(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
2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/047559 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/074647

(22) 国際出願日: 2012 年 9 月 26 日(26.09.2012)

(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 2011-217697 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011) JP

(71) 出願人: 日本写真印刷株式会社(NISSHA PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町３番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 奥原進一郎(OKUHARA Shinichiro); 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町３番地 日本写真印刷株式会社内 Kyoto (JP). 大西厚史(ONISHI Atsushi); 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町３番地 日本写真印刷株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 北村修一郎, 外(KITAMURA Shuichiro et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目３番３号 Osaka (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, BN, 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, 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, PA, 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, 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)）

WO 2013/047559 A1

(54) **Title**: TRANSFER SHEET AND METHOD FOR PRODUCING TRANSFER SHEET

(54) 発明の名称 : 転写シート及び転写シートの製造方法

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a transfer sheet provided with a first protective layer formed atop a substrate sheet and a second protective layer formed atop the first protective layer. The first protective layer and the second protective layer are both hard coat layers having acrylate as the main component; a silane coupling agent represented by SiR_3D, having a molecular weight of 100 to 500, is added to the first protective layer and/or to the second protective layer, and the two protective layers are adhered together. R is a straight-chain alkyl including at least one from among an epoxy group, a vinyl group, a methacrylic group, a mercapto group, and a styryl group; and D is any one from among OMe, OEt, OEtOMe, or OEtOEt, where Me represents a methyl group and Et represents an ethyl group.

(57) 要約: 本発明は、基体シートの上に形成される第１保護層と、第１保護層の上に形成される第２保護層とを備える転写シートに関する。第１保護層及び第２保護層が共にアクリレートを主成分とするハードコート層であり、第１保護層及び第２保護層のうち少なくともいずれか一方に、分子量１００～５００のＳｉＲ$_3$Ｄで表されるシランカップリング剤を添加して両保護層を接着する。Ｒは、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、スチリル基のいずれかを少なくとも１以上含むアルキル直鎖であり、Ｄは、ＯＭｅ、ＯＥｔ、ＯＥｔＯＭｅ、ＯＥｔＯＥｔのいずれか１つであり、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を示す。

明　細　書

発明の名称 ： 転写シート及び転写シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば基体シートの片面に積層された樹脂層や絵柄層を物品の表面に転写する際に用いることができる転写シートに関する。

背景技術

[0002] 転写シートを用いてプラスチック部品や外装品のような物品の表面を保護又は装飾する方法が従来から知られている。転写シートは、支持体である基体シートの片面上に転写層が設けられた構成であり、この転写層が基体シートから物品の表面に転写される。転写された転写層は樹脂や図柄等（保護層）が積層された積層体であり、物品表面に保護被覆や装飾被覆等の保護層を形成する。

[0003] 例えば、特許文献１には、金属薄膜に隣接する基体シート側にアンカー層とハードコート層とが積層された転写シートが示されている。金属薄膜に隣接するアンカー層は、ハードコート層とともに、金属薄膜を傷等から保護して耐腐食性を向上させる役割を果たす。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－８２９６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１の転写シートでは、金属薄膜の上にアンカー層及びハードコート層の２層の保護層が形成されている。このような構成では、被転写品に貼着してから基体シートのみを剥離するときに、ハードコート層とアンカー層との間で剥離が生じることがある。これは、転写層を薄膜にするためにアンカー層及びハードコート層を印刷法により形成する場合にも起こりうる。その原因としては、ハードコート層の上にアンカー層を形成する際には、ハー

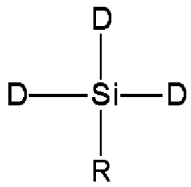
ドコート層を乾燥させてからアンカー層を形成するため、ハードコート層とアンカー層との間の密着性が低下していることが考えられる。

[0006] 本発明は、複数の保護層が積層される転写シートにおいて、保護層間の剥離を防止できる転写シート及び転写シートの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の転写シートの特徴構成は、基体シートと、前記基体シートの上に形成される第１保護層と、前記第１保護層の上に形成される第２保護層と、を備え、前記第１保護層及び前記第２保護層が共に被転写品の表面を保護するハードコート層であり、前記第１保護層及び前記第２保護層を構成するハードコート層が共にアクリレートを主成分としてなり、前記第１保護層及び前記第２保護層のうち少なくともいずれか一方に、分子量１００～５００の下記式で表されるシランカップリング剤を添加して両層を接着してある点にある。

[化1]



ここで、式中のＲは、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、スチリル基のいずれかを少なくとも１以上含むアルキル直鎖であり、Ｄは、ＯＭｅ、ＯＥｔ、ＯＥｔＯＭｅ、ＯＥｔＯＥｔのいずれか１つであり、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を示す。

[0008] この特徴構成のように、第１保護層及び第２保護層のうち少なくともいずれか一方に、分子量１００～５００のシランカップリング剤を添加して両層を接着してあると、シランカップリング剤が添加された保護層において、シランカップリング剤と当該保護層における樹脂材料とが反応する。当該反応物は隣接する他方の保護層を構成する樹脂と接し、この反応物と樹脂との相

互作用によって、第１保護層と第２保護層との密着性が向上する。その結果、転写シートにおける第１保護層と第２保護層との間での層間剥離を防止することができる。

[0009] また、シランカップリング剤が添加された保護層の凝集力が向上することにより、当該保護層の硬度が向上する。その結果、保護層全体の硬度を向上させることができる。

[0010] また、上記の特徴構成では、前記第１保護層及び前記第２保護層が共に被転写品の表面を保護するハードコート層であり、前記第１保護層及び前記第２保護層を構成するハードコート層が共にアクリレートを主成分としてなる。

[0011] この構成により、ハードコート層同士の密着性を向上させることができるとともに、ハードコート層全体としての硬度を向上させることができる。

[0012] ここで、本発明の転写シートは、前記第１保護層及び前記第２保護層を構成するハードコート層が共にグリシジルメタアクリレートとメチルメタクリレートとを含むワニスを主成分としてなることが好ましい。

[0013] また、本発明の転写シートは、前記シランカップリング剤の添加量が、当該添加される保護層における樹脂成分の０．５～５．０ｗ％であることが好ましい。

なお、「ｗ％」は重量パーセント（重量基準の百分率）を表す。

[0014] シランカップリング剤の添加量が、当該添加される保護層における樹脂成分の０．５ｗ％未満であると、第１保護層と第２保護層との密着性はあまり向上しない。

一方、シランカップリング剤の添加量が５．０ｗ％を超えると、当該添加される保護層がゲル化するため、第１保護層と第２保護層とを適切に積層することができなくなる可能性がある。

以上の点に鑑み、シランカップリング剤の添加量は、当該添加される保護層における樹脂成分の０．５～５．０ｗ％であることが好ましい。

[0015] また、本発明の転写シートは、前記シランカップリング剤が添加される保

護層の厚みが０．５～５μｍであることが好ましい。

[0016] シランカップリング剤が添加される保護層の厚さが０．５μｍ未満であると、保護層の耐摩耗性、耐薬品性が低くなる。

一方、シランカップリング剤が添加される保護層の厚さが５μｍを超えると、コスト高となり、また転写シートの箔切れが悪くなって、被転写品に不要な保護層が残ってしまうという不具合が発生する可能性がある。

