(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118715125 A
(43)申请公布日 2024.09.27

(21)申请号 202380022583.5
(22)申请日 2023.03.28
(30)优先权数据
2022-052587 2022.03.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/012439 2023.03.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190478 JA 2023.10.05
(71)申请人 大日本印刷株式会社
地址 日本
(72)发明人 古田哲 杉田夏生 宫崎沙织 秋田泰宏
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 张毅群
(51)Int.Cl.
B32B 27/18(2006.01)

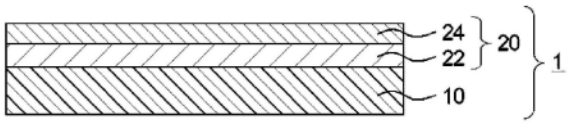
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

转印片和耐候性物品

(57)摘要

一种转印片,其具备脱模性基材和转印层,转印层具备表面保护层和底涂层,表面保护层位于脱模性基材与底涂层之间,表面保护层含有固化树脂、在第1波长处具有吸收峰的第1紫外线吸收剂、在波长比第1波长更长的第2波长处具有吸收峰的第2紫外线吸收剂、以及在波长比第2波长更长的第3波长处具有吸收峰的第3紫外线吸收剂。



CN 118715125 A

1.一种转印片,其具备脱模性基材和转印层,

所述转印层具备表面保护层和底涂层,

所述表面保护层位于所述脱模性基材与所述底涂层之间,

所述表面保护层含有固化树脂、在第1波长处具有吸收峰的第1紫外线吸收剂、在波长比第1波长更长的第2波长处具有吸收峰的第2紫外线吸收剂、以及在波长比第2波长更长的第3波长处具有吸收峰的第3紫外线吸收剂。

2.根据权利要求1所述的转印片,其中,

第2波长与第1波长之差为10nm以上,

第3波长与第2波长之差为10nm以上。

3.根据权利要求1或2所述的转印片,其中,

所述第2波长处于310nm以上且330nm以下的范围。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的转印片,其中,

所述第1波长处于270nm以上且300nm以下的范围。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的转印片,其中,

所述第3波长处于340nm以上且370nm以下的范围。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的转印片,其中,

在所述表面保护层中,所述第2紫外线吸收剂的含量多于所述第1紫外线吸收剂的含量,且多于所述第3紫外线吸收剂的含量。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的转印片,其中,

所述第1紫外线吸收剂、所述第2紫外线吸收剂和所述第3紫外线吸收剂各自独立地为三嗪系紫外线吸收剂。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的转印片,其中,

相对于所述表面保护层中所含的所述固化树脂100质量份,所述表面保护层含有合计为0.5质量份以上且10质量份以下的所述第1紫外线吸收剂、所述第2紫外线吸收剂和所述第3紫外线吸收剂。

9.根据权利要求1~8中任一项所述的转印片,其中,

相对于所述表面保护层中所含的所述固化树脂100质量份,所述表面保护层含有0.1质量份以上且3质量份以下的所述第1紫外线吸收剂、0.1质量份以上且8质量份以下的所述第2紫外线吸收剂、以及0.1质量份以上且3质量份以下的所述第3紫外线吸收剂。

10.根据权利要求1~9中任一项所述的转印片,其中,

所述底涂层含有紫外线吸收剂。

11.根据权利要求1~10中任一项所述的转印片,其中,

所述转印层还具备设计层。

12.根据权利要求1~11中任一项所述的转印片,其中,

所述转印层还具备粘接层作为与所述脱模性基材侧相反侧的表层。

13.根据权利要求1~12中任一项所述的转印片,其用于将所述转印层转印到外部装饰材料的表面的至少一部分上。

14.一种耐候性物品,其具备被转印体和设置于所述被转印体的表面的至少一部分上的表面保护膜,

所述表面保护膜为权利要求1～13中任一项所述的转印片中的所述转印层,所述转印层中的所述表面保护层构成所述耐候性物品的至少一部分的表层。

15.根据权利要求14所述的耐候性物品,其中,

所述转印层具备粘接层,或者,

在所述转印层与所述被转印体之间设置有粘接层。

转印片和耐候性物品

技术领域

[0001] 本发明涉及转印片和耐候性物品。

背景技术

[0002] 以往,为了对建筑物的内部装饰材料、建筑物的外部装饰材料、家具、装修构件、家电制品等物品赋予耐划伤性和耐污染性等,在该物品的表面设置表面保护层。表面保护层例如通过涂覆或使用转印片来形成(例如参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2004-345228号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 例如,在室外使用的外部装饰材料有时被置于暴露于直射日光的环境下,因此期望耐候性优异。然而,在使用上述转印片,在被转印体的表面设置表面保护层的情况下,存在发生表面保护层的剥离等耐候性不充分的趋势。转印片通常具备包含表面保护层和底涂层的转印层。本发明人等发现,耐候性不充分的起因在于:长时间置于暴露于直射日光的环境下之后的表面保护层与底涂层的密合性不充分。

[0008] 本发明的一个课题在于,在从具备包含表面保护层和底涂层的转印层的转印片转印至被转印体的转印层中,长时间抑制表面保护层与底涂层的密合性的降低。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明的转印片具备脱模性基材和转印层,转印层具备表面保护层和底涂层,表面保护层位于脱模性基材与底涂层之间,表面保护层含有固化树脂、在第1波长处具有吸收峰的第1紫外线吸收剂、在波长比第1波长更长的第2波长处具有吸收峰的第2紫外线吸收剂、以及在波长比第2波长更长的第3波长处具有吸收峰的第3紫外线吸收剂。

[0011] 发明效果

[0012] 根据本发明,在从具备包含表面保护层和底涂层的转印层的转印片转印至被转印体的转印层中,能够长时间抑制例如暴露于直射日光的环境下的表面保护层与底涂层的密合性的降低。

附图说明

[0013] 图1是本发明的转印片的一个实施方式的示意截面图。

[0014] 图2是本发明的转印片的一个实施方式的示意截面图。

[0015] 图3是本发明的耐候性物品的一个实施方式的示意截面图。

具体实施方式

[0016] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。本发明能够以多种不同的方式实施,并不限定于以下例示的实施方式所记载内容来解释。关于附图,为了使说明更明确,与实施方式相比,有时示意性地表示各层的宽度、厚度和形状等,但这只不过是一个例子,并不限定本发明的解释。在本说明书和各图中,对于与在已出现的图中叙述过的要素相同的要素,有时标注相同的附图标记并适当省略详细的说明。

[0017] 膜和片有时从厚度相对较薄的一方开始依次被称为膜、片。然而,在本发明中,只要没有特别说明,则片包含膜。

[0018] 在本发明中,在关于某个参数列举了多个上限值的候选和多个下限值的候选的情况下,该参数的数值范围也可以通过组合任意1个上限值的候选和任意1个下限值的候选而构成。作为上述参数,例如可举出物性值、成分的含量和层的厚度。作为一个例子,对“参数B优选为A1以上,更优选为A2以上,进一步优选为A3以上。参数B优选为A4以下,更优选为A5以下,进一步优选为A6以下。”的记载进行说明。在该例子中,参数B的数值范围可以为A1以上且A4以下,也可以为A1以上且A5以下,还可以为A1以上且A6以下,还可以为A2以上且A4以下,还可以为A2以上且A5以下,还可以为A2以上且A6以下,还可以为A3以上且A4以下,还可以为A3以上且A5以下,还可以为A3以上且A6以下。

[0019] 在以下的说明中出现的各成分(例如树脂成分、紫外线吸收剂、光稳定剂、着色剂和添加剂)只要没有特别提及,则分别可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0020] 本发明的转印片具备脱模性基材和转印层。

[0021] 转印层以能够剥离的方式设置于脱模性基材上。

[0022] 转印层具备表面保护层和底涂层。表面保护层位于脱模性基材与底涂层之间。表面保护层例如构成转印层中的脱模性基材侧的表层。转印层还可以具备粘接层。粘接层例如构成转印层的与脱模性基材侧相反侧的表层。因此转印层可以依次具备表面保护层、底涂层和粘接层。

[0023] 在本发明的转印片中,转印层还可以具备与表面保护层、底涂层和粘接层不同的其他层。作为其他层,例如可以适当选择使用设计层等公知的层。

[0024] 表面保护层含有固化树脂、在第1波长处具有吸收峰的第1紫外线吸收剂、在波长比第1波长更长的第2波长处具有吸收峰的第2紫外线吸收剂、以及在波长比第2波长更长的第3波长处具有吸收峰的第3紫外线吸收剂。这些紫外线吸收剂的详细情况在后面叙述。将转印层从本发明的转印片转印至被转印体而得到的耐候性物品在暴露于直射日光的环境下能够抑制表面保护层与底涂层的密合性的降低,能够在该环境下长时间维持耐候性。

