



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108349130 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201680063217.4

(22) 申请日 2016.10.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108349130 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据  
2015-214726 2015.10.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.04.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/004755 2016.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/073077 JA 2017.05.04

(73) 专利权人 株式会社可乐丽  
地址 日本冈山县仓敷市

(72) 发明人 大泽侑史 井口利之

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 鲁雯雯 金龙河

(51) Int.Cl.  
B29C 45/14 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 特开2010-131822 A, 2010.06.17  
JP 特开2006-62290 A, 2006.03.09  
CN 104781339 A, 2015.07.15  
CN 102471657 B, 2014.09.17  
审查员 闫彭

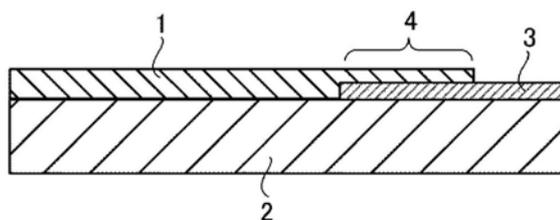
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

## (54) 发明名称

注射成型复合体和装饰片、以及它们的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供生产率优良并且装饰片与注射成型体的密合性也优良的注射成型复合体及其装饰片、以及它们的制造方法。本发明的注射成型复合体具备注射成型体和覆盖该注射成型体的表面的至少一部分的装饰片,装饰片是含有透明树脂且具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层按照表面保护层/装饰层/接合层的层叠顺序共挤出成型而成的片。注射成型体的表面的至少一部分与装饰片的接合层接合,注射成型体的至少与装饰片的接合部分的主要成分是注射成型树脂,所述注射成型树脂含有60质量%以上的与粘合剂树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元。



1. 一种注射成型复合体,其具备注射成型体和覆盖所述注射成型体的表面的至少一部分的装饰片,其中,

所述装饰片是含有透明树脂且具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层按照表面保护层/装饰层/接合层的层叠顺序共挤出成型而成的片,

所述注射成型体的表面的至少一部分与所述装饰片的所述接合层接合,

所述注射成型体的至少与所述装饰片的接合部分的主要成分是注射成型树脂,所述注射成型树脂含有60质量%以上的与所述粘合剂树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元,

所述粘合剂树脂使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,

所述透明树脂为(甲基)丙烯酸系树脂,

所述装饰层含有包含橡胶粒子的(甲基)丙烯酸系树脂,所述橡胶粒子为具有包含具有碳原子数3~8的烷基的丙烯酸烷基酯单元的二交联聚合物层且粒径为0.05~0.3 $\mu\text{m}$ 的多层结构橡胶粒子,

在所述注射成型体与所述装饰片之间不具有胶粘剂层。

2. 根据权利要求1所述的注射成型复合体,其中,相对于所述(甲基)丙烯酸系树脂总量,含有相对于树脂总量为1质量%以上的甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B),所述甲基丙烯酸系树脂(A)具有80质量%以上的来源于甲基丙烯酸甲酯的结构单元,所述嵌段共聚物(B)具有10~80质量%的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)和90~20质量%的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。

3. 根据权利要求1或2所述的注射成型复合体,其中,所述表面保护层的厚度为0.01~0.25mm,所述装饰层的厚度为0.05~0.5mm,所述接合层的厚度为0.01~0.4mm。

4. 根据权利要求1或2所述的注射成型复合体,其中,所述着色材料为有机染料。

5. 一种装饰片,其是用于与注射成型体的表面接合而形成注射成型复合体的装饰片,其用于权利要求1~4中任一项记载的注射成型复合体。

6. 一种注射成型复合体的制造方法,

其具备:

通过共挤出得到按照表面保护层/装饰层/接合层的顺序形成有含有透明树脂且具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层的装饰片的工序;和

以与所述接合层相接的方式通过注射成型形成注射成型体的工序,

所述注射成型体的至少与所述装饰片的接合部以注射成型树脂为主要成分,所述注射成型树脂含有60质量%以上的与所述粘合剂树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元,

所述粘合剂树脂使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,

所述透明树脂为(甲基)丙烯酸系树脂,

所述装饰层含有包含橡胶粒子的(甲基)丙烯酸系树脂,所述橡胶粒子为具有包含具有碳原子数3~8的烷基的丙烯酸烷基酯单元的二交联聚合物层且粒径为0.05~0.3 $\mu\text{m}$ 的多层结构橡胶粒子,

在所述注射成型体与所述装饰片之间不具有胶粘剂层。

7. 一种装饰片的制造方法,其为用于注射成型复合体的装饰片的制造方法,

其具备如下工序:按照使以透明树脂为主要成分的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层成为表面保护层/装饰层/接合层的层叠体的方式,通过共挤出得到装饰片,

所述粘合剂树脂设为含有60质量%以上的与构成用于构成所述注射成型复合体的注射成型体的至少与所述装饰片的接合部的主要成分树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元的树脂,

所述粘合剂树脂使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,

所述透明树脂为(甲基)丙烯酸系树脂,

所述装饰层含有包含橡胶粒子的(甲基)丙烯酸系树脂,所述橡胶粒子为具有包含具有碳原子数3~8的烷基的丙烯酸烷基酯单元 of 交联聚合物层且粒径为0.05~0.3 $\mu\text{m}$ 的多层结构橡胶粒子,

在所述注射成型体与所述装饰片之间不具有胶粘剂层。

## 注射成型复合体和装饰片、以及它们的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适合于立体热成型用途的注射成型复合体和装饰片。此外，涉及它们的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来，出于提高设计性、部件轻质化的目的，在汽车、生活家电制品、室内家具等外装及内装部件中，能够造形成复杂的形状的以塑料为主体的立体成型品的需求日益提高。

[0003] 从提供立体成型体没有接缝且外观设计性高的设计的观点、及实现成型体的加工和组装工序的简化的观点出发，正在利用例如一体成型加工法，该方法在成为主体的树脂上重叠预先赋予了图案等外观设计性的树脂制装饰片，用冲压成型机等一次性进行成型。此外，利用了将热塑性树脂注射成型于装饰用片的一面的嵌件成型(专利文献1)。

[0004] 在该状况下，对装饰片要求易成型性、良好表面性、高外观设计性等性能。特别是在外观设计性方面，例如具有如钢琴黑色调的设计那样表面光泽性优良、且颜色有深度的外观设计性的热成型用装饰片的需求日益提高。

[0005] 作为用于上述用途的装饰片，使用了如下方法：通过某些方法在最表面层层叠成为保护层的透明树脂层。例如，公开了如下方法：对成为基材的树脂片赋予涂装等外观设计性，在其上层叠底涂层和甲基丙烯酸系透明树脂层的方法；将有色的基材树脂和甲基丙烯酸系透明树脂通过共挤出成型制成2层片的方法(专利文献2~5)。

