



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110621710 B

(45) 授权公告日 2023.04.04

(21) 申请号 201880026596.9

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

(22) 申请日 2018.04.23

限公司 44205

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 伍志健 林明校

申请公布号 CN 110621710 A

(51) Int.Cl.

(43) 申请公布日 2019.12.27

C08F 283/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B32B 27/30 (2006.01)

2017-106093 2017.05.30 JP

C03C 17/34 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 2/44 (2006.01)

2019.10.22

C08G 18/81 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08J 7/046 (2020.01)

PCT/JP2018/016426 2018.04.23

C09D 4/02 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09D 133/06 (2006.01)

W02018/221072 JA 2018.12.06

(56) 对比文件

(73) 专利权人 理研科技株式会社

JP 2004182924 A, 2004.07.02

地址 日本东京

JP 2004182924 A, 2004.07.02

(72) 发明人 清水基弘

JP 2012206378 A, 2012.10.25

## (54) 发明名称

JP 2000177070 A, 2000.06.27

活性能量线固化树脂组合物、硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜

JP 2016196600 A, 2016.11.24

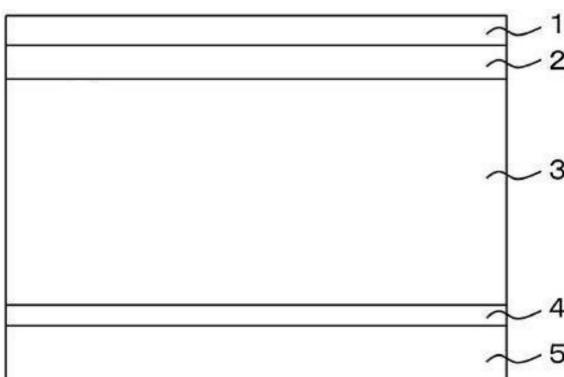
## (57) 摘要

JP 2016196600 A, 2016.11.24

CN 110621710 B

本发明涉及一种活性能量线固化树脂组合物,其包含紫外线吸收性聚合物(A)100质量份以及多官能(甲基)丙烯酸酯(B)20~600质量份,上述紫外线吸收性聚合物(A)包含,来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元10~60摩尔%;来源于甲基丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元10~50摩尔%;以及来源于在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元10~70摩尔%,其中,来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元、来源于上述成分甲基丙烯酸烷

基酯(a2)的结构单元以及来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元之和为100摩尔%。



1. 一种活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 包含:

紫外线吸收性聚合物(A) 100质量份; 以及

多官能(甲基)丙烯酸酯(B) 20~600质量份,

上述紫外线吸收性聚合物(A)包含:

来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元10~60摩尔%;

来源于甲基丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元10~50摩尔%; 以及

来源于在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元10~70摩尔%,

其中, 来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元、来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元以及来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元之和为100摩尔%。

2. 根据权利要求1所述的活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 上述紫外线吸收性聚合物(A)还包含来源于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的结构单元。

3. 根据权利要求1所述的活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 上述紫外线吸收性聚合物(A)还包含来源于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的结构单元,

在生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时, 以来源于各单体的异氰酸酯基的数量为100, 来源于各单体的羟基的数量为50~250。

4. 根据权利要求1所述的活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 上述在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物(a3)包含在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

5. 根据权利要求1所述的活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 上述在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物(a3)包含在1个分子中具有2个以上聚合性官能基, 且所述聚合性官能基的至少1个为异氰酸酯基的化合物。

6. 根据权利要求1所述的活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 上述活性能量线固化树脂组合物不包含无机颗粒。

7. 根据权利要求1所述的活性能量线固化树脂组合物, 其特征在于, 所述多官能(甲基)丙烯酸酯(B)包含选自由二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-(甲基)丙烯酰氧聚乙烯羟苯基)丙烷、2,2'-双(4-(甲基)丙烯酰氧聚丙烯羟苯基)丙烷、三羟甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(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、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯以及由它们中的一种或多种作为构成单体组成的聚合物构成的群中的至少一种。

8. 一种硬质涂层层压膜, 其特征在于,

包括硬质涂层, 该硬质涂层由包含权利要求1至7中任一项所述的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成。

9. 一种硬质涂层层压膜, 其特征在于,

在实际使用状态下, 从太阳光入射侧的表面依次包括由包含权利要求1至7中任一项所述的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层以及树脂薄膜层。

10. 一种硬质涂层层压膜, 其特征在于,

在实际使用状态下,从太阳光入射侧的表面依次包括由包含权利要求1至7中任一项所述的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层、锚固涂层以及树脂薄膜层,

其中,上述锚固涂层由包含聚合物的涂料形成,该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

11.根据权利要求10所述的硬质涂层层压膜,其特征在于,

形成上述锚固涂层的上述涂料中包含的上述聚合物包含:

以来源于全部构成单体的结构单元的总和为100摩尔%,

来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(p1)的结构单元的含量为1摩尔%~50摩尔%;

来源于(甲基)丙烯酸烷基酯(p2)的结构单元的含量为30摩尔%~95摩尔%;

来源于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3)的结构单元的含量为1摩尔%~50摩尔%。

12.一种外贴玻璃用薄膜,其特征在于,

包含权利要求8~11的任意一项所述的硬质涂层层压膜。

13.一种外贴玻璃用薄膜,其特征在于,包含:

权利要求9~11任一项所述的硬质涂层层压膜;以及

粘合剂层,上述粘合剂层在上述硬质涂层层压膜的上述树脂薄膜层的与上述树脂薄膜层的硬质涂层侧的面相反侧的面形成;

上述粘合剂包含紫外线吸收剂,以上述粘合剂层的基础树脂为100质量份,上述紫外线吸收剂的配用量为0.01~50质量份。

14.一种物品,其特征在于,

包含权利要求1至7中任一项所述的活性能量线固化树脂组合物的固化物。

# 活性能量线固化树脂组合物、硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种活性能量线固化树脂组合物,其能够形成耐候性良好的硬质涂层。另外,本发明涉及一种使用该活性能量线固化树脂组合物形成的硬质涂层层压膜以及贴附于窗户玻璃等结构物用玻璃的室外侧而使用的玻璃用薄膜(以下,有时简称为“外贴玻璃用薄膜”)。

## 背景技术

[0002] 以往,以保护建筑物的窗户玻璃、汽车的车窗以及图像显示装置的显示面板等的玻璃以及防止飞散为目的,将硬质涂层层压膜粘贴于玻璃而使用。以往,从耐候性与耐磨性的观点考虑,在将硬质涂层层压膜粘贴于建筑物的窗户玻璃时,通常粘贴于室内侧。然而,在将硬质涂层层压膜粘贴于室内侧的情况下,室内需要作业空间,有时存在因无法确保充分的作业空间而作业受到限制等缺点。因此,需要一种能够粘贴于窗户玻璃的室外侧,且具有耐候性,优选为具有耐候性与耐磨性的硬质涂层层压膜。从相同的观点考虑,汽车的车窗用的硬质涂层层压膜也要求能够粘贴于车窗的车外侧的耐候性,优选为耐候性与耐磨性。另外,近年来,图像显示装置的用途扩展至在汽车导航以及数位电子看板(digital signage)等受到太阳光直射的场所使用。因此,图像显示装置的显示面板用硬质涂层层压膜也要求能够扩展至这种用途的耐候性,优选为耐候性与耐磨性。(例如,参照专利文献1以及专利文献2。)

[0003] [专利文献]

[0004] [专利文献1]日本专利文献特开2008-231304号公报

[0005] [专利文献2]日本专利文献特开2016-068423号公报

## 发明内容

[0006] 本发明的课题在于提供一种能够形成耐候性良好的硬质涂层的活性能量线固化树脂组合物、使用该活性能量线固化树脂组合物形成的硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜。本发明的另一课题在于提供一种能够形成耐候性、耐磨性以及优选为透明度、耐黄变性、薄膜弯曲时的抗裂性和外观良好的硬质涂层的活性能量线固化树脂组合物、使用该活性能量线固化树脂组合物形成的硬质涂层层压膜、以及外贴玻璃用薄膜。

[0007] 本发明人进行深入研究的结果发现,通过特定的活性能量线固化树脂组合物可以解决上述课题。

[0008] 用于解决上述课题的本发明的各个方面如下所述。

[0009] [1]

[0010] 一种活性能量线固化树脂组合物,其包含:

[0011] 紫外线吸收性聚合物(A)100质量份;以及

[0012] 多官能(甲基)丙烯酸酯(B)20~600质量份,

- [0013] 上述紫外线吸收性聚合物(A)包含：
- [0014] 来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元10~60摩尔%；
- [0015] 来源于(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元10~50摩尔%；以及
- [0016] 来源于在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元10~70摩尔%，
- [0017] 其中，来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元、来源于上述成分(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元以及来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元之和为100摩尔%。
- [0018] [2]
- [0019] 一种硬质涂层层压膜，其包含由包含上述[1]项所述的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层。
- [0020] [3]
- [0021] 一种硬质涂层层压膜，其在实际使用状态下，从太阳光入射侧的表面依次包括由包含上述[1]项所述的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层以及树脂薄膜层。
- [0022] [4]
- [0023] 一种硬质涂层层压膜，其在实际使用状态下，从太阳光入射侧的表面依次包括由包含上述[1]项所述的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层、锚固涂层以及树脂薄膜层，
- [0024] 其中，上述锚固涂层由包含聚合物的涂料形成，该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。
- [0025] [5]
- [0026] 一种硬质涂层层压膜，其在实际使用状态下，从太阳光入射侧的表面依次包括硬质涂层、锚固涂层以及树脂薄膜层；
- [0027] 其中，上述硬质涂层由包含聚合物的第一涂料形成，该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元；
- [0028] 上述锚固涂层由包含聚合物的第二涂料形成，该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元，
- [0029] 所述硬质涂层层压膜满足如下特征(i)、(ii)以及(iv)：
- [0030] (i) 可见光透射率为80%以上；
- [0031] (ii) 紫外线透射率为1%以下；以及
- [0032] (iv) (1) 依据JIS A5759:2016的6.10耐候性，使用JIS B7753:2007所规定的阳光碳弧灯式耐候性试验机，以使硬质涂层层压膜的硬质涂层侧的面为照射面的方式设置试验片，以JIS A5759:2016的6.10耐候性的表11所示的条件进行1000小时的促进耐候性处理，(2) 然后，按照JIS K5600-5-6:1999，在通过从硬质涂层面侧向促进耐候性处理后的硬质涂

层层压膜加入棋盘格的切痕而进行棋盘格试验时,显示分类4、分类3、分类2、分类1或分类0的粘合性。

[0033] [6]

[0034] 上述[5]项所述的硬质涂层层压膜,其中,上述硬质涂层由包含聚合物且不包含无机颗粒的涂料形成,该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

[0035] [7]

[0036] 一种外贴玻璃用薄膜,其包含上述[2]~[6]项中任意一项所述的硬质涂层层压膜。

[0037] [8]

[0038] 一种物品,其包含上述[1]项所述的活性能量线固化树脂组合物的固化物。

[0039] 发明效果

[0040] 使用本发明的活性能量线固化树脂组合物形成的硬质涂层,其耐候性良好。使用本发明的较佳的活性能量线固化树脂组合物形成的硬质涂层,其耐候性、耐磨性以及优选为透明度、耐黄变性、薄膜弯曲时的抗裂性和外观良好。因此,使用本发明的活性能量线固化树脂组合物得到的硬质涂层层压膜,可以作为以保护建筑物的窗户玻璃以及汽车的车窗等、防止飞散、屏蔽紫外线以及屏蔽红外线等为目的的外贴玻璃用薄膜而较佳地使用。因此,使用本发明的活性能量线固化树脂组合物得到的硬质涂层层压膜,可以作为以保护图像显示装置,特别是在汽车导航以及数位电子看板(digital signage)等受到太阳光直射的场所使用的图像显示装置的显示面板以及防止飞散等为目的的硬质涂层层压膜而较佳地使用。

## 附图说明

[0041] 图1是本发明的活性能量线固化树脂组合物(通过将以固体含量换算的实施例中的成份(A-1)100质量份、实施例中的成分(B-1)65质量份以及实施例中的成分(B-2)40质量份进行混合搅拌而得到)的<sup>13</sup>C-NMR光谱。

[0042] 图2是图1的<sup>13</sup>C-NMR光谱的10~80ppm的放大图。

[0043] 图3是图1的<sup>13</sup>C-NMR光谱的110~190ppm的放大图。

[0044] 图4是实施例中的锚固涂层用聚合物(P-1)的<sup>13</sup>C-NMR光谱。

[0045] 图5是显示本发明的外贴玻璃用薄膜的一例的剖面的示意图。

## 具体实施方式

[0046] 在本说明书中,术语“薄膜”可以与“薄片”相互交换或相互替代而使用。在本说明书中,术语“薄膜”以及“薄片”使用于在工业上可以卷成卷状的物质。术语“板”使用于在工业上不能卷成卷状的物质。

[0047] 术语“树脂”作为还包含包含2种以上树脂的树脂混合物以及包含树脂以外的成分的树脂组合物的术语使用。

[0048] 此外,在本说明书中,依次层压某一层与其它层,包括直接层压这些层以及在这些层之间隔着1层以上锚固涂层等其他层而层压的两种方式。

[0049] 与数值范围相关的术语“以上”，以某一数值或大于某一数值的意思而使用。例如，20%以上意味着20%或大于20%。与数值范围相关的术语“以下”，以某一数值或小于某一数值的意思使用。例如，20%以下意味着20%或小于20%。此外，与数值范围相关的符号“～”，以某一数值、大于某一数值且小于其他某一数值、或其他某一数值的意思使用。在这里，其他某一数值为大于某一数值的数值。例如，10～90%意味着10%、大于10%且小于90%或90%。

[0050] 在实施例以外，或只要未另行指定，在本说明书以及权利要求书中所使用的所有数值均应理解为通过术语“约”而被修饰。无需限制对权利要求书的均等论的适用，各数值应对照有效数字并通过适用通常的四舍五入法进行解释。

[0051] 1. 活性能量线固化树脂组合物

[0052] 本发明的活性能量线固化树脂组合物，包含紫外线吸收性聚合物(A)。本发明的活性能量线固化树脂组合物，通常包含紫外线吸收性聚合物(A)以及多官能(甲基)丙烯酸酯(B)。在本说明书中，(甲基)丙烯酸酯意味着丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。以下，对各成分进行说明。

