

(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2012-139846

(P2012-139846A)

(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)

(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 L	3 B 0 0 5
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 E	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 2	
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 C	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2010-292690 (P2010-292690)	(71) 出願人	000004101
(22) 出願日	平成22年12月28日 (2010.12.28)		日本合成化学工業株式会社
			大阪府大阪市北区小松原町2番4号
		(72) 発明者	北村 秀一
			大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
			日本合成化学工業株式会社内
		(72) 発明者	宮戸 学
			大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
			日本合成化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	3B005 FB03 FB04 FB05 FB09 FB13
			FB14 FB15 FB18 FB23 FB25
			FC06Z FC08X FC08Y FC12Z FE03
			FE04 FE05 FE12 FE17 FF06
			FG02X FG04Z FG08Z GA02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写印刷用積層体

(57) 【要約】

【課題】 ベースフィルムとしてのフィルム強度が高く、ベースフィルムと保護層（硬化された硬化性樹脂層）との剥離性に優れ、更に、簡便に、加飾成形品に艶消し効果を有せしめることができるといった転写特性に優れた転写印刷用積層体を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 ベースフィルム〔Ⅰ〕、硬化性樹脂層〔Ⅱ〕、印刷層〔Ⅲ〕が積層された転写印刷用積層体であり、ベースフィルム〔Ⅰ〕が、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕と熱可塑性樹脂層〔Ⅰb〕とからなり、ポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕が硬化性樹脂層〔Ⅱ〕と接するように積層されてなることを特徴とする転写印刷用積層体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベースフィルム [I]、硬化性樹脂層 [II]、印刷層 [III] が積層された転写印刷用積層体であり、ベースフィルム [I] が、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] と熱可塑性樹脂層 [I b] とからなり、ポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] が硬化性樹脂層 [II] と接するように積層されてなることを特徴とする転写印刷用積層体。

【請求項 2】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] を構成するポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が 75 モル % 以上、20 での 4 重量 % 水溶液粘度が 10 ~ 70 mPa・s であることを特徴とする請求項 1 記載の転写印刷用積層体。

10

【請求項 3】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] 中のフィラーの含有量が、ポリビニルアルコール系樹脂 100 重量部に対して 3 ~ 30 重量部であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の転写印刷用積層体。

【請求項 4】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] が、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂から構成されるポリビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載の転写印刷用積層体。

20

【請求項 5】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] が、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂水溶液を熱可塑性樹脂層 [I b] に塗工、乾燥してなるものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載の転写印刷用積層体。

【請求項 6】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] の厚み (T a) が 5 ~ 100 μ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか記載の転写印刷用積層体。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂層 [I b] が、ポリビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか記載の転写印刷用積層体。

30

【請求項 8】

熱可塑性樹脂層 [I b] が、ポリプロピレン系フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか記載の転写印刷用積層体。

【請求項 9】

熱可塑性樹脂層 [I b] の厚み (T b) が 10 ~ 200 μ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 いずれか記載の転写印刷用積層体。

【請求項 10】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] の厚み (T a) と熱可塑性樹脂層 [I b] の厚み (T b) の比 (T a / T b) が、0.025 ~ 10 であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 いずれか記載の転写印刷用積層体。

40

【請求項 11】

ベースフィルム [I] の硬化性樹脂層 [II] 側の表面粗さ (R a) が 0.3 ~ 10 μ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 いずれか記載の転写印刷用積層体。

【請求項 12】

ベースフィルム [I] の厚みが 5 ~ 250 μ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 いずれか記載の転写印刷用積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車等の車両の内装材又は外装材、幅木、回縁等の造作部材、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、携帯電話部品、空調機等の

50

家電製品の筐体、容器などの用途の加飾成形品に用いられる転写印刷用積層体に関するものであり、更に詳しくは、加飾成形品に対する艶消し効果に優れた転写印刷用積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、家電製品、化粧品容器、雑貨品などの成形品表面に意匠を印刷する方法として、転写法がある。転写法とは、基体シート上に剥離層（成形品表面の保護層となる）、意匠印刷層、接着層などからなる転写層を形成した転写材を用い、加熱加圧して転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離して、成形品表面に転写層のみを転移させる方法である。

10

【0003】

そして、かかる転写材における基体シート（ベースフィルム）としては、通常一般的に、ポリエチレンテレフタレートフィルムが用いられる（例えば、特許文献1及び2参照。）。

また、基体シート（ベースフィルム）として、溶解溶出或いは膨潤剥離する特性を有した樹脂からなるフィルムとして、ポリビニルアルコールフィルムやポリビニルブチラルフィルム、エチレンビニルアルコール共重合体フィルムなども挙げられている（例えば、特許文献3参照。）。

【0004】

一方、上記のような転写法により、成形品に意匠を印刷するに際して、成形品によっては、表面のギラツキを防止したり、デザインの高級化を図る目的で成形品表面の保護層を艶消し（マット調）にするという要求が増えてきている。

20

かかる艶消し効果への要求に対して、基体シート上に、マット剤を分散させた水溶性樹脂からなる微細な凹凸を有する部分マット層を設けた転写材（例えば、特許文献4参照。）や、ハードコート層（保護層となる。）として、平均粒子径0.1～2μmの微粒子を含有するマットハードコート層を設ける加飾成形品（例えば、特許文献5参照。）が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

30

【特許文献1】特開2005-96156号公報

【特許文献2】特開2002-293094号公報

【特許文献3】特開2001-270293号公報

【特許文献4】特開2001-260596号公報

【特許文献5】特開2008-173858号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1～3における転写材については、平滑な基体シートを用いているものであったり、マット加工を行っていないものであるため、加飾成形品の表面の艶消し効果は得られていないものである。

40

また、特許文献4及び5に開示の転写材においても、艶消し効果を得るまでの作業工程が多いため製造管理が難しいものであった。さらに、得られた転写材としても製造コスト及び艶消し効果の点でまだまだ満足 of いくものではなかった。

【0007】

そこで、本発明ではこのような背景下において、ベースフィルムとしてのフィルム強度も高く、ベースフィルムと剥離層（保護層：硬化性樹脂層が硬化された層）との剥離性にも優れ、更に、簡便に、加飾成形品の表面に艶消し性を有せしめるといった転写特性に優れた転写印刷用積層体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 8 】

しかるに、本発明者等はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、基体シート（ベースフィルム）として、フィラーを含有させてなるポリビニルアルコール系樹脂層と熱可塑性樹脂層とからなる積層体を用いることにより、フィラーに起因するポリビニルアルコール系樹脂層表面の凹凸形状が硬化性樹脂層に転写されることとなつて、かかる硬化性樹脂層が硬化されてなる保護層（ハードコート層）を有する加飾成形品は、良好な艶消し面を有するものとなり、更に、熱可塑性樹脂層がフィラーを含有させることによって低下するポリビニルアルコール系樹脂層の強度を補強し、ベースフィルムとしての高いフィルム強度を有し、ベースフィルムと転写印刷後の保護層（硬化性樹脂層が硬化された層）との剥離性に優れることを見出し、本発明を完成した。

10

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明の要旨は、ベースフィルム〔Ⅰ〕、硬化性樹脂層〔Ⅱ〕、印刷層〔Ⅲ〕が積層された転写印刷用積層体であり、ベースフィルム〔Ⅰ〕が、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕と熱可塑性樹脂層〔Ⅰb〕とからなり、ポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕が硬化性樹脂層〔Ⅱ〕と接するように積層されてなることを特徴とする転写印刷用積層体に関するものである。

