

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4960679号

(P4960679)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

|                                  |                        |
|----------------------------------|------------------------|
| (51) Int. Cl.                    | F 1                    |
| <b>B 3 2 B</b> 27/36 (2006. 01)  | B 3 2 B 27/36          |
| <b>B 2 9 C</b> 55/04 (2006. 01)  | B 2 9 C 55/04          |
| <b>E O 4 D</b> 13/064 (2006. 01) | E O 4 D 13/064 5 O 1 K |
| <b>B 2 9 K</b> 67/00 (2006. 01)  | B 2 9 K 67:00          |

請求項の数 6 (全 14 頁)

|           |                              |           |                             |
|-----------|------------------------------|-----------|-----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-265034 (P2006-265034) | (73) 特許権者 | 000002174                   |
| (22) 出願日  | 平成18年9月28日 (2006. 9. 28)     |           | 積水化学工業株式会社                  |
| (65) 公開番号 | 特開2008-80715 (P2008-80715A)  |           | 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号          |
| (43) 公開日  | 平成20年4月10日 (2008. 4. 10)     | (74) 代理人  | 100103975                   |
| 審査請求日     | 平成21年5月8日 (2009. 5. 8)       |           | 弁理士 山本 拓也                   |
|           |                              | (72) 発明者  | 松尾 龍一                       |
|           |                              |           | 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内 |
|           |                              | 審査官       | 常見 優                        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶状態の熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを、該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度－20℃～該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度＋20℃の温度で引抜延伸した後、該引抜延伸温度より高い温度で一軸延伸して得られた延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に熱可塑性樹脂層が無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物により接着されていることを特徴とする積層成形体。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂が塩化ビニル樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の積層成形体。

【請求項 3】

無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物が、無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂 100 重量部とウレタン樹脂 20～400 重量部よりなることを特徴とする請求項 2 記載の積層成形体。

【請求項 4】

延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの表面が表面酸化処理又は表面加水分解処理を施されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の積層成形体。

【請求項 5】

表面酸化処理が、コロナ放電処理又はクロム酸処理であることを特徴とする請求項 4 記載の積層成形体。

【請求項 6】

10

20

積層成形体が、外装建材であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の積層成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを芯材とし、外装建材として好適に使用できる積層成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル系樹脂は耐水性、難燃性、機械的特性等が優れ、且つ価格が比較的安価であるので、建築部材の材料として広く使用されている。例えば、雨樋は、一般的に硬質塩化ビニル系樹脂を押出成形により成形している。

【0003】

しかし、硬質塩化ビニル系樹脂成形体の線膨張係数は  $7.0 \times 10^{-5}$  ( $1/^{\circ}\text{C}$ ) と大きいので、硬質塩化ビニル系樹脂製雨樋を設置する際には、雨樋の伸縮を吸収しうる継手で接続したり、端部をフリーにしたりする必要があったが、雨樋の長さが長くなると、継手が大きくなり、外観が悪く且つ長期にわたって使用すると継手部分が破損することがあった。又、雨樋自身も伸縮の繰り返しにより、ひび割れやそりが発生し、長期間使用の際の信頼性が低いという欠点があった。

【0004】

そのため、線膨張係数の低い雨樋の検討が種々なされている。例えば、塩化ビニル樹脂 100 重量部に対して、マイカ 20 ～ 35 重量部と、炭酸カルシウム 20 ～ 40 重量部と、加工助剤 5 ～ 15 重量部とを添加した塩化ビニル系樹脂組成物からなることを特徴とする塩化ビニル系樹脂製雨樋（例えば、特許文献 1 参照。）が提案されている。

【特許文献 1】特許第 2905260 号公報

【0005】

上記雨樋は、塩化ビニル系樹脂にマイカと炭酸カルシウムを添加し雨樋の線膨張係数を低くしているが、塩化ビニル系樹脂を主体とするものであり、マイカと炭酸カルシウムの添加量が少なく線膨張係数が依然として高く、添加量を多くすると雨樋の耐衝撃性、耐久性が低下するという欠点があった。

