

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97141112
 ※ 申請日期： 97.10.24

68J 5/8 (2006.01)
 ※IPC 分類： (2006.01)
 C08L 33/14
 C08L 33/10 (2006.01)
 C08L 33/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(甲基)丙烯酸薄膜及使用該膜之標示膜

(METH)ACRYLIC FILM AND MARKING FILM USING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 古澤 正明
FURUSAWA, MASA AKI
2. 阿部 秀俊
ABE, HIDETOSHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年10月26日；特願2007-279299
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有極佳室溫薄膜強度及具有低溫順應性的(甲基)丙烯酸薄膜，及使用該(甲基)丙烯酸薄膜之標示膜。

【先前技術】

在薄膜基材上具有膠黏層之標示膜係使用於如廣告標誌、牆壁漆、建築結構、及汽車等領域。使用此等標示膜的薄膜基材通常為氯乙烯樹脂，但丙烯酸樹脂正被研究作為代替材料。丙烯酸樹脂具有極佳耐氣候性與透明度，但相對於氯乙烯樹脂具有較差性能，且已提出多種方法改善此性能。例如，利用多層丙烯酸樹脂加強衝擊強度之方法已在例如，日本專利公報第S60-17406號、日本專利公報第S60-30698號、與日本專利申請公開號2002-309060中揭示。

且，使用具有分子量於500至2000之間的丙烯酸樹脂作為增塑劑以增加塑性溶膠中分散性(其中細小熱塑性樹脂分散於增塑劑中)已在日本專利申請公開號2001-247739中揭示。

且，日本專利申請公開號2006-124588揭示一種由穩定劑與重量平均分子量為50,000或更少的化合物組成之組合物，該化合物包含具有一官能團與對該第一官能團具有反應性的另一官能團之丙烯酸嵌段共聚物。

再者，包含具有羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與具有胺基

的(甲基)丙烯酸聚合物之(甲基)丙烯酸薄膜於日本專利申請公開號2005-105256與日本專利申請公開號2006-241270中揭示為具有高抗拉強度與延伸性能的薄膜。使用丙烯酸樹脂的標示膜可在任何季節用於戶內與戶外，問題係當在低溫下應用於具有彎曲表面的物體時，薄膜不貼敷該彎曲表面。

欲增加在室溫下具有高薄膜強度的標示膜之低溫順應性，降低用於薄膜的樹脂之玻璃轉化溫度(Tg)之方法係有效的，但如果僅降低薄膜的玻璃轉化溫度(Tg)，則難以達到室溫下薄膜強度與低溫下順應性之平衡。再者，雖然低溫下順應性可經添加增塑劑而改善，但如果添加量過高，室溫下薄膜強度將減小，因此難以達到與低溫順應性之平衡。

【發明內容】

本發明提供一種(甲基)丙烯酸薄膜與在室溫下薄膜強度與低溫下順應性之間具有極佳平衡之標示膜。

在一具體例中，本發明為一種(甲基)丙烯酸薄膜，其包含含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物、含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物、重量平均分子量在1000至4000之間及具有反應性官能團的聚丙烯酸酯、具有與胺基及羧基反應的官能團之交聯劑，其中聚丙烯酸酯含量係相對100質量份含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之總量的0.5至30質量份之間。

在另一具體例中，本發明提供一種包含本發明之(甲基)

丙烯酸薄膜與膠黏層的標示膜。

本發明之(甲基)丙烯酸薄膜具有在室溫下薄膜強度與低溫下順應性之間的極佳平衡，且因此對具有二維與三維彎曲表面的基材具有極佳工作效率。薄膜可不考慮季節而在戶內或戶外使用。且，薄膜為(甲基)丙烯酸薄膜，且因此具有極佳耐候性。且，不含鹵素，因此該薄膜可作為代替氯乙烯樹脂的非氯乙烯薄膜。

【實施方式】

本發明之(甲基)丙烯酸薄膜包含具有羧基的(甲基)丙烯酸聚合物、具有胺基的(甲基)丙烯酸聚合物、聚丙烯酸酯與交聯劑。在此說明書中，術語“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸或甲基丙烯酸。

得到具有羧基的(甲基)丙烯酸聚合物之方法為共聚單乙烯不飽和單體與含羧基的不飽和單體。得到具有胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之方法為共聚單乙烯不飽和單體與含胺基的不飽和單體。得到上述聚丙烯酸酯之方法為共聚單乙烯單體與具有官能團的不飽和單體。

