

明 細 書

発明の名称：

凹凸形状形成用転写シート、凹凸形状形成用転写シートの製造方法及び凹凸形状形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば航空機の機体表面や自動車のボディー表面などに凹凸を有するコーティング層を形成するのに好適な凹凸形状形成用転写シート、その凹凸形状形成用転写シートの製造方法及び凹凸形状形成方法に関する。

背景技術

[0002] 航空機の機体表面や自動車のボディー表面などに凹凸形状を形成することで、表面を流れる流体の抵抗を低減し、燃費が向上することが知られている。その凹凸形状の一例としては、サメ肌形状やリブレットがある。

本発明者等は、水溶性樹脂層とコーティング材層と積層した転写シートを航空機の機体表面や自動車のボディー表面などに直接貼り付け、その表面を水洗いすることで、その表面にコーティング材層からなる凹凸形状を露出させる技術を提案した（特許文献1参照）。この技術により、被転写体の形状に影響されることなく、被転写体に所望の凹凸形状を転写することができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6511612号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に記載の技術においては、例えば航空機の機体の表面にこのような転写シートを使って凹凸形状を形成する場合、大型装置が不要であり、曲面でも精度よく精密な形状が形成できるという利点があるが、水洗いに要

する水洗作業時間を短縮することが要望されている。

[0005] 以上のような事情に鑑み、本発明の目的は、被転写体に凹凸形状の水不溶性樹脂層を形成する工程での水洗作業時間を短縮することができ、更に当該転写シートを製造する工程での割れを防止することができる凹凸形状形成用転写シート、そのような凹凸形状形成用転写シートの製造方法及び凹凸形状形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するため、本発明に係る凹凸形状形成用転写シートは、25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/μm以上で1.0秒/μm以下である水溶性樹脂からなり、その第1の面に凹凸を有する水溶性樹脂層と、前記第1の面に積層された水不溶性樹脂層とを具備する。

[0007] 被転写体に凹凸形状の水不溶性樹脂層を形成する工程では、被転写体表面に当該転写シートを貼り付けた後、その表面を水洗いして水溶性樹脂層を除去し、その表面に水不溶性樹脂層からなる凹凸形状を露出させる。本発明では、水溶性樹脂層が25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/μm以上であるので、上記の水洗いの際の水洗作業時間を短縮することができる。一方、水溶性樹脂が25℃の蒸留水に対する溶解時間が1.0秒/μm以下であるので、当該転写シートを製造する工程での割れを防止することができる。

[0008] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンを含むし、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの合計質量が前記水溶性樹脂の全量に対して40質量パーセント以上で100質量パーセント未満であることが好ましく、50質量%以上98質量%以下がより好ましい。40質量%未満であると、常温での膜強度が低下し、凹凸加工性が低下するからである。100質量%であると、加熱時の膜強度が低下するからである。

本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールの重合度が250以上で1000以下であることが好ましく

、300以上で800以下であることがより好ましい。ポリビニルアルコールの重合度が250未満であると、常温での吸湿性が上がってしまうからである。ポリビニルアルコールの重合度が1000を超えると、溶解性が低下するからである。

[0009] また、前記水溶性樹脂は、ポリビニルピロリドンの重合度が100以上で2000以下であることが好ましく、200以上で1000以下であることがより好ましい。ポリビニルピロリドンの重合度が100未満であると、常温での吸湿性が上がってしまうからである。ポリビニルピロリドンの重合度が2000を超えると、溶解性が低下し、凸凹加工性が低下するからである。

[0010] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの質量比が80：20～20：80の範囲にあることが好ましく、70：30～30：70の範囲にあることがより好ましい。ポリビニルアルコールの質量比が多いと、溶解性が低下するからである。ポリビニルピロリドンの質量比が多いと、吸湿性が上がってしまうからである。

[0011] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂は、前記ポリビニルアルコールのけん化度が70%以上で99%以下が好ましく、80%以上で90%以下がより好ましい。けん化度が70%より低いと、膜の強度が弱くなり、凸凹の形状が保てなくなるからである。けん化度が99%を超えると、溶解性が低い、すなわち溶けにくくなるからである。

[0012] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂層は、ラテックス又は可塑剤を含有することが好ましい。

[0013] 水溶性樹脂層がラテックス又は可塑剤を含有することで、水溶性樹脂層の第1の面に典型的には加熱凹凸ローラを使って凹凸形状を加工する際に、精度よく凹凸形状を転写することができる。

[0014] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂層は、ラテックスを2質量パーセント以上で50質量パーセント以下含有することが好

ましく、ラテックスを5質量パーセント以上で40質量パーセント以下含有することが好ましい。ラテックスを2質量パーセント未満含有すると、加熱時に膜強度が低下するからである。ラテックスを50質量パーセントを超えて含有すると、常温での膜強度が低下し、凸凹加工性が低下するからである。

[0015] 前記水溶性樹脂層に含有される可塑剤は、典型的には高沸騰アルコールであり、前記ラテックスより少ない含有量でよい。本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水溶性樹脂層は、可塑剤を2質量パーセント以上で10質量パーセント以下含有することが好ましく、可塑剤を3質量パーセント以上で8質量パーセント以下含有することが好ましい。可塑剤を2質量パーセント未満含有すると、加熱時に膜強度が低下するからである。可塑剤を10質量パーセントを超えて含有すると、常温での膜強度が低下し、凸凹加工性が低下するからである。

[0016] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートは、ロール状に巻き取られた長尺シートであることが好ましい。これにより、嵩が減り、搬送や保管がし易くなる。また、凹凸形状形成用転写シートの露出面積が減り、湿気がシート表面よりシート内部に吸収され難くなる。

[0017] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートは、前記水溶性樹脂層の前記第1の面の反対面に積層された支持体層を具備し、前記支持体層と前記水溶性樹脂層の間のピール剥離力が 2 g/cm 以上 70 g/cm 以下であることが好ましい。ピール剥離力が 2 g/cm 未満の場合、取扱い時に剥離してしまい、ピール剥離力が 70 g/cm を超える場合、水洗作業の前に容易に取り除くことができなくなる。

[0018] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートは、前記支持体層の前記水不溶性樹脂層と接する面の反対面に滑り層を具備することが好ましい。滑り層を有することで、凹凸形状形成用転写シートを被転写体へ貼り付ける際に、ヘラやゴムベラなどを効率よく滑らせることができ、シワや空気だまりの発生を防止できる。

[0019] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水不溶性樹脂層の前記水溶性樹脂層第1の面と対向する面と反対の面側に積層された粘着層を具備してもよい。これにより、さらなる作業時間を短縮することができる。

本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水不溶性樹脂層は、溶媒に溶解した塗布液、典型的にはコーティング材により形成したものであることが好ましい。塗布液を用いることで、その樹脂組成や粘性、塗布方法により、水溶性樹脂の第1の面に有する凹凸への入り込み性を調整しやすくなる。

本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水不溶性樹脂層は、ポリウレタン又はアクリル樹脂からなることが好ましい。ポリウレタン又はアクリル樹脂を用いることで、水不溶性樹脂層の強度及び耐久性を向上させることができ、またコスト化が可能となる。

本発明に係る凹凸形状形成用転写シートでは、前記水不溶性樹脂層は、紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂からなることが好ましい。紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂を用いることで、粘度調整が容易であり、凹凸形状を更に精度よく転写させることができる。また、凹凸形状の強度を確保できる。

[0020] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートの製造方法は、25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/μm以上で1.0秒/μm以下である水溶性樹脂からなり、第1の面に凹凸を有する水溶性樹脂層を準備する工程と、前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成する工程とを具備する。本発明は、被転写体に水不溶性樹脂層を形成し、その後に前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成させるようにしてもよい。

[0021] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートの製造方法では、前記第1の面に凹凸を有する水溶性樹脂層を準備する工程は、前記水溶性樹脂層を構成するロール状の水溶性樹脂シートを送り出す工程と、前記送り出された水溶性樹脂シートの第1の面に加熱凹凸ローラを使って凹凸を転写する工程とを具備することが好ましい。

