(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7192543号
(P7192543)

(45)発行日　令和4年12月20日(2022.12.20)

(24)登録日　令和4年12月12日(2022.12.12)

(51)国際特許分類			FI		
B32B	*27/32*	*(2006.01)*	B32B	27/32	E
B32B	*25/08*	*(2006.01)*	B32B	25/08	
B32B	*27/00*	*(2006.01)*	B32B	27/00	E
B29C	*51/10*	*(2006.01)*	B29C	51/10	
B29C	*51/16*	*(2006.01)*	B29C	51/16	

請求項の数　28　（全101頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-19974(P2019-19974)
(22)出願日　平成31年2月6日(2019.2.6)
(65)公開番号　特開2019-137057(P2019-137057A)
(43)公開日　令和1年8月22日(2019.8.22)
審査請求日　令和3年10月6日(2021.10.6)
(31)優先権主張番号　特願2018-19640(P2018-19640)
(32)優先日　平成30年2月6日(2018.2.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　596133485
日本ポリプロ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(74)代理人　110001508
弁理士法人 津国
(72)発明者　新部 森万
三重県四日市市東邦町１番地 日本ポリケム株式会社内
(72)発明者　勝野 悟史
三重県四日市市東邦町１番地 日本ポリプロ株式会社内
(72)発明者　飛鳥 一雄
三重県四日市市東邦町１番地 日本ポリプロ株式会社内
(72)発明者　北浦 快人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　加飾フィルム及びそれを用いた加飾成形体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための造核剤を含有する加飾フィルムであって、該加飾フィルムは、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）及びポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含み、

前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は下記要件（ａ１）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は下記要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たす加飾フィルム。

（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超える。

（ｂ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、４０ｇ／１０分以下である。

（ｂ２）ひずみ硬化度λは、１．１以上である。

【請求項２】

前記造核剤が、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族リン酸金属塩、ソルビトール系誘導体、ノニトール誘導体、アミド系化合物又はロジンの金属塩から選択される請求項１に記載の加飾フィルム。

【請求項３】

前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、さらに下記要件（ａ２）～（ａ４）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は、さらに下記要件（ｂ３）を満たす、請求項１又は２に記載の加飾フィルム。

（ａ２）メタロセン触媒系プロピレン系重合体である。
（ａ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））は、１５０℃未満である。
（ａ４）ＧＰＣ測定により得られる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ（Ａ））は、１．５～３．５である。
（ｂ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｂ’））とＴｍ（Ａ）とは、関係式（ｂ－３）を満たす。
Ｔｍ（Ｂ’）＞Ｔｍ（Ａ）　・・・式（ｂ－３）
【請求項４】
前記シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ３）を含み、
前記エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は下記要件（ｃ１）～（ｃ３）を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
（ｃ１）エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は、６５重量％以上である。
（ｃ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。
（ｃ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｃ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。
【請求項５】
前記シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ４）を含み、
前記熱可塑性エラストマー（Ｄ）は下記要件（ｄ１）～（ｄ４）を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
（ｄ１）プロピレン及びブテンのうちの少なくとも１つを主成分とする熱可塑性エラストマーである。
（ｄ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。
（ｄ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｄ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。
（ｄ４）引張弾性率がポリプロピレン系樹脂（Ａ）の引張弾性率よりも小さい。
【請求項６】
前記シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｅ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ５）を含み、
前記熱可塑性樹脂（Ｅ）は下記要件（ｅ１）を満たし、前記樹脂組成物（Ｘ５）は下記要件（ｘ１）を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
（ｅ１）脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のうちの少なくとも１つを含有する。
（ｘ１）示差熱走査型熱量計（ＤＳＣ）で求めた等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））（秒）が、以下の式（ｘ－１）を満たす。
ｔ（Ｘ５）≧１．５×ｔ（Ａ）　・・・式（ｘ－１）
（式中、ｔ（Ａ）は前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定した前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の等温結晶化時間（秒）を表し、ｔ（Ｘ５）は前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定した前記樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間（秒）である。）
【請求項７】
前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、下記要件（ｆ１）及び（ｆ２）を満たすプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）である、請求項１、２及び４～６のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
（ｆ１）プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）を５～９７重量％、前記成分（Ｆ１）よりもエチレン含量が多いプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）を３～９５重量％含有する。
（ｆ２）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｆ））は、１１０～１７０℃である。
【請求項８】
樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための造核剤を含有する加飾フィルムであって、該加飾フィルムは、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）を含有するシール層（Ｉ）及びポ

リプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含み、
前記ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）は下記要件（ｇ１）及び（ｇ２）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は下記要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たす加飾フィルム。
（ｇ１）少なくとも１種のヘテロ原子を含む極性官能基を有するポリオレフィン樹脂である。
（ｇ２）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｇ））は、１００ｇ／１０分以下である。
（ｂ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、４０ｇ／１０分以下である。
（ｂ２）ひずみ硬化度λは、１．１以上である。
【請求項９】
前記樹脂組成物（Ｂ’）が、下記要件（ｂ１’）及び（ｂ２’）を満たす、請求項１～８のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
（ｂ１’） メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、２０ｇ／１０分以下である。
（ｂ２’）ひずみ硬化度λは、１．８以上である。
【請求項１０】
前記樹脂組成物（Ｂ’）が、下記要件（ｂ１’’）及び（ｂ２’’）を満たす、請求項１～８のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
（ｂ１’’） メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、１２ｇ／１０分以下である。
（ｂ２’’）ひずみ硬化度λは、２．３以上である。
【請求項１１】
前記ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
【請求項１２】
前記ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）が、架橋法以外の方法により製造されたゲルの少ないポリプロピレン系樹脂である、請求項１１に記載の加飾フィルム。
【請求項１３】
前記層（ＩＩ）の、前記樹脂成形体との貼着面側とは反対面側に、表面加飾層樹脂を含む表面加飾層（ＩＩＩ）を有する、請求項１～１２のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
【請求項１４】
前記表面加飾層樹脂は、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）からなり、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、ひずみ硬化度λが１．１未満である、請求項１３に記載の加飾フィルム。
【請求項１５】
前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン・α－オレフィン共重合体である、請求項１～６及び９～１４のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
【請求項１６】
前記Ｔｍ（Ａ）は、１４０℃以下である、請求項１～６及び９～１５のいずれか１項に記載の加飾フィルム。
【請求項１７】
前記エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、さらに下記要件（ｃ４）を満たす、請求項４に記載の加飾フィルム。
（ｃ４）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｃ））は、３０～１３０℃である。
【請求項１８】
前記エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、さらに下記要件（ｃ５）を満たす、請求項４又は１７に記載の加飾フィルム。
（ｃ５）エチレンと炭素数３～２０のα－オレフィンとのランダム共重合体である。
【請求項１９】
前記熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、エチレン含量が５０重量％未満であるプロピレン

－エチレン共重合体、エチレン含量が５０重量％未満であるブテン－エチレン共重合体、エチレン含量が５０重量％未満であるプロピレン－エチレン－ブテン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体、又はブテン単独重合体である、請求項５に記載の加飾フィルム。
【請求項２０】
前記熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、さらに下記要件（ｄ５）を満たす、請求項５又は１９に記載の加飾フィルム。
（ｄ５）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｄ））は、３０～１７０℃である。
【請求項２１】
前記熱可塑性樹脂（Ｅ）は、スチレン系エラストマーである、請求項６に記載の加飾フィルム。
【請求項２２】
前記熱可塑性樹脂（Ｅ）は、脂環族系炭化水素樹脂である、請求項６に記載の加飾フィルム。
【請求項２３】
前記プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに下記要件（ｆ３）を満たす、請求項７に記載の加飾フィルム。
（ｆ３）プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）中のエチレン含量は、０．１５～８５重量％である。
【請求項２４】
前記プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに下記要件（ｆ４）を満たす、請求項７又は２３に記載の加飾フィルム。
（ｆ４）前記成分（Ｆ１）のエチレン含量が、０～６重量％の範囲にある。
【請求項２５】
前記プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに下記要件（ｆ５）を満たす、請求項７、２３又は２４に記載の加飾フィルム。
（ｆ５）前記成分（Ｆ２）のエチレン含量が、５～９０重量％の範囲にある。
【請求項２６】
請求項１～２５のいずれか１項に記載の加飾フィルムを準備するステップ、
樹脂成形体を準備するステップ、
減圧可能なチャンバーボックス中に、前記樹脂成形体及び前記加飾フィルムをセットするステップ、
前記チャンバーボックス内を減圧するステップ、
前記加飾フィルムを加熱軟化させるステップ、
前記樹脂成形体に加熱軟化した前記加飾フィルムを押し当てるステップ、並びに
減圧した前記チャンバーボックス内を大気圧に戻す又は加圧するステップ
を含む加飾成形体の製造方法。
【請求項２７】
前記樹脂成形体は、プロピレン系樹脂組成物からなる、請求項２６に記載の加飾成形体の製造方法。
【請求項２８】
前記加飾フィルムが請求項８～１４のいずれか１項に記載の加飾フィルムであって、
前記樹脂成形体は、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ＡＢＳ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びこれらの複合材料より選択される少なくとも１つを含む極性樹脂材料を含む、請求項２６に記載の加飾成形体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための加飾フィルム及びその加飾フ

ィルムを用いた加飾成形体の製造方法に関する。詳しくは、熱成形時のフィルムのしわや破膜を抑制でき、樹脂成形体への十分な接着強度を発現することができる、樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための加飾フィルム及びその加飾フィルムを用いる加飾成形体の製造方法に関する。さらには、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であり、熱成形前後で表面光沢の低下が抑制され、かつ、リサイクル性に優れる、三次元加飾熱成形に用いることができる加飾フィルム及びその加飾フィルムを用いた加飾成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、ＶＯＣ（揮発性有機化合物）削減要求等で塗装に代わる加飾技術への要求が高まっており、様々な加飾技術の提案が成されている。

【０００３】

なかでも塗膜に代わる加飾フィルム（装飾シート）を真空圧空成形又は真空成形により成形体に適用して、加飾フィルム及び成形体が一体化された装飾成形品を形成する技術が提案され（例えば特許文献１参照）、近年、特に注目されるようになっている。

【０００４】

真空圧空成形及び真空成形による加飾成形は、インサート成形に代表される他の加飾成形に比べ、形状の自由度が大きく、加飾フィルムの端面が加飾対象の裏側まで巻き込まれることで継ぎ目が生じないため外観に優れ、さらに、比較的低温、低圧で熱成形することができることから、加飾フィルム表面にシボ等を付与することにより、加飾成形体の表面でのシボ等のテクスチャーの再現性に優れるといった利点を有する。

【０００５】

このような真空圧空成形及び真空成形による加飾成形において、加飾フィルムと成形体とを貼着させる際、加飾フィルムに破膜やしわが発生したり、加飾フィルムと成形体との接着強度が十分に得られないという課題があった。また接着強度の向上のための層として、接着剤やタッキファイヤ等の使用が提案されているが、高価であること、層構成が極めて複雑になること、耐溶剤性や耐熱性が不足すること等の問題を有している。

【０００６】

このような問題に対し、ポリプロピレン系樹脂からなる基体（成形体）に、ポリプロピレン系樹脂を含有する接着層を含む加飾フィルムを適用することにより、加飾フィルムと成形体とを熱融着することが提案されている（例えば特許文献２及び３を参照）。特許文献２及び３において開示された発明は、加飾フィルムの接着層としてポリプロピレン系樹脂を用いるものであるが、実質的にはさらに、接着層の上に表面層、接合層やバルク層にアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート等の層を設けることを必要としている。このように異種原材料を組み合わせることによって、ドローダウン性等の熱成形性を発現させているのであり、これらの異種原材料を含まないポリプロピレン系樹脂からなる加飾フィルムでは熱成形性を確保することができない。そのため、当該加飾フィルムを貼着した成形品の表面には、穴やしわ、空気の巻き込みが生じやすく、さらには破膜が発生し外観の優れる加飾成形体を得ることができなかった。また、異種原材料としてポリウレタン樹脂を含む場合、熱硬化性樹脂であるポリウレタン樹脂は、加熱時に融解しないためフィルムの形態を保持しやすく熱成形性を非常に高めるものの、リサイクル性が極めて低いという課題があった。

【０００７】

すなわち、特許文献２及び３に記載された加飾フィルムでは、接着性及び外観等の熱成形性を確保するため異種原材料を含み、層構成が複雑でその製造には多くの工程を必要とすること、異種原材料が組み合わされた加飾フィルムのリサイクルが困難であること、という問題を有している。

【０００８】

また、自動車部品、家電用部品及び建材用部品においては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹

脂、ポリカーボネート樹脂、ＡＢＳ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂といった極性樹脂材料からなる樹脂成形体が多く用いられている。これらの極性樹脂材料は、耐水性、耐薬品性が劣るため、加飾フィルムを貼着することにより、耐水性及び耐薬品性を向上させることが期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【文献】日本国特開２００２－６７１３７号公報

日本国特開２０１３－１４０２７号公報

日本国特開２０１４－１２４９４０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

ポリプロピレン系樹脂をはじめとするポリオレフィン系樹脂は、耐水性及び耐薬品性に優れるという特性があり、ポリオレフィン系樹脂からなる加飾フィルムが種々提案されている。ここで、ポリオレフィン系樹脂は結晶性樹脂であるため、粗大な球晶構造を形成し、透明性や表面光沢が悪化することが知られている。これに対し、造核剤を添加することで、球晶サイズを小さくし、透明性や表面光沢を加飾フィルムに付与することが検討されている。しかし、そのような造核剤を含有させることにより、高光沢な加飾フィルムとすることはできるものの、三次元加飾成形後に表面がくすむ等の問題があった。

【００１１】

すなわち、従来の技術では、リサイクルが容易であり、優れた接着性及び外観を両立でき、加飾成形後であっても光沢の低下及び表面の外観の変化が小さい、ポリプロピレン系樹脂からなる加飾フィルムはいまだ達成されていない。本発明の課題は、上記問題点を鑑み、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であり、熱成形前後で表面光沢の低下及び表面の外観の変化が抑制され、かつ、リサイクル性に優れる、三次元加飾熱成形に用いることができる加飾フィルム及びそれを用いた加飾成形体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

三次元加飾熱成形においては、固体状態の樹脂成形体に固体状態の加飾フィルムを貼着させるには、成形体表面及びフィルムが十分に軟化又は融解することが必要である。そのため、成形体表面とフィルムの軟化若しくは融解に必要な熱量を加えること、又は軟化若しくは融解しやすい成形体及びフィルムを用いることが重要となる。一方で、フィルムを加熱しすぎると、フィルムは粘度が低下し、三次元加飾熱成形工程における成形体の突き上げや真空チャンバーを大気圧に戻す際の空気の流入により、フィルムが破断したり暴れたりすることが外観不良につながる。本発明者らは、上記外観不良が生じる機構に着目し検討した結果、特定のポリプロピレン系樹脂からなる層を含む加飾フィルムが、前記課題を解決し得ることを見出した。

さらに、加飾成形条件、すなわち真空下において加飾フィルムを加熱するという工程において、光沢を付与するために樹脂に添加した造核剤が著しく揮発していることをつきとめた。本発明者らは、良好な接着性を有するシール層を含むことで、低温かつ短時間での加飾成形を可能にし、造核剤が揮発する前に加飾成形を完了させることにより、光沢低下を抑えることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１３】

すなわち、本発明は以下を包含する。

【００１４】

（１）樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための造核剤を含有する加飾フィルムであって、該加飾フィルムは、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）及びポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含み、

前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は下記要件（ａ１）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は下記要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たす加飾フィルム。
（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超える。
（ｂ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、４０ｇ／１０分以下である。
（ｂ２）ひずみ硬化度λは、１．１以上である。
【００１５】
（２）前記造核剤が、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族リン酸金属塩、ソルビトール系誘導体、ノニトール誘導体、アミド系化合物又はロジンの金属塩から選択される（１）に記載の加飾フィルム。
【００１６】
（３）前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、さらに下記要件（ａ２）～（ａ４）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は、さらに下記要件（ｂ３）を満たす、（１）又は（２）に記載の加飾フィルム。
（ａ２）メタロセン触媒系プロピレン系重合体である。
（ａ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））は、１５０℃未満である。
（ａ４）ＧＰＣ測定により得られる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ（Ａ））は、１．５～３．５である。
（ｂ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｂ’））とＴｍ（Ａ）とは、関係式（ｂ－３）を満たす。
Ｔｍ（Ｂ’）＞Ｔｍ（Ａ）　・・・式（ｂ－３）
【００１７】
（４）前記シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ３）を含み、
前記エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は下記要件（ｃ１）～（ｃ３）を満たす、（１）～（３）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
（ｃ１）エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は、６５重量％以上である。
（ｃ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。
（ｃ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｃ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。
【００１８】
（５）前記シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ４）を含み、
前記熱可塑性エラストマー（Ｄ）は下記要件（ｄ１）～（ｄ４）を満たす、（１）～（３）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
（ｄ１）プロピレン及びブテンのうちの少なくとも１つを主成分とする熱可塑性エラストマーである。
（ｄ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。
（ｄ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｄ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。
（ｄ４）引張弾性率がポリプロピレン系樹脂（Ａ）の引張弾性率よりも小さい。
【００１９】
（６）前記シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｅ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ５）を含み、
前記熱可塑性樹脂（Ｅ）は下記要件（ｅ１）を満たし、前記樹脂組成物（Ｘ５）は下記要件（ｘ１）を満たす、（１）～（３）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
（ｅ１）脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のうちの少なくとも１つを含有する。
（ｘ１）示差熱走査型熱量計（ＤＳＣ）で求めた等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））（秒）が、以下の式（ｘ－１）を満たす。

ｔ（Ｘ５）≧１．５×ｔ（Ａ）　・・・式（ｘ－１）
（式中、ｔ（Ａ）は前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定した前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の等温結晶化時間（秒）を表し、ｔ（Ｘ５）は前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定した前記樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間（秒）である。）
【００２０】
（７）前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、下記要件（ｆ１）及び（ｆ２）を満たすプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）である、（１）、（２）及び（４）～（６）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
（ｆ１）プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）を５～９７重量％、前記成分（Ｆ１）よりもエチレン含量が多いプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）を３～９５重量％含有する。
（ｆ２）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｆ））は、１１０～１７０℃である。
【００２１】
（８）樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための造核剤を含有する加飾フィルムであって、該加飾フィルムは、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）を含有するシール層（Ｉ）及びポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含み、
前記ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）は下記要件（ｇ１）及び（ｇ２）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は下記要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たす加飾フィルム。
（ｇ１）少なくとも１種のヘテロ原子を含む極性官能基を有するポリオレフィン樹脂である。
（ｇ２）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｇ））は、１００ｇ／１０分以下である。
（ｂ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、４０ｇ／１０分以下である。
（ｂ２）ひずみ硬化度λは、１．１以上である。
【００２２】
（９）前記樹脂組成物（Ｂ’）が、下記要件（ｂ１’）及び（ｂ２’）を満たす、（１）～（８）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
（ｂ１’）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、２０ｇ／１０分以下である。
（ｂ２’）ひずみ硬化度λは、１．８以上である。
【００２３】
（１０）前記樹脂組成物（Ｂ’）が、下記要件（ｂ１’’）及び（ｂ２’’）を満たす、（１）～（８）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
（ｂ１’’）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、１２ｇ／１０分以下である。
（ｂ２’’）ひずみ硬化度λは、２．３以上である。
【００２４】
（１１）前記ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）である、（１）～（１０）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
【００２５】
（１２）前記ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）が、架橋法以外の方法により製造されたゲルの少ないポリプロピレン系樹脂である、（１１）に記載の加飾フィルム。
【００２６】
（１３）前記層（ＩＩ）の、前記樹脂成形体との貼着面側とは反対面側に、表面加飾層樹脂を含む表面加飾層（ＩＩＩ）を有する、（１）～（１２）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
【００２７】
（１４）前記表面加飾層樹脂は、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）からなり、前記ポリプロピ

レン系樹脂（Ｈ）は、ひずみ硬化度λが１．１未満である、（１３）に記載の加飾フィルム。
【００２８】
（１５）前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン・α－オレフィン共重合体である、（１）～（６）及び（９）～（１４）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
【００２９】
（１６）前記Ｔｍ（Ａ）は、１４０℃以下である、（１）～（６）及び（９）～（１５）のいずれか１つに記載の加飾フィルム。
【００３０】
（１７）前記エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、さらに下記要件（ｃ４）を満たす、（４）に記載の加飾フィルム。
（ｃ４）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｃ））は、３０～１３０℃である。
【００３１】
（１８）前記エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、さらに下記要件（ｃ５）を満たす、（４）又は（１７）に記載の加飾フィルム。
（ｃ５）エチレンと炭素数３～２０のα－オレフィンとのランダム共重合体である。
【００３２】
（１９）前記熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、エチレン含量が５０重量％未満であるプロピレン－エチレン共重合体、エチレン含量が５０重量％未満であるブテン－エチレン共重合体、エチレン含量が５０重量％未満であるプロピレン－エチレン－ブテン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体、又はブテン単独重合体である、（５）に記載の加飾フィルム。
【００３３】
（２０）前記熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、さらに下記要件（ｄ５）を満たす、（５）又は（１９）に記載の加飾フィルム。
（ｄ５）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｄ））は、３０～１７０℃である。
【００３４】
（２１）前記熱可塑性樹脂（Ｅ）は、スチレン系エラストマーである、（６）に記載の加飾フィルム。
【００３５】
（２２）前記熱可塑性樹脂（Ｅ）は、脂環族系炭化水素樹脂である、（６）に記載の加飾フィルム。
【００３６】
（２３）前記プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに下記要件（ｆ３）を満たす、（７）に記載の加飾フィルム。
（ｆ３）プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）中のエチレン含量は、０．１５～８５重量％である。
【００３７】
（２４）前記プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに下記要件（ｆ４）を満たす、（７）又は（２３）に記載の加飾フィルム。
（ｆ４）前記成分（Ｆ１）のエチレン含量が、０～６重量％の範囲にある。
【００３８】
（２５）前記プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに下記要件（ｆ５）を満たす、（７）、（２３）又は（２４）に記載の加飾フィルム。
（ｆ５）前記成分（Ｆ２）のエチレン含量が、５～９０重量％の範囲にある。
【００３９】
（２６）（１）～（２５）のいずれか１つに記載の加飾フィルムを準備するステップ、樹脂成形体を準備するステップ、減圧可能なチャンバーボックス中に、前記樹脂成形体及び前記加飾フィルムをセットするステップ、前記チャンバーボックス内を減圧するステップ、前記加飾フィルムを加熱軟化させるステップ、前記樹脂成形体に加熱軟化した前記加飾フィルムを押し当てるステップ、並びに減圧した前記チャンバーボックス内を大気圧に戻

す又は加圧するステップを含む加飾成形体の製造方法。
【００４０】
（２７）前記樹脂成形体は、プロピレン系樹脂組成物からなる、（２６）に記載の加飾成形体の製造方法。
【００４１】
（２８）前記加飾フィルムが（８）～（１４）のいずれか１つに記載の加飾フィルムであって、前記樹脂成形体は、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ＡＢＳ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びこれらの複合材料より選択される少なくとも１つを含む極性樹脂材料を含む、（２６）に記載の加飾成形体の製造方法。
【発明の効果】
【００４２】
本発明によれば、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であり、熱成形前後で表面光沢の低下及び表面の外観の変化が抑制され、かつ、リサイクル性に優れる、三次元加飾熱成形に用いることができる加飾フィルム及びそれを用いた加飾成形体の製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００４３】
【図１Ａ】図１Ａ（ａ）～図１Ａ（ｃ）は、本発明の加飾フィルムを樹脂成形体に貼着させた加飾成形体の実施形態を例示する断面模式図であり、それぞれ加飾フィルムの層構成を異ならせた例である。
【図１Ｂ】図１Ｂ（ａ）～図１Ｂ（ｃ）は、本発明の加飾フィルムの層構成の例を示す図である。
【図２】図２は、本発明の加飾成形体の製造方法に用いる装置の概要を説明する模式的断面図である。
【図３】図３は、図２の装置内に樹脂成形体及び加飾フィルムをセットした様子を説明する模式的断面図である。
【図４】図４は、図２の装置内を加熱及び減圧する様子を説明する模式的断面図である。
【図５】図５は、図２の装置内で樹脂成形体に加飾フィルムを押し当てる様子を説明する模式的断面図である。
【図６】図６は、図２の装置内を大気圧に戻す又は加圧する様子を説明する模式的断面図である。
【図７】図７は、得られた加飾成形体において、不要な加飾フィルムのエッジがトリミングされた様子を説明する模式的断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００４４】
本明細書において、加飾フィルムとは、成形体を装飾するためのフィルムをいう。加飾成形とは、加飾フィルムと成形体とを貼着させる成形をいう。三次元加飾熱成形とは、加飾フィルムと成形体とを貼着させる成形であって、加飾フィルムを成形体の貼着面に沿って熱成形すると同時に貼着させる工程を有し、該工程が、加飾フィルムと成形体との間に空気が巻き込まれるのを抑制するために、減圧（真空）下で熱成形を行い、加熱した加飾フィルムを成形体に貼着させ、圧力解放（加圧）により、密着させる工程である、成形をいう。また、数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。
以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。
【００４５】
本発明の加飾フィルムは、樹脂成形体上に熱成形によって貼着するための造核剤を含有する加飾フィルムであって、該加飾フィルムは、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）及びポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（

ＩＩ）を含み、前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は下記要件（ａ１）を満たし、前記樹脂組成物（Ｂ’）は下記要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たすことを特徴とする。
（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超える。
（ｂ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｂ’））は、４０ｇ／１０分以下である。
（ｂ２）ひずみ硬化度λは、１．１以上である。
【００４６】
本発明の加飾フィルムは、特定のメルトフローレート（ＭＦＲ）及び特定のひずみ硬度を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を用いることにより、熱硬化性樹脂層を含まなくても、三次元加飾熱成形時の熱成形性に優れ、良好な製品外観の加飾成形体を得ることが可能である。
さらには、前記加飾フィルムが造核剤を含有し、特定のメルトフローレート（ＭＦＲ）を有するポリプロピレン系樹脂を含有するシール層（貼着層）（I）を含むことにより、短時間の加熱時間で樹脂成形体（基体）への貼着が可能なので、添加した造核剤が揮発する前に加飾成形を完了させ、光沢低下を抑制し、高光沢の加飾成形体を得ることが可能である。
前記シール層（Ｉ）の構成によっては、極性を有する基体に加飾フィルムを貼着することができ、加飾フィルムと極性樹脂材料からなる基体から製造される加飾成形体は、特に耐水性や耐薬品性に優れる。
【００４７】
本発明の加飾成形体の製造方法によれば、その表面に穴やしわがなく、加飾フィルムと樹脂成形体の間に空気の巻き込みが無く、光沢低下が抑制された美麗な加飾成形体を得ることができる。さらに、このようにして得られた加飾成形体は、加飾フィルムの構成材料がポリプロピレン系樹脂（Ａ）及びポリプロピレン系樹脂（Ｂ）であり、熱硬化性樹脂層を含まないため又は含ませなくてよいため、リサイクル時に外観や性能の低下が小さく、リサイクル適性が高い。
【００４８】
＜造核剤＞
本明細書において、造核剤とはポリオレフィン系樹脂等に配合される添加剤であり、ポリオレフィン系樹脂等に配合することで、樹脂の結晶化を促進することができる。そのため、ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度を速めることや、結晶化温度や融解温度を高めたりすることが可能である。また造核剤の添加により、微細な結晶が急速に生成するため、フィルムの表面平滑性、光沢、透明性等を向上させることが可能である。
造核剤は加飾成形条件下、すなわち真空下で加熱するという成形条件下で揮発しやすいが、良好な接着性を発揮するシール層（Ｉ）を含むことで、造核剤が揮発する前に成形を完了することができ、光沢低下を抑えることができる。
【００４９】
好ましい造核剤としては、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族リン酸金属塩、ソルビトール系誘導体、ノニトール誘導体、アミド系化合物、ロジンの金属塩等を挙げることができる。
これらの造核剤の中では、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸アルミニウム、リン酸２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム、リン酸２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）アルミニウム、ビス（２，４，８，１０－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－６－ヒドロキシ－１２Ｈ－ジベンゾ［ｄ，ｇ］［１，２，３］ジオキサホスホシン－６－オキシド）水酸化アルミニウム塩と有機化合物の複合体、ｐ－メチル－ベンジリデンソルビトール、ｐ－エチル－ベンジリデンソルビトール、１，２，３－トリデオキシ－４，６：５，７－ビス－［（４－プロピルフェニル）メチレン］－ノニトール、ロジンのナトリウム塩等を例示することができる。
【００５０】

市販品として、株式会社アデカ製の「アデカスタブＮＡ－１１」、「アデカスタブＮＡ－２１」及び「アデカスタブＮＡ－２５」、新日本理化株式会社製の「エヌジェスターＴＦ－１」、「ＰＣ－１」及び「ゲルオールＭＤ」、ＢＡＳＦジャパン株式会社製の「ＩＲＧＡＣＬＥＡＲ　ＸＴ３８６」、ミリケン・アンド・カンパニー社製「ミラッドＮＸ８０００Ｊ」及び「ミラッド３９８８」等が挙げられる。

【００５１】

造核剤は、単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

【００５２】

造核剤の添加量は、造核剤を含む層を構成する樹脂１００重量部に対して、０．００１～１．００重量部の範囲が好ましく、より好ましくは０．００５～０．５０重量部である。添加量が上記範囲であると、良好な光沢、透明性、表面平滑性の加飾フィルム及び加飾成形体を得ることができる。

【００５３】

造核剤は、加飾フィルムの全層に含まれていても良いが、加飾成形体の表面となる、加飾フィルムの表面層にのみ含まれていても良い。例えば、シール層（Ｉ）と層（ＩＩ）からなる２層の加飾フィルムである場合は、層（ＩＩ）が造核剤を含んでいることが好ましい。さらに、層（ＩＩ）の上に任意の層である表面加飾層（ＩＩＩ）が積層されるような場合、その表面加飾層（ＩＩＩ）が造核剤を含んでいることが好ましい。

【００５４】

＜層（ＩＩ）＞

本発明における加飾フィルムに含まれる層（ＩＩ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有し、前記樹脂組成物（Ｂ’）は、後述する要件（ｂ１）を満たす特定のメルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））と、後述する要件（ｂ２）を満たす伸長粘度測定におけるひずみ硬化度を有することを特徴とする。

【００５５】

層（ＩＩ）を設けることにより、（三次元加飾）熱成形時にフィルムが破断したり暴れたりすることによる外観不良の発生を抑制することができる。これにより、加飾フィルムの熱成形性が改良されるため、熱成形性に優れる熱硬化性樹脂層を含有させる必要がなく、リサイクル性を向上させることができる。