【0006】

又、補強材としてガラス繊維を含浸したり、金属薄板を積層したりした雨樋も提案されている。例えば、熱可塑性樹脂と強化繊維とからなる複合シートが所要断面形状に賦形され、かつ、その表面に熱可塑性樹脂が押出被覆されているとともに、上記複合シートは、少なくともその賦形部分に強化短繊維がランダム配向していることを特徴とする複合成形品（例えば、特許文献 2 参照。）、金属薄板を芯材とし、この芯材両面に合成樹脂を被覆してシート材を形成し、このシート材に折曲治具先端部を押し当てて断面略コ字型に折曲形成して成る雨樋において、内面側となる前記合成樹脂の折曲位置に、折曲治具先端部がガイドされる凹溝を設けて成ることを特徴とする雨樋（例えば、特許文献 3 参照。）等が提案されている。

【特許文献 2】特開平 11-19998 号公報

【特許文献 3】特開平 9-279783 号公報

【0007】

しかしながら、前者の雨樋は熱可塑性樹脂と強化繊維とからなり、短繊維がランダムに配向した複合シートを作成し、所要断面形状に賦形した後に、その表面に熱可塑性樹脂を押出被覆しなければならず、その製造が困難であり、又、廃棄する際に問題があった。

【0008】

後者の雨樋は、金属薄板が芯材として積層されているので、重量が重くなり、切断作業が困難であり、且つ、雨樋の端部に金属薄板が露出するので経時により錆が発生し、腐食により耐久性が低下するという欠点があった。

## 【0009】

更に、金属薄板からなる芯材やガラス繊維を使用せず、線膨張係数の低い雨樋として、例えば、20～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$  (1/℃)以下であるポリオレフィン延伸材料の表面に、該ポリオレフィンを溶解する低分子化合物を付着させた後、加圧・加熱により前記ポリオレフィン延伸材料を接着した、20～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$  (1/℃)以下であるポリオレフィン成形体（例えば、特許文献4参照。）、熱可塑性樹脂を押し出し成形した後、更に、この押し出し成形したものを延伸して引き延ばすことで分子を一方に配向し、熱可塑性合成樹脂の線膨張係数が $6 \times 10^{-5}$ /℃以下で且つ厚みが0.5mmより厚いことを特徴とする合成樹脂雨樋（例えば、特許文献5参照。）等が提案されている。

10

【特許文献4】特開平10-291250号公報

【特許文献5】特開2002-285685号公報

## 【0010】

しかしながら、前者の雨樋はポリオレフィン延伸材料を20～40倍と高度に延伸したシートであり、延伸方向に沿って割れやすく耐衝撃性が悪いという欠点を有しており、これを防ぐために硬質塩化ビニル系樹脂、AES樹脂等と積層しようとする、ポリオレフィンはこれらの樹脂より融点が高いためポリオレフィンの延伸状態が崩れ、線膨張係数が高くなるという欠点があった。

## 【0011】

更に、後者の雨樋は押し出し成形した雨樋を単に延伸したもののなので、延伸方向に沿って割れやすく耐衝撃性が悪いという欠点を有していた。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明の目的は、上記欠点に鑑み、熱可塑性ポリエステル系樹脂シートと熱可塑性樹脂層が強固に接着しており、線膨張係数が低く、軽量で、耐衝撃性、耐久性、作業性、生産性等が優れている積層成形体、特に、雨樋等の外装建材として好適に使用できる積層成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【0013】

30

請求項1記載の積層成形体は、非晶状態の熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを、該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度-20℃～該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度+20℃の温度で引抜延伸した後、該引抜延伸温度より高い温度で一軸延伸して得られた延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に熱可塑性樹脂層が無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物により接着されていることを特徴とする。

## 【0014】

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリグリコール酸、ポリ(L-乳酸)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート/ヒドロキシバリレート)、ポリ(ε-カプロラク톤)、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンサクシネート/乳酸、ポリブチレンサクシネート/カーボネート、ポリブチレンサクシネート/テレフタレート、ポリブチレンアジペート/テレフタレート、ポリテトラメチレンアジペート/テレフタレート、ポリブチレンサクシネート/アジペート/テレフタレート等が挙げられ、耐熱性の優れたポリエチレンテレフタレートが好ましい。

40

## 【0015】

又、熱可塑性ポリエステル系樹脂の極限粘度は、低すぎるとシート作成時にドロダウンを起こしやすくなる傾向があり、高すぎると、延伸しても機械的強度（特に弾性率）が上昇しないので、0.6～1.0が好ましい。

## 【0016】

50

熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの厚みは特に限定されないが、0.1 mm未満では、延伸後のシート厚みが薄くなりすぎ、取扱いに際しての強度が十分な大きさとならないことがあり、5 mmを超えると延伸が困難となる傾向があるので0.1～5 mmが好ましく、より好ましくは0.2～3 mmである。

