(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年10 月30 日 (30.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/089512 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08L 23/00, 53/02, B32B 27/32

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04901

(22) 国際出願日: 2003 年4 月17 日 (17.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-117558 2002 年4 月19 日 (19.04.2002) JP
特願2002-156776 2002 年5 月30 日 (30.05.2002) JP
特願2002-235384 2002 年8 月13 日 (13.08.2002) JP
特願 2002-305237 2002 年10 月21 日 (21.10.2002) JP
特願 2002-334108 2002 年11 月18 日 (18.11.2002) JP
特願 2002-372322 2002 年12 月24 日 (24.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 進 学治 (SHIN,Gakuji) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県 四日市市 東邦町一番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA,Kazuhiko); 〒102-0073 東京都 千代田区 九段北一丁目１０番１号 九段勧業ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION, SHEETS AND LAMINATES

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物およびシート並びに積層体

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition comprising the following components (a) to (c), characterized in that the proportions of the components (a) and (b) are 20 to 80 wt% and 20 to 80 wt% respectively based on the sum total of the components (a) and (b) and the amount of the component (c) is 1 to 300 parts by weight per 100 parts by weight of the sum total of the components (a) and (b); sheets made from the composition; and laminates comprising the sheets: (a) a block copolymer represented by the general formula (I) and having a weight-average molecular weight of 80,000 to 1,000,000 and/or a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the above block copolymer: $A(B\text{-}A)_n$ and/or $(A\text{-}B)_n$ (I) [wherein A is a polymer block of a vinyl aromatic hydrocarbon; B is an elastomeric polymer block; and n is an integer of 1 to 5], (b) a softener for hydrocarbon rubbers, and (c) an olefin resin.

(57) 要約: 本発明は、下記の成分(a)～(c)を含有し、成分(a)及び(b)の合計量に対し、成分(a)の割合が20～80重量%であり、成分(b)の割合が20～80重量%であり、成分(a)及び(b)の合計100重量部に対し、成分(c)の割合が1～300重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物、および、それから成るシート、並びに当該シートを有する積層体に関する。(a)重量平均分子量が80,000～1,000,000であるブロック共重合体であって、一般式(I)で表されるブロック共重合体および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体。A(B-A)n及び/又は(A-B)n…(I)(ただし、式中のAはビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bはエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。)(b)炭化水素系ゴム用軟化剤(c)オレフィン系樹脂

WO 03/089512 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物およびシート並びに積層体

技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関する。詳しくは、本発明は、押出成形性に優れ、耐傷付き性およびソフト感に優れたシートを形成できる特定のスチレン系熱可塑性エラストマー組成物、当該組成物から成るシート及び当該シートを有する積層体に関する。

背景技術

従来、塩化ビニル樹脂（ＰＶＣ）は、自動車内装材、土木シート等で広く使用されている。特にインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮に使用される自動車内装用シートには、軟質ポリ塩化ビニルあるいは軟質ポリ塩化ビニルと他の樹脂とのブレンド物や、表面が皮革模様にエンボス加工されたポリ塩化ビニル層と発泡体層、および必要に応じて樹脂基材層が順次積層された積層体が使用されてきた。しかしながら、塩化ビニル樹脂を使用した場合、自動車部品の軽量化、リサイクル性、易焼却性等の環境問題のニーズ、耐熱性、耐寒性、耐熱老化性、耐光性、臭気、見た目の安物感に於ての種々の問題点が有る。

これらの欠点を解決した材料として、エチレンープロピレン－非共役ジエン共重合体ゴムとポリプロピレンとのブレンド物のゴム成分を部分的に或いは完全に動的架橋したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物（以下、単に「ＴＰＯ」と略記する場合がある。）が塩化ビニル樹脂の代替品として有望視されており、近年、実用に供され始めた。かかるＴＰＯとして、例えば特開平６－１８８８号公報にはオレフィン系共重合ゴム、オレフィン系共重合体および結晶性パラフィンを含んでなる組成物をエラストマー層とするシート状成形体が開示されている。また、特許１６５８３５７号公報には架橋ＴＰＯとオレフィ

ン系樹脂とのブレンド体からなり、表面がエンボス加工された熱可塑性エラストマー層と発泡体層の積層体が提案されている。

しかしながら、ＴＰＯをシート状に押出成形する場合、押出機ダイス出口周辺部への付着物、いわゆる目やにが多く発生するために、成型品表面を汚染し、これを除去するため押出機を停止して清掃するため生産性が低下する等の押出し成形性に問題があった。

また、得られたシートは、耐傷付き性が悪いため用途によっては問題がある。一方、耐傷付き性を高めるために樹脂成分を多く配合した場合は、硬度が高くなり、所望のソフト感が得られないという問題点がある。この様な問題点を可決するため、特許第２５３３１４７号公報には、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー層と特定組成のプライマー層、およびトップコート層からなり優れた表面特性を有する積層体が開示されている。しかしながら、従来のＴＰＯを基材層とした積層体に於ては、塗装を施したとしても、耐傷付き性の改良は不十分であり、更に、押出成形時にダイス出口への付着物（目やに）が多く発生し、成型品表面を汚染し、これを除去するために押出機を停止して清掃するため生産性が低下する等の問題があった。また、柔軟化のために添加している鉱物油系軟化剤がブリードしてきて成形品表面がべた付き、使用条件や用途によっては使用上の問題があった。

また、従来のＴＰＯを基材としたシート状積層体に於ては、一般に真空成形、圧空成形、スタンピング成形等の二次加工により賦形する際に、延展性が不足し、絞り比の大きい製品では、破れが生じたり、極端に薄肉になってしまう等の問題点があった。更に、インストルメントパネル、ドアトリム等の内装表皮材では皮革状の風合いを出したり、反射防止のためにその表面にシボ（エンボス模様）が施されるが、かかるシボ（エンボス模様）を予め付与したシートを真空成形等の二次加工に供すると、二次加工時の熱や変形によりシボ流れ（シボ（エンボス模様）が浅くなる現象）が生じ、シボ（エンボス模様）保持性に問題があった。また、かかるシボ流れを回避するために、シボ（エンボス模

様）を施した雌金型を使用して真空成形する等の方法が採用されているが、かかる方法でも、金型のシボ深さに比べて成型品のシボが浅くなったりする問題があった。

一方、ＴＰＯの代わりにスチレン系熱可塑性エラストマーを使用することも考えられる。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、特開昭５８－２０６６４４号公報に記載のビニル芳香族－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加誘導体と鉱物油系ゴム用軟化剤、プロピレン系重合体、および無機充填材を組み合わせた組成物が知られている。このスチレン系熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、ゴム弾性、強度ともに優れており、成形性も良好であるため、射出成形法、押出成形法等によって、複雑な形状の製品を得ることが可能である。しかしながら、カレンダー成形法を使用してシート状成形品を製造する際には、そのロールへの粘着性のため、極めて成形が困難になる場合がある。この様な現象は、軟化剤の配合割合が多いほど、具体的には鉱物油系ゴム用軟化剤がスチレン系ゴムとポリプロピレン樹脂との合計量１００重量部に対して、約１０重量部以上のときに生じやすい。しかしながら、この重量比の範囲は、上記の組成を有するスチレン系熱可塑性エラストマーにとって好ましい配合割合でもあり、この配合割合を変更することなく、前記の問題点を解決することが強く望まれている。

また、カレンダー成形の可能な材料として、例えば、特許第２９８５６２２号公報に記載のオレフィン系共重合体ゴムとポリプロピレン系重合体樹脂にエチレン系重合体樹脂、および、高級脂肪酸アミドを含有させたオレフィン系熱可塑性エラストマーが知られている。しかしながら、これらの材料をカレンダー成形して得られたシートは、耐傷付き性や耐油性に劣るという問題点があった。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その第１の目的は、押出成形性にも優れ、更に、耐傷付き性およびソフト感に優れた熱可塑性エラストマー製シートを提供することにある。

本発明の第２の目的は、耐傷付き性に優れるとともに、耐油性、ソフト感に優れ、均一延展性、シボ（エンボス模様）保持性に優れた積層体を提供することにある。

本発明の第３の目的は、耐傷付き性に優れるとともに、耐油性、ソフト感に優れ、均一延展性、シボ（エンボス模様）保持性に優れた積層体を提供することにある。

本発明の第４の目的は、耐傷付き性に優れるとともに、目やにの発生が少なく、耐油性、ソフト感に優れ、軟化剤のブリードなどのない触感の優れた積層体を提供することにある。

本発明の第５の目的は、成形時の目やにの発生が少なく、耐傷付き性に優れるとともに、耐油性、真空成形性に優れた熱可塑性エラストマー表皮シートを提供することにある。

本発明の第６の目的は、耐油性、耐傷付き性、機械的性質に優れ、ブリードが少なく外観良好であり、カレンダー成形が可能な熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明の第１の要旨は、下記の成分（ａ）～（ｃ）を含有し、成分（ａ）及び（ｂ）の合計量に対し、成分（ａ）の割合が２０～８０重量％であり、成分（ｂ）の割合が２０～８０重量％であり、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部に対し、成分（ｃ）の割合が１～３００重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に存する。

（ａ）重量平均分子量が８０，０００～１，０００，０００であるブロック共重合体であって、一般式（Ｉ）で表されるブロック共重合体および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体。

Ａ（Ｂ－Ａ）ｎ及び／又は（Ａ－Ｂ）ｎ・・・・・（Ｉ）

(ただし、式中のＡはビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック、Ｂはエラスト

マー性重合体ブロックであり、ｎは１～５の整数である。）

（ｂ）炭化水素系ゴム用軟化剤

（ｃ）オレフィン系樹脂１

本発明の第２の要旨は、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計１００重量部に対し５～１２００重量部の（ｄ）オレフィン系樹脂２（但し、（ｃ）オレフィン系樹脂１とは異なるもの）を含有する熱可塑性エラストマー組成物に存する。

本発明の第３の要旨は、さらに、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物が、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計量１００重量部に対して、０．０３～３重量部の（ｅ）高級脂肪酸アミドを配合し、動的に熱処理されている熱可塑性エラストマー組成物に存する。

本発明の第４の要旨は、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物に於て４０～６０重量％の成分（ａ）と、６０～４０重量％の成分（ｂ）と、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部に対し１０～３０重量部の成分（ｃ）とから成る熱可塑性エラストマー組成物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（Ａ）、及び、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物に於て４０～６０重量％の成分（ａ）と、６０～４０重量％の成分（ｂ）と、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部に対し４０～１０００重量部の成分（ｃ）とから成る熱可塑性エラストマー組成物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（Ｂ）から成り、熱可塑性エラストマー（Ａ）／熱可塑性エラストマー（Ｂ）の比率が２０／８０～８０／２０である熱可塑性エラストマー組成物に存する。

本発明の第５の要旨は、第１～第４の要旨の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成るシートに存する。

本発明の第６の要旨は、第４の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る熱可塑性エラストマー表皮シートに存する。

本発明の第７の要旨は、第１～第４の要旨の何れかに記載の熱可塑性エラス

トマー組成物から成る層と基材層とから成り、表面がエンボス加工された積層体に存する。

本発明の第８の要旨は、第１～第４の要旨の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る層とトップコート層とから成る積層体に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。まず、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物およびそれから成る熱可塑性エラストマーシートについて説明する。

第１の要旨で使用する成分（ａ）は、重量平均分子量が８０，０００～１，０００，０００であるブロック共重合体であって、前記の一般式（Ｉ）で表されるブロック共重合体および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体である。

