

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年12月22日(22.12.2016)



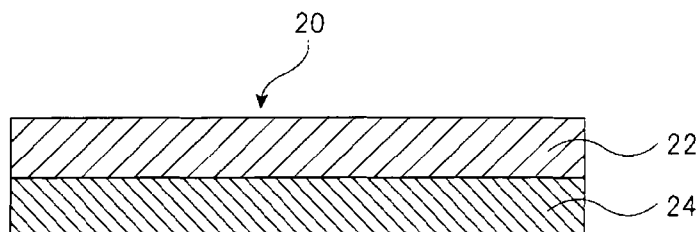
(10) 国際公開番号  
WO 2016/203304 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09J 7/02 (2006.01) C09J 4/00 (2006.01)  
B29C 51/12 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2016/000797
- (22) 国際出願日: 2016年6月13日(13.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-120042 2015年6月15日(15.06.2015) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社(OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 喜寛(OTA, Yoshihiro); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 錦織 義治(NISHIKORI, Yoshiharu); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADHESIVE FILM, LAMINATE, AND DECORATIVE MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称: 粘着フィルム、積層体、及び加飾成形体

[図 1]



(57) Abstract: The present invention provides an adhesive film in which bubble formation from the adhesive layer is suppressed during TOM forming. Specifically, the present invention pertains to an adhesive film that is characterized by being provided with an adhesive layer and a decorative layer laminated on one surface side of the adhesive layer, and in that the adhesive layer includes less than 50 ppm of volatile materials.

(57) 要約: 本発明は、TOM成形を行う際に、粘着剤層からの発泡が抑制された粘着フィルムを提供する。より具体的には、本発明は、粘着剤層と、粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層とを有し、粘着剤層に含まれる揮発性物質が50ppm未満であることを特徴とする粘着フィルムに関する。

WO 2016/203304 A1

## 明 細 書

**発明の名称： 粘着フィルム、積層体、及び加飾成形体**

### 技術分野

[0001]

本発明は、粘着フィルム、積層体、及び加飾成形体に関する。

本願は、2015年6月15日に出願された日本国特願2015-120042号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002]

従来、自動車内外装部品、家電用部品、建材用部品などの表面を保護したり、装飾（加飾）をしたりする場合、射出成形又は真空成形等によって成形体を加工した後、成形体の表面にスプレー塗装などで塗料を塗布し、乾燥・加熱硬化させることが行われていた。しかし、この様な塗装は、揮発性有機溶剤の排出が作業環境を悪化させるという問題に加え、成形部品ごとの作業工程及び生産設備が必要となること、さらには、塗料の重ね塗りが必要となるため塗料の歩留りが悪く、生産性が低いという問題があった。

[0003]

近年は、自動車内外装部品、家電用部品、建材用部品などを軽量化する目的で、成形体として樹脂成形体の使用が進んでいる。樹脂成形体の装飾（加飾）には、スプレー塗装が適さない場合が多く、樹脂成形体の表面を加飾するために、様々な手法が開発されている。中でも、成形体の最表面を、加飾フィルムで加飾して加飾成形体を得る方法は、塗料等を使って表面に塗布又は印刷する方法よりも、意匠の自由度が高く、生産性も優れるといった利点を有する。また、加飾フィルムを用いた加飾方法は、三次元的な凹凸を有する成形体表面も加飾をすることができるため、様々な用途に用いられている。

[0004]

三次元的な凹凸を有する成形体表面を加飾フィルムで加飾する方法としては、3次元被覆成形（TOM成形）方法がある（特許文献1）。TOM成形は真空条

件下又は減圧条件下での成形工法であり、加飾フィルムと成形体とを圧着させて加飾成形体を得る方法である。TOM成形においては、成形体の材質を問わず加飾をすることが可能である。また、成形体に真空孔を設けることなく、逆テープ部、末端巻き込み部を被覆成形することができる。

[0005]

TOM成形に用いられる加飾フィルムには、加飾層に、接着剤層又は粘着剤層を積層した粘着フィルム等がある。加飾層と接着剤層とを有するフィルムを用いて加飾成形体を得る場合は、TOM成形の際の加温にて接着性が得られる接着剤を用い被着体に加飾層を貼付する。また、加飾層と粘着剤層とを有する粘着フィルムを用いる場合は、粘着剤層の粘着力を利用して、粘着フィルムと成形体とを密着させる。

粘着剤層を構成する粘着剤には、一般的に溶剤系粘着剤が用いられているが、紫外線硬化型接着剤を用いることも検討されている。例えば、特許文献2には、加飾層と、電離放射線硬化型接着剤層とを有する加飾シートが開示されている。ここでは、電離放射線硬化型接着剤層は一定時間仮接着をすることが可能な性質を有し、接着剤を構成するモノマー成分の重合反応は、経時的に進行する。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006]

特許文献1：日本国特許第3733564号公報

特許文献2：日本国特開2004-142107号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007]

上述したように、加飾層と粘着剤層とを有する粘着フィルムを加飾フィルムとして用いる場合は、粘着剤層に溶剤系粘着剤が用いられる場合が多い。しかしながら、溶剤系粘着剤を用いた場合、粘着剤層が発泡しやすく問題となっていた。

また、特許文献2では、粘着剤層に紫外線硬化型接着剤を用いることが検討されているが、特許文献2の加飾フィルムをTOM成形に用いた場合、仮接着をした後に発泡しやすく、加飾成形体の歩留まり等を悪化させることが本発明者らの検討により明らかとなった。

[0008]

そこで、本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、TOM成形を行う際に、粘着剤層からの発泡が抑制された粘着フィルムを提供することを目的として検討を進めた。

### 課題を解決するための手段

[0009]

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、加飾層と粘着剤層とを有する粘着フィルムにおいて、粘着剤層に含まれる揮発性成分を一定以下とすることにより、TOM成形を行う際の発泡を抑制し得ることを見出した。

[0010]

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[1] 粘着剤層と、粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層とを有し、粘着剤層に含まれる揮発性物質が50ppm未満であることを特徴とする粘着フィルム。

[2] 粘着剤層を構成する粘着剤は、紫外線硬化型粘着剤である[1]に記載の粘着フィルム。

[3] 揮発性物質が、粘着剤層を構成する粘着剤の構成成分であるモノマー、及び粘着剤層を構成する粘着剤の構成成分であるオリゴマーから選択される少なくとも1種である[1]又は[2]に記載の粘着フィルム。

[4] 粘着剤層を構成する粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位を含む[1]～[3]のいずれかに記載の粘着フィルム。

[5] 粘着剤層の厚みが20 $\mu$ m以上である[1]～[4]のいずれかに記載の粘着フィルム。

[6] 加飾層の厚みが75  $\mu\text{m}$ 以上である[1]～[5]のいずれかに記載の粘着フィルム。

[7] 真空条件下又は減圧条件下での成形用に用いられる[1]～[6]のいずれかに記載の粘着フィルム。

[8] 粘着剤層と、粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層と、粘着剤層の他方の面側であって、加飾層が積層された面とは反対の面側に積層されたセパレーター層とを有する積層体であって、粘着剤層に含まれる揮発性物質が50 ppm未満であることを特徴とする積層体。

[9] 粘着剤層、加飾層、及びセパレーター層の少なくともいずれかは、表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ である層を有する[8]に記載の積層体。

[10] セパレーター層は、表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ である層を有する[8]又は[9]に記載の積層体。

[11] [1]～[7]のいずれかに記載の粘着フィルムと、粘着フィルムで加飾された成形体とを含む加飾成形体。

[12] 真空条件下又は減圧条件下において、粘着フィルムを成形体に積層する工程と、気圧差により、粘着フィルムを成形体に圧着する工程とを含み、粘着フィルムは、粘着剤層と、粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層とを有し、粘着剤層に含まれる揮発性物質が50 ppm未満である加飾成形体の製造方法。

## 発明の効果

[0011]

