



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0068232
(43) 공개일자 2014년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/30 (2006.01) B32B 38/14 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7011144
(22) 출원일자(국제) 2012년03월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/056160
(87) 국제공개번호 WO 2013/046752
국제공개일자 2013년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-218388 2011년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인
다이니폰 인사츠 가부시카이가이사
일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1코
(72) 발명자
아코 다카요시
일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1코 다이니폰 인사츠 가부시카이가이사 내
사이토 노부오
일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1코 다이니폰 인사츠 가부시카이가이사 내
다케우치 에미
일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1코 다이니폰 인사츠 가부시카이가이사 내
(74) 대리인
양영준, 김명곤

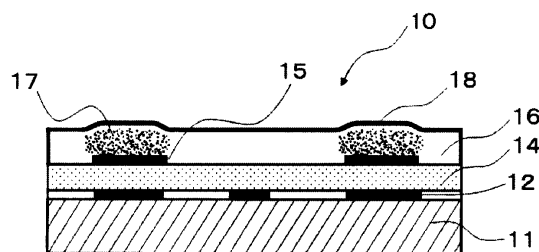
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 장식 시트 및 그것을 사용하여 이루어지는 장식 수지 성형품

(57) 요약

기재 필름층 상에, 부분적으로 설치된 제2 무늬층과, 상기 제2 무늬층 상에 존재하여 이것과 접촉하고, 상기 제2 무늬층이 형성된 영역 및 상기 제2 무늬층이 형성되어 있지 않은 영역을 포함하는 전체면에 걸쳐서 피복하는 표면 보호층을 갖는 장식 시트로서, 상기 제2 무늬층을 형성하는 제2 무늬 잉크의 바인더 수지가 열가소성 수지이며, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지로서 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물이 가교 경화한 것이며, 상기 표면 보호층 중에는, 상기 제2 무늬층의 직상부에, 상기 전리 방사선 경화성 수지와 상기 열가소성 수지의 상호 작용에 의해, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 장식 시트 및 그것을 사용하여 이루어지는 장식 수지 성형품이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기재 필름층 상에, 부분적으로 설치된 제2 무늬층과, 상기 제2 무늬층 상에 존재하여 이것과 접촉하고, 상기 제2 무늬층이 형성된 영역 및 상기 제2 무늬층이 형성되어 있지 않은 영역을 포함하는 전체면에 걸쳐서 피복하는 표면 보호층을 갖는 장식 시트로서, 상기 제2 무늬층을 형성하는 제2 무늬 잉크의 바인더 수지가 열가소성 수지이며, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지로서 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물이 가교 경화한 것이며, 상기 표면 보호층 중에는, 상기 제2 무늬층의 직상부에, 상기 전리 방사선 경화성 수지와 상기 열가소성 수지의 상호 작용에 의해, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 장식 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면 보호층이 합성 수지 입자 및 전리 방사선 경화성 수지를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 장식 시트.

청구항 3

제2항에 있어서,

합성 수지 입자가 우레탄 비즈, 실리콘 비즈, 나일론 비즈 및 아크릴 비즈로부터 선택되는 1종 이상인 장식 시트.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

합성 수지 입자의 입경이 1 내지 $25\mu\text{m}$ 인 장식 시트.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

합성 수지 입자의 첨가량이 전리 방사선 경화성 수지 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부인 장식 시트.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 무늬층을 형성하는 잉크의 바인더 수지가 니트로셀룰로오스 수지 및 아크릴 수지로부터 선택되는 1종 이상인 장식 시트.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 2,000을 초과하는 것인 장식 시트.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

기재 필름층과 제2 무늬층 사이에 투명 수지 필름층을 갖는 장식 시트.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량이 1,000 내지 150,000인 장식 시트.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 가교점간 평균 분자량이 100 내지 2,500인 장식 시트.

청구항 11

적어도 사출 수지층, 기재 필름층, 표면 보호층과의 상호 작용에 의해 저광택 영역을 발현하는 저광택 모양층 및 표면 보호층을 순서대로 갖고, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 장식 수지 성형품.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 표면 보호층이 합성 수지 입자를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 장식 수지 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 장식 시트 및 그것을 사용하여 이루어지는 장식 수지 성형품으로서, 장식 성형 전후에서의 광택 변화가 적고, 내찰상성이 우수한 장식 시트 및 상기 특성을 구비하는 장식 수지 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 성형품의 표면에 장식 시트를 적층함으로써 장식한 장식 수지 성형품이, 차량 내장 부품 등의 각종 용도로 사용되고 있다. 이러한 장식 수지 성형품의 성형 방법으로서, 장식 시트를 진공 성형틀에 의해 미리 입체 형상으로 성형해 두고, 상기 성형 시트를 사출 성형틀에 삽입하고, 유동 상태의 수지를 틀 내에 사출하여 수지와 성형 시트를 일체화하는 인서트 성형법, 또는 사출 성형 시에 금형 내에 삽입된 장식 시트를, 캐비티 내에 사출 주입된 용융 수지와 일체화시켜서, 수지 성형체 표면에 장식을 실시하는 사출 성형 동시 장식법 등을 들 수 있다.

[0003] 이러한 성형 방법에 의해 얻어지는 장식 수지 성형품은, 상기한 바와 같이 차량 내장 부품 등의 각종 용도로 사용되기 때문에, 3차원 성형에 충분히 추종할 수 있는 3차원 성형성이나, 표면의 내찰상성, 내약품성과 같은 표면 특성에 더하여, 최근 소비자의 고급품 지향에 따라, 고급감이 요구되게 되었다. 수지 성형품에 대하여 모양의 특정한 부분에 맞춰서 광택 제거나 요철을 부여하는 것에 의한 질감의 부여, 즉 의장성도 중요한 과제로 되었다. 이와 같은 과제에 대하여 표면 보호층에 있어서 소정의 전리 방사선 경화성 수지와 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물을 사용한 장식 시트(예를 들어, 특허문헌 1)나, 전리 방사선 경화성 수지를 사용한 소정의 두께를 갖는 표면 보호층을 형성한 장식 시트(예를 들어, 특허문헌 2) 등이 제안되고 있다. 그러나, 이들 장식 시트의 형성에 사용되는 전리 방사선 경화성 수지는, 장식 시트의 3차원 성형성을 중시했기 때문에, 표면의 내찰상성이나 내약품성, 또는 의장성이 충분하지 않는 경우도 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-132145호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-30277호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 이러한 상황 하에서, 장식 성형 전후에서의 광택 변화가 적어, 우수한 3차원 성형성을 가지며, 또한 장식 수지 성형품이 우수한 내찰상성이나 내약품성과 같은 표면 물성 및 의장성을 부여하는 장식 시트, 및 그것을 사용하여 이루어지는 장식 수지 성형품을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 발명에 의해 그 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다. 즉 본 발명은 하기 장식 시트 및 이것을 사용한 장식 수지 성형품을 제공하는 것이다.

[0007] [1] 기재 필름층 상에, 부분적으로 설치된 제2 무늬층과, 상기 제2 무늬층 상에 존재하여 이것과 접촉하고, 상기 제2 무늬층이 형성된 영역 및 상기 제2 무늬층이 형성되어 있지 않은 영역을 포함하는 전체면에 걸쳐서 피복하는 표면 보호층을 갖는 장식 시트로서, 상기 제2 무늬층을 형성하는 제2 무늬 잉크의 바인더 수지가 열가소성 수지이며, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지로서 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물이 가교 경화한 것이며, 상기 표면 보호층 중에는, 상기 제2 무늬층의 직상부에, 상기 전리 방사선 경화성 수지와 상기 열가소성 수지의 상호 작용에 의해, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 장식 시트.

[0008] [2] 적어도 사출 수지층, 기재 필름층, 표면 보호층과의 상호 작용에 의해 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층 및 표면 보호층을 순서대로 갖고, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 장식 수지 성형품.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따르면, 장식 성형 전후에서의 광택 변화가 적고, 우수한 3차원 성형성을 가지며, 또한 장식 수지 성형품이 우수한 내찰상성이나 내약품성과 같은 표면 물성 및 의장성을 부여하는 장식 시트 및 그것을 사용하여 이루어지는 장식 수지 성형품을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 장식 시트의 일 형태의 단면을 도시하는 모식도.

도 2는 본 발명의 장식 시트의 일 형태의 단면을 도시하는 모식도.

도 3은 본 발명의 장식 시트의 일 형태의 단면을 도시하는 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] [장식 시트]

[0012] 본 발명의 장식 시트는, 기재 필름층 상에, 부분적으로 설치된 제2 무늬층과, 상기 제2 무늬층 상에 존재하여 이것과 접촉하고, 상기 제2 무늬층이 형성된 영역 및 상기 제2 무늬층이 형성되어 있지 않은 영역을 포함하는 전체면에 걸쳐서 피복하는 표면 보호층을 갖는 장식 시트로서, 상기 제2 무늬층을 형성하는 제2 무늬 잉크의 바인더 수지가 열가소성 수지이며, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지로서 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물이 가교 경화한 것이며, 상기 표면 보호층 중에는, 상기 제2 무늬층의 직상부에, 상기 전리 방사선 경화성 수지와 상기 열가소성 수지의 상호 작용에 의해, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0013] 본 발명의 장식 시트의 구성에 대하여 도 1 및 도 2를 사용하여 상세하게 설명한다.

[0014] 도 1 및 도 2는 본 발명의 장식 시트(10)의 일 형태의 단면을 도시하는 모식도이다. 도 1에 도시하는 예에서는, 기재 필름층(11) 위에 제1 무늬층(12), 프라이머층(14), 제2 무늬층(15) 및 표면 보호층(16)이 순차 적층되어 있고, 제2 무늬층(15)의 직상부에, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)을 갖고 있다. 또한, 도 2에 도시하는 장식 시트(10)는 도 1에 도시하는 장식 시트(10)에 있어서, 상기 제1 무늬층(12)과 프라이머층(14) 사이에 투명 수지 필름층(13)이 더 설치된 층 구성을 갖고 있다. 여기서, 표면 보호층(16)은 상술한 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 가교 경화하여 형성되는 것이다.

[0015] <<기재 필름층>>

[0016] 기재 필름층(11)은 3차원 성형성이나 사출 수지와 상성 등을 고려하여 선정되며, 대표적으로는 열가소성 수지

를 포함하는 수지 필름이 바람직하게 사용된다. 상기 열가소성 수지로서는, 일반적으로, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 수지(이하, 「ABS 수지」라고 함), 아크릴로니트릴/스티렌/아크릴산에스테르 수지(이하, 「ASA 수지」라고 함), 아크릴 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리카르보네이트 수지, 염화비닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등이 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, ABS 수지가 3차원 성형성의 관점에서 바람직하다. 또한, 기재 필름층(11)은 이들 수지의 단층 시트, 또는 동중 또는 이종 수지에 의한 복층 시트로 하여 사용할 수 있다.

[0017] 기재 필름층(11)은 25℃에서의 굽힘 탄성률 500 내지 4,000MPa가 바람직하고, 750 내지 3,000MPa가 보다 바람직하다. 여기서, 굽힘 탄성률은 JIS K7171에 준거하여 측정된 값이다. 굽힘 탄성률이 500MPa 이상이면 장식 시트는 충분한 강성을 갖게 되어, 우수한 표면 특성과 성형성이 얻어진다. 또한, 3,000MPa 이하이면, 롤·투·롤로 제조하는 경우에 충분한 장력을 가할 수 있어, 늘어짐이 발생하기 어려워지기 때문에, 무늬가 어긋나는 일 없이 겹쳐서 인쇄할 수 있는, 즉 무늬 예상이 양호해진다.

[0018] 기재 필름층(11)의 두께는, 용도에 따라서 적절히 선택되지만, 통상 50 내지 1000 μ m 정도로, 100 내지 700 μ m가 보다 바람직하고, 100 내지 500 μ m가 더욱 바람직하다. 기재 필름층(11)의 두께가 상기 범위 내이면, 우수한 표면 물성, 3차원 성형성 및 의장성에 더하여, 인쇄 작업성(생산성)도 얻어져서, 비용의 관점에서도 유리하다.

