

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-82965

(P2010-82965A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 4 C 1/17 (2006.01)	B 4 4 C 1/17 H	3 B 0 0 5
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 H	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/082 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 0 2 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-254186 (P2008-254186)	(71) 出願人	000231361
(22) 出願日	平成20年9月30日 (2008. 9. 30)		日本写真印刷株式会社
			京都府京都市中京区壬生花井町 3 番地
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100122297
			弁理士 西下 正石
		(72) 発明者	前田 哲宏
			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
最終頁に続く			

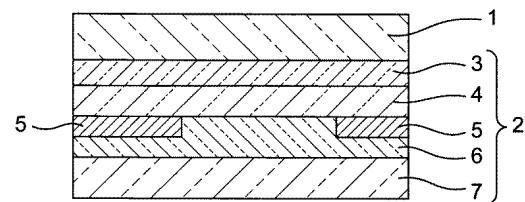
(54) 【発明の名称】 シート面の一部に金属薄膜を有し、アクリル系アンカー層を有する転写シート、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】金属薄膜が、転写層のシート面の一部に形成されている場合でも、転写層の金属薄膜が形成されていない部分及び金属薄膜との境目に小泡が発生せず、また、高湿度環境下でも長期間小泡抑制効果が維持される転写シートを提供すること。

【解決手段】基体シートの片面に、少なくとも、前アンカー層、金属薄膜及び後アンカー層を有する転写層が形成されている転写シートであって、該金属薄膜が、転写層のシート面の一部に形成されており、該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シート。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基体シートの片面に、少なくとも、前アンカー層、金属薄膜及び後アンカー層を有する転写層が形成されている転写シートであって、

該金属薄膜が、転写層のシート面の一部に形成されており、

該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シート。

【請求項 2】

前記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂が - 30 ~ 120 のガラス転移温度を有するものである請求項 1 又は 2 記載の転写シート。

10

【請求項 3】

前記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂が 5 ~ 300 の水酸基価を有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の転写シート。

【請求項 4】

前記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂が 5,000 ~ 50,000 の数平均分子量を有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の転写シート。

【請求項 5】

前記金属薄膜がスズ又はインジウムから成る絶縁性金属薄膜である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の転写シート。

【請求項 6】

20

基体シートの片面に、転写層を構成する層として前アンカー層を形成する工程；

前アンカー層の表面の一部に金属薄膜を形成する工程；

その上に全面的に後アンカー層を形成する工程；

を包含する転写シートの製造方法であって、

該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シートの製造方法。

【請求項 7】

基体シートの片面に、転写層を構成する層として前アンカー層を形成する工程；

前アンカー層の表面の一部に水溶性樹脂層を形成する工程；

その上に全面的に金属薄膜を形成する工程；

30

水洗することにより水溶性樹脂層とその上に形成された金属薄膜を除去する工程；

その上に全面的に後アンカー層を形成する工程；

を包含する転写シートの製造方法であって、

該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は基体シートの片面に積層された樹脂層や図柄層を物品の表面に転写するのに用いる転写シートに関し、特に図柄層として金属薄膜を有する転写シートに関する。

40

【背景技術】**【0002】**

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

【0003】

装飾の一種として物品の表面に金属光沢の外観を付与するために、従来から金属薄膜を有する転写シートが用いられている。

50

【 0 0 0 4 】

例えば、特許文献 1 には、スズやインジウムを微細な島状構造になるように蒸着した層を用いた、金属光沢と絶縁性を兼ね備えた転写シートが記載されている。金属薄膜はこのように少量の金属で金属光沢を実現することができるが、反面膜が薄く、蒸着した金属が変質し易い問題も有している。

【 0 0 0 5 】

例えば、金属薄膜に隣接した層（本願明細書では「アンカー層」と呼ぶ。）に酸などの腐食物質が含まれていると、蒸着した金属は容易に腐食し、金属光沢が失われる。そのため、転写シートの装飾機能は短期間のうちに低下し、転写シートで装飾した物品の金属光沢も短期間のうちに劣化してしまう。金属薄膜に隣接する接着層の影響で金属薄膜が腐食する問題を解決するため、特許文献 1 の転写シートでは、金属薄膜に隣接してメラミン系樹脂を含む耐腐食性樹脂層が形成されている。

