



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201300444 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101109252

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/18 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/28 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/22

日本

2011-062879

(71)申請人：理研科技股份有限公司 (日本) RIKEN TECHNOS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：鈴木康廣 SUZUKI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

膜、積層膜、防刮傷膜及物品

FILM, LAMINATED FILM, SCRATCH-RESISTANT FILM AND ARTICLE

(57)摘要

本發明提供一種擦傷復原性及耐污染性優異且耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，作為防刮傷膜或裝飾膜而有用的膜。本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：(A)不含羥基的乙烯基化合物(a mol%)；(B)具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物(b mol%)；及(C)具有下述式的乙烯基化合物(c mol%)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ [此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基($-\text{O}-$)及胺基甲酸酯基($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式(1)及式(2)： $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ (式(1))及 $4c/3 \leq b \leq 40c$ (式(2))。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201300444 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101109252

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/18 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/28 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/22

日本

2011-062879

(71)申請人：理研科技股份有限公司 (日本) RIKEN TECHNOS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：鈴木康廣 SUZUKI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

膜、積層膜、防刮傷膜及物品

FILM, LAMINATED FILM, SCRATCH-RESISTANT FILM AND ARTICLE

(57)摘要

本發明提供一種擦傷復原性及耐污染性優異且耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，作為防刮傷膜或裝飾膜而有用的膜。本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：(A)不含羥基的乙烯基化合物(a mol%)；(B)具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物(b mol%)；及(C)具有下述式的乙烯基化合物(c mol%)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ [此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基($-\text{O}-$)及胺基甲酸酯基($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式(1)及式(2)： $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ (式(1))及 $4c/3 \leq b \leq 40c$ (式(2))。

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：101109152

※申請日期：101.3.19

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

防刮傷膜/SCRATCH-RESISTANT FILM

二、中文發明摘要：

本發明提供一種擦傷復原性及耐污染性優異且耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，作為防刮傷膜或裝飾膜而有用的膜。本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；及 (C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ [此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)： $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ (式

(1)) 及 $4c/3 \leq b \leq 40c$ (式(2))。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a film which is excellent in scratch restoring properties, stain resistance, weatherability, chemical resistance, flex resistance and impact resistance, and is useful as a scratch-resistant film or a decoration film. The film of the invention includes a crosslinking substance which has a composition containing a vinyl compound copolymer and a polyisocyanate, wherein the vinyl compound copolymer includes the following monomer units:

(A) a vinyl compound not containing a hydroxyl (a mol%); (B) a vinyl compound having a chain or branched alkyl containing hydroxyl and having 1 to 6 carbons (b mol%); and (C) a vinyl compound having a following formula (c mol%): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ (c mol%). The R refers to H or CH_3 . The Y is a chain or branched saturated hydrocarbon group having the hydroxyl at end. The Y may also have at least one selected from a group consisting of a ring-opening lactone group ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$, the n is an integer of 4 to 6), a carbonate group ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$), an ester group ($-\text{CO}-\text{O}-$), an ether group ($-\text{O}-$) and an urethane group ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), if necessary, and have 12 to 120 carbons. The "a" ~ the "c" satisfy "a+b+c=100" and

following formulas (1) and (2) : the formula (1) is " $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ ", and the formula (2) is " $4c/3 \leq b \leq 40c$ ".

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種用作以下手段的膜：代替將塗料直接塗佈於物品上以進行物品的表面保護或裝飾。特別是有關於一種用於汽車的外飾部、牆材、地板材、冰箱等白色家電（white goods）產品等的表面保護或裝飾的膜。

【先前技術】

先前，為了對汽車的門窗框（door sash）等外飾部賦予耐擦傷性、耐候性、耐久性、耐污染性、抗蝕性、創意性等功能，而根據該構件的材質直接塗佈三聚氰胺系樹脂、異氰酸酯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等硬化性樹脂塗料。

另外，為了對家電產品框體等賦予耐擦傷性、耐久性、耐污染性、創意性等功能，而直接塗佈紫外線硬化型的丙烯酸系樹脂等硬塗層塗料。

然而，此種直接塗佈存在以下問題：具有非塗佈面的遮蔽（masking）、塗佈、硬化、精加工等多個步驟；必須進行作業環境配備或安全衛生管理以應對塗料的溶劑；需要熟練進行以實現均勻且無缺陷地塗佈；噴霧塗佈於創意性的方面有限制等。另外，紫外線硬化型的硬塗層塗料存在容易引起由紫外線所致的劣化，無法獲得令人滿意的耐候性的問題。

因此，提出了使用膜化妝材來代替塗料的直接塗佈（專利文獻 1）。該膜化妝材的使用雖然解決了直接塗佈時的作

業性、環境安全性、創意性等問題，但耐擦傷性、耐候性、耐久性、耐污染性及抗蝕性等並不充分。

另外，作為具有經提高的耐擦傷性的表面塗膜材料，廣泛使用含有具有矽氧烷結構的化合物的組成物。其原因在於，上述化合物對塗膜材料表面賦予潤滑性，降低摩擦係數，藉此可進一步提高塗膜材料的耐擦傷性。然而，具有矽氧烷結構的化合物由於與其他成分的相溶性、混合性低，故有滲出而使耐污染性下降的問題。亦提出了使具有聚二甲基矽氧烷部分的共聚物硬化而獲得的塗膜材料（專利文獻 2），但該塗膜材料亦由於存在矽氧烷結構，故耐污染性仍不可謂充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-118061 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3999411 號公報

【發明內容】

本發明的目的在於提供一種作為代替以物品的表面保護或裝飾為目的之塗料的直接塗佈的手段而有用、且耐擦傷性及耐污染性優異的膜。

本發明者發現，於包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物的膜中，藉由上述共聚物包括特定的三種單體單元，從而不具有聚二甲基矽氧烷等矽氧烷結構，可獲得耐擦傷性特別是擦傷復原性優異、並且耐污染性亦優異的膜，從而達成了本發明。

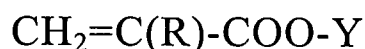
再者，所謂擦傷復原性是指以下性質：對膜表面施加外壓時立即彈性變形而不容易破壞，除去外壓後，該變形以塑性變形的形式復原而不殘留。

即，本發明是一種膜，其包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：

(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；

(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；及

(C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)：



[此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；且

上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)：

$$3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c) \cdots (1)$$

$$4c/3 \leq b \leq 40c \cdots (2)。$$

另外，本發明亦提供一種積層膜，其是於熱塑性樹脂膜的至少單面上具有上述膜。

本發明的膜及積層膜表現出沃伊特模型 (voigt model) 的黏彈性行為，故擦傷復原性優異且耐污染性優異，另外耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，因此作為代替對物品的表面的、例如對牆面或家電產品、汽車零件等的表面的塗料的直接塗佈的手段，例如作為防刮傷膜或裝飾膜而有用。

【實施方式】

本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，上述共聚物包括下述 (A) ~ (C) 的單體單元。

單體 (A)

單體 (A) 為不含羥基的乙烯基化合物。單體 (A) 例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸-2-硬脂酯及(甲基)丙烯酸月桂酯等(甲基)丙烯酸酯；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚及異丁基乙烯醚等烷基乙烯醚；苯乙烯及 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物；丙烯腈及甲基丙烯腈等含氰基的乙烯基化合物；乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯；氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯及偏二氟乙烯等含鹵元素的乙烯基化合物；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及烯丙基縮水甘油醚等含環

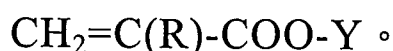
氧基的乙烯基化合物；丙烯酸及甲基丙烯酸等含羧基的乙烯基化合物；及(甲基)丙烯酸醯胺等含醯胺基的乙烯基化合物等。其中，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯及(甲基)丙烯酸正丁酯。

單體 (B)

單體 (B) 為具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基的乙烯基化合物，該烷基的碳數為 1~6，較佳為 2~4。單體 (C) 例如可列舉：丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丙酯、丙烯酸-4-羥基丁酯、甲基丙烯酸-4-羥基丁酯、羥基乙基丙烯酸醯胺及烯丙醇等，其中，較佳為丙烯酸-2-羥基乙酯及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯。

單體 (C)

單體 (C) 為具有下述式的乙烯基化合物：



R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) (以下，有時稱為「開環內酯基等」) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子。若 Y 的碳數過少，則所得的膜的擦傷復原性差，若過

多，則耐污染性差。上述烷基的碳數較佳為 25～90，更佳為 36～90，進而佳為 40～90。

單體 (C) 例如是藉由(甲基)丙烯酸與長鏈二醇的脫水縮合而獲得，上述長鏈二醇為式 OH-Y 所表示的於兩末端具有羥基的長鏈二醇，例如分子量為 202～1714（碳數為 12～120）的長鏈二醇。

Y 視需要亦可具有上述開環內酯基等。具有此種基就 Y 的碳數的控制容易的方面而言較佳。更佳為 Y 具有聚內酯結構及/或聚碳酸酯結構。於 Y 為分支狀的情形時，開環內酯基等存在於主鏈中較存在於側鏈中更佳。再者，於 Y 具有開環內酯基等時，Y 的碳數包括上述開環內酯基等所含的碳的個數。