#### 【0017】

上記延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは非晶状態である。延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは非晶状態であればよく、その結晶化度は特に限定されるものではないが、示差走査熱量計で測定した結晶化度が10%未満であることが好ましく、より好ましくは5%未満である。

#### 【0018】

本発明においては、上記非晶状態の熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを引抜延伸する。引抜延伸する方法は特に限定されず所定のクリアランスを有する引抜金型を通して引抜延伸してもよいが、一对のロール間を通して引抜延伸するのが、延伸後の厚みを自由にコントロールでき、また引抜金型の特定部位の磨耗が生じることがないので好ましい。

#### 【0019】

引抜延伸する際の熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの温度は特に限定されるものではないが、ガラス転移温度付近の温度に予熱されているのが好ましい。

上記予熱温度は、低すぎても高すぎても樹脂シートが所定の温度にならないことがあるので、熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度－20℃～該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度＋10℃の温度が好ましい。

#### 【0020】

上記引抜延伸する際の温度は、低温であると熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが硬すぎて、引き抜こうとしても先に切断されてしまうことがあり、切断されなくてもシートにボイドができて白化してしまうなどの問題があり、高温になると熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが柔らかくなりシートを引抜く張力により熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが切断されるので、該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度－20℃～該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度＋20℃の温度範囲であり、好ましくは該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度～該熱可塑性ポリエステル系樹脂のガラス転移温度＋10℃の温度範囲である。

#### 【0021】

又、非晶状態の熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを引抜く際に、ロールは必ずしも回転する必要はないが、特に熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの厚みが厚い場合には、せん断発熱によるロールの蓄熱に起因するシートの温度上昇が生じやすいため、引抜方向に回転させるのが好ましい。

#### 【0022】

ロールの回転速度が遅いと、ロールと熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの接触時間が長くなり、摩擦熱が発生し、ロール温度が上昇して、加熱された熱可塑性ポリエステル系樹脂を冷却する効果が低下し、所定の引抜延伸温度を超えてしまい、逆にロールの回転速度が早くなると、熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの表面の熱可塑性ポリエステル系樹脂のみが流動し、均一に引抜延伸できなくなり、得られた引抜延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの弾性率が低下する。

#### 【0023】

従って、ロールの回転速度は熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを同一条件の引抜速度でロールが回転していない状態で引き抜いた際の送り速度と実質的に同一又はそれ以下の速度が好ましい。

#### 【0024】

又、熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの厚さが厚い（1.5 mm以上）場合は、ロールとシートとのせん断による発熱が大きくなるため、ロールの回転速度は上記送り速度の50～100%が好ましい。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの厚さが薄い場合は、ロールによる冷却効果が大きいのでロールの回転速度は遅くてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0025】

上記引拔延伸の延伸倍率は、特に限定されるものではないが、延伸倍率が低いと、引張強度、引張弾性率が低下する傾向があり、高くなると延伸時にシートの破断が生じやすくなる傾向があるので、2～9倍が好ましく、より好ましくは2.5～7倍である。

## 【0026】

本発明においては、引拔延伸された熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは該引拔温度より高い温度で一軸延伸されて延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが得られる。

## 【0027】

引拔延伸された熱可塑性ポリエステル系樹脂シートのポリエステル系樹脂は、延伸の阻害要因となる熱による等方的な結晶化及び配向が抑えられた状態で分子鎖は高度に配向しているので強度及び弾性率が優れているが結晶化度は低いので、加熱されると配向は容易に緩和され弾性率は低下してしまうという欠点を有している。

10

## 【0028】

しかし、この引拔延伸された熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを、該引拔温度より高い温度で一軸延伸することにより配向が緩和されることなく結晶化度が上昇し、加熱されても配向が容易に緩和されない耐熱性の優れた延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが得られる。

## 【0029】

上記一軸延伸する方法としてはロール延伸法が好適に用いられる。ロール延伸法とは、速度の異なる2対のロール間に延伸原反を挟み、延伸原反を加熱しつつ引っ張る方法であり、一軸方向のみに強く分子配向させることができる。

20

## 【0030】

上記一軸延伸する際の温度は、一次延伸する際の一对のロールの温度より高い温度であればよいが、高すぎると引拔延伸された熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが熔融して切断される傾向があるので、昇温速度10℃/minで測定した示差走査熱量曲線での熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピークの立ち上がり温度～融解ピークの立ち上がり温度の温度範囲が好ましい。