10

【 0 0 0 6 】

しかし、メラミン系樹脂は熱硬化性であり、しかも硬化温度が高く、層形成に高温加熱する必要があるため、製造作業が煩雑である。また、樹脂の硬度が高く他の樹脂層になじみ難い。更に、硬化時に収縮する度合いが大きいためシワや密着不良などの欠陥が生じ易い。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 の転写シートでは、金属薄膜は転写層のシート面の全面に形成されているが、一部分に形成してもよい。ここでいうシート面とは転写層の主表面に並行な平面、すなわち基体シートの主表面に並行ないずれかの平面を意味する。金属薄膜がシート面の一部分に形成されている転写層は、金属薄膜が形成されていない部分を透明にすることができ、例えば、ディスプレイパネルの周囲を金属色で装飾する用途に有用である。かかる用途の転写層には、ディスプレイ部分の視認性を確保するのに十分な透明性、その透明性を経時的に維持する性能が要求される。

20

【 0 0 0 8 】

シート面の一部分に図柄として金属薄膜を形成する方法には、例えば水除去法とアルカリ除去法が挙げられる。水除去法を用いて金属薄膜をパターン化する操作は、具体的には特許文献 2 及び 3 などに説明されている。

【 0 0 0 9 】

水除去法とは、金属薄膜を支持する樹脂層の表面に、まず水溶性樹脂層を部分的に形成し、その後全面に金属薄膜を形成し、次いで水洗することにより水溶性樹脂層とその上に形成された不要な金属薄膜部位を除去し、部分的に金属薄膜を形成する方法である。水溶性樹脂層の形成方法としては、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法が挙げられる。その場合、水溶性樹脂層を形成する材料としては、たとえば、ポリビニルアルコール、デンプン、アルギド、エポキシ、ポリウレタンなどに代表される水溶性樹脂をバインダーとし、シリカなどを顔料とする水性樹脂インキが用いられる。

30

【 0 0 1 0 】

アルカリ除去法とは、金属薄膜を支持する樹脂層の表面に金属薄膜を形成した後、部分的に金属薄膜の上に耐アルカリ性樹脂層を形成し、その後のアルカリ洗浄により、金属薄膜の耐アルカリ性樹脂層で覆われていない部分を選択的に除去する方法である。耐アルカリ性樹脂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、スクリーン印刷法などの印刷法がある。その場合、耐アルカリ性樹脂層を形成する材料としては塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の耐アルカリ性樹脂を含む塗料やインキが用いられる。

40

【 0 0 1 1 】

しかしながら、このようにシート面の一部分に金属薄膜を形成した場合は、その金属薄膜が形成されていない部分、特に金属薄膜との境目等に小泡（泡状欠陥）が発生し易いことが明らかになった。また、このような小泡は、シート面の一部分に形成された金属薄膜がスズやインジウムを微細な島状構造になるように蒸着した層である場合や、高湿度環境

50

下に置かれた場合に特に発生し易いことも明らかとなった。

【 0 0 1 2 】

かかる小泡は転写層の装飾機能を阻害し、転写層の透明性を低下させて、例えばディスプレイに表示される情報を認識し難くしてしまう等の問題を引き起こす。小泡が発生する原因は明確でない。しかしながら、シート面の一部分に金属薄膜を形成すると金属薄膜の端部で支持層との間に段差が生じるため、その上に形成される樹脂層との間に空気層が形成されることが考えられる。また、金属薄膜を図柄化する際に使用する水性樹脂インキやアルカリなどが作用し、又は金属薄膜の一部を洗浄除去する際にブラシなどで摩擦されて、金属薄膜の支持層表面が多少荒れていて、その上に形成される樹脂層との間に空気層が形成されることが考えられる。更に、上記水性樹脂インキやアルカリが多少残存していて、その上に形成される樹脂層との密着が阻害されていることが考えられる。

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 3 2 6 3 0 0

【特許文献 2】特許第 4 0 9 6 0 2 3

【特許文献 3】特開平 3 - 2 6 5 4 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、金属薄膜が、転写層のシート面の一部に形成されている場合でも、転写層の金属薄膜が形成されていない部分及び金属薄膜との境目に小泡が発生せず、また、高湿度環境下でも長期間小泡抑制効果が維持される転写シートを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明は、基体シートの片面に、少なくとも、前アンカー層、金属薄膜及び後アンカー層を有する転写層が形成されている転写シートであって、

該金属薄膜が、転写層のシート面の一部に形成されており、

該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シートを提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【 0 0 1 5 】

30

ある一形態においては、前記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂が - 3 0 ~ 1 2 0 のガラス転移温度を有するものである上記いずれかの転写シートである。

【 0 0 1 6 】

ある一形態においては、前記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂が 5 ~ 3 0 0 の水酸基価を有するものである上記いずれかの転写シートである。

