



(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 201331035 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101148561

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/40 (2006.01)**

(30)優先權：2011/12/21 日本 2011-279465

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：園田和衛 SONODA, KAZUMORI (JP)；長田俊一 OSADA, SYUNICHI (JP)；三村尚 MIMURA, TAKASHI (JP)；增田嘉丈 MASUDA, YOSHIHIRO (JP)；三羽規文 MIWA, NORIFUMI (JP)；桐本高代志 KIRIMOTO, TAKAYOSHI (JP)；尾關一平 OZEKI, IPPEI (JP)

(74)代理人：王彥評；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 62 頁

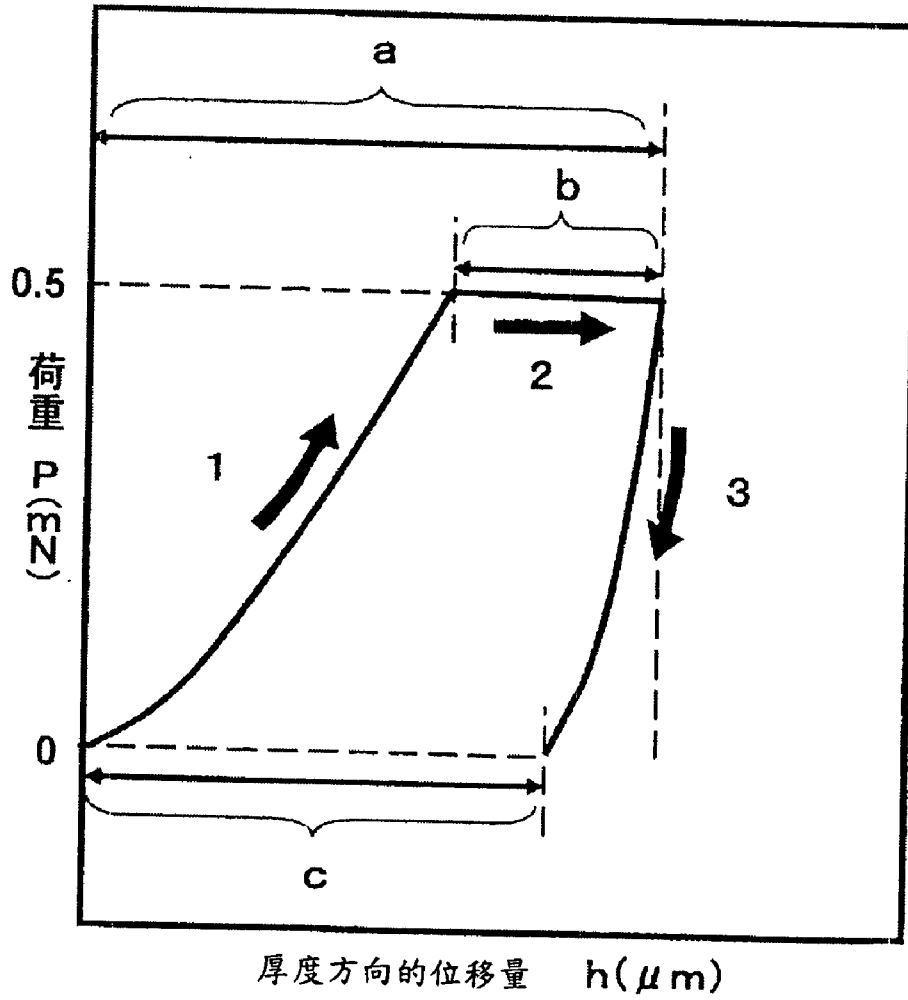
(54)名稱

積層薄膜

LAMINATED FILM

(57)摘要

本發明係提供一種損傷恢復性與耐污染性均良好之適於成型用途的積層聚酯薄膜。本發明係一種積層薄膜，其係於基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜，A 層所包含的樹脂具有(1)(聚)己內酯鏈段、以及(2)胺基甲酸酯鍵，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變(creep)位移量為 0.2~0.5 μm ，釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μm 。



- 1: 加重
- 2: 保持
- 3: 卸载
- a: 最大位移量
- b: 潜变位移量
- c: 永久位移量



(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 201331035 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101148561

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/40 (2006.01)**

(30)優先權：2011/12/21 日本 2011-279465

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：園田和衛 SONODA, KAZUMORI (JP)；長田俊一 OSADA, SYUNICHI (JP)；三村尚 MIMURA, TAKASHI (JP)；增田嘉丈 MASUDA, YOSHIHIRO (JP)；三羽規文 MIWA, NORIFUMI (JP)；桐本高代志 KIRIMOTO, TAKAYOSHI (JP)；尾關一平 OZEKI, IPPEI (JP)

(74)代理人：王彥評；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 62 頁

(54)名稱

積層薄膜

LAMINATED FILM

(57)摘要

本發明係提供一種損傷恢復性與耐污染性均良好之適於成型用途的積層聚酯薄膜。本發明係一種積層薄膜，其係於基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜，A 層所包含的樹脂具有(1)(聚)己內酯鏈段、以及(2)胺基甲酸酯鍵，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μ m，A 層之厚度方向的潛變(creep)位移量為 0.2~0.5 μ m，釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μ m。

發明專利說明書

PD1129490(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101148561

※申請日：101.12.20

※IPC 分類：B32B 7/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

積層薄膜

LAMINATED FILM

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種損傷恢復性與耐污染性均良好之適於成型用途的積層聚酯薄膜。本發明係一種積層薄膜，其係於基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜，A 層所包含的樹脂具有 (1)(聚)己內酯鏈段、以及 (2)胺基甲酸酯鍵，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變(creep)位移量為 0.2~0.5 μm ，釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μm 。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a laminated polyester film which has excellent damage recoverability and pollution resistance, and fits for molding application. The laminated film is a laminated film having an A layer on at least one side of the substrate material film, wherein the resin comprised in the A layer has (1) (poly)caprolactone segment and (2) urethane bond, and according to the measurement of the microhardness tester, when applying a load of 0.5 mN for 10 seconds, the maximum displacement in the thickness direction of the A layer is 1.0~3.0 μm , and the creep displacement in the thickness direction of the A layer is 0.2~0.5 μm , and when releasing the load to 0 mN, the permanent displacement in the thickness direction of the A layer is 0.3~0.65 μm .

四、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：

- | | |
|---|-------|
| 1 | 加重 |
| 2 | 保持 |
| 3 | 卸載 |
| a | 最大位移量 |
| b | 潛變位移量 |
| c | 永久位移量 |

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】

本發明係關於一種作為成型材料之成型追隨性、耐損傷性、與樹脂基材之密合性均優異，而且在生產性、成本面為有利的積層薄膜，且關於一種作為加飾成型用可適宜使用的積層薄膜。

【先前技術】

加飾成型等之成型材料，係為了防止成型時之傷痕或防止成型後之物品使用過程下的傷痕而設置表面硬化層。然而，表面硬化層因為其追隨成型之伸度不足，所以會在成型時產生裂縫，極端的情況下薄膜會斷裂，表面硬化層會剝離，因此，一般而言，係於成型後形成表面硬化層，並在半硬化狀態下予以成型後，應用利用加熱或活性射線照射等使其完全硬化等之手段。然而，因為成型後的物品係進行加工成3維，所以在後加工設置表面硬化層為非常困難，而且在半硬化狀態予以成型的情況中，根據成型條件而有導致模具之污垢的情況。因此，茲期望追隨成型的耐擦傷性材料，且近年來根據硬度提升之防止傷痕至自我修復輕度的傷痕的「自我治癒材料」(專利文獻1以及2)係受人矚目。自我治癒材料可自我修復本身的彈性恢復範圍之變形，而大致上已知有熱硬化型與利用紫外線或電子束的活性能量射線硬化型之2種。

記載於專利文獻1~2之熱硬化型的材料，雖然成形性與自我治癒性均優異，但耐污染性差，所以問題在於

會因沾到化妝品的手指、或接觸添加塑化劑的樹脂背面而引起種種的問題。在此所示的耐污染性，係聚氯乙烯薄片所包含的塑化劑(鄰苯二甲酸二辛酯等)或化妝品、油性麥克筆等之印墨成分等會滲透自我治癒材料，引起著色或斑紋者，且僅擦拭表面並無法消除。

又，記載於專利文獻 3~4 之紫外線硬化型的自我治癒材料，雖然耐污染性比較優異，但自我治癒性差，並未得到兼具雙方的特性者。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 國際公開第 2011/136042 號小冊子

專利文獻 2 日本專利第 3926461 號公報

專利文獻 3 日本特開 2001-2744 號公報

專利文獻 4 日本專利第 3676260 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明的目的在於提供一種具有自我治癒性與耐污染性均優異的自我治癒層之積層薄膜。

[解決問題之技術手段]

本發明係一種積層薄膜，其係於基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜，其中

A 層所包含的樹脂具有(1)(聚)己內酯鏈段、以及(2)胺基甲酸酯鍵，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μ m，A 層之厚度方向的潛變(creep)位移量為

0.2~0.5 μm ，釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μm 。

[發明之效果]

本發明的積層薄膜具有表面損傷之修補機能(自我治癒性)，且具有優異的耐污染性。因此，本發明的積層薄膜，特別是在將容易發生表面損傷之薄膜作為基材薄膜使用的情況下為有用。

【實施方式】

以下進一步詳細地說明本發明。

<基材薄膜(base film)>

本發明中構成基材薄膜的樹脂，可為熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂中之任一者，可為均聚物樹脂，也可為共聚合或是 2 種類以上之混摻。因為成型性良好，所以更佳為構成基材薄膜的樹脂為熱塑性樹脂。

作為熱塑性樹脂之例，可使用聚乙烯·聚丙烯·聚苯乙烯·聚甲基戊烯等之聚烯烴樹脂、脂環族聚烯烴樹脂、耐綸 6·耐綸 66 等之聚醯胺樹脂、聚芳醯胺(aramid)樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚芳酯樹脂、聚縮醛樹脂、聚苯硫醚樹脂、四氟乙烯樹脂·三氟乙烯樹脂·三氟氯化乙烯樹脂·四氟乙烯-六氟丙烯共聚物·氟化亞乙烯樹脂等之氟樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚乙醇酸樹脂、聚乳酸樹脂等。熱塑性樹脂為具備足夠的延伸性與追隨性的樹脂較為理想。從強度·耐熱性·透明性之觀點，熱塑性樹脂特別是為聚酯樹脂更佳。

