

(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  
2024年2月15日(15.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/034555 A1

(51) 国際特許分類:  
*C08L 33/02* (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)  
*B32B 27/00* (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01) *E04F 15/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/028700

(22) 国際出願日: 2023年8月7日(07.08.2023)

(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 2022-128424 2022年8月10日(10.08.2022) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 根津 義昭 (NETSU, Yoshiaki); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 風間 圭佑 (KAZAMA, Keisuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 和田 雅貴 (WADA, Masataka); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田向 淳一 (TAMUKI, Junichi); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 中島 智美 (NAKAJIMA, Tomomi); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府

大阪府中央区道修町1-7-1 北浜  
コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR DECORATIVE SHEET, AND DECORATIVE SHEET AND DECORATIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 化粧シート用樹脂組成物、化粧シート及び化粧材

(57) Abstract: The present invention provides a resin composition for decorative sheet, that can produce a decorative sheet that exhibits an excellent scratching resistance, an excellent moist heat resistance, a suppression of whitening, and an excellent inhibition of flame spreading; the present invention also provides a decorative sheet that uses this resin composition. The present invention provides a resin composition for decorative sheet, that is characterized by comprising a (meth)acrylic acid-type copolymer and a metal phosphinate-type compound.

(57) 要約: 本発明は、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れた化粧シートを製造することができる化粧シート用樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物を用いた化粧シートを提供する。本発明は、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有することを特徴とする化粧シート用樹脂組成物を提供する。



WO 2024/034555 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：化粧シート用樹脂組成物、化粧シート及び化粧材 技術分野

[0001] 本発明は、化粧シート用樹脂組成物、化粧シート及び化粧材に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来、様々な物品の表面には、意匠性を付与するために化粧シートが積層されている。例えば、建築物の床面、テーブルトップ、カウンター等に用いられる化粧材として、基材上に化粧シートが積層されて用いられている。

[0003] このような化粧シートでは、耐引き掻き性向上のため、アイオノマー樹脂を用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] 上述の化粧シートも優れた化粧シートであり、化粧シートとして問題なく使用できるが、いわゆる耐湿熱性については更に向上する余地がある。すなわち、アイオノマー樹脂は融点が低いため、100℃程度の沸騰水等の熱源に接すると、アイオノマー樹脂を用いて形成された化粧シートの表面の艶が変化してしまうことがある。そのため、化粧シートとして使用する際に使用部位が限定されることとなるため、耐湿熱性が要求される。

[0005] 耐湿熱性を向上させる方法としては、アイオノマー樹脂の電子線照射による架橋、他の樹脂とのポリマーブレンド、多層成膜、無機系フィラーの添加等が挙げられる。しかしながら、ポリマーブレンド、多層成膜は、アイオノマー樹脂と用いる樹脂との相溶性により剥離（デラミ）、白化を生じて外観が劣り、耐引き掻き性が劣るという問題があり、折り曲げ白化、伸び白化等の加工時の白化を生じるという問題がある。

[0006] また、上述の化粧シートを基材上に積層して製造した化粧材は、建築物の表面に積層される場合、火災の際に火が燃え広がり難いことが避難時間を確保する上で重要な性能である。そのため、化粧シートには、火災の際に燃えている化粧シートの面積の拡大が抑制され、火が燃え広がり難いとの特性が要求される。

[0007] 化粧シートに火が燃え広がり難いとの特性を付与するためには難燃剤が有用である。しかしながら、化粧シートが難燃剤を含有する場合、化粧シートに用いる樹脂と難燃剤との相溶性が低いことにより剥離（デラミ）、白化を生じて外観が劣り、耐引き掻き性が劣るという問題があり、折り曲げ白化、伸び白化等の加工時の白化を生じるという問題がある。化粧シートにこれらの特性と、火が燃え広がり難いとの特性とを両立させることは困難である。

[0008] 従って、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れた化粧シートを形成することができる化粧シート用樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物を用いた化粧シートの開発が望まれている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2020-50724号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れた化粧シートを製造することができる化粧シート用樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れた化粧シート及び化粧材を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、（メタ）アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する化粧シート用樹脂組成物を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、下記の化粧シート用樹脂組成物、化粧シート、及び化粧材に関する。

1. (メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有することを特徴とする化粧シート用樹脂組成物。
2. 前記(メタ)アクリル酸系共重合体は、エチレンー(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、アイオノマーからなる群より選択される少なくとも1種である、項1に記載の化粧シート用樹脂組成物。
3. 前記ホスフィン酸金属塩系化合物は、ホスフィン酸アルミニウム系化合物である、項1又は2に記載の化粧シート用樹脂組成物。
4. 前記ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量は、前記(メタ)アクリル酸系共重合体を100質量部として、5質量部以上20質量部以下である、項1～3のいずれかに記載の化粧シート用樹脂組成物。
5. 基材シート及び／又は透明性樹脂層を有し、前記基材シート及び前記透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層は、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する化粧シート用樹脂組成物からなることを特徴とする化粧シート。
6. 前記(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、前記ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する層中の前記ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量は、前記(メタ)アクリル酸系共重合体を100質量部として、5質量部以上20質量部以下である、項5に記載の化粧シート。
7. 前記透明性樹脂層の厚みは60 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下である、項5又は6に記載の化粧シート。
8. 最表面に表面保護層を有し、前記表面保護層側に凹凸形状を有する、項5～7のいずれかに記載の化粧シート。
9. 前記表面保護層の厚みは4 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下である、項8に記載の化粧シート。
10. 前記表面保護層は、電離放射線硬化型樹脂及び熱硬化型樹脂を含有する、項8又は9に記載の化粧シート。
11. 前記表面保護層は、電離放射線硬化型樹脂層である、項8又は9に記載の化粧シート。

12. 被着体上に、項5～11のいずれかに記載の化粧シートを有する化粧材。

## 発明の効果

[0013] 本発明の化粧シート用樹脂組成物は、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れた化粧シートを製造することができる。また、本発明の化粧シート及び化粧材は、上記化粧シート用樹脂組成物を用いて製造されるので、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れている。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の化粧シートの層構成の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の化粧シートの層構成の一例を示す模式図である。

[図3]本発明の化粧シートの層構成の一例を示す模式図である。

[図4]火の燃え広がり難さの試験方法を示す模式図である。

[図5]火の燃え広がり難さの試験方法を示す模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の化粧シート用樹脂組成物、化粧シート、及び化粧材について詳細に説明する。なお、本発明の化粧シートは、化粧シートの基材と積層される側とは反対側の面がいわゆる「おもて面」であり、床等に施工された際に視認される面である。よって、本明細書では、化粧シートの基材と積層される側とは反対側の面の方向を「上」と称し、その反対側、すなわち基材と積層される側の面の方向を「裏」又は「下」と称する。同様に、本明細書では、化粧材の化粧シート側の面の方向を「上」と称し、その反対側、すなわち基材側の面の方向を「裏」又は「下」と称する。

[0016] また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とはアクリル酸及びメタクリル酸を示し、本発明において(メタ)アクリル酸系共重合体は、アクリル酸系共重合体及び／又はメタクリル酸系共重合体を示す。

### [0017] 1. 化粧シート用樹脂組成物

本発明の化粧シート用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」とも示す。

)は、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有することを特徴とする。上記特徴を有する本発明の樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有するので、(メタ)アクリル酸系共重合体と、ホスフィン酸金属塩系化合物とが架橋したような状態となる疑似架橋反応を生じる。このため、本発明の化粧シート用樹脂組成物を用いて化粧シートの透明性樹脂層等の層を形成すると、化粧シートの耐引き掻き性、耐湿熱性が向上し、白化が抑制される。また、上記疑似架橋反応によりホスフィン酸金属塩系化合物が(メタ)アクリル酸系共重合体に取り込まれて粒子として視認され難くなり、加工時の白化が抑制される。更に、本発明の樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有することにより、耐燃焼性に優れており、火の燃え広がり難さに優れた化粧シートを製造することができる。

[0018] ((メタ)アクリル酸系共重合体)

(メタ)アクリル酸系共重合体としては、アクリル酸構造単位を有していれば特に限定されず、エチレンー(メタ)アクリル酸系共重合体、アイオノマー等が挙げられる。

[0019] (メタ)アクリル酸系共重合体としては、より具体的には、エチレンーアクリル酸共重合体(EAA)、エチレンーメタクリル酸共重合体(EMAA)等のエチレンー(メタ)アクリル酸系共重合体；エチレンーアクリル酸共重合体のアイオノマー、エチレンーメタクリル酸共重合体のアイオノマー等のアイオノマー等を用いることができる。

[0020] 上記(メタ)アクリル酸系共重合体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0021] 本発明の化粧シート用樹脂組成物中の(メタ)アクリル酸系共重合体の含有量は、化粧シート用樹脂組成物を100質量%として、83質量%以上が好ましく、89質量%以上がより好ましく、91質量%以上が更に好ましい。また、樹脂組成物中の(メタ)アクリル酸系共重合体の含有量は、樹脂組

成物を100質量%として、95質量%以下が好ましく、94質量%以下がより好ましく、93質量%以下が更に好ましい。(メタ)アクリル酸系共重合体の含有量の下限が上記範囲であることにより、樹脂組成物を用いて形成した化粧シートの耐引き掻き性がより向上する。また、(メタ)アクリル酸系共重合体の含有量の上限が上記範囲であることにより、樹脂組成物を用いて形成した化粧シートの耐湿熱性、耐白化性、及び火の燃え広がり難さがより向上する。

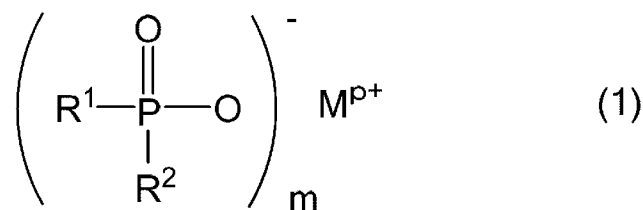
[0022] (ホスフィン酸金属塩系化合物)

ホスフィン酸金属塩系化合物としては、分子中にホスフィン酸金属塩構造を有していれば特に限定されない。このようなホスフィン酸金属塩系化合物は、後述する(メタ)アクリル酸系共重合体と疑似架橋を形成することができ、且つ、難燃性を示すことができる。このため、ホスフィン酸金属塩系化合物としては、ホスフィン酸金属塩系難燃剤として用いられているものを用いることができる。

[0023] ホスフィン酸金属塩系化合物としては、ホスフィン酸金属塩及び/又はジホスフィン酸金属塩(以下、「ホスフィン酸金属塩」とも示す。)が挙げられる。

[0024] ホスフィン酸金属塩としては、例えば、下記一般式(1)：

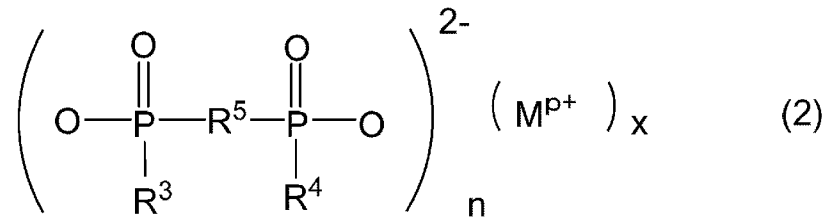
[化1]



で表される化合物が挙げられる。

[0025] ジホスフィン酸金属塩としては、例えば、下記一般式(2)：

[化2]

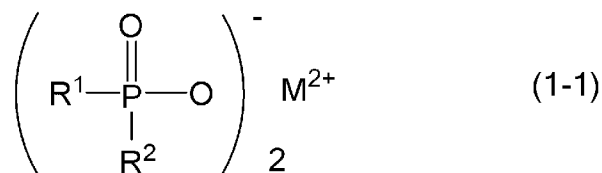


で表される化合物が挙げられる。

[0026] 一般式(1)及び(2)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、及び炭素数7～20のアリールアルキル基からなる群から選択される。 $\text{R}^5$ は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、炭素数7～20のアルキルアリーレン基、及び炭素数7～20のアリールアルキレン基からなる群から選択される。 $\text{M}$ は金属であり、好ましくはカルシウム(イオン)、マグネシウム(イオン)、アルミニウム(イオン)及び亜鉛(イオン)からなる群から選択される少なくとも1種の金属である。また、 $p$ は2又は3であり、 $m$ は2又は3であり、 $n$ は1又は3であり、 $x$ は1又は2である。

