



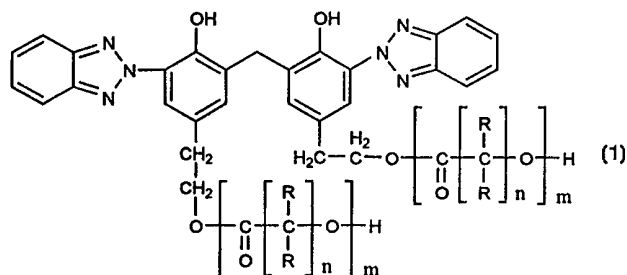
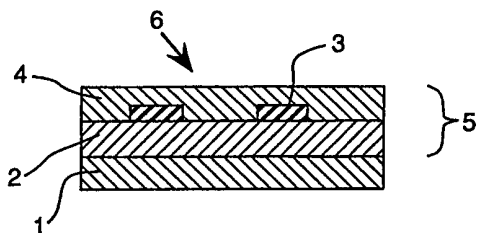
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 B44C 1/17, C08L 75/04, C08K 5/3475, C08G 18/62, C09K 3/00, B29C 45/14		A1	(11) 国際公開番号 WO00/20228	(43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05314			(81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(22) 国際出願日 1999年9月29日(29.09.99)			添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平10/296212 1998年10月1日(01.10.98) JP 特願平10/296213 1998年10月1日(01.10.98) JP				
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本写真印刷株式会社 (NISSHA PRINTING CO., LTD.)(JP/JP) 〒604-8873 京都府京都市中京区壬生花井町3番地 Kyoto, (JP)				
(72) 発明者 ; および				
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中村祐三(NAKAMURA, Yuzo)(JP/JP) 〒604-8873 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 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)				

(54)Title: TRANSFER MATERIAL, SURFACE-PROTECTIVE SHEET, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE WITH THESE

(54)発明の名称 転写材、表面保護シート、及びこれらを用いた成形品の製造方法

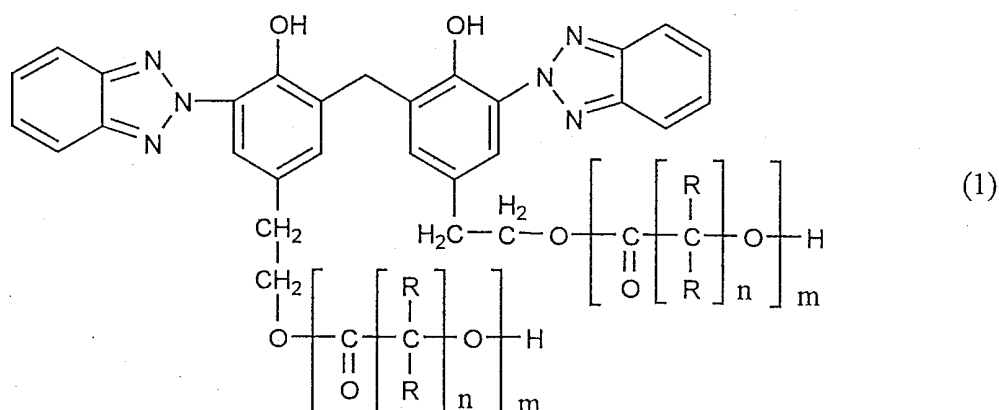


(57) Abstract

A transfer material comprising a releasable base sheet and a protective layer formed on one side of the base sheet, characterized in that the protective layer comprises a cured resin obtained by thermally crosslinking a resin composition curable with heat and actinic energy rays comprising as the active ingredients a polymer having a (meth)acrylic equivalent of 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value of 20 to 500, and a weight-average molecular weight of 5,000 to 50,000, a polyfunctional isocyanate, and an ultraviolet absorber, and that the ultraviolet absorber is a bisbenzotriazole compound represented by formula (1) [wherein R's each independently represents hydrogen or C₁₋₁₀ alkyl; n's each independently is an integer of 4 to 8; and m's each independently is an integer of 1 to 20]. By using the transfer material, a protective coating excellent in weatherability, abrasion resistance, and chemical resistance can be formed on the surface of a molding at low cost without generating cracks in the curved areas.

(57)要約

離型性を有する基体シートと、該基体シートの一方向の表面上に形成された保護層とを、少なくとも有する転写材において、該保護層が、(メタ)アクリル当量100~300 g/eq、水酸基価20~500及び重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートと紫外線吸収剤とを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を熱架橋させて得た、活性エネルギー線硬化性樹脂で成り、そして該紫外線吸収剤が、式



[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、nはそれぞれ独立して4~8の整数であり、mはそれぞれ独立して1~20の整数である。]

で示されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であることを特徴とする転写材が記載されている。本発明の転写材を用いれば、成形品の表面に耐候性、耐磨耗性、及び耐薬品性に優れた保護被覆を、曲面部においてクラックを生じさせないで、低コストで形成できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

転写材、表面保護シート、及びこれらを用いた成形品の製造方法

技術分野

5 本発明は、成形品の表面に耐候性、耐磨耗性、及び耐薬品性に優れた保護被覆を形成するために用いる転写材、及び表面保護シートに関し、これらを用いた耐候性、耐磨耗性、及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法に関する。

背景技術

10 従来より、成形品表面に耐磨耗性及び耐薬品性等に優れた保護被覆を形成する方法としては、離型性を有する基体シート上に保護層が形成された転写材を保護層を内側にして成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離する方法、及び、離型性を有しない基体シート上に保護層が設けられた表面保護シートを保護層を外側にして成形品の表面に接着させる方法等が知られている。

15 例えば、WO 97/40990号公報には、離型性を有する基体シートと、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる保護層とを有する転写材が記載されている。この転写材を用いて成形品表面に耐磨耗性及び耐薬品性等に優れた保護被覆を形成する方法もここに記載されている。具体的には、保護層を内側に向けてこの転写材を成形品の表面に接着させ、基体シートを剥離し、成形品に転写された保護層に活性エネルギー線を照射して完全に硬化させる方法が記載されている。

20 同公報には、離型性を有しない基体シートと、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる保護層とを有する表面保護シートも記載されている。この表面保護シートを用いて成形品表面に耐磨耗性及び耐薬品性等に優れた保護被覆を形成する方法もここに記載されている。具体的には、保護層を外側に向けてこの表面保護シートを成形品の表面に接着させ、保護層に活性エネルギー線を照射して完全に硬化させる方法が記載されている。

25 ここに記載の転写材や表面保護シートで用いられる保護層は、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなっている。熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物とは、熱及び光等の活性エネルギー線のいずれに対しても硬化性を示し、熱及び光の両方を印加して始めて完全に硬化する樹脂組成物をいう。

本来熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は低分子量成分を含んでおり粘性及び流動性でありうる。しかしながら、この熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加熱すると、低分子量成分が架橋して高分子量化するために、得られる熱反応体はタックフリーとなる。他方、この熱反応体は活性エネルギー線で照射されておらず、半ば硬化している状態にあるため柔軟性を保持しており、複雑な形状の成形品の表面に沿って接着させても曲面部においてクラックが生じない。

ここに記載の転写材や表面保護シートは、その保護層が熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体であって、タックフリーであるため取扱いに便利であり、また、柔軟性であるため複雑な形状の成形品の表面に沿わせた場合でも曲面部においてクラックを生じない。

そして、成形品の表面に保護層を形成した後に活性エネルギー線で照射して保護層を完全に硬化させ、耐摩耗性及び耐薬品性等に優れた保護被覆を形成することができる。

他方、成形品表面の保護被覆に紫外線吸収剤を添加して、下層の成形品や絵柄等に耐候性を付与することは公知である。例えば、上記公報には、転写材や表面保護シートの保護層にベンゾトリアゾール系、及びベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤を添加することが記載されている。

