

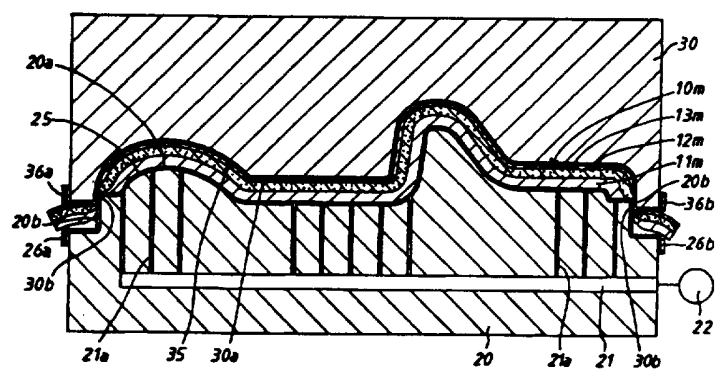


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6</p> <p><b>B29C 43/20, 43/18, 43/34, 43/36, 43/52 // B29K 105:04, 23:00, 105:20, B29L 31:58</b></p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO96/30185</b></p> <p>(43) 国際公開日 <b>1996年10月3日(03.10.96)</b></p>																	
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00592 (22) 国際出願日 1996年3月7日(07.03.96)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr><td>特願平7/68298</td><td>1995年3月27日(27.03.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/103510</td><td>1995年4月27日(27.04.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/103511</td><td>1995年4月27日(27.04.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/237251</td><td>1995年9月14日(14.09.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/237252</td><td>1995年9月14日(14.09.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/237253</td><td>1995年9月14日(14.09.95)</td><td>JP</td></tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) アラコ株式会社(ARACO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒473 愛知県豊田市吉原町上藤池25番地 Aichi, (JP) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒105 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 石戸谷勝則(ISHITOYA, Katsunori)[JP/JP] 〒473 愛知県豊田市吉原町上藤池25番地 アラコ株式会社内 Aichi, (JP) 高石 稔(TAKAISHI, Minoru)[JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号</p>	特願平7/68298	1995年3月27日(27.03.95)	JP	特願平7/103510	1995年4月27日(27.04.95)	JP	特願平7/103511	1995年4月27日(27.04.95)	JP	特願平7/237251	1995年9月14日(14.09.95)	JP	特願平7/237252	1995年9月14日(14.09.95)	JP	特願平7/237253	1995年9月14日(14.09.95)	JP	<p>大川内道広(OKOCHI, Michihiro)[JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 川崎研究所内 Kanagawa, (JP) 岩本英之(IWAMOTO, Hideyuki)[JP/JP] 〒969-34 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地111 昭和キャボットスーパーメタル株式会社 東長原工場内 Fukushima, (JP) 中上策好(NAKAGAMI, Sakuyoshi)[JP/JP] 〒870-01 大分県大分市大字中の州2番地 昭和電工株式会社 大分工場内 Oita, (JP) 田中和文(TANAKA, Kazufumi)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市八幡海岸通り5番1号 昭和電工株式会社 HD工場内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 長谷照一, 外(HASE, Shoichi et al.) 〒450 愛知県名古屋市中村区名駅四丁目8番12号 菱信ビルディング Aichi, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許(DE, FR, GB, IT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平7/68298	1995年3月27日(27.03.95)	JP																	
特願平7/103510	1995年4月27日(27.04.95)	JP																	
特願平7/103511	1995年4月27日(27.04.95)	JP																	
特願平7/237251	1995年9月14日(14.09.95)	JP																	
特願平7/237252	1995年9月14日(14.09.95)	JP																	
特願平7/237253	1995年9月14日(14.09.95)	JP																	

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING MULTI-LAYER MOLDED ARTICLES

(54) 発明の名称 多層成形品の製造方法



(57) Abstract

A multi-layer molded article such as a door trim is produced by extruding a molten surfacing resin layer (13m) forming a soft thin surface layer (13), a molten intermediate resin layer (12m) forming an expanded soft interlayer (12), and a molten resin layer (11m) forming a support (11) through dieheads (40) of extruders into sheets, feeding these sheets in such a state that the molten resin layer (11m) comes into contact with a bottom tool (20), and compression-molding the sheets. It is preferable that the molten surfacing resin layer (13m) be composed of a thermoplastic elastomer, the molten intermediate resin layer (12m) be composed of an ethylenic copolymer comprising at least ethylene and a radical-polymerizable acid anhydride and containing a blowing agent, and the molten resin layer (11m) be composed of an olefinic resin. Further, it is preferable that the thermoplastic elastomer be an olefinic thermoplastic elastomer and/or a styrenic one having a melt flow rate of 0.1 to 200 g/10 min as determined at 230 °C under a load of 2.16 kg and a Shore A hardness of 50 to 96. Furthermore, it is preferable that at least two of the molten resin layers be laminated in a diehead and extruded and fed in the form of a multi-layer sheet. Additionally, the molten resin layer (11m) may preliminarily be molded and put on the bottom tool, followed by the extrusion thereonto of a multi-layer sheet comprising the molten intermediate and surfacing resin layers (12m and 13m).

(57) 要約

ドアトリム等の多層成形品は、柔軟な薄い表層材(13)を形成する表皮熔融樹脂層(13m)、発泡した柔軟な中間層(12)を形成する中間熔融樹脂層(12m)及び基材(11)を形成する基材熔融樹脂層(11m)を押出機のダイヘッド(40)からシート状に押し出した後、基材熔融樹脂層が下型(20)に接する状態で供給して圧縮成形される。表皮熔融樹脂層は熱可塑性エラストマーよりなり、中間熔融樹脂層は、発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を共重合したエチレン系共重合体よりなり、基材熔融樹脂層はオレフィン系樹脂よりなるものとするのが好ましい。また表皮熔融樹脂層の熱可塑性エラストマーはオレフィン系熱可塑性エラストマー及び/またはスチレン系熱可塑性エラストマーとし、また温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレートが0.1~200g/10分であり、かつショアA硬度が50~96の範囲内にあることが好ましい。

本発明は、少なくとも2つの熔融樹脂層をダイヘッド内部で積層された多層シート状として押し出し供給することが好ましい。また、予め成形した基材を下型上に載置してから、その上に多層シート状の中間及び表皮熔融樹脂層を押し出し供給するようにしてもよい。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	EE	エストニア	LR	スリランカ	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FI	フィンランド	LS	レソト	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BJ	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SZ	スワジランド
BY	ベナール	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TG	トゴ
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	ML	マリ	TH	タイ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CU	キューバ	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CZ	チェコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
		KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
		KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

## 明 細 書

### 多層成形品の製造方法

#### 技 術 分 野

本発明は、車両のドアトリム、車両の内装材、家屋の内装材、家具の外装材等に使用される多層成形品、特に柔軟な感触の外表面を有する多層成形品の製造方法に関する。

#### 背 景 技 術

このような多層成形品には、所定形状に形成された木質系あるいは樹脂系の材料からなる基材を発泡層を介して表皮層により被覆した自動車のドアトリムがある。

このようなドアトリムを製造するには、例えば図15に示すように、先ず表面に接着剤を吹き付けて一旦乾燥させた多孔性の木質系基材1を真空成形型5上にセットする。次いで柔軟な合成樹脂を予め薄いシート状に成形した表皮層2bの裏面に柔軟なシート状の発泡層2aを接着した表皮材2の周囲を保持枠3により保持し、遠赤外線ヒータ等により加熱し軟化させてから下降させて基材1及び真空成形型5の上側外周部に当接し、真空成形型5に設けた吸引管路6に真空源7からの負圧を与えて吸引管路6から分岐された多数の細管6a及び多孔性の基材1を通して表皮材2を吸引して基材1の表面全面に接着する。表皮材2が接着された基材1を真空成形型5から取り外した後、多少の幅を残して表皮材2の外周の余剰部分をトリミングにより切除し、残された表皮材2の外周部を基材1の外縁の内側に巻き込み接着すればドアトリムは完成する。

このような従来の製造方法では、接着剤を使用するので作業環境が悪化し、また作業工程が複雑になるという問題がある。これらの点を改善した方法として、発泡層を積層した表皮材を金型内に設置し、基材としての樹脂を熔融供給後圧縮成形する方法が実施されている。この方法によれば、作業環境の問題は改善され、作業工程も一部簡略化されるが、成形時に熱と圧力により表層材にダメージが加えられ、しば流れ、表層材の凹凸、あばた等の外観上の問題が起きる。

また何れの場合にも、表皮材はそれぞれ別個に成形したシート状の発泡層と表皮層を接着したものを予め準備しておく必要があるので、そのための成形装置及び接着装置が必要になり、成形後に表層材の余剰部分のトリミングや、表皮材の外周部を基材の外縁の内側に巻き込み接着する工程が必要なので、一連の製造装置及び製造工程の数が増加し、製造コストが増大するという問題点の改善はまだ不十分であった。またこの表層材は周囲を保持した上で基材を完全に覆うようにしなければならず、相当な広さを必要とするのでトリミング端材が多量に発生し、コスト上不利になるという問題も生じる。

本発明はこのような各問題を解決して、外観及びクッション感が共に良好な多層成形品を、低コストで製造する方法を提供することを目的とする。

### 発 明 の 開 示

本発明は、柔軟な薄い表層材、発泡した柔軟な中間層及び基材からなる多層成形品の製造方法に関するものであり、表層材を形成する表皮熔融樹脂層、中間層を形成する中間熔融樹脂層及び基材を形

成する基材熔融樹脂層を押出機のダイヘッドからシート状に押し出した後、基材熔融樹脂層が下型に接する状態で供給して圧縮成形することを特徴とするものである。

本発明は、表皮熔融樹脂層が熱可塑性エラストマーよりなり、中間熔融樹脂層が、発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を共重合したエチレン系共重合体よりなり、基材熔融樹脂層がオレフィン系樹脂よりなるものとするのが好ましい。表皮熔融樹脂層の熱可塑性エラストマーはオレフィン系熱可塑性エラストマー及び／またはスチレン系熱可塑性エラストマーとし、また温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレートが0.1~200g/10分であり、かつショアA硬度が50~96の範囲内にあるのが好ましい。

本発明は、表皮熔融樹脂層、中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層が押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状に押し出されるようにしてもよい。また、基材熔融樹脂層が押出機のダイヘッドから押し出され、表皮熔融樹脂層及び中間熔融樹脂層が押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状に押し出された後に、基材熔融樹脂層上に積層されて供給されるようにしてもよい。あるいは、中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層が押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状に押し出され、表皮熔融樹脂層が押出機のダイヘッドから押し出された後に、中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層の上に積層されて供給されるようにしてもよい。

本発明では、中間熔融樹脂層は、押出機内での熔融から、圧縮成形後に固化するまでの間に発泡させるものとする。

上記方法とは別に、本発明は、同様な多層成形品の製造方法において、予め成形された基材を加熱可能な下型上に設置し、表層材を

形成する表皮熔融樹脂層及び中間層を形成する中間熔融樹脂層を押し出し機から多層シート状に押し出し、中間熔融樹脂層を基材に接するように重ね合わせた後、加熱した上型を閉じて中間熔融樹脂層を発泡させ、次いで両型を冷却することを特徴とするものである。この基材は木質系素材よりなるものとするのがよい。

また本発明は、基材、中間層及び表層材をそれぞれ形成する基材熔融樹脂層、未発泡の中間熔融樹脂層及び表皮熔融樹脂層を一体的に重ね合わせた塑性に富んだ多層シート状の熔融樹脂積層体を、基材の下面と対応する形状の第1成形面を上面に形成した下型の上側面を覆うように供給する熔融樹脂供給工程と、表層材の表面と対応する形状の第2成形面を下面に形成した上型を下型に向けて下降させ第1成形面と第2成形面の間に熔融樹脂積層体の厚さよりも大きい所定の隙間を残した状態で上型を停止させる型締め工程と、未発泡の中間熔融樹脂層を少なくとも上型側から加熱することにより表皮熔融樹脂層の表面が第2成形面に当接するまで未発泡の中間熔融樹脂層を発泡させる発泡工程と、各熔融樹脂層を冷却させる冷却工程よりなるものとしてもよい。

上記本発明は、熔融樹脂供給工程と型締め工程の間に、熔融樹脂積層体を真空圧により下型の上側に密着させる真空密着工程を設けることが好ましい。

また上記本発明は、型締め工程の途中において熔融樹脂積層体の第1成形面よりも外側となる不要部分を切除するようにすることが好ましい。この不要部分の切除は、第1成形面の外周に沿って下型に形成された第1段部と、第2成形面の外周に沿って上型に形成された第2段部を、型締め工程の途中において互いに嵌合させることによる剪断作用により行うようにするのがよい。

また発泡工程における中間熔融樹脂層の加熱は、上型の第2成形面に設けた面ヒータにより行うようにすることが好ましい。あるいはこの加熱は、上型の第2成形面に設けた面ヒータにより行うのに加えて、下型の第1成形面に設けた面ヒータでも行うようにしてもよい。

また熔融樹脂供給工程における熔融樹脂積層体の供給は、供給ダイスのスリット状の押し出し口から基材熔融樹脂層、未発泡の中間熔融樹脂層及び表皮熔融樹脂層を同時に押し出しながら供給ダイスを下型の上方で押し出し口と直交するほゞ水平方向に移動させることにより行うようにするのがよい。

更に、本発明は、同様な多層成形品の製造方法において、下型上側の第1成形面上に予め成形した基材を載置する基材載置工程と、中間層及び表層材をそれぞれ形成する未発泡の中間熔融樹脂層及び表皮熔融樹脂層を一体的に重ね合わせた塑性に富んだ多層シート状の熔融樹脂積層体を、下型及び基材の上側ほゞ全体を覆うように供給する熔融樹脂供給工程と、表層材の表面と対応する形状の第2成形面を下面に形成した上型を下型に向けて下降させ第1成形面と第2成形面の間に基材と熔融樹脂積層体の厚さの和よりも大きい所定の隙間を残した状態で上型を停止させる型締め工程と、未発泡の中間熔融樹脂層を上型側から加熱することにより表皮熔融樹脂層の表面が第2成形面に当接するまで未発泡の中間熔融樹脂層を発泡させる発泡工程と、各熔融樹脂層を冷却させる冷却工程よりなることを特徴とするものである。

上記本発明における予め成形した基材は通気性のある多孔性素材よりなることが好ましく、またこの多孔性素材は木質系素材であることが好ましい。

また上記本発明は、熔融樹脂供給工程と型締め工程の間に、熔融樹脂積層体を真空圧により基材及び下型の上側に密着させる真空密着工程を設けることが好ましい。

また上記本発明は、型締め工程の途中において熔融樹脂積層体の第1成形面よりも外側となる不要部分を切除するようにすることが好ましい。この不要部分の切除は、第1成形面の外周に沿って下型に形成された第1段部と、第2成形面の外周に沿って上型に形成された第2段部を、型締め工程の途中において互いに嵌合させることによる剪断作用により行うようにするのがよい。

また発泡工程における中間熔融樹脂層の加熱は、上型の第2成形面に設けた面ヒータにより行うようにすることが好ましい。

また熔融樹脂供給工程における熔融樹脂積層体の供給は、供給ダイスのスリット状の押し出し口から未発泡の中間熔融樹脂層及び表皮熔融樹脂層を同時に押し出しながら供給ダイスを下型の上方で押し出し口と直交する水平方向に移動させることにより行うようにするのがよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明による多層成形品の製造方法の第1の実施形態において、各熔融樹脂層を下型上に供給している状態を示す断面図である。

図2は、本発明による多層成形品の製造方法の第2の実施形態において、各熔融樹脂層を下型上に供給している状態を示す断面図である。

図3は、第1及び第2の実施形態において、各熔融樹脂層を圧縮成形して冷却した状態を示す断面図である。



図4は、本発明により製造されるドアトリムの平面図である。

図5は、本発明により製造されるドアトリムの断面図である。

図6は、本発明による多層成形品の製造方法の第3の実施形態において、各熔融樹脂層を下型上に供給している状態及び上型を閉じつつある状態を示す断面図である。

図7は、第3の実施形態において、各熔融樹脂層を圧縮成形して冷却した状態を示す断面図である。

図8は、本発明による多層成形品の製造方法の第4の実施形態における、熔融樹脂供給工程途中の状態を示す断面図である。

図9は、第4の実施形態における型締め工程終了時の状態を示す断面図である。

図10は、第4の実施形態における発泡工程終了時の状態を示す断面図である。

図11は、第4の実施形態における面ヒータの構造を示す部分拡大断面図である。

図12は、本発明による多層成形品の製造方法の第5の実施形態における、熔融樹脂供給工程途中の状態を示す断面図である。

図13は、第5の実施形態における型締め工程終了時の状態を示す断面図である。

図14は、第5の実施形態における発泡工程終了時の状態を示す断面図である。

図15は、従来技術による多層成形品の製造方法の一例を示す図である。

#### 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態

以下に本発明を自動車用ドアトリムに適用した場合の実施の形態

を、添付図面により説明する。図4及び図5に示すように、本発明により製造されるドアトリム10は、剛性のある基材11とその外表面を覆う薄い柔軟な表層材13の間に、この両者11、13と一体的に結合された柔軟な発泡した中間層12を介在させたものである。なお図5は、細部を見やすくするために、ドアトリムの大きさに比して各部の肉厚を誇張して示してある。

