



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112166036 B

(45) 授权公告日 2023.01.10

(21) 申请号 201980035537.2

(72) 发明人 上野将德

(22) 申请日 2019.03.29

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112166036 A

专利代理师 张毅群

(43) 申请公布日 2021.01.01

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B32B 27/00 (2006.01)

2018-065952 2018.03.29 JP

B32B 27/18 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.11.26

B32B 27/20 (2006.01)

E04F 13/07 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/014089 2019.03.29

(56) 对比文件

JP 2013067038 A, 2013.04.18

JP 2011075931 A, 2011.04.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/189797 JA 2019.10.03

CN 103167955 A, 2013.06.19

CN 101031418 A, 2007.09.05

(73) 专利权人 大日本印刷株式会社  
地址 日本国东京都

审查员 常国勋

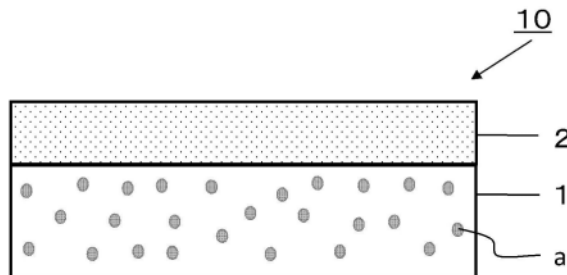
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

装饰片以及使用了该装饰片的装饰材料

(57) 摘要

本申请提供白色颜料粒子的分散性良好且具有优异的耐候性的装饰片、以及使用了该装饰片的装饰材料。一种装饰片以及使用了该装饰片的装饰材料,该装饰片至少具有基材和表面保护层,该表面保护层包含紫外线吸收剂,该基材包含白色颜料粒子,该白色颜料粒子是在氧化钛的部分或整个表面形成有包含Al和Si元素的被膜、且以下述的质量比包含Ti、Al和Si元素的粒子。将Ti设为1时,Al为0.02以上且小于0.20,并且Si大于0.002且为0.070以下。



1. 一种装饰片,其至少具有基材和表面保护层,该表面保护层包含紫外线吸收剂,该基材包含白色颜料粒子,

该白色颜料粒子是在氧化钛的部分或整个表面形成有包含Al和Si元素的被膜、且以下述的质量比包含Ti、Al和Si元素的粒子,

将Ti设为1时,

Al为0.02以上且小于0.20,并且Si大于0.002且为0.070以下。

2. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述Al的质量比为0.02以上且0.12以下。

3. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述Si的质量比为0.004以上且0.070以下。

4. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述Al的质量比为0.02以上且0.12以下,并且,所述Si的质量比为0.004以上且0.070以下。

5. 根据权利要求3所述的装饰片,其中,所述Si的质量比为0.004以上且0.040以下。

6. 根据权利要求4所述的装饰片,其中,所述Si的质量比为0.004以上且0.040以下。

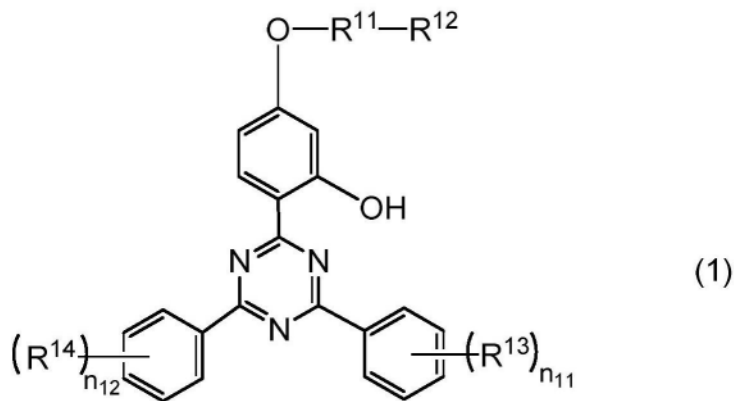
7. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述白色颜料粒子的一次粒子的平均粒径为0.02 $\mu\text{m}$ 以上且1.5 $\mu\text{m}$ 以下。

8. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述基材还包含受阻胺系光稳定剂。

9. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述紫外线吸收剂为三嗪系紫外线吸收剂。

10. 根据权利要求7所述的装饰片,其中,所述紫外线吸收剂为羟苯基三嗪系紫外线吸收剂。

11. 根据权利要求8所述的装饰片,其中,所述紫外线吸收剂为通式(1)所示的羟苯基三嗪化合物,



通式(1)中, $R^{11}$ 为二价有机基团, $R^{12}$ 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{15}$ 所示的酯基, $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 各自独立地为一价有机基团, $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 各自独立地为1~5的整数。

12. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述表面保护层包含电离辐射固化性树脂组合物的固化物。

13. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述紫外线吸收剂的含量相对于构成所述表面保护层的树脂100质量份为0.1质量份以上且10质量份以下。

14. 根据权利要求11所述的装饰片,其中,所述紫外线吸收剂的含量相对于构成所述表面保护层的树脂100质量份为1质量份以上且10质量份以下。

15. 根据权利要求12所述的装饰片,其中,所述紫外线吸收剂的含量相对于构成所述表面保护层的树脂100质量份为1质量份以上且5质量份以下。

16. 根据权利要求1所述的装饰片,其中,所述基材中的所述白色颜料粒子的含量a质量%与所述基材的厚度b $\mu$ m的积除以100所得的值即  $(a \times b) / 100$  为0.1以上且20以下。

17. 根据权利要求16所述的装饰片,其中,  $(a \times b) / 100$  为5.0以上且20以下。

18. 根据权利要求16所述的装饰片,其中,  $(a \times b) / 100$  为5.0以上且10.0以下。

19. 根据权利要求1所述的装饰片,其依次具有背衬基材、所述基材和所述表面保护层。

20. 根据权利要求1~19中任一项所述的装饰片,其中,在所述基材与所述表面保护层之间具有装饰层。

21. 根据权利要求20所述的装饰片,其中,所述装饰层包含白色颜料粒子,

该白色颜料粒子是在氧化钛的部分或整个表面形成有包含Al和Si元素的被膜、且以下述的质量比包含Ti、Al和Si元素的粒子,

将Ti设为1时,

Al为0.02以上且小于0.20,并且Si大于0.002且为0.070以下。

22. 一种装饰材料,其具有被粘材料和权利要求1~21中任一项所述的装饰片。

## 装饰片以及使用了该装饰片的装饰材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及装饰片以及使用了该装饰片的装饰材料。

### 背景技术

[0002] 通常,将以钢板等金属构件、树脂构件、木质构件作为被粘材料并对这些被粘材料贴合装饰片而得的构件用于墙壁、天花板、地板、大门等建筑物的内装材料或外装用构件、窗框、门、扶手、踢脚板、天花板饰条(日文:廻り縁)、装饰条(日文:モール)等门窗或建材、以及厨具、家具或弱电产品、OA设备等的壳体的表面装饰板、车辆的内装材料或外装用构件。已知在这些构件中使用的装饰片因设计性的观点而在基材中含有氧化钛( $\text{TiO}_2$ )等白色颜料。

