

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 15/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800986.2

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100382954C

[22] 申请日 2003.2.6 [21] 申请号 03800986.2

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 15 [33] JP [31] 37720/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/001278 2003.2.6

[87] 国际公布 WO2003/068498 日 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.5

[73] 专利权人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 蛭谷俊昭 若山芳男 高木康裕

[56] 参考文献

JP 10 - 195210 A 1998.7.28

WO 00/50241 A1 2000.8.31

WO 01/92417 A1 2001.12.6

审查员 王良荣

[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

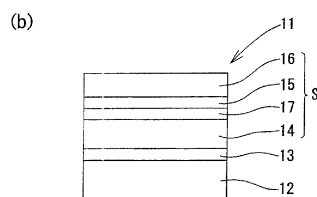
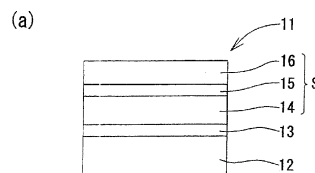
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

树脂覆盖金属板及其制造方法

[57] 摘要

一种树脂覆盖金属板及其制造方法，在金属板(12)的单面通过粘接剂层(13)将聚酯类树脂为主要成份的基材树脂层(14)进行叠层。在基材树脂层(14)的上面进行印刷层(15)叠层，接着在其上进行透明拉伸聚酯类树脂层(16)叠层。构成基材树脂层(14)的聚酯类树脂，在满足以下必要条件，即在金属板(12)上层压前的叠层一体化薄片(S)状态下，基于示差扫描热量计(DSC)测定的升温中，可观测到明确的结晶峰温度(T_c)和结晶熔化峰温度(T_m)。把结晶热作为 ΔH_c (J/g)、结晶熔化热作为 ΔH_m (J/g)时， $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 30$ 。根据本发明，不使用软质聚氯乙烯类树脂，可利用以往层压设备制造出具有优良镜面反射性的树脂覆盖金属板(11)。



1、一种树脂覆盖金属板，将以聚酯类树脂为主要成份的基材树脂层、印刷层、透明拉伸聚酯类树脂层依次层叠一体化而成的叠层薄片，以所述基材树脂层侧的面作为粘接面通过粘接剂层在金属板上进行层压而形成，其特征在于：所述基材树脂层满足以下的（1）和（2）、或（1）和（3）的条件，

通过所述粘接剂层在金属板上进行层压时，在所述金属板表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 和构成所述基材树脂层的聚酯类树脂的结晶熔化峰温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 之间成立 $(T_m+30)>T_s$ 关系，

（1）构成所述基材树脂层的聚酯类树脂，满足以下的必要条件：

在金属板上层压前的叠层一体化薄片状态下，基于示差扫描热量计（DSC）的测定的升温时，可观测到明确的结晶峰温度（ T_c ）和结晶熔化峰温度（ T_m ），把结晶热作为 $\Delta H_c(\text{J/g})$ 、结晶熔化热作为 $\Delta H_m(\text{J/g})$ 时， $(\Delta H_m - \Delta H_c) \leq 26.8$ 成立，

（2）所述基材树脂层，含有聚对苯二甲酸丁二酯类树脂作为结晶性聚酯类树脂成份，并且在金属板上进行层压后的状态下，所述结晶热 ΔH_c 和所述结晶熔化热 ΔH_m 满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一个关系式，

（3）所述基材树脂层，含有聚对苯二甲酸亚丙基酯作为结晶性聚酯类树脂成份，并且在金属板上进行层压后的状态下，所述结晶热 ΔH_c 和所述结晶熔化热 ΔH_m 满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一个关系式。

2、根据权利要求 1 所述的树脂覆盖金属板，其特征在于：所述透明拉伸聚酯类树脂层是由双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯树脂薄膜形成的。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的树脂覆盖金属板，其特征在于：在所述基材树脂层和所述印刷层之间存在粘接剂层。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的树脂覆盖金属板，其特征在于：所述基材树脂层是由着色聚酯类树脂构成的。

5、一种树脂覆盖金属板的制造方法，是制造权利要求 1～权利要求 4 中任意一项所述的树脂覆盖金属板的方法，其特征在于：将以聚酯类树脂

为主要成份的基材树脂层、印刷层、透明拉伸聚酯类树脂层依次层叠一体化而成的叠层薄片，以所述基材树脂层侧的面作为粘接面通过粘接剂层在金属板上进行层压时，在所述金属板表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 和构成所述基材树脂层的聚酯类树脂的结晶熔化峰温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 之间成立 $(T_m+30)>T_s$ 关系的状态下进行层压。

树脂覆盖金属板及其制造方法

技术领域

本发明涉及在 AV 设备、空调机罩等家用电器外装饰件、钢制家具、电梯内装饰、建筑物内装饰等中所使用的树脂覆盖金属板及其制造方法。更详细地讲，涉及既具有优良的耐伤性、加工性，同时又具有设计性优异的镜面反射性、和优良耐沸水性，而且不使用含有卤素树脂的树脂覆盖金属板及其制造方法。

背景技术

以往，作为上述用途中所使用的树脂覆盖金属板，将以添加颜料着色的树脂层作为基材树脂层、在其上设置印刷层、进一步在其上层叠透明树脂薄膜而一体化的薄片(Sheet)，在钢板上进行层压而制成制品使用。

作为该构成中的透明树脂薄膜，通常使用厚度为 10~50 μm 的例如乙烯-乙烯醇共聚物薄膜、丙烯酸酯类共聚物薄膜、双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯（以下称双轴拉伸 PET）类树脂薄膜等。其中、优选使用各种物性优良的双轴拉伸 PET 树脂薄膜。

