



(21) 申請案號：112134712

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 12 日

(51) Int. Cl. : B32B27/00 (2006.01)

B32B37/02 (2006.01)

B32B38/00 (2006.01)

B44C1/17 (2006.01)

(30) 優先權：2022/09/12 日本

2022-144719

(71) 申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：中楯順一 NAKADATE, JUNICHI (JP) ; 保井秀文 YASUI, HIDEFUMI (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 44 頁

(54) 名稱

塗裝用轉印式硬化性樹脂片、及塗裝的形成方法

(57) 摘要

本發明係一種塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其具備：由能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物所構成之塗料層、及由熱塑性樹脂所構成之轉印層，且上述塗料層之與設置上述轉印層之面相反側之面在 23°C 之黏性值為 300 N/cm<sup>2</sup> 以上 4000 N/cm<sup>2</sup> 以下。

無

指定代表圖：

符號簡單說明：

10: 塗裝用轉印式硬化性樹脂片

11: 塗料層

12: 轉印層

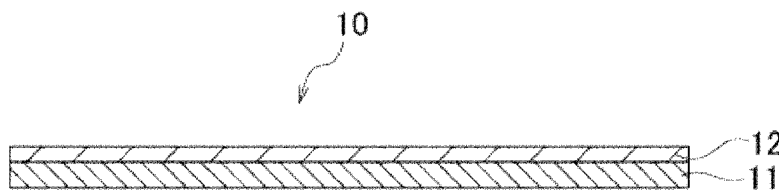


圖 1

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 塗裝用轉印式硬化性樹脂片、及塗裝的形成方法

【英文發明名稱】 無

### 【中文】

本發明係一種塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其具備：由能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物所構成之塗料層、及由熱塑性樹脂所構成之轉印層，且上述塗料層之與設置上述轉印層之面相反側之面在23°C之黏性值為300 N/cm<sup>2</sup>以上4000 N/cm<sup>2</sup>以下。

### 【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:塗裝用轉印式硬化性樹脂片

11:塗料層

12:轉印層

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 塗裝用轉印式硬化性樹脂片、及塗裝的形成方法

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於塗裝用轉印式硬化性樹脂片、及使用塗裝用轉印式硬化性樹脂片之塗裝的形成方法。

### 【先前技術】

【0002】 先前，對傢俱、鋼板、車輛之本體等各種產品進行塗裝，以賦予設計性、耐久性、耐候性、耐擦傷性等功能。於對具有三維形狀之產品進行工業塗裝之情形時，一般藉由利用空氣或靜電力之吹送進行塗裝。於利用吹送之塗裝中，基於塗裝時產生之損耗、自工廠排出之CO<sub>2</sub>、及大規模之設備投資之觀點而言，最近正在研究替換成利用樹脂膜之加飾技術。

【0003】 加飾技術係指下述技術：於家用電器、汽車內裝品、及雜貨等各種領域中，將用白、黑、彩色之油墨等印刷了文字或圖樣之樹脂膜（加飾膜）貼附於產品之表面而加飾，藉此展現出較高之功能性或設計性。例如，於專利文獻1提出有一種塗裝膜，其於膜基材上具有由活性能量線硬化組成物所形成之保護層作為加飾膜。據專利文獻1記載，藉由以具有特定組成之活性能量線硬化性組成物來形成保護層，能夠使塗裝表面之耐化學藥品性、耐擦傷性等變得良好。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本專利第5394995號公報

**【發明內容】****[發明所欲解決之課題]**

**【0005】** 於專利文獻1揭示之塗裝膜中，由於基材膜本身不具有黏著性，故而一般會於與保護層相反側之面形成由黏著劑所形成之接著層，以便貼附於各種產品。但是，當使用黏著劑進行貼附時，容易隨時間之推移而發生剝落，故不適合需要耐久性及耐候性之室外用途。

**【0006】** 又，當使用如專利文獻1所揭示之塗裝膜時，藉由在使射出模具所提供之塑膠原料成型之同時，以利用塗裝膜對表面進行加飾之方式進行嵌入成型，亦可於塑膠成型物之表面形成與塗裝同等之表面層。但是，由於本方法係以射出成型為前提，故而難以應用於除塑膠材料以外之鋼板材料等。

**【0007】** 為了應用於鋼板材料等，亦考慮藉由真空成型進行貼附，但真空成型中，若膜本身不具有黏著性、接著性，則無法適宜地貼附於各種產品之表面。另一方面，於對膜本身賦予黏著性、接著性之情形時，膜會變得柔軟，容易被劃傷。

**【0008】** 因此，本發明之課題在於提供一種能夠藉由真空成型等而適宜地密接於各種物品，且耐擦傷性優異之塗裝用轉印式硬化性樹脂片。

**[解決課題之技術手段]**

**【0009】** 本發明人等潛心研究，結果發現藉由使樹脂片成為具有包含硬化性樹脂組成物之塗料層、及轉印層之轉印式多層構造，且將塗料層之貼附面側在23°C之黏性值設為一定範圍，可解決上述課題，從而完成了以下之本發明。即，本發明提供以下之[1]~[7]。

[1]一種塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其具備：包含能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物之塗料層、及包含熱塑性樹脂之轉印層，且上述塗料層之與設置上述轉印層之面相反側之面在23°C之黏性值為300 N/cm<sup>2</sup>以

上4000 N/cm<sup>2</sup>以下。

[2]如[1]所記載之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述轉印層在120°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上。

[3]如[1]或[2]所記載之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述轉印層在100°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上。

[4]如[1]至[3]所記載之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述硬化性樹脂組成物包含（甲基）丙烯酸樹脂（A），該（甲基）丙烯酸樹脂（A）其重量平均分子量為100,000以上1,000,000以下、為固體狀、且具有多個官能基。

[5]如[4]所記載之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述（甲基）丙烯酸樹脂（A）為（甲基）丙烯酸多元醇（A1），且上述硬化性樹脂組成物包含封端異氰酸酯（B）。

[6]如[4]所記載之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述（甲基）丙烯酸樹脂（A）為具有（甲基）丙烯醯基之聚合物（A2），且上述塗裝用轉印式硬化性樹脂片包含藉由熱或活性能量線而產生自由基之自由基聚合起始劑（C）。

[7]一種塗裝的形成方法，其係藉由將[1]至[6]中任一項所記載之塗裝用轉印式硬化性樹脂片貼附於被塗裝體後，使上述塗料層硬化，而形成塗裝。

[8]如[7]所記載之塗裝的形成方法，其係將上述轉印層自上述塗料層剝離，而將上述轉印層自被塗裝體除去。

[發明之效果]

**【0010】** 根據本發明，可提供一種能夠藉由真空成型等而適宜地密接於各種物品，且耐擦傷性優異之塗裝用轉印式硬化性樹脂片。

**【圖式簡單說明】**

**【0011】**

[圖1]係表示塗裝用轉印式硬化性樹脂片之一例之示意性剖視圖。

[圖2]係表示塗裝用轉印式硬化性樹脂片之一例之示意性剖視圖。

[圖3]係表示塗裝用轉印式硬化性樹脂片之一例之示意性剖視圖。

[圖4]係表示於被塗裝體形成塗裝之方法之一例之示意性剖視圖。

[圖5]係進行TOM成型之裝置之概略圖。

[圖6]係表示於被塗裝體形成塗裝之方法之一例之示意性剖視圖。

### 【實施方式】

【0012】 以下，使用實施方式對本發明進行更詳細之說明。

本發明之塗裝用轉印式硬化性樹脂片（以下，有時會簡稱為「轉印式樹脂片」）係具備塗料層、及轉印層之多層片。於轉印式樹脂片中，塗料層形成於轉印層之一面，其等被一體化。塗料層包含能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物。轉印層包含熱塑性樹脂。

轉印式樹脂片係以下述方式貼附，即，對於用以「藉由塗料層進行塗裝之各種物品（以下，亦稱為被塗裝體）」，以塗料層接觸被塗裝體之方式貼附。其後，使塗料層硬化，於被塗裝體之表面形成已硬化之塗料層，已硬化之塗料層形成塗裝。轉印層例如可於使塗料層硬化之後，自塗料層剝離，而自被塗裝體除去。

【0013】 以下，對用於轉印式樹脂片之塗料層及轉印層進行詳細說明。

【0014】 <塗料層>

構成本發明之轉印式樹脂片之塗料層中，與設置下述轉印層之面相反側之面在23°C之黏性值（以下，亦簡稱為「黏性值」）為300 N/cm<sup>2</sup>以上4000 N/cm<sup>2</sup>以下。若黏性值未達下限值，則無法對被黏著物表現出良好之密接。又，若黏性值超過上限值，則無法充分提升硬化後之塗膜硬度，而無法賦予優異之耐擦傷性。

基於以上觀點而言，黏性值較佳為500 N/cm<sup>2</sup>以上3000 N/cm<sup>2</sup>以下，更佳為

700 N/cm<sup>2</sup>以上2500 N/cm<sup>2</sup>以下。

塗料層例如被用於被黏著體之保護或美化裝飾，或者賦予除其等以外之獨有功能。可使塗料層成為如後文所述之著色層，亦可成為透明層。又，作為塗料層之獨有功能，例如可例舉作為隔熱塗裝之功能。此時，藉由塗料層所形成之塗裝可作為隔熱塗裝發揮功能，於此情形時，可於熱硬化性樹脂組成物含有隔熱材料，使塗料層成為隔熱層。又，藉由在塗料層設置表面凹凸，可賦予如毛面(matte)或皺褶加工之表面性。此外，關於防銹、防黴、絕熱、防靜電等功能，亦可藉由將根據目的而定之成分摻合於硬化性樹脂組成物來展現。

再者，塗料層之與設置轉印層之面相反側之面成為貼附於被塗裝體之貼附面。

**【0015】** 本發明中所使用之塗料層由能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物所構成。作為活性能量線，可例舉紫外線、電子束、 $\alpha$ 射線、 $\beta$ 射線、 $\gamma$ 射線等游離輻射等，可為任一種能量，只要能夠產生自由基性活性物種即可。其等中，硬化性樹脂組成物較佳為能夠藉由熱或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物。

硬化性樹脂組成物可含有包含下述官能基之樹脂，上述官能基能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而使樹脂本身硬化或與硬化劑反應而硬化。作為用於硬化性樹脂組成物之樹脂，可例舉硬化性樹脂，具體而言，作為藉由熱或活性能量線而硬化之樹脂，可例舉(甲基)丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂，其中較佳為(甲基)丙烯酸樹脂。又，作為藉由濕氣而硬化之樹脂，可如後文所述，使用濕氣硬化性樹脂。

以下，對硬化性樹脂組成物中至少使用(甲基)丙烯酸樹脂作為樹脂之情形進行詳細說明。

**【0016】** ((甲基)丙烯酸樹脂)

作為(甲基)丙烯酸樹脂，可例舉具有多個官能基之(甲基)丙烯酸樹脂。官能基係能夠藉由熱或活性能量線進行反應之基。作為官能基，較佳可例舉與下述硬化劑所含之官能基(例如異氰酸基)進行反應之官能基、具有光聚合性不飽和鍵之官能基等，具體而言，可例舉：羥基、胺基、羧基、(甲基)丙烯酸醯基、乙烯基、環氧丙基等。(甲基)丙烯酸樹脂可僅具有一種官能基，亦可具有兩種以上。其等中，(甲基)丙烯酸樹脂較佳為具有羥基或(甲基)丙烯酸醯基之至少任一者。

