



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817282.5

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1551829A

[22] 申请日 2002. 11. 7 [21] 申请号 02817282. 5

[30] 优先权

[32] 2001. 11. 28 [33] JP [31] 362809/2001

[32] 2002. 2. 4 [33] JP [31] 27242/2002

[32] 2002. 2. 15 [33] JP [31] 37721/2002

[32] 2002. 5. 15 [33] JP [31] 140015/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/011633 2002. 11. 7

[87] 国际公布 WO2003/045690 日 2003. 6. 5

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 4

[71] 申请人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 高木康裕 蛭谷俊昭 坂本宽

若山芳男

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公

司

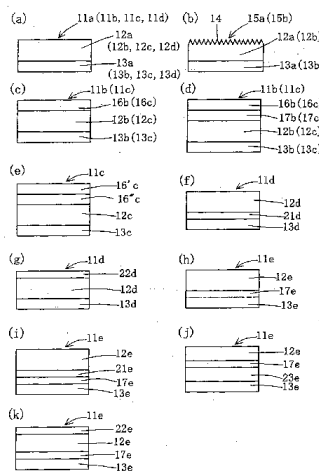
代理人 李香兰

权利要求书 6 页 说明书 85 页 附图 3 页

[54] 发明名称 层压树脂薄板、施以压花薄板和涂覆基材

[57] 摘要

即使采用现有的 PVC 用施以压花 (emboss) 装置也不发生熔断与加热辊的粘贴和缠辊的不利情况的、能够使用现有 PVC 用施以压花装置的施以压花薄板和使用该施以压花薄板的被覆基材是, 由基本上是非晶性或者低结晶性的树脂组合物或者含有大量上述基本上是非晶性或低结晶性的树脂组合物的可施以压花层 (A) 层和基本上是非晶性的树脂组合物或含有大量上述基本上是非晶性的树脂组合物的基材层 (B) 层构成的两层构造的薄板, 上述 A 层可以施以压花。



根据权利要求书

- 5 1、层压树脂薄板，由基本上是非结晶性或低结晶性的树脂组合物或者含有大量基本上是非晶性或低结晶性的树脂组合物的可施以压花层（A层）和由基本上结晶性的树脂组合物或含有大量上述基本上结晶性的树脂组合物的基材层（B层）构成，上述A层可以施以压花。
- 2、根据权利要求1所述的层压树脂薄板，其特征在于，在以上述A
10 层的玻璃转变温度为 $T_g(A)$ ，上述B层的熔点为 $T_m(B)$ ，压花加工温度为 T 时，可以按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度。
- 3、根据权利要求1或2所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述A层上形成印刷层和透明的上底层。
- 4、根据权利要求1或2所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述A
15 层上形成印刷层和表面涂敷层。
- 5、根据权利要求1到4中的任意一项所述的层压树脂薄板，其特征在于，层的总厚度为50微米~300微米。
- 6、根据权利要求1到5中的任意一项所述的层压树脂薄板，其特征左
于，上述A层和B层以未拉伸的状态层压。
- 20 7、根据权利要求1所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述A层和B层是组成不同的两种聚酯系树脂，通过使上述A层和B层分别满足下面的条件，可施以压花：
- A层：由在采用示差扫描量热计（DSC）的测定中，在升温时没有观测到明确的结晶熔解峰的，基本上是非晶性的聚酯系树脂或者以重量比
25 计为50%以上的量含有该聚酯系树脂的混合物构成；
- B层：由在采用示差扫描量热计（DSC）的测定中，在升温时观测到明确的结晶熔解峰的，基本上结晶性的聚酯系树脂或者以重量比计为50%以上的量含有该聚酯系树脂的混合物构成，进而，薄板制膜后的树脂层结晶化至在采用示差扫描量热计（DSC）的测定中观测不到明确结晶
30 化峰的状态。

8、根据权利要求 7 所述的层压树脂薄板，其特征在于，使构成 B 层的聚酯系树脂的结晶熔解峰温度（熔点）为 $T_m(B)$ [°C]，构成上述 A 层的聚酯系树脂的玻璃转化点为 $T_g(A)$ [°C] 时， $T_m(B) > \{T_g(A) + 30\}$ 的关系成立。

5 9、根据权利要求 7 或 8 所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述 A 层上层压透明树脂层。

10、根据权利要求 7 或 8 所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述 A 层上施以印刷，在其上层压透明树脂层。

11、根据权利要求 7~10 中的任意一项所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述 B 层使用的基本上是结晶性的聚酯是聚对苯二甲酸丁二醇酯或者其共聚物。

12、根据权利要求 7~11 中的任意一项所述的层压树脂薄板，其特征在于，构成上述 A 层的聚酯系树脂所使用的、基本上是非晶性的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯的环己烷二甲醇共聚物。

13、根据权利要求 1 所述的层压树脂薄板，其特征在于，在层压上述 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层的薄板的上述 A 层的表面上，设置具有紫外线吸收性的、厚度为 2 微米到 20 微米的透明被覆层。

14、根据权利要求 13 所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述 A 层和上述 B 层满足以下的条件：

20 A 层：构成 A 层的聚酯系树脂，由在采用示差扫描量热计（DSC）的测定中，在升温时没有观测到明确的结晶熔解峰的，基本上是非晶性的聚酯系树脂或者以重量比计为 50% 以上的量含有该聚酯系树脂的混合物构成；

25 基材层：构成 B 层的聚酯系树脂，由在采用示差扫描量热计（DSC）的测定中，在升温时观测到明确的结晶熔解峰的，基本上是结晶性的聚酯系树脂或者以重量比计为 50% 以上的量含有该聚酯系树脂的混合物构成，进而，在为了施以压花而对上述薄板加热时，不具有与金属辊的粘着性；

30 并且，在以构成 B 层的聚酯系树脂的结晶熔解峰温度（熔点）为 $T_m(B)$ [°C]，上述树脂成分的玻璃转化点为 $T_g(A)$ [°C] 时， $T_m(B) > \{T_g$

(A) +30}的关系成立。

15、根据权利要求 13 或 14 所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述透明被覆层包括至少一层含有紫外线吸收成分的交联性树脂的涂覆层。

16、根据权利要求 15 所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述紫外线吸收成分是添加型的紫外线吸收剂。

17、根据权利要求 15 所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述紫外线吸收成分是反应型的紫外线吸收剂。

18、根据权利要求 13~17 中的任意一项所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述 A 层和上述透明被覆层之间设置印刷层。

19、根据权利要求 1 所述的层压树脂薄板，其特征在于，由层压上述 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层的薄板构成，上述 A 层和 B 层具有以下条件：

A 层：对于施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计 (DSC) 测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 $T_c(A)$ [°C] 和结晶溶解峰温度 $T_m(A)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(A)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(A)$ [J/g] 时，下面的关系成立。

$$10 \leq \Delta H_m(A) \leq 35$$

$$(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$$

B 层：对于施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计 (DSC) 测定的升温时，观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(B)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(B)$ [J/g] 时，下面的关系成立：

$$180 \leq T_m(B) \leq 240$$

$$0.5 \leq (\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$$

20、根据权利要求 19 所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述 B 层含有聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 系树脂或者聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 系树脂，并且下面的关系式成立。

$$35 \leq \Delta H_m(B) \leq 60$$

21、根据权利要求 19 或 20 所述的层压树脂薄板，其特征在于，是上述 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层通过共挤出法进行层压一体化的

薄板。

22、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述 A 层的表面上施以具有与加热的金属的非粘着性的涂敷层。

23、根据权利要求 1 所述的层压树脂薄板，其特征在于，按照上述 A 层、C 层、B 层的顺序至少由 3 层构成，上述 A 层和 B 层具有如下的特征，

A 层：是厚度为 15 微米以上、120 微米以下的未拉伸的聚酯系树脂层，在施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 $T_c(A)$ [°C] 和结晶溶解峰温度 $T_m(A)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(A)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(A)$ [J/g] 时，下面的关系成立。

$$10 \leq \Delta H_m(A) \leq 35$$

$$(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$$

B 层：在施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温时，观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(B)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(B)$ [J/g] 时，下面的关系成立：

$$180 \leq T_m(B) \leq 240$$

$$0.5 \leq (\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$$

24、根据权利要求 23 所述的层压树脂薄板，其特征在于，在上述 C 层和 B 层之间插入具有以下特征的聚酯系树脂层（D）层，

D 层：通过加入颜料着色，在施以压花之前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 $T_c(D)$ [°C] 和结晶溶解峰温度 $T_m(D)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(D)$ [J/g]、结晶溶解热量为 $\Delta H_m(D)$ [J/g] 时，以下的关系式都成立。

$$10 \leq \Delta H_m(D) \leq 35$$

$$(\Delta H_m(D) - \Delta H_c(D)) / \Delta H_m(D) \leq 0.5$$

25、根据权利要求 23 或 24 所述的层压树脂薄板，其特征在于，上述 B 层含有聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）系树脂或者聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）系树脂，并且下面的关系式成立。

$$35 \leq \Delta H_m(B) \leq 65$$

26、根据权利要求 23~25 中的任意一项所述的层压树脂薄板，其中在上述 A 层侧表面上施以具有厚度为 1~10 微米的、具有与被加热的金属的非粘着性的涂敷层。

5 27、一种施以压花薄板，是在权利要求 1~6 中的任意一项所述的层压树脂薄板的上述 A 层上施以压花的。

28、一种施以压花薄板，是在权利要求 7~12 中的任意一项所述的层压树脂薄板上施以压花的。

10 29、一种施以压花薄板，是在根据权利要求 13~18 中的任意一项所述的层压树脂薄板的上述 A 层上施以压花之后形成上述透明被覆层的。

30、一种施以压花薄板，是从根据权利要求 13~18 中的任意一项所述的层压树脂薄板的上述透明被覆层上开始对上述 A 层施以压花加工的。

31、一种施以压花薄板，是在根据权利要求 19~26 中的任意一项所述的层压树脂薄板的上述 A 层上施以压花图案的。

15 32、根据权利要求 31 所述的施以压花薄板，其特征在于，上述压花图案通过在加热到 160°C 以上、{B 层的结晶熔解峰温度 ($T_m(B)$) - 20} °C 以下之后，通过雕刻有压花花纹的压花版辊和挤压辊之间来进行。

20 33、一种施以压花薄板的制造方法，其中通过在将根据权利要求 19~26 的任意一项所述的层压树脂薄板加热到 160°C 以上、并且上述 {B 层的结晶熔解峰温度 ($T_m(B)$) - 20} °C 以下之后，通过雕刻有压花花纹的压花版辊和挤压辊之间，对上述 A 层施以压花图案。

34、一种被覆基材，其特征在于，将在权利要求 1~6 中的任意一项所述的层压树脂薄板上施以压花的施以压花薄板被覆在选自金属板、木质板或者胶合板的基材的至少一个面上。

25 35、一种被覆基材，其特征在于，将权利要求 7~12 中的任意一项所述的层压树脂薄板、权利要求 28 所述的施以压花薄板、权利要求 13~18 中的任意一项所述的层压树脂薄板或者权利要求 29 或 30 所述的施以压花薄板，以上述 B 层为粘接面，通过热固性粘接剂层压在金属板上。

30 36、一种被覆基材，其特征在于，权利要求 31 或 32 中所述的施以压花薄板，以其 B 层为粘接面通过热固性粘接剂层压在金属板上。

37、根据权利要求 36 所述的被覆基材，其特征在于，可作为选自门材料、组合住宅的墙壁材料、组合住宅的内装饰材料使用。

38、一种被覆基材的制造方法，其特征在于，在采用层压辊将权利要求 31 或 32 所述的施以压花薄板，以其 B 层为粘接面层压在涂敷热固性粘接剂并烧结的金属板上，然后立即通过水冷进行冷却。

层压树脂薄板、施以压花薄板和涂覆基材

5

发明所属的技术领域

本发明涉及日用品、AV 机器或空调壳等家用电器产品外壳或胶合板制家具、钢制家具等家具、电梯内装饰、门、壁材、地板材料等住宅内装饰建材或者建筑物内装饰等使用的、加工性和划伤性优良的可施以压花薄板，采用这些板的施以压花薄板，和采用这些施以压花薄板的涂覆基

10 材，以及它们的制造方法。

现有技术

目前，上述用途中可以采用在合成树脂成形制品、胶合板、木制纤维板、金属板等上被覆施以压花图案设计(emboss 意匠)（压花图案）的软质氯乙烯系树脂薄板的制品。下面将氯乙烯系树脂薄板称为 PVC 薄板。软质 PVC 薄板的特点可举出以下几点。

15

(1) 由于施以压花的适应性优良，因此，能够制取富于装饰性的被覆材料。

20 (2) 通常违反要素即加工性和表面划伤性的兼顾比较良好。

(3) 与各种添加剂的相溶性优良，以及经过长时间也可进行采用添加剂提高物性的研究，因此，容易提高耐侯性，特别是耐光稳定性。

作为对该软质氯乙烯系树脂的长薄板连续施以压花的方法，一般可以使用通过再加热将制膜后的薄板软化，用雕刻有压花花纹的辊（压花辊）挤压，连续转印花纹的方法。作为将薄板加热的方法，可以考虑与加热的金属辊接触进行加热的接触型的，或采用红外线加热器和热风加热器等不与辊等接触进行加热的非接触型的。在实际的生产线上，有仅用上述任意一种方法的，但是，通常多是并用，具有上述一系列工序的设备被称为施以压花装置等。

25

30 软质 PVC 薄板具有上述各种优点。但是，由于近年来氯乙烯系树脂产

生因一部分稳定剂引起的重金属化合物的问题、由一部分增塑剂或稳定剂引起的 VOC（挥发性有机化合物）问题和内分泌紊乱作用的问题、在燃烧时产生氯化氢气体和其他含氯气体的问题等，因此，氯乙烯系树脂的使用受到了限制。虽然从综合环境负荷的角度考虑，使用和不使用氯乙烯系树脂的情况下的优缺点还不明确，但是，这些产品的用户强烈要求不使用氯乙烯系树脂。

因此，目前使用由聚烯烃系树脂组合物（下面称为“PO”）等构成的薄板。但是，该 PO 薄板最佳施以压花的温度范围狭窄，如果薄板温度升高，薄板会粘贴在热辊上，如果降低，压花难以轧入薄板。

还公开了在由熔点 220~270℃的聚酯 A 构成的层（A 层）的至少单面上层压熔点 150~245℃的聚酯 B 构成的层（B 层），DSC 的次峰在聚酯 B 的熔点-5℃以上，聚酯 A 熔点-5℃以下的范围内，并且拉伸的容易压花加工性薄膜（参见专利文献 1：特开平 9-24588 号公报）。

将以非晶质聚酯树脂为主要成分的基材膜和以透明非晶质聚酯树脂为主要成分的保护膜层层压的装饰薄板已经被公开了（参见专利文献 2：特开 2000-233480 号公报）。该装饰板的特征是，上述保护膜层由对苯二甲酸构成的二羧酸成分，和选自将 25~35 摩尔%1,4-环己烷二甲醇、65~75 摩尔%乙二醇构成的二醇成分共聚的非晶质聚酯树脂 40~95 重量%和选自具有结晶性的聚对苯二甲酸乙二醇酯系、对苯二甲酸丁二醇酯系树脂的至少一种晶质聚酯树脂 5~60 重量%构成。

发明要解决的课题

但是，上述专利文献 1 和专利文献 2 所公开的薄膜和薄板由于将聚酯系树脂以两层层压，不使用 PVC，因此，可能施以压花。

但是，采用上述专利文献 1 公开的薄膜（薄板）进行压花加工时，需要加热到 B 层的熔点以上。如果熔点高，采用现有 PVC 用的压花加工装置（常规装置）无法将薄板温度提高到需要的温度，无法进行压花加工。而且，由于在熔点下薄板熔融张力骤变，因此，熔点的差接近，在 B/A 薄板的情况下，由于温度偏差，不能进行压花加工，或者薄板可能熔断。

在上述专利文献 2 公开的薄板中，由于两层都以非晶质聚酯树脂为主

要成分，因此，压花加工时由于加温、加热的温度偏差，存在产生粘贴在加热辊或者缠辊等不利情况的问题。

因此，从整体上说，本发明的目的在于提供一种即使采用现有 PVC 用压花加工装置也不发生薄板熔断、粘帖加热辊和缠辊的不利情况的、能够使用现有 PVC 用压花加工装置的施以压花薄板，和采用该施以压花薄板的被覆基材。

而且，对于后述的第 1 发明，以下述内容为目的。

(1) 提供不使用 PVC，在对薄板施以压花的工序中，即使与用于对薄板进行加温的加热辊接触也不粘帖，能够施以压花的层压树脂薄板。

10 (2) 提供适合作为住宅内装建材、家电产品等的基材，使用没有使用 PVC 的被覆薄板的被覆基材。

下面，对于后述的第 2 发明，以下述内容为目的。

(1) 提供能与对目前软质氯乙烯系树脂薄板通常使用的各种施以压花方法相应的聚酯系树脂的层压树脂板。

15 (2) 提供使用上述层压树脂薄板的施以压花的薄板。

(3) 提供将这些薄板层压得到的被覆基材。

下面，对于后述的第 3 发明，以下述内容为目的。

(1) 提供采用现有对 PVC 薄板施以压花使用的施以压花装置能连续施以压花的耐光性良好的聚酯系树脂的层压树脂薄板。

20 (2) 提供使用上述层压树脂薄板的施以压花薄板。

(3) 提供将这些薄板层压得到的被覆基材。

下面，对于后述的第 4 发明，以下述内容为目的。

(1) 提供不使用软质氯乙烯系树脂，采用现有对软质 PVC 薄板施以压花使用的施以压花装置能连续施以压花的层压树脂薄板。

25 (2) 提供施以压花的施以压花薄板。

(3) 提供其制造方法。

(4) 提供不使用软质 PVC、施以压花图案设计、适合用于各种用途的被覆基材。

(5) 提供其制造方法。

30 (6) 提供不使用软质 PVC、施以压花图案设计、适合用于各种用途

的建材内装饰材料。

下面，对于后述的第5发明，以下述内容为目的。

(1) 提供不使用软质氯乙烯系树脂，具有采用现有对软质 PVC 薄板施以压花所使用的施以压花装置能连续施以压花的印刷图案的层压树脂薄板。

(2) 提供施以压花的施以压花薄板。

(3) 提供其制造方法。

(4) 提供不使用软质 PVC、施以压花图案设计、适合用于各种用途的被覆基材。

(5) 提供其制造方法。

用于解决问题的手段

为了解决上述问题，采用下述第1发明～第5发明的各个构成。

首先，第1发明采用下面的构成。所谓第1发明是指根据权利要求1到6、根据权利要求27到根据权利要求35的发明。

为了达到上述第1发明的目的，采用由基本上是非晶质或者低结晶性的树脂组合物或者含有大量上述基本上是非晶质或者低结晶性的树脂组合物的可施以压花的层（A层）和基本上是结晶性的树脂组合物或者含有上述基本上是结晶性的树脂组合物的基材层（B层）构成的、可由上述可施以压花层开始施以压花的层压树脂薄板。

在本发明中，由于上述构成，通过通常用于对 PVC 薄板施以压花的施以压花装置等，可以从可施以压花层施以压花。因此，可施以压花层在被加热到可进行压花加工时，也基本上是结晶性的基材层保持作为薄板刚性，不粘着在加热辊上。

采用以上述 A 层的玻璃转变温度为 $T_g(A)$ 、上述 B 层的熔点为 $T_m(B)$ 压花加工温度为 T 时，能够按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度的层压树脂薄板。在本发明中，压花加工变得容易。

进一步采用在上述 A 层上进一步形成印刷层和透明上底层的层压树脂片。

进一步采用在上述 A 层上进一步形成印刷层或者表面涂覆层的层压树脂薄板。在这些发明中，即使是形成印刷层和透明上底层的装饰性强的

层压树脂薄板，也能够与上述同样由可施以压花层的层施以压花。

采用所有层的总厚为 50 微米~300 微米的层压树脂薄板。在本发明中，在将层压树脂层粘贴在金属板等基材上时，或者，其后的开孔加工和弯曲加工中，薄板不断裂，而且，施以压花也容易进行。

5 进而，采用将上述 A 层和 B 层以未拉伸的状态层压的层压树脂薄板。在使用拉伸薄板时，如果将温度加热到热固定温度以上就会发生收缩，因此，施以压花时的加工温度的自由度低，但是，在本发明中，由于没有拉伸，因此，施以压花时加工温度的自由度提高。

进一步采用在上述 A 层上施以压花的施以压花薄板。

10 还采用在金属板、木质板、胶合板等基材的至少一个面上被覆在上述任意一种层压树脂薄板上施以压花的薄板的被覆基材。在本发明中，适合用作门、墙壁材料、地板材料等住宅内装饰建材、家具、日用器具和电梯、AV 产品等家电产品的基材。

第 2 发明采用如下构成。所谓第 2 发明是指，涉及权利要求 7 到 12、
15 权利要求 28 的发明，以及权利要求 36 的发明的一部分。

为了达到上述第 2 发明的目的，采用上述 A 层和 B 层是组成不同的两种聚酯系树脂，通过使上述 A 层、B 层分别满足以下条件，可通过各种施以压花方法施以压花的层压树脂薄板。

20 A 层：在示差扫描量热计（DSC）的测定中，升温时没有观测到明确的结晶溶解峰，由基本上是非结晶性的聚酯系树脂或者含有以重量比计为 50% 以上该聚酯系树脂的混合物构成。

25 B 层：在示差扫描量热计（DSC）的测定中，升温时观测到明确的结晶溶解峰，由基本上结晶性的聚酯系树脂或者含有以重量比计为 50% 以上该聚酯系树脂的混合物构成，进而，薄板制膜之后的树脂层在示差扫描量热计（DSC）的测定中进行结晶化，直至升温时无法观测到明确的结晶溶解峰。

在本发明中，A 层分担施以压花的功能，B 层分担防止粘着在加热辊和防止熔断的功能。也就是说，即使在 A 层被加热到可以进行压花加工的温度时，由基本上结晶性聚酯系树脂构成的 B 层保持作为薄板的刚
30 性，不粘着在加热辊上。因此，通过目前对聚酯系树脂薄板不适应的薄

板再加热就能够施以压花。结果，与目前对软质氯乙烯系树脂使用的各种施以压花方法相适应。

另外，采用使构成上述 B 层的聚酯系树脂的结晶溶解峰温度（熔点）为 $T_m(B)$ [°C]，构成上述 A 层的聚酯系树脂的玻璃转变温度为 $T_g(A)$ [°C] 时， $T_m(B) > (T_g(A) + 30)$ 的关系成立的层压树脂薄板。

在本发明中，在构成 B 层的聚酯系树脂的熔点以下，可以对 A 层施以压花，施以压花容易。

进而，采用在上述 A 层上层压透明树脂层的层压树脂薄板。在本发明中，由于存在透明树脂层，施以具有深度的装饰性、改善表面的物性、防止在聚酯系树脂中添加的颜料等添加剂的喷出变得容易。

还采用在上述 A 层上施以印刷，并在其上层压透明树脂层的层压树脂薄板。在本发明中，通过施以印刷，因此，能够在 A 层上形成各种图案，并提高装饰性。

采用上述 B 层使用的基本上是结晶性的聚酯是聚对苯二甲酸丁二醇酯或者其共聚物的层压树脂薄板。

为了更好地进行施以压花，在层压树脂薄板制膜时，使 B 层充分结晶化是重要的。在本发明中，作为构成 B 层的树脂，使用结晶化速度快的聚对苯二甲酸丁二醇酯或者其共聚物，因此，薄板制膜时被充分结晶化变得容易。

还采用 A 层所使用的基本上是非晶性的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯的环己烷二甲醇共聚物的层压树脂薄板。在本发明中，构成 A 层的基本上是非晶性的聚酯系容易获取。

还采用对上述任意一种层压树脂薄板施以压花的施以压花薄板。在本发明中，能够获得与上述任意一种层压树脂薄板对应的效果。

还采用以上述 B 层为粘接面，通过热固化粘接剂将上述任意一种层压树脂薄板层压在金属板上的被覆基材。本发明的被覆基材直接或者以施以压花的状态适合用于 AV 机器和空调外壳等家电产品外壳和钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等。

还采用以用上述聚酯系树脂 B 层形成的层为粘接面通过热固性粘接剂在金属板上层压树脂施以压花薄板的被覆基材。本发明的被覆基材适合

用于 AV 机器和空调外壳等家电产品外壳和钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等。

第 3 发明采用如下构成。所谓第 3 发明是指涉及权利要求 13 到 18、权利要求 29 和 30 的发明，以及涉及权利要求 36 的发明的一部分。

5 为了达到上述第 3 发明的目的，采用层压上述 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层的薄板的上述 A 层表面上设置具有紫外线吸收性的、厚度 2 微米~20 微米的透明被覆层的层压树脂薄板。在本发明中，由于存在具有紫外线吸收性的透明被覆层，耐光性变得良好，施以具有深度的装饰性、改善表面的物性、防止在聚酯系树脂中添加的颜料等添加剂的喷出变得容易。