[0006] 在此，在前述一体成型加工法、嵌件成型中存在用于成型的树脂与装饰片的密合性不充分的情况。在嵌件成型中，有成型时树脂的温度越高则越改善密合性的倾向，但存在树脂的温度越高则树脂越劣化的问题。

[0007] 专利文献1公开了如下技术：在表面片和图案墨层的层叠体上借助胶粘剂层层叠用于改善密合性的基材片。但是，胶粘剂层及基材片的层叠工序烦杂，生产率差。此外，在将装饰片作为制品使用时，会暴露于高温、高湿等各种环境中，有时也在胶粘剂层与基材层之间发生层间剥离。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开2003-170546号公报

[0011] 专利文献2：日本特开2011-200804号公报

[0012] 专利文献3：日本特开2012-76348号公报

[0013] 专利文献4：日本特开2012-116200号公报

[0014] 专利文献5：日本特开2012-213911号公报

## 发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明是鉴于上述背景作出的,其目的在于,提供生产率优良、并且装饰片与注射成型体的密合性也优良的注射成型复合体及其的装饰片、以及它们的制造方法。

[0017] 用于解决问题的方法

[0018] 本发明人反复进行了深入研究,结果发现,以下的方式能够解决上述技术问题,从而完成了本发明。

[0019] [1]:一种注射成型复合体,其具备注射成型体和覆盖前述注射成型体的表面的至少一部分的装饰片,其中,所述装饰片是含有透明树脂且具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层按照表面保护层/装饰层/接合层的层叠顺序共挤出成型而成的片,所述注射成型体的表面的至少一部分与所述装饰片的所述接合层接合,所述注射成型体的至少与所述装饰片的接合部分的主要成分是注射成型树脂,所述注射成型树脂含有60质量%以上的与所述粘合剂树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元。

[0020] [2]:根据[1]所述的注射成型复合体,其中,所述粘合剂树脂使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚碳酸酯系树脂中的至少一者。

[0021] [3]:根据[1]或[2]所述的注射成型复合体,其中,所述透明树脂为(甲基)丙烯酸系树脂。

[0022] [4]:根据[3]所述的注射成型复合体,其中,相对于所述(甲基)丙烯酸系树脂总量,含有相对于树脂总量为1质量%以上的甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B),所述甲基丙烯酸系树脂(A)具有80质量%以上的来源于甲基丙烯酸甲酯的结构单元,所述嵌段共聚物(B)具有10~80质量%的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)和90~20质量%的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。

[0023] [5]:根据[1]~[4]中任一项所述的注射成型复合体,其中,所述装饰层含有聚碳酸酯系树脂和包含橡胶粒子的(甲基)丙烯酸系树脂中的至少一者。

[0024] [6]:根据[1]~[5]中任一项所述的注射成型复合体,其中,所述表面保护层的厚度为0.01~0.25mm,所述装饰层的厚度为0.05~0.5mm,所述接合层的厚度为0.01~0.4mm。

[0025] [7]:根据[1]~[6]中任一项所述的注射成型复合体,其中,所述着色材料为有机染料。

[0026] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的注射成型复合体,其中,在所述注射成型体与所述装饰片之间不具有胶粘剂层。

[0027] [9]:一种装饰片,其是用于与注射成型体的表面接合而形成注射成型复合体的装饰片,其用于[1]~[8]中任一项记载的注射成型复合体。

[0028] [10]:一种注射成型复合体的制造方法,其具备:通过共挤出得到按照表面保护层/装饰层/接合层的顺序形成有含有透明树脂且具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层的装饰片的工序;和以与所述接合层相接的方式通过注射成型形成注射成型体的工序,所述注射成型体的至少与所述装饰片的接合部以注射成型树脂为主要成分,所述注射成型树脂含有60质量%以上的与所述粘合剂树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元。

[0029] [11]:一种装饰片的制造方法,其为用于注射成型复合体的装饰片的制造方法,其具备如下工序:按照使以透明树脂为主要成分的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层成为表面保护层/装饰层/接合层的层叠体的方式,通过共挤出得到装饰片,所述粘合剂树脂设为含有60质量%以上的与构成用于构成所述注射成型复合体的注射成型体的至少与所述装饰片的接合部的主要成分树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元的树脂。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,具有如下优良效果:能够提供生产率优良并且装饰片与注射成型体的密合性也优良的注射成型复合体及其的装饰片、以及它们的制造方法。

## 附图说明

[0032] 图1是实施例及比较例的试验片的剥离强度试验的说明图。

[0033] 图2是实施例及比较例的试验片的剥离强度试验的说明图。

## 具体实施方式

[0034] 以下对应用本发明的实施方式的一例进行说明。需要说明的是,只要符合本发明的主旨则可进行各种设计变更,其它实施方式也可以属于本发明的范畴,这是不言自明的。此外,本说明书中规定的数值表示通过后述实施例中记载的方法测定时得到的值。此外,本说明书中规定的数值“A~B”表示满足大于等于数值A的值且小于等于数值B的值的范围。

[0035] <注射成型复合体>

[0036] 本发明的注射成型复合体具有注射成型体的表面的至少一部分被装饰片覆盖而得到的立体成型体。注射成型复合体可以在注射成型体上进一步层叠有其它立体成型体、片等。装饰片是含有透明树脂且具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层按照表面保护层/装饰层/接合层的层叠顺序共挤出成型而成的片。注射成型体的表面的至少一部分被装饰片的接合层覆盖。即,前述注射成型体的表面的至少一部分与装饰片的接合层接合。

[0037] 在此,在本说明书中,“主要成分”是指:相对于由同一组合物构成的层或注射成型体的部分的各自的总量占60质量%以上的成分。此外,“可见光透射性”是指:目视时具有透明性的层。即,是指在可见光波长区域可确认视觉透射性的层。“透明树脂”是指在400~800nm的波带光线透射率高的透明的树脂。

[0038] 注射成型体的至少与装饰片的接合部设为如下组合物的注射成型物,所述组合物以与作为装饰片的接合层(与注射成型体直接相接的层)的主要成分的粘合剂树脂同种类的注射成型树脂为主要成分。这里,同种类是指:含有60质量%以上的、与前述粘合剂树脂的单体来源的结构单元共同的单体来源的结构单元的注射成型树脂。通过使单体来源的结构单元在全部结构单元中有60质量%以上共同,能够使装饰片与注射成型体的密合性保持良好。更优选的是满足前述条件并且使树脂的种类相同。“树脂的种类相同”是指:甲基丙烯酸系树脂、丙烯酸系树脂、ABS树脂、聚碳酸酯系树脂等树脂的种类相同的树脂。构成主要成分的粘合剂树脂和注射成型树脂可以分别独立地为1种单独的树脂,也可以为2种以上的混合树脂。在混合树脂的情况下,共同的单体来源的结构单元在粘合剂树脂和注射成型树脂

