(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3544031号

(P3544031)

(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B32B 27/30	B32B 27/30	101
C08G 18/62	C08G 18/62	
C08K 5/29	C08K 5/29	
C08L 27/06	C08L 27/06	

請求項の数 4　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平7-109509
(22)出願日　平成7年5月8日(1995.5.8)
(65)公開番号　特開平8-302130
(43)公開日　平成8年11月19日(1996.11.19)
審査請求日　平成14年2月19日(2002.2.19)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　板村　純生
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　榛田　滋行
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　加賀　直人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】積層体およびその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）塩化ビニル成分を５０～９９モル％および（Ｂ）酢酸ビニル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体から選ばれる少なくとも一つの成分を１～５０モル％含む塩化ビニル系共重合体１００重量部に対しブロックイソシアネート系化合物を０．１～１００重量部含有する組成物の層の一方の面にエチレン含有率が２０～６５モル％、けん化度９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物の層を有し、該組成物の他方の面に基材を有する積層体。

【請求項２】

組成物が電子受容体化合物を配合してなる請求項１記載の積層体。

【請求項３】

請求項１又は２記載の積層体からなる壁紙。

【請求項４】

請求項１又は２記載の積層体からなる化粧板。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、ブロックイソシアネート系化合物を使った貯蔵安定性に優れ接着剤として有用な組成物の層、基材および前記積層体の組成物側にエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物の表面フィルム層を有する積層体、壁紙または化粧板に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来、壁紙はポリ塩化ビニル樹脂層を含む物が知られている。しかしこれらポリ塩化ビニル樹脂層を含む壁紙や、一般家庭、病院、医院、飲食店、工場、船舶、電車、自動車などの天井材、壁面材、床材などに用いられる化粧板は、たばこの煙、手垢、落書き、各種食品中の色素などで汚染されやすい。またポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤が、壁紙の表面にブリードし、このブリードした可塑剤に埃が付着し、塩ビ壁紙はさらに汚れ易くなる。
【０００３】
実開昭５９－１７２７９７号に示されている様に、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物（以下ＥＶＯＨと称す）のフィルムを、塩ビ壁紙にラミネートした耐汚染性壁紙が知られている。この壁紙は、耐薬品性と可塑剤遮断性に優れており、ラミネートしていない塩ビ壁紙に比べ耐汚染性が優れている。
【０００４】
さらにＥＶＯＨのフィルムは、電気抵抗が比較的小さく、静電気を帯びにくいので、壁紙の表面に埃が付きにくいと言う利点もある。しかし上記実開昭には、ウレタン系接着剤を用いているため、一液型接着剤にした場合は貯蔵安定性は極めて悪い。そのため使用直前にイソシアネート成分とポリオール成分とを混合しなければならないという煩雑さに加え，混合されたものは数時間内に接着力の低下あるいはゲル化が起こり使用できなくなり、また塗布量も１５ｇ／ｍ^{2}と多く非経済的である。
【０００５】
特開昭６０－２２４５４２号、および特開昭６２－１５２６５号には、ＥＶＯＨがポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤の遮断性に優れており、ＥＶＯＨをポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤の遮断に用いることが記載されている。しかし上記特開昭には、ブロックイソシアネートの使用に関する記述が無い。
【０００６】
特開昭６０－２３９２３３号、および特開昭６０－２４２０５３号には、ＥＶＯＨの熱ラミネート用フィルムについて記載されている。しかし上記特開昭６０－２３９２３３号のフィルムは、接着剤層にイソシアネート基を含む反応型ポリウレタン系高分子を用いているため、使用直前にイソシアネート成分とポリオール成分とを混合しなければならないという煩雑さに加え，混合されたものは数時間内に接着力の低下あるいはゲル化が起こり使用できなくなる。かつ熱ラミネート時に１２０℃以下では十分な接着力を示さず、実施例でも１２５℃以上の高温で加工しており、塩ビシートのように比較的腰のある基材では問題無いが、発泡塩ビ壁紙のような特に腰のない基材とのラミネートの場合には操作性が悪い。一方、特開昭６０－２４２０５３号は、接着剤が２層であるため加工工程が長くなり非経済的である。
【０００７】
特開平４－１３１２３６号にはＥＶＯＨとポリオレフィンよりなる組成物の層と塩化ビニル系重合体とイソシアネート－ウレタン系化合物よりなる組成物の層よりなる積層体の塩化ビニル系重合体組成物の層をシール層に用い、易開封性容器に用いることが記載されている。しかし上記特開平は、易開封性をつまりシール強度が低いことを要求しており、壁紙などのように強固にラミネートさせることに関しての記述や、壁紙への展開に関しての記述が無い。また、ブロックイソシアネートの記載もない。
【０００８】
特開昭５７－４２７１８，特開昭５７－４２７１９，特開昭５７－１３９０５４，特開昭５７－１４２９５９および特開昭５８－１０３５２２には塗料その他の用途における硬化剤として遊離イソシアネート化合物の代わりにブロックイソシアネート化合物を使用することが記載されている。しかし，低温でイソシアネート基を再生しうるような低温解離を求めており、焼き付け温度１２０℃～１６０℃、焼き付け時間２０～３０分であり，高温，短時間の使用方法の記載はなく、また塩化ビニル－酢酸ビニルおよび／またはカルボン酸共重合体にブロックイソシアネート系化合物を配合した組成物およびそれを用いた積層

