

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3842926号  
(P3842926)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

**C O 8 J** 5/18 (2006.01)  
**B 3 2 B** 27/32 (2006.01)  
**C O 8 L** 9/06 (2006.01)  
**C O 8 L** 23/10 (2006.01)  
**C O 8 L** 53/00 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E S  
 B 3 2 B 27/32 Z  
 C O 8 L 9/06  
 C O 8 L 23/10  
 C O 8 L 53/00

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-197201  
 (22) 出願日 平成11年7月12日(1999.7.12)  
 (65) 公開番号 特開2000-95879(P2000-95879A)  
 (43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)  
 審査請求日 平成16年2月5日(2004.2.5)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-205143  
 (32) 優先日 平成10年7月21日(1998.7.21)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000006172  
 三菱樹脂株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 (72) 発明者 谷口 浩一郎  
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
 株式会社社長浜工場内  
 (72) 発明者 坂本 寛  
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
 株式会社社長浜工場内

審査官 大熊 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂シート及び樹脂被覆金属板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記のマトリックスを構成する(a)成分と改質剤としての(b)成分及び(c)成分の混合物からなり、各成分の割合が重量比で $(a) / \{(b) + (c)\} = 75 \sim 90 / 25 \sim 10$ 、かつ(c) 15であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂シート。

(a) 成分; 結晶融解ピーク温度が130 以上にのみ存在する結晶性ポリプロピレン系樹脂

(b) 成分;  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルによるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和(mmmm+rrrr)が30~70%の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御され、かつ結晶融解熱量が100~500 J/gである軟質ポリプロピレン系樹脂

(c) 成分; ガラス転移温度が0 以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体またはその水素添加誘導体

【請求項2】

下記のマトリックスを構成する(a)成分と改質剤としての(b)成分及び(c)成分の混合物からなり、各成分の割合が重量比で $(a) / \{(b) + (c)\} = 75 \sim 90 / 25 \sim 10$ 、かつ(c) 15であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂シートで被覆されていることを特徴とする樹脂被覆金属板。

(a) 成分; 結晶融解ピーク温度が130 以上にのみ存在する結晶性ポリプロピレン系樹脂

10

20

(b) 成分;  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルによるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 (mmmm + rrrr) が 30 ~ 70 % の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御され、かつ結晶融解熱量が 10 ~ 50 J/g である軟質ポリプロピレン系樹脂

(c) 成分; ガラス転移温度が 0 以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体またはその水素添加誘導体

【請求項 3】

(c) 成分のビニル芳香族系化合物と共役ジエンとの共重合体またはその水素添加誘電体が、スチレン含有量が 5 ~ 25 重量% で共役ジエン部分のビニル結合量が 60 % を超えるスチレン・共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリオレフィン系樹脂シート又は樹脂被覆金属板。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、建材、家電および家具等の部材等として好適に使用できるポリオレフィン系樹脂シート及び樹脂被覆金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、樹脂被覆金属板として、例えば、建材として用いる内外装および家電、家具等の各種樹脂被覆金属板としては、加工特性、価格等の点から塩化ビニル系樹脂シートで被覆したものが最も一般的に使用されてきた。しかし、塩化ビニル系樹脂は燃焼時に塩化水素ガスが発生し、焼却等の廃棄処理をする際に焼却炉を傷め易い等の問題があった。そこで、近年、このような塩化ビニル系樹脂シートを使用しない樹脂被覆金属板が要求されつつある。

20

【0003】

このような状況の中、比較的安価で、燃焼時に発生するガスによる問題が比較的少ないポリオレフィン系樹脂シートで被覆した金属板が種々検討されている。

しかしながら、現在、工業的に使用されているポリオレフィン系樹脂被覆金属板は、寒冷地等の低温条件下で折り曲げ加工等の二次加工を行うと、被覆した樹脂シートに割れやクラックが生じたり、加工部位が白化するという問題があった。また、このような条件下で被覆した樹脂シートに割れやクラックが生じ難いポリオレフィン系樹脂被覆金属板も検討されているが、上記問題は解決できても打ち抜き加工を施すと樹脂シートにかじりを生じたり、打ち抜き加工後の樹脂シートの端面にひげ状の樹脂片が残存するという問題があり、さらに実用上は樹脂シート表面に傷が入り易い等の問題点があった。

