(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
2016 年 5 月 19 日(19.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/076360 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081745

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 11 日(11.11.2015)

(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 2014-228856 2014 年 11 月 11 日(11.11.2014) JP
特願 2014-228857 2014 年 11 月 11 日(11.11.2014) JP
特願 2014-256197 2014 年 12 月 18 日(18.12.2014) JP
特願 2015-045763 2015 年 3 月 9 日(09.03.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社トッパン・コスモ (TOPPAN COSMO, INC.) [JP/JP]; 〒1088536 東京都港区芝浦３－１９－２６トッパン芝浦ビル Tokyo (JP). 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 池田 尚 (IKEDA Hisashi); 〒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). 古田 達彦 (FURUTA Tatsuhiko); 〒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). 宮本 慎一 (MIYAMOTO Shinichi); 〒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). 長濱 正光 (NAGAHAMA Masamitsu); 〒2758510 千葉県野田市山崎２６４１ アクテイブ株式会社内 Chiba (JP). 佐藤 彰 (SATO Akira); 〒2758510 千葉県野田市山崎２６４１ アクテイブ株式会社内 Chiba (JP). 高橋 昌利 (TAKAHASHI Masatoshi); 〒2758510 千葉県野田市山崎２６４１ アクテイブ株式会社内 Chiba (JP).

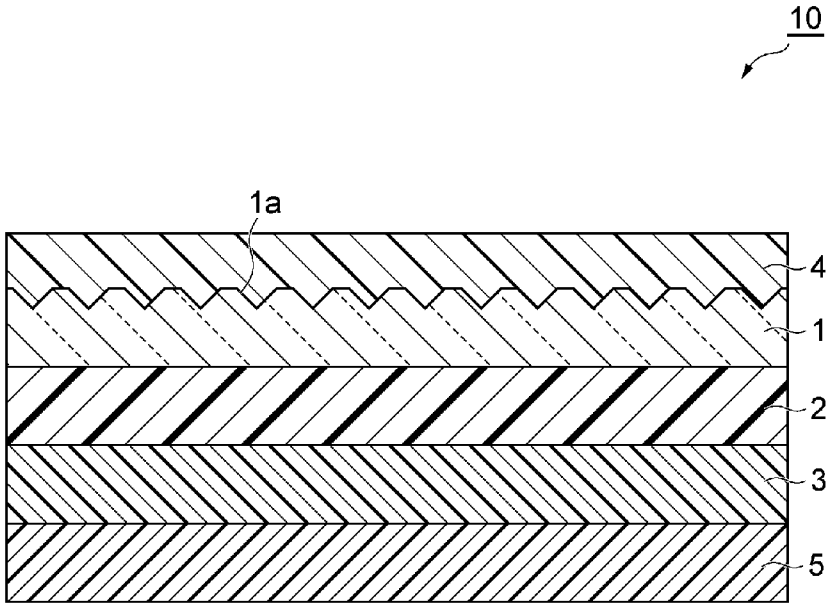
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: DECORATED SHEET

(54) 発明の名称 : 化粧シート



(57) **Abstract**: This decorated sheet comprises a plurality of resin layers, the decorated sheet being characterized in that at least one of the resin layers includes a nano-sized additive.

(57) 要約: 本開示に係る化粧シートは、複数の樹脂層からなる化粧シートにおいて、少なくとも１層の前記樹脂層には、ナノサイズの添加剤が含まれていることを特徴とする。

WO 2016/076360 A1

(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, 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, 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)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

明　細　書

発明の名称 ： 化粧シート

技術分野

[0001] 本発明は、建築物の外装および内装に用いられる建装材、建具の表面、家電品の表面材等に用いられる化粧シートに関するもので、木質ボード類、無機系ボード類、金属板等に貼り合わせて化粧板として用いられる化粧シートに関する。

背景技術

[0002] 近年、特許文献１乃至５に示すように、環境保護上の問題が懸念されているポリ塩化ビニル製の化粧シートに替わる化粧シートとして、オレフィン系樹脂を使用した化粧シートが数多く提案されている。

[0003] しかし、これらの化粧シートは塩化ビニル樹脂を使用しないことで、焼却時における有毒ガス等の発生は抑制されるものの、一般的なポリプロピレンシートもしくは軟質ポリプロピレンシートを使用しているために表面の耐擦傷性が悪く、従来のポリ塩化ビニル化粧シートの耐擦傷性からは遙かに劣っているものであった。

[0004] 本発明者らは、曲げ初期弾性率が１０００ＭＰａ以上である高結晶性ポリプロピレン樹脂について検討し、当該高結晶性ポリプロピレンが優れた耐擦傷性を備えていることを見いだしたが（特許文献６参照）、後加工工程において、その加工形状、加工温度および加工速度などの加工条件によっては、Ｖ溝曲げ加工等の折り曲げ加工を行うと、フィルムの破断や外周部の割れが生じることがあった。また、製膜性の改良の目的でポリエチレンを５％以上添加したものは、ポリエチレンとポリプロピレンの相溶性が悪いため、Ｖ溝曲げ加工を行ったときに白化も生じることがあった。

[0005] これに対し、特許文献７によれば、ペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が９６％以上、２３０℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が５～４０ｇ／１０ｍｉｎ、分子量分布（ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ，ここで、Ｍｗは重量平均分

子量、Ｍｎは数平均分子量である。）４以下、球晶の平均粒径が１～２０μｍである高結晶性ポリプロピレン樹脂を主成分とする透明樹脂層を具備する化粧シートとすることにより、Ｖ溝曲げ加工等の耐後加工性と、化粧シート表面の耐擦傷性とを向上させた化粧シートを実現している。

[0006] しかしながら、特許文献７には、結晶化度を高くすることは耐擦傷性が向上するものの、Ｖ溝曲げ加工時にクラックやボイドが発生しやすく、メルトフローレートや分子量分布および球晶サイズのコントロールが必要であり、特に、造核剤を添加するなどして球晶サイズが１μｍを下回ると、球晶間の界面破壊や球晶の脆性破壊によるクラック、ボイドが生じて白化を生じさせるという問題点が提示されている。そして、実際に、特許文献７の比較例３において開示されている、ペンタッド分率が９７．８％、メルトフローレート１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布２．３の高結晶性ポリプロピレン樹脂に対して、造核剤としてリン酸２，２メチレンビスナトリウムを加え、球晶の平均粒径を１μｍ以下とした化粧シートが、極めて優秀な耐擦傷性を有しているものの、Ｖ溝曲げ加工時に白化が生じたことが示されている。

[0007] また、本発明者らは曲げ初期弾性率が１０００ＭＰａ以上２２００ＭＰａ以下、引張破断伸びが２００％以上、且つ分子量分布ＭＷＤが４以下の結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とする透明樹脂層を少なくとも具備してなり、且つ総厚が８０μｍ以上２５０μｍ以下の化粧シートとすることにより大幅にＶ溝曲げ加工適性を改善し、耐後加工性と表面の耐擦傷性との両立を成し遂げたが、低温環境下における高速折り曲げのような条件においては、透明樹脂層の白化や破断が問題になることがあった。また、浅い傷でも傷部が白化によって目立つといった欠点が見られることもあった。そこで、本発明者等は、これらの欠点を解消するべく、特許文献８に記載の表面の耐擦傷性および後加工性に優れた化粧シートを提案した。しかし、係る如き化粧シートを用いた化粧板の用途が益々拡大しているとともに、消費者の品質に対する意識も益々高度化していることにより、表面の耐擦傷

性やＶ溝曲げ加工等の折り曲げ加工に対する耐後加工性のさらなる向上が求められている。

[0008] また、通常、ポリプロピレン樹脂の球晶サイズは可視光の波長（４００～７５０ｎｍ）よりも大きいため乳白色であるが、透明樹脂層においては、下層に設けられた絵柄層や原反シートを保護するとともに、それらに印刷された絵柄や模様等が化粧シートの最表面からクリアに見えることが必要であり、意匠性の観点から透明樹脂層に用いられる材料には特に高い透明性が求められている。

[0009] 上記の問題点の他にも、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂は燃焼性に優れた性質を有しているために不燃材料の技術的基準を満たすことが困難であるという問題を有していた。

[0010] ポリオレフィン系樹脂を用いた化粧シートが建築基準法施工例第１０８条の２第１号および第２号に記載の不燃材料の技術的基準を満たす方法として、フィラーを充填しシート材に用いるポリオレフィン系樹脂の一部をフィラーに置換することで、ポリオレフィン系樹脂の燃焼に伴う酸素消費量を減少させて、化粧シートの燃焼時の発熱量を抑制させることが考えられるが、樹脂材を多量にフィラーと置換すると得られるシート材の機械的強度が著しく低下するため２０％程度の充填量が限界であった。

[0011] また、特許文献９には、フィラー同士は凝集する性質があり、樹脂材料に対してフィラーを均一に分散させることは難しく、このため樹脂材料に対して大量のフィラーを充填することは困難であるとして、２種類のフィラー、具体的には、層状ケイ酸塩と金属水酸化物とを併用することによって樹脂材料に対する分散性を向上させるとともに、２種類のフィラーの化学的な作用によって燃焼時の酸素消費量を減少させて発熱量を抑制し、不燃材料の技術的基準を満たす化粧シートを得ることが開示されている。しかしながら、特許文献９のように２種類以上のフィラーの化学的な作用による酸素消費量の低減化には限界があるため、樹脂材料に対してフィラーを高充填することを可能とし、根本的に樹脂量を低減化した化粧シートの開発が求められている

。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平２－１２８８４３号公報

特許文献2：特開平４－０８３６６４号公報

特許文献3：特開平６－００１８８１号公報

特許文献4：特開平６－１９８８３１号公報

特許文献5：特開平９－３２８５６２号公報

特許文献6：特開２０００－０８５０７６号公報

特許文献7：特開２００１－２７００５４号公報

特許文献8：特開２０００－３０１６８２号公報

特許文献9：特許第５２７１７７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、使用目的等に応じて求められる要求を十分に満たす化粧シートを提供することを目的とする。

[0014] 本発明者等は鋭意検討の結果、各樹脂層に対してナノ化処理された添加剤（ナノサイズの添加剤）を添加することにより優れた分散性を実現できることを見出し、本発明を完成させた。ナノサイズの添加剤を得る方法の一例として、添加剤をベシクル化すること、すなわち、ナノサイズの添加剤を外膜に内包することが挙げられる。

課題を解決するための手段

[0015] 上記目的を達成するべく、本発明の第１の態様の化粧シートは、複数の樹脂層からなる化粧シートにおいて、少なくとも１層の前記樹脂層には、ナノサイズの添加剤が含まれていることを特徴とする。

[0016] 本発明の第２の態様の化粧シートは、前記化粧シートが、原反層、透明樹脂層およびトップコート層が順に積層されており、少なくとも、前記透明樹

脂層または前記トップコート層のいずれか一方が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなることを特徴とする。

[0017] 本発明の第３の態様の化粧シートは、前記透明樹脂層が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とし、前記ナノサイズの添加剤としての造核剤が含まれていることを特徴とする。

[0018] 本発明の第４の態様の化粧シートは、前記透明樹脂層のヘイズ値が、１５％以下であることを特徴とする。

[0019] 本発明の第５の態様の化粧シートは、前記透明樹脂層が、引張弾性率８００ＭＰａ以上，２０００ＭＰａ以下であり、引張破断伸度２００％以上であることを特徴とする。

[0020] 本発明の第６の態様の化粧シートは、前記結晶性ポリプロピレン樹脂が、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）９５％以上の高結晶性ポリプロピレン樹脂であることを特徴とする。

[0021] 本発明の第７の態様の化粧シートは、前記透明樹脂層が、厚さ２０μｍ以上，２５０μｍ以下であることを特徴とする。

[0022] 本発明の第８の態様の化粧シートは、前記トップコート層が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、前記ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機微粒子とを含むことを特徴とする。

[0023] 本発明の第９の態様の化粧シートは、前記トップコート層が、当該トップコート層の主成分である樹脂材料１００重量部に対して、前記無機微粒子が０．１～３０重量部の割合で配合された状態とされていることを特徴とする。

[0024] 本発明の第１０の態様の化粧シートは、前記樹脂材料が、硬化型樹脂であることを特徴とする。

[0025] 本発明の第１１の態様の化粧シートは、前記硬化型樹脂が、熱硬化型樹脂または光硬化型樹脂の少なくとも一方であることを特徴とする。

[0026] 本発明の第１２の態様の化粧シートは、前記無機微粒子が、アルミナ、シ

リカ、ベーマイト、酸化鉄、酸化マグネシウム、ダイヤモンドのうち少なくとも１つであることを特徴とする。

[0027] 本発明の第１３の態様の化粧シートは、前記原反層が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、前記ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機フィラーとを含むことを特徴とする。

[0028] 本発明の第１４の態様の化粧シートは、前記分散剤が、高分子系の界面活性剤、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーン、ワックスまたは変性樹脂のうち少なくとも１つであることを特徴とする。

[0029] 本発明の第１５の態様の化粧シートは、前記原反層が、当該原反層の主成分であるポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、前記無機フィラーが５０～９００重量部の割合で配合された状態とされていることを特徴とする。

[0030] 本発明の第１６の態様の化粧シートは、前記無機フィラーが、炭酸カルシウムを含むことを特徴とする。

[0031] 本発明の第１７の態様の化粧シートは、前記原反層が、一軸延伸シートまたは二軸延伸シートからなることを特徴とする。

[0032] 本発明の第１８の態様の化粧シートは、前記第１３乃至第１７の態様の化粧シートが、不燃性基材と貼り合わせた状態で、ＩＳＯ５６６０－１に準拠したコーンカロリーメータ試験機による発熱性試験において、建築基準法施工例第１０８条の２第１号および第２号に記載の要件を満たす不燃材料であることを特徴とする。

[0033] 本発明の第１９の態様の化粧シートは、前記ナノサイズの添加剤が、ベシクルであることを特徴とする。

[0034] 本発明の第２０の態様の化粧シートは、前記ベシクルが、単層膜の外膜を具備することを特徴とする。

[0035] 本発明の第２１の態様の化粧シートは、前記外膜が、リン脂質からなることを特徴とする。

[0036] 本発明の第２２の態様の化粧シートは、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が９５％以上である結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とする透明樹脂層を少なくとも具備してなる化粧シートであって、前記透明樹脂層の前記結晶性ポリプロピレン樹脂からなる結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下であることを特徴とする。

[0037] 本発明の第２３の態様の化粧シートは、前記結晶部が、擬六方晶系部０～２０重量％および単斜晶系部８０～１００重量％とされていることを特徴とする。

[0038] 本発明の第２４の態様の化粧シートは、前記結晶性ポリプロピレン樹脂は、２３０℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が３～４０ｇ／１０ｍｉｎであり、分子量分布（ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）が４以下であることを特徴とする。

[0039] 本発明の第２５の態様の化粧シートは、前記透明樹脂層には、ベシクルに内包され添加された造核剤が含まれていることを特徴とする。

[0040] 本発明の第２６の態様の化粧シートは、前記ベシクルが、リン脂質からなる単層膜の外膜を具備することを特徴とする。

[0041] 本発明の第２７の態様の化粧シートは、前記透明樹脂層の厚さが、２０μｍ以上、２５０μｍ以下であることを特徴とする。

[0042] 本発明の化粧シートは、上記態様の化粧シートが有するいずれか１つの特徴を有していてもよく、複数の特徴を組み合わせて有していてもよい。

発明の効果

[0043] 本発明によれば、非塩化ビニル系樹脂を用いた化粧シートとすることにより、焼却時における有毒ガス等の発生の心配が無く、ナノサイズの造核剤を含有する透明樹脂層を具備する化粧シートとすることにより、従来の結晶性ポリプロピレン樹脂を透明樹脂層に使用した化粧シートを上回る高い透明性と優れた表面の耐擦傷性および耐後加工性を有する透明樹脂層を備えた化粧シートを提供することを可能とする。

[0044] また、ナノサイズの分散剤と、無機微粒子とを含有するトップコート層を

具備する化粧シートとすることにより、従来の化粧シートと比較して高い透明性と優れた表面の耐擦傷性および耐後加工性を実現した化粧シートを提供することを可能とする。

[0045] またさらに、ナノサイズの分散剤と、無機フィラーとを含有する原反層を具備する化粧シートとすることにより、不燃材料の技術的基準を満たすとともに、フィルムとしての機械的強度や耐後加工性に優れ、廃棄時の二酸化炭素排出量をも低減可能な化粧シートを提供することを可能とする。

[0046] そして、ナノサイズの造核剤を含有する透明樹脂層、ナノサイズの分散剤と無機微粒子とを含有するトップコート層およびナノサイズの分散剤と無機フィラーとを含有する原反層を具備する化粧シートとすることにより、意匠性の観点から高い透明性と、表面の耐擦傷性およびＶ溝曲げ加工等の後加工の影響を受けない耐後加工性とに優れた透明樹脂層およびトップコート層を備えるとともに、不燃材料の技術的基準を満たし、廃棄時の二酸化炭素排出量をも低減可能な化粧シートを提供することを可能とする。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]図１は本発明の化粧シートの実施形態１～３を示す断面図である。

[図2]図２は本発明の化粧シートの実施形態１～６を示す断面図である。

[図3]図３は本発明の化粧シートの実施形態１～６を示す断面図である。

[図4]図４は本発明の化粧シートの実施形態４および５であって、基材が貼り合された態様を示す断面図である。

[図5]図５は本発明の化粧シートの実施形態７であって、基材が貼り合された態様を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0048] 本発明の化粧シートは、複数の樹脂層からなる化粧シートであって、当該樹脂層の少なくとも１層に対して、ナノサイズの添加剤が含まれている。ナノサイズの添加剤は、より具体的には、平均粒径が３７５ｎｍ以下とされていることが好ましい。さらに、このナノサイズの添加剤は、外膜に内包されていることが好ましい。外膜に内包されている添加剤はベシクル状態である

ということができ、外膜と内包物質である添加剤とを併せてベシクルということがある。ナノサイズの添加剤はベシクルに内包されているということもできる。より好ましくは当該ベシクルが単層膜の外膜を具備する構成とされているものである。

[0049] ナノサイズの添加剤とは、添加剤をナノサイズ化（ナノ化処理）する手法によってナノサイズの粒子状とされた添加剤のことである（以下、粒子状の物質を単に「粒子」、粒子状の添加剤を「添加剤粒子」ということがある。）。ナノ化処理としては、例えば、添加剤に対して主に機械的な粉砕を行ってナノサイズの粒子を得る固相法、添加剤や当該添加剤を溶解させた溶液中でナノサイズの粒子の合成や結晶化を行う液相法、添加剤や当該添加剤からなるガスや蒸気からナノサイズの粒子の合成や結晶化を行う気相法などの方法を用いることができる。それぞれの方法を実施するための具体的な手段を簡単に挙げると、固相法としてはボールミル、ビーズミル、ロッドミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、ハンマーミル、ジェットミルなどが挙げられる。液相法としては、晶析法、共沈法、ゾルゲル法、液相還元法、水熱合成法などが挙げられる。そして、気相法としては、電気炉法、化学炎法、レーザー法、熱プラズマ法などが挙げられる。

[0050] ナノ化処理のより具体的な方法を説明すると、固相法の具体例としては、例えば、イソプロピルアルコール１００ｇと２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム５０ｇの混合物をビーズミルで６０分間、３０μｍの安定化ジルコニアビーズを用いて、平均粒径１００ｎｍ～１５０ｎｍ程度のナノサイズの造核剤粒子を得ることができる。また、晶析法の具体例としては、例えば、キシレン９６ｇ、イソプロピルアルコール７２ｇおよび水２４ｇからなる混合溶媒に２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム５０ｇを溶解させ、この溶液をマイクロリアクター内でエタノールなどの貧溶媒と接触させて平均粒径１ｎｍ～１５０ｎｍのナノサイズの造核剤粒子を析出させることができる。

[0051] また、本明細書において、ベシクルとは、球殻状に閉じた膜構造を有する小胞状のカプセルのことであり、特に、内部に液相または固相を含むものがベシクルという。本発明においては、添加剤がベシクルの液相または固相を構成している。ベシクルは、互いの外膜同士が反発し合う作用によって粒子（添加剤）が凝集することがなく、極めて高い分散性を有している。この作用によって、各樹脂層を構成する樹脂組成物中に対して添加剤を均一に分散させることを可能とするものである。添加剤をベシクルとして得る手法（ベシクル化処理）としては、例えば、Ｂａｎｇｈａｍ法、エクストルージョン法、水和法、界面活性剤透析法、逆相蒸発法、凍結融解法、超臨界逆相蒸発法などが挙げられる。このようなベシクル化処理について簡単に説明すると、Ｂａｎｇｈａｍ法は、フラスコなどの容器にクロロホルムまたはクロロホルム／メタノール混合溶媒を入れ、さらにリン脂質を入れて溶解する。その後、エバポレータを用いて溶媒を除去して脂質からなる薄膜を形成し、添加剤の分散液を加えた後、ボルテックスミキサーで水和・分散させることによりベシクルを得る方法である。エクストルージョン法は、薄膜のリン脂質溶液を調液し、Ｂａｎｇｈａｍ法において外部摂動として用いたミキサーに代わってフィルターを通過させることによりベシクルを得る方法である。水和法は、Ｂａｎｇｈａｍ法とほぼ同じ調製方法であるが、ミキサーを用いずに、穏やかに攪拌して分散させてベシクルを得る方法である。逆相蒸発法は、リン脂質をジエチルエーテルやクロロホルムに溶解し、添加剤を含んだ溶液を加えてＷ／Ｏエマルジョンを作り、当該エマルジョンから減圧下において有機溶媒を除去した後、水を添加することによりベシクルを得る方法である。凍結融解法は、外部摂動として冷却・加熱を用いる方法であり、この冷却・加熱を繰り返すことによってベシクルを得る方法である。

