

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 7 月 14 日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/111286 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09J 135/00 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050110
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 5 日(05.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-001391 2015 年 1 月 7 日(07.01.2015) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 財部 安里(TAKARABE, Anri); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 村上 由夏(MURAKAMI, Yuka); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 内田 寛明(UCHIDA, Hiroaki); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1

0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

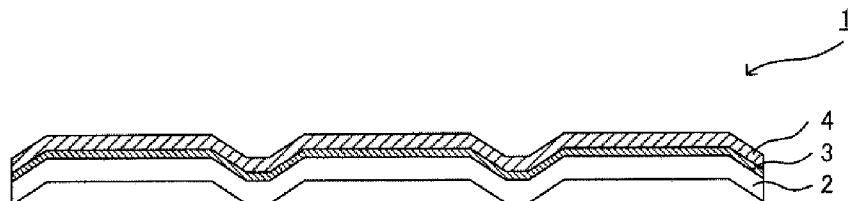
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DECORATIVE ARTICLE AND LAMINATE FOR DECORATION

(54) 発明の名称: 加飾物品および加飾用積層体



(57) Abstract: The main purpose of one of the embodiments of the present invention is to provide a decorative article with which it is possible to suppress a reduction in design properties over time in a high-temperature environment, and to provide a laminate for decoration that is used in the decorative article. One of the embodiments of the present invention is a decorative article having an adherend containing a resin, an adhesive layer disposed on the adherend, and a decorative layer disposed on the adhesive layer, wherein the adhesive layer is obtained by mixing an acrylic resin having a carboxyl group and a crosslinking agent having an epoxy group, and a moiety is included that has an ester group obtained from a reaction between the carboxyl group and the epoxy group, whereby the aforementioned purpose is achieved.

(57) 要約: 本発明の実施形態の一つは、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制可能な加飾物品およびこれに用いられる加飾用積層体を提供することを主目的とする。本発明の実施形態の一つは、樹脂を含有する被着体と、上記被着体上に配置された接着層と、上記接着層上に配置された加飾層とを有する加飾物品であって、上記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むことにより、上記課題を解決する。



WO 2016/111286 A1

明 細 書

発明の名称：加飾物品および加飾用積層体

技術分野

[0001] 本開示は、加飾物品およびこれに用いられる加飾用積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来から、自動車内装部材、電化製品等の種々の分野においては、樹脂の成形体の加飾方法として、加飾層および接着層を有する加飾用積層体を樹脂の成形体の表面に貼り合わせる方法が用いられている（特許文献１～３）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００９－２３１４４号公報

特許文献２：特開２０１２－２１３８９４号公報

特許文献３：特開２０１２－７７１７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 樹脂は、高温環境下に置かれた場合、アウトガスが発生するおそれがあることが知られている。そのため、上述した樹脂を含む被着体および加飾用積層体を有する加飾物品は、高温環境下に置かれた場合、アウトガスの発生により、被着体および加飾用積層体における接着層が剥がれてしまい、被着体から加飾層用積層体の一部が浮いて見えるという問題が起こるおそれがある。また、上記剥離部分にアウトガスが溜まって加飾用積層体が膨らんで見えるという問題が起こるおそれがある。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制可能な加飾物品およびこれに用いられる加飾用積層体を提供することを主目的とする。

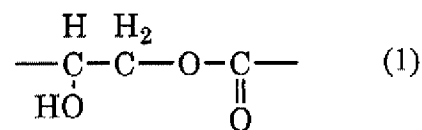
課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明の一つの実施形態は、樹脂を含有する被着体と、上記被

着体上に配置された接着層と、上記接着層上に配置された加飾層とを有する加飾物品であって、上記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含む。

[0007] また、本発明の一つの実施形態は、樹脂を含有する被着体、接着層、および加飾層がこの順番で配置された加飾物品であって、上記接着層が、式（１）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含む。

[0008] [化1]



[0009] 本発明の一つの実施形態は、加飾物品の製造方法であって、樹脂を含有する被着体を準備する工程と、加飾層および接着層を有する加飾用積層体を準備する工程と、上記被着体と上記加飾層用積層体の上記接着層とを貼り合わせる工程とを備え、上記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含む。

[0010] また、本発明の一つの実施形態は、加飾物品の製造方法であって、樹脂を含有する被着体を準備する工程と、加飾層および接着層を有する加飾用積層体を準備する工程と、上記被着体と上記加飾層用積層体の上記接着層とを貼り合わせる工程とを備え、上記接着層が、上述した式（１）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含む。

[0011] 本発明の一つの実施形態は、加飾層と、上記加飾層上に配置された接着層とを有し、樹脂を含む被着体の表面に対して、上記接着層および上記加飾層の順に積層されて用いられる加飾用積層体であって、上記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を

有するものを含む。

[0012] また、本発明の一つの実施形態は、加飾層と接着層とが積層された、加飾用積層体であって、上記接着層が、上述した式（１）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含む。

発明の効果

[0013] 本発明の一つの実施形態の加飾物品は、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の加飾物品の一例を示す概略断面図である。

[図2]接着層内におけるカルボキシル基を有するアクリル樹脂とエポキシ基を有する架橋剤との形態について説明する説明図である。

[図3]本発明の加飾用積層体の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本実施形態の加飾物品およびその製造方法、ならびに加飾用積層体の詳細を説明する。

なお、本明細書において、高温環境とは、８０℃以上の環境をいう。

[0016] A. 加飾物品

本実施形態の加飾物品は、樹脂を含有する被着体と、上記被着体上に配置された接着層と、上記接着層上に配置された加飾層とを有するものであって、上記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むものである。

[0017] 本実施形態の加飾物品について図を用いて説明する。

図１は本実施形態の加飾物品の一例を示す概略断面図である。図１に示すように、本実施形態の加飾物品１は、樹脂を含有する被着体２と、被着体２上に配置された接着層３と、接着層３上に配置された加飾層４とを有する。また、接着層３が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、カルボキシル基およびエポキシ基が反応

したエステル基を有するものを含む。

[0018] 本実施形態によれば、接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂を混合して得られたものを含むことにより、被着体に対する接着層の接着力を良好なものとすることができ、被着体および接着層の密着性を向上させることができる。よって、本実施形態の加飾物品が高温環境下に置かれた場合に、被着体から発生したアウトガスの圧力により被着体および接着層の界面における剥離を抑制することができる。

また、本実施形態によれば、接着層が、エポキシ基を有する架橋剤を混合して得られたものを含むことにより、接着層の硬さを良好なものとすることができる。よって、本実施形態の加飾物品が高温環境下に置かれた場合に、被着体から発生したアウトガスの圧力により接着層が変形したり破損したりすることを抑制することができる。

よって、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制することが可能な加飾物品とすることができる。

[0019] 上述したように、従来の加飾物品においては、高温環境下において被着体から発生したアウトガスにより、加飾物品の経時的な意匠性が低下するという問題が起こるおそれがある。

