



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103370195 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201180065846. 8

(22) 申请日 2011. 01. 28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 07. 24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2011/051796 2011. 01. 28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/101820 JA 2012. 08. 02

(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 竹内绘美

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 沈雪

B29C 45/14(2006. 01)

B32B 27/36(2006. 01)

B29K 33/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1575324 A, 2005. 02. 02, 全文.

CN 1922246 A, 2007. 02. 28, 全文.

JP 特开 2004-217809 A, 2004. 08. 05, 全文.

JP 特开 2010-222568 A, 2010. 10. 07, 全文.

审查员 宋佳

(51) Int. Cl.
B32B 27/30(2006. 01)
B05D 7/24(2006. 01)

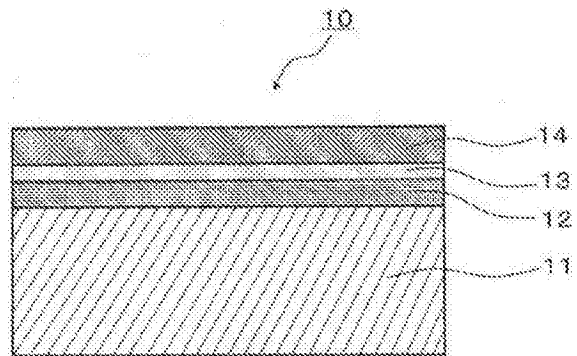
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

装饰片材及使用其而成的装饰树脂成形品

(57) 摘要

本发明提供具有兼具耐划伤性和三维成形性的表面保护层的装饰片材,所述装饰片材为:在基体材料上至少具有表面保护层,其表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物,该电离放射线固化性树脂组合物至少含有聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B),且质量比(A)/(B)为(98/2)~(70/30);以及在基体材料上至少具有表面保护层,其表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物,该电离放射线固化性树脂组合物至少含有丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B),且质量比(C)/(B)为(50/50)~(95/5)。



1. 一种装饰片材,其在基体材料上至少具有表面保护层,表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物,所述电离放射线固化性树脂组合至少含有丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B),且质量比(C)/(B)为(50/50)~(95/5)。

2. 根据权利要求1所述的装饰片材,其中,所述多官能(甲基)丙烯酸酯(B)为3官能以上。

3. 根据权利要求1或2所述的装饰片材,其中,所述丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)的重均分子量为2,000~100,000。

4. 根据权利要求1或2所述的装饰片材,其中,所述丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)的交联点间平均分子量为100~2,500。

5. 一种装饰树脂成形品,其使用权利要求1~4中任一项所述的装饰片材而成。

装饰片材及使用其而成的装饰树脂成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有表面保护层的装饰片材,所述表面保护层包含特定的电离放射线固化性树脂组合物的固化物。

背景技术

[0002] 通过在成形品的表面层叠装饰片材来进行装饰的装饰树脂成形品在车辆内装部件等各种用途中使用。作为这样的装饰树脂成形品的成形方法,有利用真空成形模将装饰片材预先成形为立体形状,将该成形片材插入注射成形模,将流动状态的树脂向型内注射并将树脂和成形片材一体化的插入成形法(例如,参照专利文献1);和使注射成形时插入模具内的装饰片材与模槽(cavity)内所注射注入的熔融树脂一体化,在树脂成形体表面实施装饰的注射成形同时装饰法(例如,参照专利文献2、专利文献3)。

[0003] 出于提高表面的耐划伤性的目的,上述装饰树脂成形品设置表面保护层。然而,在上述装饰树脂成形品的成形方法中,对插入成形法而言,在利用真空成形模将装饰片材预先成形为三维(立体)形状的过程中,对注射成形同时装饰法而言,在装饰片材预成形时或者熔融树脂注射时以沿模槽的内周面的方式延伸而密合的过程中,装饰片材通过真空压合(压空)作用或者通过熔融树脂的压力、剪切应力引起的拉伸等伸展为沿模具形状所必需的最低量以上,因此,存在在成形品的曲面部的表面保护层产生裂纹的问题。

[0004] 针对上述问题,进行了如下尝试:使用紫外线固化性树脂等电离放射线固化性树脂作为表面保护层,提高形成装饰片材的表面保护层的树脂的交联密度,由此使装饰树脂成形品的表面的耐磨性及耐划伤性提高,但仍然存在成形时在成形品曲面部产生裂纹的问题。

[0005] 另外,尝试了如下方法:使用紫外线固化性树脂等电离放射线固化性树脂作为表面保护层,在装饰片材的阶段形成半固化状态,在装饰成形后使其完全固化(参照专利文献4),但含有未固化树脂成分的表面保护层容易损坏,操作困难,存在未固化树脂成分附着于模具而引起的模具污染的问题。为了解决该问题,有在半固化状态的表面保护层上设置保护膜的方法,但制造变得繁杂,同时,也成为成本增加的主要原因。

[0006] 因此,期望兼具耐划伤性和三维成形性的表面保护层。

[0007] 可是,已知有含聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的树脂组合物(例如,专利文献5~10),有插入成形用装饰片材的表面透明片材的背面的内侧着色片材使用少量含有黄变型聚碳酸酯系聚氨酯丙烯酸酯低聚物的树脂组合物的例子(专利文献11),但没有装饰片材的表面保护层使用聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的例子。

[0008] 另外,丙烯酸有机硅树脂具有使丙烯酸聚合物链通过硅氧烷键牢固地交联而成的结构,具有耐气候性、耐热性、耐化学药品性、耐水性优异的特性,被广泛用于外装用涂料。但是,在出于提高树脂成形品的表面的耐划伤性的目的作为表面保护层使用的情况下,有时所形成的皮膜变硬变脆,产生裂纹。为了防止该裂纹,在将丙烯酸有机硅树脂用作表面保护层的情况下,对真空成形后的插入成形用片材、或者注射成形后的树脂成形品进行紫外

线固化等固化处理（例如，参照专利文献 12 ~ 14）。

[0009] 然而，对三维加工后的成形品进行固化处理的情况繁杂，经济性差，也难以进行均匀的固化处理。

[0010] 因此，期望可保持丙烯酸有机硅树脂的优异的耐化学药品性、并兼具三维成形性和耐划伤性的表面保护层。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1: 日本特开 2004-322501 号公报