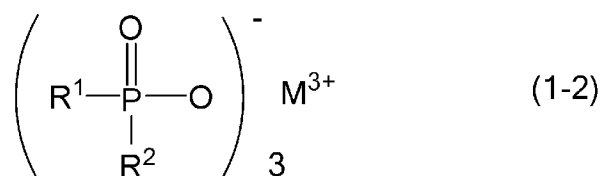
[0027] 例えば上記一般式(1)において、 $p$ が2であり $m$ が2の場合、ホスフィン酸金属塩は、下記一般式(1-1)で表わされる化合物が挙げられる。

[0028] [化3]



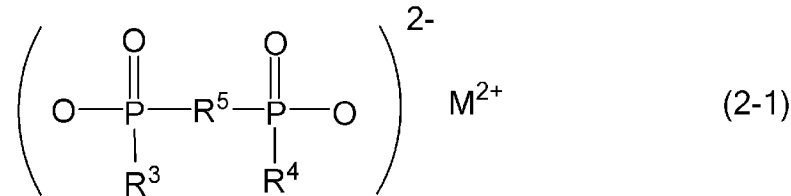
[0029] また、例えば上記一般式(1)において、 $p$ が3であり $m$ が3の場合、ホスフィン酸金属塩は、下記一般式(1-2)で表わされる化合物が挙げられる。

[0030] [化4]



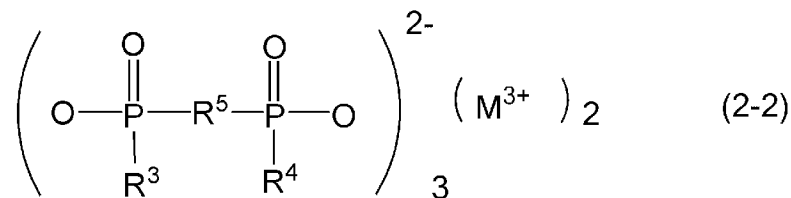
[0031] また、例えば上記一般式（2）において、pが2、nが1、xが1の場合、ジホスフィン酸金属塩は、下記一般式（2-1）で表わされる化合物が挙げられる。

[0032] [化5]



[0033] また、例えば上記一般式（2）において、pが3、nが3、xが2の場合、ジホスフィン酸金属塩は、下記一般式（2-2）で表わされる化合物が挙げられる。

[0034] [化6]



[0035] 上記のアルキル基としては、直鎖又は分岐状飽和脂肪族基が挙げられる。上記のアリール基としては、無置換又は種々の置換基で置換された炭素数6～20の芳香族基を挙げることができる。かかる具体例として、フェニル基、ベンジル基、o-トルイル基、2,3-キシリル基等が挙げられる。

[0036] 上記のホスフィン酸金属塩としては、欧州特許出願公開第699708号公報や特開平8-73720号公報等に記載されているように、ホスフィン酸と金属炭酸塩、金属水酸化物又は金属酸化物などの金属成分とを用いて、水溶液中で製造することができる。これらは、本質的にモノマー性化合物であるが、反応条件に依存して、環境によっては縮合度が1～3のポリマー性ホスフィン酸金属塩も含まれる。

[0037] ホスフィン酸金属塩を形成するホスフィン酸及びジホスフィン酸としては特に制限されず、例えば、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-n-プロピルホスフィン酸、メタンジ（

メチルホスフィン酸)、ベンゼン-1, 4-ジ (メチルホスフィン酸)、メチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸等が挙げられる。

[0038] ホスフィン酸金属塩を形成する金属成分としては特に限定されず、例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオン等が挙げられる。これらの中でも、アルミニウムイオンが好ましく、すなわち、ホスフィン酸金属塩系化合物は、ホスフィン酸アルミニウム系化合物であることが好ましい。

[0039] ホスフィン酸金属塩としては特に限定されず、例えば、ジメチルホスフィン酸カルシウム、ジメチルホスフィン酸マグネシウム、ホスフィン酸アルミニウム、ジメチルホスフィン酸アルミニウム、ホスフィン酸亜鉛、ジメチルホスフィン酸亜鉛、エチルメチルホスフィン酸カルシウム、エチルメチルホスフィン酸マグネシウム、エチルメチルホスフィン酸アルミニウム、エチルメチルホスフィン酸亜鉛、ジエチルホスフィン酸カルシウム、ジエチルホスフィン酸マグネシウム、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸亜鉛、メチル-n-プロピルホスフィン酸カルシウム、メチル-n-プロピルホスフィン酸マグネシウム、メチル-n-プロピルホスフィン酸アルミニウム、メチル-n-プロピルホスフィン酸亜鉛、メチレンビス (メチルホスフィン酸) カルシウム、メチレンビス (メチルホスフィン酸) マグネシウム、メチレンビス (メチルホスフィン酸) アルミニウム、メチレンビス (メチルホスフィン酸) 亜鉛、フェニレン-1, 4-ビス (メチルホスフィン酸) カルシウム、フェニレン-1, 4-ビス (メチルホスフィン酸) マグネシウム、フェニレン-1, 4-ビス (メチルホスフィン酸) アルミニウム、フェニレン-1, 4-ビス (メチルホスフィン酸) 亜鉛、メチルフェニルホスフィン酸カルシウム、メチルフェニルホスフィン酸マグネシウム、メチルフェニルホスフィン酸アルミニウム、メチルフェニルホスフィン酸亜鉛、ジフェニルホスフィン酸カルシウム、ジフェニルホスフィン酸マグネシウム、ジフェニルホスフィン酸アルミニウム、及びジフェニルホスフィン酸亜鉛が挙げられる。これらの中でも、難燃性により一層優れる点で、ホスフィ

ン酸アルミニウム、及び、ホスフィン酸亜鉛が好ましく、ホスフィン酸アルミニウムがより好ましい。

[0040] 上記ホスフィン酸金属塩系化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0041] 樹脂組成物中のホスフィン酸金属塩系化合物の含有量は、(メタ)アクリル酸系共重合体を100質量部として5質量部以上20質量部以下が好ましく、7質量部以上12質量部以下がより好ましく、8質量部以上11質量部以下が更に好ましい。ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量の下限が上記範囲であることにより、樹脂組成物を用いて形成した化粧シートの耐湿熱性、耐白化性、及び火の燃え広がり難さがより向上する。また、ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量の上限が上記範囲であることにより、樹脂組成物を用いて形成した化粧シートの透明性がより向上する。

[0042] (他の添加剤)

本発明の樹脂組成物は、上述の(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物の他に、後述するように本発明の樹脂組成物を用いて形成する化粧シートの層構成に応じて、着色剤、充填剤、艶消し剤、発泡剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、ラジカル捕捉剤、軟質成分(例えば、ゴム)等の他の添加剤を含んでいてもよい。

[0043] 2. 化粧シート

本発明の化粧シートは、基材シート及び/又は透明性樹脂層を有し、前記基材シート及び前記透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層は、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する化粧シート用樹脂組成物からなることを特徴とする。上記特徴を有する本発明の化粧シートは、基材シート及び透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層が(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する上述の本発明の化粧シート用樹脂組成物からなるので、当該層において(メタ)アクリル酸系共重合体と、ホスフィン酸金属塩系化合物とが架橋したような状態となる疑似架橋反応を生じる。この

ため、本発明の化粧シートは、上述の本発明の化粧シート用樹脂組成物を用いて形成された透明性樹脂層等の層を有することにより、耐引き掻き性、耐湿熱性が向上しており、白化が抑制されている。また、上記疑似架橋反応によりホスフィン酸金属塩系化合物が（メタ）アクリル酸系共重合体に取り込まれて粒子として視認され難くなり、加工時の白化が抑制される。更に、本発明の化粧シートは、上述の本発明の化粧シート用樹脂組成物を用いて形成された、基材シート及び／又は透明性樹脂層を有するので、耐燃焼性に優れており、火の燃え広がり難さに優れている。

[0044] 本発明の化粧シートは、基材シート及び／又は透明性樹脂層を有していれば層構成については限定されない。本発明の化粧シートの層構成の一例としては、例えば、図1に示すように、裏面プライマー層11、基材シート12、絵柄模様層13、透明性樹脂層14、プライマー層15及び表面保護層16をこの順に有する層構成であってもよい（基材シート及び透明性樹脂層を有する層構成）。また、本発明の化粧シートは、図2に示すように、絵柄模様層13（ベタインキ層131及び柄インキ層132）、透明性樹脂層14、プライマー層15及び表面保護層16をこの順に有する層構成であってもよい（基材シートを有しない層構成）。更に、本発明の化粧シートは、図3に示すように、裏面プライマー層11、基材シート12、プライマー層15及び表面保護層16をこの順に有する層構成であってもよい（透明性樹脂層を有しない層構成）。

[0045] 本発明の化粧シートにおいて、基材シート及び透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層は、（メタ）アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する化粧シート用樹脂組成物（上述の本発明の化粧シート用樹脂組成物）からなる。すなわち、本発明の化粧シートの層構成が図1に示す層構成である場合、透明性樹脂層及び基材シートの両方が本発明の樹脂組成物により形成されていてもよく、透明性樹脂層のみが本発明の樹脂組成物により形成されていてもよく、基材シートのみが本発明の樹脂組成物により形成されていてもよい。本発明の化粧シートの層構成が図

1 に示す層構成である場合、火の燃え広がり難さがより向上し、経済性に優れる観点から、透明性樹脂層のみが本発明の樹脂組成物により形成されていることが好ましい。

[0046] また、本発明の化粧シートの層構成が図 2 に示す層構成である場合、透明性樹脂層が本発明の樹脂組成物により形成されている層となる。更に、本発明の化粧シートの層構成が図 3 に示す層構成である場合、基材シートが本発明の樹脂組成物により形成されている層となる。

[0047] 本発明の化粧シートにおいて、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する層中の前記ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量は、(メタ)アクリル酸系共重合体を 100 質量部として 5 質量部以上 20 質量部以下が好ましく、7 質量部以上 12 質量部以下がより好ましく、8 質量部以上 11 質量部以下が更に好ましい。ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量の下限が上記範囲であることにより、化粧シートの耐湿熱性、耐白化性、及び火の燃え広がり難さがより向上する。また、ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量の上限が上記範囲であることにより、化粧シートの透明性がより向上する。

[0048] 以下、上述の図 1 の層構成の化粧シートを代表例として、本発明の化粧シートを構成する各層について具体的に説明する。

[0049] (透明性樹脂層)

透明性樹脂層は、本発明の化粧シートが図 2 に示すように基材シートを有しない層構成である場合、(メタ)アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する化粧シート用樹脂組成物からなる層である。化粧シート用樹脂組成物としては、上述の本発明の樹脂組成物を用いることができる。

[0050] また、本発明の化粧シートが図 1 に示すように基材シート及び透明性樹脂層を有する層構成である場合、透明性樹脂層は、本発明の樹脂組成物により形成されている層であってもよいし、基材シートが本発明の樹脂組成物により形成されていれば、透明性樹脂層は、本発明の樹脂組成物以外の他の樹脂