この問題に対して、本発明者らは、鋭意研究を行なった。まず、上述した問題は、被着体から接着層が剥離することにより生じることから、被着体および接着層の密着性を向上させることを検討した。

ここで、一般に、被着体および接着層の密着性は接着層の柔軟性が高いほど良好になる傾向がある。しかしながら、本発明者らは、接着層の柔軟性を高めることにより、被着体および接着層の密着性を向上させた場合、被着体から発生したアウトガスの圧力によって、接着層自体が変形したり破損したりして被着体と接着層とが剥離してしまうことを新たに知見した。すなわち、本発明者らは、高温環境下における被着体からの加飾用積層体の剥離は、被着体および接着層の密着性だけでなく、接着層自体の硬さが影響することを見出した。本実施形態は、この点を見出したことに特徴を有する。

[0020] 本実施形態によれば、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られたものを含むことにより、被着体および接着層の密着性と接着層の硬さとの両方を良好にすることができる。

[0021] 以下、本実施形態の加飾物品における各構成について説明する。

[0022] 1. 接着層

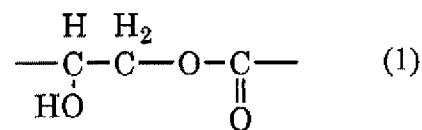
本実施形態における接着層は、被着体上に配置されるものである。また、接着層は、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むものである。

また、接着層は、原材料として、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤を含有する。また、接着層は、これらの材料を混合してカルボキシル基およびエポキシ基が反応したエステル基を有するものである。

[0023] 接着層内においては、図2に示すように、カルボキシル基を有するアクリル樹脂Xと、エポキシ基を有する架橋剤Yとは、混合して用いられ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応した下記の式(1)のエステル基を有している。また、上記エステル基を有することにより、アクリル樹脂Xと架橋剤Yとは架橋構造Zを有している。架橋構造Zは、三次元の網状構造である。

なお、図2は接着層内におけるカルボキシル基を有するアクリル樹脂とエポキシ基を有する架橋剤との架橋後の形態について説明する説明図である。

[0024] [化2]



[0025] すなわち、本実施形態においては、樹脂を含有する被着体、接着層、および加飾層がこの順番で配置された加飾物品であって、上記接着層が、上述し

た式（１）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含むものを提供することもできる。

[0026] 以下、本実施形態に用いられる接着層の原材料であるカルボキシル基を有するアクリル樹脂およびエポキシ基を有する架橋剤等について説明する。

[0027] （１）カルボキシル基を有するアクリル樹脂

カルボキシル基を有するアクリル樹脂は、接着層の主剤として用いられ、接着層を構成するものである。アクリル樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれらの誘導体の重合体を含んでいる。

カルボキシル基を有するアクリル樹脂としては、エポキシ基を有する架橋剤と架橋構造を形成することができ、所望の粘着性を付与することができれば特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸エステルと、カルボキシル基を有する単量体とを共重合させた共重合体を挙げることができる。

[0028] （メタ）アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸を意味するものとする。また、後述する（メタ）アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを意味するものとする。

[0029] （メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*i*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、*i*-ノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジジル（メタ）アクリレート等を使用することができる。これらアクリル酸エステルは1種または2種以上を含んでもよい。

[0030] （メタ）アクリル酸エステルは、カルボキシル基を有するアクリル樹脂の主成分として用いられるものである。ここで、主成分とは、カルボキシル基

を有するアクリル樹脂に対して、他の成分よりも多ければよく、好ましくは（メタ）アクリル酸エステルの含有量が質量比で、51質量%以上含有されていることをいう。

また、本実施形態においては、カルボキシル基を有するアクリル樹脂に対して、（メタ）アクリル酸エステルの総量の含有量が、中でも、51質量%～98質量%の範囲内、特に90質量%～98質量%の範囲内であることが好ましい。

上記（メタ）アクリル酸エステルの含有量が多すぎると相対的にカルボキシル基を有する単量体の含有量が少なくなることから、接着層を所望の接着力を付与することが困難となる可能性があるからである。

[0031] カルボキシル基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、桂皮酸、コハク酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フマル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1,2-ジカルボキシシクロヘキサンモノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらカルボキシル基を有する単量体は1種または2種以上含まれていてもよい。

[0032] カルボキシル基を有する単量体の含有量としては、接着層に所望の粘着性を付与することができれば特に限定されないが、（メタ）アクリル酸エステル100重量部に対して、0.1重量部～15重量部の範囲内、中でも0.1重量部～10重量部の範囲内であることが好ましい。カルボキシル基を有する単量体の含有量が少ないと、接着層に所望の接着力を付与することが困難となる可能性があるからであり、カルボキシル基を有する単量体の含有量が多いと、カルボキシル基を有するアクリル樹脂の接着性が高くなりすぎ、接着層自体を形成することが困難となる可能性や、取り扱いづらくなる可能性があるからである。

[0033] カルボキシル基を含有するアクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸エステルおよびカルボキシル基含有単量体以外にも、必要に応じて他の成分を適宜選択して追加することができる。上記他の成分としては、例えば、特開2014-148570号公報に記載の水酸基含有（メタ）アクリレート単量体、グリシジル基含有（メタ）アクリレート単量体、アミド基含有（メタ）アクリレート単量体等を挙げることができる。

[0034] カルボキシル基を有するアクリル樹脂の合成方法としては、上述した（メタ）アクリル酸エステル、カルボキシル基を有する単量体、必要に応じて含有される他の単量体を、通常の重合方法により重合させることにより得ることができる。重合方法としては、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合または懸濁重合等の方法を挙げることができるが、中でも溶液重合であることが好ましい。溶液重合に使用する溶剤としては、例えば、酢酸エチル、トルエン、*n*-ヘキサン、アセトン、メチルエチルケトンなどの有機溶剤を挙げることができる。また、重合に使用する重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなどのアゾビス化合物または高分子アゾ重合開始剤などを挙げることができ、これらは単独でもまたは組み合わせても使用することができる。また、上記重合においては、カルボキシル基を有するアクリル樹脂の分子量を調整するために従来公知の連鎖移動剤を使用することができる。

[0035] カルボキシル基を有するアクリル樹脂の重量平均分子量としては、接着層に所望の粘着性および硬さを付与することができれば特に限定されないが、200,000～2,000,000の範囲内、中でも500,000～1,500,000の範囲内、特に500,000～1,000,000の範囲内であることが好ましい。

カルボキシル基を有するアクリル樹脂の上記重量平均分子量が小さいと、接着層を所望の硬さとすることが困難となる可能性があるからである。また、カルボキシル基を有するアクリル樹脂の上記重量平均分子量が大きいと、