[0003] 另一方面,氧化钛通过光激发而显示出强的氧化力,因此当将包含氧化钛的装饰构件应用于外装用途时,可能因氧化钛的光催化作用而引起基材中包含的树脂的分解、化学反应,有时发生树脂的劣化、层剥离,耐候性降低。

[0004] 对此,已知有如下方法:着眼于激发氧化钛的光催化作用的光包含波长区域380nm以下的紫外线的情况,在暴露于光的装饰片的表面保护层中添加紫外线吸收剂,抑制因紫外线所致的氧化钛的光催化作用(例如参照专利文献1和2)。另外,已知有如下方法:为了抑制氧化钛的光催化作用,使用以无机金属氧化物等对氧化钛进行了表面处理的白色颜料粒子。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-168785号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2016-168787号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,实际使用的紫外线吸收剂的吸收波长区域大多从380nm延续至可见光区域。这是由于380nm是在可见光与紫外线的边界附近的波长。因此,当为了抑制经时的层剥离、进而提高紫外线吸收能力而增加表面保护层中的紫外线吸收剂的含量时,也会吸收可见光的短波长区域的从紫到蓝的光,表面保护层的色相黄色化,装饰构件的设计性变差。另外,有时上述紫外线吸收剂从表面保护层渗出而产生装饰片表面的污染、发亮等外观变化,或者进一步地装饰片中的紫外线吸收剂浓度减小而引起耐候性的降低。

[0011] 另外,通过表面处理而在氧化钛的表面形成了皮膜的白色颜料粒子有时因该皮膜的性状而在树脂中的分散性降低,其结果是无法充分发挥紫外线吸收剂的效果,成为耐候性等差的装饰构件。

[0012] 除此以外,也有使装饰构件含有炭黑等,吸收促进氧化钛的光激发的波长,从而抑制光催化作用的方法,但会限制装饰构件的设计而不优选。

[0013] 因此,本发明的课题在于,提供:白色颜料粒子的分散性良好、具有优异的耐候性的装饰片;以及使用了该装饰片的装饰材料。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果想到了下述本发明,发现可以解决该课题。

[0016] 即,本发明如下所述。

[0017] [1]一种装饰片,其至少具有基材和表面保护层,该表面保护层包含紫外线吸收剂,该基材包含白色颜料粒子,

[0018] 该白色颜料粒子是在氧化钛的部分或整个表面形成有包含Al和Si元素的被膜、且以下述的质量比包含Ti、Al和Si元素的粒子。

[0019] 将Ti设为1时,

[0020] Al为0.02以上且小于0.20,并且Si大于0.002且为0.070以下。

[0021] [2]根据上述[1]所述的装饰片,其中,上述基材还包含受阻胺系光稳定剂。

[0022] [3]根据上述[1]或[2]所述的装饰片,其中,上述紫外线吸收剂为三嗪系紫外线吸收剂。

[0023] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的装饰片,其中,上述表面保护层包含电离辐射固化性树脂组合物的固化物。

[0024] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的装饰片,其中,上述基材中的上述白色颜料粒子的含量a质量%与上述基材的厚度b $\mu$ m的积除以100所得的值 $[(a \times b) / 100]$ 为0.1以上且20以下。

[0025] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的装饰片,其依次具有背衬基材、上述基材和上述表面保护层。

[0026] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的装饰片,其中,在上述基材与上述表面保护层之间具有装饰层。

[0027] [8]一种装饰材料,其具有被粘材料和上述[1]~[7]中任一项所述的装饰片。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本申请,可以提供:白色颜料粒子的分散性良好、具有优异的耐候性的装饰片;以及使用了该装饰片的装饰材料。

## 附图说明

[0030] 图1为示出本发明的装饰片的一例的截面的示意图。

[0031] 图2为示出本发明的装饰片的一例的截面的示意图。

## 具体实施方式

[0032] <装饰片>

[0033] 本发明的装饰片的特征在于,至少具有基材和表面保护层,该表面保护层包含紫外线吸收剂,该基材包含白色颜料粒子,

[0034] 该白色颜料粒子是在氧化钛的部分或整个表面形成有包含Al和Si元素的被膜、且以特定的质量比包含Ti、Al和Si元素的粒子。

[0035] 本发明的装饰片通过在基材中包含以特定的质量比包含Ti、Al和Si元素的白色颜料粒子,从而基材中的该粒子的分散性变得良好,此外由于包覆氧化钛的表面,因此光催化作用受到抑制,可以显现优异的耐候性。

[0036] 另外,本发明的装饰片的耐候性可以通过表面保护层中包含的紫外线吸收剂而进一步提高,另一方面,如上所述,本发明的装饰片可以通过白色颜料粒子而显现优异的耐候性,因此也可以避免因含有大量的紫外线吸收剂所致的装饰片的黄色化。

[0037] 此外,就本发明的装饰片而言,与使用炭黑等来抑制氧化钛的光催化作用的情况不同,装饰片的色彩不受到限制,还可具有装饰片的设计性优异的效果。

[0038] [基材]

[0039] (白色颜料粒子)

[0040] 本发明中使用的白色颜料粒子是在氧化钛的部分或整个表面形成有包含Al和Si元素的被膜、且以下述<条件>的质量比包含Ti、Al和Si元素的粒子。

[0041] <条件>将Ti设为1时,Al为0.02以上且小于0.20,并且Si大于0.002且为0.070以下。

[0042] 当Al的质量比为上述范围外时,基材中的白色颜料粒子的分散性变差,有时产生颜色不均。另外,当白色颜料粒子的分散性差时,使基材含有光稳定剂的情况下,在基材中的特定位置处光稳定剂的浓度变低,得不到更优异的耐候性,另外可能引起层剥离。另外,当Si的质量比为上述范围外时,装饰片的耐候性差。

[0043] 就Al的上述质量比的优选的范围而言,从分散性的观点出发,优选为0.025以上,更优选为0.03以上。另外,Al的上述质量比优选为0.16以下,更优选为0.12以下。

[0044] 就Si的上述质量比的优选的范围而言,从耐候性的观点出发,优选为0.003以上,更优选为0.004以上。另外,Si的上述质量比优选为0.060以下,更优选为0.040以下。

[0045] 氧化钛有锐钛矿型、板钛矿型和金红石型,作为上述白色颜料粒子中使用的氧化钛,从作为白色颜料的隐蔽性和耐候性的观点出发,优选为金红石型。

[0046] 另外,在氧化钛的部分或整个表面形成了包含Al和Si元素的被膜,白色颜料粒子可以通过用至少包含Al和Si元素的无机金属氧化物对上述氧化钛进行表面处理从而得到。

[0047] 作为上述无机金属氧化物,例如可以使用氧化铝和二氧化硅。另外,在氧化钛表面形成的皮膜中可以包含除Al和Si以外的元素。作为包含除Al和Si以外的元素的无机金属氧化物,可举出氧化锆、氧化锡、氧化铈、氧化锌等。

