(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0138304
(43) 공개일자 2020년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B32B 27/18* (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
*C08K 3/08* (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
*C08K 5/17* (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
*C08K 9/02* (2006.01) *E04F 13/072* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B32B 27/18* (2013.01)
*B32B 27/20* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7030817
(22) 출원일자(국제) 2019년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/014089
(87) 국제공개번호 WO 2019/189797
국제공개일자 2019년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-065952 2018년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
**다이니폰 인사츠 가부시키가이샤**
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반1고
(72) 발명자
**우에노 마사노리**
일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
**김진희, 김태홍**

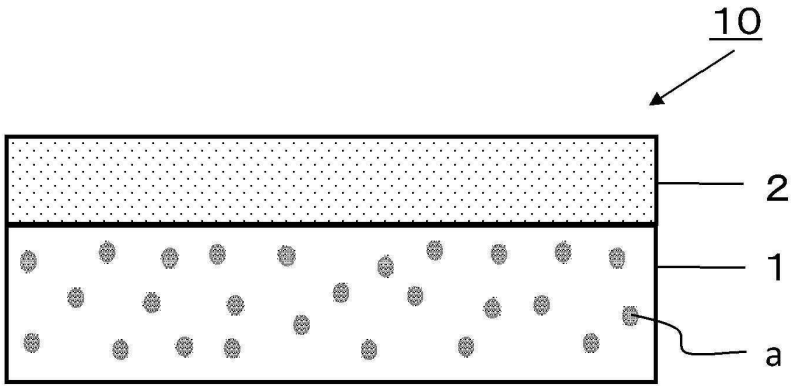
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **화장 시트 및 이것을 이용한 화장재**

## (57) 요 약

백색 안료 입자의 분산성이 양호하고, 우수한 내후성을 갖는 화장 시트, 및 상기 화장 시트를 이용한 화장재를 제공한다. 적어도 기재 및 표면 보호층을 갖고, 상기 표면 보호층이 자외선 흡수제를 포함하며, 상기 기재가 백색 안료 입자를 포함하고, 상기 백색 안료 입자가, 산화티탄의 표면의 일부 또는 전부에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성되어 있고, Ti, Al, 및 Si의 원소를 하기의 질량비로 포함하는 입자인, 화장 시트 및 상기 화장 시트를 이용한 화장재이다. Ti를 1로 했을 때, Al이 0.02 이상 0.20 미만이고, 또한, Si가 0.002 초과 0.070 이하이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*C08K 3/08* (2013.01)
*C08K 3/22* (2013.01)
*C08K 5/17* (2013.01)
*C08K 5/3492* (2013.01)
*C08K 9/02* (2013.01)
*E04F 13/072* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

적어도 기재(基材) 및 표면 보호층을 갖고, 이 표면 보호층이 자외선 흡수제를 포함하며, 이 기재가 백색 안료 입자를 포함하고,

이 백색 안료 입자가, 산화티탄의 표면의 일부 또는 전부에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성되어 있고, Ti, Al, 및 Si의 원소를 하기의 질량비로 포함하는 입자인, 화장 시트.

Ti를 1로 했을 때,

Al이 0.02 이상 0.20 미만이고, 또한, Si가 0.002 초과 0.070 이하이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기재가, 힌더드 아민계 광안정제를 더 포함하는, 화장 시트.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 자외선 흡수제가, 트리아진계 자외선 흡수제인, 화장 시트.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면 보호층이, 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 화장 시트.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재 중의 상기 백색 안료 입자의 함유량 a 질량%와 상기 기재의 두께 b ㎛의 곱을 100으로 나눈 값[(a× b)/100]이, 0.1 이상 20 이하인, 화장 시트.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 배접 기재, 상기 기재, 및 상기 표면 보호층의 순서로 갖는, 화장 시트.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재와 상기 표면 보호층 사이에 장식층을 갖는, 화장 시트.

### 청구항 8

피착재와 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 화장 시트를 갖는 화장재.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화장 시트 및 이것을 이용한 화장재에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 벽, 천장, 바닥, 현관 도어 등의 건축물의 내장재 또는 외장용 부재, 창틀, 문, 난간, 폭목(幅木), 돌림대, 몰딩의 창호 또는 조작 부재 외에, 키친, 가구 또는 약전(弱電) 제품, OA 기기 등의 캐비닛의 표면 화장판, 차량의 내장재 또는 외장용 부재에는, 일반적으로, 강판 등의 금속 부재, 수지 부재, 목질 부재를 피착재로 하고, 이들 피착재에 화장 시트를 접합시킨 것이 이용된다. 이들 부재에 이용되는 화장 시트에는, 의장성의 관점에서

산화티탄($TiO_2$) 등의 백색 안료를 기재(基材)에 함유시키는 것이 알려져 있다.

[0003] 한편, 산화티탄은 광여기에 의해 강한 산화력을 나타내는 것이며, 산화티탄을 포함하는 화장 부재를 외장 용도에 적용하면, 산화티탄의 광촉매 작용에 의해 기재에 포함되는 수지의 분해나 화학 반응을 야기할 우려가 있어, 수지의 열화나 층 박리가 발생하여 내후성이 저하되는 경우가 있다.

[0004] 이에 대해, 산화티탄의 광촉매 작용을 여기하는 광은 파장 대역 380 ㎚ 이하의 자외선을 포함하는 것에 주목하여, 광에 노출되는 화장 시트의 표면 보호층에 자외선 흡수제를 첨가하여, 자외선에 의한 산화티탄의 광촉매 작용을 억제하는 방법이 알려져 있다(예컨대, 특허문헌 1 및 2 참조). 또한, 산화티탄의 광촉매 작용을 억제하기 위해서, 무기 금속 산화물 등으로 산화티탄을 표면 처리한 백색 안료 입자를 이용하는 방법이 알려져 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2016-168785호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2016-168787호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 그러나, 실용되고 있는 자외선 흡수제의 흡수 파장 대역은, 380 ㎚로부터 가시광선 대역까지 연속하고 있는 것이 많다. 이것은 파장 380 ㎚가 가시선과 자외선의 경계 근방의 파장인 것에 의한다. 그 때문에, 경시에서의 층 박리의 억제나, 또한 자외선 흡수능을 높이기 위해서 표면 보호층 중의 자외선 흡수제의 함유량을 증가하면, 가시광선의 단파장 대역의 자색으로부터 청색의 광도 흡수하여 표면 보호층의 색상이 황색화되어 버려 화장 부재의 의장성이 뒤떨어지는 것이 된다. 또한, 상기 자외선 흡수제가 표면 보호층으로부터 블리드 아웃하여 화장 시트 표면의 오염이나 광택 등의 외관 변화를 발생시키거나, 나아가서는 화장 시트 중의 자외선 흡수제 농도가 감소하거나 하여 내후성의 저하를 야기하는 경우가 있다.

[0007] 또한, 표면 처리에 의해 산화티탄의 표면에 피막이 형성된 백색 안료 입자는, 상기 피막의 성상에 따라서는 수지에의 분산성이 저하되는 경우가 있고, 그 결과, 자외선 흡수제의 효과를 충분히 발휘할 수 없어, 내후성 등이 뒤떨어지는 화장 부재가 된다.

[0008] 그 외에, 화장 부재에 카본 블랙 등을 함유시켜, 산화티탄의 광여기를 재촉하는 파장을 흡수함으로써 광촉매 작용을 억제하는 방법도 있으나, 화장 부재의 의장을 제한하게 되어 바람직하지 않다.

[0009] 그래서 본 발명은 백색 안료 입자의 분산성이 양호하고, 우수한 내후성을 갖는 화장 시트, 및 상기 화장 시트를 이용한 화장재를 제공하는 것을 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 본 발명자는 하기 본 발명에 상도하여, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기와 같다.

[0012] [1] 적어도 기재 및 표면 보호층을 갖고, 상기 표면 보호층이 자외선 흡수제를 포함하며, 상기 기재가 백색 안료 입자를 포함하고,

[0013] 상기 백색 안료 입자가, 산화티탄의 표면의 일부 또는 전부에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성되어 있고, Ti, Al, 및 Si의 원소를 하기의 질량비로 포함하는 입자인, 화장 시트.