各自的全部结构单元中有60质量%以上即可,进而,更优选将树脂的种类设为相同。粘合剂树脂和注射成型树脂只要满足上述条件即可,数均分子量、重均分子量、分散度、MVR等可以不同。此外,也包含改变了添加剂的种类、量的物质。此外,只要满足上述条件也可以包含其它树脂。

[0039] 注射成型体除了设为主要以上述注射成型树脂为主要成分的成型体的方式以外,也可以为由多种注射成型树脂形成的成型体。例如,可以在利用以与装饰片的粘合剂树脂同种类的上述注射成型树脂为主要成分的组合形成成型体后,进一步对该注射成型复合体使用其它注射成型树脂形成成型体。

[0040] 根据本发明的注射成型复合体,如上所述,作为装饰片的接合层的主要成分的粘合剂树脂与作为注射成型体的至少与装饰片的接合部分的主要成分的注射成型树脂使用了同种类的树脂,因此,不会损害能够以高生产率及低成本进行制造的共挤出法的优点,能够提供外观设计性及密合性优良的注射成型复合体。此外,在不具有胶粘剂层的情况下,不需要层叠粘度不同的层,处理性及生产率也优良,在这些方面是优选的。

[0041] <装饰片>

[0042] 装饰片为具有可见光透射性的表面保护层、含有着色材料的装饰层以及以粘合剂树脂为主要成分的接合层按照表面保护层/装饰层/接合层的层叠顺序共挤出成型而成的片。装饰片优选为由这样的3层构成的方式,也可以根据需要设置胶粘剂层、基材层等其它的层。通过设为表面保护层/装饰层/接合层这样的3层结构,能够降低制造成本。若为2层以下,则无法满足后述的各层的功能。若为4层以上,则进行共挤出成型时的设备变得庞大,容易导致制品成本增加。此外,各层的界面数增加,从而存在T模内树脂的滞留部增加、产生凝胶麻点而成为缺陷、或者由于鲨鱼皮流动(シャークスキン流动)而使制品的外观品质下降的情况。虽然不排除在注射成型体和装饰片的一部分中夹设胶粘剂层的方式,但优选装饰片的接合层与注射成型体通过直接接触而接合的方式。特别优选在注射成型体与装饰片之间不具有胶粘剂层的方式。

[0043] 构成装饰片的接合层为与注射成型体相接的层,承担良好地保持与注射成型体的胶粘性的粘合剂层的作用。接合层以粘合剂树脂为主要成分。如前所述,粘合剂树脂的60质量%以上由与作为注射成型体的主要成分的注射成型树脂彼此共同的单体来源的结构单元构成。粘合剂树脂和注射成型树脂的共同的单体来源的结构单元在各自的树脂中更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。

[0044] 粘合剂树脂及前述注射成型树脂只要满足上述条件且不脱离本发明的主旨则不作特别限定。作为合适的树脂,可例示:聚碳酸酯系树脂;聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、苯乙烯-马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-丙烯腈共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-丙烯酸丁酯共聚物、橡胶强化耐冲击性聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物(AS树脂)、乙烯-丙烯橡胶强化苯乙烯-丙烯腈共聚物(AES树脂)、聚丙烯酸酯橡胶强化苯乙烯-丙烯腈共聚物(AAS树脂)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(MS树脂)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物(MBS树脂)等苯乙烯系树脂、或它们的混合物。其中,优选聚碳酸酯系树脂或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0045] 聚碳酸酯系树脂是通过多官能羟基化合物与碳酸酯形成性化合物的反应而得到

的聚合物。作为多官能羟基化合物,可列举:可具有取代基的4,4'-二羟基联苯类;可具有取代基的双(羟基苯基)烷烃类;等。这些多官能羟基化合物中,也优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。作为碳酸酯形成性化合物,可以列举光气等各种碳酰二卤化物、氯代甲酸酯等卤代甲酸酯、碳酸二芳基酯等碳酸酯化合物。该碳酸酯形成性化合物的量可考虑反应的化学计量比(当量)来适当调整。

[0046] 聚碳酸酯系树脂可以是除了聚碳酸酯单元以外还含有具有聚酯、聚氨酯、聚醚或聚硅氧烷结构的单元的聚碳酸酯系树脂。本发明中适合使用的聚碳酸酯系树脂不因其分子量而受到特别限制,从利用挤出成型来制造的容易性的观点出发,优选粘均分子量为13000~30000左右、或在250℃、100秒<sup>-1</sup>时的熔融粘度为13000~60000泊左右的聚碳酸酯系树脂。分子量的调节可以通过调整末端终止剂、支化剂的量来进行。

[0047] 就ABS树脂而言,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物成分100质量%中的二烯橡胶成分的比例优选为8~50质量%,更优选为10~35质量%。该ABS树脂的橡胶粒径优选为0.1~5.0μm,更优选为0.3~1.5μm。橡胶粒子的结构既可以是形成单一相的结构,也可以是具有Salami结构的结构。

[0048] 在使用含有聚碳酸酯系树脂和ABS树脂的组合物时,可以将各自的颗粒用各自的进料器导入到单螺杆或双螺杆的挤出机中进行熔融混炼、或者将颗粒预混后进行熔融混炼,从而进行制造。聚碳酸酯系树脂和ABS树脂的混合比在严格意义上没有特别限制,通常,以质量比计优选20/80~90/10的范围。通过使用聚碳酸酯系树脂和ABS树脂,能够提高流动性及冲击强度。例如,可以使用帝人化成公司制“Multilon TN7500”、Sabic Innovative Plastics公司制“CYCLOY C6600”等。

[0049] 接合层中还可以含有满足上述条件的粘合剂树脂以外的树脂。此外,接合层中可以根据需要配合各种添加剂,例如抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、耐冲击助剂、发泡剂、填充剂、消光剂等。

[0050] 接合层的厚度优选为10~400μm。若小于10μm,则存在挤出成型中层的厚度变得不均匀的情况。即使大于400μm,密合性也不会显著改善,反而存在由于片整体的厚度增加而使操作性、切断性等产生问题的情况。此外,由于片整体的厚度增加,在进行嵌件成型时还存在成型体端部处的膜的追随性下降的担心。因此,接合层的厚度的下限更优选为30μm,进一步优选为50μm,接合层的厚度的上限优选为350μm,进一步优选为300μm以下。

[0051] 构成装饰片的装饰层是含有着色材料的中间层,作为装饰层起作用。通过表面保护层和装饰层,能够提供外观设计性优良的片。例如,能够提供钢琴黑色调等表面光泽性优良、且颜色有深度的片。

