

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-90084  
(P2020-90084A)

(43) 公開日 令和2年6月11日(2020.6.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/30 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/30	A
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00	E
		4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2019-120344 (P2019-120344)	(71) 出願人	593135125
(22) 出願日	令和1年6月27日 (2019.6.27)		日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社
(62) 分割の表示	特願2018-229462 (P2018-229462)の分割		大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号
原出願日	平成30年12月6日 (2018.12.6)	(74) 代理人	100145403
			弁理士 山尾 憲人
		(74) 代理人	100132252
			弁理士 吉田 環
		(72) 発明者	渡邊 孝允
			大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号
			日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加飾用積層部材及び加飾成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】複雑な形状に成形でき、優れたハードコート性を有する加飾用積層部材の提供

【解決手段】保護フィルムとコーティング層と樹脂基材とを有し、保護フィルムの粘着層のコーティング層側の表面粗さ  $Rz(a)$  と、保護フィルムを剥離した未加温試料のコーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(b)$  とが、 $Rz(b)/Rz(a) \times 100$  が所定の関係を有し、表面粗さ  $Rz(b)$  と、未加温試料を所定の条件で加温した加温試料の、コーティング層の樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(bh)$  とが、下記(2)、(3)の少なくとも1を満たし、 $0\% \leq Rz(bh)/Rz(b) \times 100 < 30\%$  (2)、 $0 \leq Rz(bh) - Rz(b) < 0.5 \mu m$  (3)；加温試料に所定量の活性エネルギー線を照射したコーティング層の未反応の(メタ)アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層の該基と比べ10～100%消失している加飾用積層部材。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とをこの順で有する加飾用積層部材であって、

前記保護フィルムは、前記コーティング層と接する粘着層を有し、

前記コーティング層と接していない状態の前記粘着層における、前記コーティング層側の表面粗さ  $Rz(a)$  と、

前記積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から  $5.0\text{ mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(b)$  とが、

$$85\% < Rz(b) / Rz(a) \times 100 \quad 110\% \quad (1)$$

の関係を示し、

前記表面粗さ  $Rz(b)$  と、

前記未加温試料を  $150 \sim 190$  雰囲気下で  $30 \sim 60$  秒間加温した加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(bh)$  とが、下記(2)及び(3)の少なくとも1つを満たし、

$$0\% \leq Rz(bh) / Rz(b) \times 100 < 30\% \quad (2)、$$

$$0 \leq Rz(bh) - Rz(b) < 0.5 \mu\text{m} \quad (3) ; \text{並びに}$$

前記コーティング層は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有し、

前記加温試料に対して  $500\text{ mJ} / \text{cm}^2$  の活性エネルギー線を照射した状態において、

前記コーティング層の未反応の(メタ)アクリロイル基は、

前記未加温試料の前記コーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、 $10 \sim 100\%$  消失している、

加飾用積層部材。

## 【請求項 2】

エリクセン硬度計を用い、前記保護フィルム上から  $0.5\text{ N}$  の圧力で引っ掻き試験を行った場合、コーティング層における保護フィルム側の表面に引っ掻き試験の痕が視認されない、請求項 1 に記載の加飾用積層部材。

## 【請求項 3】

前記保護フィルムは、 $20$ 、 $90\%$  RH において、 $2000$  ( $\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ ) 以上  $800,000$  ( $\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ ) 以下の酸素透過度を有し、前記粘着層における前記コーティング層側の粘着力が  $0.025\text{ N} / 25\text{ mm}$  以上  $1.000\text{ N} / 25\text{ mm}$  以下であって、

前記加飾成形部材を  $150 \sim 190$  の加温雰囲気下にて  $0 \sim 300\%$  の延伸をかけた状態において、

前記コーティング層はクラックを有さず、更に、

前記延伸後の加飾成形部材は、前記保護フィルムと前記コーティング層との界面に、空気層を有さない、又は保護フィルム側からの平面視において直径  $0.3\text{ mm}$  以上の気泡を有さない、

請求項 1 または 2 に記載の加飾用積層部材。

## 【請求項 4】

前記保護フィルムは、厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下のポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、変性ポリオレフィンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPPフィルム)及び二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPPフィルム)から選択される少なくとも1種の保護フィルム基材と、

厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下の前記粘着層とを有し、

前記粘着層と、前記コーティング層との粘着力が  $0.005\text{ N} / 25\text{ mm}$  以上  $0.025\text{ N} / 25\text{ mm}$  以下であり、

前記積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から  $5.0\text{ mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層に対し、更に  $150 \sim 190$  の加温雰囲気下にて  $0 \sim$

10

20

30

40

50

300%の延伸をかけた状態のコーティング層は、クラックを有さない、請求項1または2に記載の加飾用積層部材。

【請求項5】

前記コーティング層の厚さが $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、樹脂基材の厚さが $100\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である、請求項1、2または4のいずれか1項に記載の加飾用積層部材における前記保護フィルムを、 $20\sim 30$ 、 $5.0\text{mm}/\text{秒}$ の速度で剥離した、コーティング層と樹脂基材とを有する試料を、 $160$  雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料(1)における、延伸率を $E1$ とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(2)における、延伸率を $E2$ とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 超 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(3)における、延伸率を $E3$ とし、前記延伸率 $E1$ 、 $E2$ 及び $E3$ が

$$0\% \leq E3 < 2\% < E2 < 40\% < E1 \quad (4)$$

の関係を有する、請求項1、2または4のいずれか1項に記載の加飾用積層部材。

【請求項6】

前記コーティング層は、コーティング層形成用組成物から形成された層であり、前記コーティング層形成用組成物は、重量平均分子量( $M_w$ )が $5000\sim 100000$ である不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、アクリレート当量 $100\sim 200$ の多官能ウレタン(メタ)アクリレートとを含む、請求項1から5のいずれか1項に記載の加飾用積層部材。

【請求項7】

前記コーティング層形成用組成物は、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、重量平均分子量( $M_w$ )が $700\sim 100000$ である多官能シリコン(メタ)アクリレートと、フッ素樹脂と、無機酸化微粒子とを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の加飾用積層部材。

【請求項8】

活性エネルギー線の未照射状態における前記コーティング層形成用組成物は、 $150\sim 190$  雰囲気下で $30\sim 60$ 秒間加温した前後で分子量分布の形状に変化が無い組成物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の加飾用積層部材。

【請求項9】

前記未加温試料を $150\sim 190$  雰囲気下で $30\sim 60$ 秒間加温した前記加温試料に対して $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態におけるコーティング層の表面を、 $9\text{N}$ 、 $2000$ 回摩耗を行う摩耗試験の結果、傷が視認されない、請求項1～8のいずれか1項に記載の加飾用積層部材。

【請求項10】

加飾用積層部材を用い、下記工程i)、工程ii)及び工程iii)のいずれか1つを含む、加飾成形体の製造方法：

工程i)

請求項1、2および4～9のいずれか1項に記載の加飾用積層部材において、

樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

保護フィルムを剥離すること、

コーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形すること、

前記賦形後のコーティング積層部材に対し、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超える活性エネルギー線の照射を行い、コーティング積層部材を硬化させ、硬化積層部材を形成すること、並びに

硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形することを含む、工程i)；

工程ii)

請求項1、2および4～9のいずれか1項に記載の加飾用積層部材において、

40

50

樹脂基材の前記コーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、  
保護フィルムを剥離すること、  
コーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形すること、  
賦形後のコーティング積層部材に対し、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の  
活性エネルギー線の照射を行い、コーティング積層部材を半硬化させ、半硬化積層部材を  
形成すること、

半硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形  
すること、並びに

透明基材を成形した積層部材に対し、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超える活性エネルギー線の  
照射を行い、半硬化積層部材の硬化を行うことを含む、工程ii)；

10

工程iii)

請求項1~3、および6~9に記載の加飾用積層部材において、

樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

加飾層を有する加飾用積層部材を賦形すること、

前記賦形後の、加飾用積層部材における、前記樹脂基材の加飾層側に、透明基材をイン  
サートモールド成形すること、

$100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超える活性エネルギー線の照射を行い、インサートモールド成形  
後の加飾用積層部材を硬化すること、及び

保護フィルムを剥離することを含む、工程iii)。

20

【請求項11】

前記工程i)及び前記工程ii)の少なくとも一方において、

前記積層部材における前記保護フィルムを $5.0\text{ mm}/\text{秒}$ の速度で剥離した後、前記コ  
ーティング積層部材を賦形する前における、前記コーティング層の厚さが $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$   
以下であり、前記樹脂基材の厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である試料を、 $160$   
雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料(1)における、延伸率をE1とし

、  
前記延伸試験用加温試料(1)を $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下照射した  
条件で測定する、延伸試験用加温試料(2)における、延伸率をE2とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 超 $5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下照射  
した条件で測定する、延伸試験用加温試料(3)における、延伸率をE3とし、

30

前記延伸率E1、E2及びE3が

$0\% \leq E3 < 2\% < E2 < 40\% < E1$  (4)

の関係性を有する、

請求項10に記載の加飾成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加飾用積層部材及び加飾成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

ディスプレイは、コンピュータ、テレビジョン、携帯電話、携帯情報端末機器(タブレ  
ットパソコン、モバイル機器および電子手帳など)に加え、デジタルメーター、インスト  
ルメントパネル、ナビゲーション、コンソールパネル、センタークラスターおよびヒータ  
ーコントロールパネル等の車載用表示パネルに例示されるよう、様々な分野で使用されて  
いる。このような製品は、多くの場合、ハードコート層を有している。

【0003】

特開2011-126921(特許文献1)には、(A)水酸基を有する構成単位を主  
鎖骨格に含む(メタ)アクリル系重合体と、(B)実質的に水酸基を含有しないウレタン  
(メタ)アクリレートと、(C)光重合開始剤と、(D)多官能イソシアネート化合物を  
含むことを特徴とするハードコート剤組成物が開示されている。更に、特許文献1には、

50

プラスチックフィルム上に、このハードコート剤組成物を塗布し、ハードコートフィルムを形成することが記載されている。

【0004】

特開2012-72327（特許文献2）には、少なくとも（A）1分子中に2個の水酸基と1個のラジカル重合性基を有する化合物と、（B）1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が連結された分子構造を有するラジカル重合性基含有ウレタンプレポリマーであって、（A）成分由来の側鎖ラジカル重合性基当量が1500g/mol以下であるラジカル重合性基含有ウレタンプレポリマーが開示されている。更に、特許文献2には、プラスチックフィルム上に、このウレタンプレポリマーを含む組成物を塗布し、ハードコートフィルムを形成することが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-126921号公報

【特許文献2】特開2012-72327号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、ディスプレイ等に用いられるハードコート層は、複雑な形状を有することが要求され、その上、成形時における不具合品の発生を低くしなければならない。更に、ハードコート層は、ハードコート層として要求される諸物性を満たさなければならない。

20

しかし、特許文献1及び2に記載されているハードコートフィルムは、このような要求を全て満たすことができず、依然として、複雑な形状であっても成形でき、かつ、優れたハードコート性能を有する積層部材が要求されている。

【0007】

本発明は上記従来課題を解決するものであり、その目的は、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、且つ、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性及び耐薬品性等を有する加飾用積層部材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

上記課題を解決するため、本発明は下記態様を提供する。

[1] 保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とをこの順で有する加飾用積層部材であって、

前記保護フィルムは、前記コーティング層と接する粘着層を有し、

前記コーティング層と接していない状態の前記粘着層における、前記コーティング層側の表面粗さ $Rz(a)$ と、

前記積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ $Rz(b)$ とが、

40

$$85\% < Rz(b) / Rz(a) \times 100 < 110\% \quad (1)$$

の関係を示し、

前記表面粗さ $Rz(b)$ と、

前記未加温試料を150～190 雰囲気下で30～60秒間加温した加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ $Rz(bh)$ とが、下記(2)及び(3)の少なくとも1つを満たし、

$$0\% < Rz(bh) / Rz(b) \times 100 < 30\% \quad (2)、$$

$$0 < Rz(bh) - Rz(b) < 0.5 \mu m \quad (3) ; \text{並びに}$$

前記コーティング層は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有し、

前記加温試料に対して500mJ/cm<sup>2</sup>の活性エネルギー線を照射した状態において、

50

前記コーティング層の未反応の(メタ)アクリロイル基は、  
前記未加温試料の前記コーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、  
10~100%消失している、加飾用積層部材。

[2]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、エリクセン硬度計を用い、前記保護フィルム上から0.5Nの圧力で引っ掻き試験を行った場合、コーティング層における保護フィルム側の表面に引っ掻き試験の痕が視認されない。

[3]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、前記保護フィルムが20~90%RHにおいて、2000(ml/m<sup>2</sup>dMPa)以上800,000(ml/m<sup>2</sup>dMPa)以下の酸素透過度を有し、前記粘着層における前記コーティング層側の粘着力が0.025N/25mm以上1.000N/25mm以下であって、  
前記加飾成形部材を150~190の加温雰囲気下にて0~300%の延伸をかけた状態において、

前記コーティング層はクラックを有さず、更に、  
前記延伸後の加飾成形部材は、前記保護フィルムと前記コーティング層との界面に、空気層を有さない、又は保護フィルム側からの平面視において直径0.3mm以上の気泡を有さない。

[4]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、前記保護フィルムが、厚さ30μm以上100μm以下のポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、変性ポリオレフィンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPPフィルム)及び二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPPフィルム)から選択される少なくとも1種の保護フィルム基材と、

厚さ10μm以上30μm以下の前記粘着層とを有し、

前記粘着層と、前記コーティング層との粘着力が0.005N/25mm以上0.025N/25mm以下であり、

前記積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離したコーティング層に対し、更に150~190の加温雰囲気下にて0~300%の延伸をかけた状態のコーティング層は、クラックを有さない。

[5]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、前記コーティング層の厚さが3μm以上20μm以下であり、樹脂基材の厚さが100μm以上500μm以下である、上記加飾用積層部材における前記保護フィルムを、20~30、5.0mm/秒の速度で剥離した、コーティング層と樹脂基材とを有する試料を、160雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料(1)における、延伸率をE1とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を1mJ/cm<sup>2</sup>以上100mJ/cm<sup>2</sup>以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(2)における、延伸率をE2とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を100mJ/cm<sup>2</sup>超5000mJ/cm<sup>2</sup>以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(3)における、延伸率をE3とし、

前記延伸率E1、E2及びE3が

$$0\% < E3 < 2\% < E2 < 40\% < E1 \quad (4)$$

の関係を有する。

[6]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、前記コーティング層がコーティング層形成用組成物から形成された層であり、

前記コーティング層形成用組成物は、重量平均分子量(Mw)が5000~100000である不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、アクリレート当量100~200の多官能ウレタン(メタ)アクリレートとを含む。

[7]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、前記コーティング層形成用組成物が、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、重量平均分子量(Mw)が700~100000である多官能シリコン(メタ)アクリレートと、フッ素樹脂と、無機酸化微粒子とを含む。

[8]ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、活性エネルギー線の未照射状態における前記コーティング層形成用組成物が、150~190雰囲気下で30~60秒

10

20

30

40

50

間加温した前後で分子量分布の形状に変化が無い組成物である。

[ 9 ] ある態様において、未加温試料を 150 ~ 190 雰囲気下で 30 ~ 60 秒間加温した前記加温試料に対して  $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の活性エネルギー線を照射した状態におけるコーティング層の表面を、9 N、2000 回摩耗を行う摩耗試験の結果、傷が視認されない。

[ 10 ] ある態様において、加飾用積層部材を用い、下記工程 i)、工程 ii) 及び工程 iii) のいずれか 1 つを含む、加飾成形体の製造方法が提供される。

工程 i)

本開示に係る加飾用積層部材において、

樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

保護フィルムを剥離すること、

コーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形すること、

前記賦形後のコーティング積層部材に対し、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  を超える活性エネルギー線の照射を行い、コーティング積層部材を硬化させ、硬化積層部材を形成すること、並びに

硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形することを含む、工程 i) ;

工程 ii)

本開示に係る加飾用積層部材において、

樹脂基材の前記コーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

保護フィルムを剥離すること、

コーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形すること、

賦形後のコーティング積層部材に対し、 $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下の活性エネルギー線の照射を行い、コーティング積層部材を半硬化させ、半硬化積層部材を形成すること、

半硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形すること、並びに

透明基材を成形した積層部材に対し、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  を超える活性エネルギー線の照射を行い、半硬化積層部材の硬化を行うことを含む、工程 ii) ;

工程 iii)

本開示に係る加飾用積層部材において、

樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

加飾層を有する加飾用積層部材を賦形すること、

前記賦形後の、加飾用積層部材における、前記樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形すること、

$100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  を超える活性エネルギー線の照射を行い、インサートモールド成形後の加飾用積層部材を硬化すること、及び

保護フィルムを剥離することを含む、工程 iii) )。

[ 11 ] ある態様において、本開示に係る製造方法は、

前記工程 i) 及び前記工程 ii) の少なくとも 1 方において、

前記積層部材における前記保護フィルムを  $5.0 \text{ mm} / \text{秒}$  の速度で剥離した後、前記コーティング積層部材を賦形する前における、前記コーティング層の厚さが  $3 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であり、前記樹脂基材の厚さが  $100 \mu\text{m}$  以上  $500 \mu\text{m}$  以下である試料を、160 雰囲気下で 1 分間加温した延伸試験用加温試料 ( 1 ) における、延伸率を E 1 とし、

前記延伸試験用加温試料 ( 1 ) を  $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料 ( 2 ) における、延伸率を E 2 とし、

前記延伸試験用加温試料 ( 1 ) を  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  超  $5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料 ( 3 ) における、延伸率を E 3 とし、

前記延伸率 E 1、E 2 及び E 3 が

10

20

30

40

50

0% E3 < 2% < E2 < 40% < E1 (4)

