

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5195576号
(P5195576)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl. F 1
B 3 2 B 33/00 (2006.01) B 3 2 B 33/00
B 3 2 B 7/02 (2006.01) B 3 2 B 7/02 1 0 5
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 E

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-79243 (P2009-79243)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2010-228328 (P2010-228328A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成22年10月14日 (2010.10.14)	(74) 代理人	110000796
審査請求日	平成24年1月6日 (2012.1.6)		特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	清水 洋平
			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
		(72) 発明者	岡部 義生
			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
		(72) 発明者	廣嶼 雄彦
			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】化粧シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系樹脂からなる着色基材シート上に絵柄模様層、プライマー層及び透明性表面保護層を順に有し、前記基材シートの裏面にポリオレフィン系樹脂からなる透明性樹脂層を有する化粧シートであって、前記プライマー層のガラス転移温度が - 40 ~ 0 であって、前記透明性表面保護層のガラス転移温度が 20 ~ 70 である化粧シート。

【請求項2】

前記透明性表面保護層の引張伸度が 15 ~ 40 % である、請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】

前記透明性表面保護層は、電離放射線硬化型樹脂層である、請求項1又は2に記載の化粧シート。

【請求項4】

前記プライマー層の引張伸度が 100 ~ 300 % である、請求項1 ~ 3 のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項5】

請求項1 ~ 4 のいずれかに記載の化粧シートと被着材とを積層してなる化粧材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、基材シート上に絵柄模様層、透明性樹脂層及び透明性表面保護層を積層した化粧シートが知られている。例えば、特許文献1には、ポリオレフィン系樹脂からなる基材シート上に、絵柄模様層、透明性接着剤層、透明性ポリプロピレン系樹脂層及び電離放射線硬化型樹脂からなる透明性表面保護層が順に形成されてなる化粧シートが開示されている。この化粧シートは、基材シートと透明性樹脂層がいずれも合成樹脂から形成されており、いわゆるダブリング仕様と称されている(図2参照)。

【0003】

しかしながら、上記ダブリング仕様の化粧シートは、折り曲げ加工した際に、透明性樹脂層が白化して意匠性が低下し易いという問題がある。また、絵柄模様層の上に透明性樹脂層があるため、透明性樹脂層にヘイズ(濁り等)がある場合には絵柄模様の鮮明性が低下し易い。また、基材シートと透明性樹脂層との間に絵柄模様層が介在するため、基材シートと透明性樹脂層との間で経時的に接着力が低下し易い。更に、透明性樹脂層に耐候処理を施す必要があることから、生産コストが高くなり易い。

【0004】

これに対して、透明性樹脂層を設けず、基材シート(合成樹脂層)の厚さを100 μ m以上に設定した化粧シート(いわゆる単層仕様)が提案されている(図3参照)。この単層仕様では、合成樹脂層の厚さが大きいほど折り曲げ半径が大きくなり原反及びインキ割れに繋がりがやすい。また、大きな厚さの基材シートを用意する点で生産コストが高くなり易いことが問題とされている。

【0005】

また、上記ダブリング仕様の化粧シートの透明性樹脂層に、エラストマー成分を添加した化粧シートも提案されている。この化粧シートは、折り曲げ時の白化は問題とならない。しかしながら、耐傷性が低下し易く、更にエラストマー成分を添加する点で生産コストが高くなり易い問題もある。

【0006】

また、上記ダブリング仕様の化粧シートの透明性樹脂層を、着色基材シートの裏面に設けた化粧シートも考えられる。この場合、折り曲げ加工時に透明性樹脂層が白化しても、それが化粧シートの意匠性低下とはならない。しかしながら、絵柄模様層には、透明性表面保護層が直接設けられるため、耐傷性は低下する。

【0007】

そこで、上記化粧シートの耐傷性を向上させるために、透明性表面保護層をより硬質にする方法や、透明性表面保護層の塗布量を従来よりも多くする方法がある。しかしながら、このような方法によって得られる該表面保護層は、折り曲げ加工時に絵柄層と共に割れ易くなり、折り曲げ部の意匠性が低下する。一方、透明性表面保護層をより軟質にすると、折り曲げ部の意匠性は向上するが、耐傷性が低下する。