体の記載もない。
【０００９】
また、ポリエステル系、もしくは、ポリエチレン系フィルムの貼り合わせタイプでは耐薬品に優れ、汚れ防止効果は良いが、フィルムとポリ塩化ビニル樹脂を主とした配合物層を強接着させる適切な接着剤が少ない。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
以上述べてきたように、貯蔵安定性に優れ、特に一液型接着剤としても使える有用な組成物及び、この組成物を使用して安価で、かつ低温での熱ラミネート及びドライラミネートが可能な積層体、さらには該積層体を使用したエンボス加工が容易な汚れ防止機能を有する壁紙または化粧板が強く求められている。
【００１１】
しかして、本発明は上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、貯蔵安定性に優れ、特に一液型接着剤として有用な組成物を得ること、および低温での熱ラミネートおよびドライラミネート性に優れた積層体を得ること、さらにエンボス加工が容易な汚れ防止機能を有する壁紙または化粧板を得ることを目的とする。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
上記目的は、（Ａ）塩化ビニル成分を５０～９９モル％および（Ｂ）酢酸ビニル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体から選ばれる少なくとも一つの成分を１～５０モル％含む塩化ビニル系共重合体１００重量部に対し、ブロックイソシアネート系化合物を０．１～１００重量部含有する組成物の層の一方の面にエチレン含有率が２０～６５モル％、けん化度９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物の層を有し、該組成物の他方の面に基材を有する積層体および該積層体からなる壁紙または化粧板を提供することによって達成される。
【００１３】
本発明において、塩化ビニル系共重合体とは、塩化ビニル成分を５０～９９モル％、好ましくは７０～９５モル％を含み、かつ酢酸ビニル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体から選ばれる少なくとも一つの成分を単独でまたは合計で１～５０モル％、好ましくは５～３０モル％含む物である。塩化ビニル成分を５０～９９モル％含むことにより本発明の目的とする樹脂組成物を得ることができる。ここで不飽和カルボン酸としては、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸があげられ、また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、前記不飽和カルボン酸のモノまたはジエステル、あるいはこれらの無水物が挙げられ、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ステアリン酸ビニルなどが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分は、ランダム共重合成分として用いることもできるし、グラフト共重合成分として用いることもできる。また、本発明の目的が阻害されない範囲で、上記以外の共重合成分を用いることは自由である。代表的な塩化ビニル系共重合体としては、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－メタクリル酸（メチル）共重合体、塩化ビニル－ステアリン酸ビニル共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－メタクリル酸（またはメタクリル酸メチル）共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－アクリル酸（またはアクリル酸メチル）共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－マレイン酸（またはマレイン酸モノまたはジエステル）共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。なお、塩化ビニル－酢酸ビニル－不飽和カルボン酸共重合体は、三元以上の共重合によるものでも良いし、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体などの二元以上の共重合によるものにカルボン酸をグラフト変性した物でも良い。これらを単独で用いても良いし、また２種以上の化合物の混合物を用いても良い。
【００１４】

ブロックイソシアネート系化合物とは、有機イソシアネート化合物中の活性イソシアネート基と封鎖剤とを反応させて得られる化合物であり、かつ実用に供される際に加熱によって解離反応を起こして活性なイソシアネート基として再生されうるものである。

【００１５】

上記有機イソシアネート化合物としては芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネートがあげられる。芳香族イソシアネートの代表例としては、トリレンジイソシアナート、４，４'－ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、１－エトキシ－２，４－ジイソシアネートベンゼン、１－クロル－２，４－ジイソシアネートベンゼン、トリス（４－イソシアネートフェニル）メタン、ナフタレンジイソシアネート、４，４'－ビフェニルジイソシアネートがあげられる。また、脂肪族イソシアネートとしては１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，８－オクタメチレンジイソシアネート、１，１２－ドデカメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、３，３'－ジイソシアネートジプロピルエーテル、シクロペンチレン－１，３－ジイソシアネート、シクロヘキシレン－１，４－ジイソシアネート、メチル－２，６－ジイソシアネートカプロエート、ビス（２－イソシアネートエチル）フマレート、４－メチル－１，３－ジイソシアネートシクロヘキサン、４，４'－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、Ｎ，Ｎ'，Ｎ煤|トリス（６－イソシアネートヘキサメチレン）ビウレットなどのイソシアネート化合物があげられる。

