

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：96123529

※申請日期：96.6.28

※IPC 分類：B32B 33/00, (2006.01)
37/14, (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於圖形基材之轉移硬質塗層膜

TRANSFER HARDCOAT FILMS FOR GRAPHIC SUBSTRATES

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 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅伯特 瑞查德 康得
CONDON, ROBERT RICHARD
2. 瑞查德 約翰 波可尼
POKORNY, RICHARD JOHN
3. 羅伯特 詹姆斯 佛萊明
FLEMING, ROBERT JAMES
4. 威廉 約翰 杭特
HUNT, WILLIAM JOHN
5. 傑佛瑞 歐文 安斯蘭德
EMSLANDER, JEFFREY OWEN
6. 約翰 派翠克 貝特鄒德
BAETZOLD, JOHN PATRICK

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 美國 U.S.A.

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. 美國；2006年06月29日；11/427,575

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】

本發明大體上係關於一種用於圖形基材之轉移硬質塗層膜，且特定言之，係關於一種應用於圖形基材之硬質塗層膜。

【先前技術】

用於圖形業之抗塗鴉保護產品主要由覆蓋圖形基材之膜及透明塗層組成。儘管此等產品向圖形基材提供某種程度之保護，但各自有其限制。保護膜常常不能提供適當抗刮或抗污染性，及/或常常為脆性的。透明塗層常常使受保護膜變脆，從而使受保護膜之移除變得困難。故需要改良之抗塗鴉保護產品。

【發明內容】

在一例示性實施例中，本發明係針對一種保護一圖形基材之方法，該方法藉由將一硬質塗層組合物塗佈於一基材上以形成一硬質塗層；使該硬質塗層固化以形成一固化硬質塗層；將一熱塑性層安置於該固化硬質塗層上以形成一透明硬質塗層複合膜；及藉由熱及壓力將該透明硬質塗層複合膜層壓於一圖形基材上。該熱塑性層變軟且黏附於該圖形基材以形成一受保護圖形基材。

在另一例示性實施例中，本發明係針對一種保護一圖形基材之方法，該方法藉由提供一具有在一熱塑性層上之一固化硬質塗層之透明固化硬質塗層複合膜。該固化硬質塗層具有1微米至15微米範圍內之厚度且該熱塑性層具有0.5

微米至5微米範圍內之厚度。接著，將一影像印刷於該熱塑性層上，且藉由熱及壓力將該透明硬質塗層複合膜層壓於一圖形基材上以形成一受保護圖形基材。該熱塑性層變軟且黏附於該圖形基材。

在另一例示性實施例中，本發明係針對一種透明固化硬質塗層複合膜，其包括一釋放襯墊、一安置於該釋放襯墊上之抗污染及抗刮固化硬質塗層及該固化硬質塗層上之一熱塑性層。該固化硬質塗層具有1微米至15微米範圍內之厚度且該熱塑性層具有0.5微米至20微米範圍內之厚度。

根據本發明之該等轉移硬質塗層膜的此等及其他態樣自以下實施方式連同圖式而對於一般熟習此項技術者顯而易見。

【實施方式】

因此，本發明係針對用於圖形基材之轉移硬質塗層複合膜，且特定言之係針對可應用於圖形基材以提供抗塗鴉、抗刮性及/或適應性(conformability)之固化硬質塗層膜。儘管本發明並非限於此，但將經由討論以下所提供之實例來獲得對本發明之各個態樣的瞭解。

應參看圖式來理解以下描述，在該等圖式中不同圖式中之相同元件以相同方式編號。該等圖式(未必按比例繪製)描繪選定說明性實施例且不欲限制本發明之範疇。儘管構造、尺寸及材料之實例經說明用於各個元件，但熟習此項技術者應認為許多所提供之實例具有可利用之適合替代物。

除非另有指示，否則用於本說明書及申請專利範圍中之所有表示特徵尺寸、量及物理性質的數字應理解為在所有情況下均由術語"大約"修飾。相應地，除非相反地指示，否則前述說明書及附加之申請專利範圍中所述之數值參數為可視熟習此項技術者利用本文中所揭示之教示而設法獲取之所要性質而改變的近似值。

由端點所列舉之數值範圍包括包含於彼範圍的所有數字(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)及彼範圍內之任一範圍。

如本說明書及附加之申請專利範圍中所用，單數形式"一"及"該"涵蓋具有複數指示物之實施例，除非上下文另有明確規定。舉例而言，對"一層"之參考涵蓋具有一個，兩個或多個層之實施例。如本說明書及附加之申請專利範圍中所用，術語"或"一般在其包括"及/或"之意義上使用，除非上下文另有明確規定。

術語"聚合物"應理解為包括聚合物、共聚物(例如，使用兩種或兩種以上不同單體所形成之聚合物)、寡聚物及其組合，以及可形成於可混溶摻合物中之聚合物、寡聚物或共聚物。

術語"透明膜"係指一具有一定厚度之膜且當將該膜安置於一基材上時，一影像(安置於該基材上或相鄰於該基材而安置)為透過該透明膜之厚度可視。在許多實施例中，透明膜允許透過該膜之厚度看見影像而無影像清晰度之實質損失。在某些實施例中，透明膜具有亞光毛面或光面。

圖1展示一複合膜物品100之一例示性實施例的示意圖。所說明之複合膜物品100包括一安置於一釋放襯墊110與一熱塑性層130之間的抗污染及抗刮固化硬質塗層120。在許多實施例中，熱塑性層130包括吸墨材料或油墨接受材料。在某些實施例中，將吸墨材料併入熱塑性層130中。在其他實施例中，將一吸墨層安置於熱塑性層130上。在某些實施例中，將一由溶劑型油墨形成之影像安置於熱塑性層130或吸墨熱塑性層130之任一面上。