図1及び図3は本発明の第1の実施の形態を、図2及び図3は第2の実施の形態を、図6及び図7は第3の実施の形態を、図8～図11は第4の実施の形態を、図12～図14は第5の実施の形態を示している。先ず各実施の形態に共通する表層材13、中間層12、並びに第1、第2及び第4の実施の形態と第3及び第5の実施の形態にそれぞれ共通する基材11の説明をし、次いで各実施の形態ごとにドアトリム10に適用した場合の成形方法、得られた多層成形品及び作用等の説明をする。

#### (A) 表層材

本発明の表層材13は各実施の形態に共通であって、熱可塑性エラストマーのうちエチレン系熱可塑性エラストマー及び/またはスチレン系熱可塑性エラストマーである。中でもオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)やスチレン部分が30重量%以下であるスチレン-ブタジエン共重合体エラストマーの水素添加物が、特に製品外観や表層材としての物性を満足し、かつ内層材との熔融接着性も良好であるので好適である。オレフィン系熱可塑性エラストマーには例えば、特開平1-197544、特開平2-170845、特開平3-64341、特開平3-273041、特開平4-25539、特開平4-114046、特開平4-180945、特開平4-258639、特開平4-261434で示されるオレフィ

ン系樹脂とオレフィン系エラストマー成分に架橋剤を加えて混練することによって得られる架橋タイプや、特開平5-202244で示されるようなオレフィン系樹脂に単純にオレフィン系エラストマー成分を混練して得られる単純ブレンドタイプや、特開昭57-61012で示されるような多段重合プロセスによりリアクター内でオレフィン系樹脂とオレフィン系エラストマーをブレンドして得られるリアクターメイドタイプなどがある。また、特願平7-205854に示されるようなオレフィン系エラストマーとスチレン系熱可塑性エラストマーの混合物がある。また、本発明の熱可塑性エラストマーには必要に応じて、一般に使われている安定剤、難燃化剤、加工性改良剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、顔料のごとき添加剤や各種充填剤を添加してもよいことはもちろんである。

表層材の熱可塑性エラストマーの、JIS-K7210に準じて測定した、温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレート（以下、MFRと略す）は、0.1~200g/10分が好ましく更には1~150g/10分が好適である。0.1g/10分未満では、表層材としての流動性が不十分となり、厚みの制御が困難になってしまうとともに、フローマークによる外観不良が発生する。200g/10分を越えると表層材13と中間層12を熔融状態で押出機のダイヘッドから多層でシート状に押出すことが不可能となり、加熱の際に2層の混じり合いが起きる等の成形上の問題が発生し、また耐熱性、耐傷付き性等表層材としての必要物性が不良となってしまう。

また熱可塑性エラストマーのショアA硬度は、50~96のものが用いられる。ここでショアA硬度はASTM-D2240に準拠

して測定される値である。ショア A 硬度が 50 より小さいと表層が柔軟になりすぎ、べたつき感が出たり、耐傷つき性が低下し好ましくなく、96 を越えると表層が固くなりすぎソフト感を損ねたり、金型面への密着性が悪くなり、しば転写性不良や光沢むら等の外観上の欠陥となる。

#### (B) 中間層

本発明の中間層 12 は各実施の形態に共通であって、特開平 7-41591、特開平 7-90103、特開平 7-138398 に示されるような発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を重合したエチレン系共重合体からなる。このエチレン系共重合体 (a) としては、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物をラジカル重合して得られるエチレン系共重合体が用いられる。またポリエチレンにラジカル重合性酸無水物をグラフト重合したグラフト共重合体でもよい。

ラジカル重合性酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水エンディック酸、ドデセニル無水コハク酸、1-ブテン-3、4-ジカルボン酸無水物、炭素数が多くとも 18 である末端に二重結合を有するアルカジエニル無水コハク酸等の炭素数が 4~50 個の不飽和カルボン酸無水物が挙げられる。

さらに、本発明に用いるエチレン系共重合体 (a) は、エチレンとラジカル重合性酸無水物の他に、エチレンと共重合可能なその他のモノマーを加えて共重合した多元共重合体でもよい。

その他のモノマーとしては、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸

ベンジル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル類、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のエチレン系不飽和エーテル化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ノルボルネン、ブタジエン等のエチレン系不飽和炭化水素化合物等の他、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、クロトンアルデヒド、トリメトキシビニルシラン、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げることが出来る。これらは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて用いても差し支えない。

エチレン系共重合体(a)に用いるラジカル性酸無水物の共重合割合は、0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは、1~5重量%である。エチレン系共重合体(a)のMFR(JIS K7210の表1、条件4で測定)は0.01~700g/10分、好ましくは0.05~500g/10分であり、さらに好ましくは0.1~300g/10分である。

本発明の発泡剤は、エチレン系共重合体の融解温度より高い分解温度を有するものであって、100~250℃の温度範囲で分解するものであればよい。特に分解温度120℃以上のものが好ましく、特に130℃以上のものが好適である。

発泡剤の具体的な例としては、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、パラトルエンスルホニルヒドラジド、4,4-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ヒドラジン等の化合物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

これらの発泡体は、さらに発泡助剤を併用することによって、一層発泡効果を挙げる事が出来る。発泡助剤としては、具体的に酸化亜鉛、硫酸鉛、尿素、ステアリン酸亜鉛、サリチル酸、フタル酸、ホウ酸、尿素樹脂等が用いられる。

また、発泡剤の配合量は、エチレン系共重合体100重量部に対して0.1~40重量部であり、1.0~35重量部が好ましく、とりわけ2.0~30重量部が好適である。発泡剤の組成割合が0.1重量部未満では、発泡体倍率は不十分となる。一方、40重量部を超えるとクッション性が低下するので好ましくない。

さらに、中間層12は、特に耐熱性を向上させることを目的として、下記成分イ)~ハ)から少なくとも1種選択してエチレン系共重合体に加えることもできる。

イ) エチレン系共同重合体 (b)

ロ) 分子内にエチレン系共重合体 (a) 中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位と反応しうる官能基を2個以上有する反応性化合物

ハ) 有機過酸化物

これらの成分を加えることによって、電子線照射装置等の特別な装置を用いることなく中間層に架橋構造を導入し、耐熱性を向上させることが可能である。

イ) エチレン系共重合体 (b) は、エチレンと、水酸基含有重合性化合物、カルボキシル基含有重合性化合物、アミノ基含有重合性化合物、エポキシ基含有重合性化合物及びイソシアナート基含有重合性化合物 (以下重合性化合物と略す) からなる群より選ばれた少なくとも1種の重合性化合物を共重合して得られる。エチレン系共重合体 (b) 中の重合性化合物に由来する単位の含有量が0.1~4

0重量%、好ましくは0.2～35重量%、特に好ましくは0.5～30重量%であるエチレン系共重合体である。

重合性化合物中の水酸基含有重合性化合物としては、炭素数3～25のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、炭素数3～25のヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド等が用いられる。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルアクリレート、2-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート、(1-ヒドロキシシクロヘキシル)メチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエトキシ)-1,1-ジメチルエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ピペリジノプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-プロピル)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチル)アクリルアミド、N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-(2,2-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-(1-エチル-2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]メタクリルアミド、N-[2-ヒドロキシ-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]メタクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチ

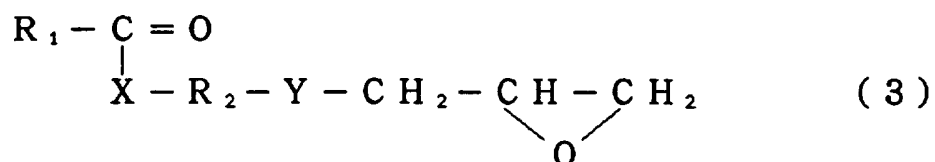
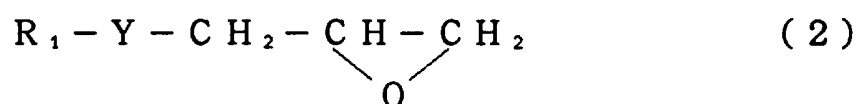
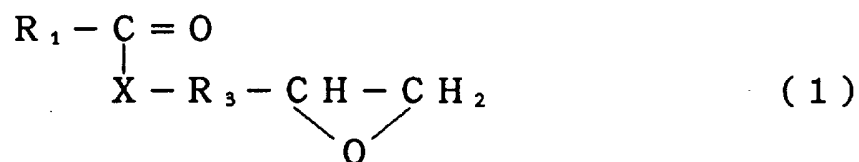
ル)メタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

重合性化合物中のカルボキシル基含有重合性化合物としては、炭素数が多くとも25個の不飽和モノカルボン酸やマレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、シトラコン酸等の炭素数が4~50個の不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。具体的には、アクリル酸、クトロン酸、2-エチルアクリル酸、3,3-ジメチルアクリル酸、3-プロピルアクリル酸、3-イソプロピルアクリル酸、2-イソプロピルアクリル酸、トリメチルアクリル酸、3-ブチルアクリル酸、2-ブチルアクリル酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、3-メチル-3-プロピルアクリル酸、2,3-ジエチルアクリル酸、4-メチル-2-ヘキサン酸、3,3-ジエチルアクリル酸、3-メチル-3-イソプロピルアクリル酸、2-メチル-3-イソプロピルアクリル酸、2-エチル-3-プロピルアクリル酸、4-エチル-2-ヘキセン酸、2-メチル-3,3-ジエチルアクリル酸が挙げられる。

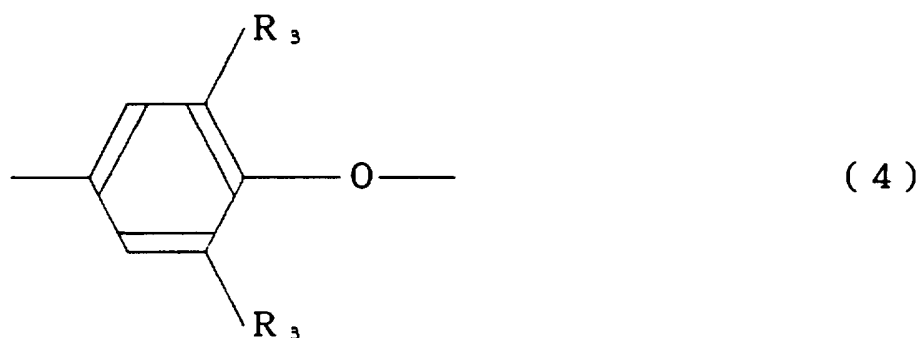
重合性化合物中のアミノ基含有重合性化合物としては、炭素数3~25のラジカル重合性不飽和アミン、炭素数3~25の(アルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート、炭素数3~25の(アルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミド等が用いられ、例えばビニルベンジルアミン、ビニルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルビニルアミン、N,N-ジエチルビニルアミン、N,N-ジフェニルビニルアミン、1,1-ビス(ジメチルアミノ)エチレン、1,1-ビス(ジエチルアミノ)エチレン等が挙げられる。



重合性化合物中のエポキシ基含有重合性化合物としては、



(ただし、 $R_1$ はエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、 $R_2$ は炭素数が1～12の直鎖状もしくは分岐アルキレン基を表し、 $X$ は $-O-$ または $-NH-$ を表し、 $Y$ は $-CH_2-O-$ または



ただし、 $R_3$ は水素またはメチル基を表す。)

具体的には、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリルアミド、グリシジルアルキル(メタ)アクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル、2

ーメタリルグリシジルエーテル、スチリルグリシジルエーテル、  
(4-グリシジルオキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル(メ  
タ)アクリルアミド等が挙げられる。

イソシアナート基含有重合性化合物としては、ブテンジイソシア  
ナート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアナート、2-ブ  
チニレン-1, 4-ジイソシアナート、メタクリルイソシアナート  
が挙げられる。

さらに、本発明に用いるエチレン系共重合体(b)としては、エ  
チレンと重合性化合物の他に、エチレンと共重合可能なその他のモ  
ノマーを加えて共重合した多元重合体を用いることができる。

その他のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、  
(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)  
アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリ  
ル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸  
ベンジル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル等の不飽和カル  
ボン酸アルキルエステル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニ  
ルエステル等のビニルエステル、メチルビニルエーテル、エチルビ  
ニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等  
のエチレン系不飽和エーテル化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレ  
ン、ノルボルネン、ブタジエン等のエチレン系不飽和炭化水素化合  
物、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、クロトンアルデヒ  
ド、トリメトキシビニルシラン、(メタ)アクリル酸トリメトキシ  
シリルプロピルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げる  
ことができる。これらは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ  
て用いても差し支えない。

本発明のエチレン系共重合体(b)のMFR(JIS K 72

10の表1、条件4で測定)は、0.01~700g/10分であり、0.05~500g/10分が特に好ましく、さらに好ましくは0.1~300g/10分である。

(イ)成分の配合量は、エチレン系重合体(a)100重量部に対して、0.1~80重量部、好ましくは3~60重量部、特に好ましくは、10~40重量部である。

本発明の(ロ)分子内にエチレン系共重合体(a)中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位と反応しうる官能基を2個以上有する反応性化合物とは、分子内に水酸基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基のうち少なくとも1種の基を2つ以上有する反応性化合物をさす。

水酸基を有する反応性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等のグリコール類、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等のアルコール化合物、アルビトール、ソルビトール、ソルピタン、キシロース、アラミノース、グリコール、ガラクトース、ソルボース、フルクトース、パラチノース、マルトトリオース、マレジトース等の糖類；水酸基を複数有するポリオレフィン系オリゴマー等が挙げられる。

また、水酸基を有する多官能化合物としては多価アルコール化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させた構造を有するポリオキシアルキレン化合物が挙げられる。

これらのポリオキシアルキレン化合物としては、具体的には例えば、1,3-ジヒドロキシプロパン、2,2-ジメチル-1,3-

ジヒドロキシプロパン、トリメチロールエタン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 1, 1-トリメチロールヘキサン、1, 1, 1-トリメチロールドデカン、2-シクロヘキシル-2-メチロール-1, 3-ジヒドロキシプロパン、2-(p-メチルフェニル)-2-メチロール-1, 3-ジヒドロキシプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン、ヘキサグリセリン、オクタグリセリン、デカグリセリン等にエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加反応をさせたものが挙げられる。

また、有機カルボン酸化合物と、ポリグリセリンとを脱水縮合してえられる、分子内に2個以上のヒドロキシル基を有するポリグリセリンエステルを用いることもできる。このようなポリグリセリンエステルとしては、具体的には例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノヘキサノエート、グリセリンモノフェネチルエステル、グリセリンモノプロピオネート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンジステアレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノヘキサノエート、ジグリセリンジオクタノエート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリントリステアレート、テトラグリセリンテトラステアレート、テトラグリセリントリヘキサノエート、テトラグリセリンモノフェネチルエステル、ヘキサグリセリンモノステアレート、ヘキサグリセリンジステアレート、ヘキサグリセリンペンタステアレート、ヘキサグリセリントリオレエート、ヘキサグリセリンモノラウレート、ヘキサグリセリンペンタラウレート、デカグリセリンペンタオレエート、デカグリセリンジラウレート、ペンタデカグリセリンジステアレート、ペンタデカグリセリンジラウレート、ペン

タデカグリセリンジステアレート、ペンタデカグリセリンデカオレエート、オクタデカグリセリントラステアレート等が挙げられる。

さらに、その他の多価アルコール化合物としては、ソルビタンあるいは分子内に2個以上の水酸基を有するソルビタン誘導体と、有機カルボン酸化合物とを脱水縮合して得られるソルビタンアルキルエステルを用いる事もできる。

ソルビタンアルキルエステルとしては、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノカプリレート、ソルビタンモノヘキサノエート、ソルビタンモノフェネチルエステル、ソルビタンモノプロピオネート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンテトラステアレート等が挙げられる。これらのうち好ましいものは1分子内のヒドロキシル基の数が3～7のものである。

分子内にアミノ基を複数有する多官能化合物としては、エチレンジアミン、メチルエチレンジアミン、エチルエチレンジアミン、(2-プロモエチル)エチレンジアミン、ビニルベンジルアミン、N-メチル-N'-エチルエチレンジアミン、N-ブチルエチレンジアミン、N-ドデシルエチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、1, 2-ジメチル-1, 3-プロパンアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタジアミン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサレンジアミン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノドデカン、ジエチレントリアミン、N-(アミノエチル)-1, 3-メチルジプロパンジアミン、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、3, 3'-イミノビスプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ポリエチレンイ

ミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ジアミノシクロヘキサンなどが挙げられる。

あるいは、アミノ基と水酸基の両方を有する多官能化合物も用いられる。例えば、エタノールアミン、2-ヒドロキシエチルヒドラジン、3-アミノ-1-プロパノール、DL-2-アミノ-1-プロパノール、DL-1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、DL-2-アミノ-1-ペンタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等が用いられる。

