(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
2018年9月7日(07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/159684 A1

(51) 国際特許分類:
B44C 1/17 (2006.01)　*B32B 27/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)　*B32B 27/30* (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/007522

(22) 国際出願日：　2018年2月28日(28.02.2018)

(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 2017-037558　2017年2月28日(28.02.2017)　JP
特願 2017-037559　2017年2月28日(28.02.2017)　JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (**DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大田 直樹(**OOTA, Naoki**); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 野田 明寿(**NODA, Akihisa**); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 横山 大輔(**YOKOYAMA, Daisuke**); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 中津川 雄二(**NAKATSUGAWA, Yuji**); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

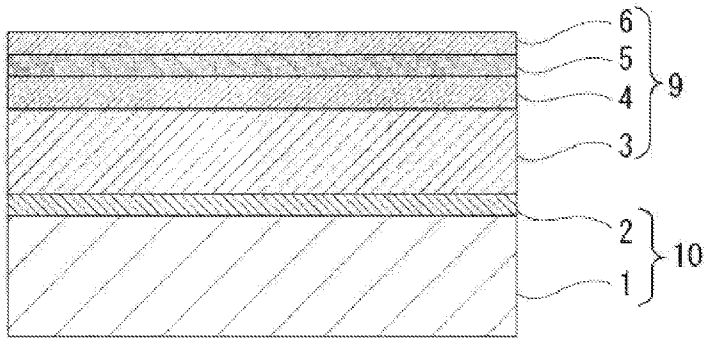
(74) 代理人: 田中 順也, 外(**TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** THREE-DIMENSIONAL MOLDING TRANSFER FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING RESIN MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称： 三次元成形用転写フィルム、その製造方法、及び樹脂成形品の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is a three-dimensional molding transfer film that has excellent moldability, excellent scratch resistance, and can suitably apply a highly glossy design to a resin molded article. The three-dimensional molding transfer film comprises at least a protection layer on a transfer substrate, wherein the protection layer is formed of cured material of an ionizing radiation curable resin composition containing polycarbonate (meta)acrylate, and the protection layer has a Martens hardness of 6 N/mm^2 or more and 40 N/mm^2 or less. Alternatively, the three-dimensional molding transfer film comprises a transfer layer on a mold releasing layer of a support body having a transfer substrate and the mold releasing layer, wherein the mold releasing layer has a Martens hardness of 7 N/mm^2 or more and 45 N/mm^2 or less.

WO 2018/159684 A1

[続葉有]

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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:優れた成形性を有しており、さらに、耐傷性に優れ、高艶の意匠を樹脂成形品に好適に付与することができる、三次元成形用転写フィルムを提供する。三次元成形用転写フィルムは、転写用基材上に、少なくとも保護層を有する三次元成形用転写フィルムであって、前記保護層が、ポリカーボネート(メタ)アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されており、前記保護層のマルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下であるか、転写用基材及び離型層を有する支持体の前記離型層上に、転写層を有する三次元成形用転写フィルムであって、前記離型層のマルテンス硬さが、７Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

三次元成形用転写フィルム、その製造方法、及び樹脂成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、三次元成形用転写フィルム、その製造方法、及び樹脂成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車内外装、建材内装材、家電製品などに使用される樹脂成形品や、無機ガラス代替材料として用いられる有機ガラス等に用いられる樹脂成形品などにおいては、表面保護や意匠性の付与などを目的として、三次元成形フィルムを用いて保護層を積層する技術が用いられている。このような技術に使用される三次元成形フィルムとしては、ラミネート型の三次元成形フィルムと、転写型の三次元成形フィルムとに大別することができる。ラミネート型の三次元成形フィルムは、支持基材上に保護層が最表面に位置するように積層されており、支持基材側に成形樹脂を積層することで、樹脂成形品中に支持基材が取り込まれるように用いられる。一方、転写型の三次元成形フィルムは、支持基材上に直接、または必要により設けられる離型層を介して保護層が積層されており、支持基材とは反対側に成形樹脂を積層後、支持基材を剥離することで、樹脂成形品に支持基材が残らないようにして用いられる。これら２種類の三次元成形フィルムは、樹脂成形品の形状や求める機能などに応じて使い分けがなされている。

[0003] このような三次元成形フィルムに設けられる保護層としては、樹脂成形品に優れた表面物性を付与する観点から、紫外線や電子線等に代表される電離放射線を照射することにより化学的に架橋して硬化する、電離放射線硬化性樹脂を含む樹脂組成物を用いることが好ましいとされている。かかる三次元成形フィルムは、その保護層を、三次元成形フィルムの状態で既に電離放射線により硬化させたものと、成形加工により樹脂成形品とした後に硬化させ

たものとに大別されるが、成形加工後の工程を簡便にして生産性を高める観点からは前者が好ましいと考えられている。しかしながら、三次元成形フィルムの段階で保護層が硬化されると、三次元成形フィルムの柔軟性が低下しており、成形加工の過程で保護層にクラックが生じる恐れがあるため、成形性に優れた樹脂組成物を選択する必要が生じる。特に、上記した転写型の三次元成形フィルムの場合、保護層上には、通常、意匠層や接着層などの他の層を積層する必要があるという点、成形加工において保護層から支持基材を剥離されなければならないという点、支持基材を剥離することで表出した面が優れた物性を発現しなければならないという点などから、ラミネート型に比して、樹脂組成物の設計がより難しいという問題がある。

[0004] このような従来技術の下、特許文献１及び２には、保護層をポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物を用いて形成する技術が開示されている。このような樹脂組成物を用いることにより、保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成された転写型の三次元成形フィルムにおいても、三次元成形性と耐傷性の両立を図ることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１２－５６２３６号公報

特許文献2：特開２０１３－１１１９２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 樹脂成形品の製造に使用される三次元成形フィルムを、例えばピアノブラックのような高艶（たとえば、グロス値が８０以上）の黒色とした場合、保護層の表面に傷が付くと、傷が非常に目立ちやすいという問題がある。このような耐傷性の問題を解決する手法としては、保護層に柔らかい素材を用いて、自己修復性を付与する方法が知られている。しかしながら、研究を進め

ると保護層を柔らかくすると、保護層の密度が低下して反射率が低下し、高艶とすることが困難になるという問題が明らかになった。

[0007] このような状況下、本発明の第１の実施態様は、優れた成形性を有しており、さらに、耐傷性に優れ、高艶の意匠を樹脂成形品に好適に付与することができる、三次元成形用転写フィルムを提供することを主な目的とする。さらに、本発明の第１の実施態様は、当該三次元成形フィルムの製造方法、及び当該三次元成形フィルムを用いた樹脂成形品の製造方法を提供することも目的とする。

[0008] また、本発明者らが検討を重ねたところ、転写型の三次元成形フィルムにおいて、三次元成形後に剥離される支持基材の離型層の物性が、三次元成形フィルムの成形性、さらには、成形後に支持基材が剥離された樹脂成形品の耐久性や耐薬品性にまで影響を与えることも見出した。

[0009] このような状況下、本発明の第２の実施態様は、優れた成形性を有しており、さらに、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐久性及び耐薬品性を付与することができる、三次元成形用転写フィルムを提供することを主な目的とする。さらに、本発明の第２の実施態様は、当該三次元成形用転写フィルムを用いた樹脂成形品の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記第１の実施態様の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、転写用基材上に、少なくとも保護層を有する三次元成形用転写フィルムであって、保護層が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されており、保護層のマルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下である三次元成形用転写フィルムは、優れた成形性を有しており、さらに、耐傷性に優れ、高艶の意匠を樹脂成形品に好適に付与できることを見出した。本発明の第１の実施態様は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0011] 即ち、本発明の第１の実施態様は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項１Ａ．　転写用基材上に、少なくとも保護層を有する三次元成形用転写フィルムであって、

前記保護層が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されており、

前記保護層のマルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下である、三次元成形用転写フィルム。

項２Ａ．　前記転写用基材上に、少なくとも、前記保護層及びプライマー層をこの順に有する、項１Ａに記載の三次元成形用転写フィルム。

項３Ａ．　前記プライマー層が、ポリオール及び／又はその硬化物を含む、項２Ａに記載の三次元成形用転写フィルム。

項４Ａ．　前記ポリオールが、アクリルポリオールを含む、項３Ａに記載の三次元成形用転写フィルム。

項５Ａ．　前記保護層の前記転写用基材とは反対側に、装飾層、接着層、及び透明樹脂層からなる群より選択された少なくとも１種を有する、項１Ａ～４Ａのいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

項６Ａ．　転写用基材上に、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物からなる層を積層する工程と、

前記電離放射線硬化性樹脂組成物に電離放射線を照射し、前記電離放射線硬化性樹脂組成物からなる層を硬化させて、前記転写用基材上に、マルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下の保護層を形成する工程と、

を備える、三次元成形用転写フィルムの製造方法。

項７Ａ．　項１Ａ～５Ａのいずれかに記載の三次元成形用転写フィルムの前記保護層側に成形樹脂層を積層する工程と、

前記転写用基材を前記保護層から剥離する工程と、

を備える、樹脂成形品の製造方法。

[0012]　また、本発明者らは、前記第２の実施態様の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、少なくとも転写用基材及び離型層を有する支持体の前記離型層上に、転写層を有する三次元成形用転写フィルムであって、離型層の

マルテンス硬さが、７Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である三次元成形用転写フィルムは、優れた成形性を有しており、さらに、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐久性及び耐薬品性を付与できることを見出した。本発明の第２の実施態様は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0013] 即ち、本発明の第２の実施態様は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項１Ｂ． 少なくとも転写用基材及び離型層を有する支持体の前記離型層上に、転写層を有する三次元成形用転写フィルムであって、

前記離型層のマルテンス硬さが、７Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である、三次元成形用転写フィルム。

項２Ｂ． 前記離型層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されている、項１Ｂに記載の三次元成形用転写フィルム。

項３Ｂ． 前記離型層の前記電離放射線硬化性樹脂組成物が、ポリカーボネート（メタ）アクリレート及び多官能（メタ）アクリレートを含んでいる、項１Ｂ又は２Ｂに記載の三次元成形用転写フィルム。

項４Ｂ． 前記離型層の厚みが、２．０μｍ以下である、項１Ｂ～３Ｂのいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

項５Ｂ． 前記転写層が保護層を有しており、

前記保護層が、前記離型層と接面している、項１Ｂ～４Ｂのいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

項６Ｂ． 前記保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されている、項５Ｂに記載の三次元成形用転写フィルム。

項７Ｂ． 前記保護層の前記電離放射線硬化性樹脂組成物が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含んでいる、項５Ｂ又は６Ｂに記載の三次元成形用転写フィルム。

項８Ｂ． 前記転写層が、装飾層、接着層、及び透明樹脂層からなる群より選択された少なくとも１種を有する、項１Ｂ～７Ｂのいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

項９Ｂ．　項１Ｂ～８Ｂのいずれかに記載の三次元成形用転写フィルムの前記転写層側に成形樹脂層を積層する工程と、

前記支持体を前記転写層から剥離する工程と、

を備える、樹脂成形品の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の第１の実施態様によれば、優れた成形性を有しており、さらに、耐傷性に優れ、高艶の意匠を樹脂成形品に好適に付与できる、三次元成形用転写フィルムを提供することができる。また、本発明の第１の実施態様によれば、当該三次元成形用転写フィルムの製造方法、及び当該三次元成形用転写フィルムを用いた樹脂成形品の製造方法を提供することもできる。

[0015] また、本発明の第２の実施態様によれば、優れた成形性を有しており、さらに、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐久性及び耐薬品性を付与できる、三次元成形用転写フィルムを提供することができる。また、本発明の第２の実施態様によれば、当該三次元成形用転写フィルムを利用した樹脂成形品の製造方法を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の三次元成形用転写フィルムの一形態の断面構造の模式図である。

[図2]本発明の三次元成形用転写フィルムの一形態の断面構造の模式図である。

[図3]本発明の支持体付き樹脂成形品の一形態の断面構造の模式図である。

[図4]本発明の樹脂成形品の一形態の断面構造の模式図である。

[図5]マルテンス硬さの測定方法を模式的に示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] １．三次元成形用転写フィルム

本発明の第１の態様の三次元成形用転写フィルムは、転写用基材上に、少なくとも保護層を有する三次元成形用転写フィルムであって、保護層が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の

硬化物により形成されており、保護層のマルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることを特徴とする。第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムでは、このような構成を有することにより、優れた成形性を有しており、さらに、耐傷性に優れ、高艶の意匠を樹脂成形品に好適に付与することができる。以下、第１の態様の三次元成形用転写フィルムについて詳述する。

[0018] また、本発明の第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、少なくとも転写用基材及び離型層を有する支持体の離型層上に、転写層を有する三次元成形用転写フィルムであって、離型層のマルテンス硬さが、７Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることを特徴とする。第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムでは、このような構成を有することにより、優れた成形性を有しており、さらに、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐久性及び耐薬品性を付与することができる。以下、第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムについて詳述する。

[0019] なお、本明細書において、「～」で示される数値範囲は「以上」、「以下」を意味する。例えば、２～１５ｍｍとの表記は、２ｍｍ以上１５ｍｍ以下を意味する。また、後述の通り、本発明（第１の実施態様及び第２の実施態様）の三次元成形用転写フィルムは、装飾層などを有していなくてもよく、例えば透明であってもよい。また、「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味し、他の類似するものも同様の意である。また、本明細書において、第１の実施態様または第２の実施態様についての説明であることを特に明示せず、本発明について説明している場合、第１の実施態様及び第２の実施態様に共通する説明であることを意味している。