10 采用上述 A 层和 B 层满足以下条件的层压树脂薄板。

A 层：构成 A 层的聚酯系树脂在示差扫描量热计（DSC）的测定中，升温时没有观测到明确的结晶溶解峰，由基本上是非结晶性的聚酯系树脂或者含有以重量比计为 50% 以上该聚酯系树脂的混合物构成。

15 B 层：构成 B 层的聚酯系树脂薄板在示差扫描量热计（DSC）的测定中，升温时观测到明确的结晶溶解峰，由基本上是结晶性的聚酯系树脂或者含有以重量比计为 50% 以上该聚酯系树脂的混合物构成，进而，在为了施以压花对上述薄板进行加热时，不具有对金属辊的粘着性。

20 并且，以上述树脂成分 B 的结晶溶解峰温度（熔点）为 $T_m(B)$ [°C]，上述树脂成分 A 的玻璃转变温度为 $T_g(A)$ [°C] 时， $T_m(B) > \{T_g(A) + 30\}$ 的关系成立。

在本发明中，在为了施以压花加热薄板时，不具有对金属辊的粘着性，对于可施以压花的层，在基材层的熔点以下，可以施以压花，在加热状态下，基材层没有发生熔断，施以压花能良好地进行。

25 还采用包括至少一层上述透明被覆层含有紫外线吸收成分的交联性树脂的涂敷层的层压树脂薄板。在本发明中，除了紫外线吸收性之外，对透明被覆层赋予光泽的调整、耐划伤性的进一步提高、耐污染性提高、施以具有深度的设计等其次的效果变得容易。

30 还采用上述紫外线吸收成分是添加型紫外线吸收剂的层压树脂薄板。在本发明中，采用在涂敷液中添加紫外线吸收剂进行涂敷的常规方法，

能够赋予透明被覆层紫外线吸收性，并且容易赋予紫外线吸收性。

还采用上述紫外线吸收成分在上述交联性树脂分子中与反应性紫外线吸收剂共聚的层压树脂薄板。在本发明中，紫外线吸收剂的耐挥发性和耐移动性与添加型的紫外线吸收剂相比更好。

5 还采用在上述 A 层和上述透明被覆层之间设置印刷层的层压树脂薄板。在本发明中，通过设置印刷层，能够设计各种图案，并提高装饰性。

还采用在上述任意一个层压树脂薄板的上述 A 层上施以压花加工后，形成上述透明被覆层的施以压花薄板。在本发明中，可以获得与上述任意一种层压树脂薄板对应的效果。而且，在层压树脂薄板上设置透明被覆层之后，与施以压花加工的构成相比，施以压花能更好地进行。

10 还采用从上述任意一种层压树脂薄板的上述 A 层开始对上述可施以压花的层施以压花加工的施以压花薄板。在本发明中，能够获得与上述任意一种层压树脂薄板对应的效果。

还采用以 B 层侧为粘接面通过热固化型粘接剂将上述任意一种层压树脂薄板或者上述任意一种施以压花薄板层压在金属板上的被覆基材。本发明的被覆基材适合用于 AV 机器和空调外壳等家电产品外壳和钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等。

第 4 发明采用如下构成。所谓第 4 发明是指涉及权利要求 19 到 22、权利要求 31 到 32 的发明，权利要求 37 到 39 的发明的一部分。

20 为了达到上述第 4 发明的目的，采用由层压上述 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层的薄板构成，并且上述 A 层和 B 层具有以下条件的层压树脂薄板。

A 层：对于施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 $T_c(A)$ [°C] 和结晶溶解峰温度 $T_m(A)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(A)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(A)$ [J/g] 时， $10 \leq \Delta H_m(A) \leq 35$ 、 $(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$ 的关系式成立。

B 层：对于施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温时，观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(B)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(B)$ [J/g] 时， $180 \leq T_m(B)$

≤ 240 、 $0.5 \leq (\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ 的关系式成立。

在对层压树脂薄板采用目前对软质 PVC 薄板施以压花使用的施以压花装置连续施以压花时，A 层在用施以压花装置加热进行软化之后，用压花辊施以压花图案设计。而 B 层在用施以压花装置加热层压树脂薄板时，
5 通过在 A 层上施以（层压）B 层，起到防止可施以压花层单体粘着在加热金属辊上和发生由熔融引起的薄板断裂的作用。

另外，采用上述 B 层包括聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）系树脂并且成立下面的关系式的层压树脂薄板。

$$35 \leq \Delta H_m \leq 60$$

10 在本发明中，也在通常的挤出制膜时刻，结晶化速度快的聚对苯二甲酸丁二醇酯系树脂可以满足上述 B 层应具备的条件，不需要在薄板制膜后的其他工序中热处理等特别工序。因此，达到生产性提高和成本降低的目的。

还采用上述 B 层包括聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）系树脂并且下面的
15 关系式成立的层压树脂薄板。

$$35 \leq \Delta H_m \leq 60$$

在本发明中，在通常的挤出制膜时，结晶化速度快的聚对苯二甲酸丙二醇酯系树脂可以满足上述 B 层应具备的条件，不需要在薄板制膜后的其他工序中热处理等特别的工序。因此，达到生产性提高和成本降低的
20 目的。

还采用通过将上述 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层共挤出而被层压一体化的薄板，即层压树脂薄板。

在本发明中，由于采用共挤出法将 A 层和 B 层制膜，与在后续工序中将另外制膜的薄板层压一体化的情况相比，达到生产性提高和成本降低
25 的目的，又由于能够加强 A 层和 B 层之间的粘接强度，因此，不易产生经时剥离的问题等。

还采用在上述 A 层表面上施以与加热的金属具有非粘着性的涂敷层的层压树脂薄板。

在本发明中，在用施以压花装置加热薄板时，由于存在具有上述非粘
30 着性的涂敷层，能够避免与各种辅助辊等的粘着故障的危险。而且，由

于施以了耐热性良好的压花图案设计，因此，在使用加热的压花辊的情况下，与该辊的非粘着性也良好，即不易与该辊粘着。

还采用在上述任意一种层压树脂薄板的 A 层上施以压花图案的施以压花薄板。在本发明中，能够获得压花图案的耐热性良好的薄板。

5 还采用通过在将上述任意一种层压树脂薄板加热到 160°C 以上、{上述 B 层的结晶溶解峰温度 ($T_m(B)$)} - 20°C 以下之后，使其通过雕刻有压花花纹的压花辊和夹持辊之间来对上述 A 层施以压花图案的施以压花薄板的制造方法。

10 在本发明中，施以的压花花纹的耐热性良好。因此，在用于内部具有发热性部件等家电产品的外壳等时，能够抑制由薄板被加热而引起的压花恢复的发生。

还采用以 B 层作为粘接面通过热固性粘接剂在金属板上层压上述施以压花薄板的被覆基材。在本发明中，能够不使用软质 PVC 而获得能用于各种用途的施以压花图案设计的被覆基材。

15 而且，作为门材料、组合住宅的墙壁材料、组合住宅的内装饰材料等建筑内装饰材料，使用上述被覆基材。在本发明中，不使用软质 PVC 薄板，可以得到装饰性优良的建筑内装饰材料。

20 还采用以该 B 层作为粘接面在涂敷热固性粘接剂并烧结的金属板上采用层压辊层压上述施以压花薄板后，通过直接水冷进行冷却的被覆基材的制造方法。

在本发明中，通过用水冷对层压后的被覆基材进行骤冷，可以抑制层压时压花恢复，并且能够获得具有一定深度的图案的施以压花图案设计的被覆基材。

25 第 5 发明采用如下构成。所谓第 5 发明是指根据权利要求 23 到 26、根据权利要求 33 到 34 的发明，以及根据权利要求 37 到 39 的发明的一部分。

为了达到上述第 5 发明的目的，采用依次由上述 A 层、C 层 17e、B 层至少三层构成并且上述 A 层、B 层分别具有下面特征的层压树脂薄板。

30 A 层：是厚度为 15 微米以上、120 微米以下的无拉伸的聚酯系树脂层，对于施以压花之前的薄板，在升温时通过示差扫描量热计 (DSC) 观测

到明确的结晶化峰温度 $T_c(A)$ [$^{\circ}\text{C}$]和结晶溶解峰温度 $T_m(A)$ [$^{\circ}\text{C}$]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(A)$ [J/g]、结晶溶解热量为 $\Delta H_m(A)$ [J/g]时，以下两个关系式都成立。

$$10 \leq \Delta H_m(A) \leq 35 \text{ (J/g)}$$

$$5 \quad (\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$$

B层：对于施以压花前的薄板，在升温时通过示差扫描量热计 (DSC) 观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [$^{\circ}\text{C}$]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(B)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(B)$ [J/g]时，下面的两个关系式都成立。

$$180 \leq T_m(B) \leq 240 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

$$10 \quad 0.5 \leq (\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$$

在本发明中，采用目前用来对软质 PVC 薄板施以压花的施以压花装置就能够连续施以压花。这时，A层用施以压花装置加热软化之后，用压花花纹辊施以压花图案设计。B层具有在用施以压花装置将薄板加热时通过赋予B层防止A层单体粘着在加热金属辊上并发生由熔融引起的薄板断裂的作用。

还采用在上述C层和B层之间插入聚酯系树脂层(D层)的层压树脂薄板。在本发明中，D层含有颜料，因此，得到的薄板可由该颜料而着色。D层除了含有颜料之外，还具有与A层同样的特征，因此，具有施以压花的适应性，与仅A层具有施以压花适应性的情况相比，能够转印更深的压花花纹。或者，在转印同样深度的压花花纹时，可以相对地减小透明A层的厚度，提高印刷图案的可见度。

还采用B层使用结晶化速度快的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)系树脂以使 $30 \leq \Delta H_m(\text{J/g}) \leq 65$ 的层压树脂薄板。在本发明中，在通常的挤出制膜时，能够满足B层应具备的条件，不需要薄板制膜后的其他工序的热处理等特别工序。因此，达到了生产性提高和成本降低的目的。

还采用B层使用结晶化速度快的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)系树脂以使 $30 \leq \Delta H_m(\text{J/g}) \leq 65$ 的层压树脂薄板。在本发明中，在通常的挤出制膜时，能够满足B层应具备的条件，不需要薄板制膜后的其他工序的热处理等特别工序。因此，达到了生产性提高和成本降低的目的。

30 还采用在A层侧表面上施以厚度2~10微米的、与加热的金属具有非

粘着性的涂敷层的层压树脂薄板。在本发明中，在用施以压花装置加热薄板时，能够避免与各种辅助辊粘着故障的危险。而且，为了施以耐热性良好的压花图案设计，在采用加热的压花花纹辊的情况下，与该辊的粘着性也良好。

5 还采用在将上述层压树脂薄板加热到 160°C 以上、{上述 B 层结晶溶解峰温度 ($T_m(B)$) -20 } $^{\circ}\text{C}$ 以下之后，通过使其通过雕刻有压花花纹的压花版辊和压接辊之间施以压花图案的施以压花薄板。在本发明中，施以的压花花纹的耐热性良好，因此，在用作内部具有发热性部件等家电制品的外壳等的情况下，能够抑制由薄板加热引起的压花恢复的情况。

10 还采用在将上述层压树脂薄板加热到 160°C 以上、{上述 B 层结晶溶解峰温度 ($T_m(B)$) -20 } $^{\circ}\text{C}$ 以下之后，通过使其通过雕刻有压花花纹的压花版辊和压接辊之间施以压花图案的施以压花薄板的制造方法。在本发明中，施以的压花花纹的耐热性良好，因此，在用作内部具有发热性部件等家电制品的外壳等的情况下，能够抑制由薄板加热引起的压花恢复的情况。因此，能够制造加热时压花恢复小的聚酯系装饰薄板。

15 还采用以上述 B 层作为粘接面通过热固性粘接剂在金属板上层压上述施以压花薄板的被覆基材。在本发明中，能够不使用软质氯乙烯系树脂薄板而制备适合于各种用途的压花印刷装饰性被覆基材。

20 还采用可作为选自门材料、组合住宅的墙壁材料或者组合住宅的内装饰材料建筑内装饰剂使用的被覆基材。在本发明中，作为选自门材料、组合住宅墙壁材料或者组合住宅内装饰材料的建筑内装饰剂，使用被覆基材。

25 还采用以该 B 层作为粘接面在涂敷热固性粘接剂并烧结的金属板上采用层压辊层压上述施以压花薄板后，通过直接水冷进行冷却的被覆基材的制造方法。在本发明中，能够抑制层压时压花恢复，能够获得具有一定深度图案的压花印刷图案被覆基材。

附图的简单说明

30 图 1 (a)、(c) ~ (k) 是表示第 1 发明~第 5 发明的层压树脂薄板的例子侧面图，(b) 是表示第 1 发明~第 2 发明施以压花薄板的例子

侧面图。

图 2 (a) ~ (d) 是表示第 2 发明~第 5 发明的被覆基材的例子的侧面图。

图 3 是表示施以压花装置的构造例的示意图。

5

发明的实施方案

下面说明将本发明具体化的实施方案。首先,对第 1 发明的发明进行说明。

[第 1 发明]

10 第 1 发明的层压树脂薄板 11a 是如图 1 (a) 所示将可施以压花层(下面称为[A 层]) 12a 和基材层(下面称为[B 层]) 13a 层压的薄板。作为该层压树脂薄板,可以举出具有由上述 A 层和 B 层构成的两层构造的,和在上述 A 层之上设置其他层的三层以上构造的。

[施以压花装置]

15 通过对该层压树脂薄板 11a 施以压花 14,如图 1 (b) 所示,能够得到施以压花薄板 15a。

作为对该层压树脂薄板 11a 施以压花 14 的方法,可以采用下面的方法。该施以压花方法是第 1 发明~第 5 发明全部共通的方法,这里,使用层压树脂薄板 11a 进行说明,使用层压树脂薄板 11b~11e 的情况同样。

20 对层压树脂薄板 11a 施以压花可以采用目前用于对软质氯乙烯系树脂薄板施以压花图案设计而通常采用的施以压花装置来进行。图 3 是常规施以压花装置的侧面示意图。施以压花装置 30 具备薄板 S 的预加热部分 31、将预加热后的薄板 S 加热到适合施以压花的温度的加热部分 32、施以压花部分 33 和冷却辊 34。预加热部分 31 具备加热滚筒(加热辊) 31a 和压接辊 31b。加热部分 32 具备红外线加热器 32a 和导辊 32b,通过非接触型加热可以将薄板 S 加热到任意温度。施以压花部分 33 具备夹持辊 33a 和压花辊 33b,对加热后的薄板 S 进行加压并施以压花。冷却辊 34 将施以压花之后的薄板 S 冷却。

30 在层压树脂薄板 11a~11e 的 A 层上存在透明树脂层等被覆层时,在层压树脂薄板 11a~11e 的 A 层上设置被覆层之前,采用上述施以压花装置

30 对上述 A 层施以压花加工，而且，在层压树脂薄板 11a~11e 的 A 层上设置被覆层之后，从上述被覆层上，采用上述施以压花装置 30 施以压花加工。

5 在从上述被覆层上施以压花加工时，对上述被覆层的物性和厚度不能一概而论，通常，如果上述被覆层的厚度在 2 微米到 20 微米的范围内，即使在设置上述被覆层之后施以压花，施以压花的适应性也不会大幅度降低。而且，在作为次要的效果使上述被覆层具有与金属制或者各种橡胶制的导辊等的非粘着效果的情况下，在设置上述被覆层之后，容易获得导入到施以压花装置 30 是稳定的生产条件。

10 另一方面，在内部具有由压花花纹产生的凹凸图案，同时要获得最表面具有平滑装饰性的施以图案的薄板时，为了在视觉上用木纹压花等强调凹部，进行仅在凹部施以着色油墨的所谓擦拭处理的情况等下，在层压树脂薄板 11a~11e 上施以压花之后，设置被覆层。

[层压树脂薄板]

15 A 层 12a 由基本上是非晶性或者低结晶性的树脂组合物或者含有大量上述基本上是非晶性或者低结晶性的树脂组合物的材料构成。B 层 13a 由基本上结晶性的树脂组合物或者含有大量上述基本上是结晶性的树脂组合物的材料构成。其中，A 层 12a 可以施以压花。

20 这里，“基本上是非晶性或者低结晶性”是指，例如，在采用示差扫描量热计（DSC）进行塑料的转变温度测定中，在升温时观测不到明确的结晶峰。“基本上是结晶性”是指在采用示差扫描量热计（DSC）进行塑料的转变温度测定中，升温时能够观测到明确的结晶峰。“含有大量的树脂组合物”是指作为主要成分具有该树脂组合物，在不影响本发明的目的的范围内，可以适当含有紫外线吸收剂、抗氧化剂、滑材、颜料、稳定剂或者添加剂、抗静电剂、防粘剂等。

25 使 A 层 12a 的玻璃转变温度为 $T_g(A)$ 、B 层 13a 的熔点为 $T_m(B)$ ，压花加工温度为 T 时，可以按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度，由此选定两层 A、B 的材质，以便从可施以压花层 A 施以压花。

30 另外，优选使 A 层 12a 的玻璃转变温度 $T_g(A)$ [°C]、基材层 B 的熔点 $T_m(B)$ [°C] 的关系为 $T_g(A) + 30 \leq T_m(B)$ 。在满足该关系的情况下，

使压花加工温度为 T 时，按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度容易进行。

对于 A 层 12a 和 B 层 13a 的材质，可以使用 PVC 系树脂之外的热塑性树脂（例如，聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、丙烯酸系树脂等），A 层 12a 和 B 层 13a 可以不必具有相同系的树脂组成。

通常，为了对薄板进行压花，需要将薄板进行一定程度的软化。如果结晶性材料不在 T_m （熔点）以上，就不发生软化，因此，无法压花。由于非晶性、低结晶性材料在 T_g （玻璃转变温度）以上发生软化，因此，在超过 T_g 的温度下可以进行压花。但是，在 T_g 、 T_m 以上，弹性率骤降的材料由于加温、加热的温度波动，发生由熔融张力降低引起的薄板熔断、粘贴在直至压花辊的过程中的加热辊上、缠辊等不利情况。

在本发明中，通过形成含有基本上是非晶性的树脂组合物的 A 层 12a 和含有基本上是结晶性的树脂组合物的 B 层 13a 的两层构造，可以将薄板温度提高到在 A 层 12a 上轧入花纹的温度以上，即使 A 层 12a 的熔融张力降低或者 A 层 12a 处于粘着在直至压花辊的加热辊上的温度，由 B 层 13a 也能保持薄板整体的刚性。结果，薄板不发生熔断，还能够防止在加热辊等上粘贴。

层压树脂薄板 11a 并不限于 A 层 12a 和 B 层 13a 的两层构造，即使是在 A 层 12a 上层压印刷层、透明的上底层或者涂敷层的构造，只要能够从与基材层 B 的相反侧开始施以压花就可以。

这些层压树脂薄板 11a 如果其厚度相当厚，在与用于构成被覆建材的钢板等金属板、木质板、胶合板等粘贴时或者之后，存在由开孔加工或者弯曲加工造成薄板开裂的不利情况。而且，如果过薄，无法顺利压花，外观、装饰设计性（意匠性）差，而且还要考虑在使用时磨耗损失。因此，层压树脂薄板 11a 的总厚度应为 50 微米~300 微米。

上述层压树脂薄板 11a 通过采用上述方法对 A 层 12a 施以压花，可以得到施以压花薄板 15a。

[印刷层]

上述印刷层是采用例如凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷和其他公知的

方法对上述 A 层 12a 进行的。印刷层的花纹是石纹、木纹或者几何形状、抽象形状等任意的，可以是部分印刷，也可以是全面全印刷的，也可以在施以部分印刷之后，进一步施以全印刷。而且，还可以使用在构成层压在 A 层 12a 的上底层的薄膜层压面上施以所谓反印刷的方法。

5

[被覆基材]

层压树脂薄板 11a 适合用作门、墙壁材料、地板材料等住宅内装饰建材、家具、日用器具和电梯、AV 产品等家电产品所使用的被覆基材的被覆材料。

10 作为被覆层压树脂薄板 11a 的基材的金属板，可以没有限制地使用通常用作这种被覆基材的金属板。具体地可以举出热轧钢板、冷轧钢板、不锈钢钢板等各种钢板和铝系合金板等。钢板可以通过电镀等对表面进行表面处理，对电镀的种类没有特别的限制，例如，可以举出熔融锌镀、电镀锌、镀锡、锌-铝合金电镀等。作为化学转换处理可以举出铬酸盐
15 处理、磷酸被覆处理等。对于这些热处理条件、电镀的厚度等，可在一般的范围内，没有特别的限制。而且，基材金属板的厚度因被覆基材的用途等而不同，优选为 0.1~10mm 的范围。基材并不限于金属板，可以是胶合板和木质板。

20 [层压树脂薄板和被覆基材的制造方法]

作为层压树脂薄板 11a 的层压方法，可以采用例如将各层的树脂组合物共挤出层压的共挤出法、将各层形成为薄板状，然后，采用粘合剂等将其层压的层压法、或者将熔融的树脂置于结晶性树脂薄板上的押层压（ラミ）法等进行层压。

25 另外，上述 A 层 12a 或 B 层 13a 如果以未拉伸的状态层压，施以压花时的加工温度的自由度高，因此，更为优选。

因此，上述被覆基材可以通过将上述层压树脂薄板被覆在上述基材之上的一个面上来制造。

30 [第 2 发明]

下面对第2发明进行说明。

如图1(a)所示,第2发明的层压树脂薄板11b是上述A层12b和B层13b由组成不同的两种聚酯系树脂构成的薄板。

[A层]

5 构成上述A层12b的聚酯系树脂是由在采用示差扫描量热计(DSC)进行的测定中在升温时没有观测到明确的结晶溶解峰的、基本上是非晶性聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要成分的混合物构成。这里,“为主要成分”是指以重量比计含有50%以上。

10 作为这种基本上是非晶性的聚酯系树脂,可以使用乙二醇和丙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇等二醇成分与对苯二甲酸、间苯二甲酸等二元羧酸成分的共聚物中满足上述条件的任意树脂。作为这种共聚物,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯与环己烷二甲醇的共聚物。

15 以构成上述A层12b的聚酯系树脂为主要成分的聚酯系树脂由于基本上是非晶性的,因此,A层12b基本上是非晶性或者低结晶性的。这种聚酯系树脂从 T_g (玻璃转化点)附近的温度开始逐渐软化,具有非晶性树脂的物性,显示最适合施以压花的特性。

另外,混合到构成上述A层12b的聚酯系树脂中的树脂也可以具有结晶性。但是,如果结晶性树脂的配合比例增加,树脂A显示结晶性树脂的物性,对于施以压花来说,就不一定适合了。

20

[B层]

25 构成上述B层13b的聚酯系树脂是以由在采用示差扫描量热计(DSC)进行的测定中在升温时观测到明确的结晶溶解峰的、基本上是结晶性的聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要成分(即以重量比计含有50%以上)的混合物构成。构成上述B层13b的聚酯系树脂,以及薄板制膜后的树脂层可结晶化至在采用示差扫描量热计(DSC)进行的测定中不能观测到明确的结晶峰的状态。

30 作为以构成上述B层13b的聚酯系树脂为主要成分的、基本上是结晶性的聚酯系树脂,可以使用乙二醇或丙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇等二醇成分与对苯二甲酸、间苯二甲酸等二元羧酸成分的共聚物中满足上

述条件的任意树脂。

混合到构成上述 B 层 13b 的聚酯系树脂中的树脂也可以不具有结晶性，但是，在薄板制膜时，构成上述 B 层 13b 的聚酯系树脂需要被充分结晶化。这里，“充分结晶化”是指在采用 DSC 进行的测定中，升温时观测不到明确的结晶化峰。

在 DSC 中能观测到结晶化峰的聚酯系树脂没有被充分的结晶化，例如，在施以压花之前的加热工序中有可能引起结晶化。通常，由于聚酯系树脂在结晶化时呈现粘着性，因此不能将树脂 B 充分结晶化，这样就无法获得本发明要获得的对加热辊的粘着防止效果。

为了将构成上述 B 层 13b 的聚酯系树脂在薄板制膜时充分结晶化，可以控制制膜时的铸塑温度等，但是，作为以构成上述 B 层 13b 的聚酯系树脂为主要成分的结晶性的聚酯系树脂，结晶化速度快的聚对苯二甲酸丁二醇酯或者其共聚物是合适的。