さらに、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）の成形性を向上させることで、層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）の積層という極めて単純な構成で加飾フィルムとして用いることができ、このような構成であれば（共）押出での加飾フィルムの製造が可能である。

【００５６】

[ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）]

加飾フィルムは、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含む。層（ＩＩ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）だけで組成することも、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む複数のポリプロピレン系樹脂で組成することもでき、また、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）及び他のポリプロピレン系樹脂の樹脂のブレンドで組成することのいずれも可能である。

【００５７】

樹脂組成物（Ｂ’）は後述する要件（ｂ１）及び（ｂ２）を共に満たすが、樹脂組成物（Ｂ’）が、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）だけで組成するとき、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が該要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たすこととなる。また、樹脂組成物（Ｂ’）が、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）及び他のポリプロピレン系樹脂のブレンドで組成するとき、樹脂組成物（Ｂ’）に加え、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）も、要件（ｂ１）及び（ｂ２）を満たすことが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）及び他のポリプロピレン系樹脂のブレンドは、特に制限されるものではなく、ペレット及び／又はパウダーの混合、溶融ブレンド、あるいは溶液ブレンドのいずれでもよく、これらの組合せでもよい。

【００５８】

本発明において、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含有する樹脂組成物（Ｂ’）は、粘度が低下しすぎると十分な成形安定性は得られないため、樹脂組成物（Ｂ’）は、一定の粘度を有する必要がある。本発明では、この粘度の指標としてメルトフローレート（ＭＦＲ）（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）を規定する。

【００５９】

本明細書において、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）のＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）をＭＦＲ（Ｂ’）とする。ＭＦＲ（Ｂ’）は、以下の要件（ｂ１）を満たし、好ましくは要件（ｂ１’）を満たし、より好ましくは要件（ｂ１’’）を満たす。樹脂組成物（Ｂ’）のＭＦＲ（Ｂ’）を下記の値以下にすることにより、外観が良好な加飾成形体を得ることができる。

（ｂ１）ＭＦＲ（Ｂ’）が４０ｇ／１０分以下である。

（ｂ１’）ＭＦＲ（Ｂ’）が２０ｇ／１０分以下である。

（ｂ１’’）ＭＦＲ（Ｂ’）が１２ｇ／１０分以下である。

【００６０】

樹脂組成物（Ｂ’）のＭＦＲ（Ｂ’）の下限については特に制限はないが、好ましくは０．１ｇ／１０分以上、より好ましくは０．３ｇ／１０分以上である。ＭＦＲ（Ｂ’）を上記の値以上にすることにより、加飾フィルムの製造時の成形性が向上して、フィルム表面にシャークスキンや界面荒れと呼ばれる外観不良が発生することを抑制できる。

【００６１】

本明細書において、ポリプロピレン系樹脂及び樹脂組成物の各ＭＦＲの測定は、ＩＳＯ１１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。

【００６２】

ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）のひずみ硬化度λは、以下の要件（ｂ２）を満たし、好ましくは要件（ｂ２’）を満たし、より好ましくは要件（ｂ２’’）を満たす。樹脂組成物（Ｂ’）のひずみ硬化度を下記の範囲の値にすることにより、加飾熱成形時の成形性が良好で、外観が良好な加飾成形体を得ることができる。

（ｂ２）ひずみ硬化度λが１．１以上である。

（ｂ２’）ひずみ硬化度λが１．８以上である。

（ｂ２’’）ひずみ硬化度λが２．３以上である。

【００６３】

樹脂組成物（Ｂ’）のひずみ硬化度の上限については特に制限はないが、好ましくは５０以下、より好ましくは２０以下である。ひずみ硬化度を上記範囲の値にすることにより、加飾フィルムの外観を良好にすることができる。

【００６４】

樹脂組成物（Ｂ’）のひずみ硬化度は、伸長粘度測定におけるひずみ硬化性の測定に基づき求められる。伸長粘度のひずみ硬化性（非線形性）については「講座・レオロジー」日本レオロジー学会編、高分子刊行会、１９９２、ｐｐ．２２１－２２２に記載されており、本明細書では、ひずみ硬化度λは同書の図７－２０に図示された求め方に準じた方法でひずみ硬化度を算出するものとし、剪断粘度の値としてη＊（０．０１）を、伸長粘度の値としてηｅ（３．５）を採用し、ひずみ硬化度λを下記式（ｂ－１）で定義する。

$$\lambda = \eta e(3.5) / \{3 \times \eta^{*}(0.01)\} \quad \cdots \text{式（ｂ－１）}$$

上記式（ｂ－１）において、η＊（０．０１）は動的周波数掃引実験により測定される、測定温度１８０℃、角振動数ω＝０．０１ｒａｄ／ｓにおける複素粘性率［単位：Ｐａ・ｓ］であり、複素粘性率η＊は、複素弾性率Ｇ＊［単位：Ｐａ］と角振動数ωから、η＊＝Ｇ＊／ωにて計算される。またηｅ（３．５）は伸長粘度測定により測定される、測定温度１８０℃、歪速度１．０s^{-1}、ひずみ量３．５における伸長粘度である。

【００６５】

通常、これらの粘弾性測定で得られるデータは、離散的な各振動数あるいは測定時間間隔での弾性率や粘度等の数値の集まりとなる。従って、本発明で使用したものと異なる装

置や条件で測定を実施した場合に、必ずしも角振動数ω＝０．０１での複素粘性率η＊（０．０１）や歪３．５での伸長粘度ηｅ（３．５）のデータが存在しない場合があり得るが、その場合はその前後のデータを使用して線形補間、スプライン補間等の内挿を行う事で該当の値を推定することは許される。補間を行う際には、応力や時間のスケールは対数スケールとすることが常法である。

【００６６】

このとき、伸長粘度にひずみ硬化性（非線形性）がない試料であれば、ひずみ硬化度λは約１（例えば０．９以上１．１未満）又はより小さい値を示し、ひずみ硬化性（非線形性）が強くなるほどひずみ硬化度λの値は大きくなる。

【００６７】

一般の結晶性ポリプロピレンは直鎖状高分子であり、通常はひずみ硬化性を有さない。これに対し、本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）であることが好ましく、これにより、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）がより良好なひずみ硬化性を発揮することができる。

【００６８】

本発明における長鎖分岐構造とは、ひずみ硬化性を発現する為に、分岐を構成する炭素骨格（分岐の主鎖）の炭素数が数十以上、分子量では数百以上からなる分子鎖による分岐構造を言う。この長鎖分岐構造は、１－ブテン等のα－オレフィンと共重合を行うことにより形成される短鎖分岐とは区別される。

【００６９】

ポリプロピレン系樹脂に長鎖分岐構造を導入する方法には、長鎖分岐構造を有さないポリプロピレンに高エネルギーイオン化放射線を照射する方法（日本国特開昭６２－１２１７０４号公報）や、長鎖分岐構造を有さないポリプロピレンに有機過酸化物を反応させる方法（日本国特表２００１－５２４５６５号公報）、あるいは特定の構造を有するメタロセン触媒を用いて末端不飽和結合を有するマクロモノマーを製造し、それをプロピレンと共重合することによって長鎖分岐構造を形成する方法（日本国特表２００１－５２５４６０号公報）が挙げられるが、いずれの方法を用いて製造された場合でも、ポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度を大きく向上することができる。

【００７０】

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）は、長鎖分岐構造を有している限り特に限定されるものではないが、架橋法以外の方法により製造されたポリプロピレン系樹脂であることが好ましく、　型鎖構造を有し、重合時に長鎖分岐構造が形成されるマクロマー共重合法を用いる方法で得られたものが好ましい。このような方法の例としては、例えば、日本国特表２００１－５２５４６０号公報や、日本国特開平１０－３３８７１７号公報、日本国特表２００２－５２３５７５号公報、日本国特開２００９－５７５４２号公報、日本国特許０５０２７３５３号公報、日本国特開平１０－３３８７１７号公報に開示される方法が挙げられる。特に日本国特開２００９－５７５４２号公報のマクロマー共重合法はゲルの発生が無く長鎖分岐含有ポリプロピレン樹脂を得ることができ、本発明に好適である。

【００７１】

ポリプロピレン中に長鎖分岐構造を有することは、樹脂のレオロジー特性による方法、分子量と粘度との関係を用いて分岐指数ｇ’を算出する方法、^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いる方法等によって定義される。本発明においては、下記に示すように分岐指数ｇ’及び／又は^{13}Ｃ－ＮＭＲによって長鎖分岐構造を定義する。

【００７２】

分岐指数ｇ’は、長鎖分岐構造に関する、直接的な指標として知られている。「Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔｓ ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ－４」（Ｊ．Ｖ．Ｄａｗｋｉｎｓ ｅｄ．Ａｐｐｌｉｅｄ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，１９８３）に詳細な説明があるが、分岐指数ｇ’の定義は、以下の通りである。

分岐指数ｇ’＝［η］ｂｒ／［η］ｌｉｎ

［η］ｂｒ：長鎖分岐構造を有するポリマー（ｂｒ）の固有粘度
［η］ｌｉｎ：ポリマー（ｂｒ）と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度
上記定義から明らかな通り、分岐指数ｇ’が１よりも小さな値を取ると、長鎖分岐構造が存在すると判断され、長鎖分岐構造が増えるほど分岐指数ｇ’の値は、小さくなっていく。
【００７３】
分岐指数ｇ’は、光散乱計と粘度計を検出器に備えたＧＰＣを使用することによって、絶対分子量Ｍａｂｓの関数として得ることができる。本発明における分岐指数ｇ’の測定方法については日本国特開２０１５－４０２１３号公報に詳細が記載されているが、下記の通りである。
{測定方法}
ＧＰＣ：Ａｌｌｉａｎｃｅ　ＧＰＣＶ２０００（Ｗａｔｅｒｓ社製）
検出器：接続順に記載
多角度レーザー光散乱検出器（ＭＡＬＬＳ）：ＤＡＷＮ－Ｅ（Ｗｙａｔｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製）
示差屈折計（ＲＩ）：ＧＰＣ付属
粘度検出器（Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒ）：ＧＰＣ付属
移動相溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼン（Ｉｒｇａｎｏｘ１０７６を０．５ｍｇ／ｍＬの濃度で添加）
移動相流量：１ｍＬ／分
カラム：東ソー社製　ＧＭＨＨＲ－Ｈ（Ｓ）　ＨＴを２本連結
試料注入部温度：１４０℃
カラム温度：１４０℃
検出器温度：全て１４０℃
試料濃度：１ｍｇ／ｍＬ
注入量（サンプルループ容量）：０．２１７５ｍＬ
【００７４】
{解析方法}
多角度レーザー光散乱検出器（ＭＡＬＬＳ）から得られる絶対分子量（Ｍａｂｓ）、二乗平均慣性半径（Ｒｇ）、及び、Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒから得られる極限粘度（［η］）を求めるにあたっては、ＭＡＬＬＳ付属のデータ処理ソフトＡＳＴＲＡ（ｖｅｒｓｉｏｎ４．７３．０４）を利用し、以下の文献を参考にして計算を行う。
参考文献：
１．「Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔｓ ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ－４」（Ｊ．Ｖ．Ｄａｗｋｉｎｓ ｅｄ．Ａｐｐｌｉｅｄ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，１９８３．Ｃｈａｐｔｅｒ１．）
２．Ｐｏｌｙｍｅｒ，４５，６４９５－６５０５（２００４）
３．Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，３３，２４２４－２４３６（２０００）
４．Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，３３，６９４５－６９５２（２０００）
【００７５】
本発明の加飾フィルムにおいて、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）がゲルを含有していると、フィルム外観が悪化することから、ゲルが含有されていない樹脂組成物（Ｂ’）を用いることが好ましい。とりわけ前述の長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）であって、架橋法以外の方法により製造されたゲルの少ないポリプロピレン系樹脂が好ましく、特定の構造を有するメタロセン触媒を用いて末端不飽和結合を有するマクロモノマーを製造し、それをプロピレンと共重合することによって長鎖分岐構造を形成する方法を用いて製造されたものがより好ましい。
特に、下記に記載する、絶対分子量Ｍａｂｓが１００万における分岐指数ｇ’が０．３以上１．０未満を満たすものが好ましく、より好ましくは０．５５以上０．９８以下、さらに好ましくは０．７５以上０．９６以下、最も好ましくは０．７８以上０．９５以下である。

なお、本発明において「ゲルの少ない」とは、絶対分子量Ｍａｂｓが１００万におけるポリプロピレン系樹脂の分岐指数ｇ’が上記範囲内にあることをいう。分岐指数ｇ’がこの範囲にあると、高度に架橋した成分が形成されておらず、ゲルの生成が無い、あるいは非常に少ない為、特に長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）を含む層（ＩＩ）が製品の表面を構成する場合に外観を悪化させない。

【００７６】

{^{13}Ｃ－ＮＭＲ}

^{13}Ｃ－ＮＭＲは、上述のように、短鎖分岐構造と長鎖分岐構造を区別することができる。Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．２００３，ｖｏｌ．２０４，１７３８に詳細な説明があるが、その概要は以下の通りである。

【００７７】

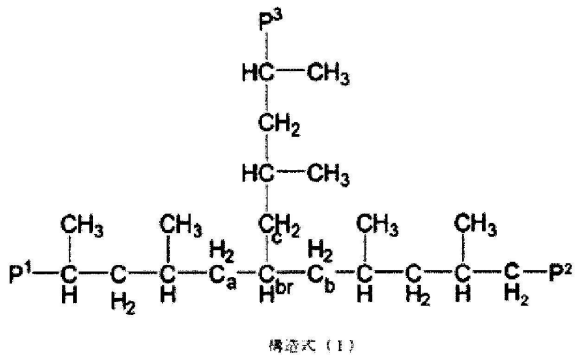
長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂は、下記構造式（１）に示すような特定の分岐構造を有する。構造式（１）において、Ｃ$_a$、Ｃ$_b$及びＣ$_c$は、分岐炭素に隣接するメチレン炭素を示し、Ｃ$_{br}$は、分岐鎖の根元のメチン炭素を示し、Ｐ^1、Ｐ^{2}及びＰ^{3}は、プロピレン系重合体残基を示す。

【００７８】

プロピレン系重合体残基Ｐ^1、Ｐ^2、Ｐ^{3}は、それ自体の中に、構造式（１）に記載されたＣ$_{br}$とは、別の分岐炭素（Ｃ$_{br}$）を含有することもあり得る。

【００７９】

【化１】



構造式（１）

【００８０】

このような分岐構造は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析により同定される。各ピークの帰属は、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．３５、Ｎｏ．１０．２００２年、３８３９－３８４２頁の記載を参考にすることができる。すなわち、４３．９～４４．１ｐｐｍ、４４．５～４４．７ｐｐｍ及び４４．７～４４．９ｐｐｍに、それぞれ１つ、合計３つのメチレン炭素（Ｃ$_a$、Ｃ$_b$及びＣ$_c$）が観測され、３１．５～３１．７ｐｐｍにメチン炭素（Ｃ$_{br}$）が観測される。上記の３１．５～３１．７ｐｐｍに観測されるメチン炭素を、以下、分岐メチン炭素（Ｃ$_{br}$）と略称することがある。

【００８１】

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂の^{13}Ｃ－ＮＭＲのスペクトルは、分岐メチン炭素Ｃ$_{br}$に近接する３つのメチレン炭素が、ジアステレオトピックに非等価に３本に分かれて観測されることが特徴である。

【００８２】

^{13}Ｃ－ＮＭＲで帰属されるこのような分岐鎖は、ポリプロピレン系樹脂の主鎖から分岐した炭素数５以上のプロピレン系重合体残基を示し、それと炭素数４以下の分岐とは、分岐炭素のピーク位置が異なることにより区別できるので、本発明においては、この分岐メチン炭素のピークが確認されることにより、長鎖分岐構造の有無を判断することができる。

なお、本発明における^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定方法については下記の通りである。

【００８３】

{^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定方法}
試料２００ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン／重水素化臭化ベンゼン（C_6D_5Br）＝４／１（体積比）２．４ｍｌ及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れ溶解し、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を行った。
^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定は１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・バイオスピン（株）のＡＶ４００Ｍ型ＮＭＲ装置を用いて行った。
試料の温度１２０℃、プロトン完全デカップリング法で測定を実施した。その他の条件は以下の通りである。
パルス角：９０°
パルス間隔：４秒
積算回数：２００００回
化学シフトはヘキサメチルジシロキサンのメチル炭素のピークを１．９８ｐｐｍとして設定し、他の炭素によるピークの化学シフトはこれを基準とした。
４４ｐｐｍ付近のピークを使用して長鎖分岐量を算出することができる。

【００８４】
長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルは、４４ｐｐｍ付近のピークから定量された長鎖分岐量が０．０１個／１０００トータルプロピレン以上であることが好ましく、より好ましくは０．０３個／１０００トータルプロピレン以上、さらに好ましくは０．０５個／１０００トータルプロピレン以上である。この値が大きすぎると、ゲル・フィッシュアイ等の外観不良の原因となるため、好ましくは１．００個／１０００トータルプロピレン以下、より好ましくは０．５０個／１０００トータルプロピレン以下、さらに好ましくは０．３０個／１０００トータルプロピレン以下である。

【００８５】
このような長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）中に、ひずみ硬化性が付与されるのに十分な量含まれていればよい。長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）は、樹脂組成物（Ｂ’）１００重量％中、好ましくは１～１００重量％、より好適には５重量％以上含まれる。

【００８６】
本発明における長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系樹脂（Ｂ－Ｌ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。

【００８７】
本発明におけるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、耐熱性や耐傷つき性、耐溶剤性の観点から結晶性が高い方が好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の融点（ＤＳＣ融解ピーク温度）は、好ましくは１３０℃以上、より好ましくは１４０℃以上、さらに好ましくは１４０～１７０℃、よりさらに好ましくは１４５～１７０℃、ことさらに好ましくは１５０～１６８℃である。ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、このような融点をもつプロピレン単独重合体あるいはプロピレン－α－オレフィン共重合体であることが好ましい。また、融点が高くても低結晶性の成分を含むと耐傷つき性や耐溶剤性は低下するため、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、エチレン含有量が５０～７０重量％のエチレン－α－オレフィン共重合体を含まないことが好ましい。

【００８８】
また、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）のＤＳＣ測定における融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｂ’））は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のＤＳＣ測定における融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））よりも高いことが好ましい。すなわち、下記要件（ｂ３）を満たすことが好ましい。

（ｂ３）Ｔｍ（Ｂ’）はＴｍ（Ａ）に対して下記関係式（ｂ－３）を満たす。
　　Ｔｍ（Ｂ’）＞Ｔｍ（Ａ）・・・式（ｂ－３）
前記の範囲であると、熱成形性が良好となる。

【００８９】
ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）には、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、着色剤、その他の樹脂成分等が含まれていてもよい。このとき、添加剤、フィラー、着色剤、その他の樹脂成分等の総量は、これらを包含するポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【００９０】
本発明の加飾成形体が、着色された成形体として成形される場合、加飾フィルムにのみ着色剤を用いればよいため、樹脂成形体全体に着色する場合と比べ、高価な着色剤の使用を抑制することが可能である。また着色剤を配合することに伴う物性変化を抑制することができる。

【００９１】
添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、ブロッキング防止剤、滑剤、帯電防止剤、金属不活性剤等の、ポリプロピレン系樹脂に用いることのできる公知の各種添加剤を配合することができる。

【００９２】
酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤等を例示することができる。中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸塩類等を例示することができる。光安定剤及び紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン類、ベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン類等を例示することができる。

【００９３】
造核剤としては、前述した造核剤を例示することができる。

【００９４】
滑剤としては、ステアリン酸アマイド等の高級脂肪酸アマイド類等を例示することができる。帯電防止剤としては、グリセリン脂肪酸モノエステル等の脂肪酸部分エステル類等を例示することができる。金属不活性剤としては、トリアジン類、フォスフォン類、エポキシ類、トリアゾール類、ヒドラジド類、オキサミド類等を例示することができる。

【００９５】
フィラーとしては、無機充填剤、有機充填剤等の、ポリプロピレン系樹脂に用いることのできる公知の各種充填剤を配合することができる。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、ハイドロタルサイト、ゼオライト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ガラスファイバー、カーボンファイバー等を例示することができる。また、有機充填剤としては、架橋ゴム微粒子、熱硬化性樹脂微粒子、熱硬化性樹脂中空微粒子等を例示することができる。

【００９６】
その他の樹脂成分としては、ポリエチレン系樹脂、エチレン系エラストマー等のポリオレフィン、変性ポリオレフィン、その他の熱可塑性樹脂等を例示することができる。

【００９７】
また、意匠性を付与するために着色することも可能であり、着色には無機顔料、有機顔料、染料等の各種着色剤を用いることができる。また、アルミフレークや酸化チタンフレーク、（合成）マイカ等の光輝材を使用することもできる。

【００９８】
ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）は、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等を溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー等を溶融混練したものにその他の樹脂成分をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂とその他の樹脂成分に加え添加剤、フィラー等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【００９９】
＜シール層（Ｉ）＞
［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］
本発明の加飾フィルムは、下記要件（ａ１）を満たすポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）を含む。
（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は２．０ｇ／１０分を超える。
樹脂成形体（基体）との貼着面に、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）を含むことで、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。
【０１００】
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超えることが必要であり、好ましくは３．０ｇ／１０分以上、より好ましくは４．０ｇ／１０分以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の緩和が十分に進行し十分な接着強度を発揮することができる。ＭＦＲ（Ａ）の上限に制限はないが、１００ｇ／１０分以下であることが好ましい。前記の範囲であると、物性低下による接着強度の悪化が生じることがない。
【０１０１】
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及びこれを含む樹脂組成物のＭＦＲの測定は、ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。
【０１０２】
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、極性基含有モノマー由来の重合単位を含まないものであることが好ましい。
【０１０３】
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の融点（ＤＳＣ融解ピーク温度）は、好ましくは１００～１７０℃、より好ましくは１１５～１６５℃であるとよい。
【０１０４】
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、シール性の観点からは、プロピレン－α－オレフィン共重合体が好ましく、プロピレン－α－オレフィン共重合体は通常、プロピレン単独重合体に比べ融点が低下するのに伴って結晶化温度も低下しているため、三次元加飾成形において短時間の加熱でも接着性が良好である。
【０１０５】
また、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）には、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等が含まれていてもよい。すなわち、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等との樹脂組成物（ポリプロピレン系樹脂組成物）であってもよい。添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、ポリプロピレン系樹脂組成物に対して５０重量％以下であることが好ましい。
【０１０６】
添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、ブロッキング防止剤、滑剤、帯電防止剤、金属不活性剤等の、ポリプロピレン系樹脂に用いることのできる公知の各種添加剤を配合することができる。
【０１０７】
酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤等を例示することができる。中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステア

リン酸亜鉛等の高級脂肪酸塩類等を例示することができる。光安定剤及び紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン類、ベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン類等を例示することができる。

【０１０８】

造核剤としては、前述した造核剤を例示することができる。

【０１０９】

滑剤としては、ステアリン酸アマイド等の高級脂肪酸アマイド類等を例示することができる。帯電防止剤としては、グリセリン脂肪酸モノエステル等の脂肪酸部分エステル類等を例示することができる。金属不活性剤としては、トリアジン類、フォスフォン類、エポキシ類、トリアゾール類、ヒドラジド類、オキサミド類等を例示することができる。

【０１１０】

フィラーとしては、無機充填剤、有機充填剤等の、ポリプロピレン系樹脂に用いることのできる公知の各種充填剤を配合することができる。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、ハイドロタルサイト、ゼオライト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ガラスファイバーやカーボンファイバー等を例示することができる。また有機充填剤としては、架橋ゴム微粒子、熱硬化性樹脂微粒子、熱硬化性樹脂中空微粒子等を例示することができる。

【０１１１】

その他の樹脂成分としては、ポリエチレン系樹脂、エチレン系エラストマー等のポリオレフィン、変性ポリオレフィン、石油樹脂、その他の熱可塑性樹脂等を例示することができる。

【０１１２】

前記樹脂組成物（ポリプロピレン系樹脂組成物）は、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等を溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー等を溶融混練したものにその他の樹脂成分をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂とその他の樹脂成分に加え添加剤、フィラー等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０１１３】

［２．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］

本発明の加飾フィルムの一態様として、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、上記要件（ａ１）に加え、さらに下記要件（ａ２）～（ａ４）を満たし、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）は、下記要件（ｂ３）をさらに満たすことが好ましい。

（ａ２）メタロセン触媒系プロピレン系重合体である。

（ａ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））は、１５０℃未満である。

（ａ４）ＧＰＣ測定により得られる分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ（Ａ））は、１．５～３．５である。

（ｂ３）Ｔｍ（Ｂ’）はＴｍ（Ａ）に対して下記関係式（ｂ－３）を満たす。

Ｔｍ（Ｂ’）＞Ｔｍ（Ａ）・・・式（ｂ－３）

【０１１４】

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）は、三次元加飾熱成形の際に、樹脂成形体（基体）と接する層である。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、溶融・緩和しやすい樹脂であることが好ましい。シール層（Ｉ）を設けることにより、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。

【０１１５】

メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））：（ａ１）

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超えることが必要であり、好ましくは３．０ｇ／１０分以上、より好ましくは４．０ｇ／１０分以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の緩和が十分に進行し十分な接着強度を発揮することができる。ＭＦＲ（Ａ

）の上限に制限はないが、１００ｇ／１０分以下であることが好ましい。前記の範囲であると、物性低下による接着強度の悪化が生じることがない。

【０１１６】

本形態において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及びこれを含む樹脂組成物のＭＦＲの測定は、ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。

【０１１７】

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ（Ａ））：（ａ４）

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のＭｗ／Ｍｎ（Ａ）は、１．５～３．５であることが好ましく（要件（ａ４））、より好ましくは２．０～３．０である。前記の範囲であると、相対的に緩和時間が長い成分が少なく、十分に緩和しやすく、フィルム成形時に表面あれが発生しにくく、表面外観に優れるため好ましい。

なお、Ｍｎ及びＭｗは、「高分子化学の基礎」（高分子学会編、東京化学同人、１９７８）等に記載されており、ＧＰＣによる分子量分布曲線からそれぞれ計算される値である。

【０１１８】

融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））：（ａ３）

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の融点Ｔｍ（Ａ）（ＤＳＣ融解ピーク温度）は、１５０℃未満であることが好ましく（要件（ａ３））、より好ましくは１４５℃以下、さらに好ましくは１４０℃以下、特に好ましくは１３０℃以下である。前記の範囲であると、十分な接着強度を発揮することができる。Ｔｍ（Ａ）が下がりすぎると、耐熱性が低下し成形体の使用において問題を生じる場合があるため、１００℃以上であることが好ましく、より好ましくは１１０℃以上である。

【０１１９】

また、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）のＤＳＣ測定における融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｂ’））は、Ｔｍ（Ａ）よりも高いことが必要で、Ｔｍ（Ｂ’）＞Ｔｍ（Ａ）であることが好ましい（要件（ｂ３））。前記の範囲であると、熱成形性が良好となる。

樹脂組成物（Ｂ’）の融点（Ｔｍ（Ｂ’））（ＤＳＣ測定における融解ピーク温度）は、好ましくは１４０℃以上、より好ましくは１４５～１７０℃、さらに好ましくは１５０～１６８℃である。ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、このような融点をもつプロピレン単独重合体あるいはプロピレン－α－オレフィン共重合体であることが好ましい。また、融点が高くても低結晶性の成分を含むと耐傷つき性や耐溶剤性は低下するため、樹脂組成物（Ｂ’）は、エチレン含有量が５０～７０重量％のエチレン－α－オレフィン共重合体を含まないことが好ましい。

【０１２０】

樹脂組成：（ａ２）

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、メタロセン触媒により重合されるいわゆるメタロセン触媒系プロピレン系重合体であると好ましい（要件（ａ２））。メタロセン触媒は活性点が単一であることから、メタロセン触媒により重合されたポリプロピレン系樹脂は、分子量分布や結晶性分布が狭く、融解・緩和しやすいことで、多くの熱を加えることなく基体との融着が可能となる。

【０１２１】

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、極性基含有モノマー由来の重合単位を含まないものであることが好ましい。

【０１２２】

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、シール性の観点からは、プロピレン－α－オレフィン共重合体が好ましく、プロピレン－α－オレフィン共重合体は通常、プロピレン単独重合体に比べ融点が低下するのに伴って結晶化温度も低下しているため、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。

α－オレフィンとしては、エチレン及び炭素数が３～８のα－オレフィンから選ばれる一種又は二種以上の組み合わせ等を用いることができる。

【０１２３】

また、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）には、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等が含まれていてもよい。すなわち、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等との樹脂組成物（ポリプロピレン系樹脂組成物）であってもよい。添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、ポリプロピレン系樹脂組成物に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【０１２４】

添加剤、フィラー、その他の樹脂成分としては、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０１２５】

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）が、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等を含む場合、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含む樹脂組成物が、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の特性を有していることが好ましい。

【０１２６】

ポリプロピレン系樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等を溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂と添加剤、フィラー等を溶融混練したものにその他の樹脂成分をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂とその他の樹脂成分に加え添加剤、フィラー等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０１２７】

［３．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ３）を含有するシール層（Ｉ）］

本発明の加飾フィルムの一態様として、シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ３）を含有し、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は下記要件（ａ１）を満たし、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は下記要件（ｃ１）～（ｃ３）を満たすことが好ましい。

（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超える。

（ｃ１）エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は、６５重量％以上である。

（ｃ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。

（ｃ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｃ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。

【０１２８】

本形態におけるシール層（Ｉ）は、三次元加飾熱成形の際に、樹脂成形体（基体）と接する層である。シール層（Ｉ）を設けることにより、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。

【０１２９】

｛ポリプロピレン系樹脂（Ａ）｝

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体

、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、極性基含有モノマー由来の重合単位を含まないものであることが好ましい。

【０１３０】

メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））：（ａ１）

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超えることが必要であり、好ましくは３．０ｇ／１０分以上、より好ましくは４．０ｇ／１０分以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の緩和が十分に進行し十分な接着強度を発揮することができる。ＭＦＲ（Ａ）の上限に制限はないが、１００ｇ／１０分以下であることが好ましい。前記の範囲であると、物性低下による接着強度の悪化が生じることがない。

【０１３１】

本形態において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）及びこれらを含む樹脂組成物のＭＦＲの測定は、ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。

【０１３２】

融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の融解ピーク温度（ＤＳＣ融解ピーク温度、本明細書においては「融点」と称する場合もある）（Ｔｍ（Ａ））は、１１０℃以上であることが好ましく、１１５℃以上であることがより好ましく、１２０℃以上であることがさらに好ましい。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の成形性が良好である。融解ピーク温度の上限に制限はないが、１７０℃以下であることが好ましく、前記の範囲であると、十分な接着強度を発揮することができる。

【０１３３】

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、チーグラー触媒、メタロセン触媒等により重合される樹脂であることができる。すなわち、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、チーグラー触媒系プロピレン重合体又はメタロセン触媒系プロピレン重合体であることができる。