被着体および接着層の密着性を十分に付与することが困難となる可能性があるからである。

上記カルボキシル基を有するアクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量（M_w）を求めた値である。具体的な測定条件としては、測定装置として、Waters製のWaters2695を用い、カラムとして、昭和電工製のLF-804×3本（内径8mm、長さ300mm）を用い、サンプル濃度を0.5%（テトラヒドロフランで希釈）とし、移動相溶媒としてテトラヒドロフランを用い、流速を1ml/分とし、カラム温度を40℃とした。

[0036] カルボキシル基を有するアクリル樹脂の酸価としては、被着体および接着層の密着性を所望のものとすることができれば特に限定されないが、0.01mg KOH/g～20mg KOH/gの範囲内、中でも0.01mg KOH/g～15mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。

上記酸価が小さすぎると、接着層に所望の接着力を付与することが困難となり、被着体および接着層の密着性を良好なものとすることが困難となる可能性があるからである。また、上記酸価が大きすぎると、例えば、カルボキシル基を有するアクリル樹脂の接着性が高くなりすぎ、接着層自体を形成することが困難となる可能性や、取り扱いづらくなる可能性があるからである。

上記酸価は、試料1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数をいう。また酸価は、JIS K 0070-1992に従って測定することができる。

[0037] カルボキシル基を有するアクリル樹脂のガラス転移温度（T_g）としては、高温環境下において被着体および接着層の密着性を良好にすることができれば特に限定されないが、-30℃～25℃の範囲内、中でも-30℃～15℃の範囲内、特に-10℃～10℃の範囲内であることが好ましい。

上記カルボキシル基を有するアクリル樹脂のT_gが低すぎると、高温環境下における接着層の硬さを良好なものとすることが困難となる可能性がある

からであり、上記カルボキシル基を有するアクリル樹脂の T_g が高すぎると、被着体および接着層の密着性を十分なものとするのが困難となる可能性があるからである。

上記 T_g は、ティー・エイ・インスツルメント社製の固体粘弾性アナライザーRSA-IIを用い、JIS K7244-1に準拠した動的粘弾性測定法（アタッチメントモード：圧縮モード，周波数：1 Hz，温度：-50℃～150℃、昇温速度：5℃/分）にて測定した値である。また、 $\tan \delta$ のピークトップ値を T_g として記載した。

[0038] (2) エポキシ基を有する架橋剤

エポキシ基を有する架橋剤は、上述したカルボキシル基を有するアクリル樹脂を架橋させるものである。

[0039] エポキシ基を有する架橋剤としては、例えば、一分子中に複数のエポキシ基を有する多官能エポキシ系化合物を挙げることができる。一分子中のエポキシ基の官能数については特に限定されないが、中でも一分子中に4つのエポキシ基を有する4官能エポキシ系化合物を好適に用いることができる。被着体および接着層の密着性を維持しつつ、接着層の硬さを調整しやすいからである。

[0040] エポキシ基を有する架橋剤としては、具体的には、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンジルグリコールグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、メタキシレンジアミンテトラグリシジルエーテル、およびそれらの水素化物等を挙げることができる。本実施形態においては、中でもメタキシレンジアミンテトラグリシジルエーテルおよびその水素化物であることが好ましい。被着体および接着層の密着性を維持しつつ、接着層の硬さを調整しやすいからである。

[0041] エポキシ基を有する架橋剤の含有量としては、特に限定されないが、上述したカルボキシル基を有するアクリル樹脂100重量部に対して、0.01

重量部～2.0重量部の範囲内、中でも0.01重量部～1.0重量部の範囲内、特に0.01重量部～0.1重量部の範囲内であることが好ましい。エポキシ基を有する架橋剤の含有量が少ないと、接着層に十分な硬さを付与することが困難となる可能性があるからであり、エポキシ基を有する架橋剤の含有量が多いと、接着層が硬くなりすぎて、被着体と接着層との密着性を十分なものとするのが困難となる可能性があるからである。

[0042] (3) 添加剤

本実施形態における接着層は、上述したカルボキシル基を有するアクリル樹脂およびエポキシ基を有する架橋剤を含有していれば特に限定されず、必要な成分を適宜選択して追加することができる。

[0043] (a) 低分子添加剤

接着層においては、上述したカルボキシル基を有するアクリル樹脂よりも重量平均分子量が小さい添加剤（以下、低分子添加剤と称して説明する場合がある。）を含有することが好ましい。接着層が低分子添加剤を含有することにより、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制する効果を高く発揮することができるからである。

この理由については、必ずしも明らかではないが以下のように推量される。

ここで、被着体の表面においては、目視上の平滑性を有する場合であっても、通常、マイクロメートルオーダーの深さを有する微細凹凸が存在している。そのため、被着体上に接着層を配置した場合、被着体と接着層との間には、僅かな間隙が生じる場合がある。特に接着層を硬くした場合は、接着層が被着体に追従しにくくなることから、上記間隙が生じやすい場合があると推量される。また、加飾物品が被着体および接着層の間に上述の間隙を有する場合、高温環境下において発生したアウトガスが上記間隙に流れ込みやすくなり、間隙におけるアウトガスの圧力が高くなり、被着体および接着層の間の剥離が生じやすくなることが推量される。

これに対して、接着層に低分子量添加剤を含有する場合は、被着体の微細

凹凸に接着層が追従しやすくなり、上記間隙の発生を抑制することができる
と推量される。

[0044] 低分子添加剤としては、例えば、粘着付与剤、耐熱付与剤を挙げることができる。以下、それぞれについて説明する。

[0045] (i) 粘着付与剤

本実施形態においては、接着層が、さらに粘着付与剤を含有することが好ましい。粘着付与剤は、重量平均分子量が400～3,000の範囲内の無定形オリゴマーであり、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と混合することで、流動性およびタックを付与して、接着力を向上させる機能を有するものである。なお、上記重量平均分子量の測定方法については、上述したカルボキシル基を有するアクリル樹脂における重量平均分子量の測定方法と同様とする。

[0046] 粘着付与剤には大きく分けて、2種類あり、天然樹脂系と合成樹脂系がある。本実施形態においては、天然樹脂系が好ましく、その中でも、ロジン系およびテルペン系の少なくともいずれかを含んでなるものが好ましい。

ロジン系としては、ロジン、ならびに水素化ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、およびエステル化ロジン等のロジン誘導体が挙げられる。上記ロジン系は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

テルペン系としては、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、および水素化テルペン系樹脂が挙げられる。上記テルペン系は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0047] また、粘着付与剤としては、スチレン系エラストマーを用いることもできる。具体的には、ポリスチレン相をハードセグメントとして有する公知のスチレン系エラストマーが使用できる。具体的には、スチレン・ブタジエン共重合体（SBR）、スチレン・イソプレン・スチレン共重合体（SIS）、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS）、スチレン・ビニルイソプレン・スチレン重合体等のスチレンとジエンとの共重合体およびそれらの水素化物（例えばエチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（

