

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6036685号
(P6036685)

(45) 発行日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日 (2016.11.11)

(51) Int. Cl.	F 1
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 E
B 2 9 C 51/12 (2006.01)	B 2 9 C 51/12
B 2 9 C 51/14 (2006.01)	B 2 9 C 51/14
B 2 9 L 9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9:00

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-508701 (P2013-508701)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成25年1月18日 (2013.1.18)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/050877		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02013/114964	(72) 発明者	森 健太郎
(87) 国際公開日	平成25年8月8日 (2013.8.8)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
審査請求日	平成28年1月6日 (2016.1.6)		式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2012-17877 (P2012-17877)	(72) 発明者	蓑毛 克弘
(32) 優先日	平成24年1月31日 (2012.1.31)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		式会社滋賀事業場内

審査官 相田 元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾成形用フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色層と保護層と基材フィルムとがこの順で配された、または、着色層と保護層との層間に基材フィルムが配された、積層構造を有する装飾成形用フィルムであって、前記基材フィルム及び前記保護層の120℃における破断伸度が200%以上であり、前記着色層は少なくともバインダー樹脂および平均長径5～12μmである光輝材を含み、前記着色層に含まれる前記光輝材の配向度が0.3以上0.7以下の範囲であり、かつ、前記着色層の120℃における100%伸長時応力が4MPa以下である、装飾成形用フィルム。

【請求項 2】

前記着色層に含まれる前記光輝材の含有率が、5～15質量%である、請求項1に記載の装飾成形用フィルム。

【請求項 3】

前記光輝材の平均短径が0.05～1μmである、請求項1または2に記載の装飾成形用フィルム。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の装飾成形用フィルムを、熱成形にて被装飾体に貼り付ける、装飾成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、建材や携帯電話、電機製品、遊技機部品、自動車部品などで使用される被装飾体に対して、フィルム装飾を施す際に用いる装飾成形用フィルムに関し、深絞りなどの複雑な形状の被装飾体に対しても形状の追従性が良好で、かつ高延伸倍率箇所においても表面凹凸発生が少ない、装飾成形用フィルムおよびそれを用いた装飾成形体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境意識の高まりにより、建材や携帯電話、電機製品、遊技機部品、自動車部品などの被装飾体において、溶剤レス塗装やメッキ代替などの要望が高まり、フィルムを使用した装飾方法の導入が進んでいる。フィルムを使用した装飾方法では、一般的に、被装飾体

10

【0003】

装飾成形用フィルムとして、いくつかの提案がされている。例えば特許文献1のように、ポリエステルフィルムの片面に光輝性顔料を含有する層を有した装飾用フィルムをガラス装飾用に使用する例が提案されている。また、例えば特許文献2のように、鱗片状でかつ表面が平滑なアルミニウム粒子を含有するアクリレート系エマルジョン層を設けた積層フィルムも提案されている。また、形状が複雑な被装飾体にフィルム装飾法を適用する場合には、特許文献3、4のように、装飾成形用フィルムが凹凸形状に沿って装飾ができる積層フィルムも提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-264299号公報

【特許文献2】特開平5-111991号公報

【特許文献3】特許3984923号公報

【特許文献4】特許3663304号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1、2の方法は、フィルムを延伸せずそのまま貼り付ける場合には、意匠性は優れているものの、被装飾体表面が複雑な形状の場合には、深絞り箇所において、破れが生じたり被装飾体表面に沿わずにフィルムが浮いた状態となるという問題がある。また、特許文献3の方法は、高延伸倍率箇所において表面凹凸が顕著に現れるため、写像鮮鋭度や平滑度などの表面品位に問題がある。また、特許文献4の方法は、成形に要する時間が多くかかるため、生産性に劣るといった問題がある。

30

【0006】

したがって、本発明の目的は、深絞りなどの複雑な形状の被装飾体に対しても形状の追従性が良好で、かつ高延伸倍率箇所においても表面凹凸発生が少ない、生産性に優れた装飾成形用フィルムを提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の装飾成形用フィルムは、上記課題を解決するために、次のような構成を有する。すなわち、着色層と保護層と基材フィルムとがこの順で配された、または、着色層と保護層との層間に基材フィルムが配された、積層構造を有する装飾成形用フィルムであって、前記基材フィルム及び前記保護層の120℃における破断伸度が200%以上であり、前記着色層は少なくともバインダー樹脂および平均長径5～12μmである光輝材を含み、前記着色層に含まれる前記光輝材の配向度が0.3以上0.7以下の範囲であり、かつ、前記着色層の120℃における100%伸長時応力が4MPa以下である、装飾成形用フィルムである。

50

【0008】

また、本発明の装飾成形体の製造方法は、本発明の装飾成形用フィルムを用いた製造方法である。すなわち、本発明の装飾成形用フィルムを、被装飾体に熱成形にて貼り付ける装飾成形体の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の装飾成形用フィルムは、熱成形方法において、良好な成形性を達成することができる。また、成形倍率の大きい深絞り箇所（凹部）を有する被装飾体を使用した場合でも、良好な表面外観を有する装飾成形体を作製することができるため、例えば、建材や携帯電話、電機製品、遊技機部品、自動車部品などの被装飾体の装飾に好適に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の装飾成形用フィルムの第1の態様を説明する概略断面図である。

【図2】本発明の装飾成形用フィルムの第2の態様を説明する概略断面図である。

【図3】光輝材の配向度の評価方法の説明図であって、処理された画像（ $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ）に線Cと線Dを描いた図である。

【図4】図3において、線Cと光輝材の交点と、線Dと光輝材の交点を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