[0020] 三次元成形用転写フィルムの積層構造

第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、転写用基材１上に、少なくとも保護層３を有する。保護層３の転写用基材１とは反対側には、保護層３と隣接する層との密着性を向上させることなどを目的として、必要に応じて、プライマー層４を設けてもよい。また、転写用基材１の保護層３側の表

面には、転写用基材１と保護層３との剥離性を高めることなどを目的として、必要に応じて、離型層２を設けてもよい。第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムにおいては、転写用基材１及び必要に応じて設けられる離型層２が、支持体１０を構成しており、当該支持体１０は、三次元成形用転写フィルムを成形樹脂層８に積層させた後に、剥離除去される。

[0021] 第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、三次元成形用転写フィルムに装飾性を付与することなどを目的として、必要に応じて、装飾層５を設けてもよい。また、成形樹脂層８の密着性を高めることなどを目的として、必要に応じて、接着層６を有していてもよい。また、保護層３やプライマー層４と接着層６との密着性を向上させることなどを目的として、必要に応じて、透明樹脂層７を設けてもよい。第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムにおいて、保護層３、必要に応じてさらに設けられるプライマー層４、装飾層５、接着層６、透明樹脂層７などが、転写層９を構成しており、転写層９が成形樹脂層８に転写されて第１の実施態様の樹脂成形品となる。

[0022] 第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムの積層構造として、転写用基材／保護層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／保護層／プライマー層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層／接着層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／透明樹脂層／接着層がこの順に積層された積層構造などが挙げられる。

[0023] また、第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、転写用基材１及び離型層２を有する支持体１０の離型層２上に、転写層９を有する。第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムにおいては、転写用基材１及び離型層２が、支持体１０を構成しており、当該支持体１０は、三次元成形用転写フィルムを成形樹脂層８に積層させた後に、剥離除去される。

[0024] 第２の実施態様において、転写層９は、保護層３を有していることが好ま

しい。また、保護層３は、離型層２と接面していることが好ましい。また、転写層９が保護層３を有する場合、保護層３の支持体１０とは反対側には、保護層３と隣接する層との密着性を向上させることなどを目的として、必要に応じて、プライマー層４を設けてもよい。また、転写層９には、三次元成形用転写フィルムに装飾性を付与することなどを目的として、必要に応じて、装飾層５を設けてもよい。また、成形樹脂層８の密着性を高めることなどを目的として、必要に応じて、接着層６を有していてもよい。また、保護層３やプライマー層４と接着層６との密着性を向上させることなどを目的として、必要に応じて、透明樹脂層７を設けてもよい。第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムにおいて、保護層３、プライマー層４、装飾層５、接着層６、透明樹脂層７などが、転写層９を構成しており、転写層９が成形樹脂層８に転写されて第２の実施態様の樹脂成形品となる。

[0025] 第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムの積層構造として、転写用基材／離型層／保護層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層／接着層がこの順に積層された積層構造；転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／透明樹脂層／接着層がこの順に積層された積層構造などが挙げられる。

[0026] 図１に、本発明の三次元成形用転写フィルムの積層構造の一態様として、転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層／接着層がこの順に積層された三次元成形用転写フィルムの一形態の断面構造の模式図を示す。また、図２に、本発明の三次元成形用転写フィルムの積層構造の一態様として、転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／透明樹脂層／接着層がこの順に積層された三次元成形用転写フィルムの一形態の断面構造の模式図を示す。

[0027] 三次元成形用転写フィルムを形成する各層の組成

［支持体１０］

第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、支持体１０として、転写用基材１、必要に応じて離型層２を有する。転写用基材１の上に形成された保護層３、必要に応じてさらに形成されるプライマー層４、装飾層５、接着層６、透明樹脂層７などが、転写層９を構成している。第１の実施態様においては、三次元成形用転写フィルムと成形樹脂を一体成形した後に、支持体１０と転写層９の界面が引き剥がされ、支持体１０が剥離除去されて樹脂成形品が得られる。

[0028] また、第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、支持体１０として、転写用基材１及び離型層２を有する。支持体１０の上に形成された保護層３、プライマー層４、装飾層５、接着層６、透明樹脂層７などが、転写層９を構成している。第２の実施態様においては、三次元成形用転写フィルムと成形樹脂を一体成形した後に、支持体１０の離型層２と転写層９の界面が引き剥がされ、支持体１０が剥離除去されて樹脂成形品が得られる。

[0029] （転写用基材１）

本発明において、転写用基材１は、三次元成形用転写フィルムの支持部材としての役割を果たす。本発明で用いられる転写用基材１は、真空成形適性を考慮して選定され、代表的には熱可塑性樹脂からなる樹脂シートが使用される。該熱可塑性樹脂としては、ポリエステル樹脂；アクリル樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）；塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

[0030] 本発明においては、転写用基材１として、ポリエステルシートを用いることが、耐熱性、寸法安定性、成形性、及び汎用性の点で好ましい。ポリエステルシートを構成するポリエステル樹脂とは、多価カルボン酸と、多価アルコールとから重縮合によって得られるエステル基を含むポリマーを示し、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）などを好ましく挙げることができ、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）が、耐熱性や寸法安定性の点で

特に好ましい。

[0031] 本発明において、転写用基材１は、後述の保護層３の表面に凹凸形状を付与することや、耐ブロッキング性を向上させることなどを目的として、必要に応じて少なくとも一方の表面に凹凸形状を有していてもよい。また、転写用基材１の凹凸形状を有する表面に離型層２を介して保護層３を積層することにより、保護層３の表面に、転写用基材１の凹凸形状に対応した凹凸形状を形成し、本発明の目的に反しない範囲において、保護層３の表面にマットな意匠を付与することができる。更に、保護層３の表面にマットな意匠を付与する別の方法として、離型層２の中に有機や無機のフィラーを添加する方法がある。また、保護層３の表面に凹凸形状を付与せずに耐ブロッキング性を向上させる場合には、転写用基材１の保護層３とは反対側の表面のみに凹凸形状を形成したり、転写用基材１の凹凸形状を小さくしたり、離型層２の厚みを調整すればよい。

[0032] 転写用基材１の表面に凹凸形状を形成する方法としては、サンドブラスト加工、ヘアライン加工、レーザ加工、エンボス加工などの物理的な方法、又は薬品や溶剤による腐食処理などの化学的な方法のほか、転写用基材１に微粒子を含有させることにより、当該微粒子の形状を転写用基材１の表面に表出させる方法が例示される。これらの中でも、転写用基材１に微粒子を含有させる方法が好適に用いられる。

[0033] 微粒子としては、合成樹脂粒子や無機粒子が代表的に挙げられるが、三次元成形性を良好とする観点からは合成樹脂粒子を用いることが特に好ましい。合成樹脂粒子としては、合成樹脂により形成された粒子であれば、特に制限されず、例えば、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、シリコーンビーズ、ナイロンビーズ、スチレンビーズ、メラミンビーズ、ウレタンアクリルビーズ、ポリエステルビーズ、ポリエチレンビーズなどが挙げられる。これらの合成樹脂粒子の中でも、耐傷性に優れた凹凸形状を保護層３に形成する観点からは、好ましくはアクリルビーズ、ウレタンビーズ、シリコーンビーズが挙げられる。また、無機粒子としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム

、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、カオリンなどが挙げられる。これらの微粒子は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。微粒子の粒子径としては、好ましくは０．３～２５μｍ程度、より好ましくは０．５～５μｍ程度が挙げられる。なお、本発明における微粒子の粒子径は、島津レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2100-WJA1を使用し、圧縮空気を利用してノズルから測定対象となる粉体を噴射し、空気中に分散させて測定する噴射型乾式測定方式によるものを指す。

[0034] 転写用基材１に含まれる微粒子の含有量としては、目的に応じて適宜設定すればよく、例えば、転写用基材１に含まれる樹脂１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部程度、より好ましくは５～８０質量部程度が挙げられる。また、転写用基材１には、必要に応じて各種安定剤、潤滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、消泡剤、蛍光増白剤などを配合することもできる。

[0035] 本発明で転写用基材１として好適に用いられるポリエステルシートは、例えば以下のように製造される。まず上記のポリエステル系樹脂とその他の原料をエクストルーダーなどの周知の溶融押出装置に供給し、当該ポリエステル系樹脂の融点以上の温度に加熱し溶融する。次いで溶融ポリマーを押出しながら、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるよう急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。このシートを２軸方向に延伸してシート化し、熱固定を施すことで得られる。この場合、延伸方法は逐次２軸延伸でも同時２軸延伸でもよい。また、必要に応じ、熱固定を施す前又は後に再度縦及び／又は横方向に延伸してもよい。本発明においては十分な寸法安定性を得るため延伸倍率を面積倍率として７倍以下が好ましく、５倍以下がより好ましく、３倍以下がさらに好ましい。この範囲内であれば、得られるポリエステルシートを三次元成形用転写フィルムに用いた場合、該三次元成形用転写フィルムが成形樹脂を射出する際の温度域で再び収縮せず、当該温度域で必要なシート強度を得ることができる。なお、ポリエステルシートは、上記のように製造してもよいし、市販のものを用いてもよい。

[0036] また、転写用基材１は、離型層２との密着性を向上させる目的で、所望により、片面又は両面に酸化法や凹凸化法などの物理的又は化学的表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、転写用基材１の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。また、転写用基材１は、転写用基材１とその上に設けられる層との層間密着性の強化などを目的として、易接着層を形成するなどの処理を施してもよい。なお、ポリエステルシートとして市販のものを用いる場合には、該市販品は予め上記したような表面処理が施されたものや、易接着剤層が設けられたものも用いることができる。

[0037] 転写用基材１の厚みは、通常１０～１５０μｍであり、１０～１２５μｍが好ましく、１０～８０μｍがより好ましい。また、転写用基材１としては、これら樹脂の単層シート、あるいは同種又は異種樹脂による複層シートを用いることができる。

[0038] （離型層２）

第１の実施態様において、離型層２は、支持体１０と転写層９との剥離性を高めることなどを目的として、必要に応じて、転写用基材１の転写層９が積層される側の表面に設けられる。さらに、第１の実施態様において、離型層２は、三次元成形用転写フィルムの成形性を向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品の耐久性及び耐薬品性を向上させる機能も発揮し得る。

[0039] 一方、第２の実施態様において、離型層２は、支持体１０と転写層９との剥離性を高めることなどを目的として、転写用基材１の転写層９が積層される側の表面に設けられる。さらに、第２の実施態様において、離型層２は、三次元成形用転写フィルムの成形性を向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品の耐久性及び耐薬品性を向上させる機能も発揮する。

[0040] 本発明において、離型層２は、全面を被覆（全面ベタ状）しているベタ離

型層であってもよいし、一部に設けられるものであってもよい。通常は、剥離性、成形性、成形後の樹脂成形品の耐久性及び耐薬品性などを考慮して、ベタ離型層が好ましい。

[0041] 第１の実施態様においては、離型層２のマルテンス硬さが、７～４５Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲にあることが好ましい。離型層２のマルテンス硬さがこのような特定の範囲にあることにより、三次元成形用転写フィルムの成形性が向上し、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐久性及び耐薬品性を付与することが可能となる。この機序としては、次のように考えることができる。すなわち、三次元成形用転写フィルムが成形樹脂層と積層される際には、三次元成形用転写フィルムの支持体と転写層の両方に高い熱圧が加えられ、さらに、三次元成形用転写フィルムが引き延ばされる。この際に、離型層の硬さが上記特定の範囲内にあることにより、成形時に離型層が不適切に変形することが効果的に抑制され、これに伴い、転写層が不適切に変形することも抑制されていると考えられる。これにより、三次元成形用転写フィルムの成形性に優れているだけでなく、転写層の劣化が抑制され、離型層が剥離された後の樹脂成形品の表面物性（耐久性及び耐薬品性）が向上していると考えられる。

[0042] 第１の実施態様において、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、離型層２のマルテンス硬さとしては、好ましくは７～３０Ｎ／ｍｍ^{2}程度、より好ましくは７～２７Ｎ／ｍｍ^{2}程度、さらに好ましくは１０～２５Ｎ／ｍｍ^{2}程度、特に好ましくは１２～２０Ｎ／ｍｍ^{2}程度が挙げられる。

[0043] また、第２の実施態様においては、離型層２のマルテンス硬さが、７～４５Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲にあること特徴としている。離型層２のマルテンス硬さがこのような特定の範囲にあることにより、三次元成形用転写フィルムの成形性が向上し、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐久性及び耐薬品性を付与することが可能となる。この機序としては、次のように考えることができる。すなわち、三次元成形用転写フィルムが成形樹脂層と積層される際には、

三次元成形用転写フィルムの支持体と転写層の両方に高い熱圧が加えられ、さらに、三次元成形用転写フィルムが引き延ばされる。この際に、離型層の硬さが上記特定の範囲内にあることにより、成形時に離型層が不適切に変形することが効果的に抑制され、これに伴い、転写層が不適切に変形することも抑制されていると考えられる。これにより、三次元成形用転写フィルムの成形性に優れているだけでなく、転写層の劣化が抑制され、離型層が剥離された後の樹脂成形品の表面物性（耐久性及び耐薬品性）が向上していると考えられる。

[0044] 第２の実施態様において、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、離型層２のマルテンス硬さとしては、好ましくは７～３０Ｎ／ｍｍ^{2}程度、より好ましくは１０～２５Ｎ／ｍｍ^{2}程度、さらに好ましくは１２～２０Ｎ／ｍｍ^{2}程度が挙げられる。