[0014] Ti를 1로 했을 때,

[0015] Al이 0.02 이상 0.20 미만이고, 또한, Si가 0.002 초과 0.070 이하이다.

[0016] [2] 상기 기재가, 힌더드 아민계 광안정제를 더 포함하는, 상기 [1]에 기재된 화장 시트.

[0017] [3] 상기 자외선 흡수제가, 트리아진계 자외선 흡수제인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 화장 시트.

[0018] [4] 상기 표면 보호층이, 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 화장 시트.

[0019] [5] 상기 기재 중의 상기 백색 안료 입자의 함유량 a 질량%와 상기 기재의 두께 b ㎛의 곱을 100으로 나눈 값 [(a×b)/100]이, 0.1 이상 20 이하인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 화장 시트.

[0020] [6] 배접 기재, 상기 기재, 및 상기 표면 보호층의 순서로 갖는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 화장 시트.

[0021] [7] 상기 기재와 상기 표면 보호층 사이에 장식층을 갖는, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 화장 시트.

[0022] [8] 피착재와 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 화장 시트를 갖는 화장재.

## 발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 백색 안료 입자의 분산성이 양호하고, 우수한 내후성을 갖는 화장 시트, 및 상기 화장 시트를 이용한 화장재를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 화장 시트의 일례의 단면을 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 화장 시트의 일례의 단면을 도시한 모식도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] <화장 시트>

[0026] 본 발명의 화장 시트는, 적어도 기재 및 표면 보호층을 갖고, 상기 표면 보호층이 자외선 흡수제를 포함하며, 상기 기재가 백색 안료 입자를 포함하고,

[0027] 상기 백색 안료 입자가, 산화티탄의 표면의 일부 또는 전부에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성되어 있고, Ti, Al, 및 Si의 원소를 특정한 질량비로 포함하는 입자인 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명의 화장 시트는, Ti, Al, 및 Si의 원소를 특정한 질량비로 포함하는 백색 안료 입자를 기재에 포함함으로써 기재 중의 상기 입자의 분산성이 양호해지고, 또한 산화티탄의 표면이 피복되어 있기 때문에 광촉매 작용이 억제되며, 우수한 내후성을 발현할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 화장 시트의 내후성은, 표면 보호층에 포함되는 자외선 흡수제에 의해 더욱 향상시킬 수 있고, 한편 상기와 같이 본 발명의 화장 시트는 백색 안료 입자에 의해 우수한 내후성을 발현할 수 있기 때문에, 다량의 자외선 흡수제를 함유하는 것에 의한 화장 시트의 황색화를 피할 수도 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 화장 시트는, 카본 블랙 등을 이용하여 산화티탄의 광촉매 작용을 억제하는 경우와는 달리, 화장 시트의 색채가 제한되는 일이 없고, 화장 시트의 의장성이 우수한 효과도 가질 수 있다.

[0031] [기재]

[0032] (백색 안료 입자)

[0033] 본 발명에서 이용되는 백색 안료 입자는, 산화티탄의 표면의 일부 또는 전부에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성되어 있고, Ti, Al, 및 Si의 원소를 하기 <조건>의 질량비로 포함하는 입자이다.

[0034] <조건> Ti를 1로 했을 때, Al이 0.02 이상 0.20 미만이고, 또한, Si가 0.002 초과 0.070 이하이다.

[0035] Al의 질량비가 상기 범위 외이면 기재 중의 백색 안료 입자의 분산성이 나빠져 색 얼룩이 발생하는 경우가 있다. 또한, 백색 안료 입자의 분산성이 나쁘면, 기재에 광안정제를 함유시킨 경우, 기재 중의 특정 개소에 있어서 광안정제의 농도가 낮아져 보다 우수한 내후성이 얻어지지 않고, 또한 층 박리를 야기할 우려가 있다. 또한, Si의 질량비가 상기 범위 외이면 화장 시트의 내후성이 뒤떨어진다.

[0036] Al의 상기 질량비의 바람직한 범위는, 분산성의 관점에서, 0.025 이상이 바람직하고, 0.03 이상이 보다 바람직하다. 또한 Al의 상기 질량비는, 0.16 이하가 바람직하고, 0.12 이하가 보다 바람직하다.

[0037] Si의 상기 질량비의 바람직한 범위는, 내후성의 관점에서, 0.003 이상이 바람직하고, 0.004 이상이 보다 바람직하다. 또한 Si의 상기 질량비는, 0.060 이하가 바람직하고, 0.040 이하가 보다 바람직하다.

[0038] 산화티탄에는, 아나타제형, 브루카이트형 및 루틸형이 있으나, 상기 백색 안료 입자에 이용하는 산화티탄으로서는, 백색 안료로서의 은폐성 및 내후성의 관점에서 루틸형인 것이 바람직하다.

[0039] 또한, 산화티탄의 표면의 일부 또는 전부에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성된 백색 안료 입자는, 상기 산화티탄을 적어도 Al 및 Si의 원소를 포함하는 무기 금속 산화물로 표면 처리함으로써 얻을 수 있다.

[0040] 상기 무기 금속 산화물로서는, 예컨대 알루미나 및 실리카를 이용할 수 있다. 또한, 산화티탄 표면에 형성되는 피막에는 Al 및 Si 이외의 원소를 포함해도 좋다. Al 및 Si 이외의 원소를 포함하는 무기 금속 산화물로서는, 지르코니아, 산화주석, 산화안티몬, 산화아연 등을 들 수 있다.

[0041] 기재 중의 백색 안료 입자의 함유량 a 질량%와 기재의 두께 b ㎛의 곱을 100으로 나눈 값[(a×b)/100]은, 0.1 이상인 것이 바람직하고, 2.0 이상인 것이 보다 바람직하며, 5.0 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 [(a×b)/100]의 값은, 20.0 이하인 것이 바람직하고, 15.0 이하인 것이 보다 바람직하며, 10.0 이하인 것이 더욱 바람직하다. 기재 중의 백색 안료 입자 농도에 대해, 상기 [(a×b)/100]의 값이 상기 범위 내이면, 화장 시트가 우수한 내후성을 발현하기에 적합하다.

[0042] 상기 백색 안료 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 0.02 ㎛ 이상 1.5 ㎛ 이하가 바람직하고, 0.15 ㎛ 이상 0.5 ㎛ 이하가 보다 바람직하며, 0.1 ㎛ 이상 0.3 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 백색 안료 입자의 평균 입경이 상기 범위 내이면, 분산성 및 내후성이 우수하고, 높은 은폐성과 함께, 의장성이 양호해진다.

[0043] 여기서, 평균 입경은, 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 질량 평균값 D50으로서 구할 수 있는 값이다.

[0044] 기재는, 백색 안료 입자를 포함하는 도료를 도포하여 이루어지는 도포막이어도, 백색 안료를 포함하는 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 필름이어도 좋다.

[0045] 기재가 백색 안료 입자를 포함하는 도료를 도포하여 이루어지는 도포막인 경우, 도료에 이용되는 바인더 수지로서는, 특별히 제한은 없고, 폴리우레탄계 수지, 염화비닐/아세트산비닐계 공중합체 수지, 염화비닐/아세트산비닐/아크릴계 공중합체 수지, 염소화 폴리프로필렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 부티랄계 수지, 폴리스티렌계 수지, 니트로셀룰로오스계 수지, 아세트산셀룰로오스계 수지 등을 들 수 있다. 이들의 바인더 수지는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다.

[0046] 상기 기재는, 상기 수지의 단층, 혹은 동종 또는 이종 수지에 의한 복층의 어느 구성이어도 좋다. 또한, 기재가 상기 도포막인 경우, 화장 시트는 후술하는 배접 기재를 갖는 것이 바람직하다.

