(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2014-69502
(P2014-69502A)
(43)公開日　平成26年4月21日(2014.4.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B44C 1/175 (2006.01)		B44C 1/175	D	3B005

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 17 頁）

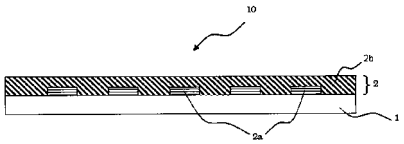
(21)出願番号　特願2012-218771 (P2012-218771)
(22)出願日　平成24年9月28日 (2012.9.28)

(71)出願人　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　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100119666
弁理士　平澤　賢一
(72)発明者　飯塚　孝志
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　須藤　昌利
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】水圧転写フィルム、加飾成形品及び加飾成形品の製造方法

(57)【要約】
【課題】水圧転写法によって、凹凸感を有する意匠を表現する加飾成形品を製造でき、かつ、転写加工性に優れた水圧転写フィルム及びこれを用いた加飾成形品の製造方法を提供する。
【解決手段】水溶性フィルム上に意匠層を有する水圧転写フィルムであって、該意匠層が、少なくとも部分的に設けられた低艶層を有し、該低艶層を構成する樹脂組成物がバインダー樹脂と艶消し剤とを含み、該艶消し剤のＪＩＳ　Ｋ　５１０１－１３－１：２００４に準拠して測定した吸油量が１８０ｍＬ／１００ｇ以上である水圧転写フィルム及びこれを用いた加飾成形品及びその製造方法である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
水溶性フィルム上に意匠層を有する水圧転写フィルムであって、該意匠層が、少なくとも部分的に設けられた低艶層を有し、該低艶層を構成する樹脂組成物がバインダー樹脂と艶消し剤とを含み、該艶消し剤のＪＩＳ　Ｋ　５１０１－１３－１：２００４に準拠して測定した吸油量が１８０ｍＬ／１００ｇ以上である水圧転写フィルム。
【請求項２】
前記艶消し剤がシリカである請求項１に記載の水圧転写フィルム。
【請求項３】
前記艶消し剤の粒径が１～８μｍである請求項１又は２に記載の水圧転写フィルム。
【請求項４】
前記艶消し剤の吸油量が２３０ｍＬ／１００ｇ以上である請求項１～３のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項５】
前記低艶層を構成する樹脂組成物中の前記艶消し剤の配合量が０．５～８０質量％である請求項１～４のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項６】
前記低艶層を構成する樹脂組成物中のバインダー樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、及び硝化綿から選択される少なくとも１種である請求項１～５のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項７】
前記意匠層が、水溶性フィルム側から低艶層及び絵柄層をこの順に有する請求項１～６のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の水圧転写フィルムの意匠層を被転写体に転写した加飾成形品。
【請求項９】
前記転写により得られた転写層上にさらにトップコート層を有する請求項８に記載の加飾成形品。
【請求項１０】
請求項１～７のいずれかに記載の水圧転写フィルムを用い、かつ、下記の工程（ａ）～（ｄ）を含むことを特徴とする加飾成形品の製造方法。
工程（ａ）：水圧転写フィルムを水溶性フィルム側が水面側に向くように水面に浮遊させる工程。
工程（ｂ）：水圧転写フィルムの意匠層側に活性剤組成物を塗布する工程。
工程（ｃ）：該工程（ａ）及び（ｂ）を経た水圧転写フィルム上に被転写体を押圧し、水圧によって意匠層を被転写体の被転写面に密着させる工程。
工程（ｄ）：該被転写体の被転写面上より水溶性フィルムを除去する脱膜工程。
【請求項１１】
前記工程（ｄ）の後に、さらに工程（ｅ）を有する請求項１０に記載の加飾成形品の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、立体面や曲面を有する成型体の表面に転写層を形成するのに好適な水圧転写フィルム、これを用いた加飾成形品及び加飾成形品の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
自動車内装品、家電製品又はＯＡ機器等には表面に木目調や金属調（金属光沢）などの

装飾が施された成型品が利用されている。これらの成型品は複雑な三次元形状を有するものが多く、従来、その複雑な形状からなる成型品に意匠性の高い装飾を簡便に施す方法が検討されている。

こうした装飾方法として、水圧を利用した水圧転写法が知られている。この水圧転写法は、水溶性あるいは水膨潤性の水溶性フィルムに、所望の装飾層を印刷した転写フィルムを用意し、該転写フィルムの装飾層に、有機溶剤からなる活性剤組成物を塗布して、該装飾層を膨潤、粘着化させる（これを活性化という）。その前又は後に、前記転写フィルムを転写用の装飾層（印刷層）面を上面にして、水面上に浮遊させ、次いで、該転写フィルム上に被転写体となる物品を押圧して、水圧によって転写フィルムを被転写体の装飾処理をすべき被転写面に密着させた後、水溶性フィルムを除去して装飾層を転写する（例えば、特許文献１及び２参照）。

かかる水圧転写法は、クリア塗装感等の「深み」や、立体面への適応性及び高品質な柄表現ができる等の点で、優れた曲面加飾法であるが、これに更に質感を加えて、より優れた高級感を付与する方法が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開昭６１－６６６８５号公報