[0053] (A) 紫外线吸收性聚合物

[0054] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A)是具有吸收紫外线的功能的聚合物(树脂或寡聚物)。上述成分紫外线吸收性聚合物(A)具有吸收紫外线的功能，并且发挥提高所形成的硬质涂层层压膜的耐候性的作用。另外，上述成分紫外线吸收性聚合物(A)是聚合物(树脂或寡聚物)，因此能够抑制溢出到所形成的硬质涂层的表面等问题。

[0055] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A)，包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元。在一实施方式中，上述成分紫外线吸收性聚合物(A)，包含来源于在1个分子中具有苯并三唑骨架以及三嗪骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。在另一实施方式中，上述成分紫外线吸收性聚合物(A)，包含来源于在1个分子中具有苯并三唑骨架以及二苯甲酮骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。此外，在另一实施方式中，上述成分紫外线吸收性聚合物(A)，包含来源于在1个分子中具有三嗪骨架以及二苯甲酮骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。从所形成的硬质涂层层压膜的耐候性的观点考虑，以来源于全部构成单体的结构单元的总和为100摩尔%，上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元的含量，通常可以为1摩尔%以上，优选为5摩尔%以上，更优选为10摩尔%以上，更加优选为15摩尔%以上。另一方面，从生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时的生产效率的观点考虑，来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元的含量，通常可以为60摩尔%以下，优选为50摩尔%以下，更优选为40摩尔%以下，更加优选为30摩尔%以下。在一实施方式中，来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元的含量，通常可以为1摩尔%以上60摩尔%以下，优选为1摩尔%以上50摩尔%以下、1摩尔%以上40摩尔%以下、1摩尔%以上30摩尔%以下、5摩尔%以上60摩尔%以下、5摩尔%以上50摩尔%以下、5摩尔%以上40摩尔%以下、5摩尔%以上30摩尔%以下、10摩尔%以上60摩尔%以下、10摩尔%以上50摩尔%以下、10摩尔%以上40摩尔%以下、10摩尔%以上30摩尔%以下、15摩尔%以上

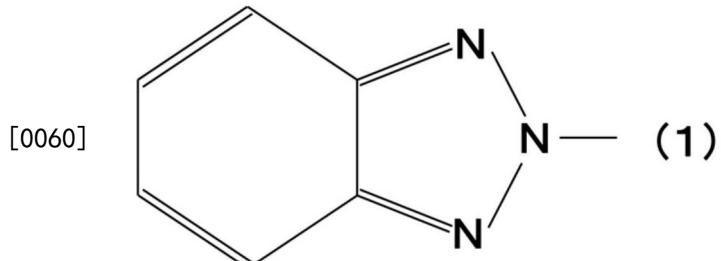
60摩尔%以下、15摩尔%以上50摩尔%以下、15摩尔%以上40摩尔%以下、或15摩尔%以上30摩尔%以下。

[0056] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A),优选为包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元;来源于(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元;以及来源于在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元。以下,对各结构单元进行说明。

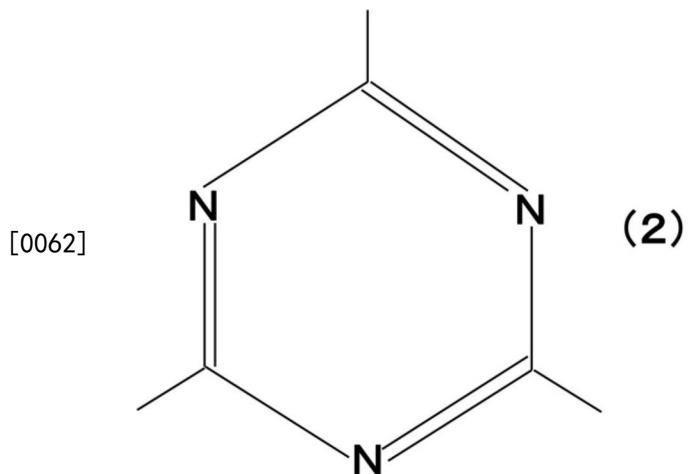
[0057] (a1) 在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯

[0058] 上述成分(a1)是在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯。苯并三唑骨架是具有下述式(1)的结构的骨架。三嗪骨架是具有下述式(2)的结构的骨架。二苯甲酮骨架是具有下述式(3)的结构的骨架。这些骨架均具有吸收紫外线的功能。虽然没有拘泥于理论的意图,但可以考察到,上述成分(A)的紫外线吸收功能通过选自由来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元中的苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架来展现。即使在(甲基)丙烯酸酯具有烷基时,在其包含上述骨架的任意1种的情况下,也被分类为成分(a1)而非成分(a2)。

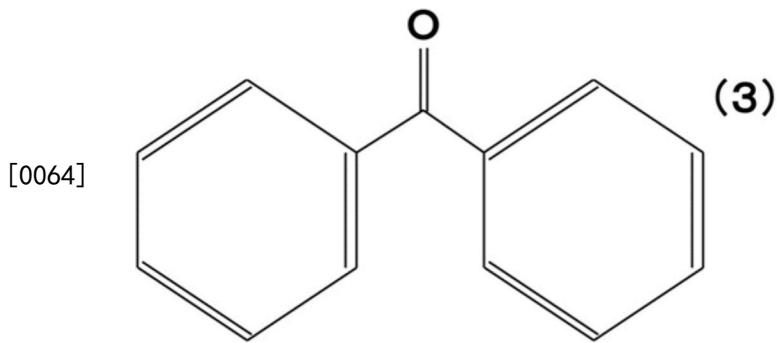
[0059] [化学式1]



[0061] [化学式2]



[0063] [化学式3]



[0065] 上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)所具有的(甲基)丙烯酰基,通常是(甲基)丙烯酰氧基。上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)所具有的(甲基)丙烯酰基的数量,并无特殊限制,但从所形成的硬质涂层层压膜的耐折性的观点考虑,通常可以为20个以下,优选为6个以下,更优选为3个以下,更加优选为1~2个。在本说明书中,(甲基)丙烯酰意味着丙烯酰或甲基丙烯酰。

[0066] 作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1),可以例举出,例如,2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-5-(2-(丙烯酰氧)-乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-甲基丙烯酰氧基-苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-丙烯酰氧基-苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3-tert-丁基-5-甲基丙烯酰基-甲苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3-tert-丁基-5-丙烯酰氧基-甲苯基)-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3-tert-丁基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-5-氯基-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3-tert-丁基-5-(2-丙烯酰氧基-乙基)苯基]-5-氯基-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-3-甲基-5-(8-甲基丙烯酰氧基-辛基)苯基]-2H-苯并三唑以及2-[2-羟基-3-甲基-5-(8-丙烯酰氧基-辛基)苯基]-2H-苯并三唑等具有苯并三唑骨架的(甲基)丙烯酸酯。

[0067] 作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1),可以例举出,例如,2-甲基丙烯酰氧乙基碳酰胺酸1-[3-羟基-4-{4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基}苯氧基]-3-(2-乙己氧基)-2-丙基以及2-丙烯酰氧基乙基脲酸1-[3-羟基-4-{4,6-双(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基}苯氧基]-3-(2-乙己氧基)-2-丙基等具有三嗪骨架的(甲基)丙烯酸酯。

[0068] 作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1),可以例举出,例如,2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基-乙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(4-甲基丙烯酰氧基-丁氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(4-丙烯酰氧基-丁氧基)二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基-乙氧基)二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)二苯甲酮、2,2',4-三羟基-4'-(2-甲基丙烯酰氧基-乙氧基)二苯甲酮、2,2',4-三羟基-4'-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-1-羟丙氧基)二苯甲酮以及2-羟基-4-(3-丙烯酰氧基-1-羟丙氧基)二苯甲酮等具有二苯甲酮骨架的(甲基)丙烯酸酯。

[0069] 在这些中,从生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时的生产效率的观点以及有关环境问题的观点考虑,作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1),优选为具有苯并三唑骨架的(甲基)丙烯酸酯,更优选为,2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-2H-苯并三唑、

2-[2-羟基-5-(2-(丙烯酰氧)-乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-甲基丙烯酰氧基-苯基)-2H-苯并三唑以及2-(2-羟基-5-丙烯酰氧基-苯基)-2H-苯并三唑。

[0070] 作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0071] 从所形成的硬质涂层层压膜的耐候性的观点考虑,以来源于上述成分(a1)的结构单元、来源于上述成分(a2)的结构单元以及来源于上述成分(a3)的结构单元之和为100摩尔%,上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元的含量,通常可以为10摩尔%以上,优选为20摩尔%以上,更优选为25摩尔%以上,更加优选为30摩尔%以上。另一方面,从生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时的生产效率的观点考虑,来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元的含量,通常可以为60摩尔%以下,优选为50摩尔%以下,更优选为45摩尔%以下,更加优选为40摩尔%以下。在一实施方式中,来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(a1)的结构单元的含量,通常可以为10摩尔%以上60摩尔%以下,优选为,10摩尔%以上50摩尔%以下、10摩尔%以上45摩尔%以下、10摩尔%以上40摩尔%以下、20摩尔%以上60摩尔%以下、20摩尔%以上50摩尔%以下、20摩尔%以上45摩尔%以下、20摩尔%以上40摩尔%以下、25摩尔%以上60摩尔%以下、25摩尔%以上50摩尔%以下、25摩尔%以上45摩尔%以下、25摩尔%以上40摩尔%以下、30摩尔%以上60摩尔%以下、30摩尔%以上50摩尔%以下、30摩尔%以上45摩尔%以下、或30摩尔%以上40摩尔%以下。

[0072] (a2) 甲基丙烯酸烷基酯

[0073] 上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2),是可以具有烷基支链、环烃基或醚基的脂肪族烷基一元醇与(甲基)丙烯酸的酯。上述脂肪族烷基一元醇中的碳原子数,通常可以为20个以下,优选为12个以下,更优选为6个以下,更加优选为1~2个,最优选为1个。上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2),发挥提高上述成分紫外线吸收性聚合物(A)与上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的混合性的作用。

[0074] 作为上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2),可以例举出,例如,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、甲基丙烯己酯以及甲基丙烯酸辛酯等。在这些中,从上述成分紫外线吸收性聚合物(A)与上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的混合性的观点考虑,作为上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2),优选为甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸乙酯,更优选为甲基丙烯酸甲酯。

[0075] 作为上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0076] 从上述成分紫外线吸收性聚合物(A)与上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的混合性的观点考虑,以来源于上述成分(a1)的结构单元、来源于上述成分(a2)的结构单元以及来源于上述成分(a3)的结构单元之和为100摩尔%,上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元的含量,通常可以为10摩尔%以上,优选为20摩尔%以上,更优选为25摩尔%以上,更加优选为30摩尔%以上。另一方面,从所形成的硬质涂层层压膜的耐折性的观点考虑,来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元的含量,通常可以为50摩尔%以下,优选为45摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。在一实施方式中,来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(a2)的结构单元的含量,通常可以为10摩尔%以上50摩尔%以下,优选为,10摩尔%以上45摩尔%以下、10摩尔%以上40摩尔%以下、20摩尔%以上50摩尔%以下、20摩尔%以上45摩尔%以下、20摩尔%以上40摩尔%以下、

下、25摩尔%以上50摩尔%以下、25摩尔%以上45摩尔%以下、25摩尔%以上40摩尔%以下、30摩尔%以上50摩尔%以下、30摩尔%以上45摩尔%以下、或30摩尔%以上40摩尔%以下。

[0077] (a3) 在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基的化合物

[0078] 上述成分(a3)是在1个分子中具有1个以上异氰酸酯基(-N=C=O)的化合物。上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，优选为在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物。上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，优选为在1个分子中具有2个以上聚合性官能基，且该聚合性官能基的至少1个为异氰酸酯基的化合物。上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，在使本发明的活性能量线固化树脂组合物固化时与上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)中的羟基形成氨酯键，或如后述在生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时进一步使用含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的情况下，发挥通过与该含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)形成氨酯键来提高所形成的硬质涂层层压膜的耐折性的作用。

[0079] 作为上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，可以列举出，例如，二苯甲基烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯以及亚甲双(4-异氰酸环己酯)等在1个分子中具有2个异氰酸酯基的化合物；六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲丙烷加成物、异佛尔酮二异氰酸酯的三羟甲丙烷加成物、甲苯二异氰酸酯的三羟甲丙烷加成物、六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰酸酯体、甲苯二异氰酸酯的异氰酸酯体以及六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲体等聚异氰酸酯；以及上述聚异氰酸酯的块状异氰酸酯等氨基甲酸乙酯交联剂等。

[0080] 作为上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)所具有的除异氰酸酯基以外的聚合性官能基，可以例举出，例如，(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基、氨基以及硫基等。在这些中，优选为(甲基)丙烯酰基以及乙烯基。在含有异氰酸酯基的化合物除(甲基)丙烯酰基以外还具有烷基的情况下，该化合物被分类为成分(a3)而非成分(a2)。

[0081] 作为上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，可以例举出，例如，甲基丙烯酸异氰基乙酯以及1,1-(双(甲基)丙烯酰基甲基)乙基异氰酸酯等在1个分子中具有2个以上聚合性官能基，且该聚合性官能基的至少1个为异氰酸酯基的化合物。

[0082] 作为上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，可以使用上述1种或2种以上的混合物。在一实施方式中，作为上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)，可以使用除异氰酸酯基以外不具有聚合性官能基的化合物与除异氰酸酯基以外还具有其他聚合性官能基的化合物的混合物。

[0083] 从所形成的硬质涂层层压膜的耐折性的观点考虑，以来源于上述成分(a1)的结构单元、来源于上述成分(a2)的结构单元以及来源于上述成分(a3)的结构单元之和为100摩尔%，上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元的含量，通常可以为10摩尔%以上，优选为20摩尔%以上，更优选为25摩尔%以上。另一方面，从所形成的硬质涂层层压膜的耐磨性的观点考虑，来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元的含量，通常可以为70摩尔%以下，优选为60摩尔%以下，更优选为55摩尔%以下，更加优选为50摩尔%以下。在一实施方式中，来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的结构单元的含量，通常可以为10摩尔%以上70摩尔%以下，优选为，10摩尔%以上60摩尔%以下、10摩尔%以上55摩尔%以下、10摩尔%以