[0047] 또한, 기재가 백색 안료를 포함하는 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 필름인 경우, 수지 조성물에 이용되는 수지로서는, 열가소성 수지 등을 들 수 있다. 열가소성 수지로서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(이하, 「ABS 수지」라고도 칭한다.), 아크릴 수지, 염화비닐 수지 등이 사용된다. 이들 중에서, 가공 특성을 고려하면, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지 및 ABS 수지가 바람직하고, 특히 폴리올레핀 수지가 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 이들 수지를 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다.

[0048] 상기 기재는, 상기 수지의 단층, 혹은 동종 또는 이종 수지에 의한 복층의 어느 구성이어도 좋다.

[0049] 기재는, 상기 백색 안료 입자 이외의 착색제를 포함한 착색 기재여도 좋다. 상기 백색 안료 입자 이외의 착색제로서는, 카본 블랙, 철흑, 황연, 티탄황, 벵갈라, 카드뮴적, 군청, 코발트 블루 등의 무기 안료; 퀴나크리돈 레드, 이소인돌리논 옐로우, 프탈로시아닌 블루 등의 유기 안료 또는 염료; 알루미늄, 놋쇠 등의 인편(鱗片)형 박편을 포함하는 금속 안료; 이산화티탄 피복 운모, 염기성 탄산납 등의 인편형 박편을 포함하는 진주 광택(펄) 안료 등의 착색제를 들 수 있다.

[0050] 착색의 양태에는 특별히 제한은 없고, 투명 착색이어도 좋고, 불투명 착색이어도 좋다.

[0051] 기재에는, 필요에 따라, 첨가제가 배합되어도 좋다. 첨가제로서는, 예컨대, 탄산칼슘, 클레이 등의 무기 충전제, 수산화마그네슘 등의 난연제, 산화 방지제, 활제(滑劑), 발포제, 광안정제, 자외선 흡수제 등을 들 수 있고, 그 중에서도 내후성의 관점에서 광안정제, 자외선 흡수제가 바람직하며, 광안정제가 보다 바람직하다. 상

기 첨가제는 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다.

[0052] (광안정제)

[0053] 상기 광안정제로서는, 힌더드 아민계 광안정제 및 그 화합물이 바람직하고, 또한, 블리드 아웃하기 어려운 고분자량 타입도 사용할 수도 있다. 고분자량 힌더드 아민 화합물은, 에틸렌이나 그 외 모노머와의 공중합 타입(예컨대 에틸렌·환상 아미노비닐 화합물 공중합체)이어도 상관없고, 폴리에틸렌을 비롯한 폴리머에 그라프트 부가시킨 것이어도 상관없다. 그 경우, 예컨대 에틸렌·환상 아미노비닐 화합물 공중합체와 힌더드 아민계 광안정제를 함유시킬 수도 있다.

[0054] 예컨대, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐(메트)아크릴레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 메틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 2,4-비스[N-부틸-N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)아미노]-6-(2-히드록시에틸아민)-1,3,5-트리아진), 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1-운데칸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)카보네이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-벤질)-2-n-부틸말로네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디제3부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 테트라(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부탄테트라카르복실레이트, 테트라(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)부탄테트라카르복실레이트, 3,9-비스〔1,1-디메틸-2-{트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시카르보닐옥시)부틸카르보닐옥시}에틸〕-2,4,8,10-테트라옥사스피로〔5.5〕운데칸, 3,9-비스〔1,1-디메틸-2-{트리스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카르보닐옥시)부틸카르보닐옥시}에틸〕-2,4,8,10-테트라옥사스피로〔5.5〕운데칸, 1,5,8,12-테트라키스〔4,6-비스{N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아미노}-1,3,5-트리아진-2-일〕-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀/숙신산디메틸 축합물, 2-제3옥틸아미노-4,6-디클로로-s-트리아진/N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민/디브로모에탄 축합물 등을 들 수 있다.

[0055] 상기 광안정제 및 화합물은 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다.

[0056] 이들 중에서도, 분자 중에 피페리딘환 구조를 적어도 2개 이상 갖고 또한 분자량이 500 이상인 힌더드 아민 화합물을 적합하게 사용할 수 있다. 상기 힌더드 아민 화합물의 피페리딘환의 수가 2개 미만에서는 충분한 내후성이 얻어지기 어렵고, 또한, 분자량이 500 미만에서는 휘발하기 쉬워져, 장기간의 내후성을 얻는 것이 어려울 가능성이 있다.

[0057] 기재 중의 광안정제의 함유량은, 기재를 구성하는 수지 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상이 바람직하고, 1 질량부 이상이 보다 바람직하며, 3 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또한 기재 중의 광안정제의 함유량은, 기재를 구성하는 수지 100 질량부에 대해, 10 질량부 이하가 바람직하고, 8 질량부 이하가 보다 바람직하며, 6 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 광안정제의 함유량이 상기 범위 내이면, 블리드 아웃하지 않고 내후성이 보다 우수하다.

[0058] 기재가 도포막인 경우, 도포막의 두께는, 의장성의 관점에서, 0.5 ㎛ 이상이 바람직하고, 1 ㎛ 이상이 보다 바람직하며, 3 ㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 또한 도포막의 두께는 30 ㎛ 이하가 바람직하고, 20 ㎛ 이하가 보다 바람직하며, 10 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0059] 기재가 필름인 경우, 필름의 두께는, 내후성, 나아가서는 가공 특성 및 내상성을 향상시키는 관점에서, 40 ㎛ 이상이 바람직하고, 50 ㎛ 이상이 보다 바람직하며, 60 ㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 또한 필름의 두께는 200 ㎛ 이하가 바람직하고, 150 ㎛ 이하가 보다 바람직하며, 100 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0060] [표면 보호층]

[0061] 표면 보호층은, 바람직하게는 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함한다. 상기 경화물은, 열경화 수지 조성물의 경화물이어도 좋으나, 우수한 내후성 및 내상성 등의 표면 특성을 향상시키는 관점에서, 전리 방사선 경화성 수지 조성물의 경화물인 것이 바람직하다.

[0062] 전리 방사선 경화성 수지란, 전리 방사선을 조사함으로써, 가교, 경화하는 수지를 말하며, 전리 방사선 경화성 작용기를 갖는 것이다. 여기서, 전리 방사선 경화성 작용기란, 전리 방사선의 조사에 의해 가교 경화하는 기이

고, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 알릴기 등의 에틸렌성 이중 결합을 갖는 작용기 등을 바람직하게 들 수 있다. 또한, 전리 방사선이란, 전자파 또는 하전 입자선 중, 분자를 중합 혹은 가교할 수 있는 에너지 양자를 갖는 것을 의미하고, 통상, 자외선(UV) 또는 전자선(EB)이 이용되지만, 그 외, X선, γ선 등의 전자파, α선, 이온선 등의 하전 입자선도 포함된다.

[0063] 전리 방사선 경화성 수지로서는, 구체적으로는, 종래 전리 방사선 경화성 수지로서 관용되고 있는 중합성 모노머, 중합성 올리고머 중에서 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0064] 중합성 모노머로서는, 분자 중에 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 모노머가 바람직하고, 그 중에서도 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머가 바람직하다. 여기서 「(메트)아크릴레이트」란 「아크릴레이트 또는 메타크릴레이트」를 의미한다.

[0065] 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머로서는, 분자 중에 2개 이상의 전리 방사선 경화성 작용기를 갖고, 또한 상기 작용기로서 적어도 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머를 들 수 있다.

[0066] 내후성 및 내상성, 나아가서는 가공 특성을 향상시키는 관점에서, 작용기수는 2 이상 8 이하가 바람직하고, 2 이상 6 이하가 보다 바람직하며, 2 이상 4 이하가 더욱 바람직하고, 특히 2 이상 3 이하가 바람직하다. 이들의 다작용성 (메트)아크릴레이트는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

[0067] 중합성 올리고머로서는, 예컨대, 분자 중에 2개 이상의 전리 방사선 경화성 작용기를 갖고, 또한 상기 작용기로서 적어도 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴레이트 올리고머를 들 수 있다. 예컨대, 우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머, 에폭시(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에테르(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트 올리고머, 아크릴(메트)아크릴레이트 올리고머 등을 들 수 있다.

