

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/114952 A1

- (51) 国際特許分類:
B44C 1/175 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053484
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 15 日(15.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-037294 2011 年 2 月 23 日(23.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社タイカ(Taica Corporation) [JP/JP]; 〒1080074 東京都港区高輪二丁目 1 8 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮川 賢一 (MIYAKAWA Kenichi) [JP/JP]; 〒4240911 静岡県静岡市清水区宮加三 7 8 9 株式会社タイカ内 Shizuoka (JP). 東 俊一(AZUMA Shunichi) [JP/JP]; 〒4240911 静岡県静岡市清水区宮加三 7 8 9 株式会社タイカ内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 河備 健二(KAWABI Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE TREATMENT AGENT FOR HYDRAULIC TRANSFER, AND HYDRAULIC TRANSFER METHOD AND HYDRAULIC TRANSFER PRODUCTS USING SAME

(54) 発明の名称: 水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品

(57) Abstract: Provided are: a surface treatment agent for hydraulic transfer that can perform decorative hydraulic transfer with high adhesion for a retardant adhesive olefinic substrate, which serves as a transfer target body, in the hydraulic transfer method; and a hydraulic transfer method and hydraulic transfer products using the surface treatment agent. Provided are: a surface treatment agent for hydraulic transfer that is a surface treatment agent for hydraulic transfer for a polyolefin substrate, which is used in a hydraulic transfer method in which an activator is applied to a dried print pattern on a water-soluble film to recover the adhesion of the print pattern, whereupon hydraulic transfer is performed for the print pattern to form a decorative layer on the surface of the surface treatment layer of the polyolefin substrate that has been treated with a surface preparation agent and that is characterized in that the surface treatment agent for hydraulic transfer is composed of a resin composition containing modified polyolefin (a), polyfunctional isocyanate (b) and a solvent (c), and the weight ratio (b/a) of polyfunctional isocyanate (b) to polyolefin (a) is 0.005 to 0.5; and a hydraulic transfer method and hydraulic transfer products using the surface treatment agent.

(57) 要約: 水圧転写方法において、被転写体である難接着性のオレフィン系基材に、密着性の高い水圧転写加飾ができる水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品を提供する。水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復した後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法に用いるポリオレフィン系基材への水圧転写用表面処理剤であって、該水圧転写用表面処理剤は、変性ポリオレフィン (a)、多官能イソシアネート (b) 及び溶剤 (c) を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート (b) の配合割合がポリオレフィン (a) に対する重量比 (b/a) で 0.005 ~ 0.5 であることを特徴とする水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品など。

WO 2012/114952 A1

明 細 書

発明の名称：

水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品

技術分野

[0001] 本発明は、水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品に関し、詳しくは、難密着性・難接着性プラスチック系基材のうち、特に密着性・接着性の困難なポリオレフィン系材料からなる被転写体に対して、十分かつ確実な密着性と、高い品質や量産性（生産性）をも、具備した水圧転写加飾ができる水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品に関する。

背景技術

[0002] 水圧転写方法は、表面に非水溶性の印刷パターン（印刷模様）を有する水溶性フィルムからなる水圧転写用の転写フィルムの印刷パターン上に、該印刷パターンを溶解ないし膨潤させて流動状態とすることのできる活性剤を塗布し、しかる後、この水圧転写用の転写フィルムを印刷パターン面が上面となるようにして水に浮かべ、流動状態の印刷パターン層が水面上に延展した段階で、被転写体である成形品をその上面から押し入れ、流動状態でかつ延展した印刷パターンを、水圧を利用して成形品の表面に転写して、装飾層を形成する方法であり、かかる水圧転写方法は、既に知られている。また、本出願人は、紫外線硬化性組成物からなる活性剤を塗布して、印刷パターンのインクと、前記紫外線硬化性組成物とを一体化させたのち、紫外線硬化させることによって、従来のトップコートを不要としても、装飾層の被転写体への密着性や耐擦過性に優れた水圧転写方法を提案している（例えば、特許文献1、2等参照。）。

[0003] ここで、上記水圧転写用の転写フィルムに塗付される活性剤は、被転写体の材質を特に限定した仕様になっているものではなく、実際には、装飾層の密着性等の品質の観点から、被転写品は、密着しやすく量産性に優れた（不

良発生が少ない)樹脂基材が採用されており、難密着性・難接着性プラスチック系基材のうち、特に密着性・接着性の困難なポリオレフィン系基材については、適用し難い状況であった。つまり、従来までの活性剤では、被転写体の材質が非ポリオレフィン系のプラスチック、例えば、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩ビ樹脂、アクリル樹脂等である場合、成形品表面に実用的に満足し得る密着性の高い装飾層の形成が可能であるが、成形品の材質がポリエチレン、ポリプロピレンといったポリオレフィン系樹脂である場合、上記ABS樹脂等に比べて、転写された装飾層の密着性は極めて小さく、従来から密着性の改善が課題であった。

上記の課題を解決するため、従来から、活性剤に接着性付与成分を含む方法が提案されている(例えば、特許文献3参照。)。

上記特許文献3には、プライマーと称する活性剤として、アルコキシ・(ポリ)アルキレングリコール・モノ(メタ)アクリレート5~50重量%、塩素化ポリプロピレン樹脂5~50重量%および重合性不飽和基含有ビニル化合物0~90重量%からなるグラフト共重合体からなるバインダー樹脂を、有機溶剤に分散させた水圧転写用の転写フィルムに塗布される活性剤が、開示されている。

しかしながら、この活性剤には、塩素化ポリオレフィンからなるバインダー樹脂を含むため、塩素化ポリオレフィンの分散には、トルエン等の溶剤が必須で、これらの溶剤が活性剤に含まれると、印刷パターンのインク活性化の調整が難しいという問題があり、ポリオレフィン系基材への密着性に有効であることが知られている塩素化ポリオレフィンを含む活性剤の適用は、必ずしも生産性に優れたものではなかった。

[0004] また、特に活性剤として、紫外線硬化性組成物を成分とする紫外線硬化型(UV)活性剤を用いる場合には、紫外線硬化型活性剤と塩素化ポリオレフィンの溶解力が乏しく、塩素化ポリオレフィンを溶解させるために、紫外線硬化型活性剤に溶剤成分を追加添加すると、印刷パターンのインク活性化の調整が困難となるとともに、インクと紫外線硬化型活性剤成分との渾然一体

化が妨げられて、その結果、紫外線硬化後の加飾層の膜強度や密着性の低下が発生するなど、密着性や耐擦過性に優れたトップコートレスの装飾層を得ることができないため、密着改善成分を活性剤に内在させる方法では適用できなかった。

また、接着性付与成分としてイソシアネート成分を含む場合には、活性剤に添加できたとしても、水圧転写用の転写フィルムの水溶性フィルム（通常、ポリビニルアルコール）とイソシアネート成分が反応して、転写後の水溶性フィルムの脱膜残渣が生じるなど転写品の装飾層の仕上がりに不具合が発生するので、単純に活性剤に接着付与成分を添加すればよいというものではなかった。

さらに、何れの水圧転写方法においても、ポリオレフィン系基材専用の活性剤を適用する場合には、被転写物がオレフィン系基材から非オレフィン系基材に変わる（もしくはその逆）毎に、活性剤を交換させる必要があり、生産性を制限する原因にもなっていた。

[0005] また、特許文献4では、転写された印刷パターン上への保護塗膜として、塩素化ポリプロピレン系樹脂と、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 ϵ -ブチルおよびメタクリル酸ヒドロキシエチルからなるアクリルポリオール成分とをグラフト重合させて得られた水酸基含有樹脂組成物を、ポリイソシアネート系硬化剤で硬化させた保護塗膜を用いることにより、ポリプロピレン系樹脂成形品と印刷パターン層との双方に優れた密着性を有する保護塗膜が得られることが開示されている。

しかしながら、保護塗膜を塗布する方法は、転写された印刷パターンを保護膜で基材とともに包み込むため、印刷パターンを基材に密着保持させる効果は期待できるが、紫外線硬化性組成物を成分とする紫外線硬化型活性剤を用いた特許文献1および特許文献2のような保護膜（トップコート）が不要の水圧転写方法には適用できないため、水圧転写方法に、広く適用できるものではなかった。

[0006] また、別の従来方法として、被転写体の表面に、塩素化ポリオレフィンを

含む表面処理剤（所謂プライマー剤）を塗布して、表面処理層（アンダーコート層）を形成した後、水圧転写して装飾層を形成する方法がある（例えば、特許文献5参照。）。

上記特許文献5には、プライマーとして二液性ウレタン変性塩素化ポリオレフィン樹脂塗料を用いて、アンダーコート層を形成し、アンダーコート層表面に水圧転写した装飾層を形成する方法が開示されている。

このような塩素化ポリオレフィン系のプライマーは、水圧転写に限らず広く慣用されており、ポリオールとイソシアネートを反応させる反応ウレタン系などが知られているが（例えば、特許文献6参照。）、いずれも形成されたアンダーコート層は、少なからず粘着性（タック性）を有していることが一般的で、その状態では転写工程前に、アンダーコート層表面に埃などが付着しやすく、その対策には、クリーンルーム内で作業しなければならないなど、生産性（歩留りの確保）や品質安定性の確保の観点で問題があった。また、アンダーコート層の粘着性を低減する方法として、アンダーコート層を加熱処理方法があるが、加熱処理工程が増えることによるコストアップと生産性低下が問題であった。

[0007] また、他の別の従来方法として、従来のフレーム処理、コロナ処理、プラズマ処理や、フレームバーナーによる酸化炎を介して被塗布物の表面にナノレベルの酸化ケイ素膜を形成するイトロ処理など、被転写体表面を物理的に表面処理する様々な方法があるが、特殊な設備が必要であり、生産性とコスト面に問題があった。

[0008] 上記のように、ポリプロピレンといったポリオレフィン系樹脂からなる被転写体と、転写された印刷パターンを有する装飾層との密着性を改善するという課題の解決のため、種々提案されているが、一般的に難接着性であるポリオレフィン系基材に、密着性の高い水圧転写加飾をする方法は、未だ、十分でない。

