

# 發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92103116 ※IPC 分類： B32B 15/08

※ 申請日期： 92-02-14

## 壹、發明名稱

(中文) 塗覆有樹脂之金屬板及其製造方法

(英文) \_\_\_\_\_

## 貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 蛭谷俊昭

(英文) Toshiaki EBITANI

住居所地址：(中文) 日本國滋賀縣長浜市三ツ矢町 5 番 8 號 三菱樹脂株式会社 長  
浜工場內

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

## 參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 三菱樹脂股份有限公司

(英文) Mitsubishi Plastics, Inc. (三菱樹脂株式会社)

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都千代田區丸の内二丁目 5 番 2 號

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

代表人：(中文) 菅澤武彥

(英文) Takehiko Sugasawa

發明人 2

姓名：(中文) 若山芳男

(英文) Yoshio WAKAYAMA

住居所地址：(中文) 同 1

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 3

姓名：(中文) 高木康裕

(英文) Yasuhiro TAKAKI

住居所地址：(中文) 同 1

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

## 捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002/02/15；2002-037720
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 AV 機器與冷氣外殼等之家庭電氣化製品之外部裝飾及鋼製傢具、電梯內部裝設、建築物內部裝設等所用之塗覆有樹脂之金屬板及其製造方法者。詳細言之，係關於耐刮傷性、加工性優異，同時有創意性的鏡面反射性、並有優異的耐沸水性，且不使用含鹵素的樹脂之塗覆有樹脂之金屬板及其製造方法者。

### 【先前技術】

向來，作為用於上述用途的塗覆有樹脂之金屬板，係使用以經由添加顏料著色的樹脂層作為基材樹脂層，在其上設置印刷層，再於其上以透明的樹脂薄膜進行層合一體化的片材，將其層合在鋼板上而構成者。

作為該構成中之透明樹脂薄膜，通常係使用厚度  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  之例如：聚乙烯醇共聚物薄膜、丙烯酸酯系共聚物薄膜、雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯（以下稱為雙軸延伸 PET）系樹脂薄膜等。其中尤以各種物性皆優異的雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜為佳。

又，作為著色之樹脂層，通常係使用軟質氯乙烯系樹脂層。其原因在於軟質氯乙烯系樹脂可藉由添加可塑劑而任意地設定其柔軟性。而且，於透明雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜之層合的構成，除可得到良好的加工性之外，基於長年對於安定劑的研究，其並具有比較良好的耐久性，且耐藥品性、耐熱性、耐熱水性亦優，適於使用為

浴缸設備等之用途。再者，於軟質氯乙烯系樹脂上以雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜之層合的構成中，可得到極為良好的鏡面反射性。亦即，映照於塗覆有樹脂之金屬板的影樣變形少、清晰度高，亦為其特徵之一。

然而，近年來起因於氯乙烯系樹脂之安定劑的重金屬化合物的問題、起因於部分的可塑劑與安定劑之 VOC (揮發性有機化合物) 問題及 / 或內分泌擾亂作用的問題、燃燒時產生氯化氫及其他的含氯氣體的問題等，使得氯乙烯系樹脂的使用日益受到限制。

於此，取代以上述構成之經著色之樹脂層之軟質氯乙烯系樹脂，係改為使用以聚丙烯等之聚烯烴系樹脂為主體，配合以苯乙烯系及 / 或共聚合烯烴系等之軟質成分，以得到接近於軟質氯乙烯系樹脂的物性者。於此構成之中，以雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜所層合成之構成，可得到與於經著色之樹脂層中使用軟質氯乙烯系樹脂的情況之同等優異的鏡面反射性。

然而，在欲作為預塗覆鋼板而賦予充分的加工性的情況下，相較於使用軟質氯乙烯系樹脂的情況，其表面的耐刮傷性較差。又，使耐刮傷性成為與塗覆有軟質氯乙烯系樹脂之金屬板同等之時，則無法得到滿足的加工性是其問題，因而未能成為可廣泛使用者。

另一方面，由於聚烯烴系樹脂本質上為接著性差的材料，故於賦予其印刷創意而與雙軸延伸 PET 系樹脂層合的情況中，必須較軟質氯乙烯系樹脂施行更多的步驟

(例如，電暈處理或底塗層等之表面處理步驟)，是其問題所在。又，於接著界面及與金屬板接著所用的接著劑間的界面之經時安定性方面，亦有疑慮。

因而，作為用以解決此等問題的材料，以聚酯系樹脂作為上述構成的經著色之樹脂層來使用之情況向來受到研討。於塗覆有該樹脂的金屬板，在耐刮傷性與加工性方面可得以兼顧且兩者皆較塗覆有軟質氯乙烯系樹脂之金屬板具較高的水準，可將塗覆有聚烯烴系樹脂之金屬板中的諸問題解決。

### 【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

然而，以沒有結晶性之可研光成形之類的聚酯系樹脂作為經著色之樹脂層使用的情況，其玻璃轉化溫度( $T_g$ )較 $100^{\circ}\text{C}$ 為低，致使其無法滿足通常在建築內部裝設用之塗覆有樹脂之金屬板的評價項目中所包括的耐沸水浸漬試驗。相對於此，以聚對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸丁二酯等之具有結晶性之聚酯系樹脂作為經著色之樹脂層使用之情況，由於其熔點高，故相較於以習用的氯乙烯系樹脂薄膜及聚烯烴系樹脂薄膜進行層合時，其金屬板表面的溫度必須提高。因而，現有的層合生產線必須加以改造。

又，於上述塗覆有樹脂之金屬板的內面雖施有塗裝處理，此塗裝若為向來所習用者，則於耐熱性方面會有問題。此情況下，須改變為使用耐熱性高的塗料，或須將

習用之層合前的鋼板之加熱與塗佈於內面的塗料之乾燥同時進行之方式改為在層合後才塗佈塗料，再度進行乾燥加熱等之方式。再者，經層合一體化之片材中的印刷層的耐熱性，在習用的層合溫度下並無問題，但於提高層合溫度的情況下，有顯著地顯現熱變色、熱褪色等之可能性，該情況下，必須改變印刷油墨的顏料種類、黏結劑的種類，以使印刷層的耐熱性提高。然而，此等問題之改善方式，係關係著鋼板層合業者的負擔之增加導致成本提高，而不受到歡迎。

本發明係鑑於上述的問題點而提出者，其第 1 目的在於提供一種塗覆有樹脂之金屬板，其係不使用軟質氯乙烯系樹脂之具有優異的鏡面反射性、且可利用習用的層合設備而進行製造者。又，第 2 目的在於，提供優異的鏡面反射性之同時，加工性及耐沸水性亦皆良好的塗覆有樹脂之金屬板。又，第 3 目的在於提供其製造方法。（用以解決課題之手段）

