

(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  
2014年4月24日(24.04.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/061402 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 299/00 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)  
B29C 45/14 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075578
- (22) 国際出願日: 2013年9月20日(20.09.2013)
- (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 2012-231804 2012年10月19日(19.10.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 義彰(SATOU, Yoshiaki); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 安部 善紀(ABE, Yoshinori); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 藤本 慎子(FUJIMOTO, Noriko); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, MULTILAYER SHEET, MOLDED MULTILAYER ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED MULTILAYER ARTICLE

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、積層シート、積層成形品及び積層成形品の製造方法

(57) Abstract: To provide: a multilayer sheet and the like, which can provide a molded multilayer article that has excellent appearance and the like, while exhibiting excellent wear resistance and the like; a molded multilayer article using the multilayer sheet and the like; and a method for producing a molded multilayer article. A photocurable resin composition for surface protective layers of multilayer sheets, which contains (A) a thermoplastic resin that has a radically polymerizable unsaturated group in a side chain, (B) a high molecular weight hindered amine light stabilizer that has a number average molecular weight of 1,000-50,000, and (C) a photopolymerization initiator.

(57) 要約: 優れた外観等を有し、耐磨耗性等に優れた積層成形品を得ることができる積層シート等およびそれを用いた積層成形品及び積層成形品の製造方法を提供すること。側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂(A)、数平均分子量が1,000~50,000である高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)、及び光重合開始剤(C)を含有する積層シート表面保護層用の光硬化性樹脂組成物。



WO 2014/061402 A1

## 明 細 書

発明の名称：

光硬化性樹脂組成物、積層シート、積層成形品及び積層成形品の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性樹脂組成物、積層シート、積層成形品及び積層成形品の製造方法に関する。詳しくは、特に優れた外観、意匠性、耐薬品性、耐摩耗性及び耐候性を有し、表面粘着性のない積層シート、及びそのシートを用いた積層成形品及び積層成形品の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 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、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するアクリル樹脂を含有する光硬化性樹脂組成物を使用した光硬化性シートが提案されている。（例えば、特許文献1）

[0003] これらの光硬化性樹脂組成物又は光硬化性シートは、光硬化前の優れた成形性と光硬化後の優れた表面性能（硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、耐候性、耐薬品性、密着性等）を併せ持っており、自動車内装用途に好適に使用される。しかしながら、例えばサンルーフやリアスポイラーの上面部のように直射日光に曝される度合いが極端に多い自動車外装用途では、光硬化性樹脂組成物の層が変色したり、クラックを生じたり、或は基材シートより剥離するという問題を生じることがあった。

[0004] また、これらの問題を解決するために、紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤を含有する光硬化性樹脂組成物を使用した光硬化性シートが提案されている。（例えば、特許文献2）これらの光硬化性樹脂組成物又は光硬化性シートは、耐候性を必要とされる用途において好適に使用される。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-79621号公報

特許文献2：特開2004-277725号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、近年、耐候性と耐磨耗性の両性能の要求性能が高まる中、紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤の添加量を増やすことで耐候性の向上を図った場合、その添加量に伴って耐磨耗性が低下するという問題を生じることがあることが分かった。

[0007] 本発明の課題は、優れた外観、意匠性、耐薬品性、耐磨耗性及び長期耐候性を有し、光硬化性樹脂組成物の層表面が粘着性を有さず耐磨耗性に優れた積層成形品を得ることができる光硬化性樹脂組成物、積層シート、それを用いた積層成形品及び積層成形品の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、各種の紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤の中でも、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）を用いた場合には、耐候性が向上するとともに、耐磨耗性が低下しないことを見出した。更には、トリアジン骨格を有する高分子量ヒンダードアミン系光安定剤を用いた場合には、耐候性が向上するとともに、耐磨耗性も向上することを見出した。

[0009] 本発明の態様は、以下のようである。

[1]：側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）、数平均分子量が1,000～50,000である高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）、及び光重合開始剤（C）を含有する積層シート表面保護層用の光硬化性樹脂組成物。

[2]：硬化後の光硬化性樹脂組成物が、耐磨耗性試験（JIS R3212準拠）において、試験前後の曇価の差が7%以下である[1]に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0010] [3]：高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）が、トリアジン骨格を有する[1]又は[2]に記載の光硬化性樹脂組成物。

[4]：光硬化性樹脂組成物が、さらに無機微粒子（D）を含有する[1]

] ~ [3] のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0011] [5] : 無機微粒子 (D) が、コロイダルシリカである [4] に記載の光硬化性樹脂組成物。

[6] : 無機微粒子 (D) が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) 100 質量部に対して 5 ~ 400 質量部である [4] 又は [5] に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0012] [7] 無機微粒子 (D) が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) 100 質量部に対して 100 ~ 200 質量部であり、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (B) が 2 ~ 5 質量部である [6] に記載の光硬化性樹脂組成物。

[8] : ラジカル重合性不飽和基が、(メタ) アクリロイル基である [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0013] [9] : 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) が、エポキシ基を有する (メタ) アクリレート及びこれと共重合可能な単量体の共重合体に、カルボキシル基及び (メタ) アクリロイル基を有する化合物を付加させた熱可塑性樹脂である [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[10] : 光硬化性樹脂組成物が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) 以外のラジカル重合性不飽和基を有する有機化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物である [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0014] [11] : [1] ~ [10] のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物が基材シート上に厚み 1 ~ 15  $\mu\text{m}$  で積層された積層シート。

[12] : 基材シートが、架橋ゴム成分を有する熱可塑性アクリル樹脂シート又はポリエステル系樹脂シートである [11] に記載の積層シート。

[0015] [13] : [11] 又は [12] に記載の積層シートの硬化物が成形品の上に積層された積層成形品であって、積層シートの光硬化性樹脂組成物が積層されている層が最表層になるように積層された積層成形品。

[14] : 前記硬化物が、耐磨耗性試験 (JIS R3212 準拠) において、試験前後の曇価の差が7%以下である [13] に記載の積層成形品。

### 発明の効果

[0016] 本発明の態様に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物は、優れた外観、意匠性、耐薬品性、耐磨耗性及び長期耐候性を有し、表面粘着性を有さないという優れた効果を奏するものである。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の態様について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

[0018] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A)

本発明の態様にかかる側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) としては、例えば、単量体を単独重合又は共重合させた重合体にラジカル重合性不飽和基を導入した重合体が挙げられる。

[0019] 単量体としては、例えば、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) アクリレート等の水酸基を有する単量体、(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のカルボキシル基を有する単量体、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) アクリレート等のエポキシ基を有する単量体、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のアジリジニル基を有する単量体、(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) アクリレート等のアミノ基を有する単量体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホ基を有する単量体、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）アクリレート等のイソシアネート基を有する単量体が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0020] さらに、これらの単量体を単独重合又は共重合させた重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）を調節したり、積層シートの物性を調節したりするために、これらの単量体と共重合可能な単量体とをさらに共重合させることもできる。

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、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0021] 次に、例えば以下の方法により、前記単量体を単独重合又は共重合させた重合体にラジカル重合性不飽和基を導入することができる。

前記水酸基を有する単量体の単独重合体又は共重合体の場合には、前記カルボキシル基又はスルホ基を有する単量体を縮合反応させるか、前記エポキシ基、アジリジニル基、イソシアネート基を有する単量体又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ことができる。前記カルボキシル基又はスルホ基を有する単量体から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する単独重合体又は共重合体の場合には、前記水酸基を有する単量体を縮合反応させることができる。前記エポキシ基、イソシアネート基又はアジリジニル基を有する単量体から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する単独重合体又は共重合体の場合には、前記水酸基又はカルボキシル基を有する単量体を付加反応させることができる。前記カルボキシル基を有する単量体の単独重合体又は共重合体の場合には、前記エポキシ基、アジリジニル基、イソシアネート基を有する単量体又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ことができる。これらの反応は、微量のヒ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。

