

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-341388
(P2006-341388A)

(43) 公開日 平成18年12月21日(2006.12.21)

(51) Int.C1.

B29C	51/14	(2006.01)
B32B	15/08	(2006.01)
B29K	23/00	(2006.01)
B29K	33/04	(2006.01)
B29K	55/02	(2006.01)

F 1

B 2 9 C	51/14
B 3 2 B	15/08
B 2 9 K	23:00
B 2 9 K	33:04
B 2 9 K	55:02

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
4 F 2 O 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-166783 (P2005-166783)

(22) 出願日

平成17年6月7日 (2005.6.7)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100124970

弁理士 河野 通洋

(72) 発明者 大屋 哲

滋賀県守山市守山1-2-1-806

(72) 発明者 新居 宏介

千葉県千葉市若葉区都賀の台4-27-5

(72) 発明者 澤田 栄嗣

滋賀県守山市守山1-2-3-602

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱成形用積層シートの成形方法及び成形体

(57) 【要約】

【課題】 熱成形可能な光沢値の高い鏡面状金属光沢を持つ成形用積層シートの本来の高い光沢値を保持し、かつ成形により成形用積層シートが型再現性良く成形する成形方法及びその成形体を提供すること。

【解決手段】

1) 熱可塑性樹脂フィルム層と

2) 金属蒸着層または、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する高輝性インキ層を有する装飾層と

3) 支持基材樹脂層

とを有する熱成形用積層シートを($T_1 - 20$) ~ ($T_2 + 35$) の成形温度で成形することを特徴とする熱成形用積層シートの成形方法。但し、 T_1 は熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度の高い方の温度であり、 T_2 は熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度の低い方の温度である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1) 熱可塑性樹脂フィルム層と

2) 金属蒸着層または、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する高輝性インキ層を有する装飾層と

3) 支持基材樹脂層

とを有する熱成形用積層シートを($T_1 - 20$) ~ ($T_2 + 35$) の成形温度で成形することを特徴とする熱成形用積層シートの成形方法。但し、 T_1 は熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度の高い方の温度であり、 T_2 は熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度の低い方の温度である。

10

【請求項 2】

前記熱成形用積層シートが、熱可塑性樹脂フィルム層と装飾層との間に、半硬化の硬化性樹脂層を有する熱成形用積層シートであり、前記成形温度が、($T_1 - 10$) ~ ($T_2 + 35$) である請求項 1 記載の熱成形用積層シートの成形方法。

【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂フィルム層が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および環状ポリオレフィン樹脂の群から選択される少なくとも 1 種を主成分とするフィルムである請求項 1 記載の熱成形用積層シートの成形方法。

【請求項 4】

前記熱成形用積層シートが、装飾層と支持基材樹脂層との間に接着剤層を有する請求項 1 または 2 記載の熱成形用積層シートの成形方法。

【請求項 5】

前記支持基材樹脂層がポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂および ABS 樹脂からなる群から選ばれた樹脂の少なくとも 1 種を主成分とする熱可塑性樹脂層である請求項 1 記載の熱成形用積層シートの成形方法。

【請求項 6】

前記熱可塑性樹脂フィルム層がアクリル樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂フィルムである請求項 1 記載の熱成形用積層シートの成形方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかの請求項に記載の熱成形用積層シートの成形方法により得られる成形体。

【請求項 8】

請求項 7 記載の成形体に樹脂を一体成形して得られる加飾成形体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光沢値の高い鏡面状金属光沢を有する積層シート、特に自動車関連部材、建材部材、家電品等の外装塗装不要のシートとして有用な鏡面性に優れた成形用積層シートの成形法及びその成形体に関する。

【背景技術】**【0002】**

一般に着色された樹脂成形部材を製造する場合、樹脂自体に顔料を練り込み、着色して射出成形等する方法のほか、成形した後、スプレー塗装等を施す方法がある。特に金属調の意匠を要求される場合は、顔料の練り込みの困難さ、顔料流れ跡が目立ちやすいなどの理由で、着色法より塗装法が採用されることが多い。塗装法の場合、塗膜を焼付け、架橋させれば、表面保護の効果も期待できる。しかしながら、現在の塗料は揮発性有機溶剤を用いるものが主流であるため、揮発性有機溶剤の排出に対する作業環境保護、外部環境保護の観点から、水系塗料あるいは粉体塗料を使用する等の無溶剤化が図られているが、金

40

50

属調の意匠の表現は現状では困難である。これに対し、塗料を使用する代りに成形性支持樹脂層を積層した着色シートを、射出成形時に一体化して成形する方法が紹介されている。この方法によれば、金属調意匠の樹脂成形部材を無溶剤で製造することが可能である。

【0003】

光沢値の高い金属調の意匠性を有するシートとしては、アルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルムやポリプロピレンフィルム等をドライラミネートした積層シートが知られている。また、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有する積層シートが記載されている（例えば特許文献1参照）。

【0004】

しかしながら、これらのシートは平面として金属調意匠を有しているものの、蒸着面に展延性が十分にないため、真空成形またはインモールド成形等の成形加工を施した場合に、割れや光沢のムラを生ずる等、金属調の装飾層の意匠性の保持が不十分であった。

【0005】

また、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散したインキ皮膜を有する積層シートを用いることが提案されている（例えば特許文献2参照）。この方法によれば、高い光沢値を持つシートが作成可能でかつ熱成形時の展延性を改善することができる。しかしながら、真空成形時の加熱によりシート自体の光沢値が大幅に低下し、加熱前の良好な光沢を維持した成形体を得ることが出来ない問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開平5-111991号公報

10

【特許文献2】特開2002-46230号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、熱成形可能な光沢値の高い鏡面状金属光沢を持つ成形用積層シートの本来の高い光沢値を保持し、かつ成形により成形用積層シートが型再現性良く成形する成形方法及びその成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、表層側から、少なくとも、
1) 熱可塑性樹脂フィルム層と、
2) 金属蒸着層または金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する高輝性インキ層を有する装飾層と、
3) 支持基材樹脂層

とがこの順に積層された光沢の高い熱成形用積層シートを用いて熱成形する製造において、熱成形温度が鏡面状金属光沢維持に大きな影響を与えており、通常の真空成形温度では賦形出来ない低温領域でマッチモールド成形及び圧空真空成形を行うことにより、得られた成形体の状態においても、光沢値の高い鏡面状金属光沢を維持することを見いだし本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度のうち高い方の温度をT₁、熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度の低い方の温度をT₂としたときに、

1) 熱可塑性樹脂フィルム層と、

2) 金属蒸着層または金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する高輝性インキ層を有する装飾層と、

3) 支持基材樹脂層と

を有する熱成形用積層シートを(T₁-20)~(T₂+35)の成形温度で成形することを特徴とする熱成形用積層シートの成形方法を提供する。

また、本発明は、上記熱成形用積層シートの成形方法により得られる成形体を提供する

40

50

。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法により、光沢値の高い鏡面状金属光沢の意匠性を与える加飾用成形体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明の熱成形用積層シートの成形方法及び該成形方法により得られた成形体について詳述する。

【0012】

10 (熱成形における型再現性と金属光沢)

本成形方法に使用するシートは、装飾層が表面に出ないような構造となっている一般的な熱成形用積層シートであり、具体的には

1) 熱可塑性樹脂フィルム層と、

2) 金属蒸着層または金属薄膜細片と結着樹脂を含有し金属調の光沢を有する高輝性インキ層を有する装飾層と、

3) 支持基材樹脂層

とがこの順に積層された鏡面状金属光沢を持つ熱成形用積層シートである。

これらのシートを最も一般的な真空成形方法で賦形し、成形体として充分な型再現性を持たせるためには軟化温度よりも相当高い温度で成形する必要がある。この方法でも、鏡面状金属光沢を持たないシートの場合、意匠の低下を殆ど起きずに成形体を得ることが出来るが、鏡面金属光沢を持つシートの場合、限界温度を超えて加熱を行うと成形前の段階

