

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6728568号
(P6728568)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日 (2020.7.6)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 7/023 (2019.01)	B 3 2 B 7/023
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 E
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 Z
C 0 8 J 7/04 (2020.01)	C 0 8 J 7/04 C E R Z
E 0 4 F 15/16 (2006.01)	C 0 8 J 7/04 C E Z Z
請求項の数 7 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-64457 (P2015-64457)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成27年3月26日 (2015.3.26)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2015-205505 (P2015-205505A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)	(74) 代理人	110000796
審査請求日	平成30年1月30日 (2018.1.30)		特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2014-66129 (P2014-66129)	(72) 発明者	入山 宏平
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	茅原 利成
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(72) 発明者	大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	豊田 圭太
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面の算術平均粗さ R_a (JIS B 0633:2001) が $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、
 変角光度計により、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、正反射角
 $\pm 5^\circ$ の検出角での反射率が、正反射角での反射率の 50% 以下であり、
 ポリオレフィン系樹脂を含有する透明性樹脂層を有し、
最表面に、電離放射線硬化型樹脂及びシリカ微粒子を含有する表面保護層を有し、
前記シリカ微粒子の平均粒子径は、 $0.5 \sim 3.5\mu\text{m}$ であり、
前記シリカ微粒子の表面保護層中の含有量は、前記表面保護層を形成する樹脂の樹脂固
形分 100 質量部に対して $5 \sim 50$ 質量部である、
 ことを特徴とするシート。

【請求項 2】

前記表面保護層は、更に、樹脂ビーズを含有する、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 3】

絵柄模様層を有する、請求項 1 又は 2 に記載のシート。

【請求項 4】

基材シート上に、少なくとも前記絵柄模様層、前記透明性樹脂層及び前記表面保護層が
 この順に積層されている、請求項 3 に記載のシート。

【請求項 5】

厚みが $50 \sim 600\mu\text{m}$ である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のシート。

【請求項 6】

化粧シートである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のシート。

【請求項 7】

床材用化粧シートである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シートに関する。

【背景技術】

【0002】

10

従来、様々な物品の表面には、意匠性を付与するためにシートが積層されている。例えば、建築物の壁面に用いられる壁装材や、床面に用いられる床用化粧材等の内装材の表面には、木目柄等の絵柄模様が印刷された化粧シートが積層され、用いられている。このような内装材は、天然木の内装材の代替として用いられる。

【0003】

上述のような物品の表面に積層されるシートには、意匠性を向上させるために、表面の艶を抑制することが要求される。表面の艶が高いと蛍光灯等の照明器具の光が反射して質感が低下し、また、反射した光により白く光って見えるという問題がある。

【0004】

このような問題を解消した化粧シートとして、最表面層が艶消しフィラーを含有する電離放射線硬化型樹脂により形成された化粧シートが提案されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

20

【0005】

このような化粧シートも低艶感に優れ、光の反射の抑制に優れたシートではあるが、表面での光の反射の抑制については検討の余地があり、更なる意匠性が求められている。特に、シートを平面の被着材上に積層した場合、当該平面に照明器具等から斜光が入射すると、光を乱反射して、斜めから見た際に白く光って見えてしまい、絵柄等のシートが表現する意匠が視認し難くなり、意匠性が低下するという問題がある。特に、このようなシートは天然木の内装材の表面と比較して、表面に斜光が入射すると、斜めから見た際に白く光って見える角度が広く、意匠が視認し難い。このため、このようなシートには、表面に斜光が入射しても光の乱反射が抑制され、斜めから見た際に表面が白く見え難く、表現する意匠が視認可能であることが要求される。

30

【0006】

従って、低艶感に優れ、且つ、表面に斜光が入射しても光の乱反射が抑制され、斜めから見た際に表面が白く見え難く、表現する意匠が視認可能であり、意匠性に優れたシートの開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2012 - 91487 号公報

40

【特許文献 2】特開 2013 - 31995 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、低艶感に優れ、且つ、表面に斜光が入射しても光の乱反射が抑制され、斜めから見た際に表面が白く見え難く、表現する意匠が視認可能であり、意匠性に優れたシート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】

【0009】

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、シートの表面の算術平均粗さ R_a (J I S B

50

0 6 3 3 : 2 0 0 1) を特定の範囲とし、変角光度計により、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、正反射角 $+5^\circ$ の検出角での反射率、及び正反射角 -5° の検出角での反射率を特定の範囲とすることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、下記のシートに関する。

- 1 . 表面の算術平均粗さ R_a (J I S B 0 6 3 3 : 2 0 0 1) が $0.7 \mu m$ 以下であり、
変角光度計により、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、正反射角 $\pm 5^\circ$ の検出角での反射率が、正反射角での反射率の 50% 以下である、
ことを特徴とするシート。
- 2 . 電離放射線硬化型樹脂を含有する表面保護層を最表面に有する、上記項 1 に記載のシート。
- 3 . 前記表面保護層は、シリカ微粒子及び樹脂ビーズを含有する、上記項 2 に記載のシート。
- 4 . ポリオレフィン系樹脂を含有する透明性樹脂層を有する、上記項 1 ~ 3 のいずれかに記載のシート。
- 5 . 絵柄模様層を有する、上記項 1 ~ 4 のいずれかに記載のシート。
- 6 . 基材シート上に、少なくとも前記絵柄模様層、前記透明性樹脂層及び前記表面保護層がこの順に積層されている、上記項 5 に記載のシート。
- 7 . 厚みが $50 \sim 600 \mu m$ である、上記項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシート。
- 8 . 化粧シートである、上記項 1 ~ 7 のいずれかに記載のシート。
- 9 . 床材用化粧シートである、上記項 1 ~ 7 のいずれかに記載のシート。

【 0 0 1 1 】

本発明のシートは、表面の算術平均粗さ R_a (J I S B 0 6 3 3 : 2 0 0 1) が $0.7 \mu m$ 以下であり、変角光度計により、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、正反射角 $\pm 5^\circ$ の検出角での反射率 (以下、単に「正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率」ともいう) が、正反射角での反射率の 50% 以下である。なお、本明細書において、入射角、及び正反射角は、シートの表面の法線に対する入射光、及び反射光の角度である。

【 0 0 1 2 】

本発明のシートは、表面が上述の構成を備えているので、低艶感に優れ、表面に斜光が入射しても斜めから見た際にシート表面の光の乱反射が抑制されている。通常表面が低艶感を示すシートであっても、斜めから見ると光が乱反射し、シート表面の特定の箇所が白く見えてしまい、シートが本来表現する意匠が視認できない。これに対し、本発明のシートは、表面の算術平均粗さ R_a が $0.7 \mu m$ 以下であり、且つ、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、上記正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率が、正反射角での反射率の 50% 以下であるとの構成を備えるので、シート表面での入射光の乱反射が抑制されており、本発明のシートの表面を、入射光の正反射角から $\pm 5^\circ$ 程度にわずかな角度ずれて見るだけで、絵柄等のシートが表現する意匠が視認可能である。このため、本発明のシートは、優れた意匠性を示すことができる。

【 0 0 1 3 】

以下、本発明のシートについて詳細に説明する。なお、本発明のシートにおいて、表面とは、いわゆる「おもて面」であり、本発明のシートが被着材等に積層して用いられる際に、被着材と接触する面とは反対側の面であり、積層後に視認される面である。また、本明細書では、本発明のシートについて、上記表面の方向を「おもて」又は「上」と称し、その反対側を「裏」又は「下」と称する場合がある。

【 0 0 1 4 】

[シート]

本発明のシートは、J I S B 0 6 3 3 : 2 0 0 1 に準拠して測定した表面の算術平均粗さ R_a が $0.7 \mu m$ 以下である。上記 R_a が $0.7 \mu m$ を超えると、シート表面で入射