[0068] 또한, 중합성 올리고머로서는, 그 외에 폴리부타디엔 올리고머의 측쇄에 (메트)아크릴레이트기를 갖는 소수성이 높은 폴리부타디엔(메트)아크릴레이트계 올리고머, 주쇄에 폴리실록산 결합을 갖는 실리콘(메트)아크릴레이트계 올리고머, 작은 분자 내에 많은 반응성기를 갖는 아미노플라스트 수지를 변성한 아미노플라스트 수지 (메트)아크릴레이트계 올리고머, 혹은 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀형 에폭시 수지, 지방족 비닐에테르, 방향족 비닐에테르 등의 분자 중에 양이온 중합성 작용기를 갖는 올리고머 등이 있다.

[0069] 이들의 중합성 올리고머는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다. 내후성 및 내상성, 나아가서는 가공 특성을 향상시키는 관점에서, 우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머, 에폭시(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에테르(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트 올리고머, 아크릴(메트)아크릴레이트 올리고머가 바람직하고, 우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리카보네이트(메트)아크릴레이트 올리고머가 보다 바람직하며, 우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머가 더욱 바람직하다.

[0070] 이들의 중합성 올리고머의 작용기수는, 내후성 및 내상성, 나아가서는 가공 특성을 향상시키는 관점에서, 2 이상 8 이하의 것이 바람직하고, 상한으로서는, 6 이하가 보다 바람직하며, 4 이하가 더욱 바람직하고, 특히 3 이하가 바람직하다. 또한, 이들의 중합성 올리고머의 중량 평균 분자량은, 2,500 이상 7,500 이하가 바람직하고, 3,000 이상 7,000 이하가 보다 바람직하며, 3,500 이상 6,000 이하가 더욱 바람직하다. 여기서, 중량 평균 분자량은, GPC 분석에 의해 측정되고, 또한 표준 폴리스티렌으로 환산된 평균 분자량이다. 본 발명에 있어서는, 이러한 중량 평균 분자량을 갖고, 또한 작용기수를 갖는 중합성 올리고머를 이용함으로써, 표면 보호층뿐만이 아니라 중간 수지층 중의 자외선 흡수제의 블리드 아웃을 억제하고, 보다 우수한 내후성을 얻을 수 있으며, 나아가서는 적당한 경도를 갖는 표면 보호층이 되기 때문에, 내상성, 가공 특성을 향상시킬 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서는, 상기 다작용성 (메트)아크릴레이트 등과 함께, 그 점도를 저하시키는 등의 목적으로, 단작용성 (메트)아크릴레이트를, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 적절히 병용할 수 있다. 이들의 단작용성 (메트)아크릴레이트는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

[0072] 본 발명에 있어서, 전리 방사선 경화성 수지로서는, 내후성 및 내상성, 나아가서는 가공 특성을 향상시키는 관점에서, 중합성 올리고머를 포함하는 것이 바람직하다. 전리 방사선 경화성 수지 중의 중합성 올리고머의 함유량은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하며, 95 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량%가 특히 바람직하다.

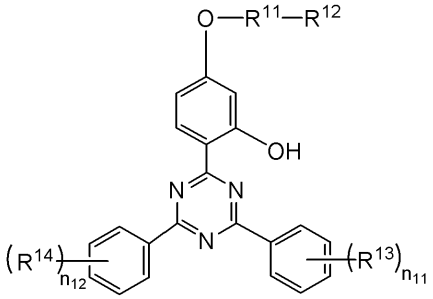
[0073] (자외선 흡수제)

[0074] 표면 보호층에 포함되는 자외선 흡수제로서는, 트리아진계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 전술한 전리 방사선의 조사에 의해서도 변색하기 어려운 관점에서, 바람직하게는 트리아진계 자외선 흡수제이다. 자외선 흡수제는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

[0075] 트리아진계 자외선 흡수제로서는, 트리아진환에, 히드록시페닐기, 알콕시페닐기 및 이들의 기를 포함하는 유기기에서 선택되는 적어도 하나의 유기 기가 3개 연결된 히드록시페닐트리아진계 자외선 흡수제가 보다 바람직하고, 하기 일반식 (1)로 나타나는 히드록시페닐트리아진계 자외선 흡수제가 더욱 바람직하다. 표면 보호층은, 화장 시트의 최표면에 위치하는 층이기 때문에, 층으로부터 블리드 아웃하기 어려운 것이 바람직하고, 하기 일반식 (1)로 나타나는 히드록시페닐트리아진계 자외선 흡수제는 분기 구조를 갖기 때문에, 블리드 아웃하기 어려워지는 것이 기대되며, 내후 성능의 관점에서, 표면 보호층에 이용되는 자외선 흡수제로서 특히 바람직한 것이다.

*화학식 1*

[0076]




(1)

[0077] 일반식 (1) 중, $R^{11}$은 2가의 유기 기이고, $R^{12}$는 -C(=O)O$R^{15}$로 나타나는 에스테르기이며, $R^{13}$, $R^{14}$ 및 $R^{15}$는 각각 독립적으로 1가의 유기 기이고, $n_{11}$ 및 $n_{12}$는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.

[0078] $R^{11}$의 2가의 유기 기로서는, 알킬렌기, 알케닐렌기 등의 지방족 탄화수소기를 들 수 있고, 내후성의 관점에서, 알킬렌기가 바람직하며, 그 탄소수는, 바람직하게는 1 이상, 상한으로서 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 12 이하, 더욱 바람직하게는 8 이하, 특히 바람직하게는 4 이하이다. 알킬렌기, 알케닐렌기는, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 좋으나, 직쇄상, 분기상이 바람직하다.

[0079] 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬렌기로서는, 예컨대, 메틸렌기, 1,1-에틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 2,2-프로필렌 등의 각종 프로필렌기(이하, 「각종」은, 직쇄상, 분기상, 및 이들의 이성체의 것을 포함하는 것을 나타낸다.), 각종 부틸렌기, 각종 펜틸렌기, 각종 헥실렌기, 각종 헵틸렌기, 각종 옥틸렌기, 각종 노닐렌기, 각종 데실렌기, 각종 운데실렌기, 각종 도데실렌기, 각종 트리데실렌기, 각종 테트라데실렌기, 각종 펜타데실렌기, 각종 헥사데실렌기, 각종 헵타데실렌기, 각종 옥타데실렌기, 각종 노나데실렌기, 각종 이코실렌기를 들 수 있다.

[0080] $R^{13}$ 및 $R^{14}$의 1가의 유기 기로서는, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 및 아릴알킬기 등을 들 수 있고, 아릴기, 아릴알킬기 등의 방향족 탄화수소기가 바람직하며, 아릴기가 바람직하다. 그 중에서도, $R^{13}$ 및 $R^{14}$의 1가의 유기 기로서는, 페닐기가 바람직하다.

[0081] 아릴기로서는, 탄소수가 바람직하게는 6 이상, 상한으로서 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 12 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하의 아릴기, 예컨대, 페닐기, 각종 메틸페닐기, 각종 에틸페닐기, 각종 디메틸페닐기, 각종 프로필페닐기, 각종 트리메틸페닐기, 각종 부틸페닐기, 각종 나프틸기 등을 들 수 있다. 아릴알킬기로서는, 탄소수가 바람직하게는 7 이상, 상한으로서 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 12 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하의 아릴알킬기, 예컨대, 벤질기, 페네틸기, 각종 페닐프로필기, 각종 페닐부틸기, 각종 메틸벤질기, 각종 에틸벤질기, 각종 프로필벤질기, 각종 부틸벤질기, 각종 헥실벤질기 등을 들 수 있다.

[0082] $R^{15}$의 1가의 유기 기로서는, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 및 아릴알킬기 등을 들 수 있고, 알킬기,

알케닐기 등의 지방족 탄화수소기가 바람직하며, 알킬기가 보다 바람직하다. 즉, $R^{12}$로서는, 알킬에스테르기, 알케닐에스테르기가 바람직하고, 알킬에스테르기가 보다 바람직하다.