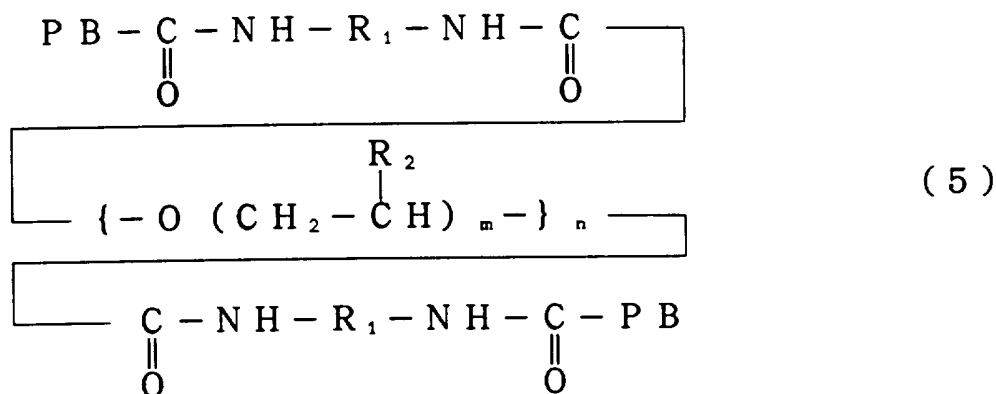
分子内にエポキシ基を複数有する多官能化合物としては、例えばソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルビスフェノールAおよびその水添物、フタル酸ジグリシジルエステル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサントリオールトリグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂、異節環状型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、臭素化ノボラック型エポキシ樹脂、ポリグリシジルアミン型エポキシ樹脂、エステル型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

分子内にイソシアナート基を複数有する反応性化合物としては、

例えばエチレンジイソシアナート、1-メチルエチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、2-メチルブタン-1, 4-ジイソシアナート、ヘプタメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、トリデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、シクロプロパン-1, 2-ジイソシアナート、シクロプロパン-1, 2-ビス(カルボニルイソシアナート)、シクロヘキサン-1, 2-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアナート、1, 2-ジメチルシクロヘキサン-1, 3-ジイソシアナート、1, 2-ジメチルシクロヘキサン- $\omega$ ,  $\omega$ -ジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアナート、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、1-メチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、ジエチルベンゼンジイソシアナート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアナート等のトリイソシアナートが挙げられる。

分子内にイソシアナート基を複数有する反応性化合物として、保護されたイソシアナート基を1分子中に少なくとも2個有するプロ

ックイソシアナート（以下BIと称す）を用いることもできる。BIは、多官能イソシアナートと保護剤の反応によって得られ、一般式は式（5）で表される。



（式中、PBはイソシアナートの保護剤の残基；R<sub>1</sub>は2価イソシアナートの残基であり、炭素数2～20の炭化水素基；R<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基；mは1～5の整数；nは1～30の整数を表す）

保護されたイソシアナート基は、保護基に応じた特定の温度で加熱によって熱解離し、保護剤を脱離することによってイソシアナート基を再生する。

多官能イソシアナートの代表例としては、エチレンジイソシアナート、1-メチルエチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアナート、ヘプタメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、ドリデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレ



ンジイソシアナート、シクロプロパン-1, 2-ジイソシアナート、シクロプロパン-1, 2-ビス(カルボニルイソシアナート)、シクロヘキサン-1, 2-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアナート、1, 2-ジメチルシクロヘキサン-1, 3-ジイソシアナート、1, 2-ジメチルシクロヘキサン-3, 3-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアナート、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、1-メチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、ジエチルベンゼンジイソシアナート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアナート等のトリイソシアナートが挙げられる。その中でもイソホロンジイソシアナートがより好ましい。また、過剰量のジイソシアナートと、分子量62~2000のポリオールとの反応生成物を挙げる事ができる。

上記ポリオールとしては、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらのなかでも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールが好ましい。

保護剤としてはイソシアナートと反応する活性水素を有し、その反応生成物が加熱によって容易に分解することができる化合物であり、フェノール誘導体、ラクタム誘導体、活性メチレンを有する化合物、アミド誘導体、アミン誘導体、イミダゾール誘導体、尿素誘導体、イミン誘導体、オキシム誘導体のいずれも使用することができる。中でも、フェノール系、ラクタム系、酸アミド系、活性メチレン系、オキシム系の保護剤が好ましく、ラクタム系がより好ましい。

フェノール系保護剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ノニルフェノール等の1価フェノールが挙げられる。ラクタム保護剤としては、 $\beta$ -プロピオラクタム、 $\gamma$ -ブチルラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム等が好ましい。

また、酸アミド系保護剤としては、アセトアニリド、酢酸アミド、ステアリン酸アミドなどのモノカルボンアミドが挙げられる。

活性メチレン系保護剤としては、マロン酸ジアルキル、アセト酢酸アルキル（アルキルとしてはメチル基またはエチル基が好ましい）、アセチルアセトン等が挙げられる。さらにオキシム系保護剤としては、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等が挙げられる。

本発明においてB Iは、単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。本発明に用いるB Iの解離温度は、120℃以上が好ましい。

本発明に反応性化合物の融点は、300℃以下であることが好ましい。これらの化合物は、2種類以上同時に併用しても差し支えない。

反応性化合物の使用量は、エチレン系共重合体 (a) 100 重量部に対して、0.05~20 重量部であり、0.1~18 重量部、特に0.1~15 重量部が好ましい。

ハ)の有機過酸化物としては、特にエチレン系共重合体 (a)の融解温度よりも15℃高い温度における分解速度が半減期で30秒より長く、かつ温度280℃における分解速度が10分以下のものが好適である。具体的には、ヒドロパーオキシド類、アルキルパーオキシド類、アシルパーオキシド類、ケントパーオキシド類、アルキルパーエステル類、パーオキシジカーボネート類、シリコンパーオキシド類などが挙げられる。具体例としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシジカーボネート、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。これらの有機過酸化物は単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

エチレン系共重合体 (a) 100 重量部に対する有機過酸化物の配合割合は、0.01~3 重量部であり、0.015~2.5 重量部が好ましく、とりわけ0.02~2 重量部が好ましい。有機過酸化物の配合割合が0.01 重量部未満では、耐熱性の向上が充分得られない。3 重量部を越えると着色及び臭気の原因となるので好ましくない。

本発明において、発泡後の中間層12の体積は発泡する前の中間層12の体積に対して1.3倍以上、50倍以下であり、好ましくは1.5倍以上、30倍以下が好適である。1.3倍未満では多層

成形品のクッション感が不十分であり、また50倍を越えると発泡した際の気泡が連続化してしまい、多層成形品の外観不良が著しく、また強度低下から使用に耐えられない。

### (C) 基材

本発明の第1、第2及び第4の実施の形態の基材11はオレフィン系樹脂からなり、なかでもプロピレン系樹脂が成形性や製品物性が良好であるのでさらに好適である。プロピレン系樹脂としてはプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体及びそれらの混合物、さらには前記プロピレン系樹脂を含む他の樹脂、例えばポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体エラストマー、スチレン-ブタジエン共重合体エラストマー及びその誘導体等との混合物も含まれる。

本発明のオレフィン系樹脂は1種類でも2種類以上でも用いることができ、タルク、ガラスファイバー、木粉等の充填材が混合されたものも用いることができる。また必要に応じて、一般に使われている安定材、難燃化剤、加工性改良剤、滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、顔料のごとき添加剤を添加してもよいことはもちろんである。また、軽量化のために基材を発泡させてもよい。基材11のオレフィン系樹脂のMFRは、特に限定されることは無く、通常用いられる射出成形や圧縮成形で成形が可能であれば良くまた、要求される機械的特性から選択すればよい。

基材11のオレフィン系樹脂の、JIS-K7210に準じて測定した、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRは、1~60g/10分が好ましく、さらには5~40g/10分が好適である。1g/10分未満では基材としての流動性が不十分であり、成形品がショートショットになったり、溶解時の樹脂のドロダウン

が小さく、製品形状に応じた所望のシート形状に供給できなくなる。60g/10分を越えると機械的特性、特に耐衝撃性が劣る。またシートの供給の際に重なりが生じその結果、圧縮成形の際に表層材の熱可塑性エラストマーと中間層との混じりあいが起こり、まだら模様の外観不良となってしまう。

また本発明の第3及び第5の実施の形態で使用する基材11は木質成分を主成分とする材料から予め成形した相当な剛性を備えたものであり、通常の自動車内装材や建築材に使用される木質系基材が適用できる。例えば解繊されたパルプや、ジュート等の繊維をフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂をバインダーとして固め、通気性のある多孔性の板状としたもの、パルプチップ、オガクズ等にフェノール樹脂を含浸させ加熱圧縮成形したもの、あるいはレジンフェルトやハードボード等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではなく、使用される部位に応じその要求性能を満足するものであればよい。木質系基材は単層でも多層でも用いることができ、合成樹脂フィルム、ダンボール紙或いは金属箔等の材料で作られたハニカム構造や樹脂材料を用いた発泡構造等を中間層として挟んだ多層構造体にして用いることもできる。

本発明において多孔性の木質系基材を用いることにより、軽量で強度がありコストも比較的安価である等多くの利点を有した多層成形品を成形することができる。このような基材を用いると、中間層12と熱接着することが可能になるといった利点があり特に、該基材が中間層12と接する表面が粗いことが好ましく、中間層12を熱接着する際に良好な接着性を示す。

(I) 第1の実施の形態

(ID) 成形方法

図1及び図3に示す第1の実施の形態においては、ドアトリム10すなわち多層成形品は、表層材13、中間層12及び基材11をそれぞれ形成する表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mが、押出機のダイヘッド40からシート状に押し出され、加圧圧縮成形装置の下型20上に供給され、次いで上型30により積層圧縮成形し、冷却させた後に上型30を上昇させて取り出すことにより成形される。

この際用いられる押出機は、表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mに対応して3本のシリンダーを備えたものであればよい。発泡を考慮し、熱履歴を最小限に押さえ、シリンダー内での滞留時間を随意にコントロールできるものを選択することが好ましい。樹脂を計量後射出あるいは押出できる機能を備えたものが該当し、例えばインラインスクリュウタイプの射出成形機用押出機やアキュームレータを備えた押出機等である。また発泡剤の選択により適切な条件設定が可能な場合もあり、表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mを連続的に搬送する場合等はこれに限定されるわけではなく通常の連続式の押出機も使用可能である。押出機の設置形式は問わないが、ダイヘッド40から所定の位置に供給することから、できる限りコンパクトな配置が好ましい。

具体的な成形方法を述べると、図1に示すように、先ず表層材13、中間層12及び基材11を形成する表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mは、熔融状態で押出機のダイヘッド40から多層シート状の熔融樹脂積層体10mとして共押し出しされ、基材熔融樹脂層11mが下型20に接する状態で下型20上に供給される。次いで図3に示すように上型30を下

降させて両型 20, 30 を閉じ、中間熔融樹脂層 12 m を発泡させ、各熔融樹脂層 11 m, 12 m, 13 m を積層圧縮成形する。上下の型 20, 30 は、中間層 12 の発泡のため予め加熱しておくのがよく、その温度は、使用する発泡剤の適正温度や加熱時間により異なるが 80 ~ 250 °C が好ましい。80 °C に満たない場合は中間層 12 が十分に発泡に至らず、また 250 °C を超える場合は金型の昇温や冷却に時間がかかるとともに、安定した発泡状態の発泡体を得られない。なお使用する表層材 13、中間層 12 及び基材 11 の種類、厚み等により上型と下型に温度差を設けることも可能である。このようにして金型を閉じた状態で発泡させることにより、発泡に応じ表層材が上型に密着することとなり表層材 13 へのしば模様等の外観転写が行われる。その際発泡の度合いと外観転写のバランスから、金型の上下動を行い、成形品にかかる加圧力を微調整することも良好な成形品を得る上で有効な方法である。所定の発泡と外観転写ができたところで該金型を冷却するか、または加熱金型を冷却金型と取り替えることにより成形品を冷却し金型から取り出す。これは具体的な成形法の一例であり、これに限定されるわけではない。

#### ( I E ) 多層成形品

この第 1 の実施の形態における多層成形品は、表層材 13、中間層 12 及び基材 11 からなり、表層材 13 は多層品の表面片側に位置して中間層を覆い、意匠面となる一層の材料である。中間層 12 は発泡させることによりクッション層を形成する材料である。基材 11 は中間層 12 に接する表層材 13 とは反対側に位置し、主として多層成形品の機械的特性に寄与する材料である。この実施の形態の多層成形品において、表層材 13 の厚みは 0.1 ~ 2.0 mm が好ましい。0.1 mm 未満では中間層の隠蔽性に問題が生じ部分的に中

間層が露出したり、まだら模様となり外観を損なう。逆に2.0mmを超えると中間層のクッション性が阻害されてしまう。発泡層である中間層12の厚みは0.5~1.5mmが好ましい。0.5mmに満たない場合には発泡の際に発泡倍率が上がらずまたクッション性が劣る。1.5mmを超える時は成形品全体の厚みが必要以上に厚くなるため実用的でない。また発泡の際に発泡層全体が均一に加熱されず発泡むらを生ずる。基材11の厚みは用途により必要とする機械的特性に応じ、特に規定されることはない。

このようにして得られた多層成形品は、意匠面である表層側から測定した成形品の硬度が35~90であることが好ましい。この場合の硬度はJIS-S6050に準じて測定された硬度であり、硬度計の触子が針状でなく半球状であることから、表層材を突き抜けることもないため、薄い表層材を持つクッション性の判定には最適である。この硬度が35に満たない時は、柔らかくなりすぎ腰のないクッション層となってしまう触感が低下する。逆に90を超える時は多層成形品のクッション感が失われる。

この実施の形態の多層成形品の表層材13には各種しぼ模様を付けることが可能であり、本発明の表層材13を用いることにより成形金型との均一な接触が図られ、しぼ模様をきれいに転写した、非常に外観の良好な成形品が得られる。また他の成形法との併用による表面への加飾、絵柄の転写や、他のフィルム、シートなどのインサート成形も可能であり更に意匠性を向上させることができる。

#### (IF) 作用

この第1の実施の形態の多層成形品の製造方法によると、特定の表層材、発泡された中間層及び基材からなり、圧縮成形の際に積層を行うことからほとんど端材が発生しない。また、表層材の流動性



と硬度が適度であるため、表層材は金型面と均一に接触することができ金型の形状をそのまま転写し、外観が良好な多層成形品となる。更に発泡状態が任意にコントロールされたエチレン系共重合体による中間層を持つため、触感の良好なクッション感を有する。

この第1の実施の形態によれば、表皮熔融樹脂層1.3m、中間熔融樹脂層1.2m及び基材熔融樹脂層1.1mが同時に下型20上に供給され、シート状での供給が安定するという利点がある。

## (II) 第2の実施の形態

### (II D) 成形方法

図2及び図3に示す第2の実施の形態は、表皮熔融樹脂層1.3m及び中間熔融樹脂層1.2mが押出機のダイヘッド43内部で積層されて多層シート状の熔融樹脂積層体1.5mとして押し出され、基材熔融樹脂層1.1mが押出機のダイヘッド43からシート状に押し出された後に熔融樹脂積層体1.5mに積層されて下型20上に供給される点において、3つの熔融樹脂層が全て押出機のダイヘッド43内部で積層されて下型20上に供給される第1の実施の形態と異なっている。この際用いられる押出機は、第1の実施の形態で述べたものと実質的に同じである。表皮熔融樹脂層1.3m及び中間熔融樹脂層1.2mを押し出すダイヘッドと、基材熔融樹脂層1.1mを押し出すダイヘッドは同一であっても別個に設けてもよい。これらのダイヘッドに各熔融樹脂を供給する押出機も同一であっても別個に設けてもよい。

具体的な成形方法を述べると、図2に示すように、先ず基材熔融樹脂層1.1mが押出機のダイヘッド43からシート状に押し出されて下型20上に供給され、表皮熔融樹脂層1.3m及び中間熔融樹脂層1.2mが押出機のダイヘッド43内部で多層シート状の熔融樹脂

積層体 1.5 m に積層されて押し出された後に、基材熔融樹脂層 1.1 m の上に積層されて供給される。次いで図 3 に示すように上型 30 を下降させて両型 20, 30 を閉じるが、それ以後の詳細は第 1 の実施の形態の場合と同じであるので、これ以上の説明は省略する。

この第 2 の実施の形態における多層成形品の詳細は第 1 の実施の形態の場合と同じであるので、これ以上の説明は省略する。また作用は、基材熔融樹脂層 1.1 m と中間熔融樹脂層 1.2 m が積層されるまでにわずかの時間があるため、中間熔融樹脂層 1.2 m が適宜な発泡倍率まで発泡できるように制御できるという利点があるのを除き第 1 の実施の形態の場合と同じであるので、これ以上の説明は省略する。

