

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4631583号
(P4631583)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日(2010.11.26)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/36 (2006.01) B 3 2 B 27/36

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-220186 (P2005-220186)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成17年7月29日(2005.7.29)	(72) 発明者	山村 剛平 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開2007-30442 (P2007-30442A)	(72) 発明者	神澤 岳史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	平成19年2月8日(2007.2.8)	(72) 発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	平成20年7月24日(2008.7.24)	審査官	加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート用積層ポリエステルフィルムおよびポリエステル樹脂ラミネート金属板

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともポリエステルAからなる層を有し、該ポリエステルAが重合成分としてダイマージオールおよび/またはダイマー酸を含有し、該ダイマージオールおよび/またはダイマー酸中の二量体が22.5~78.6質量%であり、かつ結晶融解ピークが150以上180未満であり、下記式より算出されるポリエステルAの結晶化指数CIが0.1~0.7であることを特徴とするラミネート用積層ポリエステルフィルム。

$$CI = (Hm - Hc) / Hm$$

Hm：融解熱

Hc：結晶化熱

【請求項2】

ポリエステルAのガラス転移点が20以下である、請求項1記載のラミネート用積層ポリエステルフィルム。

【請求項3】

ポリエステルAの基材との貼り合わせ面とは反対側に、ポリエステルAとは異なる、ポリエステルBからなる層を有し、該ポリエステルBのガラス転移点が20以上である、請求項1または2のいずれか記載のラミネート用積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】

隣り合うポリエステルBからなる層の厚みT_BとポリエステルAからなる層の厚みT_Aとの比T_B/T_Aが1~5である、請求項3記載のラミネート用積層ポリエステルフィルム

。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のラミネート用積層ポリエステルフィルムが金属板の少なくとも一部を被覆してなることを特徴とするポリエステル樹脂ラミネート金属板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はラミネート用積層ポリエステルフィルムおよびポリエステル樹脂ラミネート金属板に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、ラミネート金属板には、耐候性・加工性に優れ、価格が低廉なことから塩化ビニルフィルムが広範な分野で利用されてきた。しかし環境保護への観点から、塩化ビニルに代わるポリマーとして塩素を含有しないポリエステルを採用するラミネート用フィルムが開発されてきた。また、可塑剤のブリードアウトの問題を解消するべく、共重合ポリエステルを採用するラミネート用フィルムが開発されてきた。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、酸成分がテレフタル酸/ダイマー酸、ジオール成分がエチレングリコール/ブタンジオールであるポリエステル組成物からなるフィルムが開示されている。

20

【0004】

また例えば特許文献 2, 3 には、ポリエステルの 2 層構成よりなり、ラミネート面に脂肪族ジカルボン酸を含む複合フィルムが開示されている。

【0005】

また例えば特許文献 4 には、結晶化指数を規定し、さらに融点調整した 2 層で構成されるポリエステル複合フィルムが開示されている。

【0006】

また例えば特許文献 5 には、融点調整した 3 層で構成されるポリエステル複合フィルムが開示されている。

【0007】

30

しかしながら、これらのポリエステルフィルムでは、金属板への熱ラミネートの際に比較的高温で処理する必要があった。例えば、特許文献 2 では樹脂の融点自体が高いため、金属板を 220 に予熱しており、特許文献 3、5 では 230 で接着させている。高温での熱ラミネートでは、アバタ欠陥と呼ばれる気泡がフィルム中に発生し、ラミネート後の金属板の意匠性が悪化する場合がある。

【特許文献 1】特開 2001 - 329056 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 260295 号公報

【特許文献 3】特許第 3304003 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 329055 号公報

【特許文献 5】特許第 3304000 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで本発明は、アバタ欠陥の発生しない低温下でのラミネートでも十分な密着性が確保でき、かつ、耐傷性、成形加工性に優れたラミネート用積層ポリエステルフィルム、ひいては耐傷性、意匠性に優れたポリエステル樹脂ラミネート金属板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち本発明は、少なくともポリエステル A からなる層を有し、該ポリエステル A が