[0045] 本発明において、離型層のマルテンス硬さの測定方法は、以下の通りである。

[0046] ＜離型層のマルテンス硬さの測定＞

マルテンス硬さは、表面皮膜物性試験機（ＰＩＣＯＤＥＮＴＯＲ　ＨＭ－５００、株式会社フィッシャー・インストルメンツ製）を用いて測定される値であり、具体的な測定方法は以下の通りである。この測定方法では、温度２５℃及び相対湿度５０％の環境下、図５（ａ）に示されるような対面角１３６°のダイヤモンド圧子（ビッカース圧子）を用いて、各三次元成形用転写フィルムの離型層にダイヤモンド圧子を押し込み、押し込み荷重Ｆと押し込み深さｈ（圧痕深さ）から下記の式（１）により硬さを求める。押し込み条件は、離型層に対して、室温（実験室環境温度）において、図５（ｂ）に示される通り、先ず０～０．１ｍＮまでの負荷を２０秒間で加え、次に０．１ｍＮの負荷で５秒間保持し、最後に０．１～０ｍＮまでの除荷を２０秒間で行う。三次元成形用転写フィルムについて、セロハンテープを用いて転写層を離型層との界面で剥離して取り除くことで、転写用基材及び離型層を有

する支持体を得、この支持体の離型層側の面について、測定を実施する。

[数1]

$$(\text{マルテンス硬さ}) = \frac{F}{26.43 \times h^2} \qquad (1)$$

[0047] 第１の実施態様において、離型層２を構成する素材としては、特に制限されないが、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、離型層２は、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されていることが好ましい。

[0048] また、第２の実施態様において、離型層２を構成する素材としては、マルテンス硬さが上記の範囲となれば特に制限されないが、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、離型層２は、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されていることが好ましい。

[0049] 以下、本発明の離型層２の形成に用いられる電離放射線硬化性樹脂について、詳述する。

[0050] （電離放射線硬化性樹脂）

離型層２の形成に使用される電離放射線硬化性樹脂とは、電離放射線を照射することにより、架橋、硬化する樹脂であり、具体的には、分子中に重合性不飽和結合又はエポキシ基を有する、プレポリマー、オリゴマー、及びモノマーなどのうち少なくとも１種を適宜混合したものが挙げられる。ここで電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち、分子を重合あるいは架橋しうるエネルギー量子を有するものを意味し、通常紫外線（ＵＶ）又は電子線（ＥＢ）が用いられるが、その他、Ｘ線、γ線等の電磁波、α線、イオン線等の荷電粒子線も含むものである。電離放射線硬化性樹脂の中でも、電子線硬化性樹脂は、無溶剤化が可能であり、光重合用開始剤を必要とせず、安定な硬化特性が得られるため、離型層２の形成において好適に使用される。

[0051] 電離放射線硬化性樹脂として使用される上記モノマーとしては、分子中に

ラジカル重合性不飽和基を持つ（メタ）アクリレートモノマーが好適であり、中でも多官能性（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。多官能性（メタ）アクリレートモノマーとしては、分子内に重合性不飽和結合を２個以上（２官能以上）、好ましくは３個以上（３官能以上）有する（メタ）アクリレートモノマーであればよい。多官能性（メタ）アクリレートとして、具体的には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート、イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジ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トリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（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、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0052] また、電離放射線硬化性樹脂として使用される上記オリゴマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ（メタ）アクリレートオリゴマーが好適であり、中でも分子内に重合性不飽和結合を２個以上（２官能以上）有

する多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ポリカーボネート（メタ）アクリレート、アクリルシリコーン（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、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート、分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマー（例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等）等が挙げられる。ここで、ポリカーボネート（メタ）アクリレートは、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、かつ末端または側鎖に（メタ）アクリレート基を有するものであれば特に制限されず、例えば、ポリカーボネートポリオールを（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリカーボネート（メタ）アクリレートは、例えば、ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートなどであってもよい。ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、ポリカーボネートポリオールと、多価イソシアネート化合物と、ヒドロキシ（メタ）アクリレートとを反応させることにより得られる。アクリルシリコーン（メタ）アクリレートは、シリコーンマクロモノマーを（メタ）アクリレートモノマーとラジカル共重合させることにより得ることができる。ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールやカプロラクトン系ポリオールとポリイソシアネート化合物の反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシ（メタ）アクリレートは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ（メタ）アクリレートを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ（メタ）アクリレートも用いることができる。ポリエステル（メタ）アクリ

レートは、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、或いは多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエーテル（メタ）アクリレートは、ポリエーテルポリオールの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリブタジエン（メタ）アクリレートは、ポリブタジエンオリゴマーの側鎖に（メタ）アクリル酸を付加することにより得ることができる。シリコーン（メタ）アクリレートは、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーンの末端又は側鎖に（メタ）アクリル酸を付加することにより得ることができる。これらの中でも、多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、ポリカーボネート（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが特に好ましい。これらのオリゴマーは、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0053] 第１の実施態様において、離型層２を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物は、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含んでいることが好ましい。

[0054] また、第２の実施態様において、上記した電離放射線硬化性樹脂の中でも、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートを併用することが特に好ましい。

[0055] ポリカーボネート（メタ）アクリレートの詳細については、後述の［保護層３］で説明したとおりである。

[0056] 本発明において、後述の保護層３と同様、離型層２の電離放射線硬化性樹脂組成物においても、ポリカーボネート（メタ）アクリレートは、多官能（

メタ）アクリレートと共に用いることが好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレートと該多官能（メタ）アクリレートの質量比としては、ポリカーボネート（メタ）アクリレート：多官能（メタ）アクリレート＝９８：２～５０：５０であることがより好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートの質量比が９８：２より小さくなると（即ち、ポリカーボネート（メタ）アクリレートの量が、２成分の合計量に対して９８質量％以下であると）、前述の耐久性、及び耐薬品性がさらに向上する。一方、ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートの質量比が５０：５０より大きくなると（即ち、ポリカーボネート（メタ）アクリレートの量が、２成分の合計量に対して５０質量％以上となると）、三次元成形性がさらに向上する。好ましくは、ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートの質量比が９５：５～６０：４０である。

[0057] 本発明において、多官能（メタ）アクリレートの詳細については、［保護層３］で説明したとおりであり、２官能以上の（メタ）アクリレートであればよく、官能基数としては、好ましくは２～６程度が挙げられる。多官能（メタ）アクリレートは、オリゴマー及びモノマーのいずれでもよいが、三次元成形性向上の観点から多官能（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。多官能（メタ）アクリレートオリゴマー及び多官能（メタ）アクリレートモノマーについては、前述の通りである。

[0058] 第２の実施態様において、離型層２を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物中におけるポリカーボネート（メタ）アクリレートの含有量としては、特に制限されないが、前述の成形性、耐久性、及び耐薬品性をより一層向上させる観点からは、好ましくは９８～５０質量％程度、より好ましくは９０～６５質量％程度が挙げられる。

[0059] 本発明において、電離放射線硬化性樹脂を用いて離型層２を形成する場合、離型層２の形成は、例えば、電離放射線硬化性樹脂組成物を調製し、これを塗布し、架橋硬化することにより行われる。なお、電離放射線硬化性樹脂

組成物の粘度は、後述の塗布方式により、未硬化樹脂層を形成し得る粘度であればよい。

[0060] 本発明においては、調製された塗布液を、所望の厚みとなるように、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート等の公知の方式、好ましくはグラビアコートにより塗布し、未硬化樹脂層を形成させる。

[0061] このようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線等の電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させて離型層２を形成する。ここで、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧７０～３００ｋＶ程度が挙げられる。

[0062] なお、電子線の照射において、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、離型層２の下に電子線照射によって劣化しやすい樹脂を使用する場合には、電子線の透過深さと離型層２の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定する。また、後述の保護層３と共に離型層２を電子線によって硬化させる場合には、電子線の透過深さと離型層２及び保護層３の合計厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定する。これにより、離型層２の下に位置する層への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による各層の劣化を最小限にとどめることができる。

[0063] また、照射線量は、離型層２の架橋密度が十分な値となる量であり、かつ、マルテンス硬さを上記の範囲とする量であり、好ましくは６０～３００ｋＧｙ（６～３０Ｍｒａｄ）、より好ましくは７０～２００ｋＧｙ（７～２０Ｍｒａｄ）が挙げられる。照射線量をこのような範囲に設定することにより、離型層２のマルテンス硬さを上記の範囲とすることができ、かつ、離型層２を透過した電離放射線による転写用基材１の劣化を抑制することができる。なお、上記例は多官能（メタ）アクリレートの官能基数を２とした場合であり、官能基数に応じて適切な照射線量が必要である。

[0064] 更に、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン

型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器を用いることができる。

[0065] 電離放射線として紫外線を用いる場合には、波長１９０～３８０ｎｍの紫外線を含む光線を放射すればよい。紫外線源としては、特に制限されないが、例えば、高圧水銀燈、低圧水銀燈、メタルハライドランプ、カーボンアーク燈、紫外線発光ダイオード（ＬＥＤ－ＵＶ）等が挙げられる。

[0066] 本発明において、離型層２の厚みとしては、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、好ましくは５．０μｍ以下、より好ましくは２．５μｍ以下、さらに好ましくは２．０μｍ以下が挙げられ、下限値としては、製造性及び平坦性を考慮して好ましくは０．２μｍ程度が挙げられる。

[0067] （転写層９）

本発明の三次元成形用転写フィルムにおいては、支持体１０の上に形成された、保護層３、プライマー層４、装飾層５、接着層６、透明樹脂層７などが転写層９を構成している。本発明においては、三次元成形用転写フィルムと成形樹脂を一体成形した後に、支持体１０と転写層９の界面が引き剥がされ、三次元成形用転写フィルムの転写層９が成形樹脂層８に転写された樹脂成形品が得られる。以下、これらの各層について詳述する。

[0068] ［保護層３］

第１の実施態様において、保護層３は、樹脂成形品の耐傷性、さらに艶を高めることを目的として、樹脂成形品の最表面に位置するようにして、三次元成形用転写フィルムに設けられる層である。保護層３は、離型層２に接面していることが好ましい。

[0069] 一方、第２の実施態様において、保護層３は、樹脂成形品の耐久性、耐薬品性などを高めることを目的として、樹脂成形品の最表面に位置するようにして、必要に応じて、三次元成形用転写フィルムに設けられる層である。保護層３は、離型層２に接面していることが好ましい。

[0070] 第１の実施態様においては、保護層３のマルテンス硬さが、６～４０Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲にあること特徴としている。保護層３のマルテンス硬さがこのような特定の範囲にあることにより、三次元成形用転写フィルムの成形性が向上し、成形後の樹脂成形品に対して優れた耐傷性と高艶を付与することが可能となる。一般に、樹脂の密度が高くなると、屈折率が高くなることが知られており、例えば$R_{ref}=[(n_1-n_2)/(n_1+n_2)]^2$の式（光線が屈折率$n_1$の物質から屈折率$n_2$の物質に垂直入射する場合の表面反射率$R_{ref}$）から、樹脂の屈折率が高くなることで反射率が高くなることも分かる。

[0071] 第１の実施態様において、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐傷性及び高艶を付与し、さらに保護層とプライマー層との間の密着性を高める観点から、保護層３のマルテンス硬さとしては、好ましくは７～３５Ｎ／ｍｍ^{2}程度、より好ましくは８～２７Ｎ／ｍｍ^{2}程度、さらに好ましくは１０～２５Ｎ／ｍｍ^{2}程度が挙げられる。本発明において、保護層のマルテンス硬さの測定方法は、以下の通りである。

[0072] ＜保護層のマルテンス硬さの測定＞

まず、剥離強度の測定対象とする三次元成形用転写フィルムと、これを成形するための金型と、三次元成形用転写フィルムに積層する樹脂（成形樹脂層を形成する樹脂）を用意する。金型の形状は、三次元成形用転写フィルムが金型内で成形された際に、三次元成形用転写フィルムの表面の面積伸び率が実質的に０％となる平面部を有するものとする。また、金型の温度は、６０℃に設定する。三次元成形用転写フィルムに射出する樹脂（成形樹脂層を形成する樹脂）としては、ＡＢＳ樹脂とポリカーボネート樹脂との混合樹脂（例えば、ＣＹＣＯＬＯＹ™ Ｒｅｓｉｎ ＸＣＹ６２０）を２６５℃に加熱して溶融させたものとする。また、三次元成形用転写フィルムを金型に入れて、真空成形で金型内の形状に沿うように予備成形して型締めした上で射出成型を行う。射出成型後、金型から取り出すと共に支持体を剥離することで得られた樹脂成形品について、最表面の保護層上からマルテンス硬さの測定を

行う。マルテンス硬さは、表面皮膜物性試験機（ＰＩＣＯＤＥＮＴＯＲ　ＨＭ－５００、株式会社フィッシャー・インストルメンツ製）を用いて測定される値であり、具体的な測定方法は以下の通りである。この測定方法では、温度２５℃及び相対湿度５０％の環境下、図５（ａ）に示されるような対面角１３６°のダイヤモンド圧子（ビッカース圧子）を用いて、各三次元成形用転写フィルムの保護層にダイヤモンド圧子を押し込み、押し込み荷重Ｆと押し込み深さｈ（圧痕深さ）から下記の式（１）により硬さを求める。押し込み条件は、保護層に対して、室温（実験室環境温度）において、図５（ｂ）に示される通り、先ず０～０．１ｍＮまでの負荷を２０秒間で加え、次に０．１ｍＮの負荷で５秒間保持し、最後に０．１～０ｍＮまでの除荷を２０秒間で行う。

[数2]

$$（マルテンス硬さ）＝\frac{F}{26.43\times h^2} \qquad （1）$$

[0073] 第１の実施態様において、保護層３は、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されている。また、後述の通り、保護層３は、ポリカーボネート（メタ）アクリレート及びアクリル樹脂を含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていることが好ましい。

