



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101622304 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

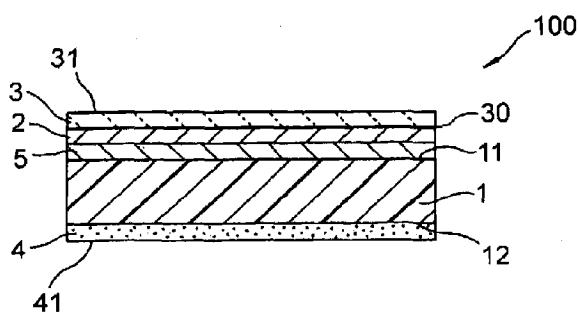
(21) 申请号 200880006972. 4
 (22) 申请日 2008. 01. 31
 (30) 优先权数据
 052264/2007 2007. 03. 02 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2009. 09. 02
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/US2008/052550 2008. 01. 31
 (87) PCT申请的公布数据
 W02008/109208 EN 2008. 09. 12
 (73) 专利权人 3M 创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
 (72) 发明人 阿部秀俊 古泽正明 高松赖信
 (74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
 有限公司 11112
 代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.
C08J 5/18 (2006. 01)
C08J 3/20 (2006. 01)
C08L 33/06 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 US 5608025 A, 1997. 03. 04,
 CN 1771310 A, 2006. 05. 10,
 US 4339365 A, 1982. 07. 13,
 CN 1849363 A, 2006. 10. 18,
 审查员 苗文俊

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称
 (甲基)丙烯酸类着色膜、标记膜、受体片及其制备方法

(57) 摘要
 本发明提供了具有优异的颜料分散性以及高拉伸强度和高伸长特性的膜, 以及制备这种膜的方法。一般来讲, 本专利申请涉及包含成膜树脂的(甲基)丙烯酸类着色膜。所述成膜树脂包含: 含有衍生自含羧基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。所述着色膜还包含分散剂, 所述分散剂选自自由以下聚合物组成的组: 含有衍生自含羟基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。另外, 所述着色膜还包含含有分散于所述分散剂中的颜料的颜料浓缩物。



1. 一种（甲基）丙烯酸类着色膜，其中，该着色膜是通过将以下物质混合而制备得到的：

成膜树脂，其包含：含有衍生自含羧基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物；

分散剂，其选自由以下聚合物组成的组：含有衍生自含羟基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物；以及

颜料浓缩物，其包含分散于所述分散剂中的颜料；

其中当所述颜料为无机颜料时，所述分散剂为含有衍生自含氨基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物；

其中相对于 100 重量份的所述颜料，所述分散剂的使用量为 10 至 1000 重量份，

其中，所述含羧基的聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更高，并且包含于所述成膜树脂中的所述含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更低；或者

所述含羧基的聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更低，并且包含于所述成膜树脂中的所述含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更高。

2. 根据权利要求 1 所述的（甲基）丙烯酸类着色膜，其中所述成膜树脂与具有能够与所述羧基和 / 或所述氨基反应的官能团的交联剂交联。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的（甲基）丙烯酸类着色膜，其中所述分散剂中的所述含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物与所述成膜树脂中的所述含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物相同。

4. 一种标记膜，包括：

根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的（甲基）丙烯酸类着色膜，其具有正面和与所述正面相对的反面，所述正面上层合有第二（甲基）丙烯酸类着色膜；

第二（甲基）丙烯酸类着色膜，其层合至所述（甲基）丙烯酸类着色膜的正面；以及粘合剂层，其以粘结方式设置在所述（甲基）丙烯酸类着色膜的所述反面。

5. 一种用于形成标记膜的受体片，包括：

根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的（甲基）丙烯酸类着色膜；和粘合剂层，其以粘结方式设置在所述（甲基）丙烯酸类着色膜的所述反面。

6. 一种制备（甲基）丙烯酸类着色膜的方法，包括：

将颜料分散于分散剂中，所述分散剂选自由以下聚合物组成的组：

含有衍生自含羟基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物；和

将分散于所述分散剂中的所述颜料与含有衍生自含羧基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物混合；

其中当所述颜料为无机颜料时，所述分散剂为含有衍生自含氨基单体的单元的（甲基）丙烯酸类聚合物；

其中相对于 100 重量份的所述颜料，所述分散剂的使用量为 10 至 1000 重量份，

其中，所述含羧基的聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更高，并且所述含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更低；或者

所述含羧基的聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更低, 并且所述含氨基的 (甲基) 丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 0°C 或更高。

(甲基)丙烯酸类着色膜、标记膜、受体片及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸类着色膜、标记膜、受体片及其制备方法。

背景技术

[0002] 在住房和建筑物的内部装饰材料、家具表面装饰材料和汽车的内部与外部表面装饰材料等领域中,着色膜用作(例如)标记膜或受体片的基底。

[0003] 由于氯乙烯树脂在拉伸强度和伸长特性之间具有良好的平衡,故其在过去被广泛地用作成膜树脂。然而近年来,由于氯乙烯树脂相关的环境问题,一直需要开发替代的树脂。丙烯酸类树脂被认为是替代树脂之一。然而,当简单地将丙烯酸类树脂加工成膜时,由于膜太硬并且易碎,所得膜无法用作标记膜等的基底。日本未审查专利公开(kokai) No. 2006-241270 公开了包含含酸性基团的(甲基)丙烯酸类聚合物和含碱性基团的(甲基)丙烯酸类聚合物的(甲基)丙烯酸膜。在用于膜的(甲基)丙烯酸类树脂组合物中,聚合物中的酸性基团和碱性基团形成了强效的酸碱键合,这使得聚合物相容并且赋予了膜韧性。

[0004] 在给成膜树脂上色时,可使成膜树脂与颜料直接混合。然而,这难以调节颜色并且要花费大量时间来分散颜料。因此,已通过制备颜料浓缩物(其中颜料分散于分散剂中),然后将颜料浓缩物以所需比率加入成膜树脂中来获得着色膜。然而,这难以控制颜料在分散剂中的分散性,并且当没有充分分散时,经过一段时间后会出问题使得颜料浓缩物的粘度上升。为了改善颜料与分散剂的分散性,日本专利 No. 2927701 公开了在包含甲基丙烯酸共聚物的非水性涂料中使用的颜料分散剂。日本专利 No. 3236767 公开了由(甲基)丙烯酸酯聚合物分散剂和颜料组成的颜料浓缩物。此外,日本专利 No. 3811015 公开了包含高酸值丙烯酸多元醇(颜料分散于其中)、低酸值丙烯酸多元醇和固化剂的涂料组合物。

