(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/141051 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 4/00 (2006.01) *B44C 1/17* (2006.01)
B29C 45/16 (2006.01) *C09D 175/14* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059181

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 4 日(04.04.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-091193 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全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]; 〒6048551 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): 奥原 進一郎(OKUHARA, Shinichiro) [JP/JP]; 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町３番地 日本写真印刷株式会社内 Kyoto (JP). 笠原 拓也(KASAHARA, Takuya) [JP/JP]; 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町３番地 日本写真印刷株式会社内 Kyoto (JP). 宮下 修平(MIYASHITA, Shuhei) [JP/JP]; 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町３番地 日本写真印刷株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5400001 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).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

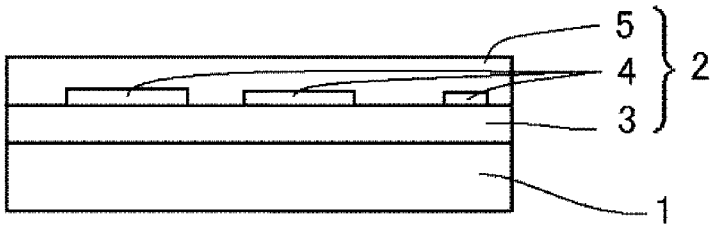
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: HARD COATING RESIN COMPOSITION HAVING GOOD ADHESIVENESS TO PATTERN LAYER

(54) 発明の名称 : 図柄層に対する接着性がよいハードコート樹脂組成物

[図1]



(57) **Abstract**: The invention addresses the problem of providing a hard coating resin composition which has excellent abrasion resistance and chemical resistance, and with which there is no cracking at molded-article curved surface parts and it is possible to form a hard coating layer having good adhesiveness to a pattern layer. The solution to this problem is an active energy ray-curable hard coating resin composition containing, at a weight ratio of 70/30 to 95/5, an epoxy acrylate polymer having a (meth)acrylic equivalent weight of 100 to 300 g/eq and a weight-average molecular weight of 5,000 to 50,000, and a (meth)acryloyl group-containing oligomer having six or fewer (meth)acryloyl groups and a weight-average molecular weight of 1,000 to 10,000.

(57) 要約: 発明の課題は、耐磨耗性および耐薬品性に優れ、成形品曲面部においてクラックを発生させず、しかも図柄層に対する接着性がよいハードコート層を形成することができる、ハードコート樹脂組成物を提供することである。課題の解決手段は、（メタ）アクリル当量１００～３００ｇ／ｅｑ及び重量平均分子量５０００～５００００を有するエポキシアクリレートポリマーと（メタ）アクリロイル基６個以下及び重量平均分子量１０００～１００００を有する（メタ）アクリロイル基含有オリゴマーとを、７０／３０～９５／５の重量比で含有する活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物である。

WO 2012/141051 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

図柄層に対する接着性がよいハードコート樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は物品の表面を装飾するのに用いられる転写シートのハードコート樹脂組成物に関し、特に図柄層に対する接着性がよいハードコート樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 転写シートを用いてプラスチック部品や外装品のような物品の表面を保護又は装飾する方法は従来から知られている。例えば、特許文献１には支持体である基体シートの面上に転写層が形成された転写シート、及びその転写シートを射出成形金型内に挿入し、インモールド射出成形し、その後、基体シートを剥離して、装飾された射出成形体を得ること（射出成形同時転写）が記載されている。

[0003] 転写シートは、支持体である基体シートを含む基体シート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被装飾物品の表面に転写される。被装飾物品の表面に転写された転写層は樹脂又は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又は装飾被覆を形成する。

[0004] 装飾物品に対する保護機能が重視される用途では、転写層の最外側にはハードコート層が設けられる。ハードコート層とは高い硬度を示す被覆層をいう。ハードコート層は硬度を維持するのに必要な厚み又は樹脂量を有し、架橋樹脂を含む。ハードコート層を形成するのに用いる樹脂組成物はハードコート樹脂組成物と呼ばれる。

[0005] 特許文献２には、（メタ）アクリル当量１００～３００ｇ／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とを有効成分として含有する、活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物が記載されている。このハードコート樹脂組成物は、耐

磨耗性に優れたハードコート層を形成することができる。

[0006] しかしながら、特許文献２のハードコート樹脂組成物は接着性に乏しく、このハードコート樹脂組成物から形成されるハードコート層の表面上に直接図柄層を形成した場合、図柄層がハードコート層に十分に接着しない、という問題がある。図柄層がハードコート層に十分に接着しない場合、被装飾物品の表面に転写された転写層は、図柄の部分において、ハードコートが剥離し易くなる。

[0007] そのため、図柄層を形成する前に、上記ハードコート層の表面にアンカー層を形成して、図柄層との接着性を高める処理がよく行われる。しかしながら、この場合、アンカー層には、「柄すけ」、「泡ぶつ」と呼ばれる膜欠陥が発生し易く、得られる転写シートは意匠性に劣るものになる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００６－２６４３２１