しかしながら、従来の紫外線吸収剤のほとんどは低分子量の結晶であるため様々な問題を抱えている。例えば従来の紫外線吸収剤は、分子量が低く、また蒸気圧が高いため、加熱時に蒸散したり、保護層表面から経時的にブリードアウトしたりする。その結果、下層に十分な長期耐候性を付与することが困難である。

また成形品表面の保護被覆は薄く、紫外線を有効に遮断するためには多量の紫外線吸収剤の添加を必要とする。しかしながら、従来の紫外線吸収剤は樹脂との相溶性が低いため、保護被覆に多量に含有させると保護被覆の耐摩耗性、耐薬品性を損なうことが知られている。また、大抵の場合、紫外線吸収剤を保護被覆に大量に含有させると透明性が損なわれる。

本発明は以上のような問題点を解決するものであり、その目的とするところは、成形品の表面に透明性、耐候性、耐摩耗性、及び耐薬品性に優れた保護被覆を、曲面部においてクラックを生じさせないで、低コストで形成できる転写材、及び

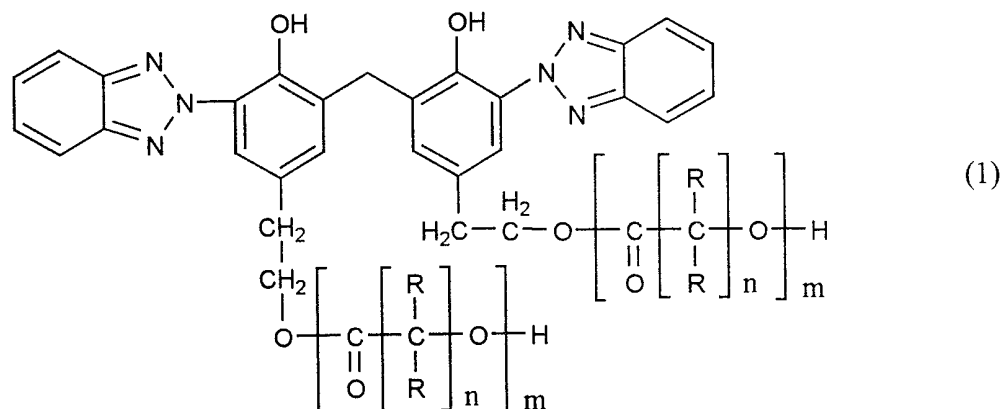
表面保護シートを提供することにある。更に、本発明はこれらを用いた耐候性、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法を提供することも目的としている。

発明の要旨

- 5 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、転写材及び表面保護シートを形成するに当り、特定のポリマー、多官能イソシアネート、及び特定の紫外線吸収剤を有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いれば、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明の転写材及び表面保護シートの保護層は、(メタ)アクリル
10 当量100～300 g/eq、水酸基価20～500及び重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートと紫外線吸収剤とを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を熱架橋させて得た、活性エネルギー線硬化性樹脂において、

上記紫外線吸収剤が、式



15

[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、nはそれぞれ独立して4～8の整数であり、mはそれぞれ独立して1～20の整数である。]

で示されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である活性エネルギー線硬化性樹脂で成る。
20

本発明の一局面は、離型性を有する基体シートと、基体シート的一方の表面上に形成された上記保護層とを、少なくとも有する転写材にある。本発明の他の局面は、離型性を有しない基体シートと、基体シート的一方の表面上に形成された

上記保護層と、基体シートの他方の表面上に形成された接着層とを少なくとも有する表面保護シートにある。

本発明の転写材を用いて耐候性、耐磨耗性、及び耐薬品性に優れる成形品を製造する場合は、転写材を成形品の表面に沿って接着させる工程；基体シートを剥離することにより成形品の表面に保護層を転写する工程；および成形品の表面に転写された保護層に活性エネルギー線を照射する工程；を包含する方法により行うことができる。

本発明の表面保護シートを用いて耐候性、耐磨耗性、及び耐薬品性に優れる成形品を製造する場合は、表面保護シートを成形品の表面に沿って接着させる工程；および該表面保護シートの保護層に活性エネルギー線を照射する工程；を包含する方法により行うことができる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明に係る転写材の一実施態様を示す模式断面図である。

図 2 は本発明に係る転写材の他の実施態様を示す模式断面図である。

図 3 は本発明に係る転写材を用いた耐候性、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施態様を示す模式図である。

図 4 は本発明に係る転写材を用いた耐候性、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施態様を示す模式図である。

図 5 は本発明に係る表面保護シートの一実施態様を示す模式断面図である。

図 6 は本発明に係る表面保護シートの他の実施態様を示す模式断面図である。

図 7 は本発明に係る耐候性、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施態様を示す模式図である。

図 8 は本発明に係る耐候性、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施態様を示す模式図である。

図中、1 は基体シート、2 は保護層、3 は絵柄層、4 は接着層、5 は転写層、6 は転写材、7 は成形品、8 は耐熱ゴム状弾性体、9 は可動型、10 は固定型、11 は熔融樹脂、12 は表面保護シート、13 はヒーター、14 は真空吸引をそれぞれ示す。

発明の詳細な説明

まず、本発明の転写材 6 について説明する（図 1 参照）。

離型性を有する基体シート 1 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、ポリアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの樹脂シート、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、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、あるいは以上の各シートの複合体など、通常の転写材 6 の基体シートとして用いられるものを使用することができる。

基体シート 1 からの転写層 5 の剥離性が良い場合には、基体シート 1 上に転写層 5 を直接設ければよい。基体シート 1 からの転写層 5 の剥離性を改善するためには、基体シート 1 上に転写層 5 を設ける前に、離型層を全面的に形成してもよい。離型層は、転写後または成形同時転写後に基体シート 1 を剥離した際に、基体シート 1 とともに転写層 5 から離型する。

離型層の材質としては、メラミン樹脂系離型剤、シリコーン樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤、セルロース誘導体系離型剤、尿素樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂系離型剤、パラフィン系離型剤およびこれらの複合型離型剤などを用いることができる。離型層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、リップコート法、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ある。

保護層 2 は、転写後または成形同時転写後に基体シート 1 を剥離した際に基体シート 1 または離型層から剥離して転写物の最外層となり、紫外線、薬品及び摩擦から成形品 7 や絵柄層 3 を保護するための層である。この保護層 2 は、（メタ）アクリル当量 100～300 g/e q、水酸基価 20～500、重量平均分子量 5000～50000 のポリマー、多官能イソシアネート、及び下記一般式（1）で表されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を熱架橋させて得た、活性エネルギー線硬化性樹脂である。

保護層 2 のポリマーは、活性エネルギー線照射前後の保護層 2 の物理的・化学的要求性能を考慮して、特定の特性値とされる。すなわち、活性エネルギー線照射時の硬化性の点から、（メタ）アクリル当量は 100～300 g/e q、好ま

しくは150～300 g/e qとされる。(メタ)アクリル当量が300 g/e q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100 g/e q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点から、ポリマーの水酸基価は20～500、好ましくは100～300とされる。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、転写材6の保護層2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、転写材6を刷り重ねたり巻き取ったりすることが難しくなるなどの不利がある。また、水酸基価が500を越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、好ましくは8000～40000である。ポリマーの重量平均分子量が5000未満では転写材6の保護層2の粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足したりするため、やはり転写材6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などの不利がある。また、50000を越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。

ポリマーの製造方法としては、特に限定はなく、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 -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 -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 -不飽和カルボン酸を付加反応させる方法などがある。