[0019] 기재 필름층(11)은 그 위에 설치되는 층과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 소망에 따라, 편면 또는 양면에 산화법이나 요철화법 등의 물리적 또는 화학적 표면 처리를 실시할 수 있다.

[0020] 상기 산화법으로서, 예를 들어 코로나 방전 처리, 크롬산화 처리, 화염 처리, 열풍 처리, 오존·자외선 처리법 등을 들 수 있고, 요철화법으로서, 예를 들어 샌드블라스트법, 용제 처리법 등을 들 수 있다. 이들 표면 처리는, 기재의 종류에 따라 적절히 선택되지만, 일반적으로는 코로나 방전 처리법이 효과 및 조작성 등의 면에서 바람직하게 사용된다.

[0021] 또한 상기 기재 필름층은 프라이머층을 형성하는 등의 처리를 실시해도 되고, 색채를 조절하기 위한 도장이나, 디자인적인 관점에서의 모양이 미리 형성되어 있어도 된다.

[0022] 기재 필름층(11)은 상기한 색채를 조절하거나, 또는 디자인적인 관점 등에서, 모두 착색제에 의해 착색되어 있어도 되고, 착색되어 있지 않아도 되고, 무색 투명, 착색 투명 및 반투명의 어느 형태라도 상관없다. 기재에 사용되는 착색제로서는 특별히 한정되지 않지만, 150℃ 이상의 고온 하에 있어서도 변색되지 않는 착색제가 바람직하며, 기존의 드라이 컬러, 페이스트 컬러, 마스터 배치 수지 조성물 등을 사용하면 된다.

[0023] 《제1 무늬층》

[0024] 제1 무늬층(12)은 장식 수지 성형품에 장식성을 부여하는 것이며, 소망에 따라 설치되는 층이고, 통상 기재 필름층(11) 위에 설치된다. 제1 무늬층(12)의 다양한 모양은, 잉크와, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 실크스크린 인쇄, 전사 시트로부터의 전사에 의한 인쇄, 잉크젯 인쇄 등의 통상의 인쇄 방법에 의해 형성된다. 모양으로서, 나무결 모양, 대리석 모양(예를 들어 트래버틴 대리석 모양) 등의 암석의 표면을 모방한 돌결 모양, 옷감결이나 천 형상의 모양을 모방한 직물 모양, 타일 부착 모양, 벽돌 쌓기 모양 등이 있고, 이들을 복합한 쪽매, 패치워크 등의 모양도 있다. 이들 모양은 통상의 황색, 적색, 청색 및 흑색의 프로세스 컬러에 의한 다색 인쇄에 의해 형성되는 것 외에, 모양을 구성하는 개개의 색의 판을 준비하여 행하는 특색에 의한 다색 인쇄 등에 의해 형성된다.

[0025] 제1 무늬층(12)에 사용하는 잉크 조성물로서는, 바인더에 안료, 염료 등의 착색제, 체질 안료, 용제, 안정제, 가소제, 촉매, 경화제 등을 적절히 혼합한 것이 사용된다. 상기 바인더로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 폴리우레탄 수지, 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 수지, 염화비닐/아세트산 비닐/아크릴 공중합체 수지, 염소화 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 부티랄 수지, 폴리스티렌 수지, 니트로셀룰로오스 수지, 아세트산 셀룰로오스 수지 등 중에서 임의의 것이, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다.

[0026] 착색제로서는, 카본 블랙(먹), 철흑, 티탄 백, 안티몬 백, 황연, 티탄 황, 벵갈라, 카드뮴 적, 군청, 코발트블루 등의 무기 안료, 퀴나크리돈 레드, 이소인돌리논 옐로우, 프탈로시아닌 블루 등의 유기 안료 또는 염료, 알루미늄, 붕소 등의 인편상 박편을 포함하는 금속 안료, 이산화티타늄 피복 운모, 염기성 탄산납 등의 인편상 박편을 포함하는 진주 광택(필) 안료 등이 사용된다.

[0027] 《은폐층》

- [0028] 본 발명의 장식 시트(10)는 소망에 따라, 기재 필름층(11)과 제1 무늬층(12) 사이에 은폐층(도시하지 않음)을 설치해도 된다. 기재 필름층(11) 표면의 색의 변화, 편차에 의해, 장식 시트(10)의 무늬의 색에 영향을 미치지 않도록 할 목적으로 설치된다. 은폐층은 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 실크스크린 인쇄, 전사 시트로부터의 전사에 의한 인쇄, 잉크젯 인쇄 등의 통상의 인쇄 방법이나 그라비아 코트, 그라비아 리버스 코트, 그라비아 오프셋 코트, 스피너 코트, 롤 코트, 리버스 롤 코트 등의 통상의 도포 시공 방법에 의해 형성된다.
- [0029] 은폐층은, 통상 불투명색으로 형성하는 경우가 많고, 그 두께는 1 내지 20 μm 정도의, 소위 솔리드 인쇄층이 적절하게 사용된다. 은폐층을 형성하는 잉크 조성물은, 상기한 제1 무늬층(12)에 사용되는 것으로부터 적절히 선택하여 채용할 수 있다.
- [0030] 《투명 수지 필름층》
- [0031] 본 발명의 장식 시트(10)는 내약품성의 향상의 관점에서, 투명 수지 필름층(13)을 바람직하게 가질 수 있으며, 상기 투명 수지 필름층(13)은 기재 필름층(11)과 제2 무늬층(15) 사이, 또는 소망에 따라 바람직하게 설치되는 제1 무늬층(12)과 제2 무늬층(15) 또는 도 1에 도시된 바와 같이 프라이머층(14)과의 사이에 설치되는 층이다.
- [0032] 투명 수지 필름층(13)을 형성하는 수지 필름은, 투명성, 3차원 성형성, 형상 안정성, 내약품성 등을 고려하여 적절히 결정되지만, 대표적으로는 열가소성 수지의 필름이 바람직하게 사용된다. 상기 열가소성 수지로서는, 일반적으로는, 아크릴 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 수지(이하, 「ABS 수지」라고 함), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)나 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르 수지, 염화비닐 수지 등이 사용된다. 이들 중에서도, 내찰상성, 내약품성의 관점에서, 아크릴 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리카르보네이트 수지 및 폴리에스테르 수지가 바람직하고, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지가 보다 바람직하고, 폴리에스테르 수지가 더욱 바람직하다.
- [0033] 투명 수지 필름층(13)은 그 위에 설치되는 층과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 소망에 따라, 편면 또는 양면에 산화법이나 요철화법 등의 물리적 또는 화학적 표면 처리를 실시할 수 있다. 이들 물리적 또는 화학적 표면 처리는, 기재 필름층에서 행할 수 있는 처리와 마찬가지로이다.
- [0034] 투명 수지 필름층(13)의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 비용, 3차원 성형성, 형상 안정성 등을 고려하면, 10 내지 200 μm 가 바람직하고, 15 내지 150 μm 가 보다 바람직하다.
- [0035] 《프라이머층》
- [0036] 본 발명의 장식 시트(10)는 표면 보호층(16)의 연신부에 미세한 깨짐이나 백화를 발생시키기 어렵게 하기 위해서, 소망에 따라, 제1 무늬층(12)과 표면 보호층(16) 사이에 프라이머층(14)을 바람직하게 가질 수 있으며, 도 1에 도시된 바와 같이, 소망에 따라 설치되는 투명 수지 필름층(13)과 제2 무늬층(15) 사이에 설치하는 것이 바람직하다.
- [0037] 프라이머층(14)의 두께는 0.1 μm 이상인 것이 바람직하다. 0.1 μm 이상이면 표면 보호층의 깨짐, 파단, 백화 등을 방지하는 효과를 갖는다. 한편, 프라이머층(14)의 두께가 10 μm 이하이면 프라이머층을 도포 시공했을 때, 도막의 건조, 경화가 안정되므로 3차원 성형성이 변동되지 않아 바람직하다. 이 관점에서 프라이머층(14)의 두께는 1 내지 10 μm 인 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 프라이머층(14)은 하기 측정 조건에서 측정한 120℃에서의 파단 신도가 150% 이상인 것이 바람직하고, 200% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 파단 신도가 150% 이상이면 진공 성형 시에 있어서 표면 보호층의 연신부에 미세한 깨짐이나 백화가 발생하기 어렵다.
- [0039] (파단 신도 측정의 측정 조건)
- [0040] JIS K 7127:1999에 준거하여, 상기 프라이머층을 구성하는 프라이머 조성물을 가교 경화(50℃ 72시간 가열)하여 제작한 폭 25mm×길이(척간 거리)50mm×두께 40 $\pm$ 10 μm 의 샘플을 120℃의 오븐 투입 후, 120초 방치한 후, 인장 속도:50mm/min으로 파단 신도를 측정한다.
- [0041] 프라이머층(14)은 제1 무늬층(12)과 제2 무늬층(15) 사이, 또는 상기한 바와 같이 바람직하게는 투명 수지 필름층(13)과 제2 무늬층(15) 사이에 설치되는 층이기 때문에, 도 1에 도시된 바와 같이, 제2 무늬층(15)과 표면 보호층(16)에 동시에 접촉하는 경우가 있다. 따라서, 제2 무늬 잉크의 바인더 수지와, 표면 보호층을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지의 상호 작용에 의해, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층을 형성하고, 모양의 광택차를 발생시켜서, 요철감을 발현시켜서 의장성을 향상시킨다는 본 발명의 의장성의 효과를 저해하지 않도록, 프라이

머층(14)을 형성하는 수지는, 제2 무늬층을 형성하는 열가소성 수지, 또는 표면 보호층을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지와와의 상호 작용을 발생시키지 않는 성질을 갖는 것, 예를 들어 열경화성 수지를 선정하는 것이 바람직하다.

[0042] 이러한 프라이머층(14)을 구성하는 프라이머 조성물로서는, 우레탄 수지, (메트)아크릴 수지, (메트)아크릴/우레탄 공중합체 수지, 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체, 폴리에스테르 수지, 부티랄 수지, 염소화 폴리프로필렌, 염소화 폴리에틸렌 등을 바인더 수지로 하는 것이 바람직하게 사용되며, 이들 수지는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 우레탄 수지, (메트)아크릴 수지 및 (메트)아크릴/우레탄 공중합체 수지가 바람직하다. 또한, 후술하는 제2 무늬층(15)과 표면 보호층(16)에 의한 광택차 발현의 효과를 보다 현저하게 하는 관점에서, 프라이머층(14)의 형성에 있어서는, 가교제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 우레탄 수지로서는, 폴리올(다가 알코올)을 주체로 하고, 이소시아네이트를 가교제(경화제)로 하는 폴리우레탄을 사용할 수 있다. 폴리올로서는, 분자 중에 2개 이상의 수산기를 갖는 것으로, 예를 들어 폴리에스테르폴리올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 아크릴폴리올, 폴리에테르폴리올 등이 사용된다. 상기 이소시아네이트로서는, 분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 다가 이소시아네이트, 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트, 또는 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 지방족(또는 지환족) 이소시아네이트가 사용된다. 또한, 우레탄 수지와 부티랄 수지를 섞어서 구성하는 것도 가능하다.

[0044] 가교 후의 표면 보호층(16)과의 밀착성, 표면 보호층(16)을 적층한 후의 상호 작용의 발생의 어려움, 물성, 성형성의 면에서, 폴리올로서 아크릴폴리올 또는 폴리에스테르폴리올과, 가교제로서 헥사메틸렌다이소시아네이트 또는 4,4-디페닐메탄다이소시아네이트의 조합이 바람직하고, 특히 아크릴폴리올과 헥사메틸렌다이소시아네이트의 조합이 바람직하다.