以上の点に鑑み、シランカップリング剤が添加される保護層の厚みは、０．５～５μｍであることが好ましい。

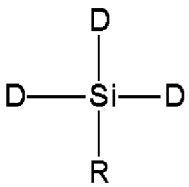
[0017] また、本発明の転写シートは、前記基体シートが、樹脂シート、金属箔シート、セルロース系シート、またはこれらのうちのいずれか２つ以上の複合体であることが好ましい。

[0018] この構成によれば、シランカップリング剤の添加によって第１保護層と第２保護層との密着性が向上することと相俟って、第１保護層からの基体シートの剥離性が向上する。

[0019] なお、好ましい構成として上述した各構成は、他の好ましい構成と組み合わせて適用することも可能である。

[0020] 本発明の転写シートの製造方法の特徴構成は、基体シートの上にアクリレートを主成分とする第１保護層を形成する工程と、前記第１保護層の上にアクリレートを主成分とする第２保護層を形成する工程と、を備え、前記第１保護層及び前記第２保護層のうち少なくともいずれか一方であって、双方の積層時において未硬化の状態にある保護層に、分子量１００～５００の下記式で表されるシランカップリング剤を添加し、前記第１保護層及び前記第２保護層の両方により被転写品の表面を保護するハードコート層を形成する点にある。

[化2]



ここで、式中のＲは、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、スチリル基のいずれかを少なくとも１以上含むアルキル直鎖であり、Ｄは、ＯＭｅ、ＯＥｔ、ＯＥｔＯＭｅ、ＯＥｔＯＥｔのいずれか１つであり、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を示す。

[0021] この特徴構成のように、第１保護層及び第２保護層のうち少なくともいずれか一方であって、双方の積層時において未硬化の状態にある保護層に、分子量１００～５００のシランカップリング剤を添加してあると、シランカップリング剤が添加された保護層においては、シランカップリング剤と当該保護層における樹脂材料とが反応し、当該反応物が隣接する他方の保護層を構成する樹脂と接する。この反応物と隣接する他方の保護層を構成する樹脂との相互作用によって、第１保護層と第２保護層との密着性が向上する。その結果、第１保護層と第２保護層との間での層間剥離を防止できる転写シートを製造することができる。また、第１保護層と第２保護層との密着性を向上させることができるとともに、ハードコート層全体としての硬度を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]第１実施形態の転写シートの模式断面図である。

[図2]第３実施形態の転写シートの模式断面図である。

[図3]本発明の転写シートを用いた成形品の製造工程を示す図である。

[図4]本発明の転写シートを用いた成形品の製造工程を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の転写シート１は、基体シート２と、基体シート２の上に形成される第１保護層（第１ハードコート層４，ハードコート層７）と、第１保護層の上に形成される第２保護層（第２ハードコート層５，絵柄層８）とを備え、第１保護層及び第２保護層のうち少なくともいずれか一方に、分子量１００～５００の特定の構造式を有するシランカップリング剤を添加して両層を接着してある点に特徴を有する。以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

[0024] 〔第１実施形態〕

［転写シート］

図１は本発明の本実施形態の転写シート１の構造を示す断面図である。転写シート１は、基体シート２と、その基体シート２の片面に接する転写層３とを備えている。転写層３は、第１ハードコート層４、第２ハードコート層５、及び接着層６を有している。本実施形態では、第１ハードコート層４が本発明における「第１保護層」に相当し、第２ハードコート層５が本発明における「第２保護層」に相当する。

[0025] 転写層３を構成する各層４，５，６は、特に断らない限り、従来と同様の方法によって形成することができる。従来の層形成方法の例には、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法が含まれる。

[0026] ［基体シート］

基体シート２は、絵柄層やハードコート層をシート上に支持する用途に従来から使用されるシート材料から構成される。シート材料は、フィルム材料であることが好ましい。フィルム材料は、合成樹脂からなるシート材料をいう。合成樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが使用できる。このような樹脂シート以外にも、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔シート、グラシン紙、コート紙、セロハンなどのセルロース系シートなど、通常の転写シートの基体シートとして離型性を有するものを基体シートとして使用することができる。あるいは、樹脂シート、金属箔シート、及びセルロース系シートのいずれか２つ以上の複合体を、基体シートとして使用してもよい。

[0027] ［転写層］

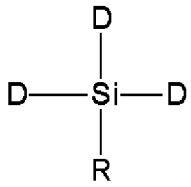
転写層３は、基体シート２の片面に設けられて、基体シート２から被転写品（被転写体）の表面に転写される層である。転写層３は、基体シート２の側から順に積層された第１ハードコート層４、第２ハードコート層５、及び

接着層６を有する。

[0028] 第１ハードコート層４及び第２ハードコート層５は、転写後、基体シート２を被転写品から剥離したときに、被転写品の表面に配置される。そのため、第１ハードコート層４及び第２ハードコート層５は、被転写品を保護するために一定以上の硬度を有している。ハードコート層４，５の材質の例としては、シアノアクリレート系やウレタンアクリレートなどの電離放射線硬化性樹脂や、アクリル系やウレタン系などの熱硬化性樹脂が挙げられる。第１ハードコート層４と第２ハードコート層５とは、同じ樹脂材料で形成することが好ましい。第１ハードコート層４の樹脂材料と第２ハードコート層５の樹脂材料とが同じであると、両者の密着性が向上する。なお、両者の樹脂材料が互いに異なっていてもよい。

[0029] 本実施形態では、第２ハードコート層５に、下記の化学式で表されるシランカップリング剤が添加されている。

[化3]



ここで、式中のＲは、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、スチリル基のいずれかを少なくとも１以上含むアルキル直鎖であり、Ｄは、ＯＭｅ、ＯＥｔ、ＯＥｔＯＭｅ、ＯＥｔＯＥｔのいずれか１つである。Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を示す。以下、このような特定の構造式を有するシランカップリング剤を、「特定シランカップリング剤」と称する。

[0030] ハードコート層４，５に用いられるポリマーは、活性エネルギー線照射前後の保護層の物理的要求性能及び化学的要求性能を考慮して、特定の配合量とされる。すなわち、活性エネルギー線照射時の硬化性の観点から、（メタ）アクリル当量は１００～３００ｇ／ｅｑとするのが好ましい。より好ましくは、１５０～３００ｇ／ｅｑである。（メタ）アクリル当量が３００ｇ／

ｅｑよりも大きい場合は、活性エネルギー線照射後の耐摩耗性が不十分であり、また１００ｇ／ｅｑ未満のものは得るのが難しい。また、併用する多官能イソシアネートとの反応性の観点から、ポリマーの水酸基価は２０～５００とするのが好ましい。より好ましくは、１００～３００である。水酸基価が２０未満の場合には、多官能イソシアネートとの反応が不十分であり、転写シート１のハードコート層４，５の熱架橋度が低い。そのため、粘着性が残存したり耐溶剤性が不足したりすることにより、転写シート１を刷り重ねたり巻き取ったりすることが難しくなる可能性がある。また、水酸基価が５００を超えるものは得ることが難しい。ポリマーの重量平均分子量は、５０００～５００００とするのが好ましい。より好ましくは、８０００～４００００である。ポリマーの重量平均分子量が５０００未満では、転写シート１のハードコート層４，５の粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足したりする場合がある。そのため、転写シート１を刷り重ねたり巻き取ったりすることが難しくなり、鮮明な絵柄が得られない可能性がある。また、５００００を超える場合には樹脂粘度が高くなり過ぎ、インキの塗布作業性が低下する場合がある。

