下の化合物１～８を重合または共重合させたものに対し、後述する方法（イ）～（ニ）によりラジカル重合性不飽和基を導入したものを用いることができる。

【０００９】

１．水酸基を有する単量体：Ｎ－メチロールアクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等

２．カルボキシル基を有する単量体：（メタ）アクリル酸、アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等

３．エポキシ基を有する単量体：グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等

４．アジリジニル基を有する単量体：２－アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、２－アジリジニルプロピオン酸アリル等

５．アミノ基を有する単量体：（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等

６．スルホン基を有する単量体：２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等

７．イソシアネート基を有する単量体：２，４－トルエンジイソシアネートと２－ヒドロキシエチルアクリレートの等モル付加物のような、ジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物、２－イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等

８．さらに、上記の共重合体のガラス転移温度を調節したり、光硬化性シートの物性を調和させたりするために、上記の化合物をそれと共重合可能な単量体と共重合させることもできる。そのような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類、Ｎ－フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド等のイミド誘導体、ブタジエン等のオレフィン系単量体、スチレン、α－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

【００１０】

次に、上述のようにして得た重合体に、以下に述べる方法（イ）～（ニ）によりラジカル重合性不飽和基を導入する。

（イ）水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体等を縮合反応させる。

（ロ）カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

【００１１】

（ハ）エポキシ基、イソシアネート基またはアジリジニル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体またはカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

（ニ）水酸基またはカルボキシル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体またはアジリジニル基を有する単量体、あるいはイソシアネート基を有する単量体、またはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体との等モル付加物を付加反応させる。

【００１２】

上記の反応は、微量のハイドロキノン等の重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行うことが好ましい。

アクリル樹脂（ａ－１）の側鎖のラジカル重合性不飽和基の量は、二重結合当量（側鎖ラジカル重合性不飽和基１個あたりの平均分子量）が、仕込み値からの計算値で平均１～７

００ｇ／ｍｏｌであることが、耐擦傷性、耐磨耗性向上の観点から好ましい。さらに好ましい二重結合当量の範囲は平均１～４００ｇ／ｍｏｌであり、最も好ましくは平均１～３５０ｇ／ｍｏｌである。

【００１３】

このように、架橋に関与する官能基をアクリル樹脂中に複数導入することにより、後述する長期間の保管や加熱成形時においても、粘着性を有することなく、効率的に硬化物性を向上させることが可能となる。

アクリル樹脂（ａ－１）の数平均分子量は、５，０００～２，５００，０００の範囲が好ましく、１０，０００～１，０００，０００の範囲がさらに好ましい。数平均分子量が５，０００未満であると、アクリル樹脂（ａ－１）を含む光硬化性樹脂組成物（Ａ）を用いて形成した光硬化性シートをインサート成形する際に、成形時の予備加熱により成形用金型に光硬化性シートが貼り付いてしまうことがある。また、光硬化後のインサート成形品の表面硬度が低下する可能性がある。一方、数平均分子量が２，５００，０００を超えると、合成が困難になるばかりか、溶剤キャスト法にて光硬化性シートを製造する場合に、アクリル樹脂を有機溶剤等で十分に攪拌溶解させることが困難となり、外観低下の原因となることがある。また、アクリル樹脂（ａ－１）の耕造によっては、後述する基材シート（Ｂ）との密着性に劣る可能性がある。

【００１４】

また、アクリル樹脂（ａ－１）はガラス転移温度が２５～１７５℃に調節されていることが好ましく、３０～１５０℃に調節されていることがさらに好ましい。インサート成形時の光硬化性シートの金型剥離性や光硬化後のインサート成形品の表面硬度の観点から、ガラス転移温度は２５℃以上であることが好ましい。一方、光硬化性シートの取り扱い性の観点から、ガラス転移温度は１７５℃以下であることが好ましい。

【００１５】

また、得られるアクリル樹脂共重合体のガラス転移温度を考慮すると、ホモポリマーとして高いガラス転移温度を有するものとなるビニル重合性単量体を使用することが好ましい。

本発明で用いる光重合開始剤（ａ－２）としては、光照射によってラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