还有，一般使用软质聚氯乙烯类树脂层作为着色的树脂层。这是由于软质聚氯乙烯类树脂可添加增塑剂，能任意地设定其柔软性。还有，在层叠透明双轴拉伸 PET 类树脂薄膜的构成中，不仅能得到良好加工性，而且根据多年的稳定剂研究，还具有比较良好的耐久性、耐化学药品性、耐热性、和优良的耐热水性，优选用于浴缸等的用途。并且，在软质聚氯乙烯类树脂上叠层了双轴拉伸 PET 类树脂的构成中，能得到非常良好的镜面反射性。即，树脂覆盖金属板的特征之一是，映入的影像失真度小、鲜明度高。

然而，近年来，因为由聚氯乙烯类树脂中的稳定剂引起的重金属化合物的问题，由一部分增塑剂、稳定剂引起的 VOC(挥发性有机化合物) 的问

题、内分泌紊乱作用的问题、燃烧时发生氯化氢气体及其他含氯气体问题等原因，聚氯乙烯类树脂的使用受到限制。

因此，代替作为所述构成的着色树脂层的软质聚氯乙烯类树脂，通过以聚丙烯等聚烯烃类树脂为主体，并配合苯乙烯类、共聚烯烃类等软质成份，得到具有与软质聚氯乙烯类树脂相近的物性的物质而使用。此构成中，层叠双轴拉伸 PET 类树脂薄膜的构成，与在着色的树脂层上使用了软质聚氯乙烯类树脂的情况同样，可得到优良的镜面反射性。

然而，作为预涂布 (Pre-coat) 钢板，在赋予其充分加工性的场合下，表面耐伤性比使用了软质聚氯乙烯类树脂的场合还低劣。还有，若使耐伤性与软质聚氯乙烯类树脂的树脂覆盖金属板一样，则又产生不能得到满意的加工性的问题，不能被广泛地使用。

一方面，聚烯烃类树脂在本质上为粘接性低劣的材料，所以在赋予印刷可设计性、与双轴拉伸 PET 类树脂进行层叠的情况下，产生了需要比软质聚氯乙烯类树脂更多的工序 [例如，电晕) 处理、基底涂布 (Primer coating) 等表面处理工序] 的问题。还有，在其粘接界面及用于与金属板粘接的粘接剂之间的界面的长期稳定性问题上，也有问题。

因此，作为解决这些问题的材料，探讨过用聚酯类树脂作为所述构成的着色树脂层。该树脂包覆的金属板可以使其耐伤性和加工性都比软质聚氯乙烯类树脂包覆的金属板高，可解决在聚烯烃类树脂覆盖金属板中存在的诸多问题。

然而，作为着色树脂层使用不具有结晶性的可压延类的聚酯类树脂的场合下，由于其玻璃化转变温度 (T_g) 低于 100°C ，因而不能满足在建筑内装饰用树脂覆盖金属板的评价项目中通常包括的耐沸水浸渍试验。与之对应，作为着色树脂层使用聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等具有结晶性的聚酯类树脂的场合下，由于其熔点高，因而需要提高金属板表面温度，使其温度高于以往的聚氯乙烯类树脂薄膜、聚烯烃类树脂薄膜的层压条件。因此，有必要对现有的层压生产线进行改造。

还有，虽然有时对所述树脂覆盖金属板的背面进行涂装处理，但以往，该涂装也有耐热性问题。这时，必须要将涂料换成耐热性高的涂料或者将以往的、同时进行层压前的钢板加热和在背面涂布的涂料的干燥的工艺

改造成层压后涂布涂料、再次进行干燥加热等的工艺。并且，虽然层叠一体化的薄片，印刷层的耐热性，以往的层压温度下没有问题，但在提高层压温度时，可能会发生明显的热变色、热退色等问题。在此场合，由于印刷油墨的颜料类型、粘合剂种类的变更，有必要提高印刷层的耐热性。然而，要改善这些问题，会涉及增加钢板层压厂商的负担，进而带来成本增加的问题，所以不受欢迎。

发明内容

本发明是鉴于所述问题而完成的，本发明第1目的是提供一种不使用软质聚氯乙烯类树脂，而且可利用以往的层压设备制造的具有优良镜面反射性的树脂覆盖金属板；本发明第2目的是提供一种除了具有优良的镜面反射性，而且加工性及耐沸水性也良好的树脂包覆金属板；本发明目的之三是提供其制造方法。

为了达到所述第1目的，本发明之一在以下所述构成的树脂覆盖金属板中，即，将以聚酯类树脂为主要成份的基材树脂层、印刷层、透明拉伸聚酯类树脂层依次进行叠层一体化而成的叠层薄片，以所述基材树脂层侧的面作为粘接面通过粘接剂层，在金属板上进行层压而形成的树脂覆盖金属板中，构成所述基材树脂层的聚酯类树脂，满足以下的必要条件，即：

在金属板上进行层压之前的叠层薄片状态下，在基于示差扫描热量计(DSC)的测定的升温时，可观测到明确的结晶峰温度(T_c)和结晶熔化峰温度(T_m)。把结晶热作为 ΔH_c (J/g)、结晶熔化热作为 ΔH_m (J/g)时， $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 30$ 成立。

这里，“以聚酯类树脂作为主要成份”意味着也包括在聚酯类树脂中添加有适量的添加剂。作为添加剂，例如，可使用通常在树脂材料中广泛使用的添加剂。

此发明中，通过使 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 的值低于30，基材树脂层的结晶性受到限制，显示了结晶熔化峰温度(T_m)，但实际上从比 T_m 温度更低温度时就带有熔融性。因此，即使在小于所述 $T_m + 30^\circ\text{C}$ 的金属板的表面温度下进行层压，通过变成熔融状态的同时用层压辊加压，可消除来自基材树脂层、金属板等的表面凹凸不平，得到高镜面反射性。还有，能够在以往软质聚

氯乙烯类树脂的层压时的温度下得到高镜面性，可有效利用现有设备进行制造。并且，印刷油墨、粘接剂等也可以借用聚氯乙烯类树脂中所使用的，能降低产品成本。

为达到第2目的，本发明之二，在本发明之一中，所述基材树脂层含有聚对苯二甲酸丁二酯类树脂作为结晶性聚酯树脂成份，并且在金属板上层压后状态下，所述结晶热 ΔH_c 和所述结晶熔化热 ΔH_m 满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一个关系式。该发明不仅使镜面反射性优良，而且使加工性及耐沸水性也良好。