[0014] 专利文献 2: 日本特公昭 50-19132 号公报

[0015] 专利文献 3: 日本特公昭 61-17255 号公报

[0016] 专利文献 4: 日本特开平 6-134859 号公报

[0017] 专利文献 5: 日本特开昭 64-24809 号公报

[0018] 专利文献 6: 日本特开平 3-181517 号公报

[0019] 专利文献 7: 日本特开平 7-44913 号公报

[0020] 专利文献 8: 日本特开 2000-53887 号公报

[0021] 专利文献 9: 日本特开 2000-198840 号公报

[0022] 专利文献 10: 日本特开 2000-351843 号公报

[0023] 专利文献 11: 日本特开 2003-145573 号公报

[0024] 专利文献 12: 日本特开平 6-57199 号公报

[0025] 专利文献 13: 日本特开平 6-100799 号公报

[0026] 专利文献 14: 日本特开平 6-287470 号公报

发明内容

[0027] 发明要解决的课题

[0028] 本发明的课题为提供一种在这样的状况下具有兼具耐划伤性和三维成形性的表面保护层的装饰片材。

[0029] 用于解决课题的手段

[0030] 本发明人等为了解决所述课题进行了潜心研究，结果发现，通过使装饰片材的表面保护层为特定的电离放射线固化性树脂组合物的固化物，可解决所述课题。本发明是基于这种见解而完成的。

[0031] 即，本发明提供：

[0032] (1) 一种装饰片材，其在基体材料上至少具有表面保护层，表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物，所述电离放射线固化性树脂组合物至少含有聚碳酸酯（甲基）丙烯酸酯 (A) 和多官能（甲基）丙烯酸酯 (B)，且质量比 (A)/(B) 为 (98/2) ~ (70/30)；

[0033] (2) 一种装饰片材，其在基体材料上至少具有表面保护层，表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物，所述电离放射线固化性树脂组合物至少含有丙烯酸硅酮（甲基）丙烯酸酯 (C) 和多官能（甲基）丙烯酸酯 (B)，且质量比 (C)/(B) 为 (50/50) ~ (95/5)；及

[0034] (3) 一种装饰树脂成形品,其使用上述(1)或(2)所述的装饰片材而成。

[0035] 发明的效果

[0036] 对本发明的装饰片材而言,其表面保护层同时满足优异的耐划伤性和良好的三维成形性,进而,其表面保护层同时满足优异的耐化学药品性、耐划伤性和良好的三维成形性,因此,即使在插入成形法及注射成形同时装饰法的任一方法中,均可以得到不会在表面保护层产生裂纹等、且容易进行三维成形的装饰树脂成形品。

附图说明

[0037] 图1为示意图,其示出了本发明装饰片材的一个实施方式的剖面。

[0038] 符号说明

[0039] 10. 装饰片材

[0040] 11. 基体材料

[0041] 12. 图案层

[0042] 13. 底漆层

[0043] 14. 表面保护层

具体实施方式

[0044] 本发明的第一发明的装饰片材是在基体材料上至少具有表面保护层的装饰片材,表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物,所述电离放射线固化性树脂组合物至少含有聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B),且质量比(A)/(B)为(98/2)~(70/30)。

[0045] 其中,电离放射线固化性树脂组合物是指含有电离放射线固化性树脂的组合物。电离放射线固化性树脂是指通过照射电磁波或荷电粒子射线中具有能使分子交联、聚合的能量量子的紫外线或电子射线等而交联、固化的树脂。此外,X射线、 γ 射线等电磁波、 α 射线、离子射线等荷电粒子射线也可用作电离放射线。

[0046] 在第一发明中,作为电离放射线固化性树脂,至少可使用聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B)。聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的质量比(A)/(B)大于98/2时(即,聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的量超过98质量%时),耐划伤性降低。另一方面,聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的质量比小于70/30时(即,聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的量低于70质量%时),三维成形性降低。

[0047] 优选聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的质量比(A)/(B)为(95/5)~(80/20)。

[0048] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”,其它类似的表述也为同样的含义。

[0049] 本发明中所使用的聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)没有特别限定,只要为在聚合物主链上具有碳酸酯键,且在末端或者侧链具有(甲基)丙烯酸酯的物质即可。从交联、固化的观点考虑,该聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯优选具有2官能以上。

[0050] 上述聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)例如可将聚碳酸酯多元醇的羟基的一部分或

全部变换成(甲基)丙烯酸酯(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)而得到。该酯化反应可以通过通常的酯化反应来进行。例如可以举出:1)使聚碳酸酯多元醇和丙烯酸卤化物或甲基丙烯酸卤化物在碱存在下进行缩合的方法、2)使聚碳酸酯多元醇和丙烯酸酐或甲基丙烯酸酐在催化剂存在下进行缩合的方法、或者3)使聚碳酸酯多元醇和丙烯酸或甲基丙烯酸在酸催化剂存在下进行缩合的方法等。

[0051] 上述聚碳酸酯多元醇为在聚合物主链上具有碳酸酯键,在末端或者侧链上具有2个以上、优选2~50个、更优选3~50个羟基的聚合物。该聚碳酸酯多元醇的代表性的制造方法为由二醇化合物(d)、3价以上的多元醇(e)、及作为羰基成分的化合物(f)进行缩聚反应的方法。

[0052] 用作原料的二醇化合物(d)用通式HO-R1-OH表示。其中,R1为碳原子数2~20的2价烃基,且在基团中可以含有醚键。例如为直链、或分支状的亚烷基、亚环己基、亚苯基。

[0053] 作为二醇化合物的具体例,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-环己烷二甲醇等。这些二醇可以单独使用,或者将2种以上混合使用。

[0054] 另外,作为3价以上的多元醇(e)的例子,可以举出:三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二(三羟甲基)丙烷、二季戊四醇、甘油、山梨糖醇等醇类。进而,相对于这些多元醇的羟基,可以为加成了1~5当量的环氧乙烷、环氧丙烷、或者其它的环氧烷烃的具有羟基的醇类。多元醇可以单独使用,或者将2种以上混合使用。

