

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-186561

(P2017-186561A)

(43) 公開日 平成29年10月12日(2017. 10. 12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E S	4 F 0 0 6
C 0 8 J	7/04	(2006.01)	C 0 8 J	7/04	B	4 F 0 7 1
B 3 2 B	27/32	(2006.01)	B 3 2 B	27/32	E	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-75071 (P2017-75071)	(71) 出願人	597021842
(22) 出願日	平成29年4月5日(2017. 4. 5)		サンアロマー株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-75628 (P2016-75628)		東京都品川区東品川二丁目2番24号
(32) 優先日	平成28年4月5日(2016. 4. 5)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100106208
			弁理士 宮前 徹
		(74) 代理人	100120112
			弁理士 中西 基晴
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子
		(74) 代理人	100108899
			弁理士 松本 謙

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンシートおよびその成形体ならびにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた機械的特性を有するポリプロピレンシートを提供する。

【解決手段】 $150\mu\text{m}$ 以上の厚みを有するポリプロピレンシートであって、シートの面内方向にX線を入射して測定した配向度Aが最大となる面内方向をX方向、これに直交する面内方向をY方向、シート面に垂直な方向をZ方向とすると、X方向にX線を入射して測定した配向度 A_x が85%以上、Y方向にX線を入射して測定した配向度 A_y が80%以上であり、Z方向にX線を入射して測定した配向度の目安である強度の最大値 $I_{Z^{\text{max}}}$ と最小値 $I_{Z^{\text{min}}}$ との比 $I_{Z^{\text{max}}}/I_{Z^{\text{min}}}$ が5.0未満であり、Z方向にX線を入射して測定したb軸配向の程度 K_b が0.30以下であり、X方向にX線を入射して得られる小角X線散乱の2次元プロファイルから求められる積分強度 S_X^V と S_X^L との比 S_X^V/S_X^L が1.20以下である、シート。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

150 μm 以上の厚みを有するポリプロピレンシートであって、
 シートの面内方向にX線を入射して測定した配向度Aが最大となる面内方向をX方向、
 これに直交する面内方向をY方向、シート面に垂直な方向をZ方向とするとき、
 X方向にX線を入射して測定した配向度 A_x が85%以上、Y方向にX線を入射して測定した配向度 A_y が80%以上であり、
 Z方向にX線を入射して測定した強度の最大値 $I_{Z^{\text{max}}}$ と最小値 $I_{Z^{\text{min}}}$ との比 $I_{Z^{\text{max}}} / I_{Z^{\text{min}}}$ が5.0未満であり、
 Z方向にX線を入射して測定したb軸配向の程度 K_b が0.30以下であり、
 X方向にX線を入射して得られる小角X線散乱の2次元プロファイルから求められる積分強度 S_x^V と S_x^L との比 S_x^V / S_x^L が1.20以下である、シート。

10

【請求項 2】

前記シートの表面から厚み方向に30%の範囲を表層部、それ以外をコア部とするとき、
 、
 当該表層部における A_x と当該コア部における A_x との比が0.90～1.10である
 、
 請求項1に記載のシート。

【請求項 3】

表面に酸素含有官能基を有する、請求項1または2に記載のシート。

20

【請求項 4】

150 μm 未満の厚みを有する二軸延伸ポリオレフィンフィルムを準備する工程、および
 複数の当該フィルムを加熱融着して積層する積層工程を含む、請求項1または2に記載のシートの製造方法であって、
 前記加熱融着して積層する工程の樹脂温度 T_r ($^{\circ}\text{C}$) が以下の条件を満たす、
 $T_r \leq T_m + 9^{\circ}\text{C}$
 (T_m は、DSCを用いて、30 $^{\circ}\text{C}$ から230 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定して得た前記フィルムの融点である)

30

製造方法。

【請求項 5】

前記 T_r が $T_r \leq T_m + 7^{\circ}\text{C}$ を満たす、請求項4に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記積層工程が、複数の前記フィルムと、表面に酸素含有官能基を有するポリプロピレンフィルムとを、当該官能基含有フィルムが最外層になるようにして加熱融着して積層する工程を含む、請求項4または5に記載の製造方法。

【請求項 7】

請求項1～3のいずれかに記載のシートを用いて作製された成形体。

【請求項 8】

請求項3に記載のシートの上に塗膜を有する、塗装シート。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリプロピレンシートおよびその成形体ならびにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン延伸フィルムは、耐熱性、機械的特性が要求される分野に使用されている。しかし厚みが150 μm 未満と薄いため用途が限定されており、延伸フィルムの厚みを増大できれば別の用途へ拡大が期待される。例えば、特許文献1には、ポリプロピレンの一軸延伸フィルムを複数枚積層して加熱融着することによって、一定以上の厚みを有す

50

るシートを製造することが開示されている（特許文献１）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２０１２－９６５２６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、ポリプロピレンシートをより高度な機械的特性が要求される分野へ適用したいという要求が存在する。かかる事情を鑑み、本発明は優れた機械的特性を有するポリプロピレンシートを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【０００５】

発明者らは、特定の高次構造パラメータを有する二軸延伸ポリプロピレンシートが前記課題を解決することを見出し、本発明を完成した。すなわち前記課題は以下の本発明によって解決される。

〔１〕１５０μm以上の厚みを有するポリプロピレンシートであって、

シートの面内方向にX線を入射して測定した配向度Aが最大となる面内方向をX方向、これに直交する面内方向をY方向、シート面に垂直な方向をZ方向とするとき、

X方向にX線を入射して測定した配向度A_xが８５％以上、Y方向にX線を入射して測定した配向度A_yが８０％以上であり、

20

Z方向にX線を入射して測定した強度の最大値I_Z^{max}と最小値I_Z^{min}との比I_Z^{max}／I_Z^{min}が５．０未満であり、

Z方向にX線を入射して測定したb軸配向の程度K_bが０．３０以下であり、

X方向にX線を入射して得られる小角X線散乱の２次元プロファイルから求められる積分強度S_X^VとS_X^Lとの比S_X^V／S_X^Lが１．２０以下である、シート。

〔２〕前記シートの表面から厚み方向に３０％の範囲を表層部、それ以外をコア部とするとき、当該表層部におけるA_xと当該コア部におけるA_xとの比が０．９０～１．１０である、〔１〕に記載のシート。

〔３〕表面に酸素含有官能基を有する、〔１〕または〔２〕に記載のシート。

30

〔４〕１５０μm未満の厚みを有する二軸延伸ポリオレフィンフィルムを準備する工程、および

複数の当該フィルムを加熱融着して積層する積層工程を含む、請求項１または２に記載のシートの製造方法であって、

前記加熱融着して積層する工程の樹脂温度T_r（℃）が以下の条件を満たす、

$$T_r \leq T_m + 9^\circ\text{C}$$

（T_mは、DSCを用いて、３０℃から２３０℃まで昇温速度１０℃／分の条件で測定して得た前記フィルムの融点である）

製造方法。

〔５〕前記T_rがT_r ≤ T_m + ７℃を満たす、〔４〕に記載の製造方法。

40

〔６〕前記積層工程が、複数の前記フィルムと、表面に酸素含有官能基を有するポリプロピレンフィルムとを、当該官能基含有フィルムが最外層になるようにして加熱融着して積層する工程を含む、〔４〕または〔５〕に記載の製造方法。

