



世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 B44C 1/165	A1	(11) 国際公開番号 WO97/40990 (43) 国際公開日 1997年11月6日(06.11.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01476 (22) 国際出願日 1997年4月28日(28.04.97) (30) 優先権データ 特願平8/130726 1996年4月26日(26.04.96) JP 特願平8/130727 1996年4月26日(26.04.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本写真印刷株式会社(NISSHA PRINTING CO., LTD.)(JP/JP) 〒604 京都府京都市中京区壬生花井町3番地 Kyoto, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中村祐三(NAKAMURA, Yuzo)(JP/JP) 〒604 京都府京都市中京区壬生花井町3番地 日本写真印刷株式会社内 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 蓑, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)	(81) 指定国 CA, CN, KR, <u>SG</u> US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: THERMO- AND ACTIVE ENERGY BEAM-SETTING RESIN COMPOSITION USED FOR PROTECTIVE LAYER OF TRANSFER MATERIAL, TRANSFER MATERIAL, SURFACE PROTECTING MATERIAL, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED PRODUCT OF HIGH ABRASION RESISTANCE AND HIGH CHEMICAL RESISTANCE (54) 発明の名称 転写材の保護層に用いる熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、転写材、表面保護材、及び耐磨耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法 (57) Abstract A sheet material the protective layer of which is made of a thermal reactant of a thermo- and active energy line-setting resin composition containing as effective components a polymer having a (meth)acrylic equivalent of 100-300 g/eq, a hydroxyl group value of 20-500 and a weight average molecular weight of 5,000-50,000, and multifunctional isocyanate. The protective layer provided on the surface of a molded product is cured by the irradiation with an active energy beam. Accordingly, a molded product having a high abrasion resistance and a high chemical resistance is obtained, and cracks do not occur in curved surface portions thereof. Since the protective layer is semi-cured thermally during the production of the sheet material, a large apparatus for applying an active energy beam to the protective layer is unnecessary, and the manufacturing cost decreases.		

(57) 要約

本発明のシート材は、保護層が、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる。そして、成形品の表面に設けられたこの保護層が活性エネルギー線照射により硬化される。従って、耐磨耗性及び耐薬品性に優れた成形品を得ることができ、かつ成形品曲面部においてクラックを発生させない。また、シート材作製時に加熱により保護層を半ば硬化させるため、活性エネルギー線照射に際し巨大な活性エネルギー線照射装置が不要であり、低コストで済む。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CJ	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KF	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明細書

転写材の保護層に用いる熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、転写材、表面保護材、及び耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法

発明の属する技術の分野

本発明は、耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ成形品曲面部においてクラックを発生させない、転写材の保護層に用いる熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、転写材、表面保護材、及び耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法に関する。

従来の技術

従来より、耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を形成する方法としては、離型性を有する基体シート上に保護層が形成された転写材の保護層を成形品表面に接着させ、基体シートを剥離する方法、及び、離型性を有しない基体シート上に保護層が設けられた表面保護材の基体シートを成形品表面に接着させる方法等がある。

かかる転写材及び表面保護材のようなシート材に用いる保護層としては、一般に、熱硬化性樹脂、及び活性エネルギー線硬化性樹脂が使用されている。

しかしながら、保護層として熱硬化性樹脂を用いる場合は、成形品表面の耐薬品性、耐摩耗性が一般的に劣る。

一方、保護層として活性エネルギー線硬化性樹脂を用いる場合は、保護層を構成する樹脂の架橋密度が高まり、耐薬品性、耐摩耗性は改良される。しかしながら、得られる保護層が脆くなる。その結果、接着時に保護層の成形品曲面部に沿わせた部分でクラックが発生する。

そこで、まず、保護層として形成した活性エネルギー線硬化性樹脂に活性エネルギー線を第一段照射し、樹脂を半ば硬化させてシート材を形成す

る。そして、成形品曲表面にこのシート材を用いて保護層を設け、再度、活性エネルギー線を第二段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を完全硬化させる方法も提案されている。

しかし、この方法では、第一段照射において活性エネルギー線照射が足りないと、シート材の保護層表面に流動性や粘着性が残る。その結果、シート材の取扱いが不便となる。

一方、照射量が過剰であると、接着時に成形品曲面部に位置する保護層にクラックが発生しやすくなる。

かかる問題を防止するには、第一段照射の照射量を調節する必要がある。しかしながら、ラジカル重合は、一般に反応速度が大であり、活性エネルギー線照射後も暗反応が進むため、照射量の抑制が容易でない。また、活性エネルギー線の光源ランプの劣化により照射条件が不安定になり易いという不利もある。

また、シート材は広幅で面積が大きいため、その作製時に活性エネルギー線を照射するとなると、大掛かりな照射装置を必要とし、コストがかかる。

本発明は、以上のような問題点を取り除き、耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつシート材の接着時に成形品曲面部においてクラックを発生させない、シート材の保護層に用いる樹脂組成物を提供することを目的としている。

発明の要旨

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、転写材及び表面保護材のようなシート材の保護層を形成するに当り、特定のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性組成物を用いれば、前記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明のシート材の保護層に用いる熱及び活性エネルギー硬化性樹脂組成物は、(メタ)アクリル当量100~300 g/eq、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する。

図面の簡単な説明

図1は本発明に係る転写材の一実施例を示す模式断面図である。

図2は本発明に係る転写材の他の実施例を示す模式断面図である。

図3は本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図である。

図4は本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。

図5は本発明に係る耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図である。

図6は本発明に係る耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。

発明の詳細な説明

まず、図1で、本発明の転写材106について説明する。

離型性を有する基体シート101としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの樹脂シート、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、グラシン紙、コート紙、セロハンなどのセルロース系シート、あるいは以上の各シートの複合体など、通常転写材の基体シートとして用いられるものを使用することができる。

基体シート101からの転写層105の剥離性が良い場合には、基体シート101上に転写層105を直接設ければよい。基体シート101から

の転写層105の剥離性が悪い場合は、基体シート101上に転写層105を設ける前に、離型層（非表示）を全面的に形成してもよい。

一般に、離型層は、転写後に基体シート101を剥離した際に、基体シート101とともに転写層105から離型する。離型層の材質としては、メラミン樹脂系離型剤、シリコン樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤、セルロース誘導体系離型剤、尿素樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂系離型剤、パラフィン系離型剤及びこれらの複合型離型剤などを用いることができる。離型層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、リップコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。

保護層102は、転写後に基体シート101を剥離した際に基体シート101または離型層から剥離して転写物の最外層となり、薬品や摩擦から成形品や絵柄層103を保護するための層である。この保護層102を形成するには、（メタ）アクリル当量100～300 g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いる。

保護層102で用いるポリマーは、活性エネルギー線照射時の硬化性の点から、（メタ）アクリル当量は100～300 g/e q、好ましくは150～300 g/e qとされる。（メタ）アクリル当量が300 g/e qよりも大きい場合は、活性エネルギー線照射後の耐磨耗性が不十分であり、また100 g/e q未満のものは得るのが難しい。また、併用する多官能イソシアネートとの反応性の点から、ポリマーの水酸基価は20～500、好ましくは100～300とされる。水酸基価が20未満の場合には、多官能イソシアネートとの反応が不十分であり、転写材106の保護層102の熱架橋度が低い。そのため粘着性が残存、又は耐溶剤性が不足し、転写材106の刷り重ね、

巻き取りが困難となる。また、水酸基価が500を越えるものは得ることが難しい。

ポリマーの重量平均分子量は5000～50000、好ましくは8000～40000である。ポリマーの重量平均分子量が5000未満では転写材106の保護層102の粘着性が残存、又は耐溶剤性が不足し、転写材106の刷り重ね、巻き取りが困難となり、鮮明な絵柄が得られない。また、50000を越える場合には樹脂粘度が高くなり過ぎ、インキの塗布作業性が低下する。

ポリマーの製造方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を採用できる。例えば、[1] 水酸基を含有する重合体の側鎖の一部に(メタ)アクリロイル基を導入する方法、[2] カルボキシル基を含有する共重合体に水酸基を含有する α 、 β -不飽和単量体を縮合反応させる方法、[3] カルボキシル基を含有する共重合体にエポキシ基を含有する α 、 β -不飽和単量体を付加反応させる方法、[4] エポキシ基含有重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させる方法などがある。

方法[4]を例にとり、本発明で用いるポリマーの製造方法をより具体的に説明する。例えば、グリシジル基を有するポリマーにアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させる方法により本発明で用いるポリマーを得ることができる。

グリシジル基を有するポリマーとして好ましいものは、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体である。グリシジル(メタ)アクリレート系共重合体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、及びグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。

このカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体としては、各種

の（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが例示できる。カルボキシル基を含有する α 、 β -不飽和単量体を用いると、グリシジル（メタ）アクリレートとの共重合反応時に架橋が生じ、高粘度化やゲル化するため、好ましくない。

保護層102で用いるポリマーを製造する際、ポリマーに関わる前記数値限定範囲を満足するよう、使用単量体や重合体の種類、これらの使用量などの条件設定を適宜に行う必要がある。かかる操作は当業者に周知である。

本発明においてポリマーと併用する多官能イソシアネートとしては、格別の限定はなく、公知の各種を使用できる。たとえば、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、上記の3量体、多価アルコールと上記ジイソシアネートを反応させたプレポリマーなどを用いることができる。

本発明で、多官能イソシアネートをポリマーと併用する理由は、保護層102上への絵柄層103や接着層104の積層に際して、活性エネルギー線照射前の保護層102の粘着性を低く保ち、かつ絵柄層103や接着層104の形成インキに含まれる溶剤への耐性のある程度満足させることにある。すなわち、ポリマーに含有される水酸基と、多官能イソシアネートのイソシアネート基とを反応させ、軽度の熱架橋物を形成させて、上記性能を付与せんとするものである。

ポリマーと多官能イソシアネートの使用割合は、ポリマー中の水酸基数とイソシアネート基数との割合が1/0.01～1/1、好ましくは1/0.05～1/0.8となるように決定される。

保護層102に用いる熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ポ

リマー及び多官能イソシアネート以外に、必要に応じて以下のような成分を含有することができる。すなわち、反応性希釈モノマー、溶剤、着色剤などである。活性エネルギー線照射に際して電子線を用いる場合には、光重合開始剤を用いることなく十分な効果を発揮することができる。他方、紫外線を用いる場合には、公知各種の光重合開始剤を添加する必要がある。保護層102は、着色したものでも、未着色のものでもよい。

保護層102に用いる樹脂組成物には、UV吸収剤を含有させることが好ましい。成形品に転写した保護層に、耐候性を付与するためである。

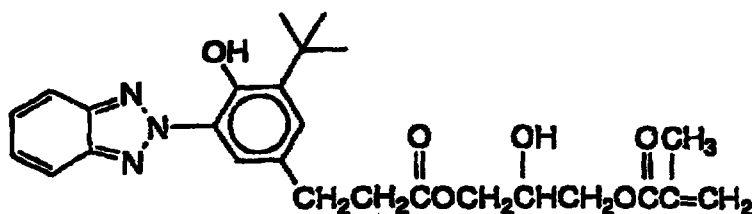
UV吸収剤としては、従来のもを用いてよい。例えば、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ジフェニルアクリレート系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、アミン系のもの等を用いる。

好ましいUV吸収剤は、式

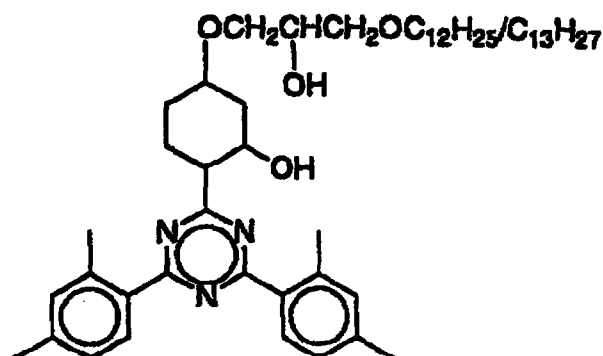


で示す2-ヒドロキシプロピレングジオキシ部分を含む、炭素数3～30、好ましくは10～20の脂肪族基を有するものである。かかるUV吸収剤は従来のものに比べUV吸収効果に優れているからである。また、保護層102を構成する樹脂組成物との相溶性に優れているため、保護層の透明性を維持したまま多量に含有させうる。

具体的には、式



で示すヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、及び式



で示すヒドロキシフェニル-*S*-トリアジンを用いる。

上記式で示すUV吸収剤は、5～30重量%、好ましくは8～20重量%の量で含有させる。UV吸収剤の量が5重量%を下回ると保護層の耐候性が不十分となり、30重量%を上回ると（1）保護層の透明性を阻害したり、（2）流動性が低くてコート適性が悪くなり、（3）コート時に保護層の表面強度が低下する。保護層102に用いる樹脂組成物には、UV吸収剤と共に光安定剤を含有させることが好ましい。成形品に転写した後の保護層の耐候性が更に向上するからである。光安定剤としては、従来のもを用いてよい。例えば、ベンゾフェノン系、ジフェニルアクリレート系、アミン系のもの等を用いる。

光安定剤は、0.2～5重量%、好ましくは0.5～2.0重量%の量で含有させる。光安定剤の量が0.2重量%を下回ると保護層の耐候性が不十分となり、5重量%を上回ると（1）保護層の透明性を阻害したり、（2）流動性が低くてコート適性が悪くなったり、（3）コート時に保護層の表面強度が低下する。

好ましい光安定剤は、ヒンダードアミン系のものである。具体的には、チバ-ガイギー社製の「チヌビン292」、「チヌビン123」及び「チヌビン144」等を用いる。

保護層102に用いる樹脂組成物には、必要に応じて滑剤を含有させて

よい。保護層の表面が粗面化されるので、シートとして巻き易くなり、ブロッキングが生じ難くなるためである。また、擦れや引っ掻きに対する抵抗性を増すことができる。滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、合成ワックス、モンタンワックス等のワックス類、シリコン系、フッ素系等の合成樹脂類を用いる。

滑剤は、0.5～15重量%、好ましくは1～6重量%の量で含有させる。滑剤の量が0.5重量%を下回るとブロッキング防止や、摩擦引っ掻き抵抗の効果が少なくなり、5重量%を上回ると保護層の透明性が悪くなる。保護層102に用いる樹脂組成物は、エチレン性不飽和基と水酸基とイソシアネート基とを含む。この樹脂組成物を加熱すると水酸基とイソシアネート基とが反応し、樹脂が架橋される。また、この樹脂組成物を活性エネルギー線に露出するとエチレン性不飽和基が重合し、樹脂が架橋される。つまり、保護層102に用いる樹脂組成物は、熱及び活性エネルギー線の両方により架橋される熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物である。保護層102の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、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、スクリーン印刷法などの印刷法がある。一般に、保護層102は0.5～30 μ m、好ましくは1～6 μ mの厚さに形成する。保護層の厚さが0.5 μ mを下回ると耐摩耗性、耐薬品性が弱く、30 μ mを上回るとコスト高となり、また転写の場合は箔切れが悪くなり不必要な部分に保護層が残ってバリになる。