本發明中的聚酯樹脂係將酯鍵作為主鏈之主要的鍵結鏈之高分子的總稱，且藉由酸成分以及其酯與二醇成分之聚縮合而得到。作為具體例，可舉出聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等。又，亦可為在該等中共聚合其它的二羧酸以及其酯或二醇成分作為酸成分或二醇成分者。在該等中，從透明性、尺寸穩定性、耐熱性等之觀點，聚對苯二甲酸乙二酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二酯特別理想。

又，在基材薄膜中亦可添加各種添加劑，例如，抗氧化劑、抗靜電劑、晶核劑、無機粒子、有機粒子、減黏劑、熱穩定劑、滑劑、紅外線吸收劑、紫外線吸收劑、用以調整折射率的摻雜劑等。

基材薄膜可為單層構成之基材薄膜或積層構成之基材薄膜中之任一者。

<聚酯基材薄膜(polyester base film)>

本發明中，在構成基材薄膜的樹脂包含基材薄膜之總成分 100 質量%中為 50 質量%以上 100 質量%以下的聚酯樹脂時，係將基材薄膜稱為聚酯基材薄膜。

本發明中，構成聚酯基材薄膜的聚酯樹脂，其使用之聚酯的極限黏度(依據 JIS K7367(2000)在 25℃ 之鄰氯酚中測定)為 0.4~1.2dl/g 較佳，0.5~0.8dl/g 特佳。

聚酯基材薄膜可使用未拉伸(未配向)薄膜、單軸拉伸(單軸配向)薄膜、雙軸拉伸(雙軸配向)薄膜之任一者，但使用尺寸穩定性或耐熱性優異的雙軸拉伸薄膜較為理

想。雙軸拉伸薄膜為高度地予以結晶配向者較為理想。本發明中，雙軸配向係指以廣角 X 線繞射顯示雙軸配向圖案者。

聚酯基材薄膜亦可為在內部具有細微的空洞之聚酯薄膜。

聚酯基材薄膜可為單層構成亦可為積層構成。

在聚酯基材薄膜為積層構成的情況下，使包含不同的聚酯樹脂的層積層，較佳為使包含聚酯樹脂 C50 質量%以上 100 質量%以下的層(C層)與包含聚酯樹脂 D50 質量%以上 100 質量%以下的層(D層)積層。聚酯基材薄膜為積層構成時，本發明中，不同的聚酯樹脂係指分子結構為不同的聚酯樹脂之情況，也指共聚合聚酯樹脂之一部分的成分不同的情況。

<具有 A 層的積層薄膜>

以下對於在基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜進行說明。

本發明的積層薄膜，係於基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜，

A 層所包含的樹脂具有(1)(聚)己內酯鏈段、以及(2)胺基甲酸酯鍵，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 0.2~0.5 μm ，釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μm 。

本發明的積層薄膜藉由在基材薄膜之至少一側具有 A 層，而具有自我治癒性優異的效果。

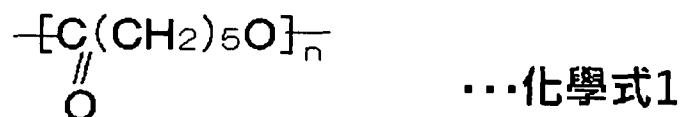
A 層亦可設置於基材薄膜之兩側，雖然也取決於其用途，但考慮到成本時，僅存在於基材薄膜之一側較為理想。大多的用途之情況中，藉由 A 層僅存在於基材薄膜之一側，而使積層薄膜成為具有足夠的自我治癒性。

A 層所包含的樹脂，具有(1)(聚)己內酯鏈段、以及(2)胺基甲酸酯鍵為重要。而且 A 層可包含具有(1)(聚)己內酯鏈段以及(2)胺基甲酸酯鍵的樹脂，也可包含具有(1)(聚)己內酯鏈段的樹脂以及具有(2)胺基甲酸酯鍵的樹脂之複數樹脂。以下對於 A 層所包含的成分進行說明。

<(聚)己內酯鏈段>

本發明中，A 層具有(1)(聚)己內酯鏈段。藉由 A 層具有(聚)己內酯鏈段，而可對 A 層賦予彈性恢復性(自我治癒性)。

本發明中，(聚)己內酯鏈段係指下述之化學式 1 所示的鏈段。

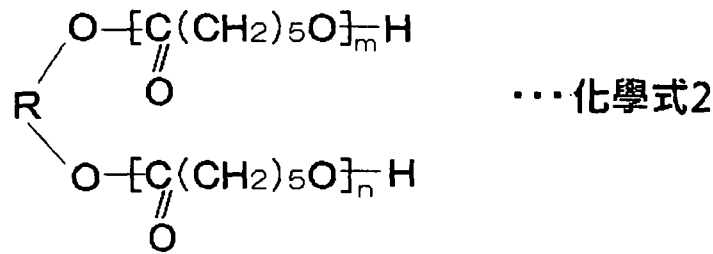


n為1~35的整數

藉由使用包含具有(聚)己內酯鏈段之樹脂的組成物形成 A 層，可使 A 層具有(聚)己內酯鏈段。具有(聚)己內酯鏈段的樹脂，具有至少 1 種以上的羥基(hydroxyl group)較為理想。羥基在具有(聚)己內酯鏈段的樹脂之末端較為理想。

藉由使 A 層含有具有(聚)己內酯鏈段的成分，可使 A 層具備自我治癒性。亦即，即使傷害 A 層表面，亦可在數秒的短時間內消滅傷痕(進行自我治癒)。

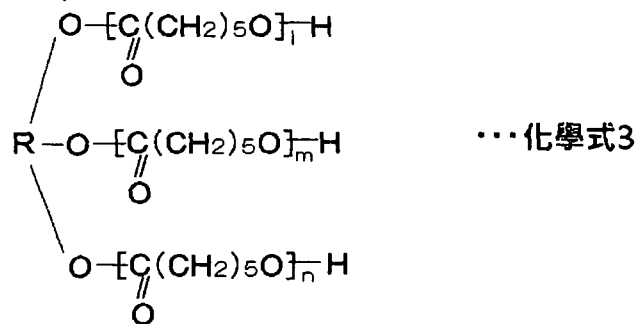
具有(聚)己內酯鏈段的樹脂，特別是具有 2~3 官能之羥基的(聚)己內酯較為理想。具體而言，可使用(聚)己內酯二醇：



$m+n$ 為4~35的整數

$\text{R}:\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4, \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$

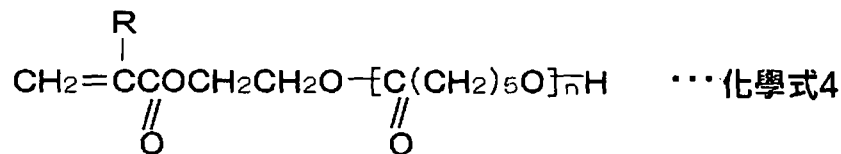
(聚)己內酯三醇：



$l+m+n$ 為3~30的整數

$\text{R}:\text{CH}_2\text{CHCH}_2, \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$

(聚)己內酯變性羥乙基(甲基)丙烯酸酯：



$\text{R}:\text{H}$ 或是 CH_3 、 $n:1\sim 25$ 的整數

等之自由基聚合性己內酯。自由基聚合性係藉由活性能量射線而進行交聯的性質，相當於具有丙烯酸酯基之($\text{CH}_2=$)官能基的化合物。其它之自由基聚合性己內酯

之例，可舉出(聚)己內酯變性羥丙基(甲基)丙烯酸酯、(聚)己內酯變性羥丁基(甲基)丙烯酸酯等。

又，在本發明中，具有(聚)己內酯鏈段的樹脂，除(聚)己內酯鏈段以外，亦可具有(或者共聚合)其它的鏈段或單體。例如，亦可具有(或者共聚合)聚二甲基矽氧烷鏈段或(聚)矽氧烷鏈段。

又，在本發明中，具有(聚)己內酯鏈段的樹脂中之(聚)己內酯鏈段的重量平均分子量為 500~2,500 較佳，更佳的重平均分子量為 1,000~1,500。(聚)己內酯鏈段的重量平均分子量為 500~2,500 時，係進一步展現自我治癒性的效果，而且進一步提升耐損傷性。

從自我治癒性、耐污染性的觀點，即使在(聚)己內酯鏈段進行共聚合的情況下，或者在另外添加的情況下，用以形成 A 層所使用的組成物之總成分 100 質量%中，(聚)己內酯鏈段的量為 5~50 質量%時較為理想。在此之組成物的總成分 100 質量%中，不包含未參與反應的溶媒。包含參與反應的單體成分。

<胺基甲酸酯鍵>

本發明中，A 層所包含的樹脂具有(2)胺基甲酸酯鍵。

用以形成 A 層所使用的組成物藉由包含市售的胺基甲酸酯變性樹脂，可使 A 層所包含的樹脂具有胺基甲酸酯鍵。又，在形成 A 層之際，藉由使異氰酸酯基與羥基反應而生成胺基甲酸酯鍵，也可使 A 層所包含的樹脂具有胺基甲酸酯鍵。

本發明中，較佳為藉由使異氰酸酯基與羥基反應而生成胺基甲酸酯鍵，使A層所包含的樹脂具有胺基甲酸酯鍵。藉由使異氰酸酯基與羥基反應而生成胺基甲酸酯鍵，可提升A層的強韌性，同時提升彈性恢復性(自我治癒性)。

又，具有聚矽氧烷鏈段的樹脂或具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂具有羥基時，利用熱等而可於該等樹脂與具有異氰酸酯基的化合物之間生成胺基甲酸酯鍵。使用具有異氰酸酯基的化合物，與含有具有羥基的(聚)矽氧烷鏈段之樹脂、或含有具有羥基的聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂形成A層時，可提高A層的強韌性及彈性恢復性(自我治癒性)、以及表面的滑動性，因而較為理想。