因此，(甲基)丙烯酸樹脂較佳為具有多個羥基之(甲基)丙烯酸多元醇、或具有多個(甲基)丙烯酸醯基之聚合物。

**【0017】** (甲基)丙烯酸樹脂較佳為藉由使下述單體混合物聚合而獲得之丙烯酸聚合物，上述單體混合物包含(甲基)丙烯酸酯單體、及具有羥基、胺基、羧基等上述官能基之含官能基單體。此種丙烯酸聚合物可藉由含官能基單體，而於丙烯酸聚合物中含有官能基。又，單體混合物亦可包含苯乙烯衍生物單體等除(甲基)丙烯酸酯單體及含官能基單體以外之單體。再者，(甲基)丙烯酸係指甲基丙烯酸或丙烯酸，其他類似之用語亦同樣如此。

**【0018】** 作為上述(甲基)丙烯酸酯單體，可例舉不含上述官能基之(甲基)丙烯酸酯單體，例如可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等烷基之碳數為大致1以上18以下之(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有芳香族環之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧乙酯等。

**【0019】** 作為含官能基單體，可例舉：含羥基單體、含胺基單體、含羧基單體等。其等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。作為含官能基單體，上述之中較佳為含羥基單體。並且，上述(甲基)丙烯酸多元醇可藉由使包含(甲基)丙烯酸酯單體、及含羥基單體之單體混合物聚合而獲得。

【0020】 作為上述含羥基單體並無特別限定，可例舉具有羥基之（甲基）丙烯酸酯單體等，例如可例舉（甲基）丙烯酸2-羥乙酯等。作為含胺基單體並無特別限定，可例舉具有胺基之（甲基）丙烯酸酯單體等，例如可例舉（甲基）丙烯酸2-胺基乙酯等。作為含羧基單體並無特別限定，例如可例舉（甲基）丙烯酸。

作為苯乙烯衍生物單體並無特別限定，例如可例舉：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -乙基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對苯基苯乙烯、對乙氧基苯乙烯、對氯苯乙烯、間氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯等。

【0021】 又，作為（甲基）丙烯酸樹脂，亦可使用使上述丙烯酸聚合物與其他單體或聚合物進行嵌段或接枝聚合而獲得之共聚物。於此情形時，作為其他單體或聚合物，可例舉：丙烯酸系、苯乙烯系、順丁烯二酸系、醯亞胺系、聚矽氧系、氟系單體、或該等單體之聚合物等。

進而，亦可對於「使包含（甲基）丙烯酸酯單體、及含官能基單體之單體混合物聚合而獲得丙烯酸聚合物之官能基」，使「具有能夠與官能基進行反應之反應性基、及（甲基）丙烯酸醯基之含（甲基）丙烯酸醯基化合物」與其進行反應，而於丙烯酸聚合物含有（甲基）丙烯酸醯基。

【0022】 作為具有（甲基）丙烯酸醯基之聚合物，如上述丙烯酸聚合物般，較佳為主鏈為具有源自（甲基）丙烯酸酯之結構單元之丙烯酸骨架，但主鏈並非必須具有丙烯酸骨架，主鏈只要具有（甲基）丙烯酸醯基即可，亦可不具有丙烯酸骨架，例如亦可具有胺酯（urethane）骨架。

【0023】 硬化性樹脂組成物中，作為上述（甲基）丙烯酸樹脂較佳為包含重量平均分子量（Mw）為100,000以上1,000,000以下、為固體狀、且具有多個官能基之（甲基）丙烯酸樹脂（以下，稱為（甲基）丙烯酸樹脂（A））。藉由使（甲基）丙烯酸樹脂（A）之重量平均分子量處於上述範圍內，且為固體狀，而即便於硬化前，亦容易將塗料層維持在一定形狀，容易於轉印層上適當地形成塗料

層。又，亦容易對塗料層賦予黏性、及伸展性等。藉由使塗料層具有黏性及伸展性，而容易利用真空成型等，在不產生破裂等之狀態下密接於被塗裝體，使真空成型性變得良好。進而，若重量平均分子量處於上述範圍內，則容易提高硬化後之塗料層之硬度。

基於以上觀點而言，(甲基)丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量較佳為150,000以上500,000以下，更佳為180,000以上450,000以下。

再者，於本說明書中，重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)而測定者，以標準聚苯乙烯換算值之形式求出。又，為固體狀係指於常溫(23°C)及常壓(1氣壓)為固體。同樣，為液體狀係指於常溫(23°C)及常壓(1氣壓)為液體。

**【0024】** 又，(甲基)丙烯酸樹脂(A)之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)較佳為未達90°C，更佳為80°C以下，進而較佳為60°C以下，並且較佳為0°C以上，更佳為10°C以上。若(甲基)丙烯酸樹脂(A)之玻璃轉移溫度為上述範圍，則容易對塗料層賦予一定之黏性及伸展性。

再者，於本說明書中，玻璃轉移溫度係依據JIS K 7121，藉由示差掃描熱量測定(DSC)而求出之值。

**【0025】** 上述高分子量之(甲基)丙烯酸樹脂(A)較佳為具有多個羥基之(甲基)丙烯酸多元醇(以下，亦稱為(甲基)丙烯酸多元醇(A1))、或具有(甲基)丙烯酸醯基之聚合物(以下，亦稱為聚合物(A2))之至少任一者。

(甲基)丙烯酸多元醇(A1)如上所述，例如可藉由使包含(甲基)丙烯酸酯單體、及含羥基單體之單體混合物聚合而獲得。

(甲基)丙烯酸多元醇(A1)之羥值較佳為20 mgKOH/g以上200 mgKOH/g以下，更佳為30 mgKOH/g以上150 mgKOH/g以下。藉由將羥值設為上述範圍內，而使硬化性變得良好，容易使塗料層於硬化後具有較高之硬度。再者，羥值可依

據JIS K1557-1：2007進行測定。

**【0026】** 聚合物（A2）較佳為以特定之比率具有（甲基）丙烯酸酯基，具體而言，（甲基）丙烯酸酯基當量較佳為100 g/莫耳以上10000 g/莫耳以下，更佳為500 g/莫耳以上8000 g/莫耳以下。藉由將（甲基）丙烯酸酯基當量設為上述範圍內，而使含有聚合物（A2）之塗料層之硬化性變得良好，容易使塗料層於硬化後具有較高之硬度。再者，（甲基）丙烯酸酯基當量意指聚合物之重量平均分子量除以聚合物之1分子中之（甲基）丙烯酸酯基之數所得之值。

**【0027】** 塗料層中之（甲基）丙烯酸樹脂（A）之含量並無特別限定，以硬化性樹脂組成物之總量為基準，例如為18質量%以上，較佳為19質量%以上，更佳為20質量%以上。藉由含有一定量以上之（甲基）丙烯酸樹脂（A），而容易使硬化性樹脂組成物之塗佈性、硬化性等變得良好。

又，塗料層中之（甲基）丙烯酸樹脂（A）之含量並無特別限定，以硬化性樹脂組成物之總量為基準，例如為60質量%以下，較佳為55質量%以下，更佳為50質量%以下。藉由減少（甲基）丙烯酸樹脂（A）之含量，而容易使硬化性樹脂組成物之黏性變得良好。

再者，於本說明書中，以硬化性樹脂組成物之總量為基準係指於硬化性樹脂組成物包含溶劑等溶媒之情形時，將除溶媒以外之成分之合計設為100質量%。即，以硬化性樹脂組成物之總量為基準係指以硬化性樹脂組成物之固形物成分總量為基準。

（甲基）丙烯酸樹脂（A）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

**【0028】** 硬化性樹脂組成物較佳為除（甲基）丙烯酸樹脂（A）以外，還含有重量平均分子量未達100,000之塑化樹脂（a）作為樹脂。

作為塑化樹脂（a），可使用能夠使硬化前之硬化性樹脂組成物塑化，並將塗料層之黏性值調整成所需範圍者。作為塑化樹脂（a），較佳為能夠與（甲基）丙

烯酸樹脂 (A) 相容，且與 (甲基) 丙烯酸樹脂 (A) 同樣地具有能夠藉由熱或活性能量線而硬化之官能基者。作為用於塑化樹脂 (a) 之樹脂，可例舉 (甲基) 丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、聚醚樹脂、聚烯烴樹脂、源自植物之樹脂 (蓖麻油等)，其中較佳為 (甲基) 丙烯酸樹脂或聚碳酸酯樹脂。

硬化性樹脂組成物藉由除高分子量之 (甲基) 丙烯酸樹脂 (A) 以外還含有塑化樹脂 (a)，而容易使硬化性樹脂組成物之黏性、塗佈性、塗料層之硬化性、伸展性等平衡良好地變得良好。塑化樹脂 (a) 之重量平均分子量較佳為100以上30,000以下，更佳為300以上20,000以下。

**【0029】** 又，上述塑化樹脂 (a) 較理想為於固形物成分100%之狀態為液體。塑化樹脂 (a) 亦可不具有玻璃轉移溫度，亦可具有玻璃轉移溫度。塑化樹脂 (a) 於具有玻璃轉移溫度之情形時並無特別限定，較佳為未達0°C，更佳為-20°C以下，進而較佳為-40°C以下。又，玻璃轉移溫度之下限值並無特別限定，例如為-120°C以上，較佳為-100°C以上。

若將塑化樹脂 (a) 之玻璃轉移溫度設為上述範圍，則容易將塗料層之拉伸斷裂伸長率調整為所需範圍，又，亦容易展現出黏性。

**【0030】** 塑化樹脂 (a) 較佳為具有多個羥基之 (甲基) 丙烯酸多元醇或聚碳酸酯二醇 (以下，亦稱為多元醇 (a1))、及具有 (甲基) 丙烯醯基之聚合物 (以下，亦稱為聚合物 (a2)) 中之至少任一者。

(甲基) 丙烯酸多元醇或聚碳酸酯二醇 (多元醇 (a1)) 之羥值較佳為20 mgKOH/g以上300 mgKOH/g以下，更佳為50 mgKOH/g以上250 mgKOH/g以下。藉由將羥值設為上述範圍內，而使硬化性變得良好，容易使塗料層於硬化後具有較高之硬度。

具有 (甲基) 丙烯醯基之聚合物 (a2) 之 (甲基) 丙烯醯基當量較佳為10 g/莫耳以上10000 g/莫耳以下，更佳為100 g/莫耳以上8000 g/莫耳以下。藉由將 (甲

基) 丙烯酸醯基當量設為上述範圍內，而使硬化性變得良好，容易使塗料層於硬化後具有較高之硬度。

**【0031】** 於高分子量之(甲基)丙烯酸樹脂(A)為(甲基)丙烯酸多元醇(A1)之情形時，較佳為使用(甲基)丙烯酸多元醇或聚碳酸酯二醇(多元醇(a1))。藉由併用(甲基)丙烯酸多元醇或聚碳酸酯二醇(多元醇(a1))及(甲基)丙烯酸多元醇(A1)，而容易藉由加熱使硬化性樹脂組成物適宜地硬化。

又，於高分子量之(甲基)丙烯酸樹脂(A)為具有(甲基)丙烯酸醯基之聚合物(A2)之情形時，較佳為使用聚合物(a2)。藉由併用聚合物(a2)及聚合物(A2)，而容易藉由活性能量線之照射或加熱等使硬化性樹脂組成物適當地硬化。