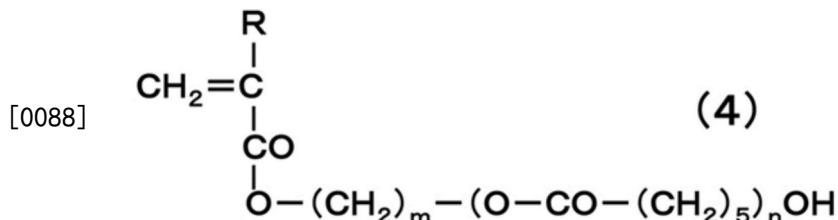
上50摩尔%以下、20摩尔%以上70摩尔%以下、20摩尔%以上60摩尔%以下、20摩尔%以上55摩尔%以下、20摩尔%以上50摩尔%以下、25摩尔%以上70摩尔%以下、25摩尔%以上60摩尔%以下、25摩尔%以上55摩尔%以下、或25摩尔%以上50摩尔%以下。

[0084] (a4) 含有羟基的(甲基)丙烯酸酯

[0085] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A),优选为还包含来源于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的结构单元。上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)是在1个分子中具有1个以上羟基的(甲基)丙烯酸酯。上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4),可以优选为在1个分子中具有1个以上羟基,且具有1个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯。上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4),发挥通过在生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时与上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)形成氨酯键,或在使本发明的活性能量线固化树脂组合物固化时与上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的异氰酸酯基形成氨酯键,来提高所形成的硬质涂层的耐折性的作用。

[0086] 作为上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4),可以例举出,例如,2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯以及己内酯甲基丙烯酸酯(具有下述式(4)的结构的化合物)等。作为上述成分(a4),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0087] [化学式4]



[0089] 在式中,R为-H或-CH<sub>3</sub>。m为1以上的自然数,典型地为2~4的自然数。n为1以上的自然数,典型地为1~6的自然数。

[0090] 在生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时,来源于各单体的异氰酸酯基的数量与来源于各单体的羟基的数量的关系(比),以异氰酸酯基的数量为100,羟基的数量通常可以为50~250,优选为80~200,更优选为100~180,更加优选为110~160。在生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时,从上述成分(A)的特征的稳定性的观点考虑,优选为,通过使来源于上述成分含有异氰酸酯基的化合物(a3)的全部异氰酸酯基与来源于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的羟基反应,来形成氨酯键。通过考虑上述观点来决定上述成分(A)中的来源于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的结构单元的含量。

[0091] 例如,在上述成分(a3)为六亚甲基二异氰酸酯(在1个分子中具有2个异氰酸酯基),且其含量为10摩尔%,上述成分(a4)为2-羟乙基丙烯酸酯(在1个分子中具有1个羟基)时,上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a4)的结构单元的含量,通常可以为10~50摩尔%,优选为16~40摩尔%,更优选为20~36摩尔%,更加优选为22~32摩尔%。在这里,来源于上述成分(a1)的结构单元、来源于上述成分(a2)的结构单元以及来源于上述成分(a3)的结构单元之和为100摩尔%。

[0092] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A),除来源于上述成分(a1)~(a4)的结构单元以外,也可以含有来源于可与上述成分(a1)~(a4)的至少任意1种共聚合的其他聚合性单体

的结构单元。上述其他聚合性单体,通常为具有碳・碳双键的化合物,典型地为苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯、丙烯以及多官能(甲基)丙烯酸酯等具有乙烯性双键的化合物。

[0093] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分(a1)～(a4)的结构单元等各结构单元的含量,可以通过使用<sup>13</sup>C-NMR来求得。<sup>13</sup>C-NMR光谱,例如,可以在以下条件下,将120mg的试样溶解于0.6mL的氯仿-d1溶剂中,并使用布鲁克拜厄斯宾公司的125MHz核磁共振装置“AVANCE3cryo-500型”(商品名)进行测定。将后述实施例中的规定量的成分(A-1)、成分(B-1)以及成分(B-2)进行混合搅拌得到的活性能量线固化树脂组合物的<sup>13</sup>C-NMR光谱测定例显示于图1～3。

[0094] 化学位移标准:通过装置自动设定

[0095] 测定模式:带有单脉冲反向闸的去耦

[0096] 脉冲宽度:45°(5.0μ秒)

[0097] 点数:64K

[0098] 测定范围:250ppm(-25～225ppm)

[0099] 重复时间:30.0秒

[0100] 累积次数:512次

[0101] 测定温度:25℃

[0102] 窗口函数:指数(exponential)(BF:2.00Hz)

[0103] 峰值的归属参考“高分子分析手册(2008年9月20日初版第一次印刷,由社团法人日本分析化学会高分子分析研究恳谈会编辑,株式会社朝仓书店)”与“独立行政法人物质・材料研究机构材料信息站的NMR数据库(<http://polymer.nims.go.jp/NMR/>)”进行,从峰值面积比可以计算出上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的各结构单元的比例。此外,<sup>13</sup>C-NMR的测定也可以在三井化学分析中心株式会社等分析机关进行。

[0104] 生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)的方法,并不受特殊限制,可以使用众所周知的丙烯酸类聚合物的生产方法。另外,在生产上述成分紫外线吸收性聚合物(A)时,根据需要可以添加众所周知的催化剂。

[0105] 上述成分紫外线吸收性聚合物(A),可以是包含2种以上紫外线吸收性聚合物的混合物。在混合物的情况下,作为混合物,只要使来源于上述成分(a1)～(a3)的结构单元的含量在上述范围内即可。优选为,只要使组成混合物的各聚合物的来源于上述成分(a1)～(a3)的结构单元的含量分别在上述范围内即可。

[0106] (B) 多官能(甲基)丙烯酸酯

[0107] 上述成分在1个分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯即多官能(甲基)丙烯酸酯(B),发挥通过紫外线与电子束等活性能量线固化而形成硬质涂层的作用。

[0108] 作为上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B),可以列举出,例如,二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2' - 双(4-(甲基)丙烯酰氧聚乙烯羟苯基)丙烷以及2,2' - 双(4-(甲基)丙烯酰氧聚丙烯羟苯基)丙烷等含有(甲基)丙烯酰基的双官能反应性单体;三羟甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等含有(甲基)丙烯酰基的3官能反应性单体;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等含有(甲基)丙烯酰基的4官能反应性单体;二季戊四醇六丙烯酸酯等含有(甲基)丙烯酰基的6官能反应性单体;三季戊四醇

八丙烯酸酯等含有(甲基)丙烯酰基的8官能反应性单体;以及将上述1种以上作为构成单体的聚合物(寡聚物或预聚物)。作为上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B),从所形成的硬质涂层压膜的耐磨性的观点考虑,优选为在1个分子中具有3个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯。作为上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0109] 从所形成的硬质涂层压膜的耐磨性的观点考虑,以上述成分紫外线吸收性聚合物(A)的配用量为100质量份,上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的配用量,通常可以为20质量份以上,优选为40质量份以上,更优选为60质量份以上,更加优选为80质量份以上,最优选为100质量份以上。另一方面,从所形成的硬质涂层压膜的耐候性的观点考虑,上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的配用量,通常可以为600质量份以下,优选为400质量份以下,更优选为300质量份以下,更加优选为200质量份以下,最优选为150质量份以下。在一实施方式中,上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的配用量,通常可以为20质量份以上600质量份以下,优选为,20质量份以上400质量份以下、20质量份以上300质量份以下、20质量份以上200质量份以下、20质量份以上150质量份以下、40质量份以上600质量份以下、40质量份以上400质量份以下、40质量份以上300质量份以下、40质量份以上200质量份以下、40质量份以上150质量份以下、60质量份以上600质量份以下、60质量份以上400质量份以下、60质量份以上300质量份以下、60质量份以上200质量份以下、60质量份以上150质量份以下、80质量份以上600质量份以下、80质量份以上400质量份以下、80质量份以上300质量份以下、80质量份以上200质量份以下、80质量份以上150质量份以下、100质量份以上600质量份以下、100质量份以上400质量份以下、100质量份以上300质量份以下、100质量份以上200质量份以下、或100质量份以上150质量份以下。

[0110] 从通过活性能量线使固化性良好的观点考虑,优选为,使本发明的活性能量线固化树脂组合物还包含在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物和/或光聚合引发剂。

[0111] 作为上述在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,可以列举出,例如,六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯以及亚甲双(4-异氰酸环己酯)等在1个分子中具有2个异氰酸酯基的化合物;六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲丙烷加成物、异佛尔酮二异氰酸酯的三羟甲丙烷加成物、甲苯二异氰酸酯的三羟甲丙烷加成物、六亚甲基二异氰酸酯的三聚异氰酸酯体、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰酸酯体、甲苯二异氰酸酯的异氰酸酯体以及六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲体等聚异氰酸酯;以及上述聚异氰酸酯的块状异氰酸酯等氨基甲酸乙酯交联剂等。作为上述在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,可以使用上述1种或2种以上的混合物。此外,交联时,根据需要也可以添加二丁基锡二月桂酸、二丁基锡二乙基己酸酯等催化剂。

[0112] 作为上述光聚合引发剂,可以列举出,例如,二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4-甲基二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨)二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰-4'-甲基二苯硫醚、3,3',4,4'-四(叔丁过氧化碳酸基)二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮等二苯基酮类化合物;安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、苄基甲基缩酮等安息香类化合物;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮等苯乙酮类化合物;甲蒽醌、2-乙蒽醌、2-戊基蒽醌等蒽醌类化合物;噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类化合物;苯乙酮二甲基缩酮等烷基苯基酮类化合物;三嗪类化

合物；联咪唑化合物；酰基膦氧化物类化合物；二茂钛类化合物；肟酯类化合物；肟基乙酸酯类化合物；羟基酮类化合物；2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮等苯硫基类化合物；以及氨基苯甲酸类化合物等。在这些中，优选为苯乙酮类化合物。作为上述光聚合引发剂，可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0113] 从使所形成的硬质涂层不发生黄变着色的观点考虑，以上述成分(A)与上述成分(B)的配用量之和为100质量份，上述光聚合引发剂的配用量，通常可以为10质量份以下，优选为7质量份以下，更优选为5质量份以下。另一方面，从确切地得到光聚合引发剂的使用效果的观点考虑，上述光聚合引发剂的配用量，通常可以为0.1质量份以上，优选为0.5质量份以上，更优选为1质量份以上，更加优选为2质量份以上。在一实施方式中，上述光聚合引发剂的配用量，通常可以为0.1质量份以上10质量份以下，优选为，0.1质量份以上7质量份以下、0.1质量份以上5质量份以下、0.5质量份以上10质量份以下、0.5质量份以上7质量份以下、0.5质量份以上5质量份以下、1质量份以上10质量份以下、1质量份以上7质量份以下、1质量份以上5质量份以下、2质量份以上10质量份以下、2质量份以上7质量份以下、或2质量份以上5质量份以下。

[0114] 根据需要，可以使本发明的活性能量线固化树脂组合物包含1种或2种以上抗氧化剂、耐候性稳定剂、耐光性稳定剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、抗静电剂、表面活性剂、红外线屏蔽剂、调平剂、触变剂、防污剂、印刷适性改进剂、着色剂、无机颗粒以及有机颗粒等添加剂。

[0115] 从所形成的硬质涂层层压膜的耐磨性的观点考虑，本发明的活性能量线固化树脂组合物，优选为可以不包含无机颗粒。虽然没有拘泥于理论的意图，但可以考察到，无机颗粒(例如，硅石(二氧化硅)；氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化铟、氧化锡、铟锡氧化物、氧化锑以及氧化铈等金属氧化物颗粒；氟化镁以及氟化钠等金属氟化物颗粒；金属硫化物颗粒；金属氮化物颗粒；以及金属颗粒等)与上述成分紫外线吸收性聚合物(A)以及上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)等树脂成分的相互作用较弱是导致耐磨性不足的原因。在这里，“不包含”无机颗粒意味着未包含显著量的无机颗粒(以下也相同)。在硬质涂层形成用涂料领域中，相对于上述成分(A)与上述成分(B)的配用量之和100质量份，无机颗粒的显著量，通常为1质量份左右以上。因此，所谓“不包含”无机颗粒，也可以换言之，相对于上述成分(A)与上述成分(B)的配用量之和100质量份，无机颗粒的量，通常为0质量份以上且小于1质量份，优选为0.5质量份以下，更优选为0.1质量份以下，更加优选为0.01质量份以下。

[0116] 为了稀释成易涂布的浓度，根据需要可以使本发明的活性能量线固化树脂组合物包含溶剂。上述溶剂只要不与上述成分紫外线吸收性聚合物(A)、上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)以及其他任意成分反应，或催化(促进)这些成分的自身反应(包含劣化反应)，则并不受特殊限制。作为上述溶剂，可以列举出，例如，1-甲氧基-2-丙醇、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二丙酮醇以及丙酮等。作为上述溶剂，可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0117] 本发明的活性能量线固化树脂组合物可以通过混合、搅拌这些成分而得到。

[0118] 2.硬质涂层层压膜

[0119] 本发明的硬质涂层层压膜，是具有至少1层使用本发明的活性能量线固化树脂组

合物形成的硬质涂层(以下,有时称为“第一硬质涂层”)的硬质涂层层压膜。通常,在实际使用状态下,本发明的硬质涂层层压膜从太阳光入射侧的表面依次具有第一硬质涂层以及树脂薄膜层。在这里,所谓实际使用状态是指硬质涂层层压膜作为各种物品的构件而使用的状态。

[0120] 2-1. 第一硬质涂层

[0121] 以上,对第一硬质涂层形成用涂料,即,本发明的活性能量线固化树脂组合物进行了说明。使用本发明的活性能量线固化树脂组合物形成第一硬质涂层的方法,并不受特殊限制,可以使用众所周知的卷绕涂布方法。作为上述方法,可以列举出,例如,辊涂、凹版涂布、反转涂布、辊刷、浸涂、喷涂、旋涂、气动刮刀涂布以及模具涂布等方法。

