環境に配慮した金属調フィルムの加飾展開

山 田 隆 一^a

^a(株)槌屋(〒468-8330 愛知県名古屋市中区上前津 2-9-29)

Environmentally Friendly Metal Looking Film of Decorative Development

Ryuichi YAMADA^a

^aTsuchiya Co., Ltd.(2-9-29, Kamimaezu, Naka-ku, Nagoya, Aichi 460-8330)

Keywords : Metal Looking Film, Deposition, Sputtering Film, Insert Molding, Flexible Decorative Mark

1. はじめに

人類と金属との歴史は、BC3000年頃エジプトにて金は装飾品としてファラオへ献上され、またBC1800年頃にはメソポタミア地方を支配したヒッタイト人が鉄の精製技術を発見し鉄器時代が始まった。鉄、銀、青銅、金は装飾及び生活の一部として使用され、日本でも青銅が銅鐸やコインとして使用され中国から送られた漢倭奴国王印(金)、また仏教伝来とともに奈良東大寺の大仏(盧舎那仏)では金、水銀のアマルガムにて金めっきを施した表面处理(鍍金)が実施された。

中世ヨーロッパでは、高価な金を得るために錬金術で人工的に金を精錬しようとする技術が有機合成の幕開けとなった。

金属表面处理は装飾・腐食性・耐熱性・摩耗性向上及び金属レベルの光学特性(可視光反射率)を得るためめっき、アルマイト処理が以前から活用され、一例として電気分解反応を応用した鉄への亜鉛めっき(トタン)、スズめっき(ブリキ)や銀鏡反応を利用してガラスに銀を析出させる鏡、アルミへの陽極酸化(アルマイト)、ガラス質皮膜被覆(ホーロー加工)が工業製品に応用されてきた。

代表的な処理方法であるめっきは電気めっき、無電解めっきにより、Au、Ag、Ni、Cr、Cu、Znなどの金属が、金属・樹脂に薄膜として形成され防錆、摩耗、耐熱、表面硬度の向上、電磁波シールド性及び装飾用途に工業分野では活用されてきたが、昨今では環境問題、欧州 REACH 規制(6価クロム)、および大型部品のつきまわり、治具費用、成形めっきプロセスの横持ちの背景により代替工法・材料が検討されてきた。6価クロム代替として3価クロムめっきも技術的に確立実用化されためっき以外の表面处理、金属外観仕上げ工法として蒸着、スパッタ(イオンブレーティングを含む)、金属微細フレイク顔料を分散した塗料・インクや蒸着加工を応用したホットスタンプ箔が化粧品容器、化成品、OA関連含め採用され加飾材料のバリエーションも拡大した。

こういった成形品へのダイレクト金属表面处理の他に、金属調フィルムを介在した樹脂成形工法がここ数年急速に多用化し実用化されてきた。その背景にはフィルムコストダウ

ン、工程合理化、環境対応、品質の安定化、従来の射出成形機以外の設備投資の少なさ、フィルム加飾技術・材料の各社の取組みが挙げられる。

2. 金属調フィルム概要

2.1 樹脂フィルム

従来蒸着は主に紙、PETフィルムが大半を占めるが、目的用途に応じフィルムが選択できる。PETフィルムでは従来延伸PETフィルムへの蒸着が一般的であり延伸不可であったが、成形延伸用途も開発された。最近、アクリル・ウレタン・PVC・PC・フッ素・オレフィンフィルムへの蒸着も多数見受けられる。耐熱性に優れるアクリルは、反面耐溶剤性・耐衝撃性・柔軟性に課題があるが、相溶性のあるゴムソフトセグメント配合により透明性を維持し可撓性は向上されている。PETフィルムは耐熱性に優れるが耐加水分解性に劣り、PVCフィルムはコスト、性能バランスには優れるが欧州 REACH 規制非該当の可塑剤選定がポイントであり、添加剤ブリードによる密着低下対応としてプライマー層を設け蒸着を実施するケースが多い。フッ素フィルムは含有フッ素数により PVF₂、ETFE、PVDF、DFA フィルムがあり耐熱・耐候性に優れるが、フィルム表面張力が低いためコロナ、プラズマ処理等の表面改質が必要であるが、昨今 PVDF/アクリルアロイフィルムも実用化されている。適用環境に応じたフィルム選択が必要である。