本发明之三，在本发明之一中，所述基材树脂层含有聚对苯二甲酸亚丙基酯类树脂作为结晶性聚酯树脂成份，并且在金属板上层压后状态下，所述结晶热 ΔH_c 和所述结晶熔化热 ΔH_m 满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一个关系式。该本发明不仅使镜面反射性优良，而且使加工性及耐沸水性也良好。

本发明之四，在本发明之一～本发明之三任意一项所述的发明中，所述透明拉伸聚酯类树脂层是由双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯树脂薄膜形成的。因此，该发明中能容易确保透明性、平滑性、和表面耐伤性等。同时，也容易进行所谓铺底印刷（Back Print）形成印刷层。

本发明之五，在本发明之一～本发明之四任意一项所述的发明中，在所述基材树脂层和所述印刷层之间存在粘接剂层。此发明中基材树脂层和印刷层之间的粘接性良好。

本发明之六，在本发明之一～本发明之五任意一项所述的发明中，所述基材树脂层是由着色聚酯类树脂构成的。此发明能实现对底层金属板的遮蔽、可设计性的赋予、和印刷层的发色性改善等。

本发明之七，在本发明之一～本发明之六任意一项所述树脂覆盖金属板的制造方法中，将以聚酯类树脂为主要成份的基材树脂层、印刷层、透明拉伸聚酯类树脂层依次进行叠层一体化而成的叠层薄片，以所述基材树脂层侧的面作为粘接面通过粘接剂层，在金属板上进行层压时，所述金属板表面温度 T_s (°C) 和构成所述基材树脂层的聚酯类树脂的结晶熔化峰温度 T_m (°C) 之间成立 $(T_m + 30) > T_s$ 关系的状态下进行层压。

此发明可以利用以往的层压设备容易地制造所述树脂覆盖金属板，而

且能抑制印刷层及金属板背面涂装的热变色、热退色等。

附图说明

图1(a)为表示本发明的树脂覆盖金属板的基本构成的模式图,图1(b)为表示变形例的模式图。

符号说明:

11—树脂覆盖金属板、12—金属板、13 及 17—粘接剂层、14—基材树脂层、15—印刷层、16—透明拉伸聚酯类树脂层、S—作为叠层薄片的叠层一体化薄片。

具体实施方式

以下,对本发明的具体实施方式进行说明。

如图1(a)所示,树脂覆盖金属板11在金属板12的单面,通过粘接剂层13,层叠有以聚酯类树脂为主要成份的基材树脂层14,在基材树脂层14上层叠有印刷层15,并且其上再层叠有透明拉伸聚酯类树脂层16。即,树脂覆盖金属板11构成以下结构:将以聚酯类树脂为主要成份的基材树脂层14、印刷层15、透明拉伸聚酯类树脂层16依次层叠并一体化而成的作为叠层薄片的叠层一体化薄片S,以基材树脂层14侧的面作为粘接面,通过粘接剂层13,在金属板12上层压。还有,在如图1(b)所示的树脂覆盖金属板11除了具有图1(a)的构成之外,在基材树脂层14和印刷层15之间还设有粘接剂层17。

作为构成基材树脂层14的聚酯类树脂,可以使用从作为醇成份含有乙二醇、丙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇等、并作为二元羧酸成份含有对苯二甲酸、间苯二甲酸等的共聚物中任意选择的树脂的单体或掺合物。但是,在金属板12上层压前的叠层薄片的状态下,在基于示差扫描量热计(DSC)的测定中的升温时观测到明显的结晶峰温度(T_c)、结晶熔化峰温度(T_m),若令结晶热为 ΔH_c (J/g)、结晶熔化热 ΔH_m (J/g)时,下式成立:

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

若 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 的值高于30,则表明该聚酯类树脂的结晶性高。因此,

层压时金属板 12 的表面温度，一般地，若不高于基材树脂层 14 的熔点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 30 $^{\circ}\text{C}$ 以上，就会造成基材树脂层 14 的熔融不充分，不能消除来自基材树脂层 14 表面的凹凸，还有，由于还残留来自金属板 12 的表面的凹凸不平，得不到高的镜面性。基材树脂层 14 的结晶熔化峰温度相当于其熔点。金属板 12 的表面温度必需高于基材树脂层 14 熔点 T_m 30 $^{\circ}\text{C}$ 以上是为了防止下面的现象产生：层压瞬间从被加热的金属板 12 向叠层一体化薄片产生热传递，瞬时树脂覆盖金属板 11 整体的平均温度下降；热量被消耗在基材树脂层 14 的结晶熔化；利用相对于金属板 12 温度更低的层压辊的辗压时、被层压辊带走热量等。

然而，这时，一般地，层压时的金属板 12 的表面温度必须比以往的使用软质聚氯乙烯类树脂作为基材树脂层 14 的场合高得多，在“本发明需要解决的课题”中所述的各种问题中更加明显。

然而，通过使 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 的值低于 30，基材树脂层 14 结晶性受到限制，虽显示结晶熔化温度峰 (T_m)，但实际上，在比 T_m 更低的温度开始就带有熔融性。因此，即使在不满足所述 $T_m + 30^{\circ}\text{C}$ 的金属板 12 的表面温度下进行层压，通过在变成熔融状态的同时用层压辊加压，消除由于上述各种原因引起的凹凸不平，得到高镜面反射性。

更有，当基材树脂层 14 含有聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 类树脂或聚对苯二甲酸亚丙基酯 (PIT) 类树脂作为结晶性聚酯树脂成份，而且满足下面的必要条件时，能得到耐沸水性优良的树脂覆盖金属板 11。在金属板 12 上层压后的状态下，基于 DSC 的测定的升温时，可观测到结晶熔化峰温度 (T_m)，把结晶热作为 $\Delta H_c (\text{J/g})$ 、结晶熔化热作为 $\Delta H_m (\text{J/g})$ 时，至少满足下式 (2)、(3) 中的一个。