【0008】

従って、これらの従来品や従来技術の欠点を改善した化粧シートの開発が切望されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-290568号公報

【特許文献2】特開2008-73888号公報

【特許文献3】特開平10-17679号公報

【特許文献4】特開平9-300554号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、耐傷性及び加工性（折り曲げ加工時に白化による意匠性）が向上した化粧シートであって、絵柄模様の鮮明性が良好であり、しかも生産コストを低減できる化粧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】

【 0 0 1 1 】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の層構成を有する化粧シートが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 2 】

即ち、本発明は、下記の化粧シートに関する。

1. ポリオレフィン系樹脂からなる着色基材シート上に絵柄模様層、プライマー層及び透明性表面保護層を順に有し、前記基材シートの裏面にポリオレフィン系樹脂からなる透明性樹脂層を有する化粧シートであって、前記プライマー層のガラス転移温度が - 4 0 ~ 0 であって、前記透明性表面保護層のガラス転移温度が 2 0 ~ 7 0 である化粧シート。

2. 前記透明性表面保護層の引張伸度が 1 5 ~ 4 0 % である、上記項 1 に記載の化粧シート。

3. 前記透明性表面保護層は、電離放射線硬化型樹脂層である、上記項 1 又は 2 に記載の化粧シート。

4. 前記プライマー層の引張伸度が 1 0 0 ~ 3 0 0 % である、上記項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化粧シート。

5. 上記項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化粧シートと被着材とを積層してなる化粧材。

以下、本発明の化粧シートについて詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

化粧シート

本発明の化粧シートは、ポリオレフィン系樹脂からなる着色基材シート上に絵柄模様層、プライマー層及び透明性表面保護層を順に有し、前記基材シートの裏面にポリオレフィン系樹脂からなる透明性樹脂層を有する化粧シートであって、前記プライマー層のガラス転移温度（ T_g ）が - 4 0 ~ 0 であって、前記透明性表面保護層のガラス転移温度が 2 0 ~ 7 0 であることを特徴とする。プライマー層又は透明性表面保護層のガラス転移温度の少なくとも一方が上記した温度範囲から外れた場合、耐傷性及び加工性が低下する。

【 0 0 1 4 】

上記特徴を有する本発明の化粧シートは、透明性表面保護層及びプライマー層が特定のガラス転移温度を有するため、耐傷性及び加工性に優れる。また、本発明の化粧シートは、透明性樹脂層を着色基材シートの裏面に設けるため、透明性樹脂層にヘイズがある場合でも絵柄模様の鮮明性を妨げない、透明性樹脂層に耐候処理が必須でないという利点がある。

【 0 0 1 5 】

以下、化粧シートを構成する各層について説明する。

【 0 0 1 6 】

（着色基材シート）

基材シートとしては、ポリオレフィン系樹脂からなる着色基材シートを用いる。

【 0 0 1 7 】

ポリオレフィン系樹脂としては限定されず、化粧シートの分野で通常用いられているものが使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレン - プロピレン共重合体、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 - プロピレン - ブテン共重合体、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。前記の中でも、生産性やコストの観点から、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

ポリプロピレンを主成分とする単独重合体又は共重合体も好ましく、例えば、ホモポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂、ブロックポリプロピレン樹脂、及び、ポリプロピレン結晶部を有し、且つプロピレン以外の炭素数 2 ~ 2 0 の α -オレフィンが挙げられる。その他、エチレン、ブテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1 又はオクテン - 1 のコモノマーを 1 5 モル% 以上含有するプロピレン - α -オレフィン共重合体等も好ましい。

【 0 0 1 9 】

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントにアイソタクチックポリプロピレン、ソフトセグメントにアタクチックポリプロピレンを重量比 8 0 : 2 0 で混合したものが好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