本発明によれば、TOM成形を行う際に、粘着剤層からの発泡が抑制された粘着フィルムを得ることができる。このため、本発明の粘着フィルムを用いれば、加飾成形体の生産性を高めることができ、かつ、意匠性に優れた加飾成形体を得ることができる。

## 図面の簡単な説明

[0012]

[図1] 本発明の粘着フィルムの構成の一例を示す断面図である。

[図2] 本発明の積層体の構成を説明する断面図である。

[図3] 本発明の加飾成形体の構成を説明する断面図である。

[図4] 実施例及び比較例において使用した成形体を説明する図である。図4 (a) は上面図、図4 (b) は右側面図、図4 (c) は底面図である。

## 発明を実施するための形態

[0013]

以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態及び具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0014]

(粘着フィルム)

本発明の粘着フィルムは、粘着剤層と、粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層とを有する。粘着剤層に含まれる揮発性物質は50ppm未満である。粘着剤層に含まれる揮発性物質は30ppm未満であることが好ましく、15ppm以下であることがより好ましく、5ppm以下であることが特に好ましい。ここで、揮発性物質とは、150℃の真空条件下において、揮散する物質をいう。また、本発明の粘着フィルムとは、被着対象（成形体）に貼り合わせるTOM成形前のフィルムのことをいい、本発明では、貼り合わせ前の粘着フィルムにおいて揮発性物質の含有率が上記範囲である点に特徴がある。

[0015]

揮発性物質としては、例えば、溶剤、粘着剤層を構成する粘着剤の構成成分であるモノマー、及び粘着剤層を構成する粘着剤の構成成分であるオリゴマーから選択される少なくとも1種を挙げることができる。なお、粘着剤の構成成分であるオリゴマーは、粘着剤の構成成分であるモノマーが2～5個重合したものである。

[0016]

本発明の粘着フィルムは上記の構成を有するため、真空条件下又は減圧条件下での成形時（TOM成形時）に、粘着剤層における発泡を抑制することができる。また、本発明の粘着フィルムは被着対象である成形体に対して優れた粘着力を発揮することができるため、真空条件下又は減圧条件下での成形用の粘着フィルムとして好ましく用いられる。

[0017]

図1は、本発明の粘着フィルムの構成の一例を示す断面図である。図1に示されているように、本発明の粘着フィルム20は、加飾層22と粘着剤層24とを有する。粘着剤層24は、加飾層22の一方の面側に積層されている。このような粘着フィルム20においては、粘着剤層24が被着対象である成形体の表面に貼着することで、成形体を加飾することができる。

[0018]

本発明の粘着フィルムにおいては、粘着剤層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $35\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $70\mu\text{m}$ 以上であることがより更に好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。本発明では、粘着剤層の厚みを上記範囲とすることにより、粘着剤層が異物を噛み込んだ場合であっても、加飾成形体の表面へ異物形状が浮き出すことを抑制することができる。このため、微小な異物又は気泡であれば、噛み込んだ場合であってもその影響を受けることがない。

[0019]

また、加飾層の厚みは、 $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。本発明では、加飾層の厚みを上記範囲とすることにより、粘着剤層が異物を噛み込んだ場合であっても、加飾成形体の表面へ異物形状が浮き出すことを抑制することができる。

[0020]

(粘着剤層)

粘着剤層を構成する粘着剤は、紫外線硬化型粘着剤（UV硬化型粘着剤）であることが好ましく、アクリル系紫外線硬化型粘着剤であることがより好ましい。紫外線硬化型粘着剤としては、例えば、アクリル系モノマー及び／又はアクリル系オリゴマーと光重合開始剤とを含有する無溶剤型粘着剤が挙げられる。

[0021]

粘着剤層を構成する粘着剤は、アクリル系ポリマーを構成する単位として、（メタ）アクリル酸エステルモノマー単位を含むことが好ましい。ここで、「単位」とは、ポリマーを構成する繰り返し単位（モノマー単位）である。また、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を含むことを意味する。

（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸n-デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸n-ウンデシル、（メタ）アクリル酸ウラリル、（メタ）アクリル酸n-ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸イソボニル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0022]

また必要に応じて下記の成分を含有してもよい。例えば、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸1, 4-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸1, 9-ノナンジオール、ジアクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジ（メタ）アクリル酸ポリブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、トリ（メタ）アクリル酸ペンタエリスリトール、テトラ（メタ）アクリル酸ペンタエリスリトール等を挙げることができる。更にカルボキシル基を有する成分、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、及び／又は水酸基を有する成分、好ましくは2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、クロロ-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロオクチル（メタ）アクリレート、及び／又は共重合可能な不飽和成分、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、マクロマーを挙げることができる。これらカルボキシル基を有する成分、水酸基を有する成分、共重合可能な成分は、アクリル系ポリマーの0.1~30質量%、好ましくは1~10質量%含まれていることが好ましい。

[0023]

粘着剤層を構成する粘着剤は、アクリル系ポリマーを構成する単位として挙げたモノマー及び／又はオリゴマーを含有することが好ましい。モノマー及び／又はオリゴマーは、粘着剤層の全質量に対し30~98質量%であることが好ましく、70~95質量%であることが特に好ましい。モノマー及び／又はオリゴマーの配合量を上記範囲内とすることにより、粘着剤の粘度を所望の範囲に調整しやすくなり、粘着剤層を塗布により形成することができる。

[0024]

なお、粘着剤層を構成する粘着剤は、アクリル系ポリマー以外に、脂肪族（C5）系石油樹脂、芳香族（C9）系石油樹脂、共重合（C5/C9）系石油樹脂、ジシクロペンタジエン（DCPD）系石油樹脂、クマロンインデン樹脂、 $\alpha$ メチルスチレン系樹脂を含むスチレン系樹脂、ロジン、ロジンエステル樹脂、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、及びこれらの水添型樹脂等を、好ましくは粘着剤中に0～40質量%、より好ましくは10～25質量%含有しても構わない。

[0025]

粘着剤層を構成する粘着剤は、重合開始剤を0.1～10質量%含有することが好ましく、0.5～5質量%含有することがより好ましい。重合開始剤は、光重合開始剤であることが好ましい。重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系開始剤、ベンゾインエーテル系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アミン系開始剤、アシルフオスフィンオキサイド系開始剤等が挙げられる。

アセトフェノン系開始剤として、具体的には、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

ベンゾインエーテル系開始剤として、具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等が挙げられる。

ベンゾフェノン系開始剤として、具体的には、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル等が挙げられる。

ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤として、具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

チオキサントン系開始剤として、具体的には、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等が挙げられる。

アミン系開始剤として、具体的には、トリエタノールアミン、4-ジメチル安息香酸エチル等が挙げられる。

アシルフォスフィンオキサイド系開始剤として、具体的には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0026]

粘着剤層には、必要に応じて公知の添加剤である架橋剤、連鎖移動剤、増感剤、光安定剤、充填剤、顔料、増粘剤、粘性調整剤、濡れ剤、レベリング剤、消泡剤、防腐剤、分散剤、酸化防止剤、凍結防止剤、難燃剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で含有させてもよい。

[0027]

粘着剤層を構成するアクリル系ポリマーの平均分子量は、1万～500万であることが好ましく、30万～300万であることがより好ましく、70万～250万であることが特に好ましい。アクリル系ポリマーの平均分子量を上記範囲内とすることにより、真空条件下又は減圧条件下での成形(TOM成形)時に、成形体への追従性を高めることができ、複雑な形状の成形体も加飾することができる。また、アクリル系ポリマーの分子量の分布( $M_w/M_n$ )は1～30が好ましく、1～20であることがより好ましく、1～6であることが特に好ましい。目的の分子量分布を得るために平均分子量の異なる2種類以上のポリマーを混合して使用することができる。

アクリル系ポリマーの分子量の分布を広くすることにより、真空条件下又は減圧条件下での成形(TOM成形)時に、成形体への追従性を高めることができ、複雑な形状の成形体も加飾することができる。

[0028]