[0052] 特に、単層膜からなる外膜を具備するベシクルを得る手法として、超臨界逆相蒸発法が挙げられる。超臨界逆相蒸発法とは、超臨界状態または臨界点以上の温度条件下もしくは圧力条件下の二酸化炭素を用いて対象物質を内包したカプセルを作製する方法である。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、臨界点以上の温度条件下もしくは圧力条件下の二酸化炭素とは、臨界温度だけ、あるいは臨界圧力だけが臨界条件を超えた条件下の二酸化炭素を意味する。

[0053] 超臨界逆相蒸発法による具体的なベシクル化処理は、超臨界二酸化炭素と外膜形成物質としてのリン脂質と内包物質としての添加剤の混合流体中に水相を注入し、攪拌することによって超臨界二酸化炭素と水相のエマルジョンが生成する。その後、減圧すると二酸化炭素が膨張・蒸発して転相が生じ、リン脂質が添加剤粒子の表面を単層膜で覆ったナノカプセルが生成する。この超臨界逆相蒸発法を用いることにより、添加剤粒子表面で外膜が多重膜となる従来のカプセル化方法とは異なり、容易に単層膜のカプセルを生成することができるので、より小径なカプセルを調製することができる。なお、多重膜のカプセルとしたい場合には、リン脂質、添加剤、水相の混合流体中に超臨界二酸化炭素を注入することにより容易に作製することができる。ベシクルを調製する際に外膜形成物質として用いるリン脂質（第一外膜形成分散剤）としては、ホスファチジルコリン、ホスファチジエタノールアミン、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ルロール、ホスファチジルイノシトール、カルジオピン、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などが挙げられる。当該ベシクルは、リン脂質からなる外膜を具備することにより樹脂材料との優れた相溶性を実現することができる。

[0054] また、当該ベシクルは第一外膜形成分散剤と異なる第二外膜形成分散剤からなる外膜を具備していてもよい。第二外膜形成分散剤としては、高分子系の界面活性剤、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーン、ワックス、変性樹脂などが挙げられる。高分子系の界面活性剤としては、脂肪族多価ポリカルボン酸、ポリカルボン酸アルキルア

ミン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸、ラウリン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、モンタン酸、ベヘン酸、リシノール酸、ミリスチン酸などとリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウムなどが結合したものが挙げられる。シランカップリング剤としては、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。チタネートカップリング剤としては、テトラキス［２，２－ビス（アリルオキシメチル）ブトキシ］チタン（ＩＶ）、ジ－ｉ－プロポキシチタンジオソステアレート、（２－ｎ－ブトキシカルボニルベンゾイルオキシ）トリブトキシチタン、トリイソステアリン酸イソプロピルチタン、ジ－ｎ－ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン、ジ－ｉ－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタンなどが挙げられる。シリコーンとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、環状ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、長鎖アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸変性シリコーンオイルなどのオレフィンを重合または、ポリオレフィンを熱分解したもので、それをさらに酸化またはマレイン酸、スルホン酸、カルボン酸、ロジン酸などによって変性したものが挙げられる。樹脂としては、ポリオレフィンをマレイン酸、スルホン酸、カルボン酸、ロジン酸などによって変性したものが挙げられる。

[0055] 本発明の化粧シートは、基材に貼り合わせて用いられることができる。具体的な態様として、例えば、基材側から少なくとも原反層、透明樹脂層およびトップコート層が順に積層されており、このうち、少なくとも透明樹脂層

またはトップコート層のいずれか一方がナノサイズの添加剤を含む樹脂層からなる態様が挙げられる。

[0056] 透明樹脂層がナノサイズの添加剤を含んだ樹脂層からなる場合、透明樹脂層を構成する樹脂組成物は、透明樹脂と、ナノサイズの添加剤とを含有すればよい。透明樹脂の主成分として結晶性ポリプロピレン樹脂が挙げられる。透明樹脂における結晶性ポリプロピレン樹脂の含有量は透明樹脂１００重量部に対して９０～１００重量部であればよく、９０～９９．９重量部または９０～９９．０重量部であってもよい。ナノサイズの添加剤として造核剤が挙げられる。より好ましくは、当該ナノサイズの添加剤をベシクルの状態（造核剤ベシクル）で含有させることである。この場合には、造核剤ベシクルは、平均粒径が可視光の波長の１／２以下とされていることが好ましく、具体的には、可視光の波長領域は、４００～７５０ｎｍであるので、平均粒径が３７５ｎｍ以下とされていることが好ましい。透明樹脂層における造核剤の含有量（透明樹脂層の全重量１００重量部基準）は、好ましくは０．０００１～０．１重量部であり、より好ましくは０．０００２～０．０５重量部である。このような透明樹脂層においては、製膜時の冷却条件を調整することによって、ヘイズ値が１５％以下、より好ましくは１０％以下、引張弾性率が８００ＭＰａ以上，２０００ＭＰａ以下、引張破断伸度が２００％以上とされていることが好ましい。

[0057] また、結晶性ポリプロピレン樹脂は、ペンタッド分率の異なるアイソタクチックポリプロピレンとシンジオタクチックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンおよびこれらの混合物から適宜選択して設計することができる。より好ましくは、当該結晶性ポリプロピレン樹脂が、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）９５％以上、より好ましくは９６％以上のプロピレンの単独重合体、すなわちホモポリマーである高結晶性ホモポリプロピレン樹脂とされることが好ましい。なお、透明樹脂層を構成する結晶性ポリプロピレン以外の樹脂は、結晶性ポリプロピレンの物性に著しく悪影響を与えないならば、その配合の目的によって適宜選定

が可能である。但し、Ｖ溝曲げ加工適性を維持するためには透明樹脂層を構成する結晶性ポリプロピレン樹脂との相溶性が良いものが好ましい。

[0058] このような、透明樹脂層は厚さが、２０μｍ以上，２５０μｍ以下とされていることが好ましい。

[0059] ナノサイズの造核剤は、その粒径がナノサイズと極めて小さいことにより、単位体積当たりに存在する造核剤の数と表面積とが粒子直径の３乗に反比例して増加する。その結果、各造核剤粒子間の距離が近くなるため、ポリプロピレン樹脂に添加して１つの造核剤粒子の表面から結晶成長が生じた際に、結晶が成長している端部が直ちに、当該造核剤粒子に隣接する他の造核剤粒子の表面から成長していた結晶の端部と接触し、互いの結晶の端部が成長を阻害して各結晶の成長がとまるので、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における、球晶の平均粒径を極めて小さくすることができる。

[0060] このため、透明樹脂層に対してナノサイズの造核剤を含有させることにより、従来の造核剤と比較して、樹脂中により微細かつ大量の結晶核を発生させて、その結果、結晶部における結晶核同士の距離を短くして、個々の結晶の成長を抑制し、球晶の平均粒径を極めて小さくさせることに成功した。そして、このような、結晶性ポリプロピレン樹脂においては、ヘイズ値が１５％以下という優れた高い透明性を実現している。

[0061] さらに、当該ナノサイズの造核剤を、ベシクルの状態で、すなわち造核剤ベシクルとして、含有させることにより、造核剤同士が凝集することを防いで樹脂材料に対する高い分散性を実現している。樹脂組成物中においては、当該造核剤ベシクルの外膜が部分的に崩壊して造核剤が露出した状態となり、樹脂材料の結晶化過程において、当該ナノサイズの造核剤粒子を結晶核とする球晶が形成される。

[0062] この時、特に、超臨界逆相蒸発法によって得られた造核剤ベシクルは極めて小さいサイズとされているため、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における、球晶の平均粒径を極めて小さくすることができるとともに、結晶部の結晶化度を飛躍的に向上させることができる。

[0063] 本発明の化粧シートにおいては、透明樹脂層に対してナノサイズの造核剤、より好ましくは、造核剤ベシクルを含有させることにより、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における球晶の平均粒径を極めて小径として、優れた耐擦傷性を実現している。特に、造核剤ベシクルを含有させることにより、結晶性ポリプロピレン樹脂中に造核剤を均一に分散させて、結晶性ポリプロピレンの結晶化度をコントロールして当該透明樹脂層の硬度および靭性が最適となるように調整し、引張弾性率が８００ＭＰａ以上、２０００ＭＰａ以下、かつ、引張破断伸度が２００％以上の優れた耐擦傷性および耐後加工性を実現することができる。

[0064] 本発明の化粧シートは、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が９５％以上である結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とする透明樹脂層を少なくとも具備してなる化粧シートであって、透明樹脂層の前記結晶性ポリプロピレン樹脂からなる結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下であることが好ましい。このような、化粧シートによれば、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下であることにより、極めて耐擦傷性に優れた化粧シートを提供することができる。

[0065] また、結晶部は、擬六方晶系部０～２０重量％および単斜晶系部８０～１００重量％とされていることが好ましい。擬六方晶系部と単斜晶系部との構成比率を前記の値とすることにより、耐擦傷性と耐後加工性（耐破断性、耐白化性）とに優れた透明樹脂層を得ることができる。擬六方晶系とは、規則的な六方晶系としての構造を有しているが、系全体としてはアモルファスであり、Ｘ線回折装置などを用いて測定をした場合に得られるプロファイルがクリスタルの六方晶系と比べてブロードなピークを有する、規則的な構造のことである。

[0066] ここで、擬六方晶系部と単斜晶系部の性質について説明する。擬六方晶系の結晶は、準安定相であり、結晶内部における隣接するラメラ同士が応力により容易にズレやすい結晶構造を有している。このような擬六方晶系の結晶

は、応力に対して液晶（スメクチック液晶）に近い挙動を示す性質を有しており、後加工工程における折り曲げ加工においては容易に外形の変化に追従して結晶が塑性変形するため、破断や白化を発生させることなく透明性を維持することができるほか、衝撃的な応力が加えられた際にも、結晶の塑性変形によって衝撃のエネルギーを吸収することができるので耐衝撃性も良好である。その反面、擬六方晶系の結晶は、表面を硬質物で擦られると、硬質物が接触した部分では接触応力によって結晶が容易に塑性変形し、凹み（傷）となって残ってしまう。

[0067] これに対して、単斜晶系の結晶は、安定相であり、ポリプロピレン樹脂の分子鎖が最も緊密に充填されているので、隣接するラメラ同士のすべりも発生しにくい結晶構造となっている。このため、単斜晶系の結晶は、表面を硬質物で擦られても、硬質物との接触応力によく耐えて結晶が塑性変形しにくく、その結果、傷が形成されることが少ない。その反面、単斜晶系の結晶は、後加工工程における折り曲げ加工において外形の変化に追従して結晶が塑性変形することが困難であるので、外形の変化に追従するためには結晶同士の界面や結晶部と非晶部との界面において微細な剥離を発生して相互にズレることによって変形する必要がある。この微細な剥離によって発生する空洞部が透過する光を散乱して白化として観察されるのであり、また剥離が甚だしい場合には、透明樹脂層の内部で多数発生した空洞部が透明樹脂層の表面や裏面にまで相互につながることにより、シートの亀裂や破断にいたる。また、衝撃的な応力が加えられた際にも、結晶の塑性変形によって衝撃のエネルギーを十分に吸収することができずに、上記と同様に結晶同士の界面や結晶部と非晶部との界面での微細剥離により、白化や亀裂、破断などが生じやすい。

[0068] 本発明の化粧シートにおいて、上記のような擬六方晶系部と単斜晶系部のように互いに性質を異にする２種類の結晶部を上記の構成比率の範囲内で用途に応じて適宜設計することが可能であり、例えば、耐擦傷性よりも耐後加工性を優先する場合には擬六方晶系部の割合を増大させ、逆の場合には単斜

晶系部の割合を増大させるように設計する。

[0069] 透明樹脂層はポリプロピレン樹脂を加熱し、溶融させて、冷却することにより得られ、冷却の際に結晶化する。結晶部における擬六方晶系部と単斜晶系部との構成比率により化粧シートの性能を最適化するに当たっては、ポリプロピレン樹脂として、立体規則性の高い高結晶性ポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。立体規則性の高いポリプロピレン樹脂としては、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が９５％以上、好ましくは９６％以上、より好ましくは９７％以上である高結晶性ポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。

[0070] また、上記高結晶性ポリプロピレン樹脂には、例えば押出製膜性の改善、折り曲げ加工性や耐衝撃性の向上等、所望の目的により、必要に応じて他の樹脂、例えばランダム重合ポリプロピレン樹脂や低密度ポリエチレン樹脂、オレフィン系共重合体樹脂等の各種オレフィン系樹脂や、エチレン－プロピレン共重合体ゴム、スチレン－ブタジエン共重合体またはその水素添加物、エチレン－プロピレン－ジエンモノマー共重合体等のエラストマー成分などを添加することも可能である。ただし、高結晶性ポリプロピレン樹脂との相溶性に乏しいものを使用すると、後加工工程における折り曲げ加工を行う際に樹脂間の界面で剥離して白化や亀裂、破断等の原因となる。また、これらの添加物の添加量が増加すれば、当然、高結晶性ポリプロピレン樹脂の有する優れた特性が減殺される結果となる。従って、上記各種添加物の添加量は１０重量％以下に抑え、上記高結晶性ポリプロピレン樹脂を少なくとも９０重量％以上、好ましくは９０～１００重量％含有する組成とすればよい。

[0071] また、本発明の化粧シートにおいては、結晶性ポリプロピレン樹脂として、２３０℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が３～４０ｇ／１０ｍｉｎであり、分子量分布（ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）が４以下のものを用いることが望ましい。前述した結晶部における塑性変形においては、結晶内の隣接するラメラ同士が折り曲げ加工の変形に追従してズレていくことが好ましいが、上記値よりも、分子量分布が大きすぎたり、メルトフローレートが小さす

ぎたりすると、ラメラ間のタイ分子による拘束力が強すぎてズレを阻害するために、結晶部が塑性変形しにくくなり、後加工工程における折り曲げ加工を行う際の白化や亀裂、破断などの原因となる。逆に、上記値よりも、メルトフローレートが大きすぎると、加工工程での溶融粘度が不十分となり形状維持が不安定となる。

[0072] 一般的に、透明樹脂層に含有される高結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部に占める擬六方晶系部と単斜晶系部との構成比率を制御するためには、周知の結晶成長の理論を応用すればよい。高結晶性ポリプロピレン樹脂の場合には、押出成形などのような通常の樹脂成形条件の冷却速度では非晶質体とはならないが、安定相である単斜晶系にまで完全に結晶化が進行することができずに、準安定相である擬六方晶系にとどまり、十分な耐擦傷性を得られない原因となる。一方、押出製膜後に冷却固化前に徐冷炉を通すなどして特殊な成形条件で徐冷すれば、結晶化過程が完結して単斜晶系となるが、常に球晶の平均粒径を２０００ｎｍ以下に制御することが困難である。

[0073] このため、透明樹脂層は、ポリプロピレン樹脂と上記造核剤ベシクルとを混合し、混合物を成形することにより得られることが好ましい。当該ベシクルは、リン脂質からなる単層膜の外膜を具備していることが好ましい。ベシクルは、リン脂質からなる単層膜の外膜を具備することにより、高結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における球晶サイズを一層均一に極めて小さくすることを可能とし、球晶の平均粒径を２０００ｎｍ以下として、特に、耐擦傷性に優れた化粧シートを提供することができる。本発明の化粧シートの透明樹脂層における結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における球晶の平均粒径２０００ｎｍ以下を実現するためには、当該結晶部中に造核剤が、均一に、かつ、高濃度で含まれていることが好ましく、結晶化の起点となる造核剤同士の距離が極めて近く、当該距離が等しい造核剤が多数存在することで小さな球晶を得ている。

[0074] 以下、簡単に上記説明において用いた用語の説明をする。

[0075] 造核剤とは、樹脂の結晶化時において、結晶核の生成を促進させる、もし

くは、造核剤自体を結晶核とするために添加されるものであり、添加時に基材の樹脂に溶融し再度析出して結晶核を生成する溶融型、もしくは基材に添加した核剤が溶融することなくそのままの粒径で結晶核となる非溶融型の造核剤がある。ポリプロピレン樹脂の造核剤としては、例えば、リン酸エステル金属塩、安息香酸金属塩、ピメリン酸金属塩、ロジン金属塩、ベンジリデンソルビトール、キナクリドン、シアニンブルーおよびタルク等が挙げられる。特に、本発明においては、ナノ化処理の効果を最大限に得るべく、非溶融型で良好な透明性が期待できるリン酸エステル金属塩、安息香酸金属塩、ピメリン酸金属塩、ロジン金属塩を用いることが好ましいが、ナノ化処理によって透明化が可能な場合には、有色のキナクリドン、シアニンブルー、タルクなども用いることができる。また、非溶融型の造核剤に対して、溶融型のベンジリデンソルビトールを適宜混合して用いるようにしてもよい。

[0076] ヘイズ値とは、物体の一方の面から入射した光が他方の面に出射する場合に、他方の面から出射した光線のすべての積分値（全光線透過率）から他方の面から出射した光線のうち直線成分のみの積分値（直線透過率）を指し引いた値（拡散透過率）を、全光線透過率で除した値を百分率で表した値であり、値が小さいほど透明性が高いことを表す。このヘイズ値は、結晶部における結晶化度や球晶サイズなどの物体の内部の状態によって決まる内部ヘイズと、入射面および出射面の凹凸の有無などの物体の表面の状態によって決まる外部ヘイズとによって決定付けされる。なお、本発明においては、単にヘイズ値と称する場合には、内部ヘイズおよび外部ヘイズによって決定される値を意味する。

[0077] 引張破断伸度とは、試料を所定の速度で引っ張り、破断した際の伸びを表す値であり、破断時の試料の長さ（Ｌ）から試験前の試料の長さ（L_0）を引いた値を試験前の試料の長さ（L_0）で除した値を百分率で表した値であり、値が小さいほど伸びが悪くＶ溝曲げ加工などの後加工時に亀裂や白化が生じるため耐後加工性に劣り、値が大きいほどよく伸びて容易に後加工が可能であり耐後加工性に優れていることを示す。

[0078] アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）とは、質量数１３の炭素Ｃ（核種）を用いた^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定法（核磁気共鳴測定法）により、上記透明樹脂層を構成する樹脂材料を所定の共鳴周波数にて共鳴させて得られる数値（電磁波吸収率）から算出されるものであり、樹脂材料中の原子配置、電子構造、分子の微細構造を規定するものである。ポリプロピレン樹脂のアイソタクチックペンタッド分率とは、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより求めたプロピレン単位が５個並んだ割合のことであって、結晶化度あるいは立体規則性の尺度として用いられる。そして、このようなアイソタクチックペンタッド分率は、主に表面の耐擦傷性を決定付ける要因の一つであり、基本的にはアイソタクチックペンタッド分率が高いほどシートの結晶化度が高くなるため、耐擦傷性が向上する。

[0079] また、本発明の化粧シートにおいては、トップコート層が前記ナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層からなる場合には、ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機微粒子とを含むことが好ましい。より好ましくは、当該ナノサイズの添加剤をベシクルの状態（分散剤ベシクル）で含有させることである。分散剤ベシクルを調製する際に、内包物質として用いる分散剤（第一内包物質形成分散剤）は、第二外膜形成分散剤として挙げた分散剤から適宜選択して用いることができる。また、分散剤ベシクルを調製する際に、外膜形成物質として用いる分散剤（第三外膜形成分散剤）としては、第一外膜形成分散剤として挙げた分散剤から適宜選択して用いることができる。

[0080] トップコート層における分散剤の含有量は、トップコート層に含まれる樹脂材料１００重量部に対して、好ましくは０．０１～３重量部であり、より好ましくは０．１～２重量部である。

[0081] 無機微粒子は、トップコート層の主成分である樹脂材料１００重量部に対して、０．１～３０重量部の割合で配合された状態とされていることが好ましく、０．１重量部未満では耐擦傷性の効果が得られず、３０重量部より多いと微粒子による光の散乱作用によって透明性が損なわれること、コストアップすることが懸念される。なお、本明細書においては、トップコート層を

構成する樹脂組成物を調製する際の混合比によって形成後のトップコート層に対する無機微粒子の含有量を特定することとしているが、これは、前記配合量を添加して得られた樹脂組成物から形成されたトップコート層は、完成した化粧シートに対して曲げ加工などの後加工がなされると、その加工の変形に伴って無機微粒子が移動する現象が生じるが、当該無機微粒子の移動はトップコート層の全体に亘って均一に生じるものではなく、例えば、表面付近は樹脂の変形が大きく、それに伴って無機微粒子の移動量も多くなるので、トップコート層内部の無機微粒子の密度と表面付近の無機微粒子の密度とに差異が生じるため、一概に、形成された後のトップコート層について単位体積当たりに含まれる無機微粒子の含有量を特定することは困難とされているためである。また、形成された後のトップコート層中の無機微粒子の含有量を特定する場合、当該トップコート層を構成する樹脂組成物を無機材料と有機材料とに分離し、当該無機材料中に含まれる無機微粒子の含有量を分析する必要があり、この分析を行うためには複数工程の前処理を要するため、形成された後のトップコート層中の無機微粒子の含有量の特定には膨大な時間を要し現実的ではない。