[0031] ポリマーの製造方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を採用できる。例えば、［１］水酸基を含有する重合体の側鎖の一部に（メタ）アクリロイル基を導入する方法、［２］カルボキシル基を含有する共重合体に、水酸基を含有するα，βー不飽和単量体を縮合反応させる方法、［３］カルボキシル基を含有する共重合体に、エポキシ基を含有するα，βー不飽和単量体を付加反応させる方法、［４］エポキシ基含有重合体にα，βー不飽和カルボン酸を反応させる方法などがある。

[0032] 方法［４］を一例として、本発明で用いるポリマーの製造方法をより具体的に説明する。例えば、グリシジル基を有するポリマーにアクリル酸などのα，βー不飽和カルボン酸を反応させる方法により、本発明で用いるポリマーを容易に得ることができる。グリシジル基を有するポリマーの好ましい例としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートの単独重合体や、グリ

シジル（メタ）アクリレートとカルボキシル基を含有しないα，β－不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。このカルボキシル基を含有しないα，β－不飽和単量体としては、各種の（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが例示できる。カルボキシル基を含有するα，β－不飽和単量体を用いると、グリシジル（メタ）アクリレートとの共重合反応時に架橋が生じ、高粘度化したりゲル化したりするため、好ましくない。

[0033] 前記［１］～［４］のいずれの方法を採用する場合であっても、（メタ）アクリル当量、水酸基価、及び重量平均分子量を、それぞれ好適な数値範囲内とするよう、使用単量体や重合体の種類、これらの使用量などの条件設定を適宜に行うとよい。そのための操作は当事者に周知である。

[0034] 本発明においてポリマーと併用する多官能イソシアネートとしては、特に制限はなく、公知のものを使用できる。たとえば、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、１，６－ヘキサンジイソシアネート、上記の３量体、多価アルコールと上記ジイソシアネートを反応させたプレポリマーなどを用いることができる。多官能イソシアネートをポリマーと併用すれば、ハードコート層４，５上への接着層６の積層に際して、活性エネルギー線照射前のハードコート層４，５の粘着性を低く保ち、かつ接着層６の形成インキに含まれる溶剤への耐性をある程度満足させることができる。すなわち、ポリマーに含有される水酸基と、多官能イソシアネートのイソシアネート基とを反応させ、軽度の熱架橋物を形成させることで、上記の性能を付与することができる。

[0035] ポリマーと多官能イソシアネートとの含有割合は、ポリマー中の水酸基数とイソシアネート基数との割合が１／０．０１～１／１となるように決定するのが好ましい。より好ましくは、１／０．０５～１／０．８となるように決定される。

[0036] また、ハードコート層４，５には、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を

用いることができる。ここで、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線（電子線や紫外線等）の照射を受けて硬化する性質を有する樹脂組成物である。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ポリマーおよび多官能イソシアネート以外に、必要に応じて反応性希釈モノマー、溶剤、着色剤などを含有することができる。また、活性エネルギー線照射に際して電子線を用いる場合には、光重合開始剤を用いることなく充分な効果を発揮することができるが、紫外線を用いる場合には、公知の光重合開始剤を添加する必要がある。また、ハードコート層４，５は、着色したものでも、未着色のものでもよい。

[0037] ハードコート層４，５に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、滑剤をさらに含有させてもよい。滑剤の添加によりハードコート層４，５の表面が粗面化されるので、シートとして巻きやすくなり、ブロッキングが生じ難くなる。また、擦れや引っ掻きに対する抵抗性を向上させることもできる。滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、合成ワックス、モンタンワックス等のワックス類、シリコーン系、フッ素系等の合成樹脂類を用いることができる。滑剤の含有量は、０．５～１５ｗ％とするのが好ましい。より好ましくは、１～６ｗ％である。滑剤の量が０．５ｗ％未満であるとブロッキングの防止や摩擦引っ掻き抵抗の効果が少なくなり、１５ｗ％を超えるとハードコート層４，５の透明性が極端に低下する場合がある。

[0038] ハードコート層４，５に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、エチレン性不飽和基と水酸基とイソシアネート基とを含む。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加熱すると、水酸基とイソシアネート基とが反応し、樹脂が架橋される。また、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射すると、エチレン性不飽和基が重合し、樹脂が架橋される。つまり、ハードコート層４，５に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、熱および活性エネルギー線の両方により架橋される。

[0039] 接着層６は、必要に応じて、転写層３における被転写品に最も近い側に設

けられる。接着層６は、転写時に、転写層３と被転写品とを接着させる。接着層６としては、被転写品の材質に応じて、それに適した感熱性樹脂または感圧性樹脂を使用する。たとえば、被転写品の材質がアクリル系樹脂の場合には、アクリル系樹脂からなる接着層６を用いるとよい。また、被転写品の材質がポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合には、これらの樹脂と親和性の高いアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂などからなる接着層６を用いるとよい。さらに、被転写品の材質がポリプロピレン樹脂の場合には、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂などからなる接着層６を用いることができる。

[0040] 転写シート１は、基体シート２と転写層３との間に、離型層を更に備えていてもよい。離型層は、転写時に基体シート２とともに転写層３から分離するものであってよく、転写層３とともに基体シート２から分離して、転写層３の最外表面を形成するものであってもよい。離型層の材質としては、メラミン系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、セルロース誘導体、尿素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、およびパラフィン系樹脂などを用いることができる。これらの複合物を用いてもよい。

[0041] ［転写シートの製造方法］

本発明の転写シート１は、転写層３の第２ハードコート層４に特定シランカップリング剤を添加する段階を経て製造される。これ以外の点に関しては、本発明の転写シート１は、従来の転写シートと同様にして製造される。

[0042] 例えば、基体シート２を準備し、その片面に、転写層３を構成する各層を順次形成する。転写層３を構成する層は、上述のように、第１ハードコート層４、第２ハードコート層５、および接着層６である。必要に応じて、基体シート２と転写層３との間に、離型層を形成しておいてもよい。

[0043] 基体シート２の片面に第１ハードコート層４を形成し、第１ハードコート層４の上に未硬化の第２ハードコート層５を形成し、その上に接着層６を形

成する。このようにして、基体シート２の片面に転写層３が形成された、本発明の転写シート１が得られる。

[0044] ［物品への転写方法］

本発明の転写シート１を使用して、熱ロール転写やインモールド成形などにより、物品の表面をコーティングすることができる。例えば、熱ロール転写では、図３に示すように、転写シート１の転写層３側（より具体的には接着層６；図１も参照）の面を被転写品１０の表面に重ね、ロール転写機１１、アップダウン転写機などの転写機を用いて、転写シート１に対して基体シート２側から熱及び圧力をかける。これにより、転写シート１が被転写品１０の表面に接着する。冷却後、基体シート２を剥離すると、転写層３が被転写品１０の表面に転写されて、物品の表面が転写層３によってコーティングされる。

