



(51) 国際特許分類6 B32B 27/32, C08L 23/10, E04F 13/00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/30848 (43) 国際公開日 1997年8月28日(28.08.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00486 (22) 国際出願日 1997年2月21日(21.02.97) (30) 優先権データ 特願平8/34517 1996年2月22日(22.02.96) JP 特願平8/35017 1996年2月22日(22.02.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108 東京都港区芝五丁目6番1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) 河野孝之(KONO, Takayuki)[JP/JP] 二階堂俊実(NIKAIDO, Toshimi)[JP/JP] 遠藤雅彦(ENDO, Masahiko)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: DECORATIVE FILM OR SHEET, AND DECORATIVE MATERIAL AND BUILDING MATERIAL MADE BY USING THE SAME (54) 発明の名称 化粧フィルム又はシート、それを用いた化粧材料及び建装材 (57) Abstract A decorative film or sheet having a laminated structure comprising a surface layer, a bonding agent layer and a picture layer, or a laminated structure comprising a surface layer, a bonding agent layer, a picture layer and a substrate, characterized in that the surface layer of the decorative film or sheet comprises a resin obtained by mixing (A) 100-60 wt.% of a substantial homopolymer of propylene having specified pentad fraction, peak melting temperature and melting enthalpy, and (B) 0-40 wt.% of thermoplastic elastomer copolymer with each other; and a building material having a surface layer comprising this resin. A laminated decorative film or sheet having high transparency and hardness of a surface layer, a high capability of being bent, V-cut, lapped and vacuum molded and no scrapping problems, and a building material having a high thermal resistance, a high weather resistance, a high abrasion resistance, a feeling of softness and environment-friendliness can be easily obtained.		

(57) 要約

表面層，接着剤層及び絵柄層からなる積層構造、又は表面層，接着剤層，絵柄層，接着剤層及び基材からなる積層構造を有する化粧フィルム又はシートにおいて、表面層に、(A) ペンタッド分率，融解ピーク温度及び融解エンタルピーが特定されたプロピレンの実質上単体重合体100～60重量%と(B) 熱可塑性エラストマー共重合体0～40重量%との樹脂からなるフィルム又はシートを用いた化粧フィルム又はシート、及び前記樹脂からなる表面層を有する建装材である。

本発明によれば、表面層の透明性，硬度が良好で、曲げ加工性，Vカット加工性，ラッピング加工性，真空成形性に優れかつ廃棄の問題のない積層化粧フィルム又はシート、並びに耐熱性，耐侯性，耐摩耗性に優れ、かつソフト感を有する上、環境にやさしい建装材が容易に得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア共和国
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TJ	タジクスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

化粧フィルム又はシート、それを用いた化粧材料及び建装材
技術分野

本発明は化粧フィルム又はシート、それを用いた化粧材料及び建装材に関する。さらに詳しくは、本発明は、表面層の透明性、硬度が良好で曲げ加工性、Vカット加工性、ラッピング加工性、真空成形性に優れ、且つ焼却時に塩素ガスなどが発生しないため、廃棄の問題のない積層化粧フィルム又はシート、及びこのものを用いた化粧材料、並びに耐熱性、耐候性、耐摩耗性などに優れ、かつソフト感を有する上、環境に優しい建装材に関するものである。

背景技術

従来、家具や台所製品のキャビネットなどの表面化粧板としては、一般に、木質系材料からなる基材上に木目調柄などを印刷した化粧フィルム又はシートを接着剤で貼合した構造のものが用いられている。

このような表面化粧板に使用される化粧フィルム又はシートには、通常①ラッピング加工性、真空成形性、すなわち基材が凹凸部や複雑な形状を有する場合、その形状に合わせて貼合せが可能な加工適性、②Vカット加工性、すなわち貼合せ後の表面化粧板にVカット加工を施し、箱の組立てや末端部の折り曲げ加工する際の加工適性、などが求められている。具体的には、化粧フィルム又はシートの折り曲げ部分に亀裂や切断、白化などの不都合が生じないことが求められる。

該化粧フィルム又はシートにVカット加工性、ラッピング加工性を付与するために、これまで、一般に塩化ビニル樹脂製フィルム又はシートが用いられていた。しかしながら、この塩化ビニル樹脂は耐候性や耐汚染性が悪く、かつVカット加工時の強度を得るために厚みが必要な上、燃焼時に有害な塩素ガス、ダイオキシンを発生するため、そ

の廃棄性が問題となっている。これらの問題点を改良するために、これまで種々の提案がなされてきたが、いずれも必ずしも十分に満足するものではなかった。

例えば、特開平 3 - 2 0 2 3 4 7 号公報では、塩化ビニル樹脂の代わりに、熱可塑性樹脂が用いられているが、この場合、強度を出すために二層構造となり、製造工程が増加するという問題がある。特開平 6 - 2 6 2 7 2 9 号公報では、アクリル系樹脂が用いられているが、この樹脂は吸水性が高く、寸法安定性の違いにより、反りが生じる可能性がある。特開平 7 - 2 4 6 6 8 4 号公報では、熱硬化性樹脂が用いられているが、この樹脂は製造時の取扱いが困難であるという欠点を有している。また、特開平 7 - 1 7 0 0 5 号公報，同 7 - 2 4 9 7 9 号公報，同 7 - 1 3 7 2 0 5 号公報，同 7 - 2 3 2 4 1 5 号公報ではポリエステル系樹脂が、特開平 6 - 1 9 8 8 3 1 号公報ではポリプロピレン樹脂又はポリエチレン樹脂が用いられているが、これらの樹脂では柔軟性が充分とはいえない。

一方、建築材料には、木材及び塩化ビニル系樹脂などが、これまで主として用いられているが、木材は森林保護などのために使用に制限があり、一方、塩化ビニル系樹脂は、（１）加工性に優れるものの、加工時や焼却時に有害な塩素、ダイオキシンを発生することから、その使用が問題となっている、（２）可塑剤により幅広く柔軟性を制御できるが、その成形品は可塑剤がブリードしやすく、外観不良を引起し、問題となる場合がある、（３）塩化ビニル系樹脂を用いた床材は、木材に比べて、冷たく硬い感じがするという合成プラスチック感を有するため、木材の代替としての要求を十分に満足していない、（４）耐熱性，耐候性，耐摩耗性に劣る、などの欠点を有している。

この塩化ビニル系樹脂は、環境保護の立場から、特に上記（１）が

前記化粧フィルム又はシートの場合と同様に問題となっており、地球に優しい材料を求める世界的な動きに対して適した材料とはいえず、それに替わる材料の開発が急務となっている。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、曲げ加工性、Vカット加工性、ラッピング加工性などに優れ、しかも表面層の透明性、硬度が良好である上、焼却時に塩素ガスなどが発生しないため廃棄の問題のない化粧フィルム又はシート、及びこのものを用いた化粧材料、並びに耐熱性、耐候性、耐摩耗性に優れ、かつ良好な印刷性及び二次加工性などを有する上、ソフト感を有し、しかも環境に対して優しい建装材を提供することを目的とするものである。

本発明者ら、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、表面層、接着剤層及び絵柄層からなる積層構造、又は表面層、接着剤層、絵柄層、接着剤層及び基材からなる積層構造を有する化粧フィルム又はシートにおいて、表面層として、特定のポリプロピレン系樹脂又はこのポリプロピレン系樹脂と熱可塑性エラストマー共重合体とを特定の割合で含有する樹脂混合物からなるフィルム又はシートを用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。また、建装材において、表面層に、特定の性状を有するポリプロピレン系樹脂又はこのポリプロピレン系樹脂と熱可塑性エラストマー共重合体とを特定の割合で含有する樹脂混合物を用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 表面層、接着剤層及び絵柄層からなる積層構造を有する化粧フィルム又はシートにおいて、表面層に、(A) (イ) 同位体炭素核磁

気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が 15 ~ 60 %、(ロ) 示差走査熱量分析計 (DSC) にて測定した融解ピーク温度 (T_m) が 150 °C 以上及び (ハ) DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下であるプロピレンの単独重合体又は 4 重量% 以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂 100 ~ 60 重量% と、(B) 熱可塑性エラストマー共重合体 0 ~ 40 重量% との樹脂からなるフィルム又はシートを用いたことを特徴とする化粧フィルム又はシート、

(2) 表面層、接着剤層、絵柄層、接着剤層及び基材からなる積層構造を有する化粧フィルム又はシートにおいて、表面層又は表面層と基材に、(A) (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が 15 ~ 60 %、(ロ) 示差走査熱量分析計 (DSC) にて測定した融解ピーク温度 (T_m) が 150 °C 以上及び (ハ) DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下であるプロピレンの単独重合体又は 4 重量% 以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂 100 ~ 60 重量% と、(B) 熱可塑性エラストマー共重合体 0 ~ 40 重量% との樹脂からなるフィルム又はシートを用いたことを特徴とする化粧フィルム又はシート、

(3) 上記 (1) の化粧フィルム又はシートを、木質基材、金属基材、無機質基材又は樹脂系基材に接着してなる化粧材料、

(4) 上記 (2) の化粧フィルム又はシートを、木質基材、金属基材、無機質基材又は樹脂系基材に接着してなる化粧材料、及び

(5) (A') (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクト

ルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が15～60%、(ロ)示差走査熱量分析計(DSC)にて測定した融解ピーク温度(T_m)が150℃以上及び(ハ)DSCにて測定した融解エンタルピー(ΔH)が100 J/g以下であるプロピレンの単独重合体又は4重量%以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂100～60重量%と、(B)熱可塑性エラストマー共重合体0～40重量%との樹脂からなる表面層を有することを特徴とする建装材を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の化粧フィルム又はシートは、表面層、接着剤層及び絵柄層からなる積層構造、又は表面層、接着剤層、絵柄層、接着剤層及び基材からなる積層構造を有するものである。本発明においては、この化粧フィルム又はシートにおける表面層又は表面層と基材に、以下に示す(A)成分である特定の性状を有するプロピレンの単独重合体又は4重量%以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂、又は(A)成分のポリプロピレン系樹脂と(B)成分の熱可塑性エラストマー共重合体との樹脂混合物からなるフィルム又はシートが用いられる。

ここで、上記(A)成分のプロピレンの単独重合体やプロピレン系共重合体の特定の性状とは、下記の(イ)～(ハ)に示す性状を指す。

まず、(イ)同位体炭素核磁気共鳴(^{13}C -NMR)スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が15～60%の範囲にあることが必要である。この値が15%未満では耐熱性が不十分であり、また60%を超えると柔軟性が不足し、Vカット加工性、ラッピング加工性が悪化する。耐熱性及び柔軟性の

バランスの面から、好ましい $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ は 15 ~ 50 %、より好ましくは 20 ~ 40 % の範囲である。ここで $r r r r$ とは任意の連続する 5 つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して、側鎖である 5 つのメチル基が交互に反対方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味し、 $m m m m$ とは任意の連続する 5 つのプロピレン単位で構成される炭素-炭素結合による主鎖に対して、側鎖である 5 つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味する。

なお、この $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ は次のようにして測定した値である。すなわち、JNM-FX-200 (日本電子社製, ^{13}C -核共鳴周波数 50.1 MHz) を用い、測定モード: プロトン完全デカップリング法, パルス幅: $6.9 \mu\text{s}$ (45°), パルス繰り返し時間: 3 s, 積算回数: 10000 回, 溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (90/10 容量%), 試料濃度 250 mg/2.5 ミリリットル溶媒, 測定温度: 130°C の条件にて、 ^{13}C -NMR 測定を行い、メチル基の立体規則性によるケミカルシフトの違いにより、すなわち、22.5 ~ 19.5 ppm 領域に現れる $m m m m \sim m r r m$ の各ピークの面積強度比から、ペンタッド分率を測定し、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ の値を求めた。

$m m m m$: 21.86 ppm

$m m m r$: 21.62 ppm

$m m r r$: 21.08 ppm

$m m r m + r r m r$: 20.89 ppm

$r r r r$: 20.36 ppm

$m r r m$: 19.97 ppm

次に、(口) 示差走査熱量分析計 (DSC) にて測定した融解ピー

ク温度 (T_m) が 150°C 以上であることが必要である。 T_m が 150°C 未満では十分な耐熱性が得られない。

この T_m は、通常 $150 \sim 165^{\circ}\text{C}$ の範囲である。なお、該 T_m は、Perkin-Elmer 社製 DSC-7 を用いて測定を行い、JISK-7121 に準拠して融解ピークの温度として求めた値である。