本文中所述之影像可經由諸如溶劑型噴墨印刷法、熱質轉移印刷法、靜電印刷、凹版印刷、平版印刷、絲網印刷及其類似方法之任一可用印刷方法而形成於熱塑性層/吸墨層130上。溶劑型印刷法允許影像由熱塑性材料形成。此油墨可包括有機溶劑、熱塑性材料及顏料。有機溶劑可包括適用於增溶熱塑性油墨材料之任一有機溶劑且包括(例如)酮、乙二醇醚、酯及其類似物。顏料可包括適用於向油墨提供色彩之任一顏料且為噴墨領域中已知。

在某些實施例中，將另一釋放襯墊112安置於熱塑性層130上，但此並非必需。在許多實施例中，固化硬質塗層120與熱塑性層130具有範圍在1.5微米至25微米或1.5微米至15微米或1.5微米至10微米之組合膜厚度。

熱塑性層130可包括諸如透明聚丙烯酸酯及其衍生物之透明熱塑性聚合物。其他適合熱塑性聚合物包括(但不限於)聚丙烯、聚縮醛、聚醯胺、聚酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚脲及其類似物。熱

塑性層 130 之厚度可為任一可用厚度。在某些實施例中，熱塑性層 130 具有 0.5 微米至 20 微米或 0.5 微米至 5 微米或 0.5 微米至 3 微米之厚度。在另一實施例中，熱塑性層 130 具有 1 微米至 3 微米之厚度。

在某些實施例中，熱塑性層 130 可包括吸墨材料或熱塑性層 130 可包括油墨接受層。吸墨層或吸墨材料為對於溶劑型噴墨油墨具吸收性之層或材料。"溶劑型"意謂非含水的。吸墨層包括載體樹脂與吸墨樹脂之摻合物。本文中所述之載體樹脂為熱塑性聚合物。載體樹脂可為可與以下所述之吸墨樹脂相容之任一熱塑性樹脂或樹脂之摻合物。

吸墨材料自某些含胺基甲酸酯之聚合樹脂得來且因此包含該等聚合樹脂。如本文中所用，"基質聚合物"係指諸如視需要與聚胺基甲酸酯聚合物或丙烯酸系聚合物摻合之胺基甲酸酯丙烯酸系共聚物的單一含胺基甲酸酯之共聚物、至少一種聚胺基甲酸酯聚合物與至少一種丙烯酸系聚合物之摻合物、至少兩種聚胺基甲酸酯聚合物之摻合物及其混合物。另外，可視需要使含胺基甲酸酯之基質聚合物交聯。聚合物之摻合可形成均質混合物或可為多相的，從而在經由差示掃描熱量測定(DSC)分析時展現兩個或兩個以上相異峰。另外，吸墨組合物可包含不溶性基質中之基質聚合物或基質聚合物中之不溶性基質的網狀互穿。

為在噴墨印刷過程中達成良好影像品質，印刷墨滴在可接受範圍內展布用以提供影像之完全實體填充。將丙烯酸系聚合物單獨用作吸墨層傾向於產生不充分展布之墨滴，

從而留下導致降低之色彩密度及條帶缺陷(亦即墨滴列之間的間隙)的未填充之背景區域。猜測此係歸因於丙烯酸系聚合物之良好溶劑吸收。另一方面,單獨使用聚胺基甲酸酯聚合物傾向於產生導致解析度之損失、不良邊緣銳度的過度展布之墨滴,且色間滲出在多色圖形之狀況下發生。猜測此係歸因於聚胺基甲酸酯聚合物之不足溶劑吸收。即使組合物大體不含填料且組合物大體不含可溶於油墨溶劑中之組份,本文中所述之吸墨材料亦展現油墨吸收與色彩密度之良好平衡。

吸墨塗層起初在施加噴墨油墨之後膨脹。然而,在乾燥(亦即溶劑之蒸發)之後,吸墨材料之厚度與施加油墨之前大體相同。儘管吸墨材料吸收油墨之溶劑部分,但油墨組合物之黏合劑及著色劑傾向於保持於吸墨材料之表面上。因此,至少吸墨塗層之胺基甲酸酯部分大體不溶於油墨組合物(例如油墨之溶劑)中。

吸墨材料包括含胺基甲酸酯之共聚物。如本文中所用,"共聚物"係指具有胺基甲酸酯片段及至少一種不同於胺基甲酸酯之聚合材料之片段的聚合物。在許多實施例中,胺基甲酸酯丙烯酸系共聚物包括可自 Neoresins Inc., Wilmington, Mass.購得者,諸如商標名稱"NeoPac R-9000"下之胺基甲酸酯丙烯酸系共聚物。胺基甲酸酯丙烯酸系共聚物可單獨或視需要與至少一種聚胺基甲酸酯聚合物或至少一種丙烯酸系聚合物組合使用。對於聚烯烴膜上之使用,較佳單獨使用 NeoPac R-9000或以約 4:1 之比例與諸如

"NeoCryl A-612"之丙烯酸系樹脂摻合使用NeoPac R-9000。

在某些實施例中，吸墨塗層較佳自包含至少兩種聚胺基甲酸酯聚合物或至少一種聚胺基甲酸酯聚合物及至少一種丙烯酸系聚合物的摻合物得來。脂肪族聚胺基甲酸酯通常展現較大耐久性、抗發黃性等且因此為較佳。可用之含水聚胺基甲酸酯分散液的說明性實例包括彼等可自Neoresins, Wilmington, Mass.以商標名稱"NeoRez R-960"、"NeoRez R-966"、"NeoRez R-9637"、"NeoRez R-600"、"NeoRez R-650"、"NeoRez R-989"及"NeoRez R-9679"購得者。

吸墨材料中之聚胺基甲酸酯的濃度一般自約40重量%至約90重量%固體(亦即相對於調配物中之其他固體材料之含量而言在水份及/或聚胺基甲酸酯乳液或分散液之溶劑蒸發之後的聚胺基甲酸酯之重量)而變化。聚胺基甲酸酯/丙烯酸摻合物中之聚胺基甲酸酯的量較佳為至少約50重量%且更佳為至少約60重量%。

在其他實施例中，吸墨塗層進一步包括至少一種丙烯酸系聚合物，丙烯酸系聚合物之量一般自約10重量%至約60重量%固體而變化。已知各種丙烯酸系樹脂。特別適合之水基丙烯酸乳液可自Neoresins, Wilmington Mass.以商標名稱"NeoCryl A-612"(據報道具有144小時下的75之Konig硬度)購得。