- [0022] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートの製造方法では、前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成した後に、当該凹凸形状形成用転写シートをロール状に巻き取る工程をさらに具備することが好ましい。
- [0023] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートの製造方法では、前記水不溶性樹脂層は、コーティング材からなり、前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成する工程は、前記第1の面に前記コーティング材の塗布液を積層する工程と、前記塗布液を乾燥させて前記水溶性樹脂層の第1の面にコーティング材層を形成する工程とを具備してもよい。
- [0024] 本発明に係る凹凸形状形成用転写シートの製造方法では、前記水不溶性樹脂層は、紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂からなり、前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成する工程は、前記第1の面に前記紫外線樹脂組成物の塗布液を積層する工程と、前記塗布液を硬化させて前記水溶性樹脂層の第1の面に前記紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂を形成する工程とを具備してもよい。
- [0025] 本発明に係る凹凸形状形成方法は、前記のいずれかの凹凸形状形成用転写シートの水不溶性樹脂層側を、被転写体表面に貼り付ける工程と、前記被転写体表面に貼り付けた前記凹凸形状形成用転写シートの前記水溶性樹脂層を除去して前記被転写体表面に前記水不溶性樹脂層を残存させ、前記被転写体表面に前記水不溶性樹脂層からなる凹凸形状を露出させる工程とを具備する。

発明の効果

- [0026] 本発明によれば、被転写体に凹凸形状の水不溶性樹脂層を形成する工程での水洗作業時間を短縮することができ、更に当該転写シートを製造する工程での割れを防止することができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]本発明の一実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートの断面図である。
[図2]本発明の他の実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートの断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートを製造する工程を示す説明図である。

[図4]本発明の別の実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートの断面図である。

[図5]本発明の更に別の実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートの断面図である。

[図6]本発明のまた別の実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートの断面図である。

[図7]本発明の一実施形態に係る被転写体に凹凸形状形成用転写シートを使って凹凸形状を形成する工程を示す図である。

[図8]本発明の他の実施形態に係る被転写体に凹凸形状形成用転写シートを使って凹凸形状を形成する工程を示す図である。

[図9]被転写体に図4に示した凹凸形状形成用転写シートを使って凹凸形状を形成する工程を示す図である。

[図10]被転写体に図6に示した凹凸形状形成用転写シートを使って凹凸形状を形成する工程を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

[0029] <凹凸形状形成用転写シートの構成>

図1は、本発明の一実施形態に係る凹凸形状形成用転写シートの断面図である。

[0030] 図1に示すように、凹凸形状形成用転写シート10は、水溶性樹脂層20と、水不溶性樹脂層30とを有する。

[0031] 凹凸形状形成用転写シート10は、例えば航空機の機体や自動車のボディの表面にリブレットとして機能するコーティング材からなる水不溶性樹脂層30を形成するために用いられる。ただし、本発明に係る凹凸形状形成用転写シートは、リブレット形成用だけではなく凹凸形状形成用であればその用途は限定されない。

<<水溶性樹脂層>>

水溶性樹脂層20は、25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/ μm 以上で1.0秒/ μm 以下である水溶性樹脂からなり、第1の面21に凹凸22を有する。水溶性樹脂は、25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.5秒/ μm 以上で0.6秒/ μm 以下であることがより好ましい。

[0032] ここでの溶解時間とは、水溶性樹脂層の単位膜厚あたりの溶解時間である。治具に固定した2cm角の水溶性樹脂層の厚みを測定した後、1Lのビーカーに蒸留水800mlを入れ25℃を保ちながらスターラー（600rpm）により攪拌している中へ、治具ごと浸漬してから溶解するまでの時間を測定した。ここでの溶解とは、直径1mm以下の不溶微粒子となった状態とした。

水溶性樹脂は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及び／又はゼラチンなどを使用できるが、この中ではポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンが好ましい。さらにポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンを併用したものは溶解時間、凹凸加工性、膜強度の点で特に好ましい。

水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの合計質量が40質量パーセント以上で100質量パーセント未満である。水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの合計質量が50質量パーセント以上で98質量パーセント以下であることがより好ましい。

[0033] 水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールの重合度が250以上で1000以下であり、ポリビニルピロリドンの重合度が100以上で2000以下である。

[0034] 水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの質量比が80：20～20：80の範囲にある。水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの質量比が70：30～30：70の範囲にあることがより好ましい。

[0035] 水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンを含む組成物以外にラテックス（スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリレート系

ラテックス)や可塑剤(グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール)、他の水溶性高分子(未変性PVA系樹脂、アニオン性基以外の変性PVA系樹脂、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)、香料、防錆剤、着色剤、増量剤、消泡剤、紫外線吸収剤等を含有させることも可能である。

[0036] 水溶性樹脂層20は、ラテックス又は可塑剤を含有する。これにより、凹凸形状加工時の割れの発生を防止することができる。この水溶性樹脂層20は、テックスを2質量パーセント以上で50質量パーセント以下含有することが好ましく、ラテックスを5質量パーセント以上で40質量パーセント以下含有することが好ましい。

[0037] 水溶性樹脂層20は、ラテックスに代えて可塑剤を含有してもよい。可塑剤は、典型的には高沸騰アルコールであり、ラテックスより少ない含有量でよい。この水溶性樹脂層20は、可塑剤を2質量パーセント以上で10質量パーセント以下含有することが好ましく、可塑剤を3質量パーセント以上で8質量パーセント以下含有することが好ましい。

[0038] 水溶性樹脂層20は、凹凸22の山の高さよりも厚いことが好ましい。典型的には、水溶性樹脂層20は、厚さ50 μm 以上で250 μm 以下、より好ましくは厚さ80 μm 以上で200 μm 以下であり、この時凹凸22の山の高さは、10 μm 以上で150 μm 以下である。水溶性樹脂層の厚みが50 μm 未満の場合、正確な凹部が形成できない場合があり、200 μm を超えると水溶性樹脂シートの水洗除去の時間が長くなりすぎる場合がある。

<<水溶性樹脂層の支持体>>

水溶性樹脂層20には必要に応じて、図2に示すように、水不溶性樹脂層30を積層する第1の面21の反対側の面23に支持体層50を設けてもよい。支持体層50は公知の樹脂フィルムや紙、コート紙などを用いることができる。これにより、水溶性樹脂の寸法変形を防止したり、傷つきを防止できる。支持体層50の厚さは、20 μm 以上で200 μm 以下であることが

好ましい。

[0039] また、その支持体層50には、当該支持体層50と水溶性樹脂層20との接着力を調整するための表面処理（図示せず）を実施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プライマ処理、粘着処理、アンカー処理などを使用できる。該支持体層と該水溶性樹脂層の間のピール剥離力は 2 g/cm 以上 70 g/cm 以下であり、より好ましくは、 20 g/cm 以上 50 g/cm 以下である。

[0040] <<水溶性樹脂層の支持体の滑り層>>

さらに、支持体層50が樹脂フィルムの場合には、支持体層50の水溶性樹脂層20との対向面の反対側の面には、必要に応じて滑りを改良するための層（図示せず）を設けてもよい。当該層は、例えば微粒子などを含んだアクリル系ポリマーなどの塗布液を厚さ $2\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ で塗布してもよいし、紙やコート紙を貼付けてもよい。

[0041] <<水不溶性樹脂層>>

水不溶性樹脂層30は、水溶性樹脂層20の第1の面21に積層される。

水不溶性樹脂層30を構成する水不溶性樹脂としては、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、アクリル樹脂系、アクリルウレタン樹脂系、ポリウレタン樹脂系、エポキシ樹脂系、塩化ゴム系、オレフィン樹脂系、紫外線硬化系、シリコーン樹脂系、電子線硬化系、珪素樹脂系、石油系、ビニル樹脂系、フェノール樹脂系、フッ素樹脂系、ポリエステル樹脂系、メラミン樹脂系、ラッカー系などを用いることができる。また、水不溶性樹脂層30としては、ポリヘドラルオリゴシルセスキオキサン（POSS）-修飾ポリウレタンや、或いは、ポリウレタン、シリコーン、エポキシ、ポリスルフィド、エチレンプロピレンジエン、フルオロシリコーン、及びフルオロエラストマーを含む形状記憶エラストマーなどを用いることで、変形しなくてよい、という利点が得られる。