上記のブロック共重合体に於て、ビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック（Ａ）はハードセグメント、エラストマー性重合体ブロック（Ｂ）はソフトセグメントを構成する。ブロック共重合体の代表例は、Ａ－Ｂ又はＡ－Ｂ－Ａで表される共重合構造を有し、Ｂの二重結合が部分的に或いは完全に水素添加されていてもよいブロック共重合体であって、一般にスチレン系熱可塑性エラストマーとして知られている。

上記のビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック（Ａ）におけるビニル芳香族炭化水素としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－、ｍ－、ｐ－メチルスチレン、１，３－ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、特にスチレンが好ましい。

上記のエラストマー性重合体ブロック（Ｂ）としては、エラストマー性が発現される限り、その種類は特に制限されないが、共役ジエンが好ましい。共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン等が挙げられ、特に、ブタジエン、イソプレン又はブタジエン／イソプレンの２／８～６／４重量割合の混合物が好

ましい。

ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックの含有量は、通常１０～５０重量%、好ましくは１５～４５重量%、更に好ましくは２０～４０重量%である。ビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックの含有量が前記範囲未満で

は、得られる組成物の機械的強度や耐熱性が劣る傾向となり、一方、前記範囲超過では、得られる組成物の柔軟性、ゴム弾性が劣ると共に、後述する（ｂ）成分の炭化水素系ゴム用軟化剤のブリードが生じ易い傾向となる。

共役ジエンとしてブタジエンのみが使用されている場合、熱可塑性エラストマーとしてのゴム弾性を保持する面から、エラストマー性重合体ブロック（Ｂ）における共役ジエンの１，２－結合の割合は、通常２０～５０%、好ましくは２５～４５%である。

また、成分（ａ）は、水素添加して得られる水添ブロック重合体であることが好ましい。この場合、エラストマー性重合体ブロック（Ｂ）の二重結合の水素添加率は、通常３０%以上、好ましくは５０%以上、更に好ましくは９０%以上である。水素添加率が前記範囲未満では、得られる組成物の耐候性や耐熱性が劣る傾向となる。

また、ブロック共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の分子量として、８０，０００～１，０００，０００であるが、好ましくは１００，０００～５００，０００、更に好ましくは１５０，０００～４００，０００である。重量平均分子量が８０，０００未満の場合は、得られる組成物のゴム弾性や機械的強度が劣り成形加工性も劣る。一方、重量平均分子量が１，０００，０００超過の場合は、得られる組成物の成形加工性が劣ることとなる。

上記のブロック共重合体の製造方法は、上記の構造・物性が得られる限り、如何なる方法であってもよい。例えば、特公昭４０－２３７９８号公報に記載された方法、すなわち、リチウム触媒の存在下に不活性溶媒中でブロック重合

を行う方法を採用することが出来る。また、ブロック共重合体の水素添加処理は、例えば、特公昭４２－８７０４号公報、特公昭４３－６６３６号公報、特開昭５９－１３３２０３号公報、特開昭６０－７９００５号公報などに記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下で行うことが出来る。

また、上記の様なブロック共重合体は、スチレン又はその誘導体とエラストマー性ブロックを重合し、これをカップリング剤によりカップリングして得ることも出来る。また、ジリチウム化合物を開始剤としてエラストマー性ブロックを重合し、次いで、スチレン又はその誘導体を逐次重合して得ることも出来る。

上記の様なブロック共重合体の市販品としては、「ＫＲＡＴＯＮ－Ｇ」（クレイトンポリマー株式会社）、「セプトン」（株式会社クラレ）、「タフテック」（旭化成株式会社）等の商品が例示できる。

第１の要旨で使用する成分（ｂ）は炭化水素系ゴム用軟化剤である。炭化水素系ゴム用軟化剤としては、重量平均分子量が通常３００～２，０００、好ましくは５００～１，５００の炭化水素が使用され、鉱物油系炭化水素または合成樹脂系炭化水素が好適である。

一般に、鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族炭化水素、ナフテン系炭化水素およびパラフィン系炭化水素の混合物である。全炭素量に対し、芳香族系炭化水素の炭素の割合が３５重量％以上のものは芳香族系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素の割合が３０～４５重量％のものはナフテン系オイル、パラフィン系炭化水素の炭素の割合が５０重量％以上のものはパラフィン系オイルと呼ばれる。本発明に於ては、パラフィン系オイルが好適に使用される。

パラフィン系オイルの４０℃での動粘度は通常２０～８００ｃｓｔ（センチストークス）、好ましくは５０～６００ｃＳｔ、流動点は通常０～－４０℃、好ましくは０～－３０℃、引火点（ＣＯＣ）は通常２００～４００℃、好ましくは２５０～３５０℃である。炭化水素系ゴム用軟化剤（ｂ）は、得られる組成物の流動性を向上して成形加工性に寄与すると共に得られるシートの柔軟性

向上にも寄与する。

第１の要旨で使用する成分（ｃ）はオレフィン系樹脂である。オレフィン系樹脂としては、プロピレン系樹脂、エチレン系樹脂、結晶性ポリブテン－１樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのエチレン系樹脂が挙げられるが、プロピレン系樹脂が好適に使用される。プロピレン系樹脂の具体例としては、例えば、プロピレンの単独重合体、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樹脂、プロピレン－エチレンブロック共重合体樹脂などが挙げられる。重合様式は、樹脂状物が得られる限り、如何なる重合様式を採用しても差し支えない。

上記のプロピレン系樹脂のメルトフローレート（ＪＩＳ－Ｋ７２１０、２３０℃、２１．２Ｎ荷重）は、通常０．０５～２００ｇ／１０分、好ましくは０．１～１００ｇ／１０分である。

メルトフローレートが０．０５ｇ／１０分未満の場合は、得られる組成物成形性が悪化し、得られるシートの外観に不良が生じ易く、２００ｇ／１０分超過の場合は、得られる組成物の機械的特性、特に引張破断強度が低下する傾向となる。また、メルトフローレートが上記範囲以外の場合、シートを積層体とした際に積層体の二次加工時における均一延展性が不良となる傾向となる。

第１の要旨の熱可塑性エラストマー組成物に於て、上記の各成分の組成割合は次の通りである。すなわち、成分（ａ）及び（ｂ）の合計量に対し、成分（ａ）の割合は、２０～８０重量％、好ましくは２５～７５重量％であり、成分（ｂ）の割合は、２０～８０重量％、好ましくは２５～７５重量％である。成分（ａ）の割合が２０重量％未満（成分（ｂ）の割合が８０重量％超過）の場合は、得られる組成物のゴム弾性が劣ると共に軟化剤の耐ブリード性が低下することもある。また、熱可塑性エラストマー組成物をカレンダー成形したシートの触感が劣ることもある。成分（ａ）の割合が８０重量％超過（成分（ｂ）の割合が２０重量％未満）の場合は、得られる組成物の柔軟性、耐油性および

成形加工性（特にカレンダー成形性）が劣る。一方、成分（ｃ）の割合は、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部に対し、１～３００重量部、好ましくは１０～１００重量部である。成分（ｃ）の割合が１重量部未満の場合は得られる組成物の成形加工性（特にカレンダー加工性）が劣り、３００重量部超過の場合は得られる組成物の柔軟性およびゴム弾性が劣る。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ラジカル発生剤および／または架橋剤の存在下に動的に熱処理されていてもよく、この動的熱処理により、少なくとも部分的に架橋されていることが好ましく、架橋構造を有することにより、積層体の耐熱性、耐油性等が改善される。従来から表層として使用されてきたＴＰＯはラジカル発生剤の存在下に動的に熱処理することが必須であるのに対し、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックにより生じる疑似架橋のため、必ずしも必要ではないという特徴がある。しかしながら、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の動的熱処理を行うことにより、積層体にした際の積層体の耐熱性、耐油性を向上させることが可能となるので好ましい。

ここに、動的熱処理とは溶融状態または半溶融状態で混練することを指す。通常、動的熱処理は、前記の各成分を均一に混合した後、必要に応じてラジカル発生剤および／または架橋剤と架橋助剤の存在下に溶融混練することによって行われる。そして、混合装置としては、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Ｖ型ブレンダー等が使用され、混練装置としては、ミキシングロール、ニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダープラストグラフ、一軸または二軸の押出機などが使用される。

ラジカル発生剤および／または架橋剤の使用割合は、通常０．１～３重量部、好ましくは０．１～１重量部であり、架橋助剤の使用割合は、通常０．１～５重量部、好ましくは０．１～３重量であり、また、混錬温度は、通常１００～３００℃、好ましくは１１０～２８０℃であり、混錬時間は、通常１０秒～３０分、好ましくは２０秒～２０分間である。動的熱処理時の材料の状態は、

使用する材料の種類や動的熱処理温度によって異なり、通常は半溶融状態または溶融状態となるが、特に制限されない。混練に際しては、各成分を一括混練する方法の他、任意の成分を混練した後、他の残りの成分を添加して混練する多段分割混練法を採用してもよい。

上記のラジカル発生剤としてはアゾ化合物や有機過酸化物が例示でき、有機過酸化物が好ましい。架橋剤としては有機過酸化物、硫黄、フェノール系架橋剤、マレイミド系架橋剤、オキシム類、ポリアミン等が使用されるが有機過酸化物、フェノール系架橋剤、マレイミド系架橋剤が好ましく、特に有機過酸化物が好ましい。

上記有機過酸化物としては、例えば、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等のジアルキルパーオキシド類、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキシン－３等のパーオキシエステル類、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ｐ－クロロベンゾイルパーオキシド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類などが挙げられる。これらの中では、１分間の半減期温度が１４０℃以上の有機過酸化物が好ましい。斯かる有機過酸化物としては、例えば、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３等が挙げられる。

前記の架橋助剤としては、例えば、硫黄、ｐ－キノンジオキシム、ｐ－ジニトロソベンゼン、１，３－ジフェニルグアニジン、ｍ－フェニレンビスマレイミド等の過酸化物架橋用助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート等の多官能ビニル化合物、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アアクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）クリレート等の多官能（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

前述の、「部分的に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル分率（シクロヘキサン不溶解分）が１０％以上９８％未満である場合をいう。ゲル分率が９８％以上である場合は、完全に架橋された、という。本発明における組成物のゲル分率は、３０％以上であることが好ましい。

組成物のゲル分率（シクロヘキサン不溶解分）は、以下の方法により求めることが出来る。組成物を約１００ｍｇ秤量し、５０ｍｌのシクロヘキサンに２３℃で４８時間含浸後、濾過し、濾過残分を室温にて７２時間乾燥させる。これらの手順に従い、以下に説明する記号と式でゲル分率を求める。

Wini：初めに秤量した熱可塑性エラストマー量（ｍｇ）

Wcini：Winiからシクロヘキサン可溶成分（軟化剤等）の重量、およびポリマー成分以外ののシクロヘキサン不溶成分（フィラー、充填剤等）の重量を減じた重量（ｍｇ）

Wcxs：シクロヘキサン溶解、濾過、乾燥後の重量（ｍｇ）

Wccxs：Wcxsから、ポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶成分（フィラー、充填剤等）の重量を減じた重量（ｍｇ）

Frf：熱可塑性エラストマーに含有されるポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶成分（フィラー、充填剤等）の分率。灰分測定によって求めることが出来る。

