

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7322134号
(P7322134)

(45)発行日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(24)登録日 令和5年7月28日(2023.7.28)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	53/02 (2006.01)	C 0 8 L	53/02
C 0 8 L	23/12 (2006.01)	C 0 8 L	23/12
C 0 8 L	23/26 (2006.01)	C 0 8 L	23/26
B 3 2 B	27/30 (2006.01)	B 3 2 B	27/30
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00
		B	
		M	
請求項の数 9 (全19頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2021-503673(P2021-503673)	(73)特許権者	000001085
(86)(22)出願日	令和2年3月6日(2020.3.6)		株式会社クラレ
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/009804		岡山県倉敷市酒津1621番地
(87)国際公開番号	WO2020/179923	(74)代理人	110002620
(87)国際公開日	令和2年9月10日(2020.9.10)		弁理士法人大谷特許事務所
審査請求日	令和4年11月29日(2022.11.29)	(72)発明者	秋穂 知
(31)優先権主張番号	特願2019-41704(P2019-41704)		茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式
(32)優先日	平成31年3月7日(2019.3.7)		会社クラレ内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	榎本 圭佑
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式
			会社クラレ内
		(72)発明者	飯柴 一輝
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式
			会社クラレ内
		(72)発明者	小西 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマー樹脂組成物、粘接着フィルム及びその製造方法、フィルム、並びに成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（a1）および共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（a2）を有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（A）と、一軸伸長粘度測定において、歪速度 1.0 sec^{-1} 及び測定温度 180 の条件で測定した際の、歪み量 1.0 、 2.5 における伸長粘度を、それぞれ、 $\eta 1.0$ 、 $\eta 2.5$ とすると、伸長粘度比 $\eta 2.5 / \eta 1.0$ が 5.0 以上であるポリプロピレン系重合体（B）とを含み、前記ポリプロピレン系重合体（B）の含有量が、前記熱可塑性エラストマー（A） 100 質量部に対して、 $5 \sim 15$ 質量部である、エラストマー樹脂組成物。

【請求項2】
前記熱可塑性エラストマー（A）の共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（a2）の $1, 2$ -結合量および $3, 4$ -結合量の合計が $40\text{ mol}\%$ 以上である、請求項1に記載のエラストマー樹脂組成物。

【請求項3】
前記ポリプロピレン系重合体（B）のMFR（ 230 、 21.18 N ）が、 $0.1\text{ g} / 10$ 分以上 $10\text{ g} / 10$ 分以下である、請求項1または2に記載のエラストマー樹脂組成物。

【請求項4】
前記熱可塑性エラストマー（A）と前記ポリプロピレン系重合体（B）の合計 100 質

量部に対し、前記ポリプロピレン系重合体（Ｂ）とは異なるポリプロピレン系重合体（Ｃ）を０～２０質量部含む、請求項１～３のいずれか１項に記載のエラストマー樹脂組成物。

【請求項５】

前記ポリプロピレン系重合体（Ｃ）の一部または全部が極性基含有ポリプロピレン系重合体である、請求項４に記載のエラストマー樹脂組成物。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載のエラストマー樹脂組成物よりなる層を有する、粘接着フィルム。

【請求項７】

請求項６に記載の粘接着フィルムの片面に加飾層を有する、フィルム。

10

【請求項８】

請求項１～５のいずれか１項に記載のエラストマー樹脂組成物を押出成形する、請求項６に記載の粘接着フィルムの製造方法。

【請求項９】

請求項６または７に記載のフィルムおよび被着体を有する、成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、エラストマー樹脂組成物、粘接着フィルム及びその製造方法、フィルム、並びに成形体に関する。

20

【背景技術】

【０００２】

家電製品、電子部品、機械部品、自動車部品などの様々な用途で耐久性、耐熱性、機械強度に優れたセラミックス、金属、合成樹脂などの部材が幅広く使用されている。これらの部材は家電製品の外装・壁紙、自動車の内装などの用途において、木目調などの絵柄による加飾、メタリック調やピアノブラック調などの意匠性付与および耐傷つき性や耐候性などの機能性付与を目的として、加飾フィルムが接着されて用いられることが多い。加飾フィルムとしては、一般的に（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ＡＢＳ系樹脂などが用いられ、被着体としてはポリプロピレン系樹脂、ＡＢＳ系樹脂などが挙げられる。

30

【０００３】

しかしながら、特に加飾フィルムと被着体とが極性の異なる材料である場合、加飾フィルムが被着体に接着しないという問題がある。このような場合、フィルムを被着体に接着させるために、別途接着剤の塗布が必要となる。この作業には溶剤の塗工工程や乾燥工程、養生工程が必要であり接着性の付与に長い時間を要したり、ＶＯＣによる作業環境の悪化が懸念されたり、塗布ムラによる接着不良等が発生する。したがって、接着剤を必要とせず極性材料及び非極性材料の両方に接着可能な粘接着フィルムが求められている。

【０００４】

斯かる問題を解決するために、特許文献１には、フィルム成形可能な熱可塑性重合体樹脂組成物が開示されている。

40

【０００５】

また、特許文献２には、基材層と接着層を共押出で作る複層フィルムが開示されている。また、特許文献３には、基材層に接着層を塗工する複層フィルムが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特許第５９９８１５４号公報

特開２０１８－１６６９８号公報

特開２０１８－２８９１号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0007】**

しかしながら、特許文献1に記載の樹脂組成物はフィルム状に押出成形すると、熔融張力に乏しく通紙時に破断してしまうだけでなく、ネックインが激しく、生産性に劣り、高価格となるといった問題がある。

【0008】

また、特許文献2に記載の共押出で作る複層フィルムはライン速度が小さいため、高価格になってしまう。また、特許文献3に記載の複層フィルムは基材を別工程で作製する工程、塗工工程、乾燥工程、養生工程が必要であり、工程に長い時間を要したり、VOCによる作業環境の悪化、必要エネルギーが大きく環境に悪いといった問題がある。

10

【0009】

本発明の目的は、前記した従来技術の問題点に鑑み、押出加工性に優れ、極性材料及び非極性材料に良好な接着性を示すエラストマー樹脂組成物、該エラストマー樹脂組成物を用いた粘接着フィルム及びその製造方法、該粘接着フィルムを有するフィルム、並びにこれらのフィルムを具備する成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性エラストマーに伸長粘度比が5.0以上という特性を有するポリプロピレン系重合体を適正量加えることで、接着性を落とさず押出成形時のネックインを抑制するエラストマー樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。本発明の第1の発明によれば、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a1)および共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)を有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー(A)と、一軸伸長粘度測定において、歪速度 1.0 sec^{-1} 及び測定温度 180°C の条件で測定した際の、歪み量1.0、2.5における伸長粘度を、それぞれ、 $\eta 1.0$ 、 $\eta 2.5$ とすると、伸長粘度比 $\eta 2.5 / \eta 1.0$ が5.0以上であるポリプロピレン系重合体(B)とを含み、前記ポリプロピレン系重合体(B)の含有量が、前記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、5~15質量部である、エラストマー樹脂組成物が提供される。