粘着剤層の表面電気抵抗は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ であることがより好ましい。特に、後述するセパレーター層の表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ の範囲内でない場合、粘着剤層の表面電気抵抗が上記範囲であることが好ましい。なお、粘着剤層の表面電気抵抗は、いずれか一方の面の表面電気抵抗が上記範囲内であればよい。

[0029]

粘着剤層の表面電気抵抗を $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ とするためには、粘着剤層は帯電防止剤を含むことが好ましい。特に、後述するセパレーター層の表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ の範囲内でない場合は、粘着剤層が帯電防止剤を含むことが好ましい。粘着剤層が含有する帯電防止剤としては、後述するセパレーター層が含有し得る帯電防止剤と同様のものを列挙することができ、好ましい帯電防止剤も同様である。

[0030]

なお、粘着剤層の表面電気抵抗は、ハイレスターUX MCP-HT800（三菱化学アナリテック社製、測定方式：定電圧印加／漏洩電流測定方式）で測定することができる。

[0031]

粘着剤層が帯電防止剤を含む場合、帯電防止剤の含有量は、粘着剤層の全質量に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～7質量%であることがより好ましく、1～5質量%であることがさらに好ましい。

[0032]

粘着剤層の粘着力としては、JIS Z 0237に基づいて測定する粘着力が、10～200N/25mmであることが好ましく、25～100N/25mmであることが更に好ましい。

[0033]

（加飾層）

本発明の積層体は、加飾層を含む。加飾層は、単層構成であってもよいが、紫外線吸収剤を含有する表面保護層と、有色層とを有する層であることが好ましい。なお、有色層は、顔料、染料、金属、金属酸化物等を含有することが好ましい。有色層は、顔料、染料、金属、金属酸化物を含有する樹脂層であってもよく、顔料、染料、金属、金属酸化物からなる蒸着、スパッタ層でもよく、また顔料、染料、金属、金属酸化物を含むインキ層を、加飾層に印刷で施したものであってもよい。この場合は、その印刷部のことを有色層（有色部）と呼んでもよい。この

場合の、印刷方法としては特に制限されず、例えば、凸版印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷などが挙げられる。これらの印刷に用いる印刷インキとしては、酸化重合型の油性インキ、大豆油インキ、ベジタブルオイルインキ、紫外線硬化型のUVインキ、LED-UVインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ等を挙げることができ、特にグラビアインキ、スクリーンインキ、インクジェットインキが好ましい。印刷インキには、必要に応じて、顔料分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐摩耗防止剤、ブロッキング防止剤などの添加剤が添加されていてもよい。

[0034]

また有色層は、顔料、染料、金属、金属酸化物を含有する樹脂層である場合、樹脂層は熱可塑性樹脂から構成されていることが好ましい。具体的には、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、及びスチレンの共重合体）、AS樹脂（アクリロニトリル及びスチレンの共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル、アクリル、及びスチレンの共重合体）、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ウレタン樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル等が好ましい。

[0035]

有色層が有してもよい顔料としては、無機顔料（アルミナホワイト、酸化チタン、亜鉛華、黒色酸化鉄、雲母状酸化鉄、鉛白、ホワイトカーボン、モリブデンホワイト、カーボンブラック、リサージ、リトポン、バライト、カドミウム赤、カドミウム水銀赤、ベンガラ、モリブデン赤、鉛丹、黄鉛、カドミウム黄、バリウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、チタンブラック、酸化クロム緑、酸化コ

バルト、コバルト緑、コバルト・クロム緑、群青、紺青、コバルト青、セルリアン青、マンガン紫、コバルト紫等)及び有機顔料(シェラック、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニンブルー、染色レーキ等)、またトルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料、ベンズイミダズロンエロー、ベンズイミダズロンオレンジ、ベンズイミダズロンレッド等のイミダズロン系顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系顔料、チオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンストラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等のその他の顔料が挙げられる。本発明ではこれらに限定されることはなく、公知の如何なる顔料も使用できる。

[0036]

有色層が有しても良い染料としては、酸性染料、塩基性染料、直接染料、反応性染料、分散染料、又は食品用色素等を挙げることができる。なお、本発明では公知の如何なる染料も使用することができ、限定されるものではない。これらの染料の中でも、特にアゾ系及びフタロシアニン系の染料が好ましく、また、酸性染料、直接染料、反応性染料、食品用色素等が特に好ましい。

[0037]

有色層が有しても良い金属層としては、アルミニウム、金、銀、ニッケル、インジウム等を挙げることができる。

[0038]

表面保護層は、積層体の最表面を構成する層であり、加飾成形体においても最表面を構成する層である。特に、自動車内外装部品等の強度が求められる部材を加飾する際には、表面保護層は、傷のつきにくさ及び強度等を有していることが求められる。本発明における表面保護層は、鉛筆硬度がB以上であることが好ましく、F以上であることがより好ましい。

[0039]

表面保護層は、樹脂層であることが好ましい。具体的には、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、及びスチレンの共重合体）、AS樹脂（アクリロニトリル及びスチレンの共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル、アクリル、及びスチレンの共重合体）、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ウレタン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂等を好ましく挙げるができる。より好ましくは、耐擦傷性の優れることからアクリル樹脂である。また本発明の表面保護層は、電離放射線硬化樹脂であっても構わない。電離放射線硬化樹脂とは、電子線又は紫外線等を照射することによって硬化する樹脂である。本発明において、電離放射線硬化樹脂は、実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明な電離放射線硬化樹脂としては、例えば、アクリル系紫外線硬化樹脂を用いることが好ましい。

[0040]

加飾層の表面電気抵抗は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ であることがより好ましい。特に、後述するセパレーター層及び上述した粘着剤層の表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ の範囲内でない場合、加飾層の表面電気抵抗が上記範囲であることが好ま

しい。なお、加飾層の表面電気抵抗は、いずれか一方の面の表面電気抵抗が上記範囲内であればよい。

[0041]

加飾層の表面電気抵抗を上述した範囲とする場合には、表面保護層と有色層との間には、帯電防止剤を含有させることができる。この場合、帯電防止剤は、後述するセパレーター層の項目で挙げた帯電防止剤と同様のものを用いることができる。

[0042]

なお、加飾層の表面電気抵抗は、ハイレスターUX MCP-HT800（三菱化学アナリテック社製、測定方式：定電圧印加／漏洩電流測定方式）で測定することができる。

[0043]

（積層体）

本発明は、粘着剤層と、粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層と、粘着剤層の他方の面側であって、加飾層が積層された面とは反対の面側に積層されたセパレーター層とを有する積層体に関するものでもある。ここで、粘着剤層に含まれる揮発性物質は50ppm未満である。

[0044]

図2（a）は、本発明の積層体の構成の一例を示す断面図である。図2（a）に示されているように、本発明の積層体30は、粘着剤層24と、粘着剤層24の一方の面側に積層された加飾層22と、粘着剤層24の他方の面側であって、加飾層22が積層された面とは反対の面側に積層されたセパレーター層26を有する。積層体30は、セパレーター層26を有するため、積層体30の保管時等において、粘着剤層24の表面にゴミ等の異物が付着することが抑制されている。本発明の積層体30を使用する際には、このセパレーター層26を剥離し、粘着剤層24を露出させる。そして、粘着剤層24は、被着物である成形体に貼着されることとなる。本明細書においては、セパレーター層26が剥離された積層体を粘着フィルム20という。

[0045]

図2 (b) は、本発明の積層体の好ましい構成を示す断面図である。本発明の積層体30においては、加飾層22は、表面保護層32と有色層34とを含む層であることが好ましい。また、セパレーター層26は、基材層42と、剥離剤層44と、帯電防止層46とを含む層であることが好ましい。本発明の積層体30は、上述した層以外の層を有していてもよく、加飾層22がさらに帯電防止層を有する構成、並びに、粘着剤層が有色層及び／又は帯電防止層を有する構成であってもよい。

なお、図2 (b) に示されたような積層体30においてもセパレーター層26が剥離された後は、粘着フィルム20となる。

[0046]