特許文献2：特開平１０－６７０４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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、耐磨耗性に優れ、図柄層に対する接着性がよく、しかも図柄層に「柄すけ」、「泡ぶつ」などの膜欠陥を生じさせず、耐ブロッキング性を備えるハードコート樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、（メタ）アクリル当量１００～３００ｇ／ｅｑ及び重量平均分子量５０００～５００００を有するエポキシアクリレートポリマーと（メタ）アクリロイル基６個以下及び重量平均分子量１０００～１００００を有する（メタ）アクリロイル基含有オリゴマーとを、７０／３０～９５／５の重量比で含有する活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を提供する

。

[0011] ある一形態においては、前記オリゴマーが、ポリエーテルポリオールと直鎖脂肪族ジイソシアネートとを反応させて得られるジイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとを、反応させて得られる２官能ウレタンアクリレートオリゴマーである。

[0012] ある一形態においては、前記活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物は成分として多官能イソシアネートを更に含有し、前記ポリマーは５００以下の水酸基価を更に有する。

[0013] また、本発明は、基体シートの面上にハードコート転写層を有するハードコート転写シートであって、

該ハードコート転写層は、ハードコート層、ハードコート層の面上に形成された図柄層、及び接着層を有し、

該ハードコート層は、上記いずれかの活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物から形成されたものである、転写シートを提供する。

[0014] ある一形態においては、前記図柄層が、バインダー樹脂として、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂及びポリビニルアセタール樹脂から成る群から選択される少なくとも一種を含むものである。

[0015] また、本発明は、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請求項４又は５に記載の転写シートを送り込む工程；

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、溶融樹脂を金型内に充満させる工程；及び

樹脂を冷却し、金型を開いて射出成形体を取り出す工程；

を包含する射出成形体の表面を装飾する方法を提供する。

[0016] 尚、本明細書では、「図柄層」という文言の意味には、柄を形成しない着色層も含めることとする。

発明の効果

[0017] 本発明のハードコート樹脂組成物は図柄層に対する接着性がよい。そのため、図柄層をハードコート層の表面に直接形成することができ、転写シート

の意匠性が向上する。

図面の簡単な説明

[0018] [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。

発明を実施するための形態

[0019] ハードコート樹脂組成物

本発明のハードコート樹脂組成物は（メタ）アクリロイル基を有するエポキシアクリレートポリマーを含有する。（メタ）アクリロイル基を有するエポキシアクリレートポリマーは重量平均分子量が５０００～５００００、好ましくは８０００～４００００である。エポキシアクリレートポリマーの重量平均分子量が５０００未満であると照射硬化前のハードコート層に粘着性が残存するため、基体シートにハードコート層を形成した段階で一旦巻き取ることが困難になる。また、エポキシアクリレートポリマーの重量平均分子量が５００００を超える場合にはハードコート樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎ、塗布作業性が低下する。

[0020] （メタ）アクリロイル基を有するエポキシアクリレートポリマーは、（メタ）アクリル当量が１００～３００ｇ／ｅｑ、好ましくは１５０～３００ｇ／ｅｑである。（メタ）アクリル当量が１００ｇ／ｅｑ未満のものは得ることが難しく、３００ｇ／ｅｑを超える場合は照射硬化後のハードコート層の耐磨耗性が不十分になる。

[0021] 照射硬化前のハードコート層の粘着性を低く保つために、ハードコート樹脂組成物の成分として多官能イソシアネートを使用してもよい。その場合、（メタ）アクリロイル基を有するポリマーは水酸基を有することが好ましく、例えば、エポキシアクリレートポリマーの水酸基価は５００以下、好ましくは１００～３００である。ポリマーの水酸基価が５００を超えるとエポキシアクリレートポリマーが凝集し塗工時のブツ、ムラの原因となる。

[0022] （メタ）アクリロイル基を有するエポキシアクリレート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反応させる方法などがある。

［0023］ 方法［4］を例にとり、本発明で用いるエポキシアクリレート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）アクリレートの共重合体、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。このカルボキシル基を含有しないα，β－不飽和単量体としては、各種の（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが例示できる。カルボキシル基を含有するα，β－不飽和単量体を用いると、グリシジル（メタ）アクリレートとの共重合反応時に架橋が生じ、高粘度化やゲル化するため、好ましくない。

［0024］ また、本発明のハードコート樹脂組成物は（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマー（即ち、（メタ）アクリロイル基含有オリゴマー）を含有する。そうすることで、得られるハードコート層の接着性、特に、図柄層に対する接着性が向上する。

［0025］ （メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーは重量平均分子量が１０００～１００００、好ましくは２０００～１００００より好ましくは５０００～１００００である。オリゴマーの重量平均分子量が１０００未満であるとハードコート樹脂組成物の接着性が低下し、さらにはブロッキングの問題も発生する。１００００を超えるとポリマーに対する相溶性が低下し、ポリマーとオリゴマーが分離するのでハードコート樹脂組成物の接着性が極めて小さくなる。

[0026] （メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーは６個以下、好ましくは２～４個の（メタ）アクリロイル基を有する。分子内の（メタ）アクリロイル基の数が６個を超えるとポリマーに対する相溶性が低下し、ハードコート樹脂組成物に活性エネルギー線を照射してもポリマーとオリゴマーが反応し難くなるので、ハードコート層の耐磨耗性が不十分になる。