組成物により形成されていてもよい。

- [0051] 上記他の樹脂組成物により形成される透明性樹脂層としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有する透明性樹脂層が挙げられる。
- [0052] ポリオレフィン系樹脂としては、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂が好ましく、樹脂シートの曲げ白化がより一層抑制される点で、オレフィン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。
- [0053] ポリオレフィン系樹脂としては、より具体的にはポリエチレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、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が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレンが好ましい。
- [0054] ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル系熱可塑性樹脂を用いることができ、ポリエチレンテレフタレート、耐熱性の高いポリアルキレンテレフタレート〔例えば、エチレングリコールの一部を1,4-シクロヘキサジメタノールやジエチレングリコール等で置換したポリエチレンテレフタレートである、いわゆる商品名PET-G(イーストマンケミカルカンパニー製)〕、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の高いポリアルキレンテレフタレートが好ましい。
- [0055] 透明性樹脂層は、透明性を有する限り、着色されていてもよい。この場合は、熱可塑性樹脂に着色剤を添加すればよい。着色剤としては、絵柄模様層で用いる顔料又は染料が使用できる。
- [0056] 透明性樹脂層は、充填剤、艶消し剤、発泡剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、ラジカル捕捉剤、軟質成分(例えば、ゴム)等の各種の添加剤を含んでいてもよい。
- [0057] 充填剤は、透明性樹脂層の透明性を損なわなければ特に限定されず、例え

ば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー等の無機フィラーが挙げられる。

[0058] 充填剤は、透明性樹脂層に限定されず、透明性樹脂層及び／又は基材シートに含有されていてもよい。

[0059] 透明性樹脂層は、更に、表面に極性基を有する無機フィラーを含有することが好ましい。ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する透明性樹脂層が、表面に極性基を有する無機フィラーを含有することにより、樹脂シートの難燃性、及び、火の燃え広がり難さがより一層向上する。これは、ホスフィン酸金属塩系化合物の極性部が極性基を有する無機フィラーの表面の極性基に引き付けられ、表面にホスフィン酸金属塩系化合物が存在することにより、分散性が向上するためであると考えられる。表面に極性基を有する無機フィラーとしては、親水性無機フィラーを用いることができ、例えば、表面にシラノール基等の水酸基を有する無機フィラーが挙げられ、より具体的には、親水性シリカを用いることができる。

[0060] 充填剤として用いられるシリカは、天然品、合成品のいずれであってもよく、結晶性、非晶質性のいずれであってもよい。また、合成非晶質シリカは、湿式法、乾式法のいずれの方法により調製されたものであってもよい。湿式法により調製される合成湿式法シリカを調製する方法としては特に限定されず、沈降法、ゲル法等が挙げられる。乾式法により調製される合成乾式法シリカを調製する方法としては特に限定されず、燃焼法、アーク法等が挙げられる。シリカは、化粧シートの鮮鋭性がより一層向上する点から平均粒子径の小さいシリカが好ましく、燃焼法により得られるフュームドシリカ、親水性フュームドシリカがより好ましい。

[0061] 親水性フュームドシリカ等の充填剤のBET比表面積は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。充填剤のBET比表面積の下限が上記範囲であることにより、平均粒子径が小さく、親水性フュームドシリカの場合はシラノール量が増加するため、充填剤を添加することによる透明性樹脂層の透明性の低下がより一

層抑制され、且つ、ホスフィン酸金属塩系化合物の分散性がより一層向上し、樹脂シートの鮮鋭性及び難燃性がより一層向上する。また、充填剤のBET比表面積の下限が上記範囲であることにより、化粧シートの難燃性が向上し、ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量を減少させることが可能となる。

[0062] 本明細書において、BET比表面積は、DIN66131に準拠した測定方法により、窒素吸着法により測定されるBET比表面積である。

[0063] 充填剤として用いられる親水性フェームドシリカは、市販品を使用することができる。このような市販品としては、例えば、日本アエロジル社製 AEROSIL 50、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380等が挙げられる。

[0064] 透明性樹脂層がホスフィン酸金属塩系化合物及び充填剤を含有する場合、透明性樹脂層中の充填剤の含有量は、透明性樹脂層中のホスフィン酸金属塩系化合物の含有量を100質量部として、50質量部以上が好ましく、100質量部以上がより好ましく、200質量部以上が更に好ましい。透明性樹脂層中の充填剤の含有量の下限が上記範囲であることにより、化粧シートの鮮鋭性がより一層向上する。また、透明性樹脂層中の充填剤の含有量は、透明性樹脂層中の樹脂成分を100質量部として、25質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下が更に好ましい。

[0065] 透明性樹脂層の厚みは、60 $\mu$ m以上が好ましく、80 $\mu$ m以上がより好ましい。また、透明性樹脂層の厚みは、300 $\mu$ m以下が好ましく、200 $\mu$ m以下がより好ましい。透明性樹脂層の厚みの下限が上記範囲であることにより、化粧シートの耐傷性及び耐摩耗性がより一層向上する。また、透明性樹脂層の厚みの上限が上記範囲であることにより、化粧シートの火の燃え広がり難さがより一層向上する。

[0066] 透明性樹脂層の表面には、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、電離放射線処理、重クロム酸処理等の表面処理を施してもよい。表面処理は、各処理の常法に従って行えばよい。

[0067] (プライマー層)

透明性樹脂層の表面には、プライマー層（表面保護層の形成を容易とするためのプライマー層）が形成されていてもよい。

[0068] プライマー層は、公知のプライマー剤を透明性樹脂層に塗布することにより形成できる。プライマー剤としては、例えば、アクリル変性ウレタン樹脂等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。

[0069] プライマー層の厚みは特に限定されないが、通常0.1～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～5 $\mu\text{m}$ 程度である。

[0070] （基材シート）

基材シートは、本発明の化粧シートが図3に示すように透明性樹脂層を有しない層構成である場合、（メタ）アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する化粧シート用樹脂組成物からなる層である。化粧シート用樹脂組成物としては、上述の本発明の樹脂組成物を用いることができる。

[0071] また、本発明の化粧シートが図1に示すように基材シート及び透明性樹脂層を有する層構成である場合、基材シートは、本発明の樹脂組成物により形成されている層であってもよいし、透明性樹脂層が本発明の樹脂組成物により形成されていれば、基材シートは、本発明の樹脂組成物以外の他の樹脂組成物により形成されていてもよい。

[0072] 上記他の樹脂組成物により形成される基材シートとしては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有する基材シートが挙げられる。

[0073] ポリオレフィン系樹脂としては、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂が好ましく、樹脂シートの曲げ白化がより一層抑制される点で、オレフィン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。

[0074] ポリオレフィン系樹脂としては、より具体的にはポリエチレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレ

ン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、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が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレンが好ましい。

[0075] ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル系熱可塑性樹脂を用いることができ、ポリエチレンテレフタレート、耐熱性の高いポリアルキレンテレフタレート〔例えば、エチレングリコールの一部を1，4-シクロヘキサジメタノールやジエチレングリコール等で置換したポリエチレンテレフタレートである、いわゆる商品名PET-G（イーストマンケミカルカンパニー製）〕、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の高いポリアルキレンテレフタレートが好ましい。

[0076] 本発明の化粧シートにおいて、基材シートは水酸化マグネシウムを含有していてもよい。基材シートが水酸化マグネシウムを含有することにより、化粧シートの難燃性及び火の燃え広がり難さがより向上する。

[0077] 水酸化マグネシウムとしては特に限定されず、粒子状のものを用いることができる。水酸化マグネシウムの粒子の形状は特に限定されず、球状、フレーク状、針状等であってもよく、球状のものを好適に用いることができる。

[0078] 水酸化マグネシウムは、基材シートに含まれる樹脂との親和性がより一層向上する点で、脂肪酸、シランカップリング剤等で表面処理されていてもよい。これらの中でも、脂肪酸で表面処理されたものが好ましい。

[0079] 水酸化マグネシウムとしては、市販品を用いることができる。水酸化マグネシウムの市販品としては、例えば、マグシーズN、マグシーズS、マグシーズEP、マグシーズW等（神島化学工業株式会社製）、ECOMAG等（タテホ化学工業株式会社製）、キスマ5、キスマ8等（協和化学工業株式会社製）を用いることができ、これらの中でもマグシーズN（マグシーズN-6）（商品名、神島化学工業株式会社製）を好適に用いることができる。

[0080] 水酸化マグネシウムの平均粒子径は、0.1～5 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1～1 $\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒子径の下限が上記範囲であることにより、

基材シートへの分散性が向上し、難燃性がより一層向上する。下限よりも小さい場合は樹脂との混練時に混練トルクが上昇し凝集しやすくなり分散性が低下するおそれがある。また、平均粒子径の上限が上記範囲であることにより、樹脂シートの表面性が向上し、樹脂シート表面に形成する印刷絵柄等の意匠品質がより一層向上する。上限を超える場合は粒子及び粒子起因の凝集物がシート表面に生じやすくなり意匠品質が低下し易くなるおそれがある。

[0081] 基材シート中の水酸化マグネシウムの含有量は、基材シートを100質量%として10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。また、基材シート中の水酸化マグネシウムの含有量は、基材シートを100質量%として50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。水酸化マグネシウムの含有量の下限が上記範囲であることにより、化粧シートの難燃性がより一層向上する。また、マグネシウムの含有量の上限が上記範囲であることにより、化粧シートの成膜時の安定性（厚み、巾等）が確保できる。

[0082] 基材シートの厚みは、20～300 $\mu\text{m}$ が好ましく、40～200 $\mu\text{m}$ がより好ましい。基材シートは、必要に応じて着色されていてもよい。また、表面にコロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理等の表面処理が施されていてもよいし、隣接する層との密着性を高めるための下地塗料であるプライマーが塗布されていてもよい。

[0083] （裏面プライマー層）

基材シートの裏面には、必要に応じて、裏面プライマー層を設けても良い。例えば、基材シートと被着体とを接着して、床用化粧材等の化粧材を作製する際に有利である。

[0084] 裏面プライマー層は、公知のプライマー剤を基材シートの裏面に塗布することにより形成できる。プライマー剤としては、例えば、アクリル変性ウレタン樹脂（アクリルウレタン系樹脂）等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、ウレタン-セルロース系樹脂（例えば、ウレタンと硝化綿の混合物にヘキサメチレンジイソシアネートを添加してなる樹脂）からなるプライマー剤

、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。プライマーには、必要に応じて、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー等の充填剤、水酸化マグネシウム等の難燃剤、酸化防止剤、滑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などが挙げられる。添加剤の配合量は、製品特性に応じて適宜設定できる。

[0085] 裏面プライマー層の厚みは特に限定されないが、通常0.1～10 $\mu$ m、好ましくは1～5 $\mu$ m程度である。

[0086] (絵柄模様層)

絵柄模様層は、柄インキ層及び／又はベタインキ層から構成される。絵柄模様層は、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェット印刷等の公知の印刷法により形成できる。柄インキ層の模様は、例えば、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学模様、文字、記号、線画、各種抽象模様、草花模様、風景、キャラクター等が挙げられる。ベタインキ層は、着色インキのベタ印刷により得られる。絵柄模様層は、柄インキ層及びベタインキ層の片方又は両方から構成される。

[0087] 絵柄模様層に用いるインキとしては、ビヒクルとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、イソシアネートとポリオールからなるポリウレタン、ポリアクリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂等を1種又は2種以上混合して用い、これに顔料、溶剤、各種補助剤等を加えてインキ化したものが使用できる。この中でも、環境問題、被印刷面との密着性等の観点より、ポリエステル、イソシアネートとポリオールからなるポリウレタン、ポリアクリル、ポリアミド系樹脂等の1種又は2種以上の混合物が好ましい。

[0088] 絵柄模様層の厚みは特に限定されず、製品特性に応じて適宜設定できるが、層厚は0.1～10 $\mu$ m程度である。

[0089] (透明性接着剤層)

透明性接着剤層は、必要に応じて、絵柄模様層と透明性樹脂層との間に設

けられる。透明性接着剤層は、例えば、2液硬化型ウレタン樹脂等の公知のドライラミネーション用接着剤を塗布・乾燥させることにより得られる。

[0090] 透明性接着剤層は、乾燥後の厚みが0.1～30 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、1～5 $\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

[0091] (表面保護層)

本発明の化粧シートは、表面保護層(透明性表面保護層)を有していてもよい。表面保護層は、化粧シートに要求される耐擦傷性、耐摩耗性、耐水性、耐汚染性等の表面物性を付与するために設けられる。