【０１３４】

｛エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）｝

本形態のシール層（Ｉ）で用いられるエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、下記の特性（ｃ１）～（ｃ３）を有し、好ましくはさらに（ｃ４）及び／又は（ｃ５）を有するものである。

（ｃ１）エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は、６５重量％以上である。

（ｃ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。

（ｃ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｃ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。

（ｃ４）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｃ））は、３０～１３０℃である。

（ｃ５）エチレンと炭素数３～２０のα－オレフィンとのランダム共重合体である。

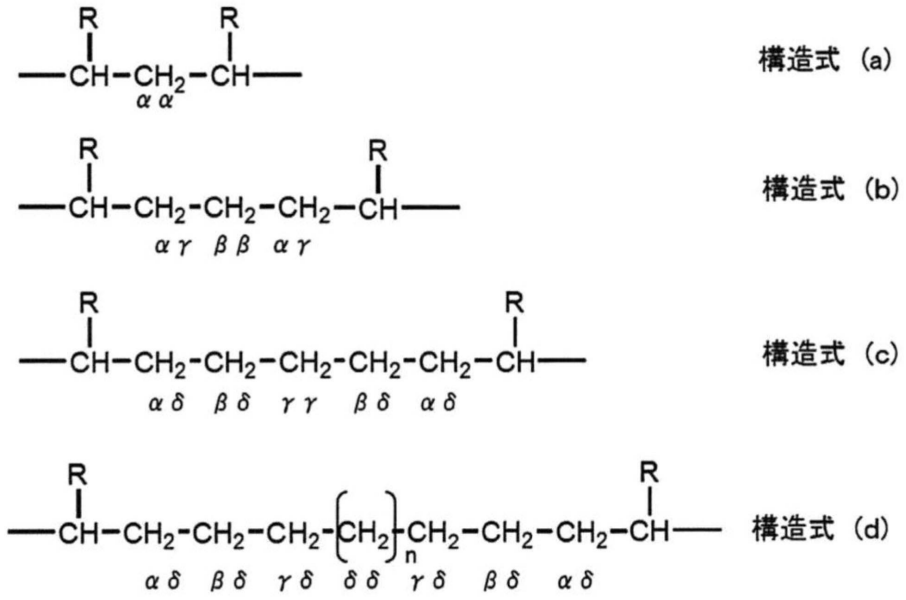
【０１３５】

エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］：（ｃ１）

本形態のエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）のエチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）全量に対して、６５重量％以上であることが好ましく、より好ましくは６８重量％以上、さらに好ましくは７０重量％以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、フィルムの加熱時間を短くすることができる。エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］の上限は特に制限されないが、９５重量％以下であることが好ましい。

【０１３６】

（エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］の算出方法）
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）のエチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定で得られる積分強度から求めることができる。
【０１３７】
（算出方法１（二元系））
初めに、二種の繰り返し単位から構成される二元系共重合体におけるエチレン含量［Ｅ（Ｃ）］の算出方法について説明する。この場合、エチレン－α－オレフィン二元系共重合体のエチレン含量は（式ｃ１－１）及び（式ｃ１－２）で求めることができる。
エチレン含量（ｍｏｌ％）＝ＩＥ×１００／（ＩＥ＋ＩＸ）・・・（式ｃ１－１）
エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］（重量％）＝［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量］×１００／［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量＋α－オレフィン含量（ｍｏｌ％）×α－オレフィンの分子量］・・・（式ｃ１－２）
【０１３８】
ここで、ＩＥ及びＩＸは、それぞれエチレン及びα－オレフィンについての積分強度であり、下記（式ｃ－２）及び（式ｃ－３）により求めることができる。
$I_E = (I_{\beta\beta} + I_{\gamma\gamma} + I_{\beta\delta} + I_{\gamma\delta} + I_{\delta\delta}) / 2 + (I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\delta}) / 4$・・・（式ｃ－２）
$I_X = I_{\alpha\alpha} + (I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\delta}) / 2$・・・（式ｃ－３）
ここで、右辺のＩの下つきの記号は、下記構造式（ａ）～（ｄ）に記載の炭素を示す。例えばααはα－オレフィン連鎖に基づくメチレン炭素を示し、$I_{\alpha\alpha}$はα－オレフィン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルの積分強度を表す。
【０１３９】
【化２】



【０１４０】
構造式（ｄ）中、ｎは１以上の奇数を表す。
【０１４１】
以下に、エチレン－α－オレフィン二元系共重合体のα－オレフィン毎に（式ｃ－２）及び（式ｃ－３）に用いる積分強度について説明する。
【０１４２】
（エチレン－プロピレン共重合体の場合）
α－オレフィンがプロピレンの場合、（式ｃ－２）及び（式ｃ－３）に以下の積分強度の値を代入し、エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］を求める。
$I_{\beta\beta} = I_{25.0-24.2}$

$I_{\gamma\gamma}=I_{30.8-30.6}$
$I_{\beta\delta}=I_{27.8-26.8}$
$I_{\gamma\delta}=I_{30.6-30.2}$
$I_{\delta\delta}=I_{30.2-28.0}$
$I_{\alpha\alpha}=I_{48.0-43.9}$
$I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta}=I_{39.0-36.2}$

【０１４３】

ここで、右辺のＩの下つき添字の数値は化学シフトの範囲を示す。例えば$I_{39.0-36.2}$は３９．０ｐｐｍと３６．２ｐｐｍの間に検出した^{13}Ｃシグナルの積分強度を示す。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンの^{13}Ｃシグナルを１．９８ｐｐｍに設定し、他の^{13}Ｃによるシグナルの化学シフトはこれを基準とする。エチレン－プロピレン共重合体と同様に、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、及びエチレン－１－オクテン共重合体についても下記する。

【０１４４】

（エチレン－１－ブテン共重合体の場合）

α－オレフィンが１－ブテンの場合、（式ｃ－２）及び（式ｃ－３）に以下の積分強度の値を代入し、エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］を求める。

$I_{\beta\beta}=I_{24.6-24.4}$
$I_{\gamma\gamma}=I_{30.9-30.7}$
$I_{\beta\delta}=I_{27.8-26.8}$
$I_{\gamma\delta}=I_{30.5-30.2}$
$I_{\delta\delta}=I_{30.2-28.0}$
$I_{\alpha\alpha}=I_{39.3-38.1}$
$I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta}=I_{34.5-33.8}$

【０１４５】

（エチレン－１－ヘキセン共重合体の場合）

α－オレフィンが１－ヘキセンの場合、（式ｃ－２）及び（式ｃ－３）に以下の積分強度の値を代入し、エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］を求める。

$I_{\beta\beta}=I_{24.5-24.4}$
$I_{\gamma\gamma}=I_{31.0-30.8}$
$I_{\beta\delta}=I_{27.5-27.0}$
$I_{\gamma\delta}=I_{30.6-30.2}$
$I_{\delta\delta}=I_{30.2-28.0}$
$I_{\alpha\alpha}=I_{40.0-39.0}$
$I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta}=I_{35.0-34.0}$

【０１４６】

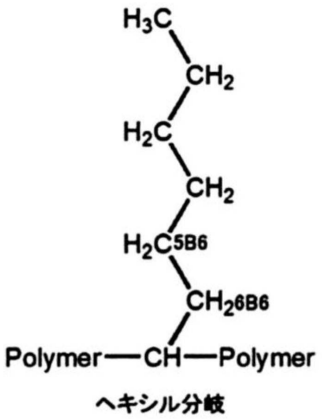
（エチレン－１－オクテン共重合体の場合）

α－オレフィンが１－オクテンの場合、βδシグナルとαγ＋αδシグナルに１－オクテンに基づくヘキシル分岐のメチレン炭素が重なる（以下の構造式の５Ｂ６及び６Ｂ６）。

$I_{\beta\delta}+I_{5B6}=I_{27.6-26.7}$
$I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta}+I_{6B6}=I_{35.0-34.0}$

【０１４７】

【化３】



ヘキシル分岐

【０１４８】

そこで、５Ｂ６及び６Ｂ６の重なりを補正したＩ$_{\beta\delta}$と、Ｉ$_{\alpha\gamma}$＋Ｉ$_{\alpha\delta}$を代用し、以下に示される積分強度を（式ｃ－２）及び（式ｃ－３）に代入し、エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］を求める。

Ｉ$_{\beta\beta}$＝Ｉ$_{24.7-24.2}$

Ｉ$_{\gamma\gamma}$＋Ｉ$_{\gamma\delta}$＋Ｉ$_{\delta\delta}$＝Ｉ$_{32.0-28.0}$

Ｉ$_{\beta\delta}$＝２／３×Ｉ$_{27.6-26.7}$

Ｉ$_{\alpha\alpha}$＝Ｉ$_{40.8-39.6}$

Ｉ$_{\alpha\gamma}$＋Ｉ$_{\alpha\delta}$＝Ｉ$_{\beta\delta}$＋２×Ｉ$_{\beta\beta}$

【０１４９】

（算出方法２（三元系））

次に、三種の繰り返し単位から構成される三元系共重合体におけるエチレン含量［Ｅ（Ｃ）］の算出方法について説明する。

例えば、エチレン－プロピレン－ブテン三元系共重合体のエチレン含量は、下記（式ｃ４－１）及び（式ｃ４－２）で求めることができる。

エチレン含量（ｍｏｌ％）＝ＩＥ×１００／（ＩＥ＋ＩＰ＋ＩＢ）・・・（式ｃ４－１）

エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］（重量％）＝［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量］×１００／［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量＋プロピレン含量（ｍｏｌ％）×プロピレンの分子量＋ブテン含量（ｍｏｌ％）×ブテンの分子量］・・・（式ｃ４－２）

ここで、ＩＥ、ＩＰ及びＩＢはそれぞれ、エチレン、プロピレン及びブテンについての積分強度であり、（式ｃ－５）、（式ｃ－６）及び（式ｃ－７）で求めることができる。

【０１５０】

Ｉ$_{E}$＝（Ｉ$_{\beta\beta}$＋Ｉ$_{\gamma\gamma}$＋Ｉ$_{\beta\delta}$＋Ｉ$_{\gamma\delta}$＋Ｉ$_{\delta\delta}$）／２＋（Ｉ$_{\alpha\gamma\,(P)}$＋Ｉ$_{\alpha\delta\,(P)}$＋Ｉ$_{\alpha\gamma\,(B)}$＋Ｉ$_{\alpha\delta\,(B)}$）／４・・・（式ｃ－５）

Ｉ$_{P}$＝１／３×〔Ｉ$_{CH3\,(P)}$＋Ｉ$_{CH\,(P)}$＋Ｉ$_{\alpha\alpha\,(PP)}$＋１／２×（Ｉ$_{\alpha\alpha\,(PB)}$＋Ｉ$_{\alpha\gamma\,(P)}$＋Ｉ$_{\alpha\delta\,(P)}$）〕・・・（式ｃ－６）

Ｉ$_{B}$＝１／４×〔（Ｉ$_{CH3\,(B)}$＋Ｉ$_{CH\,(B)}$＋Ｉ$_{2B2}$＋Ｉ$_{\alpha\alpha\,(BB)}$）＋１／２×（Ｉ$_{\alpha\alpha\,(PB)}$＋Ｉ$_{\alpha\gamma\,(B)}$＋Ｉ$_{\alpha\delta\,(B)}$）〕・・・（式ｃ－７）

【０１５１】

ここで、添え字の（Ｐ）は、プロピレン由来のメチル基分岐に基づくシグナルであることを意味し、同様に（Ｂ）はブテン由来のエチル基分岐に基づくシグナルであることを意味する。

また、ααＰＰは、プロピレン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルを意味し、同様にααＢＢはブテン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルを、ααＰＢはプロピレン－ブテン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルを意味する。

【０１５２】

ここで、γγシグナルは、プロピレン－プロピレン－エチレンと並んだ中心のプロピレンのメチン炭素ＣＨ（ＰＰＥ）のシグナルの裾と重なるため、γγのシグナルを分離することは困難である。

γγシグナルはエチレン連鎖が２個の構造式（ｃ）で現れ、エチレン由来のγγの積分強度と構造式（ｃ）のβδの積分強度には（式ｃ－８）が成り立つ。

$I_{\beta\delta}$（構造式（ｃ））＝２×$I_{\gamma\gamma}$・・・（式ｃ－８）

【０１５３】

また、βδは、エチレン連鎖が３個以上の構造式（ｄ）で現れ、構造式（ｄ）のβδの積分強度はγδの積分強度と等しく（式ｃ－９）が成り立つ。

$I_{\beta\delta}$（構造式（ｄ））＝$I_{\gamma\delta}$・・・（式ｃ－９）

よって、構造式（ｃ）と構造式（ｄ）に基づくβδは（式ｃ－１０）で求まる。

$I_{\beta\delta}$＝$I_{\beta\delta}$（構造式（ｃ））＋$I_{\beta\delta}$（構造式（ｄ））＝２×$I_{\gamma\gamma}$＋$I_{\gamma\delta}$・・・（式ｃ－１０）

すなわち、

$I_{\gamma\gamma}$＝（$I_{\beta\delta}$－$I_{\gamma\delta}$）／２・・・（式ｃ－１０’）

【０１５４】

よって、（式ｃ－１０’）を（式ｃ－５）に代入すると、ＩＥは（式ｃ－１１）に置き換えることができる。

I_E＝（$I_{\beta\beta}$＋$I_{\delta\delta}$）／２＋（$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＋$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$＋３×$I_{\beta\delta}$＋$I_{\gamma\delta}$）／４・・・（式ｃ－１１）

ここで、βδシグナルは１－ブテンに基づくエチル分岐の重なりを補正し、（式ｃ－１２）となる。

$I_{\beta\delta}$＝$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＋$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$－２×$I_{\beta\beta}$・・・（式ｃ－１２）

【０１５５】

（式ｃ－１１）及び（式ｃ－１２）より、ＩＥは（式ｃ－１３）となる。

I_E＝$I_{\delta\delta}$／２＋$I_{\gamma\delta}$／４－$I_{\beta\beta}$＋$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＋$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$・・・（式ｃ－１３）

（式ｃ－１３）、（式ｃ－６）及び（式ｃ－７）に以下を代入し、エチレン含量を求める。

$I_{\beta\beta}$＝$I_{25.2-23.8}$

$I_{\gamma\delta}$＝$I_{30.4-30.2}$

$I_{\delta\delta}$＝$I_{30.2-29.8}$

$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＝$I_{39.5-37.3}$

$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$＝$I_{34.6-33.9}$

$I_{CH3(P)}$＝$I_{22.6-19.0}$

$I_{CH(P)}$＝$I_{29.5-27.6}$＋$I_{31.2-30.4}$＋$I_{33.4-32.8}$

$I_{\alpha\alpha(PP)}$＝$I_{48.0-45.0}$

$I_{CH3(B)}$＝$I_{11.4-10.0}$

$I_{CH(B)}$＝$I_{35.5-34.7}$＋$I_{37.4-36.8}$＋$I_{39.7-39.6}$

$I_{\alpha\alpha(BB)}$＝$I_{40.3-40.0}$

$I_{\alpha\alpha(PB)}$＝$I_{44.2-42.0}$

I_{2B2}＝$I_{26.7-26.4}$

【０１５６】

なお、各シグナルの帰属は、次の５つの文献を参照した。

Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．１０，ＮＯ．４，１９７７、
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．３６，Ｎｏ．１１，２００３、
Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｖｏｌ．７６，Ｎｏ．１９，２００４、
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，２００１，３４，４７５７－４７６７、
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．２５，Ｎｏ．１，１９９２。

【０１５７】
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体のα－オレフィンが、上述以外の場合であっても、各シグナルの帰属を行い上述の場合と同様にエチレン含量［Ｅ（Ｃ）］を求めることができる。
【０１５８】
密度：（ｃ２）
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）の密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、より好ましくは０．８５５～０．９００ｇ／ｃｍ^3、さらに好ましくは０．８６０～０．８９０ｇ／ｃｍ^{3}である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、さらにフィルム成形性も良好である。
【０１５９】
メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｃ））：（ｃ３）
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｃ））は、０．１～１００ｇ／１０分であることが好ましく、より好ましくは０．５～５０ｇ／１０分、さらに好ましくは１～３０ｇ／１０分である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形の成形時間を短縮しても良好な接着性が発現する。
【０１６０】
融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｃ））：（ｃ４）
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）の融解温度ピーク（ＤＳＣ融解ピーク温度）（Ｔｍ（Ｃ））は、３０～１３０℃であることが好ましく、より好ましくは３５～１２０℃、さらに好ましくは４０～１１０℃である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮することができる。
【０１６１】
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）の種類：（ｃ５）
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、エチレンと炭素数３～２０のα－オレフィンとの共重合体であることが好ましい。上記炭素数３～２０のα－オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－エイコセン等が挙げられる。これらの中では、特にプロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテンが好ましく用いられる。
【０１６２】
このようなエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、触媒存在下、各モノマーを共重合することにより製造される。具体的には、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、オレフィンの重合触媒として、チーグラー触媒、フィリップス触媒、メタロセン触媒等の触媒を使用して、気相法、溶液法、高圧法、スラリー法等のプロセスで、エチレンと、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン等のα－オレフィンとを共重合させて、製造することができる。
【０１６３】
また、本形態のシール層（Ｉ）に用いるエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、１種又は２種以上組み合わせて使用することができる。
このようなエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）の市販品として、日本ポリエチレン（株）製のカーネルシリーズ、三井化学（株）製のタフマーＰシリーズ、タフマーＡシリーズ、デュポンダウ社製エンゲージＥＧシリーズ等が挙げられる。
【０１６４】
｛樹脂組成物（Ｘ３）｝
シール層（Ｉ）を構成する樹脂組成物（Ｘ３）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及びエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）を主成分として含むものであり、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との混合物又

は溶融混練物であってもよく、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との逐次重合物であってもよい。

【０１６５】

シール層（Ｉ）を構成する樹脂組成物（Ｘ３）において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及びエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）の重量比（（Ａ）：（Ｃ））は、９７：３～５：９５の範囲で選択されることが好ましく、より好ましくは９５：５～１０：９０、さらに好ましくは９３：７～２０：８０である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、フィルムの加熱時間を短くすることができる上、シール層（Ｉ）と層（ＩＩ）の接着性が良好である。

【０１６６】

樹脂組成物（Ｘ３）には、本発明の効果を損なわない限り、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等が含まれていてもよい。ただし、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、樹脂組成物（Ｘ３）に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【０１６７】

添加剤、フィラー、その他の樹脂成分としては、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０１６８】

樹脂組成物（Ｘ３）の製造方法は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）と、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等とを溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等を溶融混練したものに、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）をエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）に加え添加剤、フィラー、その他の樹脂組成物等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０１６９】

［４．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ４）を含有するシール層（Ｉ）］

本発明の加飾フィルムの一態様として、シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ４）を含有し、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は下記要件（ａ１）を満たし、熱可塑性エラストマー（Ｄ）は下記要件（ｄ１）～（ｄ４）を満たすことが好ましい。

（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超える。

（ｄ１）プロピレン及びブテンのうちの少なくとも１つを主成分とする熱可塑性エラストマーである。

（ｄ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。

（ｄ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｄ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。

（ｄ４）引張弾性率がポリプロピレン系樹脂（Ａ）よりも小さい。

【０１７０】

本形態におけるシール層（Ｉ）は、三次元加飾熱成形の際に、樹脂成形体（基体）と接する層である。シール層（Ｉ）を設けることにより、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。

【０１７１】

｛ポリプロピレン系樹脂（Ａ）｝

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体

、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、極性基含有モノマー由来の重合単位を含まないものであることが好ましい。

【０１７２】

メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））：（ａ１）

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超えることが必要であり、好ましくは３．０ｇ／１０分以上、より好ましくは４．０ｇ／１０分以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の緩和が十分に進行し十分な接着強度を発揮することができる。ＭＦＲ（Ａ）の上限に制限はないが、１００ｇ／１０分以下であることが好ましい。前記の範囲であると、物性低下による接着強度の悪化が生じることがない。

【０１７３】

本形態において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）、熱可塑性エラストマー（Ｄ）及びこれらを含む樹脂組成物のＭＦＲの測定は、ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。

【０１７４】

融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））

ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の融解ピーク温度（ＤＳＣ融解ピーク温度、本明細書においては「融点」と称する場合もある）（Ｔｍ（Ａ））は、１１０℃以上であることが好ましく、１１５℃以上であることがより好ましく、１２０℃以上であることがさらに好ましい。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の成形性が良好である。融解ピーク温度の上限に制限はないが、１７０℃以下であることが好ましく、前記の範囲であると、十分な接着強度を発揮することができる。

【０１７５】

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、チーグラー触媒、メタロセン触媒等により重合される樹脂であることができる。すなわち、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、チーグラー触媒系プロピレン重合体又はメタロセン触媒系プロピレン重合体であることができる。

【０１７６】

｛熱可塑性エラストマー（Ｄ）｝

本形態のシール層（Ｉ）で用いられる熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、下記の特性（ｄ１）～（ｄ４）を有し、好ましくはさらに（ｄ５）及び／又は（ｄ６）を有するものである。

（ｄ１）プロピレン及びブテンのうちの少なくとも１つを主成分とする熱可塑性エラストマーである。

（ｄ２）密度は、０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}である。

（ｄ３）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｄ））は、０．１～１００ｇ／１０分である。

（ｄ４）引張弾性率がポリプロピレン系樹脂（Ａ）よりも小さい。

（ｄ５）融解ピーク温度（Ｔｍ）（Ｄ）は、３０～１７０℃である。

（ｄ６）エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］は、５０重量％未満である。

【０１７７】

組成：（ｄ１）

本形態のシール層（Ｉ）で用いられる熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、プロピレン及び／又はブテンを主成分とする熱可塑性エラストマーである。ここで、「プロピレン及び／又はブテンを主成分とする熱可塑性エラストマー」とは、（ｉ）プロピレンを主成分とする熱可塑性エラストマー、（ｉｉ）ブテンを主成分とする熱可塑性エラストマー、及び（ｉｉｉ）プロピレンとブテンを合計した成分を主成分とする熱可塑性エラストマーを包含

する。なお、本明細書において、単位「ｗｔ％」は、重量％を意味する。
【０１７８】
熱可塑性エラストマー（Ｄ）中のプロピレン又はブテンの含有量については特に制限はないが、好ましくは３０重量％以上、より好ましくは４０重量％以上、さらに好ましくは５０重量％以上である。例えば、熱可塑性エラストマー（Ｄ）は３５重量％を超えてプロピレン又はブテンを含有することができる。
また、熱可塑性エラストマー（Ｄ）はプロピレン及びブテンを両方含んでもよく、その場合は、プロピレンとブテンを合計した成分が熱可塑性エラストマー（Ｄ）の主成分となり、プロピレンとブテンの含有量の合計は好ましくは３０重量％以上、より好ましくは４０重量％以上、さらに好ましくは５０重量％以上である。プロピレン及びブテンの両方が含まれる場合は、例えば、熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、プロピレン及びブテンを合計して３５重量％を超えて含有することができる。なお、熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、プロピレン又はブテンの単独の成分とすることもできる。
【０１７９】
前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、フィルムの加熱時間を短くすることができる。
【０１８０】
密度：（ｄ２）
熱可塑性エラストマー（Ｄ）の密度は０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、より好ましくは０．８５５～０．９４０ｇ／ｃｍ^3、さらに好ましくは０．８６０～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、さらにフィルム成形性も良好になる。
【０１８１】
メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｄ））：（ｄ３）
熱可塑性エラストマー（Ｄ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｄ））は、０．１～１００ｇ／１０分であることが好ましく、より好ましくは０．５～５０ｇ／１０分、さらに好ましくは１．０～３０ｇ／１０分である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮する。
【０１８２】
引張弾性率：（ｄ４）
熱可塑性エラストマー（Ｄ）の引張弾性率は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の引張弾性率よりも小さいことが好ましい。より好ましくは、熱可塑性エラストマー（Ｄ）の引張弾性率は５００ＭＰａ以下、さらに好ましくは４５０ＭＰａ以下である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮することができる。
【０１８３】
融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｄ））：（ｄ５）
熱可塑性エラストマー（Ｄ）の融解温度ピーク（ＤＳＣ融解ピーク温度）（Ｔｍ（Ｄ））は、３０～１７０℃であることが好ましく、より好ましくは３５～１６８℃、さらに好ましくは４０～１６５℃以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮することができる。
【０１８４】
エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］：（ｄ６）
本形態の熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、上述特性（ｄ１）～（ｄ４）を満たせば、適宜、選択して使用することができるが、エチレン含量が５０重量％未満であるプロピレン－エチレン共重合体、エチレン含量が５０重量％未満であるブテン－エチレン共重合体、エチレン含量が５０重量％未満であるプロピレン－エチレン－ブテン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体、又はブテン単独重合体であることが好ましい。
【０１８５】
上記プロピレン－エチレン共重合体、ブテン－エチレン共重合体又はプロピレン－エチレン－ブテン共重合体のエチレン含量［Ｅ（Ｄ）］は、より好ましくは４５重量％以下、

さらに好ましくは４０重量％以下であり、前記範囲であると三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮することができる。

【０１８６】

（エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］の算出方法）

熱可塑性エラストマー（Ｄ）がエチレンを含むエラストマーの場合、熱可塑性エラストマー（Ｄ）のエチレン含量［Ｅ（Ｄ）］は^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定で得られた積分強度から求めることができる。

【０１８７】

（算出方法１（二元系））

二種類の繰り返し単位から構成される二元系のエラストマー（プロピレン－エチレン共重合体又はブテン－エチレン共重合体等）におけるエチレン含量［Ｅ（Ｄ）］について説明する。エチレン－α－オレフィン二元系エラストマーのエチレン含量は（式ｄ１－１）及び（式ｄ１－２）で求めることができる。

エチレン含量（ｍｏｌ％）＝ＩＥ×１００／（ＩＥ＋ＩＸ）・・・（式ｄ１－１）

エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］（重量％）＝［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量］×１００／［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量＋α－オレフィン含量（ｍｏｌ％）×α－オレフィンの分子量］・・・（式ｄ１－２）

【０１８８】

ここで、ＩＥ及びＩＸは、それぞれエチレン及びα－オレフィンについての積分強度であり、下記（式ｄ－２）及び（式ｄ－３）により求めることができる。

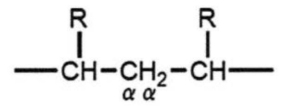
$I_{E}=(I_{\beta\beta}+I_{\gamma\gamma}+I_{\beta\delta}+I_{\gamma\delta}+I_{\delta\delta})/2+(I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta})/4$・・・（式ｄ－２）

$I_{X}=I_{\alpha\alpha}+(I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta})/2$・・・（式ｄ－３）

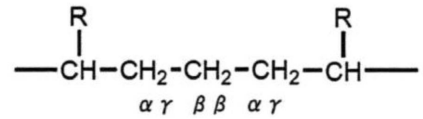
ここで、右辺のＩの下つきの記号は、下記構造式（ａ）～（ｄ）に記載の炭素を示す。例えばααはα－オレフィン連鎖に基づくメチレン炭素を示し、$I_{\alpha\alpha}$はα－オレフィン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルの積分強度を表す。

【０１８９】

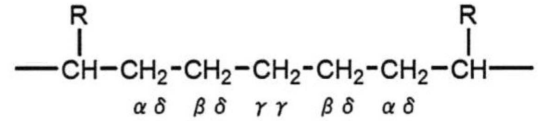
【化４】



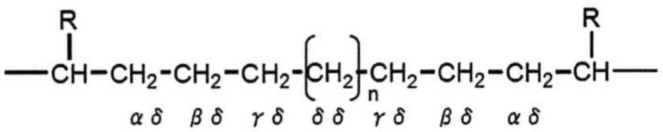
構造式（a）



構造式（b）



構造式（c）



構造式（d）

【０１９０】

構造式（ｄ）中、ｎは１以上の奇数を表す。

【０１９１】

以下に、（式ｄ－２）及び（式ｄ－３）に用いる積分強度について記載する。

プロピレン－エチレン共重合体であれば、（式ｄ－２）及び（式ｄ－３）に以下の積分強度を代入し、エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］を求める。

$I_{\beta\beta}=I_{25.0-24.2}$
$I_{\gamma\gamma}=I_{30.8-30.6}$
$I_{\beta\delta}=I_{27.8-26.8}$
$I_{\gamma\delta}=I_{30.6-30.2}$
$I_{\delta\delta}=I_{30.2-28.0}$
$I_{\alpha\alpha}=I_{48.0-43.9}$
$I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta}=I_{39.0-36.2}$

【０１９２】

ここで、Ｉは積分強度を、右辺のＩの下つき添字の数値は化学シフトの範囲を示す。例えば$I_{39.0-36.2}$は３９．０ｐｐｍと３６．２ｐｐｍの間に検出した^{13}Ｃシグナルの積分強度を示す。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンの^{13}Ｃシグナルを１．９８ｐｐｍに設定し、他の^{13}Ｃによるシグナルの化学シフトはこれを基準とした。

ブテン－エチレン共重合体であれば、（式ｄ－２）及び（式ｄ－３）に以下の積分強度の値を代入し、エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］を求める。

$I_{\beta\beta}=I_{24.6-24.4}$
$I_{\gamma\gamma}=I_{30.9-30.7}$
$I_{\beta\delta}=I_{27.8-26.8}$
$I_{\gamma\delta}=I_{30.5-30.2}$
$I_{\delta\delta}=I_{30.2-28.0}$
$I_{\alpha\alpha}=I_{39.3-38.1}$
$I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\delta}=I_{34.5-33.8}$

【０１９３】

（算出方法２（三元系））

次に、三種の繰り返し単位から構成される三元系エラストマーにおけるエチレン含量［Ｅ（Ｄ）］について説明する。プロピレン－エチレン－ブテン三元系エラストマーのエチレン含量は、下記（式ｄ４－１）及び（式ｄ４－２）で求めることができる。

エチレン含量（ｍｏｌ％）＝ＩＥ×１００／（ＩＥ＋ＩＰ＋ＩＢ）・・・（式ｄ４－１）

エチレン含量［Ｅ（Ｄ）］（重量％）＝［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量］×１００／［エチレン含量（ｍｏｌ％）×エチレンの分子量＋プロピレン含量（ｍｏｌ％）×プロピレンの分子量＋ブテン含量（ｍｏｌ％）×ブテンの分子量］・・・（式ｄ４－２）

ここで、ＩＥ、ＩＰ及びＩＢはそれぞれ、エチレン、プロピレン及びブテンについての積分強度であり、（式ｄ－５）、（式ｄ－６）及び（式ｄ－７）で求めることができる。

【０１９４】

$I_E=(I_{\beta\beta}+I_{\gamma\gamma}+I_{\beta\delta}+I_{\gamma\delta}+I_{\delta\delta})/2+(I_{\alpha\gamma(P)}+I_{\alpha\delta(P)}+I_{\alpha\gamma(B)}+I_{\alpha\delta(B)})/4$・・・（式ｄ－５）