【 0 0 1 0 】

なお、硬化性樹脂層〔Ⅱ〕は、本発明の転写印刷用積層体が被転写体に接着され、印刷層〔Ⅲ〕が被転写体に転写され、ベースフィルム〔Ⅰ〕が剥離された後、その表面を保護するための保護層（ハードコート層）となるものであり、通常、熱硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂が使用されている。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明の転写印刷用積層体は、加飾成形品に艶消し効果を有せしめ、更に、ベースフィルムとしてのフィルム強度も高く、ベースフィルムと保護層（硬化性樹脂層が硬化された層）との剥離性に優れた効果を有するものであり、自動車等の車両の内装材又は外装材、幅木、回縁等の造作部材、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、携帯電話部品、空調機等の家電製品の筐体、容器などの用途の加飾成形品を製造するのに非常に有用である。

【 発明を実施するための形態 】

30

【 0 0 1 2 】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の転写印刷用積層体は、ベースフィルム〔Ⅰ〕、硬化性樹脂層〔Ⅱ〕、印刷層〔Ⅲ〕が積層されたものである。

本発明で用いられるベースフィルム〔Ⅰ〕は、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕と熱可塑性樹脂層〔Ⅰb〕とからなるものである。

【 0 0 1 3 】

本発明において、「フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕と熱可塑性樹脂層〔Ⅰb〕とからなる」とは、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕と熱可塑性樹脂層〔Ⅰb〕の他に別の層（フィルムや塗膜、等）が積層されている場合も含む意味であるが、通常はかかる２層〔Ⅰa〕と〔Ⅰb〕の積層体がベースフィルムとして使用されることが多い。

40

【 0 0 1 4 】

まず、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕について説明する。

かかるポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕を構成するポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールのいずれでもよいが、中でも本発明では、ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。

該ポリビニルアルコールは、酢酸ビニルを単独重合し、更にそれをケン化して製造される。

【 0 0 1 5 】

50

また、変性ポリビニルアルコールは、酢酸ビニルと他の不飽和単量体との重合体をケン化して製造されたり、ポリビニルアルコールを後変性したりして製造される。変性量は、10モル%以下であることが好ましく、特に7モル%以下、更には5モル%以下であることが好ましい。

【0016】

上記で他の不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテル等のポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリルアミド等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等が挙げられる。

10

20

【0017】

また、後変性の方法としては、ポリビニルアルコールをアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等が挙げられる。

【0018】

また、ポリビニルアルコール系樹脂として、側鎖に1,2-ジオール結合を有するポリビニルアルコール系樹脂を用いることも好ましく、かかる側鎖に1,2-ジオール結合を有するポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、(ア)酢酸ビニルと3,4-ジアセトキシ-1-ブテンとの共重合体をケン化する方法、(イ)酢酸ビニルとビニルエチレンカーボネートとの共重合体をケン化及び脱炭酸する方法、(ウ)酢酸ビニルと2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキソランとの共重合体をケン化及び脱ケタール化する方法、(エ)酢酸ビニルとグリセリンモノアリルエーテルとの共重合体をケン化する方法、等により得られる。

30

【0019】

かかるポリビニルアルコール系樹脂の中でも、ケン化度が75モル%以上のものが好ましく、更には78~99.7モル%、特に85~95モル%が好ましい。かかるケン化度が低すぎると硬化樹脂層[11]との離型性が低下する傾向がある。

40

【0020】

また、ポリビニルアルコール系樹脂の20における4重量%水溶液の粘度としては10~70mPa・s(20)が好ましく、更には15~60mPa・s(20)、特に20~50mPa・s(20)が好ましい。該粘度が低すぎると樹脂層としての強度等の機械的物性が低下する傾向があり、高すぎるとフィラーの分散性が不均一になる傾向がある。

尚、上記粘度はJIS K 6726に準じて測定されるものである。

【0021】

更に、かかるポリビニルアルコール系樹脂はフィルムの着色防止、強度低下防止のために樹脂中に含有される酢酸ナトリウムの量を0.8重量%以下、好ましくは0.5重量%

50

以下に調整するのが有利である。かかる酢酸ナトリウムの含有量の調整については、メタノール等のアルコール又は水により洗浄する方法等が一般的である。

【0022】

本発明で用いられるフィラーとしては、多糖類および/または無機類があげられる。多糖類の中でも、澱粉が好ましく、例えば、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）；物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）；酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）；化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）；化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが用いられる。なお、化学変性澱粉誘導体のうちエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など、エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など、カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。中でも入手の容易さや経済性点から、生澱粉が好適に用いられる。

10

20

【0023】

また、無機類としては、例えば、タルク、クレー、シリカ、ケイ藻土、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスパルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウイスキー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、加工鉱物繊維、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉などが挙げられる。

【0024】

これらのフィラーは単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

上記フィラーの含有量については、ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、3~30重量部であり、より好ましくは4~25重量部、特に好ましくは5~20重量部である。フィラーの含有量が少なすぎると加飾成形品の艶消し効果が低くなる傾向があり、多すぎると転写印刷時に被転写体への追従性が低下する傾向がある。

30

【0026】

また、上記フィラーの平均粒子径は、0.1~30 μ mであることが好ましく、特に0.3~25 μ m、更には0.5~20 μ mであることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると加飾成形品の艶消し効果が低下する傾向があり、大きすぎると硬化性樹脂層[11]（保護層）をベースフィルム[1]上に塗工する際に気泡などを噛み易くなり、欠点などが増加する傾向にある。

40

【0027】

本発明においては、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層[1a]としては、例えば、(1)フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂から構成されるポリビニルアルコール系フィルムであることも好ましく、また、(2)フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を熱可塑性樹脂層[1b]に塗工、乾燥してなるものであることも好ましい。

また、上記(1)、(2)の方法の他にも、(3)二層式Tダイを用いて、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂と後述の熱可塑性樹脂層[1b]を同時に押し出し塗工し乾燥することによってもポリビニルアルコール系樹脂層[1a]を形成することができる。

50

【 0 0 2 8 】

ポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] が、 (1) フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂から構成されるポリビニルアルコール系フィルムである場合について説明する。

ポリビニルアルコール系フィルムを製造するに当たっては、上記のポリビニルアルコール系樹脂、フィラーの他にも、好ましくは、可塑剤、界面活性剤を適宜配合することも好ましい。

【 0 0 2 9 】

上記可塑剤としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のグリセリン類、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール類やトリメチロールプロパン等があげられる。これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。

【 0 0 3 0 】

上記ポリビニルアルコール系樹脂に配合される可塑剤の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂 1 0 0 重量部に対して、2 0 重量部以下であることが好ましく、特に好ましくは 1 ~ 1 5 重量部である。上記可塑剤の含有量が少なすぎると可塑効果が低く、得られるベースフィルムの破断の原因となる傾向があり、多すぎると放置安定性が低下する傾向がある。

【 0 0 3 1 】

上記界面活性剤は、ポリビニルアルコール系フィルムの製膜装置であるドラムやベルト等の金属表面と製膜したフィルムとの剥離性の向上を目的として、配合されるものであり、具体的には、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のポリオキシエチレンアルキルアミン等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、剥離性の点でポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートを用いることが好適である。

【 0 0 3 2 】

上記界面活性剤の含有量については、ポリビニルアルコール系樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 重量部であることが好ましく、0 . 0 3 ~ 1 5 重量部であることがより好ましい。上記界面活性剤の含有量が少なすぎると、製膜装置のドラムやベルト等の金属表面と製膜したフィルムとの剥離性が低下して製造困難となる傾向があり、逆に多すぎるとフィルム表面にブリードして硬化性樹脂層を塗工する際に厚み斑が生じ易くなる傾向がある。