S E B S) 等) やスチレン・イソブチレン・スチレントリブロック共重合体 (S I B S)、スチレン・イソブチレンジブロック共重合体 (S I B) を挙げることができる。上記スチレン系エラストマーは、単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0048] 粘着付与剤の含有量としては、接着層に所望の接着力を付与することができれば特に限定されないが、カルボキシル基を有するアクリル樹脂 100 重量部に対して、20 重量部以下、中でも、5 重量部～15 重量部の範囲内であることが好ましい。

粘着付与剤の含有量が多いと、粘着付与剤とカルボキシル基を有するアクリル樹脂との相溶性が低下してブリードアウトする可能性があるからである。

[0049] (i i) 耐熱付与剤

本実施形態においては、接着層がさらに耐熱付与剤を含有することが好ましい。

耐熱付与剤は、重量平均分子量が 50,000～200,000 の範囲内の樹脂であり、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と混合することで、高温環境下における接着層の硬さをより向上させることができる。なお、上記重量平均分子量の測定方法については、上述したカルボキシル基を有するアクリル樹脂における重量平均分子量の測定方法と同様とする。

[0050] 耐熱付与剤としては、重量平均分子量が上述した範囲内の樹脂であれば特に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、アクリル系単量体を必須の単量体成分として構成されたアクリル系ポリマーが挙げられる。上記アクリル系樹脂 (アクリル系ポリマー) を構成する単量体成分としては、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) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 s-ブチル、(メタ) アクリル酸 t-ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソ

ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシルなどの直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和化合物又はその無水物；2-ヒドロキシメチル(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、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

また、上記のほか、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド誘導体；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、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル；メチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ)アクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物；エチレン、プロピレンなどのオレフィン類やジエン類などの重合性不飽和化合物を単量体成分として用いることもできる。

[0051] また、本実施形態においては、相溶性の観点から、耐熱付与剤としては、主剤のカルボキシル基を有するアクリル樹脂の構造と似た構造を有するアクリル樹脂であることが好ましい。具体的には、主剤のカルボキシル基を有するアクリル樹脂と同様の骨格が含まれるアクリル樹脂であることが好ましい。

[0052] 耐熱付与剤の含有量としては、接着層に所望の硬さを付与することができれば特に限定されないが、カルボキシル基を有するアクリル樹脂 100 重量部に対して、20 重量部以下、中でも 5 重量部～15 重量部の範囲内であることが好ましい。耐熱付与剤の含有量が多いと、耐熱付与剤とカルボキシル基を有するアクリル樹脂との相溶性が低下してブリードアウトする可能性があるからである。

[0053] (b) イソシアネート系化合物

本実施形態においては、接着層がさらにイソシアネート系化合物を含有しているもよい。接着層がイソシアネート系化合物を含有する場合は、被着体の表面の分子と接着層に含有されるイソシアネート系化合物とが相互作用することにより、被着体と接着層との密着性を良好なものとすることができるからである。

[0054] イソシアネート系化合物としては、例えば、一般的な粘着剤に含有されるイソシアネート系架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、特開 2012-213894 号公報に記載のイソシアネート系化合物を挙げることができる。

[0055] イソシアネート系化合物の含有量としては、特に限定されず、例えば、カルボキシル基を有するアクリル樹脂 100 重量部に対して、0.1 重量部～3 重量部の範囲内であることが好ましい。イソシアネート系化合物の含有量が多いと、接着層が硬くなりすぎて被着体および接着層の密着性が低下する可能性があるからである。

[0056] (c) 他の添加剤

本実施形態の接着層は、さらに他の添加剤として、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、充填剤、顔料、帯電防止剤、蛍光増白剤等を含有しているもよい。

[0057] (4) 接着層

接着層は、被着体と加飾層との間に配置されるものである。また、接着層は、通常、予め、加飾層上に形成され配置された後、加飾層および接着層を

有する加飾用成形体として被着体と貼り合わされるものである。

[0058] 接着層の厚みとしては、加飾層上に配置することができ、加飾層とともに被着体の表面に貼り合わせることが可能な程度であれば特に限定されず、本実施形態の加飾物品の用途に応じて適宜選択することができる。接着層の厚みとしては、例えば、 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内、特に $30\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。接着層の厚みが薄いと、被着体上に接着層を良好に貼り合わせることが困難となる可能性や、加飾層上に接着層を形成することが困難となる可能性があるからである。また、接着層の厚みが厚いと、加飾層上に接着層を配置して加飾用積層体とした後、被着体上に貼り合わせる場合に、加飾用積層体にシワが生じやすくなる可能性があるからである。また、コストアップにも繋がるからである。

[0059] ここで、各部材の「厚み」とは、一般的な測定方法によって得られる厚みをいう。厚みの測定方法としては、例えば、触針で表面をなぞり凹凸を検出することによって厚みを算出する触針式の方法や、分光反射スペクトルに基づいて厚みを算出する光学式の方法等を挙げることができる。なお、厚みとして、対象となる部材の複数箇所における厚み測定結果の平均値が用いられてもよい。

[0060] 接着層の 25°C における貯蔵弾性率としては、加飾物品を構成することができれば特に限定されないが、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ の範囲内、中でも $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲内であることが好ましい。

25°C における接着層の貯蔵弾性率が低すぎる場合は、接着層自体を形成することが困難となる可能性があるからであり、 25°C における接着層の貯蔵弾性率が高すぎる場合は、被着体および接着層の密着性を十分なものとすることが困難となる可能性があるからである。

[0061] また、接着層の $100^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲内における貯蔵弾性率としては、被着体の表面に接着層を配置することができれば特に限定されないが、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲内であることが好ましい。接着

層の貯蔵弾性率が低すぎる場合は、高温環境下における接着層の硬さを所望のものとすることができず、被着体から発生したアウトガスにより接着層が変形または破損等をする可能性があるからである。また、接着層の貯蔵弾性率が高すぎる場合は、被着体および接着層の密着性を十分なものとするのが困難となる可能性があるからである。

[0062] 貯蔵弾性率は樹脂の変形のしやすさを示すものであり、JIS K 7244-1 及び JIS K 7244-4 に準拠した方法にて測定することができる。具体的には、市販の粘弾性測定装置を用いて測定することができる。例えば、レオメトリックス社製の固体粘弾性アナライザー RSA-II を用い、幅 5 mm のサンプルを引張りモードにて、つかみ間隔 10 mm、測定周波数 1 Hz、測定温度 -50°C ~ 150°C 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件下にて測定する。

[0063] 接着層の接着強度としては、被着体と接着層とを密着させて配置させることができれば特に限定されないが、例えば、 25°C における対ポリカーボネート 180° 剥離力が、 $1\text{ N}/25\text{ mm}$ ~ $50\text{ N}/25\text{ mm}$ の範囲内、中でも $1\text{ N}/25\text{ mm}$ ~ $40\text{ N}/25\text{ mm}$ の範囲内であることが好ましい。接着層の接着強度が上記範囲内であることにより、被着体と接着層との密着性を良好なものとするができるからである。

