

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6035778号  
(P6035778)

(45) 発行日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日 (2016.11.11)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/02 (2006.01)

B O 1 J 35/02 J

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 E

B 3 2 B 5/24 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 Z

B O 1 J 23/50 (2006.01)

B 3 2 B 5/24

B O 1 J 23/50 M

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-44953 (P2012-44953)  
 (22) 出願日 平成24年3月1日 (2012.3.1)  
 (65) 公開番号 特開2013-180233 (P2013-180233A)  
 (43) 公開日 平成25年9月12日 (2013.9.12)  
 審査請求日 平成27年1月16日 (2015.1.16)

前置審査

(73) 特許権者 000002897  
 大日本印刷株式会社  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100124431  
 弁理士 田中 順也  
 (72) 発明者 櫻井 光男  
 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 宮寺 仁子  
 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 廣瀬 絵美  
 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】 光触媒機能を付加した積層シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコーン樹脂及びシリコーン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のシリコーン系化合物とを含む光触媒層が積層されてなり、

前記光触媒層における前記シリコーン系化合物の含量が、15～20質量%であり、

前記有機結着剤100質量部に対して、前記シリコーン系化合物が10～60質量部の割合で含まれ、

前記有機結着剤100質量部に対して、前記複合材料が70～200質量部の割合で含まれる、積層シート。

【請求項 2】

前記有機結着剤がアクリル系樹脂である、請求項1に記載の積層シート。

【請求項 3】

前記複合材料において、無機吸着剤がアパタイトであり、光触媒が酸化チタンである、請求項1または2に記載の積層シート。

【請求項 4】

前記複合材料が更に金属を担持している、請求項1～3のいずれかに記載の積層シート。

【請求項 5】

前記金属が銀である、請求項4に記載の積層シート。

## 【請求項 6】

前記基材と前記光触媒層の間に、樹脂成分及び発泡剤を含有する発泡剤含有樹脂層が設けられている、請求項 1～5のいずれかに記載の積層シート。

## 【請求項 7】

前記基材と前記光触媒層の間に、発泡樹脂層が設けられている、請求項 1～6のいずれかに記載の積層シート。

## 【請求項 8】

基材上に、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコーン樹脂及びシリコーン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも 1 種のシリコーン系化合物とを含む光触媒層を積層させる工程を含み、

前記光触媒層における前記シリコーン系化合物の含量を、15～20 質量%とし、

前記有機結着剤 100 質量部に対して、前記シリコーン系化合物の割合を 10～60 質量部とし、

前記有機結着剤 100 質量部に対して、前記複合材料の割合を 70～200 質量部とする、積層シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光触媒機能を有する積層シートに関する。より詳細には、本発明は、光触媒機能を備え、且つ光触媒を含む層の初期密着性と耐候密着性が共に優れている積層シート

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の省エネルギー志向の高まりに伴い、住宅分野では、断熱材等の建材や、外断熱工法等の工法が提案されており、住宅の高断熱化・高气密化が進んでいる。一方、室内空間の高气密化に伴って、アレルゲン、タバコの煙、人間やペットから発生する臭い、建材から生じるシックハウス症候群の原因物質、インフルエンザウイルス等のウイルス・細菌等の有害物質が、室内空間に滞留することが問題となっている。気密性の高い室内空間において、滞留する有害物質の除去には、室内空間の壁面に、抗アレルゲン、消臭、抗菌、抗ウイルス等の機能を付加することが有効と考えられている。

## 【0003】

従来、光触媒には、抗アレルゲン、消臭、抗菌、抗ウイルス等の機能があることが知られており、室内空間の壁面に光触媒機能を備えさせることを目的として、室内空間の壁面に貼付される積層シート（壁紙）に光触媒を樹脂で結着させる技術が提案されている。例えば、基材の片面に、発泡性樹脂層、絵柄層、無機質層、及び光触媒層を順に積層させてなる、光触媒機能を有する化粧紙が報告されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、特許文献 1 のように光触媒を樹脂で結着させる場合、光触媒を含む層の初期密着性が低下するという問題がある。更に、光触媒を樹脂で結着させた積層シートでは、光触媒機能の発現に伴い、不可避免的に樹脂の分解が生じて、光触媒を含む層の耐候密着性（長期密着性）の低下も起こり、積層シートの耐汚染性も低下するという問題もある。

## 【0004】

一方、光触媒が付加された積層シートでは、光触媒機能の発現は光照射の有無に依存している。このような光触媒の欠点を補うために、光触媒をアパタイトで被覆すると共に金属粒子を担持させた複合材料を、塗料に配合する技術が提案されている（特許文献 2 参照）。このような複合材料では、光触媒と共に金属粒子が含まれることによって、光照射がない環境でも、金属粒子に基づく抗菌作用が発揮できるようになっている。更に、このような複合材料を積層シートに付加すると、光触媒を含む層の初期密着性を改善し、更に化粧シートの耐汚染性を良好にすることもできる。しかしながら、このような複合材料でも、依然として、積層シートに付加すると、光触媒機能の発現に伴って樹脂の分解を十分に抑制することができず、その結果、光触媒を含む層の耐候密着性の低下をもたらすという

10

20

30

40

50

問題点がある。

【0005】

このように、従来の光触媒機能を付加した積層シートについて、光触媒を含む層の初期密着性と耐候密着性の双方を満足できるものは未だ開発されていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平10-180943号公報

【特許文献2】特開2008-50559号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、光触媒機能を備え、光触媒を含む層の初期密着性と耐候密着性が優れた積層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】

【0008】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、基材上に、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコン樹脂及びシリコン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のシリコン系化合物とを含む光触媒層を積層することによって、当該光触媒層の初期密着性と耐候密着性が共に向上して良好になることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて更に検討を重ねることにより完成したものである。

20

【0009】

即ち、本発明は、下記に掲げる態様の積層シート及びその製造方法を提供する。

項1. 基材上に、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコン樹脂及びシリコン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のシリコン系化合物とを含む光触媒層が積層されてなる、積層シート。

項2. 前記有機結着剤100質量部に対して、前記シリコン系化合物が10～60質量部の割合で含まれる、項1に記載の積層シート。

項3. 前記有機結着剤100質量部に対して、前記複合材料が70～200質量部の割合で含まれる、項1又は2に記載の積層シート。

30

項4. 前記有機結着剤がアクリル系樹脂である、項1～3のいずれかに記載の積層シート。

項5. 前記複合材料において、無機吸着剤がアパタイトであり、光触媒が酸化チタンである、項1～4のいずれかに記載の積層シート。

項6. 前記複合材料が更に金属を担持している、項1～5のいずれかに記載の積層シート。

項7. 前記金属が銀である、項6に記載の積層シート。

項8. 前記基材と前記光触媒層の間に、樹脂成分及び発泡剤を含有する発泡剤含有樹脂層が設けられている、項1～7のいずれかに記載の積層シート。

40

項9. 前記基材と前記光触媒層の間に、発泡樹脂層が設けられている、項1～7のいずれかに記載の積層シート。

項10. 基材上に、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコン樹脂及びシリコン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のシリコン系化合物とを含む光触媒層を積層させる工程を含む、積層シートの製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の積層シートは、抗アレルギー、消臭、抗菌、抗ウイルス等の光触媒機能を発揮でき、密閉性が高い室内空間であっても、室内空間に滞留する有害物質を分解することができる。また、本発明の積層シートは、光触媒層の初期密着性と耐候密着性の双方が良好

50

であり、積層シートに保持されている光触媒が光照射により光触媒機能を発現しても、積層シートの劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の積層シートを発泡積層シートにする場合の積層構造（断面図）の一例を示す図である。