50

重合成分としてダイマージオールおよび/またはダイマー酸を含有し、該ダイマージオールおよび/またはダイマー酸中の二量体が22.5～78.6質量%であり、かつ結晶融解ピークが150以上180未満であり、下記式より算出されるポリエステルAの結晶化指数CIが0.1～0.7であることを特徴とするラミネート用積層ポリエステルフィルム。

$$CI = (Hm - Hc) / Hm$$

Hm：融解熱

Hc：結晶化熱

である。

【0010】

また本発明は、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムが金属板の少なくとも一部を被覆してなることを特徴とするポリエステル樹脂ラミネート金属板である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低温ラミネート性、耐傷性、成形加工性に優れるラミネート用積層ポリエステルフィルム、ひいては耐傷性、意匠性に優れたポリエステル樹脂ラミネート金属板を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

ポリエステルは通常、グリコール成分と酸成分とからなるが、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAは、グリコール成分や酸成分として、芳香族成分や、脂肪族成分および/または脂環族成分を含んで構成されていることが好ましい。これらの成分を適宜組み合わせることにより、後述するガラス転移点、結晶融解ピーク、結晶化指数等を所望の範囲内に制御することができる。

【0013】

芳香族成分としては主に芳香族ジカルボン酸残基が挙げられ、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体から形成することができる。芳香族ジカルボン酸として具体的には例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタレン2,7-ジカルボン酸、ナフタレン1,5-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸等を用いることができる。なかでも、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそのエステル形成誘導体が好ましい。また、これらの芳香族ジカルボン酸成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0014】

本発明において「脂肪族成分および/または脂環族成分」とは、脂肪族成分と脂環族成分とのいずれか一方のみを含んでいてもよいし、脂肪族成分と脂環族成分との両方を含んでいてもよいことを意味する。

【0015】

脂肪族成分および/または脂環族成分は、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAが、金属とのラミネート性に優れ、また本発明のポリエステル樹脂ラミネート金属板が成形加工性に優れたものであることに資する。かかる点から、脂肪族成分および/または脂環族成分としては、炭素数4以上のものであることが好ましく、より好ましくは10以上である。

脂肪族成分としては例えば、下記式で示される炭素数10～30の不飽和脂肪酸から誘導されるものが好ましく、主としてその二量化により得られる二量化脂肪酸もしくはそのエステル形成誘導体、または、それらを還元して得られるジオールから形成されることが好ましい。



上記中のRは、水素原子またはアルキル基を表し、mは1～25の整数、kは1～5の整

10

20

30

40

50

数、 n は 0 ~ 25 の整数である。また、 m 、 k および n は、

$$8m + 3k + n = 28$$
 の関係式を満足する。

【0016】

より具体的には、上記式において炭素数 18 にあたる不飽和脂肪酸であるリノール酸やリノレイン酸等を二量化して得られるダイマー酸およびそのエステル形成誘導体や、それらを水素添加により還元して得られるダイマージオールおよびそのエステル形成誘導体が好ましい。

【0017】

ダイマー酸、ダイマージオールの市販品としては例えば、ユニケマ・インターナショナル社の“PRIPOLE”等が挙げられる。例えば、ダイマー酸としてはPRIPOLE1025、ダイマージオールとしてはPRIPOLE2033などがある。

【0018】

脂肪族成分および/または脂環族成分の二量化反応前の単量体としては、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

二量化反応においては、通常二量体とともに三量体も生成するので、二量化反応により得られるものの中には、二官能体、三官能体及び未反応の単官能体が含まれている可能性があることになる。

ただし、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAは、脂肪族成分および脂環族成分のうち、不飽和脂肪酸から誘導される成分について、二官能体が 22.5 ~ 78.6 質量%、三官能体が 85 ~ 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは二官能体が 70 ~ 78.6 質量%、三官能体が 30 ~ 0 質量%である。二量体を 22.5 ~ 78.6 質量%、あるいは、三量体を 85 質量%以下とすることで、共重合ポリエステル製造時の反応性が低下して重合度が上がり難くなるのを防ぎ、機械特性を維持できる。

【0019】

二量化反応により、脂肪族成分および/または脂環族成分には、不飽和結合が生成されるが、特に耐熱性や耐候性や透明性が要求される場合には、水素添加により不飽和結合をなくしたものをを用いることが好ましい。