20 すでに鏡面状金属光沢を失い、その後賦形された成形体についても同様に鏡面状金属光沢を保持することができないため、型再現性と金属光沢の保持を両立することは難しかった。加熱時に金属光沢が低下する理由としては、熱成形用途に用いるフィルムは一般的に

Tダイヤカレンダー等の成膜法を用いて作製されるが、フィルム形成の硬化時に引き取り工程で発生した流れ方向の延伸記録が、熱成形時の加熱で軟化点を超えてくると収縮

30 という形でシート面に現れ、装飾層にストレスを与え蒸着層や金属薄膜細片の破断や、配向の乱れを起こし金属光沢を低下させると考えられる。この光沢低下の現象は、強度アップ等を図るため延伸されたシートにおいては特に顕著に表れる。一方、本成形方法に使用する構成のシートにおいては、上記に述べたように2種類の熱可塑性樹脂を使用するため、それぞれの樹脂に対しての型再現性と鏡面金属光沢保持の両立とが必要になってくると考えた。このため、光沢低下のメカニズムとより高い型再現性を出すための方法を鋭意検討した結果、低温、特に樹脂の軟化温度の低い方の温度を基準に、その温度から特定の温度より高くない温度で成形することが金属光沢の維持には有効であることを見出した。しかし、この一方で軟化温度の高い方の樹脂は延伸性が低下し成形型に追随せず、型再現性が低下してしまう。更により高い鏡面状光沢を持たせるために必要な半硬化の効果性樹脂層や熱可塑性樹脂フィルム層と支持基材樹脂層を接着するために用いる接着剤層があると、よりシートが硬くなる傾向にある。これらのシート挙動を基に更に検討した結果、鏡面状光沢を保持したまま型再現性を出すためには、樹脂の軟化温度の高い方の温度を基準に、その温度から特定の温度より低くない温度で成形することが型再現性の確保には有効であることを見出した。つまり、鏡面状金属光沢の保持と型再現性確保の両立を図るために、特定の温度範囲での成形が必要であることを見出した。更に鏡面状金属光沢の保持に有効な低温成形法を検討した結果、成形方法としてはマッチモールド成形・圧空成形が好適であり、特にマッチモールド成形が適していることを見出した。

【0013】

(熱可塑性樹脂フィルム)

本発明の製造方法で製造する熱成形用積層シートに用いることが可能な熱可塑性樹脂フィルム層(A)としては、加熱によって延伸性を有するフィルムが用いられる。熱可塑性樹脂フィルムは、透明または半透明の单層または多層フィルムが好適であり、着色剤を含

10

20

30

40

50

有してもよい。真空成形、圧空成形、マッチモールド成形等の成形工程を行うため、成形時に充分な展延性が得られるよう、軟化温度が30～300の範囲である熱可塑性樹脂を主体とするフィルムが好ましく、さらに好ましい軟化温度は50～250である。前記熱可塑性樹脂の例を挙げれば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレートやポリエチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、アイオノマー樹脂、ポリスチレン、ポリアクリルニトリル、アクリルニトリル-スチレン樹脂、メチルメタクリレート-スチレン樹脂、ナイロンなどのポリアミド樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エチレン-アクリル酸樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、エチレン-ビニルアルコール樹脂、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンなどの塩素樹脂、ポリフッ化ビニルやポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、メチルペンテン樹脂、セルロース系樹脂等が好ましく用いられる。これらの熱可塑性樹脂の中でも、熱成形性及び装飾層の光沢が優れることから、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および環状ポリオレフィン樹脂の群から選択される少なくとも1種を主成分とするフィルムが好ましい。

10

【0014】

また、該フィルムの透明性を阻害しない範囲内で、前記例示の樹脂を2種類以上を混合若しくは多層化して用いても良い。

20

【0015】

また、耐衝撃性を改善する目的で、熱可塑性樹脂フィルムとして用いられる前記例示の各種樹脂を、透明性を阻害しない範囲内でゴム変性体としても良い。ゴム変性体とする方法については特に限定されないが、各種樹脂の重合時にブタジエン等のゴム成分モノマーを添加して共重合する方法、及び、該樹脂と合成ゴム若しくは熱可塑性エラストマーとを熱溶融ブレンドする方法が挙げられる。また、熱可塑性樹脂フィルムは、透明性を損なわない範囲内で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤等のフィルム用途に常用される各種添加剤を含有しても良い。更に、意匠性の観点から、顔料若しくは染料等の着色剤を含有し、意図的に透明性を低下させることもできる。熱可塑性樹脂フィルムの製造方法は特に限定されず、常法によりフィルム化すれば良く、さらに、熱成形時の展延性を阻害しない範囲内で、一軸方向若しくは二軸方向に延伸処理を施しても良い。

30

【0016】

熱可塑性樹脂フィルムの厚みは特に制限しないが、装飾層がインキ等の展着層である場合や、熱可塑性樹脂フィルム層と装飾層との間に半硬化の硬化性樹脂層を設ける場合の、これらの塗工性が良好なこと、および熱成形性が良好なことから、30～2000μmの範囲が好ましく、より好ましくは、50～500μmである。

30

【0017】

(装飾層)

装飾層(B)は、特に限定されず、インキ又は塗料を常法により熱可塑性樹脂フィルムに展着させたり、真空蒸着法、スパッタリング法又はメッキ法等により金属薄膜を形成させることにより装飾層を形成しても良い。インキ又は塗料を熱可塑性樹脂フィルム層に展着させる方法としては、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式、グラビアコーラー、グラビアリバースコーラー、フレキソコーラー、プランケットコーラー、ロールコーラー、ナイフコーラー、エアナイフコーラー、キスタッチコーラー、キスタッチリバースコーラー、コンマコーラー、コンマリバースコーラー、マイクログラビアコーラー等の塗工方式を用いることができる。

40

【0018】

また、金属薄膜を形成させる場合、熱可塑性樹脂フィルム層に展着させる方法と支持基材樹脂層に展着させる方法があるが、意匠性の観点から、熱可塑性樹脂フィルム層に展着させる方法が好ましい。金属薄膜の成分としては特に限定されず、例えば、アルミニウム(A1)、金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)、銅(Cu)、真鍮(Cu-Zn)、

50

チタン(Ti)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、インジウム(In)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、シリコン(Si)、タンタル(Ta)、ニッケルクロム(Ni - Cr)、ステンレス鋼(SUS)、クロム銅(Cr - Cu)、アルミニウムシリコン(Al - Si)等が挙げられる。

【 0019 】

装飾層が薄すぎると隠蔽性に劣り意匠性が損なわれる場合があり、厚すぎると熱成形時に色むらが発生しやすいことから、装飾層としてインキ又は塗料を用いる場合、該層の厚みは 0.1 ~ 5 μm が好ましく、さらに好ましくは 0.5 ~ 3 μm であり、金属薄膜を用いる場合、0.01 ~ 0.1 μm が好ましく、さらに好ましくは 0.02 ~ 0.08 μm である。また、該熱可塑性樹脂フィルム層と装飾層の密着性を制御する目的で、該熱可塑性樹脂フィルム表面にはコロナ処理やプライマー塗工等の表面処理を施しても良い。