20

【0011】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、熱可塑性エラストマー(A)の共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)の1,2-結合量および3,4-結合量の合計が40mol%以上である、エラストマー樹脂組成物が提供される。

30

【0012】

さらに、本発明の第3の発明によれば、第1または第2の発明において、ポリプロピレン系重合体(B)のMFR(230、21.18N)が、 $0.1 \text{ g} / 10$ 分以上 $10 \text{ g} / 10$ 分以下である、エラストマー樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、第1~第3のいずれかの発明において、熱可塑性エラストマー(A)とポリプロピレン系重合体(B)の合計100質量部に対し、ポリプロピレン系重合体(B)とは異なるポリプロピレン系重合体(C)を0~20質量部含む、エラストマー樹脂組成物が提供される。

40

【0013】

さらに、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、ポリプロピレン系重合体(C)の一部または全部が極性基含有ポリプロピレン系重合体である、エラストマー樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第6の発明によれば、第1~第5のいずれかの発明に記載のエラストマー樹脂組成物よりなる層を有する、粘接着フィルムが提供される。

さらに、本発明の第7の発明によれば、第6の発明に記載の粘接着フィルムの片面に加飾層を有する、フィルムが提供される。

50

また、本発明の第 8 の発明によれば、第 1 ～ 第 5 のいずれかの発明に記載のエラストマー樹脂組成物を押出成形する、第 6 の発明に記載の粘接着フィルムの製造方法が提供される。

また、本発明の第 9 の発明によれば、第 6 または第 7 の発明に記載のフィルムおよび被着体を有する、成形体が提供される。

【発明の効果】

【0014】

本発明のエラストマー樹脂組成物を用いると、押出成形時のネックインが小さい粘接着フィルムを得ることができる。かかる粘接着フィルムは極性、非極性材料を問わず様々な被着体と良好に接着する成形体を得ることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

〔エラストマー樹脂組成物〕

本発明のエラストマー樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (a1) および共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (a2) を有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対し、一軸伸長粘度測定において、歪速度 1.0 sec^{-1} 、測定温度 180 で測定した際の、歪み量 1.0、2.5 における伸長粘度を $\eta 1.0$ 、 $\eta 2.5$ とすると、伸長粘度比 $\eta 2.5 / \eta 1.0$ が 5.0 以上であるポリプロピレン系重合体 (B) を 5 ～ 15 質量部含む樹脂組成物である。

20

また、押出成形性を確保できる範囲において、ポリプロピレン系重合体 (C) として極性基含有ポリプロピレン系重合体を含んでも良い。以下、各樹脂について説明する。

【0016】

<熱可塑性エラストマー (A)>

本発明のエラストマー組成物が含有する熱可塑性エラストマー (A) は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含む重合体ブロック (a1) と、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含む重合体ブロック (a2) とを含有するブロック共重合体またはその水素添加物である。前記熱可塑性エラストマー (A) は、エラストマー樹脂組成物に柔軟性や、良好な力学特性および成形加工性などを付与するものであり、該組成物中でマトリックスの役割を果たす。

30

【0017】

- 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (a1) -

前記重合体ブロック (A) を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどに由来する構造単位を含むものが挙げられる。芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックは、これらの芳香族ビニル化合物の 1 種のみ由来する構造単位からなっているてもよいし、2 種以上に由来する構造単位からなっているてもよい。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンが好ましい。

40

【0018】

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (a1) は、好ましくは芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を 80 質量%以上、より好ましくは該構造単位を 90 質量%以上、さらに好ましくは該構造単位を 95 質量%以上含有する重合体ブロックである。前記重合体ブロック (a1) は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位のみを有しているてもよいが、本発明の効果を損なわない限り、該構造単位と共に、他の共重合性単量体に由来する構造単位を有しているてもよい。他の共重合性単量体としては、例えば、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどが挙げられる。他の共重合性単量体に由来する構造単位を有する場合、その割合は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位および他の共重合性単量体に由来する構造単位の

50

合計量に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0019】

- 共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2) -

前記重合体ブロック(a2)を構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどに由来するものが挙げられる。中でも、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)は、これらの共役ジエン化合物の1種のみ由来する構造単位からなっているとしてもよいし、2種以上に由来する構造単位からなっているとしてもよい。特に、ブタジエンまたはイソプレンに由来する構造単位、またはブタジエンおよびイソプレンに由来する構造単位からなっていることが好ましい。

10

【0020】

共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)は、好ましくは共役ジエン化合物に由来する構造単位を80質量%以上、より好ましくは該構造単位を90質量%以上、さらに好ましくは該構造単位を95質量%以上含有する重合体ブロックである。前記重合体ブロック(a2)は、共役ジエン化合物に由来する構造単位のみを有していてもよいが、本発明の妨げにならない限り、該構造単位と共に、他の共重合性単量体に由来する構造単位を有していてもよい。他の共重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンなどが挙げられる。他の共重合性単量体に由来する構造単位を有する場合、その割合は、共役ジエン化合物に由来する構造単位および他の共重合性単量体に由来する構造単位合計に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

20

【0021】

共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)を構成する共役ジエンの結合形態は特に制限されない。例えば、ブタジエンの場合には、1,2-結合、1,4-結合を、イソプレンの場合には、1,2-結合、3,4-結合、1,4-結合をとることができる。そのうちでも、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)がブタジエンに由来する構造単位からなる場合、イソプレンに由来する構造単位からなる場合、またはブタジエンとイソプレンの両方に由来する構造単位からなる場合は、前記重合体ブロック(a2)における1,2-結合量および3,4-結合量の合計は、高い接着性能の発現と後述するネックイン抑制の観点から、40mol%以上であることが好ましい。前記重合体ブロック(a2)における全結合量に対する1,2-結合量および3,4-結合量の合計の割合は、40~90mol%であることが好ましく、50~80mol%であることがより好ましく、55~80mol%であることがさらに好ましい。

30

なお、1,2-結合量および3,4-結合量の合計量は、 ^1H -NMR測定によって算出できる。具体的には、1,2-結合および3,4-結合をした構造単位に由来する4.2~5.0ppmに存在するピークの積分値および1,4-結合した構造単位に由来する5.0~5.45ppmに存在するピークの積分値の比から算出できる。

40

【0022】

熱可塑性エラストマー(A)における芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a1)と、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a2)との結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはこれらの2つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

【0023】

直鎖状の結合形態の例としては、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a1)をaで、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブ

50

ロック (a 2) を b で表したとき、 a - b で表されるジブロック共重合体、 a - b - a または b - a - b で表されるトリブロック共重合体、 a - b - a - b で表されるテトラブロック共重合体、 a - b - a - b - a または b - a - b - a - b で表されるペンタブロック共重合体、 (a - b) n X 型共重合体 (X はカップリング残基を表し、 n は 2 以上の整数を表す)、およびこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、トリブロック共重合体が好ましく、 a - b - a で表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

