

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4244286号
(P4244286)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int.Cl.

F 1

B 32 B 15/082 (2006.01)

B 32 B 15/08

1 O 2 B

B 32 B 15/085 (2006.01)

B 32 B 15/08

1 O 3 Z

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2002-222993 (P2002-222993)

(22) 出願日

平成14年7月31日 (2002.7.31)

(65) 公開番号

特開2004-58583 (P2004-58583A)

(43) 公開日

平成16年2月26日 (2004.2.26)

審査請求日

平成17年5月19日 (2005.5.19)

前置審査

(73) 特許権者 000174862

三井・デュポンポリケミカル株式会社

東京都港区東新橋1丁目5番2号

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光

(74) 代理人 100070493

弁理士 山口 和

(72) 発明者 鈴木 幸治

千葉県市原市有秋台東1-1

審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素樹脂フィルム層(A)及び金属板(C)が、アクリル酸又はメタクリル酸を1重量%以上含有するエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体であるエチレン・極性モノマー共重合体100重量部に対し、アミノ基又はエポキシ基を含有するカップリング剤0.01~5重量部を配合したエチレン共重合体組成物層(B)を介して積層されてなる積層体。

【請求項 2】

フィルム層(A)のフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル及びポリフッ化ビニリデンから選ばれるフッ素樹脂である請求項1に記載の積層体。

【請求項 3】

エチレン共重合体組成物層(B)のエチレン・極性モノマー共重合体が、アクリル酸又はメタクリル酸を5~20重量%、不飽和カルボン酸エステル含量が0~20重量%、190~2160g荷重におけるメルトフローレートが0.1~300g/10分のエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体である請求項1又は2に記載の積層体。

【請求項 4】

エチレン共重合体組成物層(B)中に酸化防止剤、光安定剤及び紫外線吸収剤から選ば

10

20

れる少なくとも 1 種の添加剤が配合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層体からなる内外装材料。

【請求項 6】

アクリル酸又はメタクリル酸を 1 重量 % 以上含有するエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体であるエチレン・極性モノマー共重合体 100 重量部に対し、アミノ基又はエポキシ基を含有するカップリング剤 0.01 ~ 5 重量部を配合したエチレン共重合体組成物からなる、フッ素樹脂フィルムと金属板を接着するための接着剤。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐候性、耐汚染性、非粘着性、耐薬品性、層間接着強度等に優れた樹脂被覆金属板に関する。とりわけ塩ビ鋼板に代わる内外装材料として有用な樹脂被覆金属板に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

金属板の耐蝕性、意匠性、印刷性、耐指紋性、潤滑性、可撓性、加工性などを改良するために、樹脂被覆を行うことは知られている。このような樹脂被覆を施した金属板は、建築、土木、自動車、家電製品などの広い分野で使用されている。中でもポリ塩化ビニル樹脂シートを鋼板に貼り合わせた塩ビ鋼板は、意匠性の高さや加工性、耐久性の面から建築物の内装及び外装の材料として広く使用されてきた。しかしながら焼却処理時における腐食性ガス発生やダイオキシン生成の問題に端を発した脱塩ビの風潮に伴い、徐々に他製品(他構成品)への置き換えが起こっている。その中の一つが、フッ素樹脂フィルムを金属板にラミネートしたフッ素樹脂ラミネート鋼板であり、フッ素樹脂の特性、例えば耐汚染性、耐薬品性、耐傷つき性、耐候性、耐熱性などを生かし、屋外建材、内装、浴室、厨房品などへの応用が進められている。しかしながらこれらラミネート鋼板においては、ラミネート間の層間接着性、とりわけ耐水接着性、耐湿接着性、耐候接着性などが求められており、フッ素樹脂は化学的安定性が優れているゆえにこれら要請を満足させることは難しかった。

