

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4765279号
(P4765279)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 9 C	51/00	(2006.01)	B 2 9 C 51/00
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36 1 0 2
G 0 3 G	7/00	(2006.01)	G 0 3 G 7/00 B
G 0 3 G	8/00	(2006.01)	G 0 3 G 8/00

請求項の数 2 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2004-236710 (P2004-236710)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成16年8月16日 (2004.8.16)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-51777 (P2006-51777A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成18年2月23日 (2006.2.23)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成19年7月19日 (2007.7.19)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	小林 智雄
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成型加工用シート及びその製造方法、画像形成方法、成型加工品の製造方法並びに成型加工品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体表面に少なくとも1層の耐光性、抗菌性及び、難燃性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層を有し、少なくとも前記機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} / \Omega$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有する成型加工用シートにおける前記機能性層の表面に電子写真法によってトナー画像を形成する画像形成工程と、

前記成型加工用シートに前記トナー画像を覆う保護層を設ける保護層形成工程と、

前記保護層の設けられた成型加工用シートをシート成型法により加工する加工工程と、
を有する成型加工品の製造方法。

10

【請求項2】

前記加工工程は、前記成型加工用シートに凹部を形成する工程であり、前記凹部を、充填物で埋める充填工程をさらに有する請求項1に記載の成型加工品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成型加工用シート及びその製造方法、画像形成方法、成型加工品の製造方法並びに成型加工品に関し、特に、立体ダミー物の製造に好適に用いられる成型加工用シート及びその製造方法、画像形成方法、成型加工品の製造方法並びに成型加工品に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、画像形成技術の発達に伴って、凹版印刷、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷及びスクリーン印刷などの様々な印刷法により、同一品質の画像を、大量かつ安価に形成する手段が知られている。そして、このような印刷法は、画像表示物（壁紙、広告表示板、時計表示板、工業製品などのスイッチ類、自動販売機のダミー缶など）の表面印刷にも多く用いられている。

【0003】

しかしながら、例えば上記スクリーン印刷は、印刷しようとする画像の数に応じた印刷版が多数必要であり、カラー印刷の場合には、さらにその色の数だけ印刷版が必要となっ 10
て、コストが割高になる。さらに場合によっては、作製した版を洗浄して保管しておかなくてはならず、保管場所も広いスペースを確保しておかなくてはならない。また、少しのデザイン変更があっても版を新たに作り、交換する必要があるなど、これら印刷方法は、少量多品種生産などのような対応には不向きである。

【0004】

これに対して、電子写真方式による画像形成（印刷）は、像担持体表面を一様に帯電させ、画像信号に応じて露光し、露光部分と非露光部分との電位差による静電潜像を形成させ、その後、前記帯電と反対（あるいは同一）の極性を持つトナーと呼ばれる色粉（画像形成材料）を静電現像させることにより、前記像担持体表面に可視画像（トナー画像）を形成させる方法で行われる。カラー画像の場合は、この工程を複数回繰り返すこと、ある 20
いは画像形成器を複数並配置することによりカラーの可視画像を形成し、これらを画像記録体に転写、定着（固定化：主に熱による色粉の溶融と冷却による固化）することによりカラー画像を得る方法で行われる。

【0005】

上述のように、電子写真方式では、電子データさえあれば、同じ画像を何度でも形成できるだけでなく、デザイン変更や異なる画像に対しても容易に対応でき画像形成することが可能である。また、像担持体表面のトナー画像は、ほぼ完全に画像記録体表面に転移させることができ、像担持体表面にわずかに残存するトナー画像も、樹脂ブレードやブラシ等により容易に除去することができるため、多品種少量生産に向けた印刷物を容易に作製 30
することが可能である。

【0006】

また、上記トナーは、通常、熱溶融性樹脂及び顔料、並びに場合によっては帯電制御剤などの添加剤を溶融混合し、この混練物を粉碎、微粒化して形成される。さらに、前記電子写真方式における静電潜像は、上記微粒化されたトナーに比べてかなり高い解像度を持っており、前記スクリーン印刷やインクリボンの熱転写方式の解像度と比べても十分な解像度が期待できる。

【0007】

カラー画像についても、カラートナーとしてシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの四原色を用い、これらを混合することにより、理論的に印刷と同様の色を再現できる。また、上記カラートナーでは、トナー樹脂と顔料とを比較的自由に配合できるため、トナー 40
による画像隠蔽性を増加させることは容易である。

【0008】

屋外での使用を想定した耐熱性、及び耐光性については、これまでほとんど検討されていないが、特に運転免許証等を車中の直射日光に当たる場所に置いておくと、色材として染料を用いている熱転写型の画像は退色してしまう。しかし、電子写真方式によるカラー画像の出力では、前記カラートナー中に、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各々の色に対応した耐光性に優れた顔料が使用されており、電子写真方式における画像記録体の耐光性は十分優れているものと考えられる。同様に、耐熱性のトナーを選択すれば、画像記録体の耐熱性も、屋外で使用できる程度になるものと考えられる。

【0009】

10

20

30

40

50

一方、現在もっとも多く使用されている各種ダミー缶などの基材（コア）はポリカーボネートシートであり、その理由は印刷特性に優れ、成型加工適性（凹凸処理）にも優れているためである。しかしながら、このポリカーボネートシートをそのまま電子写真に適應させると、シート表面が絶縁物のため、画像形成材料であるトナーが十分に転写できず、画質不良となってしまう。

【0010】

また、絶縁物のために静電気が発生し易く、トナー画像を飛び散らせて画質欠陥にさせたり、ごみを吸着させたり、シート間摩擦係数が大きすぎ、シート間で密着するためシート搬送性が悪く、電子写真装置内でシートが重送してしまう問題がある。

また、成型加工で用いられるような前記の比較的低温で軟化する樹脂シートを電子写真装置に使用して印字しようとする、定着工程において、定着温度がフィルムの軟化温度より高いため粘着性が発現し、定着装置に巻き付きジャムが発生する問題がある。さらに、画像形成材料が定着装置にオフセットしたりする場合がある。

【0011】

したがって、この仕様ではフィルムが単なる絶縁体なので、フィルム表面への画像形成材料の転写不良などが起こり、熱転写方式などと同様な解像度を得ることはできない。

従来、シート成型法に用いられるプラスチックシートとしては、例えば、硬質又は軟質ポリ塩化ビニル（PVC）シート、ポリプロピレン（PP）シート、ポリスチレン（PS）シート、ABSシート、ポリカーボネート（PC）シートなどがある。

これらの中でも、透明性に優れ、安価な硬質PVCシートが汎用されてきたが、最近では塩素原子を含まず、無毒性、透明性、表面光沢性に優れた非結晶状態のポリエチレンテレフタレート（A-PET）シートが熱成型用シートとして注目されている。A-PETシートは、シート押出し加工時に冷却ロールにて強制的に急速冷却して非結晶にして高透明性シートにしたものである。A-PETシートは、熱成型に優れ透明で、美しい容器が作れるが、成型時にシート温度が100℃付近から結晶化が進み、同時に白色化してくる難点を持ち、現在これら欠点を改善すべく、A-PETシートの多層化の提案がされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とし、従来の電子写真装置を大きく改造することなくそのまま使用して、比較的低温で軟化する成型加工用シート表面への高解像度の直接画像印字が可能であり、かつ、屋外使用においても十分な耐熱性、耐光性を有する高品質の画像を視認性よく形成することのできる安価な成型加工用シート及びその製造方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、成型加工用シートへの画像形成方法、成型加工用シートを用いた成型加工品の製造方法並びに成型加工品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意検討の結果、基体表面に設けられた機能性層の最表面の表面抵抗値を制御し、基体表面の材料を選択することで前記目的を達成することができることを見出した。また、画像を形成した面と反対側の面から前記基体を通して画像を目視した際に、当該画像が正転画像（通常イメージ）として見えるように、鏡像画像を形成する方法についても検討した。

【0014】

さらに、上記基体を介して画像を形成した面とは反対側の面に、各種機能を有する機能性層を形成することで、シート表面への各種加工を可能にした。加えて、機能性層にフィラーを含むことで、フィルム間摩擦係数を低下させ搬送性を向上させることができ、また、紫外線吸収剤や酸化防止剤を添加することで耐光性も改善される。環境対策としては、基材を非塩素系樹脂で構成し、これに対応した印字方法として画像定着方法について考慮

10

20

30

40

50

した。

【0015】

即ち、本発明は、

< 1 > 基体表面に少なくとも1層の機能性層を有する成型加工用シートであって、少なくとも前記機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有する成型加工用シートである。

【0016】

< 2 > 前記基体は少なくとも2層からなり、前記基体の少なくとも1層は、エチレングリコール、テレフタル酸及び1,4-シクロヘキサジメタノール成分を少なくとも共重合させたポリエステル樹脂を含む< 1 >に記載の成型加工用シートである。

10

【0017】

< 3 > 前記機能性層は、少なくとも樹脂とフィラーとを含有する画像受像層である< 1 >に記載の成型加工用シートである。

【0018】

< 4 > 前記樹脂は、ポリエステル樹脂である< 3 >に記載の成型加工用シートである。

【0019】

< 5 > 前記機能性層は、帯電制御剤、抗菌剤、紫外線吸収剤及び酸化防止剤から選択される少なくとも一種を含有する< 1 >に記載の成型加工用シートである。

20

【0020】

< 6 > 前記基体は透明である< 1 >に記載の成型加工用シートである。

【0021】

< 7 > 前記基体は、非塩素系樹脂により構成される< 1 >に記載の成型加工用シートである。

【0022】

< 8 > 前記基体の、前記画像受像層が設けられた面とは反対側の面には、光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層が設けられた< 3 >に記載の成型加工用シートである。

【0023】

< 9 > 前記機能性層の表面に、電子写真法によってトナー画像が形成された< 1 >に記載の成型加工用シートである。

30

【0024】

< 10 > 前記トナー画像は、鏡像で形成された< 9 >に記載の成型加工用シートである。

【0025】

< 11 > 前記トナー画像を保護するための保護層がさらに設けられた< 9 >に記載の成型加工用シートである。

【0026】

< 12 > 前記保護層は、白色である< 11 >に記載の成型加工用シートである。

40

【0027】

< 13 > 基体表面に少なくとも1層の機能性層を有し、少なくとも前記機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有する成型加工用シートの製造方法であって、前記基体表面に、前記機能性層を塗工液を用いて形成するにあたり、前記塗工液に使用される溶媒がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂に対して良溶媒であり、前記基体表面を溶解させながら前記機能性層を形成させる成型加工用シートの製造方法である。

【0028】

< 14 > 基体表面に少なくとも1層の機能性層を有し、少なくとも前記機能性層の最

50

表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有する成型加工用シートにおける前記機能性層の表面に、電子写真法によってトナー画像を形成する画像形成方法である。

【0029】

<15> 基体表面に少なくとも1層の耐光性、抗菌性及び、難燃性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層を有し、少なくとも前記機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有する成型加工用シートにおける前記機能性層の表面に電子写真法によってトナー画像を形成する画像形成工程と、前記成型加工用シートに前記トナー画像を覆う保護層を設ける保護層形成工程と、前記保護層の設けられた成型加工用シートをシート成型法により加工する加工工程と、を有する成型加工品の製造方法である。

10

【0030】

<16> 前記トナー画像は、絵柄、模様、文字及びこれら組み合わせである<15>に記載の成型加工品の製造方法である。

【0032】

<18> 前記加工工程は、前記成型加工用シートに凹部を形成する工程であり、前記凹部を、充填物で埋める充填工程をさらに有する<15>に記載の成型加工品の製造方法である。

20

【0033】

<19> 基体表面に少なくとも1層の機能性層を有し、少なくとも前記機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有し、前記機能性層の表面に電子写真法によって形成されたトナー画像を有する成型加工用シートと、前記トナー画像を覆う保護層と、を有してなる成型加工品である。

【0034】

<20> 加工された前記成型加工用シートの凹部を、充填物で埋めた<19>に記載の成型加工品である。

30

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、従来の電子写真装置を大きく改造することなくそのまま使用して、比較的低温で軟化する成型加工用シート表面への高解像度の直接画像印字が可能であり、かつ、屋外使用においても十分な耐熱性、耐光性を有する高品質の画像を視認性よく形成することができる安価な成型加工用シート及びその製造方法を提供することができる。さらに本発明は、成型加工用シートへの画像形成方法、成型加工用シートを用いた成型加工品の製造方法並びに成型加工品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】

【0036】

以下、本発明の成型加工用シート及びその製造方法、画像形成方法、成型加工品の製造方法並びに成型加工品について詳細に説明する。

40

<成型加工用シート>

本発明の成型加工用シートは、基体表面に少なくとも1層の機能性層を有し、少なくとも前記機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であり、かつ、前記基体の前記機能性層の設けられた側の面は、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有するものである。