[0082] また、当該樹脂組成物は、硬化型樹脂からなる樹脂材料を主成分とし、当該硬化型樹脂が、熱硬化型樹脂または光硬化型樹脂の少なくとも一方からなることが好ましく、熱硬化型樹脂と光硬化型樹脂との混合物を用いてもよい。硬化型樹脂の形態は、水性、エマルジョン、溶剤系など特に限定するものではない。

[0083] 無機微粒子としては、アルミナ、シリカ、ベーマイト、酸化鉄、酸化マグネシウム、ダイヤモンドなどの微粒子が挙げられる。平均粒径が１～１００μｍの無機微粒子を用いることができ、特に、１～３０μｍ程度の無機微粒子が好適である。

[0084] 熱硬化型樹脂としては、２液硬化型のウレタン系のものを用いることが好ましい。ウレタン系の熱硬化型樹脂は、作業性、価格、樹脂自体の凝集力などの観点から好適である。ウレタン系樹脂としては、アクリルポリオールと

イソシアネートとを反応させて得られるウレタン系のものを用いてもよい。イソシアネートには、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジシソシアネート（ＸＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、リジンジイソシアメート（ＬＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、水添トリレンジイソシアネート（ＨＴＤＩ）、水添キシリレンジイソシアネート（ＨＸＤＩ）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ＴＭＤＩ）、並びに、これらの誘導体（アダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体）および各種プレポリマーなどの硬化剤より適宜選択して用いることができる。耐候性を考慮すると、直鎖状の分子構造を有するヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）もしくはイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）をベースとする硬化剤を使用することが好ましい。

[0085] また、光硬化型樹脂としては、ポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、アクリルアクリレート系などから適宜選択して用いることができるが、特に、耐候性（耐光性）が良好なウレタンアクリレート系またはアクリルアクリレート系のものを用いることが好ましい。光硬化型樹脂の硬化方法としては、紫外線や電子線などの活性エネルギー線で硬化することが作業性の観点から好ましい。

[0086] 熱硬化型樹脂と光硬化型樹脂との混合物については、例えば、熱硬化型樹脂としてのアクリルポリオールとイソシアネートとを反応し得られるウレタン系樹脂と光硬化型樹脂としてのウレタンアクリレート系樹脂とを混合して用いることが好ましく、これによって、表面硬度の向上、硬化収縮の抑制および無機微粒子との密着性を向上させることができる。

[0087] このような、ナノサイズの分散剤、より好ましくは当該ナノサイズの分散剤をベシクルの状態（分散剤ベシクル）で含有し、さらに無機微粒子を含有するトップコート層を具備する化粧シートとすることにより、高い透明性、耐擦傷性および耐後加工性に優れた化粧シートを提供することを可能とする。これは、トップコート層を構成する樹脂組成物中においてナノサイズの分

散剤が均一に分散する作用によって、無機微粒子が２次凝集することを防いで当該無機微粒子の高い分散性を実現し、凝集した無機微粒子に起因する透明性の低下や機械的強度の低下が抑制されることで、トップコート層の高い透明性や優れた耐擦傷性および耐後加工性を実現している。さらに、トップコート層を構成する樹脂組成物の主成分を熱硬化型樹脂と光硬化型樹脂との混合物からなる樹脂材料とすることにより、当該混合物の架橋によって高い耐擦傷性と、最適な柔軟性を備えた耐後加工性に優れた化粧シートを提供することができる。

[0088] 原反層としては、意匠性、耐擦傷性および耐後加工性に特化させた化粧シートとする場合には、薄葉紙、チタン紙、樹脂含浸紙などの紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブチレン、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、アクリルなどの合成樹脂、あるいはこれら合成樹脂の発泡体、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－スチレンブロック共重合ゴム、ポリウレタンなどのゴム、有機もしくは無機系の不織布、合成紙、アルミニウム、鉄、金、銀などの金属箔などから適宜選択して用いることができる。

[0089] 不燃材料からなる化粧シートとする場合には、前記ナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層からなる原反層を採用することが好ましく、ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機フィラーとを含むことが好ましい。特に、当該ナノサイズの分散剤がベシクルの状態（分散剤ベシクル）で含有されていることが好ましい。分散剤ベシクルを調製する際に、内包物質として用いる分散剤（第二内包物質形成分散剤）は、第二外膜形成分散剤として挙げた分散剤から適宜選択して用いることができる。また、分散剤ベシクルを調製する際に、外膜形成物質として用いる分散剤（第四外膜形成分散剤）としては、第一外膜形成分散剤として挙げた分散剤とともに下記分散剤が挙げられる。すなわち、第四外膜形成分散剤としては、さらに、ノニオン系界面活性剤や、これとコレステロール類もしくはトリアシルグリセロールの混合物などの

分散剤が挙げられる。このうち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－ポリオキシエチレン共重合体、ポリブタジエン－ポリ２－ビニルピリジン、ポリスチレン－ポリアクリル酸共重合体、ポリエチレンオキシド－ポリエチルエチレン共重合体、ポリオキシエチレン－ポリカプロラクタム共重合体等の１種または２種以上を使用することができる。コレステロール類としては、コレステロール、α－コレスタノール、β－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－３β－オール）、コール酸ナトリウムまたはコレカルシフェロール等を使用することができる。

[0090] 原反層はポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。無機フィラーは、原反層の主成分であるポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、５０～９００重量部の割合で含まれていることが好ましい。なお、本明細書においては、原反層を構成する樹脂組成物を調製する際の混合比によって形成後の原反層に対する無機フィラーの含有量を特定することとしているが、これは、前記配合量を添加して得られた樹脂組成物から形成された原反層は、完成した化粧シートに対して曲げ加工などの後加工がなされると、その加工の変形に伴って無機フィラーが移動する現象が生じるが、当該無機フィラーの移動は原反層の全体に亘って均一に生じるものではなく、例えば、表面付近は樹脂の変形が大きく、それに伴って無機フィラーの移動量も多くなるので、原反層内部の無機フィラーの密度と表面付近の無機フィラーの密度とに差異が生じるため、一概に、形成された後の原反層について単位体積当たりに含まれる無機フィラーの含有量を特定することは現実的に困難とされているためである。また、形成された後の原反層中の無機フィラーの含有量を特定する場合、当該原反層を構成する樹脂組成物を無機材料と有機材料とに分離し、当該無機材料中に含まれる無機フィラーの含有量を分析する必要があり、こ

の分析を行うためには複数工程の前処理を要するため、形成された後の原反層中の無機フィラーの含有量の特定には膨大な時間を要し現実的ではない。

[0091] 無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルクまたは酸化チタン等が挙げられる。なかでも、炭酸カルシウムは製造手法による粒径のコントロールや表面処理によるポリオレフィン樹脂との相溶性の制御が容易であり、また、材料コストとしても安価であるため化粧シートの低廉化の観点からも好適である。

[0092] ポリオレフィン系樹脂としては、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２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、エチレンまたは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。

[0093] また、本発明においては、このような原反層が、一軸延伸シートまたは二軸延伸シートからなることが好ましい。当該原反層においては、特に、超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルを含有させることにより、当該原反層中に無機フィラーを高分散させることに成功している。これにより、

当該無機フィラーを高充填した場合においても十分な機械的強度を実現しており、加えて、一軸延伸加工または二軸延伸加工を施した一軸延伸シートまたは二軸延伸シートとすることにより、より一層フィルムとしての機械的強度に優れた原反層とすることができる。また、無機フィラーを高充填した場合には、得られるフィルムの表面に凹凸が生じて平滑性に劣る場合があるが、一軸延伸シートまたは二軸延伸シートとすることにより、フィルム表面の平滑性に優れ、絵柄印刷を施す際のインキの着肉性が良好な印刷適性に優れた原反層とすることができる。

[0094] ここで、建築基準法施工令に規定の不燃材料の技術的基準においては、ＩＳＯ５６６０－１に準拠したコーンカロリーメータ試験機による発熱性試験において下記の要件を満たしている必要がある（建築基準法施工令第１０８条の２第１号および第２号）。本発明の化粧シートが不燃材料として認定されるためには、不燃性基材と貼り合わせた状態で５０ｋＷ／ｍ^{2}の輻射熱による加熱にて２０分間の加熱時間において下記の１～３の要求項目をすべて満たす必要がある。

１．総発熱量が８ＭＪ／ｍ^{2}以下

２．最高発熱速度が１０秒以上継続して２００ｋＷ／ｍ^{2}を超えない

３．防炎上有害な裏面まで貫通する亀裂および穴が生じない

なお、不燃性基材としては、石こうボード、繊維混入ケイ酸カルシウム板または亜鉛メッキ鋼板から選択して用いることができる。

[0095] そして、前述の原反層を具備する本発明の化粧シートは、前記不燃性基材と貼り合わせた状態でのＩＳＯ５６６０－１に準拠したコーンカロリーメータ試験機による発熱性試験において、前記施工令第１０８条の２第１号および第２号に記載の要件をともに満たす不燃材料を実現している。

[0096] このような、ナノサイズの分散剤、より好ましくは分散剤ベシクルと、無機フィラーとが配合された原反層を具備する化粧シートとすることにより、無機フィラーの高充填を実現して、建築基準法施工令に記載の不燃材料の技術的基準を満たした「不燃材料」としての化粧シートを提供することを可能

とする。そして、無機フィラーの高充填を可能とした結果、化粧シートにおける樹脂成分の占める割合を低減化させて、廃棄後の焼却処分時に発生する二酸化炭素の排出量を極めて少なくすることができる。

[0097] また、特に、超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルを含有させることにより、樹脂組成物内において無機フィラーが凝集することを防いで高分散させることができるので、機械的強度や耐後加工性に優れた化粧シートとすることができる。さらに、原反層を一軸延伸シートまたは二軸延伸シートとすることにより、平滑性を有し、機械的強度の高い原反層とすることができる。

[0098] 以下に、一般的な各種化粧シートの構成を図１～５を用いて説明する。

[0099] 図１は、単層化粧シートの一例である。図１において、化粧シート１０は、必要に応じて片面または両面をコロナ処理、プラズマ処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等で活性にした透明樹脂層１（透明樹脂シート）の一方の面に、絵柄層２および隠蔽層３を設け、当該透明樹脂層１の他方の面に、トップコート層４を設けた構成の化粧シートである。なお、隠蔽層３の基材（上記化粧シート１０が貼り合わせられる木質ボード類、無機系ボード類、金属板等の基材）に対する接着性に問題があれば、重ねてプライマー層５を適宜設けてもかまわない。また、意匠性を向上させるためにトップコート層４側の透明樹脂層１面にエンボス模様１ａを適宜設けてもよい。

[0100] 図１の構成のエンボス模様１ａは、透明樹脂層１としての例えば高結晶性ポリプロピレンシートに直接付与されるもので、その方法は製膜された前記シートに熱および圧力により凹凸模様を有するエンボス版を用いてエンボス模様を付与する方法や、押出機を用いて製膜する際に凹凸模様を有する冷却ロールを用いて冷却と同時にエンボスを設ける方法などがある。ここではエンボス部としてのエンボス模様１ａにインキを埋め込み、さらに意匠性を向上させることも可能である。

[0101] 高結晶性ポリプロピレンシートよりなる透明樹脂層１のシートの成形方法は特に製膜できればよく、限定されるものでは無いが、押出機を用いる方法

が最も一般的である。透明樹脂層１の形成方法では、添加剤を混合した高結晶性ポリプロピレン樹脂が加熱され、高結晶性ポリプロピレン樹脂が溶融する。その後、溶融した高結晶性ポリプロピレン樹脂が成形機により膜状に成形され、冷却される。造核剤による高結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶成長は上記冷却工程において起こる。

[0102] 図１において絵柄層２、隠蔽層３を設ける方法としては、高結晶性ポリプロピレンシートよりなる透明樹脂層１に、直接グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷、静電印刷、インキジェット印刷などを行う方法がある。

[0103] また、特に隠蔽層３を施す場合は、コンマコーター、ナイフコーター、リップコーター、金属蒸着あるいはスパッタ法等を用いてもよい。トップコート層４を設ける方法も隠蔽層３や絵柄層２等を設ける方法と同様で何ら限定されるものではない。

[0104] ここで使用される高結晶性ポリプロピレンシートによる透明樹脂層１には、必要に応じて熱安定剤、難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、触媒捕捉剤、そして、本発明の特徴を損なわない範囲で着色剤、光散乱剤および艶調整剤等の各種添加剤を添加することもできる。

[0105] 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、難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等、紫外線吸収剤としては、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、光安定剤としては、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。特に、本用途に用いる場合は耐候性を考慮する必要があり、紫外線吸収剤と光安定剤は必須となり、添加量はそれぞれ透明樹脂層１を１００重量％として、０．１～１．０重量％が適量である。

[0106] 絵柄層２にインキを使用する場合は、バインダーとしては、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もしくは各変性物の中から適宜

選定すればよい。これらは水性、溶剤系（油性）、エマルジョンタイプのいずれでも問題なく、また１液タイプでも硬化剤を使用した２液タイプでも任意に選定可能である。さらに紫外線や電子線等の照射によりインキを硬化させることも可能である。

[0107] 中でも最も一般的な方法は、ウレタン系のインキを用いてイソシアネートで硬化させる方法である。これらバインダー以外には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、各種添加剤が添加されている。特によく用いられる顔料には、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ある。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意匠を施すことも可能である。

[0108] 隠蔽層３に使用される材料も基本的には絵柄層２と同じものでよいが、目的として隠蔽性を持たせる必要があるために、顔料としては不透明な顔料、酸化チタン、酸化鉄等を使用する。また隠蔽性を上げるために金、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。隠蔽層３の塗布厚みは、２μｍ以下では隠蔽性を付与しにくく、１０μｍ以上では樹脂層の凝集力が弱くなるため２μｍ～１０μｍが妥当である。

[0109] トップコート層４は樹脂材料または樹脂組成物を塗布し、必要に応じて塗膜を乾燥、硬化させることにより得られる。トップコート層４に使用される材料も特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、アクリル系、アクリルシリコン系、フッソ系、エポキシ系、ビニル系、ポリエステル系、メラミン系、アミノアルキッド系、尿素系等から適宜選択できる。形態も水性、エマルジョン、溶剤系（油性）いずれでも可能で、且つ硬化も１液タイプでも硬化剤を用いた２液タイプでもよい。中でもイソシアネート反応を利用したウレタン系のトップコートが作業性、価格、樹脂自体の凝集力等の観点からも望ましい。

[0110] イソシアネートにはトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、リジンジイソシアネート（ＬＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、水添トリレンジイソシアネート（ＨＴＤＩ）、水添キシリレンジイソシアネート（ＨＸＤＩ）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ＴＭＤＩ）、並びに、これらの誘導体（アダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体）および各種プレポリマーなどの硬化剤から適宜選定できるが、耐候性を考慮すると直鎖状の分子構造を有するヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）もしくはイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）をベースとする硬化剤を使用することが好ましい。

[0111] 化粧シートの表面の硬度をさらに向上させるためには、トップコート層４として紫外線や電子線照射で硬化する樹脂の使用も可能である。さらに耐候性を向上させるために紫外線吸収剤および光安定剤を適宜添加してもよい。また各種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える。さらに、表面の意匠性から艶の調整のため、あるいはさらに耐磨耗性を付与するために、アルミナ、シリカ、窒化珪素、炭化珪素、ガラスビーズ等の添加も任意に行える。トップコート層４の塗布厚みは通常２μｍ～１０μｍが妥当である。

[0112] プライマー層５に使用される材料も基本的には絵柄層２、隠蔽層３と同じものでよいが、化粧シートの裏面に施されるためにウエブ状で巻取りを行うことを考慮すると、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、シリカ、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、硫酸バリウム等の無機充填剤を添加させてもよい。プライマー層５の塗布厚みは基材との密着を確保することが目的であるので、０．１μｍ～３．０μｍが妥当である。

[0113] 図２には、絵柄の施された各種原反層７と高結晶性ポリプロピレンによる透明樹脂層１との積層タイプの構成の一例を示す。ここで積層方法および透明樹脂層の層数は任意に選択できる。

[0114] 図２に示す化粧シート１０では、紙面上部側から順に、トップコート層４、透明樹脂層１、接着剤層６（感熱接着剤層、アンカーコート層、ドライラミ接着剤層などからなる）、絵柄層２、原反層７、およびプライマー層５が積層されている。

[0115] ここでトップコート層４やエンボス模様１ａは必要であれば設ければよく、プライマー層５も原反層７がオレフィン系材料のように表面が不活性な場合には必要であるが、表面が活性な基材の場合は特に必要なものではない。

[0116] また原反層７としてオレフィン系の原反層のような表面が不活性な基材を用いる場合は、原反層７の表裏にコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等を行うことが望ましい。さらには原反層７と絵柄層２との間にも密着を確保させるためにプライマー層を設けることもある。また、化粧シート１０に隠蔽性を付与したい場合には、原反層７として隠蔽性の着色シートを使用してもよいし、隠蔽層３を設けてもよい。

[0117] 原反層７としては、薄葉紙、チタン紙、樹脂含浸紙等の紙、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、アクリル等の合成樹脂、あるいはこれら合成樹脂の発泡体、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、ポリウレタン等のゴム、有機もしくは無機系の不織布、合成紙、アルミニウム、鉄、金、銀等の金属箔等から任意に選定可能である。また、原反層７は透明樹脂層１と同一の樹脂組成物からなるシートであっても構わない。原反層７は樹脂材料または樹脂組成物を膜状に成形することにより得られる。成形方法としては、例えば、カレンダー成形、押出成形等が挙げられる。

[0118] 図２の構成において透明樹脂層１、絵柄層２、トップコート層４、プライマー層５は図１のそれと同一でよい。

[0119] 接着剤層６は接着方法として任意の材料選定が可能で、熱ラミネート、押出ラミネート、ドライラミネート等による積層方法があり、接着剤はアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系等の材料から選定できる。通常はその凝集力から、イソシアネートとポリオールとの反応を利用した２液硬化タイプのウレタン系材料が望ましい。

[0120] 積層方法にも特に規制はないが、熱圧を応用した方法、押出ラミネート法およびドライラミネート法等が一般的である。またエンボス模様を施す場合には、一旦各種方法でラミネートしたシートに、後から熱圧によりエンボスを入れる方法、冷却ロールに凹凸模様を設け、押出ラミネートと同時にエンボスを施す方法がある。

[0121] また、押出しと同時にエンボスを施した透明樹脂層１と原反層７を熱あるいはドライラミネートで貼り合わせる方法等がある。絵柄層２および接着剤層６を施す位置は、通常通り原反層７側でもよいし、透明樹脂層１側でもよい。

[0122] さらに、図２において、トップコート層４側の透明樹脂層１の面にエンボス模様１ａを施した場合には、このエンボス模様の中にインキを埋め込んで意匠性を向上させることも可能である。

[0123] 図３には図２とは異なる積層タイプの化粧シート１０の構成の一例を示す。プライマー層５、原反層７、絵柄層２、透明樹脂層１、トップコート層４、接着剤層６等は図２と全く同様であるが、異なるところは接着剤層６と透明樹脂層１の間に接着性樹脂層８が設けられているところである。これは、特に押出ラミネート方法でさらなるラミネート強度を求める場合に行うが、透明樹脂層１と接着性樹脂層８との共押出法でラミネートを行う。

[0124] 上記接着性樹脂層８は、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル系等の樹脂に酸変性を施したもので、厚みは接着力向上の目的から２μｍ以上であることが望ましい。また厚すぎると、折角、高結晶性の透明樹脂層１で表面硬度を向上させたにも関わらず、接着性樹脂層８自体の柔らかさの影響を受けるため２０μｍ以下が望ましい。

[0125] 耐候性の面からは、基材としての透明樹脂層１を守るために、前記のようにトップコート層４および透明樹脂層１に耐候性を施す方法もあり、また、それだけではなく、絵柄層２を守るために接着剤層６に紫外線吸収剤および光安定剤を添加する方法もある。

[0126] 図５は基材に貼り付けられた化粧シートを示す概略断面図であり、本発明の別の積層タイプの化粧シートの構成の一例を示す。図５において、化粧シート１０は、表層側から、トップコート層４、透明樹脂層１、接着剤層６（感熱接着剤、アンカーコート、ドライラミ接着剤などからなる）、絵柄層２、原反層７、隠蔽層３およびプライマー層５が積層された積層体であり、基材Ｂに接着するなどして用いられる。また、意匠性を向上させるために透明樹脂層１のトップコート層４側の面には、エンボス模様１ａが形成されており、当該エンボス模様１ａの凹部には、ワイピングによってトップコート層４を形成する樹脂組成物の一部が埋め込まれるように形成されている。