30

【0003】

従来これらの課題を解決するために、種々の接着剤を使用することが提案されている。例えばフッ素樹脂フィルムとの接着性を高めるために、フッ素樹脂を配合した接着剤を使用する方法が提案されている(例えば特開平 5 - 185556 号、同 8 - 189682 号、同 8 - 208931 号、同 9 - 136382 号などの各公報)。しかしながらこの方法では、配合するフッ素樹脂は高価であるためコスト面から好ましくない。また接着層に塩化ビニル系樹脂を用いる方法もあるが(特開平 5 - 261853 号、同 6 - 262725 号、同 10 - 323936 号などの各公報)、脱塩ビという観点からは採用することはできない。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、フッ素樹脂フィルムと金属板の接着において、塩化ビニル樹脂を使用することなく、低コストでしかも優れた性能を有する接着剤を求めて検討を行った。その結果特定のエチレン共重合体組成物を接着層として使用することが有効であることを見出すに至った。したがって本発明の目的は、耐候性、耐汚染性、非粘着性、耐薬品性、層間接着性等に優れ、建築物や車両の内外装材料として好適なフッ素樹脂フィルム被覆金属板を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、フッ素樹脂フィルム層(A)及び金属板(C)が、アクリル酸又は

50

メタクリル酸を1重量%以上含有するエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体であるエチレン・極性モノマー共重合体100重量部に対し、アミノ基又はエポキシ基を含有するカップリング剤0.01~5重量部を配合したエチレン共重合体組成物層(B)を介して積層されてなる積層体に関する。本発明はまた、このような積層体からなる内外装材料に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂被覆金属板に使用されるフッ素樹脂フィルム(A)としては、耐熱性に優れた、例えば融点が150~320、とくに160~300程度の高融点熱溶融性フッ素樹脂のフィルムであることが好ましい。このような熱溶融性フッ素系樹脂としては、例えばテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどを例示することができる。これらの中ではテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニルあるいはポリフッ化ビニリデンの使用がとくに好ましい。フッ素樹脂フィルムには、後述する各種添加剤が配合されたものであってもよい。またフッ素樹脂フィルムとしては、通常のフラットフィルムのほかに、意匠性を高めるために表面に微細な凹凸処理を施した低光沢品を使用することができる。さらにこれらフッ素樹脂フィルムのエチレン共重合体組成物層(B)との接着面には、接着性向上のための処理が施されていることが好ましい。接着性向上のための処理としては、酸化のような接着面の化学的な変化を伴うコロナ処理、プラズマ処理、ケミカルエッティング処理などの表面処理が好ましい。

【0007】

本発明の積層体に使用される金属板(C)としては、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛・アルミニウム合金メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板、冷延鋼板、チタン板などを挙げることができる。このような金属板としては、予めリン酸亜鉛処理やクロメート処理などの表面処理及び/又はプライマー処理を施されたものを使用してもよい。とくに耐蝕性の要求される用途においては、エポキシ樹脂プライマー、ポリウレタン変性エポキシ樹脂プライマー、ポリエステル樹脂プライマーなどのプライマーを使用し、プライマー塗膜が3~10μm程度となるように焼付けておいたものを使用するのが好ましい。

【0008】

本発明の積層体は、フッ素樹脂フィルム(A)と金属板(C)をエチレン共重合体組成物層(B)を介して積層させたものである。エチレン共重合体組成物(B)を構成するエチレン・極性モノマー共重合体は、エチレンと、カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸無水物、エポキシ基、水酸基及びアミノ基から選ばれる極性基を有する極性モノマーの共重合体であって、さらに他のコモノマー、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル等の(メタ)アクリル酸エステルなどの不飽和エステルが共重合されたものであってもよい。これら他のコモノマー成分は、上記共重合体における透明性、接着性等の向上や柔軟性の付与に効果的である。これら共重合体としては、ランダム共重合体であってもグラフト共重合体であってもよいが、透明性、接着性等を考慮するとランダム共重合体、あるいはランダム共重合体のグラフト共重合体を使用するのが好ましい。

【0009】

上記共重合体においては、透明性、接着性等を考慮すると、カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸無水物、エポキシ基、水酸基及びアミノ基から選ばれる極性基を有する極性モノマーの含量が1重量%以上、好ましくは2~20重量%、他のコモノマー含量が0~40重量%共重合されたものが使用される。またエチレン含量が50~98重量%、とくに