[0055] 作为羰基成分的化合物(f)为选自碳酸二酯、碳酰氯或它们的等价物中的任一化合物。作为其具体例,可以举出:碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二苯酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸二酯类、碳酰氯、或者氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸苯酯等卤化甲酸酯类等。这些可以单独使用,或者将2种以上混合使用。

[0056] 聚碳酸酯多元醇可以将上述二醇化合物(d)、3价以上的多元醇(e)及作为羰基成分的化合物(f)在一般条件下进行缩聚反应来合成。例如优选二醇化合物(d)和多元醇(e)的进料摩尔比(d)/(e)在(50/50)~(99/1)的范围内,另外,优选作为羰基成分的化合物(f)相对于二醇化合物(d)和多元醇(e)的进料摩尔比相对于二醇化合物及多元醇所具有的羟基为0.2~2当量。

[0057] 以上述进料比例进行了缩聚反应后的聚碳酸酯多元醇中存在的羟基的当量数(eq./mol)在1分子中平均为3以上,优选为3~50,更优选为3~20。在该范围时,可通过后述的酯化反应形成必需的量的(甲基)丙烯酸酯基,另外,可对聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂赋予适度的挠性。另外,该聚碳酸酯多元醇的末端官能团通常为OH基,但其一部分也可以为碳酸酯基。

[0058] 以上说明的聚碳酸酯多元醇的制造方法例如记载于日本特开昭64-1726号公报。另外,该聚碳酸酯多元醇如日本特开平3-181517号公报中所记载的那样,也可以通过使聚碳酸酯二醇和3价以上的多元醇进行酯交换反应而制造。

[0059] 本发明中所使用的聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的分子量可通过GPC分析进

行测定,且以标准聚苯乙烯换算的重均分子量优选为 500 以上,更优选为 1,000 以上,进一步优选超过 2,000。聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的重均分子量的上限没有特别限定,但从控制粘度不会变得过高的观点考虑,优选 100,000 以下,更优选 50,000 以下。从兼具耐划伤性和三维成形性的观点考虑,进一步优选为超过 2,000 且 50,000 以下,特别优选为 5,000 ~ 20,000。

[0060] 本发明中所使用的多官能(甲基)丙烯酸酯(B)只要为 2 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 3 官能以上的(甲基)丙烯酸酯。其中,n 官能是指在分子内具有 n 个乙烯性不饱和键{(甲基)丙烯酰基}。

[0061] 另外,多官能(甲基)丙烯酸酯(B)可以为低聚物及单体中的任一种,但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。

[0062] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以举出例如聚氨酯(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,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过例如下述方法得到:将由聚醚多元醇或聚酯多元醇与聚异氰酸酯的反应而得到的聚氨酯低聚物用(甲基)丙烯酸进行酯化。环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过例如下述方法得到:将(甲基)丙烯酸与较低分子量的双酚型环氧树脂或酚醛清漆型环氧树脂的环氧乙烷环进行反应并酯化。另外,也可以使用将该环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物用二元羧酸酐进行了部分改性的羧基改性型的环氧(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:将通过多元羧酸和多元醇的缩合而得到的在两末端具有羟基的聚酯低聚物的羟基用(甲基)丙烯酸进行酯化、或者将对多元羧酸加成环氧烷烃而得到的低聚物的末端的羟基用(甲基)丙烯酸进行酯化。聚醚(甲基)丙烯酸酯系低聚物可以通过将聚醚多元醇的羟基用(甲基)丙烯酸进行酯化而得到。

[0063] 进而,作为其它的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以举出:在聚丁二烯低聚物的侧链具有(甲基)丙烯酸酯基的疏水性高的聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、在主链具有聚硅氧烷键的硅酮(甲基)丙烯酸酯系低聚物、对在较小的分子内具有许多反应性基团的氨基塑料树脂进行了改性的氨基塑料树脂(甲基)丙烯酸酯系低聚物等。

[0064] 另外,作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯单体,具体而言,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)丙烯酸酯等。

[0065] 以上叙述的多官能性(甲基)丙烯酸酯低聚物及多官能性(甲基)丙烯酸酯单体可以单独使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0066] 本发明的第二发明的装饰片材在基体材料上至少具有表面保护层,其特征在于,表面保护层包含电离放射线固化性树脂组合物的固化物,所述电离放射线固化性树脂组合物至少含有丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B),且质量比(C)/(B)为(50/50)~(95/5)。其中,电离放射线固化性树脂组合物、电离放射线固化性树脂及电离放射线如上所述。

[0067] 在第二发明中,作为电离放射线固化性树脂,至少可使用丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)和多官能(甲基)丙烯酸酯(B)。质量比(C)/(B)小于(50/50)时(即,(C)及(B)的总量中,(C)的量低于50质量%时),耐化学药品性及耐划伤性降低。另一方面,质量比(C)/(B)大于(95/5)时,(即,(C)及(B)的总量中,(C)的量超过95质量%时),耐划伤性及三维成形性降低。

[0068] 本发明中所使用的丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)没有特别限定,只要为1分子中,丙烯酸树脂结构的一部分取代为硅氧烷键(Si-O),且在丙烯酸树脂的侧链和/或主链末端具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基(丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基)作为官能团的物质即可。

[0069] 作为该丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)的例子,例如可以优选举出:如日本特开2007-070544号公报中所公开那样的在侧链具有硅氧烷键的丙烯酸树脂的结构。

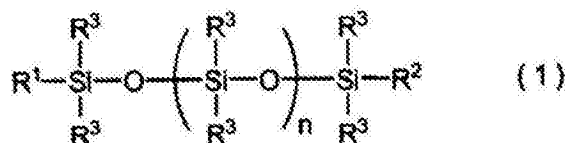
[0070] 本发明中所使用的丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)可以通过例如在自由基聚合引发剂的存在下、使硅酮大分子单体与(甲基)丙烯酸酯单体进行自由基共聚来合成。

[0071] 作为(甲基)丙烯酸酯单体,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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。这些(甲基)丙烯酸酯单体可以单独使用1种、或组合使用2种。