Frs：熱可塑性エラストマーに含有されるポリマー成分以外のシクロヘキサ

ン可溶成分（軟化剤等）の分率。ＧＰＣ測定によって求められる。

Ｇ％：ゲル分率

$W_{cini}=W_{ini}*(1-F_{rf}-F_{rs})$

$W_{ccxs}=W_{cxs}-W_{ini}*F_{rf}$

$G\%=W_{ccxs}/W_{cini}*100$

また、第１の要旨の熱可塑性エラストマー組成物には酸化防止剤を配合することが好ましい。酸化防止剤としては、例えば、２，４－ジメチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェノール、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、ブチル化ヒドロキシアニソール、ｎ－オクタデシル－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、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート等のモノフェノール系、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ビス（２’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルベンジル）－４－メチルフェノール等のビスフェノール系、１，１，３－トリス（２’－メチル－４’－ヒドロキシ－５’－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）イソシアヌレート、トリス〔β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、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〕メタン等のトリ以上のポリフェノール系、２，２’－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチ

ルフェノール）、４，４’－チオビス（２－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）等のチオビスフェノール系、アルドール－α－ナフチルアミン、フェニル－α－ナフチルアミン、フェニル－β－ナフチルアミン等のナフチルアミン系、ｐ－イソプロポキシジフェニルアミン等のジフェニルアミン系、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－β－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン系のもの等が挙げられる。これらの中では、モノフェノール系、ビスフェノール系、トリ以上のポリフェノール系、チオビスフェノール系の酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤の使用割合は、成分（ａ）～（ｃ）の合計１００重量部に対し、通常０．０１～２重量部、好ましくは０．０５～１重量部である。

また、第１の要旨の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の目的を損わない範囲内に於て、必要に応じ、他の成分を配合することが出来る。斯かる配合成分としては、各種の樹脂やゴム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、タルク、マイカ、シリカ、チタニア、炭酸カルシウム、カーボンブラック等の充填剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、分散剤、難燃剤、導電性付与剤、着色剤などが挙げられる。これらは、前記の成分（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）の何れかに予め配合しておくか、又は、各成分の混合時、溶融混練時、動的熱処理時に任意の段階で配合される。

上記の帯電防止剤の具体例として、以下の様なものがある。すなわち、（１）第一級アミン塩、第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、ピリジン誘導体等のカチオン系のもの、（２）硫酸化油、石ケン、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫酸エステル塩類、脂肪アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレン

スルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン系のもの、（３）多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミノ又は脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール等の非イオン系のもの、（４）カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体等の両性系のものが一般に使用可能であるが、特に非イオン系、中でもポリオキシエチレンアルキルアミンやポリオキシエチレンアルキルアミドないしそれらの脂肪酸エステル、グリセリンの脂肪酸エステル等が好ましい。

上記の帯電防止剤は、単一の種類のものを使用しても、２種以上の混合物を使用してもよい。また、その配合量は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物組成物１００重量部に対し、好ましくは約０．０３～２重量部、より好ましくは約０．０４～１重量部である。配合割合をこれ以上にすると、表面への滲出、熱可塑性エラストマー組成物とした場合の物性低下等がおこることがあり好ましくない。

帯電防止剤の添加により、柔軟性を有し、かつ、ベタツキ感のない成形品が得られることがあり、また、ベタツキ感および軟化剤のブリードがなくなることによる埃等の付着が減少すると同時に、帯電防止剤本来の働きである帯電性が減少し、帯電による埃の付着も減少する傾向がある。

ここで、必須成分以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ナイロン６、ナイロン６６等のポリアミド系樹脂、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系樹脂、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂等を挙げることができる。

また、上記の任意成分のゴムとしては、例えばエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム等のオレフィン系ゴム、ポリブタジエン等、また必須成分以外のスチレン系共重合体ゴム等を挙げることができる。

次に本発明の第２の要旨について説明する。第２の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、第１の要旨の熱可塑性エラストマー組成物に於て、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計１００重量部に対し、さらに、５～１２００重量部の（ｄ）オレフィン系樹脂２（但し、（ｃ）オレフィン系樹脂１とは異なるもの）を含有する。

成分（ａ）、成分（ｂ）及び（ｃ）については、第１の要旨で説明したものと同等である。

本発明の第２の要旨で使用する成分（ｄ）は成分（ｃ）で使用されるものとは異なるオレフィン系樹脂である。成分（ｄ）のオレフィン系樹脂としては、（ｃ）成分の項で例示したものと同様に、プロピレン系樹脂、エチレン系樹脂、結晶性ポリブテン－１樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系樹脂を挙げることができる。シート成形時の成形性や耐熱性等の観点から、このオレフィン系樹脂２としてはエチレン系樹脂、またはプロピレン系樹脂とエチレン系樹脂の混合物が好ましく、特にエチレン系樹脂としては密度が０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}未満のものと０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}以上のものを併用することが成形性およびシートを真空成形したときに均一延展性の観点から好ましい。

成分（ａ）、成分（ｂ）及び成分（ｃ）の配合割合は、第１の要旨で説明したものと同等である。

成分（ｄ）の配合割合は、成分（ａ）と成分（ｂ）との合計１００重量部に対して、通常５～１２００重量部、好ましくは１０～１０００重量部である。成分（ｄ）が１２００重量部を超えて添加すると、積層体の柔軟性が劣る傾向

となり、５重量部未満では、積層体の真空成形性に不具合が生じる場合がある。

本発明の第２の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、前記成分（ａ）、（ｂ）、（ｃ）及び（ｄ）を含有し、成分（ａ）～（ｃ）の混合物を特定の方法で動的に熱処理したのち、成分（ｄ）を混合することが好ましい。動的熱処理については、第１の要旨で説明したものと同等の処理を行なえる。

成分（ｄ）は成分（ａ）～（ｃ）を動的に熱処理したあとに、押出機の上流側のホッパーと別個のより下流側に位置する注入口からシリンダー内に供給して更に熱処理し混合したり、或いは後述するシートの成形時にブレンドし混合することが出来る。

この様に、成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）及びラジカル発生剤を含む混合物を動的に熱処理して部分架橋させる際に、成分（ｄ）を除いておくことにより、架橋時の樹脂成分の量が減少するため、発生したラジカルが効果的に成分（ａ）に作用して架橋度が高くなり、耐油性やゴム弾性が良好になる。また、後で加えられる成分（ｄ）がプロピレン系樹脂の場合はラジカルによる分子鎖の切断を受けにくいため、組成物として機械的強度が高くなり、エチレン系樹脂の場合にはラジカル発生剤により架橋反応を起こさないためブツの発生が抑制され、シート外観の良好な成形品を得ることが出来る。

本発明の第２の要旨の熱可塑性エラストマー組成物には、第１の要旨で説明した酸化防止剤および他の成分を配合することができる。これらは、成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）又は成分（ｄ）の何れかに予め含有させておくか、又は、各成分を均一に混合時、溶融混練時或いは動的熱処理時に配合してもよい。

次に、本発明の第３の要旨について説明する。第３の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、第１の要旨の熱可塑性エラストマー組成物に於て、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計量１００重量部に対して、さらに、０．０３～３重量部の（ｅ）高級脂肪酸アミドを配合する。

成分（ａ）、成分（ｂ）及び（ｃ）については、第１の要旨で説明したものと同等である。

本発明の第３の要旨で使用する成分（ｅ）は、高級脂肪酸アミドである。高級脂肪酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの飽和脂肪酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブライジン酸アミド、エライジン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどのビス脂肪酸アミドなどが使用される。特に好ましい高級脂肪酸アミドとしては、融点が約７０℃から１１０℃の化合物である。成分（ｅ）は、予め動的に熱処理する工程の前に配合しておいてもよく、また熱処理した後に配合することもできる。

第３の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計量１００重量部に対して、５～２００重量部の（ｆ）オレフィン系樹脂３を含有することが好ましい。

本発明の第３の要旨で使用する成分（ｆ）は、成分（ｃ）とは異なるオレフィン系樹脂である。オレフィン系樹脂としては、成分（ｃ）と同様のものから選ぶことができるが、シート成形時の成形性や耐熱性の観点から、プロピレン系樹脂とエチレン系樹脂の混合物が好ましく、エチレン系樹脂としては、特に密度が０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}未満のものと０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}以上のものを併用することが、カレンダー成形性を良好にするため好ましい。

成分（ａ）、成分（ｂ）及び成分（ｃ）の配合割合は、第１の要旨で説明したものと同等である。

成分（ｅ）の配合割合は、成分（ａ）と成分（ｂ）との合計１００重量部に対して、通常０．０３～３重量部、好ましくは０．０４～２重量部である。成分（ｅ）が前記範囲未満では、カレンダー加工性が劣り、前記範囲超過では高級脂肪酸アミドの成形品表面へのブリード、物性低下がおこり、好ましくない

。

成分（ｆ）の配合割合は、成分（ａ）と成分（ｂ）との合計１００重量部に対して、通常５～２００重量部、好ましくは１０～１５０重量部である。成分（ｆ）が２００重量部を越えて添加すると、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が劣る傾向となり、５重量部より少ないとカレンダー成形性が劣る傾向となる。

本発明の第３の要旨の熱可塑性エラストマー組成物には、第１の要旨で説明した酸化防止剤および他の成分を配合することができる。これらは、成分（ａ）、成分（ｂ）又は成分（ｃ）の何れかに予め含有させておくか、又は、各成分を均一に混合時、溶融混練時或いは動的熱処理時に配合してもよい。

本発明の第３の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）、成分（ｅ）及び成分（ｆ）を含有し、動的に熱処理され、少なくとも部分的に架橋されたものが好ましい。動的熱処理を行うことにより、組成物の耐熱性および耐油性を向上させることが可能となる。動的熱処理については、第１の要旨で説明したものと同等の処理を行なえる。

次に、本発明の第４の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物について説明する。第４の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物に於て４０～６０重量％の成分（ａ）と、６０～４０重量％の成分（ｂ）と、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部に対し１０～３０重量部の成分（ｃ）とから成る熱可塑性エラストマー組成物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（Ａ）（以下ＴＰＳ（Ａ）と略すことがある）、及び、第１の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物に於て４０～６０重量％の成分（ａ）と、６０～４０重量％の成分（ｂ）と、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部に対し４０～１００重量部の成分（ｃ）とから成る熱可塑性エラストマー組成物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（Ｂ）（以下ＴＰＳ（Ｂ）と略すことがある）から成り、熱可塑性エラストマー（Ａ）／熱可塑性エラストマー（Ｂ）の比率が２０／８０～８０／

２０である。

第４の要旨の熱可塑性エラストマー組成物の配合割合は次の通りである。ＴＰＳ（Ａ）及びＴＰＳ（Ｂ）を構成する油展ブロック共重合体は、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計量１００重量％あたり、成分（ａ）が４０～６０重量％、成分（ｂ）が６０～４０重量％であり、好ましくは成分（ａ）が４２～５５重量％、成分（ｂ）が５８～４５重量％である。成分（ａ）が４０重量％未満の場合は、熱可塑性エラストマー表皮シートに成型した際、触感が劣ると共に軟化剤の耐ブリード性が低下し、６０重量％超過の場合は、熱可塑性エラストマー表皮シートに成型した際、表皮シート耐油性および押出成形加工性が劣ることとなる。

ＴＰＳ（Ａ）に於て、成分（ｃ）の割合は、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部あたり、１０～３０重量部、好ましくは１２～２８重量部である。成分（ｃ）の量が１０重量部未満の場合は、ＴＰＳ（Ａ）樹脂同士のブロッキングが起こるなど取り扱いが困難になり、また、得られる組成物の成形加工性が劣り、３０重量部超過の場合は得られる組成物の柔軟性およびゴム弾性が劣る。