[0074] 一方、第２の実施態様において、保護層３を構成する素材としては、特に制限されず、保護層３は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂などの樹脂により構成されていることが好ましい。三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に向上させ、かつ、成形後の樹脂成形品に対してより一層優れた耐久性及び耐薬品性を付与する観点から、保護層３は、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されていること好ましい。

[0075] 以下、本発明の保護層の形成に用いられる電池放射線硬化性樹脂について、詳述する。

[0076] （電離放射線硬化性樹脂）

保護層３の形成に使用される電離放射線硬化性樹脂とは、電離放射線を照射することにより、架橋、硬化する樹脂であり、具体的には、分子中に重合性不飽和結合又はエポキシ基を有する、プレポリマー、オリゴマー、及びモノマーなどのうち少なくとも１種を適宜混合したものが挙げられる。ここで電離放射線とは、前述の離型層２において説明したとおりである。

[0077] 本発明に用いられるポリカーボネート（メタ）アクリレートは、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、かつ末端または側鎖に（メタ）アクリレート基を有するものであれば特に制限されず、例えば、ポリカーボネートポリオールを（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。この（メタ）アクリレートは、架橋、硬化する観点から、２官能以上有することが好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレートは、例えば、ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートなどであってもよい。ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、ポリカーボネートポリオールと、多価イソシアネート化合物と、ヒドロキシ（メタ）アクリレートとを反応させることにより得られる。

[0078] 上記のポリカーボネート（メタ）アクリレートは、例えば、ポリカーボネートポリオールの水酸基の一部又は全てを（メタ）アクリレート（アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル）に変換して得られる。このエステル化反応は、通常のエステル化反応によって行うことができる。例えば、１）ポリカーボネートポリオールとアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとを、塩基存在下に縮合させる方法、２）ポリカーボネートポリオールとアクリル酸無水物又はメタクリル酸無水物とを、触媒存在下に縮合させる方法、あるいは、３）ポリカーボネートポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸とを、酸触媒存在下に縮合させる方法などが挙げられる。

[0079] 上記のポリカーボネートポリオールは、ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、末端あるいは側鎖に２個以上、好ましくは２～５０個の、より好ましくは３～５０個の水酸基を有する重合体である。このポリカーボネートポリオールの代表的な製造方法は、ジオール化合物（Ａ）、３価以上の多価ア

ルコール（Ｂ）、及びカルボニル成分となる化合物（Ｃ）とから重縮合反応による方法である。原料として用いられるジオール化合物（Ａ）は、一般式ＨＯ－Ｒ[1]－ＯＨで表される。ここで、Ｒ[1]は、炭素数２～２０の２価炭化水素基であって、基中にエーテル結合を含んでいてもよい。例えば、直鎖、又は分岐状のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基である。

[0080] ジオール化合物（Ａ）の具体例としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。これらジオールは、それを単独で用いても、あるいは２種以上を混合して用いてもよい。

[0081] また、３価以上の多価アルコール（Ｂ）の例としては、トリメチロールプルパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトールなどのアルコール類を挙げることができる。さらに、これらの多価アルコールの水酸基に対して、１～５当量のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、あるいはその他のアルキレンオキシドを付加させた水酸基を有するアルコール類であってもよい。多価アルコールは、これらを単独で用いても、あるいは２種以上を混合して用いてもよい。

[0082] カルボニル成分となる化合物（Ｃ）は、炭酸ジエステル、ホスゲン、又はこれらの等価体の中から選ばれるいずれかの化合物である。その具体例としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジフェニル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの炭酸ジエステル類、ホスゲン、あるいはクロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸フ

ェニルなどのハロゲン化ギ酸エステル類などが挙げられる。これらは、単独で用いても、あるいは２種以上を混合して用いてもよい。

[0083] ポリカーボネートポリオールは、前記したジオール化合物（Ａ）、３価以上の多価アルコール（Ｂ）、及びカルボニル成分となる化合物（Ｃ）とを、一般的な条件下で重縮合反応することにより合成される。例えば、ジオール化合物（Ａ）と多価アルコール（Ｂ）との仕込みモル比は、５０：５０～９９：１の範囲にあることが好ましく、また、カルボニル成分となる化合物（Ｃ）のジオール化合物（Ａ）と多価アルコール（Ｂ）に対する仕込みモル比は、ジオール化合物及び多価アルコールの持つ水酸基に対して、０．２～２当量であることが好ましい。

[0084] 前記の仕込み割合で重縮合反応した後のポリカーボネートポリオール中に存在する水酸基の当量数（ｅｑ．／ｍｏｌ）は、１分子中に平均して３以上、好ましくは３～５０、より好ましくは３～２０である。この範囲であると、後述するエステル化反応によって必要な量の（メタ）アクリレート基が形成され、またポリカーボネート（メタ）アクリレート樹脂に適度な可撓性が付与される。なお、このポリカーボネートポリオールの末端官能基は、通常はＯＨ基であるが、その一部がカーボネート基であってもよい。

[0085] 以上説明したポリカーボネートポリオールの製造方法は、例えば、特開昭６４－１７２６号公報に記載されている。また、このポリカーボネートポリオールは、特開平３－１８１５１７号公報に記載されているように、ポリカーボネートジオールと３価以上の多価アルコールとのエステル交換反応によっても製造することができる。

[0086] 本発明に用いられるポリカーボネート（メタ）アクリレートの分子量は、ＧＰＣ分析によって測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された重量平均分子量が、５００以上であることが好ましく、１，０００以上であることがより好ましく、２，０００以上であることがさらに好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレートの重量平均分子量の上限は特に制限されないが、粘度が高くなり過ぎないように制御する観点から１００，０００以下が好ま

しく、５０，０００以下がより好ましい。耐傷性と三次元成形性とを両立させる観点から、さらに好ましくは、２，０００以上５０，０００以下であり、特に好ましくは、５，０００～２０，０００である。

[0087] 電離放射線硬化性樹脂組成物において、ポリカーボネート（メタ）アクリレートは、多官能（メタ）アクリレートと共に用いることが好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレートと該多官能（メタ）アクリレートの質量比としては、ポリカーボネート（メタ）アクリレート：多官能（メタ）アクリレート＝９８：２～５０：５０であることがより好ましい。ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートの質量比が９８：２より小さくなると（即ち、ポリカーボネート（メタ）アクリレートの量が、２成分の合計量に対して９８質量％以下であると）、前述の耐傷性、及び艶がさらに向上する。一方、ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートの質量比が５０：５０より大きくなると（即ち、ポリカーボネート（メタ）アクリレートの量が、２成分の合計量に対して５０質量％以上となると）、三次元成形性がさらに向上する。好ましくは、ポリカーボネート（メタ）アクリレートと多官能（メタ）アクリレートの質量比が９５：５～６０：４０である。

[0088] 本発明に用いられる多官能（メタ）アクリレートは、２官能以上の（メタ）アクリレートであればよく、特に制限はない。ここで、２官能とは、分子内にエチレン性不飽和結合｛（メタ）アクリロイル基｝を２個有することをいう。官能基数としては、好ましくは２～６程度が挙げられる。

[0089] また、多官能（メタ）アクリレートは、オリゴマー及びモノマーのいずれでもよいが、三次元成形性向上の観点から多官能（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

[0090] 上記の多官能（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えばウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマー、ポリエーテル（メタ）アクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。ここで、ウレタン（メ

タ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーも用いることができる。ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエーテル（メタ）アクリレート系オリゴマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

[0091] さらに、他の多官能（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、ポリブタジエンオリゴマーの側鎖に（メタ）アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン（メタ）アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーン（メタ）アクリレート系オリゴマー、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスト樹脂を変性したアミノプラスト樹脂（メタ）アクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。

[0092] また、上記の多官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、具体的にはエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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、

ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート、イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジ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トリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（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、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。以上述べた多官能性（メタ）アクリレートオリゴマー及び多官能性（メタ）アクリレートモノマーは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0093] 本発明においては、前記多官能性（メタ）アクリレートとともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性（メタ）アクリレートを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。単官能性（メタ）アクリレートとしては、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、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性（メタ）アクリレートは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0094] 保護層３を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物中におけるポリカーボネート（メタ）アクリレートの含有量としては、特に制限されないが、前述の成形性、耐久性、及び耐薬品性をより一層向上させる観点からは、好ましくは９８～５０質量％程度、より好ましくは９０～６５質量％程度が挙げられる。

[0095] ＜アクリル樹脂＞

保護層３は、電離放射線硬化性樹脂としてのポリカーボネート（メタ）アクリレート及びアクリル樹脂を含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていることがより好ましい。また、ポリカーボネート（メタ）アクリレート及びアクリル樹脂を含む電離放射線硬化性樹脂組成物を用いる場合にも、前記の多官能（メタ）アクリレートと共に用いることが好ましい。

[0096] アクリル樹脂としては、特に制限されない。アクリル樹脂としては、好ましくは、（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体、２種以上の異なる（メタ）アクリル酸エステルモノマーの共重合体、又は（メタ）アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体が挙げられ、具体的には、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなる（メタ）アクリル樹脂が好適に用いられる。これらの中でも、耐傷性を高める観点から、ポリ（メタ）アクリル酸メチルが特に好ましい。

[0097] アクリル樹脂の重量平均分子量としては、特に制限されないが、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に高めつつ、樹脂成形品に対して優れた耐傷性及び高艶を付与する観点からは、好ましくは１０，０００～１５０，０００程度、より好ましくは１０，０００～４０，０００程度が挙げられる

。

[0098] なお、本明細書におけるアクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した値である。

[0099] また、アクリル樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）としては、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に高めつつ、樹脂成形品に対して優れた耐傷性及び高艶を付与する観点からは、好ましくは４０～１６０℃程度、より好ましくは８０～１２０℃程度が挙げられる。

[0100] なお、本明細書におけるアクリル樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定した値である。

[0101] 保護層３を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物中におけるアクリル樹脂の含有量としては、特に制限されないが、三次元成形用転写フィルムの成形性を効果的に高めつつ、樹脂成形品に対して優れた耐傷性及び高艶を付与する観点からは、好ましくは電離放射線硬化性樹脂組成物中のアクリル樹脂以外の固形分１００質量部に対して２５質量部以下、より好ましくは０．５～２５質量部程度、さらに好ましくは２～８質量部程度が挙げられる。

[0102] ＜硬化剤＞

また、本発明において、保護層３を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、さらに硬化剤が含まれていてもよい。硬化剤が含まれることにより、保護層３の耐傷性及び艶をより一層高めることができる。

[0103] 硬化剤としては、特に制限されないが、好ましくはイソシアネート化合物が挙げられる。イソシアネート化合物としては、イソシアネート基を有する化合物であれば、特に制限されないが、好ましくはイソシアネート基を２個以上有する多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネートとしては、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ナフタ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等の芳香族イソシアネート、あるいは、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、イソホロンジイソ

シアネート（ＩＰＤＩ）、メチレンジイソシアネート（ＭＤＩ）、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族（ないしは脂環式）イソシアネート等のポリイソシアネートが挙げられる。また、これら各種イソシアネートの付加体又は多量体、例えば、トリレンジイソシアネートの付加体、トリレンジイソシアネート３量体（ｔｒｉｍｅｒ）等や、ブロック化されたイソシアネート化合物等も挙げられる。イソシアネート化合物は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0104] 保護層３を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物中における硬化剤の含有量としては、特に制限されないが、三次元成形性及び耐傷性をより一層向上させる観点からは、好ましくは電離放射線硬化性樹脂組成物中の硬化剤以外の固形分１００質量部に対して０．１～２０質量部程度、より好ましくは１～１０質量部程度、さらに好ましくは１～７質量部程度が挙げられる。

[0105] 保護層３を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物には、保護層３に備えさせる所望の物性に応じて、各種添加剤を配合することができる。この添加剤としては、例えば紫外線吸収剤や光安定剤等の耐候性改善剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤等が挙げられる。これらの添加剤は、常用されるものから適宜選択して用いることができる。また、紫外線吸収剤や光安定剤として、分子内に（メタ）アクリロイル基等の重合性基を有する反応性の紫外線吸収剤や光安定剤を用いることもできる。

[0106] 保護層３の硬化後の厚みについては、特に制限されないが、例えば、１～１０００μｍ、好ましくは１～１００μｍ、より好ましくは１～５０μｍ、更に好ましくは１～３０μｍが挙げられる。このような範囲の厚みを満たすと、耐久性、耐薬品性等の保護層としての十分な物性が得られると共に、電離放射線を均一に照射することが可能であるため、均一に硬化することが可能となり、経済的にも有利になる。更に、保護層３の硬化後の厚みが前記範

囲を充足することによって、三次元成形用転写フィルムの三次元成形性が一層向上するため自動車内装用途等の複雑な三次元形状に対して高い追従性を得ることができる。このように、本発明の三次元成形用転写フィルムは保護層３の厚みを従来のものより厚くしても、十分に高い三次元成形性が得られることから、特に保護層３に高い膜厚を要求される部材、例えば車両外装部品等の三次元成形用転写フィルムとしても有用である。

[0107] 保護層３の形成は、電離放射線硬化性樹脂組成物を調製し、これを塗布し、架橋硬化することにより行われる。なお、電離放射線硬化性樹脂組成物の粘度は、後述の塗布方式により、例えば離型層２の表面上に未硬化樹脂層を形成し得る粘度であればよい。

[0108] 本発明においては、調製された塗布液を、前記厚みとなるように、転写用基材１または離型層２の表面上に、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート等の公知の方式、好ましくはグラビアコートにより塗布し、未硬化樹脂層を形成させる。