10

20

30

40

50

光が乱反射し易くなり、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率を、正反射角での反射率の50%以下に調整することが困難となり、表面に斜光が入射すると光が乱反射して斜めから見た際にシート表面の特定の箇所が白く見えてしまい、シートが本来表現する意匠が視認できない。上記Raは、0.6 μm 以下が好ましい。

なお、本明細書において、後述する体質顔料、樹脂ビーズ、エンボス賦型等により表面の算術平均粗さRaを0.7 μm 以下に調整することによりシートの表面に形成された、意匠性に寄与し、触感を付与する凹凸形状を、単に「凹凸形状」と示し、後述するダクによる凹凸形状を表す「凹凸形状(ダク)」；視覚的に凹凸として認識される、「視覚凹部」、「視覚的凹凸感」；「艶調整層による凸形状」とは区別される。

【0015】

10

本発明のシートにおいて、表面の形状を上述の凹凸形状とする方法としては特に限定されず、例えば、最表面となる層にシリカ等の体質顔料を含有させる方法や、シート表面に算術平均粗さRa(JIS B0633:2001)が0.7 μm 以下となるような凹凸形状をエンボス版により賦型する方法等が挙げられる。

【0016】

本発明のシートは、表面に上述の凹凸形状を備えるものであるが、本発明の効果を妨げない範囲であれば、図1のように木目板導管溝等の他のエンボス形状が賦型されていてもよい。図1は、本発明のシートの一例を示す断面図である。図1に例示する本発明のシート1は、表面に上述の体質顔料等により形成された凹凸形状を備える平面部9を備えており、平面部9の間に木目板導管溝10が賦型されている。上記他のエンボス形状としては、木目板導管溝に限定されず、例えば、石板表面凹凸(花崗岩劈開面等)、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線溝等が挙げられる。

20

【0017】

本発明のシートは、変角光度計により、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率が、正反射角での反射率の50%以下である。上記正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の、正反射角での反射率に対する割合が50%を超えると、斜光が入射した場合にシート表面の光の乱反射を十分に抑制できず、シートを斜めから見た際に、シートが表現する意匠を視認できない。上記正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率は、正反射角での反射率の40%以下が好ましい。また、上記正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の、正反射角での反射率に対する割合の下限は特に限定されず、小さい程好ましい。

30

【0018】

なお、本明細書において、反射率は変角光度計(日本電色工業株式会社製 商品名:GC5000L)を用いて入射光の入射角が 75° の測定条件で測定された値である。また、上記正反射角での反射率に対する、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の割合は、下記式によって算出される値である。

[正反射角での反射率に対する、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の割合(%)] =

[(正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率(%)) / (正反射角での反射率(%))] $\times 100$

【0019】

本発明のシートは、表面の60°グロスが10以下であることが好ましく、7以下であることがより好ましい。本発明のシートの表面の60°グロスを上述の範囲とすることにより、低艶感により優れたシートとすることができる。なお、本明細書において、上記60°グロスは、JIS Z-8741に準拠した方法により、光沢度測定器(株式会社村上色彩技術研究所製 商品名:GMX-202)を用いて測定される値である。

40

【0020】

本発明のシートは、厚みが50~600 μm であることが好ましく、100~250 μm であることがより好ましい。厚みを上述の範囲とすることにより、本発明のシートが意匠性により優れ、且つ耐擦傷性を備えることができる。

【0021】

[シートの層構成]

本発明のシートは、表面の算術平均粗さRa(JIS B0633:2001)が0.

50

7 μm 以下であれば、その具体的構成（層構成）については限定されない。例えば、本発明のシートが化粧シートである場合、基材シート上に、絵柄模様層、透明性接着剤層、透明性樹脂層、プライマー層及び表面保護層を順に積層してなるシートが挙げられる。

【0022】

以下、かかる層構成のシートを代表例として、各層について具体的に説明する。

【0023】

基材シート

基材シートは、その表面（おもて面）に絵柄模様層等が順次積層される層である。基材シートとしては、例えば、熱可塑性樹脂により形成されたシート（フィルム）が好適である。具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等が挙げられる。前記基材シートは、これら樹脂を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることにより形成される。

【0024】

基材シートは、着色されていてもよい。この場合は、上記のような熱可塑性樹脂に対して着色材（顔料又は染料）を添加して着色することができる。着色材としては、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄等の無機顔料、フタロシアニンブルー等の有機顔料のほか、各種の染料も使用することができる。これらは、公知又は市販のものから1種又は2種以上を選ぶことができる。また、着色材の添加量も、所望の色合い等に応じて適宜設定すれば良い。

【0025】

基材シートには、必要に応じて、充填剤、艶消し剤、発泡剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤等の各種の添加剤が含まれていてもよい。

【0026】

基材シートの厚みは、最終製品の用途、使用方法等により適宜設定できるが、一般には20～300 μm が好ましい。

【0027】

基材シートは、必要に応じて、絵柄模様層等を形成するインキの密着性を高めるために表面（おもて面）にコロナ放電処理を施してもよい。コロナ放電処理の方法・条件は、公知の方法に従って実施すれば良い。また、必要に応じて、基材シートの裏面にコロナ放電処理を施したり、後述する裏面プライマー層を形成したりしてもよい。

【0028】

絵柄模様層

絵柄模様層は、シートに所望の絵柄（意匠）を付与する層であり、絵柄の種類等は限定的ではない。例えば、木目模様、レザー模様、石目模様、砂目模様、タイル貼模様、煉瓦積模様、布目模様、幾何学図形、文字、記号、抽象模様等が挙げられる。

【0029】

絵柄模様層の形成方法は特に限定されず、例えば、公知の着色剤（染料又は顔料）を結着材樹脂とともに溶剤（又は分散媒）中に溶解（又は分散）して得られるインキを用いた印刷法により、基材シート表面に形成すればよい。インキとしては、シートのVOCを低減する観点からは水性組成物を用いることもできる。

【0030】

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、チタン白、亜鉛華、弁柄、紺青、カドミウムレッド等の無機顔料；アゾ顔料、レーキ顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、フタロシアニン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料等の有機顔料；アルミニウム粉、ブロンズ粉等の金属粉顔料；酸化チタン被覆雲母、酸化塩化ビスマス等の真珠光沢顔料；蛍光顔料；夜光顔料等が挙げられる。これらの着色剤は、単独又は2種以上を混合して使用できる。これらの着色剤は、シリカ等のフィラー、有機ビーズ等の体質顔

10

20

30

40

50

料、中和剤、界面活性剤等とともに用いてもよい。

【0031】

結着材樹脂としては、親水性処理されたポリエステル系ウレタン樹脂のほか、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリスチレン-アクリレート共重合体、ロジン誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコール付加物、セルロース系樹脂なども併用できる。より具体的には、例えば、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸系樹脂、ポリエチレンオキシド系樹脂、ポリN-ビニルピロリドン系樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、水溶性ポリアミド系樹脂、水溶性アミノ系樹脂、水溶性フェノール系樹脂、その他の水溶性合成樹脂；ポリヌクレオチド、ポリペプチド、多糖類等の水溶性天然高分子；等も使用することができる。また、例えば、天然ゴム、合成ゴム、ポリ酢酸ビニル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン-ポリアクリル系樹脂等が変性したものないし前記天然ゴム等の混合物、その他の樹脂を使用することもできる。上記結着材樹脂は、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0032】

絵柄模様層の厚みは特に限定されず、製品特性に応じて適宜設定できるが、塗工時の層厚は1~15 μm程度、乾燥後の層厚は0.1~10 μm程度である。

【0033】

なお、本発明のシートが絵柄模様層を備えない構成である場合、本発明のシートを構成する層を透明とすれば、木質基材等の被着材の模様を上記シートを通して視認可能とすることにより、被着材の模様をそのまま意匠とすることができる。当該構成とすることにより、被着材の模様により表現される意匠が本発明のシートにより低艶感に優れ、且つ、斜めから見た際にもシート表面の光の乱反射が抑制され、上記意匠が視認可能であり、優れた意匠性を示すことができる。