[0127] 図２、図３および図５に示した積層タイプの各層の厚みは、原反層７としては、印刷作業性、コストを考慮して３０μｍ～１５０μｍ、透明樹脂層１としては、意匠性、後加工性、コストを考慮して２０μｍ～２５０μｍ、より好ましくは３０μｍ～１５０μｍにすることが望ましいが、積層品としての化粧シート１０の総厚みは、８０μｍ～２５０μｍの範囲にすることが必要である。

[0128] 本発明の化粧シートの実施形態は、上記の図１～図３および図５に示す化粧シートについて、下記の実施形態１乃至実施形態７に挙げる態様がある。

実施形態１：図１～図３のいずれかの化粧シートについて、透明樹脂層１に上述のナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層を適用した形態。

実施形態２：図１～図３のいずれかの化粧シートについて、トップコート層４に上述のナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層を適用した形態。

実施形態３：図１～図３のいずれかの化粧シートについて、トップコート層４および透明樹脂層１に上述のナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層を適用した形態。

実施形態４：図２および図３のいずれかの化粧シートについて、原反層７に上述のナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層を適用した形態。

実施形態５：図２および図３のいずれかの化粧シートについて、原反層７および透明樹脂層１に上述のナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層を適用した形態。

実施形態６：図２および図３のいずれかの化粧シートについて、透明樹脂層１、トップコート層４および原反層７に上述のナノサイズの添加剤が含まれた樹脂層を適用した形態。

実施形態７：図５の化粧シートについて、透明樹脂層１に上述の結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下である結晶性ポリプロピレン樹脂が含まれる樹脂層を適用した形態。

[0129] 実施形態１に係る発明によれば、高い透明性、表面の耐擦傷性および耐後加工性に優れた透明樹脂層１を有する化粧シートを提供することができる。実施形態１において、透明樹脂層１は結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とし、ナノサイズの添加剤としての造核剤を含むことが好ましい。

[0130] 実施形態２に係る発明によれば、高い透明性、表面の耐擦傷性および耐後加工性に優れたトップコート層４を有する化粧シートを提供することができる。実施形態２において、トップコート層４は無機微粒子とナノサイズの添加剤としての分散剤とを含み、主成分である樹脂材料１００重量部に対して無機微粒子を０．１～３０重量部含むことが好ましい。

[0131] 実施形態３に係る発明によれば、化粧シートのトップコート層４および透明樹脂層１からなる透明層の透明性、化粧シートの表面における耐擦傷性および耐後加工性に優れた化粧シートを提供することができる。なお、原反層７の材質については、特に限定するものではない。

[0132] 実施形態４に係る発明によれば、不燃材料の技術的基準を満たすとともに、フィルムとしての機械的強度や耐後加工性に優れ、廃棄時の二酸化炭素排出量をも低減可能な化粧シートを提供することができる。実施形態４におい

て、原反層７は、ポリオレフィン系樹脂、無機フィラー、およびナノサイズの添加剤としての分散剤を含む熱可塑性樹脂組成物からなる層であり、熱可塑性樹脂組成物においてポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して無機フィラー５０～９００重量部が配合されていることが好ましい。

[0133] 実施形態４および実施形態５の化粧シートによれば、不燃材料からなる化粧シートを提供することができる。なお、実施形態４および実施形態５においては、トップコート層４によって化粧シートに要求される耐擦傷性が得られる場合には、図４に示すように、透明樹脂層１を除く構成としてもよい。

[0134] 実施形態６の化粧シートによれば、透明樹脂層の透明性、化粧シート表面の耐擦傷性および耐後加工性に優れるとともに、不燃材料からなる化粧シートを提供することができる。

[0135] 実施形態７に係る発明によれば、優れた耐擦傷性を有し、Ｖ溝曲げ加工適性に優れた化粧シートを提供することができる。実施形態７において、透明樹脂層１はアイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が９５％以上である結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とする樹脂組成物から得られ、透明樹脂層１中の結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下であることが好ましい。

実施例

[0136] 以下に、本発明の化粧シートの具体的な実施例について検討する。

[0137] ＜実施例１＞

実施例１においては、図１の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、固相法によりナノ化処理した２，

２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出機を用いて押出し、透明樹脂層１として使用する厚さ１００μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートを製膜した。続いて、製膜された透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は８．５％となった。

[0138] 得られた透明樹脂シートによる透明樹脂層１の片面に、２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を行い、絵柄層２を施した後、該絵柄層２に重ねて隠蔽性のある２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）を塗布量６ｇ／ｍ^{2}にて塗布して隠蔽層３を施した。

[0139] また、この隠蔽層３に重ねて、プライマーコートとして２液硬化型ウレタンインキ（ＰＥＴ－Ｅ、レジウサー：大日精化（株）製）を塗布量１ｇ／ｍ^{2}にて塗布してプライマー層５を形成した。

[0140] 次に、このシートの透明樹脂シートによる透明樹脂層１面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^2 にて塗布して、図１に示す総厚１１０μｍの化粧シートを得た。

[0141] ＜実施例２＞

実施例２においては、図２の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９

４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、晶析法によりナノ化処理した２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出機を用いて押出し、透明樹脂層１として使用する厚さ８０μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートを製膜した。続いて、製膜された透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は６．８％となった。

[0142] 他方、隠蔽性のある厚さ７０μｍの原反層７に２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を施して絵柄層２を施し、また、その原反層７の裏面に実施例１と同様にしてプライマーコートを施してプライマー層５を設けた。しかる後、前記原反層７の絵柄層２面に、高結晶性ポリプロピレン製の前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１をドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０：三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）による接着剤層６を介してドライラミネート法にて貼り合わせた。次に貼り合わせたシートの前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１の面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布して、図２に示す総厚１５４μｍの化粧シートを得た。

[0143] ＜実施例３＞

実施例３においては、図３の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、隠蔽性のある厚さ７０μｍの原反層７に２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を施して絵柄層２を施し、また、その原反層７の裏面に実施例１と同様にしてプライマーコートを施してプライマー層５を設けた。

[0144] 他方、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ

／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、晶析法によりナノ化処理した２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を、ポリエチレン系の易接着性樹脂と共に溶融押出機を用いて共押出しして、透明樹脂層１として使用する厚さ８０μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートと接着性樹脂層８とを製膜した。前記接着性樹脂層８を介して、接着剤層６としての芳香族エステル系アンカー剤（Ａ３２１０：三井化学（株）製；塗布量１ｇ／ｍ^2）を塗布した前記原反層７の絵柄層２面と高結晶性ポリプロピレン製の前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１とをエクストルージョンラミネート法により貼り合わせた。なお、共押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は８．３％となった。

[0145] 次に貼り合わせたシートの前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１の面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布して、図３に示す総厚１５５μｍの化粧シートを得た。

[0146] ＜比較例１＞

上記実施例１において、ナノ化処理を施していない２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム１０００ＰＰＭを添加した以外は、実施例１と同様の方法で化粧シートを得た。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は１８．３％となった。

[0147] ＜比較例２＞

上記実施例２において、ナノ化処理を施していない２，２’－メチレンビ

ス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスホン酸ナトリウム１０００ＰＰＭを添加した以外は、実施例２と同様の方法で化粧シートを得た。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は１７．１％となった。

[0148] ＜比較例３＞

上記実施例１において、造核剤を添加しない以外は、実施例１と同様の方法で化粧シートを得た。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は１．８％となった。

[0149] 上記実施例１～３および上記比較例１～３で得られた各々化粧シートを、ウレタン系の接着剤を用いて木質基材に貼り合わせた後、鉛筆硬度試験にて表面硬度を判定し、Ｖ溝曲げ加工試験にてＶ溝曲げ加工適性の有無を判定し、それぞれ評価した。その評価結果を下記表１に示した。なお、Ｖ溝曲げ加工試験は、加工機や加工時の環境に左右されないように低温による高速折り曲げ条件にて実施した。表１における「Ｖカット」の項目は、Ｖ溝曲げ加工適性の評価結果を示す。Ｖ溝曲げ加工試験の評価基準は下記の通りである。

○：Ｖ溝曲げ加工適性に優れていた。

×：クラックが発生した。

[0150] [表1]

項目	ヘイズ値 [%]	引張弾性率 [MPa]	引張破断伸度 [%]	鉛筆硬度	Vカット
実施例1	8.5	1520	310	H	○
実施例2	6.8	1125	425	H	○
実施例3	8.3	1480	320	H	○
比較例1	18.3	1430	70	H	×
比較例2	17.1	1050	98	H	×
比較例3	1.8	710	550	3B	○

[0151] 表１から明らかなように、本発明のナノ化処理した造核剤を添加した高結

晶性ポリプロピレンを使用した実施例１～３による化粧シートは、従来の比較例１および２による化粧シートに比べて、高い透明性を有し、耐擦傷性およびＶ溝曲げ加工適性に優れた化粧シートと言える。また、比較例３による化粧シートは、高い透明性を有しているものの、耐擦傷性に大きく劣る結果となった。

[0152] ＜実施例４＞

＜超臨界逆相蒸発法を用いた造核剤のナノ化処理＞

まず、本実施例における超臨界逆相蒸発法を用いた造核剤のナノ化処理方法は、メタノール１００重量部、リン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－１１、ＡＤＥＫＡ社製）８２重量部、ホスファチジルコリン５重量部を６０℃に保たれた高圧ステンレス容器に入れて密閉し、圧力が２０ＭＰａとなるように二酸化炭素を注入して超臨界状態とした後、激しく攪拌混合しながらイオン交換水を１００重量部注入する。容器内の温度および圧力を保持した状態で１５分間攪拌後、二酸化炭素を排出して大気圧に戻すことによって、造核剤と、当該造核剤が内包されたリン脂質からなる外膜とを具備する造核剤ベシクルを得る。

[0153] 本発明の化粧シートの実施例４においては、図１の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、前述の超臨界逆相蒸発法によってベシクル化したリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出機を用いて押出し、透明樹脂層１として使用する厚さ１００μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートを製膜した。続いて、製膜され

た透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は８．５％となった。

[0154] 得られた透明樹脂シートによる透明樹脂層１の片面に、２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を行い、絵柄層２を施した後、該絵柄層２に重ねて隠蔽性のある２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）を塗布量６ｇ／ｍ^{2}にて塗布して隠蔽層３を施した。

[0155] また、この隠蔽層３に重ねて、プライマーコートとして２液硬化型ウレタンインキ（ＰＥＴ－Ｅ、レジウサー：大日精化（株）製）を塗布量１ｇ／ｍ^{2}にて塗布してプライマー層５を形成した。

[0156] 次に、このシートの透明樹脂シートによる透明樹脂層１面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布して、図１に示す総厚１１０μｍの化粧シートを得た。

[0157] ＜実施例５＞

実施例５においては、図２の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、実施例４にて前述の超臨界逆相蒸発法によってベシクル化したリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出

機を用いて押出し、透明樹脂層１として使用する厚さ８０μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートを製膜した。続いて、製膜された透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は６．８％となった。

[0158] 他方、隠蔽性のある厚さ７０μｍの原反層７に２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を施して絵柄層２を施し、また、その原反層７の裏面に実施例４と同様にしてプライマーコートを施してプライマー層５を設けた。しかる後、前記原反層７の絵柄層２面に、高結晶性ポリプロピレン製の前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１をドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０：三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）による接着剤層６を介してドライラミネート法にて貼り合わせた。次に貼り合わせたシートの前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１の面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布して、図２に示す総厚１５４μｍの化粧シートを得た。

[0159] ＜実施例６＞

実施例６においては、図３の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、隠蔽性のある厚さ７０μｍの原反層７に２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を施して絵柄層２を施し、また、その原反層７の裏面に実施例４と同様にしてプライマーコートを施してプライマー層５を設けた。

[0160] 他方、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）

２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、実施例４にて前述の超臨界逆相蒸発法によってベシクル化したリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を、ポリエチレン系の易接着性樹脂と共に溶融押出機を用いて共押出しして、透明樹脂層１として使用する厚さ８０μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートと接着性樹脂層８とを製膜した。前記接着性樹脂層８を介して、接着剤層６としての芳香族エステル系アンカー剤（Ａ３２１０：三井化学（株）製；塗布量１ｇ／ｍ^2）を塗布した前記原反層７の絵柄層２面と高結晶性ポリプロピレン製の前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１とをエクストルージョンラミネート法により貼り合わせた。なお、共押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は８．３％となった。

[0161] 次に貼り合わせたシートの前記透明樹脂シートによる透明樹脂層１の面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布して、図３に示す総厚１５５μｍの化粧シートを得た。

[0162] ＜比較例４＞

上記実施例４において、ナノ化処理を施していないリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）１０００ＰＰＭを添加した以外は、実施例４と同様の方法で化粧シートを得た。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は１８．３％となった。

[0163] ＜比較例５＞

上記実施例５において、イソプロピルアルコールとリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）の混合物をビーズミルで６０分間、３０μｍの安定化ジルコニアビーズを用いて、固相法により

ナノ化処理を施したリン酸エステル金属塩系添加剤１０００ＰＰＭとを添加した以外は、実施例５と同様の方法で化粧シートを得た。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は１７．１％となった。

[0164] ＜比較例６＞

上記実施例４において、造核剤を添加しない以外は、実施例４と同様の方法で化粧シートを得た。なお、押出製膜時の冷却条件のコントロールにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂のヘイズ値は１．８％となった。

[0165] 上記実施例４～６および上記比較例４～６で得られた各々化粧シートを、ウレタン系の接着剤を用いて木質基材に貼り合わせた後、鉛筆硬度試験にて表面硬度を判定し、Ｖ溝曲げ加工試験にてＶ溝曲げ加工適性の有無を判定し、それぞれ評価した。その評価結果を下記表２に示した。なお、Ｖ溝曲げ加工試験は、加工機や加工時の環境に左右されないように低温による高速折り曲げ条件にて実施した。表２における「Ｖカット」の項目は、Ｖ溝曲げ加工適性の評価結果を示す。Ｖ溝曲げ加工試験の評価基準は下記の通りである。

○：Ｖ溝曲げ加工適性に優れていた。

×：クラックが発生した。

[0166] [表2]

項目	ヘイズ値 [%]	引張弾性率 [MPa]	引張破断伸度 [%]	鉛筆硬度	Vカット
実施例4	8.5	1520	310	H	○
実施例5	6.8	1125	425	H	○
実施例6	8.3	1480	320	H	○
比較例4	18.3	1430	70	H	×
比較例5	17.1	1050	98	H	×
比較例6	1.8	710	550	3B	○

[0167] 表２から明らかなように、本発明の超臨界逆相蒸発法を用いてベシクル化

した造核剤を添加した高結晶性ポリプロピレンを使用した実施例４～６による化粧シートは、従来の比較例４および比較例５による化粧シートに比べて、高い透明性を有し、耐擦傷性およびＶ溝曲げ加工適性に優れた化粧シートと言える。また、比較例６による化粧シートは、高い透明性を有しているものの、耐擦傷性に大きく劣る結果となった。

[0168] ＜実施例７＞

実施例７においては、図２の構成における実施形態３の化粧シートを作製した。具体的には、下記造核剤ベシクルを添加した透明樹脂層１の表面に対して、下記分散剤ベシクル０．５重量部と無機微粒子５重量部とを光硬化型樹脂に添加したトップコート層４を形成した化粧シートとした。

[0169] ＜超臨界逆相蒸発法により分散剤を内包したベシクルの調製＞

まず、以下に超臨界逆相蒸発法によりベシクル化された分散剤の詳しい調製方法を説明する。まず、メタノール１００重量部、内包物質形成分散剤としての３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン７０重量部、ベシクルの外膜を構成するリン脂質（外膜形成分散剤）としてのホスファチジルコリン５重量部を６０℃に保たれた高圧ステンレス容器に入れて密閉し、圧力が２０ＭＰａになるように当該容器内に二酸化炭素を注入して超臨界状態とする。その後、当該容器内を激しく攪拌するとともに、イオン交換水１００重量部を注入する。温度と圧力を超臨界状態に保ちながらさらに１５分間攪拌混合後、二酸化炭素を容器から排出して大気圧に戻すことで分散剤と、当該分散剤を内包したリン脂質からなる外膜とを具備する分散剤ベシクルが得られる。

[0170] ＜透明樹脂層１を構成する樹脂組成物の調製＞

以下に、超臨界逆相蒸発法によりベシクル化された造核剤を添加した透明樹脂層１の樹脂組成物の詳しい調製方法を説明する。まず、超臨界逆相蒸発法による造核剤のベシクル化方法は、メタノール１００重量部、リン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－１１、ＡＤＥＫＡ社製）８２重量部、ホスファチジルコリン５重量部を６０℃に保たれた高圧ステンレス容器

に入れて密閉し、圧力が２０ＭＰａとなるように二酸化炭素を注入して超臨界状態とした後、激しく攪拌混合しながらイオン交換水を１００重量部注入する。容器内の温度および圧力を超臨界状態に保持した状態で１５分間攪拌後、二酸化炭素を排出して大気圧に戻すことによって造核剤を内包したリン脂質からなる外膜を具備する造核剤ベシクルを得る。実際に透明樹脂層１としての透明樹脂シートを形成する際には、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、前述の造核剤ベシクル１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出機を用いて押出し、透明樹脂層１として使用する高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートを得る。

[0171] 上述の透明樹脂層１を構成する樹脂組成物を、押出機を用いて溶融押出しして、厚さ８０μｍの透明な高結晶性ポリプロピレンシートとしての透明樹脂シートを製膜し、得られた透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施し、透明樹脂シート表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。他方、隠蔽性のある厚さ７０μｍのポリエチレンシート（原反層７）の一方の面に、２液型ウレタンインキ（Ｖ１８０；東洋インキ製造（株）製）に、そのインキのバインダー樹脂分に対してヒンダードアミン系光安定化剤（キマソーブ９４４；ＢＡＳＦ社製）を０．５重量％添加したインキを用いてグラビア印刷方式にて絵柄印刷を施して絵柄層２を設け、また、前記原反層７の他方の面にプライマー層５を設けた。しかる後、前記原反層７の一方の面側に、接着剤層６としてのドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０；三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）を介して透明樹脂シートをドライラミネート法にて貼り合わせた。そして、透明樹脂シートの表面にエンボス模様１ａを施し

た後、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）１００重量部に対して、前述の分散剤ベシクル０．５重量部、無機微粒子としての粒径１０μｍのシリカ微粒子（サンスフェアＮＰ－３０；ＡＧＣエスアイテック（株）製）５重量部を配合してなるインキを塗布厚１５ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成し、総厚１６７μｍの図２に示す本発明の化粧シートを得た。

[0172] ＜実施例８＞

実施例８においては、図２の構成における実施形態３の化粧シートを作製した。具体的には、実施例７における前記造核剤ベシクルを添加した透明樹脂層１の表面に対して、実施例７における前記分散剤ベシクル０．５重量部と無機微粒子５重量部とを光硬化型樹脂および熱硬化型樹脂の混合樹脂に添加したトップコート層４を形成した化粧シートとした。

[0173] 実施例７において、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）６０重量部、２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４；ＤＩＣグラフィックス社製）４０重量部、実施例７における前記分散剤ベシクル０．５重量部、無機微粒子としての粒径１０μｍのシリカ微粒子（サンスフェアＮＰ－３０；ＡＧＣエスアイテック（株）製）５重量部を配合してなるインキを用いてトップコート層４を形成し、図２に示す本発明の化粧シートを得た。

[0174] ＜実施例９＞

実施例９においては、図２の構成における実施形態２の化粧シートを作製した。具体的には、前記造核剤ベシクルを添加しない透明樹脂層１の表面に対して、前記分散剤ベシクルを０．５重量部と無機微粒子を５重量部とを光硬化型樹脂に添加したトップコート層４を形成した化粧シートとした。

[0175] 実施例７において、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）

５００ｐｐｍと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ｐｐｍと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ｐｐｍとを添加した樹脂を用いて透明樹脂層１を形成し、図２に示す本発明の化粧シートを得た。

[0176] ＜比較例７＞

比較例７においては、前記造核剤ベシクルを添加した透明樹脂層１の表面に対して、ナノ化処理を施していない分散剤を０．５重量部と無機微粒子を５重量部とを光硬化型樹脂に添加したトップコート層４を形成した化粧シートとした。

[0177] 具体的には、実施例７において、原反層７の一方の面側に、接着剤層６としてのドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０；三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）を介して透明樹脂層１をドライラミネート法にて貼り合わせ、透明樹脂層１の表面にエンボス模様１ａを施した後、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）１００重量部に対して、ナノ化処理を施していない分散剤としての３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５０２；信越シリコーン）０．５重量部、無機微粒子としての粒径１０μｍのシリカ微粒子（サンスフェアＮＰ－３０；ＡＧＣエスアイテック（株）製）５重量部を配合してなるインキを塗布厚１５ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成して、図２に示す化粧シートを得た。

[0178] ＜比較例８＞

比較例８においては、実施例７における前記造核剤ベシクルを添加した透明樹脂層１の表面に対して、実施例７における前記分散剤ベシクル０．５重量部と無機微粒子０．０５重量部とを光硬化型樹脂に添加したトップコート層４を形成した化粧シートとした。

[0179] 具体的には、実施例７において、透明樹脂層１の表面にエンボス模様１ａを施した後、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）１００重量部に対して、実施例７において