したがって、難接着性の被転写体であるポリオレフィン系基材に、密着性の高い水圧転写加飾ができ、かつ生産性に優れる水圧転写方法が要望されて

いる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第3806737号公報

特許文献2：特許第3881002号公報

特許文献3：特開平09-076700号（特許第3395450号）公報

特許文献4：国際公開WO2006/035708号

特許文献5：特開2003-246020号公報

特許文献6：特開2002-121462号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、水圧転写方法において、難接着性の被転写体であるポリオレフィン系基材に、密着性の高い水圧転写加飾ができる水圧転写用表面処理剤、それを用いた水圧転写方法及び水圧転写品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、水圧転写方法において、難接着性の被転写体であるポリオレフィン系基材の接着性や密着性を向上させるために、ポリオレフィン系基材を表面処理する方法を、種々検討し、従来のフレイム処理、コロナ処理、プラズマ処理や、フレイムバーナーによる酸化炎を介して被塗布物の表面にナノレベルの酸化ケイ素膜を形成するイトロ処理ではなく、また、従来のプライマー等の表面処理剤で処理する方法でもなく、驚くべきことに、表面処理剤として、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなる特定の表面処理剤を用いて、ポリオレフィン系基材を表面処理すると、ポリオレフィン系基材上に得られた表面処理膜は、非常に薄膜でありながら、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れ

ることを見出し、これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明の第1の発明によれば、水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復させた後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法に用いるポリオレフィン系基材への水圧転写用表面処理剤であって、該水圧転写用表面処理剤は、変性ポリオレフィン(a)、多官能イソシアネート(b)及び溶剤(c)を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート(b)の配合割合が変性ポリオレフィン(a)に対する重量比(b/a)で0.005~0.5であることを特徴とする水圧転写用表面処理剤が提供される。

[0013] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、変性ポリオレフィン(a)は、塩素化ポリオレフィン(a¹)、酸変性ポリオレフィン(a²)及び酸変性塩素化ポリオレフィン(a³)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする水圧転写用表面処理剤が提供される。

さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、多官能イソシアネート(b)は、二官能イソシアネート(b¹)及び／又は三官能イソシアネート(b²)を含むことを特徴とする水圧転写用表面処理剤が提供される。

[0014] また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、二官能イソシアネート(b¹)が芳香族ジイソシアネートであることを特徴とする水圧転写用表面処理剤が提供される。

さらに、本発明の第5の発明によれば、第3の発明において、三官能イソシアネート(b²)は、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートまたはトリス(イソシアネートフェニル)メタンであることを特徴とする水圧転写用表面処理剤が提供される。

[0015] また、本発明の第6の発明によれば、第2の発明において、変性ポリオレフィン(a)が酸変性ポリオレフィン(a²)であり、かつ多官能イソシアネート(b)が脂肪族系イソシアネートであることを特徴とする水圧転写用表

面処理剤が提供される。

さらに、本発明の第7の発明によれば、第1～6のいずれかの発明において、溶剤(c)は、トルエン、キシレン、シクロアルカン類またはエステル類から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする水圧転写用表面処理剤が提供される。

[0016] 一方、本発明の第8の発明によれば、水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復させた後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法であって、該表面処理剤は、変性ポリオレフィン(a)、多官能イソシアネート(b)及び溶剤(c)を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート(b)の配合割合が変性ポリオレフィン(a)に対する重量比(b/a)で0.005～0.5であり、かつ該表面処理層は、厚みが3 μ m以下であることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

[0017] また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、変性ポリオレフィン(a)は、塩素化ポリオレフィン(a¹)、酸変性ポリオレフィン(a²)及び酸変性塩素化ポリオレフィン(a³)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

さらに、本発明の第10の発明によれば、第8の発明において、多官能イソシアネート(b)は、二官能イソシアネート(b¹)及び／又は三官能イソシアネート(b²)を含むことを特徴とする水圧転写方法が提供される。

[0018] また、本発明の第11の発明によれば、第10の発明において、二官能イソシアネート(b¹)が芳香族ジイソシアネートであることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

さらに、本発明の第12の発明によれば、第10の発明において、三官能イソシアネート(b²)は、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートまたはトリス(イソシアネートフェニル)メタンであることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

[0019] 本発明の第13の発明によれば、第9の発明において、変性ポリオレフィン(a)が酸変性ポリオレフィン(a²)であり、かつ多官能イソシアネート(b)が脂肪族系イソシアネートであることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

また、本発明の第14の発明によれば、第8～13のいずれかの発明において、溶剤(c)は、トルエン、キシレン、シクロアルカン類またはエステル類から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

さらに、本発明の第15の発明によれば、第8の発明において、前記表面処理剤での処理は、払拭、スプレー塗布または浸漬処理から選択されることを特徴とする水圧転写方法が提供される。

[0020] また、本発明の第16の発明によれば、第8の発明に係る水圧転写方法で形成されることを特徴とする水圧転写品が提供される。

[0021] 本発明は、上記した如く、水圧転写用表面処理剤、水圧転写方法などに係るものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

(1) 第1の発明において、前記表面処理層の厚みが3 μm以下であるように用いられることを特徴とする水圧転写用表面処理剤。

(2) 第1の発明において、前記樹脂組成物は、ポリオール化合物を含まないことを特徴とする水圧転写用表面処理剤。

(3) 第15の発明において、前記表面処理剤での処理は、ポリオレフィン系基材の脱脂等の基材洗浄の際または後に、行われることを特徴とする水圧転写方法。

発明の効果

[0022] 本発明の水圧転写用表面処理剤は、上記構成により、水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復させた後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法において、該表面処理剤として用いられると、ポリオレフィン系基材上に得られる

表面処理膜は、非常に薄膜でありながら、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるという顕著な効果を奏する。

また、本発明の水圧転写用表面処理剤は、表面処理層が薄くても効果を奏するので、その表面処理剤の使用量が少量で済み、コスト低減が可能となる。

また、被転写体に形成された表面処理層の表面は、極めてタック性が低く、埃等が付着し難いため、品質維持が容易である。

さらに、従来の被転写体の表面を清浄化するための払拭（ワイピング）やエアブロー洗浄する工程で、本発明の水圧転写用表面処理剤を塗布することにより、工数を増やすことなく、また、被転写体のみに表面処理をするので、非オレフィン系被転写体のための水圧転写用の転写フィルムや活性剤がそのまま使用でき、部材点数を増やすことなく、さらに、被転写体ごとに転写フィルムや活性剤の交換が必要ないので、生産性に優れるという効果を奏する。

一方、本発明の水圧転写方法によれば、得られた水圧転写品は、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるため、優れた意匠性、生産性と低コストを実現できる。

[0023] 本発明者らは、本発明の水圧転写用表面処理剤の作用効果のメカニズムを考察して、以下のように、推察している。

本発明の水圧転写用表面処理剤を構成する樹脂組成物中の変性ポリオレフィン（a）は、密着性発現に寄与する成分であり、また、多官能イソシアネート（b）は、ポリオレフィン系基材に作用して、基材表面に固定させる機能を有する成分であり、さらに、溶剤（c）は、ポリオレフィンを溶解可能な成分であって、変性ポリオレフィン（a）成分を溶解させ、かつ、ポリオレフィン系基材の表面を膨潤させて、変性ポリオレフィン（a）成分をポリオレフィン系基材の表面に進入し易くする成分であると、考察している。また、例えば、ポリオレフィン系基材に結合した変性ポリオレフィン（a）と、基材表面に固定させた多官能イソシアネート（b）とが、反応して、ポリ

オレフィン系基材と変性ポリオレフィン（a）との結合を、さらに強化させているメカニズムも、作用しているものと、考察している。そして、これらの3成分の相乗作用により、驚くべきことに、表面処理剤として、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなる特定の表面処理剤を用いて、ポリオレフィン系基材を表面処理すると、ポリオレフィン系基材上に得られた表面処理膜は、非常に薄膜でありながら、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるものとなる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、通常の溶剤型活性剤を用いた水圧転写方法の概要を説明する図である。

[図2]図2は、活性エネルギー線硬化型活性剤を用いた水圧転写方法の概要を説明する図である。

[図3]図3は、溶剤型活性剤を用いた水圧転写方法を適用した本発明の水圧転写品の厚み方向の断面模式図である。

[図4]図4は、活性エネルギー線硬化型活性剤を用いた水圧転写方法を適用した本発明の水圧転写品の厚み方向の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の水圧転写用表面処理剤は、水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復させた後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法に用いるポリオレフィン系基材への水圧転写用表面処理剤であって、該水圧転写用表面処理剤は、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート（b）の配合割合が変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（ b/a ）で0.005～0.5であることを特徴とするものである。また、本発明の水圧転写用表面処理剤を用いて、ポリオレフィン系基材を表面処理すると、ポリオレフィン系基材上に得ら

れた表面処理膜は、非常に薄膜でありながら、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるという顕著な効果を奏する。

以下、水圧転写用表面処理剤、水圧転写方法および水圧転写品などについて、項目毎に詳細に説明する。

[0026] 1. 水圧転写用表面処理剤

一般に、水圧転写方法は、前記したように、表面に非水溶性の印刷パターン（印刷模様）を有する水溶性フィルムからなる水圧転写シートの印刷パターン上に、該印刷パターンを溶解ないし膨潤させて流動状態とすることのできる活性剤を塗布し、しかる後、この水圧転写シートを印刷パターン面が上面となるようにして水に浮かべ、流動状態の印刷パターン層が膨潤した水溶性フィルムを介して水面上に延展した段階で、被転写体であるポリオレフィン系基材をその上面から押し入れ、流動状態でかつ延展した印刷パターンを、水圧を利用して成形品の表面に転写する方法である（図1参照。）。

[0027] 本発明の水圧転写用表面処理剤は、上記の被転写体であるポリオレフィン系基材を、表面処理するために用いられ、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート（b）の配合割合が変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（b/a）で0.005～0.5である。

[0028] （1）変性ポリオレフィン（a）

本発明の水圧転写用表面処理剤に用いられる変性ポリオレフィン（a）は、塩素化ポリオレフィン（a¹）、酸変性ポリオレフィン（a²）及び酸変性塩素化ポリオレフィン（a³）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。これらは、二種以上を混合して使用してもよい。

上記の塩素化ポリオレフィン（a¹）としては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリプロピレンーエチレン共重合体、塩素化ポリエチレン・ α -オレフィン共重合体等などが挙げられ、中でも塩素化ポリプロピレンが好ましい。また、その塩素含有率は、50質量%以下が好ましく、塩素含有率が10～45質量%のものがより好ましい。塩素含有率が50