[0005] 然而,对于将含有颜料和分散剂的颜料浓缩物加入包含含酸性基团(甲基)丙烯酸类聚合物和含碱性基团(甲基)丙烯酸类聚合物的(甲基)丙烯酸膜中,这些参考文献没有包括这方面的说明。一般来讲,控制成膜树脂中颜料浓缩物的相容性是困难的。此外,由于(甲基)丙烯酸膜中既包含酸性聚合物又包含碱性聚合物,包含含酸性基团(甲基)丙烯酸类聚合物和含碱性基团(甲基)丙烯酸类聚合物的(甲基)丙烯酸膜中的颜料浓缩物的相容性就更加难以控制。由于不存在与这两种聚合物都充分相容的颜料浓缩物,各种问题随之出现,例如胶凝作用、颜色分离、颜料分散不充分、分散剂向膜表面迁移、耐候性降低、膜表面上的印刷性能不能保持一致等等。

发明内容

[0006] 本发明的专利申请涉及解决上述问题。本发明的目标是提供具有优异的颜料分散性以及高拉伸强度和高伸长特性的(甲基)丙烯酸类着色膜,以及制备这种膜的方法。

[0007] 根据本发明的一个方面,本发明提供了(1)(甲基)丙烯酸类着色膜,该着色膜包含:

[0008] 成膜树脂,其包含:含有衍生自含羧基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物;

[0009] 分散剂,其选自由以下聚合物组成的组:含有衍生自含羟基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物;以及

[0010] 颜料浓缩物,其包含分散于所述分散剂中的颜料。

[0011] 根据另一个方面,本发明提供了(2)根据上面(1)所述的(甲基)丙烯酸类着色膜,其中成膜树脂与具有能与所述羧基和/或所述氨基两者或之一反应的官能团的交联剂交联。

[0012] 根据又一个方面,本发明提供了(3)根据上面(1)或(2)所述的(甲基)丙烯酸类着色膜,其中所述含羧基的聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为0°C或更高,并且包含于成膜树脂中的所述含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为0°C或更低。

[0013] 根据又一个方面,本发明提供了(4)根据上面(1)或(2)所述的(甲基)丙烯酸类着色膜,其中所述含羧基的聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为0°C或更低,并且包含于成膜树脂中的所述含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为0°C或更高。

[0014] 根据又一个方面,本发明提供了(5)根据上面(1)至(4)中任一项所述的(甲基)丙烯酸类着色膜,其中所述分散剂中的所述含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物与包含于所述成膜聚合物树脂中的所述含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物相同。

[0015] 根据又一个方面,本发明提供了(6)标记膜,该标记膜包括

[0016] 根据上面(1)至(4)中任一项所述的(甲基)丙烯酸类着色膜,其具有其上层合有第二(甲基)丙烯酸类着色膜的正面和与正面相对的反面;

[0017] 第二(甲基)丙烯酸类着色膜,其层合至所述(甲基)丙烯酸类着色膜的正面;以及

[0018] 粘合剂层,其以粘结方式设置在所述(甲基)丙烯酸类着色膜的反面。

[0019] 根据又一个方面,本发明提供了(7)用于形成标记膜的受体片,该受体片包括

[0020] 根据上面(1)至(5)中任一项所述的(甲基)丙烯酸类着色膜;和

[0021] 粘合剂层,其以粘结方式设置在(甲基)丙烯酸类着色膜的反面。

[0022] 根据又一个方面,本发明提供了(8)制备(甲基)丙烯酸类着色膜的方法,包括

[0023] 将颜料分散于分散剂中,分散剂选自由以下聚合物组成的组:含有衍生自含羟基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物;和

[0024] 将分散于所述分散剂中的所述颜料与含有衍生自含羧基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和含有衍生自含氨基单体的单元的(甲基)丙烯酸类聚合物混合。

附图说明

[0025] 图1为本发明的标记膜的示意性剖视图。

[0026] 图2为本发明的受体片的示意性剖视图。

具体实施方式

[0027] 根据本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜具有韧性以及高拉伸强度和高伸长特性。

此外,通过预先制备颜料浓缩物,膜的颜色调节变得容易并且颜料的分散性表现优异。根据本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜在分散剂与成膜树脂之间的相容性方面表现优异,因而可抑制胶凝作用、颜色分离、分散剂向膜表面迁移等引起的印刷性能劣化。

[0028] 本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜包含成膜树脂,该成膜树脂包含含羧基的(甲基)丙烯酸类聚合物和含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物。在膜中,加入了分散剂和包含分散于分散剂中的颜料的颜料浓缩物,分散剂选自含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物和含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物组成的组。附带地讲,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0029] 用于制备上述含羧基的(甲基)丙烯酸类聚合物的一种方法是将单烯键式不饱和单体与含羧基不饱和单体共聚合。用于制备上述含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物的一种方法是将单烯键式不饱和单体与含氨基不饱和单体共聚合。

[0030] 用于制备颜料浓缩物中使用的含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物的一种方法是将单烯键式不饱和单体与含羟基不饱和单体共聚合。颜料浓缩物中使用的含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物可以采用与成膜树脂中使用的含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物相同的方式进行制备。

[0031] 这些聚合反应优选通过自由基聚合进行。在这种情况下,可使用已知的聚合反应方法,例如溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法或本体聚合法。所用的引发剂的例子包括有机过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰和过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯,和偶氮类聚合反应引发剂,例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-2-甲基丁腈、4,4'-偶氮二-4-氰戊酸、2,2'-偶氮二-(2-甲基丙酸甲酯)和偶氮二-2,4-二甲基戊腈(AVN)。这些引发剂的使用量应该是每100重量份单体混合物为0.05至5重量份。

[0032] 组成(甲基)丙烯酸类聚合物的单烯键式不饱和单体为该聚合物的主要组分。其通常由化学式 $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$ 表示,其中 R^1 表示氢原子或甲基,并且 R^2 表示直链、环状或支链的烷基、苯基、烷氧基烷基或苯氧基烷基、羟基烷基或环醚基。这类单体的实例包括(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯。此外,可以使用(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯)、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯和(甲基)丙烯酸-2-甲氧基丁酯)、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯和(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯),以及含环醚的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯。对于单烯键式不饱和单体而言,可使用芳族乙烯基单体,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯,或乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯。为了获得所需性能,可以根据其目的使用一种或多种类型的单烯键式不饱和单体。这些单烯键式不饱和单体用于含羧基的(甲基)丙烯酸类聚合物、含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物和含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合反应。