さらに、(ハ) DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下であることを要する。 ΔH が 100 J/g を超えると柔軟性が損なわれ、V カット加工性、ラッピング加工性が悪化する。また、この ΔH があまり小さすぎると強度が不十分となるので、好ましい ΔH は、 $10 \sim 100 \text{ J/g}$ の範囲である。なお、該 ΔH は、Perkin-Elmer 社製 DSC-7 を用いて測定を行い、JISK-7122 に準拠して、結晶融解時に吸収される総熱エネルギーとして求めた値である。なお、DSC の測定は、サンプルを 230°C に 3 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 50°C まで降温後、3 分間保持し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 230°C まで昇温する条件で行った。

また、上記 (A) 成分のプロピレンの単独重合体及び 4 重量%以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体は、沸騰 n -ヘプタン可溶分量が $7 \sim 50$ 重量%の範囲にあるものが好ましい。この沸騰 n -ヘプタン可溶分量が 7 重量%未満では柔軟性が不足し、V カット加工性、ラッピング加工性が悪化するおそれがあり、また、50 重量%を越えると十分な機械的強度や耐熱性が得られない。柔軟性、機械的強度及び耐熱性のバランスの面から、より好ましい沸騰 n -ヘプタン可溶分量は $10 \sim 40$ 重量%の範囲である。なお、沸騰 n -ヘプタン可溶分量は、ソックスレー抽出試験器を用い、沸騰 n -ヘプタンで 6 時間抽出した後の抽出分量から、可溶分量を算出して得られた値である。

一方、本発明の建装材においては、表面層として、以下に示す（A'）成分である特定の性状を有するポリプロピレンの単重合体又は4重量％以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂、又は（A'）成分のポリプロピレン系樹脂と（B）成分の熱可塑性エラストマー共重合体との樹脂混合物からなるものが用いられる。

ここで、上記（A'）成分のプロピレンの単重合体やプロピレン系共重合体の特定の性状とは、下記の（イ）～（ハ）に示す性状を指す。

まず、（イ）同位体炭素核磁気共鳴スペクトル（ ^{13}C -NMR）によるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が15～60％の範囲である。この値が15％未満では耐熱性が不十分であり、また60％を超えると柔軟性が不十分となる。耐熱性及び柔軟性のバランスの面から、好ましい $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ は20～60％、より好ましくは25～55％の範囲である。

次に、（ロ）示差走査熱量分析計（DSC）にて測定した融解ピーク温度（ T_m ）が150℃以上である。 T_m が150℃未満では十分な耐熱性が得られない。この T_m は、通常150～165℃の範囲である。

さらに、（ハ）DSCにて測定した融解エンタルピー（ ΔH ）が100 J/g以下である。 ΔH が100 J/gを超えると柔軟性が損なわれ、本発明の目的が達せられない。また、この ΔH があまり小さすぎると強度が不十分となるので、好ましい ΔH は10～100 J/gの範囲、より好ましくは20～100 J/gの範囲であり、特に40～90 J/gの範囲が好適である。

また、上記プロピレンの単重合体及び4重量％以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体は、沸騰n-ヘプタン可溶

分量が7～50重量%の範囲にあるものが好ましい。この沸騰n-ヘプタン可溶分量が7重量%未満では柔軟性が損なわれるおそれがあり、また、50重量%を超えると十分な機械的強度及び耐熱性が得られない傾向がみられる。柔軟性、機械的強度及び耐熱性のバランスの面から、より好ましい沸騰n-ヘプタン可溶分量は10～40重量%の範囲である。

なお、この(A')成分のポリプロピレン系樹脂におけるペンタッド分率、融解ピーク温度(T_m)、融解エンタルピー(ΔH)及び沸騰n-ヘプタン可溶分量の測定方法は、前記化粧フィルム又はシートにおける(A)成分のポリプロピレン系樹脂の場合と同様である。

また、上記(A)成分及び(A')成分におけるプロピレンの単独重合体及び4重量%以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体においては、そのプロピレン連鎖部において、通常側鎖のメチル基を有する炭素が隣接して並ぶことはなく、すなわち逆転結合はなく、一つおきに整然と並んでいる。つまり、本発明においては、各プロピレン単位が頭-尾(head-tail)結合により連結しており、頭-頭(head-head)結合や尾-尾(tail-tail)結合は実質的に皆無である。

さらに、上記4重量%以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体において、他のオレフィン単位を形成するモノマーのオレフィン類としては、例えば、エチレン；ブテン-1；ペンテン-1；4-メチル-1-ペンテン；ヘキセン-1；ヘプテン-1；オクテン-1；ノネン-1；デセン-1などの α -オレフィンを挙げることができる。これらの中では、エチレンが好適である。これらのオレフィン類はそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらのモノマーのオレフィン類は、得られ

るプロピレン系共重合体中の該オレフィン類に由来する単位の含有量が4重量%以下になるように用いることが必要である。

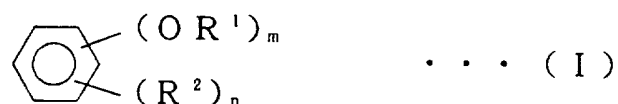
本発明において、上記(A)成分及び(A')成分として用いられるポリプロピレン系樹脂は、メルトインデックス(MI)が0.1～50 g/10分の範囲にあるのが望ましい。このMIが0.1 g/10分未満では成形が困難であり、また50 g/10分を超えると得られるフィルムやシート、成形品の機械的物性が不十分となる。成形性及びフィルムやシート、成形品の機械的物性のバランスの面から、より好ましいMIは0.2～30 g/10分の範囲である。なお、このMIは、JIS K 7210に準拠し、荷重2.16 kgf、温度230℃の条件で測定した値である。

本発明における(A)成分及び(A')成分のポリプロピレン系樹脂は、例えば気相一段重合法、スラリー一段重合法、気相多段重合法、スラリー多段重合法、又はブレンド法などによって製造することができる。例えば、重合法によって製造する場合には、

(a) (i) マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分、及び必要に応じて用いられる(ii) 結晶性ポリオレフィンから構成される固体成分と、

(b) 有機アルミニウム化合物と、

(c) 一般式(I)



〔式中、R¹は炭素数1～20のアルキル基、R²は炭素数1～10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基を示し、mは1～6の整数、nは0～(6-m)の整数を示す。〕

で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物と、

必要に応じて用いられる（d）電子供与性化合物とからなる触媒系の存在下、プロピレンを単独重合又はプロピレンとその他のオレフィン類とを共重合させればよい。

上記（a）固体成分は、（i）成分のマグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分と、必要に応じて用いられる（ii）成分の結晶性ポリオレフィンとから構成されている。該

（i）成分の固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分とするものであって、マグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体とを接触させることによって調製することができる。なお、この場合、ハロゲン原子は、ハロゲン化物としてマグネシウム化合物やチタン化合物などに含まれる。

該マグネシウム化合物としては、例えばマグネシウムジクロリドなどのマグネシウムジハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム、ジアリーロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリーロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、あるいは有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物等との反応物などを挙げることができるが、これらの中でマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適である。またこれらのマグネシウム化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、マグネシウム化合物として、金属マグネシウムとハロゲンやハロゲン含有化合物とアルコールとの反応生成物を用いることもでき

る。この際用いられる金属マグネシウムは特に制限はなく、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状などのものを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に制限はないが、表面に酸化マグネシウムなどの被膜が生成されていないものが好ましい。

さらに、アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素数 1 ～ 6 の低級アルコールを用いることが好ましく、特に、エタノールは触媒性能の発現を著しく向上させる固体触媒成分を与えるので好適である。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウムが形成されるので、含水量が 1 重量% 以下、特に 2000 ppm 以下のアルコールを用いることが好ましく、水分は少なければ少ないほど有利である。

ハロゲンやハロゲン含有化合物の種類に制限はなく、ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子をその分子中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。これらの状態、形状、粒度などは特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒（例えば、エタノール）中の溶液の形で用いることができる。

アルコールの使用量は、金属マグネシウム 1 モルに対して通常 2 ～ 100 モル、好ましくは 5 ～ 50 モルの範囲で選ばれる。アルコール量が多すぎると、モルフォロジーの良好なマグネシウム化合物が得られにくい傾向がみられ、少ない場合は、金属マグネシウムとの反応がスムーズに行われなくなるおそれがある。

ハロゲンやハロゲン含有化合物は通常、金属マグネシウム 1 グラム原子に対して、ハロゲン原子として 0.0001 グラム原子以上、好ましくは 0.0005 グラム原子以上、さらに好ましくは 0.001 グラム原子以上の割合で用いられる。0.0001 グラム原子未満では、得られたマグネシウム化合物を粉碎することなく用いた場合、担持量，活性，立体規則性，生成ポリマーのモルフォロジーなどが低下し、粉碎処理が不可欠なものとなり好ましくない。また、ハロゲンやハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、得られるマグネシウム化合物の粒径を任意にコントロールすることが可能である。

金属マグネシウムとアルコールとハロゲンやハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲンやハロゲン含有化合物とを、還流下で、水素ガスの発生が認められなくなるまで、通常約 20～30 時間反応させて所望のマグネシウム化合物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲンとしてヨウ素を用いる場合には、アルコール中に金属マグネシウム及び固体状のヨウ素を投入したのち、加熱し還流する方法、アルコール中に金属マグネシウム及びヨウ素のアルコール溶液を滴下投入後加熱し還流する方法、金属マグネシウムを含むアルコール溶液を加熱しつつヨウ素のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、例えば窒素ガス，アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒（例えば、n-ヘキサンなどの飽和炭化水素）を用いて行うことが好ましい。金属マグネシウム、アルコール、ハロゲンやハロゲン含有化合物の投入については、最初からそれぞれ全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方

法である。

このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。さらには、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲンやハロゲン含有化合物の飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよいことは言うまでもない。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去したのち、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すということも可能である。

こうして得たマグネシウム化合物を、次の固体触媒成分の調製に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、またろ別後ヘプタンなどの不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られたマグネシウム化合物は、粉碎あるいは粒度分布をそろえるための分級操作をすることなく次工程に用いることができる。

また、該チタン化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、*n*-ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリブロミドなどのトリハロゲン化モノアルコキシチタン、ジ

メトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジー n - ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリー n - ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。またこれらのチタン化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、電子供与体としては、後で (d) 成分の電子供与性化合物として例示するものを用いることができる。

該 (i) 固体触媒成分の調製は、公知の方法 (特開昭 53-43094 号公報、特開昭 55-135102 号公報、特開昭 55-135103 号公報、特開昭 56-18606 号公報、特開昭 56-166205 号公報、特開昭 57-63309 号公報、特開昭 57-190004 号公報、特開昭 57-300407 号公報、特開昭 58-47003 号公報) で行うことができる。

このようにして調製された (i) 固体触媒成分の組成は通常、マグネシウム/チタン原子比が 2 ~ 100、ハロゲン/チタン原子比が 5 ~ 100、電子供与体/チタンモル比が 0.1 ~ 10 の範囲にある。

また、(a) 固体成分の調製において必要に応じて用いられる (ii) 成分の結晶性ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ 4 - メチル - 1 - ペンテンなどの炭素数 2 ~ 10 の α - オレフィンから得られる結晶性ポリオレフィンが挙げられる。この結晶性ポリオレフィンは、(1) 前記 (i) 固体触媒成分と有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いられる電子供与性

化合物とを組み合わせたものの存在下に、オレフィンを予備重合させる方法（予備重合法）、（２）粒径の揃った結晶性ポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性パウダーに、前記（ｉ）固体触媒成分と必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物と電子供与性化合物（融点 100℃以上）とを分散させる方法（分散法）、（３）上記（１）の方法と（２）の方法とを組み合わせる方法などを用いることにより得ることができる。

上記（１）の予備重合法においては、アルミニウム／チタン原子比は通常 0.1～100、好ましくは 0.5～5 の範囲で選ばれ、また電子供与化合物／チタンのモル比は 0～50、好ましくは 0.1～2 の範囲で選ばれる。

（a）固体成分における、（i）固体触媒成分と（ii）結晶性ポリオレフィンとの割合については、（i）成分に対する（ii）成分の重量比が通常、0.33～200、好ましくは 0.10～50 の範囲になるように選ばれる。

次に、（b）成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式（II）

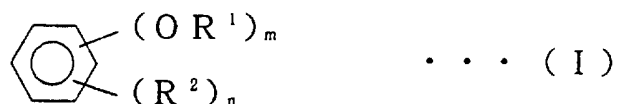


〔式中、 R^3 は炭素数 3～20 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基、 X はハロゲン原子、 p は 1～3 の数を示す。〕