質量%以下であれば、ポリオレフィン系基材に対する表面処理膜の付着性が良好となる。

具体的には、例えば、塩素化ポリオレフィン (a¹) として、東洋紡績株式会社製の「ハードレン 1 3 L」(塩素含有量 2 6 %)、 「ハードレン 1 4 L W」(塩素含有量 2 7 %)、 「ハードレン 1 5 L」(塩素含有量 3 0 %)、 「ハードレン 1 6 L」(塩素含有量 3 2 %)、 「ハードレン 1 5 L L B」(塩素含有量 3 0 重量%)、 「ハードレン 1 4 L L B」(塩素含有量 2 7 重量%)、 「ハードレン 1 4 M L」(塩素含有量 2 6 . 5 重量%) 及び「ハードレン B S - 4 0」(塩素含有量 4 0 重量%) や、日本製紙株式会社製の「スーパークロン 8 3 2 L」(塩素含有量 2 7 %)、 「スーパークロン 7 7 3 H」(塩素含有量 3 2 %)、 「スーパークロン 8 0 3 M w」(塩素含有量 2 9 . 5 %)、 「スーパークロン B X」(塩素含有量 1 8 %) 及び「スーパークロン L - 2 0 6」(塩素含有量 3 2 %) 等が挙げられる。

[0029] また、塩素化ポリオレフィン (a¹) としては、(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィンを用いてもよい。(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィンとしては、例えば塩素化ポリエチレンー(メタ) アクリル共重合体、塩素化ポリプロピレンー(メタ) アクリル共重合体等が挙げられる。中でも塩素化ポリプロピレンー(メタ) アクリル共重合体が好ましい。

(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィンは、上述の塩素化ポリオレフィンを無水マレイン酸などの酸無水物で変性して得られた酸無水物変性塩素化ポリオレフィンに、(メタ) アクリルモノマーまたはその重合物を反応させたものであって、(メタ) アクリルモノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレートなどの水酸基を有する(メタ) アクリレートモノマーや、グリシジル(メタ) アクリレートなどのグリシジル基を有する(メタ) アクリルモノマーを含むものを使用する。(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン中における酸無水物変性塩素化ポリオレフィンと(メタ) アクリルモノマーから構成される重合物((メタ) アクリル樹脂)との質量比率は、5~30:95~70(合計100質量%)であることが好ましい。

また、（メタ）アクリル樹脂中における水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーまたはグリシジル基を有する（メタ）アクリルモノマーの含有量は、0.5～10質量%が好ましい。

[0030] また、上記の酸変性ポリオレフィン（a²）としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂などが挙げられ、塗料組成物などに用いられる酸変性ポリオレフィンであれば、特に限定されず、具体的には、日本製紙株式会社製の商品名「スーパークロン851L」、「スーパークロン930」、「アウローレン100S」等が挙げられる。

[0031] さらに、上記の酸変性塩素化ポリオレフィン（a³）は、例えば、原料ポリオレフィンに、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合した後に、溶媒中で塩素ガスを吹き込んで得ることができる。また、原料ポリオレフィンを塩素化した後に、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合して得ることもできる。

原料ポリオレフィンとしては、結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレンおよびプロピレン-エチレン共重合体等のプロピレン系ポリオレフィンを例示することができ、これらを1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。これらの中では、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン等の結晶性ポリプロピレンが好ましく、アイソタクチックポリプロピレンがより好ましい。

[0032] 原料ポリオレフィンまたは塩素化ポリオレフィンにグラフト共重合する α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。グラフト共重合する量は、1～10重量%が好ましく、1～6重量%がより好ましい。

グラフト共重合するには、原料ポリオレフィンまたは塩素化ポリオレフィンを、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶媒に溶解するか、または溶媒を

用いずに熱溶融した後に、ラジカル発生剤の存在下に、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種を反応させる。

[0033] グラフト共重合反応に用いられるラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドのようなパーオキサイド類が挙げられる。

[0034] 酸変性塩素化ポリオレフィン (a^3) の例示である酸変性塩素化ポリプロピレンとしては、グラフト重合タイプでは、東洋紡績株式会社製の「ハードレンCY9122」（塩素含有量22重量%）、「ハードレンF-2」（塩素含有量20重量%）、「ハードレンF-6」（塩素含有量20重量%）等が挙げられ、グラフト共重合タイプ以外では、末端酸変性タイプとして日本製紙株式会社製の「スーパークロン822」（塩素含有量25%）などが挙げられる。

[0035] (2) 多官能イソシアネート (b)

本発明の水圧転写用表面処理剤に用いられる多官能イソシアネート (b) は、分子中に二つ以上のイソシアネート基 ($-NCO$) を有する化合物であって、ポリイソシアネート化合物とも称されるものである。

ポリイソシアネート化合物としては、未反応のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、又はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロック化ポリイソシアネート化合物などが挙げられ、通常芳香族、脂肪族及び脂環族のものを挙げることができる。

[0036] 本発明では、上記多官能イソシアネート (b) としては、ジイソシアネート類の二官能イソシアネート (b^1) 及び／又はトリイソシアネート類の三官能イソシアネート (b^2) を含む。また、多官能イソシアネート (b) は、テトライソシアネート類などの四官能以上のイソシアネートであってもよい。

ジイソシアネート類の二官能イソシアネート (b^1) としては、例えば、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)

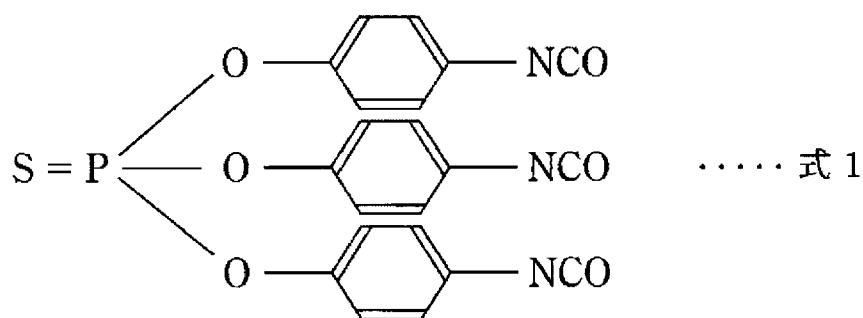
）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXD I）、イソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族-芳香族ポリイソシアネート（イソシアネート基が脂肪族炭化水素を介して、芳香族環と結合したポリイソシアネート、すなわち分子中に芳香族環と直接結合したイソシアネート基を有さないポリイソシアネート）又は脂環族のポリイソシアネート化合物、これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などを反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物を挙げることができる。

[0037] また、多官能イソシアネート（b）の三官能イソシアネート（b²）としては、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（

イソシアネートフェニル) チオホスフェート等のトリイソシアネートが挙げられ、中でも、トリス (イソシアネートフェニル) メタン、下記式 1 に示した構造式を有するトリス (イソシアネートフェニル) チオホスフェートなどの芳香族トリイソシアネートが好ましい。また、無黄変が求められる場合には、脂肪族トリイソシアネートを用いることが好ましい。

さらに、4 官能イソシアネートとしては、4, 4' -ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5' -テトライソシアネート、ドデシルテトライソシアネート、1, 2, 5, 7-テトライソシアネートナフタレン等の有機テトライソシアネートを適用できる。また、4 官能以上のイソシアネートとしては、例えば、旭化成ケミカルズ社製の「デュラネート MF-B80M」 (ヘキサメチレンジイソシアネート系の 6 官能イソシアネート化合物) などの市販品が挙げられる。

[0038] [化1]



[0039] (3) 溶剤 (c)

本発明の水圧転写用表面処理剤を構成する樹脂組成物は、上記変性ポリオレフィン (a) と多官能イソシアネート (b) 以外に、溶剤 (c) を含有する。

溶剤 (c) としては、上記変性ポリオレフィン (a) やポリオレフィン系基材、多官能イソシアネート (b) を、溶解可能な成分であれば、特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、シクロアルカン類 (メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなど) やエステル類 [アクリル酸エステル (ブチルアクリレート等)、酢酸エステル (酢酸エチル、酢酸ブチル等) など

〕、ジクロロメタンが挙げられ、それらを単独又は複数組み合わせ用いてもよく、中でも、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒を含むものが好ましい。

また、環境負荷の低減の観点から、シクロアルカン類（メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン）やエステル類（ブチルアクリレートなど）が好ましい。

なお、各化合物を異なる溶媒に別々に溶解させた後、これら得られた溶液を混合することによって樹脂組成物を作製してもよいし、一つの溶媒に各化合物を添加し溶解させて樹脂組成物を作製してもよい。

[0040] （４）樹脂組成物

本発明の水圧転写用表面処理剤を構成する樹脂組成物は、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート（b）の配合割合が変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（ b/a ）で0.005～0.5である。尚、本発明の水圧転写用表面処理剤を構成する樹脂組成物には、通常、ウレタン用樹脂組成物に用いられるポリオール化合物を、必須成分として必要としないものである。

多官能イソシアネート（b）の配合割合は、変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（ b/a ）で0.005～0.5であり、好ましくは0.01～0.2であり、より好ましくは0.02～0.1である。多官能イソシアネート（b）の変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（ b/a ）が0.005未満であると、多官能イソシアネート（b）が少な過ぎて、変性ポリオレフィン（a）との共働によるポリオレフィン系基材と装飾層との優れた密着性が得られ難くなり、一方、重量比（ b/a ）が0.5を超えると、変性ポリオレフィン（a）の割合が小さくなって、やはりポリオレフィン系基材と装飾層との十分な密着性得られないおそれや、水圧転写用表面処理剤の保管時に水圧転写用表面処理剤自体がゲル化するおそれがある。よって、本発明において、ポリオレフィン系基材と装飾層との優れた密着性を得るため

には、変性ポリオレフィン（a）と多官能イソシアネート（b）との配合割合を上記の重量比の範囲とすることが非常に重要である。

[0041] 多官能イソシアネート（b）は、官能基が多いほど変性ポリオレフィン（a）との共働によるポリオレフィン系基材と装飾層との密着性が高くなるが、二官能イソシアネート（b¹）でも、密着性を得ることが可能であるので、コスト等の観点から、二官能イソシアネート（b¹）と三官能イソシアネート（b²）をそれぞれ単独または組合わせて適用することができる。

[0042] 変性ポリオレフィン（a）と多官能イソシアネート（b）との好ましい組合せ例を、具体的に述べると、第一の例として、変性ポリオレフィン（a）が、塩素化ポリオレフィン（a¹）または酸変性塩素化ポリオレフィン（a³）であり、多官能イソシアネートが芳香族多官能イソシアネートであって、芳香族多官能イソシアネートは、芳香族ジイソシアネート及び／または芳香族三官能イソシアネートからなる。前記芳香族三官能イソシアネートとしては、特にトリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェートまたはトリス（イソシアネートフェニル）メタンであると、ポリオレフィン系基材と装飾層との密着性が一層向上する。

