(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 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/158903 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 3/30 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060021

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016)

(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 2015-067909 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鷹野　陽子(TAKANO, Yoko); 〒1628001 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 Tokyo (JP). 栗山　千草(KURIYAMA, Chigusa); 〒1628001 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 Tokyo (JP). 小林　武(KOBAYASHI, Takeshi); 〒1628001 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 Tokyo (JP). 片島　明彦(KATASHIMA, Akihiko); 〒1628001 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 Tokyo (JP). 米崎　達也(YONESAKI, Tatsuya); 〒1628001 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (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.

(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)）

(54) **Title**: DECORATIVE SHEET AND DECORATIVE BOARD

(54) 発明の名称 : 化粧シート及び化粧板

(57) **Abstract**: The objective of the present invention is to provide: a decorative sheet which has excellent texture and excellent scratch resistance, while exhibiting excellent coating adequacy during the production; and a decorative board which is obtained by bonding this decorative sheet to a material to be bonded. The present invention provides a decorative sheet which is obtained by forming at least a projection on a base sheet, said projection containing a resin, and which is characterized in that: (1) the height of the projection is 10 μm or more; and (2) the projection contains 10-30 parts by mass of inorganic particles, which have an average particle diameter of 11-30 μm, per 100 parts by mass of the resin.

(57) 要約:　本発明は、優れた触感を示し、耐擦傷性に優れ、且つ、製造の際の塗工適性に優れる化粧シート、及び、当該化粧シートを被着材に貼着してなる化粧板の提供を課題とする。　本発明は、基材シート上に、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されている化粧シートであって、（１）前記凸部の高さが１０μｍ以上であり、（２）前記凸部は、平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子を、樹脂１００質量部に対して１０～３０質量部含有する、ことを特徴とする化粧シートを提供する。

WO 2016/158903 A1

明　細　書

発明の名称 ： 化粧シート及び化粧板

技術分野

[0001] 本発明は、化粧シート及び化粧板に関する。

背景技術

[0002] 従来、様々な物品の表面には、意匠性を付与するために、化粧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、家具等の表面には、化粧シートが積層されて用いられている。

[0003] 上述のような物品の表面に積層される化粧シートには、立体的な意匠性や、優れた触感を示すことが要求される。

[0004] このような立体的な意匠性や、触感を示す化粧シートとして、基材の少なくとも片面に印刷層があり、さらに透明樹脂層が全面にあり、その上に、前記印刷層に同調した、電離放射線硬化型樹脂を主体とした厚盛り印刷による凸部が設けられている化粧材が提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、表面に前記絵柄模様と同調した電離放射線硬化型樹脂からなる凸部とを有し、凸部の高さ及び間隔が特定の範囲であり、粒径３～１０μｍの粒状粒子を特定量含有する化粧シートが提案されている（例えば、特許文献２参照）。

[0005] しかしながら、これらの化粧材等は、凸部の耐傷性が不十分であり、摩耗によって凸部の艶が変化し、意匠性が低下したり触感が低下したりするという問題がある。

[0006] 一方、表面保護層に耐擦傷性を付与するため、塗膜の厚みに対して粒径を規定した耐摩耗材を添加することで、塗膜の表面から耐摩耗材を突出させることが行われている。

[0007] しかしながら、上述のような表面に触感を付与するために形成される凸部の場合、平滑面を形成するよう均一に塗工される通常の塗膜の条件をそのま

ま適用することで同様の効果を得ることはできず、耐擦傷性が十分でないという問題がある。

[0008] また、化粧シートに耐擦傷性を付与するために凸部に耐摩耗材を添加する場合、耐摩耗材の種類によっては凸部を形成する樹脂組成物（インキ）の塗工適性が低下し、所望の形状やパターンを有する凸部を備える化粧シートを安定して製造することが難しくなるという問題がある。

[0009] 従って、優れた触感を示し、耐擦傷性に優れ、且つ、製造の際の塗工適性に優れる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

[0010] 特許文献1：特開平１０－８６３１３号公報

特許文献2：特開２０１３－１２３８６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、優れた触感を示し、耐擦傷性に優れ、且つ、製造の際の塗工適性に優れる化粧シート、及び、当該化粧シートを被着材に貼着してなる化粧板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