【００１６】

光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を用いることができ、特に限定はないけれども、硬化時の黄変性や耐候時の劣化を考慮すると、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、アシルホスフィンオキサイド系のような分子内にアミノ基を含まない開始剤が良い。例えば、１－（４－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイドが好ましい。これらのうちには成形方法によっては一時的にその化合物の沸点以上の温度になることがあるので、注意が必要である。成形品の表面硬度を上げるため、ｎ－メチルジエタノールアミンなどの酸素重合禁止硬化防止剤を添加してもよい。また、これらの光重合開始剤の外に、成形時の熱を利用しての硬化も考慮して、各種過酸化物を添加してもよい。光硬化性シートに過酸化物を含有させる場合には、１５０℃、３０秒程度で硬化させる必要があるので、臨界温度の低い過酸化物、例えば、ラウロイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等が好ましく用いられる。

【００１７】

光重合開始剤の添加量は、硬化後の残存量が耐候性に影響するため、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂（ａ－１）１００質量部に対して０．１～５質量部が望

ましく、特に硬化時の黄変に関連するアミノ系の光重合開始剤は１質量部以下が望ましい。

本発明において用いられる光硬化性樹脂組成物（Ａ）においては、必須成分であるアクリル樹脂および光重合開始剤以外に、必要に応じて、増感剤、変性用樹脂、染料、顔料およびレベリング剤やハジキ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化安定剤等の添加剤を配合することができる。

【００１８】

上記の増感剤は、硬化反応を促進するものであって、その例としてはベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントン等が挙げられる。

ただし、光硬化性樹脂組成物（Ａ）は、前記アクリル樹脂（ａ－１）以外の架橋性化合物は実質的に含有すべきではない。特に、４０℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーや、分子量２０００以下の低分子量の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有するべきではない。特に、４０℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーや、分子量２０００以下の低分子量の架橋性モノマー、オリゴマーを含有すると、長期間の保管や加熱成形時において粘着性を有するようになり、印刷工程において不具合を生じたり、インサート成形時において金型を汚染する等の問題を生じることがある。より好ましくは、５０℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有するべきではなく、さらに好ましくは６０℃において液体状の架橋性モノマー、オリゴマーを実質的に含有するべきではない。

【００１９】

本発明においては、上記の如き光硬化性樹脂組成物（Ａ）を用いているため、光硬化性樹脂組成物を基材シート（Ｂ）上に積層して光硬化性シートを形成した場合にも、光硬化性シートの表面は粘着性がなく、また表面の粘着性が時間と共に変化する等の現象も起こらず、ロール状態での保存安定性が良好となる。

基材シート（Ｂ）としては、その使用方法によって好適なものが選ばれるが、例えば、ＡＢＳ（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）系樹脂、ＡＳ（アクリロニトリル／スチレン共重合体）系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、セロファン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、軟質アクリル系樹脂等の材質からなるシートが挙げられる。また、これらの各シートの複合体、積層体などを使用することもできる。なかでも、１００℃加熱時における伸度が１００％以上である熱可塑性樹脂シートが、インサート成形時に金型形状への追従性が良好となるので好ましい。光硬化性樹脂組成物（Ａ）との密着性や耐候性、透明性等を考慮すると、さらに好ましくは、架橋ゴム成分を有する熱可塑性アクリル樹脂シートである。架橋ゴム成分を有する透明熱可塑性アクリル樹脂シートとしては、特開平９－２６３６１４号公報等に開示されているような、多層構造を有するアクリル樹脂を押し出し成形することによって得られる透明熱可塑性アクリルシートがある。

【００２０】

また、基材シート（Ｂ）中には、必要に応じて、適宜、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の滑剤、シリカ、球状アルミナ、鱗片状アルミナ等の減摩剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、微粒子酸化セリウム系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤等の光安定剤、可塑剤、安定剤、着色剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【００２１】

光硬化性シートの製造方法としては、例えば、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂（ａ－１）と光重合開始剤（ａ－２）を含む光硬化性樹脂組成物（Ａ）を有機溶媒などに十分に攪拌溶解させ、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等の公知の印刷方法や、ナイフコート法、コンマコート法、リバースコート法、ディップコート法等の公知のコート方法により基材シート（Ｂ）上にコーティングし、溶媒除去の