20

【0034】

接着剤層

透明性樹脂層と絵柄模様層との密着性を高めるため、絵柄模様層上に接着剤層を形成してもよい。接着剤層は、透明性接着剤層であることが好ましく、当該透明性接着剤層としては、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。

30

【0035】

接着剤としては特に限定されず、化粧シートの分野で公知の接着剤が使用できる。化粧シートの分野で公知の接着剤としては、例えば、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂、ウレタン系樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。これら接着剤は1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、イソシアネートを硬化剤とする二液硬化型ポリウレタン樹脂又はポリエステル樹脂も適用し得る。

【0036】

接着剤層の厚みは特に限定されないが、乾燥後の厚みが0.1~30 μm程度、好ましくは1~20 μm程度である。

【0037】

透明性樹脂層

透明性樹脂層は、透明性のものであれば特に限定されず、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。前記透明性樹脂層を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリメチルペンテン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテート等を挙げることができる。これら樹脂は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0038】

好ましくは、ポリプロピレン樹脂を代表とするポリオレフィン系樹脂を使用する。従っ

50

て、透明性樹脂層としてポリオレフィン系樹脂を使用する場合は、基材シートを構成するものとして挙げた各種のポリオレフィン系樹脂を使用することができる。

【0039】

なお、透明性樹脂層は、透明性を有する限り着色されていても良いが、特に着色剤を配合しない方が望ましい。

【0040】

透明性樹脂層の厚みは、通常は20～200 μm 程度であるが、シートの用途等に応じて上記範囲を超えてもよい。

【0041】

本発明のシートが表面保護層を備えない層構成である場合、透明性樹脂層がシートの最表面の層となり、且つ、透明性樹脂層の表面に本発明のシートが備える凹凸形状が形成されていることが好ましい。透明性樹脂層の表面に本発明のシートが備える凹凸形状を形成する方法としては、透明性樹脂層の表面に、エンボス版により上述の凹凸形状を賦型する方法等が挙げられる。

【0042】

プライマー層

透明性樹脂層の上には、プライマー層を設けてもよい。プライマー層は、公知のプライマー剤を透明性樹脂層の表面に塗布することにより形成できる。プライマー剤としては、例えば、アクリル変性ウレタン樹脂（アクリルウレタン系樹脂）等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、ウレタン-セルロース系樹脂（例えば、ウレタンと硝化綿の混合物にヘキサメチレンジイソシアネートを添加してなる樹脂）からなるプライマー剤、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。プライマー剤には、必要に応じて、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー等の充填剤、水酸化マグネシウム等の難燃剤、酸化防止剤、滑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などが挙げられる。添加剤の配合量は、製品特性に応じて適宜設定できる。

【0043】

プライマー剤の塗布量は特に限定されないが、通常0.1～100 g/m^2 、好ましくは0.1～50 g/m^2 程度である。

【0044】

プライマー層の厚みは特に限定されないが、通常0.01～10 μm 、好ましくは0.1～1 μm 程度である。

【0045】

表面保護層

表面保護層を構成する樹脂は、熱硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂（例えば、電子線硬化型樹脂）等の硬化型樹脂が好ましい。特に電離放射線硬化型樹脂は、高い表面硬度、生産性等の観点から好ましい。

【0046】

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

【0047】

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

【0048】

熱硬化型樹脂で表面保護層を形成する方法は、例えば、熱硬化型樹脂の溶液をロールコ

10

20

30

40

50

ート法、グラビアコート法等の塗布法で塗布し、乾燥・硬化させる方法が挙げられる。

【0049】

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

【0050】

電離放射線としては、可視光線、紫外線（近紫外線、真空紫外線等）、X線、電子線、イオン線等があるが、この中でも、紫外線及び/又は電子線が望ましい。

10

【0051】

紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト蛍光灯、メタルハライドランプ灯の光源が使用できる。紫外線の波長としては、190～380nm程度である。

【0052】

電子線源としては、例えば、コッククロフトワルト型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器が使用できる。電子線のエネルギーとしては、100～1000keV程度が好ましく、100～300keV程度がより好ましい。電子線の照射量は、2～15Mrad程度が好ましい。

20

【0053】

電離放射線硬化型樹脂は電子線を照射すれば十分に硬化するが、紫外線を照射して硬化させる場合には、光重合開始剤（増感剤）を添加することが好ましい。

【0054】

ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合の光重合開始剤は、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、ミヒラーケトン、ジフェニルサルファイド、ジベンジルジサルファイド、ジエチルオキサイト、トリフェニルビイミダゾール、イソプロピル-N,N-ジメチルアミノベンゾエート等の少なくとも1種が使用できる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル、フリールオキシスルホキソニウムジアリルヨードシル塩等の少なくとも1種が使用できる。

30

【0055】

光重合開始剤の添加量は特に限定されないが、一般に電離放射線硬化型樹脂100質量部に対して0.1～10質量部程度である。

【0056】

電離放射線硬化型樹脂で表面保護層を形成する方法としては、例えば、電離放射線硬化型樹脂の溶液をグラビアコート法、ロールコート法等の塗布法で塗布すればよい。

【0057】

表面保護層の厚さは、通常0.1～50μm、好ましくは1～20μm程度である。

40

【0058】

表面保護層には、必要に応じて、溶剤、染料、体質顔料、増量剤等の充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0059】

表面保護層に添加する体質顔料としては、本発明のシートが表現する意匠性を損ねないものであれば特に限定されず、公知又は市販のものを使用することができる。例えば、シリカ微粒子、シリコーン樹脂、タルク、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の無機微粒子等を用いることができる。中でも、耐傷性に優れる点で、シリカ微粒子が好ましい。

50

【0060】

上記表面保護層に添加する体質顔料の添加量は、表面保護層を形成する樹脂の樹脂固形分100質量部に対して5～50質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。体質顔料の添加量を上述の範囲とすることにより、本発明のシートの表面の形状を上述の凹凸形状とすることができる。

【0061】

体質顔料の平均粒子径は0.5～35 μ mが好ましく、2～14 μ mがより好ましい。艶消し剤の平均粒子径をかかる範囲とすることにより、表面保護層の表面を、上述の本発明のシートが備える凹凸形状とすることができ、且つ、表面保護層の表面が低艶感を示し、シートの表面に要求される耐汚染性及び耐傷性を備えることができる。

10

【0062】

上記体質顔料の平均粒子径は、表面保護層の厚みよりも小さいことが好ましい。体質顔料の平均粒子径を表面保護層の厚みよりも小さい構成とすることにより、体質顔料の表面保護層からの頭出しが抑制され、入射光の乱反射が抑制されて、シートが表現する意匠がより視認し易くなる。

【0063】

表面保護層は、更に、樹脂ビーズを含有していてもよい。表面保護層が樹脂ビーズを含有することにより、上記体質顔料等を含有することによる表面保護層の白濁を抑制することができる。

【0064】

樹脂ビーズとしては特に限定されず、例えば、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、ポリエチレンビーズ、ポリプロピレンビーズ、ポリカーボネートビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ、メラミンビーズ、ナイロンビーズ、スチレン-アクリル共重合体ビーズ等が挙げられる。中でも、透明性に優れる点で、アクリルビーズが好ましい。

20

【0065】

上記表面保護層に添加する樹脂ビーズの添加量は、表面保護層を形成する樹脂の樹脂固形分100質量部に対して2～40質量部が好ましく、4～30質量部がより好ましい。樹脂ビーズの添加量を上述の範囲とすることにより、本発明のシートの表面の形状を上述の凹凸形状とすることができる。