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）としては、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート及びこれと共重合可能な単量体の共重合体に、一分子中にカルボキシル基及び（メタ）アクリロイル基の両方を有する化合物を付加させたものが好ましい。中でも、グリシジル（メタ）アクリレート及びこれと共重合可能な単量体の共重合体に、（メタ）アクリル酸を付加させたものが好ましい。特に、共重合体中のグリシジル（メタ）アクリレート由来の単位が5～30mol%であるものが好ましく、共重合成分として（メタ）アクリレートを含むものが好ましく、中でもメチルメタクリレートを含むものが好ましい。一分子中にカルボキシル基及び（メタ）アクリロイル基の両方を有する化合物はエポキシ基に対し0.5～1モル当量を付加させることが好ましく、0.9～1モル当量を付加させることがより好ましい。

[0022] 前記単量体を単独重合又は共重合させた重合体の重合法は、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられる。また、前記単量体を単独重合又は共重合させた重合体にラジカル重合性不飽和基を導入する場合には、例えば、前記単量体を単独重合又は共重合させた重合体を有機溶媒に溶解した溶液を用いて前記縮合反応又は付加反応させることにより、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）を得ることができる。

[0023] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）の側鎖のラジカル重合性不飽和基の量は、二重結合当量（不飽和基1mol当たりの樹脂量）が、計算値で1～3000g/molであることが、耐擦傷性、耐摩耗性向上の観点から好ましい。前記二重結合当量は、100～1200g/molであることがより好ましく、500～1000g/molであることがさらに好ましい。このように、架橋に関与するラジカル重合性不飽和基を複数導入することにより、効率的に硬化物性を向上させることができる。尚、二重結合当量の算出方法は後述する。

[0024] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、5,000～2,500,000であることが好ましく、10,000～1,000,000であることがより好ましい。 $M_n$ が5,000以上である場合、後述する光硬化性樹脂組成物の層を積層した積層シートをインサート成形する際に、成形時に予備加熱を行っても成形用金型に積層シートが貼り付きにくくなる。また、製造される積層成形品の表面硬度が適切となる。一方、 $M_n$ が2,500,000以下である場合、合成が容易であり、外観、基材シートとの密着性が良好となる。尚、 $M_n$ の測定方法は後述する。

[0025] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、25～175℃であることが好ましく、30～150℃であることがより好ましい。 $T_g$ が25℃以上である場合、インサート成形時の積層シートの金型剥離性が良好となり、積層成形品の表面硬度が適切となる。一方、 $T_g$ が175℃以下である場合、積層シートの取り扱い性が良好となる。また、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）の $T_g$ を考慮すると、単量体としては、単独重合体とした場合に高い $T_g$ を有するビニル重合性単量体を用いることが好ましい。さらに、耐候性向上の観点から、ビニル重合性単量体として（メタ）アクリレート類を主成分として用いることがより好ましい。尚、 $T_g$ の測定方法は後述する。

[0026] また、後述するように光硬化性樹脂組成物中に無機微粒子（D）を添加する場合には、無機微粒子（D）の表面の官能基（ヒドロキシル基、カルボキシル基、シラノール基等）と反応しうる官能基を分子内に有するビニル重合性単量体を単量体として用いることで、光硬化性樹脂組成物の剛性、韌性、耐熱性等の物性をより向上させることができる。

[0027] 無機微粒子（D）の表面の官能基と反応しうる官能基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン化シリル基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基が挙げられる。このようなビニル重合性単量体としては、例えば、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、（メタ）アクリル酸、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン又 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0028] 尚、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル」及び「（メタ）アクリロイル」は、夫々「アクリレート」又は「メタクリレート」、「アクリル」又は「メタクリル」及び「アクリロイル」又は「メタクリロイル」を示す。

[0029] 数平均分子量が1,000～50,000である高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）

本発明の態様にかかる数平均分子量が1,000～50,000である高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）としては、例えば、化学構造中に窒素原子の隣接する2つの炭素原子に複数の立体障害作用を示す置換基が結合されたピペリジン環を有する化合物が挙げられる。このような立体障害作用を示す置換基としては、例えばメチル基等が挙げられる。

[0030] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）の数平均分子量は、1,000～50,000であることが好ましく、1,500～30,000であることがより好ましく、2,000～10,000であることがさらに好ましい。数平均分子量が1,000以上の場合には、光硬化性樹脂組成物の耐摩耗性が良好となる傾向にある。一方、数平均分子量が50,000以下の場合には、光硬化性樹脂組成物の透明性が良好となる傾向にある。

[0031] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）としては、公知の化合物を用いることができ、特に限定されない。例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル基を有する化合物、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル基を有する化合物等が挙げられる。この中でも、耐摩耗性向上の観点から、トリアジン骨格を有する高分子量ヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

[0032] 市販品としては、例えば、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重縮合物（例えば、商品名：Tinuvin（商標） 622 LD、Tinuvin（商標） 622 SF、BASFジャパン（株）製）、オレフィン（C20-C24）・無水マレイン酸・4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン共重合体（例えば、商品名：Uvinul（商標） 5050 H、BASFジャパン（株）製）、アデカスタブ（商標） LA-63P、LA-68（以上商品名、（株）ADEKA製）等を挙げることができる。

[0033] トリアジン骨格を有する高分子量ヒンダードアミン系光安定剤の市販品としては、例えば、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン（例えば、商品名：Chimassorb（商標） 119 FL、混合物としては、商品名：Tinuvin（商標） 111 FDL、BASFジャパン（株）製）、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物（例えば、商品名：Chimassorb（商標） 2020 FDL、BASFジャパン（株）製）、ポリ[ {6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} ]（例えば、商品名：Chimassorb（商標） 944 FDL、混合物としては、商品名：Tinuvin（商標） 783 FDL、Tinuvin（商標） 791 FB、BASFジャパン（株）製）、過酸化処理した4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、及びシクロヘキサン、N, N'-エタン-1, 2-ジイルビス(1, 3-プロパ

ンジアミン)との反応生成物(例えば、商品名:Flamestab(商標) NOR 116 FF、BASFジャパン(株)製)、2,4-ジクロロ-6-(1,1,3,3-テトラメチルブチルアミノ)-1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン重縮合物(例えば、商品名:アデカスタブ(商標) LA-94G、(株)ADEKA製)等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。もちろん、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)はこれら化合物に限定されるものではない。

[0034] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量としては、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂(A)100質量部に対して0.1~15質量部が好ましく、0.2~10質量部がより好ましく、0.3~5質量部がさらに好ましく、0.8~4質量部が特に好ましい。高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量が0.1質量部以上で、光硬化性樹脂組成物の耐候性が向上するとともに、耐磨耗性も良好である傾向にある。また、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量が15質量部以下で、光硬化性樹脂組成物の透明性や積層成形品を得るための加熱成形時の耐金型汚染性の点で良好となる傾向にある。

光硬化性樹脂組成物の耐候性は、後述する無機微粒子(D)の含有量の増加に伴って低下するため、無機微粒子(D)の含有量の増加に伴って高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量を増やすことが好ましく、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂(A)100質量部に対して無機微粒子(D)を100質量部以上含有する場合は、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量は0.8~5質量部が好ましく、0.8~4質量部がさらに好ましい。高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量が0.8質量部以上で、無機微粒子(D)の含有に伴う耐候性の低下を防ぐことができる。

[0035] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)を、側鎖にラジカル重合性不

飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）に添加する方法としては、特に限定されない。例えば、予め側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）を重合した後、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）を混合してもよいし、また側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）を構成する単量体と高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）とを混合した条件下で、該単量体を重合する方法等、任意の方法を選択することができる。