[0048] 基材中的白色颜料粒子的含量a质量%与基材的厚度b $\mu\text{m}$ 的积除以100的所得的值 $[(a \times b) / 100]$ 优选为0.1以上,更优选为2.0以上,进一步优选为5.0以上。另外,上述 $[(a \times b) / 100]$ 的值优选为20.0以下,更优选为15.0以下,进一步优选为10.0以下。关于基材中的白色颜料粒子浓度,只要上述 $[(a \times b) / 100]$ 的值为上述范围内,则对于装饰片显现优异的耐候性而言是适宜的。

[0049] 上述白色颜料粒子的一次粒子的平均粒径优选为0.02 $\mu\text{m}$ 以上且1.5 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.15 $\mu\text{m}$ 以上且0.5 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且0.3 $\mu\text{m}$ 以下。当白色颜料粒子的平均粒径为上述范围内时,分散性和耐候性优异,隐蔽性高,且设计性变得良好。

[0050] 在此,平均粒径为可以作为基于激光衍射法的粒度分布测定中的质量平均值D50而求出的值。

[0051] 基材可以为将包含白色颜料粒子的涂料涂布而成的涂布膜,也可以为将包含白色颜料的树脂组合物成形而成的膜。

[0052] 基材为将包含白色颜料粒子的涂料涂布而成的涂布膜的情况下,作为涂料所使用的粘结剂树脂,没有特别限制,可举出:聚氨酯系树脂、氯乙烯/乙酸乙烯酯系共聚物树脂、氯乙烯/乙酸乙烯酯/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、缩丁醛系树脂、聚苯乙烯系树脂、硝酸纤维素系树脂、乙酸纤维素系树脂等。这些粘结剂树脂可以单独使用,或多种组合使用。

[0053] 上述基材可以为上述树脂的单层、或基于同种或不同种树脂的多层中的任意构成。另外,基材为上述涂布膜的情况下,装饰片优选具有后述的背衬基材。

[0054] 另外,基材为将包含白色颜料的树脂组合物成形而成的膜的情况下,作为树脂组合物所使用的树脂,可举出热塑性树脂等。作为热塑性树脂,可使用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(以下也称为“ABS树脂”)、丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂等。在它们之中,当考虑加工特性时,优选聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂和ABS树脂,特别优选聚烯烃树脂。本发明中,可以将这些树脂单独使用,或多种组合使用。

[0055] 上述基材可以为上述树脂的单层、或基于同种或不同种树脂的多层中的任意构成。

[0056] 基材可以为包含除上述白色颜料粒子以外的着色剂的着色基材。作为除上述白色颜料粒子以外的着色剂,可举出:炭黑、铁黑、铬黄、钛黄、铁红、镉红、群青、钴蓝等无机颜料;喹吖啶酮红、异吲哚啉酮黄、酞菁蓝等有机颜料或染料;包含铝、黄铜等的鳞片状箔片的金属颜料;包含二氧化钛包覆云母、碱性碳酸铅等的鳞片状箔片的珍珠光泽(pearl)颜料等着色剂。

[0057] 着色的方式没有特别限制,可以为透明着色,也可以为不透明着色。

[0058] 基材中可以根据需要配合有添加剂。作为添加剂,例如可举出碳酸钙、粘土等无机填充剂、氢氧化镁等阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、发泡剂、光稳定剂、紫外线吸收剂等,其中,从耐候性的观点出发,优选光稳定剂、紫外线吸收剂,更优选光稳定剂。上述添加剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0059] (光稳定剂)

[0060] 作为上述光稳定剂,优选受阻胺系光稳定剂及其化合物,另外,也可以使用不易渗出的高分子量型。高分子量受阻胺化合物可以为与乙烯、其他单体的共聚型(例如乙烯-环状氨基乙烯基化合物共聚物),也可以接枝加成有以聚乙烯为代表的聚合物。该情况下,例如也可以含有乙烯-环状氨基乙烯基化合物共聚物与受阻胺系光稳定剂。

[0061] 例如可举出:4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基(甲基)丙烯酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、甲基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2,4-双[N-丁基-N-(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-6-(2-羟基乙基胺)-1,3,5-三嗪)、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)-2-

正丁基丙二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苜基)丙二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷四甲酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷四甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-二(十三烷基)丁烷四甲酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-二(十三烷基)丁烷四甲酸酯、3,9-双[1,1-二甲基-2-{三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧基羰氧基)丁基羰氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-双[1,1-二甲基-2-{三(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰氧基)丁基羰氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,5,8,12-四[4,6-双{N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基氨基}-1,3,5-三嗪-2-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二甲酯缩合物、2-叔辛基氨基-4,6-二氯-均三嗪/N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺缩合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺/二溴乙烷缩合物等。

[0062] 上述光稳定剂和化合物可以单独使用,或多种组合使用。

[0063] 在它们之中,可以适宜地使用分子中具有至少2个以上哌啶环结构且分子量500以上的受阻胺化合物。若上述受阻胺化合物的哌啶环的数量小于2个,则难以得到充分的耐候性,另外,若分子量小于500,则变得容易挥发,可能难以得到长期的耐候性。

[0064] 基材中的光稳定剂的含量相对于构成基材的树脂100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上。另外,基材中的光稳定剂的含量相对于构成基材的树脂100质量份优选为10质量份以下,更优选为8质量份以下,进一步优选为6质量份以下。如果光稳定剂的含量为上述范围内,则不会渗出,耐候性更优异。

[0065] 基材为涂布膜的情况下,从设计性的观点出发,涂布膜的厚度优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为1 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为3 $\mu\text{m}$ 以上。另外,涂布膜的厚度优选为30 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为10 $\mu\text{m}$ 以下。

[0066] 基材为膜的情况下,从使耐候性、以及加工特性和耐伤性提高的观点出发,膜的厚度优选为40 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为50 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为60 $\mu\text{m}$ 以上。另外,膜的厚度优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为150 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为100 $\mu\text{m}$ 以下。

[0067] [表面保护层]

[0068] 表面保护层优选包含固化性树脂组合物的固化物。该固化物可以为热固化树脂组合物的固化物,但从优异的耐候性和使耐伤性等表面特性提高的观点出发,优选为电离辐射固化性树脂组合物的固化物。

[0069] 电离辐射固化性树脂是指通过照射电离辐射而交联、固化的树脂,电离辐射固化性树脂具有电离辐射固化性官能团。在此,电离辐射固化性官能团是指通过电离辐射的照射而交联固化的基团,可优选举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等具有烯属双键的官能团等。另外,电离辐射是指具有可将分子聚合或交联的能量的电磁波或带电粒子束,通常可使用紫外线(UV)或电子束(EB),但除此以外,也包括X射线、 $\gamma$ 射线等电磁波、 $\alpha$ 射线、离子线等带电粒子束。

[0070] 作为电离辐射固化性树脂,具体而言,可以从以往作为电离辐射固化性树脂所惯用的聚合性单体、聚合性低聚物中适当选择而使用。

[0071] 作为聚合性单体,优选在分子中带有自由基聚合性不饱和基团的(甲基)丙烯酸系单体,其中优选多官能性(甲基)丙烯酸酯单体。在此,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或