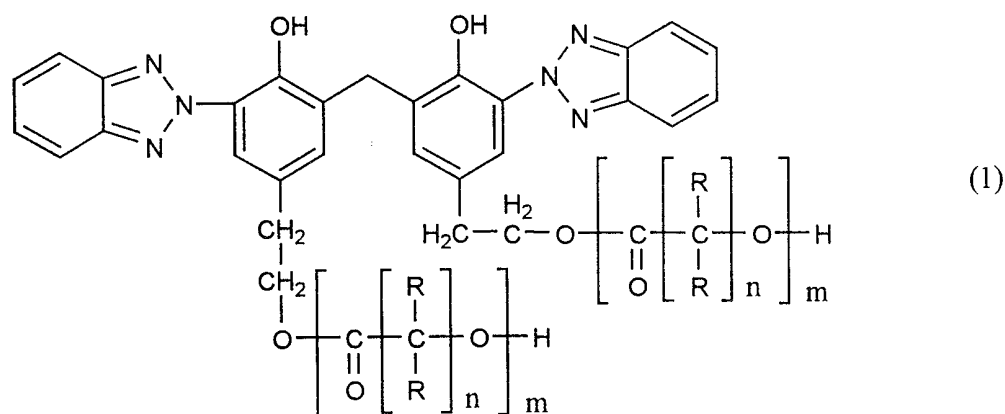
方法[4]を例にとり、本発明で用いるポリマーの製造方法をより具体的に説明する。例えば、グリシジル基を有するポリマーにアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸を付加反応させる方法により本発明で用いるポリマーを容易に得ることができる。

グリシジル基を有するポリマーとして好ましいのは、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート単独重合体、およびグリシジル(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。カ

ルボキシ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、高粘度化やゲル化するため、
5 好ましくない。

いずれにしろ、前記[1]～[4]の各方法を採用する際、ポリマーに関わる前記数値限定範囲を満足するよう、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必要がある。かかる操作は当事者に周知である。

本発明において使用する紫外線吸収剤は、一般式



[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、
nはそれぞれ独立して4～8の整数であり、mはそれぞれ独立して1～20の整数である。]

で示す構造を有するビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である。

このビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤では、一方のベンゾトリアゾールフェノールがもう一方のベンゾトリアゾールフェノールの水酸基の嵩高い置換基となるため、架橋剤等との反応により紫外線吸収性に重要な役割を果たしているフェノール系水酸基を消失することがない。また、分子量が大きいため保護層表面からブリードアウトして濃度が低下することがない。つまり、長期耐候性を付与することが容易であり、接着層との界面に局在化して接着性を阻害したりすることがない。

また、長鎖ポリエステル基が置換しているため、汎用樹脂との相溶性が高く、その結果、保護層の耐摩耗性、耐薬品性、透明性を損なうことがほとんどない。

さらに本発明の紫外線吸収剤は、長鎖ポリエステル基の末端に反応性の高い水酸基を有しており、有効成分の一つである多官能イソシアネートを介してポリマーと結合するため、水や有機溶媒によって抽出されずブリードアウトすることが全くない。つまり、長期耐候性を付与することが容易である。また、長鎖ポリエ

5 テル基の末端に反応性の高い水酸基を有しているため、保護層の耐摩耗性、耐薬品性、透明性を損なうことがほとんどない。

上記一般式(1)で示されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、具体的に2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(グリコロイルオキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロパノイルオキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブタノイルオキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(5-ヒドロキシヘプタノイルオキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(16-ヒドロキシ-4, 11-ジオキソ-3, 10-ジオキサヘキサデシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(23-ヒドロキシ-4, 11, 18-トリオキソ-3, 10, 17-トリオキサトリコシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(30-ヒドロキシ-4, 11, 18, 25-テトラオキソ-3, 10, 17, 24-テトラオキサヘキサデシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(37-ヒドロキシ-4, 11, 18, 25, 32-ヘプタオキソ-3, 10, 24, 31-ヘプタオキサヘプタトリアコンチル)フェノール]等が挙げられ、これらは単独で使用しても二つ以上併用して使用しても、または市販の汎用紫外線吸収剤と併用してもよいし、また保護層

10

15

20

25

以外の層に添加して転写材の他の部位の耐候性付与に使用してもよい。

本発明で使用する紫外線吸収剤の添加量は、前記のポリマー 100 重量部に対して、2～40 重量部、好ましくは 5～20 重量部である。

5 紫外線吸収剤の添加量が 40 重量部を超える場合は、保護層の耐磨耗性を損ない、また 2 重量部より低減した場合、保護層に十分な紫外線遮蔽能を付与することができない。

10 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、格別の限定はなく、公知の各種を使用できる。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-ヘキサレ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。

15 本発明で、多官能イソシアネートをポリマーと併用する理由は、保護層 2 上の絵柄層 3 や接着層 4 の積層に際して、活性エネルギー線照射前の保護層 2 の粘着性を低く保ち、かつ絵柄層 3 や接着層 4 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にある。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、熱架橋樹脂を形成させて、上記性能を付与せんとするものである。

20 この熱架橋樹脂（ポリウレタン）は樹脂全体にわたって網目構造を有する。換言すれば、この熱架橋樹脂は理論上無限大の分子量を有する。そのため、この熱架橋樹脂で構成される保護層は非流動性、非粘着性である。

ポリマーと多官能イソシアネートの使用割合は、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 $1/0.01 \sim 1/1$ 、好ましくは $1/0.05 \sim 1/0.8$ となるように決定される。

25 また、保護層 2 に用いる熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ポリマー、多官能イソシアネート、及び上記式（1）で示されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤以外に、必要に応じて以下のような成分を含有することができる。すなわち、反応性希釈モノマー、溶剤、着色剤、及び式（1）で示されるものとは別の紫外線吸収剤などである。

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十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、公知各種の光重合開始剤を添加する必要がある。また、保護層2は、着色したもので、未着色のものでもよい。

- 5 保護層2に用いる熱及び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含有させてもよい。保護層2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ためである。また、擦れや引っ掻きに対する抵抗性を増すことができる。

10 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。滑剤は、0.5～15重量%、好ましくは1～6重量%の量で含有させる。滑剤の量が0.5重量%を下回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、15重量%を上回ると保護層の透明性が極端に悪くなる。

- 15 保護層2に用いる熱及び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。この熱及び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を活性エネルギー線に露出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、保護層2に用
- 20 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。

25 保護層2の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、リップ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ある。一般に、保護層2は0.5～30 μ m、好ましくは1～6 μ mの厚さに形成する。保護層2の厚さが0.5 μ mを下回ると耐摩耗性、耐薬品性が弱く、30 μ mを上回るとコスト高となり、また箔切れが悪くなり不必要な部分に保護層2が残ってバリとなる。

以上のようにして形成された保護層2を加熱することにより、保護層2は熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋樹脂となる。この熱架橋樹脂はタ

ックフリーの状態にあるため、保護層 2 上に他の層を刷り重ねたり転写材 6 を巻き取ったりすることが容易になる。

この加熱しただけの段階では、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれるエチレン性不飽和基は架橋されていないので、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は完全には架橋硬化していない。換言すれば半ば架橋硬化の状態となる。したがって、保護層 2 は成形品の曲面に適応でき、クラックを生じない程度の可撓性を有する。

加熱による架橋反応は、活性エネルギー線照射による架橋反応に比して制御が容易である。したがって、保護層 2 を架橋させる程度は、用いる熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の種類、及び成形品の曲率等に応じて適宜定めうる。

絵柄層 3 は、保護層 2 の上に、通常は印刷層として形成する。印刷層の材質としては、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、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、アルキ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。