また、接着層の接着強度としては、例えば、 110°C における対ポリカーボネート 180° 剥離力が、 $1\text{ N}/25\text{ mm}$ ~ $20\text{ N}/25\text{ mm}$ の範囲内、中でも $1\text{ N}/25\text{ mm}$ ~ $10\text{ N}/25\text{ mm}$ の範囲内であることが好ましい。接着層の接着強度が上記範囲内であることにより、被着体と接着層との密着性を良好なものとするができるからである。

上述の接着層の接着強度は、接着層を有する両面粘着フィルムをカットして幅 25 mm の試験体とし、JIS Z 0237 に準拠して、ポリエチレンテレフタレート基材に貼着した。質量 2 kg のローラーを 2 往復させて上記の試験体をポリカーボネート基材に貼着し、剥離速度 $0.3\text{ m}/\text{分}$ 、剥離角 180° にて剥離強度を測定した。

[0064] 本実施形態の接着層の形成方法としては、例えば、上述した接着層の各成分と上記各成分を溶解または分散する溶剤とを含有する接着層用組成物を準備し、上記接着層用組成物を加飾層上または剥離層上に塗布することにより、形成することができる。溶剤については一般的な粘着剤に用いられるものと同様とすることができる。また、塗布方法については、一般的な方法を用いることができ、例えば、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、およびグラビアリバースロールコーティング法等の公知の手段により塗布し、乾燥させて形成することができる。また、接着層は印刷法により形成することもできる。印刷法としては、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等を挙げることができる。

上記接着層用組成物の塗膜については、必要に応じてエイジング処理を行なってもよい。

[0065] 2. 加飾層

本実施形態における加飾層は、接着層上に配置されるものである。なお、加飾層および接着層は、これらが直接接触して配置されていてもよく、加飾層および接着層の間に他の層を介して配置されていてもよい。

また、本実施形態においては、加飾層および接着層を有する加飾用積層体を被着体上に貼り合わせて配置することにより加飾物品を製造することができる。例えば、真空成形法により製造することができ、そのときは加飾層としては真空成形法に適用可能なものが用いられる。

[0066] 加飾層は、通常、熱可塑性樹脂を含有する基材を有し、上記基材に装飾が施されたものである。また、上記基材は、通常、延性、形状追従性、折曲性を有するものが用いられる。

[0067] 加飾層に用いられる基材としては、例えば、熱可塑性樹脂を含むものを用いることができる。熱可塑性樹脂としては、一般的な加飾フィルムに用いられるものと同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0068] 上記基材の厚みとしては、被着体上に配置することができるものであれば特に限定されないが、例えば、 $25\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲内、中でも 50

$\mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

- [0069] 基材としては、 $100^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲内における貯蔵弾性率が $1 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1 \times 10^8 \text{Pa}$ の範囲内であることが好ましい。基材の貯蔵弾性率が上述した範囲内であることにより、被着体の表面に対して追従性が良好な加飾層とすることができる。

基材の貯蔵弾性率は、ティー・エイ・インスツルメント社製の固体粘弾性アナライザーRSA-IIIを用い、JIS K7244-1に準拠した動的粘弾性測定法（アタッチメントモード：3点曲げモード，周波数：1 Hz，温度： $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）にて測定した値である。

- [0070] 加飾層は、上記基材に装飾が施される。装飾は、基材自体に凹凸形状を賦型したり、着色したりして施してもよい。また、基材に加えて装飾層を別途に設けてもよい。装飾層としては、例えば、顔料を含む着色層、金属薄膜層等を挙げることができる。装飾層としては、例えば、特開2012-213894号公報に記載のものを挙げることができる。

- [0071] 3. 被着体

本実施形態における被着体は、樹脂を含有するものである。樹脂を含有する被着体は、高温環境下に配置された場合に、アウトガスを発生するおそれがある。

ここで、アウトガスとは、被着体に含有される樹脂中の水分ならびに樹脂材料の残渣物および分解生成物等の有機物等が揮発することにより発生する気体をいう。

- [0072] 被着体は、樹脂を含有していればよく、被着体の内部に樹脂を含有していてもよく、被着体の少なくとも一部の表面に樹脂を含有していてもよい。被着体の内部で発生したアウトガスであっても、外側に向かって拡散するためである。もっとも、被着体の表面に樹脂を含有している場合、被着体の表面は、接着層と直接接触する部位なので、アウトガスが接着層に与える影響がより大きい。そのため、被着体の少なくとも一部の表面に樹脂を含有してい

ることがより好ましい。被着体の表面に樹脂を含有している場合に、本実施形態が備える接着層はより高い効果を奏することができるからである。被着体の表面全体が樹脂を含有していてもよい。

[0073] 被着体に用いられる樹脂としては、高温環境下においてアウトガスを発生するものであれば特に限定されず、一般的な樹脂成形体に含有される樹脂を用いることができる。被着体に用いられる樹脂としては、具体的には、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、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、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリカーボネート樹脂、フェノール系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂およびゴム等を挙げることができる。

また、上述した樹脂の中でも、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリカーボネート樹脂であることが好ましい。被着体が上記樹脂を含む場合、高温環境下において被着体からアウトガスが発生しやすくなることから、本実施形態の加飾物品の構成を採用することにより、高温環境下における意匠性の低下の抑制効果を高く発揮することができるからである。

[0074] 被着体の耐熱性、機械的強度の観点からは、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂を好適に用いることができる。

[0075] 被着体の形態としては、本実施形態の加飾物品の形態に応じて適宜選択することができる。例えば、平板状、曲面板上、フィルム状、三次元立体形状等を挙げることができる。本実施形態においては、なかでも、被着体の形態が三次元立体形状であることが好ましい。TOM工法等の真空成形法を用いて、被着体上に接着層および加飾層を配置することができるからである。

[0076] また、被着体の形態としては、接着層および加飾層が配置される面の少なくとも一部の表面が凹部および凸部を有する凹凸面、又は曲部を有する曲面であることが好ましい。本実施形態が備える接着層は、適度な柔軟性を備えるので、凹凸面、又は曲面に沿って良好に密着させられるという利点もあるためである。また、被着体の凹凸面、又は曲面に沿って接着層および加飾層を

密着させた場合、接着層および加飾層に応力がかかるため、被着体から発生したアウトガスの影響を受けやすいが、本実施形態が備える接着層は、その影響を抑制できるためである。

そのため、本実施形態の加飾物品は、上記被着体の少なくとも一部の表面が凹部および凸部を有する凹凸面、又は曲部を有する曲面であり、上記凹凸面、又は上記曲面が上記接着層を介して上記加飾層に接着していることが好ましい。また、この場合、上記接着層を介して上記加飾層に接着している上記凹凸面、又は上記曲面が樹脂を含有していることがさらに好ましい。

