

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4800726号  
(P4800726)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00  
**CO8K 5/3492 (2006.01)** CO8K 5/3492  
**B32B 27/18 (2006.01)** B32B 27/18 A

請求項の数 6 (全 20 頁)

|              |                               |           |   |
|--------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願2005-289277 (P2005-289277)  | (73) 特許権者 | 000002897<br>大日本印刷株式会社<br>東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号      |
| (22) 出願日     | 平成17年9月30日 (2005.9.30)        | (73) 特許権者 | 000183923<br>株式会社DNPファインケミカル<br>神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 |
| (65) 公開番号    | 特開2006-307142 (P2006-307142A) | (74) 代理人  | 100078732<br>弁理士 大谷 保                             |
| (43) 公開日     | 平成18年11月9日 (2006.11.9)        | (74) 代理人  | 100081765<br>弁理士 東平 正道                            |
| 審査請求日        | 平成20年5月28日 (2008.5.28)        | (74) 代理人  | 100092934<br>弁理士 塚脇 正博                            |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2005-133000 (P2005-133000)  | (74) 代理人  | 100089185<br>弁理士 片岡 誠                             |
| (32) 優先日     | 平成17年3月31日 (2005.3.31)        |           |   |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                      |           |   |

最終頁に続く

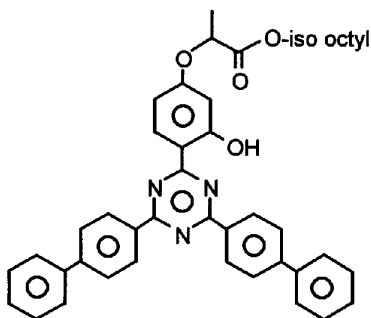
(54) 【発明の名称】 耐候剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 樹脂成分100質量部、(B) 下記一般式(I) で表されるヒドロキシフェニル  
 トリアジン化合物0.01~20質量部を含有する耐候剤組成物であって、  
前記樹脂成分(A)の樹脂が電子線で硬化する樹脂であり、  
前記耐候剤組成物が屋外用化粧シートの表面保護層用である、耐候剤組成物。

【化1】



・・・(I)

【請求項2】

(B) 成分の含有量が(A)成分100質量部に対して3~15質量部である請求項1

に記載の耐候剤組成物。

【請求項 3】

前記電子線で硬化する樹脂がウレタンアクリレートである請求項 1 又は 2 に記載の耐候剤組成物。

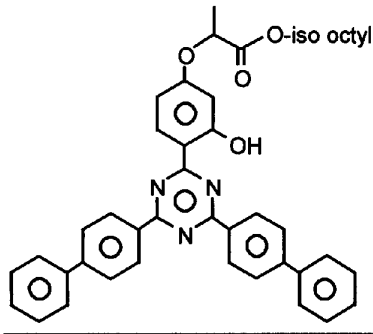
【請求項 4】

(A) 樹脂成分 100 質量部、(B) 下記一般式 (I) で表されるヒドロキシフェニルトリアジン化合物 0.01 ~ 20 質量部を含有する耐候剤組成物であって、

前記樹脂成分 (A) の樹脂が 2 液硬化型樹脂であり、

前記耐候剤組成物が屋外用化粧シートの表面保護層用又はプライマー層用である、耐候剤組成物。

【化 2】



・・・(I)

【請求項 5】

(B) 成分の含有量が (A) 成分 100 質量部に対して 16 ~ 20 質量部である請求項 4 に記載の耐候剤組成物。

【請求項 6】

前記 2 液硬化型樹脂が、そのポリオール成分がアクリル-ウレタンブロック共重合体である 2 液硬化型ウレタン樹脂である請求項 4 又は 5 に記載の耐候剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐候性が高く、屋外等で使用しても劣化等を起こしにくい化粧シート等に好適に使用し得る耐候剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

壁等の建築物内装材、扉等の建具や家具等の表面材等の用途に用いる化粧シートでは、通常、耐摩耗性、耐汚染性等の表面物性が要求されるが、屋外等に用いられる化粧シートでは、これに加えて耐候性が要求される。耐候性を得るために紫外線吸収剤等の耐候剤が使用され、特にトップコートに耐候剤が使用されている。

従来から、耐候剤の一つである紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系が使用されてきたが、これらは性能的に必ずしも満足し得るものではなかった。従って、十分な耐候性を得ようとする、添加量が大きくなり、ブリードするという問題点があった。また、これらの耐候剤は経時劣化が大きく、長時間耐候性を維持することが困難であった。

【0003】

近年、十分な耐候性を有し、ブリードの少ない耐候剤としてトリアジン系の紫外線吸収剤が提案されている (特許文献 1 ~ 3、特許請求の範囲参照)。これらによれば、トリアジン系の耐候剤は、樹脂との相溶性に問題がなければ、従来系よりも分子量が大きく、トリアジン骨格がブリードを抑制し、従来よりもブリードが少なく揮発も少ないために長期に渡る紫外線吸収能を保持することが可能であるとのことである (例えば、特許文献 1

10

20

30

40

50

、 0025 段落参照)。

しかしながら、具体的にトリアジン系耐候剤の構造に関する開示がなく、いかなるものが効果を有するのか不明であり、特に化粧シートに用いた場合に、いかなるものが実際に効果を示すのかの知見はなかった。

【0004】

【特許文献1】特開2001-315270号公報

【特許文献2】特開2003-340973号公報

【特許文献3】特開2004-66525号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明は、上記問題点に対して、化粧シート等の建築部材に高い耐候性を付与し得る耐候剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、樹脂に特定の構造を有するヒドロキシフェニルトリアジン化合物を特定量含有する耐候剤組成物が、上記目的を達成することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】