【特許文献２】特開昭６０－１６５３００号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明はこのような状況下で、水圧転写法によって、質感、特に木目の質感を表現する意匠を加飾成形品に付与することができる水圧転写フィルム及びこれを用いた加飾成形品並びに加飾成形品の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、水溶性フィルム上に低艶層を含む意匠層を有する水圧転写フィルムであって、低艶層に特定の艶消し剤を用いることで上記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

［１］水溶性フィルム上に意匠層を有する水圧転写フィルムであって、該意匠層が、少なくとも部分的に設けられた低艶層を有し、該低艶層を構成する樹脂組成物がバインダー樹脂と艶消し剤とを含み、該艶消し剤のＪＩＳ　Ｋ　５１０１－１３－１：２００４に準拠して測定した吸油量が１８０ｍＬ／１００ｇ以上である水圧転写フィルム、

［２］上記［１］に記載の水圧転写フィルムの意匠層を被転写体に転写した加飾成形品、及び

［３］上記［１］に記載の水圧転写フィルムを用い、かつ、下記の工程（ａ）～（ｄ）を含むことを特徴とする加飾成形品の製造方法、

工程（ａ）：水圧転写フィルムを水溶性フィルム側が水面側に向くように水面に浮遊させる工程。

工程（ｂ）：水圧転写フィルムの意匠層側に活性剤組成物を塗布する工程。

工程（ｃ）：該工程（ａ）及び（ｂ）を経た水圧転写フィルム上に被転写体を押圧し、水圧によって意匠層を被転写体の被転写面に密着させる工程。

工程（ｄ）：該被転写体の被転写面上より水溶性フィルムを除去する脱膜工程、

を提供するものである。

【発明の効果】

【０００６】

本発明によれば、水圧転写法によって、質感、特に木目の質感を表現する意匠を加飾成

形品に付与することができる水圧転写フィルム、これを用いた加飾成形品並びに加飾成形品の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】本発明の水圧転写フィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

【図２】本発明の水圧転写フィルムの他の構成の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

以下、本発明の水圧転写フィルムについて説明する。図１は、本発明の水圧転写フィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

本発明の水圧転写フィルムは、水溶性フィルム１上に意匠層２を有し、該意匠層は、少なくとも部分的に設けられた低艶層２ａを有する。また、意匠層２は低艶層２ａの他に絵柄層２ｂを有していてもよく、意匠層２が水溶性フィルム１側から低艶層２ａ及び絵柄層２ｂをこの順に有していることが好ましい。

通常は、図１に示す水圧転写フィルム１０のように、パターン状に形成された低艶層２ａと、該低艶層２ａを被覆すると共に水溶性フィルム１上の低艶層２ａが設けられていない領域をも被覆するように形成された絵柄層２ｂとによって構成される。このように絵柄層２ｂが形成された構成は、水圧転写フィルム全体の過度の展伸を抑制することができる点で好ましい。

【０００９】

図１の水圧転写フィルム１０を用いて被転写体に加飾を施すと、水溶性フィルム１が除去されることで、意匠層２の端面に存在する低艶層２ａと絵柄層２ｂとが露出して、グロスマット（艶差）の意匠が発現する。これによって低艶層２ａの部分が凹部に見え、加飾成形品に立体感のある意匠を付与することができる。

しかしながら、通常、露出した意匠層２の上に、耐汚染性及び耐擦傷性を付与するためにトップコート層を設けるため、上述のグロスマット意匠が損なわれる。これに対して、本発明の水圧転写フィルムは、低艶層２ａを構成する樹脂組成物の改良により、トップコート層を設けた後であっても、良好なグロスマット意匠を維持することができる。その上、トップコート層と低艶層との相互作用によって、低艶層の直上部及びその近傍に視覚的に凹部として認識される低光沢領域が形成され、さらに高級感のあるグロスマット意匠が形成される

【００１０】

また、本発明の水圧転写フィルムにおいては、図２に示すように、意匠層２は低艶層２ａの他に高艶層２ｃを有していてもよく、意匠層２が水溶性フィルム１側から低艶層２ａ及び高艶層２ｃを順に有していることが好ましい。さらには意匠層２が水溶性フィルム１側から低艶層２ａ、高艶層２ｃ及び絵柄層２ｂを順に有していてもよい。このように高艶層２ｃを備える態様においては、低艶層２ａと高艶層２ｃとの艶差のコントラストにより、加飾成形品に付与される意匠がより立体感を有するものとなる点で好ましい。

通常は、図２に示す水圧転写フィルム２０のように、パターン状に形成された低艶層２ａと、該低艶層２ａを被覆すると共に水溶性フィルム１上の低艶層２ａが設けられていない領域をも被覆するように形成された高艶層２ｃと、該高艶層上に形成された絵柄層２ｂとによって構成される。このように高艶層２ｃが形成された構成は、水圧転写フィルム全体の過度の展伸を抑制することができる点で好ましい。

【００１１】

＜水溶性フィルム＞

本発明における水溶性フィルム１としては、水溶性又は水膨潤性を有するものであれば良く、従来水圧転写フィルムにおいて一般に使用されている水溶性フィルムの中から、適宜選択して用いることができる。

水溶性フィルム１を構成する樹脂としては、例えばポリビニルアルコール樹脂、デキストリン、ゼラチン、にかわ、カゼイン、セラック、アラビアゴム、澱粉、蛋白質、ポリア

クリル酸アミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルメチルエーテル、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、酢酸ビニルとイタコン酸との共重合体、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等の各種水溶性ポリマーが挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、２種以上が混合されて用いられてもよい。なお、水溶性フィルム１には、マンナン、キサンタンガム、グアーガム等のゴム成分が添加されていてもよい。