[0083] 알킬기로서는, 탄소수가 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 6 이상, 상한으로서 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 16 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하의 알킬기, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 각종 프로필기, 각종 부틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 각종 노닐기, 각종 데실기, 각종 운데실기, 각종 도데실기, 각종 트리데실기, 각종 테트라데실기, 각종 펜타데실기, 각종 헥사데실기, 각종 헵타데실기, 각종 옥타데실기, 각종 노나데실기, 각종 이코실기를 들 수 있다.

[0084] 알케닐기로서는, 탄소수가 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 6 이상, 상한으로서 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 16 이하, 더욱 바람직하게는 12 이하의 알케닐기, 예컨대, 비닐기, 각종 프로페닐기, 각종 부테닐기, 각종 펜테닐기, 각종 헥세닐기, 각종 옥테닐기, 각종 노네닐기, 각종 데세닐기, 각종 운데세닐기, 각종 도데세닐기, 각종 트리데세닐기, 각종 테트라데세닐기, 각종 펜타데세닐기, 각종 헥사데세닐기, 각종 헵타데세닐기, 각종 옥타데세닐기, 각종 노나데세닐기, 각종 이코세닐기를 들 수 있다.

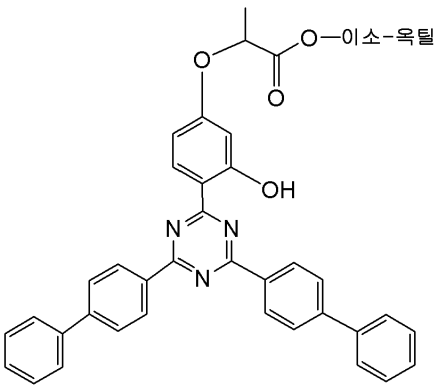
[0085] 일반식 (1)로 나타나는 히드록시페닐트리아진 화합물로서는, 보다 구체적으로는, $R^{11}$이 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬렌기이고, $R^{12}$ 및 $R^{15}$가 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기인 알킬에스테르기이며, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기이고, $n_{11}$ 및 $n_{12}$가 1의 히드록시페닐트리아진 화합물이 바람직하며, $R^{11}$이 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬렌기이고, $R^{12}$ 및 $R^{15}$가 탄소수 2 이상 16 이하의 알킬기인 알킬에스테르기이며, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기이고, $n_{11}$ 및 $n_{12}$가 1의 히드록시페닐트리아진 화합물이 보다 바람직하며, $R^{11}$이 탄소수 1 이상 8 이하의 알킬렌기이고, $R^{12}$ 및 $R^{15}$가 탄소수 6 이상 12 이하의 알킬기인 알킬에스테르기이며, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 탄소수 6 이상 10 이하의 아릴기이고, $n_{11}$ 및 $n_{12}$가 1의 히드록시페닐트리아진 화합물이 더욱 바람직하며, $R^{11}$이 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기이고, $R^{12}$ 및 $R^{15}$가 탄소수 8의 알킬기인 에스테르기이며, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 페닐기이고, $n_{11}$ 및 $n_{12}$가 1의 히드록시페닐트리아진 화합물이 특히 바람직하다.

[0086] 일반식 (1)로 나타나는 히드록시페닐트리아진 화합물로서는, 더 구체적으로는, 하기 화학식 (2)로 나타나는, $R^{11}$이 에틸렌기이고, $R^{12}$ 및 $R^{15}$가 이소옥틸기인 에스테르기이며, $R^{13}$ 및 $R^{14}$가 페닐기이고, $n_{11}$ 및 $n_{12}$가 1의 히드록시페닐트리아진 화합물, 즉 2-(2-히드록시-4-[1-옥틸옥시카르보닐에톡시]페닐)-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진이 바람직하며, 이 히드록시페닐트리아진 화합물은, 예컨대, 시판품(「TINUVIN479」, BASF사 제조)으로서 입수 가능하다.

[0087] 트리아진계 자외선 흡수제는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

*화학식 2*

[0088]




(2)

[0089] 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제로서는, 2-에틸-헥실-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 에틸-2-시아노-

3,3-디페닐아크릴레이트, 옥틸-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 이들의 화합물에 비닐기, 알릴기 등의 작용기를 갖는 것을 이용할 수 있다. 이들의 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

[0090] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로서는, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-tert-아밀페닐)벤조트리아졸, 폴리에틸렌글리콜의 3-[3-(벤조트리아졸-2-일)-5-tert-부틸-4-히드록시페닐]프로피온산에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 화합물에 (메트)아크릴로일기, 비닐기, 알릴기 등의 작용기를 갖는 것을 이용할 수 있다. 이들의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

[0091] 벤조페논계 자외선 흡수제로서는, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-옥틸옥시벤조페논, 2-히드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2-히드록시-4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-5-술포벤조페논 트리하이드레이트, 2-히드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논, 2-히드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 2-히드록시-4-디에틸아미노-2'-헥실옥시카르보닐벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 1,4-비스(4-벤질옥시-3-히드록시페녹시)부탄 등을 들 수 있다. 이들의 벤조페논계 자외선 흡수제는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용해도 좋다.

[0092] 표면 보호층 중의 자외선 흡수제의 함유량은, 표면 보호층을 구성하는 수지 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상이 바람직하고, 0.5 질량부 이상이 보다 바람직하며, 1 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또한 표면 보호층 중의 자외선 흡수제의 함유량은, 표면 보호층을 구성하는 수지 100 질량부에 대해, 10 질량부 이하가 바람직하고, 8 질량부 이하가 보다 바람직하며, 5 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 자외선 흡수제의 함유량이 상기 범위 내이면, 블리드 아웃하지 않고 내후성이 보다 우수하며, 또한 표면 보호층의 황변화를 억제하는 데에도 적합하다.

[0093] 표면 보호층에는, 필요에 따라, 자외선 흡수제 이외의 첨가제가 배합되어도 좋다. 첨가제로서는, 광안정제, 내마모성 향상제, 중합 촉진제, 중합 금지제, 가교제, 적외선 흡수제, 대전 방지제, 접착성 향상제, 레벨링제, 틱소성 부여제, 커플링제, 가소제, 소포제, 용제, 착색제 등을 들 수 있고, 보다 우수한 내후성을 얻기 위해서, 광안정제 등의 내후제를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 첨가제는 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다.

[0094] 표면 보호층의 두께는, 내후성, 나아가서는 가공 특성 및 내상성을 향상시키는 관점에서, 1.5 ㎛ 이상이 바람직하고, 2 ㎛ 이상이 보다 바람직하며, 3 ㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 또한 표면 보호층의 두께는 20 ㎛ 이하가 바람직하고, 15 ㎛ 이하가 보다 바람직하며, 10 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0095] [배접 기재]

[0096] 본 발명의 화장 시트는, 예컨대 도 2에서 도시된 바와 같이, 배접 기재(3), 기재(1), 및 표면 보호층(2)의 순서로 가질 수 있다. 배접 기재는, 화장 시트를 보강하거나, 피착재와의 접착성을 부여하거나, 은폐성을 부여하거나 하기 위해서 필요에 따라 설치할 수 있고, 상기 기재가 도포막인 경우에 특히 적합하다.

[0097] 배접 기재로서는, 수지 시트, 종이, 부직포, 직포, 금속박 등을 들 수 있다. 상기 수지 시트에 이용되는 수지로서는, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, ABS 수지 등을 들 수 있다.

[0098] 배접 기재의 두께는, 목적에 맞춰 적절히 결정할 수 있으나, 통상, 10～500 ㎛ 이상이 바람직하고, 15～200 ㎛가 보다 바람직하며, 20～100 ㎛가 더욱 바람직하다.

[0099] [장식층]

[0100] 본 발명의 화장 시트는, 의장성을 향상시키는 관점에서, 예컨대 도 2에서 도시된 바와 같이, 기재(1)와 상기 표면 보호층(2) 사이에 장식층(4)을 가져도 좋다.