[0027] 好ましい（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーは多官能ウレタンアクリレートオリゴマーである。多官能ウレタンアクリレートオリゴマーは、例えば、ポリオールと脂肪族ジイソシアネートとを反応させて得られるポリイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとを、反応させて得られる。

[0028] 多官能ウレタンアクリレートオリゴマーの調製に用いられるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0029] ポリエステルポリオールの製造方法は特に限定されず、公知の製造方法を採用し得る。例えば、ジオールとジカルボン酸もしくはジカルボン酸クロライドとを重縮合反応させても、ジオールまたはジカルボン酸をエステル化して、エステル交換反応させてもよい。

[0030] ジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等。ジオールとしてはエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、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、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等が用いられる。

[0031] ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド－プロピレンオキシドランダム共重合体等が用いられる。

[0032] ポリカーボネートジオールとしては、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレ

ングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、ポリオキシエチレングリコール等が用いられ、１種でも２種以上を併用しても良い。

[0033] ジイソシアネートとしては、直鎖式あるいは環式の脂肪族ジイソシアネートが用いられる。代表的なものとしては、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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添ト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が挙げられる。

[0034] 水酸基を有するアクリレートモノマーの例として、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレートが挙げられる。

[0035] 多官能ウレタンアクリレートオリゴマーの中でも好ましいものは、２官能ウレタンアクリレートオリゴマーである。２官能ウレタンアクリレートオリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールと直鎖脂肪族ジイソシアネートとを反応させて得られるジイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとを、反応させて得られる。

[0036] ２官能ウレタンアクリレートオリゴマーの調製に用いられるポリエーテルポリオールは、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドープロピレンオキシドランダム共重合体である。

[0037] ジイソシアネートは、直鎖式及び環式の脂肪族イソシアネートを使用し、脂環式ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネートを挙げられ、直鎖脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。耐摩耗性の維持の点から、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

[0038] 水酸基を有するアクリレートモノマーとしては、２－ヒドロキシエチルア

クリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシブチルアクリレート、３－ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレートを挙げることができる。

[0039] 本発明のハードコート樹脂組成物に含有される（メタ）アクリロイル基を有するポリマーと（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーの割合は、重量比で７０／３０～９５／５、好ましくは７５/２５～９５/５、より好ましくは８５/１５～９５/５である。ポリマーとオリゴマーの重量比が７０／３０未満であると照射硬化前のハードコート層に粘着性が残存し、ブロッキングの問題が発生する。また、ハードコート樹脂組成物の光硬化性が低下し、９５／５を超えるとハードコート樹脂組成物の接着性が低下する。

[0040] 本発明のハードコート樹脂組成物に多官能イソシアネートを含有させる場合は、（メタ）アクリロイル基を有す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１／１～１／０．０１、好ましくは１／０．８～１／０．０５となるように決定される。

[0041] 上記多官能イソシアネートとしては、格別の限定はなく、公知各種を使用できる。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。そうすることで、照射硬化前のハードコート層の耐ブロッキング性がより向上する。

[0042] 本発明のハードコート樹脂組成物には、多官能アクリレートのモノマー又はオリゴマーを含有させてもよい。そうすることで、射出成形体に対して別の物性を付与することができる。

[0043] 本発明のハードコート樹脂組成物に多官能アクリレートのモノマー又はオリゴマーを含有させる場合は、（メタ）アクリロイル基を有するポリマーと多官能アクリレートのモノマー又はオリゴマーの使用割合は、２０重量％以

下となるように決定される。多官能アクリレートのモノマー又はオリゴマーの使用割合が２０重量％を超えると照射硬化前の耐ブロッキング性が担保されないため、塗工不良の原因となる。

[0044] 多官能アクリレートのモノマー又はオリゴマーの具体例は、例えば、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、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、トリメチロールプロパントリ（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、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、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ジ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ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロラクトン変性ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ジペンタエリス

リトールペンタ（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ペンタ（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、プロピ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、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、トリス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレートなどが、挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、２種類以上混合して使用しても良い。

[0045] また、本発明のハードコート樹脂組成物には、不溶性及び硬質の粒子を含有させてもよい。そうすることで、ハードコート層の表面が粗面化されて、耐ブロッキング性がより向上する。

[0046] 本発明のハードコート樹脂組成物に不溶性及び硬質の粒子を含有させる場合、粒子は、（メタ）アクリロイル基を有するポリマーに対して１５重量％以下、好ましくは５重量％～１０重量％になる量で使用される。不溶性及び硬質の粒子の使用量が１５重量％を超えると不溶性及び硬質の粒子が沈降する。

[0047] かかる粒子の具体例としては、シリカゾル又は金属酸化物粒子が挙げられる。金属酸化物粒子は、例えば、アルミニウム、チタニウム、珪素、ジルコニウム、マグネシウム等の金属の酸化物が挙げられる。具体的には、例えばαーアルミナ等のアルミナ等である。この様な、金属酸化物粒子は、例えば、平均粒径２～３μｍで、粒径分布の最小値が０．０１μｍ、最大値が６μｍの範囲に入るものが、良好な耐摩耗性が得られる点で好ましい。

[0048] また、金属酸化物粒子の形状は、球形又は球形に近い形状、例えば回転楕円体等が塗工適性が良く（筋などが発生しない）、また転写シートが成形される場合に、成形時に保護層に亀裂や破断も生じ難く、好ましい。なお、形状としては、その他、鱗片状、多角形状等の形状のものも使用し得る。