【 0 0 1 7 】

ある一形態においては、前記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂が 5 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の数平均分子量を有するものである上記いずれかの転写シートである。

【 0 0 1 8 】

ある一形態においては、前記金属薄膜がスズ又はインジウムから成る絶縁性金属薄膜である上記いずれかの転写シートである。

40

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、基体シートの片面に、転写層を構成する層として前アンカー層を形成する工程；

前アンカー層の表面の一部に金属薄膜を形成する工程；

その上に全面的に後アンカー層を形成する工程；

を包含する転写シートの製造方法であって、

該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シートの製造方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

50

さらに、本発明は、基体シートの片面に、転写層を構成する層として前アンカー層を形成する工程；

前アンカー層の表面の一部に水溶性樹脂層を形成する工程；

その上に全面的に金属薄膜を形成する工程；

水洗することにより水溶性樹脂層とその上に形成された金属薄膜を除去する工程；

その上に全面的に後アンカー層を形成する工程；

を包含する転写シートの製造方法であって、

該後アンカー層がメラミン樹脂よりも柔軟性であるアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂を含んで成る転写シートの製造方法を提供する。

【発明の効果】

10

【0021】

本発明の転写シートの転写層は、金属薄膜が転写層のシート面の一部に形成されているものであるが、金属薄膜が形成されていない部分及び金属薄膜との境目に小泡が発生せず、転写層の透明性が優れている。また、高湿度環境下でも長期間小泡抑制効果及び透明性が維持される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

転写シート

図1は本発明の一実施形態である転写シートの構造を示す断面図である。基体シート1の片面に接して転写層2が設けられている。転写層2は基体シートの側から順に積層されたハードコート層3、前アンカー層4、金属薄膜5、後アンカー層6及び接着層7を有している。

20

【0023】

転写層を構成する層のうち各樹脂層の形成は、特に断らない限り、従来と同様の方法によって行うことができる。従来の層形成方法の例には、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。

【0024】

基体シート

基体シート1は、図柄層やハードコート層をシート上に支持する用途に従来から使用されるシート材料又はフィルム材料から構成される。フィルム材料は合成樹脂からなるシート材料をいう。合成樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが使用できる。その他、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、通常の転写シートの基体シートとして離型性を有するものを基体シートとして使用することができる。

30

【0025】

転写層

転写層2は基体シートの片面に設けられて基体シートから被装飾物の表面に転写される層をいう。転写層は、少なくとも基体シートの側から順に積層された前アンカー層4、金属薄膜5及び後アンカー層6を有する。また、転写層は、要すれば基体シート1と前アンカー層4との間に、ハードコート層3や図柄層（非表示）、また後アンカー層6の露出表面に隣接して、追加のアンカー層（非表示）や接着層7を有してよい。

40

【0026】

前アンカー層4は金属箔膜5を転写層に密着させる樹脂層である。前アンカー層はシート面の全体に形成され、転写層が物品に転写された後は、ハードコート層などとともに、金属薄膜5を傷等から保護して耐腐食性を向上させる役割も果たす。

【0027】

前アンカー層に使用する樹脂には、二液性硬化ウレタン樹脂、熱硬化ウレタン樹脂、メラミン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、塩素含有ゴム系樹脂、塩素含有ビニル系樹脂

50

、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ビニル系共重合体樹脂などがある。特に金属色の耐久性が要求される用途では、塩素などのハロゲンを含むしない樹脂が好ましい。ハロゲン含有樹脂は高湿度環境下で金属薄膜を腐食させる可能性があるからである。

【0028】

また、図1に示されているようにシート面の一部分に金属薄膜5を形成する場合は、前アンカー層として比較的硬い樹脂を用いることが好ましい。例えば、架橋構造を形成する熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。金属薄膜を図柄化する際に使用する水性樹脂インキやアルカリなどが作用し、又は金属薄膜の一部を洗浄除去する際にブラシなどで摩擦しても前アンカー層の表面が荒れにくくなるからである。また、その結果、水性樹脂インキやアルカリなどが表面に残存しにくくなるからである。その場合、前アンカー層として好ましい樹脂は、アクリルウレタン、ポリエステルウレタン、エポキシウレタンなどのウレタン系樹脂、特に、二液性硬化ウレタン樹脂、熱硬化ウレタン樹脂などの硬化型ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂及びニトロセルロース系樹脂などである。前アンカー層は、このような樹脂を含む塗料を塗布乾燥するか、塗布後加熱硬化させて形成することができる。