[0101] 장식층은, 예컨대, 전면(全面)을 피복하는 착색층(이른바 솔리드 착색층)이어도 좋고, 여러 가지 모양을 잉크와 인쇄기를 사용하여 인쇄함으로써 형성되는 무늬층이어도 좋으며, 또한 이들을 조합한 것이어도 좋다. 예컨대, 피착재의 바탕색을 착색 은폐하는 경우에는, 솔리드 착색층으로 함으로써, 착색 은폐하면서, 의장성을 향상시킬 수 있고, 더욱 의장성을 향상시키는 관점에서, 솔리드 착색층과 무늬층을 조합해도 좋으며, 한편, 피착재의 바탕 모양을 살리는 경우에는, 솔리드 착색층으로 하지 않고 무늬층만을 형성하면 된다.

[0102] 장식층에 이용되는 잉크로서는, 바인더에 안료, 염료 등의 착색제, 체질 안료, 용제, 안정제, 가소제, 촉매, 경화제, 자외선 흡수제, 광안정제 등을 적절히 혼합한 것을 사용할 수 있다.

[0103] 바인더로서는 특별히 제한은 없고, 예컨대, 폴리우레탄계 수지, 염화비닐/아세트산비닐계 공중합체 수지, 염화비닐/아세트산비닐/아크릴계 공중합체 수지, 염소화 폴리프로필렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 부티랄계 수지, 폴리스티렌계 수지, 니트로셀룰로오스계 수지, 아세트산셀룰로오스계 수지 등 중에서 임의의 것이, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용되지만, 이들 중에서 특히 폴리우레탄계 수지가 적합하다.

[0104] 착색제로서는, 카본 블랙, 철흑, 티탄백, 안티몬백, 황연, 티탄황, 벵갈라, 카드뮴적, 군청, 코발트 블루 등의 무기 안료, 퀴나크리돈 레드, 이소인돌리논 옐로우, 프탈로시아닌 블루 등의 유기 안료 또는 염료, 알루미늄, 놋쇠 등의 인편형 박편을 포함하는 금속 안료, 이산화티탄 피복 운모, 염기성 탄산납 등의 인편형 박편을 포함하는 진주 광택(펄) 안료 등이 이용된다. 또한, 착색제로서 티탄백을 이용하는 경우, 기재에 포함되는 상기 백색 안료 입자를 이용하는 것이, 분산성 및 내후성의 관점에서 바람직하다.

[0105] 장식층의 두께는, 원하는 무늬에 따라 적절히 선택하면 되지만, 피착재의 바탕색을 착색 은폐할 수 있고, 또한 의장성을 향상시키는 관점에서, 0.5~20 ㎛가 바람직하고, 1~10 ㎛가 보다 바람직하며, 2~5 ㎛가 더욱 바람직하다.

[0106] [접착제층]

[0107] 본 발명의 화장 시트는, 접착제층을 형성해도 좋다. 특히, 기재와 표면 보호층 사이에 장식층이 형성되는 경우, 장식층과 표면 보호층을 접착시키기 위해서, 접착제층을 형성하는 것이 바람직하다. 접착제층을 구성하는 접착제로서는 특별히 제한은 없고, 우레탄 수지계 접착제, 비닐 수지계 접착제, 아크릴 수지계 접착제, 폴리에스테르 수지계 접착제, 셀룰로오스 수지계 접착제 등을 들 수 있다.

[0108] 접착제층의 두께는, 충분한 접착성이 얻어지는 관점에서, 0.1~30 ㎛가 바람직하고, 1~15 ㎛가 보다 바람직하며, 2~10 ㎛가 더욱 바람직하다.

[0109] [투명성 수지층]

[0110] 본 발명의 화장 시트는, 투명성 수지층을 형성해도 좋다. 특히, 장식층을 보호하는 관점에서, 장식층 상에 직접, 또는 접착제층 등의 다른 층을 통해 투명성 수지층을 형성할 수 있다.

[0111] 투명성 수지층을 구성하는 수지로서는, 예컨대, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지 등을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도, 내후성 및 내상성 등의 표면 특성의 향상의 관점에서, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지가 바람직하고, 폴리올레핀 수지가 더욱 바람직하다. 폴리올레핀 수지로서는, 수지 기재를 구성할 수 있는 것으로서 예시한 수지를 들 수 있고, 그 중에서도 폴리프로필렌 수지가 바람직하다.

[0112] 투명성 수지층은, 필요에 따라, 첨가제가 배합되어 있어도 좋고, 예컨대, 상기 기재 중에 배합할 수 있는 첨가제로서 예시한 것을 이용할 수 있다. 각종의 첨가제 중에서도, 자외선 흡수제, 광안정제와 같은 내후제를 이용하는 것이 바람직하다. 첨가제의 첨가량은 특별히 제한은 없고, 요구 특성 등에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0113] 투명성 수지층의 두께는, 장식층의 보호 및 화장 시트의 취급의 관점에서, 10~150 ㎛ 이상이 바람직하고, 30~120 ㎛ 이상이 보다 바람직하며, 50~100 ㎛ 이상이 더욱 바람직하다.

[0114] 투명성 수지층은, 투명성 수지층과 다른 층과의 층간 밀착성의 향상 등을 위해서, 그 편면 또는 양면에, 산화법, 요철화법 등의 물리적 표면 처리, 또는 화학적 표면 처리 등의 표면 처리를 실시할 수 있다. 이들의 표면 처리는 처리하는 수지의 종류에 따라 적절히 선택되지만, 일반적으로는 코로나 방전 처리법이 효과 및 조작성 등의 면에서, 바람직하게 이용된다.

[0115] 또한, 투명성 수지층과 다른 층과의 층간 밀착성의 향상을 위해서, 투명성 수지층의 편면 또는 양면에 프라이머층을 형성하는 등의 처리를 실시해도 좋다.

[0116] [프라이머층]

[0117] 본 발명의 화장 시트는, 프라이머층을 형성해도 좋다. 프라이머층을 형성하는 경우, 장식층과 표면 보호층 사이에 형성하는 것이 바람직하다. 프라이머층을 형성함으로써, 장식층과 표면 보호층의 밀착성을 높일 수 있고, 또한, 표면 보호층에 대한 응력이 완화되며, 표면 보호층의 내후 열화에 의한 균열을 억제하는 것이 가능해지고, 내구성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0118] 프라이머층은, 예컨대, 상기 장식층에 이용하는 바인더로서 예시한 수지를 바람직하게 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 상기 수지로서는, 아크릴-우레탄 수지나, 폴리카보네이트계 우레탄-아크릴 공중합체와 아크릴폴리올 수지의 혼합물 등을 이용할 수 있다. 또한, 프라이머층은, 상기 수지에, 용제, 안정제, 가소제, 촉매, 경화제, 자외선 흡수제, 광안정제 등의 첨가제를 적절히 혼합한 수지 조성물에 의해 형성할 수 있다.

[0119] 프라이머층의 두께는, 밀착성을 향상시키는 관점에서, 0.1~10 ㎛가 바람직하고, 0.5 ㎛~8 ㎛가 보다 바람직하며, 1~6 ㎛가 더욱 바람직하다.

[0120] [화장 시트의 제조 방법]

[0121] 본 발명의 화장 시트의 제조 방법에 대해, 본 발명의 화장 시트로서 바람직한 양태의 하나인, 기재, 장식층, 접착제층, 투명성 수지층, 프라이머층, 및 표면 보호층을 순서대로 갖는 화장 시트를 예로 들어, 그 제조 방법을 설명한다.

[0122] 본 발명의 화장 시트는, 예컨대, 기재에 장식층을 형성하는 공정, 상기 장식층 상에 접착제층, 투명성 수지층, 및 프라이머층을 형성하는 공정, 및, 상기 프라이머층 상에 경화성 수지 조성물을 도포하고, 경화시켜 표면 보호층을 형성하는 공정을 순서대로 거침으로써 제조할 수 있다.

[0123] 기재에 장식층을 형성하는 공정은, 상기 백색 안료 입자를 포함하는 기재 상에, 장식층의 형성에 이용되는 잉크를 도포하여 원하는 착색층, 무늬층을 형성함으로써 행해진다. 상기 잉크의 도포는, 그라비아 인쇄법, 바 코트법, 롤 코트법, 리버스 롤 코트법, 콤마 코트법 등의 공지된 방식, 바람직하게는 그라비아 인쇄법에 의해 행한다.