甲基丙烯酸酯”。

[0072] 作为多官能性(甲基)丙烯酸酯单体,可举出在分子中具有2个以上电离辐射固化性官能团、且作为该官能团至少具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0073] 从使耐候性和耐伤性、以及加工特性提高的观点出发,官能团数优选为2以上且8以下,更优选为2以上且6以下,进一步优选为2以上且4以下,特别优选为2以上且3以下。这些多官能性(甲基)丙烯酸酯可以单独使用,或多种组合使用。

[0074] 作为聚合性低聚物,例如可举出:在分子中具有2个以上电离辐射固化性官能团、且作为该官能团至少具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯低聚物。例如可举出:氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物等。

[0075] 此外,作为聚合性低聚物,除此以外有:在聚丁二烯低聚物的侧链带有(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;在主链带有聚硅氧烷键的硅酮(甲基)丙烯酸酯系低聚物;对在小分子内带有较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;或者酚醛型环氧树脂、双酚型环氧树脂、脂肪族乙烯基醚、芳香族乙烯基醚等在分子中具有阳离子聚合性官能团的低聚物等。

[0076] 这些聚合性低聚物可以单独使用,或多种组合使用。从使耐候性和耐伤性、以及加工特性提高的观点出发,优选氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物,更优选氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,进一步优选氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0077] 从使耐候性和耐伤性、以及加工特性提高的观点出发,这些聚合性低聚物的官能团数优选为2以上且8以下,上限更优选为6以下,进一步优选为4以下,特别优选为3以下。

[0078] 另外,这些聚合性低聚物的重均分子量优选为2,500以上且7,500以下,更优选为3,000以上且7,000以下,进一步优选为3,500以上且6,000以下。在此,重均分子量是通过GPC分析所测定、且以标准聚苯乙烯进行换算而得的平均分子量。本发明中,通过使用具有这样的重均分子量和官能团数的聚合性低聚物,从而不仅可以抑制表面保护层中的紫外线吸收剂的渗出,还可以抑制中间树脂层中的紫外线吸收剂的渗出,而得到更优异的耐候性,而且成为具有适度的硬度的表面保护层,因此可以使耐伤性、加工特性提高。

[0079] 本发明中,出于使其粘度降低等目的,在不损害本发明的目的的范围内,可以与上述多官能性(甲基)丙烯酸酯等一起适当并用单官能性(甲基)丙烯酸酯。这些单官能性(甲基)丙烯酸酯可以单独使用,或多种组合使用。

[0080] 本发明中,作为电离辐射固化性树脂,从使耐候性和耐伤性、以及加工特性提高的观点出发,优选包含聚合性低聚物的电离辐射固化性树脂。电离辐射固化性树脂中的聚合性低聚物的含量优选为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100质量%。

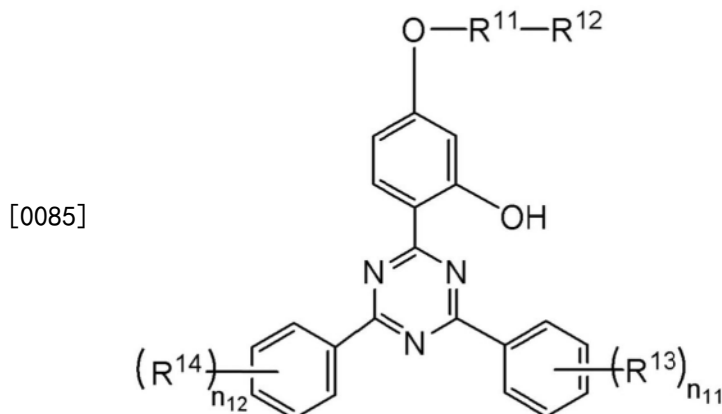
[0081] (紫外线吸收剂)

[0082] 作为表面保护层中包含的紫外线吸收剂,可举出三嗪系紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂等。其中,从即

使照射上述的电离辐射也不易变色的观点出发,优选为三嗪系紫外线吸收剂。紫外线吸收剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0083] 作为三嗪系紫外线吸收剂,更优选在三嗪环上连接有三个选自羟苯基、烷氧基苯基和包含这些基团的有机基团中的至少一种有机基团的羟苯基三嗪系紫外线吸收剂,进一步优选下述通式(1)所示的羟苯基三嗪系紫外线吸收剂。表面保护层为位于装饰片的最外表面的层,因此优选不易从层渗出的表面保护层,下述通式(1)所示的羟苯基三嗪系紫外线吸收剂具有支链结构,因此期待不易渗出,从耐候性能的观点出发,特别优选作为表面保护层所使用的紫外线吸收剂。

[0084] [化学式1]



[0086] 通式(1)中, $R^{11}$ 为二价有机基团, $R^{12}$ 为 $-C(=O)OR^{15}$ 所示的酯基, $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 各自独立地为一价有机基团, $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 各自独立地为1~5的整数。

[0087] 作为 $R^{11}$ 的二价有机基团,可举出亚烷基、亚烯基等脂肪族烃基,从耐候性的观点出发,优选亚烷基,其碳数优选为1以上,上限优选为20以下,更优选为12以下,进一步优选为8以下,特别优选为4以下。亚烷基、亚烯基可以为直链状、支链状、环状中的任意者,优选直链状、支链状。

[0088] 作为碳数1以上且20以下的亚烷基,例如可举出:亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、2,2-亚丙基各种亚丙基(以下,“各种”表示包括直链状、支链状、以及它们的异构体的意思。)、各种亚丁基、各种亚戊基、各种亚己基、各种亚庚基、各种亚辛基、各种亚壬基、各种亚癸基、各种亚十一烷基、各种亚十二烷基、各种亚十三烷基、各种亚十四烷基、各种亚十五烷基、各种亚十六烷基、各种亚十七烷基、各种亚十八烷基、各种亚十九烷基、各种亚二十烷基。

[0089] 作为 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 的一价有机基团,可举出烷基、烯基、环烷基、芳基和芳烷基等,优选芳基、芳烷基等芳香族烃基,优选芳基。其中,作为 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 的一价有机基团,优选苯基。

[0090] 作为芳基,可举出:碳数优选为6以上、上限优选为20以下、更优选为12以下、进一步优选为10以下的芳基,例如苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基、各种丙基苯基、各种三甲基苯基、各种丁基苯基、各种萘基等。作为芳烷基,可举出:碳数优选为7以上、上限优选为20以下、更优选为12以下,进一步优选为10以下的芳烷基,例如苄基、苯乙基、各种苯基丙基、各种苯基丁基、各种甲基苄基、各种乙基苄基、各种丙基苄基、各种丁基苄基、各种己基苄基等。

[0091] 作为 $R^{15}$ 的一价有机基团,可举出:烷基、烯基、环烷基、芳基和芳烷基等,优选烷基、

烯基等脂肪族烃基,更优选烷基。即,作为 $R^{12}$ ,优选烷基酯基、烯基酯基,更优选烷基酯基。

[0092] 作为烷基,可举出:碳数优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为6以上、上限优选为20以下、更优选为16以下、进一步优选为12以下的烷基,例如甲基、乙基、各种丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、各种十一烷基、各种十二烷基、各种十三烷基、各种十四烷基、各种十五烷基、各种十六烷基、各种十七烷基、各种十八烷基、各种十九烷基、各种二十烷基。