10

【 0020 】

(高輝性インキ)

熱成形用シートに金属調の装飾層(B)を設ける場合、真空蒸着等による金属薄膜層などを用いることもでき、本発明の成形方法を用いれば、高展延部での金属薄膜層にひび割れによる光沢値低下を著しく抑制できるが、金属薄膜細片を結着樹脂中に分散してなり、鏡面状金属光沢を有するインキ(以下、高輝性インキと言う。)からなる高輝性インキ層を用いたほうが展開時の光沢値低下が少ないと、展開率の高い成形体でも良好な外観が得られることから好ましい。高輝性インキ中の不揮発分に対する金属薄膜細片の含有量は 3 ~ 60 質量% の範囲内が好ましい。金属薄膜細片を使用した高輝性インキは、該インキを印刷または塗布した際に金属薄膜細片が被塗物表面に対して平行方向に配向する結果、従来の金属粉を使用したメタリックインキでは得られない、高光沢の鏡面状金属光沢が得られる。

20

【 0021 】

(高輝性インキ中の金属薄膜細片)

前記高輝性インキに用いられる金属薄膜細片の金属としては、金属薄膜の成分として前記に例示した各種金属を好ましく用いることができる。該金属を薄膜にする方法としては、アルミニウムのように融点の低い金属の場合は蒸着を、アルミニウム、金、銀、銅など展性を有する金属の場合は箔を、融点が高く展性に乏しい金属の場合はスパッタリング等を挙げることができる。なかでも、蒸着金属薄膜から得た金属薄膜細片が好ましく用いられる。金属薄膜の厚さは、0.01 ~ 0.1 μm が好ましく、さらに好ましくは 0.02 ~ 0.08 μm である。インキ中に分散させる金属薄膜細片の面方向の大きさは 5 ~ 25 μm が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 15 μm である。金属薄膜細片の面方向の大きさが 5 μm 未満の場合は、高輝性インキの塗膜の光沢値が低下するほか、インキをグラビア方式あるいはスクリーン印刷方式で印刷または塗布する場合に、版の目詰まりの原因となる。

30

【 0022 】

以下に、金属薄膜細片の作製方法を、特に好ましい蒸着法を用いた場合を例として説明する。金属を蒸着する支持体フィルムには、ポリオレフィンフィルムやポリエステルフィルムなどを用いることができる。まず、支持体フィルム上に塗布等によって剥離層を設けた後、該剥離層上に所定の厚さになるよう金属を蒸着する。蒸着膜面には、酸化を防ぐためトップコート層を塗布する。剥離層およびトップコート層を形成するためのコーティング剤は、互いに同一のものを使用することができ、また、異なるものを使用することもできる。

40

【 0023 】

前記剥離層または前記トップコート層に使用する樹脂は、特に限定されない。具体的には、例えば、ニトロセルロース等のセルロース誘導体、アクリル樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、エチレン - ビニルアルコール(EVA)樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化 EVA 樹脂、石油系樹脂などを挙げることができる。剥離層またはトップコート層に使用する溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素； n - ヘキサ

50

ン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素；酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等が好ましく用いられる。

【0024】

上記金属蒸着フィルムを、前記剥離層および前記トップコート層を溶解する溶剤中に浸漬して攪拌し、金属蒸着膜を分離する。さらに剥離した金属蒸着膜を溶剤中に攪拌することによって面方向の大きさが約5～25μmの金属薄膜細片とし、濾別、乾燥する。剥離に用いられる溶剤は、前記剥離層および前記トップコート層を溶解するものであれば、それ以外に特に限定はない。金属薄膜をスパッタリングで作製した場合も、上記と同様な方法で金属薄膜細片とすることができます。金属箔を用いる場合は、溶剤中に浸漬してそのまま攪拌機で所定の大きさに粉碎すればよい。

【0025】

金属薄膜細片は、インキ中における分散性を高めるために表面処理するのが好ましい。表面処理剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の有機脂肪酸；メチルシリルイソシアネート等のイソシアネート類；ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、エチルセルロース等のセルロース誘導体が挙げられ、公知慣用の方法で金属薄膜細片の表面に吸着させる。

【0026】

(高輝性インキ中の結着樹脂)

前記高輝性インキに用いられる結着樹脂としては、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料などに通常用いられているものを用いることができる。具体例としては、塗料用アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレン-アクリル樹脂などの重合系樹脂；あるいは塗料用ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂等が好ましく用いられる。また、これらの樹脂にカルボン酸基、磷酸基、スルホン酸基、アミノ基、四級アンモニウム塩基などの極性基を化学的に結合させたものを、使用または併用してもよい。

【0027】

(高輝性インキ中の添加剤)

前記高輝性インキには、必要に応じて、意匠性、展延性を阻害しない限り、インキ中に消泡、沈降防止、顔料分散、流動性改質、ブロッキング防止、帯電防止、酸化防止、光安定性、紫外線吸収、内部架橋等を目的として、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使用されている各種添加剤を加えても構わない。このような添加剤としては、着色用顔料、染料、ワックス、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、キレート化剤、ポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0028】

(高輝性インキ中の溶剤)

前記高輝性インキに用いられる溶剤としては、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使用されている公知慣用の溶剤を使用することができる。具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素；酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0029】

(高輝性インキの調製方法)

10

20

30

40

50

一般にインキの配合原料を安定して分散させるには、ロールミル、ボールミル、ビーズミル、あるいはサンドミル等を使用して練肉することにより、顔料その他添加剤をサブミクロンまで微粒子化する。しかし、上述の高輝性インキにおいては、金属光沢を発現させるために配合する金属薄膜細片は5~25 μmの大きさが好ましく、上記練肉を行った場合は金属薄膜細片が微粒子化してしまい、金属光沢が極端に低下するおそれがある。したがって、高輝性インキを調製する場合には練肉は行わず、単に上記配合原料を混合してインキとすることが望ましい。そのためには、分散性を向上させる目的で、前記したように金属薄膜細片を表面処理しておくことが好ましい。

【0030】

(インキ層の印刷または塗工方法)

10

本発明で使用される熱成形用積層シートの高輝性インキ層、該インキ層にさらに積層してもよい他のインキ層、および接着剤の印刷または塗工の方式は、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式；グラビアコーラー、グラビアリバースコーラー、フレキソコーラー、プランケットコーラー、ロールコーラー、ナイフコーラー、エアナイフコーラー、キスタッチコーラー、キスタッチリバースコーラー、コンマコーラー、コンマリバースコーラー、マイクロリバースコーラー等の塗工方式を用いることができる。インキの膜厚は薄すぎると隠蔽性に劣り意匠性が損なわれる傾向があり、厚すぎると金属薄膜細片の配向が不均一になりやすい。このため、インキ層の膜厚としては、5 μm以下が好ましく、0.05~5 μmがより好ましく、特に好ましくは0.5~3 μmである。

【0031】

20

(印刷または塗工方法)

本発明の熱成形用積層シートの高輝性インキ層、該インキ層にさらに積層してもよいインキ、および接着剤の印刷又は塗工方式は、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式、グラビアコーラー、グラビアリバースコーラー、フレキソコーラー、プランケットコーラー、ロールコーラー、ナイフコーラー、エアナイフコーラー、キスタッチコーラー、キスタッチリバースコーラー及びコンマコーラー、コンマリバースコーラー、マイクログラビアコーラー等の塗工方式を用いることができる。インキの膜厚は薄すぎると隠蔽性に劣り意匠性が損なわれる傾向があり、厚すぎると金属薄膜細片の配向が非均一に成りやすい。このため、インキ層の膜厚としては、5 μm以下が好ましく、0.05~5 μmがより好ましく、特に好ましくは0.5~3 μmである。