本發明中，具有異氰酸酯基的化合物係指具有異氰酸酯基的樹脂、或具有異氰酸酯基的單體或寡聚物。具有異氰酸酯基的化合物，例如，可舉出亞甲基雙-4-環己基異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯之三羥甲丙烷加成物、六亞甲基二異氰酸酯之三羥甲丙烷加成物、異佛爾酮二異氰酸酯之三羥甲丙烷加成物、甲苯二異氰酸酯之三聚異氰酸酯物、六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯物、六亞甲基異氰酸酯之雙縮脲(biuret)物等之聚異氰酸酯、以及前述異氰酸酯之嵌段體等。

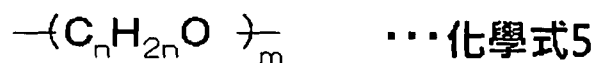
該等之具有異氰酸酯基的化合物之中，相較於脂環族或芳香族的異氰酸酯，脂肪族之異氰酸酯之自我治癒性較高，因而較為理想。具有異氰酸酯基的化合物，更佳為六亞甲基二異氰酸酯。又，具有異氰酸酯基的化合

物，在耐熱性的觀點，具有三聚異氰酸酯環的異氰酸酯特別理想，且六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯物最為理想。具有三聚異氰酸酯環的異氰酸酯係形成兼具自我治癒性與耐熱特性的 A 層。

在用以形成 A 層所使用的組成物中，亦可包含烷氧基羥甲基三聚氰胺等之三聚氰胺交聯劑、3-甲基-六氫鄰苯二甲酸酐等之酸酐系交聯劑、二乙基胺基丙胺等之胺系交聯劑等之其它的交聯劑。為了促進胺基甲酸酯鍵之形成反應，視需要亦可使用二丁錫二月桂酸酯、二丁錫二乙基己酸酯等之交聯觸媒。

<(聚)烷二醇鏈段>

本發明中，A 層具有(3)(聚)烷二醇鏈段較為理想。在本發明中，(聚)烷二醇鏈段係指以下的化學式所示的鏈段。



n為2~4的整數
m為2~11的整數

其中，n為2~4的整數，m為2~11的整數。

如前述，烷二醇係其碳數n為2~4的二醇。再者，烷二醇的重複單元數m為2~11，較佳為3~6。在烷二醇的碳數n超過4的情況或是烷二醇的重複單元數m超過11的情況，烷二醇的分子鏈變長，硬化物的交聯密度變低，且其硬度變低，塗膜強度、耐擦傷性等下降。另一方面，烷二醇的重複單元數m小於2時，硬化物的自我修復性會下降，而且加工性也會下降。

藉由使用包含具有(聚)烷二醇鏈段之樹脂的組成物形成 A 層，可使 A 層具有(聚)烷二醇鏈段。

具有(聚)烷二醇鏈段的樹脂，具有至少 1 種以上的羥基(hydroxyl group)較為理想。羥基在具有(聚)烷二醇鏈段的樹脂之末端較為理想。

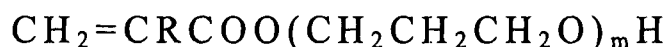
為了賦予彈性，具有(聚)烷二醇鏈段的樹脂係於末端具有丙烯酸酯基的(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯較為理想。(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯的丙烯酸酯官能基(或是甲基丙烯酸酯官能基)數並沒有特別限定，但從硬化物之自我治癒性的觀點，為單官能最為理想。

包含於為了形成 A 層而使用之組成物中的(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯，可舉出(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(聚)丁二醇(甲基)丙烯酸酯。各別以下述的通式表示。

(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯：



(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯：



該(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯的羥基為 1 級羥基，亦即鍵結於 1 級碳的羥基。

(聚)丁二醇(甲基)丙烯酸酯：



其中，R 為氫(H)或是甲基(-CH₃)，m 係成為 2~11 的整數。

該等的聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯之中，作為乙二醇的(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯特別理想。(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯，根據化學式 5 中的碳數 n 為最小，可促成得到的硬化物兼具耐化妝品性與耐擦傷性。

本發明中，較佳為藉由使前述具有異氰酸酯基的化合物與(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯的羥基反應而作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯使用於 A 層，可使 A 層具有(2)胺基甲酸酯鍵以及(3)(聚)烷二醇鏈段，結果可提升 A 層的強韌性，同時提升自我治癒性，因而較為理想。

在前述之具有異氰酸酯基的化合物與(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯之胺基甲酸酯化反應之際，可摻合羥烷基(甲基)丙烯酸酯、長鏈醇等。藉由摻合羥烷基(甲基)丙烯酸酯，可提高作為硬化物的 A 層之硬度。藉由摻合長鏈醇，可提高作為硬化物的 A 層之表面滑度，其結果為可提升耐擦傷性。再者，該長鏈醇為包含於前述含長鏈烷基之化合物的概念之化合物。

在具有異氰酸酯基的化合物與(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯之胺基甲酸酯化反應之際同時摻合的羥烷基(甲基)丙烯酸酯，可例示羥乙基(甲基)丙烯酸酯、羥丙基(甲基)丙烯酸酯、羥丁基(甲基)丙烯酸酯等。

在具有異氰酸酯基的化合物與(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯之胺基甲酸酯化反應之際同時摻合的長鏈醇，可舉出十三醇、十四醇、十六醇、硬脂醇、二十二醇、聚氧乙烯單硬脂酸酯、聚氧乙烯十六醚、聚氧乙烯硬脂醚、丙三醇單硬脂酸酯等。特佳的長鏈醇可舉出聚醚變性十

六醇等之聚醚變性後的長鏈醇。因為使用聚醚變性後的長鏈醇時，可以對作為硬化物的 A 層賦予抗靜電效果。

前述具有異氰酸酯基的化合物與(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯之胺基甲酸酯化反應，係於有機溶劑中在觸媒、聚合抑制劑等之存在下進行。胺基甲酸酯化反應中的反應溫度為常溫~100℃較佳，反應時間為 1~10 小時較為理想。反應溫度較常溫低時或是反應時間較 1 小時短時，反應的進行緩慢，且作為目的之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的產率變得容易下降。另一方面，反應溫度超過 100℃ 時或是反應時間較 10 小時長時，係顯示有變得容易引起副反應的傾向。

前述具有異氰酸酯基的化合物與(聚)烷二醇(甲基)丙烯酸酯之胺基甲酸酯化反應所使用的有機溶劑之例，可舉出甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑；丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮等之酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯等之酯系溶劑。作為觸媒之例，可舉出二丁錫月桂酸酯、二丁錫二乙基己酸酯、二丁錫亞硫酸酯等。作為聚合抑制劑之例，可舉出氫醌單甲醚等。

<(聚)矽氧烷鏈段>

本發明中，A 層具有(4)(聚)矽氧烷鏈段及/或聚二甲基矽氧烷鏈段較為理想。在本發明中，(聚)矽氧烷鏈段係指以下的化學式所示的鏈段。再者，在下述式中，R 為 OH 與碳數 1~8 的烷基中之任一者，且式中各別具有至少 1 種以上。



R: OH、碳數1~8的烷基，n為3~100的整數

為了使 A 層具有(聚)矽氧烷鏈段及/或聚二甲基矽氧烷鏈段，可藉由用以形成 A 層的組成物包含具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂。

本發明中，可將具有水解性矽烷基的矽烷化合物之部分水解物、有機二氧化矽溶膠或是於該有機二氧化矽溶膠中加成具有自由基聚合物之水解性矽烷化合物的組成物作為具有聚矽氧烷鏈段的樹脂使用。

具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂，可例示四烷氧基矽烷、甲基三烷氧基矽烷、二甲基二烷氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基烷基二烷氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基烷基二烷氧基矽烷等之具有水解性矽烷基的矽烷化合物之完全或是部分水解物、或分散於有機溶媒的有機二氧化矽溶膠、在有機二氧化矽溶膠的表面加成水解性矽烷基的水解矽烷化合物者等。

又，在本發明中，具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂，除(聚)矽氧烷鏈段以外，亦可具有(共聚合)其它鏈段。例如，亦可具有(共聚合)含有(聚)己內酯鏈段、聚二甲基矽氧烷鏈段的單體成分。

在本發明中，作為具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂，共聚合具有與異氰酸酯基反應之羥基的單體等較為理想。對具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂共聚合具有與異氰酸酯基反應之羥基的單體等時，會提升 A 層的強韌性。

具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂為具有羥基的共聚物之情況中，使用包含含有具有羥基的(聚)矽氧烷鏈段之樹脂(共聚物)、與具有異氰酸酯基的化合物之組成物，形成A層時，可有效率地成為具有(聚)矽氧烷鏈段與胺基甲酸酯鍵的A層。

從自我治癒性、耐污染性、耐候性、耐熱性的觀點，即使在(聚)矽氧烷鏈段進行共聚合的情況下，或者在另外添加的情況下，用以形成A層所使用的組成物之總成分100質量%中，(聚)矽氧烷鏈段為1~20質量%時較為理想。在組成物的總成分100質量%中，不包含未參與反應的溶媒。包含參與反應的單體成分。

<聚二甲基矽氧烷鏈段>

在本發明中，聚二甲基矽氧烷鏈段係指下述式所示的鏈段。



m為10~300的整數

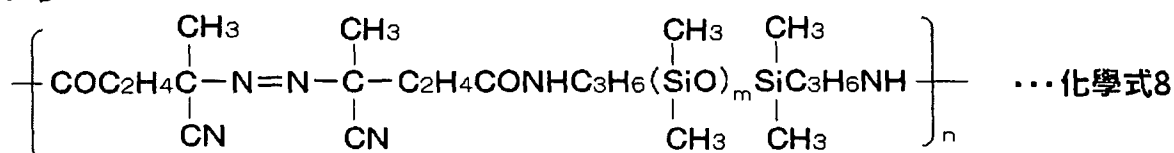
A層具有聚二甲基矽氧烷鏈段時，聚二甲基矽氧烷鏈段係配位於A層的表面。藉由聚二甲基矽氧烷鏈段配位於A層的表面，可提升A層表面的潤滑性，並減低摩擦阻抗。其結果可抑制受損傷性。

