

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6579423号  
(P6579423)

(45) 発行日 令和1年9月25日 (2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(51) Int.Cl.

F I

**B 3 2 B 27/30 (2006.01)**

B 3 2 B 27/30

A

**B 3 2 B 27/00 (2006.01)**

B 3 2 B 27/00

M

**C 0 9 J 7/38 (2018.01)**

B 3 2 B 27/00

L

**C 0 9 J 133/00 (2006.01)**

C 0 9 J 7/38

**C 0 9 J 155/00 (2006.01)**

C 0 9 J 133/00

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-99261 (P2015-99261)  
 (22) 出願日 平成27年5月14日 (2015.5.14)  
 (65) 公開番号 特開2016-215392 (P2016-215392A)  
 (43) 公開日 平成28年12月22日 (2016.12.22)  
 審査請求日 平成30年3月27日 (2018.3.27)

(73) 特許権者 000002897  
 大日本印刷株式会社  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100120617  
 弁理士 浅野 真理  
 (74) 代理人 100187207  
 弁理士 末盛 崇明  
 (72) 発明者 橋 本 俊 一  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート体と、オーバーシート体とのセットおよびそれを用いた意匠シートの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シート体と、オーバーシート体とを重ね合わせて、意匠シートを作製するために用いられる、シート体と、オーバーシート体とのセットであって、

前記シート体が、剥離フィルム、粘接着層およびシート体用基材をこの順に備え、前記オーバーシート体が、受容層およびオーバーシート体用基材を備え、

前記粘接着層が、アクリル系ポリマーと、活性光線重合性オリゴマーと、重合開始剤と、架橋剤とを含んでなり、

前記剥離フィルムの前記粘接着層側の表面に、易剥離処理が施されていることを特徴とする、シート体と、オーバーシート体とのセット。

【請求項 2】

前記アクリル系ポリマーは、アクリル酸エステルと、前記アクリル酸エステルと共重合可能な水酸基含有モノマーとの共重合体である、請求項 1 に記載のセット。

【請求項 3】

前記アクリル系ポリマーは、アクリル酸エステルと、前記アクリル酸エステルと共重合可能な水酸基含有モノマーおよびカルボキシル基含有モノマーとの共重合体である請求項 1 に記載のセット。

【請求項 4】

前記水酸基含有モノマーと前記カルボキシル基含有モノマーとの質量比が 5 1 : 4 9 ~ 1 0 0 : 0 である、請求項 3 に記載のセット。

## 【請求項 5】

粘接着層に含まれる前記活性光線重合性オリゴマーの量が、前記アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、10 質量部以上、60 質量部以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のセット。

## 【請求項 6】

前記活性光線重合性オリゴマーの質量平均分子量 (Mw) が、10 万以上、110 万以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のセット。

## 【請求項 7】

前記重合開始剤は、昇温温度 10 /min で、30 から 190 まで昇温させ、190 にて 30 分間維持した際の熱重量測定による重量減少率が 50 % 以下である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のセット。

10

## 【請求項 8】

前記シート体が、前記粘接着層と前記シート体用基材との間に、補修用または補強用のシートを備える、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のセット。

## 【請求項 9】

前記オーバーシート体が、前記オーバーシート体用基材と前記受容層との間に、保護層を備える、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のセット。

## 【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のシート体と、オーバーシート体とのセットを用いた意匠シートの作製方法であって、

20

前記オーバーシート体が備える受容層上に印画物を形成する工程と、

前記受容層と、前記シート体が備えるシート体用基材とをラミネートする工程と、を含んでなることを特徴とする、方法。

## 【請求項 11】

前記オーバーシート体が備えるオーバーシート体用基材を剥離する工程を含んでなる、請求項 10 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シート体と、オーバーシート体とのセットおよびそれを用いた意匠シートの作製方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

ショッピングモールなどにおいて、フロアの壁などの被着体には、季節や、イベントなどに応じて、様々な画像やイベントの内容が記載されたシートが貼着される。

## 【0003】

これらシートには、イベントなどが開催されている間には、被着体から剥離しない程度の高い粘着力が要求される。その一方で、季節の変わり目、イベントの終了後などには、被着体から容易に剥離除去することができることや被着体に糊残りが生じないことが求められていた。

40

## 【0004】

ところで、電子部品の製造工程などで用いられる粘着テープなどに使用するための粘着剤組成物として、特開 2012 - 12506 号公報には、アクリル系ポリマーと、エネルギー線重合性オリゴマーと、重合開始剤と、架橋剤とを含有するエネルギー線易剥離型粘着組成物が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2012 - 12506 号公報

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、被着体への高い粘着力を有し、剥離除去する際には、糊残りが生じることなく、容易に剥離除去することができる意匠シートの作製に用いられる、シート体と、オーバーシート体とのセットを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明によれば、シート体と、オーバーシート体とを重ね合わせて、意匠シートを作製するために用いられる、シート体と、オーバーシート体とのセットであって、

前記シート体が、剥離フィルム、粘接着層およびシート体用基材をこの順に備え、前記オーバーシート体が、受容層およびオーバーシート体用基材を備え、

前記粘接着層が、アクリル系ポリマーと、活性光線重合性オリゴマーと、重合開始剤と、架橋剤とを含んでなることを特徴とする、シート体と、オーバーシート体とのセットが提供される。

## 【0008】

本発明の態様においては、前記アクリル系ポリマーは、アクリル酸エステルと、前記アクリル酸エステルと共重合可能な水酸基含有モノマーとの共重合体であることが好ましい。

## 【0009】

本発明の態様においては、前記アクリル系ポリマーは、前記アクリル酸エステルと、前記アクリル酸エステルと共重合可能な水酸基含有モノマーおよびカルボキシ基含有モノマーとの共重合体であることが好ましい。

## 【0010】

本発明の態様においては、前記水酸基含有モノマーと前記カルボキシ基含有モノマーとの質量比が51:49~100:0であることが好ましい。

## 【0011】

本発明の態様においては、粘接着層に含まれる前記活性光線重合性オリゴマーの量が、前記アクリル系ポリマー100質量部に対して、10質量部以上、60質量部以下であることが好ましい。

## 【0012】

本発明の態様においては、前記活性光線重合性オリゴマーの質量平均分子量(Mw)が、10万以上、110万以下であることが好ましい。

## 【0013】

本発明の態様においては、前記重合開始剤は、昇温温度10/minで、30から190まで昇温させ、190にて30分間維持した際の熱重量測定による重量減少率が50%以下であることが好ましい。

## 【0014】

本発明の態様においては、前記シート体が、前記粘接着層と前記基材との間に、補修用または補強用のシートを備えることが好ましい。

## 【0015】

本発明の態様において、前記オーバーシート体が、前記オーバーシート体基材と前記受容層との間に、保護層を備えることが好ましい。

## 【0016】

本発明の他の態様によれば、上記シート体と、オーバーシート体とのセットを用いた意匠シートの作製方法であって、前記オーバーシート体が備える受容層上に印画物を形成する工程と、前記受容層と、前記シート体が備えるシート体用基材とをラミネートする工程と、を含んでなることを特徴とする、方法が提供される。

## 【0017】

本発明の他の態様においては、前記オーバーシート体が備えるオーバーシート体用基材を剥離する工程を含んでなることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明のシート体と、オーバーシート体とのセットを用いて作製される意匠シートは、被着体への高い粘着力を有し、剥離除去する際には、糊残りが生じることなく、容易に剥離除去することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0019】