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

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

若这些值低于规定值，则基材树脂层 14 的结晶性低；与使用完全非结晶的聚酯类树脂作为基材树脂层 14 的情况一样，通不过耐沸水试验，作为内装建材的用途受限制。

若式 (2)，(3) 中的至少一个关系式成立，能得到耐沸水性优良的树脂覆盖金属板 11 是由于下面的原因。若式 (2) 中规定的基材树脂层 14 的 ΔH_m 高于 15，则表明作为结晶性树脂成份使用的 PBT 类树脂或 PTT 类树脂

的结晶速率较快以及，在基材树脂层 14 的掺合物组成中结晶性树脂成份占的比例高。因此，即使在层压后几乎是非结晶性的状态，在沸水浸渍状态时、立刻发生结晶，其结果能得到能承受耐沸水试验的结晶性。

与之相对，若在不满足式(2)的情况下，则表明在基材树脂层 14 的掺合物组成中结晶性树脂成份占的比例低。因此，掺合物体系的结晶速率变慢，若在层压后的时点不发生一定以上的结晶化，就不能承受耐沸水试验。

若要得到满足所述式(1)，(2)或式(1)，(3)的基材树脂层 14 的树脂组成，则将酸成份和醇成份各使用单一成份的、所谓均·聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂或均·聚对苯二甲酸亚丙基酯(PTT)树脂作为结晶性树脂成份使用。并且，与非结晶性、或是低结晶性的共聚酯类树脂进行掺合时，容易调整希望得到的物性，所以优选。

作为非结晶性的树脂，从原料的稳定供给性和高生产量角度考虑，优选使用低成本的、イーストマン化学公司产的「イースター・6763」或者是类似的树脂。但无特别限制，也可以使用在特殊冷却条件下表现出熔点，但通常可作为非结晶性树脂来使用的イーストマン化学公司产的「PGTG・5445」等。

作为结晶性的树脂，即使在使用如均 PBT 和均 PTT 那样结晶速率快的树脂的场合下，通过用结晶性低的树脂、或非结晶性的树脂与之掺合，使掺合物体系整体的结晶速率下降，也能得到满足式(1)的叠层一体化薄片 S。还有，在使用这些结晶性树脂时，能容易得到加工性良好的树脂覆盖金属板，所以优选。

在基材树脂层 14 中，为了遮蔽底层金属板 12、赋予可设计性、以及改善印刷层 15 的发色性等，可加添颜料。所使用的颜料可以使用以往一般使用的、树脂着色用颜料，其添加量也可以根据所述目的按一般的添加量加入。

在基材树脂层 14 及透明拉伸聚酯类树脂层 16 中，在不损害本发明目的程度上，也可以加添适量的添加剂。作为添加剂的有，譬如，磷类、苯酚类等的各种抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、金属钝化剂、残留聚合触媒钝化剂、成核剂、抗菌·防霉剂、抗静电剂、阻燃剂、和填充材料等通常在树脂材料中广泛使用的添加剂。还有，可以举出末端羧酸封止剂，碳化二亚胺类等抗水解剂，酯交换抑制剂等为特定树脂而开发的

添加剂等。

在基材树脂层 14 和印刷层 15 之间，或是在印刷层 15 和透明拉伸聚酯类树脂层 16 间也可以存在粘接剂层 17。作为构成该粘接剂层 17 的粘接剂可使用的物质是，譬如，以聚酯类树脂、聚醚类树脂等为主剂，用异氰酸酯类交联剂等使之硬化，一般称作为干式层压用粘接剂。从减少该粘接剂的因紫外线变黄的问题的角度上考虑，优选使用脂肪族类的粘接剂。

还有，尤其是在基材树脂层 14 添加了耐光稳定性差的颜料等的情况等，如有必要控制对基材树脂层 14 的紫外线透过量时，在不损害其性质的程度上，也可以在粘接剂层 17 适当地配加如紫外线吸收剂那样的添加剂。

用照相凹版印刷、胶版印刷、丝网印刷，和其他公知的印刷方法印刷印刷层 15。印刷层 15 的图案格调可以是石纹风格、木纹风格或几何学图案、抽象图案等任意图案，可以局部印刷、也可以整体印刷。局部印刷之后，也可以进一步进行整体印刷。通常使用在平滑性良好的透明拉伸聚酯类树脂层 16 的叠层面侧进行所谓铺底印刷的方法，但也可以对基材树脂层 14 进行表面印刷。

作为本发明所使用的透明拉伸聚酯类树脂层 16，可以使用在软质聚氯乙烯类树脂覆盖金属板、聚烯烃类树脂覆盖金属板中以同样的目的即以，保护印刷层、赋予有深度的设计性、改良表面各种物性作为目的而使用的透明拉伸聚酯类树脂层。

尤其从透明性和平滑性、表面耐伤性等方面考虑，使用双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯类树脂薄膜比较合适。此实施方式的透明拉伸聚酯类树脂层 16 是由透明双轴拉伸聚酯类树脂薄膜（透明双轴拉伸 PET 树脂薄膜）构成的。作为薄膜可以使用，厚度为 $15\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ 范围、且拉伸处理后的热固定温度在 $220^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 左右的、以往一般作为所述目的而使用的薄膜。

作为本发明的对象的金属板可使用，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、铝板，进行通常的化学处理之后使用也可以。金属板 12 的厚度，根据树脂覆盖金属板 11 的用途而不同，但可在 $0.1\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 的范围选择。

其次，就叠层一体化薄片 S 和树脂覆盖金属板 11 的制造方法进行说

明。作为本发明的叠层一体化薄片 S 的制膜方法可采用公知的方法,譬如,使用 T 形模的挤出浇铸法、吹膜法(inflation)等,虽无特别限制,但从薄片的制膜性和稳定生产性等方面考虑,优选使用 T 形模的挤出浇铸法。