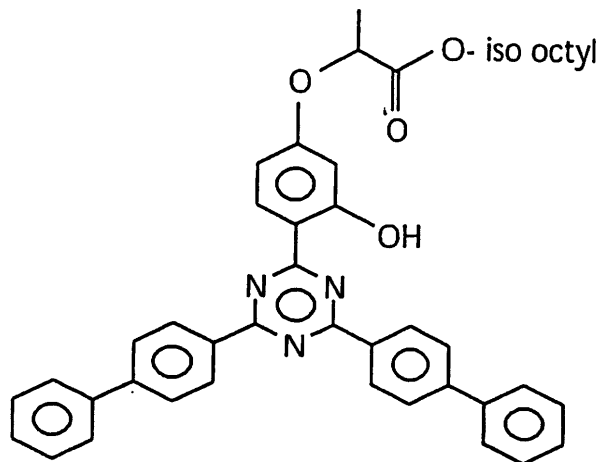
すなわち、本発明は、

20

(1) (A) 樹脂成分100質量部、(B) 下記一般式(I)で表されるヒドロキシフェニルトリアジン化合物0.01~20質量部を含有する耐候剤組成物、

【0008】

【化1】



30

・・・(I)

40

【0009】

(2) (B) 成分の含有量が(A)成分100質量部に対して1~15質量部である上記(1)に記載の耐候剤組成物、  
を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、化粧シート等の建築部材に高い耐候性を付与し得る耐候剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

50

本発明の耐候剤組成物は、(A)成分として樹脂を含有することを特徴とする。(A)成分は以下に詳述する(B)成分を高い分散性で存在させることができ、本発明の耐候剤組成物のベースなるものである。(A)成分は本発明の耐候剤組成物の使用箇所、使用方法等により、適宜選択することができるが、具体的には、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン6又はナイロン66等で代表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリアミド樹脂等の合成樹脂が挙げられる。

10

## 【0012】

また、インキのバインダーとして用いられる樹脂、例えば、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル系共重合体樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、酢酸セルロース系樹脂、エポキシ系樹脂なども好適に用いられる。

## 【0013】

また、形態としても、水系、エマルジョン系、溶剤系、無溶剤系など種々の形態のものが使用でき、1液硬化型、硬化剤を用いる2液硬化型、さらには紫外線や電子線等の活性エネルギー線で硬化する樹脂も用いることができる。特に電子線硬化性樹脂組成物として慣用されている重合性モノマー及び重合性オリゴマーないしはプレポリマーの中から適宜選択して用いることができる。

20

## 【0014】

代表的には、重合性モノマーとして、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ(メタ)アクリレート系モノマーが好適であり、中でも多官能性(メタ)アクリレートが好ましい。なお、ここで「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。多官能性(メタ)アクリレートとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上有する(メタ)アクリレートであればよく、特に制限はない。具体的にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(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、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの多官能性(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

40

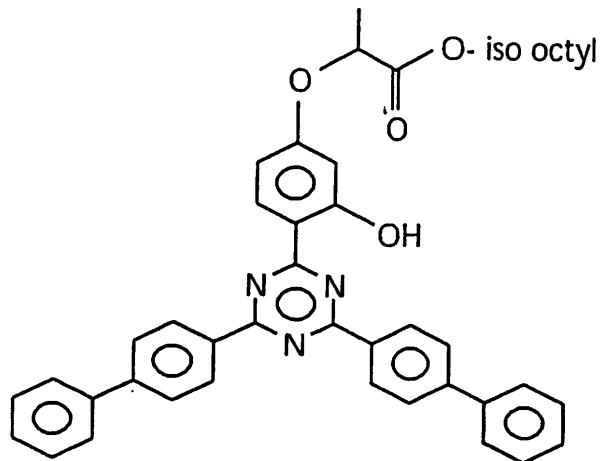
## 【0015】

次に、本発明の耐候剤組成物は、下記一般式(I)で表されるヒドロキシフェニルトリアジン化合物を含有することを特徴とする。

50

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



10

・・・ ( I )

【 0 0 1 7 】

本発明の耐候剤組成物中における ( B ) 成分の含有量は ( A ) 成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 2 0 質量部である。0 . 0 1 質量部以下では、十分な耐候性を発揮することができず、2 0 質量部を超えて添加されると、( A ) 成分として硬化性樹脂を用いた場合に、( B ) 成分が塗工後にブリードする可能性がある。また、( A ) 成分として電離放射線硬化性樹脂を用いた場合には、1 5 質量部を超えて添加されると樹脂の硬化を阻害する可能性があるため、0 . 0 1 ~ 1 5 質量部の範囲が好ましい。さらに、( A ) 成分として熱可塑性樹脂を用いた場合には、( B ) 成分のブリードを抑制するために、( B ) 成分の含有量は 0 . 0 1 ~ 1 質量部の範囲が好ましく、さらには 0 . 0 1 ~ 0 . 1 質量部の範囲が好ましい。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の耐候剤組成物は、上記 ( A ) 成分及び ( B ) 成分に加えて、種々の添加剤を添加することができる。該添加剤は、本発明の耐候剤組成物の使用箇所、使用方法等に応じて適宜選択して使用される。具体的には、例えば耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤などが挙げられる。

30

【 0 0 1 9 】

耐摩耗性向上剤としては、例えば無機物では - アルミナ、シリカ、カオリナイト、酸化鉄、ダイヤモンド、炭化ケイ素等の球状粒子が挙げられる。粒子形状は、球、楕円体、多面体、鱗片形等が挙げられ、特に制限はないが、球状が好ましい。有機物では架橋アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の合成樹脂ビーズが挙げられる。粒径は、通常膜厚の 3 0 ~ 2 0 0 % 程度とする。これらの中でも球状の - アルミナは、硬度が高く、耐摩耗性の向上に対する効果が大きいこと、また、球状の粒子を比較的得やすい点で特に好ましいものである。

40

重合禁止剤としては、例えばヒドロキノン、p - ベンゾキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、t - ブチルカテコールなどが、架橋剤としては、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレート化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物などが用いられる。

充填剤としては、例えば硫酸バリウム、タルク、クレー、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが用いられる。