為了使A層具有(聚)矽氧烷鏈段及/或聚二甲基矽氧烷鏈段，可藉由用以形成A層所使用的組成物包含聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂。在本發明中，作為具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂，使用在聚二甲基矽氧烷鏈段共聚合乙烯單體的共聚物較為理想。

以提升 A 層的強韌性為目的，具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂，共聚合具有與異氰酸酯基反應之羥基的單體等較為理想。具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂為具有羥基的共聚物之情況中，使用包含含有具有羥基之具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂(共聚物)、與具有異氰酸酯基的化合物之組成物，形成 A 層時，可有效率地成為具有聚二甲基矽氧烷鏈段與胺基甲酸酯鍵的 A 層。

具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂為與乙烯單體之共聚物的情況，可為嵌段共聚物、接枝共聚物、無規共聚物中之任一者。具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂為與乙烯單體之共聚物的情況，係將其稱為聚二甲基矽氧烷系共聚物。聚二甲基矽氧烷系共聚物可由活性聚合法、高分子起始劑法、高分子連鎖移動法等製造，但考慮到生產性時，使用高分子起始劑法、高分子連鎖移動法較為理想。

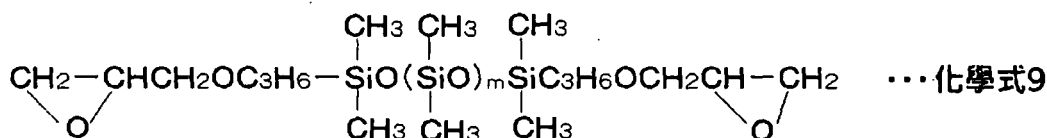
在使用高分子起始劑法時，可使用下述化學式所示的高分子偶氮系自由基聚合起始劑與其它的乙烯單體共聚合。



m 為10~300的整數， n 為1~50的整數

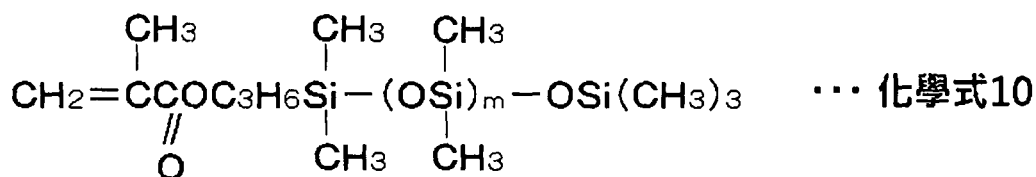
又，亦可進行使過氧基單體與具有不飽和基的聚二甲基矽氧烷於低溫進行共聚合，並合成將過氧化物基導入側鏈的預聚物，並使該預聚物與乙烯單體共聚合的二階段之聚合。

在使用高分子連鎖移動法時，例如，在下述化學式所示的聚矽氧油 (silicone oil) 中加成 HS-CH₂COOH 或 HS-CH₂CH₂COOH 等，使其成為具有 SH 基的化合物後，可藉由利用 SH 基之連鎖移動，使該聚矽氧化合物與乙烯單體共聚合，合成嵌段共聚物。



m為10~300的整數

欲合成聚二甲基矽氧烷系接枝共聚物，例如，藉由下述化學式所示的化合物，亦即，藉由聚二甲基矽氧烷之甲基丙烯酸酯等與乙烯單體共聚合，可輕易地得到接枝共聚物。



m為10~300的整數

作為與聚二甲基矽氧烷之共聚物所使用的乙烯單體，例如，可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、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、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、氯化乙烯、氯化亞乙烯、氟化乙烯、氟化亞乙烯、丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙醚、丙烯

酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二乙基胺基乙酯、二丙酮丙烯醯胺、丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯、甲基丙烯酸 2-羥丙酯、烯丙基醇等。

又，聚二甲基矽氧烷系共聚物，係以將甲苯、二甲苯等之芳香族烴系溶劑、甲基乙酮、甲基異丁酮等之酮系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯系溶劑、乙醇、異丙醇等之醇系溶劑等單獨或於混合溶媒中藉由溶液聚合法而製造較為理想。

視需要可併用過氧化苯甲醯、偶氮雙異丁腈等之聚合起始劑。聚合反應於 50~150℃ 進行 3~12 小時較為理想。

從 A 層之潤滑性或耐污染性的觀點，本發明的聚二甲基矽氧烷系共聚物中之聚二甲基矽氧烷鏈段的量，在聚二甲基矽氧烷系共聚物之總成分 100 質量%中為 1~30 質量%較佳。又，聚二甲基矽氧烷鏈段的重量平均分子量定為 1,000~30,000 較佳。

從自我治癒性、耐污染性、耐候性、耐熱性的觀點，即使在聚二甲基矽氧烷鏈段進行共聚合的情況下，或者在另外添加的情況下，用以形成 A 層所使用的組成物之總成分 100 質量%中，二甲基矽氧烷鏈段為 1~20 質量%時較為理想。在組成物的總成分 100 質量%中，不包含未參與反應的溶媒。包含參與反應的單體成分。

在本發明中，作為用以形成 A 層所使用的組成物，使用具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂時，除聚二甲基矽氧烷鏈段以外，亦可具有(共聚合)其它的鏈段等。例如，亦可具有(共聚合)(聚)己內酯鏈段或(聚)矽氧烷鏈段。

在用以形成 A 層所使用的組成物中，可使用(聚)己內酯鏈段與聚二甲基矽氧烷鏈段之共聚物、(聚)己內酯鏈段與(聚)矽氧烷鏈段之共聚物、(聚)己內酯鏈段與聚二甲基矽氧烷鏈段及(聚)矽氧烷鏈段之共聚物等。使用如前述之類的組成物而得到的 A 層，可具有(聚)己內酯鏈段與聚二甲基矽氧烷鏈段及/或(聚)矽氧烷鏈段。

用以形成具有(聚)己內酯鏈段、(聚)矽氧烷鏈段以及聚二甲基矽氧烷鏈段之 A 層所使用的組成物中之聚二甲基矽氧烷系共聚物、(聚)己內酯、以及(聚)矽氧烷的反應，在聚二甲基矽氧烷系共聚物合成時，可適當添加(聚)己內酯鏈段以及聚矽氧烷鏈段進行共聚合。

<其它的添加劑>

在用以形成 A 層所使用的組成物中，包含起始劑、硬化劑或觸媒較為理想。起始劑以及觸媒係用以促進 A 層之硬化而使用。作為起始劑，可使塗料組成物開始或促進利用陰離子、陽離子、自由基反應等之聚合、縮合或是交聯反應者較為理想。

可使用各種起始劑、硬化劑以及觸媒。又，可各別單獨使用起始劑、硬化劑以及觸媒，亦可同時使用複數的起始劑、硬化劑以及觸媒。再者，亦可併用酸性觸媒、熱聚合起始劑或光聚合起始劑。作為酸性觸媒之例，可

舉出鹽酸水溶液、甲酸、乙酸等。作為熱聚合起始劑之例，可舉出過氧化物、偶氮化合物。又，作為光聚合起始劑之例，可舉出烷基苯酮系化合物、含硫系化合物、醯基磷氧化物系化合物、胺系化合物等。從硬化性的觀點，作為光聚合起始劑，烷基苯酮系化合物較為理想。作為烷基苯酮型化合物的具體例，可舉出 1-羥基-環己基-苯基-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-咪啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-苯基)-1-丁烷、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-(4-苯基)-1-丁烷、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-1-丁烷、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁烷、1-環己基-苯基酮、2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮等。

又，只要在不阻礙本發明的效果之範圍，亦可在用以形成 A 層所使用的組成物中添加調平劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑等。藉由前述可使 A 層包含調平劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑等。作為調平劑之例，可舉出丙烯酸共聚物或是聚矽氧系、氟系的調平劑。作為紫外線吸收劑的具體例，可舉出二苯甲酮系、苯并三唑系、草酸醯苯胺系、三吡啉系以及受阻胺系的紫外線吸收劑。作為抗靜電劑之例，可舉出鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銣鹽、鉍鹽、鎂鹽、鈣鹽等之金屬鹽。

本發明的積層薄膜，其 A 層為將包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 與胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的組成物

以活性能量射線硬化而得到的 A 層，該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 至少具有(聚)己內酯鏈段，該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 至少具有(聚)烷二醇鏈段較為理想。藉由作為如前述的構成，其自我治癒性與耐污染性均優異。

一般而言，自我治癒材料因為藉由包含的軟鏈段成分進行緩衝的工作而彈性恢復輕微的傷痕，所以藉由增量軟鏈段成分，可提升自我治癒性。具體而言，藉由增加 A 層中的(1)(聚)己內酯鏈段或(3)(聚)烷二醇鏈段，能夠達成優異的自我治癒性。然而，採用藉由如前述的改良方法提升 A 層之自我治癒性的方法時，因為構成 A 層之分子之自由體積的比率變大，所以油分或藥品變得容易滲透入分子間，且 A 層的耐污染性會惡化。另一方面，藉由減少 A 層中的(1)(聚)己內酯鏈段或(3)(聚)烷二醇鏈段，雖可提升 A 層的耐污染性，但自我治癒性會惡化。因此，由於自我治癒性與耐污染性為相反的特性，故要兼具兩者為非常困難。為了兼具該自我治癒性與耐污染性的特性，對於用以形成包含自我治癒性佳的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 與耐污染性佳的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的 A 層所使用之組成物，藉由紫外線、電子束等之活性能量射線使其硬化係為重要。

<A 層的性能>

本發明的積層薄膜，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 0.2~0.5 μm ，釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μm 係為重要。

A 層之厚度方向的最大位移量為 $1.2\sim 3.0\mu\text{m}$ 更佳。又，A 層之厚度方向的潛變位移量為 $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ 更佳。再者，A 層之厚度方向的永久位移量為 $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ 更佳。根據 A 層之厚度方向的最大位移量為 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ，A 層之厚度方向的永久位移量為 $0.3\sim 0.65\mu\text{m}$ ，可發揮優異的自我治癒性。