ための乾燥を行い、積層シートとする方法がある。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる基材シート上に上記樹脂液をコーティングする際には、基材シートと光硬化性樹脂組成物との密着性を上げるため、（１）予め、基材シート上に低分子量ポリオレフィン等からなるプライマーを塗布しておくか、または（２）予め、コロナ放電などで基材シート表面を活性化しておく（このコロナ放電を行う工程としては、活性化された直後の方が密着性が高いのでコーティングの少し前であるのが好ましい）のが好ましい。さらに、光硬化性樹脂組成物が光硬化時に体積収縮し、基材シートとの密着性が低下するのを防ぐ目的で、プライマー層を積層することが好ましい。

【００２２】

本発明の光硬化性シートは、基材シート側に印刷層を設けることにより、光硬化性加飾シートとすることもできる。

印刷層は、インサート成形品表面に模様や文字等の加飾を施すものである。加飾の形態は、任意であるが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、全面ベタ等からなる絵柄が挙げられる。印刷層の材料としては、塩化ビニル／酢酸ビニル系共重合体等のポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキッド樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂等の樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。

【００２３】

印刷層に用いられるインキの顔料としては、例えば、次のものが使用できる。通常、顔料として、黄色顔料としてはポリアゾ等のアゾ系顔料、イソインドリノン等の有機顔料や黄鉛等の無機顔料、赤色顔料としてはポリアゾ等のアゾ系顔料、キナクリドン等の有機顔料や弁柄等の無機顔料、青色顔料としてはフタロシアニンブルー等の有機顔料やコバルトブルー等の無機顔料、黒色顔料としてはアニリンブラック等の有機顔料、白色顔料としては二酸化チタン等の無機顔料が使用できる。

【００２４】

印刷層に用いられるインキの染料としては、本発明の効果を損なわない範囲で、各種公知の染料を使用することができる。

また、インキの印刷方法としては、オフセット印刷法、グラビア輪転印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷法やロールコート法、スプレーコート法等の公知のコート法を用いるのがよい。この際、本発明におけるように、低分子の反応性ビニル化合物を使用するのではなく、ポリマー同士を架橋させる構成の光硬化性樹脂組成物を用いる場合には、表面に粘着性が無く、印刷時のトラブルが少なく、歩留まりが良好である。

【００２５】

また、インサート成形品表面に加飾を施すための層として、印刷層の代わりに蒸着層を設けてもよいし、印刷層と蒸着層の両方を設けてもよい。

蒸着層は、アルミニウム、ニッケル、金、白金、クロム、鉄、銅、インジウム、スズ、銀、チタニウム、鉛、亜鉛等の群から選ばれる少なくとも１つの金属、またはそれらの合金もしくは化合物を使用して、真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法、鍍金法等の方法により形成することができる。

【００２６】

これらの加飾のための印刷層や蒸着層は、所望のインサート成形品の表面外観が得られるよう、インサート成形時の伸張度合いに応じて、適宜その厚みを選択すればよい。

また、本発明の光硬化性シートは、基材シート側に印刷層および／または蒸着層、接着層、およびさらに必要に応じてプライマーシートが形成された光硬化性インサート成形用シートとすることができる。その場合、光硬化性インサート成形用シートの好ましい厚み範囲は、３０～７５０μｍである。シート厚みが３０μｍ未満の場合には、深しぼり成形を行った際に、曲面でのシート厚みが著しく低下し、結果として耐磨耗性や耐薬品性等のシート物性が低下することがある。また、シート厚みが７５０μｍを超える場合には、金型への形状追従性が低下することがある。

