

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3608956号
(P3608956)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月22日(2004.10.22)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 3 2 B	15/08	B 3 2 B	15/08	H
B 3 2 B	27/36	B 3 2 B	15/08	1 O 4 Z
// B 2 9 C	45/16	B 3 2 B	27/36	
B 2 9 C	47/04	B 2 9 C	45/16	
B 2 9 K	67:00	B 2 9 C	47/04	

請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-283502
 (22) 出願日 平成10年9月18日(1998.9.18)
 (65) 公開番号 特開2000-94575(P2000-94575A)
 (43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)
 審査請求日 平成15年10月3日(2003.10.3)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000235783
 尾池工業株式会社
 京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木
 賊山町181番地
 (72) 発明者 山本 真也
 京都府京都市伏見区竹田向代町125番地
 株式会社 尾池開発研究所内

審査官 佐藤 健史

(56) 参考文献 特開平03-067629(JP, A)
 特開平02-204020(JP, A)
 特開平08-090587(JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形用金属薄膜積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィルム基材に、少なくとも金属薄膜層を形成・積層した積層体であって、
 前記金属薄膜層が、
 インジウム又はインジウム系合金である金属又は合金からなり、また厚さが10nm～30nmであり、
 前記フィルム基材が、
 融点200～250 のエチレンテレフタレート単位が85mol%以上で、エチレンテレフタレート以外の単位が3mol%以上であり、
 また厚さが20nm～75μmである、ポリエステル系フィルムであること、
 を特徴とする、成型用金属薄膜積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチックの射出成形品および押出成形品等の分野において、特に成形物面が平面でない場合に良好な金属光沢をこれらの成形物(製品)表面に付与するための同時成形等に使用する成形用金属薄膜積層体に関する。

すなわち、本発明の成形用金属薄膜積層体を、例えば成形金型内にセットし、該金型を使用してABS樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等を射出成形することによって、成形と同時に成形品に金属光沢を付与することが出来る同時成形用

金属薄膜積層体等の成形用金属薄膜積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、プラスチック成形品表面の金属加飾表面処理方法として、本発明と同様の同時成形転写方法は提案されている。例えば、アルミニウムやクロム等の金属薄膜層を有する転写材を使用して各種プラスチック成形製品に射出成形等と同時に全面もしくは部分的に金属光沢を付与している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

近年成形品の形状がより複雑になってきており、例えば射出成形時に樹脂が熔融し金型内に流入するゲート部分で、同時成形用転写箔の接着剤層の流動変形に伴い、そのことによって金属薄膜層にも歪みが起こり、歪みに追従変形し得ない金属薄膜層に亀裂などが発生し、得られた製品の金属光沢に欠陥を発生せしめることがしばしば見られる。

この対策として金属薄膜層をゲート部分には設けないなどのデザイン上の工夫をしたり、成形品そのもののデザインを犠牲にして複雑形状部を減少せしめるなどの工夫が講じられてきた。

また、金属薄膜層の厚さを小さくし、金属光沢性を犠牲にし金属薄膜の変形追従をえんとするものも提案されているが、折角の金属光沢性が不満足な場合がしばしば発生するものであった。

【0004】

さらに、金属薄膜層の亀裂を予め覚悟して、特開平6-135198号公報に開示されているように、金属粉体層を以って亀裂による欠陥をカバーする方法も提案されているが金属層が二重になる等経済的にも有利とは言えないものであるし、金属薄膜の光沢を完全に補完しうる場合ばかりではないものであった。

また、特公昭60-11633号公報に開示のように金属薄膜層に特定の金属薄膜を使用することも提案されているが、該金属薄膜層が成形時に非平面表面への追従性を有してはいるが、該金属薄膜層を支持している基体そのものについての工夫が特になく通常ポリエチレンテレフタレートフィルム等を使用した時同時成形等に使用した時十分な効果が得られない。