Y 具有開環內酯基的單體 (C) 例如是藉由(甲基)丙烯酸與聚己內酯二醇的脫水縮合而獲得。上述脫水縮合可依照公知的方法藉由以下方式而進行：例如於苯或甲苯等有機溶劑中，與對甲苯磺酸等酸觸媒及對苯二酚或甲基對苯二酚等聚合抑制劑一起加熱回流。上述聚己內酯二醇例如可列舉大賽璐 (DAICEL) 化學工業股份有限公司製造的 Placel 205(碳數為 26)、Placel 210(碳數為 50)及 Placel 220(碳數為 104)。另外，關於 Y 具有聚開環內酯結構的單體 (C) 的市售例，例如可列舉大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM5（甲基丙烯酸羥基乙酯的 5 mol 己 內 酯 加 成 物， $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-(\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{O})_5-\text{H}$ ，Y 的碳數為

32) 及 Placel FA10L (丙烯酸羥基乙酯的 10 mol 己內酯加成物, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-(\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{O})_{10}-\text{H}$, Y 的碳數為 62)。

另外, 可藉由(甲基)丙烯酸與聚碳酸酯二醇的脫水縮合來製造 Y 具有聚碳酸酯結構的單體 (C)。上述聚碳酸酯二醇例如可列舉大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel CD205 (碳數為 27)、Placel CD210 (碳數為 48) 及 Placel CD220 (碳數為 97)。

日油(股)製造的 Blemmer PP-800 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6-\text{O})_{13}-\text{H}$, 聚丙二醇單丙烯酸酯) 亦可用作單體 (C)。

本發明的乙烯基化合物共聚物是藉由上述單體 (A) ~ 單體 (C) 的共聚合而獲得。單體 (A) ~ 單體 (C) 的量於分別設為 a mol%、b mol% 及 c mol% 時, 必須為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)。

$$3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c) \cdots (1)$$

$$4c/3 \leq b \leq 40c \cdots (2)$$

式 (1) 表示不含羥基的單體 (A) 的莫耳量 (a) 與含羥基的單體 (B) 及單體 (C) 的合計莫耳量 (b+c) 的關係。由於 $a+b+c=100$, 故若使用 $b+c=100-a$ 的關係式, 則式 (1) 意味著 $42.9 \leq a \leq 80$ 。因此, $20 \leq b+c \leq 57.1$ 。

關於式(1)，於 $a > 4(b+c)$ 時(即 $a > 80$ 時)，交聯密度過低，耐污染性或耐熱性、耐候性及耐化學品性下降。於 $3(b+c)/4 > a$ 時(即 $a < 42.9$ 時)，交聯密度變得過高，形成剛直且為玻璃性的硬化膜，故不表現出擦傷復原性。較佳為式(1)為 $5(b+c)/6 \leq a \leq 5(b+c)/2$ 。若使用 $b+c=100-a$ 的關係式，則其意味著 $45.5 \leq a \leq 71.4$ 。因此， $28.6 \leq b+c \leq 54.5$ 。

式(2)表示含羥基的單體(B)及單體(C)的莫耳量的關係。關於式(2)，於 $4c/3 > b$ 時，即單體(B)的量過少或單體(C)的量過多時，交聯密度變得過低，耐污染性或耐熱性、耐候性及耐化學品性下降。於 $b > 40c$ 時，即單體(B)的量過多或單體(C)的量過少時，交聯密度變得過高，形成剛直且為玻璃性的硬化膜，故不表現出擦傷復原性。另外，有時耐彎折性或耐衝擊性亦下降。較佳為 b 及 c 滿足 $8c/5 \leq b \leq 8c$ ，更佳為滿足 $2c \leq b \leq 4c$ 。

上述乙烯基化合物共聚物通常是藉由溶液聚合來製造。溶液聚合的溶劑可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯等酯系溶劑及乙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇等醇系溶劑等，可將該些溶劑單獨使用或用作兩種以上的混合溶劑。視需要亦可使用過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯(lauryl peroxide)、氫過氧化異丙苯及偶氮雙異丁腈等聚合起始劑。聚合溫度較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，反應時間較佳為 5 小時 $\sim$ 15 小時。

將所得的乙烯基化合物共聚物繼而與聚異氰酸酯混合，將所得的混合塗料塗佈於熱塑性樹脂膜的表面上，於室溫下或藉由加熱進行交聯，藉此可獲得本發明的積層膜。另外，本發明的膜是藉由自上述積層膜剝去熱塑性樹脂膜而獲得。

塗佈方法並無特別限制，可使用公知的網塗佈方法。具體可列舉輥塗佈、凹版塗佈、反輥塗佈、輥式刷塗、噴霧塗佈、氣刀塗佈及模塗佈等。塗膜的厚度較佳為於乾燥、硬化後為 $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。若過薄，則有時所得的本發明的膜不表現出擦傷復原性，若過厚，則可能產生塗佈時塗料流動、或成本不必要地增大的問題。

上述聚異氰酸酯為分子內具有 $\text{-N}=\text{C}=\text{O}$ 結構的化合物，具體可列舉：亞甲基雙-4-環己基異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、六亞甲基二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、異佛爾酮二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、甲苯二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、異佛爾酮二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體及六亞甲基二異氰酸酯的縮二脲體等聚異氰酸酯，或上述聚異氰酸酯的封閉型異氰酸酯等胺基甲酸酯交聯劑。較佳為可列舉亞甲基雙-4-環己基異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、異佛爾酮二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、異佛爾酮二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體及六亞甲基二異氰酸酯的縮二脲體等聚異氰酸酯。另外，交聯時，

視需要亦可添加二月桂酸二丁基錫及二乙基己酸二丁基錫等觸媒。

聚異氰酸酯的量為如下量：乙烯基化合物共聚物中的羥基的莫耳數與聚異氰酸酯中的異氰酸酯基的莫耳數之比較佳為 $1:0.7\sim 1:1.4$ ，更佳為 $1:0.9\sim 1:1.2$ 。若異氰酸酯量過少，則有時耐污染性或耐候性下降。另外，若異氰酸酯量過多，則有時擦傷復原性或耐彎折性下降。

交聯可藉由室溫乾燥或加熱乾燥來進行。例如，室溫乾燥可進行 6 小時～1 週。加熱乾燥可於 $40^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下進行 5 秒鐘～120 分鐘。乾燥的溫度或時間理想的是根據要塗佈混合塗料的熱塑性樹脂膜的性質而適時選擇，視情況不同，有時亦可將加熱乾燥與室溫乾燥組合進行。進而，於對軟化點低的熱塑性樹脂膜進行加熱乾燥的情形時，有時亦會產生於乾燥的過程中熱塑性樹脂膜軟化而破裂或產生皺褶及收縮等不良狀況。為了防止該不良狀況，可適宜選擇以下方法：預先將熱塑性樹脂膜固定於金屬或玻璃、陶器、熱硬化性樹脂、軟化點高的熱塑性樹脂等支持體上後，進行混合塗料的塗佈或乾燥。

要塗佈塗料的上述熱塑性樹脂膜例如可列舉：聚氯乙烯樹脂，非結晶性、低結晶性或結晶性的聚酯，聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂（ABS 樹脂）或苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物及其氫化物等苯乙烯系樹脂，聚醯胺，丙烯酸，聚碳酸酯，聚胺基甲酸酯等熱塑性樹脂的膜，包括未延伸膜、單軸延伸膜及雙軸

延伸膜。特佳為聚氯乙稀樹脂或非結晶性聚酯樹脂的未延伸膜、或經延伸加工的結晶性聚酯膜。另外，於自將塗料塗佈於熱塑性樹脂膜上而獲得的積層膜剝去熱塑性樹脂膜而獲得本發明的膜的情形時，較佳為預先對熱塑性樹脂膜的塗佈面進行脫模處理。

上述熱塑性樹脂膜的厚度並無特別限制，通常為 20 μm ～500 μm ，若考慮到對於下文將述的真空成形、薄膜壓製成形、空氣壓縮壓製成形、模內成形或嵌入成形等的應用，則較佳為 75 μm ～300 μm 。

另外，於為了賦予創意性等而於本發明的積層膜的與熱塑性樹脂膜相反一側的表面（即塗膜表面）實施壓花加工的情形時，由於塗膜具有彈性變形的特性，故可能壓花加工變難，而藉由將塗膜的厚度設定為 10 μm ～30 μm ，將熱塑性樹脂膜的厚度設定為 80 μm ～300 μm ，且利用表面粗度 Rz 為 20 μm 以上的壓花輥進行按壓加工，可獲得良好的壓花形狀。

本發明的膜及積層膜由於擦傷復原性及耐污染性優異，另外耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，故作為代替對物品表面直接塗佈塗料的手段、例如作為防刮傷膜或裝飾膜而有用。例如可合適地用於門窗框、飾件、擋泥板（fender）、保險桿（bumper）等汽車零件，家電產品的框體或資訊顯示部分、建築物的牆材或地板材、傢具產品等的表面。