$I_P=1/3\times\{I_{CH3(P)}+I_{CH(P)}+I_{\alpha\alpha(PP)}+1/2\times(I_{\alpha\alpha(PB)}+I_{\alpha\gamma(P)}+I_{\alpha\delta(P)})\}$・・・（式ｄ－６）

$I_B=1/4\times\{(I_{CH3(B)}+I_{CH(B)}+I_{2B2}+I_{\alpha\alpha(BB)})+1/2\times(I_{\alpha\alpha(PB)}+I_{\alpha\gamma(B)}+I_{\alpha\delta(B)})\}$・・・（式ｄ－７）

【０１９５】

ここで、添え字の（Ｐ）は、プロピレン由来のメチル基分岐に基づくシグナルであることを意味し、同様に（Ｂ）はブテン由来のエチル基分岐に基づくシグナルであることを意味する。

また、ααＰＰは、プロピレン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルを意味し、同様にααＢＢはブテン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルを、ααＰＢはプロピレン－ブテン連鎖に基づくメチレン炭素のシグナルを意味する。

【０１９６】

ここで、γγシグナルは、プロピレン－プロピレン－エチレンと並んだ中心のプロピレ

ンのメチン炭素ＣＨ（ＰＰＥ）のシグナルの裾と重なるため、γγのシグナルを分離することは困難である。
　γγシグナルはエチレン連鎖が２個の構造式（ｃ）で現れ、エチレン由来のγγの積分強度と構造式（ｃ）のβδの積分強度には（式ｄ－８）が成り立つ。
　$I_{\beta\delta}$（構造式（ｃ））＝２×$I_{\gamma\gamma}$・・・（式ｄ－８）
【０１９７】
　また、βδは、エチレン連鎖が３個以上の構造式（ｄ）で現れ、構造式（ｄ）のβδの積分強度はγδの積分強度と等しく（式ｄ－９）が成り立つ。
　$I_{\beta\delta}$（構造式（ｄ））＝$I_{\gamma\delta}$　・・・（式ｄ－９）
　よって、構造式（ｃ）と構造式（ｄ）に基づくβδは（式ｄ－１０）で求まる。
　$I_{\beta\delta}$＝$I_{\beta\delta}$（構造式（ｃ））＋$I_{\beta\delta}$（構造式（ｄ））＝２×$I_{\gamma\gamma}$＋$I_{\gamma\delta}$・・・（式ｄ－１０）
　すなわち、
　$I_{\gamma\gamma}$＝（$I_{\beta\delta}$－$I_{\gamma\delta}$）／２・・・（式ｄ－１０’）
【０１９８】
　よって、（式ｄ－１０’）を（式ｄ－５）に代入すると、ＩＥは（式ｄ－１１）に置き換えることができる。
　ＩＥ＝（$I_{\beta\beta}$＋$I_{\delta\delta}$）／２＋（$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＋$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$＋３×$I_{\beta\delta}$＋$I_{\gamma\delta}$）／４・・・（式ｄ－１１）
　ここで、βδシグナルは１－ブテンに基づくエチル分岐の重なりを補正し、（式ｄ－１２）となる。
　$I_{\beta\delta}$＝$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＋$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$－２×$I_{\beta\beta}$・・・（式ｄ－１２）
【０１９９】
　（式ｄ－１１）及び（式ｄ－１２）より、ＩＥは（式ｄ－１３）となる。
　ＩＥ＝$I_{\delta\delta}$／２＋$I_{\gamma\delta}$／４－$I_{\beta\beta}$＋$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＋$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$　・・・（式ｄ－１３）
　（式ｄ－１３）、（式ｄ－６）及び（式ｄ－７）に以下を代入し、エチレン含量を求める。
　$I_{\beta\beta}$＝$I_{25.2-23.8}$
　$I_{\gamma\delta}$＝$I_{30.4-30.2}$
　$I_{\delta\delta}$＝$I_{30.2-29.8}$
　$I_{\alpha\gamma(P)}$＋$I_{\alpha\delta(P)}$＝$I_{39.5-37.3}$
　$I_{\alpha\gamma(B)}$＋$I_{\alpha\delta(B)}$＝$I_{34.6-33.9}$
　$I_{CH3(P)}$＝$I_{22.6-19.0}$
　$I_{CH(P)}$＝$I_{29.5-27.6}$＋$I_{31.2-30.4}$＋$I_{33.4-32.8}$
　$I_{\alpha\alpha(PP)}$＝$I_{48.0-45.0}$
　$I_{CH3(B)}$＝$I_{11.4-10.0}$
　$I_{CH(B)}$＝$I_{35.5-34.7}$＋$I_{37.4-36.8}$＋$I_{39.7-39.6}$
　$I_{\alpha\alpha(BB)}$＝$I_{40.3-40.0}$
　$I_{\alpha\alpha(PB)}$＝$I_{44.2-42.0}$
　I_{2B2}＝$I_{26.7-26.4}$
【０２００】
　なお、各シグナルの帰属は、次の５つの文献を参照した；
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．１０，Ｎｏ．４，１９７７、
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．３６，Ｎｏ．１１，２００３、
Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｖｏｌ．７６，Ｎｏ．１９，２００４、
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，２００１，３４，４７５７－４７６７、
Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．２５，Ｎｏ．１，１９９２
【０２０１】

また、熱可塑性エラストマー（Ｄ）は本発明の効果を損なわない限り、プロピレンとブテン以外のα－オレフィンとの共重合体であってもよい。α－オレフィンとしては、具体的にはエチレン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－エイコセン等が挙げられる。これらのα－オレフィンは、単独で又は組み合せて用いることができる。これらの中では、特に１－ヘキセン、１－オクテンが好ましく用いられる。

【０２０２】

このような熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、触媒存在下、各モノマーを共重合することにより製造される。具体的には、熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、オレフィンの重合触媒として、チーグラー触媒、フィリップス触媒、メタロセン触媒等の触媒を使用して、気相法、溶液法、高圧法、スラリー法等のプロセスで、プロピレン、１－ブテン、エチレン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン等のα－オレフィンを共重合させて、製造することができる。

【０２０３】

また、本形態のシール層（Ｉ）に用いる熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、１種又は２種以上組み合わせて使用することができる。

このような熱可塑性エラストマー（Ｄ）は、市販品として、三井化学（株）製のタフマーＸＭシリーズ、タフマーＢＬシリーズ、タフマーＰＮシリーズや、エクソンモービルケミカル社製のＶＩＳＴＡＭＡＸＸシリーズ等を挙げることができる。

【０２０４】

｛樹脂組成物（Ｘ４）｝

シール層（Ｉ）を構成する樹脂組成物（Ｘ４）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性エラストマー（Ｄ）を主成分として含む。前記樹脂組成物（Ｘ４）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との混合物又は溶融混練物であってもよいし、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との逐次重合物であってもよい。

【０２０５】

シール層（Ｉ）を構成する樹脂組成物（Ｘ４）において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性エラストマー（Ｄ）の重量比（（Ａ）：（Ｄ））は、９７：３～５：９５の範囲で選択されることが好ましく、より好ましくは９５：５～１０：９０、さらに好ましくは９３：７～２０：８０である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、フィルムの加熱時間を短くすることができる上、シール層（Ｉ）と層（ＩＩ）の接着性が良好になる。

【０２０６】

樹脂組成物（Ｘ４）には、本発明の効果を損なわない限り、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等が含まれていてもよい。ただし、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、樹脂組成物（Ｘ４）に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【０２０７】

添加剤、フィラー、その他の樹脂成分としては、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０２０８】

樹脂組成物（Ｘ４）の製造方法は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と、熱可塑性エラストマー（Ｄ）と、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等とを溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と添加剤、フィラーその他の樹脂成分等を溶融混練したものに、熱可塑性エラストマー（Ｄ）をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を熱可塑性エラストマー（Ｄ）に加え添加剤、フィラー、その他の樹脂組成物等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０２０９】
［５．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｅ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ５）を含有するシール層（Ｉ）］
本発明の加飾フィルムの一態様として、シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｅ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ５）を含有し、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は下記要件（ａ１）を満たし、熱可塑性樹脂（Ｅ）は下記要件（ｅ１）を満たし、樹脂組成物（Ｘ５）は下記要件（ｘ１）を満たすことが好ましい。
（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超える。
（ｅ１）脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のうちの少なくとも１つを含有する。
（ｘ１）示差熱走査型熱量計（ＤＳＣ）で求めた等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））（秒）が、以下の式（ｘ－１）を満たす。
ｔ（Ｘ５）≧１．５×ｔ（Ａ）・・・式（ｘ－１）
（式中、ｔ（Ａ）はポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定したポリプロピレン系樹脂（Ａ）の等温結晶化時間（秒）を表し、ｔ（Ｘ５）はポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定した樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間（秒）である。）
【０２１０】
本形態におけるシール層（Ｉ）は、三次元加飾熱成形の際に、樹脂成形体（基体）と接する層である。シール層（Ｉ）を設けることにより、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。
【０２１１】
｛ポリプロピレン系樹脂（Ａ）｝
本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、極性基含有モノマー由来の重合単位を含まないものであることが好ましい。
【０２１２】
メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））：（ａ１）
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ａ））は、２．０ｇ／１０分を超えることが必要であり、好ましくは３．０ｇ／１０分以上、より好ましくは４．０ｇ／１０分以上である。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の緩和が十分に進行し十分な接着強度を発揮することができる。ＭＦＲ（Ａ）の上限に制限はないが、１００ｇ／１０分以下であることが好ましい。前記の範囲であると、物性低下による接着強度の悪化が生じることがない。
【０２１３】
本形態において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）、熱可塑性樹脂（Ｅ）及びこれらを含む樹脂組成物のＭＦＲの測定は、ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。
【０２１４】
融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））
ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の融解ピーク温度（ＤＳＣ融解ピーク温度、本明細書においては「融点」と称する場合もある）（Ｔｍ（Ａ））は、１１０℃以上であることが好ましく、１１５℃以上であることがより好ましく、１２０℃以上であることがさらに好ましい。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の成形性が良好である。融解ピーク温度の

上限に制限はないが、１７０℃以下であることが好ましく、前記の範囲であると、十分な接着強度を発揮することができる。

【０２１５】

本形態におけるポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、チーグラー触媒、メタロセン触媒等により重合される樹脂であることができる。すなわち、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）は、チーグラー触媒系プロピレン重合体又はメタロセン触媒系プロピレン重合体であることができる。

【０２１６】

{熱可塑性樹脂（Ｅ）}

本形態のシール層（Ｉ）で用いられる熱可塑性樹脂（Ｅ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）に含有させることによって、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化を遅らせる機能を有する成分である。ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化速度を遅らせることによって、加飾成形の際には、シール層（Ｉ）と基体表面とが熱融着する前に、シール層（Ｉ）の樹脂が結晶化（固化）して接着力が低下することを防ぐことができる。結果として、加飾フィルムの加熱時間が短くても強い接着力を発現する。このポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化を遅らせる効果については、後述する樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間で評価した。

【０２１７】

（ｅ１）樹脂組成

本形態における熱可塑性樹脂（Ｅ）は、脂環式炭化水素基及び／又は芳香族炭化水素基を含有することが好ましい。熱可塑性樹脂（Ｅ）が前記特徴を有することによって、前記ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と混合した際に、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化を遅らせる効果が発現し、基体との接着力が向上する。

【０２１８】

具体的には、脂環式炭化水素基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、及びそれらの置換基誘導体、縮合環化体、架橋構造体等が挙げられ、とりわけシクロペンチル基、シクロヘキシル基を含有していることが好ましい。

芳香族炭化水素基としてはフェニル基、メチルフェニル基、ビフェニル基、インデニル基、フルオレニル基及びそれらの置換基誘導体や縮合環化体等が挙げられ、とりわけフェニル基、ビフェニル基、インデニル基を含有していることが好ましい。また、脂環式炭化水素基は、樹脂中に含まれる芳香族炭化水素基を水添することによって得られるものであってもよい。

【０２１９】

なお、熱可塑性樹脂（Ｅ）としては、上述要件（ｅ１）を満たせば適宜、選択して使用することができるが、スチレン系エラストマー又は脂環族系炭化水素樹脂が、特に好適に用いることができ、両方が含まれていてもよい。

【０２２０】

スチレン系エラストマーとしては、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体エラストマー（ＳＢＳ）、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体エラストマー（ＳＩＳ）、スチレン－エチレン・ブチレン共重合体エラストマー（ＳＥＢ）、スチレン－エチレン・プロピレン共重合体エラストマー（ＳＥＰ）、スチレン－エチレン・ブチレン－スチレン共重合体エラストマー（ＳＥＢＳ）、スチレン－エチレン・ブチレン－エチレン共重合体エラストマー（ＳＥＢＣ）、水添スチレン・ブタジエンエラストマー（ＨＳＢＲ）、スチレン－エチレン・プロピレン－スチレン共重合体エラストマー（ＳＥＰＳ）、スチレン－エチレン・エチレン・プロピレン－スチレン共重合体エラストマー（ＳＥＥＰＳ）、スチレン－ブタジエン・ブチレン－スチレン共重合体エラストマー（ＳＢＢＳ）等が例示でき、水添されているものが特に好適に用いることができる。

市販品として、ＪＳＲ（株）製のダイナロンシリーズ、クレイトンポリマージャパン（株）製のクレイトンＧシリーズ、旭化成（株）製のタフテックシリーズ等が挙げられる。

【０２２１】
脂環族系炭化水素樹脂としては例えば、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン等のジシクロペンタジエン誘導体の１種又は２種以上の混合物を主原料として重合して得られる炭化水素樹脂、水素化クマロン・インデン樹脂、水素化Ｃ９系石油樹脂、水素化Ｃ５系石油樹脂、Ｃ５／Ｃ９共重合系石油樹脂、水素化テルペン樹脂、水素化ロジン樹脂等が挙げられ、そして、市販の製品を使用することができ、具体的には、荒川化学（株）製のアルコンシリーズ等を挙げることができる。
【０２２２】
{樹脂組成物（Ｘ５）}
シール層（Ｉ）を構成する樹脂組成物（Ｘ５）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｅ）を主成分として含むものであり、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｅ）との混合物であってもよく、溶融混練物であってもよい。
【０２２３】
シール層（Ｉ）を構成する樹脂組成物（Ｘ５）において、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｅ）の重量比（（Ａ）：（Ｅ））は、９７：３～５：９５の範囲で選択されることが好ましく、より好ましくは９５：５～１０：９０、さらに好ましくは９３：７～２０：８０である。ここで、複数の種類のポリプロピレン系樹脂（Ａ）又は熱可塑性樹脂（Ｅ）が含まれていても良く、例えば熱可塑性樹脂（Ｅ１）と熱可塑性樹脂（Ｅ２）を含む場合は、前記熱可塑性樹脂（Ｅ１）と熱可塑性樹脂（Ｅ２）の合計を熱可塑性樹脂（Ｅ）の重量とする。前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時に十分な接着強度を発揮し、フィルムの加熱時間を短くすることができる。
【０２２４】
等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））：（ｘ１）
樹脂組成物（Ｘ５）は、示差熱走査型熱量計（ＤＳＣ）で求めた等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））（秒）が、以下の関係式（ｘ－１）を満たすことが好ましく、より好ましくは関係式（ｘ－２）、さらに好ましくは関係式（ｘ－３）を満たす。

ｔ（Ｘ５）≧１．５×ｔ（Ａ）・・・式（ｘ－１）
ｔ（Ｘ５）≧２．０×ｔ（Ａ）・・・式（ｘ－２）
ｔ（Ｘ５）≧２．５×ｔ（Ａ）・・・式（ｘ－３）

（式中、ｔ（Ａ）はポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定したポリプロピレン系樹脂（Ａ）の等温結晶化時間（秒）を表し、ｔ（Ｘ５）はポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度よりも１０℃高い温度で測定した樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間（秒）である。）
【０２２５】
樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））が前記範囲であると、加飾成形の際に、加飾フィルムのシール層（Ｉ）と基体表面とが熱融着するまでの時間を稼ぐことができ、高い接着力が発現する。
等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））の上限については特に制限はないが、３０×ｔ（Ａ）≧ｔ（Ｘ５）の関係式を満たすとフィルムの成形性が良好である。
【０２２６】
（示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による等温結晶化時間の測定）
本形態での等温結晶化時間とは、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定した値であり、ＪＩＳ－Ｋ７１２１：２０１２年「プラスチックの転移温度測定方法」に準拠する。
【０２２７】
具体的には、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）のサンプル５ｍｇをアルミニウム製ホルダーに入れ窒素雰囲気下で１０℃／ｍｉｎの速度で４０℃から２００℃まで昇温する。２００℃で１０分間保持した後、４０℃まで１０℃／分の冷却速度で結晶化させ、このときのＤＳＣ曲線から結晶化開始温度を測定・算出する。
【０２２８】
次に、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）又は樹脂組成物（Ｘ５）のサンプル５ｍｇをアルミ

ニウム製ホルダーに入れ窒素雰囲気下で１０℃／ｍｉｎの速度で４０℃から２００℃まで昇温し、１０分間保持し試料を融解させる。続いて、前述した方法で求めたポリプロピレン系樹脂（Ａ）の結晶化開始温度より１０℃高い温度（以下「測定温度」ということがある。）まで４０℃／ｍｉｎの速度で冷却し、その後測定温度に保ち、試料が結晶化し発熱する挙動を測定する。試料の温度が測定温度に達した時から、発熱ピーク時までの時間を等温結晶化時間とする。ここで、加飾成形の際に加飾フィルムのシール層（Ｉ）がわずかに結晶化するだけで接着力が大きく低下することが考えられるため、等温結晶化測定における発熱ピークが二つ以上ある場合は、最初の発熱ピーク時までの時間を等温結晶化時間とする。

【０２２９】

また、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の種類によっては、結晶化開始温度より１０℃高い温度での測定でも、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の等温結晶化時間が極端に短い（例えば１２０秒以下）又は長い（例えば３０００秒以上）場合が発生する可能性がある。その場合は、結晶化開始温度より１０±２℃高い温度で等温結晶化時間を測定してもよいものとする。ただし、そのような測定をした場合は樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間もポリプロピレン系樹脂（Ａ）の測定温度に合わせて測定しなければならない。

【０２３０】

樹脂組成物（Ｘ５）には、本発明の効果を損なわない限り、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等が含まれていてもよい。ただし、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、樹脂組成物（Ｘ５）に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【０２３１】

添加剤、フィラー、その他の樹脂成分としては、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０２３２】

樹脂組成物（Ｘ５）の製造方法は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と、熱可塑性樹脂（Ｅ）と、添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等とを溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）と添加剤、フィラーその他の樹脂成分等を溶融混練したものに、熱可塑性樹脂（Ｅ）をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を熱可塑性樹脂（Ｅ）に加え添加剤、フィラー、その他の樹脂組成物等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０２３３】

［６．プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）からなるシール層（Ｉ）］

本発明の加飾フィルムの一態様として、シール層（Ｉ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）としてプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）を含有し、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、下記要件（ａ１）、（ｆ１）及び（ｆ２）を満たすことが好ましく、より好ましくはプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）がさらに（ｆ３）、（ｆ４）及び／又は（ｆ５）を満たす。

（ａ１）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｆ））が、２．０ｇ／１０分を超える。

（ｆ１）プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）を５～９７重量％、前記成分（Ｆ１）よりもエチレン含量が多いプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）を３～９５重量％含有する。

（ｆ２）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｆ））は、１１０～１７０℃である。

（ｆ３）プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）中のエチレン含量は、０．１５～８５重量％である。

（ｆ４）前記成分（Ｆ１）のエチレン含量が、０～６重量％の範囲にある。

（ｆ５）前記成分（Ｆ２）のエチレン含量が、５～９０重量％の範囲にある。

【０２３４】

本形態におけるシール層（Ｉ）は、三次元加飾熱成形の際に、樹脂成形体（基体）と接

する層である。シール層（Ｉ）を設けることにより、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となる。

【０２３５】

｛プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）｝

本形態のプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）と、成分（Ｆ１）よりも多くのエチレンを含有するプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）を含有する。プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）中のゴム成分である成分（Ｆ２）により樹脂成形体（基体）との接着力が向上する。また、成分（Ｆ２）はプロピレンに対する分散形態の均一性が高く、それに伴い接着性が向上する。

プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、第１重合工程でプロピレン単独又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）を（共）重合し、第２重合工程で成分（Ｆ１）よりも多くのエチレンを含有するプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）を逐次共重合して得られる。

【０２３６】

成分（Ｆ１）及び成分（Ｆ２）の割合：（ｆ１）

本形態におけるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）を構成する成分（Ｆ１）及び成分（Ｆ２）の割合は、成分（Ｆ１）が５～９７重量％、成分（Ｆ２）が３～９５重量％であることが好ましい。より好ましくは、成分（Ｆ１）が３０～９５重量％かつ成分（Ｆ２）が５～７０重量％であり、さらに好ましくは成分（Ｆ１）が５２～９２重量％かつ成分（Ｆ２）が８～４８重量％である。

成分（Ｆ１）及び成分（Ｆ２）の割合が前記の範囲であると、十分な接着強度を発揮することができる。また、前記の範囲であるとフィルムがべたつかず、フィルム成形性が良好である。

【０２３７】

メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｆ））：（ａ１）

プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｆ））は、２．０ｇ／１０分を超えることが必要であり、好ましくは３．０ｇ／１０分以上、より好ましくは４．０ｇ／１０分以上である。ＭＦＲ（Ｆ）が前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時にプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の緩和が十分に進行し十分な接着強度を発揮することができる。ＭＦＲ（Ｆ）の上限には制限はないが、１００ｇ／１０分以下であることが好ましい。前記の範囲であると、物性低下による接着強度の悪化が生じることがない。

【０２３８】

本形態において、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）及びこれを含む樹脂組成物のＭＦＲの測定は、ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件で測定した。単位はｇ／１０分である。

【０２３９】

融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｆ））：（ｆ２）

プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の融点（融解ピーク温度）（以下、「Ｔｍ（Ｆ）」という。）は、１１０～１７０℃であることが好ましく、より好ましくは１１３～１６９℃、さらに好ましくは１１５～１６８℃である。Ｔｍ（Ｆ）が前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の成形性が良好である。融解ピーク温度は主にエチレン含量の少ない成分（Ｆ１）、すなわち結晶性の高い成分（Ｆ１）に由来しており、共重合するエチレンの含量によって融解ピーク温度を変えることができる。

【０２４０】

プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）中のエチレン含量［Ｅ（Ｆ）］：（ｆ３）

本形態におけるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）中のエチレン含量（以下、「Ｅ（Ｆ）」という。）は０．１５～８５重量％であることが好ましい。より好ましく

は０．５～７５重量％、さらに好ましくは２～５０重量％である。Ｅ（Ｆ）が前記の範囲であると十分な接着強度を発揮することができ、また加飾フィルムの層（ＩＩ）との接着性が良好でフィルム成形性にも優れる。

【０２４１】

成分（Ｆ１）のエチレン含量［Ｅ（Ｆ１）］：（ｆ４）

成分（Ｆ１）は融点が比較的高く、エチレン含量（以下、「Ｅ（Ｆ１）」という。）が０～６重量％の範囲にあるプロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体であることが好ましい。より好ましくは０～５重量％である。Ｅ（Ｆ１）が前記の範囲であると、三次元加飾熱成形時の成形性が良好であるとともに、フィルムのベタツキが少なくフィルム成形性にも優れる。

【０２４２】

成分（Ｆ２）のエチレン含量［Ｅ（Ｆ２）］：（ｆ５）

成分（Ｆ２）は、そのエチレン含量（以下、「Ｅ（Ｆ２）」という。）が成分（Ｆ１）のエチレン含量Ｅ（Ｆ１）よりも多い。また、Ｅ（Ｆ２）が５～９０重量％の範囲にあるプロピレン－エチレンランダム共重合体であることが好ましい。Ｅ（Ｆ２）は、より好ましくは７～８０重量％、さらに好ましくは９～５０重量％である。Ｅ（Ｆ２）が前記の範囲であると、十分な接着強度を発揮することができる。

【０２４３】

{プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造方法}

本形態に用いるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）とそれを構成するプロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）及びプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）は、以下の原料、重合方法によって好ましく製造することができる。本発明に用いるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造方法について、以下に説明する。

【０２４４】

（使用原料）

本形態に用いられるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）を製造するに際し使用される触媒としては、マグネシウム、ハロゲン、チタン、電子供与体を触媒成分とするマグネシウム担持型触媒、三塩化チタンを触媒とする固体触媒成分と有機アルミニウムからなる触媒、又はメタロセン触媒が使用できる。具体的な触媒の製造法は特に限定されるものではないが、例として日本国特開２００７－２５４６７１号公報に開示されたチーグラー触媒や日本国特開２０１０－１０５１９７号公報に開示されたメタロセン触媒を例示することができる。

【０２４５】

また、重合される原料オレフィンは、プロピレン及びエチレンであり、必要により、本発明の目的を損なわない程度の他のオレフィン、例えば、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン等を使用することもできる。

【０２４６】

（重合工程）

前記触媒の存在下に行う重合工程は、成分（Ｆ１）を製造する第１重合工程、成分（Ｆ２）を製造する第２重合工程の多段階からなる。

【０２４７】

・第１重合工程

第１重合工程は、プロピレン単独かプロピレン／エチレンの混合物を、前記触媒を加えた重合系に供給してプロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体を製造して、全重合体量の５～９７重量％に相当する量となるように成分（Ｆ１）を形成させる工程である。

【０２４８】

成分（Ｆ１）のＭＦＲ（以下、「ＭＦＲ（Ｆ１）」という。）は水素を連鎖移動剤として用いることにより調整することができる。具体的には、連鎖移動剤である水素の濃度を

高くすると成分（Ｆ１）のＭＦＲ（Ｆ１）が高くなる。逆もまた同様である。重合槽における水素の濃度を高くするには、重合槽への水素の供給量を高くすればよく、当業者にとって調整は極めて容易である。また、成分（Ｆ１）がプロピレン－エチレンランダム共重合体である場合には、エチレン含有量を制御する手段として、重合槽に供給するエチレンの量を制御する方法を用いるのが簡便である。具体的には、重合槽に供給するエチレンのプロピレンに対する量比（エチレン供給量÷プロピレン供給量）を高くすれば、成分（Ｆ１）のエチレン含有量は高くなる。逆も同様である。重合槽に供給するプロピレンとエチレンの量比と成分（Ｆ１）のエチレン含有量との関係は使用する触媒の種類によって異なるが、適宜供給量比を調整することによって目的のエチレン含有量を有する成分（Ｆ１）を得ることは当業者にとって極めて容易なことである。

【０２４９】

・第２重合工程

第２重合工程は、第１重合工程に引き続いてプロピレン／エチレン混合物をさらに導入して、プロピレン－エチレンランダム共重合体を製造して、全重合体量の３～９５重量％に相当する量となるように成分（Ｆ２）を形成させる工程である。

【０２５０】

成分（Ｆ２）のＭＦＲ（以下、「ＭＦＲ（Ｆ２）」という。）は水素を連鎖移動剤として用いることにより調整することができる。具体的な制御方法は、成分（Ｆ１）のＭＦＲの制御方法と同じである。成分（Ｆ２）のエチレン含有量を制御する手段として、重合槽に供給するエチレンの量を制御する方法を用いるのが簡便である。具体的な制御方法は、成分（Ｆ１）がプロピレン－エチレンランダム共重合体である場合と同じである。

【０２５１】

次に、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）のインデックスの制御方法について説明する。

まず、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比の制御方法について説明する。成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比は成分（Ｆ１）を製造する第１重合工程における製造量と成分（Ｆ２）を製造する第２重合工程における製造量によって制御する。例えば、成分（Ｆ１）の量を増やして成分（Ｆ２）の量を減らすためには、第１重合工程の製造量を維持したまま第２重合工程の製造量を減らせばよく、それは、第２重合工程の滞留時間を短くしたり、重合温度を下げたりすればよい。また、エタノールや酸素等の重合抑制剤を添加したり、元々添加している場合にはその添加量を増やしたりすることでも制御することができる。その逆もまた同様である。

【０２５２】

通常、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比は、成分（Ｆ１）を製造する第１重合工程における製造量と成分（Ｆ２）を製造する第２重合工程における製造量で定義する。式を以下に示す。

成分（Ｆ１）の重量：成分（Ｆ２）の重量＝Ｗ（Ｆ１）：Ｗ（Ｆ２）

Ｗ（Ｆ１）＝第１重合工程の製造量÷（第１重合工程の製造量＋第２重合工程の製造量）×１００

Ｗ（Ｆ２）＝第２重合工程の製造量÷（第１重合工程の製造量＋第２重合工程の製造量）×１００

Ｗ（Ｆ１）＋Ｗ（Ｆ２）＝１００

（ここで、Ｗ（Ｆ１）及びＷ（Ｆ２）はそれぞれプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）における成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比率（百分率）である。）

【０２５３】

工業的な製造設備では、各重合槽のヒートバランスやマテリアルバランスから製造量を求めるのが通常である。また、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の結晶性が充分異なる場合には、ＴＲＥＦ（温度昇温溶離分別法）等の分析手法を用いて両者を分離同定し量比を求めることでもよい。ポリプロピレンの結晶性分布をＴＲＥＦ測定により評価する手法は当業者によく知られたものであり、Ｇ．Ｇｌｏｋｎｅｒ，Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ

：Ａｐｐｌ．Ｐｏｌｙ．Ｓｙｍｐ．；４５，１－２４（１９９０）、Ｌ．Ｗｉｌｄ，Ａｄｖ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．；９８，１－４７（１９９０）、Ｊ．Ｂ．Ｐ．Ｓｏａｒｅｓ，Ａ．Ｅ．Ｈａｍｉｅｌｅｃ，Ｐｏｌｙｍｅｒ；３６，８，１６３９－１６５４（１９９５）等の文献に詳細な測定法が示されている。

【０２５４】

次に、エチレン含有量の制御方法について説明する。プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）はプロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）とプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）の混合物であるから、それぞれのエチレン含有量の間には以下の関係式が成立する。

Ｅ（Ｆ）＝Ｅ（Ｆ１）×Ｗ（Ｆ１）／１００＋Ｅ（Ｆ２）×Ｗ（Ｆ２）／１００

（ここで、Ｅ（Ｆ）、Ｅ（Ｆ１）及びＥ（Ｆ２）はそれぞれ、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）、プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）、及びプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）のエチレン含有量である。）

【０２５５】

この式はエチレン含有量に関するマテリアルバランスを示すものである。

したがって、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比が決まれば、すなわち、Ｗ（Ｆ１）とＷ（Ｆ２）が決まれば、Ｅ（Ｆ）はＥ（Ｆ１）とＥ（Ｆ２）によって一意的に定まる。つまり、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比、Ｅ（Ｆ１）及びＥ（Ｆ２）の３つの因子を制御することによりＥ（Ｆ）を制御することができる。