叠层一体化薄片 S 的厚度通常为 $50\sim 500\mu\text{m}$ 。若薄片的厚度不足 $50\mu\text{m}$,则作为树脂覆盖金属板使用的情况下,其作为金属板 12 的保护层的性能低劣。并且,因为底层金属板遮蔽能力低,印刷花样受到底层金属板颜色的影响,所以不优选;另一方面,若厚度超过 $500\mu\text{m}$,则作为树脂覆盖金属板 11 的打孔加工等二次加工适应性往往低劣。

还有,作为控制本发明基材树脂层 14 的结晶性的方法,也有控制挤出浇铸时的浇铸温度的方法。

基材树脂层 14 和,由所谓铺底印刷施行了印刷层 15 的透明拉伸聚酯类树脂层 16 的层叠是,在预制的各自薄片,在实施了铺底印刷的透明拉伸聚酯类树脂层 16 的实施了铺底印刷的面上设置粘接剂层 17 并层叠的方法等来进行的。作为粘接剂层 17,先将所述粘接剂利用溶剂稀释、用涂布装置涂布之后,连续性地导入到干燥炉中使溶剂挥发,然后再与一方的薄片(薄膜)叠合并使它们通过一对辊之间,从而进行加热、加压、叠层一体化。作为使用聚氯乙烯类树脂和聚烯烃类树脂制造高镜面性树脂覆盖金属板的方法,此方法通常被使用。

通过将由所述方法进行叠层一体化的叠层一体化薄片 S 在金属板 12 进行层压,得到本发明的树脂覆盖金属板 11。作为用于层压的粘接剂层 13 用的粘接剂可使用,环氧类粘接剂、氨甲酸酯类粘接剂、和聚酯类粘接剂等。

对金属板 12,使用逆转辊涂敷机、辊式吻涂机(kiss roll coater)等一般使用的涂覆设备,在要贴合叠层一体化薄片 S 的金属面上涂布所述粘接剂,使干燥后的粘接剂膜厚度在 $2\sim 10\mu\text{m}$ 左右。接着,利用红外线加热器和热风加热炉的至少一方,进行涂布面的干燥及加热,在将金属板 12 的表面温度保持在给定温度的同时,立刻用辊式层压机覆盖叠层一体化薄片 S、并冷却,得到树脂覆盖金属板 11。

若使基材树脂层 14 的结晶熔化峰温度作为 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 时,层压时金属板 12 的表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 即使低于 $(T_m+30)^{\circ}\text{C}$,也能得到高镜面性外观。但是,若金属板 12 的表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 不高于 $(T_m-10)^{\circ}\text{C}$,则得不到高镜

面性外观。

这是因为基材树脂层 14 虽说在结晶熔化峰温度 T_m 以下具有熔融性特征，但在比熔点温度低得太多时、不能得到充分的平滑硬化。因此，在使用均·PBT 作为基材树脂层 14 的结晶性树脂成份时，由于该树脂的结晶熔化峰温度 T_m 在 225°C 附近，所以层压时的金属板表面温度，要控制在 215°C 以上、 255°C 以下。

用层压辊层压的树脂覆盖金属板 11，被连续地导入冷却工序中。冷却工序要确保长距离，可以用自然空冷、或是强制空冷，但考虑到生产速度，一般采用水冷法。在此情况下，与使用结晶速率慢的 PET 类树脂的掺合物组成来形成基材树脂层 14 的方法的相比，使用结晶速率更快的 PBT 类树脂和 PTT 类树脂的掺合物组成来形成基材树脂层 14 的方法，在更迅速的冷却条件下满足所述式 (2)，(3)，所以优选。

实施例

以下，用实施例及对比例作更详细的说明，但本发明不限于这些例。

[叠层薄膜的制作]

使用如表 1 所示的树脂组成[配合比例(重量%)]双轴混炼挤出机，制成膜厚为 $80\mu\text{m}$ 的着色聚酯类树脂薄片(基材树脂层 14)。颜料的添加量是钛白及钛黄为 24 重量份(把树脂成份的总重量作为 100 份)，并且该添加量在所有的实施例及对比例中相同。接着，在作为透明拉伸聚酯类树脂层 16 的、厚度为 $25\mu\text{m}$ 的透明双轴拉伸 PET 树脂薄膜(三菱化学聚酯公司产)单面上，用照相凹版涂布法、进行抽象图案的局部印刷，形成印刷层 15。接着，在该印刷面上涂布热固化性聚酯类粘接剂，形成粘接剂层 17，与基材树脂层 14 叠合后使之通过一对辊之间，从而一体化、制成叠层一体化薄片 S。透明双轴拉伸 PET 树脂薄膜的种类、印刷油墨及热固化性聚酯类粘接剂的种类、和给定条件等，在所有的实施例及对比例中都相同。

用切片机从叠层一体化薄片 S 切出基材树脂层 14、进行 DSC 测定，求出层压前的 ($\Delta H_m - \Delta H_c$)。该测定结果如表 2 所示。同样，如表 2 中所述有关的熔点也是在此点的测定值。

作为表 1 所示的树脂组成，具体为：

PBT: ノバデュラン 5020S(三菱工程塑料公司产)。

PTT: コルテラ CP509200(シエル公司产)。

co-PET: BK-2180(三菱化学聚酯公司产)酸成份的 7% 是间苯二甲酸的共聚 PET。

PETG: イースター 6763(Eastman 化学公司产) 是, 用 1,4-环己烷二甲醇取代聚对苯二甲酸乙二酯的乙二醇一部分(约 30~60 摩尔%)的非晶性(非结晶性)聚酯类树脂。

PCTG: PCTG5445(Eastman 化学公司产)。

[树脂覆盖金属板的制作]