ポリオレフィン系樹脂は、例えば、カレンダー法、インフレーション法、Tダイ押し出し法等によりフィルム状にすればよい。

【 0 0 2 1 】

基材シートの厚さは、製品特性に応じて適宜設定できるが、2 0 μ m 以上が好ましく、6 0 μ m 以上がより好ましく、6 0 ~ 8 0 μ m が最も好ましい。

【 0 0 2 2 】

基材シートに添加する着色剤としては特に限定されず、顔料、染料等の公知の着色剤を使用できる。例えば、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料；イソインドリノン、ハンザイエロー A、キナクリドン、パーマネントレッド 4 R、フタロシアニンブルー、インダスレンブルー R S、アニリンブラック等の有機顔料（染料も含む）；アルミニウム、真鍮等の金属顔料；二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光沢（パール）顔料などが挙げられる。基材シート中の着色剤の量は限定的ではないが、化粧シートを折り曲げ加工した際に基材シートや後記透明性樹脂層が白化した場合でもそれを隠蔽できる程度であれば良い。

20

【 0 0 2 3 】

基材シートには、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。

30

【 0 0 2 4 】

基材シートの片面又は両面には、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、電離放射線処理、重クロム酸処理等の表面処理を施してもよい。例えば、コロナ放電処理を行う場合には、基材シート表面の表面張力が 3 0 d y n e 以上、好ましくは 4 0 d y n e 以上となるようにすればよい。表面処理は、各処理の常法に従って行えばよい。

【 0 0 2 5 】

（プライマー層）

基材シートの片面又は両面には、必要に応じて、プライマー層（例えば、後記透明性樹脂層の接着を容易とするための裏面プライマー層、絵柄模様層の形成を容易とするためのプライマー層）を設けてもよい。

40

【 0 0 2 6 】

プライマー層は、公知のプライマー剤を基材シートの片面又は両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等が挙げられる。プライマーには、必要に応じて、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー等の充填剤、水酸化マグネシウム等の難燃剤、酸化防止剤、滑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などが挙げられる。添加剤の配合量は、

50

製品特性に応じて適宜設定できる。

【0027】

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

【0028】

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。

【0029】

(絵柄模様層)

基材シートの上には、絵柄模様層が形成されている。

10

【0030】

絵柄模様層は、化粧シートに所望の絵柄による意匠性を付与するものであり、絵柄の種類等は特に限定的ではない。例えば、木目模様、石目模様、砂目模様、タイル貼模様、煉瓦積模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字、記号、抽象模様等が挙げられる。

【0031】

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)させて得られる着色インキ、コーティング剤等を用いた印刷法などにより形成すればよい。

【0032】

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。これらの着色剤には、シリカ等のフィラー、有機ビーズ等の体質顔料、中和剤、界面活性剤等をさらに配合してもよい。

20

【0033】

結着材樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、アルキド系樹脂、石油系樹脂、ケトン樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、繊維素誘導体、ゴム系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独又は2種以上を混合して使用できる。

30

【0034】

溶剤(又は分散媒)としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の石油系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル等のエステル系有機溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系有機溶剤；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶剤、；ジクロロメタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤；水等の無機溶剤等が挙げられる。これらの溶剤(又は分散媒)は、単独又は2種以上を混合して使用できる。

40

【0035】

絵柄模様層の形成に用いる印刷法としては、例えば、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法、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、全面ベタ状の絵柄模様層を形成する場合には、例えば、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、キスコート法、フローコート法、ディップコート法等の各種コーティング法が挙げられる。その他、手描き法、墨流し法、写真法、転写法、レーザービーム描画法、電子ビーム

50

描画法、金属等の部分蒸着法、エッチング法等を用いたり、他の形成方法と組み合わせて用いたりしてもよい。

【0036】

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。

【0037】

(着色隠蔽層)