で表される化合物を挙げることができる。例えば、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキ

クロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどを好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明における触媒系には、(c)成分として、一般式(I)



[式中、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基、 R^2 は炭素数1～10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基を示し、 m は1～6の整数、 n は0～(6- m)の整数を示す。]

で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物が用いられる。

このアルコキシ基含有芳香族化合物の具体例としては、 m -メトキシトルエン； o -メトキシフェノール； m -メトキシフェノール；2-メトキシ-4-メチルフェノール；ビニルアニソール； p -(1-プロペニル)アニソール； p -アリルアニソール；1,3-ビス(p -メトキシフェニル)-1-ペンテン；5-アリル-2-メトキシフェノール；4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール；メトキシベンジルアルコール；ニトロアニソール；ニトロフェネトールなどのモノアルコキシ化合物、 o -ジメトキシベンゼン； m -ジメトキシベンゼン； p -ジメトキシベンゼン；3,4-ジメトキシトルエン；2,6-ジメトキシフェノール；1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼンなどのジアルコキシ化合物、1,3,5-トリメトキシベンゼン；5-アリル-1,2,3-トリメトキシベンゼン；5-アリル-1,2,4-トリメトキシベンゼン；1,2,3-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン；1,2,4-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン；1,2,3-トリメトキシベンゼン；1,2,4-トリメトキシベンゼンなどのトリアルコキシ化合物など

が挙げられるが、これらの中でジアルコキシ化合物及びトリアルコキシ化合物が好適である。これらのアルコキシ基含有芳香族化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、該触媒には、必要に応じ（d）成分として電子供与性化合物が用いられる。この電子供与性化合物は、酸素，窒素，リン，イオウ，ケイ素などを含有する化合物であり、基本的にはプロピレンの重合において、規則性の向上性能を有するものが考えられる。

このような電子供与性化合物としては、例えば、有機ケイ素化合物、エステル類，チオエステル類，アミン類，ケトン類，ニトリル類，ホスフィン類，エーテル類，チオエーテル類，酸無水物，酸ハライド類，酸アミド類，アルデヒド類，有機酸類，アゾ化合物などを挙げることができる。

例えば、ジフェニルジメトキシシラン，ジフェニルジエトキシシラン，ジベンジルジメトキシシラン，テトラメトキシシラン，テトラエトキシシラン，テトラフェノキシシラン，メチルトリメトキシシラン，メチルトリエトキシシラン，メチルトリフェノキシシラン，フェニルトリメトキシシラン，フェニルトリエトキシシラン，ベンジルトリメトキシシラン，シクロヘキシルメチルジメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、モノメチルフタレート，モノエチルフタレート，モノプロピルフタレート，モノブチルフタレート，モノイソブチルフタレート，モノアミルフタレート，モノイソアミルフタレート，モノメチルテレフタレート，モノエチルテレフタレート，モノプロピルテレフタレート，モノブチルテレフタレート，モノイソブチルテレフタレート，ジメチルフタレート，ジエチルフタレート，ジプロピルフタレート，ジブチルフタレート，ジイソブチルフタレート，ジアミルフタレート，ジイソアミルフタレート，メチルエチルフタレート，メチルイソブチ

ルフタレート, メチルプロピルフタレート, エチルブチルフタレート, エチルイソブチルフタレート, エチルプロピルフタレート, プロピルイソブチルフタレート, ジメチルテレフタレート, ジエチルテレフタレート, ジプロピルテレフタレート, ジイソブチルテレフタレート, メチルエチルテレフタレート, メチルイソブチルテレフタレート, メチルプロピルテレフタレート, エチルブチルテレフタレート, エチルイソブチルテレフタレート, エチルプロピルテレフタレート, プロピルイソブチルテレフタレート, ジメチルイソフタレート, ジエチルイソフタレート, ジプロピルイソフタレート, ジイソブチルイソフタレート, メチルエチルイソフタレート, メチルイソブチルイソフタレート, メチルプロピルイソフタレート, エチルブチルイソフタレート, エチルイソブチルイソフタレート, エチルプロピルイソフタレート, プロピルイソブチルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸エステル、ギ酸メチル, ギ酸エチル, 酢酸メチル, 酢酸エチル, 酢酸ビニル, 酢酸プロピル, 酢酸オクチル, 酢酸シクロヘキシル, プロピオン酸エチル, 酪酸メチル, 酪酸エチル, 吉草酸エチル, クロル酢酸メチル, ジクロル酢酸エチル, メタクリル酸メチル, クロトン酸エチル, ピバリン酸エチル, マレイン酸ジメチル, シクロヘキサンカルボン酸エチル, 安息香酸メチル, 安息香酸エチル, 安息香酸プロピル, 安息香酸ブチル, 安息香酸オクチル, 安息香酸シクロヘキシル, 安息香酸フェニル, 安息香酸ベンジル, トルイル酸メチル, トルイル酸エチル, トルイル酸アミル, エチル安息香酸エチル, アニス酸メチル, アニス酸エチル, エトキシ安息香酸エチル, p-ブトキシ安息香酸エチル, o-クロル安息香酸エチル, ナフトエ酸エチルなどのモノエステル、 γ -ブチロラクトン, δ -バレロラクトン, クマリン, フタリド, 炭酸エチレンなどのエステル類、安息香酸, p-オキシ安息香酸などの有

機酸類、無水コハク酸，無水安息香酸，無水p-トルイル酸などの酸無水物、アセトン，メチルエチルケトン，メチルイソブチルケトン，アセトフェノン，ベンゾフェノン，ベンゾキノンなどのケトン類、アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，オクチルアルデヒド，トルアルデヒド，ベンズアルデド，ナフチルアルデヒドなどのアルデヒド類、アセチルクロリド，アセチルブロミド，プロピオニルクロリド，ブチルクロリド，イソブチルクロリド，2-メチルプロピオニルクロリド，バレリルクロリド，イソバレリルクロリド，ヘキサノイルクロリド，メチルヘキサノイルクロリド，2-エチルヘキサノイルクロリド，オクタノイルクロリド，デカノイルクロリド，ウンデカノイルクロリド，ヘキサデカノイルクロリド，オクタデカノイルクロリド，ベンジルカルボニルクロリド，シクロヘキサンカルボニルクロリド，マロニルジクロリド，スクシニルジクロリド，ペントンジオレイルジクロリド，ヘキサンジオレイルジクロリド，シクロヘキサンジカルボニルジクロリド，ベンゾイルクロリド，ベンゾイルブロミド，メチルベンゾイルクロリド，フタロイルクロリド，イソフタロイルクロリド，テレフタロイルクロリド，ベンゼン-1，2，4-トリカルボニルトリクロリドなどの酸ハロゲン化物類、メチルエーテル，エチルエーテル，イソプロピルエーテル，n-ブチルエーテル，イソプロピルメチルエーテル，イソプロピルエチルエーテル，t-ブチルエチルエーテル，t-ブチル-n-プロピルエーテル，t-ブチル-n-ブチルエーテル，t-アミルメチルエーテル，t-アミルエチルエーテル，アミルエーテル，テトラヒドロフラン，アニソール，ジフェニルエーテル，エチレングリコールブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸アミド，安息香酸アミド，トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン，N、N'-ジメチルピペラジン，トリベンジルアミン，ア

ニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン), 2, 2'-アゾビス(2-エチルプロパン), 2, 2'-アゾビス(2-メチルペンタン)などのアゾ結合に立体障害置換基が結合してなるアゾ化合物などが挙げられる。

これらの中で有機ケイ素化合物、エステル類、ケトン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類が好ましく、特に、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、ジ-n-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸のアルキルエステルなどが好適である。これらの電子供与性化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

触媒系の各成分の使用量については、(a) 固体成分はチタン原子に換算して反応容積1リットル当たり、通常0.0005～1モルの範囲になるような量が用いられる。また、(b) 有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子の比が、通常1～3000、好ましくは40～800になるような量が用いられ、この量が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分になるおそれがある。さらに、(c) アルコキシ基含有芳香族化合物は(a) 固体成分中のチタン原子に対するモル比が通常、0.01～500、好ましくは1～300になるような割合で用いられ、この量が0.01未満では生成ポリマーの物性が低下するおそれがあり、500を超えると触媒活性が不十分になるおそれがある。

本発明において、(A)成分及び(A')成分のポリプロピレン系樹脂は、前記触媒系の存在下に、例えば一段重合法にてプロピレンの単独重合又はプロピレンと少量の他のオレフィンとを共重合させることにより製造することができる。

重合形式としては、特に制限はなく、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合、懸濁重合などが用いられる。

気相重合により重合を行う場合、重合圧力は通常 $10 \sim 45 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $20 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ 、重合温度は通常 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 75^\circ\text{C}$ の範囲で適宜選ばれる。重合体の分子量調節は、公知の手段、例えば、重合器中の水素濃度を調節することにより行うことができる。また、重合工程で比較的高分子量の(共)重合体を製造し、得られた(共)重合体を有機過酸化物の存在下に溶解混練することにより調節することもできる。重合時間は5分～10時間程度で適宜選ばれる。

重合に際しては、触媒系を構成する各成分、すなわち、(a)～(d)成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちに原料モノマーを導入し、重合を開始してもよいし、接触後0.2～3時間程度熟成させたのち、原料モノマーを導入してもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒や原料モノマーのオレフィンなどに懸濁して供給することができる。

重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれる未反応モノマーなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよい。また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重

合後、重合器から導出されるポリマーから完全に未反応モノマーを分離したのち、ペレット化することもできる。

このようにして得られた（Ａ）成分及び（Ａ'）成分のポリプロピレン系樹脂は、従来のポリオレフィン系熱可塑性エラストマーに比べて、特に耐白化性、透明性、表面硬度に優れる上、良好な真空成形性（例えばフィルム又はシートを基材へ張り付ける際に、真空成形で密着する。）を有し、また単層フィルム又はシートで表面層が形成できるなどの特徴を有している。

この（Ａ）成分及び（Ａ'）成分のポリプロピレン系樹脂は、以下に示すように単独で用いてもよく、また、熱可塑性エラストマー共重合体と混合して用いてもよい。

本発明の化粧フィルム又はシートにおいては、表面層又は表面層と基材のフィルム又はシートとして、上記（Ａ）成分のポリプロピレン系樹脂を用いてもよく、また、この（Ａ）成分のポリプロピレン系樹脂と（Ｂ）成分の熱可塑性エラストマー共重合体との樹脂混合物を用いてもよい。

さらに、本発明の建装材においては、表面層に、上記（Ａ'）成分のポリプロピレン系樹脂を用いてもよく、また、この（Ａ'）成分のポリプロピレン系樹脂と（Ｂ）成分の熱可塑性エラストマー共重合体との樹脂混合物を用いてもよい。

上記（Ｂ）成分に用いられる熱可塑性エラストマー共重合体とは、成形加工温度において必要な可塑性、流動性という熱可塑性樹脂の特性を示し、成形前又は成形後の常温下にはゴムの物性を示す共重合体のことである。

このような熱可塑性エラストマー共重合体としては、例えばスチレンージエン系共重合エラストマー及びその水素添加物、エチレンー炭

素数 3 以上の α -オレフィン系共重合エラストマー、エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン-ポリエン系共重合エラストマー及びその水素添加物、エチレン-不飽和カルボン酸- α , β -不飽和カルボン酸エステル系共重合エラストマー、アクリロニトリル系共重合エラストマーなどが挙げられる。

上記スチレン-ジエン系共重合エラストマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物と、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物とのブロック共重合体などが挙げられる。該芳香族化合物としては特にスチレンが好ましく、また上記ブロック共重合体の形態としては、シングルブロック共重合体、テレブロック共重合体、ラジアルテレブロック共重合体、マルチブロック共重合体などが挙げられる。

前記スチレン-ジエン系共重合エラストマー中の芳香族ビニル化合物単位の含有量は 10 ~ 50 重量%の範囲が好ましく、この場合 10 重量%未満では得られた樹脂混合物の成形性が劣る傾向にあり、50 重量%を超えると低温衝撃性が低下する傾向がみられる。

また、上記ブロック共重合体の共役ジエン単位部分を高度に水素添加することにより、主鎖中の不飽和基を減少せしめて耐熱性を上げることも可能である。特にスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合エラストマーが好適である。

エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン系共重合エラストマーは、例えばエチレンとプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1 などとの共重合体やエチレンとプロピレンとブテン-1 などとの共重合体などである。このようなものとしては、① (A) 成分又は (A') 成分の存在下に二段重合して共重合されたものであってもよく、②エラストマー単独で共重合されたものであってもよい。①の場合に

は、エチレン単位含有量がほぼ 10 ～ 80 重量%の共重合エラストマーであり、エチレン-プロピレン共重合体（エチレン単位含有量 20 ～ 70 重量%）が最も代表的である。また②の場合には、エチレン単位含有量は、通常 20 ～ 90 重量%程度、好ましくは 30 ～ 85 重量%である。

エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン-ポリエン系共重合エラストマーにおいては、炭素数 3 以上の α -オレフィンとして、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1などが、一種又は二種以上用いられる。また、ポリエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、ピペリレンのような共役ジエン、1,4-ヘキサジエン；1,6-オクタジエン；2-メチル-1,5-ヘキサジエン；6-メチル-1,5-ヘプタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン；シクロヘキサジエン；ジシクロペンタジエン；メチルテトラヒドロインデン；5-エチリデン-2-ノルボルネン；5-メチレン-2-ノルボルネン；5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン；6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン；2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン；2-プロペニル-2,2-ノルボルネン；1,3,7-オクタトリエン；1,4,9-デカトリエンのようなトリエンなどを一種又は二種以上用いることができるが、これらの中で共役ジエンや非共役ジエンのジエン化合物が好適である。ポリエンの共重合量は、エラストマーとしての特性が効果的に発揮されるためには、共重合体のヨウ素価が 30 以下、好ましくは 5 ～ 25 の範囲になるように調節するのが有利である。また、ヨウ素価が上記範囲になるように水素添加してもよい。

更に、エチレンー不飽和カルボン酸- α , β -不飽和カルボン酸エステル系共重合エラストマーにおいて用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アンゲリカ酸などが挙げられ、これらは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などの好ましくは炭素数3～8の α , β -エチレン性不飽和カルボン酸とメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコールなどの一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの二価アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとのエステルが挙げられ、これらのエステルは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

さらに、この共重合エラストマーとしては、所望により、前記不飽和カルボン酸の誘導体、例えば酸無水物、アミド、イミド、金属塩などを共重合させたものも用いることができる。

また、この共重合エラストマーは、エチレン単位50～95重量%、不飽和カルボン酸単位1～10重量%及び α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位4～49重量%を含有し、かつランダムに共重合され、エラストマー特性を持つものが好適である。

該エチレン単位の含有量が95重量%を超える場合とか、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位が4重量%未満のものは、エラストマー特性が充分に発現されないおそれがあり、エチレン単位が50重量%未満の場合とか、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸

エステル単位が49重量%を超えるものは低温衝撃性が低下する傾向にある。さらに不飽和カルボン酸単位が1重量%未満のものは架橋性に劣り、また10重量%を超えるものはエラストマー特性が十分ではない。

一方、アクリロニトリル系共重合エラストマーとしては、例えばアクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリルと、1,3-ブタジエンや1,3-ヘキサジエンなどの鎖状ジエンとの共重合体、アクリロニトリル-1,3-ブタジエン-無水マレイン酸三元共重合体、これらの共重合体のジエン部分を高度に水添することにより、二重結合を飽和させた共重合体などが挙げられる。

本発明に係る上記熱可塑性エラストマー共重合体の諸特性は特に限定されるものではないが、100℃におけるムーニー粘度が10～80程度であり、引張伸びが500%以上であり、かつガラス転移温度が-20℃以下のものが(A)成分及び(A')成分のポリプロピレン系樹脂の耐熱性を低下させることなく、その軟質化に寄与する点で特に好適である。

上記熱可塑性エラストマー共重合体の中で、柔軟性、成形性、耐熱性などの点で、特にエチレン-炭素数3以上の α -オレフィン系共重合エラストマー、エチレン-炭素数3以上の α -オレフィン-ジエン系共重合エラストマー、スチレン-ジエン系共重合エラストマー及びスチレン-ジエン系共重合エラストマーの水素添加物が好適である。これらの熱可塑性エラストマー共重合体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の化粧フィルム又はシートにおける前記(A)成分と(B)成分との樹脂混合物、及び建装材における前記(A')成分と(B)成分との樹脂混合物においては、両成分の配合割合は、(A)、(A')

成分のポリプロピレン系樹脂が60重量%以上で、(B)成分の熱可塑性エラストマー共重合体が40重量%以下であり、好ましくは、

(A), (A')成分が99~60重量%で、(B)成分が1~40重量%である。熱可塑性エラストマー共重合体が40重量%を超えると透明性が低下するとともに、柔軟性が過剰となる。

本発明の化粧フィルム又はシートにおいては、その表面層又は表面層と基材に、前記(A)成分のポリプロピレン系樹脂又はこの(A)成分のポリプロピレン系樹脂と(B)成分の熱可塑性エラストマー共重合体との樹脂混合物からなるフィルム又はシートが用いられるが、このフィルムやシートを成形する際、該ポリプロピレン系樹脂又は樹脂混合物に、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望に応じ、プロセスオイル、他の熱可塑性樹脂、変性ポリオレフィン、各種安定剤、無機又は有機充てん剤、帯電防止剤、塩素捕捉剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、有機系難燃剤、難燃助剤、加工助剤、ブルーミング抑制剤、ワックスなどを配合することができる。

上記プロセスオイルは、通常、合成ゴムの加工時の軟化剤として使用されるものがそのまま適用できる。このプロセスオイルを使用することにより、特に樹脂混合物において、両成分の混練時における熱可塑性エラストマー共重合体の分子の動きがよくなり、内部摩擦に基づく混練発熱を減少することができる。更には(A)成分や樹脂混合物の成形加工性、成形品の屈曲性、引張強度、耐摩擦性等の向上に寄与する。

このプロセスオイルとしては鉱油、合成油を問わず適用でき、鉱油の具体例としては、パラフィン系原油、中間系原油あるいはナフテン系原油を常圧蒸溜して得られる留出油、該常圧蒸溜残渣油の減圧蒸溜で得られる留出分の精製油とか深脱ロウ油等を挙げることがで

きる。合成油としてはアルキルベンゼン、ポリブテン、ポリ(α -オレフィン)等が例示できる。

本発明に適用できるプロセスオイルに要求される特性としては、特に限定されるものではないが、特に樹脂混合物における両成分の混練には、40℃における動粘度が10～1000 cStのもの、特に20～700 cStのものが好ましく使用される。

上記他の熱可塑性樹脂としては、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、他のポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の他、樹脂混合物で用いられる熱可塑性エラストマー共重合体に属しない共重合体のエチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体などの直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。

これらの中でも、各種ポリエチレン、他のポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン系樹脂が相溶性の点で好ましく、特にポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体が好ましい。

また、変性ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン化合物共重合体(例えばEPDMなど)、エチレン-芳香族モノビニル化合物-共役ジエン化合物共重合ゴムなどのポリオレフィンを、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル、マレイン酸モノメチルなどの不飽和カルボン酸のエステル、アクリル酸アミド、マレイン酸モノアミドなどの不飽和カルボン酸のアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミドなどの不飽和

カルボン酸のイミドなどを用いて化学変性したものが挙げられる。

この化学変性方法としては、例えば該ポリオレフィンを適当な溶媒中において、ベンゾイルパーオキシドなどのラジカル発生剤を用いて、前記不飽和カルボン酸やその誘導体と反応させる方法などを用いることができる。

上記、各種安定剤としては酸化劣化、熱劣化等に対する安定剤の使用が最も一般的であり、例えば、フェノール系安定剤、有機ホスファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などを用いることができる。

フェノール系安定剤としては、従来公知のもの、例えば、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジシクロヘキシル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジイソプロピル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - t - アミル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - オクチル - 4 - n - プロピルフェノール、2, 6 - ジシクロヘキシル - 4 - n - オクチルフェノール、2 - イソプロピル - 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール、2 - t - ブチル - 2 - エチル - 6 - t - オクチルフェノール、2 - イソブチル - 4 - エチル - 5 - t - ヘキシルフェノール、2 - シクロヘキシル - 4 - n - ブチル - 6 - イソプロピルフェノール、スチレン化混合クレゾール、d1 - α - トコフェロール、t - ブチルヒドロキノン、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - 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)、4, 4' - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス (4 - メチル - 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)、2, 2' - メチレンビス [6 - (1 - メチルシ

クロヘキシル) - p - クレゾール]、2, 2' - エチリデンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、2, 2' - ブチリデンビス (2 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール)、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、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [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]、2, 2' - チオジエチレンビス [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]、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナミド)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリス (2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - t - ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス [(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、トリス (4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4 - ビス (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、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、ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) ニッケル、ビス [3, 3 - ビス (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブチリックアシド] グリコールエステル、N, N' - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、2, 2' - オキザミドビス [エチル

- 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]、ビス [2 - t - ブチル - 4 - メチル - 6 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタレート、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、3, 9 - ビス [1, 1 - ジメチル - 2 - [β - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、2, 2 - ビス [4 - [2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ)] エトキシフェニル] プロパン及びステアリル - β - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール) プロピオネートなどの β - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらの中では、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、ステアリル - β - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール) プロピオネート、2, 2' - エチリデンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール) 及びテトラキス [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] メタンが好適である。

また、有機ホスファイト系安定剤としては、例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ (トリデシル) ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス

(ブトキシエチル) ホスファイト、テトラトリデシル - 4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) - ジホスファイト、4, 4' - イソプロピリデン - ジフェノールアルキルホスファイト (ただし、アルキルは炭素数 12 ~ 15 程度)、4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - t - ブチルフェノール) ・ ジ (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ビフェニル) ホスファイト、テトラ (トリデシル) - 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト、トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ホスファイト、水素化 - 4, 4' - イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス (オクチルフェニル) ・ ビス [4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)] ・ 1, 6 - ヘキサンジオールジホスファイト、ヘキサトリデシル - 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェノール) ジホスファイト、トリス [4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - t - ブチルフェノール)] ホスファイト、トリス (1, 3 - ジステアロイルオキシイソプロピル) ホスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキシド、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル・4, 4' - イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト及びフェニルビスフェノール - A - ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

これらの中では、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト及びテトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスファイトが好ましく、特にトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイトが好適である。

さらに、有機チオエーテル系安定剤としては、ジアルキルチオジプロピオネート及びアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルを用いることが好ましい。ここで使用されるジアルキルチオジプロピオネートとしては、炭素数６～２０のアルキル基を有するジアルキルチオジプロピオネートが好ましく、またアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルとしては、炭素数４～２０のアルキル基を有するアルキル基を有するアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルが好ましい。この場合に多価アルコールエステルを構成する多価アルコールの例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びトリスヒドロキシエチルイソシアヌレートなどを挙げるができる。

このようなジアルキルチオジプロピオネートとしては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート及びジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げるができる。一方、アルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルとしては、例えば、グリセリントリブチルチオプロピオネート、グリセリントリオクチルチオプロピオネート、グリセリントリラウリルチオプロピオネート、グリセリントリステアリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリブチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリオクチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリラウリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリステアリルチオプロ

ピオネート、ペンタエリスリトールテトラブチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラオクチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラステアリルチオプロピオネートなどを挙げることができる。これらの中では、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネートが好適である。

ヒンダードアミン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス-(1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、ビス-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、(ミックスト2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックスト1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト[2, 2, 6, 6-テトラ

メチル - 4 - ピペリジル / β , β , β' , β' - テトラメチル - 3, 9 - [2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン] ジエチル] - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ミックス [1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル / β , β , β' , β' - テトラメチル - 3, 9 - [2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン] ジエチル] - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン - 2, 4 - ビス [N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物、ポリ [6 - N - モルホルル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル] [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミド]、N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 1, 2 - ジブromoエタンとの縮合物、[N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - メチル - 2 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] プロピオンアミドなどを挙げることができる。

これらのヒンダードアミン系安定剤の中では、特に、コハク酸ジメチル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ [6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) イミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル] [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ]、テトラキス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビ

ス (1, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロネート、1, 1' - (1, 2 - エタンジイル) ビス (3, 3, 5, 5 - テトラメチルピペラジノン)、(ミックスト 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル / トリデシル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、(ミックスト 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル / トリデシル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト [2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル / β , β , β' , β' - テトラメチル - 3, 9 - [2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン] ジエチル] - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト [1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル / β , β , β' , β' - テトラメチル - 3, 9 - [2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン] ジエチル] - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン - 2, 4 - ビス [N - ブチル - N - (1, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物、ポリ [6 - N - モルホルル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル] [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミド]、N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 1, 2 - ジブromoエタンとの縮合物、[N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - メチル - 2 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] プロピオンアミドが好適である。

また、無機系充てん剤としては、例えば球状フィラー、板状フィラ

ー、繊維状フィラーなどがある。球状フィラーとしては、例えば炭酸カルシウム、カオリン（ケイ酸アルミニウム）、シリカ、パーライト、シラスバルーン、セリサイト、ケイソウ土、亜硫酸カルシウム、焼成アルミナ、ケイ酸カルシウム、結晶質ゼオライト、非晶質ゼオライトなどが、板状フィラーとしては、例えばタルクやマイカなどが、繊維状フィラーとしては、例えばウオラストナイトのような針状のもの、マグネシウムオキシサルフェイト、チタン酸カリウム繊維、繊維状炭酸カルシウムのような繊維状のもの、さらには、ガラス繊維のような完全に繊維状のものなどが挙げられる。

一方、有機充てん剤としては、例えば木粉や木綿粉などの木質粒子、モミ殻粉末、架橋ゴム粉末、プラスチック粉末、コラーゲン粉末などが挙げられる。

難燃剤としては、例えば水和アルミニウム、水和石膏、ホウ酸亜鉛、ホウ酸バリウム、ホウ砂、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、明ばん石、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。なお、これらの充てん剤のうち、透明性に悪影響するものは、表面層ではなく、基材にもっぱら充てんされる。

本発明の化粧フィルム又はシートにおいて、表面層又は表面層と基材に用いるフィルムやシートを成形するには、例えばまず、（Ａ）成分のポリプロピレン系樹脂に所望により各種添加剤を、あるいは（Ａ）成分のポリプロピレン系樹脂に前記（Ｂ）成分の熱可塑性エラストマー共重合体及び所望により各種添加剤を配合し、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなどで混合するか、又は混合後さらに単軸押出機や多軸押出機を用いて熔融混練造粒するか、あるいはニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練造粒することにより、成形材料を調製する。次いで、この成形材料をキャスト成形、インフレーション

成形，カレンダー成形などの成形方法により、厚さ0.03～0.5mm程度のフィルム又はシート状に加工するのが有利である。

このようにして得られたフィルムやシートは、接着性、印刷性などを向上させるために、コロナ処理，オゾン処理，プラズマ処理などの表面処理を施すのが望ましい。また、このフィルムやシートを基材に用いる場合は、成形時に顔料を添加することにより、隠蔽効果を付与させてもよい。

本発明の化粧フィルム又はシートは、表面層，接着剤層，絵柄層，接着剤層及び基材からなる積層構造を有するもの、いわゆるダブリングフィルムであってもよく、あるいは表面層，接着剤層及び絵柄層からなる積層構造を有するもの、いわゆるバックプリントフィルム（表面層に直接印刷し、基材をもたないもの）であってもよい。

上記化粧フィルム又はシートにおける接着剤層としては、例えばポリウレタン系樹脂，エポキシ系樹脂，アクリル系樹脂，ビニル系樹脂，酢酸ビニル系樹脂，ポリエステル系樹脂，エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂，アクリルー酢酸ビニル共重合体樹脂，ポリアミド系樹脂，アイオノマー系樹脂などを主成分とする公知の接着剤、又は変性ポリオレフィンからなる厚さ1～20 μ m程度のものを好ましく挙げることができる。ここで、変性ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン，ポリプロピレン，エチレンー α -オレフィン共重合体，エチレンー α -オレフィンー非共役ジエン化合物共重合体（例えばEPDMなど），エチレンー芳香族モノビニル化合物ー共役ジエン化合物共重合ゴムなどのポリオレフィンを、アクリル酸，メタクリル酸，マレイン酸などの不飽和カルボン酸，無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル，マレイン酸モノメチルなどの不飽和カルボン酸のエステル、アクリル酸アミド，マレイン酸モノアミドな

どの不飽和カルボン酸のアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミドなどの不飽和カルボン酸のイミドなどを用いて化学変性したものが挙げられる。

なお、加工時の接着剤の形態については特に制限はなく、液状、半熔融状、フィルム又はシート状のいずれであってもよい。また、接着剤層が二層ある場合、一層目の接着剤層と二層目の接着剤層は同一の材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。

一方、絵柄層には、例えば木目、石目、天然皮革の表面柄、布目、抽象柄などを表現する印刷が付されており、これらの絵柄模様を設けるインキのバインダーとしては、特に制限はなく、例えばポリウレタン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂/アクリル系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、アセチルセルロース系樹脂などの中から任意のものが用いられる。また、該インキには、顔料、染料などの着色剤、体質顔料、溶剤などが適宜混合されている。この絵柄模様層の厚さは、通常1～5 μm 程度である。

本発明の化粧フィルム又はシートにおいては上記絵柄層は、絵柄模様層と隠蔽層の二層構造からなるものが特に好適である。この隠蔽層の形成に用いられるインキとしては、バインダーに顔料、染料などの着色剤、体質顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤などを適宜混合したものが使用される。該バインダーとしては、上記絵柄模様層を設けるのに用いられるインキのバインダーとして例示したものと同一ものを挙げることができる。この隠蔽層としては、厚さ1～20 μ

m程度のベタ印刷層が好適である。この隠蔽層は絵柄模様層の下層として設けられる。

さらに、本発明の化粧フィルム又はシートにおいては、耐摩耗性、耐候性、エンボス加工性、耐傷付性、耐汚染性などを改良する目的で表面層上に所望により、アクリル系樹脂やポリウレタン系樹脂などからなる厚さ1～20 μ m程度のトップコート層を形成してもよい。また表面層には、所望によりエンボス加工を施したり、その凹部にワイピングインキなどを充填してもよい。また、表面層と接着剤層との間に、所望により接着性樹脂層を一層又は二層以上設けてもよい。この接着性樹脂層に用いられる接着性樹脂としては、例えばエチレン—酢酸ビニル共重合(EVA)，エチレン—メチルメタアクリレート(EMMA)，前記の不飽和カルボン酸やその誘導体で変性されたポリオレフィンなどが挙げられる。この場合、表面層用として用いられる前記ポリプロピレン系樹脂又は樹脂混合物とこの接着性樹脂とを多層押出して、表面層用の多層フィルム又はシートを作成し、化粧フィルム又はシートの製造に用いるのが有利である。

本発明の化粧フィルム又はシートの製造方法としては、前記積層構造を有するものが得られる方法であればよく、特に制限はないが、例えば表面層，接着剤層，絵柄層，接着剤層及び基材からなる積層構造を有するものは、次に示す二種の方法を用いて製造するのが有利である。

まず、第一の方法としては、基材上に接着剤層，絵柄層及び接着剤層をグラビア印刷，スクリーン印刷，オフセット印刷，フレキソ印刷などの一般的な印刷方法により順次積層したのち、接着剤層上に、

(1) 表面層となるフィルムやシートを熱ラミネーションなどにより貼り合せる方法、(2) 表面層となるフィルムやシートをドライラミ

ネーション又はウェットラミネーションなどにより貼り合せる方法、
（３）表面層となるフィルムやシート上に、グラビア印刷，スクリーン印刷，オフセット印刷，フレキソ印刷などの一般的な印刷方法、又はロールコートなどのコーティング方法により同じ組成の接着剤層を設け、接着剤層同士を重ねて熱ラミネーションなどにより貼り合せる方法、（４）表面層となる樹脂を押出ラミネーションにより表面層を形成する方法、などが用いられる。

次に、第二の方法としては、基材上に接着剤層及び絵柄層をグラビア印刷，スクリーン印刷，オフセット印刷，フレキソ印刷などの一般的な印刷方法により順次積層したのち、（１）表面層となるフィルムやシート上に、グラビア印刷，スクリーン印刷，オフセット印刷，フレキソ印刷などの一般的な印刷方法又はロールコートなどのコーティング方法により接着剤層を設け、次いで、このものをその接着剤層が絵柄層上に接するように重ねて熱ラミネーションなどにより貼り合せる方法、（２）（１）と同様の方法により表面層となるフィルムやシート上に接着剤層を設け、ドライラミネーション又はウェットラミネーションなどにより貼り合せる方法、（３）絵柄層と表面層となるフィルムやシートの間に接着剤層となる樹脂を熔融状態で押出、貼り合せる方法（押出ラミネーション）、（４）接着剤層と表面層となる樹脂を共押出ダイレクトラミネーションにより、接着剤層と表面層を形成する方法、などが用いられる。

本発明は、またこのようにして得られた化粧フィルム又はシートを、各種基材に接着してなる化粧材料をも提供するものである。

この化粧材料の基材に用いられるものとしては、例えば木材，合板，集成材，あるいはパーティクルボード，ハードボードなどの木質基材や、例えば鋼板，ステンレス鋼板，アルミニウム板などの金属基材や、例

例えば石膏ボードのような無機質基材や、例えば軟質ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂などの樹脂系基材が挙げられる。

化粧材料を製造するには、上記基材に、接着剤を用いて、該化粧フィルム又はシートをその基材又は絵柄層が対面するようにラミネートすればよい。この際、使用する接着剤としては、特に制限はなく、従来公知の接着剤の中から適宜選び用いることができる。

次に、本発明の建装材は、通常、上記（A'）成分のポリプロピレン系樹脂又は該ポリプロピレン系樹脂と（B）成分の熱可塑性エラストマー共重合体との樹脂混合物からなる表面層の裏面に裏打ち材が積層された構造を有している。該表面層に用いる成形体（以下、表面層材と称する。）の作製法については特に制限はなく、建装材の種類に応じて適宜選定すればよい。具体的には、石目調タイプの場合、例えば本発明に係わる前記（A'）成分のポリプロピレン系樹脂や樹脂混合物（以下、本発明の基材樹脂と称する。）と、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂やゴムなどのチップをミキシングロールなどで混練したのち、シート化するのが有利である。なお、該チップは着色されたものを用いてもよい。

また、スライスタイルタイプの場合、例えば本発明の基材樹脂と場合により他の軟質ポリプロピレン系樹脂などを所定の型枠に入れ、プレス成形により板を作製したのち、所定の厚さに切削するのが有利である。上記軟質ポリプロピレン系樹脂としては、例えば後述の裏打ち材に用いられる軟質ポリプロピレン系樹脂と同じものを挙げることができる。さらに、大理石調タイプの場合、例えば本発明の基材樹脂に無機系や有機系顔料などの着色剤を適当量配合し、射出成形などにより板状に、あるいはキャスト成形などによりシート状に成形するのがよい。一方、バックプリントタイプの場合、例えば本発明の基材樹脂

をキャスト成形などによりシート化したのち、裏面に印刷を施し、意匠性を付与すればよい。

その他、本発明の基材樹脂に、着色されたポリエステル系繊維やレーヨンなどのセルロース繊維などの糸状チップを配合し、板状に成形してなる表面層材、あるいは表面にエンボス加工や印刷などが施された表面層材なども使用することができる。

これらの表面層材の厚さは特に限定されないが、通常は $50\text{ }\mu\text{m}$ ないし 1 mm の範囲で状況に応じ適宜選定される。

一方、裏打ち材については特に制限はなく、紙や従来プラスチック系建装材の裏打ち材として慣用されているものを用いることができるが、特に軟質ポリプロピレン系樹脂を主成分とするものが好適である。

この裏打ち材に用いられる軟質ポリプロピレン系樹脂としては、引張弾性率が 600 MPa 以下であるものが好適である。この引張弾性率が 600 MPa を超えると、シートにした場合腰が強くなり触感が悪くなるおそれがある。また、あまり低すぎるとシート成形が困難となる。触感及びシート成形性などの面から、より好ましい引張弾性率は $400\sim30\text{ MPa}$ の範囲である。なお、この引張弾性率は、JIS K 7113に基づき、JIS 2号ダンベルを用いた引張試験で測定した値である。

このような軟質ポリプロピレン系樹脂としては、例えば (x) (i) ^{13}C -NMRによるペンタッド分率において、 $\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})\times100$ が $15\sim60\%$ 、好ましくは $20\sim60\%$ 、より好ましくは $25\sim55\%$ 、(ii) DSCにて測定した融解ピーク温度が 150°C 以上、好ましくは $150\sim165^{\circ}\text{C}$ 及び (iii) DSCにて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下、好ましくは $20\sim100\text{ J/g}$ 、特に好ましくは $30\sim70\text{ J/g}$ であるプロピレン