[0049] 本発明のハードコート樹脂組成物は、光硬化型である場合は、ラジカル開

始能を有する光重合開始剤を含有する。光重合開始剤は、一般に、本発明のハードコート樹脂組成物１００質量部に対して０．１～１０質量部、好ましくは１～５質量部の範囲で用いられる。

[0050] 光重合開始剤としては、例えば、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（－４－モルフォリノフェニル）ブタノン、２－メチル－１［４－メチルチオフェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、２，４－ジエチルチオキサントン等が用いられる。

[0051] 本発明のハードコート樹脂組成物が電子線硬化型である場合、光重合開始剤を含有させる必要はない。

[0052] 本発明のハードコート樹脂組成物には、グラビアインキに通常用いられる助剤を含有させてよい。かかる助剤には、着色剤、レベリング剤、消泡剤、艶消剤、ワックス、剥離調整剤、帯電防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、光増感剤等が挙げられる。

[0053] 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模式的に示す断面図である。基体シート１の片面に接してハードコート転写層２が設けられている。基体シート１は、ハードコート転写層２との境界となる面上に、離型層（非表示）を有してよい。

[0054] ハードコート転写層２は、基体シートの面上に形成されたハードコート層３、ハードコート層３の面上に形成された図柄層４、及び接着層５を有する。

[0055] 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。

[0056] 基体シート

基体シート１は、図柄層や着色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。

[0057] 基体シートは、射出成形同時転写を行った後に転写層から剥離される。

[0058] ハードコート層

ハードコート層３は、例えば、適当な溶媒を含むハードコート樹脂組成物を用いて形成される。例えば、この組成物を基体シートの面上に被覆し、乾燥させて、層状に成形する。層状に成形されたハードコート層は、必要に応じて、架橋させるために更に加熱等してもよい。ハードコート樹脂組成物はグラビア印刷が可能なインキ組成物であることが好ましい。

[0059] 基体シート１の面上にハードコート層３を形成するには、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通常の印刷法を用いるとよい。効率的に形成するためには、これらの中でもグラビア印刷法を用いることが好ましい。

[0060] ハードコート層の厚みは０．３μｍ～５０μｍとする。０．３μｍ未満であれば、充分な表面硬度が得られず、物品表面の保護機能が維持できない。一方、５０μｍを越えると、ハードコート層の充分な透明度が得られず着色層からの装飾機能を損なうこととなる。より好ましいハードコート層の厚みは２～１０μｍである。

[0061] ハードコート層は形成した後に架橋させることが好ましい。基体シートの表面からの剥離性が良好になるからである。架橋の程度は完全に架橋させてもよいし、また、基体シートの表面からの良好な剥離性が得られる最低限度の部分的な架橋に留めてもよい。架橋を部分的に留める場合は、ハードコート層は転写後に完全に架橋させることが好ましい。

[0062] 例えば、ハードコート樹脂組成物の成分として多官能イソシアネートを使

用する場合は、基体シートの表面上にハードコート樹脂組成物を塗布し、乾燥させて層状に成形した後、これを加熱して熱架橋反応性生物にすることが好ましい。この熱架橋反応生成物はタックフリーの状態にあるため、ハードコート層上に他の層を刷り重ねたり転写シート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、ハードコート樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリロイル基は架橋されていないので、樹脂は完全に架橋硬化していない。状態換言すれば半ば架橋硬化の状態となる。

[0063] ハードコート層の架橋は、架橋した後に一旦中間積層体を巻き取り、着色層又は図柄層は改めて印刷するオフライン的な工程で行ってよく、又は、その後着色層又は図柄層まで形成する一連の過程の一工程としてインライン的な工程で行ってもよい。

[0064] 図柄層

図柄層４は文字又は図柄を示す層である。図柄層は、ハードコート層３の表面に、インキ又は塗料を展着させて形成する。

[0065] 図柄層のバインダーとなる合成樹脂としては、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、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、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体樹脂、熱可塑ウレタン系樹脂、メタアクリル系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、塩化ゴム系樹脂、塩化ポリエチレン系樹脂、及び、塩素化ポリプロピレン系樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の合成樹脂であることが好ましい。

[0066] ハードコート層に対する接着性の観点から、これらの中でも特に好ましいものは、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂及びポリビニルアセタール樹脂である。これらの樹脂を図柄層として使用することにより、ハードコート層と図柄層の密着性が向上するので、転写シートの使用途中でハードコート層と図柄層との間で剥離が生じるといった問題が生じない。

[0067] また、ハードコート層と図柄層との密着性が向上すると、ハードコート層

と図柄層との間に、これら２層間の密着性を高めるアンカー層を形成する必要がなくなる。その結果、アンカー層をハードコート層と図柄層との間に設けることに起因していた、図柄層に「柄すけ」、「泡ぶつ」などの膜欠陥が発生するといった問題を解消でき、意匠性の高い図柄層を形成することができるようになる。