【0020】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAにおける脂肪族成分および/または脂環族成分は、上記の不飽和脂肪酸から誘導される成分の他、脂肪族ジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、またはそれらのエステル誘導体等、脂環族ジカルボン酸として、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、またはそれらのエステル誘導体等が挙げられる。

【0021】

また、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAにおけるグリコール成分としては、上述のジオール成分の他、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ペンチルグリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,3-シクロブタンジオール、1,3-シクロブタンジメタノール、1,3-シクロペンタンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、スピログリコール、またはビスフェノールA、ビスフェノールSおよびそれらのエチレンオキシド付加物

10

20

30

40

50

、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0022】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAは、上記成分の他に、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を共重合してもよい。共重合成分としては例えば、芳香族トリカルボン酸として、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメシン酸等、またはそれらのエステル誘導体、ヒドロキシカルボン酸成分としてp - オキシ安息香酸、p - ヒドロキシメチル安息香酸、またはそれらのエステル誘導体等が挙げられる。

【0023】

また本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAには、
本発明の目的を損なわない範囲で他の成分からなる樹脂を混合してもよい。2種以上のポリマーを使用する場合は、溶融粘度を調整するために、あるいは、フィルムの透明性を向上させるために、相溶化剤を含有することが好ましい。相溶化剤としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジル、フタル酸ジグリシジル、ビスフェノールSジグリシジリエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジリエーテル等の多官能エポキシ化合物、1,4 - フェニレンビスオキサゾリン、1,3 - フェニレンビスオキサゾリン等の多官能オキサゾリン化合物、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸等の各種脂肪酸とポリエーテルオールとの各種エステル化合物等が挙げられるが、なかでも、ビスオキサゾリンを用いるのが好ましい。相溶化剤のポリエステル樹脂組成物に対する含有量は、所望の溶融粘度となるように調整すればよいが、通常0.1 ~ 5質量%が適
当である。

【0024】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルAの金属との貼り合わせ面とは反対側に、ポリエステルAとは異なる、ポリエステルBからなる層を有し、該ポリエステルBのガラス転移点が20 以上であることが好ましい。ガラス転移点が20 未満であると、フィルムの耐傷性が不十分となることがある。

【0025】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルBは、耐熱性、耐薬品性、耐傷性を付与する観点から、芳香族ポリエステルであることが好ましい。

【0026】

ポリエステルBの具体例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。またこれらの芳香族ポリエステルは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0027】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、粒子を含有することも好ましい。含有させる粒子の種類としては、無機粒子、有機粒子、架橋高分子粒子、重合系内で生成させる内部粒子などを挙げることができる。

【0028】

無機粒子としては例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の各種炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の各種硫酸塩、カオリン、タルク等の各種複合酸化物、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の各種リン酸塩、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の各種酸化物、フッ化リチウム等の各種塩等からなる微粒子を使用することができる。

【0029】

有機粒子としては例えば、シュウ酸カルシウムや、カルシウム、バリウム、亜鉛、マンガ
ン、マグネシウム等のテレフタル酸塩などからなる微粒子を使用することができる。

【0030】

10

20

30

40

50

架橋高分子粒子としては例えば、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体からなる微粒子が挙げられる。また、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの微粒子も好ましく使用される。

【0031】

重合系内で生成させる内部粒子としては例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等と、リン化合物とをポリエステル反応系内に添加することにより生成される粒子が挙げられる。

【0032】

これらの粒子は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】

ポリエステルフィルムの機械的特性の観点から、かかる粒子の添加量は、0.01~10質量%が好ましく、さらに好ましくは0.02~1質量%である。また、添加する粒子の平均粒子径は、好ましくは0.001~10 μm であり、さらに好ましくは0.01~2 μm である。粒子の添加量を0.01質量%以上、または、平均粒子径を0.001 μm 以上とすることで、フィルム表面の滑りを良好なものとし、製膜性や取り扱い性を良好なものとする事ができる。また、粒子の添加量を1質量%以下、または、平均粒子径を10 μm 以下とすることで、フィルムの透明性の低下を防ぐことができる。

【0034】

また本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、本発明の効果を損なわない程度に、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、粘着性付与剤、脂肪酸エステル、ワックス等の有機滑剤またはポリシロキサン等の消泡剤、顔料または染料等の着色剤、等の添加剤を含有していてもよい。