前述の分散剤ベシクル０．５重量部、無機微粒子としての粒径１０μｍのシリカ微粒子（サンスフェアＮＰ－３０；ＡＧＣエスアイテック（株）製）０．０５重量部を配合してなるインキを塗布厚１５ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成して、図２に示す化粧シートを得た。

[0180] ＜比較例９＞

比較例９においては、実施例７における前記造核剤ベシクルを添加した透明樹脂層１の表面に対して、実施例７における前記分散剤ベシクル０．５重量部と無機微粒子４０重量部とを光硬化型樹脂に添加したトップコート層４を形成した化粧シートとした。

[0181] 具体的には、実施例７において、透明樹脂層１の表面にエンボス模様１ａを施した後、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）１００重量部に対して、実施例７において前述の分散剤ベシクル０．５重量部、無機微粒子としての粒径１０μｍのシリカ微粒子（サンスフェアＮＰ－３０；ＡＧＣエスアイテック（株）製）４０重量部を配合してなるインキを塗布厚１５ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成し、図２に示す化粧シートを得た。

[0182] 上記実施例７～９および上記比較例７～９で得られた各々化粧シートを、ウレタン系の接着剤を用いて木質基材に貼り合わせた後、目視にて表面の透明性、ホフマンスクラッチ試験およびスチールウールラビング試験にて表面硬度、Ｖ溝曲げ加工試験にてＶ溝曲げ加工適性を判定し、それぞれ評価を行った。得られた評価結果を表３に示す。

[0183] 各評価における基準は下記の通りである。

◎：非常に良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

○：良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

×：透明性、耐擦傷性または耐後加工性に劣る。

[0184] なお、表３は、先の出願である特願２０１５－０４５７６３号の明細書に記載の表１に相当する表であり、本明細書における実施例７～９は当該先の出願の実施例１～３に相当し、本明細書における比較例７～９は当該先の出

願の比較例１～３に相当するものである。

[0185] [表3]

	透明性	スチールウール試験	ホフマンスクラッチ試験	Vカット曲げ加工試験
実施例7	○	◎	◎	○
実施例8	○	○	◎	◎
実施例9	○	○	○	○
比較例7	×	×	○	×
比較例8	○	×	×	○
比較例9	×	○	○	×

[0186] 実施例７～９の化粧シートにおいては、表３に示すように、透明性が良好であるとともに、スチールウール試験およびホフマンスクラッチ試験においても良好な結果が得られた。これは、トップコート層４に添加した分散剤が、本発明の超臨界逆相蒸発法を用いてナノ化処理を施しているため当該分散剤がトップコート層４の樹脂組成物中において高い分散性を有し、その結果、前記シリカ微粒子をも均一に分散させることができるために良好な透明性を備えることを可能としているとともに、シリカ微粒子の分散性に優れるため、トップコート層４を構成する樹脂組成物の主成分である樹脂材料との密着性が高く、シリカ微粒子が表面に固定化して硬度が上がり、耐擦傷性の向上につながったと考えられる。

[0187] 一方で、比較例７および比較例９で得られた化粧シートは、実施例７～９の化粧シートと比較して、透明性が劣るという結果が得られた。この理由としては、比較例７においては、分散剤に対してナノ化処理を施していないために十分な分散性が得られなかったためであり、比較例９においては、トップコート層４に添加されたシリカ微粒子の添加量が多すぎるために２次凝集が生じ、分散性が低くなってしまったためであると考えられる。

[0188] また、比較例８の化粧シートは、スチールウール試験およびホフマンスクラッチ試験において、実施例７～９の化粧シートと比較して表面硬度（耐擦傷性）に劣るという結果が得られた。この理由としては、シリカ微粒子の添

加量が少なく、耐擦傷性改善効果が得られていないためであると考えられる。

[0189] また、実施例７～９および比較例８で得られた化粧シートは、Ｖ溝曲げ加工適性が良好であるという結果が得られた。特に実施例８において良好であり、トップコート層４を光硬化型樹脂と熱硬化型樹脂との混合物とすることで、より柔軟性を付与できているためであると考えられる。

[0190] 表３から明らかなように、本発明の超臨界逆相蒸発法を用いてナノ化処理を施した分散剤を添加した硬化型樹脂をトップコート層４に使用した実施例７～９による化粧シートは、比較例７による化粧シートに比べて、高い透明性を有し、耐擦傷性およびＶ溝曲げ加工適性に優れた化粧シートと言える。また、実施例７～９による化粧シートは、比較例８および比較例９による化粧シートに比べて、透明性あるいは耐擦傷性に優れた化粧シートであるといえる。

[0191] ＜実施例１０＞

実施例１０においては、図２の構成における実施形態４の化粧シートを作製した。具体的には、分散剤として１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、無機フィラーとして炭酸カルシウムを用いた原反層７を具備し、透明樹脂層１を具備する化粧シートの具体的な態様について説明する。

[0192] まずは、分散剤ベシクルの具体的な調製方法手順について説明する。ベシクルの調製は、６０℃に保たれた高圧ステンレス容器にメタノールを１００重量部、内包物質形成分散剤としての１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウム７０重量部、リン脂質（外膜形成分散剤）としてのホスファチジルコリン５重量部の割合で入れて密閉し、容器内の圧力が２０ＭＰａになるように二酸化炭素を注入して超臨界状態とし、激しく攪拌混合しながらイオン交換水を１００重量部注入し、温度と圧力を保ちながら１５分間攪拌混合後、二酸化炭素を排出して大気圧に戻し、超臨界逆相蒸発法により分散剤と、当該分散剤を内包したリン脂質からなる外膜とを具備する分散剤ベシクルを得た。

[0193] アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出機を用いて押出し、透明樹脂層１として使用する厚さ８０μｍの高結晶性ポリプロピレン製の透明樹脂シートを製膜した。続いて、製膜された透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。

[0194] 他方、上記方法によって得られた分散剤としての１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを内包した分散剤ベシクル４０重量部と、無機フィラーとしての炭酸カルシウム（白石カルシウム株式会社製：ソフトン２０００）１００重量部とを、高密度ポリエチレン（プライムポリマー製：ハイゼックス５３０５Ｅ　ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃））１００重量部に添加し、噛合い型２軸押出機を用い溶融混練したのちストランドカット法によりペレタイズを実施して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いたカレンダー成形法により厚さ７０μｍの原反層７としての原反シートを製膜した。当該原反シートに２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて絵柄印刷を施して絵柄層２を形成し、また、その原反シートの裏面にプライマーコートを施してプライマー層５を形成した。しかる後、原反シートの絵柄層２側に対して、上記の透明樹脂シートによる透明樹脂層１をドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０：三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）による接着剤層６を介してドライラミネート法にて貼り合わせた。次に貼り合わせたシートの透明樹脂層１の上面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}に

て塗布してトップコート層４を形成して図２に示す総厚１５４μｍの化粧シートを得た。

[0195] ＜実施例１１＞

実施例１１においては、図４の構成における実施形態４の化粧シートを作製した。具体的には、分散剤として１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、無機フィラーとして炭酸カルシウムを用いた原反層７を具備し、透明樹脂層１を具備しない化粧シートの具体的な態様について説明する。

[0196] 実施例１０に記載の方法によって得られた分散剤としての１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを内包した分散剤ベシクル４０重量部と、無機フィラーとしての炭酸カルシウム（白石カルシウム株式会社製：ソフトン２０００）１００重量部とを、高密度ポリエチレン（プライムポリマー製：ハイゼックス５３０５Ｅ　ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃））１００重量部に添加し、噛合い型２軸押出機を用い溶融混練したのちストランドカット法によりペレタイズを実施して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いたカレンダー成形法により厚さ９０μｍの原反層７としての原反シートを製膜した。当該原反シートに２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて絵柄印刷を施して絵柄層２を形成し、また、その原反シートの裏面にプライマーコートを施してプライマー層５を形成した。そして、前記絵柄層２上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成して図４に示す総厚９４μｍの化粧シートを得た。

[0197] ＜実施例１２＞

実施例１２においては、図２の構成における実施形態４の化粧シートを作製した。具体的には、分散剤としてビニルトリエトキシシランを用いた分散剤ベシクルと、無機フィラーとしての炭酸カルシウムとを配合した原反層７を具備し、透明樹脂層１を具備する化粧シートの具体的な態様について説明する。

[0198] 透明樹脂層１として使用する高結晶性ポリプロピレン樹脂製の透明樹脂シートは実施例１０と同様のものを使用する。まず、実施例１０に記載の方法によって得られた分散剤としてのビニルトリエトキシシランを内包した分散剤ベシクル４重量部と、無機フィラーとしての炭酸カルシウム（白石カルシウム株式会社製：ソフトン２０００）２００重量部とを、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂１００重量部に添加し、噛合い型２軸押出機を用い溶融混練したのちストランドカット法によりペレタイズを実施して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物のペレットを単軸押出機による溶融製膜にてＴダイより押出し、インラインにて延伸倍率４倍に一軸延伸を実施して厚さ５０μｍの原反層７として使用する原反シートを得た。当該原反シートに２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて絵柄印刷を施して絵柄層２を形成し、また、当該原反シートの裏面にプライマーコートを施してプライマー層５を設けた。そして、原反シートと透明樹脂シートとをドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０：三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）による接着剤層６を介してドライラミネート法により貼り合わせるとともに、透明樹脂層１の上面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスしてエンボス模様１ａを施した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成して図３に示す総厚１３５μｍの化粧シートを得た。

[0199] ＜比較例１０＞

比較例１０においては、分散剤を添加せずに、無機フィラーとしての炭酸カルシウムを添加した化粧シートとした。具体的な作製方法を以下に説明する。なお、透明樹脂層１は実施例１０と同じものを用いる。

[0200] 無機フィラーとしての炭酸カルシウム（白石カルシウム株式会社製：ソフトン２０００）１００重量部を、高密度ポリエチレン（プライムポリマー製

：ハイゼックス５３０５Ｅ　ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃））１００重量部に添加し、噛合い型２軸押出機を用い溶融混練したのちストランドカット法によりペレタイズを実施して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いたカレンダー成形法により厚さ７０μｍの原反層７としての原反シートを製膜した。以下の工程に関しては、実施例１０と同様の加工により化粧シートを得た。

[0201] ＜比較例１１＞

比較例１１においては、分散剤および無機フィラーを添加せずに作製した化粧シートとした。なお、透明樹脂層１は、実施例１０と同じものを用いる。

[0202] 高密度ポリエチレン（プライムポリマー製：ハイゼックス５３０５Ｅ　ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃））を用いたカレンダー成形法により厚さ７０μｍの原反層７としての原反シートを製膜した。以下の工程に関しては、実施例１０と同様の加工により化粧シートを得た。

[0203] 上記実施例１０～１２および上記比較例１０，１１で得られた各々化粧シートについて、コーンカロリーメータ試験機による発熱性試験および引張試験を実施した結果を表４に示す。

[0204] なお、表４は、先の出願である特願２０１４－２５６１９７号の明細書に記載の表１に相当する表であり、本明細書における実施例１０～１２は当該先の出願の実施例１～３に相当し、本明細書における比較例１０および比較例１１は当該先の出願の比較例１および比較例２に相当するものである。

[0205]

[表4]

	発熱性試験			引張試験	
	総発熱量 (MJ/m^2)	最大発熱速度 (kW/m^2)	200k超過総時間 (sec)	引張弾性率 (MPa)	引張破断伸度 (%)
実施例10	4.75	202.98	3.7	840	300
実施例11	4.12	185.30	0	800	320
実施例12	3.35	161.86	0	950	230
比較例10	5.35	205.21	4.3	1420	75
比較例11	8.9	206.31	11.2	700	500

[0206] 各試験を実施した結果から、表４に示すように、本発明の超臨界逆相蒸発法によりベシクル化された分散剤（分散剤ベシクル）と無機フィラーとを添加した原反層７を採用した実施例１０～１２における化粧シートは、建築基準法施工令に規定の不燃材料の技術的基準を満たしている「不燃材料」であることが明らかとなった。無機フィラーを添加した比較例１０については、不燃材料の技術的基準を満たす「不燃材料」であったが、無機フィラーを添加していない比較例１１については、総発熱量が８．９ＭＪ／ｍ^{2}となり不燃材料の技術的基準を満たしていなかった。

[0207] また、実施例１０～１２における化粧シートは、いずれの化粧シートにおいても引張弾性率が５００ＭＰａ以上、２０００ＭＰａ以下、引張破断伸度が２００％以上を達成しており、化粧シートに求められる機械的強度を備えた耐後加工性に優れた化粧シートであることが明らかとなった。分散剤を添加せずに無機フィラーのみを添加した比較例１０については、引張破断伸度が７５％と非常に小さく、化粧シートに求められる機械的強度を有していなかった。分散剤および無機フィラーを添加しなかった比較例１１については、化粧シートに求められる機械的強度を有していた。

[0208] 以上の結果から、実施例１０～１２における化粧シートは、建築基準法施

工令に規定の不燃材料の技術的基準を満たす「不燃材料」であるとともに、化粧シートに要求される機械的強度を備えた耐後加工性に優れた化粧シートであると言える。

[0209] ＜実施例１３＞

実施例１３においては、図２の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１を具備する化粧シートである。

[0210] まず、本実施例において用いた造核剤ベシクルの調製方法について説明する。造核剤としては、リン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）を用いた。造核剤ベシクルは、６０℃に保たれた高圧ステンレス容器にメタノールを３５．５重量％、造核剤を２７重量％、リン脂質としてのホスファチジルコリン２重量％の割合で入れて密閉し、容器内の圧力が２０ＭＰａになるように二酸化炭素を注入して超臨界状態とし、激しく攪拌混合しながらイオン交換水を３５．５重量％注入し、温度と圧力を保ちながら１５分間攪拌混合後、二酸化炭素を排出して大気圧に戻して造核剤ベシクルを得た。

[0211] 化粧シートは、実施例７において説明した透明樹脂層１と原反層７とをドライラミネート法により貼り合わせる方法により作製した。なお、透明樹脂層１の製膜時においては、冷却条件を調整することにより、表５に示すヘイズ値を有する透明樹脂層１とした。なお、表５には、ベシクル化していない造核剤を使用した例の結果も併せて記載した。

[0212] 得られた各化粧シートについて、ヘイズ値の測定、引張弾性率、引張破断伸度の測定、鉛筆硬度試験にて表面硬度の測定、Ｖ溝曲げ加工試験による耐後加工性の評価を行った。得られた評価結果を表５に示す。なお、表５においては、暗色のマスキングが施されている部分が本発明の化粧シートに該当するものであり、明色のマスキング部分は比較例を示すものである。

[0213] 以下に、各評価試験の試験方法を簡単に説明する。

＜ヘイズ値測定試験＞

ここで、ヘイズ値とは、物体の一方の面から入射した光が他方の面に出射する場合に、他方の面から出射した光線のすべての積分値（全光線透過率）から他方の面から出射した光線のうち直線成分のみの積分値（直線透過率）を指し引いた値（拡散透過率）を、全光線透過率で除した値を百分率で表した値であり、値が小さいほど透明性が高いことを表す。このヘイズ値は、結晶部における結晶化度や球晶サイズなどの物体の内部の状態によって決まる内部ヘイズと、入射面および出射面の凹凸の有無などの物体の表面の状態によって決まる外部ヘイズとによって決定付けされる。なお、本発明においては、単にヘイズ値と称する場合には、内部ヘイズおよび外部ヘイズによって決定される値を意味する。本実施例においては、ヘイズ値測定試験は、ヘイズ値測定試験器（日本電色社製；ＮＤＨ２０００）を用いて、各透明樹脂シートについて行った。予め、サンプルホルダーに何も取り付けない状態でブランク測定を行っておく。各透明樹脂シートの測定においては、サンプルホルダーにサンプルを取り付けてブランク測定と同じ条件でサンプル透過測定を行い、サンプル透過測定とブランク測定との比を百分率で表したものをヘイズ値として算出した。

[0214] ＜引張弾性率および引張破断伸度の測定方法＞

得られた化粧シートについてＪＩＳＫ－７１２７－４に準じたスーパーダンベルカッター（ダンベル社製）を用いて引張試験用の試験片を作製する。得られた試験片を、引張試験機（テンシロン社製）にセットし、引張り速度５０ｍｍ／分にて引張り、試験片が切れる直前の長さと、試験前の長さとの比から引張破断伸度を算出する。さらに、当該試験において得られた応力－歪曲線の応力と歪とが比例関係になる弾性領域における傾きから引張弾性率を算出した。

[0215] ＜鉛筆硬度試験＞

鉛筆硬度試験においては、３Ｂ、２Ｂ、Ｂ、ＨＢ、Ｆ、Ｈ、２Ｈ、３Ｈの鉛筆を用い、化粧シートに対して鉛筆の角度を４５±１°に固定して、当該鉛筆に１ｋｇの荷重を付加した状態でスライドさせて化粧シートに傷が形成

されるか否かの判定を行う（旧ＪＩＳ規格　ＪＩＳＫ５４００に準拠）。硬度が低い鉛筆から行い、引っ掻き傷が形成された硬度を化粧シート１０の表面硬度として示す。

[0216] ＜Ｖ溝曲げ加工適性試験＞

Ｖ溝曲げ加工適性試験においては、基材としての中質繊維板（ＭＤＦ）の一方の面に対して、上記の方法により得られた各化粧シートをウレタン系の接着剤を用いて貼り付け、基材の他方の面に対して、反対側の化粧シートにキズが付かないようにＶ型の溝を基材と化粧シートとを貼り合わせている境界まで入れる。次に、化粧シートの面が山折りとなるように基材を当該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などが生じていないかを光学顕微鏡を用いて観察し、耐後加工性の優劣の評価を行う。表５においては、耐後加工性の評価結果を「Ｖカット」の項目にて示し、評価は下記の２段階にて行った。

○：白化・亀裂などが認められなかった

×：化粧シートとして容認できない白化・亀裂が認められた

[0217]

[表5]

ベシクル化	ヘイズ値 [%]	引張弾性率 [Mpa]	引張破断伸度 [%]	鉛筆硬度	Vカット
あり	13	700	200	HB	×
あり	12	700	250	HB	×
あり	12	700	300	H	×
あり	13	800	200	2H	×
あり	11	800	250	2H	○
あり	10	800	300	2H	○
あり	11	1000	200	2H	×
あり	12	1000	250	2H	○
あり	11	1000	300	2H	○
あり	11	2000	200	2H	×
あり	13	2000	250	2H	○
あり	11	2000	300	2H	○
あり	11	2500	200	2H	×
あり	11	2500	250	2H	×
あり	13	2500	300	2H	×
あり	18	1500	250	2H	○
あり	8	2000	250	2H	○
あり	5	1500	100	2H	×
なし	15	1200	90	B	×
なし	20	1000	200	B	×
なし	10	600	450	3B	○

[0218] 表５から明らかなように、ヘイズ値が１３％以下、引張弾性率が８００～２０００ＭＰａの範囲内であって、引張破断伸度が２５０％以上の透明樹脂層１を具備する化粧シートとすることにより、優れた表面硬度と耐後加工性を備えた化粧シートが得られる。超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含むものの、ヘイズ値、引張弾性率および引張破断伸度が本発明の範囲内とされていない透明樹脂層１を具備する化粧シートについては、化粧シートに要求される耐後加工性を備えていなかった。

[0219] ＜実施例１４＞

実施例１４においては、図２の構成における実施形態１の化粧シートを作製した。具体的には、エクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１を具備する化粧シートである。

[0220] まず、本実施例において用いた造核剤ベシクルの調製方法について説明す

る。造核剤としては、リン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）を用いた。調製方法としては、蒸留水１００重量部、造核剤０．７重量部、ベシクルの外膜を構成する物質としてのホスファチジルコリン０．０５重量部を混合したリン脂質懸濁液をガラスシリンジに入れ、当該ガラスシリンジを任意の孔径のメンブレンフィルターを挟んだエクストルーダーの両側にセットする。このエクストルーダーを任意の温度下にて、両側にセットしたガラスシリンジのシリンジを交互に動作させて、任意の回数についてメンブレンフィルターを通過させて造核剤を内包する造核剤ベシクルを得た。

[0221] 化粧シートは、実施例７において説明した透明樹脂層１と原反層７とをドライラミネート法により貼り合わせる方法により作製した。なお、透明樹脂層１の製膜時においては、冷却条件を調整することにより、表６に示すヘイズ値を有する透明樹脂層１とした。

[0222] 得られた各化粧シートについて、ヘイズ値の測定、引張弾性率、引張破断伸度の測定、鉛筆硬度試験にて表面硬度の測定、Ｖ溝曲げ加工試験による耐後加工性の評価を行った。得られた評価結果を表６に示す。なお、表６においては、暗色のマスキングが施されている部分が本発明の化粧シートに該当するものであり、明色のマスキング部分は比較例を示すものである。評価方法の具体的な方法および表に記載の記号の説明は実施例１３と同じである。

[0223]

[表6]