於將本發明的膜或積層膜貼附於例如牆材、地板材、

圖像圖形 (image graphics) 及汽車門窗框等平面構件而使用的情形時，可於本發明的膜的單面或本發明的積層膜的熱塑性樹脂膜上設置黏著劑層或黏接劑層，並切斷成所需的形狀後貼附。貼附時，為了防止空氣進入至本發明的膜或積層膜與構件之間而發生膨脹、損及美觀，較佳為於上述黏著劑層或黏接劑層的表面設置用以排除空氣的槽。另一方面，若設置此種排氣槽，則可能會產生於本發明的膜表面的與上述槽對應的部分出現凹陷的外觀不良，為了防止該外觀不良，關於排氣槽的設計，槽的寬度較佳為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $200\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $50\ \mu\text{m}$ ~ $150\ \mu\text{m}$ 。另外，槽的深度較佳為 $5\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ ，其剖面形狀為半圓形。進而，為了高效地排出氣泡以不產生外觀不良，推薦以如下方式來配置槽：自鉛垂方向觀察具有槽的黏著劑層表面時，由槽隔開的黏著劑層為正三角形、正四角形、菱形或正六角形的重複結構。

另外，於將本發明的膜或積層膜用於例如家電產品的框體、汽車儀錶盤 (instrument panel)、排檔頭 (shift knob)、扶手 (assist grip) 等立體且複雜形狀的構件的表面保護或裝飾的情形時，可藉由真空成形、薄膜壓製成形、空氣壓縮壓製成形、模內成形或嵌入成形等而一體成形。於進行一體成形的情形時，較佳為使於本發明的膜的單面或本發明的積層膜的熱塑性樹脂膜上設置黏著劑層或黏接劑層而成者與上述構件一體化。於進行真空成形的情形時，需要追隨於構件的複雜形狀，因此熱塑性樹脂膜的玻璃轉移點

較佳為 60°C～130°C，具體而言較佳為丙烯酸系樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚酯樹脂及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂的膜。另外，由於真空成形中積層膜被延伸，因此本發明的膜中較佳為以如下方式設置：相對於乙烯基化合物共聚物的羥基 1 當量，聚異氰酸酯的異氰酸酯基為 0.7 當量～1.2 當量。

[實例]

以下，藉由實例對本發明進行說明，但本發明不限定於此。

實例 1

於氮氣環境下，於容量為 500 ml 的燒瓶中加入甲基異丁基酮 100 質量份，升溫至 100°C。另外，混合表 1 所示的 mol% 的單體 (A)、單體 (B) 及單體 (C-1) 合計 100 質量份 (即單體 (A) 29 質量份、單體 (B) 15 質量份及單體 (C-1) 57 質量份) 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 (日本 Finechem 股份有限公司製造，ABN-R) 1 質量份，將該混合物用 3 小時滴加至 100°C 的甲基異丁基酮中。進一步用 6 小時進行加熱回流，獲得目標共聚物 (固體成分為 50%)。

將所得的乙烯基化合物共聚物 100 質量份與 34 質量份的聚異氰酸酯混合，將所得的塗料以乾燥後的塗膜厚度成為 50 μm 的方式塗佈於東麗膜加工 (股) 製造的聚酯膜「Cerapeel 38」(商品名) 的脫模處理面上後，於 150°C 下加熱 30 分鐘，進而於室溫下放置 24 小時而形成塗膜。自 Cerapeel 38 剝離該塗膜，獲得目標膜 (A)。對所得的膜進

行下述試驗(1)～試驗(13)。將結果示於表1中。

實例2～實例13及比較例1～比較例6

以表1所示的 mol% 的量(括弧內的數字為質量份)使用表1所示的各單體，與實例1同樣地共聚合，將所得的乙烯基化合物共聚物100質量份與表1所示的量(質量份)的聚異氰酸酯混合，將所得的塗料以乾燥後的塗膜厚度成為 20 μm 的方式塗佈於 Unitika (股) 製造的聚酯膜「Emblet S50」(商品名)的單面上後，於 150°C 下加熱 30 分鐘，進而於室溫下放置 24 小時而形成塗膜，獲得目標積層膜(B)。對所得的積層膜進行下述試驗(1)～試驗(13)。將結果示於表1中。

所使用的材料如下。

單體(A)：三菱麗陽股份有限公司製造，甲基丙烯酸甲酯

單體(B)：日本觸媒股份有限公司製造，甲基丙烯酸-2-羥基乙酯，含羥基的烷基的碳數為2

單體(C-1)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FA10L，丙烯酸羥基乙酯的 10 mol 己內酯加成物，Y 的碳數為 62，分子量為 1256

單體(C-2)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM5，甲基丙烯酸羥基乙酯的 5 mol 己內酯加成物，Y 的碳數為 32，分子量為 700

單體(C-3)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM3，甲基丙烯酸羥基乙酯的 3 mol 己內酯加成

物，Y 的碳數為 20，分子量為 472

單體 (C-4)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel CD210 (聚碳酸酯二醇， $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{O}-\text{CO}-\text{O})_6-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{OH}$) 與丙烯酸的脫水縮合物，Y 的碳數為 48，分子量為 1036

單體 (C-5)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel CD220 (聚碳酸酯二醇， $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{O}-\text{CO}-\text{O})_{13}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{OH}$) 與丙烯酸的脫水縮合物，Y 的碳數為 97，分子量為 2044

單體 (C-6)：利用下述方法製備的化合物，Y 的碳數為 46，分子量為 1002

比較單體 (C)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel 230 (聚己內酯二醇，碳數為 158) 與丙烯酸的脫水縮合物，Y 的碳數為 158，分子量為 3096

矽氧烷化合物：信越化學工業股份有限公司製造的 X-22-2426，單末端甲基丙烯酸改質聚二甲基矽氧烷，分子量：約 14000

聚異氰酸酯：日本聚氨酯工業製造的 Coronate HX，固體成分為 100%，NCO 含量為 21.3 質量%

單體 (C-6) 的製備

對大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM2D (甲基丙烯酸羥基乙酯的 2 mol 己內酯加成物，分子量為 358) 與己二酸 (分子量為 146) 使用酸觸媒進行脫水縮合，合成末端羧酸改質甲基丙烯酸酯。繼而，於該末端羧酸改

質甲基丙烯酸酯中添加大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel 205 (己內酯四聚物的二醇, $\text{H}-\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\{\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}\}_2-\text{H}$, 分子量為 534), 使用酸觸媒進行脫水縮合, 獲得末端含羥基的甲基丙烯酸酯單體 (C-6)。

試驗

(1) 擦傷復原性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出長 150 mm×寬 75 mm 而作為試驗片, 將其置於玻璃板上。積層膜 (B) 的情況下, 以塗膜面成為表面的方式放置。使用 Nakaya-Brush 工業製造的四排黃銅刷 (荷重為 500 gf), 對試驗片的表面以單程為 100 mm 的距離往返摩擦 10 次後, 迅速取下黃銅刷, 觀察直至表面上附著的擦傷消失為止的時間。

○: 擦傷在 1 分鐘以內消失。

△: 擦傷在超過 1 分鐘~24 小時以內消失。

×: 即便經過 24 小時以上擦傷亦未消失。

(2) 對摩擦的耐擦傷性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出長 200 mm×寬 25 mm 而作為試驗片, 將其置於 JIS L 0849 的學振試驗機中。積層膜 (B) 的情況下, 以塗膜面成為表面的方式放置。繼而, 於學振試驗機的摩擦端子上以疊 5 層的方式安裝 3 號平紋細棉布後, 加載 500 gf 荷重而於試驗片表面往返 100 次, 確認此後的表面的擦傷的程度。

◎：未見擦傷。

○：塗膜表面可見小於 10 條的輕微擦傷。

△：塗膜表面可見 10 條以上的輕微擦傷。

×：整個塗膜表面可見明顯擦傷。

(3) 耐彎折性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出 100 mm×50 mm 的大小，使用日東電工製造的雙面膠帶 No.500A 貼附於厚度為 0.3 mm 的鋁板上而作為試驗片。積層膜 (B) 的情況下，以塗膜面成為表面的方式貼附。對該試驗片使用安裝有直徑為 2 mm 的心軸 (mandrel) 的 JIS K 5600-5-1 類型 1 的彎折試驗裝置，以塗膜面成為外側的方式用 2 秒鐘以均等的速度彎折至 180°。彎折結束後，對彎折部位的中央 30 mm 部分確認塗膜有無破損。

○：未產生破損。

△：未產生破損，但彎曲部分變得泛白。

×：產生了破損。

(4) 耐衝擊性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出 100 mm×50 mm 的大小，使用日東電工製造的雙面膠帶 No.500A 貼附於 150 mm×75 mm×1 mm 的鋁板上而作為試驗片。積層膜 (B) 的情況下，以塗膜面成為表面的方式貼附。將該試驗片以塗膜面朝上的方式放置於根據 JIS K 5600-5-3 而安裝有 $\phi 1/4$ 吋的鐵球的杜邦式衝擊試驗機中，使荷重為 300 gf 的砝碼自 20 cm 的高度落下而施加衝擊後，評價塗膜有

