



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103476587 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201280016766. 8

C08F 299/06(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2011-076826 2011. 03. 30 JP

2011-089534 2011. 04. 13 JP

JP 特开 2010-222568 A, 2010. 10. 07,

CN 1252136 A, 2000. 05. 03,

JP 特开 2004-217809 A, 2004. 08. 05,

JP 特开 2009-227915 A, 2009. 10. 08,

CN 1575324 A, 2005. 02. 02,

CN 1922246 A, 2007. 02. 28,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/057618 2012. 03. 23

审查员 孙龙生

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/133235 JA 2012. 10. 04

(73) 专利权人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 斋藤信雄

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

B32B 27/30(2006. 01)

B32B 27/16(2006. 01)

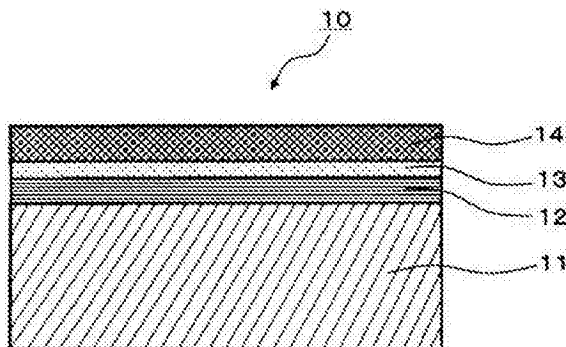
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

装饰片及使用该装饰片的装饰树脂成形品

(57) 摘要

本发明提供一种在基体材料上至少具有表面保护层的装饰片,其特征在于,表面保护层由电离辐射线固化性树脂组合物的固化物形成,该树脂组合物至少包含具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B),且该具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯(A)与该多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的质量比((A)/(B))为98/2~70/30。



1. 一种装饰片,该装饰片在基体材料上至少具有表面保护层,其中,表面保护层由电离辐射线固化性树脂组合物的固化物形成,该电离辐射线固化性树脂组合物至少包含具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯(A)和三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物(B),且该具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯(A)与该三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物(B)的质量比(A)/(B)为98/2~70/30。

2. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,在所述基体材料层上具有图案层。

3. 根据权利要求1或2所述的装饰片,其中,上述具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯(A)的重均分子量超过2,000。

4. 根据权利要求1或2所述的装饰片,其中,上述三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物(B)为有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯。

5. 根据权利要求3所述的装饰片,其中,上述三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物(B)为有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯。

6. 一种装饰树脂成形品,其使用了权利要求1~5中任一项所述的装饰片。

## 装饰片及使用该装饰片的装饰树脂成形品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种装饰片,其具有由特定电离辐射线固化性树脂组合物的固化物形成的表面保护层。

### 背景技术

[0002] 通过在成形品的表面上层叠装饰片进行装饰而得到的装饰树脂成形品被用于车辆内饰部件等各种用途。作为这样的装饰树脂成形品的成形方法,包括镶嵌成形法(例如,专利文献1)和注塑成形同时装饰法(例如,专利文献2、3),在镶嵌成形法中,通过真空成形模预先将装饰片成形为立体形状,将该成形片材插入注塑成形模,将流动状态的树脂注入模内使树脂与成形片材一体化,在注塑成形同时装饰法中,使注塑成形时插入模具内的装饰片与注入空腔内的熔融树脂一体化,从而对树脂成形体表面实施装饰。

[0003] 上述装饰树脂成形品为了提高表面耐划伤性而设有表面保护层。但是,就上述装饰树脂成形品的成形方法而言,在镶嵌成形法中,通过真空成形模预先将装饰片成形为三维(立体)形状的过程中,在注塑成形同时装饰法中,预成形装饰片时或注射熔融树脂时,在沿着空腔内周面拉伸并密合的过程中,由于真空压空作用或由熔融树脂的压力、剪切应力产生的拉伸等,装饰片被拉伸至按照模具形状所需的最低量以上,因此存在成形品曲面部的表面保护层产生裂缝这样的问题。

[0004] 对于上述问题点,尝试了使用紫外线固化性树脂等电离辐射线固化性树脂作为表面保护层,提高形成装饰片的表面保护层的树脂的交联密度,由此提高装饰树脂成形品表面的耐磨性及耐划伤性,但依然存在成形时成形品曲面部产生裂缝这样的问题。

[0005] 另外,尝试了使用紫外线固化性树脂等电离辐射线固化性树脂作为表面保护层,在装饰片阶段采用半固化状态,装饰成形之后使其完全固化的方法(专利文献4),但存在包含未固化树脂成分的表面保护层容易损伤,操作困难,由于未固化树脂成分附着在模具上而导致模具污染的问题。为了解决该问题,具有在半固化状态表面保护层上设置保护膜的方法,但不仅制造繁杂,而且也成为成本提高的主要原因。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2004-322501号公报

[0009] 专利文献2:日本特公昭50-19132号公报

[0010] 专利文献3:日本特公昭61-17255号公报

[0011] 专利文献4:日本特开平6-134859号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 作为具有能够兼具耐划伤性及三维成形性的表面保护层的装饰片,本申请人先前将具有由以特定质量比包含聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯和多官能(甲基)丙烯酸酯的电

离辐射线固化性树脂组合物的固化物构成的表面保护层的装饰片申请了专利（日本特愿 2009-229015）。

[0014] 该装饰片虽为具有能够兼具耐划伤性及三维成形性的表面保护层的装饰片，但仍期待进一步提高耐划伤性及三维成形性。

[0015] 本发明是鉴于上述现有问题而进行的，其目的在于提供一种具有兼具更高水平的耐划伤性及三维成形性的表面保护层的装饰片及使用该装饰片的装饰树脂成形品。

[0016] 用于解决问题的方法

[0017] 本发明人为了解决上述问题，潜心研究，结果发现：通过采用特定电离辐射线固化性树脂组合物的固化物作为装饰片的表面保护层，可以解决上述问题。本发明正是基于该见解而完成的。