【 0 0 3 3 】

さらに、本発明の効果を妨げない範囲で、架橋剤、抗酸化剤（フェノール系、アミン系等）、安定剤（リン酸エステル類等）、着色料、香料、増量剤、消泡剤、防錆剤、紫外線吸収剤、さらには他の水溶性高分子化合物（ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）等の他の添加剤を配合してもよい。

【 0 0 3 4 】

そして本発明で用いられるポリビニルアルコール系フィルムは、例えば、つぎのようにして製造される。

【 0 0 3 5 】

まず、上記ポリビニルアルコール系樹脂及びフィラー、その他必要に応じて可塑剤、界

10

20

30

40

50

面活性剤等を所定の配合量にて配合しフィルム形成材料を調製する。つぎに、Ｔダイからフィルム形成材料を製膜ベルト上または製膜ドラム上に流延させ、乾燥させることによりフィルム状化させ、必要に応じてさらに熱処理することにより製造される。

【００３６】

ここで、上記製膜ベルトとは、一對のロール間に架け渡されて走行する無端ベルトを有し、Ｔダイから流れ出たフィルム形成材料を無端ベルト上に流延させるとともに乾燥させるものである。上記無端ベルトは、例えば、ステンレススチールからなり、その外周表面は鏡面仕上げが施されているものが好ましい。

また、上記製膜ドラムとは、回転するドラム型ロールのことであり、Ｔダイから流れ出たフィルム形成材料を１個以上の回転ドラム型ロール上に流延し乾燥させるものである。

【００３７】

乾燥温度について、製膜ベルトを用いる場合は、通常、８０～１６０であることが好ましく、特に９０～１５０が好ましい。乾燥温度が低すぎると乾燥不足となり製品外観を低下させる傾向があり、高すぎると熱処理が高く水分率が低くなりすぎる傾向がある。

【００３８】

また、製膜ドラムを用いる場合は、製膜第一ドラムが通常、８０～１００であることが好ましく、特に８２～９９であることが好ましい。乾燥温度が低すぎると乾燥不足となり製品外観を低下させる傾向があり、高すぎると熱処理が高く水分率が低くなりすぎる傾向がある。ここで、上記製膜第一ドラムとは、Ｔダイから流れ出たフィルム形成材料が流延される最上流側に位置するドラム型ロールのことである。

【００３９】

上記乾燥の後、必要に応じて熱処理が行われるが、かかる熱処理の方法としては、例えば、熱ロール（カレンダーロールを含む）、熱風、遠赤外線、誘電加熱等の方法があげられる。また、熱処理される面は、製膜ベルトまたは製膜ドラムに接する面と反対側となる面が好ましいが、ニップしても問題はない。また、熱処理を施すフィルムの水分含有量は、通常、４～８重量％程度であることが好ましい。さらに、熱処理された後のフィルムの水分含有量は通常、２～６重量％であることが好ましい。

【００４０】

上記熱処理機による熱処理は、５０～１８０で行うことが好ましく、より好ましくは６０～１６０、特に好ましくは７０～１５０である。すなわち、上記熱処理の温度が低すぎると、製膜ベルトあるいは製膜第一ドラムに接する面のカールが生じることがあり、硬化性樹脂層を形成する工程、および転写工程で不具合となる傾向がみられ、熱処理の温度が高すぎると、フィルムが柔らかくなるため、皺が入り易くなり、品質が低下する傾向にある。さらに、上記熱処理に要する時間は、熱処理ロールの場合、その表面温度にもよるが、通常１～１８０秒間、好ましくは１０～１２０秒間とすることが好ましい。上記熱処理は、通常、フィルム乾燥のための乾燥ロール処理に引き続き、別体の熱処理ロールにして通常行われる。

また、本発明においては、上記熱処理は、ポリビニルアルコール系フィルムの硬化性樹脂層〔１１〕側の表面に対して行われることが好ましい。

【００４１】

上記方法によりポリビニルアルコール系フィルムが得られるが、得られたポリビニルアルコール系フィルムの水分率としては、０．５～１０重量％の範囲であることが好ましく、より好ましくは１～６重量％である。水分率が低過ぎるとフィルムが脆くなり、スリット工程や、硬化性樹脂層の形成工程において、破断しやすくなる傾向があり、逆に水分率が高過ぎるとフィルムが伸びやすく、放置安定性が低下したり、硬化性樹脂層の形成工程において、硬化性樹脂層の厚みに斑が出来やすくなる傾向がある。

なお、ポリビニルアルコール系フィルムの水分率は、例えば、カールフィッシャー水分計（京都電子工業社製、「ＭＫＳ－２１０」）を用いて測定することができる。

【００４２】

10

20

30

40

50

上記ポリビニルアルコール系フィルムの水分率の調整方法としては、例えば、下記に示す方法があげられる。すなわち、下記に示す水分率の調整方法に従い、上記範囲内のポリビニルアルコール系フィルムの水分率に設定することが可能となる。

【 0 0 4 3 】

(1) ポリビニルアルコール系樹脂を溶解したドープを乾燥して製膜する際の乾燥機温度を上下させてポリビニルアルコール系フィルムの加湿・除湿を行う方法により水分率の調整を行う。ドープの温度は、その温度により乾燥効率に対して影響を及ぼすため、70～98 の範囲内にて調整する。また、乾燥に際しては、好ましくは150～50 の間で、より好ましくは145～60 の間で温度勾配を有する少なくとも2つ以上の熱風乾燥機中にて行うことが好ましく、さらに1～15分間、より好ましくは1～10分間乾燥を行うことが水分調整という観点から好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

上記乾燥温度の勾配範囲が大きすぎたり、乾燥時間が長すぎたりすると、乾燥過多となる傾向があり、逆に乾燥温度の勾配範囲が小さすぎたり、乾燥時間が短すぎたりすると、乾燥不足となる傾向がある。

【 0 0 4 5 】

上記温度勾配は、150～50 の間で段階的に乾燥温度を変えていくものであり、通常は、乾燥開始時から温度を徐々に上げていき、所定の含水率になるまで一旦設定した乾燥温度範囲の、最高の乾燥温度に至らせ、つぎに徐々に乾燥温度を低くすることにより最終的に目的とする含水率とすることが効果的である。これは結晶性や剥離性、生産性等を制御するために行われるものであり、例えば、120 - 130 - 115 - 100、130 - 120 - 110、115 - 120 - 110 - 90 等の温度勾配設定があげられ、適宜選択され実施される。

20

【 0 0 4 6 】

(2) ポリビニルアルコール系フィルムの巻き取り前に調湿槽に通過させることによりポリビニルアルコール系フィルムの加湿・除湿を行い、水分率の調整を行う。

【 0 0 4 7 】

(3) ポリビニルアルコール系フィルムの巻き取り前、もしくは巻き取り後に、熱処理を行うことによりポリビニルアルコール系フィルムの除湿を行い、水分率の調整を行う。

【 0 0 4 8 】

30

また、上記ポリビニルアルコール系フィルムの破断伸度としては、23、50%RH 調湿条件下において、150%以上であることが好ましく、さらには180%以上が好ましい。破断伸度が低過ぎるとスリット工程や、硬化性樹脂層を連続的に形成する工程に断紙が発生する傾向がある。なお、破断伸度の上限としては通常350%である。ここで、ポリビニルアルコール系フィルムの破断伸度は、JIS K 7127(1999年)に準拠して測定される。