なお、本発明は、中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層が押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状の熔融樹脂積層体として押し出されて、基材熔融樹脂層が下型に接する状態で下型上に供給され、表皮熔融樹脂層が押出機のダイヘッドからシート状に押し出された後に中間熔融樹脂層の上に積層されて供給されるようにして実施することも可能である。この場合も、上型 30 を下降させて閉じた以後の詳細は前述と同じであり、これにより得られる多層成形品の詳細も前述と同じである。この場合は、同一ダイヘッドを使用するときには、中間熔融樹脂層 1.2 m と基材熔融樹脂層 1.1 m の熔融樹脂積層体 1.5 m が表皮熔融樹脂層 1.3 m よりもわずかに早いかまたは同時に下型 20 上に供給される。また熔融樹脂積層体 1.5 m を供給後、別の単層ダイヘッドにて、表皮熔融樹脂層 1.3 m を供給することもできるため、表層材 1.3 の外観を制御しやすいという利点がある。

これら第 1 及び第 2 の実施の形態並びに最後に述べた変形例に共

通の特徴は、表皮熔融樹脂層 1.3 m、中間熔融樹脂層 1.2 m、及び基材熔融樹脂層 1.1 m の供給において、発泡させる中間熔融樹脂層 1.2 m に対し、表皮熔融樹脂層 1.3 m 及び基材熔融樹脂層 1.1 m が熔融状態で接しまたは覆い、熱を供給できる状態にあることである。中間熔融樹脂層 1.2 m 自体の持つ熱に併せ、その片側または両側から直接に熱を供給することにより、目的に応じた発泡状態にコントロールが可能となり、例えば中間熔融樹脂層 1.2 m の中でも表皮熔融樹脂層 1.3 m に近い部分の発泡倍率を選択的に上昇させることもできる。また必要に応じて外部熱源による加熱を付加することも有効である。上下の型や赤外線ヒータによる加熱を併用することにより、さらに発泡時間の短縮化、部分的な発泡状態のコントロール等が可能である。

これらの実施例で用いる圧縮成形機は各種の装置を用いることができ、圧縮するときの圧力は成形品によって適宜設定することができる。また金型の開閉コントロールは必要とする多層成形品の厚み、発泡層の厚み、発泡倍率等により選択することができる。

次にこの第 1 及び第 2 の実施の形態の実施例及び比較例の説明をする。

#### (実施例 1)

表層材 1.3 としてスチレン含量が 30 重量%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体を水素添加した、温度 230℃、荷重 2.16 kg における MFR が 160 g / 10 分で、ショア A 硬度が 82 であるスチレン系熱可塑性エラストマー（旭化成製、タフテック H 1031）を用い、中間層 1.2 として温度 190℃、荷重 2.16 kg における MFR が 10 g / 10 分であり、無水マレイン酸 2.5 重量%、アクリル酸メチル 1.8 重量%であるエチレン-無水マレイ

ン酸-アクリル酸メチル共重合体100重量部に対し、ジアゾカルボンアミド系発泡剤（永和化成工業製エクセラー#25）5重量部を混練したブレンド物を用い、基材11としてMFRが10g/10分であり、プロピレン含量が50重量%であるエチレン-プロピレン共重合体15重量%とプロピレン85重量%からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体87重量%に対し、タルク13重量%を含むプロピレン-エチレンブロック共重合体のブレンド物を用いた。それぞれ表層材13、中間層12及び基材11を形成する表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mは各々別の押出機で熔融させ、3層Tダイヘッド40を有するホットフロー成形機より温度110℃～210℃にて3層共押し出しすることにより、図1のように下型20上に供給した。しぼ模様を有する上型30をしぼ模様を有しない下型20に向けて下降させ、型締め圧縮し、冷却した後、上型30を上昇させて成形品を取り出した。得られた成形品は図4及び図5に示すような形状の、表層材13の厚み0.6mm、中間層12の厚み3mm、中間層12の発泡倍率約4.3倍、基材11の厚み2.5mmの多層成形品であり、上型30のしぼ模様が鮮明に転写されたものであり、表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mの端材が殆ど発生することなく、短時間で成形できた。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は49であった。なおこの実施例における成形条件は以下のように設定した。

上型30の温度：60℃      下型20の温度：40℃

加圧圧力：25kg/cm<sup>2</sup>      冷却時間：40秒

（実施例2）

表層材13としてエチレン含量が6.4重量%で、温度230℃、

荷重 2. 16 kgにおけるMFRが30 g / 10分のポリプロピレン (昭和電工製 MD772H) を22重量%、温度230℃、荷重 2. 16 kgにおけるMFRが8. 1 g / 10分、ショアA硬度が69であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (三井石油化学製 P0180) を78重量%を同方向2軸押出機KTX-37 (神戸製鋼 (株) 製) を用いて熔融混練して得た、温度230℃、荷重 2. 16 kgにおけるMFRが10 g / 10分で、ショアA硬度が69である熱可塑性エラストマーを用いた。2軸押出機で組成物を熔融混練して製造する際に、上記組成物100重量部に対して安定剤として、チバガイギー社製イルガノックスB-225を0. 3重量部、ステアリン酸カルシウム0. 05重量部を添加したものをを用いた。以下の全ての組成物製造においても、上記安定剤を同じように用いた。表層材13としてこのような熱可塑性エラストマーを用い、中間層12として温度190℃、荷重 2. 16 kgにおけるMFRが8 g / 10分であり、無水マレイン酸2. 5重量%、メタクリル酸メチル8重量%であるエチレン-無水マレイン酸-メタクリル酸メチル共重合体100重量部に対し、ジアゾカルボンアミド2重量部及び酸化亜鉛1重量部を混練したブレンド物を用い、基材11としてMFRが30 g / 10分であり、プロピレン含量が50重量%であるエチレン-プロピレン共重合体13重量%とプロピレン87重量%からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体95重量%に対し、タルク5重量%を含むプロピレン-エチレンブロック共重合体のブレンド物を用いた。それぞれ表層材13、中間層12及び基材11を形成する表皮熔融樹脂層13m、中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mは各々別の押出機で熔融させ、3層Tダイヘッド40を有するホットフロー成形機より温度110℃~210℃

にて3層共押し出しすることにより、図1に示すように下型20上に供給した。その後は実施例1と同様にして成形を行った、表層材13の厚みは0.8mm、中間層12の厚みは3.7mm、中間層12の発泡倍率約4.7倍、基材11の厚みは3mmであり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は58であった。

(実施例3)

表層材13としてエチレン含量が7重量%で、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが2g/10分のポリプロピレン(昭和電工製FD231)を20重量%、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが0.008g/10分、エチレン含量67モル%、X線で測定した結晶化度7.0%のエチレンプロピレンランダム共重合体を14重量%、スチレン含量が30重量%であるスチレン-イソプレンブロック共重合体を水素添加したスチレン系エラストマー(クラレ製、セプトン4055)を26重量%、オイル(PW380)を40重量%を同方向2軸押出機KTX-37(神戸製鋼(株)製)を用いて熔融混練して得た、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが0.9g/10分で、ショアA硬度が68である熱可塑性エラストマーを用い、中間層12として温度190℃、荷重2.16kgにおけるMFRが10g/10分であり、無水マレイン酸3重量%、アクリル酸メチル19重量%であるエチレン-無水マレイン酸-アクリル酸メチル共重合体100重量部に対し、ジアゾカルボンアミド5重量部、酸化亜鉛1.5重量部及びトリメチロールプロパン1.4重量部を混練したブレンド物を用い、基材11としてMFRが7g/10分であり、プロピレン含量が50重量%であるエチレン-プロピレン共重合体22重量%とプロピ

レン78重量%からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体80重量%に対し、タルク20重量%を含むプロピレン-エチレンブロック共重合体のブレンド物を用いた。それぞれ表層材13と中間層12を形成する表皮熔融樹脂層13m及び中間熔融樹脂層12mは各々別の押出機で熔融させ、2層Tダイヘッド40を有するホットフロー成形機より温度110℃~210℃にて2層共押し出しし、図2に示すように別に熔融させ押し出した基材11を形成する基材熔融樹脂層11mと共に下型20上に供給した。その後は、下型20表面温度を180℃にした以外は実施例1と同様にして圧縮成形を行った。表層材13の厚みは1.0mm、中間層12の厚みは2.5mm、中間層12の発泡倍率約3.5倍、基材11の厚みは3mmであり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は86であった。

(実施例4)

表層材13としてエチレン含量が6重量%で、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが30g/10分のランダムポリプロピレンを22重量%、スチレン含量が20重量%であるスチレン-イソプレンブロック共重合体を水素添加したスチレン系エラストマー(クラレ製、セプトン4055)を33重量%、オイル(PW380)を45重量%を同方向2軸押出機KTX-37(神戸製鋼(株)製)を用いて熔融混練することによって得た、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが10g/10分で、ショアA硬度が70である熱可塑性エラストマーを用い、中間層12として温度190℃、荷重2.16kgにおけるMFRが7g/10分であり、無水マレイン酸2.5重量%、アクリル酸ブチル16重量%であるエチレン-無水マレイン酸-アクリル酸ブチル共重合体100重量

部に対し、ジアゾカルボンアミド7重量部及びエチレンと2-ヒドロキシエチルアクリレートの共重合体4.2重量部を混練したブレンド物を用い、基材11としてMFRが15g/10分であり、プロピレン含量が50重量%であるエチレン-プロピレン共重合体18重量%とプロピレン82重量%からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体85重量%に対し、タルク15重量%を含むプロピレン-エチレンブロック共重合体のブレンド物を用いた。表層材13を形成する表皮熔融樹脂層13mと、それぞれ中間層12及び基材11を形成する中間熔融樹脂層12m及び基材熔融樹脂層11mを各々別の押出機で熔融させ、最初に2層Tダイヘッド40を有するホットフロー成形機より温度110℃~210℃にて中間熔融樹脂層12mと基材熔融樹脂層11mを2層共押し出しして、基材熔融樹脂層11mが下型20上に接する状態で供給した。続いて別のホットフロー成形機より表皮熔融樹脂層13mを温度230℃にて単層にて押し出して、中間熔融樹脂層12m上に供給した。その後は実施例1と同様にして圧縮成形を行った、表層材13の厚みは0.7mm、中間層12の厚みは3.0mm、中間層12の発泡倍率約4.1倍、基材11の厚みは2.5mmであり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は68であった。

(比較例1)

表層材13として、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが1.0g/10分、融点160℃のポリプロピレンを40重量部、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが0.008g/10分、エチレン含量67モル%、X線で測定した結晶化度7.0%のエチレンプロピレンランダム共重合体を30重量%、ムーニ



一粘度が65、ヨウ素価15の日本合成ゴム（株）製のEPDM（グレード名EP24）を30重量%含む組成物100重量部に、架橋剤（化薬ヌーリー社製カヤヘキサAD）を2.0重量部、架橋助剤としてTAIC（トリアリルイソシアヌレート）を3.0重量部加え、同方向2軸押出機（神戸製鋼（株）製KTX-37）を用いて熔融混練して得た熱可塑性エラストマー（TPO）を用いた以外、実施例1と同様にして成形品を得た。このTPOの230℃のMFRは0.01g/10分、ショアA硬度は95であった。表層材13の厚みは2.0mm、中間層12の厚みは2.0mm、中間層12の発泡倍率約3.0倍、基材11の厚みは2.5mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は97であった。

（比較例2）

表層材13として、実施例1に用いたスチレン系熱可塑性エラストマー（旭化成（株）製、タフテックH1031）70重量%とプロセスオイル（出光興産製、ダイアナプロセスオイルPW-150）30重量%の組成物をKTX-37を用いて熔融混練することで得た230℃のMFRが250g/10分、ショアA硬度70のスチレン系エラストマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。表層材13がダイヘッド40周辺に付着し、外観良好な3層シートが得られなかった。

（比較例3）

表層材13として、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが0.5g/10分、エチレン含量8.8モル%、融点130℃のエチレンプロピレンランダム共重合体を20重量%、ムーニー粘度が65、ヨウ素価15の日本合成ゴム（株）製のEPDM（グレ

ード名EP24)を40重量%、プロセスオイル(出光興産製、ダイアナプロセスオイルPW-150)を40重量%含む組成物をKTX-37を用いて熔融混練することで得た温度230℃のMFRが20g/10分、ショアA硬度が45のTPOを用いた以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。表層材13の厚みは0.7mm、中間層12の厚みは3.5mm、中間層12の発泡倍率約5.0倍、基材11の厚みは3.0mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は44であった。

(比較例4)

表層材13として、温度230℃、荷重2.16kgにおけるMFRが20g/10分、融点160℃のポリプロピレンを60重量%、ムーニー粘度が24、プロピレン含量が26重量%の日本合成ゴム(株)製のEPM(グレード名EP02P)を40重量%含む組成物をKTX-37を用いて熔融混練することで得た温度230℃のMFRが14g/10分、ショアA硬度が99のTPOを用いた以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。表層材13の厚みは0.7mm、中間層12の厚みは3.0mm、中間層12の発泡倍率約4.0倍、基材11の厚みは2.5mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は91であった。

次の表1及び表2は、上記実施例1~4及び比較例1~4をまとめたものである。

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
表層材(13)	MFR	160	10	0.9	10
	ショ7A硬度	82	69	68	70
中間層(12)	発泡倍率	4.3	4.7	3.5	4.1
基材(11)	MFR	10	30	7	15
各層厚み mm	表層材(13)	0.6	0.8	1.0	0.7
	中間層(12)	3.0	3.7	2.5	3.0
	基材(11)	2.5	3.0	3.0	2.5
成形品表層側の硬度 (JIS-S6050)		49	58	86	68
成形品の外観		良好	良好	良好	良好

表2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
表層材(13)	MFR	0.01	250	20	14
	ショ7A硬度	95	70	45	99
中間層(12)	発泡倍率	3.0	—	5.0	4.0
基材(11)	MFR	10	10	10	10
各層厚み mm	表層材(13)	2.0		0.7	0.7
	中間層(12)	2.0	—	3.5	3.0
	基材(11)	2.5		3.0	2.5
成形品表層側の硬度 (JIS-S6050)		97	—	44	91
成形品の外観		フローマーク 薄肉化困難	表面外観 まだら模様	表面 傷付き	表面 光沢むら

(Ⅲ) 第3の実施の形態

(ⅢD) 成形方法

図6及び図7に示す第3の実施の形態においては、ドアトリム1

0すなわち多層成形品は、表層材13及び中間層12をそれぞれ形成する表皮熔融樹脂層13m及び中間熔融樹脂層12mよりなる熔融樹脂積層体15mが、押出機のダイヘッド45からシート状に押し出された後に、予め下型20上に設置された基材11上に中間熔融樹脂層12mが接するように積層して供給され、次いで上型30により積層圧縮成形し、冷却させた後に上型30を上昇させて取り出すことにより成形される。

この際用いられる押出機は、表皮熔融樹脂層13m及び中間熔融樹脂層12mに対応して2本のシリンダーを備えたものであればよい点を除き、第1の実施の形態に用いるものと実質的に同じものが使用できる。また基材11は木質系素材により予め成形されたものを用いることが好ましい。

具体的な成形方法を述べると、先ず金型上に木質系基材11を設置する。この際上下の金型20、30を中間層12の発泡のため、加熱しておくことが好ましい。また基材11を予熱することも有効である。次に図6(A)に示すように、表皮熔融樹脂層13m及び中間熔融樹脂層12mよりなる熔融樹脂積層体15mを押出機のダイヘッド45から多層でシート状に共押し出しして、中間熔融樹脂層12mが基材11に接する状態で重ね合わせる。このように熔融樹脂積層体15mを基材11上に重ね合わせた後、図6(B)に示すように上型30を下降させて両型20、30を閉じ、中間熔融樹脂層12mを発泡させて、表皮熔融樹脂層13mと中間熔融樹脂層12mを基材11と一体的に積層圧縮成形する。各型20、30の温度の条件は第1の実施の形態の場合と同様である。この発泡により上型30から表層材13へのしぼ模様等の転写がなされ、良好な成形品を得るために加圧力を調整し、成形品が冷却してから金型か

ら取り出すのも第 1 の実施の形態の場合と同様である。

この第 3 の実施の形態で用いる圧縮成形機は各種の装置を用いることができ、圧縮する時の圧力は成形品によって適宜設定することができる。また金型の開閉コントロールはできる。

#### (Ⅲ E) 多層成形品

この第 3 の実施の形態における多層成形品は、第 1 の実施の形態と同様、表層材 1 3、中間層 1 2 及び基材 1 1 からなり、各部分の機能も同じである。表層材 1 3 及び中間層 1 2 の厚みの範囲も第 1 の実施の形態の場合と同様である。予め成形される基材 1 1 の厚みは用途により必要とする機械的特性に応じ、特に規定されることはない。

また、得られた多層成形品の表層側から測定した硬度の範囲や、しぼ模様をきれいに転写した非常に外観の良好な成形品が得られること、及び表面への加飾、絵柄の転写、インサート成形などによる意匠性の向上も第 1 の実施の形態で述べたのと同様であるので詳細な説明は省略する。また作用も、第 1 の実施の形態の場合と同様であるので、詳細な説明は省略する。

次のこの第 3 の実施の形態の実施例及び比較例の説明をする。

#### (実施例 5)

木質系の基材 1 1 として、木質チップを開織した木質ファイバーにフェノール樹脂を 10 重量%含浸させ、熱プレスと同時に硬化、賦形したものを使い、200℃に加熱した下型 20 上に設置した。基材 1 1 の厚みは 2.5 mm であった。