【 0 0 2 4 】

熱可塑性エラストマー (A) における芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (a 1) の含有量は、その柔軟性、力学特性の観点から、熱可塑性エラストマー (A) 全体に対して、好ましくは 5 ~ 7 5 質量 %、より好ましくは 5 ~ 6 0 質量 %、さらに好ましくは 1 0 ~ 4 0 質量 % である。

10

熱可塑性エラストマー (A) における共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック (a 2) の含有量は、その柔軟性、力学特性の観点から、熱可塑性エラストマー (A) 全体に対して、好ましくは 2 5 ~ 9 5 質量 %、より好ましくは 4 0 ~ 9 5 質量 %、さらに好ましくは 6 0 ~ 9 0 質量 % である。

熱可塑性エラストマー (A) における重合体ブロック (a 1) 及び重合体ブロック (a 2) の合計含有量は、9 7 質量 % 以上、より好ましくは 9 9 質量 % 以上、さらに好ましくは 1 0 0 質量 % である。

また、熱可塑性エラストマー (A) の重量平均分子量は、その力学特性、成形加工性の観点から、好ましくは 3 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、より好ましくは 5 0 , 0 0 0 ~ 4 0 0 , 0 0 0、より好ましくは 6 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0、さらに好ましくは 7 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0、特に好ましくは 7 0 , 0 0 0 ~ 1 9 0 , 0 0 0、最も好ましくは 8 0 , 0 0 0 ~ 1 8 0 , 0 0 0 である。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

20

熱可塑性エラストマー (A) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせで用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

熱可塑性エラストマー (A) の製造方法としては、特に限定されないが、例えばアニオン重合法により製造することができる。具体的には、(i) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、前記共役ジエン化合物、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法；(i i) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、前記共役ジエン化合物を逐次重合させ、次いでカップリング剤を加えてカップリングする方法；(i i i) ジリチウム化合物を開始剤として用い、前記共役ジエン化合物、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などが挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

前記アニオン重合の際、有機ルイス塩基を添加することによって、熱可塑性エラストマー (A) における前記重合体ブロック (a 2) の 1 , 2 - 結合量および 3 , 4 - 結合量を増やすことができ、該有機ルイス塩基の添加量によって、1 , 2 - 結合量および 3 , 4 - 結合量を容易に制御することができる。

40

【 0 0 2 7 】

該有機ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチル等のエステル；トリエチルアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン (T M E D A)、N - メチルモルホリン等のアミン；ピリジン等の含窒素複素環式芳香族化合物；ジメチルアセトアミド等のアミド；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (T H F)、ジオキサンなどのエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

50

熱可塑性エラストマー（Ａ）は、耐熱性および耐候性を向上させる観点から、共役ジエン化合物を含有する重合体ブロック（a2）の一部または全部が水素添加（以下、「水添」と略称することがある）されていることが好ましい。その際の共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックの水添率は、好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上である。ここで、本明細書において、水添率は、水素添加反応前後のブロック共重合体のヨウ素価を測定して得られる値である。

【００２９】

水添された熱可塑性エラストマー（Ａ）は、未水添の熱可塑性エラストマー（Ａ）を水素添加反応に付すことによって製造することができる。水素添加反応は、反応および水素添加触媒に対して不活性な溶媒に上述したように得られた未水添の熱可塑性エラストマー（Ａ）を溶解させるか、または、未水添の熱可塑性エラストマー（Ａ）を前記の反応液から単離せずにそのまま用い、水素添加触媒の存在下、水素と反応させることにより行うことができる。

10

また、熱可塑性エラストマー（Ａ）としては、市販品を使用することもできる。

【００３０】

前記熱可塑性エラストマー（Ａ）は、本発明の主旨を損なわない限り、場合により、分子鎖中及び／又は分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基の１種又は２種以上を有していてもよい。

【００３１】

本発明のエラストマー樹脂組成物中の前記熱可塑性エラストマー（Ａ）の含有量は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上、より更に好ましくは８５質量％以上であり、好ましくは９５．２質量％以下、より好ましくは９５．１質量％以下、更に好ましくは９５．０質量％以下、より更に好ましくは９４．５質量％以下、より更に好ましくは９４．０質量％以下である。前記範囲内であることによって、本発明の効果がより得られやすい。

20

【００３２】

<ポリプロピレン系重合体（Ｂ）>

本発明で用いるポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は一軸伸長粘度測定において、歪速度 1.0 sec^{-1} 及び測定温度 180°C の条件で測定した際の、歪み量 1.0 、 2.5 における伸長粘度を、それぞれ、 $\eta 1.0$ 、 $\eta 2.5$ とすると、伸長粘度比 $\eta 2.5 / \eta 1.0$ が 5.0 以上である。伸長粘度比 $\eta 2.5 / \eta 1.0$ は 5.2 以上であることが好ましく、 5.7 以上であることがより好ましく、 20 以下であってもよく、 15 以下であってもよく、 10 以下であってもよい。前記範囲内であることによって、ネックイン率を抑えることができる。

30

ポリプロピレン系重合体（Ｂ）の $\text{MFR} (230^\circ\text{C}, 21.18 \text{ N}, \text{JIS K7210 に準拠})$ としては、小さいほど伸長粘度比 $\eta 2.5 / \eta 1.0$ が大きくなる傾向があり、得られるフィルムの柔軟性、計量安定性、伸長粘度比の観点から、好ましくは $0.1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 30 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

また、ポリプロピレン系重合体（Ｂ）の伸長粘度比が 5.0 未満であると、ネックインの抑制と接着性の両立が困難となる。

40

【００３３】

以上のような特性を有するポリプロピレン系重合体としては、例えば、架橋構造、長鎖分岐構造あるいは高分子量成分を有するものが挙げられる。この中でも特に、フィルムの柔軟性の維持という観点から、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン系重合体が好ましい。長鎖分岐を導入する方法としては、ポリプロピレンにラジカル重合性モノマーをグラフトさせる方法（Macromolecules 26 (1993) 3467）、プロピレンとポリエンを共重合させる方法（特開平 5 - 194778 号公報）、メタロセン触媒を利用したマクロマー共合法（特開平 2009 - 057542 号公報）、ポリプロピレンと共役ジエン化合物及びラジカル重合開始剤を溶融混合する方法（特開 2015 - 098

50

542号公報)、などが挙げられる。この中でも特に、ゲル発生の懸念があるためメタロセン型触媒を利用したマクロマー共重合法により製造されたポリプロピレン系重合体が良い。

【0034】

本発明のエラストマー樹脂組成物には、成分(B)のポリプロピレン系重合体が1種のみ含まれていてもよく、MFRや伸長粘度比、分子構造の異なるものの2種以上が含まれていてもよい。成分(B)のポリプロピレン系重合体は後述するポリプロピレン系重合体(C)と同様の共重合体であってもよい。

ポリプロピレン系重合体(B)の融点は、耐熱性の観点から、好ましくは100以上、より好ましくは100~170、さらに好ましくは110~160である。

10

【0035】

<ネックイン抑制の原理>

押出成形時におけるネックイン抑制の原理は、ダイから押し出された樹脂の歪み量が大きくなる引き延ばされた部分において、分子の絡み合い効果により伸長粘度が大きくなり、引き延ばされにくくなることによると推測される。本発明においては、前記の構造を有するポリプロピレン系重合体(B)を含有させることにより、前記効果を実現している。