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAは、ガラス転移点が20以下であることが好ましい。より好ましくは15未満、さらにより好ましくは10未満である。ポリエステルAのガラス転移点を20以下とすることで、金属とのラミネート性、ラミネート後の成形加工性に優れたラミネート用フィルムとすることができる。

【0035】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAは、結晶融解ピークが150以上180未満である。結晶融解ピークが150未満である場合、ラミネート工程などでフィルムの耐熱性が不十分となり、結晶融解ピークが高すぎる場合、低温ラミネート性やラミネート後の成形加工性が不十分となる。

結晶融解ピーク温度は、脂肪族成分および/または脂環族成分の種類と含有量により制御することができる。その他には、脂肪族成分および/または脂環族成分のモノマーの炭素数を増減することで制御できる。

【0036】

また、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルAは、下記式より算出される結晶化指数CIが0.1~0.7であることが必要であり、好ましくは0.15~0.65、より好ましくは0.2~0.6である。

$$CI = (Hm - Hc) / Hm$$

ただし、

Hm：融解熱

Hc：結晶化熱

である。

【0037】

結晶化指数CIが0.1未満であると、熱ラミネート後の冷却過程で、フィルムの白化の原因となる粗大結晶ができやすく、金属板の意匠性が悪化する。一方、結晶化指数CIが0.7を超えると、熱ラミネート後の冷却過程でのフィルムの結晶化が速すぎて、金属

10

20

30

40

50

との接着性が弱くなり、成形加工性も不十分となる。結晶化指数C Iは、ポリエステルを構成する各種のモノマーを適宜選択することにより制御することができる。

【0038】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムの構成としては、ポリエステルA / ポリエステルBの2層としてもよいし、金属板とポリエステルAとの間、ポリエステルAとポリエステルBとの間およびポリエステルBの外側のいずれかに他の層を設けた多層構成としてもよい。当該他の層としては例えば、易滑性、接着性、粘着性、耐熱性、耐候性、耐傷性等を付与するための層や、意匠性を付与するための絵柄などが入った印刷層や、フィルム表面保護のためのハードコート層等を挙げることができる。

【0039】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。延伸フィルムとする場合は、フィルムの長手方向、幅方向のいずれかの方向に延伸した一軸延伸フィルムであってもよいし、フィルムの長手方向、幅方向の両方向に延伸した二軸延伸フィルムであってもよい。

【0040】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムの厚みは、使用する用途に応じて自由にとることができる。通常0.5 ~ 1000 μmの範囲が好ましく、製膜安定性の面から好ましくは1 ~ 500 μm、より好ましくは5 ~ 200 μmである。また、各層の厚み比は任意に設定できる。

【0041】

ポリエステルBからなる層の厚み T_B とポリエステルAからなる層の厚み T_A との比 T_B / T_A は1 ~ 5であることが好ましく、さらに好ましくは2 ~ 4である。 T_B / T_A が1未満では、フィルムの耐傷性が不十分な場合がある。また、 T_B / T_A が5を超えると、低温ラミネート性に劣ることがある。

【0042】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、コロナ放電処理などの表面処理が施されていることも好ましい。当該処理が施されていることにより、さらなる接着性の向上や印刷性の向上を図ることができる。

【0043】

次に、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムおよび本発明のポリエステル樹脂ラミネート金属板を製造する方法を、ポリエステルAとポリエステルBの2層フィルムの場合を例に、具体的に説明する。

【0044】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを形成するポリエステルの製造する方法としては例えば、前述のような各成分のモノマーあるいはオリゴマーを含む組成物から直接共重合してもよい。また、2種類以上の重合体を押出機内で均一に混練して共重合させる方法でもよい。例えば、脂肪族成分および/または脂環族成分を高濃度で含有する共重合ポリエステルをマスターチップとして、他の芳香族ポリエステルとを混練する方法でもよい。