表層材 1 3 として実施例 1 と同様のスチレン系熱可塑性エラストマーを使い、中間層 1 2 として温度 190℃、荷重 2.16 kg における MFR が 10 g / 10 分であり、無水マレイン酸 2.5 重量%、

アクリル酸メチル 18 重量%であるエチレン-無水マレイン酸-アクリル酸メチル共重合体 100 重量部に対し、ジアゾカルボンアミド系発泡剤（永和化成工業製エクセラー#25）5 重量部を混練したブレンド物を用い、2 層 T ダイヘッド 45 を有する押出機より、表層材 13 を形成する表皮熔融樹脂層 13 m と中間層 12 を形成する中間熔融樹脂層 12 m を、110℃～210℃にて共押し出しし、図 6（A）に示すように、中間熔融樹脂層 12 m が基材 11 上に接するように供給した。この段階での中間熔融樹脂層 12 m は僅かに発泡し始めている段階であった。

次に 130℃に加熱した上型 30 を下降させて閉じて 60 秒間加熱し、中間熔融樹脂層 12 m を発泡させると同時に表皮熔融樹脂層 13 m へのしぼ付けを行い、各型 20, 30 を 60℃に冷却した後上型 30 を上昇解放して成形品を取り出した。

得られた成形品は、図 4 及び図 5 に示すような形状の、表層材 13 の厚み 0.5 mm、中間層 12 の厚み 2.8 mm、中間層 12 の発泡倍率約 4.6 倍、基材 11 の厚み 2.5 mm の多層成形品であり、上型 30 のしぼ模様が鮮明に転写されたものであり、表皮熔融樹脂層 13 m 及び中間熔融樹脂層 12 m の端材がほとんど発生することなく成形できた。成形品の表層側より JIS-S6050 に準じて測定した硬度は 48 であった。

#### （実施例 6）

実施例 5 と同様の木質系の基材 11 を、180℃に加熱した下型 20 上に設置した。基材 11 の厚みは 3.0 mm であった。

表層材 13 として実施例 2 と同様の熱可塑性エラストマーを用い、中間層 12 として温度 190℃、荷重 2.16 kg における MFR が 8 g/10 分であり、無水マレイン酸 2.5 重量%、メタクリル酸

メチル 8 重量%であるエチレン-無水マレイン酸-メタクリル酸メチル共重合体 100 重量部に対し、ジアゾカルボンアミド 2 重量部及び酸化亜鉛 1 重量部を混練したブレンド物を用い、実施例 5 と同様に共押し出しし、中間熔融樹脂層 1.2 m が基材 1.1 上に接するように供給した。

次に 130℃に加熱した上型 30 を下降させて閉じて 70 秒間加熱し、中間熔融樹脂層 1.2 m を発泡させると同時に表皮熔融樹脂層 1.3 m へのしぼ付けを行い、各型 20, 30 を 60℃に冷却した後上型 30 を上昇解放して成形品を取り出した。

表層材 1.3 の厚みは 0.6 mm、中間層 1.2 の厚みは 3.3 mm、中間層 1.2 の発泡倍率約 4.8 倍、基材 1.1 の厚みは 3.0 mm であり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側より JIS-S6050 に準じて測定した硬度は 58 であった。

(実施例 7)

実施例 5 と同様の木質系の基材 1.1 を、190℃に加熱した下型 20 上に設置した。基材 1.1 の厚みは 3.0 mm であった。

表層材 1.3 として実施例 2 と同様の熱可塑性エラストマーを用い、中間層 1.2 として温度 190℃、荷重 2.16 kg における MFR が 10 g/10 分であり、無水マレイン酸 3 重量%、アクリル酸メチル 19 重量%であるエチレン-無水マレイン酸-アクリル酸メチル共重合体 100 重量部に対し、ジアゾカルボンアミド 5 重量部、酸化亜鉛 1.5 重量部及びトリメチロールプロパン 1.4 重量部を混練したブレンド物を用い、実施例 5 と同様に共押し出しし、中間熔融樹脂層 1.2 m が基材 1.1 上に接するように供給した。

次に 110℃~130℃に加熱した上型 30 を下降させて閉じて 50 秒間加熱し、中間熔融樹脂層 1.2 m を発泡させると同時に表皮

熔融樹脂層 1.3 mm へのしぼ付けを行い、各型 20, 30 を 70 °C に冷却した後上型 30 を上昇解放して成形品を取り出した。なお上記 50 秒中の最後の 20 秒間は上型 30 を 1 mm 上昇させて、クリアランスを広くした。

表層材 1.3 の厚みは 0.8 mm、中間層 1.2 の厚みは 2.8 mm、中間層 1.2 の発泡倍率約 3.6 倍、基材 1.1 の厚みは 3.0 mm であり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側より JIS-S 6050 に準じて測定した硬度は 82 であった。

(実施例 8)

実施例 5 と同様の木質系の基材 1.1 を、170 °C に加熱した下型 20 上に設置した。基材 1.1 の厚みは 2.5 mm であった。

表層材 1.3 として温度 230 °C、荷重 2.16 kg における MFR が 1.0 g / 10 分の融点 160 °C のポリプロピレンを 40 重量部、温度 230 °C、荷重 2.16 kg における MFR が 0.008 g / 10 分、エチレン含量 67 モル%、X 線で測定した結晶化度 7.0 % のエチレンプロピレンランダム共重合体を 40 重量部、ムーニー粘度が 65、ヨウ素価 15 の日本合成ゴム (株) 製の EPDM (グレード名 EP24) を 20 重量部に、プロセスオイル (出光興産製、ダイアナプロセスオイル PW-150) 25 重量部を含む組成物 100 重量部に架橋剤 (化薬ヌーリー社製カヤヘキサ AD) を 2.0 重量部、架橋助剤として TAIC (トリアリルイソシアヌレート) を 3.0 重量部加え、同方向 2 軸押出機 (神戸製鋼 (株) 製 KTX-37) を用いて熔融混練して熱可塑性エラストマーを得た。このものの温度 230 °C、荷重 2.16 kg における MFR は 0.4 g / 10 分、ショア A 硬度は 84 であった。このような表層材 1.3 を用い、中間層 1.2 として温度 190 °C、荷重 2.16 kg における MF



Rが7g/10分であり、無水マレイン酸2.5重量%、アクリル酸ブチル16重量%であるエチレン-無水マレイン酸-アクリル酸ブチル共重合体100重量部に対し、ジアゾカルボンアミド7重量部及びエチレンと2-ヒドロキシエチルアクリレートの共重合体4.2重量部を混練したブレンド物を用い、実施例5と同様に共押し出しし、中間熔融樹脂層12mが基材11上に接するように供給した。

次に120℃~130℃に加熱した上型30を下降させて閉じて90秒間加熱し、中間熔融樹脂層12mを発泡させると同時に表皮熔融樹脂層13mへのしば付けを行い、各型20, 30を70℃に冷却した後上型30を上昇解放して成形品を取り出した。なお上記90秒中の最後の20秒間は上型30を1mm上昇させて、クリアランスを広くした。

表層材13の厚みは0.7mm、中間層12の厚みは2.8mm、中間層12の発泡倍率約4.0倍、基材11の厚みは2.5mmであり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は67であった。

(実施例9)

中間層12として、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.5重量部加えた以外は、実施例8と同様に成形を行った。

表層材13の厚みは0.7mm、中間層12の厚みは2.9mm、中間層12の発泡倍率約4.5倍、基材11の厚みは2.5mmであり、外観の良好な多層成形品が得られた。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は60であった。

(比較例5)

上下金型20, 30の温度を40℃とした以外は、実施例5と同様にして成形品を得た。表層材13の厚みは0.5mm、中間層12

の厚みは0.6mm、中間層12の発泡倍率約1.1倍、基材11の厚みは2.5mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は98であった。

(比較例6)

表層材13として比較例1と同様の熱可塑性エラストマーを用いた以外は、実施例5と同様にして成形品を得た。表層材13の厚みは1.6mm、中間層12の厚みは2.5mm、中間層12の発泡倍率約3.0倍、基材11の厚みは2.5mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は95であった。

(比較例7)

表層材13として比較例2と同様の熱可塑性エラストマーを用いた以外は、実施例5と同様にして成形品を得た。表皮溶融樹脂層13mと中間溶融樹脂層12mの混じり合いが起きるとともにシートだれが起き、2層のシートが得られなかった。

(比較例8)

表層材13として比較例3と同様の熱可塑性エラストマーを用いた以外は、実施例5と同様にして成形品を得た。表層材13の厚みは0.6mm、中間層12の厚みは2.8mm、中間層12の発泡倍率約4.5倍、基材11の厚みは2.5mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は43であった。

(比較例9)

表層材13として比較例4と同様の熱可塑性エラストマーを用いた以外は、実施例5と同様にして成形品を得た。表層材13の厚みは1.0mm、中間層12の厚みは2.7mm、中間層12の発泡倍率約3.8倍、基材11の厚みは3.0mmであった。成形品の表層側よりJIS-S6050に準じて測定した硬度は96であった。

次の表3及び表4は、上記実施例5～9及び比較例5～9をまとめたものである。

表3

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
表層材(13)	MFR	160	10	10	0.4	0.4
	ショ7A硬度	82	69	69	84	84
中間層(12)	発泡倍率	4.6	4.8	3.6	4.0	4.5
(12)/(11)密着強度 kg/25mm		2.8	2.7	3.1	2.9	3.0
各層厚み mm	表層材(13)	0.5	0.6	0.8	0.7	0.7
	中間層(12)	2.8	3.3	2.8	2.8	2.9
	基材(11)	2.5	3.0	3.0	2.5	2.5
成形品表層側の硬度 (JIS-S6050)		48	58	82	67	60
成形品の外観		良好	良好	良好	良好	良好

表4

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
表層材(13)	MFR	160	0.01	250	20	14
	ショ7A硬度	82	95	70	45	99
中間層(12)	発泡倍率	1.1	3.0	—	4.5	3.8
(12)/(11)密着強度 kg/25mm		0.8	2.7	—	2.9	2.8
各層厚み mm	表層材(13)	0.5	1.6		0.6	1.0
	中間層(12)	0.6	2.5	—	2.8	2.7
	基材(11)	2.5	2.5		2.5	3.0
成形品表層側の硬度 (JIS-S6050)		98	95	—	43	96
成形品の外観		良好 クッション感 不良	70-マーク 薄肉化 困難	2層ノット 引取不可	表面 傷付き	表面 光沢むら

#### (IV) 第4の実施の形態

先ず図8～図11により、第4の実施の形態に使用する成形装置の説明をすれば、この成形装置は下部の固定側型支持部材（図示省略）に取り付けられる下型20と、上部の可動側型支持部材（図示省略）に取り付けられる上型30を備えている。下型20の上面にはドアトリム10すなわち多層成形品の基材11の下面と対応する形状の第1成形面20aが形成され、その外周に沿っては平面輪郭形状がドアトリム10の輪郭形状と一致する外向き段部（第1段部）20bが形成されている。下型20に設けた吸引管路21からは第1成形面20aの全面にはほぼ一様に分布されて開口する多数の細管21a（図では一部のみを示す）が分岐され、吸引管路21には真空ポンプと真空タンクと開閉弁からなる真空源22が接続されている。

上型30は下型20に対し上方から接近離隔可能であり、図8は離隔状態における下型20のみを示し、図9及び図10は最接近状態を示している。上型30の下面には、基材11の表面を覆う表層材13の表面に対応する形状の第2成形面30aが形成されている。この第2成形面30aの外周に沿って上型30に形成された内向き段部（第2段部）30bは、図9及び図10に示すように、両型20、30の最接近状態では僅かの隙間をおいて下型20の外向き段部20bと嵌合可能である。

下型20の第1成形面20aと外向き段部20bの表面には薄膜状の面ヒータ25が設けられ、その両側にはこれに通電して加熱するための電極26a、26bが設けられている。同様に、上型30の第2成形面30aと内向き段部30bの表面にも、両側に電極36a、36bを設けた面ヒータ35が設けられている。各面ヒータ

25, 35は絶縁体層と抵抗体層よりなっている。図11により面ヒータ35の説明をすれば、第2成形面30a及び内向き段部30bの表面には、上型30の両側下部に達する薄膜状セラミックの絶縁体層35aが形成され、この絶縁体層35aのほぼ全体を覆って窒化チタン等よりなる薄膜状の抵抗体層35b（膜厚は例えば5ミクロン）が形成され、抵抗体層35bの上型30の両側下部に露出する部分には帯状の電極36a, 36bが設けられている。面ヒータ35の周辺を除くドアトリム10の表層材13を形成する部分となる絶縁体層35aの表面にはしぼ模様（細かい凹凸模様）37が形成され、これに対応して抵抗体層35bの表面にもしぼ模様が形成される。下型20に設ける面ヒータ25は、しぼ模様を形成しない点及び前述した各細管21aに対応する多数の小孔を形成した点を除き面ヒータ35と実質的に同一の構造である。

この成形装置は、図8に示すように上型30が上方に離隔された状態において下型20上方に張り出して移動するダイヘッド40及びこれに基材11、中間層12及び表層材13となる半熔融状態の合成樹脂材料を供給する3本の供給管41（図7は1本のみを示す）を備えている。基材11、中間層12及び表層材13の材料は、第1の実施の形態で述べたものと同様である。

#### （IV D）成形方法

この第4の実施の形態では、各型20, 30は製造開始時には常温（例えば20℃）である。先ず熔融樹脂供給工程においては、図8に示すように上型30（図示せず）が上方に離隔された状態で、前述のように各供給管41からダイヘッド40に供給された半熔融状態の各合成樹脂材料（温度は110～210℃）は、互いに接合されて一体的に重ね合わされた基材熔融樹脂層11m、未発泡の中

間熔融樹脂層 12 m 及び表皮熔融樹脂層 13 m よりなる所定幅の塑性に富んだ多層シート状の熔融樹脂積層体 10 m となってダイヘッド 40 の細長いスリット状の押し出し口 40 a から押し出される。縦横の寸法が約 600 mm × 900 mm のドアトリム 10 の場合、各熔融樹脂層 11 m、12 m 及び 13 m の厚さはそれぞれ 2.5 mm、0.5 mm 及び 0.5 mm であり、また熔融樹脂積層体 10 m の横幅は 800 ~ 850 mm でドアトリム 10 の横幅よりも多少小さくする。この熔融樹脂積層体 10 m を押し出しながらダイヘッド 40 を押し出し口 40 a と直交する水平方向に移動することにより、熔融樹脂積層体 10 m は基材熔融樹脂層 11 m 側を下にして、下型 20 の上側ほゞ全体すなわち第 1 成形面 20 a 及びその外側の外向き段部 20 b の大部分を覆うように供給される。樹脂重合体 10 m は半熔融状態であって塑性に富んでいるので、図 8 に部分的に示すようにほゞ第 1 成形面 20 a に沿った形となり、その周囲部は外向き段部 20 b 付近にほゞ密着される。

熔融樹脂供給工程に続く真空密着工程では、下型 20 に形成した吸引管路 21 に真空源 22 からの負圧を与えて、多数の細管 21 a を通して熔融樹脂積層体 10 m を吸引する。前述のように熔融樹脂積層体 10 m の周囲部は外向き段部 20 b 付近にほゞ密着されるので、熔融樹脂積層体 10 m はこの吸引により面ヒータ 25 を設けた下型 20 及び外向き段部 20 b 表面全面に完全に密着される。この真空密着工程の間に、ダイヘッド 40 は下型 20 上方から側方に完全に退避させる。

真空密着工程に続く型締め工程では、上型 30 を下型 20 に向けて下降させ、第 1 成形面 20 a と第 2 成形面 30 a の間の間隔が予め定められた所定値となる最接近位置に達すれば上型 30 の下降を

停止させる。この最接近位置では、図8に示すように、第2成形面30aと表皮熔融樹脂層13mの表面との間には隙間Sが残り、その平均値が所定の値（例えば1.5ミリメートル）となるようになっている。この型締め工程の途中で上型30の内向き段部30bは下型20の外向き段部20bと嵌合し、これにより外向き段部20bから外側にはみ出した熔融樹脂積層体10mの不要部分は、互いに嵌合する両段部20b、30bの剪断作用により切除される。前述のように熔融樹脂積層体10mの横幅はドアトリム10の横幅よりも多少小さいので、この状態では熔融樹脂積層体10mの横幅方向（各図の紙面と直角方向）先端部と内向き段部30bの間には多少の空間が生じる。

型締め工程に続く発泡工程では、電極26a、26b及び電極36a、36bに電圧を加えて面ヒータ25及び面ヒータ35を発熱させる。これにより下型20の第1成形面20a及び上型30の第2成形面30aは急激に加熱され（例えば両成形面20a、30aとも130℃）、この加熱により中間熔融樹脂層12m中の発泡剤が熱分解して窒素ガス等の不活性ガスを発生して発泡が開始される。この発泡により中間熔融樹脂層12mの厚さ及び容積が増大して第2成形面30aと表皮熔融樹脂層13mの表面との間の隙間Sが減少し、40～60秒後には図9に示すように表皮熔融樹脂層13mの表面が第2成形面30aに当接し、また熔融樹脂積層体10mの横幅方向先端部と内向き段部30bの間の空間も各熔融樹脂層11m、12m、13mにより充填される。これに伴う中間熔融樹脂層12mの発泡圧（例えば0.5kgf/cm<sup>2</sup>）と第2成形面30aからの加熱により、表皮熔融樹脂層13mの表面には第2成形面30aのしぼ模様37が転写される。なお、熔融樹脂積層体10mの横幅