【 0 0 4 9 】

次に、ポリビニルアルコール系樹脂層[I a]が、(2) フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を熱可塑性樹脂層[I b]に塗工、乾燥してなるものである場合について説明する。

40

【 0 0 5 0 】

ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液には、フィラーの他にも、好ましくは、可塑剤、界面活性剤を適宜配合することも好ましい。

かかる可塑剤、界面活性剤については、上述したものと同様のものが用いられる。

【 0 0 5 1 】

可塑剤の含有量については、ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、0.5～20重量部であることが好ましく、特に1～15重量部、更には2～12重量部であることが好ましい。かかる含有量が少なすぎるとポリビニルアルコール系樹脂層[I a]が脆くなり、スリット工程や印刷等の工程において断紙しやすい傾向があり、多すぎると経時的な放置安定性が低下し、物性等が変化が生じる傾向がある。

50

【 0 0 5 2 】

界面活性剤の含有量については、ポリビニルアルコール系樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 1 ~ 2 0 重量部であることが好ましく、特に 0 . 0 1 ~ 1 5 重量部、更には 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部であることが好ましい。かかる含有量が少なすぎると塗工時に塗基材との剥離性が低下し、ポリビニルアルコール系樹脂層のタルミが大きくなる傾向があり、多すぎると塗工時に気泡をかみ易く、ポリビニルアルコール系樹脂層の品質が低下する傾向がある。

【 0 0 5 3 】

フィラーやその他任意の添加剤（可塑剤、界面活性剤等）が配合されたポリビニルアルコール系樹脂の水溶液濃度としては、均一性や表面形状の点で、5 ~ 3 5 重量%であることが好ましく、特に 7 ~ 3 0 重量%、更に好ましくは 1 0 ~ 2 5 重量%であることが好ましい。かかる水溶液濃度が低すぎるとフィラーの分布が不均一となる傾向があり、高すぎるとフィラー分布が不均一となり、ダイライン等が出やすくなる傾向がある。

【 0 0 5 4 】

また、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液の塗工後の乾燥条件としては、通常の点で、乾燥温度が 8 0 ~ 1 6 0 で行うことが好ましく、特に 8 0 ~ 1 5 0 、更には 9 0 ~ 1 5 0 であることが好ましく、更に、乾燥時間が 1 ~ 1 5 分であることが好ましく、特に 2 ~ 1 0 分であることが好ましい。かかる乾燥温度が低すぎると乾燥時間が長くなり、生産性が低下する傾向があり、高すぎると気泡が出来やすい傾向があり、乾燥時間が短すぎるとポリビニルアルコール系樹脂層の外観が低下する傾向があり、長すぎると生産性が低下し、ポリビニルアルコール系樹脂層が黄変しやすくなる傾向がある。

【 0 0 5 5 】

かくして、本発明で用いられるフィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] が形成されるが、本発明においては、かかるフィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] の厚み (T a) は、転写時の追従性やフィラーの均一な分散性の点で 5 ~ 1 0 0 μ m であることが好ましく、特に 1 0 ~ 8 0 μ m、更には 1 5 ~ 6 0 μ m であることが好ましい。かかる厚みが薄すぎるとフィラーの分散状態やポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] の表面形状が不均一になる傾向があり、厚すぎると転写時の追従性が低下する傾向がある。

【 0 0 5 6 】

次に、熱可塑性樹脂層 [I b] について説明する。

本発明において、熱可塑性樹脂層 [I b] を構成する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、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、エチレン - (メタ) アクリル酸 (エステル) 共重合体、エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体金属中和物 (いわゆるアイオノマー樹脂) 等のオレフィン系共重合体樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、A S 樹脂、A B S 樹脂等のスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体等のポリビニル系樹脂、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、ポリアリレート、ポリカーボネート等のポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフロロエチレン、エチレン - テトラフロロエチレン共重合体等のフッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられる。中でも転写時の追従性の点から、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、特に 製造コストの点からポリプロピレン、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。

【 0 0 5 7 】

ここで、ポリビニルアルコール系樹脂としては、上記のポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] の説明のところで記載したものと同様のものが例示できる。

【 0 0 5 8 】

また、熱可塑性樹脂層 [I b] は、上記の熱可塑性樹脂からなるフィルムとして提供されたり、または、上述のポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] 上に、溶融コートするなどして形成されたりすることができるが、特に熱可塑性樹脂フィルムを用いて熱可塑性樹脂層 [I b] とすることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

また、本発明では、熱可塑性樹脂層 [I b] にはフィラーを含有させないことがフィルムの引裂強度が良好となる点で好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明において、上記熱可塑性樹脂層 [I b] の厚み (T b) は、フィルム強度や転写時の追従性の点で 1 0 ~ 2 0 0 μ m であることが好ましく、特に 1 5 ~ 1 8 0 μ m、更には 2 0 ~ 1 5 0 μ m であることが好ましい。かかる厚みが薄すぎるとフィルムの引裂強度が低下する傾向があり、厚すぎると転写時の追従性が低下する傾向がある。

10

【 0 0 6 1 】

かくして本発明においては、上記のフィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] と熱可塑性樹脂層 [I b] とを積層してベースフィルム [I] が形成されるわけであるが、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] の厚み (T a) と熱可塑性樹脂層 [I b] の厚み (T b) の比 (T a / T b) が、0 . 0 2 5 ~ 1 0 であることがフィルムの強度や転写時の追従性の点で好ましく、特に 0 . 0 3 ~ 5、更には 0 . 0 5 ~ 1、殊には 0 . 1 ~ 1 であることが好ましい。かかる厚み比が上記範囲より低すぎると転写時の追従性が低下する傾向があり、高すぎるとフィルムの強度が低下する傾向がある。

20

【 0 0 6 2 】

フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] と熱可塑性樹脂層 [I b] とを積層するに際しては、それぞれがフィルム同士であれば、例えば、ポリウレタン系のドライラミネーション用の接着剤等を用いることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

かくして得られるポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] と熱可塑性樹脂層 [I b] とからなるベースフィルム [I] は、その厚みが、塗料の塗工性や転写時の被転写体との追従性の点から 5 ~ 2 5 0 μ m であることが好ましく、特に 5 ~ 1 2 0 μ m、更には 1 0 ~ 8 0 μ m、殊には 1 5 ~ 7 0 μ m が好ましい。かかる厚みが薄すぎると塗料の塗工斑や、転写時に破断し易くなる傾向があり、厚すぎると転写時に皺などが入り易く、転写物の表面が不均一になる傾向がある。

30

【 0 0 6 4 】

また、本発明において、ベースフィルム [I] の硬化性樹脂層 [II] 側の表面粗さ (R a) が 0 . 3 ~ 1 0 μ m であることが艶消し効果の点で好ましく、特に 0 . 5 ~ 5 μ m、更には 1 ~ 4 . 5 μ m、殊には 1 . 5 ~ 4 μ m であることが好ましい。かかる表面粗さ (R a) が小さすぎると艶消し効果が顕著には得られない傾向があり、大きすぎるとフィルム強度が低下する傾向がある。

【 0 0 6 5 】

かかるベースフィルム [I] において、硬化性樹脂層 [II] 側の表面粗さ (R a) を上記範囲に調整する方法としては、ポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] 中のフィラーの配合量により調整したり、フィラーの種類や粒子径により調整したりする方法や両者を組み合わせる方法等が挙げられる。

40

【 0 0 6 6 】

なお、表面粗さ (R a) は、株式会社キーエンス社製「カラー 3 D レーザー顕微鏡 V K - 9 7 0 0 」を用い、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に準拠し算術平均粗さ (R a) を計測したものである。