[0068] 図柄層の着色剤としては、顔料又は染料が挙げられる。図柄層の着色剤は加飾シートを着色する用途に従来から使用される種類のものが用いられる。好ましい着色剤の具体例は、（１）インジゴ、アリザリン、カーサミン、アントシアニン、フラボノイド、シコニンなどの植物色素、（２）アゾ、キサンテン、トリフェニルメタンなどの食用色素、（３）黄土、緑土などの天然無機顔料、（４）アクリル系、ウレタン系などの無機顔料、（５）炭酸カルシウム、酸化チタン、アルミニウムレーキ、マダーレーキ、コチニールレーキなどが挙げられる。

[0069] 図柄層を形成するために、金属薄膜細片をバインダー樹脂中に分散した、鏡面状金属光沢を有するインキ（以下、高輝性インキと言う。）からなる高輝性インキ層を用いてもよい。金属薄膜細片のインキ中の不揮発分に対する含有量は、３～６０質量％の範囲であることが好ましい。顔料として金属薄膜細片を使用した高輝性インキは、該インキを印刷又は塗布した際に金属薄膜細片が被塗物表面に対して平行方向に配向する結果、高輝度の鏡面状金属光沢が得られる。

[0070] 接着層

また、接着層５は、転写シートの内側表面のうち被装飾物品に接着させたい部分に形成する。すなわち、内側表面全体を被装飾物品に接着させたい場合に、その表面全体に接着層を形成する。また、内側表面のうちの一部分を被装飾物品に接着させたい場合には、そのうちの一部分に接着層を形成する。

[0071] 接着層の構成材料としては、被装飾物品に対する十分な接着性を得ることができれば特に限定されない。接着層を被装飾物品に加熱圧着する場合には

、接着層の構成材料としては、感熱性、感圧性を有する合成樹脂を適宜選択すればよい。

[0072] 例えば、被装飾物品の表面部分の構成材料がポリアクリル系樹脂の場合には、接着層の構成材料としては、ポリアクリル系樹脂を用いることが好ましい。また、例えば、被装飾物品の表面部分の構成材料がポリフェニレンオキシド共重合体、ポリスチレン系共重合体樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合には、接着層の構成材料としては、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適宜選択して採用すればよい。

[0073] 更に、例えば、被装飾物品の表面部分の構成材料がポリプロピレン樹脂の場合は、接着層の構成材料としては、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。

[0074] 接着層の厚みは、０．５μｍ～５０μｍであることが好ましい。接着層の厚みが０．５μｍ以上であると、十分な接着性をより容易かつ確実に得ることができるようになる。接着層の厚みが５０μｍ以下であると、被装飾物品に転写シートを固定した後に乾燥し易く好ましい。

[0075] 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又は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、まず、転写シートに存在する図柄の位置を考慮して、被装飾物の所望の位置に図柄が配置されるように転写シートの位置を決定する。次いで、転写シートの内側（接着層側）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し、物品の表面が装飾される。

[0076] また、インモールド射出成形においては、まず、成形用金型内に、転写シートを送り込む。その際、転写シートの向きは、外側が金型キャビティ面を

向くように合わせ、転写シートの位置は、転写シートに存在する図柄の位置を考慮して、被装飾物の所望の位置に図柄が配置されるように決定する。

[0077] 次いで、金型を閉じ、溶融樹脂が転写シートの内側（即ち、接着層側）の面に接するように、即ち、転写シートが溶融樹脂と金型キャビティ面に挟まれるように、溶融樹脂を金型のキャビティ内に充填させる。その結果、溶融樹脂は成形され、同時に転写シートは射出成形体の表面に接着される。樹脂を冷却し、金型を開いて射出成形体を取り出すと、転写層が射出成形体の表面に接着されて、射出成形体の表面が装飾される。

[0078] 最後に、要すれば基体シートを剥離し、ハードコート層に活性エネルギー線を照射することにより、ハードコート層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、ハードコート樹脂組成物の種類に応じて定められる。

[0079] 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。

[0080] 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

[0081] 実施例１～１１

幅６５０ｍｍ、厚み３８×１０$^{-3}$ｍｍ（３８μｍ）の２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを基体シートとして用いた。この基体シートの一方の面に、グラビア印刷法を用いて、メラミン樹脂１１％を含有するインキを印刷して、離型層を形成した。離型層の乾燥厚さは２．５μｍとした。

[0082] エポキシアクリレートポリマーの製造

撹拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、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。その後、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。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１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、ポリマーを含むワニスを得た。ワニスに含まれるポリマーは、アクリル当量２００ｇ／ｅｑ、水酸基価２０４、重量平均分子量７０００（ＧＰＣによるスチレン換算による）であった。

[0083] 次いで、得られたワニス、（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーを、それぞれ８０Ｗ％、２０Ｗ％の割合で混合、攪拌して、活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を得た。上記（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーについては、以下に示す市販品を使用した。

[0084] （メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーの種類

実施例１	日本合成化学工業社製「UV3310B」
実施例2	日本合成化学工業社製「UV7461TE」
実施例3	日本合成化学工業社製「UV6630B」
実施例4	日本合成化学工業社製「UV2010B」
実施例5	日本合成化学工業社製「UV3200B」
実施例6～11	日本合成化学工業社製「UV3310B」

[0085] 基体シートの離型層の上に活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を塗布し、乾燥させてハードコート層を形成した。ハードコート層の乾燥