[0072] 硅酮大分子单体可通过例如下述方法合成:将正丁基锂或硅醇锂作为聚合引发剂,将六烷基环三硅氧烷进行活性阴离子聚合,进而用含自由基聚合性不饱和基团的硅烷进行封端来合成。作为硅酮大分子单体,可优选使用下述式(1)所示的化合物。

[0073] [化学式1]

[0074]

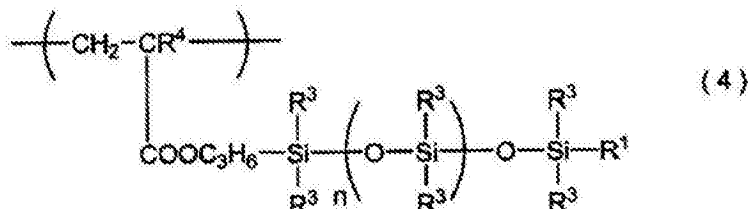
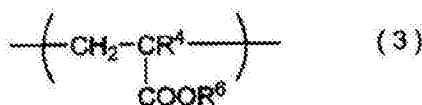
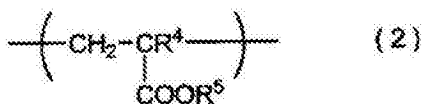


[0075] 其中,式(1)中,R¹表示碳原子数1~4的烷基,优选甲基或正丁基。R²表示1价的有机基团,优选-CH=CH₂、-C₆H₄-CH=CH₂、-(CH₂)₃O(CO)CH=CH₂或-(CH₂)₃O(CO)C(CH₃)=CH₂。R³分别可以相同,也可以不同,表示碳原子数1~6的烃基,优选碳原子数1~4的烷基或苯基,更优选甲基。另外,n的数值没有特别限制,例如硅酮大分子单体的数均分子量优选为1000~30000,更优选1000~20000。

[0076] 使用上述原料得到的丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)例如具有下述式(2)、(3)及(4)所示的结构单元。

[0077] [化学式2]

[0078]



[0079] 式(2)、(3)及(4)中, R^1 、 R^3 与式(1)中的 R^1 、 R^3 意义相同, R^4 表示氢原子或甲基, R^5 表示上述(甲基)丙烯酸酯单体中的烷基或缩水甘油基、或者可以具有上述(甲基)丙烯酸酯单体中的烷基或缩水甘油基等官能团的烷基, R^6 表示具有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团。

[0080] 上述丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)可以单独使用1种或组合使用2种。

[0081] 上述丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)的分子量可通过GPC分析进行测定,且以标准聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1,000以上,更优选为2,000以上。丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)的重均分子量的上限没有特别限制,但从进行控制使得粘度不会变得过高的观点考虑,优选150,000以下,更优选100,000以下。从兼具三维成形性、耐化学药品性和耐划伤性的观点考虑,特别优选为2,000~100,000。

[0082] 另外,丙烯酸硅酮(甲基)丙烯酸酯(C)的交联点间平均分子量优选为100~2,500。若交联点间平均分子量为100以上,则从三维成形性的观点考虑是优选的,若为2,500以下,则从耐化学药品性及耐划伤性的观点考虑是优选的。

[0083] 第二发明中所使用的多官能(甲基)丙烯酸酯(B)可使用与第一发明中所使用的多官能(甲基)丙烯酸酯(B)相同的物质。特别是在第二发明的发明中,从兼具三维成形性和耐划伤性的观点考虑,后述试验方法中的杨氏模量优选为60~2,000MPa,更优选为100~1,500MPa。

[0084] 在本发明中,出于使其粘度降低等目的,可以在不损害本发明目的的范围内,将上述多官能性(甲基)丙烯酸酯(B)与单官能性(甲基)丙烯酸酯一起适当组合使用。作为单官能性(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)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。这些单官能性(甲基)丙烯酸酯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0085] 在使用紫外线固化性树脂组合物作为作为电离放射线固化性树脂组合物的情况下,优选相对于紫外线固化性树脂100质量份添加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,可以适宜选择现有惯用的引发剂,没有特别限定,例如、苯偶姻、

苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、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、苄基二甲基缩酮、苯乙酮二甲基缩酮等。

[0086] 另外,作为光增敏剂,例如可以使用对二甲基苯甲酸酯、叔胺类、硫醇系增敏剂等。

[0087] 在本发明中,作为电离放射线固化性树脂组合物,优选使用电子射线固化性树脂组合物。这是因为电子射线固化性树脂组合物可以无溶剂化,且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,可得到稳定的固化特性。

[0088] 另外,可以根据得到的固化树脂层的期望物性在本发明中的构成表面保护层的电离放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:例如耐气候性改善剂、耐磨性提高剂、阻聚剂、交联剂、红外线吸收剂、抗静电剂、粘接性提高剂、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。

[0089] 其中,作为耐气候性改善剂,可以使用紫外线吸收剂或光稳定剂。紫外线吸收剂可以为无机系、有机系中的任一种,作为无机系紫外线吸收剂,可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,可以举出例如苯并三唑系,具体而言,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。另一方面,作为光稳定剂,可以举出例如受阻胺系,具体而言,可以举出2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-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。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的紫外线吸收剂或光稳定剂。另外,也可以共聚为不损伤作为本发明的聚合物的表面保护层的性能(耐划伤性和三维成形性)的程度进行使用。

[0090] 作为耐磨性提高剂,例如对无机物而言,可以举出: α -氧化铝、二氧化硅、高岭土、氧化铁、金刚石、碳化硅等球状粒子。对粒子形状而言,可以举出:球、椭圆柱体、多面体、鳞片形等,没有特别限制,但优选球状。对有机物而言,可以举出:交联丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂等合成树脂微珠。粒径通常设为膜厚的30~200%左右。其中,球状的 α -氧化铝从硬度高、相对于耐磨性提高的效果明显,另外,比较容易得到球状的粒子的方面考虑,特别优选。

[0091] 作为阻聚剂,可使用例如氢醌、对苯醌、氢醌单甲醚、连苯三酚、叔丁基儿茶酚等,作为交联剂,可使用例如聚异氰酸酯化合物、环氧化合物、金属络合物化合物、氮丙啶化合物、噁唑啉化合物等。