本発明は、前記従来の成形用転写箔等の課題を解決し、射出成形時に同時成形用転写箔中の接着剤層の流動に伴う金属薄膜層の破壊や、成形時に起こる金属薄膜層の変形追従性不足による金属薄膜層の亀裂発生を防止し、金属光沢に優れた金属調加飾成形性品を得るため等に、成形用金属薄膜積層体を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、フィルム基材に、少なくとも金属薄膜層を形成・積層した積層体であって、金属薄膜層がインジウム又はインジウム系合金である金属または合金からなる厚さ10～30nmの金属薄膜層であり、フィルム基材がエチレンテレフタレート単位が85mol%以上でエチレンテレフタレート以外の単位が3mol%以上であるポリエステル系フィルムである、ことを特徴とする成形用金属薄膜積層体であり、ポリエステル系フィルムの厚さが20～75μmである前記の成形用金属薄膜積層体であり、またフィルム基材が、融点200～250のエチレンテレフタレート単位が85mol%以上でエチレンテレフタレート以外の単位が3mol%以上であるポリエステル系フィルムである前記の成形用金属薄膜積層体である。

【0006】

【発明の実施態様】

本発明は、上記したように、例えば同時成形転写時に金属薄膜層が、亀裂等の欠陥を発生する原因が、金属薄膜層構成の金属そのものが、変形追従性を成形時の変形に対して有していないこととそれを支持している基材フィルムの性状にあると考え、インジウム又はインジウム合金を使用して特定厚さの金属薄膜層を作製することと支持基体であるフィルム

10

20

30

40

50

基材に特定のポリエステル系フィルムを使用することで課題を解決したものである。
本発明のフィルム基材としては、ポリエチレンテレフタレートに他のエステル形成性単量体を共重合して得られる共重合ポリエステルのポリエステル系フィルムが用いられる。他のエステル形成性単量体としては特に限定される物ではなく、得られた共重合ポリエステルの融点が200～250のものであればよく、例として挙げれば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジオール、等のエチレングリコール以外のジオール成分、イソフタル酸、ナフタレン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、等のテレフタル酸以外のジカルボン酸成分、更には、ジオール、ジカルボン酸以外の多官能エステル形成成分がある。

10

本願発明に使用されるポリエステル系フィルムは、エチレンテレフタレート単位が85mol%以上で、エチレンテレフタレート以外の単位が3mol%以上であるポリエステル系フィルムであり、エチレンテレフタレート単位が85mol%に未滿のとき成形流動性においては満足できても、金属薄膜層形成時の熱などに耐えることに不十分であり、エチレンテレフタレート以外の単位が3mol%未滿のときは、金属薄膜層形成時の熱などに耐えることに充分であっても、成形流動性においては不十分である。このエチレンテレフタレート単位は好ましくは90mol%以上であり、エチレンテレフタレート以外の単位は好ましくは4.0mol%以上のポリエステル系フィルムであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位は好ましくは90mol%以上であり、エチレンテレフタレート以外の単位は好ましくは5.0mol%以上のポリエステル系フィルムである。

20

本願発明に使用されるポリエステル系フィルムは、エチレンテレフタレート単位が85mol%以上でエチレンテレフタレート以外の単位が3mol%以上であるポリエステルであって、その融点が200～250のものであることが望ましい。

また、本願発明に使用されるポリエステル系フィルムは、そのフィルムの性能が 1 破断強度が縦方向で15～25kgf/mm²、横方向で15～25kgf/mm²であり、 2 破断伸度が縦方向で150%以上、横方向で150%以上であり、 3 150～30分での熱収縮率が縦方向で1.5～5.0%、横方向で1.2～5.0%であるものが好ましい。

【0007】

上記該基材フィルムの性能は、本願発明の金属薄膜層を該フィルム面上に形成するための手段、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなど乾式薄膜形成法における熱等に耐え得ることと、例えば非平面保有成形物の表面に本願発明の成形用金属薄膜積層体を接合する際の非平面への追従性との両者を同時に満足せしめるために必要なものである。これらのフィルムの厚さは特に限定されるものではないが、金属薄膜層形成時の耐性と、成形物表面へ適用された時の金属薄膜層保持性等から、20～75μmであることが好ましい。