無破損。

○：未產生破損。

×：產生了破損。

(5) 耐水性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，將其於 40℃ 的溫水中浸漬 168 小時後取出，於 1 小時以內根據以下基準目測評價塗膜的外觀。

○：未見變化。

△：有肉眼無法確認但使用顯微鏡時可確認的程度的非常小的膨脹、剝離或破損，肉眼確認到由該等引起的稍許的光澤下降或污垢。

×：肉眼確認到膨脹、剝離或破損。

(6) 耐濕性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，將其於 50℃、95%RH 的恆溫恆濕槽中放置 168 小時後取出，於 1 小時以內根據與試驗(5)相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

(7) 耐熱性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，將其於 100℃ 的齒輪烘箱中放置 1 小時後取出，進而於室溫下放置 1 小時以上後，根據與試驗(5)相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

(8) 耐酸性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，對其滴加 10% 稀硫酸 2 ml 並於室溫下放置 24 小時後，充分水洗。將該

試驗片進而於室溫下放置 1 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（9）耐鹼性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，對其滴加 5%碳酸鈉水溶液 2 ml 並於 40℃ 下放置 6 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 1 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（10）耐汽油性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，對其滴加依據 JIS K 2202 的 1 號汽油 2 ml 並於室溫下放置 24 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 2 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（11）耐醇性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，對其滴加乙醇 2 ml 並於室溫下放置 24 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 24 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（12）耐候性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，將其於日光式耐候機中曝露 2000 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 24 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（13）耐污染性

準備 2 個與上述試驗（4）相同的試驗片，將該些試驗

片分別於室外放置 180 天及 360 天後，充分水洗。將該些試驗片進而於室溫下放置 24 小時以上後，根據下述評價基準目測評價塗膜的外觀。

○：無論哪個試驗片均未見外觀的變化。

△：僅放置了 360 天的試驗片確認到光澤下降、膨脹或剝離等。

×：無論哪個試驗片均確認到光澤下降、膨脹或剝離等。

(14) 操作性

將膜 (A) 或積層膜 (B) 切出 100 mm×25 mm，將夾具間距離設定為 50 mm 而將其安裝於 A & D 製造的 Tensilon RTG-1310 拉伸試驗機中，以拉伸速度 200 mm/min 進行拉伸試驗時，測定 10%模數值。該值越小則操作中破損的可能性越高，操作性越差。

○：10%模數值為 10 N/25 mm 以上

△：10%模數值為 1 N/25 mm 以上且小於 10 N/25 mm

×：10%模數值小於 1 N/25 mm

[表 1]
表 1

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12	實例 13	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
熱塑性樹脂膜	無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
乙烯基化 合物共聚 物，mol% (質量 份)	單體 (A)	65 (29)	65 (29)	65 (39)	65 (45)	65 (22)	55 (21)	55 (21)	50 (24)	70 (42)	65 (45)	65 (24)	64 (35)	85 (57)	40 (25)	75 (70)	55 (15)	65 (16)	51.9 (21)
	單體 (B)	25 (15)	25 (15)	25 (19)	25 (22)	25 (11)	32 (16)	32 (16)	42 (27)	25 (20)	32 (29)	21 (10)	27 (17)	11 (10)	45 (18)	25 (30)	23 (8)	25(8)	36.2 (17)
	單體 (C-1)	10 (57)	10 (57)				13 (63)	13 (63)	8(49)	5 (38)	3 (26)	14 (66)		4(34)	15 (57)	0	22 (76)		
	單體 (C-2)			10 (42)															11.3 (32)
	單體 (C-3)				10(33)														
	單體 (C-4)					10 (52)													
	單體 (C-5)					10 (68)													
	單體 (C-6)												9(48)					10 (76)	
	比較單體 (C)																		0.5 (30)
	矽氧烷化合物																		
聚異氰酸酯，質量份 評價結果	34	34	45	52	37	25	19	25	44	39	52	28	40	27	38	46	25	19	38
	○	○	○	△	○	○	△	△ ^{*1}	△	○	△	○	○	△	×	×	△	○	○
	◎	◎	○	△	◎	◎	△	△	△	○	△	○	◎	△	×	×	△	○	◎

41829pif

耐彎折性	○	○	○	○	△	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
耐衝擊性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐濕性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐汽油性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
耐醇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
耐污染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	○	○	×	○	×	○	×
操作性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 與實例 7 相比較，直至消失為止的時間更長

如表 1 所示，本發明的膜及積層膜的擦傷復原性及耐污染性優異，另外耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異。

另一方面，a 不滿足式 (1)、單體 (A) 的量過多的比較例 1 中，耐化學品性、耐候性及耐污染性差，單體 (A) 的量過少的比較例 2 中，擦傷復原性差。b 及 c 不滿足式 (2)、單體 (B) 的量過多的比較例 3 中，擦傷復原性、耐彎折性及耐衝擊性差，單體 (B) 的量過少的比較例 4 中，耐污染性差。使用末端含羥基的烷基的碳數多於本發明的範圍的單體作為單體 (C) 的比較例 5 中，耐污染性差。乙烯基化合物共聚物具有矽氧烷結構的比較例 6 中，耐污染性差。

實例 14

利用研光成形機將氯乙烯樹脂（信越化學工業股份有限公司製造，聚合度為 1100）100 質量份、聚酯系塑化劑 {花王股份有限公司製造，HA-5（商品名）} 20 質量份及碳黑（三菱化學股份有限公司製造，MCF#1000（商品名））5 質量份的組成物製膜，獲得基材膜（厚度為 100 μm ）。於該基材膜的一個面上，利用金屬輥貼合除了塗膜厚度為 15 μm 以外與實例 1 同樣地獲得的膜而獲得積層膜。繼而，於該塗膜表面於 100°C 下以 5 kgf/cm^2 將表面粗度 R_z 為 30 μm 的緞紋壓花輥進行按壓加工，藉此獲得壓花加工膜 1。

實例 15

於實例 14 中使塗膜厚度為 25 μm ，除此以外，與實例

14 同樣地獲得壓花加工膜 2。

實例 16

於實例 14 中使基材膜的厚度為 250 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 3。

實例 17

於實例 14 中，使用 PET-G 樹脂（伊士曼化學股份有限公司製造，Easter G6763）100 質量份及碳黑（三菱化學股份有限公司製造，MCF#1000（商品名））5 質量份的組成物藉由擠壓模成形機來製造基材膜（厚度為 100 μm ），除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 4。

參考例 1

於實例 14 中使壓花輥的表面粗度 R_z 為 10 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 5。

參考例 2

於實例 14 中使塗膜厚度為 5 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 6。

參考例 3

於實例 14 中使塗膜厚度為 40 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 7。

比較例 7

使用不具擦傷復原性的日本化工塗料股份有限公司製造的 ALLEX26 K-37（商品名）100 質量份與 ALLEX26 硬化劑 10 質量份的塗料作為用以獲得塗膜的塗料，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 8。

對上述所得的壓花加工膜 1～壓花加工膜 8 進行下述壓花加工性的試驗及上述（1）及（13）的試驗。將結果示於表 2 中。

壓花加工性

根據下述評價基準目測評價所得的壓花加工膜的塗膜表面。

○：壓花在整個塗膜表面形成，亦無塗膜的破損或開孔。

×：壓花幾乎或完全未形成，或者塗膜有破損或開孔。

[表 2]

表 2

	實例 14	實例 15	實例 16	實例 17	參考例 1	參考例 2	參考例 3	比較例 7
壓花加工性	○	○	○	○	× ^{*1}	× ^{*2}	× ^{*1}	○
擦傷復原性	○	○	○	○	○	- ^{*3}	○	×
耐污染性	○	○	○	○	○	- ^{*3}	○	○

*1 未刻入壓花
*2 塗膜破損
*3 由於塗膜破損，故無法進行試驗

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

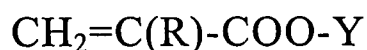
七、申請專利範圍：

1. 一種膜，其包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中上述乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：

(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；

(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且上述烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；以及

(C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)：



[此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；

上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)：

$$3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c) \cdots (1)$$

$$4c/3 \leq b \leq 40c \cdots (2)。$$

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜，其中上述單體單

元(C)中的Y具有選自由開環內酯基、碳酸酯基、酯基、醚基及胺基甲酸酯基所組成的組群中的一個以上的基。

3. 一種積層膜，其是於熱塑性樹脂膜的至少單面上具有如申請專利範圍第1項或第2項所述之膜。

4. 一種防刮傷膜，其包括如申請專利範圍第1項或第2項所述之膜或如申請專利範圍第3項所述之積層膜。

5. 一種物品，其具有如申請專利範圍第4項所述之防刮傷膜。

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：101109252

※ 申請日期：101.3.19

※IPC 分類：

C08J5/88 (2006.01)
C08F229/88 (2006.01)
B32B27/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