在一具體例中，共聚係藉由自由基聚合進行。任何已知的聚合方法可用於該目的，例如溶液聚合、懸浮聚合、乳液聚合、或嵌段聚合。就引發劑而言，可使用過氧化苯甲醯、月桂醯過氧化物、二(4-三-丁基環己基)過氧化二碳酸酯、或其他此種有機過氧化物、或2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙-2-甲基丁腈、4,4'-偶氮雙-4-氰戊酸、二甲基2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈

(AVN)、或其他以偶氮為主的聚合引發劑。使用的引發劑含量一般為100質量份單體混合物的0.05與5質量份之間。

單乙烯不飽和單體為聚合物的主要組分，且通常由通式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}$ 表示(其中 R^1 為氫或甲基，且R(鍵結的烷基)為直鏈、環狀、或分支烷基、或苯基、烷氧基烷基、苯氧基烷基、或環狀醚基)。此等單體之實例包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸環己基酯及其他(甲基)丙烯酸烷酯。亦可使用(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯與其他此等(甲基)丙烯酸苯氧基烷酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基丁酯、及其他此等(甲基)丙烯酸烷氧基烷酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、與含環狀醚的其他此等(甲基)丙烯酸酯等。根據目的而定，可使用一種、或兩種或多種單乙烯不飽和單體以達到所需性質。

具有羧基的不飽和單體之實例包含不飽和單羧酸(例如丙烯酸與甲基丙烯酸等)、不飽和二羧酸(例如馬來酸、衣康酸等)、 ω -羧基聚己內酯單丙烯酸酯、鄰苯二甲酸單羧乙基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸 β -羧乙基酯、2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基丁二酸、與2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸。

含胺基的不飽和單體之實例包含丙烯酸N,N-二甲基胺基

乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、及其他此等(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯、N,N-二甲基胺基丙基丙烯酸醯胺、N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、及其他此等二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基胺基乙基乙烯醚、N,N-二乙基胺基乙基乙烯醚、與其他此等二烷基胺基烷基乙烯醚、與其摻合物。含胺基的其他不飽和單體之實例包含乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、及由具有雜環的含氮乙烯單體代表的其他具有三級胺基的單體、及具有三級胺基的苯乙烯(例如4-(N,N-二甲基胺基)-苯乙烯、及4-(N,N-二乙基胺基)-苯乙烯等)。在一具體例中，可使用含三級胺基的不飽和單體。

在一具體例中，含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物可由0.5至20質量份的含羧基或胺基的不飽和單體與80至95.5質量份的作為主要組分的單乙烯不飽和單體特定共聚而獲得。如果含羧基或胺基的不飽和單體含量太低，存在與含胺基或羧基的其他(甲基)丙烯酸聚合物不良混溶性之可能性。

除上述，(甲基)丙烯酸聚合物亦可與包含芳香族乙烯單體(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等)、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯等)、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯及1,4-環己基二甲醇單丙烯酸酯、及其他(甲基)丙烯酸羥基烷酯之其他單體共聚至本發明效果不受干擾的程度。

就本發明之(甲基)丙烯酸樹脂薄膜而言，如果含羧基的

(甲基)丙烯酸聚合物之玻璃轉化溫度(T_g)為 0°C 或更高，則含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之 T_g 為 0°C 或更低。在另一實施例中，當前者 T_g 為 0°C 或更低時，則後者 T_g 為 0°C 或更高。該原理並非絕對，但具有高 T_g 的(甲基)丙烯酸聚合物賦予薄膜高抗拉強度，且具有低 T_g 的(甲基)丙烯酸聚合物賦予薄膜良好的低溫延伸性，且因此得到具有極佳韌性與在抗拉強度與延伸性之間具有極佳平衡的(甲基)丙烯酸薄膜。具有 0°C 或更高 T_g 的(甲基)丙烯酸聚合物可由使作為主要組分的具有 0°C 或更高 T_g 的單乙烯不飽和單體與由單體(如甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸正丁酯等)獲得之均聚物共聚合而獲得。又，具有 0°C 或更低 T_g 的(甲基)丙烯酸聚合物可由使作為主要組分的具有 0°C 或更低 T_g 的均聚物(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、或丙烯酸2-乙基己酯)輕易獲得。

考慮由聚合物製造的(甲基)丙烯酸薄膜的不同性質選擇此等聚合物的重量平均分子量。在一具體例中，該重量平均分子量通常為至少10,000；在另一具體例中，其至少為50,000；且在另一具體例中，其至少為100,000。如果重量平均分子量太高，聚合物黏度將增大，且將難以製造薄膜。另一方面，如果重量平均分子量太低，則薄膜的抗拉強度、延伸率、與耐候性等將受到負面影響。