絵柄層 3 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などを用いるとよい。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、リップコート法などのコート法を採用することもできる。

絵柄層 3 は、表現したい絵柄に応じて、全面的に設ける場合や部分的に設ける場合もある。また、絵柄層 3 は、金属蒸着層からなるもの、あるいは印刷層と金属蒸着層との組み合わせからなるものでもよい。

接着層 4 は、成形品 7 表面に上記の各層を接着するものである。接着層 4 は、保護層 2 または絵柄層 3 上の、接着させたい部分に形成する。すなわち、接着させたい部分が全面的なら、接着層 4 を全面的に形成する。また、接着させたい部分が部分的なら、接着層 4 を部分的に形成する。接着層 4 としては、成形品 7 の素材に適した感熱性あるいは感圧性の樹脂を適宜使用する。

たとえば、成形品 7 の材質がポリアクリル系樹脂の場合はポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形品 7 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は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂などを使用すればよい。さらに、成形品 7 の材質がポリプロピレン樹脂の場合は、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が使用可能である。

接着層 4 の形成方法としては、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ある。なお、保護層 2 や絵柄層 3 が成形品 7 に対して充分接着性を有する場合には、接着層 4 を設けなくてもよい。

なお、転写層 5 の構成は、上記した態様に限定されるものではなく、たとえば、成形品 7 の地模様や透明性を生かし、表面保護処理だけを目的とした転写材 6 を用いる場合には、基体シート 1 の上に保護層 2、および接着層 4 を上述のように順次形成して転写層 5 より絵柄層 3 を省略することができる（図 2 参照）。

また、転写層 5 間に、アンカー層を設けてもよい。アンカー層は、転写層 5 間の密着性を高めたり、薬品から成形品 7 や絵柄層 3 を保護するための樹脂層であり、たとえば、二液硬化性ウレタン樹脂、メラミン系やエポキシ系などの熱硬化性樹脂、塩化ビニル共重合体樹脂などの熱可塑性樹脂を用いることができる。アンカー層の形成方法としては、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、グラビア印刷法やスクリーン印刷法などの印刷法がある。

以下、前記した層構成の転写材 6 を用い、本発明に係る耐候性、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法について説明する。

まず、接着層 4 側を下にして、成形品 7 上に転写材 6 を配置する（図 3 参照）。次に、耐熱ゴム状弾性体 8 例えばシリコンラバーを備えたロール転写機、アップダウン転写機などの転写機を用い、温度 80～260℃程度、圧力 50～200 kg/m²程度の条件に設定した耐熱ゴム状弾性体 8 を介して転写材 6 の基体シート 1 側から熱または／および圧力を加える。こうすることにより、接着層 4 が

成形品 7 表面に接着する。

次いで、冷却後に基体シート 1 を剥がすと、基体シート 1 と保護層 2 との境界面で剥離が起こる。また、基体シート 1 上に離型層を設けた場合は、基体シート 1 を剥がすと、離型層と保護層 2 との境界面で剥離が起こる。最後に、活性エネルギー線を照射することにより、成形品 7 に転写された保護層 2 を完全に架橋硬化させる。

活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、 γ 線などを挙げることができる。照射条件は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に応じて定められる。

成形品 7 としては、材質を限定されることはないが、特に樹脂成形品 7、木工製品もしくはこれらの複合製品などを挙げることができる。これらは、透明、半透明、不透明のいずれでもよい。また、成形品 7 は、着色されていても、着色されていなくてもよい。樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS 樹脂、AS 樹脂、AN 樹脂などの汎用樹脂を挙げることができる。また、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、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂などの汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂などのスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラーなどの補強材を添加した複合樹脂も使用できる。

次に、前記した転写材 6 を用い、射出成形による成形同時転写法を利用して樹脂成形品 7 表面に耐候性、耐摩耗性および耐薬品性を付与する方法について説明する（図 4 参照）。まず、可動型 9 と固定型 10 とからなる成形用金型内に転写層 5 を内側にして、つまり、基体シート 1 が固定型 10 に接するように、転写材 6 を送り込む。この際、枚葉の転写材 6 を 1 枚ずつ送り込んでもよいし、長尺の転写材 6 の必要部分を間欠的に送り込んでもよい。長尺の転写材 6 を使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、転写材 6 の絵柄層 3 と成形用金

型との見当が一致するようにするとよい。

また、転写材 6 を間欠的に送り込む際に、転写材 6 の位置をセンサーで検出した後に転写材 6 を可動型 9 と固定型 10 とで固定するようにすれば、常に同じ位置で転写材 6 を固定することができ、絵柄層 3 の位置ずれが生じないので便利である。

成形用金型を閉じた後、可動型 9 に設けたゲートより熔融樹脂 11 を金型内に射出充満させ、成形品 7 を形成するのと同時にその面に転写材 6 を接着させる。樹脂成形品 7 を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品 7 を取り出す。

最後に、基体シート 1 を剥がした後、活性エネルギー線を照射することにより保護層 2 を完全に架橋硬化させる。また、活性エネルギー線を照射した後、基体シート 1 を剥がしてもよい。

本発明の他の態様として、耐磨耗性及び耐薬品性に優れた成形品を製造する別の方法もある。この方法では、離型性を有しない基体シートと、この基体シートの一方の表面上に形成された保護層と、この基体シートの他方の表面上に形成された接着層とを少なくとも有する表面保護シートを用いる。

図 6 は本発明に係る表面保護シートの一実施態様を示す模式断面図である。この表面保護シートは、離型性を有しない基体シート 1 と、基体シートの一方の表面上に形成された上記保護層 2 と、基体シートの他方の表面上に形成された接着層 4 とを有している。

図 5 は本発明に係る表面保護シートの他の実施態様を示す模式断面図である。この表面保護シートは、基体シートと接着層との間に設けられた絵柄層 3 を更に有している。

表面保護シートは、基体シートとして剥離性を有しない材料を用い、また保護層の上に接着層を形成しないこと以外は転写材と同様の材料及び操作で作製される。

離型性を有しない基体シートとしては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂などの樹脂シートを使用することができる。接着層は、基体シートの表面上に設けること以外は転写材のものと同様の材料及び操作で形成する。

この方法では、まず、図 7 に示すように、表面保護シート 1 2 を、保護層を上側にして成形品 7 を覆う様に配置する。次に、ヒーター 1 3 などにより表面保護シート 1 2 を加熱して軟化させ、下方より真空吸引 1 4 する。こうすることにより、基体シート又はその表面に設けられた接着層が成形品 7 の表面に接着される。

5 最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護層を硬化させる。

なお、下方より真空吸引 1 4 するとともに、表面保護シート 1 2 の上方より加圧してもよい。加圧は、流体などにより直接、あるいは更に可撓性シート等を介して行ないうる。

転写材の場合と同様に、射出成形により、成形と同時に接着を行って耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を製造することもできる（インサート成型法）。

10

例えば、図 8 に示すように、まず、可動型 9 と固定型 1 0 とからなる成形用金型内に保護層を外側にして、つまり、保護層が固定型 1 0 に接するように、表面保護シート 1 2 を送り込む。この際、転写材を用いる製造方法と同様の操作を用いてよい。

15 成形用金型を閉じ、可動型 9 に設けたゲートより熔融樹脂 1 1 を金型内に射出充填させ、成形品を形成し、同時にその面に表面保護シート 1 2 の基体シート又はその表面に設けられた接着層を接着させる。樹脂成形品を冷却し、成形用金型を開いて樹脂成形品を取り出す。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護層を硬化させる。