本發明的積層薄膜之 A 層的破壞伸度為 50% 以上較為理想。A 層的破壞伸度為 50% 以上時，因為成型追隨性優異，所以可使用於成形加飾用途。欲使 A 層的破壞伸度成為 50% 以上，在 A 層中含有 0.05~2 質量% 之平均粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 以下的粒子較為理想。在 A 層中含有的粒子之平均粒徑大於 $0.3\mu\text{m}$ 時，A 層的透明性會受損因而較不理想。又，A 層中的粒子含量小於 0.05 質量% 時，容易引起二次凝聚，而且大於 2 質量% 時，A 層表面會變粗且失去透明性，因而較不理想。

作為 A 層中所使用的粒子，可舉出乾式二氧化矽、濕式二氧化矽等之二氧化矽微粒子、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋇、氧化錫、氧化鎵、氧化銻、銻錫混合氧化物以及銻錫混合氧化物等之金屬氧化物微粒子、丙烯酸、苯乙烯等之有機微粒子等，亦可使用各種將有機溶劑作為分散介質的市售品。微粒子的形狀宜使用球狀、念珠狀，但並沒有特別限定。尤其，根據得到的積層薄膜之透明性低、以及混入塗布劑之際分散性良好等，採用二氧化矽微粒子較為理想。

本發明的積層薄膜，在 A 層表面塗布化妝品，並於 60℃ 環境下保持 6 小時時之 A 層的化妝品溶解濃度為 2.9 質量%以下較佳。

尤其，前述條件的 A 層之化妝品溶解濃度更佳為 0.3 質量%以上 1.5 質量%以下。A 層的化妝品溶解濃度為 2.9 質量%以下時，耐污染性會變良好，且為 1.5 質量%以下時，幾乎不會產生來自於污染性的問題。A 層的化妝品溶解濃度越低越好，但 A 層為具有(聚)己內酯鏈段的情況中，由於使化妝品溶解濃度小於 0.3 質量%有其困難，茲認為下限為 0.3 質量%左右。耐污染性係顯示與乳劑或油性麥克筆、聚氯乙烯薄片接觸時之表面的變色或斑紋之產生難度。

本發明的積層薄膜，在 A 層表面塗布油酸，並於 60℃ 環境下保持 1 小時時之 A 層的質量增加率為 10 質量%以下較佳。

尤其，前述條件的 A 層之質量增加率更佳為 0.3 質量%以上 5.0 質量%以下，進一步更佳為 0.3 質量%以上 3.0 質量%以下。A 層之油酸所致質量增加率為 10.0 質量%以下時，耐污染性會變良好，且為 3.0 質量%以下時，幾乎不會產生來自於污染性的問題。A 層之油酸所致質量增加率越低越好，但 A 層所包含的樹脂具有(聚)烷二醇鏈段的情況中，由於使油酸所致質量增加率小於 0.3 質量%有其困難，茲認為下限為 0.3 質量%左右。耐污染性係顯示與乳劑或油性麥克筆、聚氯乙烯薄片接觸時之表面的變色或斑紋之產生難度。

本發明的積層薄膜，在 A 層表面塗布化妝品，並於 60°C 環境下保持 6 小時時之 A 層的化妝品溶解濃度為 2.9 質量%以下，或者在 A 層表面塗布油酸，並於 60°C 環境下保持 1 小時時之 A 層的質量增加率為 10 質量%以下，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 0.05~0.5 μm ，使荷重成為 0mN 時的 A 層之厚度方向的殘留位移量為 0.2~0.65 μm 較佳，且可兼具耐化妝品性與自我治癒性。

該達成方法，對於下述所示之包含自我治癒性優異的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 與耐污染品性優異的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的組成物，藉由紫外線、電子束等之活性能量射線使其硬化形成 A 層係為重要。

<胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B>

自我修復性優異的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 係指將胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯與光起始劑的混合物，以照度 400mW/cm² 之利用高壓水銀燈的紫外線，硬化為厚度 30 μm 的層(以下稱為 B 層)之物性為以下範圍的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

在 B 層表面塗布化妝品，並於 60°C 環境下保持 6 小時時之 B 層的化妝品溶解濃度為 4.0 質量%以下，或者在 B 層表面塗布油酸，並於 60°C 環境下保持 1 小時時之 B 層的質量增加率為 45 質量%以下，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 B 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，B 層之厚度方向的潛變位移量為 0.4~0.7 μm 。

<胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C>

耐化妝品性優異的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 係指將胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯與光起始劑的混合物，以照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 之利用高壓水銀燈的紫外線，硬化為厚度 $30\mu\text{m}$ 的層(以下稱為 C 層)之物性為以下範圍的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

在 C 層表面塗布化妝品，並於 60°C 環境下保持 6 小時時之 C 層的化妝品溶解濃度為 2.5 質量%以下，或者在 C 層表面塗布油酸，並於 60°C 環境下保持 1 小時時之 C 層的質量增加率為 5.0 質量%以下，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 C 層之厚度方向的最大位移量為 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ ，C 層之厚度方向的潛變位移量為 $0.05\sim 0.35\mu\text{m}$ 。

再者，將用以形成 A 層所使用的組成物中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 與胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 之含有比率(胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的質量/胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的質量)作為 $70/30\sim 30/70$ 之範圍，藉由使該用以形成 A 層所使用的組成物硬化，得到的 A 層之化妝品溶解濃度為 2.9 質量%以下，或者 A 層的油酸質量增加率為 10 質量%以下，且在顯微硬度計測定中，可得到施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ，A 層之厚度方向的永久位移量為 $0.3\sim 0.65\mu\text{m}$ 的積層薄膜，且可兼具耐化妝品性與自我治癒性。用以形成 A 層所使用的組成物中之胺基甲酸酯(甲

基)丙烯酸酯 B 與胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 之含有比率(胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的質量/胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的質量)超出 70/30~30/70 時，難以兼具自我治癒性與耐化妝品性之特性。

在此，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 以及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 之組成，不論是何者，只要是包含(聚)己內酯鏈段的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，則沒有特別限定。

又，在 A 層表面塗布化妝品，並於 60℃ 環境下保持 6 小時時之 A 層的化妝品溶解濃度為 1.5 質量%以下，或者在 A 層表面塗布油酸，並於 60℃ 環境下保持 1 小時時之 A 層的質量增加率為 3.0 質量%以下，在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.2~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 0.3~0.4 μm ，為了使 A 層之厚度方向的永久位移量成為 0.4~0.6 μm ，用以形成 A 層所使用的組成物中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 至少具有(聚)己內酯鏈段，且胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 至少具有(聚)烷二醇鏈段。又，藉由使 B 層與 C 層之物性為下述範圍內而可達成。

(B 層之物性)

在 B 層表面塗布化妝品，並於 60℃ 環境下保持 6 小時時之 B 層的化妝品溶解濃度為 2.9 質量%以下，或者在 B 層表面塗布油酸，並於 60℃ 環境下保持 1 小時時之 B 層的質量增加率為 5.0 質量%以下，B 層之厚度方向的

最大位移量為 $1.2\sim 3.0\mu\text{m}$ ，B 層之厚度方向的潛變位移量為 $0.4\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

(C 層的物性)

在 C 層表面塗布化妝品，並於 60°C 環境下保持 6 小時時之 C 層的化妝品溶解濃度為 1.4 質量%以下，或者在 C 層表面塗布油酸，並於 60°C 保持 1 小時時之 C 層的質量增加率為 3.0 質量%以下，C 層之厚度方向的最大位移量為 $1.2\sim 3.0\mu\text{m}$ ，C 層之厚度方向的潛變位移量為 $0.1\sim 0.25\mu\text{m}$ 。

再者，藉由使將胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 與胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 之含有比率作為 70/30~30/70 混合之用以形成 A 層所使用的組成物硬化，可得到上述的積層薄膜，且其耐化妝品性與自我治癒性非常優異。超出該範圍時，無法兼具自我治癒性與耐化妝品性之特性。

藉由用以形成 A 層所使用的組成物包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 以及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C，且該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 具有(聚)己內酯鏈段，該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 具有(聚)烷二醇(甲基)鏈段，可得到自我治癒性與耐化妝品性非常優異的 A 層。茲認為此為耐化妝品性優異的(聚)烷二醇鏈段藉由表面張力與分子間力之差，在硬化時集中分布於表面，且自我治癒性優異的(聚)己內酯鏈段藉由集中分布於內層而使效果更為顯著。

尤其，A層所包含的樹脂中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與 A層所包含的樹脂中之(聚)己內酯鏈段的質量 n 滿足 $0.3n \leq m \leq 10n$ 較為理想，更佳為滿足 $0.3n \leq m \leq 5n$ ，進一步更佳為滿足 $0.65n \leq m \leq 1.20n$ 。A層所包含的樹脂中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與 A層所包含的樹脂中之(聚)己內酯鏈段的質量 n 滿足 $0.3n \leq m \leq 10n$ 時，會造成前述硬化時之各鏈段的集中分布更為顯著，可得到自我修復性與耐化妝品性更優異的 A層。A層所包含的樹脂中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與 A層所包含的樹脂中之(聚)己內酯鏈段的質量 n 未滿足 $0.3n \leq m \leq 10n$ 時，前述硬化時之各鏈段的分散性會提高，且集中分布會變弱。

(A層的厚度)

本發明的積層薄膜中，為了得到自我修復性以及耐化妝品性良好的積層薄膜，使 A層的厚度成為 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 較佳。藉由使 A層的厚度成為 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ ，可成為有自我修復效果，且耐污染性良好的積層薄膜。更佳為藉由使 A層的厚度成為 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ ，使 A層的化妝品溶解濃度或是 A層的質量增加率變少，提升耐污染性。

(A層的動摩擦係數)

