

(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
2023年6月1日(01.06.2023)



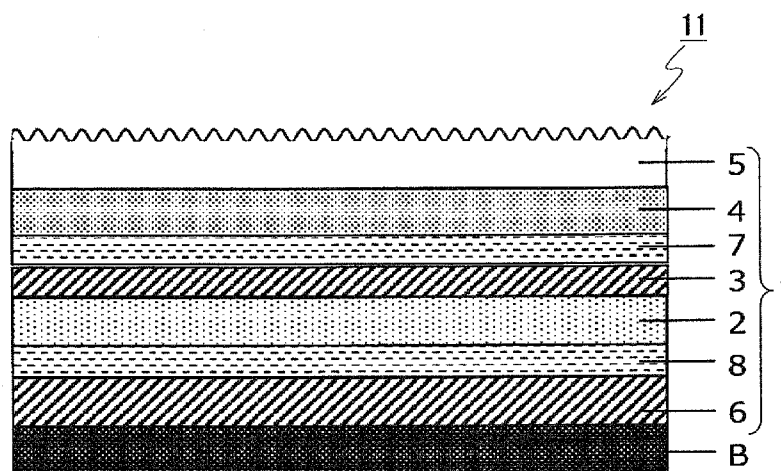
(10) 国際公開番号

WO 2023/095914 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 3/30* (2006.01)
E04F 13/07 (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)
E04F 13/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043797
- (22) 国際出願日: 2022年11月28日(28.11.2022)
- (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 2021-191998 2021年11月26日(26.11.2021) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社 (TOPPAN INC.)
[JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阿久津 絵理佳 (AKUTSU Erika);
〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 西川 洋平(NISHIKAWA Yohei); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 清水 宏祐(SHIMIZU Kosuke); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 一, 外 (HIROSE Hajime et al.);
〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 弁理士法人日栄国際特許事務所 Tokyo (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,

(54) Title: DECORATIVE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING DECORATIVE SHEET

(54) 発明の名称: 化粧シート、及び化粧シートの製造方法



(57) Abstract: Provided are: a decorative sheet having excellent design attractiveness with a glossiness of 15 or less and having anti-fingerprint properties, high durability (particularly scratch resistance and non-fouling properties), and processability; and a method for producing the decorative sheet. A decorative sheet (1) according to an embodiment of the present invention comprises a base layer (2) and a surface-protective layer (5), wherein the surface-protective layer (5) has a glossiness of 15 or less, the surface-protective layer (5) has a ridged portion disposed in the surface thereof so as to protrude in the shape of ridges and has the ruggedness, and the surface-protective layer (5) is obtained mainly from an ionizing-radiation-curable resin. The ionizing-radiation-curable resin comprises, as a main component, a trifunctional acrylic resin having a repeating structure. The repeating structure is any of ethylene oxide, propylene oxide, and ε-caprolactone structures, the number of repetitions of the repeating structure being three or greater. The ionizing-radiation-curable resin contains vinyl groups in an amount of 20% or less with respect to carbonyl groups contained in the

WO 2023/095914 A1

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, 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, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

ionizing-radiation-curable resin.

(57) 要約 : 光沢度が15以下である優れた意匠性を有し、かつ、耐指紋性と高度な耐久性 (特に耐傷性や耐汚染性) と加工性とを有する化粧シート及びその製造方法を提供する。本実施形態に係る化粧シート(1)は、原反層(2)と表面保護層(5)とを備え、表面保護層(5)は、光沢度が15以下であり、表面保護層(5)の表面に、畝状に突出して設けられた畝状部を有し、凹凸形状が形成されており、表面保護層(5)は、主材料が電離放射線硬化性樹脂であり、その電離放射線硬化性樹脂は、主成分が繰り返し構造を含む3官能のアクリル樹脂であり、その繰り返し構造は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、及びε-カプロラク톤の各構造のうちいずれかであり、その繰り返し構造の繰り返し回数は、3以上であり、その電離放射線硬化性樹脂中に含有されるビニル基が、その電離放射線硬化性樹脂中に含有されるカルボニル基に対して20%以下である。

明 細 書

発明の名称：化粧シート、及び化粧シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、建築物の内外装、建具、家具、造作材、床材等の表面化粧等に使用される化粧シート、及びその化粧シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化粧シートは前述の建築物において、その表面に意匠性や耐久性を付与するため、木材、木質ボード、金属板、不燃ボード、紙質基板、あるいは樹脂基板などの表面に接着剤などを介して貼り合わせて化粧板とすることで、一般に広く用いられている。

意匠性の付与については、木目や石目といった柄を、各種印刷方法を用いて形成したものから、柄の無い無地表面まで、要求や用途に応じて選択される。また同様に、表面の光沢感も意匠性として重要な項目であり、鏡面のような高光沢から映り込みの全くない低光沢まで、要求や用途に応じて選択されるものである。

[0003] また、前述の通り、意匠性と並んで重要な化粧シートの機能として、耐久性の付与が挙げられる。耐久性とは耐傷性や耐汚染性、さらにそれらが長期間継続して担保されるかを総合的に評価したものであり、化粧シートが使用される環境や状況により、要求は異なってくるが、常に高い性能を有する化粧シートが求められている。

耐久性の付与には、化粧シートにおける最表面に表面保護層を形成するのが一般的である。また、前述の光沢感を調整するため、特に低光沢を達成するために、表面保護層中に艶調整剤（艶消し添加剤）を添加することが一般的である。

さらに、化粧シートには、化粧板や化粧材を形成するために、切削や曲げといった加工が施されるのが一般的なため、これらに耐え得る加工性を有することが好ましい。

[0004] このように、意匠性（低光沢）、耐傷性、耐汚染性が考慮された化粧シートとして、例えば特許文献1に記載の化粧シートがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2019-119138号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、化粧シートを用いた化粧板の用途の拡大や、消費者の品質に対する意識の益々の高度化のため、光沢度が15以下で、耐指紋性、耐傷性、耐汚染性、曲げ加工性の両立が求められている。

以上の要求に対し、光沢調整については、艶調整剤を添加し表面を粗くする方法があるが、多量に添加することで、以下に示すような不具合を生じる。(1) 指紋汚れが落ちにくくなり、耐指紋性が低下する。(2) 耐傷性試験で艶調整剤が脱離してしまい、耐傷性が低下する。(3) 汚れが落ちにくくなり、耐汚染性が低下する。(4) 曲げ加工する際に艶調整剤をきっかけとして白化が起き、曲げ加工性が低下する。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するために、低光沢である優れた意匠性を有し、かつ、耐指紋性と高度な耐久性（特に耐傷性や耐汚染性）と加工性とを有する化粧シート及びその製造方法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

[0008] 本発明者は、表面保護層の凹凸形状を最適化し、さらに表面保護層に用いられる材料について、必要な構造的要素を見出すために実験を重ねることで、光沢度が15以下かつ耐指紋性と高度な耐久性（特に耐傷性や耐汚染性）と加工性とが発現される化粧シートを提供できることを見出した。

[0009] 課題を解決するために、本発明の一態様に係る化粧シートは、原反層と、前記原反層の一方の表面に設けられた表面保護層と、を備え、前記表面保護層の光沢度は15以下であり、前記表面保護層は、その表面に、畝状に突出

して設けられた畝状部を有し、凹凸形状が形成されており、前記表面保護層は、主材料が電離放射線硬化性樹脂であり、前記電離放射線硬化性樹脂は、主成分が繰り返し構造を含む3官能のアクリル樹脂であり、前記繰り返し構造は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、及びε-カプロラク톤の各構造のうちいずれかであり、前記繰り返し構造の繰り返し回数は、3以上であり、前記電離放射線硬化性樹脂中に含有されるビニル基が、前記電離放射線硬化性樹脂中に含有されるカルボニル基に対して20%以下であることを要旨とする。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、光沢度が15以下で、耐指紋性、耐傷性、耐汚染性、加工性を両立した化粧シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態に係る化粧シートの構成を説明する概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る化粧シートの表面保護層の一構成を説明する概略断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係る化粧シートの表面保護層の表面の一構成例を示す平面写真である。

[図4]本発明の実施形態に係る畝状部の断面形状を説明する概略断面図である。

[図5]本発明の実施形態に係る化粧シートの製造工程における各照射光の照射光量の時間変化を説明する概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の実施形態に係る化粧シートの構成について図面を参照して説明する。

ここで、図面は模式的なものであり、厚さと平面寸法との関係、各層の厚さの比率等は現実のものとは異なる。また、以下に示す実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本発明の技

術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、様々の変更を加えることができる。

[0013] (構成)