[0042] この中でも樹脂の強度、耐久性、コストなどの観点からポリウレタン樹脂とアクリル樹脂が特に好ましい。

<<<ポリウレタン、アクリル>>>

ポリウレタン樹脂としては、複数の水酸基を持つポリオールとポリイソシアネートの反応物である。ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、ポリエーテルポリオール、水酸基末端ポリブタジエン、ポリオレフィンポリオール、ポリカーボネートポリオール、水酸基含有シリコーン樹脂などを挙げることができる。ポリオールとしては、水酸基価が200～800 mg KOH/g程度含むものが好ましい。イソシアネートとしては1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、イソシアナトメチルオクチレンジイソシアネート(TTI)、2, 4-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート(H6TDI)、ヘキサヒドロ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、ペルヒドロ2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(H12MDI)、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート(MPDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TXMDI)などの芳香族系イソシアネート、脂肪族系イソシアネート、脂環族系イソシアネートを用いることができる。この中でも脂肪族系イソシアネートは耐久性と樹脂の力学特性の観点から特に好ましい。ポリウレタン樹脂の分子量は1500から150000程度、より好ましくは2000から120000程度が好ましい。

[0043] アクリル樹脂としては、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、2エチルヘキシルアクリレート、メトキシエチレングルコールアクリレート、エトキシエチレングルコールアクリレートなどのアクリルモノマーをラジカル重合した樹脂である。

本発明のアクリル樹脂には必要に応じて2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレートなどを共重合して水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などを導入してもよい。

アルキル樹脂の分子量は1500から150000程度、より好ましくは

2000から12000程度が好ましい。

<<<紫外線硬化樹脂>>>

紫外線硬化樹脂組成物としては、紫外線により硬化して疎水的なポリマーを形成するもので、硬化性モノマー、硬化性オリゴマー、光重合開始剤、必要に応じて増感剤や溶剤を含む組成物である。

[0044] 紫外線硬化樹脂組成物の粘度は20 mPa・s以上1000 mPa・s以下、より好ましくは50 mPa・s以上800 mPa・s以下が好ましい。粘度が20 mPa・s未満の場合は液体状の紫外線硬化樹脂組成物を積層しにくくなる場合があり、1000 mPa・sを超えると液体状の紫外線硬化樹脂組成物が水溶性樹脂シートの凹部に充分浸入できない場合がある。

[0045] 硬化性モノマー、硬化性オリゴマーは開始剤により生成したラジカルまたは酸により重合しうる官能基を持つモノマーまたはオリゴマーである。このような官能基としてはビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、エポキシ基などが挙げられるが、この中で(メタ)アクリロイルオキシ基は特に好ましい。これらの中にはポリエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(約600 mPa・s)、1,10-デカンジオールジアクリレート(約10 mPa・s)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(約800 mPa・s)、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(約500 mPa・s)、トリプロピレングリコールジアクリレート(約10 mPa・s)、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート(約35 mPa・s)、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート(約45 mPa・s)、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート(約20 mPa・s)、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート(約350 mPa・s)、エトキシグリセリントリアクリレート(約200 mPa・s)、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(約1100 mPa・s)、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート(約1000 mPa・s)、などがある。これらは単独で用いてもよいし複数を混合して用いてもよい。

- [0046] 光重合開始剤としては公知のものが使用可能であり、例えばベンゾイン化合物、ベンゾフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物などがある。
- [0047] 本発明では必要に応じてキサントン化合物、アントラセン化合物などの公知の光増感剤を併用してもよい。
- [0048] その他の素材として紫外線硬化樹脂組成物には必要に応じてシリカ等のフィラー、エチルメタクリレートやブチルメタクリレートなどの反応性希釈剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加してもよい。
- [0049] 本発明ではこれらの樹脂を溶媒に溶解した塗布液（コーティング材）として、水溶性樹脂層20の第1の面21に積層される。溶媒としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンなどの公知の溶剤を使用できる。また先述の樹脂をラテックスの形態にして、水を分散倍とした塗布液としてもよい。
- [0050] 本発明の塗布液には架橋剤を用いることが好ましい。架橋剤としてはイソシアネート系、エポキシ系、オキサゾリン系などの公知のものを使用することができるが、反応性の観点からイソシアネート系の架橋剤が好ましい。イソシアネート系の架橋剤としては、前述のウレタン樹脂のところで述べたものを使用することができる。
- [0051] 本発明の塗布液には必要に応じて、公知の界面活性剤を添加することができる。
- [0052] 本発明の塗布液の固形分濃度には特に制限はないが、5質量%から80質量%程度が好ましい。
- [0053] また本発明の塗布液の粘度にも特に制限はないが、10 mP・sから150 mP・s程度の範囲が好ましい。
- [0054] 水不溶性樹脂層30は、水不溶性樹脂を含む塗布液を塗布後乾燥させることで、水溶性樹脂層20の第1の面21と対向する第2の面31に、水溶性樹脂層20の第1の面21の凹凸22に応じた凹凸32を有する。
- 水不溶性樹脂層30の凹凸32を除いた厚さは典型的には5 μm ～70 μm

mである。

[0055] 水不溶性樹脂層30の凹凸32の高さは典型的には10 μ m以上150 μ m以下であり、より好ましくは20 μ m以上120 μ m以下が好ましい。凹凸の間隔は、典型的には10 μ m以上400 μ m以下、より好ましくは20 μ m以上300 μ m以下が好ましい。凹凸32の山の先端部の幅は0 μ m以上40 μ m以下、より好ましくは0 μ m以上30 μ m以下が好ましい。

[0056] 凹凸32の山の形状は、典型的には頂角が20°以上で45°以下の三角形である。凹凸32の山の形状は、他の形状であってもよい。凹凸32の形状は、水溶性樹脂層20の凹凸22の形状により決定される。

<<粘着層>>

なお、水不溶性樹脂層30には必要に応じて、図4に示すように、水不溶性樹脂層30の水溶性樹脂層20側の面の反対面に粘着層60を設けてもよい。

[0057] 粘着層60の粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコーン系などの公知のものを用いることができる。粘着層60の厚みは10 μ mから30 μ m程度が好ましい。粘着層60の水不溶性樹脂層30側の面の反対面には、離型フィルム（図示せず）を張り合わせることが好ましい。

[0058] また、図5に示すように、水不溶性樹脂層30の水溶性樹脂層20側の面の反対面に基材70を設けてもよい。基材70としては可撓性があるものであれば特に制限はない。例えばポリエステル、ポリオレフィン等の公知のポリマーシートを用いることができる。中でもホリエチレンテレフタレートは強度やコストの点で好ましい。基材70の厚みには特に制限はなく、例えば20 μ mから100 μ m程度のものを用いることができる。基材70の両面には接着性を改良するために、コロナ処理や火炎処理のような表面処理を施したり、アクリル系やウレタン系などの下塗り層を設けてもよい。基材70にはさらに必要に応じて加飾層、着色層などを設けてもよいし、記号や識別マーク等を施してもよい。

[0059] また、図6に示すように、基材70の水不溶性樹脂層30を積層する面の

反対面には粘着層80を設けてもよい。粘着層80としてはアクリル系、ゴム系、シリコン系などの公知のものを用いることができる。粘着層80の厚みは10 μ mから30 μ m程度が好ましい。粘着層80の基材70の反対側の面には、離型フィルム（図示せず）を張り合わせることが好ましい。

＜凹凸形状形成用転写シートの製造方法＞

図3は凹凸形状形成用転写シート10を製造する工程を示す説明図である。

＜＜水溶性樹脂層の形成方法＞＞

25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/ μ m以上で1.0秒/ μ m以下である水溶性樹脂からなる水溶性樹脂シート2がロール状になった供給ロール1を準備する。

