



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월11일
(11) 등록번호 10-0941357
(24) 등록일자 2010년02월02일

(51) Int. Cl.
B44C 1/175 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7021479
(22) 출원일자 2003년06월27일
심사청구일자 2007년12월20일
(85) 번역문제출일자 2004년12월28일
(65) 공개번호 10-2005-0016650
(43) 공개일자 2005년02월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/008233
(87) 국제공개번호 WO 2004/002752
국제공개일자 2004년01월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00191992 2002년07월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP01022378 A*
JP13287268 A*
JP09076649 A*
JP53074906 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 이타바시구 사카시타 3초메 35반 58고
(72) 발명자
아리가도시로
일본 치바켄 치바시 미도리쿠 아스미가오카 7-초메 33-12
나가타요시토모
일본 치바켄 사쿠라시 이시카와 635-7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강상윤

(54) 수압 전사용 필름 및 이를 이용한 수압 전사체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수압 전사체에 우수한 표면 특성의 경화 수지층을 형성할 수 있는 전사층을 가지고, 또한 블록킹을 일으키기 어려운 수압 전사용 필름, 경화성 수지층 상에 선명한 장식층을 형성할 수 있는 수압 전사용 필름의 제조 방법, 및 우수한 표면 특성과 선명한 무늬를 가진 수압 전사체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 하며, 수용성 지지체 필름과 상기 지지체 필름 상에 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 방법으로 경화시킬 수 있는 경화성 수지층을 포함하는 소수성 전사층을 가지며, 상기 전사층 상에 박리성 필름을 가진 수압 전사용 필름; 지지체 필름 상에 경화성 수지층이 형성된 필름과, 박리성 필름 상에 장식층이 형성된 필름을 건식 적층법에 의해 붙이는 수압 전사용 필름의 제조 방법; 및 상기 수압 전사용 필름을 이용한 수압 전사체의 제조 방법을 제공한다.

(72) 발명자

미즈노슈조

일본 도쿄도 마치다시 야마사키마치 1380 지-501

가토신지

일본 가나가와켄 사가미하라시 히가시오오누마 3-
초메 26-7

특허청구의 범위

청구항 1

수용성 또는 수팽윤성(水膨潤性) 수지를 포함하는 지지체 필름과 상기 지지체 필름 상에 형성된, 유기 용제에 용해 가능한 소수성의 전사층을 포함하고, 상기 전사층 상에 상기 전사층과의 계면에서 박리 가능한 박리성 필름을 가지는 수압 전사용(水壓轉寫用) 필름으로서,

상기 전사층이 경화성 수지층을 포함하며,

상기 경화성 수지층은,

1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 활성 에너지선 경화성 수지와,

블록이소시아네이트와 폴리올을 함유하는 경화성 수지로부터 선택되는 경화성 수지와,

상기 경화성 수지에 상용하는 유리전이온도가 35℃~200℃인 비중합성의 열가소성 수지를 함유하는 수압 전사용 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전사층이, 상기 지지체 필름 상에 형성된 경화성 수지층과 상기 경화성 수지층 상에 형성된 인쇄 잉크 피막 또는 도료 피막을 가지는 장식층을 포함하여 이루어지는 것인 수압 전사용 필름.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항의 수압 전사용 필름으로부터 상기 박리성 필름을 박리한 후에, 상기 지지체 필름을 하부에 위치시켜 상기 수압 전사용 필름을 물에 띄우고, 유기 용제에 의해 상기 전사층을 활성화하고, 상기 전사층을 피전사체에 전사하고, 상기 지지체 필름을 제거하고, 이어서 상기 전사층을 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화시키는 것을 특징으로 하는 수압 전사체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

수용성 또는 수팽윤성의 수지를 포함하는 지지체 필름 상에 활성 에너지선 조사 또는 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화가능한 유기용제에 용해가능한 소수성의 경화성 수지층을 형성한 필름(I)과,

박리성 필름 상에 인쇄 잉크 피막 또는 도료 피막으로 이루어지는 유기용제에 용해 가능한 소수성의 장식층을 형성한 필름(II)을,

상기 필름(I)의 경화성 수지층과 상기 필름(II)의 장식층이 서로 마주 보도록 중첩하여 드라이 라미네이션에 의해 접합(貼合)시킴으로써 제조되는 수압 전사용 필름.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 지지체 필름 상에 경화성 수지층을 형성한 필름(I)이 폴리비닐알콜이고, 박리성 필름 상에 장식층을 형성한 필름(II)의 가열 접합 온도가 40~120℃인 수압 전사용 필름.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 경화성 수지층의 점착개시온도가 40℃ 이상 120℃ 이하인 수압 전사용 필름.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 활성 에너지선 경화성 수지가, 질량 평균 분자량 300~10,000인 1 분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 활성 에너지선 경화성 수지와, 질량 평균 분자량이 10,000~400,000 인, Tg가 35℃~200℃인 비중합성 열가소성 수지를 함유하는 수압 전사용 필름.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 경화성 수지층이, (1) 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트, (2) 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트, 및 (3) 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 에폭시 (메타)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 활성 에너지선 경화성 수지이고, 상기 비중합성의 열가소성 수지가 폴리메타아크릴레이트인 수압 전사용 필름.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 경화성 수지층이, 블록이소시아네이트와 폴리올을 함유하는 수압 전사용 필름.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 경화성 수지층이, 질량 평균 분자량이 3,000~100,000의 폴리올을 주 용제로 하고, 블록 이소시아네이트를 경화제로서 함유하는 수압 전사용 필름.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 수지층을 가진 수압(水壓) 전사용(轉寫用) 필름 및 상기 수압 전사용 필름의 제조 방법, 및 상기 수압 전사용 필름을 이용한 경화 수지층 또는 경화 수지층과 장식층을 가진 수압 전사체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수압 전사법은 의장성이 풍부한 장식층을 복잡한 삼차원 형상의 성형품에 부여할 수 있는 방법이지만, 수압 전사 후에 추가로 수압 전사한 장식층에 경화성 수지를 보호층으로서 스프레이 도장(塗裝)해야 한다. 이 때문에, 수압 전사법에 의한 성형품의 제조는 제조 공정이 번거로운 동시에 수압 전사설비 이외에 도장설비도 필요하므로 고비용이며, 수압 전사법으로 제조되는 성형품은 고급품에 한정되어 있었다.

[0003] 이 번잡함과 고비용을 해소하기 위해서, 수압 전사법에 따라 경화성 수지층을 피전사체에 전사하는 시도가 이루어지고 있고, 예를 들면, 일본 특개소64-22378호 공보(일본국 특공평7-29084호 공보)에는, 전리방사선의 조사 또는 열로 경화시키는 수지 코팅층을 가진 수압 전사용 시트와 상기 수압 전사용 시트를 이용하여 피전사체에 코팅층을 전사한 후, 전리방사선 또는 열로 상기 코팅층을 경화시키는, 경화 수지층을 가진 성형품의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 상기 공보에 기재된 수압 전사용 필름은, 경화성 수지층에 이용하는 수지가 제한되는 것에 더하여, 그 경화성 수지층이 실온에서 점착성이 없는 것일지라도, 제조된 수압 전사용 필름을 롤형으로 감아 장기간 저장하면 경화성 수지층과 지지체 필름 사이, 또는 장식층과 지지체 필름 사이에서 블로킹이 발생하는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수압 전사체가 우수한 표면 특성의 경화 수지층을 형성할 수 있는 전사층을

가지고, 또한 블록킹을 일으키기 어려운 수압 전사용 필름을 제공함에 있다.

- [0006] 본 발명의 또 하나의 과제는, 피전사체에 경화 수지층과 선명한 장식층을 전사할 수 있는 수압 전사용 필름의 제조 방법을 제공함에 있다.
- [0007] 본 발명의 또 하나의 과제는, 전사층의 전사 불량에 의한 표면 결함이 없는 경화 수지층을 가진 수압 전사체의 제조 방법을 제공함에 있다.
- [0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 이하의 사실을 발견했다.
- [0009] (1) 경화성 수지층을 가진 수압 전사용 필름의 경화성 수지층 상에 박리성 필름을 설치함으로써, 보존 시의 블록킹의 발생을 방지할 수 있다.
- [0010] (2) 경화성 수지층과 장식층을 각각 지지체 필름과 박리성 필름 상에 형성하여 양필름을 건식 적층(dry lamination)에 의해 접합시킴으로써, 경화성 수지층 상에 선명한 무늬를 형성할 수 있다.
- [0011] (3) 상기 수압 전사용 필름은, 롤형으로 감긴 상태로 장기간 보존된 후에도, 필름 풀림성이 양호하고 전사불량의 발생이 적기 때문에, 우수한 표면 특성을 가진 경화 수지층과 선명한 무늬를 가진 수압 전사체를 제조할 수 있다.
- [0012] 본 발명은 상기의 지견에 따라 완성된 것이다.
- [0013] 즉, 본 발명은 수용성 또는 수팽윤(水膨潤性) 수지로 이루어지는 지지체 필름과 상기 지지체 필름 상에 설치한 유기 용제에 용해 가능한 소수성 전사층을 가지며, 상기 전사층이 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화 가능한 경화성 수지층을 가진 수압 전사용 필름으로서, 상기 전사층 상에 상기 전사층과의 계면에서 박리 가능한 박리성 필름을 가진 것을 특징으로 하는 수압 전사용 필름을 제공한다.
- [0014] 또한 본 발명은, 수용성 또는 수팽윤성 수지로 이루어지는 지지체 필름 상에 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 일종으로 경화 가능한 유기 용제에 용해 가능한 소수성의 경화성 수지층을 설치한 필름(I)과, 박리성 필름 상에 인쇄 잉크 피막 또는 도료 피막으로 이루어지는 유기 용제에 용해 가능한 소수성의 장식층을 설치한 필름(II)을, 상기 필름(I)의 경화성 수지층과 상기 필름(II)의 장식층이 마주 대하도록 포개어 건식 적층에 의해 붙이는 것을 특징으로 하는 수압 전사용 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 또한 본 발명은, 상기 수압 전사용 필름을, 상기 필름으로부터 박리성 필름을 박리한 후에, 상기 지지체 필름을 하부에 위치시켜 물에 띄우고, 유기 용제에 의해 상기 전사층을 활성화하고, 상기 전사층을 피전사체에 전사하여, 지지체 필름을 제거하고, 이어서 상기 전사층을 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화시키는 것을 특징으로 하는 수압 전사체의 제조 방법을 제공한다.