また、第二の例として、環境負荷低減の観点から、変性ポリオレフィン（a）に塩素を含まないほうが好ましい場合には、変性ポリオレフィン（a）が酸変性ポリオレフィン（a²）であり、多官能イソシアネート（b）が脂肪族多官能イソシアネートとする組合せが効果的である。この組み合わせとすることにより、多官能イソシアネート（b）として芳香族系イソシアネートを適用した場合と同等の密着性を確保できるとともに、芳香族イソシアネートを適用した場合に比べて、芳香族独特の臭いがないので、環境負荷がより低減される。また、芳香族イソシアネートに見られる黄変も低減できるため、転写フィルムの印刷パターンがポリオレフィン系基材に転写された転写パターンの隠蔽性が小さい（透明な状態を含む）場合においても、水圧転写用表面処理剤による処理面の黄変によって転写パターンの色彩が変化したように視認される現象を低減できるので、水圧転写品の品質維持の観点からも効

果的である。

また、溶剤（c）としては、環境負荷が大きいトルエンやキシレンに替えて、エチルシクロヘキサンなどのシクロアルカン類を適用すると、さらに環境負荷低減に寄与するので好ましい。

[0043] さらに、溶剤（c）の含有量は、特に、限定されるものでなく、上記の変性ポリオレフィン（a）と多官能イソシアネート（b）とからなる樹脂組成物の濃度が、水圧転写用表面処理剤の塗工性や表面処理層の厚み調整の容易性に適したものとなるように、適宜調整され、前記樹脂組成物の濃度が、水圧転写用表面処理剤全体に対して、0.1～5重量%の範囲とすることが好ましい。

これは、濃度が0.1重量%未満であると、樹脂成分の濃度が薄いため、表面処理層の厚みが薄くなりすぎてポリオレフィン系基材と装飾層との密着性が得られないおそれがあり、一方、濃度が5重量%を超えると、水圧転写用表面処理剤の粘度が高くなって、均一な塗工が困難となり、また、表面処理層の厚さが大きく成りすぎて、表面処理層自体が材料破壊し、結果としてポリオレフィン系基材と装飾層との密着性が低下するおそれがあるからである。

[0044] 本発明の水圧転写用表面処理剤を構成する樹脂組成物は、上述の変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を必須成分とするが、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の添加成分を含んでもよい。例えば、密着力を補強する目的で、少量のポリオール成分を添加してもよい。

[0045] 2. 水圧転写方法

本発明の水圧転写方法は、水溶性フィルム上に乾燥された印刷パターンを有する水圧転写用の転写フィルムの前記印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復させた後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法であって、該表面処理剤は、変性ポリオレフィン（a

）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート（b）の配合割合が変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（b/a）で0.005～0.5であり、かつ該表面処理層は、厚みが3 μ m以下であることを特徴とする。

以下、水圧転写方法について、詳細に説明するが、上記表面処理剤は、本発明の（前記）水圧転写用表面処理剤であり、この詳細な説明は、前記の通りである。

[0046] （1）ポリオレフィン系基材

本発明の水圧転写方法では、被転写体である成形品として、ポリオレフィン系基材が用いられる。

上記ポリオレフィン系基材としては、特に限定されず、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）などのオレフィン系樹脂が挙げられ、それらの樹脂の単体または複数を複合（重合やポリマーアロイなど）した樹脂や、オレフィン系樹脂とオレフィン系樹脂以外の樹脂成分とが複合された樹脂としてもよい。

上記エチレン系樹脂としては、成形品に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、エチレンの単独重合体、又は、エチレンを50重量%以上含有するエチレンと α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。この α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

また、上記プロピレン系樹脂としては、成形品に用いられるものであれば、特に制限はなく、例えば、プロピレンの単独重合体、又は、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンと α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。この α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

また、ポリオレフィン系基材には、タルクなどの補強剤、充填剤をはじめ

公知の添加剤（例えば、酸化防止剤、光安定剤、滑剤、着色剤など）が添加されたものも適用できる。

[0047] （２）水圧転写用の転写フィルム

本発明に係る水圧転写用の転写フィルムは、水溶性もしくは水膨潤性の厚さ約 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の支持体フィルム（水溶性フィルム）上に、非水溶性の成分を使用して所定の印刷パターン層が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、通常 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように、印刷、塗装等により乾燥状態で形成されている。

上記の水圧転写用の転写フィルムに用いられる水溶性フィルムとしては、特に制限されず、水溶性のものでも、水膨潤性のものでもよい。その材質としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、ポリアクリルアミド、アセチルブチルセルロース、ゼラチン、にかわ、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。また、これらの成分を主成分として、（メタ）アクリルアミドなど他のモノマーを共重合したものでもよいし、ポリウレタン樹脂などの他の樹脂を配合したものでもよい。

また、前記印刷パターンは、水溶性フィルム上に、グラビア印刷やオフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷などによって印刷されるが、この印刷パターンは、厳密な意味での模様の他に、無地の印刷層も含む。また、印刷パターンを形成するインクとして、透明インクを適用して、一部または全部を透明なものとしてもよい。

[0048] （３）活性剤

本発明に用いる活性剤は、従来の溶剤型活性剤や、活性エネルギー線硬化型活性剤など、公知の活性剤を適用できる。

（ｉ）活性エネルギー線硬化型活性剤

活性エネルギー線硬化型活性剤の例として、印刷パターンのインクと、例えば、紫外線硬化性組成物を一体化させたのち、活性エネルギー線で硬化させることによって、従来のトップコートを不要としながらも、装飾層とポリオレフィン系基材との密着性や装飾層の耐擦過性に優れた水圧転写方法（

例えば、前記特許文献 1、2 等参照。) に用いられる活性エネルギー線硬化型活性剤について、説明する。

上記活性エネルギー線硬化型活性剤は、光重合性モノマーと光重合開始剤を必須成分として、さらに、硬化後の塗膜特性を確保するための光重合性プレポリマーが添加されてなり、例えば、次のような組成を含んだ構成とすることが好ましい。

(1) 光重合性プレポリマー：0～70 重量%

(2) 光重合性モノマー：20～95 重量%

(3) 光重合開始剤：0.5～10 重量%

[0049] なお、上記光重合性モノマーは、活性剤の流動性と印刷パターンのインク活性化に寄与する成分であって、二官能モノマーとすることがより好ましく、そのうちの 0～30 重量%を多官能モノマーとすることが一層好ましい。

二官能モノマーの具体例としては、ジプロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、PEG 600 ジアクリレート、PO 変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、変性ビスフェノール A ジアクリレート、エキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、PEG 400 ジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどの公知のものが、これらを単独または複数組み合わせ使用することができる。

本発明において、2 官能モノマーとしては、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレートが好ましく、インクへの浸透性と溶解力、更に好適な SP 値を考慮すると、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレートが好ましい。

また、多官能モノマーは、公知の物を適用できるが、4 官能モノマーであると、装飾層の強度を一層向上させることができる。4 官能モノマーの具体

的成分としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられるが、本発明の効果が得られるものであれば、公知のものを使用することができる。

また、必要に応じて、添加される非反応性成分として、上記（１）～（３）の合計に対する割合で、下記の（４）～（６）の添加物を含んでいてもよく、さらに、活性エネルギー線硬化樹脂組成物の光重合性モノマーによる印刷パターンの活性化を阻害することがない特性（溶解力）と添加量の範囲で、溶剤が添加されてもよい。

（４）非反応性樹脂：２～１２重量％

（５）耐光性付与剤：ＵＶ－Ａ：０．５～８重量％及び／又はＨＡＬＳ：１．５～３．５重量％

（６）レベリング剤：０．０１～０．５重量％

[0050] （ｉｉ）溶剤型活性剤

溶剤型活性剤としては、例えば、樹脂分と溶剤分と可塑剤分とを必須成分として含む溶剤系の組成物であり、この組成物には、さらに微粒子シリカを含んでいてもよい。

前記樹脂分は、印刷パターンを構成するインクと被転写体であるポリオレフィン系基材との初期密着性を確保するとともにインクの拡散を防止するためのものであり、例えば、（１）アマニ油、大豆油、合成乾性油の如き各種の油脂類、（２）ロジン、硬化ロジン、ロジンエステル、重合ロジンの如き天然樹脂、（３）フェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、マレイン酸樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、アミノアルキッド樹脂、フッ素樹脂の如き合成樹脂、（４）ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート樹脂、エチルセルロースの如き繊維素誘導体、（５）塩化ゴム、環化ゴムの如きゴム誘導体、（６）カゼイン、デキストリン、ゼインの如き他の樹脂成分（前記特許文献４参照）のいずれか１つ、又は複数の組み合わせとすることがで

きる。このうち、短油性アルキッド樹脂が好ましく、これにセルロースアセトブチレート（C A B）を組み合わせることが一層好ましい。

また、前記溶剤分は、印刷パターンのインクを溶解して印刷パターン層の転写が終了するまでのインクの粘着性を確保するものであり、従来の溶剤系活性剤組成物に使用されている公知の溶剤成分とすることができる。

[0051] （４）ポリオレフィン系基材への表面処理剤の処理方法

表面処理剤は、そのまま、または希釈して使用することができる。希釈する場合には、表面処理剤中の変性ポリオレフィン（a）や多官能イソシアネート（b）などの樹脂成分の分散を妨げない希釈剤であれば、特に限定しないが、表面処理剤の溶剤（c）と同じ成分、またはそれと同等の溶解性を有する溶剤を用いるのが好ましい。また、表面処理剤の溶剤（c）がトルエンやキシレンの場合には、樹脂成分の分散性を損なわない程度の範囲で、エチルシクロヘキサンなどのシクロアルカン類や酢酸エチルや酢酸ブチルなどの酢酸エステルで希釈して、環境負荷を低減する仕様としてもよい。

ポリオレフィン系基材への表面処理剤での表面処理方法は、特に限定されず、公知の方法が用いられ、表面処理剤での処理は、例えば、払拭、スプレー塗布または浸漬処理から選択される。

一方、本発明の水圧転写方法では、表面処理層は、厚みが $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものであり、 $0.01\mu\text{m}$ 以上あることが好ましく、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。これは、表面処理層の厚みが $3\mu\text{m}$ を超えると、密着性が低下する場合があります、また、表面処理層の厚みが薄すぎる（ポリオレフィン系基材の種類によって異なるが、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 未満）場合においても、密着性が低下する傾向にあるためである。

なお、表面処理剤の厚みが $3\mu\text{m}$ 超の場合において、ポリオレフィン系基材と装飾層との密着性が低下する理由は、表面処理層と装飾層との界面や表面処理層とポリオレフィン系基材との界面が破壊（剥離）する前に、表面処理層自体が材料破壊してしまうことが一因であると、考えられる。