の関係を有する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の加飾用積層部材は、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くできる。その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性及び耐薬品性を有する。更に、本発明に係る加飾成形体の製造方法は、所定の加飾用積層部材を用いることにより、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、高い硬度、耐摩耗性及び耐薬品性を有する加飾成形体を製造できる。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明を完成させるに至った経緯を説明する。本願発明者等は、上述した課題を解決するために、種々の検討を行った。例えば、プレキア型と称されるハードコートフィルムを用いる場合、複雑な形状に成形するプレフォーム（賦形）工程より前の工程で、ハードコート層は硬化しており、プレフォームの際に、クラックが生じてしまい、複雑な形状に成形すること、かつ、要求される物性を満たすことは困難であった。

【0011】

そこで、加飾用積層部材に複雑な形状をもたらすことができ、その上、優れた物性を備えるために、いわゆる、アフターキュア型のハードコート層を用いることを検討した。しかし、アフターキュア型のハードコート層を含む従来の積層部材は、その特性上、未硬化塗膜（未硬化のコーティング層形成用組成物）を取り扱う必要があり、製品製造における各工程において、不良品が多発するという問題を有していた。

20

【0012】

本願発明者等は、保護フィルムと、コーティング層と樹脂基材とを有し、前記コーティング層が硬化後にハードコート層となる、アフターキュア型の加飾用積層部材を、複雑な形状に成形するためには、種々の問題を解決しなければならないことを見出し、種々の検討をした。

例えば、主に保護フィルムとコーティング層とに起因する問題として、保護フィルム表面の欠陥がコーティング層に転写される問題、すなわち、未硬化のコーティング層形成用組成物を含むコーティング層に、保護フィルム表面の欠陥が転写される問題、及び保護フィルムとコーティング層との間において、エアの噛込みが生じる問題が挙げられる。

30

【0013】

更に、樹脂基材におけるコーティング層とは反対側に加飾層を形成する場合、例えば、インキを樹脂基材に印刷する場合、インキの印刷時にスキージ痕がコーティング層などに転写される問題、外的応力に基づくコーティング層の変形が生じ得るという問題が存在した。その上、保護フィルムの浮痕、各層の熱収縮性不一致に起因し得る、加飾用積層部材にカールが生じ得る等の問題が存在していた。

また、上述のように、未硬化のコーティング層をプレフォーム（賦形）するまでに、コーティング層には種々の欠陥が生じることが多く、コーティング層の平滑性が悪い状態でプレフォームを行わなければならない等、種々の問題が生じていた。

40

【0014】

更に、所望により、加飾用積層部材にインサートモールド成形を施し、加飾用積層部材に透明基材を形成する場合がある。この場合、プレフォームした積層部材と金型との寸法差等に伴い、クラックが生じるという問題も存在した。

【0015】

このような、種々の問題は、トレードオフの関係を有しており、例えば、複雑な形状に成形するには、ハードコート層に要求される物性が劣ってしまう等、上記課題の解決は容易ではなかった。そこで、本願発明者等は、鋭意検討した結果、本明細書に記載する本発明を完成させ、上記課題を解決し、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時にお

50

る不具合品の発生を低くでき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する加飾用積層部材を得ることができた。

【0016】

ここで、本発明を説明するに際し、特に言及の無い限り、以下の用語（構成体）は次の層構成を有する。

本開示において、加飾用積層部材は、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とを有する。また、本開示において、このような構成体を有する部材を、単に積層部材と記載する場合がある。

【0017】

本開示において、未加温試料は、上記加飾用積層部材において、保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離した構成体であり、コーティング層と、樹脂基材とを有する。

10

【0018】

本開示において、加温試料は、少なくとも、コーティング層を有する積層体に対して、加温した試料を意味する。

例えば、表面粗さ $R_z(bh)$ を測定する場合、加温試料は、本開示に係る加飾用積層部材において、保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離した構成体であり、保護フィルム剥離後の未加温試料を、150~190 雰囲気下で30~60秒間加温したコーティング層と、樹脂基材とを有する試料を意味する。

例えば、未加温試料を、150、160、170、180、190 のように、150~190 雰囲気下の任意の温度で測定できる。

20

一方、表面粗さ $R_z(bh)$ を測定する態様以外の、種々の物性を評価する態様においては、160 で30秒間加温した試料、または、測定期間中160 に加温及び保持した試料を、単に加温試料と称する場合がある。本開示においては、特に記載の無い限り、保護フィルムを剥離した状態でコーティング層を加温する。また、活性エネルギー線の照射前にコーティング層を加温することが好ましい。

【0019】

本開示において、延伸試験用加温試料は、特に言及のない限り、上記加飾用積層部材において、保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離した構成体であり、保護フィルム剥離後に、延伸率を測定する機器の恒温槽内に設置され、160 雰囲気下で1分間加温した試料を意味する。

30

別の態様において、例えば、保護フィルムを剥離せずに延伸試験を行う場合、試験に付される試料は、延伸試験用加温試料（未剥離）と称される。延伸試験用加温試料（未剥離）は、保護フィルムを剥離することなく、延伸率を測定する機器の恒温槽内に設置され、160 雰囲気下で1分間加温した試料を意味する。

例えば、後述の工程iii)を含む態様により加飾成形体を製造できる、本開示に係る加飾用積層部材については、上記した延伸試験用加温試料（未剥離）を用いて、延伸試験を行うことができる。

【0020】

本開示において、加飾成形体は、硬化したコーティング層（ハードコート層ともいう）と、樹脂基材とを有する。また、加飾用積層部材における保護フィルムは剥離されたものである。

40

【0021】

（加飾用積層部材）

本願発明は、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とをこの順で有する、加飾用積層部材であって、

前記保護フィルムは、前記コーティング層と接する粘着層を有し、

前記コーティング層と接していない状態の前記粘着層における、前記コーティング層側の表面粗さ $R_z(a)$ と、

前記積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の

50

速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(b)$  とが、

$$85\% < Rz(b) / Rz(a) \times 100 < 110\% \quad (1)$$

の関係を示し、

前記表面粗さ  $Rz(b)$  と、

前記未加温試料を  $150 \sim 190$  雰囲気下で  $30 \sim 60$  秒間加温した加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(bh)$  とが、下記(2)及び(3)の少なくとも1つを満たし、

$$0\% < Rz(bh) / Rz(b) \times 100 < 30\% \quad (2)、$$

$$0 < Rz(bh) - Rz(b) < 0.5 \mu m \quad (3) ; \text{並びに}$$

前記コーティング層は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有し、

前記加温試料に対して  $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の活性エネルギー線を照射した状態において、

前記コーティング層の未反応の(メタ)アクリロイル基は、

前記未加温試料の前記コーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、

$10 \sim 100\%$  消失している。

#### 【0022】

本開示の加飾用積層部材であれば、高延伸性、高物性及び高歩留まりを有することができる。

例えば、本開示の加飾用積層部材であれば、コーティング層は、未硬化でありながらも剛性を確保できる。ある態様において、本開示に係る未硬化のコーティング層を有する加飾用積層部材は、 $200\%$ 以上の延伸率を有することができる。更に、加飾用積層部材を硬化させた後に得られる加飾成形体は、優れた耐摩擦性、耐薬品性を有することができる。

したがって、本開示の加飾用積層部材は、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。

#### 【0023】

更に、本開示の加飾用積層部材であれば、上述した効果を奏することができ、その上、以下の課題に対しても、解決でき、また、以下の効果を備えることができる。

なお、以下に記載する作用効果は一例であり、この理論に限定して解釈されるものではない。

(I) 例えば、保護フィルムの粘着層は、コーティング層への追従性及び密着性が良好であり、エアの噛込みが生じる問題を解決できた。更に、保護フィルムの基材に生じ得る欠陥は、本発明に係る所定の粘着層を有することにより、未硬化のハードコート層に転写される問題を解決できた。

例えば、本開示に係るコーティング層は、硬化させハードコート層を形成するまでに、コーティング層形成用組成物の有する性質を損なわない範囲で加温でき、これにより、高い平滑性を有することができる。

(II) 例えば、本開示に係るコーティング層は、外的応力に対して一定の抵抗力を有することができるので、加飾層を形成する際、例えばインキを基材に印刷する際に生じ得る傷、スキージ痕が転写される問題、外的応力に基づく変形等、未硬化状態のコーティング層のハンドリングに伴う傷、凹みなどを抑制できる。

(III) 例えば、本開示の加飾用積層部材であれば、各層の熱収縮率の違い及び/又は保護フィルムが有する粘着層の違いにより生じ得る保護フィルムの浮きを防止でき、さらに、加飾用積層部材のカールを防止できる。

(IV) 例えば、本開示の加飾用積層部材であれば、保護フィルムを剥離した後、コーティング層などの物性を損なわない条件で加温することにより、保護フィルムに起因する表面粗さを平滑にでき、優れた外観、例えば光沢を発現できる。

例えば、コーティング層は、成形時の加温も加わり、更に平滑な表面を形成でき、未硬化のコーティング層への保護フィルム貼合わせに伴う肌不良(平滑性不良)を大きく低減

10

20

30

40

50

でき、成形品は優れた光沢感を有するなど高い外観を呈することができる。

(V) 例えば、本開示の加飾用積層部材であれば、プレフォームした積層部材と透明基材とをインサートモールド成形する場合において、プレフォームした積層部材と、インサートモールド成形に用いる金型との寸法差による、射出成形時のクラック発生を抑制または防止できる。

このように、本開示の加飾用積層部材は、複合的な問題を解決できたので、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低減又は抑制でき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。

#### 【0024】

(保護フィルム)

保護フィルムは、コーティング層と接する粘着層を有する。保護フィルムが所定の粘着層を有することにより、保護フィルムのコーティング層に対する追従性及び密着性を保持でき、未硬化の状態のコーティング層を、より良好に、外的要因(例えば、装置による傷等)から保護でき、エア噛みを抑制できる。

また、未硬化のハードコート層と保護フィルムとを巻き取る場合においても、このような問題が生じない又は大きく抑制できる。

#### 【0025】

保護フィルムの基材厚さは、特に限定されず、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、ある態様において、 $31\mu\text{m}$ 以上 $85\mu\text{m}$ 以下、例えば、 $32\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下である。別の態様において、保護フィルムの基材厚さは、 $33\mu\text{m}$ 以上 $65\mu\text{m}$ 以下であり、例えば、 $35\mu\text{m}$ 以上 $65\mu\text{m}$ 以下である。

保護フィルムの基材厚さがこのような範囲内であることにより、コーティング層への外的応力に対して優れた抵抗力を示すことができ、例えば、コーティング層に傷が入ることを効果的に抑制できる。

本開示において、保護フィルムの基材厚さは、保護フィルム全体の厚さから、粘着層の厚さを差し引いた厚さを意味する。

#### 【0026】

保護フィルムの粘着層の厚さは、ある態様において $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であり、別の態様において $13\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である。粘着層の厚さがこのような範囲内であることにより、コーティング層に対する保護フィルムの追従性を良好に確保でき、更に、エア噛みを解消でき、エア噛みに伴う欠点についても大幅に低減できる。その上、コーティング層に傷が入ることを効果的に抑制できる。更に、粘着剤が上記範囲で厚みを有することにより、保護フィルム基材に潜在する異物を覆い隠すことができ、コーティング層に生じ得る凹みなどの欠点を大幅に低減又は抑制できる。

#### 【0027】

保護フィルムにおける基材厚さと、粘着層の厚さとの間には、保護フィルム及び粘着層の成分による違いは生じ得るものの、例えば、(基材厚さ:粘着層厚さ) =  $2:1 \sim 5:1$ の関係、ある態様において、(基材厚さ:粘着層厚さ) =  $3:1 \sim 5:1$ の関係、例えば、(基材厚さ:粘着層厚さ) =  $3.5:1 \sim 5:1$ の関係を有する。

このような関係を有することにより、保護層とコーティング層との間における追従性、密着性を良好に保持でき、未硬化の状態の、本開示に係るコーティング層を、より良好に、外的要因から保護できる。

#### 【0028】

(表面粗さ  $R_z(a)$ )

保護フィルムの粘着層における、コーティング層と接する前の、すなわち、コーティング層と接していない状態の、コーティング層側の表面粗さ  $R_z(a)$  は、ある態様において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 以下であり、別の態様において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.85\mu\text{m}$ 以下である。

10

20

30

40

50

コーティング層と接する前の粘着層における、コーティング層側の表面粗さ  $R_z(a)$  がこのような範囲内であることにより、本開示に係る（未硬化の）コーティング層を硬化することで得られるハードコート層は、高い平滑性を有することができる。その上、本開示の加飾用積層部材から得られる加飾成形体は、高い光沢性など、優れた外観を有することができる。

なお、本開示において、特に記載のない限り、保護フィルムの粘着層がコーティング層と接していない状態とは、コーティング層に保護フィルムを積層する前の状態であり、未積層状態の保護フィルムを意味する。

#### 【0029】

後述するように、表面粗さ  $R_z(a)$  は、 $R_z(b)$  と所定の関係を有するので、例えば、保護フィルムの粘着層と、コーティング層との密着性及び追従性は良好であり、その上、エアの噛込みを大きく抑制できる。

また、本開示の加飾用積層部材から得られる加飾成形体は、高い光沢性など、優れた外観を有することができる。

#### 【0030】

本開示において、表面粗さ  $R_z(a)$  は、JIS B 0601；2001の附属書JAに規定される、表面の凹凸形状（粗さ形状）を示すパラメータの1種である。十点平均粗さ  $R_z(a)$  は、カットオフ値位相補償帯域通過フィルタを適用して得た基準長さの粗さ曲線において、最高の山頂（凸部）から高い順に5番目までの山高さの平均と、最深の谷底（凹部）から深い順に5番目までの谷深さの平均との和である。十点平均粗さ  $R_z(a)$  は、例えばレーザー顕微鏡を用いて、JIS B 0601；2001の規定に準拠して求められる。

#### 【0031】

ある態様において、保護フィルムは、20、90%RHにおいて、 $2000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以上  $800,000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以下の酸素透過度を有する。また、ある態様において、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力は  $0.025 \text{ N/25mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25mm}$  以下であってよい。

保護フィルムがこのような特性を有することにより、コーティング層は、外観変化、発泡等をより生じにくい。

例えば、保護フィルムが上記範囲内の酸素透過度を有し、保護フィルムの粘着剤層が上記粘着力を有する態様の場合、本開示に係る加飾成形部材を  $150 \sim 190$  の加温雰囲気下にて  $0 \sim 300\%$  の延伸をかけた状態において、本開示に係るコーティング層はクラックを有さない。更に、延伸後の加飾成形部材は、保護フィルムとコーティング層との界面に、空気層を有さない、又は保護フィルム側からの平面視において直径  $0.3 \text{ mm}$  以上の気泡を有さない。

なお、 $0 \sim 300\%$  の延伸とは、上記範囲内の任意の値で延伸をかけることを意味する。ただし、 $0\%$  は、未延伸の状態である。

#### 【0032】

ある態様において、保護フィルムは、20、90%RHにおいて、 $3500 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以上  $70000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以下の酸素透過度を有し、例えば、 $5000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以上  $65000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以下、ある態様において、 $6000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以上  $60000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以下の酸素透過度を有する。

保護フィルムがこのような範囲で酸素透過度を有することにより、発泡痕などを更に抑制できる。

#### 【0033】

酸素透過度は既知の方法を用いて測定できる。例えば、差圧式のガスクロ法を用いて測定できる。なお、本明細書において、特に言及のない限り、保護フィルムの酸素透過度は、基材単体の値を示す。

保護フィルムがこのような範囲で酸素透過度を有することにより、未硬化のコーティン

10

20

30

40

50

グ層の発泡による欠陥抑制を奏することができる。このため、コーティング層は平滑性をより良好に有することができる。

【0034】

例えば、 $100 \text{ mJ/cm}^2$  を超える活性エネルギー線を照射し、コーティング層を硬化させた後に保護フィルムを剥離して製造される加飾成形体用の、加飾用積層部材は、保護フィルムが本開示に記載の範囲で酸素透過度を有してよく、更に、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力が  $0.025 \text{ N/25 mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下であってよい。

すなわち、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とを有する加飾用積層部材において、保護フィルムが、上記範囲内で酸素透過度を有し、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力は  $0.025 \text{ N/25 mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下であってよい。

ある態様において、保護フィルムの酸素透過度は、 $20$ 、 $90\% \text{ RH}$ において、 $2000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以上  $800,000 \text{ (ml/m}^2 \text{ d MPa)}$  以下の範囲内の任意の値であってよく、更に、粘着力は、 $0.025 \text{ N/25 mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下の任意の値であってよい。

また、粘着層が  $0.025 \text{ N/25 mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下の粘着力を有する場合、加飾成形体は、後述の工程iii)を含む工程を経て製造できる。

【0035】

上記態様において、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力は  $0.025 \text{ N/25 mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下であってよく、例えば、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力は、 $0.025 \text{ N/25 mm}$  を超え  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下であり得、 $0.03 \text{ N/25 mm}$  以上  $0.9 \text{ N/25 mm}$  以下であってよい。ある態様において、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力は、 $0.03 \text{ N/25 mm}$  以上  $0.8 \text{ N/25 mm}$  以下である。

粘着力は、既知の方法を用いて測定できる。例えば、剥離強度テスター（ADY社製）を用いて測定できる。

粘着力がこのような範囲内であることにより、保護フィルムの、コーティング層に対する追従性及び密着性を確保でき、更に、エア噛みを解消でき、エア噛みに起因しうる欠点を大幅に低減できる。

【0036】

例えば、粘着層が有する粘着力及び保護フィルムの酸素透過度が共に上記範囲内であることにより、真空条件下での成形において発泡をより大幅に抑制できる。これにより、優れた外観を有する成形品を得ることができる。

例えば、保護フィルムが上記範囲内の酸素透過度を有し、保護フィルムの粘着層が、 $0.025 \text{ N/25 mm}$  以上  $1.000 \text{ N/25 mm}$  以下の範囲内で粘着力を有する態様の場合、本開示に係る加飾成形部材を  $150 \sim 190$  の加温雰囲気下にて  $0 \sim 300\%$  の延伸をかけた状態において、本開示に係るコーティング層はクラックを有さない。更に、延伸後の加飾成形部材は、保護フィルムとコーティング層との界面に、空気層を有さない、又は保護フィルム側からの平面視において直径  $0.3 \text{ mm}$  以上の気泡を有さない。ある態様において、延伸後の加飾成形部材は、直径  $0.25 \text{ mm}$  以上の気泡を有さない。