[0045] (메트)아크릴 수지로서는, (메트)아크릴산에스테르의 단독중합체, 2종 이상의 다른 (메트)아크릴산에스테르 단량체의 공중합체, 또는 (메트)아크릴산에스테르와 다른 단량체와의 공중합체를 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리(메트)아크릴산메틸, 폴리(메트)아크릴산에틸, 폴리(메트)아크릴산 프로필, 폴리(메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산메틸/(메트)아크릴산부틸 공중합체, (메트)아크릴산에틸/(메트)아크릴산부틸 공중합체, 에틸렌/(메트)아크릴산메틸 공중합체, 스티렌/(메트)아크릴산메틸 공중합체 등의 (메트)아크릴산에스테르를 포함하는 단독 또는 공중합체를 포함하는 (메트)아크릴 수지가 적절하게 사용된다. 여기서 (메트)아크릴이란 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.

[0046] (메트)아크릴/우레탄 공중합체 수지로서는, 예를 들어 아크릴/우레탄(폴리에스테르우레탄)블록 공중합체 수지가 바람직하다. 경화제로서는, 상기 각종 이소시아네이트가 사용된다. 아크릴/우레탄(폴리에스테르우레탄)블록 공중합체 수지는 소망에 따라, 아크릴/우레탄비(질량비)를 바람직하게는 9/1 내지 1/9, 보다 바람직하게는 8/2 내지 2/8의 범위에서 조정하며, 다양한 장식 시트에 사용할 수 있으므로, 프라이머 조성물에 사용되는 수지로서 특히 바람직하다.

[0047] <무기 입자>

[0048] 또한, 프라이머층(14)은 보다 광택차를 발생시켜서 의장성을 향상시키는 관점에서, 무기 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 무기 입자로서는, 실리카, 알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산칼슘, 황산바륨, 카올린 등의 무기 입자를 바람직하게 들 수 있다.

[0049] 무기 입자의 평균 입경은, 의장성 향상의 관점에서, 0.1 내지 5 μm 가 바람직하고, 1 내지 5 μm 가 보다 바람직하고, 2 내지 5 μm 가 더욱 바람직하다. 또한, 무기 입자의 함유량은, 수지 100질량부에 대하여 0.01 내지 5질량부가 바람직하고, 0.1 내지 1질량부가 보다 바람직하다.

[0050] 프라이머층(14)은 프라이머 조성물을 사용하여, 그라비아 코트, 그라비아 리버스 코트, 그라비아 오프셋 코트, 스피너 코트, 롤 코트, 리버스 롤 코트, 키스 코트, 호일러 코트, 딥 코트, 실크스크린에 의한 솔리드 코트, 와이어 바 코트, 플로우 코트, 콤팩트 코트, 넘침 코트, 브러시 도포, 스프레이 코트 등의 통상의 도포 시공 방법이나 전사 코팅법에 의해 형성된다. 여기서, 전사 코팅법은, 얇은 시트(필름 기재)에 프라이머층(14)이나 접착층의 도막을 형성하고, 그 후에 장식 시트(10) 중의 대상이 되는 층 표면에 피복하는 방법이다.

[0051] <<접착제층>>

[0052] 본 발명의 장식 시트(10)는 사출 수지와와의 밀착성을 향상시키기 위해서, 소망에 따라, 장식 시트(10)의 이면(표

면 보호층(16)과는 반대측의 면) 접촉제층(도시하지 않음)을 설치할 수 있다. 접촉제층에는, 사출 수지에 따라서, 열가소성 수지 또는 경화성 수지가 사용된다. 열가소성 수지로서는, 아크릴 수지, 아크릴 변성 폴리올레핀 수지, 염소화 폴리올레핀 수지, 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체, 열가소성 우레탄 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 고무계 수지 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 열경화성 수지로서는, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

《제2 무늬층》

본 발명의 장식 시트(10)는 열가소성 수지를 바인더 수지로 하는 제2 무늬 잉크에 의해 형성되는 제2 무늬층(15)을 갖는다. 이 제2 무늬층(15)은 상기 무늬층(15)을 형성하는 잉크의 바인더 수지인 열가소성 수지와, 후술하는 표면 보호층(16)을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지의 상호 작용에 의해, 상기 표면 보호층(16) 중이며, 상기 무늬층(15)의 직상부에, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)을 형성하는 층이다. 제2 무늬층(15)은 기재 필름층(11) 위, 또는 도 1에 도시한 바와 같이 프라이머층(14) 위 등에, 부분적으로 설치되는 층이며, 상기 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(이하, 모양 잉크층이라고도 함)을 형성함으로써, 모양의 광택차를 발생시켜서, 요철감을 발현하는 것이다.

본 발명에서의 광택차 발생의 기구에 대해서는, 충분히 해명되지는 못했지만, 각종 실험과 관찰, 측정의 결과로부터, 제2 무늬층(15)의 표면에 표면 보호층(16)을 형성하기 위한 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 미경화물을 도포 시공했을 때, 각 재료의 조합, 도포 시공 조건의 적당한 선택에 의해, 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크의 바인더 수지와 전리 방사선 경화성 수지가, 일부 용출, 분산, 혼합 등의 상호 작용을 발현함으로써, 상기 제2 무늬층의 직상부 또는 직상부를 포함하는 그 근방(이하, 「직상부 및 그 근방」이라고 칭하는 경우가 있음)에 있어서 저광택을 발현하는 저광택 영역이 형성된다고 생각된다. 또한, 이 상호 작용은 필연적으로 발생하는 것으로서, 상기 근방의 범위를 제어할 수는 없다. 또한, 이 저광택 모양층(모양 잉크층)은 전리 방사선 경화성 수지 조성물과의 상호 작용에 의해 저광택을 발현하는 것이며, 저광택 모양층(모양 잉크층) 자체가 저광택인지 여부는 저광택을 갖는 의장성의 발현에는 상관없다.

저광택 모양층이 형성될 때, 제2 무늬 잉크와 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 미경화물에서의 각각의 수지는, 단시간에는 완전 상용 상태가 되지 않아 현탁 상태로 되어, 제2 무늬층(15)의 직상부에 존재하고, 상기 현탁 상태로 된 부분이 광을 산란하여 저광택 영역을 이루는 것이라고 생각된다. 이 현탁 상태를 가진 상태 그대로, 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 가교 경화시켜서 표면 보호층을 형성함으로써, 이러한 상태가 고정되면, 표면 보호층 중에 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)이 부분적으로 형성되고, 눈의 착각에 의해, 그 부분이 시각적으로 오목부인 것처럼 인지되고, 그 외의 영역은 시각적으로 볼록부로서 인식되게 되기 때문에, 전체적으로 시각적으로 요철 모양으로서 인식되는 것이라고 추측된다. 또한, 그 때, 제2 무늬층(15)의 도포량이 상대적으로, 보다 많아짐에 따라서, 제2 무늬층(15)의 표면 보호층(16) 중으로의 용출량은, 상대적으로 증가하여, 상기 현탁 상태의 정도는 보다 높고, 저광택 모양층(17)의 광택은 보다 낮아진다고 생각된다.

상기 제2 무늬층을 형성한 직상부 및 그 근방에 대응하는 표면 보호층의 최표면에 있어서는, 저광택 모양층(모양 잉크층)에 기인한 볼록 형상을 설치하지 않아도 요철의 시각적 효과가 얻어지지만, 상기 요철의 시각적 효과가 얻어지는 부분에 물리적인 볼록 형상을 형성해 두어도 된다. 볼록 형상을 형성한 경우에는, 이 볼록 형상에 의해 광 산란되는 표면적이 증가하여 광택도가 보다 한층 저하하고, 또한 저광택을 인식할 수 있는 시야각도 넓어지기 때문에, 저광택 모양층(모양 잉크층)의 효과와 협조하여 시각적인 요철감이 더욱 강조된다. 또한, 상기 볼록 형상을 설치하는 경우의 볼록 형상의 높이에 대해 특별히 제한은 없지만, 통상 2 내지 3 μ m의 범위가 바람직하다. 이 제2 무늬층은, 무늬를 가져도 되고, 한결같이 균일한 모양, 즉 솔리드 모양이어도 된다.

상기한 바와 같이 저광택 영역은, 제2 무늬 잉크의 바인더 수지와 전리 방사선 경화성 수지의 상호 작용에 의해 형성되는 것이다. 제2 무늬층(15)의 직상부에 형성하는 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)은 제2 무늬층(15)의 「직상부」에 형성되면 되는 것이지만, 제2 무늬층(15)의 「그 근방」에도 확산되어 형성되어도 된다. 또한 「그 근방」 부분에 형성하는 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)도 제2 무늬 잉크의 바인더 수지와 전리 방사선 경화성 수지의 상호 작용에 의해 형성되는 것이다.

본 발명에 있어서, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)은 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크의 바인더 수지인 열가소성 수지와, 표면 보호층(16)을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지의, 일부 용출, 분산, 혼합 등의 상호 작용에 의해 형성하는 것이다. 따라서, 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크는, 표면 보호층(16)을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물 사이에서 상호 작용을 발현할 수 있는 성질을 갖는 바인더 수지인 것을 필요로 하고, 그러한 바인더 수지로서는, 통상 이소시아네이트 등의 가교제를 병용하지 않고 사용되

는 수지, 바람직하게는 열가소성 수지를 들 수 있다.

- [0060] 이러한 열가소성 수지로서는, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 질산 셀룰로오스 등의 니트로셀룰로오스 수지, 열가소성 우레탄 수지, 폴리비닐부티랄 등의 폴리비닐아세탈 수지 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들 중에서도, 후술하는 표면 보호층(16)을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 전리 방사선 경화성 수지로서 채용되는 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴 실리콘(메트)아크릴레이트와의 상성, 즉 백화 등이 발생하기 어려운 관점에서, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르우레탄 수지, 질산 셀룰로오스 등의 니트로셀룰로오스 수지가 바람직하고, 특히 아크릴 수지가 바람직하다. 또한, 아크릴 수지의 중량 평균 분자량은 10,000 이상이 바람직하고, 50,000 이상이 보다 바람직하고, 100,000 이상이 보다 바람직하고, 150,000 이상이 보다 바람직하고, 200,000 이상이 더욱 바람직하다.
- [0061] 또한, 아크릴 수지의 중량 평균 분자량은 1,000,000 이하가 바람직하고, 700,000 이하가 보다 바람직하고, 500,000 이하가 더욱 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 이상이면 요변성이 낮아짐으로써 저광택 모양층의 요철감이 발현되기 어려워진다고 하는 일은 없다. 한편, 1,000,000 이하이면, 제2 무늬 잉크의 잉크화가 곤란해지는 일이 없고, 또한 인쇄 시에 피막이 형성하기 어려워 전이 불량에 되는 일이 없으므로 바람직하다.
- [0062] 또한, 필요에 따라서, 저광택 영역의 발현의 정도, 저광택층과 그 주위의 광택차의 콘트라스트를 조정하기 위해서, 불포화 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 또는 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 등을 혼합할 수 있다.
- [0063] 의장성의 향상의 관점에서, 표면 보호층(16)을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지와 관계에서, 제2 무늬층(15)만을 현탁 상태로 하고, 프라이머층(14) 및 제1 무늬층(12)이 현탁 상태가 되지 않도록 하기 위해서, 제2 무늬 잉크의 바인더 수지와 제1 무늬층(12)을 형성하는 잉크 조성물 및 프라이머 조성물의 바인더 수지가 다른 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 특히, 상기한 바와 같이 프라이머층(14)을 구성하는 프라이머 조성물에는 가교제를 사용하는 것이 바람직하고, 또한 제2 무늬 잉크의 바인더 수지에는 상기 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 가교제를 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 필요에 따라서, 저광택 영역의 발현의 정도, 저광택 영역과 그 주위의 광택차의 콘트라스트를 조정하기 위해서, 불포화 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 또는 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 등을 혼합할 수 있다.
- [0065] 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크는 제1 무늬층(12)에 사용하는 잉크와 마찬가지로, 착색제를 갖고, 그 자체에서도 무늬 모양을 부여할 수 있지만, 도 1에 도시한 바와 같은 제1 무늬층(12)을 갖는 경우에는, 이미 기재 필름층(11)에 대하여 색채나 모양을 부여하고 있으므로, 제2 무늬층(15)을 형성하기 위한 제2 무늬 잉크 조성물에는, 반드시 착색제를 첨가하여 착색할 필요는 없다. 즉, 제1 무늬층(12)을 갖는 경우에는, 제1 무늬층(12)이 표현하고자 하는 모양 중, 광택을 없애고, 시각적으로 오목부를 표현하고 싶은 부분과 제2 무늬층(15)을 동조시킴으로써 광택차에 의한 시각적 오목부를 갖는 모양이 얻어진다. 예를 들어, 제1 무늬층(12)에 의해 나무결 모양을 표현하고자 하는 경우에는, 나무결의 도관 부분에 제2 무늬층(15)의 제2 무늬 잉크 부분을 동조시킴으로써, 광택차에 의해 도관 부분이 시각적으로 오목부로 된 모양이 얻어진다. 또는 제1 무늬층(12)에 의해, 타일 부착 모양을 표현하고자 하는 경우에는, 타일 부착된 줄눈 홈 부분에 제2 무늬층(15)의 제2 무늬 잉크 부분을 동조시킴으로써, 광택차에 의해, 줄눈 홈 부분이 시각적으로 오목부가 된 모양이 얻어진다.
- [0066] 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크의 도포막 두께에 대해서는, 0.1 내지 10 μ m인 것이 바람직하다. 0.1 μ m 이상이면 상술한 제2 무늬 잉크와 전리 방사선 경화성 수지 조성물과의 상호 작용이 일어나서, 저광택 영역이 충분히 얻어지기 때문에, 화장 시트 표면의 충분한 광택차가 얻어진다. 한편, 10 μ m 이하이면, 제2 무늬 잉크의 인쇄 시에 기계적 제약이 없고, 또한 경제적으로도 유리하다. 이상의 관점에서, 제2 무늬 잉크의 도포막 두께는 0.6 내지 7 μ m의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] 본 발명에서는, 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크의 도포량을 변화시킴으로써, 화장재 표면의 광택차가 단계적으로 변화하는 계조 모양 또는 화장재 표면의 광택차가 연속적으로 변화하는 연속 모양 등, 자유자재로 부여할 수 있다. 예를 들어, 표면 보호층(16)의 최표면에서의, 제2 무늬층(15)(저광택 모양층(17))의 상부는, 제2 무늬층(15)의 형성에 수반하여 용기하여, 볼록 형상(18)을 형성할 수 있다. 표면 보호층(16)의 표면이 이와 같이 볼록 형상(18)을 가짐으로써, 이 부분에서 광이 산란되어, 표면적이 증가하고, 또한 저광택을 인식할 수 있는 시야각도 넓어지기 때문에, 상기 저광택 모양층(17)의 효과와 협조하고 시각적인 요철감이 더욱 강조되고, 또한 물리적으로 볼록 형상임에도 불구하고, 시각적으로 오목부로서 인식된다는 특이한 의장감이 얻어진다.
- [0068] <체질 안료>
- [0069] 또한, 제2 무늬층(15)은 보다 광택차를 발생시켜서 의장성을 향상시키는 관점에서, 체질 안료 무기 입자를 포함