膜、積層膜、防刮傷膜及物品/FILM, LAMINATED FILM, SCRATCH-RESISTANT FILM AND ARTICLE

二、中文發明摘要：

本發明提供一種擦傷復原性及耐污染性優異且耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，作為防刮傷膜或裝飾膜而有用的膜。本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；及 (C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ ；上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)： $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ (式 (1)) 及 $4c/3 \leq b \leq 40c$ (式 (2))。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a film which is excellent in

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：101109252

※ 申請日期：101.3.19

※IPC 分類：

C08J5/08 (2006.01)
C08F229/08 (2006.01)
B32B27/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

膜、積層膜、防刮傷膜及物品/FILM, LAMINATED FILM, SCRATCH-RESISTANT FILM AND ARTICLE

二、中文發明摘要：

本發明提供一種擦傷復原性及耐污染性優異且耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，作為防刮傷膜或裝飾膜而有用的膜。本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；及 (C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ ；上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)： $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ (式 (1)) 及 $4c/3 \leq b \leq 40c$ (式 (2))。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a film which is excellent in

scratch restoring properties, stain resistance, weatherability, chemical resistance, flex resistance and impact resistance, and is useful as a scratch-resistant film or a decoration film. The film of the invention includes a crosslinking substance which has a composition containing a vinyl compound copolymer and a polyisocyanate, wherein the vinyl compound copolymer includes the following monomer units:

(A) a vinyl compound not containing a hydroxyl (a mol%); (B) a vinyl compound having a chain or branched alkyl containing hydroxyl and having 1 to 6 carbons (b mol%); and (C) a vinyl compound having a following formula (c mol%): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-\text{Y}$ (c mol%). The "a" ~ the "c" satisfy "a+b+c=100" and following formulas (1) and (2): the formula (1) is " $3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c)$ ", and the formula (2) is " $4c/3 \leq b \leq 40c$ ".

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種用作以下手段的膜：代替將塗料直接塗佈於物品上以進行物品的表面保護或裝飾。特別是有關於一種用於汽車的外飾部、牆材、地板材、冰箱等白色家電（white goods）產品等的表面保護或裝飾的膜。

【先前技術】

先前，為了對汽車的門窗框（door sash）等外飾部賦予耐擦傷性、耐候性、耐久性、耐污染性、抗蝕性、創意性等功能，而根據該構件的材質直接塗佈三聚氰胺系樹脂、異氰酸酯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等硬化性樹脂塗料。

另外，為了對家電產品框體等賦予耐擦傷性、耐久性、耐污染性、創意性等功能，而直接塗佈紫外線硬化型的丙烯酸系樹脂等硬塗層塗料。

然而，此種直接塗佈存在以下問題：具有非塗佈面的遮蔽（masking）、塗佈、硬化、精加工等多個步驟；必須進行作業環境配備或安全衛生管理以應對塗料的溶劑；需要熟練進行以實現均勻且無缺陷地塗佈；噴霧塗佈於創意性的方面有限制等。另外，紫外線硬化型的硬塗層塗料存在容易引起由紫外線所致的劣化，無法獲得令人滿意的耐候性的問題。

因此，提出了使用膜化妝材來代替塗料的直接塗佈（專利文獻 1）。該膜化妝材的使用雖然解決了直接塗佈時的作

業性、環境安全性、創意性等問題，但耐擦傷性、耐候性、耐久性、耐污染性及抗蝕性等並不充分。

另外，作為具有經提高的耐擦傷性的表面塗膜材料，廣泛使用含有具有矽氧烷結構的化合物的組成物。其原因在於，上述化合物對塗膜材料表面賦予潤滑性，降低摩擦係數，藉此可進一步提高塗膜材料的耐擦傷性。然而，具有矽氧烷結構的化合物由於與其他成分的相溶性、混合性低，故有滲出而使耐污染性下降的問題。亦提出了使具有聚二甲基矽氧烷部分的共聚物硬化而獲得的塗膜材料（專利文獻 2），但該塗膜材料亦由於存在矽氧烷結構，故耐污染性仍不可謂充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-118061 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3999411 號公報

【發明內容】

本發明的目的在於提供一種作為代替以物品的表面保護或裝飾為目的之塗料的直接塗佈的手段而有用、且耐擦傷性及耐污染性優異的膜。

本發明者發現，於包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物的膜中，藉由上述共聚物包括特定的三種單體單元，從而不具有聚二甲基矽氧烷等矽氧烷結構，可獲得耐擦傷性特別是擦傷復原性優異、並且耐污染性亦優異的膜，從而達成了本發明。

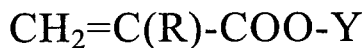
再者，所謂擦傷復原性是指以下性質：對膜表面施加外壓時立即彈性變形而不容易破壞，除去外壓後，該變形以塑性變形的形式復原而不殘留。

即，本發明是一種膜，其包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中該乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：

(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；

(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且該烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；及

(C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)：



[此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；且

上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)：

$$3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c) \cdots (1)$$

$$4c/3 \leq b \leq 40c \cdots (2)。$$

另外，本發明亦提供一種積層膜，其是於熱塑性樹脂膜的至少單面上具有上述膜。

本發明的膜及積層膜表現出沃伊特模型 (voigt model) 的黏彈性行為，故擦傷復原性優異且耐污染性優異，另外耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，因此作為代替對物品的表面的、例如對牆面或家電產品、汽車零件等的表面的塗料的直接塗佈的手段，例如作為防刮傷膜或裝飾膜而有用。

【實施方式】

本發明的膜包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，上述共聚物包括下述 (A) ~ (C) 的單體單元。

單體 (A)

單體 (A) 為不含羥基的乙烯基化合物。單體 (A) 例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸-2-硬脂酯及(甲基)丙烯酸月桂酯等(甲基)丙烯酸酯；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚及異丁基乙烯醚等烷基乙烯醚；苯乙烯及 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物；丙烯腈及甲基丙烯腈等含氰基的乙烯基化合物；乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯；氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯及偏二氟乙烯等含鹵元素的乙烯基化合物；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及烯丙基縮水甘油醚等含環

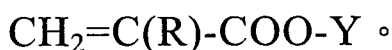
氧基的乙烯基化合物；丙烯酸及甲基丙烯酸等含羧基的乙烯基化合物；及(甲基)丙烯酸醯胺等含醯胺基的乙烯基化合物等。其中，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯及(甲基)丙烯酸正丁酯。

單體 (B)

單體 (B) 為具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基的乙烯基化合物，該烷基的碳數為 1~6，較佳為 2~4。單體 (B) 例如可列舉：丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丙酯、丙烯酸-4-羥基丁酯、甲基丙烯酸-4-羥基丁酯、羥基乙基丙烯酸醯胺及烯丙醇等，其中，較佳為丙烯酸-2-羥基乙酯及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯。

單體 (C)

單體 (C) 為具有下述式的乙烯基化合物：



R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) (以下，有時稱為「開環內酯基等」) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子。若 Y 的碳數過少，則所得的膜的擦傷復原性差，若過

多，則耐污染性差。上述烷基的碳數較佳為 25~90，更佳為 36~90，進而佳為 40~90。

單體 (C) 例如是藉由(甲基)丙烯酸與長鏈二醇的脫水縮合而獲得，上述長鏈二醇為式 OH-Y 所表示的於兩末端具有羥基的長鏈二醇，例如分子量為 202~1714 (碳數為 12~120) 的長鏈二醇。

Y 視需要亦可具有上述開環內酯基等。具有此種基就 Y 的碳數的控制容易的方面而言較佳。更佳為 Y 具有聚內酯結構及/或聚碳酸酯結構。於 Y 為分支狀的情形時，開環內酯基等存在於主鏈中較存在於側鏈中更佳。再者，於 Y 具有開環內酯基等時，Y 的碳數包括上述開環內酯基等所含的碳的個數。

Y 具有開環內酯基的單體 (C) 例如是藉由(甲基)丙烯酸與聚己內酯二醇的脫水縮合而獲得。上述脫水縮合可依照公知的方法藉由以下方式而進行：例如於苯或甲苯等有機溶劑中，與對甲苯磺酸等酸觸媒及對苯二酚或甲基對苯二酚等聚合抑制劑一起加熱回流。上述聚己內酯二醇例如可列舉大賽璐 (DAICEL) 化學工業股份有限公司製造的 Placel 205 (碳數為 26)、Placel 210 (碳數為 50) 及 Placel 220 (碳數為 104)。另外，關於 Y 具有聚開環內酯結構的單體 (C) 的市售例，例如可列舉大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM5 (甲基丙烯酸羥基乙酯的 5 mol 己 內 酯 加 成 物，
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-(\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{O})_5-\text{H}$ ，Y 的碳數為

32) 及 Placel FA10L (丙烯酸羥基乙酯的 10 mol 己內酯加成物, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-(\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{O})_{10}-\text{H}$, Y 的碳數為 62)。