[0025] 在具备底涂层和表面保护层的耐候性物品中,为了长时间维持耐候性,需要抑制底涂层的劣化。因此,被认为是底涂层的劣化主要原因之一的紫外线能够被表面保护层吸收到何种程度是重要的。本发明人等发现,含有1种或2种的紫外线吸收剂的表面保护层即使在短期内能够抑制由紫外线导致的底涂层的劣化,有时也无法长期地充分抑制由紫外线导致的劣化。推测这是基于以下的理由。

[0026] 作为底涂层与表面保护层的密合主要原因之一,可举出底涂层中所含的聚合物成分。认为如果该聚合物成分因紫外线而劣化,则底涂层自身变脆,底涂层与表面保护层的密合性变弱,在底涂层与表面保护层的界面发生剥离。由此,上述物品的耐候性降低。例如,如

果上述物品长时间受到紫外线照射,则底涂层中所含的聚合物成分的劣化一点一点地进行。

[0027] 在此,例如在表面保护层中大量添加1种或2种紫外线吸收剂的情况下,能够充分吸收紫外线。然而,在该情况下,有时紫外线吸收剂的渗出、表面保护层与底涂层的密合性、以及表面保护层的透明性的降低成为问题。

[0028] 针对这样的问题,本申请的发明人等发现,通过使表面保护层含有吸收峰的波长各自不同的至少3种紫外线吸收剂,能够提高上述物品的长期耐候性。推测这是基于以下的理由。通过组合使用3种以上的上述紫外线吸收剂,能够在宽范围内覆盖紫外线的波长区域。由此,上述紫外线吸收剂能够充分吸收宽范围的波长区域的紫外线。因此,能够长时间抑制底涂层的由紫外线导致的劣化。作为结果,上述物品能够在暴露于直射日光的环境下充分长时间地维持耐候性。另外,由于还能够抑制被转印体自身的劣化,所以本发明的转印片能够应用于各种被转印体。

[0029] 将本发明的转印片的一个实施方式的构成示于图1和图2。

[0030] 图1所示的转印片1具备脱模性基材10、和以能够剥离的方式设置于脱模性基材10上的转印层20。转印层20从脱模性基材10那侧起在厚度方向上依次具备表面保护层22和底涂层24。即,脱模性基材10、表面保护层22和底涂层24在图1的纸面中的成为上下方向的厚度方向上重叠。

[0031] 图2所示的转印片1中的转印层20还具备粘接层26。转印层20从脱模性基材10那侧起在厚度方向上依次具备表面保护层22、底涂层24和粘接层26。即,脱模性基材10、表面保护层22、底涂层24和粘接层26在图2的纸面中的成为上下方向的厚度方向上重叠。

[0032] 以下,对本发明的转印片的构成进行详细说明。

[0033] 本发明的转印片具备脱模性基材。

[0034] 作为脱模性基材,例如可以使用由树脂成分构成的膜(以下也称为“树脂膜”)。作为树脂成分,例如可举出聚酯、聚烯烃、聚苯乙烯、乙烯基树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚酰胺、聚酰亚胺和聚碳酸酯。在本发明中,“(甲基)丙烯酸系”包含“丙烯酸系”和“甲基丙烯酸系”这两者,“(甲基)丙烯酸酯”包含“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”这两者。

[0035] 作为脱模性基材,优选聚酯膜和聚烯烃膜。通过使脱模性基材为这些膜,例如能够在该膜上容易地形成表面保护层等。

[0036] 作为聚酯,例如可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚对苯二甲酸乙二醇酯-间苯二甲酸酯共聚物。其中,从不易产生制造转印片时的热收缩、不易产生电离辐射的照射所致的收缩的观点出发,优选PET和PBT,更优选PET。

[0037] 作为聚烯烃,例如可举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-丙烯共聚物和乙烯-丙烯-丁烯共聚物。其中,从不易产生制造转印片时的热收缩、不易产生电离辐射的照射所致的收缩的观点出发,优选聚丙烯。

[0038] 树脂膜可以为拉伸膜,也可以为未拉伸膜,优选为拉伸膜。拉伸膜的机械方向(MD)和/或宽度方向(TD)的拉伸倍率例如为5倍以上且30倍以下。通过使树脂膜为拉伸膜,例如能够抑制由制造转印片时的加热处理引起的树脂膜的热收缩、由电离辐射的照射所致的交联处理引起的树脂膜的收缩,能够提高转印片的尺寸稳定性。

[0039] 拉伸膜可以为单轴拉伸膜,也可以为双轴拉伸膜。从不易产生制造转印片时的热收缩、不易产生电离辐射的照射所致的收缩的观点出发,优选双轴拉伸膜。

[0040] 脱模性基材可以具有单层结构,也可以具有多层结构。脱模性基材例如可以为树脂膜的单层体,也可以为树脂膜的层叠体。树脂膜的层叠体例如可以通过利用干式层压法、湿式层压法或挤出法来制作。

[0041] 对于脱模性基材中的设置表面保护层的表面,可以根据需要实施公知的脱模处理,也可以设置有机硅树脂等的脱模层。由此,例如能够提高转印时的表面保护层与脱模性基材之间的脱模性。

[0042] 脱模性基材的厚度优选为5μm以上,更优选为10μm以上,优选为200μm以下,更优选为150μm以下,例如为5μm以上且200μm以下。在脱模性基材具有多层结构的情况下,优选多层结构整体处于上述厚度的范围。

[0043] 在本发明的转印片中,转印层具备表面保护层。

[0044] 表面保护层是构成将转印层根据需要借助粘接层转印于被转印体上而得到的耐候性物品的表层的层。表面保护层例如是对被转印体赋予耐候性的层,也可以是进一步赋予耐划伤性和耐污染性的层。

[0045] 表面保护层优选与脱模性基材接触。

[0046] 表面保护层设置在脱模性基材上。换言之,表面保护层与脱模性基材在厚度方向上重叠。在一个实施方式中,表面保护层设置在脱模性基材的整面上。

[0047] 表面保护层含有固化树脂。

[0048] 固化树脂例如作为表面保护层中的粘结剂发挥功能。作为固化树脂,例如可举出固化性化合物的固化物。作为固化性化合物的固化物,例如可举出电离辐射固化性化合物的固化物和热固化性树脂的固化物。表面保护层可以含有2种以上的这些固化树脂。

[0049] 作为热固化性树脂,例如可举出:含不饱和基团的(甲基)丙烯酸系树脂、不饱和聚酯、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、氨基醇酸树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、三聚氰胺-脲共缩合树脂、胍胺树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂和有机硅树脂。

[0050] 可以与热固化性树脂一起根据需要使用固化剂。在含不饱和基团的(甲基)丙烯酸系树脂以及不饱和聚酯的情况下,例如可以使用过氧化甲乙酮等过氧化物、或偶氮异丁腈等自由基引发剂。在氨基甲酸酯树脂的情况下,例如可以使用异氰酸酯系固化剂。在环氧树脂的情况下,例如可以使用有机胺系固化剂。

[0051] 作为热固化性树脂,例如可举出:以多元醇为主剂、以异氰酸酯化合物为固化剂的双组分固化型氨基甲酸酯树脂。作为多元醇,例如可举出(甲基)丙烯酸系多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚乙二醇和聚丙二醇。异氰酸酯化合物为具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯,例如可举出:4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯;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和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等脂肪族(或脂环族)异氰酸酯。

[0052] 在一个实施方式中,表面保护层含有热固化性树脂的固化物作为固化树脂,例如含有:基于异氰酸酯系固化剂的(甲基)丙烯酸系多元醇的交联固化物。

[0053] 电离辐射固化性化合物是指通过照射电离辐射来进行交联和固化的化合物,其具有电离辐射固化性官能团。电离辐射固化性官能团是指通过电离辐射的照射而交联的基

团,例如可举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基和烯丙基等具有烯属双键的官能团(烯属不饱和基团)。电离辐射是指:电磁波或带电粒子束中,具有能够使分子聚合或交联的能量子的放射线。作为电离辐射,例如可举出电子束(EB)和紫外线(UV),也可举出X射线和γ射线等电磁波;α射线和离子射线等带电粒子束。从使表面保护层包含紫外线吸收剂的观点出发,作为电离辐射,优选电子束。

[0054] 作为电离辐射固化性化合物,例如可举出以往作为电离辐射固化性化合物而惯用的聚合性单体和聚合性低聚物。

[0055] 作为聚合性单体,优选分子中具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯单体,更优选分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯单体。多官能(甲基)丙烯酸酯单体中的(甲基)丙烯酰基数为2以上,优选为8以下,更优选为6以下。