하는 것이 바람직하다. 체질 안료로서는, 특별히 한정되지 않고 실리카, 탈크, 클레이, 황산바륨, 탄산바륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있지만, 흡유량, 입경, 세공 용적 등의 재료 설계의 자유도가 높아, 의장성, 잉크로서의 도포 시공 안정성이 우수한 점에서, 실리카가 바람직하고, 특히 미분말의 실리카가 바람직하다.

[0070] 체질 안료의 흡유량(JIS K 5101-13-1:2004에 준거함)은 150 내지 350ml/100g인 것이 바람직하고, 150 내지 300 ml/100g인 것이 보다 바람직하다. 체질 안료의 흡유량이 150ml/100g 이상이면 표면 보호층/제2 무늬층의 그로스값이 너무 높아지지 않기 때문에, 표면 보호층만의 부분과 표면 보호층/제2 무늬층의 부분의 광택차가 커지므로, 높은 의장성을 발휘하기 쉬워진다. 한편, 체질 안료의 흡유량이 350ml/100g 이하이면, 표면 보호층/제2 무늬층의 그로스값을 낮게 하는 성능을 효과적으로 이용할 수 있다. 또한, 요변성의 상승이 억제되므로, 도포 시공 적성이 손상되지 않아, 고의장성을 갖는 인쇄가 용이해진다.

[0071] 제2 무늬층(15)을 형성하는 제2 무늬 잉크 중 체질 안료의 함유량은, 체질 안료/수지의 질량비(P/V비)로서 0.2 내지 1.5인 것이 바람직하다. P/V비가 0.2 이상이면 높은 의장성을 발휘하기 쉽고, 1.5 이하이면, 제2 무늬 잉크의 유연성을 손상시키지 않고, 성형 시에 표면 보호층에 균열이 발생하기 어려워지기 때문이다. 이와 마찬가지로, P/V비는 0.2 내지 1.2인 것이 바람직하다.

[0072] 본 발명에 있어서, 제2 무늬층(15)에 체질 안료로서 사용되는 실리카의 평균 입경은, 0.1 내지 7 μ m인 것이 바람직하다. 0.1 μ m 이상이면 잉크에 첨가했을 때 잉크의 요변성이 극단적으로 높아지지 않고, 또한 잉크의 점성이 너무 올라가지 않아 인쇄를 컨트롤하기 쉽다. 또한, 도관 모양 부분의 광택 제거를 표현하고자 한 경우, 도관 모양 부분의 제2 무늬층(15)의 적합한 두께가 7 μ m 이하이므로, 실리카의 평균 입경이 제2 무늬층(15)의 두께 이하이면 입자의 헤드 돌출을 비교적 억제할 수 있어 눈에 띄이지 않게 되어, 시각적인 위화감이 일어나기 어려워지기 때문이다.

[0073] <<표면 보호층>>

[0074] 표면 보호층(16)은 상기한 제2 무늬층(15) 상에 존재하여 이것과 접촉하고, 상기 제2 무늬층(15)이 형성된 영역 및 상기 제2 무늬층(15)이 형성되어 있지 않은 영역을 포함하는 전체면에 걸쳐서 피복하도록 설치되는 층이며, 전리 방사선 경화성 수지로서 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 가교 경화하여 얻어지는 층이다. 그리고, 표면 보호층(16)은 본 발명의 장식 시트에, 우수한 표면 특성을 부여하는 동시에, 상기한 제2 무늬층(15)의 존재에 의해, 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)을 발현시킴으로써, 우수한 의장성을 부여하는 층이다.

[0075] <전리 방사선 경화성 수지 조성물>

[0076] 전리 방사선 경화성 수지 조성물이란, 전리 방사선 경화성 수지를 함유하는 조성물을 말한다. 전리 방사선 경화성 수지란, 전리 방사선을 조사함으로써, 가교, 경화하는 수지를 가리킨다. 여기서 전리 방사선이란, 전자파 또는 하전 입자선 중, 분자를 중합 또는 가교할 수 있는 에너지 양자를 갖는 것을 의미하며, 통상 자외선(UV) 또는 전자선(EB)이 사용되지만, 그 외, X선, γ 선 등의 전자파, α 선, 이온선 등의 하전 입자선도 포함하는 것이다.

[0077] 본 발명에 있어서는, 전리 방사선 경화성 수지로서, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트가 사용된다. 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」란 「아크릴레이트 또는 메타크릴레이트」를 의미하며, 다른 유사한 것도 마찬가지라는 뜻이다.

[0078] (폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트)

[0079] 본 발명에 사용되는 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트는, 중합체 주쇄에 카르보네이트 결합을 가지며, 또한 말단 또는 측쇄에 (메트)아크릴레이트를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 이 (메트)아크릴레이트는, 가교, 경화하는 관점에서, 2관능 이상 갖는 것이 바람직하다.

[0080] 이 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트는, 예를 들어 폴리카르보네이트폴리올의 수산기의 일부 또는 모두를 (메트)아크릴레이트(아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르)로 변환하여 얻어진다. 이 에스테르화 반응은, 통상의 에스테르화 반응에 의해 행할 수 있다. 예를 들어, 1) 폴리카르보네이트폴리올과 아크릴산할라이드 또는 메타크릴산할라이드를 염기 존재 하에 축합시키는 방법, 2) 폴리카르보네이트폴리올과 아크릴산무수물 또는 메타크릴산무수물을 촉매 존재 하에 축합시키는 방법, 또는 3) 폴리카르보네이트폴리올과 아크릴산 또는 메타크릴산을 산 촉매 존재 하에 축합시키는 방법 등을 들 수 있다.

- [0081] 상기 폴리카르보네이트폴리올은, 중합체 주쇄에 카르보네이트 결합을 갖고, 말단 또는 측쇄에 2개 이상, 바람직하게는 2 내지 50개의, 보다 바람직하게는 3 내지 50개의 수산기를 갖는 중합체이다. 이 폴리카르보네이트폴리올의 대표적인 제조 방법은, 디올 화합물 (A), 3가 이상의 다가 알코올 (B) 및 카르보닐 성분으로 되는 화합물 (C)로부터 중축합 반응에 의한 방법이다.
- [0082] 원료로서 사용할 수 있는 디올 화합물 (A)는 화학식 $\text{HO-R}_1\text{-OH}$ 로 표현된다. 여기서, R_1 은 탄소수 2 내지 20의 2가 탄화수소기이며, 기 중에 에테르 결합을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 직쇄, 또는 분지 형상의 알킬렌기, 시클로헥실렌기, 페닐렌기이다.
- [0083] 디올 화합물의 구체예로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,3-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 이들 디올은, 그것을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0084] 또한, 3가 이상의 다가 알코올 (B)의 예로서는, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 글리세린, 소르비톨 등의 알코올류를 들 수 있다. 또한, 이들 다가 알코올의 수산기에 대하여 1 내지 5당량의 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 또는 그 밖의 알킬렌옥시드를 부가시킨 수산기를 갖는 알코올류어도 된다. 다가 알코올은, 이들을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0085] 카르보닐 성분으로 되는 화합물 (C)는 탄산디에스테르, 포스겐, 또는 이들 등가체 중에서 선택되는 어느 하나의 화합물이다. 그 구체예로서는, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산디이소프로필, 탄산디페닐, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 탄산디에스테르류, 포스겐, 또는 클로로포름산메틸, 클로로포름산에틸, 클로로포름산페닐 등의 할로겐화포름산에스테르류 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0086] 폴리카르보네이트폴리올은, 상기한 디올 화합물 (A), 3가 이상의 다가 알코올 (B) 및 카르보닐 성분으로 되는 화합물 (C)를 일반적인 조건 하에서 중축합 반응시킴으로써 합성된다. 예를 들어, 디올 화합물 (A)와 다가 알코올 (B)의 투입 몰비는, 50:50 내지 99:1의 범위에 있는 것이 바람직하고, 또한 카르보닐 성분으로 되는 화합물 (C)의 디올 화합물 (A)와 다가 알코올 (B)에 대한 투입 몰비는, 디올 화합물 및 다가 알코올이 갖는 수산기에 대하여 0.2 내지 2당량인 것이 바람직하다.
- [0087] 상기한 투입 비율로 중축합 반응한 후의 폴리카르보네이트폴리올 중에 존재하는 수산기의 당량수(eq./mol)는 1 분자 중에 평균하여 3 이상, 바람직하게는 3 내지 50, 보다 바람직하게는 3 내지 20이다. 이 범위이면, 후술하는 에스테르화 반응에 의해 필요한 양의 (메트)아크릴레이트기가 형성되고, 또한 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트 수지에 적당한 가요성이 부여된다. 또한, 이 폴리카르보네이트폴리올의 말단 관능기는, 통상은 OH기인데, 그 일부가 카르보네이트기여도 된다.
- [0088] 이상 설명한 폴리카르보네이트폴리올의 제조 방법은, 예를 들어 일본 특허 공개 소64-1726호 공보에 기재되어 있다. 또한, 이 폴리카르보네이트폴리올은, 일본 특허 공개 평3-181517호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리카르보네이트 디올과 3가 이상의 다가 알코올과의 에스테르 교환 반응에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0089] 본 발명에 사용되는 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트의 분자량은, GPC 분석에 의해 측정되고, 또한 표준 폴리스티렌으로 환산된 중량 평균 분자량이 500 이상인 것이 바람직하고, 1,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 2,000을 초과하는 것이 더욱 바람직하다. 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 점도가 너무 높아지지 않도록 제어하는 관점에서 100,000 이하가 바람직하고, 50,000 이하가 보다 바람직하다. 내찰상성과 3차원 성형성을 양립시키는 관점에서, 더욱 바람직하게는, 2,000을 초과하고 50,000 이하고, 특히 바람직하게는, 5,000 내지 20,000이다.
- [0090] (아크릴실리콘(메트)아크릴레이트)
- [0091] 본 발명에 사용되는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트는, 특별히 한정되지 않고, 1분자 중에, 아크릴 수지의 구조의 일부가 실록산 결합(Si-O)으로 치환하고 있고, 또한 관능기로서 아크릴 수지의 측쇄 및/또는 주쇄 말단에 (메트)아크릴로일옥시기(아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기)를 2개 이상 갖고 있는 것이면 된다. 이 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2007-070544호 공보에 개시된 바와

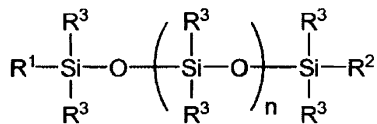
같은 측쇄에 실록산 결합을 갖는 아크릴 수지의 구조를 바람직하게 들 수 있다.