ついで、この保護層102を加熱して架橋し、タックフリーの状態とする。しかしながら、この場合、樹脂組成物に含まれるエチレン性不飽和基は実質的に架橋されておらず、樹脂は完全には硬化していない。従って、保護層102は成形品の曲面に適応でき、クラックを生じない程度の可撓

性を有する。

加熱による架橋反応は、活性エネルギー線照射による架橋反応に比して制御が容易である。従って、保護層102を架橋させる程度は、用いる樹脂組成物の種類、及び成形品の曲率等に応じて適宜定めうる。

絵柄層103は、保護層102の上に、通常は印刷法により形成する。絵柄層103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、ポリアクリル系樹脂、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。絵柄層103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とよい。

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適している。また、単色の場合には、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法を採用することもできる。絵柄層103は、表現したい絵柄に応じて、全面的に設ける場合や部分的に設ける場合もある。また、絵柄層103は、金属薄膜層からなるもの、あるいは印刷層と金属薄膜層との組み合わせからなるものでもよい。

接着層104は、成形品（非表示）表面に上記の各層を接着するものである。接着層104は、保護層102又は絵柄層103上の、成形品と接着させたい部分に形成する。すなわち、接着させたい部分が全面的なら、接着層104を全面的に形成する。また、接着させたい部分が部分的なら、接着層104を部分的に形成する。接着層104としては、成形品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る。なお、保護層102や絵柄層103が成形品に対して充分接着性を有する場合には、接着層

104を設けなくてもよい。

たとえば、成形品の材質がポリアクリル系樹脂の場合はポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形品の材質が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、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂などを使用すればよい。さらに、成形品の材質がポリプロピレン樹脂の場合は、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂が使用可能である。

接着層104の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。

なお、転写層の構成は、上記した態様に限定されない。たとえば、図2に示すように、成形品の地模様や透明性を生かし、表面保護だけを目的とする場合は、基体シート201の上に順次保護層202、及び接着層204を上述のように形成して転写層205より絵柄層を省略することができる。

また、転写層を構成する保護層と接着層との間に、アンカー層を設けてもよい。アンカー層は、保護層と接着層との密着性を高めたり、薬品から成形品や絵柄層を保護するための樹脂層でありうる。たとえば、二液硬化性ウレタン樹脂、メラミン系やエポキシ系などの熱硬化性樹脂、塩化ビニル共重合体系樹脂などの熱可塑性樹脂を用いることができる。アンカー層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法やスクリーン印刷法などの印刷法がある。

以下、本発明の転写材を用い、耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を

製造する方法を説明する。

まず、図3に示すように、接着層側を下にして、成形品307上に転写材306を配置する。

次に、耐熱ゴム状弾性体308、例えばシリコンラバー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80～260℃程度、圧力50～200kg/㎡程度の条件に設定した耐熱ゴム状弾性体308を介して転写材306の基体シート301側から熱または/及び圧力を加える。こうすることにより、接着層により保護層が成形品307表面に接着する。次いで、冷却後に基体シート301を剥がすと、基体シート301と保護層との境界面で剥離が起こる。

また、基体シート301上に離型層を設けた場合は、基体シート301を剥がすと、離型層と保護層との境界面で剥離が起こる。最後に、活性エネルギー線を照射することにより、成形品307に転写された保護層を硬化させる。なお、活性エネルギー線の照射する工程を基体シート301を剥離する工程の前に行なってもよい。

活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、γ線などを用いることができる。照射条件は、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の種類に応じて定められる。

成形品307としては、材質を限定されることはないが、特に樹脂成形品、木工製品もしくはこれらの複合製品などを挙げることができる。これらは、透明、半透明、不透明のいずれでもよい。また、成形品307は、着色されていても、着色されていなくてもよい。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、ポリエチレンテレフタレート樹脂、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、ポリアクリレート樹脂、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。

本発明の転写材を用い、射出成形による成形同時転写法を利用して耐磨耗性及び耐薬品性に優れた成形品を製造することもできる。

まず、図4に示すように、可動型409と固定型410とからなる成形用金型内に保護層402を内側にして、つまり、基体シート401が固定型410に接するように、転写材406を送り込む。この際、枚葉の転写材406を1枚ずつ送り込んでもよいし、長尺の転写材406の必要部分を間欠的に送り込んでもよい。

長尺の転写材406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、転写材406の絵柄層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、転写材406を間欠的に送り込む際に、転写材406の位置をセンサーで検出し、その後転写材406を可動型409と固定型410とで固定するようにすれば、常に同じ位置で転写材406を固定することができ、絵柄層の位置ずれが生じないので便利である。

成形用金型を閉じ、可動型409に設けたゲートより熔融樹脂411を金型内に射出充満させ、成形品を形成し、同時にその面に転写材406の保護層402又はその表面に設けられた接着層を接着させる。

樹脂成形品を冷却し、成形用金型を開いて樹脂成形品を取り出す。最後に、基体シート401を剥がし、活性エネルギー線を照射することにより保護層402を硬化させる。また、活性エネルギー線を照射した後、基体シート401を剥がしてもよい。

本発明の他の態様として、上述の樹脂組成物を用いて耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を製造する別の方法もある。この方法では、離型性を有しない基体シートと、その上に形成された保護層とを有する表面保護材を用いる。表面保護材は、基体シートとして剥離性を有しない材料を用い、また保護層の上に接着層を形成しないこと以外は転写材と同様の材料及び操作で作製される。

離型性を有しない基体シートとしては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂などの樹脂シートを使用することができる。

必要に応じて、基体シートの保護層が形成されていない側に接着層を設けてもよい。接着層は、基体シートの表面上に設けること以外は転写材のものと同様の材料及び操作で形成する。

まず、図5に示すように、表面保護材501を、保護層を上側にして成形品502を覆う様に配置する。次に、ヒーター503などにより表面保護材501を加熱して軟化させ、下方より真空吸引504する。こうすることにより、基体シート又はその表面に設けられた接着層が成形品502の表面に接着される。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護層を硬化させる。

なお、下方より真空吸引504するとともに、表面保護材501の上方より加圧してもよい。加圧は、流体などにより直接、あるいは更に可撓性シート等を介して行ないうる。

転写材の場合と同様に、射出成形による成形同時転写法を利用して耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を製造することもできる。

まず、図6に示すように、可動型605と固定型606とからなる成形用金型内に保護層を外側にして、つまり、保護層が固定型606に接するように、表面保護材601を送り込む。この際、転写材を用いる製造方法と同様の操作を用いてよい。

成形用金型を閉じ、可動型605に設けたゲートより溶融樹脂607を金型内に射出充満させ、成形品を形成し、同時にその面に表面保護材601の基体シート又はその表面に設けられた接着層を接着させる。樹脂成形品を冷却し、成形用金型を開いて樹脂成形品を取り出す。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護層を硬化させる。

実施例

以下の実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、部及び％は重量基準である。

実施例1

基体シートとして厚さ38 μ mのポリエステル樹脂フィルムを用いた。この基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビア印刷法にて1 μ mの厚さに塗布し離型層を形成した後、その上に下記ワニスA200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）5部及び光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成

して転写材を得た。

なお、ワニスAは、以下のようにして得た。まず、攪拌装置、冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた反応装置に、グリシジルメタクリレート（以下、GMAという）175部、メチルメタクリレート（以下、MMAという）75部、ラウリルメルカプタン1.3部、酢酸ブチル1000部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNという）7.5部を仕込んだ後、窒素気流下に約1時間かけて系内温度が約90℃になるまで昇温し、1時間保温した。次いで、あらかじめGMA525部、MMA225部、ラウリルメルカプタン3.7部及びAIBN22.5部からなる混合液を仕込んだ滴下ロートより、窒素気流下に混合液を約2時間を要して系内に滴下し、3時間同温度に保温後、AIBN10部を仕込み、1時間保温した。その後、120℃に昇温し、2時間保温した。60℃まで冷却後、窒素導入管を空気導入管につけ替え、アクリル酸（以下、AAという）355部、メトキノン2.0部及びトリフェニルフォスフィン5.4部を仕込み混合した後、空気バブリング下にて、110℃まで昇温した。同温度にて8時間保温後、メトキノン1.4部を仕込み、冷却して、不揮発分が50%となるよう酢酸エチルを加え、ワニスAを得た。ワニスAに含まれるポリマーは、アクリル当量270 g/e q、水酸基価204、重量平均分子量18000（GPCによるスチレン換算による）であった。

この転写材を用い成形同時転写法を利用して成形品の表面に転写した後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して保護層を完全硬化した。なお、成形条件は、樹脂温度240℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm²とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、コーナー部のR2.5mmのトレイ状に成形した。照射条件は、120w/cm、6灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード15m/minとした。

実施例 2

基体シートとして厚さ38 μ mのポリエステル樹脂フィルムを用いた。この基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビアコート法にて1 μ mの厚さに塗布し離型層を形成した後、その上にワニスA200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）10部及び光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部を配合した保護層をリップコート法にて形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、アンカー層としてウレタン系インキ、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写材を得た。

この転写材を用い成形同時転写法を利用して実施例1と同様に成形品の表面に転写した後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して保護層を完全硬化した。照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

実施例 3

実施例1のワニスAに代えて、ワニスBを用いた外は実施例1と同様にして実施した。ワニスBは、初期仕込みでの単量体使用量をGMA250部、後仕込みでの単量体使用量をGMA750部に変え、AAの使用量を507部に変化させた。ワニスBに含まれるポリマーは、アクリル当量214g/eq、水酸基価262、重量平均分子量20000であった。

比較例 A 1

実施例1で用いたのと同様のポリエステルフィルム上に、シリコン系樹脂（東芝シリコン株式会社製「TPR6701」）を配合した保護層をグラビア印刷法にて層状に形成した。この樹脂組成物を加熱して完全硬化

させた。得られた転写材を用い、成形後に紫外線を照射しないことの外は実施例1と同様にして、成形品を作製した。

比較例 A 2

実施例1で用いたのと同様のポリエステルフィルム上に、重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと反応性希釈剤及び光重合開始剤を配合した保護層をグラビア印刷法にて層状に形成した。ついで、この樹脂組成物に紫外線を照射して完全硬化させた。得られた転写材を用い、成形後に紫外線を照射しないことの外は実施例1と同様にして、成形品を作製した。転写材作製時の照射条件は、120m/cm、2灯、ランプ高さ5cm、ベルトスピード20m/minとした。

比較例 A 3

実施例1で用いたのと同様のポリエステルフィルム上に、重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと熱可塑性アクリル樹脂と光重合開始剤とを配合した保護層をグラビア印刷法にて層状に形成した。ついで、この樹脂組成物に紫外線を第一段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を半ば架橋硬化させた。得られた転写材を用いることの外は実施例1と同様にして、成形品を作製した。転写材作製時の照射条件は、120w/cm、1灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード50m/minとした。

比較例 B

実施例のワニスAに代えて、ワニスCを用いた外は実施例1と同様にして、成形品を作製した。ワニスCは、初期仕込みでの単量体使用量を、GMA125部、MMA125部、後仕込みでの単量体使用量をGMA375部、MMA375部に変え、AAの使用量を254部に変化させて調製した。ワニスCに含まれるポリマーは、アクリル当量355g/eq、水酸基価158、重量平均分子量17000であった。

性能評価

上記の実施例1～3及び比較例A1～3、比較例Bについて、それぞれクラックの有無、耐薬品性、耐摩耗性の性能評価を行なった（表1）。クラックの有無は、成形品曲面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。

耐薬品性は、ガーゼにメタノールを含浸させ、50往復擦った後の表面の状態を観察し、目視判定により、◎全く発生なし、○ほとんど発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。

耐摩耗性は、1cm角の#000スチールウールに荷重（100g、300g）をかけ、可動距離2cm、2往復/秒で、200往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、○良好、△やや不良、×不良のいずれかで評価した。

（表1）

	クラック	耐薬品性	耐摩耗性	
			100g	300g
実施例1	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	△
実施例3	○	○	○	○
比較例A1	△	△	△	×
比較例A2	×	○	○	○
比較例A3	○	△	△	×
比較例B	○	○	×	×

表1の評価結果から、次のことが明らかである。すなわち、最外層にアクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及

び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる保護層を有する実施例1～3は、耐摩耗性及び耐薬品性に優れ、成形品曲面部においてクラックが発生していない。これに対して、比較例A1はクラック、耐摩耗性、耐薬品性のいずれも満足すべき結果が得られず、比較例A2は耐摩耗性、耐薬品性で優れていてもクラックが多く発生し、比較例A3はクラックが発生しないが耐摩耗性、耐薬品性で劣るものであった。また、従来の熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる保護層を有する比較例Bも、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含有されるポリマーのアクリル当量が特定範囲を超えているため、耐摩耗性が劣っている。

実施例4

基体シートとして厚さ125 μ mのアクリル樹脂フィルムを用いた。この基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成した。反対面に実施例1で得たワニスA200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）5部及び光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部を配合した保護層をグラビア印刷法にて印刷形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。80℃で30秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させて表面保護材を得た。

この表面保護材を用いインサート成形法を利用して成形品の表面に接着した後、紫外線を照射した。なお、成形条件は、樹脂温度220℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm²とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、コーナー部のR2.5mmのトレイ状に成形した。照射条件は、120w/cm、6灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピ

ード15m/minとした。

実施例 5

基体シートとして厚さ125 μ mのアクリル樹脂フィルムを用いた。この基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成した。反対面に実施例1で得たワニスA200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）10部及び光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部を配合した保護層をリップコート法にて形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。80℃で30秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させて表面保護材を得た。

この表面保護材を用いインサート成形法を利用して実施例4と同様に成形品の表面に接着した後、紫外線を照射した。照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

実施例 6

実施例4のワニスAに代えて、実施例3で得たワニスBを用いた外は実施例4と同様にして成形品を作製した。

比較例 C 1

実施例4で用いたのと同様のアクリル樹脂フィルム上に、シリコン系樹脂（東芝シリコン株式会社製「TPR6701」）を配合した保護層をグラビア印刷法にて層状に形成した。ついで、この樹脂組成物を加熱して完全硬化させた。得られた表面保護材を用い、成形後に紫外線を照射しないことの外は実施例4と同様にして、成形品を作製した。

比較例 C 2

実施例4で用いたのと同様のアクリル樹脂フィルム上に、重合性二重結

合を有するウレタンアクリレートと反応性希釈剤及び光重合開始剤を配合した保護層をグラビア印刷法にて層状に形成した。ついで、この樹脂組成物に紫外線を照射して完全硬化させた。得られた表面保護材を用い、成形後に紫外線を照射しないことの外は実施例 4 と同様にして、成形品を作製した。表面保護材作製時の照射条件は、120w/cm、2 灯、ランプ高さ 5 cm、ベルトスピード 20m/min とした。

比較例 C 3

実施例 4 で用いたのと同様のアクリル樹脂フィルム上に、重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと熱可塑性アクリル樹脂と光重合開始剤とを配合した保護層をグラビア印刷法にて層状に形成した。ついで、この樹脂組成物に紫外線を照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を半ば架橋硬化させた。得られた表面保護材を用いることの外は実施例 4 と同様にして、成形品を作製した。表面保護材作製時の照射条件は、120w/cm、1 灯、ランプ高さ 10cm、ベルトスピード 50m/min とした。