包含聚胺基甲酸酯聚合物及丙烯酸系聚合物之較佳摻合

物包括 NeoRez R-960 及 / 或 NeoRez R-966 (Sward 硬度為 30) 與 Neocryl A-612 (丙烯酸) 的混合物，其中聚胺基甲酸酯與丙烯酸之比例為約 2:1。NeoRez R-9679 亦適合於在稍低之聚胺基甲酸酯濃度 (例如 55/45 之重量比) 下替代 NeoRez R-960。剛剛描述之摻合物尤其較佳用於含聚氯乙烯之膜。另一較佳組合物 (其特別用於將該組合物塗佈於含聚烯烴之膜上的實施例) 包括 4:1 之比例的 NeoRez R-600 及 NeoCryl A-612。

在一實施例中，吸墨材料包括至少兩種聚胺基甲酸酯聚合物的摻合物，該等至少兩種聚胺基甲酸酯聚合物包括 9:1 之比例之 NeoRez R-650 與 NeoRez R-989 的混合物。NeoRez R-989 可自日本的 NeoResins 獲得。

吸墨材料之基質聚合物具有規定範圍內之溶解度參數、分子量及玻璃轉移溫度 (Tg)。除非另有規定，否則如本文中所使用，"分子量" 係指重量平均分子量 (Mw)。在許多實施例中，基質聚合物與透明熱塑性聚合物由相同材料形成且可為相同材料。

吸墨材料之基質聚合物以及噴墨於塗佈基材上之油墨組合物的溶解度參數通常可自約 $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 至約 $12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 變化。在某些實施例中，油墨與吸墨材料兩者之溶解度參數均至少為約 $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 且小於約 $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。已知諸如溶劑、聚合物及共聚物以及混合物之各種純材料的溶解度。此等材料之溶解度參數出版於各種文章及課本中。在本發明中，術語 "溶解度參數" 係指

由材料的內聚能量密度之平方根所表示之溶解度參數的 Hildebrand 溶解度參數。

基質聚合物具有如由氣體滲透分析儀(GPC)所量測之大於約 60,000 g/mole 或大於約 80,000 g/mole 或大於約 100,000 g/mole 的重量平均分子量(Mw)。水基聚合材料以及含水分散液及乳液常常含有具有大於 400,000 至 1,000,000 或更大之相對較高 Mw 的聚合材料。

除先前所述之溶解度參數及 Mw 外，吸墨材料之基質聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)的範圍為如根據差示掃描熱量測定(DSC)所量測之自約 30 攝氏度至約 95 攝氏度或自約 50 攝氏度至約 80 攝氏度。儘管聚胺基甲酸酯可單獨具有小於約 30 攝氏度之 Tg，但較高 Tg 丙烯酸系聚合物之存在確保摻合物之 Tg 處於規定範圍內。在大於約 95 攝氏度之 Tg 下，油墨之溶劑一般不顯著滲透進吸墨材料中。在美國專利第 6,881,458 號中揭示此等吸墨材料且該專利案在其不相衝突之範圍內以引用的方式併入本文中。

為增強(尤其)在暴露於陽光之戶外環境下的吸墨熱塑性層及/或熱塑性層之耐久性，可添加多種可購得之穩定劑。此等穩定劑可分為下列種類：熱穩定劑、紫外(UV)光穩定劑及自由基淨化劑。熱穩定劑可自 Witco Corp., Greenwich, Conn. 以商標名稱 "Mark V 1923" 購得及自 Ferro Corp., Polymer Additives Div., Walton Hills, Ohio 以商標名稱 "Synpron 1163"、"Ferro 1237" 及 "Ferro 1720" 購得。此等熱穩定劑可以 0.02 重量%至 0.15 重量%之量存在。UV 光

穩定劑可以0.1重量%至5重量%之量存在。二苯甲酮類型UV吸附劑可自BASF Corp., Parsippany, N.J.以商標名稱"Uvinol 400"購得；自Cytec Industries, West Patterson, N.J.以商標名稱"Cyasorb UV1164"購得及自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.以商標名稱"Tinuvin 900"、"Tinuvin 123"及"Tinuvin 1130"購得。自由基淨化劑可以0.05重量%至0.25重量%範圍之量存在。自由基淨化劑之非限制性實例包括受阻胺光穩定劑(HALS)化合物、胺、位阻酚及其類似物。HALS化合物可自Ciba Specialty Chemicals以商標名稱"Tinuvin 292"購得及自Cytec Industries以商標名稱"Cyasorb UV3581"購得。一般而言，吸墨層及/或熱塑性層在其被印刷有一影像之前可大體不含著色劑。然而，其亦可含有著色劑以提供均勻背景有色膜。

固化硬質塗層120可由任一適合固化之聚合材料製成。用於固化硬質塗層120之適合材料的實例為多官能或可交聯單體。說明性可交聯單體包括多官能丙烯酸酯、胺基甲酸酯、丙烯酸胺基甲酸酯、矽氧烷及環氧樹脂。在某些實施例中，可交聯單體包括多官能丙烯酸酯、丙烯酸胺基甲酸酯或環氧樹脂之混合物。在某些實施例中，固化硬質塗層120包括複數個無機奈米粒子。該等無機奈米粒子可包括(例如)二氧化矽、氧化鋁或氧化鋇奈米粒子。在某些實施例中，該等奈米粒子具有1 nm至200 nm或5 nm至150 nm或5 nm至125 nm之平均直徑範圍。在說明性實施例中，該等奈米粒子可經"表面改質"使得奈米粒子提供穩定分散

液，其中奈米粒子於周圍條件下經歷一定時間(諸如24小時)之後不聚結。

固化硬質塗層120之厚度可為任一可用厚度。在某些實施例中，固化硬質塗層120具有1微米至25微米之厚度。在另一實施例中，固化硬質塗層120具有1微米至15微米之厚度。在另一實施例中，固化硬質塗層120具有1微米至10微米之厚度。在另一實施例中，固化硬質塗層120具有1微米至5微米之厚度。