接着, 将通常用于聚氯乙烯类树脂覆盖金属板中的聚酯类粘接剂, 在金属面上进行涂布, 使干燥后的粘接剂薄膜厚度为 $2\sim 4\mu\text{m}$ 左右, 形成粘接剂层 13。接着, 利用热风加热炉及红外线加热器对涂布面进行干燥及加热, 按表 1 中所述的各温度设定镀锌钢板(厚度 0.45mm)的表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$, 立刻用辊式层压机覆盖叠层一体化薄片 S, 进行喷水冷却或自然空气冷却, 从而制造得到树脂覆盖金属板 11。粘接剂的种类、涂布条件在所有的实施例及对比例中都相同。并且, 层压时的金属板表面温度及冷却方法记载在表 1 中。

还有, 把树脂覆盖金属板 11 放在稀盐酸中进行浸渍, 分离金属板 12 和叠层一体化薄片 S 之后, 用切片机切出基材树脂层 14, 进行 DSC 测定、求出层压后的 ΔH_m 及 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 。结果归集在表 2 中。

对各树脂覆盖金属板 11 作以下各项目评价, 其结果如表 3 所示。对实施例及对比例所示的树脂覆盖金属板物性的测定规格、试验方法如下。
[结晶熔化峰温度 T_m 及结晶熔化热 ΔH_m]:

用パーキンエルマー制 DSC-7, 按 JIS-K7121(塑料的转变温度测量方法-熔化温度的求算方法)准备 10mg 试样、以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的加热速度进行测定, 求得。第 1 次升温时的结晶熔化峰最高点温度作为 T_m 。同时, 根据该峰面积, 求出结晶熔解热 ΔH_m 。

[结晶峰温度 T_c 及结晶热 ΔH_c]:

用パーキンエルマー制 DSC-7, 按 JIS-K7121(塑料的转变温度测量方法-熔化温度的求算方法)准备 10mg 试样、以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的加热速度进行测定, 求得。1 次升温时的结晶化峰最高点温度作为 T_c 。同时, 根据该峰面积, 求出结晶热 ΔH_c 。

[鲜明度光泽度值(Gd 值)]:

用财团法人日本色彩研究所开发的<PGD>便携式鲜明度光泽度计 PGDIV, 根据同一法人规定的测定方法、测定实施例及对比例的各树脂覆盖金属板的镜面反射性, 作为高镜面性的判断基准。在同一样品中的 5 个点进行测量, 把其平均值作为鲜明度光泽度值(Gd 值)。Gd 值为 0.9 以上时用(O)表示, 0.8 以上而低于 0.9 时用(Δ)表示, 低于 0.8 时用($\times$)表示。

[耐沸水性试验]:

在 60mm $\times$ 60mm 的树脂覆盖金属板上, 用 JIS-K7121 规定的杯突(Erichsen Test)试验装置, 使树脂覆盖侧外伸凸出 6mm 后, 在沸水中浸渍 3 小时, 目测判定该树脂薄片的表面状态。并且, 完全没有变化的用(O)表示, 表面出现少许皸裂的用(Δ)表示, 树脂层产生了显著膨胀等变形的用($\times$)表示。

[加工性]:

对树脂覆盖金属板进行冲击紧贴弯曲试验, 对弯曲加工部的薄片(叠层一体化薄片 S)进行目测判定其表面状态, 几乎没有变化的用(O)表示、发生少许裂纹的用(Δ)表示、发生破裂的用($\times$)表示。再者, 冲击紧贴弯曲试验按如下进行。从树脂覆盖金属板的长度方向及宽度方向分别制备 50 mm $\times$ 150mm 的试样、在 23 $^{\circ}$ C 保持 1 小时以上之后, 用弯曲试验机进行 180 度弯曲(内弯曲半径为 2mm), 对该试样, 从 50 cm 的高度落下直径为 75mm、质量为 5kg 的圆柱形锤。

表 1

		树脂组成 1	配合比例 (wt%)	树脂组成 2	配合比例 (wt%)	层压温度 (°C)	层压后 冷却法
实 施 例	1	PBT	30	PETG	70	245	空冷
	2	PBT	40	PETG	60	225	水冷
	3	PBT	40	PETG	60	245	水冷
	4	PBT	40	PETG	60	245	空冷
	5	PBT	50	PETG	50	245	水冷
	6	PBT	60	PETG	40	245	水冷
	7	PTT	40	PETG	60	245	水冷
	8	PTT	50	PETG	50	245	水冷
比 较 例	1	PBT	0	PETG	100	245	水冷
	2	PBT	10	PETG	90	245	水冷
	3	PBT	20	PETG	80	245	水冷
	4	PBT	30	PETG	70	245	水冷
	5	PBT	40	PETG	60	260	水冷
	6	PBT	70	PETG	30	245	水冷
	7	PBT	100	PETG	0	245	水冷
	8	co-PET	30	PETG	70	245	水冷
	9	co-PET	50	PETG	50	245	水冷
	10	co-PET	50	PETG	50	245	空冷

表 2

		熔点 (°C)	层压前	层压后	
			$\Delta H_m - \Delta H_c$	ΔH_m	$\Delta H_m - \Delta H_c$
实 施 例	1	224	1.7	14.6	10.1
	2	224	4.3	25.6	12.1
	3	224	4.3	25.6	11.4
	4	224	4.3	28.1	24.2
	5	224	6.8	29.3	23.6
	6	224	26.8	33.5	30.7
	7	225	5.3	27.3	10.2
	8	225	5.5	32.8	18.6
比 较 例	1	—	—	—	—
	2	224	0	3.2	0
	3	224	0	10.5	0
	4	224	1.7	14.1	3.8
	5	224	4.3	25.1	13.5
	6	224	34.6	37.5	35.2
	7	224	45.9	45.6	45.6
	8	247	1.7	10.9	0
	9	247	5.7	22.7	3.1
	10	247	5.7	23.3	10.6

表 3

		高镜面性	耐沸水性	加工性	备注
实 施 例	1	○	○	○	
	2	△	○	○	
	3	○	○	○	
	4	○	○	○	
	5	○	○	○	
	6	○	○	○	
	7	○	○	○	
	8	○	○	○	
比 较 例	1	○	×	○	
	2	○	×	○	
	3	○	×	○	
	4	○	△	○	
	5	○	○	○	*
	6	×	○	○	
	7	×	○	○	
	8	○	×	○	
	9	○	×	○	
	10	○	△	×	