【図1】本発明の一実施形態によるシート体の断面模式図である。

【図2】本発明の一実施形態によるオーバーシート体の断面模式図である。

【図3】本発明のセットを用いて作製することができる意匠シートの一実施形態を表す断面模式図である。

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

## &lt;定義&gt;

本明細書において、配合を示す「部」、「%」、「比」などは特に断らない限り質量基準である。また、活性光線硬化性樹脂とは活性光線を照射する前の前駆体または組成物を意味し、活性光線を照射して活性光線硬化性樹脂を硬化させたものを活性光線硬化樹脂というものとする。

## 【0021】

また、本明細書において、活性光線とは、活性光線硬化性樹脂に対して化学的に作用させて重合を促進せしめる放射線を意味し、具体的には、可視光線、紫外線、X線、電子線、線、線、線などを意味する。

20

## 【0022】

## &lt;シート体&gt;

本発明のシート体1は、剥離フィルム2、粘接着層3およびシート体用基材4をこの順に備えるものである（図1参照）。好ましい態様では、シート体1は、粘接着層3と、シート体用基材4との間に、補修用または補強用シートを備える（図示せず）。

## 【0023】

## &lt;剥離フィルム&gt;

剥離フィルムは、粘接着層の表面に剥離可能に設けられ、粘接着層を保護することができる程度の強度や柔軟性を有するものであれば特に限定されず、各種のフィルムを用いることができる。剥離フィルムの材料としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド系樹脂、フェノール系樹脂およびポリウレタン系樹脂などの公知の樹脂を挙げることができる。これらの中でも、透明性、耐熱性、寸法安定性、剛性、柔軟性、積層適性、コストなどの観点から、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。

30

## 【0024】

ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリテトラメチレンテレフタレートなどを挙げることができる。特に、ポリエチレンテレフタレートは、取り扱い易さ、コストなどの観点から好ましい。

40

## 【0025】

なお、剥離フィルムは、上記樹脂を単独で用いた合成樹脂フィルムであってもよいし、2種以上の樹脂を組み合わせ用いた合成樹脂フィルムであってもよいし、単独または組み合わせ用いた合成樹脂フィルムを積層した複合フィルムであってもよい。

## 【0026】

また、剥離フィルムの粘接着層側の表面は、易剥離処理が施されていることが好ましい。易剥離処理としては、例えば、剥離フィルムと粘接着層との間に易剥離層（図示しない

50

）を設けることなどを挙げることができる。易剥離層は、剥離剤を塗布することにより形成させることができる。剥離剤は、特に限定されず、例えば、水溶性樹脂、親水性樹脂、ワックス類、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アミノアルキド系樹脂、メラミン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂などを使用することができる。剥離剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、ロールコート、グラビアコート、スプレーコートなどの塗布方法を挙げることができる。

#### 【0027】

剥離フィルム表面は、易剥離層との粘着性を高めるための易粘着処理が予め施されていることが好ましい。易粘着処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレイム処理、プライマー処理、予熱処理、除塵埃処理、蒸着処理、アルカリ処理などを挙げることができる。

10

#### 【0028】

剥離フィルムの厚さは、5  $\mu\text{m}$ 以上、200  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0029】

剥離フィルムの製造方法は特に限定されず、例えば、溶液流延法、溶融押出法、カレンダー法などの方法で剥離フィルムを製造できる。なお、剥離フィルムは市販品を用いてもよい。

#### 【0030】

##### <粘接着層>

粘接着層は、アクリル系ポリマーと、活性光線重合性オリゴマーと、重合開始剤と、架橋剤とを含んでなる。本発明に係る被転写シートが備える粘接着層は、活性光線照射前は、高い粘着力を有するものであり、また、活性光線を照射することにより、粘接着層が有する粘着力を低減することができ、被着体から容易に剥離することができる。

20

#### 【0031】

##### (アクリル系ポリマー)

アクリル系ポリマーは、特に限定されず、例えば、アクリル酸エステルと他のモノマーとを共重合させたアクリル酸エステル共重合体が挙げられる。

#### 【0032】

アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸プロピレングリコール、アクリルアミド、アクリル酸グリシジル等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、本発明では、上記アクリル酸エステルの中でも、特に、アクリル酸 *n*-ブチルおよびアクリル酸 2-エチルヘキシルが、透明性、耐熱性、耐湿熱性、耐久性、塗工適性等に優れ、また、低コストである点において好ましい。

30

#### 【0033】

他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸プロピレングリコール、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸-*tert*-ブチルアミノエチル、メタクリル酸-*n*-エチルヘキシル等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、本発明では、上記モノマーの中でも、メタクリル酸-*n*-エチルヘキシルが好ましい。

40

#### 【0034】

アクリル系ポリマーがアクリル酸エステル共重合体の場合、該アクリル酸エステル共重合体の質量平均分子量 (*M<sub>w</sub>*) は、所望の粘着力を発揮するものであれば、特に限定されないが、10万以上、110万以下であることが好ましく、20万以上、90万以下であることがより好ましい。上記範囲であれば、十分な粘着力を発揮することができ、また、十分な強度の粘着剤層とすることができる。なお、質量平均分子量は、ゲル浸透クロマト

50

グラフィー（GPC）により測定した際の、ポリスチレン換算の値である。

【0035】

一実施形態において、アクリル系ポリマーは、アクリル酸エステルと、このアクリル酸エステルと共重合可能な水酸基含有モノマーとの共重合により得られたものである。また、一実施形態において、アクリル系ポリマーは、アクリル酸エステルと、このアクリル酸エステルと共重合可能な、水酸基含有モノマーと、カルボキシ基含有モノマーとの共重合により得られたものである。この場合、水酸基含有モノマーとカルボキシ基含有モノマーとの質量比は51：49～100：0であることが好ましく、75：25～100：0であることがより好ましい。アクリル系ポリマー中の水酸基含有モノマーとカルボキシ基含有モノマーとの質量比を上記範囲内とすることにより、エッチング処理を施した被10  
着体に貼り付けた被転写シートを剥離する際に糊残りが生じるのを防止することができる。なお、上記2つの場合において、主成分はともにアクリル酸エステルであることが好ましく、ここで、主成分とは、共重合割合が51質量％以上であることを意味する。

【0036】

共重合可能な水酸基含有モノマーは、その構造中に、共重合可能な重合性基と、水酸基とを有していれば、特に限定されず、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0037】

共重合可能なカルボキシ基含有モノマーは、その構造中に、共重合可能な重合性基と20  
、カルボキシ基とを有していれば、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。

【0038】

なお、アクリル酸エステルと、共重合可能な水酸基含有モノマーとの共重合比（質量比）は、アクリル酸エステルが主成分であれば、特に限定されず、所望の粘着強度を示すように、適宜、設定することができる。

【0039】

（活性光線重合性オリゴマー）

活性光線重合性オリゴマーは、活性光線の照射により重合し得るものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、光ラジカル重合性、光カチオン重合性、光アニオン重合性等のオリゴマーが挙げられる。これらの中でも、光ラジカル重合性オリゴマーが好ましい。硬化速度が速く、また、多種多様な化合物から選択することができ、更には、硬化前の粘着性や硬化後の剥離性等の物性を容易に所望のものに制御することができるからである。光ラジカル重合性のオリゴマーとしては、例えば、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、シリコーン系（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらは、単独又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】