【0045】

ポリエステルの重合前あるいは重合後に用途に応じて前述のような各種の粒子や添加剤を加え、得られたポリエステルあるいはその樹脂組成物であるポリエステルAとポリエステルBを独立した別々の押出機に供給し、熔融粘度に応じて150 ~ 300 で熔融し、ダイ外またはダイ内で2層化し、例えばTダイ法によりスリット状の口金から冷却キャストリングドラム上にシート状に押し出し、未延伸フィルムとすることができる。シート状に押し出した場合、急冷時に静電印加密着法またはタッチロールキャスト法を用いることができ、特に静電印加密着法によると厚みの均一な未延伸フィルムを得ることができる。

【0046】

延伸フィルムを得る場合は、未延伸フィルムを次いで延伸装置に送り、一軸延伸する方法、同時二軸延伸する方法、または逐次二軸延伸する方法などで延伸される。逐次二軸延

10

20

30

40

50

伸の場合、その延伸順序は、フィルムを長手方向次いで幅方向の順でもよいし、またはこの逆の順としてもよい。さらに、逐次二軸延伸においては、長手方向および/または幅方向の延伸を2回以上行ってもよい。

【0047】

延伸手段としては、ロール延伸、テンター延伸等を採用することができる。

【0048】

フィルムの長手方向および幅方向の延伸倍率は、柔軟性、加工性、蒸着適性などの所望の特性に応じて設定することができるが、厚み斑を防ぐ上で好ましくは1.5～6.0倍である。延伸温度は、フィルムを構成する全てのポリエステルガラス転移温度以上、融点マイナス20以下の範囲であればよく、より具体的に好ましくは20～160である。

10

【0049】

さらに、フィルムには延伸後に熱処理を行うことができる。かかる熱処理温度は、フィルムを構成する全てのポリエステルの融点以下であればよい。かかる熱処理は、フィルムを長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。

【0050】

また製膜時のフィルム形状は、上記のようなフラット状の他、チューブ状等でもよい。

【0051】

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、金属との熱ラミネートによる貼り合わせ方法においてその特徴を特に顕著に発揮する。ただし、押出ラミネート、接着剤によるラミネートなどの方式を除外するものではない。

20

【0052】

本発明のポリエステル樹脂ラミネート金属板は、本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを金属板の表面の少なくとも一部、例えば片面にラミネートして得られる。具体的なラミネート例としては、ポリエステルAが溶融もしくは半溶融しうる温度に加熱した金属板の表面にフィルムを接触させ、かかる状態でニップロール間を通過させる。ついで必要に応じてポリエステルAの融点以上で加熱することで熱処理を行い、その後、急冷するという工程でラミネートさせる。

本発明のポリエステル樹脂ラミネート金属板は、特に、建材、家電、容器などに好適に用いることができる。

30

【実施例】

【0053】

[評価・測定方法]

(1) 結晶融解ピーク

示差走査熱量計としてセイコーインスツルメンツ社製DSC(RDC220)、データ解析装置として同社製ディスクステーション(SSC/5200)を用いた。試料5mgをアルミニウム製受皿にセットし、窒素ガスを流量40mL/minで流入させながら25から昇温速度20/分で280まで昇温したときの結晶の融解ピーク温度をJIS K 7121-1987 9.1に準じて求め、結晶融解ピークとした。

【0054】

40

(2) ガラス転移点、結晶化指数(CI)

上記(1)の操作に引き続き、同試料を液体窒素で急冷し、再び窒素ガスを流量40mL/minで流入させながら25から昇温速度20/分で280まで昇温し、JIS K 7121-1987 9.3に準じてガラス転移点を求めた。また、当該再昇温過程において、結晶化熱(Hc)および融解熱(Hm)をJIS K 7122-1987 9に準じて求め、下記式より結晶化指数を算出した。

$CI = (Hm - Hc) / Hm$ 。

【0055】

(3)ポリエステルの組成分析

ポリエステルをアルカリにより加水分解し、酸成分とグリコール成分をそれぞれ単離し

50

、各成分を、高速液体クロマトグラフィー（東ソー（株）社製HLC-8220）またはガスクロマトグラフィー（島津製作所社製14A）により定量分析し、各成分のピーク面積より組成比を求めた。尚、高速液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーとの併用については、主として高速液体クロマトグラフィーを用い、比較的分子量の成分についてはガスクロマトグラフィーも用いた。