【0037】

別の態様において、活性エネルギー線の照射前に保護フィルムを剥離する工程により製造される加飾成形体用の、加飾用積層部材は、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力が、 $0.005 \text{ N/25 mm}$  以上  $0.025 \text{ N/25 mm}$  以下である。

すなわち、保護フィルムと、活性エネルギー線の照射前のコーティング層と、樹脂基材とを有する加飾用積層部材において、保護フィルムの粘着層が有する、前記コーティング層側の粘着力は  $0.005 \text{ N/25 mm}$  以上  $0.025 \text{ N/25 mm}$  以下であってよい。

例えば、保護フィルムの粘着層が上記粘着力を有する場合、加飾成形体の製造は、後述

10

20

30

40

50

の工程 i) または工程 ii) を含んでよい。

【0038】

特定の理論に限定して解釈すべきではないが、保護フィルムの粘着層が有する、コーティング層側の粘着力は  $0.005 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以上  $0.025 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以下であることにより、本開示に係るコーティング層形成用組成物から形成された層は、活性エネルギー線の照射前であっても、層構造に損傷等を受けることなく、形態を保持できる。

例えば、本開示に係るコーティング層であれば、保護フィルムの粘着層が有する、コーティング層側の粘着力が  $0.005 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以上  $0.025 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以下である保護フィルムを、コーティング層から  $5.0 \text{ mm} / \text{秒}$  の速度で剥離した場合、本開示に係るコーティング層は、完全に硬化していなくても、樹脂基材からコーティング層が剥離する欠陥、欠損を有さない。

【0039】

例えば、保護フィルムの粘着層が有する、コーティング層側の粘着力は  $0.005 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以上  $0.020 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以下であり、ある態様において、粘着力は  $0.01 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以上  $0.025 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以下である。

【0040】

ある態様において、粘着層と、前記コーティング層との粘着力が  $0.005 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以上  $0.025 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以下である保護フィルムを有する積層部材について、保護フィルムを、コーティング層から  $5.0 \text{ mm} / \text{秒}$  の速度で剥離したコーティング層に対し、更に  $150 \sim 190$  の加温雰囲気下にて  $0 \sim 300\%$  の延伸をかけた状態のコーティング層は、クラックを有さない。

保護フィルムと、コーティング層がこのような関係を有することにより、本開示の加飾用積層部材におけるコーティング層は、未硬化でありながらも剛性をより高く確保できる。また、本開示に係る未硬化のコーティング層を有する加飾用積層部材は、 $200\%$  以上の延伸率を有することができ、例えば、 $250\%$  以上の延伸率を有することができる。

その上、本開示に係る未硬化のコーティング層を有する加飾用積層部材は、クラックを生じないため、複雑な形状にも成形できる。更に、加飾用積層部材を硬化させた後に得られる加飾成形体は、優れた耐摩擦性、耐薬品性を有することができる。

【0041】

保護フィルムの基材に適用できる樹脂フィルムは、特に限定されない。例えば、ポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、これらポリオレフィンを変性し、更なる機能を付加した変性ポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリ乳酸等のポリエステルフィルム、ポリスチレンフィルム、AS樹脂フィルム及びABS樹脂フィルム等のポリスチレン系樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム及びポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム等のフィルムであってもよい。

さらに、必要に応じて帯電防止剤、紫外線防止剤などの添加剤を処理したもの、基材の表面をコロナ処理又は低温プラズマ処理したものなどを適用できる。

【0042】

ある態様において、保護フィルムの基材に適用できる樹脂フィルムは、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、変性ポリオレフィンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルム (CPPフィルム) 及び二軸延伸ポリプロピレンフィルム (OPPフィルム) から選択される少なくとも1種のフィルムである。

別の態様において、保護フィルムの基材に適用できる樹脂フィルムは、ポリプロピレンフィルムであり、例えば、延伸ポリプロピレンフィルム (OPPフィルム)、または、無延伸ポリプロピレンフィルム (CPPフィルム) である。

【0043】

ある態様において、保護フィルムは、厚さ  $30 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下のポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、変性ポリオレフィンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルム (CPPフィルム) 及び二軸延伸ポリプロピレン

10

20

30

40

50

フィルム（OPPフィルム）から選択される少なくとも1種の保護フィルム基材と、厚さ10 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下の粘着層とを有する。

【0044】

（コーティング層）

本開示に係るコーティング層は、未反応の（メタ）アクリロイル基を有し、積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料を、150～190 雰囲気下で30～60秒間加温した加温試料に対して500mJ/cm<sup>2</sup>の活性エネルギー線を照射した状態において、コーティング層の未反応の（メタ）アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層における未反応の（メタ）アクリロイル基と比べ、10～100%消失している。

10

【0045】

本開示に係るコーティング層は、室温では未硬化の層であり、活性エネルギー線の照射により、硬化する。このようなコーティング層は、コーティング層形成用組成物を含み、コーティング層を硬化することにより、ハードコート層が形成される。

本開示において、特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、加飾用積層部材は、特に、本開示に係るコーティング層を有することにより、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くできる。その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性及び耐薬品性を有することができる。

【0046】

20

このように、本開示に係るコーティング層であれば、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性及び耐薬品性等を有する加飾用積層部材を提供することができる。

【0047】

ここで、上述のように、未加温試料とは、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とを有する積層部材において、保護フィルムを、コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する試料であって、150以上の温度で加温されていない試料、例えば、常温（20～30）雰囲気下における試料を意味する。

また、加温試料は、特に記載のない限り、上記未加温試料を、150～190 雰囲気下で30～60秒間加温した試料を意味する。コーティング層に含まれる樹脂に応じて、例えば、150～190の任意の温度で、30秒間～60秒間の任意の時間加温でき、例えば、190で30秒間加温してもよい。

30

【0048】

本開示において、未反応の（メタ）アクリロイル基はC=Cで示される二重結合を有しており、活性エネルギー線を照射し、未反応の（メタ）アクリロイル基が反応することにより、この二重結合が消失する。二重結合の消失の確認は、既知の方法、例えば、FT-IR等を用いて行える。

ここで、本開示において、活性エネルギー線の照射とは、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線、X線、 $\alpha$ 線等の電離放射線を意味する。例えば、活性エネルギー線の照射において、紫外線を照射してもよい。

40

【0049】

ある態様において、本開示に係るコーティング層は、未反応の（メタ）アクリロイル基を有し、加温試料に対して500mJ/cm<sup>2</sup>の活性エネルギー線、例えば紫外線を照射した状態において、活性エネルギー線照射後のコーティング層における未反応の（メタ）アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層における未反応の（メタ）アクリロイル基と比べ、15%以上90%以下の範囲で消失し、例えば、20%以上80%以下の範囲で消失する。

別の態様において、加温試料に対して500mJ/cm<sup>2</sup>の活性エネルギー線を照射した状態において、活性エネルギー線の照射後のコーティング層における未反応の（メタ）

50

アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、30%以上70%以下の範囲で未反応の(メタ)アクリロイル基が消失し、例えば、30%以上60%以下の範囲で消失する。

【0050】

ある態様において、本開示に係るコーティング層は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有し、加温試料に対して $5\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態において、活性エネルギー線照射後のコーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、10%以上30%以下の範囲で消失する。

また、本開示に係るコーティング層は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有し、加温試料に対して $30\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態において、活性エネルギー線照射後のコーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、10%以上50%以下の範囲で消失してもよい。

このように、本開示に係るコーティング層を形成するコーティング層形成用組成物に対して、活性エネルギー線の積算光量を調整することにより、半硬化コーティング層又は硬化コーティング層は、所望の硬度、追従性を有することができる。したがって、複雑な形状が要求される場合であっても、クラックを発生させることなく変形に追従でき、容易に成形できる加飾用積層部材を得ることができる。

ある態様において、紫外線を照射する場合も、このような効果を得ることができる。

【0051】

ある態様において、本開示に係るコーティング層は、上述した未加温試料を $150\sim 190$  雰囲気下で $30\sim 60$  秒間加温した前記加温試料に対して $500\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態におけるコーティング層の表面を、 $9\text{ N}$ 、 $2000$ 回摩耗を行う摩耗試験の結果、傷が視認されない。

ここで、用語「傷が視認されない」は、傷の有無を目視で確認した際に、傷が観察できないことを意味する。例えば、摩耗試験後のサンプル表面を、目視では傷を確認できず、その上、倍率 $100$ 倍の顕微鏡を用いて表面観察した際に、ごく僅かな傷が観察される、または傷が観察されない状態を意味する。

【0052】

このように、活性エネルギー線、例えば、紫外線を照射した本開示に係るコーティング層は、外観変化による視認性低下がなく、高い硬度、耐摩耗性を有し、長期視認確保性に優れ、その上、優れた加飾性を備えることができる。また、複雑な形状が要求される場合であっても、クラックを発生させることなく変形に追従でき、容易に成形できる。

【0053】

なお、摩耗試験は、既知の方法を用いて行え、例えば、実施例において示す方法により試験を行える。好ましくは、摩耗試験は、綿布を用いて行う。

【0054】

本開示において、積層部材における、保護フィルムを、前記コーティング層から $5.0\text{ mm/秒}$ の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料において、コーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ $R_z(b)$ は、上記表面粗さ $R_z(a)$ 、 $R_z(bh)$ と所定の関係を有する。

例えば、積層部材において、コーティング層から保護フィルムを剥離する条件は、 $20\sim 30$ 、例えば $25$ にて、 $5.0\text{ mm/秒}$ の速度で剥離する。保護フィルムを、コーティング層から剥離する条件は、例えば、JIS Z 0237:2009に即して行うことができる。また、剥離方向を $170^\circ$ に設定して行うことができる。

なお、特に記載のない限り、本明細書において、剥離条件は、上記条件で行われる。

ある態様において、表面粗さ $R_z(b)$ は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、例えば $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.95\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ある態様において、表面粗さ $R_z(b)$ は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.90\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、例えば $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.80\text{ }\mu\text{m}$

10

20

30

40

50

以下である。

表面粗さ  $Rz(b)$  の測定は、上記  $Rz(a)$  と同様に測定できる。

【0055】

保護フィルムの粘着層における、コーティング層と接していない状態、すなわち、未積層状態の粘着層における、コーティング層側の表面粗さ  $Rz(a)$  と、

積層部材における、保護フィルムを、コーティング層から  $5.0\text{ mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(b)$  とが、

$$85\% < Rz(b) / Rz(a) \times 100 \quad 110\% \quad (1)$$

の関係を示す。

10

【0056】

$(Rz(b) / Rz(a) \times 100)$  が上記関係、すなわち式(1)の関係を有することにより、保護フィルムとコーティング層との追従性、密着性が優れ、例えば、保護フィルムとコーティング層との間のエア噛みを大きく抑制できる。その上、保護フィルムとコーティング層とを貼合せ、巻き取る場合においても、エア噛みを大きく抑制できる。

【0057】

更に、 $(Rz(b) / Rz(a) \times 100)$  が所定の関係を有することにより、未硬化のコーティング層は、成形品の製造に要求される塗膜剛性を有することができる。例えば、コーティング層は、層構造を維持でき、印刷工程、プレフォーミングを良好に行える程度の硬さを有することができる。また、コーティング層が極度に柔らかくなることを抑制

20

【0058】

ある態様において、上記式(1)で表される、コーティング層と接していない状態のコーティング層側の表面粗さ  $Rz(a)$  と、コーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(b)$  との関係は、

$$85.5\% \leq Rz(b) / Rz(a) \times 100 \leq 110\% \text{ であり、例えば、}$$

$$86.5\% \leq Rz(b) / Rz(a) \times 100 \leq 110\% \text{ である。}$$

別の態様において、 $Rz(a)$  と  $Rz(b)$  との関係は、

$$87\% \leq Rz(b) / Rz(a) \times 100 \leq 110\% \text{ である。}$$

このような範囲を有することにより、更にエア噛み等をより良好に抑制できる。

30

【0059】

更に、 $(Rz(b) / Rz(a) \times 100)$  が所定の関係を有することにより、剥離時のコーティング層の破損などを抑制できる。また、例えば、コーティング層が保護フィルムと共に剥離され、コーティング層が樹脂基材から剥離されることを抑制できる。

このように、所定の関係を有することにより、保護フィルムとコーティング層との密着性、追従性を良好に保つことができ、コーティング層を良好な状態で保護でき、その上、コーティング層の物性、外観等を損なうことなく、保護フィルムとコーティング層とを剥離できる。

【0060】

本開示の加飾用積層部材において、コーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(bh)$  は、積層部材における保護フィルムを、コーティング層から  $5.0\text{ mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料を、 $150 \sim 190$  雰囲気下で  $30 \sim 60$  秒間加温した加温試料に対して測定される。

40

加温条件は、例えば、 $190$  で  $30$  秒間加温した条件であってもよい。別の態様においては、コーティング層に含まれる樹脂に応じて、上記未加温試料を  $150$  で  $30$  秒間加温した条件で測定してもよい。また、 $150$  以上  $190$  以下の温度範囲で段階的に昇温させ、 $30$  秒間  $\sim$   $60$  秒間加温してもよい。

【0061】

未加温試料を  $150 \sim 190$  雰囲気下で  $30 \sim 60$  秒間加温した加温試料の、前記コーティング層における前記樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(bh)$  は、 $0.01\text{ }\mu\text{ m}$

50

以上  $0.7 \mu\text{m}$  未満であり、例えば、 $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下であり、別の態様において、 $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.45 \mu\text{m}$  以下であり、例えば、 $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.43 \mu\text{m}$  以下である。

【0062】

このような数値範囲を有することにより、本開示に係るコーティング層は、完全に硬化するまでに、コーティング層に要求される性質が損なわれない条件で熱処理を施すことができ、この熱処理により平滑性の高い表面を有することができる。また、高い平滑性を保持した状態で、複雑な形状にプレフォーミングを行うことができるので、コーティング層から得られるハードコート層も、複雑な形状を有することができ、更に、平滑なハードコート面を有することができる。

10

【0063】

例えば、コーティング層に要求される性質が損なわれない条件で行う熱処理は、用いるコーティング層形成用組成物の組成に応じて適宜選択でき、例えば、 $90$  以上  $200$  以下、ある態様においては、 $100$  以上  $200$  以下、別の態様においては、 $110$  以上  $200$  以下である。

熱処理時間は、例えば、 $30$  秒以上  $10$  分以下であってよい。

【0064】

加飾用積層部材における保護フィルムを、コーティング層から  $5.0 \text{ mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料を、 $150 \sim 190$  雰囲気下で  $30 \sim 60$  秒間加温した条件で測定される、コーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(bh)$  と、加飾用積層部材から保護フィルムを剥離し、上記加温処理を行わない未加温試料の、コーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ  $Rz(b)$  との関係は、下記式(2)及び式(3)の少なくとも1つを満たす。

20

$$0\% \leq Rz(bh) / Rz(b) \times 100 < 30\% \quad (2)、$$

$$0 \leq Rz(bh) - Rz(b) < 0.5 \mu\text{m} \quad (3)$$

【0065】

ある態様において、コーティング層が、上記式(2)の関係を有することにより、保護フィルムが有し得る表面欠陥がコーティング層に転写され得る場合においても、コーティング層は、良好な平滑性を有することができる。これにより、保護フィルムの粗さが転写されることに起因する外観不良、例えば、低光沢、エア噛み痕等を、大きく低減又は抑制できる。

30

【0066】

上記式(2)について、ある態様において、

$$1.0\% \leq Rz(bh) / Rz(b) \times 100 < 27\% \text{ であり、例えば、}$$

$$2.0\% \leq Rz(bh) / Rz(b) \times 100 \leq 27\% \text{ である。}$$

別の態様では、

$$3.0\% \leq Rz(bh) / Rz(b) \times 100 \leq 20\% \text{ であり、例えば、}$$

$$3.5\% \leq Rz(bh) / Rz(b) \times 100 \leq 20\% \text{ である。}$$

【0067】

例えば、保護フィルムの粘着層が高い平滑性を有する場合、コーティング層は、上記式(3)の関係を有し得る。このような関係を有することにより、コーティング層も良好な平滑性を有することができ、低光沢、エア噛み痕等を、大きく低減又は抑制できる。

40

ここで、保護フィルムが高い平滑性を有するとは、例えば、保護フィルムの  $Rz(a)$  が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下、ある態様においては、 $Rz(a)$  が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.4 \mu\text{m}$  以下である場合を意味する。

【0068】

上記式(3)について、ある態様において、

$$0 \leq Rz(bh) - Rz(b) \leq 0.45 \mu\text{m} \text{ であり、例えば、}$$

$$0.05 \leq Rz(bh) - Rz(b) \leq 0.45 \mu\text{m} \text{ である。}$$

【0069】

50

ある態様において、表面粗さ  $R_z(bh)$  と、表面粗さ  $R_z(b)$  との関係は、下記式 (2) 及び式 (3) を共に満たす。

$$0\% \leq R_z(bh) / R_z(b) \times 100 < 30\% \quad (2)、$$

$$0 \leq R_z(bh) - R_z(b) < 0.5 \mu\text{m} \quad (3)$$

これら関係を共に有することにより、保護フィルムが有し得る表面欠陥がコーティング層に転写され得る場合においても、コーティング層は、良好な平滑性を有することができる。これにより、保護フィルムの粗さが転写されることに起因する外観不良、例えば、低光沢、エア噛み痕等を、大きく低減又は抑制できる。

さらに、コーティング層も良好な平滑性を有することができ、低光沢、エア噛み痕等を、大きく低減又は抑制できる。

なお、上記式 (2) 及び式 (3) の範囲は、上述した種々の数値範囲であってもよい。

#### 【0070】

ある態様において、本開示の加飾用積層部材は、エリクセン硬度計を用い、前記保護フィルム上から  $0.5\text{N}$  の圧力で引っ掻き試験を行った場合、コーティング層における保護フィルム側の表面に引っ掻き試験の痕が視認されない。