方向先端部に生じる空間の容積はドアトリム10全体の容積に比してかなり小さく、従ってこの空間の充填に伴う熔融樹脂積層体10mの変形率は小さいので、熔融樹脂積層体10mはこの充填部分でも3層に保たれ、中間熔融樹脂層12mが表面に露出することはない。

発泡工程に続く冷却工程では、両面ヒータ25, 35への通電を停止して各型20, 30の内部への熱伝達等により各成形面20a, 30aの温度を急激に低下させる。これにより各熔融樹脂層11m, 12m, 13mが硬化し、各成形面20a, 30aの温度が40℃程度まで低下したところで、上型30を上昇させてドアトリム10を取り出す。これによりドアトリム10成形の1サイクルが完了し、基材11、中間層12、表層材13が一体化されたドアトリム10が得られる。引き続きダイヘッド40を再び下型20の上に移動させ、前述と同様に熔融樹脂積層体10mを押し出して次のドアトリム10の製造を開始する。

#### (IV E) 多層成形品

この第4の実施の形態における多層成形品は、前述した第1及び第2の実施の形態と実質的に同様であるので、詳細な説明は省略する。

#### (IV F) 作用

上述した第4の実施の形態によれば、基材11は硬度及び肉厚が大であるので相当な剛性があるが、熱可塑性エラストマーよりなる柔軟で薄い表層材13は発泡した柔軟な中間層12を介して基材11上に設けられているので、柔軟な感触のドアトリム10が得られる。しかも基材11、中間層12及び表層材13は予め成形する必要はなく、両型20, 30内で同時に成形できるので、製造工程数



が少なくなつて製造コストを低下させることができる。

また基材 1 1、中間層 1 2 及び表層材 1 3 は前述のような各材料のものを半熔融状態で一体的に重ね合わせてダイヘッド 4 0 から供給しているので、ドアトリム 1 0 を構成する基材 1 1、中間層 1 2 及び表層材 1 3 は互いに一体的に結合されて分離するおそれはない。

また熔融樹脂積層体 1 0 m は横幅をドアトリム 1 0 の横幅よりも多少小さくしているので、型締め工程で剪断除去される端材の発生が少なくなる。なお、横幅方向だけでなく縦幅方向においても熔融樹脂積層体 1 0 m の寸法をドアトリム 1 0 より多少小さくすることも可能であり、そのようにすればこのような端材の発生は一層少なくなる。

この第 4 の実施の形態では、熔融樹脂供給工程と型締め工程の間に真空密着工程を設けているので熔融樹脂積層体 1 0 m は全面的に下型 2 0 の第 1 成形面 2 0 a に密着される。従つて型締め工程の際に表皮熔融樹脂層 1 3 m が上型 3 0 の第 2 成形面 3 0 a と接触することがないので、そのような接触により熔融樹脂積層体 1 0 m が局部的に変形されて基材 1 1、中間層 1 2、表層材 1 3 の厚さに不揃いが生じ、表面の柔軟な感触が不揃いになることはない。しかしながら、熔融樹脂積層体 1 0 m が十分に塑性に富んでいるならば、重力により面ヒータ 2 5 を設けた下型 2 0 の第 1 成形面 2 0 a に凹んだ隅部を除く大部分が密着されるので、真空密着工程を設けなくても同様な効果を得ることができる。

またこの第 4 の実施の形態では、中間熔融樹脂層 1 2 m を発泡させるための加熱は下型 2 0 と上型 3 0 のそれぞれに設けた成形面 2 0 a 及び 3 0 a に設けた面ヒータ 2 5 及び 3 5 により行っているが、中間熔融樹脂層 1 2 m との距離が小さい上型 3 0 の第 2 成形面 3 0

aにのみ面ヒータ35を設けて中間熔融樹脂層12mの加熱をするようにしてもよい。またこの加熱も上述した第4の実施の形態のような面ヒータの代わりに、第1及び第2成形面20a, 30aのすぐ内側に沿って設けた通路に加熱蒸気を通して行うようにしてもよい。なおこの場合は、これに続く冷却工程はその通路に冷風を通すことにより行うこともできる。

なお熔融樹脂積層体10mの不要部分の切除に使用する外向き及び内向き段部20b, 30bは、下型20側を外向き段部とし、上型30側を外向き段部としてもよい。あるいは上述した第4の実施の形態のように外向き及び内向き段部20b, 30bの嵌合による剪断の代わりに、上型30の第2成形面30aの外側に沿って下向きに設けた押切り刃を下型20外周の平面部に押し当てて行うようにしてもよい。

#### (V) 第5の実施の形態

次に図12～図14に示す第5の実施の形態の説明をする。この第5の実施の形態では、第3の実施の形態と同様、予め成形された剛性のある基材11を使用して、その上に中間層12及び表層材13を形成している。基材11は第3の実施の形態で説明したものと同一のものを使用する。この第5の実施の形態に使用する製造装置は、下型20の第1成形面20a及び外向き段部20bに面ヒータ25を備えていない点、及びダイヘッド45は一体的に重ね合わされた未発泡の中間熔融樹脂層12m及び表皮熔融樹脂層13mよりなる塑性に富んだ多層シート状の熔融樹脂積層体15mを供給する点を除き、第4の実施の形態のものと実質的に同じである。

#### (VD) 成形方法

先ず基材載置工程においては、上型30を上方に離隔させた状態

において、第4の実施の形態と同様常温とした下型20の上に、予め成形された基材11を載置する。続く熔融樹脂供給工程においては、図12に示すように、供給管41を介してダイヘッド45に供給された半熔融状態の中間層12及び表層材13の材料は、互いに接合されて一体的に重ね合わされた未発泡の中間熔融樹脂層12m及び表皮熔融樹脂層13mよりなる塑性に富んだ多層シート状の熔融樹脂積層体15mとなってダイヘッド45の細長いスリット状の押し出し口45aから押し出される。その寸法及び温度は、基材熔融樹脂層11mがない点を除き第4の実施の形態の場合と同様である。この熔融樹脂積層体15mは中間熔融樹脂層12m側を下にして、下型20及びその上に載置された基材11の上側ほぼ全体を覆うように供給され、第4の実施の形態の場合と同様、その周囲部は外向き段部20b付近にはほぼ密着される。

熔融樹脂供給工程に続く真空密着工程では、下型20の吸引管路21に真空源22からの負圧を与えて、多数の細管21a及び多孔性の基材11を通して熔融樹脂積層体15mを吸引し、基材11の表面及び外向き段部20bに密着させる。続く型締め工程では、上型30を下型20に向けて下降させ、両型20、30が第4の実施の形態の場合と同様の最接近状態(図13参照)に達すれば上型30の下降を停止させる。この型締め工程の途中で外向き段部20bから外側にはみ出した熔融樹脂積層体15mの不要部分は、互いに嵌合する両段部20b、30bの剪断作用により切除される。

型締め工程に続く発泡工程では、電極36a、36bに電圧を印加して面ヒータ35を発熱させる。これにより上型30の第2成形面30aは急激に加熱され(例えば130℃)て発泡を開始し、第4の実施の形態の場合と同様、40~60秒後には図14に示すよ

うに表皮熔融樹脂層 1 3 m の表面が第 2 成形面 3 0 a に当接し、また熔融樹脂積層体 1 5 m の横幅方向先端部と内向き段部 3 0 b の間の空間も各熔融樹脂層 1 2 m, 1 3 m により充填される。そして第 4 の実施の形態と同様、表皮熔融樹脂層 1 3 m の表面には第 2 成形面 3 0 a のしぼ模様 3 7 が転写され、熔融樹脂積層体 1 5 m の横幅方向先端部でも中間熔融樹脂層 1 2 m が表面に露出することはない。

発泡工程に続く冷却工程では、面ヒータ 3 5 への通電を停止すれば第 2 成形面 3 0 a の温度は急激に低下する。これにより各熔融樹脂層 1 2 m, 1 3 m が硬化し、第 2 成形面 3 0 a の温度が 4 0 °C 程度まで低下したところで、上型 3 0 を上昇させてドアトリム 1 0 を取り出す。これにより、多孔性の基材 1 1、中間層 1 2、表層材 1 3 が一体化されたドアトリム 1 0 が得られる。

#### (V E) 多層成形品

この第 5 の実施の形態における多層成形品は、前述した第 3 の実施の形態と実質的に同様であるので、詳細な説明は省略する。

#### (V F) 作用

このような第 5 の実施の形態によれば、木質系ホットプレス成形品の基材 1 1 は相当な剛性があるが、表層材 1 3 は肉厚が小さい柔軟な熱可塑性エラストマー製で発泡した柔軟な中間層 1 2 を介して基材 1 1 上に設けられているので、柔軟な感触のドアトリム 1 0 が得られる。しかも中間層 1 2 及び表層材 1 3 は、それぞれ別個に成形して接着したものを予め準備しておく必要がなく、両型 2 0, 3 0 内で同時に成形できるので、製造工程数が少なくなつて製造コストを低下させることができる。

また中間層 1 2 及び表層材 1 3 は前述のような各材料のものを半熔融状態で一体的に重ね合わせて供給しているので一体的に結合さ

れ、中間層 1 2 は多孔性の基材 1 1 の表面に含浸されてアンカー効果により結合されているので、ドアトリム 1 0 を構成する基材 1 1、中間層 1 2 及び表層材 1 3 は互いに一体的に結合されて分離するおそれはない。

第 4 の実施の形態の場合と同様、この第 5 の実施の形態でも、真空密着工程を設けなくても同様な効果を得ることができ、第 2 成形面 3 0 a の加熱は面ヒータ 3 5 の代わりに加熱蒸気により行ってもよく、また熔融樹脂積層体 1 5 m の不要部分を切除するための段部 2 0 b、3 0 b は配置を上下逆としてもよいし、あるいは押切り刃により不要部分を切除するようにしてもよい。

なお基材 1 1 は、この第 5 の実施の形態では木質系素材のものとしたが、合成樹脂製のものとしてもよい。その場合には基材 1 1 に多数の通気孔をあけ、または中間層 1 2 が接する側の表面に多数の小さい溝あるいは凹凸を設けて、基材 1 1 と中間熔融樹脂層 1 2 m との間に閉じこめられる空気を抜くようにすることが望ましい。基材 1 1 の表面に多数の小さい溝あるいは凹凸を設けることにより、基材 1 1 と中間層 1 2 の間の結合強度も増大する。また何れの基材 1 1 の場合でも、表面に予め接着剤を吹き付けた基材 1 1 を使用すれば、中間層 1 2 との間の結合強度は一層増大する。

上述のように本発明によれば、熱可塑性エラストマーよりなる柔軟で薄い表層材は発泡した柔軟な中間層を介して基材上に設けられているので、柔軟な感触のドアトリムが得られ、しかも基材、中間層及び表層材は予め成形する必要はなく、型内で同時に成形できるので、製造工程数が少なくなつて製造コストを低下させることができる。

また中間熔融樹脂層の発泡に伴う発泡圧と第 2 成形面からの加熱

により、表層材の表面には第2成形面のしぼ模様がそのまま鮮明に転写されるので、しぼ流れなどが無い外観の良好な多層成形品が得られる。

また、基材、中間層及び表層材（予め成形した基材を使用する場合は中間層及び表層材）を成形するための熔融樹脂積層体は流動性がよいので、多層成形品より多少小さくしても成形可能であり、従って多層成形品よりも相当広い予め成形したシートを使用する従来技術に比して除去される端材の発生を少なくすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 柔軟な薄い表層材、発泡した柔軟な中間層及び基材からなる多層成形品の製造方法において、

前記表層材を形成する表皮熔融樹脂層、前記中間層を形成する中間熔融樹脂層及び前記基材を形成する基材熔融樹脂層を押出機のダイヘッドからシート状に押し出した後、前記基材熔融樹脂層を下型に接する状態で供給して圧縮成形すること

を特徴とする多層成形品の製造方法。

2. 前記表皮熔融樹脂層が熱可塑性エラストマーよりなり、

前記中間熔融樹脂層が、発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を共重合したエチレン系共重合体よりなり、

前記基材熔融樹脂層がオレフィン系樹脂よりなること

を特徴とする請求項1に記載の多層成形品の製造方法。

3. 前記熱可塑性エラストマーが、オレフィン系熱可塑性エラストマー及び／またはスチレン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項2に記載の多層成形品の製造方法。

4. 前記熱可塑性エラストマーは、温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレートが0.1～200g/10分であり、かつショアA硬度が50～96の範囲内にあることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の多層成形品の製造方法。

5. 前記表皮熔融樹脂層、中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層が前

記押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状に押し出されることを特徴とする請求項1～請求項4の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

6. 前記基材熔融樹脂層が前記押出機のダイヘッドからシート状に押し出され、前記表皮熔融樹脂層及び中間熔融樹脂層が前記押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状に押し出された後に前記基材熔融樹脂層の上に積層されて供給されることを特徴とする請求項1～請求項4の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

7. 前記中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層が前記押出機のダイヘッド内部で積層されて多層シート状に押し出され、前記表皮熔融樹脂層が前記押出機のダイヘッドからシート状に押し出された後に前記中間熔融樹脂層及び基材熔融樹脂層の上に積層されて供給されることを特徴とする請求項1～請求項4の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

8. 前記中間熔融樹脂層が、前記押出機内での熔融から、圧縮成形後に固化するまでの間に発泡することを特徴とする請求項1～請求項7の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

9. 柔軟な薄い表層材、発泡した柔軟な中間層及び基材からなる多層成形品の製造方法において、

予め成形された前記基材を加熱可能な下型上に設置し、前記表層材を形成する表皮熔融樹脂層及び前記中間層を形成する中間熔融樹脂層を押出機のダイヘッドから多層シート状に押し出し、前記中間



熔融樹脂層を前記基材に接するように重ね合わせた後、加熱した上型を閉じて中間熔融樹脂層を発泡させ、次いで両型を冷却することを特徴とする多層成形品の製造方法。

10. 前記表皮熔融樹脂層が熱可塑性エラストマーよりなり、前記中間熔融樹脂層が、発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を共重合したエチレン系共重合体よりなり、前記基材が木質系素材よりなることを特徴とする請求項9に記載の多層成形品の製造方法。

11. 前記熱可塑性エラストマーが、オレフィン系熱可塑性エラストマー及び/またはスチレン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項10に記載の多層成形品の製造方法。

12. 前記熱可塑性エラストマーは、温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレートが0.1~200g/10分であり、かつショアA硬度が50~96の範囲内にあることを特徴とする請求項10または請求項11に記載の多層成形品の製造方法。

13. 剛性のある基材と、その表面を覆う柔軟な発泡体の中間層と、この中間層の表面を覆う薄い柔軟な表層材よりなる多層成形品の製造方法において、

それぞれ所定厚の、前記基材を形成する基材熔融樹脂層、前記中間層を形成する発泡剤を含む中間熔融樹脂層及び前記表層材を形成する表皮熔融樹脂層を一体的に重ね合わせた多層シート状の熔融樹脂積層体を前記基材熔融樹脂層側を下にして、前記基材の下面と対

応する形状の第1成形面を上面に形成した下型の上側はゞ全体を覆うように供給する熔融樹脂供給工程と、

前記表層材の表面と対応する形状の第2成形面を下面に形成した上型を前記下型に向けて下降させ、前記上型を前記第1成形面と第2成形面の間に前記熔融樹脂積層体の厚さよりも大きい所定の間隔を保った状態で停止させる型締め工程と、

前記発泡剤を含む中間熔融樹脂層を少なくとも前記上型側から加熱することにより前記表皮熔融樹脂層の表面が第2成形面に当接するまで前記中間熔融樹脂層を発泡させる発泡工程と、

前記各熔融樹脂層を冷却させる冷却工程

よりなることを特徴とする多層成形品の製造方法。

14. 前記表皮熔融樹脂層が熱可塑性エラストマーよりなり、

前記中間熔融樹脂層が、発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を共重合したエチレン系共重合体よりなり、

前記基材熔融樹脂層がオレフィン系樹脂よりなること

を特徴とする請求項13に記載の多層成形品の製造方法。

15. 前記熱可塑性エラストマーが、オレフィン系熱可塑性エラストマー及び／またはスチレン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項14に記載の多層成形品の製造方法。

16. 前記熱可塑性エラストマーは、温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレートが0.1～200g/10分であり、かつショアA硬度が50～96の範囲内にあることを特徴とする請求項14または請求項15に記載の多層成形品の製造方法。

17. 前記熔融樹脂供給工程と型締め工程の間に、前記熔融樹脂積層体を真空圧により前記下型の第1成形面に密着させる真空密着工程を設けたことを特徴とする請求項13～請求項16の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

18. 前記型締め工程の途中において前記熔融樹脂積層体の前記第1成形面よりも外側となる不要部分を切除することを特徴とする請求項13～請求項17の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