【0056】

（4）脂肪族あるいは脂環族成分中の一官能体、二官能体、三官能体の組成比

高速液体クロマトグラフィー（東ソー（株）社製HLC-8220）により定量分析し、各成分のピーク面積より組成比を求めた。

【0057】

（5）低温ラミネート性

設定温度に加熱した金属ロールとゴムロールとの間を、試料とするフィルムと、金属ロールと同温度に加熱した厚さ0.5mmの亜鉛めっき鋼板とをポリエステルA側が鋼板と接触するように重ね合わせ、圧力2.0MPaで通過させた。通過してできた評価用の樹脂ラミネート金属板のおもて面（ラミネートフィルム層側）に、かみそり刃にて5mm間隔で#型にクロスカットを入れた。このクロスカット部位をエリクセン試験機で直径30mm、深さ7mmまでラミネートの裏面（金属板側）から表面方向に押し出して、金属板とフィルム層の間の剥離の有無を調べ、以下の基準で評価した。

：180 のラミネートで剥離無し。

：180 のラミネートで剥離有り、200 のラミネートで剥離無し。

x：200 のラミネートで剥離有り。

【0058】

（6）ラミネート金属板の成形性

上記（5）と同様の評価用の樹脂ラミネート金属板を、0T、1T、2TのT字曲げ試験を行い、目視により加工部のフィルムクラック有無を調べ、以下の基準で評価した。

：全ての加工においてクラック無し。

：2Tでクラック有り、0T、1Tでクラック無し。

x：0Tまたは1Tにおいてもクラック有り。

【0059】

（7）ポリエステルの固有粘度

JIS K 7367-1に準じて、ポリエステルの試料2gをo-クロロフェノール25mlに溶解し、25において測定した。

【0060】

[実施例1]

（ポリエステルAの合成）

下記の原料およびテトラブチルチタネート0.05質量部を反応槽に入れ、常圧下、最終温度210でエステル化反応を留出物（H₂O）が理論量だけ出るまで行った。この反応生成物を重合釜に移行後、テトラブチルチタネート0.05質量部を添加し、1torr以下まで徐々に減圧、最終温度240で重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを合成した。

テレフタル酸

：56質量部

ダイマー酸を含むユニケマ・インターナショナル社製“PRIPOL1025”（単量体2.2%、二量体78.6%、三量体19.2%）

：34質量部

エチレングリコール

：20質量部

1,4-ブタンジオール

：43質量部

得られたポリエステルの組成は、

10

20

30

40

50

酸成分が、テレフタル酸残基 85 モル%、ダイマー酸残基 15 モル%、グリコール成分が、エチレングリコール残基 40 モル%、1,4-ブタンジオール残基 60 モル%であった。

【0061】

(ポリエステルBの合成)

下記の原料およびテトラブチルチタネート 0.05 質量部を反応槽に入れ、常圧下、最終温度 240 でエステル化反応を留出物 (H₂O) が理論量だけ出るまで行った。この反応生成物を重合釜に移行後、テトラブチルチタネート 0.05 質量部を添加し、1 torr 以下まで徐々に減圧、最終温度 245 で重縮合反応を行い、固有粘度 0.92、融点 220 のポリブチレンテレフタレート (PBT) を得た。

テレフタル酸

: 76 質量部

1,4-ブタンジオール

: 61 質量部。

【0062】

(製膜)

前記ポリエステルAとポリエステルBとを別々のベント式異方向二軸押出機 (ベント部 3ヶ所、L/D = 4.2) で熔融させ、真空ベント部および短管を通過させた。この熔融体をダイ内で合流させた後、スリット状のダイからシート状に押し出し、静電印加方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し、厚み 74 μm (ポリエステルA: 25 μm、ポリエステルB: 49 μm) の未延伸フィルムを得た。

【0063】

得られた積層フィルムは低温ラミネート性、ラミネート金属板の成形性ともに良好であった。

【0064】

[比較例1]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

テレフタル酸

: 56 質量部

ダイマー酸 (単量体 2.2%、二量体 78.6%、三量体 19.2%)