【0037】

本発明の成型加工用シートは、基体の機能性層の設けられた側の面がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含有するものであれば特に限定されない。また

50

、基体全体あるいは基体の表面全体がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂からなることが好ましい。

【0038】

基体の機能性層の設けられた側の面がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含むことにより、本発明の成型加工用シートは、その作製に際して基体表面に塗工液を塗布して機能性層を形成する場合に、塗工液中に含まれる樹脂等と基体表面におけるポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂とを相溶させることができる。従って、基体表面と、この基体表面に接して設けられた機能性層とが強固に接着し、剥離を防止することができる。また、仮に剥離したとしても、界面部分できれいに剥離することができない。

10

【0039】

また、ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂は塗工液との相溶性に優れるのみならず、基材として用いることができる樹脂の中でも入手が容易で材料コストが安く、既存の装置を利用して成型加工用シートやこれを用いた成型加工品等の製造が容易であるというメリットがある。

【0040】

ポリカーボネートはビスフェノール類と炭酸とから得られる重縮合物であり、ポリアリレートはビスフェノールと芳香族ジカルボン酸との重縮合により得られるポリエステルである。ポリアリレートは主鎖中に剛直な芳香族環を高密度に含むのでポリカーボネートより耐熱性が一般的に高い。

20

【0041】

前記ビスフェノール類としては、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、ビスフェノールC(4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール))、ビスフェノールAP(4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール)、ビスフェノールZ(4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビス(3-メチルフェノール)、5,5'-(1-メチルエチリデン)(1,1'-ビフェニル)-2-オール、(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、3,3'-ジメチル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール)、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール))、4,4'-(1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール))、ビスフェノールS(4,4'-ビス(ジヒドロキシジフェニルスルホン)等が挙げられるが、ビスフェノールAのものが良く用いられている。また、これらは単独で使用しても良いし、2種以上混合して使用しても良い。

30

【0042】

芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、イタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アイコ酸二酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、ドデカン二酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これら原料は必ずしも1種類で用いる必要はなく、2種以上共重合しても良い。このなかで好ましい例としては、テレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分との混合物を用いると、得られるポリアリレートの熔融加工性及び総合的性能面で好ましい。かかる混合物のとき、その混合比は任意に選ぶことができるが、テレフタル酸成分/イソフタル酸成分 = 9/1 ~ 1/9 (モル比) が好ましく、特に熔融加工性及び性能のバランスの点で7/3 ~ 3/7 (モル比)、更には1/1 (モル比) がより好ましい。

40

【0043】

次に、上記に説明した本発明の成型加工用シートについて以下に説明する。

本発明の成型加工用シートは、基体表面に設けられた機能性層の最表面の表面抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} \ / \ \Omega$ の範囲であることが必要であり、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} \ / \ \Omega$ の範囲であることが好ましい。

【0044】

50

上記表面抵抗値が $1.0 \times 10^8 /$ に満たないと、特に、高温高湿時に画像記録体として使用される成型加工用シートの抵抗値が低くなりすぎ、例えば転写部材からの転写トナーが乱れる場合があり、また、表面抵抗値が $1.0 \times 10^{13} /$ を超えると、画像記録体として使用される成型加工用シートの抵抗値が高くなりすぎ、例えば転写部材からのトナーをフィルム表面に移行できず、転写不良による画像欠陥が発生する場合がある。

また、同様の理由により機能性層が基体の片面のみに設けられる場合には、基体の機能性層が設けられない側の基体表面の表面抵抗値が $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲であることが好ましく、 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} /$ の範囲であることが好ましい。

【0045】

なお、上記表面抵抗値は、23、55%RHの環境下で、円形電極（例えば、三菱油化（株）製ハイレスターIPの「HRプローブ」）を用い、JIS K6911に従って測定することができる。

また、成型加工用シートにおいて、片面のみが上記範囲の表面抵抗値を有する場合には、当該面は画像が形成される側の面であることが好ましい。

【0046】

基体表面に設けられた機能性層の最表面や基体表面の表面抵抗値を $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲内に制御するにあたっては、機能性層中に帯電制御剤として高分子導電剤、界面活性剤や導電性金属酸化物粒子等を添加したり、基体となるフィルム製造時に、界面活性剤、高分子導電剤や導電性微粒子などを樹脂中に添加したり、上記フィルム表面に界面活性剤を塗工したり、金属薄膜を蒸着したり、あるいは接着剤などに界面活性剤などを適量添加したりすることで調整することができる。

【0047】

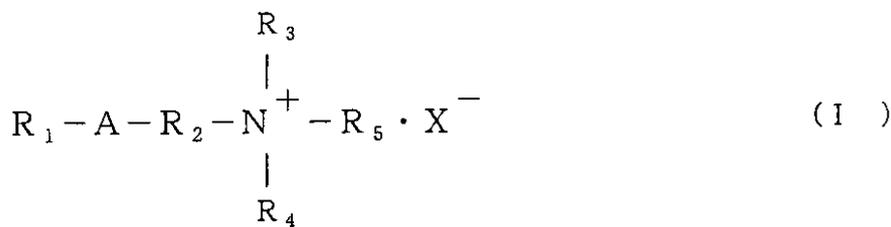
用いることのできる界面活性剤としては、例えば、ポリアミン類、アンモニウム塩類、スルホニウム塩類、ホスホニウム塩類、ベタイン系両性塩類などのカチオン系界面活性剤、アルキルホスフェートなどのアニオン系界面活性剤、脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤の中でも、昨今の電子写真用の負帯電型トナーと相互作用の大きいカチオン系界面活性剤が、転写性の向上に有効となる。

【0048】

カチオン系界面活性剤の中でも、4級アンモニウム塩類が好ましい。4級アンモニウム塩類としては下記の一般式（I）で代表される化合物が好ましい。

【0049】

【化1】



【0050】

式中、 R_1 は炭素数6～22までのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表し、 R_2 は炭素数1～6までのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表す。 R_3 、 R_4 、 R_5 は同一でも異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基を表す。脂肪族基とは、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基をいう。芳香族基とは、ベンゼン単環、縮合多環のアリール基を表す。これらの基は水酸基のような置換基を有してもよい。Aはアミド結合、エーテル結合、エステル結合、フェニル基を表すが、これは無くてもよい。 X^- は、ハロゲン元素、硫酸イオン、硝酸イオンを表し、これらのイオンは置換基を有してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

本発明の成型加工用シートの構成は、基体表面に少なくとも1層の機能性層を有するものであれば特に限定されない。以下に、本発明の成型加工用シートを、図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明の成型加工用シートの構成は以下に図示する構成のみに限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

図1は本発明の成型加工用シートの一例を示す概略斜視図である。図1に示す本発明の成型加工用シートは、基体10と、基体10表面に設けられた機能性層20と、から構成される。また、必要に応じて基体10の機能性層20が形成されていない側の面に、画像受像層をさらに有する構造としてもよい。

10

【 0 0 5 3 】

なお、図1において、機能性層20は、層構造を有するもの(塗工層)として表示されているが、この形状に限定されるものではなく、基体10の表面を機械的処理することで、直接基体10表面に機能性層20を設けてもよい。但し、本発明においては機能性層20が、基体10表面を機械的処理することにより形成される場合には、他の機能性層が基体10表面に別途設けられる。

【 0 0 5 4 】

本発明の成型加工用シートは、例えば透明性を有する基体10の表面に、画像を形成した面と反対側の面から基体10を通して画像を目視した際に、当該画像が正転画像(通常イメージ)として見えるように、反転画像(鏡像)を形成し、さらに、該反転画像が形成されていない側の面に、機能性層20を設ける構造を有する。つまり、図1に示すように、画像は矢印B側から形成され、矢印Aが示す面に光沢制御手段(機能性層20)が設けられる。かかる成型加工用シートによれば、基体において、画像が形成される面と、光沢制御手段が設けられる面とが異なるため、形成された画像品質に悪影響を与えることなく、同時に各種機能を制御することができる。

20

【 0 0 5 5 】

本発明の成型加工用シートに使用可能な基体10は、透明であることが望ましい。ここで、透明性とは、例えば、可視光領域の光をある程度、透過する性質をいい、本発明においては、少なくとも形成された画像が、画像が形成された面と反対側の面から基体10を通して目視できる程度に透明であればよい。

30

【 0 0 5 6 】

基体10としては、本発明の成型加工用シートのように、基体10の表面がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂を含む場合において、基体10が2層以上の層からなる構成を有するような場合には、ポリカーボネートシートおよび/またはポリアリレートシートと、以下に示すようなプラスチックフィルムとから構成されてもよい。

【 0 0 5 7 】

このようなプラスチックシートとしては、例えば、OHPフィルムとして使用できるような光透過性のあるフィルムである、ポリエステルフィルム、ポリアセテートフィルム、三酢酸セルローズフィルム、ナイロンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリサルホンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリフェニレンエーテルフィルム、シクロオレフィンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム、セロハン、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂フィルムなどを用いることができる。

40

【 0 0 5 8 】

また、ポリエステルフィルムの中では、特に、PET(ポリエチレンテレフタレート)のエチレングリコール成分の半分前後を1,4-シクロヘキサンメタノール成分に置き換えたPET-Gと呼ばれるものや、前記PETにポリカーボネートを混ぜアロイ化させたもの、さらに二軸延伸しないPETで、A-PETと呼ばれる非晶質系ポリエステル等が好適に用いられる。

【 0 0 5 9 】

50

上記に列挙したようなプラスチックフィルム材料は、塩素を含まない基材としての使用を考慮し、さらなる材料として、前記ポリスチレン系樹脂フィルム、ABS樹脂フィルム、AS（アクリロニトリル-スチレン）樹脂フィルム、またPETフィルムや、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂フィルムに、ポリエステルやEVA等のホットメルト系接着剤が付加されているフィルム等も好ましく用いることができる。

基体10が非塩素系樹脂により構成されることにより、成型加工用シート等の燃焼によるダイオキシンの発生を抑えることができる。

【0060】

本発明においては、基体は少なくとも2層からなり、前記基体の少なくとも1層は、エチレングリコール、テレフタル酸及び1,4-シクロヘキサジメタノール成分を少なくとも共重合させたポリエステル樹脂（PET-G）を含むことが好ましい。PET-Gはそれ自身がヒートシール性を持つために、画像を保持したフィルムとのラミネート後の接着性に優れる。そのため、そのフィルムとコア基材シート間に画像を挿入したり、ホログラム印刷物を挟むことで、画像の改ざんなどがしにくく、セキュリティに優れたものができる。

10

【0061】

また、ポリカーボネートフィルムおよび/またはポリアリレートフィルムと組み合わせる材料としては既述したプラスチックフィルム以外に、透明性を有する他の樹脂や、透明性を有するセラミックが使用でき、また、これらに顔料や染料などが添加され着色されていてもよい。また、基体10は、フィルム状、板状であってもよいし、可とう性を有しない程度、または、基体10としての要求に必要な強度を有する程度に厚みを有する形状であってもよい。

20

【0062】

機能性層20は、光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性、及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有するものであることが好ましい。具体的には、基体10の表面に対し、光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性、導電性、さらに好ましくは耐湿性、耐熱性、撥水性、耐磨耗性及び耐傷性などの様々な機能を付加および/または向上させるために設けられる。これにより、機能性層20を有する成型加工用シートは、様々な使用条件に対して耐性を有することができる。

機能性層20には、帯電制御剤、抗菌剤、紫外線吸収剤及び酸化防止剤から選択される少なくとも一種を含有させることが好ましい。帯電制御剤は加工時の静電気などによる異物の吸着防止（歩留まり確保）など、抗菌剤は得られた加工品を清潔に保つ、紫外線吸収剤及び酸化防止剤は紫外線光線や大気中での色材劣化（退色）防止などの効果がある。

30

【0063】

以下、特に、光沢性の制御に対しての機能性層20を例示して説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

光沢性の制御は、基体10の表面に形成された画像の「ギラツキ」を抑制し、どの角度から見ても視認性が向上するように行われる。光沢性を制御する機能性層20としては、例えば、図1に示すように、基体10の表面に設けられた光沢制御層から構成されてもよいし、基体10の表面に、直接光沢性を制御する機械的処理を施すことで基体10が光沢制御機能を有するよう設けられてもよい。

40

【0064】

上記基体10の表面に、直接光沢性を制御する機械的処理を施す方法としては、機械的手段を用いて、基体10の表面に凹凸を形成する方法がある。基体10の表面に深さ3~30μm程度の凹凸が形成されると、その基体の表面に光散乱が生じることになり、凹凸のサイズ、粗さ、深さ等を変化させることで、所望の光沢性処理を行うことができる。前記機械的手段としては、サンドブラスト法、エンボス法、プラズマエッチング法や、その他の公知の機械的表面処理方法を使用することができる。