20 実施例

以下の実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、部および%は重量基準である。

合成例 1

25 冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた四頭フラスコに 2, 2' -メチレンビス [6 - (2 H - 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール] (商品名「R U V A - 1 0 0」、大塚化学 (株) 製) 1 2 9. 3 g、ε - カプロラクトン 1 7 0. 3 g (ダイセル化学工業 (株) 製)、モノ - n - ブチルスズ脂肪酸塩 (商品名「S C A T - 2 4」、

三共有機合成（株）製）50ppmを加えた。

反応温度を150℃に保ちながら6時間反応すると酸価（mg KOH/g）1.8、粘度2645cp（60℃）、数平均分子量1391、重量平均分子量1688、Mw/Mn=1.213の目的物である2, 2'-メチレンビス〔6-
5 (2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2,3-ヒドロキシ-4, 11, 18-トリオキソ-3, 10, 17-トリオキサトリコシル)フェノール〕が粘調オイルとして得られた（収率98%）。

実施例1～3、及び比較例1～4

これらの実施例では、本発明の転写材について説明する。

実施例1

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、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の厚さに塗布し離型層を形成した後、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、合成例1の紫外線吸収剤10部および光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバスペシャリティー・ケミカルズ社製）5部を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した。保護層の厚さは5μmとした。

15 150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写材を得た。

20 なお、ワニスAは、以下のようにして得た。

まず、攪拌装置、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部を仕込んだ後、窒素気流下に約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。

25 次いで、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仕込んだ滴下ロートより、

窒素気流下に混合液を約2時間を要して系内に滴下し、3時間同温度に保温後、AIBN10部を仕込み、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部を仕込み混合した後、空気バブリング下にて、110℃まで昇温した。同温度にて8時間保温後、メトキノン1.4部を仕込み、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。

この転写材を用い成形同時転写法を利用して成形品の表面に転写した後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して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/cm²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のトレイ状に成形した。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。

実施例2

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、基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビアコート法にて1μmの厚さに塗布し離型層を形成した後、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）10部、合成例1の紫外線吸収剤10部および光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバスペシャリティー・ケミカルズ社製）5部を配合した保護層をリップコート法にて順次形成した。保護層の厚さは5μmとした。

150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、アンカー層としてウレタン系インキ、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写材を得た。

この転写材を用い成形同時転写法を利用して実施例 1 と同様に成形品の表面に転写した後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して保護層を完全に架橋硬化した。照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

5 実施例 3

実施例 1 のワニス A に代えて、ワニス B を用いた外は実施例 1 と同様に実施した。ワニス B は、初期仕込みでの単量体使用量を GMA 250 部、後仕込みでの単量体使用量を GMA 750 部に変え、AA の使用量を 507 部に変化させた。ワニス B に含まれるポリマーは、アクリル当量 214 g/eq、水酸基価 262、
10 重量平均分子量 20000 であった。

比較例 1

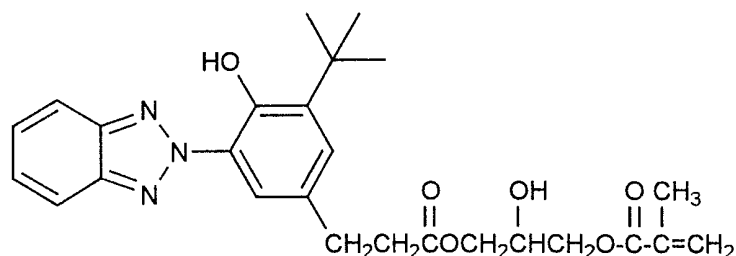
実施例 3 の紫外線吸収剤に代えてベンゾフェノン系紫外線吸収剤（商品名「TINUVIN-326」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）10部を配合することの外は実施例 3 と同様に実施した。

15 比較例 2

実施例 3 の紫外線吸収剤に代えてベンゾフェノン系紫外線吸収剤（商品名「スミソープ 130」住友化学工業（株）製）10部を配合することの外は実施例 3 と同様に実施した。

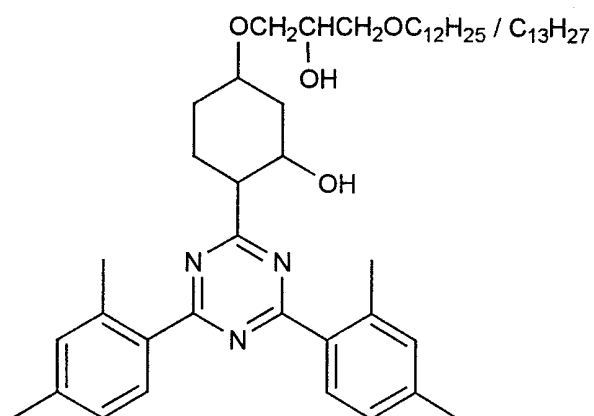
比較例 3

20 実施例 3 の紫外線吸収剤に代えて次の化学式で表されるヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール 10 部を配合することの外は実施例 3 と同様に実施した。



比較例 4

25 実施例 3 の紫外線吸収剤に代えて次の化学式で表されるヒドロキシフェニル-S-トリアジン 10 部を配合することの外は実施例 3 と同様に実施した。



上記実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 4 について、それぞれ透明性、クラックの有無、耐薬品性、耐摩耗性及び耐候性の性能評価を行った（表 1）。

5 透明性は、保護層表面へのブリードの有無を透過での目視判定により、○全くなし、△やや有り、×かなり有りのいずれかで評価した。

クラックの有無は、成形品曲面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。

10 耐薬品性は、ガーゼにメタノールを含浸させ、50 往復擦った後の表面の状態を観察し、目視判定により、◎全く発生なし、○ほとんど発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。

耐摩耗性は、1 cm 角の #000 スチールウールに荷重（100 g、300 g）をかけ、可動距離 2 cm、2 往復／秒で、200 往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、◎極めて良好、○良好、△やや不良、×不良のいずれかで評価した。

15 また、耐候性の評価はメタルハライドランプ（商品名「アイスーパーUVテスター」岩崎電気（株）製、75℃、紫外線強度 100 mW/cm²）で 50 時間暴露後、表面のクラックや層間密着度等を観察と同時に 50 時間暴露後のアクリル樹脂板の E 値と初期の E 値と差（ΔE）を測定して（ΔE 値は小さい方が優れている）評価した。

表 1

	透明性	クラック	耐薬品性	耐摩耗性		耐候性 Δ E
				100 g	300 g	
実施例 1	○	○	○	○	△	3
実施例 2	○	○	○	○	△	4
実施例 3	○	○	○	○	○	3
比較例 1	△	○	△	△	△	3 1
比較例 2	△	○	△	△	△	2 9
比較例 3	○	○	△	○	△	1 5
比較例 4	○	○	△	○	△	1 5

表 1 の評価結果から、次のことが明らかである。

最外層にアクリル当量 100～300 / eq、水酸基価 20～500、重量平均分子量 5000～50000 のポリマーと多官能イソシアネート、特定の紫外線吸収剤とを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の架橋反応生成物からなる保護層を有する実施例 1～3 は、透明性、耐摩耗性、耐薬品性、耐候性に優れ、成形品曲面部においてクラックが発生していない。これに対して、比較例 1～4 はクラックが発生しないが、耐摩耗性、耐薬品性、耐候性で劣るものであった。また、比較例 1 および 2 においては、透明性も劣っていた。

実施例 4～6、及び比較例 5～8

これらの実施例では、本発明の表面保護シートについて説明する。

実施例 4

基体シートとして厚さ 125 μm のアクリル樹脂フィルムを用い、基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成し、反対面に上記ワニス 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、合成例 1 の紫外線吸収剤 10 部および光重合開始剤（商品名イルガキュアー 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）5 部を配合した保護層をグラビア印刷法にて印刷形成した。保護層の厚さは 5 μm とした。80℃で 30 秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させて表面保護シートを得た。