[0045] また、インモールド成形では、図４に示すように、まず、固定型１２と可動型１３とを有する成形用金型内に、基体シート２が固定型１２の内面に接するように転写シート１を配置する。次に、固定型１２と可動型１３とを閉じ、溶融樹脂１４が転写シート１の転写層３側（より具体的には接着層６；図１も参照）の面に接するように、すなわち、転写シート１が溶融樹脂１４と固定型１２の内面とに挟まれるように、溶融樹脂１４を金型内に充満させる。その結果、溶融樹脂１４から樹脂成型品が成形され、同時に、その樹脂成形品の表面に転写シート１が接着される。冷却後、金型を開いて、転写シート１が接着している樹脂成形品を取り出す。最後に基体シート２を剥離すると、転写層３が樹脂成形品の表面に転写されて、樹脂成形品の表面が転写層３によってコーティングされる。

[0046] 被転写品１０の材質は、従来から転写シート１によって転写されてきたもの、又は接着層６の成分を工夫して転写層３をその表面に接着させることができるものであれば、特に限定されない。各種合成樹脂、金属、ガラス、木、および紙でなる部材、さらにこれらの塗装物及び装飾物を、被転写品１０とすることができる。

[0047] 本発明において、第１ハードコート層４及び第２ハードコート層５のうち、双方の積層時において未硬化の状態にある少なくとも一方に特定シランカップリング剤を添加すればよい。本実施形態では、第２ハードコート層５にのみ特定シランカップリング剤を添加する例について説明したが、第１ハードコート層４にのみ添加してもよい。また、第１ハードコート層４および第２ハードコート層５の両方に添加してもよい。特定シランカップリング剤としては、分子量１００～５００のものを用いるとよい。第１ハードコート層４及び第２ハードコート層５の少なくとも一方に分子量１００～５００の特定シランカップリング剤が添加されていると、特定シランカップリング剤が添加されたハードコート層において、特定シランカップリング剤と当該ハードコート層における樹脂材料とが反応する。当該反応物は隣接するハードコート層を構成する樹脂と接し、この反応物と樹脂との相互作用によって、第１ハードコート層４と第２ハードコート層５との密着性が向上する。その結果、転写シート１における第１ハードコート層４と第２ハードコート層５との間での層間剥離を防止することができる。

[0048] また、特定シランカップリング剤が添加されたハードコート層の凝集力が向上することにより、当該ハードコート層の硬度が向上する。その結果、ハードコート層４，５全体の硬度が向上する。

さらに、第１ハードコート層４と第２ハードコート層５との密着性が向上することにより、特定シランカップリング剤が添加されたハードコート層を他方のハードコート層に隣接させることで３層以上のハードコート層を形成したとしても、層間剥離を抑制することができる。こうしてハードコート層を３層以上形成すると、ハードコート層全体の硬度は非常に高くなる。

[0049] 特に、本実施形態のように、第１ハードコート層４及び第２ハードコート層５が共に被転写品１０の表面を保護するハードコート層であると、ハードコート層同士の密着性が向上するとともに、ハードコート層全体としての硬度が高いものとなる。

[0050] 特定シランカップリング剤の添加量は、当該添加されるハードコート層に

おける樹脂成分の０．５～５．０ｗ％であることが好ましい。特定シランカップリング剤の添加量が、当該添加されるハードコート層における樹脂成分の０．５ｗ％未満であると、第１ハードコート層４と第２ハードコート層５との密着性はあまり向上しない。一方、特定シランカップリング剤の添加量が、５．０ｗ％を超えると、当該添加されるハードコート層がゲル化するため、第１ハードコート層４と第２ハードコート層５とを適切に積層することができなくなる可能性がある。

[0051] 特定シランカップリング剤が添加されるハードコート層の厚みは０．５～５μｍであることが好ましい。特定シランカップリング剤が添加されるハードコート層の厚さが０．５μｍ未満であると、ハードコート層４，５の耐摩耗性、耐薬品性が低くなる。一方、特定シランカップリング剤が添加されるハードコート層の厚さが５μｍを超えると、コスト高となり、また転写シート１の箔切れが悪くなって、被転写品１０に不要なハードコート層４，５が残ってしまうという不具合が発生する可能性がある。

[0052] 基体シート２が、樹脂シート、金属箔シート、セルロース系シート、またはこれら（樹脂シート、金属箔シート、及びセルロース系シート）のいずれか２つ以上の複合体、であると、特定シランカップリング剤の添加によって第１ハードコート層４と第２ハードコート層５との密着性が向上することと相俟って、第１ハードコート層４からの基体シート２の剥離性が向上する。

[0053] 〔第２実施形態〕

本実施形態に係る転写シート１は、第１実施形態と同様に、転写層３が、基体シート２の側から順に積層された第１ハードコート層４、第２ハードコート層５、及び接着層６を有する。本実施形態でも、第１ハードコート層４が本発明における「第１保護層」に相当し、第２ハードコート層５が本発明における「第２保護層」に相当する。

[0054] 但し、本実施形態では、第１実施形態とは異なり、第２ハードコート層５にのみ特定シランカップリング剤が添加され、第１ハードコート層４には特定シランカップリング剤は添加されない。また、本実施形態に係る第１ハー

ドコート層４は、以下のポリマーによって構成される。すなわち、第１ハードコート層４に用いられるポリマーとしては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、トリアジン系アクリレート、エポキシ変性（メタ）アクリレート、ウレタン変性（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル変性ポリエステル等の不飽和エチレン系オリゴマーや不飽和エチレン系モノマーを適宜混合した組成物等からなるポリマーが挙げられる。重合開始剤や増感剤が添加されていてもよい。

[0055] また、第１ハードコート層４に用いられるポリマーは、反応性二重結合を有する化合物である、（メタ）アクリロイル基を有するポリマーであってもよい。例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）クリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレートなどの１官能タイプであってもよい。また、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能タイプであってもよい。

[0056] また、第１ハードコート層４に用いられるポリマーは、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、アルキドアクリレート、ポリオールアクリレート等のオリゴマー等であってもよい。さらに、ビニル基やアリル基を有する、例えば、スチレンモノマー、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、ペンテン、ヘキセン、不飽和化合物等であってもよい。これらの化合物には、さらに、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、カル

ボニル基、およびエポキシ基等の極性基を導入してもよい。このようにすれば、印刷面との密着性や下地保護材料との相溶性を向上させることができる。

[0057] なお、特定シランカップリング剤が添加される第２ハードコート層５については、第１実施形態と同様のポリマーが用いられる。

[0058] 〔第３実施形態〕

転写層３が、絵柄層８を備える構成としてもよい。本実施形態に係る転写シート１は、転写層３が、基体シート２の側から順に積層されたハードコート層７、絵柄層８、及び接着層６を有する。なお、部分的に、ハードコート層７上に接着層６が直接的に積層されていてもよい。被転写品の表面を保護するためのハードコート層７には、特定シランカップリング剤が添加されている。すなわち、本実施形態に係る転写シート１は、基体シート２と、基体シート２の上に形成されるハードコート層７と、ハードコート層７の上に形成される絵柄層８とを備え、分子量１００～５００の特定の構造式を有するシランカップリング剤（特定シランカップリング剤）をハードコート層７に添加して両層を接着してある。本実施形態では、ハードコート層７が本発明における「第１保護層」に相当し、絵柄層８が本発明における「第２保護層」に相当する。図２に示すように、転写シート１における絵柄層８をハードコート層７で被覆すれば、ハードコート層７によって絵柄層８を十分に保護することができる。