[0018] 即，本发明提供：

[0019] (1) 一种装饰片，其在基体材料上至少具有表面保护层，该表面保护层由电离辐射线固化性树脂组合物的固化物形成，该树脂组合物至少包含具有聚碳酸酯骨架的氨基（甲基）丙烯酸酯 (A) 和多官能（甲基）丙烯酸酯 (B)，且该具有聚碳酸酯骨架的氨基（甲基）丙烯酸酯 (A) 与该多官能（甲基）丙烯酸酯 (B) 的质量比 ((A)/(B)) 为 98/2 ~ 70/30；以及

[0020] (2) 使用了上述装饰片的装饰树脂成形品。

[0021] 发明的效果

[0022] 就本发明的装饰片而言，其表面保护层以高水平兼具优异的耐划伤性和良好的三维成形性，因此采用镶嵌成形法及注塑成形同时装饰法中的任一方法都能够得到表面保护层不会产生裂缝等且易于三维成形的装饰片。

## 附图说明

[0023] 图 1 为表示本发明的装饰片的一实施方式的剖面的示意图。

[0024] 符号说明

[0025] 10 装饰片

[0026] 11 基体材料

[0027] 12 图案层

[0028] 13 底涂层

[0029] 14 表面保护层

## 具体实施方式

[0030] 本发明的装饰片为在基体材料上至少具有表面保护层的装饰片，其特征在于，所述表面保护层由电离辐射线固化性树脂组合物的固化物形成，该树脂组合物至少包含具有聚碳酸酯骨架的氨基（甲基）丙烯酸酯 (A) 和多官能（甲基）丙烯酸酯 (B)，且该具有聚碳酸酯骨架的氨基（甲基）丙烯酸酯 (A) 与该多官能（甲基）丙烯酸酯 (B) 的质量比 ((A)/(B)) 为 98/2 ~ 70/30。

[0031] 其中，电离辐射线固化性树脂组合物是指包含电离辐射线固化性树脂的组合物。电离辐射线固化性树脂是指具有可以在电磁波或带电粒子束中使分子进行交联聚合的能

量子的树脂,即通过照射紫外线或电子束等进行交联固化的树脂。

[0032] 在本发明中,由至少包含具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的电离辐射线固化性树脂制成表面保护层使用,其中,(A)和(B)的质量比((A)/(B))为98/2~70/30。该质量比大于98/2(即,具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯的量超过98质量%)时,涂膜的强韧性降低,发生软化,同时耐划伤性降低,而且耐溶剂性、耐药品性也降低。另一方面,上述质量比小于70/30(即,具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯的量低于70质量%)时,涂膜硬化,三维成形性降低。在本发明中,上述质量比更优选为95/5~80/20,进一步优选为95/5~85/15。

[0033] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”,其它类似情况意思相同。

[0034] <具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯(A)>

[0035] 用于本发明的具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯(A)没有特别限定,从提高耐划伤性及三维成形性的观点考虑,优选重均分子量为500以上,更优选为1,000以上,进一步优选超过2,000。该重均分子量的上限没有特别限制,从控制粘度使其不会变的过高的观点考虑,优选100,000以下,更优选50,000以下。从兼具耐划伤性及三维成形性的观点考虑,进一步优选超过2,000且为50,000以下,特别优选为5,000~20,000。

[0036] 本说明书中的重均分子量通过GPC分析测定,且以标准聚苯乙烯换算。

[0037] 而且,作为该具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯,从交联固化的观点考虑,优选其在分子内具有二官能以上的乙烯性不饱和键。

[0038] 本发明所使用的具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯,可以通过具有聚碳酸酯骨架的多元醇、有机多异氰酸酯化合物及羟基(甲基)丙烯酸酯进行反应而容易地制造。

[0039] 《具有聚碳酸酯骨架的多元醇》

[0040] 作为用于制造上述具有聚碳酸酯骨架的氨基(甲基)丙烯酸酯的具有聚碳酸酯骨架的多元醇,可以举出,聚合物主链上具有碳酸酯键,末端或侧链上具有2个以上、优选2~50个、更优选2~10个羟基的聚合物,其中,优选能够工业性获得且较为廉价的具有聚碳酸酯骨架的二元醇。

[0041] 作为具有聚碳酸酯骨架的多元醇的代表性制造方法,可以举出,使二元醇化合物(X)和/或三元以上的多元醇(Y)及成为羰基成分的化合物(Z)进行聚合的方法。

[0042] 另外,制造上述具有聚碳酸酯骨架的二元醇时,也可以通过使上述(X)、(Y)及(Z)的各成分进行聚合而制造,但从制造效率的观点考虑,优选通过使二元醇化合物(X)及成为羰基成分的化合物(Z)进行聚合来制造二元醇。

[0043] 用作原料的二元醇化合物(X)由通式:HO-R<sup>1</sup>-OH表示。其中,R<sup>1</sup>为碳原子数2~20的二价烃基,基团中可以包含醚键。例如,可以举出,直链或支链状亚烷基、环亚己基、亚苯基等。

[0044] 作为二元醇化合物(X),可以举出,乙二醇、1,2-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇或者双酚A与环氧乙烷或环氧丙烷等环氧烷