10

【0029】

金属薄膜5は転写層に金属光沢の外観を付与する金属層である。金属薄膜は転写層のシート面の全面に形成しても、一部分に形成してもよい。図1に示されているように金属薄膜5をシート面の一部分に形成する場合は、上述の水除去法又はアルカリ除去法を用いることが好ましい。金属薄膜に使用する金属には、表現したい金属光沢色に応じてアルミニウム、ニッケル、金、白金、クロム、鉄、銅、スズ、インジウム、銀、チタニウム、鉛、亜鉛など、これらの合金または化合物がある。

20

【0030】

ある一形態において、金属薄膜は特許文献1などに記載されているような金属光沢と絶縁性、電波透過性および静電スイッチと隣接しての使用特性とを兼ね備えたものである。絶縁性金属薄膜は、島のサイズ1nm~2μm、島の間隔2nm~500nmである島状構造をなすものが好ましい。絶縁性金属薄膜に使用する金属としては、スズ、インジウム、鉛、亜鉛、ビスマス、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ケイ素、ゲルマニウム、又はこれらの合金からなる群から選ばれるものが使用できる。特に、絶縁性等の点から、スズ、又はインジウムが好ましい。

【0031】

30

金属薄膜は従来と同様の方法で形成することができる。具体的な形成方法としては、真空蒸着法、スパッターリング法、イオンプレーティング法、鍍金法などがある。

【0032】

後アンカー層6は金属箔膜5を接着層や被装飾物に密着させる樹脂層である。後アンカー層はシート面の全体に形成され、接着剤層や被装飾物に含まれる腐食成分から金属薄膜5を保護して耐腐食性を向上させる役割も果たす。

【0033】

後アンカー層に使用する樹脂には、前アンカー層と同様のものが挙げられるが、より柔軟な樹脂が好ましい。例えば、熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。柔軟な樹脂は、シート面の一部分に金属薄膜を形成することにより発生する金属薄膜端部、すなわち前アンカー層の表面との段差にまで充満し易く、空気層が生じにくいからである。

40

【0034】

例えば、特許文献1に記載のメラミン系樹脂は比較的硬い樹脂として知られており、金属薄膜端部の前アンカー層の表面との段差にまでメラミン系樹脂が入り込みにくく、空気層が形成されるため、小泡が発生し易い。それゆえ、少なくともメラミン樹脂（硬化した状態）よりも柔軟性である樹脂が好ましい。

【0035】

例えば、ガラス転移温度-30~120、好ましくは20~300、より好ましくは40~150の熱可塑性樹脂は常温の環境下で十分柔軟性であり、転写層の透明部分と金属薄膜との境目に小泡が発生しにくい。樹脂の種類はアクリル樹脂又はアクリルウレ

50

タン樹脂が好ましい。これらは柔軟性に優れ、好ましい前アンカー層との密着性に優れ、小泡が発生しにくいからである。また、ガラス転移温度は印刷適性にも影響を及ぼす。ガラス転移温度が - 30 未満のような低い樹脂であると、粘度調整が難しく、印刷適性が悪くなる。

【0036】

本明細書におけるガラス転移温度 (T_g) とは、JIS K 7121 (1987 年) に準拠して、加熱速度 10 / min の昇温条件で熱流束 DSC により求めた中間点ガラス転移温度 () をいい、試験片の状態調節については「一定の熱処理を行なった後、ガラス転移温度を測定する場合」を採用するものとする。なお、使用装置は、示差走査熱量計 (DSC 6200、セイコー社製) である。

10

【0037】

ここでいうアクリル樹脂とは、単量体として (メタ) アクリル酸及び / 又は (メタ) アクリル酸エステルを用いて調製された (共) 重合体をいう。アクリル樹脂は、一分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体を重合開始剤を用いて溶媒中で重合させることで得られる。

【0038】

ここで、一分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体は、(i) (メタ) アクリル酸誘導体、(ii) 芳香族ビニル単量体、(iii) オレフィン系炭化水素単量体、(iv) ビニルエステル単量体、(v) ビニルハライド単量体、(vi) ビニルエーテル単量体等があげられる。

20

【0039】

(i) (メタ) アクリル酸誘導体の例として、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸塩、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

(ii) 芳香族ビニル単量体の例として、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、クロロスチレン、モノフルオロメチルスチレン、ジフルオロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン等の一部の水素がフッ素置換されたスチレン類等が挙げられる。

(iii) オレフィン系炭化水素単量体の例として、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブチレン、イソプレン、1、4 - ペンタジエン等が挙げられる。