本実施形態の化粧シート1は、図1に示すように、原反層(基材層)2の一方の面である表面側に、絵柄層3、接着層7(感熱接着層、アンカーコート層、ドライラミ接着剤層)、透明樹脂層4及び表面保護層5がこの順に積層されて構成される。また、原反層2の他方の面である裏面側に、隠蔽層8及びプライマ層6が設けられている。絵柄層3及び接着層7、透明樹脂層4、隠蔽層8、プライマ層6は省略してもよい。

そして、本実施形態の化粧シート1は、図1に示すように、基板Bに貼り合わされることで化粧材11を構成する。基板Bは、特に限定はないが、例えば、木質ボード類、無機質ボード類、金属板、複数の材料からなる複合板などから構成される。

[0014] <原反層2>

原反層2としては、例えば紙、合成樹脂、あるいは合成樹脂の発泡体、ゴム、不織布、合成紙、金属箔等から任意に選定したものが使用可能である。紙としては、薄葉紙、チタン紙、樹脂含浸紙等が例示できる。合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、アクリル等が例示できる。ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、ポリウレタン等が例示できる。不織布としては、有機系や無機系の不織布が使用できる。金属箔の金属としては、アルミニウム、鉄、金、銀等が例示できる。

[0015] 原反層2としてオレフィン系の樹脂を用いる場合には、原反層2の表面が不活性な状態であることが多いので、原反層2と基材Bとの間に、プライマ層6を設けることが好ましい。この他にも、オレフィン系材料からなる原反

層2と基材Bとの接着性を向上させるために、原反層2に対して、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等の表面改質処理を施してもよい。

プライマ層6としては、後述の絵柄層3と同じ材料を用いることができる。プライマ層6は、化粧シート1の裏面に施されることから、化粧シート1がウエブ状に巻取りされることを考慮すると、ブロッキングを避けて且つ接着剤との密着を高めるために、プライマ層6に無機充填剤を添加させてもよい。無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、硫酸バリウム等が例示できる。

原反層2の層厚は、印刷作業性やコストなどを考慮すれば、 $20\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましい。

[0016] <絵柄層3>

絵柄層3は、原反層2に対してインキを用いて施された絵柄印刷の層である。インキのバインダとしては、例えば、硝化綿、セルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、アクリル、ポリエステル系等の単独若しくは各変性物の中から適宜選定して用いることができる。バインダは、水性、溶剤系、エマルジョンタイプのいずれでもよく、また1液タイプでも硬化剤を使用した2液タイプでもよい。更に、硬化性のインキを使用し、紫外線や電子線等の照射によりインキを硬化させる方法を用いてもよい。中でも最も一般的な方法は、ウレタン系のインキを用いるもので、イソシアネートによって硬化させる方法である。絵柄層3に対し、バインダ以外には、例えば、通常のインキに含まれている顔料、染料等の着色剤、体質顔料、溶剤、各種添加剤などが添加されている。汎用性の高い顔料としては、例えば、縮合アゾ、不溶性アゾ、キナクリドン、イソインドリン、アンスラキノン、イミダゾロン、コバルト、フタロシアニン、カーボン、酸化チタン、酸化鉄、雲母等のパール顔料等が挙げられる。

[0017] また、インキの塗布とは別に各種金属の蒸着やスパッタリングで、絵柄層3に意匠を施すことも可能である。特に、上記インキに対して光安定剤が添

加されていることが好ましく、これにより、インキの光劣化から生じる化粧シート1自体の劣化を抑制し、化粧シート1の寿命を長くすることができる。

[0018] <接着層7>

接着層7は、感熱接着層、アンカーコート層、ドライラミ接着剤層とも呼ばれる層である。

接着層7の樹脂材料は特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系などの樹脂材料から適宜選択して用いることができる。また、接着層7の樹脂材料として、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂系接着剤も用いることができる。塗工方法は接着剤の粘度などに応じて適宜選択することができるが、一般的には、グラビアコートが用いられ、絵柄層3の上面に対してグラビアコートによって塗布された後、透明樹脂層4とラミネートするようにされている。なお、接着層7は、透明樹脂層4と絵柄層3との接着強度が十分に得られる場合には、省略することができる。

[0019] <透明樹脂層4>

透明樹脂層4の樹脂材料としては、オレフィン系樹脂が好適に用いられる。オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンなどの他に、 α オレフィン（例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、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、トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなど）を単独重合あるいは二種類以上共重合させたものや、エチレン・酢酸ビニル共

重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・エチルメタクリレート共重合体、エチレン・ブチルメタクリレート共重合体、エチレン・メチルアクリレート共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート共重合体などのように、エチレン又は α オレフィンとそれ以外のモノマーとを共重合させたものが挙げられる。

[0020] また、化粧シート1の表面強度の向上を図るために、透明樹脂層4の樹脂として、高結晶性のポリプロピレンを用いることが好ましい。なお、透明樹脂層4には、必要に応じて、例えば、熱安定剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、触媒捕捉剤、着色剤、光散乱剤、及び艶調整剤等の各種添加剤を添加することもできる。熱安定剤としては、フェノール系、硫黄系、リン系、ヒドラジン系等を、光安定剤としては、ヒンダードアミン系等を、それぞれ任意の組合せで添加するのが一般的である。

[0021] <表面保護層5>

表面保護層5は、コア部5Aとコア部5Aの一方の面から畝状に突出して設けられた畝状部5Bとを有している。これにより、表面保護層5の表面には、凹凸形状が形成されている。

ここで、本実施形態に係る化粧シート1において、「畝状」とは、細長く盛り上がり、平面視で線状に連なった形状であることをいう。畝状部5Bは、平面視で曲線状であっても直線状であっても良いが、化粧シート1表面の耐指紋性の観点から曲線状であることが好ましい。また、本開示において、畝状部5Bは、例えば、表面保護層5の表面に設けられた凹凸形状の最も低い部分から先端までの部分であり、コア部5Aは表面保護層5の畝状部5Bを除く部分をいうものとする。

[0022] 図2は、表面保護層5の畝状部5Bの断面（表面保護層5の厚さ方向における断面）を模式的に示す断面図であり、図3は、表面保護層5の表面の構成を示す平面写真である。ここで、図3は、レーザ顕微鏡（オリンパス製OLS-4000）により得た平面写真である。

畝状部5 Bは、図3の平面写真に示すように、細長く盛り上がり、平面視で線状に連なった形状となっている。畝状部5 Bは、後述するように、電離放射線硬化性樹脂の表面に対して特定波長の光を照射して、電離放射線硬化性樹脂の表面を収縮させることにより形成される。

[0023] このような畝状部5 Bの形状は、横方向（表面保護層5の平面方向であって、図2においては左右方向）の表面粗さの指標 RS_m （ μm ）と縦方向（畝状部5 Bの深さ方向、表面保護層5の厚さ方向であって、図2においては上下方向）の表面粗さの指標 RS_a （ μm ）の比 RS_m/RS_a で示すことができ、 RS_m/RS_a は、10以上300以下であることが好ましい。より好ましくは、50以上300以下である。 RS_m/RS_a が10未満の場合、畝状部5 Bの形状が細かすぎるため、汚れをふき取りにくくなり、耐汚染性が悪くなる。 RS_m/RS_a が300より大きい場合、畝形状の間隔が広すぎるため、低光沢にならない。

[0024] また、 RS_m/RS_a は、さらに好ましくは、100以上300以下である。 RS_m/RS_a がこの数値範囲内であれば、畝形状の間隔が適度に広いため、水または洗浄剤（界面活性剤やアルコールを含んだ水）に対する親和性が向上する。そのため、 RS_m/RS_a が当該数値範囲内にある化粧シートであれば、仮に化粧シート表面が汚れた場合であっても、水または洗浄剤を用いて汚れをふき取ることが容易となる。

また、 RS_m/RS_a は、最も好ましくは、100以上250以下である。 RS_m/RS_a がこの数値範囲内であれば、一般的に市販されている洗浄用スポンジが畝形状の間に侵入しやすくなり、仮に化粧シート表面が汚れた場合であっても、一般的に市販されている洗浄用スポンジを用いて汚れをふき取ることが容易となる。

ここで、 RS_a 及び RS_m は、線粗さ計を用いて測定した場合の測定値である（JIS B0601に準拠）。

[0025] 畝状部5 Bの表面保護層5の厚さ方向における断面形状は、正弦波形状であってもよい。

ここで、「正弦波形状」とは、図4に示すように、畝状部5Bの最も低い位置Cから最も高い位置（頂点）Dに至る線を正弦波で表現可能な形状をいう。

[0026] 以下、畝状部5Bが形成されるメカニズムについて説明する。

アクリレートに、第1の照射光として波長200nm以下の光を照射すると、アクリレートは自己励起することが可能である。したがって、アクリレートに200nm以下の光を照射することにより、アクリレートを架橋させることが可能となる。200nm以下の光は、アクリレートにおいて数十～数百nm程度の深さまで到達する。そのため、表面のみ架橋し、その下の部分が流動性を持つため、折畳みシワの様な波状に連なる微細な凹凸形状が生じる。