[0092] 本発明の化粧シートは、最表面等の、透明性樹脂層の基材シートとは反対側に表面保護層を有することが好ましい。最表面に表面保護層を有することにより、後述するように表面保護層が硬化型樹脂の少なくとも1種を含むこととあいまって、火災等の際の表面保護層よりも下の層の樹脂分解による燃焼ガスの発生を表面保護層が遅延させ、火の燃え広がり難さがより一層向上する。本発明の化粧シートは、最表面に表面保護層を有し、表面保護層側に凹凸形状を有する構成が好ましい。

[0093] 表面保護層を形成する樹脂としては、熱硬化型樹脂又は電離放射線硬化型樹脂等の硬化型樹脂の少なくとも1種を含むことが好ましい。また、表面保護層を形成する樹脂としては、必要に応じて、熱硬化型樹脂及び電離放射線硬化型樹脂を混合して用いてもよい。また、表面保護層は、透明性樹脂層側から熱硬化型樹脂層及び電離放射線硬化型樹脂層をこの順に積層させて形成してもよいし、同じ種類の樹脂からなる樹脂層を複数層積層させて形成してもよい。更に、表面保護層は、透明性樹脂層側から、熱硬化性樹脂及び電離放射線硬化型樹脂を混合して形成した第1表面保護層、及び、電離放射線硬化型樹脂により形成された第2表面保護層を有する構成であってもよく、具体的には、透明性樹脂層側から、熱硬化性樹脂及び紫外線硬化型樹脂を混合して形成した第1表面保護層、及び、紫外線硬化型樹脂により形成された第2表面保護層を有する構成であってもよい。なお、樹脂層を複数層積層して表面保護層を形成する場合の表面保護層の合計の厚みは、後述する表面保護

層の厚みと同じである。表面保護層を形成する樹脂としては、特に、電離放射線硬化型樹脂が、高い表面硬度、生産性等の観点から好ましい。更に、耐候性をより一層向上させることができる観点から、電子線硬化型樹脂が最も好ましい。また、上述のように火災等の際の表面保護層よりも下の層の樹脂分解による燃焼ガスの発生を遅延させる観点から、硬化型樹脂の中でも架橋密度が高い硬化型樹脂である電離放射線硬化型樹脂が好ましく、電子線硬化型樹脂がより好ましい。

[0094] 熱硬化型樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂（2液硬化型ポリウレタンも含む）、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が挙げられる。

[0095] 上記樹脂には、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤を添加することができる。例えば、硬化剤としてはイソシアネート、有機スルホン酸塩等が不飽和ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂等に添加でき、有機アミン等がエポキシ樹脂に添加でき、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化物、アゾイソブチルニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル樹脂に添加できる。

[0096] 熱硬化型樹脂で表面保護層を形成する方法としては、例えば、熱硬化型樹脂の溶液をロールコート法、グラビアコート法等の塗布法で塗布し、乾燥・硬化させる方法が挙げられる。溶液の塗布量としては、固形分で概ね5～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～40 $\mu\text{m}$ 程度である。

[0097] 電離放射線硬化型樹脂は、電離放射線の照射により架橋重合反応を生じ、3次元の高分子構造に変化する樹脂であれば限定されない。例えば、電離放射線の照射により架橋可能な重合性不飽和結合又はエポキシ基を分子中に有するプレポリマー、オリゴマー及びモノマーの1種以上が使用できる。例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート等のアクリレート樹脂；シロキサン等のケイ素樹脂；ポリエステル樹脂

；エポキシ樹脂などが挙げられる。

- [0098] 電離放射線としては、可視光線、紫外線（近紫外線、真空紫外線等）、X線、電子線、イオン線等があるが、これらの中でも、紫外線、電子線が好ましく、電子線がより好ましい。
- [0099] 紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト蛍光灯、メタルハライドランプ灯の光源が使用できる。紫外線の波長としては、190～380 nm程度である。
- [0100] 電子線源としては、例えば、コッククロフトワルト型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器が使用できる。電子線のエネルギーとしては、100～1000 keV程度が好ましく、100～300 keV程度がより好ましい。電子線の照射量は、20～150 KGy程度が好ましい。
- [0101] 電離放射線硬化型樹脂は電子線を照射すれば十分に硬化するが、紫外線を照射して硬化させる場合には、光重合開始剤（増感剤）を添加することが好ましい。
- [0102] ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合の光重合開始剤は、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、ミヒラーケトン、ジフェニルサルファイド、ジベンジルジサルファイド、ジエチルオキサイド、トリフェニルピイミダゾール、イソプロピル-N,N-ジメチルアミノベンゾエート等の少なくとも1種が使用できる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル、フリールオキシスルホキソニウムジアリルヨードシル塩等の少なくとも1種が使用できる。
- [0103] 光重合開始剤の添加量は特に限定されないが、一般に電離放射線硬化型樹脂100質量部に対して0.1～10質量部程度である。
- [0104] 電離放射線硬化型樹脂で保護層を形成する方法としては、例えば、電離放

射線硬化型樹脂の溶液をグラビアコート法、ロールコート法等の塗布法で塗布すればよい。溶液の塗布量としては、固形分として概ね10～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは15～40 $\mu\text{m}$ 程度である。

[0105] 表面保護層の厚みは4 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、8 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、10 $\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、12 $\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、表面保護層の厚みは50 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、40 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、30 $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、20 $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。表面保護層の厚みの下限が上記範囲であることにより、化粧シートの耐傷性及び耐摩耗性がより一層向上する。また、表面保護層の厚みの上限が上記範囲であることにより、化粧シートの難燃性がより一層向上し、且つ、適度な剛性が得られ、化粧シートの取扱い性が向上する。

[0106] 以上説明した各層の積層は、例えば、基材シート的一方の面に絵柄模様層（ベタインキ層、柄インキ層）を印刷により形成後、絵柄模様層上に2液硬化型ウレタン樹脂等の公知のドライラミネーション用接着剤を介して透明性樹脂層をドライラミネーション法、Tダイ押しラミネート法等で積層し、さらに表面保護層を形成する方法により行うことができる。

[0107] 化粧シートの総厚みは110 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、120 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、化粧シートの総厚みは400 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、250 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。化粧シートの総厚みの下限が上記範囲であることにより、化粧シートの耐傷性及び耐摩耗性がより一層向上する。また、化粧シートの総厚みの上限が上記範囲であることにより、化粧シートの火の燃え広がり難さがより一層向上する。

[0108] 化粧シートには、透明性樹脂層側（化粧シートの上側）からエンボス加工を施すことにより凹凸形状（エンボス形状）を形成してもよい。例えば、本発明の樹脂シートは、透明性樹脂層の基材シートとは反対側に凹凸形状を有していてもよい。凹凸形状は、加熱プレス、ヘアライン加工等により形成できる。凹凸形状としては、木目導管溝、石板表面凹凸、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等が挙げられる。

[0109] (合成樹脂製バッカー層)

上記化粧シートは、難燃性等の特性を阻害しない範囲で合成樹脂製バッカー層を有していてもよい。合成樹脂製バッカー層を有することにより、上記化粧シートの耐衝撃性がより一層向上する。

[0110] 合成樹脂製バッカー層を構成する樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリメチレン、ポリメチルペンテン、ポリエチレンテレフタレート、耐熱性の高いポリアルキレンテレフタレート〔例えば、エチレングリコールの一部を1,4-シクロヘキサジメタノールやジエチレングリコール等で置換したポリエチレンテレフタレートである、いわゆる商品名PET-G（イーストマンケミカルカンパニー製）〕、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレートーイソフタレート共重合体、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリスチレン、ポリアミド、ABS等が挙げられる。これらの樹脂は単独又は2種以上で使用できる。

[0111] 合成樹脂製バッカー層は透明性樹脂層と同様に、着色されていてもよい。この場合は、合成樹脂に着色剤を添加すればよい。着色剤としては、絵柄模様層で用いる顔料又は染料が使用できる。

[0112] また合成樹脂製バッカー層は透明性樹脂層と同様に、充填剤、艶消し剤、発泡剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ラジカル捕捉剤、軟質成分（例えば、ゴム）、難燃剤等の各種の添加剤を含めてもよい。

[0113] 充填剤としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー等の無機フィラーが挙げられる。

[0114] 難燃剤としては、特に限定されず、無機系や有機系を問わず使用することが可能である。

[0115] 合成樹脂製バッカー層の厚みは、0.1~0.6mmが好ましく、0.15~0.45mmがより好ましく、0.20~0.40mmが更に好ましい。合成樹脂製バッカー層の厚みの下限が上記範囲であることにより、化粧シ

ートの耐衝撃性がより一層向上する。また、合成樹脂製バツカー層の厚みの上限が上記範囲であることにより、化粧シートの反りがより一層抑制される。

[0116] 本発明の化粧シートの上述の各層に添加される各種添加剤（基材シートが含有する水酸化マグネシウム、透明性樹脂層が含有するホスフィン酸金属塩系化合物等）は、当該各種添加剤がベシクル化されていてもよい。各種添加剤をベシクル化する方法としては特に限定されず、公知の方法によりベシクル化することができ、中でも超臨界逆相蒸発法が好ましい。

[0117] 以下、超臨界逆相蒸発法について詳細に説明する。超臨界逆相蒸発法とは、超臨界状態又は超臨界点以上の温度若しくは圧力条件下の二酸化炭素にベシクルの外膜を形成する物質を均一に溶解させた混合物中に、水溶性または親水性の封入物質としての各種添加剤を含む水相を加えて、一層の膜で封入物質としての各種添加剤を包含したカプセル状のベシクルを形成する方法である。なお、超臨界状態の二酸化炭素とは、臨界温度（30.98℃）および臨界圧力（7.3773±0.0030MPa）以上の超臨界状態にある二酸化炭素を意味し、臨界点以上の温度若しくは圧力条件下の二酸化炭素とは、臨界温度のみ、又は、臨界圧力のみが臨界条件を超えた条件下の二酸化炭素を意味する。当該方法により、直径50～800nmの単層ラメラベシクルを得ることができる。一般に、ベシクルとは、球殻状に閉じた膜構造を有する小胞の内部に液相を含むものの総称であり、特に、外膜がリン脂質等の生体脂質から構成されるものをリポソームと称する。

[0118] 上記リン脂質としては、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルセリン、ホスファチジン酸、ホスファチジルグリセロール、ホスファチジルイノシトール、カルジオリピン、黄卵レシチン、水添黄卵レシチン、大豆レシチン、水添大豆レシチン等のグリセロリン脂質、スフィンゴミエリン、セラミドホスホリルエタノールアミン、セラミドホスホリルグリセロール等のスフィンゴリン脂質が挙げられる。

[0119] 外膜を構成する物質としては、また、ノニオン系界面活性剤や、これとコ

レステロール類若しくはトリアシルグリセロールの混合物等の分散剤を用いることができる。

[0120] 上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリグリセリンエーテル、ジアルキルグリセリン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンコポリマー、ポリブタジエンーポリオキシエチレン共重合体、ポリブタジエンーポリ2-ビニルピリジン、ポリスチレンーポリアクリル酸共重合体、ポリエチレンオキシドーポリエチルエチレン共重合体、ポリオキシエチレンーポリカプロラクタム共重合体等の1種又は2種以上を用いることができる。

[0121] 上記コレステロール類としては、コレステロール、 $\alpha$ -コレスタノール、 $\beta$ -コレスタノール、コレスタン、デスモステロール（5, 24-コレスタジエンー3 $\beta$ -オール）、コール酸ナトリウム、コレカルシフェロール等の1種又は2種以上を用いることができる。

[0122] 上記リポソームの外膜は、リン脂質と分散剤との混合物から形成されていてもよい。本発明の化粧シートにおいては、外膜をリン脂質から形成したりリポソームとすることで、各層の主成分である樹脂組成物と各種添加剤との相溶性を良好なものとすることができる。