[0093] 作为烯基,可举出:碳数优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为6以上、上限优选为20以下、更优选为16以下、进一步优选为12以下的烯基,例如乙烯基、各种丙烯基、各种丁烯基、各种戊烯基、各种己烯基、各种辛烯基、各种壬烯基、各种癸烯基、各种十一碳烯基、各种十二碳烯基、各种十三碳烯基、各种十四碳烯基、各种十五碳烯基、各种十六碳烯基、各种十七碳烯基、各种十八碳烯基、各种十九碳烯基、各种二十碳烯基。

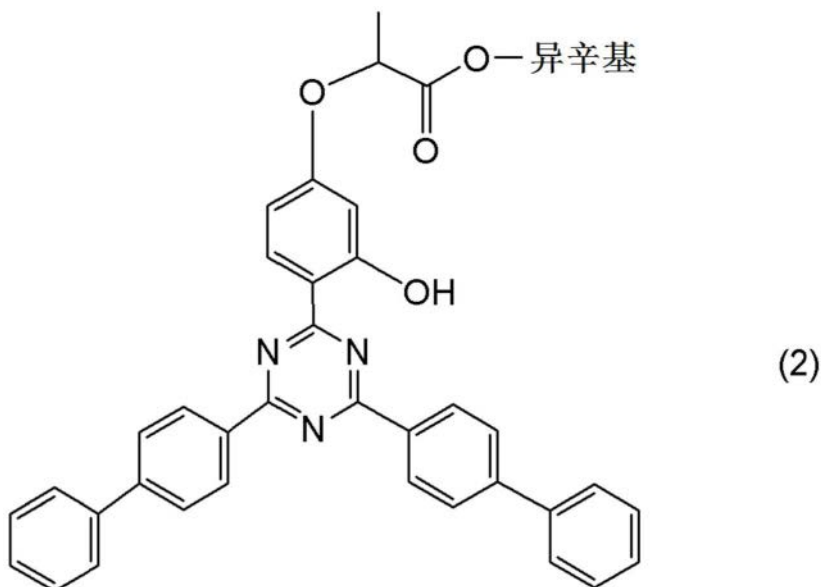
[0094] 作为通式(1)所示的羟苯基三嗪化合物,更具体而言,优选 $R^{11}$ 为碳数1以上且20以下的亚烷基、 $R^{12}$ 和 $R^{15}$ 为碳数1以上且20以下的烷基的烷基酯基、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 为碳数6以上且20以下的芳基、 $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 为1的羟苯基三嗪化合物;更优选 $R^{11}$ 为碳数1以上且12以下的亚烷基、 $R^{12}$ 和 $R^{15}$ 为碳数2以上且16以下的烷基的烷基酯基、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 为碳数6以上且12以下的芳基、 $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 为1的羟苯基三嗪化合物;进一步优选 $R^{11}$ 为碳数1以上且8以下的亚烷基、 $R^{12}$ 和 $R^{15}$ 为碳数6以上且12以下的烷基的烷基酯基、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 为碳数6以上且10以下的芳基、 $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 为1的羟苯基三嗪化合物;特别优选 $R^{11}$ 为碳数1以上且4以下的亚烷基、 $R^{12}$ 和 $R^{15}$ 为碳数8的烷基的酯基、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 为苯基、 $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 为1的羟苯基三嗪化合物。

[0095] 作为通式(1)所示的羟苯基三嗪化合物,更具体而言,优选下述化学式(2)所示的 $R^{11}$ 为亚乙基、 $R^{12}$ 和 $R^{15}$ 为异辛基的酯基、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 为苯基、 $n_{11}$ 和 $n_{12}$ 为1的羟苯基三嗪化合物,即2-(2-羟基-4-[1-辛氧基羰基乙氧基]苯基)-4,6-双(4-苯基苯基)-1,3,5-三嗪,该羟苯基三嗪化合物例如能够作为市售品(“TINUVIN479”,BASF公司制)获取。

[0096] 三嗪系紫外线吸收剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0097] [化学式2]

[0098]



[0099] 作为氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂,可举出2-乙基-己基-2-氰基-3,3-二苯基丙

烯酸酯、乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、辛基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯。另外,可以使用在这些化合物中具有乙烯基、烯丙基等官能团的化合物。这些氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0100] 作为苯并三唑系紫外线吸收剂,可举出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-羟苯基]丙酸酯等。另外,可以使用在这些化合物中具有(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等官能团的化合物。这些苯并三唑系紫外线吸收剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0101] 作为二苯甲酮系紫外线吸收剂,可以举出:2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷基氧基二苯甲酮、2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮、2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮三水合物、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、2-羟基-4-十八烷基氧基二苯甲酮、2-羟基-4-二乙基氨基-2'-己氧基羰基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、1,4-双(4-苄氧基-3-羟基苯氧基)丁烷等。这些二苯甲酮系紫外线吸收剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0102] 表面保护层中的紫外线吸收剂的含量相对于构成表面保护层的树脂100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上。另外,表面保护层中的紫外线吸收剂的含量相对于构成表面保护层的树脂100质量份优选为10质量份以下,更优选为8质量份以下,进一步优选为5质量份以下。如果紫外线吸收剂的含量为上述范围内,则不会渗出而耐候性更优异,另外在抑制表面保护层的黄变方面也是适宜的。

[0103] 在表面保护层中,可以根据需要而配合除紫外线吸收剂以外的添加剂。作为添加剂,可举出光稳定剂、耐磨耗性提高剂、聚合促进剂、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、溶剂、着色剂等,为了得到更优异的耐候性,优选使用光稳定剂等耐候剂。上述添加剂可以单独使用,或多种组合使用。

[0104] 从使耐候性、以及加工特性和耐伤性提高的观点出发,表面保护层的厚度优选为1.5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为2 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为3 $\mu\text{m}$ 以上。另外,表面保护层的厚度优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为15 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为10 $\mu\text{m}$ 以下。

[0105] [背衬基材]

[0106] 本发明的装饰片例如如图2所示,可以依次具有背衬基材3、基材1和表面保护层2。就背衬基材而言,可以为了增强装饰片、或者赋予与被粘材料的粘接性、或者赋予隐蔽性而根据需要设置,在上述基材为涂布膜的情况下是特别适宜的。

[0107] 作为背衬基材,可举出树脂片、纸、无纺布、织造布、金属箔等。作为上述树脂片所使用的树脂,可举出丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚烯烃树脂、ABS树脂等。

[0108] 背衬基材的厚度可以配合目的而适当决定,通常为10~500 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为15~200 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为20~100 $\mu\text{m}$ 。

[0109] [装饰层]

[0110] 从使设计性提高的观点出发,本发明的装饰片例如如图2所示,可以在基材1与上述表面保护层2之间具有装饰层4。

[0111] 装饰层例如可以为包覆整个面的着色层(所谓的整面着色层),也可以是通过使用墨液和印刷机印刷各种花纹而形成的图案层,还可以是将它们组合而得的层。例如,在对被粘材料的底色进行着色隐蔽的情况下,可以通过形成整面着色层,从而进行着色隐蔽并且使设计性提高,此外,从使设计性提高的观点出发,也可以将整面着色层与图案层组合,另一方面,在利用被粘材料的原始花纹的情况下,可以不形成整面着色层而仅设置图案层。