本発明の装飾成形用フィルムは、図1に示すように(i)着色層3と保護層2と基材フィルム1とがこの順で配された、または、図2に示すように(ii)着色層3と保護層2との層間に基材フィルム1が配された、積層構造を有する装飾成形用フィルムであって、前記基材フィルム及び前記保護層の 120°C における破断伸度が 200% 以上であり、前記着色層は少なくともバインダー樹脂および平均長径 $5\sim 12\mu\text{m}$ である光輝材を含み、前記着色層に含まれる前記光輝材の配向度が 0.3 以上 0.7 以下の範囲であり、かつ、前記着色層の 120°C における 100% 伸長時応力が 4MPa 以下であるものである。

【0012】

ここで、本発明における 120°C における基材フィルム及び保護層の破断伸度とは、試験長 50mm の矩形型に切り出した基材フィルムまたは保護層のサンプルを 120°C に設定した恒温層中で 60 秒間の予熱後、 $300\text{mm}/\text{分}$ のひずみ速度で引張試験を行い、基材フィルムまたは保護層が破断したときの伸び率をいう。また、本発明における 120°C における着色層の 100% 伸長時応力とは、着色層のサンプルを 120°C に設定した恒温層中で 60 秒間の予熱後、 $300\text{mm}/\text{分}$ のひずみ速度で引張試験を行った際の 100% 伸長時における応力の値をいう。

30

【0013】

なお、ここで、保護層のサンプル、着色層のサンプルは、離型フィルム上に形成した後、離型フィルムから剥離して、サンプルを得ることができる。既に基材フィルムに着色層と保護層とを積層した状態の場合は、基材フィルムと他層を研磨除去して、サンプルを得ることができる。

40

【0014】

(i)着色層と保護層と基材フィルムとがこの順で配された、または、(ii)着色層と保護層との層間に基材フィルムが配された、積層構造を有する本発明の装飾成形用フィルムは、以下に示すように、着色層を被装飾体の表面に当たるように積層して熱成形にて被装飾体に貼り付けることにより、被装飾体に装飾を施すことができる。（被装飾体は、本発明の装飾成形用フィルムには含まれないが、本発明の装飾成形用フィルムの適用態様を明確に示すために、括弧内に記している）

(i) 基材フィルム／保護層／着色層（／被装飾体）

(ii) 保護層／基材フィルム／着色層（／被装飾体）。

50

【0015】

なお、(i) の形態を採る場合は、装飾成形後に保護層を最表面に露出させる必要があるので、基材フィルムをはがす必要がある。以降、被装飾体上に形成される次のそれぞれの構成を有する保護層から着色層までの複合層を装飾層と記す場合もある。

(i) の形態を採った場合の基材フィルムをはがした後の 保護層／着色層

(ii) の形態を採った場合の 保護層／基材フィルム／着色層

このような本発明の装飾成形用フィルムを用いて、被装飾体を装飾することにより溶剤レス塗装やメッキ代替などが達成できる。その結果、従来多段階の工程が必要であった塗装による装飾方法と比べて、装飾層を形成する工程数を減らすことが可能となり、装飾層を有する成形品の生産効率が向上し、低コスト化が可能となる。更には、揮発性有機化合物やCO₂など環境負荷物質排出量を低下させることができる。

10

【0016】

[基材フィルム]

本発明における基材フィルムとしては、120℃における破断伸度が200%以上のフィルムであるものを用いる。120℃における破断伸度が1000%を超えないフィルムであると、保護層や着色層を基材フィルム上に設ける際に、基材フィルム表面品位が低下することがないため好ましい。成形性、耐熱性、表面品位の観点から、破断伸度は200～800%であればより好ましく、250～700%であればさらに好ましい。本発明における基材フィルムとして用いることのできる素材は特に限定されないが、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリエーテルエステル、ポリカーボネート等の、熱可塑性樹脂を加工して得られるフィルムが例示できる。また、未延伸フィルム、1軸延伸フィルム、2軸延伸フィルムの何れであってもよい。基材フィルムは、単層フィルムでもよく、また、共押し出しやラミネート、離型処理コーティングなどで2層以上積層した積層フィルムでもよい。

20

【0017】

基材フィルムの厚みは、成形後の成形体の破断強度や形状保持性の点で、75μm以上500μm以下であることが好ましい。さらに好ましくは100μm以上300μm以下あり、特に好ましくは150μm以上250μm以下である。基材フィルムの厚みの測定は、装飾成形用フィルムの製造工程中であれば、各層を成形するごとにJIS-C-2151:2006に準じてマイクロメータにて測定して、算出することができる。また、既に基材フィルムに着色層と保護層とを積層した状態においては、微分干渉顕微鏡やレーザ顕微鏡、電子顕微鏡などで断面を観察することで、基材フィルムの厚みを測定することができる。

30

【0018】

[保護層]

本発明における保護層は、装飾成形用フィルムで成形体に装飾成形した際に、装飾成形体の最表層に位置する。そのため、保護層は、装飾成形用フィルムの成形性を損なわない樹脂であると共に、透明性や光沢性といった意匠特性、耐擦過性や耐衝撃性、耐薬品性、耐候性といった塗膜特性を有することが必要である。

40

【0019】

本発明における保護層は、120℃における破断伸度が200%以上の保護層であるものを用いる。120℃における破断伸度が1000%を超えない保護層であると、透明性や光沢性といった意匠特性、耐擦過性や耐衝撃性、耐薬品性、耐候性といった塗膜特性を維持できるため好ましい。成形性やその他塗膜特性の観点から、破断伸度は200～800%であればより好ましく、250～700%であればさらに好ましい。本発明における保護層として用いることのできる素材としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂などを用いることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロ

50

ピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチロール樹脂などを用いることができる。光硬化性樹脂または紫外線硬化性樹脂としては、例えばウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコンアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂などのうちから選択される１種以上と、必要な場合に、その光開始剤などを混合したものをを用いてもよい。これらの樹脂には必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、粘結剤、表面調整剤、顔料、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを混合してもよい。また、樹脂は共重合体であってもよく、異種の樹脂の混合体であってもよい。なお、光硬化性樹脂または紫外線硬化樹脂を使用する場合は、より良い成形性を確保することができるため、成形後に硬化処理をすることが好ましい。

【００２０】

保護層の厚みは１０μm以上７０μm以下が好ましい。厚みが１０μm以上であると、保護層に前述の塗膜特性を付与できる。厚みが７０μm以下であると、厚くなり過ぎず表面が平坦となり、その上に着色層を形成するのが容易となる。厚みの下限は２０μm以上がさらに好ましい。厚みの上限は５０μm以下がさらに好ましい。保護層の厚みの測定は、微分干渉顕微鏡やレーザ顕微鏡、電子顕微鏡などで断面を観察することで、保護層の厚みを測定することができる。なお、保護層と着色層の境界の判別については着色層の項に記載する。実際の測定方法（測定箇所の採り方等）は、同項記載の方法に準じるものとする。

【００２１】

〔着色層〕

本発明における着色層は、少なくともバインダー樹脂および光輝材を含む層である。

【００２２】

本発明におけるバインダー樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂のいずれを用いてもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチロール樹脂などを用いることができる。熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリカーボネート樹脂などを用いることができる。光硬化性樹脂または紫外線硬化性樹脂としては、例えばウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコンアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂などのうちから選択された１種以上と、必要な場合に、その光開始剤などを混合したものをを用いてもよい。これらの樹脂には必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、粘結剤、表面調整剤、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを混合してもよい。また、これらの樹脂は、共重合体であってもよく、または異種の樹脂の混合体であってもよい。

【００２３】

〔光輝材〕

本発明において、光輝材は、アルミニウムフレーク、マイカ、ガラスフレークなどのうちから選択された１種以上を用いることができる。また、必要に応じて、樹脂コーティングや着色加工を施されたものであってもよい。

【００２４】

本発明において用いられる光輝材は、着色層の製膜性、成形倍率の大きい深絞り箇所を有する被装飾体を使用した場合でも、良好な表面外観を発現させるため、平均長径が５～１２μmである。平均長径が１２μmより大きい場合は、成形倍率の大きい深絞り箇所において良好な表面外観を得ることが難しい場合がある。また、平均長径が５μm未満の場合は、所望の色や風合いを発現しない場合がある。光輝材の平均長径の下限は７μmがさらに好ましく、光輝材の平均長径の上限は１１μmがさらに好ましい。ここでいう平均長径とは、測定面における粒子の最も長い径の長さを意味する。ここで、光輝材の平均長径は、次の測定方法により定義される。すなわち、走査電子顕微鏡を用いて、一つの光輝材について３０００倍の倍率で最も投影面積が大きくなる角度で撮影して最大径を計測し、計測された最大径を光輝材の長径とする。計測は光輝材１００個について行い、１００個の

10

20

30

40

50

平均値を光輝材の平均長径とする。

【0025】

また、光輝材の平均短径は、着色層の製膜性、成形倍率の大きい深絞り箇所を有する被装飾体を使用した場合でも、良好な表面外観を発現させるため、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均短径が $1 \mu\text{m}$ より大きい場合は、成形倍率の大きい深絞り箇所において良好な表面外観を得難くなったり、着色層が脆くなってしまう場合がある。また、平均短径 $0.05 \mu\text{m}$ 未満の場合は、優れた光輝感を発現しない場合がある。光輝材の平均短径は、より好ましくは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であれば最も好ましい。ここでいう平均短径とは、測定面における粒子の最も短い径の長さを意味する。ここで、光輝材の平均短径は、次の測定方法により定義される。すなわち、走査電子顕微鏡を用いて、一つの光輝材について30000倍の倍率で最も投影面積が小さくなる角度で撮影して最小径を計測し、計測された最小径を光輝材の短径とする。計測は光輝材100個について行い、100個の平均値を光輝材の平均短径とする。

10

【0026】

光輝材の含有率は、成形倍率の大きい深絞り箇所を有する被装飾体を使用した場合でも、良好な表面外観並びに意匠性の高い光輝感を発現させるため、着色層全体を100質量%として、 $5 \sim 15$ 質量%であることが好ましい。光輝材の含有率が5質量%以上であれば、成形倍率の大きい箇所と小さい箇所の色差が少なくなり好ましい。また、光輝材の含有率が15質量%以下であれば、着色層が脆くなりすぎないため破断伸度を阻害せず、成形倍率の大きい深絞り箇所に対して追従性が良くなり好ましい。より好ましい光輝材の含有率は $7 \sim 15$ 質量%であり、 $7 \sim 13$ 質量%であれば最も好ましい。着色層中の光輝材含有率を測定する方法としては、着色層のバインダー樹脂を溶解する溶剤（例えばジクロロエタンなど）を用いてバインダー樹脂を抽出し、次いで遠心分離により光輝材を分離させることにより、着色層全体の質量と光輝材の質量を測定し、光輝材の含有率を算出する事ができる。なお、着色層が既に基材フィルムおよび／または他層と積層されて存在する場合は、まず他層を研磨除去したのちに上記操作を実施すればよい。

20

【0027】

着色剤層に含まれる光輝材の配向度は、表面外観並びに意匠性の高い光輝感を発現させるため、 0.3 以上 0.7 以下であることが好ましい。配向度が 0.3 以上であると、意匠性の高い光輝感を得ることができる。また、 0.7 以下であると成型倍率の大きい深絞り箇所を有する被装飾体に成型しても、良好な表面外観を得ることができる。より好ましい光輝材の配向度は、 0.35 以上 0.60 以下であり、 0.40 以上 0.50 以下であればさらに好ましい。