10

20

30

40

50

60～90重量%となる割合で共重合された共重合体を使用するのが好ましい。

【0010】

エチレン・極性モノマー共重合体として具体的には、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマー、エチレン・不飽和カルボン酸無水物共重合体、エチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体、エチレン・不飽和アルコール共重合体、エチレン・不飽和アミン共重合体などを挙げることができる。

【0011】

上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの不飽和カルボン酸成分として、より具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸などを例示することができるが、とりわけアクリル酸又はメタクリル酸から選ばれるものを使用するのが好ましい。上記共重合体又はそのアイオノマーは、エチレン・酢酸ビニル共重合体の場合のように、コモノマー含量の高いエチレン共重合体を使用しなくても優れた透明性を有しているという利点がある。フッ素樹脂フィルム及び金属板との接着性、耐熱性等を考慮すると、(メタ)アクリル酸含量が5～20重量%、不飽和エステル含量が0～20重量%のエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体又はそのアイオノマーを使用することが好ましく、これら共重合体又はそのアイオノマーとしてはまた、メルトフローレート(190、2160g荷重)が0.1～300g/10分、とくに1～100g/10分のものを使用するのが好ましい。尚、上述の(メタ)アクリル酸という表示は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味するものである。

【0012】

上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーとしては、その金属種として、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの多価金属などを例示することができる。このようなアイオノマーを使用する利点は、透明性が優れることであり、その中和度として例えば80%以下程度のものを使用することが望ましいが、接着性等を勘案するとあまり中和度の高いものを使用することは得策でなく、例えば中和度が60%以下、とくに30%以下程度のものを使用するのが好ましい。

【0013】

上記エチレン・不飽和カルボン酸無水物共重合体の不飽和カルボン酸無水物成分として具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸などを例示することができる。より具体的には、エチレン・不飽和エステル・無水マレイン酸ランダム共重合体、エチレン・不飽和エステルランダム共重合体の無水マレイン酸グラフト共重合体などを例示することができる。

【0014】

上記エチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体は、好ましくはエチレンとエポキシ基含有モノマーのランダム共重合体であって、任意に他のコモノマー、好ましくは上記不飽和エステルがランダム共重合されたものである。エポキシ基含有モノマーの代表例として、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルのような(メタ)アクリル酸グリシジルを例示することができる。

【0015】

上記エチレン・不飽和アルコール共重合体の不飽和アルコール成分としては、ビニルアルコールを代表例として挙げることができる。より具体的には、エチレン・酢酸ビニル共重合体を部分的にあるいは完全にケン化したものを挙げができる。また上記エチレン・不飽和アミン共重合体としては、エチレン・ビニルアミン共重合体を例示することができる。

【0016】

これらエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体以外のエチレン・極性モノマー共重合体においてもまた、加工性、強度、耐熱性等を考慮すると、190、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1～300g/10分、とくに1～100g/10分程度のものを使用するのが好ましい。これらエチレン共重合体としてメルトフロー

10

20

30

40

50

ートが低いものを使用した場合には、積層体製造時に必要以上に流れ出してバリを生じるというようなトラブルが生じ難いという利点はあるが、あまりメルトフローレートの低いものを使用すると加工性が悪くなる。一方、あまりメルトフローレートの高いものを使用すると、積層体製造時に端部からはみ出してラミネーター内に付着する量が多くなり、それを取り除く作業に手間がかかり、生産効率が悪くなる。

【0017】

このようなエチレン共重合体は、高温高圧下、各重合成分をランダム共重合したり、あるいはランダム共重合して得られる共重合体をさらに変性することにより得ることができる。

【0018】

本発明の積層体の接着層となるエチレン共重合体組成物には、エチレン・極性モノマー共重合体とともに、アミノ基又はエポキシ基を含有するカップリング剤が配合される。このようなカップリング剤は、アミノ基又はエポキシ基とともに、アルコキシ基のような加水分解可能な基を有するもので、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などがあり、とくにシランカップリング剤を使用するのが好ましい。シランカップリング剤として具体的には、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げができる。