30

(iv) ビニルエステル単量体の例として、酢酸ビニル等が挙げられる。

(v) ビニルハライド単量体の例として、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

。

(vi) ビニルエーテル単量体の例として、ビニルメチルエーテル等が挙げられる。

【0040】

また、一分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体は、架橋性の官能基を有する単量体を用いることができる。官能基を有する単量体としては、(vii) ヒドロキシル基を有する単量体、(viii) イソシアノ基を有する単量体、(ix) エポキシ基を有する単量体等が挙げられる。

(vii) ヒドロキシル基を有する単量体の例としては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

40

(viii) イソシアノ基を有する単量体の例としては、(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ) アクリロイルオキシプロピルイソシアネート等の他、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアリール (メタ) アクリレートを、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートと反応させて得られるものが挙げられる。

50

(ix) エポキシ基を有する単量体の例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルシンナメート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ビニルシクロヘキサンモノエポキシサイド、1、3 - ブタジエンモノエポキシサイドなどが挙げられる。

【0041】

要求性能に応じて、これらの内から一分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体を1種、または2種以上を混合して用いることができる。

【0042】

上記アクリルウレタン樹脂は、アクリル樹脂をウレタン成分で変性したものであり、ウレタン樹脂とアクリル樹脂成分を化学的に結合させることにより製造することができる。

【0043】

上記化学的に結合させる具体的方法としては、例えば、(1) β - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等を用いて得られたアクリル重合体に水酸基を導入したポリマーと分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとを反応させる方法、(2) 分子末端(片末端又は両末端)に水酸基を有するアクリル成分と分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとを反応させる方法、(3) アクリルジオール混合系にジイソシアネートを添加する方法、(4) アクリルモノマーに両末端又は片末端イソシアネートポリエステル、ポリエーテル等を付加した後、そのウレタンアクリレートを重合する方法、等を挙げることができる。

【0044】

このような方法で得られるアクリルウレタン樹脂において、ウレタン鎖とアクリル鎖とは互いにブロック型で結合していてもよく、グラフト型で結合していてもよい。これらの合成に用いられるアクリル樹脂成分としては、 β - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 β - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 n - ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、マレイン酸、これらの誘導体等の重合性モノマーを共重合したもの等を挙げることができる。これらのアクリルウレタン樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】

上記アクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂の数平均分子量は5,000~50,000、特に7,000~15,000が好ましい。数平均分子量が5000未満であると、分子が小さいがゆえに分子間に生じる僅かな隙間から水分が浸透し、腐食を促進させる不具合がある。数平均分子量が15,000を超えると柔軟性が低下し分子量が更に大きくなると溶剤に対する可溶性が悪くなり、印刷適性の低下につながる。

【0046】

更に好ましくは、後アンカー層に使用するアクリル樹脂又はアクリルウレタン樹脂は適度な親水性を持っている。具体的にはこの樹脂は5~300好ましくは10~250より好ましくは10~200の水酸基価を有する。ここでいう水酸基価とはJISK0070に記載されている方法で測定された値をいう。

【0047】

このような樹脂は金属薄膜との密着性にも優れ、また、金属薄膜を図柄化する際に使用する水性樹脂インキやアルカリなどの作用により前アンカー層表面が多少荒れていても、そこに水性樹脂インキやアルカリが多少残存していても、前アンカー層表面との馴染みが阻害されず、小泡が発生しにくいからである。この水酸基価は、低いと前アンカー層との密着力が落ち、耐湿試験後に小泡気泡が発生する。一方、水酸基価が高いと一般的なグラビアインキに用いる溶剤に対する溶解力が落ち、印刷適性が悪くなる。

【0048】

また、特に金属色の耐久性が要求される用途では、塩素などのハロゲン含有しない樹脂が好ましい。ハロゲン含有樹脂は高湿度環境下で金属薄膜を腐食させる可能性があるからである。絶縁性金属薄膜、特にスズ又はインジウム薄膜はアルミニウム薄膜等と比較し

10

20

30

40

50

て金属色の耐久性が乏しく、少なくとも後アンカー層、好ましくは前アンカー層及び後アンカー層には、ハロゲンを含む樹脂を用いることが好ましい。後アンカー層の形成方法は従来の方法と同様である。

【0049】

ハードコート層3は、必要に応じて、基体シートと前アンカー層との間に形成される樹脂層である。ハードコート層は、転写後、基体シートを被装飾物から剥離したときに、装飾物の表面に配置され、転写層を保護するために一定以上の硬度を有している。ハードコート層の材質としては、シアノアクリレート系やウレタンアクリレートなどの電離放射線硬化性樹脂や、アクリル系やウレタン系などの熱硬化性樹脂が挙げられるが、特に限定されない。