[0059] 絵柄層８の材質としては、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、およびアルキッド樹脂などの樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。また、金属発色させる場合には、アルミニウム、チタン、ブロンズ等の金属粒子やマイカに酸化チタンをコーティングしたパール顔料を用いることもできる。

[0060] 絵柄層８の形成方法としては、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スク

リーン印刷法などの通常の印刷法を利用することができる。特に、多色刷りや階調表現を行うには、オフセット印刷法やグラビア印刷法が適している。また、単色の場合には、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法を利用することもできる。

[0061] ハードコート層７と絵柄層８とが積層された転写シート１が、多湿環境やアルコール濃度の高い環境にさらされる場合、仮にハードコート層７と絵柄層８との間に水やアルコールが浸透すると、絵柄層８が膨潤してそのデザイン形状が損なわれる可能性がある。

[0062] しかし、本構成のように、基体シート２の上に、特定シランカップリング剤を添加したハードコート層７を形成すると、特定シランカップリング剤の一部はハードコート層７の表面側（基体シート２とは反対の側）に移動し、ハードコート層７の表面張力が緩和される。そして、ハードコート層７の表面側の特定シランカップリング剤に対向するように、絵柄層８がハードコート層７の上に形成される。このとき、特定シランカップリング剤が界面活性剤のようにハードコート層７の表面に分布することで、特定シランカップリング剤による効果が高まり、ハードコート層７と絵柄層８との密着性が向上する。これにより、絵柄層８によって被転写品（被装飾品）を装飾することができるとともに、ハードコート層７によって絵柄層８を確実に保護することができる。なお、ここでは特定シランカップリング剤をハードコート層７にのみ添加する例について説明したが、ハードコート層７および絵柄層８の両方に添加してもよい。

実施例

[0063] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例中「部」又は「％」で表される量は、特に明記しない限り、重量基準の量である。

[0064] 実施例及び比較例は、以下の基準に基づいて評価した。なお、以下の各基準において、「ＪＩＳ」は日本工業規格を表し、それに続くアルファベット及び数字からなる文字列は、分類クラスを表す。

[0065] （１）鉛筆硬度

ＪＩＳ　Ｋ　５４００に準拠した方法で、加飾成形品の表面に配置されているハードコート層の鉛筆硬度を測定した。

[0066] （２）密着性（クロスカット）

加飾成形品における第１保護層（第１ハードコート層，ハードコート層）と第２保護層（第２ハードコート層，絵柄層）との密着性について測定した。密着性の測定は、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６に記載されているクロスカット法に準拠して行った。

なお、第１保護層と第２保護層との密着性は、以下のいずれかで評価した。

○：カットの縁が完全に滑らかでどの格子の目にも剥がれがない。

△：カットの交差点における塗膜に小さな剥がれが確認でき、その剥がれは第１保護層と第２保護層との間で発生していた。剥がれは、クロスカットを行った部分の５％未満。

×：カットの交差点における塗膜に小さな剥がれが確認でき、その剥がれは第１保護層と第２保護層との間で発生していた。剥がれは、クロスカットを行った部分の５％以上。

[0067] （３）クラック性

転写シートを金型に配置し、ポリカーボネート／ＡＢＳアロイ樹脂のインモールド射出成形を行った後、基体シートを除去して、パーソナルコンピュータの部品であるＫＥＹＤＥＣＫの成形品を得た。得られたＫＥＹＤＥＣＫの成形品の第１保護層が存在する表面の面積は１２０ｃｍ^{2}であった。そして、成形品の第１保護層の表面を目視で観察してクラックの有無を確認し、以下のいずれかで評価した。

○：クラックは確認されず。

△：５０ｃｍ^{2}の成形品中に１～３箇所クラックを確認。

×：５０ｃｍ^{2}の成形品中に４箇所以上クラックを確認。

[0068] （４）耐ブロッキング性

転写シートにおける第１保護層の耐ブロッキングについて測定した。密着

性の測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ５７０１－１の６．２．２に記載されている耐ブロッキング性の測定方法に準拠して行った。なお、ハードコート層の耐ブロッキング性は、以下のいずれかで評価した。

○：重ね合わされた複数の転写シートから、転写シートを１枚ずつ剥がし取ったとき、各転写シートは、基体シートと接着層との間で剥がれ、第１保護層と第２保護層との間で剥離なし。

×：重ね合わされた複数の転写シートから、転写シートを１枚ずつ剥がし取ったとき、各転写シートまたは一部の転写シートは、基体シートと接着層との間で剥がれず、第１保護層と第２保護層との間で剥離が発生。

[0069]（５）耐アルコール性

加飾成形品をメタノール溶液に１０分間浸漬させた後、６０分間自然乾燥させた。次に、自然乾燥させた加飾成形品について、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６に記載されているクロスカット法に準拠して試験を行った。なお、第１保護層（ハードコート層）と第２保護層（絵柄層）との耐アルコール性は、下記のいずれかで評価した。

○：カットの縁が完全に滑らかであり、どの格子の目にも剥がれがない。

△：カットの交差点における塗膜に小さな剥がれが確認でき、その剥がれは第１保護層と第２保護層との間で発生していた。剥がれは、クロスカットを行った部分の３０％未満であった。

×：カットの交差点における塗膜に小さな剥がれが確認でき、その剥がれは第１保護層と第２保護層との間で発生していた。剥がれは、クロスカットを行った部分の３０％以上であった。

[0070]（６）耐摩耗性

ＪＩＳ　Ｋ７２０４に準拠し、（株）安田精機製作所製のテーバー摩擦試験機（摩耗輪：ＣＳ－１０、荷重：１Ｋｇ／ａｒｍ、回転数：５００回転／ｍｉｎ）を用いて、加飾成形品の表面に配置されている第１保護層（ハードコート層）を摩擦した。そして、第１保護層が摩耗して貫通するまでの摩耗輪の回転数を測定した。なお、第１保護層の耐摩耗性は、下記のいずれかで