[0122] 上述第一硬质涂层的厚度,并不受特殊限制,但从所形成的硬质涂层层压膜的耐候性以及耐磨性的观点考虑,通常可以为0.1μm以上,优选为0.5μm以上,更优选为1μm以上,更加优选为1.5μm以上。另一方面,从良好地保持本发明的硬质涂层层压膜的耐折性、作为薄膜卷较容易处理的观点以及抑制卷曲的观点考虑,上述第一硬质涂层的厚度,通常可以为60μm以下,优选为30μm以下,更优选为20μm以下,更加优选为10μm以下,最优选为5μm以下。在一实施方式中,上述第一硬质涂层的厚度,通常可以为0.1μm以上60μm以下,优选为,0.1μm以上30μm以下、0.1μm以上20μm以下、0.1μm以上10μm以下、0.1μm以上5μm以下、0.5μm以上60μm以下、0.5μm以上30μm以下、0.5μm以上20μm以下、0.5μm以上10μm以下、0.5μm以上5μm以下、1μm以上60μm以下、1μm以上30μm以下、1μm以上20μm以下、1μm以上10μm以下、1μm以上5μm以下、1.5μm以上60μm以下、1.5μm以上30μm以下、1.5μm以上20μm以下、1.5μm以上10μm以下或0.5μm以上5μm以下。

[0123] 2-2. 树脂薄膜层

[0124] 上述树脂薄膜层由任意的树脂薄膜构成,是成为用于形成上述第一硬质涂层的薄膜基材的层。

[0125] 作为上述树脂薄膜,可以列举出,例如,聚氯乙烯树脂;芳香族聚酯、脂肪族聚酯等聚酯类树脂;聚乙烯、聚丙烯以及聚甲基戊烯等聚烯烃类树脂;丙烯酸类树脂;聚碳酸酯类树脂;聚(甲基)丙烯酸亚氨类树脂;聚苯乙烯、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚合树脂(ABS树脂)、苯乙烯·乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物、苯乙烯·乙烯·丙烯·苯乙烯共聚物以及苯乙烯·乙烯·丙烯·苯乙烯共聚物等苯乙烯类树脂;玻璃纸、三醋酸纤维素、二醋酸纤维素以及醋酸纤维素丁酸酯等纤维素类树脂;聚偏二氯乙烯树脂;聚偏氟乙烯等含氟类树脂;除此之外,聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇、聚醚醚酮、尼龙、聚酰氨、聚酰亚胺、聚氨酯、聚醚酰亚胺、聚砜、聚醚砜等树脂薄膜。这些薄膜包含无取向薄膜、单轴取向薄膜以及双轴取向薄膜。此外,上述树脂薄膜包含将上述1种或2种以上层压2层以上的层压膜。

[0126] 在将本发明的硬质涂层层压膜使用于要求透明度的用途,例如,作为以保护建筑物的窗户玻璃以及汽车的车窗等、防止飞散、屏蔽紫外线以及屏蔽红外线等为目的的外贴玻璃用薄膜;以保护在图像显示装置,特别是在汽车导航以及数位电子看板(digital signage)等受到太阳光直射的场所使用的图像显示装置的显示面板、以及防止飞散等为目的的硬质涂层层压膜而使用的情况下,作为上述树脂薄膜,优选为具有较高的透明度。更优选为,具有较高的透明度,且无着色的透明树脂薄膜。

[0127] 上述透明树脂薄膜的总透光率(根据JIS K7361-1:1997,利用日本电色工业株式

会社的浊度计“NDH2000”(商品名)测定),通常可以为80%以上,优选为85%以上,更优选为88%以上,更加优选为90%以上。总透光率较高为佳。

[0128] 上述透明树脂薄膜的黄色指数(根据JIS K7105:1981,利用岛津制作所公司生产的色度计“SolidSpec-3700”(商品名)测定),通常可以为5以下,优选为3以下,更优选为2以下,更加优选为1以下。黄色指数较低为佳。

[0129] 作为上述透明树脂薄膜,可以列举出,例如,三醋酸纤维素等纤维素酯类树脂;聚对钛酸乙二酯等聚酯树脂;乙烯降冰片烯共聚物等环烃类树脂;聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯以及乙烯基环己烷·甲基丙烯酸甲酯共聚物等丙烯酸树脂;芳香族聚碳酸酯类树脂;聚丙烯以及4-甲基-戊烯基-1等聚烯烃类树脂;聚酰氨类树脂;聚芳酯类树脂;聚合物型氨酯丙烯酸酯类树脂;以及聚酰亚氨类树脂等薄膜。这些薄膜包括无取向薄膜、单轴取向薄膜以及双轴取向薄膜。此外,上述透明树脂薄膜包括将上述1种或2种以上层压2层以上的层压膜。

[0130] 在将本发明的硬质涂层层压膜使用于不要求透明度的用途,例如,装饰片、装饰薄膜等的情况下,上述树脂薄膜可以是着色的,也可以是不透明的,还可以是透明的。

[0131] 上述树脂薄膜的厚度,并不受特殊限制,根据需要可以设为任意的厚度。在将本发明的硬质涂层层压膜使用于不需要较高刚性的用途的情况下,从操作性的观点以及使其符合作为防止玻璃飞散薄膜的标准的观点考虑,上述树脂薄膜的厚度,通常可以为10μm以上,优选为30μm以上,更优选为50μm以上。另一方面,从经济性的观点考虑,上述树脂薄膜的厚度,通常可以为250μm以下,优选为150μm以下,更优选为100μm以下。在将本发明的硬质涂层层压膜使用于需要较高刚性的用途的情况下,上述树脂薄膜的厚度,通常可以为200μm以上,优选为300μm以上,更优选为400μm以上。此外,从满足物品的薄壁化要求的观点考虑,上述树脂薄膜的厚度,通常可以为1500μm以下,优选为1000μm以下,更优选为700μm以下。

### [0132] 2-3. 锚固涂层

[0133] 在实际使用状态下,本发明的硬质涂层层压膜,优选为从太阳光入射侧的表面依次具有第一硬质涂层(使用本发明的活性能量线固化树脂组合物所形成的硬质涂层)、锚固涂层以及树脂薄膜层。在该方面,优选为,用于形成第一硬质涂层的活性能量线固化树脂组合物不包含显著量的无机颗粒(这里的“显著量”的意思如上所述)。

[0134] 作为用于形成上述锚固涂层的锚固涂层剂,并不受特殊限制,可以使用任意的锚固涂层剂。作为上述锚固涂层剂,可以例举出,例如,聚酯类、丙烯酸类、聚氨酯类、丙烯酸氨酯类以及聚酯型氨酯类的锚固涂层剂。作为上述锚固涂层剂,可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0135] 上述锚固涂层剂,优选为包含聚合物(P)(树脂或寡聚物),该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。上述锚固涂层剂,更优选为主要包含上述成分聚合物(P)(固体含量通常为50质量%以上,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,更加优选为90质量%以上)。在一实施方式中,上述锚固涂层剂,优选为实际上可以包含上述成分聚合物(P)100质量%。通过使用这种锚固涂层剂,可以进一步提高所形成的硬质涂层层压物的耐候性。

[0136] (P)包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二

苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元的聚合物

[0137] 上述成分(P)是具有吸收紫外线的功能的聚合物(树脂或寡聚物)。上述成分聚合物(P)具有吸收紫外线的功能,并发挥提高所形成的硬质涂层层压物的耐候性的作用。另外,上述成分聚合物(P),发挥通过热量或活性能量线进行固化,并形成锚固涂层的作用。

[0138] 上述成分聚合物(P),包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(p1)的结构单元。

[0139] 作为上述成分聚合物(P),可以例举出,例如,包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯(p1)的结构单元;来源于甲基丙烯酸烷基酯(p2)的结构单元;以及来源于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3)的结构单元的聚合物。

[0140] 作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1),可以使用与作为上述成分(a1)说明的相同的化合物。上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1),发挥提高所形成的硬质涂层层压膜的耐候性的作用。关于上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1)的具体例,如在以上对上述成分(a1)进行说明。在这些中,从生产上述成分聚合物(P)时的生产效率的观点以及有关环境问题的观点考虑,作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1),优选为具有苯并三唑骨架的(甲基)丙烯酸酯,更优选为2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2-羟基-5-(2-(丙烯酰氧)-乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-甲基丙烯酰氧基-苯基)-2H-苯并三唑以及2-(2-羟基-5-丙烯酰氧基-苯基)-2H-苯并三唑。作为上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0141] 从所形成的硬质涂层层压物的耐候性的观点考虑,以来源于全部构成单体的结构单元的总和为100摩尔%,上述成分聚合物(P)中的来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1)的结构单元的含量,通常可以为1摩尔%以上,优选为3摩尔%以上,更优选为7摩尔%以上,更加优选为10摩尔%以上。另一方面,从粘合性的观点以及固化性的观点考虑,来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1)的结构单元的含量,通常可以为50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,更加优选为20摩尔%以下。在一实施方式中,来源于上述成分(甲基)丙烯酸酯(p1)的结构单元的含量,通常可以为1摩尔%以上50摩尔%以下,优选为,1摩尔%以上40摩尔%以下、1摩尔%以上30摩尔%以下、1摩尔%以上20摩尔%以下、3摩尔%以上50摩尔%以下、3摩尔%以上40摩尔%以下、3摩尔%以上30摩尔%以下、3摩尔%以上20摩尔%以下、7摩尔%以上50摩尔%以下、7摩尔%以上40摩尔%以下、7摩尔%以上30摩尔%以下、7摩尔%以上20摩尔%以下、10摩尔%以上50摩尔%以下、10摩尔%以上40摩尔%以下、10摩尔%以上30摩尔%以下、或10摩尔%以上20摩尔%以下。

[0142] 作为上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2),可以使用与作为上述成分(a2)说明的相同的化合物。上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2),发挥提高锚固涂层与第一硬质涂层的粘合性的作用。关于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2)的具体例,如在以上对上述成分(a2)进行说明。在这些中,从粘合性的观点考虑,作为上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2),优选为甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸乙酯,更优选为甲基丙烯酸甲酯。作为上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0143] 从粘合性的观点考虑,以来源于全部构成单体的结构单元的总和为100摩尔%,上述成分聚合物(P)中的来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2)的结构单元的含量,通常可

以为30摩尔%以上,优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,更加优选为65摩尔%以上。另一方面,从所形成的硬质涂层层压膜的耐候性的观点以及固化性的观点考虑,来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2)的结构单元的含量,通常可以为95摩尔%以下,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,更加优选为80摩尔%以下。在一实施方式中,来源于上述成分甲基丙烯酸烷基酯(p2)的结构单元的含量,通常可以为30摩尔%以上95摩尔%以下,优选为,30摩尔%以上90摩尔%以下、30摩尔%以上85摩尔%以下、30摩尔%以上80摩尔%以下、50摩尔%以上95摩尔%以下、50摩尔%以上90摩尔%以下、50摩尔%以上85摩尔%以下、50摩尔%以上80摩尔%以下、60摩尔%以上95摩尔%以下、60摩尔%以上90摩尔%以下、60摩尔%以上85摩尔%以下、60摩尔%以上80摩尔%以下、65摩尔%以上90摩尔%以下、65摩尔%以上85摩尔%以下、或65摩尔%以上80摩尔%以下。

[0144] 作为上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3),可以使用与作为上述成分(a4)说明的相同的化合物。上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3),发挥提高上述成分聚合物(P)的固化性的作用。关于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3)的具体例,如在以上对上述成分(a4)进行说明。作为上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3),可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0145] 从固化的观点考虑,以来源于全部构成单体的结构单元的总和为100摩尔%,上述成分聚合物(P)中的来源于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3)的结构单元的含量,通常可以为1摩尔%以上,优选为4摩尔%以上,更优选为6摩尔%以上,更加优选为8摩尔%以上。另一方面,从所形成的硬质涂层层压膜的耐候性的观点以及粘合性的观点考虑,来源于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3)的结构单元的含量,通常可以为50摩尔%以下,优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,更加优选为15摩尔%以下。在一实施方式中,来源于上述成分含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(p3)的结构单元的含量,通常可以为1摩尔%以上50摩尔%以下,优选为,1摩尔%以上30摩尔%以下、1摩尔%以上20摩尔%以下、1摩尔%以上15摩尔%以下、4摩尔%以上50摩尔%以下、4摩尔%以上30摩尔%以下、4摩尔%以上20摩尔%以下、4摩尔%以上15摩尔%以下、6摩尔%以上50摩尔%以下、6摩尔%以上30摩尔%以下、6摩尔%以上20摩尔%以下、6摩尔%以上15摩尔%以下、8摩尔%以上50摩尔%以下、8摩尔%以上30摩尔%以下、8摩尔%以上20摩尔%以下、或8摩尔%以上15摩尔%以下。

[0146] 上述成分聚合物(P),除来源于上述成分(p1)~(p3)的结构单元以外,也可以含有来源于可与上述成分(p1)~(p3)的至少任意1种共聚合的其他聚合性单体的结构单元。上述其他聚合性单体,通常为具有碳·碳双键的化合物,典型地为苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯、丙烯以及多官能(甲基)丙烯酸酯等具有乙烯性双键的化合物。

[0147] 上述成分聚合物(P)中的来源于上述成分(p1)~(p3)的结构单元等各结构单元的含量,可以通过使用<sup>13</sup>C-NMR来求得。关于测定方法,如在以上对上述成分紫外线吸收性聚合物(A)中的来源于上述成分(a1)~(a4)的结构单元等各结构单元的含量进行说明。将后述实施例中的锚固涂层用聚合物(P-1)的<sup>13</sup>C-NMR光谱测定例显示于图4。

[0148] 生产上述成分聚合物(P)的方法,并不受特殊限制,可以使用众所周知的丙烯酸类聚合物的生产方法。另外,在生产上述成分(P)时,根据需要可以添加众所周知的催化剂。

[0149] 上述成分聚合物(P),可以是包含2种以上紫外线吸收性聚合物的混合物。在混合物的情况下,作为混合物,只要使来源于上述成分(p1)~(p3)的结构单元的含量在上述范围内即可。优选为只要使组成混合物的各聚合物的来源于上述成分(p1)~(p3)的结构单元的含量分别在上述范围内即可。

[0150] 从通过热量或活性能量线使固化性良好的观点考虑,优选为,使上述锚固涂层剂还包含在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物和/或光聚合引发剂。

[0151] 关于上述在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,可以使用与在本发明的活性能量线固化树脂组合物的说明中以上所述者相同的化合物。作为上述在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0152] 在使用上述在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物的情况下,以上述锚固涂层剂中的羟基的数量为100决定其配用量为佳,以使异氰酸酯基的数量通常为40~200,优选为50~125,更优选为56~100,更加优选为63~91。