塑化樹脂(a)可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

**【0032】** 塗料層中之塑化樹脂(a)與封端異氰酸酯(B)相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)之合計含量比(以下亦稱為「 $(a+B)/A$ 」)例如為0.8以上，較佳為0.9以上，更佳為1.0以上。又，藉由 $(a+B)/A$ 為一定以上，即以包含一定以上之塑化樹脂(a)與封端異氰酸酯(B)，可將硬化性樹脂組成物之黏性值設為一定以上，容易使貼附性等變得良好。

又， $(a+B)/A$ 例如為5以下，較佳為4.5以下，更佳為4以下。藉由將 $(a+B)/A$ 設為一定以下，可使硬化性樹脂組成物之硬化物之硬度設為一定以上，而可賦予優異之耐擦傷性。

再者，於硬化性樹脂組成物包含溶劑等溶媒之情形時， $(a+B)/A$ 係以上述固形物成分總量為基準之摻合比。下述 $a/A$ 亦同樣如此。

**【0033】** (封端異氰酸酯(B))

本發明之硬化性樹脂組成物可含有與上述硬化性樹脂進行反應而使其硬化之硬化劑。硬化劑較佳為藉由加熱而與硬化性樹脂進行反應之熱硬化劑。作為熱

硬化劑，於使用（甲基）丙烯酸多元醇（A1）之情形時，較佳為使用封端異氰酸酯（B）。即，於一實施方式中，本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有（甲基）丙烯酸多元醇（A1）及封端異氰酸酯（B）。

**【0034】** 封端異氰酸酯（B）係異氰酸基經保護基封端之化合物，當暴露於高溫，保護基（封端部分）被熱解離而脫落，所生成之異氰酸基與上述（甲基）丙烯酸多元醇（A1）或者（甲基）丙烯酸多元醇或聚碳酸酯二醇（多元醇（a1））之間發生硬化反應。

封端異氰酸酯（B）例如可使封端劑與一分子中具有2個以上異氰酸基之異氰酸酯化合物進行反應而獲得。

作為上述一分子中具有2個以上異氰酸基之異氰酸酯化合物，並無特別限制，例如可例舉：甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯、或其等之改質體等。

作為封端劑，例如可例舉：吡啶類、酚類、脲類、內醯胺類、活性亞甲基類等。

**【0035】** 硬化性樹脂組成物中之封端異氰酸酯（B）之摻含量較佳為使（甲基）丙烯酸多元醇（A1）中之官能基數相對於封端異氰酸酯（B）中之異氰酸基數之比（官能基數/異氰酸基數）為0.4以上2.5以下，較佳使其為0.6以上1.4以下。

封端異氰酸酯（B）之含量並無特別限定，以硬化性樹脂組成物之總量為基準，較佳為20質量%以上50質量%以下，更佳為25質量%以上45質量%以下。

**【0036】** （自由基聚合起始劑（C））

本發明之硬化性樹脂組成物可含有藉由熱或活性能量線而產生自由基之自由基聚合起始劑（C）。於在硬化性樹脂組成物中使用具有（甲基）丙烯酸醯基之聚合物（A2）之情形時，較佳為使用自由基聚合起始劑（C）。即，於一實施方式

中，本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有具有(甲基)丙烯醯基之聚合物(A2)及自由基聚合起始劑(C)。

**【0037】** 作為藉由熱而產生自由基之熱自由基聚合起始劑，可例舉：偶氮化合物、有機過氧化物等。作為偶氮化合物，例如可例舉：2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙異丁腈等。作為有機過氧化物，例如可例舉：過氧化苯甲醯基、過氧化酮、過氧縮酮、過氧化氫、二烷基過氧化物(dialkyl peroxide)、過氧酯、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯等。

作為藉由活性能量線而產生自由基之光自由基聚合起始劑，可例舉：二苯甲酮系化合物、苯烷酮(alkylphenone)系化合物、苯乙酮系化合物、醯基氧化膦(acyl phosphine oxide)系化合物、二茂鈦系化合物、脞酯系化合物、安息香醚系化合物、9-氧硫吡啶等。

作為自由基聚合起始劑(C)，較佳為光自由基聚合起始劑。

**【0038】** 硬化性樹脂組成物中之自由基聚合起始劑(C)之含量以硬化性樹脂組成物之總量為基準，較佳為0.01質量%以上10質量%以下，更佳為0.1質量%以上7質量%以下，進而較佳為0.2質量%以上5質量%以下。藉由使自由基聚合起始劑(C)之含量處於該等範圍內，可藉由加熱或活性能量線之照射使硬化性樹脂組成物以較高之硬化性硬化。

**【0039】** 於製成能夠藉由濕氣使硬化性樹脂組成物硬化之硬化性樹脂組成物之情形時，可於該組成物中含有濕氣硬化性樹脂。作為濕氣硬化性樹脂，例如可例舉末端具有異氰酸基之預聚物。作為末端具有異氰酸基之預聚物，例如可例舉使聚異氰酸酯、與含活性氫化合物及/或含活性氫聚合物進行反應而獲得者。

作為製備末端具有異氰酸基之預聚物時所使用之聚異氰酸酯，可使用甲苯二異氰酸酯、粗製甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、聚亞甲基多苯基異氰酸酯、碳二亞胺化二苯基甲烷二異氰酸酯(carbodiimide diphenylmethane

isocyanate)、伸苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等，較佳可使用聚亞甲基多苯基異氰酸酯。

**【0040】** 作為上述含活性氫化合物、含活性氫聚合物，例如可使用如下化合物。

可使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、蓖麻油、雙甘油、山梨醇、新戊四醇、二新戊四醇等含活性氫化合物、及使上述含活性氫化合物與環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、苯環氧乙烷、四氫呋喃等環氧烷（alkylene oxide）類之單獨或混合物進行加成聚合而獲得之具有2個以上末端羥基之平均分子量3,000以下且平均官能基數2以上、較佳為平均分子量200~1,000且平均官能基數2~2.5之含活性氫聚合物。亦可併用其他聚酯多元醇、油改質聚酯多元醇、聚 $\epsilon$ -己內酯多元醇、聚碳酸酯二醇、丙烯酸多元醇、聚胺、聚醯胺、尿素樹脂及三聚氰胺樹脂等平均分子量3,000以下且平均官能基數1.5以上、較佳為平均分子量200~1,000且平均官能基數2~2.5之含活性氫聚合物。

具有末端異氰酸基之預聚物中，例如有效NCO含有率為1~15質量%，較佳為8~13質量%。

**【0041】** 具有末端異氰酸基之預聚物可藉由下述方式合成，即，對於上述聚異氰酸酯與包含上述含活性氫聚合物之一般多元醇，於異氰酸酯過量之條件下，以40°C~90°C、較佳為55°C~75°C之溫度，於阻斷了濕氣之系統進行胺酯化反應。

**【0042】** 上述胺酯化反應通常於有機溶劑中進行，作為該溶劑，可使用丁酮等酮系溶劑、乙酸乙酯等酯系溶劑、甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑、其他一般用作塗料用溶劑者。胺酯化反應亦可使用觸媒，作為此種觸媒，例如可使用三乙胺、二甲基苯胺等三級胺系觸媒、或錫、鋅等金屬系觸媒。其等亦成為形成塗膜

時與空氣中之水分進行反應時之觸媒。

**【0043】** (顏料 (D))

硬化性樹脂組成物亦可含有顏料 (D)。藉由於硬化性樹脂組成物含有顏料 (D)，而可使塗料層著色而製成著色層，或可對塗料層賦予光致發光性等。因此，可提高由轉印式樹脂片所形成之塗裝之設計性。

作為顏料 (D)，可例舉薄鋁片等鋁顏料、雲母顏料、石墨顏料、玻璃薄片顏料等光致發光性顏料、氧化鈦、氧化鐵、鈦黃 (titanium yellow) 等金屬氧化物顏料、碳黑、黏土、高嶺土、硫酸鋇、碳酸鋇、碳酸鈣、滑石、二氧化矽、鋁白等無機系顏料、偶氮系顏料、喹吡啶酮系顏料、二酮基吡咯并吡咯 (diketopyrrolopyrrole) 系顏料、茈系顏料、茈酮 (perinone) 系顏料、苯并咪唑酮系顏料、甕系顏料、異吡啶系顏料、異吡啶酮系顏料、金屬螯合偶氮系顏料、酞青系顏料、陰丹士林系顏料、二噁烷系顏料、靛藍系顏料等有機系顏料，但並不限定於其等。

**【0044】** 關於塗料層中之顏料 (D) 之有效成分，即除黏合劑樹脂、分散劑、及添加劑以外之顏料成分之含量，以硬化性樹脂組成物之總量為基準，例如為0.1質量%以上50質量%以下，較佳為0.5質量%以上40質量%以下，進而較佳為1質量%以上30質量%以下。藉由將顏料 (D) 之含量設為該等下限值以上，可使由轉印式樹脂片所形成之塗裝適宜地著色，或可適宜地對塗裝賦予光致發光性等。又，藉由將顏料 (D) 之含量設為上述上限值以下，可防止塗料層之形狀保持性、硬化性、伸展性、黏性等各種性能因顏料 (D) 而降低。

**【0045】** 硬化性樹脂組成物亦可含有除顏料 (D) 以外之著色劑，亦可含有染料。作為染料，可使用公知之染料，可例舉：偶氮系染料、蔥醌系染料、靛系染料、萘系染料等。

又，硬化性樹脂組成物亦可含有上述以外之成分，例如亦可含有上述以外之

添加劑。作為添加劑，可例舉：密接賦予劑、胺酯反應觸媒、胺酯反應調整劑、消泡劑、表面調整劑、蠟添加劑、交聯劑、分散劑、顏料以外之無機填充劑、抗氧化劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、防銹劑等。

**【0046】** 塗料層可由單層構造所構成，亦可具有多層構造。於塗料層為單層構造之情形時，可由以上述硬化性樹脂組成物構成之一層之層所構成。於多層構造之情形時，各層可由上述硬化性樹脂組成物所構成。於多層構造之情形時，例如可構成為將鄰接之層由具有互不相同之組成之上述硬化性樹脂組成物所構成之層積層複數層。於塗料層為多層構造之情形時，例如可具備含有顏料、或顏料以外之著色劑之任一者之著色層、以及不含顏料及顏料以外之著色劑之透明層中之至少任一者，較佳為具備著色層及透明層。於具備著色層及透明層之情形時，可自轉印層側依序配置透明層及著色層。藉由此種層構成，於將轉印式樹脂片貼附於被黏著體時，自被黏著體側依序配置著色層及透明層。

藉由使塗料層如上所述具有著色層，而可利用由塗料層所形成之塗裝使被黏著體著色。又，藉由除著色層以外還設置透明層，而可保護著色層，或對著色層賦予光澤。

**【0047】** 透明層係透明之層，只要具有能夠隔著透明層自外部視認著色層之顏色之程度的透明性即可，例如，波長450 nm之光的穿透率為80%以上即可。透明層可為不含著色劑之塗膜，但只要不損害其功能，亦可含有少量著色劑。又，於透明層用硬化性樹脂組成物使用（甲基）丙烯酸樹脂作為硬化性樹脂之情形時，只要至少含有高分子量之（甲基）丙烯酸樹脂即可，於此情形時，可含有塑化樹脂，亦可不含塑化樹脂。