活性光線重合性オリゴマーの質量平均分子量（Mw）は、特に限定されるものではないが、10万以上、110万以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、活性光線照射前には所望の粘着力を示し、また、活性光線照射後には糊残りすることなく、容易に剥離することができる。なお、質量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した際の、ポリスチレン換算の値である。

【0041】

粘着層に含まれる活性光線重合性オリゴマーの量は、アクリル系ポリマー100質量部に対して、10質量部以上、60質量部以下であることが好ましく、20質量部以上、50質量部以下であることがより好ましい。活性光線重合性オリゴマーの量を調整することにより、活性光線照射後の粘着力の制御が可能となる。上記範囲内であれば、活性光線50

照射後の架橋密度が十分なものとなるので、好適な剥離性を実現することができる。また、凝集力の低下に起因する被着体への糊残りが生じ難い。

【0042】

なお、粘接着層は、上記活性光線重合性オリゴマー以外に、活性光線の照射により重合し得る活性光線重合性モノマーを含有してもよい。このようなモノマーとしては、多官能性アクリレートや多官能性メタクリレートが好ましく、例えば、一分子中に(メタ)アクリロイル基を3個以上有するトリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(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、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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、それらのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。粘接着層が、これらのモノマーを含んでなることにより、活性光線照射後の架橋密度が十分なものとなるので、好適な剥離性を実現することができる。また、凝集力の低下に起因する被着体への糊残りが生じ難い。

10

【0043】

粘接着層が、活性光線重合性オリゴマーおよび活性光線重合性モノマーを含んでなる場合、その合計含有量は、アクリル系ポリマー100質量部に対して、10質量部以上、60質量部以下であることが好ましく、20質量部以上、50質量部以下であることがより好ましい。これらの合計含有量が上記数値範囲内であれば、活性光線照射後の架橋密度が十分なものとなるので、好適な剥離性を実現することができる。また、凝集力の低下に起因する被着体への糊残りが生じ難い。

20

【0044】

(重合開始剤)

粘接着層が、重合開始剤を含んでなることにより、活性光線重合性オリゴマーの感応性を増進させることができ、活性光線による重合硬化時間や活性光線照射量を低減することができる。

【0045】

また、本発明に係る被転写シートの粘接着層に含まれる重合開始剤は、昇温速度10/minで30 から190 まで昇温させ、190 にて30分間維持した際の熱重量測定による重量減少率が50%以下である。重量減少率は好ましくは30%以下であり、より好ましくは20%以下である。被転写シートの粘接着層が、このような重合開始剤を含んでなることにより、被転写シートを被着体へ貼付した状態で、被着体を高温にさらしても、被転写シートの粘着力低下を防止することができる。

30

【0046】

重量減少率は、市販の熱重量測定装置、例えば、島津製作所社製のDTG-60Aを用いて測定した重量から算出することができる。具体的には、上記重合開始剤を分析(雰囲気ガス:窒素, ガス流量:50ml/min, 温度範囲:30~190 , 昇温条件:10/min)し、30 における上記重合開始剤の重量(W1)と、190 に到達してから30分経過後における上記重合開始剤の重量(W2)とを測定し、下記式にあてはめて算出することができる。

40

重量減少率(%) = [(W1(g) - W2(g)) / W1(g)] × 100

【0047】

重合開始剤の市販品としては、例えば、イルガキュア754(BASF ジャパン社製)やイルガキュア2959(BASF ジャパン社製)などが挙げられる。

【0048】

粘接着層に含まれる重合開始剤の量は、アクリル系ポリマーおよび活性光線重合性オリゴマーの合計100質量部に対して、0.01質量部以上、10質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上、3質量部以下であることがより好ましい。上記範囲内であれば、活性光線重合性オリゴマーを十分に硬化させることができ、適正な剥離性を実現することができる。なお、粘接着層が、活性光線重合性オリゴマーおよび活性光線重合性モノ

50

ノマーを含んでなる場合、重合開始剤の含有量は、アクリル系ポリマー、活性光線重合性オリゴマーおよび活性光線重合性モノマーの合計 100 質量部に対して、0.01 質量部以上、10 質量部以下であることが好ましく、0.5 質量部以上、3 質量部以下であることがより好ましい。

#### 【0049】

(架橋剤)

架橋剤は、特に限定されるものではなく、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤などを用いることができる。イソシアネート系架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物の 3 量体、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られるイソシアネート基を末端に有するウレタンプレポリマー、該ウレタンプレポリマーの 3 量体などが挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,5-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、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、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、リジンイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0050】

また、エポキシ系架橋剤としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテルなどの多官能エポキシ系化合物が挙げられる。

#### 【0051】

上記架橋剤は、単独又は 2 種以上を組み合わせ用いることができ、アクリル系ポリマーの種類などに応じて、適宜選択することができる。

#### 【0052】

なお、上記イソシアネート系架橋剤の市販品としては、例えば、L45 (綜研化学株式会社製)、TD75 (綜研化学株式会社製)、BXX5627 (東洋インキ製造株式会社製)、X-301-422SK (サイデン化学株式会社製)等を好適に用いることができる。また、上記エポキシ系架橋剤の市販品としては、例えば、E-5XM (綜研化学株式会社製)、E-5C (綜研化学株式会社製)等を好適に用いることができる。

#### 【0053】

粘着層に含まれる架橋剤の量は、架橋剤の種類によっても異なるが、例えば、イソシアネート系架橋剤の場合、アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、0.01 質量部以上、20 質量部以下であることが好ましく、0.01 質量部以上、10 質量部以下であることがより好ましい。上記範囲であれば、粘着剤層と基材との密着性を向上させることができる。

#### 【0054】

また、エポキシ系架橋剤の場合、アクリル系ポリマー 100 質量部に対して、0.01 質量部以上、20 質量部以下であることが好ましく、0.01 質量部以上、10 質量部以下であることがより好ましい。上記範囲であれば、活性光線照射における粘着力や凝集力を所望の強度に制御することができる。

#### 【0055】

(その他)

粘着層は、その他、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて、シランカップリング剤、粘着付与剤、金属キレート剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、

10

20

30

40

50



染料、着色剤、耐電防止剤、防腐剤、消泡剤、ぬれ性調整剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0056】

##### <シート体用基材>

シート体用基材としては、転写シートなどから被転写体の受容層へ印画物を転写する際の熱エネルギー（例えば、サーマルヘッドの熱）に耐え得る耐熱性を有しているものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合体、テレフタル酸-シクロヘキサジメタノール-エチレングリコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレンナフタレートの共押し出しフィルムなどのポリエステル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6などのポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系樹脂、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレートなどのポリアクリル系樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミドなどのポリイミド系樹脂、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルファイトなどのエンジニアリング系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン系樹脂、セロファン、セルロースアセテート、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂を用いて作製したフィルム、などを用いることができる。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂からなるフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂からなるフィルムは、耐熱性、機械的強度に優れるため好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムは、透明性が高く、意匠シートを被着体から剥離する際の粘接着層に対する紫外線照射の妨げとならないため、好ましい。なお、シート体用基材は上記したようなフィルムに限られず、上質紙、コート紙、レジンコート紙、アート紙、キャストコート紙、板紙等を使用することもできる。また、これらを2以上積層した複合シートも使用することができる。

#### 【0057】

また、一実施形態において、シート体用基材は、微細空隙（マイクロボイド）を有する多孔質フィルムとすることが好ましい。シート体用基材を多孔質フィルムとすることにより、後述する意匠フィルムとした場合に、受容層上の印画物の視認性がより向上する。