比較例D

実施例のワニスAに代えて、比較例Bで得たワニスCを用いた外は実施例4と同様にして、成形品を作製した。

性能評価

上記の実施例4～6及び比較例C1～3、比較例Dについて、それぞれクラックの有無、耐薬品性、耐摩耗性の性能評価を行なった（表2）。評価基準は実施例1と同様とした。

（表2）

	クラック	耐薬品性	耐摩耗性	
			100g	300g
実施例4	○	◎	◎	○
実施例5	○	◎	◎	○
実施例6	○	◎	◎	◎
比較例C1	△	△	△	×
比較例C2	×	○	○	○
比較例C3	○	△	△	×
比較例D	○	○	×	×

表2の評価結果から、次のことが明らかである。最外層にアクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる保護層を有する実施例4～6は、耐摩耗性及び耐薬品性に優れ、成形品曲面部においてクラックが発生していない。これに対して、比較例C1はクラック、耐摩耗性、耐薬品性のいずれも満足すべき結果が得られず、比較例C2は耐摩耗性、耐薬品性に優れていてもクラックが多く発生し、比較例C3はクラックが発生し

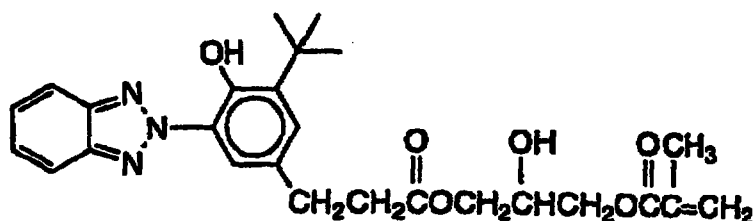
ないが耐摩耗性、耐薬品性で劣るものであった。また、従来の熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる保護層を有する比較例Dも、熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含有されるポリマーのアクリル当量が特定範囲を超えているため、耐摩耗性が劣っている。

実施例7

基体シートとして厚さ38 μ mのポリエステル樹脂フィルムを用いた。この基体シート上に、メラミン系樹脂離型剤をグラビアコート法にて1 μ mの厚さに塗布し離型層を形成した後、その上に実施例3で得たワニスB 200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）10部、及び光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部、下記紫外線吸収剤A 8部、光安定剤2部を配合した保護層をリップコート法にて順次形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば硬化させ、アンカー層としてウレタン系インキ、絵柄層として、アクリル系インキ、接着層としてアクリル系樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写剤を得た。

紫外線吸収剤A：

次の化学式で表されるハイドロキシフェニルベンゾトリアゾール



この転写剤を用い成形同時転写法を利用して成形品の表面に転写した後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して保護層を完全硬化した。なお、成

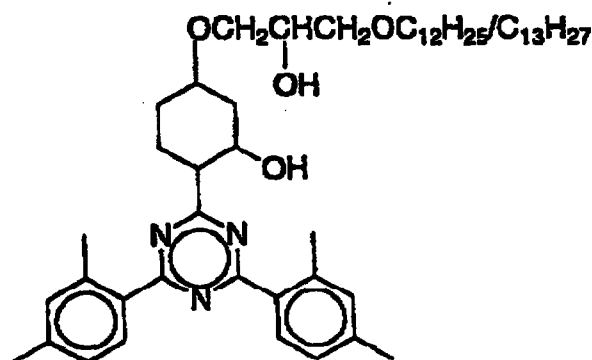
形条件は、樹脂温度240℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm²とした。
 成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、
 コーナー部のR2.5mmのトレイ状に成形した。照射条件は、120w/cm、2
 灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

実施例 8

実施例 7 の紫外線吸収剤 A に代えて、下記紫外線吸収剤 B を用いた以外
 は実施例 7 と同様にして成形品を作製した。

紫外線吸収剤 B :

次の化学式で表されるハイドロキシフェニル s - トリアジン



比較例 E 1

実施例 7 の紫外線吸収剤 A に代えて、紫外線吸収剤 C : 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールを用いた以外は実施例 7 と同様にして成形品を作製した。

比較例 E 2

実施例 7 の紫外線吸収剤 A に代えて、紫外線吸収剤 D : エタンジアミド-N-(2-エトキシフェニル)-N'-(4-イソドデシルフェニル)-(オキサリックアニリド)を用いた以外は実施例 7 と同様にして成形品を作製した。

比較例 E 3

実施例 7 の紫外線吸収剤 A に代えて、紫外線吸収剤 E : 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを用いた以外は実施例 7 と同様にして成形品を作製した。

比較例 F

紫外線吸収剤を全く用いない以外は実施例 7 と同様にして成形品を作製した。

性能評価

上記の実施例 7, 8 および比較例 E 1~3, 比較例 F について、耐黄変性（耐光性、耐候性）、耐摩耗性、透明性の性能評価を行った（表 3）。

耐黄変性は、分光式色差計 SZ-Σ80（日本電色工業株式会社製）にて耐光性試験前後の L、a、b 値をそれぞれ測定し、試験前後のそれぞれの ΔL 、 Δa 、 Δb より色差 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}$ を求めた。

耐光性試験条件

機種 アイスーパー UV テスター（岩崎電機製）

紫外線強度 100 mW/cm²

雰囲気温度 75℃

時間 80 時間

耐摩耗性は、1 cm 角の #000 スチールウールに荷重 300 g をかけ、可動距離 2 cm、2 往復/秒で、200 往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、◎極めて良好、○良好、△やや不良、×不良のいずれかで評価した。

透明性は、同じ割合で紫外線吸収剤を添加したときの保護層の透明程度を観察し、目視判定により、○透明、△やや濁りあり、×かなり濁りあり

のいずれかで評価した。

(表 3)

	耐黄変性	耐摩耗性	透明性
実施例 7	2 0	○	○
実施例 8	2 0	○	○
比較例 E 1	3 9	△	×
比較例 E 2	4 3	△	△
比較例 E 3	3 6	×	△
比較例 F	4 5	○	—

表 3 の評価結果から、次のことが明らかである。すなわち、紫外線吸収剤 A を保護層中に含有する実施例 7 や紫外線吸収剤 B を保護層中に含有する実施例 8 は、耐黄変性、耐摩耗性、透明性のすべてにおいて優れている。これに対して、比較例 E 1 ～ 3 は耐黄変性、耐摩耗性、透明性のいずれも満足すべき結果が得られず、比較例 F は耐摩耗性で優れていても耐黄変性に劣るものであった。

実施例 9

基体シートとして厚さ 125 μm のアクリル樹脂フィルムを用いた。この基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成した。反対面に実施例 3 で得たワニス B 200 部（固形分 100 部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート 3 量体（商品名コロネート HX、日本ポリウレタン工業株式会社製）10 部、及び光重合開始剤（商品名イルガキュアー 184、チバガイギー社製）5 部、実施例 7 と同様の紫外線吸収剤 A 8 部、光安定剤 2 部を配合した保護層をリップコート法にて印刷形成した。保護層の厚さは 5 μm とした。80 $^{\circ}\text{C}$ で 30 秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、表面保護

材を得た。

この表面保護材を用いインサート成形法を利用して成形品の表面に接着した後、紫外線を照射して保護層を完全硬化した。なお、成形条件は、樹脂温度220℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm²とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、コーナー部のR2.5mmのトレイ状に成形した。照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

実施例 10

実施例9の紫外線吸収剤Aに代えて、実施例8と同様の紫外線吸収剤Bを用いた以外は実施例9と同様にして、成形品を作製した。

比較例 G 1

実施例9の紫外線吸収剤Aに代えて、比較例E1と同様の紫外線吸収剤Cを用いた以外は実施例9と同様にして、成形品を作製した。

比較例 G 2

実施例9の紫外線吸収剤Aに代えて、比較例E2と同様の紫外線吸収剤Dを用いた以外は実施例9と同様にして、成形品を作製した。

比較例 G 3

実施例9の紫外線吸収剤Aに代えて、比較例E3と同様の紫外線吸収剤Eを用いた以外は実施例9と同様にして、成形品を作製した。

比較例 H

紫外線吸収剤を全く用いない以外は実施例9と同様にして、成形品を作製した。

性能評価

上記の実施例9、10および比較例G1～3、比較例Hについて、耐黄変性、耐摩耗性、透明性の性能評価を行った(表4)。評価基準は実施例

7と同様とした。

(表 4)

	耐黄変性	耐摩耗性	透明性
実施例 9	2 0	◎	○
実施例 1 0	2 0	◎	○
比較例 G 1	3 9	△	×
比較例 G 2	4 3	△	△
比較例 G 3	3 6	×	△
比較例 H	4 5	◎	—

表 4 の評価結果から、次のことが明らかである。すなわち、紫外線吸収剤 A を保護層中に含有する実施例 9 や紫外線吸収剤 B を保護層中に含有する実施例 1 0 は、耐黄変性、耐摩耗性、透明性のすべてにおいて優れている。これに対して、比較例 G 1 ～ 3 は耐黄変性、耐摩耗性、透明性のいずれも満足すべき結果が得られず、比較例 F は耐摩耗性で優れていても耐黄変性に劣るものであった。

発明の効果

本発明のシート材は、保護層が、(メタ)アクリル当量 100～300 g/e q、水酸基価 20～500、重量平均分子量 5000～50000 のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなる。そして、成形品の表面にこのシート材料を用いて設けられた保護層が活性エネルギー線照射により硬化される。従って、耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品を得ることができ、かつ成形品曲面部においてクラックを発生させない。また、シート材作製時に加熱により保護層を半ば硬化させるため、活性エネルギー線照射に際し巨大な活性エネルギー線照射装置が不要であり、低コストで済む。

請求の範囲

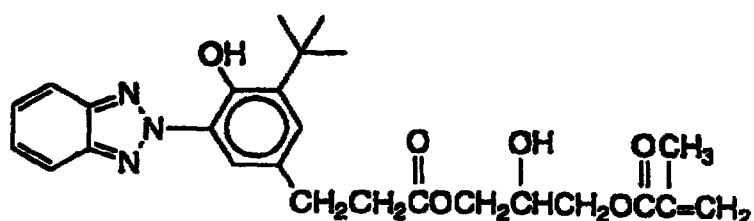
1. 離型性を有する基体シートと、その上に形成された保護層とを有する転写材において、該保護層が熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなり、該熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリル当量100~300 g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有することを特徴とする転写材。

2. ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体と α 、 β -不飽和モノカルボン酸とを付加反応させた反応生成物である請求項1記載の転写材。

3. グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を有しない α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体である請求項2記載の転写材。

4. 2-ヒドロキシプロピレンジオキシ部分を含み炭素数3~30の脂肪族基を有する紫外線吸収剤を更に含有する請求項1記載の転写材。

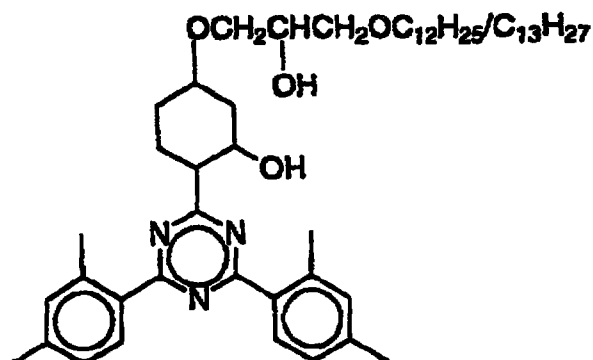
5. 紫外線吸収剤が、式



で示す構造を有する請求項4記載の転写材。

6. 紫外線吸収剤が、式





で示す構造を有する請求項 4 記載の転写材。

7. 保護層の上に形成された接着層を更に有する請求項 1 記載の転写材。

8. 保護層の上に順次形成された絵柄層及び接着層を更に有する請求項 1 記載の転写材。

9. 離型性を有する基体シートと、その上に形成された保護層とを有する転写材の保護層を、成形品表面に接着させる工程；

該基体シートを剥離する工程；及び

該成形品に転写された保護層に活性エネルギー線を照射する工程；

を包含する耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法において、該転写材が請求項 1 記載のものである方法。

10. 離型性を有する基体シートと、その上に形成された保護層とを有する転写材を、保護層を内側にして成形金型に設置する工程；

キャビティ内に樹脂を射出充満させ、樹脂成形を行い、同時にその表面に転写材の保護層を接着させる工程；及び

得られる成形品に転写された保護層に活性エネルギー線を照射する工程；

を包含する耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法において、該転写材が請求項 1 記載のものである方法。



1 1. 離型性を有しない基体シートと、その上に形成された保護層とを有する表面保護材の基体シートを、成形品表面に接着させる工程；及び

得られる成形品に接着された表面保護材の保護層に、活性エネルギー線を照射する工程；

を包含する耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法において、該保護層が、(メタ)アクリル当量100～300 g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなることを特徴とする方法。

1 2. 離型性を有しない基体シートと、その上に形成された保護層とを有する表面保護材を、基体シートを内側にして成形金型に設置する工程；

キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形を行い、同時にその表面に表面保護材の基体シートを接着させる工程；及び

得られる成形品に接着された表面保護材の保護層に、活性エネルギー線を照射する工程；

を包含する耐摩耗性及び耐薬品性に優れた成形品の製造方法において、該保護層が、(メタ)アクリル当量100～300 g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなることを特徴とする方法。

1 3. ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体と α 、 β -不飽和モノカルボン酸とを付加反応させた反応生成物である請求項1 1又は1 2記載の方法。

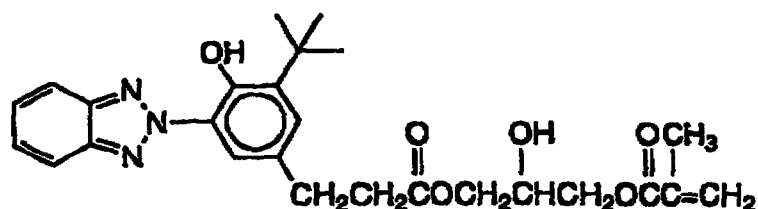
1 4. グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メタ)アクリレートとカ



ルボキシ基を有しない α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体である請求項13記載の方法。

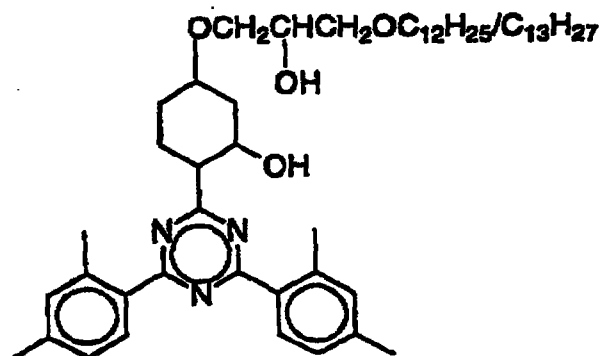
15. 保護層を構成する熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、2-ヒドロキシプロピレンジオキシ部分を含み炭素数3~30の脂肪族基を有する紫外線吸収剤を更に含有する請求項11又は12記載の方法。