烃反应而成的加成产物等低分子二元醇类等。其中,优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇。这些二元醇化合物(X)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0045] 另外,作为三元以上的多元醇(Y),可以举出,三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、甘油、山梨糖醇等醇类。而且,也可以为相对于这些多元醇的羟基,加成 1~5 当量的环氧乙烷、环氧丙烷或其它环氧烷烃而成的具有羟基的醇类。这些多元醇可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0046] 作为成为羰基成分的化合物(Z),可以举出,碳酸二酯、碳酰氯或它们的对等物等。作为具体例,可以举出,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二异丙酯、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate)、碳酸亚丙酯(propylene carbonate)等碳酸二酯类、碳酰氯或氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸苯酯等卤代甲酸酯类等。作为上述碳酸二酯类,可以为碳酸二苯酯(diphenyl carbonate)等碳酸二芳酯(diaryl carbonate)类。这些成为羰基成分的化合物(Z)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0047] 具有聚碳酸酯骨架的多元醇,通过上述二元醇化合物(X)和/或三元以上的多元醇(Y)及成为羰基成分的化合物(Z)在一般条件下进行缩聚反应而合成。

[0048] 使用上述(X)、(Y)及(Z)这三种成分进行缩聚时,成为羰基成分的化合物(Z)相对于二元醇化合物(X)和多元醇(Y)的投料摩尔比优选相对于二元醇化合物(X)及多元醇(Y)所具有的羟基为 0.2~2 当量。

[0049] 另外,在使二元醇化合物(X)及成为羰基成分的化合物(Z)两种成分进行聚合从而制造具有聚碳酸酯骨架的二元醇的情况下,相对于二元醇化合物(X)所具有的羟基,优选成为羰基成分的化合物(Z)的投料摩尔比为 0.2~2 当量。

[0050] 按照上述投料摩尔比进行缩聚反应后得到的具有聚碳酸酯骨架的多元醇中所存在的羟基当量数(eq./mol),在一个分子中平均为 2 以上,优选为 2~50,更优选为 2~10。羟基当量数在该范围时,形成足够量的(甲基)丙烯酸酯基,赋予具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯适度的挠性。另外,上述具有聚碳酸酯骨架的多元醇的末端官能团通常为羟基(OH基),但其中一部份也可以为碳酸酯基。

[0051] 《有机多异氰酸酯化合物》

[0052] 作为上述有机多异氰酸酯化合物,优选异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯及三甲基六亚甲基二异氰酸酯等无黄变型多异氰酸酯化合物。

[0053] 《羟基(甲基)丙烯酸酯》

[0054] 作为羟基(甲基)丙烯酸酯,优选(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯及己内酯改性(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯等。

[0055] 另外,在本发明中,可以混合使用重均分子量及结构单元的结构不同的多种具有聚碳酸酯骨架的氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0056] <多官能(甲基)丙烯酸酯(B)>

[0057] 用于本发明的多官能(甲基)丙烯酸酯只要为二官能以上的(甲基)丙烯酸酯即可,没有特别限制。其中,从固化性的观点考虑,优选三官能以上的(甲基)丙烯酸酯。其中,二官能是指在分子内具有两个乙烯性不饱和键{(甲基)丙烯酰基}。

[0058] 另外,多官能(甲基)丙烯酸酯可以为低聚物及单体中的任意一种,从提高三维成

形性的观点考虑,优选多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0059] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以举出,例如氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯系低聚物等。其中,氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过例如下述方法得到:利用(甲基)丙烯酸对由聚醚多元醇或聚酯多元醇与多异氰酸酯反应而得到的聚氨酯低聚物进行酯化而得到。环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过例如下述方法得到:使分子量较低的双酚型环氧树脂或酚醛清漆型环氧树脂的环氧乙烷环与(甲基)丙烯酸进行反应使其酯化而得到。另外,也可以使用通过二元羧酸酐对该环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物进行部分改性而成的羧基改性型环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物。作为聚酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物,可以通过例如下述方法得到:利用(甲基)丙烯酸对由多元羧酸与多元醇缩合而成的两末端具有羟基的聚酯低聚物的羟基进行酯化而得到;或通过利用(甲基)丙烯酸对在多元羧酸上加成环氧烷烃而得到的低聚物的末端羟基进行酯化而得到。聚醚(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过利用(甲基)丙烯酸对聚醚多元醇的羟基进行酯化而得到。

[0060] 而且,作为其他多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以举出,在聚丁二烯低聚物的侧链上具有(甲基)丙烯酸酯基的高疏水性聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、主链上具有聚硅氧烷键的有机硅(甲基)丙烯酸酯系低聚物及有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、对小分子内具有大量反应性基团的氨基塑料树脂进行改性而成的氨基塑料树脂(甲基)丙烯酸酯系低聚物等。其中,从提高耐划伤性、三维成形性、顺滑性(すべり性)的观点考虑,优选有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0061] 另外,作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯单体,具体可以举出,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊基二(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二环戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性磷酸二(甲基)丙烯酸酯、烯丙基化环己基二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、丙酸改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氨酯(甲基)丙烯酸酯、有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选氨酯(甲基)丙烯酸酯、有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯,从提高装饰片耐划伤性的观点考虑,更优选有机硅改性氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0062] 上述多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物及多官能(甲基)丙烯酸酯单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0063] 在本发明中,为了降低上述多官能(甲基)丙烯酸酯的粘度,可以在不损害本发明目的的范围适当组合使用单官能(甲基)丙烯酸酯。作为单官能(甲基)丙烯酸酯,例如,可以举出,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸异冰