着色剤としては、例えばキナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知の着色

50

用顔料などが用いられる。

赤外線吸収剤としては、例えば、ジチオール系金属錯体、フタロシアニン系化合物、ジインモニウム化合物等が用いられる。

#### 【0020】

本発明の耐候剤組成物は、建築材、特に化粧シートに好適に使用し得る。以下化粧シートを例として、本発明の耐候剤組成物の使用方法について詳述する。

例えば、化粧材シートは、基材上に、絵柄層及び/又は着色層と表面保護層を含む複数の層を積層してなるが、本発明の耐候剤組成物は、複数の層のうちの少なくとも1層に含有されることが好ましい。ここで、複数の層とは、例えば、図1に示す例にあるように、基材2上に全面を被覆する一様均一な着色層3、絵柄層4、一様均一な透明フィルム層5、プライマー層6、表面保護層7などをいう。本発明の耐候剤組成物は、これら複数の層の少なくとも1層に含有されるが、特に紫外線吸収効果を高めるためには、これらの層のうち、透明フィルム層5、プライマー層6、及び表面保護層7の少なくとも1層に含有されることが好ましい。

10

本発明の耐候剤組成物の配合方法としては、各層において、各層を構成する樹脂等に練りこむことにより、又はいずれかの層に塗工することにより容易に行える。

#### 【0021】

次に、化粧シートの典型的な構造を図1に示しながら、本発明をさらに詳細に説明する。図1は化粧シート1の断面を示す模式図である。図1に示す例では、基材2上に全面を被覆する一様均一な着色層3、絵柄層4、一様均一な透明フィルム層5、プライマー層6、及び表面保護層7がこの順に積層されたものである。

20

#### 【0022】

基材2としては、通常化粧材として用いられるものであれば、特に限定されず、各種の紙類、プラスチックフィルム、プラスチックシート、金属箔、金属シート、金属板、木材などの木質系の板、窯業系素材等を用途に応じて適宜選択することができる。これらの材料はそれぞれ単独で使用してもよいが、紙同士の複合体や紙とプラスチックフィルムの複合体等、任意の組み合わせによる積層体であってもよい。

これらの基材、特にプラスチックフィルムやプラスチックシートを基材として用いる場合には、その上に設けられる層との密着性を向上させるために、所望により、片面または両面に酸化法や凹凸化法などの物理的または化学的表面処理を施すことができる。

30

上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、基材の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。

また該基材はプライマー層を形成する等の処理を施してもよいし、色彩を整えるための塗装や、デザイン的な観点での模様があらかじめ形成されていてもよい。

#### 【0023】

上述の基材のうち、主に屋外での用途を考慮すると、プラスチックフィルム又はプラスチックシートが好ましい。プラスチックフィルム又はプラスチックシートとしては、各種の合成樹脂からなるものが挙げられる。合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン6又はナイロン66等で代表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリイミド樹脂等が挙げられる。これらのうち、特にポリプロピレン樹脂からなるポリプロピレンフィルム又はポリプロピレンシートが好ましい。

40

また、基材2は透明又は半透明であってもよい。この場合には、基材2の裏側に、後に

50

詳述する絵柄層 4 を設けることができ、表面保護層 7 側からの光に対して、さらに耐候性を付与することができる。

【 0 0 2 4 】

基材として用いられる各種の紙類としては、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙などが使用できる。これらの紙基材は、紙基材の繊維間ないしは他層と紙基材との層間強度を強化したり、ケバ立ち防止のため、これら紙基材に、更に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を添加（抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填）させたものでもよい。例えば、紙間強化紙、樹脂含浸紙等である。

これらの他、リントー紙、板紙、石膏ボード用原紙、又は紙の表面に塩化ビニル樹脂層を設けたビニル壁紙原反等、建材分野で使われることの多い各種紙が挙げられる。さらには、事務分野や通常の印刷、包装などに用いられるコート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、パーチメント紙、パラフィン紙、又は和紙等を用いることもできる。また、これらの紙とは区別されるが、紙に似た外観と性状を持つ各種繊維の織布や不織布も基材として使用することができる。各種繊維としてはガラス繊維、石綿繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、若しくは炭素繊維等の無機質繊維、又はポリエステル繊維、アクリル繊維、若しくはビニロン繊維などの合成樹脂繊維が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

基材として用いられる各種金属箔、金属シート、又は金属板としては、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス鋼、又は銅等からなるものを用いることができ、またこれらの金属をめっき等によって施したものを使用することもできる。各種の木質系の板としては、木材の単板、合板、集成材、パーティクルボード、又は M D F（中密度繊維板）等の木質繊維板が挙げられる。窯業系素材としては、石膏板、珪酸カルシウム板、木片セメント板などの窯業系建材、陶磁器、ガラス、珪瑯、焼成タイル等が例示される。これらの他、繊維強化プラスチック（FRP）の板、ペーパーハニカムの内面に鉄板を貼ったもの、2枚のアルミニウム板でポリエチレン樹脂を挟んだもの等、各種の素材の複合体も基材として使用できる。

【 0 0 2 6 】

基材 2 の厚さについては特に制限はないが、プラスチックを素材とするシートを用いる場合には、厚さは、通常 20 ~ 150  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 30 ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲であり、紙基材を用いる場合には、坪量は、通常 20 ~ 150  $\text{g}/\text{m}^2$  程度、好ましくは 30 ~ 100  $\text{g}/\text{m}^2$  の範囲である。

【 0 0 2 7 】

図 1 に示される全面にわたって被覆される一様均一な着色層 3 は、化粧シートの意匠性を高める目的で所望により設けられる、隠蔽層、あるいは全面ベタ層とも称されるものであり、基材 2 の表面に意図した色彩を与えるものである。通常不透明色で形成することが多いが、着色透明色で形成し、下地が持っている模様を活かす場合もある。基材 2 自身が適切に着色されている場合には着色層 3 の形成を行う必要はない。

着色層の形成に用いられるインキとしては、バインダーに顔料、染料などの着色剤、体質顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤などを適宜混合したものが使用され、これに本発明に係るヒドロキシフェニルトリアジン化合物を添加することで、化粧シートに耐候性を付与することができる。