[0092] 본 발명에 사용되는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트는, 예를 들어 라디칼 중합 개시제의 존재 하에, 실리콘 매크로 단량체를 (메트)아크릴레이트단량체와 라디칼 공중합시킴으로써 합성할 수 있다.

[0093] (메트)아크릴레이트단량체로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴레이트단량체는 1종을 단독으로 또는 2종을 조합하여 사용된다.

[0094] 실리콘 매크로 단량체는, 예를 들어 n-부틸리튬 또는 리튬실라놀레이트를 중합 개시제로서, 헥사알킬시클로트리 실록산을 리빙 음이온 중합하고, 또한 라디칼 중합성 불포화기 함유 실란으로 캐핑하여 합성된다. 실리콘 매크로 단량체로서는, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물이 적절하게 사용된다.

화학식 1



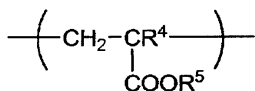
[0095]

[0096] 여기서, 화학식 1 중, R^1 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, 메틸기 또는 n-부틸기가 바람직하다. R^2 는 1가의 유기기를 나타내고, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CO})\text{CH}=\text{CH}_2$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CO})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 가 바람직하다.

R^3 은 각각 동일해도 되고 달라도 되며, 탄소수 1 내지 6의 탄화수소기를 나타내고, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 페닐기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 또한, n의 수치는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 실리콘 매크로 단량체의 수평균 분자량이 1,000 내지 30,000이 바람직하고, 1,000 내지 20,000이 보다 바람직하다.

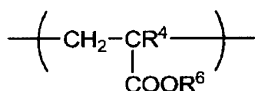
[0097] 상술한 원료를 사용하여 얻어지는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트는, 예를 들어 하기 화학식 2, 3 및 4로 표현되는 구조 단위를 갖는다.

화학식 2



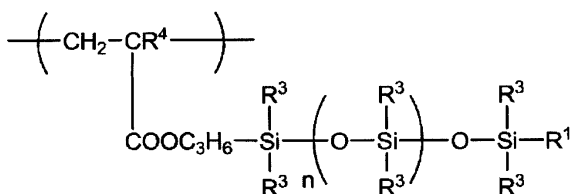
[0098]

화학식 3



[0099]

화학식 4



[0100]

- [0101] 화학식 2, 3 및 4 중, R^1 , R^3 은 화학식 1에서의 것과 동일한 의미이며, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^5 는 상기 (메트)아크릴레이트단량체 중 알킬기 또는 글리시딜기 또는 상기 (메트)아크릴레이트단량체 중 알킬기 또는 글리시딜기 등의 관능기를 가져도 되는 알킬기를 나타내고, R^6 은 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 유기기를 나타낸다.
- [0102] 상술한 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트는, 1종을 단독으로 또는 2종을 조합하여 사용된다.
- [0103] 상기 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 분자량은, GPC 분석에 의해 측정되고, 또한 표준 폴리스티렌으로 환산된 중량 평균 분자량이, 1,000 이상인 것이 바람직하고, 2,000 이상인 것이 보다 바람직하다. 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 중량 평균 분자량의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 점도가 너무 높아지지 않도록 제어하는 관점에서 150,000 이하가 바람직하고, 100,000 이하가 보다 바람직하다. 3차원 성형성과 내약품성과 내찰상성을 정립시키는 관점에서, 1,000 내지 150,000인 것이 바람직하고, 2,000 내지 100,000인 것이 특히 바람직하다.
- [0104] 또한, 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 가교점간 평균 분자량은, 100 내지 2,500인 것이 바람직하다. 가교점간 평균 분자량이 100 이상이면, 3차원 성형성의 관점에서 바람직하고, 2,500 이하이면 내약품성 및 내찰상성의 관점에서 바람직하다. 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 가교점간 평균 분자량은, 마찬가지로 관점에서, 보다 바람직하게는 100 내지 1,500, 더욱 바람직하게는 100 내지 1,000이다.
- [0105] 본 발명의 전리 방사선 경화성 수지 조성물에 있어서, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트와 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트는 각각 단독으로 사용해도 되고, 병용해도 된다.
- [0106] (다관능(메트)아크릴레이트)
- [0107] 본 발명에서 사용되는 전리 방사선 경화성 수지 조성물은, 다관능(메트)아크릴레이트를 포함하고 있어도 된다. 본 발명에 있어서, 다관능(메트)아크릴레이트는, 2관능 이상의 (메트)아크릴레이트이면 특별히 제한은 없다. 단, 경화성의 관점에서 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트가 바람직하다. 여기서, 2관능이란, 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합인 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 것을 말한다.
- [0108] 또한, 다관능(메트)아크릴레이트는, 올리고머 및 단량체의 어느 것이든 상관없지만, 3차원 성형성 향상의 관점에서 다관능(메트)아크릴레이트올리고머가 바람직하다.
- [0109] 다관능(메트)아크릴레이트올리고머로서는, 예를 들어 에폭시(메트)아크릴레이트계, 우레탄(메트)아크릴레이트계, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트계, 폴리에테르(메트)아크릴레이트계 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0110] 또한, 다관능(메트)아크릴레이트올리고머로서는, 이외에 폴리부타디엔올리고머의 측쇄에 (메트)아크릴레이트기를 갖는 소수성의 높은 폴리부타디엔(메트)아크릴레이트계 올리고머, 주쇄에 폴리실록산 결합을 갖는 실리콘(메트)아크릴레이트계 올리고머, 작은 분자 내에 많은 반응성기를 갖는 아미노프라스트 수지를 변성한 아미노프라스트 수지(메트)아크릴레이트계 올리고머 등을 들 수 있다. 또한, 다관능(메트)아크릴레이트올리고머와 병용하여, 노블락형 에폭시 수지, 비스페놀형 에폭시 수지, 지방족 비닐에테르, 방향족 비닐에테르 등의 분자 중에 양이온 중합성 관능기를 갖는 올리고머 등을 사용해도 된다.
- [0111] 이들 올리고머의 중량 평균 분자량은, 1,000 내지 20,000인 것이 바람직하고, 1,000 내지 10,000인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 또한, 상기 다관능(메트)아크릴레이트단량체로서는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 다관능성(메트)아크릴레이트는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0113] 본 발명에 있어서, 다관능(메트)아크릴레이트의 함유량은, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트와 상기 다관능(메트)아크릴레이트와의 질량비가 98:2 내지 60:40인 것이 바람직하다.

상기 질량비가 98:2보다도 작으면(즉, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 양이 98질량% 이하이면), 내찰상성이 저하하는 일이 없다. 한편, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트와 다관능(메트)아크릴레이트의 질량비가 60:40보다 커지면(즉, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트의 양이 60질량% 이상으로 되면), 3차원 성형성이 저하하는 일이 없다. 바람직하게는, 폴리카르보네이트(메트)아크릴레이트, 또는 아크릴실리콘(메트)아크릴레이트와 다관능(메트)아크릴레이트의 질량비가 95:5 내지 65:35이며, 더욱 바람직하게는 90:10 내지 65:35이다.

[0114] 본 발명에 있어서는, 상기 다관능성 (메트)아크릴레이트 등과 함께, 그 점도를 저하시키는 등의 목적으로, 단관능성 (메트)아크릴레이트를, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 적절히 병용할 수 있다. 이들 단관능성 (메트)아크릴레이트는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0115] 전리 방사선 경화성 수지 조성물로서 자외선 경화성 수지 조성물을 사용하는 경우에는, 광중합용 개시제를 자외선 경화성 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 5질량부 정도 첨가하는 것이 바람직하다. 광중합용 개시제로서는, 종래 관용되어 있는 것에서 적절히 선택할 수 있어, 특별히 한정되지 않는다.

[0116] 본 발명에 있어서는, 전리 방사선 경화성 수지 조성물로서 전자선 경화성 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자선 경화성 수지 조성물은 무용제화가 가능하며, 환경이나 건강의 관점에서 보다 바람직하고, 또한 광중합용 개시제를 필요로 하지 않고, 안정된 경화 특성이 얻어지기 때문이다.

[0117] 또한 본 발명에서의 표면 보호층을 구성하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물에는, 얻어지는 경화 수지층의 원하는 물성에 따라서, 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이 첨가제로서는, 예를 들어 자외선 흡수제나 광 안정제 등의 내후성 개선제나, 내마모성 향상제, 중합 금지제, 가교제, 적외선 흡수제, 대전 방지제, 접착성 향상제, 레벨링제, 요변성 부여제, 커플링제, 가소제, 소포제, 충전제, 용제, 착색제, 광택 소거제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 상용되는 것으로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0118] 또한, 자외선 흡수제나 광 안정제로서, 분자 내에 (메트)아크릴로일기 등의 중합성기를 갖는 반응성의 자외선 흡수제나 광 안정제를 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 중합체의 표면 보호층으로서의 성능(내찰상성과 3차원 성형성)을 손상시키지 않을 정도로 공중합하여 사용할 수도 있다.

[0119] (표면 보호층의 형성)

[0120] 표면 보호층(16)의 형성은 상술한 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 함유하는 도공액을 제조하고, 이것을 도포하고, 가교 경화함으로써 얻을 수 있다. 또한, 도공액의 점도는, 후술하는 도포 시공 방식에 의해, 기재 표면에 미경화 수지층을 형성할 수 있는 점도이면 되고, 특별히 제한은 없다.

[0121] 본 발명에 있어서는, 제조된 도공액을, 제2 무늬층(15)이 형성된 기재 필름층(11), 제1 무늬층(12), 투명 수지 필름층(13) 또는 프라이머층(14) 상에, 경화 후의 두께가 1 내지 1000 μ m가 되도록, 그라비아 코트, 바 코트, 롤 코트, 리버스 롤 코트, 콤팩트 코트 등의 공지된 방식, 바람직하게는 그라비아 코트에 의해 도포 시공하여, 미경화 수지층을 형성시킨다.

[0122] 본 발명에 있어서는, 이와 같이 하여 형성된 미경화 수지층에, 전자선, 자외선 등의 전리 방사선을 조사하여 상기 미경화 수지층을 경화시켜서 표면 보호층(16)을 형성한다. 여기서, 전리 방사선으로서 전자선을 사용하는 경우, 그 가속 전압에 대해서는, 사용하는 수지나 층의 두께에 따라서 적절히 선정할 수 있지만, 통상 가속 전압 70 내지 300kV 정도로 미경화 수지층을 경화시키는 것이 바람직하다.

[0123] 또한, 전자선의 조사에 있어서는, 가속 전압이 높을수록 투과 능력이 증가하기 때문에, 기재 필름층(11)으로서 전자선에 의해 열화되는 기재를 사용하는 경우에는, 전자선의 투과 깊이와 수지층의 두께가 실질적으로 동등해지도록, 가속 전압을 선정함으로써, 기재 필름층(11)에의 여분의 전자선의 조사를 억제할 수 있어, 과잉 전자선에 의한 기재의 열화를 최소한으로 그칠 수 있다.