[0109] このようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線等の電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させて保護層３を形成する。ここで、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧７０～３００ｋＶ程度が挙げられる。

[0110] なお、電子線の照射において、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、保護層３の下に電子線照射によって劣化しやすい樹脂を使用する場合には、電子線の透過深さと保護層３の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定する。これにより、保護層３の下に位置する層への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による各層の劣化を最小限にとどめることができる。

[0111] また、照射線量は、保護層３の架橋密度が十分な値となる量であり、好ましくは５０～３００ｋＧｙ（５～３０Ｍｒａｄ）、より好ましくは５０～２００ｋＧｙ（５～２０Ｍｒａｄ）が挙げられる。第１の実施態様においては

、特に、照射線量をこのよう範囲に設定することにより、保護層３のマルテンス硬さを上記の範囲とすることができ、且つ、保護層３を透過した電離放射線による転写用基材１及び離型層２の劣化を抑制することができる。

[0112] 保護層３には、各種の添加剤を添加することにより、ハードコート機能、防曇コート機能、防汚コート機能、防眩コート機能、反射防止コート機能、紫外線遮蔽コート機能、赤外線遮蔽コート機能等の機能を付与する処理を行ってもよい。

[0113] ［プライマー層４］

本発明において、プライマー層４は、保護層３とその下（支持体１０とは反対側）に位置する層との密着性を高めることなどを目的として、必要に応じて設けられる層である。プライマー層４は、プライマー層形成用樹脂組成物により形成することができる。

[0114] プライマー層形成用樹脂組成物に用いる樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ポリオール及び／又はその硬化物、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、（メタ）アクリル－ウレタン共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、好ましくは、ポリオール及び／又はその硬化物、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、及び（メタ）アクリル－ウレタン共重合体樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0115] 本発明において、プライマー層４は、ポリオールとウレタン樹脂を含む樹脂組成物により形成することが好ましい。ポリオールとしては、分子中に２個以上の水酸基を有する化合物であればよく、具体的には、ポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられ、好ましくはアクリルポリオールが挙げられる。

[0116] プライマー層４の形成にポリオールとウレタン樹脂とを使用する場合、これらの質量比（ポリオール：ウレタン樹脂）としては、好ましくは５：５～９．５：０．５程度、より好ましくは７：３～９：１程度が挙げられる。保

護層３の架橋密度が高い場合などは、ウレタン樹脂の比率を大きくすることで密着力の調整が必要である。

[0117] ポリオールの硬化物としては、例えばウレタン樹脂が挙げられる。ウレタン樹脂としては、ポリオール（多価アルコール）を主剤とし、イソシアネートを架橋剤（硬化剤）とするポリウレタンを使用できる。

[0118] イソシアネートとしては、具体的には、分子中に２個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート；４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ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、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族（又は脂環族）イソシアネートが挙げられる。イソシアネートを硬化剤として用いる場合、プライマー層形成用樹脂組成物におけるイソシアネートの含有量は特に制限されないが、密着性の観点や、後述の装飾層５などを積層する際の印刷適正の観点からは、上記のポリオール１００質量部に対して３～４５質量部が好ましく、３～２５質量部がより好ましい。

[0119] 上記ウレタン樹脂の中でも、架橋後の密着性の向上等の観点から、好ましくは、ポリオールとしてアクリルポリオール、又はポリエステルポリオールと、架橋剤としてヘキサメチ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とから組み合わせ；さらに好ましくは、アクリルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネートとを組み合わせが挙げられる。

[0120] 上記アクリル樹脂としては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体、２種以上の異なる（メタ）アクリル酸エステルモノマーの共重合体、又は（メタ）アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。（メタ）アクリル樹脂として、より具体的には、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸メ

チル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0121] （メタ）アクリル－ウレタン共重合体樹脂としては、特に制限されないが、例えば、アクリル－ウレタン（ポリエステルウレタン）ブロック共重合系樹脂が挙げられる。また、硬化剤としては、前述する各種イソシアネートが用いられる。アクリル－ウレタン（ポリエステルウレタン）ブロック共重合系樹脂におけるアクリルとウレタン比の比率については、特に制限されないが、例えば、アクリル／ウレタン比（質量比）として、９／１～１／９、好ましくは８／２～２／８が挙げられる。

[0122] プライマー層４の厚みについては、特に制限されないが、例えば０．１～１０μｍ程度、好ましくは１～１０μｍ程度（すなわち、塗布量が例えば０．１～１０ｇ／ｍ^{2}程度、好ましくは１～１０ｇ／ｍ^2）が挙げられる。プライマー層４がこのような厚みを充足することにより、三次元成形用転写フィルムの耐候性をより高めると共に、保護層３の割れ、破断、白化等を有効に抑制することができる。

[0123] プライマー層４を形成する組成物には、備えさせる所望の物性に応じて、各種添加剤を配合することができる。この添加剤としては、例えば紫外線吸収剤や光安定剤等の耐候性改善剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤、マット剤等が挙げられる。これらの添加剤は、常用されるものから適宜選択して用いることができ、例えばマット剤としてはシリカ粒子や水酸化アルミニウム粒子等が挙げられる。また、紫外線吸収剤や光安定剤として、分子内に（メタ）アクリロイル基等の重合性基を有する反応性の紫外線吸収剤や光安定剤を用いることもできる。

[0124] プライマー層４は、プライマー層形成用樹脂組成物を用いて、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート

、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等の通常の塗布方法や転写コーティング法により形成される。ここで、転写コーティング法とは、薄いシート（フィルム基材）にプライマー層や接着層の塗膜を形成し、その後に三次元成形用転写フィルム中の対象となる層表面に被覆する方法である。

[0125] プライマー層４は、硬化後の保護層３の上に形成してもよい。また、保護層３を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物の層の上にプライマー層形成用組成物からなる層を積層してプライマー層４を形成した後、電離放射線硬化性樹脂からなる層に電離放射線を照射し、電離放射線硬化性樹脂からなる層を硬化させて保護層３を形成してもよい。

[0126] ［装飾層５］

本発明において、装飾層５は、樹脂成形品に装飾性を付与するために、必要に応じて設けられる層である。装飾層５は、通常、絵柄層及び／又は隠蔽層により構成される。ここで、絵柄層は、模様や文字等とパターン状の絵柄を表現するために設けられる層であり、隠蔽層は、通常全面ベタ層であり成形樹脂等の着色等を隠蔽するために設けられる層である。隠蔽層は、絵柄層の絵柄を引き立てるために絵柄層の内側に設けてもよく、また隠蔽層単独で装飾層５を形成してもよい。

[0127] 絵柄層の絵柄については、特に制限されないが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字等からなる絵柄が挙げられる。

[0128] 装飾層５は、着色剤、バインダー樹脂、及び溶剤又は分散媒を含む印刷インキを用いて形成される。

[0129] 装飾層５の形成に用いられる印刷インキの着色剤としては、特に制限されないが、例えば、アルミニウム、クロム、ニッケル、錫、チタン、リン化鉄、銅、金、銀、真鍮等の金属、合金、又は金属化合物の鱗片状箔粉からなるメタリック顔料；マイカ状酸化鉄、二酸化チタン被覆雲母、二酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、二酸化チタン被覆タルク、魚

鱗箔、着色二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光沢（パール）顔料；アルミン酸ストロンチウム、アルミン酸カルシウム、アルミン酸バリウム、硫化亜鉛、硫化カルシウム等の蛍光顔料；二酸化チタン、亜鉛華、三酸化アンチモン等の白色無機顔料；亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料；イソインドリノンイエロー、ハンザイエローＡ、キナクリドンレッド、パーマネントレッド４Ｒ、フタロシアニンブルー、インダスレンブルーＲＳ、アニリンブラック等の有機顔料（染料も含む）等が挙げられる。これらの着色剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0130] また、装飾層５の形成に用いられる印刷インキのバインダー樹脂としては、特に制限されないが、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アルキド系樹脂、石油系樹脂、ケトン樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、繊維素誘導体、ゴム系樹脂等が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0131] また、装飾層５の形成に用いられる印刷インキの溶剤又は分散媒としては、特に制限されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の石油系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸－２－メトキシエチル、酢酸－２－エトキシエチル等のエステル系有機溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系有機溶剤；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶剤；ジクロロメタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤；水

等が挙げられる。これらの溶剤又は分散媒は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0132] また、装飾層５の形成に使用される印刷インキには、必要に応じて、沈降防止剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、増粘剤、消泡剤、滑剤等が含まれていてもよい。

[0133] 装飾層５は、例えば保護層３やプライマー層４上など隣接する層の上に、グラビア印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷等の公知の印刷法によって形成することができる。また、装飾層５を絵柄層及び隠蔽層の組み合わせとする場合には、一方の層を積層させて乾燥させた後に、もう一方の層を積層させて乾燥させればよい。

[0134] 装飾層５の厚さについては、特に制限されないが、例えば、１～４０μｍ、好ましくは３～３０μｍが挙げられる。

[0135] 装飾層５は金属薄膜層であってもよい。金属薄膜層を形成する金属としては、例えば、スズ、インジウム、クロム、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、金、白金、亜鉛、及びこれらのうち少なくとも１種を含む合金などが挙げられる。金属薄膜層の形成方法は特に制限されず、例えば上記の金属を用いた、真空蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが挙げられる。また、隣接する層との密着性を向上させるため、金属薄膜層の表面や裏面には公知の樹脂を用いたプライマー層を設けてもよい。

[0136] ［接着層６］

本発明において、接着層６は、三次元成形用転写フィルムと成形樹脂層８との密着性を向上させることなどを目的として、装飾層５、透明樹脂層７などの裏面（成形樹脂層８側）に必要に応じて設けられる層である。接着層６を形成する樹脂としては、これらの層間の密着性や接着性を向上させることができるものであれば、特に制限されず、例えば、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が用いられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アクリル変性ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ウレタン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、

ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂などが挙げられる。熱可塑性樹脂は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等挙げられる。熱硬化性樹脂は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0137] 接着層６は必ずしも必要な層ではないが、本発明の三次元成形用転写フィルムを、例えば後述する真空圧着法など、予め用意された樹脂成形体上へ貼着による加飾方法に適用することを想定した場合は、設けられていることが好ましい。真空圧着法に用いる場合、上記した各種の樹脂のうち、加圧又は加熱により接着性を発現する樹脂として慣用のものを使用して接着層６を形成することが好ましい。

[0138] 接着層６の厚みは、特に制限されないが、例えば、０．１～３０μｍ程度、好ましくは０．５～２０μｍ程度、さらに好ましくは１～８μｍ程度が挙げられる。

[0139] ［透明樹脂層７］

本発明の三次元成形用転写フィルムにおいては、プライマー層４と接着層６との密着性を向上させることなどを目的として、必要に応じて、透明樹脂層７を設けてもよい。透明樹脂層７は、本発明の三次元成形用転写フィルムが装飾層５を有さない態様において、プライマー層４と接着層６との密着性を向上させることができるので、本発明の三次元成形用転写フィルムを透明性が要求される樹脂成形品の製造に供する場合において設けることが特に有用である。透明樹脂層７は、透明性のものであれば特に限定されず、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。透明樹脂層７を形成する樹脂成分としては、装飾層５で例示したバインダー樹脂などが挙げられる。

[0140] 透明樹脂層７には、必要に応じて、充填剤、艶消し剤、発泡剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、ラジカル捕捉剤、軟質成分（例えばゴム）等の各種の添加剤が含まれていてもよい。

[0141] 透明樹脂層７は、グラビア印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、

オフセット印刷等の公知の印刷法によって形成することができる。

[0142] 透明樹脂層７の厚みとしては、特に限定されないが、一般的には０．１～１０μｍ程度、好ましくは１～１０μｍ程度が挙げられる。

[0143] ［三次元成形用転写フィルムの製造］

第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、例えば以下の工程を備える製造方法により製造することができる。

転写用基材上に、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物からなる層を積層する工程

前記電離放射線硬化性樹脂組成物に電離放射線を照射し、前記電離放射線硬化性樹脂組成物からなる層を硬化させて、前記転写用基材上に、マルテンス硬さが、６～４０Ｎ／ｍｍ^{2}の保護層を形成する工程

[0144] また、第１の実施態様の三次元成形用転写フィルムが離型層２を有する場合、例えば以下の工程を備える製造方法により製造することができる。

転写用基材１上に、離型層形成用塗膜を形成する工程

前記離型層形成用塗膜の上に、保護層形成用塗膜を形成する工程

離型層形成用塗膜及び保護層形成用塗膜に電離放射線を照射して、離型層形成用塗膜が硬化した離型層と、保護層形成用塗膜が硬化した保護層を形成する工程。このとき、保護層のマルテンス硬さが６～４０Ｎ／ｍｍ^2、好ましくは７～３５Ｎ／ｍｍ^{2}となるように調整し、さらに、離型層のマルテンス硬さが７～４５Ｎ／ｍｍ^{2}となるように調整することが好ましい。

[0145] また、第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムは、例えば以下の工程を備える製造方法により製造することができる。

転写用基材１上に、離型層形成用塗膜を形成する工程

離型層形成用塗膜に電離放射線を照射して、離型層形成用塗膜が硬化した離型層を形成する工程（このとき、離型層の硬さが７～４５Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲となるように調整する）

離型層の上に転写層を積層する工程。

[0146] また、第２の実施態様の三次元成形用転写フィルムが保護層３を有する場

合、例えば以下の工程を備える製造方法により製造することができる。

転写用基材１上に、離型層形成用塗膜を形成する工程

前記離型層形成用塗膜の上に、保護層形成用塗膜を形成する工程

離型層形成用塗膜及び保護層形成用塗膜に電離放射線を照射して、離型層形成用塗膜が硬化した離型層と、保護層形成用塗膜が硬化した保護層を形成する工程（このとき、離型層の硬さが７～４５Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲となるように調整する）。

[0147] ２．樹脂成形品及びその製造方法

本発明の樹脂成形品は、本発明の三次元成形用転写フィルムと成形樹脂とを一体化させることにより成形されてなるものである。具体的には、第１の実施態様においては、三次元成形用転写フィルムの支持体１０とは反対側に成形樹脂層８を積層することにより、少なくとも成形樹脂層８と、保護層３と、支持体１０とがこの順に積層された、支持体付き樹脂成形品が得られる（例えば図３を参照）。次に、支持体付き樹脂成形品から支持体１０を剥離することにより、少なくとも成形樹脂層８と保護層３とがこの順に積層された本発明の樹脂成形品が得られる（例えば図４を参照）。また、第２の実施態様においては、三次元成形用転写フィルムの支持体１０とは反対側に成形樹脂層８を積層することにより、成形樹脂層８と、転写層９と、支持体１０とがこの順に積層された、支持体付き樹脂成形品が得られる（例えば図３を参照）。次に、支持体付き樹脂成形品から支持体１０を剥離することにより、少なくとも成形樹脂層８と転写層９とが積層された本発明の樹脂成形品が得られる（例えば図４を参照）。図４に示されるように、第１の実施態様の樹脂成形品では、必要に応じて、上述の装飾層５、プライマー層４、接着層６、透明樹脂層７などの少なくとも１層がさらに設けられていてもよく、第２の実施態様の樹脂成形品では、必要に応じて、上述の保護層３、装飾層５、プライマー層４、接着層６、透明樹脂層７などの少なくとも１層がさらに設けられていてもよい。

[0148] 第１の実施態様の樹脂成形品は、以下の工程を備える製造方法により製造

することができる。

三次元成形用転写フィルムの転写用基材とは反対側に成形樹脂層を積層する工程、

転写用基材を前記保護層から剥離する工程

[0149] また、第２の実施態様の樹脂成形品は、以下の工程を備える製造方法により製造することができる。

三次元成形用転写フィルムの支持体とは反対側に成形樹脂層を積層する工程、

支持体を転写層から剥離する工程

[0150] 第１の実施態様において、三次元成形用転写フィルムを例えば射出成形同時転写加飾法に適用する場合、第１の実施態様の樹脂成形品の製造方法としては、例えば以下の工程（１）～（５）を含む方法が挙げられる。

（１）まず、任意に、上記転写用三次元成形用転写フィルムの保護層側（支持体と反対側）を金型内に向けて、熱盤によって保護層側から三次元成形用転写フィルムを加熱する工程（必要に応じて行う工程であり、当該工程を有していなくてもよい）、

（２）該三次元成形用転写フィルムを金型内形状に沿うように予備成形（真空成形）して金型内面に密着させて型締する工程、

（３）樹脂を金型内に射出する工程、

（４）該射出樹脂を冷却した後に金型から樹脂成形品（支持体付き樹脂成形品）を取り出す工程、及び

（５）樹脂成形品の保護層から支持体を剥離する工程。

[0151] 一方、第２の実施態様において、三次元成形用転写フィルムを例えば射出成形同時転写加飾法に適用する場合、第２の実施態様の樹脂成形品の製造方法としては、例えば以下の工程（１）～（５）を含む方法が挙げられる。

（１）まず、任意に、上記転写用三次元成形用転写フィルムの転写層側（支持体と反対側）を金型内に向けて、熱盤によって転写層側から三次元成形用転写フィルムを加熱する工程（必要に応じて行う工程であり、当該工程を有

していなくてもよい）、

（２）該三次元成形用転写フィルムを金型内形状に沿うように予備成形（真空成形）して金型内面に密着させて型締する工程、

（３）樹脂を金型内に射出する工程、

（４）該射出樹脂を冷却した後に金型から樹脂成形品（支持体付き樹脂成形品）を取り出す工程、及び

（５）樹脂成形品の転写層から支持体を剥離する工程。

[0152] 第１の実施態様及び第２の実施態様の上記両工程（１）及び（２）において、三次元成形用転写フィルムを加熱する温度は、転写用基材１のガラス転移温度近傍以上で、かつ、溶融温度（又は融点）未満の範囲であることが好ましい。通常はガラス転移温度近傍の温度で行うことが、より好ましい。なお、上記のガラス転移温度近傍とは、ガラス転移温度±５℃程度の範囲を指し、転写用基材１として好適なポリエステルフィルムを使用する場合には、一般に７０～１３０℃程度である。なお、あまり複雑でない形状の金型を用いる場合は、三次元成形用転写フィルムを加熱する工程や、三次元成形用転写フィルムを予備成形する工程を省略し、後記する工程（３）において、射出樹脂の熱と圧力によって三次元成形用転写フィルムを金型の形状に成形してもよい。

[0153] 上記両工程（３）において、後述する成形用樹脂を溶融させて、キャビティ内に射出して該三次元成形用転写フィルムと成形用樹脂とを一体化させる。成形用樹脂が熱可塑性樹脂の場合は、加熱溶融によって流動状態にして、また、成形用樹脂が熱硬化性樹脂の場合は、未硬化の液状組成物を室温又は適宜加熱して流動状態で射出して、冷却して固化させる。これによって、三次元成形用転写フィルムが、形成された樹脂成形体と一体化して貼り付き、支持体付き樹脂成形品となる。成形用樹脂の加熱温度は、成形用樹脂の種類によるが、一般に１８０～３２０℃程度である。

[0154] このようにして得られた支持体付き樹脂成形品は、工程（４）において冷却した後に金型から取り出した後、第１の実施態様では工程（５）において

支持体１０を保護層３から剥離することにより樹脂成形品を得、第２の実施態様では工程（５）において支持体１０を転写層９から剥離することにより樹脂成形品を得る。また、第１の実施態様において、支持体１０を保護層３から剥離する工程は、加飾樹脂成形品を金型から取り出す工程と同時に行われてもよいし、第２の実施態様において、支持体１０を転写層９から剥離する工程は、樹脂成形品を金型から取り出す工程と同時に行われてもよい。すなわち、第１の実施態様及び第２の実施態様において、工程（５）は工程（４）に含まれるものであってもよい。

[0155] さらに、樹脂成形品の製造は、真空圧着法により行うこともできる。真空圧着法では、まず、上側に位置する第１真空室及び下側に位置する第２真空室からなる真空圧着機内に、本発明の三次元成形用転写フィルム及び樹脂成形体を、三次元成形用転写フィルムが第１真空室側、樹脂成形体が第２真空室側となるように、且つ三次元成形用転写フィルムの成形樹脂層８を積層する側が樹脂成形体側に向くように真空圧着機内に設置し、２つの真空室を真空状態とする。樹脂成形体は、第２真空室側に備えられた、上下に昇降可能な昇降台上に設置される。次いで、第１の真空室を加圧すると共に、昇降台を用いて成形体を三次元成形用転写フィルムに押し当て、２つの真空室間の圧力差を利用して、三次元成形用転写フィルムを延伸しながら樹脂成形体の表面に貼着する。最後に２つの真空室を大気圧に開放し、支持体１０を剥離し、必要に応じて三次元成形用転写フィルムの余分な部分をトリミングすることにより、本発明の樹脂成形品を得ることができる。

[0156] 真空圧着法においては、上記の成形体を三次元成形用転写フィルムに押し当てる工程の前に、三次元成形用転写フィルムを軟化させて成形性を高めるため、三次元成形用転写フィルムを加熱する工程を備えることが好ましい。当該工程を備える真空圧着法は、特に真空加熱圧着法と呼ばれることがある。当該工程における加熱温度は、三次元成形用転写フィルムを構成する樹脂の種類や、三次元成形用転写フィルムの厚みなどによって適宜選択すればよいが、例えば転写用基材１としてポリエステル樹脂フィルムやアクリル樹脂

フィルムを使用する場合であれば、通常６０～２００℃程度とすることができる。

[0157] 本発明の樹脂成形品において、成形樹脂層８は、用途に応じた樹脂を選択して形成すればよい。成形樹脂層８を形成する成形用樹脂としては、熱可塑性樹脂であってもよく、また熱硬化性樹脂であってもよい。

[0158] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ＡＢＳ樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0159] また、熱硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0160] なお、支持体付き樹脂成形品において、支持体１０は、樹脂成形品の保護シートとしての役割を果たすので、支持体付き樹脂成形品の製造後に剥離させずにそのまま保管しておき、用時に支持体１０を剥がしてもよい。このような態様で使用することにより、輸送時の擦れ等によって樹脂成形品に傷付きが生じるのを防止することができる。

[0161] 本発明の樹脂成形品は、優れた耐傷性及び耐薬品性を有するため、例えば、自動車等の車両の内装材又は外装材；窓枠、扉枠等の建具；壁、床、天井等の建築物の内装材；テレビ受像機、空調機等の家電製品の筐体；容器等として利用することができる。

実施例

[0162] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

[0163] （実施例１Ａ～６Ａ及び比較例１Ａ～２Ａ）

［三次元成形用転写フィルムの製造］

転写用基材として、一方面に易接着剤層が形成されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ５０μｍ）を用いた。ポリエチレンテレフタレート

フィルムの易接着剤層の面に、２官能ポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量：８，０００）８５質量％とペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥＴＡ）１５質量％とを含む電子放射線硬化性樹脂組成物（ＵＶＡ２．２％、ＨＡＬＳ０．６％を含む）をグラビア印刷にて印刷して離型層形成用塗膜（厚さ１．５μｍ）を形成した。次に、この塗膜上から加速電圧１６５ｋＶ、照射線量７Ｍｒａｄの電子線を照射して、離型層形成用塗膜を硬化させて離型層を形成した。

[0164] 次いで、実施例１Ａ～６Ａ及び比較例１Ａでは、離型層の上に、後述の電離放射線硬化性樹脂組成物を、硬化後の厚さが表１Ａの厚さとなるようにバーコーダーにより塗工し、保護層形成用塗布膜を形成した。保護層の形成に用いた電子放射線硬化性樹脂組成物に含まれるペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥＴＡ）の含有量（残部は、ポリカーボネートアクリレート及びアクリルポリマー）は、表１Ａに記載のとおりである。一方、比較例２Ａにおいては、離型層の上に、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ　重量平均分子量２万、Ｔｇ１０５℃）とＰＥＴＡを、ＰＥＴＡ／ＰＭＭＡ＝４／６の質量比で含む樹脂組成物（ＵＶＡ２．２％、ＨＡＬＳ０．６％を含む）を、硬化後の厚さが表１Ａの厚さとなるようにバーコーダーにより塗工し、保護層を形成した。次に、この塗膜上から加速電圧１６５ｋＶ、表１Ａに記載の照射線量（単位：Ｍｒａｄ）の電子線を照射して、保護層形成用塗布膜を硬化させて保護層を形成した。

[0165] この保護層の上に、表１Ａに記載の組成を有するプライマー層形成用の樹脂組成物をグラビア印刷により塗工し、プライマー層（厚み１．５μｍ）を形成した。さらに、プライマー層上に、アクリル系樹脂及び塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体樹脂をバインダー樹脂（アクリル樹脂５０質量％、塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体樹脂５０質量％）として含む装飾層形成用黒色系インキ組成物を用いて、黒ベタの装飾層（厚さ２μｍ）をグラビア印刷により形成した。更に、装飾層上に、アクリル系樹脂（軟化温度：１２５℃）を含む接着層形成用の樹脂組成物を用いて、接着層（１．５μｍ）をグラ

ビア印刷により形成することにより、転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層／接着層が順に積層された各三次元成形用転写フィルムを製造した。

[0166] ［保護層の形成に用いた成分］

４官能のポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量：１０，０００）

ペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥＴＡ）

アクリルポリマー（アクリル樹脂、メタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体、Ｔｇ１０５℃、重量平均分子量：約２０，０００）２．５重量％

[0167] ＜保護層のマルテンス硬さの測定＞

まず、剥離強度の測定対象とする三次元成形用転写フィルムと、これを成形するための金型と、三次元成形用転写フィルムに積層する樹脂（成形樹脂層を形成する樹脂）を用意した。金型の形状は、三次元成形用転写フィルムが金型内で成形された際に、三次元成形用転写フィルムの表面の面積伸び率が実質的に０％となる平面部を有するものとした。また、金型の温度は、６０℃に設定した。三次元成形用転写フィルムに射出する樹脂（成形樹脂層を形成する樹脂）としては、ＡＢＳ樹脂とポリカーボネート樹脂との混合樹脂（ＣＹＣＯＬＯＹ™ Ｒｅｓｉｎ ＸＣＹ６２０）を２６５℃に加熱して溶融させたものとした。また、三次元成形用転写フィルムを金型に入れて、真空成形で金型内の形状に沿うように予備成形して型締めした上で射出成型を行った。射出成型後、金型から取り出すと共に支持体を剥離することで得られた樹脂成形品について、最表面の保護層上からマルテンス硬さの測定を行った。マルテンス硬さは、表面皮膜物性試験機（ＰＩＣＯＤＥＮＴＯＲ　ＨＭ－５００、株式会社フィッシャー・インストルメンツ製）を用いて測定される値であり、具体的な測定方法は以下の通りである。この測定方法では、温度２５℃及び相対湿度５０％の環境下、図５（ａ）に示されるような対面角１３６°のダイヤモンド圧子（ビッカース圧子）を用いて、各三次元成形用転写フィルムの保護層にダイヤモンド圧子を押し込み、押し込み荷重Ｆと押し込み深さｈ（圧痕深さ）から下記の式（１）により硬さを求めた。押し込み