[0052] 装饰层可以在不脱离本发明的主旨的范围内使用含有公知的树脂和染料(包括有机染料)、颜料等着色剂的组合物来形成。作为树脂的适宜的例子,可例示(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、聚碳酸酯系树脂。从耐候性、透明性及表面硬度优良的观点出发,优选(甲基)丙烯酸系树脂。此外,从耐冲击性优良的观点出发,优选聚碳酸酯系树脂、以及包含橡胶粒子的(甲基)丙烯酸系树脂、或者它们的混合物。前述橡胶粒子更优选为具有包含具有碳原子数3~8的烷基的丙烯酸烷基酯单元的交联聚合物层且粒径为0.05~0.3μm的多层结构橡胶粒子。这样的橡胶粒子可以是例如日本特开平10-182755号公报中公开的粒子。

[0053] 作为聚碳酸酯系树脂,可例示在接合层中所例示的树脂。此外,作为(甲基)丙烯酸

类树脂,可例示后述的作为透明树脂而例示的树脂。作为苯乙烯系树脂,可以利用公知的树脂。

[0054] 橡胶粒子在装饰层的总量中所占的比例优选为10~50质量%。通过设为该范围,能够有效地得到切断加工时的耐破裂性,并且能够提高弯曲柔软性。橡胶粒子的粒径优选为0.07~0.2 $\mu\text{m}$ 。通过设为该范围,能够良好地保持切断加工时的耐破裂性及弯曲柔软性。

[0055] 从更有效地得到装饰层的漆黑性的观点出发,特别优选使用染料。染料可根据目的、需求来选择。作为适宜的染料,可列举:葱醌类、葱并吡啶酮类、茈萘类、葱类、紫环酮类、阴丹酮类、喹吡啶酮类、咕吨类、噻吨类、噁嗪类、噁唑啉类、靛蓝类、硫代靛蓝类、喹酞酮类、萘酰亚胺类、花青类、次甲基类、吡啶啉酮类、内酯类、香豆素类、双苯并噁唑基噻吩类、萘四甲酸类、酞菁类、三芳基甲烷类、氨基酮类、双(苯乙烯基)联苯类、吡嗪类、罗丹明类、前述化合物的衍生物、以及它们的混合物。从入手的容易性等观点出发,优选葱醌类。

[0056] 装饰层中,可以在不脱离本发明的主旨的范围内加入添加剂。例如,可以配合抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、耐冲击助剂、发泡剂、填充剂、消光剂等。

[0057] 装饰层的厚度可根据用途、需求而改变,优选为50~500 $\mu\text{m}$ 。若小于50 $\mu\text{m}$ ,则存在着色层的颜色浓度变得不充分的情况。即使大于500 $\mu\text{m}$ ,前述效果也不会显著改善,反而存在由于片整体的厚度增加而使操作性、切断性和冲裁性等产生问题的情况。此外,由于片整体的厚度增加,在进行嵌件成型时还存在成型体端部处的膜的追随性下降的担心。因此,装饰层的厚度的下限更优选为100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为150 $\mu\text{m}$ ,装饰层的厚度的上限更优选为350 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为250 $\mu\text{m}$ 。

[0058] 装饰片整体的厚度优选为500 $\mu\text{m}$ 以下。通过设为500 $\mu\text{m}$ 以下,使操作性、切断性和冲裁性等二次加工性良好,作为片的处理性变得容易。此外,由于片整体的厚度变厚,在进行嵌件成型时还存在成型体端部处的膜的追随性下降的担心。此外,通过设为500 $\mu\text{m}$ 以下,可以降低每单位面积的原材料的使用量。装饰片的厚度的上限更优选为400 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为300 $\mu\text{m}$ ,其下限优选为50 $\mu\text{m}$ ,更优选为100 $\mu\text{m}$ 。在装饰片整体的厚度小于50 $\mu\text{m}$ 时,有如下担忧:在嵌件成型时,由于片被加热拉伸而导致第二层变薄,容易受到注射树脂的颜色的影响。

[0059] 构成装饰片的表面保护层是含有透明树脂的层,作为表面保护层起作用。通过设置表面保护层,可以得到对相邻接的含有着色材料的装饰层赋予深度的效果。此外,能够抑制伴随立体成型的表面雾度的产生,在立体成型后也能够维持颜色深度。

[0060] 作为透明树脂,可以在不脱离本发明的主旨的范围内使用公知的树脂,作为适宜的例子,可例示(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚烯烃树脂、降冰片烯树脂、环烯烃系树脂、聚酯树脂等。从耐候性、透明性及表面硬度优良的观点出发,优选(甲基)丙烯酸系树脂。需要说明的是,“(甲基)丙烯酸系树脂”是包括甲基丙烯酸系树脂和丙烯酸系树脂这两者的概念。(甲基)丙烯酸系树脂中也包括丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯的衍生物、特别是丙烯酸酯(acrylate ester)/甲基丙烯酸酯(methacrylate ester)的(共)聚合物。(甲基)丙烯酸系树脂的重复结构单元不作特别限定。

[0061] (甲基)丙烯酸系树脂的种类不作特别限定,从耐冲击性及注射成型时片的弯折部分的耐白化性优良的观点出发,优选含有相对于(甲基)丙烯酸系树脂总量优选为1~95质量%、更优选为60~90质量%的包含来源于(甲基)丙烯酸酯的结构单元的嵌段共聚物。通

过将嵌段共聚物设为前述范围,能够维持表面硬度且更有效地得到嵌件成型后的表面平滑性。

[0062] 此外,代替前述嵌段共聚物或者在前述嵌段共聚物的基础上,还可以使用含有相对于(甲基)丙烯酸系树脂总量优选为1~90质量%、更优选为5~40质量%的多层结构橡胶粒子的物质。该多层结构橡胶粒子与装饰层的上述多层结构橡胶粒子相同。

[0063] 作为嵌段共聚物的优选例子,可例示如下的嵌段共聚物(B),所述嵌段共聚物(B)在一分子中分别独立地具有1个或多个包含来源于甲基丙烯酸酯的结构单元的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)和包含来源于丙烯酸酯的结构单元的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2),并且,以10~80质量%的比例含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1),以90~20质量%的比例含有丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。通过使用这样的嵌段共聚物(B),能够更有效地得到弯折加工时的耐白化性。此外,优选使前述嵌段共聚物(B)中进一步含有具有80质量%以上的来源于甲基丙烯酸甲酯的结构单元的甲基丙烯酸系树脂(A)而得到的丙烯酸系树脂组合物(C)。这种情况下,从表面硬度的观点出发,优选相对于甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B)的合计100质量份,甲基丙烯酸系树脂(A)为10~99质量份、优选为60~95质量份,嵌段共聚物(B)为90~1质量份、优选为40~5质量份。(甲基)丙烯酸系树脂中可以含有除甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B)以外的其它的(甲基)丙烯酸系树脂。这种情况下,优选含有相对于(甲基)丙烯酸系树脂总量为1质量%以上的甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B)。为了有效地得到(甲基)丙烯酸系树脂的其它特性,优选为90质量%以下。此外,作为优选的方式,有相对于(甲基)丙烯酸系树脂总量,仅由甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B)构成的方式、以及甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B)超过90%且小于100%的方式。通过设为这样的范围,能够有效地得到甲基丙烯酸系树脂(A)和嵌段共聚物(B)的特性。