[0124] 또한, 조사선량은, 수지층의 가교 밀도가 포화하는 양이 바람직하고, 통상 5 내지 300kGy(0.5 내지 30Mrad), 바람직하게는 10 내지 50kGy(1 내지 5Mrad)의 범위에서 선정된다.

[0125] 또한, 전자선원으로서, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 콕크로프트 월턴형, 반데그라프형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 또는 직선형, 다이내믹트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 사용할 수 있다.

[0126] 전리 방사선으로서 자외선을 사용하는 경우에는, 파장 190 내지 380nm의 자외선을 포함하는 것을 방사한다. 자

외선원으로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 고압 수은등, 저압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 카본 아크등 등이 사용된다.

[0127] 이와 같이 해서, 형성된 경화 수지층에는, 각종 첨가제를 첨가하여 각종 기능, 예를 들어 고경도로 내찰상성을 갖는 소위 하드 코트 기능, 김서림 방지 코트 기능, 방오 코트 기능, 방현 코트 기능, 반사 방지 코트 기능, 자외선 차폐 코트 기능, 적외선 차폐 코트 기능 등을 부여할 수도 있다.

[0128] 본 발명에 있어서는, 표면 보호층(16)의 경화 후의 두께가 1 내지 1000 μm 인 것이 바람직하다. 표면 보호층(16)의 경화 후의 두께가 1 μm 이상이면, 내찰상성, 내후성 등의 보호층으로서의 충분한 물성이 얻어진다. 한편, 표면 보호층(16)의 경화 후의 두께가 1000 μm 이하이면 전리 방사선을 균일하게 조사하기 쉽고, 균일한 경화가 얻어지기 쉬워, 경제적으로도 유리해진다.

[0129] 또한, 표면 보호층(16)의 경화 후의 두께를 보다 바람직하게는 1 내지 50 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 30 μm 로 함으로써, 3차원 성형성이 향상되고, 자동차 내장 용도 등의 복잡한 3차원 형상에의 높은 추종성을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 장식 시트에 있어서, 경질한 전리 방사선 경화성 수지를 배합해도 우수한 3차원 성형성을 발현시킬 수 있어, 3차원 성형성을 손상시키는 일 없이, 도막을 단단하게 할 수 있기 때문에, 가공이나 실용면에서 바람직한 우수한 내찰상성을 가질 수 있다.

[0130] 본 발명의 장식 시트는, 표면 보호층(16)의 두께를 종래의 것보다 두껍게 해도, 충분히 높은 3차원 성형성이 얻어지는 점에서, 특히 표면 보호층에 높은 막 두께를 요구하는 부재, 예를 들어 차량 외장 부품 등의 장식 시트로 해도 유용하다.

[0131] 본 발명에 있어서는 도 3에 도시한 바와 같이, 상기 표면 보호층(26)이 합성 수지 입자(27) 및 전리 방사선 경화성 수지를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함해도 된다.

[0132] 이 형태에 의하면, 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는 표면 보호층(26)에 대하여 광택 소거제로서 합성 수지 입자(27)를 배합하기 때문에, 이 합성 수지 입자가 갖는 탄력성에 의해 내찰상성과, 사출 성형 전후에서의 열압에 의한 광택 변화를 억제할 수 있다. 또한, 표면 보호층과의 상호 작용에 의해 저광택 영역을 발현하는 저광택 모양층(모양 잉크층)을 설치하고 있기 때문에, 이 저광택 모양층(모양 잉크층)과 표면 보호층 중 합성 수지 입자의 상승 효과에 의해, 사출 성형 전후에서의 열압에 의한 광택 변화를 억제하면서, 보다 한층 저광택으로 할 수 있다. 또한, 도 3은 표면 보호층과 제2 무늬층이 상호 작용하여 저광택 영역을 발현하기 전의 상태, 즉 저광택 모양층(모양 잉크층)이 형성되기 전의 도면이다.

[0133] 합성 수지 입자(27)로서는, 우레탄 비즈, 실리콘 비즈, 나일론 비즈 및 아크릴 비즈 등을 들 수 있으며, 이들 중에서는, 우레탄 비즈, 실리콘 비즈가 보다 바람직하고, 우레탄 비즈가 더욱 바람직하다.

[0134] 이들 합성 수지 입자는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0135] 본 발명에 사용하는 합성 수지 입자의 입경은, 광택 제거에 의한 의장성을 효과적으로 향상시키는 관점에서, 1 내지 25 μm 가 바람직하고, 1 내지 10 μm 가 보다 바람직하고, 1 내지 5 μm 가 더욱 바람직하다.

[0136] 또한, 본 발명에서의 입경은, 시마즈 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치SALD-2100-WJA1을 사용해서, 압축 공기를 이용하여 노즐로부터 측정 대상으로 되는 분체를 분사하여, 공기 중에 분산시켜서 측정하는 분사형 건식 측정 방식에 의한 것을 가리킨다.

[0137] 또한, 합성 수지 입자의 비중은, 표면 보호층의 표층에 합성 수지 입자를 존재시키는 관점, 및 충분한 탄력성을 확보하는 관점에서, 0.7 내지 1.5g/cm³가 바람직하고, 0.8 내지 1.2g/cm³가 보다 바람직하고, 0.85 내지 1.15g/cm³가 더욱 바람직하다.

[0138] 이러한 합성 수지 입자의 배합량은, 광택 제거를 효과적으로 행함과 함께, 3차원 성형성, 의장성을 향상시키는 관점에서, 전리 방사선 경화성 수지 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부가 바람직하고, 5 내지 45질량부가 보다 바람직하고, 5 내지 40질량부가 더욱 바람직하다.

[0139] 본 발명에 있어서, 상기 합성 수지 입자는 표면 보호층의 표면으로부터 입자의 일부가 돌출되어 있어도 되고, 표면 보호층의 내부에 매몰되어 있어도 된다. 단, 입자의 일부가 표면 보호층으로부터 돌출되어 있는 경우, 광택 제거 효과가 향상된다.

[0140] 《저광택 모양층(모양 잉크층)》

- [0141] 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층(17)은 제2 무늬층(15)을 형성하는 잉크의 바인더 수지인 열가소성 수지와, 표면 보호층(16)을 형성하는 전리 방사선 경화성 수지의, 일부 용출, 분산, 혼합 등의 상호 작용에 의해 형성하는 것이며, 표면 보호층(16) 중 제2 무늬층(15)의 직상부에 형성되는 층이다. 본 발명의 장식 시트는, 제2 무늬층(15)의 직상부에 형성되는 저광택 모양층(17)의 존재에 의해, 상기 저광택 모양층(17)이 존재하지 않는 부분과의 광택차가 발생함으로써, 저광택 모양층(17)이 존재하는 부분이 시각적으로 오목부로서 인식되어, 요철감을 발현하는 것이다.
- [0142] 본 발명의 장식 시트는, 제2 무늬층(15)이 형성된 영역과, 그것을 피복하는 표면 보호층(16)(이하, 「제2 무늬층 형성 영역/표면 보호층」이라고 함)과, 제2 무늬층(15)이 형성되어 있지 않은 영역과 그것을 피복하는 표면 보호층(16)(이하, 「제2 무늬층 비형성 영역/표면 보호층」이라고 함)의 광택차, 즉 광택도의 차를 가짐으로써, 요철감을 얻을 수 있어, 우수한 의장성을 얻고 있다.
- [0143] 의장 표현의 종류에 따라, 여러가지 광택도의 차를 이용하여 의장성이 양호한 장식 시트를 제조하기 위해서, 이하와 같이 제한되는 것은 아니지만, 제2 무늬층 형성 영역/표면 보호층의 광택도(그로스값)가 20 이하이면, 보다 의장성을 증가시키는 점에서 바람직하다. 또한 제2 무늬층 형성 영역/표면 보호층과, 제2 무늬층 비형성 영역/표면 보호층과의 광택도의 차가 10 이상이면 보다 의장성이 증가될 수 있다는 점에서 더욱 바람직하다.
- [0144] [장식 수지 성형품]
- [0145] 본 발명의 장식 수지 성형품은, 적어도 사출 수지층, 기재 필름층, 표면 보호층과의 상호 작용에 의해 저광택 영역을 발현하는 저광택 모양층(모양 잉크층) 및 표면 보호층을 순서대로 갖고, 상기 표면 보호층이 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 장식 수지 성형품이며, 본 발명의 장식 시트를 사용하여 제작되는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는 상기 표면 보호층이 합성 수지 입자를 포함하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0146] 보다 구체적으로는, 본 발명의 장식 수지 성형품은, 본 발명의 장식 시트를 사용하여, 인서트 성형법, 사출 성형 동시 장식법, 블로우 성형법, 가스 인젝션 성형법 등의 각종 사출 성형법, 바람직하게는 인서트 성형법 및 사출 성형 동시 장식법에 의해 제작되는 것이 바람직하다.
- [0147] 인서트 성형법에서는, 진공 성형 공정에 있어서, 본 발명의 장식 시트를 진공 성형틀에 의해 미리 성형품 표면에 형상에 진공 성형(오프라인 예비 성형)하고, 계속해서 필요에 따라서 여분의 부분을 트리밍하여 성형 시트를 얻는다. 이 성형 시트를 사출 성형틀에 삽입하고, 사출 성형틀을 형 체결하고, 유동 상태의 수지를 틀 내에 사출하고, 고화시켜, 사출 성형과 동시에 수지 성형물의 외표면에 장식 시트를 일체화시켜서, 장식 수지 성형품을 제조한다.
- [0148] 사출 수지는 용도에 따른 수지가 사용되어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지, ABS 수지, 스티렌 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지 등의 열가소성 수지가 대표적이다. 또한, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지 등도 용도에 따라서 사용할 수 있다.
- [0149] 이어서, 사출 성형 동시 장식법에 있어서는, 본 발명의 장식 시트를 사출 성형의 흡인 구멍이 설치된 진공 성형틀과의 겸용 압형에 배치하고, 이 압형에서 예비 성형(인라인 예비 성형)을 행한 후, 사출 성형틀을 형 체결하여, 유동 상태의 수지를 틀 내에 사출 충전하고, 고화시켜, 사출 성형과 동시에 수지 성형물의 외표면에 장식 시트를 일체화시켜서, 장식 수지 성형품을 제조한다.
- [0150] 또한, 사출 성형 동시 장식법에서는, 사출 수지에 의한 열압을 장식 시트가 받기 때문에, 평판에 가깝고, 장식 시트의 수축이 작은 경우에는, 장식 시트는 예열해도 되고, 하지 않아도 된다.
- [0151] 또한, 여기에서 사용하는 사출 수지로서는 인서트 성형법에서 설명한 것과 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다.
- [0152] 이상과 같이 하여 제조된 장식 수지 성형체는, 그 표면 보호층에 성형 과정에서 균열이 생기지 않게 3차원 성형성이 양호하고, 그 표면은 높은 내찰상성을 갖는다. 또한, 내용제성 및 내약품성이 높다. 또한 본 발명의 제조 방법에서는, 장식 시트의 제조 단계에서 표면 보호층이 완전 경화되므로, 장식 수지 성형체를 제조한 후에 표면 보호층을 가교 경화하는 공정이 불필요하다.
- [0153] 실시예
- [0154] 이어서, 본 발명을 실시예에 의해, 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.