另外, 可藉由(甲基)丙烯酸與聚碳酸酯二醇的脫水縮合來製造 Y 具有聚碳酸酯結構的單體 (C)。上述聚碳酸酯二醇例如可列舉大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel CD205 (碳數為 27)、Placel CD210 (碳數為 48) 及 Placel CD220 (碳數為 97)。

日油(股)製造的 Blemmer PP-800 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6-\text{O})_{13}-\text{H}$, 聚丙二醇單丙烯酸酯) 亦可用作單體 (C)。

本發明的乙烯基化合物共聚物是藉由上述單體 (A) ~ 單體 (C) 的共聚合而獲得。單體 (A) ~ 單體 (C) 的量於分別設為 a mol%、b mol% 及 c mol% 時, 必須為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)。

$$3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c) \cdots (1)$$

$$4c/3 \leq b \leq 40c \cdots (2)$$

式 (1) 表示不含羥基的單體 (A) 的莫耳量 (a) 與含羥基的單體 (B) 及單體 (C) 的合計莫耳量 (b+c) 的關係。由於 $a+b+c=100$, 故若使用 $b+c=100-a$ 的關係式, 則式 (1) 意味著 $42.9 \leq a \leq 80$ 。因此, $20 \leq b+c \leq 57.1$ 。

關於式 (1)，於 $a > 4(b+c)$ 時 (即 $a > 80$ 時)，交聯密度過低，耐污染性或耐熱性、耐候性及耐化學品性下降。於 $3(b+c)/4 > a$ 時 (即 $a < 42.9$ 時)，交聯密度變得過高，形成剛直且為玻璃性的硬化膜，故不表現出擦傷復原性。較佳為式 (1) 為 $5(b+c)/6 \leq a \leq 5(b+c)/2$ 。若使用 $b+c=100-a$ 的關係式，則其意味著 $45.5 \leq a \leq 71.4$ 。因此， $28.6 \leq b+c \leq 54.5$ 。

式 (2) 表示含羥基的單體 (B) 及單體 (C) 的莫耳量的關係。關於式 (2)，於 $4c/3 > b$ 時，即單體 (B) 的量過少或單體 (C) 的量過多時，交聯密度變得過低，耐污染性或耐熱性、耐候性及耐化學品性下降。於 $b > 40c$ 時，即單體 (B) 的量過多或單體 (C) 的量過少時，交聯密度變得過高，形成剛直且為玻璃性的硬化膜，故不表現出擦傷復原性。另外，有時耐彎折性或耐衝擊性亦下降。較佳為 b 及 c 滿足 $8c/5 \leq b \leq 8c$ ，更佳為滿足 $2c \leq b \leq 4c$ 。

上述乙烯基化合物共聚物通常是藉由溶液聚合來製造。溶液聚合的溶劑可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯等酯系溶劑及乙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇等醇系溶劑等，可將該些溶劑單獨使用或用作兩種以上的混合溶劑。視需要亦可使用過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯 (lauryl peroxide)、氫過氧化異丙苯及偶氮雙異丁腈等聚合起始劑。聚合溫度較佳為 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ ，反應時間較佳為 5 小時 $\sim$ 15 小時。

將所得的乙烯基化合物共聚物繼而與聚異氰酸酯混合，將所得的混合塗料塗佈於熱塑性樹脂膜的表面上，於室溫下或藉由加熱進行交聯，藉此可獲得本發明的積層膜。另外，本發明的膜是藉由自上述積層膜剝去熱塑性樹脂膜而獲得。

塗佈方法並無特別限制，可使用公知的網塗佈方法。具體可列舉輥塗佈、凹版塗佈、反輥塗佈、輥式刷塗、噴霧塗佈、氣刀塗佈及模塗佈等。塗膜的厚度較佳為於乾燥、硬化後為 $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。若過薄，則有時所得的本發明的膜不表現出擦傷復原性，若過厚，則可能產生塗佈時塗料流動、或成本不必要地增大的問題。

上述聚異氰酸酯為分子內具有 -N=C=O 結構的化合物，具體可列舉：亞甲基雙-4-環己基異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、六亞甲基二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、異佛爾酮二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、甲苯二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、異佛爾酮二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體及六亞甲基二異氰酸酯的縮二脲體等聚異氰酸酯，或上述聚異氰酸酯的封閉型異氰酸酯等胺基甲酸酯交聯劑。較佳為可列舉亞甲基雙-4-環己基異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、異佛爾酮二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加合物、六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、異佛爾酮二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體及六亞甲基二異氰酸酯的縮二脲體等聚異氰酸酯。另外，交聯時，

視需要亦可添加二月桂酸二丁基錫及二乙基己酸二丁基錫等觸媒。

聚異氰酸酯的量為如下量：乙烯基化合物共聚物中的羥基的莫耳數與聚異氰酸酯中的異氰酸酯基的莫耳數之比較佳為 1：0.7～1：1.4，更佳為 1：0.9～1：1.2。若異氰酸酯量過少，則有時耐污染性或耐候性下降。另外，若異氰酸酯量過多，則有時擦傷復原性或耐彎折性下降。

交聯可藉由室溫乾燥或加熱乾燥來進行。例如，室溫乾燥可進行 6 小時～1 週。加熱乾燥可於 40℃～300℃ 下進行 5 秒鐘～120 分鐘。乾燥的溫度或時間理想的是根據要塗佈混合塗料的熱塑性樹脂膜的性質而適時選擇，視情況不同，有時亦可將加熱乾燥與室溫乾燥組合進行。進而，於對軟化點低的熱塑性樹脂膜進行加熱乾燥的情形時，有時亦會產生於乾燥的過程中熱塑性樹脂膜軟化而破裂或產生皺褶及收縮等不良狀況。為了防止該不良狀況，可適宜選擇以下方法：預先將熱塑性樹脂膜固定於金屬或玻璃、陶器、熱硬化性樹脂、軟化點高的熱塑性樹脂等支持體上後，進行混合塗料的塗佈或乾燥。

要塗佈塗料的上述熱塑性樹脂膜例如可列舉：聚氯乙烯樹脂，非結晶性、低結晶性或結晶性的聚酯，聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂（ABS 樹脂）或苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物及其氫化物等苯乙烯系樹脂，聚醯胺，丙烯酸，聚碳酸酯，聚胺基甲酸酯等熱塑性樹脂的膜，包括未延伸膜、單軸延伸膜及雙軸

延伸膜。特佳為聚氯乙稀樹脂或非結晶性聚酯樹脂的未延伸膜、或經延伸加工的結晶性聚酯膜。另外，於自將塗料塗佈於熱塑性樹脂膜上而獲得的積層膜剝去熱塑性樹脂膜而獲得本發明的膜的情形時，較佳為預先對熱塑性樹脂膜的塗佈面進行脫模處理。

上述熱塑性樹脂膜的厚度並無特別限制，通常為 20 μm ~500 μm ，若考慮到對於下文將述的真空成形、薄膜壓製成形、空氣壓縮壓製成形、模內成形或嵌入成形等的應用，則較佳為 75 μm ~300 μm 。

另外，於為了賦予創意性等而於本發明的積層膜的與熱塑性樹脂膜相反一側的表面（即塗膜表面）實施壓花加工的情形時，由於塗膜具有彈性變形的特性，故可能壓花加工變難，而藉由將塗膜的厚度設定為 10 μm ~30 μm ，將熱塑性樹脂膜的厚度設定為 80 μm ~300 μm ，且利用表面粗度 Rz 為 20 μm 以上的壓花輥進行按壓加工，可獲得良好的壓花形狀。

本發明的膜及積層膜由於擦傷復原性及耐污染性優異，另外耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異，故作為代替對物品表面直接塗佈塗料的手段、例如作為防刮傷膜或裝飾膜而有用。例如可合適地用於門窗框、飾件、擋泥板（fender）、保險桿（bumper）等汽車零件，家電產品的框體或資訊顯示部分、建築物的牆材或地板材、傢具產品等的表面。

於將本發明的膜或積層膜貼附於例如牆材、地板材、

圖像圖形 (image graphics) 及汽車門窗框等平面構件而使用的情形時，可於本發明的膜的單面或本發明的積層膜的熱塑性樹脂膜上設置黏著劑層或黏接劑層，並切斷成所需的形狀後貼附。貼附時，為了防止空氣進入至本發明的膜或積層膜與構件之間而發生膨脹、損及美觀，較佳為於上述黏著劑層或黏接劑層的表面設置用以排除空氣的槽。另一方面，若設置此種排氣槽，則可能會產生於本發明的膜表面的與上述槽對應的部分出現凹陷的外觀不良，為了防止該外觀不良，關於排氣槽的設計，槽的寬度較佳為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $200\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $50\ \mu\text{m}$ ~ $150\ \mu\text{m}$ 。另外，槽的深度較佳為 $5\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ ，其剖面形狀為半圓形。進而，為了高效地排出氣泡以不產生外觀不良，推薦以如下方式來配置槽：自鉛垂方向觀察具有槽的黏著劑層表面時，由槽隔開的黏著劑層為正三角形、正四角形、菱形或正六角形的重複結構。