基材シートと絵柄模様層との間には、必要に応じて、更に着色隠蔽層を形成してもよい。着色隠蔽層は、化粧シートのおもて面から被着材の地色を隠蔽したい場合に設けられる。本発明では基材シートは着色されているが、隠蔽性を安定させるために着色隠蔽層を更に形成しても良い。

10

【0038】

着色隠蔽層を形成するインクとしては、隠蔽着色が可能な公知のインクが使用できる。

【0039】

着色隠蔽層の形成方法は、基材シート全体を被覆(全面ベタ状)するように形成できる方法が好ましい。例えば、前記したロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、キスコート法、フローコート法、ディップコート法等が好ましいものとして挙げられる。

【0040】

着色隠蔽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0.2～10 μm程度、乾燥後の層厚は0.1～5 μm程度である。

20

【0041】

(プライマー層)

絵柄模様層と透明性表面保護層との間に、プライマー層を形成する。プライマー層は、絵柄印刷層と表面保護層の密着強度向上及び耐候性を付与することを目的として形成される。

【0042】

絵柄模様層と透明性表面保護層との間に形成されるプライマー層には、ガラス転移温度が-40～0 であるものを用いる。ガラス転移温度が-40～0 であるプライマー層を用いることによって、優れた耐傷性及び加工性を有する化粧シートを得ることが可能となる。尚、ガラス転移温度は、動的粘弾性測定装置(レオメトリック・サイエンティフィック社製)を用いて、10 Hzの振動を与えながら0 ～200 まで、10 /minで昇温した際に、損失弾性率と貯蔵弾性率との正接($\tan \delta = \text{損失弾性率} / \text{貯蔵弾性率}$)が極大値を示すときの温度を意味するものとする。

30

【0043】

プライマー層の引張伸度は、製品特性に応じて適宜設定できるが、100～300%が好ましい。前記プライマー層の引張伸度が100～300%であることによって、化粧シートの耐傷性及び加工性はさらに向上する。尚、引張伸度の測定は、JIS K 7127に準拠したもので、PET基材上に厚さ50 μmの表面保護層を形成し、これを剥離して、裁断することで幅25 mm、長さ120 mmの試験片を得る。この試験片を用いて、引張速度30 mm/分、チャック間距離80 mm、標線間距離50 mm、温度23 の条件で行い、該試験片が破断するまでの引張伸度を測定した。

40

【0044】

プライマー層は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン-アクリル共重合体、ポリウレタン樹脂(イソシアネート硬化剤と各種ポリオールからなる2液硬化型)、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどの溶液を塗工することにより形成される。前記の中でも、ポリウレタン樹脂及びポリウレタン-アクリル共重合体が好ましい。

【0045】

プライマー層には上記樹脂以外に、シリカ微粉末などの充填剤、紫外線吸収材、光安定

50

剤等の添加剤を添加しても良い。プライマー層は、これらの組成物を、塗工し、必要に応じて乾燥、硬化させることで形成される。具体的にはプライマー組成物をグラビアコート、ロールコート等の方法で塗工して乾燥（硬化）させて形成される。

【0046】

プライマー層の塗布量は $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ （乾燥時）が好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥時）がより好ましい。

【0047】

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 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 程度である。

【0048】

プライマー層の上には、必要に応じてパターン状低艶印刷層を設けても良い。透明性表面保護層を施した後、この低艶印刷層を設けた領域がこれ以外の領域に比べて低艶となり、目の錯覚によりその領域が凹部であるかのように認識される意匠となる。

【0049】

（透明性表面保護層）

絵柄模様層の上にはプライマー層が形成されており、該プライマー層の上には透明性表面保護層が形成されている。

【0050】

透明性表面保護層には、ガラス転移温度が $20 \sim 70$ であるものを用いる。ガラス転移温度が $20 \sim 70$ （好ましくは $45 \sim 70$ ）である透明性表面保護層を用いることによって、優れた耐傷性及び加工性を有する化粧シートを得ることが可能となる。尚、透明性表面保護層のガラス転移温度は、プライマー層のガラス転移温度の場合と同様の方法で測定される。