실시예

- [0016] 본 발명의 수압 전사용 필름에 이용하는 수용성 또는 수팽윤성 수지를 포함하는 지지체 필름은, 물로 용해 또는 팽윤시킬 수 있는 수지로 이루어지는 것을 포함하는 필름이다.
- [0017] 수용성 또는 수팽윤성 수지를 포함하는 지지체 필름(이하, 지지체 필름이라 약칭함)으로는, 예를 들면, PVA(폴리비닐알코올), 폴리비닐피롤리돈, 아세틸셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 아세틸부틸셀룰로오스, 젤라틴, 아교, 알긴산나트륨, 하이드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로스 등의 필름을 사용할 수 있다. 그 중에서도 일반적으로 수압 전사용 필름으로서 이용되고 있는 PVA 필름이, 물에 용해되기 쉽고, 입수가 용이하며, 경화성 수지층의 인쇄에도 적절하여 특히 바람직하다. 또, 이용하는 지지체 필름의 두께는 10~200 μ m 정도가 바람직하다.
- [0018] 다음에, 본 발명의 수압 전사용 필름의 지지체 필름 상에 설치되는 전사층에 대하여 설명한다. 상기 전사층은, 유기 용제에 의해 가용화(可溶化) 가능한 소수성 층이다. 상기 유기 용제란, 일반적 수압 전사에 이용하는 활성화제와 동일한 것이다. 예를 들면, 상기 전사층으로서, 톨루엔, 자일렌, 부틸셀로솔브, 부틸카르비톨아세테이트, 카르비톨, 카르비톨아세테이트, 셀로솔브아세테이트, 메틸이소부틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산, 이소부틸이소부틸알코올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 또는 솔피트아세테이트 등, 또는 그들의 혼합물 중 어느 하나에 의해 가용화 가능한 소수성 층을 이용할 수 있다.
- [0019] 전사층은 투명하고 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화 가능한 경화성 수지층(이하, 경화성 수지층이라 약칭함)을 가진다. 전사층은 상기 경화성 수지층과 함께 상기 경화성 수지층 상에 설치한

인쇄 잉크 피막 또는 도료 피막으로 이루어지는 장식층(이하, 장식층이라 약칭함)을 가지고 있을 수도 있다.

- [0020] 얻어지는 수압 전사체의 장식층의 의장성이 잘 발현될 수 있는 점에서 볼 때, 경화성 수지층은 투명한 것이 바람직하다. 단, 수압 전사체의 요구 특성에 따르지만, 기본적으로 얻어지는 수압 전사체의 장식층의 색이나 무늬가 들여다 보이면 좋고, 경화성 수지층은 완전히 투명한 것을 필요로 하지 않고, 투명 내지 반투명한 것까지를 포함한다. 또, 착색되어 있을 수도 있다.
- [0021] 경화성 수지층은, 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화 가능한 수지를 함유하는 것이며, 구체적으로는 하기 (1)~(6)을 들 수 있다.
- [0022] (1) 활성 에너지선 경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층.
- [0023] (2) 활성 에너지선 경화성 수지와 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층.
- [0024] (3) 열경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층.
- [0025] (4) 열경화성 수지와 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층.
- [0026] (5) 활성 에너지선 경화성 수지와 열경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층.
- [0027] (6) 활성 에너지선 경화성 수지, 열경화성 수지 및 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층.
- [0028] 본 발명의 수압 전사용 필름은, 경화성 수지층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 지지체 필름과 박리성 필름, 또는 경화성 수지층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 지지체 필름과 장식층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 박리성 필름을 건식 적층법에 의해 붙여 제조되기 때문에, 경화성 수지층은 건식 적층 시의 롤로부터의 풀림성 등의 작업성이나 필름 보존 시의 블록킹이 발생되기 어려우므로 실온에서 점착성이 없는 것이 바람직하다.
- [0029] 한편, PVA 필름을 비롯한 지지체 필름은 일반적으로 내열성이 낮고, 120℃를 넘는 온도에서 붙이면, 필름의 수축이나 적층 주름이 생기기 쉽기 때문에, 경화성 수지층의 점착 개시 온도는 40℃ 이상 120℃ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 40℃~100℃이다.
- [0030] 또, 본 발명에서 말하는 점착 개시 온도란, 수지를 두께 100 μ m의 PET 필름 상에 바코터로써 고형분 막두께 10 μ m이 되도록 코팅한 필름을 70℃, 10분간 건조하여 용제를 휘발시킨 후, 실온으로 냉각한 후, 열풍건조기에 넣어, 실온으로부터 5℃씩 온도를 높여, 각 온도마다 손가락 접촉에 의해 확인하여, 지문 흔적이 남는 최저의 온도를 말한다.
- [0031] 다음에, 경화성 수지층의 상기 구체적 구성 (1)~(6)에 대하여 설명한다.
- [0032] (1) 활성 에너지선 경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층
- [0033] 활성 에너지선 경화성 수지는, 1분자 중에 활성 에너지선에 의해서 경화 가능한 중합성 기나 구조 단위를 가진 올리고머와 폴리머이다. 여기서 말하는 활성 에너지선이란 자외선과 전자선이며, 이들에 의해 경화되는 올리고머와 폴리머는 모두 사용 가능하지만, 특히 자외선 경화성 수지가 적절하다.
- [0034] 자외선 소스로는, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 카본 아크등, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프 등이 이용된다.
- [0035] 활성 에너지선에 의해서 경화 가능한 중합성 기나 구조 단위는, 예컨대 (메타)아크릴로일기, 스티릴기, 비닐에스테르, 비닐에테르, 말레이미드기 등의 중합성불포화 이중결합을 가진 기나 구조 단위를 들 수 있고, 그 중에서도, (메타)아크릴로일기가 바람직하다. 그 중에서도, 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 활성 에너지선 경화성의 올리고머 또는 폴리머가 바람직하다. 보다 구체적으로는, 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 질량 평균 분자량이 300~10,000, 보다 바람직하게는 300~5,000의 활성 에너지선 경화성인 올리고머 또는 폴리머가 바람직하게 이용된다.
- [0036] (메타)아크릴로일기를 가진 올리고머 또는 폴리머는, 도료용 수지로서 사용되는 것이면 문제없이 사용할 수 있고, 구체적인 예를 들면, 폴리우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르(메타)아크릴레이트, 폴리알킬(메타)아크릴레이트, 에폭시(메타)아크릴레이트, 폴리알킬렌글리콜폴리(메타)아크릴레이트, 폴리에테르(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 그 중에서도 폴리우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르(메타)아크릴레이트 및 에폭시(메타)아크릴레이트가 바람직하게 이용된다.
- [0037] 특히, 폴리올, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트 및 폴리이소시아네이트의 반응생성물로서 얻어지는 폴리우레탄

(메타)아크릴레이트가 표면 특성이 우수하므로 바람직하다.