単独重合体又は4重量%以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂、又は(y)該ポリプロピレン系樹脂と、プロピレン以外のオレフィン単位を含有するプロピレン系ランダム共重合体との混合物が好適である。

なお、上記 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ 、DSCに測定した融解ピーク温度及びDSCにて測定した融解エンタルピー(ΔH)については、前記(A)成分のポリプロピレン系樹脂において、説明したものと同一である。

また、上記(y)成分の混合物におけるプロピレン以外のオレフィン単位を含有するプロピレン系ランダム共重合体の含有量は、通常90~5重量%、好ましくは70~5重量%である。この含有量が90重量%を超えると軟質プロピレン系樹脂としての性能が十分に発揮されない。

この(y)成分の混合物に用いられるプロピレン以外のオレフィン単位を含有するプロピレン系ランダム共重合体において、プロピレン以外のオレフィン単位を形成するモノマーのオレフィン類としては、例えばエチレン；ブテン-1；ペンテン-1；4-メチル-1-ペンテン；ヘキセン-1；ヘプテン-1；オクテン-1；ノネン-1；デセン-1などが挙げられ、これらは一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。このランダム共重合体におけるプロピレン以外のオレフィン単位の含有量は、通常10~70重量%の範囲である。

上記(x)成分のポリプロピレン系樹脂は、表面層に用いられるポリプロピレン系樹脂と同様にして製造することができる。一方、(y)成分の混合物は、一段目の重合において、上記と同様にしてポリプロピレン系樹脂を製造し、次いで二段目の重合において、プロピレン以外のオレフィンとを共重合させる二段重合法により、製造することが

できる。もちろん、該ポリプロピレン系樹脂とプロピレン以外のオレフィン単位を含有するプロピレン系ランダム共重合体を別々に製造し、それらをブレンドしてもよい。

本発明の建装材における裏打ち材は例えば、(W) 上記軟質ポリプロピレン系樹脂 4 ～ 4.5 重量%、(X) エラストマー 2 ～ 50 重量%、(Y) 水酸基含有無機充填剤 10 ～ 70 重量% 及び (Z) 他の充填剤 0 ～ 40 重量% を含有する樹脂組成物を調製し、シート化することにより、製造することができる。

上記 (X) 成分として用いられるエラストマーについては特に制限はなく、様々なものを用いることができるが、スチレン系エラストマー及びオレフィン系エラストマーが好適である。スチレン系エラストマーとしては、例えばスチレンーブタジエンブロック共重合体ゴム (SBR)、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体 (SBS)、水素添加スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体 (SEBS)、スチレンーイソプレンブロック共重合体 (SIR)、スチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体 (SIS)、水素添加スチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体 (SEPS) などが挙げられる。一方、オレフィン系エラストマーとしては、例えばエチレンープロピレングム (EPR)、エチレンープロピレーンジエングム (EPDM)、エチレンーブチレングム (EBM) などが挙げられる。

これらのエラストマーは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、スチレン系エラストマーを用いる場合には、SEBS と他のスチレン系エラストマーとの併用が好ましい。

該樹脂組成物において、(Y) 成分として用いられる水酸基含有無機充填剤としては、特に制限はなく、分子内に水酸基や水分子を有す

るもの、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水和アルミナ、水和石こう、ホウ酸亜鉛、ホウ酸バリウム、ホウ砂、明バン石、塩基性炭酸マグネシウムなどが挙げられる。これらの中で、効果の点から特に水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムが好適である。これらの水酸基含有無機充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

この樹脂組成物における各成分の含有割合は、(W)成分の軟質プロピレン系樹脂が4～45重量%、(X)成分のエラストマーが2～50重量%及び(Y)成分の水酸基含有無機充填剤が10～70重量%の範囲が好ましい。(W)、(X)及び(Y)の各成分の含有割合が上記範囲を逸脱すると耐ブロッキング性、反スベリ性、成形加工性のバランスに優れた樹脂組成物が得られにくい。耐ブロッキング性、反スベリ性、成形加工性が高いレベルでバランスした樹脂組成物が得られる点から、各成分のより好ましい含有量は、(W)成分が5～40重量%、(X)成分が5～40重量%及び(Y)成分が20～60重量%の範囲である。また、(W)成分を含有させることにより、成形可能温度が広がるという効果がある。

また、この樹脂組成物においては、所望により、裏打ち材に適度の剛性を付与するなどの目的で(Z)成分として、他の充填剤を40重量%以下程度の割合で含有させてもよい。この含有量が40重量%を超えると成形加工性が低下するとともに、柔軟性が悪くなるおそれがある。成形加工性及び柔軟性をあまり損なうことなく、適度の剛性を付与するためには、この(Z)成分は、30重量%以下の割合で含有させるのが好ましい。

ここで、他の充填剤としては、上記水酸基含有無機充填剤以外の無機充填剤や有機充填剤が用いられる。水酸基含有無機充填剤以外の無

機充填剤としては、例えば球状フィラー、板状フィラー、繊維状フィラーなどがある。球状フィラーとしては、例えば炭酸カルシウム、カオリン（ケイ酸アルミニウム）、シリカ、パーライト、シラスバルーン、セリサイト、ケイソウ土、亜硫酸カルシウム、焼成アルミナ、ケイ酸カルシウム、結晶質ゼオライト、非晶質ゼオライトなどが、板状フィラーとしては、例えばタルクやマイカなどが、繊維状フィラーとしては、例えばウオラストナイトのような針状のもの、マグネシウムオキシサルフェイト、チタン酸カリウム繊維、繊維状炭酸カルシウムのような繊維状のもの、さらには、ガラス繊維のような完全に繊維状のものなどが挙げられる。また、カーボンブラックなどの無機系着色剤も用いることができる。

一方、有機充填剤としては、例えば木粉や木綿粉などの木質粒子、モミ殻粉末、架橋ゴム粉末、プラスチック粉末、コラーゲン粉末などが挙げられる。

これらの充填剤の中で、特に無機充填剤が好適である。なお、上記充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

この樹脂組成物の調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば（W）成分の軟質プロピレン系樹脂、（X）成分のエラストマー、（Y）成分の水酸基含有無機充填剤、及び場合により用いられる（Z）成分の他の充填剤や各種添加成分を、バンバリーミキサーなどのバッチ系ミキサーや、二軸混練機、二軸押出機、単軸押出機などの混練押出機を用いて熔融混練し、場合により造粒することにより、樹脂組成物を調製することができる。各成分を混練押出機に供給する場合は、各成分を全量ドライブレンドして供給してもよく、各成分を分けて供給してもよい。

このようにして調製された樹脂組成物をシートに成形して裏打ち材

を作製する。シートの成形方法としては特に制限はなく、従来慣用されているTダイ成形などの押出成形法を用いることができるが、混練溶触樹脂を直接ミキシングロール、カレンダーロール、シート成形ロールなどに供給し、所定の厚みのシートに加工するのが好ましい。この場合、各成分を上記混練機により混練押出し、造粒することなく、直接シート加工してもよく、また混練後造粒してペレット化したのち、このペレットを各種成形機により押出し加工し、シートを成形してもよい。

このようにして得られた裏打ち材の厚みについては特に制限はないが、通常は0.1～50mmの範囲で、状況に応じて適宜選定される。

本発明の建装材における前記表面層材及び裏打ち材には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望に応じ、プロセスオイル、他の熱可塑性樹脂、変性ポリレフィン、各種安定剤、滑剤、帯電防止剤、塩素捕捉剤、難燃剤、難燃助剤、アンチブロッキング剤、加工助剤、ブリージング抑制剤、着色剤などを含有させることができる。

また、表面層材には、上記添加成分以外に、所望により無機系又は有機系の充填剤を含有させてもよい。

上記プロセスオイル、他の熱可塑性樹脂、変性ポリオレフィン、各種安定剤、無機系充填剤、有機系充填剤及び難燃剤としては、前記の化粧フィルム又はシートの説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

本発明の建装材は、前記表面層材と裏打ち材とを熱溶着により積層させて作製してもよく、あるいは表面層材と裏打ち材とを接着剤層を介して積層することにより、作製してもよい。接着剤層を設ける場合は、この接着剤層としては、例えばポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエス

テル系樹脂，エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂，アクリルー酢酸ビニル共重合体樹脂，ポリアミド系樹脂，アイオノマー系樹脂などを主成分とする公知の接着剤，又は変性ポリオレフィンからなる層を好ましく挙げることができる。

本発明の建装材においては、表面層と裏打ち材との間、又は接着剤層を設ける場合には、表面層と接着剤層との間に、所望により、意匠性や強度などを向上させる目的で、各種の材料からなる層、例えば着色繊維混入シート，ガラス繊維シート，紙，不織布などを設けてもよい。さらに、表面層の上に、所望により、透明な保護層を設けてもよい。この保護層としては、例えばアクリル系紫外線硬化性樹脂などを用いて形成された層又は発泡層などが挙げられる。

本発明によれば、表面層の透明性が良好で、曲げ加工性，Vカット加工性，ラッピング加工性に優れかつ廃棄の問題のない積層化粧フィルム又はシート、並びに耐熱性，耐侯性，耐摩耗性に優れ、かつソフト感を有する上、環境にやさしい建装材が容易に得られる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

<化粧フィルム又はシートの製造>

実施例 1

(1) プロピレンホモポリマーの製造

① マグネシウム化合物の調製

内容積約 6 リットルの攪拌機付きガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換した後、これにエタノール約 2,430 g、ヨウ素 20 g 及び金属マグネシウム 160 g を仕込み、攪拌しながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧下乾燥させ

ることによりマグネシウム化合物を得た。

②固体触媒成分（a）の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積5リットルのガラス製反応器に、上記①で得られたマグネシウム化合物（粉碎していないもの）160 g、精製ヘプタン800ミリリットル、四塩化ケイ素24ミリリットル及びフタル酸ジエチル23ミリリットルを仕込み、系内を80℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン770ミリリットルを加えて110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して90℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン1,220ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分（a）を得た。

③気相重合

内容積200リットルの重合槽に、上記②で得られた固体触媒成分（a）6.0 g／時間、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）0.2 モル／時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン（ADMB）0.006モル／時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（CHMDMS）0.03モル／時間、プロピレン43 kg／時間で供給し、70℃、28 kg／cm² Gで重合を行った。ポリマーの生成量は30 kg／時間であった。

この重合で得られたポリマーは、プロピレンホモポリマーであり、その極限粘度〔 η 〕（135℃、デカリン中）は、5.04デシリットル／gであった。

また、上記ホモポリマーの沸騰n-ヘプタン不溶成分量は88.2重量％であり、該沸騰n-ヘプタン不溶成分の〔 η 〕は5.42デシリットル／g、沸騰n-ヘプタン可溶成分の〔 η 〕は2.07デシリットル／gであった。

一方、該ホモポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルから算出したペンタッド分率 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ は24.2%であり、DSCにて測定した融解ピーク温度 (T_m) は158.7℃、融解エンタルピー (ΔH) は80.7 J/gであった。また、プロピレンの頭-尾間の結合に関する逆転結合はみられなかった。得られたポリプロピレンのパウダーに、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)-ヘキサンを混合し、さらに酸化防止剤、熱安定剤、塩素捕捉剤を添加した後、40 mm ϕ 押出機で押し出してペレットを得た。このペレットのメルトインデックス (MI) は2.5 g/10分であった。

なお、上記ポリマーを過酸化物で分解して低分子量化したが、この低分子量化ポリマーにあっても、上述したペンタッド分率、融解ピーク温度及び融解エンタルピーに変化はなかった。

(2) 表面層フィルムの成形

上記(1)で得られたプロピレンホモポリマーペレットを90 mm ϕ キャスト成形機により、樹脂温度250℃、引取速度10 m/分の条件で厚さ100 μm のフィルムを成形した。このフィルムには成形と同時に片面にシボ加工を行い、また両面コロナ処理(5.0 kW)を行った。コロナ処理面の濡れ指数(JIS K6768に準拠して求めた)は50 dyne/cmであった。

(3) 接着剤層の積層

上記(2)で得られたフィルムの平滑面側に、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマーを用い、グラビア印刷により厚さ3 μm の接着剤層を設けた。

(4) 印刷フィルム(絵柄層)の作製

厚さ90 μm の着色高密度ポリエチレンフィルム上に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマーと、塩化ビニル-