なお、コーティング層において引っ掻き試験の痕が視認されないとは、目視による評価において、コーティング層に傷等の不具合が確認できないことを意味する。

例えば、表面粗さ ( $R_z$ ) が  $1.0 \mu\text{m}$  以上である傷が、引っ掻き傷 5 本中 0 本未満であってもよい。

本開示に係る加飾用積層部材は、このような特性を有しており、保護フィルムの有する保護性能を良好に発揮できる。更に、コーティング層は所定の剛性を有することができるので、コーティング層自体も、外部からの応力に対する抵抗性を有し得る。

また、成形品を製造する工程で行われ得る加飾層の形成、例えば、印刷工程において、外的応力に起因する欠点、例えば、コーティング層におけるスジ状のヘコミ、装置の掻き取り痕、押し付け痕等を抑制できる。

#### 【0071】

本発明に係るコーティング層は、未硬化である。このようなコーティング層を有する、本開示に係る加飾用積層部材は、高い延伸率を有し、その上、高い延伸率を示す範囲ではひび割れなどを生じない。このため、本開示に係る加飾用積層部材は、複雑な形状に成形できる。

#### 【0072】

ある態様において、コーティング層の厚さが  $3 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であり、樹脂基材の厚さが  $100 \mu\text{m}$  以上  $500 \mu\text{m}$  以下であり、保護フィルムを、 $20 \sim 30$ 、 $5.0 \text{mm}$  / 秒の速度で剥離した試料に対し、 $0 \sim 300\%$  の延伸をかける延伸試験において、コーティング層は、破断、クラック、外観変化等を起こさない。クラックのサイズの評価は、例えば、マイクロスコブを用いて観察できる。

なお、延伸試験は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、島津製作所社製のオートグラフを用いて試験を行える。

また、ある態様において、本開示に係る所定のコーティング層を有することにより、積層部材における、保護フィルムを、コーティング層から  $5.0 \text{mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料は、 $150\%$  以上、例えば、 $250\%$  以上、ある態様において  $300\%$  の延伸が可能となる。

#### 【0073】

別の態様において、本開示に係るコーティング層は、上述のように、未硬化の状態であり、 $300\%$  程度の延伸率であっても、破断及びクラックに対して優れた耐性を有する。

例えば、保護フィルムと、未硬化のコーティング層と樹脂基材とを有する積層部材は、 $1\%$  以上  $400\%$  以下の延伸率を有し、好ましくは  $50\%$  以上  $350\%$  以下の延伸率を有する。

別の態様において、積層部材における、前記保護フィルムを、前記コーティング層から  $5.0 \text{mm}$  / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料は、

10

20

30

40

50

1%以上400%以下の延伸率を有し、好ましくは50%以上350%以下の延伸率を有する。

【0074】

ある態様において、コーティング層の厚さが $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、樹脂基材の厚さが $100\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である、本開示に係る飾用積層部材における前記保護フィルムを、 $20\sim 30$ 、 $5.0\text{mm}/\text{秒}$ の速度で剥離した、コーティング層と樹脂基材とを有する試料を、 $160$  雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料(1)における、延伸率をE1とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(2)における、延伸率をE2とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 超 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(3)における、延伸率をE3とし、前記延伸率E1、E2及びE3が

$$0\% \leq E3 < 2\% < E2 < 40\% < E1 \quad (4)$$

の関係性を有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の加飾用積層部材が提供される。

【0075】

上記態様において、E1は、本開示に係るコーティング層に要求される性質が損なわれない条件である、 $160$  で加温処理を施した、未硬化のコーティング層と、樹脂基材とを有する試料の延伸率であり、

E2は、上記加温処理後であって、半硬化のコーティング層と、樹脂基材とを有する試料の延伸率であり、

E3は、上記加温処理後であって、硬化後のコーティング層(すなわち、ハードコート層)と樹脂基材とを有する成形体の延伸率を意味する。なお、延伸率E3は、成形体、例えば本開示に係る加飾成形体の延伸率を示す。すなわち、本開示に係るコーティング層を硬化させ、ハードコート層が形成された成形体の延伸率に相当する。

【0076】

各延伸率の測定は、公知の方法で行われ、例えば、 $160$  雰囲気下、延伸速度 $300\text{mm}/\text{分}$ の条件下で測定される。

延伸率E1、E2及びE3が上記関係を有することにより、プレフォームにより得られる成形体と、インサートモールド成形に用いる金型との間で生じ得る寸法差に起因するクラック等の発生を大きく低減又は抑制できる。

このように、本開示に係るコーティング層形成用組成物を含むコーティング層であれば、少なくとも未硬化の状態、半硬化の状態及び硬化した状態を含むことができる。要求される物性、形状などに応じて、例えば、未硬化のコーティング層を有する積層体をプレフォーム、インサートモールド成形等の加工に付すことができる。

したがって、本開示に係る加飾用積層部材であれば、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。

【0077】

ある態様において、延伸率E1、E2及びE3は、

$$0.1\% \leq E3 < 2\% < E2 < 40\% < E1 \leq 400\%$$

$$0.1\% \leq E3 < 2\% < E2 < 40\% < E1 \leq 350\%$$

【0078】

ある態様において、延伸率E1は、 $200\% \leq E1 \leq 400\%$ であってもよく、 $230\% \leq E1 \leq 350\%$ であってもよい。

【0079】

ある態様において、延伸率E2は、 $2\% < E2 < 200\%$ であってもよく、 $2\% < E2 < 100\%$ であってもよく、例えば、 $2\% < E2 < 50\%$ であってもよい。

延伸率E2がこのような態様である場合、上記式(4)で示される、延伸率E1及びE3の関係も、E2の範囲に合わせ、変更でき、例えば、

10

20

30

40

50

0% E3 < 2% < E2 < 100% < E1 という関係であってよく、あるいは、  
0% E3 < 2% < E2 < 50% < E1  
という関係を有してもよい。

【0080】

延伸率 E1、E2 及び E3 が上記関係を有することにより、プレフォームにより得られる積層部材と、インサートモールド成形に用いる金型との間で生じ得る寸法差に起因するクラックの発生を大きく低減又は抑制できる。加えて、プレフォーム後の積層部材の形状を高精度で保持したまま、射出成形を行うことができる。

【0081】

別の態様において、例えば、保護フィルムを剥離せずに延伸試験を行う場合、試験に付される延伸試験用加温試料（未剥離）について、上述の、160 雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料（1）における、延伸率の測定と同様に、延伸率 E1 を測定できる。この場合、加飾成形体の製造において、後述の工程 iii）を含む態様により加飾成形体を製造できる。

10

【0082】

本開示において、「半硬化」の状態は、少なくとも、未硬化のコーティング層形成用組成物に対して、活性エネルギー線（例えば紫外線）を  $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下照射した状態を意味する。

また、「未硬化」及び「半硬化」は、コーティング層が完全に硬化した状態とも区別される。

20

【0083】

コーティング層の厚さは、例えば、硬化後の厚さが  $2 \mu\text{m}$  以上  $25 \mu\text{m}$  以下、ある態様において、 $3 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下となる厚さを有する。

【0084】

ある態様において、加飾成形部材を 150 ~ 190 の加温雰囲気下にて 0 - 300% の延伸をかけた状態において、本開示に係るコーティング層はクラックを有さない。

更に、前記延伸後の加飾成形部材は、保護フィルムとコーティング層との界面に、空気層を有さない、又は保護フィルム側からの平面視において直径 0.3 mm 以上の気泡を有さない。

【0085】

ある態様において、保護フィルムは、(20、90% RH)において、 $2000 (\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$  以上  $800,000 (\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$  以下の酸素透過度を有し、粘着層のコーティング層に対する粘着力が  $0.025 \sim 1.000 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  である。更に、加飾成形部材を 150 ~ 190 の加温雰囲気下にて 0 - 300% の延伸をかけた状態において、本開示に係るコーティング層はクラックを有さない。

30

更に、前記延伸後の加飾成形部材は、保護フィルムとコーティング層との界面に、空気層を有さない、又は保護フィルム側からの平面視において直径 0.3 mm 以上の気泡を有さない。例えば、前記延伸後の加飾成形部材は、保護フィルムとコーティング層との界面に、直径 0.25 mm 以上の気泡を有さず、ある態様においては、直径 0.2 mm 以上の気泡を有さない。

40

このような関係を有し得ることにより、より高い平滑性を保持した状態で、複雑な形状にプレフォームを行うことができる。更に、コーティング層から得られるハードコート層も、複雑な形状を有することができ、その上、平滑なハードコート面を有することができる。

【0086】

コーティング層形成用組成物

コーティング層は、コーティング層形成用組成物を含む。本開示に係るコーティング層形成用組成物は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有する。

また、コーティング層形成用組成物を塗装し形成したコーティング層、例えば、未加温試料のコーティング層は、未反応の(メタ)アクリロイル基を有する。

50

更に、加温試料に対して $500\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態において、前記コーティング層の未反応の(メタ)アクリロイル基は、未加温試料のコーティング層における未反応の(メタ)アクリロイル基と比べ、 $10\sim100\%$ 消失している。

このような関係を有する、コーティング層形成用組成物は、架橋密度を所望の範囲に設定でき、コーティング層を硬化させ形成されるハードコート層は優れた物性を有することができる。例えば、優れた耐摩耗性及び耐薬品性を有し、その上、高い硬度を有する成形品を得ることができる。

このようなコーティング層及びコーティング層形成用組成物により、例えば、以下に記載の効果を奏することができる。

【0087】

本開示に係るコーティング層の形成に用いられる、コーティング層形成用組成物は、優れた硬度が得られるなどの観点から、放射線硬化型のコーティング層形成用組成物であることが好ましい。中でも、活性エネルギー線硬化型コーティング層形成用組成物がより好ましい。

【0088】

活性エネルギー線硬化型のコーティング層形成用組成物を、硬化又は半硬化する前に、例えば、 $80\sim120$ で乾燥させてもよい。

また、本開示に係る、活性エネルギー線硬化型のコーティング層形成用組成物であれば、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とをこの順で積層した状態で巻き取ることができ、例えば、保護フィルムと、コーティング層との間において、エアの噛み込みを大きく低減できる。

【0089】

例えば、活性エネルギー線硬化型のコーティング層形成用組成物を含む、本開示に係るコーティング層は、加飾層の形成、例えば、樹脂基材への印刷の際に生じ得る外的応力に基づく欠陥を、大きく抑制できる。例えば、凹み、掻き取り痕などの欠陥を抑制できるので、優れた外観を有する成形品を得ることができる。

【0090】

また、本開示に係るコーティング層は、保護フィルム、樹脂基材との熱収縮性の違いによる、カール、浮きなどを抑制できる。その上、プレフォーミング工程などにおいて、本開示の加飾用積層部材に複雑な形状を付与しても、クラック、外観変化、発泡などを生じない。

【0091】

(樹脂成分)

活性エネルギー線硬化型コーティング層形成用組成物は、コーティング層を形成する樹脂成分を含む。このような樹脂成分として、活性エネルギー線硬化性成分を含むのが好ましい。

活性エネルギー線硬化性成分は、活性エネルギー線(例えば紫外線)により架橋し、硬化させることができる、モノマー、オリゴマー、あるいはポリマー(樹脂ともいう)である。このような活性エネルギー線硬化性成分の具体例として、不飽和二重結合基を少なくとも1つ有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー、より具体的には、不飽和二重結合基を少なくとも1つ有する、(メタ)アクリレートモノマー、(メタ)アクリレートオリゴマー、(メタ)アクリレートポリマー、ウレタン(メタ)アクリレートモノマー、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ウレタン(メタ)アクリレートポリマー、シリコン(メタ)アクリレートおよびこれらの変性モノマー、オリゴマー、ポリマーなど、が挙げられる。これらのモノマー、オリゴマー、ポリマーなどを組合せて用いてもよい。

なお「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよび/またはメタクリレートを表わす。ある態様において、活性エネルギー線硬化型コーティング層形成用組成物は、不飽和二重結合含有アクリル樹脂(不飽和二重結合含有アクリルポリマーともいう)を含む。

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、非反応性のアクリル樹脂を含んでもよい。また、コーティング層形成用組成物は、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/

10

20

30

40

50

または非反応性のアクリル樹脂を含み得る。

コーティング層形成用組成物は、例えば、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂を複数種含んでもよい。

【0092】

例えば、活性エネルギー線硬化性成分、例えば、コーティング層形成用組成物は、重量平均分子量(Mw)が5000~100000である不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂を含む。ある態様において、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂は、重量平均分子量(Mw)が5000以上100000以下であってよく、例えば、重量平均分子量(Mw)が6000以上95000以下であってよい。重量平均分子量(Mw)は、既知の方法により算出できる。

10

【0093】

別の態様において、活性エネルギー線硬化性成分が複数種のポリマーを含む場合、一のポリマーは、重量平均分子量(Mw)が5000以上100000以下であってよく、別の種類のポリマーは、重量平均分子量(Mw)が10000以上80000以下であってよい。更に、異なる範囲の重量平均分子量(Mw)を有するポリマーを含んでもよい。

様々な重量平均分子量範囲を有するポリマーを併用することで、コーティング層は、高い平滑性、未硬化時の高い剛性等、種々の特性を示すことができる。また、コーティング層を硬化して得られるハードコート層も、高い平滑性、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性及び耐薬品性を有することができる。

【0094】

20

特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂を含むことにより、未硬化のコーティング層の剛性を高めることができる。更に、多官能ウレタン(メタ)アクリレートを含むことにより、コーティング層を硬化させたハードコート層の架橋密度を保持でき、常温でコーティング層は高い粘性を有することができる。更に、加温時は低粘度化をもたらすことができ、成形性に優れる。

その結果、より複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生をより低くでき、その上、得られる成形体は、より優れたハードコート性能、例えば、より高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。

【0095】

30

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、多官能ウレタン(メタ)アクリレートとを含む。例えば、コーティング層形成用組成物は、重量平均分子量(Mw)5000~100000の不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、アクリレート当量100~200の多官能ウレタン(メタ)アクリレートとを含む。

なお、本明細書において、非反応性のアクリル樹脂とは、活性エネルギー線を照射しても反応しない、又は、ほとんど反応性を示さないアクリル樹脂であり、例えば、紫外線照射をしても反応しない、又は、ほとんど反応性を示さないアクリル樹脂である。

【0096】

40

多官能ウレタン(メタ)アクリレートのアクリレート当量は、例えば100以上200以下であり、例えば、アクリレート当量は110以上180以下であり、別の態様において、アクリレート当量115以上160以下である。

このような多官能ウレタン(メタ)アクリレートと、上述したようなアクリル樹脂とを含むことにより、更に良好に、エア噛みを抑制でき、ゴミ、傷などを有さないコーティング層を得ることができる。その上、複雑な形状であっても、クラック等の欠陥が生じること無く、優れた外観を有する成形品を得ることができる。

加えて、優れた耐摩耗性及び耐薬品性を有し、その上、高い硬度を有する成形品を得ることができる。

【0097】

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、不飽和二重結合含有アクリル樹脂

50

及び/または非反応性のアクリル樹脂と、多官能シリコン(メタ)アクリレートと、フッ素樹脂と、無機酸化微粒子とを含む。

例えば、コーティング層形成用組成物は、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂と、重量平均分子量(Mw)が700~100000である多官能シリコン(メタ)アクリレートと、フッ素樹脂と、無機酸化微粒子とを含む。

特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、多官能シリコン(メタ)アクリレートを含むことにより、低表面張力化、優れたレベリング性及びタックの低減が可能となる。一方、フッ素樹脂を含むことにより、コーティング層(塗膜)に滑り性を付与できる。更に、無機酸化微粒子を含むことにより、優れた耐摩耗性を付与でき、タックの低減が可能となる。

10

#### 【0098】

多官能シリコン(メタ)アクリレートの重量平均分子量(Mw)は、例えば、700以上100000以下であり、ある態様において、800以上90000以下であり、別の態様において、800以上85000以下である。

#### 【0099】

ある態様において、フッ素樹脂のフッ素含有量は5重量%以上80重量%以下、例えば、5以上75重量%以下である。

#### 【0100】

例えば、コーティング層形成用組成物は、組成物に含まれる固形分100質量部に対して、不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂を20質量部超60質量部以下、例えば、30質量部以上60質量部以下、ある態様において、35質量部以上60質量部以下で含む。コーティング層形成用組成物は、複数種の不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂を含む場合、複数種の不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂の合計量が上記範囲内となることが好ましい。

20

ここで、本開示において、組成物に含まれる固形分100質量部とは、例えば、上記(メタ)アクリル樹脂等の不飽和二重結合含有アクリル樹脂及び/または非反応性のアクリル樹脂、多官能ウレタン(メタ)アクリレート、多官能シリコン(メタ)アクリレート、フッ素樹脂および光重合開始剤等の樹脂固形分と、無機酸化微粒子を含む場合、無機酸化微粒子の固形分との合計が100質量部となることを意味する。

30

#### 【0101】

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、組成物に含まれる固形分100質量部に対して、多官能ウレタン(メタ)アクリレートを5質量部以上70質量部以下、例えば、10質量部以上70質量部以下、別の態様において、13質量部以上68質量部以下で含む。

#### 【0102】

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、組成物に含まれる固形分100質量部に対して、多官能シリコン(メタ)アクリレートを、5質量部以上50質量部以下、例えば、10質量部以上48質量部以下、別の態様において、15質量部以上48質量部以下で含む。

40

#### 【0103】

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、組成物に含まれる固形分100質量部に対して、フッ素樹脂を0.1質量部以上10質量部以下、例えば、1質量部以上8質量部以下、別の態様において、1.5質量部以上7質量部以下で含む。

#### 【0104】

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、組成物に含まれる固形分100質量部に対して、無機酸化微粒子を1質量部以上55質量部以下、例えば、10質量部以上50質量部以下、別の態様において、12質量部以上40質量部以下で含む。