〔７〕前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のシートを用いて作製された成形体。

〔８〕前記〔３〕に記載のシートの上に塗膜を有する、塗装シート。

【発明の効果】

【０００６】

本発明により優れた機械的特性を有するポリプロピレンシートを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

50

【図 1】積分強度比 S_X^V / S_X^L の測定方法を説明する図である。

【図 2】積分強度比 S_X^V / S_X^L の解析方法を説明する図である。

【図 3】実施例 2 における小角 X 散乱 2 次元プロファイルの方位角での積分強度 (I_X^V 、 I_X^L) と 2θ の関係を示す図である (I_X^V が子午線 (Z) 方向、 I_X^L が赤道 (Y) 方向に相当し、いずれも 1 ピクセルあたりに規格化されている)。

【図 4】比較例 1 における小角 X 散乱 2 次元プロファイルの方位角での積分強度 (I_X^V 、 I_X^L) と 2θ の関係を示す図である (I_X^V が子午線 (Z) 方向、 I_X^L が赤道 (Y) 方向に相当し、いずれも 1 ピクセルあたりに規格化されている)。

【図 5】耐ガソール性の試験結果を表す図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「X～Y」はその端値、すなわち X および Y を含む。本発明においてシートとは厚みが $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜状部材をいい、フィルムとは厚みが $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の膜状部材をいう。

【0009】

1. ポリプロピレンシート

(1) 厚み

本発明のポリプロピレンシート（以下、単に「本発明のシート」ともいう）は $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する。厚みは用途によって適宜調整してよく、例えば、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上、または 1 mm 以上としてよい。また厚みを 10 mm 以下、 8 mm 以下、 5 mm 以下、または 3 mm 以下としてもよい。

20

【0010】

(2) 配向度

ポリプロピレンシートの面内方向に X 線を入射して測定した配向度 A が最大となる面内方向を X 方向、これに直交する面内方向を Y 方向とするとき、X 方向に X 線を入射して測定した配向度 A_x が 85% 以上、Y 方向に X 線を入射して測定した配向度 A_y が 80% 以上である。面内方向に X 線を入射するとは、シートの厚み断面に垂直な方向から X 線を入射することをいう。配向度 A は、シートにおけるポリプロピレンの α 晶の 040 面に起因する反射の方位角（回折リングの円周に沿った）スキンの強度分布を求め、強度ピークの半価幅を用いて次式から算出される配向度である。

30

$$\text{配向度 } A (\%) = (360 - \sum W_i) / 360 \times 100$$

式中、 W_i は X 線回折による 040 面に起因する反射の方位角スキンの強度分布プロファイル中に存在する各ピークの半価幅である。

【0011】

このようにして求めた配向度 A が最大になる面内方向（X 線の入射方向）を X 方向とする。ポリプロピレンの α 結晶の単位格子において、分子鎖方向を c 軸、短軸を a 軸、長軸を b 軸という。配向度 A_x は 040 面が c 軸に平行であることに基づいた配向の指標であり、Y 方向への c 軸の配向の指標である。同様に配向度 A_y は X 方向への c 軸の配向の指標である。すなわち X 方向とは、c 軸の配向度が最大となる方向（Y 方向）に直交する面内方向である。本発明のシートは X 方向に X 線を入射して測定した配向度 A_x が 85% 以上である。 A_x が高いほど機械的特性等が高くなるので、 A_x は 86% 以上が好ましく、 87% 以上がより好ましい。

40

【0012】

Y 方向に X 線を入射して同様にして測定した配向度 A_y は 80% 以上である。前記と同様の理由から、 A_y は 85% 以上が好ましく、 86% 以上がより好ましい。 A_y は A_x と同じであってもよい。

【0013】

本発明のシートにおいては、シート面に垂直な方向（Z 方向）に X 線を入射して測定した強度の最大値 $I_{Z^{\text{max}}}$ と最小値 $I_{Z^{\text{min}}}$ との比 $I_{Z^{\text{max}}} / I_{Z^{\text{min}}}$ が 5.0 未満である。当該比は配向度の目安であり、比が大きいほど Z 方向に垂直なシート面内の特

50

定の方向への選択配向の度合い、すなわち面内方向の配向度の異方性が大きいことを意味する。シートの等方性の観点から $I_{Z^{max}} / I_{Z^{min}}$ は 4.0 以下が好ましく、3.0 以下がより好ましい。

【0014】

本発明のシートにおいては、シート面に垂直な方向（Z方向）にX線を入射して測定したb軸配向の程度Kbが0.30以下である。b軸配向の程度とは、前記b軸の配向の度合いをいう。KbはX線回折により結晶面110と結晶面040の散乱強度の比から求めることができる（例えば特開平9-316283号公報段落0013）。Kbが小さいほど、結晶面040が面方向に配向しb軸がシートの厚み方向に配向していることを意味する。すなわち、Kbが0.30以下であるということは、b軸が厚み方向に配向していることを意味し、このことにより本発明のシート面間を圧着して厚手の成形体を製造する際に、結晶間のマッチングが良好となりシートの一体性が向上する。この理由からKbは0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることがさらに好ましい。Kbが0.30を超えると、マッチングが低下してシートの機械的特性等が低下する。

Kbはシートの厚み方向へのb軸の配向の指標である。一方、前述のとおり配向度AxはY方向へのc軸の配向の指標、配向度AyはX方向へのc軸の配向の指標である。

【0015】

また、本発明のシートにおいては、X方向からX線を入射して測定した小角X線の2次元プロファイルにおける子午線（Z）方向の散乱の積分強度 S_X^V の赤道（Y）方向の散乱の積分強度 S_X^L に対する比 S_X^V / S_X^L が1.20以下である。具体的には図1に示すように本発明のシートから積分強度測定用サンプルを切出しX方向からX線を入射する。図1には複数のフィルムを積層して得たシートを例示してある。その結果、図2Aに示すような小角X線散乱の2次元プロファイルが得られる。次いで図2Bに示すように、子午線に対して $\pm 30^\circ$ の領域の強度を積分して S_X^V を、赤道に対して $\pm 30^\circ$ の領域の強度を積分して S_X^L を求める。理解しやすいように、図1においてはフィルムの層間を線で示してあるが、実際のシートにおいて層間は視認できない。