【００２７】
上記接着層には、印刷層または蒸着層と成形樹脂、印刷層または蒸着層とプライマーシートとの密着性を高める性質のものであれば、任意の合成樹脂状材料を選択して用いることができる。例えば、成形樹脂がポリアクリル系樹脂の場合は、ポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形樹脂がポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂等を使用すればよい。さらに、成形樹脂がポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である場合には、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂、ブロックイソシアネートを用いた熱硬化型ウレタン樹脂等が使用可能である。なお、接着層の粘着性低減や耐熱性向上の目的に、疎水性シリカやエポキシ樹脂、石油樹脂等をさらに含有させることもできる。
【００２８】
上記プライマーシートは、必要に応じて形成されるものであり、ウレタン樹脂等の公知の樹脂が使用可能であるが、成形樹脂との密着性を高める目的からは、成形樹脂と相溶性の材料からなるのがよい。現実的には、プライマーシートは成形樹脂と同じポリマー材料からなるのが好ましい。また、プライマーシートの存在は、射出成形品の表面欠陥が光硬化性樹脂組成物上に伝搬されるのを最少にするといった利点を与える。その場合、プライマーシートは、光硬化性樹脂組成物の完全に円滑な上面を呈しながら、成形樹脂の表面欠陥を吸収するほどの厚みを有することが好ましい。
【００２９】
また、本発明の光硬化性シートには、基材シート（Ｂ）上の光硬化性樹脂組成物（Ａ）層の上に、さらにカバーフィルムを設けることもできる。このカバーフィルムは、光硬化性シート表面の防塵に有効であり、また活性エネルギー線照射前の光硬化性樹脂組成物（Ａ）層表面の傷つき防止にも有効である。
上記カバーフィルムは、後述するようにインサート成形を行う前まで光硬化性樹脂組成物（Ａ）層に密着しており、インサート成形する際は直ちに剥離されるので、光硬化性樹脂組成物（Ａ）層に対して適度な密着性と良好な離型性を有していることが必要である。このような条件を満たしたフィルムで有れば、任意のフィルムを選択して用いることができる。そのようなフィルムとしては、例えば、ポリエチレン系フィルム、ポリプロピレン系フィルム、ポリエステル系フィルム等が挙げられる。
【００３０】
ところで、自動車のボディーパネルやスポイラー等のような成形品のサイズが大きく、かつ、成形品の肉厚が薄い場合には、成形樹脂から発生するガスが成形樹脂内に残留したり、金型内の空気が成形樹脂とシートとの間に介在しやすくなり、成形樹脂に対するシートの密着性が低下するという問題が生じることがある。そのような場合、成形樹脂に接するシート面に、ガス透過性を有する層を設けることにより、問題を解決することができる。
そのようなガス透過性を有する層としては、スパンデックス、アクリル繊維、ポリエチレン系繊維、ポリアミド系繊維等で構成された織布または不織布を挙げることができる。また、織布や不織布の代わりに、発泡層からなるものを用いてもよい。発泡層の形成方法としては、公知の発泡剤を含む樹脂溶液を塗布した後に加熱等により発泡させて連続空孔を形成させる方法等が挙げられる。
【００３１】
次に、上記の光硬化性シート、光硬化性加飾シートおよび光硬化性インサート成形用シートを用いたインサート成形品の製造方法の一例について説明する。
本発明においては、上記光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程（１）、金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程（３）、および光照射することにより成形品表面の光硬

化性樹脂組成物を光硬化させる工程（４）を含むインサート成形品の製造方法、または上記光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物側が金型の内壁面に向かい合うように挿入配置する工程（１）、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形してシートを金型形状に追従させる工程（２）、金型を閉じて、溶融樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形品を形成する工程（３）、および光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる工程（４）を含む製造方法によって、インサート成形品とすることができる。

【００３２】

上記の工程（１）～（４）は、必ずしもその順番に行われる必要はないが、それぞれ工程（１）→（３）→（４）の順および工程（１）→（２）→（３）→（４）の順で行われるのが好ましい。

まず、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートにカバーフィルムが設けられている場合は、カバーフィルムをシートより剥離して除去する。なお、カバーフィルムは、金型内にシートを挿入配置する直前に剥離してもよいし、シートを金型内に挿入配置する遥か以前に剥離しておいてもよい。ただし、光照射前の光硬化性樹脂組成物（Ａ）層の防塵や傷つき防止を考慮すると、前者のほうが好ましい。

【００３３】

光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物（Ａ）側が金型の内壁面に向かい合うように（すなわち、光硬化性樹脂組成物（Ａ）層の反対側が成形樹脂と接する状態に）挿入配置する。この際、長尺のシートのまま（ロールから巻き出しながら）必要部分を間欠的に送り込んでもよいし、シートを枚葉化して１枚ずつ送り込んでもよい。特に加飾のための印刷層や蒸着層を有する長尺のシートを使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、加飾のための層と金型との見当が一致するようにするとよい。また、シートを間欠的に送り込む際に、シートの位置をセンサーで検出した後にシートを固定するようにすれば、常に同じ位置でシートを固定することができ、加飾のための層の位置ずれが生じないので便利である。