[0033] 在用于本发明的成膜树脂中,如果将含羧基的(甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(T_g)控制为 0°C 或更高,那么优选将含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物的 T_g 控制为 0°C 或更低。如果将前者的 T_g 控制为 0°C 或更低,那么优选将后者的 T_g 控制为 0°C 或

更高。有以下理论但并不坚持此理论：高 T_g 的（甲基）丙烯酸类聚合物使得所得膜具有高拉伸强度，而低 T_g 的（甲基）丙烯酸类聚合物改善了低温下的伸长特性，因此可获得拉伸强度和伸长特性之间具有良好平衡的（甲基）丙烯酸类着色膜。通过使均聚物 T_g 为 0°C 或更高的单烯键式不饱和单体（例如甲基丙烯酸甲酯（MMA）、甲基丙烯酸正丁酯（BMA）等）作为主要组分进行共聚，可获得 T_g 为 0°C 或更高的（甲基）丙烯酸类聚合物。

[0034] 通过使这样的组分作为主要组分进行共聚，可容易地获得 T_g 为 0°C 或更低的（甲基）丙烯酸类聚合物；其中通过均聚反应获得的该组分的均聚物的 T_g 为 0°C 或更低，例如丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸正丁酯（BA）、丙烯酸-2-乙基己酯（2EHA）等。

[0035] 还可通过将一种、两种或更多种含羧基的（甲基）丙烯酸类聚合物与一种、两种或更多种含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物混合来形成成膜树脂。

[0036] 考虑到由聚合物形成的膜的各种性能特性之间的平衡，选择聚合物的重均分子量。重均分子量通常为 10,000 或更高，优选 50,000 或更高，并且更优选 100,000 或更高。如果重均分子量太高，则聚合物的粘度会变高，从而导致膜制备期间涂布聚合物变得困难。另一方面，如果重均分子量变得太低，则会对膜的拉伸强度、伸长特性、耐侯性等产生有害的影响。附带地讲，重均分子量是指使用凝胶渗透色谱（GPC）法相对于聚苯乙烯标准品而言的分子量。

[0037] 通过与单烯键式不饱和单体共聚来构成含羧基（甲基）丙烯酸类聚合物的含羧基不饱和单体的例子包括：不饱和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸）、不饱和二羧酸（例如马来酸、衣康酸）、 ω -羧基聚己内酯单丙烯酸酯、邻苯二甲酸（甲基）丙烯酸单羟基乙酯、丙烯酸- β -羧乙酯、琥珀酸-2-（甲基）丙烯酰氧乙酯，以及六氢邻苯二甲酸-2-（甲基）丙烯酰氧乙酯。

[0038] 优选的是，通过将单烯键式不饱和单体（特别是在 80 至 95.5 重量份范围内的单烯键式不饱和单体）作为主要组分与在 0.5 至 20 重量份范围内的含羧基不饱和单体共聚，从而获得含羧基的（甲基）丙烯酸类聚合物。只要不削弱本发明的效果，可加入其他单体使上述单体共聚。

[0039] 通过与单烯键式不饱和单体共聚来构成含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物的含氨基不饱和单体的例子包括：二烷基氨基（甲基）丙烯酸烷基酯（例如 N,N-二甲基氨基丙烯酸乙酯（DMAEA）和 N,N-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯（DMAEMA））、二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺（例如 N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺（DMAPAA）和 N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺）、二烷基氨基烷基乙烯基醚（例如 N,N-二甲基氨基乙基乙烯基醚和 N,N-二乙基氨基乙基乙烯基醚），以及它们的混合物。含氨基的不饱和单体的其他例子包括具有叔氨基的单体，例如具有含氮杂环的乙烯基单体（例如乙烯基吡啶和乙烯基咪唑），以及具有叔氨基的苯乙烯（例如 4-(N,N-二甲基氨基)-苯乙烯、4-(N,N-二乙基氨基)-苯乙烯）。在具有氨基的不饱和单体中，优选使用具有叔氨基的不饱和单体。

[0040] 优选的是，通过将单烯键式不饱和单体（特别是在 80 至 95.5 重量份范围内的单烯键式不饱和单体）作为主要组分与在 0.5 至 20 重量份范围内的含氨基不饱和单体共聚，从而获得含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物。如果含氨基不饱和单体的量太低，则含氨基的（甲基）丙烯酸类聚合物与含羧基的（甲基）丙烯酸类聚合物的相容性差。此外，只要不削弱本发明的效果，可加入其他单体使上述单体共聚。

[0041] 本发明的颜料浓缩物包含分散剂和分散于该分散剂中的颜料,分散剂选自自由含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物和含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物组成的组。

[0042] 用于通过聚合反应制备作为分散剂的含羟基(甲基)丙烯酸类聚合物的含羟基单体的例子包括:(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯和(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯)、单(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯,以及“Placel F”系列(由Dical Chemical Industries, Ltd. 制备,(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的聚己内酯改性产物)。可使用这些单体中的一种或多种。

[0043] 优选通过将80至95.5重量份的单烯键式不饱和单体作为主要组分与0.1至20重量份的含羟基不饱和单体共聚,从而获得含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物。只要不削弱本发明的效果,可加入其他单体使上述单体共聚。优选加入含羧基不饱和单体,因为它与成膜树脂的相容性极佳。

[0044] 用于分散剂的含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物可以采用与用于成膜树脂的含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物相同的方式进行制备。此外,它可以是与用于成膜树脂的含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物相同的聚合物。据信,如果用于分散剂和用于成膜树脂的含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物相同,则可获得分散剂与成膜树脂相容性良好的(甲基)丙烯酸类着色膜,因此可抑制分散剂迁移,从而改善所得(甲基)丙烯酸类着色膜的印刷适性和耐候性。

[0045] 考虑到由聚合物形成的分散剂的各种性能特性之间的平衡,选择聚合物的重均分子量。重均分子量通常为10,000或更高,优选30,000或更高,并且更优选50,000或更高。如果重均分子量太高,则聚合物的粘度会变高,从而在聚合物中分散颜料变得困难。另一方面,如果重均分子量变得太低,那么分散剂可能会向膜表面迁移。