酢酸ビニル共重合体樹脂をバインダーとするインキをグラビア印刷により順次積層し、さらに塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマーを同様に積層し、印刷フィルムを作製した。この印刷フィルムの全厚みは100 μ mであった。

(5) 表面層フィルムと印刷フィルムのラミネート

上記(3)で得られた表面層フィルムの接着剤層面と上記(4)で得られた印刷フィルムの接着剤層面とを重ねて、120℃の熱ロールを通して貼合せを行い、化粧シートを得た。

(6) 合板への接着及び二次加工性評価

上記(5)で得られた化粧フィルムは表面層の透明性が良好で、絵柄層に深みが付与されていた。また、従来のポリ塩化ビニルフィルムからなる化粧フィルムと柔軟性は同等であった。

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とする接着剤を用い、凹凸部を有する中密度パーティクルボード上に、上記化粧フィルムを、その着色高密度ポリエチレン層が接するように貼合せた。また、平板上のボード上にも同様に貼合わせ、Vカット加工を行った。折り曲げ部分の亀裂、白化などはなく、ラッピング加工性及びVカット加工性は良好であった。

実施例2

(1) 共押出ダイレクトラミネーションによるラミネート

実施例1-(1)で得られたプロピレンホモポリマーと、このポリマー80重量%に無水マレイン酸変性ポリオレフィン〔出光石油化学(株)製ポリタックE-100〕20重量%を混合して得られた接着性樹脂を共押出し、これにオゾン処理を施したのち、実施例1-(4)の印刷フィルムと、ラミネートして化粧フィルムを得た。共押出時の溶融樹脂の樹脂温度は290℃、得られた化粧フィルムの厚みは16

0 μm であった。

(2) 合板の接着及び二次加工性評価

上記(1)で得られた化粧フィルムは表面層の透明性が良好で、絵柄層に深みが付与されていた。また、従来のポリ塩化ビニルフィルムからなる化粧フィルムと柔軟性は同等であった。

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とする接着剤を用い、凹凸部を有する中密度パーティクルボード上に、上記化粧フィルムを、その着色高密度ポリエチレン層が接するように貼合せた。また、平板上のボード上にも同様に貼合わせ、Vカット加工を行った。折り曲げ部分の亀裂、白化などはなく、ラッピング加工性及びVカット加工性は良好であった。

実施例 3

(1) バックプリントフィルムの作製

実施例1-(2)で得られたフィルムを表面層とし、その平滑面側に、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマー、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂をバインダーとするインキを用い、グラビア印刷で接着剤層及び絵柄層を順次積層し、さらに、上記インキに顔料を混合したものをを用い、グラビア印刷でベタ塗り層を積層して化粧フィルムを作製した。

(2) 合板への接着及び二次加工性評価

上記(1)で得られた化粧フィルムは表面層の透明性が良好で、絵柄層に深みが付与されていた。また、従来のポリ塩化ビニルフィルムからなる化粧フィルムと柔軟性は同等であった。

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とする接着剤を用い、凹凸部を有する中密度パーティクルボード上に、上記化粧フィルムを、ベタ塗り層面が接するように貼合せた。また、平板上のボード上にも

同様に貼合わせ、Vカット加工を行った。折り曲げ部分の亀裂、白化などはなく、ラッピング加工性及びVカット加工性は良好であった。

比較例 1

(1) 表面層フィルムの成形

ポリプロピレン樹脂〔住友化学(株)製ノーブレンFL6315G, 融解ピーク温度(T_m): 140°C] 90重量%と熱可塑性エラストマー〔(株)クラレ製ハイブラーHVS-3〕10重量%をドライブレンドし、40mm ϕ キャスト成形機により、樹脂温度 230°C , 引取速度5m/分の条件で厚さ80 μm のフィルムに成形した。このフィルムには片面にシボ加工を行い、また両面コロナ処理(4.5kW)を行った。コロナ処理面の濡れ指数は49dyne/cmであった。

(2) 接着剤層の積層

上記(1)で得られたフィルムの平滑面側に、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマーを用い、グラビア印刷により、厚さ3 μm の接着剤層を設けた。

(3) 印刷フィルム(絵柄層)の作製

厚さ90 μm の着色高密度ポリエチレンフィルム上に塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマーと、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂をバインダーとするインキをグラビア印刷により順次積層し、さらに塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とするプライマーを同様に積層し、印刷フィルムを作製した。この印刷フィルムの全厚みは100 μm であった。

(4) 表面層フィルムと印刷フィルムのラミネート

上記(2)で得られた表面層フィルムの接着剤層面と上記(3)で得られた印刷フィルムの接着剤層面と重ねて、 120°C の熱ロールを通して貼合せを行い、化粧シートを得た。

(5) 合板への接着及び二次加工性評価

上記(4)で得られた化粧フィルムは表面層の透明性はやや悪いが、柔軟性は従来のポリ塩化ビニルフィルムからなる化粧フィルムと同等であった。

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とする接着剤を用い、凹凸部を有する中密度パーティクルボード上に、上記化粧フィルムをその着色高密度ポリエチレン層が接するように貼合せた。また、平板上のボード上にも同様に貼合わせ、Vカット加工を行った。しかし、低温時にラッピング加工及びVカット加工を行うと折り曲げ部分に白化が認められた。

以上の結果を、第1表にまとめて示す。

第 1 表

項 目	実施例			比較例 1
	1	2	3	
表面層の透明性	良好	良好	良好	やや悪い
ラッピング加工性	良好	良好	良好	低温時に白化あり
Vカット加工性	良好	良好	良好	低温時に白化あり

< 建装材の製造 >

得られた建装材の物性及び触感は、以下に示す要領で評価した。

(1) 耐摩耗性 (J I S K 7 2 0 5 に準拠)

テーパー摩耗試験により、塩化ビニル樹脂系床材 (比較例) を基準とし、次の判定基準に従い評価した。

△ : 摩耗量が塩化ビニル樹脂系床材の摩耗量と同等

○ : 摩耗量が塩化ビニル樹脂系床材の摩耗量より少なく、かつその
1 / 2 以上

◎：摩耗量が塩化ビニル樹脂系床材の摩耗量の 1 / 2 より少ない

(2) 耐熱性 (J I S K 7 2 0 6 に準拠)

ビカット軟化点より、次の判定基準に従い評価した。

△：ビカット軟化点が 1 0 0 °C 以下

○：ビカット軟化点が 1 0 0 °C より高く、1 5 0 °C 以下

(3) 耐候性 (J I S A 1 4 1 5 に準拠)

試験条件：WS 型装置を用い 5 0 0 時間後の外観状態を評価した。

△：ひび割れ，亀裂，変色あり

○：全く変化なし

(4) 触感

実際に手で触れた感触を、次の判定基準に従って評価した。

△：触って冷たい感触

○：触って温かみのある感触

製造例 1 表面層用樹脂の製造

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積約 6 リットルの攪拌機付きガラス製反応器を窒素ガスで充分に置換した後、これにエタノール約 2, 4 3 0 g、ヨウ素 2 0 g 及び金属マグネシウム 1 6 0 g を仕込み、攪拌しながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧下乾燥させることによりマグネシウム化合物を得た。

(2) 固体触媒成分 (a) の調製

窒素ガスで充分に置換した内容積 5 リットルのガラス製反応器に、上記 (1) で得られたマグネシウム化合物 (粉碎していないもの) 1 6 0 g，精製ヘプタン 8 0 0 ミリリットル，四塩化ケイ素 2 4 ミリリットル及びフタル酸ジエチル 2 3 ミリリットルを仕込み、系内を 8 0

℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン 770 ミリリットルを加えて 110℃で 2 時間反応させた後、固体成分を分離して 90℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 1,220 ミリリットルを加え、110℃で 2 時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分 (a) を得た。

(3) 気相重合

内容積 200 リットルの重合槽に、上記 (2) で得られた固体触媒成分 (a) 6.0 g/時間、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.2 モル/時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.007 モル/時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CHMDMS) 0.03 モル/時間、プロピレン 40 kg/時間で供給し、70℃, 28 kg/cm² G で重合を行った。ポリマーの生成量は 30 kg/時間であった。

この重合で得られたポリマーは、プロピレンホモポリマーであり、その極限粘度 $[\eta]$ (135℃, デカリン中) は、5.04 デシリットル/g であった。

また、上記ホモポリマーの沸騰 n-ヘプタン不溶成分量は 85.0 重量% であり、該沸騰 n-ヘプタン不溶成分の $[\eta]$ は 5.42 デシリットル/g、沸騰 n-ヘプタン可溶成分の $[\eta]$ は 2.07 デシリットル/g であった。

一方、該ホモポリマーの ¹³C-NMR スペクトルから算出したペンタッド分率 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ は 27.2% であり、DSC にて測定した融解ピーク温度 (T_m) は 161.7℃、融解エンタルピー (ΔH) は 75.5 J/g であった。また、プロピレンの頭-尾間の結合に関する逆転結合はみられなかった。得られたポリプロピレンのパウダーに、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパ

ーオキシ)ーヘキサンを混合し、さらに酸化防止剤、熱安定剤、塩素捕捉剤を添加した後、40 mm ϕ 押出機で押し出してペレットを得た。このもののメルトインデックス(MI)は、2.5 g/10分であった。

なお、上記ポリマーを過酸化物で分解して低分子量化したが、この低分子量化ポリマーにあっても、上述したペンダッド分率、融解ピーク温度及び融解エンタルピーに変化はなかった。

製造例2 軟質ポリプロピレン系樹脂の製造

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルの攪拌機付きガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換した後、これにエタノール約2,430 g、ヨウ素16 g及び金属マグネシウム160 gを仕込み、攪拌しながら加熱して、還流条件下で系内からの水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧下乾燥させることによりマグネシウム化合物を得た。

(2) 固体触媒成分(a)の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積5リットルのガラス製反応器に、上記(1)で得られたマグネシウム化合物(粉碎していないもの)160 g、精製ヘプタン800ミリリットル、四塩化ケイ素24ミリリットル及びフタル酸ジエチル23ミリリットルを仕込み、系内を80℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン770ミリリットルを加えて110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して90℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタ1,220ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分(a)を得た。

(3) 気相重合

内容積200リットルの重合槽に、上記(2)で得られた固体触媒

成分 (a) 6.0 g/時間、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.2 モル/時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.012 モル/時間、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.005 モル/時間、プロピレン 37 kg/時間で供給し、70℃、28 kg/cm² G で前段の重合を行った。ポリマーの生成量は 30 kg/時間であった。

この前段の重合で得られたポリマーを連続して後段の重合槽へ移送し、エチレンを 15 kg/時間及びプロピレンを 5 kg/時間で供給し、50℃、15 kg/cm² G で重合を行い、エチレン単位含有量 16.5 重量%、後段での反応比 40% のポリマーパウダーを得た。

前段の重合で得られたポリマーは、プロピレンホモポリマーであり、その極限粘度 $[\eta]$ (135℃, デカリン中) は、4.27 デシリットル/g であった。

また、上記ホモポリマーの沸騰 n-ヘプタン不溶成分量は 60.0 重量% であり、該沸騰 n-ヘプタン不溶成分の $[\eta]$ は 4.76 デシリットル/g、沸騰 n-ヘプタン可溶成分の $[\eta]$ は 2.65 デシリットル/g であった。

一方、該ホモポリマーの ¹³C-NMR スペクトルから算出したペンタッド分率 $rrrr / (1 - mmmm) \times 100$ は 34.5% であり、DSC にて測定した融解ピーク温度 (T_m) は 158℃、融解エンタルピー (ΔH) は 54 J/g であった。また、プロピレンの頭-尾間の結合に関する逆転結合はみられなかった。

次いで、二段重合で得られたポリマーについて説明する。このポリマーは、プロピレンホモポリマーとエチレン-プロピレンランダム共重合体との混合物からなる軟質プロピレン系樹脂である。

なお、該二段重合で得られたポリマーのトータルの極限粘度 $[\eta]$

は4.77デシリットル／gであった。得られたポリマーパウダーに、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキサンを混合し、さらに酸化防止剤、熱安定剤、塩素捕捉剤を添加した後、40mmφ押出機で押し出してペレットを得た。このペレットのメルトインデックス（MI）は2.0g／10分であった。