【0016】

赤道方向の散乱ピークは、シートの面内方向に規則的に並んだ結晶ラメラに由来する。結晶配向が進むと、ラメラが規則的に配列する結果、赤道方向の散乱強度が増大する。これに対し、子午線方向のストリークは、主にZ方向に積層された二軸延伸フィルムの層間に残存する隙間表面の反射に由来する。従って、二軸延伸フィルムの結晶配向がシートにおいても維持または促進されると S_X^L が大きくなり、二軸延伸フィルムの層間の接着が十分であると、層間に残存する隙間表面が減少する結果、 S_X^V が減少する。従って、 S_X^V / S_X^L が小さいとシートの機械的物性が向上する。 S_X^V / S_X^L が1.20を超えると剛性または耐衝撃性が低下する。 S_X^V / S_X^L は1.00以下が好ましく、0.90以下がより好ましい。

【0017】

単に複数のフィルムを積層し融着して得たポリプロピレンシートはフィルムの結晶配向がシートにおいて維持されにくく、かつ層間に残存する隙間表面が多いので S_X^V / S_X^L は1.20を大きく上回る。また、押出成形等の従来の方法で製造したポリプロピレンシートは、層間の隙間表面が存在しないので S_X^V / S_X^L は小さくなる傾向にあるが、結晶の配向が本発明のポリプロピレンシートよりも低下するので配向度AxおよびAyの値が低く、Kbの値が高い。

【0018】

本発明のシートは厚み方向においてAxとAyがあまり変化しないことが好ましい。具体的には、前記シートの表面から厚み方向に30%の範囲を表層部、それ以外をコア部とすると、表層部におけるAxとコア部におけるAxとの比が0.90～1.10であることが好ましい。表層部における配向度は、小径のコリメータにより絞り込んだX線の本発明のシートの表層部に入射して求めることができる。また、本発明のシートを表面から厚み方向に30%の位置で面方向に切断して求めることもできる。同様にしてコア部にお

ける配向度も求めることができる。表層部は表面と裏面に2つ存在するが、表層部における配向度とは、表面表層部の配向度と裏面表層部の配向度との平均値をいう。前記比は0.95～1.05であることがより好ましい。

【0019】

後述するとおり、本発明のシートは低融点樹脂を表面（シーラント）層に持つ多層二軸延伸フィルムを積層して製造できるが、この場合に得られる厚手のシートはシーラント層由来の部分を含む。しかしながらこの場合でも表層部におけるAxとコア部におけるAxは前記のようにして求めることができる。

【0020】

（3）機械的特性

本発明のシートは、優れた機械的特性を有する。例えば、本発明のシートは2,500MPa以上の引張弾性率（JIS K7161）を有する。また、本発明のシートは耐寒衝撃性にも優れる。例えば本発明のシートは、5J以上の面衝撃強度（-30℃、JIS K7211-2）を有する。

【0021】

（4）透明性

本発明のシートは、優れた透明性を有する。例えば、本発明のシートは、1mmの厚みで20%以下の全ヘーズ（ISO 14782）を有する。

【0022】

（5）耐熱性

本発明のシートは、優れた耐熱性を有する。例えば、本発明のシートは165℃以上のピカット軟化温度（JIS K7206/A50法）を有する。

【0023】

（6）表面

本発明のシートの表面は官能基を有することが好ましい。官能基としては酸素含有官能基が好ましい。酸素含有官能基としては、カルボキシ基、カルボキシレート基、酸無水物基、水酸基、アルデヒド基、エポキシ基等が挙げられる。これらの官能基によって、本発明のシートと他材料との接着性が向上する。特に、当該官能基を有する本発明のシートに塗装を施した部材は、アルコールを混合したガソリンに対する耐性である耐ガソール性に優れる。この観点から、官能基の中でも酸無水物基が好ましい。官能基は、本発明のシートの任意の表面に存在すればよいが、主面の片面または両面に存在することが好ましい。官能基の付与の方法については後述する。

【0024】

（7）ポリプロピレン

本発明においてポリプロピレンとは、ポリプロピレンを主成分とするポリマーをいう。ポリプロピレンとしては、プロピレンのホモポリマー（HOMO）、エチレンとC4～C10-αオレフィンの少なくとも一つをモノマーとして5.0質量%以下含むプロピレンランダム共重合体（RACO）、エチレンとC3～C10-αオレフィンとの共重合体がプロピレン（共）重合体マトリックスに分散している異相共重合体（HECO）が好ましい。剛性に優れることから、HOMOまたはモノマー含有量の少ないRACOが特に好ましい。

【0025】

これらのポリプロピレンは公知の方法に従って製造できる。一般に、ポリプロピレンの重合触媒としては、（A）マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体化合物を含有する固体触媒、（B）有機アルミニウム化合物、ならびに（C）外部電子供与体化合物を含む触媒や、メタロセン触媒が知られている。本発明のポリプロピレンの製造にはいずれの触媒も使用できる。成分（A）中の電子供与体化合物（「内部電子供与体化合物」ともいう）としては、フタレート系化合物、スクシネート系化合物、ジエーテル系化合物が挙げられ、本発明ではいずれの内部電子供与体化合物も使用できる。しかしながら、得られるポリプロピレンの分子量分布が広く二軸延伸性が良好となることから、スクシネー

10

20

30

40

50

ト系化合物を内部電子供与体化合物として含む触媒が好ましい。

【0026】

(8) 添加剤

本発明のシートは核剤を含んでいてもよい。核剤の量は、ポリプロピレン100質量部に対して0質量部を超え1.0質量部以下、好ましくは0.05~0.5質量部である。核剤とは樹脂中の結晶成分のサイズを小さく制御して透明性を高めるために用いられる添加剤（透明核剤）である。核剤は特に限定されず、当該分野で通常使用されるものを使用してよいが、ノニトール系核剤、ソルビトール系核剤、リン酸エステル系核剤、トリアミノベンゼン誘導体核剤、カルボン酸金属塩核剤、およびキシリトール系核剤から選択されることが好ましい。ノニトール系核剤として、例えば、1, 2, 3-トリデオキシ-4, 6:5, 7-ビス-[(4-プロピルフェニル)メチレン]-ノニトールが挙げられる。ソルビトール系核剤として、例えば、1, 3:2, 4-ビス- α -(3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールが挙げられる。リン酸エステル系核剤として、例えば、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)リチウム塩系造核剤が挙げられる。

10

【0027】

本発明のシートは、この他に酸化防止剤、塩素吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、内部滑剤、外部滑剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、架橋剤、過酸化物、油展および他の有機および無機顔料などのポリオレフィンに通常用いられる慣用の添加剤を含んでいてもよい。各添加剤の添加量は公知の量としてよい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリプロピレン以外の樹脂またはゴムを含有してもよい。当該樹脂またはゴムは1種でもよいし2種以上でもよい。