【００１２】

上記の水溶性フィルム１のうち、特に生産安定性と水に対する溶解性及び経済性の点から、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）系樹脂フィルムが好ましい。なお、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ＰＶＡ以外に、澱粉やゴム等の添加剤を含有していてもよい。

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ポリビニルアルコールの重合度、ケン化度、及び澱粉やゴム等の添加剤の配合量等を変えることにより、水溶性フィルムに対して転写用の印刷層を形成する際に必要な機械的強度、取り扱い中の耐湿性、水面に浮かべてからの吸水による柔軟化の速度、水中での延展又は拡散に要する時間、転写工程での変形のし易さ等を適宜調節することができる。

【００１３】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなる水溶性フィルムとして好適なものは、特開昭５４－９２４０６号公報に説明されているようなものであり、例えば、ＰＶＡ樹脂８０質量％、高分子水溶性樹脂１５質量％、澱粉５質量％の混合組成からなり、平衡水分３％程度のものが好適である。

また、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは水溶性ではあるが、水に溶解する前段階では水に膨潤して軟化しつつもフィルムとして存続することが好ましい。フィルムとして存続している状態にあるときに水圧転写を行なうことにより、水圧転写時の転写用の各層の過度の流動、変形を防止することができるからである。

【００１４】

水溶性フィルム１の厚さとしては、１０～１００μｍが好ましい。１０μｍ以上であると、膜の均一性が良好で、かつ生産安定性が高い。一方、１００μｍ以下であると、水に対する溶解性が適度であり、かつ印刷適性に優れる。以上の観点から、水溶性フィルム１の厚さは、２０～６０μｍの範囲がより好ましい。

【００１５】

なお、上記の水溶性フィルム１は、例えば紙、不織布、布等の水浸透性を有する基材と積層して使用することもできるが、このような水浸透性を有する基材と水溶性又は水膨潤性を有する水溶性フィルムとを積層したときには、水圧転写フィルムを水面に浮かべる前に前記水浸透性を有する基材を水溶性又は水膨潤性を有する水溶性フィルムから分離させるか、又は水面に浮かべた後の水の作用によって水溶性又は水膨潤性を有する水溶性フィルムから前記水浸透性を有する基材が分離するように構成しておくことが好ましい。

【００１６】

＜意匠層＞

本発明の水圧転写フィルムは、上述のように、水溶性フィルム１上に意匠層２を有し、該意匠層２の水溶性フィルム側の端面内に低艶層２ａが存在する。また、図１のように該意匠層２が水溶性フィルム１側から低艶層２ａ及び絵柄層２ｂをこの順に有する態様においては、該意匠層２の水溶性フィルム側の端面内に低艶層２ａ及び絵柄層２ｂが存在し、図２のように該意匠層２が水溶性フィルム１側から低艶層２ａ、高艶層２ｃ及び絵柄層２ｂをこの順に有する態様においては、該意匠層２の水溶性フィルム側の端面内に低艶層２ａ及び高艶層２ｃが存在する。

【００１７】

［低艶層］

低艶層２ａは、以下に説明するバインダー樹脂と艶消し剤とを含む。

（バインダー樹脂）

低艶層２ａに含まれるバインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂が挙げられ、具体例としては、アクリル樹脂、アルキッドなどのポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂（例えばポリエステルウレタン系樹脂）、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール（ブチラール系樹脂）、硝化綿などのニトロセルロース系樹脂が挙げられる。必要に応じて、低艶領域の発現の程度、低艶領域とその他の領域との艶差のコントラストを調整するため、これらの樹脂を１種類以上混合してもよいし、上記に限定されるものではない。

【００１８】

また、上記バインダー樹脂は、物性を向上させるために、必要に応じて、成形性を損なわない程度に、電離放射線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂又はその硬化剤（イソシアネート等）をさらに添加することができる。

低艶層２ａは、例えば後述する絵柄層２ｂによって木目模様を表現しようとする場合には、木目の導管部分に同調させることで、艶差により導管部分が視覚的に凹部となった模様が得られる。

【００１９】

（艶消し剤）

艶消し剤の具体例としては、シリカ、クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、ケイ酸カルシウム、合成ケイ酸塩、及びケイ酸微粉末から選択される無機フィラーや、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ナイロン樹脂、ポリプロピレン樹脂、又は尿素系樹脂から選択される有機フィラーが挙げられ、いずれか１種を用いてもよいし、２種以上を組合わせて用いることもできる。これらのうち、吸油度、粒径、細孔容積等の材料設計の自由度が高く、意匠性、白さ、インキとしての塗工安定性に優れた材料であるシリカが好ましく、特に微粉末のシリカが好ましい。

【００２０】

本発明では、艶消し剤のＪＩＳ　Ｋ　５１０１－１３－１：２００４に準拠して測定した吸油量が１８０ｍＬ／１００ｇ以上であることが重要である。該吸油量が１８０ｍＬ／１００ｇ以上であることにより、トップコート層による艶消し効果の阻害を排除し、かつトップコート層との相互作用を生じさせて、上述の低光沢領域を得るものである。以上の観点から、当該吸油量が２３０ｍＬ／１００ｇ以上であることが好ましい。