例えば、Ｅ（Ｆ）を高くする為にはＥ（Ｆ１）を高くしてもよいし、Ｅ（Ｆ２）を高くしてもよい。また、Ｅ（Ｆ２）がＥ（Ｆ１）よりも高いことに留意すれば、Ｗ（Ｆ１）を小さくしてＷ（Ｆ２）を大きくしてもよいことも容易に理解できよう。逆方向の制御方法も同様である。

【０２５６】

なお、実際に測定値を直接得られるのはＥ（Ｆ）とＥ（Ｆ１）であり、両者の測定値を使ってＥ（Ｆ２）を計算することになる。したがって、仮にＥ（Ｆ）を高くする操作を行う際に、Ｅ（Ｆ２）を高くする操作、すなわち、第２重合工程に供給するエチレンの量を増やす操作を手段として選ぶ場合、測定値として直接確認できるのはＥ（Ｆ）であってＥ（Ｆ２）ではないが、Ｅ（Ｆ）が高くなる原因はＥ（Ｆ２）が高くなることにあるのは自明である。

【０２５７】

次に、ＭＦＲ（Ｆ）の制御方法について説明する。本形態においては、ＭＦＲ（Ｆ２）を以下の式で定義することにする。

$$MFR(F2)=\exp\{(\log_e[MFR(F)]-(W(F1)/100)\times\log_e[MFR(F1)])\div(W(F2)/100)\}$$

（ここで、$\log_e$はｅを底とする対数である。ＭＦＲ（Ｆ）、ＭＦＲ（Ｆ１）及びＭＦＲ（Ｆ２）はそれぞれ、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）、プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）、及びプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）のＭＦＲである。）

【０２５８】

この式は一般に粘度の対数加成則と呼ばれる経験式

$$\log_e[MFR(F)]=(W(F1)/100)\times\log_e[MFR(F1)]+(W(F2)/100)\times\log_e[MFR(F2)]$$

を変形したものであり、当業界で日常的に使われるものである。

【０２５９】

この式で定義する為に、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比、ＭＦＲ（Ｆ）、ＭＦＲ（Ｆ１）及びＭＦＲ（Ｆ２）は独立ではない。故に、ＭＦＲ（Ｆ）を制御するには、成分（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比、ＭＦＲ（Ｆ１）及びＭＦＲ（Ｆ２）の３つの因子を制御すればよい。例えば、ＭＦＲ（Ｆ）を高くする為にはＭＦＲ（Ｆ１）を高くしてもよい

し、ＭＦＲ（Ｆ２）を高くしてもよい。また、ＭＦＲ（Ｆ２）がＭＦＲ（Ｆ１）より低い場合には、Ｗ（Ｆ１）を大きくしてＷ（Ｆ２）を小さくしてもＭＦＲ（Ｆ）を高くすることができることも容易に理解できよう。逆方向の制御方法も同様である。

【０２６０】

なお、実際に測定値を直接得られるのはＭＦＲ（Ｆ）とＭＦＲ（Ｆ１）であり、両者の測定値を使ってＭＦＲ（Ｆ２）を計算することになる。したがって、仮にＭＦＲ（Ｆ）を高くする操作を行う際に、ＭＦＲ（Ｆ２）を高くする操作、すなわち、第２重合工程に供給する水素の量を増やす操作を手段として選ぶ場合、測定値として直接確認できるのはＭＦＲ（Ｆ）であってＭＦＲ（Ｆ２）ではないが、ＭＦＲ（Ｆ）が高くなる原因はＭＦＲ（Ｆ２）が高くなることにあるのは自明である。

【０２６１】

プロピレン－エチレンブロック共重合体の重合プロセスは、回分式、連続式のいずれの方法によっても実施可能である。この際に、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒中で重合を行う方法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として使用する方法、実質的に液体溶媒を用いずにガス状の単量体中で重合を行う方法、さらに、これらを組み合わせた方法を採用することができる。また、第１重合工程と第２重合工程は同一の重合槽を用いても、別個の重合槽を用いてもよい。

【０２６２】

（１）共重合体中のエチレン含有量の測定

プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）を用い、この共重合体中の各エチレン含有量を測定した。すなわち、第１重合工程終了時に得られたプロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）及び、第２重合工程を経て得られたプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）における各々のエチレン含有量は、プロトン完全デカップリング法により以下の条件に従って測定した^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを解析することにより求めた。

機種：日本電子（株）製　ＧＳＸ－４００又は同等の装置（炭素核共鳴周波数１００ＭＨｚ以上）

溶媒：ｏ－ジクロロベンゼン＋重ベンゼン（４：１（体積比））

濃度：１００ｍｇ／ｍＬ

温度：１３０℃

パルス角：９０°

パルス間隔：１５秒

積算回数：５，０００回以上

スペクトルの帰属は、例えば、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１７，１９５０（１９８４）等を参考に行えばよい。上記条件により測定されたスペクトルの帰属は下表の通りである。表１中Ｓαα等の記号はＣａｒｍａｎら（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１０，５３６（１９７７））の表記法に従い、Ｐはメチル炭素、Ｓはメチレン炭素、Ｔはメチン炭素をそれぞれ表わす。

【０２６３】

【表１】

化学シフト（ppm）	帰属
45～48	$S_{\alpha\alpha}$
37.8～37.9	$S_{\alpha\gamma}$
37.4～37.5	$S_{\alpha\delta}$
33.1	$T_{\delta\delta}$
30.9	$T_{\beta\delta}$
30.6	$S_{\gamma\gamma}$
30.2	$S_{\gamma\delta}$
29.8	$S_{\delta\delta}$
28.7	$T_{\beta\beta}$
27.4～27.6	$S_{\beta\delta}$
24.4～24.7	$S_{\beta\beta}$
19.1～22.0	P

【０２６４】

以下、「Ｐ」を共重合体連鎖中のプロピレン単位、「Ｅ」をエチレン単位とすると、連鎖中にはＰＰＰ、ＰＰＥ、ＥＰＥ、ＰＥＰ、ＰＥＥ、及びＥＥＥの６種類のトリアッドが存在し得る。Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１５，１１５０（１９８２）等に記されているように、これらトリアッドの濃度と、スペクトルのピーク強度とは、以下の（ｆ－１）～（ｆ－６）の関係式で結び付けられる。

【０２６５】

［ＰＰＰ］＝ｋ×Ｉ（Ｔββ）・・・（ｆ－１）

［ＰＰＥ］＝ｋ×Ｉ（Ｔβδ）・・・（ｆ－２）

［ＥＰＥ］＝ｋ×Ｉ（Ｔδδ）・・・（ｆ－３）

［ＰＥＰ］＝ｋ×Ｉ（Ｓββ）・・・（ｆ－４）

［ＰＥＥ］＝ｋ×Ｉ（Ｓβδ）・・・（ｆ－５）

［ＥＥＥ］＝ｋ×｛Ｉ（Ｓδδ）／２＋Ｉ（Ｓγδ）／４｝・・・（ｆ－６）

【０２６６】

ここで括弧［ ］はトリアッドの分率を示し、例えば［ＰＰＰ］は全トリアッド中のＰＰＰトリアッドの分率である。したがって、

［ＰＰＰ］＋［ＰＰＥ］＋［ＥＰＥ］＋［ＰＥＰ］＋［ＰＥＥ］＋［ＥＥＥ］＝１・・・（ｆ－７）

である。

また、ｋは定数であり、Ｉはスペクトル強度を示し、例えば、Ｉ（Ｔββ）はＴββに帰属される２８．７ｐｐｍのピークの強度を意味する。上記（ｆ－１）～（ｆ－７）の関係式を用いることにより、各トリアッドの分率が求まり、さらに下式（ｆ－８）によりエチレン含有量が求まる。

エチレン含有量（モル％）＝（［ＰＥＰ］＋［ＰＥＥ］＋［ＥＥＥ］）×１００・・・（ｆ－８）

なお、エチレン含有量のモル％から重量％への換算は以下の式（ｆ－９）を用いて行う。

エチレン含有量（重量％）＝（２８×Ｘ／１００）／｛２８×Ｘ／１００＋４２×（１－Ｘ／１００）｝×１００・・・（ｆ－９）

ここで、Ｘはモル％表示でのエチレン含有量である。

【０２６７】

本形態におけるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）には、本発明の効果を損なわない限り、前記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等が含まれていて

もよい。すなわち、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等との樹脂組成物（ポリプロピレン系樹脂組成物）であってもよい。添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、樹脂組成物に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【０２６８】

添加剤、フィラー、その他の樹脂成分としては、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０２６９】

樹脂組成物は、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等とを溶融混練する方法、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）と添加剤、フィラー等を溶融混練したものにその他の樹脂成分をドライブレンドする方法、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）とその他の樹脂成分に加え添加剤、フィラー等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０２７０】

［７．ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）を含有するシール層（Ｉ）］

本発明における加飾フィルムの一形態として、シール層（Ｉ）は、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）を含有するシール層（Ｉ）を含み、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）は、下記要件（ｇ１）及び（ｇ２）を満たす。

（ｇ１）少なくとも１種のヘテロ原子を含む極性官能基を有するポリオレフィン樹脂である。

（ｇ２）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｇ））は、１００ｇ／１０分以下である。

【０２７１】

本形態におけるシール層（Ｉ）は、三次元加飾熱成形の際に、樹脂成形体（基体）と接する層である。層（ＩＩ）にシール層（Ｉ）が積層されることで、三次元加飾熱成形時のフィルム加熱時間が短くても十分な接着強度が発現するため、造核剤が揮発する前に成形を完了させ、表面光沢の低下を抑制することが可能となり、さらに、極性を有する樹脂材料からなる基体と強固に接着することができる。

【０２７２】

メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｇ））：（ｇ２）

本形態におけるポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）（ＭＦＲ（Ｇ））は、１００ｇ／１０分以下であることが必要であり、好ましくは５０ｇ／１０分以下、より好ましくは２０ｇ／１０分以下である。ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）のＭＦＲ（Ｇ）を上記の値以下にすることにより、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）上に押出成形法によりポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）を含有するシール層（Ｉ）を積層することが可能となる。

ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）のＭＦＲ（Ｇ）の下限については特に制限はないが、好ましくは０．１ｇ／１０分以上、より好ましくは０．３ｇ／１０分以上である。ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）のＭＦＲ（Ｇ）を上記の値以上にすることにより、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）含む樹脂組成物（Ｂ’）とポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）との共押出成形において、積層界面での界面荒れが発生したり、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）がフィルム端部まで積層されないといった問題が生じることを抑制することができる。

【０２７３】

ヘテロ原子を含む極性官能基：（ｇ１）

本形態におけるポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）との接着性向上の観点から、少なくとも１種のヘテロ原子を含む極性官能基を有するポリオレフィン樹脂である。

【０２７４】

少なくとも１種のヘテロ原子を有する極性官能基としては、エポキシ基、カルボニル基

、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又はその金属塩、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、酸無水物基、アミノ基、イミド基、アミド基、ニトリル基、チオール基、スルホ基、イソシアネート基、ハロゲン基等が挙げられる。中でも、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）は、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、イミド基、アミド基、ニトリル基、チオール基、イソシアネート基、及びハロゲン基からなる群より選ばれる少なくとも１種の官能基を有するポリオレフィン樹脂であることがより好ましい。

【０２７５】

このような極性官能基を有するポリオレフィンの具体例としては、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、アクリル酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリプロピレン；エチレン／塩化ビニル共重合体、エチレン／塩化ビニリデン共重合体、エチレン／アクリロニトリル共重合体、エチレン／メタクリロニトリル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アクリルアミド共重合体、エチレン／メタクリルアミド共重合体、エチレン／アクリル酸共重合体、エチレン／メタクリル酸共重合体、エチレン／マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン／アクリル酸２－エチルヘキシル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／メタクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン／メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸２－エチルヘキシル共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸エチル／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸金属塩共重合体、エチレン／メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体又はその鹸化物、エチレン／プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸エチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体等のエチレン又はα－オレフィン／ビニル単量体共重合体；塩素化ポリプロピレン塩素化ポリエチレン等の塩素化ポリオレフィン等が挙げられる。

また、これらの樹脂は単独で使用してもよく、２種以上で混合してもよい。さらに必要に応じて、他の樹脂又はゴム、粘着付与剤、前記造核剤を含む各種添加剤、フィラー等を混合してもよい。

【０２７６】

極性官能基を有するポリオレフィン樹脂のうち、層（ＥＩ）との接着性の観点から、市販品として、三井化学社製　商品名「アドマー」、三菱化学社製　商品名「モディック」、三洋化成社製　「ユーメックス」等を好適に用いることができる。

【０２７７】

前記の他の樹脂又はゴムとしては、例えばポリペンテン－１、ポリメチルペンテン－１等のポリα－オレフィン、プロピレン／ブテン－１共重合体等のエチレン又はα－オレフィン／α－オレフィン共重合体、エチレン／プロピレン／５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体等のエチレン又はα－オレフィン／α－オレフィン／ジエン単量体共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のポリジエン共重合体、スチレン／ブタジエンランダム共重合体、スチレン／イソプレンランダム共重合体等のビニル単量体／ジエン単量体ランダム共重合体、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体等のビニル単量体／ジエン単量体／ビニル単量体ブロック共重合体、水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）、水素化（スチレン／イソプレンランダム共重合体）等の水素化（ビニル単量体／ジエン単量体ランダム共重合体）、水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）、水素化（スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体）等の水素化（ビニル単量体／ジエン単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレングラフト共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレングラフト共重合体等のビニル単量体

／ジエン単量体／ビニル単量体グラフト共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等のビニル重合体、塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体等のビニル共重合体等が挙げらえる。

【０２７８】

前記の粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂（ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、マレイン化ロジン、ロジンエステル等）、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂（α－ピネン、β－ピネン、リモネン等の重合体）、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂（脂肪族系、脂環族系、芳香族系等）、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂（アルキルフェノール、フェノールキシレンホルムアルデヒド、ロジン変性フェノール樹脂等）、キシレン樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは２種以上を併せて用いることができる。これらのうち、熱安定性の観点から、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂、水添石油樹脂が好ましく、本発明のポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）と相溶し、極性樹脂との接着にも寄与できるという点から、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂が特に好ましい。

【０２７９】

前記の添加剤としては、酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、金属石鹸、制酸吸着剤等の安定剤、又は架橋剤、連鎖移動剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤、蛍光増白剤等が挙げられ、本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【０２８０】

添加剤、フィラーとしては、さらに、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０２８１】

＜加飾フィルム＞

本発明における加飾フィルムは、層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）を含む。すなわち、加飾フィルムは、層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）からなる二層フィルムであっても、層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）と他の層からなる三層以上の多層フィルムであってもよい。本発明の加飾フィルムは、層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）の他に様々な構成を取ることが可能である。なお、シール層（Ｉ）は、樹脂成形体（基体）に沿って貼着する。また本発明の加飾フィルムは、その表面にシボ、エンボス、印刷、サンドプラスト、スクラッチ等が施されていてもよい。

【０２８２】

三次元加飾熱成形は、加飾対象の形状の自由度が高く、加飾フィルムの端面が加飾対象の裏側まで巻き込まれることで継ぎ目が生じないため外観に優れ、さらに、加飾フィルムの表面にシボ等を付与することで様々なテクスチャーを表現できる。例えば樹脂成形体にエンボス等のテクスチャーを付与する場合、エンボスの付与された加飾フィルムを用いて三次元加飾熱成形を行えばよい。このため、エンボスを付与する成形体金型で成形する場合の課題、すなわちエンボスパターン毎に成形体金型が必要であること、曲面の金型に複雑なエンボスを施すことは非常に困難で高価であること、といった課題が解決でき、様々なパターンのエンボスを容易に付与した加飾成形体を得ることができる。また、鏡面状の冷却ロールを面転写して加飾フィルムに鏡面加工を施せば、より光沢の高い加飾フィルムを得ることができる。さらに造核剤を、加飾フィルムを構成する表面層に含む加飾フィルムでは、表面光沢の高い加飾フィルムを得ることができる。さらに本発明の加飾フィルムでは、加飾成形後も表面の質感を維持し、良好な外観の加飾成形体を得ることができる。

【０２８３】

多層フィルムには、シール層（Ｉ）及び層（ＩＩ）の他、基材層、表面層、表面加飾層（ＩＩＩ）、印刷層、遮光層、着色層、バリア層、これらの層間に設けることができるタ

イレイヤー層等を含めることができる。樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）は、多層フィルムを構成する層のうち、シール層を除くいずれの層であってもかまわない。

【０２８４】

加飾フィルムが、層（ＩＩ）とシール層（Ｉ）とからなる二層フィルムであるとき、層（ＩＩ）が樹脂成形体への貼着面とは反対の表面層を構成し、シール層（Ｉ）が樹脂成形体への貼着面を構成することとなる。この場合、層（ＩＩ）が造核剤を含んでいることが好ましい。

【０２８５】

さらに複雑な層構成の多層フィルムであっても同様に、層（ＩＩ）とシール層（Ｉ）を含む。

【０２８６】

また、層（ＩＩ）とシール層（Ｉ）を含む二層より多い多層フィルムの好ましい別の態様として、層（ＩＩ）とシール層（Ｉ）以外の層は、好ましくは熱可塑性樹脂からなる層であり、より好ましくはポリプロピレン系樹脂からなる層である。層（ＩＩ）とシール層（Ｉ）以外の層は、層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）と識別することができる限り、その層を構成するポリプロピレン系樹脂のＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）は特に制限されるものではない。各層は熱硬化性樹脂を含まない層であることが好ましい。熱可塑性樹脂を用いることにより、リサイクル性が向上し、ポリプロピレン系樹脂を用いることにより、層構成の複雑化を抑制することができ、さらにリサイクル性がより向上する。

【０２８７】

図１Ｂ（ａ）～図１Ｂ（ｃ）は、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）及びシール層（Ｉ）を含む加飾フィルムの実施形態の断面を模式的に例示する説明図であり、図１Ａ（ａ）～図１Ａ（ｃ）は、樹脂成形体に貼着した前記加飾フィルムの実施形態の断面を模式的に例示する説明図である。図１Ａ（ａ）～図１Ａ（ｃ）を用いて、加飾フィルムの実施形態を説明する。図１Ａ（ａ）～図１Ａ（ｃ）において、理解を容易にするため、シール層（Ｉ）及び層（ＩＩ）の配置を特定して説明するが、加飾フィルムの層構成はこれら例示に限定して解釈されるものではない。

図面の符号１は加飾フィルム、符号２は層（ＩＩ）、符号３はシール層（Ｉ）、符号４は表面加飾層（ＩＩＩ）、符号５は樹脂成形体、符号６は加飾成形体を示す。図１Ａ（ａ）は、加飾フィルム１が二層フィルムからなる例であり、樹脂成形体５にシール層（Ｉ）３が貼着し、シール層（Ｉ）３の上にポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）２が積層する。図１Ａ（ｂ）の加飾フィルム１は、シール層（Ｉ）３、層（ＩＩ）２及び表面層からなり、樹脂成形体５にシール層（Ｉ）３が貼着し、シール層（Ｉ）３の上に層（ＩＩ）２及び表面層がこの順に積層する。図１Ａ（ｃ）の加飾フィルム１は、シール層（Ｉ）３、層（ＩＩ）２及びポリプロピレン系樹脂を含む表面加飾層（ＩＩＩ）４からなり、樹脂成形体５にシール層（Ｉ）３が貼着し、シール層（Ｉ）３の上に層（ＩＩ）２及び表面加飾層（ＩＩＩ）４がこの順に積層する。

【０２８８】

また、図１Ｂ（ａ）～図１Ｂ（ｃ）において、理解を容易にするため、シール層（Ｉ）３及び層（ＩＩ）２の配置を特定して説明するが、加飾フィルムの層構成はこれら例示に限定して解釈されるものではない。図面の符号１は加飾フィルム、符号２は層（ＩＩ）、符号３はシール層（Ｉ）、符号４は表面加飾層（ＩＩＩ）を示す。図１Ｂ（ａ）は、加飾フィルム１が二層フィルムからなる例であり、シール層（Ｉ）３の上にポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）２が積層する。図１Ｂ（ｂ）の加飾フィルム１は、シール層（Ｉ）３、層（ＩＩ）２及び表面層からなり、シール層（Ｉ）３の上に層（ＩＩ）２及び表面層がこの順に積層する。図１Ｂ（ｃ）の加飾フィルム１は、シール層（Ｉ）３、層（ＩＩ）２及び表面加飾層（ＩＩＩ）４からなり、シール層（Ｉ）３の上に層（ＩＩ）２及び表面加飾層（ＩＩＩ）４がこの順に積層する。

【０２８９】

多層フィルムの好ましい一態様としては、シール層（Ｉ）及び層（ＩＩ）以外の層は、

好ましくは熱可塑性樹脂からなる層であり、より好ましくはポリプロピレン系樹脂（Ｂ）以外のポリプロピレン系樹脂からなる層である。各層は熱硬化性樹脂を含まない層であることが好ましい。熱可塑性樹脂を用いることにより、リサイクル性が向上する。さらにポリプロピレン系樹脂（Ｂ）以外のポリプロピレン系樹脂を用いることにより、層構成の複雑化を抑制することができ、リサイクル性がより向上する。

【０２９０】

加飾フィルムの好ましい別の態様として、樹脂成形体との貼着面側とは反対面側、より好ましくは前記反対面側の最表面に、表面加飾層樹脂からなる表面加飾層（ＩＩＩ）を含む多層フィルムが挙げられる。表面加飾層樹脂は、好ましくは熱可塑性樹脂、より好ましくはＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）が２．０ｇ／１０分を超えるポリプロピレン系樹脂（Ｈ）であるとよい。すなわち、加飾フィルムの表面層にさらにポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を含有する表面加飾層（ＩＩＩ）を設けることで、熱成形性を大きく低下させることなく、光沢やシボ転写性を向上させることができる。またポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を用いることにより、層構成の複雑化やリサイクル性の低下を抑制することができる。加えて、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を加飾フィルムの表面加飾層（ＩＩＩ）に用いることで、耐溶剤性等を優れたものにすることができる。また、表面加飾層にポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を用いることで、加飾フィルムの製造時及び熱成形時の表面の転写性が向上し、熱成形時に鏡面ロールを用いれば高い光沢を有する加飾フィルムとすることができる。さらに表面加飾層が本明細書で例示される造核剤を含むことで、より高い表面光沢が発現する。

【０２９１】

本態様におけるポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）、プロピレンブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）等の様々なタイプのプロピレン系重合体、又はそれらの組み合わせを選択することができる。ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、プロピレンモノマー由来の重合単位を５０ｍｏｌ％以上含んでいることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、極性基含有モノマー由来の重合単位を含まないものであることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、耐油性、耐溶剤性、耐傷付き性等の観点からホモポリプロピレンが好ましい。また光沢や透明性（発色性）の観点からは、プロピレン－α－オレフィン共重合体が好ましい。本態様において、表面加飾層（ＩＩＩ）を構成するポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、シール層（Ｉ）を構成するポリプロピレン系樹脂（Ａ）と同じであっても異なっていてもよい。

【０２９２】

本態様におけるポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、ひずみ硬化度が好ましくは１．１未満、より好ましくは１．０以下であるとよい。ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）のひずみ硬化度を１．１未満にすることにより、加飾成形体の外観を良好にすることができる。ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）のひずみ硬化度は、前述した方法により求めるものとする。

【０２９３】

ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）は、ＭＦＲ（Ｈ）（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）が好ましくは２．０ｇ／１０分を超え、より好ましくは５．０ｇ／１０分以上、さらに好ましくは９．０ｇ／１０分以上である。ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）のＭＦＲを上記の値の範囲にすることにより、加飾フィルムの光沢が向上しやすい、シボ転写性が向上しやすい等の効果が得られ、要求される成形体の表面形状（光沢、非光沢、シボ等）について、良好な外観を有する加飾成形体を得ることができる。

【０２９４】

ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）のＭＦＲの上限については特に制限はないが、好ましくは１００ｇ／１０分以下、より好ましくは５０ｇ／１０分以下である。ＭＦＲを上記の値の範囲にすることにより、良好な耐油性、耐溶剤性、耐傷付き性等を発揮することができる。

【０２９５】

ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）には、上記造核剤を含む添加剤、フィラー、その他の樹脂

成分等が含まれていてもよい。すなわち、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等との樹脂組成物（ポリプロピレン系樹脂組成物）であってもよい。添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等の総量は、ポリプロピレン系樹脂組成物に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【０２９６】

添加剤、フィラー、その他の樹脂成分としては、前記［１．ポリプロピレン系樹脂（Ａ）を含有するシール層（Ｉ）］にて例示したものを使用することができる。

【０２９７】

ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を含有する樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）と添加剤、フィラー、その他の樹脂成分等を溶融混練する方法、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）と添加剤、フィラー等を溶融混練したものにその他の樹脂成分をドライブレンドする方法、ポリプロピレン系樹脂（Ｈ）とその他の樹脂成分に加え添加剤、フィラー等をキャリアレジンに高濃度で分散させたマスターバッチをドライブレンドする方法等によって製造することができる。

【０２９８】

表面加飾層（ＩＩＩ）がポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を含有するポリプロピレン系樹脂組成物であるとき、このポリプロピレン系樹脂組成物は、シール層（Ｉ）を構成するポリプロピレン系樹脂（Ａ）を組成するポリプロピレン系樹脂組成物と同じものであっても、異なるものであっても良い。両者のポリプロピレン系樹脂組成物が、同じものである場合には、１台の押出機でフィードブロック等を用いて、シール層（Ｉ）と表面加飾層（ＩＩＩ）を形成することができるという利点を有する。

【０２９９】

本発明の加飾フィルムは、厚みが、好ましくは約２０μｍ以上、より好ましくは約５０μｍ以上、さらに好ましくは約８０μｍ以上である。加飾フィルムの厚みをこのような値以上にすることにより、意匠性を付与する効果が向上し、成形時の安定性も向上し、より良好な加飾成形体を得ることが可能となる。一方、加飾フィルムの厚みは、好ましくは約２ｍｍ以下、より好ましくは約１．２ｍｍ以下、さらに好ましくは約０．８ｍｍ以下である。加飾フィルムの厚みをこのような値以下にすることにより、熱成形時の加熱に要する時間が短縮することで生産性が向上し、不要な部分をトリミングすることが容易になる。

【０３００】

本発明の加飾フィルムにおいて、加飾フィルム全体の厚みに占める層（ＩＩ）の厚みの割合は、好ましくは３０～９９％であり、シール層（Ｉ）の厚みの割合は、好ましくは１～７０％である。加飾フィルム全体に占める層（ＩＩ）の厚みの割合が上記の値の範囲であれば、加飾フィルムの熱成形性が不十分となることを避けることができる。また加飾フィルム全体に占めるシール層（Ｉ）の厚みの割合が上記の値の範囲であれば、樹脂成形体（基体）との接着性が良好であり、造核剤が揮発する前に加飾成形を完了させることができる。

【０３０１】

また、加飾フィルムの最表面にポリプロピレン系樹脂（Ｈ）を含有する表面加飾層（ＩＩＩ）を設けた多層フィルムにおいては、加飾フィルム中で表面加飾層（ＩＩＩ）の厚みの占める割合は、加飾フィルム全体の厚みに対して好ましくは３０％以下である。

【０３０２】

＜加飾フィルムの製造＞

本発明の加飾フィルムは、各種シール層（Ｉ）とポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）とを共押出成形する方法、シール層（Ｉ）及び層（ＩＩ）とさらに他の層とを共押出成形する方法、あらかじめ押出成形した一方の層の片方の面の上に、他の層を熱及び圧力をかけて貼り合せる熱ラミネーション法、接着剤を介して貼り合せるドライラミネーション法及びウェットラミネーション法、あらかじめ押出成形した一方の層の片方の面の上に、ポリプロピレン系樹脂を溶融押出しする押出ラミネーション法やサンドラミネーション法等が挙げられる。

【０３０３】
加飾フィルムを形成するための装置としては、公知の（共）押出Ｔダイ成形機や、公知のラミネート成形機を用いることができる。この中で、生産性の観点から、（共）押出Ｔダイ成形機が好適に用いられる。
【０３０４】
ダイスより押出された溶融状の加飾フィルムを冷却する方法としては、一本の冷却ロールにエアナイフユニットやエアチャンバーユニットより排出された空気を介して溶融状の加飾フィルムを接触させる方法や、複数の冷却ロールで圧着して冷却する方法が挙げられる。
【０３０５】
本発明の加飾フィルムに光沢を付与する場合には、加飾フィルムの、製品の意匠面に鏡面状の冷却ロールを面転写して鏡面加工を施す方法が用いられる。
【０３０６】
さらに、本発明の加飾フィルムの表面にシボ形状を有していてもよい。このような加飾フィルムは、ダイスより押出された溶融状態の樹脂を、凹凸形状を施したロールと平滑なロールとで直接圧着して凹凸形状を面転写する方法、平滑なフィルムを、凹凸形状を施した加熱ロールと平滑な（冷却）ロールとで圧接して面転写する方法等により製造することができる。シボ形状としては梨地調、獣皮調、ヘアライン調、カーボン調等が例示される。
【０３０７】
本発明の加飾フィルムは、成膜後に熱処理してもよい。熱処理の方法としては、熱ロールで加熱する方法、加熱炉や遠赤外線ヒータで加熱する方法、熱風を吹き付ける方法等が挙げられる。
【０３０８】
＜加飾成形体＞
本発明において加飾される成形体（加飾対象）として、好ましくはポリプロピレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂組成物からなる各種樹脂成形体（以下、「基体」と言うことがある。）を用いることができる。樹脂成形体の成形方法は、特に制限されるものでなく、例えば射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形等を挙げることができる。
【０３０９】
ポリプロピレン系樹脂は非極性であることから、難接着性の高分子であるが、本発明における加飾フィルムは、各種シール層（Ｉ）及びポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含むことにより、ポリプロピレン系樹脂からなる加飾対象と加飾フィルムが貼着することで非常に高い接着強度を発揮し、造核剤が揮発する前に加飾成形を完了させることができる。
【０３１０】
加飾対象である成形体のポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物のベース樹脂としては、プロピレン単独重合体（ホモポリプロピレン）、プロピレン－α－オレフィン共重合体、あるいは、プロピレンブロック共重合体等の公知の様々なプロピレンモノマーを主原料とする様々なタイプのものを選択することができる。また、本発明の効果を損なわない限り、剛性付与のためにタルク等のフィラーや、耐衝撃性付与のためにエラストマー等を含んでいてもよい。また、上述した加飾フィルムを構成し得るポリプロピレン系樹脂組成物と同様に添加剤成分やその他の樹脂成分を含んでもよい。
【０３１１】
また、本発明において加飾される成形体（加飾対象）として、極性樹脂材料からなる各種成形体を用いることもでき、その場合には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ＡＢＳ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びこれらの複合材料より選別される極性樹脂材料からなる各種成形体を好ましく用いることができる。また、これら樹脂に無機フィラー等の補強剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤等の添加剤を添加してもよく、これら添加剤は単独で使用して