本發明的積層薄膜，其 A層的動摩擦係數 (μk) 為 0.45 以下較佳。動摩擦係數 (μk) 為 0.45 以下時，觸摸時的觸感優異。又，動摩擦係數 (μk) 為 0.12 以上 0.30 以下時，可得到不僅觸感優異，而且耐損傷性更優異者。為了降低 A層的動摩擦係數，且使其成為 0.45 以下，具有(聚)矽氧烷鏈段的樹脂或具有聚二甲基矽氧烷鏈段的樹脂，

在構成 A 層的總成分 100 質量%中為 1~5 質量%較為理想。

又，本發明的積層薄膜，其 A 層的靜摩擦係數(μ_s)與動摩擦係數(μ_k)之差($\mu_s-\mu_k$)為 0.05 以下較佳。0.05 以下係為負的情況，亦即，也包含動摩擦係數大於靜摩擦係數的態樣。藉由($\mu_s-\mu_k$)為 0.05 以下，例如，在將本積層薄膜應用於以筆或手指直接碰觸的薄片構件表面時，可平順地抄寫文字，因而較為理想。 $(\mu_s-\mu_k)$ 為 0.04 以下較佳，0.03 以下更佳。 $(\mu_s-\mu_k)$ 的下限為 -0.15，且該情況中可平順地抄寫文字，因而較為理想。作為將($\mu_s-\mu_k$)調整為 0.05 以下的方法，例如，可舉出以下的方法。

i)在自我修復性樹脂層包含具有己內酯與異氰酸酯之反應所致胺基甲酸酯鍵之樹脂。

ii)在自我修復性樹脂層包含有機矽化合物及/或氟系化合物。

iii)調整自我修復性樹脂層之自我修復性(傷痕的消失時間)。

iv)添加粒子。

前述手段可單獨或組合而使用，但具有前述的(聚)矽氧烷鏈段及/或聚二甲基矽氧烷鏈段為最佳的手段。

<A 層的形成方法>

本發明的積層薄膜之 A 層，例如，可經由後述的積層步驟、加熱步驟、能量射線照射步驟，依該順序進行製造。

(積層步驟)

在基材薄膜之至少一側積層具有(1)(聚)己內酯鏈段以及(2)胺基甲酸酯鍵的層(A層)。對基材薄膜之A層的積層，例如，可舉出將形成A層的材料與視需要包含溶媒的塗液，塗布於基材薄膜之至少一側的手法。又，作為塗布方法，可應用凹版印刷塗布法、微凹版印刷塗布法、模塗法、逆塗法、刀塗法、棒塗法等公知的塗布方法。

(加熱步驟)

藉由進行加熱，可使層中的溶媒揮發。加熱步驟中的加熱方法，從加熱效率的觀點，以熱風進行較為理想，且可應用公知的熱風乾燥機、或是可滾軸搬運或浮動等之連續搬運的熱風爐等。加熱步驟中的加熱溫度為60℃以上較佳，更佳為藉由在80℃以上進行，可使溶媒充分揮發。又，考慮到基材薄膜之熱收縮導致的皺褶之產生等，加熱溫度為180℃以下較佳，但為了提升與基材薄膜之密合性，在120℃以上的溫度進行較為理想。

加熱時間為1分鐘以上，較佳為2分鐘以上，更佳為3分鐘以上。從生產性、基材薄膜之尺寸穩定性、透明性之維持的觀點，加熱時間定為5分鐘以下較為理想。

(能量射線照射步驟)

藉由照射能量射線，可硬化用以形成A層所使用的組成物。從通用性的觀點，利用能量射線的硬化為電子束(EB)或是紫外線(UV)較佳。又，作為使用於照射紫外線之際的紫外線燈的種類，例如，可舉出放電燈方式、

閃光方式、雷射方式、無電極燈方式等。使用放電燈方式的高壓水銀燈進行紫外線硬化時，紫外線的照度為 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上 $3,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。為了兼具自我治癒性與耐污染性，在紫外線的照度為 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上 $1,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下進行較為理想。在此，紫外線照度係每單位面積所受到的照射強度，並且根據燈輸出、發光光譜效率、發光燈泡的直徑、反射鏡的設計以及與被照射物的光源距離而變化。但是，照度不因搬運速度而變化。又，紫外線累計光量係每單位面積所受到的照射能量，並且為到達其表面的光子之總量。累計光量係與通過光源下的照射速度成反比，且與照射次數及燈的燈數成正比。

本發明之積層薄膜較佳的用途，係應用於電腦或行動電話等之框體的加飾成型用途、觸控面板或抗反射板等之畫面保護用途。本發明的積層薄膜，可應用射出成型、壓空成型、真空成型、熱成型、壓製成型等之成型方法使其成為成型體。其中，尤可應用於在成型時加溫至 $80^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 的用途。

[特性之測定方法以及效果之評價方法]

本發明中的特性之測定方法以及效果之評價方法係如下所述。

(1)A層的厚度

在冷凍後以薄片切片機(microtome)(日本薄片切片機製，RMS-50)的鑽石刀切削而得到積層薄膜的剖面。將得到的剖面以光學顯微鏡擴大至100倍~300倍之倍率

的範圍，由可看見基材薄膜與 A 層之明確界面之圖像照片測定 A 層的層厚度。再者，測定係作為 3 樣本的平均值。

(2) A 層的化妝品溶解濃度

將積層薄膜切割成 200mm×200mm，並將該薄膜的質量作為 A(g)。固定於電木(bakelite)板，在 A 層塗布花王(股)製 Atrix「護手霜 A」(NO413)與蒸餾水的 1:1(質量基準)混合液，並於表面載置 95mm×95mm 且厚度 3mm 的玻璃板(此時，使空氣無法進入積層薄膜與玻璃板之間，將自玻璃板擠出的化妝品全部擦除)。將其於 60℃·95RH%之環境下的高溫高濕烘箱中保存 6 小時。保存後，將 A 層的化妝品以 Haize Gauze 擦拭直到成為透明後，在 23℃ 的環境下保存 24 小時。將之後測定的薄膜之質量作為 B(g)。此時的化妝品溶解濃度(質量%)係利用以下的計算式求得。

$$(B-A)/(400 \times t \times d) \times 100$$

t: A 層厚度(cm)

d: A 層的比重(g/cm³)。

(3) A 層之油酸質量增加率

將積層薄膜切割成 200mm×200mm，並將該薄膜的質量作為 A(g)。固定於電木板，在 A 層側的 100mm×100mm 長塗布油酸。在進行塗布之際以塑膠製作圍欄，使油酸不會流出。將其保存於加熱至 60℃ 的烘箱 1 小時。保存後，使用 Haize Gauze 進行擦拭直到積層薄膜成為透明，在 23℃ 的環境下保存 24 小時。將之後測定的薄膜之質

量作為 B(g)。此時之油酸所致質量增加率係利用以下的計算式求得。測定係各別進行 3 次，並採用其平均值。

$$(B-A)/(100 \times t \times d) \times 100$$

t：A 層厚度 (cm)

d：A 層的比重 (g/cm^3)。

(4)A 層的比重

以單刃刀從積層薄膜切割出 A 層的切片，依據將溴化鈉水溶液作為媒體的密度梯度管法 (JIS K 7112 JIS 手冊 (1999 年度版)) 進行測定。此時，測定係於 n 數 5 進行，並採用其平均值。

(5)A 層的厚度方向之最大位移量、潛變位移量、以及永久位移量

在平滑的金屬板 (模具鋼：SKD-11) 塗布 1g 的東麗·道康寧公司製「High Vacuum Grease」，並將積層薄膜的基材薄膜側貼附於其塗布部分，在表面夾持濾紙且以不會包含空氣的方式用手壓機進行壓製。相對於以如前述的方法得到之靜置後的試料，使用正三角錐進行壓入負荷/卸載試驗，取得加重-壓入深度線圖 (參照第 1 圖)。

根據該線圖，求得由施加荷重至卸載為止的厚度方向之位移量 (最大位移量)、達到 0.5mN 至持續保持 10 秒鐘時的厚度方向之位移量 (潛變位移量)、由保持 10 秒鐘至卸載到 0mN 為止時的厚度方向之位移量 (永久位移量)。測定係各別進行 3 次，並採用其平均值。

裝置：動態超顯微硬度計「DUH-201」(島津製作所製)

使用的壓頭：鑽石製正三角錐壓頭(稜間角 115°)

測定模式：2

最大荷重：0.5mN

達到 10mN 荷重時的保持時間：10 秒鐘

荷重速度、卸載速度：0.1422mN/s。

(6)耐化妝品性

在切割成 5cm 正方的試料塗布 0.5g 的花王(股)製 Atrix「護手霜 A」(NO413)，在溫度 60°C、相對濕度 95% 的環境下放置 6 小時後，於 25°C 相對濕度 65% 的環境下放置 30 分鐘，並將表面以紗布(gauze)擦拭乾淨。在溫度 25°C、相對濕度 65% 的環境下放置 24 小時後，觀察表面的狀態，按照以下的基準進行判定。

○(優)：無白斑之產生。

●(良)：幾乎無白斑之產生。

△(可)：有白斑產生，但只要擦拭即可變乾淨。

x(不可)：有白斑產生。即使進行擦拭，在溫度 25°C、相對濕度 65% 的環境下放置 24 小時後會再度產生。

(7)A 層之自我治癒性

將採用黃銅刷(TRUSCO 製)以 500g 的荷重水平地刮搔 A 層表面時的傷痕之恢復狀態，按照以下的基準以目視進行判定。

◎(優)：全部的傷痕在 3 秒鐘以內恢復。

○(良)：全部的傷痕在 4~10 秒鐘以內恢復。

●(可)：全部的傷痕在 11~30 秒鐘以內恢復。

x(不可)：其它(全部的傷痕之恢復要花費 31 秒鐘以上，或者存在有不恢復的傷痕)。

(8)A 層的動摩擦係數以及靜摩擦係數

在 23℃、50%(相對濕度)的環境下，使用前端形狀為半徑 0.8mmR 之半球狀的聚縮醛樹脂製觸控筆 (Stylus 製)，將以荷重 200g、速度 100mm/sec 移動於薄片構件表面時的動摩擦係數(μ_k)，以新東科學(股)製的表面性測定機(商品名「TRIBOGEAR」，型號「14FW」)進行測定。測定係各別進行 3 次，並採用其平均值。