[0027] このようにして形成した表面保護層5においては、コア部5Aと畝状部5Bとの間に界面はなく、コア部5Aと畝状部5Bとは一体的に連続した状態で形成されている。

200nm以下の光は、大気中の酸素に吸収され大きく減衰する。そのため、アクリレートを処理する際には、窒素ガスを導入して反応雰囲気を制御する必要がある。反応雰囲気中の残留酸素濃度は、2000ppm以下に抑えることが好ましい。より好ましくは、反応雰囲気中の残留酸素濃度が1000ppm以下である。

[0028] 第1の照射光である波長200nm以下の光により凹凸形状を生じさせるためには、第1の照射光の積算光量を $0.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。より好ましくは、積算光量が $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。さらに好ましくは、積算光量が $3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。最も好ましくは、積算光量が $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。積算光量が $0.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ より少ない場合、硬化収縮反応が弱く、凹凸形状が十分に形成されないため、光沢が下がらない。積算光量が $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ より多い場合、硬化収縮反応が強くなり過ぎて表面状態が悪くなる。

[0029] 200nm以下の光は、エキシマVUV光により取り出すことができる。エキシマVUV光は希ガスや希ガスハライド化合物のランプから生み出すことができる。希ガスや希ガスハライド化合物のガスが封じられたランプに外部から高いエネルギーを有する電子を与えると放電プラズマ（誘電体バリア放電）が多数発生する。このプラズマ放電により、放電ガス（希ガス）の原子が励起され、瞬間的にエキシマ状態となる。このエキシマ状態から基底状態に戻るときに、そのエキシマ特有の波長領域の光を発する。

[0030] エキシマランプに用いるガスは、200nm以下の光を発するものであれば、従来用いられたいずれのガスであってもよい。ガスとしては、Xe、Ar、Kr等の希ガスや、ArBr、ArF等の希ガスとハロゲンガスとの混合ガスを用いることができる。エキシマランプは、ガスによって波長（中心波長）が異なり、例えば約172nm（Xe）、約126nm（Ar）、約146nm（Kr）、約165nm（ArBr）、約193nm（ArF）等の波長を有する。

しかしながら、得られる光子エネルギーの大きさや、波長と、有機物の結合エネルギーとの差を考慮すると、中心波長が172nmのエキシマ光を発するキセノンランプを光源として用いることが好ましい。また、設備維持にかかるコストや材料の入手等も併せて考慮すると、キセノンランプを光源として用いることが好ましい。

[0031] 第1の照射光である波長200nm以下の光は、アクリレートにおいて、最表面から数十～数百nm程度の深さにしか到達しないため、200nm以下の光が照射されて形成された畝状部5Bを有する表面保護層5の内部は流動性があり、さらに硬化反応を進めなくてはならない。200nm以下の光を照射した後に表面保護層5を硬化するには、第2の照射光として、電離放射線や第1の照射光である波長200nm以下の光よりも波長が長いUV光を用いることができる。

なお、本実施形態では、例えば、第2の照射光の照射後に、第3の照射光として、第2の照射光とは異なる種類の電離放射線や第2の照射光よりも波

長が長いUV光を照射してもよいが、第1の照射光及び第2の照射光の2種類の光の照射のみで畝状部5Bを有する表面保護層5を形成することが好ましい。なお、第3の照射光は、第2の照射光の照射のみでは表面保護層5の強度が十分でない場合に照射してもよい。

[0032] 第2の照射光の照射により表面保護層5全体を硬化させるためには、第2の照射光の積算光量を $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。より好ましくは、積算光量が $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。さらに好ましくは、積算光量が $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。積算光量が $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ より少ない場合、硬化反応が弱く、表面保護層5全体に十分に強度を付与できないため、耐傷性が低下する傾向がある。また、積算光量が $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ より多い場合、硬化反応が強くなり過ぎて表面状態が悪くなる傾向がある。

[0033] また、第2の照射光の積算光量は、第1の照射光の積算光量よりも大きいことが好ましい。第2の照射光の積算光量は、第1の照射光の積算光量の1.1倍以上50.0倍以下が好ましく、5.0倍以上30.0倍以下がより好ましい。第2の照射光の積算光量が第1の照射光の積算光量の1.1倍未満であると、硬化反応が弱く、表面保護層5全体に十分に強度を付与できないことがある。また、第2の照射光の積算光量が第1の照射光の積算光量の50.0倍超であると、表面保護層5全体に対する硬化反応が強くなり過ぎて、畝状部5Bの形状が変形することがある。

[0034] 以下、第1の照射光の照射光量の時間変化、及び第2の照射光の照射光量の時間変化について、図5を参照しつつ説明する。

図5は、第1の照射光の照射光量の時間変化、及び第2の照射光の照射光量の時間変化を模式的に示した図である。

図5(a)、(c)、(e)、(g)及び(i)は、第1の照射光の照射光量の時間変化を模式的に示した図である。また、図5(b)、(d)、(f)、(h)及び(j)は、第2の照射光の照射光量の時間変化を模式的に示した図である。

- [0035] 第1の照射光の照射光量は、図5(a)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に高くなり、その後照射時間の経過とともに徐々に低くなってもよい。また、第1の照射光の照射光量は、図5(c)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に低くなってもよい。また、第1の照射光の照射光量は、図5(e)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に高くなってもよい。また、第1の照射光の照射光量は、図5(g)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に低くなり、その後照射時間の経過とともに徐々に高くなってもよい。また、第1の照射光の照射光量は、図5(i)に示すように、照射開始から照射終了まで一定であってもよい。
- [0036] 第2の照射光の照射光量は、図5(b)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に高くなり、その後照射時間の経過とともに徐々に低くなってもよい。また、第2の照射光の照射光量は、図5(d)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に低くなってもよい。また、第2の照射光の照射光量は、図5(f)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に高くなってもよい。また、第2の照射光の照射光量は、図5(h)に示すように、照射時間の経過とともに徐々に低くなり、その後照射時間の経過とともに徐々に高くなってもよい。また、第2の照射光の照射光量は、図5(j)に示すように、照射開始から照射終了まで一定であってもよい。
- [0037] また、本実施形態においては、図5(a)、(c)、(e)、(g)及び(i)に示した第1の照射光の照射形態と、図5(b)、(d)、(f)、(h)及び(j)に示した第2の照射光の照射形態とを、適宜組み合わせて用いることができる。例えば、図5(a)に示した第1の照射光の照射形態と、図5(f)に示した第2の照射光の照射形態とを組み合わせて用いてもよい。また、図5(g)に示した第1の照射光の照射形態と、図5(f)に示した第2の照射光の照射形態とを組み合わせて用いてもよい。なお、 RS_m/R_a の値を、より好ましい範囲である10以上300以下に設定する場合には、図5(c)に示した第1の照射光の照射形態と、図5(f)に示した第2の照射光の照射形態とを組み合わせて用いるとよい。

[0038] 以上のように、200nm以下の光照射により形成された畝状部5Bは、表面保護層5の表面にエンボス加工等の機械的な加工により形成された凹凸形状と比較して、微細な構造となっている。表面保護層5の表面にこのような微細な凹凸形状が形成されることにより、化粧シート1表面のマット感を維持しながら耐指紋性を向上させることが可能となる。

[0039] 表面保護層5の層厚は、2 μ m以上20 μ m以下の範囲とすることが好ましい。より好ましくは、表面保護層5の層厚が3 μ m以上20 μ m以下の範囲である。さらに好ましくは、表面保護層5の層厚が5 μ m以上15 μ m以下の範囲である。最も好ましくは、表面保護層5の層厚が5 μ m以上12 μ m以下の範囲である。表面保護層5の層厚を2 μ m未満とした場合、真空紫外光による賦形が深く入らず、低光沢化できない。また、表面保護層5の層厚を20 μ mより厚くした場合、加工性が低下し折り曲げ時に白化してしまう。

また、表面保護層5の層厚は、畝状部5Bの層厚とコア部5Aの層厚との比率（畝状部5Bの層厚／コア部5Aの層厚）が0.01以上2.0以下となるように設定することが好ましく、0.1以上1.0以下となるように設定すれば、より好ましい。

[0040] ここで、絵柄層3と表面保護層5は、例えば、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法、静電印刷法、インクジェット印刷法等の各種印刷方法によって形成することができる。また、表面保護層5は、原反層2の表面側の面の全面を被覆しているため、例えば、ロールコート法、ナイフコート法、マイクログラビアコート法、ダイコート法等の各種コーティング法によっても形成することができる。これらの印刷方法、あるいはコーティング方法は、形成する層によって別々に選択してもよいし、同じ方法を選択して一括加工してもよい。

[0041] 絵柄層3と表面保護層5は、意匠性の観点から同調させても良い。同調させる場合は、絵柄層3を形成した後に表面保護層5を一括形成する必要があるため、グラビア印刷法を用いることが好ましい。また、グラビア印刷法は