- [0155] <실시에 1 내지 7, 비교예 1 내지 3>
- [0156] 평가 방법
- [0157] (1) 3차원 성형성(진공 성형)
- [0158] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 장식 시트에 대하여 이하에 나타내는 방법으로 진공 성형을 행하고, 성형 후의 외관으로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0159] ◎; 표면 보호층에 도막 깨짐이나 백화가 전혀 보이지 않고, 양호하게 틀의 형상에 추종하였다.
- [0160] ○; 3차원 형상부 또는 최대 연신부의 일부에 미세한 도막 깨짐 또는 백화가 인지되었지만, 실용상 문제는 없다.
- [0161] △; 3차원 형상부 또는 최대 연신부의 일부에 경미한 도막 깨짐 또는 백화가 발생하였다.
- [0162] ×; 틀의 형상에 추종할 수 없고 표면 보호층에 도막 깨짐이나 백화가 보였다.
- [0163] <진공 성형>
- [0164] 장식 시트를 적외선 히터로 160℃로 가열하여, 연화시킨다. 계속해서, 진공 성형용 틀을 사용하여 진공 성형을 행하고(최대 연신 배율:100%), 틀의 내부 형상으로 성형한다. 시트를 냉각 후, 틀로부터 장식 시트를 이형한다.
- [0165] (2) 내찰상성
- [0166] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 장식 시트에 대해서, #0000 스틸울을 사용하여 하중 1.5kgf에서 5회 왕복 후의 시험편의 외관을 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0167] ◎; 흠집이 없었다.
- [0168] ○; 표면에 미세한 흠집이 인지되었지만, 도막의 깎여짐이나 백화는 없었다.
- [0169] △; 표면에 경미한 흠집이 있었다.
- [0170] ×; 표면에 현저한 흠집이 있었다.
- [0171] (3) 내약품성
- [0172] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 장식 시트에 대해서, 10cm×10cm의 범위에 구충제 스프레이(디트(N,N-디에틸-m-톨루아미드):10% 용액)를 0.05g 도포하고, 실온(23℃)에서 30분간 방치하였다. 계속해서, 도포 부분을 중성 세제를 사용하여 수세하고, 그 부분의 외관을 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0173] ◎; 외관의 변화는 전혀 없었다.
- [0174] ○; 표면에 매우 경미한 백화, 팽윤이 인지되었다.
- [0175] △; 표면에 백화, 팽윤 및 용해가 인지되었지만, 실용상 문제는 없다.
- [0176] ×; 표면에 현저한 백화, 팽윤 및 용해가 인지되었다.
- [0177] (4) 의장성
- [0178] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 장식 시트에 대해서, 이하의 평가 기준으로 의장성을 평가하였다.
- [0179] ◎; 도관부가 저광택으로 되고, 비도관부는 저광택이 되지 않음으로써, 시각적으로 우수한 요철감이 발현되고, 나무결의 질감이 얻어져서, 의장성이 매우 높았다.
- [0180] ○; 도관부가 저광택으로 되어, 시각적으로 요철감이 발현되어 오목부로서 인식되며, 의장성이 높았다.
- [0181] △; 도관부가 약간 저광택으로 되어, 시각적으로 약간의 요철감이 발현되어 오목부로서 인식되며, 의장성은 실용상 문제가 없는 정도였다.
- [0182] ×; 질감이 평면적이어서, 의장성이 뒤떨어졌다.
- [0183] (5) 분자량의 측정

- [0184] 도소(주)제 고속 GPC 장치를 사용하였다. 사용한 칼럼은 도소(주)제, 상품명 「TSKgel αM」 이고, 용매는 N-메틸-2-피롤리디논(NMP)을 사용해서, 칼럼 온도 40℃, 유속 0.5cc/min에서 측정을 행하였다. 또한, 본 발명에서의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산을 행하였다.
- [0185] 실시예 1
- [0186] 인쇄 필름으로서 ABS 수지 필름(굽힘 탄성률;1,800MPa, 두께;400 μ m, 이하 「ABS」라고 칭함)을 사용하여, 상기 필름의 표면에, 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 수지 조성물을 포함하는 인쇄 잉크를 사용해서 그라비아 인쇄에 의해 나무결무늬의 제1 무늬층을 형성하였다.
- [0187] 아크릴 수지 인쇄 잉크(중량 평균 분자량;100,000) 100질량부에, 실리카(평균 입경;5 μ m, 흡유량;200ml/100g)를 P/V비;1.0으로 배합하여 얻어진 제2 무늬 잉크 A를 사용하여, 그라비아 인쇄로, 상기 제1 무늬층의 나무결무늬의 도관부와 동조되도록 도포 시공하여, 두께 1 μ m의 제2 무늬층을 얻었다. 계속해서, 상기 제2 무늬층 상에 하기 조성의 전리 방사선 경화성 수지 조성물(이하, 「EB1」이라고 칭함)을 경화 후의 두께가 3 μ m로 되도록 도포 시공하고, 이 미경화 수지층에 가속 전압 165kV, 조사선량 50kGy(5Mrad)의 전자선을 조사하여, 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 경화시켜서 표면 보호층을 형성하여, 장식 시트를 얻었다. 얻어진 장식 시트에 대해서, 상기 방법에 의해 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0188] (전리 방사선 경화성 수지 조성물(EB1))
- [0189] 폴리카르보네이트아크릴레이트(중량 평균 분자량;10,000, 2관능) : 80질량부
- [0190] 우레탄아크릴레이트올리고머(중량 평균 분자량;6,000, 6관능) : 20질량부
- [0191] 실리카(평균 입경;5 μ m, 표면을 실란 커플링에 의해 소수화한 실리카 : 10질량부
- [0192] 올레핀왁스(평균 입경;5 μ m, 폴리프로필렌왁스) : 5질량부
- [0193] 실시예 2 및 비교예 1 내지 3
- [0194] 실시예 1에 있어서, 표 1에 나타나는 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 장식 시트를 얻었다. 얻어진 장식 시트에 대해서, 상기 방법에 의해 평가하였다.
- [0195] 실시예 3
- [0196] 실시예 1에 있어서, 제1 무늬층을 형성한 후이며, 또한 제2 무늬층을 형성하기 전에, 제1 무늬층 상에 아크릴폴리올 및 헥사메틸렌디이소시아네이트(헥사메틸렌디이소시아네이트는, 아크릴폴리올의 OH당량과 동일량의 NCO당량으로 되도록 배합하였다)를 포함하는 프라이머 조성물(이하, 「P1」이라고 칭함)을 2 μ m의 두께로 되도록 그라비아 리버스에 의해 도포 시공하여 프라이머층을 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 장식 시트를 얻었다. 얻어진 장식 시트에 대해서, 상기 방법에 의해 평가하였다.
- [0197] 실시예 4 및 5
- [0198] 실시예 3에 있어서, 표 1에 나타나는 프라이머 조성물, 제2 무늬 잉크, 전리 방사선 경화성 수지 조성물로 한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서 장식 시트를 얻었다. 얻어진 장식 시트에 대해서, 상기 방법에 의해 평가하였다.
- [0199] 실시예 6
- [0200] 실시예 3에 있어서, 제1 무늬층을 형성한 후이며, 또한 프라이머층을 형성하기 전에, 투명 수지 필름층(아크릴 수지 필름, 두께;100 μ m, 인장 탄성률;1500MPa, 이하, 「아크릴」이라고 칭함)을 설치한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서 장식 시트를 얻었다. 얻어진 장식 시트에 대해서, 상기 방법에 의해 평가하였다.
- [0201] 실시예 7
- [0202] 실시예 7에 있어서, 투명 수지 필름층에 사용하는 수지 필름을, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께;100 μ m, 양면 코로나 처리가 끝남, 이하, 「PET」라고 칭함)을 사용한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 해서 장식 시트를 얻었다. 얻어진 장식 시트에 대해서, 상기 방법에 의해 평가하였다.

표 1

	실시에							비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
기재 필름층	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS
투명 수지 필름층	-	-	-	-	-	아크릴	PET	-	-	-
프라이머층	-	-	P1	P1	P1	P1	P1	-	-	-
제2 무늬 잉크	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
전리 방사선 경화성 수지 조성물	EB1	EB2	EB1	EB2	EB1	EB1	EB1	EB3	EB4	EB5
3차원 성형성	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	○	x
내찰상성	◎	○	◎	○	◎	○	○	x	x	◎
내약품성	△	○	◎	◎	○	○	◎	x	x	○
의장성	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

[0203]

[0204] [주]

[0205] (제2 무늬 잉크 B)

[0206] 니트로셀룰로오스 수지 및 실리카(흡유량:200ml/100g, 평균 입경:5 μ m)를 포함하는 잉크(P/V비:1.0)

[0207] (EB2)

[0208] 아크릴실리콘아크릴레이트(중량 평균 분자량;20,000, 경화 후의 가교점간 분자량;200) 70질량부와 우레탄아크릴레이트올리고머(중량 평균 분자량;5,000, 6관능) 30질량부의 혼합물(수지분 합계;100질량부)

[0209] 실리카(평균 입경:5 μ m, 표면을 실란 커플링에 의해 소수화한 실리카) : 10질량부

[0210] 올레핀왁스(평균 입경:5 μ m, 폴리프로필렌왁스) : 5질량부

[0211] (EB3)

[0212] 우레탄아크릴레이트(중량 평균 분자량;10,000, 3관능) 30질량부와 열가소성 아크릴 수지(폴리메타크릴산메틸, 중량 평균 분자량;70,000) 70질량부의 혼합물(수지분 합계;100질량부)

[0213] 실리카(평균 입경:5 μ m, 표면을 실란 커플링에 의해 소수화한 실리카) : 10질량부

[0214] 올레핀왁스(평균 입경:5 μ m, 폴리프로필렌왁스) : 5질량부

[0215] (EB4)

[0216] 우레탄아크릴레이트(중량 평균 분자량;50,000, 2관능) 100질량

[0217] (EB5)

[0218] 우레탄아크릴레이트(중량 평균 분자량;3,000, 6관능) 100질량

[0219] 실리카(평균 입경:5 μ m, 표면을 실란 커플링에 의해 소수화한 실리카) : 10질량부

[0220] 올레핀왁스(평균 입경:5 μ m, 폴리프로필렌왁스) : 5질량부

[0221] 본 발명의 장식 시트는, 통상의 인서트 성형법이나 사출 성형 동시 장식법에 있어서, 160℃ 정도의 가열 온도로부터 금형에 접촉 시의 온도까지 급격한 온도 저하와 급격한 신장 속도, 고신장도의 조건에서도 균열이나 깨짐이 발생하지 않고, 3차원 성형성이 양호해서, 제조된 장식 수지 성형품의 표면은, 우수한 내찰상성이나 내약품성을 갖는 것이 확인되었다. 또한, 본 발명의 장식 시트는, 제2 무늬 잉크의 열가소성 수지와 표면 보호층의 전리 방사선 경화성 수지의 상호 작용에 의한 시각적으로 오목부라 인식되는 저광택 영역을 갖는 저광택 모양층도 확인되고, 질감이 우수한 의장성을 갖는 것도 확인되었다.

[0222] <실시에 8 내지 19, 비교예 4, 5>

[0223] 평가 방법

[0224] (I) 3차원 성형성(진공 성형)

[0225] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 장식 시트에 대하여 이하에 나타내는 방법에 의해 진공 성형을 행하여, 성형 후의 외관으로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.

[0226] ◎; 표면 보호층에 도막 깨짐이나 백화가 전혀 보이지 않고, 양호하게 틀의 형상에 추종하였다.