*: 印刷层·背面涂料变色

从表 3 可明显看出, 在本发明范围的实施例 1~实施例 8 的树脂覆盖金属板 11, 能得到高镜面性、耐沸水性及加工性 3 项都良好的评价结果。

另一方面, 作为基材树脂层 14 的树脂成份仅使用非结晶性聚酯的对比例 1 和, 作为基材树脂层 14 的树脂成份非结晶性聚酯比例高的对比例 2 及对比例 3, 虽在高镜面性及加工性方面能得到良好评价结果, 但其耐沸水性低劣。

还有, 对比例 4, 与实施例 1 相比除了层压后冷却条件不同外, 其他的条件都同, 但在层压后的 ΔH_m 及 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 两者均不能满足本发明的必要条件, 虽高镜面性及加工性方面能得到良好评价结果, 但其耐沸水性低劣。

对比例 5, 使用与实施例 2~实施例 4 同样组成的基材树脂层 14, 由于在比以往的软质聚氯乙烯类树脂薄片的层压温度更高的温度下进行了层压, 所以其镜面性、耐沸水性及加工性良好, 但印刷油墨 (特别是红色类油墨) 的热褪色明显, 同时, 金属板 12 背面的涂装也产生热变色。

作为基材树脂层 14 的树脂成份仅使用了结晶性聚酯均 • PET 的对比例 7, 层压前的 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 的值比本发明的必要条件大、在以往的软质聚氯乙烯类树脂薄片的层压温度附近, 而且在该树脂熔点 $(T_m) + 30^\circ\text{C}$ 以下的温度不能得到高镜面性。

对比例 6 中, 作为基材树脂层 14 的树脂成份, 使用与对比例 7 同样的结晶性树脂并与非结晶性聚酯进行掺合而组成树脂成份, 不过, 层压前 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 的值比本发明的必要条件大, 还是不能得到高镜面性。

对比例 8 及对比例 9 中, 作为基材树脂层 14 的树脂成份使用了共聚 PET 而不是均 • PBT 或均 • PTT, 同时层压温度在树脂熔点以下, 虽能得到高镜面性, 但不能满足耐沸水性要求。即, 结晶热 ΔH_c 和结晶熔化热 ΔH_m , 即使满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的至少一个关系式, 作为构成基材树脂层 14 的结晶性聚酯类树脂成份, 不含有结晶速率快的 PBT 类树脂或 PTT 类树脂的情况下, 很难提高耐沸水性。在对比例 10, 除了把层压后的冷却法从水冷换成空冷这一点不同外、在与对比例 9 同样的条件下制造得到树脂覆盖金属板 11, 通过采用平稳的冷却法来促进结晶化, 耐沸水性与对比例 9 相比有稍稍改善, 但加工性恶化。

此实施方式有以下效果。

(1)树脂覆盖金属板 11, 在金属板 12 的单面上通过粘接剂层 13 层叠以聚酯类树脂作为主要成份的基材树脂层 14, 并在其上层叠印刷层 15, 接着在其上层叠透明拉伸聚酯类树脂层 16。构成基材树脂层 14 的聚酯类树脂在层压在金属板 12 之前的叠层薄片状态下, 在基于示差扫描热量计的测定的升温时, 被观测到明确的结晶峰温度 (T_c) 和结晶熔化峰温度 (T_m)。将结晶热作为 ΔH_c 、结晶熔化热作为 (J/g) ΔH_m (J/g) 时, $(\Delta H_m - \Delta H_c) < 30$ 成立。

因此, 基材树脂层 14 的结晶性受到限制, 显示结晶熔化峰温度 (T_m), 但实际上, 从比 (T_m) 更低的温度就开始带有熔融性、即使在低于 $T_m + 30^\circ C$ 的金属板 12 表面温度下进行层压, 也能得到高镜面反射性。同时, 可在以往软质聚氯乙烯类树脂薄膜的层压温度下得到高镜面性, 可以有效地利用现存设备进行制造。并且, 印刷油墨、粘接剂等也能借用聚氯乙烯类树脂用的物质, 能降低产品成本。

(2)基材树脂层 14, 作为结晶性聚酯类树脂成份含有 PBT 类树脂并且在金属板 12 上层压后的状态下至少满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的一个关系式的场合, 不仅镜面反射性优良, 加工性及耐沸水性也良好。因此, 可适合作为浴室的浴缸单元等。

(3)基材树脂层 14, 作为结晶性聚酯类树脂成份含有 PTT 类树脂并且在金属板 12 上层压后的状态下至少满足 $15 < \Delta H_m$ 及 $5 < (\Delta H_m - \Delta H_c)$ 中的一个关系式的场合, 不仅镜面反射性优良, 加工性及耐沸水性也良好。因此, 可适合作为浴室的浴缸单元等。

(4)由于在基材树脂层 14 上面进行透明拉伸聚酯类树脂层 16 的叠层, 能够容易赋予有深度的设计性、改良表面物性、防止聚酯类树脂中添加的颜料等添加剂的喷出等。

(5)透明拉伸聚酯类树脂层 16 是用双轴拉伸 PET 树脂薄膜形成的。因此, 能容易确保透明性、平滑性、和表面耐伤性等。同时, 也容易进行所谓铺底印刷, 形成印刷层。

(6)由于在基材树脂层 14 和印刷层 15 之间存在粘接剂层 17, 基材树脂层 14 和印刷层 15 间的粘接性良好。

(7)由于基材树脂层 14 是由着色聚酯类树脂构成的, 所以能实现对底层金属板 12 的遮蔽、可设计性的赋予、和印刷层 15 的发色性改善等。

(8)将叠层一体化薄片S以基材树脂层14侧的面作为粘接面,通过粘接剂层13在金属板12进行层压时,在金属板12的表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 和构成基材树脂层14的聚酯类树脂的结晶熔化峰温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 之间, $(T_m+30)>T_s$ 的关系成立。因此,能利用以往的层压设备容易地制造树脂覆盖金属板11的同时,能抑制印刷层15及金属板背面涂装的热变色、热退色。