- [0038] 폴리올의 구체적인 예로는, 에틸렌디글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리부틸렌글리콜, 1,3-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 사이클로헥산디올, 사이클로헥산디메탄올, 비스페놀 A, 수소첨가 비스페놀 A, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물, 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드 부가물, 글리세린, 트리메틸올프로판 등을 들 수 있다.
- [0039] 수산기 함유 (메타)아크릴레이트의 구체적인 예로는, (메타)아크릴산2-하이드록시에틸, 메타아크릴산하이드록시부틸 등의 아크릴산 또는 메타아크릴산의 탄소수 2~8의 하이드록시알킬에스테르; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리에테르폴리올과 아크릴산 또는 메타아크릴산 등의 불포화 카르복실산과의 모노에스테르; 폴리에틸렌글리콜 등의 폴리에테르폴리올과 아크릴산2-하이드록시에틸 등의 수산기 함유 불포화 모노머와의 모노에스테르; 무수 말레산이나 무수 이타콘산과 같은 산무수기 함유 불포화 화합물과 에틸렌글리콜 등의 글리콜류와의 모노에스테르화물 또는 디에스테르 화합물; 하이드록시에틸비닐에테르와 같은 하이드록시알킬비닐에테르류; α , β -불포화 카르복실산과 α -올레핀에폭사이드와 같은 모노에폭시 화합물의 부가물; 아크릴산글리시딜 또는 메타아크릴산글리시딜과 아세트산, 프로피온산, p-tert-부틸벤조산, 지방산과 같은 1염기산과의 부가물; 상기의 수산기 함유 모노머와 락톤류(예를 들면 ϵ -카프로락톤, γ -발레로락톤 등)의 부가물 등을 들 수 있다.
- [0040] 폴리이소시아네이트로는, 1분자 중에 이소시아네이트기를 2개(2가) 이상 가진 화합물이면 되고, 디이소시아네이트나 1분자 중에 이소시아네이트기를 3개(3가) 이상 가진 화합물을 이용할 수 있다.
- [0041] 디이소시아네이트의 구체적인 예로는, 예를 들면, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 이량체산 디이소시아네이트, 리진디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트류; 수소 첨가 크실렌 디이소시아네이트, 사이클로헥실렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 환형 지방족 디이소시아네이트류; 톨릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트 등의 방향족디이소시아네이트류를 들 수 있다.
- [0042] 3가 이상의 폴리이소시아네이트의 구체적인 예로는, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트카프로에이트, 1,3,5-트리아이소시아네이트사이클로헥산 등의 지방족 트리아이소시아네이트; 1,3,5-트리아이소시아네이트벤젠, 2,4,6-트리아이소시아네이트나프탈렌 등의 방향족 트리아이소시아네이트; 디이소시아네이트류를 고리화 3량화시켜 얻어지는, 이른바 이소시아누레이드 환구조를 가진 폴리이소시아네이트류를 들 수 있다.
- [0043] 또 3가 이상의 폴리이소시아네이트의 구체적인 예는, 2가 이상의 폴리이소시아네이트의 2량체 또는 3량체; 이들 2가 또는 3가 이상의 폴리이소시아네이트와 다가알코올, 저분자량 폴리에스테르 수지 또는 물 등을 이소시아네이트기 과잉의 조건으로 반응시켜 얻어지는 부가물; 폴리이소시아네이트류와 열을 반응시켜 얻어지는 브렛구조를 가진 폴리이소시아네이트류 등을 들 수 있다.
- [0044] 또, 2-이소시아네이트에틸(메타)아크릴레이트, 3-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질이소시아네이트 또는 (메타)아크릴로일이소시아네이트와 같은 이소시아네이트기를 가진 비닐모노머의 단독 중합체, 또는 이들 이소시아네이트기 함유 비닐모노머를 이들과 공중합 가능한 (메타)아크릴계, 비닐에스테르계, 비닐에테르계, 방향족 비닐계 또는 플루오로올레핀계 비닐모노머류 등으로 공중합시켜 얻어지는, 이소시아네이트기 함유 비닐계 공중합체와 상기 수산기 함유 (메타)아크릴레이트를 반응시켜 얻어지는 폴리우레탄(메타)아크릴레이트도 이용할 수 있다.
- [0045] 전술한 바와 같이 하여 얻어지는 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 질량 평균 분자량이 300~10,000, 보다 바람직하게는 300~5,000인 자외선 경화형의 폴리우레탄(메타)아크릴레이트가 활성 에너지선 경화성 수지로서 특히 바람직하게 이용된다.
- [0046] 이들 활성 에너지선 경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층에는, 필요에 따라 관용적인 광중합 개시제나 광중합제가 포함될 수도 있다. 광중합 개시제의 대표적인 것으로서는, 디에톡시아세토페논, 1-하이드록시사이클로헥실-페닐케톤과 같은 아세토페논계 화합물; 벤조인, 벤조인이소프로필에테르와 같은 벤조인계 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조인디페닐포스핀옥사이드와 같은 아실포스핀옥사이드계 화합물; 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸-4-페닐벤조페논과 같은 벤조페논계 화합물; 2,4-디메틸티옥산톤과 같은 티옥산톤계 화합물; 4,4'-디에틸아미노벤조페논과 같은 아미노벤조페논계 화합물; 폴리에테르계 말레이미드카르복시산에스테르 화합물 등을 들 수 있으며, 이들은 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0047] 광중합 개시제의 사용량은 이용하는 활성 에너지선 경화성 수지에 대하여, 통상 0.1~15질량%, 바람직하게는 0.5~8질량%이다. 광중합제로는, 예컨대, 트리에탄올아민, 4-디메틸아미노벤조산에틸과 같은 아민류를 들 수

있다. 또한, 벤질설포늄염이나 벤질피리디늄염, 알릴설포늄염 등의 오늄염은, 광 양이온 개시제로 알려져 있고, 이들 개시제를 이용하는 것도 가능하며, 상기의 광중합 개시제와 병용할 수도 있다.

[0048] (2) 활성 에너지선 경화성 수지와 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층

[0049] 활성 에너지선 경화성 수지와 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층은 상술한 활성 에너지선 경화성 수지와 비중합성 열가소성 수지를 포함한다. 비중합성의 열가소성 수지를 활성 에너지선 경화성 수지와 더불어 이용하는 것은 경화성 수지층의 점착성 저감과 유리전이온도(Tg)의 향상 및 경화성 수지층의 응집과괴 강도의 향상에 매우 효과적이다. 단, 경화성 수지층에 포함시키는 열가소성 수지의 양이 많으면 경화성 수지의 경화 반응을 저해하기 때문에, 경화성 수지층의 전체 수지량 100질량부에 대하여 열가소성 수지는 70질량부를 넘지 않는 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.

[0050] 비중합성의 열가소성 수지는 이용하는 활성 에너지선 경화성 수지에 상용할 수 있는 것이며, 구체적인 예로는, 폴리메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리아세트산비닐, 폴리에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 호모폴리머 또는 복수의 모노머가 공중합한 것일 수도 있다.

[0051] 그 중에서도, 폴리스티렌 및 폴리메타아크릴레이트는, Tg가 높고 경화성 수지층의 점착성 저감에 적합하기 때문에 바람직하고, 특히 폴리메틸메타아크릴레이트를 주성분으로 한 폴리메타아크릴레이트가 투명성, 용제 내성 및 찰상 내성이 우수한 점에서 바람직하다.

[0052] 또, 열가소성 수지의 분자량과 Tg는 도막 형성능에 큰 영향을 미친다. 경화성 수지의 유동성을 억제하고, 또한 경화성 수지층의 유기 용제에 의한 활성화를 용이하게 하기 위해서, 열가소성 수지의 질량 평균 분자량은 바람직하게는 3,000~400,000, 보다 바람직하게는 10,000~200,000이며, Tg는 바람직하게는 35℃~200℃, 보다 바람직하게는 35℃~150℃이다. Tg가 35℃ 부근의 비교적 낮은 Tg를 가진 열가소성 수지를 이용하는 경우는, 열가소성 수지의 질량 평균 분자량이 100,000 이상인 것이 바람직하다.

[0053] 활성 에너지선 경화성 수지와 비중합성의 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층으로는, 이 중에서도, 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 질량 평균 분자량 300~10,000, 보다 바람직하게는 300~5,000인 활성 에너지선 경화성 수지와, 이 활성 에너지선 경화성 수지에 상용하는 Tg가 35℃~200℃, 바람직하게는 35℃~150℃이고, 질량 평균 분자량이 3,000~400,000, 바람직하게는 10,000~200,000인 비중합성의 열가소성 수지를 함유하는 경화성 수지층이 바람직하다. 또한, 상기 활성 에너지선 경화성 수지가, 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 폴리우레탄(메타)아크릴레이트이며, 비중합성의 열가소성 수지가 폴리메타아크릴레이트, 특히 폴리메틸메타아크릴레이트인 경화성 수지층이 특히 바람직하다.

[0054] (3) 열경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층

[0055] 열경화성 수지는, 열 또는 촉매의 작용에 의해 중합하는 작용기를 분자 중에 가진 화합물이거나, 또는 주제(主劑)가 되는 열경화성 화합물에 경화제로 이루어지는 열반응성 화합물을 배합한 것이다. 열 또는 촉매의 작용에 의해 중합하는 작용기로는, 예를 들면, N-메틸롤기, N-알콕시메틸기, 에폭시기, 메틸롤기, 산무수물, 탄소-탄소 이중결합 등을 들 수 있다.

[0056] 탄소-탄소 이중결합을 분자 내에 가지고 중합에 의한 가교반응이 가능한 것은, 활성 에너지선 경화성 수지와 동종의 경화성 수지를 사용할 수 있고, 이들 경화성 수지와 가열에 의해서 라디칼 소스를 발생하는 열중합 개시제를 조합함으로써 열경화성 수지로서 이용할 수 있다. 이 때의 열중합 개시제로는, 과산화벤조일, 아조비스이소부티로니트릴 등의 통상적인 열중합 개시제가 이용된다.

[0057] 주제와 경화제의 구체적인 조합으로는, 예를 들면, 수산기나 아미노기를 가진 주제 수지와 경화제로서 이소시아네이트; 수산기나 카르복시기를 가진 주제 수지와 경화제로서 N-메틸롤화 또는 N-알콕시메틸화멜라민, 벤조구아나민 등의 아미노 수지; 에폭시기나 수산기를 가진 주제 수지와 경화제로서 무수프탈산과 같은 산무수물; 카르복시기나 탄소-탄소 이중결합, 니트릴기, 에폭시기를 가진 주제 수지와 경화제로서 페놀 수지; 카르복시기나 아미노기를 가진 주제 수지와 경화제로서 에폭시기 함유 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0058] 이들 열경화성 수지는 상온에서도 보존중에 서서히 경화 반응이 진행되는 것이 많다. 보존 기간 동안에 경화 반응이 진행되면, 유기 용제에 의한 전사층의 활성화가 충분히 행하여지지 않아 전사불량을 일으키는 원인이 된다. 이로 인하여, 열경화성 수지 중에서도 주제로서 폴리올, 경화제로서 블록 이소시아네이트를 이용하는 시스템이 바람직하다.