30

【0004】

以上のように、低温条件下での折り曲げ加工性や打ち抜き加工性等の二次加工性、白化し難い性能である難白化性、シート表面に傷が入り難い性能である耐擦傷性の全ての要求特性を満足できるものはなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】

40

本発明の目的は、適度な柔軟性、耐衝撃性、表面硬度等を備えたポリオレフィン系樹脂シートを被覆用の樹脂シートとして用いることにより、上記問題点を解消し、樹脂被覆鋼板としての折り曲げ加工性や打ち抜き加工性等の二次加工性、難白化性、耐擦傷性、低温条件下での高速衝撃密着曲げ加工性に優れ、バランスのとれたポリオレフィン系樹脂シート及び樹脂被覆金属板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記問題点を解消したポリオレフィン系樹脂シート及び樹脂被覆金属板を見出したものであり、その要旨とするところは、下記のマトリックスを構成する (a) 成分と改質剤としての (b) 成分 及び (c) 成分の混合物からなり、各成分の割合が重量比で (

50

a) / { (b) + (c) } = 75 ~ 90 / 25 ~ 10、かつ (c) 15であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂シート、及び、当該シートが被覆されてなる樹脂被覆金属板にある。

【0007】

(a) 成分; 結晶融解ピーク温度が130 以上にのみ存在する結晶性ポリプロピレン系樹脂

(b) 成分;  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルによるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 (mmmm + rrrr) が30 ~ 70%の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御され、かつ結晶融解熱量が10 ~ 50 J/gである軟質ポリプロピレン系樹脂

(c) 成分; ガラス転移温度が0 以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体またはその水素添加誘導体

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明を構成する(a)成分である結晶性ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン、ヘキセン等の - オレフィンとのブロック共重合体、あるいはそれらとのランダム共重合体、又はその混合物の中から任意に選定されるが、結晶融解ピーク温度が130 以上にのみ存在することが必要である。

【0009】

ここで、結晶融解ピーク温度が130 以上にのみ存在するとは、130 未満に存在する結晶融解ピークの融解熱量が1 J/g未満であることを意味する。

結晶融解ピーク温度が130 未満にも明瞭に存在するようなブロック共重合体等では、耐衝撃性を付与するのには効果があるが、衝撃を受けた際に生じるマイクロクレースが外観的には白化となって現れるという問題がある。

【0010】

次に本発明を構成する(b)成分である軟質ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン、ヘキセンなどの - オレフィンとのブロック共重合体、あるいはそれらとのランダム共重合体、またはその混合物の中から任意に選定されるが、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルによるメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 (mmmm + rrrr) が30 ~ 70%の範囲にあり、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御されたプロピレン系重合体である。

【0011】

ここで分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在しているとは、結晶性のブロックと非晶性のブロック部分がランダム的及び/またはブロック的に存在していることを意味しており、また各ブロック部分の連鎖長は任意でかまわない。

【0012】

このような重合体は、一般にゴム弾性を有し柔軟で破れにくく、透明性も良好であるという特性を有しており、また分子鎖中に存在する剛直性を示すイソタクチック構造とシンジオタクチック構造の結晶性のブロック部分とエラストマー性を示すアタクチック構造の非晶性のブロック部分の割合をバランスさせることにより、本発明の目的を達成するのに適している。

【0013】

立体規則性については結晶性のブロック部分の割合を示す1つの指標としてメソペンタッド分率とラセモペンタッド分率の和 (mmmm + rrrr) が30 ~ 70%の範囲にあることが必要である。