ベシクル化	ヘイズ値 [%]	引張弾性率 [Mpa]	引張破断伸度 [%]	鉛筆硬度	Vカット
あり	14	700	180	B	×
あり	13	700	200	B	×
あり	12	700	300	HB	×
あり	14	800	180	HB	×
あり	13	800	200	H	○
あり	12	800	300	H	○
あり	12	1000	180	H	×
あり	13	1000	200	H	○
あり	12	1000	300	H	○
あり	12	2000	180	H	×
あり	15	2000	200	H	○
あり	12	2000	300	H	○
あり	12	2200	180	H	×
あり	12	2200	200	H	×
あり	14	2200	300	H	×
あり	20	2000	250	H	×
あり	10	1500	100	H	×
なし	15	1200	90	B	×
なし	20	1000	200	B	×
なし	10	600	450	3B	○

[0224] 表６から明らかなように、ヘイズ値が１５％以下、引張弾性率が８００～２０００ＭＰａの範囲内であって、引張破断伸度が２００％以上の透明樹脂層１を具備する化粧シートとすることにより、優れた表面硬度と耐後加工性を備えた化粧シートが得られる。造核剤ベシクルを含むものの、ヘイズ値、引張弾性率および引張破断伸度が本発明の範囲内とされていない透明樹脂層１を具備する化粧シートについては、化粧シートに要求される耐後加工性を備えていなかった。なお、ベシクル化していない造核剤を含む透明樹脂層１を用いた化粧シートについては、化粧シートに要求される、耐後加工性、意匠性および表面硬度を有していなかった。

[0225] ＜実施例１５＞

実施例１５においては、図２の構成における実施形態２および実施形態３の化粧シートを作製した。具体的には、超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルと、無機微粒子とを含有するトップコート層４を具備する化粧

シートである。また、実施形態３の化粧シートにおいては、超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１をさらに具備する。

[0226] まず、本実施例において用いた分散剤ベシクルの調製方法について説明する。分散剤としては、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランまたは１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを用いた。分散剤ベシクルは、６０℃に保たれた高圧ステンレス容器にメタノール３５．５重量％、分散剤２７重量％、リン脂質としてのホスファチジルコリン２重量％の割合で入れて密閉し、容器内の圧力が２０ＭＰａになるように二酸化炭素を注入して超臨界状態とし、激しく攪拌混合しながらイオン交換水を３５．５重量％注入し、温度と圧力を保ちながら１５分間攪拌混合後、二酸化炭素を排出して大気圧に戻して分散剤ベシクルを得た。実施形態３の化粧シートに用いる造核剤ベシクルは、実施例１３に記載の方法によって得た。

[0227] 化粧シート作製における以下の工程は、実施例９と同様の方法により作製した。なお、表７におけるヘイズ値は、透明樹脂層１にトップコート層４を積層した透明層について測定した結果である。原反層７の材料は特に限定するものではないが、本実施例においてはポリオレフィン系樹脂を用いて作製した。また、光硬化型樹脂としては（表７における「光」の項目）、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）を用い、熱硬化型樹脂としては（表７における「熱」の項目）、２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４；ＤＩＣグラフィックス社製）を用いた。光硬化型樹脂と熱硬化型樹脂との混合物としては（表７における「光／熱」の項目）、前記光硬化型樹脂を６０重量部、前記熱硬化型樹脂を４０重量部の割合で混合したものを用いた。

[0228] 上記の方法にて得られた化粧シートについて、ヘイズ値の測定、スチールウールラビング試験およびホフマンスクラッチ試験にて表面硬度の評価、Ｖ溝曲げ加工試験にて耐後加工性の評価を行い得られた結果を表７に示す。各評価試験の試験方法を簡単に説明する。ヘイズ値の測定およびＶ溝曲げ加工

試験の方法は、実施例１３にて説明したので割愛する。Ｖ溝曲げ加工試験の評価結果は、「Ｖカット」の項目に示す。なお、表７においては、暗色のマスキングが施されている部分が本発明の化粧シートに該当するものであり、明色のマスキング部分は比較例を示すものである。

[0229] ＜スチールウールラビング試験＞

スチールウールラビング試験は、木質基材に貼り合せた各化粧シートの表面に対し、スチールウールを当接させた状態で治具を用いて固定し、当該治具に５００ｇの荷重をかけたまま一定の速度で、距離５０ｍｍ、５０往復の条件にて擦らせて、化粧シートの表面の傷つきの有無を目視にて判定した。スチールウールは、ボンスター＃０（日本スチールウール（株）製）を丸めて使用した。

[0230] ＜ホフマンスクラッチ試験＞

ホフマンスクラッチ試験は、ホフマンスクラッチハードネステスター（ＢＹＫ－Ｇａｒｄｎｅｒ社製）を用いて、１２００ｇの荷重にて、木質基材に貼り合せた各化粧シートの表面を一定の速度で引っ掻き、化粧シートの表面の傷つきの有無を目視にて判定した。なお、表７の記号の説明は下記の通りである。

◎：非常に良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

○：良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

×：透明性、耐擦傷性または耐後加工性に劣る。

[0231]

[表7]

ベシクル化		無機微粒子[重量部]	樹脂種	ヘイズ値[%]	スチールウール	ホフマンスクラッチ	Vカット
トップコート層	透明樹脂層						
あり	なし	0.05	光	◎(10)	×	×	○
あり	なし	0.1	光	◎(10)	○	○	○
あり	なし	5	光	○(12)	◎	○	○
あり	なし	10	光	○(10)	◎	○	○
あり	なし	20	光	○(13)	◎	○	○
あり	なし	30	光	○(13)	◎	○	○
あり	なし	40	光	×(16)	○	○	×
あり	なし	0.05	熱	◎(10)	×	×	○
あり	なし	0.1	熱	◎(10)	○	○	○
あり	なし	5	熱	○(12)	◎	○	○
あり	なし	10	熱	○(13)	◎	○	○
あり	なし	20	熱	○(13)	◎	○	○
あり	なし	30	熱	○(13)	◎	○	○
あり	なし	40	熱	×(16)	○	○	×
あり	なし	5	光/熱	○(12)	◎	○	○
あり	なし	10	光	○(13)	◎	○	○
あり	なし	10	光	○(13)	◎	○	○
あり	あり	0.05	光	○(12)	×	○	○
あり	あり	0.1	光	○(12)	○	◎	◎
あり	あり	10	光	○(13)	◎	◎	◎
あり	あり	30	光	○(13)	◎	○	○
あり	あり	40	光	×(17)	○	○	○
あり	あり	5	光	×(17)	×	○	○
あり	あり	10	光	○(10)	◎	◎	◎
なし	なし	5	光	×(17)	×	×	○
なし	なし	5	熱	×(18)	×	×	○

[0232] 表７のヘイズ値の評価項目における括弧内の数値は測定値である。表７から明らかなように、超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルと、無機微粒子０．１～３０重量部とを配合し、ヘイズ値が１３％以下とされたトップコート層４を具備する実施形態２および実施形態３の化粧シートとすることにより、優れた耐擦傷性および耐後加工性を備えた化粧シートが得られる。また、実施形態３の態様の化粧シートにおいては、超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含む透明樹脂層１を用いることにより、より優れた耐擦傷性および耐後加工性を実現できることがわかる。

[0233] ＜実施例１６＞

実施例１６においては、図２の構成における実施形態２および実施形態３の化粧シートを作製した。具体的には、エクストルージョン法により得られ

た分散剤ベシクルと、無機微粒子とを含有するトップコート層４を具備する化粧シートである。また、実施形態３の化粧シートにおいては、エクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１をさらに具備する。

[0234] まず、本実施例において用いた分散剤ベシクルの調製方法について説明する。分散剤としては、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランまたは１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを用いた。分散剤ベシクルは、蒸留水１００重量部、分散剤０．７重量部、ベシクルの外膜を構成する物質としてのホスファチジルコリン０．０５重量部を混合したリン脂質懸濁液をガラスシリンジに入れ、当該ガラスシリンジを任意の孔径のメンブレンフィルターを挟んだエクストルーダーの両側にセットする。このエクストルーダーを任意の温度下にて、両側にセットしたガラスシリンジのシリンジを交互に動作させて、任意の回数についてメンブレンフィルターを通過させて分散剤ベシクルを得た。実施形態３の化粧シートに用いる造核剤ベシクルは、実施例１４に記載の方法によって得た。

[0235] 化粧シートは、実施例９と同様の方法により作製した。なお、表８におけるヘイズ値は、透明樹脂層１にトップコート層４を積層した透明層について測定した結果である。原反層７の材料は特に限定するものではないが、本実施例においてはポリオレフィン系樹脂を用いて作製した。また、光硬化型樹脂としては（表８における「光」の項目）、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）を用い、熱硬化型樹脂としては（表８における「熱」の項目）、２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４；ＤＩＣグラフィックス社製）を用いた。光硬化型樹脂と熱硬化型樹脂との混合物としては（表８における「光／熱」の項目）、前記光硬化型樹脂を６０重量部、前記熱硬化型樹脂を４０重量部の割合で混合したものを用いた。

[0236] 上記の方法にて得られた化粧シートについて、ヘイズ値の測定、スチールウールラビング試験およびホフマンスクラッチ試験にて表面硬度の評価、Ｖ

溝曲げ加工試験にて耐後加工性の評価を行い得られた結果を表８に示す。各評価試験の試験方法および評価の記号の説明は、実施例１３および実施例１５にて説明したので割愛する。Ｖ溝曲げ加工試験の評価結果は、「Ｖカット」の項目に示す。なお、表８においては、暗色のマスキングが施されている部分が本発明の化粧シートに該当するものであり、明色のマスキング部分は比較例を示すものである。

[0237] [表8]

ベシクル化		無機微粒子[重量部]	樹脂種	ヘイズ値[%]	スチールウール	ホフマンスクラッチ	Vカット
トップコート層	透明樹脂層						
あり	なし	0.05	光	◎(10)	×	×	○
あり	なし	0.1	光	◎(10)	○	○	○
あり	なし	5	光	○(12)	○	○	○
あり	なし	10	光	○(10)	○	○	○
あり	なし	30	光	○(14)	◎	○	○
あり	なし	40	光	×(17)	○	○	×
あり	なし	0.05	熱	◎(10)	×	×	○
あり	なし	0.1	熱	◎(10)	○	○	○
あり	なし	5	熱	○(12)	○	○	○
あり	なし	10	熱	○(12)	○	○	○
あり	なし	30	熱	○(14)	◎	○	○
あり	なし	40	熱	×(16)	○	○	×
あり	なし	5	光/熱	○(13)	○	○	○
あり	なし	10	光	○(13)	○	○	○
あり	なし	10	光	○(13)	○	○	○
あり	あり	0.1	光	○(14)	○	◎	◎
あり	あり	10	光	○(14)	○	◎	◎
あり	あり	30	光	○(14)	◎	○	○
あり	あり	10	光	○(10)	○	◎	◎
なし	なし	5	光	×(17)	×	×	○
なし	なし	5	熱	×(18)	×	×	○

[0238] 表８から明らかなように、エクストルージョン法により得られた分散剤ベシクルと、無機微粒子を０．１～３０重量部とを配合し、ヘイズ値が１４％以下とされたトップコート層４を具備する実施形態２および実施形態３の化粧シートとすることにより、優れた耐擦傷性および耐後加工性を備えた化粧シートが得られる。また、実施形態３の態様の化粧シートにおいては、エクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを含む透明樹脂層１を用いることにより、より優れた耐擦傷性および耐後加工性を実現できることがわ

かる。なお、トップコート層４および透明樹脂層１のいずれの樹脂層に対してもベシクルを配合していない化粧シートについては、化粧シートに要求される耐擦傷性を得ることができなかった。

[0239] ＜実施例１７＞

実施例１７においては、図２の構成における実施形態４および実施形態５の化粧シートを作製した。具体的には、超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルと、無機フィラーとを含有する原反層７を具備する化粧シートである。また、実施形態５の化粧シートにおいては、超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１をさらに具備する。なお、分散剤ベシクルは、実施例１５において１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを使用して調製したものを用い、造核剤ベシクルは実施例１３において調製したものを用いた。化粧シートは、実施例１０において説明した方法により作製した。なお、作製した化粧シートの一部においては、表９に示すように、原反層７に対して４倍の延伸倍率にて一軸延伸加工を施した一軸延伸シートを用いた。

[0240] 上記の方法にて得られた化粧シートについて、コーンカロリーメータ試験機による発熱性試験を行った。得られた試験結果を表９に示す。なお、ＩＳＯ５６６０－１に準拠したコーンカロリーメータ試験機による発熱性試験において下記の要件を満たしている必要がある（建築基準法施工令第１０８条の２第１号および第２号）。本発明の化粧シートが不燃材料として認定されるためには、不燃性基材と貼り合わせた状態で５０ｋＷ／ｍ^{2}の輻射熱による加熱にて２０分間の加熱時間において下記の１～３の要求項目をすべて満たす必要がある。

１．総発熱量が８ＭＪ／ｍ^{2}以下

２．最高発熱速度が１０秒以上継続して２００ｋＷ／ｍ^{2}を超えない

３．防炎上有害な裏面まで貫通する亀裂および穴が生じない

なお、不燃性基材としては、石こうボード、繊維混入ケイ酸カルシウム板または亜鉛メッキ鋼板から選択して用いることができる。

[0241] [表9]

ベシクル化		無機フィラー[重量部]	延伸有無	総発熱量[MJ/m^2]	最大発熱速度[kW/m^2]	200k超過総時間[sec]
原反層	透明樹脂層					
あり	なし	0	無	8.7	220	14
あり	なし	20	無	8.3	212	12
あり	なし	50	無	7.7	201	6
あり	なし	100	無	7.5	190	0
あり	なし	500	無	6.5	180	0
あり	なし	900	無	5.3	170	0
あり	なし	1000	製膜できない			
あり	なし	0	有(4倍)	8.3	195	0
あり	なし	20	有(4倍)	8.1	192	0
あり	なし	50	有(4倍)	7.4	184	0
あり	なし	100	有(4倍)	7	179	0
あり	なし	500	有(4倍)	5.7	167	0
あり	なし	900	有(4倍)	4.8	158	0
あり	なし	1000	製膜できない			
あり	あり	20	無	8.4	210	12
あり	あり	50	無	7.6	202	6
あり	あり	500	無	6.6	178	0
あり	あり	900	無	5.2	171	0
あり	あり	20	有(4倍)	8.1	193	0
あり	あり	50	有(4倍)	7.3	185	0
あり	あり	500	有(4倍)	5.5	165	0
あり	あり	900	有(4倍)	4.6	156	0
なし	なし	0	無	8.7	224	15

[0242] 表９から明らかなように、超臨界逆相蒸発法により得た分散剤ベシクルと、無機フィラー５０～９００重量部とを配合した原反層７を具備する化粧シートとすることにより、建築基準法施工令に規定の不燃材料の技術的基準を満たしている「不燃材料」とすることができる。また、超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含む透明樹脂層１をさらに具備した化粧シートについても不燃材料の技術的基準を満たしていることがわかる。なお、分散剤ベシクルと無機フィラーとを配合していない原反層７を具備する化粧シートについては、不燃材料の技術的基準を満たしていなかった。

[0243] ＜実施例１８＞

実施例１８については、図２の構成における実施形態４の化粧シートを作製した。具体的には、エクストルージョン法により得られた分散剤ベシクルを含有する原反層７を具備する化粧シートである。なお、分散剤ベシクルは

、実施例１６において１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを使用して調製したものを用いた。化粧シートは、実施例１０において説明した方法により作製した。具体的な発熱性試験の方法および不燃材料の技術的要件については、実施例１７において述べたので割愛する。なお、作製した化粧シートの一部においては、表１０に示すように、原反層７に対して４倍の延伸倍率にて一軸延伸加工を施した一軸延伸シートを用いた。

[0244] 上記の方法にて得られた化粧シートについて、コーンカロリーメータ試験機による発熱性試験を行った。得られた試験結果を表１０に示す。

[0245] [表10]

ベシクル化		無機フィラー[重量部]	延伸有無	総発熱量[MJ/m^2]	最大発熱速度[kW/m^2]	200k超過総時間[sec]
原反層	透明樹脂層					
あり	なし	20	無	8.5	216	13
あり	なし	50	無	7.8	203	8
あり	なし	100	無	7.6	192	0
あり	なし	500	無	6.7	184	0
あり	なし	900	無	5.4	180	0
あり	なし	1000	製膜できない			
あり	なし	0	有(4倍)	8.5	198	0
あり	なし	20	有(4倍)	8.3	194	0
あり	なし	50	有(4倍)	7.8	187	0
あり	なし	100	有(4倍)	7.4	180	0
あり	なし	500	有(4倍)	6.3	171	0
あり	なし	900	有(4倍)	5.1	163	0
あり	なし	1000	製膜できない			

[0246] 表１０から明らかなように、エクストルージョン法により得た分散剤ベシクルと、無機フィラー５０～９００重量部とを配合した原反層７を具備する化粧シートとすることにより、建築基準法施工令に規定の不燃材料の技術的基準を満たしている「不燃材料」とすることができる。

[0247] ＜実施例１９＞

実施例１９においては、図２の構成における実施形態６の化粧シートを作製した。具体的には、超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１、超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルと無機微粒子とを含有するトップコート層４、および超臨界逆相蒸発法により得られた分散剤ベシクルと無機フィラーとを含有する原反層７を具備する化粧

シートである。なお、造核剤ベシクルは実施例１３において調製したものを用い、分散剤ベシクルは実施例１５において１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを使用して調製したものを用いた。なお、作製した化粧シートの一部においては、表１１に示すように、原反層７に対して４倍の延伸倍率にて一軸延伸加工を施した一軸延伸シートを用いた。

[0248] 化粧シートは下記の方法にて作製した。透明樹脂層１としては、アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、ＭＦＲ（メルトフローレート）が１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ホモポリプロピレン樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）を５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）を２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）を２０００ＰＰＭと、造核剤としてリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－２１：ＡＤＥＫＡ社製）を用いて前述の超臨界逆相蒸発法によって得た造核剤ベシクル１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を溶融押出機を用いて押出し、厚さ１００μｍの透明樹脂シートを得た。得られた透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施し、透明樹脂シートの表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。

[0249] 他方、前記分散剤ベシクル４０重量部と、無機フィラーとしての炭酸カルシウム（白石カルシウム株式会社製：ソフトン２０００）５００重量部とを、高密度ポリエチレン（プライムポリマー製：ハイゼックス５３０５Ｅ　ＭＦＲ＝０．８ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃））１００重量部に添加し、噛合い型２軸押出機を用い溶融混練したのちストランドカット法によりペレタイズを実施して熱可塑性樹脂組成物のペレットを作製した。この熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いたカレンダー成形法により厚さ７０μｍの原反層７を得た。当該原反層７の一方の面に、２液型ウレタンインキ（Ｖ１８０；東洋インキ製造（株）製）に、そのインキのバインダー樹脂分に対してヒンダードアミン系光安定化剤（キマソーブ９４４；ＢＡＳＦ社製）を０．５重量％

添加したインキを用いてグラビア印刷方式にて絵柄印刷を施して絵柄層２を設け、また、前記原反層７の他方の面にプライマー層５を設けた。しかる後、前記原反層７の一方の面側に、接着剤層６としてのドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０；三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）を介して透明樹脂シートをドライラミネート法にて貼り合わせた。

[0250] そして、透明樹脂シートの表面にエンボス模様１ａを施した後、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）１００重量部に対して、前記分散剤ベシクル０．５重量部、無機微粒子としての粒径１０μｍのシリカ微粒子（サンスフェアＮＰ－３０；ＡＧＣエスアイテック（株）製）０．１または３０重量部を配合してなるインキを塗布厚１５ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成し、総厚２００μｍの図２に示す本発明の化粧シートを得た。

[0251] 上記の方法にて得られたサンプルＮｏ．１～８の化粧シートについて、コーンカロリーメータ試験機による発熱性試験、ヘイズ値の測定、スチールウールラビング試験およびホフマンスクラッチ試験にて表面硬度の評価、Ｖ溝曲げ加工試験にて耐後加工性の評価を行った。各評価試験の方法は、上記の実施例１３、１５および１７にて記載した方法にて行った。得られた試験結果を表１１に示す。なお、表１１の記号の説明は下記の通りである。

◎：非常に良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

○：良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

[0252]

[表11]

サンプルNo.		1	2	3	4	5	6	7	8
透明樹脂層	ヘイズ値[%]	12	12	13	13	12	12	13	13
	引張弾性率[Mpa]	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	引張破断伸度[%]	250	250	200	200	250	250	200	200
トップコート層	無機微粒子[重量部]	0.1	30	0.1	30	0.1	30	0.1	30
	樹脂材料種	光	光	光	光	光	光	光	光
	ヘイズ値[%]	○(12)	○(13)	○(14)	○(14)	○(12)	○(13)	○(14)	○(14)
原反層	無機フィラー[重量部]	500	500	500	500	500	500	500	500
	延伸有無	無	無	無	無	有(4倍)	有(4倍)	有(4倍)	有(4倍)
評価結果	総発熱量[MJ/m^2]	6.4	6.5	6.6	6.6	5.3	5.3	5.4	5.3
	最大発熱速度[kW/m^2]	176	176	175	175	163	162	163	164
	200k超過総時間[sec]	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ値[%]	○(12)	○(12)	○(13)	○(13)	○(12)	○(12)	○(13)	○(13)
	スチールウール試験	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎
	ホフマンスクラッチ試験	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
	V溝曲げ加工適正試験	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○