この表面保護シートを用いインサート成形法を利用して成形品の表面に接着した後、紫外線を照射した。なお、成形条件は、樹脂温度 220°C 、金型温度 5°C 、樹脂圧力約 300 kg/cm^2 とした。

成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦 95 mm 、横 65 mm 、立ち上がり 4.5 mm 、コーナー部の $R2.5\text{ mm}$ のトレイ状に成形した。照射条件は、 120 w 、6灯、ランプ高さ 10 cm 、ベルトスピード 15 m/min とした。

実施例 5

基体シートとして厚さ $125\text{ }\mu\text{m}$ のアクリル樹脂フィルムを用い、基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成し、反対面に上記ワニスA 200 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） 10 部、合成例1の紫外線吸収剤 10 部および光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製） 5 部を配合した保護層をグラビア印刷法にて印刷形成した。保護層の厚さは $5\text{ }\mu\text{m}$ とした。 80°C で 30 秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させて表面保護シートを得た。

この表面保護シートを用いインサート成形法を利用して実施例1と同様に成形品の表面に接着した後、紫外線照射した。照射条件は、 120 w/cm 、2灯、ランプ高さ 10 cm 、ベルトスピード 2.5 m/min とした。

実施例 6

ワニスAに代えて、上記ワニスBを用いた外は実施例4と同様に実施した。

比較例 5

実施例6の紫外線吸収剤に代えてベンゾフェノン系紫外線吸収剤（商品名「TINUVIN-326」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製） 10 部を配合することの外は実施例6と同様に実施した。

比較例 6

実施例6の紫外線吸収剤に代えてベンゾフェノン系紫外線吸収剤（商品名「ミソープ130」住友化学工業（株）製） 10 部を配合することの外は実施例6と同様に実施した。

比較例 7

実施例 6 の紫外線吸収剤に代えて比較例 3 で用いたのと同じヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール 10 部を配合することの外は実施例 6 と同様に実施した。

比較例 8

- 5 実施例 6 の紫外線吸収剤に代えて比較例 4 で用いたのと同じヒドロキシフェニル-S-トリアジン 10 部を配合することの外は実施例 6 と同様に実施した。

上記実施例 4～6 および比較例 5～8 について、それぞれ透明性、クラックの有無、耐薬品性、耐摩耗性及び耐候性の性能評価を行った（表 2）。

- 10 透明性は、保護層表面へのブリードの有無を透過での目視判定により、○全くなし、△やや有り、×かなり有りのいずれかで評価した。

クラックの有無は、成形品曲面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。

- 15 耐薬品性は、ガーゼにメタノールを含浸させ、50 往復擦った後の表面の状態を観察し、目視判定により、◎全く発生なし、○ほとんど発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。

耐摩耗性は、1 cm 角の #000 スチールウールに荷重（100 g、300 g）をかけ、可動距離 2 cm、2 往復／秒で、200 往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、◎極めて良好、○良好、△やや不良、×不良のいずれかで評価した。

- 20 また、耐候性の評価はメタルハライドランプ（商品名「アイスーパーUVテスター」岩崎電気（株）製、75℃、紫外線強度 100 mW/cm²）で 50 時間暴露後、表面のクラックや層間密着度等を観察と同時に 50 時間暴露後のアクリル樹脂板の E 値と初期の E 値と差（ΔE）を測定して（ΔE 値は小さい方が優れている）評価した。

表 2

	透明性	クラック	耐薬品性	耐摩耗性		耐候性 Δ E
				100 g	300 g	
実施例 4	○	○	○	○	△	3
実施例 5	○	○	○	○	△	4
実施例 6	○	○	○	○	○	3
比較例 5	△	○	△	△	△	3 1
比較例 6	△	○	△	△	△	2 9
比較例 7	○	○	△	○	△	1 5
比較例 8	○	○	△	○	△	1 5

表 2 の評価結果から、次のことが明らかである。

最外層にアクリル当量 100～300 g/e q、水酸基価 20～500、重量平均分子量 5000～50000 のポリマーと多官能イソシアネート、特定の紫外線吸収剤とを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の架橋反応生成物からなる保護層を有する実施例 4～6 は、透明性、耐摩耗性、耐薬品性、耐候性に優れ、成形品曲面部においてクラックが発生していない。

これに対して、比較例 5～8 はクラックが発生しないが、耐摩耗性、耐薬品性、耐候性で劣るものであった。また、比較例 5 および 6 においては、透明性も劣っていた。

発明の効果

本発明の転写材及び表面保護シートは、保護層が、(メタ)アクリル当量 100～300 g/e q、水酸基価 20～500、重量平均分子量 5000～50000 のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の架橋反応生成物からなり、成形品の表面に転写されたのちにこの保護層が活性エネルギー線照射により架橋硬化されるので、耐候性、耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品を得ることができ、かつ成形品曲面部においてクラックを発生させない。また、転写材作製時に加熱により保護層を半ば架橋硬化させるため、活性エネルギー線照射に際し巨大な活性エネルギー線照射装置が不要であり、低コストで済む。

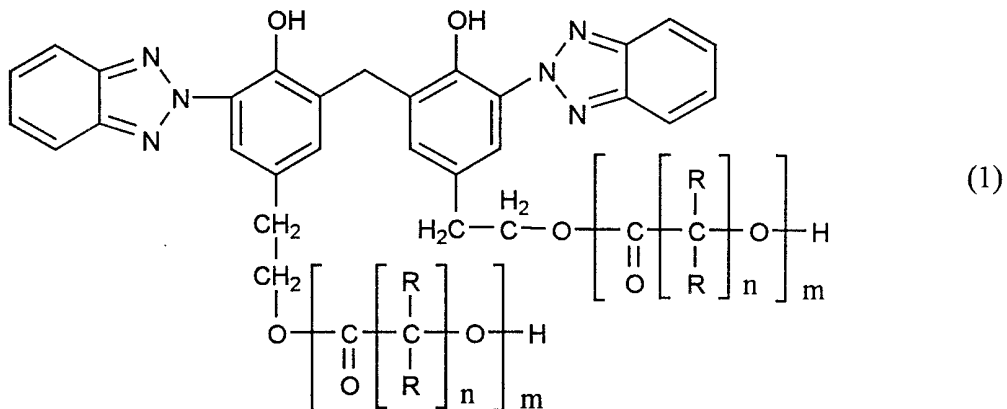
そして、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の有効成分として特定の紫外線吸収剤を含有しているので、保護層は下層に十分な長期耐候性を付与するこ

とが容易であり、保護層の耐摩耗性、耐薬品性、透明性を損なうことがない。

請 求 の 範 囲

1. 離型性を有する基体シートと、該基体シートの一方向の表面上に形成された保護層とを、少なくとも有する転写材において、

該保護層が、(メタ)アクリル当量100～300 g/eq、水酸基価20～500及び重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートと紫外線吸収剤とを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を熱架橋させて得た、活性エネルギー線硬化性樹脂で成り、そして該紫外線吸収剤が、式



[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、nはそれぞれ独立して4～8の整数であり、mはそれぞれ独立して1～20の整数である。]

で示されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であることを特徴とする転写材。

2. 前記ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体に α 、 β -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物である請求項1記載の転写材。

3. 前記グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(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である請求項2記載の転写材。