30

【0032】

(支持基材樹脂層)

本発明に使用する熱成形用積層シートに用いられる支持基材樹脂層(C)としては、加熱によって展延性を有するフィルムが用いられる。真空成形、圧空成形、マッチモールド成形等の成形工程を行うため、成形時に充分な展延性が得られるよう、軟化温度が30~300の範囲である熱可塑性樹脂を主体とするフィルムが好ましく、さらに好ましい軟化温度は50~250である。

【0033】

40

前記熱可塑性樹脂の例を挙げれば、アクリロニトリル/ブタジエン/ステレン(A B S)樹脂、アクリロニトリル/アクリルゴム/ステレン(A A S)樹脂、アクリロニトリル/エチレンゴム/ステレン(A E S)樹脂、(メタ)アクリル酸エステル/ステレン(M S)樹脂、ステレン/ブタジエン/ステレン(S B S)樹脂、ステレン/イソブレン/ブタジエン/ステレン(S I B S)樹脂、ポリエチレン(P E)樹脂やポリプロピレン(P P)樹脂、塩化ビニル(P V C)樹脂などの汎用樹脂、ならびにオレフィン系エラストマー(T P O)、塩化ビニル系エラストマー(T P V C)、ステレン系エラストマー(S B C)、ウレタン系エラストマー(T P U)、ポリエステル系エラストマー(T P E E)、ポリアミド系エラストマー(T P A E)等の熱可塑性エラストマー(T P E)等を用いることができる。また、前記例示の樹脂を2種類以上を混合若しくは多層化して用いても良い。なかでも、自動車外装部品を代表とする複雑な形状を有する成形体においても賦形性が優れていることから、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂およびそれらのブレンド品

50

や A A S 樹脂、 A B S 樹脂などが、より好ましく使用される。

【 0 0 3 4 】

これらの樹脂には、衝撃強度などの改良を目的として、エチレンプロピレンゴム (E P R) 、 S B S 、 S I B S 、スチレン / エチレン / ブタジエン / スチレン (S E B S) などのゴム系改質剤を添加しても構わない。支持基材樹脂層 (C) の厚みは特に制限しないが、例えば、 $10 \mu m \sim 3000 \mu m$ が好ましい。

【 0 0 3 5 】

(支持基材樹脂層中の無機フィラー)

熱成形用積層シートは熱成形によって三次元形状の成形体となる。このとき支持基材樹脂層 (C) と熱可塑性樹脂フィルム層 (A) に使用される熱可塑性樹脂の成形収縮率が異なると、成形体に変形が起り、良好な形状を保つことが難しい。この場合、支持基材樹脂層 (C) の樹脂に無機フィラーを添加すると、成形収縮率を細かく制御することができ、支持基材樹脂層と熱可塑性樹脂フィルム層とで熱可塑性樹脂の成形収縮率の差を小さくすることができるので、成形中および成形後の変形を防ぐことができる。本発明で使用可能な無機フィラーの種類は特に限定されないが、タルク、炭酸カルシウム、クレー、珪藻土、マイカ、珪酸マグネシウム、シリカなどが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

支持基材樹脂層への無機フィラーの添加量は、成形加工性と成形収縮率のバランスの点から、支持基材樹脂層中の樹脂に対する質量百分率にして 5 ~ 60 質量 % が好ましい。無機フィラーの粒径は、特に限定しないが、粒径が大きすぎると支持基材樹脂層の表面に凹凸が生じ、装飾層の光沢値が損なわれるおそれがある。このため、装飾層の下地である支持基材樹脂層は平滑性が要求されるため、支持基材樹脂層に添加される無機フィラーの平均粒径は $8 \mu m$ 以下が好ましく、 $4 \mu m$ 以下がより好ましい。特に、鏡面状金属光沢を有する加飾シートの場合は、 $2 \mu m$ 以下が好ましい。

【 0 0 3 7 】

(支持基材樹脂層中の着色剤)

支持基材樹脂層に着色剤を含有させると、成形体の下地色の隠蔽性が良好となるので好ましい。ここで用いる着色剤は、特に限定されず、目的とする意匠に合わせて、一般的の熱可塑性樹脂の着色に使用される慣用の無機顔料、有機顔料、染料などが使用できる。例えば、酸化チタン、チタンイエロー、酸化鉄、複合酸化物系顔料、群青、コバルトブルー、酸化クロム、バナジウム酸ビスマス、カーボンブラック、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク等の無機顔料；アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサンジン系顔料、アンスラキノン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、チオイソジゴ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などの有機顔料；金属錯体顔料等が挙げられる。また、染料としては、主として油溶性染料のグループから選ばれる 1 種または 2 種以上を使用することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

支持基材樹脂層に配合される着色剤の添加量は、着色剤の種類、目的とする熱成形用シートの厚みや色調等により異なるが、色相や下地色の隠蔽性を確保し、かつ衝撃強度を維持するために、支持基材樹脂層を構成する樹脂に対する質量百分率にして 0.1 ~ 20 質量 % の範囲が好ましく、より好ましくは、0.5 ~ 15 質量 % の範囲である。樹脂に対して、着色剤の添加量が 20 質量 % を超えると衝撃強さが低下し、着色剤の添加量が 0.1 質量 % 未満であると、色相や下地色の隠蔽性が十分でない傾向にある。

【 0 0 3 9 】

(支持基材樹脂層中の他の添加剤)

さらに支持基材樹脂層 (C) には、その衝撃強度や成形性が損なわれない範囲で、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤等の添加剤を添加してもよく、これらの添加剤は単独で使用しても 2 種類以上を併用してもよい。

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

(装飾保護層)

熱可塑性樹脂フィルム層(A)と装飾層(B)との間には、耐熱性、耐溶剤性、意匠性、耐候性等を向上させる目的で、一層以上の半硬化の硬化性樹脂層(以下、装飾保護層と言う。)を装飾保護層としてを設けてもよい。特に、装飾層(B)が高輝性インキからなる場合、高輝性インキの保護層として装飾保護層を設けることが望ましい。装飾保護層に使用できる樹脂の種類については、熱成型用シートの展延性を阻害しない限り、特に制限はないが、架橋密度の調整の容易さ、耐候性、熱可塑性樹脂フィルム層(A)との接着性などの点から、アクリル系樹脂が好ましい。樹脂の架橋機構についても特に制限はなく、アクリル系樹脂の場合、UV硬化、EB硬化、水酸基含有共重合体/イソシアネート硬化、シラノール/水硬化、エポキシ/アミン硬化などが使用できる。中でも、架橋密度の調整の容易さ、耐候性、反応速度、反応副生物の有無、製造コストなどの点から、水酸基含有共重合体/イソシアネート硬化が好ましい。ここで言う半硬化とは、完全硬化状態ではないことを意味し、熱成形温度や、使用するシートの硬さに応じて架橋密度を制御することができる。

【0041】

また、装飾保護層に意匠性を付与するため、装飾保護層中に着色剤を添加して着色層としてもよい。その場合に着色剤の添加量は、着色剤の種類、目的とする色調、装飾保護層の厚み等により異なるが、装飾層(B)を隠蔽しないように、装飾保護層の全光線透過率は20%以上であることが好ましく、特に、全光線透過率が40%以上であることがより好ましい。装飾保護層に添加できる着色剤としては、顔料が好ましい。ここで用いる顔料は特に限定されず、着色顔料、メタリック顔料、干涉色顔料、蛍光顔料、体质顔料、防錆顔料などの公知慣用の顔料を使用することができる。