また、　ＴＰＳ（Ｂ）に於ては、成分（ｃ）の割合は、成分（ａ）及び（ｂ）の合計１００重量部あたり、４０～１００重量部、好ましくは４２～９０重量部である。成分（ｃ）の量が４０重量部未満の場合は、得られる組成物の成形加工性が劣り、１００重量部超過の場合は得られる組成物の柔軟性およびゴム弾性が劣る。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ＴＰＳ（Ａ）とＴＰＳ（Ｂ）を混合して得られる。配合割合は、ＴＰＳ（Ａ）とＴＰＳ（Ｂ）の合計量１００重量％に対し、ＴＰＳ（Ａ）が２０～８０重量％、好ましくは３０～７０重量％である。ＴＰＳ（Ａ）が２０重量％未満の場合は得られる組成物の柔軟性およびゴム弾性が劣り、また得られる積層体の真空成形性（Ｒだれ性）が劣り、８０重量％超過の場合は得られる組成物の成形加工性が劣り、得られる積層体の

シボ保持性が劣る。

また、最終の熱可塑性エラストマー組成物の構成成分が同じだとしても、ＴＰＳ（Ａ）、（Ｂ）の混合物ではなく、例えば、成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）を一括で混合して得られた組成物から製造された熱可塑性エラストマー表皮シートは、得られる積層体の真空成形後のシボ保持性、真空成形性（Ｒだれ性）が劣る。

第４の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は（ｇ）オレフィン系樹脂４を含有することが好ましい。成分（ｇ）のオレフィン系樹脂としては、成分（ａ）と同様のものを使用できるが、シート成形時の成形性およびシートを真空成形したときに均一延展性および耐熱性等の観点から、プロピレン系樹脂とエチレン系樹脂の混合物が好ましく、エチレン系樹脂として、密度が０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}未満のものと０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}以上のものを併用することが特に好ましい。

。

成分（ｇ）の配合量は、ＴＰＳ（Ａ）及びＴＰＳ（Ｂ）の合計量１００重量部に対して、５～１００重量部、好ましくは１０～８０重量部、更に好ましくは２０～５０重量部である。成分（ｇ）の配合量が５重量部未満の場合、得られる積層体の耐傷付き性が劣り、１００重量部超過の場合、得られる積層体の柔軟性が劣る傾向となる。また、最終の熱可塑性エラストマー組成物の構成成分が同じだとしても、ＴＰＳ（Ａ）、又はＴＰＳ（Ｂ）中のオレフィン系樹脂成分の量を高くして得られた熱可塑性エラストマー組成物より、別途得られたＴＰＳ（Ａ）、（Ｂ）の混合物に成分（ｇ）を添加して得られた組成物の方が、混練時の熱劣化を受けにくく、得られる積層体の成形性が高くなり好ましい。

本発明の第４の要旨の熱可塑性エラストマー組成物には、第１の要旨で説明した酸化防止剤および他の成分を配合することができる。これらは、成分（ａ）、成分（ｂ）又は成分（ｃ）の何れかに予め含有させておくか、又は、各成

分を均一に混合時、溶融混練時或いは動的熱処理時に配合してもよい。

本発明の第４の要旨の熱可塑性エラストマー組成物に於て、ＴＰＳ（Ａ）、（Ｂ）は成分（ａ）～（ｃ）を動的に熱処理することにより得られる。動的熱処理をすることにより、成分（ａ）のソフトセグメントが少なくとも部分的に架橋されるていることが好ましい。本発明のＴＰＳには、成分（ａ）のハードセグメントにより形成される擬似的な架橋点があるものの、架橋点の数に限度があるため、ソフトセグメントが架橋構造を有することにより、熱可塑性エラストマー組成物を成型して成る表皮シートの耐熱性および耐油性を向上させることが可能となる。動的熱処理については、第１の要旨で説明したものと同等の処理を行なえる。

成分（ｇ）は成分（ａ）～成分（ｃ）を動的に熱処理したあとに、押出機の上流側のホッパーとは別の、より下流側に位置する注入口からシリンダー内に供給して更に熱処理し混合したり、或いは後述するシートの成形時にブレンドし混合することが出来る。この様に、成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）及びラジカル発生剤を含む混合物を動的に熱処理して部分架橋させた後に、（ｇ）成分を加えることにより、架橋時の樹脂成分の量が減少し、発生したラジカルが効果的に成分（ａ）に作用して架橋度が高くなり、耐油性やゴム弾性が良好になる。また、後で加えられる（ｇ）成分がプロピレン系樹脂の場合はラジカルによる分子鎖の切断を受けにくいため、組成物として機械的強度が高くなり、エチレン系樹脂の場合にはラジカル発生剤により架橋反応を起こさないためブツの発生が抑制され、シート外観の良好な成形品を得ることが出来る。

次に、本発明の第５の要旨に記載の熱可塑性エラストマー製シートについて説明する。第５の要旨に記載の熱可塑性エラストマー製シートは、上記で説明した第１～第４の要旨の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る。シートの成形法としては、押出成形法、カレンダー加工法などが採用され、一般的にはカレンダーロール、Ｔダイ若しくは環状ダイを装着した押出機、プレス成形機を使用してシート状に成形される。本発明に於て、材料を押出機で

加熱溶融した後にダイから押出す押出成形法が好適に使用される。ダイとしては通常Ｔダイが使用される。押出機のシリンダー温度およびスクリュウ回転数、ダイ温度などは、使用する組成物の物性を考慮して適宜選択される。また、シートの厚さは特に制限されず、フイルムの領域の厚さも含め、５０μｍから１０ｍｍの広範囲から選択することが出来る。本発明のシートの好ましい厚さは０．１～１ｍｍである。

第５の要旨の熱可塑性エラストマー製シートは、積層成形、熱成形、真空成形などの二次加工によって、単体として又は他材料との積層体として成形体とされる。そして、自動車部品、家電部品、医療用機器部品、包装用資材、土木建築用資材、電線、雑貨などの広汎な分野での資材として好適に使用することが出来る。

次に、本発明の第６の要旨である、第４の要旨に記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る熱可塑性エラストマー表皮シートについて説明する。

第４の要旨の熱可塑性エラストマー組成物は、一般的にはカレンダーロール、Ｔダイ若しくは環状ダイを装着した押出機、プレス成形機を使用して常法によりシート状に成形される。シボ付け（エンボス模様加工）にはカレンダーロール、Ｔダイを装着した押出機等から成形されたシートをそのまま溶融あるいは半溶融状態でシボ付け用ロールとゴムロール等の圧着ロールの間を通す方法、予め巻き取ったシートを加熱ドラム、赤外線ヒーターにより再加熱し同様にシボ付け加工用ロールとゴムロール等の圧着ロールの間を通す方法、断続的にシボを付した金型を使用してシートをプレスする方法が採用される。また、シボを付した雌雄金型を使用し、真空成形によりシートの賦形と同時にシボ付けする方法も含まれる。なお、シボとは、シートの表面が皮革状あるいは幾何学状等の凹凸の浮き出し模様にエンボス加工された状態である。

また、通常、本発明に係る熱可塑性エラストマー表皮シートは、ポリオレフィン樹脂発泡体等からなるクッション材料と積層された後、真空成形されることが多い。発泡体シートとの積層には、上記の押出された溶融状態もしくは半

溶融状態にあるシート状の熱可塑性エラストマーと、発泡体シートとを重ね合わせた状態で一対のロール間を通すことにより行うのがよい。その際熱可塑性エラストマーシートはロール温度約３０～７０度の（エンボス加工用）ロール側に、また発泡体シートは加熱されていない通常ロール側に接触させる様にして積層とエンボス加工を同時に行うこともできる。また、一度押し出した後、冷却した熱可塑性エラストマーシートを再度加熱し、溶融状態もしくは半溶融状態にし同様に積層する事もできる。他にシート状の熱可塑性エラストマーを発泡体シートと重ね合わせた状態でプレスする方法、二層射出成形等によって積層することも出来る。

上記積層体には、更に骨材、発泡体、織布、不織布、綿布、紙等を積層することもでき、また、積層体の少なくとも一面にコート層を形成することもできる。更に、これら積層体を真空成形、圧空成形等により、賦形させたものも本発明の表皮シートに含まれるものである。

第６の要旨の熱可塑性エラストマー表皮シートに積層される発泡体としては、ポリエチレン系樹脂、もしくはポリプロピレン系樹脂、またはそれらの混合物からなる発泡体が好ましく、架橋されている発泡体が更に好ましい。これらの発泡体を使用することにより、ソフト感に優れ、本発明の表皮層と強固に融着した積層体を得ることが出来る。この様な発泡体としては、例えば特公昭３９－２５５００公報、同４０－２５３５１号公報および同４０－２５３５２公報などに記載のアジド架橋剤を使用して得られる架橋発泡体や放射線による架橋発泡体などが挙げられる。これらの架橋発泡体は市販されている。これらの発泡体は、積層体を自動車用内装材として使用する場合には、約５～５０倍程度の発泡倍率であることが望ましい。

第６の要旨の熱可塑性エラストマー表皮シートは、例えば、内装用表皮材、特に自動車部品に於て内装部材に使用されるシート状表皮材、具体的には、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、天井材シート、ハンドルパッド等の表皮材や、座席用表層シート等に使用することができる。

次いで本発明の第７の要旨である積層体について説明する。第７の要旨の積層体は、熱可塑性エラストマー組成物から成る層と基材層とから成り、表面がエンボス加工されている。

上記熱可塑性エラストマー組成物は、上記第１～第４の要旨で説明したものを使用する。積層体熱可塑性エラストマー組成物は第１の要旨で説明したものと同様に、動的熱処理されていることが好ましい。また、第１～第４の要旨で説明した様に、熱可塑性エラストマー組成物は、酸化防止剤や他の成分を配合することが出来る。

第６の要旨の積層体における基材層は、積層体に必要とされる性能に応じて自由に選択することが出来る。基材層によく使用されるものとしては、ポリプロピレン又はポリエチレンに代表されるポリオレフィン樹脂、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に代表されるポリエステル系樹脂、ポリスチレン、スチレン系弾性体（スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体水添物など）、紙、布、アルミシート等の金属箔などがあげられる。これら基材層に使用される材料は単独でも、２種以上の混合体でも良く、また、各種共重合体も利用することが出来、例示した限りではない。

上記基材層は発泡体であることが好ましく、この様な発泡体層は、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはそれらの混合物の発泡体からなることが好ましい。更に好ましいのは少なくとも部分的に架橋されている発泡体である。これらの発泡体を使用することにより、本発明の熱可塑性エラストマー層と強固に融着した積層体を得ることが出来る。発泡体の製造は、特公昭３９－２５５００公報、同４０－２５３５１号公報、同４０－２５３５２公報などに記載されている通り、アジド発泡剤を使用して行われる他、放射線による架橋発泡体などでも可能である。また、市販されている架橋発泡体をそのまま使用することもできる。発泡体の発泡倍率は、積層体を自動車用内装材として使用する場合には、約５～５０倍程度であることが望ましい。

第６の要旨における積層体は、表面がエンボス加工された前記の熱可塑性エ

ラストマー層と発泡体層から成る。エンボス加工に於ては例えば以下の方法が使用される。押し出し成形法、カレンダー加工法などにより成形されたシートを溶融状態、或いは半溶融状態でシボ付け（エンボス模様加工）用ロールとゴムロール等の圧着ロールの間を通す方法、予め巻き取ったシートを加熱ドラム、赤外線ヒーターにより再加熱し、シボ付け（エンボス模様加工）用ロールとゴムロール等の圧着ロールの間を通す方法、エンボス模様を付した金型を使用してシートをプレスする方法、更にエンボス模様を付した雌雄金型を使用して真空成形することにより、シートの賦形と同時にシボ付け（エンボス模様加工）する方法である。なお、シボ（エンボス模様）とは、シートの表面が皮革状あるいは幾何学状等の凹凸の浮き出し模様にエンボス加工された状態をいう。