含反應性官能團的重量平均分子量於1000至4000之間的聚丙烯酸酯可由使單乙烯不飽和單體與含官能團的不飽和單體共聚合而獲得。在一具體例中，該單乙烯不飽和單體

為具有與用於聚合含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物或含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之單乙烯不飽和單體的鍵結烷基中相同的碳原子數之單體。聚丙烯酸酯、含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物、與含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物中R不限於單一種類，複數種不同種類R可用於構成單一聚合物，但在該情況下，具有組成聚丙烯酸酯的單體最高組成比率的單體中R具有與含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物中至少一種中R相同的碳數。

含官能團的不飽和單體之實例包含(甲基)丙烯酸羥基烷酯(例如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、及(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等)、不飽和單羧酸(例如丙烯酸與甲基丙烯酸等)、不飽和二羧酸(例如馬來酸、衣康酸等)、 ω -羧基聚己內酯單丙烯酸酯、鄰苯二甲酸單羥乙基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸 β -羧基乙酯、2-(甲基)丙烯醯氧乙基丁二酸、及2-(甲基)丙烯醯氧乙基六氫鄰苯二甲酸。

在一些具體例中，係使用具有羥基(OH基團)的不飽和單體。此係為了在當於低溫下應用標示膜於彎曲基材時由於不可能應用在所需位置而有必要再次應用薄膜的情況下，減小於標示膜應用與剝離期間的磨損。

在一些具體例中，係使用僅在分子末端具有官能團的聚丙烯酸酯薄膜(例如"Actflow UMB-1001"，Soken Chemical & Engineering產品，等)。此係因為標示膜的耐衝擊性獲改善之故。

交聯劑不限於下列，但特定實例包含以雙醯胺為主的交聯劑(例如 1,1'-異酞醯基-雙(2-甲基氮丙啶))、以氮丙啶為主的交聯劑(例如 Nippon Shokubai 的 "Chemitite PZ33" 產品，或 "NeoCryl CX-100"，Avecia 產品)、以碳二醯亞胺為主的交聯劑(例如 "Carbodilite V-03、V-05、或 V-07"，Nisshinbo 產品)，以環氧為主的交聯劑(例如 "E-AX、E-5XM、或 E5C"，Soken Chemical and Engineering 產品)、及以異氰酸酯為主的交聯劑(例如 "Coronate L 或 Coronate HK"、Nippon Polyurethane 產品，或 "Desmodur H、Desmodur W、或 Desmodur I"，Bayer 產品)。

本發明之(甲基)丙烯酸薄膜可由利用已知方法，混合上述至少一種具有羧基的(甲基)丙烯酸聚合物、至少一種具有胺基的上述(甲基)丙烯酸聚合物、至少一種上述聚丙烯酸酯、及交聯劑，然後利用標準成膜方法製造薄膜製得。更特定言之，薄膜可由例如混合此等聚合物溶液；添加甲苯、乙酸乙酯、或其他此等揮發性溶劑(如必要)以調整黏度；塗覆剝落內襯的釋放表面；及乾燥去除聚合物溶液的揮發性溶劑製得。任意常用塗佈機可作為該塗佈裝置，例如刮棒塗佈機、刮刀式塗佈機、輥式塗佈機、或模嘴塗佈機。該薄膜亦可由熔體擠壓成型製得。

製造(甲基)丙烯酸薄膜，具有最佳抗拉強度與延伸性的薄膜可藉由改變(甲基)丙烯酸聚合物的摻合比率獲得。更詳言之，在一些具體例中，具有大於 0°C 之 T_g 的(甲基)丙烯酸聚合物與具有小於 0°C 之 T_g 的聚合物之摻合比(質量

比)係於10:90至90:10之間,在另一具體例中,其係於20:80至90:10之間,在另一些具體例中,其係於30:70至90:10之間,在又一些具體例中,其於50:50至90:10之間。

上述聚丙烯酸酯的摻合比(質量比)較佳為100質量份含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物總量的0.5至30質量份。如果添加超過30質量份,則(甲基)丙烯酸薄膜的室溫薄膜強度將降低。

可加入一種或多種常用已知添加劑(例如抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、增塑劑、滑動添加劑、抗靜電劑、阻燃劑、及填料等)於本發明之(甲基)丙烯酸薄膜中,至不干擾本發明效果的程度。

將參考圖1闡述本發明之(甲基)丙烯酸薄膜的結構實例。

(甲基)丙烯酸薄膜100可由兩或多層(甲基)丙烯酸薄膜構成。在該情況下,第一(甲基)丙烯酸薄膜層1具有第一主表面11與第二主表面12,及第二(甲基)丙烯酸薄膜層2覆蓋於第一主表面11上。例如,如果第一(甲基)丙烯酸薄膜表面1為白色,以不同顏色著色的第二(甲基)丙烯酸薄膜層2可層壓於第一主表面上。