: 34 質量部

1,3-プロパンジオール

: 36 質量部

1,4-ブタンジオール

: 29 質量部

得られた積層フィルムは、実施例1と比べて若干低温ラミネート性に劣るものであった。しかし、ラミネート金属板の成形性は良好であった。

【0065】

[実施例2]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

テレフタル酸

: 56 質量部

ダイマー酸 (単量体 3.8%、二量体 22.5%、三量体 73.7%)

: 34 質量部

エチレングリコール

: 20 質量部

1,4-ブタンジオール

: 43 質量部
得られた積層フィルムは、低温ラミネート性、ラミネート金属板の成形性ともに良好であった。

【0066】

[比較例2]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

テレフタル酸

: 56 質量部

二酸化脂肪酸(炭素数44)(単量体0.5%、二量体99.0%、三量体0.5%)

10

: 41 質量部

エチレングリコール

: 10 質量部

1,4-ブタンジオール

: 58 質量部

得られた積層フィルムは、若干低温ラミネート性に劣るものであった。しかし、ラミネート金属板の成形性は良好であった。

【0067】

[実施例3]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

20

テレフタル酸

: 66 質量部

ダイマージオール(単量体2.2%、二量体78.6%、三量体19.2%)

: 65 質量部

エチレングリコール

: 17 質量部

1,4-ブタンジオール

: 36 質量部

得られた積層フィルムは、低温ラミネート性、ラミネート金属板の成形性ともに良好であった。

30

【0068】

[比較例3]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用い、ポリエステルBとして下記の手順で合成したPPT(ポリプロピレンテレフタレート)を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

【0069】

(ポリエステルA)

テレフタル酸

: 56 質量部

40

ダイマー酸(単量体2.2%、二量体78.6%、三量体19.2%)

: 34 質量部

シクロヘキサンジメタノール

: 35 質量部

1,4-ブタンジオール

: 50 質量部。

【0070】

(ポリエステルBの合成)

下記の原料およびテトラブチルチタネート0.05質量部を反応槽に入れ、常圧下、最終温度250でエステル化反応を留出物(H₂O)が理論量だけ出るまで行った。この

50

反応生成物を重合釜に移行後、テトラブチルチタネート 0.05 質量部を添加し、1 torr 以下まで徐々に減圧、最終温度 260 で重縮合反応を行い、固有粘度 0.95、融点 230 のポリプロピレンテレフタレート (PPT) を得た。

テレフタル酸

: 76 質量部

1,3-プロパンジオール

: 52 質量部

得られた積層フィルムは、若干ラミネート金属板の成形性に劣るものであった。しかし、良好な低温ラミネート性を示した。

【0071】

[比較例 4]

ポリエステル A の合成において下記の原料を用い、ポリエステル B として下記の手順で合成した PET/I (ポリエチレンテレフタレートイソフタレート共重合体) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。

【0072】

(ポリエステル A)

2,6-ナフタレンジカルボン酸

: 70 質量部

ダイマー酸 (単量体 0.5%、二量体 99.0%、三量体 0.5%)

: 45 質量部

エチレングリコール

: 10 質量部

1,4-ブタンジオール

: 58 質量部。

【0073】

(ポリエステル B の合成)

下記の原料およびテトラブチルチタネート 0.05 質量部を反応槽に入れ、常圧下、最終温度 250 でエステル化反応を留出物 (H₂O) が理論量だけ出るまで行った。この反応生成物を重合釜に移行後、テトラブチルチタネート 0.05 質量部を添加し、1 torr 以下まで徐々に減圧、最終温度 260 で重縮合反応を行い、固有粘度 0.65、融点 230 のポリエチレンテレフタレートイソフタレート共重合体 (PET/I) を得た。

テレフタル酸

: 68 質量部

イソフタル酸

: 8 質量部

エチレングリコール

: 28 質量部

得られた積層フィルムは、若干ラミネート金属板の成形性に劣るものであった。しかし、良好な低温ラミネート性を示した。

【0074】

[比較例 5]

ポリエステル A の合成において下記の原料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。

テレフタル酸

: 56 質量部

ダイマー酸 (単量体 2.2%、二量体 78.6%、三量体 19.2%)

: 34 質量部

1,4-ブタンジオール

: 72 質量部

10

20

30

40

50

得られた積層フィルムは、結晶化指数が本発明の範囲の上限を上まわっており、低温ラミネート性が不十分であった。

【0075】

[比較例6]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

テレフタル酸

: 55質量部

ダイマー酸(単量体2.2%、二量体78.6%、三量体19.2%)