比較的高速対応が可能なることから、コスト面でも有利であり好ましい。ここで、同調とは、表面保護層5が形成された部分の50%以上、好ましくは70%以上、最も好ましくは90%以上が絵柄層3の絵柄部分と平面視で重なっていることを意味する。

[0042] 表面保護層5の層厚を調整するには、前述の印刷方法及びコーティング方法において塗布量を調整すればよい。塗布量は、各種印刷方法及びコーティング方法において、基材（原反層）に表面保護層を形成したものと、しないものを作成し、その質量差から算出することができる。

表面保護層5は、主材料が電離放射線硬化性樹脂である。ここで、主材料とは、表面保護層100質量部に対し60質量部以上、より好ましくは70質量部以上、最も好ましくは80質量部以上含む材料を指す。表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂としては、各種モノマーや市販されているオリゴマーなど、公知のものを用いることができ、例えば、（メタ）アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂を使用できる。電離放射線硬化性樹脂は、水系樹脂又は非水系（有機溶剤系）樹脂の何れであっても良い。

[0043] 表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂の主成分は、繰り返し構造を含む3官能のアクリレート樹脂とする。3官能のアクリレート樹脂としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリントリアクリレート、イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを用いることができる。

ここで、主成分とは、構成する樹脂成分100質量部に対し60質量部以上、より好ましくは70質量部以上、最も好ましくは80質量部以上含むことを指す。2官能のアクリレート樹脂の場合、架橋度が不足し、耐傷性が低下するため好ましくない。4官能以上のアクリレート樹脂の場合、架橋度が高くなり過ぎるため、加工性が低下し好ましくない。

[0044] 電離放射線硬化性樹脂は、塗工方式としてグラビア印刷法を用いる場合、好適粘度範囲は10～500 mPa・sであり、最適粘度範囲は50～30

0 mPa · sである。そのため、3官能のアクリレート樹脂としては、トリメチロールプロパントリアクリレートや、グリセリントリアクリレートを用いると、好適粘度範囲あるいは最適粘度範囲におさめることが可能であり好ましい。水素結合や π - π スタッキングを引き起こす骨格を有する樹脂は、500 mPa · s以上の高粘度である場合が多く好ましくない。また、粘度調整をするために、有機溶剤や粘度の低い2官能アクリレート樹脂を添加することができる。しかし、有機溶剤は環境負荷の観点から、使用しない方が好ましい。2官能アクリレート樹脂は、添加量が多いと耐傷性が低下するため好ましくない。そのため、2官能アクリレート樹脂を3官能アクリレート樹脂に添加して使用する場合、2官能アクリレート樹脂の含有量は、3官能アクリレート樹脂の含有量(質量)の10質量%以上30質量%以下の範囲内が好ましく、15質量%以上20質量%以下の範囲内がより好ましい。

なお、トリメチロールプロパントリアクリレートは、その入手が容易であり、汎用性の観点からグリセリントリアクリレートよりも好ましい。

[0045] 上記繰り返し構造は、エチレンオキサイド (EO) 構造、プロピレンオキサイド (PO) 構造、及び ϵ -カプロラクトン (CL) 構造のうちいずれかである。より好ましくは、繰り返し構造が、エチレンオキサイド、または、プロピレンオキサイドである。エチレンオキサイド構造、プロピレンオキサイド構造、及び ϵ -カプロラクトン構造は、分子が自由回転可能で柔軟性が高いため、200 nm以下の光により分子が折りたたまれやすく、微細な凹凸形状が形成されやすいため好ましい。また、この繰り返し構造の繰り返し回数は、3以上とする。より好ましくは、3以上30以下、最も好ましくは、3以上20以下である。繰り返し回数が2以下の場合、真空紫外光 (VUV光) を照射した場合に、表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂が十分に収縮せず、表面保護層5が低光沢にならない。繰り返し回数が30より大きい場合、架橋密度が低下し表面保護層5の耐傷性が悪くなる。

[0046] 上記繰り返し構造の繰り返し回数は、MALDI-TOF-MSを使用することで分析可能である。電離放射線硬化性樹脂は、分子量分布を持つ場合

がある。分子量分布がある場合、前記繰り返し回数は、MALDI-TOF-MSのマスペクトルの最も強いピークを持つ分子量に相当する繰り返し回数とする。

[0047] 電離放射線硬化性樹脂中に含有されるビニル基と、電離放射線硬化性樹脂中に含有されるカルボニル基との比率（含有量比：ビニル基の含有量／カルボニル基の含有量）については、フーリエ型赤外分光装置を使用することで分析可能である。ビニル基に由来する 1400 cm^{-1} 付近のピーク面積と、カルボニル基に由来する 1720 cm^{-1} 付近のピーク面積とをそれぞれ算出し、ビニル基／カルボニル基の割合（含有量比）を計算することができる。ビニル基の割合が小さいほど、反応率が高く架橋密度が上がり、耐傷性が高くなる。そのため、ビニル基／カルボニル基の割合は20%以下であることが好ましい。ビニル基／カルボニル基の割合は、より好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは8%以下であり、最も好ましくは5%以下である。

[0048] また、ビニル基／カルボニル基の割合は、0.01%以上であれば好ましい。ビニル基／カルボニル基の割合が0.01%以上であれば、優れた耐傷性を付与することができる。なお、電離放射線硬化性樹脂中にビニル基が存在していなくてもよい。

ここで、ビニル基／カルボニル基の割合（含有量比）は、「モル比」を意味する。

なお、ビニル基／カルボニル基の割合（含有量比）は、例えば、電離放射線硬化性樹脂を硬化させる際に照射する電離放射線量を調整することで、任意に調整することができる。

[0049] 表面保護層5は、粒子を含んでいてもよい。最適な粒径及び最適な含有量の粒子を添加することで、均一な面を形成することができる。粒子としては、例えば、PEワックス、PPワックス、樹脂ビーズなどの有機材料、あるいは、シリカ、ガラス、アルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの無機材料を用いることができる。粒子の平均粒径（D

50) は、10 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは、1 μm 以上8 μm 以下であり、さらに好ましくは、2 μm 以上6 μm 以下であり、最も好ましくは、3 μm 以上5 μm 以下である。10 μm より大きい場合、粒子脱落による耐傷性の低下が起きるため好ましくない。1 μm 未満の場合、面を均一化する効果が小さいため好ましくない。

[0050] また、粒子の添加量は、電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましい。より好ましくは、粒子の添加量が2質量部以上8質量部以下であり、さらに好ましくは、2質量部以上6質量部以下であり、最も好ましくは、4質量部以上5質量部以下である。表面保護層5は、上述した添加量の粒子を含有することにより、均一な面状態を形成することができ、好ましい。

ここで、「粒径（平均粒子径）」とは、用いる粒子の粒度分布測定により得られる値（平均値）としてもよいし、得られた化粧材の断面観察から、複数の粒子の粒径を実測して平均化した値であってもよい。両者は互いに測定手法は異なっているが、得られる粒径の値は実質的に同じものとなる。例えば、表面保護層5に添加される粒子の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置で測定されたメジアン径（D50）であってもよい。

[0051] 表面保護層5全体をUV光により硬化させる場合には、表面保護層5に光開始剤を添加する必要がある。光開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、チオキサントン系等があげられる。

表面保護層5は、要求される機能を付与するために抗菌剤、防カビ剤等の機能性添加剤の添加も任意に行うことができる。また、表面保護層5には、必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤を添加することもできる。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等を、また光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系等を、任意の組み合わせで添加するのが一般的である。

[0052] このような化粧シート1は、艶調整剤（艶消し添加剤）を含有していない

にも拘らず、光沢度が15以下となる。従来の化粧シートにおいて、表面保護層を有する化粧シートの光沢度が8以下となった場合、表面保護層内における艶調整剤の含有率が高く、表面保護層が白濁してしまう。このため、着色絵柄層の色彩、絵柄が鮮明に発現しなかったり、化粧シートの意匠性が低下してしまったりするおそれがあった。さらに、光沢度が0に近い化粧シートを得ようとする場合、表面保護層内における艶調整剤の含有率がさらに高いため、表面保護層の形成時にスジやムラ等を発生させずに表面が平滑な表面保護層を形成することが困難であった。

化粧シート1は、20以上の光沢度を有する化粧シートと同程度の性能を維持したまま、光沢度が15以下の光沢度の化粧シートを得ることができる。ここで、「光沢度」は、JIS Z 8741に準拠した光沢度計を用いて入射角60度で測定した場合の測定値である。