16. 紫外線吸収剤が、式



で示す構造を有する請求項15記載の方法。

17. 紫外線吸収剤が、式



で示す構造を有する請求項15記載の方法。

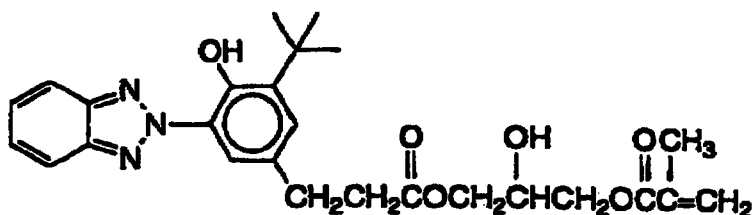
18. 表面保護材が、基体シートの保護層が形成されていない側に接着層を更に有する請求項11又は12記載の方法

19. 表面保護材が、基体シートの保護層が形成されていない側に絵柄層及び接着層を更に有する請求項18記載の方法。



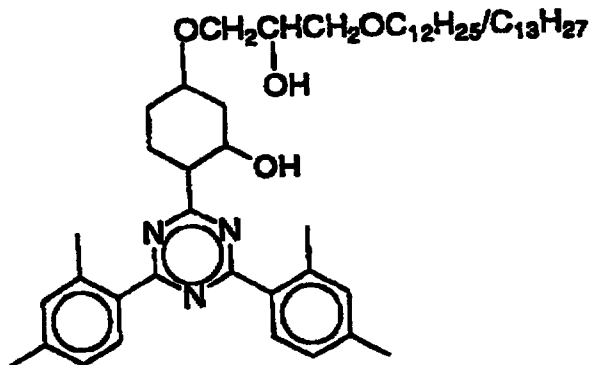
20. 離型性を有しない基体シートと、その上に形成された保護層とを有する表面保護材において、該保護層が熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱反応体からなり、該熱及び活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリル当量100~300 g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマー、多官能イソシアネート、及び2-ヒドロキシプロピレンジオキシ部分を含み炭素数3~30の脂肪族基を有する紫外線吸収剤を含有する表面保護材。

21. 紫外線吸収剤が、式



で示す構造を有する請求項20記載の表面保護材。

22. 紫外線吸収剤が、式



で示す構造を有する請求項20記載の表面保護材。

23. 基体シートの保護層が形成されていない側に接着層を更に有する請求項20記載の表面保護材。



24. 基体シートの保護層が形成されていない側に絵柄層、及び接着層を更に有する請求項20記載の表面保護材。



図1

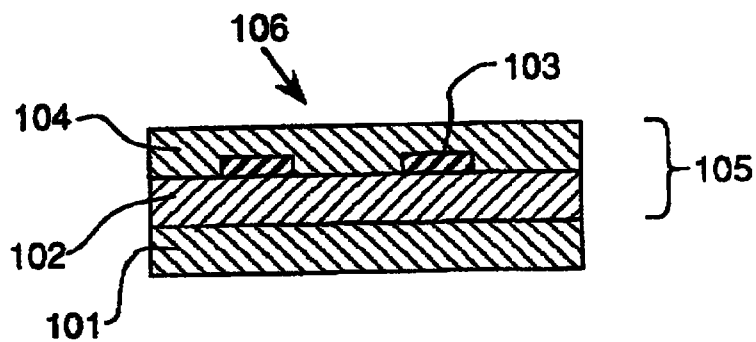


図2

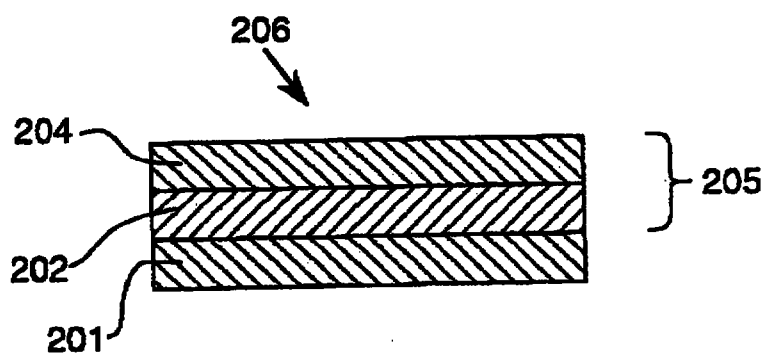


図3

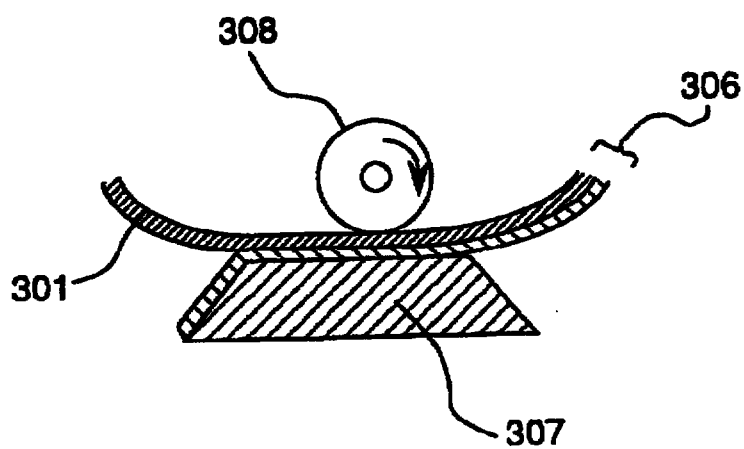


図4

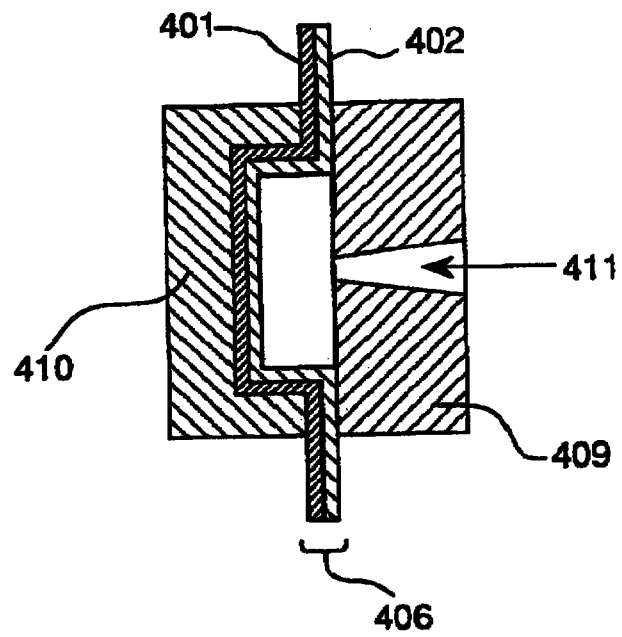


図5

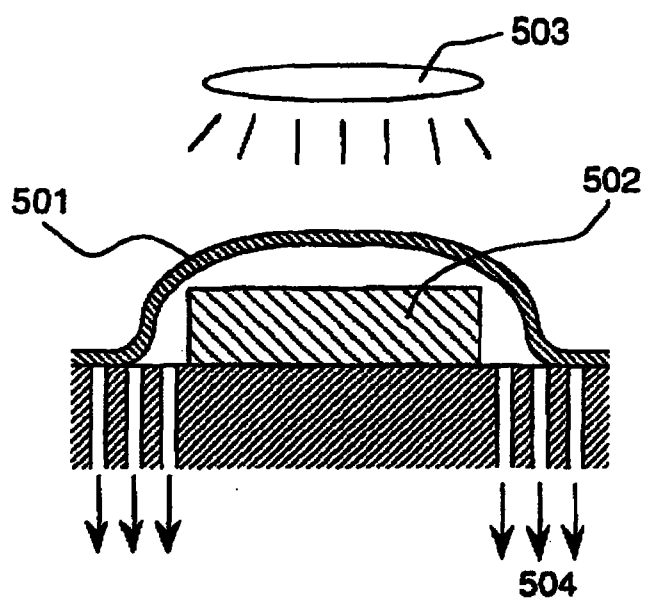
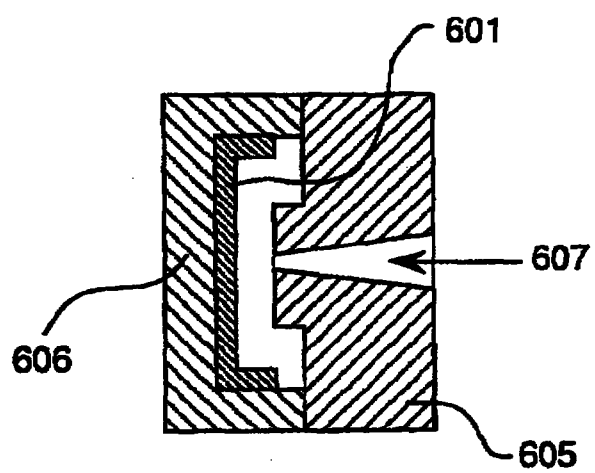


図6



SPECIFICATION

Heat and Active Energy Ray Curable Resin Composition
Used for Protecting Layer of Transfer Material,
Transfer Material, Surface Protecting Material, and
Process for Producing Molded Article Excellent in
Abrasion Resistance and Chemical Resistance

Technical Field

The present invention relates to a heat and active energy ray curable resin composition used for the protecting layer of a transfer material, which can provide at a low cost a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance, and which does not cause crack in the curved part of the molded article, a transfer material, a surface protecting material, and a process for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance.

Prior Art

As a method for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance, there are a method in which the protecting layer of a transfer material produced by forming a protecting layer on a substrate sheet having releasing property, is adhered on the surface of a molded article, and the substrate sheet is released, a method in which the substrate sheet of a surface protecting material produced by forming a protecting layer on a

substrate sheet having no releasing property, is adhered on the surface of a molded article, and the like.

As a protecting layer used for a sheet material such as the above-described transfer material and surface protecting material, a heat curable resin and an active energy ray curable resin are generally used.

However, when a heat curable resin is used as a protecting layer, the surface of a molded article is inferior in chemical resistance and abrasion resistance in general.

On the other hand, when an active energy ray curable resin is used as a protecting layer, the crosslinking density of a resin which forms the protecting layer increases, and chemical resistance and abrasion resistance are improved. However, the resultant protecting layer becomes fragile. As a result, crack occurs on the protecting layer at the part which curves along a molded article in adhering.

Therefore, there has been suggested a method in which, an active energy ray curable resin formed as a protecting layer, is irradiated with an active energy ray by first for semi-curing the resin to form a sheet material. The protecting layer is applied on the surface of a molded article, and the active energy ray curable resin is again irradiated with an active energy ray for completely curing.

However, in this method, if the irradiation amount of the active energy ray is deficient in the first irradiation step, flowability and stickiness remain on the surface of the protecting layer of the sheet material. As a result, handling of the sheet material becomes inconvenient.

On the other hand, when the irradiation amount is excess, crack is liable to occur in the protecting layer at the curved part of the molded article in adhering.

To prevent such a problem, it is necessary to control the irradiation amount in the first irradiation step. However, a radical polymerization proceeds quickly and a dark reaction progresses even after irradiation of an active energy ray, therefore, it is not easy to control the irradiation amount. There is also a problem that the irradiation condition is liable to be unstable due to degradation of the light source of the active energy ray.

Further, the sheet material has wide and large surface area, and a large scale and costly irradiation apparatus is required for irradiating it.

The object of the present invention is to provide a resin composition used for the protecting layer of a sheet material which solves the above-mentioned problems, which can give a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance at a low cost, and which does not

cause crack at the curved part of the molded article in adhering the sheet material.

Summary of the Invention

The present inventors have intensively studied to solve the above-mentioned problems. As a result, we have found that the above-mentioned problems can be solved, on condition that a heat and active energy ray curable composition comprising a specific polymer and polyfunctional isocyanate is used as an active ingredient, in producing the protecting layer of a sheet material, such as a transfer material and a surface protecting material.

That is, the heat and active energy ray curable resin composition used for the protecting layer of the sheet material of the present invention, comprises as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acrylic equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000.

Brief Explanation of the Drawings

Fig. 1 is a schematic sectional view which shows one example of the transfer material according to the present invention.

Fig. 2 is a schematic sectional view which shows another example of the transfer material according to the present invention.

Fig. 3 is a schematic view which shows one example of a production process for a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance using the transfer material according to the present invention.

Fig. 4 is a schematic view which shows another example of a production process for a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance using the transfer material according to the present invention.

Fig. 5 is a schematic view which shows one example of a production process for a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance according to the present invention.

Fig. 6 is a schematic view which shows another example of a production process for a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance according to the present invention.

Detailed Description of the Invention

First, the transfer material 106 of the present invention will be described by Fig. 1.

As the substrate sheet 101 having releasing property, there can be used any material which is usually used as a substrate sheet of a transfer material, such as a sheet of a polypropylene-based resin, polyethylene-based resin, polyamide-based resin, polyester-based resin, polyacryl-based resin, polyvinyl chloride-based resin or

the like, a metal foil such as an aluminium foil, copper foil or the like, a cellulose-based sheet such as a glassine paper, coat paper, cellophane or the like, a complex of the above-mentioned sheets, or the like.

If the releasing property of a transfer layer 105 from the substrate sheet 101 is excellent, the transfer layer 105 may be applied directly on the substrate sheet 101. If the releasing property of the transfer layer 105 from the substrate sheet 101 is poor, a releasing layer (not indicated) may be formed on the whole surface before the transfer layer 105 is applied on the substrate sheet 101.

In general, when the substrate sheet 101 is released after the transfer, the releasing layer is released from the transfer layer 105 together with the substrate sheet 101. As a raw material of the releasing layer, a melamine resin-based releasing agent, silicone resin-based releasing agent, fluorine resin-based releasing agent, cellulose derivative-based releasing agent, urea resin-based releasing agent, polyolefin resin-based releasing agent, paraffin-based releasing agent and complex-based releasing agent composed of them can be used. As a forming method of the releasing layer, there are coating methods such as a gravure coating method, roll coating method, spray coating method, lip coating method, comma coating method and the

like, and printing methods such as a gravure printing method, screen printing method and the like.

The protecting layer 102 is a layer which becomes a most outer layer of the transferred material by being released from the substrate sheet 101 or the releasing layer when the substrate sheet 101 is released after transfer, and protects the molded article and the picture layer 103 from chemicals and abrasion. To form this protecting layer 102, there is used a heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acrylic equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000.

The polymer used for the protecting layer 102 has a (meth)acrylic equivalent weight from 100 to 300 g/eq, preferably from 150 to 300 g/eq, in view of curing property in an active energy ray irradiation. When the (meth)acrylic equivalent weight is more than 300 g/eq, abrasion resistance after active energy ray irradiation is insufficient, and the polymer having a (meth)acrylic equivalent weight of less than 100 g/eq is difficult to be obtained. And, the hydroxyl value of the polymer is from 20 to 500, preferably from 100 to 300, in view of reactivity with the polyfunctional isocyanate used

together. When the hydroxyl value is less than 20, reactivity with the polyfunctional isocyanate becomes insufficient, and the heat crosslinking degree of the protecting layer 102 of the transfer material 106 becomes low. Therefore, stickiness remains or solvent resistance is deficient, and consequently, rolling and overprinting of the transfer material 106 become difficult. Further, the polymer having a hydroxyl value of over 500 is difficult to be obtained.