この時、分子の絡み合いは、ポリプロピレン系重合体とマトリクス樹脂との相溶性、ポリプロピレン系重合体の分岐の量、分岐鎖の長さ、主鎖の長さに影響を受ける。さらに、伸長粘度は熱可塑性エラストマー(A)の重合体ブロック(a2)における1,2-結合量および3,4-結合量の合計の影響も受けることが見出されている。これは、1,2-結合および3,4-結合により、ポリプロピレン系重合体(B)との相溶性が増しているためと考えられる。

20

また、ネックインはエアギャップ、ライン速度、リップ開度の影響を受ける。即ち、エアギャップが長いほど、ライン速度が大きいほど、リップ開度が小さいほどネックインは起きやすく成形機などによりこれらに制限がある場合は、特にネックインを抑制することが有効である。

【0036】

<極性材料との接着原理>

WO2017/200014に記載の通り本発明のエラストマー樹脂組成物と極性材料との接着界面には熱可塑性エラストマー(A)を構成する芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック(a1)が膜構造の相を形成していると考えられる。本発明のエラストマー樹脂組成物の場合、ポリプロピレン系重合体(B)の含有量が適当に調整されていることで膜構造の相形成が阻害されず、接着性が確保されと考えられる。

30

【0037】

熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対するポリプロピレン系重合体(B)の含有量としては、5~15質量部である限り、特に制限はないが、優れた接着性と低タック性の両立の観点で、好ましくは5.2~14.5質量部、より好ましくは5.4~14.0質量部、さらに好ましくは5.5~13.5質量部である。

熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対するポリプロピレン系重合体(B)の含有量が、5質量部未満であると、押出加工性が不足することがあり、一方、15質量部超であると、極性材料及び非極性材料との接着性が劣ることがある。

40

【0038】

<ポリプロピレン系重合体(C)>

ポリプロピレン系重合体(C)は、エラストマー樹脂組成物に含有させることにより成形加工性を向上させることができる。また、フィルムの力学特性が向上し、取扱いが容易となる。さらに、被着材への接着性を付与するものであり、加熱処理で被着材と良好に接着することができる。

【0039】

ポリプロピレン系重合体(C)は、前記ポリプロピレン系重合体(B)とは異なるポリプロピレン系重合体であり、プロピレン単独重合体またはプロピレンと炭素数2~8のα

50

- オレフィンとの共重合体が挙げられる。プロピレンと炭素数 2 ~ 8 の α - オレフィンとの共重合体の場合、共重合体中の α - オレフィンとしては、エチレン、ブテン - 1、イソブテン、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1、オクテン - 1 等が挙げられる。ポリプロピレン系重合体 (C) としては、例えば、ホモポリプロピレン、プロピレン - エチレンランダム共重合体、プロピレン - エチレンブロック共重合体、プロピレン - ブテンランダム共重合体、プロピレン - エチレン - ブテンランダム共重合体、プロピレン - ペンテンランダム共重合体、プロピレン - ヘキセンランダム共重合体、プロピレン - オクテンランダム共重合体、プロピレン - エチレン - ペンテンランダム共重合体、プロピレン - エチレン - ヘキセンランダム共重合体等が挙げられる。ポリプロピレン系重合体 (C) が有する全構造単位においてプロピレン以外の前記 α - オレフィンに由来する構造単位が占める割合は、熱可塑性エラストマー (A) との親和性の観点から、好ましくは 0 ~ 45 mol % であり、より好ましくは 0 ~ 35 mol % であり、さらに好ましくは 0 ~ 25 mol % の範囲である。換言すれば、ポリプロピレン系重合体 (C) におけるプロピレンに由来する構造単位の含有量は 55 mol % 以上が好ましく、65 mol % 以上がより好ましく、75 mol % 以上がさらに好ましい。

10

ポリプロピレン系重合体 (C) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

ポリプロピレン系重合体 (C) は、従来公知の方法で合成することができ、例えば、チーグラ-ナッタ型触媒やメタロセン型触媒を用いて、プロピレン単独重合体、ランダム、もしくはブロックのプロピレンと α - オレフィンとの共重合体を合成することができる。また、ポリプロピレン系重合体 (C) は市販品を用いてもよい。

20

【0040】

ポリプロピレン系重合体 (C) の含有量としては、特に制限はないが、熱可塑性エラストマー (A) とポリプロピレン系重合体 (B) の合計 100 質量部に対し、好ましくは 0 ~ 20 質量部、より好ましくは 0 超 20 質量部以下、さらに好ましくは 3 ~ 20 質量部、よりさらに好ましくは 3 ~ 18 質量部である。

【0041】

- 極性基含有ポリプロピレン系重合体 -

ポリプロピレン系重合体 (C) の一部または全部は、極性基含有ポリプロピレン系重合体であってもよい。極性基含有ポリプロピレン系重合体は、エラストマー樹脂組成物に含有させることにより、セラミックス、金属または合成樹脂などと良好に接着することが可能となる。

30

【0042】

極性基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基；水酸基；アミド基；塩素原子等のハロゲン原子；カルボキシル基；酸無水物基などが挙げられる。該極性基含有ポリプロピレン系重合体の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、プロピレンおよび極性基含有共重合性単量体を用いた公知の方法（ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合など）が挙げられる。これらの中でも、ランダム共重合、グラフト共重合が好ましく、グラフト共重合体がより好ましい。

このほかにも、ポリプロピレン系重合体を公知の方法で酸化または塩素化などの反応に付することによっても得られる。

40

【0043】

極性基含有ポリプロピレン系重合体は、プロピレンと共に、プロピレン以外の α - オレフィンを極性基含有共重合性単量体と共重合させたものであってもよい。該 α - オレフィンとしては、エチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、シクロヘキセンなどが挙げられる。該 α - オレフィンは公知の方法で極性基含有共重合性単量体と共重合することができる。前記公知の方法としては、例えばランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合、などが挙げられる。これらプロピレン以外の α - オレフィンを由来とする構造単位の、極性基含有ポリプロピレン系重合体が有する全構造単位に対する割合は、好ましくは 0 ~ 45 mol %、より好ましくは 0

50

～ 35 mol %、さらに好ましくは 0 ～ 25 mol % である。

【0044】

極性基含有共重合性単量体としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アクリルアミド、不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくは無水物が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくは無水物が好ましい。不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくは無水物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸などが挙げられる。これらの中でも、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましい。これらの極性基含有共重合性単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

10

【0045】

極性基含有ポリプロピレン系重合体としては、接着性の観点から、極性基としてカルボキシル基を含有するポリプロピレン、つまりカルボン酸変性ポリプロピレン系重合体が好ましく、マレイン酸変性ポリプロピレン系重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン系重合体がより好ましい。

【0046】

極性基含有ポリプロピレン系重合体が有する極性基は、重合後に後処理されていてもよい。例えば、(メタ)アクリル酸基やカルボキシル基の金属イオンによる中和を行ってアイオノマーとしていてもよいし、メタノールやエタノールなどによってエステル化していてもよい。また、酢酸ビニルの加水分解などを行っていてもよい。