为了使构成上述 B 层 13b 的聚酯系树脂发挥防止熔断的功能，因此，即使在构成上述 A 层 12b 的聚酯系树脂软化的温度下，构成上述 B 层 13b 的聚酯系树脂也需要保持弹性率。通常，在非晶性树脂的情况下，以 $T_g + 30[^\circ\text{C}]$ 作为开始软化大致的标准。因此，在以 B 层 13b 的结晶溶解峰温度（熔点）为 $T_m(b) [^\circ\text{C}]$ 、A 层 12b 的 T_g 为 $T_g(A) [^\circ\text{C}]$ 时，如果具有 $T_m(B) > T_g(A) + 30[^\circ\text{C}]$ ，在 $T_m(B)$ 以下就可对 A 层 12b 施以压花，是优选的。

在本发明使用的聚酯系树脂中，基于遮挡构成被覆基材的下底的基材金属板即基材金属板的视觉遮挡（防止透光）、赋予装饰性、印刷油墨层的发色性改善等目的，可以加入颜料。所使用的颜料可以是目前一般用于树脂着色用的颜料，至于加入量，可以是达到上述目的通常加入的量。

[施以压花薄板]

如图 1 (b) 所示，通过采用上述方法对如上所述构成的层压树脂薄板 11b 施以压花，能够制备在 A 层 12b 的表面上形成压花 14 的施以压花薄板 15b。

[被覆层]

如图 1 (c) 所示, 层压树脂薄板 11b 可以是在 A 层 12b 上作为被覆层形成透明树脂层 16b 的构成。作为形成透明树脂层 16b 的透明树脂, 可以使用与基于与软质氯乙烯系树脂被覆钢板和烯烃系树脂被覆钢板同样的目的, 即印刷层的保护、赋予具有深度的装饰性、防止颜料等添加剂的喷出、表面各种物性的改善的目的而使用的树脂同样的树脂。例如, 可举出丙烯酸系树脂、亚乙基乙烯基醇共聚物、聚酯系树脂等。作为透明树脂的层压方法, 可以使用共挤出法、挤出层压、热熔着法、干式层压、熔融涂敷等通常使用的方法。

另外, 如图 1 (d) 所示, 层压树脂薄板 11b 可以形成在 A 层 12b 上施以印刷形成印刷层 17b, 在其上层压透明树脂层 16b 的构成。对 A 层 12b 的印刷, 例如可采用凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷和其他公知的方法进行, 形成印刷层 17b。印刷层 17b 的花纹有石纹、木纹或者几何图形、抽象图形等任意的, 可以部分印刷, 也可以全面全印刷, 也可以在施以部分印刷之后, 再进行全印刷。

A 层 12b、B 层 13b 和透明树脂层 16b 中, 可以在不影响其性质的程度下加入添加剂, 例如热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定材料、成核剂、着色剂、抗菌抗霉剂、防静电剂、润滑剂、阻燃剂、填充剂等各种添加剂。

[被覆基材]

通过粘接剂将层压树脂薄板 11b 或者施以压花薄板 15b 层压在金属板上, 例如, 如图 2 (a) 所示, 得到通过粘接剂层 19b 将图 1 (d) 表示的层压树脂薄板 11b 层压在金属板 18b 上的被覆基材 20b。

作为上述金属板 18b, 可以使用例如热轧钢板、冷轧钢板、熔融镀锌钢板、电镀锌钢板、镀锡钢板、不锈钢钢板等各种钢板和铝板, 可以在施以通常的化学转换处理之后使用。金属板 18 的厚度因被覆基材 20 的用途而不同, 可以在 0.1~10mm 的范围内选择。

[层压树脂薄板和被覆基材的制造方法]

下面对层压树脂薄板 11b 和被覆基材 20b 的制造方法进行说明。作为层压树脂薄板 11b 的制造方法，可以使用公知的方法，例如使用 T 型模的挤出铸塑法和填充法等，没有特别的限定，但是，从薄板的制膜性和稳定生产性等方面考虑，优选使用 T 型模具的挤出铸塑法。

5 使用 T 型模的挤出铸塑法中的成型温度由组成物的流动特性和制膜性等来适当调整，大概在熔点以上 280℃ 以下，优选为 240~270℃。

层压树脂薄板 11b 的厚度通常为 50~500 微米。层压树脂薄板 11b 的厚度不足 50 微米时，在作为被覆基材 20 使用时，作为对金属板 18 的保护层的性能差。并且下底金属板遮挡能力，即，下底金属板的视觉遮
10 蔽能力（防止透光）低，因此，在施以印刷时，印刷花纹受到下底金属板的颜色的影响，是不好的。另一方面，如果厚度超过了 500 微米，作为被覆基材 20 的冲裁加工等二次加工性容易变差。

而且，各层的厚度之比没有特别的限定，但是，为了施以深的压花花纹，可施以压花层 12 的厚度优选在 80 微米以上。

15 作为在金属板 18b 上层压层压树脂薄板 11b 时使用的粘接剂，可以举出环氧系粘接剂、尿烷系粘接剂、聚酯系粘接剂等通常使用的热固性粘接剂。

作为制备被覆基材 20b 的方法，使用翻转辊涂敷器、接触辊涂敷器等通常使用的涂敷设备，在金属板 18b 上粘贴层压树脂薄板 11a 或者施
20 以压花薄板 15b 的金属面上涂敷上述热固性粘接剂，以使干燥后的粘接剂厚度为 2~10 微米左右。接着，采用红外线加热器和热风加热炉的至少一方进行涂敷面的干燥和加热，将金属板 18 的表面温度保持在给定的温度，立即使用辊式层压器，以层压树脂薄板 11b 或者施以压花薄板 15b 的上述 B 层作为粘接面，进行被覆和冷却，由此制备被覆基材 20b。而且，为了使施以压花薄板 15b 上施以的压花花纹不消失，在被覆施以压
25 花薄板 15b 之后，需要立即进行冷却。

[第 3 发明]

下面对第 3 发明进行说明。

30 如图 1 (c) 所示，第 3 发明的层压树脂薄板 11c 是在层压 A 层 12c

和 B 层 13c 的至少两层聚酯系树脂层的薄板的 A 层 12c 表面上设置作为被覆层的、具有紫外线吸收性的透明被覆层 16c 的薄板。

图 1 (d) 所示的层压树脂薄板 11c 除了图 1 (c) 的构成之外, 还可在 A 层 12c 和透明被覆层 16c 之间设置印刷层 17c。图 1 (e) 所示的层压树脂薄板 11c 具有透明被覆层 16c 是透明被覆层 16'c、16''c 的两层构成。

通过采用上述方法在上述构成的层压树脂薄板 11c 上施以压花, 可以制备对 A 层 12c 施以压花 (未图示) 的施以压花薄板。

图 2 (b) 表示被覆基材 20c 的一个例子, 图 1 (c) 所示构成的层压树脂薄板 11c 以上述 B 层为粘接面, 通过热固性粘接剂 19c 被层压在金属板 18c 上。将图 1 (d) 和图 1 (e) 所示构成的层压树脂薄板 11c 的 A 层 12c 上施以压花的施以压花薄板, 以上述 B 层为粘接面, 通过热固性粘接剂 19c 层压在金属板 18c 上, 制造被覆基材 20c。

A 层 12c 和 B 层 13c 分别由组成不同的聚酯系树脂形成。

15

[A 层]

构成 A 层 12c 的聚酯系树脂由在采用示差扫描量热计 (DSC) 的测定中, 升温时没有观测到明确结晶熔解峰的、基本上是非晶性聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要成分的混合物构成。这里, “为主要成分”是指以重量比计含有 50% 以上。

作为基本上是非晶性的聚酯系树脂, 可以从作为酸成分使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸、1, 4-环己二酸等, 作为醇成分使用乙二醇、丙二醇、丁二醇、1, 4-环己烷二甲醇等的共聚物中任意选择。但是, 需要满足上述条件, 在采用示差扫描量热计 (DSC) 的测定中, 升温时没有观测到明确的结晶熔解峰。

作为这种聚合物的一个例子, 可以举出伊斯门 (Eastman) 化学公司的“伊斯塔 6763”, 但是并不限于此。由于构成树脂 A 的主要成分的聚酯系树脂基本上是非晶性的, 因此, 树脂 A 基本上是非晶性或者是低结晶性的。这种聚酯系树脂从 T_g (玻璃转化点) 附近的温度开始缓慢软化, 具有基本上是非晶性的树脂的物性, 显示最适合施以压花的特性。

30

混合到构成上述 A 层 12c 的聚酯系树脂中的树脂也可以具有结晶性。但是，如果结晶性树脂的配合比例增加，构成 A 层 12c 的聚酯系树脂就呈现结晶性树脂的物性，对于施以压花来说，就不一定能说是适合的特性了。

5 在 A 层 12c 中，在制造被覆基材 20c 时，基于下底金属板 18C 的遮蔽，即下底金属板 18C 的视觉遮蔽（防止透光）、赋予装饰（图案设计）性、改善印刷油墨的发色性等目的，可以加入颜料。所使用的颜料可以使用目前用于树脂着色通常使用的颜料，至于其添加量，可以是用于上述目的通常添加的量。

10 另外，在 A 层 12c 中，可以在不影响其性质的程度下适合加入添加剂，例如热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定材料、成核剂、着色剂、抗菌防霉剂、防静电剂、润滑剂、阻燃剂、填充剂等各种添加剂。

15 [B 层]

构成上述 B 层 13c 的聚酯系树脂是由在采用示差扫描量热计（DSC）的测定中在升温时观测到明确的结晶溶解峰的、基本上是结晶性的聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要成分（即以重量比计含有 50% 以上）的混合物构成。树脂 B 在为了施以压花加热层压树脂薄板 11 时，不显示
20 与金属辊的粘着性。

作为以构成上述 B 层 13c 的聚酯系树脂为主要成分的、基本上是结晶性的聚酯系树脂，可以从乙二醇或丙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇等二醇成分与对苯二甲酸、间苯二甲酸等二元羧酸成分的共聚物中任意选择。但是，需要满足上述条件，并且在采用示差扫描量热计（DSC）的测
25 定中，升温时需要观测到明确的结晶溶解峰。

混合到构成上述 B 层 13c 的聚酯系树脂中的树脂也可以不具有结晶性，但是，作为 B 层 13c 整体，在薄板制膜时或者连续导入到施以压花装置中的前阶段，需要充分结晶化。这里，“充分结晶化”是指在采用 DSC 进行的测定中，升温时观测不到明确的结晶化峰。

30 在 DSC 中能观测到结晶化峰的聚酯系树脂没有被充分的结晶化，例

如，在施以压花装置的加热工序中有可能发生结晶化。通常，由于聚酯系树脂在结晶化时呈现粘着性，因此如果不将构成 B 层 13c 的聚酯系树脂充分结晶化，就无法获得本发明要获得的对加热辊的粘着防止效果。

为了使构成上述 B 层 13c 的聚酯系树脂 13c 在加热层压树脂薄板 11c 5 时发挥防止熔断的机能，因此，即使在 A 层 12c 发生软化的温度下，B 层 13c 也需要保持弹性率。通常，在非晶性树脂的情况下，以 $T_g + 30 [^{\circ}\text{C}]$ 作为开始软化大致标准。因此，在以构成 B 层 13c 的聚酯系树脂的结晶溶解峰温度（熔点）为 $T_m (b) [^{\circ}\text{C}]$ 、以构成 A 层 12c 的聚酯系树脂的 T_g 为 $T_g (A) [^{\circ}\text{C}]$ 时，如果具有 $T_m (B) > T_g (A) + 30 [^{\circ}\text{C}]$ ，在 $T_m (B)$ 10 以下的基材层 13 不发生熔断的温度下就可以对 A 层 12b 施以压花。

作为构成构成 B 层 13c 的聚酯系树脂或者以构成 B 层 13c 的聚酯系树脂为主要成分的树脂成分，作为一个例子可以举出将对苯二甲酸与 1, 4-丁二醇的各充分缩聚制备的聚对苯二甲酸丁二醇酯。这是，由于结晶化速度快，在挤出铸塑时，能够形成充分结晶化的状态，不需要另外工 15 序的结晶化处理，是优选的。由于其熔点低于聚对苯二甲酸乙二醇酯，因此，在层压在金属板 18 上时，也具有能够在比较低的层压温度下获得坚固粘着力优点。但是，并不限于此，只要在 $T_m (B) > T_g (A) + 30 [^{\circ}\text{C}]$ 的范围之外，并且是在导入到施以压花装置中的前阶段能够获得充分结晶化状态的树脂成分，就可以使用。

20 对于构成 B 层 13c 的聚酯系树脂，与构成 A 层 12c 的聚酯系树脂同样，根据目的可以适当加入各种添加剂。

[透明被覆层]

设置具有紫外线吸收性的透明被覆层 16c 的主要目的是一种聚酯系 25 树脂的光变黄。所谓具有紫外线吸收性是指，与没有透明被覆层 16c 的情况相比，以能明显改善层压树脂薄板 11c 的光变黄的程度吸收紫外线。而且，透明被覆层 16c 除了该目的之外，其自身所具有的程度的耐侯性，特别是耐黄变性还需要良好。

对于透明被覆层 16c，还可以赋予光泽调整、进一步提高耐划伤性、 30 提高耐污染性、施以具有深度的图案等附加的效果。而且，对 A 层 12c

施以压花加工，在层压树脂薄板 11c 上设置透明被覆层 16c 之后的情况下，还可以赋予与压花辊不粘着的效果。

根据上述主要目的和次要目的的组合，透明被覆层 16c 可以是单一的层，也可以如图 1 (e) 所示，由两层或者两层以上的层构成。

5 透明被覆层 16c 的厚度优选在 2 微米~20 微米的范围内，更优选在 4 微米~10 微米的范围内。如果厚度在 2 微米以下，就不能说具有紫外线吸收性，也不能说其紫外线遮挡能力足够，无法获得聚酯系树脂的光黄变性改善的效果，因此不好。在厚度比 20 微米还厚的情况下，如作为现有技术的问题所述的那样，透明被覆层 16c 的树脂物性对施以压花辊的重要物性造成影响。即，因透明被覆层 16c 的材质，呈现加工性或者耐划伤性变差，或者压花的转印性变差等影响，是不好的。

10 在层压树脂薄板 11c 的 A 层 12c 表面上施以具有上述性质并且在上述厚度范围的透明被覆层 16c 的方法没有特别的限定。例如可以以透明被覆层 16c+A 层 12c+B 层 13c 的构成三层共挤出，或者在透明被覆层 16c 和 A 层 12c 之间再插入粘结性树脂层进行四层共挤出等。但是，通常，按照涂敷法从可以稳定地形成比较厚的透明被覆层 16c 方面考虑是优选的。

20 采用涂敷法进行交联性树脂的涂敷，从能够赋予上述其次效果的方面考虑是优选的。这里所说的交联性树脂是指，氰酸酯固化型、环氧固化型等热固性树脂、丙烯酸氰酯系树脂、硅醇缩合型树脂等湿气固化型树脂、紫外线固化型树脂、电子线固化型树脂等都包含在其范围内，通过交联反应，形成三维分子结构。通过离子交联形成三维结构的离聚物树脂等不包括在内。

25 这些交联性树脂中，优选使用涂敷、固化处理比较容易并通过交联性树脂、固化剂的选择能够获得各种涂敷物性的氰酸酯固化型、环氧固化型等热固性树脂。从具有树脂本身良好的耐候性方面考虑，氰酸酯交联型的丙烯酸系树脂和氰酸酯交联型的丙烯酸硅酮系树脂、氰酸酯交联型的氟烯烃乙烯基醚共聚物树脂是特别优选的。但是，并不限于此，可以根据所要求的耐光稳定性和其他所要求的物性的平衡来适当选择树脂种类。如上所述，可以使透明被覆层 16c 为由两层以上构成的层压构成。

在氰酸酯固化型树脂的情况下，作为固化剂如果不使用无黄变型的氰酸酯，就无法达到本发明的透明被覆层 16c 的重要目的即光黄变性的改善。

对于作为透明被覆层 16c 在 A 层 12c 上使用交联性树脂的涂敷层的方法，也没有特别的显著，可以按照通常的涂敷、固化方法进行。为了降低涂敷液的粘度，可以使用各种溶剂、可以制成溶液型、悬浮型或者乳液型进行涂敷。

作为对透明被覆层 16c 赋予紫外线吸收性的方法，通常有将添加型的紫外线吸收剂加入到涂敷液中进行涂敷的方法。这样，在苯并三唑型、二苯甲酮型、三胺型等各种市售的紫外线吸收剂中，可以适当使用在溶剂可溶型的或者在水性乳液、水性悬浮液中微分散形式的等。

紫外线吸收剂优选的加入量，由于随透明被覆层 16c 的被覆厚度和所要求的耐黄变性能等改变，一般没有规定，但是，通常，优选加入 0.5~5.0 重量份（以树脂固形部分为 100）左右。加入量少于 0.5 重量份时，透明被覆层 16c 的厚度薄，无法确保有效的紫外线遮蔽性，因此是不好的。在加入量超过 5.0 重量份时，有可能发生紫外线吸收剂从透明被覆层 16c 的表面喷出，因此是不好的。

另外，作为赋予紫外线吸收性的方法，可以使用使构成透明被覆层 16c 的交联性树脂成分与苯并三唑型或者二苯甲酮型等具有紫外线吸收性基团的反应性单体共聚的产物。或者，可以以交联性树脂成分为主要成分，同时混入不具有与苯并三唑型或者二苯甲酮型等具有紫外线吸收性基团的反应性单体共聚的交联性的丙烯酸系树脂。

这些所谓高分子型紫外线吸收剂的耐挥发性和耐转移性良好，适合用于在如本发明的透明被覆层 16c 那样将薄层层压在其他层上的构成中，要对薄层赋予紫外线遮蔽性的情况等。

还可以加入不是有机系紫外线吸收剂的、基本上将催化活性密封的微粒氧化钛等所谓无机系紫外线吸收剂。在透明被覆层 16c 中，除了紫外线吸收剂之外，还可以加入常规的抗氧化剂、消光剂、染料、固化促进剂等、通常在交联性树脂中使用的添加剂。而且，对于透明被覆层 16c 的“透明性”，没有特别的规定，只要能够通过透明被覆层 16c 看到作为下底的通过加入颜料着色的 A 层 12c 或者印刷层 17c，就可以称为“透明”，

与通常所说的“透明”的定义不一定一致。

[印刷层]

印刷层 17c 可以采用凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷和其他公知的方法来施以。印刷层 17c 的花纹是石纹、木纹或者几何形状、抽象形状等任意的，可以是部分印刷，也可以是全面全印刷的，也可以在施以部分印刷之后，进一步施以全印刷。

[层压树脂薄板的制造方法]

作为层压树脂薄板 11c 的制膜方法，可以采用公知的方法，例如原料模板方式或者多级方式的共挤出铸塑法和填充法等，没有特别的限定，但是从薄板的制膜性和稳定生产性等方面考虑，优选使用 T 型模的共挤出铸塑法。

层压树脂薄板 11c 的厚度通常为 50~500 微米。为了施以深的压花花纹，优选层压树脂薄板 11c 的厚度在 80 微米以上。在层压树脂薄板 11c 的厚度不到 50 微米时，在作为被覆基材 20c 使用时，作为对金属板 18c 的保护层的性能差。由于下底金属板的遮蔽能力低，在设置印刷层 17c 的情况下，印刷花纹受到下底金属板颜色的影响，因此不好。另一方面，如果厚度超过 500 微米，作为被覆基材 17 的冲裁加工等二次加工性容易变差。

A 层 12c 和 B 层 13c 各自优选的厚度根据要施以压花图案的种类和使用的施以压花装置的温度条件、张力条件等，不能一概而论。但是，由于现有该用途的软质氯乙烯系树脂薄板的厚度为 80~200 微米，总厚度 100~240 微米，其中 B 层 13c 的厚度为 10~50 微米，因此，A 层 12c 的厚度优选 50~230 微米。如果是这种厚度，能够用目前用来对 PVC 薄板施以压花的压花版辊的大部分来对本发明的层压树脂薄板 11c 施以压花图案。

[金属板]

作为金属板 18c，可以使用例如热轧钢板、冷轧钢板、熔融镀锌钢

板、电镀锌钢板、镀锡钢板、不锈钢钢板等各种钢板和铝板、铝系合金板，可以在施以通常的化学转换处理之后使用。金属板 18c 的厚度因被覆基材 20c 的用途而不同，可以在 0.1~10mm 的范围内选择。

5 [被覆基材的制造方法]

下面对被覆施以压花薄板的被覆基材 20c 的制造方法进行说明。

作为将设置透明被覆层 16c 并通过施以压花装置 30 施以压花花纹的层压树脂薄板 11c 层压在金属板 18c 上时使用的粘接剂，可以举出环氧系粘接剂、尿烷系粘接剂、聚酯系粘接剂等通常使用的热固性粘接剂。作为制备被覆基材 20c 的方法，使用翻转辊涂敷器、接触辊涂敷器等通常使用的涂敷设备，在金属板 18c 上粘贴层压树脂薄板 11c 的金属面上涂敷上述热固性粘接剂，以使干燥后的粘接剂膜厚度为 2~10 微米左右。

接着，采用红外线加热器和热风加热炉的至少一方进行涂敷面的干燥和加热，将金属板 18c 的表面温度保持在给定的温度，立即使用辊式层压器，以层压树脂薄板 11c 的上述 B 层 13c 侧作为粘接面，进行被覆和冷却，由此制备被覆基材 20c。而且，为了使施以压花薄板 15b 上施以的压花花纹不消失，在被覆层压树脂薄板 11c 之后，需要立即进行冷却。

[第 4 发明]

20 下面对第 4 发明进行说明。

如图 1 (a) 所示，第 4 发明的层压树脂薄板 11d 是层压 A 层 12d 和 B 层 13d 的薄板。

图 1 (f) 所表示的层压树脂薄板 11d 除了图 1 (a) 的构成之外，在 A 层 12d 和 B 层 13d 之间设置粘接剂层 21d。图 1 (g) 表示的层压树脂薄板 11d，除了图 1 (a) 的构成之外，作为被覆层，在 A 层 12d 的表面上设置具有与加热金属的非粘着性的涂敷层 22d。

而且，图 2 (c) 是表示被覆基材 20d 的一个例子的示意图。如图 2 (c) 所示，被覆基材 20d 在金属板 18d 的单面上通过热固性的粘接剂层 19d 层压图 1 (a) 表示的层压树脂薄板 11d。

30 图 1 (f) 和图 1 (g) 所示构成的层压树脂薄板 11d 同样可以层压在

金属板 18d 上。

[A 层]

A 层 12d 和 B 层 13d 分别由物性不同的聚酯系树脂构成。

5 构成 A 层的聚酯系树脂，对施以压花之前的薄板中，通过示差扫描量热计 (DSC) 测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 $T_c(A)$ [°C] 和结晶溶解峰温度 $T_m(A)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(A)$ [J/g]、结晶溶解热量为 $\Delta H_m(A)$ [J/g] 时，以下的关系式成立。

$$10 \leq \Delta H_m(A) \leq 35 \text{ (J/g)}$$

$$10 (\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$$

观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(A)$ [°C] 说明构成 A 层的聚酯系树脂不是非结晶性树脂。在作为构成 A 层的聚酯系树脂使用完全非结晶性树脂的情况下，也通过形成本发明的层压构成，就能够采用施以压花装置施以压花图案设计。

15 但是，由于通常非结晶性聚酯系树脂的玻璃转变温度 (T_g) 低于 100 °C，在进行单元池的规格试验项目即沸水浸渍试验时，构成 A 层的聚酯系树脂软化，施以的压花图案设计消失，因此不好。而且，在不将 A 层 12 和 B 层 13 共挤出，采用粘接剂层 21d 进行层压一体化时，和作为构成 A 层的聚酯系树脂采用非结晶性树脂时，沸水浸渍试验时在 A 层 12d 和粘接剂层 21d 之间容易发生剥离的问题，是不好的。

在 $(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A)$ 大于 0.5 时，有时施以压花之前树脂 A 会发生结晶化，如“发明要解决的课题”所所述的那样，由于直至构成 A 层的聚酯系树脂的熔点都保持高弹性率，因此，施以压花困难。

25 另外， $\Delta H_m(A)$ 大于 35 [J/g] 的情况是指是结晶性比较高的树脂组成。这时，在通入到施以压花装置之前的薄板中，即使在满足 $(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$ 的情况下，在采用施以压花装置的加热金属辊加热薄板期间，构成 A 层的聚酯系树脂发生结晶化，结果，施以压花容易变得困难，是不好的。反之，在 $\Delta H_m(A)$ 小于 10 [J/g] 时，产生
30 与作为构成 A 层的聚酯系树脂使用完全非结晶性树脂时同样的问题，仍

然是不好的。

通过对于构成 A 层的聚酯系树脂使这些值在本发明的范围内，能够获得可以采用施以压花装置施以压花图案设计，同时，在耐沸水浸渍试验之后，不发生压花图案设计消失，或者压花花纹变浅等问题的压花图案设计。