ここで (mmmm + rrrr) が30%未満では、結晶性が低すぎるため、(a)成分と混合した場合にシートが柔軟になりすぎ表面硬度が低下し、耐擦傷性に劣ったものとなりやすい。また、樹脂被覆金属板に打ち抜き加工をほどこしたときに樹脂シートにかじりを生じたり、打ち抜き加工後の樹脂シートの端面にひげ状の樹脂片が残存したりするので好

10

20

30

40

50

ましくない。さらにはシートの表面がべたついたり、また原料自体がブロッキングしやすくなり、ハンドリング性の面でも好ましくない。

【0014】

一方、(mmmm+rrrr)が70%を越えると、柔軟性、耐衝撃性、難白化性を向上させる等の効果が少なく、樹脂被覆金属板に折り曲げ加工、特に低温条件下で高速で衝撃密着曲げ加工を施したときに樹脂シートに割れやクラックが入ったり、白化しやすくなり好ましくない。

なお、本発明に用いられるメソペンタッド分率(mmmm)やラセモペンタッド分率(rrrr)の値は、 $^{13}\text{C}$ -NMR(核磁気共鳴)スペクトルの測定結果に基づき算出する。すなわち、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定し、メチル基の立体規則性によるケミカルシフトの違いにより、22.5ppm~19.5ppm領域に現れる各分裂ピーク(mmmm~mrrm)のシグナル強度比から求めた。上記mmmm(メソペンタッド分率)とは、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して、側鎖である5つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味し、rrrr(ラセモペンタッド分率)とは、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して、側鎖である5つのメチル基が交互に反対方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味する。なお、メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975))によった。

【0015】

さらにこのような軟質ポリプロピレン系樹脂は示差走査熱量計により測定される結晶融解ピーク温度が140℃以上および結晶融解熱量が10~50J/gであり、沸騰n-ヘプタンによるソックスレー抽出においては、その不溶解分が60重量%以下、冷キシレンによるソックスレー抽出においては、その不溶解分が95重量%以下であるものが好適に用いられる。

【0016】

ここで結晶融解ピーク温度が140℃未満では、耐熱性が低下しやすく、例えば樹脂シートの表面にエンボス加工を施した場合にはその耐熱性が低下したりするので好ましくない。

さらに結晶融解熱量が10J/g未満では、(a)成分と混合した場合にシートが柔軟になりすぎ表面硬度が低下し、耐擦傷性に劣ったものとなりやすい。また、樹脂被覆金属板に打ち抜き加工をほどこしたときに樹脂シートにかじりを生じたり、打ち抜き加工後の樹脂シートの端面にひげ状の樹脂片が残存したりするので好ましくない。さらにはシートの表面がべたついたり、また原料自体がブロッキングしやすくなり、ハンドリング性の面でも好ましくない。

【0017】

一方、50J/gを越えると、柔軟性、耐衝撃性、難白化性を向上させる等の効果が少なく、樹脂被覆金属板に折り曲げ加工、特に低温条件下で高速で衝撃密着曲げ加工を施したときに樹脂シートに割れやクラックが入ったり、白化しやすくなり好ましくない。

【0018】

また、沸騰n-ヘプタンによる不溶解分が60重量%を越えたり、冷キシレンによる不溶解分が95重量%を越えると、結晶性が高い為、改質剤として効果、つまり柔軟性、耐衝撃性、難白化性を向上させる等の効果が少なく、樹脂被覆金属板に折り曲げ加工を施したときに樹脂シート被覆金属板に折り曲げ加工を施したときに樹脂シートに割れやクラックが入ったりする為好ましくない。

【0019】

本発明に好適な軟質ポリプロピレン系樹脂の製造方法としては、安価なプロピレンモノマーを主成分とし、各種のメタロセン系触媒(シングルサイト触媒)や固体状チタン系触媒等を用い、成形加工性の良好な立体規則性を制御した軟質ポリプロピレン系樹脂を効率的、かつ低コストで重合する方法が提案されており、使用する樹脂としては、本発明の主旨