30

【0028】

本発明において、光輝材の配向度とは、着色層中の光輝材の配列性の高さを表す指標であって、具体的には、光輝材の配向度が小さいほど、光輝材の長径方向が、着色層の厚さ方向に対して、垂直方向に配列していることを示す。配向度は、着色層の厚さ、光輝材の大きさ、着色層用塗料の粘度および着色層の塗工速度等のプロセスにより変動する。

【0029】

着色層の厚さは $15 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下である。厚さが $5 \mu\text{m}$ 未満であると、所望の色合いを有する着色層が得られない場合がある。厚さが $50 \mu\text{m}$ より厚いと、表面が平坦でない着色層になる場合がある。また、塗工時に、バインダー樹脂中の光輝材に剪断力が十分に掛からずに、その結果として、光輝材の配向度が大きくなり、光輝感のある外観を得ることができなくなる場合がある。

40

【0030】

なお、微分干渉顕微鏡やレーザ顕微鏡、電子顕微鏡などで着色層の断面を観察することで、着色層の厚さを測定することができる。具体的な測定方法としては、例えば、装飾成形用フィルムを、ミクロトームにより、最も投影面積が小さくなるように切断する。得られた切断面をレーザー顕微鏡にて3000倍の倍率で観察し、着色層の厚さを測定する。

50

なお、着色層と隣接する保護層や基材フィルムとの境界は、光輝材が含まれているか否かで判断する。

【0031】

着色層用塗料の粘度には、良好な外観を得るために好ましい範囲がある。着色層用塗料の粘度の下限は $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましく、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上がより好ましい。着色層用塗料の粘度が $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、着色層用塗料の溶剤が揮発するときの対流で光輝材が動き、配向度が大きくなり、光輝感のある外観を得ることができなくなる場合がある。これは、塗工後の乾燥工程において、着色層用塗料に含まれる溶剤が揮発するときが発生する対流によって、光輝材が動かされて、配向度が大きくなりすぎることがあるためである。そして、配向度が大きくなりすぎると、光輝感のある外観を得ることができなくなる場合がある。

10

【0032】

一方、着色層用塗料の粘度の上限は、 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $2500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。着色層用塗料の粘度が $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より大きいと、塗工時に着色層用塗料中の光輝材に剪断力が十分に掛からないので、光輝材が塗工方向と水平に配向せず配向度が大きくなるので、光輝感のある外観を得ることができなくなる場合がある。

【0033】

したがって、着色層用塗料の粘度の好ましい範囲は、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。着色層用塗料の粘度がこの範囲にあれば、光輝材の配向度を適切な範囲内とすることができ、光輝感のある良好な外観を得ることができるため好ましい。なお、バインダー樹脂の粘度の測定方法はJIS Z 8803-9:2011に準じて測定することができる。

20

【0034】

また、着色層用塗料の塗工速度が遅すぎるとバインダー樹脂中の光輝材が塗工方向に対して水平な方向に配列しなくなり、光輝感のある良好な外観を得られなくなる場合がある。したがって、塗工速度の下限は、 0.5 m/分 以上が好ましい。一方、塗工速度が速すぎると着色層用塗料の塗工厚みを調整することが難しくなったり、着色層用塗料の光輝材の配列が乱れたりする場合がある。したがって、塗工速度の上限は 20 m/分 以下が好ましく、 15 m/分 以下がより好ましく、 10 m/分 以下がさらに好ましい。よって、塗工速度は 0.5 m/分 以上 20 m/分 が好ましく、 0.5 m/分 以上 15 m/分 以下がより好ましく、 0.5 m/分 以上 10 m/分 以下がさらに好ましい。塗工速度がこの範囲にあると、光輝材の配向度を適切な範囲内とすることができ、良好な外観を得られるため好ましい。

30

【0035】

着色層の伸長時の応力は、複雑な形状への成形を可能にする観点から、 120°C での 100% 伸長時の応力が 4 MPa 以下であることが好ましい。より好ましくは 2 MPa 以下である。成形用フィルムの 120°C における 100% 伸長時の応力を 4 MPa 以下とすると、成形倍率の大きい深絞り箇所においても、着色層が均一に延伸され良好な表面外観を得ることができるため好ましい。 120°C での 100% 伸長時の応力が 4 MPa を超える場合、着色層が不均一に延伸され表面外観を得るのが難しく、また、成形追従性が不十分で割れが発生する場合がある。

40

【0036】

また、 120°C での 100% 伸長時の応力は 0.05 MPa 以上が好ましく、より好ましくは 0.1 MPa 以上である。 120°C での 100% 伸長時の応力が 0.05 MPa 未満であると成型時の加熱により着色層が流動し、目的とする意匠性を得ることが難しくなる場合がある。

【0037】

着色層の伸長時の応力を測定する方法としては、実施例に記載の方法で測定する事がで

50

きるが、着色層が既に基材フィルムおよび／または他層と積層されて存在する場合は、他層を研磨除去したのちに実施例に記載の方法で測定すればよい。

【0038】

本発明における着色層の120℃での100%伸長時の応力を4MPa以下にするための方法としては特に限定されないが、ガラス転移温度が110℃以下の着色層となるよう、例えば、硬化剤としてイソシアネート架橋剤を使用する場合、該架橋剤の添加量を増加させることでガラス転移温度を高温化（添加量を減らすことで低温下）する方法や、また、前記バインダー樹脂から任意に複数の樹脂を選択してガラス転移温度を調整する方法などが挙げられる。ここで言うガラス転移温度とは、示差走査熱量計を用い、JIS K 7121-1987、JIS K 7122-1987に準拠して測定および、解析を行ったものである。具体的には、着色層5mgをサンプルに用い、25℃から20℃/分で300℃まで昇温した際のガラス状態からゴム状態への転移に基づく比熱変化を読み取り、各ベースラインの延長した直線から縦軸（熱流を示す軸）方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の中間点ガラス転移温度を求め、ガラス転移温度とした。なお、ガラス転移温度が複数存在する場合は、高温側のガラス転移温度を採用するものとした。