在本发明的范围内，构成 A 层的聚酯系树脂在通入到施以压花装置之前的状态下，是结晶性树脂的组成，同时，由于是不发生结晶化的状态，具有与非结晶性树脂同样的性质。而且，在通入到施以压花装置中用加热金属辊加热时，由于其结晶性没有那么高的组成，因此，结晶化难以进行，仍然具有与非结晶性树脂同样的性质。因此，可以施以良好的压花图案设计，同时，在施以压花后的冷却过程或者浸渍在沸水中之后，发生结晶化，可认为能获得耐沸水性良好的压花。

作为构成 A 层的聚酯系树脂，通过各种共聚、混合、合金化等，可以获得满足本发明根据权利要求 1 的物性。其中，将使用酸成分、醇成分各自单一成分的所谓均聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂或者均聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂作为结晶性树脂成分使用，在其中混合非结晶性共聚聚酯系树脂的方法，从容易调整所希望的物性方面考虑是优选的。

作为非结晶性共聚聚酯，从原料的稳定供给性和产量多方面考虑，可以使用能达到降低成本目的的所谓 PET-G，优选使用伊斯门化学公司的“伊斯塔-6763”，或者与之类似的树脂。但是，并不限于此，也可以使用在新戊醇共聚 PET 中不具有结晶性的或者在特定条件下具有结晶性但是在通常条件下作为非结晶性树脂获取的伊斯门化学公司的“PCTG5445”等。

在采用均聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）树脂和均聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）树脂这样的结晶化速快的树脂时，通过混合非结晶性树脂，可以将混合体系的结晶化速度变缓，因此，能够获得满足本发明要求的状态的薄板。

使用这些结晶性树脂，从容易获得压花图案设计的耐沸水性优良的薄板方面考虑，是优选的。这是因为，结晶性树脂和非结晶性树脂的混合比例相同时，作为结晶性树脂，与混合均聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）

树脂或者间苯二甲酸共聚聚酯树脂等共聚聚酯树脂的情况相比，混合组成中的结晶化速度比较快。也就是说，可以认为 PBT 树脂或 PTT 树脂满足本发明的要求，在浸渍在沸水中时，结晶化比较快地进行，保持形状的能力优良。

- 5 在构成 A 层的聚酯系树脂中，在制造被覆基材 20d 时，基于下底金属板 18c 的制备、装饰（图案设计）性的赋予和印刷油墨层的发色性改善等目的，可以加入颜料。所使用的颜料可以是目前树脂着色通常使用的，至于其添加量，可以是为了上述目的一般加入的量。

10 在 A 层 12d 中，可以在不影响本发明目的的程度下加入添加剂。作为添加剂，可以举出磷系、酚醛系以及其他各种抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、成核剂、金属钝化剂、残留聚合催化钝化剂、造核剂、抗菌防霉剂、抗静电剂、润滑剂、阻燃剂、填充剂等宽范围树脂材料中通常使用的。还可以举出作为碳化二亚胺系或者环氧系的其他末端羧酸封端剂，或者水解防止剂等聚酯树脂使用的。

15

[B 层]

构成 B 层的聚酯系树脂

20 B 层：对于施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温时，观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c(B)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(B)$ [J/g] 时，下面的关系式成立。

$$180 \leq T_m(B) \leq 240$$

$$0.5 \leq (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$$

25 观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [°C] 说明构成 B 层的聚酯系树脂不是非结晶性的树脂，同时，需要将结晶化进行到成为通入到施以压花装置中之前的薄板的程度。这是因为，即使构成 B 层的聚酯系树脂由结晶性的组成构成，其结晶性低时，也发生与施以压花装置的加热金属辊粘着。由于构成 B 层的聚酯系树脂的结晶化状态满足上述条件，能够防止与加热金属辊的粘着，并且发挥作为 B 层 13d 的作用。

30 构成 B 层的聚酯系树脂的熔点需要在 180~240°C 的范围内，这是为

了能够直接使用用于将现有软质 PVC 薄板层压在金属板上的层压设备。如果树脂 B 的熔点低于上述范围，在层压在金属板上时在低温下能够确保粘接力方面是优选的，但是，在采用施以压花装置在与现有软质 PVC 薄板同样的条件下加热薄板时，薄板温度接近构成 B 层的聚酯系树脂的熔点，有粘着在加热辊上并且熔断的危险，是不好的。还考虑到将施以压花装置中的薄板加热温度降低到该温度以下，但是，这时，在通常的条件下，压花的耐热性低于施以压花花纹的软质 PVC 薄板的耐热性，仍然是不好的。

所谓压花的耐热性是指，压花图案设计被覆基材在使用状态下暴露于高热时，压花恢复的大小，因此，恢复小的情况被称为压花耐热性优良。在压花耐热性差的情况下，存在因采用钢板层压时加热压花恢复的情况。

由于对薄板施以压花基本上是对粘弹性体施以变形的操作，因此，施以变形的温度越高，压花图案设计钢板的压花耐热性越好。也就是说，可以考虑尽可能提高在施以压花装置中的薄板加热温度之后通入到压花辊，或者将压花辊自身的温度也设定为高温，但是，在后一种情况下，现状是担心薄板与压花辊粘着，始终兼顾前者来进行。在现有条件下使现有的软质 PVC 薄板通入施以压花装置时，能够获得满足实用上的压花耐热性。

如果构成 B 层的聚酯系树脂的熔点高于上述范围，需要提高钢板表面温度高于现有的层压温度条件进行层压，由于里面涂料的热变色和热褪色的问题和端部明显变冷，因此，产生由钢板温度在宽度方向上不均匀引起的粘接强度不均匀等问题。

在通入到施以压花装置前的状态下的树脂 B 的 $(\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ 小于 0.5 时，构成 B 层的聚酯系树脂不发生结晶化，粘贴在施以压花装置的加热金属辊上或者薄板发生熔断等，无法起到 B 层 13d 的作用。通过使该值在 0.5 以上，能够避免这些问题。

作为构成 B 层的聚酯系树脂，通过各种共聚、混合、合金化等，可以获得满足本发明要求的物性。其中优选将使用酸成分、醇成分各自单一成分的所谓均聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂或者均聚对苯二甲酸

丙二醇酯 (PTT) 树脂作为结晶性树脂成分使用。这些树脂, 在优选的熔点范围 180~240℃ 之间具有熔点的聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂中, 结晶化速度快, 而且, 玻璃转变温度 (T_g) 低于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。因此, 通过适当调整挤出制膜时的退出辊的温度, 可以使 (ΔH_m (B) - ΔH_c (B)) / ΔH_m (B) 大于 0.5, 并且用于结晶化的后处理工序不是特别需要的。间苯二甲酸共聚 PET 等也可以通过调整间苯二甲酸的共聚比例来获得具有熔点在该温度范围内的树脂, 但是, 这时, 结晶化速度变缓, 在薄板制膜的后工序需要其他结晶化处理工序, 因此是不好的。根据层压设备的条件, 在稍低于均聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂的熔点的低温下要获得牢固的粘着力时, 可以使用通过间苯二甲酸共聚等降低熔点的 PBT 系树脂。这时, 在薄板的制膜工序中, 优选使共聚比例在能获得 (ΔH_m (B) - ΔH_c (B)) / ΔH_m (B) 的值大于 0.5 的范围。

可以以均质 PBT 树脂或者均质 PTT 树脂为主体, 混合使用非晶性树脂, 但是, 这时, 为了获得进行结晶化至挤出制膜时不与加热金属辊粘贴程度的树脂 B, 树脂 B 的混合组成需要确保 $35 \leq \Delta H_m$ (B) 的值。在 ΔH_m (B) 小于该值时, 是指非结晶性树脂的混合比例高, 混合组成的结晶化速度变缓, 制膜时获得结晶化的薄板困难, 因此是不好的。而且, 通常能够获得的结晶性聚酯系树脂的 ΔH_m (B) 在 60 [J/g] 以下。对于树脂 B, 与构成 A 层的聚酯系树脂同样, 可以加入各种需要的添加剂。

20

[层压树脂薄板的制造方法]

作为层压树脂薄板 11d 的制造方法, 可以使用公知的方法, 例如通过原料模板方式或者多级方式的共挤出铸塑法和填充法等, 没有特别的限定。采用构成 A 层的聚酯系树脂和构成 B 层的聚酯系树脂各自单独将薄板制膜, 在构成 A 层的聚酯系树脂的薄板不发生结晶化的状态下, 构成 B 层的聚酯系树脂的薄板在后续工序使用结晶化处理, 然后, 采用粘接剂等进行层压一体化, 可以获得对施以压花装置的压花适应性优良

的层压树脂薄板 (装饰薄板) 11d。

但是, 通常, 通过共挤出构成 A 层的聚酯系树脂和构成 B 层的聚酯系树脂制成层压树脂薄板 11d 进行制膜, 从所用工序少方面来看是优选

30

的。这时，通过采用构成 B 层的聚酯系树脂的特性满足上述条件的树脂，在挤出制膜时刻，作为 B 层 13，能够赋予必要的物性。

层压树脂薄板 11d 的总厚度通常为 50~500 微米。为了使用深的压花花纹，优选层压树脂薄板 11d 的厚度在 80 微米以上。层压树脂薄板 11d 的厚度不足 50 微米时，作为被覆基材 20d 使用时，作为对金属板 18d 的保护层的性能差。在薄板薄的情况下，为了防止下底金属板的透过，从需要加入大量的颜料，并且加工性有可能变差方面考虑，厚度需要在 50 微米以上。

另一方面，如果厚度超过了 500 微米，作为被覆基材 20d 的冲裁加工等二次加工性变差，是不好的。而且，使用能够用于现有的软质氯乙烯被覆基材的成型模困难，需要制造新的成型模，从这方面考虑是不好的。

A 层 12d 和 B 层 13d 各自的优选厚度根据要施以压花图案的种类和使用的施以压花装置的温度条件、张力条件等，不能一概而论。但是，由于现有该用途的软质氯乙烯系树脂薄板的厚度为 80~200 微米，总厚度 100~240 微米，其中 B 层 13d 的厚度为 10~50 微米，因此，A 层 12d 的厚度优选 50~230 微米。如果是这种厚度，能够用目前用来对 PVC 薄板施以压花的压花版辊的大部分来对本发明的层压树脂薄板 11d 施以压花图案。

20

[对层压树脂薄板施以压花]

通过采用上述方法对上述层压树脂薄板 11d 施以压花处理，能够获得对上述 C 层施以压花图案的施以压花薄板。

上述层压树脂薄板 11d 的分别形成 A 层 12d 和 B 层 13d 的聚酯系树脂具有上述特征，因此，能够采用上述施以压花装置 30 与现有的软质 PVC 薄板同样施以压花图案。又由于构成 B 层的聚酯系树脂的熔点 ($T_m(B)$) 为 180~240℃，因此，即使使施以压花装置 30 中的薄板加热温度为 160℃以上、{B 层的结晶溶解峰温度 ($T_m(B)$) - 20}℃以下，也不与加热金属辊粘贴或者发生薄板熔断。因此，能够获取与采用施以压花装置 30 施以压花图案设计的软质 PVC 同样或者其之上的压花耐热性。

30

[金属非粘着性的涂敷层的施以]

通过在上述薄板加热温度下进行压花花纹的转印，能够获得与软质 PVC 同等的、而且实用上充分的压花耐热性，但是，根据用途有时要求更高的压花耐热性。这时，通过在提高薄板加热温度进行设定的同时，也提高压花辊的温度，能够提高压花耐热性。但是，对于本发明的构成，通过对 B 层 13d 进行结晶化，能够赋予充分的加热金属非粘着性，但是，对于 A 层 12d，在其需要的物性上，就不具有充分的加热金属非粘着性。因此，在 A 层 12d 的表面上施以加热金属非粘着性的涂敷层 22d，就能够提高相对于高温压花辊和其他辅助辊的非粘着性。

涂敷层 22d 的施以需要在层压树脂薄板 11d 通入到施以压花装置之前进行，能够通过各种常规涂敷方法进行。作为涂敷层 22d 的组成，作为例子可以举出硅酮系、丙烯酸硅酮系、氟系等，但是并不限于此，只要具有与 A 层 12d 的粘着性和具有与加热金属的非粘着性，就能够没有限制地使用。而且，使涂敷层 22d 由两层以上构成，使最表面的层形成具有金属非粘着性的层，也可以插入具有该层和 A 层 12d 的粘接剂层的功能的层。另外，还可以对涂敷层 22d 同时施以提高紫外线吸收性和耐划伤性、提高耐污染性和施以深的图案的次要效果。

涂敷层 22d 的优选厚度为 1~10 微米范围，如果低（薄）于该范围，由于涂敷不均有可能发生部分粘着在加热金属辊上等问题，是不好的。如果大于（厚）该范围，涂敷层 22d 的树脂物性将对层压树脂薄板 11d 的重要物性具有影响。也就是说，由于涂敷层 22d 的材质，加工性和耐划伤性变差，或者容易出现重要的压花转印本身变差等影响，是不好的。

[金属板]

作为金属板 18d，可以使用例如热轧钢板、冷轧钢板、熔融锌镀钢板、电镀锌钢板、锡镀钢板、不锈钢钢板等各种钢板和铝板、铝系合金板，可以在施以通常的化学转换处理后使用。金属板 18d 的厚度因被覆基材 20d 的用途等而不同，可以在 0.1~10mm 的范围内选择。

[被覆基材的制造方法]

下面对被覆施以压花薄板的被覆基材 20d 的制造方法进行说明。

作为将通过施以压花装置 30 施以压花花纹的层压树脂薄板 11d 层压在金属板 18d 上时使用的粘接剂，可以举出环氧系粘接剂、尿烷系粘接剂、5 聚酯系粘接剂等通常使用的热固性粘接剂。先使用翻转辊涂敷器、接触辊涂敷器（kiss roll coater）等通常使用的涂敷设备，在粘贴层压树脂薄板 11 的金属板 18d 的表面上涂敷上述热固性粘接剂，以使干燥后的粘接剂厚度为 2~10 微米左右。

接着，采用红外线加热器和热风加热炉的至少一方进行涂敷面的干燥和加热，将金属板 18d 的表面温度保持在给定的温度，立即使用辊式10 层压器，以层压树脂薄板 11d 的上述 B 层 13d 侧作为粘接面，进行被覆和冷却，由此制备被覆基材 16。根据本发明，由于构成位于与金属板 18d 粘着的粘接面侧的 B 层的聚酯系树脂的熔点（ $T_m(B)$ ）在 180~240℃ 的范围内，因此，通过使金属板 18d 的表面温度与现有软质 PVC 薄板层压被覆金属板的情况相同，能够获得牢固的粘着力。15

根据本发明，获得了压花耐热性比较好的被覆基材 20d，在层压之后，优选通过立即进行水冷，来减轻由层压对薄板进行加热时引起的压花恢复。

上述被覆基材 20d 可以用作门材料、组合住宅的墙壁材料、组合住宅20 的内装饰材料等建筑内装饰材料。

[第 5 发明]

下面对第 5 发明进行说明。

如图 1 (h) 所示，第 5 发明的层压树脂薄板 11e 是按照 A 层 12e、25 印刷层（下面称为“C 层”）17e 和 B 层 13e 至少由 3 层构成的薄板。

在图 1 (i) 中，除了图 1 (h) 的构成之外，在 A 层 12e 和 B 层 13e 之间，从 B 层 13e 侧开始按照顺序设置 C 层 17e 和粘接剂层 21e。在图 1 (j) 中，在 C 层 17e 和 B 层之间配置着色的聚酯系树脂层（下面称为 D 层）23e。

30 图 1 (k) 中，除了图 1 (h) 的构成之外，在 A 层的表面设置具有与

加热金属的非粘着性的涂敷层 22e。

图 2 (d) 表示被覆基材 20e 的一个例子，图 1 (h) 所示构成的层压树脂薄板 11e 通过热固性粘接剂 19e 层压在金属板 18e 上。图 1 (i)、图 1 (j) 和图 1 (k) 所示构成的层压树脂薄板 11e 可以同样层压在金属板 18e 上。

[A 层]

A 层 12e 和 B 层 13e 分别由物性不同的聚酯系树脂构成。

对施以压花之前的薄板中，通过示差扫描量热计 (DSC) 测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 $T_c (A)$ [°C] 和结晶溶解峰温度 $T_m (A)$ [°C]，在以结晶化热量为 $\Delta H_c (A)$ [J/g]、结晶溶解热量为 $\Delta H_m (A)$ [J/g] 时，以下的两个关系式都成立。

$$10 \leq \Delta H_m (A) \leq 35 \text{ (J/g)}$$

$$(\Delta H_m (A) - \Delta H_c (A)) / \Delta H_m (A) \leq 0.5$$

观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m (A)$ [°C] 说明构成 A 层的聚酯系树脂不是非结晶性树脂。在作为构成 A 层 12e 的聚酯系树脂使用完全非结晶性树脂的情况下，也通过形成本发明的层压构成，就能够采用施以压花装置施以压花图案设计，但是，由于通常非结晶性聚酯系树脂的玻璃转变温度 (T_g) 低于 100°C，在进行单元池的规格试验项目即沸水浸渍试验时，构成 A 层 12e 的聚酯系树脂软化，施以的压花图案设计消失，因此，是不好的。而且，在不将 A 层和 B 层共挤出，采用 C 层 17e 进行层压一体化时，和作为构成 A 层的聚酯系树脂采用非结晶性树脂时，沸水浸渍试验时在 A 层 12e 和 C 层 17e 之间容易发生剥离的问题，是不好的。

在 $(\Delta H_m (A) - \Delta H_c (A)) / \Delta H_m (A)$ 大于 0.5 时，有时施以压花之前构成 A 层 12e 的聚酯系树脂会发生结晶化，如在发明要解决的课题中所所述的那样，由于直至构成 A 层 12e 的聚酯系树脂的熔点都保持高弹性率，因此，施以压花困难。

$\Delta H_m (A)$ 大于 35 [J/g] 的情况是指是具有结晶性比较高的树脂组成，对于通入到施以压花装置之前的薄板，即使在满足 $(\Delta H_m (A) - \Delta H_c (A))$

5 / $\Delta H_m(A) \leq 0.5$ 的情况下, 在采用施以压花装置的加热金属辊加热薄板期间, 构成 A 层 12e 的聚酯系树脂发生结晶化, 结果, 施以压花容易变得困难, 是不好的。反之, 在 $\Delta H_m(A)$ 小于 $10[J/g]$ 时, 产生与作为构成 A 层 12e 的聚酯系树脂使用完全非结晶性树脂时同样的问题, 仍然是不好的。

对于构成 A 层 12e 的聚酯系树脂通过使这些值在本发明的范围内, 能够获得可以采用施以压花装置施以压花图案设计, 同时, 在耐沸水浸渍试验之后, 不发生压花图案设计消失, 或者压花花纹变浅等问题的压花图案设计。

10 在本发明的范围内, 构成 A 层 12e 的聚酯系树脂在通入到施以压花装置 30 之前的状态下, 是结晶性树脂的组成, 同时, 也是不发生结晶化的状态, 因此具有与非结晶性树脂同样的性质, 在通入到施以压花装置中用加热金属辊加热时, 由于具有其结晶性没有那么高的组成, 因此, 结晶化难以进行, 仍然具有与非结晶性树脂同样的性质。因此, 可以施
15 以良好的压花图案设计, 同时, 在施以压花后的冷却过程或者浸渍在沸水中之后, 发生结晶化, 可认为能获得耐沸水性良好的压花。

作为形成构成 A 层 12e 的聚酯系树脂的聚酯系树脂, 通过各种共聚、混合、合金化等, 可以获得满足本发明根据权利要求 1 的物性, 其中, 将使用酸成分、醇成分各自单一成分的所谓均聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂 (PBT) 或者均聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂 (PTT) 作为结晶性树脂成分使用, 在其中混合非结晶性共聚聚酯系树脂的方法, 从容易调整所希望
20 的物性方面考虑是优选的。

作为非结晶性共聚聚酯, 从原料的稳定供给性和产量多的方面考虑, 可以使用能达到降低成本目的的所谓 PET-G, 优选使用伊斯门化学公司的
25 “伊斯塔 6763”, 或者与之类似的树脂。但是, 并不限于此, 也可以使用在新戊醇共聚 PET 中不显示结晶性的或者在特定条件下显示结晶性但是在通常条件下可作为非结晶性树脂获取的伊斯门化学公司的 “PCTG5445” 等。

30 在采用均聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂或均聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 树脂这样的结晶化速快的树脂时, 通过混合非结晶性树脂,

可以将混合体系的结晶化速度变缓，因此，能够获得满足本发明要求的状态的薄板。

使用这些结晶性树脂，从容易获得压花图案设计的耐沸水性优良的薄板方面考虑，是优选的。这是因为，结晶性树脂和非结晶性树脂的混合比例相同时，作为结晶性树脂，与混合均聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）树脂或者间苯二甲酸共聚聚酯树脂等共聚聚酯树脂的情况相比，采用混合组成的结晶化速度比较快，在满足本发明的条件并且浸渍在沸水中的情况下结晶化比较快地进行，可以认为保持形状的能力优良。

在构成 A 层 12e 的聚酯系树脂中，在不妨碍印刷层的透视性的范围内，并且，以不损害其他性质的程度，可以加入适量的添加剂。作为添加剂，可以举出磷系、酚醛系其他各种抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、成核剂、金属钝化剂、残留聚合催化钝化剂、造核剂、抗菌防菌剂、抗静电剂、润滑剂、阻燃剂、填充剂等宽范围树脂材料中通常使用的。还可以举出作为碳化二亚胺系或者环氧系的其他末端羧酸封端剂，或者水解防止剂等作为聚酯树脂市售的。

A 层 12e 优选的厚度为 15 微米~120 微米，如果低于该范围，制膜的薄膜的可操作性差，用作未拉伸的薄膜在厚度均匀性方面容易产生问题，是不好的。B 层 13e 以单层构成时，由于能够施以对应于压花花纹的变形的仅是 A 层，因此比其薄的厚度是不好的。这是因为，在 A 层 12e 的厚度厚的情况下，压花的转印性良好，但是，由于 A 层 12e 是具有结晶性的树脂组成，因此，初期雾化的增大或者经时雾化的增大变得明显，印刷图案的透视性变差，因此是不好的。而且，从在紫外线照射比较强的室内使用时 A 层 12e 的黄变容易变得明显方面考虑，也是不好的。需要由要转印的压花花纹施以比 A 层的优选厚度大的变形，但是，这时，在 B 层 13e 和 C 层 17e 之间设置 D 层 23e，不仅是 A 层 12e，就连 D 层 23e 都因压花花纹辊的挤压变形是优选的，A 层 12e 的厚度优选在上述范围，更优选为 25~80 微米。

[B 层]

对于施以压花前的薄板中，通过示差扫描量热计（DSC）测定的升温

时, 观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [$^{\circ}\text{C}$], 在以结晶化热量为 $\Delta H_c(B)$ [J/g]、以结晶溶解热量为 $\Delta H_m(B)$ [J/g]时, 下面的关系式需要成立。

$$180 \leq T_m(B) \leq 240 \quad (^{\circ}\text{C})$$

$$0.5 \leq (\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$$

观测到明确的结晶溶解峰温度 $T_m(B)$ [$^{\circ}\text{C}$]说明构成 B 层 13e 的聚酯系树脂不是非结晶性的树脂, 同时, 需要将结晶化进行到成为通入到施以压花装置中之前的薄板的程度。这是因为, 即使构成 B 层 13e 的聚酯系树脂由结晶性的组成构成, 其结晶性低时, 也发生与施以压花装置的加热金属辊粘贴的情况。由于构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的结晶化状态满足本发明的条件, 能够防止与加热金属辊粘贴, 并且发挥作为 B 层 13e 的作用。

构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的熔点需要在 $180\sim 240^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 这是为了能够直接使用用于将现有软质氯乙烯薄板层压在金属板上的层压设备。如果构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的熔点低于上述范围, 在层压在金属板 18e 上时在低温下能够确保粘着力方面是优选的, 但是, 在采用施以压花装置在与现有软质氯乙烯薄板同样的条件下加热薄板时, 薄板温度接近构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的熔点, 有粘着在加热辊上并且熔断的危险, 是不好的。还考虑到将施以压花装置 30 中的薄板加热温度降低到该温度以下, 但是, 这时, 在通常的条件下, 压花的耐热性低于施以压花花纹的软质氯乙烯薄板的耐热性, 仍然是不好的。