**【0048】** 當然，於塗料層為多層構造之情形時，其並不限定於透明層與著色層之兩層構造，能夠具有多種積層構造，可設置2層以上之著色層、及1層以上之透明層而製成三層以上之構造，亦可省略透明層而由2層著色層構成。又，亦

可設置2層以上之透明層。又，亦可於透明層與著色層之間設置隔熱層等而製成3層以上之構造。

【0049】 塗料層之厚度並無特別限定，例如為大致5  $\mu\text{m}$ 以上1000  $\mu\text{m}$ 以下，較佳為10  $\mu\text{m}$ 以上500  $\mu\text{m}$ 以下。

又，於在塗料層設置著色層及透明層之情形時，著色層之厚度並無特別限定，例如為10  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下，較佳為15  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下。又，透明層之厚度並無特別限定，例如為10  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下，較佳為15  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下。

【0050】 構成塗料層之硬化性樹脂組成物可為未硬化或半硬化之狀態。未硬化或半硬化之狀態係指當加熱塗料層，或對塗料層照射活性能量線進一步進行硬化之狀態。再者，半硬化之狀態係指硬化性樹脂組成物之一部分已硬化之狀態，未硬化之狀態係指硬化性樹脂組成物未硬化之狀態。

#### 【0051】 <轉印層>

於本發明之轉印式樹脂片中，轉印層成為將塗料層轉印至車體等被黏著體時之支持體。轉印層較佳為在120°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上。若轉印層之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上，則於藉由真空成型等將轉印式樹脂片貼附於被塗裝體時，轉印式樹脂片容易追隨被塗裝體之形狀，容易防止產生斷裂或皺褶等，並且容易使轉印式樹脂片適宜地密接於被塗裝體。

基於使真空成型性變得優異，使轉印式樹脂片更適宜地密接於被塗裝體之觀點而言，轉印層在120°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率較佳為均為600%以上，進而較佳為均為700%以上。

又，在120°C之拉伸斷裂伸長率之上限並無特別限定，在120°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率例如只要為3000%以下即可。

【0052】 轉印層較佳為在100°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%

以上。若轉印層之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上，則於藉由真空成型等將轉印式樹脂片貼附於被塗裝體時，轉印式樹脂片容易追隨被塗裝體之形狀，容易防止產生斷裂或皺褶等，並且容易使轉印式樹脂片適宜地密接於被塗裝體。

基於使真空成型性變得優異，使轉印式樹脂片更適宜地密接於被塗裝體之觀點而言，轉印層在100°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率較佳為均為600%以上，進而較佳為均為700%以上。

又，在100°C之拉伸斷裂伸長率之上限並無特別限定，在120°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率例如只要為3000%以下即可。

再者，轉印層只要在100°C及120°C之至少一者，MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為上述範圍內即可。例如，於使真空成型之溫度相對較高之情形時，只要在120°C將MD及TD之拉伸斷裂伸長率設為上述範圍內即可，於真空成型之溫度相對較低之情形時，只要在100°C將MD及TD之拉伸斷裂伸長率設為上述範圍內即可。

**【0053】** 轉印層在100°C及120°C之拉伸斷裂伸長率係於構成轉印層之膜之拉伸試驗中所測定之斷裂點之伸長率，可藉由依據JIS K7127之測定方法而測定。

轉印層在100°C及120°C之拉伸斷裂伸長率可藉由構成轉印層之樹脂之種類、構成轉印層之樹脂膜之有無延伸、延伸之程度等而適當調整。

**【0054】** 轉印層係由熱塑性樹脂所構成者。藉由使用熱塑性樹脂作為轉印層，而提高在100°C及120°C之任一者之拉伸斷裂伸長率，於將轉印式樹脂片貼附於被塗裝體時，轉印式樹脂片容易追隨被塗裝體之形狀。又，容易防止產生斷裂或皺褶等，並且容易使轉印式樹脂片適宜地密接於被塗裝體。作為熱塑性樹脂，具體而言，可例舉：環狀聚烯烴樹脂、聚烯烴樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、丙

烯腈丁二烯苯乙炔樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、氟樹脂、氯乙烯樹脂、聚甲基戊烯樹脂、四氟乙炔樹脂等。藉由使用該等樹脂，容易提高上述拉伸斷裂伸長率。

**【0055】** 環狀聚烯烴樹脂係包含源自環狀烯烴之結構單元之聚合物。作為環狀烯烴，可例舉：四環十二烯（tetracyclododecene）、降莖烯、環狀共軛二烯等。環狀聚烯烴樹脂可為環狀烯烴之聚合物，亦可為環狀烯烴與 $\alpha$ -烯烴等之共聚物，亦可為其等之氫化物。作為上述 $\alpha$ -烯烴，可例舉：乙炔、丙炔、丁炔-1、戊炔-1、己炔-1、庚炔-1、辛炔-1等碳數大致1以上12以下之鏈狀 $\alpha$ -烯烴，其等中，較佳為乙炔。

**【0056】** 聚烯烴樹脂係環狀聚烯烴樹脂以外之聚烯烴樹脂，具體而言，可例舉：聚丙烯樹脂、聚乙烯樹脂等。其等中，較佳為聚丙烯樹脂。

作為聚丙烯樹脂，可為均丙炔，亦可為隨機聚丙烯等丙炔、與少量（例如10質量%以下）之其他 $\alpha$ -烯烴之共聚物。作為其他 $\alpha$ -烯烴，可例舉：乙炔、1-丁炔、1-戊炔、4-甲基-1-戊炔、1-己炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔等碳數大致1以上12以下之鏈狀 $\alpha$ -烯烴。

作為聚乙烯樹脂，可例舉：低密度聚乙烯（LDPE，密度：未達 $0.930\text{ g/cm}^3$ ）、中密度聚乙烯（MDPE，密度： $0.930\text{ g/cm}^3$ 以上且未達 $0.942\text{ g/cm}^3$ ）、高密度聚乙烯（HDPE，密度： $0.942\text{ g/cm}^3$ 以上）、直鏈狀低密度聚乙烯（LLDPE）等。

**【0057】** 作為聚酯樹脂，並無特別限定，可例舉聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）樹脂。聚對苯二甲酸丁二酯樹脂可為由對苯二甲酸單元及1,4-丁二醇單元所構成之均聚物，亦可為包含對苯二甲酸單元及1,4-丁二醇單元以外之源自其他共聚成分之單元之共聚物。關於其他共聚成分，可例舉二醇成分、二羧酸成分，於構成共聚物之全部單元中，例如可以30莫耳%以下之比率含有。

**【0058】** 樹脂膜可為由1層單層所構成之單層膜，亦可為2層以上之多層

膜。又，於構成轉印層之樹脂膜中，樹脂膜中所含有之樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。於併用兩種以上樹脂之情形時，可於各層使用不同種類之樹脂而製成多層膜。又，可藉由混合兩種以上樹脂所得者來形成單層膜，亦可形成多層膜中之1層或2層以上之層。

**【0059】** 作為用於樹脂膜之樹脂，上述中，較佳為選自環狀聚烯烴樹脂、聚烯烴樹脂、及聚酯樹脂中之一種或兩種以上。

其中，更佳為選自環狀聚烯烴樹脂、聚丙烯樹脂、PBT樹脂中之一種或兩種以上。藉由使用該等樹脂，容易提高轉印層之耐溶劑性，即使用溶劑稀釋硬化性樹脂組成物而直接塗佈於轉印層上，亦能夠防止轉印層劣化。基於該等觀點而言，用於樹脂膜之樹脂進而較佳為選自環狀聚烯烴樹脂、及聚丙烯樹脂中之一種或兩種以上，進而更佳為環狀聚烯烴樹脂。

**【0060】** 又，於多層膜之情形時，可由下述樹脂層所構成：所含之樹脂由選自環狀聚烯烴樹脂、聚丙烯樹脂、及PBT樹脂中之至少一種樹脂所構成之樹脂層（亦稱為第1層），及所含之樹脂由聚乙烯樹脂等聚烯烴樹脂所構成之樹脂層（亦稱為第2層）。例如，於第2層之單面或兩面設置成為表層之第1層而成之多層膜亦較佳，具體而言，較佳為於由聚乙烯樹脂所構成之第2層之單面或兩面設置由PBT樹脂所構成之第1層而成之多層膜。於此情形時，更佳為於第2層（核心層）之兩面設置第1層（表層）。再者，於僅於第2樹脂層之單面設置第1層之情形時，第1層可配置於塗料層側。

**【0061】** 轉印層中之各層可於樹脂以外還含有添加劑。作為添加劑，只要使用摻合於樹脂膜之公知之添加劑即可。作為具體之添加劑，可例舉：結晶成核劑、螢光增白劑、抗氧化劑、穩定劑、紫外線吸收劑、界面活性劑、潤滑劑、填充劑、交聯劑、交聯促進劑、抗靜電劑、難燃劑、分散劑、顏料、染料、加工助劑等。

【0062】 又，構成轉印層之樹脂膜可為單軸延伸膜、雙軸延伸膜等延伸膜，亦可為無延伸膜，較佳為無延伸膜。又，於使用延伸膜之情形時，可使用延伸倍率較低之延伸膜。藉由將無延伸膜或延伸倍率較低之延伸膜用於樹脂膜，而容易提高拉伸斷裂伸長率。又，樹脂膜可為由T型模具擠出之T型模具膜，亦可為吹製膜。

【0063】 轉印層可為用聚矽氧系脫模劑、非聚矽氧系（有機脫模劑類）脫模劑、氟系脫模劑等脫模劑對至少一表面進行脫模處理所得者。於對轉印層進行脫模處理之情形時，脫模處理面較佳為構成塗料層側之表面。藉由對轉印層進行脫模處理，而容易使自塗料層之剝離性變得良好。

轉印層之厚度並無特別限定，例如為30  $\mu\text{m}$ 以上300  $\mu\text{m}$ 以下，較佳為50  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下。

#### 【0064】 [層構成]

轉印式樹脂片10例如如圖1所示，具備塗料層11、及轉印層12，塗料層11形成於轉印層12之一面，其等被一體化。塗料層11可直接積層於轉印層12之上。

轉印式樹脂片10可如圖1所示，由塗料層11及轉印層12所構成，亦可具備其他層。例如亦可如圖2所示，轉印式樹脂片10具備脫模膜13，且脫模膜13貼附於塗料層11之表面。脫模膜13並無特別限定，只要使用公知之脫模膜即可，可為由樹脂膜所構成者，亦可為對樹脂膜之表面，用聚矽氧系脫模劑、非聚矽氧系（有機脫模劑類）、氟系脫模劑等脫模劑對至少一表面進行脫模處理所得者。於對脫模膜13進行脫模處理之情形時，脫模處理面可配置於與塗料層11接觸之位置。脫模膜13可於將轉印式樹脂片10貼附於被塗裝體之前自塗料層11剝離，從而自轉印式樹脂片10除去。

【0065】 又，亦可如圖3所示，轉印式樹脂片10具備支持層14，且支持層14貼附於塗料層11之表面。支持層14可由樹脂、橡膠等所形成。又，支持層14與

脫模膜同樣地，可為對與塗料層11接觸之面進行脫模處理所得者。

**【0066】** （轉印式樹脂片之製造方法）

本發明之轉印式樹脂片之製造方法並無特別限定，較佳為以下述方式製造，即，準備用溶劑稀釋硬化性樹脂組成物所得之塗佈液，塗佈於由樹脂膜等所構成之轉印層上，並進行乾燥。塗佈液並無特別限定，例如可藉由將硬化性樹脂、硬化劑、自由基聚合起始劑、顏料、其等以外之添加劑等構成硬化性樹脂組成物之各成分混合於溶劑而獲得。