ここで、表面処理層の厚みは、SEMによる断面観察により測定された値

である。表面処理層の厚みは、主に、表面処理剤中の変性ポリオレフィン（a）や多官能イソシアネート（b）などの樹脂成分の濃度と塗布量で調整する。例えば、表面処理層の厚みを小さくする場合には、樹脂濃度を小さくして塗布すればよく、逆に、表面処理層を厚くしたい場合には、塗布可能な範囲で樹脂濃度を高くするか、または樹脂濃度を低くして塗布量を増やせばよい。

[0052] また、表面処理剤での処理は、水圧転写前であれば、特に限定しないが、ポリオレフィン系基材の脱脂等の基材洗浄の際または後に、行われることが好ましい。

上記表面処理剤の処理方法の具体的方法を以下に示す。

上記払拭（Wiping）処理は、例えば、表面処理剤の適当量をキムワイプなどに湿らせ、ポリオレフィン系基材を、拭きあげる又はぬぐう方法である。

また、上記のスプレー塗布（Spraying）処理は、表面処理剤を噴霧して、ポリオレフィン系基材へ塗工する方法である。また、本発明の表面処理剤は、ポリオレフィン系基材の表面に厚い塗膜として、残す必要がないので、スプレー塗布後、エアブローを施して、余剰の表面処理剤を除去するとともに、溶剤分を揮発・乾燥させてもよい。スプレー塗布装置は、公知の物を適用することができる。

さらに、上記の浸漬（Dipping）処理は、ポリオレフィン系基材を、表面処理剤の槽へ浸漬後、エアブローを施す方法である。浸漬時間は、適宜調整できるが、概ね5～30秒が好ましい。

なお、いずれの方法も、溶剤が速やかに揮発するので、加熱等の特別な乾燥処理は、特に必要ないが、必要に応じて加熱乾燥することもできる。

また、表面処理剤の処理は、表面処理層の上記の厚みの範囲であれば、必要に応じて、重ね塗りの手法を適用してもよい。

[0053] （5）水圧転写方法

本発明の水圧転写方法について、以下では、活性エネルギー線硬化型活性

剤（例えば紫外線硬化組成物からなる活性剤）を用いる方法（例えば、前記特許文献 1、2 参照。）について説明する（図 2 参照）が、これに限定されない。

すなわち、

（i）PVA 系フィルムからなるベースフィルム 30 上に乾燥状態の印刷パターン 40 を有する水圧転写用の転写フィルム 21 の印刷パターン面に紫外線又は電子線硬化性樹脂組成物などの活性エネルギー線硬化型組成物からなる活性剤 61 を塗布する。

[0054] （i i）前記水圧転写用の転写フィルム 61 の印刷層を上にして、25～40℃の転写浴の水 50 に浮かべ、前記水圧転写用の転写フィルムが膨潤倍率 110～170%の範囲に膨潤した後に、上方から、被転写体である上記表面処理が施されたポリオレフィン系基材 10 を、前記印刷パターンに押し当て、水圧により前記水圧転写用の転写フィルムをポリオレフィン系基材 10 に密着させることにより、印刷パターンをポリオレフィン系基材 10 の表面に転写する。

なお、上記（i）～（i i）の被転写体に水圧転写されるまでに、印刷パターン中のインクと活性剤中の活性エネルギー線硬化型組成物との渾然一体化が行われる（例えば、図 2（D）において、転写前の水圧転写用の転写フィルム上で、印刷パターン 40 中のインクと活性剤 61 中の活性エネルギー線硬化型組成物とが渾然化した状態 46）。

（i i i）前記水圧転写用の転写フィルムが密着したポリオレフィン系基材 12 を転写浴中から取り出し、前記水圧転写用の転写フィルムの外表面に紫外線又は電子線などの活性エネルギー線 72 を照射して、前記印刷層を硬化したのち、ベースフィルムを水シャワー 70 で水洗除去し、次いで温風 71 で乾燥して前記被着体の表面に、印刷パターン中のインクと活性剤中の活性エネルギー線硬化型組成物とが渾然化した転写パターンを有する装飾層 47 を形成する。

なお、紫外線又は電子線硬化型活性剤以外の活性エネルギー線硬化型活性

剤としては、可視光硬化型、ガンマ線硬化型の活性剤が使用可能であるが、活性エネルギー線硬化型活性剤として、特に紫外線硬化型活性剤が好適である。紫外線源としては、太陽光線、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が用いられる。

[0055] 3. 水圧転写品

本発明の水圧転写方法により得られた水圧転写品は、上記水圧転写用表面処理剤で処理された表面処理層を介してポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層とが密着した構成（例えば、図3、図4参照。）により、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるため、優れた意匠性、生産性と低コストを実現できる。

また、本発明の水圧転写方法により得られた水圧転写品は、自動車の内外装品をはじめとして、携帯電話機の外装、各種電化製品、建材、家庭・生活用品等における図柄の印刷方法に幅広く適用することができる。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に特に限定されるものではない。

尚、実施例および比較例において、水圧転写方法などに関する性能などは、下記の評価方法に従って、評価した。また、用いた表面処理剤、基材などを、以下に示す。

[0057] 1. 評価方法

（1）表面処理層の粘着性評価

ポリオレフィン系基材に表面処理層を形成した表面を開放して室内に1日放置し、室内の埃を自然に付着させ、埃が付着した面を除電エアブローしたときに、埃が目視で1平方cm当り、10個以内状態を○、埃が1平方cm当り、10個超状態を×とした。

（2）密着性評価（密着性試験）

試験片の装飾層側をクロスカット試験（旧JIS K5400-8.5準

抛) し、剥離したマス目の数を計測し、次の基準で評価した。

5 個以下 : ○ (良)

6 ~ 1 0 個 : △ (実用範囲内)

1 1 個以上 : × (不可)

[0058] (3) 表面処理層厚さ

表面処理後の試験片を、表面処理層の厚み方向にウルトラミクロトーム (L e i c a 社製 E M U C 6) で薄断片化し、観察する断面に A u コーティング (7 n m)、P t コーティング (3 n m) を施した後、電子顕微鏡 (日本電子社製 J S M - 7 0 0 1 F) にて、6 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 倍で厚み計測した。

[0059] 2. 材料

(1) 変性ポリオレフィン (a)

表 1 に記載の酸変性塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリプロピレン、及び酸変性ポリプロピレンを用いた。なお、表 1 中の A / C 1、A / C 2、C h は、固形分 2 0 重量%のトルエン分散液の状態であり、また、A / C 3 と A M は、固体 (固形分 1 0 0 重量%) である。

[0060] [表1]

記号	変性種類	製品名	メーカー
A/C1	酸変性塩素化	ハードレンCY9122	東洋紡績
A/C2	酸変性塩素化	スーパークロン822	日本製紙
Ch	塩素化	スーパークロン803Mw	日本製紙
A/C3	酸変性塩素化	ハードレンCY9122P	東洋紡績
AM	酸変性	アウローレン100S	日本製紙

[0061] (2) 多官能イソシアネート (b)

表 2 に記載の 2 ~ 6 官能のイソシアネートを用いた。

[0062]

[表2]

記号	官能基 数	成分	製品名	メーカー
A	3	トリス(イソシアネートフェニル) チオホスフェート	Desmodur RFE	住化バイエルウレタン
B	3	トリス(イソシアネートフェニル)メタン	Desmodur RE	住化バイエルウレタン
C	3	ヘキサメチレンジイソシアネート (ビュレット型)	デュラネート24A-100	旭化成ケミカルズ
D	3	ヘキサメチレンジイソシアネート (イソシアヌレート型)	デュラネートTPA-100	旭化成ケミカルズ
E	3	ヘキサメチレンジイソシアネート (アダクト型)	デュラネートP301-75E	旭化成ケミカルズ
F	2	4, 4'-ジフェニルメタン ジイソシアネート(MDI)	Lupranate MI	BASF INOACポリウレタン
G	2	イソシアネート末端 ウレタンプレポリマー	NeoHardener F	一カク工業
H	2	水素添加ジフェニルメタン ジイソシアネート	Desmodur W	住化バイエルウレタン
I	6	HMDI系の6官能イソシアネート のオキシムブロック体	デュラネートMF-B80M	旭化成ケミカルズ

[0063] (3) 溶剤 (c)

トルエン (T L)、キシレン (X y l)、エチルシクロヘキサン (E C H) 及び酢酸ブチル (B u - A c) を用いた。

[0064] [実施例 1 ~ 2 8 及び比較例 1 ~ 3]

1. 水圧転写用表面処理剤の原液調整

表 1 の変性ポリオレフィン (a) と、表 2 の多官能イソシアネート (b) とを溶剤 (c) と共に、表 3 ~ 6 の配合割合となるように、混合して均一になるように攪拌して、樹脂組成物を溶媒に溶解させてなる樹脂溶液 (水圧転写用表面処理剤の原液) を得た。

なお、変性ポリオレフィン A / C 1、A / C 2、C h は、予め含まれる溶剤成分をそのまま混合した。

また、表 3 ~ 6 において、変性ポリオレフィン (a) と多官能イソシアネート (b) の合計を「固形分」と称し、前記水圧転写用表面処理剤の原液全体に占める前記固形分の重量比率 (重量%) を原液の固形分濃度とした。

[0065] また、比較例 1 ~ 3 では、表 1 の変性ポリオレフィン A / C 1 と表 2 の多官能イソシアネート A 及び F とを、溶剤 (トルエン) と共に、表 6 の配合割合となるように、混合して均一になるように攪拌して、樹脂組成物を溶媒に溶解させてなる樹脂溶液 (水圧転写用表面処理剤の原液) を得た。なお、変

性ポリオレフィンA/C 1は、予め含まれる溶剤成分をそのまま混合した。

比較例1は、多官能イソシアネート(b)を含まない組成、比較例2と3は、変性ポリオレフィン(a)に対する多官能イソシアネート(b)の重量比の下限未満と上限超の組成である。

[0066] 2. 表面処理の実施

市販のポリプロピレン板(100mm×100mm×3mm厚:トヨタ社製トヨタスーパーオレフィンポリマー「TSOP-5」(TSOPは登録商標))を被転写体であるポリオレフィン系基材とし、前記ポリオレフィン系基材の装飾層を形成する表面に、次の(i)~(iv)の塗布方法で表面処理剤として、前記水圧転写用表面処理剤を塗布し、表面処理層を形成した。

なお、ここで使用する表面処理剤は、各実施例で調整した水圧転写用表面処理剤の原液を各実施例で配合した溶剤と同じ溶剤で表3~6の倍率で希釈して用いた。なお、前記希釈は、希釈倍率をN倍とすると、重量割合において、原液が1に対して(N-1)の希釈溶剤を加えて行った。また、希釈後の前記固形分の濃度は、希釈後の水圧転写用表面処理剤全体に占める前記固形分の重量比率(重量%)である(原液の固形分濃度を希釈倍率で除算して得られる。)。なお、実施例2のみ酢酸ブチル(Bu-Ac)で希釈した。表面処理層の厚みは、希釈倍率で調整した。