[0059] 블록 이소시아네이트는 이소시아네이트기를 관용의 블록킹제로 보호한 것을 이용할 수 있고, 이들 관용의 블록

킹제는, 페놀, 크레졸, 방향족 제2아민, 제3급 알코올, 락탐, 옥심 등을 들 수 있다. 블록 이소시아네이트는 장식층의 내열성이나 피전사체의 내열성에 맞추어 블록킹기의 탈리 온도가 적당한 것을 선택하면 된다.

- [0060] 폴리올로는, 아크릴폴리올, 폴리-p-하이드록시스티렌, 폴리에스테르폴리올, 폴리에틸렌비닐알코올 공중합체 등을 들 수 있지만, 특히 아크릴폴리올이 바람직하고, 그 중에서도, 질량 평균 분자량이 3,000~100,000의 아크릴폴리올, 보다 바람직하게는 10,000~70,000의 아크릴폴리올이 적절하다.
- [0061] 열경화성 수지도 인쇄성 또는 코팅성이 필요한 점에서, 경화 전 수지의 분자량은 높은 쪽이 바람직하고, 질량 평균 분자량 1,000~100,000이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3,000~30,000이다. 보다 구체적으로는, 질량 평균 분자량이 3,000~100,000, 보다 바람직하게는 10,000~70,000의 폴리올(특히 바람직하게는 아크릴폴리올)을 주체로 하여, 블록 이소시아네이트를 경화제로서 포함하는 것이 바람직하게 이용된다.
- [0062] (4) 열경화성 수지와 비중합성의 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층
- [0063] 열경화성 수지와 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층으로는, (3)에 기재한 열경화성 수지와, (2)에 기재한 비중합성 열가소성 수지를 포함하는 것이다.
- [0064] 이용하는 열경화성 수지는 (3)에 기재한 열경화성 수지와 동일하며, 바람직한 열경화성 수지도 (3)과 동일하게 블록 이소시아네이트와 폴리올이며, 특히 폴리올은 아크릴폴리올이며, 그 중에서도 질량 평균 분자량이 3,000~100,000, 보다 바람직하게는 10,000~70,000인 것이다.
- [0065] 열경화성 수지로서 블록 이소시아네이트와 폴리올을 이용하는 경우는, 일반적으로 폴리올이 도막 형성능을 갖기 때문에, 병용하는 비중합성 열가소성 수지의 양은 적어도 된다. 이용하는 비중합성 열가소성 수지는 이용하는 열경화성 수지와 상용성이 있어야 하며, 열경화성 수지로서 블록 이소시아네이트와 폴리올을 이용하는 경우는, 폴리올에 용해되는 비중합성 열가소성 수지가 바람직하다. 또, 비중합성의 열가소성 수지는, Tg가 35℃~200℃, 보다 바람직하게는 Tg가 35℃~150℃, 질량 평균 분자량이 3,000~400,000인 비중합성의 열가소성 수지가 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 폴리메타아크릴레이트 특히 폴리메틸메타아크릴레이트가 바람직하다.
- [0066] (5) 활성 에너지선 경화성 수지와 열경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층
- [0067] 활성 에너지선 경화성 수지와 열경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층으로는, 각각 (1)에 기재한 활성 에너지선 경화성 수지와, (3)에 기재한 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 (메타)아크릴레이트와, 블록 이소시아네이트와 폴리올을 포함하는 것이다.
- [0068] 그 중에서도 (1)에 기재한 활성 에너지선 경화성 수지의 바람직한 수지와, (3)에 기재한 열경화성 수지의 바람직한 수지를 각각 포함하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 질량 평균 분자량 300~10,000, 보다 바람직하게는 300~5,000의 1분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가진 올리고머 또는 폴리머, 그 중에서도 바람직하게는 폴리우레탄(메타)아크릴레이트, 또는 블록 이소시아네이트와 질량 평균 분자량이 3,000~10만, 보다 바람직하게는 10,000~70,000의 아크릴폴리올을 포함하는 것이다.
- [0069] (6) 활성 에너지선 경화성 수지, 열경화성 수지 및 비중합성의 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층
- [0070] 활성 에너지선 경화성 수지, 열경화성 수지 및 비중합성의 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층은, (1)에 기재한 활성 에너지선 경화 수지와, (3)에 기재한 열경화성 수지, 및 (2)에 기재한 활성 에너지선 경화성 수지와 병용하는 비중합성의 열가소성 수지를 포함하는 경화성 수지층이다.
- [0071] 상기 설명한 경화성 수지층은, 그 건조막 두께가 두꺼울수록, 얻어지는 수압 전사체의 표면 보호 효과가 크고, 또한 장식층의 요철을 흡수하는 효과가 크기 때문에 성형품에 우수한 광택을 갖게 할 수 있어 바람직하다. 그러나, 건조막 두께가 지나치게 두꺼우면 유기 용제에 의한 경화성 수지층의 활성화(가용화)가 불충분해지기 쉽다. 따라서, 유기 용제에 의한 경화성 수지층의 활성화가 충분히 이루어지고, 또한 보호층으로서의 기능이나 장식층의 요철을 흡수하는 효과를 만족시키기 위해서는, 경화성 수지층의 건조막 두께가 3~200 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 10~70 μ m이다.
- [0072] 다음에, 장식층에 대하여 설명한다.
- [0073] 본 발명의 장식층의 형성에 이용하는 인쇄 잉크 또는 도료는, 박리성 필름에 인쇄 또는 코팅이 가능한 인쇄 잉크 또는 도료이며, 박리성 필름과의 박리력이 낮고, 또한 유기 용제에 의해서 활성화됨으로써, 피전사체에 전사층을 전사할 때에 충분한 유연성이 얻어지는 것이 바람직하고, 특히 그라비아인쇄 잉크가 바람직하다. 또한 무늬가 없는 착색층을 코팅에 의해서 형성할 수도 있다.

- [0074] 인쇄 잉크 또는 도료에 이용하는 니스용 수지는, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 유리아 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 수지(염화비닐, 아세트비닐 공중합 수지), 비닐리덴 수지(비닐리덴클로라이드, 비닐리덴폴루오네이트), 에틸렌-비닐아세테이트 수지, 폴리올레핀 수지, 염소화 올레핀 수지, 에틸렌-아크릴 수지, 석유계 수지, 셀룰로오스 유도체 수지 등의 열가소성 수지가 바람직하게 이용된다.
- [0075] 장식층 중의 착색제는, 안료가 바람직하고, 무기계 안료, 유기계 안료가 모두 사용될 수 있다. 또, 금속절삭 입자의 페이스트나 증착 금속막으로부터 얻어지는 금속 미세편을 안료로서 포함한 금속광택 잉크의 사용도 가능하다. 이들 금속으로는, 알루미늄, 금, 은, 황동, 티탄, 크롬, 니켈, 니켈크롬 및 스테인리스강 등이 바람직하게 이용된다. 이들 금속 미세편은, 분산성, 산화방지나 잉크층(장식층)의 강도 향상을 위해 에폭시 수지, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 니트로셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체로 표면처리되어 있을 수도 있다.
- [0076] 장식층의 형성 방법은, 그라비아인쇄 이외에 오프셋, 스크린인쇄, 잉크젯인쇄, 열전사인쇄 등을 이용할 수 있다. 장식층의 건조막, 잉크젯인쇄, 열전사인쇄 등을 이용할 수 있다. 장식층의 건조막 두께는 0.5~15 μ m인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 1~7 μ m이다.
- [0077] 또한, 의장성, 전연성(展延性)을 저해하지 않는 한, 경화성 수지층 및 장식층 중에 소포제, 침강 방지제, 안료 분산제, 유동성 개질제, 블로킹 방지제, 대전 방지제, 산화 방지제, 광 안정화제, 자외선 흡수제 등의 관용의 각종 첨가제를 가해도 상관없다.
- [0078] 다음에, 박리성 필름에 대하여 설명한다.
- [0079] 본 발명의 수압 전사용 필름은, 수압 전사에 있어서, 박리성 필름을 경화성 수지층 또는 경화성 수지층과 장식층을 포함하는 전사층으로부터 박리할 필요가 있고, 그 경우 박리성 필름이 전사층 계면에서 박리될 수 있는 것이 필요하다. 따라서, 수압 전사용 필름에 이용하는 박리성 필름은 전사층 계면에서의 박리력이 약한 것이 바람직하다.
- [0080] 한편, 전술한 바와 같이, 본 발명의 수압 전사용 필름은, 경화성 수지층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 지지체 필름과 박리성 필름, 또는 경화성 수지층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 지지체 필름과 장식층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 박리성 필름을, 건식 적층법에 의해 붙여 제조되기 때문에, 장식층을 그 위에 코팅 또는 인쇄한 박리성 필름도, 필름 풀기 등의 작업이나 취급에서 장식층이 벗겨져 떨어지지 않는 박리력으로 박리성 필름 상에 고착될 필요가 있다. 이 때문에, 전사층과의 계면에서 박리성 필름의 박리력을 측정하여, 바람직한 박리성 필름과 전사층의 조합을 선정한다.
- [0081] 즉, 필름 풀기 등의 작업이나 취급에 있어서 장식층이 벗겨지지 않는 박리력 이상인 것이 필요한 점에서, 박리성 필름과 전사층의 박리력(F1)은, 구체적으로는, JIS K6854의 박리시험으로 측정되는 박리력이 0.7g/cm 이상인 것이 바람직하다. 또, 이 박리력(F1)이 지나치게 크면, 박리성 필름을 전사층으로부터 박리할 때에 전사층 면에 근(筋)모양이 들어 가는 지평(zipping)이 생기기 때문에, 박리력(F1)은 60g/cm 미만인 것이 바람직하다. 따라서, 박리성 필름과 전사층의 박리력(F1)은 0.7g/cm~60g/cm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3g/Cm~40g/cm이다.
- [0082] 박리성 필름으로서, 구체적으로는, 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 나일론, 폴리염화비닐 등의 소재로 이루어지는 필름을 이용할 수 있고, 그 두께는 20 μ m~250 μ m인 것이 바람직하다.
- [0083] 이들 박리성 필름과 사용하는 전사층의 계면에서의 박리성 필름의 박리력을 측정하여, 바람직한 박리성 필름과 전사층의 조합을 선정하면 된다. 또, 필요에 따라, 박리성 필름에 추가로 표면처리를 행함으로써, 박리력(F1)을 더욱 작게 하는 것도 가능하다.
- [0084] 다음에, 본 발명의 수압 전사용 필름의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0085] 본 발명의 수압 전사용 필름의 제조 방법은, 수용성 또는 수팽윤성 수지를 포함하는 지지체 필름 상에, 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화 가능한 유기 용제에 용해 가능한 소수성의 경화성 수지층을 설치한 필름(I)과, 박리성 필름 상에 인쇄 잉크 피막 또는 도료 피막으로 이루어지는 유기 용제에 용해 가능한 소수성의 장식층을 설치한 필름(II)을, 상기 필름(I)의 경화성 수지층과 상기 필름(II)의 장식층이 마주 대하도록 포개어 건식 적층법에 의해 붙이는 것을 특징으로 한다.
- [0086] 본 발명의 수압 전사용 필름의 제조는 건식 적층장치를 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 즉, 건식 적층장치의 한 쪽 롤러(제1 롤러)에 지지체 필름을 장착하고, 또 한 쪽의 롤러(제2 롤러)에 미리 박리성 필름에 무늬모양의 장식층을 인쇄한 필름(II)을 장착한다. 제1 롤러로부터 풀린 지지체 필름에 상기 경화성 수지의