20

【0047】

ポリプロピレン系重合体(C)の230、21.18Nの条件下におけるMFR(230、21.18N、JIS K7210に準拠)は、好ましくは0.1～300g/10分、より好ましくは0.1～100g/10分、より好ましくは0.1～70g/10分、より好ましくは0.1～50g/10分、より好ましくは1～30g/10分、さらに好ましくは1～20g/10分、特に好ましくは1～15g/10分である。ポリプロピレン系重合体(C)の前記条件下におけるMFRが0.1g/10分以上であれば、良好な成形加工性が得られる。一方、該MFRが300g/10分以下であれば、力学特性が発現し易い。

ポリプロピレン系重合体(C)の融点は、耐熱性の観点から、好ましくは100以上、より好ましくは100～170、さらに好ましくは110～145である。

30

【0048】

<その他の成分>

本発明のエラストマー樹脂組成物は、発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて粘着付与樹脂、軟化剤、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、加工助剤、顔料や色素などの着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料などを含有していてもよい。

【0049】

粘着付与樹脂としては、例えば、脂肪族不飽和炭化水素樹脂、脂肪族飽和炭化水素樹脂、脂環式不飽和炭化水素樹脂、脂環式飽和炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、水添芳香族炭化水素樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。

40

【0050】

軟化剤としては、例えば、一般にゴム、プラスチックに用いられる軟化剤が挙げられる。例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸誘導体；ホワイトオイル；ミネラルオイル；エチレンと α -オレフィンのオリゴマー；パラフィンワックス；流動パラフィン；ポリブテン；低分子量ポリブタジエン；低分子量ポリイソブレン；などが挙げられる。

50

【 0 0 5 1 】

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系、リン系、ラクトン系、ヒドロキシル系の酸化防止剤などが挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

【 0 0 5 2 】

< エラストマー樹脂組成物の製造方法 >

本発明のエラストマー樹脂組成物を調製する方法は特に制限されないが、該エラストマー樹脂組成物を構成する各成分の分散性を高めるため、例えば、熔融混練して混合する方法が推奨される。この場合に、熱可塑性エラストマー（Ａ）と長鎖分岐ポリプロピレン系重合体（Ｂ）と、必要に応じて添加されるその他の成分とを同時に混合して熔融混練してもよい。混合操作は、例えばニーダーローダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合または混練装置を使用して行なうことができる。特に、熱可塑性エラストマー（Ａ）とポリプロピレン系重合体（Ｂ）の混練性、相溶性を向上させる観点から、二軸押出機を使用することが好ましい。混合・混練時の温度は、使用する熱可塑性エラストマー（Ａ）、ポリプロピレン系重合体（Ｂ）等の熔融温度などに応じて適宜調節するのがよく、通常 110 ～ 300 の範囲内の温度で混合するとよい。

10

【 0 0 5 3 】

このようにして、本発明のエラストマー樹脂組成物を、ペレット、粉末などの任意の形態で得ることができる。得られたエラストマー樹脂組成物は、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、棒状体、粒状体など種々の形状に成形することができる。これらの製造方法は特に制限はなく、従来からの各種成形法、例えば射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形などにより成形することができる。

20

【 0 0 5 4 】

[粘接着フィルム及びその製造方法]

本発明の粘接着フィルムは、本発明のエラストマー樹脂組成物よりなる層を有する。

本発明のエラストマー樹脂組成物よりなる層を形成する方法としてのエラストマー樹脂組成物をフィルム化する方法は、特に制限されないが、製造コスト、表面平滑性の面から押出ラミネート法が好ましい。押出成形としての押出ラミネートは、予め製造した基材の表面上に、Ｔダイより押出した熔融樹脂を基材上に連続的に被覆・圧着する方法で、被覆と接着を同時に行う成形加工方法である。その際、成形性を確保するために基材フィルムで本発明のエラストマー樹脂組成物を挟む方法が推奨される。その場合の基材フィルムの少なくとも一方は、離形性を有することが好ましい。

30

【 0 0 5 5 】

基材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体酸化物、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ４－メチル－１－ペンテン、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミド１２等ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂のフィルムまたはシート等、紙、アルミや鉄などの金属箔も、挙げられる。

また、かかる熱可塑性樹脂のフィルム又はシートは、一軸もしくは二軸延伸が施されていてもよく、コスト、耐熱性の観点から延伸ポリエステル樹脂が好ましい。

40

基材の厚さは、通常、5 ～ 100 μm 程度である。

【 0 0 5 6 】

基材の形態は、フィルムやシートに限定されず、織布、不織布のような形状であってもよい。また、基材は、粘接着構造であっても複層構造であってもよい。複層構造の基材の作製方法としては、特に限定されるものではなく、共押フィルム法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、ホットメルトラミネート法、押出ラミネート法、サーマルラミネート法等が挙げられる。

また、これら基材には、予めアンカーコート加工、金属蒸着加工、コロナ放電処理加工、印刷加工等の各種フィルム加工処理を施されていてもよい。

基材上に、本発明のエラストマー樹脂組成物を押出成形（押出ラミネート）する際、樹

50

脂組成物の溶融押出温度は、使用する熱可塑性エラストマー（Ａ）、ポリプロピレン系重合体（Ｂ）等に応じて適宜調整するのがよく、通常１５０～３２０、好ましくは２００～３００である。３２０を超えると、成形性が低下する可能性がある。

【００５７】

押出ラミネート成形速度は、生産性に直接関わるため、１５ｍ／ｍｉｎ以上で成形され、好ましくは３０ｍ／ｍｉｎ以上で成形される。本発明のエラストマー樹脂組成物を用いることでネックインが抑えられ、高成形速度が可能になる。

また、本発明のエラストマー樹脂組成物の溶融膜表面に、極性基を導入することを目的に、オゾン処理を施すことができる。オゾン処理量は、溶融膜の表面積に対して、０．０１～１ｇ／ｍ^２で行われることが好ましい。

10

押出ラミネートは、通常、基材の片側表面に対して行うが、必要に応じて、両側に押出ラミネートすることができる。形成された粘接着フィルムの厚みは、通常、１０～２００μｍ、好ましくは、５０～１５０μｍである。

押出ラミネート加工により得られた積層体には、さらに、金属蒸着加工、コロナ放電処理加工、印刷加工等の各種フィルム加工処理を施すことができる。

【００５８】

本発明の粘接着フィルムの全厚さは好ましくは１０～７００μｍの範囲であり、より好ましくは５０～５００μｍの範囲であり、さらに好ましくは５０～１５０μｍの範囲である。粘接着フィルムの厚さが５０μｍ以上であれば製造が容易となり、耐衝撃性および加熱時の反り低減に優れる。粘接着フィルムの厚さが７００μｍ以下であれば、製造時安定性、成形性が良くなる。

20

【００５９】

[フィルム]