20

【0028】

2. 製造方法

本発明のシートは、150 μ m未満の厚みを有する二軸延伸ポリプロピレンフィルムを準備する工程、当該フィルムを特定の樹脂温度で加熱融着して積層する積層工程を含む製造方法で製造されることが好ましい。以下、各工程について説明する。

【0029】

(1) 二軸延伸ポリプロピレンフィルムの準備工程

本工程では、前述のとおり準備したポリプロピレンまたは当該ポリプロピレンと前述の添加剤を含む組成物を公知の方法で二軸延伸して150 μ m未満の厚みを有する二軸延伸フィルムを得る。例えば、前記ポリプロピレン等を押出成形またはプレス成形して無延伸シートを得て、当該シートを二軸延伸して二軸延伸フィルムを得ることができる。当該フィルムの厚みは150 μ m未満であれば限定されないが、取扱容易性等の観点から10 μ m以上150 μ m未満が好ましい。また、公知の方法により、低融点樹脂を表面層にシーラント層として有する多層二軸延伸フィルムとすることもできる。シーラント層は公知の材料で構成することができ、当該材料として例えば直鎖状低密度ポリエチレン、一種類以上のモノマーを3.0質量%以上含む低融点のポリプロピレンランダム共重合体、1-ブテン(共)重合体、およびそれらの混合物等を挙げることができる。

30

40

【0030】

本工程で得られる二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、積層されて本発明のシートに成形される。成形の際に当該フィルムの配向度は、シートにおいてさらに向上する場合があるが、低減する場合もあるので、当該フィルムの面内方向の配向度は、シートにおける配向度と同様に高いことが好ましい。よって、当該フィルムにおいて前述のとおり定義される配向度 A_x 、 A_y （フィルムにおいては便宜上「 A_x' 」、「 A_y' 」という。後述の I_z^{max} / I_z^{min} と Kb' についても同様である。）は、83%以上かつ78%以上であることが好ましく、85%以上かつ82%以上であることがより好ましい。シートの等方性の観点から、Z方向にX線を入射して測定した配向度の目安である I_z^{max} / I_z^{min} はシートにおける配向度の目安と同様に低いことが好ましい。よって

50

、フィルムの配向度の目安である I_z^{max} / I_z^{min} は 5.0 未満が好ましく 3.5 以下がより好ましい。複数のフィルムを積層した際に面間でのマッチングを高める観点から、フィルムにおける b 軸配向の程度 Kb は 0.30 以下であることが好ましく、0.25 以下であることがより好ましい。

【0031】

(2) 加熱融着して積層する積層工程

本工程では、前記フィルムを加熱融着して積層する。当該方法は限定されないが、例えば前記フィルムを複数枚積層してプレス成形することができる。積層の際には、複数のフィルムを任意の方向に置くことができる。フィルムの置き方によって、シート面内の配向方向を調整できる。当該工程の樹脂温度 T_r は、 $T_r \leq T_m + 9^\circ\text{C}$ であることが好ましい。ここで T_r は成形時の樹脂表面温度である。 T_r は任意の方法で測定できるが、放射温度計等の非接触型温度計を使用して測定することが好ましい。 T_m は単層フィルムの融点に相当し、フィルムがシーラント層を有する多層フィルムである場合にはコア層の融点に相当する。当該融点は DSC により 30°C から 230°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定して得た融解曲線のピーク温度として定義される。ただし、シーラント層を有する多層フィルムにおいてコア層の融点と共にシーラント層の融点 T_m^s が特定できる場合は、 T_m は複数のピークのうち最高温に位置する融解ピーク温度とする。 T_r が $T_m + 9^\circ\text{C}$ 以下であると、当該フィルムは配向度 A_x と A_y が低下 (Kb や S_x^V / S_x^L が増加) するほどは溶融しない。よって、この温度範囲で加熱融着して積層することにより、フィルムの配向度を低下させることなく (Kb や S_x^V / S_x^L を増加させることなく)、場合によっては配向度をさらに向上 (Kb や S_x^V / S_x^L をさらに低下) させたシートを製造できる。この観点から、 T_r は $T_r \leq T_m + 7^\circ\text{C}$ を満たすことがより好ましい。前記フィルムが、シーラント層を持たない単層フィルムの場合、フィルム間の融着を促進させる観点から、 $T_m \leq T_r$ であることが好ましい。前記フィルムが、シーラント層を持つ多層フィルムでシーラント層の融点 T_m^s が特定できる場合、 T_r の下限はシーラント層の融点 T_m^s であってよい。

【0032】

プレス成形以外の、加熱融着して積層する方法としては、圧接成形や融着成形等が挙げられる。また、フィルムを熱融着する際、熱収縮を抑えると共にさらに配向を促進するために加圧することが好ましい。その際の圧力は融着温度に応じて調整される。

【0033】

(3) 他の工程

前工程で得られたシートは、その後、冷却等の公知の工程を経て本発明のシートとされる。冷却方法は限定されないが、室温で放冷する方法や、室温あるいは $10 \sim 20^\circ\text{C}$ で冷プレスする方法等が挙げられる。

【0034】

このようにして得られるシートは、フィルム同士の密着性が良好であり積層間における不連続性がほとんど存在しない。このため一体シートとして取扱うことができる。従来の方法では厚みが $150 \mu\text{m}$ 以上の二軸延伸シートを得ることはコスト等の観点から工業的に現実的でなかったが、本発明により、厚みが $150 \mu\text{m}$ 以上で二方向以上に配向を有するシートが工業的に製造できる。

【0035】

本発明のシートを目的に応じた方法で二次成形 (所望の形状への賦形も含む) することにより、種々の成形体を得ることができる。二次成形方法としては、既知のプレス成形、熱板成形、延伸成形、圧延生成、絞り加工成形、圧接成形、融着成形、真空成形、真空圧空成形等が挙げられる。また、加飾性や表面改質などの目的で、特殊フィルムを本発明のシートの最表面に貼りつけてもよい。貼り付けるフィルムとしては、例えば、防曇フィルム、低温シールフィルム、接着性フィルム、印刷フィルム、エンボス加工フィルム、レトルトフィルム等が挙げられる。最表面のフィルムの厚さは特に制限はないが、厚くなりすぎると本発明で得られるシートの特性を損なう可能性があり、また、特殊フィルムは一般

的にコストが高く経済的にも好ましくないことから、薄いことが好ましい。二軸延伸ポリプロピレンフィルムを加熱融着して積層する工程において、最外層に配置されたフィルムの表面に特殊フィルムを積層することができる。

【0036】

この他、本発明のシートに塗装を施して、当該シートの上に塗膜を有する塗装シートとすることもできる。塗膜の種類は限定されず、通常、塗装分野で使用されるものであれば限定されない。しかしながら、本発明においては車体塗装で使用される塗膜が好ましい。好ましい塗膜としては、エポキシ系塗膜、ウレタン系塗膜、ポリエステル系塗膜等が挙げられる。必要に応じて、下層塗膜（プライマー塗膜）、中層塗膜、上層塗膜（クリアー塗膜）を設けてもよい。後述するとおり、本発明のシートを、塗工を施すためのシート（塗工シート）として用いる場合、塗装を施す面が官能基を有することが好ましい。