[0060] なお、水溶性樹脂シート2の作成方法は特に限定されるものではないが、例えば支持体層50上にポリビニルアルコールを含む水溶液を塗布後乾燥する方法等で作成できる。塗布方法は特に限定されるものではなく、スライドコーター、グラビアコーターやカーテンコーターなどの公知の方法を用いることができる。水溶性樹脂シート2は1層から成っていても、2層以上からなっているもよい。また水溶性樹脂シート支持体にポリビニルアルコールを含む水溶液を塗布後乾燥したものを2組用意して、それぞれの塗布層どうしをポリビニルアルコール系接着剤で貼合して、その後水溶性樹脂シート支持体を剥離する方法で形成してもよい。水溶性樹脂シートは水溶性樹脂シート支持体を剥離したものでもよいし、一方の面に水溶性樹脂シート支持体を有したものでもよい。

[0061] また、支持体層50は、当該支持体層50と水溶性樹脂層20との接着力を調整するための表面処理（図示せず）を設けてもよい。表面処理としては、コロナ処理、プライマ処理、粘着処理、アンカー処理などを使用できる。該支持体層と該水溶性樹脂層の間のピール剥離力は2g/cm以上70以下、より好ましくは、20g/cm以上50g/cm以下であることで、以降の工程における凹凸形成時や加工時に剥離することがない。

[0062] さらに、支持体層50の水溶性樹脂層20との対向面の反対側の面には、必要に応じて滑りを改良するための層（図示せず）を設けてもよく、事前に設けておいてもよいし、凹凸形状形成用転写シート10を製造後に設けてもよい。

<<凹部の加工方法>>

供給ロール1より送り出された水溶性樹脂シート2を加熱凹凸ローラ3と加圧ローラ4との間を走行させる。これにより、水溶性樹脂シート2の第1の面に加熱凹凸ローラ3の表面に形成された凹凸が形成される。凹凸が形成された水溶性樹脂シート2が図1に示した水溶性樹脂層20を構成する。つまり、25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/ μm 以上で1.0秒/ μm 以下である水溶性樹脂からなり、第1の面に凹凸を有する水溶性樹脂層20が準備される。本実施形態に係る製造方法では、水溶性樹脂層20がラテックス又は可塑剤を含有しており、また水溶性樹脂層20が25℃の蒸留水に対する溶解時間が1.0/ μm 以下である水溶性樹脂からなるので、加熱凹凸ローラ3を使って凹凸形状を形成する際に、精度よく凹凸形状を転写することができる。

<<水不溶性樹脂層の形成方法>>

以下、水不溶性樹脂を溶媒に溶解した塗布液（コーティング材）を例に説明する。

[0063] 凹凸が形成された水溶性樹脂シート2の第1の面にコーティング材供給器5よりコーティング材料6を供給して、第1の面にコーティング材料6を塗布する。水溶性樹脂シート2の第1の面に塗布されたコーティング材料6が図1に示した水不溶性樹脂層30を構成する。つまり、第1の面に塗布液が塗布される。塗布方法には特に制限がなくバーコーター、スライドコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ダイコーターなどの公知の方法を用いることができる。この際の水不溶性樹脂のウェット塗布量は10g/ m^2 以上200g/ m^2 以下程度が好ましい。

[0064] 塗布液を乾燥する条件には特に制約はなく、室温で自然乾燥する方法、4

0℃から150℃程度で加熱乾燥する方法などを用いることができる。さらに、乾燥後架橋剤の反応を進めるため40℃～80℃程度の温度で2時間から24時間程度加熱処理することも好ましい。

[0065] 例えば、コーティング材料6が塗布された水溶性樹脂シート2を加熱装置7により80～120℃で2～30分、加熱する。この加熱によりコーティング材料6の溶媒を揮発して乾燥し、硬化させる。これにより、図1に示した、水溶性樹脂層20と水不溶性樹脂層30とが積層された凹凸形状形成用転写シート10が製造される。つまり、水溶性樹脂層20の第1の面に水不溶性樹脂層30が形成される。

[0066] なお、水不溶性樹脂層30には必要に応じて保護シート（図示せず）などを貼合してもよい。

[0067] 水不溶性樹脂層がポリウレタンやアクリル樹脂である場合には、前述の加熱により硬化層を形成するが、水不溶性樹脂層が紫外線硬化樹脂組成物の場合には紫外線照射により紫外線硬化樹脂組成物を硬化して硬化層を形成する。紫外線照射により硬化層を形成する方法では高い温度で長時間の加熱が不要であるので、凹凸形状形成用転写シートが熱によるダメージを受けない。

[0068] 本発明に係る紫外線硬化樹脂組成物は紫外線硬化樹脂組成物側から紫外線を照射して硬化させてもよいし、水溶性樹脂シート側から紫外線を照射して硬化させてもよい。基材70を設ける場合には、水溶性樹脂シート側から紫外線を照射することで、基材側は紫外線が透過する様、透明である必要がなくなり、基材を着色したり、基材に不透明な層を自由に積層できるようになる。また、基材70を設ける場合には、水溶性樹脂層20の第1の面に紫外線硬化樹脂組成物を塗布し、更に基材70を積層させてから紫外線を照射させてもよいし、基材70に紫外線硬化樹脂組成物を塗布し、そこへ水溶性樹脂層20の第1の面を積層させてから紫外線を照射させてもよい。

光源としてはキセノンランプ、水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線LEDランプなどを用いることができる。照射エネルギーは重合開始剤の種類

や紫外線硬化樹脂組成物によるが、 $10 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度が望ましい。

[0069] 本発明では紫外線で硬化させた後に、必要に応じて加熱処理を行ってもよい。加熱温度と時間は $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ 分} \sim 120 \text{ 分}$ 程度が好ましい。この加熱により紫外線硬化樹脂組成物の硬化がさらに進み、水不溶性樹脂層30の強度が向上する。

[0070] コーティング材料6が硬化した水溶性樹脂シート2である凹凸形状形成用転写シート10をロール状に巻き取る。ロール巻き11とすることで、凹凸形状形成用転写シート10の嵩が減り、搬送や保管がし易くなる。また、凹凸形状形成用転写シート10の露出面積が減り、湿気がシート表面よりシート内部に吸収され難くなる。一方、水溶性樹脂層20が 25°C の蒸留水に対する溶解時間が $1.0 / \mu\text{m}$ 以下である水溶性樹脂からなるので、上記の搬送や保管する際に、水溶性樹脂層の形状が崩れることがなくなる。

<<粘着層の形成方法>>

本発明では、凹凸形状形成用転写シート10の水不溶性樹脂層30の水溶性樹脂層と接する面の反対面に粘着層60を設けてもよい。粘着層積層方法は特に限定されるものではないが、例えば疎水性ポリマーシート上に粘着剤を塗工した後に、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で $1 \sim 30 \text{ 分}$ 加熱キュアさせ、水不溶性樹脂層30へ貼合させる方法で積層してもよいし、直接、水不溶性樹脂層30へ塗工する方法で形成してもよい。

<被転写体表面へ凹凸形状を形成する方法>

以下、水不溶性樹脂を溶媒に溶解した塗布液（コーティング材）を例に説明する。

図7は被転写体に凹凸形状形成用転写シート10を使って凹凸形状を形成する工程の一例を示す図である。

[0071] 被転写体40の表面にコーティング材41を塗布する（図7（a））。コーティング材41は凹凸形状形成用転写シート10の水不溶性樹脂層30と同じ材料を用いることが好ましい。ただし、本発明はコーティング材41を

水不溶性樹脂層 30 と同じ材料を用いることに限定されない。コーティング材 41 としては、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、アクリル樹脂系、アクリルーウレタン樹脂系、ポリウレタン樹脂系、エポキシ樹脂系、塩化ゴム系、オレフィン樹脂系、紫外線硬化系、シリコーン樹脂系、電子線硬化系、珪素樹脂系、石油系、ビニル樹脂系、フェノール樹脂系、フッ素樹脂系、ポリエステル樹脂系、メラミン樹脂系、ラッカー系などを用いることができる。コーティング材 41 としてプライマ塗料等を用いてもよい。