10

【0050】

接着層7は、必要に応じて、転写層の被装飾物に最も近い面に設けられる。接着層は、転写時に、転写層と被装飾物とを接着するものである。接着層としては、被装飾物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、被装飾物の材質がアクリル系樹脂の場合はアクリル系樹脂を用いるとよい。

【0051】

また、被装飾物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、被装飾物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。

20

【0052】

基体シートと転写層との間には更に剥離層を形成してもよい。剥離層は転写時に基体シートと一緒に転写層から分離するものであってよく、基体シートから分離して転写層の最外表面を形成するものであってもよい。離型層の材質としては、メラミン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、セルロース誘導体、尿素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、パラフィン系樹脂およびこれらの複合物などを用いることができる。

【0053】

また、転写層には図柄層を追加してよく、その場合は、ハードコート層より被装飾物側、例えばハードコート層と前アンカー層の間に図柄層を形成すれば、追加した図柄が十分に保護される。

30

【0054】

図柄層の材質としては、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、アルキッド樹脂などの樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含む着色インキを用いるとよい。また、金属発色させる場合には、アルミニウム、チタン、ブロンズ等の金属粒子やマイカに酸化チタンをコーティングしたパール顔料を用いることもできる。

【0055】

図柄層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、コンマコート法などのコート法を採用することもできる。

40

【0056】

転写シートの製造方法

本発明の転写シートは、転写層のシート面の一部に金属薄膜を形成することと、後アンカー層として上述のようなメラミン樹脂よりも柔軟性である樹脂を用いること以外は従来の転写シートと同様にして製造される。

【0057】

50

図 2 は本発明の転写シートの製造方法の一例を示す工程図である。

【 0 0 5 8 】

例えば、基体シートを準備し、その片面に、転写層を構成する層を順次形成する。転写層を構成する層としては、上述のように、ハードコート層、図柄層、前アンカー層、金属薄膜、後アンカー層、追加のアンカー層、接着層などがある。転写層が接する側の基体シートの面には、要すれば離型層を形成しておく。

【 0 0 5 9 】

シート面の一部分に図柄として金属薄膜を形成する場合、例えば、図 2 (a) に示すように、基体シート 1 の片面に転写層としてハードコート層 3、前アンカー層 4 まで形成し、その上に金属薄膜のパターンを形成する。金属薄膜のパターンを形成する方法としては、水除去法でもアルカリ除去法でもよいが、水除去法が通常用いられる。

10

【 0 0 6 0 】

水除去法では、例えば、図 2 (b) に示すように、ポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂をバインダーとし、シリカなどを顔料とする水性樹脂インキを用いてグラビア印刷を行って、前アンカー層 4 の表面の一部に水溶性樹脂層 8 を形成する。次いで、図 2 (c) に示すように、その上に全面的に金属を蒸着して金属箔膜 5 を形成する。

【 0 0 6 1 】

要すれば、金属薄膜の上に金属薄膜の保護層（非表示）を形成する。保護層は熱可塑性樹脂を用いて形成するのが好ましく、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ゴム系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂などのほか、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体系樹脂などのコポリマーを用いるとよい。

20

【 0 0 6 2 】

金属薄膜と保護層との間の密着性を高めるために、保護層を形成した後にシート材料を加熱してもよい。その場合、加熱条件は、シート材料表面のピーク温度が 1 2 0 ~ 1 7 0 であり、加熱時間が 2 0 ~ 5 0 秒間であるようにするのが好ましい。さらには、シート材料表面のピーク温度が 1 4 0 ~ 1 5 0 であり、加熱時間が 3 0 ~ 4 0 秒間であるのが特に好ましい。そうすれば、水溶性樹脂層と金属薄膜と保護層との間の密着性が高まり、後の工程である水洗処理によって水溶性樹脂層を除去する際、水溶性樹脂層が形成された形状の輪郭に沿ってきれいに水溶性樹脂層と金属薄膜と保護層とが除去されることとなる。

30

【 0 0 6 3 】

次いで、水洗処理を行って、図 2 (d) に示すように、水溶性樹脂層 8 とその上に形成された金属薄膜および任意に存在する保護層を剥離除去する。水洗処理を行うには、水溶性樹脂層及び金属薄膜が形成されたシート材料を冷水または温水槽中に浸漬、もしくは冷水または温水シャワー放水を行いながら、金属薄膜が形成された面を柔らかなブラシにより摩擦洗浄を行う。次いで、シートに付着している水分を熱風乾燥により除去する。