[0056] 作为聚合性单体,例如可举出: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、双酚A四乙氧基二(甲基)丙烯酸酯和双酚A四丙氧基二(甲基)丙烯酸酯等二官能(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等三官能以上的(甲基)丙烯酸酯;以及这些(甲基)丙烯酸酯的环氧乙烷改性物、环氧丙烷改性物、己内酯改性物、异氰脲酸改性物或丙酸改性物。

[0057] 作为聚合性低聚物,例如可举出分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯低聚物。作为(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、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚己内酯氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚己内酯二醇氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和丙烯酸(甲基)丙烯酸酯。聚合性低聚物中的(甲基)丙烯酰基数为2以上,优选为8以下,更优选为6以下。

[0058] 作为聚合性低聚物,除此以外,还可举出:在聚丁二烯低聚物的侧链具有(甲基)丙烯酰基的疏水性高的聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、和在主链具有聚硅氧烷键的硅酮(甲基)丙烯酸酯系低聚物。

[0059] 聚合性低聚物的重均分子量可以为500以上,也可以为1,000以上,还可以为2,000以上,可以为10,000以下,也可以为8,000以下,还可以为6,000以下,例如可以为500以上且10,000以下。重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)分析进行测定、且通过标准聚苯乙烯换算而得的平均分子量。

[0060] 作为电离辐射固化性化合物,出于降低涂敷时的固化性组合物的粘度等目的,可以与多官能(甲基)丙烯酸酯一起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)丙烯酸硬脂酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0061] 在电离辐射固化性化合物为紫外线固化性化合物的情况下,优选与紫外线固化性化合物一起使用选自光聚合引发剂和光聚合促进剂中的至少1种。

[0062] 从耐热性、耐擦伤性和耐污染性优异的观点出发,表面保护层优选含有固化性化合物的固化物,更优选含有电离辐射固化性化合物的固化物。在电离辐射固化性化合物中,

电子束固化性化合物能够无溶剂化,不需要光聚合引发剂,能够得到稳定的固化特性,因此优选作为形成表面保护层的成分。在电离辐射固化性化合物中,优选聚合性低聚物,更优选分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的(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。

[0063] 相对于表面保护层中所含的全部树脂成分,固化树脂的含有比例优选为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。

[0064] 表面保护层含有在第1波长处具有吸收峰的第1紫外线吸收剂、在波长比第1波长更长的第2波长处具有吸收峰的第2紫外线吸收剂、以及在波长比第2波长更长的第3波长处具有吸收峰的第3紫外线吸收剂。各吸收峰基于使用紫外可见近红外分光光度计测定的吸光度光谱。

[0065] 第1紫外线吸收剂在第1波长处具有吸收峰。第1波长优选处于270nm以上且300nm以下的范围,更优选处于270nm以上且290nm以下的范围,进一步优选处于270nm以上且280nm以下的范围。

[0066] 第2紫外线吸收剂在第2波长处具有吸收峰。第2波长优选处于310nm以上且330nm以下的范围,更优选处于310nm以上且325nm以下的范围。

[0067] 第3紫外线吸收剂在第3波长处具有吸收峰。第3波长优选处于340nm以上且370nm以下的范围,更优选处于345nm以上且365nm以下的范围。

[0068] 上述吸收峰优选是指270nm以上且380nm以下的波长区域中的最大吸收峰。例如在第1紫外线吸收剂在上述波长区域中具有多个吸收峰的情况下,优选最大吸收峰处于270nm以上且300nm以下的范围。

[0069] 第2波长与第1波长之差优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,优选为60nm以下,更优选为55nm以下,进一步优选为50nm以下,例如为10nm以上且60nm以下。

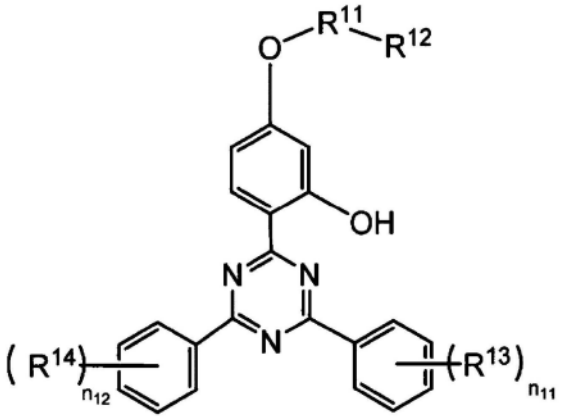
[0070] 第3波长与第2波长之差优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,优选为60nm以下,更优选为55nm以下,进一步优选为50nm以下,例如为10nm以上且60nm以下。

[0071] 第3波长与第1波长之差优选为40nm以上,更优选为50nm以上,进一步优选为60nm以上,优选为100nm以下,更优选为95nm以下,进一步优选为90nm以下,例如为40nm以上且100nm以下。

[0072] 作为第1～第3紫外线吸收剂,例如可举出三嗪系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂和二苯甲酮系紫外线吸收剂,从耐候性优异、吸光度的大小和波长选择性的观点出发,优选三嗪系紫外线吸收剂。

[0073] 三嗪系紫外线吸收剂中,从耐候性的观点出发,优选羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂。作为羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂,例如可举出式(1)所示的化合物、式(2)所示的化合物和式(3)所示的化合物。

[0074] [化学式1]

[0075] 

(1)

[0076] 式(1)中,R^{11}为2价有机基团,R^{12}为-O-C(=O)R^{15}所示的酰氧基,R^{13}和R^{14}各自独立地为1价有机基团,R^{15}为氢原子或1价有机基团,n_{11}和n_{12}各自独立地为0以上且5以下的整数。在存在多个R^{13}的情况下,各个R^{13}可以相同也可以不同。在存在多个R^{14}的情况下,各个R^{14}可以相同也可以不同。

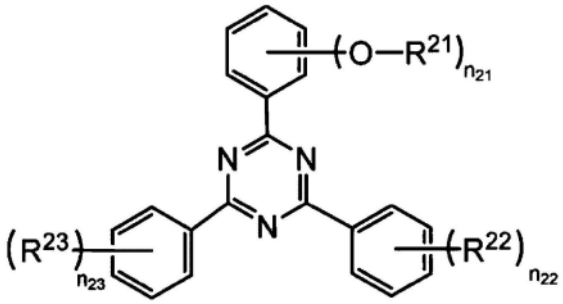
[0077] 作为R^{11}的2价有机基团,例如可举出亚烷基和亚烯基等脂肪族烃基,从耐候性的观点出发,优选亚烷基。从耐候性的观点出发,脂肪族烃基的碳原子数优选为1以上,更优选为2以上,优选为16以下,更优选为12以下,进一步优选为8以下,特别优选为4以下,例如为1以上且16以下。脂肪族烃基可以为直链状、支链状和环状中的任一种,从耐候性的观点出发,优选直链状或支链状,更优选直链状。

[0078] 作为R^{13}和R^{14}的1价有机基团,例如可举出烷基、烯基和环烷基等脂肪族烃基、芳基和芳基烷基等含芳香环的烃基,从耐候性的观点出发,优选含芳香环的烃基,更优选芳基,特别优选苯基。

[0079] 从耐候性的观点出发,n_{11}和n_{12}分别优选为0。

[0080] 从耐候性的观点出发,R^{15}优选为1价有机基团。作为1价有机基团,例如可举出烷基、烯基和环烷基等脂肪族烃基、芳基和芳基烷基等含芳香环的烃基,从耐候性的观点出发,优选脂肪族烃基,更优选烷基。从耐候性的观点出发,脂肪族烃基的碳原子数优选为2以上,更优选为4以上,优选为16以下,更优选为12以下,进一步优选为10以下,例如为2以上且16以下。脂肪族烃基可以为直链状、支链状和环状中的任一种,从耐候性的观点出发,优选直链状或支链状。

[0081] [化学式2]

[0082] 

(2)

[0083] 式(2)中,R^{21}为氢原子或1价有机基团,R^{22}和R^{23}各自独立地为羟基或1价有机基团,n_{21}、n_{22}和n_{23}各自独立地为1以上且5以下的整数。在存在多个R^{21}的情况下,各个R^{21}可以相同也可以不同。在存在多个R^{22}的情况下,各个R^{22}可以相同也可以不同。在存在多个R^{23}的情况

下,各个R^{23}可以相同也可以不同。

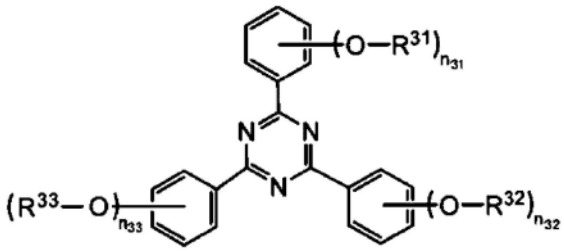
[0084] 作为R^{21}的1价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{13}和R^{14}的1价有机基团而例示的基团,此外,可举出-R^{24}-C(=O)O-R^{25}所示的基团。R^{24}为2价有机基团,R^{25}为1价有机基团。作为R^{22}和R^{23}的1价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{13}和R^{14}的1价有机基团而例示的基团,从耐候性的观点出发,优选含芳香环的烃基,更优选芳基,特别优选苯基。