如圖2所示,著色劑3可代替第二(甲基)丙烯酸薄膜層2應用於第一主表面11上。再者,在應用第二(甲基)丙烯酸薄膜層後,著色劑可應用於第一主表面。該著色劑通常為一種調色劑或墨水。單一著色劑或複數種著色劑形成圖像

層。就提供信息或裝飾等可連續亦可不連續進行。製造圖像層的著色劑可藉由任意印刷方法或著色法應用於(甲基)丙烯酸薄膜。例如，此等方法包含溶劑為主的噴墨印刷法、靜電記錄調色劑印刷法、及絲網印刷法等。

可形成保護層4以保護(甲基)丙烯酸薄膜表面及防止著色劑損失。保護層4較佳為具有高透明度的樹脂。例如，可使用氟樹脂、酞酸酯聚酯(PET、PEN等)、丙烯酸樹脂、或耐石油樹脂。在一些具體例中，該保護層厚度係於5至120 μm 之間，在另一些具體例中，其係於10至100 μm 之間。總之，保護層4係透光的。在一些具體例中，光透射率通常為至少60%；在其他具體例中，其至少為70%；在其他具體例中，其至少為80%。如文中所用，術語"光透射率"指分光光度計、或亦作為光度計的色差計測量的光總透射率，利用具有550 nm波長的光。

再者，可提供受體層5至(甲基)丙烯酸薄膜層1的第一主表面11上以增加著色劑3與(甲基)丙烯酸著色劑薄膜層1之間的膠黏。對形成受體層5的樹脂無特定限制，但可使用丙烯酸聚合物、聚烯烴、聚乙烯乙縮醛、苯氧基樹脂等。在一具體例中，形成受體層的樹脂之玻璃轉化點係於0至100 $^{\circ}\text{C}$ 之間。

本發明之(甲基)丙烯酸薄膜之厚度無特定限制，在一具體例中，其係於約1至1000 μm 之間；在另一些具體例中，其係於約5至500 μm 之間；及在又一些具體例中，其係於約20至200 μm 之間，包含上述的第二(甲基)丙烯酸薄膜

層、保護層、與受體層等。如果薄膜太薄，薄膜強度係太小使薄膜應用於基材及隨後剝離時可能損壞。另一方面，如果薄膜太厚，薄膜可撓性將受損害。

標示膜

將參考圖3描述利用本發明之(甲基)丙烯酸薄膜的標示膜200之實例。

膠黏層6可固定於形成標示膜200的(甲基)丙烯酸薄膜100之第二主表面12。膠黏層通常形成平坦的膠黏表面，但另可形成不平坦的膠黏表面。該不平坦的膠黏表面包含含有膠黏劑的突起與圍繞此等突起的凹處(其形成於膠黏層6的膠黏側面61上)，及在該薄膜已鍵結至基材之狀態下於膠黏側面61與基材表面之間包含一膠黏側面(其上形成有與由凹處界定的外部交聯的通道)。不特別限制膠黏層6上膠黏劑，在一些具體例中，可為壓感膠黏劑或熱感膠黏劑。

使用可被有利使用的壓感膠黏劑的壓感膠黏層之實例包含單層壓感膠黏薄膜，其包含一壓感聚合物、及在基材兩側上具有兩壓感膠黏層的雙側膠黏板。有利的壓感膠黏劑將含有壓感聚合物與使該壓感聚合物交聯的交聯劑。本說明書中使用的術語"壓感聚合物"為在正常溫度(約25°C)下，表現壓感膠黏性的聚合物。可使用丙烯酸聚合物、聚胺酯、聚烯烴、聚酯等作為壓感聚合物。

標示膜200亦可經應用包含膠黏劑的塗覆液於內襯的剝離表面上，及乾燥形成具有內襯的膠黏層，且具有內襯的

該膠黏層覆蓋於(甲基)丙烯酸薄膜100的第二主表面12上，及然後剝離該內襯獲得。在一些具體例中，標示膜的厚度通常係於30至1500 μm 之間；在其他具體例中，其係於50至950 μm 之間。