可用丙烯酸脂包括(例如)聚(甲基)丙烯酸單體，諸如(a)含二(甲基)丙烯酸之化合物，諸如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇單丙烯酸酯單甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己內酯改質之新戊二醇羥基特戊酸酯二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(10)雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(3)雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(30)雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)雙酚A二丙烯酸酯、羥基新戊醛改質三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯；(b)含三(甲基)丙烯酸

之化合物，諸如甘油三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如，乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、異戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯(例如，丙氧基化(3)甘油三丙烯酸酯、丙氧基化(5.5)甘油三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、參(2-羥乙基)異三聚氰酸酯三丙烯酸酯；(c)含較高官能度(甲基)丙烯酸之化合物，諸如雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二異戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化(4)異戊四醇四丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、己內酯改質二異戊四醇六丙烯酸酯；(d)寡聚(甲基)丙烯酸化合物，諸如胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯；前述諸者之聚丙烯酸鹽類似物，諸如N,N-二甲基丙烯酸鹽胺；及其組合。此等化合物可廣泛自諸如下列賣方獲得：Sartomer Company, Exton, PA；UCB Chemicals Corporation, Smyrna, GA；及Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI。額外可用之(甲基)丙烯酸酯材料包括(例如)如U.S. 4,262,072(Wendling等人)中所述之含尿囊素(hydantoin)部分之聚(甲基)丙烯酸酯。

在說明性實施例中，固化硬質塗層120包括具有至少兩個或三個(甲基)丙烯酸酯官能基之單體。可購得之可交聯丙烯酸酯單體包括彼等可自Sartomer Company, Exton, PA

獲得者，諸如可在商標名稱"SR351"下獲得之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、可在商標名稱"SR444"下獲得之異戊四醇三丙烯酸酯、可在商標名稱"SR399LV"下獲得之二異戊四醇三丙烯酸酯、可在商標名稱"SR454"下獲得之乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、可在商標名稱"SR494"下獲得之乙氧基化(4)異戊四醇三丙烯酸酯、可在商標名稱"SR368"下獲得之參(2-羥乙基)異三聚氰酸酯三丙烯酸酯、可在商標名稱"SR508"下獲得之二丙二醇二丙烯酸酯。

可用之胺基甲酸酯丙烯酸酯單體包括(例如)可以商標名稱Ebecryl 8301自Radcure UCB Chemicals, Smyrna, GA獲得之六官能胺基甲酸酯丙烯酸酯、可自Sartomer Company, Exton, PA獲得之CN981及CN981B88及可以商標名稱Ebecryl 8402自Radcure UCB Chemicals, Smyrna, GA獲得之雙官能胺基甲酸酯丙烯酸酯。在某些實施例中，硬質塗層樹脂同時包括聚(甲基)丙烯酸酯與聚胺基甲酸酯材料兩者，此可被稱為"胺基甲酸酯丙烯酸酯"。

在某些實施例中，奈米粒子為諸如二氧化矽、氧化鋁或氧化鋇之無機奈米粒子。奈米粒子可以每100份硬質塗層單體10份至200份的量存在。用於本發明之材料的二氧化矽可以產品名稱NALCO COLLOIDAL SILICAS自Nalco Chemical Co.(Naperville, Ill.)購得。舉例而言，二氧化矽包括NALCO產品1040、1042、1050、1060、2327及2329。氧化鋇奈米粒子可以產品名稱NALCO OOSOO8自Nalco Chemical Co.(Naperville, Ill.)購得。

奈米尺度粒子之表面處理或表面改質可在硬質塗層樹脂中提供穩定分散液。表面處理可穩定化奈米粒子使得該等粒子良好分散於可聚合樹脂中且產生大體均質組合物。此外，奈米粒子可在其表面之至少一部分上藉由表面處理劑而被改質使得穩定化粒子可在固化過程中與可聚合硬質塗層樹脂共聚合或反應。

可藉由表面處理劑處理奈米粒子。一般而言，表面處理劑具有會附著於粒子表面(共價地，離子地或經由強大物理吸附)之第一端及賦予粒子與硬質塗層樹脂之相容性及/或在固化過程中與硬質塗層樹脂反應之第二端。表面處理劑之實例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、矽烷及鈦酸鹽。處理劑之較佳類型部分由無機粒子或金屬氧化物粒子表面之化學性質決定。矽烷一般較佳用於二氧化矽及氧化鋯(術語"氧化鋯"包括氧化鋯金屬氧化物)。可在與單體混合之後或在混合之後進行表面改質。

在某些實施例中，較佳使矽烷在併入樹脂中之前與粒子或奈米粒子表面反應。表面改質劑之所需量視諸如粒子尺寸、粒子類型、改質劑分子wt及改質劑類型之若干因素而定。一般而言，較佳為近似地使一單層改質劑附著於粒子表面。所需附著程序或反應條件亦視所使用之表面改質劑而定。對於矽烷，較佳為近似在高溫下於酸性或鹼性條件下進行表面處理達近似1-24小時。諸如羧酸之表面處理劑不需要高溫或延長時間。

可在酸性條件或鹼性條件下完成經矽烷之氧化鋯(ZrO_2)

的表面改質。在一實施例中，較佳在酸性條件下加熱矽烷達適合時間。此時分散液與含水氯(或其他鹼)組合。此方法允許自 ZrO_2 表面移除酸平衡離子以及允許 ZrO_2 表面與矽烷反應。接著粒子自分散液沈澱並與液相分離。

可藉由各種方法將表面改質粒子併入固化樹脂。在一實施例中，利用溶劑交換程序，藉此將樹脂添加至表面改質奈米粒子，接著經由蒸發移除水及共溶劑(若使用)，從而使粒子分散於可聚合樹脂中。如需要，可(例如)經由蒸餾、旋轉蒸發或烘箱乾燥來完成蒸發步驟。