評価した。

○：貫通させるのに１０００回以上の回転を要した。

△：貫通させるのに５００回以上１０００回未満の回転を要した。

×：貫通させるのに５００未満の回転を要した。

[0071]（実施例１）

基体シートとして、厚さ３８μｍのポリエステル樹脂フィルムを用いた。基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビア印刷法にて１μｍの厚さに塗布して離型層を形成した。その後、その上に下記ワニスＡ２００部（固形分１００部）、１，６－ヘキサンジイソシアネート３量体（商品名コロネートＨＸ、日本ポリウレタン工業株式会社製）５部、および光重合開始剤（商品名イルガキュアー１８４、チバガイギー社製）５部を配合した第１保護層（第１ハードコート層）を、グラビア印刷法にて形成した。第１保護層の厚さは４μｍとした。１５０℃で２０秒間加熱することにより第１ハードコート層を半ば架橋硬化させた。その後、第１保護層の上に、下記ワニスＡ２００部（固形分１００部）、１，６－ヘキサンジイソシアネート３量体（商品名コロネートＨＸ、日本ポリウレタン工業株式会社製）５部、光重合開始剤（商品名イルガキュアー１８４、チバガイギー社製）５部、およびビニルトリメトキシシラン（品名ＫＢＭ－１００３、信越化学工業株式会社製）１部を配合した第２保護層（第２ハードコート層）を、グラビア印刷法にて形成した。第２保護層の厚さは０．７μｍとした。さらに、１５０℃で２０秒間加熱することにより第２ハードコート層を半ば架橋硬化させた。最後に、第２保護層の上にアクリル樹脂からなる接着層をグラビア印刷法にて印刷形成して、転写シートを得た。

[0072] なお、ワニスＡは、撹拌装置、冷却管、滴下ロート、および窒素導入管を備えた反応装置を用い、以下のようにして得た。まず、反応装置に、グリシジルメタアクリレート（以下、ＧＭＡという）１７５部、メチルメタクリレート（以下、ＭＭＡという）７５部、ラウリルメルカプタン１．３部、酢酸ブチル１０００部、および２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（以下、

ＡＩＢＮという）７．５部を投入した。その後、窒素雰囲気下、約１時間かけて系内温度が約９０℃になるまで昇温し、１時間保温した。次に、あらかじめＧＭＡ５２５部、ＭＭＡ２２５部、ラウリルメルカプタン３．７部、およびＡＩＢＮ２２．５部からなる混合液を貯留した滴下ロートにより、窒素雰囲気下、約２時間かけて混合液を系内に滴下し、３時間保温した。その後、ＡＩＢＮ１０部を加え、１時間保温した。その後、１２０℃に昇温し、２時間保温した。６０℃まで冷却した後、窒素導入管を空気導入管につけ替え、アクリル酸（以下、ＡＡという）３５５部、メトキノン２．０部、およびトリフェニルフォスフィン５．４部を加えて混合した後、空気バブリング下にて、１１０℃まで昇温した。この温度で８時間保温後、メトキノン１．４部を加え、冷却して、不揮発分が５０％となるよう酢酸エチルを加え、ワニスＡを得た。ワニスＡに含まれるポリマーは、アクリル当量２７０ｇ／ｅｑ、水酸基価２０４、重量平均分子量１８０００（ＧＰＣによるスチレン換算による）であった。

[0073] この転写シートを、成形同時転写法によって成形品の表面に転写した。その後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して第１保護層及び第２保護層を完全に架橋硬化した。なお、成形条件は、樹脂温度２４０℃、金型温度５５℃、樹脂圧力約３００ｋｇ／ｃｍ^{2}とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦９５ｍｍ、横６５ｍｍ、立ち上がり４．５ｍｍ、コーナー部のＲ２．５ｍｍのトレー状に成形した。照射条件は、１２０ｗ／ｃｍ、６灯、ランプ高さ１０ｃｍ、ベルトスピード１５ｍ／ｍｉｎとした。転写シート及び転写された成形品について、各種の評価を行った。

[0074] （実施例２～９及び比較例１～９）

第１保護層の樹脂材料、第２保護層の樹脂材料、シランカップリング剤の種類と添加量、ならびに第１保護層及び第１保護層の厚みを、表１に示すように変更したこと以外は実施例１と同様にして転写シートを作製し、転写された成形品を得て、同様の評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0075]

［表1］

	第2保護層（第2ハードコート層）						第1保護層(第1ハードコート層)		評価基準			
	ポリマー(HC主剤)		シランカップリング剤			重量比	厚み	樹脂の種類	厚み	鉛筆硬度	密着性（クロスカット）	クラック	耐ブロッキング性
	重量平均分子量	樹脂の種類	官能基の種類	品名（信越シリコーン）	分子量	（ポリマー/シラン剤）	（μm）		（μm）				
実施例1	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/0.5	0.7	ワニスA	4	H	○	○	○
実施例2	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/4.5	0.7	ワニスA	4	H	○	○	○
実施例3	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/2.8	4	ワニスA	4	H	△	○	○
実施例4	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/2.8	0.7	DPAH（ジペンタエリスリートールヘキサアクリレート）	4	2H	○	△	○
実施例5	18000	ワニスA	エポキシシラン	KBM-402	220.3	100/2.8	0.7	DPAH（ジペンタエリスリートールヘキサアクリレート）	4	2H	○	△	○
実施例6	18000	ワニスA	メタクリルシラン	KBM-502	278.4	100/4	0.7	TMPTA（トリメチロールプロパントリアクリレート）	4	2H	○	△	○
実施例7	18000	ワニスA	アクリルシラン	KBM-5103	234.3	100/5	0.7	ワニスA	4	H	○	○	○
実施例8	600	DPAH（ジペンタエリスリートールヘキサアクリレート）	メルカプトシラン	KBM-802	180.3	100/3	0.7	ワニスA	4	H	△	○	○
実施例9	600	DPAH（ジペンタエリスリートールヘキサアクリレート）	スルフィドシラン	KBE-846	425	100/2.5	0.7	ワニスA	4	H	△	○	○
比較例1	18000	ワニスA	-	-	-	-	4	ワニスA	4	F	×	×	×
比較例2	18000	ワニスA	メチルシランオリゴマー	X-40-9225	平均分子量1000	100/0.5	4	ワニスA	4	F	×	○	×
比較例3	18000	ワニスA	トリエチルシラン	TES	80	100/5	塗装不可	ワニスA	4	塗装不可			
比較例4	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/0.25	0.7	ワニスA	4	F	×	○	×
比較例5	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/7	塗装不可	ワニスA	4	塗装不可			
比較例6	18000	ワニスA	-	-	-	-	0.7	DPAH（ジペンタエリスリートールヘキサアクリレート）	4	H	×	×	×
比較例7	18000	ワニスA	アミノシラン	KBM-602	206.4	100/0.5	塗装不可	ワニスA	4	塗装不可			
比較例8	18000	ワニスA	ウレイドシラン	KBE-585	255.4	100/0.5	塗装不可	ワニスA	4	塗装不可			
比較例9	600	DPAH（ジペンタエリスリートールヘキサアクレリレート）	イソシアネートシラン	KBE-9007	247.4	100/0.5	塗装不可	ワニスA	4	塗装不可			

［0076］ 表１に示された評価結果から、以下のことが明らかである。第２保護層（

第２ハードコート層）にシランカップリング剤をポリマーに対して０．５～５．０ｗ％添加した実施例１～９では、鉛筆硬度は「Ｈ」以上であって、密着性、クラック性ともにおおむね良好であり、耐ブロッキング性にも優れている。

一方、第２保護層にシランカップリング剤が添加されていない比較例１，６では、第２保護層の厚みに関わらず、密着性、クラック性、耐ブロッキング性において満足すべき結果が得られていない。

シランカップリング剤の分子量が５００を超える比較例２では密着性、耐ブロッキング性において満足な結果が得られず、シランカップリング剤の分子量が１００未満の比較例３では、第２保護層の塗装自体が行えなかった。