10

【0037】

（４）官能基の付与

本発明のシート表面に官能基を付与する方法は限定されない。例えば、本発明のシートをプラズマ処理やコロナ処理に供することで表面に酸素含有官能基を付与できる。あるいは、官能基を有するポリプロピレンフィルムを準備して、前記積層工程において当該官能基含有フィルムが最外層となるように、前述のフィルムと積層することによって官能基を付与できる。ここでは、後者の方法について説明する。

【0038】

酸素含有官能基を有するポリプロピレンフィルムは、無水マレイン酸変性ポリプロピレンあるいはエポキシ変性ポリプロピレン等の公知のポリプロピレンをフィルムに成形することで得られる。当該官能基含有フィルムの厚みは限定されないが $150\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。また、当該官能基含有フィルムは二軸延伸されていてもされていなくてもよい。積層工程においては、官能基を有するポリプロピレンフィルムと、官能基を有さないポリプロピレンフィルムを同時に積層してもよいし、予め官能基を有さないポリプロピレンフィルムを積層してシートを製造し、当該シートの表面に官能基を有するポリプロピレンフィルムを積層してもよい。しかしながら、作業性を考慮すると同時に積層する方法が好ましい。

20

【0039】

３．用途

本発明のシートは、面内方向において特定の配向度と高次構造パラメータを有し、かつその配向度の厚み方向の依存性が小さいので、優れた機械的性質を有する。また、本発明のシートは優れた透明性も有する。よって、食品容器・蓋、雑貨、家電部品等に好適に用いることができる。さらに、本発明のシートを複数枚積層してプレスまたは溶着することにより、配向等を保持したままより厚手のシートや大きい成形体を得ることもできる。よって、本発明のシートは自動車部品や電子部品等としても有用である。

30

【実施例】

【0040】

１．ポリプロピレンの調製

〔材料Ａ〕

JIS K 7210に準じ、温度 230°C 、荷重 21.18N の条件下で測定したMFRの値が $3.0\text{g}/10\text{分}$ であるHP525J（ライオンデルバゼル社製）を用いた。

【0041】

〔材料Ｂ〕

特開2011-500907号の実施例に従い固体触媒成分を調製した。具体的には以下のようにして固体触媒成分を調製した。

窒素でパージした 500mL の４つ口丸底フラスコ中に、 250mL の TiCl_4 を 0°C において導入した。攪拌しながら、 10.0g の微細球状 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ および 9.1 ミリモルのジエチル-2, 3-（ジイソプロピル）スクシネートを加えた。 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は米国特許4, 399, 054の実施例2に記載の

50

方法に従ったが、10000rpmに代えて3000rpmで運転して製造した。温度を100℃に上げて120分間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、以下の操作を2回繰り返した：250mLの新しいTiCl₄を加え、混合物を120℃において60分間反応させ、上澄み液を吸い出した。固体を、60℃において無水ヘキサン（100mL）で6回洗浄した。

上記固体触媒と、トリエチルアルミニウム（TEAL）およびジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPMS）を、固体触媒に対するTEALの質量比が18であり、TEAL／DCPMSの質量比が10となるような量で、室温において5分間接触させた。得られた触媒系を、液体プロピレン中において懸濁状態で20℃において5分間保持することによって予備重合を行った。

得られた予備重合物を重合反応器に導入した後、プロピレンと分子量調整剤の水素をフィードし、ポリプロピレンホモポリマー（HOMO）を製造した。重合中は、重合温度、水素濃度を、それぞれ75℃、0.24モル%とし、圧力を調整した。得られたポリプロピレン重合体に、酸化防止剤として、BASF社製B225を0.2質量%、中和剤として、淡南化学株式会社製カルシウムステアレートと0.05質量%配合し、ヘンシェルミキサーで1分間攪拌して混合した後、スクリー直径50mmの単軸押出機（ナカタニ機械株式会社製NVC）を用いてシリンダー温度230℃で押出した。ストランドを水中で冷却した後、ペレタイザーでカットし、ペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。得られた組成物のMFRは9.0g／10分であった。

【0042】

〔材料C-1〕

材料Bの製造に用いた予備重合物を重合反応器に導入した後、水素とプロピレンをフィードし、重合温度、水素濃度を、それぞれ75℃、0.10モル%とし、圧力を調整することによって、ポリプロピレンホモポリマー（HOMO）を製造した。得られたポリプロピレン重合体を用いて材料Bと同様にしてペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。得られた組成物のMFRは2.0g／10分であった。

【0043】

〔材料C-2〕

前記ポリプロピレンホモポリマーに、さらに重合体100質量部に核剤としてMillad NX8000J（ノニール系、ミリケンジャパン株式会社製）を0.2質量部添加した以外は、材料C-1と同様にしてペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。得られた組成物のMFRは2.0g／10分であった。

【0044】

〔材料C-3〕

前記ポリプロピレンホモポリマーに、さらに重合体100質量部に核剤としてアデカスタブNA-71（株式会社ADEKA製）を0.1質量部添加した以外は、材料C-1と同様にしてペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。得られた組成物のMFRは2.0g／10分であった。

【0045】

〔材料C-4〕

MgCl₂上にTiと内部ドナーとしてのジイソブチルフタレートとを担持させた固体触媒を欧州特許第674991号公報の実施例1に記載された方法により調製した。次いで、当該固体触媒と、トリエチルアルミニウム（TEAL）およびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CHMMS）を、固体触媒に対するTEALの質量比が8、TEAL／CHMMSの質量比が6.5となるような量で、-5℃で5分間接触させた。得られた触媒系を、液体プロピレン中において懸濁状態で20℃において5分間保持することによって予備重合を行った。

得られた予備重合物を重合反応器に導入した後、水素とプロピレンをフィードし、重合温度、水素濃度を、それぞれ75℃、0.04モル%とし、圧力を調整することによって、ポリプロピレンホモポリマー（HOMO）を製造した。得られたポリプロピレン重合体を

用いて材料Bと同様にしてペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。得られた組成物のMFRは3.0g/10分であった。

【0046】

[材料D]

材料C-4で使用したものと同一固体触媒と、TEALおよびジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)を、固体触媒に対するTEALの質量比が11であり、TEAL/DCPMSの質量比が3となるような量で、-5℃において5分間接触させた。得られた触媒系を、液体プロピレン中において懸濁状態で20℃において5分間保持することによって予備重合を行った。