【0042】

前記着色顔料としては、例えばキナクリドンレッド等のキナクリドン系顔料、ピグメントレッド等のアゾ系顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ペリレンレッド等のフタロシアニン系顔料などの有機顔料；酸化チタンやカーボンブラックなどの無機顔料が挙げられる。メタリック顔料としては、アルミニウム粉、ニッケル粉、銅粉、真鍮粉、クロム粉等が挙げられる。干涉色顔料としては、真珠光沢状のパールマイカ粉や真珠光沢状の着色パールマイカ粉等が挙げられる。

【0043】

蛍光顔料としては、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、イソインドリノン系顔料、縮合アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、モノアゾ系顔料、不溶性アゾ系顔料、ナフトール系顔料、フラバンスロン系顔料、アンスラピリミジン系顔料、キノフタロン系顔料、ピランスロン系顔料、ピラゾロン系顔料、チオインジゴ系顔料、アンスアンスロン系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料等の有機顔料；ニッケルジオキシンイエローや銅アゾメチニイエローなどの金属錯体；酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の金属塩、カーボンブラック、アルミニウム、雲母などの無機顔料が挙げられる。

【0044】

(積層シートの積層)

装飾層(B)と支持基材樹脂層(C)とを接合するには、接着剤層または粘着剤層を介して接着することが好ましい。

【0045】

接着剤層による接着方法としては、慣用の溶剤型接着剤を用いたドライラミネーション法、ウェットラミネーション法、ホットメルトラミネーション法等で積層することができる。前記接着剤層を構成する接着剤は、慣用のフェノール樹脂系接着剤、レゾルシノール樹脂系接着剤、フェノール-レゾルシノール樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ユリア樹脂系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ポリアロマチック系接着剤などの熱硬化性樹脂系接着剤；エチレン-不飽和カルボン酸共重合体などを用いた反応型接着剤；酢酸ビニル

10

20

30

40

50

樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、塩化ビニル樹脂、ナイロン、シアノアクリレート樹脂等の熱可塑性樹脂系接着剤；クロロブレン系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、SBR系接着剤、天然ゴム系接着剤などのゴム系接着剤などが挙げられる。特に、アクリル樹脂とポリプロピレン樹脂との接着性が良好であり、かつ真空成形、マッチモールド成形のときの伸びの追随性が良好なことから、アクリルウレタン系接着剤が好ましい。

【0046】

接着剤の塗工方式は、グラビアコーラー、グラビアリバースコーラー、フレキソコーラー、ブランケットコーラー、ロールコーラー、ナイフコーラー、エアナイフコーラー、キスタッチコーラー、キスタッチリバースコーラー、コンマコーラー、コンマリバースコーラー、マイクロリバースコーラー等の塗工方式を用いることができる。接着剤の塗布量は、接着性が十分で、乾燥性も良好であるためには、 $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、特に好ましくは、 $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。接着剤の塗布量が少なすぎると接着力が弱くなり、接着剤の塗布量が多すぎると乾燥性が低下する傾向にある。接着剤層の厚さとしては、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0047】

支持基材樹脂層の接着面には、接着剤層を構成する接着剤との親和性を向上させる目的で、プラズマ処理、コロナ処理、フレーム処理、電子線照射処理、粗面化処理、オゾン処理等の表面処理；真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のドライプレーティング処理が施されてもよい。

【0048】

また、接着剤層に代えて、粘着剤層を設けることもできる。粘着剤層を構成する粘着剤としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ポリアルキルシリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤等が好ましく用いられる。

【0049】

(表面保護層)

本発明で用いられる熱成形用シートでは、成形の際の表面側に、意匠性、耐摩擦性、耐擦傷性、耐候性、耐汚染性、耐水性、耐薬品性、耐熱性等の性能を付与するために、熱可塑性樹脂フィルム層は、表面保護層として、透明、半透明または着色クリアの樹脂層を1層以上を有していても良い。表面保護層としては、熱成形用シートの展延性を阻害しない限り、ラッカータイプ、イソシアネートもしくはエポキシ等による熱架橋タイプ、UV架橋タイプまたはEB架橋タイプが好ましく用いられる。

【0050】

(シートの加工)

本発明の成形に使用される鏡面性に優れた熱成形用積層シートは各種成形法の表面層として用いることが出来る。例を挙げると、透明又は半透明の熱可塑性樹脂フィルムを金型と反対面に配置し、熱成形により三次元形状を有する成形体とした後、射出成形金型内の雌型側にインサートし、射出樹脂と一体化するインサート射出成形法で成形することが出来る。

【0051】

(熱成形)

シートの加熱方法は輻射熱や誘電加熱等の間接加熱法、熱板等に接触させ加熱を行う直接加熱法のどちらを用いても構わない。

熱成形時に加熱されるシートの温度は、原反の鏡面性金属光沢を高い割合で保持した成形体が得られることから、熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度のうち高い方の温度をT₁、熱可塑性樹脂フィルム層の軟化温度と支持基材樹脂層の軟化温度の低い方の温度をT₂とした場合に、高光沢な成形体が得られることから(T₁ - 20) ~ (T₂ + 35) の成形温度範囲で成形することが好ましく、型再現と光沢のバランスが良好となることから(T₁ - 10) ~ (T₂ + 25) がより好ましく、展

10

20

30

40

50

開率の高い成形体でも変形や破断の発生が起きにくいことから ($T_1 + 5$) ~ ($T_2 + 20$) が更に好ましい。

【0052】

装飾保護層を有する熱成形用積層シートに熱成形にあたっては、熱成形用積層シートに型再現性不良が起こりやすくなるため、熱成形温度の下限値を ($T_1 - 10$) として、($T_1 - 10$) ~ ($T_2 + 35$) で熱成形することが好ましい。

【0053】

熱成形方法としては、量産性が高く、低温でも良好な型再現性が得られやすい、マッチモールド成形、圧空真空成形を用いることが好ましい。

【0054】

(圧空真空成形)

圧空真空成形は、加熱ゾーンで加熱されたシートに雄金型若しくは雌金型を押し当て、圧空及び真空圧を利用してシートを賦形する成形方法である。成形条件については、特に限定されるものでは無いが、遠赤外線ヒーターを用いた場合、ヒーター温度で 200 ~ 500 、間接加熱時間を 5 ~ 30 秒とし、該シートが所望の温度になるまで加熱する。また、金型温度は、得られる成形体の外観や収縮度合いを確認しながら決める必要があるが 20 ~ 80 とし、金型による冷却時間を 1 ~ 60 秒とすることが好ましい。成形圧力は 0.1 ~ 1 MPa が好ましいが、型再現性や設備投資面の問題から 0.3 ~ 0.7 MPa がより好ましく使われる。尚、超高压成形法の場合は 30 MPa 程度の成形圧力を掛け賦形するため、低温でも良好な型再現性が得られる。

【0055】

(マッチモールド成形)