片酯等。这些单官能（甲基）丙烯酸酯可以单独使用一种，也可以组合使用两种以上。

[0064] 在使用紫外线固化性树脂组合物作为电离辐射线固化性树脂组合物的情况下，优选相对于 100 质量份紫外线固化性树脂添加 0.1 ~ 5 质量份左右的光聚合用引发剂。作为光聚合用引发剂，可以从现有常用的物质中适当选择，没有特别限定，例如，可以举出，苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻 - 正丁基醚、苯偶姻异丁基醚、苯乙酮、二甲基氨基苯乙酮、2, 2-二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮、2, 2-二乙氧基 -2- 苯基苯乙酮、2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基丙烷 -1- 酮、1- 羟基环己基苯基酮、2- 甲基 -1-[4-( 甲硫基 ) 苯基 ]-2- 吗啉基 - 丙烷 -1- 酮、4-(2- 羟基乙氧基 ) 苯基 -2-( 羟基 -2- 丙基 ) 酮、二苯甲酮、对苯基二苯甲酮、4, 4'- 二乙基氨基二苯甲酮、二氯二苯甲酮、2- 甲基蒽醌、2- 乙基蒽醌、2- 叔丁基蒽醌、2- 氨基蒽醌、2- 甲基噻吨酮、2- 乙基噻吨酮、2- 氯噻吨酮、2, 4- 二甲基噻吨酮、2, 4- 二乙基噻吨酮、安息香双甲醚、苯乙酮二甲基缩酮等。

[0065] 另外，作为光敏剂，可以使用，例如对二甲基苯甲酸酯、叔胺类、硫醇系敏化剂等。

[0066] 在本发明中，优选使用电子束固化性树脂组合物作为电离辐射线固化性树脂组合物。因为电子束固化性树脂组合物可以实现无溶剂化，从环境及健康的观点考虑，更为优选，且不需要光聚合用引发剂，能够得到稳定的固化特性。

[0067] 另外，可以根据所得固化树脂层的所需物性，向本发明构成表面保护层的电离辐射线固化性树脂组合物中配合各种添加剂。作为该添加剂，可以举出，例如耐候性改善剂、耐磨性提高剂、阻聚剂、交联剂、红外线吸收剂、静电防止剂、粘接性增强剂、流平剂、触变性赋予剂、偶联剂、增塑剂、消泡剂、填充剂、溶剂、着色剂等。

[0068] 其中，作为耐候性改善剂，可以使用紫外线吸收剂、光稳定剂。紫外线吸收剂可以任选为无机系和有机系，作为无机系紫外线吸收剂，可以优选使用平均粒径为 5 ~ 120nm 左右的二氧化钛、氧化铈、氧化锌等。另外，作为有机系紫外线吸收剂，例如，具体可以举出，2-(2- 羟基 -5- 甲基苯基 ) 苯并三唑、2-(2- 羟基 -3, 5- 二叔戊基苯基 ) 苯并三唑、聚乙二醇的 3-[3-( 苯并三唑 -2- 基 )-5- 叔丁基 -4- 羟基苯基 ] 丙酸酯等苯并三唑系。另一方面，作为光稳定剂，例如，具体可以举出，2-(3, 5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基 )-2'- 正丁基丙二酸双 (1, 2, 2, 6, 6- 五甲基 -4- 哌啶基 ) 酯、双 (1, 2, 2, 6, 6- 五甲基 -4- 哌啶基 ) 癸二酸酯、四 (2, 2, 6, 6- 四甲基 -4- 哌啶基 )-1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸酯等受阻胺系。另外，作为紫外线吸收剂或光稳定剂，也可以使用在分子内具有 ( 甲基 ) 丙烯酰基等聚合性基团的反应性紫外线吸收剂或光稳定剂。另外，也可以以不损害本发明的聚合物表面保护层的性能 ( 耐划伤性及三维成形性 ) 程度进行共聚后使用。

[0069] 作为耐磨性增强剂，例如在无机物中，可以举出， $\alpha$ - 氧化铝、二氧化硅、高岭石、氧化铁、金刚石、碳化硅等球状粒子。就粒子形状而言，可以举出，球状、椭圆体、多面体及鳞片形等，没有特别限制，优选球状。在有机物中，可以举出，交联丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂等合成树脂小球。粒径通常采用膜厚的 30 ~ 200% 左右。其中，球状  $\alpha$ - 氧化铝硬度高，对于提高耐磨性的效果明显，而且，较容易得到球状粒子，故特别优选。

[0070] 作为阻聚剂，可以使用，例如氢醌、对苯醌、氢醌单甲醚、邻苯三酚、叔丁基邻苯二酚等，作为交联剂，可以使用，例如多异氰酸酯化合物、环氧化合物、金属螯合化合物、氮丙啶化合物、咪唑啉化合物等。

[0071] 作为填充剂，可以使用，例如硫酸钡、滑石、粘土、碳酸钙、氢氧化铝等。



[0072] 作为着色剂,可以使用,例如喹吡啶酮红、异吲哚酮黄、酞菁蓝、酞菁绿、氧化钛、炭黑等公知的着色用颜料等。

[0073] 作为红外线吸收剂,例如,可以使用,二硫醇系金属络合物、酞菁系化合物、二亚铵化合物等。

[0074] 另外,在本发明中,从提高装饰片顺滑性的观点考虑,也可以添加,末端和/或侧链上具有例如(甲基)丙烯酸酯之类的自由基聚合性基团的反应性有机硅或末端和/或侧链上不包含自由基聚合性基团的非反应性有机硅油等。

[0075] 相对于 100 质量份电离辐射线固化性树脂组合物,优选添加由这样的有机硅构成的添加剂 0.1 ~ 5 质量份。

[0076] 接着,使用图 1 对本发明装饰片的结构进行详细说明。

[0077] 图 1 为表示用于镶嵌成形时的本发明装饰片 10 的一实施方式的剖面示意图。在图 1 所示例子中,基体材料 11 上依次层叠有图案层 12、底涂层 13 及表面保护层 14。其中,表面保护层 14 由上述电离辐射线固化性树脂组合物交联固化而形成。

[0078] 作为基体材料 11,可以考虑其真空成形适应性进行选择,使用具有代表性的由热塑性树脂构成的树脂片材。作为该热塑性树脂,一般使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(下面,称为“ABS 树脂”)、丙烯酸树脂、聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃系树脂,聚碳酸酯树脂,氯乙烯树脂等。另外,基体材料 11 可以使用这些树脂的单层片材或由相同种类或不同种类树脂构成的多层片材。