#### 【0058】

シート体用基材は、上記した樹脂を主成分とする共重合樹脂若しくは混合体（アロイを含む）、または複数層からなる積層体であっても良い。また、シート体用基材は、延伸フィルムであっても、未延伸フィルムであってもよいが、強度を向上させる目的で、一軸方向または二軸方向に延伸されたフィルムが好ましい。また、シート体用基材と受容層、基材と粘接着層との密着力を向上させるため、シート体用基材の表面に、コロナ処理、プライマー処理などの表面処理が施されることが好ましい。

#### 【0059】

シート体用基材の厚さは、1  $\mu\text{m}$ 以上、300  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以上、100  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。基材の厚さが上記数値範囲内であれば、十分な耐熱性を担保することができるとともに、活性光線照射の妨げとならない。

#### 【0060】

##### <補修用、補強用シート>

シート体は、所望により、粘接着層と、シート体用基材との間に補修用または補強用シートを備えていてもよい。補修用または補強用シートとしては、コンクリート構造物を補修または補強することができるシートであれば特に限定されない。例えば、コンクリート構造物を劣化させる因子（劣化因子）の侵入を防ぐことができるシートであってもよいし、強度が低下している対象を補強することができるシートであってもよい。さらにこれら

以外の機能を有し、対象を補修または補強することができるシートであってもよく、これら全てを満たすシートであってもよい。

【0061】

補修用または補強用シートとしては、より具体的には、例えば、合成樹脂フィルムを基材とし、その基材の一方の面に樹脂材料層を設け、基材の他方の面に繊維材料層を設けたものを挙げることができる。

【0062】

合成樹脂フィルムの材料としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド系樹脂、フェノール系樹脂およびポリウレタン系樹脂等を挙げることができる。

10

【0063】

樹脂材料層は、コンクリート構造物および、コンクリート構造物の表面と粘接着層との接着部分を、外部からの劣化因子による損傷から防ぐように作用する。劣化因子としては、水、酸素、炭酸ガスおよび塩化物イオン等が挙げられる。樹脂材料層の構成樹脂としては、例えば、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、アクリルフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、塩素系樹脂等を挙げることができ、これらから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0064】

20

繊維材料層としては、例えば、織布、編布、不織布、積層布、合成樹脂発泡体および紙等から選ばれる1種または2種以上を挙げることができる。また、繊維材料層の光性材料としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、カーボン繊維、ガラス繊維、およびポリオレフィン繊維等を挙げることができ、これらから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維は、軽くて強度に優れるため好ましい。これらの繊維は、混紡されていてもよく、縦系や横系に使い分けられていてもよく、多層に積層されていてもよい。

【0065】

補修用、補強用シートの厚さは、補修用として用いるか、補強用として用いるかによっても異なるが、通常0.01mm以上、1.0mm以下の範囲である。

30

【0066】

補修用、補強用シートは、例えば、基材の一方の面に樹脂材料層を設ける工程と、基材の他方の面に繊維材料層を設ける工程と、を備える方法により製造することができる。樹脂材料層は、例えば、基材上に、上記した構成樹脂を塗布し、その後硬化させることにより形成させることができる。繊維材料層は、繊維材料と、ポリエステル系樹脂等の樹脂とを含む複合材料を基材上に塗布し、樹脂を硬化させることにより形成させることができる。

【0067】

<オーバーシート体>

40

本発明のオーバーシート体5は、受容層6およびオーバーシート体用基材7を備えるものである(図2参照)。好ましい態様では、オーバーシート体5は、受容層6と、オーバーシート体用基材7との間に、保護層を備えていてもよく、断熱層を備えていてもよい(図示せず)。また、さらに好ましい態様において、オーバーシート体5は、受容層6または保護層とオーバーシート体用基材7との間に、離型層を備える(図示せず)。

【0068】

<受容層>

受容層を形成するための材料としては、昇華性染料または熱溶融性インキなどの熱移行性の色材を受容し易い従来公知の樹脂材料を使用することができる。例えば、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニ

50

ル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体もしくはポリアクリレートなどのポリビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンもしくはプロピレンなどのオレフィンと他のビニルポリマーとの共重合体樹脂、アイオノマーもしくはセルロースジアスターゼなどのセルロース系樹脂、ポリカーボネートなどを使用することができ、これらの中でも、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、またはポリ塩化ビニルが好ましく、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体が特に好ましい。

【 0 0 6 9 】

受容層の厚みは、特に限定はされないが、受容層の形成に際し、受容層用塗工液の塗工量が乾燥状態で  $0.5 \text{ g/m}^2$  以上、 $10 \text{ g/m}^2$  以下であることが好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

受容層は、上述の材料の中から選択された単独または複数の材料および必要に応じて各種添加剤などを加え、水または有機溶剤などの適当な溶剤に溶解または分散させて受容層塗工液を調製し、これをグラビア印刷法、スクリーン印刷法またはグラビア版を用いたリバースコーティング法などの手段により、塗布、乾燥して形成することができる。

【 0 0 7 1 】

< オーバーシート体用基材 >

オーバーシート体用基材としては、転写シート等から受容層へ印画物を転写する際の熱エネルギー（例えば、サーマルヘッドの熱）に耐え得る耐熱性を有しているものであれば、特に制限なく使用することができ、シート体用基材として用いられるフィルム等を同様に使用することができる。なお、これらフィルム等に限られず、オーバーシート体用基材として、パッチを使用することもできる。オーバーシート体用基材がパッチであることにより、耐久性がさらに向上する。パッチとしては、透明であり、受容層上の印画物の視認性に悪影響を与えず、意匠シートを被着体から剥離する際の粘接着層に対する紫外線照射の妨げとならないものであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート製やポリエステル製のものをを用いることができる。

20

【 0 0 7 2 】

< 保護層 >

次に、オーバーシート体が所望により備える保護層について説明する。保護層は、シート体と、オーバーシート体とを重ね合わせて作製した意匠フィルムが備える受容層上の印画物の保護を担うものである。

30

【 0 0 7 3 】

保護層は、その構成要素として、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニル系樹脂、これら樹脂をシリコン変性させた樹脂、活性光線硬化性樹脂、紫外線吸収性樹脂およびこれらの混合物等を含んでなる。また、保護層は、意匠シートを被着体から剥離する際の粘接着層に対する紫外線照射の妨げとならないよう、透明性が高いものであることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

一実施形態において、保護層は、数平均分子量（ $M_n$ ）の異なる２種以上の樹脂を含んでなることが好ましい。より好ましくは、保護層に含まれる樹脂の  $M_n$  を各樹脂の含有比率（質量基準）で積算した値を加算したときの総和（ ）が、 $3000$  以上、 $17000$  以下であることが好ましい。総和（ ）が上記数値範囲内であれば、保護層の耐久性を向上させることができる。

40

【 0 0 7 5 】

また、保護層は、総和（ ）が上記数値範囲内であり、かつ  $M_n$  が  $2000$  以上、 $10000$  以下のポリエステル系樹脂 A および  $M_n$  が  $10000$  より大きく、 $25000$  以下のポリエステル系樹脂 B を含んでなることが好ましい。保護層が上記樹脂を含んでなることにより、保護層の耐久性をさらに向上することができる。保護層におけるポリエステル系樹脂 A の含有量は、ポリエステル系樹脂 A とポリエステル系樹脂 B との合計量に対して、 $10$  質量％以上、 $70$  質量％以下であることが好ましく、 $30$  質量％以上、 $70$  質量％