条件は、保護層または離型層に対して、室温（実験室環境温度）において、図５（ｂ）に示される通り、先ず０～０．１ｍＮまでの負荷を２０秒間で加え、次に０．１ｍＮの負荷で５秒間保持し、最後に０．１～０ｍＮまでの除荷を２０秒間で行った。離型層のマルテンス硬さについては、後述の実施例１Ｂ～７Ｂ及び比較例１Ｂ～２Ｂと同様にして測定を行った。結果を表１Ａに示す。

[数3]

$$（マルテンス硬さ）＝\frac{F}{26.43\times h^2} \qquad （1）$$

[0168] ＜樹脂成形品の製造＞

上記で得られた各三次元成形用転写フィルムを金型に入れて、真空成形で金型内の形状に沿うように予備成形して型締した（最大延伸倍率１００％）。その後、射出樹脂を金型のキャビティ内に射出し、該三次元成形用転写フィルムと射出樹脂とを一体化成形し、金型から取り出すと同時に支持体（転写用基材及び離型層）を剥離除去することにより、樹脂成形品を得た。

[0169] ＜成形性の評価＞

上記の樹脂成形品の製造において、三次元成形用転写フィルムの金型への追従性を以下の基準に従い目視で評価した。結果を表１Ａに示す。

Ａ：成形品外観に割れ、白化等の外観不良が見られなかった。（最大伸度１００％）

Ｂ：最大伸展部に微細な割れ、白化等が見られるが、浅絞り形状（伸度５０％）では、割れ、白化等の外観不良が見られなかった。

Ｃ：浅絞り形状（伸度５０％）で、割れ、白化等の外観不良が見られた。

[0170] ＜耐傷性の評価＞

上記で得られた各三次元成形用転写フィルムから支持体を剥離し、保護層を露出させた状態で、保護層の表面を、マーチンデール摩耗試験機を用いて、平面サイズが215.9mm×279mmの研磨紙281Q WOD Schleifpapier（３M社製）を試験治具先端に張り付け、荷重８００ｇｆで１００回擦り、試験後の２０

°グロス値の低下率を以下の基準に従って評価した。結果を表１Ａに示す。グロス値の低下率が小さいものは傷が少なく、且つ、しばらくすると傷が消えた。これは保護層３に自己修復性があることを示す。

Ａ：試験５分後に5%未満。且つ、試験30分後に1%未満に回復。

Ｂ：試験５分後に5%以上30%未満。且つ、試験30分後に5%未満に回復。

Ｃ：試験５分後に30%以上、且つ、試験30分後でも30%以上のまま。

[0171] ＜艶の評価＞

上記で得られた各三次元成形用転写フィルムから支持体を剥離し、保護層を露出させた状態で、以下の基準に従い艶の評価を目視で行った。結果を表１Ａに示す。

Ａ：蛍光灯を反射させると照らすとギラギラして眩しい。

Ｂ：蛍光灯を反射させると明るいが、眩しいほどではない。

Ｃ：蛍光灯を反射させると、薄暗く感じる。

[0172] [表1A]

		実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	比較例1A	比較例2A
保護層	樹脂	４官能のポリカーボネートアクリレート, PETA, 及びアクリルポリマー							PMMA
	PETA添加量 (質量%)	0	0	0	10	18	20	4	40
	電子線照射量 (Mrad)	6	7	8	5	5	7	4	7
	保護層のマルテンス硬さ (N/mm^2)	6	9	11	23	30	33	5	52
	保護層の厚さ (μm)	4	4	4	4	4	4	4	4
離型層のマルテンス硬さ (N/mm^2)		13	13	13	13	13	13	13	13
評価結果	成形性	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐傷性	A	A	A	A	A	A	A	C
	高艶	B	A	A	A	A	A	C	A

[0173] 表１Ａに示されるように、保護層のマルテンス硬さが、６～４０Ｎ／ｍｍ^2

の範囲にある実施例１Ａ～６Ａの三次元成形用転写フィルムは、成形性に優れており、さらに、耐傷性に優れ、黒色の高艶の意匠（ピアノブラック）を備えていた。

[0174] （実施例１Ｂ～７Ｂ及び比較例１Ｂ～２Ｂ）

［三次元成形用転写フィルムの製造］

転写用基材として、一方面に易接着剤層が形成されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ５０μｍ）を用いた。ポリエチレンテレフタレートフィルムの易接着剤層の面に、後述の電子放射線硬化性樹脂とペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥＴＡ）とを含む電子放射線硬化性樹脂組成物をグラビア印刷にて印刷して離型層形成用塗膜を形成した。ＥＢ樹脂の官能基数（ポリカーボネートアクリレートの官能基数）、ＰＥＴＡの添加量（残部はポリカーボネートアクリレート）、離型層の厚みは表１Ｂに記載のとおりである。次に、この塗膜上から加速電圧１６５ｋＶ、表１Ｂに記載の照射線量（単位：Ｍｒａｄ）の電子線を照射して、離型層形成用塗膜を硬化させて離型層を形成した。なお、比較例２Ｂにおいては、アクリルメラミン系樹脂を主成分とする塗工液をグラビア印刷にて印刷し、１５０℃で熱硬化させ、離型層を形成した。

[0175] 次いで、離型層の上に、後述の電離放射線硬化性樹脂組成物を、硬化後の厚さが４μｍとなるようにバーコーダーにより塗工し、保護層形成用塗膜を形成した。次に、この保護層形成用塗膜上から加速電圧１６５ｋＶ、照射線量５ＭＲａｄの電子線を照射して、保護層形成用塗布膜を硬化させて保護層を形成した。

[0176] この保護層の上に、アクリルポリオールを含むプライマー層形成用の樹脂組成物をグラビア印刷により塗工し、プライマー層（厚み１．５μｍ）を形成した。さらに、プライマー層上に、アクリル系樹脂及び塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体樹脂をバインダー樹脂（アクリル樹脂５０質量％、塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体樹脂５０質量％）として含む装飾層形成用黒色系インキ組成物を用いて、ヘアライン柄の装飾層（厚さ５μｍ）をグラビア

印刷により形成した。更に、装飾層上に、アクリル系樹脂（軟化温度：１２５℃）を含む接着層形成用の樹脂組成物を用いて、接着層（厚さ１．５μｍ）をグラビア印刷により形成することにより、転写用基材／離型層／保護層／プライマー層／装飾層／接着層が順に積層された各三次元成形用転写フィルムを製造した。

[0177] ［離型層の形成に用いた成分］

２官能ポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量：８，０００）

４官能ポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量：８，０００）

ペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥＴＡ）

[0178] ［保護層の形成に用いた成分］

４官能のポリカーボネートアクリレート（重量平均分子量：１０，０００）９５質量％

アクリルポリマー（アクリル樹脂、メタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体、Ｔｇ１０５℃、重量平均分子量：約２０，０００）２．５質量％、その他添加剤２．５質量％

[0179] ＜離型層のマルテンス硬さの測定＞

マルテンス硬さは、表面皮膜物性試験機（ＰＩＣＯＤＥＮＴＯＲ　ＨＭ－５００、株式会社フィッシャー・インストルメンツ製）を用いて測定される値であり、具体的な測定方法は以下の通りである。この測定方法では、温度２５℃及び相対湿度５０％の環境下、図５（ａ）に示されるような対面角１３６°のダイヤモンド圧子（ビッカース圧子）を用いて、各三次元成形用転写フィルムの離型層にダイヤモンド圧子を押し込み、押し込み荷重Ｆと押し込み深さｈ（圧痕深さ）から下記の式（１）により硬さを求めた。押し込み条件は、離型層に対して、室温（実験室環境温度）において、図５（ｂ）に示される通り、先ず０～０．１ｍＮまでの負荷を２０秒間で加え、次に０．１ｍＮの負荷で５秒間保持し、最後に０．１～０ｍＮまでの除荷を２０秒間で行った。三次元成形フィルムについて、セロハンテープを用いて転写層を離型層との界面で剥離して取り除くことで、転写用基材及び離型層を有する

支持体を得、この支持体の離型層側の面について、測定を実施した。離型層のマルテンス硬さについては、後述の実施例１Ｂ～７Ｂ及び比較例１Ｂ～２Ｂと同様にして測定を行った。結果を表１Ｂに示す。

[数4]

$$(\text{マルテンス硬さ}) = \frac{F}{26.43 \times h^2} \qquad (1)$$

[0180] ＜成形性の評価＞

上記各三次元成形用転写フィルムから離型層が付いた支持体を剥離し、その支持体を長さ１５０ｍｍ×幅１インチの短冊形に切り出し、着色層のみの評価用サンプルを作成した。前記サンプルを、引張試験機を用いて、初期引張チャック間距離１００ｍｍとし、引張速度を１００ｍｍ／分として引張試験を行った。測定は予め１００℃の温度に設定した恒温槽中にフィルムサンプルをセットし、６０秒間の予熱の後で引張試験を行い、離型層にクラックが入るまでの伸び量（破断伸度）を測定した。測定は各水準あたり３サンプルずつ行い、３サンプルの平均値を当該破壊伸度とした。結果を表１Ｂに示す。

Ａ：破壊伸度８０％以上。一般に深絞りと呼ばれる金型でも対応可能なレベル。

Ｂ：破壊伸度５０％以上８０％未満。成型上、問題にならないレベル。

Ｃ：破壊伸度５０％未満。多くの金型において成型上、問題になるレベル。

[0181] ＜樹脂成形品の製造＞

上記で得られた各三次元成形用転写フィルムを金型に入れて、真空成形で金型内の形状に沿うように予備成形して型締した（最大延伸倍率５０％）。その後、射出樹脂を金型のキャビティ内に射出し、該三次元成形用転写フィルムと射出樹脂とを一体化成形し、金型から取り出すと同時に支持体（転写用基材及び離型層）を剥離除去することにより、樹脂成形品を得た。

[0182] ＜耐久性の評価＞

上記で得られた各樹脂成形品を、温度９０℃、相対湿度９５％の湿熱環境

下で７２時間保管し、以下の基準に従い目視で耐久性（耐湿熱性）を評価した。結果を表１Ｂに示す。

Ａ：成型品の艶変化がない。試験前と比べて６０°艶が９５％以上。

B^+：成型品に白化が見られない。試験前と比べて６０°艶が９０％以上～９５％未満。

Ｂ：成型品に若干の白化が見られるが、実用上問題のないレベル。試験前と比べて６０°艶が９０％以上～９５％未満。

Ｃ：成型品に白化が見られ、試験前と比べて６０°艶が９０％未満。

[0183] ＜耐薬品性の評価＞

上記で得られた各樹脂成形品の保護層の表面に、室温（２５℃）下において、９５％のエタノール水溶液をスポイトで１滴垂らし、１０分間そのまま放置した。次に、成型品を６０度のオーブンで３０分間乾燥させ、保護層表面の変化を目視及び光沢計で観察して、以下の基準に従い耐薬品性を評価した。結果を表１Ｂに示す。

Ａ：成型品の艶変化がない。試験前と比べて６０°艶が９５％以上。

B^+：成型品に白化が見られない。試験前と比べて６０°艶が９０％以上～９５％未満。

Ｂ：成型品に若干の白化が見られるが、実用上問題のないレベル。試験前と比べて６０°艶が９０％以上～９５％未満。

Ｃ：成型品に白化が見られ、試験前と比べて６０°艶が９０％未満。

[0184]

[表1B]

		実施例1B	実施例2B	実施例3B	実施例4B	実施例5B	実施例6B	実施例7B	比較例1B	比較例2B
離型層	ＥＢ樹脂の官能基数	2	2	2	2	2	4	2	2	−
	PETA添加量（質量%）	10	10	12	15	15	15	20	8	
	電子線照射量（Mrad）	7	7	7	7	7	7	10	5	
	離型層の厚み（μm）	2.0	1.6	1.5	2.5	1.5	2.5	2.5	1.6	0.3
	マルテンス硬さ（N/mm^2）	7	7	10	13	13	21	30	5	63
評価結果	成形性	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	耐久性（耐湿熱性）	B	B^+	A	A	A	A	A	C	A
	耐薬品性	B	B^+	A	A	A	A	A	C	A

[0185] 表１Ｂにおいて、ＥＢ樹脂とは、電離放射線硬化性樹脂を意味している。

[0186] 表１Ｂに示されるように、離型層のマルテンス硬さが、７～４５Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲にある実施例１Ｂ～７Ｂの三次元成形用転写フィルムは、成形性に優れており、さらに、成形後の樹脂成形品の耐久性及び耐薬品性にも優れていた。

符号の説明

[0187] １ 転写用基材

２ 離型層

３ 保護層

４ プライマー層

５ 装飾層

６ 接着層

７ 透明樹脂層

８ 成形樹脂層

９ 転写層

１０　支持体

請求の範囲

[請求項1] 転写用基材上に、少なくとも保護層を有する三次元成形用転写フィルムであって、

前記保護層が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されており、

前記保護層のマルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下である、三次元成形用転写フィルム。

[請求項2] 前記転写用基材上に、少なくとも、前記保護層及びプライマー層をこの順に有する、請求項１に記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項3] 前記プライマー層が、ポリオール及び／又はその硬化物を含む、請求項２に記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項4] 前記ポリオールが、アクリルポリオールを含む、請求項３に記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項5] 前記保護層の前記転写用基材とは反対側に、装飾層、接着層、及び透明樹脂層からなる群より選択された少なくとも１種を有する、請求項１～４のいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項6] 転写用基材上に、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含む電離放射線硬化性樹脂組成物からなる層を積層する工程と、