【図2】本発明の積層シートを発泡積層シートにする場合の積層構造（断面図）の一例を示す図である。

【図3】本発明の積層シートを非発泡積層シートにする場合の積層構造（断面図）の一例を示す図である。

【図4】本発明の積層シートを非発泡積層シートにする場合の積層構造（断面図）の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

## 1. 積層シート

本発明の積層シートは、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコン樹脂及びシリコン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のシリコン系化合物とを含む光触媒層が、基材上に積層されてなることを特徴とする。以下、本発明の積層シートについて詳述する。なお、本明細書において、「初期密着性」とは、製造直後の積層シートにおいて、「光触媒層」が剥がれ難い特性を示し、「耐候密着性」とは、積層シートが継続的又は断続的に光照射される条件に晒された後に、「光触媒層」が剥がれ難い特性を示す。

【0013】

### 積層構造

本発明の積層シートは、基材上に、光触媒層が積層された積層構造を有する。本発明の積層シートは、光触媒層が最表面を形成することを限度として、基材と光触媒層との間には、1又は2以上の他の層が設けられていてもよい。例えば、本発明の積層シートは、基材と光触媒層との間に発泡樹脂層を設けた発泡積層シートであってもよく、また基材と光触媒層との間に非発泡樹脂層を設けた非発泡積層シートであってもよい。本発明の積層シートとして、好ましくは、基材と光触媒層との間に発泡樹脂層を設けた発泡積層シートが挙げられる。

【0014】

### 基材及び光触媒層の組成

以下、本発明の積層シートを構成する基材及び光触媒層の組成及び形成方法について説明する。

【0015】

[基材]

本発明に使用される基材については、特に制限されず、積層シートの用途等に応じて適宜設定される。

【0016】

例えば、本発明の積層シートを壁や天井用の化粧シートとして使用する場合であれば、基材として、通常、壁紙用紙として用いられる繊維質基材等が使用できる。また、繊維質基材には、必要に応じて難燃剤、無機質剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、着色剤、サイズ剤、定着剤等が含まれていてもよい。繊維質基材として、具体的には、壁紙用一般紙（パルプ主体のシートをサイズ剤でサイズ処理したもの）、難燃紙（パルプ主体のシートをスルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン等の難燃剤で処理したもの）；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機添加剤を含む無機質紙；上質紙；薄用紙；繊維混抄紙（合成繊維をパルプと混抄したもの）等が挙げられる。繊維質基材の坪量については、特に制限されないが、例えば50～300 g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは50～120 g/m<sup>2</sup>程度が挙げられる。

## 【0017】

また、例えば、本発明の積層シートを床用の化粧シートとして使用する場合であれば、基材としては、熱可塑性樹脂シート（フィルム）が好適に使用される。熱可塑性樹脂シートを構成する熱可塑性樹脂としては、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・（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、熱可塑性樹脂シートには、必要に応じて着色剤（顔料又は染料）が添加されて、着色されていてもよい。着色剤としては、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；その他の各種の染料等が挙げられる。更に、熱可塑性樹脂シートには、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。また、熱可塑性樹脂シートは、他の層との密着性を向上させるために、必要に応じて、片面または両面に酸化法（コロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法等）や凹凸化法（サンドブラスト法、溶剤処理法等）等の物理的又は化学的表面処理が施されていてもよい。熱可塑性樹脂シートの厚みは、本発明の積層シートの用途、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。

10

## 【0018】

20

## [光触媒層]

光触媒層は、光触媒機能を発現する層であり、本発明の積層シートにおいて最表面に位置する層である。本発明で使用される光触媒層は、光触媒を無機吸着剤で被覆してなる複合材料と、有機結着剤と、シリコン樹脂及びシリコン変性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のシリコン系化合物とを含む。

## 【0019】

光触媒層に使用される複合材料は、光触媒が無機吸着剤で被覆されている物質である。

## 【0020】

当該複合材料を構成する光触媒としては、光照射により酸化作用や超親水作用を発現できるものである限り、特に制限されず、例えば、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、チタン酸ナトリウム（ $\text{NaTiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 等）、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）、チタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、硫化カドミニウム（ $\text{CdS}$ ）、ニオブ酸カリウム（ $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 等）、酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）、酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、硫化モリブデン（ $\text{MoS}_2$ ）、インジウム鉛（ $\text{InPb}$ ）、酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）等が挙げられる。これらの化合物において、光触媒機能の発現がその結晶型に依存しているものについては、光触媒機能を発現可能な結晶型の化合物が使用される。例えば、酸化チタンの場合であれば、アナターゼ型、ブルーカイト型等の結晶型のものが使用される。これらの光触媒は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

40

## 【0021】

これらの光触媒の中でも、酸化チタン、特にアナターゼ型酸化チタンは、優れた光触媒機能を発現できるため、本発明において好適に使用される。

## 【0022】

また、当該複合材料を構成する無機吸着剤としては、多孔質の無機化合物が使用される。無機吸着剤として、具体的には、ハイドロキシアパタイト、フッ化アパタイト、窒化アパタイト、炭酸アパタイト等のアパタイト；シリカ；アルミナ；ゼオライト；活性炭等が挙げられる。これらの無機吸着剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの無機吸着剤の中でも、アレルゲンやウイルス等の有害物

50

質を効果的に吸着させて光触媒機能を一層効率的に発現させるという観点からは、好ましくはアパタイト、更に好ましくはハイドロキシアパタイトが挙げられる。

【0023】

当該複合材料として、光触媒層の初期密着性と耐候密着性を一層良好にしつつ、優れた光触媒機能を発現させるという観点から、好ましくはアパタイト被覆酸化チタンが挙げられる。

【0024】

当該複合材料において、光触媒と無機吸着剤の比率については、被覆している無機吸着剤の隙間を介して光が光触媒まで透過可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、光触媒100質量部当たり、無機吸着剤が1～50質量部、好ましくは10～30質量部が挙げられる。

10

【0025】

当該複合材料の平均粒径については、特に制限されないが、例えば、0.01～2 μm、好ましくは0.1～0.5 μmが挙げられる。

【0026】

当該複合材料は、公知の方法に従って調製することができる。例えば、アパタイト被覆酸化チタンであれば、特開2005-289778号公報、特開平11-130412号公報、特開平10-244166号公報等に記載の方法に従って調製できる。また、当該複合材料は市販されており、本発明では市販品を使用することもできる。

20

【0027】

また、当該複合材料は、更に、抗菌や消臭作用を有する金属を担持してもよい。このような金属が担持されていることにより、本発明の積層シートにおいて、有害物質の分解作用を一層向上させることができる。当該複合材料に担持させる金属としては、具体的には、銀、亜鉛、金、白金、鉛、マグネシウム、錫、鉄、ニッケル、ナトリウム等が挙げられる。これらの金属は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの金属の中でも、銀は、消臭や抗菌作用が強いため、当該複合材料に担持させる金属として好適に使用される。

【0028】

当該複合材料に前記金属を担持させる場合、前記金属の担持量については、特に制限されないが、例えば、光触媒100質量部当たり、前記金属が1～50質量部、好ましくは10～30質量部が挙げられる。

30

【0029】

当該複合材料に前記金属を担持させるには、例えば、無機吸着剤において陽イオン交換が可能な部分に対して前記金属のイオンでイオン交換する方法；当該複合材料に前記金属を物理的に吸着させる方法等が挙げられる。なお、前記金属が担持された当該複合材料については市販されており、本発明では市販品を使用することもできる。

【0030】

光触媒層における当該複合材料の含有量については、特に制限されないが、例えば、後記する有機系結着剤100質量部当たり、当該複合材料が70～20質量部程度、好ましくは80～150質量部程度が挙げられる。