【００１６】

他方、前記した封鎖剤には、室温下では活性イソシアネート基の反応性を抑制し、加熱された状態で再びこのイソシアネート基の反応性を取り戻すという作用があることが要求される。封鎖剤の代表的なものを挙げればメタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、フェノール、ベンゼンチオール、アセト酢酸エチルエステル、マロン酸エステル、アセチルアセトン、フタルイミド、イミダゾール、ケトオキシム、蛛|カプロラクタム、瘁|ピロリドン、カルバミン酸エチル、ボリック酸、Ｎ－フェニルアセトアミド、Ｎ－フェニルプロピオン酸アミド、Ｎ－フェニル酪酸アミド、Ｎ－フェニルイソ酪酸アミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－エチルアセトアミド、Ｎ－ｉ－プロピルアセトアミド、Ｎ－ｎ－プロピルアセトアミド、Ｎ－アリルアセトアミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロピオン酸アミド、Ｎ－エチルプロピオン酸アミド、Ｎ－ｉ－プロピルプロピオン酸アミド、Ｎ－ｎ－プロピルプロピオン酸アミド、Ｎ－アリルプロピオン酸アミド、Ｎ－ｎ－ブチルプロピオン酸アミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルプロピオン酸アミド、Ｎ－メチル酪酸アミド、Ｎ－エチル酪酸アミド、Ｎ－ｉ－プロピル酪酸アミド、Ｎ－ｎ－プロピル酪酸アミド、Ｎ－アリル酸アミド、Ｎ－ｉ－ブチル酪酸アミド、Ｎ－ｎ－ブチル酪酸アミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル酪酸アミド、Ｎ－メチル吉草酸アミド、Ｎ－エチル吉草酸アミド、Ｎ－ｉ－吉草酸アミド、Ｎ－ｎ－プロピル吉草酸アミド、Ｎ－アリル吉草酸アミド、Ｎ－ｉ－ブチル吉草酸アミド、Ｎ－ｎ－ブチル吉草酸アミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル吉草酸アミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ｉ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－ｉ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ベンジルアクリルアミド、Ｎ－アリルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－ｉ－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－ｉ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－アリルメタクリルアミド、Ｎ－ベンジルメタクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－ベンズアミド、Ｎ－エチルベンズアミド、Ｎ－ｉ－プロピルベンズアミド、Ｎ－ｎ－プロピルベンズアミド、Ｎ－ｉ－ブチルベンズアミド、Ｎ－ｎ－ブチルベンズアミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルベンズアミド、Ｎ－フェニルベンズアミド、Ｎ－ベンジルベンズアミド、Ｎ－アリルベンズアミド、Ｎ－ブトキシベンズアミド、アセトンオキシム、２－ブタノンオキシム、３－メチル－２－ブタノンオキ

シム、２－ヘプタノンオキシム、２－ペンタノンオキシム、３－ペンタノンオキシム、４－メチル－２－ペンタノンオキシム、２－ヘプタノンオキシム、３－ヘプタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、竅|メチル－竅|ブチロラクタム、瘁C竅|ジメチルブチロラクタム、瘁C・，竅|トリメチルブチロラクタム、竅|カルボメトキシ－竅|ブチロラクタム、竅|フェニル－竅|プロピオラクタム、竅|メチル－竅|カプロラクタム、竅|メチル－竅|バレロラクタム、竅|エチル－竅|バレロラクタム、３－メチル－蛛|カプロラクタム、７－メチル－蛛|カプロラクタム、２－ピロリドン、６－メチル－ピペリドン、オキサゾリン、ケチミン、アセトヒドロキサム酸エステル、ベンズヒドロキサム酸エステル、ベンジルメタクリロイルヒドロキサメートなどである。

【００１７】

また、封鎖されているイソシアネート基と共鳴構造をとりうるような封鎖剤を用いたブロックイソシアネート化合物が電子供与体になり、さらに下記の電子受容体化合物が共存すると封鎖剤の窒素原子と電子受容体化合物との相互作用により電荷移動錯体が形成され、解離ないしは結合部分の電荷密度に影響を及ぼす。そのため、電子受容体化合物またはこれと下記の解離触媒との組成物は、加熱時にイソシアネート基の高再生率を示し、しかもアミン生成などの副反応が少ない。

【００１８】

上記した電荷移動錯体を形成し得る電子受容体化合物としてはテトラシアノエチレン、クロラニル、ヨウ素、トリニトロベンゼン、無水マレイン酸、トリクロルエチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、２，３－ジクロル－５，６－ジアミノ－ｐ－ベンゾキノン、２，５－ジクロル－ｐ－ベンゾキノン、四塩化炭素または無水フタル酸などである。

【００１９】

そして、この電子受容体化合物の配合割合は、その種類によっても電荷移動錯体定数がそれぞれ異なるものであるから一様ではないが、通常は前記ブロックイソシアネート系化合物を基準として１０ｐｐｍ～１０重量％の範囲が好適である。