[0053] <隠蔽層8>

また、化粧シート1に基材Bに対する隠蔽性を付与したい場合には、原反層2に着色シートを用いることや、別途不透明な隠蔽層8を設けることで対応可能である。隠蔽層8としては、基本的には絵柄層3と同じ材料から構成することができるが、隠蔽性を目的としているので、顔料としては、例えば不透明な顔料、酸化チタン、酸化鉄等を使用することが好ましい。また隠蔽性を上げるために、例えば、金、銀、銅、アルミ等の金属を添加することも可能である。一般的にはフレーク状のアルミを添加させることが多い。

[0054] (製造方法)

化粧シート1の製造例について説明する。

原反層2として樹脂フィルムを用い、原反層2の上面に表面保護層5を印刷によって成形する。表面保護層5は、塗布された電離放射線硬化性樹脂の表面に対して波長200nm以下の光(第1の照射光)を照射して電離放射線硬化性樹脂の表面を収縮させる。続いて、収縮させた電離放射線硬化性樹脂を硬化させるため、電離放射線または第1の照射光である波長200nm以下の光よりも波長が長いUV光を照射する。以上により、コア部5Aとコ

ア部5 Aの一方の面（上面）から畝状に突出して設けられた畝状部5 Bとを有する表面保護層5を備える化粧シート1が形成される。

[0055] （作用その他）

本実施形態に係る化粧シート1は、表面に凹凸形状が形成された表面保護層5を備えている。この構成によれば、表面保護層に艶調整剤（艶消し添加剤）を含まなくても、表面保護層の艶（光沢度）を調整することができる。艶調整剤は、樹脂材料により形成した層の撥油性を低下させるため、指紋が付きやすくなる。本実施形態に係る表面保護層5は、艶調整剤を含まないため、油を吸収せず相対的に撥油性が向上する。このため、現場施工時や家具組立て時、居住者の日常生活時の様々な場面において、表面保護層5を有する化粧シート1には、指紋が付着しにくくなる。

[0056] さらに、表面に凹凸形状が形成された表面保護層5の構成によれば、表面保護層5の撥油性が向上し、化粧シート1表面への油染みや汚染物質の吸着を抑制することが可能となる。

また、艶調整剤を含まない表面保護層5の構成によれば、化粧シート1の表面を引っ掻いた際に艶調整剤の粒子が脱落せず、化粧シート1表面の艶変化や引っ掻き傷を生じにくくすることが可能である。

[0057] 本実施形態では、表面保護層5を一層で形成していたが、このような構成に限定されるものではない。例えば、表面保護層5を多層とした構成であっても良い。すなわち、表面保護層5は、同一の電離放射線硬化性樹脂を複数層積層したり、異なる電離放射線硬化性樹脂を複数層積層したりして、表面に凹凸形状を形成しても良い。異なる電離放射線硬化性樹脂を複数層積層する場合には、例えば、表面保護層5の最表層は、主材料が電離放射線硬化性樹脂であり、その電離放射線硬化性樹脂は、主成分が繰り返し構造を含む3官能のアクリル樹脂であり、その繰り返し構造は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、及びε-カプロラク톤の各構造のうちいずれかであり、その繰り返し構造の繰り返し回数は、3以上であり、その電離放射線硬化性樹脂中に含有されるビニル基の含有量がその電離放射線硬化性樹脂中に

含有されるカルボニル基の含有量に対して20%以下であればよく、表面保護層5の原反層2側に位置する層（即ち、表面保護層5の最表層の下層に位置する層）は、特に限定されない。

[0058] [実施例]

以下に、本発明に基づく実施例について説明する。

[0059] <実施例1>

厚さ55 μm のオレフィンフィルム（リケンテクノス社製）を原反層とし、原反層の一方の面にコロナ処理を施し、その一方の面に対して、下記の表面保護層用塗液を塗布した。表面保護層用塗液の層厚は、5 μm とした。その後、表面保護層用塗液の表面に対して波長172nmのXeエキシマランプを積算光量が100mJ/cm²となるように照射し表面を収縮させた。続いて、電離放射線を15kGy照射し、表面保護層用塗液を硬化することで、表面保護層5を形成し、総厚60 μm からなる実施例1の化粧シートを得た。

[0060] （表面保護層用塗液）

表面保護層用塗液は、下記の電離放射線硬化性樹脂に、下記の粒子を配合して構成した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO6モル付加）

品名：Miramer M3160（Miwon社製）

配合：100質量部

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5 μm

配合：0.5質量部

[0061] <実施例2>

実施例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例

1と同様にして実施例2の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO15モル付加）

品名：SR9035（Sartomer社製）

<実施例3>

実施例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例1と同様にして実施例3の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO3モル付加）

品名：Miramer M3130（Miwon社製）

[0062] <実施例4>

実施例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例1と同様にして実施例4の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート（PO6モル付加）

品名：NKエステルA-TMPT-6PO（新中村化学社製）

<実施例5>

実施例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例1と同様にして実施例5の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：カプロラクトン変性トリスー（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート（カプロラクトン（CL）3モル付加）

品名：NKエステルA-9300-3CL（新中村化学社製）

[0063] <実施例6>

実施例1の表面保護層用塗液の層厚を1 μ mとした以外は、全て実施例1

と同様にして、総厚 56 μm からなる実施例 6 の化粧シートを得た。

<実施例 7>

実施例 1 の表面保護層用塗液の層厚を 2 μm とした以外は、全て実施例 1 と同様にして、総厚 57 μm からなる実施例 7 の化粧シートを得た。

<実施例 8>

実施例 1 の表面保護層用塗液の層厚を 20 μm とした以外は、全て実施例 1 と同様にして、総厚 75 μm からなる実施例 8 の化粧シートを得た。

<実施例 9>

実施例 1 の表面保護層用塗液の層厚を 25 μm とした以外は、全て実施例 1 と同様にして、総厚 80 μm からなる実施例 9 の化粧シートを得た。

<実施例 10>

実施例 8 の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例 8 と同様にして実施例 10 の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO30モル付加）

[0064] <実施例 11>

実施例 9 の粒子を配合なしとした以外は、全て実施例 9 と同様にして実施例 11 の化粧シートを得た。

<実施例 12>

実施例 3 の粒子を配合なしとした以外は、全て実施例 3 と同様にして実施例 12 の化粧シートを得た。

<実施例 13>

実施例 1 の粒子を下記に置き換えた以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 13 の化粧シートを得た。

・粒子

品名：サイリシア450（富士シリシア化学社製）

粒径：8.0 μm

配合：0.5質量部

[0065] <実施例14>

実施例1の粒子を下記に置き換えた以外は、全て実施例1と同様にして実施例14の化粧シートを得た。

・粒子

品名：サイリシア780（富士シリシア化学社製）

粒径：11.3 μ m

配合：0.5質量部

<実施例15>

実施例1の粒子の配合量を10質量部とした以外は、全て実施例1と同様にして実施例15の化粧シートを得た。

<実施例16>

実施例1の粒子の配合量を11質量部とした以外は、全て実施例1と同様にして実施例16の化粧シートを得た。

[0066] <実施例17>

実施例1の表面保護層用塗液の層厚を1 μ mとし、粒子をなしとした以外は、全て実施例1と同様にして、総厚56 μ mからなる実施例17の化粧シートを得た。

<実施例18>

実施例8の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例8と同様にして実施例18の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO50モル付加）

<実施例19>

実施例3の表面保護層用塗液の層厚を1 μ mとした以外は、全て実施例3と同様にして、総厚56 μ mからなる実施例19の化粧シートを得た。

<実施例20>

実施例 1 の電離放射線量を 30 kGy とした以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 20 の化粧シートを得た。

[0067] <実施例 21>

実施例 1 の電離放射線量を 60 kGy とした以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 21 の化粧シートを得た。

<実施例 22>

実施例 2 の電離放射線量を 30 kGy とした以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 22 の化粧シートを得た。

<実施例 23>

実施例 2 の電離放射線量を 60 kGy とした以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 23 の化粧シートを得た。

<実施例 24>

実施例 3 の電離放射線量を 30 kGy とした以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 24 の化粧シートを得た。

<実施例 25>

実施例 3 の電離放射線量を 60 kGy とした以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 25 の化粧シートを得た。

[0068] <比較例 1>

実施例 1 のエキシマランプ照射をなくし、粒子の配合量を 15 質量部とした以外は、全て実施例 1 と同様にして比較例 1 の化粧シートを得た。

<比較例 2>

実施例 1 の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例 1 と同様にして比較例 2 の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エチレングリコールジアクリレート（EO9 モル付加）

品名：ライトアクリレート 9EG-A（共栄社化学社製）

<比較例 3>

実施例 1 の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例

1と同様にして比較例3の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO35モル付加）

品名：NKエステルATM-35E（新中村化学社製）

[0069] <比較例4>

実施例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て実施例1と同様にして比較例4の化粧シートを得た。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパントリアクリレート

品名：NKエステルA-TMPT（新中村化学社製）

<比較例5>

実施例1の電離放射線量を5kGyとした以外は、全て実施例1と同様に
して比較例5の化粧シートを得た。

[0070]（評価）

上記の方法により得られた実施例1～25及び比較例1～5の化粧シート
について評価を行った。

本実施例において「○」及び「△」の評価であれば、実際に使用する上で
問題がないため、合格とした。

[0071] <面状態>

面状態は、目視にて、面の均一性を評価した。

評価基準は下記のとおりとした。

○：均一な面状態

△：一部に、不均一な部分あり

×：全面不均一な面状態

[0072] <光沢度>

光沢度は、Rhoint IQ（コニカミノルタ社製）を用いて、60度光沢度を測定した。表1～4では、この60度光沢度を「60°光沢値」としてそれぞれ表記した。

なお、光沢度が15以下であれば、十分に低光沢と視認されるため、本実施例では「15以下」を合格とした。

[0073] <フーリエ型赤外分光測定>

フーリエ型赤外分光測定は、Frontier (PerkinElmer製)、試料接触面積2mmφのダイヤモンドクリスタルによる1回反射型(入射角45°)のATRユニットを用いた。測定条件を測定波数範囲:4000cm⁻¹から400cm⁻¹、分解能:2.0cm⁻¹、光学系内を窒素雰囲気置換して、積算16回にて吸光スペクトルを得た。得られたスペクトルについてATR補正を実施し、下記の式1を用いて算出されるピーク面積比xの値を算出した。

$$\text{ピーク面積比 } x = (\text{1400 cm}^{-1} \text{ 付近のピーク面積}) / (\text{1725 cm}^{-1} \text{ 付近のピーク面積}) \quad \dots \text{ (式1)}$$

ここで、式1において、1400cm⁻¹付近のピークとは、1400±10cm⁻¹に最大吸光度を有するピーク、1725cm⁻¹付近のピークとは、1725±10cm⁻¹に最大吸光度を有するピークとする。

本実施例・比較例では、上述したピーク面積比xの値から「ビニル基/カルボニル基(%)」を算出した。

また、電離放射線量を調整することで、本実施例・比較例における「ビニル基/カルボニル基(%)」を調整した。

[0074] <耐指紋性:拭き取り性評価>

耐指紋性評価として、指紋のふき取り性評価を実施した。

各化粧シートの表面の60度光沢度を測定して、[初期光沢度]とした。続いて、表面保護層上に耐指紋評価液を付着させた後、化粧シート表面に付着した耐指紋評価液を拭き取った。その後、耐指紋評価液を拭き取った部分の60度光沢度を測定して、[拭き取り後光沢度]とした。ここで、耐指紋評価液として、高級脂肪酸を用いた。

指紋拭き取り率は、下記のとおり算出した。

$$\text{指紋拭き取り率 (\%)} = (\text{拭き取り後光沢度} / \text{初期光沢度}) \times 100$$

評価基準は、下記の通りとした。

○：70%以上250%未満

△：50%以上70%未満、もしくは250%以上300%未満

×：50%未満、もしくは300%以上

[0075] <耐汚染性>

耐汚染性評価として、日本農林規格（JAS：Japanese Agricultural Standards）に規定する汚染A試験により、青色インキ、黒色速乾性インキ及び赤色クレヨンでそれぞれ幅10mmの線を引き、4時間放置した後、エタノールを布に含ませて青色インキ、黒色速乾性インキ及び赤色クレヨンの線を拭き取り、インキによる耐汚染性を評価した。

評価基準は、下記の通りとした。

○：各色の線を容易に拭き取ることができた

△：各色の線の一部を拭き取ることができ、一部に汚れが残る

×：各色の線を拭き取ることができない

[0076] <耐傷性試験：スチールウールラビング試験>

得られた化粧シートをウレタン系の接着剤を用いて木質基板Bに貼り付けた後、耐傷性評価として、スチールウールラビング試験を実施した。スチールウールに100gおよび200gの荷重をそれぞれかけて20往復擦り、化粧シート表面に生じた傷や光沢の変化を目視にて確認した。

評価基準は、下記の通りとした。

○：表面に傷や光沢の変化が発生しない

△：表面に軽微な傷や光沢の変化が発生した

×：表面に著しい傷や光沢の変化が発生した

[0077] <耐傷性試験：ホフマンスクラッチ試験>

得られた化粧シートをウレタン系の接着剤を用いて木質基板Bに貼り付けた後、耐傷性評価として、ホフマンスクラッチ試験を、ホフマンスクラッチ硬度試験機（BYK-Gardner社製）を用いて行った。

評価基準は、下記のとおりとした。

◎：荷重300gで傷が発生しない

○：荷重250g以上、荷重300g未満において、傷が発生しない

△：荷重200g以上、荷重250g未満において、傷が発生しない

×：荷重200g未満において、傷が発生した

本実施例においては、「◎」「○」「△」の評価であれば、使用する上で問題がないため、合格とした。

[0078] <曲げ加工性試験>

得られた化粧シートを、原反層側の面（即ち、化粧シートの裏面）が木質基板B側を向くようにして、ウレタン系の接着剤を用いて木質基板Bに貼り付けた後、化粧シートに傷がつかないようにV型の溝を木質基板Bと化粧シート1とを貼り合わせている境界まで入れる。

次に、化粧シートの表面保護層側の面（即ち、化粧シートの表面）が山折りとなるように木質基板Bを当該V型の溝に沿って90度まで曲げ、化粧シートの表面の折れ曲がった部分に白化や亀裂が生じていないかを光学顕微鏡を用いて観察し、曲げ加工性の状態について評価を行った。

評価基準は、下記のとおりとした。

○：白化や亀裂が見られない

△：一部に白化が見られる

×：全面に白化が見られるか、一部に亀裂が見られる

[0079] 評価結果を、表1～4に示す。

[0080]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
表面形状	敵状	敵状	敵状	敵状	敵状	敵状	敵状	敵状	敵状	敵状
RSm/Ra	120	100	200	120	120	300	200	80	50	10
厚み (μm)	5	5	5	5	5	1	2	20	25	20
官能基数	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
アクリル樹脂	繰り返し構造	C2H4O	C2H4O	C3H6O	C6H10O2	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O
	繰り返し構造 繰り返し回数	6	15	3	6	6	6	6	6	30
添加剤	ビニル基/カルボニル基 (%)	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
	粒径 (μm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	添加量 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
面状態	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
60°光沢値	3	2	5	3	10	8	5	2	1.5	0.8
耐指紋性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐傷性	汚染A	○	○	○	○	△	○	○	○	○
	スチール 100g	○	○	○	○	△	○	○	○	○
	スチール 200g	○	○	○	○	△	○	○	○	○
加工性	ホフマンスクラッチ	△	△	○	△	△	△	△	△	△
	Vカット	○	○	○	○	○	○	○	○	△

[0081]

[表2]

	実施例 1.1	実施例 1.2	実施例 1.3	実施例 1.4	実施例 1.5	実施例 1.6	実施例 1.7	実施例 1.8	実施例 1.9	実施例 2.0
表面形状	畝状	畝状	畝状	畝状	畝状	畝状	畝状	畝状	畝状	畝状
RSm/Ra	50	250	120	120	140	120	300	8	350	120
厚み (μm)	25	5	5	5	5	5	1	20	1	5
アクリル樹脂	官能基数	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	構造	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O
	繰り返し構造 繰り返し回数	6	3	6	6	6	6	50	3	6
添加剤	ビニル基/カルボニル基 (%)	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	10%
	粒径 (μm)	なし	なし	8	11	5	なし	5	5	5
	添加量 (部)	-	-	0.5	0.5	10	-	0.5	0.5	0.5
	面状態	△	△	○	○	○	△	△	○	△
60°光沢値	3	7	3	3	3	10	0.8	15	3	
耐汚染性	耐指紋性		○	○	○	○	○	○	○	○
	汚染A	○	○	○	○	○	○	△	○	○
耐傷性	スチール 100g	○	○	○	○	△	△	△	△	○
	スチール 200g	○	○	○	○	△	△	△	△	○
	ホマンスクラッチ	△	○	△	△	△	△	△	△	◎
加工性	Vカット	△	○	○	△	△	○	△	○	○

[0082]

[表4]

表面形状	比較例1 粒子による 凹凸	比較例2 畝状	比較例3 畝状	比較例4 畝状	比較例5 畝状
RSm/Ra	400	100	300	4000	120
厚み (μm)	5	5	5	5	5
官能基数	3	2	4	3	3
繰り返し構造	C2H4O	C2H4O	C2H4O	なし	C2H4O
繰り返し回数	6	9	35	0	6
ビニル基/カルボニル基 (%)	20%	20%	20%	20%	30%
粒径 (μm)	5	5	5	5	5
添加量 (部)	15	0.5	0.5	0.5	0.5
面状態	○	○	○	○	○
60°光沢値	10	3	5	90	3
耐指紋性	×	○	○	×	△
耐汚染性	汚染A	○	○	○	△
耐傷性	スチール 100g	×	○	○	△
	スチール 200g	×	○	○	×
	ホムンスクワッチ	×	×	△	×
加工性	Vカット	○	×	○	△