2.2 フィルム製膜方法

熱可塑性樹脂を熱や溶剤などで低粘度溶融状態にした押し出し製膜やカレンダー製膜、インフレーション製膜、キャストイング製膜等の製膜方法にてフィルム化することができ、目的用途に応じて各製膜方法が選択される。図1に概要を示す。

その際ロット、平滑性、透明性、収縮性、コスト、耐環境ストレス(光・熱・水)を考慮し、安定剤(UVA、HALS、熱安定剤、酸化防止剤)や加工助剤(増粘防止、レベリング剤、ブロッキング防止)の処方を行う。その後、インライン加工として1軸、2軸延伸、密着向上(プライマーコート、コロナ処理、プラズマ処理)の加工も実施される。

製膜方法		厚み(μm)	ロット	コスト	平滑性	収縮性
押出し法	Tダイ法	10～数 mm	×	○	○	△
	インフレーション法	10～50	×	○	△	△
カレンダー法		50～500	△	○	○	○
キャスト法		10～50	○	×	◎	◎

図1 各種フィルム製膜方法概要図と特徴

- ・押出し法：押出機の先端にTダイと呼ばれる直線状のリップを持つ金型を設置し平たく材料を押出して連続的に製膜する。
- ・カレンダー法：あらかじめ熔融状態に加熱した熱可塑性樹脂を複数のローラー(カレンダーロール)に挟んでフィルム状に圧延し製膜する。
- ・インフレーション法：押出機の先端にリングダイスと呼ばれるリップを持つ金型を設置し、チューブ状に材料を押し出して連続的に製膜する。
- ・キャスト法：樹脂を溶媒に溶解させ流動性を持たせた溶液をドラム工程フィルムに流延し製膜する。特徴は溶媒分散での溶融化のため熱履歴の伴わない製膜により添加剤配合の設計自由度、透明性、収縮性、厚み精度に優れ付加価値の高いフィルムが可能であるがコストパフォーマンスに劣る。

2. 3 二次加工

2. 3. 1 印刷

使用する版の種類によりオフセット、グラビア、スクリーン印刷があり印刷ロット、解像度、耐光性、摩耗性などの耐久性面から選択されるが車載用途ではグラビア、スクリーン印刷が主に活用される。ここ数年来従来の製版使用のアナログ印刷から版レス小ロット多品種対応の面よりデジタル印刷の普及が目覚しく特にインクジェット印刷においては延伸性、耐光性、摩耗性に優れたUV-LED硬化インクが実用化されている。これらの印刷工法の概要を表1に示す。

2. 3. 2 接着

異種フィルムの多層化ラミネート用及び成形樹脂への接着として熱ラミネート、イソシアネート架橋剤を使用した二液硬化型接着剤、反応性ホットメルト接着剤、アクリル酸エステル樹脂を主とした感圧接着剤が主に使用される。低極性樹

表1 各種印刷方法の概要

工法	ロット	製版コスト	解像度	リードタイム	印刷品質		
					耐光性	耐摩耗性	延伸性
オフセット	大	小	高	中	△	△	×
グラビア	大	大	高	大	△	△	○
スクリーン	小	小	中	中	◎	◎	○
インクジェット	微～小	無	高	小	○	○	○

脂への接着は、塩素化PP、無水マレイン酸変性樹脂をプライマーとして使用されるケースがある。接着はフィルム・接着剤の表面張力・SP値(溶解性パラメーター)により接着剤樹脂は選択される。

2. 3. 3 表面加工

表面に本空、皮革、カーボ調などのエンボス加工を施す場合、カレンダー・押出し製膜後エンボスロールにてフィルム表面に凸凹を付与またキャスト法の場合はエンボス工程フィルムを活用しパターンを転写する工法が一般的である。