50

以下であることがより好ましい。

【0076】

また、保護層は、上記ポリエステル系樹脂Aとして、Mnが2000以上、4000以下のポリエステル系樹脂A1およびMnが4000より大きく、10000以下のポリエステル系樹脂A2を含んでなることが好ましい。保護層におけるポリエステル系樹脂A1の含有量は、ポリエステル系樹脂A1と、ポリエステル系樹脂A2と、ポリエステル系樹脂Bとの合計量に対して5質量%以上、65質量%以下が好ましい。また、保護層におけるポリエステル系樹脂A2の含有量は、ポリエステル系樹脂A1と、ポリエステル系樹脂A2と、ポリエステル系樹脂Bとの合計量に対して5質量%以上、65質量%以下が好ましい。

10

【0077】

一実施形態において、保護層は、耐久性の観点から、活性光線硬化性樹脂を含んでなることが好ましい。活性光線硬化性樹脂は、重合成分として、分子中に(メタ)アクリロイル基および(メタ)アクリロイルオキシ基等の重合性不飽和結合、またはエポキシ基を有するポリマー、プレポリマー、オリゴマーおよび/またはモノマーを適宜混合した組成物等を含んでなる。

【0078】

プレポリマー、としては、例えば、アジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、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、プロピレンオキサイド、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステル(メタ)アクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシ(メタ)アクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1,2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタン(メタ)アクリレート、例えば、ポリシロキサン(メタ)アクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のシリコン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性(メタ)アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等が挙げられる。

20

30

【0079】

モノマーまたはオリゴマーとしては、例えば、2-エチルヘキシル(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、グリセロール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリド(メタ)アクリレート、1,3-ジオキサランアルコールの-カプロラクトン付加物の(メタ)アクリレート、1,3-ジオキサラン(メタ)アクリレート等、単官能の(メタ)アクリレート類、あるいはこれらの(メタ)アクリレートを、イタコネート、クロトネート、マレーエートに代えた、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレー

40

50

ト、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ハイドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、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、ト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のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジ(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の - カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート、2 - (2 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジメチルエチル) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1 , 3 - ジオキサンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロール(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロール(メタ)アクリレートの - カプロラクトン付加物、1 , 6 - ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート等2官能の(メタ)アクリレート類、あるいはこれらの(メタ)アクリレートを、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたイタコン酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル、例えば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トラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの - カプロラクトン付加物、ピロガロールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸・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・ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等多官能の(メタ)アクリレート、あるいはこれらの(メタ)アクリレートを、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたイタコン酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプ(メタ)アクリル酸変性、ウレタン変性(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### 【0080】

また、保護層は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーとしては、有機フィラー、無機フィラーおよび有機 - 無機のハイブリッド型のフィラーが挙げられる。また、フィラーは、粉体であっても、ゾル状のものであってもよい。分散性という観点からは、上記したフィラーの中でも無機粒子が好ましい。

#### 【0081】

保護層に含有されるフィラーは、平均粒子径が1nm以上、200nm以下であることが好ましく、1nm以上、50nm以下であることがより好ましく、7nm以上、25nm以下であることがさらに好ましい。フィラーの平均粒子径を上記数値範囲内とすることによって、保護層の透明性を維持しつつ、分散性を維持することができ、保護層塗工液の安定性が低下することを防止することができる。なお、「平均粒子径」とは、体積平均粒子径を意味し、粒度分布・粒径分布測定装置(例えば、ナノトラック粒度分布測定装置、日機装株式会社製等)を用いて公知の方法により測定することができる。

#### 【0082】

無機粒子としては、例えば、シリカ粒子(コロダイルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ等)、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、チタニア粒子、酸化亜鉛粒子等の金属酸化物粒子が挙げられ、耐摩耗性向上という観点から、シリカ粒子を用いることが好ましい。さらに、無機粒子は、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等を用いて表面処理が施されたものであることが好ましい。

#### 【0083】

上記フィラーは、保護層中の固形分総量に対し、10質量%以上、60質量%以下含ま

10

20

30

40

50

れていることが好ましく、10質量%以上、45質量%以下含まれていることがより好ましく、20質量%以上、40質量%以下含まれていることがさらに好ましい。

【0084】

また、保護層の厚さは、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上、8 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上、6 $\mu\text{m}$ 以下である。保護層の厚さが上記数値範囲内であれば、箔切れ、尾引きやバリといった転写不良を防止しつつ、十分なハードコート性能および耐可塑剤性能を付与でき、また、保護層の転写時に紙むけや欠けといった転写不良を防止することができる。

【0085】

保護層が活性光線硬化性樹脂を含んでいない場合、上記樹脂を含む塗工液を、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、リバースグラビアコート、バーコート、ロッドコート等の公知の手段により、受容層上に塗布、乾燥して形成することができる。活性光線硬化性樹脂を含んでなる場合、上記したような活性光線硬化性樹脂を含む塗工液を、上記手段により、受容層上に塗布して塗膜を形成させ、活性光線により、上記した、重合可能な共重合体等の重合成分を、架橋・硬化させることにより形成することができる。例えば、紫外線の照射は、従来公知の紫外線照射装置を用いることができ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ、無電極紫外線ランプ、LED等、種々のものを制限なく使用することができる。また、電子線の照射は、100keV以上、300keV以下のエネルギーで電子線を照射する高エネルギー型電子線照射装置や100keV以下のエネルギーで電子線を照射する低エネルギー型電子線照射装置のいずれを用いてもよく、また、照射方式も、走査型やカーテン型いずれの方式の照射装置であってもよい。なお、塗工液に重合開始剤を添加してもよい。また、保護層は、予め基材等の上に形成させ、転写シートとしておき、これを受容層上に転写することによっても形成させることができる。

【0086】

<断熱層>

また、オーバーシート体は、所望により、受容層と基材との間、または受容層と保護層との間に断熱層を備えていてもよい。断熱層は、受容層上への熱転写による印画物形成時加えられた熱が、基材などへの伝熱によって損失されることを防止できる断熱性を有するものである。断熱層は、中空層または多孔質層であることが好ましい。

【0087】

中空層は、中空粒子を含むものであり、親水性バインダーやその他の添加剤をさらに含んでいてもよい。多孔質層が中空粒子を含んでなることにより、多孔質層のクッション性が向上する。多孔質層のクッション性の程度は、多孔質層の厚みを変更することなどにより変更することができる。多孔質層の厚さは、特に限定されず、例えば、10 $\mu\text{m}$ 以上、100 $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、多孔質層の密度は、0.1g/cm<sup>3</sup>以上、0.8g/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましく、0.2g/cm<sup>3</sup>以上、0.7g/cm<sup>3</sup>以下であることがより好ましい。

【0088】

中空粒子の平均粒子径は、0.1 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.3 $\mu\text{m}$ 以上、5 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。中空粒子の平均粒子径が上記数値範囲内であれば、多孔質層の断熱性およびクッション性を向上させることができる。また、中空粒子の平均中空率は、20%以上が好ましく、30%以上であることがより好ましい。また、70%以下であることが好ましい。さらに中空粒子は、樹脂などから構成される有機系中空粒子、ガラスなどから構成される無機系中空粒子、架橋中空粒子のいずれであってもよい。