[0085] 作为R^{24}的2价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{11}的2价有机基团而例示的基团,从耐候性的观点出发,优选脂肪族烃基,更优选亚烷基。从耐候性的观点出发,脂肪族烃基的碳原子数优选为1以上,更优选为2以上,优选为16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,例如为1以上且16以下。脂肪族烃基可以为直链状、支链状和环状中的任一种,从耐候性的观点出发,优选直链状或支链状,更优选直链状。

[0086] 作为R^{25}的1价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{15}的1价有机基团而例示的基团,从耐候性的观点出发,优选脂肪族烃基,更优选烷基。从耐候性的观点出发,脂肪族烃基的碳原子数优选为2以上,更优选为4以上,优选为16以下,更优选为12以下,进一步优选为10以下,例如为2以上且16以下。脂肪族烃基可以为直链状、支链状和环状中的任一种,从耐候性的观点出发,优选直链状或支链状。

[0087] n_{21}可以为2以上,n_{22}和n_{23}可以分别为1。在该情况下,多个R^{21}中的一个可以为氢原子,在R^{22}和R^{23}为1价有机基团的情况下,可以为相同的有机基团。

[0088] [化学式3]

[0089] 

(3)

[0090] 式(3)中,R^{31}、R^{32}和R^{33}各自独立地为氢原子或1价有机基团,n_{31}、n_{32}和n_{33}各自独立地为1以上且5以下的整数。在存在多个R^{31}的情况下,各个R^{31}可以相同也可以不同。在存在多个R^{32}的情况下,各个R^{31}可以相同也可以不同。在存在多个R^{33}的情况下,各个R^{31}可以相同也可以不同。

[0091] 作为R^{31}、R^{32}和R^{33}的1价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{13}和R^{14}的1价有机基团而例示的基团,此外,可举出-R^{34}-C(=O)O-R^{35}所示的基团。R^{34}为2价有机基团,R^{35}为1价有机基团。

[0092] 作为R^{34}的2价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{11}的2价有机基团而例示的基团,从耐候性的观点出发,优选脂肪族烃基,更优选亚烷基。从耐候性的观点出发,脂肪族烃基的碳原子数优选为1以上,更优选为2以上,优选为16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,例如为1以上且16以下。脂肪族烃基可以为直链状、支链状和环状中的任一种,从耐候性的观点出发,优选直链状或支链状,更优选直链状。

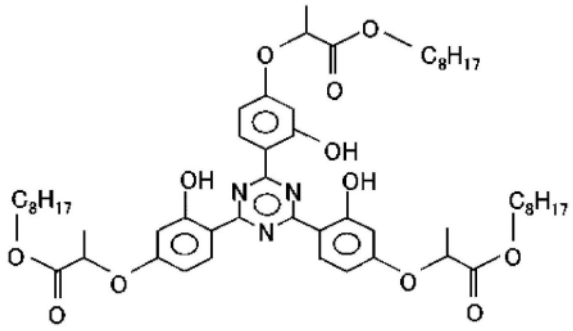
[0093] 作为R^{35}的1价有机基团,可举出作为式(1)中的R^{15}的1价有机基团而例示的基团,从耐候性的观点出发,优选脂肪族烃基,更优选烷基。从耐候性的观点出发,脂肪族烃基的碳原子数优选为2以上,更优选为4以上,优选为16以下,更优选为12以下,进一步优选为10

以下,例如为2以上且16以下。脂肪族烃基可以为直链状、支链状和环状中的任一种,从耐候性的观点出发,优选直链状或支链状。

[0094] n_{31}、n_{32}和n_{33}分别可以为2以上。在该情况下,多个R^{31}中的一个可以为氢原子,多个R^{32}中的一个可以为氢原子,多个R^{33}中的一个可以为氢原子。

[0095] 作为羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂,具体而言,可举出: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、2-[4-[(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双[2-羟基-4-丁氧基苯基]-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-[(2-羟基-3-十三烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己酰氧基)乙氧基]苯酚、2-[4-[(2-羟基-3-(2'-乙基)己基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、以及下述式所示的化合物。

[0096] [化学式4]

[0097] 

[0098] 在表面保护层中,相对于固化树脂100质量份,第1紫外线吸收剂、第2紫外线吸收剂和第3紫外线吸收剂的合计含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,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,例如为0.5质量份以上且10质量份以下。如果紫外线吸收剂的合计含量为下限值以上,则有能够提高转印层的耐候性的趋势。如果紫外线吸收剂的合计含量为上限值以下,则有能够抑制由紫外线吸收剂的渗出导致的表面保护层与底涂层的密合性的降低的趋势。

[0099] 在表面保护层中,第1紫外线吸收剂相对于固化树脂100质量份的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,优选为3质量份以下,更优选为2质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下,例如为0.1质量份以上且3质量份以下。由此,例如有能够进一步提高耐候性的趋势。

[0100] 在表面保护层中,第2紫外线吸收剂相对于固化树脂100质量份的含量优选为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,优选为8质量份以下,更优选为6质量份以下,进一步优选为5质量份以下,例如为0.1质量份以上且8质量份以下。由此,例如有能够进一步提高耐候性的趋势。

[0101] 在表面保护层中,第3紫外线吸收剂相对于固化树脂100质量份的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,优选为3质量份以下,更优选为2质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下,例如为0.1质量份以上且3质量份以下。由此,例如有能够进一步提高耐候性的趋势。

[0102] 在表面保护层中,在一个实施方式中,第2紫外线吸收剂的含量多于第1紫外线吸收剂的含量、且多于第3紫外线吸收剂的含量。由此,表面保护层能够吸收宽范围的波长,例

如有能够进一步提高耐候性的趋势。

[0103] 从耐候性的观点出发,表面保护层可以含有光稳定剂。

[0104] 作为光稳定剂,例如可举出芳香族系光稳定剂、胺系光稳定剂、有机酸系光稳定剂、儿茶素系光稳定剂和受阻胺系光稳定剂,其中,优选受阻胺系光稳定剂。受阻胺系光稳定剂例如为具有在分子内包含2,2,6,6-四甲基哌啶骨架的结构的化合物。

[0105] 作为光稳定剂,例如可举出:具有能够与可形成表面保护层的固化树脂的固化性化合物进行聚合的烯属双键的反应性光稳定剂、以及不具有能够与该固化性化合物进行聚合的烯属双键的非反应性光稳定剂。烯属双键例如是(甲基)丙烯酰基、乙烯基和烯丙基等官能团所具有的双键。表面保护层可以含有选自反应性光稳定剂和非反应性光稳定剂中的至少1种,也可以含有反应性光稳定剂和非反应性光稳定剂。

[0106] 反应性光稳定剂通常在形成表面保护层时被引入到固化树脂体系中并被固定化,因此能够发挥长期的效果。非反应性光稳定剂能够在表面保护层中移动,因此能够发挥速效性。

[0107] 反应性光稳定剂中的烯属双键的数量可以为1个,也可以为2个以上。

[0108] 作为具有1个烯属双键的反应性光稳定剂,例如可举出:4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和4-巴豆酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、(甲基)丙烯酸五甲基哌啶酯、CAS号1010692-24-6的化合物和CAS号1010692-21-3的化合物。作为具有2个以上烯属双键的反应性光稳定剂,例如可举出1-(甲基)丙烯酰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰基-4-氰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆酰基-4-巴豆酰氧基(日文:クロトイルオキシ)-2,2,6,6-四甲基哌啶、CAS号1954659-42-7的化合物和CAS号1010692-23-5的化合物。

[0109] 作为非反应性光稳定剂,例如可举出:4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、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-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-6-(2-羟基乙胺)-1,3,5-三嗪)、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯和双-(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。

[0110] 在表面保护层中,相对于固化树脂100质量份,光稳定剂的含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为1.5质量份以上,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,例如为0.5质量份以上且10质量份以下。

[0111] 表面保护层中,作为光稳定剂,可以仅含有上述反应性光稳定剂,也可以仅含有上述非反应性光稳定剂,还可以含有上述反应性光稳定剂和上述非反应性光稳定剂。表面保护层中的上述反应性光稳定剂与上述非反应性光稳定剂的基于质量基准的配合比(反应性光稳定剂:非反应性光稳定剂)例如可以为10:0~2:8。