為達成上述第 1 目的，申請專利範圍第 1 項之發明，為一種塗覆有樹脂之金屬板，其係由以聚酯系樹脂為主成份之基材樹脂層、印刷層、透明延伸聚酯系樹脂層，依前述順序層合一體化所成之層合片材，將其以上述基材樹脂層側的一面作為接著面，介以接著劑層而層合於金屬板上所構成者；用以構成上述基材樹脂層之聚酯系樹脂，須滿足下述的要件。其為：於層合到金屬板之前的層合片材的狀態下，經由示差掃描熱量計（DSC）測

定，於昇溫時可觀測到明確的結晶化波峰溫度 ( $T_c$ ) 與結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )，於以結晶化熱量作為  $\Delta H_c$  (J/g)、以結晶熔解熱量作為  $\Delta H_m$  (J/g) 之時，成立  $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 30$  之關係。

此處，所謂「以聚酯系樹脂作為主成份」，係包含於聚酯系樹脂中添加有適量的添加劑者。作為添加劑，例如可使用通常於廣泛的樹脂材料中所使用者。

於本發明中，經由將  $(\Delta H_m - \Delta H_c)$  的值定為未滿 30，可限制基材樹脂層的結晶性，雖顯示結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )，惟，實際上係於較其為低的溫度起即有熔融性。因而，即使於未達上述  $T_m + 30^\circ\text{C}$  之金屬板的表面溫度進行層合，於成為熔融狀態之同時經由以層合輥加壓，可消除源自基材樹脂層及金屬板的表面的凹凸等之凹凸，而可得到高鏡面反射性。又，向來在軟質氯乙烯系樹脂薄膜的層合時之溫度下可得到高鏡面性，可有效地利用既有的設備進行製造。而且，有關印刷油墨、接著劑等亦可沿用使用於氯乙烯系樹脂者，因而可降低製品成本。

為達成第 2 目的，於申請專利範圍第 2 項所記載之發明，為申請專利範圍第 1 項之發明中之上述基材樹脂層，係含有作為結晶性聚酯系樹脂之成分之聚對苯二甲酸丁二酯系樹脂，於層合於金屬板後的狀態中，滿足上述結晶化熱量  $\Delta H_c$  與上述結晶熔解熱量  $\Delta H_m$  之間， $15 < \Delta H_m$  及  $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$  中的至少一方之關係式。此發明中，除了優異的鏡面反射性之外，加工性與耐沸水

性亦良好。

申請專利範圍第3項所記載之發明，為申請專利範圍第1項之發明中之上述基材樹脂層，係含有作為結晶性聚酯系樹脂成分之聚對苯二甲酸亞丙基酯系樹脂，於層合於金屬板後的狀態中，上述結晶化熱量 $\Delta H_c$ 與上述結晶熔解熱量 $\Delta H_m$ 之間，為至少滿足 $15 < \Delta H_m$ 或 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一方之關係式。此發明中，除了優異的鏡面反射性之外，加工性與耐沸水性亦良好。

申請專利範圍第4項所記載之發明，係如申請專利範圍第1至3項中任一項之發明中，上述透明延伸聚酯系樹脂層係由雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜所形成。於此發明，可容易地確保透明性、平滑性及表面的耐刮傷性。且可容易地施行所謂的逆向印刷(back print)形成印刷層。

申請專利範圍第5項所記載之發明，為如申請專利範圍第1至4項中任一項之發明，其係於上述基材樹脂層與上述印刷層之間存在有接著劑層。於本發明，可使基材樹脂層與印刷層間的接著性良好。

申請專利範圍第6項所記載之發明，係如申請專利範圍第1至5項中任一項之發明，其中，上述基材樹脂層係由經著色之聚酯系樹脂所構成。於此發明，可圖求底材的金屬板之遮蔽、創意性之賦予及印刷層的發色性改善等。

申請專利範圍第7項所記載之發明，為一種塗覆有樹

脂之金屬板之製造方法，該金屬板係如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述者；其係以聚酯系樹脂為主成份之基材樹脂層、印刷層、透明延伸聚酯系樹脂層，依前述順序層合一體化所成之層合片材，將其以上述基材樹脂層側的一面作為接著面，介以接著劑層而層合於金屬板上之時，係在上述金屬板的表面溫度  $T_s(^{\circ}\text{C})$  與上述用以構成基材樹脂層的聚酯系樹脂的結晶熔解波峰溫度  $T_m(^{\circ}\text{C})$  之間成立  $(T_m + 30) > T_s$  的關係之狀態下進行層合者。

此發明中，可利用習用的層合設備容易地製造上述塗覆有樹脂之金屬板，並且可抑制印刷層及金屬板內面圖裝的熱變色、熱褪色。

#### 【實施方式】

以下，就本發明之具體化的實施形態加以說明。

如圖 1(a) 所示般，塗覆有樹脂之金屬板 11，在金屬板 12 的一面上介以接著劑層 13 與以聚酯系樹脂為主成份的基材樹脂層 14 進行層合，在基材樹脂層 14 上則層合以印刷層 15，在其上再層合著透明延伸聚酯系樹脂層 16。亦即，塗覆有樹脂之金屬板 11，係由以聚酯系樹脂作為主成份的基材樹脂層 14、印刷層 15、透明延伸聚酯系樹脂層 16 依序層合一體化所成之作為層合片材之層合一體化片材 S，將其以基材樹脂層 14 側之面作為接著面，介以接著劑層 13 層合於金屬板 12 上而構成。又，於圖 1(b) 所顯示的塗覆有樹脂之金屬板 11，除圖

1(a)的構成之外，於基材樹脂層 14 與印刷層 15 之間設置有接著劑層 17。

作為用以構成基材樹脂層 14 的聚酯系樹脂，可使用含有作為醇類成分之乙二醇、丙二醇、丁二醇、環己烷二甲醇等與作為二羧酸成分之對苯二甲酸或間苯二甲酸等的共聚物之中所任意選定之樹脂的單體或摻合物。惟，於層合到金屬板 12 之前的層合片材的狀態下，經由示差掃描熱量計(DSC)測定，於昇溫時可觀測到明確的結晶化波峰溫度( $T_c$ )與結晶熔解波峰溫度( $T_m$ )，於以結晶化熱量作為 $\Delta H_c(J/g)$ 、以結晶熔解熱量作為 $\Delta H_m(J/g)$ 之時，成立下式的關係：

$$\Delta H_m - \Delta H_c < 30 \quad (1)$$

於( $\Delta H_m - \Delta H_c$ )的值超過 30 的情況，係其聚酯系樹脂的結晶性高。因而，於層合時之金屬板 12 的表面溫度，通常若不使之較基材樹脂層 14 的熔點  $T_m(^{\circ}C)$  高出  $30^{\circ}C$  以上，則基材樹脂層 14 無法充分地熔融，故源自於基材樹脂層 14 的表面的凹凸不會消失，且由於源自金屬板 12 的表面的凹凸也殘留，因此無法得到高鏡面性。基材樹脂層 14 的結晶熔解波峰溫度係相當於熔點。作為金屬板 12 的表面溫度之所以必須較基材樹脂層 14 的熔點  $T_m$  高  $30^{\circ}C$  以上的溫度，理由在於防止下述之現象。由層合瞬間自經加熱的金屬板 12 往層合一體化片材進行之熱移動之發生，瞬時間塗覆有樹脂之金屬板 11 全體的平均溫度會降低、基材樹脂層 14 的結晶熔解之