コーティング層形成用組成物が無機酸化微粒子をこのような範囲で含むことにより、未硬化塗膜に剛性を付与でき、例えば、より良好な塗膜外観を形成できる。得られる成形品

50

の外観を良好に維持できる。その上、硬化後の塗膜の耐摩耗性を向上できる。

【0105】

ある態様において、活性エネルギー線の未照射状態における前記コーティング層形成用組成物は、150～190 雰囲気下で30～60秒間加温した前後で分子量分布の形状に変化が無い組成物である。例えば、活性エネルギー線の照射前の試料である、延伸試験用加温試料(1)のコーティング層に含まれるコーティング組成物は、150～190 雰囲気下で30～60秒間加温した前後で分子量分布の形状に変化が無い組成物である。

ここで、分子量分布の形状に変化がないとは、重量平均分子量のピーク、複数の分量ピークがある場合は各分子量ピークについて、150～190 雰囲気下で30～60秒間加温した前後において、各分子量ピークの高さ方向のシフト量、及び横方向のシフト量が、いずれも±5%の範囲に収まることを意味する。

10

【0106】

本開示に係るコーティング層形成用組成物は、硬化後の架橋密度を高くすることができ、表面硬度の向上効果を高くすることができ、かつ透明性の向上効果を高くすることができるという観点から、多官能(メタ)アクリレートモノマー、多官能(メタ)アクリレートオリゴマーまたは多官能(メタ)アクリレートポリマーなどの多官能(メタ)アクリレート化合物；多官能ウレタン(メタ)アクリレートモノマー、多官能ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、多官能ウレタン(メタ)アクリレートポリマーなどの多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物；多官能シリコン(メタ)アクリレートモノマー、多官能シリコン(メタ)アクリレートオリゴマー、多官能シリコン(メタ)アクリレートポリマーなどの多官能シリコン(メタ)アクリレート化合物；などの、多官能(メタ)アクリレート化合物、多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物および多官能シリコン(メタ)アクリレート化合物から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

20

【0107】

不飽和二重結合基を1つ有する(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーとして、市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸、メタアクリル酸、(メタ)アクリル酸イソステアリル、エトキシ化o-フェニルフェノールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシ(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

30

【0108】

多官能(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーとして、市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、DPHA(ダイセルオルネクス社製)、PETRA(ダイセルオルネクス社製：ペンタエリスリトールトリアクリレート)、PETIA(ダイセルオルネクス社製)、アロニックスM-403(東亜合成社製：ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート)、アロニックスM-402(東亜合成社製：ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート)、アロニックスM-400(東亜合成社製：ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート)、SR-399(アルケマ社製：ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート)、KAYARAD DPHA(日本化薬社製)、KAYARAD DPHA-2C(日本化薬社製)、アロニックスM-404、M-405、M-406、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、TO-1200、TO-1231、TO-595、TO-756(以上、東亜合成社製)、KAYARD D-310、D-330、DPHA、DPHA-2C(以上、日本化薬社製)、ニカラックMX-302(三和ケミカル社製)などを用いることができる。

40

50

## 【0109】

単官能あるいは多官能(メタ)アクリレートポリマーとしては、上記単官能あるいは多官能(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーの高分子量化合物などが挙げられる。

## 【0110】

なお、本明細書において、上記種々のポリマーを、単に不飽和二重結合含有アクリルポリマー又は不飽和二重結合含有アクリル樹脂と称する場合がある。

## 【0111】

多官能ウレタン(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーとして、市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、2官能ウレタン(メタ)アクリレート(日本化薬社製の「UX-2201」、「UX-8101」、「UX-6101」、共栄社化学社製の「UF-8001」、「UF-8003」、ダイセル オルネクス社製の「Ebecryl 244」、「Ebecryl 284」、「Ebecryl 2002」、「Ebecryl 4835」、「Ebecryl 4883」、「Ebecryl 8807」、「Ebecryl 6700」)、3官能ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセル オルネクス社製の「Ebecryl 254」、「Ebecryl 264」、「Ebecryl 265」)、4官能ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセル オルネクス社製の「Ebecryl 8210」)、6官能ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセル オルネクス社製の「Ebecryl 1290k」、「Ebecryl 5129」、「Ebecryl 2220」、「KRM 8200」、「Ebecryl 1290N」)、9官能ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセル オルネクス社製の「KRM 7804」)、10官能ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセル オルネクス社製の「KRM 8452」、「KRM 8509」)、15官能ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセル オルネクス社製の「KRM 8655」)などを用いることができる。

10

20

## 【0112】

単官能あるいは多官能のウレタン(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーはまた、例えばポリカーボネートジオールと、分子中に水酸基と不飽和二重結合基とを含有する(メタ)アクリレート化合物と、ポリイソシアネートとを反応させることによって調製することもできる。

30

## 【0113】

単官能あるいは多官能ウレタン(メタ)アクリレートポリマーとしては、上記単官能あるいは多官能ウレタン(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーの高分子量化合物などが挙げられる。

## 【0114】

多官能シリコン(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーは、シリコン骨格を有する化合物である。例えば、シリコン骨格を有する化合物がフッ素原子含有基を有してもよく、フッ素樹脂がシリコン骨格を有してもよい。

多官能シリコン(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマーとして、市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、以下のものを挙げられる。

メタクリロイル基及びアクリロイル基を有する化合物

BYK社製 : BYK-UV3500、BYK-UV3570

信越化学工業社製 : 信越シリコン X-22-164、信越シリコン X-22-164AS、信越シリコン X-22-164A、信越シリコン X-22-164B、信越シリコン X-22-164C、信越シリコン X-22-164E、信越シリコン X-22-174DX、信越シリコン X-22-2426、信越シリコン X-22-2475、KER-4000-UV、KER-4700-UV、KER-4710-UV、KER-4800-UV、

JNC社製 : FM-0711、FM-0721、FM-0725、TM-0701、FM-7711、FM-7721、FM-7725

エポニックジャパン : TEGO(登録商標) Rad 2010、TEGO(登録商標)

40

50

Rad 2011。

(メタ)アクリロイル基含有のフッ素原子含有基を有する材料とフッ素樹脂がシリコーン骨格の化合物を有する材料

日本合成化学工業社製：紫光 UV - AF305

T&K TOKA：ZX - 212、ZX - 214 - A

信越化学工業社製：KY - 1203等が挙げられる。

【0115】

活性エネルギー線硬化型コーティング層形成用組成物は、上述した樹脂に加えて、例えば、フッ素系樹脂を含んでもよい。組成物がフッ素系樹脂を含むことにより、成形品の耐摩耗性を更に向上できる。

本開示において、フッ素系樹脂は、シリコーン骨格の化合物を含まないフッ素含有樹脂を意味する。例えば、パーフロロオクチルアクリレート、アクリル変性パーフロロポリエーテル等があげられる。フッ素含有樹脂は、メタクリロイル基、アクリロイル基の官能基が変性されてもよい。

フッ素系樹脂は、例えば、以下の市販品であってよい。

DIC社製：メガファックRS - 72 - K、メガファックRS - 75、メガファックRS - 76 - E、メガファックRS - 76 - NS、メガファックRS - 77

ダイキン工業社製：オプツール DAC - HP

ソルベイソレクシス社製：FLUOROLINK MD700、FLUOROLINK AD1700

ネオス社製：フタージェント601ADH2等。

【0116】

また、コーティング層形成用組成物は、未硬化の状態でタックが生じることがなく、コーティング層は、ゴミの付着を抑制できる。更に、保護フィルムの剥離時に、コーティング層に外観不良が発生することを抑制又は大幅に低減できる。

【0117】

ある態様において、コーティング層形成用組成物は、無機酸化微粒子を含む。無機酸化微粒子は、不飽和二重結合で微粒子表面を修飾した無機酸化微粒子であってよい。

無機酸化微粒子として、例えば、シリカ(SiO<sub>2</sub>)粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、酸化スズ粒子、アンチモンドープ酸化スズ(略称;ATO)粒子、酸化亜鉛粒子等が挙げられる。中でも、シリカ粒子、アルミナ粒子がコスト及び塗料安定性の観点より望ましく、さらに官能基が修飾されたものが望ましい。官能基は、(メタ)アクリロイル基が望ましい。無機酸化微粒子、例えば、無機酸化微粒子の1次粒径は、透明性と塗料安定性の観点より5nm~100nmである。なお、本明細書における粒状物の平均粒子径は、断面電子顕微鏡の画像から、画像処理ソフトウェアを用いて測定される値である。

例えば、無機酸化微粒子を配合することにより、未硬化塗膜に対して、体積収縮を緩和できる。更に、例えば、無機酸化微粒子を配合することで、前記効果に加え、塗膜に剛性を付与することができる。

また、無機酸化微粒子を配合することにより、硬化塗膜に対して、硬化収縮によるカールの発生等を抑制でき、例えば、無機酸化微粒子を配合することにより、前記効果に加えて、耐摩耗性を付与できる。

【0118】

例えば、市販の無機酸化微粒子を用いてもよく、シリカ粒子(コロイダルシリカ)として、日産化学工業社製：IPA - ST、MEK - STM、IBK - ST、PGM - ST、XBA - ST、MEK - AC - 2101、MEK - AC - 2202、MEK - AC - 4101MIBK - SD

扶桑化学工業社製：PL - 1 - IPA、PL - 1 - TOL、PL - 2 - IPA、PL - 2 - MEK、PL - 3 - TOL

日揮触媒化成社製：OSCALシリーズ、ELECTOMシリーズ

ビッケミー ジャパン 社製：NANOBYK - 3605等が挙げられる。

例えば、アルミナ粒子として、

住友大阪セメント社製：AS-1501、AS-150T

ビッケミー ジャパン 社製：NANOBYK-3601、NANOBYK-3602、NANOBYK-3610等が挙げられる。

【0119】

(光重合開始剤)

本発明のコーティング層形成用組成物は、光重合開始剤を含むのが好ましい。光重合開始剤が存在することによって、活性エネルギー線、例えば紫外線により樹脂成分が良好に重合することになる。光重合開始剤の例として、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、オキシムエステル系重合開始剤などが挙げられる。アルキルフェノン系光重合開始剤として、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-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-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノンなどが挙げられる。アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤として、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、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などが挙げられる。チタノセン系光重合開始剤として、例えば、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムなどが挙げられる。オキシムエステル系重合開始剤として、例えば、1,2-オクタンジオン,1-[4-(フェニルチオ)-,2-(0-ベンゾイルオキシム)],エタノン,1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(0-アセチルオキシム)、オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルなどが挙げられる。これらの光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0120】

上記光重合開始剤のうち、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-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-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1および2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンなどがより好ましく用いられる。

【0121】

光重合開始剤の好ましい量は、コーティング層形成用組成物の固形分100質量部に対して、0.01~10質量部であり、例えば、1~10質量部である。光重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、2種以上の光重合開始剤を組合せて用いてもよい。

【0122】

(溶媒)

コーティング層形成用組成物は、溶媒を含んでもよい。溶媒は、特に限定されるものではなく、組成物中に含まれる成分、塗布される基材の種類および組成物の塗布方法などを考慮して適時選択することができる。用いることができる溶媒の具体例としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレ

10

20

30

40

50

ングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェネトールなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコールなどのアルコール系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒；などが挙げられる。これらの溶媒を単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。これらの溶媒のうち、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒およびケトン系溶媒が好ましく使用される。

10

**【0123】**

コーティング層形成用組成物は、必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。このような添加剤として、例えば、帯電防止剤、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、表面調整剤、レベリング剤などの常用の添加剤が挙げられる。

**【0124】**

コーティング層形成用組成物は、当業者において通常行われる手法によって調製することができる。例えば、ペイントシェーカー、ミキサーなどの通常用いられる混合装置を用いて、上記各成分を混合することによって調製することができる。

**【0125】**

(樹脂基材)

本開示に係る樹脂基材としては、例えばポリカーボネート系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系フィルムのような、樹脂基材が挙げられる。これらの樹脂基材は透明樹脂基材であってもよい。

20

また、本開示に係る樹脂基材は、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体等のスチレン系フィルム；ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン系フィルム；ナイロン、芳香族ポリアミド等のアミド系フィルム等の、樹脂基材が挙げられる。これらの樹脂基材は透明樹脂基材であってもよい。

30

さらに、本開示に係る樹脂基材は、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリオキシメチレン、エポキシ樹脂、および上記ポリマーのブレンド物等の、樹脂基材が挙げられる。これらの樹脂基材は透明樹脂基材であってもよい。

さらに、本開示に係る樹脂基材は、複数の樹脂基材が積層されたものであってもよい。例えば、アクリル系樹脂からなるフィルムおよびポリカーボネート系樹脂からなるフィルムの積層部材またはシートの積層部材であってもよい。これらの積層部材は、透明な積層部材であってもよい。

**【0126】**

本開示に係る樹脂基材は、これら樹脂基材のうち、光学的に複屈折の少ないもの、あるいは位相差を波長(例えば550nm)の $1/4$ ( $\lambda/4$ )または波長の $1/2$ ( $\lambda/2$ )に制御したもの、さらには複屈折をまったく制御していないものを、用途に応じて適宜選択することができる。

40

**【0127】**

樹脂基材の厚さは、加飾用積層部材の用途および部材加工方法などに応じて適宜選択することができる。一般には強度および取扱性等の作業性などの点より100 $\mu$ m以上500 $\mu$ m程度であり、特に200 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下が好ましく、200 $\mu$ m以上400 $\mu$ m以下がより好ましい

**【0128】**

50

(加飾用積層部材)

本開示に係る加飾用積層部材は、所定の構造を有することにより、カールを抑制でき、更に、保護フィルムの浮きを抑制できる。このため、例えば、加飾用積層部材を巻き取った後においても、優れた強度を有し、更にカールを抑制でき、その上、保護フィルムの浮きを抑制できる。

【0129】

加飾用積層部材は、例えば、樹脂基材上に、コーティング層形成用組成物を塗布し、コーティング層を形成し、コーティング層における樹脂基材とは反対側の面に、保護フィルムを積層することにより製造できる。この際、保護フィルムが有する粘着層側を、コーティング層と隣接するように配置する。

コーティング層形成用組成物の塗布方法は、コーティング層形成用組成物および塗布工程の状況に応じて適時選択することができ、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、ダイコート法、インクジェット法、グラビアコート法またはエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)などにより塗布することができる。

【0130】

本開示に係る加飾用積層部材において、コーティング層形成用組成物の塗布により得られた塗膜、すなわち、本発明に係るコーティング層を硬化させることによって、ハードコート層が形成される。

この硬化又は半硬化は、必要に応じた波長の活性エネルギー線を発する光源を用いて照射することによって行うことができる。照射する一例として、紫外線を挙げられ、例えば、積算光量 $1 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ の光を照射することができる。例えば、積算光量 $1 \text{ mJ/cm}^2$ 以上 $100 \text{ mJ/cm}^2$ 以下の光を照射することにより、コーティング層を半硬化の状態にでき、また、積算光量 $100 \text{ mJ/cm}^2$ 超 $5000 \text{ mJ/cm}^2$ 以下の光を照射することにより、コーティング層を硬化でき、ハードコート層を形成できる。

例えば、積算光量 $100 \text{ mJ/cm}^2$ 超 $1000 \text{ mJ/cm}^2$ 以下の光を照射することにより、ハードコート層の特性を十分に発揮でき、その上、より効率的にハードコート層を形成できる。

またこの照射光の波長は特に限定されるものではないが、例えば $380 \text{ nm}$ 以下の波長を有する紫外光などを用いることができる。このような光は、高圧水銀灯、超高圧水銀灯などを用いて得ることができる。

【0131】

(加飾層)

本開示の加飾用積層部材は、更に、加飾層を有してもよく、例えば、樹脂基材のコーティング層とは反対側に加飾層を有してもよい。

【0132】

加飾層は、本開示に係る加飾用積層部材に模様、文字または金属光沢などの加飾を施す層である。このような加飾層として、例えば印刷層または蒸着層などが挙げられる。印刷層および蒸着層はいずれも、加飾を施すことを主な目的とする層である。

【0133】

本開示において、加飾層として印刷層または蒸着層の何れかのみを設けてもよく、あるいは印刷層および蒸着層の両方を設けてもよい。また印刷層は複数の層から構成される層であってもよい。例えば、加飾層は印刷層である。

【0134】

印刷層は、成形体表面に模様および/または文字などの加飾を施すものである。印刷層として、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、全面ベタ等からなる絵柄が挙げられる。印刷層の材料としては、塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体等のポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキッド樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂等の樹脂をバインダーとし、適

10

20

30

40

50

切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。

印刷層に用いられるインキの顔料としては、例えば、次のものが使用できる。通常、顔料として、黄色顔料としてはポリアゾ等のアゾ系顔料、イソインドリノン等の有機顔料またはチタンニッケルアンチモン酸化物等の無機顔料、赤色顔料としてはポリアゾ等のアゾ系顔料、キナクリドン等の有機顔料または弁柄等の無機顔料、青色顔料としてはフタロシアニンプール等の有機顔料またはコバルトブルー等の無機顔料、黒色顔料としてはアニリンブラック等の有機顔料、白色顔料としては二酸化チタン等の無機顔料が使用できる。

【0135】

印刷層に用いられるインキの染料としては、本発明の効果を損なわない範囲で、各種公知の染料を使用することができる。また、インキの印刷方法としては、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷法またはロールコート法、スプレーコート法等の公知のコート法を用いるのがよい。

本発明の加飾用積層部材であれば、例えば、スクリーン印刷時における、スキージ痕等がコーティング層に転写される問題等を解決できる。

【0136】

蒸着層は、アルミニウム、ニッケル、金、白金、クロム、鉄、銅、インジウム、スズ、銀、チタニウム、鉛、亜鉛等の群から選ばれる少なくとも一つの金属、またはこれらの合金もしくは化合物を使用して、真空蒸着法またはスパッタリング法、イオンプレーティング法、鍍金法等の方法により形成することができる。

【0137】

これら加飾のための印刷層または蒸着層は、所望の成形体の表面外観が得られるよう、成形時の延伸度合いに応じて、通常用いられる方法により適宜その厚みを選択することができる。

【0138】

(加飾成形体)