(9)构成不仅具有优良的镜面反射性而且加工性及耐沸水性也良好的基材树脂层14的聚酯类树脂,作为结晶性聚酯树脂成份包括PBT类树脂或PTT类树脂。因此,能容易得到为了获得镜面反射性优良且加工性及耐沸水性也良好的树脂覆盖金属板11而满足所必要的条件的聚酯类树脂。

(10)由于叠层一体化薄膜S的厚度为 $50\sim 500\mu\text{m}$,所以能抑制作为金属板12的保护层的性能劣化及树脂覆盖金属板11的打孔加工等二次加工性的劣化。同时,印刷层15的印刷图案也不易受底层金属板12的颜色影响。

(11)由于构成基材树脂层14的聚酯类树脂是,结晶性聚酯类树脂和非结晶性聚酯类树脂进行掺合而成的,所以容易得到结晶熔化峰温度 T_m 、结晶热 ΔH_c 、结晶熔化热 ΔH_m 等满足必要条件的聚酯类树脂。

(12)将叠层一体化薄片S在金属板12上进行层压时的金属板12的表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$,设定在比构成基材树脂层14的聚酯类树脂的结晶熔化峰温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 高的温度。因此,容易制造出耐沸水性及加工性良好的树脂覆盖金属板11。

实施方式不仅限于所述内容,譬如,也可以按如下所述地具体化。

○构成基材树脂层14的聚酯类树脂,不仅限于结晶性聚酯类树脂和非结晶性聚酯类树脂进行掺合而成,也可以使用调整各多种二醇成份及二羧酸成份的比例而使之满足所述必要条件的聚酯类树脂。

○基材树脂层14未必是被着色的,也可以使用未着色的。

○透明拉伸聚酯类树脂层16,在树脂覆盖金属板11中从透明拉伸聚酯类树脂层16侧目测能确认印刷层15就可以,也可以是半透明。

从所述实施方式中充分理解的发明(技术思想),如下记载:

(1)在本发明之四所述的发明中,所述印刷层是通过在所述双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯树脂薄膜上进行铺底印刷(back print)而形成的。

(2)本发明之一~本发明之六及所述技术思想中的任意一项所述的发

明中，构成所述基材树脂层的聚酯类树脂是，由结晶性聚酯类树脂和非结晶性聚酯类树脂进行掺合而成的。

(3)在本发明之一～之六的任意一项所述的发明中，所述叠层一体化薄片的厚度为 $50\sim 500\mu\text{m}$ 。

(4)在本发明之七所述的发明中，将叠层一体化薄片 S 在金属板进行层压时的金属板 12 的表面温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 被设定在比构成基材树脂层的聚酯类树脂的结晶熔化峰温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 更高的温度。

发明的效果

根据以上详述的本发明之一～之六所述的发明，不使用软质聚氯乙烯类树脂而且可利用以往的层压设备制造出具有优良镜面反射性的树脂覆盖金属板。同时，根据本发明之二及本发明之三所述的发明，不仅镜面反射性优良，而且加工性及耐沸水性也良好。还有，本发明之七所述的发明，能利用以往的层压设备容易地制造所述树脂覆盖金属板。

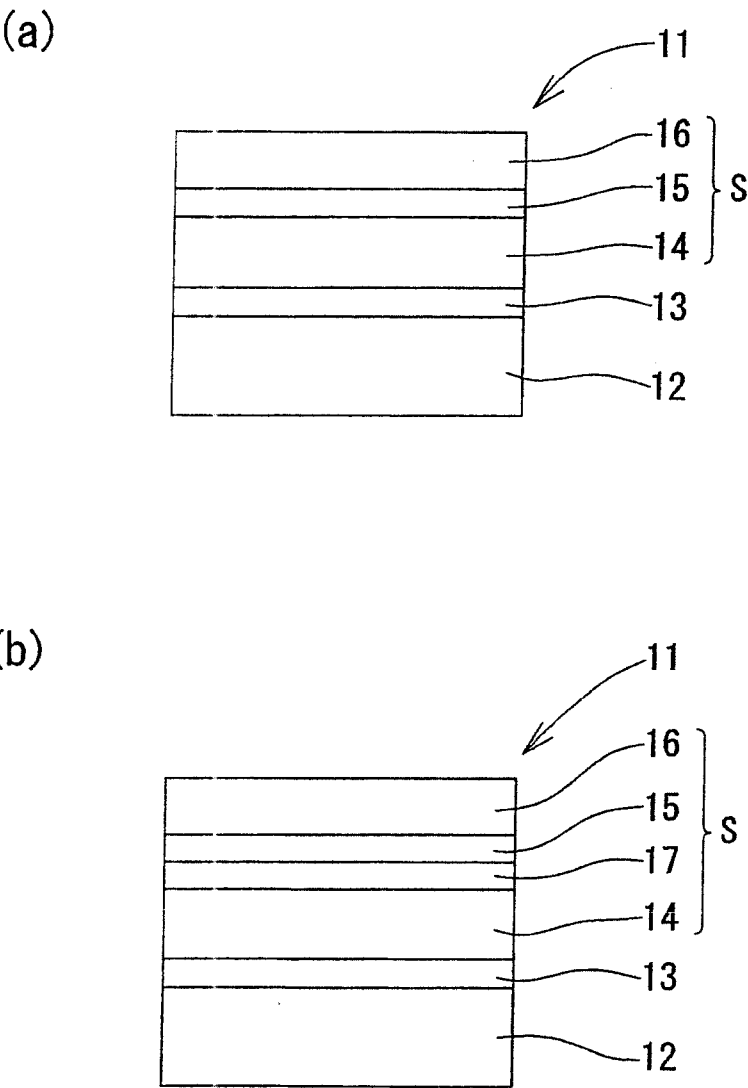


图 1