4. 前記保護層の上に形成された接着層を更に有する請求項1記載の転写材。

5. 保護層の上に順次形成された絵柄層および接着層を更に有する請求項1記載の転写材。

6. 請求項1～5のいずれかに記載の転写材を成形品の表面に沿って接着させる工程；

基体シートを剥離することにより成形品の表面に保護層を転写する工程；および

5 成形品の表面に転写された保護層に活性エネルギー線を照射する工程；

を包含する耐摩耗性、耐薬品性及び耐候性に優れた成形品の製造方法。

7. 前記転写材を成形品の表面に沿って接着させる工程を、

保護層を内側にして転写材を成形金型内に設置する工程；及び

キャビティ内に樹脂を射出充満させ、樹脂成形を行い、同時にその表面に転写

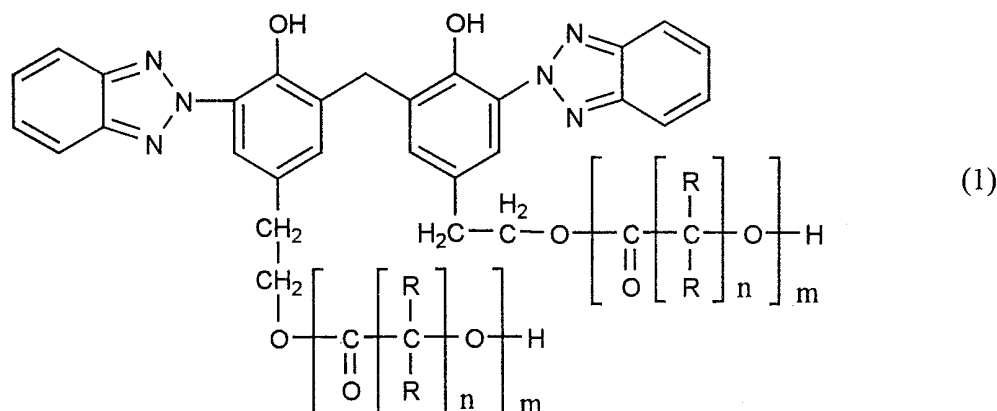
10 材を接着させる工程；

を包含する方法により行う請求項6記載の方法。

8. (i) 離型性を有しない基体シートと、該基体シート的一方の表面上に形成された保護層と、該基体シートの他方の表面上に形成された接着層とを少なくとも有する表面保護シートにおいて、

15 該保護層が、(メタ)アクリル当量100～300 g/eq、水酸基価20～500及び重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートと紫外線吸収剤とを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を熱架橋させて得た、活性エネルギー線硬化性樹脂で成り、そして

該紫外線吸収剤が、式



20

[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、nはそれぞれ独立して4～8の整数であり、mはそれぞれ独立して1～20の整数である。]

で示されるビスベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であることを特徴とする表面保護シートを、成形品の表面に沿って接着させる工程；および

(ii) 該表面保護シートの保護層に活性エネルギー線を照射する工程；

を包含する耐磨耗性、耐薬品性及び耐候性に優れた成形品の製造方法。

- 5 9. 前記表面保護シートを成形品の表面に沿って接着させる工程を、
成形品の上方に表面保護シートを配置する工程；
加熱することにより該表面保護シートを軟化させる工程；及び
該表面保護シートを下方より真空吸引する工程；

を包含する方法により行う請求項8記載の方法。

- 10 10. 前記表面保護シートを成形品の表面に沿って接着させる工程を、
保護層を外側にして表面保護シートを成形金型内に設置する工程；及び
キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形を行い、同時にその表面に表面
保護シートを接着させる工程；
を包含する方法により行う請求項8記載の方法。

- 15 11. 前記ポリマーが、グリシジル（メタ）アクリレート系重合体に α 、 β -
不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物である請求項8記載の方法。

12. 前記グリシジル（メタ）アクリレート系重合体が、グリシジル（メタ）
アクリレートの単独重合体、またはグリシジル（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である請求項11記載の
方法。

- 20 13. 前記表面保護シートが、基体シートと接着層との間に設けられた絵柄層
を更に有する請求項8記載の方法。

図1

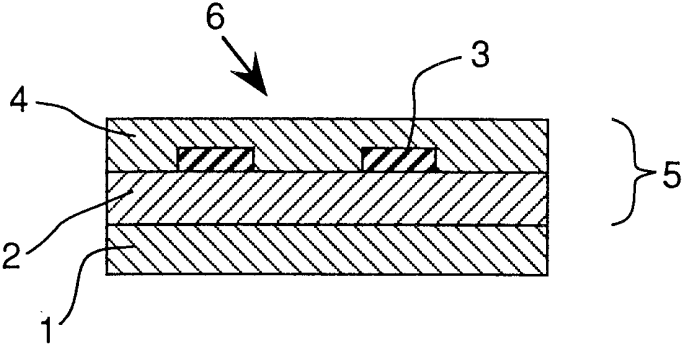


図2

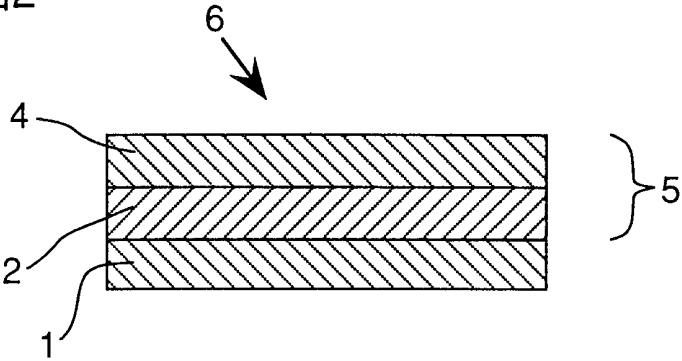
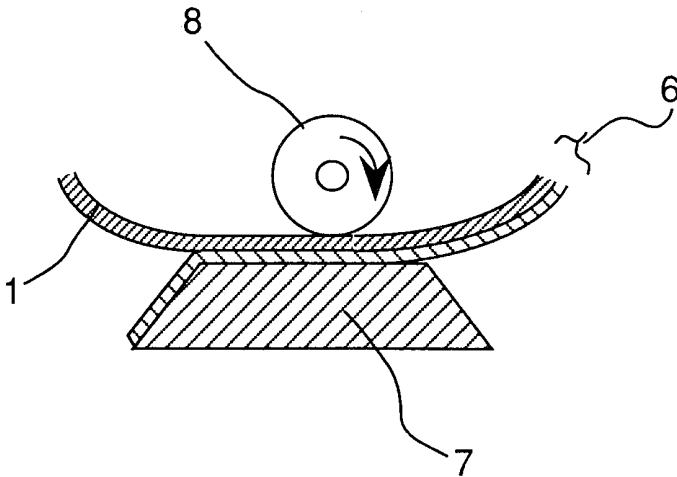
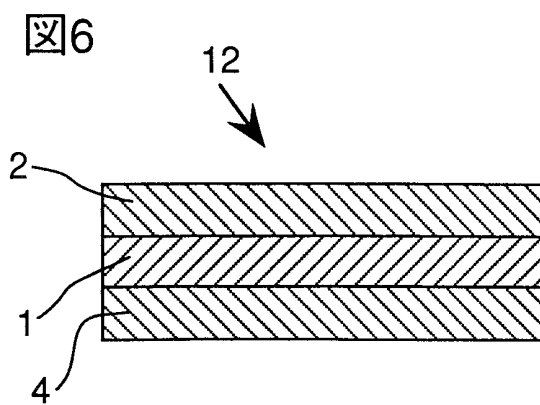
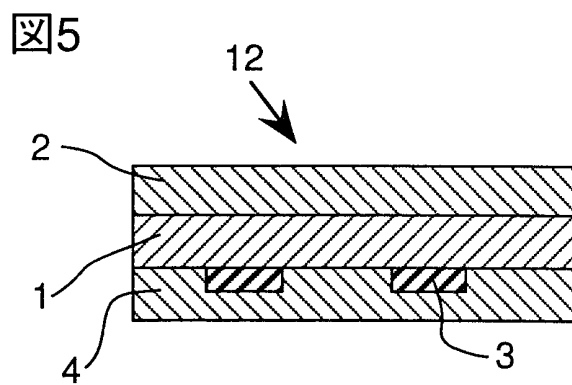
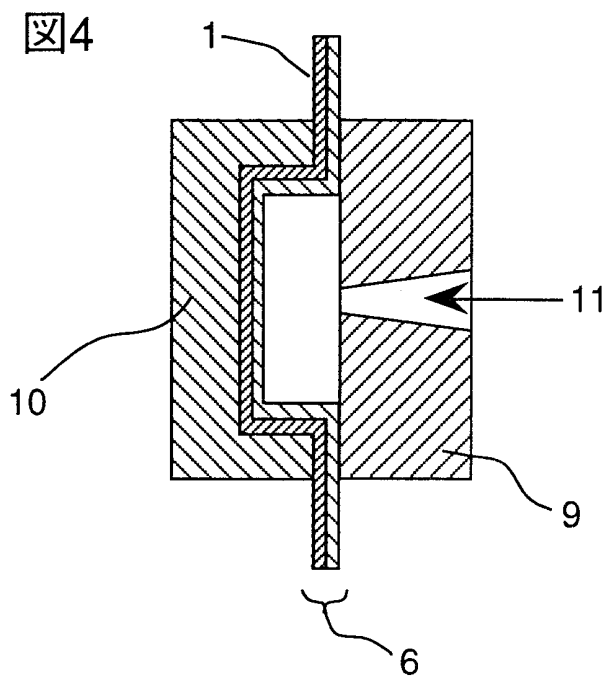