[0067] (i) 払拭(ワイピング)

紙製のウエス[日本製紙クレシア製、製品名キムワイプ(登録商標)]1枚に表面処理剤1gを染み込ませ、それを竹製ピンセットで保持して、ポリオレフィン系基材の表面を手で軽く拭いた。払拭とほぼ同時に溶剤成分が揮発し、表面処理層が形成された。

(ii) スプレー塗布

表面処理剤をスプレー装置(アネスト岩田株式会社製、PG-3L)で、形成する表面処理層の厚みに応じて0.3~1g/m²の割合で塗布し、自然乾燥させて、表面処理層を形成した。

(iii) スプレー塗布後にエアブロー

(i i) において、塗布後直ぐにエアーガンで塗布した表面処理剤を吹き飛ばすとともに、溶剤成分を揮発除去して、表面処理層を形成した。

(i v) 浸漬+エアブロー

表面処理剤にポリオレフィン系基材を5秒間浸漬後、引上げて、エアーガンでポリオレフィン系基材に付着した表面処理剤を吹き飛ばすとともに溶剤成分を揮発除去して、表面処理層を形成した。

なお、表3～6において、上記(i) ～(i v) をそれぞれ、Coating (i) 、Coating (i i) 、Coating (i i i) 、及びCoating (i v) と、表記した。

[0068] 3. 水圧転写

実施例1～27、比較例1～3及び次に示す比較例4～8は、紫外線硬化型活性剤を用いた水圧転写方法（トップコート層なし方式）を、また、実施例28は、溶剤系活性剤を用いた水圧転写方法（トップコート層有り方式）で、それぞれ水圧転写して装飾層を形成した。

(I) 紫外線硬化型活性剤方式（表3～7中、UVと表記）による水圧転写

水圧転写用の転写フィルムのインクの付着性を再現するために、紫外線硬化型の活性剤として、大橋化学工業株式会社製の商品名「ユービックSクリアーHE」と称する無溶剤タイプの紫外線硬化樹脂組成物を使用して、水圧転写用の転写フィルムの印刷パターン上に10 μ m塗布し、水圧転写用の転写フィルム（タイカ社製、EO2-EZO10 PL MAHOR 4C）のインクの付着性をこの紫外線硬化樹脂組成物で再現するとともにインクと紫外線硬化樹脂組成物を渾然一体化させ、図2に示す水圧転写方法によって、表面処理剤で表面処理層を形成したポリオレフィン系基材に、所定パターンの装飾層を形成した。

なお、紫外線硬化条件は、Aタイプメタルハライドランプ（ジーエス・ユアサパワーサプライ社製、MAN800NL）を用いて、ピーク強度：300[mW/cm²]、積算光量：2300[mJ/cm²]とした。

[0069] (I I) 溶剤型活性剤方式（表3～7中、NORと表記）による水圧転写

水圧転写用の転写フィルムのインクの付着性を再現するために、活性剤として、タイカ社製C P A－Hを、転写フィルムの印刷パターン上に10 μ m塗布し、転写フィルム（タイカ社製、製品名サークルチェックカーボンブラック1 C（O P））のインクの付着性をこの活性剤で再現し、図1に示す水圧転写方法によって、表面処理剤で表面処理層を形成したポリオレフィン系基材に印刷パターンを転写し、水洗、乾燥した後、トップコートを施して、所定パターンの装飾層を形成した。

トップコートは、藤倉化成社製「P G 9 9 4 0」を用いて、25 $\pm$ 5 μ mの厚みでスプレー塗工したのち、加熱硬化させて形成した。

[0070] [比較例4]

ポリオレフィン系基材に、表面処理しないで、実施例1～28と同様に、紫外線硬化型活性剤方式で水圧転写して、装飾層を形成した。

[0071] [比較例5]

ポリオレフィン系基材に、表7中のプライマーAとして、市販の二液性ウレタン系プライマー（D I C社製「アクリディックC L－4 0 8」と「バーノックD N－9 8 0」とを2：1の重量比率で調整）を塗布後、乾燥させて10 μ mのプライマー層を形成した以外は、比較例4と同様にして、ポリオレフィン系基材に装飾層を形成した。

[0072] [比較例6～7]

比較例5において、乾燥後のプライマー層厚みを、それぞれ3 μ m、0.5 μ mとした以外は、比較例5と同様にして、ポリオレフィン系基材に装飾層を形成した。

[0073] [比較例8]

比較例6において、表7中のプライマーBとして、東レ社製「コータックスL G－5 7 0」（アクリル系単量体と塩素化ポリプロピレンとの共重合体の溶剤分散液）とした以外は、比較例6と同様にして、ポリオレフィン系基材に装飾層を形成した。

[0074] 上記の実施例1～28と比較例1～8の概要と評価結果を表3～7に示す

[0075] [表3]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
水圧転写方法			UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
(a)変性ポリオレフィン		材料	A/C2	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	Ch	AM	
		添加量[重量部]	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	7.25	
(b)多官能 イソシアネート	3官能	材料	A	A	B	C	D	E	A	A	
		添加量[重量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.375	
	2官能	材料	F	F	F	F	F	F	F	F	
		添加量[重量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.375	
	4官能 以上	材料	-	-	-	-	-	-	-	-	
		添加量[重量部]	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(a)変性ポリオレフィン に対する重量比		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	
(c)溶 剤		材質	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL	
		添加量 [重量部]	78.6	78.6	78.6	78.6	78.6	78.6	78.6	91.62	
原液の固形分濃度(重量%)			20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	8.0	
原液の希釈倍率[倍]		Coating	(i)	10	10	10	10	10	10	10	4
			(ii)	10	10	10	10	10	10	10	4
			(iii)	50	50	50	50	50	50	50	20
			(iv)	50	50	50	50	50	50	50	20
塗布時(希釈後)の 固形分濃度 (重量%)		Coating	(i)	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.01
			(ii)	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.01
			(iii)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.40
			(iv)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.40
評価	表面処理層 厚み [μm]	Coating	(i)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			(ii)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			(iii)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
			(iv)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	表面処理層 の粘着性	Coating	(i)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(ii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iv)	○	○	○	○	○	○	○	○
	クロスカット 試験	Coating	(i)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(ii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iv)	○	○	○	○	○	○	○	○

[0076]

[表4]

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	
水圧転写方法			UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
(a)変性ポリオレフィン		材料	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	
		添加量[重量部]	20.3	20.2	20.0	18.5	17.0	15.7	14.6	13.6	
(b) 多官能 イソシアネート	3官能	材料	A	A	A	A	A	A	A	A	
		添加量[重量部]	0.05	0.10	0.20	0.93	1.70	2.35	2.91	3.40	
	2官能	材料	F	F	F	F	F	F	F	F	
		添加量[重量部]	0.05	0.10	0.20	0.93	1.70	2.35	2.91	3.40	
	4官能 以上	材料	-	-	-	-	-	-	-	-	
		添加量[重量部]	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(a)変性ポリオレフィン に対する重量比		0.005	0.01	0.02	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
(c)溶 剤		材質	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL	
		添加量[重量部]	81.2	80.8	80.0	79.2	80.0	79.8	80.3	79.4	
原液の固形分濃度(重量%)			20.1	20.2	20.3	20.5	20.3	20.4	20.3	20.4	
原液の希釈倍率[倍]		Coating	(i)	10	10	10	10	10	10	10	
			(ii)	10	10	10	10	10	10	10	
			(iii)	50	50	50	50	50	50	50	
			(iv)	50	50	50	50	50	50	50	
塗布時の 固形分濃度 (重量%)		Coating	(i)	2.01	2.02	2.03	2.05	2.03	2.04	2.03	2.04
			(ii)	2.01	2.02	2.03	2.05	2.03	2.04	2.03	2.04
			(iii)	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
			(iv)	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
評価	表面処理層 厚み [μm]	Coating	(i)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			(ii)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			(iii)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
			(iv)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	表面処理層 の粘着性	Coating	(i)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(ii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iv)	○	○	○	○	○	○	○	○
	クロスカット 試験	Coating	(i)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(ii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iii)	○	○	○	○	○	○	○	○
			(iv)	○	○	○	○	○	○	○	○

[0077]

[表5]

			実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	
水圧転写方法			UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
(a)変性ポリオレフィン	材料		A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	AM	
	添加量[重量部]		19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	7.25	
(b)多官能 イソシアネート	3官能	材料	A	A	A	A	－	A	C	－	
		添加量[重量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	－	1.0	1.0	－	
	2官能	材料	F	F	F	F	G	－	－	H	
		添加量[重量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	－	－	0.5	
	4官能 以上	材料	－	－	－	－	－	－	－	－	
		添加量[重量部]	－	－	－	－	－	－	－	－	
	(a)変性ポリオレフィン に対する重量比		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	
(c)溶 剤		材質	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL	ECH	
		添加量[重量部]	78.6	78.6	78.6	78.6	78.6	79.6	79.6	92.25	
原液の固形分濃度(重量%)			20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.4	20.4	7.8	
原液の希釈倍率[倍]	Coating	(i)	－	1.5	－	1.5	10	10	10	4	
		(ii)	－	1.5	－	1.5	10	10	10	4	
		(iii)	400	－	500	－	50	50	50	20	
		(iv)	400	－	500	－	50	50	50	20	
塗布時の 固形分濃度 (重量%)	Coating	(i)	－	13.74	－	13.74	2.06	2.04	2.04	1.94	
		(ii)	－	13.74	－	13.74	2.06	2.04	2.04	1.94	
		(iii)	0.05	－	0.04	－	0.41	0.41	0.41	0.39	
		(iv)	0.05	－	0.04	－	0.41	0.41	0.41	0.39	
評価	表面処理層 厚み [μm]	Coating	(i)	－	3	－	4	0.5	0.5	0.5	0.5
			(ii)	－	3	－	4	0.5	0.5	0.5	0.5
			(iii)	0.01	－	0.005	－	0.2	0.2	0.2	0.2
			(iv)	0.01	－	0.008	－	0.2	0.2	0.2	0.2
	表面処理層 の粘着性	Coating	(i)	－	○	○	○	○	○	○	○
			(ii)	－	○	○	○	○	○	○	○
			(iii)	○	－	○	－	○	○	○	○
			(iv)	○	－	○	－	○	○	○	○
	クロスカット 試験	Coating	(i)	－	○	－	△	○	○	○	○
			(ii)	－	○	－	△	○	○	○	○
			(iii)	○	－	△	－	○	○	○	○
			(iv)	○	－	△	－	○	○	○	○