30

【0008】

本発明に用いられる金属薄膜層形成は、インジウム金属、銀-インジウム合金、ビスマス-インジウム合金、銅-インジウム合金、インジウム-リチウム合金、インジウム-鉛合金、インジウム-アンチモン合金、インジウム-錫合金、インジウム-亜鉛合金等から選ばれ一種または二種以上である合金が好ましく使用される。

40

【0009】

本発明における金属薄膜層の厚さは、好ましくは10nm以上30nm以下であり、更に好ましくは14nm以上22nm以下である。かかる範囲の膜厚さにすることで、金属光輝性が充分であり、薄膜にクラックが発生し難く、絶縁性をも保持し、経済的にも優れているものとなる。

10nmに満たないときは、光輝性(金属光沢性)において、その性能は乏しく、30nmを超えるときは、金属光沢性はこれ以上厚さを大きくしても影響が少ない上に経済的にも得策ではなく、クラックの発生が起こり易くなる。

この金属薄膜層のフィルム基材上への形成は、その方法において特に限定されるものでは

50

なく、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなど乾式薄膜形成法が適宜使用される。合金薄膜層の形成には合金組成を均一に保つためにスパッタリング法が好ましい。

【0010】

本願発明の、成形用金属薄膜積層体は、特定性能を保有するポリエステル系フィルム基材に、インジウム又はインジウム系合金である金属または合金からなる金属薄膜層を積層したものを基本とするものであるが、特定性能を保有するポリエステル系フィルム基材をAとし、インジウム又はインジウム系合金である金属または合金からなる金属薄膜層をBとしたとき、A/Bの構成に剥離層(C)、着色層(D)、絵柄層(E)、保護層(F)、や他のオリゴマー防止層や密着向上層や背面強化層や装飾層等を適宜付加せしめてもよいものである。

10

【0011】

例えば、転写材としての本願発明の応用例の場合は、フィルム基材に金属薄膜層形成に先立って、離型層、保護層を形成し、金属薄膜層形成後、接着剤層を形成することを基本とするものである。離型層は、転写後にフィルム基材を成形品から剥離する場合には必要な場合がありその時には、フィルム基材に離型層を形成するが、フィルム基材が離型性がある場合またはフィルム基材を転写後も剥離しない時には形成しなくてもよいものであり、その形成は、アクリル系樹脂、塩素化オレフィン樹脂、パラフィンワックス、合成ワックスを使用して、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等印刷法やロールコーター法等で実施される。保護層は、本発明の金属薄膜層を保護するためのものであり例えば、アクリルウレタン樹脂、アクリルビニル樹脂、アクリル樹脂、ビニルウレタン樹脂等を使用し、必要

20

に応じて着色材で着色してもよく、また形成時に模様を印刷したものでよい。本発明における接着剤層は、成形時の加熱、加圧により転写材を成形製品の表面に接着固定するためのものであり、感熱溶融性接着剤が好ましく使用される。この感熱溶融性接着剤は同時成形するプラスチックの種類に応じて、特に転写材と接する最外層のプラスチックの種類に応じて、適宜より好ましいものを選択し使用する。

たとえばABS樹脂、ポリカーボネート樹脂と同時成形するときはアクリル樹脂を、相手がポリオレフィンの場合は塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン・酢ビ樹脂を使用する。