当該吸油量の上限値については、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制限はないが、適度なチキソ性を維持して、塗工適性を損なわないとの観点から、４００ｍＬ／１００ｇ以下であることが好ましい。上記艶消剤としての効果と塗工適性のバランスから、艶消し剤の吸油量は２５０～３００ｍＬ／１００ｇであることがより好ましい。

【００２１】

次に、艶消し剤の体積平均粒径は特に限定されないが、好ましくは１～８μｍであり、より好ましくは４～８μｍである。該粒径が１μｍ以上であると、艶消し剤としての効果が十分得られる。一方、平均粒径が８μｍ以下であると、界面積が増大することによって加工時の応力が拡散し、界面に発生したボイド等がエネルギーを吸収したり、粒子間距離が小さくなることによって粒子、又はボイド間で塑性変形が生じ、伸張時の白化を抑制することができる。すなわち、良好な転写加工性が確保できる。

なお、ここで言う体積平均粒径は、レーザー回折－散乱法によって求めた粒度分布における積算値５０％での粒径である。

【００２２】

また、低艶層２ａを構成する樹脂組成物中の艶消し剤の含有量は、グロスマット効果と成形加工性とのバランスの観点から、０．５～８０質量％であると好ましく、１０～７５質量％であるとより好ましく、２５～７０質量％であるとさらに好ましい。

【００２３】

なお、上記艶消し剤を表面処理することによって、バインダー樹脂と艶消し剤との密着性を向上させ、硬化した際に強靭な塗膜を形成させることができる。このような表面処理は成形加工時のクラックや白化を抑制できるため好ましい。処理の手法としては、上記効

果を奏するものであれば特に制限はなく、有機材料による表面処理であっても、無機材料による表面処理であってもよい。特に、シランカップリング処理などが好適に挙げられる。

【００２４】

また、低艶層２ａには、意匠性を高めることを目的に、所望により着色剤を添加することができる。着色剤としては、特に制限はなく、水圧転写法に用いられる着色剤を用いることができる。具体的には、後述する絵柄層で用いられるものと同様のものを用いることができる。

【００２５】

低艶層２ａの厚さは、０．５～３０μｍであることが好ましく、１～２０μｍであるとより好ましく、１～１０μｍであるとさらに好ましい。

【００２６】

［高艶層］

本発明においては、所望により、高艶層２ｃを低艶層２ａ上に設けることができる。高艶層２ｃは、低艶層２ａとの艶差を大きくすることで意匠の立体感を高める観点から、アクリルポリマーポリオールを含む樹脂組成物又はその硬化物を用いることが好ましい。当該硬化物は完全硬化されたものであってもよいが、転写加工性等を考慮すると半硬化状態であることが好ましい。また、アクリルポリマーポリオールを含む樹脂組成物と該樹脂組成物の硬化物が混合された状態のものも好ましい態様である。

また、高艶層２ｃを形成する樹脂組成物には、アクリルポリマーポリオールに加えて、さらにイソシアネートを含有させることもできる。イソシアネートはアクリルポリマーポリオールの硬化剤であって、イソシアネートを含有させることで、当該樹脂組成物の少なくとも一部を硬化状態又は半硬化状態とする。このことにより、加飾成形品の製造時における水圧転写フィルムを水面に浮遊させる工程で、水圧転写フィルムが溶解乃至膨潤することで発生しやすくなる過度の展伸を抑制することができる。

【００２７】

（アクリルポリマーポリオール）

上記アクリルポリマーポリオールは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求められる、標準ポリスチレンで換算された重量平均分子量が１，０００～１００，０００であることが好ましく、５，０００～８０，０００であることがより好ましく、２０，０００～５０，０００であることが特に好ましい。アクリルポリマーポリオールの分子量が１，０００以上であると、耐溶剤性が改善し、絵柄層２ｂを形成した際に高艶層２ｃが溶解する等の不具合が起こりにくくなり、１００，０００以下であるとインキ化した際に粘度が低下したり、ゲル化しにくくなるため作業性が向上する。

【００２８】

また、アクリルポリマーポリオールとしては、水酸基価が３０～１３０ｍｇＫＯＨ／ｇのものが好ましく、５０～１３０ｍｇＫＯＨ／ｇのものがより好ましく、６０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇのものがさらに好ましい。アクリルポリマーポリオールの水酸基価が３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であると、水圧転写フィルム全体の過度の展伸を抑制することができる点で好ましく、１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であると、高艶層２ｃの柔軟性が良好となり、ひび割れ等の不具合が生じない。尚、上記水酸基価は、無水酢酸を用いたアセチル化法によって測定することができる。

【００２９】

（イソシアネート）

イソシアネートとしては、分子中に２個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネートであればよく、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ナフタレンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、或いは、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、メチレンジイソシアネート（ＭＤＩ）、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタン

ジイソシアネートなどの脂肪族（乃至は脂環式）イソシアネートなどのポリイソシアネートが用いられる。

【００３０】

また、必要に応じて、イソシアネート基を適当なブロック剤により保護して不活性化し、加熱によりイソシアネート基が再生するブロックイソシアネートを使用してもよい。ブロック剤としては、例えばフェノール、アルコール、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル等の活性メチレン、オキシム等、公知のブロック剤を用いてもよい。

ブロックイソシアネートを使用することにより、高艶層２ｃにより高い成形性を付与することができ、所望形状に成形した後に成形品を加熱処理し、イソシアネート基を再生、ポリオールと反応、硬化することにより、低艶層２ａ、絵柄層２ｂと良好な密着性を発現できる。