[0253] 表１１から明らかなように、造核剤ベシクルを含み引張弾性率が１０００ＭＰａ、引張破断伸度が２００～２５０％の透明樹脂層１を具備し、分散剤ベシクルと無機微粒子０．１または３０重量部とを含むトップコート層４を具備し、さらに、分散剤ベシクルと無機フィラー５００重量部とを含む原反層７を具備する化粧シートとすることにより、高い透明性による優れた意匠性を有し、優れた耐擦傷性と耐後加工性を備えるとともに、建築基準法施工令に規定の不燃材料の技術的基準を満たしている「不燃材料」とすることができる。

[0254] ＜実施例２０＞

実施例２０においては、図２の構成における実施形態６の化粧シートを作製した。具体的には、表１２に示す組み合わせのように、超臨界逆相蒸発法またはエクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを含有する透明樹脂層１、超臨界逆相蒸発法またはエクストルージョン法により得られた分散剤ベシクルと無機微粒子とを含有するトップコート層４、および超臨界逆相蒸発法またはエクストルージョン法により得られた分散剤ベシクルと無機

フィラーとを含有する原反層７を具備する化粧シートである。なお、超臨界逆相蒸発法による造核剤ベシクルは実施例１３において調製したものを用い、エクストルージョン法による造核剤ベシクルは実施例１４において調製したものを用いた。また、超臨界逆相蒸発法による分散剤ベシクルは実施例１５において調製したものを用い、エクストルージョン法による分散剤ベシクルは実施例１６において調製したものを用いた。分散剤としては、１２－ヒドロキシステアリン酸マグネシウムを使用した。光硬化型樹脂としては、光硬化型ウレタンアクリレート（ユニディック１７－８２４－９；ＤＩＣグラフィックス社製）を用いた。化粧シートは、実施例１９において説明した方法により作製した。

[0255] 上記の方法にて得られたサンプルＮｏ．９～１１の化粧シートについて、コーンカロリーメータ試験機による発熱性試験、ヘイズ値の測定、スチールウールラビング試験およびホフマンスクラッチ試験にて表面硬度の評価、Ｖ溝曲げ加工試験にて耐後加工性の評価を行った。各評価試験の方法は、上記の実施例１３、１５および１７にて記載した方法にて行った。得られた試験結果を表１２に示す。なお、表１２の記号の説明は下記の通りである。

〇：良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

[0256]

[表12]

サンプルNo.		9	10	11
トップコート層	ベシクル化方法	エクストルージョン法	超臨界逆相蒸発法	超臨界逆相蒸発法
	ヘイズ値[%]	13	12	12
	無機微粒子[重量部]	30	30	30
	樹脂材料種	光	光	光
透明樹脂層	ベシクル化方法	超臨界逆相蒸発法	エクストルージョン法	超臨界逆相蒸発法
	ヘイズ値[%]	13	14	13
	引張弾性率[Mpa]	1000	1000	1000
	引張破断伸度[%]	250	200	250
原反層	ベシクル化方法	超臨界逆相蒸発法	超臨界逆相蒸発法	エクストルージョン法
	無機フィラー[重量部]	500	500	500
	延伸有無	無	無	無
評価結果	総発熱量[MJ/m^2]	6.6	6.6	6.7
	最大発熱速度[kW/m^2]	176	176	176
	200k超過総時間[sec]	0	0	0
	ヘイズ値[%]	○(13)	○(14)	○(12)
	スチールウール試験	○	○	○
	ホフマンスクラッチ試験	○	○	○
	V溝曲げ加工適正試験	○	○	○

[0257] 表１２から明らかなように、複数の樹脂層について、異なるベシクル化方法によって得られた造核剤ベシクルまたは分散剤ベシクルを添加した場合においても、結果的に、造核剤ベシクルを含み引張弾性率が１０００ＭＰａ、引張破断伸度が２００～２５０％の透明樹脂層１を具備し、分散剤ベシクルと無機微粒子３０重量部とを含むトップコート層４を具備し、さらに、分散剤ベシクルと無機フィラー５００重量部とを含む原反層７を具備する化粧シートとすることにより、透明樹脂層１およびトップコート層４とからなる透明層についてヘイズ値１４％以下という高い透明性を実現して優れた意匠性を有し、化粧シート表面について優れた耐擦傷性と耐後加工性とを備えるとともに、建築基準法施工令に規定の不燃材料の技術的基準を満たしている「不燃材料」とすることができる。

[0258] ＜実施例２１＞

＜エクストルージョン法による造核剤ベシクルの調製＞

蒸留水１００重量部、造核剤としてのリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－１１、ＡＤＥＫＡ社製）０．７重量部、ベシクルの外膜を構成する物質としてのホスファチジルコリン０．０５重量部を混合したリン脂質懸濁液をガラスシリンジに入れ、当該ガラスシリンジを任意の孔径のメンブレンフィルターを挟んだエクストルーダーの両側にセットする。このエクストルーダーを任意の温度下にて、両側にセットしたガラスシリンジのシリンジを交互に動作させて、任意の回数についてメンブレンフィルターを通過させて造核剤と、当該造核剤を内包する外膜とを具備する造核剤ベシクルを得た。

[0259] ＜超臨界逆相蒸発法による造核剤ベシクルの調製＞

メタノール１００重量部、造核剤としてのリン酸エステル金属塩系造核剤（アデカスタブＮＡ－１１、ＡＤＥＫＡ社製）８２重量部、ベシクルの外膜を構成する物質としてのホスファチジルコリン５重量部を６０℃に保たれた高圧ステンレス容器に入れて密閉し、圧力が２０ＭＰａとなるように二酸化炭素を注入して超臨界状態とした後、激しく攪拌混合しながらイオン交換水を１００重量部注入する。容器内の温度および圧力を超臨界状態に保持した状態で１５分間攪拌後、二酸化炭素を排出して大気圧に戻すことによって、造核剤と、当該造核剤を内包したリン脂質からなる単層膜の外膜とを具備する造核剤ベシクルを得た。

[0260] ＜透明樹脂シートの製膜＞

透明樹脂シートの製膜の一例を示す。アイソタクチックペンタッド分率が９７．８％、メルトフローレートが１５ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）、分子量分布ＭＷＤ（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．３の高結晶性ポリプロピレン樹脂に対して、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０：ＢＡＳＦ社製）５００ＰＰＭと、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チヌビン３２８：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、ヒンダードアミン系光安定化剤（キマソーブ９４４：ＢＡＳＦ社製）２０００ＰＰＭと、前記造核剤ベシクル

１０００ＰＰＭとを添加した樹脂を、溶融押出機を用いて厚さ１００μｍの透明樹脂シートに押出成形する。なお、押出製膜時の冷却条件をコントロールすることにより、製膜された透明樹脂シートの結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における、擬六方晶系部を０、５、１０または２０重量％、単斜晶系部を１００、９５、９０または８０重量％とし、当該結晶部の球晶の平均粒径を５未満、５、１０、５０、１００、５００、１０００、１５００、２０００または３０００ｎｍとすることができる。

[0261] ＜球晶の平均粒径＞

透明樹脂シートの球晶の平均粒径は、Ｈｖ光散乱法により測定した散乱光の強度分布に基づいて下記の数式を用いて算出できる。散乱光の強度分布の測定においては、上述の方法により得られた透明樹脂シートに、所定の波長のレーザー光を照射し、散乱光の強度分布を検出器により検出する。透明樹脂シートのレーザー光が透過する前後に偏光子と検光子とを設置し、偏光子と検光子との偏光方向を所定角度に設定して、散乱強度をＩ、散乱角度をθとし、所定の散乱角度がθｍａｘ、最大散乱強度がＩｍａｘとなるようなプロファイルを得る。このθｍａｘ値から下記の数式を用いて球晶のサイズＲを算出する。

４．０９＝４π（Ｒ／λ）ｓｉｎ（θｍａｘ／２）

[0262] また、透明樹脂シートの結晶部における擬六方晶系部および単斜晶系部の構成比率は、Ｘ線回折装置により得られるＸ線回折プロファイルから算出することができる。具体的な方法は、フィルム表面に対してＸ線源を０．５°に固定し、検出器を３°～３５°まで走査速度４°／分にて走査し、Ｘ線回折プロファイルを得る。得られたＸ線回折プロファイルからプロファイルフィッティングを行い、擬六方晶と単斜晶に由来するピークを抽出し、そのピークの面積比より擬六方晶系部と単斜晶系部との構成比率の算出を行う。

[0263] ＜化粧シートの作製＞

実施例２１においては、上記透明樹脂シートとして、メルトフローレートが３、５、１０、３０または４０ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）の高結晶性ポ

リプロピレン樹脂を用いて作製した造核剤ベシクルを含有する透明樹脂シートを具備する化粧シートとした。なお、透明樹脂シートは、結晶部における擬六方晶系部と単斜晶系部との存在比率が、擬六方晶系部２０重量%、単斜晶系部８０重量%とされている。具体的な化粧シートの作製方法を以下に説明する。

[0264] また、本実施例に対する比較例として、メルトフローレートが２または５０ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃）の高結晶性ポリプロピレン樹脂を用いて、球晶の平均粒径を５未満、５、１０、５０、１００、５００、１０００、１５００、２０００または３０００ｎｍとして製膜した造核剤ベシクルを含有する透明樹脂シートを具備する化粧シートを作製した。

[0265] 上記製膜方法によって得られた厚さ１００μｍの透明樹脂シートの両面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上とした。隠蔽性のある厚さ７０μｍの原反層７としての基材シートの一方の面に対して、２液硬化型ウレタンインキ（Ｖ１８０：東洋インキ製造（株）製）にて柄印刷を施して絵柄層２を形成し、また、当該基材シートの他方の面に対して、プライマーコートを施してプライマー層５を形成した。しかる後、前記基材シートの絵柄層２の面に、前記透明樹脂シートをドライラミネート用接着剤（タケラックＡ５４０：三井化学（株）製；塗布量２ｇ／ｍ^2）による接着剤層６を介してドライラミネート法にて貼り合わせた。次に、前記透明樹脂シートの表面に、エンボス用の金型ロールを用いてプレスを行いエンボス模様１ａを形成した後、そのエンボス模様１ａ面上に２液硬化型ウレタントップコート（Ｗ１８４：ＤＩＣグラフィックス社製）を塗布量３ｇ／ｍ^{2}にて塗布してトップコート層４を形成して総厚２００μｍの化粧シート１０を得た。各化粧シート１０について、Ｖ溝曲げ加工適性試験を行い耐後加工性の優劣の評価を行った。

[0266] Ｖ溝曲げ加工適性試験は、基材Ｂとしての中質繊維板（ＭＤＦ）の一方の面に対して、上記の方法により得られた各化粧シート１０をウレタン系の接着剤を用いて貼り付け、基材Ｂの他方の面に対して、反対側の化粧シート１

０にキズが付かないようにＶ型の溝を基材Ｂと化粧シート１０とを貼り合わせている境界まで入れる。次に、化粧シート１０の面が山折りとなるように基材Ｂを当該Ｖ型の溝に沿って９０度まで曲げ、化粧シート１０の表面の折れ曲がった部分に白化や亀裂などが生じていないかを光学顕微鏡を用いて観察し、耐後加工性の優劣の評価を行う。得られた評価結果を表１３に示す。なお、表１３の記号の説明は下記の通りである。

◎：非常に良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

○：良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

×：透明性、耐擦傷性または耐後加工性に劣る。

[0267] [表13]

エクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを配合した場合

MFR	球晶サイズ(nm)									
(g/10min)	5未満	5	10	50	100	500	1000	1500	2000	3000
2	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
10	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	×
30	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	×
40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
50	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを配合した場合

MFR	球晶サイズ(nm)									
(g/10min)	5未満	5	10	50	100	500	1000	1500	2000	3000
2	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
5	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
10	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
30	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
40	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
50	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0268] 表１３から明らかなように、いずれのベシクル化方法を用いて調製した造核剤ベシクルを配合した場合においても、メルトフローレートが３～４０ｇ／１０ｍｉｎの結晶性ポリプロピレン樹脂を用いて球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下とされた透明樹脂シートを具備する実施例２１の化粧シート１０は、比較例として作製した化粧シートと比較して、優れた耐後加工性を有し

ているといえる。ここで、本実施例において採用しているＨｖ光散乱法を用いた球晶の平均粒径測定法は、正確に測定できる測定可能下限値が５ｎｍであるため、それ以下の平均粒径とされたサンプルについては５ｎｍ未満として示している。そして、表１３に示すように、球晶の平均粒径が５ｎｍ未満とされた透明樹脂シートを具備する化粧シート１０についても優れた耐後加工性を備えていることがわかる。なお、ベシクル化していない造核剤を用いた場合においては、球晶の平均粒径２０００ｎｍ以下の透明樹脂シートを製膜することができなかった。

[0269] ＜実施例２２＞

実施例２２においては、上記透明樹脂シートとして、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における擬六方晶系部と単斜晶系部との構成比率を、擬六方晶系部０、５、１０および２０重量％、単斜晶系部１００、９５、９０および８０重量％とし、球晶の平均粒径を５未満、５、１０、５０、１００、５００、１０００、１５００または２０００ｎｍとして製膜したものを用いた化粧シート１０とした。なお、化粧シート１０は、実施例２１と同様の方法により作製した。得られた各化粧シート１０についてホフマンスクラッチ試験およびスチールウールラビング試験にて表面硬度の評価を行った。

[0270] また、本実施例に対する比較例として、結晶性ポリプロピレン樹脂の結晶部における擬六方晶系部と単斜晶系部との構成比率を、擬六方晶系部０、５、１０および２０重量％、単斜晶系部１００、９５、９０および８０重量％とし、球晶の平均粒径を３０００ｎｍとして製膜した透明樹脂シートを具備する化粧シート１０を作製した。

[0271] 各評価試験の試験方法を簡単に説明する。

＜ホフマンスクラッチ試験＞

ホフマンスクラッチ試験は、ホフマンスクラッチハードネステスター（ＢＹＫ－Ｇａｒｄｎｅｒ社製）を用いて、１２００ｇの荷重にて、木質基材に貼り合せた各化粧シート１０の表面を一定の速度で引っ掻き、化粧シート１０の表面の傷つきの有無を目視にて判定した。

[0272] ＜スチールウールラビング試験＞

スチールウールラビング試験は、木質基材に貼り合せた各化粧シート１０の表面に対し、スチールウールを当接させた状態で治具を用いて固定し、当該治具に５００ｇの荷重をかけたまま一定の速度で、距離５０ｍｍ、５０往復の条件にて擦らせて、化粧シート１０の表面の傷つきの有無を目視にて判定した。スチールウールは、ボンスター＃０（日本スチールウール（株）製）を丸めて使用した。

[0273] 得られたホフマンスクラッチ試験の結果を表１４、スチールウールラビング試験の結果を表１５に示す。なお、表１４および表１５の記号の説明は下記の通りである。

◎：非常に良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

○：良好な透明性、耐擦傷性または耐後加工性を有する。

×：透明性、耐擦傷性または耐後加工性に劣る。

[0274] [表14]

エクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを配合した場合

結晶部（重量%）		球晶サイズ(nm)									
擬六方晶	単斜晶	5未満	5	10	50	100	500	1000	1500	2000	3000
0	100	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
5	95	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
10	90	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×
20	80	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	×
30	70	作製不可									
50	50										
80	20										
90	10										

超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを配合した場合

結晶部（重量%）		球晶サイズ(nm)									
擬六方晶	単斜晶	5未満	5	10	50	100	500	1000	1500	2000	3000
0	100	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
5	95	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
10	90	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
20	80	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
30	70	作製不可									
50	50										
80	20										
90	10										

[0275]

[表15]

エクストルージョン法により得られた造核剤ベシクルを配合した場合

結晶部(重量%)		球晶サイズ(nm)									
擬六方晶	単斜晶	5未満	5	10	50	100	500	1000	1500	2000	3000
0	100	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
5	95	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
10	90	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×
20	80	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	×
30	70	作製不可									
50	50										
80	20										
90	10										

超臨界逆相蒸発法により得られた造核剤ベシクルを配合した場合

結晶部(重量%)		球晶サイズ(nm)									
擬六方晶	単斜晶	5未満	5	10	50	100	500	1000	1500	2000	3000
0	100	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
5	95	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
10	90	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
20	80	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
30	70	作製不可									
50	50										
80	20										
90	10										

[0276] 表１４および表１５から明らかなように、いずれのベシクル化方法を用いて調製した造核剤ベシクルを配合した場合においても、球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下の範囲内の透明樹脂シートを具備する化粧シート１０は、優れた耐擦傷性を有しているといえる。なお、ベシクル化していない造核剤を用いた場合においては、球晶の平均粒径２０００ｎｍ以下の透明樹脂シートを製膜することができなかった。

[0277] 本発明の化粧シートは、上記の実施形態および実施例に限定されるものではなく、発明の特徴を損なわない範囲において、種々の変更が可能である。

符号の説明

[0278] １…透明樹脂層、１ａ…エンボス模様、２…絵柄層、３…隠蔽層、４…トップコート層、５…プライマー層、６…接着剤層、７…原反層、８…接着性樹脂層、１０…化粧シート。

請求の範囲

[請求項1] 複数の樹脂層からなる化粧シートにおいて、

少なくとも１層の前記樹脂層には、ナノサイズの添加剤が含まれていることを特徴とする化粧シート。

[請求項2] 前記化粧シートは、原反層、透明樹脂層およびトップコート層が順に積層されており、

少なくとも、前記透明樹脂層または前記トップコート層のいずれか一方が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からな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] 前記透明樹脂層は前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とし、前記ナノサイズの添加剤としての造核剤が含まれていることを特徴とする請求項２に記載の化粧シート。

[請求項4] 前記透明樹脂層のヘイズ値が、１５％以下であることを特徴とする請求項３に記載の化粧シート。

[請求項5] 前記透明樹脂層は、引張弾性率が８００ＭＰａ以上，２０００ＭＰａ以下であり、引張破断伸度が２００％以上であることを特徴とする請求項３または４に記載の化粧シート。

[請求項6] 前記結晶性ポリプロピレン樹脂は、アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）９５％以上の高結晶性ポリプロピレン樹脂であることを特徴とする請求項３乃至請求項５のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項7] 前記透明樹脂層は、厚さが２０μｍ以上，２５０μｍ以下であることを特徴とする請求項２乃至請求項６のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項8] 前記トップコート層は前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、前記ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機微粒子とを含むことを特徴とする請求項２乃至請求項７のいずれか１項に記

載の化粧シート。

[請求項9] 前記トップコート層は、当該トップコート層の主成分である樹脂材料１００重量部に対して、前記無機微粒子が０．１～３０重量部の割合で配合された状態とされていることを特徴とする請求項８に記載の化粧シート。

[請求項10] 前記樹脂材料が、硬化型樹脂であることを特徴とする請求項９に記載の化粧シート。

[請求項11] 前記硬化型樹脂が、熱硬化型樹脂または光硬化型樹脂の少なくとも一方であることを特徴とする請求項１０に記載の化粧シート。

[請求項12] 前記無機微粒子が、アルミナ、シリカ、ベーマイト、酸化鉄、酸化マグネシウム、ダイヤモンドのうち少なくとも１つであることを特徴とする請求項８乃至請求項１１のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項13] 前記原反層が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、前記ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機フィラーとを含むことを特徴とする請求項２乃至請求項１２のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項14] 前記分散剤が、高分子系の界面活性剤、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーン、ワックスまたは変性樹脂のうち少なくとも１つであることを特徴とする請求項８乃至請求項１３のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項15] 前記原反層は、当該原反層の主成分であるポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、前記無機フィラーが５０～９００重量部の割合で配合された状態とされていることを特徴とする請求項１３に記載の化粧シート。

[請求項16] 前記無機フィラーが、炭酸カルシウムを含むことを特徴とする請求項１３または１５に記載の化粧シート。

[請求項17] 前記原反層は、一軸延伸シートまたは二軸延伸シートからなることを特徴とする請求項２乃至請求項１６のいずれか１項に記載の化粧シ

ート。

[請求項18] 前記化粧シートが、不燃性基材と貼り合わせた状態で、ＩＳＯ５６６０－１に準拠したコーンカロリーメータ試験機による発熱性試験において、建築基準法施工例第１０８条の２第１号および第２号に記載の要件を満たす不燃材料であることを特徴とする請求項１３乃至請求項１７のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項19] 前記ナノサイズの添加剤が、ベシクルであることを特徴とする請求項１乃至請求項１８のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項20] 前記ベシクルが、単層膜の外膜を具備することを特徴とする請求項１９に記載の化粧シート。

[請求項21] 前記外膜が、リン脂質からなることを特徴とする請求項２０に記載の化粧シート。

[請求項22] アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が９５％以上である結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量％を主成分とする透明樹脂層を少なくとも具備してなる化粧シートであって、

前記透明樹脂層の前記結晶性ポリプロピレン樹脂からなる結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下であることを特徴とする化粧シート。

[請求項23] 前記結晶部が、擬六方晶系部０～２０重量％および単斜晶系部８０～１００重量％とされていることを特徴とする請求項２２に記載の化粧シート。

[請求項24] 前記結晶性ポリプロピレン樹脂は、２３０℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が３～４０ｇ／１０ｍｉｎであり、分子量分布（ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）が４以下であることを特徴とする請求項２２または２３に記載の化粧シート。