10

【0039】

なお、着色層において、ガラス転移温度が複数存在する場合は、高温側のガラス転移温度を採用する。

20

【0040】

着色層の破断伸度は、複雑な形状への成形を可能にする観点から120℃における破断伸度が300%以上であることが好ましい。120℃における破断伸度が300%以上であれば、深絞り成形性が求められる用途へも好ましく適用できる。ここで、本発明における120℃における着色層の破断伸度とは、試験長50mmの矩形型に切り出した着色層のサンプルを120℃に設定した恒温層中で60秒間の予熱後、300mm/分のひずみ速度で引張試験を行い、着色層が破断したときの伸び率をいう。なお、ここで、着色層のサンプルは、離型フィルム上に形成した後、離型フィルムから剥離して、サンプルを得ることができる。既に基材フィルムおよび／または保護層とを積層した状態の場合は、基材フィルムと他層を研磨除去して、サンプルを得ることができる。

30

【0041】

本発明における着色層の120℃における破断伸度を300%以上とする方法としては、例えばガラス転移温度が110℃以下の着色層となるよう、前記バインダー樹脂から任意に樹脂を選択する方法などが挙げられる。

【0042】

また、着色層は保護層の表面全面を覆っていてもよく、部分的に覆っていてもよい。さらに、全面を覆う着色層と部分的に覆う着色層とを積層してもよい。全面を覆う着色層と部分的に覆う着色層との積層形態の場合、それぞれの着色層が上記各特性を満たすことが好ましい。

【0043】

〔接着層〕

40

前記、装飾成形用フィルムは、着色層上にさらに接着層を備えていてもよい。接着層を有することにより、成形時に装飾成形用フィルムを延伸させると同時に被装飾体への貼り付けがより強固となる。接着層としては、被装飾体との密着性を有するもので、120℃における破断伸度が200%以上であれば特に限定されない。例えば、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、ポリエステル系接着剤、オレフィン系接着剤、等からなる層が挙げられる。本発明における接着層厚みは、通常好ましくは5～50μmであり、さらに好ましくは、10～40μmである。該厚みが5μm以上であると、被装飾体への密着性を付与させることが可能となり好ましい。また、該厚みが50μm以下であると、厚くなり過ぎず、表面が平坦となるため好ましい。該厚みの測定は、装飾成形用フィルムの製造工程中であれば、各層を成形するごとにJIS-C-2151:2006に準じマイクロメー

50

タにて測定することができる。また、既に被装飾体に装飾層を積層した状態でも、微分干渉顕微鏡やレーザ顕微鏡、電子顕微鏡などで断面を観察することで、接着層の厚みを測定することができる。

【0044】

[装飾成形体の製造方法]

本発明の装飾成形用フィルムを用いた装飾成形体の製造方法としては、真空成形法や圧空成形法など3次元形状の成形体に装飾できる既知の熱成形方法を特に限定せず適用することができる。装飾成形用フィルムの成形性や被装飾体との密着性の点から、真空条件下において、装飾成形用フィルムを基材フィルムの軟化点以上の温度に加熱し、フィルムの着色層または接着層を被装飾体の表面に接するようにして熱成形にて被装飾体に貼り付けることにより、被装飾体の表面に保護層、着色層からなる複合層が形成された装飾成形体を製造する方法が好ましい。この装飾方法は、多段階の工程が必要である塗装による装飾方法と比べて、装飾層を形成する工程数を減らすことができ、装飾層を有する装飾成形体の生産効率を大幅に向上できる。

10

【実施例】

【0045】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例および比較例で作成したサンプルの評価方法を以下に示す。なお、下記実施例および比較例においては、基材フィルムとして、厚さ100 μ mの未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製、FL12）を用いた。

20

【0046】

[評価方法]

(1) 光輝材の平均長径、平均短径

走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、S-3400N）を用いて、一つの光輝材について、3000倍の倍率で最も投影面積が大きくなる角度、30000倍の倍率で最も投影面積が小さくなる角度の2視野撮影した。最も投影面積が大きくなる角度で撮影した光輝材の最も長い長さを光輝材の長径とした。計測は光輝材100個について行い、100個の平均値を光輝材の平均長径とした。光輝材の平均短径については、最も投影面積が小さくなる角度で撮影した光輝材について、平均長径と同様の方法で平均短径を算出した。

30

【0047】

(2) 着色層の100%伸長時の応力

厚さ100 μ mの離型フィルム（東レフィルム加工（株）製、“セラピール”MD）の離型層側に、後述する塗料組成物からなる着色層用塗料を乾燥後の厚さが40 μ mとなるようアブリケーターを用いて、5m/minの速度で塗布し、90 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥して着色層を形成した。形成した着色層を、離型フィルムから剥離して長さ100mm $\times$ 幅10mmの短冊形に切り出し、着色層のみの評価用サンプルを作成した。前記サンプルを、引張試験機（オリエンテック製テンシロンUCT-100）を用いて、初期引張チャック間距離50mmとし、引張速度を300mm/分として引張試験を行った。測定は予め120 $^{\circ}$ Cの温度に設定した恒温槽中にフィルムサンプルをセットし、60秒間の予熱の後で引張試験を行い、100%伸長時応力を求めた。測定は各水準あたり3サンプルずつ行い、3サンプルの平均値を当該水準の100%伸長時応力とした。