[0112] 表面保护层可以含有添加剂,作为添加剂,例如可举出:抗氧化剂、耐磨损性提高

剂、红外线吸收剂、抗静电剂、流平剂、触变性赋予剂、偶联剂、消泡剂、阻燃剂、增塑剂、粒子和抗粘连剂。

[0113] 表面保护层优选实质上不含有聚烯烃。由此,例如存在能够使表面保护层的耐候性更良好的趋势。实质上不含有聚烯烃是指相对于表面保护层中所含的全部树脂成分,聚烯烃的含有比例为1质量%以下,优选为0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0114] 在本发明的转印片中,优选表面保护层在波长270nm以上且300nm以下处的吸光度A1为0.3以上,在波长310nm以上且330nm以下处的吸光度A2为0.6以上,在波长340nm以上且370nm以下处的吸光度A3为0.2以上。

[0115] 如上所述,从长期耐候性的观点出发,除了考虑波长270nm以上且300nm以下处的吸光度A1以外,还考虑波长310nm以上且330nm以下处的吸光度A2和波长340nm以上且370nm以下处的吸光度A3,由此表面保护层能够高效地截止紫外线,能够进一步提高在暴露于直射日光的环境下的转印层的耐候性。

[0116] 吸光度A1优选为0.3以上,更优选为0.35以上,例如可以为0.5以上,也可以为0.7以上。吸光度A1的上限没有特别限定,例如可以为1.5。

[0117] 吸光度A2优选为0.6以上,更优选为0.7以上,例如可以为1.0以上,也可以为1.2以上。吸光度A2的上限没有特别限定,例如可以为3.0。

[0118] 吸光度A3优选为0.2以上,更优选为0.25以上,例如可以为0.5以上,也可以为0.7以上。吸光度A3的上限没有特别限定,例如可以为1.5。

[0119] 吸光度A1、A2和A3例如可以通过表面保护层中的第1～第3紫外线吸收剂的含量和表面保护层的厚度来调整。例如,通过使表面保护层分别含有第1～第3紫外线吸收剂,从而能够容易地调整吸光度。

[0120] 在一个实施方式中,270nm以上且370nm以下的波长区域中的表面保护层的吸光度在300nm以上且340nm以下的范围包含最大值。由此,例如存在能够进一步提高转印层的长期耐候性的趋势。

[0121] 各吸光度如下测定。

[0122] 将依据JIS K0115:2004的、表面保护层在波长270nm以上且300nm以下的吸光度的平均值作为吸光度A1。该平均值是对波长270nm以上且300nm以下每1nm测定了吸光度时的它们的平均值。

[0123] 将依据JIS K0115:2004的、表面保护层的波长310nm以上且330nm以下的吸光度的平均值作为吸光度A2。该平均值是对波长310nm以上且330nm以下每1nm测定了吸光度时的它们的平均值。

[0124] 将依据JIS K0115:2004的、表面保护层的波长340nm以上且370nm以下的吸光度的平均值作为吸光度A3。该平均值是对波长340nm以上且370nm以下每1nm测定了吸光度时的它们的平均值。

[0125] 转印片所具备的表面保护层的吸光度可以如下测定。将转印片的转印层的比表面保护层更靠外侧的层(例如底涂层和粘接层)切削或使用溶剂等除去,测定剩余部分的层叠体的吸光度。然后,测定脱模性基材单体的吸光度。通过从剩余部分的层叠体的吸光度中减去脱模性基材单体的吸光度,能够得到表面保护层的吸光度。

[0126] 在一个实施方式中,表面保护层可以通过如下方式形成:制备固化性组合物,将该组合物涂布于脱模性基材而形成未固化树脂层,对该未固化树脂层进行交联固化,由此形成。关于交联固化的方式,例如,在使用热固化性树脂的情况下,为利用加热处理的固化,在使用电离辐射固化性化合物的情况下,为利用电子束和紫外线等电离辐射的照射的固化。

[0127] 在使用电子束作为电离辐射的情况下,照射剂量例如为5kGy以上且300kGy以下(0.5Mrad以上且30Mrad以下),优选为10kGy以上且100kGy以下(1Mrad以上且10Mrad以下)。在使用紫外线作为电离辐射的情况下,可以放射包含波长190nm以上且380nm以下的紫外线的光线。

[0128] 从加工性、耐擦伤性和耐候性的平衡的观点出发,表面保护层的厚度优选为1μm以上,更优选为1.5μm以上,进一步优选为2μm以上,优选为20μm以下,更优选为15μm以下,进一步优选为10μm以下,例如为1μm以上且20μm以下。

[0129] 在本发明的转印片中,转印层具备底涂层。底涂层例如可以出于提高表面保护层与粘接层的密合性等目的而设置。

[0130] 在一个实施方式中,底涂层含有树脂成分。

[0131] 作为树脂成分,例如可举出:氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氨基甲酸酯树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、(甲基)丙烯酸系多元醇树脂、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、缩丁醛树脂、硝化纤维素和乙酸纤维素。树脂成分可以是基于固化剂的这些树脂的交联固化物。树脂成分例如也可以是上述双组分固化型氨基甲酸酯树脂的固化物。

[0132] 作为氨基甲酸酯树脂,从耐候性和耐久性的观点出发,优选为在聚氨酯高分子链中具有(甲基)丙烯酸系骨架的氨基甲酸酯树脂。作为在聚氨酯高分子链中具有(甲基)丙烯酸系骨架的氨基甲酸酯树脂,例如可举出:作为氨基甲酸酯成分与(甲基)丙烯酸系成分的共聚物的氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、使用了具有羟基或异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸系树脂作为构成聚氨酯的多元醇成分或多异氰酸酯成分的树脂。其中,优选氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物,作为氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物,例如优选氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物。

[0133] 从底涂层与表面保护层的密合性的观点出发,氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物可以在聚氨酯高分子链中进一步具有聚碳酸酯骨架或聚酯骨架。作为这样的氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物,例如可举出:作为聚碳酸酯系氨基甲酸酯成分与(甲基)丙烯酸系成分的共聚物的聚碳酸酯系氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、以及作为聚酯系氨基甲酸酯成分与(甲基)丙烯酸系成分的共聚物的聚酯系氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物。

[0134] 氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物例如可以通过如下方法而得到:使多元醇和多异氰酸酯与1分子中具有至少2个羟基的(甲基)丙烯酸系树脂反应的方法(参照日本特开平6-100653号公报等);使(甲基)丙烯酸系单体与在两末端具有不饱和双键的氨基甲酸酯预聚物反应的方法(参照日本特开平10-1524号公报等)。

[0135] 作为氨基甲酸酯预聚物,例如可举出:使聚碳酸酯二醇与二异氰酸酯反应而得到的聚碳酸酯系氨基甲酸酯预聚物、以及使聚酯二醇与二异氰酸酯反应而得到的聚酯系氨基甲酸酯预聚物。作为二异氰酸酯,例如可举出:六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族系异氰酸酯;

异佛尔酮二异氰酸酯和氢化苯二亚甲基二异氰酸酯等脂环式系异氰酸酯。作为(甲基)丙烯酸系单体,例如可举出:(甲基)丙烯酸、和烷基的碳原子数为1以上且6以下的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0136] 作为氨基甲酸酯树脂,具体而言,可举出:聚碳酸酯系氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、聚酯系氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、聚醚系氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、以及己内酯系氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物。从提高耐候性、进而提高表面保护层与粘接层的密合性的观点出发,优选这些树脂成分。

[0137] 在氨基甲酸酯树脂中,氨基甲酸酯成分/(甲基)丙烯酸系成分(质量比)优选为20/80以上且99/1以下,更优选为50/50以上且95/5以下,进一步优选为70/30以上且95/5以下。由此,例如能够进一步提高耐候性。氨基甲酸酯树脂中的(甲基)丙烯酸系成分的含量是:构成(甲基)丙烯酸系骨架的单体单元相对于氨基甲酸酯树脂的总质量所占的比例。氨基甲酸酯树脂中的(甲基)丙烯酸系成分的含量是通过测定氨基甲酸酯树脂的NMR谱,求出归属于(甲基)丙烯酸系成分的峰面积相对于总峰面积的比例而算出的。

[0138] 氨基甲酸酯树脂的重均分子量可以为10,000以上,也可以为30,000以上,另外,可以为100,000以下,也可以为80,000以下,例如可以为10,000以上且100,000以下。由此,例如能够进一步提高耐候性。本说明书中的重均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)以标准聚苯乙烯换算值的形式求出。

[0139] 底涂层中的树脂成分的含有比例例如为50质量%以上。

[0140] 底涂层可以含有上述第1~第3紫外线吸收剂等紫外线吸收剂。底涂层可以含有上述光稳定剂。底涂层可以含有上述添加剂。

[0141] 在底涂层含有紫外线吸收剂的情况下,底涂层中的紫外线吸收剂的含量相对于底涂层中所含的树脂成分100质量份可以为1质量份以上,也可以为5质量份以上,还可以为10质量份以上,可以为50质量份以下,也可以为45质量份以下,还可以为40质量份以下,例如可以为1质量份以上且50质量份以下。