The weight-average molecular weight of the polymer is from 5000 to 50000, preferably from 8000 to 40000. When the weight-average molecular weight of the polymer is less than 5000, solvent resistance becomes poor or stickiness remains on the protecting layer 102 of the transfer material 106, and consequently, rolling and overprinting of the transfer material 106 become difficult and a clear picture is not obtained. Further, when over 50000, viscosity of the resin becomes too high, and applying workability of the ink decreases.

The production method of the polymer is not particularly restricted, and conventionally known methods can be employed. For example, there are a method [1] in which a (meth)acryloyl group is introduced into a part of side chains of a polymer having a hydroxyl group, a method [2] in which an α,β -unsaturated monomer having a hydroxyl

group is subjected to a condensation reaction with a copolymer having a carboxylic group, a method [3] in which an α,β -unsaturated monomer having an epoxy group is subjected to an addition reaction with a copolymer having a carboxylic group, and a method [4] in which an α,β -unsaturated carboxylic acid is reacted with a polymer having an epoxy group.

The production method of the polymer used in the present invention will be specifically described using as an example the method [4]. For example, the polymer used in the present invention can be obtained by a method in which a polymer having a glycidyl group is reacted with an α,β -unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid or the like.

The preferable polymer having a glycidyl group is glycidyl (meth)acrylate-based polymer. As the glycidyl (meth)acrylate-based polymer, for example, a homopolymer of glycidyl (meth)acrylate and a copolymer of glycidyl (meth)acrylate and an α,β -unsaturated monomer having no carboxyl group are exemplified.

As this α,β -unsaturated monomer having no carboxyl group, various (meth)acrylates, styrene, vinyl acetate, acrylonitrile and the like can be exemplified. If an α,β -unsaturated monomer having a carboxyl group is used, crosslinkage is formed in the copolymerization reaction

with glycidyl (meth)acrylate, and increasing in viscosity and gelling are unpreferably caused.

When the polymer used for the protecting layer 102 is produced, it is necessary to appropriately set conditions such as the kind of the monomer used, the kind of the polymer and the amounts used thereof, so as to suffice the above-described numerical value restriction ranges - regarding to the polymer. Such procedure is known to those skilled in the art.

As the polyfunctional isocyanate used together with the polymer in the present invention, known various isocyanates can be used. For example, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, 1,6-hexane diisocyanate, a trimer of the above-mentioned isocyanates, a prepolymer obtained by the reaction of polyfunctional alcohol and the above-mentioned diisocyanate and the like can be used.

The reason why the polyfunctional isocyanate is used together with the polymer in the present invention is that the isocyanate keeps stickiness of the protecting layer 102 before active energy ray irradiation low, and it provides resistance to the solvent which is contained in the ink of the picture layer 103 and the adhesion layer 104, in laminating the picture layer 103 and the adhesion layer 104

on the protecting layer 102. That is, a hydroxyl group contained in the polymer is reacted with an isocyanate group of the polyfunctional isocyanate to form a slightly heat-crosslinked compound, which has the above-described characteristics.

The ratio used of the polymer to the polyfunctional isocyanate is determined so that the ratio of the number of a hydroxyl group to the number of an isocyanate group in the polymer is from 1/0.01 to 1/1, preferably from 1/0.05 to 1/0.8.

The heat and active energy ray curable resin composition used for the protecting layer 102 may optionally contain the following components in addition to the polymer and the polyfunctional isocyanate. That is, a reactive diluting monomer, solvent, coloring agent and the like. When an electron beam is used in active energy ray irradiation, sufficient effect can be obtained without using a photopolymerization initiator. On the other hand, when ultraviolet ray is used, it is necessary to add known various photopolymerization initiators. The protecting layer 102 may be either one which has been colored or one without coloring.

It is preferable for the resin composition used for the protecting layer 102 to contain a UV absorber. The object thereof is to impart weather resistance to the

protecting layer which has been transferred to a molded article.

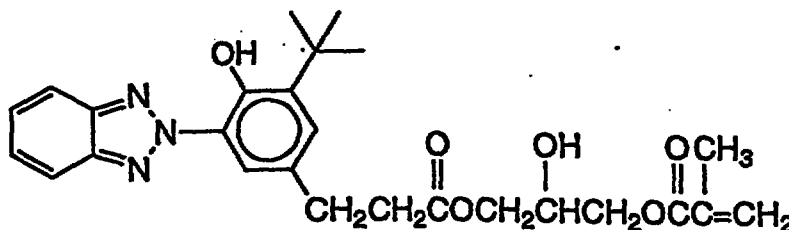
As the UV absorber, conventional compounds may be used. For example, salicylic acid-based, benzophenone-based, diphenyl acrylate-based, benzotriazole-based, triazine-based, and amine-based UV absorbers can be used.

The preferable UV absorber is one which comprises an aliphatic group having from 3 to 30, preferably from 10 to 20 carbon atoms containing a 2-hydroxypropylene dioxy moiety represented by the formula:

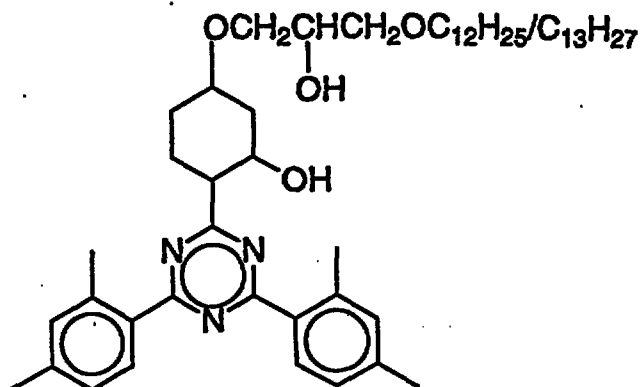


The reason for this is that such a UV absorber is excellent in compatibility with the resin composition which forms the protecting layer 102, and can be contained in a large amount with maintaining transparency of the protecting layer.

Specifically, hydroxyphenylbenzotriazol represented by the formula:



and hydroxyphenyl-S-triazine represented by the formula



can be used.

The UV absorbers represented by the formulae are contained in an amount from 5 to 30% by weight, preferably from 8 to 20% by weight. When the amount of the UV absorber is lower than 5% by weight, weather resistance of the protecting layer becomes insufficient, and when over 30% by weight, (1) transparency of the protecting layer becomes poor, (2) flowability and coatability become poor, and (3) surface strength of the coated protecting layer becomes poor.

It is preferable for the resin composition used for the protecting layer 102 to contain a photostabilizer together with the UV absorber. The reason for this is that weather resistance of the protecting layer after transferring to a molded article is further improved. As the photostabilizer, conventional compounds may be used.

The example thereof can include benzophenone-based, diphenyl acrylate-based, amine-based photostabilizers and the like.

The photostabilizer is contained in an amount from 0.2 to 5% by weight, preferably from 0.5 to 2.0% by weight. When the photostabilizer is lower than 0.2% by weight, weather resistance of the protecting layer becomes poor, and when over 5% by weight, (1) transparency of the protecting layer becomes poor, (2) flowability and coatability become poor, and (3) surface strength of the coated protecting layer becomes poor.

The preferable photostabilizer is a hindered amine-based compound. Specifically, "Tinuvin 123", "Tinuvin 144" and "Tinuvin 292" available from Ciba Geigy Ltd. can be used.

The resin composition used for the protecting layer 102 may optionally contain a lubricant. The reason for this is that the surface of the protecting layer is made rough, therefore, the protecting layer becomes easy to be rolled as a sheet, the sheet becomes difficult to be blocked, and the sheet has resistance against rubbing or scratching. As the lubricant, for example, waxes such as polyethylene wax, paraffine wax, synthesized wax, montan wax, and silicone-based, or fluorine-based synthetic resin can be used.

The lubricant is contained in an amount from 0.5 to 15% by weight, preferably from 1 to 6% by weight. When the amount of the lubricant is lower than 0.5% by weight, rubbing, scratching resistance, on blocking resistance of the sheet becomes poor, and when over 5% by weight, transparency of the protecting layer becomes poor.

The resin composition used for the protecting layer 102 contains an ethylenically unsaturated group, hydroxyl group and isocyanate group. When this resin composition is heated, the hydroxyl group and isocyanate group react to crosslink the resin. Further, when this resin composition is exposed to an active energy ray, the ethylenically unsaturated group is polymerized to crosslink the resin. That is, the resin composition used for the protecting layer 102 is a heat and active energy ray curable resin composition which is crosslinked by both heat and an active energy ray.

As methods for forming the protecting layer 102, there are coating methods such as a gravure coating method, roll coating method, comma coating method, lip coating method and the like, and printing methods such as a gravure printing method, screen printing method and the like. In general, the protecting layer 102 is formed in a thickness from 0.5 to 30 μ m, more preferably from 1 to 6 μ m. When the thickness of the protecting layer is lower than 0.5 μ m,

abrasion resistance or chemical resistance becomes poor, and when over 30 μ m, cost of the sheet material becomes high, and cutability of the protecting layer becomes poor, and when it is used as a transfer material, a flash may occur.

Then, this protecting layer 102 is heated for crosslinking to make a tack free surface. However, in this stage, an ethylenically unsaturated group contained in the resin composition is not substantially crosslinked, and the resin is not completely cured. Therefore, the protecting layer 102 can be applied to the curved surface of a molded article and has such a flexibility which does not cause crack.

A crosslinking reaction by heating is easier to be controlled by comparison with a crosslinking reaction by an active energy ray irradiation. Therefore, degree of crosslinking of the protecting layer 102 can appropriately be determined according to the kind of a resin composition used, curvature of a molded article and the like.

The picture layer 103 is formed on the protecting layer 102 usually by a printing method. Regarding to the raw material of the picture layer 103, resins such as a polyvinyl-based resin, polyamide-based resin, polyester-based resin, polyacryl-based resin, polyurethane-based resin, polyvinyl acetal-based resin,

polyesterurethane-based resin, cellulose ester-based resin, alkyd resin and the like may be used as a binder, and coloring ink containing a dye or pigment having suitable color as a coloring agent may be used. As methods for forming the picture layer 103, usual printing methods such as an offset printing method, gravure printing method, screen printing method and the like may be used.

Particularly, an offset printing method and gravure printing method are suitable for conducting multi-color printing and gradation expression. Further, in the case of mono-color printing, coating methods such as a gravure coating method, roll coating method, comma coating method and the like can also be employed. The picture layer 103 is formed on a part of the surface or the whole surface according to a picture to be expressed. Further, the picture layer 103 may be composed of a metal film layer or composed of a combination of a printing layer and a metal film layer.

The adhesion layer 104 is one which adhere the above-mentioned respective layers on the surface of a molded article (not indicated). The adhesion layer 104 is formed on the part to be adhered to the molded article of the protecting layer 102 or of the picture layer 103. That is, when whole surface is to be adhered, the adhesion layer 104 is formed on the whole surface. And, when a part of

the surface is to be adhered, the adhesion layer 104 is formed partially. As the adhesion layer 104, a heat sensible or pressure sensible resin suitable for the raw material of the molded article is appropriately used. However, if the protecting layer 102 or the picture layer 103 has sufficient adhesiveness to the molded article, the adhesion layer 104 may be omitted.

For example, when the raw material of the molded article is a polyacryl-based resin, a polyacryl-base resin may be used. Further, when the raw material of the molded article is a polyphenylene oxide-polystyrene-based resin, polycarbonate-based resin, styrene copolymer-based resin or polystyrene-based blend resin, a polyacryl-based resin, polystyrene-based resin, polyamide-based resin and the like which has affinity with the resins may be used. Further, the raw material of the molded article is a polypropylene resin, a chlorinated polyolefin resin, chlorinated ethylene-vinyl acetate copolymer resin, cyclized rubber and cumarone-indene resin can be used.

As a method for forming the adhesion layer 104, there are coating methods such as a gravure coating method, roll coating method, comma coating method and the like, and printing methods such as a gravure printing method, screen printing method and the like.

In the present invention, construction of the transfer layer is not restricted to the above-mentioned embodiments. For example, when only surface protection is intended for utilizing the background pattern and transparency of the molded article, the protecting layer 202 and adhesion layer 204 can be formed in order on the substrate sheet 201 as described above, and the picture layer can be omitted as shown in Fig. 2.

Further, an anchor layer may be formed between the protecting layer and the adhesion layer which constitute the transfer layer. The anchor layer is a resin layer which enhances adhesiveness between the protecting layer and the adhesion layer and protects the molded article and the picture layer from chemicals. For example, thermoplastic resins such as a two-pack setting urethane resin, melamine-based or epoxy-based thermosetting resin, vinyl chloride copolymer resin and the like can be used. As a method for forming the anchor layer, there are coating methods such as a gravure coating method, roll coating method, comma coating method and the like and printing methods such as a gravure printing method, screen printing method and the like.

A method for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance using the

transfer material of the present invention will be described bellow.

First, as shown in Fig. 3, the transfer material 306 is placed on the molded article 307 with the adhesion layer thereof facing to the molded article (below).

Then, by using a transferring machine such as a roll transferring machine equipped with the heat resistant rubber-like elastomer 308, for example a silicon rubber, up-down transferring machine, and the like, heat and/or pressure is applied to the transfer material 306 from the side of the substrate sheet 301 through the heat resistant rubber-like elastomer 308 set at the conditions of a temperature from 80 to 260°C and a pressure from 50 to 200 kg/m². According to the procedure, the protecting layer is adhered to the surface of the molded article 307 via the adhesion layer. Then, the substrate sheet 301 is pulled after cooling, peeling occurs in the boundary surface between the substrate sheet 301 and the protecting layer.

If a releasing layer is formed on the substrate sheet 301, when the substrate sheet 301 is pulled, peeling occurs in the boundary surface between the releasing layer and the protecting layer. Finally, an active energy ray is irradiated to the protecting layer transferred to the molded article 307 to cure. The step of irradiating the

active energy ray may be conducted before the step of peeling the substrate sheet 301.

As the active energy ray, an electron beam, ultraviolet ray, γ -ray and the like can be used. The irradiation condition may be determined according to the kind of the heat and active energy ray curable resin composition.

Regarding the molded article 307, though the raw material thereof is not restricted, there can be exemplified in particular a resin molded article, wooden article or complex article thereof. These may be transparent, translucent or opaque. The molded article 307 may be colored or not colored. The example of the resin includes general-purpose resins such as a polystyrene-based resin, polyolefin-based resin, ABS resin, AS resin, AN resin and the like.

Further, there can be used general-purpose engineering resins such as a polyphenylene oxide-polystyrene-based resin, polycarbonate-based resin, polyacetal-based resin, acryl-based resin, polycarbonate modified polyphenylene ether resin, polyethylene terephthalate resin, polybutylene terephthalate resin, ultra high molecular weight polyethylene resin and the like, and super engineering resins such as a polysulfone resin, polyphenylene sulfide-based resin, polyphenylene oxide-based resin,

polyacrylate resin, polyether imide resin, polyimide resin, liquid crystal polyester resin, polyallyl-based heat resistant resin and the like. Further, a complex resin obtained by adding a reinforcing material such as a glass fiber, inorganic filler or the like can also be used.

A molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance can also be produced, by utilizing a simultaneous molding and transferring method in which transferring is conducted simultaneously with molding by injection molding, using the transfer material of the present invention.