<測定條件>

- 測定長度：100mm
- 輸出機：為電腦自動檢測
- 荷重變換器容量：2000g
- 取樣速度：2ms
- 靜摩擦係數：由最初的峰點之荷重計算
- 動摩擦係數：由測定長度 100mm 之中的最後之 20mm 的平均荷重計算。

(9)A 層之破壞伸度

將積層薄膜切割成 10mm 寬×200mm 長，在長邊方向以夾頭握持，並採用 Instron 型拉伸試驗機 (Instron 公司製超精密材料試驗機 MODEL5848) 以拉伸速度 100mm/分拉伸。此時的測定環境為 23℃·65RH%。在拉伸之際先觀察拉伸中的樣本，一旦以目視觀察到產生裂縫(龜裂)即停止(使停止時的伸度成為 5 的整數之方式進行調整)。接著測定的樣本，係根據停止時的伸度，依序採取以 5%單位逐漸降低拉伸伸度的樣本，最後進行直到以目視看不到裂縫為止。

將採取的樣本之裂縫部分的薄膜剖面切割，以觀察的 A 層之厚度在穿透型電子顯微鏡之觀察畫面上成為 30mm 以上的倍率觀察 A 層，將 A 層的平均厚度之 50% 以上的裂縫產生之情況作為有裂縫(A 層有破壞)，在作為有裂縫的樣本之中，將具有最低的伸度之樣本的伸度值作為破壞伸度。

然後，進行同樣的測定共計 3 次，將該等之破壞伸度的平均值作為 A 層的破壞伸度。

(10)A 層中的粒徑

對於使用薄片切片機切割積層薄膜的剖面後的樣本，利用電子顯微鏡觀察而求得。亦即，使用穿透型電子顯微鏡 H-7100FA 型(日立製作所(股)製)，以加速電壓 75kV 將薄膜的剖面擴大至 20,000 倍觀察，並拍攝剖面照片、測定層構成以及各層厚度。再者，依據情況，為了得到高對比，亦可利用使用公知之 RuO_4 或 OsO_4 等的染色技術。

[實施例]

(B 層以及 C 層之形成)

相對於下述所示的原料 1~10、原料 12~14 之各組成物 100 質量份，混合光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量% 的自由基聚合性組成物。以使乾燥後之層的膜厚成為 $30\mu\text{m}$ 之方式，將該組成物以塗布棒塗布於厚度 $100\mu\text{m}$ 的聚酯基材薄膜(東麗(股)製，「Lumirror」U46)上。將其送至 80°C 的乾燥爐中進行 1 分鐘乾燥處理，接著藉由利

用輸出 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 之高壓水銀燈的紫外線 (UV) 乾燥爐，使其一邊以輸送速度 $4\text{m}/\text{分}$ 移動一邊硬化，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 1 以及 2。

「原料」

(原料 1)

混合甲苯 50 質量份、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯變性型 (武田藥品工業股份有限公司製 Takenate D-170N) 50 質量份、(聚)己內酯變性羥乙基丙烯酸酯 (戴西爾化學工業股份有限公司製 Placcel FA5) 76 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份、以及氫醌單甲醚 0.02 質量份，並於 70°C 保持 5 小時。之後，添加甲苯 79 質量份，得到固體成分 50 質量%之胺基甲酸酯丙烯酸酯的混合物。

(原料 2)

混合甲苯 50 質量份、六亞甲基二異氰酸酯的二縮脲變性型 (旭化成工業股份有限公司製 Duranate 24A-90CX，非揮發分：90 質量%，異氰酸酯含量：21.2 質量%) 50 質量份、(聚)己內酯變性羥乙基丙烯酸酯 (戴西爾化學工業股份有限公司製 Placcel FA2D) 92 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份、以及氫醌單甲醚 0.02 質量份，並於 70°C 保持 5 小時。之後，添加甲苯 82 質量份，得到固體成分 50 質量%的胺基甲酸酯丙烯酸酯。再者，該胺基甲酸酯丙烯酸酯中的每一丙烯酸酯單體殘基之己內酯單元的重複數為 2。

(原料 3)

混合甲苯 50 質量份、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯變性型(武田藥品工業股份有限公司製 Takenate D-170N)25 質量份、(聚)己內酯變性羥乙基丙烯酸酯(戴西爾化學工業股份有限公司製 Placcel FA10)162.8 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份、以及氫醌單甲醚 0.02 質量份，並於 70°C 保持 5 小時。之後，添加甲苯 137.8 份，得到固體成分 50 質量%的胺基甲酸酯丙烯酸酯。再者，該胺基甲酸酯丙烯酸酯中的每一丙烯酸酯單體殘基之己內酯單元的重複數為 10。

(原料 4)

添加甲苯 50 質量份、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯變性型(武田藥品工業股份有限公司製 Takenate D-170N)50 質量份、(聚)己內酯變性羥乙基丙烯酸酯(戴西爾化學工業股份有限公司製 Placcel FA3)114 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份、以及氫醌單甲醚 0.02 質量份，並於 70°C 保持 3 小時。之後，添加甲苯 118.2 質量份，得到固體成分 50 質量%的胺基甲酸酯丙烯酸酯。再者，該胺基甲酸酯丙烯酸酯中的每一丙烯酸酯單體殘基之己內酯單元的重複數為 3。

(原料 5)

混合甲苯 100 質量份、甲基-2,6-二異氰酸酯己酸酯(協和發酵工業公司製 LDI)50 質量份以及聚碳酸酯二醇(戴西爾化學工業公司製 Placcel CD-210HL)119 質量份，升溫至 40°C 並保持 8 小時。接著，添加丙烯酸 2-

羥乙酯(共榮社化學公司製 Lightester HOA)28 質量份、二季戊四醇六丙烯酸酯(東亞合成公司製 M-400)5 質量份、氫醌單甲醚 0.02 質量份，於 70℃ 保持 30 分鐘後，添加二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份，並於 80℃ 保持 6 小時。然後，在最後添加甲苯 97 質量份，得到固體成分 50 質量%的胺基甲酸酯丙烯酸酯。

(原料 6)

加入六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯變性體(武田藥品工業製 Takenate D-170N，異氰酸酯基含量：20.9 質量%)50 質量份、聚乙二醇單丙烯酸酯(日本油脂製 Blemmer AE-90，羥價：332(mgKOH/g))42 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份以及氫醌單甲醚 0.02 質量份。然後，於 70℃ 保持 5 小時並進行反應。反應結束後，在反應液中添加甲基乙酮(MEK)92 質量份，得到固體成分 50 質量%的胺基甲酸酯丙烯酸酯。

(原料 7~9)

在原料 6 中，除了將聚乙二醇單丙烯酸酯變更為 Blemmer AE-150(羥價：264(mgKOH/g))53 質量份，並將反應液的 MEK 變更為 102 質量份以外，係與原料 6 同樣地進行，得到胺基甲酸酯丙烯酸酯(原料 7)。

又，除了將聚乙二醇單丙烯酸酯變更為 Blemmer AE-200(羥價：205(mgKOH/g))68 質量份，並將反應液的 MEK 變更為 118 質量份以外，係與原料 6 同樣地進行，得到胺基甲酸酯丙烯酸酯(原料 8)。

再者，除了將聚乙二醇單丙烯酸酯變更為 Blemmer AE-400(經價：98(mgKOH/g))142份，並將反應液的 MEK 變更為 192 質量份以外，係與原料 6 同樣地進行，得到胺基甲酸酯丙烯酸酯(原料 9)。

(原料 10)

混合甲苯 50 質量份、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯變性型(武田藥品工業股份有限公司製 Takenate D-170N)50 質量份、(聚)己內酯變性羥乙基丙烯酸酯(戴西爾化學工業股份有限公司製 Placel FA5)70 質量份、聚二甲基矽氧烷(信越化學工業公司製 X-22-160AS)8 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份、以及氫醌單甲醚 0.02 質量份，並於 70°C 保持 5 小時。之後，添加甲苯 79 質量份，得到固體成分 50 質量%之胺基甲酸酯丙烯酸酯的混合物。

(原料 11)

<聚矽氧烷(a)之合成>

在具備攪拌機、溫度計、冷凝器以及氮氣導入管之 500ml 的燒瓶中加入乙醇 106 質量份、甲基三甲氧矽烷 270 質量份、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧矽烷 23 質量份、去離子水 100 質量份、1 質量%鹽酸 1 質量份以及氫醌單甲醚 0.1 質量份，於 80°C 反應 3 小時，合成聚矽氧烷(a)。以甲基異丁酮將其調整為 50 質量%。

<聚二甲基矽氧烷系接枝共聚物(a)之合成>

使用與聚矽氧烷(a)之合成同樣的裝置，加入甲苯 50 質量份、以及甲基異丁酮 50 質量份、聚二甲基矽氧烷系

高分子聚合起始劑(和光純藥股份有限公司製, VPS-0501)20 質量份、甲基丙烯酸甲酯 18 質量份、甲基丙烯酸丁酯 38 質量份、甲基丙烯酸 2-羥乙酯 23 質量份、甲基丙烯酸 1 質量份以及 1-硫代甘油 0.5 質量份,於 180 °C 反應 8 小時,得到聚二甲基矽氧烷系嵌段共聚物(a)。得到的嵌段共聚物係固體成分 50 質量%。

(由原料 11 的組成物形成的層之形成)

原料 11 的組成物係以使老化(ageing)步驟後之層的厚度成為 30 μm 之方式使用線棒塗布。在厚度 100 μm 的聚酯基材薄膜(東麗(股)製,「Lumirror」U46)上,以使乾燥後之層的膜厚成為 30 μm 之方式以塗布棒塗布。塗布後,於 160°C 以熱風乾燥機加熱 2 分鐘(加熱步驟)。之後,於 40°C 進行加熱(老化)2 天(老化步驟),得到積層薄膜。得到的結果係示於表 3。

(原料 12)