[0142] 在底涂层含有光稳定剂的情况下,底涂层中的光稳定剂的含量相对于底涂层中所含的树脂成分100质量份可以为0.1质量份以上,也可以为0.5质量份以上,还可以为1质量份以上,可以为10质量份以下,也可以为8质量份以下,还可以为6质量份以下,例如可以为0.1质量份以上且10质量份以下。

[0143] 底涂层的厚度优选为0.1μm以上,更优选为0.5μm以上,进一步优选为1μm以上,优选为10μm以下,更优选为8μm以下,进一步优选为6μm以下,例如为0.1μm以上且10μm以下。

[0144] 为了提高表面保护层与底涂层之间的密合性,可以在形成底涂层之前对表面保护层进行表面处理。作为表面处理的方法,例如可举出电晕放电处理、等离子体处理、铬氧化处理、火焰处理、热风处理、和臭氧/紫外线处理。

[0145] 为了提高表面保护层与底涂层的密合性,可以使表面保护层的交联固化停留在半固化的状态,然后,将底涂层用树脂组合物涂布于半固化状态的表面保护层后,照射电离辐射而使表面保护层完全固化。

[0146] 在使表面保护层固化后,在表面保护层上涂布底涂层用树脂组合物而形成底涂层的情况下,有时难以充分提高底涂层与表面保护层的密合性。在这样的情况下,例如如果在暴露于直射日光的环境下受到紫外线照射而导致底涂层劣化,则容易发生底涂层与表面保

护层的剥离。在本发明中,如上所述,由于能够长期抑制底涂层的劣化,因此能够抑制这样的剥离。

[0147] 在本发明的转印片中,转印层可以具备设计层。

[0148] 转印层可以在底涂层与粘接层之间具备设计层。

[0149] 设计层可以配置于底涂层的与表面保护层相反侧的面的一部分,也可以配置于整面。设计层可以是将底涂层的与表面保护层相反侧的面的整面覆盖的层,也可以是在底涂层的与表面保护层相反侧的面中包含图案的配置区域和非配置区域的图案状。

[0150] 设计层可以为了显示设计而设置。设计层例如具有图案。作为图案,例如可举出:模仿木材板表面的年轮或导管槽等的木纹花纹、模仿大理石和花岗岩等岩石的表面的石纹花纹、模仿布纹或布状的花纹的布料花纹、模仿皮革表面的皮纹花纹、梨皮花纹、贴砖花纹、砌砖花纹、几何学花纹、以及文字、图形、符号、水珠和花图案等抽象图案花纹。图案可以是单色素色(所谓的实地图像)。图案也可以是包含它们中的2种以上的复合花纹。设计层可以具有两层以上的层。例如,设计层可以具有被着色的第1层和设置于第1层上而形成图案的第2层。

[0151] 设计层例如可以通过印刷方法或涂布方法形成。作为印刷方法,例如可举出凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷、基于来自转印片的转印的印刷、以及喷墨印刷。作为涂布方法,例如可举出凹版涂布、凹版逆转涂布、凹版胶印涂布、旋涂、辊涂和逆转辊涂布。其他各层例如也可以通过这些方法形成。

[0152] 在一个实施方式中,设计层含有树脂成分和着色剂。

[0153] 作为树脂成分,例如可举出:氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系共聚物、(甲基)丙烯酸系树脂、(甲基)丙烯酸系多元醇树脂、聚苯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、缩丁醛树脂、硝化纤维素和乙酸纤维素。

[0154] 作为着色剂,例如可举出颜料和染料。具体而言,可举出:炭黑、铁黑、钛白、锑白、铬黄、钛黄、氧化铁红、镉红、群青和钴蓝等无机颜料;喹吖啶酮红、异吲哚啉酮黄、酞菁蓝、偶氮甲碱偶氮黑(日文:アゾメチンアゾブラック)和镍偶氮络合物等有机颜料或染料;包含铝和黄铜等的鳞片状箔片的金属颜料;以及包含二氧化钛被覆云母和碱性碳酸铅等的鳞片状箔片的珍珠光泽(珠光)颜料。

[0155] 相对于设计层中所含的树脂成分100质量份,设计层中的着色剂的含量可以为5质量份以上,也可以为15质量份以上,还可以为30质量份以上,可以为200质量份以下,也可以为150质量份以下,还可以为100质量份以下,例如可以为5质量份以上且200质量份以下。

[0156] 设计层可以含有添加剂。作为添加剂,例如可举出紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、填充剂、消泡剂、阻燃剂、增塑剂和润滑剂。从提高耐候性的观点出发,设计层可以含有紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧化剂等耐候剂。

[0157] 设计层的厚度优选为0.5μm以上,更优选为1μm以上,进一步优选为2μm以上,优选为20μm以下,更优选为15μm以下,进一步优选为10μm以下,例如为0.5μm以上且20μm以下。由此,例如能够提高设计性。

[0158] 设计层可以具有金属薄膜。作为构成金属薄膜的金属,例如可举出:锡、铟、铬、铝、镍、铁、钴、铜、银、金、铂和锌、以及包含选自这些金属中的至少1种的合金。作为合金,例如

可举出黄铜、青铜和不锈钢。作为金属薄膜的形成方法，例如可举出真空蒸镀法、溅射法和离子镀法。金属薄膜的厚度例如为0.1μm以上且1μm以下。

[0159] 粘接层可以兼作设计层。

[0160] 在本发明的转印片中，转印层可以具备粘接层。

[0161] 粘接层具有使转印片密合于被转印体的表面的功能。在一个实施方式中，粘接层构成转印层的与脱模性基材侧相反侧的表层。粘接层是在转印后与被转印体接触的层。由此，能够将转印层良好地转印并贴附于被转印体。

[0162] 在本发明中，将转印片以粘接层与被转印体的表面接触的方式贴附于被转印体，接着将脱模性基材剥离，由此能够将具备表面保护层和底涂层的转印层从转印片密合性良好地转印到被转印体上。

[0163] 作为能够用于粘接层的粘接性树脂，例如优选为(甲基)丙烯酸系树脂、聚烯烃、氯化聚烯烃、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酰胺、聚酯、氯化橡胶、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂和苯乙烯树脂等热熔接性树脂。其中，从提高耐候性的观点出发，优选聚甲基丙烯酸甲酯树脂等(甲基)丙烯酸系树脂。

[0164] 粘接层中的粘接性树脂的含有比例优选为50质量％以上，更优选为60质量％以上，进一步优选为70质量％以上。

[0165] 粘接层可以含有添加剂。作为添加剂，例如可举出紫外线吸收剂和光稳定剂等耐候剂、耐磨损性提高剂、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、填充剂以及着色剂。

[0166] 粘接层可以含有耐候剂。耐候剂的详细情况如上所述。

[0167] 相对于粘接性树脂100质量份，粘接层中的紫外线吸收剂的含量可以为0.1质量份以上，也可以为1质量份以上，还可以为3质量份以上，可以为25质量份以下，也可以为20质量份以下，还可以为15质量份以下，例如可以为0.1质量份以上且25质量份以下。相对于粘接性树脂100质量份，粘接层中的光稳定剂的含量可以为0.05质量份以上，也可以为0.5质量份以上，还可以为1质量份以上，可以为7质量份以下，也可以为5质量份以下，例如可以为0.05质量份以上且7质量份以下。

[0168] 粘接层的厚度优选为1μm以上，优选为12μm以下，更优选为6μm以下，例如为1μm以上且12μm以下。由此，例如能够将转印层良好地粘接于被转印体，另外，能够确保优异的透明性。

[0169] 粘接层的厚度优选大于底涂层的厚度。

[0170] 粘接层例如可以通过在底涂层上涂布包含构成粘接层的成分的组合物(粘接层用组合物)，并根据需要使其干燥而形成。

[0171] 本发明的转印片可以在粘接层上具备覆盖膜(保护膜)。

[0172] 具体而言，可以在粘接层上贴附覆盖膜。由此，能够良好地保护粘接层表面，在保管转印片的方面是优选的。在使用转印片时，将覆盖膜从粘接层剥离而使粘接层露出，借助该粘接层将转印片贴附于被转印体。

[0173] 覆盖膜例如包含聚烯烃等树脂成分。

[0174] 本发明的耐候性物品具备被转印体、和设置于该被转印体的表面的至少一部分上的表面保护膜。表面保护膜为本发明的转印片中的转印层，转印层所含的表面保护层构成