[0072] コーティング材 41 を介して被転写体 40 の表面に凹凸形状形成用転写シート 10 を貼り付ける（図 7（b））。凹凸形状形成用転写シート 10 の水不溶性樹脂層 30 とコーティング材 41 とが接するように、被転写体 40 の表面に凹凸形状形成用転写シート 10 を配置し、凹凸形状形成用転写シート 10 の水溶性樹脂層 20 側より圧力をかけて、被転写体 40 の表面に凹凸形状形成用転写シート 10 を貼り付ける。典型的には、ロール巻き 11 の凹凸形状形成用転写シート 10 から送り出したシートを所定の大きさに切断し、切断した凹凸形状形成用転写シート 10 を被転写体 40 の表面に貼り付ける。

[0073] 被転写体 40 の表面に貼り付けた凹凸形状形成用転写シート 10 の水溶性樹脂層 20 を除去して被転写体 40 の表面に水不溶性樹脂層 30 を残存させ、被転写体 40 の表面に水不溶性樹脂層 30 からなる凹凸形状を露出させる（図 7（c））。水溶性樹脂層 20 の除去は、典型的には、作業者が水洗い、すなわち被転写体 40 の表面に貼り付けた凹凸形状形成用転写シート 10 の表面にホースから水を噴出して水圧によって水溶性樹脂層 20 を除去する。水洗いの条件としては、例えば温水を使用するのがよく、その際にスポンジ、ブラシなどを使用してもよい。本実施形態に係る形成方法では、水溶性樹脂層 20 は、25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/μm以上である水溶性樹脂からなるので、水洗いの際により短時間で水溶性樹脂層 20 を除去できる。

[0074] なお、本発明に係る形成方法は、上記の態様に限定させない。

[0075] 例えば図8に示すように、被転写体40の表面にコーティング材41を塗布する代わりに、凹凸形状形成用転写シート10の水不溶性樹脂層30にコーティング材41を塗布し、それを被転写体40の表面に貼り付ける。その後、図示はしないが、凹凸形状形成用転写シート10の水溶性樹脂層20を除去して被転写体40の表面に水不溶性樹脂層30を残存させ、被転写体40の表面に水不溶性樹脂層30からなる凹凸形状を露出させてもよい。

[0076] また、図4に示した構成の凹凸形状形成用転写シート10を用いた場合には、図9に示すように、凹凸形状形成用転写シート10の粘着層60を被転写体40の表面に直接貼り付ける。その後、図示はしないが、凹凸形状形成用転写シート10の水溶性樹脂層20を除去して被転写体40の表面に水不溶性樹脂層30を残存させ、被転写体40の表面に水不溶性樹脂層30からなる凹凸形状を露出させてもよい。

[0077] 更に、図6に示した凹凸形状形成用転写シート10を用い、図10に示すように、凹凸形状形成用転写シート10の粘着層80を被転写体40の表面に直接貼り付ける。ここで、例えばその後、図示はしないが、凹凸形状形成用転写シート10の水溶性樹脂層20を除去して被転写体40の表面に水不溶性樹脂層30を残存させ、被転写体40の表面に水不溶性樹脂層30からなる凹凸形状を露出させてもよい。

[0078] これらの例では、水不溶性樹脂層がコーティング材からなる水不溶性樹脂層30を例に取り説明したが、不溶性樹脂層はポリウレタン又はアクリル樹脂からなるものであってもよいし、水不溶性樹脂層は紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂からなるものであってもよい。また、図7～10に示した水溶性樹脂層20へ支持体層50と滑りを改良するための層を設けてもよい。

[0079] <実施例1>

以下実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例の内容を本発明の趣旨を変更したものは、もちろん本発明に含まれる。

[0080] まず、水溶性樹脂層20の「溶解性」及び「凹凸加工性」を評価するため

に行った実験結果を以下に示す。

[0081] 本実験では、凹凸形状形成用転写シート 10 の水溶性樹脂層 20 を構成する水溶性樹脂シートの材料として以下のポリビニルアルコール（PVA）とポリビニルピロリドン（PVP）の組成部を用いた。場合に応じて、ラテックスを添加した。また、色素も添加した。

[0082] PVA：「PVA-117」 クラレポバール 28-98 株式会社クラレ

「PVA-205」 クラレポバール 5-88 株式会社クラレ

「PVA-217」 クラレポバール 22-88 株式会社クラレ

[表1]

	重合度	けん化度
PVA-117	1700	98.0～99.0
PVA-205	500	86.5～89.0
PVA-217	1700	87.0～89.0

PVP：「K15」 ポリビニルピロリドン K15 東京化学工業株式会社

「K30」 ポリビニルピロリドン K30 東京化学工業株式会社

「K90」 ポリビニルピロリドン K95 東京化学工業株式会社

[表2]

	重合度
K15	90
K30	360
K90	3243

ラテックス：スチレン・ブタジエン系ラテックス「LX407S6」 日本ゼオン株式会社

可塑剤：「グリセリン」 東京化成工業株式会社

色素：「Asid Red 18」 東京化成工業株式会社

[0083] 1. 水溶性樹脂シートを以下のとおり製作した。

(1) 蒸留水にPVA粒子を加え90℃に加熱して完全に溶解させた後、この溶液を室温まで冷却してPVP粒子とラテックスを順に加え混合した。さらに微量の色素を加え溶液を着色し、水溶液を作製した。

[0084] (2) 得られた水溶液を、バーコーターを用いて塗布し、常温乾燥により厚み100μmの膜（水溶性樹脂シート）とした。

[0085] 2. 溶解性の評価方法

(1) 2×3cmにカットした水溶性樹脂シートの治具固定用耳を除く2cm角の範囲を、厚み計にて膜厚を測定した。

[0086] (2) 1Lのビーカーに蒸留水800mLを入れ、25℃を保ちながらスターラー（600rpm）により攪拌している中へ、治具に固定した2cm角の水溶性樹脂シートを浸漬させ、浸漬させてから溶解するまでの時間を測定した。ここでの溶解とは、直径1mm以下の不溶微粒子となった状態とした。

[0087] 3. 凹凸加工性の評価方法

(1) 凹凸形状の凸部が加工された金型（加熱凹凸ローラ3に相当）をオーブンで130℃に加熱した。凸部は高さ50μm、頂角45度の二等辺三角形が20本並行に並んだ溝であり、溝の間隔は100μmである。

[0088] (2) 金型をオーブンから取り出し水溶性樹脂シートに50kgf/cmで押し付けて、凹部を加工した。

[0089] (3) 水溶性樹脂シートへの凹凸の転写具合を、ディノライトを用いて断面評価した。

[0090] 評価結果を表3に示す。

[表3]

No.		1	2	3	4	5	6	7
PVA	品名	205	205	205	205	205	217	205
	重合度	500	500	500	500	500	1700	500
	けん化度	88	88	88	88	88	88	88
PVP	品名	K15	K30	K30	K30	K30	K30	..
	重合度	90	360	360	360	360	360	..
	PVA/PVP	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	10/0
ラテックス	%	0	0	10	40	60	0	0
可塑剤	%	0	0	0	0	0	0	0
溶解性		○	○	○	○	△	△	×
	秒/ μm	0.5	0.4-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	1.1	1.5
吸湿性		×	○	○	○	○		
加熱融強度			×	○	○	○		
凸凹加工性				○	○	△		
No.		8	9	10	11	12	13	
PVA	品名	205	205	210	117	205	206	
	重合度	500	500	1000	1700	500	500	
	けん化度	88	88	88	99	88	88	
PVP	品名	K30	K30	K30	K30	K90	K30	
	重合度	260	360	360	360	3243	360	
	PVA/PVP	9/1	1/9	1/1	1/1	1/1	1/1	
ラテックス	%	0	0	40	40	10	0	
可塑剤	%	0	0	0	0	0	5	
溶解性		△	○	○	×	○	○	
	秒/ μm	1.1	0.4	0.8	2	0.8	0.8-0.6	
吸湿性			×	○		○	○	
加熱融強度				○		○	○	
凸凹加工性				○		△	○	