【0066】

樹脂ビーズの平均粒子径は0.5～20 μ mが好ましく、2～14 μ mがより好ましい。樹脂ビーズの平均粒子径をかかる範囲とすることにより、表面保護層の白濁を更に抑制することができる。

30

【0067】

上記樹脂ビーズの平均粒子径は、表面保護層の厚みよりも小さいことが好ましい。樹脂ビーズの平均粒子径を表面保護層の厚みよりも小さい構成とすることにより、樹脂ビーズの表面保護層からの頭出しが抑制され、入射光の乱反射が抑制されて、シートが表現する意匠がより視認し易くなる。

【0068】

表面保護層が体質顔料を含有しない構成である場合には、シート表面にエンボス版により上述の凹凸形状を賦型する方法により、本発明のシートの表面の形状を上述の凹凸形状とすればよい。また、表面保護層が体質顔料を含有する構成とし、更にシート表面にエンボス賦型を施すことにより、本発明のシートの表面の形状を上述の凹凸形状としてもよい。

40

【0069】

本発明のシートが後述する艶調整層を有する場合、表面保護層は艶調整層と隣接するように形成されることが好ましい。具体的には、表面保護層の裏面及び/又は側面が艶調整層と隣接していることが好ましい。また、本発明のシートが艶調整層を有する場合、表面保護層は透明であることが好ましい。

【0070】

50

表面保護層は、体質顔料として、表面保護層の厚み以下の粒子径の微粒子A、及び上記表面保護層の厚みより大きい粒子径の微粒子Bを含有することが好ましい。なお、本明細書において、上記微粒子Aの粒子径が表面保護層の厚み以下であること、及び上記微粒子Bの粒子径が表面保護層の厚みより大きいことは、SEM（走査型電子顕微鏡）により確認することができ、例えば、シートを表面と垂直方向に切断し、得られた断面の表面保護層の箇所をSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察することにより確認することができる。

【0071】

上記微粒子Aの粒子径は、上記表面保護層の厚み以下であれば特に限定されない。微粒子Aの粒子径が表面保護層の厚みを超えると、艶消し効果が十分でないおそれがあり、また、微粒子Aが表面保護層から頭出ししてしまい、当該微粒子Aの表面保護層から頭出ししている部分が擦れて削れてしまい、擦れた箇所の艶が上がって目立ち、耐傷性が十分でないおそれがある。

10

【0072】

上記微粒子Aの粒子径は、3～15 μmが好ましく、8～12 μmがより好ましい。微粒子Aの粒子径が小さすぎると、艶消し効果が十分でないおそれがある。

【0073】

上記微粒子Aの含有量は、上記表面保護層の樹脂成分100質量部に対して5～30質量部が好ましい。微粒子Aの含有量が多過ぎると、表面保護層から頭出しした微粒子Aが多くなり、頭出ししている部分が擦れて削れた際に、擦れた箇所の艶が上がって目立ち、耐傷性が十分でなくなるおそれがある。また、微粒子Aの含有量が少な過ぎると艶消し効果が十分でないおそれがある。

20

上記微粒子Aの含有量は、上記表面保護層の樹脂成分100質量部に対して10～20質量部が好ましい。

【0074】

上記微粒子Bの粒子径は、上記表面保護層の厚みより大きければ特に限定されない。微粒子Bの粒子径が表面保護層の厚み以下であると、表面保護層の耐傷性が十分でないおそれがある。

【0075】

上記微粒子Bの粒子径は、8～33 μmが好ましく、8～20 μmがより好ましい。微粒子Bの粒子径が大き過ぎると、表面保護層から脱着し易くなるおそれがある。

30

【0076】

上記微粒子Bの含有量は、上記表面保護層の樹脂成分100質量部に対して5～30質量部が好ましい。微粒子Bの含有量が多過ぎると、微粒子Bの頭出ししている部分が擦れて削れた際に、擦れた箇所の艶が上がって目立ち、耐傷性が十分でないおそれがある。また、微粒子Bの含有量が少な過ぎると表面保護層の耐傷性が十分でないおそれがある。上記微粒子Bの含有量は、上記表面保護層の樹脂成分100質量部に対して10～20質量部が好ましい。

【0077】

なお、本明細書において、上記微粒子A及びBの粒子径は、SEM（走査型電子顕微鏡）により測定することができ、例えば、化粧シートを表面と垂直方向に切断し、得られた断面の表面保護層の任意の箇所をSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて撮影し、写り込んだ微粒子Aの粒子径及び微粒子Bの粒子径（直径）をそれぞれ平均することにより測定することができ、いわゆる平均粒子径である。

40

【0078】

上記微粒子Aの含有量及び上記微粒子Bの含有量の合計は、上記表面保護層の樹脂成分100質量部に対して15～35質量部が好ましい。上記微粒子Aの含有量及び上記微粒子Bの含有量の合計が少な過ぎると、表面保護層が耐傷性及び意匠性（低艶性）に劣るおそれがあり、含有量の合計が多過ぎると、微粒子A及びBの頭出ししている部分が多くなり、当該部分が擦れて削れた際に、擦れた箇所の艶が上がって目立ち、耐傷性が十分でな

50

いおそれがある。上記微粒子 A の含有量及び上記微粒子 B の含有量の合計は、上記表面保護層の樹脂成分 100 質量部に対して 20 ~ 35 質量部が好ましい。

【0079】

上記微粒子 A 及び B は、粒子径に応じて表面保護層の耐傷性を向上させることができ、艶消し効果を向上させることができれば特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。上記微粒子 A 及び B としては、例えば、シリカ微粒子、シリコン樹脂等の無機粒子；架橋アルキル、架橋スチレン、ベンゾグアナミン樹脂、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ナイロン等の有機物粒子等が挙げられる。これらの中でも、シリカ微粒子が好ましい。

【0080】

艶調整層

本発明のシートには、艶調整層が形成されていてもよい。艶調整層が形成されているシートの形態としては、例えば、図 2 ~ 図 4 の形態が挙げられる。図 2 ~ 4 において、本発明のシート 1 は、基材シート 3 上に絵柄模様層 4、透明性樹脂層 6、艶調整層 13 及び表面保護層 8 が積層されている。また、表面保護層 8 は、表面保護層 8 の厚み以下の粒子径の微粒子 A 11、及び表面保護層 8 の厚みより大きい粒子径の微粒子 B 12 を含有している。

【0081】

本発明のシートに艶調整層が形成されている場合、上記艶調整層は、上記透明性樹脂層上に、前述の表面保護層と隣接するようにして形成されることが好ましい。より具体的には、艶調整層の裏面が上記透明性樹脂層（又は、本発明のシートが上記プライマー層を有する場合は、当該プライマー層）のおもて面と隣接しており、且つ、艶調整層のおもて面及び／又は側面が表面保護層と隣接している。

【0082】

艶調整層は、意匠性の観点から、(1)おもて面側（シート（化粧シート）又は化粧板の施工後に視認される面側）の面の一部分に形成されていてもよく、また、(2)おもて面側の全面（面全体）に形成されていてもよい。つまり、艶調整層は、(1)おもて面側の面を基準として、部分的に形成されていてもよく、また、(2)おもて面側の面を基準として、全体にわたって形成されていてもよい。

【0083】

上記(1)艶調整層がおもて面側の面の一部分に形成されている場合、(a)表面保護層は、おもて面側の面の一部分に形成されていてもよく、また、(b)表面保護層は、おもて面側の全面に形成されていてもよい。艶調整層および表面保護層の両者ともおもて面側の面の一部分に形成されている場合（上記(1)の(a)の場合）、上記表面保護層は、上記艶調整層が形成されていない領域（存在しない領域）を埋めるようにして形成されている。図 2 の形態では、艶調整層がおもて面側の面の一部分に形成されており、且つ、表面保護層がおもて面側の全面に形成されている（上記(1)の(b)の形態）。図 3 の形態では、艶調整層がおもて面側の面の一部分に形成されており、且つ、表面保護層がおもて面側の面の一部分に形成されている（上記(1)の(a)の形態）。