本発明の積層体は、上記のような構成を有するため、シート状であってもよいし、ロール状に巻き上げられていてもよい。ロール状に巻き上げられている場合は、セパレーター層が芯軸側に配置されるように巻き上げられることが好ましい。

[0047]

(セパレーター層)

本発明の積層体は、セパレーター層を含む。セパレーター層は、樹脂製であり、紙基材を含まない層であることが好ましい。このようなセパレーター層を用いることにより、紙由来のゴミ等の異物が、積層体と成形体との間に挟まることがなくなり、異物の噛み込みを効果的に抑制することができる。

[0048]

セパレーター層の表面電気抵抗は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ であることが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ であることがより好ましい。積層体においては、セパレーター層を剥離する際の静電相互作用により、異物が粘着剤層に付着しやすい傾向にある。しかし、本発明では、セパレーター層の表面電気抵抗を上記範囲内とすることにより、異物の付着を抑制することができ、特に真空条件下又は減圧条件下での成形時 (TOM成形時) に、異物の噛み込みをより

効果的に抑制することができる。なお、セパレーター層の表面電気抵抗は、いずれか一方の面の表面電気抵抗が上記範囲内であればよい。

[0049]

セパレーター層は、単層構成であり、その単層の表面電気抵抗が上記範囲内であってもよいが、表面電気抵抗が上記範囲内の層を有することが好ましい。具体的には、セパレーター層は、基材層と、基材層の一方の面側に積層された剥離剤層と、基材層の他方の面側であって、剥離剤層が積層された面とは反対の面側に積層された帯電防止層とを有することが好ましい。中でも、帯電防止層の表面電気抵抗が  $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$  であることが好ましい。

[0050]

本発明では、セパレーター層が帯電防止剤を含有することが好ましく、加飾層と粘着剤層とから構成される粘着フィルムには、帯電防止剤が含まれないことが好ましい。本発明では、積層体を使用する際には、セパレーター層は積層体から剥離され、加飾層と粘着剤層とから構成される粘着フィルムとなる。そして、この粘着フィルムが、被着物である成形体に貼着される。すなわち、セパレーター層のみが帯電防止剤を含有する場合、加飾成形体には帯電防止剤が含まれないこととなり、加飾成形体全体の耐久性がより高められることとなる。

[0051]

なお、セパレーター層の表面電気抵抗は、ハイレスターUX MCP-HT800（三菱化学アナリテック社製、測定方式：定電圧印加／漏洩電流測定方式）で測定することができる。

[0052]

図2（b）に示されているように、セパレーター層26は、基材層42と、剥離剤層44と、帯電防止層46とを含む層であることが好ましく、帯電防止層46は、帯電防止剤を含有することが好ましい。帯電防止剤は、イオン性帯電防止剤、有機系帯電防止剤、及び無機系帯電防止剤から選択される少なくとも1種であることが好ましく、有機系帯電防止剤及び無機系帯電防止剤から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、無機系帯電防止剤であることが特に好

ましい。なお、有機系帯電防止剤は、 $\pi$ 共役系導電性高分子系帯電防止剤であることがより好ましい。帯電防止剤として、 $\pi$ 共役系導電性高分子系帯電防止剤及び無機系帯電防止剤から選択される少なくとも1種を用いることにより、帯電防止性能の湿度依存性を抑えることができる。すなわち、あらゆる湿度帯において、帯電防止性能を発揮することができる。特に、無機系帯電防止剤は、低湿度環境下においても優れた帯電防止性能を発揮することができる。なお、イオン性帯電防止剤は、比較的安価であるため、積層体の製造コストを抑制することができる。

[0053]

イオン性帯電防止剤として、本発明では如何なる公知のイオン性帯電防止剤も使用できるが、好ましくは、グリセリン酸脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、ステアリン酸モノグリセライド、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミンの脂肪酸エステル、アルキルサルフェート、アルキルフォスフェート、アルキルベタイン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、ポリエーテルエステルアミド等を挙げるることができる。

[0054]

有機系帯電防止剤としては、 $\pi$ 共役系導電性高分子系帯電防止剤を用いることが好ましい。 $\pi$ 共役系導電性高分子系帯電防止剤として、本発明では公知の如何なる $\pi$ 共役系導電性高分子系帯電防止剤も使用することができるが、好ましくは、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等を挙げることで、特に好ましくはポリチオフェンである。

[0055]

無機系帯電防止剤として、本発明では公知の如何なる無機系帯電防止剤も使用することができ、好ましくは、ITOフィラー、銀ナノフィラー、酸化アンチモン

ドーパ酸化錫を被覆した酸化チタン等を挙げることができ、特に好ましくは銀ナノフィラーである。

[0056]

帯電防止層が帯電防止剤を含む場合、帯電防止剤の含有量は帯電防止層の全質量に対して、2～100質量%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましい。また、帯電防止層の乾燥後の塗布量は、0.001～1g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.01～0.2g/m<sup>2</sup>であることが特に好ましい。

[0057]

セパレーター層を構成する基材層は、樹脂層であることが好ましく、樹脂層は熱可塑性樹脂から構成されていることが好ましい。具体的には、基材層としては、ポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム又はポリアクリロニトリルフィルムを挙げることができる。中でも、ポリエステルフィルムは好ましく用いられ、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムは特に好ましく用いられる。また、基材層には、レンズフィルム、プリズムフィルム、ホログラムフィルムなどの凹凸加工が施されたフィルムを用いてもよい。

[0058]

剥離剤層は、剥離剤を含む。剥離剤としては、汎用の付加型もしくは縮合型のシリコーン系剥離剤が用いられる。特に、反応性が高い付加型シリコーン系剥離剤が好ましく用いられる。シリコーン系剥離剤としては、具体的には、東レ・ダウコーニングシリコーン社製のBY24-162、SD-7234等や、信越化学工業（株）製のKS-3600、KS-774、X62-2600などが挙げられる。また、シリコーン系剥離剤中に、SiO<sub>2</sub>単位と、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位あるいはCH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>単位とを有する有機珪素化合物であるシリコーンレジンを含むことが好ましい。シリコーンレジンの具体例としては、東レ・ダウコーニングシリコーン社製のBY24-843、S

D-7292、SHR-1404等、及び、信越化学工業（株）製のKS-3800、X92-183等が挙げられる。

[0059]

剥離剤層には、触媒、密着向上剤等の補助添加剤を添加することができる。触媒としては、白金系、錫系の触媒を好ましく挙げることができる。また密着向上剤は、密着が向上すれば特に如何なるものでも使用でき、好ましくはシランカップリング剤を挙げることができる。

剥離剤層の乾燥後の塗布量は、 $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であることが特に好ましい。

[0060]

セパレーター層は、基材層に、剥離剤含有液と、帯電防止剤含有液とを塗布し、乾燥することにより形成することができる。各々の溶液を塗布する際には、サイズプレスコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドブレードコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、等を用いることができる。中でも、表裏が1回で塗布できる2ヘッドコーターを使用することが好ましく、少ない塗布量をコントロールできるグラビアヘッドを持つ表裏塗工できる2ヘッドコーターが特に好ましい。これにより、基材層の両面に機能層を同時に形成することができ、セパレーター層の生産効率を高めることができる。

[0061]

（積層体の製造方法）

本発明の積層体を製造する工程においては、上述した構成となるように、加飾層と、粘着剤層と、セパレーター層とを積層した後に、光線（紫外線又は電子線）を照射することが好ましい。また、セパレーター層と、粘着層と、セパレーター層とを積層した後に、光線（紫外線又は電子線）を照射し、これと加飾層とを貼り合わせることで上述した構成にすることも可能である。加飾層を含んだ構成にて光線を照射する場合は、光線（紫外線又は電子線）を、セパレーター層側から照射することが好ましい。

[0062]