【００２０】

本発明組成物にはさらにラジカル開始剤および／または解離触媒を添加してもよく、かかるラジカル開始剤のうち代表的なものには、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－１－プロピルカーボネート、ジクミルパーオキシド、ｐ－メンタン－ハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシル）－３－ヘキシン、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチル－トリメチルシランパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ヘキシルハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、または２，２'－アゾビス（２－メチルプロパン）などがある。かかる開始剤の使用量は０．１～３重量％の範囲内が適当である。

【００２１】

他方、上記した解離触媒としてはこの種のブロックイソシアネートの解離用として常用されているものはいずれも使用できるが、それらのうちの代表的なものにはオクテン酸亜鉛、オクテン酸コバルトの如き有機酸金属塩、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－テトラメチルエチレンジアミン、トリメチレンジアミンの如き第３級アミン類、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、フェニルスズトリクロライド、テトラフェニルスズ、テトラブチル－１，３－ジアセトジスタノキサン、ヘキサブチルジスタノキサン、ヘキサブチルジスタノキサンの如き有機スズ化合物などがある。そして、かかる解離触媒の添加量は０．０１～１５重量％、好ましくは０．０５～５重量％の範囲が適当である。

【００２２】

本発明において、塩化ビニル系共重合体とブロックイソシアネートとの比率は、塩化ビニ

ル系共重合体１００重量部に対し、ブロックイソシアネート０．１～１００重量部、好ましくは０．５～８０重量部である。ブロックイソシアネートが０．１重量部未満では表面フィルム層との熱ラミネート特性、ドライラミネート特性が不十分であり、１００重量部をこえても表面フィルム層との接着性が不十分である。

【００２３】

本発明において、塩化ビニル系共重合体とブロックイソシアネート系化合物とのブレンド方法に特に制限はなく、塩化ビニル系共重合体とブロックイソシアネートを直接ブレンドする方法、塩化ビニル系共重合体の溶液にブロックイソシアネートをブレンドする方法、ブロックイソシアネートの溶液に塩化ビニル系共重合体をブレンドする方法、塩化ビニル系共重合体の溶液にブロックイソシアネートの溶液をブレンドする方法などが例示される。

【００２４】

溶剤としては塩化ビニル系共重合体およびブロックイソシアネートを溶解可能で乾燥が容易なものであれば特に制限はなく、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフランなどが例示され、これらの１種または２種以上の混合溶媒が使用可能である。

【００２５】

塩化ビニル系共重合体組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化防止剤、スリップ剤、着色剤、抗菌剤、消臭剤、紫外線吸収剤、滑剤、およびポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテルなどのドライラミネート用または押出ラミネート用接着剤をブレンドしても良い。このようにして得られた組成物は、貯蔵安定性に優れ、特に一液型接着剤としても貯蔵安定性に優れ、さらに熱ラミネートおよびドライラミネート特性が優れている。

【００２６】

本発明において、前記の本発明の塩化ビニル系共重合体組成物層を各種層に積層することにより、層間接着力の優れ、さらに放置後も熱ラミネートおよびドライラミネート特性の劣化の少なく、ブロッキングのない積層体を得ることができる。塩化ビニル系共重合体組成物層の厚みに特に制限は無いが、好ましくは０．５～１０μｍ、より好ましくは１～６μｍ、さらに好ましくは１～４μｍである。０．５μｍ未満では表面フィルム層と基材との接着力が低くなりやすく、１０μｍ超えると接着力に問題はないが、コストが高くなるので好ましくない。

【００２７】

このような積層体の組成物層側に表面フィルム層を設けることによって壁紙および化粧板を得ることができる。ここで表面フィルム層としては、ＥＶＯＨ層がポリ塩化ビニル樹脂基材中の可塑剤の遮断性、防汚染性が優れていることから好ましい。表面フィルム層は延伸（一軸または二軸）されていても未延伸でもよい。表面フィルム層の厚みは１０～３０μである。

【００２８】

またここで基材とは、ポリ塩化ビニル樹脂、発泡ポリ塩化ビニル樹脂などの壁紙または化粧板用基材、紙、ポリエチレン合成紙、不織布、アスベスト基材、ガラス繊維基材などがあげられるが、ポリ塩化ビニル樹脂、発泡ポリ塩化ビニル樹脂などの壁紙または化粧板用基材が好適に用いられる。

【００２９】

表面フィルム層に用いられるＥＶＯＨとしては、エチレン含有率が２０～６５モル％、好ましくは２５～６０モル％、ビニルエステル成分の鹸化度が９０モル％以上、好ましくは９５モル％以上の物が好適に使用される。エチレン含有率が２０モル％未満では耐水性に劣り、６５モル％を超えると耐油性が劣り、油性の汚染物質が浸透し易く、耐汚染性に劣り好ましくない。ビニルエステル成分の鹸化度が９０モル％未満でも耐油性が劣り、油性の汚染物質が浸透し易く、やはり耐汚染性に劣り好ましくない。ＥＶＯＨの原料に用いられるビニルエステルとしては、経済性より酢酸ビニルが望ましい。このＥＶＯＨにエチレ