第６の要旨における熱可塑性エラストマー層と発泡体層とから成る積層体は、例えば押し出し成形法、カレンダー加工法などにより成形された溶融状態或いは半溶融状態の熱可塑性エラストマーシートと発泡体シートとを重ね合わせて、一対のロール間を通すことにより製造することが出来る。その際、熱可塑性エラストマーシートはロール温度約３０～７０度の（エンボス加工用）ロール側に、また発泡体シートは加熱されていない通常ロール側に接触させる。他には、一度押し出し冷却した熱可塑性エラストマーシートを再度加熱し、溶融状態もしくは半溶融状態にし上記と同様に積層する方法、シート状の熱可塑性エラストマーを発泡体シートと積層させた状態でプレスする方法、二層射出成型法などがある。

第６の要旨における積層体には、更に骨材、発泡体、綿布などの織布、不織布、紙等を積層することができる。また、積層体の少なくとも一面にコート層を塗布することもできる。更に、これら積層体を真空成形、圧空成形等により、賦形させたものも本発明の積層体に含まれる。

第６の要旨における積層体は、皮革状あるいは幾何学状等の凹凸の浮き出し模様を施したシボ付き（エンボス模様加工の施された）のシート状成形体とすることができる。具体的には、内装用表皮材、特に自動車部品に於て内装部材

に使用されるシート状表皮材として使用することが出来、より具体的には、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、天井材シート、ハンドルパッド等の表皮材や、座席用シート等に好適に使用することができる。

次に、本発明の第８の要旨である積層体について説明する。第８の要旨の積層体は、熱可塑性エラストマー組成物から成る層とトップコート層とから成る。

上記熱可塑性エラストマー組成物は、上記第１～第４の要旨で説明したものを使用する。積層体熱可塑性エラストマー組成物は第１の要旨で説明したものと同様に、動的熱処理されていることが好ましい。また、第１～第４の要旨で説明した様に、熱可塑性エラストマー組成物は、酸化防止剤や他の成分を配合することが出来る。

熱可塑性エラストマー組成物からなる基材の表面に形成される上記トップコートに使用する材料としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれた少なくとも１種の樹脂を含むものが好ましい。本発明に於てトップコート用塗料の樹脂としては、積層体表面の触感からウレタン系の塗料を使用するのが好ましい。

トップコート層を形成するためには、上記のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれた少なくとも１種の樹脂を有機溶剤に溶解させ、得られたトップコート層形成用塗布液を常法に従って塗布すればよい。

トップコート層を形成するために使用されるポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基酸またはその無水物とからなる基本構造を有する。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられ、また多塩基酸またはその無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。ポリエステルとしてアルキッド又はポリアリレートを使用してもよい。また、アクリル樹脂としては、（メタ）ア

クリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルの（メタ）アクリル酸エステル類の重合体、またはそれに必要に応じてスチレン、α－メチルスチレン等のスチレン類や、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸を配合して得られる共重合体が使用される。

さらに、ポリウレタン系樹脂としては、ポリオール化合物或いはジオール化合物およびこれらのブロック共重合体の水酸基にイソシアネート化合物のイソシアネート基を反応させることにより生成した重合体が使用される。ここで、ポリオール化合物としてはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオール等が挙げられる。また、ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）等の脂環族ポリイソシアネート、及びジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（ＭＤＩ）や水添ＭＤＩ等の芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。いずれの場合も無黄変型が好ましい。これらポリウレタン系樹脂はいずれも国内で市販され入手可能である。

トップコート層を形成するためのトップコート層形成用塗布液には、上記のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン系樹脂から選ばれた少なくとも１種の化合物のほかに、必要に応じて、無水硅酸（シリカ）、顔料、弾性ビーズ、艶消し剤などを含ませることもできる。

トップコート層を形成させるための上記樹脂を溶解させるために使用される有機溶剤としては、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メチレンクロライドなどが使用される。トップコート層形成用塗布液中の固形分濃度は５～５０重量％、好ましくは１０～１５重量％程度である。

この様にして基材の表面上に設けられるトップコート層の膜厚は、好ましくは３～３０μｍ、さらに好ましくは１０～２０μｍ程度である。また、トップコートの塗布量（湿潤時）は３０～３００ｇ／m^2が好ましく、更に好ましく

は５０～２５０ｇ／ｍ^{2}である。

第８の要旨の積層体に於て、熱可塑性エラストマーから成る基材の表面にトップコート層を設ける前に、必要に応じて、飽和ポリエステル、塩素化ポリオレフィン、水酸基またはカルボキシル基を付加した無塩素の変性ポリオレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも１種の化合物を含むプライマー層を形成することが出来る。プライマー層を形成し、次いでトップコート層を形成することによって、表面の耐摩耗性、耐粘着性に優れた熱可塑性エラストマー成形物が得られ好ましい。なかでも、プライマーとしては、熱可塑性エラストマーからなる基材とトップコートの密着性を考慮すると塩素化ポリオレフィン、飽和ポリエステルが好ましい。基材の表面上にプライマー層を形成するには、飽和ポリエステル及び塩素化ポリオレフィンから選ばれた少なくとも１種の化合物を有機溶剤に溶解させ、得られたプライマー層形成用塗布液を定法に従って基材の表面上に塗布すればよい。

プライマー層を形成するために使用される飽和ポリエステル樹脂としては、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及びその誘導体等が使用される。また塩素化ポリオレフィン樹脂としては塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン・α－オレフィン共重合体などが使用される。中でも耐熱性の観点から塩素化ポリプロピレンが好ましい。

プライマー層を形成するためのプライマー層形成用塗布液には、上記の飽和ポリエステル樹脂、塩素化ポリオレフィンのほかに必要に応じて、シリカ、顔料、弾性ビーズ、艶消し剤等を含ませることも出来る。

飽和ポリエステル、塩素化ポリオレフィンを溶解させるために使用される有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、シクロヘキサン等が使用される。プライマー層形成用塗布液中の固形分濃度は２～５０重量％好ましくは１０～１５重量％程度である。

熱可塑性エラストマーからなる基材の表面上に設けられるプライマー層の膜厚は、好ましくは１～２０μｍである。また、プライマーの塗布量（湿潤時）

は１０～２００ｇ／ｍ第８の要旨の積層体が好ましい。上記の様なプライマー層を熱可塑性エラストマー基材上に形成する際に、プライマー層形成用塗布液を複数回に分けて塗布することによってプライマー層を形成してもよく、その際には本発明で特定する範囲内に於てそれぞれ異なった組成のプライマー層形成用塗布液を使用することが出来る。

第８の要旨の積層体に於て、トップコートの塗布、或いはプライマーを塗布する前に必要に応じて、熱可塑性エラストマーからなる基材の表面のコロナ放電処理を行うことが出来る。コロナ放電処理は放電プラズマの１種であり、放電処理は、高周波発振器に接続する電極バーを非処理物体に対面して行う。出力電圧は約４～８ｋｖ、処理時間は約５～１００秒程度であり、コロナ放電処理後のぬれ張力（ＪＩＳ　Ｋ６７６８準拠）が３０～６０ｍＮ／ｍであることが好ましい。コロナ放処理装置は市販されているものを使用することができる。

熱可塑性エラストマー組成物から成るシートの製造方法としては、第５の要旨で説明した方法が採用できる。

熱可塑性エラストマーから成る基材へのプライマー層、及びトップコート層の形成は、常法に従って行えばよい。たとえばグラビアロールコート法、ロールコート法、ナイフコート法、スクリーンコート法、スプレー法等を使用して塗布するなどの公知の方法により行うことが出来る。

なお、第８の要旨の積層体には、更に骨材、発泡体、織布、不織布、綿布、紙等を積層することもできる。更に、これら積層体を真空成形、圧空成形等により、賦形させたものも本発明の積層体に含まれるものである。また、トップコートの表面を艶消しにしたり、皮革模様の様なシボを形成するには、シボ押し（エンボス）加工を施すことも出来る。

第８の要旨の積層体は、第１～第４の要旨の熱可塑性エラストマーから成る層とトップコート層とから成るため、耐傷付き性に優れるとともに、耐油性、ソフト感に優れ、軟化剤のブリードがなく、触感に優れる。内装用表皮材、特

に自動車部品に於て内装部材に使用されるシート状表皮材、具体的には、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、天井材シート、ハンドルパッド等の表皮材や、座席用シート等に好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例で使用した材料および評価方法は以下に示す通りである。なお、以下に於て「%」は重量%を意味する。

＜材料＞

成分（ａ）：

（ａ１）：スチレンブロックーブタジエンブロックースチレンブロックの共重合構造から成るスチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物（スチレン含有量３３%、水素添加率９８%以上、重量平均分子量２４５，０００）。

（ａ２）：スチレンブロックーブタジエン／イソプレンブロックースチレンブロックの共重合構造から成るスチレンーブタジエン／イソプレンブロック共重合体の水素添加物（スチレン含有量３０%、水素添加率９８%以上、重量平均分子量２４３，０００）。

（ａ３）：スチレンブロックーブタジエンブロックースチレンブロックの共重合構造から成るスチレンーブタジエンブロック共重合体の部分水素添加物（スチレン含有量３１%、水素添加率５６%、重量平均分子量１００，０００）。

（ａ４）：スチレンブロックーブタジエンブロックースチレンブロックの共重合構造から成るスチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物（スチレン含有量２９%、水素添加率９８%以上、重量平均分子量４７，０００）。

（ａ５）：スチレンブロックーブタジエンブロックースチレンブロックの共

重合構造から成るスチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物（スチレン含有量２９％、水素添加率９８％以上、重量平均分子量７５，０００）。

成分（ｂ）：

パラフィン系オイル（重量平均分子量７４６、４０℃における動粘度３８２ｃＳｔ、流動点－１５℃、引火点３００℃、出光興産社製「ＰＷ３８０」）。

成分（ｃ）：

プロピレン重合体樹脂（日本ポリケム（株）製、メルトフローレート０．９ｇ／１０分（２３０℃、２１．２Ｎ荷重））

成分（ｄ）：

下記（ｘ）～（ｚ）を１：１：１の割合で混合したもの

（ｘ）：プロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂（日本ポリケム社製、メルトフローレート１．２ｇ／１０分（２３０℃、２１．２Ｎ荷重））

（ｙ）：エチレン系樹脂（日本ポリケム社製、メルトフローレート２．１ｇ／１０分（２３０℃、２１．２Ｎ荷重）、密度０．９２０ｇ／ｃｍ^3）

（ｚ）：エチレン系樹脂（日本ポリケム社製、メルトフローレート３．５ｇ／１０分（２３０℃、２１．２Ｎ荷重）、密度０．９０５ｇ／ｃｍ^3）

成分（ｅ）：

オレイン酸アマイド（日本化成（株）製「ダイヤミッドＯ２００」）

架橋剤（ＰＯＸ）：

１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（化薬アクゾ社製「パーカドックス１４」）

架橋助剤（ＤＶＢ）：

ジビニルベンゼン（三成化成社製、５５％品）

酸化防止剤：

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（チバスペシャリティーケミカルズ社製「イルガノックス１０１０（ＩＸ１０１０と略記することもある）」）