**【0067】** 作為上述溶劑，例如可例舉乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯等，基於所需之轉印式樹脂片之獲取容易性、可加工性之觀點等而言，較佳為乙酸乙酯。溶劑之使用量並無特別限制，相對於（甲基）丙烯酸樹脂等硬化性樹脂100質量份，例如為50質量份以上1000質量份以下，較佳為大致100質量份以上500質量份以下。

**【0068】** 將塗佈液塗佈於轉印層之方法並無特別限定，可使用公知之塗佈裝置塗佈於轉印層上。

**【0069】** 預乾燥步驟中之乾燥溫度較佳為50°C以上70°C以下，更佳為55°C以上65°C以下。預乾燥步驟中之乾燥時間較佳為10分鐘以上60分鐘以下，更佳為15分鐘以上45分鐘以下。

**【0070】** 正式乾燥步驟中之乾燥溫度較佳為85°C以上130°C以下，更佳為90°C以上120°C以下。若乾燥溫度為該等下限值以上，則容易自塗佈液適宜地去除溶劑，防止於使塗料層硬化時溶劑等進行氣化而產生氣泡。又，藉由設為上述上限值以下，可防止於乾燥時硬化性樹脂組成物硬化至所需程度以上。

正式乾燥步驟中之乾燥時間較佳為10分鐘以上60分鐘以下，更佳為15分鐘以上45分鐘以下。藉由將乾燥時間設為上述下限值以上，而容易自塗佈液適宜地去除溶劑，防止於使塗料層硬化時溶劑等進行氣化而產生氣泡。又，藉由設為上

述上限值以下，可防止於乾燥時硬化性樹脂組成物硬化至所需程度以上。

**【0071】** 又，亦可視需要對乾燥後之轉印式樹脂片進行初始硬化。初始硬化係指使構成塗料層之硬化性樹脂組成物硬化成半硬化之狀態。初始硬化可藉由加熱進行，亦可藉由照射活性能量線進行，亦可藉由濕氣進行。再者，於藉由加熱進行之情形時，可於加熱溫度 $135^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下、加熱時間大致5分鐘以上10分鐘以下之條件進行。

**【0072】** (轉印式樹脂片之使用方法)

本發明之轉印式樹脂片用於在各種物品(被塗裝體)形成塗裝。具體而言，可將轉印式樹脂片貼附於各種被塗裝體之後，使塗料層硬化，將已硬化之塗料層作為塗裝。再者，轉印層可自己貼附於被塗裝體之塗料層剝離，而自被塗裝體除去。

**【0073】** 作為藉由轉印式樹脂片來塗裝之被塗裝體，並無特別限定，例如可例舉電器等。又，亦可例舉：汽車及軌道車輛內裝材料等車輛用內裝材料、汽車及軌道車輛外裝材料等車輛用外裝材料、以及雜貨等。進而，亦可例舉：重機械、船舶、及航空器之外裝材料、住宅及建築物之外壁及屋頂材料、以及橋樑、鋼架、設備、及風力發電葉片等。其等中，較佳為汽車外裝材料等車輛用外裝材料。作為車輛用外裝材料，例如可例舉：引擎蓋、頂蓋、車門板、保險桿、供油口板、後備廂蓋、尾門等。轉印式樹脂片於貼附於車輛用外裝材料之情形時，可貼附於已安裝於車輛本體之外裝材料，亦可貼附於安裝於車輛本體之前之外裝材料。

又，被塗裝體之材質並無特別限定，可為樹脂材料、陶瓷等無機材料、鋼材等金屬材料中之任一種，其等中，較佳為鋼材等金屬材料。鋼材等金屬材料難以於被塗裝體之成型之同時藉由嵌入成型進行塗裝，難以利用樹脂片進行塗裝，但藉由使用本發明之轉印式樹脂片，即便對於此種材料亦可容易地進行塗裝。

【0074】 將轉印式樹脂片貼附於被塗裝體之方法並無特別限制，可藉由使用刮板等之手動貼附等進行，亦可使用層壓裝置進行。又，亦可藉由加壓成型、嵌入注射、真空成型等進行，其等中，較佳為藉由真空成型進行貼附之方法。於藉由真空成型進行貼附之情形時，可將轉印式樹脂片例如加熱至 $90^{\circ}\text{C}$ 以上 $130^{\circ}\text{C}$ 以下、較佳為 $100^{\circ}\text{C}$ 以上 $125^{\circ}\text{C}$ 以下而進行真空成型。

【0075】 轉印式樹脂片亦可於藉由真空成型、加壓成型、壓縮空氣成型等以成為與被塗裝體之形狀對應之形狀的方式進行預賦形之後，貼附於被塗裝體。於進行預賦形之情形時，硬化性樹脂片較佳為如圖3所示，於將支持層14貼合於塗料層11之狀態進行預賦形。預賦形係藉由使用治具，將轉印式樹脂片賦形成一定形狀而進行，藉由在具有支持層之狀態對轉印式樹脂片進行預賦形，可防止塗料層貼附於治具。

上述中，預賦形較佳為藉由真空成型進行。又，經預賦形之轉印式樹脂片可於去除支持層之後，貼附於被塗裝體。此時，轉印式樹脂片可藉由手動貼附進行貼附，亦可使用層壓裝置貼附於被塗裝體，亦可藉由其他方法進行貼附。

【0076】 對於如上所述貼附於被塗裝體之轉印式樹脂片，可使塗料層硬化。於硬化性樹脂組成物能夠藉由熱而硬化之情形時，塗料層之硬化可藉由加熱進行硬化。藉由加熱進行硬化之情形時之加熱溫度並無特別限定，只要能夠使塗料層硬化即可，例如為 $135^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳為 $140^{\circ}\text{C}$ 以上 $160^{\circ}\text{C}$ 以下。又，加熱時間例如為30分鐘以上90分鐘以下，較佳為60分鐘以上90分鐘以下。

【0077】 又，於硬化性樹脂組成物能夠藉由活性能量線而硬化之情形時，可藉由對塗料層照射活性能量線而進行硬化。作為活性能量線，就硬化性及便利性之方面而言，較佳為使用紫外線（UV）。活性能量線之照射量並無特別限定，例如為 $200\text{ mJ/cm}^2$ 以上 $5000\text{ mJ/cm}^2$ 以下，較佳為 $500\text{ mJ/cm}^2$ 以上 $2000\text{ mJ/cm}^2$ 以下。

又，於硬化性樹脂組成物能夠藉由濕氣而硬化之情形時，可藉由濕氣進行硬化。

**【0078】** 轉印式樹脂片藉由轉印層具有拉伸斷裂強度，從而真空成型性變得良好。因此，轉印式樹脂片較佳為藉由真空成型貼附於被塗裝體。又，亦較佳為於藉由真空成型進行預賦形之後，貼附於被塗裝體。以下，參照圖4，對藉由真空成型將轉印式樹脂片貼附於被塗裝體，而於被塗裝體形成塗裝之方法進行更詳細之說明。

**【0079】** 首先，可準備被塗裝體20，如圖4 (a)、(b) 所示，藉由真空成型，將轉印式樹脂片10貼附於被塗裝體20。此時，轉印式樹脂片10以塗料層11接觸於被塗裝體20之方式貼附於被塗裝體20。又，轉印式樹脂片10可藉由真空成型以沿著被塗裝體20之形狀之方式伸展而賦形，並同時密接於被塗裝體20。

此處，真空成型較佳為TOM成型。TOM係指「Three dimension Overlay Method (三維覆蓋法)」，當應用TOM成型，即便對於具有複雜形狀之表面之被塗裝體20，亦可以沿著其形狀之方式使轉印式樹脂片10密接而貼附。

**【0080】** 於圖5示出進行TOM成型之裝置之概略圖。於TOM成型裝置30內設置轉印式樹脂片10，於轉印式樹脂片10之上部設置上部盒31，於轉印式樹脂片10之下部設置下部盒32。於下部盒32內，於上下升降台35上配置被塗裝體20。轉印式樹脂片10被配置成塗料層在下側，轉印層在上側。

於此狀態，對上部盒31及下部盒32進行減壓，藉由近紅外線加熱器等對轉印式樹脂片10進行加熱。繼而，藉由上下升降台35使被塗裝體20上升，對被塗裝體20與轉印式樹脂片10進行壓接，其後，僅向上部盒31導入壓縮空氣，並保持一定時間，藉此可將轉印式樹脂片10貼附於被塗裝體20之表面，從而將轉印式樹脂片10貼合於被塗裝體20上。當然，真空成型亦可應用TOM成型以外之方式。

**【0081】** 當將轉印式樹脂片10貼附於被塗裝體20時，繼而，如圖4 (c) 所

示，使塗料層11硬化，藉由已硬化之塗料層11而於被塗裝體20上形成塗裝。塗料層11可藉由加熱而硬化，亦可藉由照射活性能量線而硬化，亦可藉由濕氣而進行。加熱及活性能量線之照射條件之詳細情況如上所述。

其後，如圖4 (d) 所示，可將轉印層12自塗料層11剝離，從而將轉印層12自被塗裝體20除去。但是，轉印層12亦可於硬化前自塗料層11剝離，而自被塗裝體20除去。又，如圖4 (d) 所示，可對塗料層11進行所謂之修整，即，可適當地切除多餘部分。

**【0082】** 繼而，參照圖6，對使用藉由真空成型進行預賦形所得之轉印式樹脂片來形成塗裝之方法之一例進行詳細說明。於進行預賦形之情形時，如圖6 (a) 所示，例如準備具有支持層14、且支持層14被貼附於塗料層11之表面的轉印式樹脂片10，進而亦準備治具40。治具40之表面40A可具有與被塗裝體20之表面形狀一致之形狀。治具40可由任何材質所構成，可由樹脂材料所形成，亦可由金屬所形成。

**【0083】** 具有支持層14之轉印式樹脂片10以支持層14側成為治具40之表面40A側之方式配置於治具40上，如圖6 (b) 所示，可藉由真空成型使轉印式樹脂片10密接於治具40，使轉印式樹脂片10伸展，並同時賦形成與被塗裝體20之表面形狀對應之形狀。真空成型之條件如上所述。又，真空成型較佳為藉由TOM成型進行，亦可藉由除TOM成型以外之方式進行。再者，TOM成型之具體方法如上所述，但可於TOM成型裝置30內配置治具40來代替被塗裝體20。

可如圖6 (b) 所示，可對已預賦形之轉印式樹脂片10進行所謂之修整，即，可適當地切除多餘部分。

又，對於已預賦形之轉印式樹脂片10，繼而，可如圖6 (b)、(c) 所示自治具40拆除，又，將支持層14自轉印式樹脂片10除去。

**【0084】** 如圖6 (c) 所示，將已預賦形、且已將支持層14除去之轉印式樹

脂片10貼附於被塗裝體20。此處，將轉印式樹脂片10貼附於被塗裝體20之方法並無特別限定，可藉由使用刮板等之手動貼附進行，亦可藉由使用層壓裝置之貼合而進行。轉印式樹脂片10由於已被預賦形成與被塗裝體20之表面形狀對應之形狀，故而即便藉由手動貼附等亦可容易地貼附於被塗裝體20。