熱量會消耗，於以溫度相對於金屬板 12 為低的層合輥擠壓時之熱會被層合輥奪走等現象。

但是，此情況下，通常於層合時的金屬板 12 的表面溫度，必須較以習知的氯乙烯系樹脂作為基材樹脂層 14 使用的情況下為高，而使前面之「發明所欲解決之課題」中所述之各種問題點明顯化。

然而，經由使  $(\Delta H_m - \Delta H_c)$  的值未滿 30，可限制基材樹脂層 14 的結晶性，雖顯示結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )，實際上自於較其為低的溫度即有熔融性。因而，即使於未滿上述  $T_m + 30^\circ\text{C}$  的金屬板 12 的表面溫度進行層合，經由成為熔融狀態之同時以層合輥進行加壓，可消除源自於上述各種原因之凹凸而得到高鏡面反射性。

再者，基材樹脂層 14，為含有作為結晶性聚酯系樹脂成分之聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT) 系樹脂或聚對苯二甲酸亞丙基酯 (PTT) 系樹脂，且可滿足後述的要件時，可得到耐沸水性優異的塗覆有樹脂之金屬板 11。於層合到金屬板 12 後的狀態下，經由 DSC 測定，於昇溫時可觀測到明確的結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )，結晶化熱量  $\Delta H_c$  與結晶熔解熱量  $\Delta H_m$  之間，可滿足下式 (2)、(3) 之至少一方的關係式：

$$15 < \Delta H_m \quad (2)$$

$$5 < (\Delta H_m - \Delta H_c) \quad (3)$$

於此等值為規定的數值以下的情況時，基材樹脂層 14 的結晶性低，與以完全非結晶的聚酯系樹脂用作為基材

樹脂層 14 的情況同樣地非為可耐沸水試驗者，作為內部裝設建材的用途會受到限制。

式(2)、(3)的至少一方的關係式若可成立，則可得到耐沸水性優異的塗覆有樹脂之金屬板 11，其理由如下述。於式(2)所規定之基材樹脂層 14 的  $\Delta H_m$  較 15 為大的情況下，係顯示了作為結晶性樹脂成分使用之 PBT 系樹脂或 PTT 系樹脂的結晶化速度會比較快，同時於基材樹脂層 14 的摻合物組成中所佔的結晶性樹脂成分的比例較高。因而，於層合後，即使幾乎都是非結晶性的狀態，於浸漬於沸水之時會立即發生結晶化，其結果為可得到可耐沸水試驗的結晶性。

相對於此，於不能滿足式(2)的情況，顯示於基材樹脂層 14 的摻合物組成中所佔的結晶性樹脂成分的比例低。因而，混合物系的結晶化速度會變慢，於層合後之時若未進展到一定程度以上的結晶化，則無法耐得住耐沸水試驗。

為得到滿足前述式(1)、(2)或式(1)、(3)的基材樹脂層 14 之樹脂組成，係以用酸成分、醇成分分別為單一成分之所謂的均質聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)樹脂或均質聚對苯二甲酸亞丙基酯(PTT)樹脂作為結晶性樹脂成分而使用。而且，藉由對其摻合以非結晶性或低結晶性的共聚合聚酯系樹脂來調整為所要的物性甚為容易，故為較佳。

作為非結晶性的樹脂，就原料的安定供給性及生產量

大來考量以謀求降低成本考量，以使用伊士曼化學公司的「伊士達・6763」及與其類似的樹脂為佳。惟，並非限定於此，亦可使用特殊的冷卻條件下顯示出熔點之通常可作為非結晶性樹脂使用的伊士曼化學公司的「PGTG・5445」等。

作為結晶性的樹脂，於使用均質PBT或均質PTT般的結晶化速度快的樹脂之情況，經由摻合以結晶性低的樹脂或非結晶性的樹脂以降低摻合物全體的結晶化速度，亦可得到滿足式(1)之層合一體化片材S。又，於使用此等結晶性樹脂的情況，可容易地得到有良好的加工性之塗覆有樹脂之金屬板，而為較佳者。

於基材樹脂層14中，為了底材的金屬板12之遮蔽、創意性之賦予、印刷層15的呈色性之改善等之目的，可添加入顏料。使用之顏料可用通常之習用於樹脂著色用者，有關其添加量，使用上述目的之通常的添加量即可。

於基材樹脂層14及透明延伸聚酯系樹脂層16中，在不損及本發明之目的的程度下，亦可以適宜的量添加入添加劑。作為添加劑，可列舉例如：磷系・酚系等之各種氧化防止劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、金屬去活化劑、殘留聚合觸媒去活化劑、造核劑、抗菌・防霉劑、帶電防止劑、防火劑、填充材料等之通常用於各種樹脂材料中者。又，可舉出：末端羧酸封鎖劑、碳化二亞胺系等之水解防止劑、酯交換阻止劑等之為特定

樹脂用而開發的添加劑等。

於基材樹脂層 14 與印刷層 15 之間，或印刷層 15 與透明延伸聚酯系樹脂層 16 之間亦可存在有接著劑層 17。作為用以構成該接著劑層 17 之接著劑，可使用例如：以聚酯系樹脂或聚醚系樹脂作為主劑、以異氰酸酯系交聯劑等硬化之通常稱為乾式層合用接著劑層者。此接著劑層之中，就因於紫外線而變黃的問題較輕微的觀點考量，以使用脂肪族系者為佳。

又，尤其是在對基材樹脂層 14 添加耐光性安定性差的顏料的情況等之必須控制對於基材樹脂層 14 之紫外線透過量的情況，亦可對接著劑層 17 在不損及其性質的程度下適當地配合紫外線吸收劑之類的添加劑。