【0084】

一方、上記(2)艶調整層がおもて面側の全面に形成されている場合、表面保護層はおもて面側の面の一部分に形成されている。図 4 の形態では、艶調整層がおもて面側の全面に形成されており、且つ、表面保護層がおもて面側の面の一部分に形成されている（上記(2)の形態）。

【0085】

ここで、艶調整層の艶値を G_A 、表面保護層の艶値を G_P とする。本発明のシートが艶調整層を有する場合、艶調整層の艶値 G_A と前述の表面保護層の艶値 G_P との関係は、 $G_P \geq G_A$ であることが好ましい。ここで、本明細書における上記 G_A と上記 G_P は、日本工業規格 JIS Z 8741 に準拠して測定された値である。具体的には、本発明では、グロス計として日本電色工業株式会社製 PG-3D を用いて、入射角 = 60° の条件で艶

10

20

30

40

50

値を測定している。なお、本明細書において、艶値を、光沢値又はグロス値ともいう。

【0086】

上記(1)艶調整層がおもて面側の面の一部分に形成されている場合、又は、上記(2)艶調整層がおもて面側の全面に形成されている場合、のいずれであっても、シート(化粧シート)又は化粧板の施工後に視認される面には、艶調整層及び表面保護層の両者が視認され、且つ、上記艶調整層及び上記表面保護層のそれぞれの艶値の関係は $G_p > G_A$ であることが好ましい。この場合、本発明のシート(化粧シート)を被着材に貼着させた際にシート表面に生じる凹凸形状(ダク)の影響はより抑制され、上記シート又は化粧板の意匠性が向上する。そのため、艶調整層が形成されている本発明のシートは、本発明として好ましい態様である。

10

【0087】

次に、上記(1)艶調整層がおもて面側の面の一部分に形成されている場合(単に、上記(1)の場合、とも称する)について説明する。前記(1)の場合、シート(化粧シート)又は化粧板のおもて面の面積 1 cm^2 あたりに占める艶調整層が形成されている領域の面積の割合は、20~80%であることが好ましい。この場合、艶調整層の上記おもて面(視認される面)側が絵柄状となるように艶調整層が形成されることが好ましい。艶調整層が絵柄状であり、且つ、上記面積の割合が20~80%であることにより、艶調整層と表面保護層の艶差がより明瞭となり、結果として意匠性をさらに向上させ、且つ、上記凹凸形状(ダク)の影響をさらに抑制することが可能となる。なお、艶調整層が上記絵柄状となるように形成される場合、上記絵柄の種類は特に限定されない。上記絵柄の具体的な種類としては、例えば、前述の絵柄模様層で例示された各種絵柄と同様のものが挙げられる。

20

【0088】

本明細書において、シート(化粧シート)又は化粧板のおもて面の面積 1 cm^2 あたりに占める艶調整層が形成されている領域(艶調整層が存在する領域)の面積の割合を、艶調整層の占有面積割合と称する場合がある。上記艶調整層の占有面積割合は、艶調整層を形成するための版を作製する段階での製版データから算出している。上記艶調整層の占有面積割合は、当該版の形状から算出することもできる。

【0089】

上記(1)の場合、上記凹凸形状(ダク)の影響をさらに抑制する(上記凹凸形状(ダク)をさらに見え難くする)ために、上記 G_A と上記 G_p の関係は $G_A < G_p$ が好ましい。より好ましくは、 $G_A < G_p$ であり、且つ、 $G_A \leq 5$ である。

30

【0090】

上記(1)の場合、本発明のシートが優れた意匠性を示すことができる機構については十分に解明するまでには至っていないが、上記(1)の場合の艶調整層の表面に設けられる上記表面保護層の硬化性樹脂等の未硬化物を艶調整層上に塗布した際に、各材料の組合せや塗布条件の選択によって上記艶調整層の樹脂成分と上記表面保護層の未硬化物が一部溶出、分散、混合等の相互作用を発現することによるものと推測される。すなわち、上記(1)の場合の艶調整層のインキと上記表面保護層を形成する硬化性樹脂等の未硬化物におけるそれぞれの樹脂成分は、短時間には完全に相溶状態にならずに懸濁状態となって、艶調整層上ないしその近辺に存在し、該懸濁状態となった部分が光を散乱して低艶領域をなすものと考えられる。この懸濁状態を有したまま架橋硬化して上記表面保護層が形成されるために、表面保護層中の上記(1)の場合の艶調整層上の領域が少なくとも低艶領域となり、目の錯覚により、その領域が視覚的に凹部(以下、「視覚凹部」とも示す)であるかのように認識されるものと推測される。また、上記(1)の場合の艶調整層を形成するインキと上記表面保護層を形成する硬化型樹脂組成物等の種類・塗布条件によっては、上記表面保護層の最表面は、上記(1)の場合の艶調整層の形成に伴って隆起し、凸形状(以下、「艶調整層による凸形状」とも示す)を形成する場合がある。上記表面保護層の表面がこのように艶調整層による凸形状を有することによって、この部分でも光が散乱されるため、さらに視覚的な凹凸感(以下、「視覚的凹凸感」とも示す)が強調され好ましい。なお、上記艶調整層による凸形状の高さについては、本発明の効果を奏する範囲であ

40

50

る高さであることが好ましく、通常 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0091】

次に、上記(2)艶調整層がおもて面側の全面に形成されている場合(単に、前記(2)の場合、とも称する)について説明する。前記(2)の場合、表面保護層はおもて面側の面の一部分に形成されることが好ましい。この場合、表面保護層の上記おもて面(視認される面)側が絵柄状となるように表面保護層が形成されることがより好ましい。これにより、艶調整層と表面保護層の艶差がより明瞭となり、結果として意匠性をさらに向上させ、且つ、上記凹凸形状(ダク)の影響をさらに抑制することが可能となる。なお、表面保護層が上記絵柄状となるように形成される場合、上記絵柄の種類は特に限定されない。上記絵柄の具体的な種類としては、例えば、前述の絵柄模様層で例示された各種絵柄と同様のものが挙げられる。

10

【0092】

上記(2)の場合、上記凹凸形状(ダク)の影響をさらに抑制する(上記凹凸形状(ダク)をさらに見え難くする)ために、上記 G_A と上記 G_P の関係は $|G_P - G_A| \geq 2$ が好ましく、 $|G_P - G_A| \geq 10$ がより好ましい(言い換えれば、艶調整層の艶値と表面保護層の艶値の差が2以上であることが好ましく、上記差が10以上であることが好ましい)。ここで、上記 G_A と上記 G_P の関係は、 $G_A < G_P$ であってもよく、また、 $G_P < G_A$ であってもよい。

つまり、艶調整層の方が表面保護層よりも低艶であってもよく、また表面保護層の方が艶調整層よりも低艶であってもよい(なお、 $G_A < G_P$ である場合は艶調整層が低艶の層であり、 $G_P < G_A$ である場合は表面保護層が低艶の層である)。前記(2)の場合、シート(化粧シート)又は化粧板のおもて面の面積 1 cm^2 当たりに占める低艶の層が存在する領域の面積の割合が50%を超えていることが好ましい。

20

【0093】

本明細書において、シート(化粧シート)又は化粧板のおもて面の面積 1 cm^2 当たりに占める表面保護層が形成されている領域(表面保護層が存在する領域)の面積の割合を、表面保護層の占有面積割合と称する場合がある。上記表面保護層の占有面積割合は、表面保護層を形成するための版を作製する段階での製版データから算出している。上記表面保護層の占有面積割合は、当該版の形状から算出することもできる。一方、シート(化粧シート)又は化粧板のおもて面の面積 1 cm^2 当たりに占める、低艶の層が露出している領域の面積の割合(低艶の層の露出面積割合)は、(i)低艶の層が表面保護層である場合は、上記表面保護層の占有面積割合がそのまま上記低艶の層の占有面積割合となり、(ii)低艶の層が艶調整層である場合は、上記表面保護層の占有面積割合を算出した後、100(%)に対して上記表面保護層の占有面積割合を引く(マイナスする)ことにより得られる。