前記電離放射線硬化性樹脂組成物に電離放射線を照射し、前記電離放射線硬化性樹脂組成物からなる層を硬化させて、前記転写用基材上に、マルテンス硬さが、６Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下の保護層を形成する工程と、

を備える、三次元成形用転写フィルムの製造方法。

[請求項7] 請求項１～５のいずれかに記載の三次元成形用転写フィルムの前記保護層側に成形樹脂層を積層する工程と、

前記転写用基材を前記保護層から剥離する工程と、

を備える、樹脂成形品の製造方法。

[請求項8] 少なくとも転写用基材及び離型層を有する支持体の前記離型層上に

、転写層を有する三次元成形用転写フィルムであって、

前記離型層のマルテンス硬さが、７Ｎ／ｍｍ^{2}以上、４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である、三次元成形用転写フィルム。

[請求項9] 前記離型層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されている、請求項８に記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項10] 前記離型層の前記電離放射線硬化性樹脂組成物が、ポリカーボネート（メタ）アクリレート及び多官能（メタ）アクリレートを含んでいる、請求項８又は９に記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項11] 前記離型層の厚みが、２．０μｍ以下である、請求項８～１０のいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項12] 前記転写層が保護層を有しており、

前記保護層が、前記離型層と接面している、請求項８～１１のいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項13] 前記保護層が、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物により構成されている、請求項１２に記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項14] 前記保護層の前記電離放射線硬化性樹脂組成物が、ポリカーボネート（メタ）アクリレートを含んでいる、請求項１２又は１３に記載の三次元成形用転写フィルム。

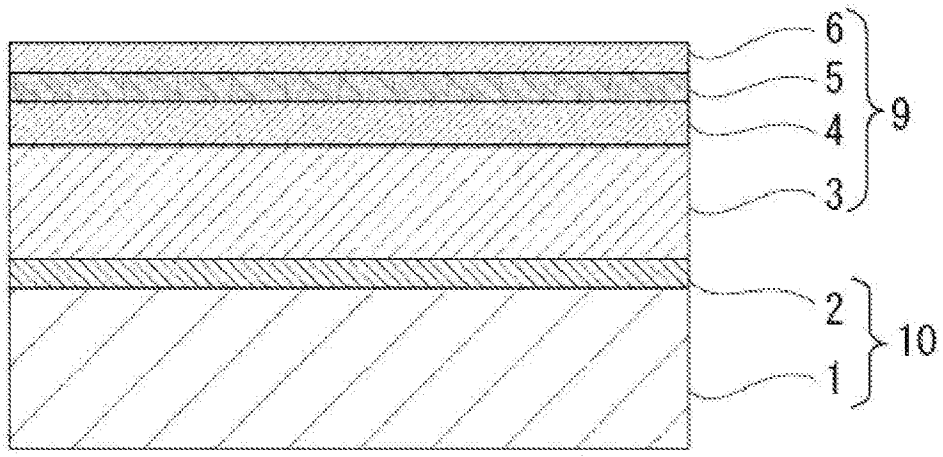
[請求項15] 前記転写層が、装飾層、接着層、及び透明樹脂層からなる群より選択された少なくとも１種を有する、請求項８～１４のいずれかに記載の三次元成形用転写フィルム。

[請求項16] 請求項８～１５のいずれかに記載の三次元成形用転写フィルムの前記転写層側に成形樹脂層を積層する工程と、

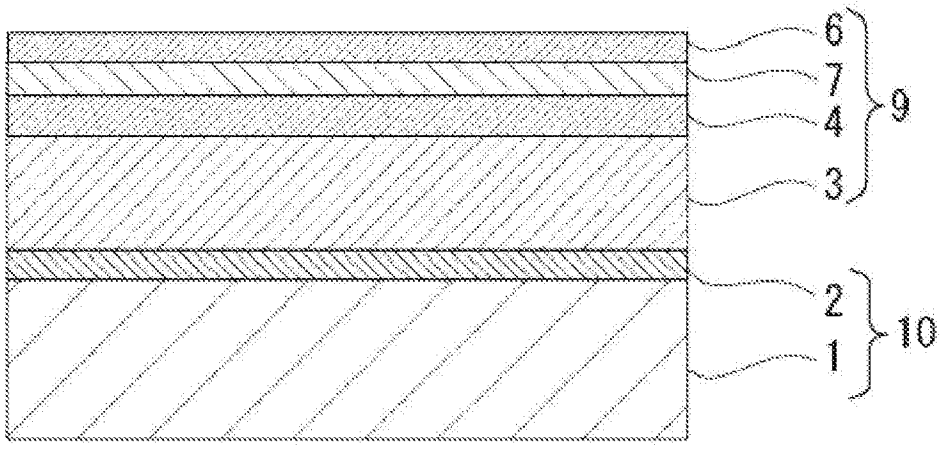
前記支持体を前記転写層から剥離する工程と、

を備える、樹脂成形品の製造方法。

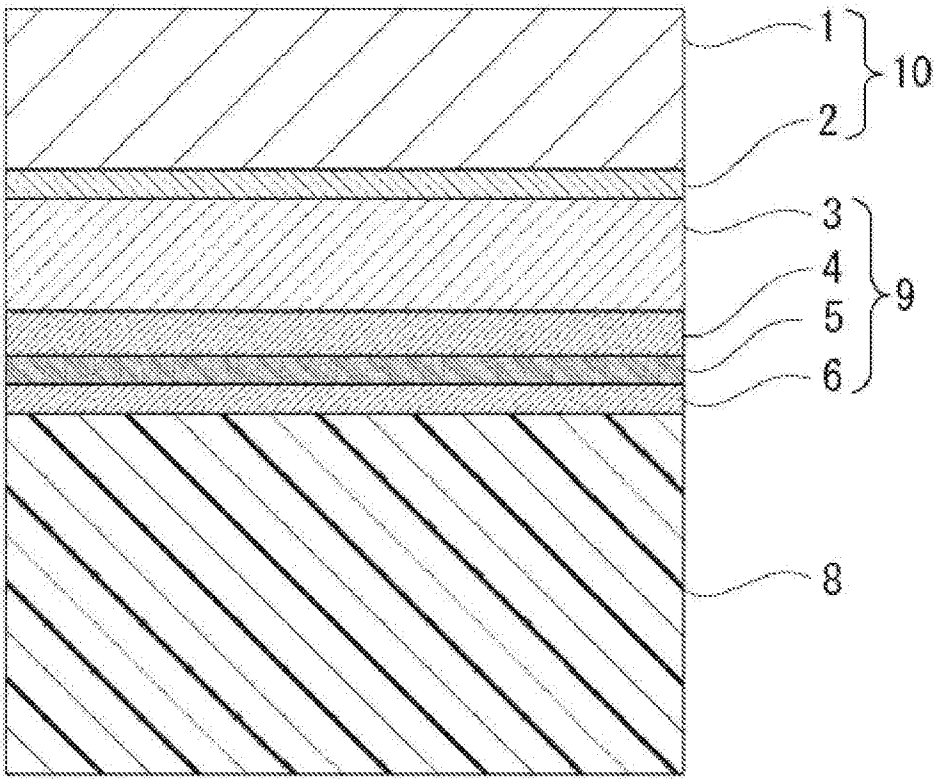
[図1]



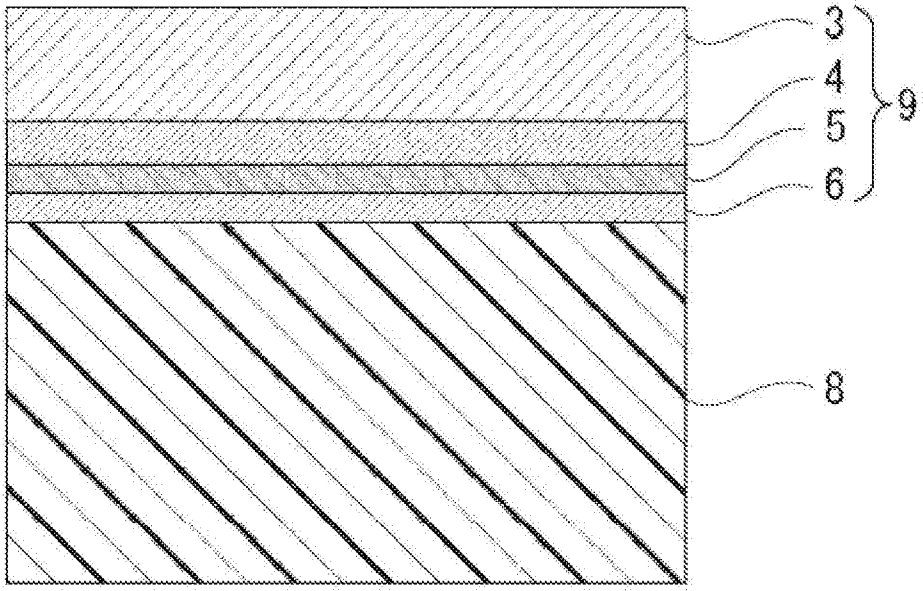
[図2]



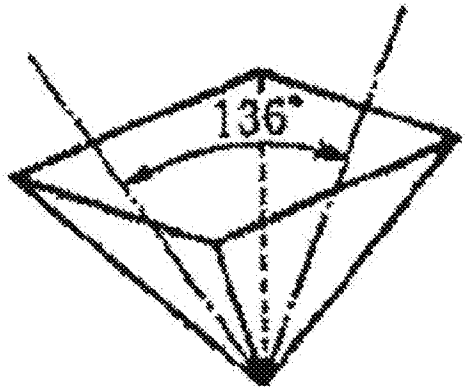
[図3]



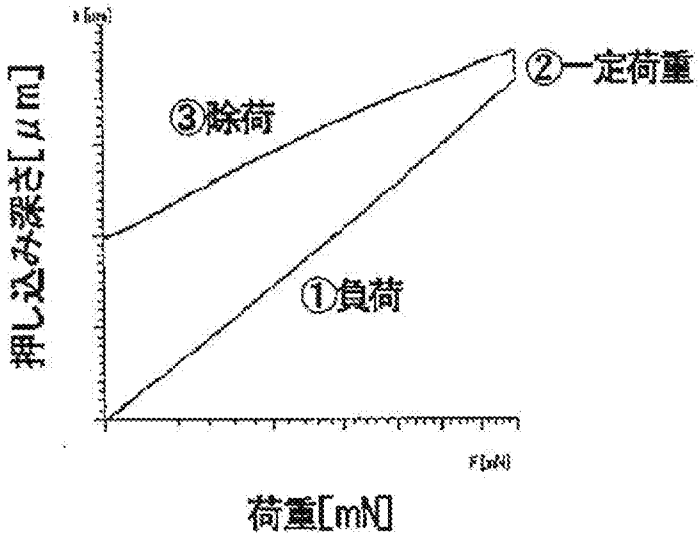
[図4]



[図5]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B44C1/17(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/00(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)
Int.Cl. B44C1/17, B32B7/02, B32B7/06, B32B27/00, B32B27/30

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X Y	JP 2012-56236 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 March 2012, claims, paragraphs [0022]-[0043], example 2, fig. 1 (Family: none)	1-2, 5-7 3-4, 14
X Y	JP 2013-111929 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 10 June 2013, claims, paragraphs [0017], [0019]-[0041], examples 1-2, 6-9, 12, fig. 1 (Family: none)	1-2, 5-7 3-4, 14

☒ 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 03 April 2018 (03.04.2018)	Date of mailing of the international search report 10 April 2018 (10.04.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-69520 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 21 April 2014, claims, paragraphs [0025]-[0069], [0087]-[0090], examples 1-4, fig. 1 (Family: none)	8-13, 15-16 3-4, 14
X Y	WO 2015/147056 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 01 October 2015, paragraphs [0026]-[0044], [0090], examples 11-18, claims, fig. 1 & US 2017/0106632 A1, fig. 1, paragraphs [0037]-[0055], [0101], examples, claims & EP 3124239 A1 & CN 106132704 A & KR 2016/0138147 A	8-13, 15-16 3-4, 14
P, A	JP 2017-177615 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 05 October 2017, claims, example 1, comparative example 1 (Family: none)	1, 8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００７５２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B44C1/17(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/00(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.　B44C1/17, B32B7/02, B32B7/06, B32B27/00, B32B27/30

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
X Y	JP 2012-56236 A (大日本印刷株式会社) 2012.03.22, 特許請求の範囲, [0022]-[0043], 実施例 2, 図 1 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4, 14
X Y	JP 2013-111929 A (大日本印刷株式会社) 2013.06.10, 特許請求の範囲, [0017], [0019]-[0041], 実施例 1-2, 6-9, 12, 図 1 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4, 14

☑　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
０３．０４．２０１８	１０．０４．２０１８

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）　２Ｈ　９７１１
野田　定文
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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
X Y	JP 2014-69520 A（大日本印刷株式会社）2014.04.21，特許請求の範囲,[0025]-[0069],[0087]-[0090],実施例 1-4,図 1（ファミリーなし）	8-13,15-16 3-4,14
X Y	WO 2015/147056 A1（大日本印刷株式会社）2015.10.01, [0026]-[0044],[0090],実施例 11-18,請求の範囲,図 1 & US 2017/0106632 A1,図 1,[0037]-[0055],[0101],実施例,特許請求の範囲 & EP 3124239 A1 & CN 106132704 A & KR 2016/0138147 A	8-13,15-16 3-4,14
P,A	JP 2017-177615 A（大日本印刷株式会社）2017.10.05，特許請求の範囲,実施例 1,比較例 1（ファミリーなし）	1,8