[0036] 光重合開始剤（C）

本発明の態様にかかる光重合開始剤（C）としては、例えば、電子線、紫外線又は可視光線等の活性エネルギー線を照射することによってラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0037] 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、特に限定されない。光硬化時の黄変性や耐候時の劣化等を考慮すると、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化合物が好ましい。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、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォ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-ペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0038] これらの化合物の中には、後述する本発明の態様にかかる積層成形品の製造方法の温度条件によっては、一時的にその化合物の沸点以上の温度になる場合があるので、積層成形品の製造時の温度条件より沸点が高い化合物を用いることが好ましい。

[0039] 光重合開始剤（C）の含有量としては、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熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して0.1～5質量部が好ましい。また、光重合開始剤（C）として硬化時の黄変に関与するアミノ系の光ラジカル重合開始剤を用いる場合には、1質量部以下が好ましい。

[0040] 光重合開始剤（C）を、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）に添加する方法としては、特に限定されない。例えば、予め側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）を重合した後、光重合開始剤（C）を混合してもよいし、また側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）を構成する単量体と光重合開始剤（C）とを混合した条件下で、該単量体を重合する方法等、任意の方法を選択することができる。

[0041] 光硬化性樹脂組成物

本発明の態様にかかる光硬化性樹脂組成物としては、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）、数平均分子量が1,000～50,000である高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）及び光重合開始剤（C）を含有するものである。また、後述する無機微粒子（D）を含有していても良い。

前記光硬化性樹脂組成物は、光により硬化して表面保護層を形成し、基材シートまたは積層シートを保護する機能を有する。硬化後の前記光硬化性組成物は、耐磨耗試験において、試験前後の曇価の差、すなわち、試験後の曇価－試験前の曇価が0～7%であることが好ましく、0.1～5%であることがより好ましい。

[0042] 光硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で必要に応じて増感剤、紫外線吸収剤、数平均分子量が1000未満である低分子量ヒンダードアミン系光安定剤（E）、変性用樹脂、染料、顔料、レベリング剤、ハジキ防止剤、及び酸化安定剤、酸素阻害抑制剤等の各種添加剤を配合することができる。各種添加剤の含有量としては、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して0～15質量部が好ましく

、0～10質量部がより好ましく、0～5質量部がさらに好ましい。

[0043] 増感剤を配合することで、光硬化性樹脂組成物の硬化反応を促進できる傾向にある。増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル及びチオキサントンが挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0044] 紫外線吸収剤を配合することで、紫外線を吸収し熱エネルギーに変換することにより、光硬化性樹脂組成物の層、基材シート、加飾層、接着層又は樹脂層中の発色団の光励起や光化学反応を抑制し、得られる積層成形品の変色、褪色、物性低下等の劣化を抑制できる傾向にある。

[0045] 紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤及び無機系紫外線吸収剤のいずれも使用することができる。有機系紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤及びトリアジン系紫外線吸収剤が挙げられる。無機系紫外線吸収剤としては、例えば、粒子径0.2  $\mu\text{m}$ 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化合物が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0046] 尚、紫外線吸収剤を使用するに際し、紫外線吸収剤の吸収波長領域と光重合開始剤（C）の吸収波長領域が重なることがある。その場合は、光硬化性樹脂組成物の硬化性、光硬化性樹脂組成物の硬化物の耐候性や耐磨耗性等が低下することがあるので、紫外線吸収剤の吸収波長領域と光重合開始剤（C）の吸収波長領域が重ならないようにすることが好ましい。上記の紫外線吸収剤の中で、有機系紫外線吸収剤の方が光硬化性樹脂組成物の硬化物の透明性の点で好ましい。

[0047] 低分子量ヒンダードアミン系光安定剤（E）としては、例えば、化学構造中に窒素原子の隣接する2つの炭素原子に複数の立体障害作用を示す置換基が結合されたピペリジン環を有する化合物が挙げられる。このような立体障害作用を示す置換基としては、例えばメチル基等が挙げられる。低分子量ヒ

ンダードアミン系光安定剤（E）としては、公知の化合物を用いることができ、特に限定されない。例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル基を有する化合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル基を有する化合物等が挙げられる。

[0048] 市販品としては、例えば、Uvinul（商標） 4050 FF、Tinuvin（商標） 144、Tinuvin（商標） PA144、Tinuvin（商標） 765、Tinuvin（商標） 770 DF、Tinuvin（商標） 123、Tinuvin（商標） 292、Sanol（商標） LS-2626（以上商品名、BASFジャパン（株）製）、アデカスタブ（商標） LA-52、LA-57、LA-72、LA-77Y、LA-77G、LA-81、LA-82、LA-87（以上商品名、（株）ADEKA製）等を挙げることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0049] 尚、前記数平均分子量が1000未満である低分子量ヒンダードアミン系光安定剤（E）を使用するに際し、含有量を増やすことで耐候性の向上を図った場合は、その含有量の増加に伴って耐摩耗性が低下する傾向があるため、耐摩耗性を損なわない範囲の含有量が好ましく、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して0～5質量部が好ましく、0.5～3質量部がより好ましく、0.5～2質量部がさらに好ましい。

光硬化性樹脂組成物の耐候性は、後述する無機微粒子（D）の含有量の増加に伴って低下するため、無機微粒子（D）の含有量の増加に伴って低分子量ヒンダードアミン系光安定剤（E）の含有量を増やすことが好ましく、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して無機微粒子（D）を100質量部以上含有する場合は、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）と低分子量ヒンダードアミン系光安定剤（E）を併用することが好ましい。高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）と低分子量ヒンダードアミン系光安定剤（E）の含有量の合計は熱可塑性樹脂

(A) 100質量部に対して2～10質量部であることが好ましく、2.5～5質量部であることがさらに好ましい。

[0050] また、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有するヒンダードアミン系光安定剤を使用した場合は、添加量に伴う耐摩耗性の低下が抑えられる傾向にある。

[0051] 後述する本発明の態様にかかる積層成形品の製造時に光硬化性樹脂組成物の層が高温となる場合には、光硬化性樹脂組成物の層の表面硬度を良好とするために、*n*-メチルジエタノールアミン等の酸素阻害抑制剤を添加することができる。

[0052] また、光硬化性樹脂組成物の硬化に際して、必要に応じて光重合開始剤(C)による光硬化だけでなく、積層成形品の製造時の熱を利用して熱重合開始剤による熱硬化を併用することができる。熱重合開始剤の含有量としては、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熱可塑性樹脂(A) 100質量部に対して0.1～5質量部が好ましい。

[0053] 上記の熱硬化を併用する際に使用される熱重合開始剤としては各種過酸化物が挙げられる。熱重合開始剤による熱硬化を併用する場合には、150℃で、30秒程度で硬化させることが好ましいので、過酸化物としては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及び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が好ましい。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0054] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂(A)に前記各種添加剤を配合する方法としては、後述する無機微粒子(D)の場合と同様の方法が挙げられる。尚、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂(A)を重合した後に前記各種添加剤を配合する方法の方が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂(A)の重合を阻害することがない点で好ましい。