＜評価方法＞

以下の測定には、渡辺加工機製の４５ｍｍφ押出機（シングルフライトタイプスクリュウ）のＴダイから、シリンダー温度１９０℃、ダイ温度２１０℃、スクリュウ回転数７０ｒｐｍの条件で押出成形した、幅２５０ｍｍ、厚さ０．３５ｍｍのシートを使用した。

（１）成形加工性：上記の成形条件で成形上に問題が無く、更に得られた押出シートの著しい外観不良が無い場合、成形加工性を良好とした。

（２）目やに：上記の成形時に於てダイス出口周辺部での付着物状況を目視観察し次に示す５段階で評価した。

５…非常に少ない

４…少ない

３…普通

２…多い

１…非常に多い

（３）ソフト感：試料シートの表面を手で触れてその感触を次に示す５段階で評価した。

５…非常に柔らかい

４…柔らかい

３…普通

２…硬い

１…非常に硬い

（４－１）耐傷付き性：試料シートの上に半径１０ｍｍのフェルト布を置き、その上に１５９ｇ／ｃｍ^{3}の圧力の掛かるおもりを乗せて１００往復させ、そ

の前後の光沢度（ＪＩＳ－Ｋ７１０５に準拠）を測定し、その変化度をもって耐傷付き性の評価とした。変化度の低いものを良好とした。

（４－２）耐傷付き性：ＪＩＳ　Ｋ５４０１に準拠し、積層体の熱可塑性エラストマー層表面を鉛筆（硬度Ｈ）を使用して、加重５００ｇにて引っ掻き、表面のカーボン粉を払い落とした後、表面を目視観察し下記３段階で評価した。

○…傷付かない

△…殆ど傷付かない

×…傷が付く

（４－３）耐傷付き性：（株）東洋精機社製（テーバースクラッチテスタ）を使用して、積層体の熱可塑性エラストマー表面をタングステンカーバイト製のカッターで、加重３００ｇにて引っ掻き、目視にて表面を観察し３段階評価した。

○…傷付かない

△…殆ど傷付かない

×…傷が付く

（５）シートの強度：ＪＩＳ３号ダンベル型試験片で試料シートを横方向に打ち抜き、常温常圧下で引張速度５００ｍｍ／分で引張り破断する強度を測定した。

（６－１）真空成形後のシボ（エンボス模様）保持性：（株）東京精密製表面粗さ形状測定機（サーフコム５７０Ａ）を使用し、積層体の同一場所での真空成形前後のシボ深さを測定し、１０点の平均粗さを求めた。真空成形後の平均粗さの真空成形前の平均粗さに対する割合を求め、Ｒｚ残率（％）とした。Ｒｚ残率の値により下記４段階で評価した。

Ｒｚ残率

５０％以上……　◎

４０％以上５０％未満……　○

３５％以上４０％未満……　△

３５％未満…… ×

（６－２）真空成形後のシボ（エンボス模様）保持性：積層体の表面温度が１００℃から１３０℃の温度になるまで加熱した後、展開率が２５０％となる様に雌引き真空成形を行ない、表面のシボ深さを目視観察し、以下に示す３段階で評価した。

○…シボ保持性が良い

△…普通

×…シボ保持性が悪い

（７）破れ：真空成形時の積層体表面を目視観察し下記２段階で評価した。

○…破れた箇所が全く認められない

×…破れた箇所が認められた

（８－１）耐油性：熱可塑性エラストマー組成物の単層シートを軽質流動パラフィンに浸し、８０℃で２４時間放置した。浸せき後サンプルを取り出し、表面に付着したオイルをふき取り重量を測定した。浸せき前後の重量変化率を下式によって求めた。

△W＝（W２－W１）＊１００／W１

△W：重量変化率（%）

W１：浸せき前の空気中の質量

W２：浸せき後の空気中の質量

（８－２）耐油性：熱可塑性エラストマー組成物の単層シートを軽質流動パラフィンに浸し、８０℃で２４時間放置した放置後のサンプルの表面を目視観察し、以下に示す３段階で評価した。

○…皺発生せず、膨潤していない

△…若干皺発生、または若干膨潤している

×…皺発生、または膨潤している

（９）塗膜接着性：ＪＩＳＤ２０２に従って、各サンプルのトップコートの表面に、ステンレスカッターにより２mm間隔に１０×１０個の碁盤目を作成し

、碁盤目の上からセロハンテープ（ニチバンＬＰ２４）をローラで十分に圧着させた後、勢い良く剥離して、残留した碁盤目の個数を数えた。接着性を未剥離碁盤目の数／１００で表した。

（１０）Ｒだれ性：半径５ｍｍ（５Ｒ）の稜線を有する雄引き真空成形金型を使用して真空成形を行ない、真空成形されたシート裏面の半径（Ｒ）を測定し、下記の５段階で成形性を評価した。

5… Ｒ≦７ｍｍ

4… ７ｍｍ＜Ｒ≦９ｍｍ

3… ９ｍｍ＜Ｒ≦１１ｍｍ

2… １１ｍｍ＜Ｒ≦１３ｍｍ

1… Ｒ＞１３ｍｍ

（１１）カレンダー成形加工性：１６０～１８０℃に加熱した８インチ径の２本ロール（カレンダーロール）に、巻き付けロールからシートを取り出す操作を行い以下の基準で評価した。

良好：シートがロールに粘着することなく厚みが一様でたるみ皺などがなく均一なシートが得られた。

不良：シートがロールに付着し、厚みが一様でなく均一なシートが得られなかった。

（１２）オイルブリード性：カレンダー成形で得られたシートを８０℃オーブン中に２４時間放置し、成形品表面にブリードするオイルを目視にて観察し３段階評価した。

○：ブリードは全くなし。

△：ブリードがわずか有り。

×：ブリード有り。

実施例１～５及び比較例１～２：

表１及び表２に示す配合量（重量部）にて配合したエラストマー組成物の（

ａ）～（ｃ）成分の合計量１００重量部に対して、酸化防止剤としてテトラキス［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（商品名「イルガノックス１０１０」チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）０．１重量部を添加し、更に、表１及び表２に示す量のＰＯＸとＤＶＢを添加し、Ｌ／Ｄが４１、シリンダー径４４ｍｍの二軸押出機を使用し、１１０～１８０℃の温度に設定して溶融混練させ、これをダイよりストランド状に押し出し、カッティングして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。そして、得られたペレットを上記の方法にてシート状に押し出し成形し、評価を行なった。評価結果を表１及び表２に示す。

比較例３：

エチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体ゴムとポリプロピレンとのブレンド物の動的架橋品であるオレフィン系熱可塑性エラストマー（三菱化学社製「サーモラン３６０２Ｎ」）を使用して上記と同様の成形、評価を行った。評価結果を表２に示す。

表1

		実施例				
		1	2	3	4	5
組成（重量部）	a 1	36	−	36	−	−
	a 2	−	36	−	36	−
	a 3	−	−	−	−	36
	a 4	−	−	−	−	−
	b	44	44	44	44	44
	a／b	45/55	45/55	45/55	45/55	45/55
	c	20	20	20	20	20
	c／（a＋b）	25/100	25/100	25/100	25/100	25/100
	ＰＯＸ	−	−	0.3	0.3	0.3
	ＤＶＢ	−	−	0.4	0.4	0.4
評価	成型加工性	良好	良好	良好	良好	良好
	目やに	5	5	4	4	4
	ソフト感	5	5	5	5	5
	耐傷付性（光沢度変化）	良好（7/6.5）	良好（14.2/13.2）	良好（6.5/6.5）	良好（8.9/8.4）	良好（9.8/9.7）
	シート強度	13.0	14.0	13.8	14.8	9.7

表2

		比較例		
		1	2	3
組成（重量部）	a 1	-	-	オレフィン系熱可塑性エラストマー
	a 2	-	-	
	a 3	-	-	
	a 4	36	36	
	b	44	44	
	a／b	45/55	45/55	
	c	20	20	
	c／（a＋b）	25/100	25/100	
	ＰＯＸ	-	0.3	
	ＤＶＢ	-	0.4	
評価	成型加工性	不良（ドローダウン）	不良（ドローダウン）	良好
	目やに	5	4	2
	ソフト感	5（ベタツキ）	5（ベタツキ）	5（ベタツキ）
	耐傷付性（光沢度変化）	不良（32.4/12.3）	不良（28.5/11.5）	不良（6.4/3.2）
	シート強度	5.4	5.5	5.1

実施例６～１０及び比較例４～５：

（１）熱可塑性エラストマーの製造：

表３及び４に示す配合量（重量部）にて配合したエラストマー組成物の成分（ａ）～（ｃ）の合計量１００重量部に対して、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（商品名「イルガノックス１０１０」チバスペシャリティーケミカルズ社製）０．１重量部を添加し、更に表１に示す量のＰＯＸ、ＤＶＢを添加し、Ｌ／Ｄが４１、シリンダー径４４ｍｍの二軸押出機を使用し１１０～１８０℃の温度に設定して溶融混練させ、これをダイよりストランド状に押し出し、カッティングして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

（２）積層体の製造：

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを、渡辺加工機製の４５ｍｍφ押出機（シングルフライトタイプスクリュウ）のＴダイから、シリンダー温度１９０℃、ダイス温度２１０℃、スクリュウ回転数７０ｒｐｍの条件下、幅２５０ｍｍ、厚さ０．３５ｍｍのシートとして押し出し、続いてシボ付け（エンボス模様加工）用ロール（３０℃）と圧着ゴムロールとの間を通す。このとき、ポリプロピレン樹脂の架橋発泡体シート（発泡倍率１０倍、厚さ１ｍｍ）を圧着ゴムロール側に重ね合わせて通し、熱可塑性エラストマー組成物とポリプロピレン樹脂の架橋発泡体の積層体を製造し、評価を行った。評価結果を表３及び４に示す。

（３）真空成形：

積層体を赤外線ヒーターにより表面温度が１００℃から１３０℃の温度になるまで加熱した後、展開率が２００％となる様に雌引き真空成形を行ない（成形機：（株）浅野研究所製「真空成形機 ＦＣＰ－４ＡＰＡ－Ｗ－３０－Ｌ」）、得られた真空成形体について評価を行った。評価結果を表３及び４に示す。

比較例６：

エチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体ゴムとポリプロピレンとのブレンド物の動的架橋品であるオレフィン系熱可塑性エラストマー（商品名「サーモラン３６０２Ｎ」三菱化学社製）を使用して上記と同様の成形、評価を行

った。評価結果を表４に示す。

表３

		実施例				
		6	7	8	9	１０
組成（重量部）	ａ１	36	－	36	－	－
	ａ２	－	36	－	36	－
	ａ３	－	－	－	－	36
	ａ５	－	－	－	－	－
	ｂ	44	44	44	44	44
	ａ／ｂ	45/55	45/55	45/55	45/55	45/55
	ｃ	20	20	20	20	20
	ｃ／（ａ＋ｂ）	25/100	25/100	25/100	25/100	25/100
	ＰＯＸ	－	－	0.3	0.3	0.3
	ＤＶＢ	－	－	0.4	0.4	0.4
評価	成型加工性	良好	良好	良好	良好	良好
	目やに	5	5	4	4	4
	ソフト感	5	5	5	5	5
	耐傷付性	○	○	○	○	○
	真空成形後シボ保持性	◎	◎	◎	◎	○
	Ｒｚ残率（%）	52	54	57	59	48
	真空成形破れ	○	○	○	○	○