10

20

30

40

50

を満足するものであれば特に限定されないが、具体的商品としては、Huntsmann Polymer Corporationの商品名「REXflex」が例示できる。

【0020】

次に本発明を構成する(c)成分は、ガラス転移温度が0 以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体またはその水素添加誘導体(以下「TPS」ということがある)である。このような共重合体は、一般的にゴム弾性を有し柔軟で破れにくく、透明性も良好であるという特性を有しており、また特にその水素添加誘導体は(a)、(b)成分と良好な相溶性を示すので、低温での柔軟性付与や透明性向上等に有効に作用する。但し、ガラス転移温度が0 以下、好ましくは-20 以下である必要がある。ガラス転移温度が0 を越えると、(c)成分添加の目的である低温での柔軟性付与等の効果が不十分となる。

10

【0021】

また、このような共重合体のビニル芳香族系化合物と共役ジエンの割合は重量比で3/97~40/60であることが好ましい。ここで共重合組成中のビニル芳香族系化合物が3重量%未満では、共重合体自体の剛性が低下しすぎ、ペレット化が困難になる等の重合生産性が低下し易く、一方40重量%を越えると共重合体自体の剛性が高くなり、(c)成分添加の目的である低温での柔軟性付与等の効果が不十分となり易い。

【0022】

ここでビニル芳香族化合物としては、スチレンが代表的なものであるが、-メチルスチレンなどのスチレン同族体も用い得る。また、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等がある。また、第3成分として、ビニル芳香族化合物および共役ジエン以外の成分を少量含んでもよい。ただし、この共役ジエン部分のビニル結合を主とした二重結合が残った場合の熱安定性や耐候性は極めて悪いので、これを改良するため、二重結合の80%以上、好ましくは95%以上に水素を添加したものをを用いることが好ましい。

20

【0023】

このような共重合体としてはスチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー(旭化成工業(株)商品名「タフブレン」)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加誘導体(旭化成工業(株)商品名「タフテック」、シェルジャパン(株)商品名「クレイトンG」)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加誘導体(JSR(株)商品名「ダイナロン」)、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加誘導体((株)クラレ商品名「セプトン」)、スチレン-ビニルイソプレンブロック共重合体エラストマー((株)クラレ商品名「ハイブラー」)等として市販されており、これらの共重合体は、各々単独に、または2種以上を混合して使用することができる。

30

【0024】

これらのうちスチレン含有量が5~25重量%で共役ジエン部分のビニル結合量が60%を越える、好ましくは65~90%のスチレン・共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体が(a)、(b)成分との相溶性や低温での柔軟性付与、難白化性向上等の点から特に好ましい。

【0025】

なお、本発明に好適に用いることができるスチレン・共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体の詳細な内容およびその製造方法については、特開平2-158643号、特開平2-305814号および特開平3-72512号の各公報に開示されている。また、このような共重合体の具体例としては水素添加スチレンブタジエンラバーの構造を取り、HSBRの略称で呼ばれる材料でJSR(株)商品名「ダイナロン1320P」として市販されている。

40

【0026】

ここで、樹脂被覆金属板に使用する樹脂シートの色柄が白色等の淡色系の場合では、白化についてはそれほど重要視されないが、黒色等の濃色系の色柄では、折り曲げ加工、特に衝撃を受けるような加工を施すとその部分が白化しているのが、目立ち易い。これは、(

50

a) 成分である結晶性ポリプロピレン系樹脂からなるマトリックスとその中に分散した改質剤との界面において光が散乱されるためと推察される。そこで、このように難白化性が重要視されるような部材においては、(a) 成分である結晶性ポリプロピレン樹脂から成るマトリックスとその中に分散した改質剤との界面における光の散乱の影響をできるだけ小さくするために分散粒子の平均分散粒子径を  $0.5 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.4 \mu\text{m}$  以下に調整することが望ましい。