得られた予備重合物を重合反応器に導入した後、水素とプロピレンとエチレンをフィードし、重合温度、水素濃度、エチレン濃度を、それぞれ75℃、0.44モル%、1.07モル%とし、圧力を調整することによって、エチレン含有量が4.0質量%のプロピレンランダム共重合体(RACO)(プロピレン・エチレン共重合体)を重合させた。得られたポリプロピレン重合体を用いて材料Bと同様にしてペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を得た。得られた組成物のMFRは7.5g/10分であった。なお、プロピレン・エチレン共重合体のエチレン含有量は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼンの混合溶媒に溶解した試料について、日本電子株式会社製JNM-LA-400(¹³C共鳴周波数100MHz)を用い、¹³C-NMR法で測定した値から算出した。

【0047】

2. フィルムの製造

(1) 二軸延伸ポリプロピレンフィルム

プレス成形機(株式会社ショージ製)を用いて、前記材料のペレットを210℃、10MPaで120秒間プレスして10cm×10cm以上の大きさの単層シートを得た。当該単層シートを140℃で120秒間加熱し、Bruckner社製フィルム延伸装置(KARO)を用いて二軸延伸し、表1に示す厚みの二軸延伸フィルムを得た。

(2) シーラントフィルム

サンアロマー株式会社製PC540Rを25mmφ3種3層フィルム・シート成形機(サーモ・プラスチック工業株式会社製)を用いて、成形温度230℃で成形し、厚み10ミクロンのフィルムを製造し、シーラントフィルムとした。

(3) シーラント層を含む二軸延伸フィルム

材料Dをシーラント層、材料Aをコア層とし、予め25mmφ3種3層フィルム・シート成形機(サーモ・プラスチック工業株式会社製)を用いて、成形温度230℃で成形し、シーラント層用単層フィルムおよびコア層用単層シートを製造した。これらを重ね合わせてさらにプレス成形して(170℃にて加圧10MPa×30秒、30℃冷却×150秒)、シーラント層とコア層の厚み比が10/90である2種3層の積層体(3層シート)を製造した(いずれも大きさ10cm×10cm以上)。シートの厚みは0.8~0.9mmであった。当該3層シートを140℃で120秒間加熱し、Bruckner社製フィルム延伸装置(KARO)を用いて二軸延伸し、厚み0.1mmの二軸延伸フィルムを製造し、シーラント層を含む二軸延伸フィルムとした。

【0048】

3. シートの製造

表1に示す枚数の二軸延伸フィルムを積層して表1に示す温度Tでプレス成形を行い、シートを製造した。プレス成形後は23℃に温調された冷却用プレスにより冷却した。

【0049】

4. 評価

(1) 配向度およびその目安

X線回折装置(リガク社製MicroMaxとRapid)を用い、シートまたはフィルムについてX線回折測定を行い、バックグラウンドを除去した後、ポリプロピレンのα晶の040面に起因する反射の方位角(回折リングの円周に沿った)スキャンの強度分布を求めた。前述のとおりX線の入射方向をX、Y、Z方向に変更して、AxとAyについ

10

20

30

40

50

ては、各強度ピークの半価幅 (W_i) を求め、次式から配向度を算出した。

$$\text{配向度 } A (\%) = (360 - \sum W_i) / 360 \times 100$$

Z 方向については、ピークの半値幅を用いる算出方法では、配向の弱い場合はピークとベースラインの区別が付きにくいことがあることから、強度の最大値 $I_{Z^{\text{max}}}$ と最小値 $I_{Z^{\text{min}}}$ との比 $I_{Z^{\text{max}}} / I_{Z^{\text{min}}}$ を求め、配向度の目安とした。

この際、X 線入射ビームのコリメータとして、 $800 \mu\text{m}\phi$ のピンホールコリメータを用いた。

【0050】

(2) 厚み領域における配向度

シートまたはフィルム表面と裏面から 30% の厚みの部分を表層部とし、その余りをコア部とした。表層部に対して (1) と同様に A_x を求めた。もう一つの表層部に対しても A_x を求め、両者の平均値を表層部の A_x とした。同様にしてコア部についても A_x を求めた。この際、X 線入射ビームのコリメータとして、 $30 \mu\text{m}\phi$ のピンホールコリメータを用いた。

【0051】

(3) Kb

特開平 9-316283 号公報段落 0013 の方法に準拠し、X 線回折装置 (リガク社製 *MicroMax* と *Rapid*) を用い、前述のとおりシート面に対して垂直な方向 (Z 方向) に X 線を入射して測定を行い、結晶面 110 と結晶面 040 の散乱強度の比から求めた。

この際、X 線入射ビームのコリメータとして、 $800 \mu\text{m}\phi$ のピンホールコリメータを用いた。

【0052】

(4) S_x^V / S_x^L

X 線散乱装置 (リガク社製 *MicroMax* と *NanoViewer*) を用い、図 1 に示すようにシートに対して X 方向に X 線を入射して小角 X 散乱測定を行った。得られた 2 次元プロファイルについて、バックグラウンドを除去した後、赤道 (Y) 方向の積分強度 S_x^L と子午線 (Z) 方向の積分強度を求めた。積分の領域は、方位角においては赤道 (Y 軸) および子午線 (Z 軸) から $\pm 30^\circ$ までの範囲、 2θ においては $0.15^\circ \sim 1.00^\circ$ の範囲とした。

この解析では、シート表面の反射の影響を避けるため、サンプル照射位置での X 線入射ビームのサイズをシートの厚みより小さくする必要がある。今回は 1 mm 厚のシートに対してサンプル照射位置でのビームサイズを $700 \mu\text{m}$ とした。

【0053】

(5) 成形時の樹脂表面温度 (T_r)

赤外線放射温度計 (株式会社佐藤計量器製作所製 SK-8900) を用い、成形後にプレス成形機から取り出した直後のシートの表面温度を測定した。

【0054】

(6) DSC による融点 (T_m)

二軸延伸フィルムから約 5 mg をサンプリングし、電子天秤で秤量した後、示差熱分析計 (DSC) (TA Instrument 社製 Q-200) で、 30°C で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 230°C まで加熱して融解曲線を得た。融解曲線のピーク温度を T_m とした。

【0055】

(7) 引張弾性率

得られたシートについて、JIS K7161 に従い室温 (23°C) において引張試験を行い、引張弾性率を測定した。

(8) 透明性

得られたシートについて、ISO 14782 に従い株式会社村上色彩技術研究所製、HM-150 を使用してヘイズ測定を行い、透明性を評価した。さらに、成形および冷却

条件に由来するシート表面の凹凸の影響を除外するため、シートの両面に流動パラフィン（関東化学株式会社製、Liquid Paraffin Cat. No. 32033-00）を刷毛にて塗布し、同様にヘイズ測定を行った。前者を「全ヘイズ」、後者を「内部ヘイズ」と定義した。またシート表面の寄与を見るため、「外部ヘイズ」（「全ヘイズ」－「内部ヘイズ」）を定義した。