[0064] 上述甲基丙烯酸系树脂(A)的来源于甲基丙烯酸甲酯的结构单元更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上。即,来源于除甲基丙烯酸甲酯以外的单体的结构单元的比例为20质量%以下,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0065] 作为上述的除甲基丙烯酸甲酯以外的单体,可列举:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等丙烯酸酯;除甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯;不饱和羧酸;烯炔;共轭二烯;芳香族乙炔基化合物;等。甲基丙烯酸系树脂(A)的立构规整性没有特别限制,可以使用例如具有全同立构、杂同立构、间同立构等立构规整性的甲基丙烯酸系树脂(A)。

[0066] 甲基丙烯酸系树脂(A)在220℃、剪切速度122/秒时的熔融粘度设为1500~3500Pa·s的范围。前述熔融粘度更优选为1800Pa·s以上,特别优选为2000Pa·s以上。此外,更优选为3300Pa·s以下,特别优选为3100Pa·s以下。通过设为1500~3500Pa·s的范围,能够良好地保持所得到的装饰片及包含其的注射成型复合体的耐冲击性、韧性。

[0067] 甲基丙烯酸系树脂(A)也可以使用市售品。作为所述市售的甲基丙烯酸类树脂,可列举例如:“PARAPET H1000B”(MFR:22g/10分钟(230℃、37.3N))、“PARAPET GF”(MFR:15g/10分钟(230℃、37.3N))、“PARAPET EH”(MFR:1.3g/10分钟(230℃、37.3N))、“PARAPET HRL”(MFR:2.0g/10分钟(230℃、37.3N))、“PARAPET HRS”(MFR:2.4g/10分钟(230℃、37.3N))及“PARAPET G”(MFR:8.0g/10分钟(230℃、37.3N))[均为商品名,可乐丽公司制]等。

[0068] 嵌段共聚物(B)特别优选为在丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)的单末端或两末端键合有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物。在嵌段共聚物(B)中,优选

的是,具有30~80质量%的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)和20~70质量%的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1),并且嵌段共聚物(B)在220℃、剪切速度122/秒时的熔融粘度为75~1500Pa·s。

[0069] 丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)是以来源于丙烯酸酯的结构单元为主要构成单元的丙烯酸酯聚合物嵌段。丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中的来源于丙烯酸酯的结构单元的比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,也包括100质量%的构成。

[0070] 作为上述的丙烯酸酯,可列举例如:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸烯丙酯等。通过这些丙烯酸酯中的1种单独聚合、或者将这些丙烯酸酯中的2种以上组合进行聚合,能够形成丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。其中,从成本、低温特性、透明性等观点出发,优选将丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸苄酯(共)聚合。

[0071] 甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)是以来源于甲基丙烯酸酯的结构单元为主要构成单元的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段。甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中的来源于甲基丙烯酸酯的结构单元的比例优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为98质量%以上,也包括全部结构单元均为来源于甲基丙烯酸酯的单体的情况。作为上述的甲基丙烯酸酯,从提高透明性、耐热性的观点出发,优选甲基丙烯酸甲酯。关于甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)的立构规整性,从提高耐热性的观点出发,优选以三单元组计的间同立构规整度(rr)为60%以上。通过将间同立构规整度设为60%以上,提高玻璃化转变温度,本发明的树脂组合物显示出优良的耐热性。更优选为65%以上,进一步优选为70%以上,最优选为75%以上。

[0072] 嵌段共聚物(B)可以根据需要在分子链中或分子链末端具有羟基、羧基、酸酐、氨基等官能团。

[0073] 嵌段共聚物(B)的制造方法没有特别限定,可以采用基于公知方法的方法。例如,通常使用使构成各聚合物嵌段的单体进行活性聚合的方法。作为这样的活性聚合方法,可列举例如:使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂并在碱金属盐或碱土金属盐等无机酸盐的存在下进行阴离子聚合的方法;使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂并在有机铝化合物的存在下进行阴离子聚合的方法;使用有机稀土类金属络合物作为聚合引发剂进行聚合的方法;使用 $\alpha$ -卤代酯化合物作为引发剂并在铜化合物的存在下进行自由基聚合的方法等。此外,还可列举使用多价自由基聚合引发剂、多价自由基链转移剂使构成各嵌段的单体聚合来制造含有本发明中使用的嵌段共聚物(B)的混合物的方法等。这些方法中,特别优选使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂并在有机铝化合物的存在下进行阴离子聚合的方法,这是由于能以高纯度得到嵌段共聚物(B)、此外容易控制分子量、组成比、并且经济。

[0074] 从提高可见光透射性的观点出发,优选透明树脂相对于表面保护层总量为90质量%以上,更优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上。透明树脂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0075] 表面保护层中,可以在不脱离本发明的主旨的范围内加入添加剂(例如抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、耐冲击助剂、发泡剂、填充剂、消光剂)。从对表面保护层及装饰层赋予耐候性的观点出发,可以添加紫外线吸收剂。紫外线吸收剂是具有吸收紫外线的能力的化合物,是主要具有将光能转化为热能的功能的化合物。作为紫外线吸收剂,可列举:二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、苯甲酸酯类、水杨酸酯类、氰基丙烯酸酯类、草酰苯胺类、丙二酸酯类、甲脒类等。这些中,优选苯并三唑类、三嗪类。紫外线吸收剂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0076] 作为上述苯并三唑类,可列举2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)6-(2H-苯并三唑-基)苯酚](旭电工业公司制;商品名ADK STAB LA-31)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(Ciba Specialty Chemicals公司制;商品名TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(Ciba Specialty Chemicals公司制;商品名TINUVIN234)等。作为上述三嗪类,可列举丰通化工公司制的商品名TINUVIN479等。这些紫外线吸收剂中,从抑制由于被紫外线照射而引起的树脂劣化的观点出发,优选使用三嗪类。