[0012] 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、基材シート上に、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されている化粧シートにおいて、凸部の高さ、凸部の無機粒子の含有量、及び無機粒子の平均粒子径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。

[0013] 即ち、本発明は、下記の化粧シート及び化粧板に関する。

１．基材シート上に、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されている化粧シートであって、

（１）前記凸部の高さが１０μｍ以上であり、

（２）前記凸部は、平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子を、樹脂１００

質量部に対して１０～３０質量部含有する、

ことを特徴とする化粧シート。

２．前記樹脂は、電離放射線硬化型樹脂である、項１に記載の化粧シート。

３．基材シート上に、少なくとも絵柄模様層及び透明性樹脂層がこの順に積層されており、前記透明性樹脂層上に、前記樹脂を含む凸部が形成されている、項１又は２に記載の化粧シート。

４．前記絵柄模様層と、前記樹脂を含む凸部とが同調している、項３に記載の化粧シート。

５．項１～４のいずれかに記載の化粧シートを被着材に貼着してなる化粧板。

発明の効果

[0014] 本発明の化粧シートは、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されており、凸部の高さ、凸部の無機粒子の含有量、及び無機粒子の平均粒子径が特定の範囲であるので、優れた触感を示し、耐擦傷性に優れ、且つ、製造の際の塗工適性に優れている。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の化粧シートの層構成の一例を示す断面模式図である。

[図2]本発明の化粧シートの層構成の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の化粧シート及び化粧板について詳細に説明する。

[0017] １．化粧シート

本発明の化粧シートは、基材シート上に、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されており、（１）前記凸部の高さが１０μｍ以上であり、（２）前記凸部は、平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子を、樹脂１００質量部に対して１０～３０質量部含有することを特徴とする。

[0018] 上記特徴を有する本発明の化粧シートは、凸部の高さが１０μｍ以上であるので、優れた触感を示すことができる。また、上記凸部が特定の平均粒子径の無機粒子を特定の範囲の含有量で含有するので優れた触感を維持しつつ

耐擦傷性に優れており、且つ、製造の際の凸部を形成する工程において、ドクターブレード等の設備の摩耗が抑制されており、安定して製造することができる、いわゆる塗工適性に優れており、生産効率に優れている。

[0019] 以下、化粧シートを構成する各層について説明する。なお、本明細書では、基材シートから見て凸部が形成されている方向を「上」又は「おもて面」と称し、基材シートから見て凸部が形成されている方向とは逆側を「下」又は「裏面」と称する。

[0020] 基材シート

基材シートとしては限定されず、繊維質シート、プラスチック基材、金属基材、木質系基材等を用いることができる。

[0021] 繊維質シートとしては、薄紙、紙間強化紙、含浸紙、チタン紙、コート紙、段ボール紙、リンター紙、クラフト紙、上質紙等の公知の繊維質シートなどが利用できる。

[0022] 具体的には、壁紙用一般紙（パルプ主体のシートを既知の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、リン酸グアジニ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（パルプと合成繊維とを混合して抄紙したもの）などが挙げられる。なお、本発明に使用される繊維質シートには、分類上、不織布に該当しているものも包含される。

[0023] プラスチック基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ塩化ビニル等の各種のプラスチックシート、フィルム等が使用できる。プラスチック基材は、着色してある事が望ましい。金属基材としては、鋼板、アルミニウム、ステンレス等の上に、着色剤のアンダーコートを行ったものを基材として製品化する事ができる。木質系基材としては、合板、パーティクルボード、中密度ファイバーボード等が挙げられる。

[0024] 基材シートの坪量は限定的ではないが、２０～３００ｇ／ｍ^{2}程度が好まし

く、５０～３００ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましく、５０～１３０ｇ／ｍ^{2}程度が更に好ましい。

[0025] 凸部

本発明の化粧シートは、基材シート上に樹脂を含む凸部が少なくとも形成されている。本発明における凸部は、いわゆる厚盛り印刷層として、所望の意匠を表現するように厚盛り印刷によって形成されることが好ましい。なお、本発明において、凸部とは、図１及び２に示すような断面模式図において凸形状で示される形態であり、例えば、化粧シート表面において円錐形や円柱形の突起が形成されている形態だけでなく、導管模様のような、突起が線状に伸びて形成されている形態も含む。