[0078]

[表6]

			実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	比較例1	比較例2	比較例3	
水圧転写方法			UV	UV	UV	NOR	UV	UV	UV	
(a)変性ポリオレフィン		材料	AM	A/C3	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	A/C1	
		添加量[重量部]	7.25	18.0	19.4	19.4	20.4	20.4	12.8	
(b) 多官能 イソシアネート	3官能	材料	D	A	－	A	－	A	A	
		添加量[重量部]	0.375	0.5	－	0.5	－	0.02	3.8	
	2官能	材料	－	F	F	F	－	F	F	
		添加量[重量部]	－	0.5	0.5	0.5	－	0.02	3.8	
	4官能 以上	材料	－	－	I	－	－	－	－	
		添加量[重量部]	－	－	0.5	－	－	－	－	
	(a)変性ポリオレフィン に対する重量比		0.05	0.06	0.05	0.05	0.0	0.002	0.6	
(c)溶 剤		材質	ECH	Xyl	TL	TL	TL	TL	TL	
		添加量[重量部]	91.62	80	79.6	78.6	80.0	81.4	80.0	
固形分濃度(重量%)			7.7	19.2	20.4	20.6	20.3	20.0	20.3	
原液の希釈倍率[倍]		Coating	(i)	4	10	10	10	10	10	
			(ii)	4	10	10	10	10	10	
			(iii)	20	50	50	50	50	50	
			(iv)	20	50	50	50	50	50	
塗布時の 固形分濃度 (重量%)		Coating	(i)	1.92	1.92	2.04	2.06	2.03	2.00	2.03
			(ii)	1.92	1.92	2.04	2.06	2.03	2.00	2.03
			(iii)	0.38	0.38	0.41	0.41	0.41	0.40	0.41
			(iv)	0.38	0.38	0.41	0.41	0.41	0.40	0.41
評価	表面処理層 厚み[μm]	Coating	(i)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			(ii)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			(iii)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
			(iv)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	表面処理層 の粘着性	Coating	(i)	○	○	○	○	○	○	○
			(ii)	○	○	○	○	○	○	○
			(iii)	○	○	○	○	○	○	○
			(iv)	○	○	○	○	○	○	○
	クロスカット 試験	Coating	(i)	○	○	○	○	×	×	×
			(ii)	○	○	○	○	×	×	×
			(iii)	○	○	○	○	×	×	×
			(iv)	○	○	○	○	×	×	×

[0079]

[表7]

		比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
水圧転写方法		UV	UV	UV	UV	UV
接着処理剤		-	プライマーA			プライマーB
接着層厚み [μm]		-	10	3	0.5	3
評価	表面処理層の粘着性	-	×	×	×	×
	クロスカット試験	×	○	○	×	×

[0080] 上記の表3～7から明らかなように、本発明の水圧転写用表面処理剤（実施例1～28）は、変性ポリオレフィン（a）と多官能イソシアネート（b）と溶剤（c）からなり、変性ポリオレフィン（a）に対する多官能イソシアネート（b）の重量比率（b/a）を0.005～0.5の範囲とすることにより、被転写体であるポリオレフィン系基材に、優れた密着性を有する装飾層を形成することができる。また、本発明の水圧転写用表面処理剤では、多官能イソシアネート（b）として、2官能と3官能を組合せ（例えば、実施例1など）、またはそれらの単独（実施例17～20）でも、優れた密着性が得られている。さらに、変性ポリオレフィン（a）として、塩素化ポリオレフィン（a¹）、酸変性ポリオレフィン（a²）または酸変性塩素化ポリオレフィン（a³）のいずれを用いても、優れた密着性が得られている。なお、実施例1～18及び実施例21～28のクロスカット試験（評価結果「○」）において、剥離したマス目の数は、いずれも0個であった。

一方、比較例4は、ポリオレフィン系基材に、何ら表面処理しないで水圧転写して、装飾層を形成したものであるが、表7に示すように、クロスカット試験による密着性評価は、悪い。

また、実施例1～28と比較例1との対比から、多官能イソシアネート（b）を含まず変性ポリオレフィン（a）と溶剤（c）とからなる水圧転写用表面処理剤では、本発明の効果である装飾層とポリオレフィン系基材との優れた密着性が得られないことから、本発明の効果を得るには、変性ポリオレフィン（a）と多官能イソシアネート（b）と溶剤（c）が必須構成成分で

あることがわかる。

また、実施例 9 と比較例 2、及び実施例 16 と比較例 3 との評価結果の対比から、本発明で規定した変性ポリオレフィン (a) と多官能イソシアネート (b) の配合比率の範囲から外れると、本発明の装飾層とポリオレフィン系基材との優れた密着性が得られないため、変性ポリオレフィン (a) と多官能イソシアネート (b) の配合比率が重要であることがわかる。

また、比較例 5 ～ 8 では、本発明の水圧転写用表面処理剤を用いずに、通常のプライマー処理を施したものであるが、処理層に粘着性があり、埃の付着する不具合が発生していた。さらに、比較例 5、6 のように、プライマー処理では、塗膜が 3 μm 以上では、良好な密着性が得られるものの、比較例 4 のように、3 μm 未満の薄い層厚みでは、優れた密着性が得られていない。

ところが、本発明の水圧転写用表面処理剤では、例えば、実施例 1 や実施例 2 では、表面処理層厚みが 0.2 ～ 0.5 μm の範囲であるが、厚みが薄くても、優れた密着性が得られている。また、例えば、実施例 17 (厚みが 0.01 μm) と実施例 19 (厚みが 0.005 μm)、及び実施例 18 (厚みが 3 μm) と実施例 20 (厚みが 4 μm) とのそれぞれの対比からわかるように、表面処理層厚みが 0.01 μm 未満及び 3 μm 超においては、ポリオレフィン系基材への装飾層の密着性が低下する傾向があるので、表面処理層厚みは、0.01 ～ 3 μm の範囲とすることが好ましいことがわかる。

また、本発明の水圧転写用表面処理剤のポリオレフィン系基材への塗工 (処理) 方法として、払拭 (ワイピング)、スプレー塗布、浸漬など様々な方法が適用でき、特に表面処理層を薄く形成する場合には、塗工後にエアブローする方法が効果的であることがわかる。

さらに、実施例 24 及び 25 のとおり、変性ポリオレフィン (a) を酸変性ポリオレフィンとし、溶剤をトルエン (又はキシレン) よりも環境負荷の小さいエチルシクロヘキサンとした場合においても、優れた密着性が得られることがわかる。また、表 5 及び 6 には記載していないが、実施例 25 の水

圧転写用表面処理剤は、実施例 2 4 の水圧転写用表面処理剤に比べて、芳香族特有の臭気が無く、環境負荷を小さくする上で有利であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明に係る水圧転写方法において、本発明の水圧転写用表面処理剤を用いることにより、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるため、従来、必要とした保護目的とした保護塗膜を施すことが必要とせず、処理工程の削減やコスト低減が可能となり、また、得られた水圧転写品は、ポリオレフィン系基材と水圧転写して形成された装飾層との密着性に優れるため、優れた意匠性、生産性と低コストを実現でき、産業上の利用可能性は、高い。

符号の説明

- [0082] 1 0 水圧転写用表面処理剤で表面処理されたポリオレフィン系基材
1 0 0 ポリオレフィン系基材
1 1、1 2 水圧転写品
2 0、2 1 水圧転写用の転写フィルム
3 0 水溶性フィルム
4 0 印刷パターン
4 1 転写パターン
4 7 装飾層
5 0 水
6 0 溶剤系活性剤
6 1 活性エネルギー線硬化型活性剤（紫外線硬化型活性剤）
7 0 水シャワー
7 1 熱風
7 2 活性エネルギー線照射（紫外線照射）
8 0 トップコート（保護層）
9 0 表面処理層

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復した後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法に用いるポリオレフィン系基材への水圧転写用表面処理剤であって、
- 該水圧転写用表面処理剤は、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート（b）の配合割合が変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（ b/a ）で0.005～0.5であることを特徴とする水圧転写用表面処理剤。
- [請求項2] 変性ポリオレフィン（a）は、塩素化ポリオレフィン（ a^1 ）、酸変性ポリオレフィン（ a^2 ）及び酸変性塩素化ポリオレフィン（ a^3 ）からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の水圧転写用表面処理剤。
- [請求項3] 多官能イソシアネート（b）は、二官能イソシアネート（ b^1 ）及び／又は三官能イソシアネート（ b^2 ）を含むことを特徴とする請求項1に記載の水圧転写用表面処理剤。
- [請求項4] 二官能イソシアネート（ b^1 ）が芳香族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項3に記載の水圧転写用表面処理剤。
- [請求項5] 三官能イソシアネート（ b^2 ）は、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェートまたはトリス（イソシアネートフェニル）メタンであることを特徴とする請求項3に記載の水圧転写用表面処理剤。
- [請求項6] 変性ポリオレフィン（a）が酸変性ポリオレフィン（ a^2 ）であり、かつ多官能イソシアネート（b）が脂肪族系イソシアネートであることを特徴とする請求項2に記載の水圧転写用表面処理剤。
- [請求項7] 溶剤（c）は、トルエン、キシレン、シクロアルカン類またはエステル類から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1

～6のいずれかに記載の水圧転写用表面処理剤。

[請求項8] 水溶性フィルム上の乾燥された印刷パターンに活性剤を塗布して、該印刷パターンの付着性を回復した後、表面処理剤で処理されたポリオレフィン系基材の表面処理層の表面に該印刷パターンを水圧転写して装飾層を形成する水圧転写方法であって、

該表面処理剤は、変性ポリオレフィン（a）、多官能イソシアネート（b）及び溶剤（c）を含む樹脂組成物からなり、多官能イソシアネート（b）の配合割合が変性ポリオレフィン（a）に対する重量比（ b/a ）で0.005～0.5であり、かつ該表面処理層は、厚みが3 μm 以下であることを特徴とする水圧転写方法。

[請求項9] 変性ポリオレフィン（a）は、塩素化ポリオレフィン（a¹）、酸変性ポリオレフィン（a²）及び酸変性塩素化ポリオレフィン（a³）からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8に記載の水圧転写方法。

[請求項10] 多官能イソシアネート（b）は、二官能イソシアネート（b¹）及び／又は三官能イソシアネート（b²）を含むことを特徴とする請求項8に記載の水圧転写方法。

[請求項11] 二官能イソシアネート（b¹）が芳香族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項10に記載の水圧転写方法。