本発明のフィルムは、本発明の粘接着フィルムの片面に加飾層を有する。

<加飾層>

加飾層としては、樹脂フィルム、不織布、人工皮革、天然皮革などを用いることができる。中でも、加飾層としては樹脂フィルムからなる層を少なくとも有するものが特に好ましい。

前記樹脂フィルムを構成する樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン６、ナイロン６６、ポリアミドエラストマー等のポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリビニルアルコール；エチレン－ビニルアルコール共重合体；ポリアセタール；ポリフッ化ビニリデン；ポリウレタン；などが挙げられる。中でも透明性、耐候性、表面光沢性、耐擦傷性の観点から（メタ）アクリル系樹脂が好ましい。また、加飾層の厚みについて、何ら限定するわけではないが、成形加工性、経済性の観点から薄いことが好ましい。

30

【００６０】

前記（メタ）アクリル系樹脂は各種の添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、加工助剤、帯電防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、高分子加工助剤、着色剤、耐衝撃助剤などを含有してもよい。

40

【００６１】

前記樹脂フィルムの原料となる樹脂の調整方法に特に制限はなく、前記成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で調製してもよいが、溶融混練して混合する方法が好ましい。

【００６２】

加飾層は着色されていてもよい。着色法としては、樹脂フィルムを構成する樹脂自体に、顔料または染料を含有させ、フィルム化前の樹脂自体を着色する方法；樹脂フィルムを、染料が分散した液中に浸漬して着色させる染色法などが挙げられるが、特にこれらに限

50

定されるものではない。

【 0 0 6 3 】

加飾層は印刷が施されていてもよい。印刷によって絵柄、文字、図形などの模様、色彩が付与される。模様は有彩色のものであっても、無彩色のものであってもよい。印刷は、印刷層の退色を防ぐために、本発明の粘接着フィルムと接する側に施してもよい。

【 0 0 6 4 】

加飾層は蒸着が施されていてもよい。たとえば、インジウム蒸着によって、金属調、光沢が付与される。蒸着は、粘接着フィルムと接する側に施してもよい。

【 0 0 6 5 】

加飾層に（メタ）アクリル系樹脂フィルムを用いる場合、表面が J I S 鉛筆硬度（厚さ 7 5 μ m）で、好ましくは H B またはそれよりも硬く、より好ましくは F またはそれよりも硬く、さらに好ましくは H またはそれよりも硬い。表面が硬い（メタ）アクリル系樹脂フィルムを加飾層に用いることにより、傷つき難いので、意匠性の要求される成形品の表面の加飾兼保護フィルムとして好適に用いられる。

【 0 0 6 6 】

なお、加飾層は、延伸処理が施されたフィルムであってもよい。延伸処理によって、機械的強度が高まり、ひび割れし難くなる。延伸方法は特に限定されず、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、チューブラー延伸法、圧延法などが挙げられる。

【 0 0 6 7 】

前記のようにして得られた加飾層に対する粘接着フィルムの積層は、ラミネートする方法を挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

[成形体]

本発明の成形体は、本発明の粘接着フィルムまたは本発明のフィルム（以下、「加飾フィルム」ともいう）を被着体の表面に具備するものである。より好ましくは、本発明の粘接着フィルムまたは本発明のフィルム（加飾フィルム）が、他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、木質基材または非木質繊維基材、金属等よりなる被着体の表面に設けられてなるものである。

【 0 0 6 9 】

該被着体に用いられる他の熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、他の（メタ）アクリル樹脂、A B S（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合）樹脂などが挙げられる。他の熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。また、成形体は、本発明の粘接着フィルムまたは本発明のフィルム（加飾フィルム）が、木製基材やケナフなどの非木質繊維の被着体表面に設けられてなるものであってもよい。

【 0 0 7 0 】

成形体の製法は、特に制限されない。例えば、本発明の粘接着フィルムまたは本発明のフィルム（加飾フィルム）を、他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、木製基材および非木質繊維基材等の被着体の表面に、加熱下で真空成形・圧空成形・真空圧空成形・圧縮成形することにより、本発明の成形体を得ることができる。

【 0 0 7 1 】

成形体の製法のうち、別の好ましい方法は、射出成形同時貼合法と一般に呼ばれている方法である。

この射出成形同時貼合法は、本発明の粘接着フィルムまたは本発明のフィルム（加飾フィルム）を射出成形用雌雄金型間に挿入し、その金型に該フィルムの粘接着層側の面から溶融した熱可塑性樹脂を射出して、射出成形体を被着体として形成すると同時に、その射出成形体の表面に前記粘接着フィルムまたは前記フィルム（加飾フィルム）を貼合する方法である。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

金型に挿入される粘接着フィルムまたはフィルム（加飾フィルム）は、平らなものそのままであってもよいし、真空成形、圧空成形等で予備成形して凹凸形状に賦形されたものであってもよい。

粘接着フィルムまたはフィルム（加飾フィルム）の予備成形は、別個の成形機で行ってもよいし、射出成形同時貼合法に用いる射出成形機の金型内で予備成形を行ってもよい。

【0073】

本発明の粘接着フィルムまたは本発明のフィルム（加飾フィルム）を被着体表面に具備する成形体は、粘接着フィルムの良好な延伸性および成形加工性、優れた両極性接着性および表面平滑性を活かして、意匠性の要求される物品に適用することができる。例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板等の看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイ等のディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリア等の照明部品；家具、ペンダント、ミラー等のインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根等の建築用部品；自動車内外装部材、バンパー等の自動車外装部材等の輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、自動販売機、携帯電話、パソコン等の電子機器部品；保育器、定規、文字盤、温室、大型水槽、箱水槽、浴室部材、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、壁紙；マーキングフィルム、各種家電製品の加飾用途に好適に用いられる。本発明の粘接着フィルムは前記特性を備えるため、特に加飾フィルムとして好適に用いることができる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例などにより本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されない。なお、実施例および比較例で用いた各成分は以下の通りである。

【0075】

<製造例1>〔熱可塑性エラストマー（A-1）の合成〕

予め耐圧容器を窒素置換することで、耐圧容器を乾燥させた。斯かる耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50.0kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウムの10.5質量%シクロヘキサン溶液94.1g（sec-ブチルリチウム9.9g当量）、およびルイス塩基としてテトラヒドロフラン300gを仕込んだ。斯かる溶液を50に昇温した。斯かる溶液に、スチレン（1）1.25kgを加えた後に、1時間の重合反応を行った。引き続いて斯かる溶液に、イソブレン10.00kgを加えた後に、2時間の重合反応を行った。更に斯かる溶液に、スチレン（2）1.25kgを加えた後に、1時間の重合反応を行った。以上により、スチレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体を含む反応液を得た。

【0076】

この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボンを、ブロック共重合体100質量%あたり5質量%添加した。なおパラジウムカーボン100質量%あたりのパラジウムの担持量は5質量%である。水素圧力2MPa、150の環境下で10時間の反応を行った。反応液を放冷し、かつ放圧した。その後、濾過により反応液からパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、該濃縮液を真空乾燥してスチレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物であるブロック共重合体（A-1）を得た。ポリイソブレンブロックにおける全結合量に対する1,2-結合量および3,4-結合量の合計の割合は55mol%であった。