40

【0031】

また、有機系結着剤とは、骨格に炭素原子が含まれる結着樹脂である。光触媒層に使用される有機系結着剤としては、前記複合材料を吸着して担持できる限り、特に制限されず、熱硬化性樹脂（常温硬化型樹脂、2液反応硬化型樹脂を含む）、電離放射線硬化性樹脂等の硬化性樹脂であってもよく、また熱可塑性樹脂であってもよい。当該有機系結着剤として、好ましくは硬化性樹脂が挙げられる。当該有機系結着剤として、具体的には、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体系樹脂、ポリエステルー（メタ）アクリル酸共重合体系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アルキド系樹脂、石油系樹脂、ケトン系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フッ素

50

系樹脂、ゴム系樹脂、繊維素誘導体等が挙げられる。また、当該有機系結着剤として使用される電離放射線硬化性樹脂として、分子中に重合性不飽和結合又はエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜混合したものが挙げられる。これらの有機系結着剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0032】

これらの有機系結着剤の中でも、硬化性のアクリル系樹脂は、本発明の積層シートに優れた耐汚染性を備えさせることができるため、好適に使用される。更に、有機系結着剤としてアクリル系樹脂を使用すると、光触媒層内でのインキの分散性も良好になるため、光触媒層にインキを含有させることにより所望の色調や絵柄模様を付与することも可能になる。また、有機系結着剤としてアクリル系樹脂を使用すると、光触媒層を積層させる際に、より均一な膜面が形成でき、優れた印刷性を備えることができるという利点もある。

10

#### 【0033】

アクリル系樹脂としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、これらの多官能性モノマー等の（メタ）アクリル酸系モノマーから重合されたホモポリマー又はコポリマーが例示される。

#### 【0034】

光触媒層における有機系結着剤の含有量については、特に制限されないが、例えば、光触媒層の総量100質量部に対して、有機系結着剤が10～70質量部程度、好ましくは25～60質量部程度が挙げられる。

20

#### 【0035】

また、光触媒層に使用されるシリコン系化合物は、シリコン樹脂及びシリコン変性樹脂よりなる群から選択される1種又は2種以上である。シリコン樹脂としては、Si—O—Si結合（シロキサン結合）を骨格として有している限り、特に制限されず、例えば、ポリシロキサン；ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、メチルスチレン変性シリコン、オレフィン変性シリコン、フッ素変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、アルコール変性シリコン、アミノ変性シリコン、メルカプト変性シリコン、エポキシ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、アミノ・ポリエーテル共変性シリコン等の変性シリコン樹脂等が挙げられる。また、シリコン変性樹脂としては、シリコングラフトポリマー、シリコンブロックポリマーのいずれが含まれているものであってもよく、例えば、；シリコン変性アクリル樹脂、シリコン変性ウレタン樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリカーボネート樹脂、シリコン変性ポイミド樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系化合物は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

#### 【0036】

光触媒層におけるシリコン系化合物の含有量については、特に制限されないが、例えば、有機結着剤100質量部に対して、シリコン系化合物が10～60質量部程度、好ましくは20～40質量部程度が挙げられる。このような比率でシリコンを含有することにより、光触媒層の耐候密着性をより一層顕著に向上させることが可能になる。

40

#### 【0037】

また、光触媒層には、備えさせるべき所望の物性に応じて、艶消し剤、耐候性改善剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0038】

光触媒層の塗工量については、特に制限されないが、乾燥後の重量換算で、例えば0.3～1.5 g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5～1.0 g/m<sup>2</sup>が挙げられる。

#### 【0039】

50

光触媒層の厚みとしては、特に制限されず、前述する光触媒層の塗工量に応じて定められるが、例えば、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が挙げられる。

#### 【0040】

光触媒層の形成は、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート、押出し形成等の方法の中から、使用する有機結着剤の特性に応じて適した方法を採用すればよい。

#### 【0041】

##### 発泡積層シート

本発明の積層シートを発泡積層シートにする場合、基材と発泡樹脂層との間には、基材と発泡樹脂層との接着力を向上させる目的で、必要に応じて非発泡樹脂層（非発泡樹脂層B）が形成されていてもよい。また、発泡積層シートにする場合、発泡樹脂層の上面（光触媒層が積層が積層される面）には、絵柄模様層を形成する際の絵柄模様を鮮明にしたり発泡樹脂層の耐傷性を向上させたりする目的で、必要に応じて非発泡樹脂層（非発泡樹脂層A）が形成されていてもよい。更に、発泡積層シートにする場合、発泡樹脂層の上面且つ光触媒層の下面には、積層体シートに意匠性を付与する目的で、必要に応じて絵柄模様層が形成されていてもよい。

#### 【0042】

即ち、本発明の積層シートを発泡積層シートにする場合の好適な積層構造の例として、図1に示すように、基材1／非発泡樹脂層B2／発泡樹脂層3／非発泡樹脂層A4／絵柄模様層5／光触媒層6が順に積層された積層構造；図2に示すように、基材1／発泡樹脂層3／絵柄模様層5／光触媒層6が順に積層された積層構造が挙げられる。図1及び2に示す発泡構造の積層シートは、基材として繊維質基材を用いて、壁や天井用の化粧シートとして使用する場合に好適である。

#### 【0043】

以下、本発明の積層シートを発泡積層シートにする場合に設けられる各層（基材と光触媒層以外）について、その組成及び形成方法について説明する。

#### 【0044】

##### [発泡樹脂層]

発泡樹脂層は、必要に応じて、基材と光触媒層の間に設けられる層である。発泡樹脂層は、樹脂成分及び発泡剤を含有する樹脂組成物からなる発泡剤含有樹脂層を形成した後、発泡剤含有樹脂層を発泡させることにより形成される。

#### 【0045】

発泡樹脂層に使用される樹脂成分としては、発泡剤の作用により発泡状を形成可能である限り、特に制限されないが、例えば、1) ポリエチレン、及び2) エチレンとエチレン以外の成分とをモノマーとするエチレン共重合体（以下、「エチレン共重合体」と略記する）の少なくとも1種を含有するものが挙げられる。

#### 【0046】

本発明で使用されるポリエチレンとしては、特に制限されないが、例えば、密度 $0.942 \text{ g/cm}^3$ 以上の高密度ポリエチレン（HDPE）及び密度 $0.93 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.942 \text{ g/cm}^3$ 未満の中密度ポリエチレン（MDPE）、密度 $0.91 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.93 \text{ g/cm}^3$ 未満の低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）等が挙げられる。これらの中でも、低密度ポリエチレンが好ましい。

#### 【0047】

本発明で使用されるエチレン共重合体としては、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレンーメチルメタクリレート共重合体（EMMA）、エチレンーエチルアクリレート共重合体（EEA）、エチレンーメチルアクリレート共重合体（EMA）、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体（EMAA）、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体のアイオノマー、エチレンー $\alpha$ オレフィン共重合体等が挙げられる。これらのエチレン共重合体は1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0048】

また、エチレン共重合体において、エチレンとエチレン以外のモノマーの比率については、特に制限されないが、例えば、エチレン以外のモノマーの含有量として、通常5～25質量%、好ましくは5～20質量%が挙げられる。具体的には、エチレンー酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニルの共重合比率（VA量）としては、例えば9～25質量%、好ましくは9～20質量%が挙げられる。エチレンーメチルメタクリレート共重合体におけるメチルメタクリレートの共重合比率（MMA量）としては、例えば5～25質量%、好ましくは5～15質量%が挙げられる。エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体における（メタ）アクリル酸の共重合比率（MAA量）としては、例えば2～15質量%、好ましくは5～11質量%が挙げられる。