[0112] 作为装饰层所使用的墨液,可以使用在粘结剂中适当混合了颜料、染料等着色剂、体质颜料、溶剂、稳定剂、增塑剂、催化剂、固化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等的墨液。

[0113] 作为粘结剂,没有特别限制,例如可将聚氨酯系树脂、氯乙烯/乙酸乙烯酯系共聚物树脂、氯乙烯/乙酸乙烯酯/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、缩丁醛系树脂、聚苯乙烯系树脂、硝酸纤维素系树脂、乙酸纤维素系树脂等中的任意树脂1种单独使用,或2种以上混合使用,在它们之中,特别优选聚氨酯系树脂。

[0114] 作为着色剂,可使用炭黑、铁黑、钛白、锑白、铬黄、钛黄、铁红、镉红、群青、钴蓝等无机颜料;喹吡啶酮红、异吲哚啉酮黄、酞菁蓝等有机颜料或染料;包含铝、黄铜等的鳞片状箔片的金属颜料;包含二氧化钛包覆云母、碱性碳酸铅等的鳞片状箔片的珍珠光泽(pearl)颜料等。另外,使用钛白作为着色剂的情况下,从分散性和耐候性的观点出发,优选使用基材中包含的上述白色颜料粒子。

[0115] 装饰层的厚度可以根据所期望的图案而适当选择,但从可以对被粘材料的底色进行着色隐蔽、且使设计性提高的观点出发,优选为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ ,更优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $2\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0116] [粘接剂层]

[0117] 本发明的装饰片可以设置有粘接剂层。特别是,在基材与表面保护层之间设置装饰层的情况下,为了使装饰层与表面保护层粘接,优选设置粘接剂层。作为构成粘接剂层的粘接剂,没有特别限制,可举出氨基甲酸酯树脂系粘接剂、乙烯基树脂系粘接剂、丙烯酸类树脂系粘接剂、聚酯树脂系粘接剂、纤维素树脂系粘接剂等。

[0118] 从得到充分的粘接性的观点出发,粘接层的厚度优选为 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ ,更优选为 $1\sim 15\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0119] [透明性树脂层]

[0120] 本发明的装饰片可以设置有透明性树脂层。特别是,从保护装饰层的观点出发,可以在装饰层上直接或通过粘接剂层等其他层而设置透明性树脂层。

[0121] 作为构成透明性树脂层的树脂,例如可优选举出聚烯烃树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂等。其中,从耐候性和耐伤性等表面特性的提高的观点出发,优选聚烯烃树脂、聚酯树脂,更优选聚烯烃树脂。作为聚烯烃树脂,可举出作为可构成树脂基材的聚烯烃树脂而例示的树脂,其中优选聚丙烯树脂。

[0122] 透明性树脂层可以根据需要而配合有添加剂,例如,可以使用作为可配合在上述基材中的添加剂而例示的添加剂。在各种添加剂中,优选使用紫外线吸收剂、光稳定剂这样的耐候剂。添加剂的添加量没有特别限制,可以根据要求特性等而适当设定。

[0123] 从装饰层的保护及装饰片的处理的观点出发,透明性树脂层的厚度优选为 $10\sim$

150 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为30~120 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为50~100 $\mu\text{m}$ 以上。

[0124] 就透明性树脂层而言,为了透明性树脂层与其他层的层间密合性的提高等,可以在其单面或双面实施氧化法、凹凸化法等物理表面处理、或者化学表面处理等表面处理。这些表面处理可根据要处理的树脂的种类而适当选择,但通常而言,从效果和操作性等方面出发,优选使用电晕放电处理法。

[0125] 另外,为了透明性树脂层与其他层的层间密合性的提高,可以在透明性树脂层的单面或双面实施使底涂层形成等处理。

[0126] [底涂层]

[0127] 本发明的装饰片可以设置有底涂层。设置底涂层的情况下,优选设置在装饰层与表面保护层之间。通过设置底涂层,从而可以提高装饰层与表面保护层的密合性,且缓和对表面保护层的应力,能够抑制表面保护层的耐候劣化所致的开裂,可以使耐久性显著提高。

[0128] 底涂层例如可优选举出作为上述装饰层所使用的粘结剂而例示的树脂,可以将它们1种单独使用,或2种以上并用。作为上述树脂,可以使用丙烯酸类-氨基甲酸酯树脂、聚碳酸酯系氨基甲酸酯-丙烯酸类共聚物与丙烯酸类多元醇树脂的混合物等。另外,底涂层可以利用在上述树脂中适当混合了溶剂、稳定剂、增塑剂、催化剂、固化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等添加剂的树脂组合物来形成。

[0129] 从使密合性提高的观点出发,底涂层的厚度优选为0.1~10 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.5 $\mu\text{m}$ ~8 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为1~6 $\mu\text{m}$ 。

[0130] [装饰片的制造方法]

[0131] 关于本发明的装饰片的制造方法,以作为本发明的装饰片优选的方式之一、即依次具有基材、装饰层、粘接剂层、透明性树脂层、底涂层和表面保护层的装饰片为例,说明其制造方法。

[0132] 本发明的装饰片例如可以通过依次经过以下工序从而制造:对基材设置装饰层的工序;在该装饰层上设置粘接剂层、透明性树脂层和底涂层的工序;以及在该底涂层上涂布固化性树脂组合物,使其固化而形成表面保护层的工序。

[0133] 对基材设置装饰层的工序可通过在包含上述白色颜料粒子的基材上涂布用于装饰层的形成的墨液而设置所期望的着色层、图案层从而进行。该墨液的涂布通过凹版印刷法、棒涂法、辊涂法、逆转辊涂法、缺角轮涂敷法等公知的方式、优选通过凹版印刷法来进行。

[0134] 在装饰层上设置粘接剂层、透明性树脂层和底涂层的工序可以如下进行:在对设置于基材上的上述装饰层涂布粘接剂而形成粘接剂层后,使用构成透明性树脂层的树脂组合物,挤出透明性树脂层,通过层压、干式层压、湿式层压、热层压等方法使之粘接和压接而层叠。此外可以如下进行:在设置透明性树脂层后,使用构成底涂层的树脂组合物,通过凹版印刷法、棒涂法、辊涂法、逆转辊涂法、缺角轮涂敷法等公知的方式来涂布。

[0135] 在底涂层上形成表面保护层的工序是在底涂层上涂布包含紫外线吸收剂的固化性树脂组合物、使其固化而形成表面保护层的工序。

[0136] 用于形成表面保护层的树脂组合物的涂布以固化后的厚度成为规定的厚度的方式,优选通过凹版涂敷、棒涂、辊涂、逆转辊涂敷、缺角轮涂敷等公知的方式、更优选通过凹版涂敷来进行。