【0077】

<製造例2>〔熱可塑性エラストマー（A-2）の合成〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50.0kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）61.1g（sec-ブチルリチウム6.42g）を仕込み、50に昇温した後、スチレン（1）0.81kgを加えて1時間重合させ、引き続いてイソブレン10.87kgを加えて2時間重合を行い、更にスチレン（2）0.81kgを加えて1時間重合することに

より、スチレン - イソブレン - スチレントリブロック共重合体を含む反応液を得た。

【 0 0 7 8 】

この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5 質量 %）を前記ブロック共重合体に対して5 質量 % 添加し、水素圧力 2 M P a、1 5 0 の条件で1 0 時間反応を行った。

放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、スチレン - イソブレン - スチレントリブロック共重合体の水素添加物（A - 2 - 1）を得た。ポリイソブレンブロックにおける全結合量に対する1, 2 - 結合量および3, 4 - 結合量の合計の割合は7 m o l %であった。

【 0 0 7 9 】

また前記水素添加物（A - 2 - 1）を得た手順と同様に、窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン5 0 . 0 k g、アニオン重合開始剤としてs e c - ブチリチウム（1 0 . 5 質量 %シクロヘキサン溶液）4 2 0 . 0 g（s e c - ブチリチウム4 4 . 1 g）を仕込み、5 0 に昇温した後、スチレン（1）2 . 8 3 k gを加えて1 時間重合させ、引き続いてイソブレン1 9 . 8 1 k gを加えて2 時間重合を行い、スチレン - イソブレンジブロック共重合体を含む反応液を得た。

【 0 0 8 0 】

この反応液に、前記と同様に水素添加を行い、スチレン - イソブレンジブロック共重合体の水素添加物（A - 2 - 2）を得た。

前記で得られた（A - 2 - 1）および（A - 2 - 2）をコペリオン社製二軸押出機 Z S K 2 6 M e g a C o m p o u n d e r（L / D = 5 4）を用いてスクリー 3 0 0 r p m、混練温度 2 0 0 にて熔融混練してスチレン系熱可塑性エラストマー組成物（A - 2）を得た。

【 0 0 8 1 】

< 製造例 3 >〔熱可塑性エラストマー（A - 3）の合成〕

（1）窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 α - メチルスチレン 4 . 2 9 k g、シクロヘキサン 6 . 2 5 k g、メチルシクロヘキサン 1 . 1 8 k g およびテトラヒドロフラン 0 . 1 5 k g を仕込んだ。この混合液に s e c - ブチリチウム（1 . 3 Mシクロヘキサン溶液）0 . 4 2 L を添加し、- 1 0 で5 時間重合させた。重合開始3 時間後のポリ α - メチルスチレン（ブロック S）の重量平均分子量を G P C により測定したところ、ポリスチレン換算で 6 6 0 0 であり、 α - メチルスチレンの重合転化率は 9 0 % であった。次いで、この反応混合液にブタジエン 0 . 8 8 k g を添加し、- 1 0 で3 0 分間攪拌して、ブロック t 1 の重合を行った後、シクロヘキサン 4 1 . 8 k g を加えた。この時点での α - メチルスチレンの重合転化率は 9 0 % であり、ポリブタジエンブロック（t 1）の重量平均分子量（G P C 測定、ポリスチレン換算）は 3 7 0 0 であり、 ^1H - N M R 測定から求めた1, 2 - 結合量は 8 1 m o l % であった。

【 0 0 8 2 】

次に、この反応液にさらにブタジエン 7 . 7 1 k g を加え、5 0 で2 時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体（構造：S - t 1 - t 2）のポリブタジエンブロック（t 2）の重量平均分子量（G P C 測定、ポリスチレン換算）は、2 9 8 0 0 であり、 ^1H - N M R 測定から求めた1, 2 - 結合量は 4 0 m o l % であった。

【 0 0 8 3 】

（2）続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン（0 . 5 Mトルエン溶液）0 . 5 4 L を加え、5 0 にて1 時間攪拌し、ポリ（ α - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ α - メチルスチレン）トリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体（ポリ（ α - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ α - メチルスチレン）トリブロック共重合体：S - t 1 - t 2 - X - t 2 - t 1 - S）と未反応ブロック共重合体（ポリ（ α - メチルスチレン） - ポリブタジエンブロック共重合体：S - t 1 - t 2）の G P C における U V 吸収の面積比から算出すると 9 4 % であった。ま

10

20

30

40

50

た、 ^1H -NMR測定の結果、ポリ(α -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α -メチルスチレン)トリブロック共重合体中の α -メチルスチレン重合体ブロック含有量は31質量%であり、ブタジエン重合体ブロックT全体(すなわち、ブロックt1およびブロックt2)の1,4-結合量が55mol%であった。

【0084】

(3)前記(2)で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力0.8MPa、80℃で5時間の水素添加反応を行なうことにより、ポリ(α -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α -メチルスチレン)トリブロック共重合体の水素添加物(以下、これをブロック共重合体1と略称する)を得た。得られたブロック共重合体1をGPC測定した結果、主成分はMt(平均分子量のピークトップ)=81000、Mn(数平均分子量)=78700、Mw(重量平均分子量)=79500、Mw/Mn=1.01であるポリ(α -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α -メチルスチレン)トリブロック共重合体の水添物(カップリング体)であり、GPCにおけるUV(254nm)吸収の面積比から、カップリング体は94%含まれることが判明した。また、 ^1H -NMR測定により、ブロックt1およびブロックt2から構成されるブタジエンブロックBの水素添加率は97.5%であった。以上のようにして、熱可塑性エラストマー(A-3)を得た。

【0085】

[ポリプロピレン系重合体(B-1)]

ポリプロピレン系重合体(B-1)として、日本ポリプロ株式会社製のウェイマックスTM(登録商標)MF X 8(230℃、21.18NにおけるMFRが1.1g/10min、伸長粘度比 $\eta_{2.5}/\eta_{1.0}$ が6.0)を使用した。

【0086】

[ポリプロピレン系重合体(B-2)]

ポリプロピレン系重合体(B-2)として、日本ポリプロ株式会社製のウェイマックスTM(登録商標)MF X 3(230℃、21.18NにおけるMFRが9.0g/10min、伸長粘度比 $\eta_{2.5}/\eta_{1.0}$ が5.4)を使用した。

【0087】

[ポリプロピレン系重合体(B-3)]

ポリプロピレン系重合体(B-3)として、日本ポリプロ株式会社製のウィンテックTM(登録商標)WF X 4 TA(230℃、21.18NにおけるMFRが7.0g/10min、伸長粘度比 $\eta_{2.5}/\eta_{1.0}$ が0.9)を使用した。

【0088】

[ポリプロピレン系重合体(B-4)]

ポリプロピレン系重合体(B-4)として、日本ポリプロ株式会社製のノバテックTM(登録商標)EA 9(230℃、21.18NにおけるMFRが0.5g/10min、伸長粘度比 $\eta_{2.5}/\eta_{1.0}$ が1.3)を使用した。