厚みは、５μｍとした。形成したハードコート層は、引き続きラインの中で２００度に加熱し、次いで波長６００～７００ｎｍの紫外線を照射することにより樹脂を架橋し、得られた中間積層体をロールに巻き取った。

[0086] 次いで、ロールに巻き取った上記シートを再び巻き出して、上記中間積層体の上に、バインダー樹脂として表１に示す樹脂を含むインキを用いて絵柄層を形成し、最後に絵柄層の上にアクリル樹脂からなるインキを用いて接着層を形成し、転写シートを得た。

[0087] 得られた転写シートを用いて透明アクリル板に転写を行ったところ、透明アクリル板の表面にハードコート層、絵柄層、接着層が、この順番で形成された加飾成形品を得た。得られた加飾成形品の加飾表面について、次のようにして評価した。結果を表１に示す。表１中、多官能オリゴマーの列の「○」は使用を意味し、「×」は不使用を意味する。

[0088] ハードコート層の耐摩耗性評価

加飾成形品の表面に形成されたハードコート層が備える耐摩耗性について測定した。耐摩耗性の測定方法はＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４に準拠して実施した。なお、ハードコート層の耐摩耗性の評価はＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４に記載されている引っかき硬度（鉛筆硬度）を基づいて下記のように行った。

[0089] 評価基準

耐摩耗性の評価	引っかき硬度（鉛筆硬度）
◎	２Ｈ
○	Ｈ
△	Ｆ、ＨＢ
×	Ｂ

[0090] 図柄層とハードコート層の密着性評価

加飾成形品における図柄層とハードコート層の密着性について測定した。密着性の測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６に記載されているクロスカット法に準拠して行った。なお、図柄層とハードコート層の密着性評価は、下記のように行った。

[0091] 評価基準

密着性の評価	図柄層とハードコート層との密着性
○	カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目においてもハードコート層と図柄層との間で剥がれを確認できなかった。
△	カットの交差点における塗膜に小さな剥がれが確認でき、その剥がれはハードコート層と図柄層との間で発生していた。剥がれは、クロスカットを行った部分の５％未満であった。
×	カットの交差点における塗膜に小さな剥がれが確認でき、その剥がれはハードコート層と図柄層との間で発生していた。剥がれは、クロスカットを行った部分の５％以上であった。

[0092] 図柄層の意匠性評価

加飾成形品の図柄層の意匠性（図柄層に「柄すけ」「泡ぶつ」などの膜欠陥が存在しているか否か）について測定した。上記測定は、白色光の下、加飾成形品から３０cmの距離より図柄層を目視にて観察することにより行った。なお、図柄層の意匠性評価は、上記目視観察に基づき下記のように行った。

[0093] 評価基準

意匠性の評価	図柄層の状態
○	縦35cm×横20cmからなる図柄層中に、「柄すけ」「泡ぶつ」などの膜欠陥の存在は認められなかった。
△	縦35cm×横20cmからなる図柄層中に、「柄すけ」「泡ぶつ」などの膜欠陥が2%以内の範囲で点在していた。
×	縦35cm×横20cmからなる図柄層中に、「柄すけ」「泡ぶつ」などの膜欠陥１が2%を越える範囲で点在していた。

[0094] 耐ブロッキング性

転写シートにおけるハードコート層の耐ブロッキングについて測定した。密着性の測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ５７０１－１の６．２．２に記載されている耐ブロッキング性に準拠して行った。なおハードコート層の耐ブロッキング性評価は、測定結果に基づき下記のように行った。

[0095] 評価基準

耐ブロッキング性の評価	
○	重ね合わされた複数の転写シートから、転写シートを１枚ずつ剥がし取ったとき、各転写シートは、基体シートと接着層との間で剥がれ、ハードコート層と図柄層との間で剥離は確認できなかった。
△	重ね合わされた複数の転写シートから、転写シートを１枚ずつ剥がし取ったとき、各転写シートまたは一部の転写シートは、基体シートと接着層との間で剥がれず、ハードコート層と図柄層との間で剥れた。上記２層の間で剥離が発生したときに、ハードコート層または図柄層に付着した図柄層またはハードコート層の量は、それぞれそれら全体の1/4未満であった。
×	重ね合わされた複数の転写シートから、転写シートを１枚づつ剥がし取ったとき、各転写シートまたは一部の転写シートは、基体シートと接着層との間で剥がれず、ハードコート層と図柄層との間で剥離が発生した。上記２層の間で剥離が発生したときに、ハードコート層または図柄層に付着した図柄層またはハードコート層の量は、それぞれそれら全体の1/4以上であった。

[0096] 比較例１

ウレタンアクリレートの代わりにエポキシアクリレートを用いたこと以外は、実施例と同様にして、ポリマーのワニスを製造した。ワニスに含まれるポリマーは、アクリル当量３５０ｇ／ｅｑ、水酸基価２０４、重量平均分子量１００００（ＧＰＣによるスチレン換算による）であった。

[0097] 得られたワニス、及び（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーとしてダイセル・サイテック社製「ＥＢＥＣＲＹＬ６００」を使用し、表１に示す割合で配合すること以外は実施例と同様にして、活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を得た。