本開示に係る加飾用積層部材を用い、例えば、下記の工程i)からiii)のいずれか1つを含む、加飾成形体の製造方法により、加飾成形体を得ることができる。

工程i)

工程i)は、

本開示に係る加飾用積層部材において、

樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

保護フィルムを剥離すること、

コーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形すること、

前記賦形後のコーティング積層部材に対し、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超える活性エネルギー線照射を行い、コーティング積層部材を硬化させ、硬化積層部材を形成すること、並びに

硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形することを含む。

【0139】

工程ii)

工程ii)は、

本開示に係る加飾用積層部材において、

樹脂基材の前記コーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

保護フィルムを剥離すること、

コーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形すること、

賦形後のコーティング積層部材に対し、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の活性エネルギー線照射を行い、コーティング積層部材を半硬化させ、半硬化積層部材を形成すること、

半硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形すること、並びに

10

20

30

40

50

透明基材を成形した積層部材に対し、 $100\text{ mJ/cm}^2$  を超える活性エネルギー線照射を行い、半硬化積層部材の硬化を行うことを含む。

【0140】

工程iii)

工程iii)は、

本開示に係る加飾用積層部材において、

樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に加飾層を形成すること、

加飾層を有する加飾用積層部材を賦形すること、

前記賦形後の、加飾用積層部材における、前記樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形すること、

$100\text{ mJ/cm}^2$  を超える活性エネルギー線照射を行い、インサートモールド成形後の加飾用積層部材を硬化すること、及び

保護フィルムを剥離することを含む。

【0141】

以下において、工程i)、ii)及びiii)について説明する。

工程i)

工程i)は、樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に、加飾層を形成することを含む。加飾層の形成は、上述の方法を適宜選択できる。

ある態様において、樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に形成する加飾層は、印刷層である。印刷層の形成には、上述の方法及び手段を適宜選択できる。

【0142】

本開示に係る加飾用積層部材を用いる、加飾成形体の製造方法によると、例えば、インキを樹脂基材に印刷する際に、スキージ痕が転写される問題、加飾層の成形時に生じ得る外的応力に基づく変形等の問題が生じにくいので、外観に優れた加飾成形体を得ることができる。

【0143】

工程i)は、本開示に係る加飾用積層部材から保護フィルムを剥離することを含む。本開示に係る加飾用積層部材を用いることにより、例えば、保護フィルムとコーティング層との剥離を容易に行え、その上、樹脂基材からコーティング層が剥離することを抑制できるので、歩留まりに優れた加飾成形体を得ることができる。

【0144】

工程i)は、本開示に係るコーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形することを含む。コーティング積層部材は、本開示に係るコーティング層を有するので、高い平滑性を有し、その上、複雑な形状に賦形できる。

例えば、賦形する際に、コーティング層を90 以上150 以下の温度で熱処理を施してもよく、当該熱処理によって、より高い平滑性を備える表面を有するコーティング積層部材を製造できる。このように、高い平滑性を保持した状態で、複雑な形状にプレフォームを行うことができるので、本開示に係る製造方法により得られる加飾成形体は、複雑な形状を有することができ、更に、クラック、シワなどの外観不良を大きく抑制できる。

【0145】

工程i)は、賦形後のコーティング積層部材に対し、 $100\text{ mJ/cm}^2$  を超える活性エネルギー線照射を行い、コーティング積層部材を硬化させ、硬化積層部材を形成することを含む。この工程により、コーティング層が硬化し、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有するハードコート層を得ることができる。

工程i)において、ハードコート層を形成した後に、不要な箇所を除去するトリミングを行ってもよい。

【0146】

次いで、ハードコート層を有する硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形し、ハードコート層と、樹脂基材と、加飾層と、透明基材

10

20

30

40

50

とをこの順で有する加飾成形体を得ることができる。

得られる加飾成形体は、複雑な形状を有することができ、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する。

なお、上記態様は一例であり、所望により公知の処理、加工工程等を導入してもよい。

【0147】

工程 i i )

工程 i i ) は、樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に、加飾層を形成することを含む。加飾層の形成は、上述の方法を適宜選択できる。

ある態様において、樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に形成する加飾層は、印刷層である。印刷層の形成には、上述の方法及び手段を適宜選択できる。

10

【0148】

本開示に係る加飾用積層部材を用いる、加飾成形体の製造方法によると、例えば、インキを樹脂基材に印刷する際に、スキージ痕が転写される問題、加飾層の成形時に生じ得る外的応力に基づく変形等の問題が生じにくいので、外観に優れた加飾成形体を得ることができる。

【0149】

工程 i i ) は、本開示に係る加飾用積層部材から保護フィルムを剥離することを含む。本開示に係る加飾用積層部材を用いることにより、例えば、保護フィルムとコーティング層との剥離を容易に行え、その上、樹脂基材からコーティング層が剥離することを抑制できるので、歩留まりに優れた加飾成形体を得ることができる。

20

【0150】

工程 i i ) は、本開示に係るコーティング層と樹脂基材とを有するコーティング積層部材を賦形することを含む。コーティング積層部材は、本開示に係るコーティング層を有するので、高い平滑性を有し、その上、複雑な形状に賦形できる。

例えば、賦形する際に、コーティング層を 90 以上 150 以下の温度で加温してもよく、当該熱処理によって、より高い平滑性を備える表面を有するコーティング積層部材を製造できる。このように、高い平滑性を保持した状態で、複雑な形状にプレフォーミングを行うことができるので、本開示に係る製造方法により得られる加飾成形体は、複雑な形状を有することができ、更に、クラック、シワなどの外観不良を大きく抑制できる。

【0151】

30

工程 i i ) は、賦形後のコーティング積層部材に対し、 $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下の活性エネルギー線照射を行い、コーティング積層部材を半硬化させ、半硬化積層部材を形成することを含む。本開示に係る加飾用積層部材を用いることにより、賦形後のコーティング積層部材を半硬化させることができる。半硬化状態であると、例えば、インサート成形時に必要な延伸性をより良好に確保できる。また、得られる加飾成形体の外観においてクラックの発生を抑制できる。

工程 i i ) において、半硬化積層部材を形成した後に、不要な箇所を除去するトリミングを行ってもよい。

【0152】

40

次いで、半硬化のコーティング層を有する半硬化積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形し、半硬化のコーティング層と、樹脂基材と、加飾層と、透明基材とを有する積層部材を得ることができる。

その後、上記工程により得られた、半硬化のコーティング層と透明基材とを有する積層部材に対し、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  を超える活性エネルギー線照射を行い、半硬化のコーティング層を硬化させ、ハードコート層を形成する。

工程 ii ) に記載の製造方法により、ハードコート層と、樹脂基材と、加飾層と、透明基材とをこの順で有する加飾成形体を得ることができる。

得られる加飾成形体は、複雑な形状を有することができ、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する。

なお、上記態様は一例であり、所望により公知の処理、加工工程等を導入してもよい。

50

## 【0153】

## 工程iii)

工程iii)は、樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に、加飾層を形成することを含む。加飾層の形成は、上述の方法を適宜選択できる。

ある態様において、樹脂基材のコーティング層とは反対側の面に形成する加飾層は、印刷層である。印刷層の形成には、上述の方法及び手段を適宜選択できる。

## 【0154】

本開示に係る加飾用積層部材を用いる、加飾成形体の製造方法によると、例えば、インキを樹脂基材に印刷する際に、スキージ痕が転写される問題、加飾層の成形時に生じ得る外的応力に基づく変形等の問題が生じにくいので、外観に優れた加飾成形体を得ることができる。

10

## 【0155】

工程iii)は、工程i)及びii)とは異なり、保護フィルムを剥離することなく、加飾用積層部材を賦形することを含む。本開示に係る加飾用積層部材であれば、このように、保護フィルムを剥離することなく賦形ことができ、更に、複雑な形状に賦形できる。

加飾用積層部材は、本開示に係るコーティング層を有するので、高い平滑性を有し、その上、複雑な形状に賦形できる。

また、加飾用積層部材は、エア噛みを抑制でき、コーティング層が未硬化状態であってもハンドリングに伴う傷、ヘコミに起因する外観不良、塗膜強度不足などを抑制できる。

加飾用積層部材を賦形後、不要な箇所を除去するトリミングを行ってもよい。

20

## 【0156】

次いで、賦形した加飾用積層部材における、樹脂基材の加飾層側に、透明基材をインサートモールド成形し、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材と、加飾層と、透明基材とを有する積層部材を得ることができる。

本開示に係る加飾用積層部材を用いることにより、コーティング層が未硬化の状態で成形しても、高い平滑性を保持した状態で、複雑な形状に成形でき、更に、クラック、シワなどの外観不良を大きく抑制できる。

## 【0157】

その後、保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材と、加飾層と、透明基材とを有する積層部材に対して、 $100\text{ mJ/cm}^2$ を超える活性エネルギー線照射を行い、コーティング層を硬化させ、ハードコート層を形成する。

30

次いで、保護フィルムを剥離し、ハードコート層と、樹脂基材と、加飾層と、透明基材とをこの順で有する加飾成形体を得ることができる。

得られる加飾成形体は、複雑な形状を有することができ、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する。

なお、上記態様は一例であり、所望により公知の処理、加工工程等を導入してもよい。

## 【0158】

このように、本開示に係る加飾用積層部材を用いて製造される加飾成形体は、複雑な形状を有することができ、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。さらに、例えば、保護フィルムと、コーティング層との間において、エア噛みを大きく低減でき、加飾層形成時におけるハンドリングに伴う傷、凹み等に起因する欠陥を抑制できる。

40

また、加飾成形体の製造工程における保護フィルムの浮きを抑制でき、積層部材のカールも抑制できる。加えて、加飾成形体が有するハードコート層は、高い平滑性を有するので、加飾成形体は、優れた外観、例えば、高い光沢、高い意匠性を有することができる。

更に、加飾成形体の製造工程に含まれ得る射出成形、すなわち、透明基材をインサートモールド成形する際に、クラックの発生を防ぐことができる。

## 【0159】

工程i)、ii)及びiii)において用いる透明基材は、例えば、上述の樹脂基材に含まれ得る樹脂成分のうち、成形後に透明となる樹脂成分を用いることができる。例えば、イン

50

サートモールド成形を行う透明基材に含まれる樹脂は、ポリカーボネート系樹脂等である。

【0160】

ある態様では、前記工程 i) 及び前記工程 ii) の少なくとも一方において、

前記積層部材における前記保護フィルムを  $5.0 \text{ mm}$  / 秒の速度で剥離した後、前記コーティング積層部材を賦形する前における、前記コーティング層の厚さが  $3 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であり、前記樹脂基材の厚さが  $100 \mu\text{m}$  以上  $500 \mu\text{m}$  以下である試料を、160 雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料(1)における、延伸率を  $E_1$  とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を  $1 \text{ mJ/cm}^2$  以上  $100 \text{ mJ/cm}^2$  以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(2)における、延伸率を  $E_2$  とし、

前記延伸試験用加温試料(1)を  $100 \text{ mJ/cm}^2$  超  $5000 \text{ mJ/cm}^2$  以下照射した条件で測定する、延伸試験用加温試料(3)における、延伸率を  $E_3$  とし、前記延伸率  $E_1$ 、 $E_2$  及び  $E_3$  が

$$0\% \leq E_3 < 2\% < E_2 < 40\% < E_1 \quad (4)$$

の関係を有する、

【0161】

延伸率  $E_1$ 、 $E_2$  及び  $E_3$  が上記関係を有することにより、プレフォームにより得られる成形体と、インサートモールド成形に用いる金型との間で生じ得る寸法差に起因するクラック等の発生を大きく低減又は抑制できる。

このように、本開示に係るコーティング層形成用組成物を含むコーティング層であれば、少なくとも未硬化の状態、半硬化の状態及び硬化した状態を含むことができ、要求される物性、形状などに応じて、未硬化のコーティング層又は半硬化のコーティング層を有する積層体をプレフォーム、インサートモールド成形等の加工に付すことができる。

したがって、本開示に係る加飾用積層部材であれば、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。

また、延伸率  $E_1$ 、 $E_2$  及び  $E_3$  に関する詳細は、本開示に係るコーティング層において説明した技術的思想を全て含むことができる。

【0162】

本開示に係る加飾成形体は、機能層として、例えば、高屈折率層、低屈折率層、低屈折率層および高屈折率層を含む複層、防汚層などを有してもよい。これらの機能層は、機能層形成用コーティング層形成用組成物を塗装し硬化させるなどの、当分野において通常用いられる手法により形成することができる。例えば、加飾成形体は、ハードコート層における樹脂基材とは反対側に、機能層を有してもよい。

【0163】

光学積層部材

本発明の加飾用積層部材及び加飾成形体は、ディスプレイ部に配置される部材及びその周辺に配置されるセンサー部材として好適に用いることができる。ディスプレイとして、例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイなどが挙げられる。たとえば、本発明の加飾成形体をディスプレイ部に配置する場合は、樹脂基材の一方の面上にハードコート層が積層されている加飾成形体において、樹脂基材の他の一方の面、例えば、インサートモールド成形により設けられる透明基材における、加飾層とは反対側の面が、ディスプレイ部の表面と対向するように配置する。

【0164】

本発明の加飾用積層部材及び加飾成形体は、例えば車載機器タッチパネルディスプレイ用光学積層部材として好適に用いることができる。

【実施例】

【0165】

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されな

い。実施例中、「部」および「%」は、ことわりのない限り、質量基準による。

【0166】

本明細書における実施例及び比較例において使用した各成分は、以下のとおりである。

(不飽和二重結合含有アクリル樹脂)

(1) 品名：V-6850、メーカー：DIC社製、Tg：65

Mw：25,000

(2) 品名：EMS-635、メーカー：DIC社製、Tg：50

Mw：9,800

(3) 樹脂A：メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アリルを用いて、飽和二重結合含有アクリル樹脂を既知の方法に従い調整した。Tg：70、Mw：80,000であった。

(4) 品名：WEL-355、メーカー：DIC社製、Tg：85

Mw：45,000

【0167】

(非反応性のアクリル樹脂)

(1) 樹脂B：メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ブチルを用いて、非反応性のアクリル樹脂を既知の方法に従い調整した。Tg：80、Mw：6,000であった。

(2) 樹脂C：メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ブチルを用いて、非反応性のアクリル樹脂を既知の方法に従い調整した。Tg：90、Mw：95,000であった。

【0168】

(多官能ウレタンアクリレート)

メーカー：ダイセル オルネクス社製

品名：KRM-8452

Mw：3884

アクリル当量：120g当量

【0169】

(不飽和二重結合含有のフルオロシリコーン樹脂)

メーカー：日本合成化学社製

品名：紫光 UV-AF305

Mw：18000

【0170】

(フッ素樹脂)

メーカー：ダイキン工業社製

品名：オブツール DAC-HP

【0171】

(不飽和二重結合含有のシリカオルガノゾル)

メーカー：日揮触媒化成工業社製

品名：OSCAL 1842

粒径10nm

【0172】

(光重合開始剤)

-ヒドロキシアルキルフェノン (IGM RESINS社製 Omnirad 184)

【0173】

(保護フィルム)

OPP：二軸延伸ポリプロピレンフィルム (日栄加工社製)

CPP：無延伸ポリプロピレンフィルム (日栄加工社製)

PE：ポリエチレンフィルム (日栄加工社製)

変性PO：変性ポリオレフィンフィルム (東レ社製)

10

20

30

40

50

P S : ポリスチレンフィルム ( 倉敷紡績社製 )

T P X : ポリメチルペンテンフィルム ( パナック社製 )

【 0 1 7 4 】

製造例 1

( コーティング層形成用組成物 1 の製造 )

メチルイソブチルケトン 1 8 5 部を含む容器に、活性エネルギー線硬化性成分として K R M - 8 4 5 2 ( ダイセル オルネクス株式会社製、多官能ウレタンアクリレート ) 1 5 質量部、ユニディック V - 6 8 5 0 ( D I C 株式会社製、不飽和二重結合含有アクリル樹脂 ) 4 0 質量部、無機酸化微粒子 ( 商品名 : O S C A L 1 8 4 2、日揮触媒化成工業株式会社、平均粒子径 1 0 n m ) 4 0 質量部、光重合開始剤 ( 商品名 : O m n i r a d 1 8 4、I G M R E S I N S 社製 ) 5 質量部を混合して、固形分濃度 3 5 % のクリアーハードコーティング組成物 1 を製造した。

10

【 0 1 7 5 】

( 実施例 1 )

( 加飾用積層部材の製造 )

実施例 1 における加飾用積層部材は、以下の工程 i ) 又は工程 ii ) を含む各製造方法を用いて製造した。

【 0 1 7 6 】

工法 i : 加飾用積層部材 1 の製造

厚さ 2 5 0 μ m である、P M M A および P C からなる 2 層 ( P M M A / P C ) フィルム ( 商品名 : A W - 1 0 U、株式会社シンテクノ製 ) の P M M A の面に、表 1 に示す組成を有するコーティング層形成用組成物 ( E 1 ) を、パーコーターにより硬化後膜厚が 1 0 μ m になるよう塗布し、8 0 ° C で 1 分間乾燥させて溶媒を揮発させた。乾燥後のコーティング層表面は粘着性を有していなかった ( タックフリーであった ) 。

20

塗装後のコーティング層の上に、粘着層の厚さが 1 6 μ m であり、基材の厚さが 6 0 μ m である延伸ポリプロピレン ( O P P ) 保護フィルム ( 商品名 : 日栄加工株式会社製 ) を、粘着剤層がコーティング層と接するように、積層し、加飾用積層部材 1 を製造した。

粘着層は、アクリル系粘着剤を含んでおり、粘着層の R z ( a ) の平均は 1 . 7 9 μ m であった。

【 0 1 7 7 】

30

工程 i : 加飾成形体 1 の製造

上記工法により得られた加飾積層部材 1 のコーティング層とは反対の基材面 ( P C 面 ) にスクリーン印刷により印刷層を積層し、乾燥温度 8 0 ° C で 1 0 分間乾燥させた。この印刷工程を 5 回繰り返した後にさらに 9 0 ° C で 1 時間乾燥させた。保護フィルムをコーティング層から 5 . 0 m m / 秒の速度で剥離した。ついで 1 9 0 ° C で 3 0 秒加温し、プレフォームを実施したのち、積算光量 5 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の活性エネルギー線の照射処理により硬化させトリミングを実施した。次いで、I M L 成形を行い、加飾成形体 1 を得た。なお、I M L 成形は、樹脂基材の印刷層側に透明樹脂基材 ( ポリカーボネート ) が接するように成形した。なお、実施例において、特に言及のない限り、活性エネルギー線として、紫外線を選択した。