【００３１】

上記高艶層２ｃを構成する樹脂組成物には、ウレタン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル・ウレタン共重合体樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどを含有させることが好ましい。高艶層２ｃを柔軟にし、加飾成形品の製造時における転写加工性を向上させることができるためである。なお、ここで「（メタ）アクリル」とはアクリル又はメタクリルを意味する。

これらのうち、特にウレタン樹脂はアクリルポリマーポリオールとの相溶性が高く、好ましい。

また、上記高艶層２ｃには、本発明の効果を阻害しない範囲内で着色剤を添加してもよい。着色剤としては、後述する絵柄層で用いられるものと同様のものを用いることができる。

【００３２】

（ウレタン樹脂）

ウレタン樹脂としては、非架橋型のもの、すなわち、３次元架橋して網目状の立体的分子構造を持ったものではなく、線状の分子構造を持った熱可塑性樹脂となったものを選択することが好ましい。このような非架橋型のウレタン樹脂としては、ポリオール成分として、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオールを主剤とし、イソシアネートと反応させてなる非架橋型ウレタン樹脂を使用でき、成形性、耐熱性、耐候性、低艶層２ａとの密着性等の観点から、ポリエステルポリオールと、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネートとの組合せにより合成されるものが特に好ましい。通常ポリオール１分子中の水酸基数及びイソシアネート１分子中のイソシアネート基はそれぞれ平均２である。

また、ウレタン樹脂としては、ポリオール成分、ポリアミン成分及びイソシアネートの組合せより合成されるウレタンウレア樹脂が好ましく用いられ、ポリオール成分やイソシアネートとしては、上述したものを用いることができる。

【００３３】

ウレタン樹脂としては、ガラス転移点が１００℃以下のものが好ましく、２０～１００℃のものがより好ましい。ウレタン樹脂のガラス転移点が１００℃以下であると、高艶層２ｃの常温における柔軟性に優れ、２０℃以上であると、加熱により凝集力が著しく低下したり、高艶層２ｃが水圧転写時に水に溶解することがなく、好ましい。

【００３４】

高艶層２ｃを構成する樹脂組成物におけるアクリルポリマーポリオール又はアクリルポリマーポリオールに必要に応じて添加されるイソシアネートの合計量とウレタン樹脂との比率は、質量比で９９：１～５０：５０であることが好ましく、９０：１０～６０：４０であるとより好ましく、９０：１０～６８：３２であることが特に好ましい。ウレタン樹脂の比率が高いと転写加工性が向上するが、該比率が高すぎると意匠性に劣る場合がある。特に、イソシアネートの含有量が高い場合には、ウレタン樹脂の比率を高くすることが

転写加工性の点から好ましい。

【００３５】

高艶層２ｃは、上述のアクリルポリマーポリオール、イソシアネート、ウレタン樹脂、及びその他の樹脂を溶媒に溶解した塗工液を、公知の方法で塗布し、必要に応じて乾燥し、硬化して形成することができる。高艶層２ｃの厚みについては、通常、０．５～２０μｍ程度であり、好ましくは、１～５μｍの範囲である。

【００３６】

［絵柄層］

本発明においては、所望により、絵柄層２ｂを低艶層２ａ上又は高艶層２ｃ上に設けることができる。絵柄層２ｂは、通常、バインダー樹脂と着色剤とを含有する。絵柄層２ｂのバインダー樹脂としては、低艶層２ａで用いられるバインダー樹脂と同様のものが挙げられる。

着色剤としては、カーボンブラック（墨）、鉄黒、チタン白、アンチモン白、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルーなどの無機顔料、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルーなどの有機顔料又は染料、アルミニウム、真鍮などの鱗片状箔片からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛などの鱗片状箔片からなる真珠光沢（パール）顔料などが用いられる。

【００３７】

絵柄層の厚みについては、通常、１～１０μｍ程度であり、好ましくは２～５μｍ程度である。

【００３８】

＜水圧転写フィルムの製造方法＞

図１に示す本発明の水圧転写フィルム１０は、例えば、水溶性フィルム１の上に低艶層２ａをパターン状に形成する工程（Ａ）と、低艶層２ａを被覆すると共に水溶性フィルム１上の低艶層２ａが設けられていない領域をも被覆するように絵柄層２ｂを形成して意匠層２とする工程（Ｂ）により製造することができる。

工程（Ａ）において、低艶層２ａは公知の印刷方法によりパターン状に形成することができ、例えば、バインダー樹脂及び艶消し剤を含むインキ及び柱状凹部のセル形状を有するグラビア版材を用いて、グラビア印刷、好ましくはグラビアオフセット印刷を施して形成することができる。

工程（Ｂ）において、絵柄層２ｂは公知の塗布方法又は印刷方法によって形成したり、あるいは樹脂フィルムを低艶層２ａ上にラミネートすることにより形成することができる。当該塗布方法としては、グラビアコート、リバースコート等が挙げられ、印刷方法としては、グラビア印刷等が挙げられる。また、絵柄層２ｂは、全面ベタ印刷であってもよい。

また、図２に示す本発明の水圧転写フィルム２０を製造する場合は、上記の工程（Ｂ）において絵柄層２ｂを形成するに先立ち、高艶層２ｃを公知の塗布方法又は印刷方法によって形成すればよい。