[0153] 在使用上述在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物的情况下,相对于上述成分聚合物(P)100质量份,其配用量,通常可以为1~50质量份,优选为3~25质量份,更优选为5~15质量份。

[0154] 关于光聚合引发剂,可以使用与在本发明的活性能量线固化树脂组合物的说明中以上所述者相同的化合物。作为上述光聚合引发剂,可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0155] 在不违背本发明的目的的范围内,根据需要可以使上述锚固涂层剂包含1种或2种以上抗氧化剂、耐候性稳定剂、耐光性稳定剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、抗静电剂、表面活性剂、红外线屏蔽剂、调平剂、触变剂、防污剂、印刷适性改进剂、着色剂、无机颗粒以及有机颗粒等添加剂。

[0156] 为了稀释成易涂布的浓度,根据需要可以使上述锚固涂层剂包含溶剂。上述溶剂只要不与上述成分聚合物(P)以及其他任意成分发生反应、或催化(促进)这些成分的自身反应(包含劣化反应),则不受特殊限制。作为上述溶剂,可以列举出,例如,1-甲氧基-2-丙醇、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二丙酮醇以及丙酮等。作为上述溶剂,可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0157] 上述锚固涂层剂可以通过混合、搅拌这些成分而得到。

[0158] 使用上述锚固涂层剂形成上述锚固涂层的方法,并不受特殊限制,可以使用众所周知的卷绕涂布方法。作为上述方法,可以列举出,例如,辊涂、凹版涂布、反转涂布、辊刷、喷涂、气动刮刀涂布以及模具涂布等方法。

[0159] 上述锚固涂层的厚度,并不受特殊限制,但从与上述第一硬质涂层及上述树脂薄膜的粘合性的观点考虑,通常可以为0.1μm以上,优选为0.5μm以上。在上述锚固涂层剂包含上述成分聚合物(P)的情况下,从所形成的硬质涂层层压物的耐候性的观点考虑,上述锚固涂层的厚度,可以优选为1μm以上,更优选为2μm以上,更加优选为2.5μm以上。另一方面,从良好地保持本发明的硬质涂层层压膜的耐折性、作为薄膜卷较容易处理的观点以及抑制卷曲的观点考虑,上述锚固涂层的厚度,通常可以为60μm以下,优选为30μm以下,更优选为20μm以下,更加优选为10μm以下,最优选为5μm以下。在一实施方式中,上述锚固涂层的厚度,可以优选为,0.1μm以上60μm以下、0.1μm以上30μm以下、0.1μm以上20μm以下、0.1μm以上10μm以下、0.1μm以上5μm以下、0.5μm以上60μm以下、0.5μm以上30μm以下、0.5μm以上20μm以下、

0.5μm以上10μm以下、0.5μm以上5μm以下、1μm以上60μm以下、1μm以上30μm以下、1μm以上20μm以下、1μm以上10μm以下、1μm以上5μm以下、2μm以上60μm以下、2μm以上30μm以下、2μm以上20μm以下、2μm以上10μm以下、2μm以上5μm以下、2.5μm以上60μm以下、2.5μm以上30μm以下、2.5μm以上20μm以下、2.5μm以上10μm以下、或2.5μm以上5μm以下。

[0160] 无论在不具有锚固涂层的实施方式还是在具有锚固涂层的实施方式中,本发明的硬质涂层层压膜的可见光透射率,可以优选为80%以上,更优选为85%以上,更加优选为88%以上,最优选为90%以上。可见光透射率越高越理想。这种硬质涂层层压膜,可以作为以保护建筑物的窗户玻璃以及汽车的车窗等、防止飞散、屏蔽紫外线以及屏蔽红外线为目的的外贴玻璃用薄膜而较佳地使用。另外,这种硬质涂层层压膜,可以作为以保护图像显示装置,特别是在汽车导航以及数位电子看板(digital signage)等受到太阳光直射的场所使用的图像显示装置的显示面板以及防止飞散等为目的的硬质涂层层压膜而较佳地使用。

[0161] 依据JIS A5759:2016的6.4可见光透射率试验,在将与硬质涂层层压膜的第一硬质涂层侧的面相反侧的面作为与平板玻璃的贴合面,并使试验片的薄膜面朝向光源的条件下,测定了上述可见光透射率。

[0162] 无论在不具有锚固涂层的实施方式还是在具有锚固涂层的实施方式中,本发明的硬质涂层层压膜的紫外线透射率,可以优选为2%以下,更优选为1%以下,更加优选为0.5%以下,最优选为0.1%以下。紫外线透射率越低越理想。可以期待这种硬质涂层层压膜具有非常好的耐候性。

[0163] 依据JIS A5759:2016的6.7紫外线透射率试验,在将与硬质涂层层压膜的第一硬质涂层侧的面相反侧的面作为与平板玻璃的贴合面,并使试验片的薄膜面朝向光源的条件下,测定了上述紫外线透射率。

[0164] 无论在不具有锚固涂层的实施方式还是在具有锚固涂层的实施方式中,按照下述实施例的试验(iv),在1000小时的促进耐候性试验后进行棋盘格试验时,本发明的硬质涂层层压膜,可以优选为分类4、分类3、分类2、分类1或分类0;更优选为分类3、分类2、分类1或分类0;更加优选为分类2、分类1或分类0;更优选为分类1或分类0。由于各层之间的粘合力具有这种耐候性,本发明的硬质涂层层压膜,可以作为以保护建筑物的窗户玻璃以及汽车的车窗等、防止飞散、屏蔽紫外线以及屏蔽红外线为目的的外贴玻璃用薄膜而较佳地使用。另外,这种硬质涂层层压膜,可以作为以保护图像显示装置,特别是在汽车导航以及数位电子看板(digital signage)等受到太阳光直射的场所使用的图像显示装置的显示面板以及防止飞散等为目的的硬质涂层层压膜而较佳地使用。

[0165] 3.外贴玻璃用薄膜

[0166] 本发明的外贴玻璃用薄膜,作为具有至少1层第一硬质涂层的硬质涂层层压膜,是贴附于窗户玻璃等结构物用玻璃的室外侧而使用的硬质涂层层压膜。作为在这里所说的结构物用玻璃的典型例,可以例举出,建筑物的窗户玻璃以及汽车的车窗等受到太阳光直射的用途,但并不限于此。作为本发明的外贴玻璃用薄膜,可以例举出,例如,在实际使用状态下,从太阳光入射侧的表面依次具有:第一硬质涂层、锚固涂层、树脂薄膜层以及粘合剂层;第一硬质涂层、树脂薄膜层以及粘合剂层;第一硬质涂层、锚固涂层、树脂薄膜层、功能层以及粘合剂层;第一硬质涂层、树脂薄膜层、功能层以及粘合剂层;第一硬质涂层、锚固涂层、功能层、树脂薄膜层以及粘合剂层;第一硬质涂层、功能层、树脂薄膜层以及粘合剂层;

第一硬质涂层、锚固涂层、功能层、树脂薄膜层、功能层以及粘合剂层；以及，第一硬质涂层、功能层、树脂薄膜层、功能层以及粘合剂层的薄膜等，但并不限于此。

[0167] 关于上述第一硬质涂层、上述锚固涂层以及上述树脂薄膜层，已在上述本发明的硬质涂层层压膜的说明中进行了说明。

[0168] 上述粘合剂层，发挥使本发明的外贴玻璃用薄膜贴合到玻璃的作用。作为使用于形成上述粘合剂层的粘合剂，除相对于玻璃具有充分的粘合力以外，并不受限制，可以使用任意的粘合剂。作为上述粘合剂，优选为相对于玻璃具有充分的粘合力，且透明的透明粘合剂。作为上述透明粘合剂，可以例举出，例如，丙烯酸类粘合剂、氨酯类粘合剂以及硅类粘合剂等。作为上述透明粘合剂，可以使用上述1种或2种以上的混合物。

[0169] 在不违背本发明的目的的情况下，上述粘合剂根据需要还可以包含除粘合剂成分以外的任意成分。作为上述任意成分，可以例举出，例如，光聚合引发剂、在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物、抗静电剂、表面活性剂、调平剂、触变剂、防污剂、印刷适性改进剂、抗氧化剂、耐候性稳定剂、耐光性稳定剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、颜料、无机颗粒以及有机微粒等添加剂。以粘合剂成分为100质量份，上述任意成分的配用量通常为0.01～10质量份左右。

[0170] 上述粘合剂可以包含紫外线吸收剂。据此，可以提高这些粘合强度的耐候性。以粘合剂的基础树脂为100质量份，上述紫外线吸收剂的配用量，可以优选为0.01～5质量份、更优选为0.05～2质量份，更加优选为0.1～1质量份左右。或者在其他实施方式中，以粘合剂的基础树脂为100质量份，上述紫外线吸收剂的配用量，可以优选为1～50质量份，更优选为5～30质量份，更加优选为10～25质量份。这是考虑到，例如，在外开窗、平开窗(casement window)等开窗中，窗户打开时，通常(在关窗状态下)会从成为室内侧的面一侧接受太阳光。

[0171] 上述粘合剂层的厚度，并不受特殊限制，但从粘合强度的观点考虑，通常可以为5μm以上，优选为10μm以上，更优选为15μm以上，更加优选为20μm以上。另一方面，从薄壁化的观点考虑，上述粘合剂层的厚度，通常可以为100μm以下，优选为60μm以下，更优选为40μm以下，更加优选为30μm以下。在一实施方式中，上述粘合剂层的厚度，通常可以为5μm以上100μm以下、优选为，5μm以上60μm以下、5μm以上40μm以下、5μm以上30μm以下、10μm以上100μm以下、10μm以上60μm以下、10μm以上40μm以下、10μm以上30μm以下、15μm以上100μm以下、15μm以上60μm以下、15μm以上40μm以下、15μm以上30μm以下、20μm以上100μm以下、20μm以上60μm以下、20μm以上40μm以下、或20μm以上30μm以下。

[0172] 形成上述粘合剂层的方法，并不受特殊限制，可以是任意的方法。可以例举出，例如，使用辊涂、凹版涂布、反转涂布、模具涂布、浸涂、喷涂、旋涂以及气动刮刀涂布等应用程序，在外贴玻璃用薄膜的粘合剂层形成面上，直接或隔着锚固涂层形成上述粘合剂层的方法。另外，可以例举出，例如，在任意的薄膜基材(例如，双轴取向聚对酞酸乙二酯树脂薄膜与双轴取向聚丙烯树脂薄膜等)的面上，使用辊涂、凹版涂布、反转涂布、模具涂布、浸涂、喷涂、旋涂以及气动刮刀涂布等应用程序形成粘合剂层，并将其在外贴玻璃用薄膜的粘合剂层形成面上直接或隔着锚固涂层抄写的方法。

[0173] 作为上述功能层，可以例举出，例如，具有屏蔽红外线、反射红外线、屏蔽电磁波、反射电磁波、控制可见度(眼罩)以及控制视角等功能的功能层。

[0174] 上述功能层并不限于1层,可以是2层以上。在上述功能层为2层以上的情况下,其种类并不限于1种,可以是2种以上。

[0175] 上述功能层的厚度,考虑所要赋予的功能以及层的形成方法等而适当地选择。

[0176] 图5是显示本发明的外贴玻璃用薄膜的一例的剖面的示意图。在实际使用状态下,从太阳光入射侧的表面依次具有第一硬质涂层1、锚固涂层2、树脂薄膜层3、具有红外线屏蔽功能的涂层4以及粘合剂层5。

[0177] 本领域的一般技术人员应立即理解,本发明的外贴玻璃用薄膜,具有如上所述的良好特性,因此不仅可以较佳地使用于建筑物的窗户玻璃、汽车的车窗等结构物用玻璃,而且还可以较佳地使用于替代结构物用玻璃的透明树脂板(包含层压物)以及替代图像显示装置的显示面板等玻璃的透明树脂板(包含层压物)。

[0178] 4. 物品

[0179] 本发明的物品包含本发明的活性能量线固化树脂组合物的固化物。本发明的物品,通常具有在其表面使用包含本发明的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层。该硬质涂层,典型地形成于本发明的物品的表面,特别是形成于受到太阳光直射的部分。因此,具有这种硬质涂层的本发明的物品,其耐候性良好。

[0180] 本发明的物品,例如,可以通过在以任意的方法形成为所需形状的树脂制的基体表面上,使用包含本发明的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成硬质涂层而生产。

[0181] 本发明的较佳的物品,包括:硬质涂层,其使用包含本发明的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成;以及由包含聚合物(P)(树脂或寡聚物)的锚固涂层剂形成的层,该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。该锚固涂层剂可以使用在以上本发明的硬质涂层层压膜的说明中进行说明的物质。本发明的较佳的物品,通常具有在其表面使用包含上述聚合物(P)的锚固涂层剂而形成的锚固涂层,还具有在其上使用包含本发明的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成的硬质涂层。该硬质涂层以及上述锚固涂层,典型地形成于本发明的较佳的物品的表面,特别是形成于受到太阳光直射的部分。因此,这种本发明的较佳的物品,其耐候性特别良好。

[0182] 本发明的较佳的物品,例如,可以通过在上述基体的表面使用包含上述聚合物(P)的锚固涂层剂形成锚固涂层,并且在其上使用包含本发明的活性能量线固化树脂组合物的涂料形成硬质涂层而生产。

[0183] 生产上述基体的方法,并不受特殊限制。

[0184] 作为生产上述基体的方法,可以列举出,例如,对任意的树脂片进行膜压成型、气压成型、真空成型以及真空气压成型等所谓三维成型的方法;对任意的热塑性树脂进行射出成型(包括嵌入成型)、吹气成型或挤出成型的方法;将任意的固化树脂注入所需形状的模具中,并使其固化的方法等。

[0185] 形成上述硬质涂层的方法,并不受特殊限制,可以使用众所周知的方法。作为形成上述硬质涂层的方法,可以列举出,例如,浸涂、喷涂、旋涂、以及气动刮刀涂布等方法。另外,涂布不限于1次,也可以重复2次以上。此外,在本发明的物品的硬质涂层形成部位为平面的情况下,也可以应用辊涂、凹版涂布、反转涂布以及模具涂布等方法。