適合用以包含於硬質塗層中之表面處理劑的代表性實施例包括下列化合物：(例如)苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、異辛基三甲氧基矽烷、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯(PEG3TES)、Silquest A1230、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯(PEG2TES)、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(丙烯醯基氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯基氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽

烷、己基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基三-第三丁氧基矽烷、乙烯基參-異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、月桂酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯乙酸，及其混合物。

可將光引發劑包括於硬質塗層中。引發劑之實例包括，有機過氧化物、偶氮化合物、奎寧、硝基化合物、鹵化醯基、脞、巰基化合物、正吡喃離子化合物(pyrylium compound)、咪唑、氯三嗪、安息香、安息香烷基醚、二酮、苯基酮及其類似物。可購得之光引發劑包括(但不限於)彼等可以商標名稱 DARACUR 1173、DAROCUR 4265、IRGACURE 651、IRGACURE 184、IRGACURE 1800、IRGACURE 369、IRGACURE 1700及IRGACURE 907、IRGACURE 819自 Ciba Geigy及以商標名稱 UVI-6976及 UVI-6992自 Aceto Corp., Lake Success NY購得者。六氟銻酸苯基-[對-(2-羥基十四基氧基)苯基]鎂為可自 Gelest, Tullytown, PA.購得之光引發劑。氧化膦衍生物包括為可自 BASF, Charlotte, N.C獲得之 LUCIRIN TPO，其為2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基

氧化磷。此外，其他可用之光引發劑在美國專利第4,250,311號、第3,708,296號、第4,069,055號、第4,216,288號、第5,084,586號、第5,124,417號、第5,554,664號及第5,672,637號中描述。光引發劑可以基於調配物之有機部分(phr.)的約0.1重量%至10重量%或約0.1重量%至5重量%之濃度下使用。

可在惰性氣氛中固化本文所述之硬質塗層120。已發現在惰性氣氛中固化硬質塗層120可有助於提供/保持硬質塗層120之抗刮及抗污染性。在某些實施例中，藉由氮氣層下之UV光源來固化硬質塗層120。

為增強(尤其)在暴露於陽光之戶外環境下的硬質塗層之耐久性，可添加多種可購得之穩定劑。此等穩定劑可分為下列種類：熱穩定劑、UV光穩定劑及自由基淨化劑。熱穩定劑可以商標名稱"Mark V 1923"自Witco Corp., Greenwich, Conn.及以商標名稱"Synpron 1163"、"Ferro 1237"及"Ferro 1720"自Ferro Corp., Polymer Additives Div., Walton Hills, Ohio購得。此等熱穩定劑可以0.02重量%至0.15重量%之量之範圍存在。UV光穩定劑可以0.1重量%至5重量%之量之範圍存在。二苯甲酮類型UV吸附劑可以商標名稱"Uvinol 400"自BASF Corp., Parsippany, N.J.; 以商標名稱"Cyasorb UV1164"自Cytec Industries, West Patterson, N.J.及以商標名稱"Tinuvin 900"、"Tinuvin 123"及"Tinuvin 1130"自Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.購得。自由基淨化劑可以0.05重量%至0.25重量%之量

之範圍存在。自由基淨化劑之非限制性實例包括受阻胺光穩定劑(HALS)化合物、脒、位阻酚及其類似物。HALS化合物可以商標名稱 "Tinuvin 292" 自 Ciba Specialty Chemicals 及以商標名稱 "Cyasorb UV3581" 自 Cytec Industries購得。

複合膜物品100可視需要包括一或多個額外層。額外層可包括(例如)一釋放襯墊110、112或一表面處理層。

釋放襯墊110、112可由諸如聚合物或紙張之任一可用材料形成且可包括一脫模塗層。用於脫模塗層之適合材料為眾所熟知的且包括(但不限於)經設計以促進釋放襯墊自固化硬質塗層120及/或熱塑性層130之釋放的含氟聚合物、丙烯酸及矽。

在某些實施例中，釋放襯墊110具有一微結構表面(未圖示)。在此等實施例中，固化硬質塗層120可具有一相應微結構表面。提供一具有微結構表面之釋放襯墊110可允許一用以向硬質塗層120提供亞光毛面的相應硬質塗層120微結構表面或允許提供具有其他所要光學性質之硬質塗層120。微結構可為安置於跨越釋放襯墊之表面(及安置於微結構釋放襯墊上之相應硬質塗層表面)上之規則或隨機圖案中的任一可用微結構且可具有獨立地選自1微米至1000微米或5微米至500微米或10微米至100微米之範圍的微結構寬度及高度。可藉由諸如釋放襯墊之壓製或成型之任一可用方法在釋放襯墊上形成此等微結構。

表面處理可用以確保熱塑性層130(及/或油墨接受層)與

固化硬質塗層 120 之間的黏著。表面處理包括(例如)化學上底漆、電暈處理、電漿或火焰處理。可將化學底塗層或電暈處理層安置於熱塑性層 130(及/或油墨接受層)與固化硬質塗層 120 之間。可將化學底塗層或電暈處理層安置於熱塑性層 130(及/或油墨接受層)與固化硬質塗層 120 之一者或兩者上。當使用化學底塗層及/或電暈處理時，可改良熱塑性層 130(及/或油墨接受層)與固化硬質塗層 120 之間的層間黏著。

適合之化學底塗層可選自胺基甲酸酯、聚矽氧、環氧樹脂、乙酸乙烯酯樹脂、伸乙亞胺及其類似物。用於對苯二甲酸乙烯酯及聚對苯二甲酸乙二酯膜之化學底塗劑的實例包括美國專利第 3,578,622 號中所揭示之交聯丙烯酸酯/丙烯酸系共聚物。化學底塗層之厚度適宜在 10 奈米(nm)至 3000 奈米(nm)之範圍內。

電暈處理為適合應用於固化硬質塗層 120 的可用物理方式上底漆，接著在固化硬質塗層 120 上塗佈熱塑性層 130(及/或油墨接受層)。電暈處理(或塗佈一額外底塗層)可改良熱塑性層 130 與固化硬質塗層 120 之間的層間黏著。