【００３４】

次いで、必要に応じて、光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートを予備成形する。例えば、ホットパック等の加熱手段によりシートをその軟化点以上に軟化させ、金型に設けられた吸引孔を通じて真空吸引することにより金型形状にシートを追従させることで予備成形することができる。なお、シートを金型内に挿入配置する前に、シートを予めシートの熱変形温度未満の温度に予熱しておくと、シートを金型内に挿入配置後に行う加熱時間を短縮することができ、生産性を向上させることが可能となる。また、射出成形用金型とは別の立体加工成形用型を用いて、真空成形法、圧空成形法、熱せられたゴムを押し付ける押圧成形法、プレス成形法等の公知の成形法により、シートを予め所望の形状に予備成形してもよい。もちろん、シートを予備成形せずに、後述する成形樹脂の射出圧により、シートの成形および成形樹脂との一体化を同時に行うことも可能である。この際、シートを予め予備加熱して軟化させておくことも可能である。

【００３５】

その後、金型を閉じて、キャビティー内に溶融状態の成形樹脂を射出し、樹脂を固化させることにより光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートが表面に配置された樹脂成形体を形成する。

本発明で使用する成形樹脂としては、種類は問わず、射出成形可能な全ての樹脂が使用可能である。そのような成形樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、エチレン－プロピレン共重合体樹脂、エチレン－プロピレン－ブテン共重合体樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ＡＢＳ（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン系共重合体）系樹脂、ＡＳ（アクリロニトリル／スチレン系共重合体）系樹脂、

アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の汎用の熱可塑性または熱硬化性樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等の汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶ポリエステル系樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂等のスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラー（タルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等）等の補強材、ゴム成分等の改質剤を添加した複合樹脂や各種変性樹脂を使用することもできる。なお、成形樹脂の成形後の収縮率を前記シートの収縮率に近似させることにより、インサート成形品の反りやシートの剥がれ等の不具合を解消できるので好ましい。

【００３６】

最後に、金型内よりインサート成形品を取り出した後、光照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物を光硬化させる。

照射する光としては、電子線、紫外線、γ線等を挙げることができる。照射条件は、光硬化性樹脂組成物（Ａ）層の光硬化特性に応じて定められるが、照射量は、通常１００～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^2 程度である。これによって、光硬化性樹脂組成物が硬化して硬質の被膜が表面に形成されたインサート成形品を得ることができる。

【００３７】

インサート成形品に接着した光硬化性シート、光硬化性加飾シートまたは光硬化性インサート成形用シートのうち、不要な部分は必要に応じて適宜トリミングして除去されてもよい。このトリミングは、シートを金型内に挿入配置した後や、インサート成形品に光照射する前または光照射した後に行うことができる。トリミングの方法としては、レーザー光線等を照射してシートを焼き切る方法、トリミング用の打ち抜き型を作製し、プレス加工によってシートを打ち抜く方法、人手によりシートをちぎるようにして除去する方法等の公知の方法により行うことができる。

【００３８】

なお、上記では、インサート成形品の製造方法として、射出成形を用いた製造方法について説明したが、射出成形の代わりにブロー成形を用いることも可能である。

また、本発明の光硬化性インサート成形用シートにより加飾された成形品が主に屋外で使用されるものである場合には、シートに紫外線吸収剤や光安定剤を加えることもできる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル等の有機物、または粒径０．２μｍ以下の微粒子状の酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化チタン等の無機物を使用することができる。また、光安定剤としては、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバケート等のヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤、ピペリジン系ラジカル捕捉剤等のラジカル捕捉剤を用いることができる。

【００３９】

このようにして得られた成形品は、成形と同時に色もしくはデザインが付与され、さらには短時間の光照射によって、耐磨耗性、耐薬品性および耐候性等が向上する。さらに、従来の成形後のスプレー塗装等と比較して、工程の短縮、歩留まりの向上、環境への影響低減を達成することができる。

また、本発明の光硬化性シートは、既に射出成形等により成形された物品に直接あるいは接着剤層を介してラミネートして、成形品表面に積層して使用することもできる。

【００４０】

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、例中、「部」は「質量部」を意味する。

合成例１（アクリル樹脂Ａの合成）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた１Ｌの４つ口フラスコに、メチルエチルケトン５０部を入れ、８０℃に昇温した。窒素雰囲気下でグリシジルメタクリレ