[0079] 基体材料厚度根据用途选定,通常为 0.05 ~ 1.0mm 左右,考虑到成本等,一般为 0.1 ~ 0.7mm 左右。

[0080] 为了提高基体材料与其上所设层的密合性,可以根据希望对这些基体材料的单面或双面实施氧化法或凹凸化法等物理或化学表面处理。

[0081] 作为上述氧化法,可以举出,例如电晕放电处理、铬氧化处理、火焰处理、热风处理、臭氧-紫外线处理法等,作为凹凸化法,可以举出,例如喷砂法、溶剂处理法等。根据基体材料的种类适当选择这些表面处理,一般而言,从效果及操作性等方面考虑,优选使用电晕放电处理法。

[0082] 另外,该基体材料可以实施形成底涂层等的处理,也可以预先形成用于调整色彩的涂饰或设计性观点方面的图案。

[0083] 图 1 所示图案层 12 赋予装饰树脂成形品装饰性,通过使用油墨和印刷机进行印刷而形成各种图案。作为图案,具有木纹图案、大理石图案(例如石灰华大理石图案)等模仿岩石表面的石纹图案、模仿布纹或布状图案的布料图案、贴瓷砖图案、砌砖图案等,还有由上述图案复合而成的木片拼花(寄木)、拼接等图案。这些图案除利用通常由黄色、红色、青色及黑色这些印刷色进行多色印刷来形成之外,也可以通过以准备构成图案的各个色版而进行的利用专色的多色印刷等来形成。

[0084] 作为用于图案层 12 的图案油墨,使用在粘合剂中适当混合颜料、染料等着色剂、体质颜料、溶剂、稳定剂、增塑剂、催化剂、固化剂等而成的物质。作为该粘合剂,没有特别限制,例如,可以单独使用以下物质中的任意一种或混合使用两种以上:聚氨酯系树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯系共聚物树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯-丙烯酸系共聚物树脂、氯化聚丙烯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、丁醛系树脂、聚苯乙烯系树脂、硝基纤维

素系树脂、醋酸纤维素系树脂等。

[0085] 作为着色剂,可以使用,碳黑(墨)、铁黑、钛白、锑白、黄铅、钛黄、氧化铁红、镉红、群青、钴蓝等无机颜料;喹吡啶酮红、异吲哚酮黄、酞菁蓝等有机颜料或染料;铝、黄铜等由鳞片状箔片构成的金属颜料;二氧化钛包覆云母、碱性碳酸铅等由鳞片状箔片构成的珠光(pearl)颜料等。

[0086] 本发明的装饰片10可以根据希望在基体材料11和图案层12之间设置掩蔽层(图中未示出)。其设置目的在于使基体材料11表面颜色的变化及不均不会对装饰片10的花纹颜色产生影响。通常多以不透明颜色形成,优选使用厚度为1~20 $\mu\text{m}$ 左右的所谓实地(ベタ)印刷层。

[0087] 本发明的装饰片10由于表面保护层14的拉伸部不易产生微细的裂纹或白化,因此可以根据希望在图案层12和表面保护层14之间设置底涂层13。构成底涂层13的底涂层料组合物使用(甲基)丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、(甲基)丙烯酸-氨基甲酸酯共聚物树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酯树脂、丁醛树脂、氯化聚丙烯、氯化聚乙烯等。这些树脂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0088] 在这些树脂中,优选聚氨酯树脂、(甲基)丙烯酸树脂及(甲基)丙烯酸-氨基甲酸酯共聚物树脂。另外,从与图案层12及表面保护层14的密合性的观点考虑,优选在形成底涂层13时使用交联剂。即,作为本发明中的底涂层13,优选由作为交联剂或固化剂的异氰酸酯和多元醇混合而成的双组份固化型材料构成。

[0089] 作为(甲基)丙烯酸树脂,可以举出,(甲基)丙烯酸酯的均聚物、两种以上不同(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物或(甲基)丙烯酸酯与其他单体的共聚物,具体而言,优选使用由聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、(甲基)丙烯酸乙酯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物等包含(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物构成的(甲基)丙烯酸树脂。

[0090] 作为聚氨酯树脂,可以使用以多元醇(polyalcohol)为主剂、异氰酸酯为交联剂(固化剂)的聚氨酯。作为多元醇,使用在分子中具有两个以上羟基的物质,例如聚酯多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙烯酸多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇等。作为上述异氰酸酯,可以使用,在分子中具有两个以上异氰酸酯基的多元异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等脂肪族(或脂环族)异氰酸酯。另外,也可以将聚氨酯树脂与丁醛树脂混合进行构成。

[0091] 在本发明中,从提高与图案层12的密合性及与交联后的表面保护层14的密合性的观点以及提高物性、成形性的观点考虑,优选适当组合使用丙烯酸多元醇、聚碳酸酯多元醇及聚酯多元醇等多元醇和六亚甲基二异氰酸酯及4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯等交联剂。其中,更优选组合使用丙烯酸多元醇和六亚甲基二异氰酸酯。

[0092] 作为(甲基)丙烯酸-氨基甲酸酯共聚物树脂,优选例如丙烯酸/氨基甲酸酯(聚酯聚氨酯)嵌段共聚系树脂。作为固化剂,可以使用上述各种异氰酸酯。丙烯酸-氨基甲酸酯(聚酯聚氨酯)嵌段共聚系树脂可以根据希望在优选(9/1)~(1/9)、更优选(8/2)~(2/8)的范围内调整丙烯酸/氨基甲酸酯比(质量比),从而用于各种装饰片,因此特别优