유기 용제 용액이 코팅되고, 다시 드라이어로써 건조되어 지지체 필름 상에 경화성 수지층이 형성된 필름(I)이 얻어진다. 이어서, 이 필름(I)의 경화성 수지층과 제2 폴림롤로부터 풀린 필름(II)의 장식층이 마주 대하도록 포개어지고, 가열압착물로 접합되어 권취롤에 감김으로써, 본 발명의 수압 전사용 필름이 제조된다.

- [0087] 지지체 필름에 상기 경화성 수지의 유기 용제 용액을 코팅하는 데에는, 슬릿 리버스코터, 다이코터, 콤마코터, 바코터, 나이프코터, 그라비아코터, 그라비아 리버스코터, 마이크로 그라비아코터, 플렉소코터, 블랭킷코터, 롤코터, 에어나이프코터 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 박리성 필름 상에 장식층을 가진 필름(II)의 제조는, 코팅도 좋지만 인쇄에 의해 행하는 것이 바람직하고, 특히 무늬모양을 인쇄하는 경우는, 그라비아인쇄, 플렉소인쇄, 오프셋 또는 실크인쇄가 바람직하다. 박리성 필름 상에 장식층을 코팅 또는 인쇄 후, 건조하여 필름(II)을 얻는다.
- [0089] 지지체 필름 상에 경화성 수지층을 설치한 필름(I)과, 박리성 필름 상에 장식층을 설치한 필름(II)을 붙이는 공정에서는, 일반적으로, PVA 필름을 비롯한 지지체 필름의 내열성이 낮아서, 130℃를 넘는 온도로 붙이면, 필름의 수축이나 적층 주름이 생기기 쉬운 문제가 있기 때문에, 필름(I)의 건조, 가열가압에 의한 접합은, 40℃~120℃, 보다 바람직하게는, 40℃~100℃의 온도 범위에서 행한다.
- [0090] 전식 적층장치를 이용하여, 경화성 수지층만을 가진 수압 전사용 필름을 제조하는 데에는, 지지체 필름 상에 경화성 수지층이 형성된 필름(I)의 제조까지는, 전술한 경화성 수지층과 장식층을 가진 수압 전사용 필름의 제조와 동일하다. 이어서, 제조된 필름(I)의 경화성 수지층과 제2 폴림롤로부터 풀린 박리성 필름이 포개어지고, 가열압착물로 접합되어 권취롤에 감김으로써, 경화성 수지층만을 가진 수압 전사용 필름이 제조된다.
- [0091] 얻어진 본 발명의 수압 전사용 필름은, 물에 감아 차광지로 덮고, 창고 등의 암소에 보관하면 경화 반응이 불필요하게 진행되지 않고, 보존중에 필름의 블록킹이 발생되지 않고, 수압 전사 시 롤로부터 풀림이 양호하고, 선명한 장식층의 수압 전사가 가능한 것이며, 적극적으로 자외선이나 태양광에 노출되지 않는 한 충분한 시장 유통성을 가진 것이다.
- [0092] 다음에, 본 발명의 수압 전사용 필름을 이용한 경화 수지층 또는 장식층과 경화 수지층을 가진 성형품의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0093] 본 발명의 수압 전사체의 제조 방법은, 본 발명의 수압 전사용 필름을, 박리성 필름의 박리 후에, 지지체 필름을 하부에 위치시켜 물에 띄우고, 유기 용제에 의해 경화성 수지층 또는 장식층과 경화성 수지층으로 이루어지는 전사층을 활성화하고, 전사층을 피전사체에 전사하고, 지지체 필름을 제거하고, 계속해서 전사층의 경화성 수지층을 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화시키는 방법이다.
- [0094] 본 발명의 수압 전사용 필름으로부터 박리성 필름을 박리한 후에는, 종래의 수압 전사용 필름의 수압 전사와 동일한 방법으로 수압 전사를 행할 수 있다. 이들 수압 전사용 필름을 이용한 수압 전사체의 제조 방법의 개략은, 이하에 나타낸 바와 같다.
- [0095] (1) 박리성 필름을 박리한 수압 전사용 필름을 지지체 필름을 하부에 위치시켜 수조(水槽) 중의 물에 띄우고, 지지체 필름을 물로 용해 또는 팽윤시킨다.
- [0096] (2) 전사층에 유기 용제를 코팅 또는 분무함으로써 경화성 수지층 또는 경화성 수지층과 장식층으로 이루어지는 전사층을 활성화시킨다. 또, 전사층의 유기 용제에 의한 활성화는, 필름을 물에 띄우기 전에 행할 수도 있다.
- [0097] (3) 전사층에 피전사체를 압착하면서, 피전사체와 수압 전사용 필름을 수중에 가라앉히고, 수압에 의해서 전사층을 피전사체에 밀착시켜 전사한다.
- [0098] (4) 물에서 꺼낸 피전사체로부터 지지체 필름을 제거하여, 피전사체에 전사된 전사층의 경화성 수지층을 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법으로 경화시켜, 경화한 수지층 또는 경화한 수지층과 장식층을 가진 수압 전사체를 얻는다.
- [0099] 경화성 수지층 또는 경화성 수지층과 장식층으로 이루어지는 전사층은, 수압 전사되기 전에 살포되는 유기 용제로 활성화되고, 충분히 가용화 또는 유연화되는 것이 필요하다. 여기서 말하는 활성화란, 전사층에 유기 용제를 코팅 또는 살포함으로써, 전사층을 구성하는 수지를 완전히 용해하지는 않고 가용화시키고, 수압 전사에 있어서 친수성의 지지체 필름으로부터 소수성 전사층의 박리를 용이하게 하는 동시에, 전사층에 유연성을 부여함으로써 전사층의 피전사체의 삼차원 곡면에 대한 추종성과 밀착성을 향상시키는 것을 의미한다. 이 활성화는, 전사층을 수압 전사용 필름으로부터 피전사체에 전사할 때, 이들 전사층이 유연화되어 피전사체의 삼차원 곡면

에 충분히 추종할 수 있는 정도로 행하여지면 된다.