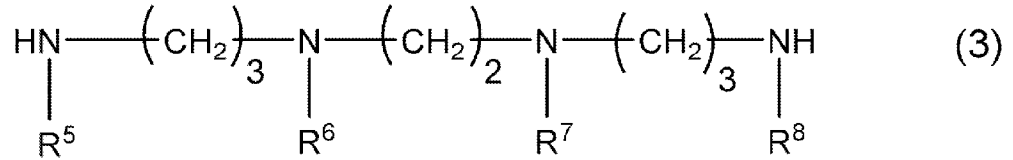
[0123] (NOR型ヒンダードアミン化合物)

本発明の化粧シートは、基材シート及び透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層に、NOR型ヒンダードアミン化合物を含有してもよい。NOR型ヒンダードアミン化合物は、燃焼時に有機物から発生するラジカルをトラップして燃焼を継続し難くすることができるため、基材シート及び透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層がヒンダードアミン化合物を含有することで、ISO 5660-1に準拠する発熱性試験において、発熱量をより一層低下させることができる。本発明の化粧シートは、上述の効果がより一層向上する観点から、ホスフィン酸金属塩系化合物及びNOR型ヒンダードアミン化合物が同一の層に含まれている構成である

ことがより好ましい。

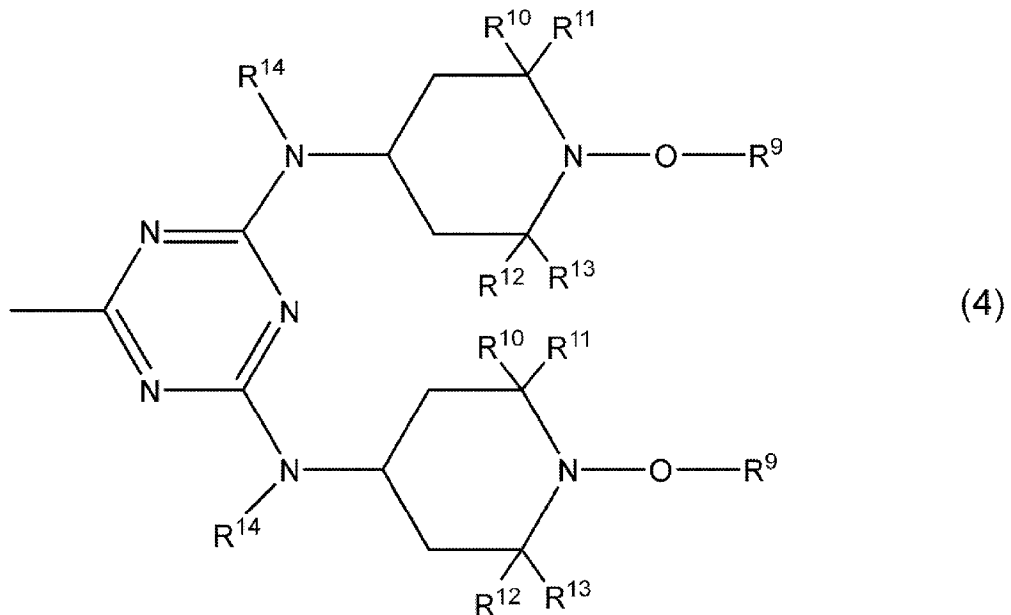
[0124] NOR型ヒンダードアミン化合物として、例えば、下記一般式(3)で表される化合物を用いることができる。

[化7]



[0125] 一般式(3)中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ水素原子又は下記一般式(4)の有機基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ の少なくとも1つは下記一般式(4)の有機基である。

[化8]



[0126] 一般式(4)中、 $\text{R}^9$ は炭素数1~17のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、フェニル基又は炭素数7~15のフェニルアルキル基を表し、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ はそれぞれ炭素数1~4からなるアルキル基を表す。 $\text{R}^{14}$ は水素原子、又は炭素数1~12の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基を表す。

[0127]  $\text{R}^9$ である炭素数1~17のアルキル基は、メチル基又はオクチル基が好ましい。また、炭素数5~10のシクロアルキル基は、シクロヘキシル基が好

ましい。また、フェニル基又は炭素数7～15のフェニルアルキル基は、フェニル基が好ましい。R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>である炭素数1～4からなるアルキル基は、メチル基が好ましい。R<sup>14</sup>である炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基は、n-ブチル基が好ましい。

[0128] 一般式(3)中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>7</sup>が一般式(4)の有機基であるもの、又はR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>8</sup>が一般式(4)の有機基であるものが好ましい。

[0129] NOR型ヒンダードアミン化合物として、具体的には、N, N', N''-トリリス{2, 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミン、N, N', N''-トリリス{2, 4-ビス[(1-ヒドロカルビルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アルキルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3, 3'-エチレンジイミノジプロピルアミン及びその架橋型誘導体、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、及びビス(1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、及び1-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-オクタデカノエート等が挙げられる。

[0130] NOR型ヒンダードアミン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0131] NOR型ヒンダードアミン化合物を含有する熱可塑性樹脂層の各層におけるNOR型ヒンダードアミン化合物の含有量は、当該NOR型ヒンダードアミン化合物を含有する層を100質量%として0.2～5質量%が好ましく、0.5～3質量%がより好ましい。

[0132] 一般に、化粧シートを熱伝導率が低い基材上に積層した場合、化粧シート

が燃え易くなる。その理由としては、以下のように考えられる。すなわち、  
(i) 熱伝導率が低い基材は、表面からの熱が基材の裏面に伝わり難く、基材表面に加わる熱量がそのまま基材表面に残存すること、(ii) 熱伝導率が低い基材は密度が小さい傾向があり、空気層を含み易いこと等が挙げられる。しかしながら、本発明の化粧シートは、上述の構成であるので、熱伝導率が低い基材上に積層した場合であっても火が燃え広がり難い。このため、熱伝導率が $0.1 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 未満の被着体上に積層するための化粧シートとして用いることができ、当該被着体上に積層した場合であっても火が燃え広がり難い。このため、本発明の化粧シートは、特に内装材用化粧シート、床用化粧シートとして好適に用いることができる。

[0133] 3. 化粧材

本発明の化粧材は、被着体上に、上記化粧シートを有する化粧材である。

[0134] (化粧シート)

本発明の化粧材を構成する化粧シートとしては、上記に説明した本発明の化粧シートを用いることができる。

[0135] (被着体)

被着体の材質としては特に限定されず、亜鉛メッキ鋼板、アルミニウム板等の金属板、ケイカル板等の無機系の被着体を用いてもよいし、合成樹脂に無機物等の充填剤を含有する樹脂系の被着体を用いてもよい。また、床用化粧材等の化粧材に通常用いられる木質板上に、表面材を積層した木質系の被着体を用いてもよい。

[0136] 表面材としては特に限定されず、例えば、コルク、キリ、合板、中密度繊維板(MDF)、高密度繊維板(HDF)等が挙げられ、更にこれらを組み合わせ用いてもよい。

[0137] 表面材の厚みは特に限定されず、 $1.0 \sim 5.0 \text{ mm}$ が好ましく、 $1.0 \sim 2.5 \text{ mm}$ がより好ましい。

[0138] 木質板としては特に限定されず、例えば、中密度繊維板(MDF)、高密度繊維板(HDF)、合板等が挙げられる。これらの中でも、合板が好適に

用いられる。

- [0139] 木質板の厚みは特に限定されず、4.0～15.0mmが好ましく、5.0～10.0mmがより好ましい。
- [0140] 表面材と木質板とを積層する方法としては特に限定されず、接着剤により積層する等の従来公知の方法により積層することができる。接着剤としては特に限定されず、公知の木工用接着剤が広く使用できる。接着剤としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ウレタン、アクリル、アクリルウレタン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、アイオノマー、ブタジエン-アクリルニトリルゴム、ネオプレンゴム、天然ゴム等を有効成分とする接着剤が挙げられる。また、熱硬化型接着剤として、メラミン系、フェノール系、ユリア系（酢酸ビニル-尿素系など）等の接着剤が挙げられる。
- [0141] 本発明の化粧材を構成する被着体は、化粧シートを貼着する側の熱伝導率が $0.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 未満であってもよい。なお、本明細書において、被着体の熱伝導率は、以下の測定方法により測定される熱伝導率である。
- [0142] (被着体の熱伝導率の測定方法)
- 被着体の樹脂シートを貼着する側の層を形成する材料を直径40mmサイズの円形に切り出して、測定用試料を作製する。当該測定用試料を厚み方向に積み上げて、厚みが15mmを超えるように、偶数枚積層する。次いで、積層した測定用試料の半分の枚数のところにセンサーを挟み、ISO 22007-2:2008に準拠して、ホットディスク法により熱伝導率を測定する。なお、測定用試料を積層した際に、隣接する測定用試料との間に含まれる空気層については無視できるものとする。
- [0143] 熱伝導率の測定方法の一例を示す。測定用試料として、直径40mm、厚みが1.5mmのコルクを用意し、測定用試料とする。測定用試料を積層した際に厚みの合計が15mmを超えるように、測定用試料を30枚積層する。これにより、45mmの積層体となる。次いで、積層体の厚みの半分の位置である15枚目と16枚目の測定用試料の間（22.5mmの位置）にセ

ンサーを挟み、ISO 22007-2:2008に準拠して、ホットディスク法により熱伝導率を測定する。

[0144] また、厚みが2.0mmのコルクを測定用試料とする場合は、20枚積み上げると積層体の厚みが40mmとなるので、10枚目と11枚目の測定用試料の間にセンサーを挟めばよい。

[0145] また、厚みが1.0mmのコルクを測定用試料とする場合は、40枚積み上げると積層体の厚みが40mmとなるので、20枚目と21枚目の測定用試料の間にセンサーを挟めばよい。

[0146] 被着体のおもて面に化粧シートを積層する方法としては特に限定されず、被着体のおもて面に接着剤層を形成して化粧シートを積層する等の従来公知の方法により積層することができる。

[0147] 接着剤層の厚みは特に限定されず、乾燥後の厚みが0.1~100 $\mu$ mが好ましく、0.1~30 $\mu$ mがより好ましく、1~20 $\mu$ mが更に好ましい。

[0148] 接着剤層で使用される接着剤としては、水溶性エマルジョン系接着剤、ポリエステル系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤等が挙げられる。接着剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0149] 本発明の化粧材は、上述の構成であるので、耐引き掻き性、及び耐湿熱性に優れ、白化が抑制されており、且つ、火の燃え広がり難さに優れている。このため、本発明の化粧材は、化粧板、化粧部材、化粧成形物等に用いることができ、内装材用化粧板、特に、床用化粧板として好適に用いることができる。

## 実施例

[0150] 以下に実施例及び比較例を示して本発明をより詳しく説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

### [0151] 実施例 1

(樹脂組成物の調製)

下記の配合でメタクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合

物を混合し、200℃で熔融混練して樹脂組成物を調製した。

・メタクリル酸系共重合体：アイオノマー（製品名；ハイミラン1706（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部

・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤（製品名；Exolit OP-945（クラリアントジャパン株式会社製））：10質量部

[0152]（化粧シートの製造）

基材シートとして、60 $\mu$ m厚の不透明着色ポリプロピレンフィルムを用意した。次いで、当該基材シートの両面にコロナ放電処理を施した後、当該基材シートの裏面に2液硬化型ウレタン樹脂の裏面プライマー層（厚み2 $\mu$ m）を形成し、当該基材シートのおもて面にアクリルウレタン系樹脂含有硬化型印刷インキでグラビア印刷法により、絵柄模様層を形成した。さらに、当該絵柄模様層の上に2液硬化型ウレタン樹脂の接着剤を塗布することにより、透明性接着剤層を形成した。さらに、接着剤層上に、Tダイ押し機で、熱ラミネート方式により上述のように調製した樹脂組成物を加熱熔融押しして熱可塑性の透明性樹脂層（厚み100 $\mu$ m）を形成した。

[0153] 次いで、透明性樹脂層の表面にコロナ放電処理を施した後、当該透明性樹脂層上に2液硬化型ウレタン樹脂のプライマー層（厚み2 $\mu$ m）を形成した。さらに、当該プライマー層上にウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含む電子線硬化型樹脂組成物をグラビアコート法により、塗布及び乾燥した後、加速電圧165keV及び吸収線量30kGyの条件で電子線を照射することにより、厚みが15 $\mu$ mとなるように表面保護層を形成した。