ート１００部、アゾビスイソブチロニトリル０．５部およびｎ－オクチルメルカプタン１部の混合物を３時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン８０部とアゾビスイソブチロニトリル０．２部の混合物を加え、重合させた。４時間後、メチルエチルケトン５０部、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．５部、トリフェニルホスフィン２．５部およびアクリル酸５０．１部を加え、空気を吹き込みながら８０℃で３０時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂Ａの溶液を得た。

【００４１】

アクリル樹脂Ａにおける単量体の重合率は９９．５％以上であり、ポリマー固形分量は約４６質量％、数平均分子量は約２．５万、ガラス転移温度は約３２℃、二重結合当量は平均２１６ｇ／ｍｏｌであった。

合成例２（アクリル樹脂Ｂの合成）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた１Ｌの４つ口フラスコに、メチルエチルケトン５０部を入れ、８０℃に昇温した。窒素雰囲気下でメチルメタクリレート４１．３部、グリシジルメタクリレート５８．７部、アゾビスイソブチロニトリル０．５部およびｎ－オクチルメルカプタン２部の混合物を３時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン８０部とアゾビスイソブチロニトリル０．２部の混合物を加え、重合させた。４時間後、メチルエチルケトン５０部、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．５部、トリフェニルホスフィン２．５部およびアクリル酸２９．４部を加え、空気を吹き込みながら８０℃で３０時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂Ｂの溶液を得た。

【００４２】

アクリル樹脂Ｂにおける単量体の重合率は９９．５％以上であり、ポリマー固形分量は約４２質量％、数平均分子量は約１．５万、ガラス転移温度は約５４℃、二重結合当量は平均３１６ｇ／ｍｏｌであった。

合成例３（アクリル樹脂Ｃの合成）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた１Ｌの４つ口フラスコに、メチルエチルケトン５０部を入れ、８０℃に昇温した。窒素雰囲気下でメチルメタクリレート１４．５部、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート８５．５部、アゾビスイソブチロニトリル０．５部およびｎ－オクチルメルカプタン２部の混合物を３時間かけて滴下した。その後、メチルエチルケトン８０部とアゾビスイソブチロニトリル０．２部の混合物を加え、重合させた。４時間後、メチルエチルケトン５０部、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．５部、トリフェニルホスフィン２．５部およびアクリル酸３１部を加え、空気を吹き込みながら８０℃で３０時間攪拌した。その後、冷却した後、反応物をフラスコより取り出し、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂Ｃの溶液を得た。

【００４３】

アクリル樹脂Ｃにおける単量体の重合率は９９．５％以上であり、ポリマー固形分量は約４３質量％、数平均分子量は約１．２万、ガラス転移温度は約７０℃、二重結合当量は平均３０１ｇ／ｍｏｌであった。

合成例４（アクリル樹脂Ｄの合成）

窒素導入口、撹拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた１Ｌの４つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート１００部、メチルエチルケトン６０部およびアゾビスイソブチロニトリル０．３部を入れ、撹拌しながら湯浴の温度を７５℃に上げ、その温度で２時間重合させた。次いで、アゾビスイソブチロニトリル０．７部を１時間おきに５回に分けて添加した後、フラスコ内温を溶剤の沸点まで上昇させてその温度でさらに２時間重合させた。その後、フラスコ内温度が５０℃以下になってから、メチルエチルケトン９０部を添加して重合反応物をフラスコより取り出し、アクリル樹脂Ｄの溶液を得た。

【００４４】

アクリル樹脂Ｄにおける単量体の重合率は９９．５％以上であり、ポリマー固形分量は約４０質量％、数平均分子量は約１．２万、ガラス転移温度は約７３℃であった。

実施例１～３および比較例１、２

合成したアクリル樹脂Ａ～Ｄおよび表１の化合物を用いて、表１の組成を有する光硬化性樹脂溶液を調製した。

【００４５】

【表１】

表１

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
アクリル樹脂Ａ	１００				
アクリル樹脂Ｂ		１００		９０	
アクリル樹脂Ｃ			１００		
アクリル樹脂Ｄ					１００
モノマー[1)]				１０	
光重合開始剤Ａ[2)]	３	３	３	３	
光重合開始剤Ｂ[3)]					１