**【0085】** 當將轉印式樹脂片10貼附於被塗裝體20，繼而，如圖6(d)所示，使塗料層11硬化，而藉由塗料層11於被塗裝體20之上形成塗裝。塗料層11可藉由加熱而硬化，亦可藉由照射活性能量線而硬化，亦可藉由濕氣而進行。加熱及活性能量線之照射條件之詳細情況如上所述。又，可自塗料層11剝離轉印層12，而將轉印層12自被塗裝體20除去。轉印層12可於塗料層11之硬化前除去，較佳為於硬化後除去。

#### [實施例]

**【0086】** 以下，藉由實施例對本發明進行更詳細之說明，但本發明並不受該等例任何限定。

**【0087】** 本發明中之測定方法及評價方法如下所述。

**【0088】** <塗料層之黏性值>

塗料層之黏性值係藉由以下要領而測定。具體而言，以塗裝用轉印式硬化性樹脂之貼附面側與探針相接之方式設置於探針黏性測試機（UBM股份有限公司製造之TA-500）。於以下條件下實施測定，將剝離時之最大負載作為黏性值進行評價。

探針直徑：5 mm，速度：10 mm/s，接觸負載：100 gf，接觸時間：1 s

**【0089】** <轉印層之拉伸斷裂伸長率>

轉印層之拉伸斷裂伸長率係藉由依據JIS K7127之測定方法而測定。具體而言，將用於轉印層之膜切成寬度10 mm×標線寬度25 mm之啞鈴型之後，安裝於拉伸試驗機。實施例1~8、比較例1~2係於設定成120°C之恆溫槽中，以拉伸速

度100 mm/min之條件進行拉伸，根據膜斷裂之點之位移，藉由以下公式算出拉伸伸長率。又，實施例9~12、比較例3~4係於設定成100℃之恆溫槽中，以拉伸速度100 mm/min之條件進行拉伸，根據膜斷裂之點之位移，藉由以下公式算出拉伸伸長率。再者，治具寬度設為與標線寬度相同之寬度。轉印層之拉伸斷裂伸長率之測定係針對MD、TD兩者進行。

$$\text{拉伸伸長率 (\%)} = (\text{斷裂時之位移} / \text{標線寬度}) \times 100$$

#### 【0090】 <耐損傷性>

依據JIS K5600-5-4，使用鉛筆刮痕進行測定。

具體而言，按照下述要領準備測定樣品。實施例7中，於將所製作之轉印式樹脂片貼附於烘烤塗裝板之後，藉由使用365 nm之LED燈之紫外線照射裝置於3000 mJ/cm<sup>2</sup>之條件進行硬化，之後剝離轉印膜，而製成評價樣品。除實施例7以外，於將轉印式樹脂片貼附於烘烤塗裝板後，剝離轉印膜，使塗料層轉印至烘烤塗裝板，之後將烘烤塗裝板放入至160℃之烘箱1小時，使其熱硬化。

用鉛筆以45°之角度對硬化後之塗料層之表面施加1 kg之負載，刮擦10 mm之後，確認損傷情況，而以不會造成損傷之最高之鉛筆硬度表示。鉛筆使用「日本塗料檢查協會認定之三菱鉛筆uni（三菱鉛筆公司製造）」。

#### <貼附性>

按照下述要領，對貼附性進行評價。首先，將包含0.5%之聚烷基醚系界面活性劑之水吹送至烘烤塗裝板。繼而，以轉印式樹脂片之貼附面與烘烤塗裝板重疊之方向進行配置後，自轉印層之上使用刮板進行摩擦，藉此排除水並同時進行壓接。壓接後，藉由剝離轉印層時之剝離舉動，對貼附性進行評價。

A：不存在塗料層之起翹、剝落等，能夠良好地貼附。

B：於塗料層發生起翹、剝落等，未能良好地貼附。

#### 【0091】 <真空成型性>

針對於各實施例及比較例所製作之轉印式樹脂片，以下述所示之方式，藉由TOM成型對真空成型性進行評價。

將被塗裝體（ASONE製造之測試片 汽車形狀）載置於由上部盒及下部盒所構成之TOM成型機（Fu-se Vacuum Forming股份有限公司製造，商品名「NGF-0709-S」）內所安裝之上下升降台上。其後，以塗料層在下側、轉印層在上側之方式將硬化性樹脂片設置於成型機所具備之片夾框。繼而，以上下盒內之真空度以錶壓成為0.0 kPa以下之方式進行減壓，加熱至轉印式樹脂片之溫度達到120°C為止。其中，於實施例9~12、比較例3~4，加熱至轉印式樹脂片之溫度達到100°C為止。其後，使被塗裝體上升，對被塗裝體與轉印式樹脂片進行壓接，其後，僅向上部盒導入壓縮空氣，並保持5秒。將上下盒向大氣壓開放，而獲得由被塗裝體及轉印式樹脂片所構成之積層體。對所獲得之積層體進行觀察，按照以下基準對真空成型性進行評價。

A：轉印式樹脂片追隨被塗裝體之立體形狀，處於均勻地密接之狀態。

B：轉印式樹脂片無法完全追隨被塗裝體之立體形狀，片材斷裂。或者，片材整體產生皺褶。

-：轉印式樹脂片發生變形，無法利用成型機之片夾進行固定，從而未能評價。

**【0092】** 實施例、比較例中所使用之各成分、及用於轉印層之膜如下所示。

<（甲基）丙烯酸樹脂（A）及塑化樹脂（a）>

使用以下表1所記載者作為丙烯酸多元醇、包含丙烯醯基之反應性聚合物、聚碳酸酯二醇。

[表1]

| 編號      | 樹脂                | NV<br>(質量<br>%) | Tg<br>(°C) | 經值<br>(mgKOH/g) | 丙烯醯基<br>當量<br>(g/mol) | Mw     | 溶劑   |
|---------|-------------------|-----------------|------------|-----------------|-----------------------|--------|------|
| A1      | 丙烯酸多元醇            | 30              | 40         | 80              | 0                     | 300000 | 乙酸乙酯 |
| A2      | 包含丙烯醯基之反應性<br>聚合物 | 30              | 35         | 0               | 1600                  | 380000 | 乙酸乙酯 |
| a1- (1) | 丙烯酸多元醇            | 100             | -50        | 120             | 0                     | 2500   | -    |
| a1- (2) | 聚碳酸酯二醇            | 100             | 無          | 224             | 0                     | 500    | -    |
| a2      | 包含丙烯醯基之反應性<br>聚合物 | 100             | -50        | 0               | 4545                  | 10000  | -    |

**【0093】** <封端異氰酸酯 (B)>

六亞甲基二異氰酸酯系封端異氰酸酯 (HDI系)，三井化學公司製造之「Takenate B-882N」，封端劑種類：2-丁酮肟 (MEKO)，NV = 70%，溶劑含有石油腦、少量之胺酯化觸媒。

<光自由基聚合起始劑 (C)>

苯乙酮系化合物，BASF公司製造之「Omirad 1173」(NV = 100質量%)

<顏料 (D)>

顏料分散體 NIKKO BICS公司製造之「NSP-UP 841B」，有效顏料濃度 = 9質量%，NV = 24質量%

**【0094】** <轉印層用膜>

無延伸環狀聚烯烴膜 (TORAY公司製造之「Decofit Q16CK」，厚度100 μm)

無延伸多層聚對苯二甲酸丁二酯膜

無延伸多層烯烴膜1 (Okamoto公司製造之「Conveni PP」，厚度100 μm)

無延伸多層烯烴膜2 (Okamoto公司製造之「Conveni PE」，厚度100 μm)

無延伸聚對苯二甲酸乙二酯膜 (Shinei Kasei公司製造之「Kaneron KA-20」，厚度100 μm)

雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯膜 (Toyobo公司製造之「Cosmopeel E7004」)

**【0095】** [實施例1]

根據表2所記載之組成，將丙烯酸多元醇(A1)71質量份、丙烯酸多元醇(a1-(1))9質量份、封端異氰酸酯(B)20質量份充分攪拌並同時混合，而製備硬化性樹脂組成物之塗佈液。

使用敷貼器，將該塗佈液塗佈於構成轉印層之無延伸環狀聚烯烴膜(TORAY公司製造，「Decofit Q16CK」)之平滑面。繼而，於乾燥溫度60°C、乾燥時間30分鐘之條件進行預乾燥步驟後，於乾燥溫度90°C、乾燥時間30分鐘之條件進行正式乾燥步驟，獲得於轉印層之上形成了厚度50 μm之塗料層之轉印式樹脂片。於以上之乾燥步驟，自塗佈液去除溶劑，其結果為所獲得之塗料層成為具有表3所記載之組成者。

#### 【0096】 [實施例2~5、7~8、比較例1~2]

將於塗佈液所使用之硬化性樹脂組成物之組成及用於轉印層之膜如表2所示進行變更，除此以外，與實施例1同樣地操作而獲得轉印式樹脂片。再者，實施例5亦摻合表1所記載之顏料，而製作轉印式樹脂片。

#### 【0097】 [實施例6]

使用無延伸多層聚對苯二甲酸丁二酯膜作為轉印層膜，且將於塗佈液所使用之硬化性樹脂組成物之組成如表2所示進行變更，除此以外，以與實施例1同樣之方法製作塗裝用轉印式硬化性樹脂片。再者，無延伸多層聚對苯二甲酸丁二酯膜係按照以下要領而製作。

表層之原料係按照以下要領而製作。以聚對苯二甲酸丁二酯樹脂(Mitsubishi Engineering-Plastics(股)製造，商品名「Novaduran 5010CS」)100質量份與結晶成核劑(雙(4-甲基亞苳基)山梨醇， $T_m=200^\circ\text{C}$ (新日本理化(股)製造，商品名：Gel All E-200)5質量份之組成比進行混合後，使用雙軸擠出機，於250°C之缸體溫度進行熔融混練，並進行造粒，製作結晶成核劑之濃度為5質量%之結晶成核劑母料。繼而，將由上文所記載之聚對苯二甲酸丁二酯及結晶成核劑母料

混合所得者作為原料。關於結晶成核劑之添加量，以相對於聚對苯二甲酸丁二酯100質量份，上述結晶成核劑母料3質量份，即結晶成核劑之添加量成為1500 ppm之方式進行混合。

關於核心層之原料，使用高密度聚乙烯樹脂(日本聚乙烯公司製造，「Novatec HD」)。

於具有3台螺桿直徑為40 mm之擠出機之三層T型模具膜成型機，將各原料加入至各擠出機，於成型溫度250°C、冷卻輓溫度80°C、氣室靜壓15 mmH<sub>2</sub>O之條件下，獲得兩表層為厚度50 μm之PBT樹脂層、核心層為厚度90 μm之聚乙烯樹脂層之兩種三層構成之多層無延伸聚對苯二甲酸丁二酯膜(多層PBT膜，厚度200 μm)。

#### 【0098】 [實施例9]

於100°C測定轉印層之拉伸斷裂伸長率，使用無延伸多層烯烴膜1(Okamoto公司製造之「Conveni PP」，厚度100 μm)作為轉印層膜，且未進行正式乾燥步驟(乾燥溫度90°C，乾燥時間30分鐘)，除此以外，以與實施例1同樣之方法製作轉印式樹脂片。

#### 【0099】 [實施例10]

於100°C測定轉印層之拉伸斷裂伸長率，使用無延伸多層烯烴膜2(Okamoto公司製造之「Conveni PE」，厚度100 μm)作為轉印層膜，且未進行正式乾燥步驟(乾燥溫度90°C，乾燥時間30分鐘)，除此以外，以與實施例2同樣之方法製作轉印式樹脂片。