【 0 0 6 4 】

金属薄膜の一部を洗浄して除去する際に、洗浄が強すぎると残った金属薄膜が損傷して、図柄が乱れる原因になる。特に、金属薄膜がスズやインジウムを微細な島状構造になるように蒸着した層は損傷し易く、ブラシなどを用いて強く洗浄することができない。そのため、この場合は水性樹脂などの除去が不完全になり易い。

40

【 0 0 6 5 】

シート面の金属薄膜が形成されていない部分の小泡は金属薄膜がスズやインジウムを微細な島状構造になるように蒸着した層である場合に多く発生するため、洗浄によって除去されなかった水性樹脂が小泡の発生原因の一つと考えられる。

【 0 0 6 6 】

その後、図 2 (e) に示すように、形成された金属薄膜パターンの上に全面的に、後アンカー層 6 を形成し、接着層 7 のような転写層を構成するその他の層を形成して、基体シート 1 の片面に転写層 2 が形成された本発明の転写シートが得られる。

50

【 0 0 6 7 】

物品の装飾方法

本発明の転写シートを使用して熱ロール転写やインモールド成形などにより、物品を装飾することができる。例えば、熱ロール転写においては、転写シートの接着層側（基体シートの反対側）の面を被装飾物の表面に重ね、ロール転写機、アップダウン転写機などの転写機を用いて、転写シートの基体シート側から熱及び圧力をかける。こうすることにより、転写シートが被装飾物の表面に接着する。次いで、冷却後に基体シートを剥離すると、転写層が被装飾物の表面に転写されて、物品の表面が装飾される。

【 0 0 6 8 】

また、インモールド成形においては、まず、成形用金型内に、基体シートが金型の内面に接するような向きに転写シートを送り込む。次いで、金型を閉じ、溶融樹脂が転写シートの接着層側（基体シートの反対側）の面に接するように、すなわち、転写シートが溶融樹脂と金型の内面に挟まれるように、溶融樹脂を金型内に充満させる。その結果、溶融樹脂は成形され、同時に転写シートは樹脂成形品の表面に接着される。樹脂成形品を冷却し、金型を開いて樹脂成形品を取り出す。最後に基体シートを剥離すると、転写層が樹脂成形品の表面に転写されて、樹脂成形品の表面が装飾される。

【 0 0 6 9 】

被装飾物の材質は、従来から転写シートによって装飾されてきたもの、又は接着層の成分を工夫して転写層をその表面に接着させることができるものであれば特に限定されない。各種合成樹脂、金属、ガラス、木、紙でなる部材、これらの塗装物及び装飾物は、被装飾物として用いられる。特に好ましい被装飾物は合成樹脂及びガラス等の透明な材料である。本発明の転写層は透明部分を有することができ、高湿度環境下でも長期間その部分に小泡が発生せず、透明性が維持されるからである。

【 0 0 7 0 】

以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、実施例中「部」又は「%」で表される量は特に断りなき限り重量基準である。

【実施例】

【 0 0 7 1 】

実施例 1

基体シートとして厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを準備した。この基体シートの上に、メラミン樹脂系離型剤を塗布乾燥し離型層を形成した。その後、UV硬化系樹脂を含む塗料を塗布乾燥してハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、二液硬化型アクリルウレタン樹脂を含む塗料を塗布し、熱硬化させて前アンカー層を形成した。

【 0 0 7 2 】

バインダーとしてポリビニルアルコールを含み顔料としてシリカを含む水性樹脂インキを用いて前アンカー層の表面に $5\text{cm} \times 4\text{cm}$ の水性樹脂層を形成した。真空蒸着法を行って、前アンカー層表面および水性樹脂層の上に、島状構造で絶縁性を備えた厚さ 15nm のスズ薄膜を形成した。水で洗浄することにより、水性樹脂層と水性樹脂層の上に形成されたスズ薄膜を除去した。この上に、数平均分子量（ M_n ） $7,000$ 、 T_g 43 、水酸基価 13 、酸価 1 のアクリル樹脂を含む塗料を塗布乾燥してスズ薄膜表面からの厚さ $1\mu\text{m}$ の後アンカー層を形成した。更に塩化ビニル酢酸ビニル共重合体系樹脂を含む塗料を塗布乾燥し接着層を形成して、転写フィルムを得た。上記工程において樹脂層の形成は全てグラビアコート法にて行った。

【 0 0 7 3 】

得られた転写フィルムを金型に入れて、PMM A樹脂のインモールド成形を行い、 $5\text{cm} \times 4\text{cm}$ の透明な窓部分及びその窓部分を取り囲む金属色部分を有する厚さ 2mm のPMM A樹脂の板を得た。