[0186] 上述硬质涂层的厚度,并不受特殊限制,但从物品的耐候性以及耐磨性的观点考

虑,通常可以为0.1μm以上,优选为0.5μm以上,更优选为1μm以上,更加优选为1.5μm以上。另一方面,从本发明的物品的生产效率的观点考虑,上述硬质涂层的厚度,通常可以为60μm以下,优选为30μm以下,更优选为20μm以下,更加优选为10μm以下,最优选为5μm以下。在一实施方式中,上述硬质涂层的厚度,通常可以为0.1μm以上60μm以下,优选为,0.1μm以上30μm以下、0.1μm以上20μm以下、0.1μm以上10μm以下、0.1μm以上5μm以下、0.5μm以上60μm以下、0.5μm以上30μm以下、0.5μm以上20μm以下、0.5μm以上10μm以下、0.5μm以上5μm以下、1μm以上60μm以下、1μm以上30μm以下、1μm以上20μm以下、1μm以上10μm以下、1μm以上5μm以下、1.5μm以上60μm以下、1.5μm以上30μm以下、1.5μm以上20μm以下、1.5μm以上10μm以下、或0.5μm以上5μm以下。

[0187] 形成上述锚固涂层的方法,并不受特殊限制,可以使用众所周知的方法。作为形成上述锚固涂层的方法,可以列举出,例如,浸涂、喷涂、旋涂、以及气动刮刀涂布等方法。另外,涂布不限于1次,也可以重复2次以上。此外,在本发明的物品的锚固涂层形成部位为平面的情况下,也可以应用辊涂、凹版涂布、反转涂布以及模具涂布等方法。

[0188] 上述锚固涂层的厚度,并不受特殊限制,但从粘合性的观点考虑,通常可以为0.1μm以上,优选为0.5μm以上。从物品的耐候性的观点考虑,上述锚固涂层的厚度,可以优选为1μm以上,更优选为2μm以上,最优选为2.5μm以上。另一方面,从本发明的物品的生产效率的观点考虑,上述锚固涂层的厚度,通常可以为60μm以下,优选为30μm以下,更优选为20μm以下,更加优选为10μm以下,最优选为5μm以下。在一实施方式中,上述锚固涂层的厚度,通常可以为0.1μm以上60μm以下,优选为,0.1μm以上30μm以下、0.1μm以上20μm以下、0.1μm以上10μm以下、0.1μm以上5μm以下、0.5μm以上60μm以下、0.5μm以上30μm以下、0.5μm以上20μm以下、0.5μm以上10μm以下、0.5μm以上5μm以下、1μm以上60μm以下、1μm以上30μm以下、1μm以上20μm以下、1μm以上10μm以下、1μm以上5μm以下、2μm以上60μm以下、2μm以上30μm以下、2μm以上20μm以下、2μm以上10μm以下、2μm以上5μm以下、2.5μm以上60μm以下、2.5μm以上30μm以下、2.5μm以上20μm以下、2.5μm以上10μm以下、或2.5μm以上5μm以下。

[0189] 作为本发明的物品,并不受特殊限制,但可以列举出,例如,汽车及其仪表盘、换挡旋钮、车窗以及挡风玻璃等构件;建筑物的窗户与门等;智能手机、输入板、终端、汽车导航系统、数码相机以及个人电脑等信息电子装置及其壳体等构件;电视机、冰箱、洗衣机、吸尘器、微波炉以及空调等家用电子产品及其壳体、门体、盖体等构件;橱柜与衣橱等物品及其门体与盖体等构件;太阳能电池及其壳体与前板等构件;以及用于这些物品(包括物品的构件)的构件等。

[0190] 此外,在另一实施方式中,本发明提供以下硬质涂层层压膜。

[0191] 在实际使用状态下,从太阳光入射侧的表面依次包括硬质涂层、锚固涂层以及树脂薄膜层;

[0192] 其中,上述硬质涂层由包含聚合物(可以例举出与上述聚合物相同者)的第一涂料(可以不包含无机颗粒)形成,该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元;

[0193] 上述锚固涂层由包含聚合物(可以例举出与上述聚合物相同者)的第二涂料形成,该聚合物包含来源于在1个分子中具有1个以上选自由苯并三唑骨架、三嗪骨架以及二苯甲

酮骨架构成的群的1种以上骨架的(甲基)丙烯酸酯的结构单元，

[0194] 所述硬质涂层层压膜满足下述特征(i)、(ii)以及(iv)中的1个、任意2个或3个：

[0195] (i) 可见光透射率(通过上述方法测定)为80%以上,优选为85%以上,更优选为88%以上,更加优选为90%以上;

[0196] (ii) 紫外线透射率(通过上述方法测定)为1%以下,优选为0.5%以下,更优选为0.1%以下;以及

[0197] (iv) (1) 依据JIS A5759:2016的6.10耐候性,使用JIS B7753:2007所规定的阳光碳弧灯式耐候性试验机,以使硬质涂层层压膜的硬质涂层侧的面为照射面的方式设置试验片,以JIS A5759:2016的6.10耐候性的表11所示的条件进行1000小时的促进耐候性处理,(2)然后,按照JIS K5600-5-6:1999,在通过从硬质涂层面侧向促进耐候性处理后的硬质涂层层压膜加入棋盘格的切痕而进行棋盘格试验时,显示分类4、分类3、分类2、分类1或分类0的粘合性。

[0198] [实施例]

[0199] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明并不仅限于这些。

[0200] 测定方法

[0201] (i) 可见光透射率

[0202] 依据JIS A5759:2016的6.4可见光透射率试验,在将与硬质涂层层压膜或外贴玻璃用薄膜的第一硬质涂层侧的面相反侧的面作为与平板玻璃的贴合面,并使试验片的薄膜面朝向光源的条件下,测定了可见光透射率。

[0203] (ii) 紫外线透射率

[0204] 依据JIS A5759:2016的6.7紫外线透射率试验,在将与硬质涂层层压膜或外贴玻璃用薄膜的第一硬质涂层侧的面相反侧的面作为与平板玻璃的贴合面,并使试验片的薄膜面朝向光源的条件下,测定了紫外线透射率。

[0205] (iii) 棋盘格试验(粘合性)

[0206] 按照JIS K5600-5-6:1999,从第一硬质涂层面侧向硬质涂层层压膜加入100格(1格=1mm×1mm)的棋盘格的切痕后,向棋盘格粘贴粘合试验用胶带并用手指梳理后剥离。粘合性的评估标准遵从JIS的上述标准的表1。

[0207] 分类0:切割的边缘完全平整,所有格子的格均未剥离。

[0208] 分类1:切割的交叉点中的涂层有较小的剥离。横切部分受影响的面积明显未超过5%。

[0209] 分类2:涂层沿切割的边缘和/或在交叉点发生剥离。横切部分受影响的面积明显超过5%但未超过15%。

[0210] 分类3:涂层沿切割的边缘部分或整体发生较大剥离和/或格的各部分发生部分或整体剥离。横切部分受影响的面积明显超过15%但未超过35%。

[0211] 分类4:涂层沿切割的边缘部分或整体发生较大剥离和/或多处格发生部分或整体剥离。横切部分受影响的面积明显超过35%但未超过65%。

[0212] 分类5:剥离程度超过分类4的情况视为本分类。

[0213] (iv) 促进耐候性试验后的棋盘格试验(耐候粘合性)

[0214] 依据JIS A5759:2016的6.10耐候性,使用JIS B7753:2007所规定的Suga Test

Instruments株式会社的阳光碳弧灯式耐候性试验机(SWOM)“阳光碳弧S300”(商品名),以使外贴玻璃用薄膜的第一硬质涂层侧的面为照射面的方式设置试验片,在JIS A5759:2016的6.10耐候性的表11所示的条件下,即,在辐射照度为 $255\pm25.5\text{W/m}^2$ (玻璃制过滤器的规格,光谱透射率在275nm下为2%以下,在400nm下为90%以上)、每隔120分钟喷水18分钟、黑色面板(black panel)温度为 $63\pm3\text{^\circ C}$ 以及相对湿度为 $50\pm5\%$ 的条件下,进行1000小时的处理后,按照上述试验(iii)进行棋盘格试验,评估了粘合性。

[0215] (v) 耐钢丝绒性试验

[0216] 以使第一硬质涂层成为表面的方式将硬质涂层层压膜放置在JIS L0849:2013的学振型试验机(摩擦试验机2型)。然后,在向学振型试验机的摩擦端子安装#0000的钢丝绒后,加载30g负载,在摩擦端子的移动速度为300mm/分、移动距离为30mm的条件下,对试验片的表面往复擦拭5次后,目视观察该摩擦部位,并以以下标准评估了钢丝绒性。

[0217] ◎(良好):无刮痕。

[0218] ○(大致良好):有1~5条刮痕。

[0219] △(略微不良):有6~15条刮痕。

[0220] ×(不良):有16条以上的刮痕。

[0221] (vi) 铅笔硬度

[0222] 按照JIS K5600-5-4:1999,在200g负载的条件下,利用三菱铅笔株式会社的铅笔“UNI”(商品名)测定了硬质涂层层压膜的第一硬质涂层面的铅笔硬度。

[0223] (vii) 黄色指数

[0224] 按照JIS K7105:1981,利用岛津制作所公司生产的色度计“SolidSpec-3700”(商品名)测定了黄色指数。

[0225] (viii) 促进耐候性试验后的黄色指数(耐黄变性)

[0226] 依据JIS A5759:2016的6.10耐候性,使用JIS B7753:2007所规定的Suga Test Instruments株式会社的阳光碳弧灯式耐候性试验机(SWOM)“阳光碳弧S300”(商品名),以使硬质涂层层压膜的第一硬质涂层侧的面为照射面的方式设置试验片,在JIS A5759:2016的6.10耐候性的表11所示的条件下,即,在辐射照度为 $255\pm25.5\text{W/m}^2$ (玻璃制过滤器的规格,光谱透射率在275nm下为2%以下,在400nm下为90%以上)、每隔120分钟喷水18分钟、黑色面板(black panel)温度为 $63\pm3\text{^\circ C}$ 以及相对湿度为 $50\pm5\%$ 的条件下,进行2000小时的处理后,按照上述试验(vii)测定了黄色指数。

[0227] (ix) 心轴试验(耐折性指标)

[0228] 依据JIS K5600-5-1:1999,使用从硬质涂层层压膜采集的在硬质涂层层压膜的机器方向100mm×横向50mm的样本,根据圆柱形心轴法进行耐折性试验。求得未发生裂纹的心轴中直径最小的心轴直径。按照以下标准评估了耐折性(抗裂性)。

[0229] ◎(良好):10mm以下。

[0230] ○(大致良好):12mm、16mm或20mm。

[0231] △(略微不良):25mm或32mm。

[0232] ×(不良):即使在心轴直径为32mm时也发生裂纹。

[0233] (x) 表面平滑度(表面外观)

[0234] 不同地改变荧光灯光的入射角进行照射,同时目视观察硬质涂层层压膜的表面

(两侧面),并根据以下标准评估了表面平滑度(表面外观)。

[0235] ◎(良好):表面无波纹与刮痕。即使贴近透过光观察也无浑浊感。

[0236] ○(大致良好):如果贴近透过光观察,有轻微浑浊感的部位。

[0237] △(略微不良):如果贴近观察,表面轻微可见波纹与刮痕,并且有浑浊感。

[0238] ×(不良):表面可见多处波纹与刮痕,并且有明显浑浊感。

[0239] (xi) 粘合力

[0240] 作为试验板使用株式会社Test piece的JIS R3202:2011所规定的浮法平板玻璃(厚度3mm),按照JIS A5759:2008,以300mm/分的速度、在23℃的温度下,相对于试验板的外贴玻璃用薄膜进行180度剥离,并测定了粘合力。该单位为N/英寸,按照1英寸=25.4mm换算成N/mm。

[0241] (xi i) 促进耐候性试验后的粘合力(耐候粘合力)

[0242] 依据JIS A5759:2016的6.10耐候性,使用JIS B7753:2007所规定的Suga Test Instruments株式会社的阳光碳弧灯式耐候性试验机(SWOM)“阳光碳弧S300”(商品名),以使外贴玻璃用薄膜的第一硬质涂层侧的面为照射面的方式设置试验片,在JIS A5759:2016的6.10耐候性的表11所示的条件下,即,在辐射照度为 $255 \pm 25.5 \text{ W/m}^2$ (玻璃制过滤器的规格,光谱透射率在275nm下为2%以下,在400nm下为90%以上)、每隔120分钟喷水18分钟、黑色面板(black panel)温度为 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 以及相对湿度为 $50 \pm 5\%$ 的条件下,进行2000小时的处理后,按照上述试验(xi i)测定了外贴玻璃用薄膜的粘合力。该单位为N/英寸,按照1英寸=25.4mm换算成N/mm。

[0243] 使用的原材料

[0244] (A) 紫外线吸收性聚合物

[0245] (A-1) 将2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-2H-苯并三唑58质量份(36摩尔%)、甲基丙烯酸甲酯17质量份(34摩尔%)、六亚甲基二异氰酸酯9质量份(10摩尔%)、甲基丙烯酸异氰基乙酯16质量份(20摩尔%)以及2-羟乙基丙烯酸酯37质量份(57摩尔%)放入具备回流冷凝器以及搅拌装置的反应器内,在与作为稀释溶剂的甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)以及作为催化剂的2,2'-偶氮二异丁腈一起在氮气氛围下,在70~80℃的温度中使之反应10小时,得到了紫外线吸收性聚合物(A-1)。

[0246] (A-2) 将2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-2H-苯并三唑47质量份(29摩尔%)、甲基丙烯酸甲酯8质量份(17摩尔%)、六亚甲基二异氰酸酯32质量份(38摩尔%)、甲基丙烯酸异氰基乙酯13质量份(17摩尔%)以及2-羟乙基丙烯酸酯84质量份(128摩尔%)放入具备回流冷凝器以及搅拌装置的反应器内,在与作为稀释溶剂的甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)以及作为催化剂的2,2'-偶氮二异丁腈一起在氮气氛围下,在70~80℃的温度中使之反应10小时,得到了紫外线吸收性聚合物(A-2)。

[0247] (A-3) 将2-[2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基]-2H-苯并三唑59质量份(35摩尔%)、甲基丙烯酸甲酯24质量份(45摩尔%)、六亚甲基二异氰酸酯9质量份(10摩尔%)、甲基丙烯酸异氰基乙酯8质量份(10摩尔%)以及2-羟乙基丙烯酸酯22质量份(42摩尔%)放入具备回流冷凝器以及搅拌装置的反应器内,在与作为稀释溶剂的甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)以及作为催化剂的2,2'-偶氮二异丁腈一起在