も２種類以上を併用してもよい。成形方法は、特に制限されるものでなく、例えば射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形等を挙げることができる。

【０３１２】

前記した極性樹脂材料は、非極性であるポリプロピレン系樹脂が難接着樹脂であるため、通常、熱接着することはない。これに対し、本発明における加飾フィルムは、シール層（Ｉ）がポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）を含有することにより、加飾対象と加飾フィルムが熱接着することが可能となり、高い接着強度を発揮することができる。ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）としてα，β－不飽和カルボン酸類をグラフトした変性ポリオレフィン樹脂を好ましく例示することができる。

【０３１３】

本発明の加飾フィルムを、ポリプロピレン系樹脂からなる各種成形体、特に三次元形状に形成された各種成形体に貼着した加飾成形体は、塗装や接着剤に含まれるＶＯＣが大きく削減されるため、自動車部材、家電製品、車輌（鉄道等）、建材、日用品等として好適に使用することができる。

【０３１４】

［加飾成形体の製造］

本発明の加飾成形体の製造方法は、上述した加飾フィルムを準備するステップ、樹脂成形体を準備するステップ、減圧可能なチャンバーボックス中に前記樹脂成形体及び前記加飾フィルムをセットするステップ、前記チャンバーボックス内を減圧するステップ、前記加飾フィルムを加熱軟化させるステップ、前記樹脂成形体に加熱軟化した前記加飾フィルムを押し当てるステップ、及び減圧した前記チャンバーボックス内を大気圧に戻す又は加圧するステップを含むことを特徴とする。

【０３１５】

三次元加飾熱成形は、減圧可能なチャンバーボックス中に、加飾対象と加飾フィルムをセットし、チャンバーボックス内を減圧した状態で加飾フィルムを加熱軟化させ、加飾対象に軟化した加飾フィルムを押し当て、チャンバーボックス内を大気圧に戻す、あるいは、加圧することで、加飾フィルムを加飾対象の表面に貼り付ける、という基本的な工程を有し、減圧下で加飾フィルムの貼り付けを行う。これにより空気だまりが生じない、きれいな加飾成形体を得ることができる。本発明の製造方法において、三次元加飾熱成形に相応しい装置、条件であれば公知のあらゆる技術を用いることができる。

【０３１６】

すなわち、チャンバーボックスは、加飾対象と加飾フィルム、及び、それを押し当てるための機構、加飾フィルムを加熱するための装置等の全てを一つに納めるものでもよいし、加飾フィルムによって分割された複数のものでもよい。

【０３１７】

また、加飾対象と加飾フィルムを押し当てるための機構は、加飾対象を移動させるもの、加飾フィルムを移動させるもの、両者を移動させるもの等、いずれのタイプでもかまわない。

より具体的に代表的な成形方法を以下に例示する。

【０３１８】

以下、図を参照しながら、三次元加飾熱成形機を用いて加飾フィルムを加飾対象に貼着する方法について例示的に説明する。

【０３１９】

図２に示すように、この実施形態の三次元加飾熱成形機は上下にチャンバーボックス１１及び１２を具備すると共に、前記２つのチャンバーボックス１１及び１２内で加飾フィルム１の熱成形を行なうようにしている。上下のチャンバーボックス１１及び１２には、真空回路（図示せず）と空気回路（図示せず）がそれぞれ配管されている。

【０３２０】

また、上下のチャンバーボックス１１及び１２の間には、加飾フィルム１を固定する治具１３が備えられている。また、下チャンバーボックス１２には、上昇・下降が可能なテ

ーブル１４が設置されており、樹脂成形体（加飾対象）５はこのテーブル１４上に（治具等を介して又は直接）セットされる。上チャンバーボックス１１内にはヒータ１５が組み込まれており、このヒータ１５により加飾フィルム１は加熱される。樹脂成形体５は、プロピレン系樹脂組成物を基体とすることができる。

【０３２１】

このような三次元加飾熱成形機としては、市販の成形機（例えば布施真空株式会社製ＮＧＦシリーズ）を使用することができる。

【０３２２】

図３に示すように、まず上下チャンバーボックス１１及び１２が開放された状態で、下チャンバーボックス１２内のテーブル１４上に樹脂成形体５を設置し、テーブル１４を下降した状態にする。続いて、上下チャンバーボックス１１及び１２間のフィルム固定用の治具１３に加飾フィルム１をシール層（Ｉ）が基体に対向するようにセットする。

【０３２３】

図４に示すように、上チャンバーボックス１１を降下させ、上下チャンバーボックス１１及び１２を接合させ前記チャンバーボックス１１及び１２内を閉塞状態とした後、それぞれのチャンバーボックス１１及び１２内を真空吸引状態にし、ヒータ１５により加飾フィルム１の加熱を行う。

【０３２４】

加飾フィルム１を加熱軟化した後、図５に示すように、上下チャンバーボックス１１及び１２内を真空吸引状態のまま下チャンバーボックス１２内のテーブル１４を上昇させる。加飾フィルム１は樹脂成形体５に押し付けられて、樹脂成形体５を被覆する。さらに図６に示すように、上チャンバーボックス１１を大気圧下に開放又は圧空タンクより圧縮空気を供給することにより、さらに大きな力で加飾フィルム１を樹脂成形体５に密着させる。

【０３２５】

続いて、上下チャンバーボックス１１及び１２内を大気圧下に開放し、加飾成形体６を下チャンバーボックス１２から取り出す。最後に、図７に例示するように加飾成形体６の周囲にある不要な加飾フィルム１のエッジをトリミングする。

【０３２６】

［成形条件］

チャンバーボックス１１及び１２内の減圧は、空気だまりが発生しない程度であればよく、チャンバーボックス内の圧力は１０ｋＰａ以下が好ましく、より好ましくは３ｋＰａ以下、さらに好ましくは１ｋＰａ以下である。

【０３２７】

また、加飾フィルム１により上下に分割された二つのチャンバーボックス１１及び１２においては、樹脂成形体５と加飾フィルム１が貼り付けられる側のチャンバーボックス内圧力が前記範囲内であればよく、上下のチャンバーボックス１１及び１２の圧力を変えることで加飾フィルム１のドローダウンを抑制することもできる。

【０３２８】

このとき、一般的なポリプロピレン系樹脂からなるフィルムは加熱時の粘度低下により、わずかな圧力変動で大きく変形及び破膜することがある。

【０３２９】

しかし、本発明の加飾フィルムは、特定のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）を含有する層（ＩＩ）を含むため、ドローダウンしにくいだけでなく、圧力変動によるフィルム変形にも耐性を有する。

【０３３０】

加飾フィルム１の加熱はヒータ温度（出力）と加熱時間によって制御される。また、フィルムの表面温度を放射温度計等の温度計により測定し適切な条件の目安とすることも可能である。

【０３３１】

本発明において、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂成形体５にポリプロピレン系加飾

フィルム１を貼着させるには、加飾対象である樹脂成形体５表面及び加飾フィルム１が十分に軟化又は融解することが必要である。

【０３３２】

そのために、ヒータ温度は樹脂成形体５を構成するポリプロピレン系樹脂と加飾フィルム１を構成するポリプロピレン系樹脂の融解温度よりも高いことが必要である。ヒータ温度は、好ましくは１６０℃以上、より好ましくは１８０℃以上、最も好ましくは２００℃以上である。

【０３３３】

ヒータ温度が高いほど加熱に要する時間は短縮されるが、加飾フィルム１の内部（あるいはヒータが片側にのみ設置させる場合にはヒータと反対の面）が十分に加熱されるまでに、ヒータ側の温度が高くなりすぎることで成形性の悪化を招くばかりでなく樹脂が熱劣化してしまうため、ヒータ温度は５００℃以下であることが好ましく、より好ましくは４５０℃以下、最も好ましくは４００℃以下である。

【０３３４】

適切な加熱時間はヒータ温度によって異なるが、短くても、ポリプロピレン系加飾フィルムが加熱され、スプリングバックと呼ばれる張り戻りが開始するまでの時間又はそれを超える時間加熱されることが好ましい。

ある態様においては、張り戻りが終了してから２秒後までの時間又はそれを超える時間加熱されることが好ましい。

【０３３５】

すなわち、ヒータによって加熱された加飾フィルムは、固体状態から加熱されることで熱膨張し結晶溶融に伴い一度たるみ、結晶融解が全体に進行すると分子が緩和することで一時的に張り戻るスプリングバックが観察され、その後、自重によって垂れ下がるという挙動を示すが、スプリングバック後には、加飾フィルムは完全に結晶が融解しており、分子の緩和が十分であるため、十分な接着強度が得られる。

さらに、本発明のシール層（Ｉ）を含む加飾フィルムは、驚くべきことに張り戻りが終了する前に加飾熱成形しても基体と強く接着することが可能であるため、熱成形の時間を短くすることができ、加飾フィルムに含まれる造核剤が揮発する前に成形を完了させることができる。また、シボ戻りの抑制にも大きな効果がある。

【０３３６】

一方、加熱時間が長くなりすぎると、加飾フィルムは自重によって垂れ下がったり、上下チャンバーボックスの圧力差により変形してしまったりするので、スプリングバック終了後、３０秒未満の加熱時間であることが好ましい。

【０３３７】

凹凸を有する複雑な形状の成形体を加飾する場合や、より高い接着力を達成する場合には、加飾フィルムを基体に密着させる際に、圧縮空気を供給することが好ましい。圧縮空気を導入した際の上チャンバーボックス内の圧力は、１５０ｋＰａ以上が好ましく、より好ましくは２００ｋＰａ以上、さらに好ましくは２５０ｋＰａ以上である。上限については特に制限しないが、圧力が高すぎると機器を損傷するおそれがあるため、４５０ｋＰａ以下が好ましく、より好ましくは４００ｋＰａ以下がよい。

【実施例】

【０３３８】

以下、実施例として、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【０３３９】

１．諸物性の測定方法

（ｉ）メルトフローレート（ＭＦＲ）

ＩＳＯ １１３３：１９９７ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ Ｍに準拠して、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重で測定した。単位はｇ／１０分である。

【０３４０】

（ｉｉ）ひずみ硬化度λ

ひずみ硬化度λの求め方は、前述した方法で行った。このとき、剪断粘度の値として用いるη＊（０．０１）、伸長粘度の値として用いるηｅ（３．５）は以下の方法で測定を行った。また、このとき測定に用いた試料は、温度１８０℃、加圧１０ＭＰａの条件で１時間プレスすることで厚さ０．７mm及び２mmの平板に成形したものであり、厚さ０．７mmの試料を伸長粘度測定に、２mmの試料を動的周波数掃引実験に用いた。

【０３４１】

（ｉｉ－１）剪断粘度η＊（０．０１）

Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製ＡＲＥＳを用いて、動的周波数掃引実験を行った。測定ジオメトリには直径２５mmの平行円板を使用した。装置制御ソフトウェアＴＡ　Ｏｒｃｈｅｓｔｒａｔｏｒを用い、測定モードＤｙｎａｍｉｃ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ　Ｓｗｅｅｐ　Ｔｅｓｔにて測定を実施した。試料は上記の方法で作製した厚さ２mmのプレス成形体を用いた。測定温度は１８０℃とした。角振動数ωは０．０１～１００ｒａｄ／ｓの間を、対数スケールで等間隔となるように一桁あたり５点測定した。

試料の低剪断速度での粘度を示す指標として、ω＝０．０１ｒａｄ／ｓにおける複素粘性率η＊（０．０１）［単位：Ｐａ・ｓ］を採用する。なお、複素粘性率η＊は、複素弾性率Ｇ＊［単位：Ｐａ］とωから、η＊＝Ｇ＊／ωにて計算される。

【０３４２】

（ｉｉ－２）伸長粘度ηｅ（３．５）

Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製ＡＲＥＳの測定治具に、ティーエーインスツルメント社製　Ｅｘｔｅｎｓｉｏｎａｌ　Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ　Ｆｉｘｔｕｒｅを使用して伸長粘度測定を行った。装置制御ソフトウェアＴＡ　Ｏｒｃｈｅｓｔｒａｔｏｒを用い、測定モードＥｘｔｅｎｓｉｏｎａｌ　Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ　Ｔｅｓｔにて測定を実施した。試料は上記の方法で成形した厚さ０．７mmの試験片を用いた。試験片の幅は１０mm、長さ１８mmとした。歪速度は１．０s^{-1}、測定温度は１８０℃である。その他の測定パラメータは以下のように設定した。

Ｓａｍｐｌｉｎｇ　Ｍｏｄｅ：ｌｏｇ
Ｐｏｉｎｔｓ　Ｐｅｒ　Ｚｏｎｅ：２００
Ｓｏｌｉｄ　Ｄｅｎｓｉｔｙ：０．９
Ｍｅｌｔ　Ｄｅｎｓｉｔｙ：０．８
Ｐｒｅｓｔｒｅｔｃｈ　Ｒａｔｅ：０．０５s^{-1}
Ｒｅｌａｘａｔｉｏｎ　ａｆｔｅｒ　Ｐｒｅｓｔｒｅｔｃｈ：３０ｓｅｃ

本条件で、少なくとも測定開始からの時間３．７秒までのデータを採取する。ソフトウェアにより、伸長粘度の時間依存性データが得られる。得られた伸長粘度カーブの、時間３．５ｓｅｃ（すなわち歪量３．５）の時点での伸長粘度の値をηｅ（３．５）［単位：Ｐａ・ｓ］とした。

【０３４３】

（ｉｉｉ）融解ピーク温度（融点）

示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用い、一旦２００℃まで温度を上げて１０分間保持した後、１０℃／分の降温速度で４０℃まで温度を降下させ、再び昇温速度１０℃／分にて測定した際の、吸熱ピークトップの温度を融解ピーク温度（融点）とした。単位は℃である。

【０３４４】

（ｉｖ）絶対分子量Ｍａｂｓが１００万における分岐指数ｇ’の測定

前述した方法に従って、光散乱計と粘度計を検出器に備えたＧＰＣを使用した測定を行い、前述した解析方法に基づき、分岐指数ｇ’を求めた。

【０３４５】

（ｖ）^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いた長鎖分岐構造の検出

前述した方法に従って、^{13}Ｃ－ＮＭＲを使用した測定を行い、長鎖分岐構造の有無を測定した。

【０３４６】

（ｖｉ）ＧＰＣ測定
以下の装置と条件でＧＰＣ測定を行い、Ｍｗ／Ｍｎの算出をおこなった。
・装置：Ｗａｔｅｒｓ社製ＧＰＣ（ＡＬＣ／ＧＰＣ　１５０Ｃ）
・検出器：ＦＯＸＢＯＲＯ社製ＭＩＲＡＮ　１Ａ　ＩＲ検出器（測定波長：３．４２μｍ）
・カラム：昭和電工社製ＡＤ８０６Ｍ／Ｓ（３本）
・移動相溶媒：オルトジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）
・測定温度：１４０℃
・流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ
・注入量：０．２ｍｌ
・試料の調製：試料は、ＯＤＣＢ（０．５ｍｇ／ｍＬのＢＨＴを含む）を用いて１ｍｇ／ｍＬの溶液を調製し、１４０℃で約１時間を要して溶解させた。

【０３４７】
ＧＰＣ測定で得られた保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレン（ＰＳ）による検量線を用いて行った。使用する標準ポリスチレンは、何れも東ソー社製の以下の銘柄である。
Ｆ３８０、Ｆ２８８、Ｆ１２８、Ｆ８０、Ｆ４０、Ｆ２０、Ｆ１０、Ｆ４、Ｆ１、Ａ５０００、Ａ２５００、Ａ１０００
各々が０．５ｍｇ／ｍＬとなるようにＯＤＣＢ（０．５ｍｇ／ｍＬのＢＨＴを含む）に溶解した溶液を０．２ｍＬ注入して、較正曲線を作成した。較正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いた。
なお、分子量への換算に使用する粘度式［η］＝Ｋ×Ｍ$^{\alpha}$は、以下の数値を用いた。
ＰＳ：Ｋ＝１．３８×１０$^{-4}$、α＝０．７
ＰＰ：Ｋ＝１．０３×１０$^{-4}$、α＝０．７８

【０３４８】
（ｖｉｉ）密度
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）及び熱可塑性エラストマー（Ｄ）の密度は、ＪＩＳ　Ｋ７１１２：１９９９年の密度勾配管法に従って、測定した。

【０３４９】
（ｖｉｉｉ）引張弾性率
熱可塑性エラストマー（Ｄ）の引張弾性率は、ＡＳＴＭ Ｄ６３８に準拠し、ＡＳＴＭ－ＩＶ射出スペシメン、２３℃、引張り速度５０ｍｍ／ｍｉｎで測定した。

【０３５０】
（ｉｘ－１）エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］
エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）のエチレン含量［Ｅ（Ｃ）］は、上述した方法に基づき、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定で得られた積分強度から求めた。試料の調製と測定条件は以下の通りである。
試料であるエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）２００ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン／重水素化臭化ベンゼン（$Ｃ_6Ｄ_5Ｂｒ$）＝４／１（体積比）２．４ｍｌ及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れ溶解した。
^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定は、１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・バイオスピン（株）製のＡＶ４００型ＮＭＲ装置を用いて行った。
^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定条件は、試料の温度１２０℃、パルス角を９０°、パルス間隔を２０秒、積算回数を５１２回とし、ブロードバンドデカップリング法で実施した。

【０３５１】
（ｉｘ－２）プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）、成分（Ｆ１）及び成分（Ｆ２）のエチレン含量の算出
プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）、成分（Ｆ１）及び成分（Ｆ２）のエチレン含量は、上述した^{13}Ｃ－ＮＭＲによるエチレン含量の測定法を用いて行った。

【０３５２】

（ｘ）等温結晶化時間：
　等温結晶化時間は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用い、上述した方法で測定した。
　なお、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間を測定する場合は、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）並びにポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｅ）をそれぞれ二軸押出機にて溶融混練し、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び樹脂組成物（Ｘ５）のペレットを得て、それを用いて等温結晶化時間を測定した。二軸押出機には、テクノベル社製ＫＺＷ－１５を用い、スクリュー回転数は４００ＲＰＭ、混練温度は、ホッパ下から８０℃、１２０℃及び２００℃（以降、ダイス出口まで同温度）の設定とした。
【０３５３】
２．加飾成形体の物性評価
（１）熱成形性の評価
　三次元加飾熱成形時の加飾フィルムのドローダウン状態、並びに基体に加飾フィルムを貼着した加飾成形体の加飾フィルムの貼着状態を目視にて観察し、以下に示した基準で評価した。
○：三次元加飾熱成形時に、加飾フィルムがドローダウンせずに基体と加飾フィルムとの接触が接触面全面にて同時に行われたため、接触ムラが発生せず、均一に貼着されている。
×：三次元加飾熱成形時に、加飾フィルムが大きくドローダウンしたため、基体全面に接触ムラが発生。
【０３５４】
（２）樹脂成形体（基体）と加飾フィルムとの接着力
　株式会社ニトムズ製「クラフト粘着テープ　Ｎｏ．７１２Ｎ」を幅７５ｍｍ、長さ１２０ｍｍに切り出し、樹脂成形体（基体）の端部より７５ｍｍ×１２０ｍｍの範囲で樹脂成形体（基体）に貼り付けてマスキング処理を施した（基体表面露出部は幅４５ｍｍ、長さ１２０ｍｍ）。樹脂成形体（基体）のマスキング面が加飾フィルムと接触するように三次元加飾熱成形装置ＮＧＦ－０４０６－ＳＷに設置し、三次元加飾熱成形を行った。
【０３５５】
　得られた加飾成形体の加飾フィルム面を、粘着テープの長手方向に対して垂直方向にカッターを用いて１０ｍｍ幅で基体表面までカットし、試験片を作製した。得られた試験片において、基体と加飾フィルムとの接着面は幅１０ｍｍ×長さ４５ｍｍである。試験片の基体部と加飾フィルム部とが１８０°となるように引張試験機に取付け、２００ｍｍ／ｍｉｎの引張速度で接着面の１８０°剥離強度測定を行い、剥離時又は破断時の最大強度（Ｎ／１０ｍｍ）を５回測定し、平均した強度を接着力とした。試験は、２３℃５０％ＲＨで行った。
【０３５６】
（３）光沢（グロス）
　加飾フィルムが貼着された加飾成形体の中央付近の光沢（グロス）を日本電色工業（株）社製ＧＬＯＳＳ計Ｇｌｏｓｓ　Ｍｅｔｅｒ　ＶＧ２０００を用いて、入射角６０°で測定した。測定方法はＪＩＳ－Ｚ－８７４１に準拠した。また、あらかじめ同方法にて加飾成形前の加飾フィルムの表面光沢を測定しておき、両者の光沢差を算出することで、表面光沢の変化量を評価した。
【０３５７】
（４）リサイクル性評価
　得られた加飾成形体を粉砕し、樹脂成形体（基体）の製造と同様に射出成形によりリサイクル成形体を作製し、目視にて外観を観察し、以下に示した基準で評価した。
○：フィッシュアイ等の分散不良が無く、外観に優れる。
×：射出片中にフィッシュアイが発生し、外観が劣る。
【０３５８】
３．樹脂成形体（基体）の作製
３－１．樹脂成形体に用いたポリプロピレン樹脂

以下のポリプロピレン系樹脂を用いた。
（Ｚ－１）：プロピレン単独重合体（ＭＦＲ＝４０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６５℃）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＭＡ０４Ｈ」
（Ｚ－２）：プロピレンエチレンブロック共重合体（ＭＦＲ＝３０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６４℃）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＮＢＣ０３ＨＲ」
（Ｚ－３）：ポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）６０重量％に、ＭＦＲ＝１．０のＥＢＲ（三井化学（株）製 タフマー（登録商標）Ａ０５５０Ｓ）を２０重量％、無機フィラー（日本タルク（株）製 タルクＰ－６、平均粒径４．０μｍ）を２０重量％ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物
【０３５９】
３－２．樹脂成形体（基体）の製造
ポリプロピレン系樹脂（Ｚ－１）～（Ｚ－３）を用い、以下の方法で射出成形体を得た。
射出成形機：東芝機械株式会社製「ＩＳ１００ＧＮ」、型締め圧１００トン
シリンダー温度：２００℃
金型温度：４０℃
射出金型：幅×高さ×厚さ＝１２０ｍｍ×１２０ｍｍ×３ｍｍの平板
状態調整：温度２３℃、湿度５０％ＲＨの恒温恒湿室にて５日間保持
【０３６０】
（試験例１）
［１：ＭＦＲ（Ａ）が２．０ｇ／１０分超であるポリプロピレン系樹脂（Ａ）からなるシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］
１－１．使用材料
ポリプロピレン系樹脂
以下のポリプロピレン系樹脂を用いた。
（Ａ－１）：長鎖分岐を有しないプロピレン単独重合体（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６１℃、ひずみ硬化度λ＝１．０、引張弾性率＝１６００ＭＰａ）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＦＡ３ＫＭ」、絶対分子量Ｍａｂｓが１００万における分岐指数ｇ’＝１．０。^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定により長鎖分岐構造を有しないことを確認した。
（Ａ－２）：長鎖分岐を有しないプロピレン－α－オレフィンランダム共重合体（ＭＦＲ＝５．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１２７℃、引張弾性率＝６５０ＭＰａ）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＦＸ４Ｇ」。
（Ａ－３）：長鎖分岐を有しないプロピレン－α－オレフィンランダム共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１４６℃、Ｍｗ／Ｍｎ＝４．０、引張弾性率＝１２００ＭＰａ）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＦＷ３ＧＴ」。
【０３６１】
（Ａ－１－１）：ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）１００重量部に、造核剤（ミリケン・ジャパン（株）製、商標名「Ｍｉｌｌａｄ ＮＸ８０００Ｊ」）を０．４重量部ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６４℃）
（Ａ－１－２）：ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）１００重量部に、造核剤（新日本理化（株）製、商標名「ゲルオールＭＤ」）を０．４重量部ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６４℃）
（Ａ－１－３）：ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）１００重量部に、造核剤（（株）アデカ製、商品名「アデカスタブＮＡ－１１」）を０．２重量部ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６３℃）
（Ａ－１－４）：ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）１００重量部に、造核剤（（株）アデカ製、商品名「アデカスタブＮＡ－２１」）を０．２重量部ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６３℃）
（Ａ－１－５）：ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）１００重量部に、造核剤（BASFジャパン（株）製、商品名「ＩＲＧＡＣＬＥＡＲ ＸＴ３８６」）を０．２重量部ブレンドした

ポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６３℃）
【０３６２】
（Ｂ－１）：マクロマー共重合法により製造された長鎖分岐を有するプロピレン単独重合体、日本ポリプロ（株）製、商品名「ＷＡＹＭＡＸ（登録商標）ＭＦＸ８」、ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分、ひずみ硬化度λ＝９．７、Ｔｍ＝１５４℃、絶対分子量Ｍａｂｓが１００万における分岐指数ｇ’＝０．８９、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定により長鎖分岐構造を有することを確認した。
（Ｂ－２）：マクロマー共重合法により製造された長鎖分岐を有するプロピレン単独重合体、日本ポリプロ（株）製、商品名「ＷＡＹＭＡＸ（登録商標）ＭＦＸ３」、ＭＦＲ＝８．８ｇ／１０分、ひずみ硬化度λ＝７．８、Ｔｍ＝１５４℃、絶対分子量Ｍａｂｓが１００万における分岐指数ｇ’＝０．８５、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定により長鎖分岐構造を有することを確認した。
（Ｂ－１－１）：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）１００重量部に、造核剤（ミリケン・ジャパン（株）製、商標名「Ｍｉｌｌａｄ　ＮＸ８０００Ｊ」）を０．４重量部ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１５６℃）
（Ｂ－１－２）：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）９６重量％に黒色顔料ＭＢ（ポリコール興業（株）製　ＥＰＰ－Ｋ－１２０６０１）を４重量％ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分、ひずみ硬化度λ＝９．３、Ｔｍ＝１５４℃）
（Ｂ－１－３）：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）１００重量部に、造核剤（（株）アデカ製、商標名「アデカスタブＮＡ－１１」）を０．２重量部ブレンドしたポリプロピレン系樹脂組成物（ＭＦＲ＝１．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１５６℃）
【０３６３】
実施例１－１
・加飾フィルムの製造
口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２、及び口径３０ｍｍ（直径）の表面加飾層用押出機－３が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの３種３層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、表面加飾層用押出機－３にポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を８ｋｇ／ｈ、表面加飾層用押出機－３の吐出量を４ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。
【０３６４】
溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍの表面加飾層（ＩＩＩ）と、厚さ１００μｍの層（ＩＩ）と、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）が積層された３層の未延伸フィルムを得た。
【０３６５】
・三次元加飾熱成形
樹脂成形体（基体）５として、上記により得られたポリプロピレン系樹脂（Ｚ－１）からなる射出成形体を用いた。
三次元加飾熱成形装置として、布施真空株式会社製「ＮＧＦ－０４０６－ＳＷ」を用いた。図２～７に示すように、加飾フィルム１を、シール層（Ｉ）が基体に対向するとともに長手方向がフィルムのＭＤ方向となるように、幅２５０ｍｍ×長さ３５０ｍｍで切り出し、開口部のサイズが２１０ｍｍ×３００ｍｍのフィルム固定用治具１３にセットした。樹脂成形体（基体）５は、フィルム固定用治具１３よりも下方に位置するテーブル１４上に設置された、高さ２０ｍｍのサンプル設置台の上に、ニチバン株式会社製「ナイスタック　ＮＷ－Ｋ１５」を介して貼り付けた。フィルム固定用治具１３とテーブル１４をチャンバーボックス１１及び１２内に設置し、チャンバーを閉じてチャンバーボックス１１及び１２内を密閉状態とした。チャンバーボックスは、加飾フィルム１を介して上下に分割されている。上下チャンバーボックスを真空吸引し、大気圧（１０１．３ｋＰａ）から１

．０ｋＰａまで減圧した状態で、上チャンバーボックス１１上に設置された遠赤外線ヒータ１５を出力８０％で始動させて加飾フィルム１を加熱した。加熱中も真空吸引を継続し、最終的に０．１ｋＰａまで減圧した。加飾フィルム１が加熱され一時的にたるみ、その後、張り戻るスプリングバック現象が終了してから１０秒後に、下チャンバーボックス１２内に設置されたテーブル１４を上方に移動させて、樹脂成形体（基体）５を加飾フィルム１に押し付け、直後に上チャンバーボックス１１内の圧力が２７０ｋＰａとなるように圧縮空気を送り込んで樹脂成形体（基体）５と加飾フィルム１を密着させた。このようにして、樹脂成形体（基体）５の上面及び側面に加飾フィルム１が貼着された三次元加飾熱成形品６を得た。評価結果を表２に示す。

【０３６６】

実施例１－２

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３６７】

実施例１－３

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３６８】

実施例１－４

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３６９】

実施例１－５

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７０】

実施例１－６

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７１】

実施例１－７

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７２】

実施例１－８

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７３】

実施例１－９

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量

比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７４】

実施例１－１０

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７５】

実施例１－１１

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－２）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７６】

実施例１－１２

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３７７】

実施例１－１３

口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。

【０３７８】

溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。

【０３７９】

上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例１－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８０】

実施例１－１４

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８１】

実施例１－１５

実施例１－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８２】

実施例１－１６

実施例１－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－３）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８３】

実施例１－１７

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ

－１－１）をポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）をポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８４】

実施例１－１８

実施例１－１３の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－３）に変更した以外は、実施例１－１３と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８５】

比較例１－１

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８６】

比較例１－２

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８７】

比較例１－３

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）に変更し、三次元加飾熱成形においてスプリングバック現象が終了してから５０秒後に成形を行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８８】

比較例１－４

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

【０３８９】

【表２】

				単位	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	実施例1-6	実施例1-7	実施例1-8	実施例1-9	実施例1-10	実施例1-11	実施例1-12	実施例1-13	実施例1-14	実施例1-15	実施例1-16	実施例1-17	実施例1-18	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4
加飾フィルム	表面加飾層(III)		種類		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	-	A-1	A-1	A-1	A-1	-	A-1	A-1	A-1
			MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10	10	10	-	10	10	10
			λ		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0
	層(II)	長鎖分岐PP	種類		B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1-1	B-1-2	B-1	B-1	B-2	B-1-3	B-1	B-1	B-1
			MFR	g/10分	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	8.8	8.8	8.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	8.8	1.0	1.0	1.0	-
			比率		100	100	100	100	100	70	10	100	70	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
		その他のPP	種類		-	-	-	-	-	A-1	A-1	-	A-1	A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A-1
			MFR	g/10分	-	-	-	-	-	10	10	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
			比率		-	-	-	-	-	30	90	-	30	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
		組成物全体	MFR		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.3	9.3	8.8	8.9	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	8.8	1.0	1.0	1.0	1.0
			λ		9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	6.6	2.2	7.8	4.8	1.5	9.7	9.7	9.7	9.3	9.7	9.7	7.8	9.7	9.7	9.7	9.7
	シール層(I)		種類		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
			MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5.0	7.0	10	10	10	10	10	10	10	10	10
			融点	℃	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	127	146	161	161	161	161	161	161	154	154	161
	基体		種類		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
	スプリングバック後の加熱時間			秒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	10
	熱成形性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	接着力			N/10mm	20	18	18	20	20	19	16	18	19	17	23	22	17	20	18	19	18	17	21	50	-
表面光沢	加飾成形前の加飾フィルムのグロス				98	98	90	90	97	99	99	100	100	101	98	99	94	97	99	99	90	88	55	100	-
	加飾成形後のグロス				88	80	66	80	68	85	86	84	87	87	85	86	79	81	86	85	65	65	20	17	-
	グロス				12	18	24	10	29	14	13	16	13	14	13	13	15	16	13	14	25	23	35	83	-
リサイクル成形体の外観					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０３９０】