选作为用于底涂料组合物的树脂。

[0093] 另外,可以根据需要向底涂层 13 中添加公知的耐候性改善剂、粘接性增强剂、流平剂、触变性赋予剂、防粘连剂、增塑剂、消泡剂、填充剂、溶剂、着色剂。

[0094] 为了提高本发明的装饰片 10 与注射树脂的密合性,可以根据希望在装饰片 10 的背面(与表面保护层 14 相反侧的面)设置粘接剂层(图中未示出)。根据注射树脂,粘接剂层使用热塑性树脂或固化性树脂。作为热塑性树脂,可以举出,丙烯酸树脂、丙烯酸改性聚烯烃树脂、氯化聚烯烃树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、热塑性聚氨酯树脂、热塑性聚酯树脂、聚酰胺树脂、橡胶系树脂等,这些可以使用一种或混合使用两种以上。另外,作为热固化性树脂,可以举出,聚氨酯树脂、环氧树脂等。

[0095] 表面保护层 14 可以通过下述方法形成:制备包含上述电离辐射线固化性树脂组合物的涂布液,对其进行涂布,并使其交联固化。另外,就涂布液的粘度而言,只要为通过后述涂布方式能够在基体材料表面上形成未固化树脂层的粘度即可,没有特别限制。

[0096] 在本发明中,从三维成形性等观点考虑,通过凹版涂布、刮涂、辊涂、逆辊涂布、逗点涂布等公知方式、优选凹版涂布在图案层 12 或底涂层 13 的表面涂布所制备的涂布液,形成未固化树脂层,使得固化后的厚度为  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

[0097] 在本发明中,对如上形成的未固化树脂层照射电子束、紫外线等电离辐射使该未固化树脂层进行固化。其中,在使用电子束作为电离辐射的情况下,其加速电压可以根据所使用树脂及层的厚度适当选择,通常优选在  $70 \sim 300\text{kV}$  左右的加速电压下使未固化树脂层进行固化。

[0098] 另外,照射电子束时,加速电压越高,其透射能力越大,因此在作为基体材料 11 使用会由于电子束而劣化的基体材料的情况下,通过选定加速电压使电子束的透射深度及树脂层的厚度实质相等,可以抑制向基体材料 11 照射多余的电子束,能够将由于过剩电子束而导致的基体材料的劣化降到最低限度。

[0099] 另外,照射剂量优选使树脂层的交联密度饱和的量,通常在  $5 \sim 300\text{kGy}$  ( $0.5 \sim 30\text{Mrad}$ )、优选  $10 \sim 50\text{kGy}$  ( $1 \sim 5\text{Mrad}$ ) 的范围内选定。

[0100] 进而,作为电子束源,没有特别限制,可以使用例如 Cockroft-Walton 型、Vandegrift 型、共振变压器型、绝缘芯变压器型或直线型、高频高压型、高频型等各种电子束加速器。

[0101] 在使用紫外线作为电离辐射线的情况下,放射包括波长  $190 \sim 380\text{nm}$  的紫外线的电离辐射。紫外线源没有特别限制,可以使用,例如高压水银灯、低压水银灯、金属卤化物灯、碳弧灯等。

[0102] 如上所述,也可以向形成的固化树脂层中添加各种添加剂从而赋予各种功能,例如,高硬度且具有耐划伤性的所谓硬涂功能、防雾涂布功能、防污涂布功能、防眩涂布功能、防反射涂布功能、紫外线屏蔽涂布功能、红外线屏蔽涂布功能等。

[0103] 在本发明中,优选表面保护层 14 固化后的厚度为  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。表面保护层 14 固化后的厚度为  $1 \mu\text{m}$  以上时,可以得到耐划伤性、耐候性等作为保护层的充分物性。另一方面,表面保护层 14 固化后的厚度为  $1000 \mu\text{m}$  以下时,容易均匀地照射电离辐射,容易实现均匀地固化,经济方面也很有利。

[0104] 另外,表面保护层 14 固化后的厚度更优选采用  $1 \sim 50 \mu\text{m}$ ,进一步优选采用  $1 \sim$

30  $\mu\text{m}$ , 由此提高三维成形性, 可以得到对汽车内饰用途等复杂的三维形状的高追随性。因此, 本发明的装饰片, 即使配合硬质电离辐射线固化性树脂也能够显示优异的三维成形性, 可以硬化涂膜而不损害三维成形性, 因此, 能够赋予在加工及实用方面优选的优异耐划伤性。

[0105] 本发明的装饰片, 即使较以往加厚表面保护层 14 的厚度, 也能够得到足够高的三维成形性, 因此作为要求表面保护层具有特别高的膜厚的部件, 例如车辆外装部件等的装饰片也很有用。

[0106] 图案层 12 通过凹版印刷等通常的印刷方法所形成。掩蔽层通过凹版印刷等通常的印刷方法或凹版涂布、凹版逆转涂布、凹版胶印涂布、旋转涂布、辊涂、逆辊涂布等通常的涂布方法所形成。

[0107] 底涂层 13 及粘接层通过凹版涂布、凹版逆转涂布、凹版胶印涂布、旋转涂布、辊涂、逆辊涂布、吻合涂布、轮式涂布 (Wheeler coat)、浸涂、利用丝网进行的实地涂布、丝棒涂布、流涂、逗点涂布、帘涂、刷涂、喷涂等通常的涂布方法或转印涂布法所形成。转印涂布法为在薄片材 (膜基体材料) 上形成底涂层 13 及粘接层的涂膜之后, 包覆在装饰片 10 中的对象层表面上的方法。

[0108] 图案层 12 的厚度根据其图案适当选择。从三维成形性的观点考虑, 掩蔽层的厚度优选 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  左右。