【００４６】

注）数値は固形分換算の重量部である。

１）トリメチロールプロパントリアクリレート

２）１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

３）トリフェニルスルホニウム６フッ化アンチモネート

得られたこれらの組成物溶液をそれぞれプロペラ型ミキサーで撹拌し、基材シートとして架橋ゴム成分を含む、厚さ１２５μｍの透明軟質アクリルシート上に塗工幅３５０ｍｍに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥させ、厚さ８μｍの光硬化性樹脂層を形成した。続いて、幅３００ｍｍにスリットして２０ｍの長さにＡＢＳ製コアにロール状に巻き取った。なお、透明軟質アクリルシートのみの破断伸度をテンシロンにより測定すると、１００℃加熱時の破断伸度は２６０％であった。

【００４７】

室温にて約２週間ロール状態で保存した後、巻きだしながら表面の粘着性を評価した。結果を表２に示す。

これらの光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーター温度３５０℃で１０秒間シートを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にシートを追従させた。なお、この金型の形状は、切頭角錐形状で、切頭面のサイズは１００ｍｍ×１００ｍｍで、底面のサイズは１０８ｍｍ×１１７ｍｍ、深さは１０ｍｍであり、切頭面の端部の曲率半径がそれぞれ３、５、７、１０ｍｍであった。その際の金型追従性を目視で評価したところ、各端部とも良好に追従していた。

【００４８】

次に、成形温度２８０～３００℃、金型温度４０～６０℃の条件において、ポリカーボネート樹脂を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性インサート成形用シートが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。この際の成形用金型の汚れを目視で評価した。結果を表２に示す。

次いで、紫外線照射装置を用いて、約７００ｍＪ／ｃｍ^2 の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、表面物性を評価した。結果を表２に示す。

【００４９】
シート物性評価方法
耐酸性：
４７質量％硫酸水溶液を４０℃で３時間スポット試験した後の外観を目視評価した。
○：良好
△：薄く跡有り
×：著しい跡有り
耐温水性：
８０℃の温水中に２４時間浸漬後のシート状態を目視評価した。
【００５０】
○：良好
△：薄く白化有り
×：著しい白化有り
透明性：
ＡＳＴＭ　Ｄ１００３に準じて、ヘイズメーターを用いて全光線透過率およびヘイズを測定した。
【００５１】
耐磨耗性：
テーバー磨耗試験（片側５００ｇ荷重、ＣＳ－１０Ｆ磨耗輪を用い、回転速度６０ｒｐｍ、試験回数１００回で試験を実施）後の曇価をヘイズメーターで測定した。そして（試験後の曇価）－（試験前の曇価）で表される数値を耐磨耗性（％）として示した。
【００５２】
耐候性：
サンシャインウエザーメーター（スガ試験機製）を用い、乾燥４８分、雨１２分のサイクルで２０００時間曝露試験したときの外観を目視評価した。
○：良好
×：白化またはクラック有り
【００５３】
【表２】

表２

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
未硬化シート					
粘着性[1)]	○	○	○	×	○
金型汚れ[2)]	○	○	○	×	○
インサート成形品					
耐酸性	○	○	○	成形不可（金型貼り付き）	○
耐温水性	○	○	○		△
全光線透過率(%)	９０	９１	９０		９０
ヘイズ（%）	１．０	０．７	０．８		０．８
耐磨耗性（%）[3)]	５	１０	７		１５
耐候性	○	○	○		×

【００５４】
１）○：粘着性無し、△：粘着性有り、×：粘着性大、巻きだし不可
２）○：汚れ無し、△：若干汚れ有り、×：汚れ大

３）本発明の光硬化性樹脂層を有していない軟質アクリルフィルムのみをインサート成形した成形品の耐磨耗性は５０％であった。
実施例１～３で調製した組成物溶液をそれぞれプロペラ型ミキサーで撹拌し、基材シートとして架橋ゴム成分を含む、厚さ２００μｍ の透明軟質アクリルシート上に塗工幅３５０ｍｍに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥させ、厚さ２０μｍ の光硬化性樹脂層を形成した。続いて、幅３００ｍｍにスリットして２０ｍの長さにＡＢＳ製コアにロール状に巻き取った。なお、透明軟質アクリルシートのみの破断伸度をテンシロンにより測定すると、１００℃加熱時の破断伸度は４００％であった。