2. 3. 4 蒸着・スパッタ

使用金属として従来からAlが主体でCr、Ni、Au、In、Cu及びステンレス、ハステロイ、モネル等金属アロイが一般的に使用されてきたが帯電防止・電波透過性の面から不連続島状構造を形成しやすいIn、Snが携帯・モバイル部品への適用も増加している。またIn、Snの島状構造を利用して延伸性が要求されるインサート、インモールド転写、真空成形、三次元熱被覆成形用の金属調フィルムでの利用も計られている。また昨今コスト面・金属外観・腐食性を考慮してIn-Snアロイでのスパッタも開発が進められている。

なお、最近金属を利用せず数種類の屈折率の異なる無機酸化物による多層化スパッタを施し、Au、Ti、Cuの金属外観を有する表面処理や構造色発色の原理を応用してナノレベル薄膜を1000層近く積層した金属レスで金属外観を有するフィルムも上市され腐食性、電波透過性機能が必要とされるミリ波レーダー、ブルートゥースにて採用事例がある。

2. 4 成形加飾工法

樹脂成形として射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、真空成形法があり、金属調外観付与としてめっき、スパッタ、高輝度メタリック塗装、ホットスタンプ金属箔転写が従来主流であったが加飾工程の合理化、ヘアーライン、スピン、サテン調などデザインニーズの多様化、グレードマネジメントによる小ロット多品種対応面より金属調フィルムを使用したインサート成形、インモールド転写、三次元熱被覆によるラッピング加飾が車両、OA、住建分野での採用が増加している。

インサート成形は加飾フィルムを真空成形・圧空成形によりプレフォーミングし製品部をトリミング後射出成形機のコア部にセットし熔融樹脂を注入し同時成形される。メリットとしては大ロット生産向き、接着信頼性が高く意匠再現性精度がある。またプレフォーミング成形におき従来の圧空(2～8kg/cm²)に対し10～20倍の圧力にて成形する超高圧成形も国内では普及し低温成形での意匠再現性、二軸延伸PET、PIなど難成形素材への適用も可能となった。デメリットとしては準備費として真空成形金型、トリミング型、射出成形型が必要であり各型設計、マッチングなど高度な加工技術を

必要とする。またインモールド転写はロール to ロールにて加飾箔フィルムを射出金型内にてフォーミングし射出成形する工法であるが小ロット対応、絞り自由度で設計自由度が制約される。

インサートなど同時成形に代わる加飾工法として、成形品に加飾フィルムを熱と圧力で被覆する後加飾工法はここ数年来急速に採用事例が増加している。従来の成形品をそのまま活用し専用被覆成形機にて安価な受け治具のみの準備費で小ロット多品種、デザインニーズ多様化に対応することが可能で木目調、カーボン調、皮革調、幾何学パターンなどの加飾パターン、延伸性、耐久性の高いフィルム素材、接着剤も開発され現在車載内装ガーニッシュ等で採用されている。加工工程は成形品に熱被覆後レーザー、超音波及び専用カッターなどでトリミングされる。メリットは安価な準備費、治具設計による巻き込み形状の自由度、加飾フィルムによる表現の拡大があるが成形後の加工(トリミング、巻き込み)での工数、接着信頼性、位置決め精度、フィルム厚みによる成形部品干渉、成形品の面品質、クリーンな成形環境が要求され各社技術向上が計られている。昨今トリミング工程廃止としてフィルムレス転写仕様の加飾部材も開発されトリミングレスタイプも上市され始めている。

3. 金属調フィルムの開発

3.1 成形用金属調フィルム

弊社は金属外観を有する成形用高耐久性フィルムを開発した。

自動車や家電、OA製品、携帯電話など身近な工業製品には金属調外観の装飾品がよく使用されている。一般的工法としてめっき、スパッタ、蒸着、塗装が用いられ主事例として金属美装化、防錆、コスト面より以前からめっきが広く利用されてきた。めっき工法はいくつかの課題があり、①めっき廃液は有害物質を含むため処理が必要(特にCrめっき廃液の六価Crは欧州REACH規制などの対象物質)、②成形工程とめっき工程が別工程であるため工程が非合理的、③大型及び複雑形状でのジグ設定、めっきつきまわり、④めっき色・塗装色が限定されるためカラー自由度が低くめっき処理面への塗装は経年劣化による耐久性に欠ける、などが挙げられる。