氮气氛围下,在70~80℃的温度中使之反应10小时,得到了紫外线吸收性聚合物(A-3)。

[0248] (B) 多官能(甲基)丙烯酸酯

[0249] (B-1) 日本化药株式会社的二季戊四醇六丙烯酸酯“KAYARAD DPHA”(商品名)。

[0250] (B-2) 季戊四醇三丙烯酸酯

[0251] (C) 光聚合引发剂

[0252] (C-1) BASF公司的烷基苯基酮类光聚合引发剂(1-羟基-环己基-苯基-酮)“IRGACURE-PI184”(商品名)。

[0253] (P) 锚固涂层用聚合物

[0254] (P-1) 将2-(2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基)-2H-苯并三唑32质量份(14摩尔%)、甲基丙烯酸甲酯54质量份(76摩尔%)、2-羟乙基甲基丙烯酸酯5质量份(5摩尔%)以及己内酯甲基丙烯酸酯9质量份(5摩尔%)放入具备回流冷凝器以及搅拌装置的反应器内,在与作为稀释溶剂的甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)以及作为催化剂的2,2'-偶氮二异丁腈一起在氮气氛围下,在70~80℃的温度中使之反应10小时,得到了锚固涂层用聚合物(P-1)。

[0255] (P-2) 将2-(2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)苯基)-2H-苯并三唑20质量份(8摩尔%)、甲基丙烯酸甲酯65质量份(82摩尔%)、2-羟乙基甲基丙烯酸酯5质量份(5摩尔%)以及己内酯甲基丙烯酸酯10质量份(5摩尔%)放入具备回流冷凝器以及搅拌装置的反应器内,在与作为稀释溶剂的甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)以及作为催化剂的2,2'-偶氮二异丁腈一起在氮气氛围下,在70~80℃的温度中使之反应10小时,得到了锚固涂层用聚合物(P-2)。

[0256] (P-3) 将甲基丙烯酸甲酯83质量份(90摩尔%)、2-羟乙基甲基丙烯酸酯6质量份(5摩尔%)以及己内酯甲基丙烯酸酯11质量份(5摩尔%)放入具备回流冷凝器以及搅拌装置的反应器内,在与作为稀释溶剂的甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)以及作为催化剂的2,2'-偶氮二异丁腈一起在氮气氛围下,在70~80℃的温度中使之反应10小时,得到了锚固涂层用聚合物(P-3)。

[0257] (Q) 在1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物

[0258] (Q-1) 东曹株式会社的“Coronate HX”(商品名)。

[0259] (R) 锚固涂层剂(锚固涂层形成用涂料)

[0260] (R-1) 将以固体换算的上述成分(P-1)100质量份以及上述成分(Q-1)10质量份进行混合搅拌,使用甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)稀释成固体含量浓度50质量%,得到了涂料。

[0261] (R-2) 将以固体换算的上述成分(P-2)100质量份以及上述成分(Q-1)10质量份进行混合搅拌,使用甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)稀释成固体含量浓度50质量%,得到了涂料。

[0262] (R-3) 将以固体换算的上述成分(P-3)100质量份以及上述成分(Q-1)12质量份进行混合搅拌,使用甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)稀释成固体含量浓度50质量%,得到了涂料。

[0263] (S) 粘合剂层形成用涂料

[0264] (S-1) 将TOYOCHEM株式会社的丙烯酸类粘合剂“Olivine BPS5296”(商品名)100质

量份、TOYOCHEM株式会社的异氰酸酯类固化剂“OlivineBXX4773”(商品名)0.5质量份(换算为固体含量0.2质量份)、SHIPRO化成株式会社的二苯甲酮类紫外线吸收剂(2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮)“SEESORB106”(商品名)20质量份以及乙酸乙酯70质量份进行混合搅拌,得到了涂料。

[0265] 例1

[0266] 1.活性能量线固化树脂组合物的制备

[0267] 将以固体换算的上述成分(A-1)100质量份、上述成分(B-1)65质量份、上述成分(B-2)40质量份以及上述成分(C-1)10质量份进行混合搅拌,使用甲基乙基酮·醋酸正丁基·甲苯混合溶剂(容积比1:1:2)稀释成固体含量浓度50质量%,得到了活性能量线固化树脂组合物。

[0268] 2.硬质涂层层压膜的生产

[0269] (1) 使用薄膜绕线棒方式的涂布装置,向东丽株式会社的厚度为50μm的双面易粘合双轴取向聚对酞酸乙二酯类树脂薄膜“Lumirror”(商品名)的一面上,涂布上述锚固涂层形成用涂料(R-1)使其固化后的厚度为3μm,用干燥炉进行干燥并固化,形成了锚固涂层。

[0270] (2) 接着,使用薄膜绕线棒方式的涂布装置,向在上述工艺(1)形成的锚固涂层的面上,涂布在上述1中所得到的活性能量线固化树脂组合物使其固化后的厚度为2μm,用干燥炉进行干燥后,照射紫外线形成硬质涂层,得到了硬质涂层层压膜。对这些进行上述试验(i)~(x)。将结果显示在表1。此外,表中“HC”意味着硬质涂层形成用涂料即活性能量线固化树脂组合物或由此形成的硬质涂层。“AC涂料”意味着锚固涂层形成用涂料。“结果1”意味着硬质涂层层压膜的评估结果。“结果2”意味着后述的外贴玻璃用薄膜的评估结果。

[0271] 3.外贴玻璃用薄膜的生产

[0272] 使用辊涂机,向在上述与2.中所得到的硬质涂层层压膜的树脂薄膜的锚固涂层形成面相反侧的面上,涂布上述粘合剂层形成用涂料(S-1)使其干燥厚度为25μm,用干燥炉干燥而形成粘合剂层,得到了在实际使用状态下从太阳光入射侧的表面依次具有第一硬质涂层、锚固涂层、树脂薄膜层以及粘合剂层的外贴玻璃用薄膜。进行了上述试验(i)、(ii)、(xi)以及(xii)。将结果显示在表1。

[0273] 例2

[0274] 除替代上述成分(A-1)使用上述成分(A-2)以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定·评估。将结果显示在表1。

[0275] 例3

[0276] 除替代上述成分(A-1)使用上述成分(A-3)以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定·评估。将结果显示在表1。

[0277] 例4~7

[0278] 除将上述成分多官能(甲基)丙烯酸酯(B)的种类与配用量以及上述成分(C-1)光聚合引发剂的配用量变更为如表1或2所示以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定·评估。将结果显示在表1或2。

[0279] 例8~10

[0280] 除将第一硬质涂层的厚度和/或锚固涂层的厚度变更为如表2所示以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定·评估。将

结果显示在表2。

[0281] 例11

[0282] 除替代上述锚固涂层形成用涂料(R-1)使用上述锚固涂层形成用涂料(R-2)以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定・评估。将结果显示在表2。

[0283] 例12

[0284] 除替代上述锚固涂层形成用涂料(R-1)使用上述锚固涂层形成用涂料(R-3)以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定・评估。将结果显示在表2。

[0285] 例13

[0286] 除将第一硬质涂层的厚度变更为5μm、未形成锚固涂层以外,均与例1相同地进行了硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜的生产以及物理性质的测定・评估。将结果显示在表2。

[0287] [表1]

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
[0288]	A-1	100	-	-	100	100	100
	A-2	-	100	-	-	-	-
	A-3	-	-	100	-	-	-
	B-1	65	65	65	50	75	120
	B-2	40	40	40	-	50	80
	C-1	10	10	10	7	14	18
HC 厚度 $\mu\text{m}$		2	2	2	2	2	2
AC 涂料		R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1
AC 厚度 $\mu\text{m}$		3	3	3	3	3	3
结果 1	可见光透射率%	90.7	90.6	90.6	90.1	90.9	91.0
	紫外线透射率%	0.074	0.100	0.072	0.060	0.077	0.088
	粘合性	分类 0					
	耐候粘合性	分类 2	分类 4	分类 2	分类 1	分类 2	分类 3
	抗裂性	◎	◎	◎	○	◎	◎
	铅笔硬度	2H	2H	2H	1H	2H	3H
	黄色指数	1.0	0.8	1.0	1.2	1.0	0.9
	耐黄变性	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	耐折性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
表面外观		◎	◎	◎	◎	◎	◎
粘合剂层形成用涂料		S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
结果 2	可见光透射率%	90.1	90.0	90.1	89.7	90.2	90.2
	紫外线透射率%	0.074	0.100	0.072	0.060	0.077	0.088
	粘合力 N/inch	17	17	17	17	17	17
	耐候粘合力 N/inch	28	29	27	32	30	32

[0289] [表2]

		例 7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13
[0290]	HC (质量份)	A-1	100	100	100	100	100	100
		A-2	-	-	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-	-	-
		B-1	200	65	65	65	65	65
		B-2	150	40	40	40	40	40
		C-1	10	10	10	10	10	10
	HC 厚度 $\mu\text{m}$		2	5	2	5	2	5
	AC 涂料		R-1	R-1	R-1	R-2	R-3	-
	AC 厚度 $\mu\text{m}$		3	3	5	5	3	-
			可见光透射率%	90.6	89.6	89.8	89.4	90.7
[0291]	结果 1	紫外线透射率%	0.102	0.040	0.055	0.034	0.090	0.135
		粘合性	分类 0	分类 0	分类 0	分类 0	分类 0	分类 2
		耐候粘合性	分类 4	分类 1	分类 1	分类 1	分类 3	分类 5
		抗裂性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		铅笔硬度	4H	3H	2H	3H	2H	3H
		黄色指数	0.8	1.6	1.3	2.0	0.9	0.7
		耐黄变性	3.2	3.5	3.4	3.9	3.2	3.3
		耐折性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		表面外观	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		粘合剂层形成用涂料	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
[0292]	结果 2	可见光透射率%	90.0	89.2	89.5	89.0	90.2	90.2
		紫外线透射率%	0.101	0.040	0.055	0.034	0.089	0.134
		粘合力 N/inch	17	17	17	17	17	17
		耐候粘合力 N/inch	25	26	29	32	28	25

[0291] 从这些结果可知,本发明的硬质涂层层压膜以及外贴玻璃用薄膜,其耐候性良好。另外,从这些结果可知,本发明的较佳的硬质涂层层压膜以及较佳的外贴玻璃用薄膜,其耐候性、耐磨性、透明度、耐黄变性、薄膜弯曲时的耐折性以及外观良好。