[0124] 장식층 상에 접착제층, 투명성 수지층, 및 프라이머층을 형성하는 공정은, 기재 상에 형성된 상기 장식층에 접착제를 도포하여 접착제층을 형성한 후에, 투명성 수지층을 구성하는 수지 조성물을 이용하여, 투명성 수지층을 압출 라미네이션, 드라이 라미네이션, 웨트 라미네이션, 서멀 라미네이션 등의 방법에 의해 접착 및 압착시켜 적층하여 행할 수 있다. 또한, 투명성 수지층을 형성한 후에, 프라이머층을 구성하는 수지 조성물을 이용하여, 그라비아 인쇄법, 바 코트법, 롤 코트법, 리버스 롤 코트법, 콤마 코트법 등의 공지된 방식으로 도포하여 행할 수 있다.

[0125] 프라이머층 상에 표면 보호층을 형성하는 공정은, 프라이머층 상에 자외선 흡수제를 포함하는 경화성 수지 조성물을 도포하고, 경화시켜 표면 보호층을 형성하는 공정이다.

[0126] 표면 보호층을 형성하기 위한, 수지 조성물의 도포는, 경화 후의 두께가 소정의 두께가 되도록, 바람직하게는 그라비아 코트, 바 코트, 롤 코트, 리버스 롤 코트, 콤마 코트 등의 공지된 방식에 의해, 보다 바람직하게는 그라비아 코트에 의해 행한다.

[0127] 표면 보호층의 형성에 전리 방사선 수지 조성물을 이용하는 경우, 상기 수지 조성물의 도포에 의해 형성한 미경화 수지층은, 전자선, 자외선 등의 전리 방사선을 조사하여 경화물로 함으로써, 표면 보호층이 된다. 여기서, 전리 방사선으로서 전자선을 이용하는 경우, 그 가속 전압에 대해서는, 이용하는 수지나 층의 두께에 따라 적절히 선정할 수 있으나, 통상 가속 전압 70~300 kV 정도로 미경화 수지층을 경화시키는 것이 바람직하다.

[0128] 조사 선량은, 전리 방사선 경화성 수지의 가교 밀도가 포화되는 양이 바람직하고, 통상 5~300 kGy(0.5~30 Mrad), 바람직하게는 10~50 kGy(1~5 Mrad)의 범위에서 선정된다.

[0129] 전자선원으로서는, 특별히 제한은 없고, 예컨대 콕크로프트 월턴형, 밴더그래프형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 혹은 직선형, 다이나미트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 이용할 수 있다.

[0130] <화장재>

[0131] 본 발명의 화장재는, 피착재와 전술한 화장 시트를 갖는다. 본 발명의 화장재는, 구체적으로는, 화장 시트의 기재측의 면과 피착재를 대향시켜 적층한 것이다.

[0132] [피착재]

[0133] 피착재로서는, 각종 소재의 평판, 곡면판 등의 판재, 원기둥, 각기둥 등의 입체 형상 물품, 시트(혹은 필름) 등을 들 수 있다. 예컨대, 삼목, 노송나무, 소나무, 나왕 등의 각종 목재를 포함하는 목재 단판, 목재 합판, 파티클 보드, MDF(중밀도 섬유판) 등의 목질 섬유판 등의 판재나 입체 형상 물품 등으로서 이용되는 목질 부재; 철

혹은 탄소강 등의 철 합금, 알루미늄 혹은 두랄루민 등의 알루미늄 합금, 구리 혹은 놋쇠 등의 구리 합금, 티타늄 등의 금속의 판재, 입체 형상 물품, 혹은 시트 등으로서 이용되는 금속 부재; 유리, 도자기 등의 세라믹스, 석고 등의 비시멘트 요업(窯業)계 재료, ALC(경량 기포 콘크리트)판 등의 비도자기 요업계 재료 등의 판재나 입체 형상 물품 등으로서 이용되는 요업 부재; 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 수지, 페놀 수지, 염화비닐 수지, 셀룰로오스 수지, 고무 등의 판재, 입체 형상 물품, 혹은 시트 등으로서 이용되는 수지 부재 등을 들 수 있다. 또한, 이들 부재는, 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다.

[0134] 피착재는, 상기한 것 중에서 용도에 따라 적절히 선택하면 되고, 벽, 천장, 바닥 등의 건축물의 내장재, 창틀, 문, 난간, 폭목, 돌림대, 몰 등의 창호 또는 조작 부재를 용도로 하는 경우에는, 목질 부재, 금속 부재 및 수지 부재에서 선택되는 적어도 1종의 부재를 포함하는 것이 바람직하며, 현관 도어, 대문, 지붕재, 울타리, 담 등의 외장용 부재, 창틀, 문 등의 창호를 용도로 하는 경우에는, 금속 부재 및 수지 부재에서 선택되는 적어도 1종의 부재를 포함하는 것이 바람직하다.

[0135] 피착재의 두께는, 용도 및 재료에 따라 적절히 선택하면 되고, 0.1 ㎜ 이상 10 ㎜ 이하가 바람직하고, 0.3 ㎜ 이상 5 ㎜가 보다 바람직하며, 0.5 ㎜ 이상 3 ㎜ 이하가 더욱 바람직하다.

[0136] [접착층]

[0137] 피착재와 화장 시트는, 우수한 접착성을 얻기 위해서, 접착층을 통해 접합되는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 화장재는, 적어도 피착재, 접착층, 기재, 및 표면 보호층을 순서대로 갖는 부재인 것이 바람직하다.

[0138] 접착층에 이용되는 접착제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 접착제를 사용할 수 있고, 예컨대, 감열 접착제, 감압 접착제 등의 접착제를 바람직하게 들 수 있다. 이 접착층을 구성하는 접착제에 이용되는 수지로서는, 예컨대, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 염화비닐 수지, 아세트산비닐 수지, 염화비닐-아세트산비닐 공중합 수지, 스티렌-아크릴 공중합 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로, 또는 복수 종을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 이소시아네이트 화합물 등을 경화제로 하는 2액 경화형의 폴리우레탄계 접착제, 폴리에스테르계 접착제도 적용할 수 있다.

[0139] 또한, 접착층에는, 점착제를 이용할 수도 있다. 점착제로서는, 아크릴계, 우레탄계, 실리콘계, 고무계 등의 점착제를 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0140] 접착층은, 상기한 수지를 용액, 혹은 에멀젼 등의 도포 가능한 형태로 한 것을, 그라비아 인쇄법, 스크린 인쇄법 또는 그라비아판을 이용한 리버스 코팅법 등의 수단에 의해 도포, 건조시켜 형성할 수 있다.

[0141] 접착층의 두께는 특별히 제한은 없으나, 우수한 접착성을 얻는 관점에서, 1 ㎛ 이상 100 ㎛ 이하가 바람직하고, 5 ㎛ 이상 50 ㎛ 이하가 보다 바람직하며, 10 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0142] [화장재의 제조 방법]

[0143] 화장재는, 화장 시트와 피착재를 적층하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다.

[0144] 본 공정은, 피착재와, 본 발명의 화장 시트를 적층하는 공정이고, 피착재의 장식을 요하는 면과, 화장 시트의 기재측의 면을 대향시켜 적층한다. 피착재와 화장 시트의 적층하는 방법으로서는, 예컨대, 접착제를 사이에 개재하여 화장 시트를 판형의 피착재에 가압 롤러로 가압하여 적층하는 라미네이트 방법, 접착제를 사이에 개재하여 화장 시트를 공급하면서, 복수의 방향이 상이한 롤러에 의해, 피착재를 구성하는 복수의 측면에 순차 화장 시트를 가압 접착하여 적층해 가는 래핑 가공, 또한, 고정 프레임에 고정한 화장 시트가 연화되는 소정의 온도가 될 때까지 실리콘 고무 시트를 통해 히터로 가열하고, 가열되어 연화된 화장 시트에 진공 성형 금형을 압박하며, 동시에 진공 성형 금형으로부터 진공 펌프 등으로 공기를 흡인하여 화장 시트를 진공 성형 금형에 밀착시키는 진공 성형 가공 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0145] 라미네이트 가공이나 래핑 가공에 있어서, 핫멜트 접착제(감열 접착제)를 이용하는 경우, 접착제를 구성하는 수지의 종류에 따라서도 달라지지만, 가온 온도는 160℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 반응성 핫멜트 접착제에서는 100℃ 이상 130℃ 이하가 바람직하다. 또한, 진공 성형 가공의 경우에는 가열하면서 행하는 것이 일반적이고, 80℃ 이상 130℃ 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 90℃ 이상 120℃ 이하이다.