如上所述，構成標示膜200的(甲基)丙烯酸薄膜100可由兩種或多種(甲基)丙烯酸薄膜層、應用於第一主表面的著色劑組成，且該薄膜亦可具有一保護層與一受體層。

本發明之標示膜的拉伸彈性在室溫(20°C)下較佳為160 MPa或更高。含量較低，將存在當應用於基材時標示膜易破裂之問題。

實例

本發明將由以下闡述實例與比較例進一步闡述，但本發明不限於此等實例。

本說明書中使用以下縮寫。

MA: 丙烯酸甲酯

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

BA: 丙烯酸丁酯

BMA: 甲基丙烯酸丁酯

iBMA: 甲基丙烯酸異丁酯

IOA: 丙烯酸異辛酯

DEMAEMA: 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯

AA: 丙烯酸

MAA: 甲基甲基丙烯酸

HEA: 丙烯酸羥基乙酯

實例與比較例使用的或由以下程序製造的(甲基)丙烯酸聚合物。

聚合物1：於乙酸乙酯溶液中以60:34:6(質量比)的組成比共聚MMA、BMA與DEMAEMA。所得聚合物之重量平均分子量(Mw)為68,000，玻璃轉化溫度(Tg)為63°C，且固體含量為39%。

聚合物2：於甲苯/乙酸乙酯溶液混合物中以96:4:0.5(質量比)的組成比共聚BA、AA與HEA。所得聚合物之Mw為580,000，Tg為-50°C，且固體含量為42%。

聚合物3：於甲苯/乙酸乙酯溶液混合物中以94:6(質量比)的組成比共聚BA與AA。所得聚合物之Mw為760,000，Tg為-48°C，且固體含量為33%。

聚合物4：於乙酸乙酯溶液中以90:10(質量比)的組成比共聚BA與DEMAEMA。所得聚合物之Mw為23,000，Tg為-48°C，且固體含量為50%。

聚合物5：於甲苯/異丙醇溶液混合物中以48.6:47.3:4.1(質量比)的組成比共聚iBMA、MMA與MAA。所得聚合物之Mw為52,000，Tg為59°C，且固體含量為38.5%。

玻璃轉化點

除另特別說明，本說明書中所示的聚合物之玻璃轉化點係由以下FOX方程式測定的數值，其中聚合物係由n種單體共聚。

$$1/T_g = X_1/(T_{g1} + 273.15) + X_2/(T_{g2} + 273.15) + \dots + X_n/(T_{gn} + 273.15)$$

Tg 1: 組分1均聚物的玻璃轉化點

Tg 2: 組分2均聚物的玻璃轉化點

X1: 聚合期間組分1單體的重量比

X2: 聚合期間組分2單體的重量比

$$X1 + X2 + \dots + Xn = 1$$

重量平均分子量

除另說明，本說明書中所示的聚合物之術語"重量平均分子量"意指根據凝膠滲透層析法(GPC)測定的分子量，換算成苯乙烯計。

(聚丙烯酸酯)

實例與比較實例中使用下列聚丙烯酸酯。請留意，在本說明書中，直鏈指僅在分子鏈末端具有官能團(例如OH基團或羧基)的聚丙烯酸酯，分支指在側鏈含有官能團的聚丙烯酸酯。

聚丙烯酸酯 1: "ActFlow UMB1001" 共聚物，Soken Chemical and Engineering產品，其中BA單體具有直鏈OH基團；重量平均分子量(Mw)為1500，及Tg為-54°C。

聚丙烯酸酯 2: "ActFlow UMB2005" 共聚物，Soken Chemical and Engineering產品，其中BA單體具有支鏈OH基團；重量平均分子量(Mw)為2200，及Tg為-54°C。

聚丙烯酸酯 3: "ActFlow CBB3098" 共聚物，Soken Chemical and Engineering產品，其中BA單體具有支鏈羧基；重量平均分子量(Mw)為3000，及Tg為-44°C。

實例 1

保護層樹脂溶液可經摻合丙烯酸多元醇樹脂

("Desmonphen A365", Sumitomo Bayer Urethane 產品)與 HDI 異氰酸酯 ("Sumidur N3300", Sumitomo Bayer Urethane 產品) 製得，以異氰酸酯基對羥基的當量比為 1.0([NCO]/[OH]當量比=1.0)添加。該樹脂溶液可藉由刮刀式塗佈機塗佈於 50 μm 厚度的經剝離聚酯薄膜，且然後在 85°C 下乾燥 5 分鐘以製造 3 μm 厚度的保護層。