First, as shown in Fig. 4, into a mold comprising the movable mold 409 and the fixed mold 410 is fed the transfer material 406 with the protecting layer 402 facing the inside, that is with the substrate sheet 401 contacting the fixed mold 410. In this process, separate transfer materials 406 may be fed in one by one, or necessary portions of a long transfer material 406 may be fed in intermittently.

When the long transfer material 406 is used, it is preferable to make the position of the picture layer of the transfer material 406 correspond to the mold by using a feeding apparatus having positioning mechanism. Further, if the position of the transfer material 406 is detected by a sensor when the transfer material 406 is fed in

intermittently and thereafter the transfer material 406 is fixed by the movable mold 409 and the fixed mold 410, the transfer material 406 can be fixed constantly at the same position and deviation of the picture layer does not occur, therefore such process is convenient.

The mold is closed, through a gate formed in the movable mold 409 is injected the molten resin 411 into the mold for filling, a molded article is formed and simultaneously to its surface is adhered the protecting layer 402 of the transfer material 406 or the adhesion layer formed on the surface thereof.

Then, the resin molded article is cooled, the mold is opened and the resin molded article is took out. Finally, the substrate sheet 401 is peeled, and the protecting layer 402 is cured by irradiation of an active energy ray. Otherwise, the substrate sheet 401 may be peeled after irradiation of an active energy ray.

As an another embodiment of the present invention, there is an another method in which a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance is produced, using the above-mentioned resin composition. In this method, there is used a surface protecting material comprising a substrate sheet having no releasing property and a protecting layer formed on it. The surface protecting material is produced using the same procedure

and material as the transfer material except that a material having no releasing property is used as a substrate sheet and the adhesion layer is not formed on the protecting layer.

As a substrate sheet having no releasing property, a sheet of an acryl-based resin, polycarbonate-based resin, vinyl chloride-based resin, urethane-based resin, polyester-based resin and the like can be used.

An adhesion layer may optionally be formed on the surface on which the protecting layer is not formed, of the substrate sheet. The adhesion layer is formed using the same procedure and material as the transfer material except that it is formed on the surface of the substrate sheet.

First, the surface protecting material 501 is placed to cover the molded article 502 with the protecting layer thereof facing above as shown in Fig. 5. Then, by using a heater 503 and the like, the surface protecting material 501 is heated to soften, and vacuum suction 504 is conducted from the lower side. By this procedure, the substrate sheet or the adhesion layer formed on it is adhered to the surface of the molded article 502. Finally, the protecting layer is cured by irradiating an active energy ray.

Otherwise, pressure may be applied from the upper side of the surface protecting material 501 in addition to the

vacuum suction 504 from the lower side. Pressure can be applied using a liquid or the like directly or further via a flexible sheet and the like.

As in the case of the transfer material, a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance can also be produced, by utilizing a simultaneous method in which transferring is conducted simultaneously with molding by injection molding.

First, as shown in Fig. 6, into a mold comprising the movable mold 605 and the fixed mold 606 is fed the surface protecting material 601 with the protecting layer facing outside, that is with the protecting layer contacting the fixed mold 606. In this process, the same procedure as in the production method using the transfer material may be used.

The mold is closed, through a gate formed in the movable mold 605 is injected the molten resin 607 into the mold for filling, a molded article is formed and simultaneously to its surface is adhered the substrate sheet of the surface protecting material 601 or the adhesion layer formed on the surface thereof. Then, the resin molded article is cooled, the mold is opened and the resin molded article is took out. Finally, the protecting layer is cured by irradiating an active energy ray.

Examples

The present invention will be further specifically described by the following examples and comparative examples, however, the present invention is not restricted to them. In the examples, all "parts" and "%" are by weight.

/ Example 1

A polyester resin film having a thickness of 38 μm was used as a substrate sheet. A melamine resin-based releasing agent was applied on the substrate sheet in a thickness of 1 μm by using the gravure printing method to form a releasing layer, and a protecting layer composed of 200 parts (solid content: 100 parts) of varnish A described below and 5 parts of 1,6-hexane diisocyanate trimer (trade name: Coronate HX, manufactured by Nippon Polyurethane Industry K.K.), and 5 parts of a photopolymerization initiator (trade name: Irgacure 184, manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.), was formed thereon by using the gravure printing method. The thickness of the protecting layer was 5 μm . The protecting layer was semi-cured by heating at 150 °C for 20 seconds, and a picture layer composed of an acryl-based ink and an adhesion layer composed of an acrylic resin were formed in order by printing according to the gravure printing method to obtain a transfer material.

The varnish A was obtained in the following method. First, into a reacting apparatus equipped with a stirring

apparatus, cooling tube, dropping funnel and nitrogen introducing tube were charged 175 parts of glycidyl methacrylate (hereinafter, referred to as GMA), 75 parts of methyl methacrylate (hereinafter, referred to as MMA), 1.3 parts of lauryl mercaptan, 1000 parts of butyl acetate and 7.5 parts of 2,2'-azobisisobutyronitrile(hereinafter, referred to as AIBN), and they were heated until the temperature in the content rose to about 90°C under nitrogen flow over 1 hour and kept at this temperature for 1 hour. Then, from a dropping funnel previously charged with a mixture composed of 525 parts of GMA, 225 parts of MMA, 3.7 parts of lauryl mercaptan and 22.5 parts of AIBN, the mixture was dropped into the reacting apparatus over about 2 hours under nitrogen flow. The resulting mixture was kept at the same temperature for 3 hours. To this was added 10 parts of AIBN and the mixture was kept at the temperature for 1 hour. Then, the mixture was heated up to 120°C, and kept at the temperature for 2 hours. After cooling to 60°C, the nitrogen introducing tube was changed to an air introducing tube, and 355 parts of acrylic acid (hereinafter, referred to as AA), 2.0 parts of methoquinone and 5.4 parts of triphenylphosphine were charged and mixed, then, the mixture was heated to 110°C under air bubbling. The mixture was kept at the same temperature for 8 hours, then, 1.4 parts of methoquinone was charged. The mixture

was cooled, and to this was added ethyl acetate until the nonvolatile content reached to 50% to obtain the varnish A. The polymer contained in the varnish A had an acryl equivalent weight of 270 g/eq, a hydroxyl value of 204 and a weight-average molecular weight (in terms of styrene by GPC) of 18000.

This transfer material was transferred to the surface of a molded article by utilizing the simultaneous transferring and molding method, then, the substrate sheet was peeled, and ultraviolet ray was irradiated to completely cure the protecting layer. The molding conditions included a resin temperature of 240°C, a mold temperature of 55°C, and a resin pressure of about 300 kg/cm². The raw material of the molded article was an acrylic resin, and it was molded into a tray-shaped article having a longitudinal length of 95 mm, a transverse length of 65 mm, a rising edge height of 4.5 mm and R at the corner part of 2.5 mm. Irradiation conditions included 120 W/cm, six lamps, a lamp height of 10 cm and a belt speed of 15 m/min.

Example 2

A polyester resin film having a thickness of 38 µm was used as a substrate sheet. A melamine resin-based releasing agent was applied on the substrate sheet in a thickness of 1 µm by using the gravure coating method to

form a releasing layer, and a protecting layer composed of 200 parts (solid content: 100 parts) of the varnish A and 10 parts of 1,6-hexane diisocyanate trimer (trade name: Coronate HX, manufactured by Nippon Polyurethane Industry K.K.), and 5 parts of a photopolymerization initiator (trade name: Irgacure 184, manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.), was formed thereon by using the lip coating method. The thickness of the protecting layer was 5 μ m. The protecting layer was semi-cured by heating at 150 °C for 20 seconds, and an anchor layer composed of an urethane-based ink, a picture layer composed of an acryl-based ink and an adhesion layer composed of an acrylic resin were formed in order by printing according to the gravure printing method to obtain a transfer material.

This transfer material was transferred to the surface of a molded article according to the same manner as in Example 1, by utilizing the simultaneous transferring and molding method, then, the substrate sheet was peeled, and ultraviolet ray was irradiated to completely cure the protecting layer. Irradiation conditions included 120 W/cm, two lamps, a lamp height of 10 cm and a belt speed of 2.5 m/min.

Example 3

A molded article was produced in the same manner as in Example 1 except that varnish B was used instead of the

varnish A of Example 1. The varnish B was prepared by changing the amount used of the monomer (GMA) in the initial charging to 250 parts, the amount used of the monomer (GMA) in the later charging to 750 parts, and the amount used of AA to 507 parts. The polymer contained in the varnish B had an acryl equivalent weight of 214 g/eq, a hydroxyl value of 262 and a weight-average molecular weight of 20000.

Comparative Example A1

A protecting layer composed of a silicon-based resin (TPR 6701^R manufactured by Toshiba silicone K.K.) was formed into a layer by the gravure printing method on the same polyester film as used in Example 1. Then, this resin composition was completely cured by heating. A molded article was produced in the same manner as in Example 1 except that the resulting transfer material was used and ultraviolet irradiation was not conducted after molding.

Comparative Example A2

A protecting layer composed of an urethane acrylate having a polymerizable double bond, a reactive diluting agent and a photopolymerization initiator was formed into a layer by the gravure printing method on the same polyester film as used in Example 1. Then, this resin composition was completely cured by irradiation with ultraviolet ray. A molded article was produced in the same manner as in

Example 1 except that the resulting transfer material was used and ultraviolet irradiation was not conducted after molding. Irradiation conditions in preparing the transfer material included 120 W/cm, two lamps, a lamp height of 5 cm, and a belt speed of 20 m/min.

Comparative Example A3

A protecting layer composed of an urethane acrylate having a polymerizable double bond, a thermoplastic acrylic resin, and a photopolymerization initiator was formed into a layer by the gravure printing method on the same polyester film as used in Example 1. Then, this active energy ray curable resin composition was semi-cured by the first irradiation with ultraviolet ray.

A molded article was produced in the same manner as in Example 1 except that the resulting transfer material was used. Irradiation conditions in preparing the transfer material included 120 W/cm, one lamp, a lamp height of 10 cm, and a belt speed of 50 m/min.

Comparative Example B

A molded article was produced in the same manner as in Example 1 except that varnish C was used instead of the varnish A. The varnish C was prepared by changing the amounts used of the monomers in the initial charging to 125 parts of GMA and 125 parts of MMA respectively, the amounts used of the monomers in the later charging to 375 parts of

GMA and 375 parts of MMA respectively, and the amount used of AA to 254 parts. The polymer contained in the varnish C had an acryl equivalent weight of 355 g/eq, a hydroxyl value of 158 and a weight-average molecular weight of 17000.

Test of Performance

Crack occurrence, chemical resistance ability and abrasion resistance ability were evaluated with respect to the above-mentioned Examples 1 to 3, Comparative Examples A1 to A3, and Comparative Example B (Table 1). Crack occurrence was evaluated by observing the condition of the surface of the molded article according to the following evaluation standards judged by naked eyes: o no occurrence, Δ occurred a little, x occurred much.

Chemical resistance was evaluated by impregnating a gauze with methanol, observing the condition of the surface after 50 times reciprocating abrasion according to the following evaluation standards judged by naked eyes: ● no occurrence, ○ little occurrence, Δ occurred a few, x occurred much.

Abrasion resistance was evaluated by applying a load (100 g, 300 g) to a #000 steel wool of 1 cm square, observing the degree to be injured of the surface after 200 times reciprocating movements at the condition of 2 reciprocation/second and a moving distance of 2 cm

according to the following evaluation standards judged by naked eyes: o good, Δ relatively bad, x bad.

[Table 1]

	Crack	Chemical resistance	Abrasion resistance	
			100 g	300 g
Example 1	o	o	o	Δ
Example 2	o	o	o	Δ
Example 3	o	o	o	o
comparative Example A1	Δ	Δ	Δ	x
Comparative Example A2	x	o	o	o
Comparative Example A3	o	Δ	Δ	x
Comparative Example B	o	o	x	x

From the evaluation results of Table 1, the followings are evident. That is, the molded articles of Examples 1 to 3 having as the most outer layer a protecting layer composed of a heat reactant of the heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having an acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000 are excellent in abrasion resistance and chemical resistance, and have no crack in the curved part of the molded article. However, the molded article of Comparative Example A1 has no sufficient result in any of

crack occurrence, abrasion resistance and chemical resistance. The molded article of Comparative Example A2 has a lot of cracks while it is excellent in abrasion resistance and chemical resistance. The molded article of Comparative Example A3 is inferior in abrasion resistance and chemical resistance while it has no crack. Further, the molded article of Comparative Example B having a protecting layer composed of a heat reactant of the conventional heat and active energy ray curable resin composition is also inferior in abrasion resistance, since the acryl equivalent weight of the polymer contained in the heat and active energy ray curable resin composition is over the specific range.

Example 4

An acrylic resin film having a thickness of 125 μm was used as a substrate sheet. A picture layer composed of an acryl-based ink and an adhesion layer composed of an acrylic resin were formed by printing on the one surface of the substrate sheet in order according to the gravure printing method. A protecting layer obtained by blending 200 parts (solid component: 100 parts) of the varnish A obtained in Example 1 and 5 parts of 1,6-hexane diisocyanate trimer (trade name: Coronate HX, manufactured by Nippon Polyurethane Industry K.K.), and 5 parts of a photopolymerization initiator (trade name: Irgacure 184,

manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.), were formed by printing on the opposite surface of the substrate sheet according to the gravure printing method. The thickness of the protecting layer was 5 μm . The protecting layer was semi-cured by heating at 80 °C for 30 seconds to obtain a surface protecting material.

This surface protecting material was adhered to the surface of a molded article by utilizing the insert molding method, then it was irradiated with ultraviolet ray. The molding conditions included a resin temperature of 220°C, a mold temperature of 55°C, and a resin pressure of about 300 kg/cm². The raw material of the molded article was an acrylic resin, and it was molded into a tray-shaped article having a longitudinal length of 95 mm, a transverse length of 65 mm, a rising edge height of 4.5 mm and R at the corner part of 2.5 mm. Irradiation conditions included 120 W/cm, six lamps, a lamp height of 10 cm and a belt speed of 15 m/min.

Example 5

An acrylic resin film having a thickness of 125 μm was used as a substrate sheet. A picture layer composed of an acryl-based ink and an adhesion layer composed of an acrylic resin were formed by printing on the one surface of the substrate sheet in order according to the gravure printing method. A protecting layer obtained by blending

200 parts (solid component: 100 parts) of the varnish A obtained in Example 1 and 10 parts of 1,6-hexane diisocyanate trimer (trade name: Coronate HX, manufactured by Nippon Polyurethane Industry K.K.), and 5 parts of a photopolymerization initiator (trade name: Irgacure 184, manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.), were formed by printing on the opposite surface of the substrate sheet according to the lip coating method. The thickness of the protecting layer was 5 μ m. The protecting layer was semi-cured by heating at 80 °C for 30 seconds to obtain a surface protecting material.

This surface protecting material was adhered to the surface of a molded article by utilizing the insert molding method according to the same manner as in Example 4, then it was irradiated with ultraviolet ray. Irradiation conditions included 120 W/cm, two lamps, a lamp height of 10 cm and a belt speed of 2.5 m/min.

Example 6

A molded article was produced in the same manner as in Example 4 except that the varnish B obtained in Example 3 was used instead of the varnish A of Example 4.