[0046] 对于分散于分散剂中的颜料而言,可以使用在各种领域中常规使用的已知颜料(包括有机颜料和无机颜料)。无机颜料的例子包括(例如)碳酸锌、氧化锌、硫化锌、滑石粉、高岭土、碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、氟化锂、氟化钙、硫酸钡、氧化铝、氧化锆、磷酸钙等。有机颜料的例子包括酞菁、偶氮、缩合偶氮、偶氮色淀、蒽醌、花-花酮、靛蓝-硫靛蓝、异吲哚啉酮、偶氮-次甲基-偶氮、二噁嗪、喹吖啶酮、苯胺黑、三苯甲烷和炭黑颜料。这些颜料可单独或组合使用。当混合某些颜料时,优选将每种颜料分散于分散剂中以制备一些颜料浓缩物,然后将它们加入成膜树脂中。颜料在分散剂中的分散性可能互不相同,因而独立地制备每种颜料浓缩物会更容易。在这种情况下,含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物可用作一种颜料的分散剂,并且含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物可用作另一种颜料的分散剂。当分散无机颜料(例如二氧化钛)时,优选使用含氨基的(甲基)丙烯酸类聚合物作为分散剂,因为其具有比含羟基的(甲基)丙烯酸类聚合物更高的无机颜料分散性。

[0047] 可通过将颜料分散于溶于溶剂的上述分散剂中或通过将颜料分散于分散剂中然后向其中加入溶剂来获得上述颜料浓缩物。所用溶剂优选为可溶解分散剂并且不干扰颜料分散性的溶剂。相对于100重量份的颜料,分散剂的使用量为10至1000重量份。

[0048] 在如上所述制备成膜树脂和颜料浓缩物后,可通过常规成膜方法形成本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜。具体地讲,可通过如下方法形成膜:将成膜树脂的溶液与颜料浓缩物的溶液混合,任选加入挥发性溶剂(例如甲苯或乙酸乙酯)以调节溶液的粘度,将混合

的溶液施加至衬垫的剥离表面上,并通过干燥使溶液固化。对于涂布设备而言,可使用常规涂布机,例如刮棒涂布机、刮刀式涂布机、辊式涂布机和模具涂布机。还可通过熔融挤出法形成(甲基)丙烯酸类着色膜。

[0049] 可通过改变膜形成中各(甲基)丙烯酸类聚合物的混合比率来获得具有所需拉伸强度和伸长特性的膜。具体地讲,对各(甲基)丙烯酸类聚合物而言, T_g 高于 0°C 的聚合物与 T_g 低于 0°C 的聚合物的混合比率优选在10:90至90:10的范围内,更优选为20:80至90:10,甚至更优选为30:70至90:10,并且最优选为50:50至90:10。使用较高量的 T_g 较高的聚合物是优选的,因为将较高量的 T_g 较低的聚合物用于膜可能会出现这样的问题:它们粘在一起(成块)并且在存储叠放的膜期间不易于被剥离。

[0050] 本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜可通过能与羧基和氨基反应的交联剂发生交联。交联有助于改善耐溶剂性。对于包含可与羧基反应的官能团的交联剂而言,可使用双酰胺交联剂(例如1,1'-间苯二甲酰-双(2-甲基氮丙啶))、氮丙啶交联剂(例如由Nihon Shokubai制备的ChemititePZ33、由Avecia制备的NeoCryl CX-100)、碳二亚胺交联剂(例如由Nisshinbo制备的V-03、V-05、V-07)、环氧交联剂(例如由Soken Chemical & Engineering制备的E-AX、E-5XM、E5C)、异氰酸酯交联剂(例如由Nihon Urethane制备的Colonate L和Colonate HK、由Bayer制备的Desmodul H、Desmodul W和Desmodul I)。交联剂的量为含羧基的(甲基)丙烯酸类聚合物中的羧基的0.01至0.5当量。

[0051] 另一方面,包含可与氨基反应的官能团的交联剂包括环氧交联剂(例如由Soken Chemical & Engineering制备的E-AX、E-5XM、E5C)、异氰酸酯交联剂(例如由Nihon Urethane制备的Colonate L和Colonate HK、由Bayer制备的Desmodul H、Desmodul W和Desmodul I)。交联剂的量为含氨基单体的0.01至0.5当量。

[0052] 根据其应用,可在(甲基)丙烯酸类着色膜中使用一种或多种广为人知的添加剂,例如抗氧化剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、增塑剂、润滑剂、抗静电剂、阻燃剂和填充剂。

[0053] 在本发明的(甲基)丙烯酸膜中, 20°C 时的断裂拉伸强度优选为4N/25mm或更大,并且更优选为10N/25mm或更大。当拉伸强度小于4N/25mm时,在将所得膜施加至粘附体上时可能会出现断裂问题。在本发明的(甲基)丙烯酸膜中, 20°C 时的伸长率优选为25%或更大,更优选为50%或更大,并且最优选为75%或更大。当伸长率小于25%时,在将所得膜施加至粘附体上时可能出现断裂问题。

[0054] 本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜的厚度并没有具体的限制,并且可将其调控至与常规装饰薄板相同的厚度。具体地讲,该厚度通常在1至1000 μm 的范围内,优选为5至500 μm ,并且更优选为20至200 μm 。当厚度太小时,机械强度下降,并且在膜与粘附体粘结后剥离膜时,所得膜很可能断裂。另一方面,当厚度太大时,膜的柔韧性可能会降低。

[0055] 结合图1,说明使用本发明的(甲基)丙烯酸类着色膜的标记膜的优选实例。图1示出了标记膜的一个实施例的示意图。标记膜100中的(甲基)丙烯酸类着色膜1具有第一表面11和第二表面12。在第一表面11上,可层合第二(甲基)丙烯酸类着色膜。例如,(甲基)丙烯酸类着色膜为白色膜,并且在第一表面上可层合用不同颜色染色的第二(甲基)丙烯酸类着色膜。

[0056] 第一表面11可接纳颜料浓缩物,来代替第二(甲基)丙烯酸类着色膜。颜料浓缩物通常为调色剂或油墨。一种或多种颜料浓缩物形成图像层。可以连续或不连续的方式施

加颜料浓缩物,用于提供信息或装饰。可通过任何印刷方法或染色方法将构成图像层的颜料浓缩物施加至(甲基)丙烯酸类着色膜上。例如,方法可以是溶剂型喷墨印刷、静电记录调色剂印刷方法、丝网印刷。