マッチモールド成形は、加熱ゾーンで加熱されたシートを挟むようにして雌型と雄型をマッチングさせることにより成形を行うことを特徴とする。ここで用いられる金型には通常金型内の空気の逃げ道としての真空口が設けられているが、この穴を用いて補助的に真空吸引を行っても構わない。成形圧力という面では、サーボモーター、油圧等の力を利用できるので、通常の圧空成形に比べ 10 ~ 1000 倍程度の力が掛けられることからシートが破れない限り充分な型再現性を得ることが出来る。また、より低温での成形が可能なため、本マッチモールド成形を行うことにより、シートと同様の光沢値の高い鏡面状金属光沢を維持した成形体が成形可能である。成形条件については、特に限定されるものでは無いが、遠赤外線ヒーターを用いた場合、ヒーター温度で 200 ~ 500 、間接加熱時間を 5 ~ 30 秒とし、該シートが所望の温度になるまで加熱する。また、金型温度については、得られる成形体の外観や収縮度合いを確認しながら決める必要があるが 20 ~ 100 とし、雄型と雌型で挟み込む時間を 10 秒 ~ 5 分とすることが好ましい。また、成形終了後、得られた成形体をエアー等で冷却すると離型時に発生しやすい変形が防止できるため好ましい。

【0056】

(加飾成形体)

(インサート射出成形)

高光沢の成形用積層シートを、本発明の熱成形用積層シートの成形方法に従い、熱成形により成形体とした後、得られた成形体と樹脂を一体成形することにより高光沢を有する樹脂との成形体（以下、加飾成形体と言う。）を得ることができる。加飾成形体は、成形体をその熱可塑性樹脂フィルム側が射出成形金型の雌型に接するように配置し、前記成形体の裏面側に射出樹脂を充填することにより一体成形する方法、若しくは射出金型内で熱成形を行った後、そのまま射出金型内で射出樹脂との一体化を行う方法により作製することができる。いずれも高光沢を有し、破断がなく、型再現性に優れた加飾成形体を得ることができる。

【0057】

目的とする射出成形体の形状が二次元形状、若しくは、該シートの最大展開率が 120 % 未満の単純な三次元形状の場合には、該シートを成形体とせず、シート形状のまま射出成

10

20

30

40

50

形金型内に挿入することによりインサート射出成形体とすることが出来る。

【0058】

射出樹脂としては、支持基材樹脂層との密着性の観点から、支持基材樹脂層と同系統の樹脂が好ましい。具体的には支持基材樹脂層がポリプロピレン系樹脂の場合、射出樹脂中にポリプロピレン樹脂が40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。前記射出樹脂がポリプロピレン樹脂を主成分とする場合、該ポリプロピレン樹脂としては、本発明の支持基材樹脂層に好ましく用いられる支持基材樹脂層(C)で前記に例示した各種樹脂を用いることが出来る。この場合、射出樹脂中に前記ポリプロピレン樹脂を40質量%以上含有し、その他に、一般的にポリプロピレン樹脂と溶融混合可能な各種樹脂を含有しても良い。ポリプロピレン樹脂と溶融混合可能な樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体及びスチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体等のスチレン系エラストマー、エチレン-プロピレン共重合体及びエチレン-プロピレン-ジエン共重合体に代表されるエチレンプロピレンラバー等のオレフィン系エラストマーが挙げられる。支持基材樹脂層がABS樹脂の場合には射出樹脂中に40質量%以上のABS樹脂が含まれることが好ましいが、支持基材樹脂との接着性が十分であれば、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)樹脂、アクリロニトリル/アクリルゴム/スチレン(AAS)樹脂、アクリロニトリル/エチレンゴム/スチレン(AES)樹脂、(メタ)アクリル酸エステル/スチレン(MS)樹脂等を主成分とする樹脂として用いても構わない。

10

20

30

40

50

【0059】

また、前記射出樹脂中には、射出成形体の変形を防ぐ目的で無機フィラーを添加することが出来る。該無機フィラーとしては、特に限定はされないが、タルク、炭酸カルシウム、クレー、珪藻土、マイカ、珪酸マグネシウム、シリカ等が上げられる。

【0060】

更に、前記射出樹脂中には、低温衝撃性やインモールド成形性が損なわれない範囲で、着色剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐電防止剤、難燃剤および滑剤等の添加剤を配合しても良く、これらの添加剤は単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。

【0061】

射出樹脂の充填温度は特に限定されるものではないが、樹脂温度が低すぎると支持基材樹脂層と射出樹脂が剥がれ易くなり、樹脂温度が高すぎると射出成形体にヒケと呼ばれる反りが発生し易くなる。このため、ポリプロピレン樹脂の場合、射出樹脂の充填温度は180~270が好ましく、200~260がより好ましい。ABS樹脂の場合は200~290が好ましく、210~260がより好ましい。射出金型温度は、雄型と雌型共に20~100とすることが好ましいが、射出成形体に反り等が発生する場合は雄型及び雌型に温度勾配を付けることが必要となる。また、射出金型内に挿入した成形体を、射出樹脂充填前にあらかじめ金型温度まで加温するため、射出遅延時間(型閉めから射出までの時間)を1~100秒の範囲内で設定しても良い。

【0062】

(鏡面状金属光沢及び光沢保持率)

本発明の熱成形用積層シートの成形方法は、成形前の熱成形用積層シートの光沢値を保持することができる。成形前の熱成形用積層シートの光沢値に対する成形後の成形体を上記方法で測定した光沢値の割合(%)を光沢値保持率と定義すると、本発明の成形方法では好ましくは60%以上の光沢値保持率を得ることができる。更に好ましくは80%以上を得ることができる。

【0063】

また、鏡面状金属光沢を呈するのは、上記光沢値が600%以上であることが好ましく、700%以上がより好ましく、800%の光沢値であることが更に好ましい。

このため、成形体が高い鏡面状金属光沢を呈するためには、本発明の成形法に供する熱成形用積層シート及び本発明の成形法により得られる成形体の光沢値は、600%以上で

あることが好ましく、より好ましくは700%以上であり、更に好ましくは800%以上である。

【実施例】

【0064】

以下に具体例をもっ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。尚、実施例及び比較例における物性評価は下記の測定法または試験法にて行った。また、実施例中の「部」及び「%」は、いずれも質量基準によるものとする。

【0065】

(評価金型)

低面183×204mm、天面51×66mmの、高さが50mm、斜面傾斜勾配がそれぞれ35、55、60、70°、天面と斜面の接合部がそれぞれ0.5, 1, 5, 3mmR、斜面同士の接合部が5mmR、斜面と低面の接合部が1mmRの台形形状の雄型10を使用した。また、雌型は雄型とを合わせた際のクリアランスが400μのものを使用した。更に、雄型の水平面と斜面の接合部には直径0.5mmの真空孔を設け、雌型の底面と斜面の接合部には直径0.5mmのエアー抜き孔を設けた。尚、この金型には成形時のシートズリ込み防止用のため可動式クランプ機構がついている。

(シート光沢値評価法)

シートの光沢値は、JIS-K7105に準拠し、入射角20°、受光角20°とした20°グロス測定法で求めた。尚、光沢計は日本電色社製VGS-300Aを使用した。

(軟化温度測定方法)

本発明に使用される軟化温度とは、JIS-K7244-1法に準拠して測定される動的粘弾性測定を用いて、周波数1Hz、昇温速度3/分の測定条件で測定した貯蔵弾性率の温度依存曲線の低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点でひいた接戦との交点の温度を軟化温度とした。

(成形体の光沢値評価法)

成形体の光沢値は、熱成形法による台形状成形体の天面の20°グロスをJIS-K7105に準拠した測定法を行い、以下の基準で評価した。光沢値は評価金型から得られた台形状成形体の鏡面側の雄面を天面とし評価を行った。また、熱成形用積層シートを成形したところ天面の展開率はマッチモールド型で成形を行った場合は約110%、圧空真空成形法で成形を行った場合は約120%であった。なお、ここでいう展開率は、元の面積に比して全体の面積が1.2倍になった場合を120%として表した。