[0154] 次いで、表面保護層側を赤外線非接触方式のヒーターで加熱し、基材シート及び透明性樹脂層を柔らかくした後、直ちに表面保護層側から熱圧によるエンボス加工を行うことで凹凸形状を賦形した。以上の製造方法により、実施例1の化粧シートを製造した（図1の層構成）。

[0155]（化粧材Aの製造）

上述のようにして製造した化粧シートの基材シート側の面と、厚みが2.5mmの中密度繊維板（MDF）とを、2液硬化型水溶性エマルジョン系接

着剤を用いて貼り合わせ（接着剤塗布量  $78 \text{ g/m}^2$ ）、 $25^\circ\text{C}$ で  $10 \text{ kgf/m}^2$ の圧力を掛け3日間養生し、化粧材Aを得た。

[0156] （化粧材Bの製造）

厚みが  $2.5 \text{ mm}$ の中密度繊維板（MDF）上に、厚みが  $1.5 \text{ mm}$ のコルクシートを接着剤を用いて貼り合わせて、木質基材を調製した。

[0157] 次いで、木質基材のコルクシート側の表面に、2液硬化型水溶性エマルジョン系接着剤を介して化粧シートの基材シート側の面を貼り合わせた。2液硬化型水溶性エマルジョン系接着剤の塗布量は、 $100 \text{ g/m}^2$ であった。

[0158] 次いで、 $25^\circ\text{C}$ で  $10 \text{ kgf/m}^2$ の圧力を掛け3日間養生し、化粧材Bを得た。

[0159] 実施例2

（樹脂組成物の調製）

下記の配合でメタクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を混合し、 $200^\circ\text{C}$ で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

・メタクリル酸系共重合体：アイオノマー（製品名；ハイミラン1706（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部

・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤（製品名；Exolit OP-945（クラリアントジャパン株式会社製））：5質量部

[0160] （化粧シート及び化粧材の製造）

上述の実施例2の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し（図1の層構成）、化粧材A及びBを製造した。

[0161] 実施例3

（樹脂組成物の調製）

下記の配合でアクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を混合し、 $200^\circ\text{C}$ で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

・アクリル酸系共重合体：エチレンアクリル酸コポリマー（製品名；ニユクレルN1108C（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部

・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤（製品名

; Exolit OP-945 (クラリアントジャパン株式会社製) ) : 10質量部

[0162] (化粧シート及び化粧材の製造)

上述の実施例3の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し(図1の層構成)、化粧材A及びBを製造した。

[0163] 実施例4

(樹脂組成物の調製)

実施例1と同様にして、実施例4の樹脂組成物を調製した。

[0164] (化粧シートの製造)

Tダイ押し機で、熱ラミネート方式により上述のように調製した樹脂組成物を加熱溶融押し出して成膜し、熱可塑性の透明性樹脂フィルム(厚み120 $\mu$ m)を調製して、透明性樹脂層とした。当該透明性樹脂層の裏面にアクリルウレタン系樹脂含有硬化型印刷インキでグラビア印刷法により柄印刷層を形成し、当該柄印刷層の裏面に更にベタ印刷層を形成することにより、絵柄模様層を形成した。

[0165] 次いで、透明性樹脂層の表面にコロナ放電処理を施した後、当該透明性樹脂層上に2液硬化型ウレタン樹脂のプライマー層(厚み2 $\mu$ m)を形成した。さらに、当該プライマー層上にウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む電子線硬化型樹脂組成物をグラビアコート法により、塗布及び乾燥した後、加速電圧165keV及び吸収線量30kGyの条件で電子線を照射することにより、厚みが15 $\mu$ mとなるように表面保護層を形成した。

[0166] 次いで、表面保護層側を赤外線非接触方式のヒーターで加熱し、透明性樹脂層を柔らかくした後、直ちに表面保護層側から熱圧によるエンボス加工を行うことで凹凸形状を賦形した。以上の製造方法により、実施例4の化粧シートを製造した(図2の層構成)。

[0167] (化粧材の製造)

上述の実施例4の化粧シートを用いた以外は実施例1と同様にして、化粧材A及びBを製造した。

[0168] 実施例5

(樹脂組成物の調製)

下記の配合でメタクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を混合し、200℃で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

- ・メタクリル酸系共重合体：アイオノマー（製品名；ハイミラン1706（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部
- ・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤（製品名；Exolit OP-945（クラリアントジャパン株式会社製））：10質量部
- ・着色剤：酸化チタン（製品名；タイペーク CR-63(石原産業株式会社)）：20質量部

[0169] (化粧シートの製造)

Tダイ押し機で、熱ラミネート方式により上述のように調製した樹脂組成物を加熱溶融押しして成膜し、熱可塑性の樹脂フィルム（厚み120μm）を調製して、基材シートとした。次いで、当該基材シートの両面にコロナ放電処理を施した後、当該基材シートの裏面に2液硬化型ウレタン樹脂のプライマー層（厚み2μm）を形成し、当該基材シートのおもて面にアクリルウレタン系樹脂含有硬化型印刷インキでグラビア印刷法により、絵柄模様層を形成した。

[0170] 次いで、絵柄模様層の表面にコロナ放電処理を施した後、当該絵柄模様層上に2液硬化型ウレタン樹脂のプライマー層（厚み2μm）を形成した。さらに、当該プライマー層上にウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含む電子線硬化型樹脂組成物をグラビアコート法により、塗布及び乾燥した後、加速電圧165keV及び吸収線量30kGyの条件で電子線を照射することにより、厚みが15μmとなるように表面保護層を形成した。

[0171] 次いで、表面保護層側を赤外線非接触方式のヒーターで加熱し、基材シートを柔らかくした後、直ちに表面保護層側から熱圧によるエンボス加工を行うことで凹凸形状を賦形した。以上の製造方法により、実施例5の化粧シートを製造した（図3の層構成）。

[0172] (化粧材の製造)

上述の実施例5の化粧シートを用いた以外は実施例1と同様にして、化粧材A及びBを製造した。

[0173] 実施例6

(樹脂組成物の調製)

実施例1と同様にして、実施例6の樹脂組成物を調製した。

[0174] (化粧シートの製造)

透明性樹脂層の厚みを140 $\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にして、実施例6の化粧シートを製造した(図1の層構成)。

[0175] (化粧材の製造)

上述の実施例6の化粧シートを用いた以外は実施例1と同様にして、化粧材Aを製造した。なお、実施例6については、耐擦傷性試験(コインスクラッチ試験)のみ評価した。

[0176] 実施例7

(樹脂組成物の調製)

実施例1と同様にして、実施例7の樹脂組成物を調製した。

[0177] (化粧シートの製造)

透明性樹脂層の厚みを280 $\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にして、実施例7の化粧シートを製造した(図1の層構成)。

[0178] (化粧材の製造)

上述の実施例7の化粧シートを用いた以外は実施例1と同様にして、化粧材Aを製造した。なお、実施例7については、耐擦傷性試験(コインスクラッチ試験)のみ評価した。

[0179] 実施例8

(樹脂組成物の調製)

実施例1と同様にして、実施例8の樹脂組成物を調製した。

[0180] (化粧シートの製造)

透明性樹脂層の表面にコロナ放電処理を施した後、第1表面保護層として熱硬化性樹脂(DICグラフィックス株式会社製UCクリヤー)、及び、紫

外線硬化型樹脂（D I C グラフィックス株式会社製ウレタンアクリレート樹脂）の混合物を厚さ10  $\mu\text{m}$ で塗工した。更に、第2表面保護層として外線硬化型樹脂（D I C グラフィックス株式会社製ウレタンアクリレート樹脂）を15  $\mu\text{m}$ 塗工して、表面保護層を形成した。なお、第1表面保護層の混合物は、透明性樹脂層及び第2表面保護層との密着性の観点から、熱硬化性樹脂を60質量%、外線硬化型樹脂を40質量%混合したものをを用いた。それ以外は実施例1と同様にして、実施例8の化粧シートを製造した。

[0181] （化粧材の製造）

上述の実施例8の化粧シートを用いた以外は実施例1と同様にして、化粧材Aを製造した。なお、実施例8については、耐引き掻き性のみ評価した。

[0182] 比較例1

（樹脂組成物の調製）

樹脂組成物として、下記のアクリル酸系共重合体を用意した。

・メタクリル酸系共重合体：アイオノマー（製品名；ハイミラン1706（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部

[0183] （化粧シート及び化粧材の製造）

上述の比較例1の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し（図1の層構成）、化粧材A及びBを製造した。

[0184] 比較例2

（樹脂組成物の調製）

下記の配合でメタクリル酸系共重合体、及び、リン酸エステル系化合物を混合し、200℃で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

・メタクリル酸系共重合体：アイオノマー（製品名；ハイミラン1706（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部

・リン酸エステル系化合物：製品名；PX200（大八化学工業株式会社製）：10質量部

[0185] （化粧シート及び化粧材の製造）

上述の比較例2の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧

シートを製造し（図1の層構成）、化粧材A及びBを製造した。

[0186] 比較例3

（樹脂組成物の調製）

下記の配合でメタクリル酸系共重合体、及び、無機フィラーを混合し、200℃で熔融混練して樹脂組成物を調製した。

・メタクリル酸系共重合体：アイオノマー（製品名；ハイミラン1706（三井ダウポリケミカル株式会社製））：100質量部

・無機フィラー：水酸化マグネシウム（製品名；マグシーズN-6（神島化学工業株式会社製））：10質量部

[0187] （化粧シート及び化粧材の製造）

上述の比較例3の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し（図1の層構成）、化粧材A及びBを製造した。

[0188] 比較例4

（樹脂組成物の調製）

下記の配合でポリプロピレン樹脂、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を混合し、200℃で熔融混練して樹脂組成物を調製した。

・ポリプロピレン樹脂：透明ポリプロピレン樹脂：100質量部

・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤（製品名；Exolit OP-945（クラリアントジャパン株式会社製））：10質量部

[0189] （化粧シート及び化粧材の製造）

上述の比較例4の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し（図1の層構成）、化粧材A及びBを製造した。

[0190] 比較例5

（樹脂組成物の調製）

下記の配合でポリプロピレン樹脂、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を混合し、200℃で熔融混練して樹脂組成物を調製した。

・ポリプロピレン樹脂：透明ポリプロピレン樹脂：100質量部

・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤（製品名

; Exolit OP-945 (クラリアントジャパン株式会社製) ) : 5質量部

[0191] (化粧シート及び化粧材の製造)

上述の比較例5の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し(図1の層構成)、化粧材A及びBを製造した。

[0192] 比較例6

(樹脂組成物の調製)

樹脂組成物として、下記のポリプロピレン樹脂を用意した。

・ポリプロピレン樹脂：透明ポリプロピレン樹脂：100質量部

[0193] (化粧シート及び化粧材の製造)

上述の比較例6の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し(図1の層構成)、化粧材A及びBを製造した。

[0194] 比較例7

(樹脂組成物の調製)

下記の配合でポリプロピレン樹脂、及び、リン酸エステル系化合物を混合し、200℃で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

・ポリプロピレン樹脂：透明ポリプロピレン樹脂：100質量部

・リン酸エステル系化合物：製品名；PX200(大八化学工業株式会社製)：10質量部

[0195] (化粧シート及び化粧材の製造)

上述の比較例7の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し(図1の層構成)、化粧材A及びBを製造した。

[0196] 比較例8

(樹脂組成物の調製)

下記の配合でポリプロピレン樹脂、及び、無機フィラーを混合し、200℃で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

・ポリプロピレン樹脂：透明ポリプロピレン樹脂：100質量部

・無機フィラー：水酸化マグネシウム(製品名；マグシーズN-6(神島化学工業株式会社製))：10質量部

## [0197] (化粧シート及び化粧材の製造)

上述の比較例8の樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、化粧シートを製造し(図1の層構成)、化粧材A及びBを製造した。

[0198] 比較例9

(樹脂組成物の調製)