[0109] 底涂层 13 的厚度优选为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  左右。底涂层 13 的厚度为 0.1  $\mu\text{m}$  以上时, 可以充分发挥防止表面保护层破裂、断裂, 白化等的效果。另一方面, 底涂层的厚度为 10  $\mu\text{m}$  以下时, 涂布底涂层时, 涂膜的干燥及固化稳定, 因此三维成形性无变动, 故优选。由于以上方面, 底涂层的厚度更优选为 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。粘接层的厚度同样优选为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  左右。

[0110] 本发明的装饰片可以用于镶嵌成形法、注塑成形同时装饰法、吹塑成形法、气体辅助注塑成形法等各种注塑成形法, 优选用于镶嵌成形法及注塑成形同时装饰法。

[0111] 镶嵌成形法在真空成形工序中, 通过真空成形模预先将本发明的装饰片真空成形 (离线预成形) 为成形品表面形状, 接着根据需要剪裁多余部分得到成形片材。

[0112] 将上述成形片材插入注塑成形模, 闭合注塑成形模, 向模内注射流动状态树脂, 使其固化, 进行注塑成形的同时使树脂成形物外表面与装饰片一体化, 制造装饰树脂成形品。

[0113] 注射树脂使用与用途相应的树脂, 代表性树脂有聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系树脂; ABS 树脂、苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、氯乙烯树脂等热塑性树脂。另外, 根据用途也可以使用聚氨酯树脂、环氧树脂等热固性树脂等。

[0114] 接着, 在注射成形同时装饰法中, 将本发明的装饰片材配置于设置有注射成形的吸引孔的真空成形模的兼用阴模, 用该阴模进行预成形 (在线预成形) 后, 将注射成形模合模, 将流动状态的树脂注射填充于模内, 使其固化, 在注射成形的同时在树脂成形物的外表面使装饰片材一体化, 制造装饰树脂成形品。

[0115] 另外, 在注射成形同时装饰法中, 由于装饰片材受到注射树脂带来的热压, 因此, 在接近于平板且装饰片材的收缩小的情况下, 装饰片材也可以不进行预热。

[0116] 作为在此使用的注射树脂, 可以使用与插入成形法中说明的树脂同样的树脂。

[0117] 本发明的装饰树脂成形品使用上述本发明的装饰片, 例如可以通过上述方法制造, 成形过程中其表面保护层不会产生裂缝且三维成形性良好, 其表面具有高耐划伤性。另

外,耐溶剂性及耐药品性高。而且,在上述制造方法中,表面保护层在装饰片的制造阶段被完全固化,因此不需要在制成装饰树脂成形品之后使表面保护层交联固化的工序。另外,本发明的装饰树脂成形品只要使用上述本发明的装饰片即可,可以为任意物品,可以通过上述制造方法之外的方法进行制造。

[0118] 实施例

[0119] 接着,通过实施例及比较例对本发明进行更为详细地说明,本发明丝毫不受下述实施例限定。

[0120] <评价方法>

[0121] (1) 三维成形性(真空成形)

[0122] 就各实施例及比较例中得到的装饰片而言,通过下面所示方法进行真空成形,根据成形后的外观进行评价。评价标准如下。

[0123] ◎:表面保护层未发现涂膜破裂或白化,良好地追随模形状。

[0124] ○:三维形状部或最大拉伸部的一部分发现微细涂膜破裂或白化,但不影响实用。

[0125] △:三维形状部或最大拉伸部的一部分产生轻微涂膜破裂或白化。

[0126] ×:不能追随模形状且表面保护层上发现涂膜破裂及白化。

[0127] (真空成形)

[0128] 使用红外线加热器将装饰片加热至 160℃使其软化。接着,使用真空成形用模进行真空成形(最大拉伸倍率 150%),成形为模的内部形状。片材冷却后,将装饰片由模剥离。

[0129] (2) 耐划伤性 A

[0130] 使用 # 0000 钢丝绒以 1.5kgf 的负荷往复五次之后,对试验片的外观进行评价。评价标准如下。

[0131] ◎:未划伤。

[0132] ○:表面确认轻微伤痕,但无涂膜剥离或白化。

[0133] △:表面有轻微伤痕。

[0134] ×:表面有明显伤痕。

[0135] (3) 耐划伤性 B

[0136] 使用棉布以 500gf 负荷往复 2000 次之后,对试验片的外观进行评价。评价标准如下。

[0137] ◎:未划伤。

[0138] ○:表面确认微细伤痕,但无涂膜剥离或白化。

[0139] △:表面有轻微伤痕。

[0140] ×:表面有明显伤痕。

[0141] (4) 耐药品性

[0142] 在装饰片的表面滴加乙醇,用表面皿覆盖滴加部分且在室温(25℃)下静置 1 小时后,摘下表面皿,对该滴加部分进行评价。评价基准如下所述。

[0143] ○:涂膜中没有明显的变化。

[0144] ×:存在涂膜的溶胀或剥离。

[0145] (5) 分子量的测定

[0146] 使用东曹(株)制造的高速 GPC 装置。所使用的柱为东曹(株)制造且商品名为

“TSKgel α M”, 溶剂使用 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP), 在柱温 40°C、流速 0.5cc/min 下进行测定。需要说明的是, 本发明中的重均分子量进行了聚苯乙烯换算。

[0147] < 实施例 1 ~ 7 及比较例 1 ~ 7 >

[0148] 使用 ABS 树脂膜 ( 弯曲弹性模量 ;2000MPa, 厚度 ;400 μ m ) 作为基体材料, 使用丙烯酸系树脂组合物通过凹版印刷在该膜的表面上形成木纹图案的图案层。接着, 利用凹版涂布将包含丙烯酸多元醇及六亚甲基二异氰酸酯 ( 以 NCO 当量与丙烯酸多元醇的 OH 当量相同的方式配合六亚甲基二异氰酸酯 ) 的组合物作为底涂层涂布在图案层的表面上。底涂层的厚度为 3 μ m。