#### 【0027】

この点において、本発明で用いられる(b) 成分である軟質ポリプロピレン系樹脂は、立体規則性の種類とその程度を制御して物性調整している樹脂であり、ホモポリプロピレンであってもエラストマー的な特性を有しているため、適度な柔軟性を付与させることができ、かつ従来から使用されてきたエラストマー成分を機械的にブレンドしたり、重合時に

10

- オレフィン等を共重合等の形態で含有させたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとはまったく異なり、マトリックスを構成する(a) 成分との相溶性が格段に良好となり、分子レベルで均一分散することで折り曲げ加工部の白化の原因となるマトリックスと改質剤の界面における光の散乱を少なくすることができる。

#### 【0028】

しかしながら、(b) 成分の主成分はプロピレンであり、ポリプロピレンに由来する - 10 前後のガラス転移温度を有するため、常温での二次加工特性は良好なものの低温での二次加工特性においては不十分な面がある。

そこで本発明においては、低温での二次加工特性をさらに改良することを主な目的として (c) 成分を必要に応じてさらに添加する。

20

(c) 成分を添加すれば(a) 成分である結晶性ポリプロピレン樹脂によって形成されたマトリックス中に微細に分散し、衝撃で発生するクレーズや球晶を可視光の波長以上に成長させないために柔軟性、耐衝撃性、難白化性等を付与するのに有効であると考えられる。

#### 【0029】

このように、(b) 成分と(c) 成分を併用すれば、樹脂被覆鋼板としての折り曲げ加工性や打ち抜き加工性等の二次加工性、難白化性、耐擦傷性等に優れ、バランスのとれたポリオレフィン系樹脂シートを作製することができる。これは、(a) 成分によって形成されたマトリックス中に微細に分散した(c) 成分が、(a) 成分の球晶成長と同時に(b) 成分中の球晶成長をも阻害するためと思われる。このように(c) 成分の添加は、多くの利点をもたらすが、一般に(c) 成分は高価であり、また、透明でフラットなシートでは(c) 成分に由来するフィッシュアイが目立ったり、耐候性や耐溶剤性といった点でも不利な面もあり、多量の(c) 成分の添加は、経済性、シートの外観、物性等の点から好ましくない。

30

#### 【0030】

本発明では、マトリックスを構成する(a) 成分である結晶融解ピークが  $130$  以上のみ存在する結晶性ポリプロピレン系樹脂と改質剤としての{(b) + (c)} 成分との関係において重量比で  $(a) / \{(b) + (c)\} = 75 \sim 90 / 25 \sim 10$ 、かつ(c) 15であることが必要である。

40

ここで、改質剤としての{(b) + (c)} 成分が 10 重量%未満では、柔軟性、耐衝撃性、難白化性を向上させる等の効果が少なく、樹脂被覆金属板に折り曲げ加工、特に低温条件下で高速で衝撃密着曲げ加工を施したときに樹脂シートに割れやクラックが入ったり、白化しやすくなるという問題がある。

#### 【0031】

一方、改質剤としての{(b) + (c)} 成分が 25 重量%よりも多かたり、(c) 成分が 15 重量%を超える組成領域では、シートが柔軟になりすぎ表面硬度が低下し、耐擦傷性に劣り易いという問題がある。さらに、樹脂被覆金属板に打ち抜き加工を施すと樹脂シートにかじりを生じたり、打ち抜き加工後の樹脂シートの端面にひげ状の樹脂片が残存し易いという問題がある。

50

本発明のポリオレフィン系樹脂シートには、その性質を損なわない程度に、ポリエチレン等の他の樹脂や添加剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、抗菌・防かび剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、充填材などの各種添加剤を適宜配合しても良い。また、意匠性を高めるために、樹脂シートに印刷やエンボス加工等を適宣施すことができる。