第２保護層に実施例１～４と同じシランカップリング剤を添加した比較例４，５においては、シランカップリング剤の量が過少な比較例４では密着性、耐ブロッキング性において満足な結果が得られず、シランカップリング剤の量が過大な比較例５では第２保護層の塗装自体が行えなかった。

また、アミノシラン、ウレイドシラン、イソシアネートシランを官能基とするシランカップリング剤を添加した比較例７～９では、第２保護層の塗装が行えなかった。

[0077]（実施例１０）

基体シートとして、厚さ３８μｍのポリエステル樹脂フィルムを用いた。基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビア印刷法にて１μｍの厚さに塗布して離型層を形成した。その後、その上に上記ワニスＡ２００部（固形分１００部）、１，６－ヘキサンジイソシアネート３量体（商品名コロネートＨＸ、日本ポリウレタン工業株式会社製）５部、および光重合開始剤（商品名イルガキュアー１８４、チバガイギー社製）５部を配合した第１保護層（ハードコート層）を、グラビア印刷法にて形成した。第１保護層の厚さは０．５μｍとした。１５０℃で２０秒間加熱することにより第１保護層を半ば架橋硬化させた。その後、第１保護層の上に、ポリカーボネート（ＰＣ）／ＡＢＳインキからなる第２保護層（絵柄層）、アクリル樹脂からなる接

着層をグラビア印刷法にて順次印刷形成して、転写シートを得た。

[0078] この転写シートを用いて成形同時転写を行い、転写シートを成形品の表面に転写した。その後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して第１保護層を完全に架橋硬化した。なお、成形条件は、樹脂温度２４０℃、金型温度５５℃、樹脂圧力約３００ｋｇ／ｃｍ^{2}とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦９５ｍｍ、横６５ｍｍ、立ち上がり４．５ｍｍ、コーナー部のＲ２．５ｍｍのトレー状に成形した。照射条件は、１２０ｗ／ｃｍ、６灯、ランプ高さ１０ｃｍ、ベルトスピード１５ｍ／ｍｉｎとした。転写シート及び転写された成形品（加飾成形品）について、各種の評価を行った。

[0079] （実施例１１～１９及び比較例１０～１８）

第１保護層の樹脂材料、シランカップリング剤の種類と添加量、第２保護層の樹脂材料を表２に示すように変更したこと以外は実施例１と同様にして転写シートを作製し、転写された成形品（加飾成形品）を得て、同様の評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0080]

[表2]

	第1保護層（ハードコート層）						第2保護層（絵柄層）	評価基準				
	ポリマー(HC主剤)		シランカップリング剤			重量比	厚み					
	重量平均分子量	樹脂の種類	官能基の種類	品名（信越シリコーン）	分子量	（ポリマー/シラン剤）	（μm）	樹脂の種類	耐アルコール性	鉛筆硬度	耐摩耗性	密着性（クロスカット）	耐ブロッキング性
実施例10	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/0.5	0.5	PC/ABS	○	2B	○	○	○
実施例11	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/4.5	0.9	PC/ABS	○	B	○	○	○
実施例12	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/2.8	0.75	PC/ABS	○	B	○	○	○
実施例13	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/4.5	3	PC/ABS	△	HB	○	△	○
実施例14	18000	ワニスA	エポキシシラン	KBM-402	220.3	100/4	0.75	PMMA	○	HB	○	○	○
実施例15	18000	ワニスA	スチリルシラン	KBM1403	248.4	100/4	0.75	PC	△	HB	○	○	○
実施例16	18000	ワニスA	メタクリルシラン	KBM-502	278.4	100/5	3	PMMA	○	F	△	○	○
実施例17	18000	ワニスA	アクリルシラン	KBM-5103	234.3	100/5	3	PMMA	○	F	△	○	○
実施例18	18000	ワニスA	メルカプトシラン	KBM-802	180.3	100/4	4	ABS	△	F~H	○	△	○
実施例19	18000	ワニスA	スルフィドシラン	KBE-846	425	100/3	4	ABS	○	F~H	○	○	○
比較例10	18000	ワニスA	-	-	-	-	4	PC/ABS	×	F	○	×	○
比較例11	18000	ワニスA	メチルシランオリゴマー	X-40-9225	平均分子量1000	100/0.5	4	PC	×	HB	×	×	×
比較例12	18000	ワニスA	トリエチルシラン	TES	80	100/5	塗装不可						
比較例13	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/0.25	4	PC/ABS	○	HB	×	×	×
比較例14	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/7	塗装不可						
比較例15	18000	ワニスA	ビニルシラン	KBM-1003	148.2	100/4.5	4	ABS	○	F	×	×	○
比較例16	18000	ワニスA	アミノシラン	KBM-602	206.4	100/0.5	塗装不可						
比較例17	18000	ワニスA	ウレイドシラン	KBE-585	255.4	100/0.5	塗装不可						
比較例18	18000	ワニスA	イソシアネートシラン	KBE-9007	247.4	100/0.5	塗装不可						

[0081] 表２に示された評価結果から、以下のことが明らかである。第１保護層（

ハードコート層）にシランカップリング剤をポリマーに対して０．５～５．０ｗ％添加した実施例１０～１９では、鉛筆硬度が「２Ｂ」以上であって、耐アルコール性、耐摩耗性、密着性がおおむね良好であり、耐ブロッキング性にも優れている。

一方、第１保護層にシランカップリング剤が添加されていない比較例１０では、耐アルコール性及び密着性において満足すべき結果が得られていない。

シランカップリング剤の分子量が５００を超える比較例１１では密着性、耐ブロッキング性において満足な結果が得られず、シランカップリング剤の分子量が１００未満の比較例１２では、第１保護層の塗装自体が行えなかった。

第１保護層に実施例１０～１３と同じシランカップリング剤を添加した比較例１３～１５においては、シランカップリング剤の量が過少な比較例１３では密着性、耐ブロッキング性において満足な結果が得られず、シランカップリング剤の量が過大な比較例１４では第１保護層の塗装自体が行えなかった。比較例１５では、シランカップリング剤の量が実施例１１，１３と略同じであっても、第２保護層（絵柄層）がＡＢＳ樹脂単体である場合には、耐摩耗性、密着性において満足な結果が得られなかった。

また、アミノシラン、ウレイドシラン、イソシアネートシランを官能基とするシランカップリング剤を添加した比較例１６～１８では、第１保護層の塗装が行えなかった。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明は、自動車、家庭用電化製品、携帯電話、パーソナルコンピュータ等の部品の表面に保護層を転写するための転写シートに利用可能することができる。

符号の説明

[0083] １ 転写シート

２ 基体シート

３　　転写層

４　　第１ハードコート層（第１保護層）

５　　第２ハードコート層（第２保護層）

６　　接着層

７　　ハードコート層

８　　絵柄層

１０　被転写品

請求の範囲

［請求項1］ 基体シートと、

前記基体シートの上に形成される第１保護層と、

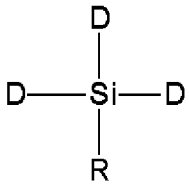
前記第１保護層の上に形成される第２保護層と、を備え、

前記第１保護層及び前記第２保護層が共に被転写品の表面を保護するハードコート層であり、

前記第１保護層及び前記第２保護層を構成するハードコート層が共にアクリレートを主成分としてなり、

前記第１保護層及び前記第２保護層のうち少なくともいずれか一方に、分子量１００～５００の下記式で表されるシランカップリング剤を添加して両層を接着してある転写シート。