[0026] 凸部の高さは１０μｍ以上である。凸部の高さが１０μｍより低いと優れた触感を示す化粧シートが得られない。凸部の高さの好ましい下限は、１５μｍである。また、凸部の高さの好ましい上限は５０μｍであり、より好ましい上限は４０μｍである。凸部の高さの上限を上記範囲とすることにより、本発明の化粧シートが優れた触感を示し、且つ、より優れた耐擦傷性を示すことができる。なお、本明細書において、凸部の高さは、小坂研究所株式会社製触針式形状粗さ測定器「ＳＥ－３０Ｋ」（型番）を用いて、測定長さ５ｍｍ、カットオフ値０．８の条件で化粧シートの表面形状を測定し、無機粒子が著しく飛び出た部分を除いて、測定部分のチャートから高さを読み取り、平均値を算出することによって測定された値である。

[0027] 凸部を構成する樹脂は、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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 熱硬化型樹脂で凸部を形成する方法は、例えば、熱硬化型樹脂の溶液をロールコート法、グラビアコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン印刷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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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、１～１５Ｍｒａｄ程度が好ましく、１～１０Ｍｒａｄ程度がより好ましく、３～５Ｍｒａｄ程度が更に好ましい。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 電離放射線硬化型樹脂で凸部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、グラビア印刷法、シルクスクリーン印刷法等の塗布法で塗布し、必要により乾燥させた後、電離放射線の照射により硬化させればよい。

[0039] 凸部は、平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子を、上記樹脂１００質量部に対して１０～３０質量部含有する。上記無機粒子の含有量が１０質量部未満であると十分な耐傷性が得られない。また、上記無機粒子の含有量が３０質量部を超えると、塗工適性に劣る。上記無機粒子の含有量は、１５～３０質量部が好ましい。

[0040] 無機粒子としては特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、酸化クロム、酸化鉄、ダイヤモンド、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク等が挙げられる。中でも、化粧シートに耐擦傷性及び触感を付与することができる点で、シリカが好ましい。アルミナのように硬い

無機粒子を添加すると、塗工工程においてドクターブレード等の設備が摩耗してしまい、塗工適性に劣るおそれがある。

[0041] 凸部が含有する上記無機粒子は、平均粒子径が１１～３０μｍである。無機粒子の平均粒子径が１１μｍ未満であると、十分な耐傷性が得られない。また、無機粒子の平均粒子径が３０μｍを超えると、加工適性に劣る。上記無機粒子の平均粒子径は、１１～２０μｍが好ましい。なお、本明細書において、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定される値である。

[0042] 凸部が含有する上記無機粒子の最大粒子径は、３０～５０μｍが好ましく、３５～４５μｍがより好ましい。無機粒子の最大粒子径を上述の範囲とすることにより、本発明の化粧シートがより優れた耐傷性を示す。なお、本明細書において、最大粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定される値である。

[0043] 凸部は、上記平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子を、樹脂１００質量部に対して１０～３０質量部含有する他に、更に、凸部の意匠性を調整することなどを目的として、艶消剤や顔料など平均粒子径が１１μｍ未満の微粒子を含有していてもよい。

[0044] 艶消剤としては特に限定されず、例えば、有機粒子、無機粒子等を用いることができる。有機粒子としては、ウレタンビーズ、アクリルビーズ、ナイロンビーズ等を用いることができる。また、無機粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化クロム、酸化鉄、ダイヤモンド、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク等を用いることができる。中でも、より艶消し効果に優れる点で無機粒子を用いることが好ましく、シリカを用いることがより好ましく、表面処理シリカを用いることが更に好ましい。

[0045] 上記艶消剤の平均粒子径は１～１０μｍが好ましい。艶消剤の平均粒子径が上記範囲であることにより、本発明の化粧シートの凸部が低艶性を示し、優れた意匠性を示すことができる。

[0046] 凸部は、上記艶消剤を、上記樹脂１００質量部に対して１～３０質量部含有することが好ましく、５～２０質量部含有することがより好ましい。艶消

剤の含有量を上記範囲とすることで、本発明の化粧シートの凸部が低艶性を示し、優れた意匠性を示すことができる。但し、上記平均粒子径が１１μｍ未満の微粒子の含有量と、上記平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子の含有量との合計が、上記樹脂１００質量部に対して４０質量部以下、好ましくは１５～４０質量部となるよう適宜設定することが、凸部を形成する樹脂組成物の塗工適性を良好とする観点から好ましい。