#### 【0032】

次に本発明のポリオレフィン系樹脂シート及び樹脂被覆金属板の製造方法について説明する。

本発明のポリオレフィン系樹脂シートの製膜方法としては公知の方法、例えばＴダイを用いる押出キャスト法やカレンダー法、インフレーション法などを採用することができ、特に限定されるものではないが、シートの製膜性や安定生産性などの面からＴダイを用いる押出キャスト法が好ましい。Ｔダイを用いる押出キャスト法での成形温度は組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね融点以上２６０以下、好ましくは１８０～２３０の範囲が好適である。また、ポリオレフィン系樹脂シートの厚みは通常５０～５００μｍである。シートの厚みが５０μｍ未満では樹脂被覆金属板用として使用した場合、金属板に対する保護層としての性能やエンボス加工適性が劣り、一方５００μｍを超えると樹脂被覆化粧金属板としての打ち抜き加工等の二次加工適性が劣り易い。

#### 【0033】

次にポリオレフィン系樹脂シートと金属板とを接着させる方法としては、接着剤を使用する方法、接着剤を使用しないで熱融着させる方法、押出コーティングする方法等があり特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂シートの金属板との接着面にチタン系カップリング剤、塩素化ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン等をプライマー処理液として乾燥後の厚みが２～４μｍになるように塗布した後、さらにポリエステル系、エポキシ系等の接着剤を塗布し、樹脂シートを被覆する方法がある。

#### 【0034】

この方法では金属板にリバースコータ、キスコータ等の一般的に使用されるコーティング設備を使用し、ポリオレフィン系樹脂シートを貼り合わせる金属面に乾燥後の接着剤膜厚が２～４μｍ程度になるように塗布し、次いで赤外線ヒータおよび熱風加熱炉により塗布面の乾燥および加熱を行い、金属板表面温度をポリオレフィン系樹脂シートの融点以上に保持しつつ、直ちにロールラミネータを用いてポリオレフィン系樹脂シートを被覆、冷却することにより樹脂被覆金属板を得ることができる。

#### 【0035】

本発明の対象になる金属板としては熱延鋼板、冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、スズメッキ鋼板、ステンレス鋼板等の各種鋼板やアルミニウム板が使用でき、通常の化成処理を施した後に使用しても良い。

#### 【0036】

##### 【実施例】

本発明をより具体的かつ詳細に説明するために、次に実施例を示すが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例に示した樹脂被覆金属板の物性の測定規格、試験法は以下の通りである。

#### 【0037】

(１) ガラス転移温度(Ｔ<sub>g</sub>)、結晶融解熱量、結晶融解ピーク温度  
パーキンエルマー製ＤＳＣ－７を用いて、試料１０ｍｇをＪＩＳ－Ｋ７１２１、ＪＩＳ－Ｋ７１２２に準じて、加熱および冷却速度を１０／分で測定し求めた。

#### 【0038】

(２) メルトフローレート(ＭＦＲ)  
ＪＩＳ－Ｋ７２１０に準じて、試験温度２３０、試験荷重２．１６ｋｇｆの条件で測定した。

#### 【0039】

(３) メソペンタッド分率(ｍｍｍｍ)、ラセモペンタッド分率(ｒｒｒｒ)

10

20

30

40

50

日本電子社製のJNM-GSX-270 ( $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴周波数67.8MHz)を用い、次の条件で測定した。

【0040】

測定モード： $^1\text{H}$ -完全デカップリング

パルス幅：8.6マイクロ秒

パルス繰り返し時間：30秒

積算回数：7200回

溶媒：オルトジクロロベンゼン/重ベンゼンの混合溶媒(80/20容量%)

試料濃度：100mg/1ミリリットル溶媒

測定温度：130

ここで各々のペンタッド分率は、 $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴スペクトルのメチル基領域における分裂ピークの測定により求めた。また、メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975))によった。