上記評価結果から以下の結論を得た。

[0091] 1. PVAについて

「PVA-117」は、溶解性が悪い。けん化度が高いと考えられる。

「PVA-205」は、PVPとの組み合わせにより溶解度がよい。

「PVA-217」は、PVPとの組み合わせにより溶解度が向上するが、
「PVA-205」より劣る。

[0092] 2. 「PVA-205」とPVPとの組み合わせについて

(1) 「K15」との組み合わせ

「PVA-205」と「K15」との質量比が1:1の場合には130℃
での曲げにより割れが発生した。

「PVA-205」と「K15」との質量比が1:3の場合には常温吸湿
性が高い。

[0093] (2) 「K30」との組み合わせ

「PVA-205」と「K30」との質量比が1:1の場合には130℃
での曲げにより割れが発生した。

[0094] 「PVA-205」と「K30」との質量比が1:3の場合には「K15」の同条件の場合と比べて常温吸湿性が低い。

[0095] (3) 「K90」との組み合わせ

「PVA-205」と「K90」との質量比が1:1の場合には同条件の「K15」及び「K30」より溶解性が劣る。

3. ラテックスについて

溶解性を維持しつつ、130℃での割れを対策するには、ラテックスを含有させることが有効であることが分かった。

[0096] なお、PVAの重合度を上げる、又は、PVPの重合度を上げる、という方法は130℃での割れ対策として有効であるが、溶解性が落ちる。また、ラテックスや可塑剤の含有量が多すぎても、凹凸形状保持性が落ちる。

4. 結論

以上より、次のような結論を得た。

[0097] PVA:PVP=1:1に対し、ラテックスを10~40質量パーセント含有させたときに、「溶解性」、「130℃での膜強度」及び「130℃での凹凸の加工性」の点でより結果が得られる。

[0098] <実施例2>

次に、支持体を有する水溶性樹脂シートの水溶性樹脂層と支持体層の間の「剥離力」を評価するために行った実験結果を以下に示す。

本実験では、水溶性樹脂シートの材料として以下のポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ラテックスを用いた。

[0099] PVA:「PVA-205」 クラレポバール5-88 株式会社クラレ
PVP:「K30」 ポリビニルピロリドンK30 東京化成工業株式会社

ラテックス:スチレン・ブタジエン系ラテックス「LX407S6」 日本ゼオン株式会社

[0100] 1. 支持体を有する水溶性樹脂シートを以下のとおり製作した。

(1) 水溶性樹脂シートの支持体として厚さ50μmの2軸延伸ポリエチレ

ンテレフタレートのシートを準備し、片面に表面処理（ $100\text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ の処理強度でコロナ処理）を実施した。

[0101] (2) 処理面に、 $\text{PVA} : \text{PVP} = 1 : 1$ にラテックスを30質量パーセントを溶解させた水溶液をバーコーターを用いて塗布し、常温乾燥により厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の膜（水溶性樹脂シート）を製作した。

[0102] 2. 剥離力の評価方法

(1) 凹凸形状の凸部が加工された金型（加熱凹凸ローラ3に相当）を 130°C に加熱した。凸部は高さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、頂角 45 度の二等辺三角形が 1000 本平行に並んだ溝であり、溝の間隔は $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0103] (2) 金型を水溶性樹脂シートの水溶性樹脂層面へ $50\text{ kgf} / \text{cm}$ で押し付けて、凹部を形成し、この時の水溶性樹脂層と支持体層の間の剥離有無を評価した。

評価結果を表4に示す。

[表4]

	静止での凹凸加工	搬送での凹凸加工（長尺）
表面処理無し（剥離力約 1 g ）	○ 剥離無し	× 剥離有り
表面処理有り（剥離力約 5 g ）	○ 剥離無し	○ 剥離無し

上記評価結果から以下の結論を得た。

支持体を有する水溶性樹脂シート（長尺）を搬送しながら凹凸加工や凹凸形成を行うには、支持体への表面処理により、水溶性樹脂層と支持体層の間の剥離を防止することができる。ただし、水溶性樹脂の水洗工程を考慮し、水溶性樹脂層と支持体層の間のピール強度の上限は手で剥離できる強度が好ましい。

[0104] <実施例3>

更に、水不溶性樹脂層を変更した実験結果を以下に示す。

本実験では、水溶性樹脂シートの材料として以下のポリビニルアルコール（ PVA ）、ポリビニルピロリドン（ PVP ）、ラテックスを用いた。また、色素も添加した。

PVA : 「 $\text{PVA}-205$ 」 クラレポパール5-88 株式会社クラレ

PVP : 「K30」 ポリビニルピロリドンK30 東京化成工業株式会社

ラテックス : スチレン・ブタジエン系ラテックス「LX407S6」 日本ゼオン株式会社

色素 : G 東京化成工業株式会社

[0105] 1. 支持体を有する水溶性樹脂シートを以下のとおり製作した。

(1) 水溶性樹脂シートの支持体として厚さ $50\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシートを準備し、片面に表面処理($100\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ の処理強度でコロナ処理)を実施した。

(2) 処理面に、PVA:PVP=1:1にラテックスを30質量パーセントを溶解させた水溶液をバーコーターを用いて塗布し、 80°C で15分乾燥して厚さ $80\mu\text{m}$ の塗布層を形成した。この塗布操作をあと1回繰り返して厚さ $160\mu\text{m}$ の塗布層を形成した。

[0106] 2. 水溶性樹脂シートへの凹凸加工

(1) 凹凸形状の凸部が加工された金型(加熱凹凸ローラ3に相当)を 130°C に加熱した。凸部は高さ $50\mu\text{m}$ 、頂角 45° の二等辺三角形が1000本平行に並んだ溝であり、溝の間隔は $100\mu\text{m}$ である。

[0107] (2) 金型を水溶性樹脂シートの水溶性樹脂層面へ $50\text{kgf}/\text{cm}$ で押し付けて、凹部を形成した。

[0108] ≪実施例3A-1≫

3. 水不溶性樹脂として下記を用いた。

[0109] 紫外線硬化樹脂: UV681 パーマボンド社(粘度: $90\text{mPa}\cdot\text{s}$)

[0110] 4. 凹凸形状形成用転写シートは以下の通り製作した。

まず、基材を以下の通り製作した。(図6の70と80に相当)

厚さ $50\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシートの片面を $100\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ の処理強度でコロナ処理した。この処理面に紫外線硬化インクで黒色のストライプ状の模様を形成した。

さらにこの反対面に離型フィルム付きの粘着シートを貼合した。

次に、基材のストライプ状の模様を形成した面に、ドクターブレードを用いて前述の紫外線硬化樹脂組成物を厚み $200\mu\text{m}$ になるように塗布した。次いでこの上に上記水溶性樹脂シートを積層して $0.03\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で20秒間加圧した。なお、水溶性樹脂シートは凹部を形成した面が紫外線硬化樹脂組成物と接する向きに積層した。

[0111] 次いで高圧水銀灯を用いて $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーで紫外線硬化樹脂組成物を硬化させて硬化層を得た。

[0112] 次いで、 110°C で20分間加熱処理を行った。

[0113] 以上の工程で凹凸形状形成用転写シートを製作した。

5. 凹凸形状形成は以下のとおり実施した。

[0114] 上記で作成した凹凸形状形成用転写シートから $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の試料を切り出した。この試料の基材側の裏面の離型フィルムを剥離して、粘着層を介して凹凸形状形成用転写シートをジュラルミン板に貼合した。貼合にはプラスチック製のヘラを用いた。

[0115] 次いで表面の水溶性樹脂シート支持体を剥離した。

[0116] その後、表面の水溶性樹脂シートを水洗除去した。水洗には水道水を水溶性樹脂シートの表面に吹き付ける方法で行った。水溶性樹脂シートが除去されたことは目視で確認した。

[0117] 以上の工程で凹凸形状を形成した。

[0118] 形成した凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

《実施例3A-2》

紫外線硬化樹脂組成物を以下のように変更した以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-2を実施した。紫外線硬化樹脂組成物を基材上に塗布した際に端部が広がって、この部分の厚みが薄くなったこと以外は実施例3A-1と同様な良好な凹凸形状を得ることができた。

・紫外線硬化樹脂組成物

粘度約 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$

1、10-デカンジオールジアクリレート 80質量部

トリプロピレングリコールジアクリレート 20質量部

光開始剤 イルガキュア907 6質量部

[0119] 《実施例3A-3》

紫外線硬化樹脂組成物を以下のように変更した以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-3を実施したところ、実施例3A-1と同様な良好な凹凸形状を得ることができた。