[0092] 作为填充剂,可使用例如硫酸钡、滑石、粘土、碳酸钙、氢氧化铝等。

[0093] 作为着色剂,可使用例如喹吖啶酮红、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。

[0094] 作为红外线吸收剂,例如可使用二硫醇系金属络合物、酞菁系化合物、二亚铵(ジ

インモニウム, diimonium) 化合物等。

[0095] 下面, 使用图 1 对本发明的装饰片材的构成详细地进行说明。

[0096] 图 1 表示用于插入成形时的本发明的装饰片材 10 的一实施方式的剖面的示意图。在图 1 所示的例子中, 在基体材料 11 上依次层叠有图案层 12、底漆层 13 及表面保护层 14。其中, 表面保护层 14 是对上述电离放射线固化性树脂组合物进行交联固化而形成的。

[0097] 作为基体材料 11, 考虑真空成形适应性来选择, 可代表性地使用由热塑性树脂构成的树脂片材。作为该热塑性树脂, 一般而言, 可使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(以下, 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 可制成这些树脂的单层片材、或者由同种或异种树脂形成的多层片材使用。

[0098] 基体材料的厚度可根据用途进行选择, 通常为 0.05 ~ 1.0mm 左右, 但若考虑成本等, 则通常为 0.1 ~ 0.7mm 左右。

[0099] 为了提高这些基体材料与在其上设置的层的密合性, 可以根据期望对单面或两面实施氧化法或凹凸化法等物理或化学的表面处理。

[0100] 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。这些表面处理可根据基体材料的种类适宜选择, 但通常从效果及操作性等方面考虑, 可优选使用电晕放电处理法。

[0101] 另外, 该基体材料可以实施形成底漆层等处理, 也可以预先形成用于调整色彩的涂饰、及出于设计性的观点考虑的花纹。

[0102] 图 1 所示的图案层 12 对装饰树脂成形品赋予装饰性, 通过使用油墨和印刷机印刷各种花纹来形成。作为花纹, 有木纹花纹、模仿大理石花纹(例如石灰华大理石花纹)等岩石表面的石纹花纹、模仿布纹或布状的花纹的布匹花纹、瓷砖花纹、砌砖花纹等, 也有这些复合而成的镶嵌木(寄木)、缝缀品等花纹。这些花纹可通过利用通常的黄色、红色、蓝色、及黑色的过程颜色的多色印刷来形成, 另外, 可以通过利用准备构成花纹的各个颜色的印版进行的特色的多色印刷等来形成。

[0103] 用于图案层 12 的图案油墨, 可使用在粘合剂中适宜混合了颜料、染料等着色剂、填充颜料、溶剂、稳定剂、增塑剂、催化剂、固化剂等油墨。作为该粘合剂, 没有特别限制, 例如可单独使用 1 种或混合 2 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、丁缩醛系树脂、聚苯乙烯系树脂、硝基纤维素系树脂、醋酸纤维素系树脂等中的任意粘合剂。

[0104] 作为着色剂, 可使用炭黑(墨)、铁黑、钛白、镉白、铬黄、钛黄、红色氧化物、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、由铝、黄铜等鳞片状箔片构成的金属颜料、由二氧化钛覆盖云母、碱性碳酸铅等鳞片状箔片构成的珍珠光泽(珍珠)颜料等。

[0105] 本发明的装饰片材 10 可以根据期望在基体材料 11 和图案层 12 之间设置掩蔽层(图中未示出)。出于避免因基体材料 11 表面的颜色变化、不均而对装饰片材 10 的花样的颜色造成影响的目的进行设置。通常可优选使用多由不透明色形成, 且其厚度为 1 ~ 20 μm

左右的所谓全面印刷层(ベタ印刷層)。

[0106] 本发明的装饰片材 10 在表面保护层 14 的拉伸部不易产生微细的裂缝或白化,可根据期望在图案层 12 和表面保护层 14 之间设置底漆层 13。构成底漆层 13 的底漆组合物可优选使用(甲基)丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、(甲基)丙烯酸-聚氨酯共聚物树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酯树脂、丁缩醛树脂、氯化聚丙烯、氯化聚乙烯等作为粘合剂树脂,这些树脂可混合使用一种或二种以上。其中,优选聚氨酯树脂、(甲基)丙烯酸树脂、及(甲基)丙烯酸/聚氨酯共聚物树脂。另外,从耐化学药品性、与表面保护层 14 的密合性的观点考虑,在底漆层 14 的形成过程中,优选使用交联剂。

[0107] 作为(甲基)丙烯酸树脂,可以举出:(甲基)丙烯酸酯的均聚物、2 种以上不同(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物、(甲基)丙烯酸酯和其它单体的共聚物,具体而言,可优选使用由含有聚(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)丙烯酸甲基共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物等(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物构成的(甲基)丙烯酸树脂。其中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0108] 作为聚氨酯树脂,可以使用以多元醇作为主剂、以异氰酸酯作为交联剂(固化剂)的聚氨酯。作为多元醇,可使用在分子中具有 2 个以上的羟基的多元醇,例如聚酯多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙烯酸多元醇、聚醚多元醇等。作为上述异氰酸酯,可使用在分子中具有 2 个以上的异氰酸酯基的多价异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯、或者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,也可混杂聚氨酯树脂和丁缩醛树脂来构成。

[0109] 从与交联后的表面保护层 14 的密合性、物性、成形性的方面考虑,优选由作为多元醇的丙烯酸多元醇或者聚酯多元醇、和作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯、或者 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯进行组合,特别优选丙烯酸多元醇和六亚甲基二异氰酸酯的组合。

[0110] 作为(甲基)丙烯酸-聚氨酯共聚物树脂,优选例如丙烯酸/聚氨酯(聚酯聚氨酯)嵌段共聚系树脂。作为固化剂,可使用上述各种异氰酸酯。丙烯酸/聚氨酯(聚酯聚氨酯)嵌段共聚系树脂可根据期望将丙烯酸/聚氨酯比(质量比)优选在(9/1)~(1/9)、更优选在(8/2)~(2/8)的范围内进行调整并用于各种装饰片材,因此,特别优选作为底漆组合物中所使用的树脂。