**【0049】**

10

発泡樹脂層に使用される樹脂成分として、好ましくは、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、及びポリエチレンとエチレンー $\alpha$ オレフィン共重合体、塩化ビニル樹脂の混合物の少なくとも1種が挙げられる。

**【0050】**

樹脂成分として、ポリエチレンとエチレンー $\alpha$ オレフィン共重合体の混合物を使用する場合、これらの比率については特に制限されないが、例えば、ポリエチレンとエチレンー $\alpha$ オレフィン共重合体の総量100質量部当たり、エチレンー $\alpha$ オレフィン共重合体が50質量部以上100質量部未満が挙げられる。

**【0051】**

20

発泡樹脂層に含まれる樹脂成分のメルトフローレート値については、特に制限されないが、例えば10～100 g/10分程度が挙げられる。本明細書のメルトフローレート値は、JIS K 7210（熱可塑性プラスチックの流れ試験方法）記載の試験方法に従い、試験条件としてJIS K 6760記載の「190℃、21.18 N（2.16 kg f）」を採用することにより測定される値である。

**【0052】**

発泡樹脂層に使用される発泡剤としては、特に制限されず、公知の発泡剤から選択することができる。例えば、アゾジカルボンアミド（ADCA）、アゾビスホルムアミド等のアゾ系；オキシベンゼンスルホニルヒドラジド（OBSh）、パラトルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジド系等の有機系熱分解型発泡剤；マイクロカプセル型発泡剤；重曹等の無機系発泡剤等が挙げられる。

30

**【0053】**

発泡剤の含有量は、発泡剤の種類、発泡倍率等に応じて適宜設定できる。発泡倍率の観点からは、3倍以上、好ましくは7～10倍程度であり、発泡剤は、例えば、樹脂成分100質量部に対して1～20質量部程度とすればよい。

**【0054】**

発泡樹脂層には、発泡剤の発泡効果を向上させるために、必要に応じて発泡助剤が含まれていてもよい。発泡助剤としては、特に制限されないが、例えば、金属酸化物、脂肪酸金属塩等が挙げられる。より具体的には、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、オクチル酸マグネシウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等が挙げられる。これらの発泡助剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの発泡助剤の含有量は、発泡助剤の種類、発泡剤の種類や含有量等に応じて適宜設定されるが、例えば、樹脂成分100質量部に対して、0.3～10質量部程度、好ましくは1～7質量部程度が挙げられる。

40

50

## 【0055】

また、発泡樹脂層には、難燃性の付与、目透き抑制、表面特性向上等のために、必要に応じて無機充填剤が含まれていてもよい。無機充填剤としては、特に制限されないが、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、モリブデン化合物等が挙げられる。これらの無機充填剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの無機充填剤の含有量は、特に制限されないが、例えば、樹脂成分100質量部に対して0～100質量部程度、好ましくは20～70質量部程度が挙げられる。

## 【0056】

また、発泡樹脂層には、必要に応じて顔料が含まれていてもよい。顔料としては、特に制限されず、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。無機顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、黄鉛、モリブデートオレンジ、カドミウムイエロー、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、酸化鉄（弁柄）、カドミウムレッド、群青、紺青、コバルトブルー、酸化クロム、コバルトグリーン、アルミニウム粉、ブロンズ粉、雲母チタン、硫化亜鉛等が挙げられる。有機顔料としては、例えば、アニリンブラック、ペリレンブラック、アゾ系（アゾレーキ、不溶性アゾ、縮合アゾ）、多環式（イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ペリノン、フラバントロン、アントラピリミジン、アントラキノン、キナクリドン、ペリレン、ジケトピロロピロール、ジブロムアンザントロン、ジオキサジン、チオインジゴ、フタロシアニン、インドアントロン、ハロゲン化フタロシアニン）等が挙げられる。これらの顔料は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの顔料の含有量は、特に制限されないが、例えば、樹脂成分100質量部に対して10～50質量部程度、好ましくは15～30質量部程度が挙げられる。

## 【0057】

更に、発泡樹脂層には、本発明の効果を妨げない限り、必要に応じて、酸化防止剤、架橋剤、表面処理剤等の添加剤を含んでいてもよい。

## 【0058】

発泡樹脂層は、必要に応じて架橋されていてもよい。発泡樹脂層を架橋させる方法については、特に制限されないが、例えば、発泡前の発泡剤含有樹脂層に対して電子線照射を行うことにより、発泡前の発泡剤含有樹脂層を予め架橋する方法が挙げられる。具体的には、発泡剤含有樹脂層に対して、加速電圧100～200kV、好ましくは100～140kVで、照射量を2～200kGy、好ましくは2.5～100kGyに設定して、電子線照射を行う方法が例示される。

## 【0059】

発泡樹脂層の厚みについては、特に制限されないが、例えば、300～700μmが挙げられる。発泡樹脂層の発泡前の厚み（即ち、発泡剤含有樹脂層の厚み）としては、例えば、40～100μmが挙げられる。

## 【0060】

発泡樹脂層は、樹脂成分、発泡剤、及び必要に応じて他の添加剤を含有する樹脂組成物からなる発泡剤含有樹脂層を、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形成後、当該発泡剤含有樹脂層を発泡させることにより形成される。

## 【0061】

[非発泡樹脂層B（接着樹脂層）]

非発泡樹脂層Bは、基材と発泡樹脂層との接着力を向上させる目的で、必要に応じて、基材と発泡樹脂層との間に形成される接着樹脂層である。

## 【0062】

非発泡樹脂層Bの樹脂成分としては、特に限定されないが、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）が好ましい。EVAは公知又は市販のものを使用することができる。非発泡樹脂層Bに使用されるEVAにおいて、酢酸ビニル成分（VA成分）の比率については、特に制限されないが、例えば10～46質量%、好ましくは15～41質量%が挙げら

れる。

【0063】

非発泡樹脂層Bの厚さについては、特に制限されないが、例えば3～50 μm、好ましくは3～20 μm程度が挙げられる。

【0064】

非発泡樹脂層Bの形成方法については、特に制限されないが、例えば、カレンダー法、インフレーション法、Tダイ押し出し法等が挙げられる。非発泡樹脂層Bの形成方法の好適な例として、熔融樹脂を同時に押出すことにより2層以上の同時形成が可能なマルチマニホールドタイプのTダイを用いて、発泡樹脂層と非発泡樹脂層Bを同時押出して形成する方法が挙げられる。

10

【0065】

[非発泡樹脂層A]

非発泡樹脂層Aは、絵柄模様層を形成する際の絵柄模様を鮮明にしたり発泡樹脂層の耐傷性を向上させたりする目的で、必要に応じて、発泡樹脂層の上面に形成される層である。

【0066】

非発泡樹脂層Aの樹脂成分としては、特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂、熱可塑性ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂成分は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの樹脂成分の中でも、好ましくはポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

20

【0067】

ポリオレフィン系樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の樹脂単体、炭素数が4以上のαオレフィンの共重合体（線状低密度ポリエチレン）、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物、アイオノマー等が挙げられる。

【0068】

非発泡樹脂層Aの厚さについては、特に制限されないが、例えば3～50 μm、好ましくは3～20 μm程度が挙げられる。

30

【0069】

非発泡樹脂層Aの形成方法については、特に制限されないが、カレンダー法、インフレーション法、Tダイ押し出し法等が挙げられる。非発泡樹脂層Aの形成方法の好適な例として、マルチマニホールドタイプのTダイを用いて、発泡樹脂層と非発泡樹脂層Bを同時押出して形成する方法が挙げられる。また、非発泡樹脂層A、発泡樹脂層、及び非発泡樹脂層Bの3つの層を設ける場合には、3層の同時形成が可能なマルチマニホールドタイプのTダイを用いて、これらの3層を同時押出して形成することが望ましい。