バインダーとしては特に制限はなく、例えば、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル系共重合体樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、酢酸セルロース系樹脂などの中から任意のものが、1種単独で又は2種以上を混合して用いられる。

着色剤としては、カーボンブラック（墨）、鉄黒、チタン白、アンチモン白、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルー等の無機顔料、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー等の有機顔料又は染料、アルミニウム、真鍮等の鱗片状箔片からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の鱗

10

20

30

40

50

片状箔片からなる真珠光沢（パール）顔料等が用いられる。

この着色層3は厚さ1～20μm程度の、いわゆるベタ印刷層が好適に用いられる。

【0028】

図1に示される絵柄層4は基材2に装飾性を与えるものであり、種々の模様をインキと印刷機を使用して印刷することにより形成される。模様としては、木目模様、大理石模様（例えばトラバーチン大理石模様）等の岩石の表面を模した石目模様、布目や布状の模様を模した布地模様、タイル貼模様、煉瓦積模様等があり、これらを複合した寄木、パッチワーク等の模様もある。これらの模様は通常の黄色、赤色、青色、および黒色のプロセスカラーによる多色印刷によって形成される他、模様を構成する個々の色の版を用意して行う特色による多色印刷等によっても形成される。絵柄層4に用いる絵柄インキとしては、着色層3に用いるインキと同様のものを用いることができ、これに本発明の耐候剤組成物を添加することで、化粧シートに耐候性を付与することができる。なお、上述のように基材2として透明又は半透明のフィルムを用いた場合には、基材2に対して、図1に示すと反対側に絵柄層4を設けることもできる。

10

【0029】

図1に示される一様均一な透明フィルム層5は、所望により設けられる層であって、着色層3及び絵柄層4を保護するものである。該フィルム層5は、透明性を有するフィルムであれば特に制限はなく、ポリオレフィンフィルムなどが用いられる。該透明フィルム層5には、本発明の耐候剤組成物を添加することができ、化粧シートに耐候性を付与することができる。なお、ここで透明とは透明及び半透明をも包含するものである。

20

該フィルム層5は、着色層3及び絵柄層4を印刷した基材2に、透明樹脂とウレタン系接着剤等の接着剤を共押しして形成してもよいし、ドライラミネートによることもできる。また、接着性樹脂層を設けておき、絵柄層に対してエクストルージョンコートや熱ラミネーションの方法によって積層してもよい。ここで用いる接着剤には、本発明の耐候剤組成物を添加することができ、これによって、本発明の化粧シートに耐候性を付与することができる。なお、(B)成分のブリードを抑制するために、(B)成分の含有量は0.01～1質量部の範囲が好ましく、さらには0.01～0.1質量部の範囲が好ましい。

【0030】

化粧シートは、必要に応じて、プライマー層6を設けることができる。プライマー層としてはプライマー層を挟んで対峙する両層の密着性が向上する樹脂を適宜選定すれば良く、特に制限は無い。例えば、密着性等の点で、ウレタン樹脂は好ましい樹脂である。ウレタン樹脂としては、例えば、2液硬化型ウレタン樹脂を用いることができる。2液硬化型ウレタン樹脂としては、より好ましくは、そのポリオール成分にアクリル-ウレタンブロック共重合体を用いるのが好ましい。また、2液硬化型ウレタン樹脂としては、そのイソシアネート成分に、脂肪族イソシアネートや脂環式イソシアネートを用いるのが耐候密着性の点で好ましい。また、前記アクリル-ウレタンブロック共重合体についても、そのウレタン部分に於けるイソシアネート成分も、脂肪族イソシアネートや脂環式イソシアネートが耐候密着性の点で好ましい。なお、脂環式イソシアネートと脂肪族イソシアネートとを併用しても良い。

30

脂環式イソシアネートとしては、例えば、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、水素添加MDI（水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート）等を用いることができる。

40

また、脂肪族イソシアネートとしては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を用いることができる。

【0031】

上述のアクリル-ウレタンブロック共重合体とは、アクリル重合体成分とウレタン部分との両ブロックを含む共重合体である。アクリル重合体成分を含むことで、表面保護層7として、後に詳述する電離放射線硬化性樹脂、具体的にはアクリレート系の電離放射線硬化性樹脂を用いた場合にプライマー層6との密着性が良くなる。また、ウレタン部分を含むことで、2液硬化型ウレタン樹脂を用いた場合の表面保護層7とプライマー層6との密

50

着性も良くなり、また、特に、ウレタンアクリレート系の電離放射線硬化性樹脂を用いた表面保護層7とプライマー層6との密着性も良くなる。

アクリル-ウレタンブロック共重合体としては、例えば、(a)アクリル系単量体を主鎖に含み、末端や側鎖にヒドロキシル基を有するヒドロキシル基含有のアクリル重合体成分、(b)ポリエステル系ウレタン重合体成分及び/又はポリエーテル系ウレタン重合体成分、(c)ジイソシアネート、の3成分の反応生成物からなり、これら3成分を反応させてプレポリマーを製造し、このプレポリマーに更に、ジアミン等の鎖延長剤を反応させて鎖延長することで得られるもの等を好適に使用できる。

なお、上記(b)のポリエステル系ウレタン重合体成分、ポリエーテル系ウレタン重合体成分は、それぞれ単体で用いても良いし、併用しても良い。また、ポリエステル系ウレタン重合体成分としては、(1)ポリエステルポリオール成分にジアミン化合物を添加しウレタン骨格の一部をウレア化する、(2)ポリエステルポリオール成分にフェニル基を導入する、(3)アルコール成分をポリカーボネート系としたポリエステルポリオール成分にジアミン化合物を添加しウレタン骨格の一部をウレア化する、などによって作られた重合体等も用いることが出来る。アクリル-ウレタンブロック共重合体のアクリル重合体成分と、ウレタン重合体成分の比率は、適宜調整すれば良いが、質量比で40/60~60/40が、密着性能が良好である点で好ましい。