[0111] 本发明的装饰片材 10 为了提高与注射树脂的密合性,可根据期望设置装饰片材 10 的背面(与表面保护层 14 相反侧的面)粘接剂层(图中未示出)。粘接剂层可根据注射树脂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,这些可以混合使用 1 种或 2 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。

[0112] 表面保护层 14 可通过如下操作形成:制备含有上述电离放射线固化性树脂组合物的涂布液,将其涂布并进行交联固化。另外,涂布液的粘度因后述涂布方式而异,只要为可在基材材料的表面形成未固化树脂层的粘度即可,没有特别限制。

[0113] 在本发明中,通过凹版涂布、棒涂、辊涂、逆辊涂布、逗号涂布等公知的方式、优选凹版涂布以固化后的厚度为 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的方式将所制备的涂布液涂布于图案层 12 或底漆层 13 的表面,形成未固化树脂层。

[0114] 在本发明中,对如上形成的未固化树脂层照射电子射线、紫外线等电离放射线来使该未固化树脂层固化。其中,在使用电子射线作为电离放射线的情况下,关于其加速电压,可根据使用的树脂或层的厚度适宜选择,但通常优选以 $70 \sim 300\text{kV}$ 左右的加速电压使未固化树脂层固化。

[0115] 另外,在电子射线的照射中,加速电压越高,透过能力越增加,因此,在使用因电子射线劣化的基体材料作为基体材料 11 的情况下,以电子射线的透过深度和树脂层的厚度实质上相等的方式选择加速电压,由此可以抑制向基体材料 11 照射多余的电子射线,可以将过量电子射线引起的基体材料的劣化控制为最小限。

[0116] 另外,照射剂量优选树脂层的交联密度饱和的量,通常可在 $5 \sim 300\text{kGy}$ ($0.5 \sim 30\text{Mrad}$)、优选 $10 \sim 50\text{kGy}$ ($1 \sim 5\text{Mrad}$) 的范围内进行选择。

[0117] 另外,作为电子射线源,没有特别限制,可以使用例如科克罗夫特-沃尔顿 (Cockroft-Walton) 型、范德格雷夫型、共振变压器型、绝缘芯变压器型或者直线型、高频高压加速器型、高频型等各种电子射线加速器。

[0118] 在使用紫外线作为电离放射线的情况下,放射含有波长 $190 \sim 380\text{nm}$ 的紫外线的放射线。作为紫外线源,没有特别限制,可使用例如高压水银灯、低压水银灯、金属卤化物灯、碳弧灯等。

[0119] 也可以在如上形成的固化树脂层中添加各种添加剂来赋予各种功能、例如高硬度且具有耐划伤性的所谓硬涂层功能、防雾涂层功能、防污涂层功能、防眩涂层功能、防反射涂层功能、紫外线屏蔽涂层功能、红外线屏蔽涂层功能等。

[0120] 在本发明中,优选表面保护层 14 的固化后的厚度为 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。若表面保护层 14 的固化后的厚度为 $1 \mu\text{m}$ 以上,则可得到耐划伤性、耐气候性等作为保护层的充分的物性。另一方面,若表面保护层 14 的固化后的厚度为 $1000 \mu\text{m}$ 以下,则容易均匀地照射电离放射线,容易得到均匀的固化,经济方面也有利。

[0121] 另外,更优选将表面保护层 14 的固化后的厚度设为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、进一步优选设为 $1 \sim 30 \mu\text{m}$,由此,三维成形性提高,可得到对汽车内装饰用途等复杂的三维形状的高追随性。因此,在本发明的装饰片材中,即使配合硬质的电离放射线固化性树脂也可以表现出优异的三维成形性,可以不损伤三维成形性地使涂膜变硬,因此,可以具有在加工及实用方面优选的优异耐划伤性。

[0122] 本发明的装饰片材即使将表面保护层 14 的厚度与现有的厚度相比增厚也可以充分地得到较高的三维成形性,因此,特别是作为对表面保护层要求较高的膜厚的部件、例如车辆外装饰部件等装饰片材也是有用的。

[0123] 图案层 12 可通过凹版印刷等通常的印刷方法来形成。掩蔽层可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、凹版胶版涂布、旋涂、辊涂、逆辊涂布等通常的涂布方法来形成。

[0124] 底漆层 13 或粘接层可通过凹版涂布、凹版逆转涂布、凹版胶版涂布、旋涂、辊涂、逆辊涂布、辊舐涂布、旋转涂布、浸渍涂布、利用丝网的全面涂布、线棒涂布、流涂、逗号涂

布、溢流涂布、刷毛涂布、喷涂等通常的涂布方法或转印涂布法来形成。转印涂布法为如下方法：暂时在较薄的片材（膜基体材料）上形成底漆层 13 或粘接层的涂膜，然后覆盖于装饰片材 10 中的作为对象的层表面。

[0125] 图案层 12 的厚度可根据其图案适宜选择。掩蔽层的厚度为 1 ~ 20 μm 左右。

[0126] 优选底漆层 13 的厚度为 0.1 ~ 10 μm 左右。厚度为 0.1 μm 以上时，可以充分地发挥防止表面保护层的裂缝、断裂、白化等的效果。另一方面，若底漆层的厚度为 10 μm 以下，则涂布底漆层时，涂膜的干燥、固化稳定，因此，三维成形性不会变化，故优选。从以上的方面考虑，更优选底漆层的厚度为 1 ~ 10 μm 。粘接层的厚度也同样地优选为 0.1 ~ 10 μm 左右。

[0127] 本发明的装饰片材可用于插入成形法、注射成形同时装饰法、吹塑成形法、气体注射成形法等各种注射成形法，可优选用于插入成形法及注射成形同时装饰法。

[0128] 对插入成形法而言，在真空成形工序中，将本发明的装饰片材利用真空成形模预先真空成形（离线预成形）为成形品表面形状，接着根据需要对多余的部分进行修剪，得到成形片材。将该成形片材插入注射成形模，将注射成形模合模，将流动状态的树脂注射于模内并使其固化，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。

[0129] 注射树脂可使用具有相应用途的树脂，代表性的是聚乙烯、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，聚氨酯树脂、环氧树脂等热固化性树脂等也可以根据用途使用。