【0089】

多孔質層は、多孔質フィルムからなるものである。多孔質フィルムの厚さは、10 $\mu\text{m}$ 以上、100 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、15 $\mu\text{m}$ 以上、80 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、20 $\mu\text{m}$ 以上、50 $\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。また、好ましい態様では、多孔質フィルムは、ベースとなる樹脂としてポリプロピレン樹脂を含む微細

空隙（ミクロボイド）を有する多孔質フィルムが好ましい。

【0090】

< 離型層 >

またオーバーシート体は、所望により、オーバーシート体用基材と受容層または保護層との間に離型層をさらに備えていてもよい。離型層に用いられる樹脂としては、例えば、メラミン系樹脂、シリコン、フッ素系樹脂、セルロース系樹脂、尿素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、繊維素系樹脂などが挙げられる。これらの中で、転写箔に対し、基材と転写層との適度な接着力を付与することができることから、メラミン系樹脂が好ましい。

【0091】

通常、離型層の厚さは、0.1～5 μmの範囲内であることが好ましく、0.5～2 μmの範囲内であることがより好ましい。

【0092】

< 意匠シートの作製 >

一実施形態において、意匠シート10は、上記オーバーシート体5が備える受容層6上に、熱転写により、色材層を有する熱転写シートから熱転写法によって印画物を形成させ（図示せず）、この受容層6を、シート体1が備えるシート体用基材4へラミネートすることにより得ることができる（図3参照）。好ましい態様においては、ラミネート後、オーバーシート体用基材を剥離する（図示せず）。このようにして作製された意匠シートは、印画物が、よりシート体用基材側へ形成されており、耐久性が向上されている。

【0093】

上記のようにして得られた意匠シートは、剥離フィルムを剥がし、露出した粘接着層をコンクリート構造物に貼り合わせることにより、対象に粘着することができる。その際、ローラー等を用いて、意匠シートが備える粘接着層を対象に圧着させることが好ましい。

【0094】

一実施形態において、意匠シートは、粘接着層の粘着前、粘着と同時にまたは粘着後に加熱硬化させることにより、対象に接着させることができる。加熱温度は、使用する硬化剤の種類等にもよるが、100℃以上、150℃以下である。

【0095】

対象に接着させた意匠シートは、紫外線や電子線等の活性光線を照射することにより、対象から容易に剥離することができる。紫外線の照射条件としては、例えば、波長300 nm以上、370 nm以下の領域で、積算光量が1000 mJ/cm<sup>2</sup>程度の条件を挙げることができる。また、電子線の照射条件としては、50 kGy以上、100 kGy以下程度の条件を挙げることができる。

【実施例】

【0096】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

【0097】

（実施例1）

< シート体の作製 >

厚さ30 μmのポリプロピレンフィルム（フタムラ化学（株）製、商品名：FOS-BT#30）をシート体用基材として用い、基材上に、下記の組成からなる粘接着層塗工液Aをアプリケーションにより全面塗工した後、乾燥オープンにより100℃で2分間乾燥させ、厚さ150 μmの粘接着層を形成した。

< 粘接着層塗工液A >

・紫外線硬化型アクリル系粘着剤

100部

（固形分：40%、日本合成化学社製、商品名：N-4498、アクリル系ポリマー＋活性光線重合性オリゴマー、アクリル系ポリマーの質量平均分子量：約40万、活性光線重合性オリゴマー：ポリウレタンアクリレート、アクリル系ポリマーにおける水酸基含有モ

10

20

30

40

50

ノマーとカルボキシル基含有モノマーとの質量比：30/1、)

・重合開始剤 1.4部  
(光ラジカル発生剤、固形分：100%、BASF ジャパン社製、商品名：イルガキュア754)

・架橋剤 1.5部  
(イソシアネート系架橋剤、固形分75%、日本ポリウレタン社製、商品名：コロネートL)

・トルエンおよびメチルエチルケトンの混合溶媒 180部  
(質量比1：1、DICグラフィックス株式会社製、商品名：KT11)

【0098】

10

次いで、剥離フィルムとして、厚さ100 $\mu$ mのポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製、商品名：クリスパーG1212)を粘接着層へラミネートしシート体を得た。

【0099】

<オーバーシート体の作製>

厚さ12 $\mu$ mのパッチ(JVC社製、商品名：CY-R10FC-60)上に下記の組成からなる受容層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥状態で2.0g/m<sup>2</sup>の塗工量となるように塗工した後、乾燥し、受容層を形成させ、オーバーシート体を得た。

<受容層塗工液組成>

・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 95部  
(日信化学工業(株)製、商品名：CNL)

20

・エポキシ変性シリコンオイル 5部  
(信越化学工業(株)製、商品名：KP-1800U)

・トルエン 200部

・MEK 200部

【0100】

<意匠シートの作製>

得られたオーバーシート体の受容層上に、下記のようにして作製した熱転写シートAを下記テストプリンターを用いて転写した。

(テストプリンター)

サーマルヘッド：KEE-57-12GAN2-S7A(京セラ(株)製)

30

発熱体平均抵抗値：3303(Ω)

主走査方向印字密度：300dpi

副走査方向印字密度：300dpi

印画電圧：18(V)

1ライン周期：1.5(ms)

印字開始温度：35(℃)

パルスDuty比：85%

【0101】

<熱転写シートAの作製>

基材として厚さ4.5 $\mu$ mの易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この上に、下記組成の背面層用塗工液を乾燥時0.8g/m<sup>2</sup>になるように塗工し、背面層を形成した。次いで、基材の他方の面に、下記組成のイエロー染料層用塗工液1、下記組成のマゼンタ染料層用塗工液1、上記組成のシアン染料層用塗工液1をそれぞれ、乾燥時塗工量が0.6g/m<sup>2</sup>となるように面順次に塗工して、イエロー染料層、マゼンタ染料層、シアン染料層を形成することで熱転写シートを作製した。

40

【0102】

<背面層用塗工液>

・ポリビニルブチラル樹脂 2.0部  
(積水化学工業(株)製、商品名：エスレックBX-1)

・ポリイソシアネート 9.2部

50



- (大日本インキ化学工業(株)製、商品名:バーノック D750)
- ・リン酸エステル系界面活性剤 1.3部
  - (第一工業製薬(株)製、商品名:プライサーフA208N)
  - ・タルク 0.3部
  - (日本タルク工業(株)製、商品名:ミクロエースP-3)
  - ・トルエン 43.6部
  - ・メチルエチルケトン 43.6部

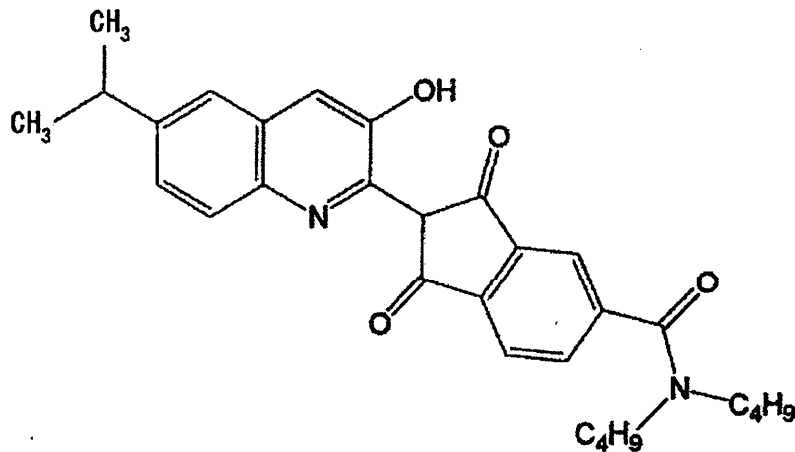
## 【0103】

<イエロー染料層用塗工液1>

- ・下記一般式(1)で表されるイエロー染料 6.0部 10
- ・ポリビニルアセトアセタール樹脂 4.0部
- (積水化学工業(株)製、商品名:KS-5)
- ・シリコーン 0.1部
- (信越化学(株)製、商品名:X-22-3939)
- ・トルエン 4.5部
- ・メチルエチルケトン 4.5部