【 0 0 6 7 】

そして、製膜し得られたベースフィルム [I] は、例えば、従来公知の防湿包装の処理を行い、1 0 ~ 2 5 の雰囲気下、宙づり状態にて保存することが好ましい。

50

【 0 0 6 8 】

次に、本発明の転写印刷用積層体の硬化性樹脂層〔Ⅱ〕について説明する。

かかる硬化性樹脂層〔Ⅱ〕は、ベースフィルム〔Ⅰ〕のポリビニルアルコール系樹脂層〔Ⅰa〕側に形成され、ベースフィルム〔Ⅰ〕を剥離した際に、被転写体（加飾成形品）の最外面となる層であり、ベースフィルム〔Ⅰ〕を剥離するまでの間に、あるいはベースフィルム〔Ⅰ〕が剥離された後の任意の段階に、かかる硬化樹脂層は硬化され、被転写体の表面を保護するための保護層となる。材質としては、例えば、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ゴム樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂等が用いられる他に、紫外線硬化性樹脂組成物や電子線硬化性樹脂組成物などの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物や熱硬化性樹脂組成物も好ましく用いられる。本発明においては、成形品の耐薬品性、耐磨耗性の点で活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いることが好ましい。

10

【 0 0 6 9 】

かかる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、例えば、アクリル系樹脂及びウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有してなるもの、好ましくは更に光重合性モノマーを含有してなるものであることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

かかるアクリル系樹脂としては、例えば、アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体又は共重合体や、その他のエチレン性不飽和モノマーを共重合成分とするアクリル系共重合体などが挙げられる。

20

【 0 0 7 1 】

アクリル酸エステル系モノマーとしては、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、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、イソノニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n - オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2 - メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられ、中でもアルキル基の炭素数が1 ~ 12のアクリル酸アルキルエステルが好ましく、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレートが特に好ましく用いられる。

30

【 0 0 7 2 】

その他のエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、2 - ヒドロキシエチル（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、3 - クロロ2 - ヒドロキシプロピル（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、2 - ヒドロキシ3 - フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、N - メチロール（メタ）アクリルアミド等の水酸基含不飽和モノマー、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有不飽和モノマー、

40

2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有不飽和モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - （n - ブトキシアルキル）アクリルアミド、N - （n - ブトキシアルキル）メタクリルアミド等のアミド基含有不飽和モノマー、アクリルアミド - 3 - メチルブチルメチルアミン、ジメチルアミノアルキルアクリルアミド、ジメチルアミノアルキルメタクリルアミド等のアミノ基含有不飽和モノマー、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸あるいはその塩等のスルホン酸基含有不飽和モノマー、

50

スチレン、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

【0073】

かかるアクリル酸エステル系モノマー及びその他のエチレン性不飽和モノマーの含有割合（共重合比）は特に限定されないが、例えば、アクリル酸エステル系モノマーを20～100重量%、その他のエチレン性不飽和モノマーを0～80重量%とすることが好ましく、特にアクリル酸エステル系モノマーを40～100重量%、その他のエチレン性不飽和モノマーを0～60重量%、更にはアクリル酸エステル系モノマーを80～100重量%、その他のエチレン性不飽和モノマーを0～20重量%とすることが好ましい。アクリル酸エステル系モノマーの含有割合が少なすぎると硬化塗膜が耐水性・耐湿熱性等の耐久性が低下する傾向がある。

10

【0074】

上記のアクリル系樹脂は、前記重合成分を有機溶剤中でラジカル共重合させる如き、当業者周知の方法によって容易に製造される。

【0075】

かくして本発明で用いるアクリル系樹脂が得られるわけであるが、かかるアクリル系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）が20～130であることが好ましく、特に好ましくは30～120、更に好ましくは40～110である。ガラス転移点（ T_g ）が低すぎると活性エネルギー線硬化性樹脂組成物等の硬化性樹脂層が粘着性を帯びて後加工を施す際に不具合（工程中でも巻き付き・印刷不良等）を生じる原因となる傾向があり、高すぎると活性エネルギー線硬化性樹脂組成物等の硬化性樹脂層を硬化させ保護層としたときに脆くなる傾向がある。

20

【0076】

また、アクリル系樹脂の重量平均分子量（ M_w ）が、10,000～500,000であることが好ましく、更には20,000～100,000、特に30,000～80,000であることが好ましい。

【0077】

かかるアクリル系樹脂の重量平均分子量（ M_w ）が小さすぎると硬化前の硬化性樹脂層が柔軟化および粘着性を帯びてしまうために、この層の上に後加工を施す際に不具合（工程中での巻き付き・印刷不良等）を生じる原因となる傾向があり、大きすぎると硬化性樹脂層の塗工時の膜厚均一性が得難くなると共に乾燥後の塗膜の硬度が必要以上に高くなり後加工を施す際に不具合（塗膜の亀裂が生じる・層間剥離等）を生じる原因となる傾向がある。

30

【0078】

ウレタン（メタ）アクリレート系化合物は、分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレート系化合物であり、水酸基を含有する（メタ）アクリル系化合物と多価イソシアネート化合物を、更に、必要に応じてポリオールを反応させて製造できる。

【0079】

上記水酸基を含有する（メタ）アクリル系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（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、2-ヒドロキシブチル（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、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（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、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、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、エチレンオキサイ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、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられ、中でも3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有（メタ）アクリル系化合物が好ましく用いられる。また、これらは1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

40

50

【0080】

上記多価イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系、脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが挙げられ、中でもトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、フェレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート、ナフトレンジイソシアネート等のポリイソシアネート或いはこれらポリイソシアネートの3量体化合物又は多量体化合物、ビュレット型ポリイソシアネート、水分散型ポリイソシアネート(例えば、日本ポリウレタン工業(株)製の「アクアネート100」、「アクアネート110」、「アクアネート200」、「アクアネート210」等)、又は、これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物等が挙げられる。

10

【0081】

かかるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコール；ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール；該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール；カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール；ポリオレフィン系ポリオール；水添ポリブタジエンポリオール等のポリブタジエン系ポリオール等が挙げられる。

20

30

【0082】

更には、かかるポリオールとして、例えば、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、酒石酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ジヒドロキシメチル酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、ホモゲンチジン酸等のカルボキシル基含有ポリオールや、1,4-ブタンジオールスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸基又はスルホン酸塩基含有ポリオール等も挙げられる。

【0083】

ポリイソシアネートとポリオールの反応生成物を用いる場合は、例えば、上記ポリオールと上記ポリイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基含有ポリイソシアネートとして用いればよい。かかるポリイソシアネートとポリオールの反応においては、反応を促進する目的でジブチルスズジラウレートのような金属触媒や、1,8-ジアザビスシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のようなアミン系触媒等を用いることも好ましい。

40

【0084】

上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の製造方法としては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル系化合物と多価イソシアネート化合物を不活性ガス雰囲気中で混合し、通常、30~80、2~10時間反応させる方法が挙げられる。この反応では、オクテン酸スズ、ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ、オクチル酸鉛、オクチル酸カリウム、酢酸カ

50

リウム、スタナスオクトエート、トリエチレンジアミン等のウレタン化触媒を用いるのが好ましい。

【0085】

ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の重量平均分子量は、好ましくは300~4000、更に好ましくは1000~3500、特に好ましくは1200~3000である。かかる重量平均分子量が小さすぎると硬化性樹脂層を硬化した後に凝集力不足となる傾向があり、大きすぎると粘度が高くなりすぎ、製造が困難となる傾向がある。