[0084] 表1～3に示すように、実施例1～25の化粧シートであれば、光沢15以下でありながら、耐指紋性、耐傷性、耐汚染性、曲げ加工性を両立した化粧シートを提供することができる。表面保護層の表面形状及び表面保護層の樹脂組成以外にも、表面保護層の層厚や、配合する粒子の粒径及び添加量を最適化することで、さらなる性能向上が可能となる。

符号の説明

- [0085] 1 化粧シート
- 2 原反層
- 3 絵柄層
- 4 透明樹脂層

- 5 表面保護層
- 6 プライマ層
- 7 接着層
- 8 隠蔽層
- 1 1 化粧材
- B 基板

請求の範囲

- [請求項1] 原反層と、前記原反層の一方の表面に設けられた表面保護層と、を備え、
前記表面保護層の光沢度は15以下であり、
前記表面保護層は、その表面に、畝状に突出して設けられた畝状部を有し、凹凸形状が形成されており、
前記表面保護層は、主材料が電離放射線硬化性樹脂であり、
前記電離放射線硬化性樹脂は、主成分が繰り返し構造を含む3官能のアクリル樹脂であり、
前記繰り返し構造は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、及びε-カプロラク톤の各構造のうちいずれかであり、
前記繰り返し構造の繰り返し回数は、3以上であり、
前記電離放射線硬化性樹脂中に含有されるビニル基が、前記電離放射線硬化性樹脂中に含有されるカルボニル基に対して20%以下であることを特徴とする化粧シート。
- [請求項2] 前記表面保護層の凹凸形状の RS_m/R_a は、10以上300以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。
- [請求項3] 前記表面保護層の厚さは、 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化粧シート。
- [請求項4] 前記表面保護層は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を含むことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の化粧シート。
- [請求項5] 前記粒子の添加量が、前記電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下の範囲内であることを特徴とする請求項4に記載の化粧シート。
- [請求項6] 塗布された電離放射線硬化性樹脂の表面に対して、波長 200nm 以下の光を照射した後に、電離放射線、または前記波長 200nm 以下の光よりも波長が長いUV光を照射することで、
畝状に突出した畝状部を有する表面保護層を形成することを特徴と

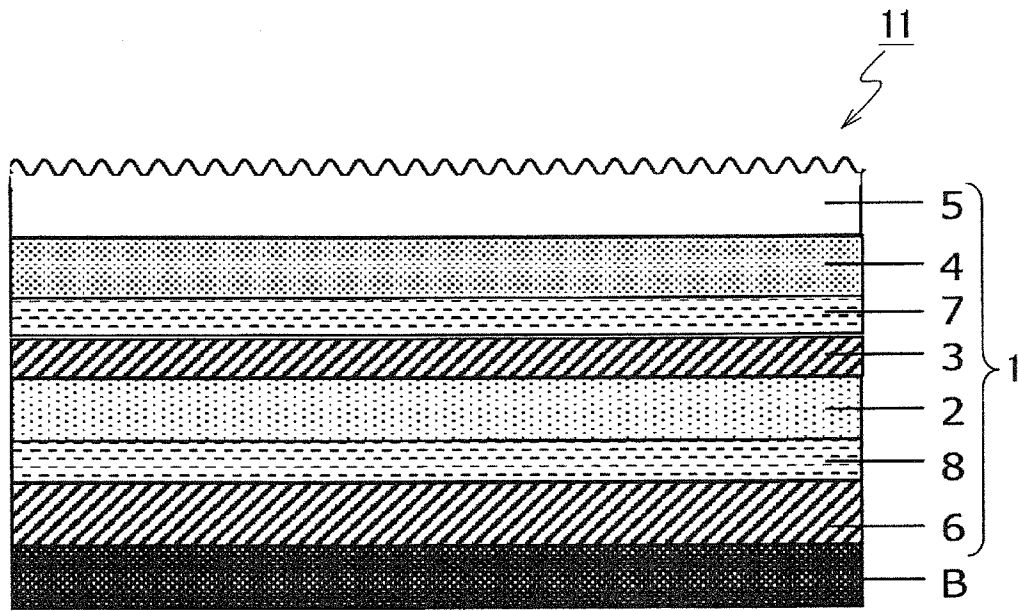
する化粧シートの製造方法。

[請求項7] 前記波長200nm以下の光は、波長172nmであることを特徴とする請求項6に記載の化粧シートの製造方法。

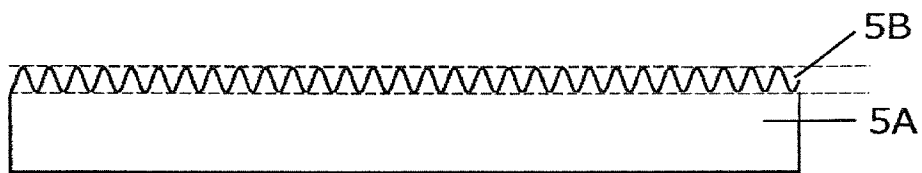
[請求項8] 前記表面保護層の凹凸形状の RS_m/R_a は、50以上300以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

[請求項9] 前記表面保護層の凹凸形状の RS_m/R_a は、100以上300以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

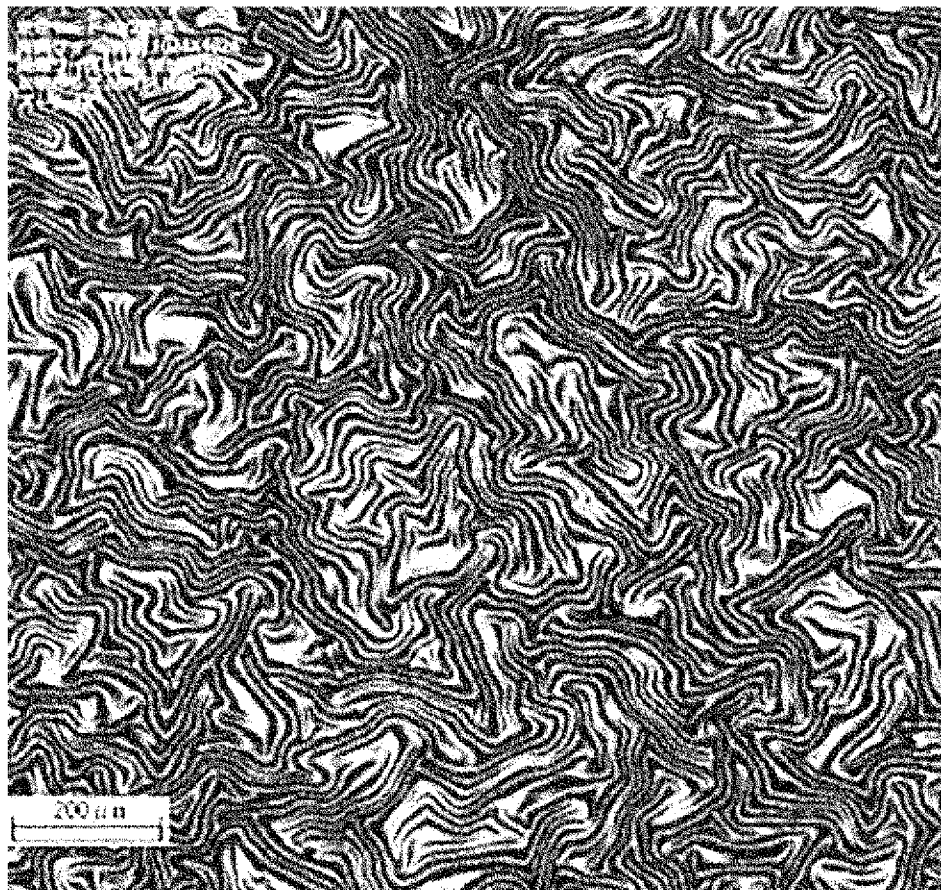
[図1]



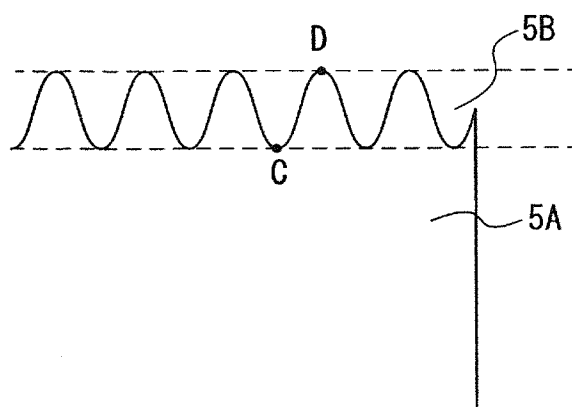
[図2]