## 【0031】

尚、ポリエチレンテレフタレートの結晶化ピークの立ち上がり温度は約120℃であり、融解ピークの立ち上がり温度は約230℃である。従って、ポリエチレンテレフタレートシートを一軸延伸する際は約120℃～約230℃で一軸延伸するのが好ましい。

30

## 【0032】

上記一軸延伸の延伸倍率は、特に限定されるものではないが、延伸倍率が低いと、引張強度、引張弾性係数等が低下する傾向があり、高くなると延伸時にシートの破断が生じやすくなる傾向があるので、1.05～3倍が好ましく、さらに好ましくは1.1～2倍である。又、引拔延伸と一軸延伸の合計延伸倍率は、同様の理由で、2.5～10倍が好ましく、より好ましくは3～8倍である。

## 【0033】

一軸延伸された延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは、更に耐熱性を向上させるために一軸延伸温度より高い温度で熱固定されているのが好ましい。

40

## 【0034】

熱固定温度は、昇温速度10℃/minで測定した示差走査熱量曲線での熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピークの立ち上がり温度より低いと熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化が進まないため耐熱性が向上せず、融解ピークの立ち上がり温度より高いと熱可塑性ポリエステル系樹脂が溶解して延伸（配向）が消滅し引張弾性率、引張強度等が低下し、一軸延伸温度より30℃以上高くなると、一軸延伸温度で結晶化した結晶の配向が緩和されるので、昇温速度10℃/minで測定した示差走査熱量曲線での熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピークの立ち上がり温度～融解ピークの立ち上がり温度であって、一軸延伸温度より30℃以上高くない温度が好ましい。

## 【0035】

50

又、熱固定する際に、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに負荷がかかっていると延伸されフリーの状態では収縮するので、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの延伸方向の長さが実質的に変化しないようにした状態で行うことが好ましく、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに圧力もかかっていないのが好ましい。

【0036】

即ち、熱固定された延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの長さが、熱固定前の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの長さの0.95～1.1で、一軸延伸倍率より低い倍率になるように熱固定するのが好ましい。

【0037】

従って、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートをピンチロール等のロールで加熱室内を移動しながら連続的に熱固定する場合は、入口側と出口側の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの送り速度比を0.95～1.1で、一軸延伸倍率より低い倍率になるように設定して熱固定するのが好ましい。

10

【0038】

熱固定する際の加熱方法は、特に限定されるものではなく、例えば、熱風、ヒーター等で加熱する方法があげられる。熱固定する時間は、特に限定されず、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの厚さや熱固定温度により異なるが、一般に10秒～10分が好ましい。

【0039】

更に、上記熱固定された延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを、ガラス転移温度～昇温速度10℃/minで測定した示差走査熱量曲線での熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピークの立ち上がり温度の範囲で、実質的に張力がかからない状態でアニールするのが好ましい。

20

【0040】

上記アニールすることにより、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは弾性率等の力学的物性が良好であって、ガラス転移温度以上の温度に加熱されても弾性率等の力学的物性が低下することがなく、且つ、収縮率を低く抑えることができる。

【0041】

又、アニールする際に、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに大きな張力がかかっていると延伸されるので、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに実質的に張力がかからない状態でアニールするのが好ましい。

30

【0042】

即ち、アニールされた延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの長さが、アニール前の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの長さの1.0以下になるようにアニールするのが好ましい。

【0043】

従って、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートをピンチロール等のロールで加熱室内を移動しながら連続的にアニールする場合は、入口側と出口側の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの送り速度比を1.0以下になるように設定してアニールするのが好ましい。

40

【0044】

又、短尺シートをアニールする際には、荷重がかからないよう両端部を開放して行うのが好ましい。アニールする際の加熱方法は、特に限定されるものではなく、例えば、熱風、ヒーター等で加熱する方法があげられる。

【0045】

アニールする時間は、特に限定されず、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの厚さやアニール温度により異なるが、一般に10秒以上が好ましく、より好ましくは30秒～60分であり、更に好ましくは1～20分である。

【0046】

延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの線膨張係数は、大きいと温度差により大きく

50

伸縮するので、小さいほうが好ましく、特に負であるのが好ましい。従って、 $-1.5 \times 10^{-5}$ 以上であって0未満が好ましい。

【0047】

又、熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの引張弾性率が7 GPaを下回ると、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に熱可塑性樹脂層を積層した積層成形体の線膨張係数が大きくなり、15 GPaを上回ると積層成形体の耐衝撃性が低下するので、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの引張弾性率は7～15 GPaが好ましい。