【0086】

なお、上記の重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー(昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」)に、カラム:Shodex GPC KF-806L(排除限界分子量: 2×10^7 、分離範囲:100~ 2×10^7 、理論段数:10,000段/本、充填剤材質:スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径:10 μ m)の3本直列を用いることにより測定される。

【0087】

また、光重合性モノマーとしては、紫外線等の光線が照射された際に、それ自身が重合しポリマーを形成するものであって、一般に、官能基が一つある単官能性モノマーと、官能基が二つ以上ある多官能性モノマーとがある。かかる光重合性モノマーとしては、例えば、以下のものが例示される。

【0088】

上記単官能モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、2-ヒドロキシエチル(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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキシド変性(n=2)(メタ)アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキシド変性(n=2,5)(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート等のフタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、フルフリル(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、カルビトール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテルアクリレート等があげられる。

【0089】

また、上記多官能モノマーのうち2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(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、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(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、ブチレングリコール

10

20

30

40

50

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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート等があげられる。

10

【0090】

そして、上記多官能モノマーのうち3官能以上のモノマーとしては、例えば、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、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、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、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、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、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、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、エチレンオキサイ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、エチレンオキサイ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、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等があげられる。

20

【0091】

さらに、その他アクリル酸のミカエル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルもあげられ、アクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等があげられる。また、2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、特定の置換基をもつカルボン酸であり、例えば2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等があげられる。さらに、その他オリゴエステルアクリレートもあげられる。

30

【0092】

本発明において、上記アクリル系樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物、光重合性モノマーの含有割合としては、アクリル系樹脂100重量部に対して、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物が20~300重量部が好ましく、特に40~250重量部、更に60~200重量部が好ましく、光重合性モノマーが5~80重量部が好ましく、特に10~60重量部、更に15~50重量部が好ましい。

40

【0093】

かくして、アクリル系樹脂とウレタン(メタ)アクリレート系化合物、好ましくは更に光重合性モノマーを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られるが、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が紫外線硬化性樹脂組成物の場合には、更に光重合開始剤を含有することが好ましい。電子線硬化性樹脂組成物の場合には光重合開始剤は不要である。

【0094】

50

かかる光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 2 - モルホリノ (4 - チオメチルフェニル) プロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパノンオリゴマー等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチル - ジフェニルサルファイド、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニルオキシ) エチル] ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4 - ベンゾイルベンジル) トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジクロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロボキシチオキサントン、2 - (3 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシ) - 3 , 4 - ジメチル - 9 H - チオキサントン - 9 - オンメソクロリド等のチオキサントン類；2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスホンオキサイド類；などが挙げられる。なお、これらの光重合開始剤は、1 種のみが単独で用いられてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

【 0 0 9 5 】

上記光重合開始剤の含有量は、用いるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (光重合性モノマーを配合する場合はその合计量) 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 1 5 重量部であることが好ましく、特に 0 . 5 ~ 1 0 重量部、さらには 1 ~ 8 重量部であることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

また、これらの助剤として、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4 , 4 ' - ジメチルアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン) 、4 , 4 ' - ジエチルアミノベンゾフェノン、2 - ジメチルアミノエチル安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 (n - ブトキシ) エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - エチルヘキシル、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントン等を併用することも可能である。

【 0 0 9 7 】

これらの中でも、ベンジルジメチルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンを用いることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

本発明において、硬化性樹脂層 [11] の厚みは、耐磨耗性、耐薬品性の点で 1 ~ 1 5 0 μm であることが好ましく、特に 2 ~ 1 2 0 μm 、更には 2 ~ 1 0 0 μm であることが好ましい。かかる厚みが薄すぎると耐磨耗性や耐薬品性が低下することとなる傾向があり、厚すぎると転写後の膜切れが不十分となり、バリ等の原因となる傾向がある。

【 0 0 9 9 】

硬化性樹脂層 [11] の形成に際しては、上記の原料樹脂又は原料樹脂組成物をグラビアコート法、ロールコート法、バーコート法、コンマコート法、リップコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法により積層すればよい。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

上記の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いた場合には、ベースフィルム〔Ⅰ〕上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる層（硬化性樹脂層〔Ⅱ〕）を積層した後から、被転写体に印刷層〔Ⅲ〕が転写され、ベースフィルム〔Ⅰ〕が剥離されるまでの間の任意の段階に、あるいはベースフィルム〔Ⅰ〕が剥離された後の任意の段階に、活性エネルギー線を照射し硬化させ、保護層（ハードコート層）とすればよい。

【0101】

例えば、（１）ベースフィルム〔Ⅰ〕上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物層を積層した後、活性エネルギー線を照射し硬化させたり、（２）ベースフィルム〔Ⅰ〕上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物層を積層した後、後述の印刷層〔Ⅲ〕を形成し、その後ベースフィルム〔Ⅰ〕側より活性エネルギー線を照射して硬化させたり、（３）更に後述の接着層〔Ⅳ〕まで積層した後にベースフィルム〔Ⅰ〕側より活性エネルギー線を照射して硬化させたり、（４）本発明の転写印刷用積層体を被転写体に接着させた後にベースフィルム〔Ⅰ〕側より活性エネルギー線を照射して硬化させたり、（５）本発明の転写印刷用積層体を被転写体に接着させた後に、ベースフィルムを剥離し活性エネルギー線を照射して硬化させたりする方法などが挙げられる。中でも熱転写時の被転写体への追従性の点で（４）または（５）の方法が好適である。

10

【0102】

なお、活性エネルギー線を照射して硬化性樹脂層を硬化させるに際して、活性エネルギー線としては、例えば、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、γ線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。

20

【0103】

紫外線照射により硬化させる方法としては、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ等を用いて、0.01～10J/cm²程度照射すればよい。紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

【0104】

本発明において、印刷層〔Ⅲ〕は意匠を形成する層となるものであり、印刷層の材質としては、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキド樹脂などの樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。

30

【0105】

印刷層〔Ⅲ〕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ことができる。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好適である。また、離型性を有するフィルムに上記の印刷法を用いて印刷層を設け、印刷面と、ベースフィルム〔Ⅰ〕上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる層（硬化性樹脂層〔Ⅱ〕）とが接するように配置し、ドライラミネーション法により貼り合わせても良い。

【0106】

本発明の転写印刷用積層体は、上記の、ベースフィルム〔Ⅰ〕、硬化性樹脂層〔Ⅱ〕、印刷層〔Ⅲ〕が積層されたものであるが、好ましくは印刷層〔Ⅲ〕の上層に、接着層〔Ⅳ〕が積層される。

40

【0107】

接着層〔Ⅳ〕は、被転写体面に上記の積層体を接着させるためのものである。印刷層と成形品との接着力が弱い場合に形成するとよい。接着層〔Ⅳ〕の材質としては、被転写体の素材に適した感熱性あるいは感圧性の樹脂を適宜使用すればよく、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、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等が挙げられる。

50

【0108】

接着層[IV]の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、バーコート法、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挙げられる。また、上記材質よりなる接着性をもつシートをラミネート法などにより貼り合わせて接着層[IV]とすることも可能である。また、接着層[IV]が、印刷層[III]を兼ねていてもよい。

【0109】

接着層[IV]の厚みは、被転写体への追従性の点で0.5～50μmであることが好ましく、特に1～40μm、更には2～30μmであることが好ましい。かかる厚みが薄すぎると転写時の被転写体への追従性が低下する傾向があり、厚すぎるとコスト高となる傾向があり不経済である。