【 0 0 7 4 】

このPMM A装飾板を 60 の温水浴に4時間浸漬した。温水浴から取り出したPMM

10

20

30

40

50

A 装飾板を乾燥させ、窓部分に小泡が発生しているか、及びその個数を調べ、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 2 ～ 5 及び比較例 1 ～ 4

前アンカー層及び後アンカー層を形成する材料を表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして転写フィルムを作製し、5 c m × 4 c m の透明な窓部分及びその窓部分を取り囲む金属色部分を有する厚さ 2 m m の P M M A 樹脂の板を得、耐湿性を試験した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

実施例	前アインカー層	後アインカー層						評価結果
	樹脂の種類	樹脂の種類	Mn	Tg/℃	OH価	酸価		
1	二液硬化型アクリル・ウレタン	アクリル樹脂	7, 000	43	13	1	○	
2	二液硬化型ポリエステル・ウレタン	アクリル樹脂	10, 000	100	16	1	○	
3	ニトロセルロース	アクリル樹脂	8, 000	83	12	1	○	
4	メラミン	アクリル樹脂	12, 000	72	10	1	○	
5	二液硬化型アクリル・ウレタン	アクリルウレタン樹脂	10, 000	120	12	1	○	
比較 1	塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体*	メラミン樹脂	10, 000	－	<1	<1	×	
比較 2	二液硬化型ポリエステル・ウレタン	アクリル樹脂	7, 000	64	7	1	×	
比較 3	二液硬化型アクリル・ウレタン	アクリルウレタン樹脂	15, 000	100	8	1	×	
比較 4	二液硬化型アクリル・ウレタン	メラミン樹脂	12, 000	－	<1	<1	×	

*熱可塑性樹脂

評価基準：

○： 5cm×4cmに、小泡が全く発生しない

△： 5cm×4cmに、小泡が1～3個発生

×： 5cm×4cmに、小泡が4個以上発生

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図 1】本発明の一実施形態である転写シートの構造を示す断面図である。

【図 2】本発明の転写シートの製造方法の一例を示す工程図である。

【符号の説明】

10

20

30

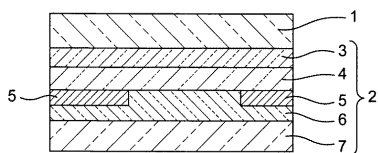
40

50

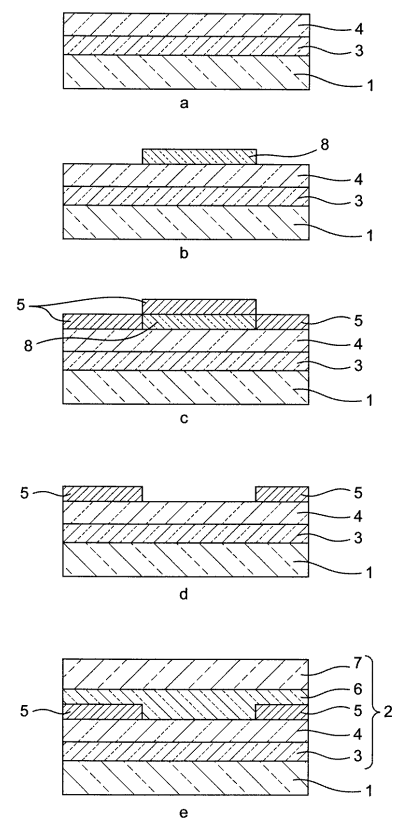
【 0 0 7 8 】

- 1 ... 基体シート、
- 2 ... 転写層、
- 3 ... ハードコート層、
- 4 ... 前アンカー層、
- 5 ... 金属薄膜、
- 6 ... 後アンカー層、
- 7 ... 接着層、
- 8 ... 水溶性樹脂層。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 真田 健史

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

(72)発明者 武庫 宏充

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

F ターム(参考) 3B005 EA04 EB01 EB03 EC13 FA04 FB09 FB42 FB57 FB59 FC08
FC09 FE35 FF03 GA06 GB01
4F100 AA20 AB01C AB21C AB33C AK15 AK21 AK22 AK25 AK25D AK36
AK36D AK42 AK51D AL01 AL01D AL05D AR00B AR00D AT00A BA04
BA07 BA10A BA10D CA17 DC00C EH36 EJ65B EJ65D JA05D JA07D
JB14 JD09 JG04C JK12 JK13D JL00 JM02C JN01 YY00D