【0065】

サンドブラスト法は、有機樹脂、セラミック及び金属などの不定形、または定型粒子を

50

砥粒として、材料表面に連続して叩き付けることにより、表面を粗面化する方法である。エンボス法は、予め、凹凸を形成した型を作製し、これと材料とを接触させることにより、型の凹凸を材料表面に転写する方法である。プラズマエッチング法は、プラズマ放電による分子解離の結果、発生する励起分子、ラジカル、イオンなどを利用してエッチングする方法である。エッチングは、生成する励起種と材料との反応によって生成される揮発性化合物の蒸発によって進行する。

【 0 0 6 6 】

光沢性を制御する機能性層 20 が光沢制御層として構成される場合、当該光沢制御層は、ポリマーの相分離を利用することで形成することができる。これは、光沢制御層を形成する樹脂の中に、これと相溶性のない樹脂を添加し、層形成後、乾燥中に相分離を発生させ、それによって表面に凹凸を発生させる方法である。相溶性のない樹脂の種類、添加量、乾燥条件などを制御することにより、相分離の状態を変化させることができ、これにより表面の凹凸が制御され、結果として、表面の光沢性を制御することができる。

10

【 0 0 6 7 】

また、光沢性を制御する機能性層 20 が光沢制御層として構成される場合、当該光沢制御層は、少なくとも、結着剤とフィラーとから構成されてもよい。光沢制御層に含有する結着剤としては樹脂を使用することができる。この樹脂としては、基体との親和性、材料選択の多様性、安定性、コスト、作製工程の容易さなどから画像形成材料(トナー)で用いられている熱溶融性樹脂で構成されていることが好ましい。光沢制御層の膜厚は皮膜形成の安定性のために 0.01 ~ 20 μm の範囲であることが好ましく、フィラーを安定的に内包し、基体との接着性を確保するために 0.1 ~ 5 μm の範囲であることがより好ましい。

20

【 0 0 6 8 】

光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも 1 つの機能を有する機能性層や後述する画像受像層としての機能性層等に用いる熱溶融性樹脂は、画像形成材料として用いられてものであれば、特に制限なく利用できるが、例えば、スチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の - 不飽和脂肪酸モノカルボン酸のエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；イソプレン、2 - クロロブタジエン等のジエン系モノマー類；等のうちの 1 種又は 2 種以上を重合させて得られる単独重合体あるいは共重合体を例示することができる。

30

これらの中では、特にスチレン類、 - 不飽和脂肪酸モノカルボン酸のエステル類等が好ましく用いられる。

【 0 0 6 9 】

さらに、本発明で使用し得る熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン樹脂等を単独もしくは混合した形で用いることもできる。

40

上記ポリエステルは、多価ヒドロキシ化合物と多塩基性カルボン酸またはその反応性酸誘導体との反応によって製造することができる。ポリエステルを構成する多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール等のジオール類；水素添加ビスフェノール A、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール A 等のビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物；その他の 2 価アルコール、ビスフェノール A 等の 2 価フェノール等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

50

また、前記多塩基性カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸（イソフタル酸、テレフタル酸）、その他の2価カルボン酸、あるいはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性酸誘導体などがあげられる。これらの2価のヒドロキシ化合物及びカルボン酸に加えて、得られる熱可塑性樹脂をテトラヒドロキシフラン不溶物が生じない程度に非線形化するために、3価以上の多価ヒドロキシ化合物および/または3価以上の多塩基性カルボン酸を加えることもできる。

【0071】

これらの中で特に望ましいのは、2価のカルボン酸としてフタル酸を用い多価ヒドロキシ化合物として、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとを用い、所定の組成比で重縮合させた線状飽和ポリエステル樹脂である。上記組成比としては、テレフタル酸とイソフタル酸とをモル比で1：1程度、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとをモル比で7：3～1：9の範囲とし、2価のカルボン酸と多価ヒドロキシ化合物とを約1：1で混合して重合させたものが望ましい。

10

【0072】

さらに、光沢制御層を構成する樹脂は、その被膜強度を上げるために、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、電子線硬化樹脂などの硬化性樹脂から構成されていてもよい。

上記熱硬化性樹脂としては、加熱すると硬化（不溶化）する樹脂として通常知られているものを適用できる。例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アクリルポリオールをイソシアネートで硬化させた樹脂、ポリエステルポリオールをメラミンで硬化させた樹脂、及びアクリル酸をメラミンで硬化させた樹脂等である。また熱硬化性樹脂の構成成分であるモノマーを組み合わせ用いてもよい。

20

【0073】

その他に、熱可塑性樹脂でも架橋によって硬化し耐熱性を有する樹脂であれば、本発明における熱硬化性樹脂として用いることができる。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化性アクリル樹脂を使用することが好ましい。当該熱硬化性アクリル樹脂は、少なくとも1種のアクリル系単量体、あるいはアクリル系単量体及びスチレン系単量体を重合してなる共重合体を、メラミン系化合物、イソシアネート系化合物によって架橋させたものである。

30

【0074】

上記アクリル系単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステアリル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリロニトリル；アクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等のアミノ基含有ビニルモノマー；等を使用することができ、またスチレン系単量体としては、スチレン、
-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-エチルスチレン等を使用することができる。

40

【0075】

また、硬化が熱硬化に限られないが、硬化性シリコーン樹脂も好ましく用いることができる。一般に、シリコーン樹脂は、その分子構造により、シリコーンオイルやシリコーンゴム等の材料となる直鎖状構造をとるシリコーン樹脂と、3次元に架橋した構造のシリコーン樹脂とに分類される。また、離型性、接着性、耐熱性、絶縁性及び化学的安定性等の諸性質は、シリコン原子に結合している分子（有機分子）やその重合度等によって決定される。本発明で使用可能な硬化性シリコーン樹脂は、前記3次元に架橋した構造のシリコーン樹脂である。該3次元に架橋した構造のシリコーン樹脂は、通常、多官能性（3官能性、4官能性）単位から重合され、架橋構造を持つ。

【0076】

50

なお、前記直鎖状構造をとるシリコーン樹脂には、分子量が低く、シリコーンオイルとして、絶縁油、液体カップリング、緩衝油、潤滑油、熱媒、撥水剤、表面処理剤、離型剤、消泡剤等に利用されるものや、加硫剤等を添加後、加熱硬化によって、分子量（シロキサン単位）5000～10000程度に重合されたシリコーンゴム等があるが、前記硬化性シリコーン樹脂としては適切でない。

【0077】

前記硬化性シリコーン樹脂は、その分子量単位によって、有機溶媒に溶解可能で比較的低分子量であるシリコーンワニスと、高重合度のシリコーン樹脂等とに分類される。また、前記硬化性シリコーン樹脂は、生成段階における硬化反応によって、縮合型、付加型、放射線型（紫外線硬化型、電子線硬化型）等に分類される。また、塗布形態によっては、溶剤型、無溶剤型等に分類される。

10

【0078】

上記硬化反応を支配する因子としては、反応基種類、反応基数、硬化時間、温度、照射エネルギー等が挙げられる。また、当該硬化反応を制御する方法としては、例えば、単官能性や2官能性のポリジメチルシロキサンや、反応抑制剤（アセチレンアルコール類、環状メチルビニルシクロシロキサン、シロキサン変性アセチレンアルコール類等）等を添加する方法や、触媒量、反応温度、反応時間、UV照射強度等を調整する方法等が挙げられる。このように硬化反応を制御することにより、硬化性シリコーン樹脂の分子量、反応基としてのシラノール残存量等を調節することができるため、離型性、硬さ、接着性、表面硬度、透明性、耐熱性、化学的安定性等を自由に制御することが可能となる。

20

【0079】

また、前記硬化性シリコーン樹脂を硬化させる段階では、基体10と、該硬化性シリコーン樹脂との間に強固な結合が形成される。したがって、基体10の表面に形成される前記光沢制御層は、基体10に対して優れた接着強度を有するため、基体10から剥離することがない。

【0080】

前記光硬化性樹脂を用いた組成物としては、例えば、分子中にビニル基等の反応性二重結合を有する化合物（低分子量物に限らず、高分子をも含む）と、光硬化に必要な開始剤と、紫外線吸収剤などの下地（着色層、場合により基体層）保護材料と、さらに、必要によりシート保持性改良のための樹脂などの高分子量物と、を主成分とするものが挙げられる。

30

【0081】

前記電子線硬化性樹脂を用いた組成物としては、例えば、分子中にビニル基等の反応性二重結合を有する化合物と、下地保護材料（紫外線吸収剤）と、必要により樹脂と、を主成分とするものが挙げられる。

上記分子中に反応性二重結合を有する化合物としては、（メタ）アクリロイル基を有する、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレートなどの1官能タイプや、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能タイプがある。また、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、ポリアルキドアクリレート、ポリオールアクリレートなどのオリゴマー等もある。さらに、ビニル基やアリル基を有する、例えば、スチレンモノマー、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、ペンテン、ヘキセン、不飽和化合物等がある。

40

【0082】

50

これらの化合物には、さらに、光沢制御層の密着性や下地保護材料との相溶性を改善のために、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基等の極性基を導入されることがある。

【0083】

光硬化用重合開始剤は、特に、紫外線で硬化させる場合に添加される。この光硬化用重合開始剤は通常光開始剤といわれるもので、例えば、ベンゾインアルキルエーテル系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系などの光開始剤が好適に用いられる。上記ベンゾインエーテル系としては、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等がある。アセトフェノン系としては、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等がある。ベンゾフェノン系としては、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジベンゾスベレノン等がある。チオキサントン系としては、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルアントラキノン等がある。

10

【0084】

上記光開始剤は、前記反応性二重結合を有する化合物100質量部に対して、0.05~10質量部、好ましくは0.1~5質量部の範囲で添加される。また、光開始剤は1種に限らず、2種以上を併用してもよい。

20

【0085】

前記下地保護用、特に耐光性の材料としては、市販されている紫外線吸収剤等を用いることができる。添加する材料は、組成物中での分散安定性が良好で、かつ、光の照射で変性しないものより選ばれる。例えば、有機系の材料ではフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系；2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系；等の材料が挙げられる。

30

また、無機系の材料としては酸化亜鉛、酸化チタンの酸化物微粒子、その他、酸化鉄、酸化セリウムなどの金属酸化物微粒子が挙げられる。

【0086】

上記紫外線吸収剤としては、特に前記有機系材料が好ましく、前記反応性二重結合を有する化合物100質量部に対して、0.01~40質量部、好ましくは0.1~25質量部の範囲で添加される。また、紫外線吸収剤は、下地保護を良好にするために1種に限らず、2種以上を併用することが好ましい。

40

また、場合によってはヒンダードアミン系光安定剤や酸化防止剤を添加することも好ましい。

【0087】

前記下地保護用の別の耐光性材料としては、市販されている酸化防止剤等を用いることができる。添加する材料は、紫外線吸収剤同様組成物中での分散安定性が良好で、かつ、光の照射で変性しないものより選ばれる。例えば、リン酸系、イオウ系、フェノール系、ヒンダードアミン系酸化防止剤などが挙げられる。

【0088】

リン酸系酸化防止剤としての具体例としてはトリメチルホスファイト、トルエチルホス

50

ファイト、トリ - n - ブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、トリセチルホスファイト、ジラウリルハイドロジエンホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、4, 4' - ブチリデン - ビス[3 - メチル - 6 - t - (ブチル)フェニル - ジ - トリデシル]ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジトリデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビスノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、テトラ(トリデシル) - 4, 4' - イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがある。

10

【0089】

リン酸系酸化防止剤の3価の有機リン化合物としては、公知のものが総て使用でき、例えば特公昭51-40589号、同-25064号、同50-35097号、同49-20928号、同48-22330号、同51-35193号各公報等に記載されるものも使用できる。

【0090】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。3, 3' - チオジプロピオン酸 - ジ - n - ドデシル、3, 3' - チオジプロピオン酸 - ジ - ミリスチル、3, 3' - チオジプロピオン酸 - ジ - n - オクタデシル、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、ペンタエリスリトール - テトラキス - (ラウリル、ウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル - 3, 3' - チオジプロピオネート、3, 3' - チオジプロピオン酸ジメチル、チオグリコール酸オクタデシル、フェノチアジン、3, 3' - チオジプロピオン酸、チオグリコール酸 - n - ブチル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸 - 2 - エチルヘキシル、チオグリコール酸イソオクチル、チオグリコール酸 - n - オクチル、ジ - t - ドデシル - ジサルファイド、n - ブチルサルファイド、ジ - n - アミルジサルファイド、n - ドデシルサルファイド、n - オクタデシルサルファイド、p - チオクレゾールなどがある。