- [0055] 光硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で必要に応じて側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）以外のラジカル重合性不飽和基を有する有機化合物を含有することができる。
- [0056] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）以外のラジカル重合性不飽和基を有する有機化合物としては、光硬化性樹脂組成物の保存安定性、積層成形品を得るための製造時の粘着性、印刷工程通過性及び耐金型汚染性の点で、好ましくは分子量2,000以上の架橋性単量体又はオリゴマー、及び好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、特に好ましくは40℃以下で固形の架橋性単量体又はオリゴマーが挙げられる。
- [0057] 架橋性単量体としては、例えば、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の2官能の（メタ）アクリル酸エステル、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の3官能の（メタ）アクリル酸エステル、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の4官能の（メタ）アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の6官能の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。
- [0058] 架橋性オリゴマーとしては、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート等が挙げられる。具体的にはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ポリウレタンのジアクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。
- [0059] 光硬化性樹脂組成物を後述する基材シート上に積層する場合は、厚み1～15μmの範囲が好ましく、2～10μmの範囲がさらに好ましい。光硬化

性樹脂組成物の厚みが1  $\mu\text{m}$ 未満の場合には、光硬化性樹脂組成物を硬化させても耐擦傷性や耐摩耗性、耐薬品性等の特性が得られない場合がある。また光硬化性樹脂組成物の厚みが15  $\mu\text{m}$ を越える場合には、電子線、紫外線又は可視光線等による光硬化のような内部ひずみを生じやすい硬化方法においては長期耐候性が著しく低下してしまう。

[0060] 無機微粒子 (D)

光硬化性樹脂組成物は、さらに無機微粒子 (D) を含有することが、耐擦傷性や耐摩耗性が向上する観点から好ましい。無機微粒子 (D) としては、光硬化性樹脂組成物の硬化物の透明性が確保されれば、その種類、粒子径及び形態は特に制限されない。

[0061] 無機微粒子 (D) としては、例えば、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、異種元素ドーパ酸化スズ (ATO等)、酸化インジウム、異種元素ドーパ酸化インジウム (ITO等)、酸化カドミウム、酸化アンチモン等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。この中でも、入手の容易さや価格面、光硬化性樹脂組成物の硬化物の透明性や耐摩耗性発現の観点から、コロイダルシリカが好ましい。

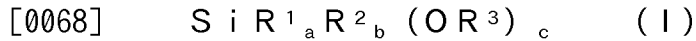
[0062] コロイダルシリカは通常の水性分散液の形態及び有機溶媒に分散させた形態で用いることができる。しかしながら、光硬化性樹脂組成物中に均一かつ安定に分散させるためには、有機溶媒に分散させたコロイダルシリカを用いることが好ましい。

[0063] 該有機溶媒としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、キシレン/ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はトルエン等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。この中でも、光硬化性樹脂組成物中により均一に分散させることができる観点から、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) が溶解可

能な有機溶媒を選択することが好ましい。

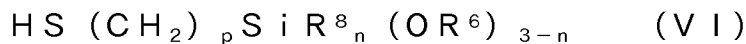
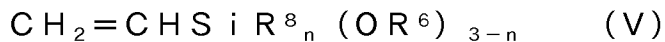
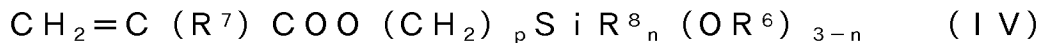
- [0064] 有機溶媒に分散させた形態のコロイダルシリカとしては、例えば、メタノールシリカゾル、イソプロピルアルコールシリカゾルIPA-ST、*n*-ブタノールシリカゾルNBA-ST、エチレングリコールシリカゾルEG-ST、キシレン/ブタノールシリカゾルXBA-ST、エチルセロソルブシリカゾルETC-ST、ブチルセロソルブシリカゾルBTC-ST、ジメチルホルムアミドシリカゾルDBF-ST、ジメチルアセトアミドシリカゾルDMAC-ST、メチルエチルケトンシリカゾルMEK-ST、メチルイソブチルケトンシリカゾルMIBK-ST（以上商品名、日産化学工業（株）製）等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。
- [0065] 無機微粒子（D）の粒子径は、光硬化性樹脂組成物の硬化物の透明性の観点から200nm以下が好ましい。100nm以下がより好ましく、50nm以下がさらに好ましい。また、無機微粒子（D）の粒子径の下限値としては、1nm以上が好ましい。尚、無機微粒子（D）の粒子径は、無機微粒子（D）を含む光硬化性樹脂組成物の硬化物の断面をTEM写真により観察し、その平均値とする。
- [0066] 無機微粒子（D）の添加量は、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して、無機微粒子固形分で5～400質量部が好ましく、10～300がより好ましく、10～200質量部がさらに好ましく、50～200質量部がさらに好ましく、80～200が特に好ましく、100～200がもっとも好ましい。無機微粒子（D）の添加量が5質量部以上の場合には、耐磨耗性向上効果が認められる。一方、無機微粒子（D）の添加量が400質量部以下の場合には、光硬化性樹脂組成物の保存安定性が高く、後述する積層シートの成形性も高い。
- [0067] また、無機微粒子（D）としては、下記式（I）で表されるシラン化合物によって予め表面が処理された無機微粒子を用いてもよい。表面処理された無機微粒子を使用した場合、光硬化性樹脂組成物の保存安定性がさらに良好

となり、また後述する積層シートの表面硬度及び耐候性も良好となるためである。

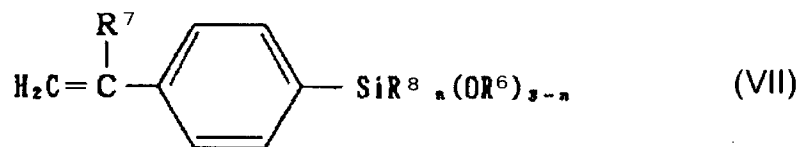


(前記式 (I) 中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、エポキシ結合又は炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数 1~10 の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$  は水素原子又はエーテル結合、エステル結合、エポキシ結合もしくは炭素-炭素二重結合を有していてもよい炭素数 1~10 の炭化水素基を表す。 $a$  及び  $b$  は、それぞれ、0~3 の整数であり、 $c$  は  $4-a-b$  を満足する 1~4 の整数である。)

[0069] 前記式 (I) で表されるシラン化合物の中でも、下記式 (II) ~ (VI) で表されるシラン化合物がより好ましい。



[化1]



[0070] (前記式 (II) から (VII) 中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合又はエポキシ結合を有していてもよい炭素数 1~10 の炭化水素基を表す。 $\text{R}^6$  は水素原子又は炭素数 1~10 の炭化水素基を表す。 $\text{R}^7$  は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^8$  は炭素数 1~3 のアルキル基又はフェニル基を表す。 $a$  及び  $b$  は、それぞれ、0~3 の整数であり、 $c$  は  $4-a-b$  を満足する 1~4 の整数である。 $n$  は 0~2 の整数である。 $p$  は 1~6 の整数である。)

[0071] 前記式 (I I) で表されるシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メトキシエチルトリエトキシシラン、アセトキシエチルトリエトキシシラン、ジエトキシエチルジメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、テトラキス (2-メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0072] 前記式 (I I I) で表されるシラン化合物としては、例えば、テトラキス (アクリロイルオキシエトキシ) シラン、テトラキス (メタクリロイルオキシエトキシ) シラン、メチルトリス (アクリロイルオキシエトキシ) シラン、メチルトリス (メタクリロイルオキシエトキシ) シラン等が挙げられる。

[0073] 前記式 (I V) で表されるシラン化合物としては、例えば、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0074] 前記式 (V) で表されるシラン化合物としては、例えば、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

前記式 (V I) で表されるシラン化合物としては、例えば、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

前記式 (V I I) で表されるシラン化合物としては、例えば、*p*-ビニル

フェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0075] 無機微粒子 (D) を、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) に添加する方法としては、特に限定されない。例えば、予め側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) を重合した後、無機微粒子 (D) を混合してもよいし、また側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) を構成する単量体と無機微粒子 (D) とを混合した条件下で、該単量体を重合する方法等、任意の方法を選択することができる。