【0051】

透明性表面保護層の引張伸度は、製品特性に応じて適宜設定できるが、 $15 \sim 40\%$ が好ましい。前記透明性表面保護層の引張伸度が $15 \sim 40\%$ であることによって、化粧シートの耐傷性及び加工性はさらに向上する。

【0052】

透明性表面保護層は、樹脂成分として電離放射線硬化型樹脂又は熱硬化型樹脂を含有することが好ましい。実質的には、これらの樹脂から形成されているものが好ましい。電離放射線硬化型樹脂又は熱硬化型樹脂により透明性表面保護層を形成する場合には、化粧シートの耐摩性、耐衝撃性、耐汚染性、耐擦傷性、耐候性等を高め易い。

【0053】

電離放射線硬化型樹脂としては特に限定されず、紫外線、電子線等の電離放射線の照射により重合架橋反応可能なラジカル重合性二重結合を分子中に含むプレポリマー（オリゴマーを含む）及びノ又はモノマーを主成分とする透明性樹脂が使用できる。これらのプレポリマー又はモノマーは、単体又は複数を混合して使用できる。硬化反応は、通常、架橋硬化反応である。

【0054】

具体的には、前記プレポリマー又はモノマーとしては、分子中に（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基等のラジカル重合性不飽和基、エポキシ基等のカチオン重合性官能基等を有する化合物が挙げられる。また、ポリエンとポリチオールとの組み合わせによるポリエン/チオール系のプレポリマーも好ましい。ここで、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基の意味である。

【0055】

ラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーとしては、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、トリアジン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの分子量としては、通常 $250 \sim 100000$ 程度が好ましい。例えば、ラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーがウレタン（メタ）アク

10

20

30

40

50

リレートである場合、ポリオール成分（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、エポキシポリオール、ポリカプロラクトンジオール等）と、硬化剤成分であるイソシアネート成分（トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート等）を反応させて得られる末端イソシアネート基を有する化合物に、2 - ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）、または2 - ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）等のアクリレート基を反応させることで、両末端にアクリロイル基を有する2官能の（メタ）アクリレート化合物として得られるものである。

【0056】

ラジカル重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、単官能モノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、多官能モノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0057】

カチオン重合性官能基を有するプレポリマーとしては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ化合物等のエポキシ系樹脂、脂肪酸系ビニルエーテル、芳香族系ビニルエーテル等のビニルエーテル系樹脂のプレポリマーが挙げられる。また、チオールとしては、例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等のポリチオールが挙げられる。ポリエンとしては、例えば、ジオール及びジイソシアネートによるポリウレタンの両端にアリルアルコールを付加したものが挙げられる。

【0058】

電離放射線硬化型樹脂を硬化させるために用いる電離放射線としては、電離放射線硬化型樹脂（組成物）中の分子を硬化反応させ得るエネルギーを有する電磁波又は荷電粒子が用いられる。通常は紫外線又は電子線を用いればよいが、可視光線、X線、イオン線等を用いてもよい。

【0059】

紫外線源としては、例えば、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、メタルハライドランプ等の光源が使用できる。紫外線の波長としては、通常190～380nmが好ましい。

【0060】

電子線源としては、例えば、コッククロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、又は直線型、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。その中でも、特に100～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーをもつ電子を照射できるものが好ましい。

【0061】

熱硬化型樹脂としては、特に限定されないが、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、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を挙げることができる。好ましくは、2液硬化型ウレタン樹脂が好適であり、中でも主剤としてOH基を有するポリオール成分（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、エポキシポリオール等）と、硬化剤成分であるイソシアネート成分（トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート等）とを含むものが使用できる。

【0062】

これらの表面保護層は、必要に応じて、耐候剤、可塑剤、安定剤、充填剤、分散剤、染

10

20

30

40

50

料、顔料等の着色剤、溶剤等を含んでもよい。

【0063】

表面保護層は、例えば、絵柄模様層又はプライマー層の上に電離放射線硬化型樹脂又は2液硬化型ウレタン系樹脂をグラビアコート、ロールコート等の公知の塗工法により塗工後、樹脂を硬化させることにより形成できる。電離放射線硬化型樹脂の場合には、電子線照射により樹脂硬化する。