40

【 0 1 7 8 】

工程 ii : 加飾成形体 2 の製造

上記工法により得られた加飾積層部材 1 のコーティング層とは反対の基材面 ( P C 面 ) にスクリーン印刷により印刷層を積層し、乾燥温度 8 0 ° C で 1 0 分間乾燥させた。この印刷工程を 5 回繰り返した後にさらに 9 0 ° C で 1 時間乾燥させた。保護フィルムをコーティング層から 5 . 0 m m / 秒の速度で剥離した。ついで 1 9 0 ° C で 3 0 秒加温し、プレフォームを実施したのち、積算光量 3 0 m J / c m <sup>2</sup> の活性エネルギー線の照射処理を行い、トリミングを実施した。次いで、樹脂基材の印刷層側に透明樹脂基材 ( ポリカーボネート ) が接するよう I M L 成形を行い、積算光量 5 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の活性エネルギー線の照射処理により成形体を硬化させ、加飾成形体 2 を得た。

50

## 【0179】

実施例2～実施例36

コーティング層形成用組成物に含まれる各成分を、表1～3に記載するものに変更した。また、実施例2～12および実施例19～36は、実施例1と同様にして、上記工程i)又は工程ii)を用い、加飾用積層部材1、2、および各種測定用試料を製造した。

一方、実施例13～18は、以下の工程iii)を含む製造方法に即して、加飾成形体3、各種測定用の試料を製造した。

実施例2～36のいずれにおいても、乾燥後のコーティング層表面は粘着性を有していなかった。

プレフォーム温度、時間の詳細は、表5～表8に記載のとおりである。

## 【0180】

工程iii：加飾成形体3の製造

上記工法により得られた加飾積層部材1のコーティング層とは反対の基材面（PC面）にスクリーン印刷により印刷層を積層し、乾燥温度80℃で10分間乾燥させた。この印刷工程を5回繰り返した後にさらに90℃で1時間乾燥させた。

次いで、190℃で30秒加温し、プレフォームを実施したのち、トリミングを実施した。次いで、樹脂基材の印刷層側に透明樹脂基材（ポリカーボネート）が接するようIML成形を行い、得られた成形体において、保護フィルムをコーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離したのち、積算光量500mJ/cm<sup>2</sup>の活性エネルギー線の照射処理により成形体を硬化させ、加飾成形体3を得た。

## 【0181】

比較例1及び2

塗膜形成組成物に含まれる各成分を、表4に記載するものに変更する以外は、実施例1と同様にして、積層部材（比較例1及び2）を製造した。

また、実施例1と同様の工程により、比較例1及び2の積層部材について、成形体を製造した。

## 【0182】

上記実施例で得られた加飾用積層部材及び加飾成形体、並びに比較例で得られた積層部材及び成形体を用いて下記評価を行った。評価結果を下記表5Aから表9に示す。

## 【0183】

10

20

30

【表 1】

工程との 関連	組成物番号 対応する実施例	E1 E2 E2 E2 E2 E2 E2 E2 E2 E2 E3															
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12				
コーティング 層形成用組 成物	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw25,000	V-6850	40	55	25	55	55	55	55	55	55	55	55	55	57	25	
	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw9,800	EMS-635															
	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw80,000	樹脂A															
	非反応のアクリル樹脂 Mw45,000	WEL-355															
	非反応のアクリル樹脂 Mw6000	樹脂B															
	非反応のアクリル樹脂 Mw95000	樹脂C															
	多官能ウレタンアクリレート 当量120	KRM-8452	15	25	65	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	26	65
	不飽和二重結合含有の フルオロシリコン Mw18,000	紫外 UV- AF-305															
	フッ素樹脂 添加剤	オプソール DAC-HP															
	不飽和二重結合含有の シリカオルガノソル	OSCAL 1842	40	15	5	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	16	5
	光重合開始剤	Omnirad 184	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	5
		合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【表 2】

工程との 関連	組成物番号	E2										E2				
		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
コーティング 層形成用組 成物	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw25,000	V-6850	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw3,800	EMS-635														
	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw80000	樹脂A														
	非反応のアクリル樹脂 Mw45,000	WEL-355														
	非反応のアクリル樹脂 Mw6000	樹脂B														
	非反応のアクリル樹脂 Mw95000	樹脂C														
	多官能ウレタンアクリレート 当量120	KRM-8452	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	不飽和二重結合含有の フルオロシリコン	紫外UV- AF305														
	Mw1,8000	オプソール DAO-HP														
	フッ素樹脂 添加剤	OSCAL 1842	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	不飽和二重結合含有の シリカオルガノアル	Omnirad 184	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光重合開始剤		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		合計														



【表4】

	工程との 関連	組成物番号		C1	C2
		対応する比較例		比較例1	比較例2
コーティング層 形成用組成物	i, ii, iii	不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw25,000	V-6850	45	
		不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw9,800	EMS-635		
		不飽和二重結合含有アクリル樹脂 Mw80000	樹脂A		
		非反応のアクリル樹脂 Mw45,000	WEL-355		95
		非反応のアクリル樹脂 Mw6000	樹脂B		
		非反応のアクリル樹脂 Mw95000	樹脂C		
		多官能ウレタンアクリレート 当量120	KRM-8452		
		不飽和二重結合含有の フルオロシリコーン Mw18000	紫光 UV- AF305		
		フッ素樹脂 添加剤	オブソール DAC-HP		
		不飽和二重結合含有の シリカオルガノソル	OSCAL 1842	50	
		光重合開始剤	Omnirad 184	5	5
合計				100	100

10

20

【0187】

30

【 表 5 A 】

加工	項目	工程との関連	実施例番号		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12							
			組成物番号	E1	E2	E2	E3	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2		
未処理	保護フィルム・コーティング層 表面形状	i, ii, iii	Rz(a)	1.79	1.79	0.22	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	0.22	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79			
			Rz(b)	1.57	1.72	0.21	1.91	1.91	1.72	1.72	1.72	1.72	0.21	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	
			Rz(bh)	0.40	0.20	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
			式(1)	88	96	95	107	107	95	96	96	96	95	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
			式(2)	25	12	57	6	6	57	22	15	17	12	15	17	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
			式(3)	0.40	0.20	0.12	0.11	0.11	0.12	0.38	0.26	0.30	0.21	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26	0.30	0.26
			樹脂基材	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
			コーティング層	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
			保護フィルム基材	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
			酸素透過度	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300
プレフォーム	接着層	i, ii, iii	厚み	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
			厚み	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
			粘着力	0.010	0.015	0.010	0.024	0.024	0.010	0.015	0.015	0.015	0.010	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
			強度剛性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			エア噛み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			光沢	86	85	89	83	83	89	86	85	85	83	89	86	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
			温度	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
			時間	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
			光沢	88	90	90	91	91	90	89	90	89	90	90	89	90	89	90	89	90	89	90	89	90	89	90	89	90	89	90	89	90	89	90
			塗膜状態	0mJ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
UV照射	コーティング層の延伸率/C=C消失率	i, ii	式(4)E1	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300		
			式(4)E2	35	35	35	20	20	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
			消失率(%)	14	15	15	27	27	15	15	14	17	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			式(4)E2	25	25	25	15	15	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			消失率(%)	30	32	29	45	45	29	28	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
			式(4)E2	5	5	5	3	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
			消失率(%)	39	40	38	66	66	38	39	39	40	40	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
			式(4)E3-1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
			消失率(%)	55	54	57	91	91	57	56	57	54	54	57	56	57	56	57	56	57	56	57	56	57	56	57	56	57	56	57	56	57	56	
			式(4)E3-2	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
消失率(%)	84	86	85	94	94	85	86	85	86	85	85	86	85	86	85	86	85	86	85	88	85	85	87	84	85	87	84	85	87	84				

10

20

30

40

【 表 5 B 】

加工	項目	工程との 関連	実施例番号		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12					
			組成物番号	組成物番号	E1	E2	E3	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E4	E3			
成形体の 外観及び性能・物性	i		500mJ	外観(光沢)	90	91	91	90	90	90	91	90	91	91	88	91	91				
				耐摩耗性	○+	○	○+	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○+		
				硬度	3H	2H	3H	2H	○	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	3H	○	
				耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
				外観(光沢)	90	91	91	91	90	90	90	90	91	90	90	90	91	89	91	91	
				耐摩耗性	○+	○	○+	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○+	
	ii		500mJ	外観(光沢)	90	91	91	91	90	90	90	90	90	90	90	91	89	91	91		
				耐摩耗性	3H	2H	3H	2H	○	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	3H	○	
				硬度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				外観(光沢)	90	91	91	91	90	90	90	90	90	90	90	90	91	89	91	91	
				耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 1 8 9 】

50

【 表 6 】

加工	項目	工程との 関連	実施例番号		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18				
			組成物番号	組成物番号	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2		
未処理	保護フィルム・コーティング層 表面形状	i, ii, iii	Rz(a)		1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79		
			Rz(b)		1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	
			Rz(bh)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
			式(1)		96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
			式(2)		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
			式(3)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	樹脂基材	厚み	i, ii, iii		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	
		コーティング層	i, ii, iii		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
		種類			OPP	OPP	OPP	CPP	OPP	PE	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	
		保護フィルム基材	i, ii, iii		3700	32000	3700	32000	32000	65000	65000	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	
プレフォーム	粘着層	i, ii, iii	厚み		16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16		
			粘着力		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	コーティング層外観	i, ii, iii	強度剛性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
			エア噛み		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			光沢		85	86	85	86	86	85	85	87	87	85	85	85	85	83	
UV照射1	加温	i, ii, iii		160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160		
	成型体外観	iii		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	塗膜状態	0mJ	iii		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	コーティング層の延伸率	0mJ	iii		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250		
成形体の 外観及び性能・物性	500mJ	iii	外観(光沢)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
			耐摩耗性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
			硬度		2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	
			耐薬品性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

【 表 7 A 】

加工	項目	工程との 関連	実施例番号		実施例19		実施例20		実施例21		実施例22		実施例23		実施例24		実施例25		実施例26		実施例27			
			組成物番号	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	
未処理	保護フィルム・コーティング 層表面形状	i, ii, iii	Rz(a)	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	
			Rz(b)	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
			Rz(bh) 式(1)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	樹脂基材 コーティング層	i, ii, iii i, ii, iii	式(2)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
			式(3)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
			厚み	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	保護フィルム基材	i, ii, iii	厚み	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
			種類	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
			酸素透過度	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
	粘着層	i, ii, iii	厚み	12500	12500	12500	3700	32000	16000	3600	26000	650000	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300
厚み			30	30	30	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
粘着力			0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	
コーティング層外観	i, ii, iii	強度剛性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		エア噛み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		光沢	85	85	85	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	
プレ フォーム	i, ii, iii	温度	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	
		時間	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		光沢	91	91	91	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	
UV照射1	成型体外観	i, ii	光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
			塗膜状態	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ	0mJ
			0mJ	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	コーティング 層の延伸率 /C=C消失 率	i, ii	5mJ	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
			30mJ	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
			95mJ	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	500mJ 7000mJ	i, ii	消失率(%)	33	33	33	30	28	32	31	29	29	32	31	29	29	32	31	29	29	30	30	31	
			式(4)E2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
			消失率(%)	41	41	41	42	41	42	40	41	41	42	40	41	41	41	41	41	41	43	43	39	
			式(4)E3-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
7000mJ	i, ii	消失率(%)	56	56	56	55	52	56	52	57	55	52	57	55	55	55	55	55	55	55	55	56		
		式(4)E3-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
		消失率(%)	83	83	83	86	83	86	83	83	85	86	82	85	86	86	86	86	86	86	86	86	85	

10

20

30

40

50

【 表 7 B 】

加工	項目	工程との 関連	実施例番号 組成物番号	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27		
				E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2
成形体の 外観及び性能・物性	i		500mJ	外観(光沢)	88	90	90	89	88	88	89	89	88	
				耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
				耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				外観(光沢)	90	88	88	89	88	89	88	89	90	87
				耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ii		500mJ	硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	
				耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 1 9 2 】

50

【 表 8 A 】

加工	項目	工程との 関連	実施例番号 組成物番号		実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	
			E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2	E2
未処理	保護フィルム・コーティン グ層表面形状	i, ii, iii	Rz(a)	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	
			Rz(b)	1.72	1.72	1.72	1.72	1.82	1.80	1.82	1.80	1.80	1.55	1.55
			Rz(bh) 式(1)	0.20	0.20	0.19	0.21	0.20	0.40	0.20	0.40	0.40	0.40	0.40
	樹脂基材	i, ii, iii	式(2)	96	96	96	96	102	101	102	101	87	87	87
			式(3)	12	12	11	12	11	22	22	11	22	26	26
			厚み	0.20	0.20	0.19	0.21	0.20	0.40	0.40	0.20	0.40	0.40	0.40
	コーティング層	i, ii, iii	厚み	250	250	100	500	250	250	250	250	250	250	250
			種類	3.0	20.0	3.0	3.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
			酸素透過度	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
	保護フィルム基材	i, ii, iii	厚み	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300	6300
粘着力			60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
強度剛性			16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
コーティング層外観	i, ii, iii	光沢	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.01	0.01	0.01	
		エアー噛み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		光沢	87	87	87	87	86	83	87	87	83	82	84	
プレ フォーム	i, ii, iii	温度	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	
		時間	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		光沢	90	89	89	90	91	88	91	91	88	88	89	
UV照射1	成型体外観	i, ii	塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
			0mJ	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	
	塗膜状態	i, ii	0mJ	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
			5mJ	15	16	15	15	20	16	16	18	16	15	16
	コーティング 層の延伸率 /C=C消失 率	i, ii	30mJ	25	25	25	25	25	25	30	25	25	25	
			95mJ	29	32	30	31	30	29	29	22	29	29	
	塗膜状態	i, ii	式(4)E2	5	5	5	5	5	5	5	10	5	5	
			消失率(%)	41	39	40	41	39	39	39	33	39	40	39
	塗膜状態	i, ii	式(4)E3-1	1	1	1	1	1	1	5	5	1	1	
			消失率(%)	56	53	57	56	56	56	56	42	56	55	58
塗膜状態	i, ii	式(4)E3-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
		消失率(%)	86	87	86	86	85	85	85	85	85	84	85	

【 表 8 B 】

加工	項目	工程との 関連	実施例番号		実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36		
			実施例番号	組成物番号	E2	E2	E2	E2	E2	E5	E6	E7	E8	E9	
	成形体の 外観及び性能・物性	i	500mJ	外観(光沢)	90	90	91	90	91	91	89	90	89		
				耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
				硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	
		耐薬品性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		外観(光沢)		90	90	90	90	91	89	90	90	90	90		
		耐摩耗性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ii	500mJ	ii	外観(光沢)	90	90	90	90	91	91	89	90	90	89	
				耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	
			耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
			外観(光沢)	90	90	90	90	91	89	90	90	90	90		
			耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

30

40

【表 9】

加工	項目	工程との 関連	対応する比較例 組成物番号	比較例1	比較例2			
				C1	C2			
未処理	保護フィルム・コーティング層 表面形状	i, ii, iii	Rz(a)	1.79	1.79			
			Rz(b)	1.58	1.61			
			Rz(bh)	1.20	0.20			
			式(1)	88	90			
			式(2)	76	12			
	樹脂基材	i, ii, iii	厚み	250	250			
			コーティング層	10.0	10.0			
	保護フィルム基材	i, ii, iii	種類	OPP	OPP			
			酸素透過度	6300	6300			
			厚み	60	60			
	粘着層	i, ii, iii	厚み	16	16			
			粘着力	0.01	0.015			
	コーティング層外観	i, ii, iii	強度剛性	○	○			
			エア噛み	○	○			
			光沢	70	85			
印刷	コーティング層外観	i, ii, iii	スキージ痕	○	○			
			吸引痕	○	○			
			保護浮痕	○	○			
			発泡痕	○	○			
	フィルム	i, ii, iii	カール性	○	○			
剥離	コーティング層外観	i, ii	剥離痕	○	○			
			基材割れ	○	○			
			光沢	65	80			
プレ フォーム	加温	i, ii, iii	温度	160	160			
			時間	30	30			
	成型体外観	i, ii	光沢	71	88			
UV照射1	塗膜状態	0mJ	i, ii	クラック	○	○		
				0mJ	i, ii	式(4)E1	250	300
						式(4)E2	25	300
				30mJ	i, ii	消失率(%)	7	0
						式(4)E2	15	300
				95mJ	i, ii	消失率(%)	15	0
						式(4)E2	1	300
				500mJ	i, ii	消失率(%)	25	0
式(4)E3-1	0	300						
7000mJ	i, ii	消失率(%)	30	0				
		式(4)E3-2	0	300				
成形体の 外観及び性能・物性	i	500mJ	ii	外観(光沢)	72	87		
				耐摩耗性	△	×		
				硬度	2H	F		
				耐薬品性	○	×		
				ii	500mJ	外観(光沢)	71	88
						耐摩耗性	△	×
耐薬品性	○	×						

10

20

30

【0195】

上記表 5 A ~ 9 において、各評価項目は、以下のようにして測定した。

【0196】

Rz(a)の測定

40

各実施例及び比較例で用いた保護フィルムについて、コーティング層と接する前の粘着層におけるコーティング層側の表面粗さ Rz(a)を、以下の手順に従い測定した。

試験サンプルを 50 mm x 50 mm に切り出し、接眼レンズの倍率 20 倍、対物レンズの倍率 50 倍を備えたレーザー顕微鏡 (VK8700 KEYENCE 製) にて JIS B0601; 2001 に準拠して測定し、Rz(a) 値を得た。