[0077] 被着体の形成方法としては、一般的な樹脂成形体の形成方法を用いることができ、具体的には、押し出し成形法、射出成形法等を挙げることができる。

[0078] 上記被着体は、樹脂のみを含有していてもよいが、樹脂に無機材料や木材が添加されていてもよい。あるいは、例えば、樹脂層と、無機材料層および木材層の少なくともいずれかとの積層体であってもよい。

[0079] 4. 加飾物品の製造方法

本実施形態の加飾物品の製造方法は、被着体の表面上に接着層および加飾層の順に各層を配置させることができれば特に限定されない。

例えば、実施形態の加飾物品の製造方法は、加飾層および接着層を有する加飾用積層体を準備する工程と、被着体と加飾用積層体の接着層とを貼り合わせる工程とを備える。

[0080] 被着体と加飾用積層体とを貼り合わせる方法としては、例えば、真空成形法を用いることができる。また、被着体が三次元立体形状を有する場合は、真空成形法の中でもTOM工法を好適に用いることができる。

また、被着体と加飾用積層体とを貼り合わせる工程において、加熱操作、加圧操作、および減圧操作の少なくともいずれか一つの操作を行なうことが好ましい。被着体と加飾用積層体とを貼り合わせる時に上述の操作を行なうことによって、被着体と加飾用積層体との密着性を向上させることができる。本実施形態の接着層は、架橋構造に起因する耐熱性及び適度な柔軟性を

備えるので、これらの操作を行っても不具合を生じ難いという利点も有するためである。これらの操作は、例えば、オートクレーブ法、熱プレス法、真空プレス法、エアプレス法、インサート成形法、インモールド成形法、TOM工法等の真空成形法などの公知の製造プロセスの中で実行できる。

[0081] 真空成形法においては、通常、加飾用積層体を加熱して加飾層を軟化させることにより被着体と加飾用積層体とを密着させる加熱工程を有する。

加熱工程における加飾用積層体の加熱温度としては、加飾用積層体および被着体の種類に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、例えば、100℃～140℃の範囲内であることが好ましい。また、加熱工程における加飾用積層体の加熱時間としては、例えば、10秒～120秒の範囲内であることが好ましい。

[0082] 真空成形法およびTOM工法については、公知の方法を適用することができる。

[0083] 5. 用途

本実施形態の加飾物品は、例えば、自動車内装部材、電化製品、雑貨等に好適に用いることができる。中でも、本実施形態の加飾物品は自動車内装部材に適用することが好ましい。

[0084] B. 加飾用積層体

本実施形態の加飾用積層体は、加飾層と、上記加飾層上に配置された接着層とを有し、樹脂を含む被着体の表面に対して、上記接着層および上記加飾層の順に積層されて用いられるものであって、上記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、上記カルボキシル基および上記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むものである。

[0085] 本実施形態の加飾用積層体について図を用いて説明する。

図3は、加飾用積層体の一例を示す概略断面図である。図3に示すように、本実施形態の加飾用積層体10は、加飾層4と、加飾層4上に配置された接着層3とを有する。接着層3が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と

、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、カルボキシル基およびエポキシ基が反応したエステル基を有するものを含む。また、本実施形態の加飾用積層体は、図 1 に例示される加飾物品 1 の製造に用いられるものであり、樹脂を含む被着体 2 の表面に対して、接着層 3 および加飾層 4 の順に積層されて用いられる。

[0086] 本実施形態によれば、本実施形態の加飾用積層体を用いて加飾物品を製造することによって、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制することが可能な加飾物品を得ることができる。

[0087] 本実施形態の加飾用積層体における加飾層および接着層の詳細については、上述した「A. 加飾用積層体」の項で説明した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0088] 本実施形態の加飾用積層体は、必要に応じて、接着層上に剥離層を有していてもよい。加飾層用積層体を取り扱いやすいものとすることができるからである。

剥離層としては、一般的な粘着シート等に用いられるものと同様とすることができ、例えば、特開 2012-213894 号公報に記載の剥離層を用いることができる。

[0089] 本実施形態の加飾用積層体は、樹脂を含む被着体の表面に対して、上記接着層および上記加飾層の順に積層されて用いられるものである。本実施形態においては、加飾用積層体は真空成形法により被着体の表面に配置可能なものであることが好ましい。被着体の表面に対して良好に加飾用積層体を貼り合わせることができるからである。

[0090] 本実施形態においては、加飾層と接着層とが積層された、加飾用積層体であって、上記接着層が、上述した式 (1) の架橋構造を有するアクリル樹脂を含むものを提供することもできる。

[0091] 本実施形態は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本実施形態の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであ

っても本実施形態の技術的範囲に包含される。

実施例

[0092] 以下に実施例および比較例を示し、本実施形態をさらに詳細に説明する。

[0093] [実施例 1]

カルボキシル基を有するアクリル系粘着剤（綜研化学（株）製、SKダイ
ン 1838、固形分 21%）100 g に対して、エポキシ系架橋剤（綜研化
学（株）製、E-AX、固形分 5%）0.15 g、粘度調整用の希釈溶剤と
して酢酸エチル（DIC グラフィクス製）を 5 g 混合し接着層用組成物を得
た。次に、接着層用組成物を乾燥して厚みが 30 μm になるように、シリコ
ーン剥離処理した厚み 38 μm の PET 製キャリアフィルム（東洋紡（株）
製：E7304）に、アプリケーターで塗布した。100℃で 2 分乾燥を行
った後、基材として 200 μm の ABS フィルム（DNP 製）でラミネート
し、基材および接着層を有する加飾用積層体を得た。上記接着層は 40℃環
境で 3 日間エイジング処理を行った。

[0094] [実施例 2]

接着層用組成物の作製の際に、タッキファイヤー（荒川化学（株）製、パ
インクリスタル KE359、固形分 20%）10.5 g を添加した以外は実
施例 1 と同様にして加飾用積層体を得た。

[0095] [実施例 3]

接着層用組成物の作製の際に、スチレン系モノマーおよび脂肪族系モノマ
ー共重合体（三井化学（株）製、FTR-6100、固形分 25%）8.4
g を添加した以外は実施例 1 と同様にして加飾用積層体を得た。

[0096] [実施例 4]

接着層用組成物の作製の際に、低分子アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）
製、ダイヤナール MR-83、固形分 10%）21 g を添加した以外は実施
例 1 と同様にして加飾用積層体を得た。

[0097] [実施例 5～26]