上述透明固化硬質塗層複合膜可用以藉由移除一或多個釋放襯墊且藉由熱及壓力將透明固化硬質塗層複合膜層壓於圖形基材上來保護圖形基材。熱塑性層或吸墨層藉由熱之施加而變軟且黏附於圖形基材以形成受保護圖形基材。

圖 2 說明一受保護圖形基材 200 之一實施例。如上所述，透明固化硬質塗層複合膜 201 包括一安置於一熱塑性層 230

上之抗污染及抗刮固化硬質塗層220。在許多實施例中，熱塑性層230包括吸墨材料或吸墨層。在某些實施例中，熱塑性層230為吸墨熱塑性層。在某些實施例中，將一影像安置於熱塑性層230之任一面上。熱塑性層230經由熱與壓力層壓而黏附於一圖形基材250。

圖形基材250可由任一適合之圖形材料形成。在許多實施例中，圖形基材250為諸如聚合物膜之適型材料。在某些實施例中，圖形基材250為諸如聚氯乙烯膜之乙烯膜。在某些實施例中，圖形基材250包括一安置於圖形基材250上或安置於其中的影像。在某些實施例中，圖形基材250可含有用以提供均勻背景有色膜之著色劑。

在許多實施例中，可將諸如壓敏黏著劑之黏著劑安置於用以應用於顯示基材之圖形基材250上。說明性顯示基材包括(例如)建築物表面、車輛表面或其他圖形顯示表面。

本發明不應認為限於本文中所述之特定實例，而應理解為涵蓋如附加之申請專利範圍中所清楚陳述之本發明之所有態樣。可適用於本發明的各種修改、均等處理以及眾多結構對於熟習在審察本說明書時本發明所針對之技術者將為顯而易見的。

實例

如以下詳述來製備實例1-6及比較實例C1-C2之物品。伸長率(%)、抗污染性及抗刮性經量測並提供於表1中。

藉由組合50.0份PETA(異戊四醇四丙烯酸酯-SR295-Sartomer Company, Inc)、50.0份HDODA(1,6-己二醇二丙

烯酸酯 -SR238-Sartomer Company, Inc)、6.0份 Tinuvin 928(UVA-Ciba Chemical Corporation, Tarrytown NY)1.0份 Irgacure 819(PI-Ciba Chemical Corporation, Tarrytown NY)、0.5份 Tinuvin 123(HALS-Ciba Chemical Corporation, Tarrytown NY)及 0.5份 Ebecryl 350(UBC Chemical Corp. Smyrna, GA)來製備實例1之硬質塗層複合膜物品。充分混合並加熱該等組份直至所有組份存在於溶液中。使用#3繞線棒(R.D.S. Webster N.Y.)將所得硬質塗層溶液塗佈於黏合塗佈襯墊上的聚乙烯(PE)膜上。將塗佈膜置放於金屬板上且藉由用設於100%功率之融合D燈(Fusion Systems Corp., Rockville, MD)輻射並使用足以將氧氣含量降至100 ppm以下之惰性氮用透過硬質塗層之UV光來固化該塗佈膜。捲繞速度為25英尺/分鐘(7.6米/分鐘)。接著在10英尺/分鐘(3米/分鐘)之速度下的500瓦特之設定下使用Eni電力系統模型RS-8表面處理劑(Eni Power Systems, Rochester, NY)在空氣氣氛中電暈處理固化膜。使用#6繞線棒(R.D.S., Webster, N.Y.)用3M™ 94捲尺底塗劑(3M Company)塗佈電暈處理膜且在150°F(65°C)之烘箱中將該膜乾燥1分鐘。接著用藉由充分混合10.0重量%之Paraloid B-82丙烯酸系樹脂(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA)與90.0重量%之3M™稀釋劑CGS-10(3M公司)所形成之樹脂溶液來塗佈底塗膜。使用#6繞線棒將此樹脂溶液塗佈於底塗膜上且在150°F(65°C)之烘箱中將該膜乾燥1分鐘。接著將所得複合膜物品與3M™ Controltac™ Plus圖形膜系列180-10(2密耳

厚白色乙烯膜；"180乙烯膜"；3M公司)之薄片面對面地置放且使該複合膜物品以2英呎/分鐘(0.61米/分鐘)之速度及50 psi(345 kPa)之線壓穿過Orca 1層壓機(Pro Tech Engineering, Madison, WI)。層壓機頂部卷筒溫度為225°F(107°C)且底部卷筒溫度設為36°F(2.2°C)(由於不提供冷卻，因而溫度為可變的)。使所得層壓構造冷卻至周圍溫度。在移除PE膜之後，在其中具有硬質塗層之180乙烯膜準備轉移至顯示基材。

除使用UV交聯丙烯酸塗佈紙而非使用黏合塗佈襯墊上之PE膜外，如關於實例1所描述地來製備實例2之硬質塗層複合膜。丙烯酸塗佈具有30達因/平方公分之表面張力。在移除UV交聯丙烯酸塗佈紙之後，在其上具有硬質塗層之180乙烯膜準備轉移至顯示基材。

除不具有Paraloid B-82丙烯酸系樹脂溶液塗佈步驟外，如關於實例2所描述來製備實例3之複合膜物品。使用#6繞線棒用如實例1中所描述而製備之Paraloid B-82丙烯酸系樹脂溶液來塗佈180乙烯膜且在150°F(65°C)下將該膜乾燥1分鐘。使用實例1中所述之層壓製程將丙烯酸塗佈紙襯墊上之硬質塗層之底塗表面層壓於180乙烯膜上之丙烯酸系樹脂表面。使所得層壓構造冷卻至周圍溫度。在移除丙烯酸塗佈紙襯墊之後，在其上具有硬質塗層之180乙烯膜準備轉移至顯示基材。