[0057] 为了抑制颜料浓缩物从(甲基)丙烯酸类着色膜上掉落或为了保护膜表面,可在标记膜表面上设置保护膜3。在这种情况下,颜料浓缩物等形成的图像可从保护膜3的最上表面31透过膜3观察到。此外,可将受体层5设置在(甲基)丙烯酸类着色膜1的第一表面11上以增强颜料浓缩物2与(甲基)丙烯酸类着色膜1之间的粘附力。

[0058] 在(甲基)丙烯酸类着色膜1的第二表面12上,固定地提供了粘合剂层4。粘合剂层通常形成平整的粘合剂表面,但可具有不平的粘合剂表面。在粘合剂层4的不平的粘合剂表面41上,形成了凸出部分和围绕凸出部分的凹陷部分,并且通过粘合剂表面41的凹陷部分与处于粘接到粘附体状态的粘附体表面之间的空间来限定与外部连通的连接通道。

[0059] 对于(甲基)丙烯酸类着色膜1而言,使用的是本实例的(甲基)丙烯酸类着色膜。

[0060] 整个保护膜3具有透光性。透光率通常为60%或更高,优选为70%或更高,并且特别优选为80%或更高。在此所用的术语“透光率”是指使用550nm波长的光,通过分光光度计或也用作光度计的颜色测定仪测定的总透光率。

[0061] 保护膜3优选由具有高透射率的树脂膜制备。该树脂膜的树脂包括(例如)氟树脂、邻苯二甲酸聚酯(如PET和PEN)、丙烯酸类树脂和耐石油树脂。保护膜的厚度通常在5至120 μm 的范围内,并且优选为10至100 μm 。

[0062] 包含受体层5的树脂并没有具体的限制,并且可使用丙烯酸类聚合物、聚烯烃、聚乙烯醇缩醛和苯氧基树脂。包含受体层的树脂的玻璃化转变温度通常在0至100 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。当受体层的玻璃化转变温度太高时,调色剂的转移性降低,不会获得清晰的图像。此外,当受体层的玻璃化转变温度太高时,整个标记膜的柔韧性会下降。为了有效降低常温下接纳颜料浓缩物的表面的粘性,优选将受体层的玻璃化转变温度调节至0 $^{\circ}\text{C}$ 或更高。因此,在用保护膜涂布前,能有效地抑制标记膜前体与受体片的粘附。从而在以卷筒的方式保存后,只需退绕便可容易地使用该卷筒。受体层的厚度通常在20至50 μm 的范围内,并且优选为5至40 μm 。

[0063] 粘合剂层4的粘合剂没有具体的限制,并且通常为包含发粘聚合物的压敏粘合剂。对于压敏粘合剂层而言,优选使用(例如)包含发粘聚合物的单层压敏粘合剂膜和包含两个压敏层的双面涂布的粘合剂片。

[0064] 粘合剂层4可由包含发粘聚合物的粘合剂涂层膜制备。优选的粘合剂包含发粘聚合物和用于交联粘合剂聚合物的交联剂。本文所用的术语“发粘聚合物”是指在常温(约25 $^{\circ}\text{C}$)下具有粘附力的聚合物。对于发粘聚合物而言,可使用(例如)丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚烯烃和聚酯。

[0065] 包含颜料浓缩物的标记膜100可按以下方式制备。首先,制备上述的(甲基)丙烯酸类着色膜1。如果标记膜100包括受体层5,那么在衬垫上形成受体层,然后将(甲基)丙烯酸类着色膜层合到具有衬垫的受体层上。在这种情况下,只要不减弱本发明的效果,可在(甲基)丙烯酸类着色膜1和受体层5之间提供其他层,例如,底漆层或粘合剂层。

[0066] 然后,使粘合剂层4与(甲基)丙烯酸类着色膜1的反面紧密地接触。将包含粘

合剂的涂层溶液施加至衬垫的剥离表面上并干燥,以形成具有衬垫的粘合剂层,然后将具有衬垫的粘合剂层层合到(甲基)丙烯酸类着色膜 1 的反面,从而使粘合剂层与(甲基)丙烯酸膜的反面紧密地接触。

[0067] 随后,在(甲基)丙烯酸类着色膜 1 的表面上形成图像,并且任选地在其上提供保护膜 3,从而制成本发明的标记膜 100。如果通过将颜料浓缩物转移到(甲基)丙烯酸膜 1 的表面上形成图像,那么使用常规印刷方法通过转移调色剂或油墨形成图像。如果使用静电印刷方法,那么在被称为“转移介质”的临时载体上暂时形成图像,然后通过压力加热将图像转移到(甲基)丙烯酸膜 1 的表面上。

[0068] 标记膜的厚度通常在 30 至 1500 μm 的范围内,并且优选为 50 至 950 μm 。当厚度太小时,机械强度降低并且标记膜可能在与粘附体粘结后再次剥离时断裂。另一方面,当厚度太大时,标记膜的柔韧性可能降低。

[0069] 下面将结合图 2 说明本发明的受体片的优选实例。

[0070] 本发明的受体片 200 为具有粘合剂层的膜,其包括其上施加颜料浓缩物(例如调色剂)的(甲基)丙烯酸类着色膜和使(甲基)丙烯酸膜与粘附体粘结的粘合剂层。也就是说,受体片不包括上述标记膜的保护膜 3,并且是由(甲基)丙烯酸类着色膜 1 和粘合剂层 4 构成。因此,(甲基)丙烯酸类着色膜和粘合剂层可具有与标记膜相同的构造,并且还可使用相同的成形方法。

[0071] 受体片的总厚度通常在 5 至 1200 μm 的范围内,并且优选为 25 至 700 μm 。

[0072] 实例

[0073] 下面基于本发明的实例来更加详细地说明本发明,但本发明并不受实例限制。

[0074] 1. (甲基)丙烯酸类聚合物的制备

[0075] 1.1 丙烯酸类树脂 1

[0076] 首先将 60 重量份的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、34 重量份的甲基丙烯酸正丁酯(BMA)和 6 重量份的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEMA)溶解于 150 重量份的乙酸乙酯中,并且在加入 0.6 重量份的聚合反应引发剂 2,2'-偶氮二-(2-甲基丙酸甲酯)(由 Wako Pure Chemical Industries, Co., Ltd. 制备,商品名为 V-601)后,让混合物在氮气气氛中在 65°C 下反应 24 小时,以制备丙烯酸类树脂 1 的乙酸乙酯溶液(固体含量:39%)。其重均分子量(Mw)为 68,000, Tg 为 63°C。Tg 根据 FOX 方程(以下方程)计算:

[0077] $1/Tg = X1/(Tg1+273.15)+X2/(Tg2+273.15)+\dots+Xn/(Tgn$

[0078] $+273.15)$

[0079] 其中 Tg1 表示作为组分 1 的均聚物的玻璃化转变点,

[0080] Tg2 表示作为组分 2 的均聚物的玻璃化转变点,

[0081] X1 表示在聚合反应期间加入的作为组分 1 的单体的重量分数,

[0082] X2 表示在聚合反应期间加入的作为组分 2 的单体的重量分数,并且

[0083] $X1+X2+\dots+Xn = 1$,假设各种聚合物是由 n 种单体共聚而成。

[0084] 1.2 丙烯酸类树脂 2

[0085] 将 94 重量份的丙烯酸丁酯(BA)和 6 份丙烯酸(AA)溶解于 100 重量份甲苯和 100 重量份乙酸乙酯的混合溶剂中,并且在加入 0.2 重量份的聚合反应引发剂偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(由 Wako Pure Chemical Industries, Co., Ltd. 制备,商品名为 V-65)后,让混

合物在氮气气氛中在 50℃ 下反应 24 小时,以制备丙烯酸类树脂 2 的甲苯 / 乙酸乙酯混合溶液 (固体含量 :33%)。丙烯酸类树脂 2 的重均分子量 (Mw) 为 760,000,并且玻璃化转变点为 -48℃。

[0086] 1.3 丙烯酸类树脂 3

[0087] 将 96 重量份的 BA、6 份丙烯酸 (AA) 和 0.5 重量份的丙烯酸羟基乙酯溶解于 70 重量份甲苯和 70 重量份乙酸乙酯的混合溶剂中,并且在加入 0.2 重量份的聚合反应引发剂偶氮二 (2,4- 二甲基戊腈) (由 Wako Pure Chemical Industries, Co., Ltd. 制备,商品名为 V-65) 后,让混合物在氮气气氛中在 50℃ 下反应 24 小时,以制备丙烯酸类树脂 3 的甲苯 / 乙酸乙酯混合溶液 (固体含量 :42%)。丙烯酸类树脂 3 的重均分子量 (Mw) 为 580,000,并且玻璃化转变点为 -50℃。

[0088] 1.4 丙烯酸类树脂 4

[0089] 将 60 重量份的 BA、30 份丙烯酸 -2- 乙基己酯 (2EHA)、5 重量份乙酸乙烯酯 (Vac) 和 5 重量份 MMA 溶解于 150 重量份的乙酸乙酯中,并且在加入 0.2 重量份的聚合反应引发剂偶氮二 (2,4- 二甲基戊腈) (由 Wako Pure Chemical Industries, Co., Ltd. 制备,商品名为 V-65) 后,让混合物在氮气气氛中在 50℃ 下反应 24 小时,以制备丙烯酸类树脂 4 的乙酸乙酯溶液 (固体含量 :40%)。丙烯酸类树脂 4 的重均分子量 (Mw) 为 300,000,并且玻璃化转变点为 -50℃。

[0090] 1.5 丙烯酸类树脂 5

[0091] 将 48 重量份的 MMA、48 份甲基丙烯酸异丁酯 (iBMA) 和 4 重量份的甲基丙烯酸 (MAA) 溶解于 150 重量份的乙酸乙酯中,并且在加入 0.6 重量份的聚合反应引发剂 2,2'- 偶氮二 - (2- 甲基丙酸甲酯) (由 Wako Pure Chemical Industries, Co., Ltd. 制备,商品名为 V-601) 后,让混合物在氮气气氛中在 65℃ 下反应 24 小时,以制备丙烯酸类树脂 5 的乙酸乙酯溶液 (固体含量 :39%)。丙烯酸类树脂 5 的重均分子量 (Mw) 为 50,000,并且玻璃化转变点为 86℃。

[0092] 1.6 丙烯酸类树脂 6

[0093] 将 90 重量份的 BA、10 重量份的丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEA) 溶解于 100 重量份的乙酸乙酯中,并且在加入 0.6 重量份的聚合反应引发剂 2,2'- 偶氮二 - (2- 甲基丙酸甲酯) (由 Wako Pure Chemical Industries, Co., Ltd. 制备,商品名为 V-601) 后,让混合物在氮气气氛中在 65℃ 下反应 24 小时,以制备丙烯酸类树脂 6 的乙酸乙酯溶液 (固体含量 :50%)。丙烯酸类树脂 6 的重均分子量 (Mw) 为 250,000,并且玻璃化转变点为 -48℃。

[0094] 2. 颜料浓缩物的制备

[0095] 将 55 重量份的甲基异丁酮 (MIBK) 加入 15 重量份的作为分散剂的丙烯酸类树脂 1 和 30 重量份的颜料 1 (由杜邦制备的二氧化钛,商品名为 TiPure R960) 中,然后将所得混合物在涂料振荡器 (由 Thinky Co., Ltd. 制备,商品名为 ARE250) 中搅拌 10 分钟,以制备颜料浓缩物 1。让颜料浓缩物 1 在室温下放置 1 个月,然后用肉眼判断溶液的状态。如果溶液是流动的并且没有胶凝,则将溶液状态评定为“良好”,如果有胶凝,则评定为“差”。结果在表 1 中示出。

[0096] 按照与颜料浓缩物 1 所用的方法相同的方法制备颜料浓缩物 2 至 9,不同的是改变了分散剂、颜料和溶剂的种类和配比。使用了下列颜料。溶液的种类、配比和状态在表 1 中

示出。

[0097] [表 1]

[0098]

	分散剂	颜料	分散剂：颜料的配比	溶液状态
颜料浓缩物 1	丙烯酸类树脂 1	颜料 1	15 : 30	良好
颜料浓缩物 2	丙烯酸类树脂 1	颜料 1	10 : 50	良好
颜料浓缩物 3	丙烯酸类树脂 1	颜料 2	15 : 30	良好
颜料浓缩物 4	丙烯酸类树脂 1	颜料 3	15 : 10	良好
颜料浓缩物 5	丙烯酸类树脂 1	颜料 4	15 : 10	良好
颜料浓缩物 6	丙烯酸类树脂 3	颜料 5	10 : 10	良好
颜料浓缩物 7	丙烯酸类树脂 3	颜料 6	10 : 10	良好
颜料浓缩物 8	丙烯酸类树脂 3	颜料 3	10 : 10	良好
颜料浓缩物 9	丙烯酸类树脂 3	颜料 4	10 : 10	良好
颜料浓缩物 10	丙烯酸类树脂 2	颜料 1	15 : 30	差
颜料浓缩物 11	丙烯酸类树脂 3	颜料 1	15 : 30	差
颜料浓缩物 12	丙烯酸类树脂 4	颜料 1	15 : 30	差
颜料浓缩物 13	丙烯酸类树脂 2	颜料 2	15 : 30	差
颜料浓缩物 14	丙烯酸类树脂 6	颜料 1	10 : 50	良好