印刷層 15，可施以凹板印刷、平板印刷、網版印刷及其他之公知的方法予以印刷。印刷層 15 的圖案可為石紋、木紋或幾何圖案、抽象圖案等之任意者，可為全面印刷亦可為局部印刷，亦可於施行局部印刷之後再施行全面印刷。通常，係使用在平滑性良好的透明延伸聚酯系樹脂層 16 的層合面側施行所謂的逆向印刷的方法，惟，亦可對基材樹脂層 14 作表面印刷。

作為本發明所使用之透明延伸聚酯系樹脂層 16，可使用與於塗覆有軟質氯乙烯系樹脂之金屬板或塗覆有聚烯烴系樹脂之金屬板具相同目的（亦即，印刷層的保護、賦予有深度的創意性及表面各種物性之改良）所使用者之同樣者。

其中就透明性、平滑性及表面的耐刮傷性等方面考量，尤以使用雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜為佳。於此實施形態中，透明延伸聚酯系樹脂層 16 係由透明雙軸延伸聚酯樹脂薄膜（透明雙軸延伸 PET 樹脂薄膜）所構成。可使用薄膜厚度為  $15 \sim 75 \mu\text{m}$  程度，延伸處理後之熱固定溫度為  $220 \sim 240^\circ\text{C}$  程度之習用於上述目的所通常使用者。

作為本發明的對象之金屬板，可使用熱軋鋼板、冷軋鋼板、熔融鍍鋅鋼板、鍍鋅鋼板、電鍍鋅鋼板、鍍錫鋼板、不銹鋼板等之各種鋼板及鋁板，亦可於施行通常的化成處理之後使用。金屬板 12 的厚度，固依塗覆有樹脂之金屬板 11 的用途而異，惟，可選定為  $0.1\text{mm} \sim 1.0\text{mm}$  的範圍。

其次，就層合一體化片材 S 及塗覆有樹脂之金屬板 11 的製造方法加以說明。作為本發明之層合一體化片材 S 之製膜方法，可採用公知的方法，例如：用 T 型模具之擠壓鑄造法及吹塑法等，並非限定於此，惟，由片材的製膜性及安定生產性等方面考量，以用 T 型模具之擠壓鑄造法為佳。

層合一體化片材 S 的厚度通常為  $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 。片材的厚度若未滿  $50 \mu\text{m}$ ，於作為塗覆有樹脂之金屬板使用的情況，作為對金屬板 12 的保護層的性能會變差。再者，由於底材金屬板遮蔽能力低，印刷圖案會受到底材金屬板的顏色之影響，故非良好。另一方面，厚度若超過 500

$\mu\text{m}$ ，則作為塗覆有樹脂之金屬板 11 之鑽孔加工等之二次加工適性易於變差。

又，作為本發明之基材樹脂層 14 的結晶性之控制方法，亦有就擠壓鑄造時的鑄造溫度加以控制之方法。

基材樹脂層 14 與透明延伸聚酯系樹脂層 16（施有經由所謂的逆向印刷之印刷層 15 者）的層合，可使用在經由將預先製造方法的個別的片材中，所施有逆向印刷的透明延伸聚酯系樹脂層 16 之施行逆向印刷的面設置接著劑層 17 而進行層合的方法。作為接著劑層 17，係以先前所述之接著劑稀釋於溶劑中，以塗佈裝置塗佈之後，連續地導入乾燥爐中使溶劑揮發，然後，與另一方的片材（薄膜）層合使其通過一對的輥之間，藉此進行加熱、加壓而層合一體化。此方法，係作為使用氯乙烯系樹脂及聚烯烴系樹脂之塗覆有高鏡面性樹脂之金屬板的製法中普遍所使用者。

經由上述的方法所層合一體化之層合一體化片材 S，將其層合於金屬板 12 上，可得到本發明之塗覆有樹脂之金屬板 11。作為層合所用的接著劑層 13 所使用的接著劑，可舉出：環氧系接著劑層、胺基甲酸酯系接著劑、聚酯系接著劑等。

於金屬板 12 上，使用逆輥塗佈機、接觸輥（kiss roll）塗佈機等之一般所使用的塗覆設備，以使層合一體化片材 S 黏合的金屬面上之乾燥後的接著劑膜厚成為  $2\sim 10\mu\text{m}$  程度的方式塗佈以上述接著劑。然後，用紅外線加

熱器及熱風加熱爐之中的至少一種進行塗佈面的乾燥及加熱，於使金屬板 12 的表面溫度保持於既定的溫度之時，立即使用輥式層合機進行層合一體化片材 S 之被覆，經由冷卻而得到塗覆有樹脂之金屬板 11。

於以基材樹脂層 14 的結晶熔解波峰溫度作為  $T_m(^{\circ}\text{C})$  的情況，層合時的金屬板 12 之表面溫度  $T_s(^{\circ}\text{C})$  即使在  $(T_m+30)(^{\circ}\text{C})$  以下，亦可得到高鏡面性外觀。惟，金屬板 12 的表面溫度  $T_s(^{\circ}\text{C})$ ，若非為  $(T_m-10)(^{\circ}\text{C})$  程度以上則無法得到高鏡面性外觀。

其理由在於，雖說基材樹脂層 14 於結晶熔解波峰溫度  $T_m$  以下即有熔融性，惟，於與熔點的溫度差顯著偏低的情況則無法得到充分的平滑硬化。因而，於作為基材樹脂層 14 的結晶性樹脂成分係使用均質・PBT 的情況下，由於該樹脂的結晶熔解波峰溫度  $T_m$  為  $225^{\circ}\text{C}$  附近，層合時的金屬板的表面溫度須作成為  $215^{\circ}\text{C}$  以上、 $255^{\circ}\text{C}$  以下。

經由層合輥進行層合之塗覆有樹脂之金屬板 11，可連續地導入冷卻步驟。冷卻步驟須確保有較長的距離，雖可使用自然空氣冷卻或強制空氣冷卻，惟，就生產速度考量之情況，通常係使用水冷法。此情況，由於較之使用結晶化速度慢的 PET 系樹脂的摻合物組成來形成基材樹脂層 14，以使用結晶速度較快的 PBT 系樹脂或 PTT 系樹脂的摻合物組成來形成基材樹脂層 14 的一方，於較急速的冷卻條件下可滿足上述式 (2)、(3)，故為較佳。

(實施例)

以下，藉由實施例及比較例更詳細地加以說明，惟，本發明並非限定於此等之中。

[層合薄膜之製作]