另外，於將本發明的膜或積層膜用於例如家電產品的框體、汽車儀錶盤 (instrument panel)、排檔頭 (shift knob)、扶手 (assist grip) 等立體且複雜形狀的構件的表面保護或裝飾的情形時，可藉由真空成形、薄膜壓製成形、空氣壓縮壓製成形、模內成形或嵌入成形等而一體成形。於進行一體成形的情形時，較佳為使於本發明的膜的單面或本發明的積層膜的熱塑性樹脂膜上設置黏著劑層或黏接劑層而成者與上述構件一體化。於進行真空成形的情形時，需要追隨於構件的複雜形狀，因此熱塑性樹脂膜的玻璃轉移點

較佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，具體而言較佳為丙烯酸系樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚酯樹脂及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂的膜。另外，由於真空成形中積層膜被延伸，因此本發明的膜中較佳為以如下方式設置：相對於乙烯基化合物共聚物的羥基 1 當量，聚異氰酸酯的異氰酸酯基為 0.7 當量 ~ 1.2 當量。

[實例]

以下，藉由實例對本發明進行說明，但本發明不限定於此。

實例 1

於氮氣環境下，於容量為 500 ml 的燒瓶中加入甲基異丁基酮 100 質量份，升溫至 100°C 。另外，混合表 1 所示的 mol% 的單體 (A)、單體 (B) 及單體 (C-1) 合計 101 質量份 (即單體 (A) 29 質量份、單體 (B) 15 質量份及單體 (C-1) 57 質量份) 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 (日本 Finechem 股份有限公司製造，ABN-R) 1 質量份，將該混合物用 3 小時滴加至 100°C 的甲基異丁基酮中。進一步用 6 小時進行加熱回流，獲得目標共聚物 (固體成分為 50%)。

將所得的乙烯基化合物共聚物 100 質量份與 34 質量份的聚異氰酸酯混合，將所得的塗料以乾燥後的塗膜厚度成為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的方式塗佈於東麗膜加工 (股) 製造的聚酯膜「Cerapeel 38」(商品名) 的脫模處理面上後，於 150°C 下加熱 30 分鐘，進而於室溫下放置 24 小時而形成塗膜。自 Cerapeel 38 剝離該塗膜，獲得目標膜 (A)。對所得的膜進

行下述試驗 (1) ~ 試驗 (13)。將結果示於表 1 中。

實例 2 ~ 實例 13 及比較例 1 ~ 比較例 6

以表 1 所示的 mol% 的量 (括弧內的數字為質量份) 使用表 1 所示的各單體，與實例 1 同樣地共聚合，將所得的乙烯基化合物共聚物 100 質量份與表 1 所示的量 (質量份) 的聚異氰酸酯混合，將所得的塗料以乾燥後的塗膜厚度成為 20 μm 的方式塗佈於 Unitika (股) 製造的聚酯膜「Emblet S50」(商品名) 的單面上後，於 150°C 下加熱 30 分鐘，進而於室溫下放置 24 小時而形成塗膜，獲得目標積層膜(B)。對所得的積層膜進行下述試驗(1) ~ 試驗(13)。將結果示於表 1 中。

所使用的材料如下。

單體 (A)：三菱麗陽股份有限公司製造，甲基丙烯酸甲酯

單體 (B)：日本觸媒股份有限公司製造，甲基丙烯酸-2-羥基乙酯，含羥基的烷基的碳數為 2

單體 (C-1)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FA10L，丙烯酸羥基乙酯的 10 mol 己內酯加成物，Y 的碳數為 62，分子量為 1256

單體 (C-2)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM5，甲基丙烯酸羥基乙酯的 5 mol 己內酯加成物，Y 的碳數為 32，分子量為 700

單體 (C-3)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM3，甲基丙烯酸羥基乙酯的 3 mol 己內酯加成

物，Y 的碳數為 20，分子量為 472

單體 (C-4)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel CD210 (聚碳酸酯二醇， $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{O}-\text{CO}-\text{O})_6-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{OH}$) 與丙烯酸的脫水縮合物，Y 的碳數為 48，分子量為 1036

單體 (C-5)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel CD220 (聚碳酸酯二醇， $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{O}-\text{CO}-\text{O})_{13}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{OH}$) 與丙烯酸的脫水縮合物，Y 的碳數為 97，分子量為 2044

單體 (C-6)：利用下述方法製備的化合物，Y 的碳數為 46，分子量為 1002

比較單體 (C)：大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel 230 (聚己內酯二醇，碳數為 158) 與丙烯酸的脫水縮合物，Y 的碳數為 158，分子量為 3096

矽氧烷化合物：信越化學工業股份有限公司製造的 X-22-2426，單末端甲基丙烯酸改質聚二甲基矽氧烷，分子量：約 14000

聚異氰酸酯：日本聚氨酯工業製造的 Coronate HX，固體成分為 100%，NCO 含量為 21.3 質量%

單體 (C-6) 的製備

對大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel FM2D (甲基丙烯酸羥基乙酯的 2 mol 己內酯加成物，分子量為 358) 與己二酸 (分子量為 146) 使用酸觸媒進行脫水縮合，合成末端羧酸改質甲基丙烯酸酯。繼而，於該末端羧酸改

質甲基丙烯酸酯中添加大賽璐化學工業股份有限公司製造的 Placel 205 (己內酯四聚物的二醇, $\text{H}-\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\{\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}\}_2-\text{H}$, 分子量為 534), 使用酸觸媒進行脫水縮合, 獲得末端含羥基的甲基丙烯酸酯單體 (C-6)。

試驗

(1) 擦傷復原性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出長 150 mm×寬 75 mm 而作為試驗片, 將其置於玻璃板上。積層膜 (B) 的情況下, 以塗膜面成為表面的方式放置。使用 Nakaya-Brush 工業製造的四排黃銅刷 (荷重為 500 gf), 對試驗片的表面以單程為 100 mm 的距離往返摩擦 10 次後, 迅速取下黃銅刷, 觀察直至表面上附著的擦傷消失為止的時間。

○: 擦傷在 1 分鐘以內消失。

△: 擦傷在超過 1 分鐘~24 小時以內消失。

×: 即便超過 24 小時擦傷亦未消失。

(2) 對摩擦的耐擦傷性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出長 200 mm×寬 25 mm 而作為試驗片, 將其置於 JIS L 0849 的學振試驗機中。積層膜 (B) 的情況下, 以塗膜面成為表面的方式放置。繼而, 於學振試驗機的摩擦端子上以疊 5 層的方式安裝 3 號平紋細棉布後, 加載 500 gf 荷重而於試驗片表面往返 100 次, 確認此後的表面的擦傷的程度。

◎：未見擦傷。

○：塗膜表面可見小於 10 條的輕微擦傷。

△：塗膜表面可見 10 條以上的輕微擦傷。

×：整個塗膜表面可見明顯擦傷。

(3) 耐彎折性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出 100 mm×50 mm 的大小，使用日東電工製造的雙面膠帶 No.500A 貼附於厚度為 0.3 mm 的鋁板上而作為試驗片。積層膜 (B) 的情況下，以塗膜面成為表面的方式貼附。對該試驗片使用安裝有直徑為 2 mm 的心軸 (mandrel) 的 JIS K 5600-5-1 類型 1 的彎折試驗裝置，以塗膜面成為外側的方式用 2 秒鐘以均等的速度彎折至 180°。彎折結束後，對彎折部位的中央 30 mm 部分確認塗膜有無破損。

○：未產生破損。

△：未產生破損，但彎曲部分變得泛白。

×：產生了破損。

(4) 耐衝擊性

將上述所得的膜 (A) 或積層膜 (B) 切出 100 mm×50 mm 的大小，使用日東電工製造的雙面膠帶 No.500A 貼附於 150 mm×75 mm×1 mm 的鋁板上而作為試驗片。積層膜 (B) 的情況下，以塗膜面成為表面的方式貼附。將該試驗片以塗膜面朝上的方式放置於根據 JIS K 5600-5-3 而安裝有 φ1/4 吋的鐵球的杜邦式衝擊試驗機中，使荷重為 300 gf 的砝碼自 20 cm 的高度落下而施加衝擊後，評價塗膜有

無破損。

○：未產生破損。

×：產生了破損。

(5) 耐水性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，將其於 40℃ 的溫水中浸漬 168 小時後取出，於 1 小時以內根據以下基準目測評價塗膜的外觀。

○：未見變化。

△：有肉眼無法確認但使用顯微鏡時可確認的程度的非常小的膨脹、剝離或破損，肉眼確認到由該等引起的稍許的光澤下降或污垢。

×：肉眼確認到膨脹、剝離或破損。

(6) 耐濕性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，將其於 50℃、95%RH 的恆溫恆濕槽中放置 168 小時後取出，於 1 小時以內根據與試驗(5)相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

(7) 耐熱性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，將其於 100℃ 的齒輪烘箱中放置 1 小時後取出，進而於室溫下放置 1 小時以上後，根據與試驗(5)相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