[0099] 颜料 1 :由杜邦制备的二氧化钛,商品名为 TiPure R960,

[0100] 颜料 2 :由 Ishihara Sangyo Co., Ltd. 制备的二氧化钛,商品名为 CR90,

[0101] 颜料 3 :由 Dainichi Color & Chemicals Mfg Co., Ltd. 制备,商品名为酞菁绿 2GNL(Phthalocyanine Green 2GNL),

[0102] 颜料 4 :由 Dainichi Color & Chemicals Mfg Co., Ltd. 制备,商品名为酞菁蓝 4982(Phthalocyanine Blue 4982),

[0103] 颜料 5 :由 Ciba Specialty Chemicals 制备,商品名为 IRGAZIN(TM)DPP RED B0, 并且

[0104] 颜料 5 :由 Ciba Specialty Chemicals 制备,商品名为 IRGAZIN(TM)Yellow 2GLTE。

[0105] 实例 1

[0106] 制备颜料浓缩物 2 和作为成膜树脂的丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2。接着,将颜料浓缩物 2、丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2 混合,使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 1(包括颜料浓缩物 2 中的丙烯酸类树脂 1)、100 重量份的丙烯酸类树脂 2 和 100 重量份的颜料 1。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 2,将 5 重量份交联剂(由 Soken ChemicalCo.,Ltd. 制备的环氧交联剂,商品名为 E-AX,5%固体含量的甲苯溶液)加入该混合物中。颜料浓缩物与成膜树脂的相容性良好。如果用肉眼观察未发现颜料有胶凝、颜色分离或沉淀现象,则将相容性评定为“良好”,如果发现颜料有胶凝、颜色分离或沉淀现象,则评定为“差”。用刮刀式涂布机将所得混合物涂布在 50 μm 的经过剥离处理的聚酯膜上,并在 95℃干燥 5 分钟和在 155℃干燥 2 分钟,以获得 50 μm 厚的(甲基)丙烯酸类着色膜。

[0107] 在以下条件下测量该(甲基)丙烯酸类着色膜的拉伸强度和伸长率。结果在表 2 中示出。

[0108] 从膜上切下 150mm 长和 25mm 宽的长方形试验样本,在 Tensilon 拉伸试验机中从 100mm 的初始固定距离开始测量样品。拉伸速率为 300mm/分钟,测量温度为 20℃。测量结果汇总如下。

[0109] 拉伸强度（断裂拉伸强度）（单位：N/25mm）

[0110] 拉伸强度（断裂拉伸强度）为测量样本断裂时的拉力。

[0111] 拉伸强度（屈服拉伸强度）（单位：N/25mm）

[0112] 拉伸强度（屈服拉伸强度）为测量的样品屈服时的拉力。

[0113] 伸长率 E（单位：%）

[0114] 当测量的样品断裂时，测量参考线（L1）之间的距离（单位：mm）并且使用 100mm 的初始固定距离由以下公式计算伸长率。

[0115] $E = (L1-100)/100 \times 100$

[0116] 接着，制备丙烯酸类压敏粘合剂的乙酸乙酯溶液，该丙烯酸类压敏粘合剂由组成比率为 70/22.5/7.5（重量比）的丙烯酸异辛酯（IOA）/丙烯酸甲酯（MA）/丙烯酸（AA）共聚物组成。该共聚物的重均分子量为 360,000， T_g 为 -7°C 。相对于 100 重量份的丙烯酸类压敏粘合剂，向此溶液中加入 1.7 重量份（基于固体含量）的双酰胺交联剂（1,1'-间苯二甲酰-双（2-甲基氮丙啶），固体含量为 10% 的甲苯溶液），以制备压敏粘合剂组合物。通过刮刀式涂布机将此压敏粘合剂组合物涂布到具有双面聚乙烯层合物的纸基剥离片上，形成 $30\ \mu\text{m}$ 干燥厚度的层，并且在 90°C 加热 5 分钟以干燥和交联该层。然后，将上述（甲基）丙烯酸类着色膜干式层合到获得的其上具有粘合剂的剥离片上，使得粘合剂与膜接触以形成由剥离片 / 粘合剂层 /（甲基）丙烯酸类着色膜组成的受体片。

[0117] 实例 2

[0118] 通过与实例 1 中相同的方法获得（甲基）丙烯酸类着色膜和受体片，不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 3、丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2 混合，使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 1（包括颜料浓缩物 3 中的丙烯酸类树脂 1）、100 重量份的丙烯酸类树脂 2 和 100 重量份的颜料 2。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 2，将 0.5 重量份的双酰胺交联剂加入该混合物中，双酰胺交联剂与实例 1 的压敏粘合剂中使用的双酰胺交联剂相同。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0119] 实例 3

[0120] 通过与实例 1 中相同的方法获得（甲基）丙烯酸类着色膜和受体片，不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 6、丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2 混合，使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 1、65 重量份的丙烯酸类树脂 2、25 重量份的丙烯酸类树脂 3 和 25 重量份的颜料 5。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 2，将 0.7 重量份的双酰胺交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0121] 实例 4

[0122] 通过与实例 1 中相同的方法获得（甲基）丙烯酸类着色膜和受体片，不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 7、丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2 混合，使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 1、65 重量份的丙烯酸类树脂 2、25 重量份的丙烯酸类树脂 3 和 25 重量份的颜料 6。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 2，将 0.7 重量份双酰胺交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0123] 实例 5

[0124] 通过与实例 1 中相同的方法获得（甲基）丙烯酸类着色膜和受体片，不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 2、颜料浓缩物 6、丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2 混合，使得

混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 1 (包括颜料浓缩物 2 中的丙烯酸类树脂 1)、97 重量份的丙烯酸类树脂 2、3 重量份的丙烯酸类树脂 3 (包括颜料浓缩物 6 中的丙烯酸类树脂 3)、22 重量份的颜料 1 和 3 重量份的颜料 5。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 2, 将 0.5 重量份的双酰胺交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0125] 实例 6