以表 1 所示之組成(配合比例(重量%))用雙軸混練擠壓機，製膜成厚度  $80\ \mu\text{m}$  的經著色之聚酯系樹脂片材(基材樹脂層 14)。顏料的添加量為鈦白粉及鈦黃粉合計為 24 重量份(以樹脂成分的合計量作為 100)，於全部的實施例及比較例中皆為相同。然後在作為透明延伸聚酯系樹脂層 16 的厚度  $25\ \mu\text{m}$  的透明雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜(三菱化學聚酯公司製)的一面經由凹板印刷施行抽象圖案的局部印刷形成印刷層 15。接著，在該印刷面上以熱硬化性聚酯系接著劑塗佈形成接著劑層 17，再與基材樹脂層 14 疊合，使其通過一對的輥之間而一體化，作成層合一體化片材 S。透明雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜的種類、印刷油墨及熱硬化性聚酯系接著劑的種類及施予的條件等，於全部的實施例及比較例中皆為相同。

自層合一體化片材 S 用切薄片機(microtome)將基材樹脂層 14 予以切片，進行 DSC 測定，求出層合前的( $\Delta H_m - \Delta H_c$ )。此測定結果示如表 2。至於同樣地記載於表 2 中的熔點也是在此時所測定的值。

於表 1 中所記載之樹脂組成，具體而言，係使用下述者：

- PBT：諾巴杜朗 5020S (三菱工程塑膠公司製)
- PTT：科耳特拉 CP509200 (殼牌公司製)
- CO-PET：BK-2180 (三菱化學聚酯公司製)，酸成分為 7% 之間苯二甲酸之共聚合 PET
- PETG：伊士達 6763 (伊士曼化學公司製)，聚對苯二甲酸乙二酯的乙二醇之一部份 (約 30~60 莫耳%) 以 1,4-環己烷二甲醇取代之非結晶性聚酯系樹脂取代之非結晶性聚酯系樹脂
- PCTG：PCTG5445 (伊士曼化學公司製)

#### [塗覆有樹脂之金屬板之製作]

接著，將通常之作爲塗覆有聚氧乙烯系樹脂之金屬板使用之聚酯系接著劑，使乾燥後的接著劑膜厚爲 2~4  $\mu\text{m}$  的方式塗佈於金屬面上形成接著劑層 13。然後，以熱風加熱爐及紅外線加熱器進行塗佈面的乾燥及加熱，使鍍鋅鋼板 (厚度 0.45 mm) 的表面溫度  $T_s (^{\circ}\text{C})$  設定爲表 1 中所示之溫度，再立即用輥式層合機進行層合一體化片材 S 之被覆，經由噴水冷卻或自然空氣冷卻，製作成塗覆有樹脂之金屬板 11。接著劑的種類、塗佈條件，係完全與實施例及比較例相同。又，層合時的金屬板表面溫度及冷卻方法記述於表 1。

再將塗覆有樹脂之金屬板 11 以稀鹽酸浸漬，使金屬板 12 與層合一體化片材 S 分離之後，用切薄片機將基材樹脂層 14 予以切片，進行 DSC 測定，求出層合後的  $\Delta H_m$  及  $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 。將結果彙整如表 2。

再對各塗覆有樹脂之金屬板 11，就下述各項目進行評價。結果示如表 3。又，實施例及比較例中所示之塗覆有樹脂之金屬板的物性之測定規格、試驗法係如下述：

[結晶熔解波峰溫度  $T_m$  及結晶熔解熱量  $\Delta H_m$ ]

用巴金艾邇瑪公司製的 DSC-7，將試料 10mg 依據 JIS-K7121「塑膠之轉位溫度測定方法-熔解溫度之求出方法」，以加熱速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  測定求出。以 1 次昇溫時的結晶熔解波峰頂部溫度作為  $T_m$ 。又，由其波峰面積求出結晶熔解熱量  $\Delta H_m$ 。

[結晶化波峰溫度  $T_c$  及結晶化熱量  $\Delta H_c$ ]

用巴金艾邇瑪公司製的 DSC-7，將試料 10mg 依據 JIS-K7121「塑膠之轉位溫度測定方法-結晶化溫度之求出方法」，以加熱速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  測定求出。以 1 次昇溫時的結晶熔解波峰頂部溫度作為  $T_c$ 。又，由其波峰面積求出結晶化熱量  $\Delta H_c$ 。

[鮮豔度光澤度值 (Gd 值)]

用財團法人日本色彩研究所開發的 <PGD>手提式鮮豔度光澤度計 PGDIV，經由同法人所訂定的測定法，就實施例及比較例的各塗覆有樹脂之金屬板的鏡面反射性進行測定，以之為高鏡面性的判定基準。測定係於同一樣品中的 5 個位置進行，以其平均值作為鮮豔度光澤度值 (Gd 值)。將 Gd 值為 0.9 以上的情況以 (○) 表示，0.8~0.9 未滿的情況以 (Δ) 表示，未滿 0.8 的情況以 (x) 表示。

## 〔耐沸水性試驗〕

對 60 mm x 60 mm 的塗覆有樹脂之金屬板，用 J I S - K 7 1 2 1 中所規定的艾里克森試驗裝置，於樹脂被覆側擠出作成 6 mm 之凸起之後，在沸水中浸漬 3 小時，就該樹脂片材的表面狀態以目視進行判定。完全沒有變化者以 (○) 表示，於表面產生若干粗糙者以 (Δ) 表示，於樹脂層發生顯著的隆起等的變形者以 (x) 表示。

## 〔加工性〕

對塗覆有樹脂之金屬板進行衝擊密著屈曲試驗，就屈曲加工部分的化妝板（層合一體化片材 S）的面狀態以目視判定，完全沒有變化者以 (○) 表示，產生若干裂紋者以 (Δ) 表示，發生裂開者以 (x) 表示。又，衝擊密著試驗係如下述般進行。由塗覆有樹脂之金屬板的長的方向及寬的方向分別製作 50 mm x 150 mm 的試料，於 23℃ 下保持 1 小時以上之後，用屈曲試驗機進行 180°（內屈曲半徑為 2 mm）的屈曲，對該試料以直徑 75 mm、質量 5 kg 的圓柱形的錘，自 50 cm 的高度落下衝擊。