#### 【0032】

また、ウレタン重合体成分としては、熱可塑性ウレタン樹脂も使用できる。熱可塑性ウレタン樹脂は、代表的には、ジイソシアネートと、高分子ポリオールと、必要により低分子ジオール等の低分子多官能活性水素化合物とを反応させて得られる樹脂である。ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、n-イソシアネートフェニルスルホニルイソシアネート、m-或いはp-イソシアネートフェニルスルホニルイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等が使用される。或いは、これらのジイソシアネートの多量体又は付加体も使用できる。また、これらジイソシアネートは1種単独で、又は2種以上混合使用しても良い。

#### 【0033】

次に、高分子ポリオール(ここでの高分子とは低分子多官能活性水素化合物に対する対語で分子量1万未満も含む)としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられ、これらは1種単独で、又は2種以上混合して使用される。なお、耐候密着性の点では、ポリエーテルポリオールよりポリエステルポリオールの方が好ましい。

なお、ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオールや、ラクトンの開環重合により得られるポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオール等がある。

ここで、使用されるジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸類；テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類等が、1種単独で、又は2種以上を混合して使用される。また、上記ラクトンには、 $\epsilon$ -カプロラクトン等が使用される。

そして、ポリエステルポリオールの具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリブチレンヘキサブチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペート、ポリエチレンアゼート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンアゼート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等が挙げられ、これらは1種単独で、又は2種以上を混合して使用される。

#### 【0034】

10

20

30

40

50

次に、低分子ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、或いは、環状基を有する低分子ジオール類として、ビス(ヒドロキメチル)シクロヘキサン、m或いはp-キシレングリコール、ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-ジフェニルプロパン(ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物)等が挙げられ、これらは1種単独で、或いは2種以上混合して使用される。

#### 【0035】

プライマー層6は、基材シートに対して、ロールコート等の従来公知の塗工法で形成すれば良い。その際、プライマー層6を形成する面に、必要に応じ適宜、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理等の表面易接着処理を行っても良い。プライマー層の厚みは、用途等によるが通常1~10 $\mu$ m程度である。

#### 【0036】

次に、表面保護層7は化粧シートの表面の保護としての役割を有しており、使用される材料としては、ポリウレタン系、エポキシ系、ビニル系、ポリエステル系、アクリル系等から適宜選択することができる。また、形態としても、水系、エマルジョン系、溶剤系、無溶剤系など種々の形態のものが使用でき、1液硬化型、硬化剤を用いる2液硬化型、さらには紫外線や電子線等の活性エネルギー線で硬化する樹脂も用いることができる。特に、本発明の化粧シートにおける表面保護層としては、電子線硬化樹脂組成物が架橋硬化したもので構成されることが好ましい。具体的には、従来電子線硬化性樹脂組成物として慣用されている重合性モノマー及び重合性オリゴマーないしはプレポリマーの中から適宜選択して用いることができる。

代表的には、重合性モノマーとして、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ(メタ)アクリレート系モノマーが好適であり、中でも多官能性(メタ)アクリレートが好ましい。なお、ここで「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート又はメタアクリレート」を意味する。多官能性(メタ)アクリレートとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上有する(メタ)アクリレートであればよく、特に制限はない。具体的にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(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、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの多官能性(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0037】

本発明においては、前記多官能性(メタ)アクリレートとともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性(メタ)アクリレートを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。単官能性(メタ)アクリレートとしては、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、プロピル(メタ)アクリレート、ブチ

10

20

30

40

50

ル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0038】

次に、重合性オリゴマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つオリゴマー、例えばエポキシ(メタ)アクリレート系、ウレタン(メタ)アクリレート系、ポリエステル(メタ)アクリレート系、ポリエーテル(メタ)アクリレート系などが挙げられる。ここで、エポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーも用いることができる。ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエステル(メタ)アクリレート系オリゴマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエーテル(メタ)アクリレート系オリゴマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

#### 【0039】

さらに、重合性オリゴマーとしては、他にポリブタジエンオリゴマーの側鎖に(メタ)アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン(メタ)アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーン(メタ)アクリレート系オリゴマー、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスト樹脂を変性したアミノプラスト樹脂(メタ)アクリレート系オリゴマー、あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等の分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマーなどがある。

#### 【0040】

上記表面保護層7には、本発明の耐候剤組成物を添加することができ、表面保護層7に耐候性を付与することにより、化粧シートに耐候性を付与することができる。また、これとともに光安定剤を併用することもでき、光安定剤としては、例えばヒンダードアミン系、具体的には2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2'-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

#### 【0041】

また、表面保護層7が焼成カオリン粒子を含有することが好ましい。この表面保護層7中に焼成カオリン粒子を含有させることで、該化粧シート表面の耐マーリング(marring)性が向上する。ここでマーリングとは、シート表面が擦られた場合に、小さい擦り傷が発生することをいい、耐マーリング性が優れているとは、擦り傷ができにくいことをいう。

その他、表面保護層7には得られる硬化樹脂層の所望物性に応じて、各種添加剤を配合することができる。この添加剤としては、例えば耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリン

10

20

30

40

50

グ剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤などが挙げられる。

それぞれの添加剤の詳細は、本発明の耐候剤組成物に添加され得る添加剤と同様である。

#### 【0042】

表面保護層の塗工に関しては、まず、前記の電子線硬化成分である重合性モノマーや重合性オリゴマー及び各種添加剤を、それぞれ所定の割合で均質に混合し、電子線硬化性樹脂組成物からなる塗工液を調製する。この塗工液の粘度は、後述の塗工方式により、基材の表面に未硬化樹脂層を形成し得る粘度であればよく、特に制限はない。

このようにして調製された塗工液を、基材の表面に、硬化後の厚さが1～20 μmになるように、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコートなどの公知の方式、好ましくはグラビアコートにより塗工し、未硬化樹脂層を形成させる。硬化後の厚さが1 μm以上であると所望の機能を有する硬化樹脂層が得られる。硬化後の表面保護層の厚さは、好ましくは2～20 μm程度である。