20

【0091】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール(BHT)、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 4 - ジ - メチル - 6 - t - ブチルフェノール、ブチルヒドロキシフェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ビスフェノールA、DL - トコフェロール、スチレン化フェノール、スチレン化クレゾール、3, 5 - ジ - t - ブチルヒドロキシベンズアルデヒド、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシメチルフェノール、2, 6 - ジ - s - ブチルフェノール、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール、o - n - ブトキシフェノール、o - t - ブチルフェノール、m - t - ブチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、o - イソブトキシフェノール、o - n - プロボキシフェノール、o - クレゾール、4, 6 - ジ - t - ブチル - 3 - メチルフェノール、2, 6 - ジメチルフェノール、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェノール、3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオニック酸ステアリルエステル、2, 4, 6 - トリ - t - ブチルフェノール、2, 4, 6 - トリメチルフェノール、2, 4, 6 - トリス(3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル)メシチレン、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2 - チオ - ジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2 - チオビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルフォスフェートル、o - n - プロボキシフェノール、o - クレゾール、4, 6 - ジ - t - ブチル

30

40

50

- 3 - メチルフェノール、2, 6 - ジメチルフェノール、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルフォスフェート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルベンゼン、n - オクタデシル - 3 - (3', 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2 - t - ブチル - 6 (3' - t - ブチル - 5' - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、4, 4' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ハイドロキノン、2, 5 - ジ - t - ブチルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノンなどがある。

【0092】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、1 - { 2 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロフェニル) プロピオニルオキシ] エチル } - 4 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピリジン、8 - ベンジル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 3 - オクチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ [4, 5] ウンデカン - 2, 4 - ジオン、ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール、テトラキス (2, 2, 6, 6 - テト - テトラメチル - 4 - ピペリジル / デシル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレートなどがある。

【0093】

これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

【0094】

また、難燃性の制御は、制御面側から加えられる燃焼炎に対して耐性を示すように行われる。難燃性材料としては、ハロゲン系、リン系、無機系難燃剤などの添加型難燃剤を用いることが出来る。

【0095】

ハロゲン系難燃剤としては、テトラブromoビスフェノールA (T B A)、ヘキサブromoベンゼン、デカブromoジフェニルエーテル、テトラブromoエタン (T B E)、テトラブromoブタン (T B B)、ヘキサブromoシクロデカン (H B C D) などの臭素系、及び塩素化パラフィン、塩素化ポリフェニル、塩化ジフェニル、パークロロペンタシクロデカン、塩素化ナフタレンなどの塩素系が挙げられ、これらは、三酸化アンチモンなどと併用することにより、より効果を発揮する。

【0096】

リン系難燃剤としては、トリクレジルフォスフェート、トリ (- クロロエチル) ホスフェート、トリ (ジクロロプロピル) ホスフェート、トリ (ジブromoプロピル) ホスフェート、2, 3 - ジブromoプロピル - 2, 3 - クロロプロピルホスフェートなどを挙げる事ができる。

【0097】

無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムリン酸エステルもしくはハロゲン化リン酸エステルなど、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化スズの水和物、硼砂などの無機金属化合物の水和物、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム - カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、赤リンなどが挙げられるが、中でも、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属化合物の水和物、特に、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムは難燃効果が高く、経済的にも有用である。

10

20

30

40

50

【0098】

上記無機系難燃剤の好ましい粒径は、種類によって異なるが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムにおいては、平均粒径が20 μm以下、好ましくは10 μm以下が好ましい。

【0099】

これらの難燃剤はそれぞれ単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。

【0100】

難燃剤として、ハロゲン系やリン系難燃剤を選択した場合は、樹脂100質量部に対して、これらの難燃剤総量が5～50質量部の範囲で配合されることが好ましく、6～40質量部の範囲で配合されることがより好ましい。難燃剤の配合量が、5質量部未満では、高度の難燃化が難しく、一方、50質量部を越える量を配合しても難燃化は余り改良されず、不経済となるという問題を有する。

10

【0101】

一方、難燃材料として、無機系難燃剤を選択した場合は、樹脂100質量部に対して、無機系難燃剤が30～200質量部の範囲で配合されることが望ましく、40～150質量部の範囲で配合されることがより好ましい。無機系難燃剤の配合量が30質量部未満では、無機系難燃剤単独では十分な難燃化が難しいので、有機系難燃剤の併用が必要となる。一方、200質量部を越える量を配合した場合には、耐摩耗性が劣り、耐衝撃強度の低下などの機械的強度の低下、可撓性がなくなり、かつ低温特性が劣る。

20

無機系難燃剤は、燃焼したときにハロゲンガスなどの有害ガスの発生が無いという利点を有するため、難燃剤として特に有用である。

【0102】

前記シート保持性改良材としての高分子量物は、シートの取り扱い性(可撓性)改善やシート表面のタック改善のために添加する反応性二重結合を持たないもので、二重結合を有する化合物と相溶性の良好な材料が選定される。例えば、二重結合を有する化合物がウレタン骨格で(メタ)アクリロイル基を有するものであれば、メチルメタクリレートからなるアクリル樹脂やポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などを用いることができる。上記高分子量物選択の目安としてはSP(ソルビリティパラメータ)値があり、この値の近い材料の組合せが好ましい。この高分子量物としては、上記のほかに、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が用いられる。

30

【0103】

これらの高分子量物には、さらに、光沢制御層の基体との密着性や下地保護材料との溶解性を改善するために、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基などの極性基を、導入することがある。また、光沢制御層には必要に応じて過酸化物が添加され得る。当該過酸化物としては通常の有機過酸化物が用いられ得るが、より好ましくは常温での貯蔵安定性の面から、分解温度が100 以上の有機過酸化物である。

【0104】

具体的には、例えば、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシアセテート等が挙げられる。上記過酸化物の添加量は、前記(メタ)アクリロイル基を有する低分子量物100質量部に対して、0.5～5.0質量部の範囲であることが好ましい。また、過酸化物は1種に限らず、2種以上を併用してもよい。これらの過酸化物の添加によって、光の照射で硬化しにくい部分をさらに熱硬化することができる。

40

【0105】

また、光沢制御層を構成する結着剤としては、前記樹脂の代わりに水溶性の結着剤を使用することもできる。該水溶性の結着剤としては、酸化澱粉、燐酸エステル化澱粉、カチオン化澱粉、自家変成澱粉及び各種変性澱粉、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、ヒドロキシルエチルセルロース、メ

50

チルセルロース、ポリビニルアルコールまたはその誘導体などの水溶性高分子が使用される。これら水溶性高分子は、目的に応じて数種類を混合して使用することが可能である。

【0106】

光沢制御層には、さらに必要に応じて少量の顔料、染料等の着色剤や硬度を高めるための高硬度の微粒子材料が添加される。上記着色剤としては、塗料で用いられる顔料、染料を使用し得る。該顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、シアニン系顔料、キナクリドン系顔料などがある。上記染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、スチルベンゼン系染料などがある。また、アルミフレーク、ニッケル粉、金粉、銀粉などの金属粉等を着色剤として用いてもよい。これらの材料はできるだけ微粒子のものが好ましい。また、硬度を高めるための材料としては、必要により、微粒子（体積平均粒子径：20nm以下）の酸化チタンやシリカ、ダイヤモンド等が用いられる。これらの着色剤等を添加した場合は、前記光開始剤としては、着色剤の吸収の少ない波長の光で開始反応を行うものを用いることが好ましい。

10

【0107】

以下に、光沢制御層に関し、アクリル系を中心とした材料の組合せの例について示す。その他の系についても同様に材料を組み合わせることができる。

I：(a)重量平均分子量が20,000~1,000,000の範囲であり常温で固体状のアクリル樹脂と、(b)分子中に二重結合を有する低分子量物と、(c)光開始剤とを主成分とする光硬化性の光沢制御層。

II：(d)分子中に水酸基、アミノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を複数有し、重量平均分子量が20,000~1,000,000の範囲であり常温で固体状のアクリル樹脂と、(b)分子中に二重結合を有する低分子量物と、(c)光開始剤と、(e)イソシアネート系架橋剤、メラミン系架橋剤及びエポキシ系架橋剤からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤とを主成分とする光硬化性の光沢制御層。

20

III：(f)分子中に反応性二重結合を複数有し、重量平均分子量が20,000~1,000,000の範囲であり常温で固体状のアクリル樹脂と、(b)分子中に二重結合を有する低分子量物と、(c)光開始剤とを主成分とする光硬化性の光沢制御層。

IV：(g)分子中に水酸基、アミノ基及びカルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基と反応性二重結合を複数有し、重量平均分子量が20,000~1,000,000であり常温で固体状のアクリル樹脂と、(b)分子中に二重結合を有する低分子量物と、(c)光開始剤と、(e)イソシアネート系架橋剤、メラミン系架橋剤及びエポキシ系架橋剤からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤とを主成分とする光硬化性の光沢制御層。

30

【0108】

なお、電子線硬化性の光沢制御層は、例えば、上述の光硬化性樹脂を用いた光沢制御層の配合から光開始剤を除いたものが用いられる。

【0109】

上記光沢制御層の配合中に示された(a)重量平均分子量が20,000~1,000,000であり常温で固体状のアクリル樹脂は、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルと、スチレン誘導体モノマー等やマレイン酸系モノマーとを反応開始剤(各種過酸化物や連鎖移動剤など)の存在下で共重合させて得ることができる。

40

【0110】

上記光沢制御層の配合中に示された(d)分子中に水酸基、アミノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を複数有し、重量平均分子量が20,000~1,000,000であり常温で固体状のアクリル樹脂は、例えば、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、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)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、2-アミノエチル(メタ)アクリ

50

レート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー等のうち、少なくとも1種の官能基を有するモノマーと、その他の(メタ)アクリル酸エステルやスチレン誘導体モノマーやマレイン酸系モノマー等とを反応開始剤(各種過酸化物や連鎖移動剤など)の存在下で共重合させて得ることができる。

【0111】

上記光沢制御層の配合中に示された(f)分子中に反応性二重結合を複数有し、重量平均分子量が20,000~1,000,000であり常温で固体状のアクリル樹脂、及び(g)分子中に水酸基、アミノ基及びカルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基と反応性二重結合を複数有し、重量平均分子量が20,000~1,000,000,000であり常温で固体状のアクリル樹脂は、例えば、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸と；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)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと；2-アミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと；2-(1-アジリジニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-アジリジニル)ブチル(メタ)アクリレート等アジリジニルを有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー等のうち、少なくとも1種の官能基を有するモノマーと、その他の(メタ)アクリル酸エステルやスチレン誘導体モノマーやマレイン酸系モノマー等とを反応開始剤(各種過酸化物や連鎖移動剤など)の存在下で共重合させて得ることができる官能基を有するアクリル系共重合体に、上記官能基を有するモノマーを付加することによって得ることができる。

【0112】

これらのアクリル樹脂(a)、(d)、(f)、(g)の重量平均分子量(Mw)は、反応開始剤を用いて重合反応を行う際の条件により変化させることが可能である。本発明に用いられるアクリル樹脂は、その重量平均分子量が20,000~1,000,000の範囲のものが好ましく使用される。重量平均分子量が20,000を下回ると、ラミネートフィルムの貼付作業時の延伸に対して十分な伸びが得られず、クラックが発生するおそれがある。重量平均分子量が1,000,000を上回ると、樹脂の溶剤への溶解がしにくくなり、光硬化性樹脂組成物から光沢制御層を作製することが困難となる。例えば、溶剤キャストイングによって光沢制御層を作成する場合には、溶剤粘度が高くなるので樹脂を低濃度でしかキャストイングできず、そのため光沢制御層の膜厚を厚くすることが難しくなる。

【0113】

これらのアクリル樹脂は、光沢制御層硬化後の硬度と耐擦傷性との関係からTg(ガラス転移点)が-20~100の範囲のものが好ましい。しかし、余り高くない表面硬度、例えば、鉛筆硬度法での硬度で2B以下(23)の場合や、光沢制御層の伸びが殆ど必要でない場合は、これら範囲外であっても適用可能である。アクリル樹脂は、前記の分子量範囲であれば異なる種類のを組み合わせて用いてもよい。上記アクリル樹脂(d)、(g)は、水酸基、アミノ基及びカルボキシル基等の官能基を有するため、上記架橋剤によって架橋され、そのことによりシートの可撓性を向上することができる。

【0114】

上記アクリル樹脂(d)、(g)の官能基価{OH基価とNH₂基価(NH₂:重合時添加するNH₂基の量をOH価と同様の計算もしくは、NH₂基を亜硝酸と反応させOH基に変えて定量したものと)とCOOH基価(COOH価:重合時添加するCOOH基の量をOH価と同様の計算もしくは、COOH基をKOHで滴定した値)}の総和が2~50の範囲であるのものが好ましい。官能基価が2未満であると、光沢制御層の可撓性の向上が望めない場合がある。また、官能基価が50を超えると、十分な光沢制御層の伸びが得られない場合がある。しかし、光沢制御層の伸びが殆ど必要でない場合や、光沢制御層の可撓性が十分である場合は、これら範囲外であっても適用可能である。