[0047] 上記顔料としては、後述の絵柄模様層と同様のものが使用できる。

[0048] 凸部を形成する樹脂組成物には、発泡剤を添加してもよい。発泡剤としては、アゾジカーボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、Ｎ，Ｎ′－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の熱分解型、又は塩化ビニリデン、アクリルニトリルまたはこれらの共重合体でできている樹脂球殻中にヘキサン、イソブタン等の熱膨張性気体を封入したカプセル発泡剤（マイクロカプセル型）を用いることができる。その添加量は通常樹脂１００質量部に対し、１～２０質量部である。発泡温度は１００～１８０℃の範囲で発泡するものを選択する。その他、特開昭５７－１９３３２５号公報第２頁右欄に記載されている発泡剤を添加してもよい。

[0049] 凸部を形成する樹脂組成物には、必要に応じて、溶剤、染料、顔料等の着色剤、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。

[0050] （化粧シートの層構成）

本発明の化粧シートは、基材シート上に、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されていれば、その具体的構成（層構成）については限定されない。例えば、基材シート上に、少なくとも絵柄模様層及び透明性樹脂層が積層されており、透明性樹脂層上に、樹脂を含む凸部が形成されている化粧シートが挙げられる。図１に本発明の化粧シートの層構成の上記一例を示す。図１において、本発明の化粧シート１は、基材シート２上に、絵柄模様層３、透明性樹脂層４がこの順に積層されており透明性樹脂層４上に樹脂を含む凸部５が

形成されている。また、本発明の化粧シートは、図２のように、基材シート２と絵柄模様層３との間に、更に着色隠蔽層６が形成されていてもよい。

[0051] 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。

[0052] 絵柄模様層

本発明の化粧シートは、基材シート又は後述する着色隠蔽層の上には、必要に応じて絵柄模様層を形成してもよい。なお、本発明の化粧シートにおいては、絵柄模様層と、上記凸部とが同調している構成とすることにより、より意匠性に優れた化粧シートとなる。具体的には、図１及び図２に示されるように、絵柄模様層の絵柄が形成された部分に凸部が同調した構成であってもよいし、逆に絵柄模様層の絵柄が形成されていない部分に凸部が同調した構成であってもよい。

[0053] 絵柄模様層は、化粧シートに意匠性を付与する。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、皮絞模様、幾何学図形、文字、記号、抽象模様、草花模様等が挙げられ、目的に応じて選択できる。

[0054] 絵柄模様層は、例えば、絵柄模様を印刷することで形成できる。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、溶剤を含む印刷インキが使用できる。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。

[0055] 着色剤としては特に限定されず、公知の無機顔料又は有機顔料を用いることができる。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。また、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、インダントロン、ハロゲン化フタロシアニン）等が挙げられる。顔料の含有量は、樹脂成分１００質量部に対して１０～１００質量部程度が好ましく、１５～５０質量部程度がより好ましい。

[0056] 結着材樹脂は、基材シートの種類に応じて設定できる。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、ポリビニルブチラール樹脂、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。

[0057] 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；水などが挙げられる。これらの溶剤（又は分散媒）は、単独又は混合物の状態で使用できる。

[0058] 絵柄模様層の厚みは、絵柄模様の種類より異なるが、一般には０．１～２０μｍ程度とすることが好ましい。

[0059] 透明性樹脂層

本発明の化粧シートは、絵柄模様層上に艶調整等を目的として、透明性樹脂層を形成してもよい。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、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、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、メラミン－尿素共縮合体、珪素樹脂、ポリシロキサン、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。また、上述の電離放射線硬化型樹脂を用いてもよい。これら樹脂は単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0060] 透明性樹脂層には、艶調整の為に、シリカ、アルミナ、カオリン等の微粒子、ウレタンビーズ、アクリルビーズ等のビーズを添加してもよい。