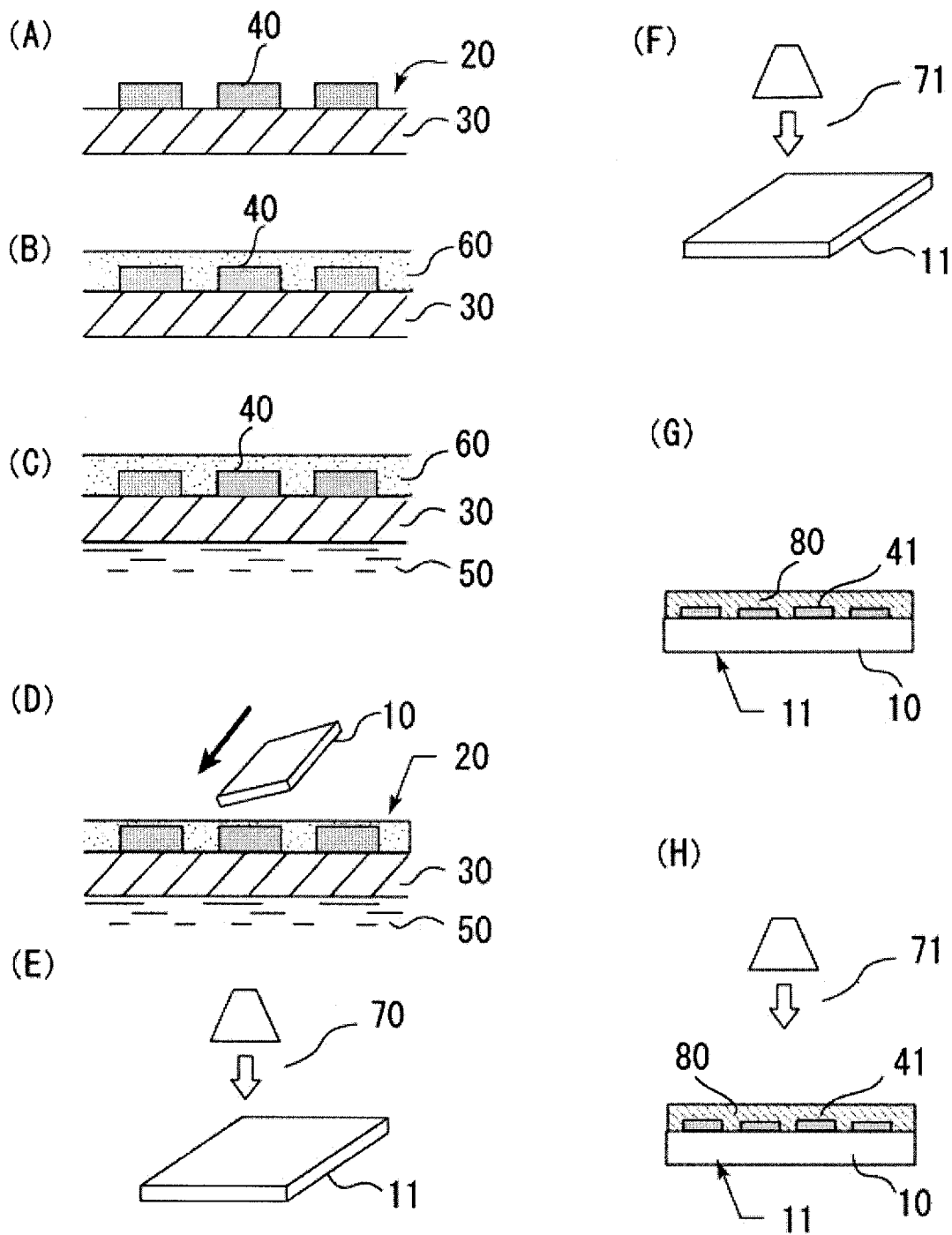
[請求項12] 三官能イソシアネート（b²）は、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェートまたはトリス（イソシアネートフェニル）メタンであることを特徴とする請求項10に記載の水圧転写方法。

[請求項13] 変性ポリオレフィン（a）が酸変性ポリオレフィン（a²）であり、かつ多官能イソシアネート（b）が脂肪族系イソシアネートであることを特徴とする請求項9に記載の水圧転写方法。

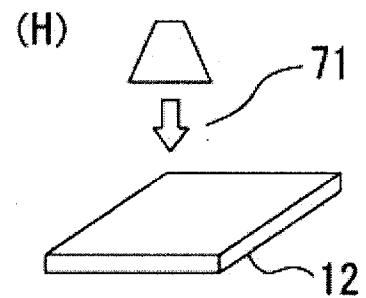
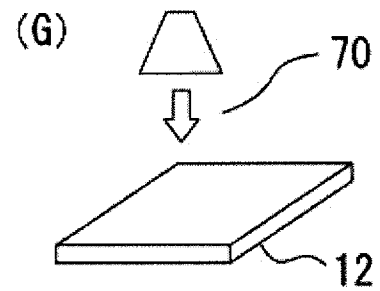
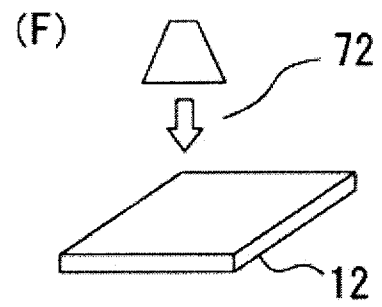
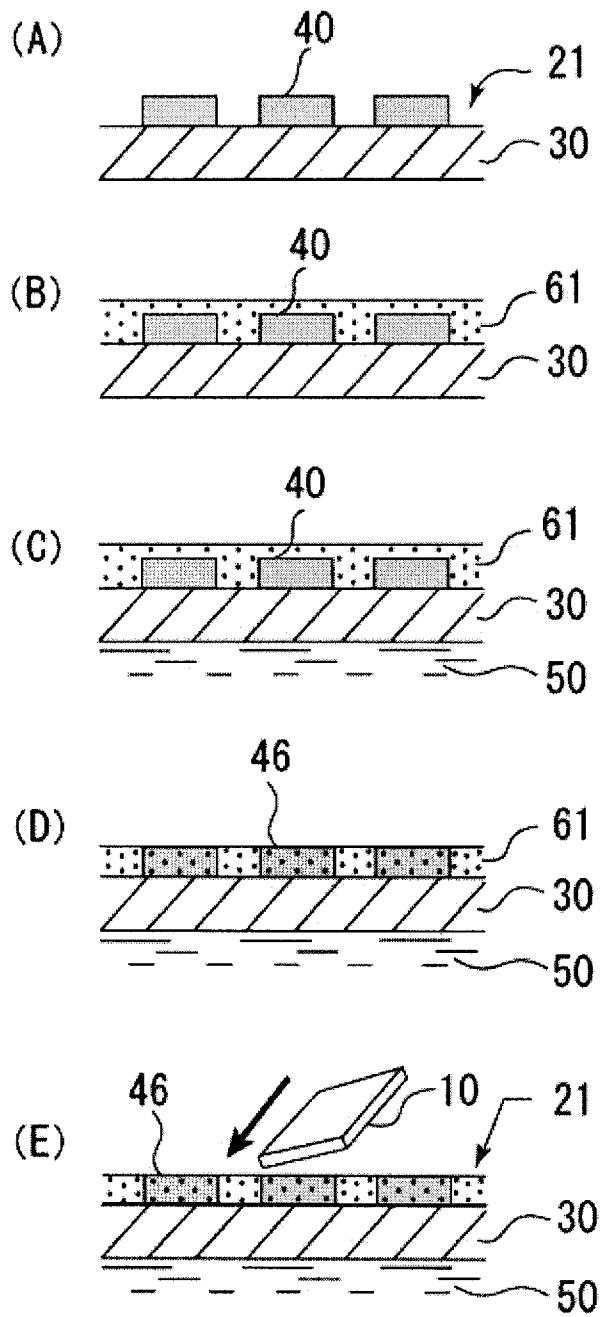
[請求項14] 溶剤（c）は、トルエン、キシレン、シクロアルカン類またはエステル類から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項8～13のいずれかに記載の水圧転写方法。

- [請求項15] 前記表面処理剤での処理は、払拭、スプレー塗布または浸漬処理から選択されることを特徴とする請求項8に記載の水圧転写方法。
- [請求項16] 請求項8に記載の水圧転写方法で形成されることを特徴とする水圧転写品。

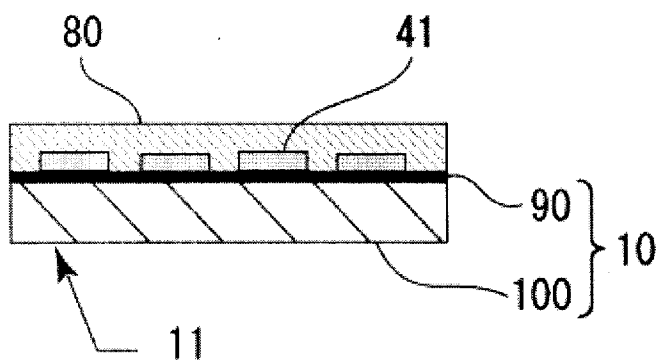
[図1]



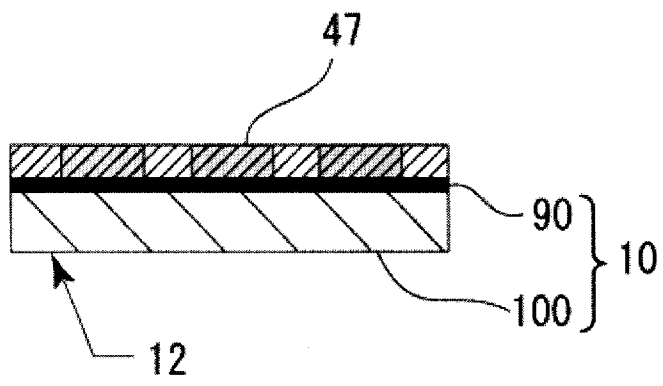
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B44C1/175 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B44C1/175

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-35828 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 09 February 2006 (09.02.2006), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 10-35196 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), entire text (Family: none)	1-16
A	WO 2006/035708 A1 (Origin Electric Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text & JP 4510831 B & CN 101018677 A	1-16

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April, 2012 (11.04.12)

Date of mailing of the international search report

24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B44C1/175 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B44C1/175

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-35828 A（大日本インキ化学工業株式会社）2006.02.09, 全文（ファミリーなし）	1-16
A	JP 10-35196 A（大日本印刷株式会社）1998.02.10, 全文（ファミリーなし）	1-16
A	WO 2006/035708 A1（オリジン電気株式会社）2006.04.06, 全文 & JP 4510831 B & CN 101018677 A	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神尾 寧

2 H

3 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1