【0115】

10

20

30

40

50

また、これらアクリル樹脂材料は、アクリル樹脂の反応性部分をブロックまたは、櫛形にしたブロック共重合体として用いることもできる。この場合、これら反応性アクリル樹脂材料とブロック化する材料としては、アクリル系はもちろんのこと、スチレン系、マレイン酸系、イミド系材料などのアクリルと相溶性のよい材料の他に、シリコン系、フッ素系材料など、ブロック化できる材料ならどれとの組合せでも構わないものである。この場合、これらの材料の重量平均分子量を前記範囲内として用いる方法と、前述の反応性アクリル樹脂にこれらのブロック重合体をブレンドして用いる方法とがある。

【0116】

上記光沢制御層の配合中に示された(b)分子中に二重結合を有する低分子量物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの1官能タイプや、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチルプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能タイプなどが挙げられる。

10

【0117】

また、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、ポリアルキドアクリレート、ポリオールアクリレート等のオリゴマー等もある。これらの低分子量物は、更に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有してもよい。

20

【0118】

上記(e)のイソシアネート系架橋剤とは、分子内に2個以上のイソシアネート基を持つイソシアネート化合物で、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスファイト、P-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の単量体又は、これら単量体のトリメチロールプロパン付加体、イソシアヌレート変性体、ピウレット変性体、カルボジイミド変性体、ウレタン変性体、アロファネート変性体等を挙げることができる。

30

【0119】

また、上記(e)のメラミン系架橋剤とは、メラミンをはじめ尿素、チオ尿素、グアニジン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジシアンジアミド、グアナミン等の多官能のアミノ基を有する材料とホルムアルデヒドを反応させたトリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ジメチロール尿素ジメチロールグアニジン、ジメチロールアセトグアナミン、ジメチロールベンゾグアナミン等をブチルアルコールやプロピルアルコール等のアルコールと反応させたエーテル化メラミン樹脂のことである。

40

【0120】

さらに、上記(e)のエポキシ系架橋剤とは、エポキシ基を複数含む多価アルコールのグリシジル化合物のことであり、ルイス酸触媒とともに用いられる。このルイス酸としては、反応を遅らせるためにマイクロカプセル化しているものが好ましい。例えば、ブタジエンジオキsid、ヘキサジエンジオキsidやフタル酸のジグリシジルエステル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテルアミン、アニリンのジグリシジルエーテル、フェレンジアミンのテトラグリシジルエーテル、スルホンアミドのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル等のグリシジル化合物やポリエーテル変性ジグリシジル、ポリエステル変性ジグリシジル、ウレタン変性ジグリシジル化合物(重合体)やビニ

50

ルシクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド等を挙げることができる。

【0121】

これら架橋剤の添加量は、アクリル樹脂の官能基価：架橋剤の官能基価が、1：0.7～1.3程度となる量であることが好ましい。しかし、実際は用いるアクリル樹脂との反応性によりアクリル樹脂の官能基と架橋剤同士、例えば、メラミン系架橋剤同士、メラミン系架橋剤とエポキシ系架橋剤等の反応が起こるので予備実験を行ってから決定することが好ましい。

【0122】

一方、光沢制御層を構成するフィラーは限定されるものではないが、有機樹脂粒子から構成されるものの場合、具体的には、スチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の - 不飽和脂肪酸モノカルボン酸のエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；イソプレン、2 - クロロブタジエン等のジエン系モノマーの少なくとも1種を重合させて得られる単独重合体あるいは共重合体を例示することができる。

【0123】

これらの中で、スチレン類、 - 不飽和脂肪酸モノカルボン酸のエステル類等が好ましく、これら熱溶解性樹脂をフィラーとして使用する場合は、これら樹脂を溶解しない溶媒で塗工することにより、光沢制御層を構成するフィラーとして用いることができるが、好ましくは、これら熱溶解性樹脂に架橋剤などを添加して、架橋構造を持たせた熱硬化性樹脂、先に記載した熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、電子線硬化樹脂などを微粒子化したものがより好ましく用いられる。

【0124】

また、光沢制御層を構成するフィラーが、無機微粒子から構成される場合、具体的な例示物としては、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、亜鉛華、ハロサイトクレー、カオリン、塩酸性炭酸マグネシウム、石英粉、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナなどが挙げられる。

【0125】

前記フィラーの形状としては、球状粒子が一般的であるが、板状、針状、不定形状であってもよい。また、フィラーと樹脂との屈折率差は、0.01以上であることが表面光沢度を制御するためには好ましいが、屈折率差が0.1以上であることがより好ましい。

また、フィラーの体積平均粒子径としては、10 μm以下であることが好ましいが、光沢制御層膜厚を考慮すると、0.01～5 μmの範囲であることが特に好ましい。

【0126】

光沢制御層中におけるフィラーと結着剤との質量比（フィラー：結着剤）は、0.3：1～3：1の範囲であることが好ましく、0.5：1～2：1の範囲であることがより好ましい。フィラーの割合が上記範囲内の場合は、画像形成の前後で光沢がほとんど変化しないが、上記範囲よりも少ない場合は、光散乱性が低下してしまい、上記範囲よりも多い場合は、光沢制御層の形成が困難となる場合がある。

【0127】

光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層は、前記のように、基体を介して画像が形成された面と反対側の面に設けられることが好ましい。光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層が設けられた面を外側面とすることにより、耐光性だけでなく、例えば、使用中にフィルム面に

10

20

30

40

50

水がついた場合に、すぐに拭き取れるように離型性を付与することができる。また、フィルム表面にはゴミが付着しにくいように、表面抵抗値を 1.0×10^{13} / 以下とするような帯電性制御が可能となる。また、画像表示物を病院内にて手にとって閲覧したり、壁への表示などにおいて抗菌性を付与することができる。さらに、火災時など加熱による燃焼を少しでも押さえ有害ガスの発生をおさえる難燃性を付与することができる。

上記耐光性、離型性、帯電性の制御は、本発明に用いられる基体や光沢制御層等において説明した材料、方法を適宜使用することにより行うことができる。

【0128】

本発明の成型加工用シートは、画像が良好に形成されるように、基体の表面に、機能性層として、少なくとも樹脂とフィラーとを含有する画像受像層を設けてもよい。画像受像層に用いられるフィラーの具体例は、光沢制御層に用いられるフィラーと同様のものが用いられる。また、この画像受像層は、上述した光沢制御層を構成する樹脂と同じ樹脂を使用してもよいが、本発明においては、熱溶融性のポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

10

【0129】

一般的に上記ポリエステルは、多価ヒドロキシ化合物と多塩基性カルボン酸またはその反応性酸誘導体との反応によって製造することができる。ポリエステルを構成する多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類があるが、本発明に用いられるポリエステルとしては、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとを用いることが特に好ましい。

20

【0130】

また、前記多塩基性カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、その他の2価カルボン酸などがあるが、本発明ではイソフタル酸とテレフタル酸とが製造上、また材料入手性、コストなどで特に好ましく利用できる。なお、通常フタル酸は、イソフタル酸とテレフタル酸という構造異性体を持ち、そのため、ポリエステルを製造するにあたり、上記両者がほぼ半分の割合で必然的に混入する。

30

【0131】

本発明で特に好ましい配合は、多価ヒドロキシ化合物におけるエチレングリコールとネオペンチルグリコールとの比率（エチレングリコール：ネオペンチルグリコール）がモル比で3：7～1：9の範囲であることが望ましい。

また、上記ポリエステルの数平均分子量としては、12000～45000の範囲であることが好ましく、20000～30000の範囲であることがより好ましい。数平均分子量が12000未満であると、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとのモル比が所望の範囲であっても、樹脂の軟化点が低すぎ常温でも粘性が発現したりする場合がある。数平均分子量が45000を超えると、軟化温度が高くなりすぎ、画像（トナー）の定着性が悪化する。

40

【0132】

前記画像受像層は、画像の定着時、定着部材への付着、巻き付きを防止するために、定着部材への低付着性材料である天然ワックスや合成ワックス、あるいは離型性樹脂、反応性シラン化合物、変性シリコンオイルなどの離型性材料を含有することが好ましい。

【0133】

具体的には、カルナバワックス、密ロウ、モンタンワックス、パラフィンワックス、ミクロクリスタリンワックスなどの天然ワックスや低分子量ポリエチレンワックス、低分子量酸化型ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス、低分子量酸化型ポリプロピレンワックス、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、サゾールワックスなどの合成ワックスなどが挙げられ、これらは単独使用に限らず混合して複数使用す

50

ることができる。

【0134】

また、離型性樹脂としては、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、あるいはシリコーン樹脂と各種樹脂との変性体である変性シリコーン樹脂、たとえばポリエステル変性シリコーン樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂、アクリル変性シリコーン樹脂、ポリイミド変性シリコーン樹脂、オレフィン変性シリコーン樹脂、エーテル変性シリコーン樹脂、アルコール変性シリコーン樹脂、フッ素変性シリコーン樹脂、アミノ変性シリコーン樹脂、メルカプト変性シリコーン樹脂、カルボキシ変性シリコーン樹脂などの変性シリコーン樹脂、熱硬化性シリコーン樹脂、光硬化性シリコーン樹脂を添加することができる。

【0135】

上記変性シリコーン樹脂は、画像形成材料としてのトナー樹脂や熱溶融性樹脂からなる樹脂粒子との親和性が高く、適度に混和、相溶し、溶融混和するため、トナー中に含まれる顔料の発色性に優れ、また同時に、シリコーン樹脂による離型性のため定着部材と成型加工用シートとが熱溶融時に付着するのを防止することができるものと考えられる。

【0136】

さらに、本発明においては、より低付着性とするため反応性シラン化合物と変性シリコーンオイルとを混入させてもよい。反応性シラン化合物は、画像受像層に含まれる樹脂と反応すると同時に変性シリコーンオイルと反応することにより、これらがシリコーンオイルの持つ液体潤滑剤以上の離型剤として働き、しかも硬化反応することにより離型剤として画像受像層中に強固に固定化され、機械的摩耗や溶媒抽出などによっても離型剤が脱落しない。

【0137】

これらのワックスや離型性樹脂は、前記熱溶融性樹脂からなる樹脂粒子と同様に、粒子状態などで共存させてもよいが、好ましくは熱溶融性樹脂中に添加し、樹脂中に分散、相溶した状態で、熱溶融性樹脂中に取り込んだ状態で利用することが好ましい。

【0138】

画像受像層の表面抵抗値は、既述したように $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} /$ の範囲である必要がある。この範囲内に表面抵抗値を制御するためには、既述したように帯電制御剤として高分子導電剤、界面活性剤や導電性金属酸化物粒子等を画像受像層中に添加すればよい。また、搬送性を向上させるためマツト剤が添加されることが好ましい。

【0139】

上記導電性金属酸化物粒子としては、 ZnO 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 及び MoO_3 等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、これらの複合してを使用してもよい。また、金属酸化物としては、異種元素をさらに含有するものが好ましく、例えば、 ZnO に対して Al 、 In 等、 TiO に対して Nb 、 Ta 等、 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等を含有（ドーピング）させたものが好ましい。これらの中で、 Sb をドーピングした SnO_2 が、経時的にも導電性の変化が少なく安定性が高いので特に好ましい。

【0140】

上記マツト剤に使用される潤滑性を有する樹脂としては、ポリエチレン等のポリオレフィン；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標））等のフッ素樹脂；を挙げることができる。具体的には、低分子量ポリオレフィン系ワックス（例えばポリエチレン系ワックス、分子量 $1000 \sim 5000$ ）、高密度ポリエチレン系ワックス、パラフィン系またはマイクロクリスタリン系のワックスを挙げることができる。

また、フッ素樹脂の例としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）分散液を挙げることができる。

【0141】

上記樹脂のマツト剤の体積平均粒子径は、 $0.1 \sim 15 \mu m$ の範囲であることが好ましく、 $1 \sim 10 \mu m$ の範囲であることが好ましい。上記体積平均粒子径は、大きい方が好ま

10

20

30

40

50

しいが、大き過ぎるとマット剤が画像受像層から脱離して粉落ち現象が発生し、表面が摩擦損傷し易くなり、さらに曇り（ヘイズ度）が増大することとなる。

さらに、上記マット剤の含有量は、画像受像層に含まれる樹脂に対して0.1～10質量%の範囲であることが好ましく、0.5～5質量%の範囲であることがより好ましい。

【0142】

上記マット剤は扁平状であることが好ましく、予め扁平状のマット剤を用いてもよいし、軟化温度の比較的低いマット剤を用いて画像受像層の塗布し、乾燥時の加熱下に扁平状にしてもよい。さらに加熱下に押圧しながら扁平状にしてもよい。但し、画像受像層の表面からマット剤が凸状に突き出ていることが好ましい。