【0048】

上記延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートは、2枚以上が積層されてもよく、積層する場合はその延伸方向が略同一になるように積層されるのが好ましい。

10

【0049】

延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート同士の積層方法は、従来公知の任意の方法が採用されればよいが、熱融着すると延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの延伸が緩和されるので、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂の融点より低い融点を有するポリエステル系、ポリオレフィン系等のホットメルト型接着剤で接着されるのが好ましい。

【0050】

ホットメルト型接着剤で接着する方法は、特に限定されず、例えば、少なくとも一方の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに溶融ホットメルト型接着剤を塗布すると同時に両者を積層し融着する方法、少なくとも一方の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに溶融ホットメルト型接着剤を塗布・冷却してホットメルト型接着剤層を形成した後積層したり、2枚以上の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの間にシート状のホットメルト型接着剤を積層して得られた積層体を加熱し、ホットメルト型接着剤を溶融して融着する方法等があげられる。

20

【0051】

延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート同士の融着であるから、上記ホットメルト型接着剤として、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂の融点より低い融点を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布及び／又は不織布が好適に使用される。熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布及び／又は不織布で融着すると、接着強度が高く、引張強度、耐衝撃性等が向上する。

30

【0052】

上記熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布及び／又は不織布を構成する繊維としては、前述の熱可塑性ポリエステル系樹脂製の繊維及び前述の熱可塑性ポリエステル系樹脂と綿、スフ等の天然繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリイミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アクリル繊維等の合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維等の繊維との混合繊維が挙げられる。

【0053】

上記不織布としては、従来公知の任意の不織布が使用可能であり、例えば、レンジボンド不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布、спанレース不織布、エアレイド不織布などの乾式タイプの不織布、спанボンド不織布、メルトブロー不織布などの紡糸直結タイプの不織布、湿式不織布等が挙げられ、バルク性、柔軟性等に富み層間剥離しにくいニードルパンチ不織布及びспанレース不織布が好ましい。

40

【0054】

上記ニードルパンチ不織布とは、短繊維をランダムに並べて形成されたウェブに高速で上下するニードル（針）を繰り返し突き刺し、ニードルに刻まれたバンプという突起により繊維を絡ませた不織布である。

【0055】

又、上記спанレース不織布とは、高圧ポンプによりノズルから30～500バールの高圧水流をウェブに噴出し、高圧水流がウェブを打ち抜く力と打ち抜いた高圧水流の跳ね返る力を利用して繊維を三次元的に絡み合わせた不織布である。

50

## 【0056】

上記熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布及び不織布の目付量、厚み等は、特に限定されるものではないが、一般に、目付量は $10 \sim 500 \text{ g/m}^2$ が好ましく、厚みは $0.03 \sim 4 \text{ mm}$ が好ましい。

## 【0057】

又、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートをより簡便に積層し強固に融着し耐衝撃性を向上させるために、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂の融点より低い融点を有するポリエステル系、ポリオレフィン系等のホットメルト型接着剤を含浸した織布及び／又は不織布を、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの上に積層し融着する方法も好ましい。

10

## 【0058】

上記織布及び／又は不織布としては、特に限定されず、従来公知の任意の織布及び不織布が使用可能であり、例えば、綿、スフ等の天然繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリイミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アクリル繊維等の合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維等の繊維からなる織布及び不織布が挙げられる。

## 【0059】

上記不織布としても、従来公知の任意の不織布が使用可能であり、例えば、レンジボンド不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布、スパンレース不織布、エアレイド不織布などの乾式タイプの不織布、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布などの紡糸直結タイプの不織布、湿式不織布等が挙げられ、バルク性、柔軟性等に富み層間剥離しにくいニードルパンチ不織布及びスパンレース不織布が好ましい。

20

## 【0060】

又、織布及び不織布の目付量、厚み等は、特に限定されるものではないが、一般に、目付量は $10 \sim 500 \text{ g/m}^2$ が好ましく、厚みは $0.03 \sim 4 \text{ mm}$ が好ましい。

## 【0061】

上記ホットメルト型接着剤を溶融して融着する方法の際には、超音波ウエルダーによりホットメルト型接着剤を溶融して融着するのが好ましい。

## 【0062】

上記超音波ウエルダーにより融着する方法は、従来公知の任意の方法が採用されてよく、例えば、上記延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート、ホットメルト型接着剤、織布及び／又は不織布、熱可塑性樹脂層等の積層体を、 $15 \sim 40 \text{ kHz}$ の周波数で加振したホーンとローレットの間を通過させる方法があげられる。