19. 前記型締め工程における前記不要部分の切除は、前記第1成形面の外周に沿って前記下型に形成された第1段部と、前記第2成形面の外周に沿って前記上型に形成された第2段部を、前記型締め工程の途中において互いに嵌合させることによる剪断作用により行うことを特徴とする請求項18に記載の多層成形品の製造方法。

20. 前記発泡工程における前記中間熔融樹脂層の加熱は、前記上型の第2成形面に設けた面ヒータにより行うことを特徴とする請求項13～請求項19の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

21. 前記発泡工程における前記中間熔融樹脂層の加熱は、前記下型の第1成形面及び前記上型の第2成形面のそれぞれに設けた面ヒータにより行うことを特徴とする請求項13～請求項19の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

22. 前記熔融樹脂積層体の供給は、押出機のダイヘッドのスリッ

ト状の押し出し口から前記基材熔融樹脂層、中間熔融樹脂層及び表皮熔融樹脂層を同時に押し出しながら前記ダイヘッドを前記下型の上方で前記押し出し口と直交する水平方向に移動させることにより行うことを特徴とする請求項13～請求項21の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。

23. 剛性のある基材と、その表面を覆う柔軟な発泡体よりなる中間層と、この中間層の表面を覆う薄い柔軟な表層材よりなる多層成形品の製造方法において、

下型上側の第1成形面上に予め成形した前記基材を設置する基材設置工程と、

それぞれ所定厚の、前記中間層を形成する発泡剤を含む中間熔融樹脂層及び前記表層材を形成する表皮熔融樹脂層を一体的に重ね合わせた多層シート状の熔融樹脂積層体を前記中間熔融樹脂層側を下にして、前記基材及びこれを設置する下型の上側ほぼ全体を覆うように供給する熔融樹脂供給工程と、

前記表層材の表面と対応する形状の第2成形面を下面に形成した上型を前記下型に向けて下降させ、前記上型を前記第1成形面と第2成形面の上に前記基材と熔融樹脂積層体の厚さの和よりも大きい所定の隙間を保った状態で停止させる型締め工程と、

前記発泡剤を含む中間熔融樹脂層を前記上型側から加熱することにより前記表皮熔融樹脂層の表面が第2成形面に当接するまで前記中間熔融樹脂層を発泡させる発泡工程と、

前記各熔融樹脂層を冷却させる冷却工程

よりなることを特徴とする多層成形品の製造方法。

24. 前記表皮熔融樹脂層が熱可塑性エラストマーよりなり、  
前記中間熔融樹脂層が、発泡剤を含む、エチレンと少なくともラジカル重合性酸無水物を共重合したエチレン系共重合体よりなり、  
前記予め成形した基材は通気性のある多孔性素材よりなることを特徴とする請求項23に記載の多層成形品の製造方法。
25. 前記熱可塑性エラストマーが、オレフィン系熱可塑性エラストマー及び／またはスチレン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項24に記載の多層成形品の製造方法。
26. 前記熱可塑性エラストマーは、温度230℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレートが0.1～200g/10分であり、かつショアA硬度が50～96の範囲内にあることを特徴とする請求項24または請求項25に記載の多層成形品の製造方法。
27. 前記多孔性素材は木材の繊維を熱硬化性樹脂によりに結着した木質系素材であることを特徴とする請求項24に記載の多層成形品の製造方法。
28. 前記熔融樹脂供給工程と型締め工程の間に、前記熔融樹脂積層体を真空圧により前記基材及び前記下型の第1成形面に密着させる真空密着工程を設けたことを特徴とする請求項23～請求項27の何れか1項に記載の多層成形品の製造方法。
29. 前記型締め工程の途中において前記熔融樹脂積層体の前記第1成形面よりも外側となる不要部分を切除することを特徴とする請

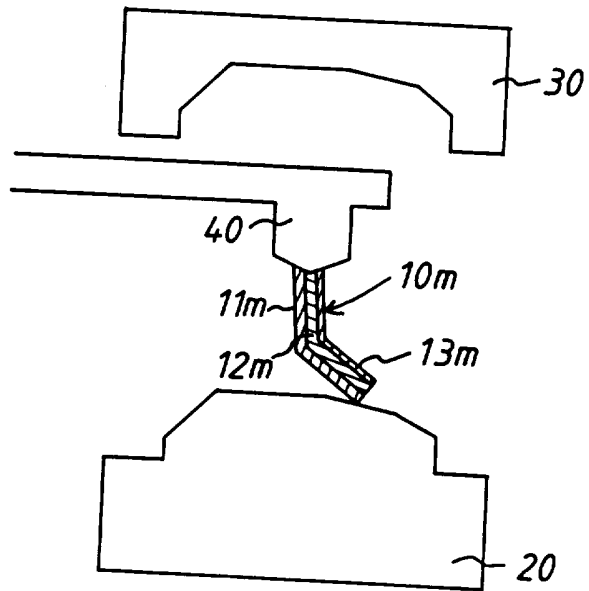
請求項 23 ~ 請求項 28 の何れか 1 項に記載の多層成形品の製造方法。

30. 前記型締め工程における前記不要部分の切除は、前記第 1 成形面の外周に沿って前記下型に形成された第 1 段部と、前記第 2 成形面の外周に沿って前記上型に形成された第 2 段部を、前記型締め工程の途中において互いに嵌合させることによる剪断作用により行うことを特徴とする請求項 29 に記載の多層成形品の製造方法。

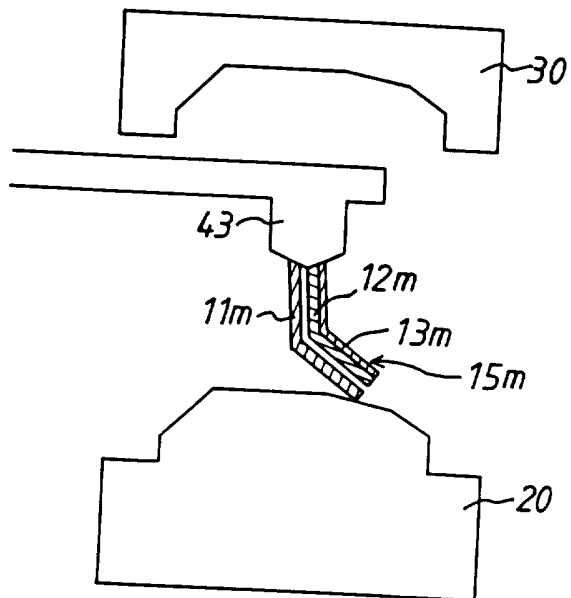
31. 前記発泡工程における前記中間熔融樹脂層の加熱は、前記上型の第 2 成形面に設けた面ヒータにより行うことを特徴とする請求項 23 ~ 請求項 30 の何れか 1 項に記載の多層成形品の製造方法。

32. 前記熔融樹脂積層体の供給は、押出機のダイヘッドのスリット状の押し出し口から前記中間熔融樹脂層及び表皮熔融樹脂層を同時に押し出しながら前記ダイヘッドを前記下型の上方で前記押し出し口と直交する水平方向に移動させることにより行うことを特徴とする請求項 23 ~ 請求項 31 の何れか 1 項に記載の多層成形品の製造方法。

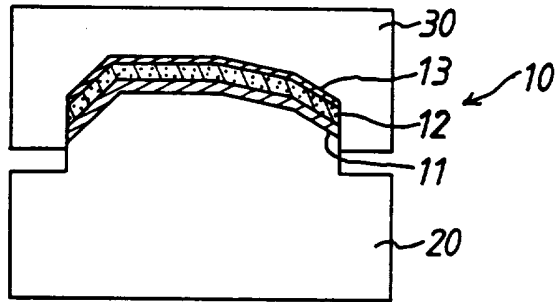
【 図 1 】



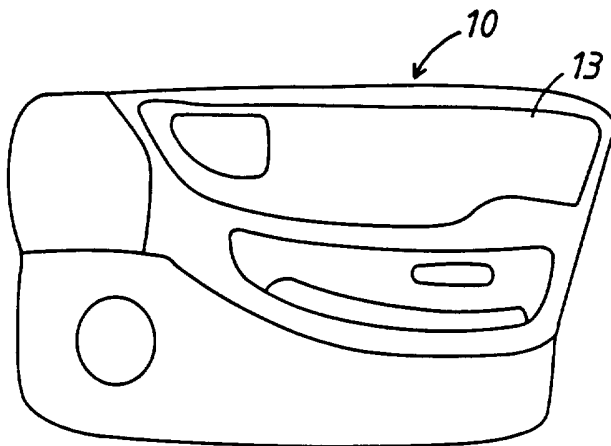
【 図 2 】



【図 3】

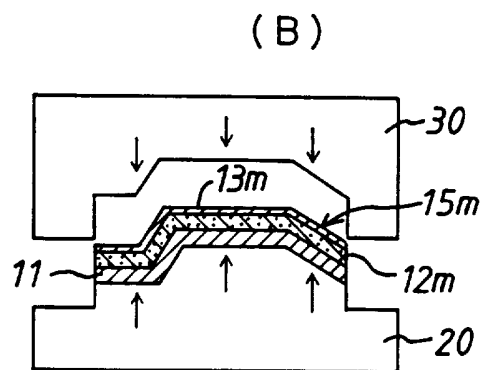
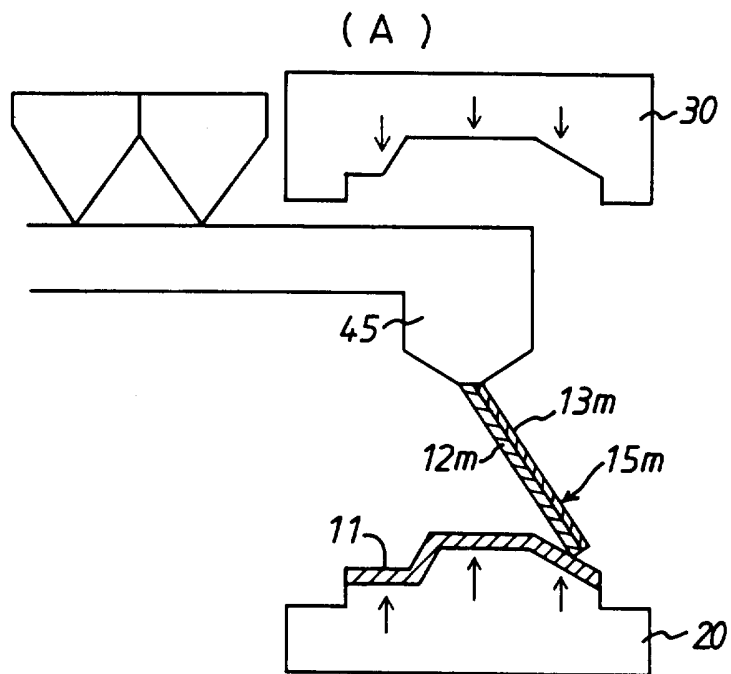