#### 【0043】

上記のようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線等の電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させる。ここで、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧70～300 kV程度で未硬化樹脂層を硬化させることが好ましい。

なお、電子線の照射においては、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、基材として電子線により劣化する基材を使用する場合には、電子線の透過深さと樹脂層の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定することにより、基材への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による基材の劣化を最小限にとどめることができる。

また、照射線量は、樹脂層の架橋密度が飽和する量が好ましく、通常5～300 kGy、好ましくは10～50 kGyの範囲で選定される。

さらに、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

電離放射線として紫外線を用いる場合には、波長190～380 nmの紫外線を含むものを放射する。紫外線源としては特に制限はなく、例えば高圧水銀燈、低圧水銀燈、メタルハライドランプ、カーボンアーク燈等が用いられる。

このようにして、形成された硬化樹脂層には、各種の添加剤を添加して各種の機能、例えば、高硬度で耐擦傷性を有する、いわゆるハードコート機能、防曇コート機能、防汚コート機能、防眩コート機能、反射防止コート機能、紫外線遮蔽コート機能、赤外線遮蔽コート機能などを付与することができる。

#### 【0044】

上記化粧シートは、各種基板に貼着して化粧板として使用することができる。被着体となる基板は、特に限定されず、プラスチックシート、金属板、木材などの木質系の板、窯業系素材等を用途に応じて適宜選択することができる。これらの基板、特にプラスチックシートを基板として用いる場合には、化粧材との密着性を向上させるために、所望により、片面または両面に酸化法や凹凸化法などの物理的または化学的表面処理を施すことができる。

上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、基板の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。

#### 【0045】

プラスチックシートとしては、各種の合成樹脂からなるものが挙げられる。合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニ

10

20

30

40

50

ル共重合樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン - ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート - イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン6又はナイロン66等で代表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0046】

金属板としては、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス鋼、又は銅等からなるものを用いることができ、またこれらの金属をめっき等によって施したものを使用することもできる。

10

木質系の板としては、杉、檜、樺、松、ラワン、チーク、メラピー等各種素材の突板、木材単板、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板(MDF)等の木質材等が挙げられる。これらは単独で、または積層して用いることもできる。なお、木質系の板には、木質板に限らず、紙粉入りのプラスチック板や、補強され強度を有する紙類も包含される。

窯業系素材としては、石膏板、珪酸カルシウム板、木片セメント板などの窯業系建材、陶磁器、ガラス、珪瑯、焼成タイル、火山灰を主原料とした板等が例示される。

これらの他、繊維強化プラスチック(FRP)の板、ペーパーハニカムの両面に鉄板を貼ったもの、2枚のアルミニウム板でポリエチレン樹脂を挟んだもの等、各種の素材の複合体も基板として使用できる。

20

【0047】

また該基板はプライマー層を形成する等の処理を施してもよいし、色彩を整えるための塗装や、デザイン的な観点での模様があらかじめ形成されていてもよい。被着体となる基板としては各種素材の平板、曲面板等の板材、或いは上記素材が単体か或いは複合された立体形状物品(成形品)が対象となる。

化粧材に、和紙、洋紙、合成紙、不織布、織布、寒冷紗、含浸紙、合成樹脂シート等の裏打ち材を貼着して用いてもよい。裏打ち材を貼着することにより、化粧材自体の補強、化粧材の割れや破け防止、接着剤の化粧材表面への染み出し防止等の作用がなされ、不良品の発生が防止されると共に、取り扱いが容易となることとなり、生産性を向上することができる。

30

【0048】

このようにして接着剤を介して毎葉ごとにあるいは連続して化粧材が載置された基板を、コールドプレス、ホットプレス、ロールプレス、ラミネーター、ラッピング、縁貼り機、真空プレス等の貼着装置を用いて圧縮して、化粧材を基板表面に接着し、化粧板とする。

【0049】

接着剤はスプレー、スプレッター、バーコーター等の塗布装置を用いて塗布する。この接着剤には、酢酸ビニル樹脂系、ユリア樹脂系、メラミン樹脂系、フェノール樹脂系、イソシアネート系等の接着剤を、単独であるいは任意混合した混合型接着剤として用いられる。接着剤には、必要に応じてタルク、炭酸カルシウム、クレー、チタン白等の無機質粉末、小麦粉、木粉、プラスチック粉、着色剤、防虫剤、防カビ剤等を添加混合して用いることができる。一般に、接着剤は固形分を35~80質量%とし、塗布量50~300g/m<sup>2</sup>の範囲で基板表面に塗布される。

40

化粧シートの基板上への貼着は、通常、本発明の化粧材の裏面に接着剤層を形成し、基板を貼着するか基板の上に接着剤を塗布し、化粧材を貼着する等の方法による。

【0050】

以上のようにして製造される化粧板は、また、該化粧板を任意切断し、表面や木口部にルーター、カッター等の切削加工機を用いて溝加工、面取加工等の任意加飾を施すことができる。そして種々の用途、例えば、壁、天井、床等の建築物の内装または外装材、窓枠、扉、手すり、幅木、廻り縁、モール等の建具の表面化粧板、キッチン、家具又は弱電、

50

OA機器等のキャビネットの表面化粧板、車両の内装、外装等に用いることができる。

【実施例】

【0051】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

(評価方法)

(1) 耐候性試験

(1-1) 耐候性促進試験1

カーボンアーク燈型サンシャインウエザオメーターを用いてブラックパネル温度63で、120分中18分降雨の条件で試験した後(以下、S-WOM試験という)、1000時間毎に目視で観察をして、表面保護層等の各層間の浮き、脱落などの外観異常の有無を検査した。

10

(1-2) 耐候性促進試験2

アイスーパーUVテスター(岩崎電気株式会社製)を用いブラックパネル温度63にて、照度60mW/cm<sup>2</sup>、光源からの距離240mm、照射スペクトル帯域295~450nm、5時間照射し、1時間結露で試験した後(以下、S-UV試験という)、500時間毎に目視で観察をして、表面保護層等の各層間の浮き、脱落などの外観異常の有無を検査した。