【0064】

表面保護層の厚さは特に限定されず、最終製品の特性に応じて適宜設定できるが、通常0.1～50μm、好ましくは1～20μm程度である。

【0065】

表面保護層のおもて面（大気に露出している面）には、凹凸が形成されていてもよい。通常はエンボス加工により凹凸模様を形成する。エンボス加工方法は特に限定されず、例えば、表面保護層のおもて面を加熱軟化させてエンボス版により加圧・賦形後、冷却する方法が好ましい方法として挙げられる。エンボス加工には、公知の枚葉式又は輪転式のエンボス機が用いられる。凹凸形状としては、例えば、木目板導管溝、石板表面凹凸（花崗岩劈開面等）、布表面テクスチャア、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等がある。

【0066】

エンボス加工により施した凹部にはワイピングインキを充填することもできる。ワイピング処理が施された化粧シートの製造方法としては、上記以外に絵柄模様層のおもて側にエンボス加工により凹凸模様を形成し、その凹部にワイピングインキを充填し、表面にプライマー層、表面保護層を設けて製造することもできる。

【0067】

（透明性樹脂層）

基材シートの裏面にはポリオレフィン系樹脂からなる透明性樹脂層が形成されている。

【0068】

透明性樹脂層の厚さは、製品特性に応じて適宜設定できるが、透明性樹脂層の厚みは20μm以上が好ましく、20～80μmがより好ましく、40～80μmが最も好ましい。

【0069】

ポリオレフィン系樹脂の説明は基材シートと同様であり、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0070】

本発明では、透明性樹脂層が基材シートの裏面に形成されているため、化粧シートを折り曲げ加工した場合でも透明性樹脂層の白化が化粧シートの意匠性低下とならない。また、透明性樹脂層に耐候処理が必須でないため、生産コストを低減することができる。但し、耐候処理は必須ではないが、必要に応じて耐候処理を施すことは可能である。

【0071】

（プライマー層）

透明性樹脂層の裏面には、必要に応じて、プライマー層を設けても良い。例えば、透明性樹脂層と被着材とを接着して化粧材を作製する際に有利である。

【0072】

プライマー層は、公知のプライマー剤を透明性樹脂層の片面又は両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等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。

【0073】

プライマー剤の塗布量は特に限定されないが、通常0.1～100g/m²、好ましくは0.1～50g/m²程度である。

【0074】

プライマー層の厚みは特に限定されないが、通常0.01～10μm、好ましくは0.

10

20

30

40

50

1 ~ 1 μm 程度である。

【0075】

(接着剤層)

基材シートと透明性樹脂層の間には、接着性を高める点で接着剤層を形成しても良い。なお、基材シートと透明性樹脂層が同種の材料を用いている場合には、プライマー層や接着剤層を設けなくても熱ラミネートが可能となる。

【0076】

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。

【0077】

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、熱硬化性ウレタン樹脂等の硬化性樹脂等が挙げられる。また、イソシアネートを硬化剤とする2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。

10

【0078】

接着剤層は、例えば、基材シート裏面に塗工後、乾燥・硬化させることにより形成できる。乾燥温度・乾燥時間等の条件は特に限定されず、接着剤の種類に応じて適宜設定すればよい。接着剤の塗布方法は特に限定されず、例えば、ロールコート、カーテンフローコート、ワイヤーバーコート、リバースコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、エアナイフコート、キスコート、ブレードコート、スムーズコート、コンマコート等の方法が採用できる。

20

【0079】

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、好ましくは1 ~ 20 μm程度である。

【0080】

基材シートと透明性樹脂層が同種の材料を用いている場合には、プライマー層や接着剤層を設けなくても熱ラミネートが可能となる。熱ラミネートの条件は両者が接着する限り限定されないが、例えば、透明性樹脂層を150 ~ 300 程度(好ましくは240 ~ 280 程度)に加熱し、基材シート裏面に密着させることにより熱ラミネートする。また、透明性樹脂層を熔融押出しにより基材シート裏面に直接製膜する方法によって熱ラミネートしてもよい。