[0098] 得られた活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を使用し、バインダー樹脂として表１に示す樹脂を含むインキを使用して絵柄層を形成すること以外は実施例と同様にして転写シートを得、次いで、加飾成形品を形成し、その加飾表面について評価した。結果を表１に示す。

[0099] 比較例２

ウレタンアクリレートの代わりに重量平均分子量が４０００のエポキシアクリレートを

用いること以外は実施例１と同様にして、ポリマーのワニスを製造した。ワニスに含まれるポリマーは、アクリル当量２００ｇ／ｅｑ、水酸基価１８０、重量平均分子量４０００（ＧＰＣによるスチレン換算による）であった。

[0100] 得られたポリマーのワニス、及び（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーとしてダイセル・サイテック社製「ＥＢＥＣＲＹＬ６００」を使用し、表１に示す割合で配合すること以外は実施例と同様にして、活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を得た。

[0101] 得られた活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を使用し、バインダー樹脂として表１に示す樹脂を含むインキを使用して絵柄層を形成すること以外は実施例と同様にして転写シートを得、次いで、加飾成形品を形成し、その加飾表面について評価した。結果を表１に示す。

[0102] 比較例３

ＧＭＡ５２５部、ＭＭＡ２２５部、ラウリルメルカプタン３．７部およびＡＩＢＮ２２．５部からなる混合液の滴下時間を約４時間にしたこと以外は実施例１と同様にして、ポリマーのワニスを製造した。ワニスに含まれるポリマーは、アクリル当量２００ｇ／ｅｑ、水酸基価１０５、重量平均分子量５５０００（ＧＰＣによるスチレン換算による）であった。

[0103] 得られたポリマーのワニス、及び（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーとしてダイセル・サイテック社製「ＥＢＥＣＲＹＬ６００」を使用し、表１に示す割合で配合すること以外は実施例と同様にして、活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を得た。

[0104] 得られた活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を使用し、バインダー樹脂として表１に示す樹脂を含むインキを使用して絵柄層を形成すること以外は実施例と同様にして転写シートを得、次いで、加飾成形品を形成し、その加飾表面について評価した。結果を表１に示す。

[0105] 比較例４～１０

（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーとして以下に示す市販品をそれぞれ使用し、表１に示す割合で配合すること以外は実施例と同様にして、活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を得た。

[0106] （メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーの種類

比較例４	ダイセル・サイテック社製「KRM7222」
比較例５	日本合成化学工業社製「UV7461TE」
比較例６	ダイセル・サイテック社製「EBECRYL600」
比較例７	日本合成化学工業社製「UV3000B」
比較例８	日本合成化学工業社製「UV3310B」
比較例９	日本合成化学工業社製「UV3310B」
比較例10	日本合成化学工業社製「UV3310B」

[0107] 得られた活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物を使用し、バインダー樹脂として表１に示す樹脂を含むインキを使用して絵柄層を形成すること以外は実施例と同様にして転写シートを得、次いで、加飾成形品を形成し、その加飾表面について評価した。結果を表１に示す。

[0108]

［表1］

表1

	活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物						図柄層	評価基準			
	ポリマー			オリゴマー			樹脂の種類	耐摩耗性	図柄層との密着性	図柄層の意匠性	耐ブロッキング性
	アクリル当量	重量平均分子量	水酸基価	官能基数	重量平均分子量	重量比（ポリ／オリ）					
実施例 1	200	7000	204	3	5000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	○	○	○	○
実施例 2	200	7000	204	6	5000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	◎	○	○	○
実施例 3	200	7000	204	1	5000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	△	○	○	○
実施例 4	200	7000	204	3	1200	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	◎	○	△	△
実施例 5	200	7000	204	3	10000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	△	△	○	○
実施例6	200	7000	204	3	5000	85/15	塩酸酢酸ビニル樹脂	△	○	○	△
実施例7	200	7000	204	3	5000	90/10	塩酸酢酸ビニル樹脂	◎	△	△	○
実施例8	200	7000	204	3	5000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	△	○	○	○
実施例9	200	7000	204	3	5000	80/20	ウレタン樹脂	○	○	△	○
実施例10	200	7000	204	3	5000	80/20	ポリビニルアセタール樹脂	△	○	△	○

[0109] [表2]

表1のつづき

	活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物						図柄層	評価基準			
	ポリマー			オリゴマー		重量比	樹脂の種類	耐摩耗性	図柄層との密着性	図柄層の意匠性	耐ブロッキング性
	アクリル当量	重量平均分子量	水酸基価	官能基数	重量平均分子量	(ポリ／オリ)					
比較例1	350	10000	204	3	500	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	×	×	△	×
比較例2	200	4000	180	3	500	80/20	活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物の作成不可				
比較例3	200	55000	105	3	500	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	×	×	△	×
比較例4	200	7000	204	0	5000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	×	○	○	○
比較例5	200	7000	204	7	5000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	×	○	○	△
比較例6	200	7000	204	3	500	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	○	×	×	×
比較例7	200	7000	204	3	15000	80/20	塩酸酢酸ビニル樹脂	△	×	×	○
比較例8	200	7000	204	3	5000	65/35	塩酸酢酸ビニル樹脂	×	○	○	×
比較例9	200	7000	204	3	5000	65/35	アクリル樹脂	×	×	×	×
比較例10	200	7000	204	3	5000	70/30	アクリル樹脂	△	×	×	○