所谓压花的耐热性是指, 压花图案设计被覆基材在使用状态下暴露于高热时, 压花恢复的大小。

由于基本上采用施以压花装置 30 对薄板施以压花是对粘弹性体施以变形后通过冷却将变形冻结的操作, 因此, 施以变形的温度越高, 被覆基材 20e 的压花耐热性越好。也就是说, 可以考虑尽可能提高在施以压花装置 30 中的薄板加热温度之后通入到压花辊, 或者将压花辊自身的温度也设定为高温, 但是, 在后一种情况下, 现状是担心薄板与压花辊粘着, 在始终兼顾前者的情况下进行。在现有条件下使现有的软质氯乙烯薄板通入施以压花装置时, 能够获得满足实用上的压花耐热性。

如果构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的熔点高于上述范围, 需要提高钢板表面温度高于现有的层压温度条件进行层压, 由于里面涂料的热变色和热褪色的问题、端部明显变冷, 因此, 产生由钢板温度在宽度方向上不均匀引起的粘接强度不均匀等问题。

5 在构成 B 层 13e 的聚酯系树脂在通入到施以压花装置前的状态下的 $(\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ 小于 0.5 时, 构成 B 层 13e 的聚酯系树脂不发生结晶化, 粘贴在施以压花装置的加热金属辊上或者薄板发生熔断等, 无法起到构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的作用。通过使该值在 0.5 以上, 能够避免这些问题。

10 作为构成 B 层 13e 的聚酯系树脂, 通过各种共聚、混合、合金化等, 可以获得满足本发明的树脂 B 应该具备的条件的物性, 优选将使用酸成分、醇成分各自单一成分的所谓均聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂或者均聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 树脂作为结晶性树脂成分使用。这些树脂在优选的熔点范围 180~240℃ 之间具有熔点的聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂中, 结晶化速度快, 而且, 玻璃转变温度 (T_g) 低于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 因此, 通过适当调整挤出制膜时的退出辊的温度, 可以使 $(\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ 为 0.5 以上, 用于结晶化的后处理工序不是特别需要的。间苯二甲酸共聚 PET 等也可以通过调整间苯二甲酸的共聚比例来获得具有熔点在该温度范围内的树脂, 但是, 这时, 结晶化速度变缓, 在薄板制膜的后工序需要其他结晶化产量工序, 因此是不好的。根据层压设备的条件, 在稍低于均聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂的熔点的低温下要获得牢固的粘着力时, 可以使用通过间苯二甲酸共聚等降低熔点的 PBT 系树脂。但这时, 在薄板的制膜工序中, 15 20 25 优选使共聚比例在能获得 $(\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ 的值为 0.5 以上的范围。

以均聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂或者均聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 树脂为主体, 可以混合使用非晶性树脂, 但是, 这时, 挤出制膜时, 需要使结晶化进行到不与加热金属辊粘贴的程度。

30 为了获得构成 B 层 13e 的聚酯系树脂, 作为构成 B 层 13e 的聚酯系树脂的混合组成, 需要确保 $35 \leq \Delta H_m(B)$ 的值。在 $\Delta H_m(B)$ 小于该值

时，即非结晶性树脂的混合比例高，混合组成的结晶化速度变缓，制膜时获得结晶化薄板困难，因此是不好的。而且，通常能够获得的结晶性聚酯系树脂的 ΔH_m (B) 在 65[J/g]左右以下。

在不插入 D 层 23e 时，构成 B 层 13e 的聚酯系树脂中，为了遮蔽下底金属、改善 C 层 17e 的发色和提高装饰性，加入着色颜料。能够使用的颜料可以使用通常聚酯系树脂着色使用的。而且，对于构成 B 层 13e 的聚酯系树脂，与构成 A 层 12e 的聚酯系树脂同样，可以适当加入必要的各种添加剂。

10 [D 层]

在 C 层 17e 和 B 层 13e 之间插入 D 层 23e 时，D 层 23e 除了加入颜料之外，优选基本上与 A 层 12e 具有相同的特征。这时，B 层 13e 除了不一定要加入颜料之外，需要具有与不插入上述 D 层 23e 情况下的 B 层 13e 同样的特征。该构成以上述 A 层 12e 优选的厚度为上限，另一方面，适合用于要转印更深压花花纹的情况。也就是说，通过将由压花花纹辊产生的加压受到变形的层做成 A 层+D 层，避免加厚 A 层时产生的问题，能够转印深的压花花纹。

即，D 层 23e 对施以压花之前的薄板中，通过示差扫描量热计 (DSC) 测定的升温时，观测到明确的结晶化峰温度 T_c (D) [°C] 和结晶溶解峰温度 T_m (D) [°C]，在以结晶化热量为 ΔH_c (D) [J/g]、结晶溶解热量为 ΔH_m (D) [J/g] 时，以下的两个关系式都成立。

$$10 \leq \Delta H_m (D) \leq 35 \text{ (J/g)}$$

$$(\Delta H_m (D) - \Delta H_c (D)) / \Delta H_m (D) \leq 0.5$$

上述 D 层 23e 需要具备上述条件的理由是与上述 A 层 12e 的情况同样的理由。

作为包括 A 层 12e 的层压薄板整个的厚度，优选为 400 微米以下，这是因为，如果厚度大于该值，被覆层压薄板的金属板的加工性变差。而且，层压薄板的装饰效果、对下底金属板的保护效果等在厚度大于该值的情况下已经饱和，由此，优选在上述厚度以下。

30 B 层 13e 优选的厚度范围的下限，在不插入 D 层 23e 的情况下为 50

微米，如果小于该值，为了防止下底的透过，和为了赋予所谓的隐蔽效果，需要在 B 层 13e 中以高浓度加入颜料，容易产生加工性等问题，是不好的。在插入 D 层 23e 时，由于 D 层 23e 也分担了隐蔽效果，或者能够赋予专门的 D 层 23e，因此，B 层 13e 的优选厚度范围的下限为 20 微米。如果小于该值，在采用施以压花装置 30 的加热器加热时，薄板的熔融张力不足，发生薄板发皱和薄板极端拉伸等问题，而且，由于熔融断裂，可能难以施以压花，是不好的。

D 层 23e 是目的在于在层压树脂薄板 11e 上转印深的压花的层，优选的厚度随着 A 层 12e 的厚度和要施以的压花花纹的深度而改变，对于 A 层 12e，为了抑制雾化的增大，并且为了在优选的范围内获得比较薄的薄板，优选使 D 层 23e 的厚度在 25 微米以上。在只在 D 层 23e 上保持由颜料产生的下底隐蔽性的情况下，作为 D 层 23e 的厚度，优选在 50 微米以上。

具有现有的压花图案设计的软质氯乙烯系薄板的厚度在 100~250 微米左右，因此，通过使 A 层 12e 和 D 层 23e 的合计厚度为 100~250 微米，就能够基本上与目前使用的压花花纹辊相对应。

由颜料产生的着色可以只与专门的 D 层 23e 有关，对 D 层 23e 和 B 层 13e 双方都着色时，能够降低颜料的浓度，不易产生 D 层 23e 的加工性等方面的问题，是优选的。

20

[C 层]

C 层 17e 可采用凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷和其他公知的方法进行。印刷层的花纹是石纹、木纹或者几何形状、抽象形状等任意的。可以在 A 层的层压侧表面施以印刷之后与 B 层 13e 或者 D 层 23e 层压，也可以在 B 层 13e 或者 D 层 23e 的表面上施以印刷之后与 A 层 12e 层压。

A 层 12e、B 层 13e 和 D 层 23e 采用粘接剂进行层压一体化时，印刷层的树脂粘合剂的种类没有特别的限制，但是，通过使印刷层的树脂粘合剂具有无交联或者低交联的聚酯系等的热融性，采用施以压花装置加热重叠的薄板时，还可以起到作为印刷层的热融性粘接剂层的作用。除此之外，通过对 C 层 17e 进行部分印刷或者进行点状粗印刷，能够获得

30

更牢固的热融性,以便能够使A层12e和B层13e或者A层12e和D层23e的非印刷部分直接接触。A层12e在通过施以压花装置时是非结晶或者低结晶的状态,采用施以压花装置加热时,具有显示熔融性的特征。

5 [层压树脂薄板的制造方法]

作为层压树脂薄板11e的制膜方法,可以采用公知的方法,即挤出铸塑法和填充法等,没有特别的限定。采用与构成A层12e的聚酯系树脂和构成B层13e的聚酯系树脂相同或者类似的组成,分别以单层进行薄板制膜,在A层12e不发生结晶化的状态下,B层13e在后续工序施以
10 结晶化处理,然后,采用粘接剂等进行层压一体化,能够获得层压树脂薄板11e。

但是,通常,通过对构成B层13e的聚酯系树脂挤出制膜之后施以其他的结晶化处理,能够获得在挤出制膜时发生结晶化的B层13e,这是优选的,还优选改变A层12e和B层13e的树脂组成。这从在插入基本物性与A层12e相同的D层23e的情况下,改变D层23e和B层13e
15 的组成,通过共挤出制膜制造D层23e和B层13e,能够赋予各层所需的物性方面考虑是优选的。

[对层压树脂薄板施以压花]

20 上述层压薄板11e与现有的软质PVC薄板同样能够使用上述施以压花装置30施以压花图案。由于构成B层13e的聚酯系树脂的熔点(T_m)
在 $180\sim 240^\circ\text{C}$ 的范围内,因此,即使将施以压花装置中的薄板加热温度设定在 160°C 以上, $\{B\text{层的结晶溶解峰温度}(T_m(B)-20)\}^\circ\text{C}$ 以下,也不发生与加热金属辊的粘贴和薄板熔融断裂,能够获得与在施以压花
25 装置30施以压花图案设计的软质PVC薄板同样,或者其之上的压花耐热性。

[金属非粘着性涂敷层的赋予]

通过在上述薄板加热温度下进行压花花纹的转印,能够获得与软质
30 PVC薄板等同并且实用上足够的压花耐热性,但是有时按照用途需要更好

的压花耐热性。这时，通过在提高设定薄板加热温度的同时，也提高压花花纹辊的温度，可以提高压花耐热性。对于本发明的构成，通过对 B 层 13e 进行结晶化，能够赋予充分的加热金属非粘着性，但是，对于构成 A 层 12e 的聚酯系树脂，在其需要的物性上，就不具有充分的加热金属非粘着性。因此，在 A 层 12e 的表面上施以加热金属非粘着性的涂敷层 22e，就能够提高相对于高温压花辊和其他辅助辊的非粘着性。

涂敷层 22e 的施以需要在层压薄板通入到施以压花装置之前进行，能够通过各种常规涂敷方法进行。可以在 A 层 12e 单层的薄板上施以涂敷，也可以在将 A 层 12e 和 B 层 13e 层压一体化之后进行。

作为涂敷层 22e 的组成，作为例子可以举出硅酮系、丙烯酸硅酮系、氟系等，但是并不限于此，只要具有与构成 A 层 12e 的聚酯系树脂同样的粘着性和具有与加热金属的非粘着性，就能够没有限制地使用。而且也可以使涂敷层 22e 由两层以上构成，使最表面的层形成具有金属非粘着性的层，在该层和构成 A 层 12e 的聚酯系树脂之间粘接剂层之间插入具有作为粘接剂层的功能的层。另外，还可以同时施以提高紫外线吸收性和耐划伤性、提高耐污染性和施以深的图案等次要效果。

涂敷层 22e 的优选厚度为 1~10 微米范围，如果低于该范围，由于涂敷不均有可能发生部分粘着在加热金属辊上等问题，是不好的。如果大于该范围，涂敷层 22e 的树脂物性将对层压薄板的重要物性具有影响。也就是说，由于涂敷层 22e 的材质，加工性和耐划伤性变差，或者容易出现重要的压花转印本身变差等影响，是不好的。

[金属板]

作为本发明对象的金属板 18e，可以使用例如热轧钢板、冷轧钢板、熔融镀锌钢板、电镀锌钢板、锡镀钢板、不锈钢钢板等各种钢板或铝板、铝系合金板，可以在施以通常的化学转换处理后使用。基材金属板的厚度因被覆基材的用途等而不同，可以在 0.1~10mm 的范围内选择。

[被覆基材的制造方法]

下面对本发明的被覆基材 20e 的制造方法进行说明。

作为将通过施以压花装置 30 施以压花花纹的层压树脂薄板 11e 层压

在基材金属板上时使用的粘接剂 19e, 可以举出环氧系粘接剂、尿烷系粘接剂、聚酯系粘接剂等通常使用的热固性粘接剂。作为制备被覆基材 20e 的方法, 使用翻转辊涂敷器、接触辊涂敷器等通常使用的涂敷设备, 在金属板上涂敷环氧系、尿烷系、聚酯系等热固性粘接剂, 以使在层压一体化的薄板上粘贴的金属面上干燥后的粘接剂膜厚为 2~10 微米左右。

接着, 采用红外线加热器或热风加热炉进行涂敷面的干燥和加热, 将金属板的表面温度保持在任意温度, 立即使用辊式层压器, 以层压薄板的 B 层侧作为粘接面, 进行被覆和冷却, 由此制备被覆基材 20e。根据本发明, 由于构成位于与金属板 18e 粘着的粘接面侧的 A 层 12e 的聚酯系树脂的熔点 ($T_m(B)$) 在 180~240°C 的范围内, 因此, 通过使金属板的表面温度与现有 PVC 薄板层压被覆金属板的情况相同, 能够获得牢固的粘着力。

根据本发明, 获得了压花耐热性比较良好的被覆基材, 在层压之后, 优选通过立即进行水冷, 来减轻由层压时对薄板进行加热引起的压花恢复。

上述被覆基材 20e 可以用作门材料、组合住宅的墙壁材料、组合住宅的内装饰材料等建筑内装饰材料。

实施例

下面通过实施例和比较例进行更详细地说明, 但是, 本发明并不限于此。实施例和比较例所表示的被覆基材的物性的测定规格、试验方法如下。

<施以压花方法>

[第 1 发明]

使薄膜的总厚度为 150 微米、基材层的厚度为 25 微米, 用施以压花装置对实施例、比较例制造的薄板施以压花。施以压花装置是用于对 PVC 薄板施以压花所使用的, 是采用加热辊由基材层 (里面) 对薄板进行加温, 用压花辊从可施以压花层或者上底层、涂覆层施以压花的装置。

[第2发明]

1、在金属板上采用预先施以压花的树脂薄板的方法。

1-1 挤出制膜时，在将熔融树脂铸塑时，用雕刻有压花图案的辊挤压，转印花纹的方法。

5 1-2 将制成膜的薄板再加热，用雕刻有花纹的辊挤压，将花纹连续转印的方法。

2、在层压金属板和树脂之后施以压花的方法。

2-1 在金属板上挤出熔融树脂，在将树脂冷却之前用雕刻有花纹的辊挤压，连续转印花纹的方法。

10 2-2 将被覆基材再加热，用雕刻有花纹的辊挤压，将花纹连续转印的方法。

[第3发明～第5发明]

用图3所示的施以压花装置30施以压花。

15 <压花施以性>

[第1发明]

用肉眼观测压花部分，清楚轧入的判断为“○”，压花形状难以辨认、装饰性差的判断为“×”。

[第2发明]

20 能够没有问题地施以压花的为○，发生任何问题、无法施以压花的为×。

[第3发明～第5发明]

[压花施以适应性：耐粘着性]

25 在用图3所示的施以压花装置30施以压花时，层压树脂薄板粘着在加热辊上的为“×”，不粘着的为“○”。

[压花施以适应性：耐熔断性]

在用图3所示的施以压花装置30施以压花时，层压树脂薄板在加热辊上熔断的为“×”，不熔断的为“○”。

30 [压花施以适应性：转印性]

目测观测用图 3 所示的施以压花装置 30 施以压花的薄板，转印美丽的压花花纹的为“○”，与之相比转印稍浅的情况为“△”，转印差、形成浅压花花纹的，或者与压花花纹没有关系地表面仅发皱的为“×”。

[压花耐热性：与钢板层压时压花的耐热性]（第 4 发明～第 5 发明）

5 在将用图 3 所示的施以压花装置 30 施以压花的薄板层压在金属板 17 上时，目测观测由于加热的金属板的热造成的压花恢复（压花变浅）的成都。与层压之前的薄板相比，压花形状几乎不发生变化的为“○”，与之相比稍稍发生压花恢复的为“△”，压花恢复明显的，或者压花花纹完全消失，表面仅发皱的为“×”。

10 [压花耐热性：耐沸腾水性]（第 4 发明～第 5 发明）

将层压了采用图 3 所示施以压花装置 30 施以压花的薄板的金属板浸渍在沸水中 3 个小时，然后目测观测。与放入沸水中之前相比，压花形状几乎不发生变化的为“○”，与之相比，稍稍发生压花恢复的为“△”、压花恢复明显的，或者压花花纹完全消失，仅表面发皱的为“×”。

15 [压花耐热性：高温耐热性]（第 4 发明～第 5 发明）

将层压了采用图 3 所示施以压花装置 30 施以压花的薄板的金属板放置在 105℃的热风循环式烘箱中 3 个小时，然后目测观测。与放入烘箱之前相比，压花形状几乎不发生变化的为“○”，与之相比，稍稍发生压花恢复的为“△”、压花恢复明显的，或者压花花纹完全消失，仅表面发皱的为“×”。

20 [印刷花纹透视性：初期]（第 5 发明）

目测观测用图 3 所示施以压花装置 30 施以压花的薄板，印刷花纹可清楚辨认的为“○”、与之相比，透明层（A 层）的雾化稍微增大，清晰度欠缺的情况为“△”，透明层的雾化增大，印刷层的辨认不清晰的情况为“×”。

[印刷花纹透视性：沸水浸渍后]（第 5 发明）

（7）印刷花纹透视性

30 将用图 2 所示的施以压花装置施以压花的薄板浸渍在沸水中 3 个小时之后，目测观测，与浸渍前的状态相比，印刷层的清楚清晰度几乎看不到变化的为“○”，与之相比，透明层的雾化稍有增大，清晰度欠缺的

情况为“△”，印刷层的清晰度明显降低的情况为“×”。

<结晶熔解峰温度 T_m >

[第2发明～第3发明]

采用柏琴埃尔玛 (Perkin Elmer パーキンエルマー) 制 DSC-7, 按照 JIS-K7121 “塑料的转变温度测定方法—熔解温度求出方法”, 对 10mg 样品以 10°C/分钟的加热速度进行测定并求出。一次升温时的结晶熔解峰下降温度 (熔点) 为 T_m 。

[第4发明～第5发明]

采用柏琴埃尔玛制 DSC-7, 按照 JIS-K7121 “塑料的转变温度测定方法—熔解温度求出方法”, 对 10mg 样品以 10°C/分钟的加热速度进行测定并求出。一次升温时的结晶熔解峰下降温度 (熔点) 为 T_m 。而且, 同时求出结晶熔解热量 ΔH_m 。通过从共挤出制膜制造的两层薄板上用切片机切削, 将构成 A 层的聚酯系树脂、构成 B 层的聚酯系树脂各自分离, 作为供试体。

<结晶化峰温度 T_c >

[第2发明～第3发明]

采用柏琴埃尔玛制 DSC-7, 按照 JIS-K7121 “塑料的转变温度测定方法—熔解温度求出方法”, 对 10mg 样品以 10°C/分钟的加热速度进行测定并求出。一次升温时的结晶熔解峰下降温度 (熔点) 为 T_c 。

[第4发明～第5发明]

采用柏琴埃尔玛制 DSC-7, 按照 JIS-K7121 “塑料的转变温度测定方法—熔解温度求出方法”, 对 10mg 样品以 10°C/分钟的加热速度进行测定并求出。一次升温时的结晶熔解峰下降温度 (熔点) 为 T_c 。而且, 同时求出一次升温时的结晶熔解热量 ΔH_c 。供试体的制备方法与结晶熔解峰温度 T_m 的测定时的情况相同。

<耐候性促进试验>[第3发明]

将层压施以压花薄板的被覆基材切层 60mm×50mm 的大小, 作为试验片。试验片的切断部分端面的密封处理等不特别进行。将这些试验片

放入日晒气候色牢度仪(Sunshin weather meter)促进试验机((株)スガ试验机制)中,在黑板温度 63℃下进行曝光试验。

用色差计测定暴露 2000 小时后的试验片的色差变化,色差变化以 ΔE 值计,为 1.0 以下时用“○”表示,5.0 以上时用“×”表示,其间的情况用“ Δ ”表示。而且对于色差变化之外的劣化状态进行目测观测。

在施以压花适应性的评价中,对于显示粘着、熔断的薄板,将没有施以压花的薄板层压在金属板上,作为试验片。对下面描述的加工性试验和表面硬度的评价,同样选定试验片。

<加工性试验>[第 3 发明]

10 对层压施以压花薄板的被覆基材进行冲击粘着弯曲试验,目测判断弯曲加工部分薄板的面状态。几乎没有变化的用(○)表示,稍由裂纹产生并且外观没有明显损伤的情况用(Δ)表示,由于产生裂纹外观明显变差并且金属面露出的情况用(×)表示。

15 冲击粘着弯曲试验如下进行。制造从被覆基材的长度方向和宽度方向计各为 50mm×150mm 的样品,在 23℃下保持一个小时以上,然后,采用折弯试验机折弯到 180 度(弯曲内径为 2mm),将直径 75mm、质量 5kg 的圆柱形锤从 50cm 的高度下落到该试样上。

<表面硬度>[第 3 发明]

20 采用 H 铅笔,按照 JIS-S-1005 9.8 (2) 铅笔刻痕硬度试验,保持相对于 80mm×60mm 的被覆基材的树脂薄板面 45 度的角度,施加 0.5kg 的负重,进行拉线,目测观测拉线部分树脂薄板的面状态。完全没有伤的用“○”表示,残留若干拉线痕迹的用“ Δ ”表示,明显带有伤的用“×”表示。

25 下面对第 1 发明~第 5 发明各自的实施例和比较例的方法和结果进行说明。

<第 1 发明>

(实施例 1)

30 以含有大量非晶性聚酯系树脂伊斯门化学公司的、商品名、PETG6763 的组合物作为可施以压花层 A,以含有大量结晶性聚酯系树脂即聚对苯

二甲酸丁二醇酯的组合物作为基材层 B，通过 T 型模共挤出法制膜，制备层压树脂薄板。而 PETG6763 是聚对苯二甲酸乙二醇酯的一部分（约 30~60 摩尔%）被 1,4-环己烷二甲醇取代的非晶性聚酯系树脂。

（实施例 2）

- 5 对实施例 1 的薄板的可施以压花层施以印刷，在其上用尿烷系树脂施以表面涂覆，制成在可施以压花层上进一步形成印刷层和表面涂覆层的层压树脂薄板。

（实施例 3）

- 10 制备对帝人·杜邦薄膜（Dupont film）公司、商品名、“特氟雷克斯（Tefrex テフレックス）”薄板施以印刷，用干式层压粘接剂粘合该印刷面和实施例 1 的制备方法制备的（可施以压花层：非晶性聚酯、基材层：结晶性聚酯）薄板的可施以压花层的层压树脂薄板。

（实施例 4）

- 15 制备以丙烯酸薄板作为可施以压花层，以双轴拉伸的 PET 薄板作为基材层，用干式层压粘接剂粘合丙烯酸薄板和 PET 薄板的层压树脂薄板。

（比较例 1）

仅用实施例 1 的可施以压花层（非晶性聚酯）的材质制造层压树脂薄板。

（比较例 2）

- 20 制造以实施例 1 的薄板的可施以压花层的材质作为基材层的材质，得到将基材层的材质变为可施以压花层的材质（可施以压花层：结晶性聚酯，基材层：非晶性聚酯）层压树脂薄板。

（比较例 3）

- 25 得到对双轴拉伸 PET 施以印刷，用干式层压粘接剂粘合其印刷面和实施例 1 的制备方法制备的（可施以压花层：非晶性聚酯，基材层：结晶性聚酯）薄板的可施以压花层的层压树脂薄板。

（比较例 4）

- 30 得到以实施例 4 的可施以压花层的材质作为基材层的材质，将基材层的材质变为可施以压花层的材质（可施以压花层：双轴拉伸 PET、基材层：丙烯酸）层压树脂薄板。

(比较例 5)

得到在实施例 3 的构成中, 用结晶性聚酯(与基材层的组成相同)制造可施以压花层并用干式层压粘接剂粘合的薄板。

以上各实施例和比较例的结果在表 1 和表 2 中表示。

5 表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
上底层厚度(微米)组成		5 涂覆	20*T	
表层组成(重量%)	PETG90 PBT10	PETG90 PBT10	PETG90 PBT10	丙烯酸系树脂
表层厚度(微米)	125 非晶性	120 非晶性	105 非晶性	125 非晶性
基材层组成(重量%)	PETG10 PBT90	PETG10 PBT90	PETG10 PBT90	PET100
基材层厚度(微米)	25 结晶性	25 结晶性	25 结晶性	25 结晶性
粘贴加热辊	无	无	无	无
施以压花	○	○	○	○