[0137] 在表面保护层的形成中使用电离辐射树脂组合物的情况下,通过该树脂组合物的涂布而形成的未固化树脂层通过照射电子束、紫外线等电离辐射而形成固化物,从而成为表面保护层。在此,使用电子束作为电离辐射的情况下,关于其加速电压,可以根据使用的树脂、层的厚度适当选定,但通常优选以加速电压70~300kV左右使未固化树脂层固化。

[0138] 照射量优选为电离辐射固化性树脂的交联密度饱和的量,通常在5~300kGy (0.5~30Mrad)、优选在10~50kGy (1~5Mrad) 的范围中选定。

[0139] 作为电子束源,没有特别限制,例如可以使用科克罗夫特-沃尔顿型、范德格拉夫型、共振变压器型、绝缘芯变压器型、或者线性型、高频高压型、高频型等各种电子束加速器。

[0140] <装饰材料>

[0141] 本发明的装饰材料具有被粘材料和上述的装饰片。具体而言,本发明的装饰材料是使装饰片的基材侧的面与被粘材料相向并层叠而得的。

[0142] [被粘材料]

[0143] 作为被粘材料,可举出各种原材料的平板、曲面板等板材、圆柱、棱柱等立体形状物品、片(或膜)等。例如可举出:以包含杉、柏、松、柳安等各种木材的木材单板、木材胶合板、刨花板、MDF(中密度纤维板)等木质纤维板等的板材、立体形状物品等形式使用的木质构件;以铁或碳钢等铁合金、铝或杜拉铝(日文:ジュラルン)等铝合金、铜或黄铜等铜合金、钛等金属的板材、立体形状物品或片等形式使用的金属构件;以玻璃、陶瓷器等陶瓷、石膏等非水泥窑业系材料、ALC(轻质蜂窝混凝土)板等非陶瓷器窑业系材料等的板材、立体形状物品等形式使用的窑业构件;以丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯等聚烯烃树脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)树脂、酚醛树脂、氯乙烯树脂、纤维素树脂、橡胶等的板材、立体形状物品或片等形式使用的树脂构件等。另外,这些构件可以单独使用,或多种组合使用。

[0144] 就被粘材料而言,从上述之中根据用途适当选择即可,以墙壁、天花板、地板等建筑物的内装材料、窗框、门、扶手、踢脚板、天花板饰条、装饰条等门窗或建材作为用途的情况下,优选的是包含选自木质构件、金属构件和树脂构件中的至少一种构件的被粘材料,以大门、门扇(日文:門扉)、屋顶材料、栅栏、围墙等外装用构件、窗框、门等门窗作为用途的情况下,优选的是包含选自金属构件和树脂构件中的至少一种构件的被粘材料。

[0145] 被粘材料的厚度根据用途和材料适当选择即可,优选为0.1mm以上且10mm以下,更优选为0.3mm以上且5mm,进一步优选为0.5mm以上且3mm以下。

[0146] [粘接层]

[0147] 为了得到优异的粘接性,被粘材料与装饰片优选通过粘接层而贴合。即,本发明的装饰材料优选为至少依次具有被粘材料、粘接层、基材和表面保护层的构件。

[0148] 作为粘接层所使用的粘接剂,没有特别限定,可以使用公知的粘接剂,例如可优选举出热敏粘接剂、压敏粘接剂等粘接剂。作为构成该粘接层的粘接剂所使用的树脂,例如可举出丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、氯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、苯乙烯-丙烯酸类共聚物树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂等,它们可以单独使用,或多种组合使用。另外,也可应用以异氰酸酯化合物等作为固化剂的双组分固化型的聚氨酯系粘接剂、聚酯系粘接剂。

[0149] 另外,粘接层中也可以使用粘合剂。作为粘合剂,可以适当选择丙烯酸系、氨基甲酸酯系、硅酮系、橡胶系等的粘合剂而使用。

[0150] 粘接层可以通过如下方式形成:将上述的树脂制成溶液或乳液等能够涂布的状态,将所得物通过凹版印刷法、丝网印刷法或使用了凹版的棒涂法等方法进行涂布、干燥。

[0151] 粘接层的厚度没有特别限制,从得到优异的粘接性的观点出发,优选为1 $\mu$ m以上且100 $\mu$ m以下,更优选为5 $\mu$ m以上且50 $\mu$ m以下,进一步优选为10 $\mu$ m以上且30 $\mu$ m以下。

[0152] [装饰材料的制造方法]

[0153] 装饰材料可以经由层叠装饰片和被粘材料的工序而制造。

[0154] 本工序是层叠被粘材料与本发明的装饰片的工序,使被粘材料的需要装饰的面、与装饰片的基材侧的面相向而进行层叠。作为层叠被粘材料与装饰片的方法,例如可优选举出:使粘接剂介于其间,用加压辊对装饰片进行加压而层叠于板状的被粘材料的层压方法;使粘接剂介于其间而供给装饰片,并且通过多个朝向不同的辊,在构成被粘材料的多个侧面依次加压粘接装饰片而进行层叠的包装加工;以及,隔着硅酮橡胶片用加热器进行加热,直至达到固定于固定框的装饰片发生软化的规定温度,将真空成形模具按压于被加热而软化的装饰片,同时用真空泵等从真空成形模具抽吸空气而使装饰片密接于真空成形模具的真空成形加工等。

[0155] 在层压加工、包装加工中,在使用热熔粘接剂(热敏粘接剂)的情况下,虽根据构成粘接剂的树脂的种类而不同,但加热温度优选为160 $^{\circ}$ C以上且200 $^{\circ}$ C以下,就反应性热熔粘接剂而言优选为100 $^{\circ}$ C以上且130 $^{\circ}$ C以下。另外,在真空成形加工的情况下,通常边加热边进行,优选为80 $^{\circ}$ C以上且130 $^{\circ}$ C以下,更优选为90 $^{\circ}$ C以上且120 $^{\circ}$ C以下。

[0156] <用途>

[0157] 如上所述进行而得到的装饰材料可以任意地切断,在表面、木材切口部使用刨机、切割机等切削加工机实施槽加工、倒角加工等任意加工装饰。另外,将装饰片贴附于钢板等后,也可以实施V-cut加工、抛光加工等弯曲加工。而且,可以用于各种用途,例如墙壁、天花板、地板等建筑物的内装材料或外装用构件;窗框、门、扶手、踢脚板、天花板饰条、装饰条等门窗或建材;以及厨具、家具或弱电产品、OA设备等的壳体的表面装饰板;车辆的内装材料或外装用构件等。

[0158] 实施例

[0159] 以下,通过实施例和比较例来更具体地说明本发明,但本发明不受它们的限定。

[0160] (评价和测定方法)

[0161] (1) 耐候性的评价

[0162] 对于各实施例和比较例中得到的装饰片,使用阳光天气测量仪(日文:サンシャインウェザーメーター) (“WEL-300”, Suga试验机株式会社制),在黑色面板温度63 $^{\circ}$ C、120分钟中18分钟降雨的条件下放置6000小时而进行耐候试验。通过目视观察耐候试验后的装饰材料的外观,通过以下的基准进行评价。