（９）耐寒衝撃性（面衝撃強度）

JIS K 7211-2に従い、上記成形により得た積層体を円柱形状のストライカー（打刻面 $12.7\text{ mm}\phi$ ）を用いて試験速度 1 m/秒 で -30°C にて打刻し、パンクチャーエネルギーを算出した。

（１０）ビカット軟化温度

JIS K 7206/A 50法に従い、荷重 10 N 、試験速度 50°C/時間 下での軟化温度を測定した。

【００５６】

〔実施例１～７〕

材料Ａ、Ｂ、Ｃ－１、Ｃ－２、Ｃ－３、Ｃ－４をそれぞれ用いて本発明のシートを製造し、評価した。実施例３では、二軸延伸フィルムを１２枚積層し、その最表面と最裏面に厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の前記シーラントフィルムをさらに積層してシートを得た。実施例７では、前述のシーラント層を含む二軸延伸フィルムを１２枚積層してシートを得た。図３および図４に、実施例２および比較例１で得た小角Ｘ散乱２次元プロファイルから求めた方位角での積分強度（１ピクセルあたりに規格化されたもの）と 2θ の関係を示す。

【００５７】

〔比較例１～３〕

材料Ａを用いて、プレス温度 T とプレス時間を表１のように変更した以外は実施例１と同様にして比較用シートを製造し、評価した。

【００５８】

〔比較例４～５〕

材料ＢとＣ－４を用い、射出成形機（ファナック株式会社製FANUC ROBOSH OT α -100Cにより、シリンダー温度 230°C 、金型温度 40°C 、射出速度 35 mm/秒 、冷却時間 25 秒 の条件で成形して、幅 100 mm 、厚み 1 mm 、長さ 100 mm の比較用シートを製造し、評価した。

【００５９】

〔比較例６〕

材料Ｂを用い、 230°C で 10 分 プレスして比較用シートを製造し、評価した。シートの 040 面（ α 晶）の回折ピークの近傍に β 晶に起因する回折ピークが存在したため、配向度 A を解析することはできなかった。

〔比較例７〕

前述のシーラント層を含む二軸延伸フィルム１２枚積層してシートを得た。

〔比較例８〕

材料Ｂを用い、 $25\text{ mm}\phi$ ３種３層フィルム・シート成形機（サーモ・プラスチック工業株式会社製）を用いて、成形温度 230°C で成形し、厚み 1 mm のシートを得た。

実施例および比較例の評価結果を表１に示す。

【００６０】

10

20

30

40

【表 1】

材料		実施例							比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	
フィルム物性	シート厚み	mm	A	B	C-1	C-2	C-3	C-4	Aコア/D表層	A	A	A	B	C-4	B	Aコア/D表層	B
	二軸延伸フィルム厚み	μm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	二軸延伸フィルムの融点(Tm)	℃	20	100	100	100	100	100	90/10	20	20	20	射出成形	射出成形	ベレット	90/10	単層シート
	二軸延伸フィルム表面層の融点(Tm ^s)		172.8	172.8	172.8	173.8	172.8	168.0	173.8	172.8	172.8	172.8	—	—	—	172.8	—
	積層枚数	枚	—	—	—	—	—	—	139.5	—	—	—	—	—	—	139.5	—
	プレス温度T	℃	100	12	12	12	12	12	12	100	100	100	—	—	—	12	—
	プレス時間	秒	190	190	190	190	200	190	150	180	200	190	—	—	190	150	—
	T-Tm	℃	20	30	30	30	20	30	20	20	20	30	—	—	600	10	—
	成形時の樹脂表面温度(Tr)	℃	17.2	17.2	17.2	16.2	17.2	22	-22.8	7.2	27.2	17.2	—	—	—	-22.8	—
	Tr-Tm	℃	174	176	179	175	177	173.0	142.0	171	183	185	—	—	190	135	—
シート物性	Tr-Tm ^s	℃	1.2	3.2	6.2	1.2	4.2	5	-31.8	-1.8	10.2	12.2	—	—	—	-37.8	—
	Ax'	%	—	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	-4.5	—
	Ay'	%	95	88	85	83	90	87	96	95	95	95	—	—	—	96	—
	I _Z ^{max} /I _Z ^{min}		89	86	84	78	85	86	91	89	89	89	—	—	—	91	—
	Kb'		2.6	1.5	1.4	1.5	2.8	1.4	4.2	2.6	2.6	2.6	—	—	—	4.2	—
	Ax	%	0.27	0.14	0.18	0.15	0.21	0.14	0.23	0.27	0.27	0.27	—	—	—	0.23	—
	Ay	%	95	88	89	87	93	93	95	94	91	93	64	64	解析不可	94	42
	I _Z ^{max} /I _Z ^{min}		89	88	88	80	88	88	88	90	87	87	63	52	解析不可	86	28
	Kb		2.3	1.2	1.1	1.3	2.6	1.1	3.5	2.8	2.1	1.9	7.4	3.3	解析不可	3.0	1.3
	表層部Ax	%	0.25	0.12	0.19	0.15	0.24	0.24	0.23	0.25	0.35	0.29	0.43	0.43	0.64	0.17	0.63
コア部Ax	%	95	92	90	89	95	94	94	94	89	90	70	69	解析不可	93	45	
比較例	S _X ^V /S _X ^L	%	93	89	89	87	92	93	95	95	92	93	61	62	解析不可	96	40
	MFR(230℃)	g/10分	0.80	0.72	0.85	0.83	0.83	0.80	0.79	1.30	1.49	1.36	—	—	—	1.40	0.98
	引張弾性率	MPa	3.0	9.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0/7.0	3.0	3.0	3.0	9.0	3.0	9.0	3.0/7.0	9.0
	面衝撃強度	J	3310	3090	2840	3100	2990	2990	2950	2530	1670	2000	1800	1600	2060	1600	1600
	ビカッソ軟化温度	℃	22	16	21	24	20	23	24	3	<1	<1	<1	<1	5	<1	<1
	全ヘーズ	%	170	170	170	171	170	170	168	165	160	158	158	165	170	160	158
	内部ヘーズ	%	8	4	6	8	8	4	12	7	35	7	55	40	69	15	60
	外部ヘーズ	%	6	3	4	3	3	2	6	5	33	6	53	38	67	6	38
	比較例	%	2	2	2	5	5	2	6	2	2	1	2	2	2	9	22

【0061】

〔実施例 8、9〕 耐ガソール試験
以下のサンプルを準備した。

10

20

30

40

50

シート 1：厚み 90 μm のポリプロピレン二軸延伸フィルム 24 枚を用いて、前述の方法に従い、厚み 2 mm の本発明のシートを調製した。

官能基含有シート 2：無水マレイン酸変性ポリプロピレン（モディック ER 350 P-3 MP、三菱化学株式会社製）を用いて厚み 90 μm のフィルムを調製した。前述の方法に従い、当該フィルムが最表層となるように厚み 90 μm のポリプロピレン二軸延伸フィルム 23 枚とともに積層して厚み 2 mm の官能基含有シートを調製した。