(8) 耐酸性

使用與上述試驗(4)相同的試驗片，對其滴加 10% 稀硫酸 2 ml 並於室溫下放置 24 小時後，充分水洗。將該

試驗片進而於室溫下放置 1 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（9）耐鹼性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，對其滴加 5%碳酸鈉水溶液 2 ml 並於 40°C 下放置 6 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 1 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（10）耐汽油性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，對其滴加依據 JIS K 2202 的 1 號汽油 2 ml 並於室溫下放置 24 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 2 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（11）耐醇性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，對其滴加乙醇 2 ml 並於室溫下放置 24 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 24 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（12）耐候性

使用與上述試驗（4）相同的試驗片，將其於日光式耐候機中曝露 2000 小時後，充分水洗。將該試驗片進而於室溫下放置 24 小時以上後，根據與試驗（5）相同的評價基準目測評價塗膜的外觀。

（13）耐污染性

準備 2 個與上述試驗（4）相同的試驗片，將該些試驗

片分別於室外放置 180 天及 360 天後，充分水洗。將該些試驗片進而於室溫下放置 24 小時以上後，根據下述評價基準目測評價塗膜的外觀。

○：無論哪個試驗片均未見外觀的變化。

△：僅放置了 360 天的試驗片確認到光澤下降、膨脹或剝離等。

×：無論哪個試驗片均確認到光澤下降、膨脹或剝離等。

(14) 操作性

將膜 (A) 或積層膜 (B) 切出 100 mm×25 mm，將夾具間距離設定為 50 mm 而將其安裝於 A & D 製造的 Tensilon RTG-1310 拉伸試驗機中，以拉伸速度 200 mm/min 進行拉伸試驗時，測定 10%模數值。該值越小則操作中破損的可能性越高，操作性越差。

○：10%模數值為 10 N/25 mm 以上

△：10%模數值為 1 N/25 mm 以上且小於 10 N/25 mm

×：10%模數值小於 1 N/25 mm

[表 1]

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12	實例 13	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
熱塑性樹脂膜	無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
乙烯基化 合物共聚 物, mol% (質量 份)	單體 (A)	65 (29)	65 (29)	65 (39)	65 (32)	65 (22)	55 (21)	55 (21)	50 (24)	70 (42)	65 (45)	65 (24)	64 (35)	85 (57)	40 (25)	75 (70)	55 (15)	65 (16)	51.9 (21)
	單體 (B)	25 (15)	25 (15)	25 (19)	25 (16)	25 (11)	32 (16)	32 (16)	42 (27)	25 (20)	32 (29)	21 (10)	27 (17)	11 (10)	45 (18)	25 (30)	23 (8)	25(8)	36.2 (17)
	單體 (C-1)	10 (57)	10 (57)				13 (63)	13 (63)	8(49)	5(38)	3(26)	14 (66)		4(34)	15 (57)	0	22 (76)		
	單體 (C-2)			10 (42)															11.3 (32)
	單體 (C-3)				10(33)														
	單體 (C-4)					10 (52)													
	單體 (C-5)						10 (68)												
	單體 (C-6)												9(48)					10 (76)	
比較單體 (C)																			
矽氧烷化合物																			0.5 (30)
評價結果	聚異氣酸酯, 質量份	34	34	45	52	37	25	19	44	39	52	28	40	27	38	46	25	19	38
	擦傷復原性	○	○	○	△	○	△ ^{*1}	△	△	○	△	○	○	△	×	×	△	○	○
	對摩擦的耐擦傷性	◎	◎	○	△	◎	△	△	△	○	△	○	◎	△	×	×	△	○	◎
	耐彎折性	○	○	○	△	○	△	△	○	△	△	○	○	○	△	×	○	○	○
耐衝擊性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○

*1 與實例7相比較，直至消失為止的時間更長

如表 1 所示，本發明的膜及積層膜的擦傷復原性及耐污染性優異，另外耐候性、耐化學品性、耐彎折性及耐衝擊性亦優異。

另一方面，a 不滿足式 (1)、單體 (A) 的量過多的比較例 1 中，耐化學品性、耐候性及耐污染性差，單體 (A) 的量過少的比較例 2 中，擦傷復原性差。b 及 c 不滿足式 (2)、單體 (B) 的量過多的比較例 3 中，擦傷復原性、耐彎折性及耐衝擊性差，單體 (B) 的量過少的比較例 4 中，耐污染性差。使用末端含羥基的烷基的碳數多於本發明的範圍的單體作為單體 (C) 的比較例 5 中，耐污染性差。乙烯基化合物共聚物具有矽氧烷結構的比較例 6 中，耐污染性差。

實例 14

利用研光成形機將氯乙烯樹脂（信越化學工業股份有限公司製造，聚合度為 1100）100 質量份、聚酯系塑化劑（花王股份有限公司製造，HA-5（商品名））20 質量份及碳黑（三菱化學股份有限公司製造，MCF#1000（商品名））5 質量份的組成物製膜，獲得基材膜（厚度為 100 μm ）。於該基材膜的一個面上，利用金屬輥貼合除了塗膜厚度為 15 μm 以外與實例 1 同樣地獲得的膜而獲得積層膜。繼而，於該塗膜表面於 100°C 下以 5 kgf/cm^2 將表面粗度 R_z 為 30 μm 的緞紋壓花輥進行按壓加工，藉此獲得壓花加工膜 1。

實例 15

於實例 14 中使塗膜厚度為 25 μm ，除此以外，與實例

14 同樣地獲得壓花加工膜 2。

實例 16

於實例 14 中使基材膜的厚度為 250 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 3。

實例 17

於實例 14 中，使用 PET-G 樹脂（伊士曼化學股份有限公司製造，Easter G6763）100 質量份及碳黑（三菱化學股份有限公司製造，MCF#1000（商品名））5 質量份的組成物藉由擠壓模成形機來製造基材膜（厚度為 100 μm ），除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 4。

參考例 1

於實例 14 中使壓花輥的表面粗度 R_z 為 10 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 5。

參考例 2

於實例 14 中使塗膜厚度為 5 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 6。

參考例 3

於實例 14 中使塗膜厚度為 40 μm ，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 7。

比較例 7

使用不具擦傷復原性的日本化工塗料股份有限公司製造的 ALLEX26 K-37（商品名）100 質量份與 ALLEX26 硬化劑 10 質量份的塗料作為用以獲得塗膜的塗料，除此以外，與實例 14 同樣地獲得壓花加工膜 8。

對上述所得的壓花加工膜 1～壓花加工膜 8 進行下述壓花加工性的試驗及上述（1）及（13）的試驗。將結果示於表 2 中。

壓花加工性

根據下述評價基準目測評價所得的壓花加工膜的塗膜表面。

○：壓花在整個塗膜表面形成，亦無塗膜的破損或開孔。

×：壓花幾乎或完全未形成，或者塗膜有破損或開孔。

[表 2]

表 2

	實例 14	實例 15	實例 16	實例 17	參考例 1	參考例 2	參考例 3	比較例 7
壓花加工性	○	○	○	○	× ^{*1}	× ^{*2}	× ^{*1}	○
擦傷復原性	○	○	○	○	○	- ^{*3}	○	×
耐污染性	○	○	○	○	○	- ^{*3}	○	○

*1 未刻入壓花

*2 塗膜破損

*3 由於塗膜破損，故無法進行試驗

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

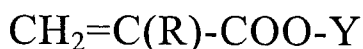
七、申請專利範圍：

1. 一種膜，其包括含有乙烯基化合物共聚物及聚異氰酸酯的組成物的交聯物，其中上述乙烯基化合物共聚物包括下述單體單元：

(A) 不含羥基的乙烯基化合物 (a mol%)；

(B) 具有含羥基的直鏈狀或分支狀的烷基、且上述烷基的碳數為 1~6 的乙烯基化合物 (b mol%)；以及

(C) 具有下述式的乙烯基化合物 (c mol%)：



[此處，R 為 H 或 CH_3 ，Y 為末端具有羥基的直鏈狀或分支狀飽和烴基，Y 視需要亦可具有選自由開環內酯基 ($-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，此處 n 為 4~6 的整數)、碳酸酯基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$)、酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及胺基甲酸酯基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 所組成的組群中的一個以上的基，且具有 12~120 個碳原子]；

上述 a~c 為 $a+b+c=100$ 且滿足下述式 (1) 及式 (2)：

$$3(b+c)/4 \leq a \leq 4(b+c) \cdots (1)$$

$$4c/3 \leq b \leq 40c \cdots (2)。$$

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜，其中上述單體單

元 (C) 中的 Y 具有選自由開環內酯基、碳酸酯基、酯基、醚基及胺基甲酸酯基所組成的組群中的一個以上的基。

3. 一種積層膜，其是於熱塑性樹脂膜的至少單面上具有如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之膜。

4. 一種防刮傷膜，其包括如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之膜或如申請專利範圍第 3 項所述之積層膜。

5. 一種物品，其具有如申請專利範圍第 4 項所述之防刮傷膜。