光線（紫外線）を照射する工程は、少なくとも波長200～400nmの範囲の照度が50mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を用いて照射することが好ましく、70～3000mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射することがより好ましく、100～1000mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射することが特に好ましい。積算光量としては、100～10000mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、300～3000mJ/cm<sup>2</sup>であることが特に好ましい。このような照射を行う照射器としては、高圧水銀紫外線照射器、メタルハライド紫外線照射器、無電極紫外線照射器から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。波長200～400nmの範囲の照度が50mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線の照射条件を上記範囲とすることにより、粘着剤層中に残存するモノマー成分量を減らすことができる。また、照射条件を上記範囲とすることにより、加飾層が紫外線によって黄変することを抑制することができる。

[0063]

本発明では、波長200～400nmの範囲の照度が50mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を用いる照射工程に加えて、波長200～400nmの範囲の照度が20mW/cm<sup>2</sup>以下の紫外線を用いた照射を行うことが好ましい。より好ましくは波長200～400nmの範囲の照度が1～10mW/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは2～5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を用いた照射を行う。このような照射を行う照射器としては、ケミカルランプ及び/又はブラックライトから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これらの照射器を用いて好ましくは0.01～30分間照射、特に好ましくは0.1～20分間照射することにより積算光量として、10～1000mJ/cm<sup>2</sup>にすることが好ましく、40～600mJ/cm<sup>2</sup>にすることがより好ましく、100～400mJ/cm<sup>2</sup>にすることが特に好ましい。波長200～400nmの範囲の照度が20mW/cm<sup>2</sup>以下の紫外線を用いた照射条件を上記範囲とすることにより、TOM成形において粘着剤層の追随性を高めることができる。

[0064]

本発明では波長200～400nmの範囲の照度が20mW/cm<sup>2</sup>以下の紫外線を用いた照射を行う場合は、波長200～400nmの範囲の照度が50mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を用いた照射を行う工程の前に行うことが好ましい。

本発明では、上記のような条件で紫外線を照射することにより、モノマーの重合度と高めつつ、粘着剤層に含まれる揮発性物質の割合を所定値以下とすることができる。

[0065]

(真空条件下又は減圧条件下での成形 (TOM成形))

本発明の積層体は、真空条件下又は減圧条件下での成形用に用いられることが好ましい。本発明の積層体を用いることにより、真空条件下又は減圧条件下での成形において、粘着剤層と成形体との間に、ゴミ等の異物を噛み込むことを抑制することができる。このように、本発明の積層体は、真空条件下又は減圧条件下での成形に用いられることにより、その効果を発揮することができる。

[0066]

本明細書において、真空条件下又は減圧条件下での成形は、いわゆるTOM成形といわれるものである。TOM成形工法においては、真空条件下又は減圧条件下において、粘着フィルムを成形体に積層する工程と、気圧差により、粘着フィルムを成形体に圧着する工程とを含む。なお、本明細書においては、真空条件下又は減圧条件下での成形には、成形体に真空孔を設けたものを利用して、粘着フィルムと成形体とを密着させる工法は含まれない。具体的には、真空条件下又は減圧条件下での成形は、日本国特許第3733564号公報に記載の「真空成形装置」を用いることで実施をすることができる。

[0067]

本発明は、上述したような加飾成形体の製造方法に関するものでもある。具体的には、本発明の加飾成形体の製造方法は、真空又は減圧条件下において、粘着フィルムを成形体に積層する工程と、圧空条件下において、気圧差により、粘着フィルムを成形体に圧着する工程とを含む。また、本発明の加飾成形体の製造方法においては、粘着フィルムを成形体に圧着する工程の後に、積層体の表面を1

00～180℃に加熱する工程を含むことが好ましい。この場合、積層体の表面の加熱には、赤外線ヒーターを使用することが好ましい。

なお、本発明の加飾成形体の製造方法で用いられる粘着フィルムは、上述した粘着フィルムであり、粘着剤層に含まれる揮発性物質が50ppm未満のものである。

[0068]

(加飾成形体)

本発明は、上述したような積層体の加飾層及び粘着剤層から構成される粘着フィルムと、粘着フィルムで加飾された成形体とを含む加飾成形体に関するものでもある。加飾成形体は、成形体の表面の一部又は全面に粘着フィルムを貼着させたものである。すなわち、加飾成形体においては、加飾層が粘着剤層を介して積層されている。

[0069]

図3は、加飾成形体100の構成を説明する断面図である。図3は、表面に凹部を有する成形体50を粘着フィルム20で加飾した様子を示している。図3に示されているように、真空条件下又は減圧条件下での成形においては、成形体50に真空孔を設けなくても、逆テーパ部及び末端巻き込み部を被覆成形することができる。また、製品の材質を問わずに、加飾することができる。これにより、複雑な三次元的凹凸を有する成形体表面についても加飾することができ、意匠性の高い加飾成形体100を得ることができる。

[0070]

成形体50としては、ED鋼板、Mg合金、ステンレス(SUS)、アルミニウム合金などの金属材料又は樹脂成形体を挙げることができるが、樹脂成形体であることが好ましい。例えば、ABS樹脂(アクリロニトリル、ブタジエン、及びスチレンの共重合体)、AS樹脂(アクリロニトリル及びスチレンの共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル、アクリル、及びスチレンの共重合体)、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、フェノール樹脂、ユリア樹

脂、メラミン樹脂、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ウレタン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂等を好ましく用いることができる。これらの樹脂をブレンドしてあっても構わない。例えば、ポリカーボネート含有樹脂等を好ましく例示することができる。ポリカーボネート含有樹脂としては、ポリカーボネートとポリブチレンテレフタレートとがブレンドされた樹脂（PC・PBT）、ポリカーボネートとABS樹脂とがブレンドされた樹脂（PC・ABS）、ポリカーボネートとPETとがブレンドされた樹脂（PC・PET）等を特に好ましく用いることができる。また、ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン（PP）を特に好ましく用いることができる。

具体的には、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、及びスチレンの共重合体）、AS樹脂（アクリロニトリル及びスチレンの共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル、アクリル、及びスチレンの共重合体）、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ウレタン樹脂等を好ましく挙げることができる。

[0071]

本発明により得られる加飾成形体は、例えば、自動車用部品（例えば、ボディ、バンパー、スポイラー、ミラー、ホイール、内装材等の部品であって、各種材質のもの）、二輪車用部品、道路用資材（例えば、交通標識、防音壁等）、トンネル用資材（例えば、側壁板等）、鉄道車両、家具、楽器、家電製品、建築材料、容器、事務用品、スポーツ用品、玩具等に用いることができる。

## 実施例

[0072]

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0073]

(実施例 1)

<加飾層 1 >

アクリルフィルム（三菱レイヨン社製、アクリレンHBA001P、鉛筆硬度は2H、厚さ125 $\mu$ m）の片面上に、グラビア印刷機にて厚みが5 $\mu$ mとなるように墨インキ（DIC製、TRC1268）層（有色層）を全面に設け、加飾層1を得た。

[0074]

<セパレーター層 1 >

厚さ38 $\mu$ mのPET（東レ社製、ルミラーT60）の片面上に、 $\pi$ 共役系有機導電材料：ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）を含むデナトロンP-502S（ナガセケムテックス製）を、乾燥後の塗工量が0.07g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥機にて130 $^{\circ}$ C、30秒間処理を行った。このようにして、帯電防止層を形成した。

次に、反対面上に、熱硬化型シリコーン（東レ・ダウコーニング社製、LTC300B）100質量部、触媒（東レ・ダウコーニング社製、SRX212）1質量部からなる剥離剤を、乾燥後の重量で0.1g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、剥離剤層を形成した。その後、乾燥機にて130 $^{\circ}$ C、60秒間処理を行い、セパレーター層1を得た。

[0075]

<粘着剤 1 >

窒素雰囲気中の反応容器中に、2-エチルヘキシルアクリレート 95質量部、アクリル酸 5質量部を仕込み、開始剤(2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)) 0.01質量部を用いて重合反応を行い、ポリマー濃度9%、重量平均分子量 $M_w$  150万の粘着剤1を得た。

[0076]