【0197】

Rz(b)の測定

各実施例及び比較例で作成した積層部材において、保護フィルムを、コーティング層から、温度 20 ~ 30、5.0 mm / 秒の速度で剥離した。その後、保護フィルムを剥離したコーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さ Rz(b)を、以下の手順に

50

従い測定した。

試験サンプルを50mm×50mmに切り出し、接眼レンズの倍率20倍、対物レンズの倍率50倍を備えたレーザー顕微鏡(VK8700 KEYENCE製)にてJIS B0601;2001に準拠して測定し、Rz(b)値を得た。

【0198】

#### Rz(bh)の測定

各実施例及び比較例で作成した積層部材において、保護フィルムを、コーティング層から、温度20~30、5.0mm/秒の速度で剥離した。コーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料を、160 雰囲気下で30秒間加温し、室温まで冷却した。

得られた加温試料について、コーティング層における樹脂基材とは反対側の表面粗さRz(bh)を、以下の手順に従い測定した。

試験サンプルを50mm×50mmに切り出し、接眼レンズの倍率20倍、対物レンズの倍率50倍を備えたレーザー顕微鏡(VK8700 KEYENCE製)にてJIS B0601;2001に準拠して測定し、Rz(bh)値を得た。

実施例と同様に、積層部材(比較例1~2)について、積層部材のRz(bh)を測定した。

【0199】

得られたRz(a)、Rz(b)及びRz(bh)より、以下の式(1)及び式(2)の結果を算出した。また、式(3)について検討した。得られた結果を、表5~表9に示す。

$$Rz(b) / Rz(a) \times 100 \quad \text{式(1)}$$

$$Rz(bh) / Rz(b) \times 100 \quad \text{式(2)}$$

$$Rz(bh) / Rz(b) \quad \text{(3)}$$

【0200】

#### コーティング層の厚み測定

温度20~30、5.0mm/秒の速度で保護フィルムを剥離した後、活性エネルギー線を積算光量500mJ/cm<sup>2</sup>照射し製造した試料について、コーティング層の厚みを測定した。

具体的には、コーティング層の厚みの測定は、以下のようにして行った。試験サンプルを10mm×10mmに切り出し、ミクロトーム(LEICA RM2265)にてコーティング層の断面を析出させた。析出させた断面をレーザー顕微鏡(VK8700 KEYENCE製)にて観察し、10点コーティング層の厚みを測定し、その平均値を算出することによって、コーティング層の厚みを求めた。

【0201】

#### 保護フィルムの酸素透過度

JIS K7126-1(差圧法)に準じた差圧式のガスクロ法にて測定した。

【0202】

#### 保護フィルムの基材厚の測定

基材厚の測定は、以下のようにして行った。試験サンプルを10mm×10mmに切り出し、ミクロトーム(LEICA RM2265)にて基材の断面を析出させた。析出させた断面をレーザー顕微鏡(VK8700 KEYENCE製)にて観察し、10点基材厚を測定し、その平均値を算出することによって、基材厚を求めた。

【0203】

#### 保護フィルムの粘着層厚の測定

粘着層厚の測定は、以下のようにして行った。試験サンプルを10mm×10mmに切り出し、ミクロトーム(LEICA RM2265)にて粘着層の断面を析出させた。析出させた断面をレーザー顕微鏡(VK8700 KEYENCE製)にて観察し、凸部10点及び凹部10点の粘着層厚を測定し、その平均値を算出することによって、粘着層厚を求めた。

【0204】

10

20

30

40

50

保護フィルムの粘着層の粘着力の測定

加飾積層部材を 25 mm × 200 mm の短冊に切り出した後に保護フィルムを 25 mm 幅の方から 10 mm 剥離し端子に挟み込み、170°方向へ 5.0 mm / 秒の速さで 150 mm 剥離した際の剥離強度を測定した。

【0205】

強度剛性評価

保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とを有する加飾用積層部材（実施例）及び、積層部材（比較例）について、強度剛性評価を行った。

0.75 mm の圧子が装着されたエリクセン硬度計の荷重を 0.5 N に設定した後に加飾用積層部材の保護フィルム上から垂直となるように測定器を設置し 50 mm の距離を並行に移動させることを 5 回繰り返した後に保護フィルムを未硬化のコーティング層上から剥離し試験個所に対応する未硬化のコーティング層をレーザー顕微鏡（VK8700 KE YENCE 製）にて観察し凹みの有無を評価した。評価基準は以下のとおりである。

- : 5 本中 0 本の凹み
- : 5 本中 1 本の凹み
- × : 5 本中 2 本以上の凹み

【0206】

エア噛み欠点評価

実施例で得られた加飾用積層部材を 200 mm × 200 mm にした試験サンプルを 90° で 1 時間加温し、取り出し、室温にて 1 時間放置後、試験サンプルの外観を目視にて評価した。

さらに上述した試験サンプルの保護フィルムを、未硬化のコーティング層上から剥離し、190° 雰囲気下で 30 秒間加温した後、室温に 1 時間放置し、試験片の外観を目視にて評価した。同様の評価を、積層部材（比較例）についても行った。

評価基準は以下のとおりである。

- : 保護フィルムに膨れ無し / 190° 加温後の外観で異常無し
- : エア噛みによる膨れが 10 点未満 / 190° 加温により外観回復
- : エア噛みによる膨れが 10 点以上 / 190° 加温により外観回復
- × : エア噛みによる膨れが 10 点以上 / 190° 加温後に欠陥として認識できる。

【0207】

コーティング層の光沢評価

実施例で得られた加飾用積層部材を 200 mm × 200 mm にし、コーティング層とは反対の面に、スクリーン印刷により印刷層を積層し、乾燥温度 80° で 10 分間乾燥させた。この印刷工程を 5 回繰り返した後にさらに 90° で 1 時間乾燥させた後、温度 20 ~ 30°、5.0 mm / 秒の速度で保護フィルムを剥離し試験サンプルを得た。まず、試験サンプルの次にコーティング層の表面から B Y K 社製のマイクログロスを用いて光沢度を測定し、60°における光沢度を得た。同様の評価を、積層部材（比較例）についても行った。

【0208】

プレフォームについて

温度及び時間

積層部材における、保護フィルムを、コーティング層から 5.0 mm / 秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料に対し、実施例における表に記載した温度及び時間で加温し、プレフォームを行った。

また、比較例についても同様にプレフォームを行った。

【0209】

成形品外観評価（発泡痕）

上記工法 (iii) で得られた成形体について、コーティング層における発泡痕の有無を観察した。この評価において、プレフォーム後の成形体について、コーティング層に発泡痕が観察されなかった結果を「○」とし、コーティング層に発泡痕が観察された結果を「×」

10

20

30

40

50

」とした。

【0210】

成形品外観評価（光沢）

上記工法i及びiiで得られた成形体について、プレフォーム後のコーティング層における光沢を測定した。

より詳細には、上記工法i及びiiで得られた成形体について、プレフォーム後に活性エネルギー線を $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射し試験サンプルを得た。評価箇所はコーティング層の反対面に加飾層が位置する所で行い、コーティング層の表面からBYK社製のマイクログロスを用いて光沢度を測定し、 $60^\circ$ における光沢度を得た。同様の評価を、積層部材（比較例）についても行った。本開示においては、光沢度80以上であれば、良好な光沢を有するものと判断できる。

10

【0211】

クラック評価

上記工法i、ii及びiiiに基づき得られた成形体について、コーティング層におけるクラックの有無を確認した。コーティング層にクラックが観察されなかった結果を「○」とし、コーティング層にクラックが観察された結果を「×」とした。なお、この評価において、クラックの有無を目視で観察した。

【0212】

コーティング層の加温後における延伸率E1の測定

実施例で得られた加飾用積層部材について、保護フィルムを、コーティング層（厚さ $5\ \mu\text{m}$ ）から、 $20\sim 30$ 、 $5.0\text{ mm}/\text{秒}$ の速度で剥離し、コーティング層と、樹脂基材（厚さ $250\ \mu\text{m}$ ）とを有する試料を作成した。この試料を $160$  雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料（1）における、延伸率E1を測定した。延伸率E1の測定は、 $160$  雰囲気下で $10\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ の加温試料を、引張力 $5.0\text{ Kg f}$ 、延伸速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ の条件で行った。

20

上記と同様に、積層部材（比較例）について、保護フィルムを剥離し、 $160$  で加温後の試料について、延伸率E1を測定した。

【0213】

コーティング層を半硬化させた後における延伸率E2の測定

各実施例における上記延伸試験用加温試料（1）について、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $95\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の活性エネルギー線照射を行い、コーティング層を半硬化させた。得られた延伸試験用加温試料（2）における、延伸率E2を、上記延伸率E1の測定方法と同様に測定した。

30

また、積層部材（比較例）について、実施例と同様の条件で、延伸率E2を測定した。

【0214】

コーティング層を硬化させた後における延伸率E3の測定

各実施例における上記延伸試験用加温試料（1）について、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $7000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の活性エネルギー線照射を行い、コーティング層を硬化させた。得られた延伸試験用加温試料（3）における、延伸率E3を、上記延伸率E1の測定方法と同様に測定した。また、積層部材（比較例）について、実施例と同様の条件で、延伸率E3を測定した。

40

【0215】

延伸試験用加温試料（未剥離）における、延伸率E1を測定

実施例で得られた加飾用積層部材について、保護フィルムを剥離することなく、この試料を $160$  雰囲気下で1分間加温した延伸試験用加温試料（未剥離）における、延伸率E1を測定した。延伸率E1（未剥離）の測定は、 $160$  雰囲気下で $10\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ の加温試料を、引張力 $5.0\text{ Kg f}$ 、延伸速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ の条件で行った。

上記と同様に、積層部材（比較例）について、保護フィルムを剥離することなく、 $160$  で加温後の試料について、延伸率E1（未剥離）を測定した。なお、実施例13～18に係る延伸率E1（未剥離）を、この測定方法に従い測定した。

50

## 【0216】

消失率の測定

実施例で得られた積層部材について、保護フィルムを、コーティング層から5.0mm/秒の速度で剥離したコーティング層と、樹脂基材とを有する未加温試料を作成した。得られた未加温試料のコーティング層に含まれる未反応の(メタ)アクリロイル基数を、FT-IRを用いATR法により測定した。

より詳細には、未硬化のコーティング層を測定し $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近に位置するピークトップ(カルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ の吸収帯)と $1635\text{ cm}^{-1}$ 付近に位置するピークトップ(不飽和二重結合 $\text{C}=\text{C}$ の吸収帯)のそれぞれのピークの高さを得た。

所定量の活性エネルギー線を照射後のコーティング層についても、同様の手順でピークの高さを得た。

消失率(%)は以下の計算式により算出した。

式1) ピーク高さ比 =  $1635\text{ cm}^{-1}$ の高さ /  $1730\text{ cm}^{-1}$ の高さ

式2) 消失率(%) = 活性エネルギー線照射後のコーティング層のピーク高さ比 / 未硬化のコーティング層のピーク高さ比  $\times 100$

## 【0217】

一方、各未加温試料に対して、 $5\text{ mJ/cm}^2$ 、 $30\text{ mJ/cm}^2$ 、 $95\text{ mJ/cm}^2$ 、 $500\text{ mJ/cm}^2$ 、 $7000\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態における、コーティング層に含まれる未反応の(メタ)アクリロイル基数を、上記と同様に算出した。

## 【0218】

成形体の性能、物性評価

上記工法(i)に従い得られた加飾積層部材1について、耐摩耗性、硬度及び耐薬品性を評価した。ここで、各試験に付した試験片は、未加温試料に対して $500\text{ mJ/cm}^2$ を照射した。また、試験に応じ、加飾積層部材1における保護フィルムを、コーティング層から、25、5.0mm/秒の速度で剥離した。

上記工法(ii)に従い得られた加飾積層部材2、及び上記工法(iii)に従い得られた加飾積層部材3についても、同様に耐摩耗性、硬度及び耐薬品性を評価した。

## 【0219】

耐摩耗性の評価

実施例で得られた加飾成形体、及び比較例で得られた成形体について、硬化後のコーティング層(ハードコート層)の耐摩耗性を評価した。

試験は、加温試料に対して $500\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線を照射した状態におけるコーティング層の表面を、9N、2000回、綿布により摩耗をすることで行った。

評価基準は次のとおりである。

+ : 9N、5000回の摩耗試験においても傷は視認されなかった。

: 傷は視認されなかった。

: 5本以下の傷を視認した。

x : 傷が多数視認された。

## 【0220】

鉛筆硬度の評価

実施例1~36で得られた加飾成形体、及び比較例1及び2で得られた成形体について、鉛筆硬度の評価を行った。

測定は、JIS K5600-5-4(1999)、ひっかき硬度(鉛筆法)に従って硬化後のコーティング層(ハードコート層)の鉛筆硬度を測定した。

## 【0221】

耐薬品性の評価

実施例1~36で得られた加飾成形体、及び比較例1及び2で得られた成形体について、硬化後のコーティング層(ハードコート層)の耐薬品性を、以下の手順に従って行った。

10cm $\times$ 10cmの試験サンプルにニュートロジーナ サンスクリーンSPF45を

10

20

30

40

50

2 g、指で均一になるよう面全体に塗布し80 × 4時間加温した後、室温まで冷却し、水洗いを行いハードコート層の外観を目視で評価した。

評価基準は以下のとおりである。

：外観異常無し

：塗布した痕が確認できるがリフティングは確認されない

：軽度のリフティングが確認される

×：重度のリフティングが発生している

#### 【0222】

##### カール評価

保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とを有する加飾用積層部材（実施例）について、カールの評価を行った。

10

加飾用積層部材を200 mm × 200 mmにした試験サンプルを90 で1時間加温し、取り出し、室温にて1時間放置後、試験サンプルの四隅を、定規を用い計測し、反りを評価した。評価基準は以下のとおりである。

：反り量の平均が10 mm以下

：反り量の平均が10以上15 mm未満

：反り量の平均が15 mm以上20 mm未満

×：反り量の平均が20 mm以上

カール評価の結果、実施例における、全試験サンプルの結果は「 」であった。

#### 【0223】

20

##### 保護フィルムの浮きに関する評価

保護フィルムと、コーティング層と、樹脂基材とを有する加飾用積層部材（実施例）について、保護フィルムの浮きについて評価した。

加飾用積層部材を200 mm × 200 mmにした試験サンプルを90 で1時間加温し、取り出し、室温にて1時間放置後、試験サンプルの外観を目視にて評価した。

実施例における、全試験サンプルは保護フィルムの浮きを生じなかった。

#### 【0224】

実施例における加飾用積層部材であれば、印刷層を形成した場合においても、硬化後のコーティング層（ハードコート層）において、スキージ痕、吸引痕等の欠陥が観察されなかった。

30

#### 【0225】

実施例で用いたコーティング層に含まれるコーティング組成物について、活性エネルギー線未照射状態におけるコーティング層形成用組成物は、150 ~ 190 雰囲気下で30 ~ 60秒間加温した前後で分子量分布の形状に変化が無い組成物である。

#### 【0226】

実施例の結果によると、本開示に係る加飾用積層部材であれば、高延伸性、高物性及び高歩留まりを有することができる。

例えば、本開示の加飾用積層部材であれば、コーティング層は、未硬化でありながらも剛性を確保できる。

したがって、本開示の加飾用積層部材は、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有することができる。

40

#### 【0227】

更に、本開示に係る加飾用積層部材は、保護フィルムの粘着層と、コーティング層との追従性及び密着性が良好であり、エアの噛込みを抑制できる。また、保護フィルムの粘着層表面に生じ得る欠陥が、未硬化のコーティング層に転写されることを抑制できる。

#### 【0228】

その上、本開示の加飾用積層部材であれば、各層の熱収縮率の違いにより生じ得る保護フィルムの浮きを防止でき、さらに、加飾用積層部材のカールを防止できる。

#### 【0229】

50

次に、本開示の加飾用積層部材であれば、保護フィルムを剥離した後、コーティング層などの物性を損なわない条件で加温することにより、保護フィルムに起因する表面粗さを平滑にでき、優れた外観、例えば光沢を発現できる。また、成形品は優れた光沢感を有するなど高い外観を呈することができる。

【0230】

このように、本開示の加飾用積層部材は、複合的な問題を解決できたので、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低減又は抑制でき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する成形品を得ることができる。

【0231】

一方、比較例1は、表面粗さに関する物性値、例えば、式(2)で表される $(Rz(bh)/Rz(b) \times 100)$ の値、及び式(3)で表される $Rz(bh)$ と $Rz(b)$ の関係を充足しない。このため、コーティング層が平滑性を得られないという問題を有している。更に、成形品の外観は不十分であった。

【0232】

比較例2は、未反応の(メタ)アクリロイル基の消失率が、本発明の範囲外であるため、耐摩耗性、硬度、耐薬品性等、様々な点において、不十分であった。また、成形品の外観は不十分であった。

【産業上の利用可能性】

【0233】

本発明の加飾用積層部材は、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、優れたハードコート性能、例えば、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する。更に、本発明に係る加飾成形体の製造方法は、複雑な形状でも成形可能であり、更に、成形時における不具合品の発生を低くでき、その上、高い硬度、耐摩耗性、耐薬品性等を有する加飾成形体を製造できる。

10

20

## フロントページの続き

- (72)発明者 細川 武喜  
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会  
社内
- (72)発明者 中田 侑助  
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会  
社内
- (72)発明者 北本 圭吾  
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会  
社内
- (72)発明者 廣瀬 仁志  
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会  
社内
- (72)発明者 小林 和人  
大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会  
社内

Fターム(参考) 4F100 AA12A AA17B AA20B AK01C AK03A AK04A AK07A AK08A AK17B AK25B  
AK25C AK25D AK45C AK51B AK52B AL06A DE01B EH46 EJ08 EJ38A  
EJ42 EJ52 EJ86 EJ91A GB33 GB41 HB31E JA07B JB01 JD03A  
JK09 JK12 JK15B JK15D JL04 JL13D JM01B JN21 YY00A YY00B  
YY00C YY00D