表4

		比較例		
		4	5	6
組成（重量部）	a 1	-	-	オレフィン系熱可塑性エラストマー
	a 2	-	-	
	a 3	-	-	
	a 5	36	36	
	b	44	44	
	a／b	45/55	45/55	
	c	20	20	
	c／（a＋b）	25/100	25/100	
	POX	-	0.3	
	DVB	-	0.4	
評価	成型加工性	不良（ドローダウン）	不良（ドローダウン）	良好
	目やに	5	4	2
	ソフト感	5（ベタツキ）	5（ベタツキ）	5
	耐傷付性	×	△	×
	真空成形後シボ保持性	×	△	×
	Rz残率（%）	33	35	30
	真空成形破れ	×	×	○

結果の評価：

1）比較例4では、重量平均分子量が本発明の範囲外である成分（a 5）を使用しているため、対応する実施例1、2に比較して成形加工性が悪く、ベタツ

キ感が有り、耐傷付き性、真空成形後シボ保持性、真空成形破れ、耐油性が劣っている。

2）比較例５では、重量平均分子量が本発明の範囲外である成分（ａ５）を使用しているため、対応する実施例８、９、１０に比較して成形加工性が悪く、ベタツキ感が有り、耐傷付き性、真空成形後シボ保持性、真空成形破れ、耐油性が劣っている。

3）比較例６では、オレフィン系熱可塑性エラストマーを使用しており、対応する実施例６～１０に比べ、目やにの発生が認められ、耐傷付き性、真空成形後シボ保持性、耐油性が劣っている。

実施例１１～１５及び比較例７～８：

（1）熱可塑性エラストマーの製造：

表５及び６に示す配合量（重量部）にて配合したエラストマー組成物の成分（ａ）～（ｃ）の合計量１００重量部に対して、酸化防止剤としてテトラキス[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（商品名「イルガノックス１０１０」チバスペシャリティーケミカルズ社製）０．１重量部を添加し、更に表４に示す量のＰＯＸ、ＤＶＢを添加し、圧縮比Ｌ／Ｄが４１、シリンダー径４４ｍｍの二軸押出機を使用して１８０℃の温度に設定して溶融混練させこれをダイよりストランド状に押し出し、カッティングして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

（2）積層体の製造：

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットに表５及び６に示す配合量の（ｄ）成分を加えて撹拌した後、渡辺加工機製の４５ｍｍφ押出機（シングルフライトタイプスクリュウ）のＴダイから、シリンダー温度１９０℃、ダイス温度２１０℃、スクリュウ回転数７０ｒｐｍの条件下、幅２５０ｍｍ、厚さ０．３５ｍｍのシートとして押し出し、続いてシボ付け（エンボス模様加工）

用ロール（３０℃）と圧着ゴムロールとの間を通す。このとき、ポリプロピレン樹脂の架橋発泡体シート（三菱化学（株）社製「ＴＲＣポリマー」発泡倍率１０倍、厚さ１ｍｍ）を圧着ゴムロール側に重ね合わせて通し、熱可塑性エラストマー組成物とポリプロピレン樹脂の架橋発泡体の積層体を製造し、評価した。評価結果を表５及び６に示す。

（３）真空成形：

積層体を赤外線ヒーターにより表面温度が１００℃から１３０℃の温度になるまで加熱した後、展開率が２００％となる様に雌引き真空成形を行なった（成形機：（株）浅野研究所製「真空成形機 ＦＣＰ－４ＡＰＡ－Ｗ－３０－Ｌ」）。

積層体を製造し、真空成形を行い評価した。評価結果を表５及び６に示す。

比較例９：

ポリプロピレンとエチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体ゴムのブレンド物の動的架橋品であるオレフィン系熱可塑性エラストマー（三菱化学社製サーモラン３６０２Ｎ）を使用して上記と同様の成形し、評価を行った。評価結果を表６に示す。なお、表中の空欄は添加量が「０」であることを示す。

表5

		実施例				
		11	12	13	14	15
組成（重量部）	a1	36	-	36	-	-
	a2	-	36	-	36	-
	a3	-	-	-	-	36
	a5	-	-	-	-	-
	b	44	44	44	44	44
	a／b	45/55	45/55	45/55	45/55	45/55
	c	20	20	20	20	20
	c／（a+b）	25/100	25/100	25/100	25/100	25/100
	d	43	43	43	43	43
	d／（a+b）	53.8	53.8	53.8	53.8	53.8
	POX	-	-	0.3	0.3	0.3
	DVB	-	-	0.4	0.4	0.4
評価	成型加工性	良好	良好	良好	良好	良好
	目やに	5	5	5	5	4
	ソフト感	4	4	4	4	4
	耐傷付性	△	△	○	○	△
	真空成形後シボ保持性	△	△	○	○	○
	真空成形破れ)	○	○	○	○	○
	耐油性（%）	45	46	41	39	60

表6

		比較例		
		7	8	9
組成（重量部）	a 1	-	-	オレフィン系熱可塑性エラストマー
	a 2	-	-	
	a 3	-	-	
	a 5	36	36	
	b	44	44	
	a／b	45/55	45/55	
	c	20	20	
	c／（a+b）	25/100	25/100	
	d	43	43	43
	d／（a+b）	53.8	53.8	-
	POX	-	0.3	
	DVB	-	0.4	
評価	成型加工性	不良	不良	良好
	目やに	5	5	3
	ソフト感	4（ベタツキ）	4（ベタツキ）	4
	耐傷付性	×	×	×
	真空成形後シボ保持性	×	△	△
	真空成形破れ）	×	×	○
	耐油性（%）	98	78	93

結果の評価：

1）比較例7では、重量平均分子量が本発明の範囲外である成分（a 4）を使

用しているため、対応する実施例１１、１２に比較して成形加工性が悪く、ベタツキ感が有り、耐傷付き性、真空成形後シボ保持性、真空成形破れ、耐油性が劣っている。

２）比較例８では、重量平均分子量が本発明の範囲外である成分（ａ４）を使用しているため、対応する実施例１３、１４、１５に比較して成形加工性が悪く、ベタツキ感が有り、耐傷付き性、真空成形後シボ保持性、真空成形破れ、耐油性が劣っている。

３）比較例９では、オレフィン系熱可塑性エラストマーを使用しており、対応する実施例１１～１５に比べ、目やにの発生が認められ、耐傷付き性、真空成形後シボ保持性、耐油性が劣っている。

実施例１６～２０、及び比較例１０～１１：

（１）熱可塑性エラストマーの製造：

表７及び８に示す配合量（重量部）にて配合したエラストマー組成物の（ａ）～（ｃ）成分の合計量１００重量部に対して、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（商品名「イルガノックス１０１０」チバスペシャリティーケミカルズ社製）０．１重量部を添加し、更に表１に示す量のＰＯＸ、ＤＶＢを添加し、圧縮比Ｌ／Ｄが４１、シリンダー径４４ｍｍの二軸押出機を使用し、シリンダーの各部分を１１０～２００℃の温度に設定して溶融混練させこれをダイよりストランド状に押し出し、カッティングして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

（２）積層体の製造：

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを、渡辺加工機製の４５ｍｍφ押出機（シングルフライトタイプスクリュウ）のＴダイから、シリンダー温度１９０℃、ダイス温度２１０℃、スクリュウ回転数７０ｒｐｍの条件下、幅２５０ｍｍ、厚さ０．３５ｍｍのシートとして押し出し、続いてシボ付け（

エンボス模様加工）用ロール（３０℃）と圧着ゴムロールとの間を通す。このとき、ポリプロピレン樹脂とポリエチレン樹脂の混合物の架橋発泡体シート（三菱化学（株）社製「ＴＲＣポリマー」発泡倍率１０倍、厚さ１ｍｍ）を圧着ゴムロール側に重ね合わせて通し、熱可塑性エラストマー組成物と架橋発泡体の積層体を製造した。さらに架橋発泡体を積層した面と反対側にコロナ処理を行い、ぬれ張力４０ｍＮ／ｍとした後、プライマーとして塩素化ポリプロピレン系プライマー（特殊色料工業（株）製「ハイコープＵ　ＡＤ４０２」）、及びトップコートとして無黄変ウレタン系トップコート（特殊色料工業（株）製「ハイコープＵ　ＥＵ１１１０Ｍ」）を、各々塗布量（湿潤時）が４０ｇ／ｍ^2、７０ｇ／ｍ^{2}となる様にスプレー法にて塗布した。得られたトップコート層を有する積層体を評価した。評価結果を表７及び８に示す。

比較例１２：

ポリプロピレンとエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体ゴムのブレンド物の動的架橋品であるオレフィン系熱可塑性エラストマー（三菱化学社製サーモラン３６０２Ｎ）を使用して、上記と同様の成形、評価を行った。評価結果を表８に併せて示す。

表7

		実施例				
		16	17	18	19	20
組成（重量部）	a 1	45	−	45	−	−
	a 2	−	45	−	45	−
	a 3	−	−	−	−	45
	a 5	−	−	−	−	−
	b	55	55	55	55	55
	c	25	25	25	25	25
	POX	−	−	0.3	0.3	0.3
	DVB	−	−	0.4	0.4	0.4
評価	目やに	5	5	5	5	4
	ソフト感	5	5	5	5	4
	耐傷付性	△	△	○	○	△
	耐油性（%）	○	○	○	○	○
	塗膜接着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

表8

		比較例		
		10	11	12
組成（重量部）	a 1	-	-	オレフィン系熱可塑性エラストマー
	a 2	-	-	
	a 3	-	-	
	a 5	45	45	
	b	55	55	
	c	25	25	
	POX	-	0.3	
	DVB	-	0.4	
評価	目やに	5	4	3
	ソフト感	4 (ベタツキ)	4 (ベタツキ)	4
	耐傷付性	×	×	×
	耐油性（%）	×	△	△
	塗膜接着性	3/100	5/100	12/100

実施例21～23、参考例1～2及び比較例13：

（1）熱可塑性エラストマーの製造：

表9に示した成分を記載の配合量で混合し、圧縮比L／Dが41、シリンダー径44mmの二軸押出機を用いて150～200℃の温度に設定して溶融混練し、これをダイよりストランド状に押し出し、カッティングしてTPS（A）、（B）のペレットを得た。

（2）表皮シートの製造：

表10及び11に記載の量で得られたTPSペレットをブレンドした後、渡

辺加工機製の４５ｍｍφ押出機（シングルフライトタイプスクリュウ）のＴダイから、シリンダー温度１９０℃、ダイス温度２１０℃、スクリュウ回転数７０ｒｐｍの条件下、幅２５０ｍｍ、厚さ０．３５ｍｍのシートとして押し出した。続いてシボ付け（エンボス模様加工）用ロール（３０℃）と圧着ゴムロールとの間を通し、このとき、ポリプロピレン系樹脂の架橋発泡体シート（三菱化学（株）社製「ＴＲＣポリマー」発泡倍率１０倍、厚さ１ｍｍ）を圧着ゴムロール側に重ね合わせて通して、スチレン系熱可塑性エラストマー組成物と架橋発泡体の積層体を製造し、評価を行なった。結果を表１０及び１１に示す。

（３）真空成形：

上記方法で得られた積層体を、（株）浅野研究所製「真空成形機 ＦＣＰ－４ＡＰＡ－Ｗ－３０－Ｌ」を使用し、真空成形体を製造し、評価（６－２）、（７）及び（１０）を行なった。結果を表１０及び１１に示す。

参考例３：

実施例２１と同様にしてＴＰＳ（Ｃ）を製造し、スチレン系熱可塑性エラストマー組成物としてＴＰＳ（Ｃ）のみを用いて前述の表皮シートの製造法、及び真空成形法に従って、単層シート、積層体及び真空成形体を製造し評価した。結果を表１１に示す。