耐候性物品的至少一部分的表层。

[0175] 在一个实施方式中,如图3所示,耐候性物品2具备被转印体30和设置于被转印体30的表面上的转印层20。在图3的实施方式中,转印层20从被转印体30一侧起依次具备粘接层26、底涂层24和表面保护层22。因此,耐候性物品2在被转印体30上依次具备粘接层26、底涂层24和表面保护层22。脱模性基材10在使用耐候性物品2时被剥离即可。

[0176] 被转印体是将被转印本发明的转印片的转印层的物品。

[0177] 作为被转印体,例如可举出外部装饰材料。被转印本发明的转印片的转印层的外部装饰材料即使在室外暴露于严酷的条件下后,也能够良好地维持耐候性。

[0178] 外部装饰材料是在室外使用的成形体、例如是由于每天暴露于直射日光而要求耐候性的用途的成形体。本发明的转印片中的转印层由于耐候性优异,所以适合于外部装饰材料用途。外部装饰材料的形状没有特别限定,例如可举出平板和曲面板等板材、立体形状物品、片或膜。作为外部装饰材料,例如可举出树脂构件、木质构件和无机构件。

[0179] 作为树脂构件,例如可举出:由聚烯烃、氯乙烯系树脂、苯乙烯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、纤维素树脂、酚醛树脂、橡胶等构成的片、板材或立体形状物品。

[0180] 作为木质构件,例如可举出:由木材单板、木材胶合板、刨花板、中密度纤维板(MDF)和集成材料等木质纤维板等构成的板材或立体形状物品。

[0181] 作为无机构件,例如可举出金属构件和其他无机构件。作为金属构件,例如可举出由铁、铝、铜、锡、钛、包含至少1种这些金属的合金(例如碳钢、不锈钢、硬铝、黄铜和青铜)等构成的片、板材或立体形状物品。作为其他无机构件,例如可举出:由玻璃、陶瓷器等陶瓷、石膏等非水泥窑业系材料、蒸压加气混凝土(ALC)板等构成的板材或立体形状物品。

[0182] 作为外部装饰材料,例如可举出:建筑结构物的外部装饰材料、车辆、船舶和航空器的外部装饰材料、产业用机械的外部装饰材料、以及各种透镜。作为建筑结构物的外部装饰材料(建材),例如可举出:外壁、屋顶、屋檐顶棚、地板、栅栏、玄关门和门扇等各种门、窗材料、扶手、阳台的分隔板、阳台或车棚中的屋顶构件、农业用温室、一般道路和高速道路等的隔音壁或风挡壁。作为车辆的外部装饰材料,例如可举出:侧窗、后窗、天窗、前窗和侧窗等窗材料;前照灯罩、方向指示灯透镜、反光镜;以及支柱。作为车辆,例如可举出汽车、铁路车辆、建筑机械和高尔夫球车等轻型车辆。作为产业用机械的外部装饰材料,例如可举出机床中的观察用窗材料。作为透镜,例如可举出信号机的透镜。

[0183] 外部装饰材料的厚度根据用途和材料适当选择即可,在一个实施方式中,可以为0.1mm以上,也可以为0.3mm以上,还可以为0.5mm以上,可以为10mm以下,也可以为5mm,还可以为3mm以下,例如可以为0.1mm以上且10mm以下。

[0184] 作为上述被转印体,并不限定于外部装饰材料,例如还可举出:车辆、船舶和航空器的内部装饰材料、建筑结构物的内部装饰材料、各种显示装置的前面板、凸面镜、交通标识、名牌。

[0185] 上述被转印体例如可以是装饰板等装饰材料。

[0186] 本发明的耐候性物品例如可以是通过使用本发明的转印片将该转印片的转印层转印到被转印体的表面的至少一部分上而得到的。在一个实施方式中,本发明的耐候性物品的制造方法包括:准备本发明的转印片和被转印体的工序;将转印片以转印片的转印层

朝向被转印体侧的方式配置于被转印体上的工序;以及将转印片的脱模性基材剥离的工序。

[0187] 在一个实施方式中,准备具备包含表面保护层、底涂层和粘接层的转印层的本发明的转印片、和被转印体,以该转印片中的粘接层与被转印体的表面接触的方式将该转印片配置于被转印体的表面的至少一部分上。

[0188] 在一个实施方式中,准备具备包含表面保护层和底涂层的转印层的本发明的转印片、和在表面设置有粘接层的被转印体,以该转印片中的转印层与设置于被转印体上的粘接层接触的方式将该转印片配置于被转印体的表面的至少一部分上。作为设置于被转印体上的粘接层,例如可举出:转印片的转印层所能具备的粘接层。

[0189] 上述配置可以在加热和/或加压下进行。接下来,将转印片中的脱模性基材从转印层、具体而言从表面保护层剥离。这样,能够得到耐候性物品。作为转印法,例如可以采用辊转印法和加压转印法等热转印法、或模内成形法。

[0190] 脱模性基材也可以不立即从转印层剥离地用作耐候性物品的保护膜。在这样的情况下,只要在使用耐候性物品之前将脱模性基材从转印层剥离即可。

[0191] 在将转印片配置于被转印体的表面上后,可以进一步将所得到的耐候性物品供于弯曲加工等加工处理。加工处理在脱模性基材的剥离前或剥离后均可以进行。

[0192] 本发明的耐候性物品例如可以通过同时进行被转印体的形成和转印片的配置来制造。例如,在转印片的粘接层上注射树脂,使转印片与作为被转印体的树脂成形体(注射成形体)一体化。接下来,将脱模性基材从转印层剥离。在该情况下,作为树脂成形体的形成方法,例如可举出模内成形法、嵌件成形法、注射成形同时装饰法、吹塑成形法和气体注射成形法等各种注射成形法。

[0193] 本发明例如涉及以下的[1]~[15]。

[0194] [1]一种转印片,其具备脱模性基材和转印层,转印层具备表面保护层和底涂层,表面保护层位于脱模性基材与底涂层之间,表面保护层含有固化树脂、在第1波长处具有吸收峰的第1紫外线吸收剂、在波长比第1波长更长的第2波长处具有吸收峰的第2紫外线吸收剂、以及在波长比第2波长更长的第3波长处具有吸收峰的第3紫外线吸收剂。

[0195] [2]根据上述[1]中记载的转印片,其中,第2波长与第1波长之差为10nm以上,第3波长与第2波长之差为10nm以上。

[0196] [3]根据上述[1]或[2]中记载的转印片,其中,第2波长处于310nm以上且330nm以下的范围。

[0197] [4]根据上述[1]~[3]中任一项记载的转印片,其中,第1波长处于270nm以上且300nm以下的范围。

[0198] [5]根据上述[1]~[4]中任一项记载的转印片,其中,第3波长处于340nm以上且370nm以下的范围。

[0199] [6]根据上述[1]~[5]中任一项记载的转印片,其中,在表面保护层中,第2紫外线吸收剂的含量多于第1紫外线吸收剂的含量,且多于第3紫外线吸收剂的含量。

[0200] [7]根据上述[1]~[6]中任一项记载的转印片,其中,第1紫外线吸收剂、第2紫外线吸收剂和第3紫外线吸收剂各自独立地为三嗪系紫外线吸收剂。

[0201] [8]根据上述[1]~[7]中任一项记载的转印片,其中,相对于表面保护层中所含的

固化树脂100质量份,表面保护层含有合计为0.5质量份以上且10质量份以下的第1紫外线吸收剂、第2紫外线吸收剂和第3紫外线吸收剂。

[0202] [9]根据上述[1]~[8]中任一项记载的转印片,其中,相对于表面保护层中所含的固化树脂100质量份,表面保护层含有0.1质量份以上且3质量份以下的第1紫外线吸收剂、0.1质量份以上且8质量份以下的第2紫外线吸收剂、以及0.1质量份以上且3质量份以下的第3紫外线吸收剂。

[0203] [10]根据上述[1]~[9]中任一项记载的转印片,其中,底涂层含有紫外线吸收剂。

[0204] [11]根据上述[1]~[10]中任一项记载的转印片,其中,转印层还具备设计层。

[0205] [12]根据上述[1]~[11]中任一项记载的转印片,其中,转印层还具备粘接层作为与脱模性基材侧相反侧的表层。

[0206] [13]根据上述[1]~[12]中任一项记载的转印片,其用于将转印层转印到外部装饰材料的表面的至少一部分上。

[0207] [14]一种耐候性物品,其具备被转印体和设置于被转印体的表面的至少一部分上的表面保护膜,表面保护膜为上述[1]~[13]中任一项记载的转印片中的转印层,转印层中的表面保护层构成耐候性物品的至少一部分的表层。

[0208] [15]根据上述[14]中记载的耐候性物品,其中,转印层具备粘接层,或者,在转印层与被转印体之间设置有粘接层。

[0209] [实施例]

[0210] 以下,基于实施例更详细地对本发明的转印片进行说明,但本发明的转印片并不受实施例任何限定。

[0211] [实施例1]