【0041】

(4) 折り曲げ加工性

樹脂被覆金属板に衝撃密着曲げ試験を行い、曲げ加工部の化粧シートの面状態を目視で判定し、ほとんど変化がないものを( )、若干クラックが発生したものを( )、割れが発生したものを(x)として表示した。なお、衝撃密着曲げ試験は次のようにして行った。被覆金属板の長さ方向および幅方向からそれぞれ50mm×150mmの試料を作製し、23 または0 で1時間以上保った後、折り曲げ試験機を用いて180°(内曲げ半径2mm)に折り曲げ、その試料に直径75mm、質量5Kgの円柱形の錘を50cmの高さから落下させた。

【0042】

(5) 難白化性

(4)の折り曲げ加工性と同様に、被覆金属板に衝撃密着曲げ試験を行い、曲げ加工部の樹脂シートの面状態を目視で判定し、白化現象がほとんど目立たないものを( )、若干白化現象が目立つものを( )、かなり白化現象が目立つものを(x)として表示した。

【0043】

(6) 打ち抜き加工性

プレス加工機械で300mm×300mmの被覆金属板に樹脂シート面から開口形状100mm×200mm(コーナー部R10)、曲げしろ幅10mmになるように打ち抜き曲げ加工を行い、加工部の化粧シートの面状態を目視で判定し、かじりやひげが生じず、きれいに加工できたものを( )、若干かじりあるいは、ひげが出たものを( )、かじりやひげが目立つものを(x)として表示した。

【0044】

(7) 表面硬度

3Bの鉛筆を用いて、80mm×60mmの被覆金属板の樹脂シート面に対し45°の角度を保ちつつ500gの荷重をかけて線引きし、線引き部の樹脂シートの面状態を目視で判定し、全く傷が付かなかったものを( )、若干線引きの跡が残ったものを( )、明確に傷が付いたものを(x)として表示した。

【0045】

[実施例1～2及び比較例1～6]表1に示す割合(重量%)で各成分をそれぞれ黒色系の着色剤とともにTダイを備えた二軸混練押出機を用いて均質となるように混練し、厚さ150μmのポリオレフィン系樹脂シートを製膜した。次に得られたシートの金属板との接着面に酸変性ポリオレフィンをプライマー処理液として乾燥後の厚み2～4μmになるように塗布した後、市販されているポリ塩化ビニル被覆金属板用のポリエステル系接着剤を、金属面に乾燥後の接着剤膜厚が2～4μm程度になるように塗布し、ついで熱風加熱炉および赤外線ヒーターにより塗布面の乾燥および加熱を行い、亜鉛めっき鋼板(厚み0.41mm)の表面温度をポリオレフィン系樹脂シートの融点以上に保持しつつ、直ちに

10

20

30

40

50

ロールラミネータを用いてポリオレフィン系樹脂シートを被覆、冷却することにより樹脂被覆鋼板を作製し、上記した各項目を評価した。結果を表1にまとめて示した。

【0046】

なお、表1で使用した各原料は以下の通りである。

結晶性ポリプロピレン系樹脂A〔「ノバテックPP EA7」日本ポリケム(株)製 結晶融解ピーク温度；162、結晶融解熱量；112 J/g〕

結晶性ポリプロピレン系樹脂B〔「ノバテックPP EC7」日本ポリケム(株)製 結晶融解ピーク温度；119と163、結晶融解熱量；それぞれ2 J/gと98 J/g〕

軟質ポリプロピレン系樹脂(I)〔プロピレン含量；98.5モル%、エチレン含量；1.5モル%、mmmm；37.4%、rrrr；11.4%、MFR；11.0 g/10分、Tg；-10、結晶融解ピーク温度；149、結晶融解熱量；23 J/g〕。 10

【0047】

軟質ポリプロピレン系樹脂(II)〔プロピレン含量；100モル%、mmmm；52.6%、rrrr；10.7%、MFR；2.0 g/10分、Tg；-7、結晶融解ピーク温度；156、結晶融解熱量；42 J/g〕

軟質ポリプロピレン系樹脂(III)〔プロピレン含量；100モル%、mmmm；64.3%、rrrr；8.2%、MFR；3.0 g/10分、Tg；-6、結晶融解ピーク温度；158、結晶融解熱量；55 J/g〕