【0143】

マット剤としては、上記以外に無機微粒子（例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、タルクまたはカオリン）及びビーズ状プラスチックパウダー（例えば、架橋型PMMA、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン）を併用してもよい。

【0144】

上記のように、成型加工用シートの搬送性を良好とするため、マット剤等により成型加工用シート表面の摩擦を低減することが好ましいが、実際の使用上、成型加工用シート表面の静止摩擦係数は、2以下であることが好ましく、1以下であることがより好ましい。また成型加工用シート表面の動摩擦係数は、0.2～1の範囲であることが好ましく、0.3～0.65の範囲であることがより好ましい。

【0145】

表面に画像受像層を有する成型加工用シートにおいては、少なくとも最表面の画像受像層に目的に応じて抗菌性を有する物質を含むことが望ましい。添加する材料は、組成物中での分散安定性が良好で、かつ、光の照射で変性しないものより選ばれる。

【0146】

例えば、有機系の材料では、チオシアナト化合物、ロードプロパギル誘導体、イソチアゾリノン誘導体、トリハロメチルチオ化合物、第四アンモニウム塩、ピグアニド化合物、アルデヒド類、フェノール類、ベンズイミダゾール誘導体、ピリジンオキシド、カルバニリド、ジフェニルエーテル等の材料が挙げられる。

また、無機系の材料としては、ゼオライト系、シリカゲル系、ガラス系、リン酸カルシウム系、リン酸ジルコニウム系、ケイ酸塩系、酸化チタン、酸化亜鉛、等が挙げられる。

【0147】

上記無機系の抗菌剤としての体積平均粒子径は、0.1～10 μm の範囲であることが好ましく、0.3～5 μm の範囲であることが好ましい。基本的に前記画像受像層表面に露出していることが望ましい。よって前記画像受像層の膜厚によって上記体積平均粒子径を選出する。大き過ぎると抗菌剤が画像受像層から脱離して粉落ち現象が発生し、フィルム表面が損傷し易くなったり、さらに曇り（ヘイズ度）が増大することとなる。

さらに、上記抗菌剤の含有量は、画像受像層に含まれる樹脂に対して0.05～5質量%の範囲であることが好ましく、0.1～3質量%の範囲であることがより好ましい。

【0148】

耐光性材料、抗菌性材料、難燃性材料、離型性材料、電荷制御剤及びマット剤等の添加剤は、同様の効果を付加させるために、既述の樹脂及びフィラー等からなる光沢制御層に添加されていてもよい。しかし、上記マット剤は、フィラーとの関係から、光沢制御層には、0.1～10質量%の範囲で添加されていることが好ましく、0.5～5質量%の範囲で添加されることがより好ましい。また、光沢制御層に添加されるマット剤の体積平均粒子径は、0.1～10 μm の範囲であることが好ましく、1～5 μm の範囲であることがより好ましい。

【0149】

なお、画像受像層及び光沢制御層には、必要に応じて、熱安定剤、酸化安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、可塑剤、架橋剤、耐衝撃性向上剤、抗菌性、難燃剤、難燃助剤、及び帯電防止剤などの各種プラスチック添加剤を併用することができる。

10

20

30

40

50

【0150】

<成型加工用シートの製造方法>

本発明の成型加工用シートの製造方法は、前記基体表面に、前記機能性層を塗工液を用いて製造するにあたり、前記塗工液に使用される溶媒がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂に対して良溶媒であり、前記基体表面を溶解させながら前記機能性層を形成させるものである。

前記機能性層は、少なくとも樹脂とフィラー等とをポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂に対して良溶媒となる有機溶媒を用いて混合し、超音波、ウエーブローター、アトライターやサンドミルなどの装置により均一に分散させ塗工液を作製し、該塗工液をそのままの状態、基体の表面へ塗布あるいは含浸させることによって形成できる。

10

【0151】

塗布あるいは含浸させる方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、ロールコーティング法等の通常使用される方法が採用される。

上記塗工は、例えば光沢制御層と画像受像層とを両方有する場合には、どちらを先に塗工してもよいし、同時に塗工してもよい。

【0152】

塗工液に使用される溶媒がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂に対して良溶媒であると、基体と機能性層との結びつきが非常に高くなる。その原因は、貧溶媒を使用した場合、機能性層と基体との間に明確な界面が存在することで、基体と機能性層との接着性が不十分なのに対し、良溶媒を使用した場合は、上記明確な界面が存在せず、基体の表面と機能性層とが融合したものとなって、接着性が十分高くなるためと考えられる。

20

【0153】

なお、ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂に対して良溶媒であるとは、溶媒がポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂に接触した場合、これらの樹脂に何らかの作用を及ぼし、基体の表面が少し侵される（溶媒除去後、わずかに表面に曇り等が観察される）程度以上の溶解性を有することをいう。

30

【0154】

ポリカーボネート樹脂および/またはポリアリレート樹脂と機能性層に含まれる樹脂との相溶性を引き出す溶媒としては、公知の塗工液の作製に用いられる溶媒であれば特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂ともに同じような溶媒が好ましい。具体的な例としてはトルエンやキシレンの脂肪族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、メチルエチルケトンやシクロヘキサノンのようなケトン系、そのほかテトラヒドロフラン、酢酸エチル及びこれら溶媒の混合物やこれ以外の貧溶媒との混合溶媒などでも良い。

【0155】

基体の表面に機能性層を形成する際の乾燥は、風乾でもよいが、熱乾燥を行えば容易に乾燥できる。乾燥方法としては、オープンに入れる方法、オープンに通す方法、あるいは加熱ローラに接触させる方法など通常使用される方法が採用される。また、上述した光沢制御層も同様の方法によって形成することができる。

40

【0156】

このようにして基体の表面に形成される光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層の膜厚は0.1~20 μm の範囲であることが好ましく、1.0~10 μm の範囲であることがより好ましい。

また、画像受像層の膜厚は同様に0.1~20 μm の範囲であることが好ましく、1.0~10 μm の範囲であることがより好ましい。

50

【0157】

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、本発明の成型加工用シートにおける前記機能性層の表面に、電子写真法によってトナー画像を形成するものである。前記トナー画像は、本発明の成型加工用シートの表面に設けられた画像受像層に形成されることが好ましい。

以下、本発明の画像形成方法について述べる。

【0158】

電子写真方式による画像形成は、電子写真用感光体（像担持体）の表面に均一に電荷を与え帯電させた後、その表面に、得られた画像情報に応じて露光し、露光に対応した静電潜像を形成する。次に、前記電子写真用感光体表面の静電潜像に現像器から画像形成材料であるトナーを供給することで、静電潜像がトナーによって可視化現像される（トナー画像が形成される）。さらに、形成されたトナー画像を、成型加工用シートの画像受像層が形成された面に転写し、最後に熱や圧力などによりトナーが画像受像層表面に定着されて、画像記録体ができあがる。ここでいう画像記録体とは、本発明の成型加工用シートである。

10

【0159】

本発明の成型加工用シートは、画像形成面を裏面とする使用方法がある。この場合、未印刷の成型加工用シートの画像受像層に形成される画像は反転画像（鏡像画像）とする必要があり、前記感光体表面に静電潜像を形成する際には、上記感光体表面に露光される画像情報としては鏡像の情報が提供されることが好ましい。

20

本発明における電子写真法による画像形成では、成型時の金型による延伸状態を最初に予測して、絵柄文字画像の歪の程度、表示位置を設定しておけば、より正確な画像を有する成型加工品を作製することが出来る。

【0160】

一般に、定着時にトナーは、熱や圧力が同時に印加されるため、画像受像層表面に定着されるが、同時にトナーは定着部材と接触するため、トナーが低粘性であったり、定着部材との親和性が高い場合などは、定着部材に一部移行し、オフセットとして定着部材に残留するため、定着部材の劣化を招き、結果として定着器の寿命を短縮してしまうことになる。したがって、成型加工用シートが画像記録体として使用される場合には、トナー画像の十分な定着性と定着部材との剥離性とを得ることが必要となる。

30

【0161】

しかしながら、本発明に用いる画像受像層表面や基体表面は、トナーとの接着性がよいため、トナーが溶融し、粘性が生じる温度以下で十分に成型加工用シート表面に定着する。

【0162】

このため、本発明においては、成型加工用シート表面に形成されたトナー画像の定着を、成型加工用シート表面の温度が、トナーの溶融温度以下となるようにして行うことが好ましい。通常トナーの溶融温度を考慮すると、成型加工用シートの表面温度が125以下となるようにして行うことが好ましく、110以下となるようにして行うことがより好ましい。

40

【0163】

また、上記条件で定着を行う場合であっても、本発明の成型加工用シートの場合では、基体が、熱変形を起こす温度領域に入ってしまう場合がある。その場合、特に基体のコシが弱くなり、定着装置の加熱ロールに巻付きやすくなっていく。このような場合は紙などと重ね合わせて搬送し、定着装置でのラミネートフィルムのコシを補ったり、フィルムエッジ部分にガイドが当たるように定着装置内を改造/調整することが望ましい。

【0164】

一方、本発明の成型加工用シートでは、定着時に非画像部でも定着部材と接触することになり、トナーと同様の離型性などの性能が要求されている。

そこで、本発明では、少なくとも熱溶融性ポリエステル樹脂からなる画像受像層を基体

50

の片面に形成することが好ましく、また、熱溶融性樹脂、もしくは熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、電子線硬化樹脂が好ましく含まれ、かつ、フィラー等が含まれる光沢性制御層（機能性層）を、成型加工用シートの画像が形成されている面の反対側の面に形成することが好ましい。そして、さらに両層に添加剤として離型剤などを好ましくは含有させることにより、定着工程における定着部材への付着防止を図り、加えて、電荷制御剤等の添加により電子写真方式における転写性能をも維持することができる。

【0165】

本発明によれば、少なくとも基体の片面に光沢性、耐光性、抗菌性、難燃性、離型性及び帯電性を制御する機能から選択される少なくとも1つの機能を有する機能性層を形成し、基体を介してその反対側の面には、鏡像（ミラーイメージ）の画像を形成することにより、所望の成型加工用シートを得ることができる。

10

本発明の成型加工用シートは、意匠性の高い印刷物に要求される画像品質（色、光沢、隠蔽性など）や画像形成工程の繰り返し安定性に優れ、傷や異物などによる画像欠陥の発生がなく、しかも、屋外使用においても十分な耐熱性、耐光性を確保した成型加工用シートである。本発明によれば、上記性能を有する成型加工用シートであって、オイルレストナーに対しても、オフセットしない成型加工用シートとその製造方法、及びこれらを用いた画像形成方法を提供することができる。

【0166】

また、本発明の成型加工用シートは、基体を介して画像が形成されている面と反対側の面に、機能性層を設けることにより、光沢性の他に、耐熱性、耐光性、抗菌性、難燃性、耐湿性、撥水性、耐磨耗性及び耐傷性などの様々な機能を付加および/または向上させることができる。機能が付加および/または向上された成型加工用シートの具体例としては、画像記録体（成型加工用シート）の裏面に鏡像を形成し、表面には光沢制御性、耐光性、抗菌性、難燃性、耐熱性、撥水性、耐磨耗性などを有するシリコンハードコート層を形成したものを挙げることができる。また、表面に光沢制御層が形成されたグロスを抑えた成型加工用シートは、掲示板として好適に利用することができる。従って、本発明の成型加工用シートには、様々な使用態様に対応可能な機能を付加することができる。

20

本発明の成型加工用シートにおいては、印字されたトナー画像を保護するための保護層を形成させることが望ましい。シート成型のとき、金型との摩擦や、成型加工品作製時における作業の中で、物理的、化学的損傷から絵柄などの画像の脱落、擦傷、汚染を防ぐためのものである。

30

保護層は、上記の各種樹脂を少なくとも1種類もちいて、溶剤に溶解あるいは水に分散などして、塗布して使用できる。同様に、アクリル系の電離放射線硬化型樹脂やUV硬化型樹脂などの無溶剤型も塗布形成することが出来る。

保護層は、デザインの絵柄などに合わせて、着色することも出来るが、電子写真で用いられる着色トナーは、色の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンとブラックの4色が一般的であり、白色を作り出せないことから、保護層の着色は、白が好ましい。白色顔料としては、もっとも一般的な酸化チタンが主で、そのほか、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、酸化アンチモンなどの無機顔料がある。また、上記樹脂微粒子等も、前記無機顔料と混合して使用することが出来る。