ン、ビニルエステル以外のコモノマー成分を本発明の目的を阻害しない範囲で使用することができる。

【００３０】

ＥＶＯＨはエチレン含有率や鹸化度や重合度の異なる２種以上のＥＶＯＨの組成物であっても良く、本発明の目的を阻害しない範囲で、ホウ酸、酸化防止剤、スリップ剤、着色剤、消臭剤、ポリアミド、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂をブレンドしても良い。

【００３１】

本発明において、表面フィルム層としてＥＶＯＨ層を用いることで、該ＥＶＯＨ層を有する積層体、特に積層フィルムを基材、特に可塑剤を有するポリ塩化ビニル樹脂層の片面に組成物層が基材と接触するように積層することにより、壁紙などのラミネート・エンボス加工後もポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤の遮断性と耐汚染性を示す。

【００３２】

本発明において、ＥＶＯＨにカルボン酸変性ポリエチレン樹脂（以下ＣＰＥと略称する）を配合したＥＶＯＨ樹脂組成物を用いることにより、該ＥＶＯＨ組成物層と塩化ビニル系共重合体組成物層との接着力が向上するだけでなく、壁紙などとのラミネート時にエンボス加工がさらに容易となる。該ＥＶＯＨ組成物層を用いることにより、該ＥＶＯＨ組成物層の少なくとも片面の表面光沢度（村上式光沢度計、入射光の角度　７５°で測定）を４０％以下の艶消しとすることができ、艶消しの優れた塩ビ壁紙が得られ高級感を与えることが可能となる。ＥＶＯＨとＣＰＥの配合割合は、ＥＶＯＨ９５～５０重量％、ＣＰＥ５～５０重量％、好ましくは、ＥＶＯＨ９２～５５重量％、ＣＰＥ８～４５重量％である。ＣＰＥ含量が５重量％未満では光沢度を満足せず、５０重量％を超えると可塑剤遮断性が劣り、製膜性が悪くなりフィルムに孔が開くなどの欠点が出る。

【００３３】

ここでＣＰＥとは、ポリエチレン樹脂を痤C竅|不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物またはカルボン酸エステルで変性したものであり、痤C竅|不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物またはカルボン酸エステル含量は０．０００５～５モル％、好ましくは０．００１～１モル％、さらに好ましくは０．００１～０．４モル％である。０．０００５モル％未満ではＥＶＯＨとのブレンドに際して分散性が悪くなり、フィルムの艶消し効果に乏しく、５モル％を超えるとブレンド操作中の増粘が大きく、製膜性が悪くなる。全てのポリエチレン樹脂が、痤C竅|不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物またはカルボン酸エステルで変性している方が望ましいが、高濃度カルボン酸変性ポリエチレン樹脂の種ポリマーと未変性ポリエチレン樹脂とのブレンド物で、最終的な変性量が上記範囲内にあっても良い。痤C竅|不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物またはカルボン酸エステルとは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸モノまたはジエステル、イタコン酸モノまたはジエステルなどが挙げられるが、無水マレイン酸が好適である。ポリエチレン樹脂とは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン系共重合体（エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体など）が挙げられるが、高密度ポリエチレンが好適である。

【００３４】

本発明において、ＥＶＯＨとＣＰＥよりなる樹脂組成物を得る方法としては、二軸スクリュー押出機、ブラベンダープラストグラフなどを用いて予め溶融ブレンドペレット化し、その後Ｔダイ法またはインフレーション法などの溶融押出法によってフィルムに成形する方法、あるいはドライブレンドペレットをＴダイ法またはインフレーション法などの溶融押出法によって直接フィルムに成形する方法がある。

【００３５】

本発明において、ＥＶＯＨ層、またはＥＶＯＨとＣＰＥとの樹脂組成物層の厚みに特に制限は無いが、１０～３０μｍがエンボス加工時にフィルム層のピンホールの発生が少なく、ポリ塩化ビニル樹脂中の可塑剤の遮断性が優れ、さらに壁紙にした時などの施工性が良好であるので好適である。