【図 4】

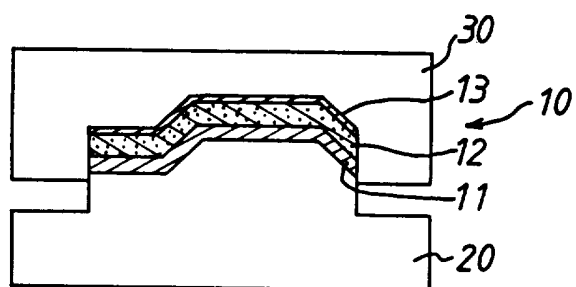




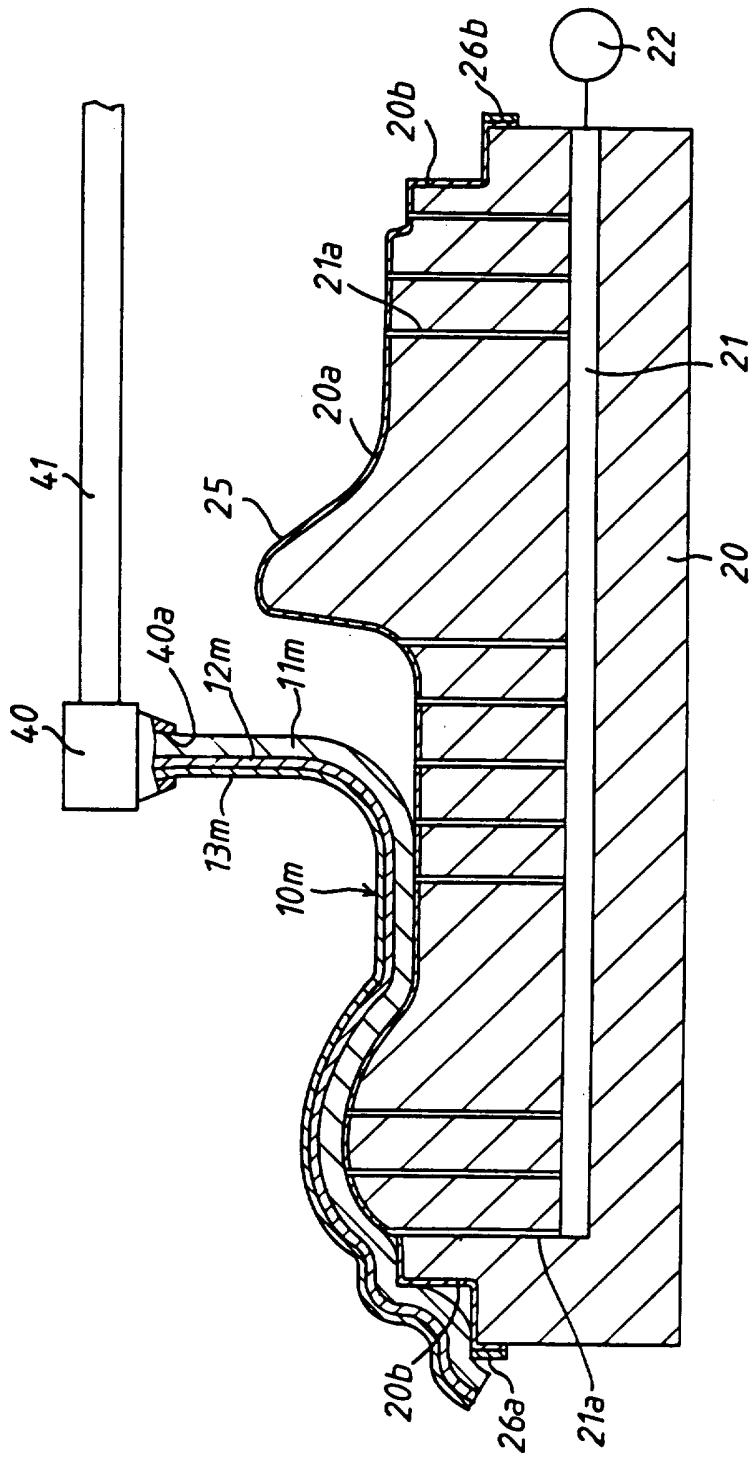
【 図 6 】



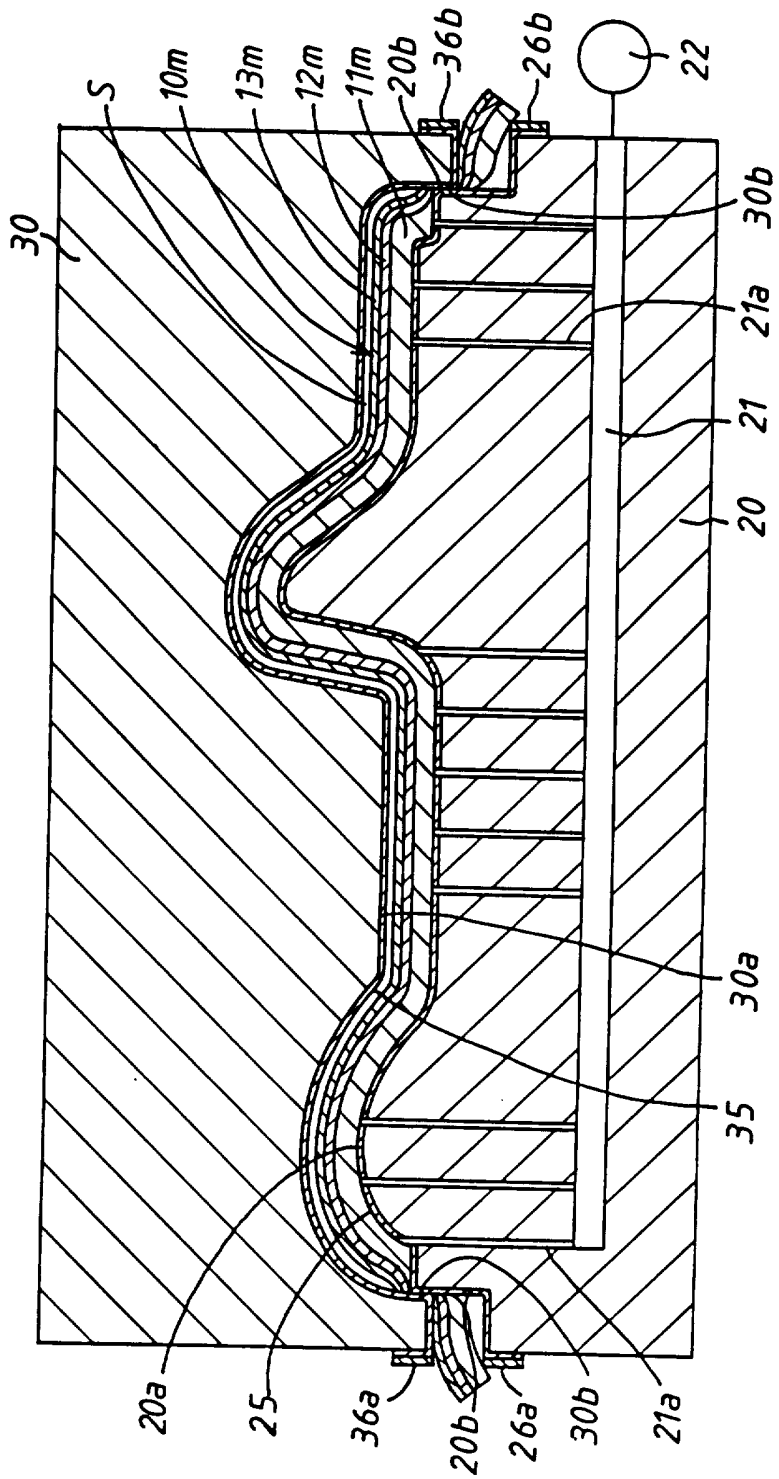
【 図 7 】



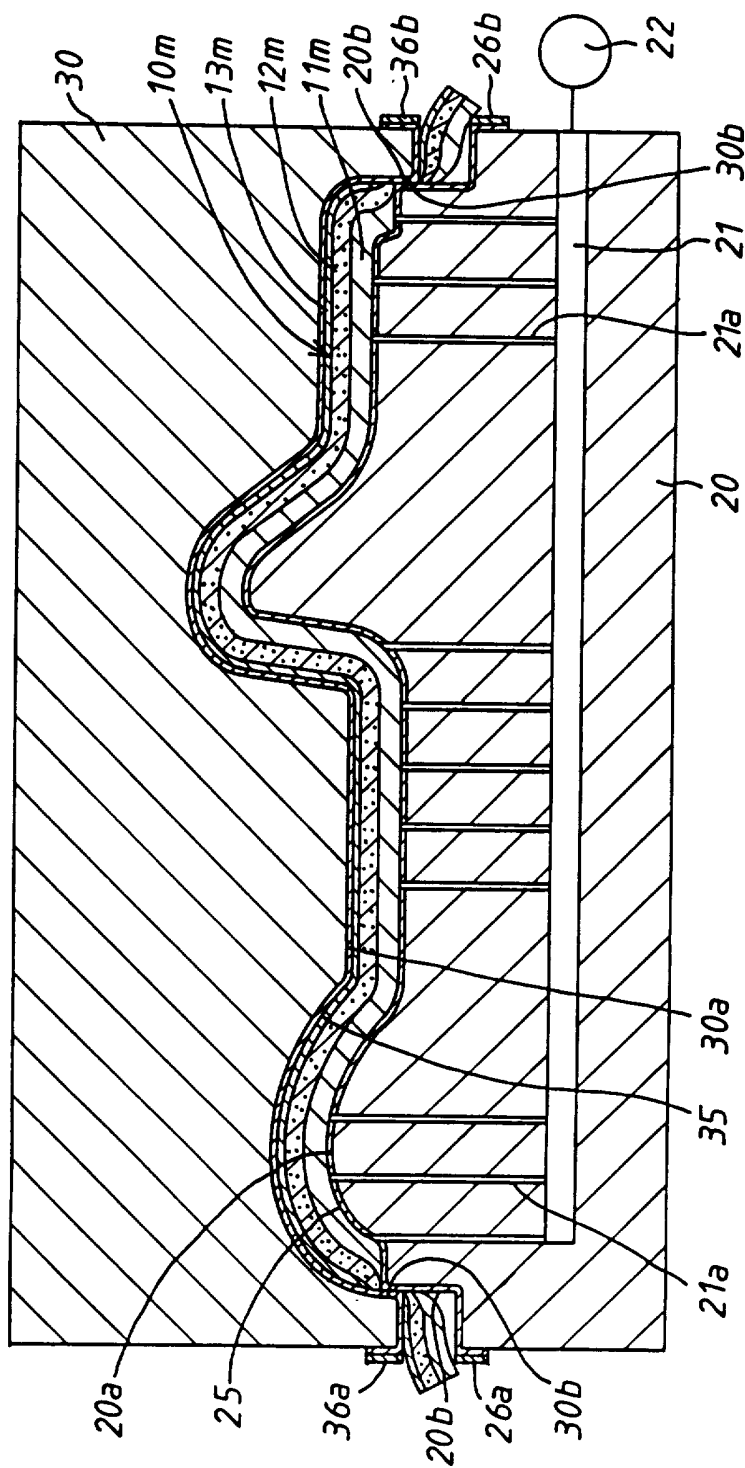
【 図 8 】



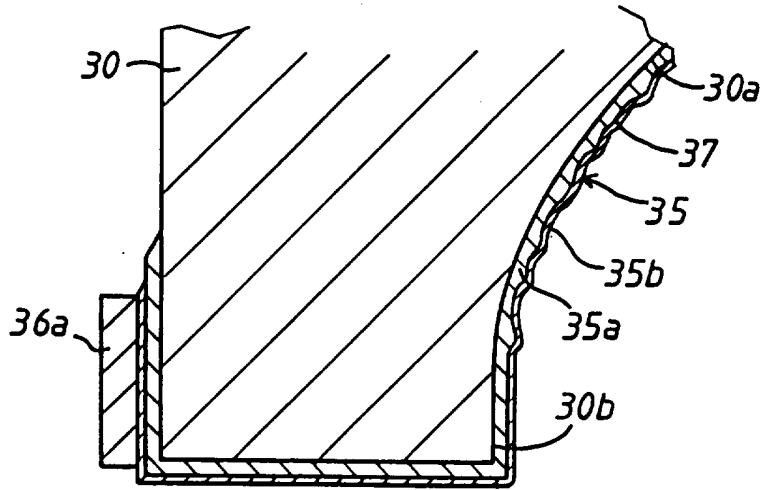
【 図 9 】



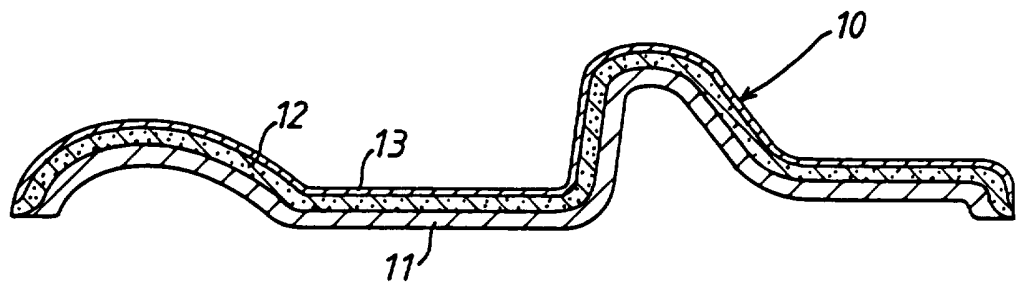
【 図 10 】



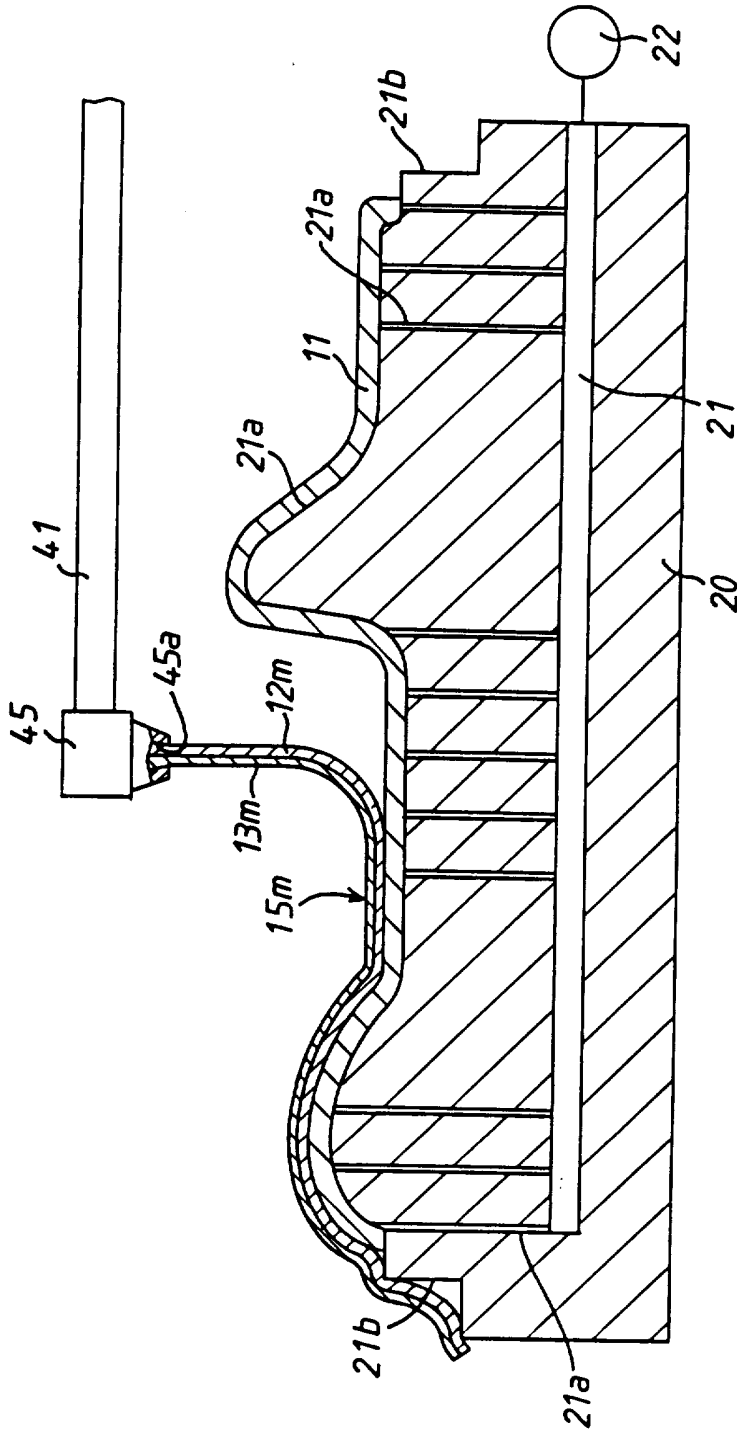
【図 11】



【図 5】



【 図 12 】

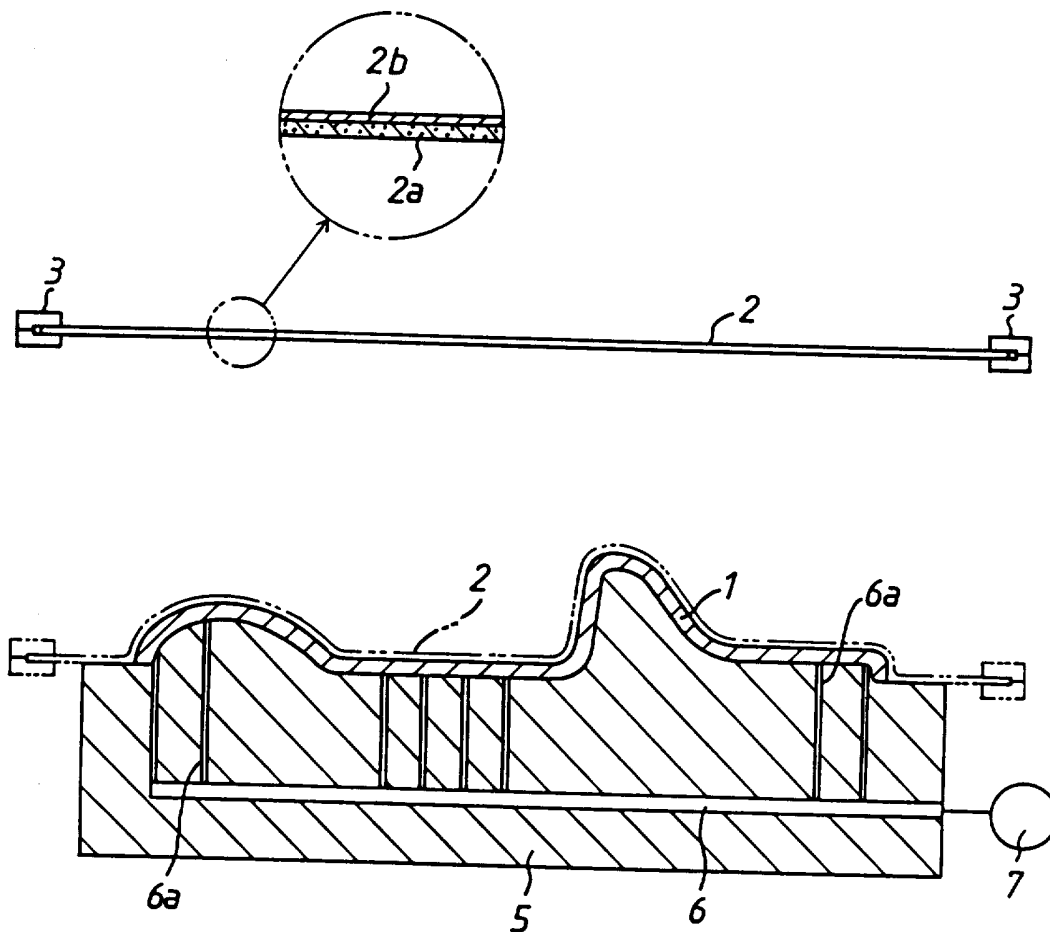








【図 15】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00592

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl <sup>6</sup> B29C43/20, 43/18, 43/34, 43/36, 43/52 // B29K105:04, B29K23:00, B29K105:20, B29L31:58 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> B29C43/18-20, 43/34-40, 43/52, B32B5/18-28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1970 - 1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-135829, A (Kanto Seiki Co., Ltd.), May 11, 1992 (11. 05. 92), Claim, lines 10 to 15, upper left column, page 3	1-3, 6-11, 13-15, 17-25, 27-32
A	Full documents (Family: none)	4, 5, 12, 16, 26
Y	JP, 3-26517, A (Showa Denko K.K.), February 5, 1991 (05. 02. 91), Claim, upper right column to lower left column, page 3, Figs. 1, 2	1-3, 6-11, 13-15, 17-25, 27-32
A	Full documents (Family: none)	4, 5, 12, 16, 26
Y	JP, 62-181114, A (Meiwa Trading Co., Ltd.), August 8, 1987 (08. 08. 87), Lower right column, page 2 to lower left column, page 3	1-3, 6-11, 13-15, 17-25
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search May 31, 1996 (31. 05. 96)		Date of mailing of the international search report June 11, 1996 (11. 06. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00592

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Full documents (Family: none)	27-32 4, 5, 12, 16, 26
A	JP, 5-162159, A (Inoac Corp.), June 29, 1993 (29. 06. 93), Full documents (Family: none)	1 - 32
Y	JP, 3-227460, A (Ikeda Bussan Co., Ltd.), October 8, 1991 (08. 10. 91), Claim, Figs. 1 to 5 (Family: none)	18, 19, 29, 30
Y	JP, 50-132064, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), October 18, 1975 (18. 10. 75), Full documents (Family: none)	20, 21, 31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 6

B29C43/20, 43/18, 43/34, 43/36, 43/52

//B29K105:04, B29K23:00, B29K105:20, B29L31:58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 6

B29C43/18~20, 43/34~40, 43/52, B32B5/18~28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1970~1996年

日本国公開実用新案公報 1971~1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-135829, A (関東精器株式会社) 11. 5月. 1992 (11. 05. 92) 特許請求の範囲、第3頁左上欄第10~15行	1~3, 6~11 、13~15、1 7~25、27~ 32
A	全文献 (ファミリーなし)	4、5、12、1 6、26
	JP, 3-26517, A (昭和電工株式会社) 5. 2月. 1991 (05. 02. 91)	

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 05. 96

国際調査報告の発送日

11. 5. 96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

里子木村 康秀

印

4F

7365

電話番号 03-3581-1101 内線3432

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	特許請求の範囲、第1、2図、P3右上～左下欄	1～3、6～11 、13～15、1 7～25、27～ 32
A	全文献  (ファミリーなし)	4、5、12、1 6、26
Y	JP, 62-181114, A (盟和産業株式会社) 8. 8月. 1987 (08. 08. 87) 第2頁右下欄～第3頁左下欄	1～3、6～11 、13～15、1 7～25、27～ 32
A	全文献  (ファミリーなし)	4、5、12、1 6、26
A	JP, 5-162159, A (株式会社イノアックコーポレーション) 29. 6月 . 1993 (29. 06. 93) 全文献 (ファミリーなし)	1～32
Y	JP, 3-227460, A (池田物産株式会社) 8. 10月. 1991 (08. 10. 91) 特許請求の範囲、第1～5図 (ファミリーなし)	18、19、29 、30
Y	JP, 50-132064, A (昭和高分子株式会社) 18. 10月. 1975 (18. 10. 75) 全文献 (ファミリーなし)	20、21、31