40

保護層としての厚さは、使用する樹脂の特性にもよるが、1～100μmがこのましく、さらに好ましくは5～80μm、特に好ましくは10～50μmである。

【0167】

<成型加工品及びその製造方法>

本発明の成型加工品の製造方法は、本発明の成型加工用シートにおける前記機能性層の表面に電子写真法によってトナー画像を形成する画像形成工程と、前記トナー画像を覆うようにして前記成型加工用シートに保護層を設ける保護層形成工程と、前記保護層の設けられた成型加工用シートを加工する加工工程と、を有するものである。

また本発明の成型加工品は、前記機能性層の表面に電子写真法によって形成されたトナー画像を有する本発明の成型加工用シートと、前記トナー画像を覆う保護層と、を有して

50

なるものである。

本発明の成型加工品の製造方法においては、前記加工工程で用いられる成型加工用シートの加工方法については特に限定されない。

前記トナー画像としては、例えば、絵柄、模様、文字及びこれら組み合わせが挙げられる。

【0168】

成型加工用シートの加工方法の具体例としては、シート成型 (Sheet Forming) 法が挙げられる。プラスチックの単層または多層シートを用いて、シート成型法により、カップ状やトレイ状などの各種プラスチック容器を製造することは公知の技術である。

10

シート成型法とは、熱成型 (Thermofforming) 法とも呼ばれており、一般に、加熱軟化させたプラスチックシートを真空、減圧又は加圧、圧縮による外力を加えて変形させると同時に冷却して成型する方法である。シート成型法は、通常、真空成型や圧縮成型、あるいはこれら両者の組み合わせからなる成型法を意味している。加熱軟化させたプラスチックシートを雄型又は雌型に強制的に沿わせて、所望の形状に加工する絞り成型も、シート成型法の一つである。

シートの予備加熱は、上下のヒーター間に成型用シートを挟みこみ、該成型相当部分にヒーターを直接接点させて加熱軟化させる接触加熱法と、ヒーターと成型用シートとの間に間隔を設けて、輻射熱により加熱軟化させる非接触過熱法とがある。接触加熱法は、成型用シートを加熱する際、送りが一時的に滞留すること及び成型体を多数個取り出すことが困難であるという欠点があるが、成型用シートの成型相当部分のみの加熱が容易に出来、熱の使用効率が良い。これに対し、非接触加熱法は、連続シートや巾広のシートでの対応が出来、加熱装置や成型装置にもよるが、成型用シートを滞留することなく送ることが出来る。

20

【0169】

本発明の成型加工品は、シート成型により部分的に延伸されるため、初期のシート厚みより、基本的に薄くなる部分が多い。成型加工品が、強度を必要とする部品として使用される場合は、このままでは使用できない場合がある。そのような場合は、画像や、成型物の変形に注意しながら、成型加工品の凹部を熱可塑性樹脂等の充填物で埋めることで、強度を補足することが出来る。

30

【実施例】

【0170】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例及び比較例における「部」は「質量部」を意味する。

【0171】

(参考例1)

本発明の成型加工用シートを製造した。以下、その製造方法を工程ごとに説明する。

【0172】

<機能性層塗工液A-1の調製>

40

熱溶解性樹脂としてポリエステル樹脂 (綜研化学社製:サーモラックF-2、メチルエチルケトン中の固形分30質量%)10部、フィラーとしてメラミン・ホルムアルデヒド縮合物微粒子 (日本触媒社製:エポスターS、平均粒子径:0.3 μ m)9部、界面活性剤 (日本油脂社製:エレガン264WAX)0.5部、メチルエチルケトン30部、及びシクロヘキサノン5部を混合して十分攪拌し、表面光沢と表面抵抗とを制御する機能性層塗工液A-1を調製した。

【0173】

<画像受像層塗工液B-1の調製>

熱溶解性樹脂としてポリエステル樹脂 (東洋紡績社製:パイロン200)3部、マツト剤 (兼フィラー)として架橋型メタクリル酸エステル共重合微粒子 (綜研化学社製:M

50

X - 500、体積平均粒子径：5 μm) 0.05部、紫外線吸収剤として2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール (住友化学社製：Sumisorb 200) 0.2部、及び界面活性剤 (日本油脂社製：エレガン 264 WAX) 0.1部を、メチルエチルケトン 40部、シクロヘキサノン 5部の混合溶媒中に添加して十分攪拌し、画像受像層塗工液 B - 1を調製した。

【0174】

<成型加工用シート1の作製、評価>

ビスフェノールAを用いたポリカーボネートシート (PC (A) ; 三菱エンジニアリングプラスチック社製：ユーピロン S - 2000、厚さ：200 μm) である基体の片面側に、前記機能性層塗工液 A - 1をワイヤーバーを用いて塗工し、90 で1分間乾燥させ膜厚1 μmの光沢性と帯電性を制御する機能性層を形成した。

10

さらに前記画像受像層塗工液 B - 1を、基体の上記塗工面と反対側の未塗工面に同様に塗工し、90 で1分間乾燥させ膜厚1.5 μmの画像受像層 (塗工層) を形成し、成型加工用シート1を作製した。

【0175】

この成型加工用シート1の表面抵抗値は、機能性層面で $1.0 \times 10^{13} /$ 、画像受像層面で $1.50 \times 10^{11} /$ であった。

次に、成型加工用シート1をA4サイズ (210 mm x 297 mm) にカットした。

【0176】

<成型加工用シートの性能評価>

20

上記成型加工用シート1 (画像未形成) の画像受像層面に、富士ゼロックス (株) 社製カラー複写機 DocuColor 1255 CPでベタ画像を含むカラーの鏡像画像を出力印字し、該画像が形成された成型加工用シート1を作製した。この鏡像画像は、成型加工後の画像の変位量をあらかじめ予測した出力画像をパソコンで作成したものである。

この成型加工用シート1の機内搬送における走行性、画像の定着性、画像印字後の画像濃度などを測定した。また、形成された画像の耐光性を評価し、これら成型加工用シートとしての性能を確認した。

【0177】

- 走行性評価 -

作製された成型加工用シート1のカラー複写機における走行性は、前記カラー複写機 DocuColor 1255 CPの手差しトレイに、成型加工用シート1を20枚セットし、連続で20枚印字作業を2回行った時の、ジャム (つまり)、重送の発生回数をカウントすることにより行った。評価基準は、発生回数が0回であれば、1回の場合は、2回以上の場合には×とした。

30

【0178】

- 定着性評価 -

トナー定着性の評価は、上記電子写真装置にて、成型加工用シート1の表面に定着された画像の画像濃度約1.8のベタ画像部に、市販の18 mm幅セロハン粘着テープ (ニチバン社製：セロハンテープ) を300 g / cmの線圧で貼り付け、10 mm / secの速度で剥離した時の、剥離前の画像濃度に対する剥離後の画像濃度の比 (剥離後の画像濃度 / 剥離前の画像濃度、以下OD比と略す) を指標として評価した。電子写真用記録媒体としては、一般的に、OD比で0.8以上のトナー定着性が要求される。本評価では、OD比が0.9以上であるものを、0.8以上0.9未満であるものを、0.8未満であるものを×とした。画像濃度は、ベタ画像部をX-Rite 968濃度計 (X-Rite社製) で測定した。

40

【0179】

- 画像濃度、画質評価 -

画像濃度は、ベタ画像部をX-Rite 968濃度計 (X-Rite社製) で測定し、画像濃度が1.5以上であるものを、1.5未満1.3以上であるものを、それ以下であるものを×とした。

50

また、画質に関しては、高温高湿条件（28、80%RH、A条件）、室温条件（22、50%RH、B条件）、低温低湿（15、15%RH、C条件）で画像を出力したときの、文字の正確な印字性（印字再現性）を評価した。どの条件でも問題ない場合は、問題があった場合は問題のあった条件に×を表示した（例A×、C×など）。

【0180】

- 耐光性評価 -

耐光性評価は、耐光性試験器（東洋精機社製：SUNTEST CPS+）内に、ベタ画像が印字してある面を下にした成型加工用シート1を設置し、63 雰囲気下、Xeランプで760W/m²の強度にて100時間照射した。次に照射前後のベタ画像の画像濃度を測定し、画像濃度の差が0.1未満をであるもの、0.1以上0.5以下であるものを、0.5以上1.0以下であるものを、1.0を超えるものを×とした。

10

【0181】

以上の結果を、表1にまとめて記載した。

【0182】

（参考例2）

<成型加工用シート2の作製、評価>

参考例1で用いたビスフェノールAを用いたポリカーボネートシートの代わりにビスフェノールZを用いたポリカーボネートシート（PC（Z）；三菱ガス化学社製、厚さ：200μm）を用いた以外は参考例1と同様にして成型加工用シート2を作製した。

この成型加工用シート2の表面抵抗値は、機能性層面で $9.7 \times 10^{12} /$ 、画像受像層面で $1.67 \times 10^{11} /$ であった。この成型加工用シート2をA4サイズにカットして、参考例1と同様の評価を行った。結果を表1にまとめて示した。

20

【0183】

（参考例3）

<成型加工用シート3の作製、評価>

参考例1で用いたビスフェノールAを用いたポリカーボネートシートの代わりにビスフェノールAPを用いたポリカーボネートシート（PC（AP）；三菱ガス化学社製、厚さ：200μm）を用いた以外は参考例1と同様にして成型加工用シート3を作製した。

この成型加工用シート3の表面抵抗値は、機能性層面で $7.4 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $3.3 \times 10^{11} /$ であった。この成型加工用シート3をA4サイズにカットして、参考例1と同様の評価を行った。結果を表1にまとめて示した。

30

【0184】

（参考例4）

<成型加工用シート4の作製、評価>

参考例1で用いたビスフェノールAを用いたポリカーボネートシートの代わりにビスフェノールAを用いたポリアリレートシート（PAR（A）；ユニチカ社製；Uポリマー、厚さ：200μm）を用いた以外は参考例1と同様にして成型加工用シート4を作製した。

この成型加工用シート4の表面抵抗値は、機能性層面で $9.3 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $2.80 \times 10^{11} /$ であった。この成型加工用シート4をA4サイズにカットして、参考例1と同様の評価を行った。結果を表1にまとめて示した。

40

【0185】

（参考例5）

<成型加工用シート5の作製、評価>

参考例4で用いたビスフェノールAを用いたポリアリレートの代わりにビスフェノールAを用いたポリアリレート（PAR）/PET/ポリアリレート（PAR）の3層シート（ユニチカ社製；厚さ：200μm）を用いた以外は参考例1と同様にして成型加工用シート5を作製した。

この成型加工用シート5の表面抵抗値は、機能性層面で $8.7 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $1.6 \times 10^{11} /$ であった。この成型加工用シート5をA4サイズにカット

50

して、参考例 1と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0186】

(参考例 6)

<成型加工用シート 6 の作製、評価>

参考例 4 で用いたビスフェノール A を用いたポリアリレートの代わりにビスフェノール Z を用いたポリアリレートシート (PAR (Z); ユニチカ社製; 厚さ: 200 μm) を用いた以外は参考例 1と同様にして成型加工用シート 6 を作製した。

この成型加工用シート 6 の表面抵抗値は、機能性層面で $2.9 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $3.35 \times 10^{10} /$ であった。この成型加工用シート 6 を A4 サイズにカットして、参考例 1と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

10

【0187】

(参考例 7)

<成型加工用シート 7 の作製、評価>

参考例 4 で用いたビスフェノール A を用いたポリアリレートの代わりにビスフェノール AP を用いたポリアリレートシート (PAR (AP); ユニチカ社製; 厚さ: 200 μm) を用いた以外は参考例 1と同様にして成型加工用シート 7 を作製した。

この成型加工用シート 7 の表面抵抗値は、機能性層面で $3.4 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $4.1 \times 10^{10} /$ であった。この成型加工用シート 7 を A4 サイズにカットして、参考例 1と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0188】

20

(参考例 8)

<成型加工用シート 8 の作製、評価>

参考例 1 で用いたビスフェノール A を用いたポリカーボネートフィルムの代わりにビスフェノール A を用いたポリカーボネート (PC (A); 25 質量%) とビスフェノール A を用いたポリアリレート (PAR; 75 質量%) のアロイ品 (ユニチカ社製; 厚さ: 200 μm) を用いた以外は参考例 1と同様に成型加工用シート 8 を作製した。

この成型加工用シート 8 の表面抵抗値は、機能性層面で $1.55 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $3.2 \times 10^{10} /$ であった。この成型加工用シート 8 を A4 サイズにカットして、参考例 1と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0189】

30

(比較例 1)

<成型加工用シート 9 の作製、評価>

参考例 1 において、基体材料としてポリカーボネートシートの代わりに、A-PET シート (帝人化成社製、厚さ 200 μm) を用いた以外は参考例 1と同様にして成型加工用シート 9 を作製した。