40

【0048】

(3) 着色層の破断伸度

(2)と同様の方法で、評価用サンプル作成並びに引張試験を行った。着色層が破断したときの伸度をそれぞれの破断伸度とした。測定は各水準あたり3サンプルずつ行い、3サンプルの平均値をサンプルの破断伸度とした。

【0049】

(4) 光輝材の配向度

(2)と同様の方法で評価用サンプルを作成した。次いで、当該サンプルを、最も投影

50

面積が小さくなるように切断した。得られた切断面を、走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、S-3400N）を用いて、3000倍の倍率で観察し、切断面の画像を得た。得られた画像の任意の部分を実寸法で10 μ m角（着色層の厚さ方向の長さが10 μ mであり、着色層の厚さ方向に垂直な方向の長さが10 μ m）となるように正方形にトリミングした。トリミング後の画像を画像処理ソフトに取り込み、光輝材の部分が白く、それ以外の部分が黒く抽出されるように画像を処理した。処理された画像において、着色層の厚さ方向に画像を10等分するように9本の線（線C）を描き、着色層の厚さ方向に垂直な方向に画像を10等分するように9本の線（線D）を描いた（図3を参照）。次に線Cと光輝材の交点（x）の数を合計し、着色層の厚さ方向に垂直な方向の交点個数（X）を求める。また、線Cと光輝材の交点（y）の数を合計し、着色層の厚さ方向に垂直な方向の交点個数（Y）を求める（図4を参照。なお、図4ではXは14、Yは8になる）。そして、画像の着色層の厚さ方向に垂直な方向の交点個数（X）と、着色層の厚さ方向の交点個数（Y）の比（X/Y）を算出する。一つのサンプルにおいて5カ所の切断面から、それぞれ、比（X/Y）を求め、それらの平均を当該サンプルの配向度とした。

10

【0050】

（5）基材フィルム及び保護層の120℃における破断伸度

後述する方法により得た装飾成形用フィルムから長さ100mm×幅10mmの短冊形の評価サンプルを得、（2）と同様の方法で、引張試験を行った。装飾成形用フィルムの伸度が200%となった時点で、引張を停止し、その状態で各層の状態を目視で確認し、破断の有無を確認した。測定は各水準あたり3サンプルずつ行い、3サンプル全てについて破断が生じていなければ、破断伸度が200%以上であるとした。

20

【0051】

（6）外観（うねり）

被装飾体として、アクリル樹脂からなる長さ250mm×幅100mm×厚さ3mmの板を準備し、真空成形機（布施真空社製、NGF-0406-T）内に、後述した装飾成形用フィルムの着色層面と、被装飾体の最も面積が大きい面とが正対するようにセットした。真空条件下にてフィルムを120℃に加熱し、装飾成形用フィルムを、延伸倍率150%となるように延伸しながら、被装飾体に圧着させた。次いで、基材フィルムを剥離して、評価用サンプルを得た。

【0052】

得られた評価用サンプルの保護層側上を、マイクロウェーブスキャンT（BYK-Gardner社製）を用いて、各うねり波長W1～W4におけるうねりの強度を測定した。ここで、各うねり波長W1～W4におけるうねりの強度は、レーザービームを試料表面に照射しながら走査し、その反射ビームの強度（拡散、集光）をセンサーで検出、解析し数値化したものであり、数値が小さい程各うねり波長W1～W4に対応するうねりが少なく、試料表面が平滑であることを表す。

30

【0053】

各うねり波長及びうねりの強度の基準強度値を以下に示す。各うねり波長におけるうねりの強度がすべて、基準強度値以下のものをAとし、ひとつでも基準強度値より大きいものを含むものをBとし、各うねり波長W1～W4のうち3つ以上がAのものを、外観（うねり）合格とした。

40

【0054】

<装飾成形用フィルム>

基材フィルムに、熱硬化型の保護層用塗料（三洋化成工業社製、UY30）を、乾燥後の厚さが20 μ mとなるようアプリケーションナーを用いてにより塗布し、90℃で10分間乾燥して保護層を形成した。次いで、後述する塗料組成物からなる着色層用塗料を、保護層の上に乾燥後の厚さが40 μ mとなるよう、アプリケーションナーを用いて、5m/minの速度で塗布し、90℃で10分間乾燥、硬化させて着色層を形成した。このようにして装飾成形用フィルムを得た。

<各うねり波長とうねり強度の基準強度値>

50

- うねり波長W1（波長 2.4 mm以上）：基準強度値 22
 うねり波長W2（波長 0.8 mm以上 2.4 mm未満）：基準強度値 40
 うねり波長W3（波長 0.32 mm以上 0.8 mm未満）：基準強度値 35
 うねり波長W4（波長 0.32 mm未満）：基準強度値 20

（7）外観（光輝感）

上記（6）と同様の方法で形成した評価用サンプルについて、後述する判断基準に基づいて、目視により光輝感を評価した。光輝感がAならびにBを外観（光輝感）合格とし、Cを外観（光輝感）不合格とした。

【0055】

＜判断基準＞

10

A：光輝感に非常に優れている。

【0056】

B：光輝感に優れている。（A評価には至らないが、実用上問題ない程度である。）

C：光輝感に劣り、実用上問題となる。

【0057】

（塗料組成物）

着色層を形成するために、以下の塗料組成物A～Hを用意した。

＜塗料組成物A＞

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Aとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量％） 100質量部

20

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径10.9 μm、平均短径 0.2 μm、固形成分：71質量％、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量％） 3.5質量部