10

【0110】

本発明の転写印刷用積層体を用い、転写法を利用して被転写体面に装飾を行う方法について説明する。

【0111】

まず、被転写体面に、転写印刷用積層体の、接着層[IV]がある場合は接着層[IV]側、あるいは接着層[IV]がない場合は印刷層[III]側を密着させる。次に、シリコンラバーなどの耐熱ゴム状弾性体を備えたロール転写機、アップダウン転写機などの転写機を用い、温度80～270℃程度、圧力490～1960Pa程度の条件に設定した耐熱ゴム状弾性体を介して転写印刷用積層体のベースフィルム[I]側から熱と圧力とを加える。こうすることにより、接着層[IV]あるいは印刷層[III]が被転写体表面に接着する。

20

【0112】

冷却後に、活性エネルギー線照射等により硬化性樹脂層[II]を硬化させ保護層(ハードコート層)とした後、最後に、ベースフィルム[I]を剥がすと、ベースフィルム[I]と保護層(硬化された硬化性樹脂層[II]:ハードコート層)との境界面で剥離が起こり、転写が完了する。

【0113】

本発明においては、ベースフィルム[I]が、ポリビニルアルコール系樹脂層[Ia]と熱可塑性樹脂層[Ib]とからなるため、ベースフィルム自身のフィルム強度に優れ、ベースフィルム[I]の剥離時においても良好な剥離性を有するものとなるのである。

30

【0114】

次に、本発明の転写印刷用積層体を用い、射出成形による成形同時転写法を利用して被転写体である樹脂成形品の面に装飾を行う方法について説明する。

【0115】

まず、可動型と固定型とからなる成形用金型内に転写印刷用積層体を送り込む。その際、枚葉の転写印刷用積層体を1枚ずつ送り込んでもよいし、長尺の積層体の必要部分を間欠的に送り込んでもよい。長尺の転写印刷用積層体を使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、転写印刷用積層体の印刷層[III]と成形用金型との見当が一致するようにするとよい。また、転写印刷用積層体を間欠的に送り込む際に、転写印刷用積層体の位置をセンサーで検出した後に転写印刷用積層体を可動型と固定型とで固定するようにすれば、常に同じ位置で転写印刷用積層体を固定することができ、印刷層[III]の位置ずれが生じないので便利である。

40

【0116】

成形用金型を閉じた後、ゲートから溶融した成形樹脂を金型内に射出充填させ、被転写体を形成すると同時にその面に転写印刷用積層体を接着させる。成形樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AN樹脂などの汎用樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、超高分子量ポリエチレン

50

樹脂などの汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂などのスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラーなどの補強材を添加した複合樹脂も使用できる。これらの樹脂成形品は、透明、半透明、不透明のいずれでもよい。また、成形品は着色されていても、着色されていなくてもよい。

【0117】

被転写体である樹脂成形品を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品を取り出す。そして、活性エネルギー線照射等により硬化性樹脂層[II]を硬化させ保護層(ハードコート層)とした後、最後に、ベースフィルム[I]を剥がすと、ベースフィルム[I]と保護層(硬化された硬化性樹脂層[II]:ハードコート層)との境界面で剥離が起こり、転写が完了する。

10

【0118】

本発明においてはこの場合も、ベースフィルム[I]が、ポリビニルアルコール系樹脂層[Ia]と熱可塑性樹脂層[Ib]とからなるため、ベースフィルム自身のフィルム強度に優れ、ベースフィルム[I]の剥離時においても良好な剥離性を有するものとなるのである。

【実施例】

【0119】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

20

尚、例中「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

【0120】

実施例1

〔フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層[Ia]の製造〕

ケン化度88モル%、20における4%水溶液粘度23mPa・sのポリビニルアルコール樹脂100部、フィラーとして澱粉(平均粒子径15μm)10部、可塑剤としてグリセリン5部、界面活性剤(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート)0.5部からなる20%水溶液をTダイより表面温度が90に調整された回転するステンレス製エンドレスベルトに吐出して流延製膜し、引き続き95に調整された熱ロールにて、熱処理を兼ねたアンチカール処理を行い、厚み25μmのポリビニルアルコール系樹脂層[Ia](ポリビニルアルコール系フィルム)を作製した。

30

【0121】

〔熱可塑性樹脂層[Ib]の製造〕

ケン化度88モル%、20における4%水溶液粘度23mPa・sのポリビニルアルコール樹脂100部、可塑剤としてグリセリン5部、界面活性剤(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート)0.5部からなる20%水溶液をTダイより表面温度が90に調整された回転するステンレス製エンドレスベルトに吐出して流延製膜し、引き続き95に調整された熱ロールにて、熱処理を兼ねたアンチカール処理を行い、厚み25μmの熱可塑性樹脂層[Ib](ポリビニルアルコール系フィルム)を作製した。

40

【0122】

〔ベースフィルム[I]の製造〕

上記で得られた熱可塑性樹脂層[Ib](ポリビニルアルコール系フィルム)に、水系接着剤(ポリビニルアルコール樹脂3部、水65部、メタノール16部、塩化リチウム45部からなる。)を塗工し、40で20秒間乾燥した後に、ポリビニルアルコール系樹脂層[Ia](ポリビニルアルコール系フィルム)をラミネートし、厚み51μmの転写印刷用積層体のベースフィルム[I]を作製した。

【0123】

〔硬化性樹脂の製造〕

下記の通り、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を調製した。

50

株式会社カネカ製、ポリメチルメタクリレート「MN」の固形分50部に対し、日本合成化学工業社製、ウレタンアクリレート「UV-3520」の固形分40部および大阪有機化学工業社製、光重合性モノマー「ビスコート#300」10部を、全固形分濃度50%となるように2-ブタノンにより希釈混合した溶液に、光重合開始剤として長瀬産業社製「イルガキュア819」を固形分100部に対し3部となるように混合した。

【0124】

〔意匠印刷用インキの製造〕

黒色顔料10部、ニトロセルロース5部、アルキッド樹脂15部、トルエン30部、酢酸エチル30部、イソプロピルアルコール10部からなるグラビア印刷用インキを調製した。

10

【0125】

〔熱圧着接着層用塗布液の製造〕

日本合成化学工業社製、ポリエスター「SP-185」（ポリエステル樹脂）をトルエンと2-ブタノンの4：1（重量比）の混合溶媒に対して20%となるように加熱環流条件下で攪拌溶解した。

【0126】

<転写印刷用積層体の製造>

上記のベースフィルム〔I〕のフィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層〔Ia〕側に、上記の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を厚さ160 μ mとなるようにパーコーターにて塗布し、これを80 $^{\circ}$ Cで15分間乾燥することで、ベースフィルム〔I〕上に厚さ80 μ mの硬化性樹脂層〔II〕を積層した積層体（ α ）を作製した。

20

なお、ベースフィルム〔I〕の硬化性樹脂層〔II〕側の表面粗さ（ R_a ）は1.4 μ mであった。

積層体（ α ）の硬化性樹脂層〔II〕面上に、上記の印刷用インキを用いて、格子状の絵柄をグラビア印刷法により形成し、ベースフィルム〔I〕/硬化性樹脂層〔II〕/印刷層〔III〕からなる積層体（ β ）を得た。

更に、積層体（ β ）の印刷層〔III〕面上に、上記の熱圧着接着層用塗布液を厚さ100 μ mとなるようにパーコーターで塗布し、これを80 $^{\circ}$ Cで15分乾燥することで、厚さ20 μ mの熱圧着接着層〔IV〕を形成し、ベースフィルム〔I〕/硬化性樹脂層〔II〕/印刷層〔III〕/接着層〔IV〕からなる積層体（ γ ）を得た。