[0110] 比較例１については、ポリマーのアクリル当量が小さすぎるため、比較例４、７については、オリゴマーの平均分子量が小さすぎるためオリゴマーとポリマーとの反応性が悪くなり、その結果、耐ブロッキング性が悪くなったと考えられる。

符号の説明

[0111] １…基体シート、

２…ハードコート転写層、

３…ハードコート層、

４…図柄層、

５…接着層。

請求の範囲

[請求項1] （メタ）アクリル当量１００～３００ｇ／ｅｑ及び重量平均分子量５０００～５００００を有するエポキシアクリレートポリマーと（メタ）アクリロイル基６個以下及び重量平均分子量１０００～１００００を有する（メタ）アクリロイル基含有オリゴマーとを、７０／３０～９５／５の重量比で含有する活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物。

[請求項2] 前記オリゴマーが、ポリエーテルポリオールと直鎖脂肪族ジイソシアネートとを反応させて得られるジイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとを、反応させて得られる２官能ウレタンアクリレートオリゴマーである、請求項１に記載の活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物。

[請求項3] 成分として多官能イソシアネートを更に含有し、前記ポリマーは５００以下の水酸基価を更に有する請求項１又は２に記載の活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物。

[請求項4] 基体シートの面上にハードコート転写層を有するハードコート転写シートであって、

該ハードコート転写層は、ハードコート層、ハードコート層の面上に形成された図柄層、及び接着層を有し、

該ハードコート層は、請求項１～３のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型ハードコート樹脂組成物から形成されたものである、転写シート。

[請求項5] 前記図柄層が、バインダー樹脂として、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂及びポリビニルアセタール樹脂から成る群から選択される少なくとも一種を含むものである請求項４に記載の転写シート。

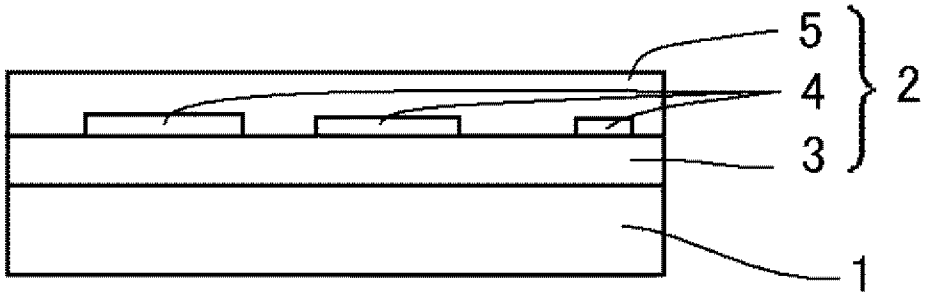
[請求項6] 成形用金型内に、基体シートが金型の内面に接するような向きに請求項４又は５に記載の転写シートを送り込む工程；

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、溶融樹脂を金型内に充満させる工程；及び

樹脂を冷却し、金型を開いて射出成形体を取り出す工程；

を包含する射出成形体の表面を装飾する方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D4/00(2006.01)i, *B29C45/16*(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *B32B27/16*(2006.01)i, *B44C1/17*(2006.01)i, *C09D175/14*(2006.01)i, *C09J7/02*(2006.01)i, *C09J201/00*(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)
C09D4/00, B29C45/16, B32B27/00, B32B27/16, B44C1/17, C09D175/14, C09J7/02, C09J201/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-109682 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 18 April 2000 (18.04.2000), claims 1 to 6; examples 1 to 3; fig. 1 to 4 & US 6527898 B1 & EP 1125764 A1 & WO 2000/020228 A1	1-6
Y	JP 2011-20381 A (Fujikura Kasei Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0037] to [0041], [0049]; examples 2, 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-264296 A (Nitto Denko Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraph [0046] & US 2006/0188725 A1 & EP 1695820 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)	12 June, 2012 (12.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-123897 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 11 May 1999 (11.05.1999), claims 1 to 11; examples 1, 2; fig. 1 to 10 & US 6245182 B1 & EP 950492 A1 & WO 1999/007535 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５９１８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D4/00(2006.01)i, B29C45/16(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B44C1/17(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J201/00(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.　C09D4/00, B29C45/16, B32B27/00, B32B27/16, B44C1/17, C09D175/14, C09J7/02, C09J201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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
Y	JP 2000-109682 A（日本写真印刷株式会社）2000.04.18, 請求項１－６、実施例１－３、図１－４ & US 6527898 B1 & EP 1125764 A1 & WO 2000/020228 A1	1-6
Y	JP 2011-20381 A（藤倉化成株式会社）2011.02.03, 請求項１－５、段落【００３７】－【００４１】、【００４９】、実施例２、４（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2006-264296 A（日東電工株式会社）2006.10.05, 段落【００４６】 & US 2006/0188725 A1 & EP 1695820 A1	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２９．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 １２．０６．２０１２
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）　４Ｖ　４５１１ 増永　淳司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 11-123897 A（日本写真印刷株式会社）1999.05.11，請求項１－１１、実施例１、２、図１－１０ & US 6245182 B1 & EP 950492 A1 & WO 1999/007535 A1	1-6