弊社は従来技術のこれらの課題に取り組みめっき工程の代替となる環境を配慮した「金属調成形体」の開発を手がけた。成形体の構成を図2に示す。これは金属調フィルムと熱可塑性樹脂シートを接着剤にてラミネートした積層体を真空成形にて付形した金属調プラスチック成形体である。このプロセスにより製品化した大型成型品は自動車販売店様店舗用看板

材料構成

クリアーコート	…グロスコントロール
着色層	…カラークリアー調印刷
透明高耐候フィルム	…高延伸性フィルム
金属蒸着層	…高延伸性金属蒸着
感圧型接着剤	
ABSシート(黒・白)	

図2 成形体の構成

として採用されている。

本開発材料、工法に置き換えることによりめっきプロセス廃止での環境配慮・工程合理化が実現できオリジナル金属調フィルムに弊社のコア技術である印刷技術の応用により加飾自由度・耐候性・腐食性等耐久性向上も可能となった。

従来の金属調フィルムはポリエステル系フィルム基材にAlやCrを真空蒸着したものが一般的であるが、外観がめっき金属感と異なることや延伸性が低く成形後にフィルムの白化や蒸着層のクラックが発生する課題があった。また耐久性面でも耐候性や加水分解性に難がありAl蒸着層が腐食し金属外観の損失も発生する。

これに対し弊社の金属調フィルムは高耐久性・高延伸性を持つ熱可塑性透明ウレタンフィルムに不連続な特殊金属粒子を島状に配列蒸着した構造が特徴である。この熱可塑性ウレタンフィルムは透明性に優れピンホール等の外観欠点が発生しない高平滑を達成するため、溶液流延法(キャストイング)製法によりフィルム化される。

またこのフィルムは無黄変イソシアネート、耐加水分解性に優れるポリオール、重合度・架橋率を制御し可撓性を調整する架橋剤・鎖延長剤を適正配合している。

併せて高延伸・高耐久に設計された感圧接着剤や表面処理(インキ、クリアー)を構成部材として選定しており高延伸性インク・クリアーはウレタン系及び変性塩ビブレンド樹脂に安定剤(紫外線吸収剤)、加工助剤(チクソ性・表面張力コントロール剤)を配合しスクリーン印刷により均一に金属調シートに約10 μ m程度に塗布される。加工プロセスを図3に示す。またカラークリアーインクによるシャンパンゴールド調の反射特性を図4に、成形品の事例を図5に示す。

この積層体は250%以上の高延伸性やめっき製品よりも優れる耐腐食性を有し、また金属蒸着する際に粒子径や粒子間隔、占有面積を制御することによりハーフミラー外観(可視光透過性)やめっきでは不可能な電波透過性の機能付与を実

加工プロセス

スクリーン印刷

貼り合わせ

図3 加工プロセス

(非点灯) → (点灯時)

図5 金属調フィルムによる成形品事例

図4 ゴールド調の反射特性

蒸着層拡大写真

粒子径 短径 30~50nm
長径 60~90nm
粒子間隔 5~25nm

延伸性、腐食性、可視光透過性、電波透過性を付与

図6 金属蒸着の様子(SEM)

現している。金属蒸着のSEMを図6に示す。

真空成形用途以外にインサート成形、3次元熱被覆成形が加飾にも取り組まれ、特にオレフィン(PP-PE)へのめっきは、密着信頼性、低温-高温線膨張差、成形時のソリ等の課題があるため、オレフィン樹脂への金属調フィルムインサート成形が一つのポイントである。開発した金属調フィルムと厚み200 μ m~500 μ mの押し出し成形したCPP(無延伸ホモポリプロピレン)を接着処理としてコロナ処理を施しイソシアネート硬化ウレタン系接着剤でドライラミネートを実施する。このバックング材としてのCPPは射出成形での200℃に溶融したPP樹脂が同素材のため相溶化し接着信頼性の確保が可能である。インサートプロセスを図7に示す。