## 肆、中文發明摘要

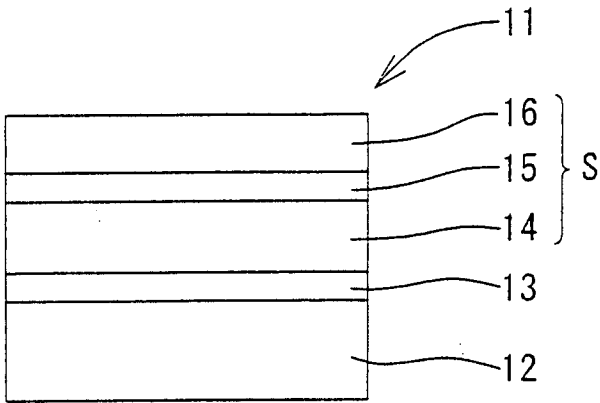
不使用軟質氯乙烯系樹脂之有優異的鏡面反射性、可利用習用的層合設備而進行製造之塗覆有樹脂之金屬板 11，係在金屬板 12 的一側之面上介以接著劑層 13 層合著以聚酯系樹脂為主成份的基材樹脂層 14。於基材樹脂層 14 之上，層合有印刷層 15，於其上則層合有透明延伸聚酯系樹脂層 16。用以構成基材樹脂層 14 之聚酯系樹脂，係滿足下述的要件。其為，在層合到金屬板 12 之前的層合一體化片材 S 的狀態下，經由示差掃描熱量計 (DSC) 測定，於昇溫時可觀測到明確的結晶化波峰溫度 ( $T_c$ ) 與結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )。於以結晶化熱量作為  $\Delta H_c$  (J/g)、以結晶熔解熱量作為  $\Delta H_m$  (J/g) 之時，成立  $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 30$  之關係。

## 伍、英文發明摘要

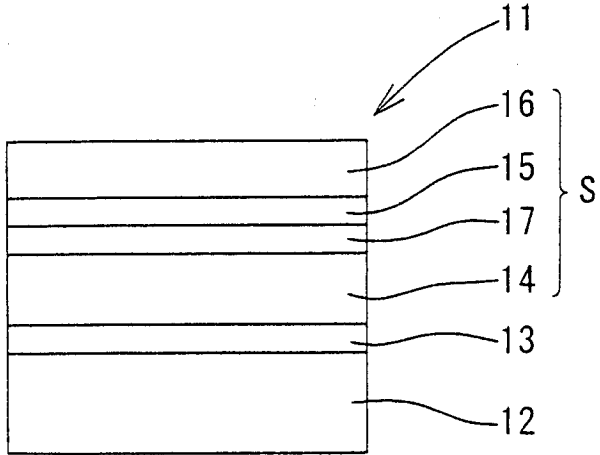
拾壹、圖式

1

(a)



(b)



陸、(一)、本案指定代表圖爲：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 11 塗覆有樹脂之金屬板
- 12 金屬板
- 13、17 接著劑層
- 14 基材樹脂層
- 15 印刷層
- 16 透明延伸聚酯系樹脂層
- S 作為層合片材之層合一體化片材

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

表 1

|             |   | 樹脂組成<br>1 | 配合比例<br>(重量%) | 樹脂組成<br>2 | 配合比例<br>(重量%) | 層合溫度<br>(°C) | 層合後之<br>冷卻法 |
|-------------|---|-----------|---------------|-----------|---------------|--------------|-------------|
| 實<br>施<br>例 | 1 | PBT       | 30            | PETG      | 70            | 245          | 空氣冷卻        |
|             | 2 | PBT       | 40            | PETG      | 60            | 225          | 水冷卻         |
|             | 3 | PBT       | 40            | PETG      | 60            | 245          | 水冷卻         |
|             | 4 | PBT       | 40            | PETG      | 60            | 245          | 空氣冷卻        |
|             | 5 | PBT       | 50            | PETG      | 50            | 245          | 水冷卻         |
|             | 6 | PBT       | 60            | PETG      | 40            | 245          | 水冷卻         |
|             | 7 | PBT       | 40            | PETG      | 60            | 245          | 水冷卻         |
|             | 8 | PTT       | 40            | PETG      | 60            | 245          | 水冷卻         |
|             | 9 | PTT       | 50            | PETG      | 50            | 245          | 水冷卻         |
| 比<br>較<br>例 | 1 | PBT       | 0             | PETG      | 100           | 245          | 水冷卻         |
|             | 2 | PBT       | 10            | PETG      | 90            | 245          | 水冷卻         |
|             | 3 | PBT       | 20            | PETG      | 80            | 245          | 水冷卻         |
|             | 4 | PBT       | 30            | PETG      | 70            | 245          | 水冷卻         |
|             | 5 | PBT       | 70            | PETG      | 30            | 245          | 水冷卻         |
|             | 6 | PBT       | 100           | PETG      | 0             | 245          | 水冷卻         |
|             | 7 | CO-PET    | 30            | PETG      | 70            | 245          | 水冷卻         |
|             | 8 | CO-PET    | 50            | PETG      | 50            | 245          | 水冷卻         |
|             | 9 | CO-PET    | 50            | PETG      | 50            | 245          | 空氣冷卻        |

表 2

|             |   | 熔點<br>(°C) | 層合前                       | 層合後          |                           |
|-------------|---|------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
|             |   |            | $\Delta H_m - \Delta H_c$ | $\Delta H_m$ | $\Delta H_m - \Delta H_c$ |
| 實<br>施<br>例 | 1 | 224        | 1.7                       | 14.6         | 10.1                      |
|             | 2 | 224        | 4.3                       | 25.6         | 12.1                      |
|             | 3 | 224        | 4.3                       | 25.6         | 11.4                      |
|             | 4 | 224        | 4.3                       | 28.1         | 24.2                      |
|             | 5 | 224        | 6.8                       | 29.3         | 23.6                      |
|             | 6 | 224        | 26.8                      | 33.5         | 30.7                      |
|             | 7 | 224        | 9.4                       | 27.7         | 16.4                      |
|             | 8 | 225        | 5.3                       | 27.3         | 10.2                      |
|             | 9 | 225        | 5.5                       | 32.8         | 18.6                      |
| 比<br>較<br>例 | 1 | -          | -                         | -            | -                         |
|             | 2 | 224        | 0                         | 3.2          | 0                         |
|             | 3 | 224        | 0                         | 10.5         | 0                         |
|             | 4 | 224        | 1.7                       | 14.1         | 3.8                       |
|             | 5 | 224        | 34.6                      | 37.5         | 35.2                      |
|             | 6 | 224        | 45.9                      | 45.6         | 45.6                      |
|             | 7 | 247        | 1.7                       | 10.9         | 0                         |
|             | 8 | 247        | 5.7                       | 22.7         | 3.1                       |
|             | 9 | 247        | 5.7                       | 23.3         | 10.6                      |