[0126] 通过与实例 1 中相同的方法获得 (甲基) 丙烯酸类着色膜和受体片, 不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 2、颜料浓缩物 7、丙烯酸类树脂 1 和丙烯酸类树脂 2 混合, 使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 1 (包括颜料浓缩物 2 中的丙烯酸类树脂 1)、97 重量份的丙烯酸类树脂 2、3 重量份的丙烯酸类树脂 3 (包括颜料浓缩物 7 中的丙烯酸类树脂 3)、22 重量份的颜料 1 和 3 重量份的颜料 5。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 2, 将 0.5 重量份的双酰胺交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0127] 实例 7

[0128] 将丙烯酸多元醇树脂 (由 Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd. 制备, 商品名为 Desmophen A365) 和 HDI 尿酸酯 (由 Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd. 制备, 商品名为 Sumidule N3300) 混合以使得 NCO/OH 当量变为 1.0, 从而制备保护膜树脂溶液。通过拉丝锭将此树脂溶液涂布到 50 μm 的经过剥离处理的聚酯膜上, 并且在 85°C 下干燥 5 分钟以获得 3 μm 的保护膜层。接着, 按照与实例 3 相同的方式制备颜料浓缩物与成膜树脂的混合物, 并且通过刮刀式涂布机将其涂布到上述保护膜上以形成 30 μm 干燥厚度的层。通过使涂布的层在 95°C 下干燥 5 分钟和在 155°C 干燥 2 分钟来获得第二 (甲基) 丙烯酸类着色膜层。此外, 按照与实例 2 相同的方式制备颜料浓缩物与成膜树脂的混合物, 然后通过刮刀式涂布机将其涂布到上述第二 (甲基) 丙烯酸类着色膜上并进行干燥, 以形成 (甲基) 丙烯酸类着色膜层 (白色)。包括保护膜层的 (甲基) 丙烯酸类着色膜的拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0129] 按照与实例 1 相同的方式, 层合压敏粘合剂以形成受体片。

[0130] 实例 8

[0131] 通过与实例 1 中相同的方法获得 (甲基) 丙烯酸类着色膜和受体片, 不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 14、丙烯酸类树脂 5 和丙烯酸类树脂 6 混合, 使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 5、100 重量份的丙烯酸类树脂 6 (包括颜料浓缩物 14 中的丙烯酸类树脂 6) 和 100 重量份的颜料 1。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 5, 将 0.5 重量份环氧交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0132] 实例 9

[0133] 通过与实例 1 中相同的方法获得 (甲基) 丙烯酸类着色膜和受体片, 不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 9、丙烯酸类树脂 5 和丙烯酸类树脂 6 混合, 使得混合物中存在 100 重量份的丙烯酸类树脂 5、84 重量份的丙烯酸类树脂 6、16 重量份的丙烯酸类树脂 3 和 16 重量份的颜料 4。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 5, 将 0.5 重量份的环氧交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0134] 实例 10

[0135] 通过与实例 1 中相同的方法获得 (甲基) 丙烯酸类着色膜和受体片, 不同之处在于以下各点。将颜料浓缩物 5、丙烯酸类树脂 5 和丙烯酸类树脂 6 混合, 使得混合物中存在

76 重量份的丙烯酸类树脂 5、100 重量份的丙烯酸类树脂 6、24 重量份的丙烯酸类树脂 1 和 16 重量份的颜料 4。相对于 100 重量份的丙烯酸类树脂 5，将 0.5 重量份的环氧交联剂加入该混合物中。相容性、拉伸强度和伸长率在表 2 中示出。

[0136] [表 2]

[0137]

	(甲基)丙烯酸类 着色膜	相容性	拉伸强度 (断裂拉伸强度) N/25mm	拉伸强度 (屈服拉伸强度) N/25mm	伸长率 E (%)
实例 1	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 2 颜料 1 环氧交联剂	良好	20	15	173
实例 2	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 2 颜料 2 双酰胺交联剂	良好	17	7	213
实例 3	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 2 丙烯酸类树脂 3 颜料 5 双酰胺交联剂	良好	17	7	299
实例 4	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 2 丙烯酸类树脂 3 颜料 6 双酰胺交联剂	良好	17	7	304
实例 5	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 2 丙烯酸类树脂 3 颜料 1 颜料 5 双酰胺交联剂	良好	16	13	219
实例 6	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 2 丙烯酸类树脂 3 颜料 1 颜料 6 双酰胺交联剂	良好	16	14	194
实例 7			20	12	237
实例 8	丙烯酸类树脂 5 丙烯酸类树脂 6 颜料 1 环氧交联剂	良好	17	20	97
实例 9	丙烯酸类树脂 3 丙烯酸类树脂 5 丙烯酸类树脂 6 颜料 4 环氧交联剂	良好	18	27	51
实例 10	丙烯酸类树脂 1 丙烯酸类树脂 5 丙烯酸类树脂 6 颜料 4 环氧交联剂	良好	16	4	180

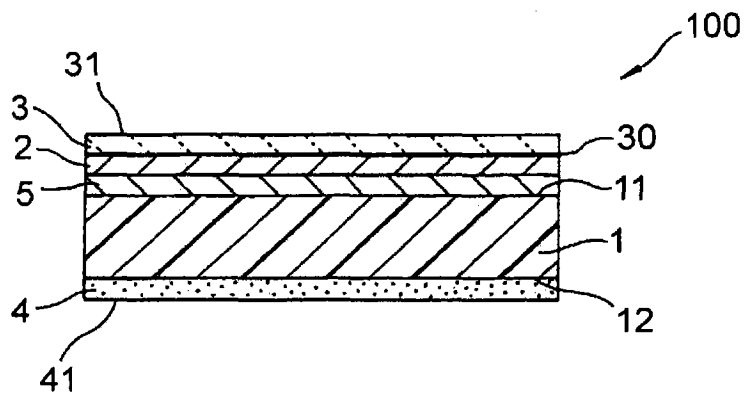


图 1

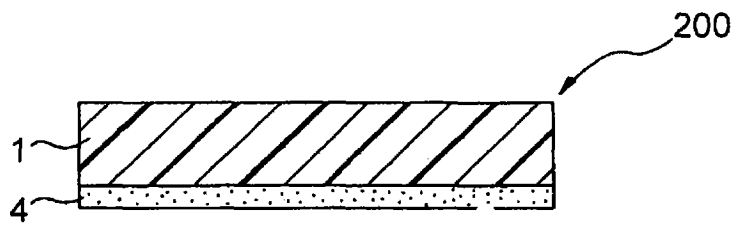


图 2