【0070】

[絵柄模様層]

絵柄模様層は、積層体シートに意匠性を付与する目的で、必要に応じて、発泡樹脂層（又は非発泡樹脂層A）の上面に形成される層である。

40

【0071】

絵柄模様としては、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。絵柄模様は、発泡積層シート of の用途に応じて適宜選択できる。

【0072】

絵柄模様層は、例えば、絵柄模様を印刷することにより形成できる。印刷手法としては、グラビア印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷等が挙げられる。印刷インキとしては、着色剤、結着材樹脂、溶剤（又は分散媒）等を含む印刷インキが

50

使用できる。これらのインキは公知又は市販のものを使用してもよい。

#### 【0073】

着色剤としては、特に制限されないが、例えば、前記の発泡樹脂層で使用されるような顔料を適宜使用することができる。

#### 【0074】

結着材樹脂としては、基材シートの種類に応じて適宜設定すればよく、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、ケトン系樹脂、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。これらの結着材樹脂は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

#### 【0075】

溶剤（又は分散媒）としては、特に制限されないが、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；水などが挙げられる。これらの溶剤（又は分散媒）は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

#### 【0076】

絵柄模様層の厚みは、絵柄模様の種類等に応じて適宜設定されるが、例えば0.1～10μm程度が挙げられる。

#### 【0077】

#### 非発泡積層シート

本発明の積層シートを非発泡積層シートにする場合、基材と光触媒層との間に、非発泡樹脂層を形成すればよい。また、非発泡積層シートにする場合、基材と非発泡樹脂層との間、又は非発泡樹脂層と光触媒層の間には、非発泡積層体シートに意匠性を付与する目的で、必要に応じて絵柄模様層が形成されていてもよい。また、基材と非発泡樹脂層との間に絵柄模様層を設ける場合、非発泡樹脂層と絵柄模様層との接着力を向上させる目的で、必要に応じてこれらの間に接着層が形成されていてもよい。

30

#### 【0078】

本発明の積層シートを非発泡積層シートにする場合の好適な積層構造の例として、図3に示すように、基材1／非発泡樹脂層7／絵柄模様層5／光触媒層6が順に積層された積層構造；及び図4に示すように、基材1／絵柄模様層5／接着層8／非発泡樹脂層7／光触媒層6が順に積層された積層構造が挙げられる。図3に示す構造の積層シートは、基材として繊維質基材を用いて、壁や天井用の化粧シートとして使用する場合に好適である。また、図4に示す構造の積層シートは、基材として熱可塑性樹脂シート（フィルム）を用いて、床用の化粧シートとして使用する場合に好適である。

40

#### 【0079】

以下、本発明の積層シートを非発泡積層シートにする場合に設けられる各層（基材と光触媒層以外）について、その組成及び形成方法について説明する。

#### 【0080】

#### [非発泡樹脂層]

非発泡積層シートにおいて、非発泡樹脂層は、非発泡樹脂から形成され、基材と光触媒層との間に設けられる層である。

#### 【0081】

50

非発泡樹脂層は、透明、不透明のいずれであってもよいが、基材上に絵柄模様層を設ける場合（即ち、絵柄模様層を基剤と非発泡樹脂の間に設ける場合）には透明であることが望ましい。樹脂層を透明にする場合、無色透明、有色透明、半透明等のいずれであってもよい。

#### 【0082】

透明な非発泡樹脂層を形成可能な樹脂成分としては、例えば、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、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、（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が挙げられる。これらの樹脂成分は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

#### 【0083】

非発泡樹脂層の厚みは、本発明の積層シートの用途等に応じて適宜設定されるが、例えば20～200 μm程度が挙げられる。

#### 【0084】

非発泡樹脂層の形成は、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバーシロールコート、コンマコート、押出し形成等により行ってもよく、また予め樹脂成分をシート又はフィルムに成型した後これをラミネートしてもよい。

#### 【0085】

##### [絵柄模様層]

20

非発泡積層シートにおいて、絵柄模様層は、積層体シートに意匠性を付与する目的で、必要に応じて、基材と非発泡樹脂層の間、又は非発泡樹脂と光触媒層の間に形成される層である。非発泡積層シートに使用される絵柄模様層の組成、形成方法等については、前記発泡積層シートで使用される絵柄模様層と同様である。

#### 【0086】

##### [接着層]

接着層は、基材と非発泡樹脂層との間に絵柄模様層を設ける場合、非発泡樹脂層と絵柄模様層との接着力を向上させる目的で、必要に応じて、非発泡樹脂層と絵柄模様層の間に形成される層である。

#### 【0087】

30

接着層には、基材上の絵柄模様層の意匠効果を損なわないために、接着剤として機能する透明樹脂により構成されていることが望ましい。このような透明樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系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。

#### 【0088】

接着層の厚みは、特に制限されないが、例えば0.1～30 μm程度、好ましくは1～20 μm程度が挙げられる。

#### 【0089】

接着層の形成は、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷等の印刷手法によって行うことができる。

40

#### 【0090】

##### 凹凸模様

発明の積層シートにおいて、意匠性を付与するために、必要に応じて、表面（繊維質基材とは反対側の表面）にエンボス加工による凹凸模様が施されていてもよい。エンボス加工は、エンボス版の押圧等の公知の手段により行うことができる。凹凸模様としては、特に制限されず、例えば、木目板導管溝、石板表面凹凸、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等が挙げられる。

#### 【0091】

##### 積層シートの用途

本発明の積層シートは、壁、天井、床等の建築物の内装シート；窓枠、扉、手すり等の

50

建具の表面化粧シート；家具、OA機器等の表面化粧シート等として使用することができる。とりわけ、本発明の積層シートが発泡積層シートである場合には、屋内空間の壁用の化粧シート（壁紙）又は天井用の化粧シートとして好適である。また、発明の積層シートが図2に示す積層構造の非発泡積層シートである場合には、屋内空間の壁用の化粧シート（壁紙）又は天井用の化粧シートとして好適であり、図3に示す積層構造の非発泡積層シートである場合には、屋内空間の床用の化粧シートとして好適である。

【0092】

## 2. 未発泡積層シート（未発泡原反）

本発明は、更に、基材上に、発泡剤含有樹脂層と、光触媒層が順に積層されている積層シートをも提供する。当該積層シートは、前記発泡積層シートにおいて発泡樹脂層が発泡前の状態であり、上記発泡積層シートの製造原料（未発泡原反）として使用される。

10

【0093】

当該積層シートの構造と各層の組成は、前記発泡積層シートの発泡樹脂層が発泡前の状態（即ち樹脂成分及び発泡剤を含有する発泡剤含有樹脂層）であること以外は、前記発泡積層シートと同様である。

【0094】

## 3. 積層シートの製造方法

本発明の積層シートは、基材上に、光触媒層を積層させることによって製造される。具体的には、本発明の積層シートの製造方法は、基材上に、必要に応じて、基材と光触媒層との間に形成させる層を積層した後に、光触媒層を積層させることにより行われる。光触媒層を形成して積層させる方法については、前記の通りである。

20

【0095】

また、光触媒層の密着性をより向上させるために、光触媒層と、その下面に位置する層との間には、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、光触媒層を積層させる下面の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）、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が添加されている樹脂）、アクリルとウレタンのブロック共重合体等が挙げられる。また、プライマー層には、必要に応じて、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；紫外線吸収剤；光安定剤等の添加剤が含まれていてもよい。

30

【0096】

以下に、本発明の積層シートの製造工程について、発泡積層シートと非発泡積層シートに分けて説明するが、これによって制限されるものではない。なお、以下の製造方法の説明において、発泡積層シートと非発泡積層シートを構成する各層の形成方法、通気孔の形成方法等について、既に上記「1. 積層シート」の欄で述べている内容については割愛する。