実施例１－１～１－１８の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、シール層（Ｉ）中のポリプロピレン系樹脂（Ａ）について、（ａ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））が２．０ｇ／１０分を超え、層（ＩＩ）中のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、かつ、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であるため、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイク

ル性にも優れていた。実施例１－１４の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０３９１】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例１－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。シール層（Ｉ）に用いたポリプロピレン系樹脂のＭＦＲが２．０ｇ／１０分以下である比較例１－２の加飾フィルムは、接着力に劣っていた。比較例１－２と同じ加飾フィルムを用い、スプリングバック現象が終了してから５０秒後に成形を行った比較例１－３は、三次元加飾成形の加熱時間を長くすることにより接着性に優れるものの、表面加飾層（ＩＩ）に添加した造核剤が揮発してしまい、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例１－４は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【０３９２】

（試験例２）

［２：要件（ａ２）～（ａ４）を満たすポリプロピレン系樹脂（Ａ）からなるシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］

２－１．使用材料

ポリプロピレン系樹脂

上記「１－１.使用材料」で使用したポリプロピレン系樹脂以外に、以下のポリプロピレン系樹脂を用いた。

（Ａ－４）：メタロセン系触媒によるプロピレン－α－オレフィン共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１２５℃、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．５）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ウィンテック（登録商標）ＷＦＸ４Ｍ」

（Ａ－５）：メタロセン系触媒によるプロピレン－α－オレフィン共重合体（ＭＦＲ＝２５ｇ／１０分、Ｔｍ＝１２５℃、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．４）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ウィンテック（登録商標）ＷＳＸ０３」

（Ａ－６）：メタロセン系触媒によるプロピレン－α－オレフィン共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１３５℃、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．３）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ウィンテック（登録商標）ＷＦＷ４Ｍ」

（Ａ－７）：メタロセン系触媒によるプロピレン－α－オレフィン共重合体（ＭＦＲ＝３．５ｇ／１０分、Ｔｍ＝１４３℃、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．８）、日本ポリプロ（株）製、商品名「ウィンテック（登録商標）ＷＦＷ５Ｔ」

【０３９３】

実施例２－１

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－４）に変更し、三次元加飾熱成形においてスプリングバック現象が終了してから５秒後に成形を行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０３９４】

実施例２－２

実施例２－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０３９５】

実施例２－３

実施例２－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０３９６】

実施例２－４
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０３９７】
実施例２－５
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０３９８】
実施例２－６
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたもの（Ｔｍ（Ｂ’）＝１６１℃）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０３９９】
実施例２－７
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたもの（Ｔｍ（Ｂ’）＝１６１℃）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０４００】
実施例２－８
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０４０１】
実施例２－９
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたもの（Ｔｍ（Ｂ’）＝１６１℃）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０４０２】
実施例２－１０
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたもの（Ｔｍ（Ｂ’）＝１６１℃）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０４０３】
実施例２－１１
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－４）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－５）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０４０４】
実施例２－１２
　実施例２－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－４）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－６）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。
【０４０５】
実施例２－１３

実施例２－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－４）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－７）に変更したこと以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４０６】

実施例２－１４

口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリプロピレン系樹脂（Ａ－４）を、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。

【０４０７】

溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。

【０４０８】

上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例２－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４０９】

実施例２－１５

実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４１０】

実施例２－１６

実施例２－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４１１】

実施例２－１７

実施例２－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－３）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４１２】

比較例２－１

実施例２－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４１３】

比較例２－２

実施例２－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例２－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表３に示す。

【０４１４】

【表３】

				単位	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8	実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11	実施例2-12	実施例2-13	実施例2-14	実施例2-15	実施例2-16	実施例2-17	比較例2-1	比較例2-2
					A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	—	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1	A-1
加飾フィルム	表面加飾層(III)		MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	10	10	10	10	10
	層(II)	長鎖分岐PP	種類		B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1-1	B-1-2	B-1	B-1	B-1	—
			MFR	g/10分	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	8.8	8.8	8.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
			比率		100	100	100	100	100	70	10	100	70	10	100	100	100	100	100	100	100	100	—
		その他のPP	種類		—	—	—	—	—	A-1	A-1	—	A-1	A-1	—	—	—	—	—	—	—	—	A-1
			MFR	g/10分																			10
			比率																				100
		組成物全体	MFR		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.3	9.3	8.8	8.9	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10
			λ		9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	6.6	2.2	7.8	4.8	1.5	9.7	9.7	9.7	9.7	9.3	9.7	9.7	9.7	1.0
	シール層(I)		種類		A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-5	A-6	A-7	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4	A-4
			MFR	g/10分	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	25	7.0	3.5	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
			融点	℃	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	135	143	125	125	125	125	125	125
			Mw/Mn		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.3	2.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
基体			種類		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-1	Z-1
スプリングバック後の加熱時間				秒	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
熱成形性					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
接着力				N/10mm	21	19	19	19	20	21	19	20	19	21	18	15	13	17	20	18	20	21	—
表面光沢	加飾成形前の加飾フィルムのグロス				99	97	91	90	96	98	99	101	100	101	98	99	101	95	96	101	99	54	—
	加飾成形後のグロス				87	80	67	81	70	83	89	84	83	84	85	86	88	78	80	87	87	20	—
	Δグロス				12	17	24	9	26	15	10	17	17	17	13	13	13	17	16	14	12	34	—
リサイクル成形体の外観					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０４１５】

実施例２－１～２－１７の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、シール層（Ｉ）中のポリプロピレン系樹脂（Ａ）について、（ａ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））が２．０ｇ／１０分を超え、（ａ２）メタロセン触媒系プロピレン系重合体であり、（ａ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ａ））が１５０℃未満であり、（ａ４）Ｍｗ／Ｍｎ（Ａ）が１．５～３．５であり、かつ、層（ＩＩ）中のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であり、（ｂ３）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｂ’））がＴｍ（Ａ）より高いため、接触ムラがな

く熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイクル性にも優れていた。実施例２－１５の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０４１６】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例２－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例２－２は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【０４１７】

（試験例３）

［３：ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及びエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）を含むシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］

３－１．使用材料

ポリプロピレン系樹脂

上記「１－１.使用材料」及び「２－１.使用材料」で使用したポリプロピレン系樹脂を使用した。

【０４１８】

エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）

以下のエチレン－α－オレフィンランダム共重合体を用いた。

（Ｃ－１）：エチレン－ブテンランダム共重合体（ＭＦＲ＝６．８ｇ／１０分、Ｔｍ＝６６℃、密度＝０．８８５ｇ／ｃｍ^3、エチレン含量＝８４重量％）：三井化学（株）製、商品名「タフマーＡ４０８５Ｓ」

（Ｃ－２）：エチレン－ブテンランダム共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝４７℃、密度＝０．８６０ｇ／ｃｍ^3、エチレン含量＝７３重量％）：三井化学（株）製、商品名「タフマーＡ４０５０Ｓ」

（Ｃ－３）：エチレン－オクテンランダム共重合体（ＭＦＲ＝２．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝７７℃、密度＝０．８８５ｇ／ｃｍ^3、エチレン含量＝８５重量％）：デュポンダウ社製、商品名「エンゲージＥＧ８００３」

（Ｃ－４）：エチレン－オクテンランダム共重合体（ＭＦＲ＝２．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝３８℃、密度＝０．８６０ｇ／ｃｍ^3、エチレン含量＝７５重量％）：デュポンダウ社製、商品名「エンゲージＥＧ８８４２」

（Ｃ－５）：エチレン－ヘキセンランダム共重合体（ＭＦＲ＝３．５ｇ／１０分、Ｔｍ＝６０℃、密度＝０．８８０ｇ／ｃｍ^3、エチレン含量＝７６重量％）：日本ポリエチレン（株）製、商品名「カーネルＫＳ３４０Ｔ」

（Ｃ－６）：エチレン－プロピレンランダム共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝３８℃、密度＝０．８６０ｇ／ｃｍ^3、エチレン含量＝７３重量％）：三井化学（株）製、商品名「タフマーＰ０２８０」

【０４１９】

実施例３－１

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）とを重量比が８５：１５となるようにブレンドしたものに変更し、三次元加飾熱成形においてスプリングバック現象が終了した直後（すなわちスプリングバック後の加熱時間が０秒）に成形を行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４２０】

実施例３－２
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２１】
実施例３－３
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２２】
実施例３－４
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２３】
実施例３－５
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２４】
実施例３－６
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２５】
実施例３－７
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２６】
実施例３－８
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２７】
実施例３－９
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２８】
実施例３－１０
　実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。
【０４２９】
実施例３－１１

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）を、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－２）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３０】

実施例３－１２

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）を、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－３）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３１】

実施例３－１３

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）を、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－４）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３２】

実施例３－１４

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）を、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－５）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３３】

実施例３－１５

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）を、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－６）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３４】

実施例３－１６

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）の樹脂の配合比をポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）：エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）＝７０：３０としたこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３５】

実施例３－１７

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）の樹脂の配合比をポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）：エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）＝３０：７０としたこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３６】

実施例３－１８

口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ－１）とを重量比が８５：１５となるようにブレンドしたものを、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。

【０４３７】

溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。

【０４３８】

上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例３－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４３９】

実施例３－１９

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４４０】

実施例３－２０

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４４１】

実施例３－２１

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－２）に変更したこと以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４４２】

実施例３－２２

実施例３－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４４３】

実施例３－２３

実施例３－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－３）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４４４】

比較例３－１

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

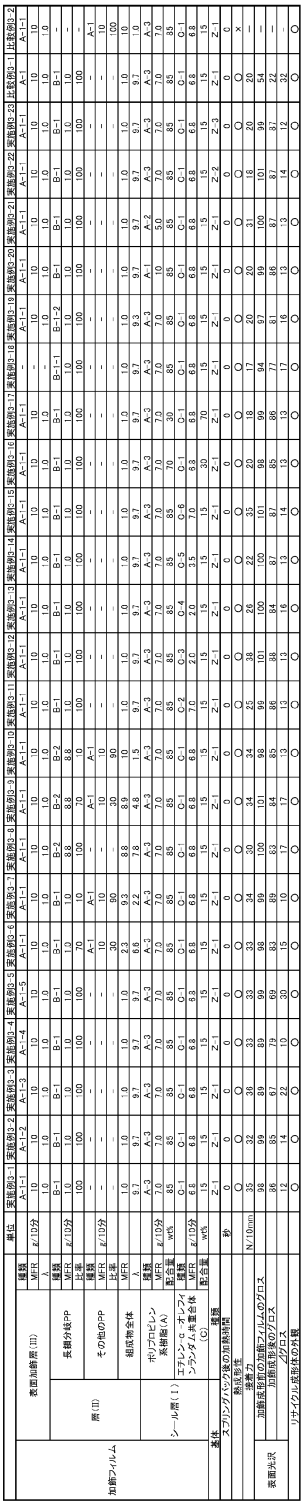
【０４４５】

比較例３－２

実施例３－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例３－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表４に示す。

【０４４６】

【表４】



【０４４７】

実施例３－１～３－２３の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、シール層（Ｉ）がポリプロピレン系樹脂（Ａ）とエチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ３）を含み、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）について、（ａ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））が２．０ｇ／１０分を超え、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体（Ｃ）について、（ｃ１）エチレン含量［Ｅ（Ｃ）］が６５重量％以上であり、（ｃ２）密度が０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}であり、（ｃ３）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｃ））が０．１～１００ｇ／１０分であり、かつ、層（ＩＩ）中のポリプロピレン系樹脂

（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であるため、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイクル性にも優れていた。実施例３－１９の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０４４８】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例３－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例３－２は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【０４４９】

（試験例４）

［４：ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性エラストマー（Ｄ）を含むシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］

４－１．使用材料

ポリプロピレン系樹脂

上記「１－１.使用材料」及び「２－１.使用材料」で使用したポリプロピレン系樹脂を使用した。

【０４５０】

熱可塑性エラストマー（Ｄ）

以下の熱可塑性エラストマーを用いた。

（Ｄ－１）：プロピレンを主成分とするプロピレン－ブテンランダム共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝７５℃、密度＝０．８８５ｇ／ｃｍ^3、引張弾性率＝２９０ＭＰａ、プロピレン含量＝６９重量％、ブテン含量＝３１重量％、エチレン含量［Ｅ］＝０重量％）：三井化学（株）製、商品名「タフマーＸＭ７０７０」

（Ｄ－２）：ブテン単独重合体（ＭＦＲ＝５．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１２５℃、密度＝０．９１５ｇ／ｃｍ^3、引張弾性率＝４３０ＭＰａ、エチレン含量［Ｅ］＝０重量％）：三井化学（株）製、商品名「タフマーＢＬ４０００」

（Ｄ－３）：プロピレンを主成分とするプロピレン－エチレン－ブテンランダム共重合体（ＭＦＲ＝６．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６０℃、密度＝０．８６８ｇ／ｃｍ^3、引張弾性率＝５０ＭＰａ、プロピレン含量＝８４重量％、エチレン含量［Ｅ］＝９重量％、ブテン含量＝７重量％）：三井化学（株）製、商品名「タフマーＰＮ２０６０」

（Ｄ－４）：プロピレンを主成分とするプロピレン－エチレンランダム共重合体（ＭＦＲ＝８．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝６１℃、密度＝０．８７１ｇ／ｃｍ^3、引張弾性率＝４５ＭＰａ、プロピレン含量＝８９重量％、エチレン含量［Ｅ］＝１１重量％）：エクソンモービルケミカル社製、商品名「ＶＩＳＴＡＭＡＸＸ３０００」

【０４５１】

実施例４－１

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）と熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）とを重量比が８５：１５となるようにブレンドしたものに変更し、三次元加飾熱成形においてスプリングバック現象が終了してから５秒後に成形を行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５２】

実施例４－２

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ

－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５３】

実施例４－３

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５４】

実施例４－４

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５５】

実施例４－５

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５６】

実施例４－６

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５７】

実施例４－７

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５８】

実施例４－８

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４５９】

実施例４－９

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４６０】

実施例４－１０

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４６１】

実施例４－１１

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用した熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）を、熱可塑性エラストマー（Ｄ－２）に変更したこと以外は、実施例

４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４６２】
実施例４－１２
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用した熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）を、熱可塑性エラストマー（Ｄ－３）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４６３】
実施例４－１３
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用した熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）を、熱可塑性エラストマー（Ｄ－４）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４６４】
実施例４－１４
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）の樹脂の配合比をポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）：熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）＝７０：３０としたこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４６５】
実施例４－１５
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）の樹脂の配合比をポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）：熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）＝３０：７０としたこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４６６】
実施例４－１６
口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）と熱可塑性エラストマー（Ｄ－１）とを重量比が８５：１５となるようにブレンドしたものを、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。
【０４６７】
溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。
【０４６８】
上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例４－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４６９】
実施例４－１７
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４７０】
実施例４－１８
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更したこと以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。
【０４７１】
実施例４－１９
実施例４－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－２）に変更したこと以外は、実施例

４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４７２】

実施例４－２０

実施例４－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４７３】

実施例４－２１

実施例４－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－３）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４７４】

比較例４－１

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

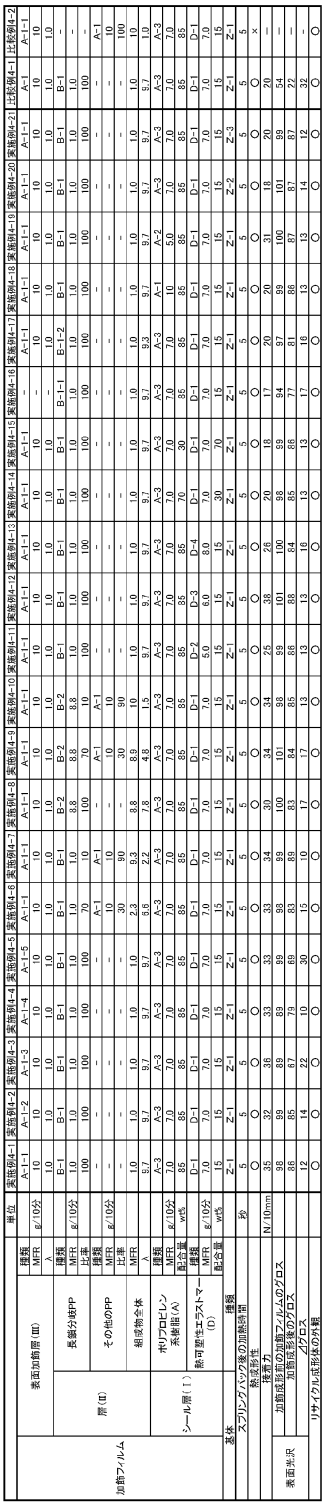
【０４７５】

比較例４－２

実施例４－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例４－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表５に示す。

【０４７６】

【表５】



				単位	実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例4-4	実施例4-5	実施例4-6	実施例4-7	実施例4-8	実施例4-9	実施例4-10	実施例4-11	実施例4-12	実施例4-13	実施例4-14	実施例4-15	実施例4-16	実施例4-17	実施例4-18	実施例4-19	実施例4-20	実施例4-21	比較例4-1	比較例4-2
加飾フィルム	表面加飾層（Ⅲ）		種類		A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	-	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1
			MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10	10	10	10	10	10
			A		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	層（Ⅱ）	長鎖分岐PP	種類		B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1-1	B-1-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-
			MFR	g/10分	100	100	100	100	100	70	10	3.8	9.8	8.8	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
			比率		100	100	100	100	100	70	10	100	70	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
		その他のPP	種類		-	-	-	-	-	A-1	A-1	-	A-1	A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A-1
			MFR	g/10分	-	-	-	-	-	10	10	-	30	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
			比率		-	-	-	-	-	30	90	-	30	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
		組成物全体	MFR		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.3	9.3	3.8	8.9	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10
			A		8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.6	2.2	7.8	4.8	1.5	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	1.0
	シール層（Ⅰ）	ポリプロピレン系樹脂（A）	種類		A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-1	A-2	A-3	A-3	A-3	A-3
			MFR	g/10分	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
			配合量	wt%	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	70	30	85	85	85	85	85	85	85	85
		熱可塑性エラストマー（D）	種類		D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
			MFR	g/10分	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.0	6.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
			配合量	wt%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	30	70	15	15	15	15	15	15	15	15
基体			種類		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-1	Z-3	Z-1	Z-1
スプリングバック後の加熱時間				秒	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
成形外観					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
成形外観				N/10mm	35	30	36	33	33	33	34	30	34	34	35	38	26	20	18	17	20	20	31	114	20	20	—
表面光沢	加飾成形前の加飾フィルムのグロス				98	99	89	83	99	98	99	100	101	98	99	101	100	98	99	94	97	89	100	101	89	54	—
	加飾成形後の加飾フィルムのグロス				86	85	67	79	69	83	83	83	84	85	86	88	84	85	86	77	81	66	67	87	67	22	—
	グロス				12	14	22	10	30	15	10	17	17	13	13	13	16	13	17	16	13	13	14	14	12	32	-
リサイクル成形体の外観					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０４７７】

実施例４－１～４－２１の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、シール層（Ｉ）がポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｄ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ４）を含み、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）について、（ａ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））が２．０ｇ／１０分を超え、熱可塑性エラストマー（Ｄ）について、（ｄ１）プロピレン及びブテンのうちの少なくとも１つを主成分とし、（ｄ２）密度が０．８５０～０．９５０ｇ／ｃｍ^{3}であり、（ｄ３）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｄ））が０．１～１００ｇ／１０分であり、（ｄ４）引張弾性率がポリプロピレン系樹脂（Ａ）よりも小さく、かつ、層（Ｉ

Ｉ）中のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であるため、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイクル性にも優れていた。実施例４－１７の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０４７８】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例４－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例４－２は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【０４７９】

（試験例５）

［５：ポリプロピレン系樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｅ）を含むシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］

５－１．使用材料

ポリプロピレン系樹脂

シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂として、以下のポリプロピレン系樹脂を用いた。

（Ａ－１）：プロピレン単独重合体（ＭＦＲ＝１０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１６１℃、結晶化開始温度＝１２３℃、等温結晶化時間（ｔ）＝６１３秒（１３３℃で測定））、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＦＡ３ＫＭ」

（Ａ－３）：プロピレン－α－オレフィン共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１４６℃、結晶化開始温度＝１１１℃、等温結晶化時間（ｔ）＝２６３秒（１２１℃で測定））、日本ポリプロ（株）製、商品名「ノバテック（登録商標）ＦＷ３ＧＴ」

（Ａ－４）：プロピレン－α－オレフィン共重合体（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１２５℃、結晶化開始温度＝９７℃、等温結晶化時間（ｔ）＝５７０秒（１０７℃で測定））、日本ポリプロ（株）製、商品名「ウィンテック（登録商標）ＷＦＸ４Ｍ」

（Ａ－８）：プロピレンブロック共重合体（ＭＦＲ＝６．０ｇ／１０分、Ｔｍ＝１３５℃、結晶化開始温度＝９９℃、等温結晶化時間（ｔ）＝４７８秒（１０９℃で測定））、日本ポリプロ（株）製、商品名「ウェルネクス（登録商標）ＲＦＧ４ＶＡ」

【０４８０】

層（ＩＩ）及び表面加飾層（ＩＩＩ）については、上記「１－１.使用材料」及び「２－１.使用材料」で使用したポリプロピレン系樹脂を使用した。

【０４８１】

熱可塑性樹脂（Ｅ）

以下の熱可塑性樹脂を用いた。

（Ｅ－１）：水添スチレン系エラストマー（ＨＳＢＲ）：ＪＳＲ（株）製、商品名「ダイナロン１３２０Ｐ」

（Ｅ－２）：スチレン系エラストマー（ＳＥＢＳ）：クレイトンポリマージャパン（株）製、商品名「クレイトンＧ１６４５」

（Ｅ－３）：脂環族系炭化水素樹脂：荒川化学（株）製、商品名「アルコンＰ１２５」

【０４８２】

実施例５－１

実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）と熱可塑性樹脂（Ｅ－１）とを重量比が５０：５０となるようにブレンドしたものに変更し、三次元加飾熱成形においてスプリングバック現象が終了した直後（すなわちスプリングバック後の加熱時間が０秒）に成形を

行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８３】
実施例５－２
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更したこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８４】
実施例５－３
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更したこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８５】
実施例５－４
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更したこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８６】
実施例５－５
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更したこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８７】
実施例５－６
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８８】
実施例５－７
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４８９】
実施例５－８
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９０】
実施例５－９
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９１】
実施例５－１０
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

【０４９２】
実施例５－１１
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用した熱可塑性樹脂（Ｅ－１）を、熱可塑性樹脂（Ｅ－２）に変更したこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９３】
実施例５－１２
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用した熱可塑性樹脂（Ｅ－１）を、熱可塑性樹脂（Ｅ－３）に変更し、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）と熱可塑性樹脂（Ｅ－３）との配合比を８５：１５としたこと以外は、実施例５－１と同様に評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９４】
実施例５－１３
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）の樹脂の配合比をポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）：熱可塑性樹脂（Ｅ－１）＝７０：３０としたこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９５】
実施例５－１４
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）の樹脂の配合比をポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）：熱可塑性樹脂（Ｅ－１）＝３０：７０としたこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９６】
実施例５－１５
口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）と熱可塑性樹脂（Ｅ－１）とを重量比が５０：５０となるようにブレンドしたものを、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。
【０４９７】
溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。
【０４９８】
上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例５－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０４９９】
実施例５－１６
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０５００】
実施例５－１７
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更したこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。
【０５０１】
実施例５－１８
実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－４）に変更したこと以外は、実施例

５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

【０５０２】

実施例５－１９

実施例５－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリプロピレン系樹脂（Ａ－３）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－８）に変更し、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－８）と熱可塑性樹脂（Ｅ－１）との配合比を７０：３０としたこと以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

【０５０３】

実施例５－２０

実施例５－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

【０５０４】

実施例５－２１

実施例５－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－３）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

【０５０５】

比較例５－１

実施例５－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

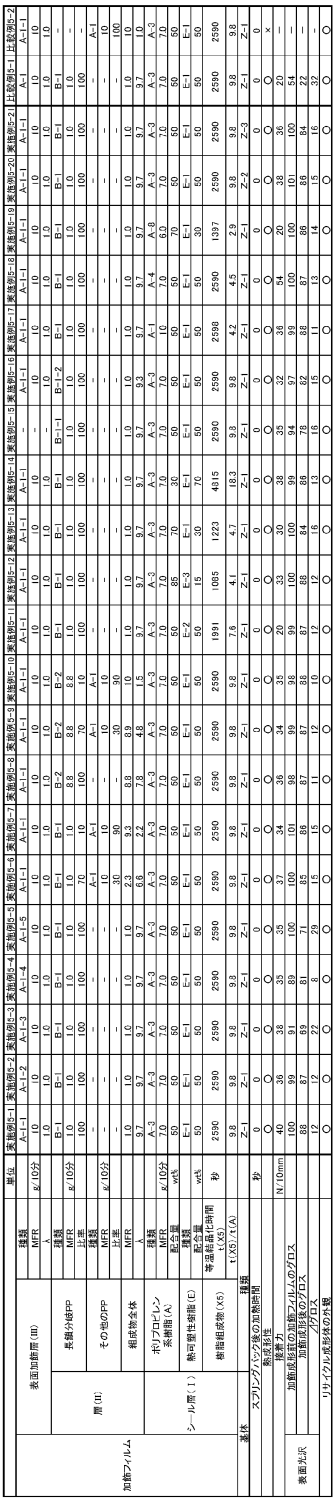
【０５０６】

比較例５－２

実施例５－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例５－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表６に示す。

【０５０７】

【表６】



【０５０８】

実施例５－１～５－２１の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、シール層（Ｉ）がポリプロピレン系樹脂（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｅ）との重量比率が９７：３～５：９５である樹脂組成物（Ｘ５）を含み、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）について、（ａ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））が２．０ｇ／１０分を超え、熱可塑性樹脂（Ｅ）について、（ｅ１）脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基のうちの少なくとも１つを含有し、（ｘ１）樹脂組成物（Ｘ５）の等温結晶化時間（ｔ（Ｘ５））（秒）が、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の等温結晶化時間（ｔ（Ａ））（秒）の１．５倍以上であり、かつ、層（ＩＩ）中のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組

成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であるため、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイクル性にも優れていた。実施例５－１６の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０５０９】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例５－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例５－２は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【０５１０】

（試験例６）

［６：プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）からなるシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］

６－１．使用材料

ポリプロピレン系樹脂

上記「１－１.使用材料」で使用したポリプロピレン系樹脂以外に、以下の樹脂を用いた。

【０５１１】

・プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造

加飾フィルムのシール層（Ｉ）に用いるプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）として、以下の製造例で得られたプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）～（Ｆ－４）を用いた。重合条件及び重合結果を表７－１に、ポリマー分析の結果を表７－２に示す。

【０５１２】

［製造例Ｆ－１：プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）の製造］

・触媒組成の分析

Ｔｉ含有量：試料を精確に秤量し、加水分解した上で比色法を用いて測定した。予備重合後の試料については、予備重合ポリマーを除いた重量を用いて含有量を計算した。

ケイ素化合物含有量：試料を精確に秤量し、メタノールで分解した。ガスクロマトグラフィーを用いて標準サンプルと比較することにより、得られたメタノール溶液中のケイ素化合物濃度を求めた。メタノール中のケイ素化合物濃度と試料の重量から、試料に含まれるケイ素化合物の含有量を計算した。予備重合後の試料については、予備重合ポリマーを除いた重量を用いて含有量を計算した。

【０５１３】

・予備重合触媒の調製

（１）固体触媒の調製

撹拌装置を備えた容量１０Ｌのオートクレーブを充分に窒素で置換し、精製したトルエン２Ｌを導入した。ここに、室温で、マグネシウムジエトキシド［Ｍｇ（ＯＥｔ）$_2$］を２００ｇ投入し、四塩化チタン（ＴｉＣｌ$_4$）を１Ｌゆっくりと添加した。温度を９０℃に上げて、フタル酸ジ－ｎ－ブチルを５０ｍｌ導入した。その後、温度を１１０℃に上げて３時間反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで充分に洗浄した。次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を２Ｌに調整した。室温でＴｉＣｌ$_4$を１Ｌ添加し、温度を１１０℃に上げて２時間反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで充分に洗浄した。次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を２Ｌに調整した。室温でＴｉＣｌ$_4$を１Ｌ添加し、温度を１１０℃に上げて２時間反応を行った。反応生成物を精製し

たトルエンで充分に洗浄した。さらに、精製したｎ－ヘプタンを用いて、トルエンをｎ－ヘプタンで置換し、固体成分のスラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングして乾燥した。分析したところ、固体成分のＴｉ含有量は２．７重量％であった。

【０５１４】

次に、撹拌装置を備えた容量２０Ｌのオートクレーブを充分に窒素で置換し、上記固体成分のスラリーを固体成分として１００ｇ導入した。精製したｎ－ヘプタンを導入して、固体成分の濃度が２５ｇ／Ｌとなる様に調整した。四塩化珪素（$SiCl_4$）を５０ｍｌ加え、９０℃で１時間反応を行った。反応生成物を精製したｎ－ヘプタンで充分に洗浄した。

【０５１５】

その後、精製したｎ－ヘプタンを導入して液レベルを４Ｌに調整した。ここに、ジメチルジビニルシランを３０ｍｌ、ジイソプロピルジメトキシシラン［$i-Pr_2Si(OMe)_2$］を３０ｍｌ、トリエチルアルミニウム（Et_3Al）のｎ－ヘプタン希釈液をEt_3Alとして８０ｇ添加し、４０℃で２時間反応を行った。反応生成物を精製したｎ－ヘプタンで充分に洗浄し、固体触媒を得た。得られた固体触媒のスラリーの一部をサンプリングして乾燥し、分析を行った。固体触媒にはＴｉが１．２重量％、$i-Pr_2Si(OMe)_2$が８．９重量％含まれていた。