[0076] 基材シート

本発明の態様にかかる基材シートとしては、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熱可塑性樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を使用したシート及び上記シートの積層体が挙げられる。これらの中で、インサート成形時における金型形状への追従性の点で、100℃加熱時における伸度が100%以上である熱可塑性樹脂のシートが好ましい。基材シートの厚さは、特に限定されないが、10~500μmが好ましく、30~250μmがより好ましい。

[0077] また、光硬化性樹脂組成物と基材シートとの密着性や基材シートの耐候性、透明性等の点で、基材シートとして架橋ゴム成分を有する透明熱可塑性アクリル樹脂のシートがより好ましい。架橋ゴム成分を有する透明熱可塑性アクリル樹脂のシートとしては、例えば、特開平9-263614号公報に開示されている多層構造を有するアクリル樹脂を押出成形することによって得られる透明熱可塑性アクリル樹脂のシートが挙げられる。前記アクリル樹脂

は、アクリルゴム成分を内層に含有し、硬質成分を外層に含有する重合体を含むことが好ましい。前記アクリルゴムは、(メタ)アクリル酸アルキル又はそれを50質量%以上含む混合物を重合して得られたゴムである。

〔ゴム含有重合体(G)の製造方法〕

アクリルゴム含有重合体(G)は、以下の工程〔1〕及び〔2〕を含む多段重合工程を有する乳化重合法によって製造することが好ましい。

〔1〕アクリル酸アルキルを20質量%以上含む単量体混合物(a)を重合容器内に供給して1段目の重合を行う重合工程、及び、

〔2〕メタクリル酸アルキルを50質量%以上含む単量体混合物(b)を前記第1重合工程後の重合容器内に供給して最終段目の重合を行う重合工程。

このアクリルゴム含有重合体(G)のラテックスを製造する方法は、単量体混合物(a)を乳化重合する工程と単量体混合物(b)を乳化重合する工程とを含んでいる。これらの2つの乳化重合工程の間には、必要に応じて単量体混合物(c)等を乳化重合する1段以上の重合工程を含むことができる。また、単量体混合物(a)の重合に先立ち、重合体のT<sub>g</sub>が70~120℃となる単量体混合物(s)を乳化重合する工程を含むことができる。

[0078] 基材シート中には、必要に応じて、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、可塑剤、安定剤、着色剤等の各種添加剤を配合することができる。

[0079] また、例えば、後述する積層成形品を屋外で使用する場合には基材シート中に紫外線吸収剤や光安定剤を配合することができる。上記紫外線吸収剤及び光安定剤としては、前述した光硬化性樹脂組成物中に配合されるものと同様のものが挙げられる。

[0080] 積層シート

本発明の態様にかかる積層シートとしては、基材シートの上に光硬化性樹脂組成物の層が積層された積層シートが挙げられる。また、必要に応じて積層シートの基材シート側に後述する加飾層並びに／又は接着層を積層することができる。

[0081] 本発明の態様にかかる光硬化性樹脂組成物の層は、表面が粘着性を有さず、粘着性の経時変化を抑制できることから、積層シートをロール状態で保存する際の保存安定性が良好である。また、加飾層及び接着層を形成する際のトラブルを抑制することができるため、歩留まりが良好となる。

[0082] 基材シートの上に光硬化性樹脂組成物の層を積層する方法としては、例えば、光硬化性樹脂組成物を有機溶媒に十分に攪拌溶解させた溶液を基材シートの上に塗付した後、有機溶媒を乾燥して積層シートを得る方法が挙げられる。

[0083] また、基材シートに使用される樹脂材料が、光硬化性樹脂組成物との密着性が低いポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等である場合には、基材シートと光硬化性樹脂組成物との密着性を改善するために、予め基材シートの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付しておくか、又は予めコロナ放電等で基材シートの表面を活性化しておくことが好ましい。

[0084] さらに、光硬化性樹脂組成物が光硬化時に体積収縮して光硬化性樹脂組成物の硬化物と基材シートとの密着性が低下するのを防ぐ目的で、基材シートと光硬化性樹脂組成物との間にプライマー層を形成することができる。

[0085] 尚、上記のコロナ放電を行う場合には、光硬化性樹脂組成物の層と基材シートとの密着性の点でコロナ放電処理は基材シートの上に光硬化性樹脂組成物の層を積層する直前が好ましい。

[0086] 光硬化性樹脂組成物の層の形成方法としては、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ティング方法、又は後述する印刷層の形成方法と同様の方法が挙げられる。

[0087] 保護シート

本発明の態様にかかる積層シートには、必要に応じて積層シートの光硬化性樹脂組成物の層の上に保護シートを積層することができる。保護シートは光硬化性樹脂組成物の層の表面の防塵に有効であると共に、硬化前の光硬化性樹脂組成物の層の表面の傷つき防止にも有効である。

[0088] 保護シートは、光硬化性樹脂組成物の層に密着しており、積層成形品の加工前に剥離又は貼り合わせたまま加工し、その後剥離するため、光硬化性樹脂組成物の層に対して適度な密着性と良好な離型性を有することが好ましい。このような条件を満たす保護シートであれば、任意の保護シートを選択して用いることができる。そのような保護シートとしては、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。

[0089] 加飾層

本発明の態様にかかる積層シートには、必要に応じて後述する印刷層及び蒸着層から選ばれる少なくとも1種で構成されている加飾層を積層することができる。

本発明の態様にかかる加飾層は、積層成形品の表面に模様や文字等の加飾を施すために積層される。加飾の種類としては任意のものを選択することができるが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字及び全面ベタの柄が挙げられる。

加飾層の厚みとしては、所望の積層成形品の表面外観が得られるよう、例えば、インサート成形時の伸張度合いに応じて任意に選択することができる。

[0090] 印刷層

印刷層に使用される材料としては、例えば、樹脂バインダー及び着色剤を含有する着色インキが挙げられる。

樹脂バインダーとしては、例えば、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、アルキッド樹脂及び塩素化ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

[0091] 着色剤としては、公知の染料及び顔料から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。顔料としては、例えば、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、黄鉛等の無機顔料等の黄色顔料；ポリアゾ等のアゾ系顔料、キナクリドン等の有機顔料、弁柄等の無機顔料等の赤色顔料；フタロシアニンブルー等の有機顔料、コバルトブルー等の無機顔料等の青色顔料；アニリンブラック等の黒色顔料；及び二酸化チタン等の白色顔料が挙げられる。

印刷層の形成方法としては、例えば、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印刷法及びロールコート法、スプレーコート法等のコート法が挙げられる。

[0092] 蒸着層

蒸着層に使用される材料としては、例えば、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、鉛及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つの金属又はそれらの合金若しくは金属化合物が挙げられる。

蒸着層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法及び鍍金法が挙げられる。

印刷層及び蒸着層は、積層シートの基材シート側に積層される。

[0093] 接着層

本発明の態様にかかる接着層は、積層シートと加飾層、後述するプライマーシート又は後述する成形品との密着性を向上させるために必要に応じて形成することができる。

接着層に使用される材料としては、積層シートと加飾層、プライマーシート又は成形品との密着性を向上させるものであれば任意の合成樹脂材料が挙げられる。

[0094] 接着層に使用される材料は、例えば、プライマーシート又は成形品に使用される樹脂がポリアクリル系樹脂の場合には、ポリアクリル系樹脂が挙げられる。また、プライマーシート又は成形品に使用される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又はポリスチレン系ブレンド樹脂の場合には、それら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又はポリアミド系樹脂が

挙げられる。さらに、プライマーシート又は成形品に使用される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の場合には、塩素化ポリオレフィン系樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、環化ゴム、クマロンインデン系樹脂又はブロックイソシアネートを用いた熱硬化型ウレタン系樹脂が挙げられる。これらの接着層に使用される樹脂は目的に応じて一種のみを用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