[0146] <용도>

[0147] 이상과 같이 하여 얻어지는 화장재는, 임의 절단하고, 표면이나 마구리부에 루터, 커터 등의 절삭 가공기를 이

용하여 홈 가공, 모따기 가공 등의 임의 가식(加飾)을 실시할 수 있다. 또한, 화장 시트를 강판 등에 접착한 후, V 커트 가공, 래핑 가공 등의 굽힘 가공을 실시할 수도 있다. 그리고 여러 가지 용도, 예컨대, 벽, 천장, 바닥 등의 건축물의 내장재 또는 외장용 부재, 창틀, 문, 난간, 폭목, 돌림대, 몰 등의 창호 또는 조작 부재 외에, 키친, 가구 또는 약전 제품, OA 기기 등의 캐비닛의 표면 화장판, 차량의 내장재 또는 외장용 부재 등에 이용할 수 있다.

[0148] **실시예**

[0149] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0150] (평가 및 측정 방법)

[0151] (1) 내후성의 평가

[0152] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 화장 시트에 대해, 선샤인 웨더 미터(「WEL-300」, 스가 시켄키 가부시키가이샤 제조)를 이용하여, 블랙 패널 온도 63℃, 120분 중 18분 강우의 조건하에서 6000시간 방치하는 내후 시험을 행하였다. 내후 시험 후의 화장재의 외관을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0153] A: 외관상 큰 변화는 확인되지 않았다.

[0154] B: 기재에 경미한 크랙이 확인되었다.

[0155] C: 기재에 큰 크랙, 혹은 기재와 표면 보호층과의 박리나 들뜸 등의 이상 중 적어도 어느 하나가 확인되었다.

[0156] (2) 분산성의 평가

[0157] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 화장 시트의 두께 방향의 단면을, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 기재 중에 분산된 백색 안료 입자의 분산성을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0158] A: 백색 안료 입자의 균일한 분산이 확인되었다.

[0159] C: 백색 안료 입자의 분산에 균일성이 부족하고, 일부 응집이 확인되었다.

[0160] [실시예 1]

[0161] 기재로서, 산화티탄의 표면에 Al 및 Si의 원소를 포함하는 피막이 형성된 백색 안료 입자, 및 힌더드 아민계 광안정제로서 비스(1-운데칸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)카보네이트를 수지 100 질량부에 대해 3 질량부 함유하는, 두께 60 ㎛의 폴리프로필렌 시트를 이용하였다. 상기 백색 안료 입자는, Ti:Al:Si의 질량비가 1:0.05:0.003이고, 기재 중의 상기 백색 안료 입자의 함유량은 10 질량%이며, 상기 백색 안료 입자의 일차 입자의 평균 입경은 0.26 ㎛였다.

[0162] 상기 기재의 양면에 코로나 방전 처리를 실시한 후, 기재의 표면(한쪽 면)에, 아크릴-우레탄 수지를 포함하는 인쇄 잉크를 이용하여 그라비아 인쇄하여, 장식층을 형성하였다.

[0163] 계속해서, 장식층 위에, 우레탄 수지계 접착제를 건조 후의 두께가 3 ㎛가 되도록 도포하여, 투명한 접착제층을 형성하였다.

[0164] 또한 접착제층 위에, 폴리프로필렌계 수지를 T 다이 압출기에 의해 가열 용융 압출하여, 두께 80 ㎛가 되도록 폴리프로필렌을 포함하는 투명성 수지층을 형성하였다.

[0165] 그 후, 투명성 수지층의 표면에 코로나 방전 처리를 실시한 후, 폴리카보네이트계 우레탄아크릴 공중합체 및 아크릴폴리올을 포함하는 수지 성분을 포함하는 수지 조성물을 포함하는 도포액으로, 두께가 4 g/㎡가 되도록 도포하여, 두께 약 4 ㎛의 프라이머층을 형성하였다.

[0166] 마지막으로, 전리 방사선 경화성 수지 조성물로서, 중량 평균 분자량 약 5000, 3작용의 우레탄아크릴레이트 올리고머 100 질량부에, 트리아진계 자외선 흡수제로서 2-(2-히드록시-4-[1-옥틸옥시카르보닐에톡시]페닐)-4,6-비스(4-페닐페닐)-1,3,5-트리아진을 4 질량부 함유시키고, 그라비아 코트법으로 프라이머층 상에 도막을 형성하였다. 그 후, 175 keV 및 5 Mrad(50 kGy)의 조건으로 전자선을 조사하여 상기 도막을 가교 경화시킴으로써, 두께 5 ㎛의 표면 보호층(5 g/㎡)을 형성시켜 화장 시트를 얻었다.

[0167] 얻어진 화장 시트에 대해, 상기한 평가를 행하였다. 그 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0168] [실시예 2 및 3], [비교예 1 및 2]

[0169] 실시예 1에 있어서 이용한 백색 안료 입자 대신에, 표 1에 나타내는 Ti:Al:Si의 질량비로 산화티탄의 표면이 피복된 백색 안료 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 화장 시트를 얻었다. 얻어진 화장 시트에 대해, 상기한 평가를 행하였다. 그 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

### 표 1

[0170]

표 1

| | 백색 안료 입자 Ti:Al:Si 질량비 (Ti = 1) | | 평가 | |
|---|---|---|---|---|
| | Al | Si | 내후성 | 분산성 |
| 실시예 1 | 0.05 | 0.003 | B | A |
| 실시예 2 | 0.06 | 0.006 | A | A |
| 실시예 3 | 0.10 | 0.040 | B | A |
| 비교예 1 | 0.04 | 0.002 | C | A |
| 비교예 2 | 0.20 | 0.070 | B | C |

## 산업상 이용가능성

[0171] 본 발명의 화장 시트 및 화장재는, 내후성이 우수하기 때문에, 특히 외장용의 화장재로서 유용하다.

## 부호의 설명

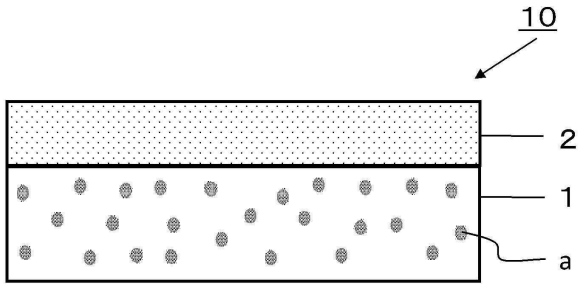
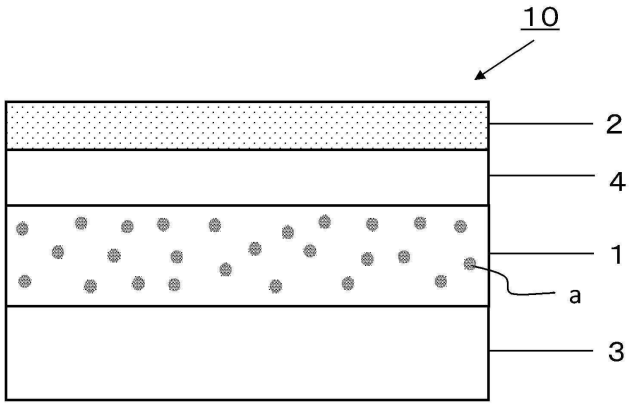
[0172] 10: 화장 시트 1: 기재

2: 표면 보호층 3: 배접 기재

4: 장식층 a: 백색 안료 입자

## 도면

### 도면1



도면2