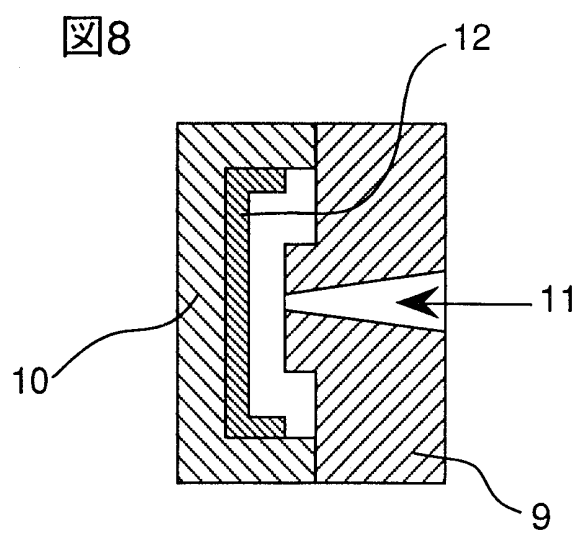
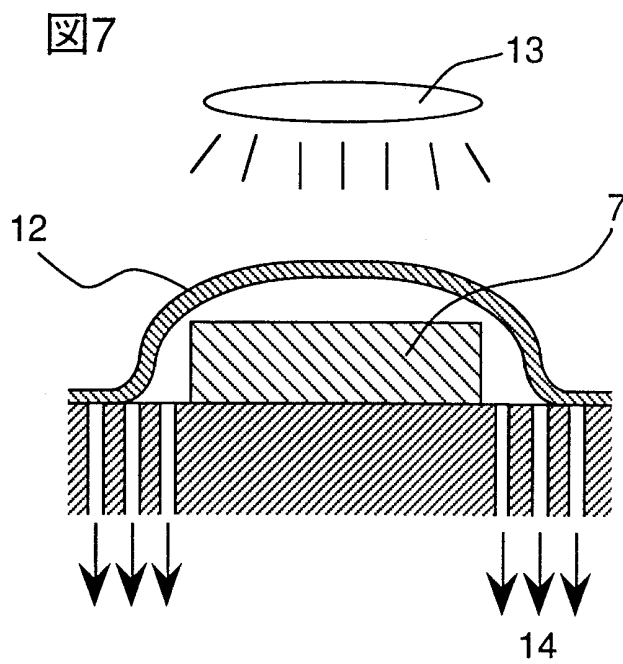
図3



2/3



3/3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B44C1/17, C08L75/04, C08K5/3475, C08G18/62,
C09K3/00, B29C45/14

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)

Int.Cl.⁷ B44C1/17, C08L75/04, C08K5/3475, C08G18/62,
C09K3/00, B29C45/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

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

CAS on-line

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-132794, A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICAL MFG. CO., LTD.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; Claim 1; Par. No. [0018]; Fig. 3 (Family: none)	1-7
A	JP, 8-2192, A (CI Kasei Co., Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims; Claims 1-5; Par. nos. [0031] - [0037] (Family: none)	1-7
A	JP, 11-152343, A (MITSUBISHI CHEMICAL MKV COMPANY), 08 June, 1999 (08.06.99), Claims; Claims 1-10; Par. No. [0012] (Family: none)	8-13

☒ 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 document 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
20 December, 1999 (20.12.99)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5001177, A (BAYER AG), 19 March, 1991 (19.03.91), Claims; Claim 1; column 5; Example, & JP, 6-263976, A Claims; Claim 1; Par. Nos. [0039]-[0042] & EP, 247480, A & DE, 3617978, A & ZA, 8703816, A & CA, 1312404, C & DE, 3786302, G & ES, 2055693, T3	1-13
EX	JP, 11-320768, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 24 November, 1999 (24.11.99), Claims; Claim 1; Par. Nos. [0041]-[0042] (Family: none)	1-13
EX	JP, 10-265557, A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims; Claims 1-5 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05314

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B44C1/17, C08L75/04, C08K5/3475, C08G18/62,
C09K3/00, B29C45/14

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. Cl⁷ B44C1/17, C08L75/04, C08K5/3475, C08G18/62,
C09K3/00, B29C45/14

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999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)

CAS on-line

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 請求の範囲の番号
A	J P, 8-132794, A (大日精化工業株式会社) 28. 5月. 1996 (28. 05. 96), 特許請求の範囲請求 項1, パラグラフ【0018】, 図3 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 8-2192, A (シーアイ化成株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 特許請求の範囲請求項 1-5, パラグラフ【0031】-【0037】 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 11-152343, A (三菱化学エムケーブイ株式会社) 8. 6月. 1999 (08. 06. 99), 特許請求の範囲請求項 1-10, パラグラフ【0012】 (ファミリーなし)	8-13

☒ 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

20. 12. 99

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

木村 史郎

2H

8006

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

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 請求の範囲の番号
A	US, 5 0 0 1 1 7 7, A (BAYER AG) 19. 3月. 1991 (19. 03. 91), 特許請求の範囲請求 項1, 第5欄の実施例, & J P, 6-263976, A, 特許請求の範囲請求項1, パラグ ラフ【0039】-【0042】 & EP, 247480, A & DE, 3617978, A & ZA, 8703816, A & CA, 1312404, C & DE, 3786302, G & ES, 2055693, T3	1-13
EX	J P, 11-320768, A (大塚化学株式会社) 24. 11月. 1999 (24. 11. 99), 特許請求の範囲請 求項1, パラグラフ【0041】-【0042】(ファミリーな し)	1-13
EX	J P, 10-265557, A (ダイセル化学工業株式会社) 6. 10月. 1998 (06. 10. 98), 特許請求の範囲請求 項1-5 (ファミリーなし)	1-13