然後，以表 1 所示的調配比製備(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液，添加 7 質量份的紅色染料 ("IRGAZIN DPP RED BO", CIBA Specialty Chemicals 產品)，且然後添加以環氧為主的交聯劑 ("E-AX", Soken Chemical and Engineering 產品)以製成對 100 質量份聚合物 2 為 1.25 質量份。該溶液利用刮刀式塗佈機應用於上述保護層表面，然後在 90°C 乾燥 5 分鐘以製造具有厚度為 30 μm 的乾膜之(甲基)丙烯酸薄膜(第二(甲基)丙烯酸薄膜)層。再者，厚度 30 μm 的(甲基)丙烯酸薄膜(第一(甲基)丙烯酸薄膜)可藉相同步驟在上述的第二(甲基)丙烯酸薄膜層的表面上製造，但使用 50 質量份二氧化鈦 ("TiPure R960", DuPont 產品)代替上述(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液中紅色染料，以得到雙層結構的(甲基)丙烯酸薄膜。

製備由 70:22.5:7.5 (質量比)調配比的 IOA/MA/AA 共聚物組成的丙烯酸膠黏劑 (Mw 為 360,000, Tg 為 -7°C)，且添加 1.7 質量份(固體含量比)1,1'-異酞醯基-雙(2-甲基氮丙啶)於 100 質量份該丙烯酸膠黏劑中以製造壓感膠黏組合物。使用刮刀式塗佈機將該膠黏組合物塗佈於基於紙的雙面聚乙

烯層壓釋放片使乾燥後厚度約為30 μm，及該塗層在90°C烘箱中乾燥5分鐘得到壓感膠黏層。該膠黏層經乾式層壓於上述第一(甲基)丙烯酸薄膜層的表面上以得到標示膜。

實例2至9與比較例1至3

如實例1所述得到(甲基)丙烯酸薄膜與標示膜，但調配比與(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液類型修正如表1所示。

實例10、11與比較例4

(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液係以表1所示之調配比製得，然後添加基於環氧的交聯劑("E-AX"，Soken Chemical and Engineering產品)以製得對100質量份聚合物3為1.25質量份。該溶液塗佈於50 μm厚度之經剝離聚酯薄膜，然後在90°C下乾燥10分鐘以得到50 μm乾燥厚度的(甲基)丙烯酸酯薄膜。以與實例1類似的方式製造膠黏層後，該膠黏層經層壓於上述(甲基)丙烯酸薄膜上以得到標示膜。

[表1]調配比

	(甲基)丙烯酸 聚合物(A)	(甲基)丙烯酸聚 合物(B)	聚丙烯酸酯(C)	調配比 (固體含量比) A:B:C
實例1	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯1	100:95:5
實例2	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯1	100:90:10
實例3	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯1	100:80:20
實例4	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯1	100:70:30
實例5	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯1	100:80:10
實例6	聚合物1	聚合物3	聚丙烯酸酯1	100:70:10
實例7	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯2	100:80:20
實例8	聚合物4	聚合物5	聚丙烯酸酯1	100:80:10
實例9	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯3	100:80:10
實例10	聚合物1	聚合物3	聚丙烯酸酯1	100:55:10
實例11	聚合物1	聚合物3	聚丙烯酸酯1	100:50:20
比較例1	聚合物1	聚合物2	-	100:90:0
比較例2	聚合物1	聚合物2	-	100:120:0

比較例3	聚合物1	聚合物2	聚丙烯酸酯1	100:50:50
比較例4	聚合物1	聚合物3	-	100:70:0

測定由實例與比較例得到的標示膜的低溫順應性、室溫薄膜強度、低溫再應用性及其衝擊強度，及測定(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液的可混溶性。測量方法如下所示。結果示於表2。

低溫順應性

製備具有圖4所示形狀的鋁波紋板(峰高(H):5 mm,峰寬(W):20 mm,峰距(P):45 mm)作為基材。標示膜經切割為長100 mm×寬50 mm的試件，在5°C下固化24小時，然後藉由橡膠滾軸壓於波紋板峰與谷上而塗佈。如果當壓於峰與谷上時未發生裂縫，可評價為"良好"，如果當受壓時出現裂縫，評價為"差"。

室溫薄膜強度

標示膜的拉伸彈性係在根據JISK7127 (1989)說明的方法以下列條件測定。

測定溫度: 20°C

試件形狀: #1形狀 (寬25 mm)

拉伸速度: 300 mm/分鐘

低溫再應用性

測試低溫順應性後，再應用試件及從邊緣剝離時確認外觀。如果剝離期間，試件未出現裂隙，評價為"良好"，如果剝離期間出現裂隙，評價為"差"。

衝擊抗性

將長150 mm×寬70 mm試件應用於長150 mm×寬70 mm×

厚 1 mm 鋁板上及在 20°C 下固化 24 小時。然後，利用 Gardener 衝擊試驗器，根據 ASTM D5420-04 從試件應用表面的背面衝擊，隨後評價。1 磅重物從逐漸增加的高度落下及試驗後，經確定試件表面無裂隙或裂縫評價衝擊強度。評價高度(英寸)×重量(磅)後，將衝擊抗性的單位轉化為 mm·kg。