【００３６】
本発明において、可塑剤を含有するポリ塩化ビニル樹脂層を含む壁紙とは、難燃紙、不織布、ガラス繊維、アスベスト紙などからなる支持体の上に、ポリ塩化ビニル樹脂に、可塑剤、必要に応じ、顔料、充填剤、安定剤などを配合した組成物をカレンダー法、コーティング法などにて積層した物、さらにはこれら積層物の上に印刷加工が施された物、また発泡剤を配合させることにより、最終製品で１．５～１５倍にポリ塩化ビニル樹脂を発泡させた物などがあげられる。本発明において、化粧板とは、プリント化粧板、化粧石膏ボード、塩ビ化粧板、塩ビ鋼板、塩ビ不燃板などを総称した物である。プリント化粧板とは、薄葉紙または樹脂層などに印刷を施し、これを合板，パーティクルボード，ハードボード，インシュレーションボード等の木質基材；石膏ボード，石綿パーライト板，珪酸カルシウム板，グラスウール，ロックウール等の無機基材；鉄板，亜鉛板，アルミ板，鉛板等の金属基材；発泡ポリエチレン板，発泡ポリスチレン板，ウレタンフォーム，フェノールフォーム等のフォーム基材；フェノール板，メラミン板，ポリエステル板、アクリル板，塩化ビニル板等の合成樹脂基材等を単独で或いはそれらを適宜組合せた複合材合板などからなる支持体に積層した物である。また立体感を強調する為に、エンボス加工が施されていることがある。化粧基材は平板形状でも曲面形状でもよく，その他いかなる形状のものであってもよい。
【００３７】
本発明において、ポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤は、２０℃で液状であり、全重量に対し２０～７５重量％含まれている。２０℃で液状である可塑剤としてはフタル酸ジブチル、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジノニル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル系可塑剤、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリ－２－エチルヘキシルなどのリン酸エステル系可塑剤、塩素化パラフィンなどの含塩素系可塑剤などがある。これら可塑剤の１種または２種以上を含有するポリ塩化ビニル樹脂層の少なくとも一面、とくに最外層に本発明の組成物の層を積層することによって目的とする積層体を得ることができる。
【００３８】
本発明において、積層体の製造方法に特に制限は無いが、紙，不織布，アスベスト紙，ガラス繊維からなる支持体の上にポリ塩化ビニル樹脂を積層した基材に、塩化ビニル系共重合体組成物の溶液をコーティングした後、組成物層側に表面フィルム層を積層する方法が好ましい。組成物層側に表面フィルム層を積層する方法としては、熱ラミネート、ドライラミネート法があげられる。特に熱ラミネート、ドライラミネートするときは、組成物中のブロックイソシアネート系化合物が解離反応を起こして活性なイソシアネート基を再生している必要がある。そのためには、熱ラミネート前に、該積層体を１８０℃以上で５秒以上の熱処理を行うことが好ましい。
【００３９】
本発明において、表面フィルム層の積層における熱ラミネートの温度は、好ましくは７０～１８０℃、より好ましくは８０～１６０℃、さらに好ましくは１００～１５０℃である。７０℃未満では接着力の発現がしにくいことがあり、また立体感を強調する為のエンボス加工がしにくくなる恐れがある。１８０℃を越えると、積層フィルムの外表面の樹脂組成物層が一部融解し粘着性が出てきたり、発泡塩ビ層が熱ラミネート時の圧力により圧縮され、エンボスの再現性が悪化する。
【００４０】
本発明においては、前記積層体または壁紙または化粧板に艶調整層を設けることもできる。該艶調整層は化粧材表面の光沢度を調整するために設けるものであるが、表面保護の役割もある。艶調整層は適宜のビヒクルを用いた塗料を塗布することにより形成され、該ビヒクルとしては、ポリウレタン、アクリル樹脂、アミノ樹脂、ニトロセルロース樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル、ポリビニルブチラール樹脂、メラミン樹脂、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等の１種又は２

種以上の混合樹脂を用いることができる。艶調整層を形成する塗料には通常、適量の艶消剤を分散させて所望の艶消度を与えるが艶消剤としては、マイカ、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイソウ土、ケイ砂、シラスバルーン等が用いられる。上記塗料の塗布方法としては、グラビアコート、ロールコート、エアナイフコート、スプレーコート、フローコート等の方式が用いられる。

【００４１】

この様にして得られた表面フィルム層を有する積層体は、エンボス加工が容易な、長期間の使用においてもラミネート強度に変化が無く、さらに汚れ防止機能を維持した、壁紙、化粧板として非常に有用である。

【００４２】

以下実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。

【００４３】

【実施例】

実施例１

紙１００重量部に対し、スルファミン酸グアニジン系難燃剤を２４重量部含浸させた裏打ち用難燃紙に、ポリ塩化ビニル樹脂１００重量部、充填剤５０重量部、可塑剤（フタル酸－ジ－２－エチルヘキシル）５５重量部、顔料２０重量部、難燃剤３重量部、安定剤２重量部、および発泡剤２重量部の配合物をペースト法にて１８０μm厚に積層して、ポリ塩化ビニル樹脂を主とする基材層を得、この上にプリント加工してプリント層を得た。

【００４４】

塩化ビニル成分を８６モル％、酢酸ビニル成分を１２．５モル％、無水マレイン酸成分を１．５モル％含む塩化ビニル共重合体１００重量部と、有効イソシアネート含量１０．７％（トリメチロールプロパンにヘキサメチレンジイソシアネートを付加して得られたポリイソシアネートとセロソルブアセテートおよびジブチルスズジアセテートに封鎖剤として蛛|カプロラクタムを反応して得た）のブロックイソシアネート５０重量部、クロラニル０．１重量部を、メチルエチルケトン：トルエン＝１：１の混合溶媒に固形分濃度２０重量％となるように溶解した。グラビヤコーターを用い塗布量２ｇ／m^2（固形分基準）となる様に上記プリント層にコートし、８０℃で３分乾燥し、ロール状で室温で２日保存した。保存中にブロッキングは発生せず、次工程での巻き出しに問題はなかった。