[0163] A: 未确认到外观上大的变化。

[0164] B: 在基材上确认到轻微的裂纹。

[0165] C: 在基材上确认到大的裂纹、或者确认到基材与表面保护层的剥离、浮起等异常的至少任一者。



[0166] (2) 分散性的评价

[0167] 使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察各实施例和比较例中得到的装饰片的厚度方向的截面。通过目视观察基材中分散的白色颜料粒子的分散性,通过以下的基准进行评价。

[0168] A: 确认白色颜料粒子均匀分散。

[0169] B: 确认白色颜料粒子的分散缺乏均匀性、部分凝聚。

[0170] [实施例1]

[0171] 作为基材,使用厚度60 $\mu\text{m}$ 的聚丙烯片,该聚丙烯片含有在氧化钛的表面形成了包含Al和Si元素的被膜白色颜料粒子、以及相对于树脂100质量份为3质量份的作为受阻胺系光稳定剂的双(1-十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯。上述白色颜料粒子的Ti:Al:Si的质量比为1:0.05:0.003,基材中的上述白色颜料粒子的含量为10质量%,上述白色颜料粒子的一次粒子的平均粒径为0.26 $\mu\text{m}$ 。

[0172] 在上述基材的双面实施电晕放电处理后,在基材的表面(一个面)使用包含丙烯酸类-氨基甲酸酯树脂的印刷墨液进行凹版印刷,形成装饰层。

[0173] 接着,在装饰层上以干燥后的厚度成为3 $\mu\text{m}$ 的方式涂布氨基甲酸酯树脂系粘接剂,形成透明的粘接剂层。

[0174] 进一步地,在粘接剂层上,利用T模头挤出机将聚丙烯系树脂加热熔融挤出,以厚度成为80 $\mu\text{m}$ 的方式形成包含聚丙烯的透明性树脂层。

[0175] 其后,在透明性树脂层的表面实施电晕放电处理后,用包含树脂组合物的涂布液以厚度成为4g/m<sup>2</sup>的方式进行涂布,形成厚度约4 $\mu\text{m}$ 的底涂层,上述树脂组合物含有包含聚碳酸酯系氨基甲酸酯丙烯酸类共聚物和丙烯酸类多元醇的树脂成分。

[0176] 最后,作为电离辐射固化性树脂组合物,使重均分子量约5000、3官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物100质量份含有作为三嗪系紫外线吸收剂的2-(2-羟基-4-[1-辛氧基羰基乙氧基]苯基)-4,6-双(4-苯基苯基)-1,3,5-三嗪4质量份,通过凹版涂敷法在底涂层上形成涂膜。其后,以175keV和5Mrad(50kGy)的条件照射电子束而使上述涂膜交联固化,由此形成厚度5 $\mu\text{m}$ 的表面保护层(5g/m<sup>2</sup>)而得到装饰片。

[0177] 对于得到的装饰片进行上述的评价。将其评价结果示于表1。

[0178] [实施例2和3]、[比较例1和2]

[0179] 代替实施例1中使用的白色颜料粒子,使用以表1所示的Ti:Al:Si的质量比包覆了氧化钛的表面的白色颜料粒子,除此以外,与实施例1同样地进行,得到装饰片。对于得到的装饰片进行上述的评价。将其评价结果示于表1。

[0180] [表1]

[0181] 表1

	白色颜料粒子 Ti : Al : Si 质量比 (Ti = 1)		评价	
	Al	Si	耐候性	分散性
[0182] 实施例 1	0.05	0.003	B	A
实施例 2	0.06	0.006	A	A
实施例 3	0.10	0.040	B	A
比较例 1	0.04	0.002	C	A
比较例 2	0.20	0.070	B	C

[0183] 产业上的可利用性

[0184] 本发明的装饰片和装饰材料的耐候性优异,因此特别是作为外装用的装饰材料是有用的。

[0185] 附图标记说明

[0186] 10:装饰片;

[0187] 1:基材;

[0188] 2:表面保护层;

[0189] 3:背衬基材;

[0190] 4:装饰层;

[0191] a:白色颜料粒子。

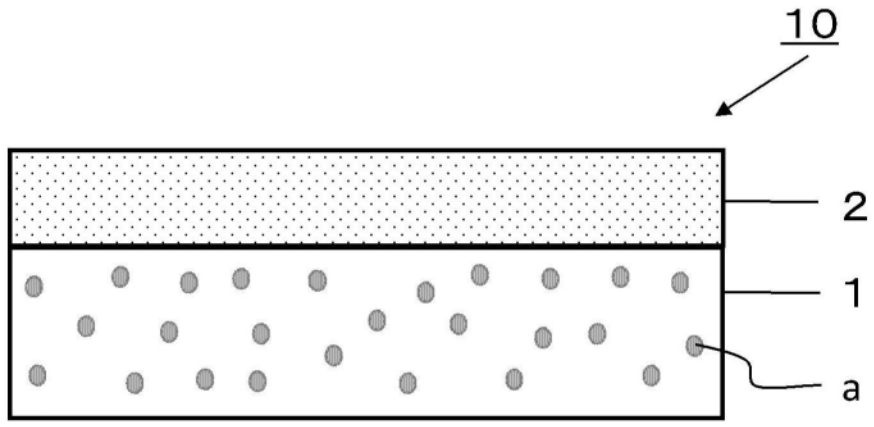


图1

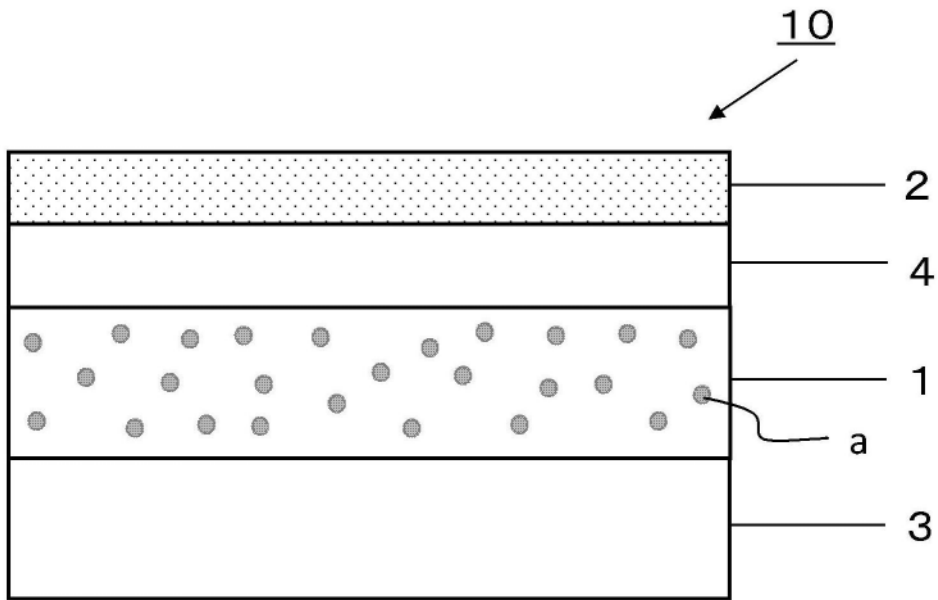


图2