＜塗料組成物B＞

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Bとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量％） 100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径8.0 μm、平均短径 0.2 μm、固形成分：71質量％、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量％） 3.5質量部

＜塗料組成物C＞

30

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Cとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量％） 100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径6.1 μm、平均短径 0.2 μm、固形成分：71質量％、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量％） 3.5質量部

＜塗料組成物D＞

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Dとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量％） 100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径4.5 μm、平均短径 0.2 μm、固形成分：71質量％、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量％） 3.5質量部

＜塗料組成物E＞

40

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Eとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量％） 100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径15.7 μm、平均短径 0.2 μm、固形成分：71質量％、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量％） 3.5質量部

＜塗料組成物F＞

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Fとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36

50

質量%) 100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径10.9 μm 、平均短径0.2 μm 、固形成分：71質量%、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量%）7質量部

<塗料組成物G>

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Gとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量%）100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径10.9 μm 、平均短径0.2 μm 、固形成分：71質量%、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量%）14質量部

<塗料組成物H>

以下の配合比で混合したものを塗料組成物Hとした。

バインダー樹脂の溶液：R2325クリアー（日本ビー・ケミカル社製、固形成分：36質量%）100質量部

光輝材の分散液：アルミニウムフレーク（平均長径10.9 μm 、平均短径0.2 μm 、固形成分：71質量%、溶媒成分（ミネラルスピリット）：29質量%）20質量部。

【0058】

なお、塗料組成物A～Hの粘度などを表1-1～表1-3に示す。

【0059】

（実施例1）

厚さ100 μm の離型フィルム（東レフィルム加工（株）製、“セラピール”MD）の離型層側に、前述した塗料組成物Aからなる着色層用塗料を乾燥後の厚さが40 μm となるようアプリケーションターを用いて、5m/minの速度で塗布し、90℃で10分間乾燥して着色層を形成した。形成した着色層を、離型フィルムから剥離して長さ100mm×幅10mmの短冊形に切り出し、着色層のみの評価用サンプルを作成した。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度および配向度を表1-2に示す。延伸応力は低く、破断伸度も良好な成形性を有するに充分なものであった。

【0060】

また、基材フィルムに、熱硬化型の保護層用塗料（三洋化成工業社製、UY30）を、乾燥後の厚さが20 μm となるようアプリケーションターを用いてにより塗布し、90℃で10分間乾燥して保護層を形成した。次いで、着色層用塗料として前述した塗料組成物Aを、保護層の上に乾燥後の厚さが40 μm となるよう、アプリケーションターを用いて、5m/minの速度で塗布し、90℃で10分間乾燥、硬化させて着色層を形成した。このようにして装飾成形用フィルムを得た。次いで、被装飾体として、アクリル樹脂からなる長さ250mm×幅100mm×厚さ3mmの板を準備し、真空成形機（布施真空社製、NGF-0406-T）内に、前述した装飾成形用フィルムの着色層面と、被装飾体の最も面積が大きい面とが正対するようにセットした。真空条件下にてフィルムを120℃に加熱し、装飾成形用フィルムを、延伸倍率150%となるように延伸しながら、被装飾体に圧着させた。次いで、基材フィルムを剥離して、評価用サンプルを得た。得られた評価サンプルの外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-3に示す。うねりは小さく、光輝感は非常に優れており良好であった。

【0061】

（実施例2）

塗料組成物Bを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-2および1-3に示す。延伸応力は低く、破断伸度も良好な成形性を有するに充分なものであった。また、うねりは小さく、光輝感は非常に優れており良好であった。

【0062】

（実施例3）

塗料組成物Cを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得ら

10

20

30

40

50

れた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-2および1-3に示す。延伸応力は低く、破断伸度も良好な成形性を有するに充分なものであった。また、うねりは小さく良好であった。さらに、光輝感は若干低下していたが実用上問題ない程度であった。

【0063】

（実施例4）

塗料組成物Fを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-2および1-3に示す。延伸応力は若干高くなったが、破断伸度とともに、良好な成形性を有するに充分なものであった。また、うねりは小さく、光輝感は非常に優れており良好であった。

10

【0064】

（実施例5）

塗料組成物Gを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-2および1-3に示す。延伸応力は若干高くなったが、破断伸度とともに、良好な成形性を有するに充分なものであった。また、うねりは他の実施例に比較するとやや劣るものの問題のないレベルであり、光輝感は非常に優れており良好であった。

【0065】

（比較例1）

塗料組成物Dを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-2および1-3に示す。延伸応力は低く、破断伸度も良好な成形性を有するに充分なものであった。また、うねりは小さく良好であった。しかしながら、光輝感に劣り、実用上問題であった。

20

【0066】

（比較例2）

塗料組成物Eを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1-2および1-3に示す。延伸応力は低く、破断伸度も良好な成形性を有するに充分なものであった。また、光輝感は非常に優れており良好であった。しかしながら、うねりが大きく、実用上問題であった。

30

【0067】

（比較例3）

塗料組成物Hを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルの、100%伸長時の応力と破断伸度、配向度、外観（うねり、光輝感）評価結果を表1に示す。延伸応力並びに破断伸度については、良好な成形性を有するとは言えず、また、外観については、延伸倍率150%に満たなかったため、測定には至らなかった。

40

【0068】

【表 1 - 1】

【表 1 - 1】

	着色層形成用の塗料組成物				
	バインダー樹脂の溶液		光輝材の分散液		塗料組成物の 粘度
	質量部	固形成分 (質量%)	質量部	固形成分 (質量%)	m P a · s (25℃)
実施例1	100	36	3.5	71	1625
実施例2	100	36	3.5	71	1215
実施例3	100	36	3.5	71	1100
実施例4	100	36	7.0	71	2235
実施例5	100	36	14.0	71	2670
比較例1	100	36	3.5	71	1080
比較例2	100	36	3.5	71	2125
比較例3	100	36	20.0	71	4845