混合甲苯 50 質量份、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯變性型(武田藥品工業股份有限公司製 Takenate D-170N)34 質量份、(聚)己內酯變性羥乙基丙烯酸酯(戴西爾化學工業股份有限公司製 Placel FA10)57 質量份、聚己內酯變性羥乙基丙烯酸酯(戴西爾化學工業股份有限公司製 Placel FA3)57 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.02 質量份、以及氫醌單甲醚 0.02 質量份,並於 70°C 保持 5 小時。之後,添加甲苯 137.8 質量份,得到固體成分 50 質量%之胺基甲酸酯丙烯酸酯的混合物。

(原料 13)

添加 1,3-雙異氰酸酯甲基環己烷 50 質量份、丙烯酸羥烷酯 100 質量份、二丁錫月桂酸酯 0.05 質量份、氫醌 2 質量份，並於 70℃ 保持 3 小時。之後，於 85℃ 進行 2 小時之熟成，得到胺基甲酸酯丙烯酸酯。

(原料 14)

將胺基甲酸酯丙烯酸酯(新中村化學製 U5201)50 質量份於 80℃ 溶解於 MEK50 質量份而得到。

「實施例」

(實施例 1)

混合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 2、鄰苯二甲酸單羥乙酯丙烯酸酯(東亞合成股份有限公司製 M-5400)10 質量份、甲苯 10 質量份、以及光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。(亦即，以使乾燥後之層的膜厚成為 30 μm 之方式，將該組成物以塗布棒塗布於厚度 100 μm 的聚酯基材薄膜(東麗(股)製，「Lumirror」U46)上。將其送至 80℃ 的乾燥爐中進行 1 分鐘乾燥處理，接著藉由利用輸出 400mW/cm² 之高壓水銀燈的紫外線(UV)乾燥爐，使其一邊以輸送速度 4m/分移動一邊硬化，得到積層薄膜。)得到的結果係示於表 4。

(實施例 2)

混合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 3、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 4、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 3)

混合 70 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 3、30 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 4、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 4)

混合 30 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 5、70 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 4、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 5)

混合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 5、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 2、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 6)

摻合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 6、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率為 $m=0.46n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 7~9)

摻合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 7~9 各別 50 質量份、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率各別為 $m=0.67n$ 、 $m=0.88n$ 、 $m=1.6n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 10)

摻合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 10、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 7、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(1)(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(3)(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率為 $m=0.65n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 11)

摻合 47 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、47 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 7、二氧化矽粒子的 MEK 分散液(日揮觸媒化成製：SS-120，平均粒徑 120nm，SiO₂ 濃度 5 質量%)5 質量份、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 100 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(1)(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(3)(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率為 $m=0.67n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 12)

摻合 20 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、80 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 8、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率為 $m=3.5n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 13)

摻合 20 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、80 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 9、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率為 $m=6.3n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(實施例 14)

摻合 10 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、90 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 9、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。

又，該自由基聚合性組成物中之(聚)烷二醇鏈段的質量 m 與(聚)己內酯鏈段的質量 n 之比率為 $m=14n$ 。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 4。

(比較例 1)

摻合(混合)聚二甲基矽氧烷系嵌段共聚物(a)75 質量份、聚矽氧烷(a)10 質量份以及具有羥基的(聚)己內酯三醇(戴西爾化學工業(股)製 Placel 308，重量平均分子量 850)15 質量份，得到原料 11。添加 100 質量份之原料 11、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯體(武田藥品工業(股)製，Takenate D-170N)25 質量份，進一步使用甲基乙酮稀釋，得到固體成分 40 質量%的熱硬化性組成物。將得到的組成物藉由與由前述原料 11 的組成物形成的層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 2)

摻合 100 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 1、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基

聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 3)

摻合 100 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 3、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 4)

混合 100 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 12、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 5)

摻合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 3、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 1、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 6)

摻合 80 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 5、20 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 4、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 20 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 7)

摻合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 5、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 3、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 8)

混合 100 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 13、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 9)

混合 100 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 14、光起始劑(Ciba Specialty Chemicals 公司製 Irgacure184)3 質量份，製備固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

(比較例 10)

摻合 50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 的原料 5、50 質量份之作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的原料 14、光聚合起始劑(Ciba-Geigy 公司製 Irgacure184)3 質量份，得到固體成分 50 質量%的自由基聚合性組成物。將得到的組成物藉由與前述 B 層或是 C 層之形成同樣的方法形成 A 層，得到積層薄膜。得到的結果係示於表 5。

表 1

原料		原料 1	原料 3	原料 5	原料 10	原料 12
化妝品溶解濃度	質量%	1.8	2.6	3.6	1.7	2.3
油酸質量增加率	質量%	1.5	3.5	41.5	2.3	3.1
最大位移量	μm	1.5	1.8	1.6	1.4	1.7
潛變位移量	μm	0.42	0.56	0.62	0.4	0.47

表 2

原料		原料 2	原料 4	原料 6	原料 7	原料 8	原料 9	原料 13	原料 14
化妝品溶解濃度	質量%	1.3	1.7	0.7	1.1	1.5	2.2	0.4	0.4
油酸質量增加率	質量%	1.2	1.1	0.5	1.2	2	2.8	0.5	0.5
最大位移量	μm	1.0	1.5	0.9	1.4	1.4	2.0	0.26	0.47
潛變位移量	μm	0.15	0.35	0.08	0.13	0.2	0.35	0.03	0.16

表 3

原料		原料 11
化妝品溶解濃度	質量%	4.2
油酸質量增加率	質量%	13
最大位移量	μm	1.8
潛變位移量	μm	0.38

表 4

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14
化妝品溶解濃度	1.6	2.2	2.3	2.3	2.5	1.0	1.3	1.6	2.1	1.3	1.3	2.0	2.1	2.4
質量%														
油酸質量增加率	1.8	2.5	3.6	9.3	5.1	1.3	1.8	3.5	2.8	3.2	1.8	2.5	3.3	3.5
質量%														
最大位移量	1.3	1.7	1.7	1.5	1.3	1.2	1.5	1.5	1.8	1.4	1.5	1.4	1.9	2.0
μm														
潛變位移量	0.29	0.46	0.50	0.43	0.39	0.28	0.35	0.37	0.40	0.33	0.35	0.24	0.36	0.35
μm														
永久位移量	0.53	0.59	0.61	0.62	0.54	0.48	0.56	0.60	0.63	0.57	0.55	0.35	0.37	0.33
μm														
自我治癒性	○	○	●	●	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	●	●	●
耐化妝品性	○	●	●	△	△	○	○	●	●	○	○	○	●	●
動摩擦係數(μk)	0.35	0.35	0.37	0.5	0.47	0.32	0.34	0.35	0.38	0.3	0.26	0.38	0.41	0.42
動摩擦係數-靜摩擦係數之差	0.14	0.16	0.17	0.12	0.06	0.19	0.18	0.16	0.11	0.01	0.04	0.12	0.13	0.1
破壞伸度(%)	35	55	60	80	70	40	50	50	55	50	60	45	60	60

表 5

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
化妝品溶解濃度	4.2	1.8	2.6	2.3	2.2	3.7	3.1	0.4	0.40	1.8
油酸質量增加率	13	1.5	3.5	3.1	3.3	20	14	0.5	0.5	13
最大位移量	1.8	1.5	1.8	1.7	1.7	1.58	1.7	0.26	0.47	0.9
潛變位移量	0.38	0.42	0.56	0.47	0.49	0.57	0.59	0.03	0.16	0.39
永久位移量	0.66	0.73	1.26	0.71	0.68	0.89	0.91	0.05	0.33	0.56
自我治愈性	◎	×	×	×	×	×	×	×	×	×
耐化妝品性	×	○	●	●	●	×	×	○	○	×
動摩擦係數(μk)	0.14	0.54	0.32	0.37	0.35	0.42	0.39	0.49	0.52	0.46
動摩擦係數-靜摩擦係數之差	0.01	0.3	0.18	0.18	0.15	0.26	0.23	0.14	0.36	0.25
破壞伸度(%)	100<	100<	50	50	100<	100<	70	5	100<	80

【圖式簡單說明】

第 1 圖係相對於本發明的積層薄膜，使用正三角錐進行壓入負荷/卸載試驗時的加重-壓入深度線圖。

【主要元件符號說明】

- 1 加重
- 2 保持
- 3 卸載
- a 最大位移量
- b 潛變位移量
- c 永久位移量

七、申請專利範圍：

1. 一種積層薄膜，其係於基材薄膜之至少一側具有 A 層的積層薄膜，其中

A 層所包含的樹脂具有 (1)(聚)己內酯鏈段、以及 (2)胺基甲酸酯鍵，

在顯微硬度計測定中，施加 0.5mN 荷重 10 秒鐘時的 A 層之厚度方向的最大位移量為 1.0~3.0 μm ，A 層之厚度方向的潛變位移量為 0.2~0.5 μm ，

釋放荷重直到 0mN 時的 A 層之厚度方向的永久位移量為 0.3~0.65 μm 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之積層薄膜，其中 A 層所包含的樹脂係具有 (3)(聚)烷二醇鏈段。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之積層薄膜，其中 A 層為將包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 與胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 的組成物以活性能量射線硬化而得到的 A 層，

該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 B 至少具有(聚)己內酯鏈段，

該胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 C 至少具有(聚)烷二醇鏈段。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之積層薄膜，其中 A 層的破壞伸度為 50% 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之積層薄膜，其中在 A 層表面塗布化妝品並於 60 $^{\circ}\text{C}$ 環境下保持 6 小時時之 A 層的化妝品溶解濃度為 2.9 質量% 以下。

- 6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之積層薄膜，其中在 A 層表面塗布油酸並於 60°C 環境下保持 1 小時時之 A 層的質量增加率為 10 質量%以下。
- 7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之積層薄膜，其中 A 層所包含的樹脂係具有(4)(聚)矽氧烷鏈段及/或聚二甲基矽氧烷鏈段。
- 8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之積層薄膜，其中 A 層的動摩擦係數(μ_k)為 0.45 以下。
- 9.如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之積層薄膜，其中 A 層的靜摩擦係數(μ_s)與動摩擦係數(μ_k)之差($\mu_s - \mu_k$)為 0.05 以下。

八、圖式：

第 1 圖