[0292] 符号说明

[0293] 1:第一硬质涂层

[0294] 2:锚固涂层

[0295] 3:树脂薄膜层

[0296] 4:具有紫外线屏蔽功能的涂层

[0297] 5:粘合剂层

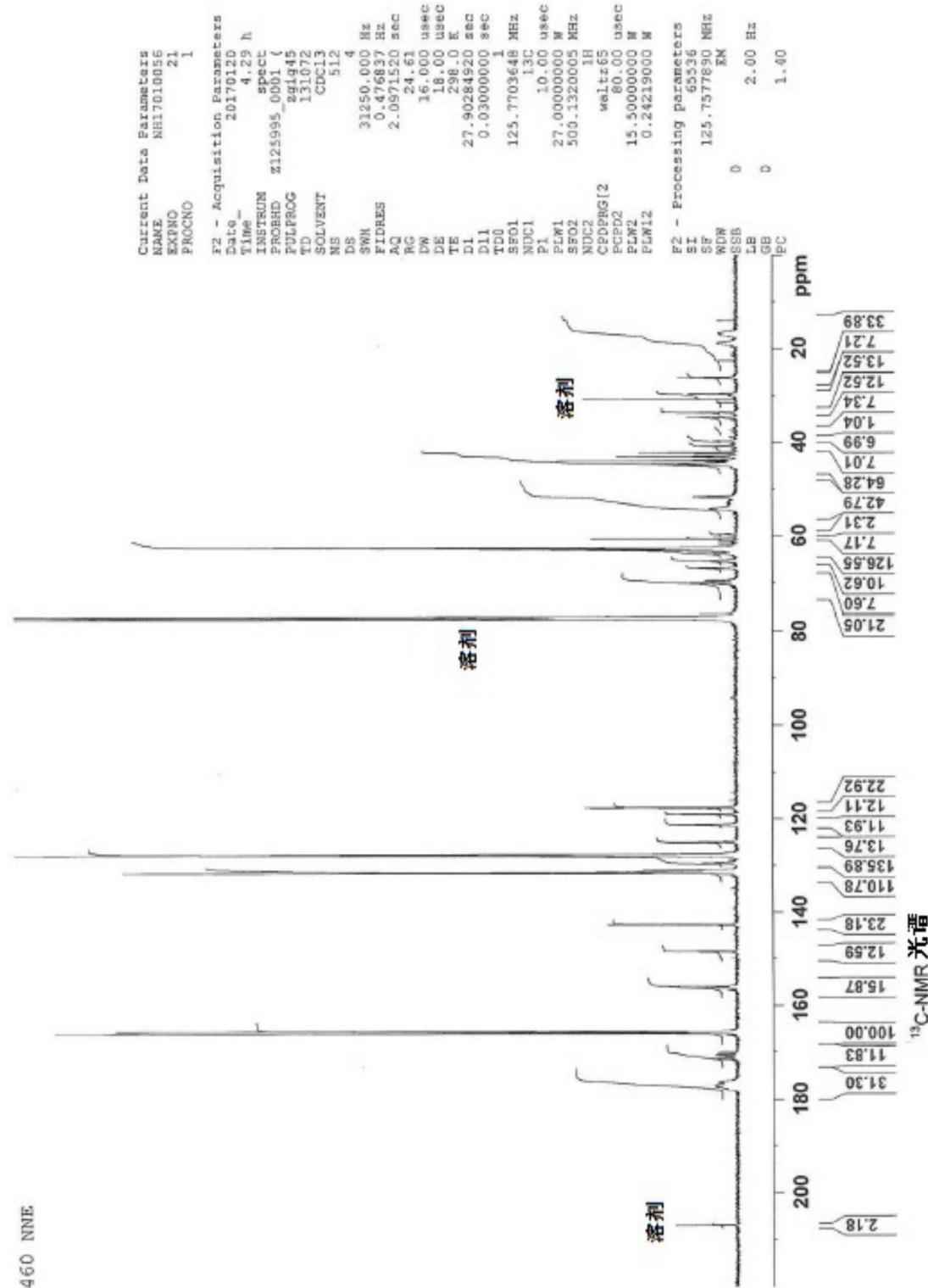
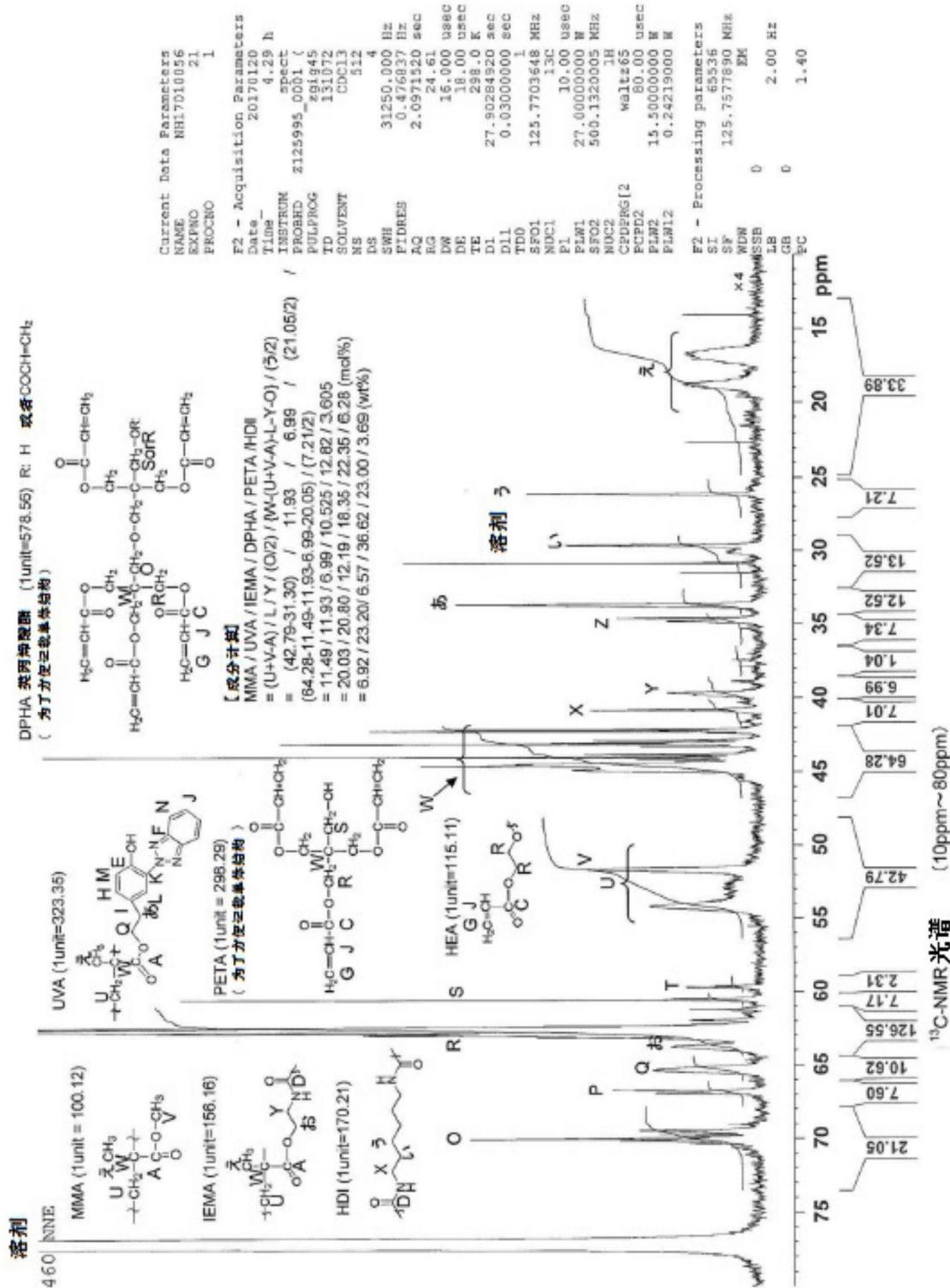


图1



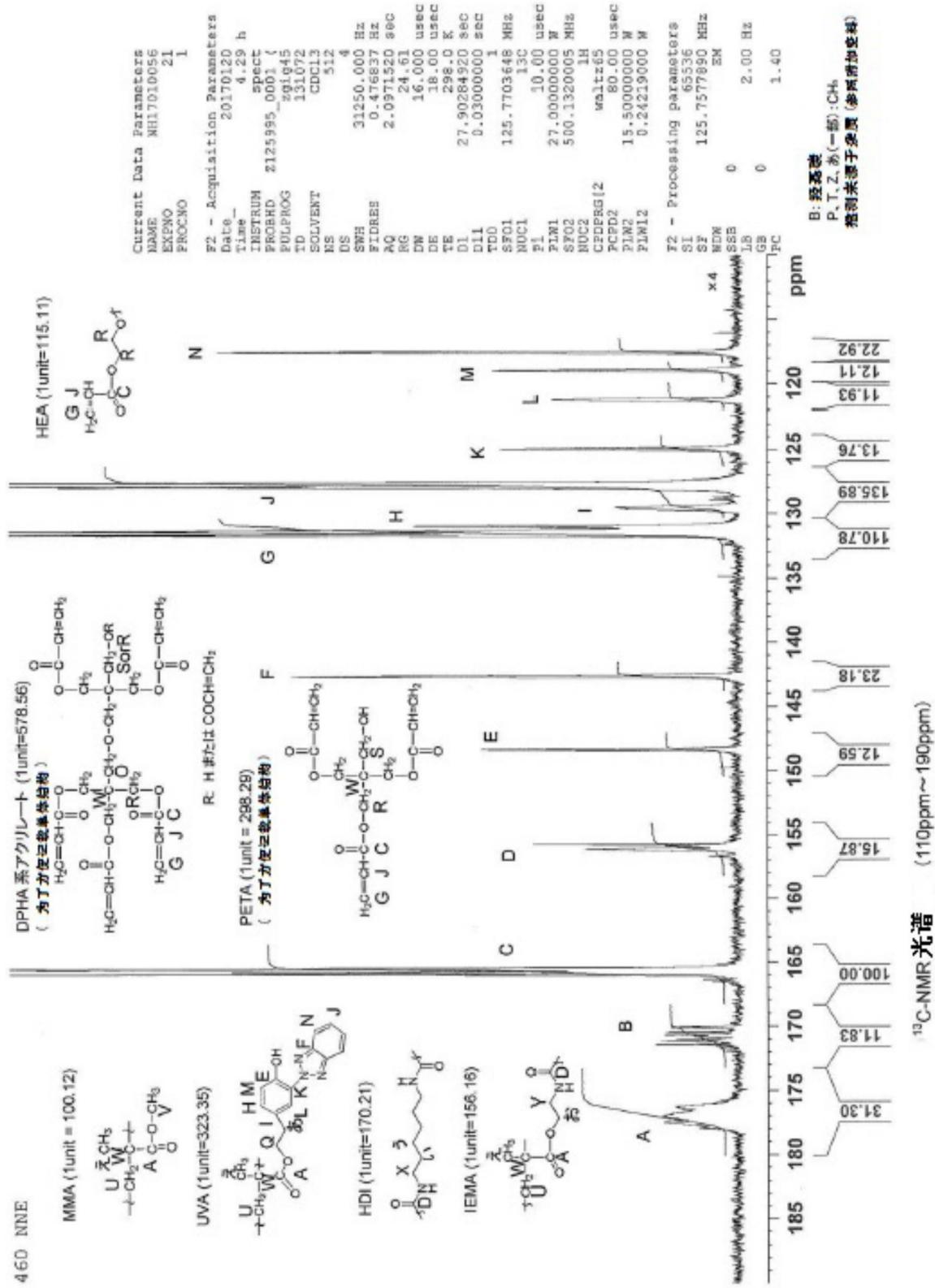


图3

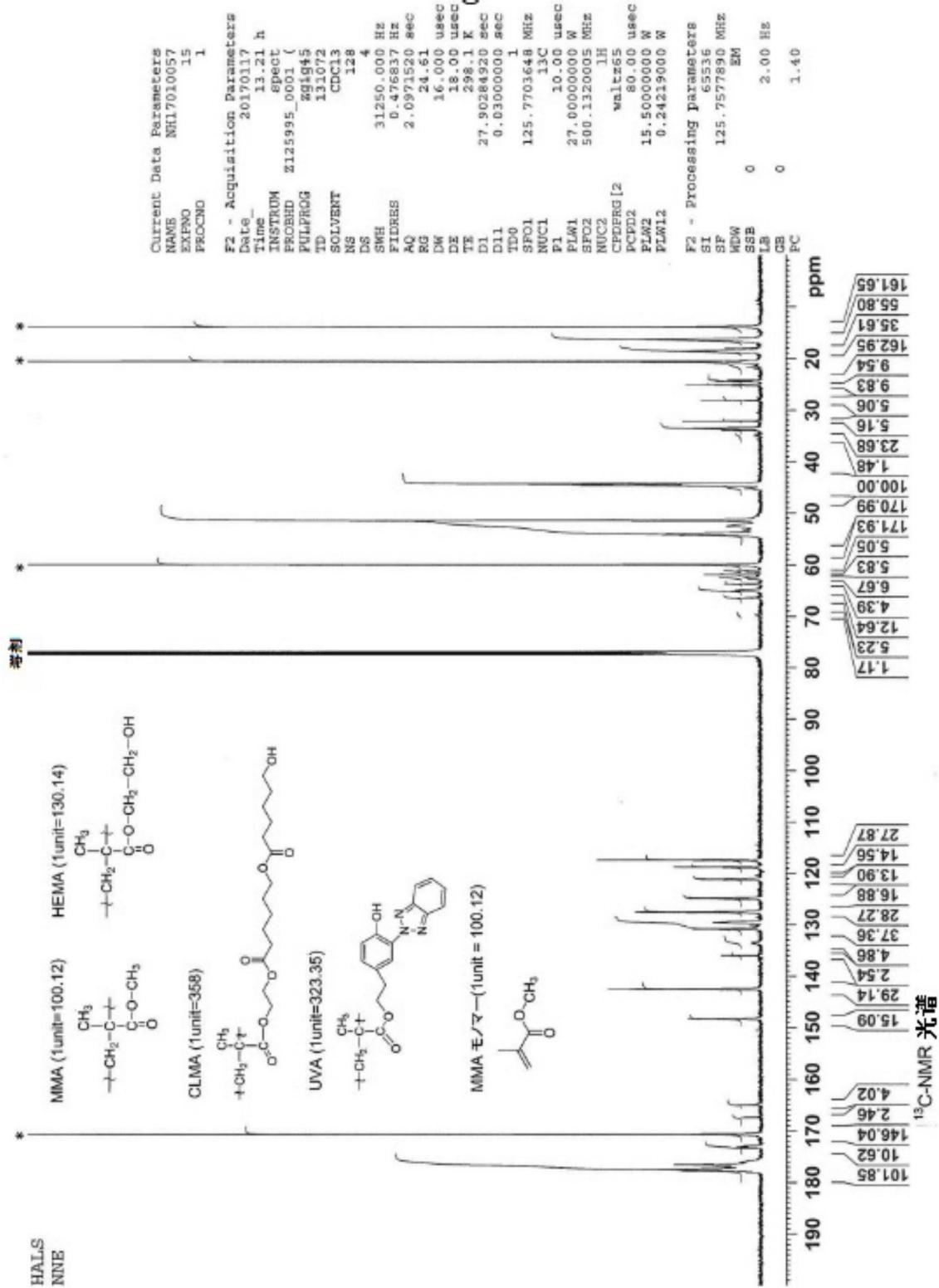


图4

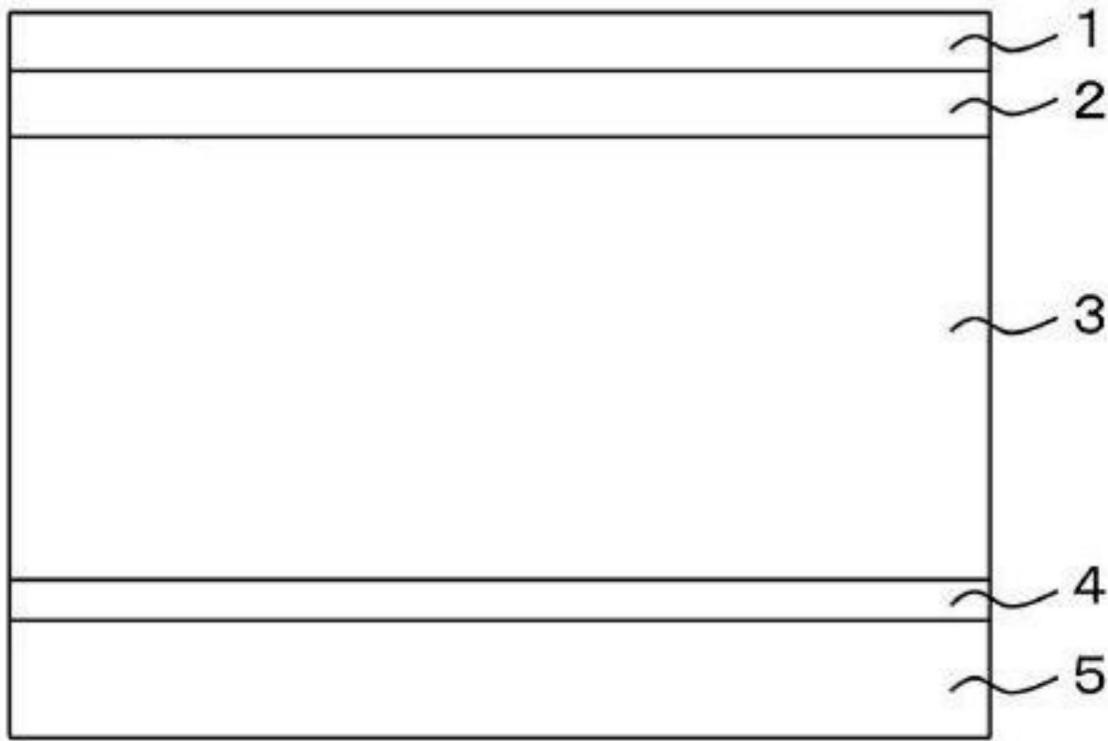


图5