#### <積層体1>

粘着剤1 100質量部に、ヘキサンジオールジアクリレート0.1質量部、ベンジルシメチルケタール1質量部を添加し、窒素ガスをパージして溶存する酸素を完全に除去して、セパレーター層1の剥離剤層側と、130 $\mu$ mの加飾層1のインキ層側との間に、粘着剤1を粘着剤層の厚さが50 $\mu$ mとなるよう塗布(ウェットラミネート)した。その後、セパレーター層1側からケミカルランプを用いて、波長365nmの紫外線の照度4mW/cm<sup>2</sup>、積算光量が300mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射し、次に高圧水銀ランプにて波長365nmの紫外線の照度が100mW/cm<sup>2</sup>、積算光量が2000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射して、積層体1を得た。積層体1の粘着剤層に含まれる揮発性物質をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、5ppmであった。

[0077]

#### <加飾成形体の作成方法>

積層体1からセパレーター層1を取り外し、粘着フィルム1とした。その粘着フィルム1をTOM成形機にセットした。防雨入線カバー(パナソニック株式会社製、品番:WP9171)を、該カバーの外側(凸面)側と上記粘着フィルム1の粘着剤層とが向き合うように、TOM成形機(布施真空株式会社製、NGF成形機)にセットした。TOM成形機を用いて130°Cで粘着フィルム1を上記成形体に積層させることによって、加飾成形体1を得た。同じようにして加飾成形体1を10個作製した。

なお、上記防雨入線カバーの形状を図4(a)~(c)に示す。図4(a)~(c)に示されている防雨入線カバーは、図4(a)のように上方から観察した

ときに、長さ（縦）方向の長さが90mmであり、幅（横）方向の長さが60mmであった。

[0078]

（実施例2）

粘着剤層1の厚さを75 $\mu$ mとし、セパレーター層1をセパレーター層2に変更し、紫外線照射を高圧水銀ランプにて波長365nmの紫外線の照度が300mW/cm<sup>2</sup>、積算光量が3000mJ/cm<sup>2</sup>のみとして積層体2を得た以外は、実施例1と同様にして加飾成形体2を得た。粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、23ppmであった。

[0079]

<セパレーター層2>

厚さ50 $\mu$ mのPET（東レ社製、ルミラーT60）の片面上に、グリセリンモノステアレートを、乾燥後の塗工量が0.15g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥機にて130℃、30秒間処理を行った。このようにして、帯電防止層を形成した。

次に、反対面上に、熱硬化型シリコーン（東レ・ダウコーニング社製、LTC300B）100質量部と、触媒（東レ・ダウコーニング社製、SRX212）1質量部とからなる剥離剤を、乾燥後の重量で0.1g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、剥離剤層を形成した。その後、乾燥機にて130℃、60秒間処理を行い、セパレーター層2を得た。

[0080]

（実施例3）

粘着剤1を粘着剤3に代えて粘着剤層3を厚さ25 $\mu$ mとして形成し、セパレーター層2側からケミカルランプを用いて、波長365nmの紫外線の照度4mW/cm<sup>2</sup>、積算光量が100mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射し、次に高圧水銀ランプにて波長365nmの紫外線の照度が100mW/cm<sup>2</sup>、積算光量が2000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射して、積層体3を得た以外は、実施例2と同

様にして加飾成形体 3 を得た。積層体 3 の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、3 ppm であった。

[0081]

<粘着剤 3 >

窒素雰囲気中の反応容器中に、2-エチルヘキシルアクリレート 90 質量部、アクリル酸 5 質量部、アクリル酸イソボルニル 5 質量部を仕込み、開始剤（2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル））0.01 質量部を用いて重合反応を行い、ポリマー濃度 8%、重量平均分子量  $M_w$  200 万の粘着剤 3 を得た。

[0082]

（実施例 4）

粘着剤 1 を粘着剤 4 に代えて粘着剤層 4 を形成し、加飾層 1 の代わりにセパレーター層 3 を用い、また高圧水銀ランプに代えて金属ハライドランプにて波長 365 nm の紫外線の照度が  $100 \text{ mW/cm}^2$ 、積算光量が  $2000 \text{ mJ/cm}^2$  となるように照射し、セパレーター 1 / 粘着剤層 4 / セパレーター 3 の構成のものを作成し、次のセパレーター 1 を剥がし、むき出しになった粘着剤層 4 にロール貼合機を用いて加飾層 1 と貼合し、積層体 4 を得た以外は実施例 1 と同様にし、加飾成形体 4 を得た。積層体 4 の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、14 ppm であった。

[0083]

<粘着剤 4 >

窒素雰囲気中の反応容器中に、ブチルアクリレート 95 質量部、2-ヒドロキシメチルアクリレート 5 質量部を仕込み、開始剤（2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル））0.01 質量部を用いて重合反応を行い、ポリマー濃度 11%、重量平均分子量  $M_w$  100 万の溶液 4 を得た。この溶液 4 にロジン系粘着付与剤（荒川化学製、KE311）15 質量部を添加し、攪拌して粘着剤 4 を得た。

[0084]

### <セパレーター層3>

銀ナノワイヤー（Cold stones製、CST-NW-S40）と、ポリエステル系バインダー（高松油脂製、ペスレジンA-645GH）とを、乾燥後の重量で20：80になるように配合し、厚さ50 $\mu$ mのPET（東レ社製、ルミラーT60）の片面上に塗布した。塗布量は乾燥後の塗工量が0.01g/m<sup>2</sup>になるようにし、塗布はクリーンルーム（クラス1000）の中で行った。その後、乾燥機にて130℃、30秒間処理を行い、帯電防止層Dを形成した。

次に、反対面上に、熱硬化型シリコーン（東レ・ダウコーニング社製、LTC300B）100質量部と、触媒（東レ・ダウコーニング社製、SRX212）1質量部とからなる剥離剤を、乾燥後の重量で0.1g/m<sup>2</sup>になるようにクリーンルーム（クラス1000）の中で塗布し、剥離剤層を形成した。その後、乾燥機にて130℃、60秒間処理を行い、セパレーター層3を得た。

[0085]

#### （実施例5）

粘着剤1を粘着剤5に代えて粘着剤層5の厚さを25 $\mu$ mとした以外は、実施例4と同様にして積層体5を作成し加飾成形体5を得た。

積層体5の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、4ppmであった。

[0086]

### <粘着剤5>

窒素雰囲気中の反応容器中に、2-エチルヘキシルアクリレート 90質量部、アクリル酸 10質量部を仕込み、開始剤（2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル））0.01質量部を用いて重合反応を行い、ポリマー濃度11%、重量平均分子量Mw150万の溶液5を得た。この溶液5に、テルペン系粘着付与剤（ヤスハラケミカル製、TH130）10質量部と、脂肪族炭化水素系粘着付与剤（荒川化学製、アルコンM100）とを添加し攪拌して、粘着剤5を得た。

[0087]

## (実施例6)

粘着剤層の厚さを200 $\mu$ mとし、セパレーター層2をセパレーター層4に代えた以外は、実施例2と同様にして積層体6を作成し加飾成形体6を得た。積層体6の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、30ppmであった。

[0088]

## &lt;セパレーター層4&gt;

厚さ38 $\mu$ mのPET(東レ社製、ルミラーT60)の片面上に、熱硬化型シリコーン(東レ・ダウコーニング社製、LTC300B)100質量部、触媒(東レ・ダウコーニング社製、SRX212)1質量部からなる剥離剤を、乾燥後の重量で0.1g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、剥離剤層を形成した。その後、乾燥機にて130 $^{\circ}$ C、60秒間処理を行い、セパレーター層4を得た。

[0089]

## (比較例1)

積層体11からセパレーター層4を剥離した粘着フィルム11を用いて加飾成形体11を得ようとしたが、TOM成形機を用いて130 $^{\circ}$ Cで加工する際に粘着剤層が発泡を起し、良好な加飾成形体を得ることができなかった。積層体11の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、80ppmであった。

[0090]

## &lt;積層体11&gt;

セパレーター層4の剥離剤層上に、乾燥後の厚さが25 $\mu$ mとなるように粘着剤11を塗布し、90 $^{\circ}$ Cで10分間にわたって乾燥した後、加飾層1をロール貼合機にて貼合して、積層体11を得た。