接着層用組成物の作製の際に、下記の表 1～3 に示す割合で、主剤、架橋

剤および添加剤を配合した以外は、実施例 1 と同様にして加飾用積層体を得た。

表 1 ～ 3 中、SK ダイン 2094 はカルボキシル基を有するアクリル系粘着剤（綜研化学（株）製、SK ダイン 2094、固形分 25%）、E-5CM はエポキシ系架橋剤（綜研化学（株）製、E-5CM、固形分 5%）、ダイヤナール BR-80 は低分子アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、ダイヤナール BR-80）を固形分 10% となるようにメチルエチルケトン中に分散させた溶液、ダイヤナール BR-84 は低分子アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、ダイヤナール BR-84）を固形分 10% となるようにメチルエチルケトン中に分散させた溶液、FTR-0105 はスチレン系モノマーおよび脂肪族系モノマー共重合体（三井化学（株）製、FTR-0105）を固形分 25% となるようにメチルエチルケトン中に分散させた溶液、ならびに FTR-8120 はスチレン系モノマーおよび脂肪族系モノマー共重合体（三井化学（株）製、FTR-8120）を固形分 25% となるようにメチルエチルケトン中に分散させた溶液を表わす。また、各成分につき、カルボキシル基を有するものは -COOH 有、カルボキシル基を有しないものは -COOH 無と表わす。

[0098] [比較例 1]

カルボキシル基を有しないアクリル系粘着剤（綜研化学（株）製、SK ダイン 1811L、固形分 23%）100g に対して、エポキシ系架橋剤（綜研化学（株）製、E-AX、固形分 5%）0.055g、粘度調整用の希釈溶剤として酢酸エチル（DIC グラフィクス製）を 5g 混合し接着層用組成物を得た。以降の工程は実施例 1 と同様にして加飾用積層体を得た。

[0099] [比較例 2]

カルボキシル基を有しないアクリル系粘着剤（綜研化学（株）製、SK ダイン 1811L、固形分 23%）100g に対して、イソシアネート系架橋剤（綜研化学（株）製、TD-75、固形分 15%）2g、粘度調整用の希釈溶剤として酢酸エチル（DIC グラフィクス製）を 5g 混合し接着層用組

成物を得た。以降の工程は実施例 1 と同様にして加飾用積層体を得た。

[0100] 比較例の接着層用組成物の配合について、表 3 に示す。

[0101] [評価]

上記実施例 1 ～ 26 および比較例 1 ～ 2 の加飾用積層体を、それぞれ、ABS/PC 成形樹脂（DNP 製 10 cm × 12 cm × 1 cm）に対して TOM 工法により貼り合わせて評価サンプルを得た。TOM 工法における貼合温度は 120℃とした。

[0102] 上述の評価サンプルを 110℃のオーブンに 250 時間投入した後の外観変化を目視にて確認した。結果を表 1 ～ 3 に示す。

[0103] 評価基準

○：面内に発泡が確認できなかった。

×：面内に発泡が確認された。

[0104]

[表1]

種類	含有量(質量部)												耐久試験後の発泡
	主剤	架橋剤	粘着付与剤					耐熱付与剤					
			SKダイ 1838 (-COOH有)	E-AX	パインクリ スタ ル K359 (-COOH有)	FTR-6100 (-COOH有)	FTR-0105 (-COOH有)	FTR-8120 (-COOH有)	ダイナール BR-80 (-COOH無)	ダイナール BR-83 (-COOH有)	ダイナール BR-84 (-COOH有)		
固形分	21%	5%	20%	25%	25%	25%	25%	25%	10%	10%	10%	10%	
実施例1	100	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	○
実施例2	100	0.15	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	○
実施例3	100	0.15	0	8.4	0	0	0	0	0	0	0	0	○
実施例4	100	0.15	0	0	0	0	0	0	0	21	0	0	○
実施例5	100	0.15	0	0	0	0	0	0	0	42	0	0	○
実施例6	100	0.15	0	0	0	0	0	0	21	0	0	0	○
実施例7	100	0.15	0	0	0	0	0	0	42	0	0	0	○
実施例8	100	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	21	0	○
実施例9	100	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	42	0	○
実施例10	100	0.15	0	16.8	0	0	0	0	0	0	0	0	○
実施例11	100	0.15	0	0	8.4	0	8.4	0	0	0	0	0	○
実施例12	100	0.15	0	0	16.8	0	16.8	0	0	0	0	0	○
実施例13	100	0.15	0	0	0	0	0	8.4	0	0	0	0	○
実施例14	100	0.15	0	0	0	0	0	16.8	0	0	0	0	○

[0105]

[表2]

[illegible]

[0106] [表3]

種類	主剤	含有量(質量部)										耐久試験後の発泡
		架橋剤		粘着付与剤				耐熱付与剤				
		E-AX	TD-75	パインクリスタル K359 (-COOH有)	FTR-6100 (-COOH有)	FTR-0105 (-COOH有)	FTR-8120 (-COOH有)	ダイナール BR-80 (-COOH無)	ダイナール BR-83 (-COOH有)	ダイナール BR-84 (-COOH有)		
固形分	25%	5%	5%	20%	25%	25%	25%	10%	10%	10%		
比較例1	100	0.27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×
比較例2	100	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	×

[0107] 表1、2に示すように、実施例1～26の評価サンプルにおいては面内に

発泡が確認されず、高温環境下における経時的な意匠性の低下を抑制することができた。一方、表 3 に示すように、比較例 1 ～ 2 の評価サンプルにおいては面内に発泡が確認され、高温環境下において経時的な意匠性の低下が生じることが確認された。

符号の説明

- [0108] 1 … 加飾物品
 2 … 被着体
 3 … 接着層
 4 … 加飾層
 10 … 加飾用積層体

請求の範囲

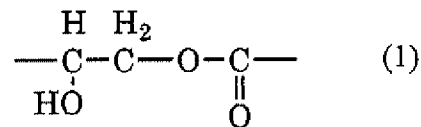
[請求項1] 樹脂を含有する被着体と、前記被着体上に配置された接着層と、前記接着層上に配置された加飾層とを有する加飾物品であって、

前記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、前記カルボキシル基および前記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むことを特徴とする加飾物品。

[請求項2] 樹脂を含有する被着体、接着層、および加飾層がこの順番で配置された加飾物品であって、

前記接着層が、下記式（１）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含むことを特徴とする加飾物品。

[化1]



[請求項3] 前記被着体の少なくとも一部の表面が凹部および凸部を有する凹凸面、又は曲部を有する曲面であり、前記凹凸面、又は前記曲面が前記接着層を介して前記加飾層に接着していることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の加飾物品。

[請求項4] 前記接着層を介して前記加飾層に接着している前記凹凸面、又は前記曲面が樹脂を含有していることを特徴とする請求項３に記載の加飾物品。

[請求項5] 前記被着体の少なくとも一部の表面に樹脂を含有していることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の加飾物品。

[請求項6] 前記接着層が、さらに粘着付与剤を含有することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の加飾物品。