・紫外線硬化樹脂組成物

粘度約35 mPa・s

ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート 60質量部

2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート 30質量部

ポリエチレングリコール#200ジアクリレート 10質量部

光開始剤 イルガキュア907 6質量部

[0120] 《実施例3A-4》

紫外線硬化樹脂組成物を以下のように変更した以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-4を実施したところ、実施例3A-1と同様な良好な凹凸形状を得ることができた。

・紫外線硬化樹脂組成物

粘度約300 mPa・s

エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート 80質量部

エトキシグリセリントリアクリレート 20質量部

光開始剤 イルガキュア907 6質量部

[0121] 《実施例3A-5》

紫外線硬化樹脂組成物を以下のように変更した以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-5を実施したところ、実施例3A-1と同様な良好な凹凸形状を得ることができた。

・紫外線硬化樹脂組成物

粘度約700 mPa・s

エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート 20質量部

ペンタエリスリトールトリアクリレート 80質量部

光開始剤 イルガキュア907 6質量部

[0122] 《実施例3A-6》

紫外線硬化樹脂組成物を以下のように変更したこと、水溶性樹脂シートを積層して 0.06 Kg/cm^2 の圧力で30秒間加圧したこと以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-6を実施したところ、実施例3A-1と同様な良好な凹凸形状を得ることができた。

・紫外線硬化樹脂組成物

粘度約 $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$

エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート 80質量部

エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート 10質量部

ジペンタエリスリトールポリアクリレート 10質量部

光開始剤 イルガキュア907 6質量部

[0123] 《実施例3A-7》

実施例3A-1と同様の方法で凹凸形状形成用転写シートを作成した。

次いで、凹凸形状形成用転写シートの水溶性樹脂シート支持体側の表面に粘着剤を介して坪量が 70 g/m^2 の紙（滑り層）を貼合した。

その後は実施例1と同様にして凹凸形状を形成した。凹凸形状形成用転写シートをジュラルミン板に貼合する際にプラスチック製のヘラの滑りが良好で作業性が良かった。

形成した凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0124] 《実施例3A-8》

水溶性樹脂シート支持体として厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートのシートの両面を $100\text{ W}\cdot\text{min/m}^2$ の処理強度でコロナ処理した。

この一方の面に下記塗布液を乾燥塗布量が 18 g/m^2 となるように塗布し

て、120℃で20分間乾燥して塗布層(滑り層)を形成した。

・塗布層塗布液

バイロナルMD1245 (東洋紡株式会社製水性ポリエステル樹脂
濃度30%) 30質量部

アクリル微粒子MX2000 (綜研化学株式会社製、粒径20 μm)
8質量部

純水を加えて100gとした。

次いで、この反対面に実施例3A-1と同様にして水溶性樹脂シートを形成した。

この水溶性樹脂シートを用いて実施例3A-1と同様にして凹凸形状を形成した。凹凸形状形成用転写シートをジュラルミン板に貼合する際にプラスチック製のヘラの滑りが良好で作業性が良かった。

形成した凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0125] 《実施例3A-9》

水溶性樹脂シートにブリリアントブルーを添加しなかったこと以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-9を実施した。

水溶性樹脂シートの水洗除去時に、除去の程度が目視で判りにくいという点に注意を払った。得られた凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0126] 《実施例3A-10》

紫外線硬化樹脂組成物を硬化する際の照射エネルギーを700 mJ/cm^2 としたことと、硬化後の110℃で20分間の加熱処理を行わなかったこと以外は実施例3A-1と同様にして実施例3A-10を実施した。

得られた凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0127] 《実施例3A-11》

水不溶性樹脂層を介して凹凸形状を形成した以外は実施例3A-1と同様

にして実施例 3 A - 1 1 を実施した。

10 cm × 10 cm に切り出した水溶性樹脂シートの凹部を形成した面に実施例 3 A - 1 の紫外線硬化樹脂組成物を積層し凹凸形状形成用転写シートを作製した後、ジュラルミン板に貼合した。次いで高圧水銀灯を用いて 500 mJ / cm² のエネルギーで紫外線硬化樹脂組成物を硬化させた。その後の操作は実施例 3 A - 1 と同様にして実施例 3 A - 1 1 を実施した。

得られた凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0128] 《実施例 3 B - 1》

紫外線硬化樹脂組成物を以下のポリウレタン樹脂に変更した。

3. 水不溶性樹脂として下記を用いた。

Aerodur 3002 Clear Coat (アクゾノーベル社)

4. 凹凸形状形成用転写シートは以下の通り作製した。

第 1 の面に凹凸を有する水溶性樹脂層にドクターブレードを用いて前述のポリウレタン樹脂を厚み 20 μm になるように塗布し、12 時間自然乾燥により硬化させて硬化層を得て、凹凸形状形成用転写シートを作製した。

5. 凹凸形状形成は以下のとおり実施した。

上記で作成した凹凸形状形成用転写シートから 10 cm × 10 cm の試料を切り出した。この試料の水不溶性樹脂層側の面にドクターブレードを用いて前述のポリウレタン樹脂を厚み 20 μm になるように塗布しジュラルミン板に貼合した。貼合にはプラスチック製のヘラを用いた。

次いで実施例 3 A - 1 と同様に水溶性樹脂シートの水洗除去を行った所、実施例 3 A - 1 と同様に良好な凹凸形状を得ることができた。

[0129] 《実施例 3 B - 2》

ポリウレタン樹脂を以下のように変更した以外は実施例 3 B - 1 と同様にして実施例 3 B - 2 を実施したところ、実施例 3 B - 1 と同様な良好な凹凸形状を得ることができた。

Aerodur 3001 Base Coat (アクゾノーベル社)

[0130] ≪実施例3B-3≫

ポリウレタン樹脂を以下のように変更した以外は実施例3B-1と同様に
して実施例3B-3を実施したところ、実施例3B-1と同様な良好な凹凸
形状を得ることができた。

Desothane ハードディスク 9008 Buffable Clear Coat (PPG社)

[0131] ≪実施例3B-4≫

粘着層を介して凹凸形状を形成した以外は実施例3B-1のポリウレタン
樹脂用いて実施した。

4. 凹凸形状形成用転写シートは以下の通り作製した。

第1の面に凹凸を有する水溶性樹脂層にドクターブレードを用いて前述の
ポリウレタン樹脂を厚み20 μ mになるように塗布し、12時間自然乾燥に
より硬化させて水不溶性樹脂層を得た後、離型フィルム付きの粘着シートを
貼合し、凹凸形状形成用転写シートを作製した。

5. 凹凸形状形成は以下のとおり実施した。

上記で作成した凹凸形状形成用転写シートから10cm×10cmの試料
を切り出した。この試料の基材側の裏面の離型フィルムを剥離して、粘着層
を介して凹凸形状形成用転写シートをジュラルミン板に貼合した。貼合には
プラスチック製のヘラを用いた。

次いで表面の水溶性樹脂シート支持体を剥離した。

その後、表面の水溶性樹脂シートを水洗除去した。水洗には水道水を水溶
性樹脂シートの表面に吹き付ける方法で行った。水溶性樹脂シートが除去さ
れたことは目視で確認した。

得られた凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、
凹部の形状を正しく再現していた。

[0132] ≪実施例3B-5≫

実施例3B-4と同様の方法で凹凸形状形成用転写シートを作成した。

次いで、凹凸形状形成用転写シートの水溶性樹脂シート支持体側の表面に粘着剤を介して坪量が 70 g/m^2 の紙（滑り層）を貼合した。

その後は実施例3B-4と同様にして凹凸形状を形成した。凹凸形状形成用転写シートをジュラルミン板に貼合する際にプラスチック製のヘラの滑りが良好で作業性が良かった。

形成した凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0133] <実施例3B-6>

水溶性樹脂シート支持体として厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）のシートの両面を $100\text{ W}\cdot\text{min/m}^2$ の処理強度でコロナ処理した。