藉由將實例1中所述之硬質塗層溶液塗佈於丙烯酸塗佈紙上且如實例1所述固化且電暈處理該塗層來製備實例4之

硬質塗層複合膜物品。將 3M™ SCPM 19 預遮罩膜 (3M Company) 層壓於硬質塗層且移除丙烯酸塗佈紙。接著用底塗劑塗佈硬質塗層表面，乾燥底塗劑，如實例 1 中所述用丙烯酸系樹脂溶液塗佈底塗劑且乾燥該底塗劑。接著使用實例 1 中所述之熱層壓程序及條件將所得複合膜層壓於 180 乙烯膜。使所得層壓構造冷卻至周圍溫度且移除預遮罩。

藉由將實例 1 中所述之硬質塗層溶液塗佈於丙烯酸塗佈紙上且如實例 2 所述固化且電暈處理該塗層來製備實例 5 之硬質塗層複合膜物品。如實例 1 中所述電暈處理塗層，施加底塗劑且將其乾燥且施加丙烯酸系樹脂溶液且將其乾燥。用 3M 絲網印刷油墨 (1905 黑色) 印刷所得複合膜且在 150°F (65°C) 下將該膜乾燥 1 小時。接著使用實例 1 中所述之熱層壓程序及條件將印刷膜層壓於 180 乙烯膜。移除丙烯酸塗佈紙，從而提供硬質塗層印刷乙烯物品。

藉由將實例 1 中所述之硬質塗層溶液塗佈於丙烯酸塗佈紙上且如實例 2 所述固化並電暈處理該塗層來製備實例 6 之硬質塗層複合膜物品。如實例 1 中所述施加底塗劑且將其乾燥且施加丙烯酸系樹脂溶液且將其乾燥。接著將印刷接受塗層 (藉由 #6 棒塗佈之 WF 55-034 Stahl USA Peabody MA) 施加於硬質塗層並在 150°F (65°C) 下將該塗層乾燥 30 分鐘。藉由使用標準印刷條件，使用 Vutek 2360 印表機在印刷接受塗層上印刷。接著使用上述方法將物品轉移至 180 乙烯膜。移除丙烯酸塗佈紙，提供硬質塗層印刷之乙烯物品。

比較實例 1(C1)為可自 3M Company 購得之 180 乙烯膜。未用硬質塗層組合物塗佈該膜。

藉由將實例 1 中所述之硬質塗層溶液直接塗佈於 180 乙烯膜上而非塗佈於黏合塗佈襯墊上之 PE 膜上來製備比較實例 2(C2)之硬質塗層複合膜物品且接著當該物品位於 180 乙烯膜上時如關於實例 1 所述固化該物品。

藉由根據 ASTM 3759 將 6 英吋長 1 英吋寬之樣本條帶固定於第 5564 型號英氏拉伸試驗機(Canton, MA)中且以 12 英吋/分鐘(0.3 米/分鐘)之速率拉伸來進行伸長率試驗。量測斷裂伸長率。在表 1 中提供每樣本三個讀數的平均值。

表 1 中之每一實例及比較實例之樣本經製備用於抗污染性測試，該測試係藉由使用紅色 BEIFA® PY1006 永久性標記筆(Ningo Beifa Group Co. Ltd, China)之重疊筆劃以在近似 2 平方英吋(51 毫米)面積之樣本上提供均勻汙斑。在 65°C 之烘箱中加熱樣本約 30 分鐘。自烘箱移除樣本，使樣本冷卻至周圍溫度且用浸泡了異丙醇之白色毛巾擦拭污染區域以移除盡可能多的汙斑。繼續用醇擦拭直至毛巾不顯示額外汙斑移除。量測被污染之樣本區域與未被污染之區域之間的色差且 ΔE^* 值提供於表 1 中。

使用對 ASTM F735 中所述之程序的修改在塗佈固化複合膜物品上執行振盪沙磨損試驗(OST%光澤減少)。主要修改由使用 50 克之重量及研磨樣品達 60 分鐘組成。在試驗之前及之後獲取 60 度光澤量測且記錄百分數光澤減少。用於此試驗之設備為由 Arthur H Thomas Co. Philadelphia, PA 製

造之線性振盪搖動器。量測抗刮性(%光澤減少)且在表1中提供關於一個樣品之六個量測的平均值。

表 1

樣本編號	抗污染性 (ΔE^*)	伸長率 (%)	抗刮性 (%光澤減少)
1	5.04	137	8.9
2	2.61	59	8.5
3	10.1	169	0.4
4	2.50	154	1.1
5	3.41	53	0
6	5.10	196	8.7
C1	69.1	145	90
C2	1.89	23	7.4

表1中之資料說明(例如)藉由在釋放襯墊上塗佈並固化硬質塗層且接著轉移此硬質塗層，乙烯/硬質塗層複合膜物品保持乙烯膜之伸長率值，從而使自基材移除硬質塗層乙烯膜比自基材移除當位於乙烯膜上時被固化之硬質塗層容易。

【圖式簡單說明】

圖1為轉移硬質塗層膜物品之示意圖；及

圖2為受保護圖形基材之示意圖。

【主要元件符號說明】

100	複合膜物品
110	釋放襯墊
112	釋放襯墊
120	抗污染及抗刮固化硬質塗層/固化硬質塗層/硬質塗層
130	熱塑性層/吸墨熱塑性層/吸墨層

200	受保護圖形基材
201	透明固化硬質塗層複合膜
220	抗污染及抗刮固化硬質塗層
230	熱塑性層
250	圖形基材

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種保護圖形基材之方法。一種方法包括將硬質塗層組合物塗佈於基材上以形成一硬質塗層；使該硬質塗層固化以形成一固化硬質塗層；將一熱塑性層安置於該固化硬質塗層上以形成一透明硬質塗層複合膜；及藉由熱及壓力將該透明硬質塗層複合膜層壓於一圖形基材上。該熱塑性層變軟且黏附於該圖形基材以形成一受保護圖形基材。本發明亦揭示一種抗污染及抗刮固化硬質塗層複合膜。

六、英文發明摘要：

Methods of protecting graphic substrates are disclosed. One method includes coating a hardcoat composition onto a substrate to form a hardcoat layer, curing the hardcoat layer to form a cured hardcoat layer, disposing a thermoplastic layer onto the cured hardcoat layer to form a transparent hardcoat composite film, and laminating the transparent hardcoat composite film onto a graphic substrate with heat and pressure. The thermoplastic layer softens and adheres to the graphic substrate to form a protected graphic substrate. Stain and scratch resistant cured hardcoat composite films are also disclosed.