[0091]

## &lt;粘着剤11&gt;

ブチルアクリレート65質量部、メチルアクリレート30質量部、アクリル酸5質量部を、窒素雰囲気下の反応容器(温度コントローラー、攪拌機、還流器付)に投入し、酢酸エチルを200質量部と、アソビスイソブチロニトリル0.1質量部とを加えて重合反応を行い、ポリマーAを得た。得られたポリマーAの重量

平均分子量 $M_w$ は80万であった。得られたポリマーAと、ポリ $\alpha$ メチルスチレン（分子量 $M_w=850,000$ 、 $T_g=105^\circ\text{C}$ 、和光純薬製）と、架橋剤（三菱瓦斯化学社製、テトラドX）とを、乾燥重量比で98：10：2となるように配合して粘着剤11を得た。

[0092]

（比較例2）

積層体12からセパレーター層2を剥離した粘着フィルム12を用いて加飾成形体12を得ようとしたが、TOM成形機を用いて $130^\circ\text{C}$ で加工する際に粘着剤層が発泡を起し、良好な加飾成形体を得ることができなかった。積層体12の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、 $140\text{ppm}$ であった。

[0093]

<積層体12>

セパレーター層2の剥離剤層上に、乾燥後の厚さが $75\mu\text{m}$ となるように粘着剤12を塗布する以外、比較例1と同様にして積層体12を得た。

[0094]

<粘着剤12>

ブチルアクリレート65質量部、メチルアクリレート30質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5質量部を、窒素雰囲気下の反応容器（温度コントローラー、攪拌機、還流器付）に投入し、酢酸エチル200質量部と、アソビスイソブチロニトリル0.1質量部とを加えて重合反応を行い、ポリマーBを得た。得られたポリマーBの重量平均分子量 $M_w$ は80万であった。

得られたポリマーBと、架橋剤（三菱瓦斯化学社製、テトラドX）と、ビストリフルオロメタンスルホンイミドとを、乾燥重量比で96：2：2となるように配合して粘着剤12を得た。

[0095]

（比較例3）

積層体 1 3 からセパレーター層 1 を剥離した粘着フィルム 1 3 を用いて加飾成形体 1 3 を得ようとしたが、TOM成形機を用いて 1 3 0 °C で加工する際に粘着剤層が発泡を起し、良好な加飾成形体を得ることができなかった。

[0096]

< 積層体 1 3 >

高圧水銀ランプにて波長 3 6 5 n m の紫外線の照度が 1 0 0 m W / c m <sup>2</sup>、積算光量が 5 0 m J / c m <sup>2</sup> とする以外、実施例 1 と同様にして積層体 1 3 を得た。積層体 1 3 の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、6 1 0 p p m であった。

[0097]

(比較例 4)

積層体 1 4 からセパレーター層 1 を剥離した粘着フィルム 1 4 を用いて加飾成形体 1 4 を得ようとしたが、TOM成形機を用いて 1 3 0 °C で加工する際に粘着剤層が発泡を起し、良好な加飾成形体を得ることができなかった。

[0098]

< 積層体 1 4 >

メタルハイドランプにて波長 3 6 5 n m の紫外線の照度が 1 0 0 m W / c m <sup>2</sup>、積算光量が 5 0 m J / c m <sup>2</sup> となるように照射する以外、実施例 4 と同様にしてセパレーター 1 / 粘着剤層 4 / セパレーター 3 の構成のものを作成し、次にセパレーター 1 を剥がし、むき出しになった粘着剤層 4 にロール貼合機を用いて加飾層 1 と貼合し、積層体 1 4 を得た。積層体 1 4 の粘着剤層に含まれる揮発性物質を測定したところ、3 1 0 p p m であった。

[0099]

(評価)

(表面電気抵抗値の測定)

表面電気抵抗は、積層体を 2 3 °C、5 0 % H の環境下に 1 日調湿放置した後、ハイレスター UX MCP-HT 8 0 0 (三菱化学アナリティック社製) にて測定した。

[0100]

(TOM成形性)

実施例1～6及び比較例1～4の粘着フィルムを成形した際、発泡がなかったものを、成形性が良好(○)と評価した。フィルム成形時に、発泡が見受けられたものを、成形性が悪い(×)と評価した。結果を表1に示す。

[0101]

(欠陥数)

23℃、相対湿度50%の環境下でエージングを行った積層体(粘着フィルム)を用いた加飾成形体の表面を観察し、表面の凸状に膨れた欠陥数を計測した。各実施例及び比較例で得た加飾成形体の上面(図4(a)の上面に対応する領域)をレーザー顕微鏡(VK-X100、キーエンス製)で観察し、高さが3μm以上のものを欠陥として数を計測した。なお、欠陥数は、各実施例及び各比較例においてそれぞれ同様に作製した10個の加飾成形体の同領域の欠陥数の平均値である。

[0102]

(低湿度環境下欠陥数)

15℃、相対湿度30%の環境下でエージングを行った積層体(粘着フィルム)を用いた加飾成形体の表面を上記と同様の方法で観察し、欠陥数を計測し、平均値を求めた。

[0103]

(粘着力)

25×50mmの試験片をABS板に貼り付け、圧着貼合(2kgローラー、1往復)、及び熱処理(130℃、1分)を行い、24時間放置した後、引っ張り試験機を用いて、剥離速度300mm/minの剥離速度、剥離角度180度、測定温度23℃、測定湿度50%の条件で試験片を剥がしたときに、剥がすのに要する力を測定した。

[0104]

(耐久性(クロスカットテスト))

80℃の環境下で加飾成形体を500時間放置し、放置後に室温下にてフィルム  
の表面に2mm間隔で縦、横11本の切れ目を入れて100個の碁盤目を作っ  
た。セロハンテープをその表面に密着させた後一気に剥がした時に剥離せず残存  
したマス目の個数を表示した。

[0105]

[表 1]

	粘着剤層		積層体の表面電気抵抗(Ω/□)			加飾層	TOM成形性	加飾成形体中の欠陥 数(個)@23°C50%RH	加飾成形体中の欠陥 数(個)@15°C30%RH	耐久性 (80°C500hr) クイックテスト	粘着力 (N/25mm)
	粘着剤層に 含まれる揮 発性物質 (質量pp m)	厚み (μm)	粘着剤層	セパレーター層		厚み (μm)					
				剥離剤層	裏面						
実施例1	5	50	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	5×10 <sup>9</sup>	130	○	1	2	良	50
実施例2	23	75	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	3×10 <sup>11</sup>	130	○	2	2	良	53
実施例3	3	25	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	3×10 <sup>11</sup>	130	○	3	4	良	49
実施例4	14	50	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	3×10 <sup>7</sup>	130	○	1	1	良	50
実施例5	4	25	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	3×10 <sup>7</sup>	130	○	0	1	良	42
実施例6	30	200	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	130	○	11	17	良	39
比較例1	80	25	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	130	×	TOM成形不可のため評価不能			51
比較例2	140	75	1×10 <sup>15</sup> 超	5×10 <sup>15</sup>	5×10 <sup>15</sup>	130	×	TOM成形不可のため評価不能			48
比較例3	610	50	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	3×10 <sup>11</sup>	130	×	TOM成形不可のため評価不能			45
比較例4	310	50	1×10 <sup>15</sup> 超	1×10 <sup>15</sup> 超	3×10 <sup>7</sup>	130	×	TOM成形不可のため評価不能			46

[0106]

実施例で得られた粘着フィルムを用いてTOM成形を行った場合、TOM成形  
性が良好であった。一方、比較例で得られた粘着フィルムを用いてTOM成形を  
行った場合、粘着剤層から発泡が起こった。

また、実施例で得られた積層体は、欠陥数が少なく、成形体に対して良好な粘  
着力を発揮する。さらに、実施例で得られた加飾成形体は、耐久性が優れている  
ことがわかる。

符号の説明

[0107]