[0061] 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。

[0062] 透明性樹脂層の厚みは、通常は５～５０μｍ程度であるが、化粧シートの用途等に応じて上記範囲を超えてもよい。

[0063] 着色隠蔽層

基材シート上には、必要に応じて着色隠蔽層を形成してもよい。着色隠蔽層は、基材シート上に全面ベタ印刷層として形成される。着色隠蔽層は、例えば、顔料及び結着材樹脂を含む層とすることができる。この着色隠蔽層は、例えば、着色材、結着材樹脂、溶剤を含む印刷インキを使用し、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既知の印刷法により形成できる。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。

[0064] 着色材、結着剤樹脂及び溶剤は、上述の絵柄模様層に用いられるものを用いることができる。

[0065] 着色隠蔽層の厚みは、１～４μｍ程度が好ましい。

[0066] プライマー層

基材シート、着色隠蔽性、絵柄模様層又は透明性樹脂層の上には、凸部との密着性を向上させること等を目的として、必要に応じてプライマー層を形成してもよい。

[0067] プライマー層に含有される樹脂としては、例えば、アクリル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン等を使用することができるが、特にアクリル、塩素化ポリプロピレン等が望ましい。

[0068] アクリルとしては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル－（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなるアクリル樹脂が挙げられる。

[0069] ポリウレタンとはポリオール（多価アルコール）を主剤とし、イソシアネートを架橋剤（硬化剤）とする組成物である。

[0070] ポリオールとしては、分子中に２個以上の水酸基を有するもので、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、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が用いられる。

[0071] また、イソシアネートとしては、分子中に２個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネートが用いられる。例えば、２－４トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、４－４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、或いはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素

添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族（又は脂環族）イソシアネートが用いられる。

[0072] プライマー層の厚さは限定的ではないが、０．１～１０μｍ程度が好ましく、０．１～５μｍ程度がより好ましい。

[0073] 裏面プライマー層

基材シートの裏面（凸部が形成される面とは反対側の面）には、必要に応じて、裏面プライマー層を設けてもよい。裏面プライマー層は、本発明の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。

[0074] 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。

[0075] 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／ｍ^{2}程度、好ましくは０．１～５０ｇ／ｍ^{2}程度である。また、裏面プライマー層の厚みは特に限定されないが、通常０．０１～１０μｍ程度、好ましくは０．１～１μｍ程度である。

[0076] ２．化粧板

上記化粧シートを被着材上に貼着することにより、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、プラスチックス、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、欅、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。

[0077] 化粧シートを被着材上に貼着する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て用いる。

[0078] 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。

[0079] ３．化粧シートの製造方法

化粧シートの製造方法としては、例えば、基材シートの上に少なくとも樹脂を含む凸部を形成する製造方法が挙げられる。

[0080] 熱硬化型樹脂で凸部を形成する方法は、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。また、電離放射線硬化型樹脂で凸部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し、電離放射線を照射する方法が挙げられる。

[0081] 本発明の化粧シートが着色隠蔽層、絵柄模様層、プライマー層及び透明性樹脂層を有する場合には、これらの層を形成するための樹脂組成物を、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既知の印刷法により塗布して形成した後、最表面層上に凸部を形成すればよい。

実施例

[0082] 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。

[0083] 実施例１

基材シートとして、米秤量３０ｇ／ｍ^{2}の建材用一般紙を用意し、その片面にアクリル樹脂と硝化綿をバインダーとし、チタン白、弁柄、黄鉛を着色剤とするインキを用いて、塗工量５ｇ／ｍ^{2}の（全面ベタ）層をグラビア印刷にて施して着色隠蔽層とした。その上に硝化綿をバインダーとし、弁柄を主成分とする着色剤を含有するインキを用いて、木目模様の絵柄模様層をグラビア印刷にて形成した。

[0084] 次いで、アクリルポリオール樹脂をバインダーとし、シリカ粒子をバインダー１００質量部に対して１０質量部、ウレタンビーズをバインダー１００質量部に対して５質量部配合した塗料組成物を調製し、塗工量５ｇ／ｍ^{2}で全面にグラビア印刷して透明性樹脂層をを形成した。

[0085] 次いで、樹脂成分として、６官能ウレタンアクリレートからなる電離放射線硬化型樹脂１００質量部に対して、アクリルポリマーを５質量部、無機粒子としてシリカ（平均粒子径１２μｍ、最大粒子径４０μｍ）を１０質量部、艶消剤（表面処理シリカ、平均粒子径７μｍ）を７質量部含む凸部形成用組成物をグラビアダイレクトコータ法により塗工した。 この際用いた版は、幅１ｍｍ、版深が６０μｍであった。