10

【0019】

エチレン・極性モノマー共重合体として、カルボン酸、カルボン酸塩又はカルボン酸無水物から選ばれる極性基を有する極性モノマーのエチレン共重合体を使用する場合には、アミノ基またはエポキシ基のいずれの官能基を有するカップリング剤を使用しても効果的であるが、前記極性基を含有しないエポキシ基含有エチレン共重合体の場合は、アミノ基含有カップリング剤を使用し、また前記極性基を含有しない水酸基又はアミノ基含有エチレン共重合体の場合は、エポキシ基含有カップリング剤を使用することにより所望の効果を達成することができる。

【0020】

アミノ基又はエポキシ基を含有するカップリング剤の使用量は、エチレン・極性モノマー共重合体100重量部当たり、0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部の範囲である。カップリング剤の配合量が少なすぎるとフッ素樹脂系フィルムへの接着力が充分でなく、一方その配合量が多くなりすぎると加工性が悪くなるので好ましくない。またその配合量を多くしても接着力は比例的には増加しないので経済的にも過度に配合することは好ましくない。またアミノ基又はエポキシ基を含有するカップリング剤の代わりに、他のカップリング剤を使用してもフッ素系樹脂フィルムとの良好な接着力を得ることはできない。この理由として、本発明においては、エチレン・極性モノマー共重合体中の極性基とカップリング剤のアミノ基又はエポキシ基との反応が、顕著な効果を発現しているものと考えられる。このような反応を生起させるために、上記のシランカップリング剤をエチレン・極性モノマー共重合体に配合する際の混練温度を100以上に設定することが望ましい。

30

【0021】

本発明の上記エチレン共重合体組成物には、必要に応じ、種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては具体的には、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、光拡散剤、難燃剤、変色防止剤、無機充填剤などを例示することができる。この内、とくに耐候性の向上に寄与する酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの添加剤を配合しても、フッ素樹脂フィルムとの接着強度の低下は大きなものではないので、外装材料として好適な耐候性良好な積層体を得ることができる。

40

【0022】

50

酸化防止剤としては、各種フェノール系酸化防止剤を使用することができる。また光安定剤としては、各種ヒンダードアミン系光安定剤を使用することができる。また紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系などの各種紫外線吸収剤を使用することができる。これら添加剤は、好ましくは2種以上併用することが好ましい。これら添加剤の好適配合量は、上記エチレン共重合体100重量部に対し、それぞれ0.01~3重量部、とくに0.05~1重量部の範囲である。また顔料の例としては、チタンホワイト、シリカ、酸化鉄、タルク、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、金属粉などの一般顔料やストロンチウムクロメート、ジンククロメートなどの防錆顔料を例示することができる。

【0023】

10

本発明の積層体における各層の厚みは、目的とする用途によっても異なるが、例えば、フッ素樹脂フィルム層(A)が10~300μm、好ましくは20~200μm、エチレン共重合体組成物層(B)が10~1000μm、好ましくは20~200μm、金属板(C)が500~5000μm、好ましくは1000~2000μm程度とすることができる。また全体の厚みとしては、例えば600~7000μm、とくに1000~3000μm程度とすることができる。

【0024】

本発明の積層体は、予めエチレン共重合体組成物のフィルム又はシートを製造しておき、この両側にフッ素系樹脂フィルムと金属板を配して加熱圧縮によって製造する方法、フッ素系樹脂フィルムと金属板の間にエチレン共重合体組成物を溶融押出しして積層する方法、金属板の上にエチレン共重合体組成物を押出ラミネートし、そのラミネート面にフッ素樹脂塗料を塗布する方法などによって得ることができる。ラミネート時においては、エチレン共重合体組成物の温度を、例えば通常100~200程度、好ましくは120~180程度とするのが好ましい。

20

【0025】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例に用いた原料及び物性の評価方法は以下の通りである。

【0026】

30

1. 原料

(1) フッ素樹脂フィルム

エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体フィルム(厚み50μm)

貼り合わせ面にコロナ処理済

(2) エチレン・メタクリル酸共重合体(EMA A)

メタクリル酸含量15重量%、MFR 25g/10分

(3) エチレン・アクリル酸イソブチル・メタクリル酸共重合体(EiBAMA A)

アクリル酸イソブチル含量17重量%、メタクリル酸含量8重量%、MFR 55g/10分

(4) シランカップリング剤

40

SCA-1 [N-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM603 信越化学(株)製)]