30

【0081】

化粧材

本発明の化粧シートは、各種被着材と接合することにより、化粧材とできる。被着材の材質は特に限定されず、例えば、無機非金属系、金属系、木質系、プラスチック系等の材質が挙げられる。

【0082】

具体的には、無機非金属系では、例えば、抄造セメント、押出しセメント、スラグセメント、ALC(軽量気泡コンクリート)、GRC(ガラス繊維強化コンクリート)、バルブセメント、木片セメント、石綿セメント、珪酸カルシウム、石膏、石膏スラグ等の非陶磁器窯業系材料、土器、陶器、磁器、セッ器、硝子、瑠璃等のセラミックス材料などが挙げられる。

40

【0083】

金属系では、例えば、鉄、アルミニウム、銅等の金属材料(金属鋼板)が挙げられる。

【0084】

木質系では、例えば、杉、檜、樺、ラワン、チーク等からなる単板、合板、パーティクルボード、繊維板、集成材等が挙げられる。

【0085】

プラスチック系では、例えば、ポリプロピレン、ABS樹脂、フェノール樹脂等の樹脂材料が挙げられる。

【0086】

50

このような被着体の形状は特に限定されず、化粧材の用途に応じて設定する。

【発明の効果】

【0087】

本発明の化粧シートは、透明性表面保護層及びプライマー層が特定のガラス転移温度を有するため、耐傷性及び加工性に優れる。また、本発明の化粧シートは、透明性樹脂層を着色基材シートの裏面に設けるため、透明性樹脂層にヘイズがある場合でも絵柄模様の鮮明性を妨げない、透明性樹脂層に耐候処理が必須でないという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】本発明の化粧シートの層構成を例示する模式図である。

10

【図2】従来品（いわゆるダブリングシート）の層構成を例示する模式図である。

【図3】従来品（いわゆる単層仕様）の層構成を例示する模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0089】

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。

【0090】

実施例 1

60 μm 厚の着色ポリプロピレンシート（基材シート）に絵柄模様層（2 μm ）を印刷により形成した。次いで絵柄模様層の裏面にウレタン系ドライミネート用接着剤を塗布して、厚み50 μm の透明性ポリプロピレン系樹脂層（合成樹脂製バッカー層）を押し出し同時ラミネートした。熔融押し出し時の樹脂温度は240 であつた。次いで絵柄模様層の上にアクリル・ポリカーボネイトウレタン共重合体（アクリル：ウレタン比率 / 3：7、 $T_g = -10$ 、引張伸度100%、分子量30000）を塗工し、プライマー層（厚さ2 μm ）を形成した。

20

【0091】

次に、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる電離放射線硬化型樹脂（ $T_g = 45$ 、引張伸度40%、分子量1000）をグラビアコートにて塗膜を形成した後、175 keV及び5 Mrad（50 kGy）の条件で電子線を照射して塗膜を架橋硬化させることにより、表面保護層（厚さ5 μm ）を形成した。

30

【0092】

次いで表面保護層側からエンボス加工を施して化粧シートを作製した。エンボス加工では、深さ30 μm 程度の木目導管模様を付与した。

【0093】

実施例 2

電離放射線硬化型樹脂として、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂の代わりにポリカプロラクトンジオール、ヘキサメチレンジイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂（ $T_g = 70$ 、引張伸度15%、分子量1200）を用いる以外は、実施例1と同様にして、化粧シートを作製した。

40

【0094】

比較例 1

電離放射線硬化型樹脂として、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂の代わりに、ヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチロールプロパンエトキシトリアクリレートからなる樹脂（ $T_g = 110$ 、引張伸度3%、分子量1100）を用いる以外は、実施例1と同様にして、化粧シートを作製した。