比較例１４

スチレン系熱可塑性エラストマー組成物の代わりに、上記ＴＰＳ（Ａ）－１とＴＰＳ（Ｂ）－１と同程度の硬度のオレフィン系熱可塑性エラストマー（ポリプロピレンとエチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体ゴムのブレンド物の動的架橋品、三菱化学（株）社製「サーモラン３６５２Ｎ」、「サーモラン３９８１Ｎ」）を用いて、実施例２１と同様にして単層シート、積層体及び真空成形体を製造し評価した。結果を表１１に示す。

表9

組成 (重量部)	TPS (A)-1	TPS (A)-2	TPS (A)-3	TPS (B)-1	TPS (B)-2	TPS (B)-3	TPS (C)
a 1	45	45		45	45		45
a 5			45			45	
b	55	55	55	55	55	55	55
c	20	20	20	60	60	60	40
IX1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ＰＯＸ	－	0.3	－	－	0.3	－	－
ＤＶＢ	－	0.4	－	－	0.4	－	－

表１０

		実施例２１	実施例２２	実施例２３	参考例１
組成（重量部）	TPS(A)-1	50	－	50	100
	TPS(A)-2	－	50	－	－
	TPS(A)-3	－	－	－	－
	TPS(B)-1	50	－	50	－
	TPS(B)-2	－	50	－	－
	TPS(B)-3	－	－	－	－
	TPS(C)	－	－	－	－
	d	－	－	43	－
評価	目やに	5	5	5	5
	耐傷付性	△	△	○	△
	真空成形後シボ保持性	○	○	○	×
	真空成型破れ	○	○	○	○
	Ｒだれ性	5、	5	5	5
	耐油性（%）	52	42	36	62

表１１

		参考例２	比較例１３	参考例３	比較例１４
組成（重量部）	TPS(A)-1	－	－	－	オレフィン系熱可塑性エラストマー
	TPS(A)-2	－	－	－	
	TPS(A)-3	－	50	－	
	TPS(B)-1	100	－	－	
	TPS(B)-2	－	－	－	
	TPS(B)-3	－	50	－	
	TPS(C)	－	－	100	
	d	－	－	－	－
評価	目やに	5	5 (成型不良)	5	3
	耐傷付性	△	×	△	×
	真空成形後シボ保持性	○	△	△	△
	真空成型破れ	○	×	○	○
	Ｒだれ性	2	3	3	4
	耐油性（%）	48	98	55	112

実施例２４～２５、参考例４及び比較例１５：

表１２に示す配合量（重量部）にて配合したエラストマー組成物の（ａ）～（ｃ）成分の合計量１００重量部に対して、酸化防止剤としてテトラキス［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（商品名「イルガノックス１０１０」チバガイギー社製）０．１重量部を添加し、更に表１２に示す量のＰＯＸ、ＤＶＢを添加し、圧縮比Ｌ／Ｄが４１、シリンダー径４４ｍｍの二軸押出機を使用して１１０～２００℃の温度に設定して溶融混練して動的熱処理を行い、これをダイよりストラ

ンド状に押し出し、カッティングして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。このペレットに表１２に示す量の（ｅ）成分および（ｃ）成分を配合して、再度押出機で混練してペレットを得た。このペレットを使用し、上記の評価を行った。評価結果を表１２に示す。

比較例１６：

ポリプロピレンとエチレンープロピレン－非共役ジエン共重合体ゴムのブレンド物の動的架橋品であるオレフィン系熱可塑性エラストマー（三菱化学社製サーモラン３６０２Ｎ）を使用して、このペレットに表１２に示す配合量の（ｅ）成分および（ｃ）成分を加え、再度押出機で混練したものを使用した。評価結果を表１２に示す。

表１２

		実施例		比較例１５	参考例４	比較例１６
		２４	２５			
組成（重量部）	a１	45	45	－	45	オレフィン系熱可塑性エラストマー
	a５	－	－	45	－	
	b	55	55	55	55	
	c	25	25	25	25	
	e	0.5	0.5	0.5	－	0.5
	f	54	54	54	－	54
	ＰＯＸ	－	0.375	－	－	－
	ＤＶＢ	－	0.5	－	－	－
評価	カレンダー成型加工性	良好	良好	不良	不良	良好
	耐傷付性	△	○	△	△	×
	耐油性（%）	44	33	109	52	121
	オイルブリード性	○	○	×	○	○

産業上の利用可能性

本発明は、押出成形性、耐傷付き性、耐油性、ソフト感に優れ、更に均一延展性、シボ（エンボス模様）保持性に優れたシート及び積層体が提供され、自動車部品の内装部材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、天井材シート、ハンドルパッド等の表皮材や、座席用レザーシート、家具用表皮材等に有利に使用することが可能となり、本発明の工業的価値は顕著である。

請 求 の 範 囲

1．下記の成分（a）～（c）を含有し、成分（a）及び（b）の合計量に対し、成分（a）の割合が２０～８０重量％であり、成分（b）の割合が２０～８０重量％であり、成分（a）及び（b）の合計１００重量部に対し、成分（c）の割合が１～３００重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

（a）重量平均分子量が８０，０００～１，０００，０００であるブロック共重合体であって、一般式（I）で表されるブロック共重合体および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体。

Ａ（Ｂ－Ａ）ｎ及び／又は（Ａ－Ｂ）ｎ・・・・・（I）

（ただし、式中のＡはビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック、Ｂはエラストマー性重合体ブロックであり、ｎは１～５の整数である。）

（b）炭化水素系ゴム用軟化剤

（c）オレフィン系樹脂１

2．一般式（I）に記載のＢが共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックである請求項１に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3．成分（c）がプロピレン系重合体である請求項１又は２に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4．一般式（I）に記載のＡがスチレン重合体ブロック、Ｂがブタジエン重合体ブロック、イソプレン重合体ブロック又はブタジエン・イソプレン重合体ブロックであり、成分（a）中のＡの含有量が１０～５０重量％である請求項１～３の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5．組成物が少なくとも部分的に架橋されている請求項１～５の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6．さらに、熱可塑性エラストマー組成物が成分（a）及び成分（b）の合計１００重量部に対し５～１２００重量部の（d）オレフィン系樹脂２（但し、

（ｃ）オレフィン系樹脂１とは異なるもの）を含有する請求項１～５の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

７．熱可塑性エラストマー組成物が、成分（ａ）～（ｃ）の混合物を熱処理した後、成分（ｄ）を混合することにより調整される請求項６に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

８．成分（ｄ）がエチレン系樹脂、またはエチレン系樹脂とプロピレン系樹脂の混合物である請求項７又は８に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

９．成分（ｄ）のエチレン系樹脂が、密度０．９１ｇ／ｃｍ^{3}未満のものと０．９１ｇ／ｃｍ^{3}以上のものの混合物である請求項８に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１０　熱処理をラジカル発生剤の存在下で行う請求項７～９の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１１．熱処理をラジカル発生剤、架橋助剤の存在下で行う請求項７～１０に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１２．さらに、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計量１００重量部に対して、０．０３～３重量部の（ｅ）高級脂肪酸アミドを配合し、動的に熱処理されている請求項１～１１の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１３．熱処理の前および／または後に於て成分（ｅ）を配合する請求項１２に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１４．熱可塑性エラストマー組成物がカレンダー成形用熱可塑性エラストマー組成物である請求項１２又は１３に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１５．さらに、成分（ａ）及び成分（ｂ）の合計量１００重量部に対して、５～２００重量部の（ｆ）オレフィン系樹脂３を含有する請求項１２～１４の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１６．成分（ｆ）が、プロピレン系樹脂或いはエチレン系樹脂或いはそれらの混合物である請求項１５に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１７．エチレン系樹脂が、密度０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}未満のものと０．９１０

g／cm^{3}以上のものの混合物である請求項１６に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

１８．４０～６０重量%の成分（a）と、６０～４０重量%の成分（b）と、成分（a）及び（b）の合計１００重量部に対し１０～３０重量部の成分（c）とから成る請求項１～５の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（A）、及び、４０～６０重量%の成分（a）と、６０～４０重量%の成分（b）と、成分（a）及び（b）の合計１００重量部に対し４０～１０００重量部の成分（c）とから成る請求項１～５の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（B）から成り、熱可塑性エラストマー（A）／熱可塑性エラストマー（B）の比率が２０／８０～８０／２０である熱可塑性エラストマー組成物。

１９．さらに、熱可塑性エラストマー組成物１００重量部に対し５～１００重量部の（g）オレフィン系樹脂４を含有する請求項１８に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

２０．成分（g）が、プロピレン系樹脂および／またはエチレン系樹脂である請求項１９に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

２１．エチレン系樹脂が、密度０．９１０g／cm^{3}未満のものと０．９１０g／cm^{3}以上のものの混合物である請求項２０に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

２２．請求項１～２１の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成るシート。

２３．シートの成形法が押出成形である請求項２２に記載のシート。

２４．請求項１８～２１の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る熱可塑性エラストマー表皮シート。

２５．請求項１～２１の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る層と基材層とから成り、表面がエンボス加工された積層体。

２６．基材層がポリオレフィン系樹脂から成る請求項２５に記載の積層体。

２７．基材層がポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはそれらの混合物の発泡体からなる請求項２５又は２６に記載の積層体。

２８．発泡体が架橋されたものである請求項２７に記載の積層体。

２９．請求項１～２１の何れかに記載の熱可塑性エラストマー組成物から成る層とトップコート層とから成る積層体。

３０．熱可塑性エラストマー組成物から成る層の表面にプライマー層を設け、当該プライマー層上にトップコート層を設けてなる請求項２９に記載の積層体。

３１．熱可塑性エラストマー組成物から成る層の表面にコロナ放電処理をした後、プライマー層を設け、当該プライマー層上にトップコート層を設けてなる請求項２９に記載の積層体。

３２．トップコート層がウレタン系塗料を使用して設けられた請求項２９～３１の何れかに記載の積層体。

３２．プライマー層が飽和ポリエステル及び塩素化ポリオレフィンから選択される少なくとも１種の化合物を含むものである請求項３０～３２の何れかに記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L23/00, C08L53/02, B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08L23/00-23/36, C08L53/00-53/02, B32B27/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-227938 A (Toray Industries, Inc.), 29 August, 1995 (29.08.95), Full description (Family: none)	1-32
Y	JP 8-92437 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 09 April, 1996 (09.04.96), Full description (Family: none)	1-32
Y	JP 2001-64410 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full description (Family: none)	1-32

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 July, 2003 (07.07.03)	22 July, 2003 (22.07.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-80446 A (Achilles Corp.), 26 June, 1999 (26.06.99), Full description (Family: none)	1-32

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０４９０１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int. Cl[7]　C08L23/00, C08L53/02, B32B27/32

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int. Cl[7]　C08L23/00-23/36, C08L53/00-53/02, B32B27/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 7-227938 A(東レ株式会社)1995.08.29,全明細書（ファミリーなし）	1-32
Y	JP 8-92437 A(日本石油化学株式会社)1996.04.09 ,全明細書（ファミリーなし）	1-32

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.07.03	22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	９３６２
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	三谷　祥子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９４		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第2ページ）（１９９８年7月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０４９０１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2001-64410 A(積水化学工業株式会社)2001.03.13,全明細書（ファミリーなし)	1-32
A	JP 11-80446 A(アキレス株式会社)1999.06.26 ,全明細書（ファミリーなし)	1-32