【００４５】

上記積層フィルムを温度２００℃、時間６０秒で発泡炉中で熱処理し，発泡塩ビを得た。

【００４６】

一方，エチレン含量４４モル％、酢酸ビニル成分のケン化度が９９．５モル％のＥＶＯＨを一軸スクリューの押出機を用い，押出温度２１０℃で厚さ１５μｍのＥＶＯＨフィルムを得た。

【００４７】

上記，熱処理後の発泡塩ビの塩化ビニル共重合体組成物面とＥＶＯＨフィルムを合わせ、１３０℃の熱ラミロールで圧着し同時にエンボス加工を行い、汚れ防止機能などを持つ塩ビ壁紙を得た。エンボスロールの凹部の周辺部も壁紙の凸部の周辺部として忠実に再現され、エンボス性は良好であった。

【００４８】

Ｔ型剥離で上記塩ビ壁紙の接着力を測定したが、該ポリ塩化ビニル層が破壊し十分な接着力を有することを認めた。また室温で５０日放置後、Ｔ型剥離で上記壁紙の接着力を測定したが、やはり該ポリ塩化ビニル層が全部破壊し、可塑剤による接着力の低下は認められなかった。

【００４９】

ポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤の遮断性を調べる為に、該壁紙のＥＶＯＨ面に６ｃｍ×６ｃｍの厚さ７０μｍの無可塑ポリ塩化ビニルフィルムを密着させ、該無可塑ポリ塩化ビニルフィルムに３ｋｇの荷重を加え、７０℃の条件下に７日間放置し、該無可塑ポリ塩化ビ

ニルフィルムの重量変化を調べたが、重量増加は全く認められず、またＥＶＯＨ表面のベタツキも見られず、可塑剤の移行滲出の防止は完全であった。

【００５０】

なお上記試験での雰囲気温度は、通常日常生活において経験することがない程高温であり、一般に室温の５０倍程度の透過速度があると言われている。この条件下でも効力が維持されていることは長期間の使用に耐えることを意味する。

【００５１】

汚れ防止機能を調べる為に、該壁紙のＥＶＯＨ面に２ｃｍ×２ｃｍの大きさに油性の赤色インキ｛三菱鉛筆（株）製三菱マーカー｝、醤油｛キッコーマン（株）製キッコーマン濃口｝を塗布し、２４時間後にベンジンを付けたガーゼで拭き取ったが跡は全く残らなかった。また中性洗剤で湿らせたガーゼで拭き取っても醤油の場合には跡は全く残らず、しかも水により表面が損われることもなく十分な耐水性を有していることが確認でき、表２に示す様に汚れ防止機能は完全であった。

【００５２】

実施例２

また，実施例１で用いた塩化ビニル共重合体とブロックイソシアネートの混合溶液を密封保管した。１日後、３日後、７日後、１４日後に実施例１と同様にプリント層にコートした以外は実施例１に準じて行い試験した。剥離強度により、接着剤組成物溶液の貯蔵安定性を調べた。結果を表３に示した。

【００５３】

実施例３

また、実施例１で用いたプリント層にコートした積層体を、直後、１日後、３日後、７日後、１４日後に実施例１同様に熱処理を行い、熱処理後の発泡塩ビの塩化ビニル共重合体組成物面とＥＶＯＨフィルムを合わせ、１３０℃の熱ラミロールで圧着し同時にエンボス加工を行い、汚れ防止機能などを持つ塩ビ壁紙を得た。剥離強度により、接着剤塗布後、ラミまでの放置安定性を調べた。結果を表４に示した。

【００５４】

比較例１

実施例１において、ブロックイソシアネート５０重量部にかえて、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート２０重量部にした以外は実施例１に準じて行い積層フィルムを得ようとしたが、この積層フィルムをロール状で室温で２日保存中に一部ブロッキングが発生したが、以降の試験は続行した。

【００５５】

上記，積層フィルムを温度２００℃，時間６０秒で発泡炉中で熱処理し，発泡塩ビを得た。

【００５６】

一方，実施例１で用いたＥＶＯＨフィルムを，上記，熱処理後の発泡塩ビの塩化ビニル共重合体組成物面と合わせ，１３０℃の熱ラミロールで圧着し同時にエンボス加工を行い，汚れ防止機能などを持つ塩ビ壁紙を得た。結果は各々表１、表２に示すが、エンボスロールの凹部の周辺部も壁紙の凸部の周辺部として忠実に再現されたが、一部にデラミが認められた。

【００５７】

Ｔ型剥離で上記壁紙の接着力を測定したが，塩化ビニル共重合体組成物とＥＶＯＨフィルム面の間で剥離し，剥離強力は１００ｇ／１５ｍｍと容易に剥離でき，接着は不十分であった。

【００５８】

比較例２

また，比較例１で用いた塩化ビニル共重合体と４,４'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの混合溶液を密封保管した。１日後、３日後、７日後、１４日後に実施例１と同様にプリント層にコートした以外は実施例１に準じて行い試験した。剥離強度により、接