【0095】

実施例 3

50

プライマー層として、アクリル・ポリカーボネイトウレタン共重合体の代わりにポリエステルウレタン樹脂（ $T_g = -40$ 、引張伸度300%、分子量500~3000）を塗工する以外は、実施例1と同様にして、化粧シートを作製した。

【0096】

実施例4

電離放射線硬化型樹脂として、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂の代わりにポリカプロラクトンジオール、ヘキサメチレンジイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂（ $T_g = 70$ 、引張伸度15%、分子量1200）を用いる以外は、実施例3と同様にして、化粧シートを作製した。

10

【0097】

比較例2

電離放射線硬化型樹脂として、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂の代わりに、ヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチロールプロパンエトキシトリアクリレートからなる樹脂（ $T_g = 110$ 、引張伸度3%、分子量1100）を用いる以外は、実施例3と同様にして、化粧シートを作製した。

【0098】

比較例3

プライマー層として、アクリル・ポリカーボネイトウレタン共重合体の代わりにアクリルポリオール（ $T_g = 100$ 、引張伸度3%、分子量40000）を塗工する以外は、実施例1と同様にして、化粧シートを作製した。

20

【0099】

比較例4

電離放射線硬化型樹脂として、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂の代わりにポリカプロラクトンジオール、ヘキサメチレンジイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂（ $T_g = 70$ 、引張伸度15%、分子量1200）を用いる以外は、比較例3と同様にして、化粧シートを作製した。

【0100】

比較例5

電離放射線硬化型樹脂として、ポリカプロラクトンジオール、水添メチレンジフェニルイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる樹脂の代わりにヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチロールプロパンエトキシトリアクリレートからなる樹脂（ $T_g = 110$ 、引張伸度3%、分子量1100）を用いる以外は、比較例3と同様にして、化粧シートを作製した。

30

【0101】

【表 1】

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
プライマー 層	引張伸度 (%)	100	100	300	300	100	300	3	3	3
	厚さ (μ)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-10	-10	-40	-40	-10	-40	100	100	100
透明性 表面 保護層	分子量	1000	1200	1000	1200	1100	1100	1000	1200	1100
	ウレタンアクリレート の官能基数	2	3	2	3	3.9	3.9	2	3	3.9
	引張伸度 (%)	40	15	40	15	3	3	40	15	3
	厚さ (μ)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	45	70	45	70	110	110	45	70	110
評価 結果	ホフマンスクラッチ 試験 (g)	700	700	700	700	600	600	500	600	500
	加工性	○	△	○	△	×	×	×	×	×

10

【 0 1 0 2 】

試験方法

加工性

サンプルを低温下 (5) で折り曲げて変化を目視観察により評価した。

白化が認められない

若干白化が認められる

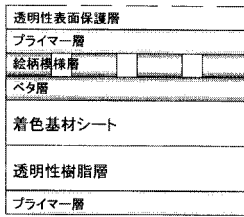
× 白化、割れが明確に認められる

ホフマンスクラッチ試験

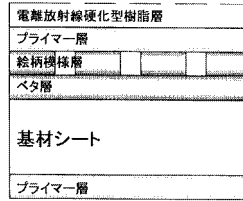
米国 B Y K - G A R D N E R 社製のホフマンスクラッチ試験機を用いて試験を行った。具体的には、化粧材表面に対して 45° の角度で接するようにスクラッチ刃 (7 の円柱形の刃) をセットし、試験機を化粧材上で移動させた。徐々に荷重 (錘) を高めていき、化粧シート表面に擦り傷、圧痕等が生じるまで試験を繰り返し行った。透明性表面保護層表面にスジ、傷跡、絵柄の消失等が発生した最大荷重 (g) を表記した。

20

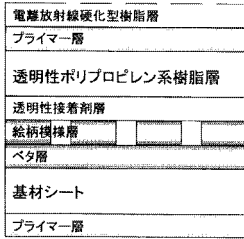
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特開平10-067080(JP,A)
特開平10-217401(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00