#### 【0100】 [實施例11]

於100°C測定轉印層之拉伸斷裂伸長率，使用無延伸聚對苯二甲酸乙二酯膜(Shinei Kasei公司製造之「Kaneron KA-20」，厚度100 μm)作為轉印層膜，且未進行正式乾燥步驟(乾燥溫度90°C，乾燥時間30分鐘)，除此以外，以與實施例

3同樣之方法製作轉印式樹脂片。

**【0101】** [實施例12]

於100°C測定轉印層之拉伸斷裂伸長率，使用雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯膜（Toyobo公司製造之「Cosmopeel E7004」）作為轉印層膜，且將塗佈液所使用之硬化性樹脂組成物之組成如表3所示進行變更，除此以外，以與實施例1同樣之方法製作轉印式樹脂片。

**【0102】** [比較例3]

使用無延伸多層烯烴膜1（Okamoto公司製造之「Conveni PE」，厚度100 μm）作為轉印層膜，於100°C測定轉印層之拉伸斷裂伸長率，且未進行正式乾燥步驟（乾燥溫度90°C，乾燥時間30分鐘），除此以外，以與比較例1同樣之方法製作轉印式樹脂片。

**【0103】** [比較例4]

使用無延伸多層烯烴膜1（Okamoto公司製造之「Conveni PE」，厚度100 μm）作為轉印層膜，於100°C測定轉印層之拉伸斷裂伸長率，且未進行正式乾燥步驟（乾燥溫度90°C，乾燥時間30分鐘），除此以外，以與比較例2同樣之方法製作轉印式樹脂片。

【0104】 [表2]

|                         |                          |                         | 實施<br>例 1           | 實施<br>例 2           | 實施<br>例 3           | 實施<br>例 4           | 實施<br>例 5           | 實施<br>例 6                              | 實施<br>例 7           | 實施<br>例 8       | 比較<br>例 1           | 比較<br>例 2           |     |    |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----|----|
| 塗料層                     | 組成<br>(質量<br>份)          | (甲基)丙<br>烯酸樹脂<br>(A)    | A1                  | 71                  | 65                  | 59                  | 43                  | 53                                     | 65                  |                 | 65                  | 81                  | 33  |    |
|                         |                          |                         | A2                  |                     |                     |                     |                     |                                        | 67                  |                 |                     |                     |     |    |
|                         |                          | 塑化樹脂<br>(a)             | a1- (1)             | 9                   | 13                  |                     |                     | 11                                     | 13                  |                 | 13                  | 3                   |     |    |
|                         |                          |                         | a1- (2)             |                     |                     | 12                  | 19                  |                                        |                     |                 |                     |                     |     | 23 |
|                         |                          |                         | a2                  |                     |                     |                     |                     |                                        |                     | 30              |                     |                     |     |    |
|                         |                          | 封端異氰酸<br>酯 (B)          | Takenate B-<br>882N | 20                  | 22                  | 29                  | 38                  | 26                                     | 22                  |                 | 22                  | 16                  | 43  |    |
|                         |                          | 光聚合起始<br>劑 (C)          | Omnirad 1173        |                     |                     |                     |                     |                                        |                     | 0.3             |                     |                     |     |    |
| 顏料 (D)                  | NSP-UP 841B              |                         |                     |                     |                     | 10                  |                     |                                        |                     |                 |                     |                     |     |    |
| 物性                      | 黏性值 (N/cm <sup>2</sup> ) |                         | 320                 | 540                 | 2010                | 3850                | 490                 | 550                                    | 730                 | 530             | 100                 | 4830                |     |    |
| 轉印層                     | 內容                       | 種類                      | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 無延<br>伸多<br>層聚<br>對苯<br>二甲<br>酸丁<br>二酯 | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 雙軸<br>延伸<br>PET | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 | 無延<br>伸環<br>狀烯<br>烴 |     |    |
|                         |                          | 厚度 (μm)                 | 100                 | 100                 | 100                 | 100                 | 100                 | 100                                    | 100                 | 100             | 100                 | 100                 | 100 |    |
|                         | 物性                       | 120°C MD 拉伸斷裂伸長率<br>(%) | 721                 | 721                 | 721                 | 721                 | 721                 | 917                                    | 721                 | 236             | 721                 | 721                 |     |    |
| 120°C TD 拉伸斷裂伸長率<br>(%) |                          | 857                     | 857                 | 857                 | 857                 | 857                 | 872                 | 857                                    | 260                 | 857             | 857                 |                     |     |    |
| 評價                      | 耐擦傷性<br>(鉛筆硬度)           |                         | A<br>(B)            | A<br>(B)            | A<br>(B)            | A<br>(B)            | A<br>(B)            | A<br>(B)                               | A<br>(B)            | A<br>(B)        | A<br>(HB)           | B<br>(2B)           |     |    |
|                         | 貼附性                      |                         | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                                      | A                   | A               | B                   | A                   |     |    |
|                         | 真空成型性                    |                         | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                                      | A                   | B               | A                   | A                   |     |    |

【0105】 [表3]

|     |                          |                      | 實施例 9           | 實施例 10    | 實施例 11  | 實施例 12   | 比較例 3     | 比較例 4     |    |
|-----|--------------------------|----------------------|-----------------|-----------|---------|----------|-----------|-----------|----|
| 塗料層 | 組成<br>(質量份)              | (甲基)丙烯酸樹脂 (A)        | A1              | 71        | 65      | 59       | 65        | 81        | 33 |
|     |                          | 塑化樹脂 (a)             | A2              |           |         |          |           |           |    |
|     |                          |                      | a1- (1)         | 9         | 13      |          | 13        | 3         |    |
|     |                          |                      | a1- (2)         |           |         | 12       |           |           | 23 |
|     |                          | 封端異氰酸酯               | Takenate B-882N | 20        | 22      | 29       | 22        | 16        | 43 |
|     |                          | 光聚合起始劑               | Omnirad 1173    |           |         |          |           |           |    |
|     |                          | 顏料                   | NSP-UP 841B     |           |         |          |           |           |    |
| 物性  | 黏性值 (N/cm <sup>2</sup> ) | 320                  | 540             | 2010      | 530     | 100      | 4830      |           |    |
| 轉印層 | 內容                       | 種類                   | 無延伸多層烯烴 1       | 無延伸多層烯烴 2 | 無延伸 PET | 雙軸延伸 PET | 無延伸多層烯烴 1 | 無延伸多層烯烴 1 |    |
|     |                          | 厚度 (μm)              | 100             | 100       | 100     | 100      | 100       | 100       |    |
|     | 物性                       | 100°CMD 拉伸斷裂伸長率 (%)  | 1750            | 1650      | 723     | 155      | 1750      | 1750      |    |
|     |                          | 100°C TD 拉伸斷裂伸長率 (%) | 1700            | 1500      | 831     | 172      | 1700      | 1700      |    |
| 評價  | 耐損傷性 (鉛筆硬度)              |                      | A (B)           | A (B)     | A (B)   | A (B)    | A (HB)    | B (2B)    |    |
|     | 貼附性                      |                      | A               | A         | A       | A        | B         | A         |    |
|     | 真空成型性                    |                      | A               | A         | A       | B        | A         | A         |    |

【0106】 以下之表4示出實施例1~8、比較例1~2中之硬化性樹脂組成物之以固形物成分總量為基準之各成分之含量。其中，實施例5中之顏料之有效分量以硬化性樹脂組成物之固形物成分總量為基準，為2質量%。

【0107】 [表4]

|             |                             | 固形物成分之<br>比率 (NV) (質<br>量%) | 實<br>施<br>例<br>1 | 實<br>施<br>例<br>2 | 實<br>施<br>例<br>3 | 實<br>施<br>例<br>4 | 實<br>施<br>例<br>5 | 實<br>施<br>例<br>6 | 實<br>施<br>例<br>7 | 實<br>施<br>例<br>8 | 比<br>較<br>例<br>1 | 比<br>較<br>例<br>2 |    |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|
| 塗<br>料<br>層 | 組<br>成<br>(<br>質<br>量<br>%) | A1                          | 30               | 48               | 41               | 35               | 22               | 33               | 41               |                  | 41               | 63               | 16 |
|             |                             | A2                          | 30               |                  |                  |                  |                  |                  | 40               |                  |                  |                  |    |
|             |                             | a1- (1)                     | 100              | 20               | 27               |                  |                  | 23               | 27               |                  | 27               | 8                |    |
|             |                             | a1- (2)                     | 100              |                  |                  | 24               | 32               |                  |                  |                  |                  |                  | 37 |
|             |                             | a2                          | 100              |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 60               |                  |                  |    |
|             |                             | Takenate B-<br>882N         | 70               | 32               | 32               | 41               | 45               | 38               | 32               |                  | 32               | 29               | 48 |
|             |                             | Omnirad 1173                | 100              |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 0.6              |                  |                  |    |
|             |                             | NSP-UP 841B                 | 24               |                  |                  |                  |                  | 5                |                  |                  |                  |                  |    |

【0108】 於以上各實施例，藉由將塗料層在23°C之貼附面側之黏性值保持於一定範圍內，可製造耐擦傷性及貼附性優異之轉印式樹脂片。又，於實施例1~7、9~11，藉由使用在120°C或100°C之拉伸斷裂伸長率較高之轉印層，而使得真空成型性變得良好，轉印式樹脂片可追隨被塗裝體之立體形狀，且均勻地密接，可使用真空成型由樹脂片形成適宜之塗裝。

相對於此，於比較例1及3，由於塗料層在23°C之貼附面側之黏性值較低，故而對被黏著體之黏著力不足，未能順利地貼附。又，於比較例2及4，由於塗料層在23°C之貼附面側之黏性值較高，硬度不足，故而導致耐擦傷性較差。

## 【符號說明】

## 【0109】

10:塗裝用轉印式硬化性樹脂片

11:塗料層

12:轉印層

13:脫模膜

14:支持層

20:被塗裝體

30:TOM成形裝置

31:上部盒

32:下部盒

35:上下升降台

40:治具

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其具備：包含能夠藉由熱、濕氣或活性能量線而硬化之硬化性樹脂組成物之塗料層、及包含熱塑性樹脂之轉印層，且

上述塗料層之與設置上述轉印層之面相反側之面在23°C之黏性值為300 N/cm<sup>2</sup>以上4000 N/cm<sup>2</sup>以下。

【請求項2】如請求項1之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述轉印層在120°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上。

【請求項3】如請求項1或2之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述轉印層在100°C之MD及TD之拉伸斷裂伸長率均為500%以上。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述硬化性樹脂組成物包含（甲基）丙烯酸樹脂（A），該（甲基）丙烯酸樹脂（A）其重量平均分子量為100,000以上1,000,000以下、為固體狀、且具有多個官能基。

【請求項5】如請求項4之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述（甲基）丙烯酸樹脂（A）為（甲基）丙烯酸多元醇（A1），且