この一方の面に下記塗布液を乾燥塗布量が 18 g/m^2 となるように塗布して、 120°C で20分間乾燥して塗布層（滑り層）を形成した。

・塗布層塗布液

バイロナルMD1245（東洋紡株式会社製水性ポリエステル樹脂濃度30%） 30質量部

アクリル微粒子MX2000（綜研化学株式会社製、粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ） 8質量部
純水を加えて 100 g とした。

次いで、この反対面に実施例3と同様にして水溶性樹脂シートを形成した。

この水溶性樹脂シートを用いて実施例3B-4と同様にして凹凸形状を形成した。凹凸形状形成用転写シートをジュラルミン板に貼合する際にプラスチック製のヘラの滑りが良好で作業性が良かった。

形成した凹凸形状を光学顕微鏡で観察したところ、欠け等の破損もなく、凹部の形状を正しく再現していた。

[0134] <その他>

本発明を航空機に適用する場合、航空機をメンテ用のドックに入れて本発明に係る塗布作業をすると想定しているが、本発明によればその作業日数を

短縮でき、塗布作業に要する費用を抑えることができる。また、作業日数を短縮できるので、運航スケジュールに与える影響を小さくすることができる。

[0135] 本発明は、上記の実施形態には限定されるものではなく種々変更を加え得ることは勿論である。

[0136] 本発明は、航空機の機体に限らず、自動車のボディー、船の船体表面、スクリュース表面、ロケット、電車等の輸送系分野に適用できる。また、スキーなどの高速のスピードを伴うスポーツや水泳等のスポーツ分野等に適用可能であり、スキー板やウェア、水着などにも適用可能である。また、流体が流れるパイプラインにも適用可能である。また、回転物体である風車にも適用可能である。

符号の説明

- [0137] 2 : 水溶性樹脂シート
3 : 加熱凹凸ローラ
6 : コーティング材料
10 : 凹凸形状形成用転写シート
11 : 凹凸形状形成用転写シートのロール巻き
20 : 水溶性樹脂層
21 : 第1の面
22 : 凹凸
30 : 水不溶性樹脂層
32 : 凹凸
40 : 被転写体
41 : コーティング材
50 : 支持体層
60 : 粘着層
70 : 基材
80 : 粘着層

請求の範囲

- [請求項1] 25℃の蒸留水に対する溶解時間が0.2秒/μm以上で1.0秒/μm以下である水溶性樹脂からなり、その第1の面に凹凸を有する水溶性樹脂層と、
前記第1の面に積層された水不溶性樹脂層と
を具備する凹凸形状形成用転写シート。
- [請求項2] 請求項1に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、
前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドン
を含有し、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの合計質
量が前記水溶性樹脂の全量に対して40質量パーセント以上で100
質量パーセント未満である
凹凸形状形成用転写シート。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、
前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールの重合度が250以上で
1000以下であり、ポリビニルピロリドンの重合度が100以上で
2000以下の水溶性樹脂である
凹凸形状形成用転写シート。
- [請求項4] 請求項1乃至3のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シ
ートであって、
前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドン
との質量比が80:20～20:80の範囲にある
凹凸形状形成用転写シート。
- [請求項5] 請求項2乃至4のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シ
ートであって、
前記水溶性樹脂は、前記ポリビニルアルコールのけん化度が70%
以上で99%以下である
凹凸形状形成用転写シート。
- [請求項6] 請求項1乃至5のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シ

ートであって、

前記水溶性樹脂層は、ラテックス又は可塑剤を含有する
凹凸形状形成用転写シート。

[請求項7]

請求項6に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、

前記水溶性樹脂層は、ラテックスを2質量パーセント以上で50質量パーセント以下含有する

凹凸形状形成用転写シート。

[請求項8]

請求項6に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、

前記水溶性樹脂層は、可塑剤を2質量パーセント以上で10質量パーセント以下含有する

凹凸形状形成用転写シート。

[請求項9]

請求項1乃至8のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、

当該凹凸形状形成用転写シートは、ロール状に巻き取られた長尺シートからなる

凹凸形状形成用転写シート。

[請求項10]

請求項1乃至9のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、

前記水溶性樹脂層の前記第1の面の反対面に積層された支持体層を具備し、

前記支持体層と前記水溶性樹脂層の間のピール剥離力が2g/cm以上70g/cm以下である

凹凸形状形成用転写シート。

[請求項11]

請求項1乃至10のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シートであって、

前記支持体層の前記水不溶性樹脂層と接する面の反対面に滑り層を具備する凹凸形状形成用転写シート。

[請求項12]

請求項1乃至11のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写

シートであって、

前記水不溶性樹脂層の前記水溶性樹脂層の第 1 の面と対向する面と
反対の面側に積層された粘着層
を具備する凹凸形状形成用転写シート。

[請求項13] 請求項 1 乃至 1 2 のうちいずれか 1 項に記載の凹凸形状形成用転写
シートであって、

前記水不溶性樹脂層は、コーティング材からなる
凹凸形状形成用転写シート。

[請求項14] 請求項 1 乃至 1 3 のうちいずれか 1 項に記載の凹凸形状形成用転写
シートであって、

前記水不溶性樹脂層は、ポリウレタン又はアクリル樹脂からなる
凹凸形状形成用転写シート。

[請求項15] 請求項 1 乃至 1 3 のうちいずれか 1 項に記載の凹凸形状形成用転写
シートであって、

前記水不溶性樹脂層は、紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂から
なる
凹凸形状形成用転写シート。

[請求項16] 請求項 1 乃至 1 5 のうちいずれか 1 項に記載の凹凸形状形成用転写
シートの製造方法であって、

前記第 1 の面に凹凸を有する前記水溶性樹脂層を準備する工程と、
前記第 1 の面に水不溶性樹脂層を形成する工程と
を具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項17] 請求項 1 6 に記載の凹凸形状形成用転写シートの製造方法であって
、

前記水溶性樹脂層を構成するロール状の水溶性樹脂シートを送り出
す工程と、

前記送り出された水溶性樹脂シートの第 1 の面に加熱凹凸ローラを
使って凹凸を転写する工程と

を具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項18] 請求項16又は17に記載の凹凸形状形成用転写シートの製造方法であって、

前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成した後に、当該凹凸形状形成用転写シートをロール状に巻き取る工程

をさらに具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項19] 請求項16乃至18のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シートの製造方法であって、

支持体を準備する工程と、

前記支持体層に表面処理を施す工程と、

前記支持体の表面処理を施した面に前記水溶性樹脂層を積層する工程と

を具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項20] 請求項16乃至19のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シートの製造方法であって、

前記水不溶性樹脂層の前記水溶性樹脂層の第1の面と対向する面と反対面に粘着層を積層する工程

を具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項21] 請求項16乃至20のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転写シートの製造方法であって、

前記水不溶性樹脂層は、コーティング材からなり、

前記第1の面に水不溶性樹脂層を形成する工程は、

前記第1の面に前記コーティング材となる塗布液を積層する工程と

、

前記塗布液を乾燥させて前記水溶性樹脂層の第1の面に前記水不溶性樹脂層を形成する工程と

を具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項22] 請求項16乃至20のうちいずれか1項に記載の凹凸形状形成用転

写シートの製造方法であって、

前記水不溶性樹脂層は、紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂からなり、

前記第 1 の面に水不溶性樹脂層を形成する工程は、

前記第 1 の面に前記紫外線樹脂組成物となる塗布液を積層する工程と、

前記塗布液を硬化させて前記水溶性樹脂層の第 1 の面に前記紫外線硬化樹脂組成物を硬化した樹脂からなる前記水不溶性樹脂層を形成する工程と

を具備する凹凸形状形成用転写シートの製造方法。

[請求項23]

請求項 1 乃至 15 のうちいずれか 1 項に記載の凹凸形状形成用転写シートの前記水不溶性樹脂層側を、被転写体表面に貼り付ける工程と、

前記被転写体表面に貼り付けた前記凹凸形状形成用転写シートの前記水溶性樹脂層を除去して前記被転写体表面に前記水不溶性樹脂層を残存させ、前記被転写体表面に前記水不溶性樹脂層からなる凹凸形状を露出させる工程と

を具備する凹凸形状形成方法。