*T: 帝人. 杜邦薄膜(Dupont film)公司制、商品名、“特氟雷克斯”

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
上底层厚度(微米)组成			25PET		20*T
表层组成(重量%)	PETG90 PBT10	PETG90 PBT10	PETG90 PBT10	PET100	PETG10 PBT90
表层厚度(微米)	150 非晶性	125 非晶性	100 非晶性	125 结晶性	130 结晶性
基材层组成(重量%)	与表层一体	PETG90 PBT10	PETG10 PBT90	丙烯酸系树脂	与表层一体
基材层厚度(微米)		25 非晶性	25 结晶性	25 非晶性	
粘贴加热辊	粘贴	粘贴	无	高温粘贴	无
施以压花	—	—	—	×	×

*T: 帝人. 杜邦薄膜 (Dupont film) 公司制、商品名、“特氟雷克斯

由表 1 和表 2 可见, 与 A 层是非晶性、B 是结晶性的本发明产品相当的实施例 1~实施例 4 的层压树脂薄板在施以压花时, 不粘贴在加热辊上, 能够施以压花。

5 与此不同, B 层是非晶性的比较例 1、2 粘贴在加热辊上, 不能顺利施以压花。比较例 4 如果处于高温也发生粘贴。

而且, A 层是结晶性的比较例 2、4、5 无法施以压花。实施例 3 和比较例 3 的施以压花的结果之差, 是由上底层 (拉伸 PET) 的高温弹性率、拉伸倍率等的差产生。

10 <第 2 发明>

各实施例和比较例使用的薄板的树脂组成在表 3 表示。试验使用的原料如下、

• 基本上是非晶性的聚酯系树脂: EASTER6763 伊斯门化学公司制 (玻璃转变点: 81[°C], 结晶溶解峰温度: 未观测到) • 基本上是结晶性的
15 的聚酯系树脂: NOVADUR5008 三菱工程塑料 (Engineering plastic) 公司制 (玻璃转变点: 46[°C], 结晶溶解峰温度: 221[°C])

表 3

薄板编号		基本上结晶性的 聚酯系树脂	基本上是非晶性的 聚酯系树脂
01	A	30	70
	B	100	
02	A		100
	B	100	
03	A		100
	B	80	20
04	A	70	30
	B	100	
05	A		100
	B	20	80
06	*	100	
07	*	80	20
08	*		100
09	*	30	70

*单层薄板

(实施例 5~7, 比较例 6~11)

制膜使用具备 T 型模的双轴混炼挤出机, 调整为总厚度 150 微米。接着, 采用上述 4 种施以压花方法进行施以压花, 分别进行评价。但是, 1-1 和 1-2 的方法时对薄板进行评价, 而 2-1 和 2-2 的方法时对被覆基材进行评价。与金属板 (钢板) 的采用使用聚酯系的热固性粘接剂。结果在表 4 中表示。

10 表 4

	薄板编号	施以压花方法			
		1-1	1-2	2-1	2-2
实施例 5	01	○	○	○	○
实施例 6	02	○	○	○	○
实施例 7	03	○	○	○	○
比较例 6	04	○	×	○	○
比较例 7	05	○	×	○	○
比较例 8	06	○	×	○	○
比较例 9	07	○	×	○	○
比较例 10	08	○	×	○	○
比较例 11	09	○	×	○	○

由表 4 可见, 具有本发明范围的实施例 5~实施例 7 的层压薄板可以适应所有的施以压花方法。与此不同, 本发明范围之外的比较例 6~11 的层压薄板和单层薄板, 采用施以压花方法 1-1、2-1 和 2-2 的施以压花是可以的, 但采用 1-2 的施以压花由于产生各种问题无法实现。

下面对产生的不利情况进行说明。对于单层薄板, 采用以基本上是结晶性的聚酯系树脂 (比较例 8) 或者基本上是结晶性的聚酯系树脂作为主要成分的混合物 (比较例 9), 直至比较高的温度也不粘贴在加热辊上, 如果为了施以压花升温到熔点以上, 薄板会熔断。

对于单层薄板, 采用以基本上是结晶性的聚酯系树脂 (比较例 10) 或者基本上是非结晶性的聚酯系树脂作为主要成分的混合物 (比较例

11), 粘贴在加热辊上。

比较例 6 的层压薄板, 即以作为构成 A 层的聚酯系树脂采用以基本上是结晶性的聚酯系树脂为主要成分的混合物时, 为了施以压花, 可以将薄板温度提高到树脂 A 的熔点以上, 构成 B 层的聚酯系树脂同样发生软化, 没有起到基材的作用, 薄板熔断。

比较例 7 的层压薄板, 即构成 B 层的聚酯系树脂采用以基本上是非晶性的聚酯系树脂作为主要成分的混合物时, 与以基本上是非晶性的聚酯系树脂或者基本上是非晶性的聚酯系树脂作为主要成分的混合物的单层薄板的结果 (比较例 10、11) 同样, 粘贴在加热辊上。

10

<第 3 发明>

(实施例 8~19、比较例 12~22)

[层压树脂薄板的制作]

作为构成 A 层的聚酯系树脂, 采用表 5 表示的树脂组成, 作为构成 B 层的聚酯系树脂, 采用表 6 表示的树脂组成, 通过如表 10 所示进行组合, 制造层压树脂薄板。在总厚度 170 微米中, 可施以压花层 12 的厚度为 140 微米, 基材层 13 的厚度为 30 微米。

至于比较例的一部分, 使用表 7 所示厚度 170 微米的单层薄板, 而且在比较例 22 中, 采用被覆基材通常使用的厚度 150 微米的压光机法的聚丙烯系软质树脂薄板。

薄板制膜方法, 除了上述比较例的一部分, 有使用两台双轴混炼挤出机的原料模板方式的共挤出制膜, 按照将从 T 型模流出的树脂采用接触辊退出的常规方法。表 7 表示的单层薄板采用一台双轴混炼挤出机同样进行制膜。

25 表 5~表 7 中使用的各原料如下:

- 基本上是结晶性的聚酯系树脂 (1): NOVADUR5008 三菱工程塑料公司制聚对苯二甲酸丁二醇酯 (玻璃转变点: 46[°C], 结晶溶解峰温度: 221[°C])

- 基本上是结晶性的聚酯系树脂 (2): NOVADUR5020S 三菱工程塑料公司制聚对苯二甲酸丁二醇酯 (玻璃转变点: 45[°C], 结晶溶解峰温度:

30

223[°C])

• 基本上是非晶性的聚酯系树脂：EASTER6763 伊斯门化学公司制
(玻璃转变点：81[°C]，结晶熔解峰温度：未观测到)

5

表 5

	施以压花层的树脂组成		
	EASTER6763	NOVADUR500	着色颜料
		8	
A-1	60	40	氧化钛 13phr
A-2	100	0	氧化钛 13phr
A-3	75	25	氧化钛 13phr
A-4	60	40	氧化钛 13phr
A-5	25	75	氧化钛 13phr

表 6

	基材树脂层的树脂组成		
	EASTER6763	NOVADUR502	着色颜料
		0S	
B-1	0	100	氧化钛 13phr
B-2	20	80	氧化钛 13phr

10

表 7

	单层薄板的树脂组成		
	EASTER6763	NOVADUR500	着色颜料
		8	
S-1	60	40	氧化钛 13phr
S-2	0	100	氧化钛 13phr
S-3	树脂被覆金属板用 PP 系树脂薄膜		

表 8

	透明被覆层的树脂组成		
	涂覆树脂成分	固化剂	紫外线吸收剂
C-1	丙烯酸聚醇 (Tg = 30°C)	聚异氰酸酯	チヌビン 400 (2phr)
C-2	同上	同上	PUVA-50M (4phr)
C-3	ユダブル UVG-100	同上	与树脂成分共聚
C-4	ルミフロン LF-200	同上	チヌビン 400 (2phr)
C-5	C-1 + 硅酮接枝丙烯酸	同上	チヌビン 400 (2phr)

表 9

	树脂薄膜的种类	紫外线吸收剂
C-6	丙烯酸薄膜.半硬质	LA-31 (phr)
C-7	丙烯酸薄膜.软质	LA-31 (phr)
C-8	丙烯酸薄膜.半硬质	无添加

5 表 10

	透明被覆层		树脂 A 的种类	树脂 B 的种类
	种类	厚度 (微米)	A-1	B-1
实施例 8	C-1	2	A-1	B-1
实施例 9	C-1	4	A-1	B-1
实施例 10	C-1	12	A-1	B-1
实施例 11	C-1*	12	A-2	B-1
实施例 12	C-1	4	A-3	B-1
实施例 13	C-1	4	A-3	B-1
实施例 14	C-1	4	A-3	B-2
实施例 15	C-2	4	A-3	B-1
实施例 16	C-3	4	A-3	B-1

实施例 17	C-4	4	A-3	B-1
实施例 18	C-5	4	A-3	B-1
实施例 19	C-4/C-1**	2+4	A-3	B-1
比较例 12	无	—	A-4	B-1
比较例 13	无	—	A-1	B-1
比较例 14	C-1	25	A-1	B-1
比较例 15	C-1	4	S-1	
比较例 16	C-1	4	S-2	
比较例 17	C-1	4	A-5	B-1
比较例 18	C-6	50	A-2	B-1
比较例 19	C-7	50	A-2	B-1
比较例 20	C-8	50	A-2	B-1
比较例 21	C-8	50	S-2	
比较例 22	C-1	4	S-3	

*后涂覆 **两层

表 5~表 9 中的“phr”树脂以树脂部分为 100 时添加剂的种类重量比例（重量份）

[施以透明被覆层]

- 5 在层压树脂薄板的可施以压花层上设置表 8 表示的涂覆膜或者表 9 表示的薄膜。与层压树脂薄板的组合和透明被覆层的厚度在表 10 表示。涂覆膜在采用辊式涂覆器涂覆之后进行加热干燥。在仅对实施例 11 的层压薄板用施以压花装置 30 施以压花图案之后，设置透明被覆层。

- 10 层压薄膜时，在薄膜粘接面侧涂覆氰酸酯交联型的聚酯系粘接剂，干燥后，与层压树脂薄板的 A 层侧表面重叠，通过加热到 50℃的金属辊和橡胶辊之间，由此进行加热和加压，进行层压一体化。

表 8 和表 9 中使用的各原料如下。

- 丙烯酸聚醇：通常在能用在丙烯酸清漆中的物质中，玻璃转变温度（T_g）比较低等级的。
- 15 • 尤达布鲁（ユーダブル）UVG-100：HALS
- 紫外线吸收剂共聚型交联性丙烯酸树脂。日本触媒（株）制
- 鲁米氟隆（ルミフロン）LF-200：氟乙烯-乙烯基醚共聚物 旭硝子（株）制

- 硅酮接枝丙烯酸: X22-8004 含有羟基的 信越硅酮(株)制
- 丙烯酸薄膜半硬质: 采用单轴挤出机对市售的薄膜等级丙烯酸树脂的原料粉末进行制膜。拉伸断裂伸展率 110%左右(23℃, 拉伸速度 200mm/分钟)
- 5 • 丙烯酸薄膜软质: 混合市售的薄膜等级丙烯酸和柔软性丙烯酸树脂的原料粉末, 采用单轴挤出机制膜。拉伸断裂伸展率 200%左右(23℃, 拉伸速度 200mm/分钟)
 - Cinubin(チヌビン)400: 三胺系紫外线吸收剂, 分子量=647 Ciba SpecialChemicals(株)制
- 10 • PUVA-50M: 高分子量(MMA 共聚型)紫外线吸收剂, 分子量=约 10000 大冢化学(株)制
- LA-31: 苯并三唑系紫外线吸收剂, 分子量=659 旭电化(株)制

15 [施以压花图案]

在软质氯乙烯系薄板上, 采用通常使用的连续法的、图 3 表示的施以压花装置 30, 进行压花图案的施以。作为采用连续法施以压花的简单情况是, 首先通过采用金属加热辊的接触型加热进行薄板的预热, 接着通过使用红外线加热器的非接触型加热将薄板加热到任意温度, 采用压花辊转印压花图案。

20

[被覆基材的制造]

接着涂覆通常用于聚氯乙烯被覆金属板的聚酯系粘接剂, 以使金属板上干燥后的粘接剂的膜厚为 2~4 微米左右, 形成热固性粘接剂。接着, 采用热风加热炉和红外线加热器进行涂覆面的干燥和加热, 将镀锌钢板(厚度为 0.45mm)的表面温度设定在 235℃, 立即使用辊式层压器, 被覆层压树脂薄板(聚酯系树脂薄板), 进行冷却, 由此制造树脂被覆钢板。

25

[层压树脂薄板和被覆基材的评价]

30 评价上述各项目。结果集中在表 11 表示。

表 11

	施以压花适应性			耐侯性		加工性	表面硬度
	耐粘着性	耐熔断性	转印性	色差	其他		
实施例 8	○	○	○	△	—	○	○
实施例 9	○	○	○	○	—	○	○
实施例 10	○	○	△	○	—	△	○
实施例 11	○	○	○	○	—	△	○
实施例 12	○	○	○	○	—	○	○
实施例 13	○	○	○	○	—	○	○
实施例 14	○	○	○	○	—	○	○
实施例 15	○	○	○	○	—	○	○
实施例 16	○	○	○	○	—	○	○
实施例 17	○	○	○	○	—	○	○
实施例 18	○	○	○	○	—	○	○
实施例 19	○	○	○	○	—	○	○
比较例 12	○	○	○	△	喷出	○	○
比较例 13	○	○	○	×	—	○	○
比较例 14	○	○	×	○	—	×	○
比较例 15	×	(×)	○	○	—	○	○
比较例 16	○	○	×	○	—	○	○
比较例 17	○	○	×	○	—	○	○
比较例 18	○	○	○	○	—	×	○
比较例 19	○	○	△	○	—	○	×
比较例 20	○	○	○	×	表层剥离	×	△
比较例 21	○	○	○	×	表层剥离	×	△
比较例 22	○	○	○	○	—	○	×

由表 11 可见, 在具有本发明范围的实施例 8~实施例 19 中, 在采用能够用来对 PVC 薄板施以压花的施以压花装置进行的压花施以中, 不发

生粘贴和薄板熔断，能够获得压花图案良好的转印，同时，耐候性优良，加工性和表面硬度都优良。

与此不同，与在本发明范围之外的比较例 12~22 的层压薄板和单层薄板，压花施以适应性、耐候性、加工性和表面硬度中至少一个是不合格（×）的评价。

比较例 12 和比较例 13 在没有具有紫外线吸收性的透明被覆层的情况下，耐候性促进试验的结果是都产生问题。也就是说，在 A 层中加入氧化钛颜料多的比较例 12 中，发生明显的喷出，在颜料加入量比较少的比较例 2 中，树脂本身的黄变明显。

比较例 14 的透明被覆层的厚度比本发明范围厚（25 微米），压花图案的转印性差。而且，由于透明被覆层的厚度比本发明的范围厚，加工性也差。

比较例 15 不使用[可施以压花层 12+基材层 13]的构成的层压树脂薄板，使用对 A 层优选的组成单层薄板，发生与施以压花装置 30 的加热的金属辊粘贴，无法施以压花。与此不同，比较例 16 使用对 B 层优选组成的单层薄板，因此，不发生与加热的金属辊粘贴，但是，在通常的对 PVC 施以压花的条件下，完全无法获得压花图案的转印。

比较例 17 使用层压薄板，应该形成 A 层的层的组成为基本上是结晶性的组成，因此，与比较例 16 具有同样的结果。

比较例 18~比较例 21 在层压树脂薄板的 A 层表面上层压厚度为 50 微米的丙烯酸薄膜，丙烯酸薄膜实际上起到可施以压花层的作用，与 A 层的组成无关，能够进行压花图案的转印。但是，在不加入紫外线吸收剂的比较例 20 和比较例 21 中，耐候性没有得到改善，并且，在耐候性评价后的样品中，丙烯酸薄膜发生部分剥离。

另一方面，在加入了紫外线吸收剂的比较例 18 和比较例 19 中，有效地抑制了由聚酯系树脂构成的 A 层和 B 层的变色。但是，层压了比较硬质的丙烯酸薄膜的比较例 18、比较例 20 和比较例 21 的情况下，弯曲加工时丙烯酸薄膜完全断裂，加工性差。而且，层压比较软质的丙烯酸薄膜的比较例 19，在加工性上没有出现问题，但是，表面硬度存在问题。因此，层压比较硬质的丙烯酸薄膜的比较例 18 比较例 20 和比较例 21，

与本发明的各实施例相比，表面硬度差。

使用比较例 22 的被覆基材用 PP 系树脂薄膜的单层薄板的情况下，表面硬度与软质 PVC 相比差。

5 <第 4 发明>

(实施例 20~33, 比较例 23~34)

[层压树脂薄板的制作]

10 作为形成 A 层的聚酯系树脂，采用表 12 表示的树脂组成，作为形成 B 层的聚酯系树脂，采用表 13 表示的树脂组成，通过如表 15 和表 17 所示进行组合，制造层压树脂薄板。在总厚度 150 微米时，A 层的厚度为 120 微米，B 层的厚度为 30 微米。而且，形成 A 层的树脂含有 17 重量份（以树脂部分总量为 100 重量份）氧化钛系的本色颜料。表 14 表示表 12 和表 13 的各树脂组成中形成 A 层的树脂和形成 B 层的树脂的 DSC 测定值。

15 表 12

	施以压花层（树脂 A）的组成			
	イースター 6763	PCTg 5445	ノバデュラン 5008	co-PET BK-2180
A-1	100	0	0	0
A-2	90	0	10	0
A-3	80	0	20	0
A-4	70	0	30	0
A-5	60	0	40	0
A-6	40	0	60	0
A-7	20	0	80	0
A-8	0	70	30	0
A-9	0	60	40	0
A-10	40	0	0	60

表 13

	基材树脂层（树脂 B）的组成					
	6763*1	5445*2	500jp*3	5020S*4	PTT*5	2180*6
B-1	0	0	0	100	0	0
B-2	20	0	0	80	0	0
B-3	30	0	0	70	0	0
B-4	50	0	0	50	0	0
B-5	0	0	100	0	0	0
B-6	0	0	0	0	0	100
B-7	0	0	0	0	100	0
B-8	0	40	0	0	60	0

*1: イースター-6763

*2: PCTG5445

*3: デュラネックス 500JP

5 *4: ノバデュラン 5020S

*5: コルテラ CP509200

*6: co-PET BK-2180

表 14

树脂种类	DSC 测定值		
	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	$(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$
A-1	—	—	—
A-2	—	3.2	0.00
A-3	—	10.9	0.16
A-4	—	14.6	0.14
A-5	—	25.6	0.24
A-6	—	33.5	0.53
A-7	—	39.7	0.92
A-8	—	21.6	0.11
A-9	—	27.5	0.29
A-10	—	26.0	0.08
B-1	223	47.2	1.00
B-2	222	41.6	0.94

B-3	223	37.1	0.54
B-4	224	31.4	0.41
B-5	205	41.5	1.00
B-6	245	33.3	0.21
B-7	224	48.9	0.96
B-8	225	31.2	0.76

表 15

	树脂 A 的种类	树脂 B 的种类	制膜后的热处理
实施例 20	A-3	B-1	无
实施例 21	A-4	B-1	无
实施例 22	A-5	B-1	无
实施例 23	A-8	B-1	无
实施例 24	A-9	B-1	无
实施例 25	A-4	B-2	无
实施例 26	A-4	B-3	无
实施例 27	A-4	B-5	无
实施例 28	A-4	B-7	无
实施例 29	A-4	B-8	无
比较例 23	A-1	B-1	无
比较例 24	A-2	B-1	无
比较例 25	A-6	B-1	无
比较例 26	A-7	B-1	无
比较例 27	A-10	B-1	无
比较例 28	A-4	B-4	无
比较例 29	A-4	B-6	无
比较例 30	A-4	B-6	有

表 16

	施以压花适应性			耐沸水性
	耐粘着性	耐熔断性	花纹转印性	
实施例 20	○	○	○	○
实施例 21	○	○	○	○
实施例 22	○	○	○	○
实施例 23	○	○	○	○
实施例 24	○	○	○	○
实施例 25	○	○	○	○
实施例 26	○	○	○	○
实施例 27	○	○	○	○
实施例 28	○	○	○	○
实施例 29	○	○	○	○
比较例 23	○	○	○	×
比较例 24	○	○	○	×
比较例 25	○	○	△	○
比较例 26	○	○	×	—
比较例 27	○	○	○	×
比较例 28	×	—	—	—
比较例 29	×	—	—	—
比较例 30	○	○	×	○

表 17

	树脂 A 的种类	树脂 B 的种类	压花之前的薄板温度 (°C)
实施例 30	A-4	B-1	165
实施例 31	A-4	B-1	175
实施例 32	A-4	B-1	185
实施例 33	A-4	B-5	175
比较例 31	A-4	B-1	125
比较例 32	A-4	B-1	135
比较例 33	A-4	B-1	145
比较例 34	A-4	B-1	155

表 18

	层压时压花的恢复	压花耐热性（高温耐热性）
实施例 30	○	○
实施例 31	○	○
实施例 32	○	○
实施例 33	○	○
比较例 31	×	
比较例 32	×	—
比较例 33	△	×
比较例 34	△	△

薄板制膜方法是使用两台双轴混炼挤出机的原料模板方式的共挤出制膜，依照将从 T 型模流出的树脂用接触辊领取的常规方法。接触辊使用晶面的，通过温水循环装置将辊温度保持在 65℃。

对于比较例 30 的薄板，在采用接触辊领取之后，导入到具有红外线加热器的加热炉内，以非接触加热的方式进行 160℃×40 秒的后加热处理。

表 12 和表 13 中使用的各原料如下。

- ノバデュラン 5008: 均质 PBT 树脂 三菱 Engineering Plastic 公司制（玻璃转变点: 46[℃], 结晶溶解峰温度: 221[℃]）
- ノバデュラン 5020S: 均质 PBT 树脂 三菱 Engineering Plastic 公司制（玻璃转变点: 45[℃], 结晶溶解峰温度: 223[℃]）
- デュラネックス 500JP: 间苯二甲酸共聚 PBT 树脂 ウインテックポリマー（株）制（玻璃转变点: 32[℃], 结晶溶解峰温度: 204[℃]）
- co-PET BK-2180: 间苯二甲酸共聚 PET 树脂 三菱化学（株）制（玻璃转变点: 76[℃], 结晶溶解峰温度: 246[℃]）
- コルテラ CP509200: 均 PTT 树脂 シエル（CL）（株）制（玻璃转变点: 49[℃], 结晶溶解峰温度: 225[℃]）
- イスタ 6763: 聚对苯二甲酸乙二醇酯的乙二醇部分的约 31% 被 1,4-环己烷二甲醇取代的非晶性聚酯系树脂 伊斯门化学公司制（玻璃转变点: 81[℃], 结晶溶解峰温度: 未观测到）

• PCTG5445: 聚对苯二甲酸乙二醇酯的乙二醇部分的约 70% 被 1, 4-环己烷二甲醇取代的非晶性聚酯系树脂伊斯门化学公司制 (玻璃转变点: 88[°C], 结晶熔解峰温度: 未观测到)

5 [压花图案的施以]

对软质 PVC 薄板也采用通常使用的图 3 所示的施以压花装置 30, 采用连续法进行压花图案的施以。作为采用连续法进行压花施以的简要情况, 首先通过使用金属加热辊的接触型加热进行薄板的预热, 接着, 通过采用红外线加热器的非接触型加热将薄板加热到任意温度, 通过压花
10 辊转印压花图案。设定加热滚筒在 100°C, 对于实施例 20~29 和比较例 23~30, 通过加热器将与压花辊接触之前的薄板加热到 165°C。而且, 压花辊的温度为 80°C。

对于实施例 30~33 和比较例 31~34, 将加热滚筒设定在 100°C, 改变被加热器加热的薄板温度。这时, 压花辊的温度为 80°C。

15

[被覆基材的制造]

接着, 将作为聚氯乙烯被覆金属板使用的聚酯系热固性粘接剂涂覆在金属面上, 以使干燥后粘接剂膜厚为 2~4 微米, 形成热固性粘接剂层。接着, 通过热风加热炉和红外线加热器进行涂覆面的干燥和加热, 将镀锌钢板 (厚度为 0.45mm) 的表面温度设定在 235°C, 立即采用辊式层压机被覆层压树脂薄板 (聚酯系树脂薄板), 通过水冷进行冷却, 制造压花
20 装饰性树脂被覆钢板。

[层压树脂薄板和被覆基材的评价]

25 评价上述各项目。结果集中在表 16 和表 18 表示。表 16 中, 对于发生粘贴在施以压花装置的加热滚筒上的, 不进行以下的评价, 表 18 中, 对于层压时压花恢复明显的, 不进行高温耐热性的评价。