: 38質量部

1,3-プロパンジオール

: 61質量部

得られた積層フィルムは、結晶融解ピーク値が本発明の範囲の上限を上まわっており、低温ラミネート性が不十分であった。

【0076】

[比較例7]

ポリエステルAの合成において下記の原料を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

テレフタル酸

: 65質量部

ダイマー酸(単量体2.2%、二量体78.6%、三量体19.2%)

: 5質量部

エチレングリコール

: 10質量部

1,4-ブタンジオール

: 58質量部

得られた積層フィルムは、結晶融解ピーク値が本発明の範囲の上限を上まわっており、低温ラミネート性、ラミネート金属板の成形性ともに不十分であった。

【0077】

各実施例・比較例において得たポリエステルAの組成および物性を表1に示す。

【0078】

10

20

30

【表 1】

【表 1】

表 1

ポリエス テルA	繰り返し単位			脂肪族あるいは脂環族成分			ガラス転移 点(°C)	結晶融解 ピーク(°C)	結晶化 指数(CI)	
	酸成分		グリコール成分	組成比(質量%)						
	種類	組成比 (mol%)	種類	組成比 (mol%)	単量体	二量体				三量体
実施例1	TPA	85	EG	40	2.2	78.6	19.2	-1	165	0.39
	DA	15		60						
比較例1	TPA	85	PG	60	2.2	78.6	19.2	-2	130	0.10
	DA	15		40						
実施例2	TPA	85	EG	40	3.8	22.5	73.7	5	160	0.31
	DA	15		60						
比較例2	TPA	85	EG	20	0.5	99.0	0.5	-8	180	0.40
	C44	15		80						
実施例3	TPA	100	EG	35	2.2	78.6	19.2	-3	160	0.35
	-	-		50						
	-	-		15						
比較例3	TPA	85	BG	70	2.2	78.6	19.2	10	140	0.51
	DA	15		30						
比較例4	NDC	80	EG	20	0.5	99.0	0.5	5	175	0.52
	DA	20		80						
比較例5	TPA	85	BG	100	2.2	78.6	19.2	-11	185	0.72
	DA	15		-						
比較例6	TPA	83	PG	100	2.2	78.6	19.2	-2	195	0.46
	DA	17		-						
比較例7	TPA	98	EG	20	2.2	78.6	19.2	50	200	0.55
	DA	2		80						

【0079】

表 1 において、

- TPA : テレフタル酸残基
 DA : ダイマー酸残基(炭素数36)
 C44 : 二量化脂肪酸残基(炭素数44)
 NDC : 2,6-ナフタレンジカルボン酸残基
 EG : エチレングリコール残基

10

20

30

40

50

P G : 1, 3 - プロパンジオール残基

B G : 1, 4 - ブタンジオール残基

D D O : ダイマージオール残基 (炭素数 3 6)

C H D M : 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基 (炭素数 8)。

【 0 0 8 0 】

各実施例・比較例において得た積層フィルムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表2】

【表2】

表2

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ポリエステルB	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT	PET/1	PBT	PBT	PBT	PBT
フィルム 厚み[μm](B/A)	49/25	51/24	52/25	53/19	50/22	55/24	51/20	48/26	53/20	54/19
特性 厚み比(T _B /T _A)	2.0	2.1	2.1	2.8	2.3	2.3	2.6	1.8	2.7	2.8
低温ラミネート性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	×	×	×
ラミネート金属板の成形性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×

【産業上の利用可能性】

【0082】

10

20

30

40

50

本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムは、主に金属板にラミネートして用いるのに好適であるが、被ラミネート体が金属板に限られるものではない。

【 0 0 8 3 】

また本発明のラミネート用積層ポリエステルフィルムを用いてなる、本発明のポリエステル樹脂ラミネート金属板は、エンボス加工や、折り曲げ加工などに適しているため、建材、家電、容器などに好ましく用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 9 6 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 3 / 0 6 8 4 9 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 2 - 1 6 6 5 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 0 9 7 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 4 6 9 6 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 3 8 6 9 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0