表 3

|             |   | 高鏡面性 | 耐沸水性 | 加工性 | 備考 |
|-------------|---|------|------|-----|----|
| 實<br>施<br>例 | 1 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 2 | △    | ○    | ○   |    |
|             | 3 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 4 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 5 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 6 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 7 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 8 | ○    | ○    | ○   |    |
|             | 9 | ○    | ○    | ○   |    |
| 比<br>較<br>例 | 1 | ○    | x    | ○   |    |
|             | 2 | ○    | x    | ○   |    |
|             | 3 | ○    | x    | ○   |    |
|             | 4 | ○    | △    | ○   |    |
|             | 5 | x    | ○    | ○   |    |
|             | 6 | x    | ○    | ○   |    |
|             | 7 | ○    | x    | ○   |    |
|             | 8 | ○    | x    | ○   |    |
|             | 9 | ○    | △    | x   |    |

由表 3 可知：於本發明的範圍內之實施例 1 至實施例 9 的塗覆有樹脂之金屬板 11，於高鏡面性、耐沸水性及加工性之 3 個項目皆得到良好的評價結果。

另一方面，作為基材樹脂層 14 的樹脂成分只用非結晶性的聚酯之比較例 1，與作為基材樹脂層 14 的樹脂成分之非結晶性的聚酯的比例較多之比較例 2 及比較例 3，於高鏡面性及加工性方面雖可得到良好的評價，惟，耐沸水性差。

又，比較例 4，與實施例 1 除了層合後的冷卻條件之外之其他條件係相同，其層合後的  $\Delta H_m$  及  $(\Delta H_m - \Delta H_c)$  兩者皆無法滿足本發明的要件，於高鏡面性及加工性方面雖可得到良好的評價，惟，耐沸水性差。

作為基材樹脂層 14 的樹脂成分為只用結晶性聚酯的均質 PBT 之比較例 6，於層合前的  $(\Delta H_m - \Delta H_c)$  的值較本發明的要件大，接近於習用的軟質氯乙烯系樹脂片材的層合溫度，且在該樹脂的熔點  $(T_m) + 30^\circ\text{C}$  以下的溫度下無法得到高鏡面性。

比較例 5，作為基材樹脂層 14 的樹脂成分之結晶性樹脂係用與比較例 6 相同者，雖為與非結晶性聚酯的摻合物組成者，惟，層合前的  $(\Delta H_m - \Delta H_c)$  的值較本發明的要件大，終究無法得到高鏡面性。

比較例 7 及比較例 8，作為基材樹脂層 14 的樹脂成分並非均質 PBT 或均質 PTT，係使用共聚合 PET，且層合溫度為樹脂的熔點以下的情況，雖可得到高鏡面性，卻無法

滿足耐沸水性。亦即，結晶化熱量  $\Delta H_c$  與結晶熔解熱量  $\Delta H_m$ ，即使可滿足  $15 < \Delta H_m$  及  $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$  的至少一方，於作為用以構成基材樹脂層 14 的結晶性聚酯系樹脂成分，在不含結晶化速度快的 PBT 系樹脂或 PTT 系樹脂的情況下，欲提高耐沸水性有困難。比較例 9，除了於塗覆有樹脂之金屬板 11 於層合後的冷卻法由水冷卻改為空氣冷卻之外係以與比較例 8 相同的條件製作，由於採用穩定的冷卻法而可促進結晶化，故耐沸水性較比較例 8 稍有改善，惟，加工性變差。

此實施形態具有下述的效果：

(1) 塗覆有樹脂之金屬板 11，於金屬板 12 的一面，介以接著劑層 13、層合著以聚酯系樹脂為主成份的基材樹脂層 14，在其上層合著印刷層 15，其上則層合有透明延伸聚酯系樹脂層 16。用以構成基材樹脂層 14 之聚酯系樹脂，於層合到金屬板 12 之前的層合片材的狀態下，經由示差掃描熱量計測定，於昇溫時可觀測到明確的結晶化波峰溫度 ( $T_c$ ) 與結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )。於以結晶化熱量作為  $\Delta H_c$  (J/g)、以結晶熔解熱量作為  $\Delta H_m$  (J/g) 之時，成立  $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 30$  之關係。

因而，基材樹脂層 14 的結晶性受到限制，雖顯示有結晶熔解波峰溫度 ( $T_m$ )，實際上在較其為低的溫度起即有熔融性，即使於未達上述  $T_m + 30^\circ\text{C}$  之金屬板 12 的表面溫度下進行層合，亦可得到高鏡面反射性。又，在向來之軟質氯乙烯系樹脂薄膜的層合時的溫度下可得到高鏡面性，故

可有效地利用既有的設備進行製造。而且，有關印刷油墨、接著劑等，亦可沿用使用於氯乙烯系樹脂者，而可降低製品成本。

(2) 基材樹脂層 14，為含有作為結晶性聚酯樹脂成分的 PBT 系樹脂，於其層合於金屬板 12 上之後的狀態下，於至少滿足  $15 < \Delta H_m$  及  $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$  中的至少一方之關係式的情況，除了優異的鏡面反射性之外，加工性與耐沸水性亦良好。因而，可適用於浴室的浴缸設備等。

(3) 基材樹脂層 14，為含有作為結晶性聚酯樹脂成分的 PTT 系樹脂，於其層合於金屬板 12 上之後的狀態下，於至少滿足  $15 < \Delta H_m$  及  $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$  中的至少一方之關係式的情況，除了優異的鏡面反射性之外，加工性與耐沸水性亦良好。因而，可適用於浴室的浴缸設備等。

(4) 由於在基材樹脂層 14 之上層合有透明延伸聚酯系樹脂層 16 之故，對於有深度的創意性之賦予、表面物性的改良、添加於聚酯系樹脂中的顏料等滲出之防止變得容易。

(5) 透明延伸聚酯系樹脂層 16 係以雙軸延伸 PET 系樹脂薄膜所形成。因而，可容易地確保透明性、平滑性及表面的耐刮傷性。又，施以所謂之逆向印刷 (back print) 可容易地形成印刷層。

(6) 由於在基材樹脂層 14 與印刷層 15 間存在有接著劑層 17 之故，基材樹脂層 14 與印刷層 15 之間的接著性較為良好。

97年7月7日修(八)正

(7) 由於基材樹脂層 14 係以經著色之聚酯系樹脂所構成，故可圖求底材的金屬板 12 之遮蔽、創意性之賦予及印刷層 15 的發色性改善等。

(8) 將層合一體化片材 S，以基材樹脂層 14 側的面作為接著面，介以接著劑層 13 層合到金屬板 12 上時，在金屬板 12 的表面溫度  $T_s(^{\circ}\text{C})$  與用以構成基材樹脂層 14 的聚酯系樹脂的結晶熔解波峰溫度  $T_m(^{\circ}\text{C})$  之間成立  $(T_m + 30) > T_s$  的關係。因而，可利用習用的層合設備容易地製造上述塗覆有樹脂之金屬板 11，並且可抑制印刷層 15 及金屬板內面塗裝的熱變色、熱褪色。