[0077] 表面保护层的厚度可根据用途、需求而改变,优选为10~250 $\mu\text{m}$ 。若小于10 $\mu\text{m}$ ,则存在耐候性、透明性、表面硬度变得不充分的情况。此外,从提高耐候性的观点出发,减小表面保护层的厚度会使紫外线吸收剂的添加效果下降。针对该问题,可考虑提高紫外线吸收剂的浓度的方法,但紫外线吸收剂由于通常为低分子,因而与树脂的相容性低,有在长期的使用中容易在片表面渗出的倾向。紫外线吸收剂的添加浓度越高则渗出表现得越显著,因此,紫外线吸收剂的添加浓度受到限制。此外,即使表面保护层的厚度大于250 $\mu\text{m}$ ,前述功能也不会得到显著改善,反而存在由于片整体的厚度增加而使操作性、切断性、冲裁性、耐破裂性等产生问题的情况。表面保护层的厚度的下限更优选为30 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为40 $\mu\text{m}$ ,表面保护层的厚度的上限更优选为150 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为100 $\mu\text{m}$ 。

[0078] <注射成型复合体的制造方法>

[0079] 作为注射成型复合体的制造方法,可以如下制造:利用共挤出成型制造装饰片,并且在装饰片上嵌件成型、即注射成型出注射成型体,从而制造。就装饰片而言,可以准备表面保护层、装饰层以及接合层各自的组合物并通过使用这些组合物的共挤出法制造多层层叠体。通过进行共挤出成型,可以提高生产率并得到优良的层间胶粘性。

[0080] 将表面保护层、装饰层以及接合层的组合物分别加热熔融,从不同的挤出机、泵等通过各自的流路供给到挤出模具,从挤出模具中挤出成多层后进行层叠胶粘,从而可形成多层层叠体。可列举使用作为该挤出模具的例如多歧管模、分流器等T模挤出成型机等制膜装置的共挤出成型方法。

[0081] 在分流器方式的情况下,在分流器中多层化后的树脂被导入到T模等片成型模具中并成型为片状后,流入一对加压辊的间隙中而形成积料(bank)。然后从加压辊的间隙通过,冷却,得到装饰片。另一方面,在多歧管方式的情况下,在多歧管模内多层化后的树脂同样地在模具内部被成型为片状。然后,流入一对加压辊间隙中而形成积料即可。然后,从加压辊的间隙通过,冷却,得到装饰片。从良好地保持各层厚度的均匀性的观点出发,优选多歧管模。

[0082] 实施例

[0083] 以下示出实施例及比较例更具体地说明本发明。需要说明的是,本发明不受以下的实施例限制。此外,本发明包含将以上所述的表示特性值、形态、制法、用途等的技术特征的事项任意组合而成的全部方式。

[0084] 实施例及比较例中的物性值的测定等通过以下的方法来实施。

[0085] (重均分子量(Mw)及分子量分布)

[0086] 各树脂的聚合中及聚合结束后的重均分子量(Mw)及分子量分布通过GPC(凝胶渗透色谱)以聚苯乙烯换算分子量来求出。

[0087] • 装置:东曹公司制GPC装置“HLC-8320”

[0088] • 分离柱:将东曹公司制的“TSKguardcolumn SuperHZ-H”、“TSKgel HZM-M”及“TSKgel SuperHZ4000”串联连接

[0089] • 洗脱剂:四氢呋喃

[0090] • 洗脱剂流量:0.35mL/分钟

[0091] • 柱温:40℃

[0092] • 检测方法:差示折射率(RI)

[0093] (各聚合物嵌段的构成比例)

[0094] 各聚合物嵌段的构成比例通过<sup>1</sup>H-NMR(<sup>1</sup>H-核磁共振)测定来求出。

[0095] • 装置:日本电子公司制核磁共振装置“JNM-LA400”

[0096] • 氘代溶剂:氘代氯仿

[0097] (剥离强度)

[0098] 图1中示出剥离强度试验中使用的样品的说明图。制作装饰片1和注射成型体2的试验片。此时,在装饰片1与注射成型体2的一部分之间夹设剥离性的聚酰亚胺膜3,从而在装饰片1的端部设置与注射成型体2的非接合部4。然后,基于JIS K 6854-1测定剥离强度。具体而言,如图2所示,相对于注射成型体2的表面,在垂直的方向上拉装饰片1的非接合部4(参照图2),测定从注射成型体剥离的装饰片的剥离强度。具体的测定条件如下。需要说明的是,也存在剥离强度大而发生材料破坏的情况。

[0099] • 宽度:25mm

[0100] • 最小长度:50mm

[0101] • 夹具移动速度:50mm/分钟

[0102] • 测定装置:岛津制作所公司制EZ-XS

[0103] (成型品的成型性评价方法)

[0104] 将装饰片切成300mm(MD)×210mm(TD)的试验片,使用布施真空公司制的真空压空成型机NGF按照使表面保护层为上侧的方式进行安装固定,评价追随性。

[0105] 使用远红外线加热器,在装饰片的表面温度达到130℃的时刻使接合层侧与模具(底面的大小为长10cm且宽10cm,上表面的大小为长9cm且宽9cm,高度为3.5cm)的上表面密合,利用真空成型实施预成型。成型性良好的情况下,位于模四角处的片部完全追随模,而成型性差的情况下,会在四角产生褶皱、破裂。通过目视来判断成型性是否良好,基于以下的基准进行评价。

[0106] A:不产生褶皱、破裂,良好。

[0107] B:在极少的一部分上观测到褶皱、破裂,但实用上没有问题。

[0108] C:产生了实用上有问题的褶皱、破裂。

[0109] [耐破裂性评价]

[0110] 使用前述评价追随性时预成型后的片。按照使预先比照模具用剪刀修剪掉不要部分的片的表面保护层侧与模具密合的方式,将前述片固定于嵌件成型用模具(底面的大小为长9cm且宽9cm,深度3.5cm)。使用名机制作所公司制的注射成型机M-100C,用注射成型用树脂进行嵌件成型,从而得到注射成型复合体。然后,根据需要用剪刀修剪掉片的不要部分。耐破裂性良好的情况下,能够不使片破裂地进行修剪,耐破裂性差的情况下,在修剪时发生片的破裂。用以下的基准进行评价。

[0111] A:未观测到破裂及裂纹(目视)。

[0112] B:观测到若干裂纹(目视)。

[0113] C:发生破裂(目视)。

[0114] D:整面发生破裂并白浊(目视)。

[0115] (装饰片表面硬度测定方法)

[0116] 将通过前述的制膜条件制作的装饰片和其拉伸成型体分别切成30mm×30mm而作为试验片。将试验片设置于铅笔硬度试验机(东洋精机制作所公司制:铅笔刮擦涂膜硬度试验机),基于JIS-K5600-5-4测定表面保护层侧的铅笔硬度,对拉伸前后的铅笔硬度进行比较。

[0117] (表面雾度)

[0118] 对于前述耐破裂性的评价中使用的成型品,从其表面保护层侧进行目视评价。就评价方法而言,以入射角45°、反射角45°窥视室内荧光灯的光,通过观测膜上映出的荧光灯与天花板的边界的表面雾度来进行评价。用以下的基准进行评价。

[0119] A:表面未产生雾度的试验片。

[0120] C:表面产生了雾度的试验片。

[0121] <制造例1>[嵌段共聚物(A-1)的合成]