十、申請專利範圍：

1. 一種保護一圖形基材之方法，其包含：

將硬質塗層組合物塗佈於基材上以形成一硬質塗層；

使該硬質塗層固化以形成一固化硬質塗層；

將一熱塑性層安置於該固化硬質塗層上以形成一透明硬質塗層複合膜；

藉由熱及壓力將該透明硬質塗層複合膜層壓於一圖形基材上，其中該熱塑性層變軟且黏附於該圖形基材以形成一受保護圖形基材。

2. 如請求項1之方法，其進一步包含在該層壓步驟之後自該透明硬質塗層複合膜移除該基材。
3. 如請求項1之方法，其中該安置步驟包含將一包含一油墨接受材料之熱塑性層安置於該固化硬質塗層上以形成一透明硬質塗層複合膜。
4. 如請求項3之方法，其進一步包含在該層壓步驟之前將一圖形印刷於該熱塑性層上。
5. 如請求項3之方法，其進一步包含在該層壓步驟之前藉由一溶劑型油墨將一圖形印刷於該熱塑性層上。
6. 如請求項1之方法，其中該固化步驟包含使該硬質塗層固化以形成一厚度在1微米至15微米範圍內之固化硬質塗層；且該安置步驟包含將一厚度在0.5微米至5微米範圍內之熱塑性層安置於該固化硬質塗層上以形成一厚度在1.5微米至20微米範圍內之透明硬質塗層複合膜。
7. 如請求項1之方法，其中該基材為一釋放襯墊。

8. 一種保護一圖形基材之方法，其包含：

提供一具有一熱塑性層上之一固化硬質塗層之透明固化硬質塗層複合膜，該固化硬質塗層具有1微米至15微米範圍內之厚度且該熱塑性層具有0.5微米至5微米範圍內之厚度；

將一影像印刷於該熱塑性層上；及

藉由熱及壓力將該透明硬質塗層複合膜層壓於一圖形基材上，其中該熱塑性層變軟且黏附於該圖形基材以形成一受保護圖形基材。

9. 如請求項8之方法，其中該提供步驟包含提供一具有一熱塑性層上之一固化硬質塗層及一安置於該固化硬質塗層上之釋放襯墊的透明固化硬質塗層複合膜。

10. 如請求項8之方法，其中該印刷步驟包含在該層壓步驟之前藉由一溶劑型油墨將一圖形印刷於該熱塑性層上。

11. 如請求項8之方法，其中該印刷步驟包含在該層壓步驟之前藉由熱質轉移將一圖形印刷於該熱塑性層上。

12. 一種透明固化硬質塗層複合膜，其包含：

一釋放襯墊；

一安置於該釋放襯墊上之抗污染及抗刮固化硬質塗層，該固化硬質塗層具有1微米至15微米範圍內之厚度；及

一該固化硬質塗層上之熱塑性層，該熱塑性層具有0.5微米至20微米範圍內之厚度。

13. 如請求項12之膜，其中該熱塑性層進一步包含一形成一

吸墨熱塑性材料之吸墨材料。

14. 如請求項12之膜，其中該熱塑性層具有0.5微米至5微米範圍內之厚度。
15. 如請求項13之膜，其進一步包含一印刷於該熱塑性層上之圖形。
16. 如請求項15之膜，其中該圖形安置於該吸墨熱塑性層與該固化硬質塗層之間。
17. 如請求項15之膜，其中該吸墨熱塑性層安置於該圖形與該固化硬質塗層之間。
18. 如請求項13之膜，其中該圖形由一溶劑型油墨形成。
19. 如請求項12之膜，其中該固化硬質塗層包含交聯多官能聚丙烯酸酯及聚胺基甲酸酯。
20. 如請求項12之膜，其中該吸墨熱塑性層包含聚丙烯酸酯。
21. 如請求項12之膜，其中該釋放襯墊具有一微結構表面且該固化硬質塗層具有一相應微結構表面。

十一、圖式：

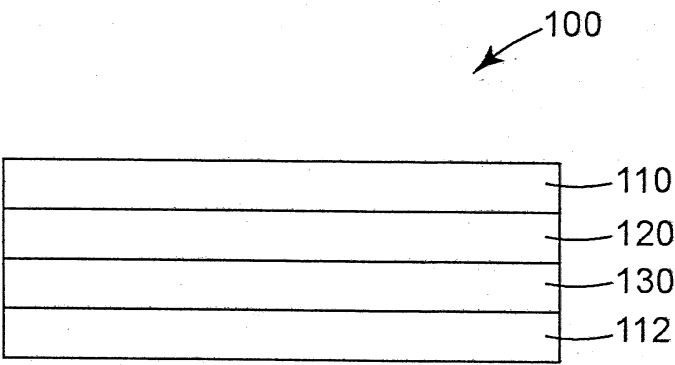


圖1

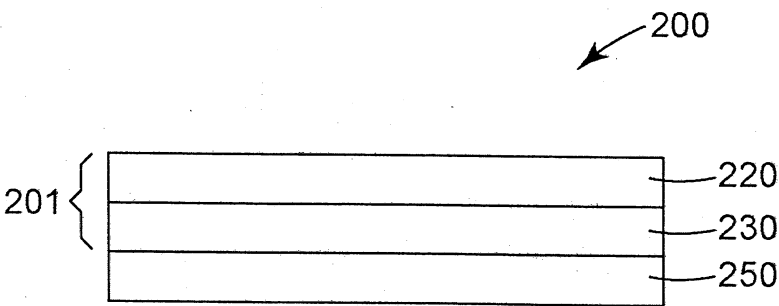


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	複合膜物品
110	釋放襯墊
112	釋放襯墊
120	抗污染及抗刮固化硬質塗層/固化硬質塗層/硬質塗層
130	熱塑性層/吸墨熱塑性層/吸墨層

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)