上述硬化性樹脂組成物包含封端異氰酸酯（B）。

【請求項6】如請求項4之塗裝用轉印式硬化性樹脂片，其中，上述（甲基）丙烯酸樹脂（A）為具有（甲基）丙烯醯基之聚合物（A2），且

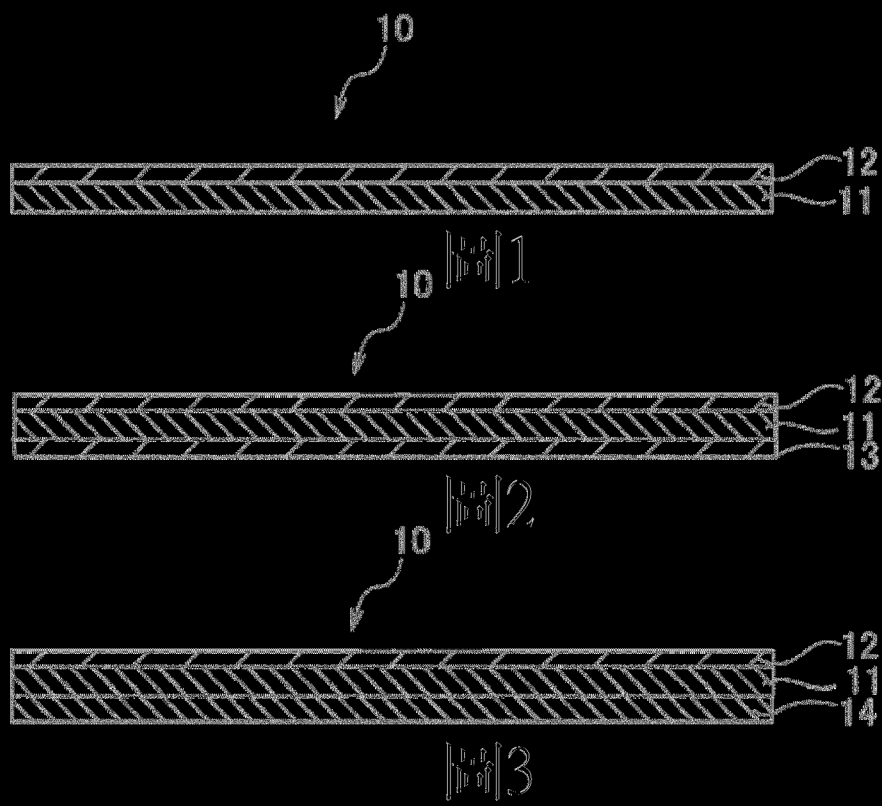
上述塗裝用轉印式硬化性樹脂片包含藉由熱或活性能量線而產生自由基之自由基聚合起始劑（C）。

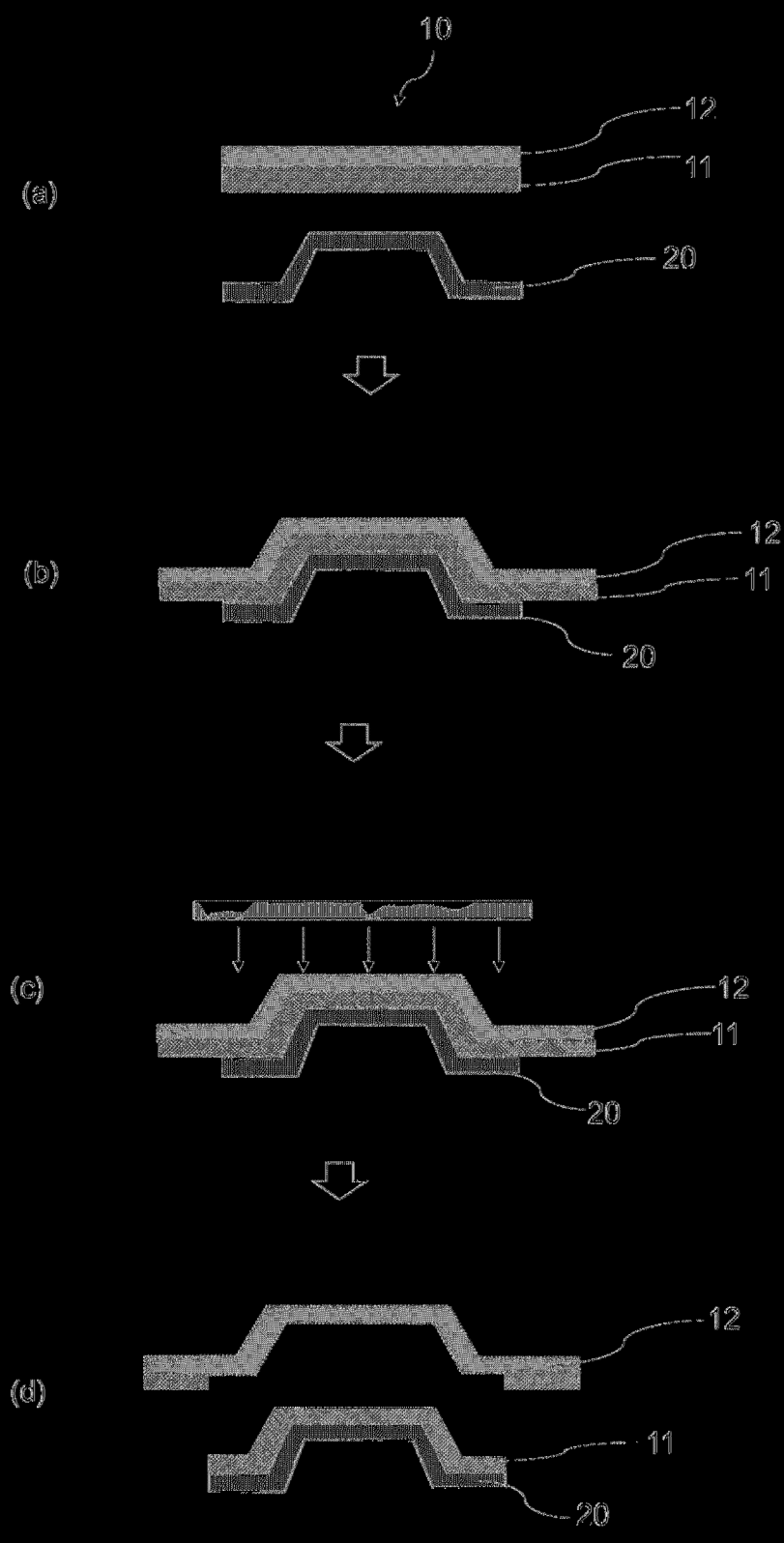
【請求項7】一種塗裝的形成方法，其係藉由將請求項1至6中任一項之塗裝用轉印式硬化性樹脂片貼附於被塗裝體後，使上述塗料層硬化，而形成塗裝。

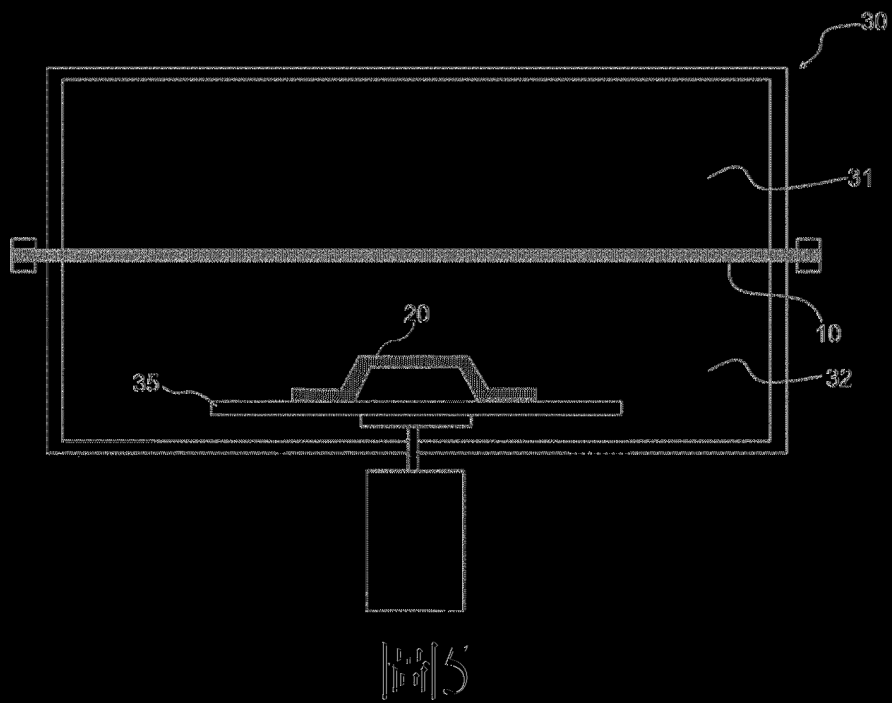
【請求項8】如請求項7之塗裝的形成方法，其係將上述轉印層自上述塗料層

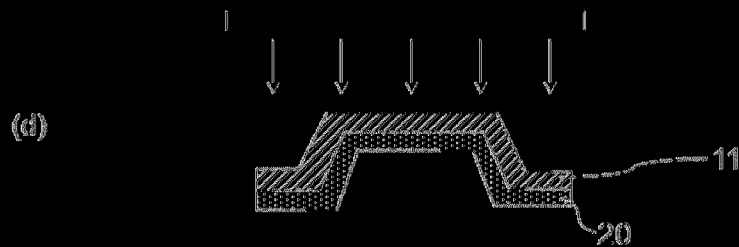
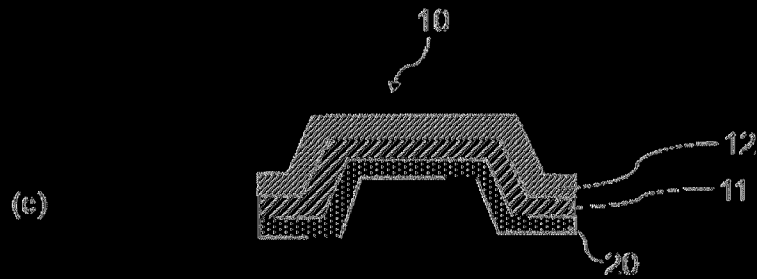
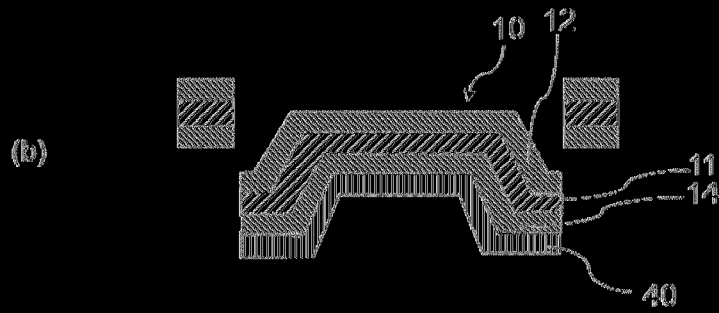
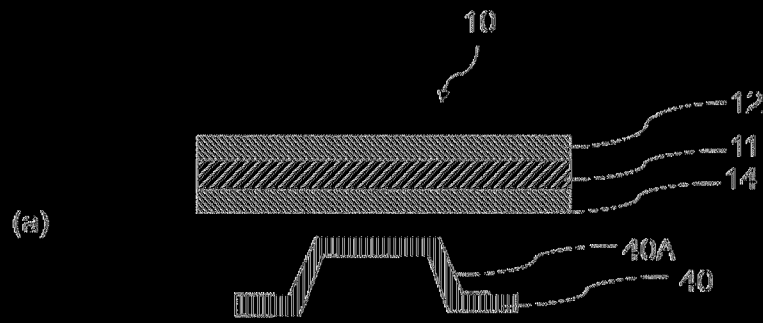
剝離，而將上述轉印層自被塗裝體除去。

(發明圖式)









11/6