30

## 【0063】

図1は、2枚の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートをホットメルト型接着剤である熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布で超音波ウエルダーによりする方法の一例を示す説明図である。

## 【0064】

図中1、1は延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートであり、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート1、1の間に熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布ホットメルト型接着剤シート2が積層されて、積層体10が形成されている。

40

## 【0065】

積層体10はホーン3とローレット4で押圧された状態で移送すると共に、ホーン3から $15 \sim 40 \text{ kHz}$ の周波数で加振することにより、ホーン3から伝えられた超音波振動による摩擦熱により瞬時に熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布2が加熱され溶融して融着される。

## 【0066】

この際、より効率よく融着するために、ホーン3とローレット4の間隔は積層体10の厚みより狭く設定し、積層体10をホーン3とローレット4で加圧しながら融着するのが好ましい。

50



## 【0067】

加圧するには、ホーン3にエアシリンダ、油圧シリンダ等を連設し、ホーン3を積層体10を介してローレット4に押圧するのが好ましい。

## 【0068】

又、ローレット4表面には突起部が形成されていることにより、より効率よく融着することができ、突起部の配列や形状を変化することにより、融着部位の配列や形状のパターンを変化することができる。

## 【0069】

図2～図6は融着部位の配列パターンの例を示す説明図である。図中10は、超音波ウエルダーにより融着された積層体であり、Aは延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート1の延伸方向であり、5は融着部位である。

10

## 【0070】

又、超音波ウエルダーにより融着する際には、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート1の配向状態が緩和されるのを抑制するために、積層体10（延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート1）に張力を負荷しておくのが好ましい。

## 【0071】

異なる延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート同士の積層方法として、2枚以上の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの間に、熱可塑性ポリエステル系樹脂の融点より高い融点を有する織布及び／又は不織布を積層し、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを軟化・溶融すると共に押圧することにより、織布及び／又は不織布を延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに食い込ませて融着する方法があげられる。延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを軟化・溶融させる方法は従来公知の任意の方法が採用されてよいが、超音波ウエルダーにより加熱されるのが好ましい。

20

## 【0072】

上記織布及び／又は不織布としては、前述の織布及び／又は不織布であって、熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂の融点より高い融点を有する織布及び／又は不織布があげられる。

## 【0073】

更に、異なる延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート同士の積層方法として、反応性接着剤、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤、ポリエステル系接着剤、及びゴム系接着剤よりなる群から選ばれた1種類又は2種類以上の接着剤で接着する方法があげられる。

30

## 【0074】

又、上記接着剤が含浸された前述の織布及び／又は不織布を、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの間に積層し、該接着剤により接着してもよい。接着剤を含浸している織布及び／又は不織布が積層されて接着されると、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの接着性が向上し、得られた積層体の引張強度、耐衝撃性等が向上する。

## 【0075】

上記不織布としても、従来公知の任意の不織布が使用可能であり、例えば、レンジボンド不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布、спанレース不織布、エアレイド不織布などの乾式タイプの不織布、спанボンド不織布、メルトブロー不織布などの紡糸直結タイプの不織布、湿式不織布等が挙げられ、バルク性、柔軟性等に富み層間剥離しにくいニードルパンチ不織布及びспанレース不織布が好ましい。

40

## 【0076】

本発明の積層成形体は、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に熱可塑性樹脂層が無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物により接着されている。

## 【0077】

上記熱可塑性樹脂層は、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に積層され、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートが衝撃により延伸方向に沿って割れや亀裂が発生しないように保護すると共に、ポリエステル系樹脂が直接雨水や太陽光線に曝されて加水分解や劣化を受け耐久性が低下することを防ぐものである。

50

## 【0078】

上記熱可塑性樹脂層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、スチレン樹脂、AS樹脂、メチルメタクリレート樹脂、エチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等が挙げられ、塩化ビニル樹脂が好ましい。

## 【0079】

上記熱可塑性樹脂層の厚みは、特に限定されず、その用途により適宜決定されればよいが、薄すぎると上記保護効果が低下し、厚くなると重くなると共に延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの低線膨張係数の効果が減少されるので0.1～3mmが好ましい。