：成形前の熱成形用積層シートの光沢値に対して80%以上の光沢保持率を持つもの。

：成形前の熱成形用積層シートの光沢値に対して60%以上の光沢保持率を持つもの。

×：成形前の熱成形用積層シートの光沢値に対して60%未満の光沢保持率のもの。

【0066】

但し、本発明で言う光沢保持率は、成形前の熱成形用積層シートの光沢値に対する成形後の成形体を上記方法で測定した光沢値を下記の式で算出した割合(%)とする。

光沢保持率(%) = 成形後の成形体の光沢値 / 成形前の熱成形用積層シートの光沢値 × 100

【0067】

(成形体の外観評価法)

上記評価用金型を用いて作製した成形体の展開率180%面における破断発生の有無及び変形の具合を確認して以下の基準で評価した。尚、破断は成形体の一部にでも亀裂があった場合は破断と見なし、また変形は成形体底面部の平面が残らない様にカットし、その成形体の歪み具合で判断した。

：破断の発生及び成形体に殆ど変形のないもの。

：破断の発生はないが成形体にやや変形が見られるもの。

10

20

30

40

50

×：破断の発生若しくは成形体に大きなカールが発生したもの。

【0068】

(成形体の型再現評価法)

上記評価用金型を用いて作製した成形体を用いて、その50度斜面と底面部の間のR再現率を測定し、型の再現性を以下の基準で評価した。尚、測定した部分の半径は3Rであった。

：金型と同様のR再現を維持しているもの。

：70%以上の型再現率を持つもの。

：50%以上の型再現率を持つもの。

×：型再現率50%未満のもの。

10

【0069】

(鏡面性に優れた熱成形用積層シートの作製)

(A) 熱可塑性樹脂フィルム層

透明または半透明の熱可塑性樹脂フィルム層A-1として、ヘイズ：0.1%、厚さ125μmのゴム変性PMMAフィルム（商品名「テクノロイS-001」、住友化学工業社製、Tg=125）を使用した。このシートの軟化温度は112であった。

【0070】

(装飾保護層)

前記熱可塑性樹脂フィルム層(A)と装飾層(B)の密着性を向上させるため、アクリルポリオール樹脂「6KW-032E」（商品名、大日本インキ化学工業社製、固形分38%（溶剤：酢酸エチル）、水酸基価30KOHmg/g）46部と4-メチル-2-ペンタノン46部との混合溶液に、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート「BURNOCKDN-981」（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、固形分75%（溶剤：酢酸エチル）、官能基数3、NCO濃度14%）8部を混合（合計100部）し、装飾保護層用溶液を調製した。この装飾保護層用溶液は、下記の表面保護層用としても使用する。

(表面保護層)

前記熱可塑性樹脂フィルム層A-1の装飾保護層を積層するのとは反対面に装飾保護層用と同じ塗料を塗工し、層厚み5μmの表面保護層を有する透明または半透明の熱可塑性樹脂フィルム層A-2とした。このシートの軟化温度は111であった。

30

【0071】

(B) 装飾層

アルミニウム薄膜細片（厚さ0.04μm、面方向の大きさ5~25μm）を10部、酢酸エチル37.25部、メチルエチルケトン30部、イソプロピルアルコール31.5部、ニトロセルロース1.25部を混合（合計110部）して、アルミニウム薄膜細片スラリーを調製した。

【0072】

得られたアルミニウム薄膜細片スラリーを30部、結着樹脂としてカルボン酸含有塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂（UCC社製「ビニライトVMCH」）を3部、ウレタン樹脂（荒川化学製「ポリウレタン2593」不揮発分32%）を8部、酢酸エチル23部、4-メチル-2-ペンタノン26部、イソプロピルアルコール10部を混合（合計100部）し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度35質量%である装飾層用溶液（高輝性インキ）を調製した。

40

【0073】

(接着剤)

装飾層(B)を有する熱可塑性樹脂フィルム層(A)と支持基材樹脂層(C)を接着するため、主剤として、芳香族ポリエステルポリオール樹脂「LX-703VL」（商品名、大日本インキ化学工業社製）15部、硬化剤として、脂肪族ポリイソシアネート「KRR-90」（商品名、大日本インキ化学工業社製）1部及び希釈剤として、酢酸エチル18部を混合（合計34部）し、ポリエステルウレタン系接着剤を調製した。

50

【0074】

(C) 支持基材樹脂層

支持基材樹脂層として住友化学社製低結晶性ポリプロピレン樹脂（エクセレンSP7834）、住友化学社製直鎖状低密度ポリエチレン「FV403」、三井化学社製エチレンプロピレンゴム（タフマー P0480）を70/10/20の割合でドライブレンドした後、押出機ホッパーより投入し、加工温度200にてTダイから押出成形し、40に加熱されたキャストロールを通した後、巻き取り、300μmの無延伸原反シートC-1を製造した。このシートの軟化温度は104であった。

【0075】

次に住友化学社製ランダムPP（ノーブレンFS3611）を押出機ホッパーより投入し、加工温度200にてTダイから押出成形し、40に加熱されたキャストロールを通した後、巻き取り、300μmの無延伸原反シートC-2を製造した。このシートの軟化温度は119であった。

【0076】

次に住友化学社製ブロックPP（ノーブレンAD571）/住友化学社製低密度ポリエチレン（スミカセンF101-1）、三井化学社製エチレンプロピレンゴム（タフマー P0480）を65/15/20の割合でドライブレンドした後、押出機ホッパーより投入し、加工温度230にてTダイから押出成形し、40に加熱されたキャストロールを通した後、巻き取り、300μmの無延伸原反シートC-3を製造した。このシートの軟化温度は156であった。

次に日本A&L社製ABS（クララスチックSRE）を押出機ホッパーより投入し、加工温度230にてTダイから押出成形し、80に加熱されたキャストロールを通した後、巻き取り、300μm無延伸原反シートC-4を製造した。このシートの軟化温度は106であった。

【0077】

(シートの積層方法)

前記熱可塑性樹脂フィルム層（A）に前記装飾保護層用溶液をマイクログラビアコーラーを使用し乾燥膜厚2.0μmとなるよう塗工及び乾燥した後、50で3日間エージング処理を行った。次に、装飾層（B）として前記高輝性インキを前記装飾保護層上にグラビアコーラーを使用して乾燥膜厚2.0μmとなるように塗工及び乾燥した。さらに、支持基材樹脂層（C）がシートの接着面にぬれ指数40dyn/cmとなるようにコロナ処理を施した後、ABSシートの場合は装飾層（B）側に、それ以外の樹脂の場合は支持基材樹脂層（C）側に前記接着剤をマイクログラビアコーラーを用いて乾燥膜厚5μmとなるように塗布、乾燥し、前記ゴム変性PMMAフィルムの高輝性インキ塗工面とを貼り合わせ、50で3日間のエージング処理を行い、成形用積層シートを得た。熱可塑性樹脂フィルム層A-1を用いて得られた成形用積層シートの20°光沢値（測定角度20度）は99.7%であった。また、熱可塑性樹脂フィルム層A-2を用いて得られた成形用積層シートの20°光沢値（測定角度20度）は102.0%であった。

【0078】

(成形方法)

(マッチモールド成形)

本実施例のマッチモールド成形には、方締め力10tonの（株）浅野研究所社製小型真空圧空成形機FK-0431-10を用いた。雌型及び雌型用可動式クランプ枠をプラグ可動装置（上側）に、雄型及び雄型用可動式クランプ枠を金型可動装置（下側）に取り付け、以下に示す手順でマッチモールド成形を実施した。