着剤組成物溶液の貯蔵安定性を調べた。結果を表３に示した。

【００５９】

比較例３

また、比較例１で用いたプリント層にコートした積層体を、直後、１日後、３日後、７日後、１４日後に実施例１と同様に熱処理を行い、熱処理後の発泡塩ビの塩化ビニル共重合体組成物面とＥＶＯＨフィルムを合わせ、１３０℃の熱ラミロールで圧着し同時にエンボス加工を行い、汚れ防止機能などを持つ塩ビ壁紙を得た。剥離強度により、接着剤塗布後、ラミまでの放置安定性を調べた。結果を表４に示した。

【００６０】

実施例４

実施例１において、ＥＶＯＨフィルムにかえて，エチレン含量４４モル％、酢酸ビニル成分のケン化度が９９．５モル％のＥＶＯＨ７５重量％および無水マレイン酸グラフト変性高密度低密度ポリエチレン樹脂２５重量％からなる樹脂組成物を用い、二軸スクリューの押出機を用い、２２０℃でブレンドペレット化し、一軸スクリューの押出機を用い、２２０℃で厚さ１５μｍの樹脂組成物よりなるフィルムを用いた以外は，実施例１に準じて行い試験した。結果を各々表１、表２に示すが、すべての効果が良好であった。

【００６１】

実施例５

実施例１において、ＥＶＯＨフィルムにかえて，厚さ１５μｍのポリエチレン樹脂フィルムをコロナ処理したものを用いた以外は，実施例１に準じて、試験した。結果を各々表１、表２に示すが、すべての効果が良好であった。

【００６２】

実施例６

実施例１において、ＥＶＯＨフィルムにかえて、厚さ１５μｍのポリエステル樹脂フィルムをコロナ処理したものを用いた以外は、実施例１に準じて行い試験した。結果を各々表１、表２に示すが、すべての効果が良好であった。

【００６３】

実施例７

実施例１において、塩化ビニル成分を８６モル％、酢酸ビニル成分を１２．５モル％、無水マレイン酸成分を１．５モル％含む塩化ビニル共重合体にかえて、塩化ビニル成分を８７モル％、酢酸ビニル成分を１３モル％含む塩化ビニル共重合体を用いた以外は、実施例１に準じて行い試験した。結果を各々表１、表２に示すが、すべての効果が良好であった。

【００６４】

【表１】

	ブロッキング	接着性	エンボス性
実施例１	ブロッキングなし	ポリ塩化ビニル層の破壊	良好
実施例４	ブロッキングなし	ポリ塩化ビニル層の破壊	極めて良好
実施例５	ブロッキングなし	ポリ塩化ビニル層の破壊	良好
実施例６	ブロッキングなし	ポリ塩化ビニル層の破壊	良好
実施例７	ブロッキングなし	ポリ塩化ビニル層の破壊	良好
比較例１	一部ブロッキング発生	100g/15mm	一部デラミあり

【００６５】
【表２】

	ベンジン拭き		中性洗剤		無可塑塩ビフィルムの重量変化及び外観変化
	油性インキ	醤油	油性インキ	醤油	
実施例１	良好	良好	良好	良好	重量変化なし
実施例４	良好	良好	良好	良好	重量変化なし
実施例５	良好	良好	極わずか残る	良好	重量変化なし
実施例６	良好	良好	極わずか残る	良好	重量変化なし
実施例７	良好	良好	良好	良好	重量変化なし

【００６６】
【表３】

接着剤組成溶液の貯蔵安定性（剥離強度の経時変化）（ｇ／１５ｍｍ）					
	直後	１日後	３日後	７日後	１４日後
実施例２	ポリ塩化ビニル層の破壊	同左	同左	同左	同左
比較例２	ポリ塩化ビニル層の破壊	１００	５０	５５	４５

【００６７】
【表４】

接着剤塗布後、ラミまでの放置安定性（剥離強度の経時変化）（ｇ／１５ｍｍ）					
	直後	１日後	３日後	７日後	１４日後
実施例３	ポリ塩化ビニル層の破壊	同左	同左	同左	同左
比較例３	ポリ塩化ビニル層の破壊	１２０	５０	５０	４５

【００６８】
【発明の効果】
本発明の積層体は、組成物と基材とを接着してから表面フィルム層をラミネートするまでの放置時間を長くしても、表面フィルムをラミネートしたあとの接着性の低下がなく、さらに低温での熱ラミネートおよびドライラミネートが可能であることによりブロッキングの発生も少ない。また本発明の積層体はエンボス加工が容易であり、ラミネート強度に変化がなく、さらに壁紙、化粧板として、汚れ防止機能を長期にわたって維持できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６３－２５１４４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０７９０８４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１０３５２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１４２９５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３９０５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０４２７１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０４２７１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３３６９２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２９５８６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４５８４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０１６７６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１４１７３８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B32B 27/30
C08G 18/62
C08L 27/06