この成型加工用シート 9 の表面抵抗値は、機能性層面で $5.7 \times 10^{11} /$ 、画像受像層面で $3.0 \times 10^{11} /$ であった。この成型加工用シートを A4 サイズにカットして、参考例 1と同様の評価を行ったが、加熱定着時にシートが薄く白色化しヘーズが悪化した。結果を表 1 にまとめて示した。

【0190】

40

(比較例 2)

<成型加工用シート 10 の作製、評価>

参考例 1 において、基体材料としてポリカーボネートシートの代わりに、ABS 樹脂シート (スタイラック A3921、旭化成社製、厚さ 200 μm) を用いた以外は参考例 1と同様にして、成型加工用シート 10 を作製した。

この成型加工用シート 10 の表面抵抗値は、機能性層面で $6.7 \times 10^{10} /$ 、画像受像層面で $1.0 \times 10^{11} /$ であった。この成型加工用シート 10 を A4 サイズにカットして、参考例 1と同様の評価を行った。その結果、画像を定着した成型加工用シート 10 は得られたが、シートのコシがないため、全てのシートサンプルがカラー複写機の定着装置通過後、波打ち状態となった。結果を表 1 にまとめて示した。

50

【0191】

(比較例3)

<成型加工用シート11の作製、評価>

基体として帯電防止剤が練り込まれた厚さ100 μm の二軸延伸PETシート(東レ社製:ルミラー150X53、厚さ150 μm)を用い、この基体の両面に塗工層を形成しないで、これをそのままA4サイズにカットして成型加工用シート11を作製した。

基体のみからなる成型加工用シート11の表面抵抗値は 1.8×10^{10} / であった。次に、成型加工用シート11を参考例1と同様に評価した。その結果、走行性、定着性および耐光性が悪かった。結果を表1にまとめて示した。

【0192】

(参考例9)

<機能性層塗工液A-2の調製>

熱硬化性樹脂としてシリコン樹脂(GE東芝シリコン社製:SIコート801、固形分30質量%)10部、フィラーとしてポリジメチルシロキサン微粒子(GE東芝シリコン社製:TP145、平均粒子径:4.5 μm)0.3部、界面活性剤(竹本油脂社製:パイオニンB144V)0.2部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(住友化学社製:Sumisorb200)0.3部、抗菌剤として銀を担持したリン酸カルシウム系無機抗菌剤(サンギ社製:アパサイダーAW)0.03部を、シクロヘキサノン/メチルエチルケトン(10/90質量比)で混合した液30部に添加して十分攪拌し、離型性、抗菌性、表面抵抗と耐光性との機能性層塗工液A-2を調製した。

【0193】

<画像受像層塗工液B-2の調製>

ポリエステル樹脂(綜研化学社製:フォレットFF-4、固形分30質量%)10部、マット剤(兼フィラー)として架橋型メタクリル酸エステル共重合微粒子(綜研化学社製:MX-1000、体積平均粒子径:10 μm)0.05部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(住友化学社製:Sumisorb200)0.5部、酸化防止剤(堺化学工業(株)社製:Chellex-500)0.1部、さらに界面活性剤(日本油脂社製:エレガン264WAX)0.2部とを、トルエン10部とメチルエチルケトン30部との混合溶媒中に添加して十分攪拌し、画像受像層塗工液B-2を調製した。

【0194】

<成型加工用シート12の作製、評価>

前記機能性層塗工液A-2を、参考例1で用いたビスフェノールAを用いたポリカーボネートシート(三菱エンジニアリングプラスチック社製:ユーピロンS-2000、厚さ:200 μm)からなる基体の片面側にワイヤーバーを用いて塗工し、90 $^{\circ}$ で1分間乾燥させ膜厚2 μm の離型性、抗菌性、表面抵抗と耐光性を制御する機能性層を形成した。

さらに前記画像受像層塗工液B-2を、基体の上記塗工面と反対側の未塗工面に同様に塗工し、90 $^{\circ}$ で1分間乾燥させ膜厚1.5 μm の画像受像層(塗工層)を形成し、成型加工用シート12を作製した。この成型加工用シート12の表面抵抗値は、機能性面で 3.0×10^{12} / 、画像受像層面で 3.7×10^{11} / であった。この成型加工用シート12をA4サイズにカットして使用した。

【0195】

成型加工用シート12の評価は、画像受像層表面に(機能性層とは反対の面に)鏡像画像を印字して、参考例1と同様の評価を行った。結果を表1にまとめて示した。

また、抗菌性の評価においては、抗菌製品技術協会のフィルム密着法によって、大腸菌と黄色ブドウ球菌について評価した。結果を表2にまとめて示した。表2からわかるように、24時間後の生菌数が極めて少なく、抗菌性の効果が十分発揮されていることがわかる。

【0196】

10

20

30

40

50

(参考例 10)

<成型加工用シート 13 の作製、評価>

参考例 9 で用いたビスフェノール A を用いたポリカーボネートシートの代わりにビスフェノール A を用いたポリアリレートシート (PAR(A); ユニチカ社製; U ポリマー、厚さ: 200 μm) を用いた以外は参考例 1 と同様にして成型加工用シート 13 を作製した。

【0197】

この成型加工用シート 13 の表面抵抗値は、機能性層面で $7.6 \times 10^{10} /$ 、画像受像層面で $9.80 \times 10^{10} /$ であった。この成型加工用シートを A4 サイズにカットして、参考例 9 と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

10

また、抗菌性の評価においては、抗菌製品技術協会のフィルム密着法によって、大腸菌と黄色ブドウ球菌について評価した。結果を表 2 にまとめて示した。表 2 からわかるように、24 時間後の生菌数が極めて少なく、抗菌性の効果が十分発揮されていることがわかる。

【0198】

(実施例 11)

<画像受像層塗工液 B-3 の調製>

ポリエステル樹脂 (綜研化学社製: サーモラック F-1、固形分 30 質量%) 25 部、マット剤 (兼フィラー) として架橋型メタクリル酸エステル共重合体微粒子 (綜研化学社製: MX-1000、体積平均粒子径: 10 μm) を 0.1 部、界面活性剤 (日本油脂社製: エレガン 264 WAX) 0.6 部、銀を担持したリン酸ジルコニウム系無機抗菌剤 (東亜合成社製: ノバロン AG300) 0.04 部を、トルエン 30 部とメチルエチルケトン 90 部との混合溶媒中に添加して十分攪拌し、画像受像層塗工液 B-3 を調製した。

20

【0199】

<成型加工用シート 14 の製造、評価>

参考例 4 で用いたポリアリレートシートを基体として、画像受像層塗工液 B-3 を、基体の両面にワイヤーバーを用いて塗工し、90 で 1 分間乾燥させ、膜厚 2 μm の画像受像層を形成して成型加工用シート 14 を作製した。この成型加工用シート 14 の表面抵抗値は、 $7.8 \times 10^9 /$ であった。この成型加工用シート 14 を A4 サイズにカットして使用した。

30

【0200】

成型加工用シート 14 の評価は、片側の画像受像層表面に鏡像画像を印字して、参考例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

また、抗菌性の評価においては、参考例 9 と同様、抗菌製品技術協会のフィルム密着法によって、大腸菌と黄色ブドウ球菌について評価した。結果を表 2 にまとめて示した。表 2 からわかるように、24 時間後の生菌数が極めて少なく、抗菌性の効果が十分発揮されていることがわかる。

【0201】

(比較例 4)

二軸延伸 PET シート (東レ社製: ルミラー 188 T60、厚さ 188 μm) からなる基体の両面に、実施例 11 で用いた画像受像層塗工液 B-3 をワイヤーバーを用いて塗工し、90 で 1 分間乾燥させ、膜厚 2.0 μm の画像受像層を形成して成型加工用シート 15 を作製した。

40

この成型加工用シート 15 の表面抵抗値は $1.7 \times 10^9 /$ であった。これを A4 サイズにカットして使用した。

成型加工用シート 15 の評価は、片側の画像受像層表面に鏡像画像を印字して、参考例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 にまとめて示した。

【0202】

成型加工性

実施例 11 で作製された鏡像が形成された成型加工用シート 14 を用いて、画像面に、

50

熱硬化性白インク（帝国インキ社製：FOM 611）を塗工し、60 で30分乾燥させ、厚さ50 μmの保護層を設けることにより保護層付き成型加工用シート14Aを作成した。

この保護層付き成型加工用シート14Aをヒーターによって220 に加熱し、所定の成型型を用いて真空成型を行い、同時に、ポリエステル樹脂を凹部に注入し成型加工品14Aを作製した。得られた成型加工品14Aは金型同様の形が得られ、さらに保護層の設けられた面とは反対側の面から観察したところ、成型加工品には変色及びしわ等が発生しておらず、画像受像層に形成された画像の視認性に優れることがわかった。

また、成型加工用シート14の代わりに比較例4で作製された成型加工用シート15を用いて上記と同様にして成型加工品15Aを得た。しかし、成型加工品15Aは金型どおりの十分な伸びが得られず、一部しわが発生して、さらに扁平な加工品となってしまった。

10

【0203】

【表1】

	機能性層	受像層	シート	評価項目				
				走行性	定着性	画像濃度	画質	耐光性
参考例 1	A-1	B-1	PC(A)	○	◎	○	○	◎
参考例 2	A-1	B-1	PC(Z)	○	◎	○	○	◎
参考例 3	A-1	B-1	PC(AP)	○	◎	○	○	◎
参考例 4	A-1	B-1	PAR(A)	○	◎	○	○	◎
参考例 5	A-1	B-1	PAR/PET/PAR	○	◎	○	○	◎
参考例 6	A-1	B-1	PAR(Z)	○	◎	○	○	◎
参考例 7	A-1	B-1	PAR(AP)	○	◎	○	○	◎
参考例 8	A-1	B-1	PC(A)-PAR	○	◎	○	○	◎
比較例 1	A-1	B-1	A-PET	○	◎	△	AX	△
比較例 2	A-1	B-1	ABS	×	—	—	—	—
比較例 3	なし	なし	PET	×	×	△	C×	×
参考例 9	A-2	B-2	PC(A)	○	◎	○	○	◎
参考例 10	A-2	B-2	PAR(A)	○	◎	○	○	◎
実施例 11	B-3	B-3	PAR(A)	○	◎	○	○	◎
比較例 4	B-3	B-3	PET	○	×	△	C×	×

20

30

—: 走行できないので評価不可

【0204】

【表2】

試験菌名	大腸菌			黄色ブドウ球菌		
	試験片	初期加菌数	生菌数 (24時間後)	試験片	初期加菌数	生菌数 (24時間後)
参考例 9	参考例9	2.5×10 ⁵	<10	参考例9	5.0×10 ⁵	<10
	ブランク		4.5×10 ⁵	ブランク		6.8×10 ⁶
	対照区		4.9×10 ⁵	対照区		4.6×10 ⁵
参考例 10	参考例10	2.4×10 ⁵	<10	参考例10	3.9×10 ⁵	<10
	ブランク		2.6×10 ⁶	ブランク		9.8×10 ⁶
	対照区		4.9×10 ⁵	対照区		7.2×10 ⁵
実施例 11	実施例11	2.8×10 ⁵	<10	実施例11	4.2×10 ⁵	<10
	ブランク		2.1×10 ⁶	ブランク		1.4×10 ⁶
	対照区		1.1×10 ⁶	対照区		3.7×10 ⁶

40

【0205】

表1に示すように、本発明の成型加工用シートは、優れた走行性、十分な定着性、一定以上の画像濃度、耐光性を有している。

【図面の簡単な説明】

【0206】

【図1】本発明の成型加工用シートの一例を示す概略斜視図である。

50

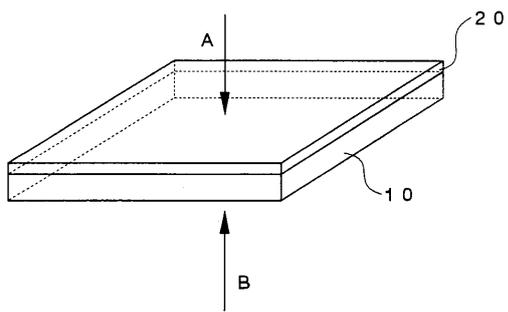
【符号の説明】

【0207】

10 基体

20 機能性層

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 小寺 哲郎
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 櫻井 邦夫
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 鳥越 薫
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 奥野 剛規

- (56)参考文献 特開2004-191707(JP,A)
特開平06-019180(JP,A)
特開2002-351116(JP,A)
特開2001-062907(JP,A)
特開2004-025844(JP,A)
特開2002-326331(JP,A)
特開2004-012575(JP,A)
特開2002-067233(JP,A)
特開2004-188603(JP,A)
特開2003-183427(JP,A)
特開2003-295491(JP,A)
特開平09-160279(JP,A)
特開2000-043430(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 51/00-51/46
B32B 1/00-43/00
G03G 7/00
G03G 8/00