30

【0094】

艶調整層の形成方法は特に限定されず、例えば、前述の絵柄模様層と同様、公知の着色剤(染料、顔料等)、ビヒクル等とともに溶剤(又は分散媒)中に溶解(又は分散)させて得られるインキにより形成することができる。着色剤及び溶剤については、それぞれ前述の絵柄模様層における着色剤及び溶剤で例示された着色剤及び溶剤と同様のものを使用することができる。

40

【0095】

上記(1)の場合、艶調整層を形成するインキは表面保護層を形成する硬化型樹脂組成物(硬化型樹脂の未硬化物)との相互作用を起こす性質を有するものが好ましく、硬化型樹脂組成物(硬化型樹脂の未硬化物)との関連で適宜選定されるものである。

【0096】

艶調整層を形成するインキのビヒクルとしては、具体的には、ウレタン系樹脂及び/又はポリビニルアセタール系樹脂を50質量%以上含有しているものが好ましい。前記ウレタン系樹脂は、ポリオール成分として、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールと、イソシアネート成分として、トリレンジイソ

50

シアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂肪族ないし脂環式イソシアネート等のイソシアネートとを反応させてなるウレタン樹脂（線状に架橋したもの、あるいは、網目状に架橋したもののいずれであってもよい）を挙げることができる。また、ポリビニルアセタール系樹脂は、ポリビニルアルコールとアルデヒド類との縮合（アセタール化）により得られる。ポリビニルアセタール系樹脂としては、ポリビニルホルマール（ホルマール樹脂）、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール（ブチラール樹脂）、ポリビニルヘキシラール等を挙げることができる。中でも、溶剤に可溶でありインキ化し易く、視覚的凹凸感の発現（視覚的に凹部として認識されること）が良好であるなどの理由から、特にポリビニルブチラールが好ましい。

10

【0097】

また、上記（１）の場合、艶調整層を形成するインキは、無着色であってもよいが、顔料により着色することにより、視覚凹部が一層明確になり、視覚的凹凸感と深みとにおいて優れた意匠効果を奏するシートとすることができる。この場合、着色する顔料としては、耐候性に優れると共に隠蔽性があるために深みを表現でき、また表面保護層との密着性が良好であるなどから無機系顔料が好ましい。また、無機系顔料は単色であってもよいし、２以上からなる混色であってもよい。無機系顔料としては、公知の顔料を使用することができ、絵柄印刷層の模様柄により使用する色（顔料）および添加量は適宜決めればよいものである。

20

【0098】

また、必要に応じて、艶値を調整するため、不飽和ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の艶調整樹脂を混合して用いてもよい。艶調整樹脂を使用する場合、その混合割合はビヒクルの全量に対して１０～５０質量％の範囲が好ましい。

【0099】

また、本発明において、上記（１）の場合、艶調整層上に上記表面保護層が設けられ、艶調整層を構成する、体質顔料を含有したインキと上記表面保護層を構成する硬化型樹脂組成物（硬化型樹脂の未硬化物）等との相互作用によっても、上記艶調整層上の領域が少なくとも低艶領域となり、目の錯覚により、その領域が凹部（視覚凹部）であるかのように認識されるものであることが好ましい。この場合、上記艶調整層の膜厚としては、印刷適性や硬化型樹脂組成物（硬化型樹脂の未硬化物）等との相互作用を考慮すると０．５μm以上５．０μm以下が適当である。

30

【0100】

また、上記（１）の場合、艶調整層を構成するインキに体質顔料を配合すると、光の散乱を助長し、上記凹凸形状（ダク）消し効果を一層高めることができる。体質顔料としては特に限定されるものではないが、たとえば、シリカ、タルク、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等から適宜選択される。これらの中で、吸油度、粒径、細孔容積等の材料設計の自由度が高く、意匠性、白さ、インキとしての塗布安定性に優れた材料であるシリカが好ましく、特に微粉末のシリカが好ましい。

40

【0101】

上記（１）の場合に用いられるシリカの平均粒子径は、上記艶調整層の膜厚（μm）との関係で決めればよいのであって、概ね１．０μm以上であり、また、最大粒径としては、表面保護層の膜厚（μm）との関係で決めるべきものであるが、表面保護層の膜厚はシートとして求められる諸物性（後加工適性や使用時適正）とコストを考慮すると、概ね１０．０μm以下、好ましくは７．０μm以下であり、平均粒子径の最適な範囲としては２．０μm以上４．０μm以下である。また、上記（１）の場合の艶調整層を形成するためのインキに添加する体質顔料の配合量は、体質顔料以外のインキ組成物１００重量部に対して５～１５重量部が好ましい。５重量部未満では、艶調整層を形成する印刷インキ組成

50

物に十分なチキソ性を付与することができないおそれがあり、15重量部超では、低艶を付与する効果が低下するおそれがある。

【0102】

艶調整層の艶値 G_A は、上述のビヒクル、艶調整樹脂、着色剤（体質顔料含む）等の各物質の種類を選定する方法；上記各物質の含有量を適宜設定する方法；などによって、調整することができる。

【0103】

艶調整層の形成に用いる印刷法としては、例えば、前述の絵柄模様層の形成に用いる印刷法と同様、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、静電印刷法、インクジェット印刷法等が挙げられる。また、全面ベタ状の艶調整層を形成する場合は、絵柄模様層の形成における各種コーティング法と同様の方法が挙げられる。

【0104】

艶調整層がおもて面側の面の一部分に形成されている場合（前記(1)の場合）、艶調整層は絵柄状となるように形成されることが好ましい。特に、艶調整層は、ドット状、格子状、木目導管柄（状）等のパターン状に形成されていることがより好ましい。艶調整層が上記パターン状に形成されていることにより、艶調整層のある領域の艶が、艶調整層以外の領域（艶調整層のない領域）の艶よりも一層艶差が生じるので、凹部（視覚凹部）があるかのような目の錯覚を生じ独特の立体感として視認される。そのため、上記凹凸形状（ダク）がより一層目立たなくなる。

【0105】

本発明のシートに前述の絵柄模様層が形成されている場合、艶調整層を当該絵柄模様層の模様に関連（同調）するように形成することが好ましい。例えば、絵柄模様層が木目模様調で形成されている場合、木目導管柄調にパターン印刷して艶調整層を形成することで、より意匠性に優れたシートが得られる。

【0106】

艶調整層の厚さ（膜厚）としては、印刷適性や表面保護層形成用樹脂組成物との相互作用を考慮すると $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0107】

裏面プライマー層

基材シートの裏面（絵柄模様層が積層される面と反対側の面）には、必要に応じて、裏面プライマー層を設けてもよい。例えば、本発明のシートが化粧シートである場合に、当該化粧シートと被着材とを積層して化粧板を作製する際に効果的である。

【0108】

裏面プライマー層は、公知のプライマー剤を基材シートに塗布することにより形成できる。プライマー剤としては、例えば、アクリル変性ウレタン樹脂（アクリルウレタン系樹脂）等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、ウレタン-セルロース系樹脂（例えば、ウレタンと硝化綿の混合物にヘキサメチレンジイソシアネートを添加してなる樹脂）からなるプライマー剤、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。プライマー剤には、必要に応じて、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー等の充填剤、水酸化マグネシウム等の難燃剤、酸化防止剤、滑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などが挙げられる。添加剤の配合量は、製品特性に応じて適宜設定できる。

【0109】

プライマー剤の塗布量は特に限定されないが、通常 $0.1 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 程度である。