【００３９】

＜加飾成形品の製造方法＞

本発明の水圧転写フィルム１０及び２０を用いて、下記の工程（ａ）～（ｄ）により加飾成形品を製造することができる。

工程（ａ）：水圧転写フィルム１０又は２０を水溶性フィルム１側が水面側に向くように水面に浮遊させる工程。

工程（ｂ）：水圧転写フィルム１０又は２０の意匠層２側に活性剤組成物を塗布する工程。

工程（ｃ）：該工程（ａ）及び（ｂ）を経た水圧転写フィルム１０又は２０上に被転写体を押圧し、水圧によって意匠層２を被転写体の被転写面に密着させる工程。

工程（ｄ）：該被転写体の被転写面上より水溶性フィルム１を除去する脱膜工程。

また、上記の工程（ｄ）に次いで下記の工程（ｅ）を備えていてもよい。

工程（ｅ）：被転写体の被転写面上にトップコート層を形成する工程。

【００４０】

［工程（ａ）］

工程（ａ）は、工程（ｂ）の前又は後に行うことができる。水圧転写フィルム１０及び２０は、水溶性フィルム１側が水面側に向くように水面上に浮遊させる。水圧転写フィルム１０及び２０を水面に浮遊させるには、枚葉の印刷物を１枚ずつ浮遊させてもよく、また水を一方向に流し、その水面上に連続帯状の水圧転写フィルム１０又は２０を、連続的に供給して浮遊させてもよい。

【００４１】

［工程（ｂ）］

工程（ｂ）は、工程（ａ）の前又は後に行うことができ、意匠層２側に活性剤組成物を塗布する工程である。この工程で活性剤組成物を塗布することにより、意匠層２の少なくとも一部が溶解乃至膨潤して軟化し（活性化し）、被転写体と密着しやすくなる。

【００４２】

（活性剤組成物）

活性剤組成物は、意匠層２や絵柄層２ｂを活性化して、被転写体の被転写面に転写させる機能を有する組成物であれば特に制限はなく、また、被転写体の被転写面に各層を転写させるまで蒸発しないような性状を有することが好ましい。このような活性剤組成物としては、例えばエステル類、アセチレングリコール類、エーテル類、及び樹脂を含む組成物が好ましく挙げられる。

エステル類としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、シュウ酸ジブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソオクチルなどが好ましく挙げられる。

アセチレングリコール類としては、メトキシブチルアセテート、エトキシブチルアセテート、エチルカルビトールアセテート、プロピルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどが好ましく挙げられる。

エーテル類としては、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、イソアミルセロソルブなどが好ましく挙げられる。

また、樹脂としては、アクリレート系単量体の単独又は共重合体などの熱可塑性樹脂や、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フタル酸アルキッド樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂などが好ましく挙げられ、なかでも熱硬化性樹脂が好ましい。

本発明で用いられる活性剤組成物の好ましい各組成の含有量は、エステル類では５～４０質量％、アセチレングリコール類では４０～８０質量％、エーテル類では５～３０質量％、及び樹脂では１～２０質量％程度である。

【００４３】

活性剤組成物の塗布は、グラビア印刷やスプレーコート法などにより行えばよく、その塗布量は通常１～５０ｇ／m^2であり、好ましくは３～３０ｇ／m^2であり、さらに好ましくは１０～２０ｇ／m^2である。

【００４４】

［工程（ｃ）］

工程（ｃ）は、工程（ａ）及び工程（ｂ）を経た水圧転写フィルム１０及び２０上に被転写体を押圧し、水圧によって少なくとも意匠層２を被転写体の被転写面に密着させる工程である。

水圧転写フィルム１０及び２０を浮かべ水圧を印加するための水は、該水圧転写フィルム１０及び２０の水溶性フィルム１の種類などに応じ、適宜水温を調整するのがよく、好ましくは２５～５０℃程度、より好ましくは２５～３５℃である。