[0095] 尚、接着層には、接着層の粘着性低減や耐熱性向上を目的として、疎水性シリカ、エポキシ樹脂、石油樹脂等を必要に応じて配合することができる。

[0096] 本発明の態様においては、接着層と成形品との密着性の向上や、成形品の表面欠陥による積層シート上の光硬化性樹脂組成物の硬化物の層への欠陥伝播の抑制のために、接着層と成形品との間にプライマーシートを形成させることができる。

プライマーシートとしては、成形品との密着性を高める点で相溶性の高い樹脂を使用したシートが好ましく、成形品と同じ樹脂材料を使用したシートがより好ましい。

[0097] プライマーシートの厚みとしては30～750 $\mu\text{m}$ が好ましい。プライマーシートの厚みが30 $\mu\text{m}$ 以上で、曲面でのシート厚みを著しく低下させることなく、深しぼり成形を行うことができる傾向にある。また、プライマーシートの厚みが750 $\mu\text{m}$ 以下で、金型への形状追従性を低下させることなく、成形を行うことができる傾向にある。

接着層の形成方法としては、前述した光硬化性樹脂組成物の層の形成方法や印刷層の形成方法と同様の方法が挙げられる。

[0098] 成形品

本発明の態様にかかる成形品は、積層シートを積層して積層成形品を形成するための成形物である。成形品としては、例えば、シート状物及び立体形状を有する成形物が挙げられる。

シート状物の製造方法としては、例えば、押出成形方法又は流延法が挙げられる。また、立体形状を有する成形物の製造方法としては、射出成形法、

ブロー成形法、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又はプレス成形法が挙げられる。

[0099] 積層成形品

本発明の態様にかかる積層成形品としては、積層シートの基材シート側が成形品と接するように積層された積層成形品、積層シートの加飾層側が成形品と接するように積層された積層成形品及び積層シートの接着層側が成形品と接するように積層された積層成形品が挙げられる。

[0100] 前記プライマーシートを使用する場合には、積層シートのプライマーシート側が成形品と接するように積層された積層成形品とすることができる。

[0101] また、積層成形品が自動車のボディーパネルやスポイラー等のように大型形状で、成形品の肉厚が薄い場合には、成形品の成形時に後述する樹脂から発生するガスが成形品内に残留したり、金型内の空気が成形品と積層シートとの間に介在しやすくなったり、成形品に対する積層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。このような問題を解決するために、成形品と積層シートの上にガス透過性を有する層を設けることができる。

[0102] 上記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又は不織布の層を挙げることができる。また、織布や不織布の代わりに、発泡層を有する層を用いてもよい。発泡層の形成方法としては、例えば、公知の発泡剤を含む樹脂溶液を塗付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が挙げられる。

[0103] 積層成形品の用途としては、例えば、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用部材；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、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用部材；A V機器等の各種フロントパネル；ボタン、エンブレム等の表面化粧材；携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の各種部品；家具用外装材；壁面、天井、床等の建築用内装材；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；窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材；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；電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用部材；及び瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器、包装材料、景品、小物等の雑貨等のその他各種用途が挙げられる。

[0104] 成形品を構成する樹脂

本発明の態様にかかる成形品を構成する樹脂は、射出成形等の各種成形が可能で全ての樹脂が挙げられる。

成形品を構成する樹脂としては、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系樹脂、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体系樹脂、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樹脂又は熱硬化性樹脂；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；及び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が挙げられる。

[0105] また、成形品を構成する樹脂中には目的に応じてガラス繊維やタルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等の無機フィラー等の補強材、ゴム成分等の

改質剤を添加した複合樹脂、各種変性樹脂等を配合することができる。

また、成形品を構成する樹脂の成形後の収縮率を積層シートの収縮率に近似させることにより、積層成形品の反りや積層シートの剥がれ等の不具合を解消できる傾向にあり、好ましい。

[0106] 積層成形品の製造方法

本発明の態様にかかる積層成形品の製造方法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

[0107] まず、シート挿入工程（１）において、積層シート上の光硬化性樹脂組成物の層が金型の内壁面と向き合うように挿入配置する。次いで、成形品形成工程（３）において、積層シートが挿入配置された金型を閉じて、溶融した樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより積層シートが表面に配置された成形品を形成する。この後、光硬化工程（４）において、活性エネルギー線を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、本発明の積層成形品を得る。

[0108] また、別の製造方法としては、まず、シート挿入工程（１）において、積層シート上の光硬化性樹脂組成物の層が金型の内壁面と向き合うように挿入配置する。次いで、予備成形工程（２）において、積層シートを予備成形して積層シートを金型形状に追従させる。この後、成形品形成工程（３）において、積層シートが挿入配置された金型を閉じて、溶融した樹脂を金型内に射出し、樹脂を固化させることにより積層シートが表面に配置された成形品を形成する。さらに、光硬化工程（４）において、活性エネルギー線を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、本発明の積層成形品を得る。尚、本発明の態様においては、本発明の目的を逸脱しなければ、光硬化工程（４）を省くことができる。

[0109] 本発明の態様においては、積層シートの表面に保護シートが設けられている場合には、保護シートを積層シートから剥離して使用するのが好ましい。尚、保護シートの剥離時期は金型内に積層シートを挿入配置する前であればいつでもよいが、光硬化性樹脂組成物の層の表面の防塵や傷つき防止の点で

、金型内に積層シートを挿入配置する直前に剥離するのが好ましい。

[0110] シート挿入工程（１）において、挿入配置するための積層シートの挿入方法としては、ロールから巻き出しながらか長尺のシートの状態で必要部分を間欠的に送り込む方法及び積層シートを枚葉化して１枚ずつ送り込む方法のいずれの方法でもよい。また、積層シートとして加飾層が積層された長尺のシート状のものを使用する場合には、位置決め機構を有する送り装置を使用して加飾層と金型との見当が一致するようにするのが好ましい。また、積層シートを間欠的に送り込む際に、積層シートの位置をセンサーで検出した後に積層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、加飾層の位置ずれが生じないので便利である。

[0111] 予備成形工程（２）における予備成形の方法としては、例えば、ホットパック等の加熱手段により積層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方法が挙げられる。尚、積層シートを金型内に挿入配置する前に、積層シートを予め積層シートの熱変形温度未満の温度に予熱しておくこと、積層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点で好ましい。また、予備成形工程（２）においては、成形品形成工程（３）で使用される射出成形用金型とは別の立体加工成形用型を用いて、ブロー成形法、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、積層シートを予め所望の形状に予備成形してもよい。また、予備成形工程（２）を経ずに成形品形成工程（３）で本成形品を形成させる場合に、積層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。

成形品形成工程（３）で成形品を形成させる方法としては、前述の予備成形と同様の成形方法が挙げられる。

[0112] 本発明の態様においては、光硬化工程（４）において光硬化性樹脂組成物の層に活性エネルギー線を照射することにより成形品表面の光硬化性樹脂組成物の層を光硬化させる。尚、光硬化性樹脂組成物の層に活性エネルギー線

を照射する時期としては、成形品形成工程（３）で得られた成形品を金型から剥離した後に照射する方法及び成形品形成工程（３）で得られた成形品を金型内に残した状態で照射する方法のいずれでもよい。活性エネルギー線は、本発明の態様にかかる光重合開始剤（Ｃ）が活性エネルギー線を照射されることによってラジカルを発生するものであれば特に限定しない。照射条件は任意に設定できるが、通常、照射エネルギーで $100\sim 10,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度である。

[0113] 本発明の態様においては、得られる積層成形品の端部に形成される積層シート又はその硬化物の不要部分は適宜トリミングして除去することができる。このトリミングの時期としては、積層シートを金型内に挿入配置した後や、積層成形品に活性エネルギー線を照射する前又は照射した後のいずれの時期でもよい。