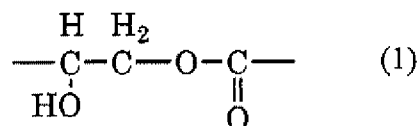
[請求項7] 前記接着層が、さらに耐熱付与剤を含有することを特徴とする請求

項 1 または請求項 2 に記載の加飾物品。

[請求項 8] 加飾物品の製造方法であって、
 樹脂を含有する被着体を準備する工程と、
 加飾層および接着層を有する加飾用積層体を準備する工程と、
 前記被着体と前記加飾層用積層体の前記接着層とを貼り合わせる工
 程とを備え、
 前記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ
 基を有する架橋剤とを混合して得られ、前記カルボキシル基および前
 記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むことを特徴と
 する加飾物品の製造方法。

[請求項 9] 加飾物品の製造方法であって、
 樹脂を含有する被着体を準備する工程と、
 加飾層および接着層を有する加飾用積層体を準備する工程と、
 前記被着体と前記加飾層用積層体の前記接着層とを貼り合わせる工
 程とを備え、
 前記接着層が、下記式（１）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含
 むことを特徴とする加飾物品の製造方法。

[化 2]



[請求項 10] 前記被着体と前記加飾層用積層体の前記接着層とを貼り合わせる工
 程において、加熱操作、加圧操作、および減圧操作の少なくともい
 ずれか一つの操作を行なうことを特徴とする請求項 8 または請求項 9
 に記載の加飾物品の製造方法。

[請求項 11] 加飾層と、前記加飾層上に配置された接着層とを有し、樹脂を含む
 被着体の表面に対して、前記接着層および前記加飾層の順に積層され

て用いられる加飾用積層体であって、

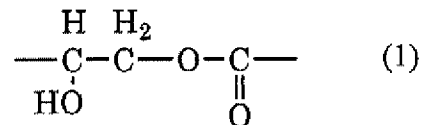
前記接着層が、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と、エポキシ基を有する架橋剤とを混合して得られ、前記カルボキシル基および前記エポキシ基が反応したエステル基を有するものを含むことを特徴とする加飾用積層体。

[請求項12]

加飾層と接着層とが積層された、加飾用積層体であって、

前記接着層が、下記式（1）の架橋構造を有するアクリル樹脂を含むことを特徴とする加飾用積層体。

[化3]



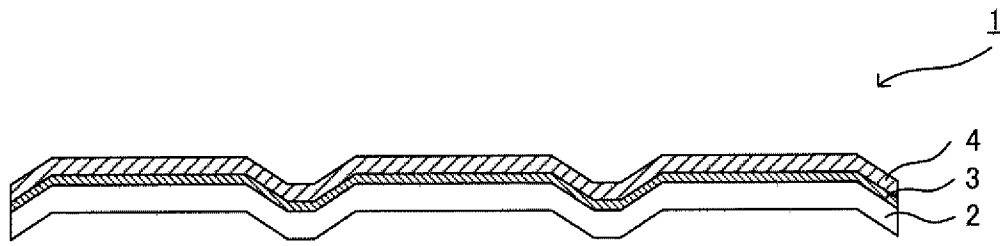
[請求項13]

前記接着層が、さらに粘着付与剤を含有することを特徴とする請求項11または請求項12に記載の加飾用積層体。

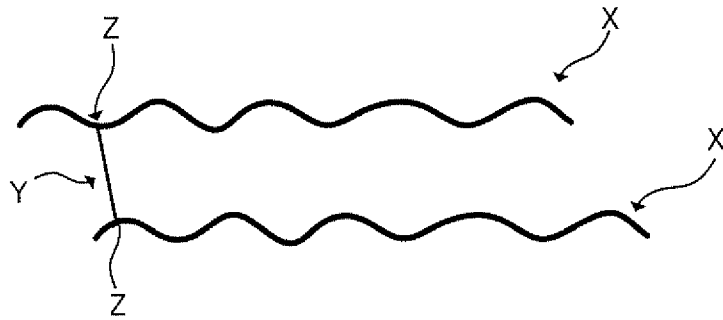
[請求項14]

前記接着層が、さらに耐熱付与剤を含有することを特徴とする請求項11または請求項12に記載の加飾用積層体。

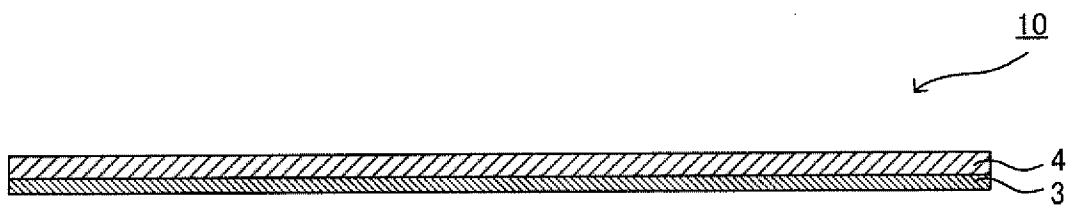
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)n, C09J135/00(2006.01)n, C09J163/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C09J1/00-201/10

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-138014 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0002], [0043] to [0044], [0097]; examples 4, 5 (Family: none)	1-9, 11-14 6, 10, 13
X Y	JP 2010-131901 A (3M Innovative Properties Co.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; paragraphs [0049] to [0050], [0061], [0074], [0084], [0102] to [0103], [0116]; example 12; fig. 8 (Family: none)	1-5, 7-12, 14 6-7, 10, 13-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March 2016 (30.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-295769 A (Kuramoto Sangyo Co.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0002], [0005], [0046] (Family: none)	1-5, 8-12 6-7, 13-14
X	JP 2011-231218 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claims; paragraphs [0018], [0047], [0050], [0054], [0070], [0091] to [0092], [0096] (Family: none)	1-14
A	WO 2014/103040 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0007] to [0009] & US 2016/0032157 A claims; paragraphs [0009] to [0011] & EP 2940092 A1 & CN 104968745 A & KR 10-2015-0100689 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)n, C09J135/00(2006.01)n, C09J163/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-138014 A（東洋インキ製造株式会社）2007.06.07, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0043】－【0044】、【0097】、実施例4、5（ファミリーなし）	1-9, 11-14 6, 10, 13
X Y	JP 2010-131901 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）2010.06.17, 【特許請求の範囲】、【0049】－【0050】、【0061】、【0074】、【0084】、【0102】－【0103】、【0116】、実施例12、【図8】（ファミリーなし）	1-5, 7-12, 14 6-7, 10, 13-14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 玲奈

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

3639

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-295769 A (株式会社倉本産業) 2003. 10. 15, 【特許請求の範囲】、【0002】、【0005】、【0046】 (ファミリーなし)	1-5, 8-12 6-7, 13-14
X	JP 2011-231218 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2011. 11. 17, 【特許請求の範囲】、【0018】、【0047】、【0050】、【0054】、【0070】、【0091】 - 【0092】、【0096】 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2014/103040 A1 (大日本印刷株式会社) 2014. 07. 03, 請求の範囲、【0007】 - 【0009】 & US 2016/0032157 A, Claims, [0009]-[0011] & EP 2940092 A1 & CN 104968745 A & KR 10-2015-0100689 A	1-14