- [0100] 수압 전사에서 수조의 물은, 전사층을 전사할 때에 수압 전사용 필름의 경화성 수지층 또는 경화성 수지층과 장식층을 피전사체의 삼차원 곡면에 밀착시키는 수압 매체로서 작용하는 이외에, 지지체 필름을 팽윤 또는 용해시키는 것이며, 구체적으로는, 수도물, 증류수, 이온교환수 등의 물이면 되고, 또 이용하는 지지체 필름에 따라서는, 물에 불산 등의 무기염류를 10% 이하, 또는 알코올류를 50% 이하 용해시킬 수도 있다.
- [0101] 본 발명에 이용하는 활성화제는, 경화성 수지층 또는 경화성 수지층과 장식층을 가용화시키는 유기 용제이다. 본 발명에 이용하는 활성화제는, 일반적인 수압 전사에 이용하는 활성화제와 동일한 것을 이용할 수 있고, 구체적으로는, 톨루엔, 자일렌, 부틸셀로솔브, 부틸카르비톨아세테이트, 카르비톨, 카르비톨아세테이트, 셀로솔브아세테이트, 메틸이소부틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산이소부틸, 이소부틸알코올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 솔피트아세테이트 등 및 그들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0102] 이 활성화제 중에 인쇄 잉크 또는 도료와 성형품과의 밀착성을 높이기 위해서, 약간의 수지 성분을 포함시킬 수도 있다. 예를 들면, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 잉크의 바인더에 유사한 구조를 가진 것을 1~10% 포함시킴으로써 밀착성이 높아지는 경우가 있다.
- [0103] 피전사체에 전사층을 수압 전사한 후, 지지체 필름을 물로 용해 또는 박리하여 제거한 후, 건조시킨다. 피전사체로부터의 지지체 필름의 제거는, 종래의 수압 전사 방법과 같이 수류(水流)로 지지체 필름을 용해 또는 박리하여 제거한다.
- [0104] 활성 에너지선 경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층에 관해서는, 수압 전사체를 건조시킨 후에 활성 에너지선 조사를 행하고, 경화성 수지층의 경화를 행한다. 열경화성 수지를 포함하는 경화성 수지층이면, 건조와 동시에 경화성 수지층을 경화시킬 수 있다.
- [0105] 본 발명에서는, 경화성 수지층이 전사의 단계에서는 미경화이기 때문에, 수압 전사용 필름의 경화성 수지층의 활성화가 용이하고, 나아가서 전사 후에 활성 에너지선 조사와 가열 중 적어도 한 가지 방법에 의해서 경화되어, 충분한 표면 보호성능, 광택을 발현하는 것이다.
- [0106] 피전사체는, 그 표면에 경화성 수지층이나 장식층이 충분히 밀착되는 것이 바람직하고, 필요에 따라 피전사체 표면에 프라이머층을 설치한다. 프라이머층을 형성하는 수지는, 프라이머층으로서 통상 사용되는 수지를 특별히 제한없이 이용할 수 있으며, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 또, 밀착성이 양호한 ABS 수지나 SBS 고무 등의 용제 흡수성이 높은 수지 성분으로 이루어지는 피전사체에는 프라이머 처리가 불필요하다. 피전사체의 재질은, 필요에 따라 방수 가공을 실시함으로써 수중에 가라앉혀도 형상이 무너지지 않는 방수성이 있으면, 금속, 플라스틱, 목재, 펄프물드, 유리 등 어떠한 것이라도 특별히 한정되지 않는다.
- [0107] 본 발명이 적용될 수 있는 수압 전사체의 구체적인 예로는, 텔레비전, 비디오, 에어컨, 라디오카세트, 휴대전화, 냉장고 등의 가전제품; 퍼스널컴퓨터, 팩스나 프린터 등의 OA 기기; 팬히터나 카메라 등의 가정 제품의 하우징 부분; 테이블, 장, 기둥 등의 가구 부재; 배스터브, 시스템 키친, 문, 창틀 등의 건축 부재; 전자계산기, 전자수첩 등의 잡화; 자동차 내장 패널, 자동차나 오토바이의 외부 판, 휠캡, 스키 캐리어, 자동차용 캐리어백 등의 차량 내외장품; 골프클럽, 스키판, 스노우보드, 헬멧, 고글 등의 스포츠용품; 광고용 입체상, 간판, 모뉴먼트 등을 들 수 있고, 곡면을 가지면서 의장성을 필요로 하는 성형품에 특히 유용하며, 매우 넓은 분야에서 사용 가능하다.
- [0108] 실시예
- [0109] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명한다. 특별히 언급되지 않는 한 "부", "%"는 질량 기준이다. 이용한 측정 방법과 판정 방법을 이하에 기재한다.
- [0110] (점착 개시 온도의 측정 방법)
- [0111] 100 μ m 두께의 PET 필름에 바코터로써 수지를 고형분 막두께 10 μ m로 코팅했다. 도장한 필름을 70℃, 10분간 건조하여 용제를 휘발시킨 후, 실온으로 냉각한 후, 열풍건조기에 넣고 실온으로부터 5℃씩 상승시켜 각 온도에서의 손가락 접촉에 의해 확인하여, 지문 흔적이 남는 최저 온도를 점착 개시 온도로 했다.
- [0112] (수압 전사용 필름의 권취성 판정)
- [0113] 제조 후의 수압 전사용 필름을 권취기에 걸었을 때에, 주름의 발생과 블록킹이 일어나지 않은 것을 ○, 약간 주름이나 블록킹이 생긴 것을 △, 주름이나 블록킹 또는 양쪽이 발생한 것을 ×로 했다.

- [0114] (수압 전사용 필름의 치수 안정성)
- [0115] PVA 필름에 경화성 수지를 코팅 후, 60℃에서 건조하고 필름(II)과 적층한 후, 인쇄, 코팅 전과 비교하여 필름의 폭이 95% 이상의 폭을 유지하고 있는 경우를 ○, 95% 미만의 것을 ×로 했다.
- [0116] (수압 전사용 필름의 박리력의 측정 방법)
- [0117] JIS K6854에 준하여, 마루비시가가쿠(丸菱化學) 기계제작소제 정밀 역량측정기, PP-650-D 디지털게이지, PGDII를 이용하여, 10mm/분의 속도로 수압 전사용 필름(200mm×25mm)의 박리력을 측정했다.
- [0118] (보존 후의 수압 전사용 필름의 블록킹 발생 평가)
- [0119] 10m의 수압 전사용 필름을 물에 잠은 상태에서 20℃, 60% RH의 항온실에 보관했다. 3개월 후, 필름을 인출, 필름의 블록킹에 대해 평가했다. 블록킹이 없는 것은 ○, 블록킹에 의해서 필름의 인출력이 현저하게 증가된 것은 ×로 했다.
- [0120] (수압 전사체의 밀착성 측정 방법)
- [0121] 프라이머 처리된 아연도금 강판(평판: 100mm×100mm×0.5mm) 또는 ABS 수지판(평판: 100mm×100mm×3mm)에 수압 전사한 수압 전사체의 잉크 밀착성을 바둑판눈 테이프법(JIS K5400)에 준하여 10점 만점으로 평가했다.
- [0122] (수압 전사체의 스크래치에 대한 내성 측정 방법)
- [0123] JIS K5401 "도막용 연필 스크래치 시험기"에 따라서, 수압 전사체의 스크래치에 대한 내성을 측정했다. 이용한 연필심의 길이는 3mm, 도막면과의 각도 45도, 하중 1Kg, 스크래치 속도 0.5mm/분, 스크래치 길이 3mm, 사용 연필은 미쓰비시유니로 했다.
- [0124] (수압 전사체의 표면광택 측정 방법)
- [0125] 수압 전사체의 60도 거울면 광택도(JIS K5400)를 측정했다.
- [0126] (수압 전사체의 찰상 내성 측정 방법)
- [0127] 프라이머 처리된 아연도금 강판(평판: 100mm×100mm×0.5mm) 또는 ABS 수지판(평판: 100mm×100mm×3mm)에 수압 전사한 수압 전사체를 러빙시험기(하중 800g)에 의해, 건식 러빙 100회 후의 표면광택 유지율을 평가했다.
- [0128] (수압 전사체의 열수 처리 후의 밀착성 측정 방법)
- [0129] 수압 전사체를 열수(수온 98℃) 속에서 30분간 가열유지하고, 계속해서 바둑판눈 테이프법(JIS K5400)에 준하여, 전사층에 커터로 1×1mm의 바둑판눈을 100개 만들고, 그 부분에 점착 테이프를 붙인 후, 이 점착 테이프를 급속히 벗겨, 도막의 박리 상태를 육안으로 관찰하여, 잉크 밀착성을 10점 만점으로 평가했다.
- [0130] (수압 전사체의 열수 처리 후의 광택 유지율의 측정 방법)
- [0131] 수압 전사체를 98℃의 열수 중에서 30분간 가열 유지한 후, 광택계로 60도 그로스를 측정하여 열수 처리 전후의 광택 유지율을 산출했다.
- [0132] (제조예 1) 경화성 수지 A1의 제조
- [0133] 펜타에리스리톨 2mol당량과 헥사메틸렌디이소시아네이트 7mol당량과 하이드록시에틸메타크릴레이트 6mol당량을 60℃에서 반응시켜 얻어지는 평균 6관능 우레탄아크릴레이트(UA1) 60부(질량 평균 분자량 890)와, 롬앤드하스사제 아크릴 수지 파랄로이드 A-11(Tg 100℃, 질량 평균 분자량 125,000) 40부와, 아세트산에틸과 메틸에틸케톤의 혼합 용제(혼합비 1/1)로 고형분 42%의 경화성 수지 A1을 제조했다. 수지분의 점착 개시 온도는 50℃였다.
- [0134] (제조예 2) 경화성 수지 A2의 제조
- [0135] 아라카와가가쿠사제 빔세트 575(6관능 폴리우레탄아크릴레이트, 질량 평균 분자량 1000) 60부와, 다이니폰잉크 화학공업사제 DPA-720(에스테르아크릴레이트, 분자량 410) 10부와 롬앤드하스사제 아크릴 수지파랄로이드 B-72(Tg 40℃, 질량 평균 분자량 105,000) 40부와 아세트산에틸과 톨루엔의 혼합 용제(혼합비 1/1)로 고형분 45%의 경화성 수지 A2를 제조했다. 수지분의 점착 개시 온도는 40℃이었다.
- [0136] (제조예 3) 경화성 수지 A3의 제조
- [0137] 제조예 1의 평균 6관능 우레탄아크릴레이트(UA1) 40부와, 아라카와가가쿠사제 빔세트 575(6관능 폴리우레탄아크

릴레이트) 30부와 도요보사제 바이런 500(폴리에스테르, Tg 40℃, 질량 평균 분자량 25,000) 30부와, 아세트산 에틸과 톨루엔의 혼합 용제(혼합비 1:1)로 고형분 50%의 경화성 수지 A3를 제조했다. 수지분의 점착 개시 온도는 40℃이었다.