下記の配合でポリプロピレン樹脂、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を混合し、200℃で溶融混練して樹脂組成物を調製した。

- ・ポリプロピレン樹脂：透明ポリプロピレン樹脂：100質量部
- ・ホスフィン酸金属塩系化合物：ホスフィン酸アルミニウム難燃剤(製品名；Exolit OP-945(クラリアントジャパン株式会社製))：10質量部

## [0199] (化粧シートの製造)

上述の比較例9の樹脂組成物を用いた以外は実施例4と同様にして、化粧シートを製造し(図2の層構成)、化粧材A及びBを製造した。

## [0200] (評価)

上述のようにして製造された実施例及び比較例の化粧シート及び化粧材について、以下の方法により評価を行った。

## [0201] [ヘイズ値]

100 $\mu$ m厚のシート状に成型した化粧シート用樹脂組成物を、株式会社東洋精機製作所製直読ヘイズメーターに投入し、ヘイズ値を測定した。なお、+評価以上であれば、実使用において問題ないと評価される。

++：ヘイズ値が20未満

+：ヘイズ値が20以上90未満

-：ヘイズ値が90以上

## [0202] [添加剤粒子の確認]

100 $\mu$ m厚のシート状に成型した化粧シート用樹脂組成物の表面を株式会社キーエンス製マイクロスコープ(製品名：VHX-7000)を用いて、倍率50倍で光学観察し、添加剤粒子の有無を確認した。

## [0203] [折り曲げ白化(外観)]

化粧シートをMD方向（流れ方向）100mm×TD方向（幅方向）50mmの大きさに切り出し、試験片とした。試験片を常温下でTD方向と平行な方向に折り目がつくよう急激に折り曲げ、折り曲げた部分の外観を観察した。下記評価基準に従って評価した。

＋：白化が確認されない

－：白化が確認される

[0204] [伸び白化(外観)]

化粧シートをMD方向（流れ方向）100mm×TD方向（幅方向）10mmの大きさに切り出し、試験片とした。試験片を常温下でMD方向に20mm引き延ばして、延ばした部分の外観を観察した。下記評価基準に従って評価した。

＋：白化が確認されない

－：白化が確認される

[0205] [化粧シート外観]

化粧シートの外観を、化粧シートの表面保護層側から目視で観察し、下記評価基準に従って評価した。なお、＋評価以上であれば、実使用において問題ないと評価される。

++：絵柄模様層の柄の意匠が鮮明に見える

＋：絵柄模様層の柄の意匠が僅かに曇って見える

－：絵柄模様層の柄の意匠が変色されて見えるか、又は、曇って見える

[0206] [耐湿熱性]

化粧材Aを用いて、JAS（合板の日本農林規格（最終改正：平成26年2月25日農林水産省告示第303号））特殊加工化粧合板Fタイプの耐熱性試験（別記3の(14)の湿熱性試験）に準拠した試験方法により耐湿熱性試験を行い、下記評価基準に従って評価した。なお、＋評価以上であれば、実使用において問題ないと評価される。

++：艶変化を生じない

＋：艶変化が目立たない

－ : 艶変化が目立つ

[0207] [耐引き掻き性]

化粧材 A を用いて、JIS K6902 14.1 A法に準拠した試験方法により試験を行い、70g荷重時の傷外観を観察した。下記評価基準に従って評価した。なお、+評価以上であれば、実使用において問題ないと評価される。

++ : 傷、白化なし

+ : 僅かに傷が見えるが白化なし

－ : 白化傷が目立つ

[0208] [耐擦傷性試験（コインスクラッチ試験）]

実施例 1、6 及び 7 で製造した化粧板 A を用いて、コインスクラッチ試験により耐擦傷性を評価した。具体的には、45° に傾けた 10 円硬貨 2 枚を化粧板 A の化粧シート表面（表面保護層側）に接触させ、荷重（4 kg 荷重、6 kg 荷重及び 7 kg 荷重）を加えながら水平方向に引き摺った際の傷付き状態を、下記評価基準に従って評価した。なお、化粧材を通常の内装用フロアとして用いる場合は + 評価で十分問題ないと評価されるが、商業用施設等で用いる場合には ++ 評価以上であることが好ましい。

<判定基準>

+++ : 7 kg 荷重において傷が認められない

++ : 7 kg 荷重では傷が認められるが、6 kg 荷重において傷が認められない

+ : 4 kg 荷重では傷が認められないが、6 kg 荷重で傷が認められる

－ : 4 kg 荷重で傷が認められる

[0209] [水平燃焼性（火の燃え広がり難さ）]

化粧材 B を 9 cm × 30 cm の大きさに切り出し、試験片とした。図 4 及び図 5 のように、市販の家庭用ヒーター 101（ザイグルハンサム SJ-100（商品名））の台 102 の上に金属製の長方形の台 103 を置き、台の上に設置した金属製の枠 104 内に試験片 105 を置いて、ヒーター角 45°、ヒーター出力ダイヤル 4 の条件で火の燃え広がり難さの試験を行った

。詳細には、試験片を上記家庭用ヒーターを用いて2分間予熱した。次いで、図4のように、試験片の長手方向のヒーター側の端部106にライター107で1分間加熱して着火して、図5のように試験片105の長手方向に延焼させた。次いで、延焼状態を目視で観察し、以下のように燃焼距離（L1）、及び、燃焼継続時間を評価した。

[0210] <燃焼距離（L1）>

試験片に着火してライターの火を除いた、初期着火からの延焼進行距離を測定して燃焼距離（L1）とし、下記評価基準に従って評価した。なお、+評価以上であれば、実使用において問題ないと評価される。

++：L1が5cm未満である

+：L1が5cm以上10cm未満である

-：L1が10cm以上である

[0211] <燃焼継続時間>

試験片に着火してライターの火を除いた、初期着火から自己消火する迄の燃焼継続時間を測定し、下記評価基準に従って評価した。なお、+評価以上であれば、実使用において問題ないと評価される。

+++：燃焼継続時間が100秒未満であるか、又は、着火しない

++：燃焼継続時間が100秒以上300秒未満である

+：燃焼継続時間が300秒以上600秒未満である

-：燃焼継続時間が600秒以上である（600秒で自己消火しない）

[0212] 結果を表1～表4に示す。

[0213]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
アクリルアミド	100	100		100	100	100					
エチレンアクリル酸コポリマー			100								
ポリアクリル							100	100	100	100	100
ホスフィン酸アルミニウム	10	5	10				10	5			
リン酸エステル系化合物					10					10	
水酸化マグネシウム						10					10
層構成	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1
樹脂組成物 (100 μm厚)	ヘイズ値	++	++	++	-	+	+	+	++	-	+
	添加剤粒子の確認	無	無	無	無	有	有	有	無	有	有
	折り曲げ白化(外観)	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	伸び白化(外観)	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-
化粧シート	化粧シート外観	++	++	++	++	+	++	++	++	-	+
	耐湿熱性(化粧材A)	++	++	++	-	-	++	++	++	++	++
化粧材	耐引き強さ性(化粧材A)	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
	水平燃焼性 (化粧材B)	++	燃焼距離	++	+	+	++	-	-	-	-
			燃焼継続時間	+++	++	+++	+	+++	+	-	-

[0214]

[表2]

		実施例4	実施例5	比較例9	
アイオマー		100	100		
ポリプロピレン				100	
ホスフィン酸アルミニウム		10	10	10	
酸化チタン			20		
層構成		図2	図3	図2	
樹脂組成物 (120 μm厚)	ヘイズ値	++	/	+	
	添加剤粒子の確認	無	無	有	
化粧シート	折り曲げ白化(外観)	+	/	-	
	伸び白化(外観)	+	/	-	
	化粧シート外観	++	/	++	
化粧材	耐湿熱性(化粧材A)		++	++	++
	耐引き掻き性(化粧材A)		+	+	-
	水平燃焼性 (化粧材B)	燃焼距離	++	++	++
		燃焼継続時間	+++	+++	+++

[0215] [表3]

			実施例1	実施例6	実施例7
透明性樹脂層 樹脂組成物 (質量部)	アイオマー		100	100	100
	ホスフィン酸アルミニウム		10	10	10
透明性樹脂層厚み(μm)			100	140	280
層構成			図1	図1	図1
評価	化粧材A	耐擦傷性試験	+	++	+++

[0216]

[表4]

		実施例8
表面保護層	第2表面保護層	紫外線硬化型樹脂 15 $\mu$ m
	第1表面保護層	熱硬化性樹脂 + 紫外線硬化型樹脂 10 $\mu$ m
透明性樹脂層 樹脂組成物 (質量部)	アイノマー	100
	ホスフィン酸アルミニウム	10
	透明性樹脂層厚み ( $\mu$ m)	100
評価	化粧品A	耐引き掻き性 ++

### 符号の説明

- [0217] 1. 化粧シート
- 1 1. 裏面プライマー層
- 1 2. 基材シート
- 1 3. 絵柄模様層
- 1 3 1. 柄インキ層
- 1 3 2. ベタインキ層
- 1 4. 透明性樹脂層
- 1 5. プライマー層
- 1 6. 表面保護層
- 1 0 1. 家庭用ヒーター
- 1 0 2. 家庭用ヒーターの台
- 1 0 3. 金属製の長方形の台
- 1 0 4. 金属製の枠
- 1 0 5. 試験片
- 1 0 6. 試験片の長手方向のヒーター側の端部
- 1 0 7. ライター
- L 1. 燃焼距離

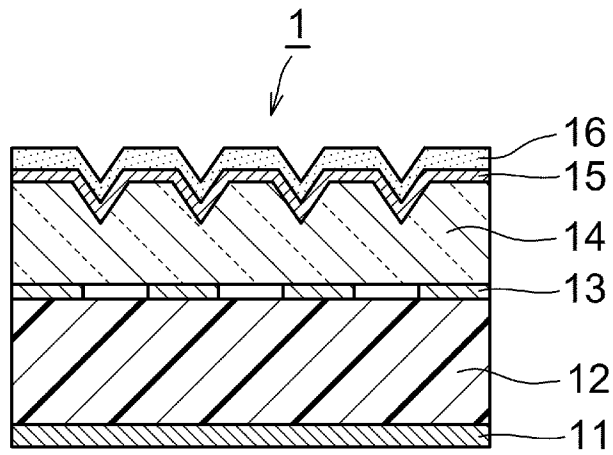
## 請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有することを特徴とする化粧シート用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(メタ) アクリル酸系共重合体は、エチレンー(メタ) アクリル酸系共重合体、及び、アイオノマーからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の化粧シート用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ホスフィン酸金属塩系化合物は、ホスフィン酸アルミニウム系化合物である、請求項1又は2に記載の化粧シート用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量は、前記(メタ) アクリル酸系共重合体を100質量部として、5質量部以上20質量部以下である、請求項1又は2に記載の化粧シート用樹脂組成物。
- [請求項5] 基材シート及び/又は透明性樹脂層を有し、前記基材シート及び前記透明性樹脂層からなる群より選択される少なくとも1層は、(メタ) アクリル酸系共重合体、及び、ホスフィン酸金属塩系化合物を含有することを特徴とする化粧シート。
- [請求項6] 前記(メタ) アクリル酸系共重合体、及び、前記ホスフィン酸金属塩系化合物を含有する層中の前記ホスフィン酸金属塩系化合物の含有量は、前記(メタ) アクリル酸系共重合体を100質量部として、5質量部以上20質量部以下である、請求項5に記載の化粧シート。
- [請求項7] 前記透明性樹脂層の厚みは60 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下である、請求項5に記載の化粧シート。
- [請求項8] 最表面に表面保護層を有し、前記表面保護層側に凹凸形状を有する、請求項5に記載の化粧シート。
- [請求項9] 前記表面保護層の厚みは4 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下である、請求項8に記載の化粧シート。
- [請求項10] 前記表面保護層は、電離放射線硬化型樹脂及び熱硬化型樹脂を含有する、請求項8に記載の化粧シート。
- [請求項11] 前記表面保護層は、電離放射線硬化型樹脂層である、請求項8に記載の化粧シート。