20…粘着フィルム、22…加飾層、24…粘着剤層、26…セパレーター層、  
30…積層体、32…表面保護層、34…有色層、42…基材層、44…剥離剤  
層、46…帯電防止層、50…成形体、100…加飾成形体。

## 請求の範囲

### [請求項 1]

粘着剤層と、前記粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層とを有し、  
前記粘着剤層に含まれる揮発性物質が 50 ppm 未満であることを特徴とする粘着フィルム。

### [請求項 2]

前記粘着剤層を構成する粘着剤は、紫外線硬化型粘着剤である請求項 1 に記載の粘着フィルム。

### [請求項 3]

前記揮発性物質が、溶剤、前記粘着剤層を構成する粘着剤の構成成分であるモノマー、及び前記粘着剤層を構成する粘着剤の構成成分であるオリゴマーから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の粘着フィルム。

### [請求項 4]

前記粘着剤層を構成する粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位を含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の粘着フィルム。

### [請求項 5]

前記粘着剤層の厚みが 20  $\mu\text{m}$  以上である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の粘着フィルム。

### [請求項 6]

前記加飾層の厚みが 75  $\mu\text{m}$  以上である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の粘着フィルム。

### [請求項 7]

真空条件下又は減圧条件下での成形用に用いられる請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の粘着フィルム。

### [請求項 8]

粘着剤層と、前記粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層と、前記粘着剤層の他方の面側であって、前記加飾層が積層された面とは反対の面側に積層されたセパレーター層とを有する積層体であって、

前記粘着剤層に含まれる揮発性物質が50ppm未満であることを特徴とする積層体。

[請求項9]

前記粘着剤層、前記加飾層、及び前記セパレーター層の少なくともいずれかは、表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ である層を有する請求項8に記載の積層体。

[請求項10]

前記セパレーター層は、表面電気抵抗が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$ である層を有する請求項8又は9に記載の積層体。

[請求項11]

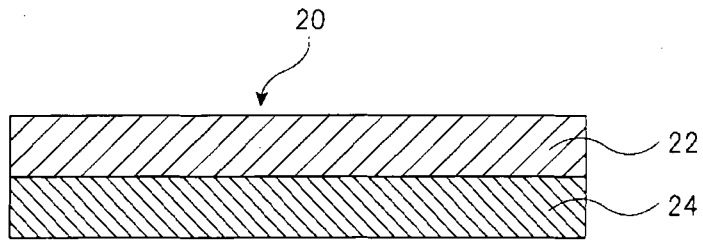
請求項1～7のいずれか1項に記載の粘着フィルムと、前記粘着フィルムで加飾された成形体とを含む加飾成形体。

[請求項12]

真空条件下又は減圧条件下において、粘着フィルムを成形体に積層する工程と、気圧差により、前記粘着フィルムを前記成形体に圧着する工程とを含み、前記粘着フィルムは、粘着剤層と、前記粘着剤層の一方の面側に積層された加飾層とを有し、前記粘着剤層に含まれる揮発性物質が50ppm未満である加飾成形体の製造方法。

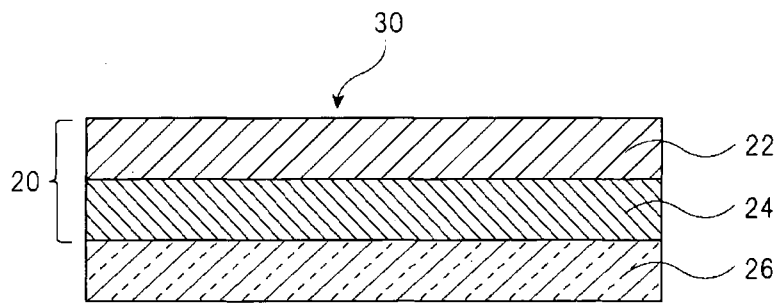
圖面

[圖 1]

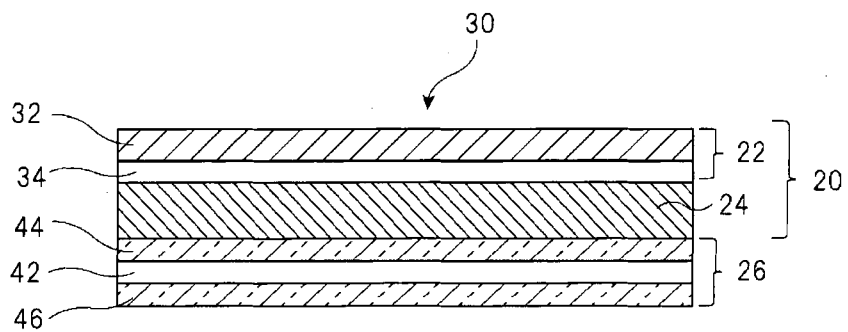


[圖 2]

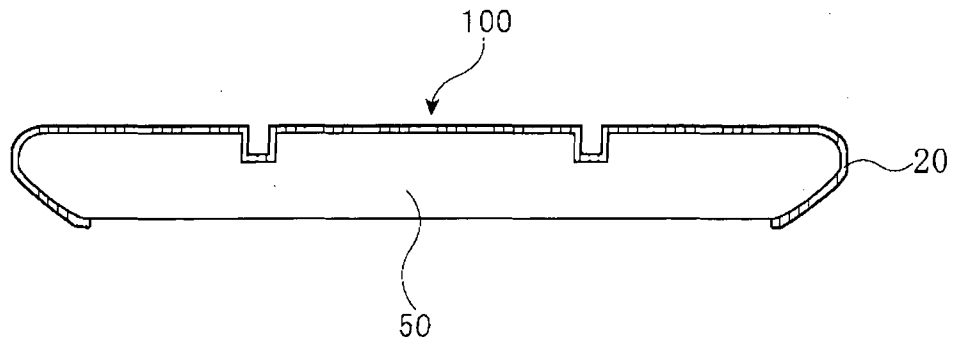
(a)



(b)

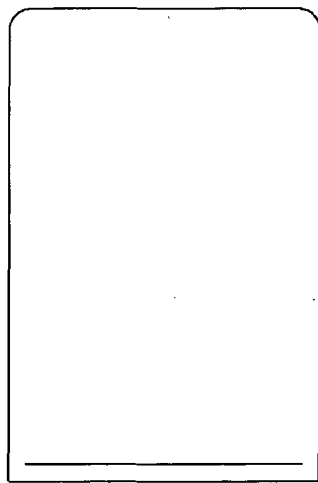


[圖 3]



[圖 4]

(a)



(b)



(c)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2016/000797

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C09J7/02(2006.01)i, B29C51/12(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J7/02, B29C51/12, B32B27/00, C09J4/00, C09J4/02  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-121978 A (Toray Advanced Film Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0010], [0045] to [0047], [0093], [0143] (Family: none)	1-12
A	JP 2014-195978 A (Toppan TDK Label Co., Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), paragraph [0031]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-12
A	JP 2007-131838 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claim 1; paragraphs [0008], [0009], [0028] (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 September 2016 (14.09.16)		Date of mailing of the international search report 27 September 2016 (27.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2016/000797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-209347 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1 to 4; paragraph [0041] & US 2005/0118413 A1 paragraph [0044]; claims 1 to 4 & EP 1498462 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B29C51/12(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09J7/02, B29C51/12, B32B27/00, C09J4/00, C09J4/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-121978 A（東レフィルム加工株式会社）2012.06.28, 【0010】、【0045】～【0047】、【0093】、【0143】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2014-195978 A（株式会社トッパンTDKレーベル）2014.10.16, 【0031】、図1、2（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2007-131838 A（積水化学工業株式会社）2007.05.31, 【請求項1】、【0008】、【0009】、【0028】（ファミリーなし）	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.09.2016	国際調査報告の発送日 27.09.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JIP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 村松 宏紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 4169

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-209347 A (積水化学工業株式会社) 2010.09.24, 【請求項1】～【請求項4】、【0041】 & US 2005/0118413 A1, [0044], claim1-4 & EP 1498462 A1	1-12