【0097】

## 発泡積層シートの製造工程

40

まず、基材上に、発泡剤含有樹脂層を形成する（第1工程）。また、非発泡樹脂層A及び／又は非発泡樹脂層Bを設ける場合には、マルチマニホールドタイプのTダイを用いて、発泡剤含有樹脂層と共に、非発泡樹脂層A及び／又は非発泡樹脂層Bを同時押出し形成することが望ましい。

【0098】

発泡剤含有樹脂層をTダイ押出機で熔融押出し形成する場合、そのシリンダー温度及びダイス温度については、使用する樹脂成分の種類等に応じて適宜設定すればよいが、一般に100～140℃程度が挙げられる。

【0099】

次いで、発泡剤含有樹脂層（又は非発泡樹脂層A）の上に、必要に応じて絵柄模様層を

50

形成した後に、光触媒層を形成させる（第2工程）。光触媒層に樹脂成分として硬化樹脂が含まれる場合には、硬化処理を行い、硬化性樹脂を硬化させる。

#### 【0100】

斯して、基材上に、発泡剤含有樹脂層及び光触媒層が順次積層された未発泡積層シートが調製される。

#### 【0101】

前記第2工程の後に、発泡剤含有樹脂層を発泡させることにより、発泡剤含有樹脂層を発泡樹脂層に変換する（第3工程）。発泡剤含有樹脂層を発泡させる条件は、発泡剤の種類に応じて適宜設定されるが、例えば、加熱温度210～240℃程度、加熱時間20～80秒程度で加熱処理する方法が挙げられる。

10

#### 【0102】

なお、発泡剤含有樹脂層の熔融張力を調整して所望の発泡倍率を得られ易くするために、前記第1工程又は第2工程の後に、必要に応じて、発泡剤含有樹脂層に対して架橋処理を行うことができる。前述するように、光触媒層にも硬化処理を行う場合には、第2工程後に、発泡剤含有樹脂層の架橋と光触媒層の架橋を同時に行ってもよい。

#### 【0103】

次いで、必要に応じて、エンボス加工を施すことにより、発泡積層シートが製造される。エンボス加工は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、特定の凹凸模様を施したエンボスロールを用いて120～160℃で光触媒層の表面から透明性樹脂層側に押圧することにより、エンボス模様を賦型できる。

20

#### 【0104】

##### 非発泡積層シートの製造方法

まず、基材上に、必要に応じて絵柄模様層を形成した後に、非発泡樹脂層を形成する（第1工程）。基材と非発泡樹脂層との間に絵柄模様層を設ける場合、必要に応じて、絵柄模様層と非発泡樹脂層との間に、接着層を形成させる。

#### 【0105】

次いで、非発泡樹脂層の上に、必要に応じて絵柄模様層を形成した後に、光触媒層を形成させる（第2工程）。

#### 【0106】

また、非発泡積層シートに凹凸模様を形成する場合、光触媒層の積層前にエンボス加工を行い、その後に光触媒層の形成を行ってもよく、また、光触媒層を積層させた後にエンボス加工を行ってもよい。エンボス加工の条件については、前述する通りである。

30

#### 【実施例】

#### 【0107】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0108】

##### 実施例1

3種3層Tダイ押出し機を用いて、非発泡樹脂層A／発泡剤含有樹脂層／非発泡樹脂層Bの順に厚み8μm／75μm／8μmになるように、90℃に加熱した繊維質シートの上に押出し製膜した。これにより、非発泡樹脂層A／発泡剤含有樹脂層／非発泡樹脂層B／繊維質シートからなる積層シートを得た。繊維質シートとしては、壁紙用紙「WK-665、興人製」を用いた。

40

#### 【0109】

押出し条件は、非発泡樹脂層Aを形成するための樹脂を収容したシリンダー温度は140℃とし、発泡剤含有樹脂層を形成するための樹脂組成物を収容したシリンダー温度は120℃とし、非発泡樹脂層Bを形成するための樹脂を収容したシリンダー温度は100℃とした。また、ダイス温度はいずれも120℃とした。

#### 【0110】

非発泡樹脂層Aは、ポリエチレン（「ペトロセン208」、東ソー製）により形成した

50

。

## 【0111】

発泡剤含有樹脂層は、ポリエチレン（「ペトロセン208」、東ソー製）80質量部、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体（「LUMITAC 54-1」、東ソー製）20重量部、炭酸カルシウム（「ホワイトンH」、白石工業製）30質量部、着色剤（「タイピュアR350」、デュポン製）30質量部、発泡剤（「ビニホールAC#3」、永和化成工業製）5質量部、発泡助剤（「アデカスタブOF-101」、ADEKA製）4質量部、及び架橋助剤（「オプスターJUA702」、JSR製）を混練した樹脂により形成した。

## 【0112】

非発泡樹脂層Bは、エチレン-酢酸ビニル共重合体（「ウルトラセン750」、東ソー製）により形成した。

10

## 【0113】

上記で得られた積層シートに、非発泡樹脂層A側から電子線を加速電圧200kV、照射線量30kGyの条件で照射して、発泡剤含有樹脂層を架橋させた。

## 【0114】

次いで、非発泡樹脂層Aの表面に、水性インキ（「ハイドリック」、大日精化工業株式会社製）を用いてグラビア印刷機により布目模様を印刷し絵柄模様層を形成した。

## 【0115】

その後、銀を担持させたアパタイト被覆アナターゼ型酸化チタン（ハイドロキシアパタイト：酸化チタン：銀＝15：75：10（質量比））60質量部、水性アクリルエマルジョン（メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ）35質量部、及び変性シリコーン樹脂（「KP-361」、信越シリコーン製）5質量部を含むコーティング液を、乾燥後に1g/m<sup>2</sup>（約1 $\mu$ m）となるようにグラビア印刷機を用いて塗工し乾燥させることにより、最表面に光触媒層を形成させた。

20

## 【0116】

次に、得られた積層シートをオープンにて加熱（220℃で35秒）して発泡剤含有樹脂層を発泡させて発泡樹脂層を形成させた後に、光触媒層上に布目模様パターンを有する金属ロールを押し付けて型押しすることによりエンボス加工を施して、発泡積層シートを得た。

30

## 【0117】

実施例2

光触媒層の形成において、銀を担持させたアパタイト被覆アナターゼ型酸化チタン（ハイドロキシアパタイト：酸化チタン：銀＝15：75：10（質量比））60質量部、水性アクリルエマルジョン（メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ）30質量部、及び変性シリコーン樹脂（「KP-361」、信越シリコーン製）10質量部を含むコーティング液を使用したこと以外は、実施例1と同条件で発泡積層シートを得た。

## 【0118】

実施例3

光触媒層の形成において、銀を担持させたアパタイト被覆アナターゼ型酸化チタン（ハイドロキシアパタイト：酸化チタン：銀＝15：75：10（質量比））43質量部、水性アクリルエマルジョン（メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ）42質量部、及び変性シリコーン樹脂（「KP-361」、信越シリコーン製）15質量部を含むコーティング液を使用したこと以外は、実施例1と同条件で発泡積層シートを得た。

40

## 【0119】

実施例4

光触媒層の形成において、銀を担持させたアパタイト被覆アナターゼ型酸化チタン（ハイドロキシアパタイト：酸化チタン：銀＝15：75：10（質量比））45質量部、水

50

性アクリルエマルジョン（メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ）35質量部、及び変性シリコーン樹脂（「K P-361」、信越シリコーン製）20質量部を含むコーティング液を使用したこと以外は、実施例1と同条件で発泡積層シートを得た。