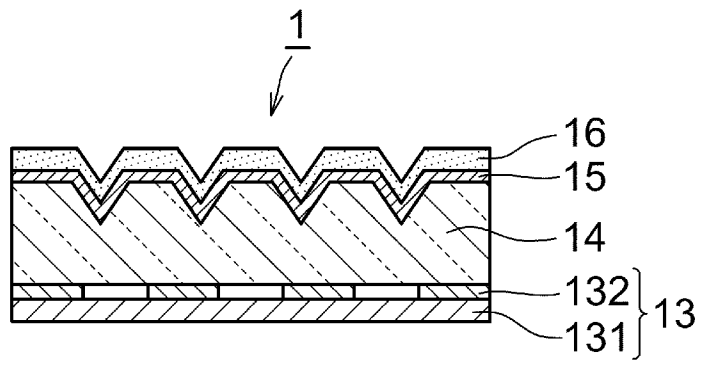
載の化粧シート。

[請求項12] 被着体上に、請求項5～11のいずれかに記載の化粧シートを有する化粧材。

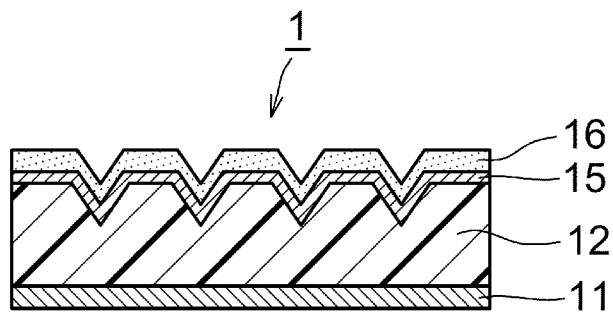
[図1]



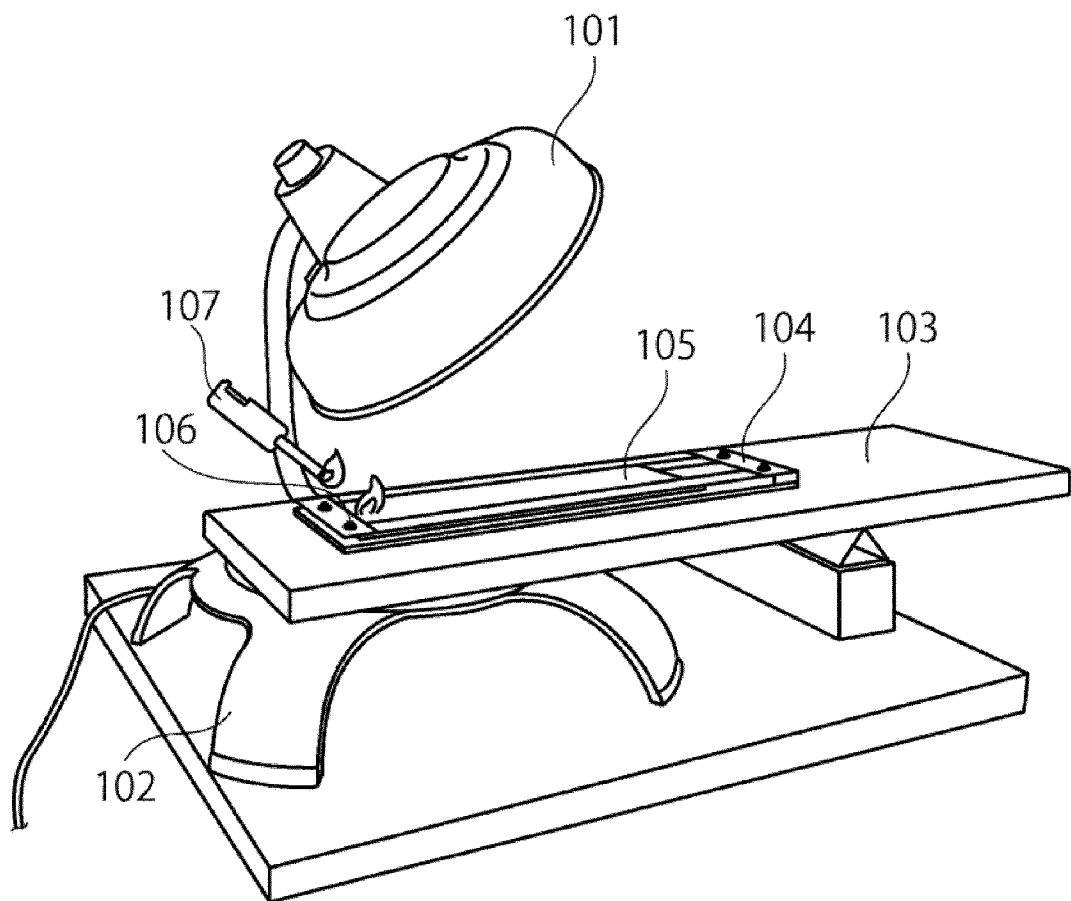
[図2]



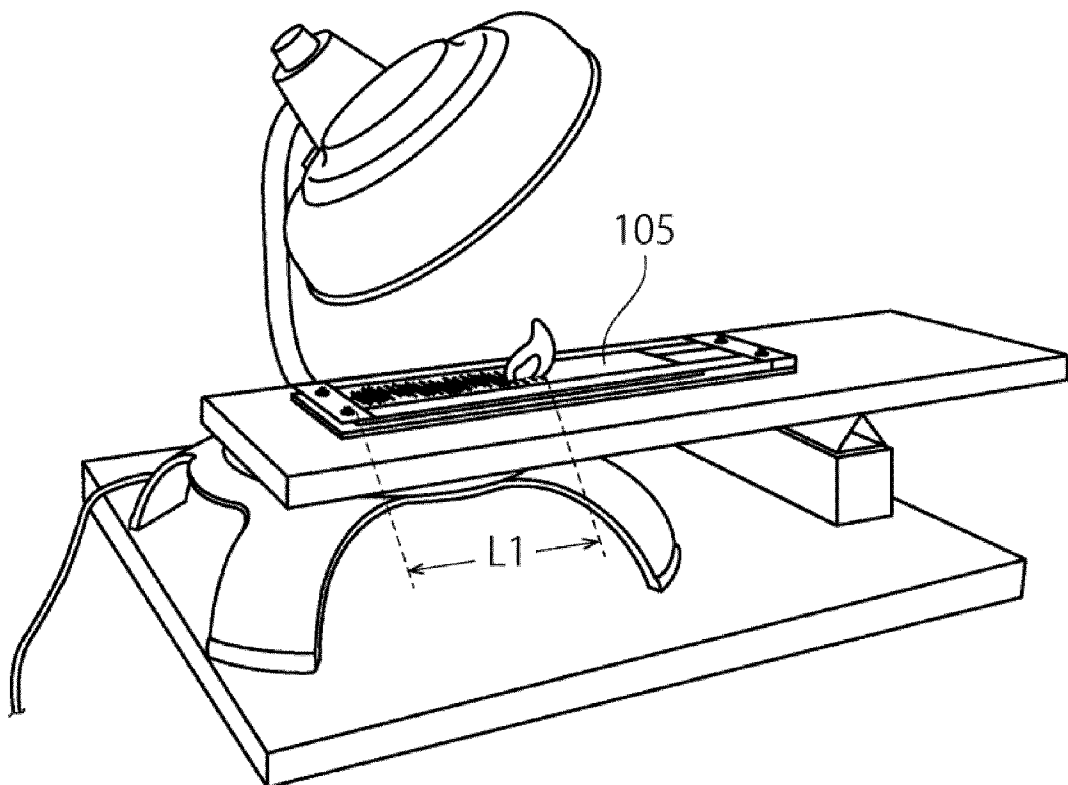
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/028700**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 33/02</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/30</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/32</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/08</i> (2006.01)i; <i>E04F 15/02</i> (2006.01)i FI: C08L33/02; B32B27/00 E; B32B27/30 A; C08K3/32; C08L23/08; E04F15/02 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L33/02; B32B27/00; B32B27/30; C08K3/32; C08L23/08; E04F15/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/0172488 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 July 2013 (2013-07-04) claims, paragraphs [0108], [0116], [0123], [0126], [0141], [0143], [0154]-[0163], [0169], [0176]-[0202]	1-2, 4-7, 12
Y		3, 8-11
X	WO 2021/205842 A1 (DAINIPPON PRINTING COMPANY, LIMITED) 14 October 2021 (2021-10-14) claims, paragraphs [0009], [0018], [0019], [0021], [0024], [0031], [0032], [0037], [0048], [0049], [0083], [0109], [0128], examples, fig. 2	1-12
Y		3, 8-11
A	JP 2019-137010 A (HONDA MOTOR COMPANY, LIMITED) 22 August 2019 (2019-08-22) entire text	1-12
A	JP 2013-51394 A (TOYO INK SC HOLDINGS COMPANY, LIMITED) 14 March 2013 (2013-03-14) entire text	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 <b>03 October 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 October 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/028700**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-500748 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 14 January 2016 (2016-01-14) entire text	1-12
A	WO 2017/183515 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 26 October 2017 (2017-10-26) entire text	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/028700**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013/0172488	A1	04 July 2013	WO	2013/101961	A1	
WO	2021/205842	A1	14 October 2021	EP	4134232	A1	claims, paragraphs [0011], [0036]-[0040], [0042], [0049], [0063]-[0067], [0073]-[0076], [0095]-[0097], [0161], [0227]-[0230], [0264]-[0266], examples, fig. 2
				CN	115397669	A	
JP	2019-137010	A	22 August 2019	US	2019/0301082	A1	entire text
				CN	110158326	A	
JP	2013-51394	A	14 March 2013	CN	103843153	A	
JP	2016-500748	A	14 January 2016	US	2015/0275050	A1	entire text
				EP	2914678	A1	
				CN	104769065	A	
WO	2017/183515	A1	26 October 2017	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/02(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; E04F 15/02(2006.01)i FI: C08L33/02; B32B27/00 E; B32B27/30 A; C08K3/32; C08L23/08; E04F15/02 A		
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）） C08L33/02; B32B27/00; B32B27/30; C08K3/32; C08L23/08; E04F15/02 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 請求項の番号
X	US 2013/0172488 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04.07.2013 (2013 - 07 - 04) Claims, [0108], [0116], [0123], [0126], [0141], [0143], [0154]-[0163], [0169], [0176]-[0202]	1-2, 4-7, 12
Y		3, 8-11
X	WO 2021/205842 A1 (大日本印刷株式会社) 14.10.2021 (2021 - 10 - 14) 特許請求の範囲, [0009], [0018]-[0019], [0021], [0024], [0031]-[0032], [0037], [0048]-[0049], [0083], [0109], [0128], 実施例, [図2]	1-12
Y		3, 8-11
A	JP 2019-137010 A (本田技研工業株式会社) 22.08.2019 (2019 - 08 - 22) 全文	1-12
A	JP 2013-51394 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 14.03.2013 (2013 - 03 - 14) 全文	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 03.10.2023	国際調査報告の発送日 17.10.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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 請求項の番号
A	JP 2016-500748 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 14.01.2016 (2016 - 01 - 14) 全文	1-12
A	WO 2017/183515 A1 (日東電工株式会社) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) 全文	1-12

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/028700

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2013/0172488	A1	04.07.2013	WO	2013/101961	A1	
WO	2021/205842	A1	14.10.2021	EP	4134232	A1	
				Claims, [0011], [0036]-[0040], [0042], [0049], [0063]-[0067], [0073]-[0076], [0095]-[0097], [0161], [0227]-[0230], [0264]-[0266], EXAMPLES, [Fig. 2]			
				CN	115397669	A	
JP	2019-137010	A	22.08.2019	US	2019/0301082	A1	
				全文			
				CN	110158326	A	
JP	2013-51394	A	14.03.2013	CN	103843153	A	
JP	2016-500748	A	14.01.2016	US	2015/0275050	A1	
				全文			
				EP	2914678	A1	
				CN	104769065	A	
WO	2017/183515	A1	26.10.2017	(ファミリーなし)			