[0122] 向对内部进行脱气并用氮气置换后的、带有能够进行盐水冷却的夹套及搅拌机的搪玻璃制3m<sup>3</sup>反应容器中,在室温下加入干燥甲苯735kg、六甲基三亚乙基四胺0.4kg、以及含有异丁基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝20mol的甲苯溶液39.4kg,进而加入仲丁基锂1.17mol。向其中加入甲基丙烯酸甲酯35.0kg,在室温下反应1小时。对反应液中所含的聚合物进行取样并测定重均分子量(以下称为M<sub>w</sub>(a1-1)),结果为40000。所述甲基丙烯酸甲酯聚合物进一步与丙烯酸酯进行嵌段共聚,从而该甲基丙烯酸甲酯聚合物成为甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下称为“甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)”)。

[0123] 然后,使反应液为-25℃,用0.5小时滴加丙烯酸正丁酯24.5kg和丙烯酸苄酯10.5kg的混合液。滴加后立即对反应液中所含的聚合物进行取样并测定重均分子量,结果为80000。由于甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)的重均分子量为40000,因此,确定了由丙烯酸正丁酯和丙烯酸苄酯的共聚物构成的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)的重均分子量(M<sub>w</sub>(b2))为40000。

[0124] 然后,加入甲基丙烯酸甲酯35.0kg,使反应液恢复至室温并搅拌8小时,从而形成第2个甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下称为“甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)”)。然后,向反应液中添加甲醇4kg而使聚合停止后,将反应液注入到大量的甲醇中,使作为三嵌

段共聚物的嵌段共聚物(B) (以下称为“嵌段共聚物(A-1)”)析出,进行过滤,在80℃、1托(约133Pa)下干燥12小时而单离出来。所得到的嵌段共聚物(A-1)的重均分子量 $M_w(A)$ 为120000。由于二嵌段共聚物的重均分子量为80000,因此,确定了甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)的重均分子量(称为 $M_w(a1-2)$ )为40000。由于甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)的重均分子量 $M_w(b1-1)$ 和甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)的重均分子量 $M_w(b1-2)$ 均为40000,因此, $M_w(b1)$ 为40000、 $M_w(b1-总)$ 为80000。

[0125] 将嵌段共聚物(A-1) 20质量份、甲基丙烯酸类树脂(可乐丽公司制HR-S) 80质量份和TINUVIN479(丰通化工公司制)用双螺杆挤出机在250℃下进行熔融混炼。然后进行挤出、切断,从而制造丙烯酸系树脂组合物(A-2)的颗粒。

[0126] <制造例2> [加入了染料的树脂(B-1)的合成]

[0127] 将加入了橡胶微粒的耐冲击性丙烯酸类树脂(可乐丽公司制“GR-00100”) 70质量份、丙烯酸类树脂(可乐丽公司制“EH”) 30质量份和蒽醌系染料(LANXESS公司制) 1.7质量份进行熔融混炼,得到黑色丙烯酸类树脂。

[0128] <制造例3> [加入了染料的树脂(B-2)的合成]

[0129] 相对于聚碳酸酯系树脂(Sumika Styron Polycarbonate公司制“300系列”MFR=10) 100质量份熔融混炼蒽醌系染料(LANXESS公司制) 1.7质量份,得到黑色聚碳酸酯树脂。

[0130] (实施例1)

[0131] 使用制造例1的丙烯酸系树脂组合物(A-2)作为成为表面保护层的透明树脂,用30mm $\Phi$ 排气口式的单螺杆挤出机以吐出量5kg/小时进行挤出,同时,使用制造例2的黑色丙烯酸类树脂作为装饰层,用50mm $\Phi$ 排气口式的单螺杆挤出机以15kg/小时进行挤出,同时,使用ABS树脂(MFR=11、无着色)作为成为接合层的粘合剂树脂,用30mm $\Phi$ 排气口式的单螺杆挤出机以5kg/小时进行挤出。

[0132] 然后,用宽度300mm的多歧管模将它们层叠,在温度240℃下进行挤出,用100℃和105℃的金属镜面辊夹持并以5.6m/分钟的速度进行牵引,从而制作表面保护层厚度50 $\mu\text{m}$ 、装饰层厚度150 $\mu\text{m}$ 、接合层厚度50 $\mu\text{m}$ 、总厚度250 $\mu\text{m}$ 的装饰片。

[0133] 然后,在前述装饰片的接合层侧将ABS树脂(MFR=11、无着色)通过[耐破裂性评价]部分记载的方法注射成型,制造总厚度3.0mm的注射成型复合体。注射成型时的树脂温度设为220℃。

[0134] (实施例2)

[0135] 改变挤出机的吐出量,将接合层厚度设为100 $\mu\text{m}$ 、将总厚度设为300 $\mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0136] (实施例3)

[0137] 改变挤出机的吐出量,将表面保护层厚度设为25 $\mu\text{m}$ 、将总厚度设为225 $\mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0138] (实施例4)

[0139] 改变挤出机的吐出量,将表面保护层厚度设为100 $\mu\text{m}$ 、将总厚度设为300 $\mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0140] (实施例5)

[0141] 将装饰层的树脂设为制造例3的黑色聚碳酸酯,除此以外,与实施例1同样地制作

装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0142] (实施例6)

[0143] 将接合层的树脂设为聚碳酸酯(Sumika Styron Polycarbonate公司制“301-4”),除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。

[0144] 然后,将注射成型用树脂设为聚碳酸酯(Sumika Styron Polycarbonate公司制“301-22”),将树脂温度设为280℃,除此以外,与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0145] (实施例7)

[0146] 将表面保护层的树脂设为丙烯酸类树脂(可乐丽公司制PARAPET“HR-S”),除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0147] (制造例4)

[0148] 直至制造例1中的丙烯酸酯聚合物嵌段为止同样地进行合成,得到由甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(Mw:45000)-丙烯酸酯聚合物嵌段(Mw:45000)构成的二嵌段共聚物(A-3)。使用二嵌段共聚物(A-3)代替嵌段共聚物(A-1),继续与制造例1同样地制造丙烯酸系树脂组合物(A-4)的颗粒。

[0149] (实施例8)

[0150] 使用制造例4的丙烯酸系树脂组合物(A-4)作为成为表面保护层的透明树脂,使用帝人化成公司制“Multilon TN7500”作为接合层,,按照表1的条件来制作装饰片。然后,使用帝人化成公司制“Multilon TN7500”作为注射树脂,按照表1的条件与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0151] (比较例1)

[0152] 将接合层的树脂设为聚碳酸酯(Sumika Styron Polycarbonate公司制“300系列”MFR=10),除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0153] (比较例2)