SCA-2 [グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学(株)製)]

【0027】

2. 接着性評価方法

(1) フッ素樹脂フィルムとエチレン共重合体組成物層の接着強度

フッ素樹脂フィルムとアルミ板との間に、後記する方法で作成した0.5mm厚みのプレスシートを挟んで真空ラミネーター内に仕込み、160℃に温度調整したホットプレート上に載せて15分間加熱し、フッ素樹脂フィルム/プレスシート/アルミ板の積層体を作

50

成した。この積層体についてフッ素樹脂フィルムとプレスシート間の接着強度を180°剥離試験で接着強度を測定した(10mm幅当たりの接着強度)。接着強度については、以下の二つの条件でエージングした後、測定した。

条件1：接着後、23 × 50%RHで24時間保管。

条件2：85 × 85%RHで168時間保管後、23 × 50%RHで24時間保管。

【0028】

(2) エチレン共重合体組成物層と金属板の接着強度

後記する方法で作成した0.5mm厚みのプレスシートとアルミ板(0.5mm)を真空ラミネーター内に仕込み、160°に温度調整したホットプレート上に載せて15分間加熱し、プレスシート／アルミ板の積層体を作成した。この積層体についてプレスシートとアルミ板間の接着強度を180°剥離試験で接着強度を測定した(10mm幅当たりの接着強度)。接着強度については、接着後、23 × 50%RHで24時間保管後の接着強度を測定した。

【0029】

[実施例1～6]

上記材料を表1に示す割合で配合し、小型加圧ニーダーで加熱混練(混練温度160°)した後、プレス成形(成形温度160°)により、厚み0.5mmのシートを作成した。これらのシートを用いて接着性を評価した。結果を表1に示す。

【0030】

[比較例1]

EMAA単体を用いて、プレス成形(成形温度160°)により、厚み0.5mmのシートを作成した。これらのシートを用いて接着性を評価した。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

		実施例						比較 例1
		1	2	3	4	5	6	
原 料	EMAA	100	100	100	100	90	90	100
重 量	EiBAMAA					10	10	
部	SCA-1	0.05	0.1	0.5		0.1	0.1	
	SCA-2				0.1			
	耐候処方*					有		
接着強度(N/10mm)								
対ETFEフィルム	条件1	10.3	11.3	11.3	16.7	11.2	10.8	5.4
	条件2	12.8	13.2	13.7	14.2	11.8	11.8	8.8
対アルミ板		49.0	49.0	40.2	30.4	42.2	39.2	55.9

耐候処方*：酸化防止剤(商品名：イルガノックス1010、チバスペシャリティケミカルズ社製)0.1重量部、光安定剤(商品名：サノール770、三共社製)0.3重量部、紫外線吸収剤(商品名：サイアソープUV1164、サイテックインダストリ-社製)0.5重量部、紫外線吸収剤(商品名：サイアソープUV3346、サイテックインダストリ-社製)0.3重量部配合

【0032】

10

20

30

40

50

実施例と比較例を対比すれば明らかなように、シランカップリング剤を配合することにより、E T F E フィルムに対する接着強度が顕著に改善されている。その一方でアルミ板に対する接着強度は低下しているが、実用上は問題がないレベルの接着強度を有している。また実施例 5 と実施例 6 を対比すれば明らかなように、耐候処方を施しても、E T F E フィルム及びアルミ板に対する接着強度は同等である。

【0033】

【発明の効果】

本発明によれば、耐候性、耐汚染性、非粘着性、耐薬品性、層間接着強度等に優れた積層体が提供できる。またフッ素樹脂フィルムの融点以下の低温度でラミネートできるため、フッ素樹脂フィルムとして微細凹凸加工した低光沢品を使用しても、ラミネート時において、しぶ流れにより光沢が増加するようなトラブルも回避できる。このような積層体は、建築物や車両の内外装材料、例えば屋外建材、天井材、ユニットバスの水回り壁材、床材、厨房壁材など、あるいは家電製品、厨房機器などとして有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-025371(JP,A)
特開2002-127299(JP,A)
特開平09-187886(JP,A)
特開平10-337817(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00

C09J1/00-5/10,9/00-201/10