30

得られた積層体（ γ ）を用いて、以下の通り評価用サンプルを作製し、以下の評価を行った。

【0127】

〔評価用サンプルの作製〕

得られた積層体（ γ ）と青板ガラス基板（厚さ2.8mm）とを130 $^{\circ}$ Cに暖めた乾燥機内で3分間予熱し、積層体（ γ ）の熱圧着接着剤を融解させ、この接着層〔IV〕面を青板ガラス基板にハンドローラーで押しつけて貼合サンプルを作製した。

得られた貼合サンプルに対し、ベースフィルム〔I〕越しに紫外線を1000mJ照射し、硬化性樹脂層〔II〕を硬化させて保護層（硬化された硬化性樹脂層：ハードコート層）とし、評価用サンプルとした。

40

【0128】

〔評価用サンプルの評価〕

（1）ベースフィルムの引裂強度

JIS K7128-1：1998 プラスチック・フィルムおよびシートの引裂強さ試験法のトラウザー引裂法に準拠し測定した。

【0129】

（2）ベースフィルムの保護層からの剥離性

評価用サンプルにおいて、ベースフィルムと保護層（硬化された硬化性樹脂層）を剥離することにより、ベースフィルムの剥離性を観察し、下記の基準により評価した。

○：容易に剥離可能

50

×：剥離不能

【0130】

(3) 艶消し性

評価用サンプルにおいて、ベースフィルムを剥離した後、保護層（硬化された硬化性樹脂層）の面に蛍光灯を反射させ、蛍光灯の散乱度合いを目視観察し、下記の基準により評価した。

：蛍光灯の輪郭が確認できない。

○：蛍光灯の輪郭がぼやけて見える。

×：蛍光灯の輪郭がはっきり見える。

【0131】

(4) 保護層の写像性

評価用サンプルにおいて、ベースフィルムを剥離した後、保護層（硬化された硬化性樹脂層）の面に対して、スガ試験機の写像性測定装置 I C M - 1 D P を用いて、以下の条件で測定を行い、下記の基準により評価した。

【0132】

(測定条件)

測定方法：反射

測定角度：45°入射、45°受光

スリット：0.03 mm

測定孔：20 mm

光学くし幅：2.0 mm

写像性： $C = \{ (M - m) / (M + m) \} \times 100 (\%)$

C：光学くし幅（mm）の時の像鮮明度（%）

M：光学くし幅（mm）の時の最高光量

m：光学くし幅幅（mm）の時の最低光量

(評価基準)

・・・C値30%未満（十分な艶消し効果あり）

○・・・C値30～70%未満（艶消し効果あり）

・・・C値70～90%未満（やや艶消し効果あり）

×・・・C値90%以上（艶消し効果なし）

【0133】

実施例2

〔ベースフィルム〔I〕の製造〕

実施例1で作製した熱可塑性樹脂層〔Ib〕（ポリビニルアルコール系フィルム）の上に、ケン化度88モル%、20における4%水溶液粘度23 mPa・sのポリビニルアルコール樹脂100部、フィラーとして澱粉（平均粒子径15 μm）10部、可塑剤としてグリセリン5部、界面活性剤（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）0.5部からなる20%水溶液を塗工し、90で2分間乾燥し、厚み25 μmのポリビニルアルコール系樹脂層〔Ia〕を形成し、総厚み50 μmの転写印刷用積層体のベースフィルム〔I〕を作製した。

得られたベースフィルム〔I〕を用いて、実施例1と同様の評価を行った。

【0134】

実施例3

実施例1において、熱可塑性樹脂層〔Ib〕として、厚み25 μmの市販のCPPフィルム（無延伸ポリプロピレンフィルム）（厚み25 μm）を用い、接着剤にウレタン系ドライラミ用接着剤を用いた以外は同様に行い、ベースフィルム〔I〕（厚み52 μm）を得た。

得られたベースフィルム〔I〕を用いて、実施例1と同様の評価を行った。

【0135】

実施例4

実施例 1 において、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] のフィラーの配合量を 9 部に変更した以外は同様に行い、ベースフィルム [I] を得た。
得られたベースフィルム [I] 用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 1 3 6 】

実施例 5

実施例 1 において、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] のフィラーの配合量を 2 0 部に変更した以外は同様に行い、ベースフィルム [I] を得た。
得られたベースフィルム [I] 用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 1 3 7 】

実施例 6

実施例 1 において、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] のフィラーの配合量を 3 5 部に変更した以外は同様に行い、ベースフィルム [I] を得た。
得られたベースフィルム [I] 用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 1 3 8 】

比較例 1

実施例 1 において、ポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] のフィラーを配合しなかった以外は同様に行い、ベースフィルムを得た。
得られたベースフィルム用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 1 3 9 】

比較例 2

実施例 1 に準じて作製した、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] (ポリビニルアルコール系フィルム) (厚み 5 0 μ m) のみを用いてベースフィルムとし、かかるベースフィルムを用いて実施例 1 と同様の評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 0 】

【表 1】

	ベースフィルム の硬化性樹脂層 [II] 側の表面 粗さ (R a) (μ m)	(1) ベースフィル ムの引裂強度 (N / mm)	(2) ベースフィル ムの剥離性	(3) 艶消し性 (蛍光灯評価)	(4) 保護層の写像性	
					C 値	評価
実施例 1	1 . 4	5 . 8	○	◎	1 0 . 4	◎
実施例 2	1 . 4	5 . 8	○	◎	1 0 . 2	◎
実施例 3	1 . 4	6 . 2	○	◎	1 1 . 8	◎
実施例 4	1 . 4	5 . 8	○	◎	1 0 . 3	◎
実施例 5	2 . 5	5 . 8	○	◎	1 8 . 7	◎
実施例 6	3 . 3	5 . 8	○	◎	2 0 . 3	◎
比較例 1	0 . 2	6 . 0	○	×	8 6 . 2	△
比較例 2	1 . 4	3 . 3	○	◎	1 0 . 2	◎

【 0 1 4 1 】

上記実施例及び比較例の結果から、実施例については、フィラーを含有したポリビニルアルコール系樹脂層 [I a] と熱可塑性樹脂層 [I b] とからなるベースフィルムを用い

ているため、ベースフィルムのフィルム強度も高く、艶消し効果に優れ、更に剥離性にも優れた効果を有していることがわかる。これに対して、比較例 1 においては、フィラーを含有しないポリビニルアルコール系フィルムを用いているため、写像性評価ではやや艶消し効果を示すものの、蛍光灯による艶消し性評価では蛍光灯の輪郭がはっきりと見え艶消し性としては満足に行くものではなかった。また、比較例 2 においては、艶消し効果という点では良好であったがベースフィルムとしてのフィルム強度が低く、そのためベースフィルムを剥離する際の剥離性が良好でもフィルムが裂けやすい等の問題が生じるものであった。

【産業上の利用可能性】

【0142】

10

本発明の転写印刷用積層体は、ベースフィルムとしてのフィルム強度が高く、ベースフィルムと保護層（硬化された硬化性樹脂層）との剥離性に優れ、更に、簡便に、加飾成形品に艶消し効果を有せしめることができるといった転写特性に優れた効果を有するものであり、自動車等の車両の内装材又は外装材、幅木、回縁等の造作部材、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、携帯電話部品、空調機等の家電製品の筐体、容器などの用途の加飾成形品を製造するのに非常に有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK01D AK07D AK21A AK21D BA10C BA10D CA13 CA23A DD01A
EC04C GB08 GB33 GB48 HB31C JA06A JB12B JB16D YY00A YY00D