またA/Bの構成に保護層(F)を形成したA/B/Fの構成でA側に、成形物構成素材との接着性に優れた接着剤層を塗布して成形物に圧着成形してもよい。

30

本願発明は、A/Bの構成を基本とするものであり、他の応用例を制限するものではない。

【0012】

【実施例】

**実施例1

厚さ30 μm (ミクロン)の 1 破断強度が縦方向で20.5kgf/mm²、横方向で19.9kgf/mm²であり、 2 破断伸度が縦方向で180%、横方向で187%であり、 3 150 30分での熱収縮率が縦方向で2.4%、横方向で1.5%である、イソフタル酸3.5モル%とナフタレンジカルボン酸1.5モル%を共重合した共重合ポリエステルからの、ポリエステル系フィルム(結果的に重合時に生成するジエチレングリコールが1.0%含有され、該フィルムは、エチレンテレフタレート単位が94mol%含有され、エチレンテレフタレート単位以外の単位が6mol%含有されたものである)に、アクリル樹脂溶液(NV=25%)をグラビアコーティングにより乾燥膜厚約1 μm (ミクロン)に塗布形成して離型層を設けた。該離型層上にアクリルウレタン樹脂溶液(NV=30%)をグラビアコーティングにより乾燥膜厚約1 μm (ミクロン)に塗布形成して保護層を設けた。該保護層上に、インジウムを真空蒸着法によって20nmの膜厚になるように金属薄膜層を形成した。該金属薄膜層上にアクリル樹脂をリバースコーティングにより接着剤層を3 μm (ミクロン)厚で形成し成形用金属薄膜積層体転写箔を得た。

40

【0013】

50

** 実施例 2

厚さ $50\ \mu\text{m}$ の 1 破断強度が縦方向で $21.5\ \text{kgf}/\text{mm}^2$ 、横方向で $20.9\ \text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、 2 破断伸度が縦方向で 168% 、横方向で 172% であり、 3 $150\ 30$ 分での熱収縮率が縦方向で 2.6% 、横方向で 1.3% である、ブタンジオール 2.0 モル%とシクロヘキサジメタノールを 3.0 モル%共重合した共重合ポリエステルからのポリエステルフィルム（結果的に重合時に生成するジエチレングリコールが 1.0% 含有され、該フィルムは、エチレンテレフタレート単位が $94\ \text{mol}\%$ 含有され、エチレンテレフタレート単位以外の単位が $6\ \text{mol}\%$ 含有されたものである）に、ニトロセルロース樹脂溶液（ $NV = 10\%$ ）をグラビヤコーティングにより乾燥膜厚約 $1\ \mu\text{m}$ に塗布形成して離型層を設けた。該離型層上にアクリルウレタン樹脂溶液（ $NV = 25\%$ ）をグラビヤコーティングにより乾燥膜厚約 $2\ \mu\text{m}$ に塗布形成して保護層を設けた。該保護層上に、銀 - インジウム合金（融点 280 ）をスパッタリング法によって $18.5\ \text{nm}$ の膜厚になるように金属薄膜層を形成した。該金属薄膜層上にアクリル樹脂をリバースコーティングにより接着剤層を $2\ \mu\text{m}$ 厚で形成し成形用金属薄膜積層体転写箔を得た。

10

【0014】

** 比較例 1

実施例 1 での、フィルム基材を、厚さ $30\ \mu\text{m}$ （ミクロン）の 1 破断強度が縦方向で $22.5\ \text{kgf}/\text{mm}^2$ 、横方向で $21.9\ \text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、 2 破断伸度が縦方向で 110% 、横方向で 127% であり、 3 $150\ 30$ 分での熱収縮率が縦方向で 1.1% 、横方向で -0.4% であるポリエチレンテレフタレートフィルム（結果的に重合時に生成するジエチレングリコールが 1.0% 含有され、該フィルムは、エチレンテレフタレート単位が $99\ \text{mol}\%$ 含有され、エチレンテレフタレート単位以外の単位が $1\ \text{mol}\%$ 含有されたものである）を用いた以外は同じようにして、成形用金属薄膜積層体転写箔を得た。

20

上記の実施例 1、2 と比較例 1 の成形用金属薄膜積層体転写箔をそれぞれ表面が平面でない湾曲部を有する三次元成形品用成形金型内にセットし、ABS 樹脂を射出圧着成形し、成形後基材フィルムを剥離したところ、実施例 1、2 共良好な金属調光沢を有する三次元成形品が得られた。比較例 1 の場合は金属薄膜の一部に亀裂が見られた。

【0015】

【発明の効果】

プラスチックの射出成形品および押出成形品等の分野において、本発明の成形用金属薄膜積層体を使用して同時成形したときに、金属薄膜の亀裂等の発生がなく、成形品に安定して金属光沢を付与することができた。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

B 2 9 L 9:00

F I

B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 9:00

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

B32B 15/08

B29C 45/14

B44C 1/17