これらのシートを長さ 150 mm、幅 70 mm に裁断した。

次いで、当該シート（実施例ではシート 1、実施例 9 では官能基含有シート 2）の表面にプライマー（RB 150、日本ビー・ケミカル株式会社製）を塗布かつ乾燥し、そのプライマー面にウレタン塗料メタリック（R 255、日本ビー・ケミカル株式会社製）、およびウレタン塗料クリアー（R 266、日本ビー・ケミカル株式会社製）を塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥を行った。次いで 23 $^{\circ}\text{C}$ 、RH 50 % の恒温槽中で 48 時間静置することで耐ガソール試験用の塗装シートサンプルを得た。各塗工層の厚みは、それぞれ 15 μm 、20 μm 、15 μm であった。

JIS K 8101 に規定するエタノール 10 容量%と JIS K 2202 に規定する 1 号ガソリン 90 容量%の混合溶液を準備し、当該溶液に 23 $^{\circ}\text{C}$ にて 60 分間サンプルを浸漬し塗膜の剥がれ具合を観察した。

【0062】

[参考例 1]

参考用シート 3 として、変性ポリプロピレン（モディック ER 350 P-3 MP、三菱化学株式会社製）をプレス成形して厚み 2 mm の比較用シートを調製した。当該参考用シートを用いて実施例 8 と同様に耐ガソール試験を実施した。

【0063】

シート 1 は浸漬から約 12 分で塗膜の剥がれが発生し、18 分後には完全に塗膜が剥離した。一方、官能基含有シート 2 および参考用シート 3 では剥離は生じなかった。結果を図 5 に示す。

【0064】

本発明のシートは優れた機械的特性および透明性を有することが明らかである。さらに、表面に酸素含有官能基を有する本発明のシートは他材料との接着性に優れていることも明らかである。

【符号の説明】

【0065】

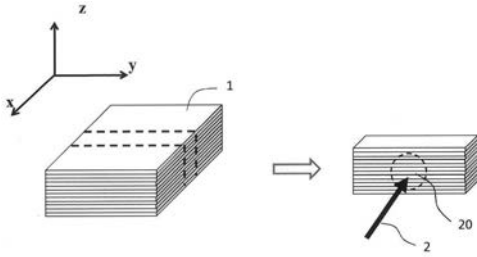
- 1 ポリプロピレンシート
- 2 入射 X 線
- 20 サンプルへの照射位置でのビームサイズ

10

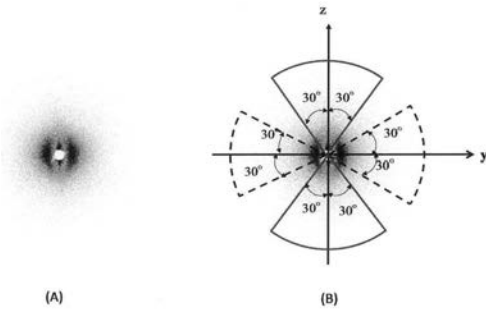
20

30

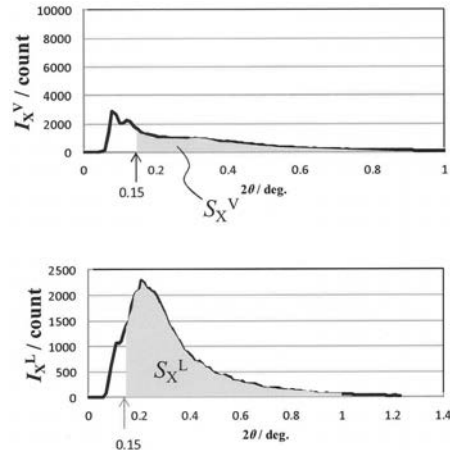
【図 1】



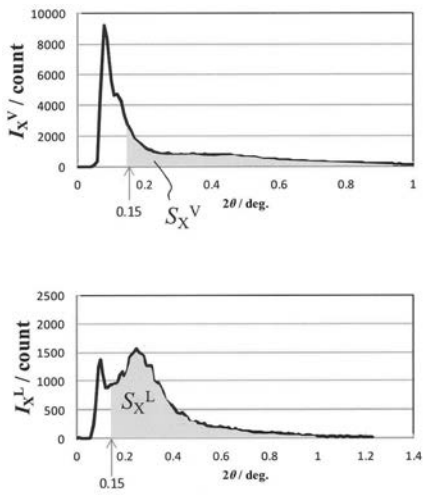
【図 2】



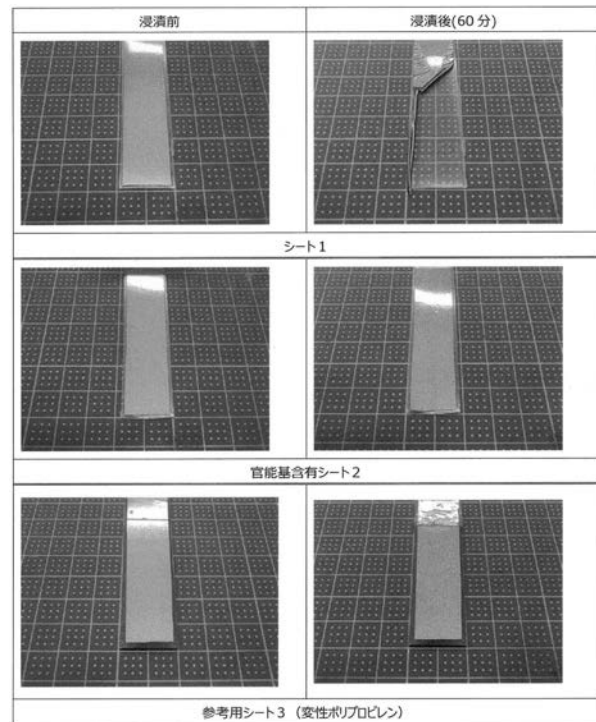
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (74)代理人 100129311
弁理士 新井 規之
- (72)発明者 池田 正幸
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 中島 武
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 栗山 稔
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 別府 隆幸
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 片桐 章公
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- Fターム(参考) 4F006 AA12 AB34 AB35 AB37 BA01 EA03
4F071 AA20 AF11Y AF53Y AG16 AG17 BA01 BB03 BB08 BC01 BC17
4F100 AK07A AK07B AK07C AK41D AK51D AK53D BA03 BA07 BA10C CA06C
EC032 EH17A EH17B EH17C EH46D EJ172 EJ38A EJ38B EJ38C EJ422
GB16 GB41 JA04 JK07 JL013 JN01