【0120】

#### 実施例5

光触媒層の形成において、銀を担持させたアパタイト被覆アナターゼ型酸化チタン（ハイドロキシアパタイト：酸化チタン：銀＝15：75：10（質量比））35質量部、水性アクリルエマルジョン（メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ）50質量部、及び変性シリコーン樹脂（「K P-361」、信越シリコーン製）15質量部を含むコーティング液を使用したこと以外は、実施例1と同条件で発泡積層シートを得た。

【0121】

#### 実施例6

繊維質シートの表面に、ポリ塩化ビニル含有樹脂組成物をコンマコート法によりコーティングして未発泡樹脂層を厚みが100μmとなるように形成した。これにより、未発泡樹脂層（ポリ塩化ビニル）／繊維質シートからなる積層シートを得た。繊維質シートとしては、壁紙用紙「WK-665、興人製」を用いた。ポリ塩化ビニル含有樹脂組成物は、塩ビレジン（東ソー製、商品名：R-720）100質量部、炭酸カルシウム（白石工業製、商品名：ホワイトンH）100質量部、発泡剤（大塚化学製、商品名：ユニフォームAZウルトラ）3質量部、防カビ剤（タイショウテクノス製、商品名：ビオサイト7663DS）0.2質量部、光安定剤（アデカアーガス化学製、商品名：O-1305）5質量部、希釈剤（シェル石油製、商品名：シェルゾールS）20質量部及び可塑剤（フタル酸ジイソノニル）38質量部を含むものを用いた。

【0122】

得られた積層シートの未発泡樹脂層上に、実施例1と同条件で、絵柄模様層及び光触媒層を順に積層させた。次いで、得られた積層体をオープンにて加熱（220℃で35秒）して発泡剤含有樹脂層を発泡させて発泡樹脂層を形成した後に光触媒層上に布目模様パターンを有する金属ロールを押し付けて型押しすることによりエンボス加工を施して、発泡積層シートを得た。

【0123】

#### 実施例7

非発泡樹脂層A、発泡剤含有樹脂層、及び非発泡樹脂層Bを下記条件で形成した以外は、実施例1と同条件で発泡積層シートを得た。

【0124】

非発泡樹脂層Aは、EMAA（「ニュクレルN1560」（MMA含有量：15重量%）、三井・デュポンポリケミカル社製）により形成した。

【0125】

発泡剤含有樹脂層は、EVA（「エバフレックスV406」（VA含有量：20重量%、MFR＝20）、三井・デュポンポリケミカル社製）100質量部、流動改質剤（「P-100」、荒川化学株式会社製）10質量部、二酸化チタン（顔料；「R103」、デュポン社製）20質量部、発泡剤（「ユニフォームウルトラAZ3050I」、大塚化学株式会社製）5質量部、及び発泡助剤（「アデカスタブOF-101」、株式会社ADEKA製）5質量部により形成した。

【0126】

非発泡樹脂層Bは、エチレン-酢酸ビニル共重合体（「ウルトラセン750」、東ソー製）により形成した。

【0127】

#### 実施例8

光触媒層の形成において、水性アクリルエマルジョン（メタクリル酸メチル、アクリル

10

20

30

40

50

酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ) 30質量部に代えて、ウレタン樹脂30質量部を使用したこと以外は、実施例2と同条件で発泡積層シートを得た。

#### 【0128】

##### 実施例9

光触媒層の形成において、水性アクリルエマルジョン(メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ) 30質量部に代えて、スチレン-アクリル酸共重合体30質量部を使用したこと以外は、実施例2と同条件で発泡積層シートを得た。

#### 【0129】

10

##### 実施例10

光触媒層の形成において、水性アクリルエマルジョン(メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ) 30質量部に代えて、ポリエステル-アクリル酸共重合体30質量部を使用したこと以外は、実施例2と同条件で発泡積層シートを得た。

#### 【0130】

##### 比較例1

光触媒層の形成において、銀を担持させたアパタイト被覆アナターゼ型酸化チタン(ハイドロキシアパタイト：酸化チタン：銀=15：75：10(質量比)) 60質量部、及び水性アクリルエマルジョン(メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸メチルを含むアクリル樹脂系水性インキ) 40質量部を含むコーティング液を使用したこと以外は、実施例1と同条件で発泡積層シートを得た。即ち、本比較例1では、シリコンが含まれていない光触媒層を積層させた発泡積層シートを得た。

20

#### 【0131】

##### 試験例1

実施例1-10及び比較例1の積層シートの物性を評価するために、初期密着性、耐候密着性、インキ安定性、印刷性、耐汚染性について測定した。更に、これらの積層シートの光触媒機能を評価するために、ホルムアルデヒドの消臭効果について測定を行った。各測定条件は以下の通りである。

#### 【0132】

30

##### 初期密着性及び耐候密着性

各積層シート(2×5cm)を耐候性試験機(紫外線カーボンアーク灯式耐光性試験機)内に静置し、光触媒層に対して約500時間に紫外線照射を行った。紫外線照射の前後に、各積層シートの光触媒層の表面にセロハンテープ(「CT24」, ニチバン(株)製)を指の腹で密着させた後に剥して、剥離後の積層シートの外観を目視にて観察した。目視にて観察した結果を下記判定基準に従って評点化し、密着性を評価した。なお、紫外線照射前の積層シートの密着性を初期密着性、紫外線照射後の積層シートの密着性を耐候密着性とした。

#### 【0133】

##### <密着性の判定基準>

40

- 1：セロハンテープによって剥離した光触媒層の面積が30%未満である。
- 2：セロハンテープによって剥離した光触媒層の面積が30%以上50%未満である。
- 3：セロハンテープによって剥離した光触媒層の面積が50%以上70%未満である。
- 4：セロハンテープによって剥離した光触媒層の面積が70%以上90%未満である。
- 5：セロハンテープによって剥離した光触媒層の面積が90%以上である。

なお、上記密着性の判定において、評点が1又は2の場合には、実用上求められる密着性を備えるレベルに該当している。

#### 【0134】

##### インキ安定性

実施例1-10及び比較例1において光触媒層の形成に使用したコーティング液10m

50

1 と、イソプロピルアルコール 3 m l と、水 3 0 m l を混合し、これを透明容器に収容して、蓋をした後に暗所・常温で静置した。1 週間後にインキの外観性状・物性を観察し、下記判定基準に従って評点化し、インキ安定性を評価した。

#### 【0135】

＜インキ安定性の判定基準＞

- 1：凝集物が生じず、安定である。
- 2：目視で確認可能な凝集物凝集物が生じるが、攪拌による再溶解（再分散）が可能である。
- 3：目視で確認可能な凝集物が生じ、攪拌しても再溶解（再分散）しない凝集物が微量残存する。
- 4：目視で確認できる凝集物が生じ、攪拌しても凝集物の殆どが再溶解（再分散）しない。
- 5：ゲル化やハードケーキ化が生じており、再分散ができない。

10

#### 【0136】

印刷性

各積層シートの製造において、光触媒層を 3 0 m / m i n で形成した際の膜面を目視観察し、下記判定基準に従って、印刷性を評価した。

#### 【0137】

＜印刷性の判定基準＞

- ：膜面に、ムラ、はじき等がなく、均一な膜面が形成できている。
- ×：膜面に、ムラ、はじきが認められ、不均一な膜面が形成されている。

20

#### 【0138】

耐汚染性

各積層シート（1 0 × 5 c m）の光触媒層の上にガーゼ（3 × 3 c m）を 2 箇所に設置し、ガーゼ上に汚染物質としてコーヒー約 1 m l 及び醤油約 1 m l をガーゼに十分浸透できる量を各々異なる箇所に滴下し、2 4 時間放置した。