[請求項25] 前記透明樹脂層には、ベシクルに内包され添加された造核剤が含まれていることを特徴とする請求項２２乃至請求項２４のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項26] 前記ベシクルが、リン脂質からなる単層膜の外膜を具備することを特徴とする請求項２５に記載の化粧シート。

[請求項27] 前記透明樹脂層の厚さが、２０μｍ以上、２５０μｍ以下であることを特徴とする請求項２２乃至請求項２６のいずれか１項に記載の化粧シート。

補正された請求の範囲
[2016年4月8日 (08.04.2016) 国際事務局受理]

[請求項 1] 複数の樹脂層からなる化粧シートにおいて、
少なくとも１層の前記樹脂層には、ナノサイズの添加剤が含まれていることを特徴とする化粧シート。

[請求項 2] 前記化粧シートは、原反層、透明樹脂層およびトップコート層が順に積層されており、
少なくとも、前記透明樹脂層または前記トップコート層のいずれか一方が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からな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] 前記透明樹脂層は前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量%を主成分とし、前記ナノサイズの添加剤としての造核剤が含まれていることを特徴とする請求項２に記載の化粧シート。

[請求項 4] 前記透明樹脂層のヘイズ値が、１５%以下であることを特徴とする請求項３に記載の化粧シート。

[請求項 5] 前記透明樹脂層は、引張弾性率が８００ＭＰａ以上，２０００ＭＰａ以下であり、引張破断伸度が２００%以上であることを特徴とする請求項３または４に記載の化粧シート。

[請求項 6] 前記結晶性ポリプロピレン樹脂は、アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）９５%以上の高結晶性ポリプロピレン樹脂であることを特徴とする請求項３乃至請求項５のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項 7] 前記透明樹脂層は、厚さが２０μｍ以上，２５０μｍ以下であることを特徴とする請求項２乃至請求項６のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項 8] 前記トップコート層は前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、前記ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機微粒子とを含むことを特徴とする請求項２乃至請求項７のいずれか１項に記

載の化粧シート。

[請求項9] 前記トップコート層は、当該トップコート層の主成分である樹脂材料１００重量部に対して、前記無機微粒子が０．１～３０重量部の割合で配合された状態とされていることを特徴とする請求項８に記載の化粧シート。

[請求項10] 前記樹脂材料が、硬化型樹脂であることを特徴とする請求項９に記載の化粧シート。

[請求項11] 前記硬化型樹脂が、熱硬化型樹脂または光硬化型樹脂の少なくとも一方であることを特徴とする請求項１０に記載の化粧シート。

[請求項12] 前記無機微粒子が、アルミナ、シリカ、ベーマイト、酸化鉄、酸化マグネシウム、ダイヤモンドのうち少なくとも１つであることを特徴とする請求項８乃至請求項１１のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項13] 前記原反層が前記ナノサイズの添加剤が含まれた前記樹脂層からなり、前記ナノサイズの添加剤としての分散剤と、無機フィラーとを含むことを特徴とする請求項２乃至請求項１２のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項14] 前記分散剤が、高分子系の界面活性剤、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーン、ワックスまたは変性樹脂のうち少なくとも１つであることを特徴とする請求項８乃至請求項１３のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項15] 前記原反層は、当該原反層の主成分であるポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、前記無機フィラーが５０～９００重量部の割合で配合された状態とされていることを特徴とする請求項１３に記載の化粧シート。

[請求項16] 前記無機フィラーが、炭酸カルシウムを含むことを特徴とする請求項１３または１５に記載の化粧シート。

[請求項17] 前記原反層は、一軸延伸シートまたは二軸延伸シートからなることを特徴とする請求項２乃至請求項１６のいずれか１項に記載の化粧シ

ート。

[請求項18] 前記化粧シートが、不燃性基材と貼り合わせた状態で、ＩＳＯ５６６０－１に準拠したコーンカロリーメータ試験機による発熱性試験において、建築基準法施工例第１０８条の２第１号および第２号に記載の要件を満たす不燃材料であることを特徴とする請求項１３乃至請求項１７のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項19] 前記ナノサイズの添加剤が、ベシクルであることを特徴とする請求項１乃至請求項１８のいずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項20] 前記ベシクルが、単層膜の外膜を具備することを特徴とする請求項１９に記載の化粧シート。

[請求項21] 前記外膜が、リン脂質からなることを特徴とする請求項２０に記載の化粧シート。

[請求項22] （補正後） アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が９５%以上である結晶性ポリプロピレン樹脂９０～１００重量%を主成分とする透明樹脂層を少なくとも具備してなる化粧シートであって、

前記透明樹脂層の前記結晶性ポリプロピレン樹脂からなる結晶部の球晶の平均粒径が２０００ｎｍ以下であり、

前記透明樹脂層にはナノサイズの添加剤としての造核剤が含まれていることを特徴とする化粧シート。

[請求項23] 前記結晶部が、擬六方晶系部０～２０重量%および単斜晶系部８０～１００重量%とされていることを特徴とする請求項２２に記載の化粧シート。

[請求項24] 前記結晶性ポリプロピレン樹脂は、２３０℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が３～４０ｇ／１０ｍｉｎであり、分子量分布（ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）が４以下であることを特徴とする請求項２２または２３に記載の化粧シート。

[請求項25] （補正後） 前記ナノサイズの添加剤としての造核剤がベシクルに内包された造核剤であることを特徴とする請求項２２乃至請求項２４の

いずれか１項に記載の化粧シート。

[請求項 26] 前記ベシクルが、リン脂質からなる単層膜の外膜を具備することを特徴とする請求項２５に記載の化粧シート。

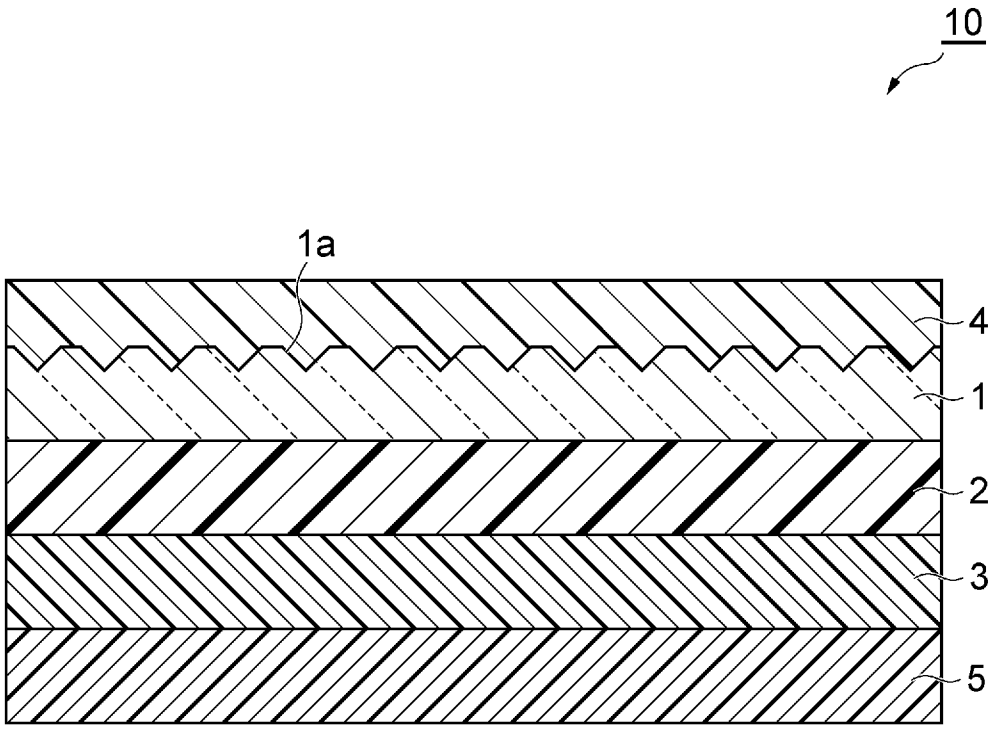
[請求項 27] 前記透明樹脂層の厚さが、２０μｍ以上、２５０μｍ以下であることを特徴とする請求項２２乃至請求項２６のいずれか１項に記載の化粧シート。

条約第19条（1）に基づく説明書

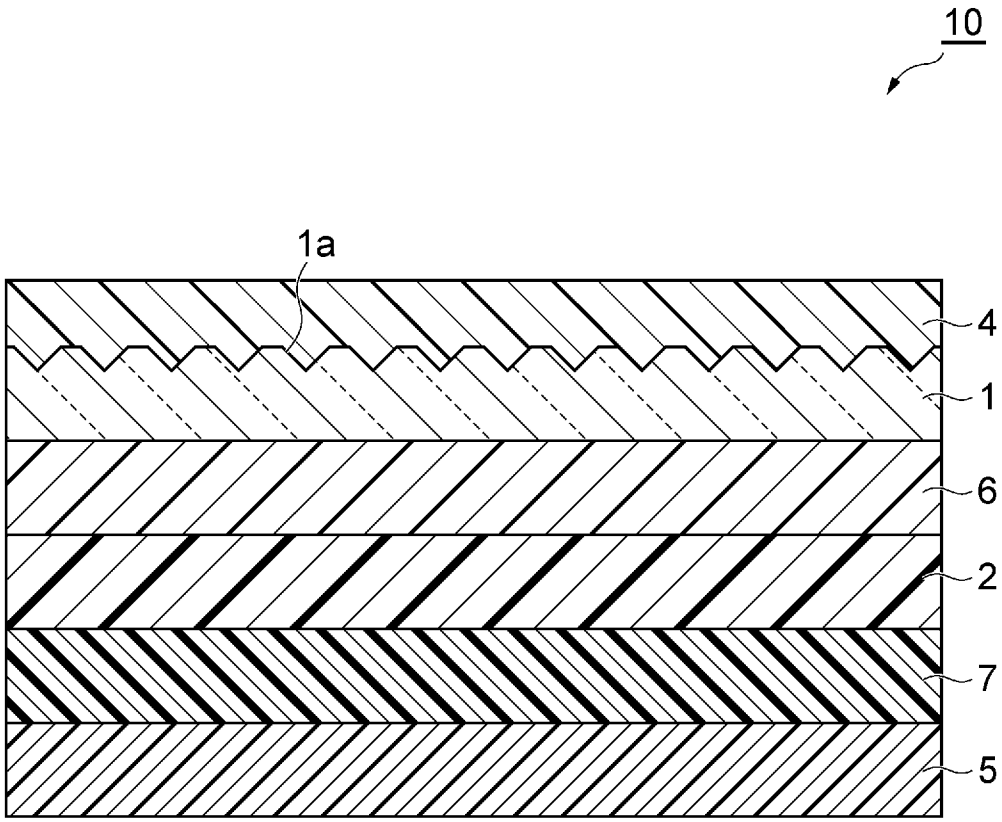
請求項２２において、「透明樹脂層にはナノサイズの添加剤としての造核剤が含まれている」との限定を加える補正を行った。

国際調査機関の見解書の第Ｖ欄には、請求項３に関し、新規性、進歩性及び産業上の利用可能性「有」との見解が示されている。上記補正は請求項３に記載された技術的特徴による補正であるから、補正後の請求項２２及び従属する請求項２３～２７に係る発明は、請求項３に係る発明と同様に、新規性、進歩性及び産業上の利用可能性を有しているといえる。

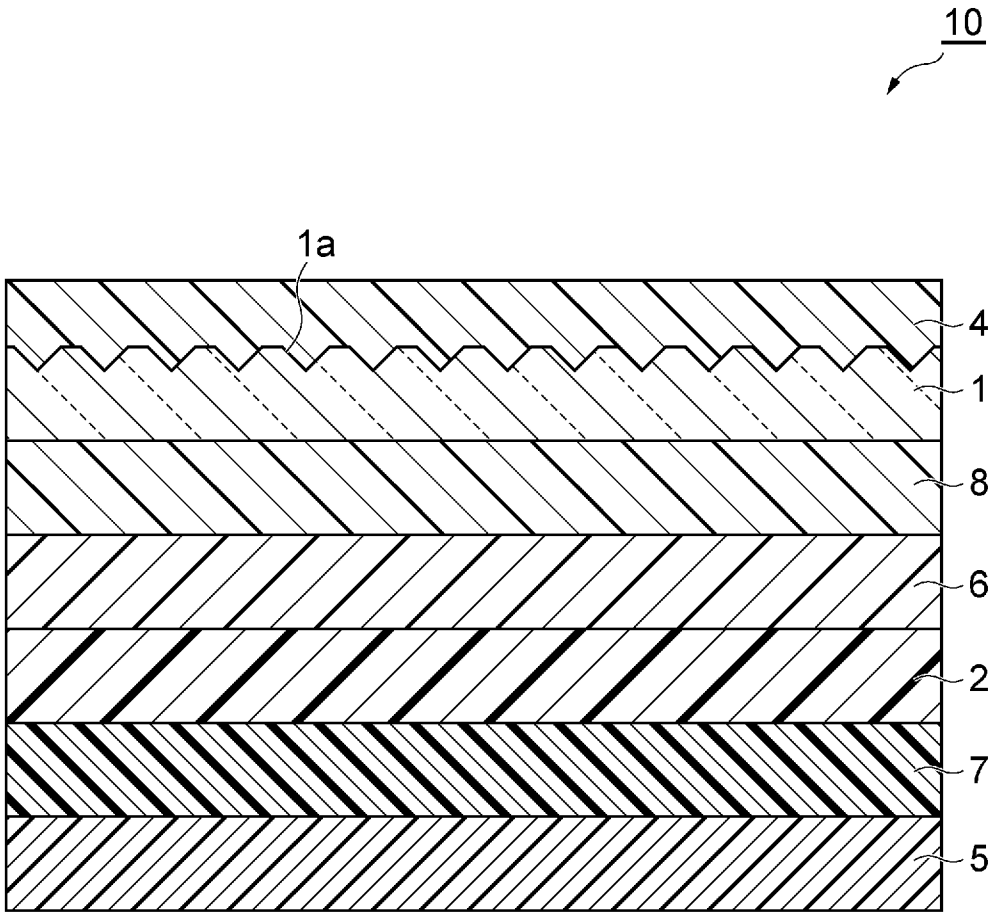
[図1]



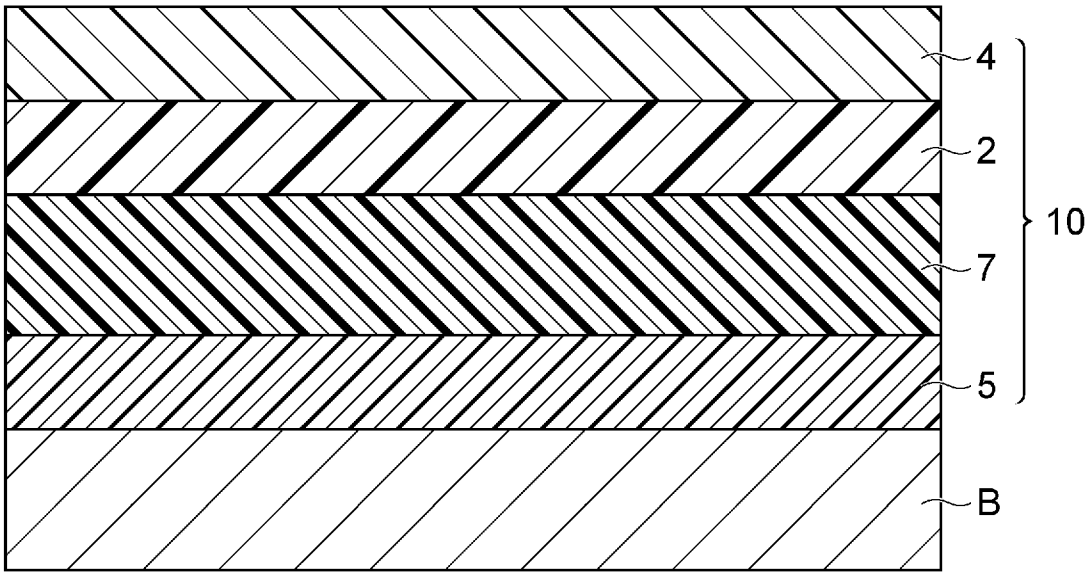
[図2]



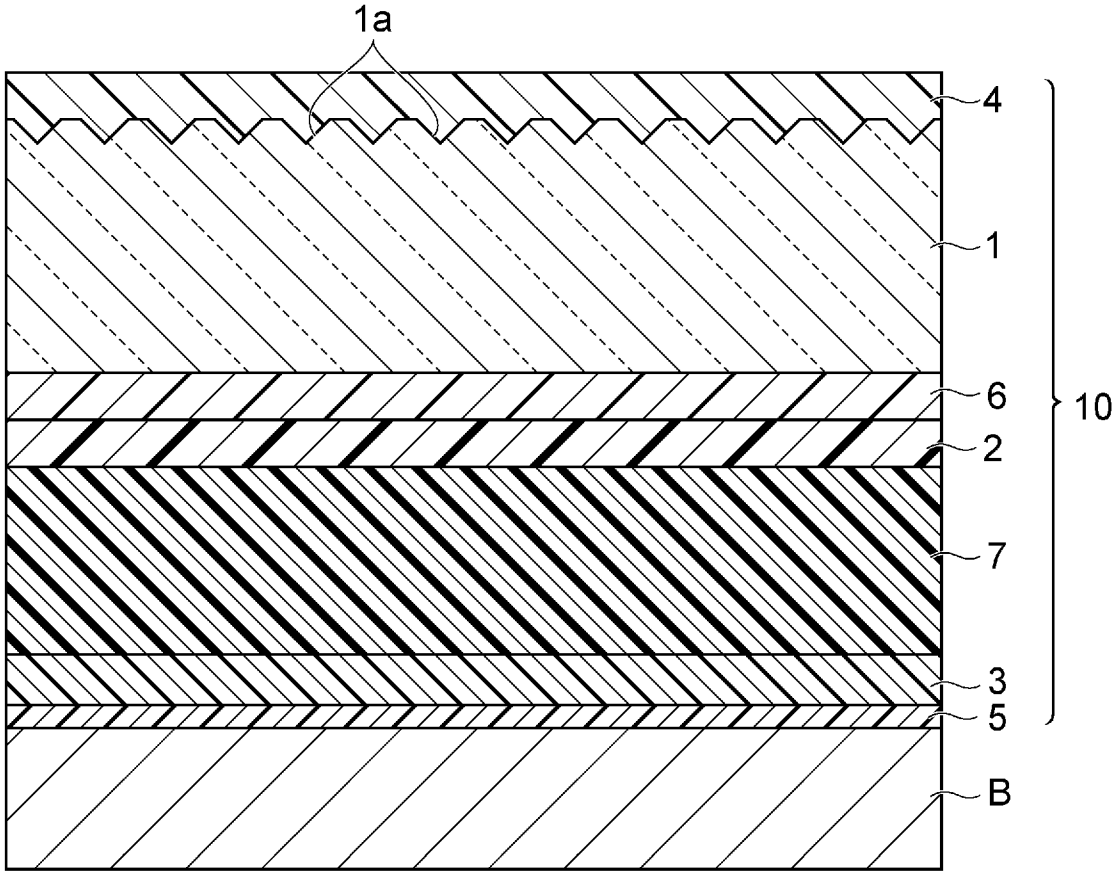
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/081745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/32(2006.01)i, *B32B27/18*(2006.01)i

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)
B32B27/32, B32B27/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2011-201323 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claim 1; paragraphs [0013], [0016], [0029], [0030], [0034], [0060], [0061] (Family: none)	1,2,7,17 3-6,8-16, 18-21,25,26
X	JP 2012-30524 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims 1, 2; paragraphs [0011], [0025], [0027] (Family: none)	1,2,7
X	JP 2001-270054 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001), claims 1, 2; paragraphs [0041], [0044] (Family: none)	22-24,27

☒ 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 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	Date of mailing of the international search report
08 February 2016 (08.02.16)	16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/081745

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-213001 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; paragraphs [0012], [0016], [0037] (Family: none)	1-27
A	JP 2009-291961 A (Toppan Cosmo, Inc.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; paragraphs [0014], [0016] (Family: none)	1-27

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８１７４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/32(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i

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.　B32B27/32, B32B27/18

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	JP 2011-201323 A（大日本印刷株式会社）2011.10.13, 【請求項１】【００１３】【００１６】【００２９】【００３０】	1,2,7,17
A	【００３４】【００６０】【００６１】　（ファミリーなし）	3-6,8-16, 18-21,25,26
X	JP 2012-30524 A（大日本印刷株式会社）2012.02.16, 【請求項１】【請求項２】【００１１】【００２５】【００２７】 （ファミリーなし）	1,2,7

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０２．２０１６	１６．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　３９７４
横島　隆裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-270054 A (凸版印刷株式会社) 2001.10.02, 【請求項１】【請求項２】【００４１】【００４４】 (ファミリーなし)	22-24,27
A	JP 2011-213001 A (大日本印刷株式会社) 2011.10.27, 【特許請求の範囲】【００１２】【００１６】【００３７】 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2009-291961 A (株式会社トッパン・コスモ) 2009.12.17, 【特許請求の範囲】【００１４】【００１６】　(ファミリーなし)	1-27