また、本発明の水圧転写フィルム１０及び２０と被転写体との転写時間は、２０～１２０秒程度が好ましく、より好ましくは３０～６０秒程度である。

【００４５】
（被転写体）
被転写体としては、例えば、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、繊維系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの樹脂、あるいはこれらを混合した樹脂のほか、鉄、アルミニウム、銅などの金属、陶磁器、ガラス、琺瑯などのセラミックス、木材などの材料からなる構造体を使用することができる。
また、被転写面の形状は、平面形状である二次元形状であってもよいし、凹凸形状や曲面形状などの三次元形状であってもよい。これらの中で、通常、樹脂製構造体が多用される。この樹脂製構造体は、成型時において離型剤が付着するとともに、ゴミや脂分なども付着することがあり、水圧転写フィルムの各層を密着性よく転写させるために、予め脱脂液により被転写面を清浄化しておくことが好ましい。
【００４６】
工程（ｃ）において、意匠層２側に塗布した活性剤組成物は被転写体と接し、該被転写体の表面を溶解させることで、本発明の水圧転写フィルム１０又は２０と被転写体との密着性をさらに良好なものとすることができる。
【００４７】
［脱膜工程（ｄ）］
脱膜工程（ｄ）は、工程（ｃ）の後に行われ、被転写体の被転写面上より水溶性フィルム１を除去する工程である。
被転写体の被転写面上に付着している水溶性フィルム１の除去は、例えば、水を用いてシャワー洗浄することで行うことができる。なお、シャワー洗浄の条件は、水溶性フィルム１を形成する材料などにより異なるが、通常は水温１５～６０℃程度、洗浄時間１０秒～５分程度が好ましい。そして、工程（ｄ）の後、被転写体を十分乾燥し水分を蒸発させれば、被転写体の被転写面に転写された低艶層２ａとその他の部分との艶差によって、グロスマット意匠が付与された樹脂成形品が得られる。
【００４８】
［工程（ｅ）］
工程（ｅ）は、被転写体の被転写面上に、トップコート層を形成する工程である。
当該工程（ｅ）においては、前記工程（ｄ）にて被転写体の被転写面に転写された意匠層に対し、表面強度の向上、表面保護、表面の艶調整などのために必要に応じ塗装を施し、透明ないし半透明のトップコート層を形成する。
このトップコート層を形成する材料としては、例えば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂などが選択され、具体的にはウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、ケイ素系樹脂などが用いられる。トップコート層の形成は、上記の樹脂を公知の有機溶剤に溶解して得た塗料を用いて、スプレー塗装、静電塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、など公知の塗装方法により行うことができる。また、トップコート層の厚みは、好ましくは１～２５μｍであり、より好ましくは１～１０μｍである。
【実施例】
【００４９】
次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。
なお、各例で得られた水圧転写フィルムを使用した加飾成形品について以下に示す性能評価を行った。
（１）意匠性（グロスマット効果）
表面の意匠性を目視にて評価した。評価基準は以下のとおりである。
Ａ　：導管部が凹部として認識され、本目に近く、意匠性が極めて高かった。
Ｂ　：導管部が凹部として認識され、意匠性が高かった。
Ｃ　：意匠性に若干劣るが、実用上問題ない。
Ｄ　：意匠が平面的で、意匠性に極めて劣るものであった。

【００５０】
（２）転写加工性
加飾成形品の表面状態を目視により観察し下記の基準で評価した。
（評価基準）
Ａ：伸展性がよく、複雑形状部位への追従性が良好であった。
Ｂ：複雑形状部位への追従性は不十分であったが、それ以外の部位への追従性は良好であった。
Ｃ：転写した際にわずかにクラックの発生が見られたが、実用上問題ない。
Ｄ：転写した際にクラックが多数発生し、意匠性を損なうものであった。
【００５１】
実施例１
（水圧転写フィルムの製造）
水溶性フィルムとして、ＰＶＡフィルム（厚み４０μｍ）を用い、その片面の一部に、後述の木目柄の導管部と同調するパターンの低艶層をグラビア印刷により形成した。低艶層の形成には、バインダー樹脂である硝化綿とアルキッド樹脂との混合樹脂（硝化綿とアルキッドの質量比５：２）を使用し、これに艶消し剤であるシリカ（体積平均粒径：３μｍ、吸油量：２００ｍＬ／１００ｇ）を質量比１：１で含むインキを使用した。低艶層の厚みは１μｍとした。
次に、低艶層上に、該低艶部分の木目柄の導管部と同調するように、木目模様の絵柄層をグラビア印刷により形成し、水圧転写フィルムを得た。絵柄層は、バインダー樹脂として、硝化綿とアルキッド樹脂との混合樹脂（硝化綿とアルキッドの質量比５：２）を使用し、着色剤に弁柄及びカーボンブラックを所定の配合比率で使用した着色インキを用いた。
【００５２】
（加飾成形品の製造）
上述のようにして得た水圧転写フィルムの絵柄層表面に、下記組成の活性剤組成物を３ｇ／ｍ^{2}塗布し、水溶性フィルム側が水面側を向くように水面に浮遊させた後、水圧転写フィルム上に被転写体を押圧し、水圧によって低艶層及び絵柄層からなる意匠層を被転写体の被転写面に密着させる転写工程を経て、該被転写体の被転写面上より水溶性フィルムを除去する脱膜工程を行った。このようにして得られた加飾成形品は、最表面に低艶層と絵柄層からなる意匠層が露出したものとなった。
該意匠層上に、ウレタン系の２液硬化型樹脂を用いてトップコート層を形成した。トップコート層の厚みは１０μｍとした。得られた加飾成形品の意匠性及び転写加工性を上記の方法で評価した。結果を第１表に示す。
（活性剤組成物の組成）

フタル酸系アルキッド樹脂	６質量部
マイクロシリカ（顔料）	２質量部
フタル酸ジブチル	１７質量部
溶剤（ブチルカルビトールアセテート）	６０質量部
溶剤（ブチルセロソルブ）	１５質量部

【００５３】
実施例２
実施例１において、艶消し剤として吸油量が２５０ｍＬ／１００ｇのシリカ（体積平均粒径：３μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得、意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した。結果を第１表に示す。
【００５４】
実施例３
実施例２において、艶消し剤であるシリカの粒径を５μｍとしたこと以外は、実施例２と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得

た。意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した結果を第１表に示す。

【００５５】

実施例４

実施例２において、艶消し剤であるシリカの粒径を１０μｍとしたこと以外は、実施例２と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得た。意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した結果を第１表に示す。

【００５６】

実施例５

実施例２において、艶消し剤であるシリカの粒径を１５μｍとしたこと以外は、実施例２と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得た。意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した結果を第１表に示す。

【００５７】

比較例１

実施例１において、艶消し剤を配合しなかったこと以外は、実施例１と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得た。意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した結果を第１表に示す。