【0110】

裏面プライマー層の厚みは特に限定されないが、通常 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 程度である。

【0111】

【化粧シート】

本発明のシートは、低艶感に優れ、且つ、斜めから見た際にもシートが表現する意匠が視認可能であり、優れた意匠性を示すので、化粧シートとして好適に用いることができる。このような化粧シートの用途としては特に限定されず、意匠性が求められる様々な用途に用いることが可能であるが、例えば、床材に用いる床材用化粧シートや、壁装材に用いる壁装材用化粧シートとして有用である。

【0112】

上記化粧シートを被着材上に積層することにより、化粧板とすることができる。被着材は、限定的でなく、公知の化粧板に用いられるものと同様のものを用いることができる。上記被着材としては、例えば、木質材、金属、セラミックス、プラスチック、ガラス等が挙げられる。特に、上記化粧シートは、木質材に好適に使用することができる。木質材としては、具体的には、杉、檜、樺、松、ラワン、チーク、メラピー等の各種素材から作られた突板、木材単板、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板(MDF)、チップボード、又はチップボードが積層された複合基材等が挙げられる。上記木質材としては、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板(MDF)を用いることが好ましい。

10

【0113】

化粧シートと被着材とを積層する積層方法は限定的でなく、例えば接着剤により化粧シートを被着材に貼着する方法等を採用することができる。接着剤は、被着材の種類等に応じて公知の接着剤から適宜選択すればよい。例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、アイオノマー等のほか、ブタジエン・アクリルニトリルゴム、ネオプレンゴム、天然ゴム等が挙げられる。これら接着剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いる。

20

【0114】

このようにして製造された化粧板は、例えば、壁、天井、床等の建築物の内装材；バルコニー、ベランダ等の外装材；窓枠、扉、手すり等の建具の表面化粧板や家具；又は弱電、OA機器等のキャビネットの表面化粧板等に用いることができる。特に、上記化粧板は床用化粧材として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0115】

本発明のシートは、表面の算術平均粗さ R_a (JIS B 0633:2001)が $0.7\mu m$ 以下であり、変角光度計により、表面に入射角 75° の入射光を照射した際に測定される、正反射角 $\pm 5^\circ$ の検出角での反射率が、正反射角での反射率の50%以下であるので、低艶感に優れ、且つ、表面に斜光が入射しても光の乱反射が抑制され、斜めから見た際に表面が白く見え難く、表現する意匠が視認可能であり、優れた意匠性を示す。

30

【図面の簡単な説明】

【0116】

【図1】本発明のシートの一例を示す断面図である。

【図2】本発明のシートの一例を示す断面図である。

【図3】本発明のシートの一例を示す断面図である。

【図4】本発明のシートの一例を示す断面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0117】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

【0118】

実施例1

基材シートとして、両面にコロナ放電処理を施した $60\mu m$ 厚のポリプロピレンフィルムを用意した。当該ポリプロピレンフィルムの裏面に、2液硬化型ウレタン樹脂を塗工することにより、厚さ $2\mu m$ の裏面プライマー層を形成した。

【0119】

50

ポリプロピレンフィルムのおもて面に、2液硬化型アクリルウレタン樹脂からなる印刷インキを用いて、厚さ2 μm の絵柄模様層をグラビア印刷により形成した。

【0120】

当該絵柄模様層上に、2液硬化型ウレタン樹脂系接着剤を固形分量が3 g/m^2 となるように塗布して、厚さ3 μm の接着剤層を形成した。当該接着剤層上に、Tダイ押出機を用いてポリプロピレン系樹脂を加熱溶融押出しして、厚さ80 μm の透明性樹脂層を形成した。

【0121】

次いで、その表面にコロナ放電処理を施した後、固形分量が1 g/m^2 となるように2液硬化型ウレタン樹脂を塗工して、プライマー層（表面保護層形成用プライマー層、厚さ2 μm ）を形成した。

10

【0122】

プライマー層のおもて面に、樹脂固形分100質量部に対して、平均粒子径が3 μm のシリカ微粒子を15質量部含有するウレタンアクリレート系電子線硬化型樹脂（EB樹脂）の樹脂組成物を、当該樹脂組成物の固形分量が15 g/m^2 、硬化後の厚さ（層厚）が15 μm となるようにロールコート方式で塗工した後、酸素濃度200 ppm以下の環境下、電子線照射装置を用いて加速電圧125 KeV、5 Mradの条件で電子線を照射して、上記電子線硬化型樹脂を硬化させることで表面保護層を形成し、化粧シート（総厚さ：164 μm ）を作製した。

【0123】

20

実施例2

表面保護層が、シリカ微粒子に加え、更に粒径が3 μm のアクリルビーズを、樹脂固形分100質量部に対して5質量部含有する構成とした以外は実施例1と同様にして、実施例2のシートを作製した。

【0124】

実施例3

表面保護層が、体質顔料として、表面保護層の厚み以下の粒子径の微粒子A（平均粒子径3 μm ）を樹脂固形分100質量部に対して10質量部、及び表面保護層の厚みより大きい粒子径の微粒子B（平均粒子径16 μm ）を樹脂固形分100質量部に対して10質量部含有する構成とした以外は実施例1と同様にして、実施例3のシートを作製した。

30

【0125】

実施例4

（艶調整層形成用インキの調製）

ポリビニルブチラル系樹脂をビヒクルとした着色インキ100質量部（樹脂分として6.0質量部）中に、着色顔料として黄土（酸化鉄）を7.5質量部、平均粒子径4 μm のシリカ粒子7質量部を混合した艶調整層形成用インキを調製した。

【0126】

当該艶調整層形成用インキをプライマー層のおもて面全面にグラビア印刷法で塗布して艶調整層を形成した。当該艶調整層のおもて面に、厚み、シリカの平均粒子径、表面のRa及び反射率の割合を表2のように変更した以外は実施例1と同様にして、表面保護層を形成した。上記以外は実施例1と同様にして、実施例4のシートを作製した。

40

【0127】

実施例5

実施例4と同様にして調製した艶調整層形成用インキを、プライマー層のおもて面にグラビア印刷法で導管絵柄模様のパターン状に塗布して艶調整層を形成した。当該艶調整層を形成した面全面に、厚み、シリカの平均粒子径、表面のRa及び反射率の割合を表2のように変更した以外は実施例1と同様にして、表面保護層を形成した。上記以外は実施例1と同様にして、実施例5のシートを作製した。

【0128】

比較例1

50

表面保護層に用いるシリカ微粒子の平均粒子径を $10\ \mu\text{m}$ とし、当該シリカ微粒子によりシートの表面に形成された、意匠性に寄与し、触感を付与する凹凸形状を表 1 のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 のシートを作製した。

【0129】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 のシートについて、以下の各評価方法により評価した。

【0130】

(評価方法)

Ra (算術平均粗さ)

JIS B0633:2001 に準拠した測定方法により測定した。測定は、SURF COM FLEX-50A (株式会社東京精密製) を用いて行った。

10

【0131】

正反射角での反射率に対する、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の割合

変角光度計 (日本電色工業株式会社製 商品名: GC5000L) を用いて、入射角 75° で入射した入射光の、正反射角での反射率、及び正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率を測定した。なお、本測定方法において、入射角、及び正反射角は、シートの表面の法線に対する、入射光及び反射光の角度である。測定された正反射角での反射率、及び正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率を用いて、下記式によって、正反射角での反射率に対する、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の割合を算出した。

[正反射角での反射率に対する、正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率の割合 (%)] =

[(正反射角 $\pm 5^\circ$ での反射率 (%)) / (正反射角での反射率 (%))] $\times 100$

20

【0132】

絵柄模様の視認性評価

シートの絵柄模様の視認性を評価した。具体的には、化粧シート表面の状態を、シート表面の法線に対して 60° 以上の角度 (斜光)、及び 0° の角度 (正面) から目視観察した。観察結果に基づいて、下記評価基準に従って評価した。