[0138] (제조예 4) 경화성 수지 A4의 제조

[0139] 제조예 1의 평균 6관능 우레탄아크릴레이트(UA1) 80부와, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(질량 평균 분자량 1,000) 10부와 미쓰비시레이온사제 아크리펫트VH(아크릴 수지, Tg 90℃, 질량 평균 분자량 205,000) 10부와, 아세트산에틸과 톨루엔의 혼합 용제(혼합비 1:1)로 고형분 40%의 경화성 수지 A4를 제조했다. 수지분의 점착 개시 온도는 45℃이었다.

[0140] (제조예 5) 경화성 수지 A5의 합성

[0141] 메틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 하이드록시에틸메타크릴레이트를 mol비 5:2:3로 라디컬 공중합한 폴리머(질량 평균 분자량 25,000) 100부를 톨루엔에 용해하여 30% 용액으로 만든 후, 쇼와덴코주식회사제 아크릴 이소시아네이트모노머 MOI를 10부 첨가하고, 50℃에서 1시간 교반하여, 메타크릴기를 측쇄에 가진 Tg 55℃, 점착 개시 온도 50℃의 경화성 수지를 제조했다. 이 용액에 치바카이기에 일가큐어184를 고형분에 대하여 1% 첨가하여 고형분 30%의 경화성 수지 A5를 제조했다.

[0142] (제조예 6) 경화성 수지 A6의 제조

[0143] 하이드록시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 및 스티렌을 mol비 20:30:15:15:20로 공중합시킨 아크릴폴리올(a)(질량 평균 분자량 25,000) 81부에 대하여, 아크릴폴리올의 수산기가(水酸基價)에 대하여 1.1배 당량의 이소시아네이트가의 헥사메틸렌다이소시아네이트페놀 부가물과 헥사메틸렌다이소시아네이트의 3량체의 페놀 부가물의 혼합물 19부를 톨루엔과 아세트산에틸(1/1)의 혼합 용매에 용해하여 고형분율 35%의 경화성 수지 A6를 제조했다. 수지 고형분의 점착 개시 온도는 40℃이었다.

[0144] (제조예 7) 경화성 수지 A7의 제조

[0145] 하이드록시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸푸말레이트 및 스티렌을 mol비 20:30:20:10:10:10로 공중합시킨 아크릴폴리올(b)(질량 평균 분자량 20,000) 50부에 대하여, 아크릴폴리올의 수산기기에 대하여 11배 당량의 이소시아네이트가의 헥사메틸렌다이소시아네이트페놀 부가물과 헥사메틸렌다이소시아네이트의 3량체의 페놀 부가물의 혼합물 10부, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 40부를 톨루엔과 아세트산에틸(1/1)의 혼합 용매에 용해하고 고형분율 35%의 경화성 수지 A7를 제조했다. 수지 고형분의 점착 개시 온도는 40℃이었다. 이들 경화성 수지 A1~A7를 포함하는 경화성 수지층의 구성을 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0146] [표 1]

		제 조예1	제 조예2	제 조예3	제 조예4
경 화 성 수 지	성분(1) 분자량	우레탄 아크릴레이트 890	우레탄 아크릴레이트 1000	우레탄 아크릴레이트 890	우레탄 아크릴레이트 890
	성분(2)	없음	에스테르 아크릴레이트	폴리우레탄 아크릴레이트	폴리에탈렌글리 콜아크릴레이트
	성분(3) 분자량 Tg	아크릴 수지 12.5만 100℃	아크릴 수지 10.5만 40℃	폴리에스테르 2.5만 40℃	아크릴 수지 20.5만 90℃
(1) : (2) : (3)		6 : 0 : 4	6 : 1 : 3	4 : 3 : 3	8 : 1 : 1
중합개시제		알가큐어184	알가큐어819	알가큐어184	알가큐어184
점착개시온도		50℃	40℃	35℃	45℃

[0147]

[0148] [표 2]

		제 조예5	제 조예6	제 조예7
		A 5	A 6	A 7
경 화 성 수 지	열경화성 수지(1) 분자량	없음	아크릴폴리올 (a) 25000	아크릴폴리올 (b) 20000
	경화제	없음	블록이소시아네이트	블록이소시아네이트
	활성에너지 선경화성 수지(2)	아크릴 수지	없음	디펜타헥사 아크릴레이트
(1) : (2)		—	—	5 : 4
중합개시제		알가큐어184	없음	알가큐어184
점착개시온도		50℃	40℃	40℃

[0149]

[0150] (제조예 8)

[0151] (장식필름(II) B1의 제조)

[0152] 박리성 필름으로서, 도요보사제의 두께 50 μ m인 무연신 폴리프로필렌 필름(이하, PP 필름이라 약칭함)을 이용하여, 상기 필름에 우레탄 잉크(상품명: 유니비어 A)를 그라비아 4색 인쇄기로써 두께 3 μ m의 나무결 무늬를 인쇄하여, 장식 필름(II) B1을 제조했다.

[0153] (제조예 9)

[0154] (장식필름(II) B2의 제조)

[0155] 박리성 필름으로서, 도요보사제의 두께 50 μ m인 연신 폴리프로필렌 필름(이하, OPP라 약칭함)을 이용하여, 상기 필름에 하기 조성의 우레탄 잉크를 그라비아 7색 인쇄기로써 두께 4 μ m의 추상무늬를 인쇄하여, 장식필름(II) B2를 제조했다.

[0156] (잉크조성, 흑색, 차색, 백색)

[0157] 폴리우레탄(아라카와가가쿠사제 폴리우레탄 2569): 20부

[0158] 안료(흑색, 차색, 백색): 10부

[0159] 아세트산에틸·톨루엔(1/1): 60부

[0160] 왁스 등 첨가제: 10부

[0161] (실시예 1)

[0162] 아이세로가가쿠사제의 두께 30 μ m인 PVA 필름에 제조예 1의 경화성 수지 A1를 립코터로 고형분 막두께 20 μ m이 되도록 코팅하고 계속해서 60℃에서 분간 건조하여 필름(I)을 제조했다. 이 필름(I)의 경화성 수지층과 도요보사제 OPP 필름을 60℃에서 적층하여, 적층한 필름을 그대로 감아 수압 전사용 필름 C1을 제조했다.

[0163] 이 수압 전사용 필름 C1으로부터 OPP 필름을 박리했다. 경화성 수지층과 OPP 필름의 박리력은 25g/cm로 충분히 낮고, 경화성 수지층에 주름이나 줄모양 등은 남지 않았다.

[0164] (실시예 2)

[0165] 아이세로가가쿠사제의 두께 30 μ m인 PVA 필름에 제조예 1의 경화성 수지 A1를 립코터로 고형분 막두께 20 μ m이 되도록 코팅하고, 계속해서 60℃에서 2분간 건조하여 필름(I)을 제조했다. 이 필름(I)의 경화성 수지층과 장식필름(II) B1의 잉크층(장식층)을 마주 향하게 하여 60℃에서 적층했다. 적층한 필름을 그대로 감아 수압 전사용 필름 C2을 제조했다.

[0166] 이 수압 전사용 필름 C2로부터 PP 필름을 박리하면, 잉크층(장식층)이 PVA 필름측에 결함없이 전이되었다. PP 필름과 장식층과의 박리력은 5g/cm로 충분히 낮고, 장식층에 주름이나 줄모양 등은 남지 않았다.

[0167] 실시예 3~7에서는 실시예 2와 대략 동일하게 장식층을 가진 수압 전사용 필름을 제조했다. 이들을 표 3과 4에 나타낸다. 어느 예에 있어서나, 장식층과 경화성 수지층을 구비한 수압 전사용 필름이 얻어지고, PP 또는 OPP 필름을 박리함으로써 장식층이 PVA 필름측으로 깨끗히 전이되었다.