【０５１６】

（２）予備重合

上記で得られた固体触媒を用いて、以下の手順により予備重合を行った。上記のスラリーに精製したｎ－ヘプタンを導入して、固体触媒の濃度が２０ｇ／Ｌとなる様に調整した。スラリーを１０℃に冷却した後、Et_3Alのｎ－ヘプタン希釈液をEt_3Alとして１０ｇ添加し、２８０ｇのプロピレンを４時間かけて供給した。プロピレンの供給が終わった後、さらに３０分反応を継続した。次いで、気相部を窒素で充分に置換し、反応生成物を精製したｎ－ヘプタンで充分に洗浄した。得られたスラリーをオートクレーブから抜き出し、真空乾燥を行って予備重合触媒を得た。この予備重合触媒は、固体触媒１ｇあたり２．５ｇのポリプロピレンを含んでいた。分析したところ、この予備重合触媒のポリプロピレンを除いた部分には、Ｔｉが１．０重量％、$i-Pr_2Si(OMe)_2$が８．３重量％含まれていた。

この予備重合触媒を用いて、以下の手順に従ってプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造を行った。

【０５１７】

（３）プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造

内容積２m^3の流動床型重合槽が２個直列に繋がった２槽連続重合設備を用いてプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造を行った。プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）の製造条件は、表７－１の７Ａ－１に記載のとおりである。使用するプロピレン、エチレン、水素、窒素は一般的な精製触媒を用いて精製したものを使用した。第１重合槽における成分（Ｆ１）の製造量、及び、第２重合槽における成分（Ｆ２）の製造量は重合槽の温度制御に使用する熱交換器の冷却水温度の値から求めた。

【０５１８】

第１重合工程：プロピレン単独重合体からなる成分（Ｆ１）の製造

第１重合槽を用いてプロピレンの単独重合を行った。重合温度は６５℃、全圧は３．０ＭＰａＧ（ゲージ圧、以下同様）、パウダーホールド量は４０ｋｇとした。重合槽に連続的にプロピレン、水素、及び窒素を供給し、プロピレン及び水素の濃度がそれぞれ７０．８３ｍｏｌ％、０．９２ｍｏｌ％となる様に調整した。助触媒として、Et_3Alを５．０ｇ／時間の速度で連続的に供給した。第１重合槽における成分（Ｆ１）の製造量が２０．０ｋｇ／時間となる様に、上記で得られた予備重合触媒を重合槽に連続的に供給した。生成した成分（Ｆ１）は連続的に抜き出しを行い、パウダーホールド量が４０ｋｇで一定となる様に調整した。第１重合槽から抜き出した成分（Ｆ１）は第２重合槽に連続的に供給し、プロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）の製造を引き続いて

行った。
【０５１９】
第２重合工程：プロピレン－エチレンランダム共重合体成分（Ｆ２）の製造
　第２重合槽を用いてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行った。重合温度は６５℃、全圧は２．０ＭＰａＧ、パウダーホールド量は４０ｋｇとした。重合槽に連続的にプロピレン、エチレン、水素、及び窒素を供給し、プロピレン、エチレン、及び水素の濃度がそれぞれ５４．２９ｍｏｌ％、１７．１４ｍｏｌ％、０．４１ｍｏｌ％となる様に調整した。重合抑制剤であるエタノールを連続的に供給することによって、第２重合槽におけるプロピレン－エチレンランダム共重合体成分（Ｆ２）の製造量が６．７ｋｇ／ｈとなる様に調整した。こうして生成したプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は連続的に抜き出しを行い、パウダーホールド量が４０ｋｇで一定となる様に調整を行った。第２重合槽から抜き出したプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）は、さらに乾燥機に移送し、充分に乾燥を行った。
【０５２０】
　生成したプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の一部を分析した所、ＭＦＲ（Ｆ）は７．０ｇ／１０ｍｉｎ、エチレン含有量Ｅ（Ｆ）は９．５重量％であった。第１重合工程の製造量と第２重合工程の製造量から、成分（Ｆ１）の重量比率Ｗ（Ｆ１）と成分（Ｆ２）の重量比率Ｗ（Ｆ２）を求めた所、それぞれ、７５重量％、２５重量％であった。
【０５２１】
　こうして得られたＷ（Ｆ１）、Ｗ（Ｆ２）、Ｅ（Ｆ）から、プロピレン－エチレンランダム共重合体成分（Ｆ２）のエチレン含有量Ｅ（Ｆ２）を計算した。計算には以下の式を使用した。
　Ｅ（Ｆ２）＝｛Ｅ（Ｆ）－Ｅ（Ｆ１）×Ｗ（Ｆ１）／１００｝÷（Ｗ（Ｆ２）／１００）
　（ここで、成分（Ｆ１）はプロピレン単独重合体なのでＥ（Ｆ１）は０重量％である。また上記の式は上述のＥ（Ｆ）について記載したものをＥ（Ｆ２）についてそれぞれ整理しなおしたものである。）
　エチレン含有量Ｅ（Ｆ２）は３８．０重量％であった。
【０５２２】
［製造例Ｆ－２及びＦ－３：プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－２）及び（Ｆ－３）の製造］
　表７－１の７Ａ－２及び７Ａ－３に記載の条件をそれぞれ用いた以外はプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）の製造例と同様にして、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－２）及び（Ｆ－３）の製造を行った。
【０５２３】

【表７－１】

製造例			7A-1	7A-2	7A-3
第1重合工程	プロピレン濃度	mol%	70.83	70.83	70.83
	エチレン濃度	mol%	0	0	0
	水素濃度	mol%	0.92	0.64	1.59
第2重合工程	プロピレン濃度	mol%	54.29	45.72	42
	エチレン濃度	mol%	17.14	25.71	29.43
	水素濃度	mol%	0.41	0.43	0.58
重合結果	第1重合工程	kg/時	20.0	20.0	20.0
	第2重合工程	kg/時	6.7	5.0	3.3
	総製造量	kg/時	26.7	25.0	23.3

【０５２４】

[製造例Ｆ－４：プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－４）の製造]

（予備重合触媒の調製）

（１）珪酸塩の化学処理

１０リットルの撹拌翼の付いたガラス製セパラブルフラスコに、蒸留水３．７５リットル、続いて濃硫酸（９６％）２．５ｋｇをゆっくりと添加した。５０℃で、さらにモンモリロナイト（水澤化学社製ベンクレイＳＬ；平均粒径＝２５μｍ、粒度分布＝１０～６０μｍ）を１ｋｇ分散させ、９０℃に昇温し、６．５時間その温度を維持した。５０℃まで冷却後、このスラリーを減圧濾過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を７リットル加え再スラリー化後、濾過した。この洗浄操作を、洗浄液（濾液）のｐＨが、３．５を超えるまで実施した。回収したケーキを窒素雰囲気下１１０℃で終夜乾燥した。乾燥後の重量は７０７ｇであった。

【０５２５】

（２）珪酸塩の乾燥

先に化学処理した珪酸塩は、キルン乾燥機により乾燥を実施した。仕様、乾燥条件は以下の通りである。

回転筒：円筒状　内径５０ｍｍ　加温帯５５０ｍｍ（電気炉）
かき上げ翼付き回転数：２ｒｐｍ
傾斜角：２０／５２０
珪酸塩の供給速度：２．５ｇ／分
ガス流速：窒素　９６リットル／時間
向流乾燥温度：２００℃（粉体温度）

【０５２６】

（３）触媒の調製

撹拌及び温度制御装置を有する内容積１６リットルのオートクレーブを窒素で充分置換した。ここに、乾燥珪酸塩２００ｇを導入し、混合ヘプタン１，１６０ｍｌ、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．６０Ｍ）８４０ｍｌを加え、室温で攪拌した。１時間後、混合ヘプタンにて洗浄し、珪酸塩スラリーを２，０００ｍｌに調製した。次に、先に調製した珪酸塩スラリーにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．７１Ｍ）９．６ｍｌを添加し、２５℃で１時間反応させた。平行して、（ｒ）－ジクロロ［１

，１’－ジメチルシリレンビス｛２－メチル－４－（４－クロロフェニル）－４Ｈ－アズレニル｝］ジルコニウム２，１８０ｍｇ（０．３ｍＭ）と混合ヘプタン８７０ｍｌに、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（０．７１Ｍ）３３．１ｍｌを加えて、室温にて１時間反応させた混合物を、珪酸塩スラリーに加え、１時間撹拌後、混合ヘプタンを追加して５，０００ｍｌに調製した。

【０５２７】

（４）予備重合／洗浄

続いて、槽内温度を４０℃昇温し、温度が安定したところでプロピレンを１００ｇ／時間の速度で供給し、温度を維持した。４時間後プロピレンの供給を停止し、さらに２時間維持した。

予備重合終了後、残モノマーをパージし、撹拌を停止させ約１０分間静置後、上澄みを２，４００ｍｌデカントした。続いてトリイソブチルアルミニウム（０．７１Ｍ）のヘプタン溶液９．５ｍｌ、さらに混合ヘプタンを５６００ｍｌ添加し、４０℃で３０分間撹拌し、１０分間静置した後に、上澄みを５６００ｍｌ除いた。さらにこの操作を３回繰り返した。最後の上澄み液の成分分析を実施したところ有機アルミニウム成分の濃度は、１．２３ｍモル／リットル、ジルコニウム（Ｚｒ）濃度は８．６×10^{-6}ｇ／Ｌであり、仕込み量に対する上澄み液中の存在量は０．０１６％であった。続いて、トリイソブチルアルミニウム（０．７１Ｍ）のヘプタン溶液を１７０ｍｌ添加した後に、４５℃で減圧乾燥を実施した。触媒１ｇ当たりポリプロピレンを２．０ｇ含む予備重合触媒が得られた。

【０５２８】

（５）プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）の製造

第１重合工程：プロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）の製造

撹拌羽根を有する横型反応器（Ｌ／Ｄ＝６、内容積１００リットル）を十分に乾燥し、内部を窒素ガスで十分に置換した。ポリプロピレン粉体床の存在下、回転数３０ｒｐｍで撹拌しながら、反応器の上流部に調製した予備重合触媒を（予備重合パウダーを除いた固体触媒量として）０．４４４ｇ／時間、トリイソブチルアルミニウムを１５．０ｍｍｏｌ／時間で連続的に供給した。反応器の温度を６５℃、圧力を２．００ＭＰａＧに保ち、且つ反応器内気相部のエチレン／プロピレンモル比が０．０５８、水素濃度が１５０ｐｐｍになるように、モノマー混合ガスを連続的に反応器内に流通させ、気相重合を行った。反応によって生じた重合体パウダーは、反応器内の粉体床量が一定になるように、反応器下流部より連続的に抜き出した。この時、定常状態になった際の重合体抜き出し量は１０．０ｋｇ／時間であった。

第１重合工程で得られたプロピレン－エチレンランダム共重合体を分析したところ、エチレン含有量は１．７重量％であった。

【０５２９】

第２重合工程：プロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）の製造

撹拌羽根を有する横型反応器（Ｌ／Ｄ＝６、内容積１００リットル）に、第１重合工程より抜き出したプロピレン－エチレン共重合体を連続的に供給した。回転数２５ｒｐｍで撹拌しながら、反応器の温度を７０℃、圧力を１．８８ＭＰａＧに保ち、且つ反応器内気相部のエチレン／プロピレンモル比が０．４５０、水素濃度が３００ｐｐｍになるように、モノマー混合ガスを連続的に反応器内に流通させ、気相重合を行った。反応によって生じた重合体パウダーは、反応器内の粉体床量が一定になるように、反応器下流部より連続的に抜き出した。この時、重合体抜き出し量が１８．０ｋｇ／時間になるように活性抑制剤として酸素を供給し、第２重合工程での重合反応量を制御した。

こうして得られたプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－４）を分析したところ、ＭＦＲは７．０ｇ／１０分、エチレン含有量は６．３重量％であった。

【０５３０】

前記のプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）～（Ｆ－４）のポリマー分析の結果を表７－２に示す。

【０５３１】

【表７－２】

製造例			7A-1	7A-2	7A-3	7A-4
プロピレン－エチレンブロック共重合体(F)	MFR(F)	g/10分	7.0	2.5	6.0	7.0
	Tm(F)	℃	161.0	161.0	161.0	133.0
	E(F)	重量%	9.5	10.4	10.9	6.3
成分(F1)	W(F1)	重量%	75	80	86	56
	E(F1)	重量%	0.0	0.0	0.0	1.7
成分(F2)	W(F2)	重量%	25	20	14	44
	E(F2)	重量%	38.0	52.0	78.0	12.2

【０５３２】
（プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）のペレット化）
製造例Ｆ－１～Ｆ－４で得られた各々のプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）１００重量部に対し、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン０．０５重量部、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト０．１０重量部、ステアリン酸カルシウム０．０５重量部をタンブラーにてそれぞれ混合し均一化し、得られた混合物を３５mm径の二軸押出機により２３０℃で溶融混練し、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）～（Ｆ－４）の各ペレットを得た。
【０５３３】
実施例６－１
実施例１－１の加飾フィルムの製造において、シール層（I）のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）を、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）に変更し、三次元加飾熱成形においてスプリングバック現象が終了した直後（すなわちスプリングバック後の加熱時間が０秒）に成形を行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５３４】
実施例６－２
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５３５】
実施例６－３
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５３６】
実施例６－４
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５３７】
実施例６－５
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５３８】
実施例６－６
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５３９】
実施例６－７
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４０】
実施例６－８
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４１】
実施例６－９
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４２】
実施例６－１０
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４３】
実施例６－１１
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）を、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－２）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４４】
実施例６－１２
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）を、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－３）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４５】
実施例６－１３
実施例６－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）を、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－４）に変更したこと以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。
【０５４６】
実施例６－１４
口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－

２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ－１）を、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を４ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。

【０５４７】

溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。

【０５４８】

上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例６－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５４９】

実施例６－１５

実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５５０】

実施例６－１６

実施例６－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－２）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５５１】

実施例６－１７

実施例６－１の三次元加飾熱成形において、基体をポリプロピレン系樹脂（Ｚ－３）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５５２】

比較例６－１

実施例６－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５５３】

比較例６－２

実施例６－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例６－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表８に示す。

【０５５４】

【表８】

				単位	実施例6-1	実施例6-2	実施例6-3	実施例6-4	実施例6-5	実施例6-6	実施例6-7	実施例6-8	実施例6-9	実施例6-10	実施例6-11	実施例6-12	実施例6-13	実施例6-14	実施例6-15	実施例6-16	実施例6-17	比較例6-1	比較例6-2
加飾フィルム	表面加飾層		種類		A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	—	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1	A-1-1
			MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	10	10	10	10	10
	層（II）	長鎖分岐PP	種類		B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1-1	B-1-2	B-1	B-1	B-1	—
			MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	8.8	8.8	8.8	10	10	10	10	10	10	10	10	—
			比率		100	100	100	100	100	70	10	100	70	10	100	100	100	100	100	100	100	100	—
		その他のPP	種類		—	—	—	—	—	A-1	A-1	—	A-1	A-1	—	—	—	—	—	—	—	—	A-1
			MFR	g/10分	—	—	—	—	—	10	10	—	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10
			比率		—	—	—	—	—	30	90	—	30	90	—	—	—	—	—	—	—	—	100
		組成物全体	MFR		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.3	9.3	8.8	8.9	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10
			A		9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	6.6	2.2	7.8	4.8	1.5	9.7	9.7	9.7	9.7	9.3	9.7	9.7	9.7	1.0
		シール層（I）	プロピレン－エチレンブロック共重合体(F)	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-2	F-3	F-4	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
				MFR g/10分	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	2.5	6.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
				Tm ℃	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	133	161	161	161	161	161	161
				種類	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-1	Z-1
	基体																						
	スプリングバック後の加熱時間			秒	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	熱成形性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	接着力			N/10mm	28	27	26	29	28	29	25	26	26	28	23	19	25	26	26	25	29	28	—
表面光沢	加飾成形前の加飾フィルムのグロス				98	96	90	89	94	100	100	101	98	99	101	95	96	91	96	100	99	56	—
	加飾成形後のグロス				88	81	69	82	71	86	88	84	85	86	85	86	84	82	80	87	87	21	—
	△グロス				10	15	21	7	23	14	12	17	13	13	16	9	12	9	16	13	12	35	-
リサイクル成形体の外観					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０５５５】

実施例６－１～６－１７の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、ポリプロピレン系樹脂（Ａ）がプロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）であり、プロピレン－エチレンブロック共重合体（Ｆ）について、（ａ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ａ））が２．０ｇ／１０分を超え、（ｆ１）プロピレン単独重合体又はプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ１）を５～９７重量％、成分（Ｆ１）よりもエチレン含量が多いプロピレン－エチレンランダム共重合体からなる成分（Ｆ２）を３～９５重量％含有し、（ｆ２）融解ピーク温度（Ｔｍ（Ｆ））が１１０～１７０℃であり、かつ、層（ＩＩ）中のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組

成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であるため、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイクル性にも優れていた。実施例６－１５の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０５５６】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例６－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例６－２は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【０５５７】

（試験例７）

［７：オレフィン接着性樹脂（Ｇ）からなるシール層（Ｉ）を含む加飾フィルム］

７－１．使用材料

上記「１－１.使用材料」で使用したポリプロピレン系樹脂以外に、以下の樹脂を用いた。

【０５５８】

ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）

（Ｇ－１）：無水マレイン酸変性ポリオレフィン（ＭＦＲ＝７．０ｇ／１０分）、三菱化学（株）製、商品名「モディックＡＰ（登録商標）Ｆ５３４Ａ」

（Ｇ－２）：無水マレイン酸変性ポリオレフィン（ＭＦＲ＝１．６ｇ／１０分）、三菱化学（株）製、商品名「モディックＡＰ（登録商標）Ｆ５３２」

【０５５９】

７－２．樹脂成形体（基体）の作製

（１）樹脂成形体（基体）に用いた極性樹脂

以下の極性樹脂を用いた。

（Ｚ－４）：ＰＭＭＡ（ポリメタクリル酸メチル）樹脂、三菱レイヨン（株）製、「アクリペット　ＭＤ」

（Ｚ－５）：ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）樹脂、テクノポリマー（株）製、「ＡＢＳ１３０」

（Ｚ－６）：ＰＣ（ポリカーボネート）樹脂、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、「ノバレックス　７０２２Ａ」

【０５６０】

（２）樹脂成形体（基体）の製造

極性樹脂（Ｚ－４）～（Ｚ－６）を、箱型オーブンを用いて、８０℃、２時間乾燥を行った。乾燥後の樹脂を、以下の方法で射出成型を行い、射出成形体を得た。

（ｉ）ＰＭＭＡ樹脂成形条件：

射出成形機：東芝機械株式会社製「ＩＳ１００ＧＮ」、型締め圧１００トン

シリンダー温度：２３０℃

金型温度：４０℃

射出金型：幅×高さ×厚さ＝１２０ｍｍ×１２０ｍｍ×３ｍｍの平板

状態調整：温度２３℃、湿度５０％ＲＨの恒温恒湿室にて５日間保持

【０５６１】

（ii）ＡＢＳ樹脂成形条件：

射出成形機：東芝機械株式会社製「ＩＳ１００ＧＮ」、型締め圧１００トン

シリンダー温度：２１０℃

金型温度：４０℃
射出金型：幅×高さ×厚さ＝１２０ｍｍ×１２０ｍｍ×３ｍｍの平板
状態調整：温度２３℃、湿度５０％ＲＨの恒温恒湿室にて５日間保持
【０５６２】
（iii）ＰＣ樹脂成形条件：
射出成形機：東芝機械株式会社製「ＩＳ１００ＧＮ」、型締め圧１００トン
シリンダー温度：２９０℃
金型温度：８０℃
射出金型：幅×高さ×厚さ＝１２０ｍｍ×１２０ｍｍ×３ｍｍの平板
状態調整：温度２３℃、湿度５０％ＲＨの恒温恒湿室にて５日間保持
【０５６３】
実施例７－１
・加飾フィルムの製造
口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２、及び口径３０ｍｍ（直径）の表面加飾層用押出機－３が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの３種３層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ－１）を、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、表面加飾層用押出機－３にポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を８ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を８ｋｇ／ｈ、表面加飾層用押出機－３の吐出量を４ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。
【０５６４】
溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ５０μｍの表面加飾層（ＩＩＩ）と、厚さ１００μｍの層（ＩＩ）と、厚さ１００μｍのシール層（Ｉ）が積層された３層の未延伸フィルムを得た。
【０５６５】
・三次元加飾熱成形
実施例１－１の三次元加飾熱成形において、基体をＰＭＭＡ樹脂（Ｚ－４）からなる射出成形体に変更し、スプリングバック現象が終了した直後（すなわちスプリングバック後の加熱時間が０秒）で加飾成形を行ったこと以外は、実施例１－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５６６】
実施例７－２
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－２）に変更したこと以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５６７】
実施例７－３
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－３）に変更したこと以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５６８】
実施例７－４
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－４）に変更したこと以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５６９】
実施例７－５
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－５）に変更したこと以外は、実施例７－

１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７０】

実施例７－６

実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７１】

実施例７－７

実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７２】

実施例７－８

実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）に変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７３】

実施例７－９

実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が７０：３０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７４】

実施例７－１０

実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）とポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）とを重量比が１０：９０となるようにブレンドしたものに変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７５】

実施例７－１１

実施例７－１の加飾フィルムの製造において、シール層（Ｉ）に使用したポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ－１）を、ポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ－２）に変更したこと以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７６】

実施例７－１２

口径３０ｍｍ（直径）のシール層用押出機－１、及び口径４０ｍｍ（直径）の押出機－２が接続された、リップ開度０．８ｍｍ、ダイス幅４００ｍｍの２種２層Ｔダイを用いた。シール層用押出機－１にポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ－１）を、押出機－２にポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－１）をそれぞれ投入し、樹脂温度２４０℃、シール層用押出機－１の吐出量を８ｋｇ／ｈ、押出機－２の吐出量を１２ｋｇ／ｈの条件で溶融押出を行った。

【０５７７】

溶融押出されたフィルムを、８０℃、３ｍ／ｍｉｎで回転する冷却ロールに、シール層（Ｉ）が接するように冷却固化させ、厚さ１００μｍのシール層（Ｉ）と、厚さ１５０μｍの層（ＩＩ）が積層された２層の未延伸フィルムを得た。

【０５７８】

上記の加飾フィルム製造で得られた未延伸フィルムを用いて、実施例７－１と同様に三次元加飾熱成形を行い、評価を行った。評価結果を表９に示す。

【０５７９】
実施例７－１３
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１－２）に変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５８０】
実施例７－１４
実施例７－１の三次元加飾熱成形において、基体をＡＢＳ樹脂（Ｚ－５）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５８１】
実施例７－１５
実施例７－１の三次元加飾熱成形において、基体をＰＣ樹脂（Ｚ－６）からなる射出成形体に変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５８２】
比較例７－１
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、表面加飾層のポリプロピレン系樹脂（Ａ－１－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５８３】
比較例７－２
実施例７－１の加飾フィルムの製造において、層（ＩＩ）のポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を、ポリプロピレン系樹脂（Ａ－１）に変更した以外は、実施例７－１と同様に成形、評価を行った。評価結果を表９に示す。
【０５８４】

【表９】

				単位	実施例7−1	実施例7−2	実施例7−3	実施例7−4	実施例7−5	実施例7−6	実施例7−7	実施例7−8	実施例7−9	実施例7−10	実施例7−11	実施例7−12	実施例7−13	実施例7−14	実施例7−15	比較例7−1	比較例7−2
加飾フィルム	表面加飾層		種類		A−1−1	A−1−2	A−1−3	A−1−4	A−1−5	A−1−1	A−1−1	A−1−1	A−1−1	A−1−1	A−1−1	−	A−1−1	A−1−1	A−1−1	A−1	A−1−1
			MFR	g/10分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	−	10	10	10	10	10
			λ		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	−	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	層（Ⅱ）	長鎖分岐PP	種類		B−1	B−1	B−1	B−1	B−1	B−1	B−1	B−2	B−2	B−2	B−1	B−1−1	B−1−2	B−1	B−1	B−1	−
			MFR	g/10分	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	8.8	8.8	8.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	−
			比率		100	100	100	100	100	70	10	100	70	10	100	100	100	100	100	100	−
		その他のPP	種類		−	−	−	−	−	A−1	A−1	−	A−1	A−1	−	−	−	−	−	−	A−1
			MFR	g/10分	−	−	−	−	−	10	10	−	A−1	10	−	−	−	−	−	−	10
			比率		−	−	−	−	−	30	90	−	30	90	−	−	−	−	−	−	100
		組成物全体	MFR		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.3	9.3	8.8	8.9	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10
			λ		9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	6.6	2.2	7.8	4.8	1.5	9.7	9.7	9.3	9.7	9.7	9.7	1.0
	シール層（Ⅰ）	ポリオレフィン接着性樹脂（G）	種類		G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−2	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1	G−1
			MFR	g/10分	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	1.6	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
基体			種類		Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−4	Z−5	Z−6	Z−4	Z−4
スプリングバック後の加熱時間				秒	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
熱成形性					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
接着力				N/10mm	22	21	22	22	23	20	20	20	22	21	11	21	22	22	21	21	−
表面光沢	加飾成形前の加飾フィルムのグロス				100	96	91	89	94	99	99	100	98	100	100	91	97	99	99	54	−
	加飾成形後のグロス				89	80	68	81	70	86	86	85	85	86	85	80	80	89	87	21	−
	Δグロス				11	16	23	8	24	13	13	15	13	14	15	11	17	10	12	33	−
リサイクル成形体の外観					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０５８５】

実施例７－１～７－１５の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、いずれかの層に造核剤を含有しており、シール層（Ｉ）中のポリオレフィン接着性樹脂（Ｇ）について、（ｇ１）少なくとも１種のヘテロ原子を含む極性官能基を有するポリオレフィン樹脂であり、（ｇ２）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｇ））が１００ｇ／１０分以下であり、かつ、層（ＩＩ）中のポリプロピレン系樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物（Ｂ’）について、（ｂ１）メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｂ’））が４０ｇ／１０分以下であり、（ｂ２）ひずみ硬化度が１．１以上であるため、接触ムラがなく熱成形性に優れ、表面光沢及び極性樹脂からなる樹脂成形体に対する接着力が良好であった。また、短時間の加飾熱成形であったため

、造核剤の揮発を低減することができ、熱成形後においても高い表面光沢を維持しているものであった。さらに、得られた成形体はリサイクル性にも優れていた。実施例７－１３の加飾フィルムから得られた加飾成形体は、層（ＩＩ）が黒色に着色されているため、外観、意匠性に優れるものであった。

【０５８６】

一方、いずれの層も造核剤を含んでいない比較例７－１の加飾フィルムは、加飾フィルムの表面光沢が低く、加飾成形後にはさらに表面がくすみ、表面光沢の低下が著しかった。層（ＩＩ）に用いたポリプロピレン系樹脂のひずみ硬化度が１．１未満である比較例７－２は、三次元加飾熱成形中に加飾フィルムがドローダウンしてしまい、熱成形性に劣っていた。得られた加飾成形体は外観に劣るものであり、接着力、表面光沢の評価は行わなかった。

【産業上の利用可能性】

【０５８７】

本発明の加飾フィルム及びそれを用いた加飾成形体の製造方法は、三次元加飾成形体及びその製造に使用することができる。

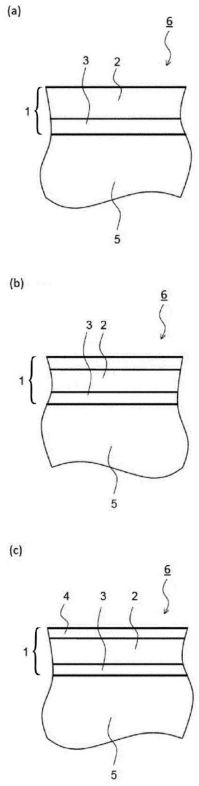
【符号の説明】

【０５８８】

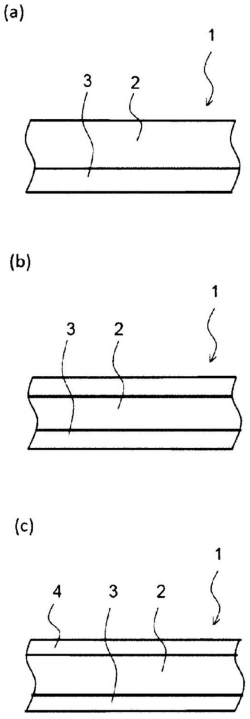
１　加飾フィルム
２　層（ＩＩ）
３　シール層（Ｉ）
４　表面加飾層（ＩＩＩ）
５　樹脂成形体（加飾対象、基体）
６　加飾成形体
１１　上チャンバーボックス
１２　下チャンバーボックス
１３　治具
１４　テーブル
１５　ヒータ

【図面】

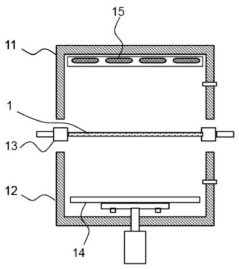
【図１Ａ】



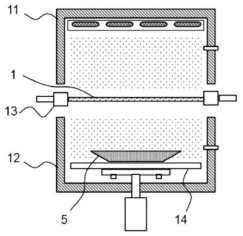
【図１Ｂ】



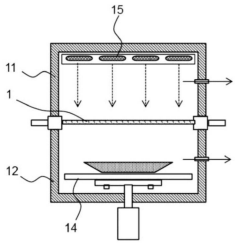
【図２】



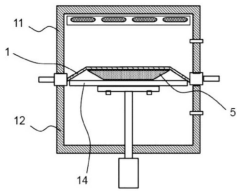
【図３】



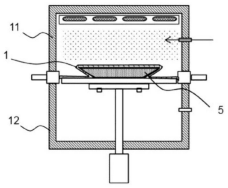
【図４】



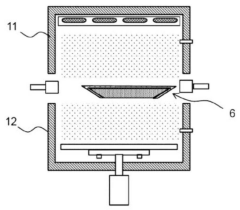
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｂ２９Ｃ　51/14　(2006.01)　　Ｂ２９Ｃ　51/14

三重県四日市市東邦町１番地 日本ポリプロ株式会社内
(72)発明者　高橋 邦宜
三重県四日市市東邦町１番地 日本ポリプロ株式会社内

審査官　横山 敏志

(56)参考文献
国際公開第２０１７／１２６６６３（WO，Ａ１）
特開２０１７－０６６３７３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０１４０２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０６２５２４（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１５０５３３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／０６１５３０（WO，Ａ１）
特開２０１８－００８５１４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１４４５９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１４７０９３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０３８４５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２７００５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　１／００－４３／００
Ｂ２９Ｃ　５１／００－５１／４６
Ｃ０８Ｊ　５／１８
Ｊａｐｉｏ－ＧＰＧ／ＦＸ