：斜光観察で白く光っておらず、正面観察で白濁していない。

：斜光観察で白く光っていないが、正面観察で若干白濁している。

×：斜光観察で白く光っており、絵柄模様が視認できない。

【0133】

意匠性

30

シートの外観を成人男女 20 人の被験者が目視により観察し、木の質感が表現できているか否かを以下の評価基準に従って評価した。

：被験者の 9 割以上が木の質感が表現できていると評価した

：被験者の 7 割以上 9 割未満が木の質感が表現できていると評価した

：被験者の 5 割以上 7 割未満が木の質感が表現できていると評価した

×：木の質感が表現できていると評価したのが、被験者の 5 割未満であった

【0134】

耐傷性 (マイクロスクラッチ試験)

[艶試験 (A 試験)]

実施例及び比較例で調製したシートをマーチンデール磨耗試験機 (「Martindale 1300 シリーズ モデル 1302 (型番)」 James Heal 社製) の摩擦テーブル部に取り付け、シートの上にスコッチブライトフリース SB7447 (住友スリーエム株式会社製) を用いて研磨した。具体的には、シート表面を、直径 9cm の円形のスコッチブライトに 6N の荷重を掛けて (荷重 $9\text{g}/\text{cm}^2$)、回転数 80 回 (5 リサージュ軌跡) の条件で研磨して試験を行い、試験前後の 60° グロス値を測定し、下記式に基づいてグロス値の変化率を測定した。

(グロス値の変化率) (%) = { [| (試験前グロス値) - (試験後グロス値) |] / (試験前グロス値) } $\times 100$

算出された変化率に基づいて、下記評価基準に従って評価した。

：グロス値の変化率が 15% 未満である

50

：グロス値の変化率が15%以上20%未満である

：グロス値の変化率が20%以上30%未満である

×：グロス値の変化率が30%以上である

【0135】

[傷試験(B試験)]

実施例及び比較例で調製したシートをマーチンデール磨耗試験機(「Martindale 1300シリーズ モデル1302(型番)」 James Heal社製)の摩擦テーブル部に取り付け、シートの上にスコッチブライトフリース SB7440(住友スリーエム株式会社製)を用いて研磨した。具体的には、シート表面を、直径9cmの円形のスコッチブライトに4Nの荷重を掛けて(荷重6g/cm²)、回転数160回(10リサージュ軌跡)の条件で研磨して試験を行い、試験後のシート表面の傷を目視により観察し、下記評価基準に従って評価した。

：シート表面に傷が見られない

：シート表面の傷がわずかである

：シート表面に多くの傷がある

×：シート表面に非常に多くの傷がある

【0136】

結果を以下の表1及び2に示す。

【0137】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1
表面保護層	厚み(μm)	15	15	15
	体質顔料	シリカ	シリカ	シリカ
	体質顔料の平均粒子径(μm)	3	3	10
	樹脂ヒース*	無	有	無
シート表面のRa(μm)		0.7	0.7	0.9
正反射角での反射率に対する 正反射角±5°での反射率の割合(%)		50	50	70
意匠の視認性		○	◎	×

【0138】

【表 2】

		実施例1	実施例3	実施例4	実施例5
表面保護層	厚み(μm)	15	15	15	15
	微粒子A(体質顔料)	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ
	微粒子Aの平均粒子径(μm)	3	3	3	3
	微粒子B(体質顔料)	－	シリカ	－	－
	微粒子Bの平均粒子径(μm)	－	16	－	－
	樹脂ビーズ*	無	無	無	無
艶調整層		無	無	有	有
艶調整層塗布方法		－	－	全面	パターン状
シート表面のRa(μm)		0.7	0.7	0.5	0.6
正反射角での反射率に対する 正反射角±5°での反射率の割合(%)		50	50	45	45
意匠の視認性		○	○	◎	◎
意匠性		○	○	○	◎
耐傷性 (マイクロスクラッチ試験)	艶試験(A試験)	○	◎	○	○
	傷試験(B試験)	○	◎	○	○

10

20

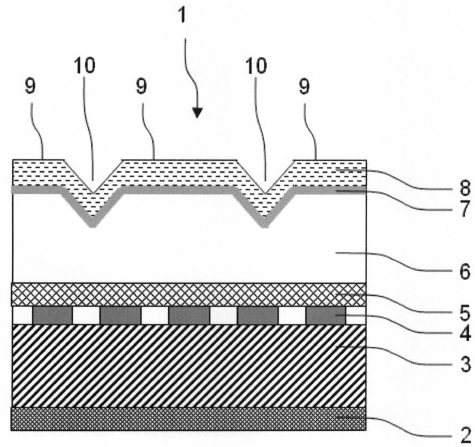
【符号の説明】

【0139】

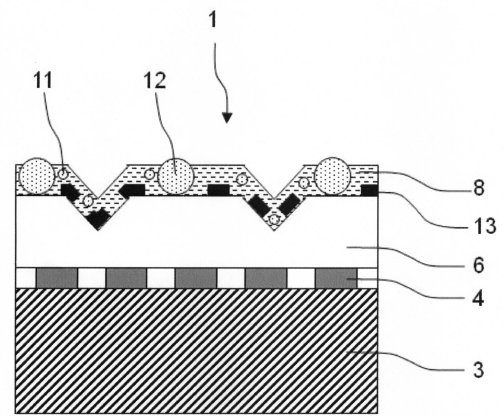
1. シート
2. 裏面プライマー層
3. 基材シート
4. 絵柄模様層
5. 接着剤層
6. 透明性樹脂層
7. プライマー層
8. 表面保護層
9. 体質顔料等により形成された凹凸形状を表面に備える平面部
10. 木目板導管溝
11. 微粒子A
12. 微粒子B
13. 艶調整層

30

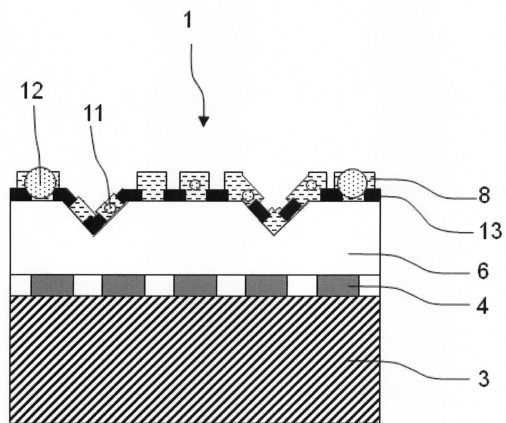
【図 1】



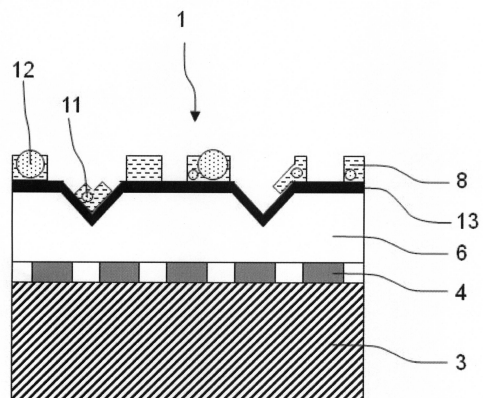
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
E 0 4 F 15/16 A

審査官 石塚 寛和

(56)参考文献 特開2003-276127(JP,A)
特開2003-043203(JP,A)
国際公開第2003/083524(WO,A1)
特開2003-240903(JP,A)
特開2013-067038(JP,A)
特開2009-291961(JP,A)
特開平10-305550(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2、5 / 1 2 - 5 / 2 2、
7 / 0 4 - 7 / 0 6
E 0 4 F 1 5 / 0 0 - 1 5 / 2 2