(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液的可混溶性

利用均質混合器("T. K. 自動均質混合器", PRIMIX 公司產品)，以 900 rpm 混合(甲基)丙烯酸薄膜樹脂溶液 10 分鐘，靜止 30 分鐘後，觀察外觀。如果組分係可混溶及形成透明溶液，評價為"良好"，但如果溶液不透明，則評價為"差"。

[表 2]

	低溫 順應性	室溫 薄膜強度(Mpa)	低溫 再應用性	衝擊抗性 (mm·kg)	溶液情況
實例 1	良好	237.6	良好	908	良好
實例 2	良好	257.3	良好	908	良好
實例 3	良好	187.0	良好	908	良好
實例 4	良好	178.4	良好	908	良好
實例 5	良好	300.2	良好	454	良好
實例 6	良好	205.0	良好	568	良好
實例 7	良好	210.1	良好	0	差
實例 8	良好	302.0	良好	681	良好
實例 9	良好	312.4	差	0	良好
實例 10	良好	258.4	良好	454	良好
實例 11	良好	176.0	良好	568	良好
比較例 1	差	336.2	差	114	良好
比較例 2	良好	135.9	差	908	良好
比較例 3	良好	103.0	良好	0	良好
比較例 4	差	294.2	差	114	良好

【圖式簡單說明】

圖1為顯示本發明之(甲基)丙烯酸薄膜的橫截面圖。

圖2為顯示本發明之(甲基)丙烯酸薄膜的橫截面圖。

圖3為顯示本發明之標示膜的橫截面圖。

圖4為顯示應用實例的波紋板之橫截面圖。

【主要元件符號說明】

1	第一(甲基)丙烯酸薄膜層
2	第二(甲基)丙烯酸薄膜層
3	著色劑
4	保護層
5	受體層
6	膠黏層
11	第一主表面
12	第二主表面
61	膠黏側面
100	(甲基)丙烯酸薄膜
200	標示膜

五、中文發明摘要：

本發明提供一種在室溫薄膜強度及低溫順應性之間具有極佳平衡的(甲基)丙烯酸薄膜，及包含該(甲基)丙烯酸薄膜之標示膜。本發明之(甲基)丙烯酸薄膜包含含有羧基的(甲基)丙烯酸聚合物、含有胺基的(甲基)丙烯酸聚合物、具有於1000至4000之間之重量平均分子量及具有反應性官能團的聚丙烯酸酯、及具有可與胺基及羧基反應的官能團之交聯劑；且本發明提供相對100質量份包含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與包含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之總量，具有聚丙烯酸酯含量為0.5至30質量份之間的(甲基)丙烯酸薄膜，及包含該(甲基)丙烯酸薄膜之標示膜。

六、英文發明摘要：

The present application provides a (meth)acrylic film having an excellent balance between film strength at room temperature and conformability properties at low temperature, and a marking film comprising the (meth)acrylic film. The present application is a (meth)acrylic film comprising a (meth)acrylic polymer containing a carboxyl group, a (meth)acrylic polymer containing an amino group, a polyacrylate with a weighted average molecular weight in a range between 1000 and 4000 and with a reactive functional group, and a cross-linking agent having a functional group that reacts with amino groups and carboxyl groups, and the present application provides a (meth)acrylic film having the polyacrylate in an amount in the range between 0.5 and 30 mass parts with regards to 100 mass parts of the sum of the (meth)acrylic polymer containing a carboxyl group and the (meth)acrylic polymer containing a amino group, as well as a marking film that contains this (meth)acrylic film.

十、申請專利範圍：

1. 一種(甲基)丙烯酸薄膜，其包含：
含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物；
含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物；
具有於1000至4000之間之重量平均分子量及具有反應性官能團的聚丙烯酸酯；及
具有可與胺基及羧基反應的官能團之交聯劑，
其中聚丙烯酸酯含量相對100質量份含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物與含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之總量為0.5至30質量份之間。
2. 如請求項1之(甲基)丙烯酸薄膜，其中該反應性官能團為羥基。
3. 如請求項1或2之(甲基)丙烯酸薄膜，其中該聚丙烯酸酯僅在分子末端具有官能團。
4. 如請求項1至3中任一項之(甲基)丙烯酸薄膜，其中該聚丙烯酸酯中鍵結的烷基(R)碳數係與含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物或含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物中鍵合的烷基(R)之碳數相同。
5. 如請求項1至4中任一項之(甲基)丙烯酸薄膜，其中分散有顏料或染料。
6. 如請求項1至5中任一項之(甲基)丙烯酸薄膜，其具有第一主表面與第二主表面，其中在該第一主表面上形成保護層。
7. 如請求項1至6中任一項之(甲基)丙烯酸薄膜，其中該含