(2) 紫外線吸収能

透明な二軸延伸ポリエステルフィルム上に、実施例1の耐候剤組成物を用いた表面保護層、及び比較例1の耐候剤組成物を用いた表面保護層を模式的に作成し、上記S-UV試験を50時間行った後、分光光度計により紫外線領域でピークトップとなる位置で吸光度の変化を観察した。

20

【0052】

実施例1

2液硬化型アクリル-ウレタン樹脂100質量部に対して、前記式(1)で表される化合物(チバスペシャリティケミカルズ製、商品名「チヌピン479」)を16質量部加え、耐候剤組成物を調製した。この組成物について、上記評価方法にて、紫外線吸収能を評価した。結果を図2に示す。波長300~340nmの領域で高い吸収能を示した。

【0053】

応用例1

基材2として、ポリオレフィンシート(厚さ80μm)を用い、その片面に硝化綿をバインダーとし、アクリルウレタン系インキを用いて、塗工量5g/m<sup>2</sup>の全面ベタによる着色層3、同様のアクリルウレタン系インキを用いてグラビア印刷にて、塗工量5g/m<sup>2</sup>の絵柄層4を設けた。その上に透明のポリプロピレン樹脂層5を接着剤としてウレタン系接着剤(15g/m<sup>2</sup>)を用いて、ドライラミネート法により設けた。その上に実施例1で調製した耐候剤組成物を5g/m<sup>2</sup>塗工し、表面保護層7とした。この化粧シートについて耐候性の評価を行った結果を第1表に示す。

30

【0054】

実施例2

ウレタンアクリレート100質量部に、平均粒径5μmのシリカ粒子20質量部からなる電子線硬化性組成物に、前記式(1)で表される化合物(チバスペシャリティケミカルズ製、商品名「チヌピン479」)を3質量部加えて耐候剤組成物を得た。

40

【0055】

応用例2

基材2として、ポリオレフィンシート(厚さ80μm)を用い、その片面に硝化綿をバインダーとし、アクリルウレタン系インキを用いて、塗工量5g/m<sup>2</sup>の全面ベタによる着色層3、同様のアクリルウレタン系インキを用いてグラビア印刷にて、塗工量5g/m<sup>2</sup>の絵柄層4を設けた。その上に透明のポリプロピレン樹脂層5を接着剤としてウレタン系接着剤(15g/m<sup>2</sup>)を用いて、ドライラミネート法により設けた。次いで、実施例

50

1で調製した耐候剤組成物を $1.5\text{ g/m}^2$ 塗工し、プライマー層6とした。その上に、実施例2で調製した耐候剤組成物を $5\text{ g/m}^2$ 塗工し、加速電圧 $125\text{ kV}$ 、照射線量 $50\text{ kGy}$  ( $5\text{ Mrad}$ )の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させて、表面保護層7とした。この化粧シートについて耐候性の評価を行った結果を第1表に示す。

【0056】

応用比較例1

前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌピン479」)に代えて、他のヒドロキシフェニルトリアジン化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌピン400」)を用いたこと以外は実施例1と同様にして組成物を得た。該組成物を用いてプライマー層6を形成したこと以外は応用例1と同様にして化粧シートを得た。この化粧シートについて耐候性の評価を行った結果を第1表に示す。

【0057】

応用比較例2

前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌピン479」)に代えて、他のヒドロキシフェニルトリアジン化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌピン400」)を用いたこと以外は実施例2と同様にして組成物を得た。該組成物を用いて表面保護層7を形成したこと以外は応用例1と同様にして化粧シートを得た。この化粧シートについて耐候性の評価を行った結果を第1表に示す。

【0058】

【表 1】

耐候性試験結果

第1表

|  | 応用例1                             | 応用比較例1                                | 応用例2  | 応用比較例2  |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|---|---|
|  | 表面保護層<br>UVA16重量部<br>オレフィン系化粧シート | 表面保護層<br>チスピン400 16重量部<br>オレフィン系化粧シート | EB硬化樹脂層<br>UVA 3重量部<br>プライマー層<br>UVA 16重量部<br>オレフィン系化粧シート | EB硬化樹脂層<br>チスピン400 3重量部<br>プライマー層<br>チスピン400 16重量部<br>オレフィン系化粧シート |
|  | 80%                              | 50%                                   | 80%   | 50%   |
|  | 4000時間白化                         | 3000時間白化                              | 6000時間白化  | 4000時間白化  |
| 紫外線吸収能<br>(試験開始時を100%としたS-UV50時間後の吸光度) | 80%                              | 50%                                   | 80%   | 50%   |
| 耐候性試験S-WOM                             | 4000時間白化                         | 3000時間白化                              | 6000時間白化  | 4000時間白化  |
| 耐候性試験S-UV                              | 300時間白化                          | 200時間白化                               | 600時間白化   | 400時間白化   |

10

20

30

40

ここで、UVAとは本発明にかかる耐候剤組成物を示す。

【0059】

50

## 実施例 3

2液硬化型アクリル-ウレタン樹脂に、前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン479」)を3.7質量%となるように加え、耐候剤組成物を調製した。この組成物について、以下の評価方法を用いて、25時間経過後及び50時間経過後の色差で評価した。結果を第2表に示す。50時間経過後でも極めて優れた耐候性を示すことがわかる。

(評価方法)

2軸延伸ポリエステル上に調製した耐候剤組成物を塗布した。該試料を縦15mm、横25mmの長方形にカットし、裏側に5mm幅の両面テープを2枚貼り、該試料と同じ大きさの銀紙(厚さ50 $\mu$ m)を貼った。

アイスーパーUVテスター(岩崎電気株式会社製)を用いブラックパネル温度63にて、照度60mW/cm<sup>2</sup>、光源からの距離240mm、照射スペクトル帯域295~450nmで、20時間照射し、4時間降雨の条件を1サイクルとして試験した後、自式分光光度計(日立製作所製「U-4000」)を用いて色度(b値、24時間経過後)を測定した。また、同条件でもう1サイクルの試験をした後、色度(b値、48時間経過後)を測定した。