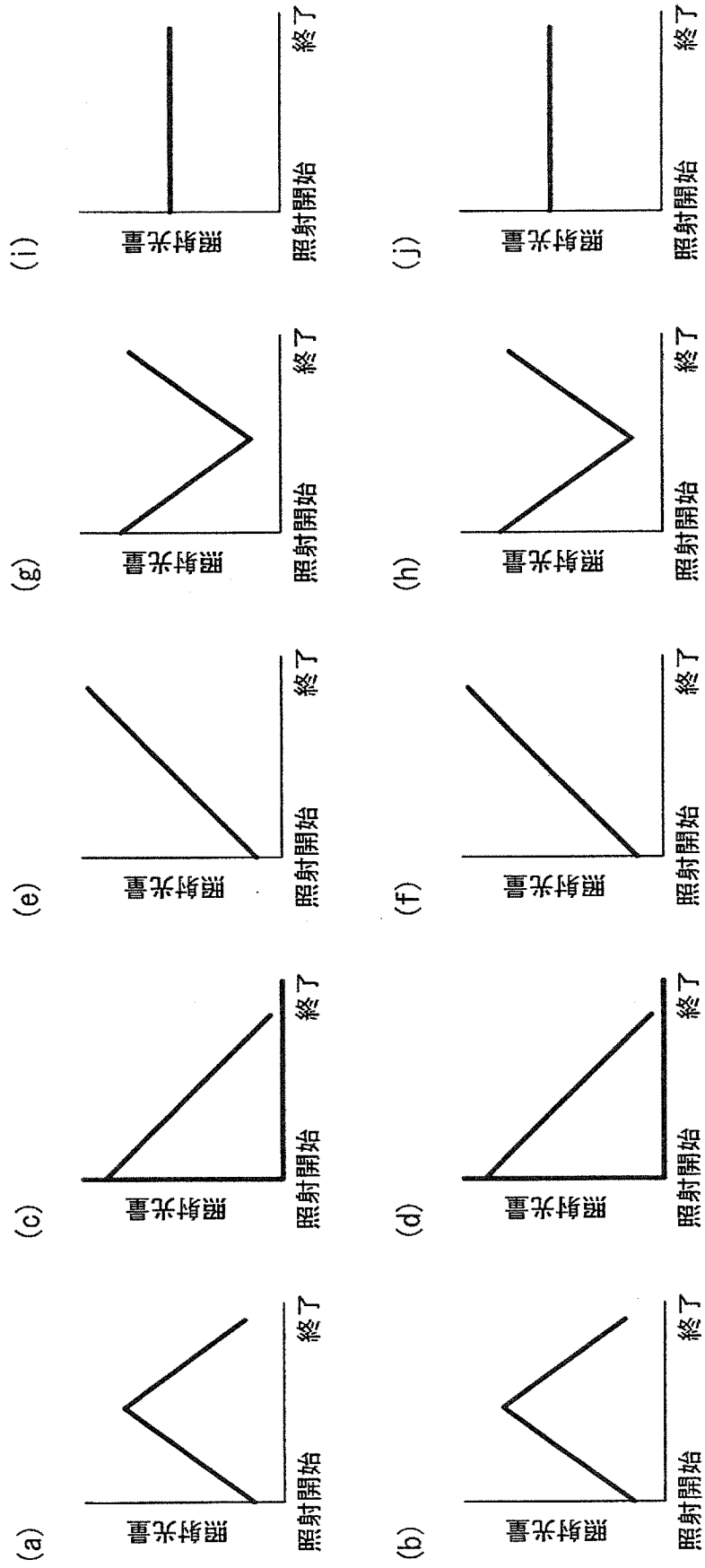
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>E04F 13/07</i> (2006.01)i; <i>E04F 13/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 3/30</i> (2006.01)i; <i>C08J 7/04</i> (2020.01)i FI: B32B27/00 E; B32B27/00 B; B32B3/30; E04F13/07 B; E04F13/08 A; C08J7/04 A CER; C08J7/04 CEZ		
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) B32B1/00-43/00;C08J7/04-7/06;E04F13/00-13/30		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2021-137806 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 16 September 2021 (2021-09-16) claims, paragraphs [0027], [0068]-[0094], examples, fig. 1-9	6-9 1-5
X A	JP 2021-165033 A (C.I.TAKIRON CORPORAION) 14 October 2021 (2021-10-14) claims, paragraphs [0041], [0056]-[0088], examples, fig. 1-4	6-9 1-5
X A	KR 2020-0031282 A (LG HAUSYS, LTD.) 24 March 2020 (2020-03-24) claims, paragraphs [0001], [0039], [0062]-[0079], fig. 1-3	6-9 1-5
X A	KR 2020-0059905 A (LG HAUSYS, LTD.) 29 May 2020 (2020-05-29) claims, paragraphs [0047]-[0052], [0080]-[0099], fig. 1-4	6-9 1-5
A	JP 2020-111715 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 27 July 2020 (2020-07-27)	1-9
A	JP 2016-99671 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 30 May 2016 (2016-05-30)	1-9
<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 06 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043797

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0129980 A1 (MEINHARD, Deiter) 23 May 2013 (2013-05-23)	1-9
A	WO 2015/119096 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 13 August 2015 (2015-08-13)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/043797

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-137806	A	16 September 2021	EP 4094934 A1 claims, paragraphs [0037], [0105]-[0145], fig. 1-9	
				KR 10-2022-0113746	A
				CN 114945463	A
				AU 2021210701	A
JP	2021-165033	A	14 October 2021	(Family: none)	
KR	2020-0031282	A	24 March 2020	(Family: none)	
KR	2020-0059905	A	29 May 2020	(Family: none)	
JP	2020-111715	A	27 July 2020	(Family: none)	
JP	2016-99671	A	30 May 2016	(Family: none)	
US	2013/0129980	A1	23 May 2013	WO 2012/013364	A1
				EP 2598561	A1
				TW 201211177	A
				AU 2011285153	A
				CA 2806968	A
				CN 102985469	A
				MX 2013001052	A
				ZA 201300728	B
				BR 112013001922	A
WO	2015/119096	A1	13 August 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; E04F 13/07(2006.01)i; E04F 13/08(2006.01)i; B32B 3/30(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i FI: B32B27/00 E; B32B27/00 B; B32B3/30; E04F13/07 B; E04F13/08 A; C08J7/04 A CER; C08J7/04 CEZ		
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）） B32B1/00-43/00;C08J7/04-7/06;E04F13/00-13/30 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 A	JP 2021-137806 A (凸版印刷株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 特許請求の範囲,段落[0027],[0068]-[0094],実施例,図1-9	6-9 1-5
X A	JP 2021-165033 A (タキロンシーアイ株式会社) 14.10.2021 (2021-10-14) 特許請求の範囲,段落[0041],[0056]-[0088],実施例,図1-4	6-9 1-5
X A	KR 2020-0031282 A (LG HAUSYS, LTD.) 24.03.2020 (2020-03-24) 特許請求の範囲,段落[0001],[0039],[0062]-[0079],図1-3	6-9 1-5
X A	KR 2020-0059905 A (LG HAUSYS, LTD.) 29.05.2020 (2020-05-29) 特許請求の範囲,段落[0047]-[0052],[0080]-[0099],図1-4	6-9 1-5
A	JP 2020-111715 A (三菱ケミカル株式会社) 27.07.2020 (2020-07-27)	1-9
A	JP 2016-99671 A (大日本印刷株式会社) 30.05.2016 (2016-05-30)	1-9
<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	06.02.2023	国際調査報告の発送日 14.02.2023
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） 静野 朋季 4S 1973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	US 2013/0129980 A1 (MEINHARD DEITER) 23.05.2013 (2013 - 05 - 23)	1-9
A	WO 2015/119096 A1 (D I C株式会社) 13.08.2015 (2015 - 08 - 13)	1-9

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/JP2022/043797

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-137806 A	16.09.2021	EP 4094934 A1 Claims, [0037], [0105]- [0145], FIGs. 1-9 KR 10-2022-0113746 A CN 114945463 A AU 2021210701 A	
JP 2021-165033 A	14.10.2021	(ファミリーなし)	
KR 2020-0031282 A	24.03.2020	(ファミリーなし)	
KR 2020-0059905 A	29.05.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-111715 A	27.07.2020	(ファミリーなし)	
JP 2016-99671 A	30.05.2016	(ファミリーなし)	
US 2013/0129980 A1	23.05.2013	WO 2012/013364 A1 EP 2598561 A1 TW 201211177 A AU 2011285153 A CA 2806968 A CN 102985469 A MX 2013001052 A ZA 201300728 B BR 112013001922 A	
WO 2015/119096 A1	13.08.2015	(ファミリーなし)	