不要部分のトリミングの方法としては、例えば、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及び人手によりシートをちぎるようにして除去する方法が挙げられる。

[0114] 本発明の態様により、成形と同時に色又はデザインを付与した積層成形品を得ることができ、また短時間の照射によって、耐磨耗性に優れた表面を有する積層成形品を得ることができる。さらに、本発明の方法により、従来の成形後のスプレー塗装等と比較して、工程の短縮、歩留まりの向上及び環境への影響低減を達成することができる。

[0115] また、積層成形品は前述した成形品の成形時に積層シートを使用するだけでなく、成形品として既に射出成形等により成形された物品を使用し、この物品の表面に直接又は接着剤層を介して積層シートをラミネートした後に積層シートを光硬化させて積層成形品を得ることができる。

## 実施例

[0116] 以下に、本発明の態様を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明の範囲がこれらに限定されるものではないことはいうまでもない。尚、例中、

「部」は「質量部」を意味する。また、本実施例における各種測定、評価は以下の方法により行った。

[0117] (1) 重合率

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) における単量体の重合率は以下の方法により測定した。重合により得られた側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の溶液に残存する単量体を、ガスクロマトグラフィー (アジレント・テクノロジー社製、型式: HP 6890) により分析し、残存する単量体の量から重合率 (%) を算出した。

[0118] (2) 固形分

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の固形分は以下の方法により測定した。側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の溶液又は分散液約 0.5 g をアルミ皿の上に採取し正確な質量を測定した。室温にて溶媒又は分散媒を揮発させた後、80°C で 4 時間加熱して得られる側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の透明固体の質量を測定し、固形分 (質量%) を算出した。

[0119] (3) 数平均分子量 ( $M_n$ )

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の  $M_n$  は高速 GPC 装置 (東ソー (株) 製、型式: HLC-8220GPC) を用いて測定した。尚、数値に関してはポリスチレン換算した値を用いた。

[0120] (4) 二重結合当量

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の二重結合当量は、合成の処方及び前述の方法により算出した単量体の重合率から得られたアクリル樹脂 (A) の構造を推定し、二重結合当量 ( $g/mol$ ) を算出した。

[0121] (5) ガラス転移温度 ( $T_g$ )

側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A) の  $T_g$  は、示差走査熱量計 (セイコーインスツル (株) 製、型式: DSC6200) を用いて測定した。

## [0122] (6) 全光線透過率

全光線透過率 (%) は、ヘイズメーター (日本電色工業 (株) 製、型式 : NDH2000) を用いて、ASTM D1003 に準じて測定した。

## [0123] (7) 耐磨耗性

JIS R3212 に準じて、テーバー磨耗試験機 ((株) 東洋精機製作所製、商品名 : ロータリーアブレーションテスト、型式 : TS) 及び磨耗輪 (テーバー社製、商品名 : CS-10F (Type IV、)) を使用して、回転速度 70 rpm、片側 500 g 荷重、吸引口高さ 1.5 mm、試験回数 500 回転の条件で実施し、曇価をヘイズメーター (日本電色工業 (株) 製、型式 : NDH2000) 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。

## [0124] (8) 耐候性

メタルウェザー (ダイプラ・ウィンテス (株) 製、型式 : KU-R4CI-A、フィルター種類 : KF-2 フィルター) を用い、照度 90 mW/cm<sup>2</sup> で照射 (63°C、70%RH) を 4 時間、結露 (70°C、90%RH) を 4 時間、暗黒 (30°C、98%RH) を 4 時間の 12 時間を 1 サイクルとして、10 サイクル毎のクラックの状態を下記基準で目視評価した。

○ : 比較例 1 と比較してクラック発生時間が遅くなる。

× : 比較例 1 と比較してクラック発生時間が同等又は早くなる。

## [0125] [合成例 1] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂 (A-1) の合成

窒素導入口、攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 1 L の 4 つ口フラスコに、溶媒としてメチルエチルケトン 80 部を入れ、80°C に昇温した。次いで、フラスコ内を窒素雰囲気下とし、メチルエチルケトン 27.5 部、メチルメタクリレート 86 部、グリシジルメタクリレート 21.5 部及びアゾビスイソブチロニトリル 0.376 部の単量体混合物 (イ) を 4 時間かけて滴下した。

## [0126] この後、メチルエチルケトン 32.3 部とアゾビスイソブチロニトリル 0

． 2部の混合物を30分間かけて滴下し、重合を実施した。

重合開始から11時間30分経過した後、メチルエチルケトン72.5部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.538部、トリフェニルホスフィン2.69部及びアクリル酸10.9部の単量体混合物(口)を30分間かけて滴下し、空気を吹き込みながら80℃で34時間30分攪拌した。

[0127] 次いで、フラスコ内を冷却した後、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熱可塑性樹脂(A-1)の溶液を得た。

アクリル樹脂(A-1)における単量体の重合率は99.5%以上であり、アクリル樹脂(A-1)の固形分は約37質量%、Mnは約2.5万、二重結合当量は約782g/mol及びTgは約96℃であった。

[0128] [合成例2] 無機微粒子(D-1)の合成

攪拌機、温度計及びコンデンサーを備えた3Lの4つ口フラスコに、メタノールシリカゾル(日産化学工業(株)製、商品名:MT-ST、分散媒:メタノール、SiO<sub>2</sub>濃度:30質量%、一次粒子径:10~20nm)1200部と、有機シラン化合物としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコーン(株)製、商品名:KBM-503、分子量:248)230部を入れ、攪拌しながら昇温させた。

[0129] 揮発成分の還流が始まった後、純水33部を加えて還流下で2時間攪拌しながら加水分解を行い、アルコール、水等の揮発成分を留出させて、固形分濃度が60質量%になるように調整した。

この後、トルエン700部を追加し、アルコール、水等をトルエンと一緒に3時間攪拌しながら共沸留出させた。さらに、完全に溶媒置換を行うため、アルコール、トルエンを留出させながら110℃で4時間反応を行い、固形分濃度を約60質量%とした。

[0130] [実施例1]

表1に示す組成の光硬化性樹脂組成物の溶液を調製した。得られた光硬化性樹脂組成物の溶液を基材シートとして架橋ゴム成分を含有する厚さ75μmの透明軟質アクリル樹脂シート(三菱レイヨン(株)製、アクリプレNH

B S O 1 0 P) 上に塗工幅 3 0 0 m m で塗布した後、熱風乾燥機を用いて乾燥し、厚さ 5  $\mu$  m の光硬化性樹脂組成物の層が基材シートの上に積層された積層シートを得た。得られた積層シートの全光線透過率を評価した。結果を表 1 に示す。

[0131] 得られた積層シートを、光硬化性樹脂組成物の層が金型の内壁面に向き合うように金型内に配置し、次いで積層シートを赤外線ヒーターにて 3 5 0 ° C で 1 0 秒間予備加熱した後、さらに 3 5 0 ° C で加熱しながら真空吸引することにより金型形状に積層シートを追従させた。尚、上記の金型としては、切頭角錐形状を有し、切頭面の大きさが縦 1 0 0 m m 及び横 1 0 0 m m で、底面の大きさが縦 1 0 8 m m 、横 1 1 7 m m 及び深さが 1 0 m m で、切頭面の端部のそれぞれの曲率半径が 3 、 5 、 7 及び 1 0 m m のものを使用した。

[0132] 金型表面に積層シートを追従させた上記の金型を使用し、成形温度 2 8 0 ~ 3 0 0 ° C 及び金型温度 4 0 ~ 6 0 ° C の条件で、成形品を構成する樹脂としてポリカーボネート樹脂を使用してインサート成形を実施した後に、得られたインサート成形品を金型から剥離し、積層シートが成形品の上に積層されたインサート成形品を得た。