10

20

【0069】

【表 1 - 2】

【表 1 - 2】

装飾成形用フィルム									
	基材フィルム 及び保護層		着色層						
	破断伸度 (%)	厚み (μm)	100% 伸長時応力 (MPa)	破断伸度 (%)	光輝材の 配向度	含有率 (質量%)	平均長径 (μm)	平均短径 (μm)	
実施例1	>200	40	1.36	385	0.46	6.5	10.9	0.2	
実施例2	>200	40	1.42	393	0.44	6.5	8.0	0.2	
実施例3	>200	40	1.38	380	0.35	6.5	6.1	0.2	
実施例4	>200	40	2.78	344	0.46	12.1	10.9	0.2	
実施例5	>200	40	3.58	235	0.68	21.6	10.9	0.2	
比較例1	>200	40	1.46	391	0.25	6.5	4.5	0.2	
比較例2	>200	40	1.41	374	0.65	6.5	15.7	0.2	
比較例3	>200	40	4.38	126	0.79	28.3	10.9	0.2	

【表 1－3】

【表 1－3】

	装飾成形用フィルム					
	外観					
	うねり					光輝感
	W1	W2	W3	W4	判定	
実施例1	A/21.0	A/24.2	A/24.3	A/17.6	合格	合格/A
実施例2	A/19.8	A/20.7	A/20.3	A/19.2	合格	合格/A
実施例3	A/13.4	A/23.1	A/23.7	A/15.0	合格	合格/B
実施例4	A/19.4	A/29.2	A/30.1	A/17.1	合格	合格/A
実施例5	B/25.5	A/35.4	A/34.0	A/19.6	合格	合格/A
比較例1	A/9.5	A/18.2	A/25.6	A/11.6	合格	不合格/C
比較例2	B/28.5	B/41.7	B/42.5	B/34.6	不合格	合格/A
比較例3	未測定	未測定	未測定	未測定	—	未測定

10

20

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明の装飾成形用フィルムは、熱成形方法において、良好な成形性を達成することができる。また、成形倍率の大きい深絞り箇所（凹部）を有する被装飾体を使用した場合でも、良好な表面外観を有する装飾成形体を作製することができるため、例えば、建材や携帯電話、電機製品、遊技機部品、自動車部品などの被装飾体の装飾に好適に用いることができる。

30

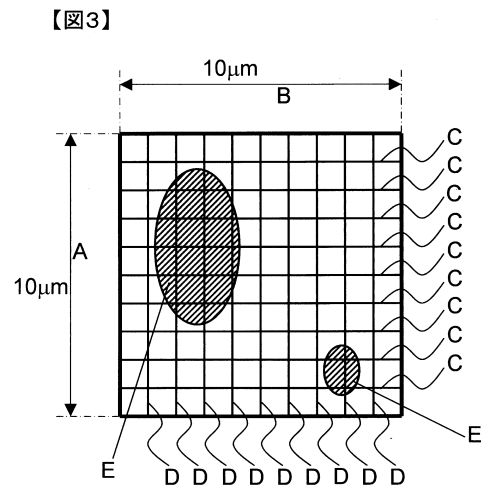
【符号の説明】

【0072】

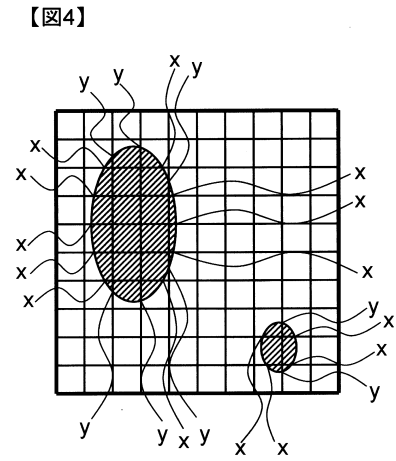
1. 基材フィルム
2. 保護層
3. 着色層
- A. 着色層の厚さ方向
- B. 着色層の厚さ方向に垂直な方向
- C. 処理された画像（10 μ m×10 μ m）を、着色層の厚さ方向に10等分する線
- D. 処理された画像（10 μ m×10 μ m）を、着色層の厚さ方向に垂直な方向に10等分する線
- E. 光輝材
- x. 線Cと光輝材の交点
- y. 線Dと光輝材の交点

40

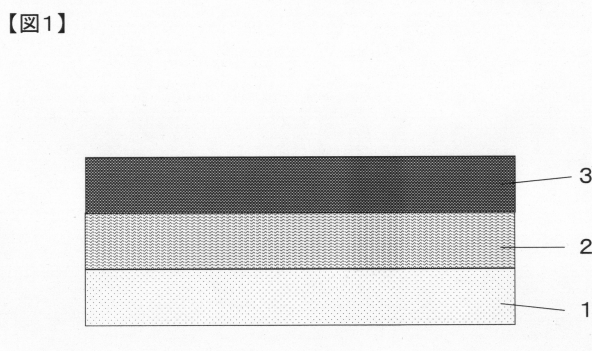
【図 3】



【図 4】



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-132146 (JP, A)
特開2007-076026 (JP, A)
特開2011-231241 (JP, A)
特開2004-299220 (JP, A)
特開2009-039860 (JP, A)
特開2007-331386 (JP, A)
特開2012-206299 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
B29C 51/12、51/14、51/16
B44C 1/16- 1/175
C09D 1/00-10/00
C09D 101/00-201/10
B29L 9/00