［化1］



（式中のＲは、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、スチリル基のいずれかを少なくとも１以上含むアルキル直鎖であり、Ｄは、ＯＭｅ、ＯＥｔ、ＯＥｔＯＭｅ、ＯＥｔＯＥｔのいずれか１つであり、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を示す。）

［請求項2］ 前記第１保護層及び前記第２保護層を構成するハードコート層が共にグリシジルメタアクリレートとメチルメタクリレートとを含むワニスを主成分としてなる請求項１に記載の転写シート。

［請求項3］ 前記シランカップリング剤の添加量が、当該添加される保護層における樹脂成分の０．５～５．０ｗ％である請求項１又は２に記載の転写シート。

［請求項4］ 前記シランカップリング剤が添加される保護層の厚みが０．５～５μｍである請求項１から３のいずれか一項に記載の転写シート。

［請求項5］ 前記基体シートが、樹脂シート、金属箔シート、セルロース系シート、またはこれらのうちのいずれか２つ以上の複合体、である請求項１から４のいずれか一項に記載の転写シート。

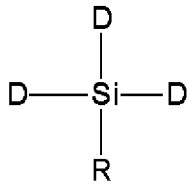
［請求項6］ 基体シートの上にアクリレートを主成分とする第１保護層を形成する工程と、

前記第１保護層の上にアクリレートを主成分とする第２保護層を形成する工程と、を備え、

前記第１保護層及び前記第２保護層のうち少なくともいずれか一方であって、双方の積層時において未硬化の状態にある保護層に、分子量１００～５００の下記式で表されるシランカップリング剤を添加し、

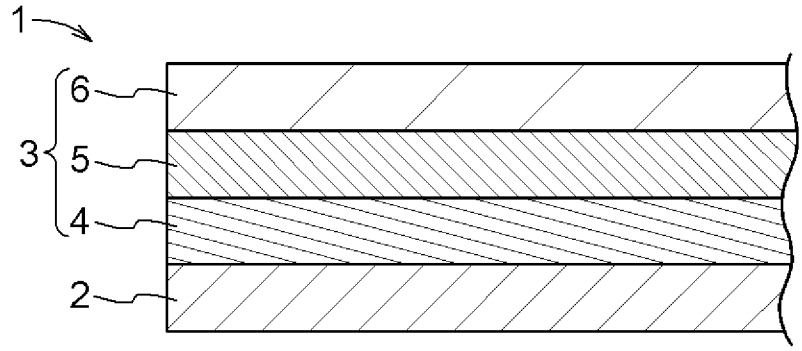
前記第１保護層及び前記第２保護層の両方により被転写品の表面を保護するハードコート層を形成する転写シートの製造方法。

［化2］

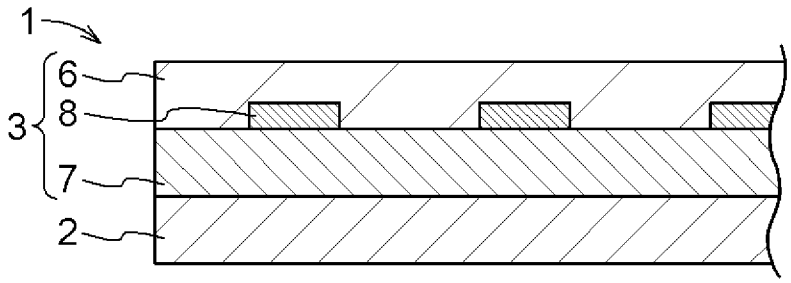


（式中のＲは、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、スチリル基のいずれかを少なくとも１以上含むアルキル直鎖であり、Ｄは、ＯＭｅ、ＯＥｔ、ＯＥｔＯＭｅ、ＯＥｔＯＥｔのいずれか１つであり、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を示す。）

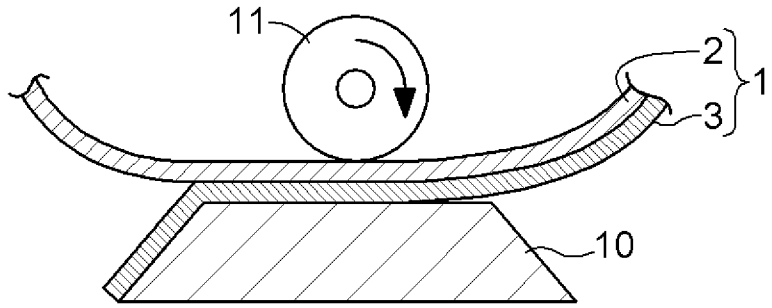
[図1]



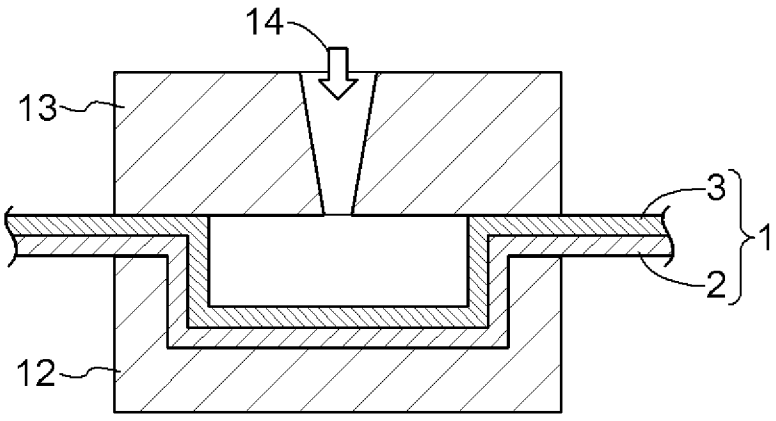
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/074647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/18(2006.01)i, *B32B27/30*(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)
B32B1/00-43/00

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)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-192598 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0020], [0021]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-118465 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), claim 1; paragraphs [0019] to [0021]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2011-083912 A (Fujicopian Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0013], [0026]; examples (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
21 December, 2012 (21.12.12)	08 January, 2013 (08.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/074647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-143383 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claim 1; paragraphs [0017] to [0019]; examples (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７４６４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

WPI

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 08-192598 A（大日本印刷株式会社）1996.07.30, 請求項1，2，【0001】，【0020】，【0021】，図１－５ （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2007-118465 A（大日本印刷株式会社）2007.05.17, 請求項1，【0019】－【0021】，実施例 （ファミリーなし）	1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
２１．１２．２０１２	０８．０１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｓ　４８７２
▲吉▼澤　英一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

C（続き）．　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 2011-083912 A（フジコピアン株式会社）2011.04.28, 請求項1，2,【0001】,【0013】,【0026】，実施例 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2004-143383 A（株式会社日鉱マテリアルズ）2004.05.20, 請求項1,【0017】－【0019】，実施例 （ファミリーなし）	1-6