[0168] [표 3]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
장식층	장식필름 (II)	—	B 1	B 2	B 1
	박리성 필름	OPP	PP	OPP	PP
	무늬	—	나무결	추상무늬	나무결
수압 전사용 필름	경화성 수지	A 1	A 1	A 2	A 3
	지지체 필름	PVA	PVA	PVA	PVA
	경화성 수지층 막두께	20 μ m	20 μ m	30 μ m	20 μ m
	건조 온도	60℃, 2분	60℃, 2분	60℃, 3분	60℃, 2분
	라미네이트 온도, 압력	60℃ 0.4MPa	60℃ 0.4MPa	50℃ 0.4MPa	40℃ 0.4MPa
	수압 전사용 필름	C 1	C 2	C 3	C 4
	권취성	○	○	○	○
	필름치수 안정성	—	○	○	○
	박리력 (g/cm)	25	5	43	10
	블록킹 발생	○	○	○	○
	박리성	○	○	○	○

[0169]

[0170] [표 4]

		실시예5	실시예6	실시예7
장식층	장식필름(II)	B 1	B 1	B 1
	박리성 필름	P P	P P	P P
	무늬	나무결	나무결	나무결
수압 전사용 필름	경화성 수지	A 4	A 6	A 7
	지지체 필름	P V A	P V A	P V A
	경화성 수지층 막두께	1 0 μ m	2 0 μ m	1 5 μ m
	건조온도	60℃、1分	60℃、2分	60℃、2分
	라미네이트 온도, 압력	4 0℃ 0.4Mpa	5 0℃ 0.4MPa	4 0℃ 0.4MPa
	수압 전사용 필름	C 5	C 6	C 7
	권취성	○	○	○
	필름처수안정성	○	○	○
	박리력 (g / c m)	3	3 6	2 5
	블록킹발생	○	○	○
	박리성	○	○	○

[0171]

[0172] (실시예 8) 수압 전사

[0173] 수조에 30℃의 온수를 넣고, 수압 전사용 필름 C1의 OPP 필름을 박리 후, 잉크층(장식층)측을 위로 하여 수압 전사용 필름 C1을 수면에 띄웠다. 활성제(자일렌:MIBK:아세트산부틸:이소프로판올, 5:2:2:1)을 40g/m² 분무하여, A4 사이즈의 프라이머 부착 강판을 잉크면에서 수면을 향하여 삽입하여 수압 전사했다. 120℃에서 30분간 건조하여, 200mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 2회 행하여, 경화성 수지층을 완전히 경화시켰다. 그 결과, 표면 광택이 우수한 경화 수지층을 구비한 장식수압 전사체가 얻어졌다. 이하, 실시예 8과 동일하게 실시예 9~12의 수압 전사를 행한 결과를 표 5와 6에 나타내었다.

[0174] (실시예 13) 수압 전사

[0175] 수조에 30℃의 온수를 넣고, PP 필름을 박리한 수압 전사용 필름 C6의 잉크층(장식층)측을 위로 하여 수면에 띄웠다. 활성제(자일렌:MIBK:아세트산부틸:이소프로판올, 5:2:2:1)을 40g/m² 분무하여, 프라이머 부착 강판제 내장고 도어를 잉크면에서 수면을 향하여 삽입하여 수압 전사했다. 120℃에서 30분 가열하여 활성제의 건조와 열경화성 수지층의 경화를 행했다. 그 결과, 표면광택이 우수한 경화 수지층과, 인쇄층을 구비한 장식 수압 전사체가 얻어졌다.

[0176] (실시예 14) 수압 전사

[0177] 수조에 30℃의 온수를 넣고, PP 필름을 박리한 수압 전사용 필름 C7의 잉크층(장식층)측을 위로 하여 수면에 띄웠다. 활성제(자일렌:MIBK:아세트산부틸:이소프로판올, 5:2:2:1)을 40g/m² 분무하여, 프라이머 부착 강판제 석유 팬히터 하우징을 잉크면에서 수면을 향하여 삽입하여 수압 전사했다. 120℃에서 30분 가열하고, 활성제의 건조와 열경화성 수지층의 경화를 행했다. 그 후, 200mJ/cm²의 조사량으로 UV 조사를 2회 행하여, 자외선 경화성 수지를 완전 경화시켰다. 그 결과, 표면광택이 우수한 경화 수지층과, 인쇄층을 구비한 장식 수압 전사체가 얻어졌다.

[0178] 본 실시예에서 나타낸 바와 같이, 120℃ 이하의 점착 개시 온도를 가진 경화성 수지를 이용함으로써, PVA 필름에 대한 코팅과 인쇄 필름의 적층이 용이하게 행해지며, 또한 얻어진 수압 전사용 필름으로부터 광택이 우수한

장식 수압 전사체가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0179] [표 5]

		실시예8	실시예9	실시예10	실시예11
수 압 전 사	수압전사용 필름	C 1	C 2	C 3	C 4
	전사수온	3 0℃	3 0℃	2 5℃	2 5℃
	활성화제 (g/m ²)	4 0	4 0	4 0	4 8
	피전사체	프라이머 부착 강판	프라이머 부착 강판	A B S 도어핸들	강판팬히터 하우징
후 처 리	UV조사량 (mJ/cm ²)	4 0 0	4 0 0	4 0 0	4 0 0
	건조온도 시간	1 2 0℃ 3 0 분	1 2 0℃ 3 0 분	7 0℃ 3 0 분	1 2 0℃ 3 0 분
수 압 전 사 체	밀착성	1 0	1 0	1 0	1 0
	금힘내성	2 H	2 H	F	H
	표면광택 (%)	9 1	8 9	9 3	8 9
	내찰상성 (%)	9 2	9 2	9 0	9 1
	열수 후 밀착성	1 0	1 0	1 0	1 0
	열수 후 광택 유지율(%)	9 8	9 8	9 5	9 7

[0180]

[0181] [표 6]

		실시예12	실시예13	실시예14
수 압 전 사	수압전사용 필름	C 5	C 6	C 7
	전사수온	3 0℃	3 0℃	3 0℃
	활성화제 (g/m ²)	4 0	4 0	4 8
	피전사체	A B S 패널	강판제 냉장고 도어	강판 석유펜 히터하우징
후 처 리	UV 조사량 (mJ/cm ²)	4 0 0	없음	4 0 0
	건조 온도, 시간	6 0℃ 3 0 분	1 2 0℃ 6 0 분	1 2 0℃ 3 0 분
수 압 전 사 체	밀착성	1 0	1 0	1 0
	금힘 내성	H	H	H
	표면광택(%)	9 6	8 9	9 0
	내찰상성(%)	8 9	8 5	8 5
	열수후밀착성	1 0	1 0	1 0
	열수후 광택 유지율(%)	9 5	9 5	9 4

[0182]

[0183] (비교예 1) 박리 필름이 없는 수압 전사용 필름의 제조

[0184] 아이세로가가쿠사제의 두께 30 μ m인 PVA 필름에 경화성 수지 A2를 립코터로 고형분량 20 μ m이 되도록 코팅했다. 이것을 60℃에서 2분간 건조한 후, 박리 필름을 적층하지 않고 감았지만, 필름이 블록킹되어 수압 전사를 행할 수 없었다.

[0185] (비교예 2) 박리 필름이 없는 수압 전사용 필름의 제조

[0186] 아이세로가가쿠사제의 두께 30 μ m인 PVA 필름에 경화성 수지 A6를 립코터로 고형분 막두께 20 μ m이 되도록 코팅했다. 60℃에서 2분간 건조하여, 필름(I)을 제조하여 감았다. 박리 필름을 적층하지 않고, 상기 필름을 온도 20℃, 습도 60%에서 1개월 보존한 바, 경화 수지층과 PVA 필름이 블록킹되어, 필름을 인출할 때에 경화 수지층이 PVA 필름으로부터 박리되었다.

[0187] (비교예 3) 자외선 경화성 수지층 첨부 수압 전사용 필름의 제조

[0188] 아이세로가가쿠사제의 두께 30 μ m인 PVA 필름에 경화성 수지 A2를 립코터로 고형분량 20 μ m이 되도록 코팅했다. 60℃에서 2분간 건조하여, 필름(I)을 제조했다. 다음에, 이 필름(I)의 경화성 수지층 상에 인쇄층을 그라비아 인쇄로 인쇄하려고 시도했지만, 감겨진 필름이 블록킹되어 인쇄할 수 없었다.

[0189] 비교예에 나타난 바와 같이, 박리성 필름이 없는 경화성 수지층을 가진 수압 전사용 필름은, 제조 후 필름의 권취성이 불량하거나, 장식층의 인쇄가 곤란하거나, 또는 감겨진 필름이 1개월간의 보존으로 블록킹을 발생했다. 이것에 반하여, 실시예에 나타난 바와 같이, 본 발명의 수압 전사용 필름은, 필름의 권취성이나 폴림성이 양호하고, 물형으로 감아 3개월 이상 저장하더라도 필름의 블록킹이 생기지 않아, 박리 필름의 박리도 용이했다. 또, 본 발명의 수압 전사용 필름을 이용하여 경화성 수지층 또는 경화성 수지층과 장식층을 전사하여 얻어진 수압 전사체는, 표면광택, 찰상 내성, 열수 처리 후의 밀착성 및 광택성이 모두 우수하였다.

산업상 이용 가능성

[0190] 본 발명의 수압 전사용 필름은, 경화성 수지층 또는 장식층 상에 박리성 필름을 설치함으로써, 경화성 수지층 또는 장식층과 지지체 필름의 사이에서 블록킹을 방지할 수 있기 때문에, 우수한 물 권취성이나 보존 안정성을

가진다.

- [0191] 또, 본 발명의 수압 전사용 필름의 제조 방법은, 지지체 필름 상에 형성한 경화성 수지층과 박리성 필름 상에 형성한 장식층을 건식 적층에 의해 접합하기 때문에, 경화성 수지층 상에 선명한 장식층을 형성할 수 있다.
- [0192] 또한, 본 발명의 수압 전사체의 제조 방법은, 필름 풀림성이 양호하고 전사불량 발생이 없는 수압 전사용 필름을 사용하기 때문에, 우수한 표면 특성을 가진 경화 수지층과 선명한 무늬를 가진 수압 전사체를 제조할 수 있다.
- [0193] 본 발명의 수압 전사용 필름은, 용제 내성, 약품 내성, 및 표면 경도 등이 우수한 표면 특성과 의장성을 가진 수압 전사체의 제조를 가능하게 하며, 의장성과 표면 강도가 요구되는 가전제품, 건축 부재, 자동차 부재 등의 장식된 수압 전사체의 제조에 특히 유용하다.