3.2 金属調マーク

現在は開発金属調フィルムを使用した弊社オリジナル立体軟質マーク「ハイボスカル®」(図8)などへ適用し、自動車、農機・建機、家電、OA、建材関係など多岐に渡る分野で採用実績がある。

従来はABS射出成形品にNi-Crめっきを施した車名マー

金属調フィルムの構成

図7 構成とプロセス

図8 立体軟質マーク「ハイボスカル®」

ク、グレードマークが主流だが小ロット多品種対応、金型作製リードタイム・環境対応(VOCフリー)等の面より採用が増加している。

開発した蒸着フィルムをベース基材フィルム(1~2mm)と積層し特殊抜き加工で末端にR加工を施し、より立体感のあるマークで更に表面にスクリーン印刷・エンボス加工にて意匠表現拡大を計っている。構成及び加工プロセスを図9に示す。

射出成形に比べ射出金型を使用せず安価な準備費、生産リードタイムの短縮、小ロット対応、曲面追従性が高いため異曲率の被着体に同一マークで適用が可能で、マークの共通化にも寄与できる。表面加飾処理の一環としてウレタン系ク

図 10 表面加工の例

図 9 構成と加工プロセス

図 12 表面加工の事例

	耐擦り傷性	光沢保持率
一般クリアー		61.3%
自己修復クリアー		94.2%

図 11 一般タイプと自己修復クリアー比較

リアーへのグロスコントロール剤及びテクスチャービーズを配合し光沢バリエーションの拡大も可能である。

またエンボス型を使用し表面に熱・圧力にてエンボス加工を施すことにより、微細なパターン(ヘアライン、プリズム、シボパターン)を小ロットで処理も可能であり耐熱、耐候後のエンボス保持性も優れている(図 10)。

最近、耐擦り傷性向上を目的としてゴム弾性ポリマー、リングポリマーをウレタン骨格レジンに配合した自己修復クリアーも開発し本金属調マークに塗工し市場耐擦り傷性のレベルアップも可能である(図 11)。

最近マーク以外にセンタクラスタ、リアバンパーガーニッシュ加飾、サイドステップガーニッシュ等の大型射出成形品の代替として、VOCフリー・めっきフリー部品として金属調ハイボスカルの採用が多数見受けられる。またその他金属調フィルム適用事例として、スピードメーターダイヤル銘板

へのPCシート+NiスバッタへのUV硬化樹脂のスピン調パターン転写でのハーフミラーダイヤル及びエンジンネームプレートにおけるヘアライン加工蒸着PETシートへの印刷等多数市場にて実績がある。(図 12 加飾品事例)

4. おわりに

金属調加飾の加工プロセスにおいては、コーティング剤のUV化、LED-UV化による乾燥工程の工数削減・省エネ化、フィルムインサート、インモールド転写成形によるCO₂削減、金属代替としての軽量化での燃費向上、六価クロム代替による環境に配慮した取組みなど今後も更に継続されると思われる。

金属調フィルムにおいても加飾・機能面でのニーズの多様化に対応し進化が計られ、グローバル展開でのコストダウン材料に適合した加工プロセス(成形、トリミング)も更に深化すると思われる。

弊社も今後継続的に環境に配慮し社会情勢、環境の変化に柔軟に対応し物づくりイノベーションの一環として提供価値の高い材料・技術を創製していく。

(Received March 30, 2016)

参考資料

1) 山田隆一他; 熱可塑性樹脂成形体, 特許第4302282号(2009).
2) 神谷達志他; 立体表示用構造体, 特許第3462047号(2003).
3) 名古屋市工業研究所; 技術の広場, 7月号(2015).