## 【0104】

【化1】



## 【0105】

<マゼンタ染料層用塗工液1>

- ・下記一般式(2)で表されるマゼンタ染料 7.0部
- ・ポリビニルアセトアセタール樹脂 7.0部
- (積水化学工業(株)製、商品名:KS-5)
- ・シリコーン 1.4部
- (信越化学(株)製、商品名:X-22-3939)
- ・トルエン 4.5部
- ・メチルエチルケトン 4.5部

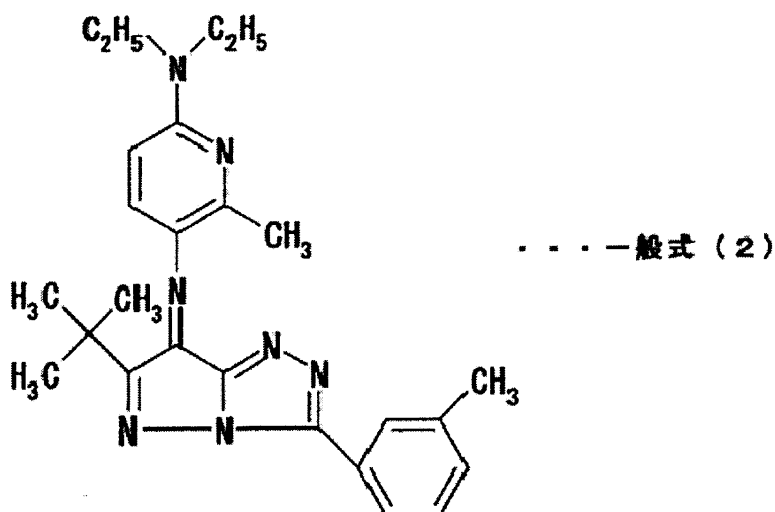
## 【0106】

20

30

40

## 【化 2】



10

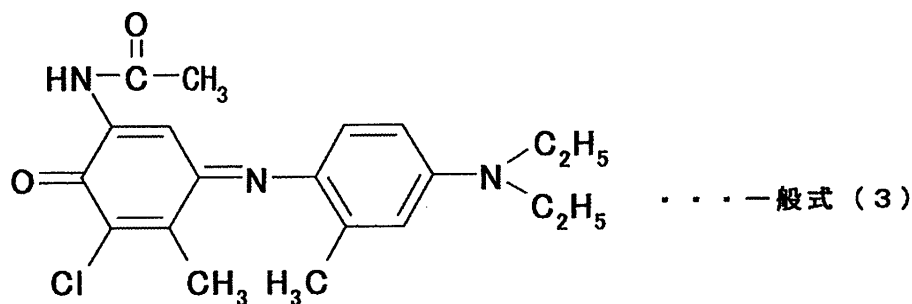
## 【0107】

&lt; シアン染料層用塗工液 1 &gt;

- |  |         |    |
|--|---------|----|
| ・ 下記一般式 (3) で表されるシアン染料                         | 5 . 0 部 |    |
| ・ ポリビニルアセトアセタール樹脂<br>(積水化学工業(株)製、商品名: K S - 5) | 5 . 0 部 | 20 |
| ・ シリコーン<br>(信越化学(株)製、商品名: X - 22 - 3939)       | 0 . 1 部 |    |
| ・ トルエン   | 4 5 部   |    |
| ・ メチルエチルケトン                                    | 4 5 部   |    |

## 【0108】

## 【化 3】



30

## 【0109】

転写後、オーバーシート体が備える受容層と、シート体が備えるシート体用基材とをラミネートし、シート体と、オーバーシート体とのセットから意匠シートを作製した。

40

## 【0110】

(実施例 2)

&lt; オーバーシート体の作製 &gt;

厚さ 12  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向にメラミン系樹脂の離型層が塗布されたフィルムを基材として用い、その離型層上に、下記の組成からなる保護塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥後の厚みが 6  $\mu\text{m}$  になるように塗布し乾燥させた後に、UV 露光器 (H パルプ使用、反射鏡はコールドタイプ、LH10 ランプ、フージョン UV システムズジャパン社製、商品名: F600V) を用いて紫外線を照射し、保護層を形成させた。次いで、保護層上に実施例 1 で用いた受容層塗工液を塗工した後、乾燥し、受容層を形成させ、オーバーシート体を得た。

50

## &lt; 保護層塗工液組成 A &gt;

・多官能アクリレート	4 0 部	
(新中村化学工業(株)製、商品名: NKエステルA - 9 3 0 0 )		
・ウレタンアクリレート	2 5 部	
(2官能、新中村化学工業(株)製、商品名: NKオリゴマーUA 1 2 2 - P )		
・アクリル共重合体	3 0 部	
・光重合開始剤	5 部	
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、商品名: イルガキュア 9 0 7 )		
・フィラー(架橋ポリメタクリル酸メチル)	5 部	
(平均粒径 5 $\mu$ m、積水化成品工業(株)製、商品名: MBX - 5 )		
・トルエン	2 0 0 部	
・MEK	2 0 0 部	

## 【0 1 1 1】

## &lt; 意匠シートの作製 &gt;

得られたオーバーシート体の受容層上に、実施例 1 と同様にして転写し、転写後、オーバーシート体が備える受容層と、実施例 1 で作製したシート体が備えるシート体用基材とをラミネートし、次いで、シート体とオーバーシート体の積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、意匠シートを作製した。

## 【0 1 1 2】

## (実施例 3)

実施例 2 において用いた保護層塗工液を、下記保護層塗工液 b 1 ~ b 3 を、各バインダー樹脂の含有比率(質量基準)が、b 1 : b 2 : b 3 を 0 . 2 5 : 0 . 2 5 : 0 . 5 となるように混練した保護層塗工液 B に変更し、乾燥状態で 4 . 5 g / m<sup>2</sup> の塗工量となるように、オーバーシート体用基材上に塗工することにより保護層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして意匠シートを得た。

## &lt; 保護層塗工液 b 1 &gt;

・ポリエステル樹脂	2 0 部	
(数平均分子量: 3 0 0 0、T <sub>g</sub> = 5 3、東洋紡績(株)社製、商品名: バイロン 2 2 0 )		
・トルエン	4 0 部	
・MEK	4 0 部	

## &lt; 保護層塗工液 b 2 &gt;

・ポリエステル樹脂	2 0 部	
(数平均分子量: 1 0 0 0 0、T <sub>g</sub> = 6 0、東洋紡績(株)社製、商品名: バイロン GK - 2 5 0 )		
・トルエン	4 0 部	
・MEK	4 0 部	

## &lt; 保護層塗工液 b 3 &gt;

・ポリエステル樹脂	2 0 部	
(数平均分子量: 3 0 0 0、T <sub>g</sub> = 5 3、東洋紡績(株)社製、商品名: バイロン 2 2 0 )		
・トルエン	4 0 部	
・MEK	4 0 部	