[0154] 与比较例1同样地制作装饰片。然后,将树脂温度变更为240℃,除此以外,与比较例1同样地制造注射成型复合体。

[0155] (比较例3)

[0156] 不使用成为接合层的树脂而以仅有表面保护层、装饰层的方式进行成型,总厚度为200 $\mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0157] (比较例4)

[0158] 与比较例3同样地制作装饰片。然后,将树脂温度变更为240℃,除此以外,与比较例3同样地制造注射成型复合体。

[0159] (比较例5)

[0160] 不使用成为表面保护层的树脂而以仅有装饰层、接合层的方式进行成型,总厚度为200 $\mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例1同样地制作装饰片。然后与实施例1同样地制造注射成型复合体。

[0161] 对于实施例、比较例,评价剥离强度、嵌件成型后的表面雾度的有无、成型性(追随性、耐破裂性)、表面硬度。将结果示于表1。

[0162]

[表 1]

	透明树脂 (表面保护层)		树脂 (装饰层)		粘合剂树脂 (接合层)		注射成型树脂		剥离强度 (N/25mm) 耐湿试验 前	嵌件 成型后的 表面雾度	成型性		表面 硬度
	树脂	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	树脂	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	树脂	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	树脂	温度			追随 性	耐破裂 性	
实施例 1	A-2	50	B-1	150	ABS	50	ABS	220	材料破坏	A	A	A	H
实施例 2	A-2	50	B-1	150	ABS	100	ABS	220	材料破坏	A	A	A	H
实施例 3	A-2	25	B-1	150	ABS	50	ABS	220	材料破坏	A	A	A	H
实施例 4	A-2	100	B-1	150	ABS	50	ABS	220	材料破坏	A	A	B	H
实施例 5	A-2	50	B-2	150	ABS	50	ABS	220	材料破坏	A	A	A	HB
实施例 6	A-2	50	B-1	150	PC	50	PC	280	材料破坏	A	A	A	H
实施例 7	HR-S	50	B-1	150	ABS	50	ABS	220	材料破坏	A	A	C	3H
实施例 8	A-4	50	B-1	150	ABS/PC	50	ABS/PC	250	材料破坏	A	A	A	H
比较例 1	A-2	50	B-1	150	PC	50	ABS	220	0.4	A	A	A	H
比较例 2	A-2	50	B-1	150	PC	50	ABS	240	0.4	A	A	A	H
比较例 3	A-2	50	B-1	150	-	-	ABS	220	2.1	A	A	A	H
比较例 4	A-2	50	B-1	150	-	-	ABS	240	2.1	A	A	A	H
比较例 5	-	-	B-1	150	ABS	50	ABS	220	材料破坏	C	A	A	H

[0163] 使用了与注射成型用树脂同样的树脂作为接合层的实施例1~8,测定剥离强度的结果均为发生材料破坏,密合性优良。而且,这些实施例未产生嵌件成型后的表面雾度,得

到了优良的结果。使用了含有嵌段共聚物(A-2)或(A-4)的丙烯酸系树脂组合物作为表面保护层的实施例1~6、8的剥离强度、成型性、表面硬度优良,也未产生表面雾度,性能的平衡性良好。表面保护层不含嵌段共聚物的实施例7的耐破裂性差,但其他评价良好,只要是不伴有成型为复杂形状的过程的用途,则可以使用。

[0164] 使用了与注射成型用树脂不同的树脂作为接合层的比较例1与实施例相比剥离强度差。并且,在注射成型中提高了树脂温度的比较例2也未见剥离强度的提高。无接合层的比较例3与实施例相比剥离强度差。并且在注射成型中提高了树脂温度的比较例4也未见剥离强度的提高。无表面保护层的比较例5产生了嵌件成型后的表面雾度,比实施例差。

[0165] 本申请以2015年10月30日提出申请的日本申请特愿2015-214726为基础要求优先权,其公开的全部内容引入本申请中。

[0166] 产业上的可利用性

[0167] 本发明的注射成型复合体及装饰片能够应用于所有要求外观设计性的注射成型复合体。例如,适合于:广告塔、立式招牌、突出式招牌、楣窗招牌、屋顶招牌等招牌部件;橱窗、隔板、店铺展示等展示部件;荧光灯罩、情调照明罩、灯罩、流明天天花板、光壁、枝形吊灯等照明部件;家具、悬饰、镜子等室内装饰部件;门、圆屋顶、安全窗玻璃、隔墙、楼梯裙板、阳台裙板、休闲用建筑物的屋顶等建筑用部件;飞机挡风板、飞行员用遮阳板、摩托车、汽艇挡风板、公共汽车用遮光板、汽车用侧遮阳板、后遮阳板、前翼、头灯罩、汽车内装构件、减震器等汽车外装构件等运输机相关部件;声成像用标牌、立体声罩、电视保护罩、自动售货机、手机、电脑等电子设备部件;保育器、X光机部件等医疗设备部件;机械罩、测量仪罩、实验装置、规尺、刻度盘、观察窗等设备相关部件;路标、导航板、弯道凸面镜、防音壁等交通相关部件;以及温室、大型水槽、箱水槽、浴室构件、时钟面板、浴盆、公共厕所、桌垫、游戏部件、玩具、焊接时的面部保护用面罩等的表面装饰膜兼保护膜、壁纸;标记膜等。

[0168] 标号说明

[0169] 1:装饰片、2:注射成型体、3:聚酰亚胺膜、4:非接合部。

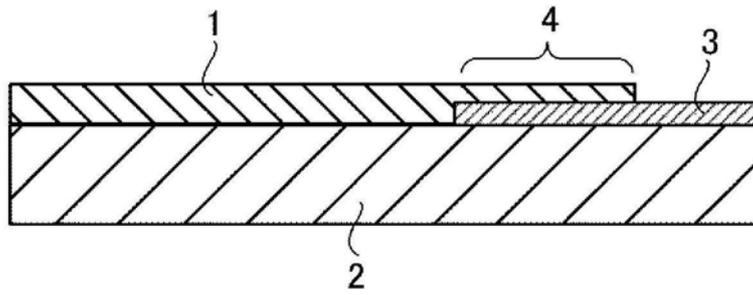


图1

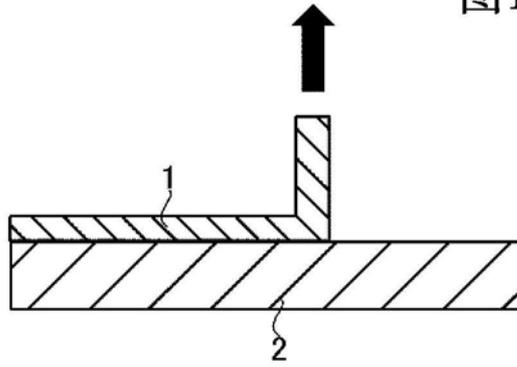


图2