Comparative Example C1

A protecting layer composed of a silicon-based resin (TPR 6701^R manufactured by Toshiba silicone K.K.) was formed into a layer by the gravure printing method on the same

acrylic resin film as used in Example 4. Then, this resin composition was completely cured by heating. A molded article was produced in the same manner as in Example 4 except that the resulting surface protecting material was used and ultraviolet irradiation was not conducted after molding.

Comparative Example C2

A protecting layer composed of an urethane acrylate having a polymerizable double bond, a reactive diluting agent and a photopolymerization initiator was formed into a layer by the gravure printing method on the same acrylic film as used in Example 4. Then, this resin composition was completely cured by irradiation with ultraviolet ray. A molded article was produced in the same manner as in Example 4 except that the resulting surface protecting material was used and ultraviolet irradiation was not conducted after molding. Irradiation conditions in preparing the transfer material included 120 W/cm, two lamps, a lamp height of 5 cm, and belt speed of 20 m/min.

Comparative Example C3

A protecting layer composed of an urethane acrylate having a polymerizable double bond a thermoplastic acrylic resin, and a photopolymerization initiator was formed into a layer by the gravure printing method on the same acrylic resin film as used in Example 4. Then, this active energy

ray curable resin composition was semi-cured by the first irradiation with ultraviolet ray.

A molded article was produced in the same manner as in Example 4 except that the resulting surface protecting material was used. Irradiation conditions in preparing the transfer material included 120 W/cm, one lamp, a lamp height of 10 cm, and belt speed of 50 m/min.

Comparative Example D

A molded article was produced in the same manner as in Example 4 except that the varnish C obtained in Comparative Example B was used instead of the varnish A of Example.

Test of Performance

Crack occurrence, chemical resistance ability and abrasion resistance ability were evaluated with respect to the above-mentioned Examples 4 to 6, Comparative Examples C1 to C3, and Comparative Example D (Table 2). The evaluation standards were the same as those of Example 1.

[Table 2]

	Crack	Chemical resistance	Abrasion resistance	
			100 g	300 g
Example 4	o	⊙	⊙	o
Example 5	o	⊙	⊙	o
Example 6	o	⊙	⊙	⊙
Comparative Example C1	Δ	Δ	Δ	x
Comparative Example C2	x	o	o	o
Comparative Example C3	o	Δ	Δ	x
Comparative Example D	o	o	x	x

From the evaluation results of Table 2, the followings are evident. That is, the molded articles of Examples 4 to 6 having as the most outer layer a protecting layer composed of a heat reactant of the heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having an acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000 are excellent in abrasion resistance and chemical resistance, and have no crack in the curved part of the molded article. However, the molded article of Comparative Example C1 has no sufficient result in any of crack occurrence, abrasion resistance and chemical resistance. The molded article of Comparative Example C2

has a lot of cracks while it is excellent in abrasion resistance and chemical resistance. The molded article of Comparative Example C3 is inferior in abrasion resistance and chemical resistance while it has no crack. Further, the molded article of Comparative Example D having a protecting layer composed of a heat reactant of the conventional heat and active energy ray curable resin composition is also inferior in abrasion resistance since the acryl equivalent weight of the polymer contained in the heat and active energy ray curable resin composition is over the specific range.

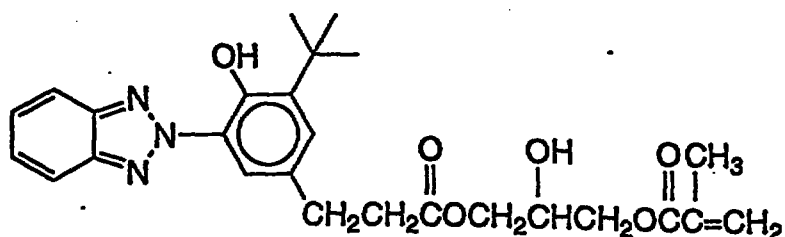
Example 7

A polyester resin film having a thickness of 38 μm was used as a substrate sheet. A melamine resin-based releasing agent was applied on the substrate sheet in a thickness of 1 μm by using the gravure printing method to form a releasing layer, and a protecting layer composed of 200 parts (solid content: 100 parts) of the varnish B obtained in Example 3, and 10 parts of 1,6-hexane diisocyanate trimer (trade name: Coronate HX, manufactured by Nippon Polyurethane Industry K.K.), and 5 parts of a photopolymerization initiator (trade name: Irgacure 184, manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.), 8 parts of the following UV absorber A, and 2 parts of a photostabilizer was formed thereon by using the lip coating method. The

thickness of the protecting layer was 5 μm . The protecting layer was semi-cured by heating at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 20 seconds, and an anchor layer composed of an urethane-based ink, a picture layer composed of an acryl-based ink and an adhesion layer composed of an acrylic resin were formed in order by printing according to the gravure printing method to obtain a transfer material.

UV absorber A:

Hydroxyphenylbenzotriazol represented by the formula:



This transfer material was transferred to the surface of a molded article by utilizing the simultaneous transferring and molding method, then, the substrate sheet was peeled, and ultraviolet ray was irradiated to completely cure the protecting layer. The molding conditions included a resin temperature of 240 $^{\circ}\text{C}$, a mold temperature of 55 $^{\circ}\text{C}$, and a resin pressure of about 300 kg/cm^2 . The raw material of the molded article was an acrylic resin, and it was molded into a tray-shaped article having a longitudinal length of 95 mm, a transverse length of 65 mm, a rising edge height of 4.5 mm and R at the

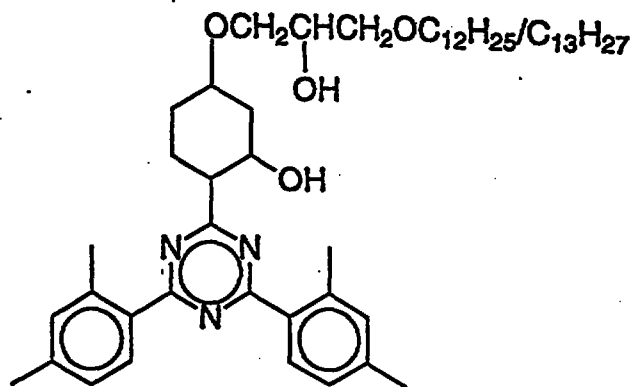
corner part of 2.5 mm. Irradiation conditions included 120 W/cm, two lamps, a lamp height of 10 cm and a belt speed of 2.5 m/min.

Example 8

A molded article was produced in the same manner as in Example 7, except that the following UV absorber B was used instead of the UV absorber A of Example 7.

UV absorber B:

Hydroxyphenyl-S-triazine represented by the formula:



Comparative Example E1

A molded article was produced in the same manner as in Example 7, except that the UV absorber C: 2-(2'-Hydroxy-5'-methacryloxyethylphenyl)-2H-benzotriazole was used instead of the UV absorber A of Example 7.

Comparative Example E2

A molded article was produced in the same manner as in Example 7, except that the UV absorber D: Ethandiamide-N-

(2-ethoxyphenyl)-N'-(4-isododecylphenyl)-(oxalicanilide) was used instead of the UV absorber A of Example 7.

Comparative Example E3

A molded article was produced in the same manner as in Example 7, except that the UV absorber E: 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone was used instead of the UV absorber A of Example 7.

Comparative Example F

A molded article was produced in the same manner as in Example 7, except that no UV absorber was used.

Test of Performance

Yellow resistance (light resistance, or weather resistance), abrasion resistance, and transparency were evaluated with respect to the above-mentioned Examples 7 and 8, Comparative Examples E1 to E3, and Comparative Example F (Table 3).

The yellow resistance was evaluated by the colour difference ΔE as defined by the formula:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}$$

The values of ΔL , Δa , and Δb are determined by measuring the values L , a , and b of the protecting layer before and after the light resistance test, by using the spectroscopic colour difference meter "SZ-E80" manufactured by Nippon Denshoku Kogyo K.K.

Condition of Light Resistance Test

Apparatus: I Super UV Tester (Iwasaki Denki K.K.)
UV intensity: 100 mw/cm²
Temperature: 75°C
Period: 80 hours

Abrasion resistance was evaluated by applying a load (300 g) to a #000 steel wool of 1 cm square, observing the degree to be injured of the surface after 200 times reciprocating movements at the condition of 2 reciprocation/second and a moving distance of 2 cm, according to the following evaluation standards judged by naked eyes: o good, Δ relatively bad, x bad.

Transparency was evaluated by observing the protecting layers which contains the UV absorber in equal amounts, according to the following evaluation standards judged by naked eyes: o transparent, Δ rather translucent, x much translucent.

[Table 3]

	Yellow resistance	Abrasion resistance	Transpar- ency
Example 7	20	o	o
Example 8	20	o	o
Comparative Example E1	39	Δ	x
Comparative Example E2	43	Δ	Δ
Comparative Example E3	36	x	Δ
Comparative Example F	45	o	-

From the evaluation results of Table 3, the followings are evident. That is, Example 7 in which the protecting layer contains UV absorber A, and Example 8 in which the protecting layer contains UV absorber B are excellent in all of the yellow resistance, abrasion resistance, and transparency. However, Comparative Examples E1 to E3 are poor in all of the yellow resistance, abrasion resistance, and transparency. Comparative Example F is excellent in abrasion resistance, but poor in yellow resistance.

Example 9

An acrylic resin film having a thickness of 125 μm was used as a substrate sheet. A picture layer composed of an acryl-based ink, and an adhesion layer composed of an acrylic resin were formed by printing on the one surface of the substrate sheet in order according to the gravure

printing method. A protecting layer obtained by blending 200 parts (solid component: 100 parts) of the varnish B obtained in Example 3, 10 parts of 1,6-hexane diisocyanate trimer (trade name: Coronate HX, manufactured by Nippon Polyurethane Industry K.K.), and 5 parts of a photopolymerization initiator (trade name: Irgacure 184, manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.), 8 parts of the UV absorber A as in Example 7, 2 parts of a photostabilizer was formed by printing on the opposite surface of the substrate sheet according to the lip coating method. The thickness of the protecting layer was 5 μm . The protecting layer was semi-cured by heating at 80°C for 30 seconds to obtain a surface protecting material.

This surface protecting material was adhered to the surface of a molded article by utilizing the insert molding method, then the protecting layer was irradiated with ultraviolet ray to completely cure. The molding conditions included a resin temperature of 220°C, a mold temperature of 55°C, and a resin pressure of about 300 kg/cm². The raw material of the molded article was an acrylic resin, and it was molded into a tray-shaped article having a longitudinal length of 95 mm, a transverse length of 65 mm, a rising edge height of 4.5 mm and R at the corner part of 2.5 mm. Irradiation conditions included 120 W/cm, two lamps, a lamp height of 10 cm, and a belt speed of 2.5 m/min.

Example 10

A molded article was produced in the same manner as in Example 9, except that the UV absorber B of Example 8 was used instead of the UV absorber A of Example 9.

Comparative Example G1

A molded article was produced in the same manner as in Example 9, except that the UV absorber C of Comparative Example E1 was used instead of the UV absorber A of Example 9.

Comparative Example G2

A molded article was produced in the same manner as in Example 9, except that the UV absorber D of Comparative Example E2 was used instead of the UV absorber A of Example 9.

Comparative Example G3

A molded article was produced in the same manner as in Example 9, except that the UV absorber E of Comparative Example E3 was used instead of the UV absorber A of Example 9.

Comparative Example H

A molded article was produced in the same manner as in Example 9, except that no UV absorber was used.

Test of Performance

Yellow resistance, abrasion resistance, and transparency were evaluated with respect to the above-

mentioned Examples 9 and 10, Comparative Examples G1 to G3, and Comparative Example H (Table 4). The evaluation standards were the same as those of Example 7.

[Table 4]

	Yellow resistance	Abrasion resistance	Transpar- ency
Example 9	20	◎	○
Example 10	20	◎	○
Comparative Example G1	39	△	×
Comparative Example G2	43	△	△
Comparative Example G3	36	×	△
Comparative Example H	45	◎	-

From the evaluation results of Table 4, the followings are evident. That is, Example 9 in which the protecting layer contains UV absorber A, and Example 10 in which the protecting layer contains UV absorber B are excellent in all of the yellow resistance, abrasion resistance, and transparency. However, Comparative Examples G1 to G3 are poor in all of the yellow resistance, abrasion resistance, and transparency. Comparative Example H is excellent in abrasion resistance, but poor in yellow resistance.

Technical Effects of the Invention

The sheet material of the present invention has a protecting layer which is composed of a heat reactant of a

heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000. And, this protecting layer transferred to the surface of a molded article is cured by active energy ray irradiation. Therefore, a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained, and crack is not caused in the curved part of the molded article. Further, since the protecting layer is cured in part by heat in transfer material production, a large scale active energy ray irradiation apparatus is not required in active energy ray irradiation to realize low cost.

What is claimed is:

1. A transfer material comprising a substrate sheet having releasing property and a protecting layer formed on the substrate sheet, wherein the protecting layer is composed of a heat reactant of the heat and active energy ray curable resin composition which comprises as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000.

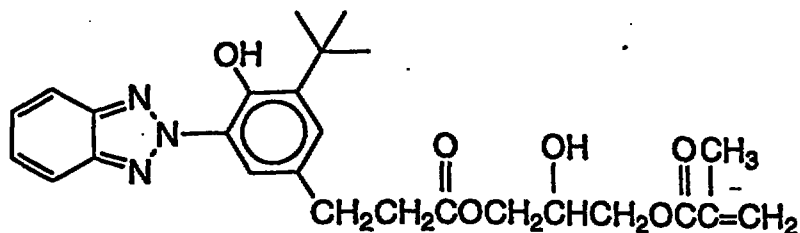
2. The transfer material according to claim 1, wherein the polymer is a reaction product obtained by an addition reaction of a glycidyl (meth)acrylate-based polymer and α,β -unsaturated monocarboxylic acid.

3. The transfer material according to claim 2, wherein the glycidyl (meth)acrylate-based polymer is a homopolymer of glycidyl (meth)acrylate, or a copolymer of glycidyl (meth)acrylate and an α,β -unsaturated monomer having no carboxyl group.

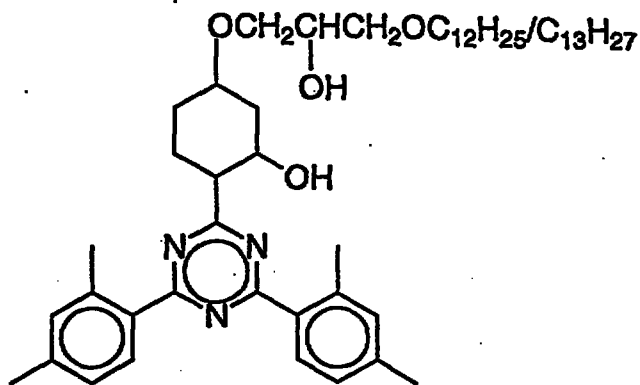
4. The transfer material according to claim 1 further comprising an ultraviolet absorber which has an aliphatic group having 3 to 30 carbon atoms, and the aliphatic group comprising a 2-hydroxypropylene dioxy moiety.



5. The transfer material according to claim 4, wherein the ultraviolet absorber has a structure represented by the formula:



6. The transfer material according to claim 4, wherein the ultraviolet absorber has a structure represented by the formula:



7. The transfer material according to claim 1 further comprising an adhesion layer formed on the protecting layer.

8. The transfer material according to claim 1 further comprising a picture layer and an adhesion layer formed in order on the protecting layer.