【0079】

（1）熱成形用積層シートの熱可塑性樹脂フィルム層（A）側が上になるよう成形機のクランプで固定する。

（2）上側ヒーターを該シート熱成形用積層シートの上方へ移動させる（下側ヒーターは不使用）。

10

20

30

40

50

- (3) 該熱成形用積層シートを所定温度になるまで加熱する。
- (4) 前記ヒーターを退避させる。
- (5) 雌型を下降、雄型を上昇させる。
- (6) 雌型の下降及び雄型の上昇を利用して、金型の可動式クランプ枠で該熱成形用積層シートを挟んだ後、そのまま雌型と雄型でシートを挟み込むようにして三次元形状とする。
- (7) 雌型と雄型で該シートを挟み込んだまま1分間保持する。
- (8) 雌型を上昇、雄型を下降させた後、三次元形状とした成形体をエアーで5秒間冷却する。
- (9) 成形機のクランプを開放する。

10

以上の(1)～(9)の工程によりマッチモールド成形法により成形体を得た。

【0080】

加熱は、上面のヒーター温度を400℃設定とし、加熱時間の調節により、各実施例及び比較例で示すシート温度までシートを加熱後、成形を行った。尚、ヒーター-シート間距離は130mm、金型温度は雌型が95℃、雄型が75℃、真空・冷却時間は60秒間とした。

【0081】

(圧空真空成形)

本実施例の圧空真空成形には、方締め力10tonの(株)浅野研究所社製小型真空圧空成形機FK-0431-10を用いた。圧空が金型にうまく伝わるようにマッチモールド金型の雌型キャビを外し、キャビを覆っているボックスのみを残してマッチモールド成形と同様の方法で圧空真空成形を実施した。尚、圧空圧力は0.4Mpaとした。

20

【0082】

(インサート成形)

熱成形用積層シートを用いて本発明の熱成形より作製した成形体を、インキ層を有するシートの表面保護層が射出成形用金型の雌型に接触するように密着させ金型温度40℃で加熱後、230℃に加熱したノバテック社製ポリプロピレン樹脂(商品名「TX1868H5」)を主原料とした溶融樹脂を金型内に射出して一体成形し、加飾成形体を作製した。なお、射出成形機はファナック社製のオートショット50D、射出成形金型は90mm×100mm×厚さ3mmを用いた。

30

【0083】

(実施例1～10、比較例1～3)

層構成を、熱可塑性樹脂フィルム層(A)／装飾保護層／装飾層(B)／接着剤層／支持基材樹脂層(C)とし、このうち支持基材樹脂層(C)(表1では(C)層と記載。)及び熱可塑性樹脂フィルム層(A)(表1では、(A)層と記載。)は表1に示したシートを使用し425μmの成形用積層シートとした。得られた成形用積層シートを上記の条件でマッチモールド成形法(表1では、マッチと記載。)及び圧空真空成形法(表1では、圧空と記載。)にて成形体とし光沢値及び成形体の外観評価及び型再現性の評価を行った。参考のため、未成形部の加熱されただけのシートの光沢値を併せて示した。尚、シートの温度はキーエンス社製放射温度計IT2-80で測定を行った。評価結果を表1に示す。

40

【0084】

(実施例11)

層構成を表面保護層の付いたA-2を用いて、表面保護層を有する熱可塑性樹脂フィルム層(A)／装飾保護層／装飾層(B)／接着剤層／支持基材樹脂層(C)とし、このうち支持基材樹脂層(C)は実施例1と同様の支持基材樹脂層C-1用い、430μmの成形用積層シートとした。得られた成形用積層シートを実施例1と同様の条件でマッチモールド成形法にて成形体とし成形体光沢値及び成形体外観評価及び成形体型再現性の評価を行った結果、実施例1と同等の良好な結果が得られた。得られた成形体の天面部を切り出し上記のインサート成形法に示す方法により一体射出成形を行った。その結果、一体射出成

50

形前と変わらない良好な光沢値を示す成形体が得られた。

【0085】

【表1】

	(C) 層	(A) 層	T ₁ -20 °C	T ₂ +35 °C	成形 方法	成形溫 度 °C	成形体 光沢値 評価	成形体 外観評 価	成形体 型再現 性
実施例1	C-1	A-1	9 2	1 3 9	マツチ	94	◎857	○	◎
実施例2	C-1	A-1	9 2	1 3 9	圧空	119	○684	○	○
実施例3	C-1	A-1	9 2	1 3 9	マツチ	139	○600	○	◎
実施例4	C-2	A-1	9 9	1 4 7	マツチ	109	○776	○	◎
実施例5	C-2	A-1	9 9	1 4 7	圧空	140	○651	○	◎
実施例6	C-3	A-1	1 3 6	1 4 7	圧空	140	○610	○	◎
実施例7	C-3	A-1	1 3 6	1 4 7	マツチ	136	○640	△	◎
実施例8	C-4	A-1	9 2	1 4 1	マツチ	99	◎858	○	◎
実施例9	C-4	A-1	9 2	1 4 1	圧空	99	◎828	△	○
実施例 10	C-4	A-1	9 2	1 4 1	圧空	139	○626	○	◎
実施例 11	C-1	A-2	9 1	1 3 9	マツチ	94	◎850	○	◎
比較例1	C-1	A-1	9 2	1 3 9	マツチ	84	◎900	×	—
比較例2	C-4	A-1	9 2	1 4 1	圧空	90	◎906	△	×
比較例3	C-4	A-1	9 2	1 4 1	圧空	149	×539	○	◎
比較例4	C-2	A-1	9 9	1 4 7	マツチ	149	×525	○	◎

10

20

30

40

【0086】

表1に示した実施例1～11の評価に示すように、T₁-20～T₂+35の温度範囲で成形した成形体は、R型再現性が良好で、成形体に変形等の外観不良が無く、高い光沢値を有する成形体が得られることが分かる。また、実施例11よりインサート射出成形後も良好な光沢値を有することがわかる。

【0087】

一方、比較例1のように成形時の熱成形用積層シートの温度が、T₁-20を下回ると成形体に大きな変形や破断が発生し不良となったり、比較例2のように型再現性が悪くなったりする。また、比較例3及び比較例4のようにT₂+35を超えると充分な光沢値が得られなくなることが分かる。

50

【 0 0 8 8 】

また、実施例 8 と実施例 9 を比較すると $T_1 - 20 \sim T_2 + 35$ の中においても、圧空成形法よりもマッチモールド法により成形された成形体が良好な外観及び型再現性を示し、よりすぐれた成形法であることが分かる。

【 0 0 8 9 】

以上の結果から、本発明の熱成形用積層シートの製造方法は、光沢値が高く、型再現性の良い成形体を提供できる優れた製造方法であることが分かる。

【 産業上の利用可能性】**【 0 0 9 0 】**

本発明の成形法により成形された成形体は、自動車関連部材、建材部材、家電品等の用途に使用される外装塗装不要の光沢値の高い鏡面状金属光沢を有する分野に有用である。 10

フロントページの続き

(51)Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
B 2 9 L 7/00 (2006.01)	B 2 9 L 7:00	
B 2 9 L 9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9:00	

F ターム(参考) 4F100 AB01B AK01A AK01D AK02A AK04C AK07C AK25A AK41A AK45A
AK74C AT00C BA03 BA04 BA07 BA10A BA10C DE05B EC18 EH66B
EJ42 GB33 GB81 HB00B JB12D JB16A JN21B JN24B
4F208 AA04 AA11 AA13 AA21 AB12 AC03 AF14 AG03 AR06 MA01
MB01 MG04 MK06