【００５５】

次いで、黒、茶、黄の各色の顔料からなるインキを用い、透明軟質アクリルシート面に絵柄をグラビア印刷法によって印刷した後、光硬化性インサート成形用シートを得た。このシートは粘着性がないので、印刷適性は良好であった。シートの厚みは２２３μｍであった。
これらの光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーター温度３００℃で１５秒間シートを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にシートを追従させた。

【００５６】

次に、成形温度２２０～２５０℃、金型温度４０～６０℃の条件において、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体樹脂を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性インサート成形用シートが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。
次いで、紫外線照射装置を用いて、約７００ｍＪ／ｃｍ^2 の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、表面硬度が高く、光沢に優れ、印刷絵柄を有して意匠性に優れる成形品を得た。

【００５７】

表２に示すとおり、比較例においては、シート表面に粘着性が有り、ロール状態での保存安定性の不良、印刷適性の不良を引き起こす。一方、実施例においては、何れのフィルムも粘着性が無く、保存安定性、印刷適性が良好であり、インサート成形性に優れており、金型汚れもなく、また硬化後の透明性、耐磨耗性が良好である。

【００５８】

実施例４
実施例１で調製した組成物溶液をプロペラ型ミキサーで撹拌し、基材シートとして架橋ゴム成分を含む、厚さ２００μｍの透明軟質アクリルシート上に塗工幅３５０ｍｍに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥させ、厚さ２０μｍの光硬化性樹脂層を形成した。続いて、幅３００ｍｍにスリットして２０ｍの長さにＡＢＳ製コアにロール状に巻き取った。なお、透明軟質アクリルシートのみの破断伸度をテンシロンにより測定すると、１００℃加熱時の破断伸度は４００％であった。

【００５９】

次いで、黒、茶、黄の各色の顔料からなるインキを用い、透明軟質アクリルシート面に絵柄をグラビア印刷法によって印刷した。このシートは粘着性がないので、印刷適性は良好であった。
さらに、塩素化ポリプロピレン樹脂（塩素化度１５％）からなる接着層を、印刷面にグラビア印刷法によって形成させた後、光硬化性インサート成形用シートを得た。シートの厚みは２５５μｍであった。

【００６０】

この光硬化性インサート成形用シートを、光硬化性樹脂組成物が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで赤外線ヒーター温度３００℃で１５秒間シートを予備加熱した後、さらに加熱を行いながら真空吸引することにより金型形状にシートを追従させた。
次に、成形温度２００～２４０℃、金型温度３０～６０℃の条件において、ポリプロピレ

ン系樹脂（タルクを２０重量％含有し、エチレン－プロピレン系ゴムを１０重量％含有する）を成形樹脂として用いてインサート成形を行い、光硬化性インサート成形用シートが成形品表面に密着したインサート成形品を得た。

【００６１】

次いで、紫外線照射装置を用いて、約７００ｍＪ／ｃｍ^2 の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、表面硬度や耐磨耗性が高く、光沢に優れ、印刷絵柄を有して意匠性に優れる成形品を得た。

【００６２】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明により、色もしくはデザインの印刷が可能な非粘着性の光硬化性の印刷シートが容易に得られ、それを用いて射出成形時に同時成形することにより、樹脂成形品の上に、色もしくはデザイン等の意匠をもち、良好な外観、耐磨耗性、耐候性および耐薬品性を有する表面が形成でき、インストルメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックペゼル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装材用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディーパネル、スポイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装材用途、ＡＶ機器や家電製品のフロントパネル、ボタン、エンブレム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手摺、敷居、鴨居等の建具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗物の内外装材用途、瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨等のその他各種用途等に好適に使用することができる。また、透明樹脂の上においてはその透明性を活かしたまま良好な耐磨耗性、耐候性および耐薬品性を有する表面が形成でき、自動車や鉄道車両、飛行機等の窓やヘッドランプカバー、風防部品等に好適に使用することができる。また、成形品の表面を塗装する場合に比べて工程数を省略することができて生産性もよく、環境に対する影響も少ない。

フロントページの続き

(72)発明者　末村　賢二
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社　中央技術研究所内
(72)発明者　渡辺　博之
富山県富山市海岸通３番地　三菱レイヨン株式会社　富山事業所内

合議体
審判長　原　健司
審判官　橋本　栄和
審判官　坂崎　恵美子

(56)参考文献　特開平１０－０６７０４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３２３９３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８９６００（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１８８７３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B　1/00- 35/00
B29C 45/14