## 【0081】

上記無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸- $\alpha$ -オレフィン共重合体等があげられる。

## 【0082】

オレフィン系樹脂に含有される無水マレイン酸の量は、0.001～3重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。

## 【0083】

又、無水マレイン酸の量をコントロールするに当たっては、該無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂と相溶する未変性のポリオレフィン樹脂や他の変性ポリオレフィン樹脂とブレンドし、全オレフィン系樹脂に対する無水マレイン酸の量としても良い。

## 【0084】

上記無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物としては、上記無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂単独であってもよいし、他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。他の熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AS樹脂、アタクリル樹脂、エチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等があげられる。

## 【0085】

延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートに熱可塑性樹脂層として塩化ビニル樹脂を積層する際には、ウレタン樹脂が好ましく、ウレタン樹脂の添加量は無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂100重量部に対し20～400重量部が好ましい。

## 【0086】

接着方法としては、従来公知の任意の方法が採用されてよく、例えば、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物シート及び熱可塑性樹脂シートを積層し、熱プレス又は前述の超音波ウエルダーにより無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物シートを軟化・溶融し、押圧することにより接着する方法、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物層を積層し、その上に熱可塑性樹脂を押出被覆する方法、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物と熱可塑性樹脂を共押出被覆する方法等があげられる。

## 【0087】

この場合、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートと無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物の接着性を高めるために、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの表面を表面酸化処理又は表面加水分解処理を施しておくのが好ましい。

## 【0088】

上記表面酸化処理としては、従来から熱可塑性樹脂シートの酸化処理に使用されている処理方法であればよく、例えば、コロナ放電処理、フレイム処理、プラズマ処理、グロー放電処理、オゾン処理、クロム酸処理、紫外線処理、電子線処理、放射線処理等があげら

10

20

30

40

50

れ、コロナ放電処理及びクロム酸処理が好ましい。

【0089】

上記コロナ放電処理は、絶縁された電極と設置された対極誘電体ロールとの間に延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを通し、この間に高周波、高電圧を印可することにより処理することができる。コロナ放電処理は、空気雰囲気下や窒素ガス雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、窒素酸素混合ガス雰囲気下等で行うことができる。

【0090】

上記クロム酸処理は、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを重クロム酸またはその塩の酸性水溶液に浸漬することにより実施される。例えば、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを重クロム酸30g／リットル硫酸溶液（硫酸濃度90Wt％以上）に浸した

10

【0091】

上記加水分解処理は、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを酸性やアルカリ性の水に浸漬されることにより実施される。反応を促進するために加熱することが好ましい。例えば、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを80℃の水酸化ナトリウム20重量％水溶液に1分以上、好ましくは4分以上浸漬したのち、水洗し、乾燥させることにより各位分解処理延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートを得ることができる。

【0092】

又、上記無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物を前述の不織布や織布に含浸させて接着してよい。

20

【0093】

本発明の積層成形体は、異型成形、曲げ加工等の成形方法により所定形状に成形することができ、所定形状の積層成形体得られる。又、積層成形体の耐候性や意匠性を向上させるために、熱可塑性樹脂シートの表面に異なる樹脂層を積層したり、塗料を塗装したりしてもよい。

【0094】

本発明の積層成形体は、外装建材として、特に雨樋として好適に用いられる。

【発明の効果】

【0095】

30

本発明の積層成形体の構成は上述の通りであり、特定の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートの両面に熱可塑性樹脂層が無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物により接着されているので、延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートと熱可塑性樹脂層は強固に接着されており、線膨張係数が低く、軽量で、耐衝撃性、耐久性等が優れており、雨樋等の外装建材として好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0096】

次に、本発明の実施例を挙げて、詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0097】

40

（実施例1）

ポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、商品名「NEH-2070」、極限粘度0.88）を溶融押出成形した厚さ2.5mmのポリエチレンテレフタレートシート（結晶化度1.3％）を延伸装置（協和エンジニアリング社製）に供給し、80℃に予熱した後、74℃に加熱された一對のロール（ロール間隔0.5mm）間を2m／minの速度で引抜き、更に、熱風加熱槽中でポリエチレンテレフタレートシート表面温度を180℃に加熱し、出口速度2.5m／minに設定してロール延伸して、厚さ0.5mm、延伸倍率約5倍の延伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。