羧基的(甲基)丙烯酸聚合物之玻璃轉化溫度為 0°C 或更高，且該含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之玻璃轉化溫度為 0°C 或更低。

8. 如請求項1至6中任一項之(甲基)丙烯酸薄膜，其中該含羧基的(甲基)丙烯酸聚合物之玻璃轉化溫度為 0°C 或更低，且該含胺基的(甲基)丙烯酸聚合物之玻璃轉化溫度為 0°C 或更高。
9. 一種標示膜，其包含如請求項1至5中任一項之(甲基)丙烯酸薄膜，其具有第一主表面與第二主表面；及供於第二主表面上的膠黏層。

十一、圖式：

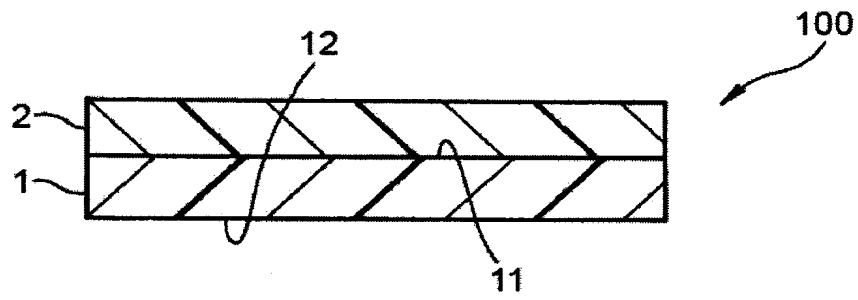


圖 1

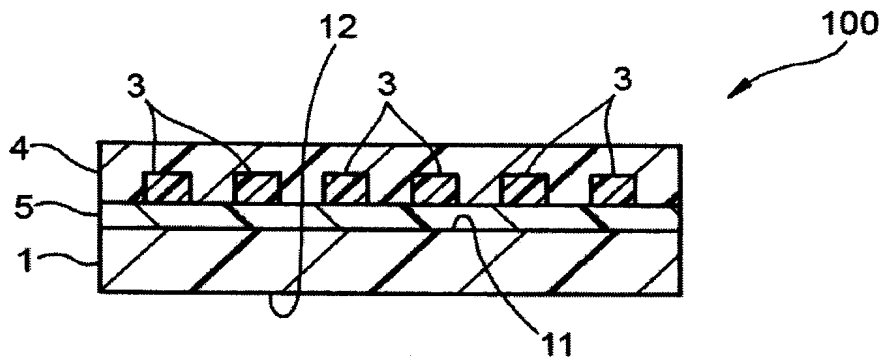


圖 2

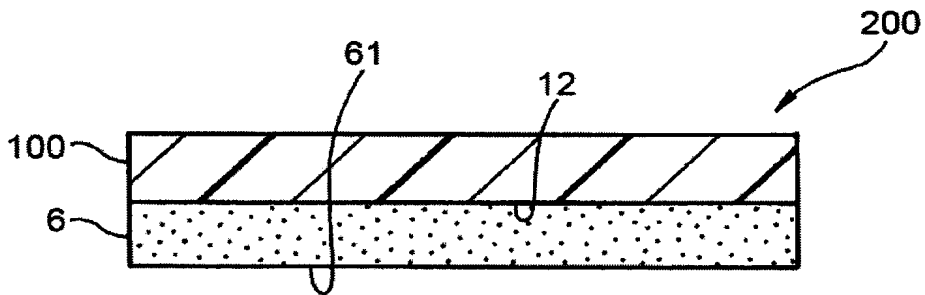


圖 3

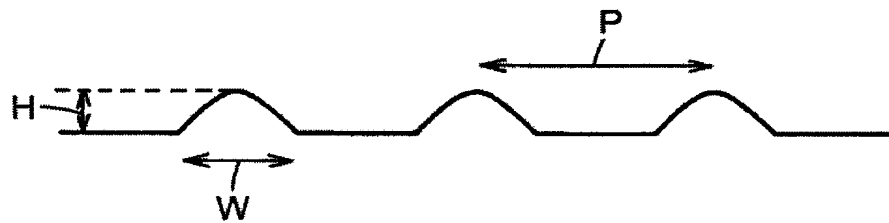


圖 4

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	第一(甲基)丙烯酸薄膜層
3	著色劑
4	保護層
5	受體層
11	第一主表面
12	第二主表面
100	(甲基)丙烯酸薄膜

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)