(9) 於優異的鏡面反射性之外，加工性及耐沸水性皆良好之用以構成基材樹脂層 14 的聚酯系樹脂，含有作為結晶性聚酯樹脂成分之 PBT 系樹脂或 PTT 系樹脂。因而，可滿足用以得到於優異的鏡面反射性之外、加工性及耐沸水性皆良好之塗覆有樹脂之金屬板 11 的必要條件之聚酯系樹脂，可容易地取得。

(10) 由於層合一體化片材 S 的厚度為  $50 \sim 500 \mu\text{m}$ ，故作為對金屬板 12 之保護層的性能及作為塗覆有樹脂之金屬板 11 的衝孔加工等的二次加工性之劣化可得以抑制。且，印刷層 15 的印刷圖案不易受到底材的金屬板 12 的顏色之影響。

(11) 用以構成基材樹脂層 14 的聚酯系樹脂，由於係結晶性聚酯系樹脂與非結晶性聚酯系樹脂所摻合而成者，故可滿足結晶熔解波峰溫度  $T_m$ 、結晶化熱量  $\Delta H_c$ 、結晶熔

解熱量  $\Delta H_m$  等之必要條件的聚酯系樹脂可容易取得。

(12) 於使層合一體化片材 S 層合到金屬板 12 之時的金屬板 12 的表面溫度  $T_s(^{\circ}\text{C})$ ，係設定為較用以構成基材樹脂層 14 的聚酯系樹脂的結晶熔解波峰溫度  $T_m(^{\circ}\text{C})$  為高。因而，可容易地製造耐沸水性及加工性良好的塗覆有樹脂之金屬板 11。

實施形態並非僅限定於上述者，例如，亦可具體化如下述者：

○ 用以構成基材樹脂層 14 之聚酯系樹脂，並不限於結晶性聚酯系樹脂與非結晶性聚酯系樹脂所摻合而成者，亦可使用就個別之數種的二醇成分及二羧酸成分之比例加以調整以使其可滿足上述必要的條件而作成的聚酯系樹脂。

○ 基材樹脂層 14 並非限於以顏料著色的構成，以染料著色者亦可。

○ 基材樹脂層 14 並非一定須為經著色者，未著色者亦可。

○ 透明延伸聚酯系樹脂層 16，可為自塗覆有樹脂之金屬板 11 之透明延伸聚酯系樹脂層 16 的一側能夠目視確認印刷層 15，亦可為半透明。

由上述實施形態所可掌握的發明之精神（技術思維）可記述如下：

(1) 於申請專利範圍第 4 項之發明中，上述印刷層，係經由在上述雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜上施以逆向印刷來形成。

97 7 17

(2) 於申請專利範圍第 1 至 6 項及上述技術思維中任一項之發明，用以構成上述基材樹脂層的聚酯系樹脂，係由結晶性聚酯系樹脂與非結晶性聚酯系樹脂摻合所成者。

(3) 於申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之發明，上述層合一體化片材，其厚度為  $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

(4) 於申請專利範圍第 7 項之發明中，於使上述層合一體化片材層合到上述金屬板之時之上述金屬板的表面溫度  $T_s (^\circ\text{C})$ ，係設定為較用以構成上述基材樹脂層之聚酯系樹脂的結晶熔解波峰溫度  $T_m (^\circ\text{C})$  為高。

(發明之效果)

如以上所述般，依據申請專利範圍第 1 至 6 項之發明，可於不使用軟質氯乙烯系樹脂之情況下，使其具有優異的鏡面反射性、並且可利用習用的層合設備而進行製造。又，於申請專利範圍第 2 及 3 項之發明中，於優異的鏡面反射性之外，加工性及耐沸水性皆良好。又，依據申請專利範圍第 7 項之發明，上述塗覆有樹脂之金屬板可利用習用的層合設備而可容易地製造。

### 【圖式簡單說明】

圖 1(a) 為顯示本發明之塗覆有樹脂之金屬板的基本構成之示意圖；圖 1(b) 為顯示變更例之示意圖。

(元件符號說明)

11 塗覆有樹脂之金屬板

12 金屬板

13, 17 接著劑層

I305515

97年7月17日(二)上午

JUL 17 2008  
替換頁

- 1 4            基 材 樹 脂 層
- 1 5            印 刷 層
- 1 6            透 明 延 伸 聚 酯 系 樹 脂 層
- S            作 爲 層 合 片 材 之 層 合 一 體 化 片 材

## 拾、申請專利範圍

1.一種塗覆有樹脂之金屬板，其係將包含聚對苯二甲酸丁二酯系樹脂及/或聚對苯二甲酸亞丙基酯系樹脂之基材樹脂層、印刷層、透明延伸聚酯系樹脂層依序層合一體化所成之層合片材，以上述基材樹脂層側的一面作為接著面，介以接著劑層而層合於金屬板上所構成者；其特徵在於，用以構成上述基材樹脂層之聚酯系樹脂，須滿足下述的要件：

於層合到金屬板之前的層合片材的狀態下，經由示差掃描熱量計(DSC)測定，於昇溫時可觀測到明確的結晶化波峰溫度( $T_c$ )與結晶熔解波峰溫度( $T_m$ )，以結晶化熱量作為 $\Delta H_c(J/g)$ 、以結晶熔解熱量作為 $\Delta H_m(J/g)$ 時，成立 $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 26.8$ 之關係，並且，

於層合於金屬板後的狀態下，上述結晶化熱量 $\Delta H_c$ 與上述結晶熔解熱量 $\Delta H_m$ 之間，係滿足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一方之關係式。

2.如申請專利範圍第1項之塗覆有樹脂之金屬板，其中，上述透明延伸聚酯系樹脂層係由雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜所形成。

3.如申請專利範圍第1項之塗覆有樹脂之金屬板，其中，於上述基材樹脂層與上述印刷層之間存在有接著劑層。

4.如申請專利範圍第1項之塗覆有樹脂之金屬板，其中，上述基材樹脂層係由經著色聚酯系樹脂所構成。

5.一種塗覆有樹脂之金屬板之製造方法，該金屬板係申

請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述者；其係將以聚酯系樹脂爲主成份之基材樹脂層、印刷層、透明延伸聚酯系樹脂層依序層合一體化所成之層合片材，以上述基材樹脂層側的一面作爲接著面，介以接著劑層層合於金屬板上之時，係在上述金屬板的表面溫度  $T_s(^{\circ}\text{C})$  與上述用以構成基材樹脂層的聚酯系樹脂的結晶熔解波峰溫度  $T_m(^{\circ}\text{C})$  之間成立  $(T_m + 30) > T_s$  的關係之狀態下進行層合者。