[0212] 作为脱模性基材,准备未处理的哑光PET膜(PET原卷DIAFOIL E130-26,Mitsubishi Chemical)。在脱模性基材上涂布下述电离辐射固化性树脂组合物约5g而形成未固化树脂层,照射电子束(加速电压:175kV,照射剂量:5Mrad(50kGy))使未固化树脂层固化,形成厚度5μm的表面保护层。对表面保护层进行电晕放电处理。利用凹版印刷法在电晕放电处理后的表面保护层涂布下述底涂层用树脂组合物约2.5g并干燥,形成厚度3.5μm的底涂层。在底涂层上涂布热熔接性树脂(聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA),分子量96000左右)约5g而形成厚度4.5μm的粘接层(热封层),在常温下熟化24小时。

[0213] 如上所述,得到了转印片。转印片具备作为脱模性基材的PET膜和设置于该PET膜上的转印层,该转印层具备表面保护层、底涂层和粘接层。

[0214] <电离辐射固化性树脂组合物>

[0215] ·重均分子量4,000的3官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物

[0216] 100质量份

[0217] ·第1紫外线吸收剂0.5质量份羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂,

[0218] 商品名:ADK STAB LA-46,ADEKA公司,

[0219] 吸收峰的波长:275nm

[0220] ·第2紫外线吸收剂3质量份

[0221] 羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂,

[0222] 商品名:TINUVIN479,BASF公司,

[0223] 吸收峰的波长:322nm

[0224] •第3紫外线吸收剂0.5质量份羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂,

[0225] 商品名:TINUVIN477,BASF公司,

[0226] 吸收峰的波长:356nm

[0227] •受阻胺系反应性光稳定剂3质量份

[0228] 商品名:Sanol LS-3410,日本乳化剂株式会社

[0229] 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基-甲基丙烯酸酯

[0230] ＜底涂层用树脂组合物＞

[0231] •聚碳酸酯系氨基甲酸酯-丙烯酸系共聚物100质量份

[0232] (氨基甲酸酯成分/丙烯酸系成分＝70/30(质量比))

[0233] •羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂30质量份

[0234] (商品名:Tinuvin479(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,BASF公司)15质量份,

[0235] 商品名:Tinuvin400(2-[4-[(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,BASF公司)15质量份)

[0236] •受阻胺系光稳定剂3.5质量份

[0237] (商品名:Tinuvin123(BASF公司),双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)

[0238] [比较例1]

[0239] 不配合电离辐射固化性树脂组合物中的第1紫外线吸收剂,将第2紫外线吸收剂(TINUVIN479)的配合量变更为1质量份,将第3紫外线吸收剂(TINUVIN477)的配合量变更为3质量份,不配合受阻胺系反应性光稳定剂,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了转印片。

[0240] [吸光度]

[0241] 在PET膜上以与上述相同的条件形成表面保护层,制作试验片。使用紫外可见近红外分光光度计(日立制作所公司制,商品名:UH-4150),依据JIS K0115:2004,测定关于试验片的各波长区域中的吸光度。从该吸光度中减去PET膜的吸光度,由此得到了上述“吸光度A1”、“吸光度A2”和“吸光度A3”。

[0242] 与实施例1的转印片对应的表面保护层的各吸光度如下所示。

[0243] 吸光度A1:1.2

[0244] 吸光度A2:1.6

[0245] 吸光度A3:1.4

[0246] 与比较例1的转印片对应的表面保护层的各吸光度如下所示。

[0247] 吸光度A1:0.25

[0248] 吸光度A2:0.6

[0249] 吸光度A3:1.2

[0250] [转印]

[0251] 准备实施例和比较例中得到的转印片和作为被转印体的厚度2mm的聚碳酸酯板。聚碳酸酯板中未添加耐候剂。将上述转印片以转印片的粘接层与聚碳酸酯板接触的方式重

叠于加热至130℃的聚碳酸酯板的单面,使用160℃的辊进行压接。由此,得到了依次具备聚碳酸酯板、粘接层、底涂层、表面保护层和脱模性基材的带脱模性基材的成形体。接下来,从转印片的转印层剥离脱模性基材,得到了试验片。上述表面保护层构成试验片的一侧的表层。

[0252] [耐候性]

[0253] 使用下述的超促进耐候性试验装置,对上述试验片实施超促进耐候性试验(将在下述照射条件下照射20小时紫外线后,在下述的结露条件下进行4小时结露的工序作为1个循环,反复进行该循环的试验)800小时。

[0254] <超促进耐候性试验装置>

[0255] 具备UV灯(商品名:M04-L21WB/SUV,岩崎电气公司制),灯套(商品名:WJ50-SUV,岩崎电气公司制)和照度计(商品名:UVD-365PD,岩崎电气公司制)而成的超促进耐候性试验装置(商品名:EYE Super UV Tester SUV-W261",岩崎电气公司制)

[0256] <照射条件>

[0257] • 黑板温度:63℃

[0258] • 照度:100mW/cm^2

[0259] • 槽内湿度:50%RH

[0260] • 时间:20小时

[0261] <结露条件>

[0262] • 照度:0mW/cm^2

[0263] • 槽内湿度:98%RH

[0264] • 时间:4小时

[0265] [密合性评价]

[0266] 进行800小时上述耐候性试验后,对试验片进行耐透明胶带试验,目视观察有无表面保护层的剥离,如下评价。耐透明胶带试验通过以下方式进行:对于试验片的表面保护层侧的表面,将试验面积设为1.5cm×1.5cm,贴附Nichiban株式会社制的作为玻璃纸粘合带的商品名Cellotape(注册商标),以45度的角度向近前方向猛烈地拉拽。

[0267] A:无表面保护层的剥离。

[0268] B:在小于试验面积的50%的区域发生了表面保护层的剥离。

[0269] C:在试验面积的50%以上的区域发生了表面保护层的剥离。

[0270] 结果如下。

[0271] • 实施例1:A

[0272] • 比较例1:B

[0273] 如本领域技术人员所理解的那样,本发明的转印片等不受上述实施例的记载的限定,上述实施例和说明书仅用于说明本发明的原理,只要不脱离本发明的主旨和范围就能够进行各种改变或改善,这些改变或改善均包含在要求保护的本发明的范围内。此外,本发明要求保护的范围不仅包括权利要求书的记载,还包括其等同物。

[0274] 附图标记说明

[0275] 1…转印片

[0276] 2…耐候性物品

[0277] 10…脱模性基材

[0278] 20…转印层

[0279] 22…表面保护层

[0280] 24…底涂层

[0281] 26…粘接层

[0282] 30…被转印体(例如外部装饰材料)

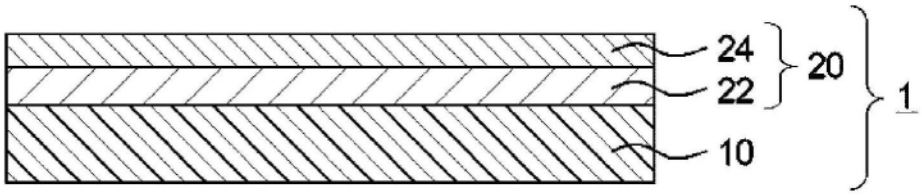


图1

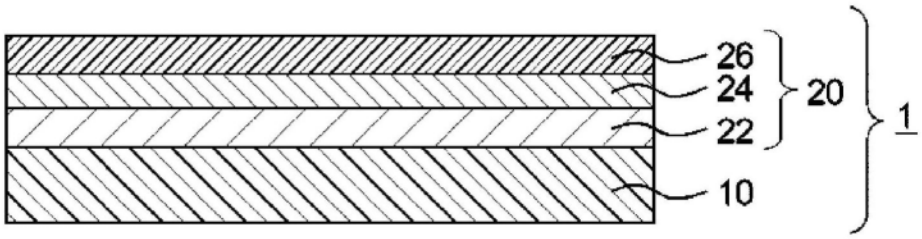


图2

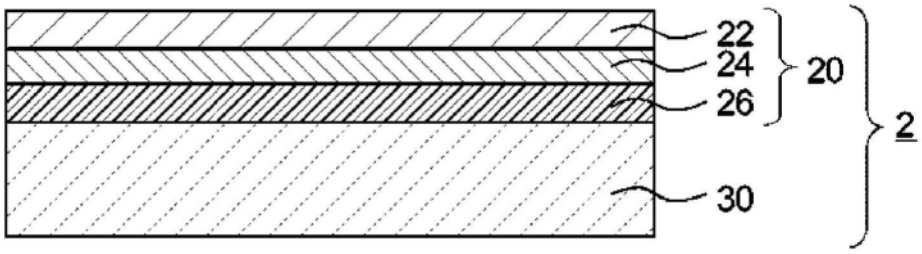


图3