その後、各積層シート上のガーゼを取り除き、各積層シート光触媒層を水及び中性洗剤を用いて洗拭した。洗拭後の積層シートの汚れの程度を目視にて確認し、下記の判定基準に従って評点化し、耐汚染性を評価した。

#### 【0139】

＜耐汚染性の判定基準＞

- 1：汚れが全く残っていない。
- 2：僅かにだけ汚れが残っているが、汚れが目立つことがなく実用上問題ない。
- 3：やや汚れが残っているが、汚れが殆ど目立つことがなく実用上問題ない。
- 4：汚れの残存が明瞭に認識でき、汚れが目立つ。
- 5：著しい汚れの残存が認められ、汚れが際立っている。

30

#### 【0140】

ホルムアルデヒドの消臭効果

各積層シート（1 0 × 1 0 c m）を、容量 5 L のテドラーバック内に静置し、テドラーバック内に 1 L の合成空気〔（窒素：酸素）容積比：4 / 1、RH 5 0 %〕の条件で送り込み、更にテドラーバック内のホルムアルデヒド濃度が 8 0 p p m となるようにホルムアルデヒドをテドラーバック内に送り込んで、暗所で 6 時間保管した。6 時間保管後のテドラーバック内のホルムアルデヒド濃度を検知管により測定し、下記の判定基準に従って評点化し、ホルムアルデヒドの消臭効果を評価した。

40

#### 【0141】

＜ホルムアルデヒドの消臭効果の判定基準＞

- 1：ホルムアルデヒド濃度が 2 0 p p m 未満
- 2：ホルムアルデヒド濃度が 2 0 p p m 以上 5 0 p p m 未満
- 3：ホルムアルデヒド濃度が 5 0 p p m 以上 6 0 p p m 未満
- 4：ホルムアルデヒド濃度が 6 0 p p m 以上 7 0 p p m 未満

50

5：ホルムアルデヒド濃度が70ppm以上

# 【0142】

得られた結果を表1に示す。実施例1～10の積層シートは、いずれも初期密着性と耐候密着性の双方とも良好であった。とりわけ、実施例3～5の積層シートにおける耐候密着性が格段に優れており、光触媒層におけるシリコン含量を15～20質量%にすることにより、一層優れた耐候密着性を付与できることが分かった。これに対して、比較例1の積層シートでは、初期密着性は良好であったものの、耐候密着性が悪く、光照射によって光触媒層の密着性が低下していた。また、インキ安定性及び印刷性については、アクリル樹脂又はポリエステル-アクリル酸共重合体を結着樹脂として含む光触媒層は良好であったが、スチレン-アクリル酸共重合体を結着樹脂として含む光触媒層では不十分であった。また、耐汚染性に関しては、実施例1～10の積層シートはいずれも優れていたが、比較例1の積層シートでは満足できる耐汚染性を備えるものではなかった。更に、実施例1～10と比較例1の積層シートは、ホルムアルデヒドの消臭効果に関してはいずれも優れており、光触媒機能を有効に発現できていた。

# 【0143】

## 【表1】

|                              |                                 | 実施例 |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 比較例 |
|------------------------------|---------------------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
|                              |                                 | 1   | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 1   |
| 積層構造 <sup>#1</sup>           |                                 | a   | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a   |
| 光触媒層の組成<br>(重量%)             | アパタイト被覆 <sup>アパタイト</sup> 型酸化チタン | 60  | 60 | 43 | 45 | 35 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60  |
|                              | 樹脂                              | 35  | 30 | 42 | 35 | 50 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 40  |
|                              | シリコン                            | 5   | 10 | 15 | 20 | 15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 0   |
| 光触媒層に含まれる樹脂の種類 <sup>#2</sup> |                                 | A   | A  | A  | A  | A  | A  | A  | B  | C  | D  | A   |
| 物性評価結果                       | 初期密着性                           | 1   | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   |
|                              | 耐候密着性                           | 2   | 2  | 1  | 1  | 1  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 4   |
|                              | インキ安定性                          | 2   | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 5  | 5  | 2  | 2   |
|                              | 印刷性                             | ○   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ×  | ×  | ○  | ○   |
|                              | 耐汚染性 <sup>#3</sup>              | 1   | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 3  | 3  | 4   |
| ホルムアルデヒドの消臭効果                |                                 | 1   | 1  | 2  | 2  | 1  | 1  | 2  | 2  | 3  | 3  | 1   |

#1 表1中の積層構造に関する略号は、以下の通りである。

- a：発泡積層構造
- b：非発泡積層構造

#2 表1中の光触媒層に含まれる樹脂に関する略号は、以下の通りである。

- A：アクリル系樹脂
- B：ウレタン系樹脂
- C：スチレン-アクリル酸共重合体
- D：ポリエステル-アクリル酸共重合体

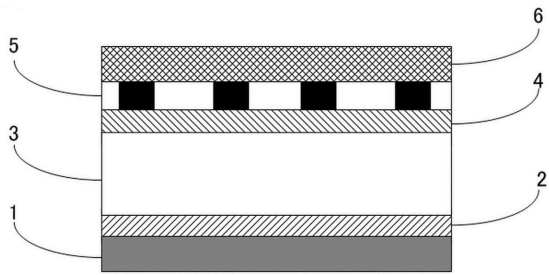
#3 耐汚染性に関する評価では、コーヒー及び醤油の2つの汚染物質を用いて評価したが、各積層シートにおいてこれら2つの汚染物質間で防汚性の相違は認められなかった。即ち、例えば、実施例1の積層シートの場合は、コーヒー及び醤油の双方で、耐汚染性の評価が「1」であった。

## 【符号の説明】

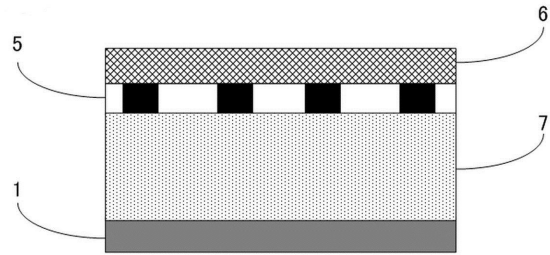
# 【0144】

- 1 基材
- 2 非発泡樹脂層B
- 3 発泡樹脂層
- 4 非発泡樹脂層A
- 5 絵柄模様層
- 6 光触媒層
- 7 非発泡樹脂層
- 8 接着層

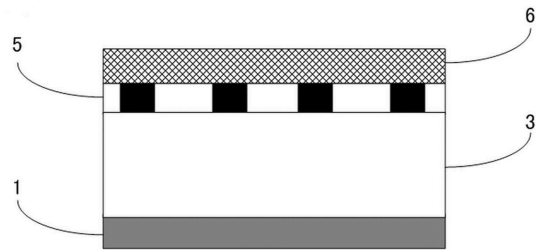
【図 1】



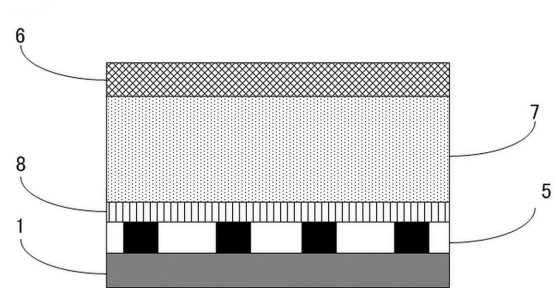
【図 3】



【図 2】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 横地 英一郎

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

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開2010-022997 (JP, A)

特開2006-175685 (JP, A)

国際公開第2005/026276 (WO, A1)

特開2011-208332 (JP, A)

特開2007-319745 (JP, A)

特開2003-334453 (JP, A)

特開2000-001631 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B32B 1/00-43/00

B01D 53/86-53/96