TPO〔「P.E.R.T310J」(株)トクヤマ製 プロピレン含量；88モル%、エチレン含量；12モル%、MFR；1.5 g/10分、Tg；-25、結晶融解ピーク温度；156、結晶融解熱量；32 J/g〕 20

TPS〔「ダイナロン1320P」日本合成ゴム(株)製 スチレン含量；10%、共役ジエン部分のビニル結合量；78%、比重；0.89、MFR；3.5 g/10分、Tg；-50〕

【表1】

【表 1】

組成	実施例		
	1	2	
結晶性ポリプロピレン系樹脂A	8 5	8 5	
軟質ポリプロピレン系樹脂(Ⅰ)	1 0		
軟質ポリプロピレン系樹脂(Ⅱ)		5	
T P S	5	1 0	
【二次加工性評価】			
折り曲げ加工性	2 3℃	○	○
	0℃	○	○
難白化性	2 3℃	○	○
	0℃	○	○
打ち抜き加工性		○	○
表面硬度		○	○

10

組成	比較例						
	1	2	3	4	5	6	
結晶性ポリプロピレン系樹脂A		8 5	8 0	9 5	7 0	8 0	
結晶性ポリプロピレン系樹脂B	8 5						
軟質ポリプロピレン系樹脂(Ⅰ)	1 5			5	3 0		
軟質ポリプロピレン系樹脂(Ⅲ)			2 0				
T P O		1 5					
T P S						2 0	
【二次加工性評価】							
折り曲げ加工性	2 3℃	○	○	○	△	○	○
	0℃	○	○	×	×	○	○
難白化性	2 3℃	×	△	△	△	○	○
	0℃	×	×	—	—	○	○
打ち抜き加工性		○	△	○	○	×	○
表面硬度		○	×	○	○	×	×

20

30

## 【0048】

表 1 から明らかなように、マトリックスを構成する結晶性ポリプロピレン系樹脂として結晶融解ピーク温度が 130 未満にも明瞭に存在するような原料を用いたり（比較例 1）、改質剤として従来から使用されているポリオレフィン系熱可塑性エラストマーである T P O を用いた場合（比較例 2）には、特に低温加工時における難白化性を発現させることができないことが判る。

## 【0049】

また、改質剤として分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂を用いても、立体規則性や添加量が規定の範囲内に入っていない場合には、それぞれ折り曲げ加工性や打ち抜き加工性、表面硬度の面で問題がある（比較例 3～5）。

40

さらに改質剤としての T P S の多量の添加は二次加工特性は良好になるものの耐擦傷性の面で問題がある（比較例 6）。

## 【0050】

一方、実施例 1～2 のように、結晶融解ピーク温度が 130 以上にのみ存在する結晶性ポリプロピレン系樹脂と改質剤として特定の立体規則性を有する軟質ポリプロピレン系樹脂及び T P S を用い、それぞれ規定量の範囲で配合したものについては、折り曲げ加工性、難白化性、打ち抜き加工性、表面硬度のバランスに優れていることが判る。

50

## 【 0 0 5 1 】

## 【 発明の効果 】

本発明によれば、樹脂被覆金属板としての折り曲げ加工性や打ち抜き加工性等の二次加工性と難白化性、耐擦傷性などのバランスに優れたポリオレフィン系樹脂被覆金属板を提供することができる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**B 3 2 B 15/085 (2006.01)** B 3 2 B 15/08 1 0 3 Z

(56) 参考文献 特開平 0 6 - 2 8 7 3 6 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 2 6 0 7 1 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 4 1 4 4 2 ( J P , A )  
登録実用新案第 3 0 5 1 6 3 7 ( J P , U )  
特開平 0 5 - 3 1 1 0 8 1 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 0 3 1 1 3 0 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 7 8 2 0 0 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/00- 5/24  
C08L 1/00-101/16  
B32B 1/00- 35/00