上記耐光試験を行う前の色度を測定し、これを基準値としてその差(色差値)で評価した。

なお、自式分光光度計の測定条件は以下のとおりである。

波長範囲; 250~450nm

測定モード; 吸光度測定(Abs)

測光値; 上限 4.0 Abs、下限 0 Abs

波長送り速度; 300nm/min

【0060】

## 実施例 4

前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン479」)を2質量%としたこと以外は実施例3と同様にして、耐候剤組成物を調製し、同様に評価した。結果を第2表に示す。少ない含有量でも同様の優れた効果を示すことがわかる。

【0061】

## 実施例 5

前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン479」)2質量%に加えて、さらに他のヒドロキシフェニルトリアジン化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン400」)を3.7質量%加えたこと以外は、実施例3と同様にして耐候剤組成物を調製し、同様に評価した。結果を第2表に示す。

【0062】

## 比較例 1

前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン479」)を加えなかったこと以外は実施例3と同様にして耐候剤組成物を調製し、同様に評価した。結果を第2表に示す。

【0063】

## 比較例 2

前記式(1)で表される化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン479」)に代えて、他のヒドロキシフェニルトリアジン化合物(チバスペシャルティケミカルズ製、商品名「チヌビン400」)を3.7質量%加えたこと以外は、実施例3と同様にして耐候剤組成物を調製し、同様に評価した。結果を第2表に示す。

【0064】

10

20

30

40

【表 2】

第2表

|             |         | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 比較例1   | 比較例2  |
|-------------|---------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 24時間<br>経過後 | b値(測定値) | 0.36  | 0.711 | 0.598 | 12.921 | 3.127 |
|             | b値(基準値) | 0.078 | 0.07  | 0.156 | 0.146  | 0.119 |
|             | 色差値     | 0.282 | 0.641 | 0.442 | 12.775 | 3.008 |
| 48時間<br>経過後 | b値(測定値) | 0.511 | 1.274 | 0.782 | 18.206 | 5.614 |
|             | b値(基準値) | 0.078 | 0.07  | 0.156 | 0.146  | 0.119 |
|             | 色差値     | 0.433 | 1.204 | 0.626 | 18.06  | 5.495 |

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0065】

本発明によれば、化粧シート等の建築部材に高い耐候性を付与し得る耐候剤組成物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

20

## 【0066】

【図1】化粧シートの断面を示す模式図である。

【図2】吸光度の相対値を示す図である。

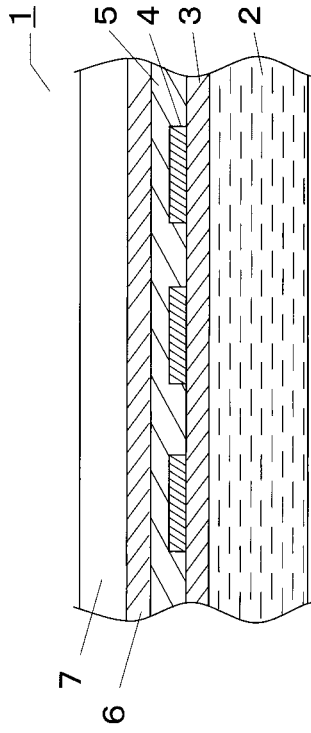
## 【符号の説明】

## 【0067】

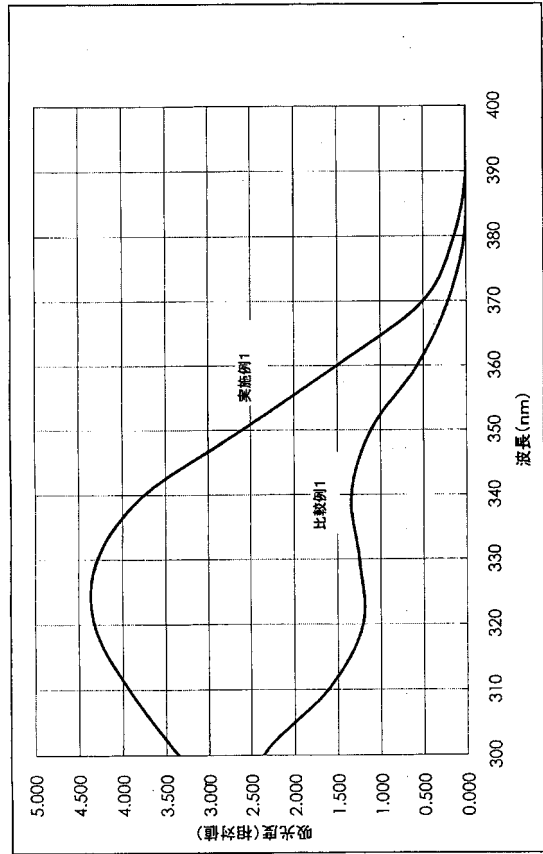
- 1．化粧シート
- 2．基材
- 3．着色層
- 4．絵柄層
- 5．フィルム層
- 6．プライマー層
- 7．表面保護層

30

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100119666  
弁理士 平澤 賢一
- (72)発明者 高橋 浩昭  
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
- (72)発明者 齋藤 信雄  
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
- (72)発明者 小林 利武  
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
- (72)発明者 森長 健  
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
- (72)発明者 谷 信宏  
大阪府枚方市春日北町1-33-1 ザ・インクテック株式会社内
- (72)発明者 森山 岳  
神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・インクテック株式会社内

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 国際公開第2004/031294(WO, A1)  
特開平10-045729(JP, A)  
特開2001-018334(JP, A)  
特開2001-181420(JP, A)  
特開平10-217412(JP, A)  
特開昭46-003335(JP, A)  
特開2001-315270(JP, A)  
特開2003-340973(JP, A)  
特開2004-066525(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC B29D 9/00  
B32B 1/00-35/00  
C08K 3/00-13/08  
C08L 1/00-101/14