[0133] 得られたインサート成形品に、紫外線照射装置（アイグラフィックス（株）製、商品名：アイグランテージ（商標）（4 k w）E C S - 4 0 1 G X）を用いて、約 5 6 0 m J / c m <sup>2</sup> の紫外線を照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、基材シートの上に光硬化性樹脂組成物の硬化物の層が積層された積層成形品を得た。積層成形品の表面の光硬化性樹脂組成物の硬化物の層の耐摩耗性、及び耐候性の評価結果を表 1 に示す。

[0134] [実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4]

光硬化性樹脂組成物の代わりに表 1 の光硬化性樹脂組成物に変更する以外は実施例 1 と同様にして積層シート、インサート成形品及び積層成形品を得て、各種評価を実施した。評価結果を表 1 に示す。

[0135]

[表1]

		実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
光硬化性 樹脂組成物 (固形分換算) (部)	側鎖にラジカル重合性不飽和基を 有する熱可塑性樹脂(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	高分子量 ヒンダードアミン系光安定剤(B)	(B-1)	2.5	2.5										
		(B-2)			2.5									
		(B-3)				1.6	2.5	3.3	4.1					
		(B-4)								2.5				
	光重合開始剤(C)	(C-1)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
	無機微粒子(D)	(D-1)	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	
		(E-1)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2.5	
	ヒンダードアミン系光安定剤(E)	(E-2)												
	全光線透過率(%)		90	91	90	90	90	90	90	90	90	90	91	
試験前後の曇価の差(%)		6	6	6	5	5	5	5	5	6	6	9		
評価結果	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○		

[0136] 表中の化合物は以下のものを使用した。

高分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (B-1) : コハク酸ジメチルと4

- ーヒドロキシー2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重縮合物 (商品名: Tinuvin (商標) 622 SF、分子量: 3, 100~4, 000、BASFジャパン (株) 製)
- [0137] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (B-2) : オレフィン (C20-C24) ・無水マレイン酸・4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン共重合物 (商品名: Uvinul (商標) 5050 H、分子量: 3, 000~4000、BASFジャパン (株) 製)
- [0138] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (B-3) : ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N' -ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物 (商品名: Chimassorb (商標) 2020 FDL、分子量: 2, 600~3, 400、BASFジャパン (株) 製)
- [0139] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (B-4) : ポリ [ {6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ] (商品名: Chimassorb (商標) 944 FDL、分子量: 2, 000~3, 100、BASFジャパン (株) 製)
- [0140] 光重合開始剤 (C-1) : 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (商品名: Irgacure 184、分子量: 204. 3、BASFジャパン (株) 製)
- [0141] 低分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (E-1) : デカン二酸ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オクチルオキシ-4-ピペリジニル) エステル、1, 1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物 (商品名: Tinuvin (商標) 123、分子量: 737、BASFジャパン (株) 製)
- [0142] 低分子量ヒンダードアミン系光安定剤 (E-2) : ビス (1, 2, 2,

6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート及びメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートの混合物(商品名: TINUVIN (商標) 765、分子量: 509、BASFジャパン(株) 製)

[0143] 実施例1~8は、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)を含有している。且つ、無機微粒子(D)の含有量に対する高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)の含有量が好ましい範囲にある。そのため、耐磨耗性と耐候性を含む各物性が良好であった。また、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)として、トリアジン骨格を有する高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)を含有する実施例4~8は、さらに耐磨耗性が良好であった。

[0144] 比較例1~2は、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)を含有せず、且つ、無機微粒子(D)の含有量に対する(B)以外の低分子量ヒンダードアミン系光安定剤(E)の含有量が好ましい範囲にない。そのため、耐候性が不良であった。

[0145] 比較例3~4は、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤(B)を含有せず、且つ、無機微粒子(D)の含有量に対する(B)以外の低分子量ヒンダードアミン系光安定剤(E)の含有量が好ましい範囲にある。そのため、耐候性は良好であるものの、耐磨耗性の低下が見られた。

### 産業上の利用可能性

[0146] この様に本発明の態様に係る樹脂組成物の硬化物は非常に優れていることから、光硬化性樹脂組成物が積層された積層シートを使用して得られる積層成形品は、自動車内装用部材、自動車外装用部材等の車両用部材、建築用内装材、建築用外装材等の建材、各種表面化粧材、光学部材等の多くの用途に使用することができる。

## 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熱可塑性樹脂（A）、数平均分子量が1,000～50,000である高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）、及び光重合開始剤（C）を含有する積層シート表面保護層用の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 硬化後の光硬化性樹脂組成物が、耐磨耗性試験（JIS R3212準拠）において、試験前後の曇価の差が7%以下である請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）が、トリアジン骨格を有する請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 光硬化性樹脂組成物が、さらに無機微粒子（D）を含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 無機微粒子（D）が、コロイダルシリカである請求項4に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 無機微粒子（D）が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して5～400質量部である請求項4又は5に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 無機微粒子（D）が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）100質量部に対して100～200質量部であり、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤（B）が2～5質量部である請求項6に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] ラジカル重合性不飽和基が、（メタ）アクリロイル基である請求項1～7のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）が、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート及びこれと共重合可能な単量体の共重合体に、カルボキシル基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を付加させた熱可塑性樹脂である請求項1～8のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

- [請求項10] 光硬化性樹脂組成物が、側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性樹脂（A）以外のラジカル重合性不飽和基を有する有機化合物を実質的に含まない光硬化性樹脂組成物である請求項1～9のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物が基材シート上に厚み1～15  $\mu\text{m}$ で積層された積層シート。
- [請求項12] 基材シートが、架橋ゴム成分を有する熱可塑性アクリル樹脂シート又はポリエステル系樹脂シートである請求項11に記載の積層シート。
- [請求項13] 請求項11又は12に記載の積層シートの硬化物が成形品の上に積層された積層成形品であって、積層シートの光硬化性樹脂組成物が積層されている層が最表層になるように積層された積層成形品。
- [請求項14] 前記硬化物が、耐磨耗性試験（JIS R3212準拠）において、試験前後の曇価の差が7%以下である請求項13に記載の積層成形品。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/075578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-044153 A (Japan Polyethylene Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims; paragraphs [0079] to [0084], [0086], [0093] (Family: none)	1-14
A	JP 2009-280801 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; paragraphs [0044], [0053] to [0057] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08F299/00(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08F299/00, B29C45/14, B32B27/18, B32B27/30

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y	JP 2004-277725 A（三菱レイヨン株式会社）2004.10.7, 【特許請求の範囲】, 段落【0113】 - 【0144】 （ファミリーなし）	1-14
Y	JP 4-356549 A（盟和産業株式会社）1992.12.10, 【特許請求の範囲】, 段落【0001】, 【0015】, 【0019】 - 【0023】 （ファミリーなし）	1-14

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.10.2013	国際調査報告の発送日 29.10.2013
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） 河野 隆一朗 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 3708

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
Y	WO 2001/092412 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001. 12. 6, 第1ページ 6行目～11行目, 第35ページ25行目～第37ページ29行目, 表1, 請求の範囲 & JP 4277525 B & US 2003/0158307 A1 & EP 1291386 A1 & DE 60134551 D	1-14
Y	JP 2012-044153 A (日本ポリエチレン株式会社) 2012. 3. 1, 【特許 請求の範囲】, 段落【0079】－【0084】, 【0086】, 【0093】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2009-280801 A (日立化成工業株式会社) 2009. 12. 3, 【特許請求 の範囲】, 段落【0044】, 【0053】－【0057】 (ファミリーなし)	1-14