- [0227] ○; 3차원 형상부 또는 최대 연신부의 일부에 미세한 도막 깨짐 또는 백화가 인지되었지만 실용상 문제는 없다.
- [0228] △; 틀의 형상에 추종할 수 없고 표면 보호층에 도막 깨짐이나 백화가 보였다.
- [0229] ×; 틀의 형상에 추종할 수 없고 표면 보호층에 현저한 도막 깨짐이나 백화가 보였다.
- [0230] <진공 성형>
- [0231] 장식 시트를 적외선 히터로 160℃로 가열하여, 연화시킨다. 계속해서, 진공 성형용 틀을 사용하여 진공 성형을 행하고(최대 연신 배율:150%), 틀의 내부 형상으로 성형한다. 시트를 냉각 후, 틀로부터 장식 시트를 이형한다.
- [0232] (Ⅱ) 내찰상성 A
- [0233] 갈고리로 시험편을 20회 왕복 긁어내어, 시험편의 외관을 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0234] ◎; 흠집이 없었다.
- [0235] ○; 표면에 미세한 흠집이 인지되었지만, 도막의 깎여짐이나 백화는 없었다.
- [0236] △; 표면에 흠집이 인지되고, 흠집 발생 부분의 광택 발생이 관찰되었다.
- [0237] ×; 표면에 현저한 흠집이 있고, 도막이 깎여졌다.
- [0238] (Ⅲ) 내찰상성 B
- [0239] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 장식 시트에 대해서, #0000 스틸울을 사용하여 하중 1.5kgf에서 5회 왕복 후의 시험편의 외관을 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0240] ◎; 흠집이 없었다.
- [0241] ○; 표면에 미세한 흠집이 인지되었지만, 도막의 깎여짐이나 백화는 없었다.
- [0242] △; 표면에 흠집이 인지되고, 백화하였다.
- [0243] ×; 표면에 현저한 흠집이 있고, 도막이 깎여졌다.
- [0244] (Ⅳ) 광택 변화
- [0245] 사출 성형 전후에서의 장식 시트 표면의 광택 변화를 측정했다(60° 그로스값을 그로스 미터를 사용해서 JIS K 7105에 준거하여 측정). 평가 기준은 이하와 같다.
- [0246] ◎; 그로스값의 변화가 0 이상 내지 3 미만.
- [0247] ○; 그로스값의 변화가 3 이상 내지 5 미만.
- [0248] △; 그로스값의 변화가 5 이상 내지 10 미만.
- [0249] ×; 그로스값의 변화가 10 이상.
- [0250] (Ⅴ) 의장성(GEMINI 효과)
- [0251] 장식 시트의 표면의 의장성을 육안으로 평가하였다.
- [0252] ◎; 도관부가 오목부로서 인식되고, 더 나아가 나무결의 질감도 얻어져서, 의장성이 매우 높았다.
- [0253] ○; 도관부가 오목부로서 인식되어, 의장성이 높았다.
- [0254] △; 도관부가 오목부로서 조금 인식되어, 의장성은 낮았다.
- [0255] ×; 의장이 평면적이어서, 의장성이 뒤떨어진 것이었다.
- [0256] (Ⅵ) 분자량의 측정
- [0257] 상기 실시예 1 내지 7, 비교예 1 내지 3에서의 분자량의 측정 방법과 마찬가지로 방법으로 측정을 행하였다.
- [0258] 실시예 8
- [0259] 기재 필름층으로서, 두께 400 μ m의 착색 ABS 수지 필름을 사용해서, 상기 필름 상에 염화비닐/아세트산 비닐 공

중합체 수지 조성물을 포함하는 인쇄 잉크를 사용해서 나무결무늬의 무늬층을 그라비아 인쇄에 의해 형성하였다. 무늬층 상에 후술하는 모양 잉크 A로 나무결의 도관부와 동조되도록 그라비아 인쇄로 모양 잉크층을 구성하는 제2 무늬층(막 두께 1.0 μ m)을 형성하였다.

[0260] 상기 모양 잉크층을 구성하는 제2 무늬층 상에 표 2에 나타내는 합성 수지 입자를 함유하는 전리 방사선 경화성 수지 조성물(EB1)을 수지 부분의 경화 후의 두께가 3 μ m로 되도록 도포하였다. 이 미경화 수지 조성물층에 가속 전압 165kV, 조사선량 50kGy(5Mrad)의 전자선을 조사하여, 전리 방사선 경화성 수지를 경화시켜 장식 시트를 얻었다.

[0261] 실시예 9 내지 17, 비교예 4, 5

[0262] 기재 필름층으로서, 두께 400 μ m의 착색 ABS 수지 필름을 사용해서, 상기 필름 상에 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 수지 조성물을 포함하는 인쇄 잉크를 사용해서 나무결무늬의 무늬층을 그라비아 인쇄에 의해 형성하였다. 무늬층 상에 프라이머를 두께 2 μ m로 되도록 그라비아 리버스로 도포하였다. 이 프라이머층 상에 표 2에 기재된 모양 잉크로 나무결의 도관부와 동조되도록 그라비아 인쇄로 모양 잉크층을 구성하는 제2 무늬층(막 두께 1.0 μ m)을 형성하였다.

[0263] 상기 모양 잉크층을 구성하는 제2 무늬층 상에 합성 수지 입자 또는 무기 입자와 전리 방사선 경화성 수지를 각각 표 2에 나타내는 배합에 따라서 변화시킨 것을, 수지 부분의 경화 후의 두께가 3 μ m로 되도록 도포하였다. 이 미경화 수지 조성물층에 가속 전압 165kV, 조사선량 50kGy(5Mrad)의 전자선을 조사하여, 전리 방사선 경화성 수지 조성물을 경화시켜 장식 시트를 얻었다.

[0264] 실시예 18, 19

[0265] 두께 100 μ m의 투명 아크릴 필름(실시예 19는 양면 코로나 처리를 실시한 PET 필름)을 사용해서, 그 필름 상에 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 수지 조성물을 포함하는 인쇄 잉크를 사용하여 나무결무늬의 무늬층을 그라비아 인쇄에 의해 형성하였다. 계속해서, 무늬층을 실시하지 않은 표면에, 두께 2 μ m의 프라이머층을 그라비아 리버스로 도포하였다. 상기 프라이머층 상에 표 2에 기재된 모양 잉크로 나무결의 도관부와 동조되도록 그라비아 인쇄로 모양 잉크층을 구성하는 제2 무늬층(막 두께 1.0 μ m)을 형성하였다.

[0266] 상기 모양 잉크층을 구성하는 제2 무늬층 상에 합성 수지 입자와 전리 방사선 경화성 수지 조성물(EB1)을 각각 표 2에 나타내는 배합에 따라서 변화시킨 것을, 수지 부분의 경화 후의 두께가 3 μ m로 되도록 도포하였다. 이 미경화 수지 조성물층에 가속 전압 165kV, 조사선량 50kGy(5Mrad)의 전자선을 조사하여, 전자선 경화성 수지 조성물을 경화시켰다. 상기 아크릴 필름의 나무결무늬의 무늬층을 실시한 면에 폴리에스테르계 수지를 포함하는 접착제를 두께 10 μ m로 되도록 그라비아 리버스로 도포하여, 두께 400 μ m의 착색 ABS 수지 필름과 드라이 라미네이트하여 장식 시트를 얻었다.

표 2

중구성		실사예																			비교예		
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	4	5								
		EB2-1	EB2-1	EB2-2	EB2-3	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	EB2-1	실리카	실리카					
합성 수지 입자	종류	우레탄	우레탄	우레탄	우레탄	우레탄	실리곤	아크릴	우레탄	우레탄	우레탄	우레탄	우레탄	우레탄	우레탄	실리카	실리카						
		입경 (μm)	3.5	3.5	3.5	3.5	6	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5						
	참가량(질량부)*1	13	13	13	13	13	13	13	40	13	13	13	13	10	10								
	모양 인크	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A								
	포라이머중의 유무	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음					
평가	두께 수치 필름중	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
	기계 필름중	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS						
	3차원 성형성	◎	○	◎	○	△	△	△	△	○	○	○	△	×	×								
	내화성A	△	◎	○	○	○	△	△	△	◎	◎	◎	◎	×	×								
	내화성B	○	◎	◎	○	○	△	△	○	◎	◎	◎	◎	×	×								
	광택 변화	◎	◎	◎	◎	○	△	△	○	◎	◎	◎	◎	×	×								
의장성	○	◎	○	○	△	◎	○	△	◎	○	○	○	○	○	×	×							

*1:전리 방사선 경화성 수지 100질량부에 대한 참가량

[0267]

[0268]

[0269]

[0270]

[0271]

[0272]

[0273]

[0274]

[0275]

[0276]

[0277]

[0278]

[주]

(EB2-1)

2관능 폴리카르보네이트아크릴레이트 : 94질량부

(중량 평균 분자량;10,000)

6관능 우레탄아크릴레이트올리고머 : 6질량부

(중량 평균 분자량;6,000)

폴리올레핀왁스 : 6질량부

(EB2-2)

2관능 폴리카르보네이트아크릴레이트 : 100질량부

(중량 평균 분자량;10,000)

폴리올레핀왁스 : 6질량부

- [0279] (EB2-3)
- [0280] 아크릴실리콘아크릴레이트 : 70질량부
- [0281] (중량 평균 분자량;20,000)
- [0282] (경화 후의 가교점간 분자량;200)
- [0283] 6관능 우레탄아크릴레이트올리고머 : 30질량부
- [0284] (중량 평균 분자량;5,000)
- [0285] 폴리올레핀왁스 : 6질량부
- [0286] (EB2-4)
- [0287] 2관능 우레탄아크릴레이트 : 40질량부
- [0288] (중량 평균 분자량;2,000)
- [0289] 2관능 폴리에스테르아크릴레이트 : 60질량부
- [0290] (중량 평균 분자량;10,000)
- [0291] 폴리올레핀왁스 : 6질량부
- [0292] (모양 잉크 A)
- [0293] 아크릴 수지(중량 평균 분자량;100,000) : 100질량부
- [0294] 실리카(흡유량;200ml/100g, 평균 입경;5 μ m) : 100질량부
- [0295] (모양 잉크 B)
- [0296] 니트로셀룰로오스 수지 : 100질량부
- [0297] 실리카(흡유량;200ml/100g, 평균 입경;5 μ m) : 100질량부
- [0298] (모양 잉크 C)
- [0299] 폴리에스테르우레탄 수지(수평균 분자량;3,000) : 100질량부
- [0300] 실리카(평균 입경;1.5 μ m) : 10질량부
- [0301] (프라이어)
- [0302] 아크릴폴리올과 헥사메틸렌디이소시아네이트를 NCO당량이 되도록 혼합하였다.
- [0303] 본 발명의 장식 시트에 있어서는, 표면 보호층에 합성 수지 입자를 배합하고 있기 때문에, 내찰상성이 우수하고, 광택 변화를 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 장식 시트는, 통상의 인서트 성형법이나 사출 성형 동시 장식법에 있어서, 160℃ 정도의 가열 온도로부터 금형에 접촉 시의 온도까지의 급격한 온도 저하와 급격한 신장 속도, 고신장도의 조건에서도 균열이나 깨짐이 발생하지 않고, 3차원 성형성이 양호하다.

산업상 이용가능성

- [0304] 본 발명의 장식 시트는 각종 장식 수지 성형품에 사용되고, 예를 들어 자동차 등의 차량의 내장재 또는 외장재, 코어 프린트, 코니스 등의 조작 부재, 창틀, 도어 프레임 등의 창호, 벽, 마루, 천장 등의 건축물의 내장재, 텔레비전 수상기, 공조기 등의 가전 제품의 하우징, 용기 등의 용도의 장식 수지 성형품에 적절하게 사용된다.

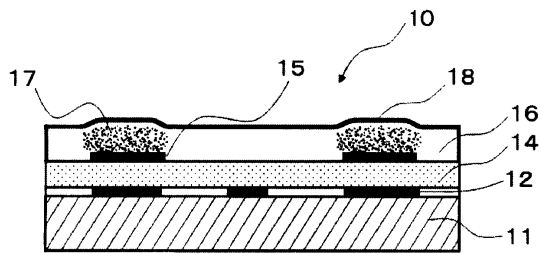
부호의 설명

- [0305] 10, 21 : 장식 시트
- 11, 22 : 기재 필름층
- 12, 23 : 제1 무늬층
- 13 : 투명 수지 필름층

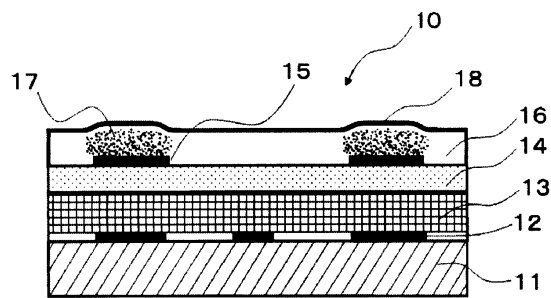
- 14, 24 : 프라이머층
 15, 25 : 제2 무늬층
 16, 26 : 표면 보호층
 17 : 저광택 모양층(모양 잉크층)
 18 : 볼록 형상
 27 : 합성 수지 입자

도면

도면1



도면2



도면3