比较例 23 是作为形成 A 层的树脂只使用完全非结晶性树脂的情况, 但是, 由于作为形成 B 层的树脂使用了符合本发明条件的, 因此, 在施
30 以压花装置中不发生薄板的粘贴和熔断。但是, 形成 A 层的树脂的组成

本色不具有耐沸水性，因此，浸渍在沸水中压花花纹完全消失。

在比较例 24 中，形成 A 层的树脂具有结晶性， ΔH_m 的值低于本发明的范围。这时，与比较例 23 同样，浸渍在沸水中压花花纹完全消失。

比较例 25 是形成 A 层的树脂的“ $(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A)$ ”的值高于本发明的范围的情况，压花花纹转印性变差，进而，“ $(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A)$ ”的值大的比较例 26，压花花纹转印困难。形成 A 层的树脂在同入到压花辊之前具有比较高的结晶性，即使采用加热器进行薄板加热，薄板的弹性率也不降低，即使采用压花辊挤压，无法进行充分的变形（压花花纹转印）。

比较例 27 的形成 A 层的树脂的组成满足本发明的条件，通过作为结晶性树脂使用结晶化速度缓慢的间苯二甲酸共聚的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，与树脂 A 基本上是完全非结晶性的情况具有同样的情况，比较例 23 和比较例 24 同样，耐沸水性差。

比较例 28 和比较例 29 在形成 B 层的树脂的“ $(\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ ”的值小于本发明的范围的情况下，发生层压薄板粘贴在施以压花装置的加热滚筒上，无法对薄板施以压花。

比较例 30 是对具有与比较例 29 具有相同组成和构成的薄板施以后加热处理，在该加热处理中形成 B 层的树脂发生结晶化，由此，改善对加热滚筒的粘着性。但是，由于在层压薄板的状态下施以后加热处理，因此，形成 A 层的树脂也发生结晶化，压花花纹的转印变得困难。

与这些实施例不同，在满足本发明条件的实施例 20~实施例 29 中，不发生与加热滚筒的粘着和加热器加热时的薄板熔断，能够获得良好的压花花纹转印性。而且，形成 A 层的树脂具有只能够耐受沸水浸渍的结晶性。

实施例 30~实施例 33 和比较例 31~比较例 34 采用同一构成和组成的薄板，改变在通入压花辊之前的薄板温度，在比较例 31 和比较例 32 中，层压时发生明显的压花恢复。这是因为赋予变形（压花花纹转印）的温度低，因此，层压时由于来自钢板的热使薄板温度上升到赋予变形的温度附近，冻结的剩余应力开放。

比较例 33 和比较例 34 的赋予变形的温度高于比较例 31 和比较例 32，

具有改善层压时压花恢复的倾向，还不及现有的软质 PVC 薄板。而且，作为层压钢板的压花的高温耐热性也不殊。

与此不同，在实施例 30~实施例 33 中，层压时的压花花纹少，与现有的软质 PVC 薄板处于同等水平，作为层压钢板的高温耐热性液能够达
5 到实用上的水平。

<第 5 发明>

(实施例 34~44，比较例 35~41 的层压用薄板的制作)

作为 A 层使用表 19 表示的树脂组成，作为 B 层表 20 表示的树脂组
10 成，分别制作单层薄板。A 层厚度为 70 微米，不加入颜料。B 层的厚度为 60 微米，加入 20 重量份的氧化钛系颜料（以树脂部分重量为 100）。薄板制膜方法是使用双轴混炼挤出机的 T 型模制膜法，依照将从 T 型模流出的树脂用接触辊领取的常规方法。接触辊使用晶面的，用温水循环保持在 65°C。各实施例和比较例使用的 A 层和 B 层的组合在表 21 中表
15 示。对于实施例 44 的 B 层，在用接触辊领取之后，导入到具有红外线加热器的加热炉内，以非接触加热的方式进行 160°C×40 秒的后加热处理。

接着，在 B 层表面上使用无交联的聚酯系载体的印刷油墨施以抽象图案的部分印刷。印刷层的种类、涂覆厚度、干燥条件等对于所有实施例和比较例都一样。

20 表 19~表 20 中使用的各原料如下。

- ノバデュラン 5020S: 均 PBT 树脂 三菱 Engineering Plastic 公司制 (玻璃转变点: 45[°C], 结晶溶解峰温度: 223[°C])
- デュラネックス 500JP: 间苯二甲酸共聚 PBT 树脂 ウィンテックポリマー (株) 制 (玻璃转变点: 32[°C], 结晶溶解峰温度: 204[°C])
- 25 • co-PET BK-2180: 间苯二甲酸共聚 PET 树脂 三菱化学 (株) 制 (玻璃转变点: 76[°C], 结晶溶解峰温度: 246[°C])
- コルテラ CP509200: 均质 PTT 树脂 シェル (株) 制 (玻璃转变点: 49[°C], 结晶溶解峰温度: 225[°C])
- イスタ 6763: 聚对苯二甲酸乙二醇酯的乙二醇部分的约 31% 被 1, 4-环己烷二甲醇取代的非晶性聚酯系树脂 伊斯门化学公司制 (玻璃转
30

变点：81[°C]，结晶熔解峰温度：未观测到)

• PCTG5445：聚对苯二甲酸乙二醇酯的乙二醇部分的约70%被1,4-环己烷二甲醇取代的非晶性聚酯系树脂伊斯门化学公司制（玻璃转变点：88[°C]，结晶熔解峰温度：未观测到)

5

(实施例34~44，比较例35~41的薄板层压一体化和压花图案的施以)

采用通常用于图3表示的软质氯乙烯系薄板的、采用连续法的施以压花装置30，通过热熔进行薄板的层压一体化和压花图案的施以。作为采用连续法的施以压花装置的简要情况是，首先通过使用金属加热辊的接触型加热进行薄板的预热，接着，通过采用红外线加热器的非接触型加热将薄板加热到任意温度，通过压花辊转印压花图案。将加热滚筒设定在100°C，对于实施例34~44和比较例35~41，通过加热器将与压花辊接触之前的薄板加热到165°C。而且，压花辊的温度为80°C，表面平均粗度Ra=10微米的皱纹辊。

15

(实施例45~51和比较例42、43的层压树脂薄板的制造和压花图案的施以)

作为A层，使用具有表23表示的树脂组成和厚度单层薄板。作为B层，使用表23表示的树脂组成和厚度，对于一部分实施例来说，构成中包括D层。D层的组成除了含有20重量份氧化钛系颜料（以树脂部分重量为100重量份）之外，与A层的组成A-4同样。对于D层的有无和厚度，在表23中表示。

在不插入D层时，A层和B层的制膜方法与实施例34~44、比较例35~41的情况同样，在插入D层时，采用使用两台双轴混炼挤出机的原料模板方式的共挤出T型模制膜法，将D层和B层共挤出，制作层压薄板。这时，接触辊使用晶面的，通过温水循环保持在65°C。

接着，在B层或者D层的表面上使用无交联的聚酯系载体的印刷油墨施以抽象图案的部分印刷。印刷层的种类、涂覆厚度、干燥条件等对于所有的实施例和比较例都相同。对于薄板的层压一体化和压花图案的

30

施以，基本上与实施例 34~44、比较例 35~41 的情况相同，作为压花花纹辊，使用了平均表面粗度 $Ra=10$ 微米， $Ra=20$ 微米的两种皱纹辊。

5 (实施例 52~55 和比较例 44~47 的层压树脂薄板的制造和压花图案的施以)

作为 A 层使用表 25 表示的树脂组成，作为 B 层表 25 表示的树脂组成，A 层的厚度为 80 微米，B 层的厚度为 80 微米，分别制作单层薄板。印刷油墨的施以、薄板的层压一体化和压花图案的施以，基本上与上述方法相同，将加热滚筒设置在 100°C ，改变用加热器加热的薄板到达温度。这时，压花花纹辊的温度为 80°C 。组合各实施例和比较例中使用的 A 层和 B 层，以及采用加热器加热的薄板达到温度在表 7 中表示。

[被覆基材的制作]

接着，将作为聚氯乙烯被覆金属板通常使用的聚酯系热固性粘接剂涂覆在金属面上，以使干燥后的粘接剂膜厚为 2~4 微米（粘接剂层），接着，通过热风加热炉和红外线加热器进行涂覆面的干燥和加热，将镀锌钢板（金属板：厚度 0.45mm）的表面温度设定在 235°C ，立即采用辊式层压器被覆聚酯系树脂薄板，通过用水冷进行冷却，制作压花装饰性树脂被覆钢板。

20

(施以压花薄板和被覆基材的评价)

评价上述各项目。结果在表 22、表 24 和表 26 中表示。在表 22 中，对于在施以压花装置的加热滚筒上发生粘着不进行下述的评价，在表 24 中，对于在施以压花装置中薄板熔断的情况不进行下面的评价。而且，在表 26 中，对于层压时压花恢复明显的，不进行高温耐热性的评价。

25

30

表 19

	施以压花层（树脂A）的组成				DSC 测定值	
	イースタ -6763	PCTg 5445	ノバデュ ラン 5008	co-PET BK-2180	Δ Hm (J/g)	$(\Delta$ Hm - Δ Hc) / Δ Hm (-)
A-1	100	0	0	0	-	-
A-2	90	0	10	0	4.3	0.00
A-3	80	0	20	0	13.6	0.15
A-4	70	0	30	0	18.5	0.17
A-5	60	0	40	0	27.5	0.27
A-6	40	0	60	0	37.8	0.55
A-7	20	0	80	0	42.5	0.97
A-8	0	70	30	0	23.9	0.18
A-9	0	60	40	0	31.2	0.29
A-10	40	0	0	60	29.4	0.03

表 20

	施以压花层（树脂A）的组成						DSC 测定值		
	イースタ -6763	PCTg 5445	デュラ ネック ス 500JP	ノバ デュ ラン 5020S	コルテ ラ PTT	co-PET BK- 2180	Tm ($^{\circ}$ C)	Δ Hm (J/g)	$(\Delta$ Hm - Δ Hc) / Δ Hm (-)
B-1	0	0	0	100	0	0	223	43.1	1
B-2	20	0	0	80	0	0	222	34.5	0.95
B-3	30	0	0	70	0	0	223	31.6	0.62
B-4	50	0	0	50	0	0	224	29.3	0.41
B-5	0	0	100	0	0	0	205	34.2	1.00
B-6	0	0	0	0	0	100	245	27.7	0.21
B-7	0	0	0	0	100	0	224	46.2	0.98
B-8	0	40	0	0	60	0	225	25.9	0.69

表 21

	树脂 A 的种类	树脂 B 的种类	制膜后的热处理
实施例 34	A-3	B-1	无
实施例 35	A-4	B-1	无
实施例 36	A-5	B-1	无
实施例 37	A-8	B-1	无
实施例 38	A-9	B-1	无
实施例 39	A-4	B-2	无
实施例 40	A-4	B-3	无
实施例 41	A-4	B-5	无
实施例 42	A-4	B-7	无
实施例 43	A-4	B-8	无
实施例 44	A-4	B-4	有
比较例 35	A-1	B-1	无
比较例 36	A-2	B-1	无
比较例 37	A-6	B-1	无
比较例 38	A-7	B-1	无
比较例 39	A-10	B-1	无
比较例 40	A-4	B-4	无
比较例 41	A-4	B-6	无

表 22

	施以压花适应性			耐沸水性
	耐粘着性	耐熔断性	花纹转印性	
实施例 34	○	○	○	○
实施例 35	○	○	○	○
实施例 36	○	○	○	○
实施例 37	○	○	○	○
实施例 38	○	○	○	○
实施例 39	○	○	○	○
实施例 40	○	○	○	○
实施例 41	○	○	○	○
实施例 42	○	○	○	○
实施例 43	○	○	○	○
实施例 44	○	○	○	○
比较例 35	○	○	○	×
比较例 36	○	○	○	×
比较例 37	○	○	△	○
比较例 38	○	○	×	—
比较例 39	○	○	○	×
比较例 40	×	—	—	—
比较例 41	×	—	—	—

表 23

	树脂 A		树脂 D		树脂 B	
	种类	厚度	有无	厚度	种类	厚度
实施例 45	A-4	30	无	—	B-2	40
实施例 46	A-4	50	无	—	B-2	40
实施例 47	A-4	80	无	—	B-2	40
实施例 48	A-4	100	无	—	B-5	40
实施例 49	A-4	30	有	50	B-2	40
实施例 50	A-4	50	有	30	B-2	40
实施例 51	A-4	30	有	50	B-5	20
比较例 42	A-4	150	无	—	B-2	40
比较例 43	A-4	50	有	30	B-2	15

表 24

	施以压花时的耐熔断性	压花转印性		印刷层透视性	
		10 微米的皱纹	20 微米的皱纹	初期	沸水浸渍后
实施例 45	○	△	△	○	○
实施例 46	○	○	△	○	○
实施例 47	○	○	○	○	△
实施例 48	○	○	○	△	△
实施例 49	○	○	○	○	○
实施例 50	○	○	○	○	○
实施例 51	△	○	○	○	○
比较例 42	○	○	○	×	×
比较例 43	×	—	—	—	—

表 25

	树脂 A 的种类	树脂 B 的种类	压花之前薄板的温度 (°C)
实施例 52	A-4	B-1	165
实施例 53	A-4	B-1	175
实施例 54	A-4	B-1	185
实施例 55	A-4	B-5	175
比较例 44	A-4	B-1	125
比较例 45	A-4	B-1	135
比较例 46	A-4	B-1	145
比较例 47	A-4	B-1	155

表 26

	层压时的压花恢复	压花耐热性 (高温耐热性)
实施例 52	○	○
实施例 53	○	○
实施例 54	○	○
实施例 55	○	○
比较例 44	×	—
比较例 45	×	—
比较例 46	△	×
比较例 47	△	△

比较例 10 和 41 是形成 B 层的树脂的 “ $(\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ ” 的值小于本发明要求的范围的情况，发生层压薄板粘贴在施以压花装置的加热滚筒上，无法对薄板施以压花。

比较例 35 是作为形成 A 层的树脂使用完全非结晶性树脂的情况，但作为形成 B 层的树脂，通过使用符合本发明要求范围的情况，在施以压花装置中不发生薄板的粘着和熔断。但是，由于树脂 A 的组成本色不是具有耐沸水性的，因此，浸渍在沸水中时压花花纹完全消失。

在比较例 36 中，形成 A 层的树脂具有结晶性， $\Delta H_m(A)$ 的值低于请求的范围。这时，与比较例 35 同样浸渍在沸水中压花花纹消失。

比较例 39 是形成 A 层的树脂的组成满足本发明的要求，但是，作为

结晶性树脂使用结晶化速度缓慢的间苯二甲酸共聚的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，因此，实际上与树脂 A 是完全的结晶性的情况具有同样的情况，与比较例 35 和比较例 36 同样，耐沸水性差。

比较例 37 是形成 A 层的树脂的“(ΔHm (A) - ΔHc (A)) / ΔHm (A)”的值大于本发明要求的范围的情况，压花转印性变差，进而，“(ΔHm (A) - ΔHc (A)) / ΔHm (A)”的值大的比较例 38 压花花纹转印困难。如果形成 A 层的树脂从通入到压花花纹辊之前开始具有比较例的结晶性，可以进行采用加热器的薄板加热，在熔点以下的温度下，薄板的弹性率不降低，即使采用压花花纹辊挤压，也无法施以充分的变形（压花花纹转印）。

与此不同，在本发明的实施例 34~44 中，不发生与加热滚筒的粘着和加热时的薄板断裂，能够获得良好的压花花纹转印性。形成 A 层的树脂具有只能承受耐沸水浸渍的结晶性。

实施例 44 使用与比较例 41 相同的 A 层，关于形成 B 层的树脂组成也相同，但是由于在薄板制膜之后施以热处理，因此，符合本发明要求的范围，能够获得良好的压花花纹转印。而且，耐沸水性也良好。

热处理后的 B-4 的 ΔHm (B) 为 28.9 (J/g)，“(ΔHm (B) - ΔHc (B)) / ΔHm (B)”为 0.87。

实施例 45~51 和比较例 42、43 使用组成相同厚度不同的构成 A 层的树脂，而且 D 层的有无、形成 B 层的树脂的种类和厚度发生改变，在比较例 42 中，通过使 A 层的厚度厚，压花转印性良好，但是，压花施以之后 A 层的雾化增大，印刷层的透视性变差。而且，浸渍在沸水中之后，印刷层的透视性进一步恶化。这时因为由于沸水浸渍，A 层发生结晶化，透明性降低。

比较例 43 由于 B 层的厚度小于优选的范围，在通入到施以压花装置中时，无法充分发挥 B 层所要求的功能，通过用加热器加热，发生薄板的熔断。

实施例 45 不使用 D 层，A 层的厚度为 30 微米，由于应施以压花的层的厚度薄，因此，具有压花转印性稍差的结果。

实施例 46 也没有 D 层，A 层为 50 微米，细（浅）皱纹压花的转印

良好，但是粗（深）压花的转印性不足。

实施例 47 仍然没有 D 层，A 层的厚度增厚，粗压花的转印性良好，但是，沸水浸渍后的印刷层的透视性稍差，A 层进一步增厚的实施例 48 中，即使在没有浸渍在沸水中的状态下，透视性也差。

5 这些印刷层的透视性是根据印刷花纹和用途来判断实用上有无问题，在要求印刷层具有清晰透视性的情况下，可判断为有问题。印刷层的透视性差的原因是与比较例 8 的情况相同。

实施例 49 是 A 层的厚度与实施例 45 相同，为 30 微米，具有厚度为 50 微米的 D 层，作为施以压花的层，具有合计为 80 微米的厚度。因此，
10 与实施例 47 同样，能够获得良好的压花转印性，同时，对于印刷层的透视性，A 层的厚度与实施例 45 同样，因此，即使在沸水浸渍之后，也能够获得良好的印刷层的透视性。对实施例 50 也是同样。

实施例 51 的施以压花的层的构成和组成与实施例 49 相同，B 层的厚度变薄，基本的压花转印性和印刷层的透视性良好，但是，在施以压花
15 装置中在加热器加热时薄板发生明显的拉伸。没有象比较例 43 那样发生熔断的情况，B 层的厚度，20 微米被认为是优选范围的下限。

实施例 52~55 和比较例 44~47 采用同一构成和组成的薄板，改变在通入到压花辊之前的薄板温度，比较例 44 和比较例 45 在层压时发生明显的压花恢复。这是因为，施以变形（压花花纹转印）的温度低，因此，
20 层压时由钢板产生的热使薄板表面温度上升到施以变形的温度附近，冻结的残留应力释放。

比较例 46 和 47 施以变形的温度高于比较例 44 和 45 的，层压时的压花恢复具有改善的倾向，而且，不及现有的软质 PVC 系薄板。作为层压钢板的压花高温耐热性也不足。

25 与此不同，实施例 52~55 中，层压时的压花恢复小，与现有的软质 PVC 系薄板相同或在其上，作为层压钢板的高温耐热性能够达到实用上充分的水平。

在这些实施方案中具有以下的效果。

30 [第 1 发明]

(1) 采用由基本上是非结晶性或者低结晶性的树脂组合体构成的 A 层和, 由基本上结晶性树脂组合体构成的 B 层的两层构成的薄板, 能够从可施以压花层 A 施以压花。因此, 采用对 PVC 薄板施以压花通常使用的施以压花装置等, 能够从可施以压花层 A 施以压花。A 层在被加热到可进行压花加工的温度时, 也基本上结晶性的 B 层具有作为薄板的刚性, 不粘着在加热辊上。

(2) 在使 A 层的玻璃转变温度为 $T_g(A)$, B 层的熔点为 $T_m(B)$, 压花加工温度为 T 时, 可以按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度, 因此, 压花加工变得容易。

(3) 使 A 层的玻璃转变温度 $T_g(A)$ 和 B 层的熔点 $T_m(B)$ 的关系为 $T_g(A) + 30 \leq T_m(B)$ 。因此, 在使压花加工温度为 T 时, 容易按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度。

(4) 在 A 层上形成印刷层和透明的上底层时, 或者, 在 A 层上形成印刷层和表面涂敷的情况下, 与上述同样, 能够从 A 层施以压花, 获得装饰性更高的层压树脂薄板。

(5) 层压树脂薄板的总厚度为 50 微米~300 微米。因此, 在与层压树脂薄板的金属板等基材粘贴或者在然后进行的开孔加工和弯曲加工中薄板不开裂, 而且, 施以压花也容易进行。

(6) 在以未拉伸的状态采用 A 层和 B 层时, 与使用拉伸薄板不同, 施以压花时的加工温度的自由度提高。

(7) 当 A 层和 B 层都由聚酯系树脂构成时, 在采用共挤出法对两层 A、B 进行制膜时, 挤出操作容易进行, 得到的薄板的稳定性良好, 容易获得具有所需物性的原材料。

(8) 作为构成 A 层的非晶性树脂组合体, 可以使用将聚对苯二甲酸乙二醇酯的一部分 (约 30~60 摩尔%), 用 1, 4-环己烷二甲醇取代的结晶性聚酯系树脂, 而作为构成 B 层的结晶性树脂组合体, 使用聚对苯二甲酸丁二醇酯。因此, 进一步提高 (7) 的效果。

(9) 通过在金属板、木质板、胶合板等基材的至少一个面上被覆在上述各层压树脂薄板上施以压花的薄板, 可以不使用 PVC, 适合用于门、墙壁材料、地板材料等住宅内装饰建材、家具、日用器具和电梯、AV 产

品等家电产品的基材。

实施方案并不限于上述这些，例如，还可以如下进行具体化。

A 层的材质是基本上是非晶性的，基材层 B 的材质基本上是结晶性的，并且，以可施以压花层 A 的玻璃转变温度为 $T_g(A)$ ，B 层的熔点为 $T_m(B)$ ，压花加工温度为 T 时，只要可以按照 $T_g(A) \leq T \leq T_m(B)$ 的关系设定压花加工温度，可以从 A 层施以压花就可以。例如，对于 B 层的材质，代替聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)，可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

构成 A 层和 B 层的 PBT，可以使与非晶性聚酯系树脂 PDTG 的混合比例为 9/1 到 1/9 的组合之外。

对于从上述实施方案把握的技术思想 (发明)，所述如下。

(1) 在第 1 发明中，作为构成上述可施以压花层的非结晶性树脂组合物，可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯的一部分 (约 30~60 摩尔%) 被 1,4-环己烷二甲醇取代的非结晶性聚酯系树脂，作为构成上述基材层的结晶性树脂组合物可以使用聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[第 2 发明]

(1) 由基本上是非晶性聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要充分的混合物构成的 A 层和基本上为结晶性的聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要成分的混合物构成的 B 层构成层压树脂薄板。因此，B 层在薄板制膜后采用示差扫描量热计 (DSC) 的测定中，结晶化至能观测到明确的结晶峰的状态。因此，在 A 层被加热到可压花加工的温度下时，作为基本上为结晶性的 B 层具有刚性，不粘着在加热辊上。结果，采用聚酯系树脂薄板能够进行目前无法实现的薄板的再加热的施以压花，能够与目前软质氯乙烯系树脂所使用的各种施以压花方法对应，采用各种方法都能够对聚酯系树脂薄板连续地施以压花。

(2) 使形成 B 层的树脂的结晶溶解峰温度 (熔点) 为 $T_m(B)$ [$^{\circ}C$]，树脂 A 的玻璃转化点为 $T_g(A)$ [$^{\circ}C$] 时， $T_m(B) > \{T_g(A) + 30\}$ 的关系成立。因此，相对于 A 层，形成 B 层的树脂在熔点以下能施以压花，施以压花容易。

(3) 在 A 层上层压透明树脂层时, 由于存在透明树脂层, 赋予深的装饰性、改善表面的物性和防止加入到聚酯系树脂中的颜料等添加剂喷出变得容易。

(4) 在 A 层上, 施以印刷形成印刷层, 在其上层压透明树脂层时, 在 A 层上能够形成各种图案, 能够提高装饰性。

(5) 在形成 B 层的聚酯为聚对苯二甲酸丁二醇酯或者其聚合物时, 施以压花良好, 因此, 在薄板制膜时, 使基材层充分结晶化变得容易, 良好地进行施以压花变得容易。

(6) 在形成 A 层的基本上是结晶性的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯的环己烷二甲醇的共聚物时, 形成 A 层的树脂容易获得。

(7) 通过对层压树脂薄板施以压花, 能够获得施以压花薄板。因此, 为了获得施以压花薄板, 可以采用限于的对软质氯乙烯系树脂使用的各种施以压花方法。

(8) 通过使层压树脂薄板以 B 层作为粘接面, 加入热固性粘接剂在金属板上层压, 能够获得采用现有的施以压花方法容易进行施以压花的被覆基材。这种被覆基材能够直接或者以施以压花的状态用在 AV 机器或者空调壳等家用电器产品外壳和钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等。