[0149] 接着, 利用凹版涂布将组成如表 1 所示的电子束固化性树脂组合物涂布在底涂层的表面上, 使得树脂组合物固化后的厚度 ( μ m ) 为表 1 所示的值。对该未固化树脂层照射加速电压 165kV, 照射剂量 50kGy (5Mrad) 的电子束, 使电子束固化性树脂组合物固化, 得到十四种装饰片。

[0150] 利用上述方法对该装饰片进行评价。将评价结果示于表 1。

[0151] [ 表 1 ]

[0152] 表 1

[0153]

		实施例							比较例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
树脂组合物的 组成	电子束固化性树脂 I	95	80	80	80	90	-	-	100	60	30	30	20	-	-
	电子束固化性树脂 II	-	-	-	-	-	95	80	-	-	-	-	-	-	-
	电子束固化性树脂 III	5	20	20	20	-	-	15	-	40	70	-	-	100	-
	电子束固化性树脂 IV	-	-	-	-	10	5	5	-	-	-	70	-	-	20
	电子束固化性树脂 V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	80
添加剂	反应性有机硅	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1
	有机硅油	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
固化型树脂组合物固化后的厚度 ( $\mu\text{m}$ )		10	5	5	5	10	10	5	10	10	10	5	10	8	10
评价结果	三维成形性	◎	○	○	○	◎	○	○	○	×	×	×	◎	×	△
	耐划伤性 A	○	○	○	○	◎	○	○	△	△	×	×	×	×	×
	耐划伤性 B	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	○	◎	×	○	○
	耐药品性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○	×

[0154] [电子束固化性树脂 I]

[0155] 二官能的具有聚碳酸酯骨架的聚氨酯丙烯酸酯，

[0156] 重均分子量 :8,000

[0157] <组成>

[0158] 《具有聚碳酸酯骨架的多元醇》

[0159] 以下成分聚合而成的多元醇

[0160] 二元醇化合物 (X) :1,4-丁二醇成为羰基成分的化合物 (Z) :碳酸二乙酯

[0161] (二乙基碳酸酯)

[0162] 《有机多异氰酸酯化合物》

[0163] 六亚甲基二异氰酸酯

[0164] 《羟基(甲基)丙烯酸酯》

[0165] 甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯

[0166] [电子束固化性树脂 II]

- [0167] 六官能的具有聚碳酸酯骨架的氨基丙烯酸酯
- [0168] 重均分子量 :7,000
- [0169] < 组成 >
- [0170] 《具有聚碳酸酯骨架的多元醇》
- [0171] 以下成分聚合而成的多元醇
- [0172] 二元醇化合物 (X) :1,6- 己二醇成为羰基成分的化合物 (Z) :碳酸二甲酯
- [0173] ( 二甲基碳酸酯 )
- [0174] 《有机多异氰酸酯化合物》
- [0175] 六亚甲基二异氰酸酯
- [0176] 《羟基 ( 甲基 ) 丙烯酸酯》
- [0177] 甲基丙烯酸 2- 羟基乙基酯
- [0178] [ 电子束固化性树脂 III ]
- [0179] 六官能的聚氨酯丙烯酸酯低聚物
- [0180] 重均分子量 :6,000
- [0181] [ 电子束固化性树脂 IV ]
- [0182] 六官能有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯
- [0183] 重均分子量 :6,000
- [0184] [ 电子束固化性树脂 V ]
- [0185] 二官能聚氨酯丙烯酸酯
- [0186] 重均分子量 :10,000
- [0187] [ 反应性有机硅 ]
- [0188] 末端具有甲基丙烯酸酯的有机硅
- [0189] [ 有机硅油 ( 非反应性 ) ]
- [0190] 末端为甲基的有机硅
- [0191] 在通常的镶嵌成形法或注塑成形同时装饰法中,本发明的装饰片即使在温度由 160℃左右的加热温度激降至与模具接触时的温度、及拉伸速度急剧、拉伸度很高的条件下也不会发生裂缝或破裂,三维成形性良好。而且,确认所制造装饰树脂成形品的表面具有高耐划伤性。
- [0192] 工业实用性
- [0193] 本发明的装饰片可以用于各种装饰树脂成形品,优选用于例如,汽车等车辆的内饰材料或外饰材料;芯头、边框(回縁)等建造部件、窗框、门框等门窗类、墙壁、地板、天花板等建筑物的内装饰材料、电视接收机、空调等家电制品的框体、容器等用途的装饰树脂成形品。



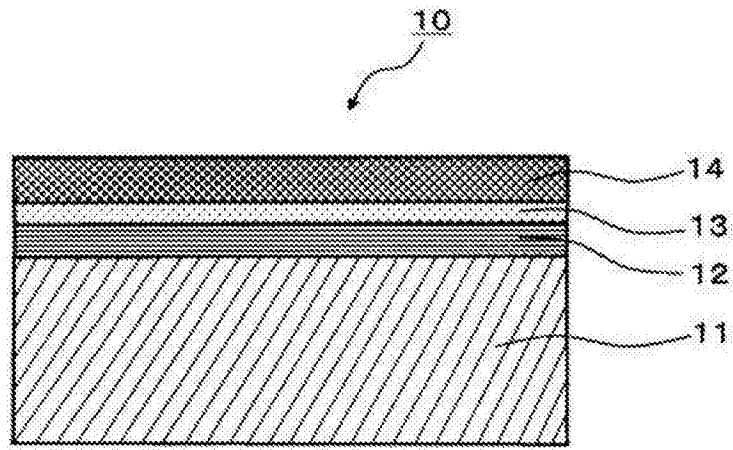


图 1