上記ポリマーを過酸化物で分解して低分子量化したが、この低分子量化ポリマーにあっても、上述したペンタッド分率、融解ピーク温度及び融解エンタルピーに変化はなかった。

また、このポリマーの引張弾性率は230MPaであった。

実施例4 石目調タイプの建装材

（1）表面層材の作製

製造例1で得られたプロピレンホモポリマーペレット90重量％とポリエチレンテレフタレートチップ10重量％からなる混合物をミキシングロールにて、ロール温度170℃で5分間混合した後、厚さ200μmのシートを成形した。

（2）裏打ち材の作製

製造例2で得られた軟質ポリプロピレン系樹脂20重量％，SBR〔旭化成工業（株）製，商品名：タフデン2003〕18重量％，SEBS〔旭化成工業（株）製，商品名：タフラックH-1051〕2重量％，水酸化アルミニウム〔昭和電工（株）製，商品名：ハイジライトH-21〕45重量％及び炭酸カルシウム15重量％からなる混合物をバンバリーミキサーにて、設定温度120℃で5分間混練したのち、ミキシングロールで厚みを調整し、厚さ3mmのシートを成形した。

（3）積層シートの作製

上記（1）及び（2）で得られたシートをプレス成形機にて、設定

温度 200℃で接着し、積層シートを作製し、石目調タイプの建装材を得た。

このものの物性及び触感を第2表に示す。

実施例5 スライススタイルタイプの建装材

(1) 表面層材の作製

製造例1で得られたプロピレンホモポリマーペレットを所定の型枠内に入れ、設定温度200℃にてプレス成形し、厚さ50mmの板状体を得たのち、これを切削し、厚さ200μmのシートを作製した。

(2) 裏打ち材の作製

実施例4-(2)と同様にして厚さ2mmのシートを成形した。

(3) 積層シートの作製

上記(1)及び(2)で得られたシートをプレス成形機にて、設定温度180℃で接着し、積層シートを作製して、スライススタイルタイプの建装材を得た。

このものの物性及び触感を第2表に示す。

実施例6 大理石調タイプの建装材

(1) 表面層材の作製

製造例1で得られたプロピレンホモポリマーペレット90重量%と顔料(有機系顔料及び無機系顔料の混合物)10重量%とをホッパーに入れ、設定温度220℃で射出成形し、厚さ1mmのシートを作製した。

(2) 裏打ち材の作製

実施例4-(2)と同様にして厚さ3mmのシートを成形した。

(3) 積層シートの作製

上記(1)及び(2)で得られたシートをプレス成形機にて、設定温度180℃で接着し、積層シートを作製して、大理石調タイプの建

装材を得た。

このものの物性及び触感を第2表に示す。

実施例7 バックプリントタイプの建装材

(1) 表面層材の作製

製造例1で得られたプロピレンホモポリマーペレットをキャスト成形し、厚さ200 μ mのシートを作製したのち、その片面に印刷を施し、意匠性を付与した。

(2) 裏打ち材の作製

実施例4-(2)と同様にして厚さ3mmのシートを成形した。

(3) 積層シートの作製

上記(1)及び(2)で得られたシートをプレス成形機にて、設定温度180℃で接着し、積層シートを作製して、バックプリントタイプの建装材を得た。

なお、(2)で得られたシートが(1)で得られたシートの印刷面に接するように接着させた。また、接着剤又はプライマーを用いた場合は、さらに容易に接着することが可能であった。

このものの物性及び触感を第2表に示す。

実施例8 バックプリントタイプの建装材

実施例7-(1)において、製造例1で得られたプロピレンホモポリマーペレットの代わりに、製造例1で得られたプロピレンホモポリマー90重量%と水素添加SBR〔日本合成ゴム(株)製、商品名：ダイナロン1320P〕10重量%との混合物を用いた以外は、実施例7と同様してバックプリントタイプの建装材を作製した。このものの物性及び触感を第2表に示す。

比較例2 塩化ビニル樹脂系床材

(1) 表面層材の作製

塩化ビニル樹脂（重合度 700）100 重量部に、可塑剤としてのジオクチルフタレート を 40 重量部の割合で配合し、ミキシングロールにて 170℃で混練したのち、厚さ 200 μ m のシートを成形した。このシートの片面に印刷を施し、意匠性を付与した。

（２）裏打ち材の作製

実施例 4 - （２）と同様にして厚さ 3 mm のシートを成形した。

（３）積層シートの作製

上記（１）及び（２）で得られたシートをプレス成形機にて、設定温度 180℃で接着し、積層シートを作製して、塩化ビニル樹脂系床材を得た。

なお、（２）で得られたシートが（１）で得られたシートの印刷面に接するように接着させた。

このものの物性及び触感を第 2 表に示す。

第 2 表

	耐摩耗性	耐熱性	耐候性	触 感
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
実施例 7	◎	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
比較例 2	△	△	△	△

なお、本発明の建装材における表面層で用いた製造例 1 のプロピレンホモポリマー（製造例 1 P P）は、凡用のポリプロピレンに対して、以下に示す優位性をもっている。比較は厚さ 100 μ m フィルムを作製して行った。また、汎用のポリプロピレンとして、プロピレン単独

重合体（ホモ P P），プロピレンブロック共重合体（ブロック P P）及びプロピレンランダム共重合体（ランダム P P）を用いた。

（１）ホモ P P に比較して柔軟性に優れる。

引張弾性率（M P a）：ホモ P P = 約 1 0 0 0

製造例 1 P P = 5 0 0

（２）ブロック P P に比較して透明性に優れる。

ヘーズ（％）：ブロック P P = 約 4 0

製造例 1 P P = 約 7

（３）ランダム P P に比較して耐熱性に優れる。

D S C による融点（℃）：ランダム P P = 約 1 2 0

産業上の利用可能性

本発明の化粧フィルム又はシートは、表面層の透明性、硬度が良好で、Vカット加工性、ラッピング加工性、真空成形性などに優れ、かつ焼却時に塩素ガスなどが発生しないので、廃棄の問題がないなど、商品価値の極めて高いものである。

また、本発明の化粧フィルム又はシートは上記の優れた特徴を有することから、例えば家具用部材、冷蔵庫やテレビなどのキャビネット、建築用内装材などに好適に用いられる。

また、本発明の建装材は、耐熱性、耐候性、耐摩擦性等に優れ、且つ塩化ビニル樹脂系建装材に匹敵する印刷性及び二次加工性（Vカット加工性、真空成型性）などを有する。また本発明の建装材は、ソフト感をもち、しかも環境に対して優しいなどの特徴を有しており、特に床材や壁装材などとして好適に用いられる。

請求の範囲

1. 表面層、接着剤層及び絵柄層からなる積層構造を有する化粧フィルム又はシートにおいて、表面層に、(A) (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が 15 ~ 60 %、(ロ) 示差走査熱量分析計 (DSC) にて測定した融解ピーク温度 (T_m) が 150 °C 以上及び (ハ) DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下であるプロピレンの単独重合体又は 4 重量% 以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂 100 ~ 60 重量% と、(B) 熱可塑性エラストマー共重合体 0 ~ 40 重量% との樹脂からなるフィルム又はシートを用いたことを特徴とする化粧フィルム又はシート。
2. (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が 15 ~ 50 % である請求項 1 記載の化粧フィルム又はシート。
3. (A) 成分のポリプロピレン系樹脂において、(ハ) の融解エンタルピー (ΔH) が 10 ~ 100 J/g である請求項 1 記載の化粧フィルム又はシート。
4. (B) 成分の熱可塑性エラストマー共重合体が、エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン系共重合エラストマー、エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィレンジエン系共重合エラストマー、スチレン-ジエン系共重合エラストマー及びスチレン-ジエン系共重合エラストマーの水素添加物の中から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載の化粧フィルム又はシート。
5. 絵柄層が、絵柄模様層と隠蔽層の二層構造からなるものである請

求項 1 記載の化粧フィルム又はシート。

6. 表面層, 接着剤層, 絵柄層, 接着剤層及び基材からなる積層構造を有する化粧フィルム又はシートにおいて、表面層又は表面層と基材に、(A) (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が 15 ~ 60 %、(ロ) 示差走査熱量分析計 (DSC) にて測定した融解ピーク温度 (T_m) が 150 °C 以上及び (ハ) DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下であるプロピレンの単独重合体又は 4 重量 % 以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂 100 ~ 60 重量 % と、(B) 熱可塑性エラストマー共重合体 0 ~ 40 重量 % との樹脂からなるフィルム又はシートを用いたことを特徴とする化粧フィルム又はシート。

7. (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $r r r r / (1 - m m m m) \times 100$ が 15 ~ 50 % である請求項 6 記載の化粧フィルム又はシート。

8. (A) 成分のポリプロピレン系樹脂において、(ハ) の融解エンタルピー (ΔH) が 10 ~ 100 J/g である請求項 6 記載の化粧フィルム又はシート。

9. (B) 成分の熱可塑性エラストマー共重合体が、エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン系共重合エラストマー, エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン-ジエン系共重合エラストマー, スチレン-ジエン系共重合エラストマー及びスチレン-ジエン系共重合エラストマーの水素添加物の中から選ばれた少なくとも一種である請求項 6 記載の化粧フィルム又はシート。

10. 絵柄層が、絵柄模様層と隠蔽層の二層構造からなるものである

請求項 6 記載の化粧フィルム又はシート。

1 1. 請求項 1 記載の化粧フィルム又はシートを、木質基材、金属基材、無機質基材又は樹脂系基材に接着してなる化粧材料。

1 2. 請求項 6 記載の化粧フィルム又はシートを、木質基材、金属基材、無機質基材又は樹脂系基材に接着してなる化粧材料。

1 3. (A') (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $rrrr / (1 - mmmm) \times 100$ が 15 ~ 60 %、(ロ) 示差走査熱量分析計 (DSC) にて測定した融解ピーク温度 (T_m) が 150 °C 以上及び (ハ) DSC にて測定した融解エンタルピー (ΔH) が 100 J/g 以下であるプロピレンの単独重合体又は 4 重量 % 以下の他のオレフィン単位を含有するプロピレン系共重合体あるいはその両方からなるポリプロピレン系樹脂 100 ~ 60 重量 % と、(B) 熱可塑性エラストマー共重合体 0 ~ 40 重量 % との樹脂からなる表面層を有することを特徴とする建装材。

1 4. (イ) 同位体炭素核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルによるペンタッド分率において、 $rrrr / (1 - mmmm) \times 100$ が 20 ~ 60 % である請求項 1 3 記載の建装材。

1 5. (A') 成分のポリプロピレン系樹脂において、(ハ) の融解エンタルピー (ΔH) が 10 ~ 100 J/g である請求項 1 3 記載の建装材。

1 6. (B) 成分の熱可塑性エラストマー共重合体が、エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン系共重合エラストマー、エチレン-炭素数 3 以上の α -オレフィン-ジエン系共重合エラストマー、スチレン-ジエン系共重合エラストマー及びスチレン-ジエン系共重合エラストマーの水素添加物の中から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 3 記載の建装材。

17. 表面層が、少なくとも一方の面に印刷を施してなるシート、合成樹脂及びゴムの少なくとも一種のチップを含有するシート又は着色剤を含有するシートである請求項13記載の建装材。

18. 表面層の裏面に裏打ち材が積層された構造を有する請求項13記載の建装材。

19. 表面層と裏打ち材との間に接着剤層を有する請求項18記載の建装材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B32B27/32, C08L23/10, E04F13/00

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. Cl⁶ B32B27/32, C08L23/10, C08F10/06, E04F13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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, 8-1881, A (Toppan Printing Co., Ltd.), January 9, 1996 (09. 01. 96) (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 6-198831, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), July 19, 1994 (19. 07. 94) (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 59-122506, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), July 16, 1984 (16. 07. 84) & EP, 114391, B	1 - 19

☐ 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

May 20, 1997 (20. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 27, 1997 (27. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B 3 2 B 2 7 / 3 2, C 0 8 L 2 3 / 1 0, E 0 4 F 1 3 / 0 0

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.⁶ B 3 2 B 2 7 / 3 2, C 0 8 L 2 3 / 1 0, C 0 8 F 1 0 / 0 6, E 0 4 F 1 3 / 0 0

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

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

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	J P, 8-1881, A (凸版印刷株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96) ファミリーなし	1-19
Y	J P, 6-198831, A (大日本印刷株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) ファミリーなし	1-19
Y	J P, 59-122506, A (住友化学工業株式会社) 16. 7月. 1984 (16. 07. 84) & EP, 114391, B	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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」先行文献ではあるが、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 20. 05. 97

国際調査報告の発送日

27.05.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

印

4 F

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430