(9) 通过使施以压花薄板以 B 层为粘接面通过热固性粘接剂层压在金属板上, 可以容易地获得装饰性高的被覆基材。这种被覆基材能够用在 AV 机器或者空调壳等家用电器产品外壳和钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等。

(10) 层压树脂薄板的总厚度为 50~500 微米, 所以在作为被覆基材使用时, 作为对金属板的保护层的性能和作为被覆基材的冲裁加工等二次加工性的变差得到抑制。而且, 在施以印刷时, 印刷花纹不易受到下底金属板的颜色的影响。

实施方案并不限于此, 例如, 可以如下进行具体化。

具有透明树脂层的施以压花薄板的制造方法并不限于以两层构造的层压树脂薄板的状态, 或者在可施以压花层上形成印刷层的状态, 在可施以压花层上施以压花, 然后, 形成透明树脂层的方法。例如, 对应形

成透明树脂层的层压树脂薄板，可以从透明树脂层上开始施以压花。

层压树脂薄板和施以压花薄板并不限于在金属板上通过粘接剂形成被覆基材，可以在木质板、胶合板等基材上层压。

对于由上述实施方案把握的发明（技术思想）在下面所述。

- 5 (1) 在第2发明中，上述层压树脂薄板的总厚度为50~500微米。

[第3发明]

(1) 在层压A层和B层的至少两层聚酯系树脂的薄板的A层表面上可以设置具有紫外线吸收性的透明被覆层。因此，由于存在具有紫外
10 线吸收性的厚度2微米~20微米的透明被覆层，耐光性良好，特别是能够改善聚酯系树脂的光黄变性，并且深的装饰性的赋予，表面物性的改善，和加入到聚酯系树脂中的颜料等的添加剂的喷出防止变得容易。

(2) 构成A层的设置由基本上是非晶性的聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要充分的混合物构成，构成B层的树脂由基本上是结晶性的
15 聚酯系树脂或者以该聚酯系树脂为主要成分的混合物构成。进而，B层在为了施以压花对上述薄板进行加热时，没有与金属辊的粘着性，并且，以树脂成分B的结晶溶解峰温度（熔点）为 $T_m(B)$ [°C]，树脂A的玻璃转化点为 $T_g(A)$ [°C]时， $T_m(B) > \{T_g(A) + 30\}$ 的关系成立。在为了施以压花对薄板加热时，没有与金属辊的粘着性，并且，对于可施
20 以压花层，在基材层的熔点以下就能够施以压花，在加热状态下，基材层也不发生熔断，能够良好地施以压花。因此，采用对目前软质氯乙烯系树脂使用的施以压花装置，就容易对聚酯系树脂薄板连续施以压花变得容易。

(3) 在含有至少一层透明被覆层含有紫外线吸收成分 of 交联性树脂
25 的涂敷层的情况下，在透明被覆层上，除了紫外线吸收性之外，还容易赋予光泽的调整、耐划伤性的进一步提高、耐污染性的提高和具有深度的图案的赋予等次要的效果。

(4) 在以上述紫外线吸收成分作为添加型的紫外线吸收剂的情况下，可以采用在涂敷液中加入紫外线吸收剂进行涂敷的常规方法，对透
30 明被覆层赋予紫外线吸收性变得容易。

(5) 在上述紫外线吸收成分是在上述交联性树脂分子中共聚反应的紫外线吸收剂的情况下，紫外线吸收剂和耐挥发性和耐移动性与添加型的紫外线吸收剂相比更为良好。

5 (6) 在 A 层和透明被覆层之间设置印刷层时，能够容易地设置各种图案，提高装饰性。

(7) 采用在层压树脂薄板 A 层上施以压花加工之后设置透明被覆层的施以压花薄板，在层压树脂薄板上设置透明被覆层之后施以压花加工的构成相比，容易良好地施以压花。

10 (8) 采用从层压树脂薄板的透明被覆层上，开始对 A 层施以压花加工的施以压花薄板，与对层压树脂薄板施以压花之后设置透明被覆层的情况相比，能够减少直至施以压花薄板制成的工序数量。

15 (9) 被覆基材将上述构成的层压树脂薄板或者施以压花薄板以 B 层侧为粘接面通过热固性粘接剂在金属板上层压形成。因此，适合用在 AV 机器和空调壳等家电产品外壳和钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等比较容易受到太阳光照射的部位和紫外线放射量多的人工光源的照射的部位。

(10) A 层和 B 层的总厚度为 100~240 微米，其中，B 层的厚度为 10~50 微米，因此，能够在现有 PVC 薄板施以压花所使用的压花版辊的大部分来对层压树脂薄板施以压花图案。

20 实施方案并不限于此，例如，可如下进行具体化。

也可以在将未施以压花加工的状态的层压树脂薄板层压在金属板的被覆基材上施以压花加工，制成被覆施以压花加工的被覆基材。

层压树脂薄板和施以压花薄板并不限于在金属板上通过粘接剂层压形成被覆基材的用途，可以层压在木质板和胶合板等基材上使用。

25 层压树脂薄板并不限于由各为 1 层的 A 层和 B 层构成，A 层和 B 层可以分别具有至少一层，A 层和 B 层可以为多层或者都为多层构成。

对于由上述实施方案把握的发明（技术思想）在下面所述。

[第 4 发明]

30 (1) 层压树脂薄板由层压 A 层和 B 层的至少两层聚酯系树脂层的薄

板构成，A层和B层在施以压花之前的薄板中，具有以下的条件。即，A层是 $10 \leq \Delta H_m(A) \leq 35$ 并且 $(\Delta H_m(A) - \Delta H_c(A)) / \Delta H_m(A) \leq 0.5$ 。B层是 $180 \leq T_m(B) \leq 240$ ，并且 $0.5 \leq (\Delta H_m(B) - \Delta H_c(B)) / \Delta H_m(B)$ 。因此，在对层压树脂薄板采用目前对软质PVC薄板施以压花使用的压花施压机连续施以压花时，能够防止与加热金属辊粘着和熔融造成的薄板断裂，顺利地施以压花。

(2) 在上述层压树脂薄板的A层上施以压花图案，能够获得良好的施以压花的耐热性。

(3) 如果在将层压树脂薄板加热到 160°C 以上并且B层的结晶熔解峰温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以下之后，通过压花辊和挤压辊之间，对A层施以压花，所施以的压花图案的耐热性就良好。因此，在用于内部具有发热性部件等的家电产品的外装饰时，能够抑制薄板被加热所引起的压花恢复的发生。

(4) 如果B层含有聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)系树脂，并且满足 $35 \leq \Delta H_m \leq 60 [\text{J/g}]$ 的条件，在通常的挤出制膜时，结晶化速度快的PBT系树脂能够满足基材层13应具备的条件。因此，在薄板制膜后的其他工序不需要热处理等特别的工序，能够提高生产性和降低成本。

(5) 如果B层含有PTT系树脂，并且满足 $35 \leq \Delta H_m \leq 60 [\text{J/g}]$ 的条件，在通常的挤出制膜时，结晶化速度快的PBT系树脂能够满足基材层应该具备的条件。这时，薄板制膜后的其他工序中不需要热处理等特别的工序，能够提高生产性和降低成本。

(6) 如果通过共挤出法将A层和B层至少两层聚酯系树脂层制成层压一体化的薄板，与将另外制膜的薄板在后续工序中层压一体化的情况相比，能够提高生产性和降低成本。而且，由于能够使A层和B层间的粘结强度变得牢固，不易产生经时剥离的问题等。

(7) 如果在层压树脂薄板的A层侧表面上赋予具有与兼爱电热金属的非粘着性的涂敷层，在采用压花施压机加热薄板时，就能够避免与各种辅助辊等粘着损坏的危险。而且，在为了施以耐热性良好的压花图案设计而使用加热的压花辊的情况下，与该辊的非粘着性良好，即不与其粘着。

(8) 如果涂敷层的厚度为 1~10 微米, 容易避免发生由于厚度太薄的涂敷不均而引起的部分粘着在加热金属辊上等等问题, 和由于厚度太厚, 使涂敷层的树脂物性对层压树脂薄板的重要物性产生影响等问题。

5 (9) 以在层压树脂薄板的 A 层上施以压花图案的施以压花薄板的 B 层作为粘接面, 通过热固性粘接剂层压在金属板上, 可以不使用软质 PVC 薄板获得能够用于各种用途的施以了压花图案设计的被覆基材。

(10) 如果以上述施以压花薄板的 B 层为粘接面, 在采用层压辊层压在涂敷热固性粘接剂并烧结的金属板上之后, 立即水冷, 就能够抑制层压时的压花恢复, 并且获得具有深度的施以压花图案设计的被覆基材。

10 (11) 如果将上述被覆基材用于门材料、组合住宅的墙壁材料、组合住宅的内装饰材料等建筑内装饰材料, 就能够不使用软质 PVC 薄板, 得到装饰性优良的建筑内装饰材料。

实施方案并不限于此, 例如也可以如下具体化。

在层压树脂薄板的 A 层上设置印刷层。

15 施以压花薄板并不限于赋予压花图案的面形成施以压花薄板的表面的薄板。例如, 在内部具有由压花花纹产生的凹凸图案, 同时, 要获得表面具有平滑装饰性的装饰薄板的情况下, 或为了用木纹压花等在视觉上强调凹部只对凹部施以带色油墨的所谓摩擦闭合 (wiping) 处理时, 在对层压树脂薄板施以压花之后, 层压透明被覆层。

20 层压树脂薄板和施以压花薄板并不限于通过粘接剂层层压在金属板上形成被覆基材的用途, 也可以层压在木质板和胶合板等基材上。

从上述实施方案把握的发明 (技术思想) 在下面所述。

(1) 对于第 4 发明, 上述涂敷层的厚度为 1~10 微米。

(2) 而且, 上述层压树脂薄板的总厚度为 50~500 微米。

25

[第 5 发明]

(1) 层压树脂薄板按照 A 层、C 层和 B 层的顺序至少由三层构成, A 层和 B 层在施以压花之前的薄板中, 具有以下的条件。即, A 层是 $10 \leq \Delta H_m (A) \leq 35$ 并且 $(\Delta H_m (A) - \Delta H_c (A)) / \Delta H_m (A) \leq 0.5$ 。B 层是 $180 \leq T_m (B) \leq 240$ (°C), 并且 $0.5 \leq (\Delta H_m (B) - \Delta H_c (B)) / \Delta H_m$

30

(B)。因此，在对层压树脂薄板采用目前对软质 PVC 薄板施以压花使用的压花施以机连续施以压花时，能够防止与加热金属辊粘着和熔融造成的薄板断裂，顺利地施以压花图案，并且在 C 层上能够进行印刷。

5 (2) 在上述 C 层和 B 层之间，通过插入加入颜料并具有与上述 A 层相同特征的 D 层，除了上述效果之外，还可以对得到的层压树脂薄板进行着色。

(3) 如果在将层压树脂薄板加热到 160°C 以上，并且 B 层的结晶熔解峰温度 $T_m - 20^{\circ}\text{C}$ 以下之后，使之通过压花辊和挤压辊之间，对 A 层施以压花，所施以的压花图案的耐热性就良好。因此，在用于内部具有发
10 热性部件等的家电产品的外装饰时，能够抑制薄板被加热所引起的压花恢复的发生。

(4) 如果 B 层含有聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 系树脂，并且满足 $35 \leq \Delta H_m \leq 60 [\text{J/g}]$ 的条件，在通常的挤出制膜时，结晶化速度快的 PBT 系树脂能够满足基材层 13 应具备的条件。因此，在薄板制膜后的其他工
15 序中不需要热处理等特别的工序，能够提高生产性和降低成本。

(5) 如果 B 层含有 PTT 系树脂，并且满足 $35 \leq \Delta H_m \leq 60 [\text{J/g}]$ 的条件，在通常的挤出制膜时，结晶化速度快的 PBT 系树脂能够满足基材层应该具备的条件。这时，薄板制膜后的其他工序中不需要热处理等特别的
20 工序，能够提高生产性和降低成本。

(6) 如果在层压树脂薄板的 A 层侧表面上赋予具有与加热的金属的非粘着性的涂覆层，在压花施以机中加热薄板时，能够避免与各种辅助
25 辊等粘着损坏的危险。而且，在为了施以耐热性良好的压花图案设计而使用加热的压花辊的情况下，与该辊的非粘着性良好，即不以与该辊粘着。

(7) 如果涂敷层的厚度为 $1 \sim 10$ 微米，容易避免发生由于厚度太薄涂敷不均而引起的部分粘着在加热金属辊上等问题，或由于厚度太厚，
涂敷层的树脂物性对层压树脂薄板的重要物性产生影响等问题。

(8) 以在层压树脂薄板的 A 层上施以压花图案的施以压花薄板的 B 层作为粘接面，通过热固性粘接剂层压在金属板上，可以不使用软质 PVC
30 薄板获得能够用于各种用途的施以了压花图案设计的被覆基材。

(9) 如果以上述施以压花薄板的 B 层为粘接面，在采用层压辊层压在涂敷热固性粘接剂并烧结的金属板上之后，立即水冷，就能够抑制层压时的压花恢复，并且获得具有深度的施以压花图案设计的被覆基材。

(10) 如果将上述被覆基材用于门材料、组合住宅的墙壁材料、组合住宅的内装饰材料等建筑内装饰材料，就能够不使用软质 PVC 薄板，得到装饰性优良的建筑内装饰材料。

实施方案并不限于此，例如也可以如下具体化。

施以压花薄板并不限于赋予压花图案的面形成施以压花薄板的表面的薄板。例如，在内部具有由压花花纹产生的凹凸图案，同时，要获得表面具有平滑装饰性的装饰薄板的情况下，或为了用木纹压花等在视觉上强调凹部只对凹部施以带色油墨的所谓摩擦闭合处理时，在对层压树脂薄板施以压花之后，层压透明被覆层。

层压树脂薄板和施以压花薄板并不限于通过粘接剂层层压在金属板上形成被覆基材的用途，也可以层压在木质板和胶合板等基材上。

从上述实施方案把握的发明（技术思想）在下面所述。

(1) 对于第 5 发明，上述涂敷层的厚度为 1~10 微米。而且，上述层压树脂薄板的总厚度为 50~500 微米。

发明效果

本发明的树脂层压薄板不使用 PVC，在对薄板施以压花的工序中，即使与用于对薄板进行加温的加热辊接触，也不粘着和粘贴，能够施以压花，同时能够与目前对软质氯乙烯系树脂薄板通常使用的各种施以压花方法对应。

而且，通过使用这种树脂层压薄板或者对这种树脂层压薄板施以压花制备的施以压花薄板，适合作为住宅内装饰等建筑物内装饰、AV 机器和空调壳等家电产品的外壳、钢制家具、电梯内装饰等的基材，可以获得使用未使用 PVC 的被覆薄板的被覆基材。

进而，在第 3 发明中，得到的施以压花薄板的耐光性良好。

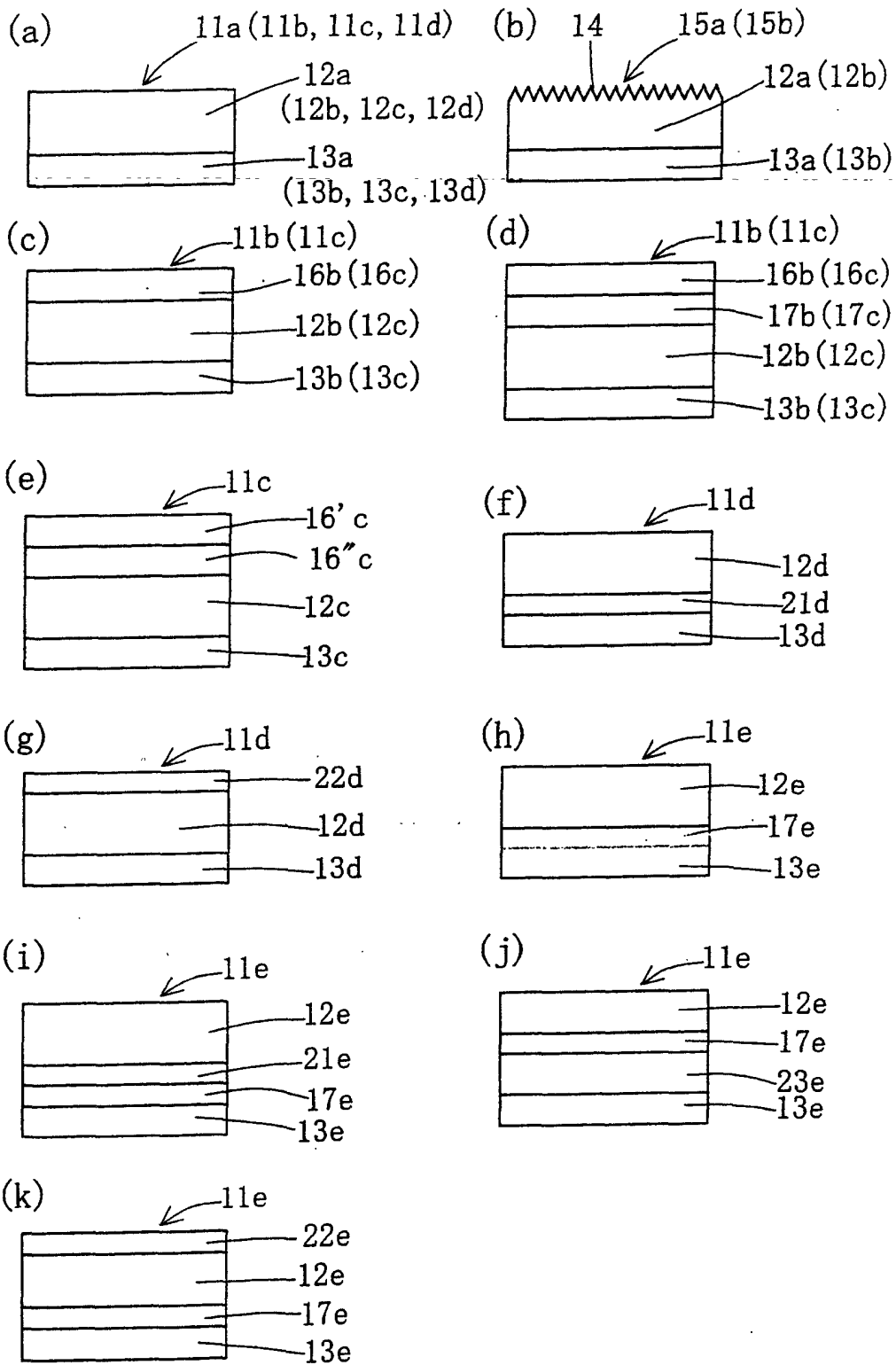


图 1

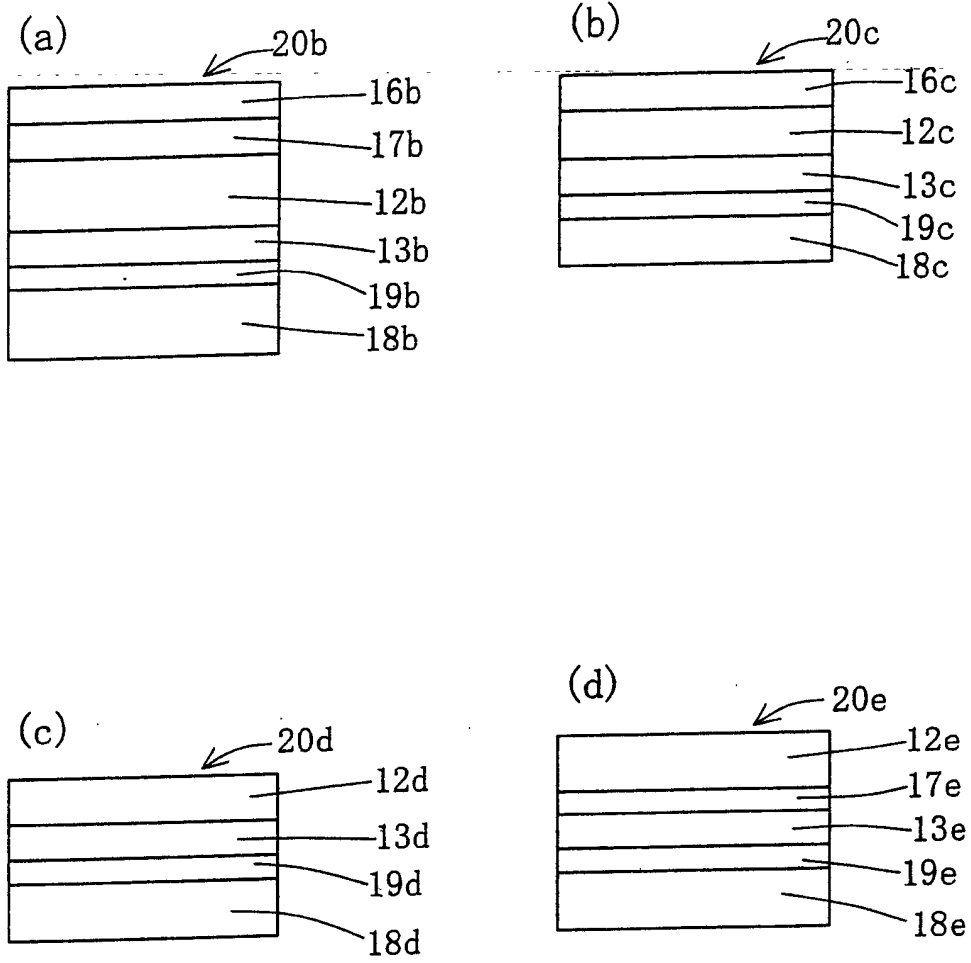


图 2

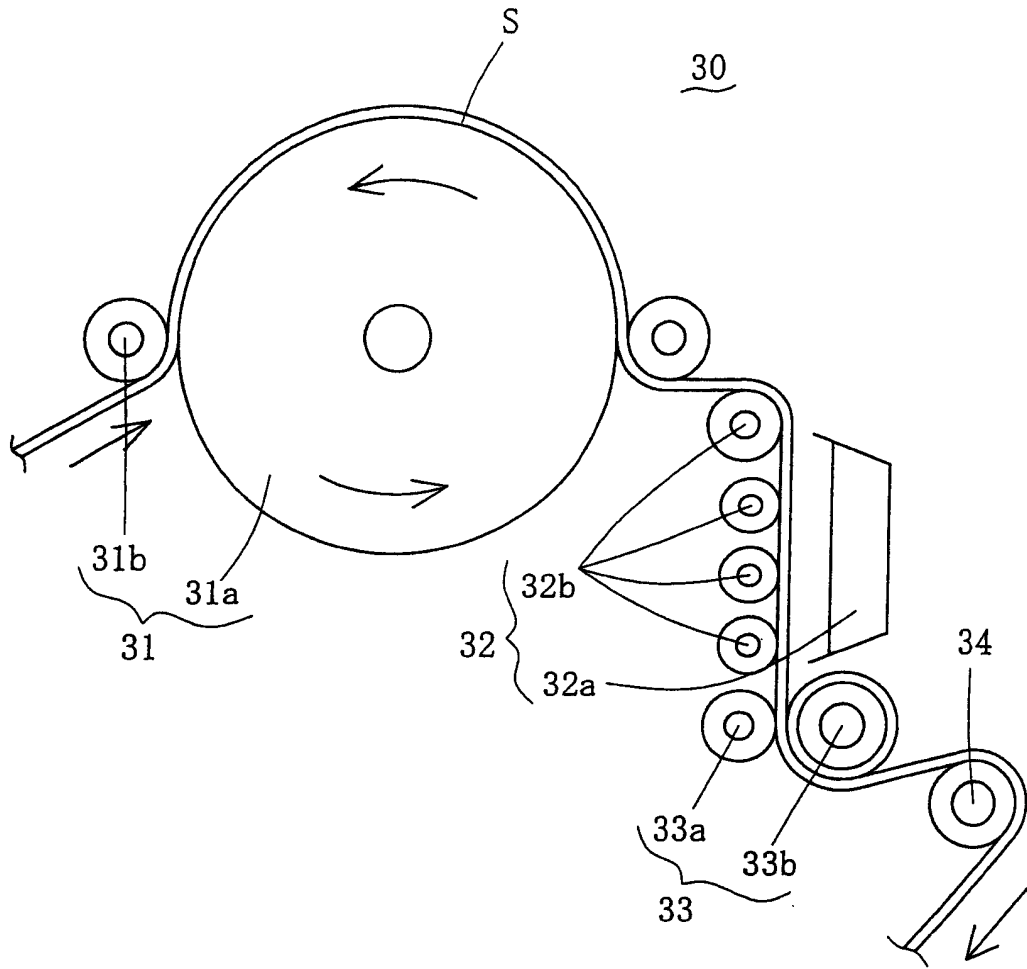


图 3