## 【0 1 1 3】

## (実施例 4)

粘接着層塗工液の組成を以下に変更した以外は、実施例 1 と同様にして意匠シートを得た。

## &lt; 粘接着層塗工液 B &gt;

・紫外線硬化型アクリル系粘着剤	1 0 0 部	
(固形分: 4 1 %、日本合成化学社製、商品名: N - 7 2 5 7、アクリル系ポリマー + 活		

性光線重合性オリゴマー、アクリル系ポリマーの質量平均分子量：約 40 万、活性光線重合性オリゴマー：ポリウレタンアクリレート、アクリル系ポリマーにおける水酸基含有モノマーとカルボキシル基含有モノマーとの質量比：3 / 1 )

・重合開始剤 1 . 4 部

( 光ラジカル発生剤、固形分：100 質量部、BASF ジャパン社製、商品名：イルガキュア 754 )

・架橋剤 1 . 5 部

( イソシアネート系架橋剤、固形分 75 %、日本ポリウレタン社製、商品名：コロネート L )

・トルエンおよびメチルエチルケトンの混合溶媒 180 部 10

( 質量比 1 : 1、DIC グラフィックス株式会社製、商品名：KT11 )

【0114】

( 実施例 5 )

シート体用基材を、厚さ 60  $\mu\text{m}$  のポリプロピレンフィルム ( FOS - BT # 60、フタムラ化学 ( 株 ) 製 )、剥離フィルムを、厚さ 38  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム ( 三菱樹脂 ( 株 ) 製、商品名：S100 - 38 ) に変更した以外は実施例 2 と同様にして意匠シートを作製した。

【0115】

( 比較例 1 )

実施例 1 の粘着層塗工液 A に含まれるアクリル樹脂 ( 水酸基が導入された変性メチルメタクリレート - ブチルアクリレート - メチルメタクリレートトリブロック共重合体、 $T_g$  : - 42 、アルケマ社製、商品名：M22N ) を、別のアクリル樹脂 ( エチルアクリレート - メチルメタクリレート共重合体、 $T_g$  : 18 、根上工業株式会社製、商品名：W - 197C ) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして意匠シートを作製した。 20

【0116】

< 初期粘着力試験 >

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 で得られた意匠シートを幅 25 mm  $\times$  長さ 100 mm に切断し、試験片を作製した。また、ポリイミドフィルム ( 膜厚：50  $\mu\text{m}$ 、東レ・デュポン社製、商品名：カプトン 200H ) を 60 の塩化第二鉄溶液に 2 分間浸漬させた後、蒸留水で 30 秒間、2 回洗浄し、風乾させ、貼付対象 ( エッチング処理したポリイミドフィルム ) を作製した。 30

試験片の剥離フィルムを剥がし、上記エッチング処理したポリイミドフィルム面に 2 kg のローラーを用いてラミネートし、常温常湿下にて 20 分間放置した。その後、万能材料試験機 ( 5565 型、インストロン・ジャパン社製 ) を用いて、粘着力を測定し ( JIS Z0237 準拠、剥離速度：300 mm / min、剥離距離：50 mm、剥離角：180  $^\circ$  )、以下の評価基準で評価試験を行った。

：粘着力が、0.8 N / 25 mm 以上 1.5 N / 25 mm 以下であった。

×：粘着力が、0.8 N / 25 mm 未満、または 1.5 N / 25 mm 超であった。

【0117】

< 加熱処理後の粘着力測定 > 40

上記試験片の剥離シートを剥がし、上記エッチング処理したポリイミド樹脂面に 2 kg のローラーを用いてラミネートし、常温常湿下にて 20 分間放置した。次いで、150 にて 90 分間加熱した後、常温常湿下にて 1 時間放置し、万能材料試験機 ( 5565 型、インストロン・ジャパン社製 ) を用いて、加熱処理後の粘着力を測定し ( JIS Z0237 準拠、剥離速度：300 mm / min、剥離距離：50 mm、剥離角：180  $^\circ$  )、以下の評価基準で評価試験を行った。

：粘着力が、0.8 N / 25 mm 以上 2.0 N / 25 mm 以下であった。

×：粘着力が、0.8 N / 25 mm 未満、または 2.0 N / 25 mm 超であった。

【0118】

< 糊残り試験 > 50

上記試験片の剥離シートを剥がし、上記エッチング処理したポリイミドフィルムに2 kgのローラーを用いてラミネートし、常温常湿下にて20分間放置した後、(150にて90分間加熱した。)次いで、基材側からフュージョン社製のH・バルブランプを光源とする紫外線を照射(積算光量:  $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ )した後、ポリイミドフィルムから試験片を剥離した。試験片を剥離した後のポリイミドフィルム表面における糊残りの有無を光学顕微鏡(キーエンス社製、倍率200倍、VHS-600)にて確認した。

: 糊残りが無い。

×: 糊残りがある。

【0119】

< 耐久性試験 (Taber 試験) >

実施例1～5および比較例1で得られた意匠シートが備える受容層上の印画物に、テーパー摩耗試験機で、摩耗輪: CS-10Fを用い、荷重: 500 gfで250回毎に摩耗輪を研磨し、合計1000回研磨した。研磨後に表面の状態を目視にて観察し、以下の評価基準で評価試験を行った。

: 1000サイクル実施後の画像が良好である

: 1000サイクル実施後の画像が良好である

: 1000サイクル実施後の画像が良好ではないが実用上問題がない

×: 1000サイクル実施後の画像が不良である

【0120】

【表1】

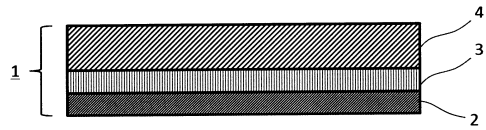
表1	初期粘着性試験	加熱後粘着性試験	糊残りの有無	耐久性試験
実施例1	○	○	○	◎
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	◎
実施例4	○	○	○	◎
実施例5	○	○	○	○
比較例1	△	×	×	◎

【符号の説明】

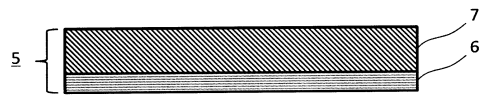
【0121】

- 1 シート体
- 2 剥離フィルム
- 3 粘接着層
- 4 シート体用基材
- 5 オーバーシート体
- 6 受容層
- 7 オーバーシート体用基材
- 10 意匠シート

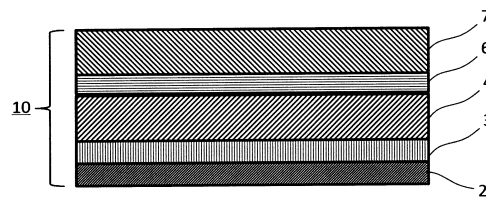
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 155/00  
C 0 9 J 133/08 (2006.01) C 0 9 J 11/06  
C 0 9 J 133/08

(72)発明者 石 田 忠 宏  
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  
(72)発明者 松 村 恵  
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  
(72)発明者 五十嵐 智 子  
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

審査官 團野 克也

(56)参考文献 特開2005-049384(JP,A)  
特開2012-012506(JP,A)  
特開2010-228289(JP,A)  
特開2005-070686(JP,A)  
特開2005-197630(JP,A)  
特開2013-202847(JP,A)  
特開昭55-046748(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
IPC B32B 1/00 - 43/00  
C09J 1/00 - 201/10