[0130] 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注射成形的阴模，该注射成形的阴模兼用作设置有吸引孔的真空成形模，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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 如上制造的装饰树脂成形体在成形过程中在其表面保护层上不会产生裂纹，三维成形性良好，其表面具有较高的耐划伤性。另外，耐溶剂性及耐化学药品性高。进而，在本发明的制造方法中，在装饰片材的制造阶段将表面保护层完全固化，因此，不需要在制造装饰树脂成形体后对表面保护层进行交联固化的工序。

[0134] 实施例

[0135] 接着，通过实施例对本发明进一步详细地进行说明，但本发明并不受该例的任何限定。

[0136] 评价方法

[0137] (1) 三维成形性（真空成形）

[0138] 用以下所示的方法对各实施例及比较例中得到的装饰片材进行真空成形，通过成形后的外观进行评价。评价基准如下所述。

[0139] ◎：在表面保护层中完全未发现涂膜裂缝或白化，良好地追随模的形状。

[0140] ○：在三维形状部或最大拉伸部的一部分中确认到微细的涂膜裂缝或白化，但实

用上没有问题。

[0141] △ :在三维形状部或最大拉伸部的一部分中产生轻微的涂膜裂缝或白化。

[0142] × :无法追随模的形状,在表面保护层中发现涂膜裂缝或白化。

[0143] <真空成形>

[0144] 用红外线加热器将装饰片材加热至 160℃,使其软化。接着,使用真空成形用模以最大拉伸倍率 150% 进行真空成形,成形为模的内部形状。将片材冷却后,将装饰片材从模上脱模。

[0145] (2) 耐划伤性 (A 法)

[0146] 对使用 #0000 钢棉以负载 1.5kgf 往复 5 次后的试验片的外观进行评价。评价基准如下所述。

[0147] ◎ :没有损伤。

[0148] ○ :在表面确认到微细的损伤,但未见涂膜的裂缝(削れ)或白化。

[0149] △ :在表面有轻微的损伤。

[0150] × ;在表面有明显的损伤。

[0151] (3) 耐划伤性 (B 法)

[0152] 使用 Tester 产业(株)制“学振型摩擦牢固度试验机”,作为摩擦用白棉布,使用细白布 3 号以负载 500gf 往复 1,000 次后,对试验片的外观进行评价。评价基准如下所述。

[0153] ◎ ;几乎未确认到损伤。

[0154] ○ ;在表面确认到微细的损伤,但未见涂膜的裂缝或白化。

[0155] △ ;在表面有轻微的损伤。

[0156] × ;整面产生伴随涂膜的裂缝或白化的明显损伤。

[0157] (4) 耐化学药品性

[0158] 向各实施例及比较例中得到的装饰片材的表面保护层滴加乙醇。用表面皿覆盖滴加部分且在室温(25℃)下经过 1 小时后,摘下表面皿,确认外观,通过以下的评价基准进行评价。

[0159] ○ ;涂膜中没有明显的变化。

[0160] × ;存在涂膜的溶胀或剥离。

[0161] (5) 重均分子量及数均分子量

[0162] 使用东曹(株)制高速 GPC 装置。使用的柱为东曹(株)制、商品名“TSKgel α M”,溶剂使用 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),在柱温 40℃、流速 0.5cc/min 下进行测定。另外,本发明中的重均分子量及数均分子量进行了标准聚苯乙烯换算。

[0163] (6) 交联点间平均分子量

[0164] 将上述得到的数均分子量除以官能团数,将得到的值作为交联点间平均分子量。

[0165] (7) 杨氏模量

[0166] 依据 JI S K7127 进行拉伸试验,由对多官能(甲基)丙烯酸酯的固化涂膜的试样片施加负载时的伸长通过下式求出杨氏模量。

[0167] $E = (W \times L) / (A \times \Delta t)$

[0168] 其中, W 为负载(kg)、L 为试验前的标线间距离(cm), A 为试验片的截面积及 Δ t 为负载 W 时的标线间距离(cm)。

[0169] 在未进行表面处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下，称为“PET”）膜上以交联固化后的膜厚为约 15 μm 的方式涂布各实施例及比较例中制造的树脂组合物。对该未固化树脂层照射加速电压 165kV、照射剂量 50kGy (5Mrad) 的电子射线，使电子射线固化性树脂组合物固化。将固化膜从 PET 膜上剥离，切下宽度 25mm、长度 120mm 的试验片。

[0170] 试验条件设为拉伸速度 50mm/ 分钟、卡盘间距离 80mm、标线间距离 50mm。

[0171] 实施例 1 ~ 7 及比较例 1 ~ 4

[0172] 作为基体材料，使用 ABS 树脂膜（弯曲弹性模量；2000MPa、厚度；400 μm ），在该膜的表面使用丙烯酸系树脂油墨，通过凹版印刷形成木纹花纹的图案层。接着，在图案层的表面通过凹版逆转涂布法涂布由含有丙烯酸多元醇及六亚甲基二异氰酸酯（六亚甲基二异氰酸酯以 NCO 当量与丙烯酸多元醇的 OH 当量同量的方式配合）的底漆组合物构成的底漆层。底漆层的厚度为 3 μm 。

[0173] 接着，在底漆层的表面以树脂组合物固化后的厚度（ μm ）为第 1 表所示的的方式通过凹版涂布涂布第 1 表所示组成的电子射线固化性树脂组合物。

[0174] 对该未固化树脂层照射加速电压 165kV、照射剂量 50kGy (5Mrad) 的电子射线，使电子射线固化性树脂组合物固化，得到 11 种装饰片材。

[0175] 通过上述方法对该装饰片材进行评价。将评价结果示于第 1 表。

[0176] [表 1]

[0177]

		实施例							比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
树脂 组合 物的 组成	电子射线固化性树脂 A	94	94	94	90	87	85	-	-	-	50	100
	电子射线固化性树脂 B	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-
	电子射线固化性树脂 C	6	6	-	10	10	10	-	100	-	50	-
	电子射线固化性树脂 D	-	-	6	-	3	5	5	-	100	-	-
树脂组合物固化后的厚度 (μm)		10	20	8	6	8	8	5	8	8	8	8
评价 结果	三维成形性	◎	○	◎	○	○	◎	○	×	×	×	○
	耐划伤性(A法)	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	◎	△	×
	耐划伤性(B法)	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	△	×