【００５８】

比較例２

比較例１において、顔料として酸化チタンを配合したこと以外は比較例１と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得た。意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した結果を第１表に示す。

【００５９】

比較例３

実施例１において、艶消し剤として、吸油量１５０ｍＬ／１００ｇのシリカを用いたこと以外は実施例１と同様にして水圧転写フィルムを製造し、該水圧転写フィルムを用いて、加飾成形品を得た。意匠性及び転写加工性を実施例１と同様に評価した結果を第１表に示す。

【００６０】

【表１】

第1表

	低艶層		シリカ(艶消し剤)		評価	
	樹脂組成	顔料	粒径(μm)	吸油量(mL/100g)	意匠性	転写加工性
実施例1	硝化綿・アルキッド樹脂	—	3	200	B	B
実施例2	硝化綿・アルキッド樹脂	—	3	250	B	B
実施例3	硝化綿・アルキッド樹脂	—	5	250	A	B
実施例4	硝化綿・アルキッド樹脂	—	10	250	A	C
実施例5	硝化綿・アルキッド樹脂	—	15	250	A	C
比較例1	硝化綿・アルキッド樹脂	—	—	—	D	A
比較例2	硝化綿・アルキッド樹脂	酸化チタン	—	—	D	A
比較例3	硝化綿・アルキッド樹脂	—	3	150	C	A

【００６１】

上述のように、実施例１～５で得られた加飾成形品は良好なグロスマット意匠を示すものであり、転写加工性に関しても実用上問題のないものであった。一方、比較例１～３で得られた加飾成形品は、意匠性に劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【００６２】

本発明の水圧転写フィルムは、グロスマット意匠に優れた加飾成形品を提供することができる。得られた加飾成形品は、自動車内装材、建材、家具類、電気製品のハウジング等として好適に利用することができる。

【符号の説明】

【００６３】

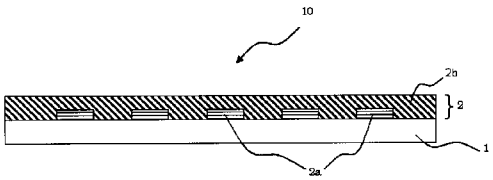
１　水溶性フィルム

２　意匠層

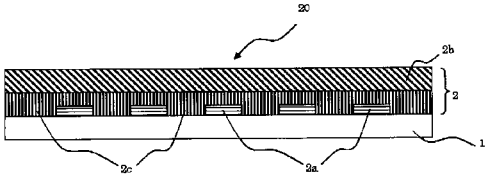
２ａ　低艶層

２ｂ　絵柄層
２ｃ　高艶層
１０　水圧転写フィルム
２０　水圧転写フィルム

【図１】



【図２】



【手続補正書】
【提出日】平成24年11月28日(2012.11.28)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
水溶性フィルム上に意匠層を有する水圧転写フィルムであって、該意匠層が、少なくとも部分的に設けられた低艶層を有し、該低艶層を構成する樹脂組成物がバインダー樹脂と艶消し剤とを含み、該艶消し剤のＪＩＳ　Ｋ　５１０１－１３－１：２００４に準拠して測定した吸油量が１８０ｍＬ／１００ｇ以上である水圧転写フィルム。
【請求項２】
前記艶消し剤がシリカである請求項１に記載の水圧転写フィルム。
【請求項３】
前記艶消し剤の粒径が１～８μｍである請求項１又は２に記載の水圧転写フィルム。
【請求項４】
前記艶消し剤の吸油量が２３０ｍＬ／１００ｇ以上である請求項１～３のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項５】
前記低艶層を構成する樹脂組成物中の前記艶消し剤の配合量が０．５～８０質量％である請求項１～４のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項６】
前記低艶層を構成する樹脂組成物中のバインダー樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、及び硝化綿から選択される少なくとも１種である請求項１～５のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項７】
前記意匠層が、水溶性フィルム側から低艶層及び絵柄層をこの順に有する請求項１～６のいずれかに記載の水圧転写フィルム。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の水圧転写フィルムの意匠層を被転写体に転写した加飾成形品。
【請求項９】
前記転写により得られた転写層上にさらにトップコート層を有する請求項８に記載の加飾成形品。
【請求項１０】
請求項１～７のいずれかに記載の水圧転写フィルムを用い、かつ、下記の工程（ａ）～（ｄ）を含むことを特徴とする加飾成形品の製造方法。
工程（ａ）：水圧転写フィルムを水溶性フィルム側が水面側に向くように水面に浮遊させる工程。
工程（ｂ）：水圧転写フィルムの意匠層側に活性剤組成物を塗布する工程。
工程（ｃ）：該工程（ａ）及び（ｂ）を経た水圧転写フィルム上に被転写体を押圧し、水圧によって意匠層を被転写体の被転写面に密着させる工程。
工程（ｄ）：該被転写体の被転写面上より水溶性フィルムを除去する脱膜工程。
【請求項１１】
前記工程（ｄ）の後に、さらに工程（ｅ）を有する請求項１０に記載の加飾成形品の製造方法。
工程（ｅ）：被転写体の被転写面上にトップコート層を形成する工程。

フロントページの続き

(72)発明者　仙臺　尚見
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

Ｆターム(参考) 3B005 EB01　EB05　FB23　FB24　FB34　FC12Z FC20Z FE03　FE12　FG02X
GA24　GB01　GC03