【0089】

[ポリプロピレン系重合体(B-5)]

ポリプロピレン系重合体(B-5)として、株式会社プライムポリマー製のプライムポリプロTM(登録商標)J 229 E(230℃におけるMFRが50.0g/10min、伸長粘度比 $\eta_{2.5}/\eta_{1.0}$ が0.6)を使用した。

【0090】

[ポリプロピレン系重合体(C-1)]

極性基含有ポリプロピレン系重合体(C-1)として、三洋化成工業株式会社製のユーメックスTM(登録商標)5500を使用した。

【0091】

[伸長粘度の測定方法、伸長粘度比の算出方法]

伸長粘度比の測定方法に関しては、一軸伸長粘度測定であれば、どのような条件であっ

ても、原理的に同一の値が得られ、例えば、公知文献 P o l y m e r 4 2 (2 0 0 1) 8 6 6 3 に測定方法及び測定機器の詳細が記載されている。本願におけるポリプロピレン系重合体の測定に当たり、下記測定方法及び測定機器を使用した。

装置：ティーエーインストルメント社製 D H R - 2

治具：S E R 2 E x t e n s i o n a l

測定温度：1 8 0

歪速度：1 . 0 s e c ⁻¹

前記条件で測定した伸長粘度について、歪量 1 . 0、2 . 5 での伸長粘度をそれぞれ η 1 . 0、 η 2 . 5 とすると、伸長粘度比は η 2 . 5 / η 1 . 0 である。

【 0 0 9 2 】

10

[エラストマー樹脂組成物]

表 1 に記載の原料を、表 1 に記載の質量割合（質量部）で、二軸押出機を用いて 2 3 0、スクリー回転 2 0 0 r p m の条件で溶融混練した後、ストランド状に押し出し、切断してエラストマー樹脂組成物のペレットを得た。エラストマー樹脂組成物の組成と、後述する方法で測定した各組成物の接着強度（P P）および接着強度（P C / A B S）、フィルムにした際のネックイン率を示す。

【 0 0 9 3 】

【 表 1 】

表 1

			実施例							比較例				
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
含有成分 (質量部)	熱可塑性 エラストマー	(A-1)	100	100	100	100	40	-	100	100	100	100	100	100
		(A-2)	-	-	-	-	40	100	-	-	-	-	-	-
		(A-3)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
	ポリプロピレン 系重合体	(B-1)	5	15	10	10	7.5	10	-	3	25	-	-	-
		(B-2)	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
		(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
		(B-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-
		(B-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
		(C-1)	-	-	10	20	10	10	-	-	-	-	-	-
接着強度	PP		良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	PC/ABS		46	49	43	46	42	40	52	45	7	49	59	54
製膜性 (押出加工性)	ネックイン率 (%)		40	30	33	33	40	37	40	53	27	47	50	50

20

【 0 0 9 4 】

30

表 1 に示すエラストマー樹脂組成物のネックイン率、接着強度の評価は、以下のようにして行った。

[ネックイン率] (押出加工性の評価)

表 1 に示すエラストマー樹脂組成物のネックイン率を以下のように定義する。即ち、2 軸押出機に T ダイを付属した成形機を用いて、混練およびダイ設定温度 2 3 0、リップ幅 1 5 0 m m の T ダイを用い、リップ開度 0 . 5 m m、エアギャップ 5 c m の条件においてフィルムを製膜し、リップ幅を L 0、取得フィルム幅を L 1 とした際に、ネックイン率は $(L 0 - L 1) / L 0 \times 1 0 0$ とする。

【 0 0 9 5 】

[エラストマー樹脂組成物の接着強度 (P P)] (非極性材料に対する接着性の評価)

40

表 1 に示すエラストマー樹脂組成物のペレットを、圧縮成形機を用いて 2 0 0、5 0 k g f / c m ² (4 . 9 M P a) の条件下で 2 分間圧縮成形することで、エラストマー樹脂組成物からなるシートを得た。1 5 0 × 1 5 0 m m のエラストマー樹脂組成物からなるシート（縦 1 5 0 m m × 横 1 5 0 m m × 厚さ 0 . 5 m m）、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製カプトンフィルム、縦 7 5 m m × 横 1 5 0 m m × 厚さ 0 . 0 5 m m）、ポリプロピレンシート（日本ポリプロ株式会社製の M A 3、縦 1 5 0 m m × 横 1 5 0 m m × 厚さ 0 . 4 m m）をこの順で重ね、内寸 1 5 0 m m × 1 5 0 m m、厚さ 0 . 8 m m の金属製スパーサーの中央部に配置した。この重ねたシートと金属製スパーサーをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、1 5 0、0 k g f / c m ² (0 M P a) 5 分間予熱の後に 5 0 k g f / c m ² (4 . 9 M

50

P a) で 5 秒間圧縮成形することで、衝撃吸収層を形成する組成物とポリプロピレンの多層フィルムを得た。

該多層フィルムを 25 mm 幅に切断し、接着強度測定用試験片とし、エラストマー樹脂組成物とポリプロピレン間の剥離強度を J I S K 6854 - 2 に準じて、ピール試験機 (島津製作所社製 A G S - X) を使用して、剥離角度 180 °、引張速度 100 mm / 分、環境温度 23 の条件で測定し、組成物の接着強度 (P P) とした。

【 0096 】

[粘接着フィルムを形成する組成物の接着強度 (P C / A B S)] (極性材料に対する接着性の評価)

ポリプロピレンシートの代わりに P C / A B S (ダイセルポリマー株式会社製 ノバロイ S 1500) からなるシート (縦 150 mm × 横 150 mm × 厚さ 0.4 mm) を用いた以外は前記 [エラストマー樹脂組成物の接着強度 (P P)] 項に記載した内容と同様にし、測定した剥離強度を、組成物の接着強度 (P C / A B S) とした。

【 0097 】

[接着強度の評価]

前記記載の方法で取得した接着強度について、測定中に被着体が材料破壊したものを「良」、それ以外のものは剥離強度を数値 (N / 25 mm) で示した。

【 0098 】

いずれの実施例においても接着強度およびネックイン率において良好な結果を示した。伸長粘度比 $\eta_{2.5} / \eta_{1.0}$ が 6.0 であるポリプロピレン系重合体 (B - 1) の含有量が少ない比較例 1 はネックインが大きく、ポリプロピレン系重合体 (B - 1) の含有量が多い比較例 2 は P C / A B S との接着性に劣る。また、伸長粘度比 $\eta_{2.5} / \eta_{1.0}$ が 5.0 に満たないポリプロピレン系重合体を用いた比較例 3 ~ 5 は、ネックインが大きく、押出成形性に劣った。

実施例 1、2 及び比較例 1、2 よりネックイン率はポリプロピレン系重合体 (B - 1) の量の増大につれ低下する傾向にあるが、接着強度はポリプロピレン系重合体 (B - 1) が 25 質量部で急激に低下することが判る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C E Q

茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 0 5 3 9 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 F 2 9 7 / 0 4
B 3 2 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2
C 0 8 J 5 / 1 8