[0178] [注]

[0179] 电子射线固化性树脂 A；2 官能的聚碳酸酯丙烯酸酯、重均分子量：10,000

[0180] 电子射线固化性树脂 B；6 官能的聚碳酸酯丙烯酸酯、重均分子量：6,000

[0181] 电子射线固化性树脂 C；6 官能的聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量：6,000

[0182] 电子射线固化性树脂 D；6 官能的聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量：10,000

[0183] 实施例 8 ~ 12 及比较例 5 ~ 8

[0184] 作为基体材料,使用 ABS 树脂膜(弯曲弹性模量;2000MPa、厚度;400 μm),在该膜的表面使用丙烯酸系树脂油墨,通过凹版印刷形成木纹花纹的图案层。接着,在图案层的表面通过凹版逆转涂布涂布由含有丙烯酸多元醇及六亚甲基二异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯以 NCO 当量与丙烯酸多元醇的 OH 当量同量的方式配合)的底漆组合物构成的底漆层。底漆层的厚度为 3 μm。

[0185] 接着,在底漆层的表面以树脂组合物固化后的厚度(μm)为第 2 表所示的的方式通过凹版涂布涂布第 2 表所示组成的电子射线固化性树脂组合物。对该未固化树脂层照射加速电压 165kV、照射剂量 50kGy(5Mrad) 的电子射线。使电子射线固化性树脂组合物固化,得到 9 种装饰片材。

[0186] 通过上述方法对该装饰片材进行评价。将评价结果示于第 2 表。

[0187] [表 2]

		实施例					比较例			
		8	9	10	11	12	5	6	7	8
树脂组合物的组成	电子射线固化性树脂 E	70	-	-	-	-	100	-	-	-
	电子射线固化性树脂 F	-	70	-	-	-	-	-	-	-
	电子射线固化性树脂 G	-	-	70	70	50	-	100	-	30
	电子射线固化性树脂 H	30	30	30	-	-	-	-	100	-
	电子射线固化性树脂 I	-	-	-	30	50	-	-	-	70
树脂组合物固化后的厚度(μm)		7	7	7	10	10	7	7	7	33
评价结果	三维成形性	○	○	○	○	○	×	×	×	△
	耐化学药品性	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	耐划伤性(B 法)	○	○	○	○	○	×	×	○	×

[0189] 电子射线固化性树脂 E;丙烯酸硅酮丙烯酸酯、重均分子量:20,000、交联点间平均分子量:100

[0190] 电子射线固化性树脂 F;丙烯酸硅酮丙烯酸酯、重均分子量:20,000、交联点间平均分子量:200

[0191] 电子射线固化性树脂 G;丙烯酸硅酮丙烯酸酯、重均分子量:20,000、交联点间平均分子量:400

[0192] 电子射线固化性树脂 H;6 官能的聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量:5,000、电离放射线固化性树脂组合物的固化涂膜的杨氏模量:800MPa

[0193] 电子射线固化性树脂 I;2 官能的聚氨酯丙烯酸酯低聚物、重均分子量:15,000、电离放射线固化性树脂组合物的固化涂膜的杨氏模量:200MPa

[0194] 本发明的实施例 1 ~ 12 的装饰片材在通常的插入成形法或注射成形同时装饰法

中,即使在从 160℃左右的加热温度急剧降低温度至与模具接触时的温度和在急剧的拉伸速度、高拉伸度的条件下也不会产生裂纹或裂缝,三维成形性良好。进而,确认到所制造的装饰树脂成形品的表面具有较高的耐划伤性。

[0195] 另外,确认到实施例 8 ~ 12 的装饰片材也具有较高的耐化学药品性。

[0196] 工业实用性

[0197] 本发明的装饰片材可用于各种装饰树脂成形品,例如可优选用于汽车等车辆内装饰材料或外装饰材料、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。

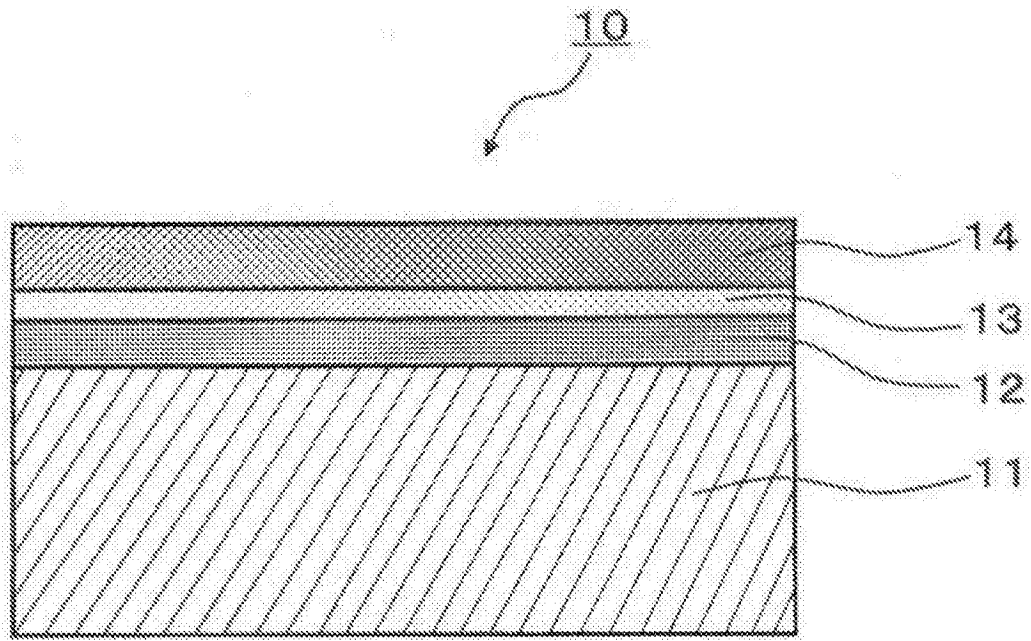


图 1