【0098】

尚、上記ポリエチレンテレフタレートシートのガラス転移温度は76.7℃、昇温速度

50

10℃/minで測定した示差走査熱量曲線での結晶化ピークの立ち上がり温度は約140℃であり、融解ピークの立ち上がり温度は約234℃であった。

#### 【0099】

得られた延伸ポリエチレンテレフタレートシートの両面を下記条件でコロナ放電処理を施し、表面酸化処理シートを得た。

放電量：133W・min/m<sup>2</sup>

シート処理速度：7m/分

シート／電極間距離：2mm

#### 【0100】

得られた表面酸化処理シートの両面に厚さ0.05mmの無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂シート（三井化学社製、商品名「アドマーSF731」）及び厚さ0.5mmの塩化ビニル樹脂シート（徳山積水社製、品番「TS1000R」）を積層し、熱プレス機にて195℃、3MPaの条件で20秒間熱プレスして積層成形体を得た。得られた積層成形体の線膨張係数をJISK7197に準拠して測定したところ $1.4 \times 10^{-5}$ （1/℃）であった。又、JISK7113に準拠して測定した引張弾性率は5.1GPaであり、JISK6854に準拠して測定したT型ピーリング強度は45N/25mm幅であった。

#### （実施例2）

無水マレイン酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体（三井デュポンポリケミカル社製、商品名「VR101」）100重量部にウレタン樹脂（クラレ社製、商品名「クラミロンU9180」）80部を、ラボプラストミル（東洋精機社製）を用い210℃で溶融混練して得た無水マレイン酸変性オレフィン系樹脂組成物を厚さ0.05mmのシートにし、これを酸変性ポリオレフィン樹脂シートのかわりに用いた他は、実施例1と同様にした。得られた積層成形体の線膨張係数は $1.3 \times 10^{-5}$ （1/℃）、引張弾性率は4.8GPa、T型ピーリング強度は68N/25mm幅であった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0101】

【図1】2枚の延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シートをホットメルト型接着剤である熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布で超音波ウエルダーにより融着する方法の一例を示す説明図である。

【図2】積層体の融着部位の配列パターンの一例を示す説明図である。

【図3】積層体の融着部位の配列パターンの異なる例を示す説明図である。

【図4】積層体の融着部位の配列パターンの異なる例を示す説明図である。

【図5】積層体の融着部位の配列パターンの異なる例を示す説明図である。

【図6】積層体の融着部位の配列パターンの異なる例を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0102】

- 1 延伸熱可塑性ポリエステル系樹脂シート
- 2 熱可塑性ポリエステル系樹脂製織布ホットメルト型接着剤シート
- 3 ホーン
- 4 ローレット
- 5 融着部位
- 10 積層体

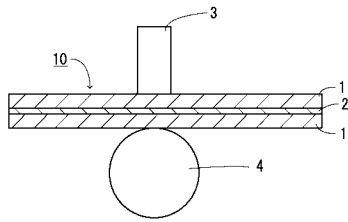
10

20

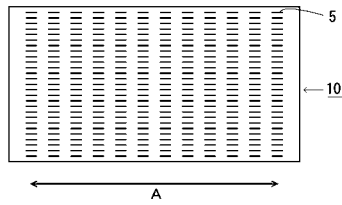
30

40

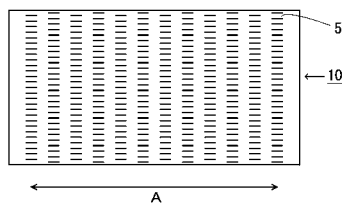
【図 1】



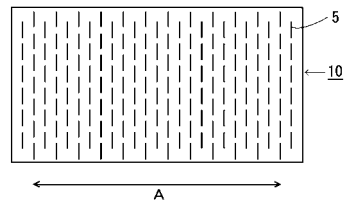
【図 2】



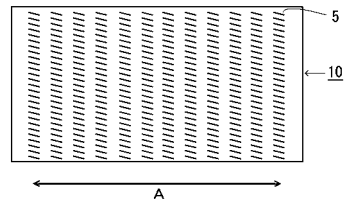
【図 3】



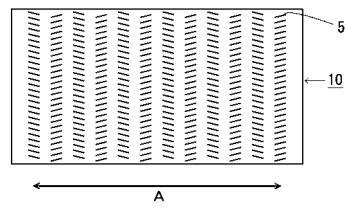
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/098115 (WO, A1)

特開平06-143504 (JP, A)

特開平11-034254 (JP, A)

特開平06-271642 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

B29C55/00-55/30

61/00-61/10

E04D 1/00- 3/40

13/00-15/07