9. A method for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance comprising the steps of:

adhering the protecting layer of the transfer material which comprises a substrate sheet having releasing property and a protecting layer formed on the substrate sheet, on the surface of a molded article;

releasing said substrate sheet; and

irradiating the protecting layer transferred to said molded article with an active energy ray, wherein said transfer material is one according to claim 1.

10. A method for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance comprising the steps of:

placing in a mold the transfer material comprising a substrate sheet having releasing property and a protecting layer formed on the substrate sheet with the protecting layer thereof facing inside;

injecting a resin into cavity for filling, molding and simultaneously adhering the protecting layer of the transfer material to the surface of the molded resin; and

irradiating the protecting layer transferred to the resulting molded article with an active energy ray, wherein said transfer material is one according to claim 1.



11. A method for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance comprising the steps of:

adhering the substrate sheet of the surface protecting material which comprises a substrate sheet having no releasing property and a protecting layer formed on the substrate sheet, on the surface of a molded article; and

irradiating the protecting layer of the surface protecting material adhered to the resulting molded article with an active energy ray,

wherein said protecting layer comprises a heat reactant of a heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000.

12. A method for producing a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance comprising the steps of:

placing in a mold the surface protecting material comprising a substrate sheet having no releasing property and a protecting layer formed on the substrate sheet with the substrate sheet facing inside;



injecting a resin into cavity for filling, molding and simultaneously adhering the substrate sheet of the surface protecting material to the surface thereof; and

irradiating the protecting layer of the surface protecting material adhered to the resulting molded article with an active energy ray,

wherein said protecting layer comprises a heat reactant of a heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000.

13. The method according to claim 11 or 12, wherein the polymer is a reaction product obtained by an addition reaction of a glycidyl (meth)acrylate-based polymer and α,β -unsaturated monocarboxylic acid.

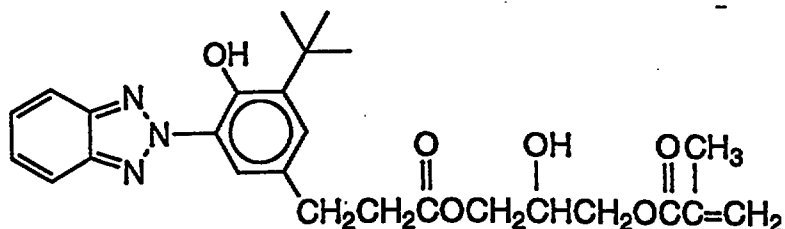
14. The method according to claim 13, wherein the glycidyl (meth)acrylate-based polymer is a homopolymer of glycidyl (meth)acrylate, or a copolymer of glycidyl (meth)acrylate and an α,β -unsaturated monomer having no carboxyl group.

15. The method according to claim 11 or 12, wherein the heat and active energy ray curable resin composition which forms the protecting layer, further comprising an

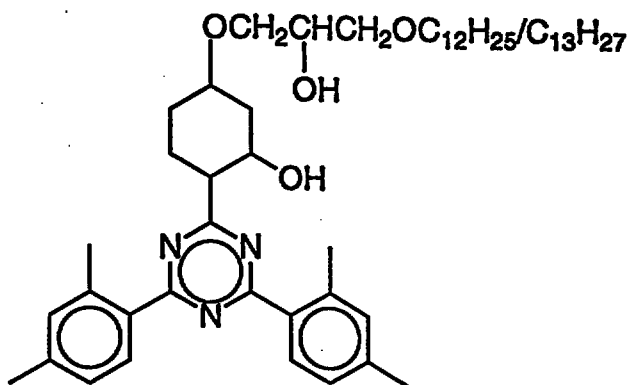


ultraviolet absorber which has an aliphatic group having 3 to 30 carbon atoms, and comprising a 2-hydroxypropylene dioxy moiety.

16. The method according to claim 15, wherein the ultraviolet absorber has a structure represented by the formula:



17. The method according to claim 15, wherein the ultraviolet absorber has a structure represented by the formula:



18. The method according to claim 11 or 12, wherein the surface protecting material further comprises an



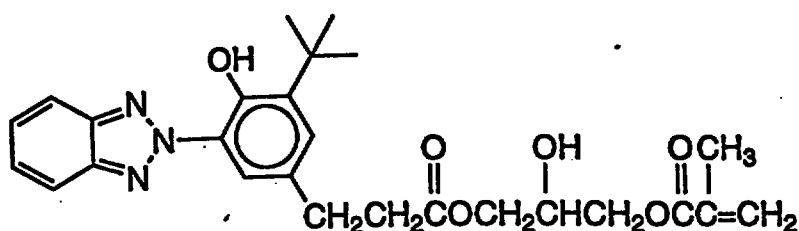
adhesive layer on the surface on which the protecting layer is not formed, of the substrate sheet.

19. The method according to claim 18, wherein the surface protecting material further comprises a picture layer, and an adhesive layer on the surface on which the protecting layer is not formed, of the substrate sheet.

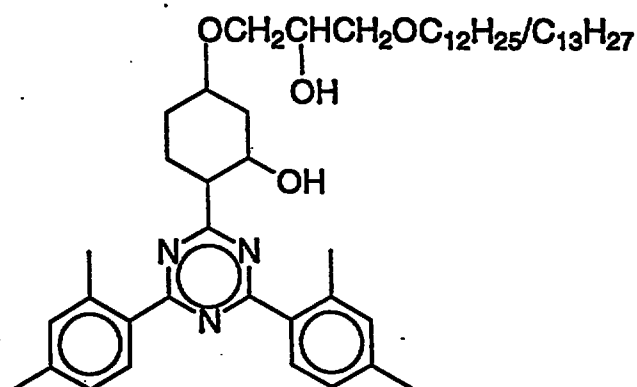
20. A surface protecting material comprising a substrate sheet having no releasing property and a protecting layer formed on the substrate sheet, wherein the protecting layer is composed of a heat reactant of the heat and active energy ray curable resin composition which comprises as an active ingredient a polyfunctional isocyanate, a polymer having a (meth)acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000, and an ultraviolet absorber which has an aliphatic group having 3 to 30 carbon atoms, and the aliphatic group comprising a 2-hydroxypropylene dioxy moiety.

21. The surface protecting material according to claim 20, wherein the ultraviolet absorber has a structure represented by the formula:





22. The surface protecting material according to claim 20, wherein the ultraviolet absorber has a structure represented by the formula:



23. The surface protecting material according to claim 20, further comprising an adhesive layer on the surface on which the protecting layer is not formed, of the substrate sheet.

24. The surface protecting material according to claim 20, further comprising a picture layer, and an adhesive layer on the surface on which the protecting layer is not formed, of the substrate sheet.



Fig.1

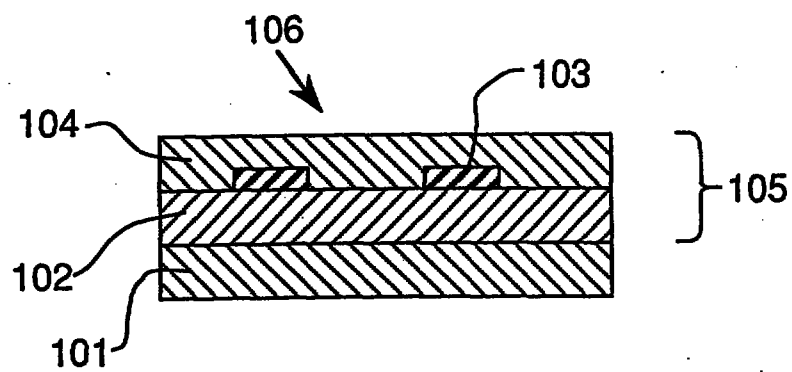


Fig.2

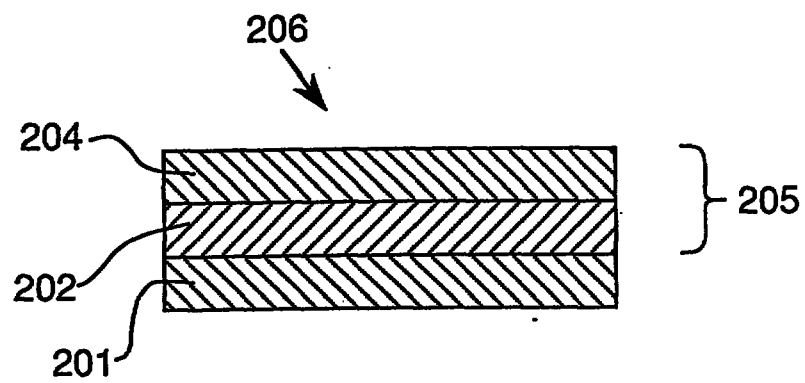


Fig.3

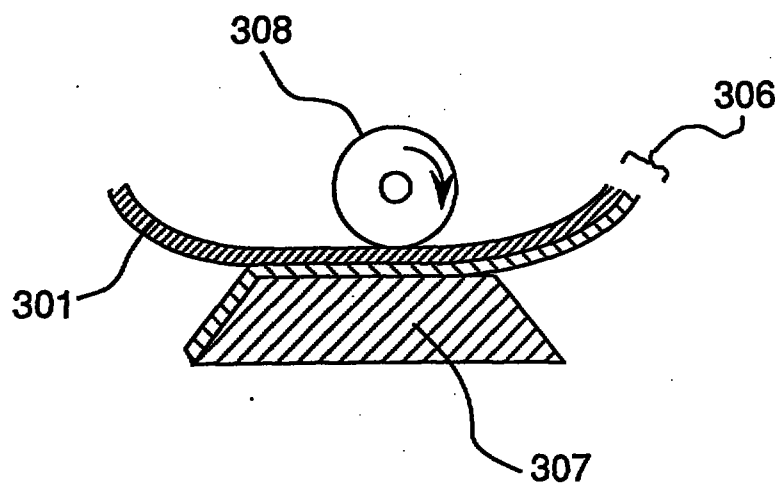


Fig.4

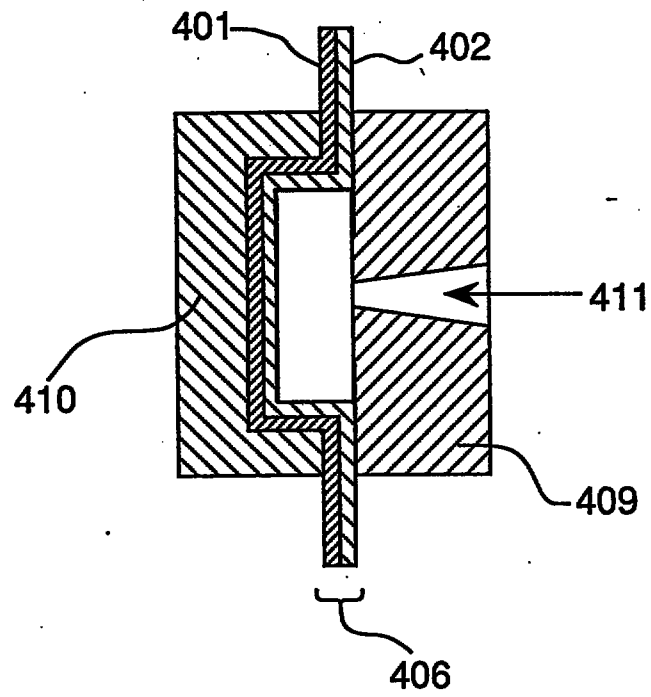


Fig.5

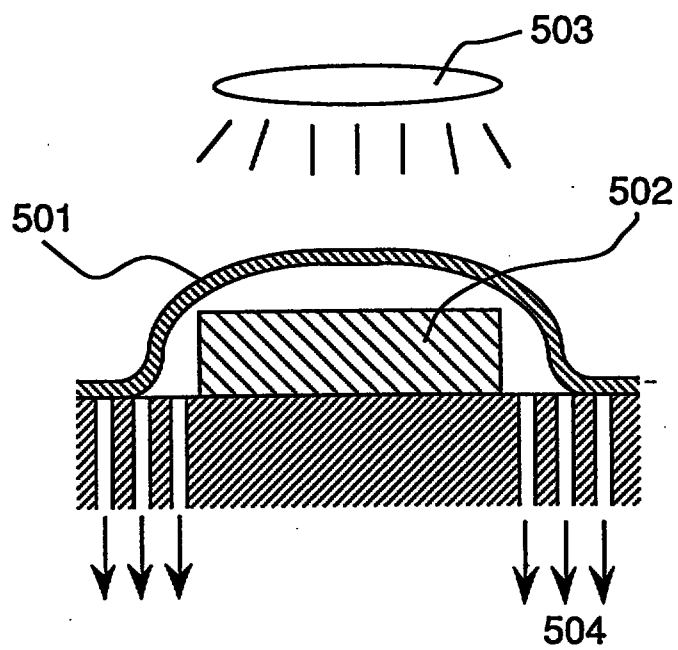
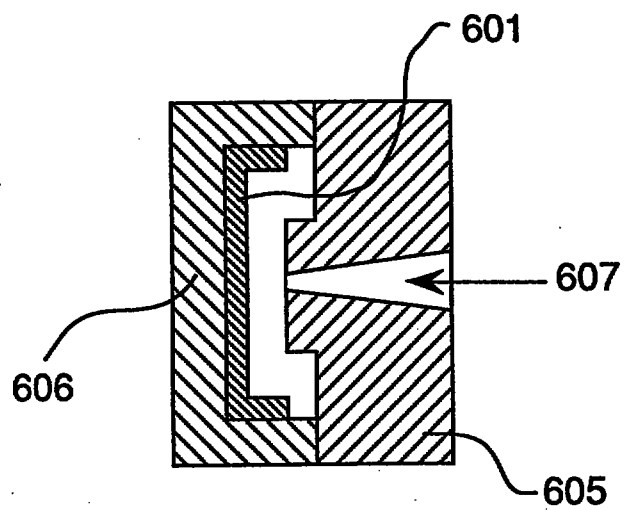


Fig.6





TEXT OF THE ABSTRACT

THERMO- AND ACTIVE ENERGY BEAM-SETTING RESIN COMPOSITION USED FOR PROTECTIVE LAYER OF TRANSFER MATERIAL, TRANSFER MATERIAL, SURFACE PROTECTING MATERIAL, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED PRODUCT OF HIGH ABRASION RESISTANCE AND HIGH CHEMICAL RESISTANCE

The sheet material (106) of the present invention has a protecting layer (102) which comprises a heat reactant of a heat and active energy ray curable resin composition comprising as an active ingredient a polyfunctional isocyanate and a polymer having a (meth)acryl equivalent weight from 100 to 300 g/eq, a hydroxyl value from 20 to 500 and a weight-average molecular weight from 5000 to 50000. And, this protecting layer applied to the surface of a molded article (101) is cured by active energy ray irradiation. Therefore, a molded article excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained, and crack is not caused in the curved part or the molded article. Further, since the protecting layer is cured in part by heat in sheet material production, a large scale active energy ray irradiation apparatus is not required in active energy ray irradiation to realize low cost.

Figure 1.

REPLACEMENT SHEET

26 JUL 1999