[0086] 塗工後、加速電圧１２５ｋＶ、照射線量３０ｋＧｙの電子線を照射して、凸部形成用組成物を硬化させて、高さが１３．５μｍの凸部を形成した。

[0087] 最後に、７０℃で２４時間の養生を行い、化粧シートを得た。

[0088] 実施例２～４、比較例１～６

凸部に含まれる無機粒子の種類及び配合量を表１のように変更した以外は実施例１と同様にして、化粧シートを調製した。

[0089] 上記実施例及び比較例で調製された化粧シートの表面に形成された凸部の高さを、以下の方法により測定した。具体的には、小坂研究所株式会社製触

針式形状粗さ測定器「ＳＥ－３０Ｋ」（型番）を用いて、測定長さ５ｍｍ、カットオフ値０．８の条件で化粧シートの表面形状を測定した。無機粒子が著しく飛び出た部分を除いて、測定部分のチャートから高さを読み取り、平均値を算出することによって凸部の高さを測定した。

[0090] 上記実施例及び比較例について、下記評価を行った。

[0091] 触感

化粧シートの表面を、２０代～４０代の成人男女１５人が手で触って触感を判定し、下記評価基準に従って評価した。なお、下記評価基準において、４以上であれば優れた触感を示すと判断できる。

５：成人男女１０人以上が、触感が良好と感じた

４：成人男女８～９人が、触感が良好と感じた

３：成人男女６～７人が、触感が良好と感じた

２：成人男女４～５人が、触感が良好と感じた

１：成人男女のうち触感が良好と感じたのが３人以下であった

[0092] 耐擦傷性

実施例及び比較例で調製した化粧シートをＭＤＦに貼付して化粧板を調製した。当該化粧板を、マーチンデール摩耗試験機（「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、化粧板の上にスコッチ・ブライト工業用パッド７４４６（スリーエムジャパン（株）製）を重ねて荷重６Ｎを掛けて、摩擦回数１００回の条件でリサージュ図形運動による摩擦試験を行った。試験後の外観を目視により観察し、下記評価基準に従って評価した。なお、下記評価基準において、３以上であれば耐擦傷性に優れると判断される。

５：傷付きなし

４：軽微な艶変化あり

３：軽微な傷付きはあるが、実使用上問題なし

２：傷付きあり

１：著しい傷付きあり

[0093] 塗工適性（転移安定性）

凸部形成用樹脂組成物を塗工した際の、表面の転移の状態を目視にて観察し、下記評価基準に従って塗工適性を評価した。

A：塗工面に凸部が安定して転移されている

B：塗工面の凸部の抜けが有るか、又は凸部の形状が不安定である

結果を表１に示す。

[0094] [表1]

（質量部）		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	比較例6
凸部含有粒子	シリカ（平均粒子径13μm）（最大粒子径40μm）	10	15	20	30	—	—	—	5	40	—
	シリカ（平均粒子径7.1μm）（最大粒子径22μm）	7	7	7	7	—	—	—	—	—	10
	アクリルビーズ（平均粒子径20μm）（最大粒子径40μm）	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—
	アクリルビーズ（平均粒子径26μm）（最大粒子径50μm）	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—
凸部高さ（μm）		13.5	15.0	14.5	12.0	10.0	11.0	7.0	9.0	15.0	8.0
触感		4	5	5	5	3	3	1	3	5	3
耐擦傷性		4	5	5	5	1	1	1	2	5	2
塗工適性		A	A	A	A	A	A	A	A	B	A

符号の説明

[0095] １．化粧シート

２．基材シート

３．絵柄模様層

４．透明性樹脂層

５．樹脂を含む凸部

６．着色隠蔽層

請求の範囲

[請求項1] 基材シート上に、樹脂を含む凸部が少なくとも形成されている化粧シートであって、

（１）前記凸部の高さが１０μｍ以上であり、

（２）前記凸部は、平均粒子径が１１～３０μｍの無機粒子を、樹脂１００質量部に対して１０～３０質量部含有する、

ことを特徴とする化粧シート。

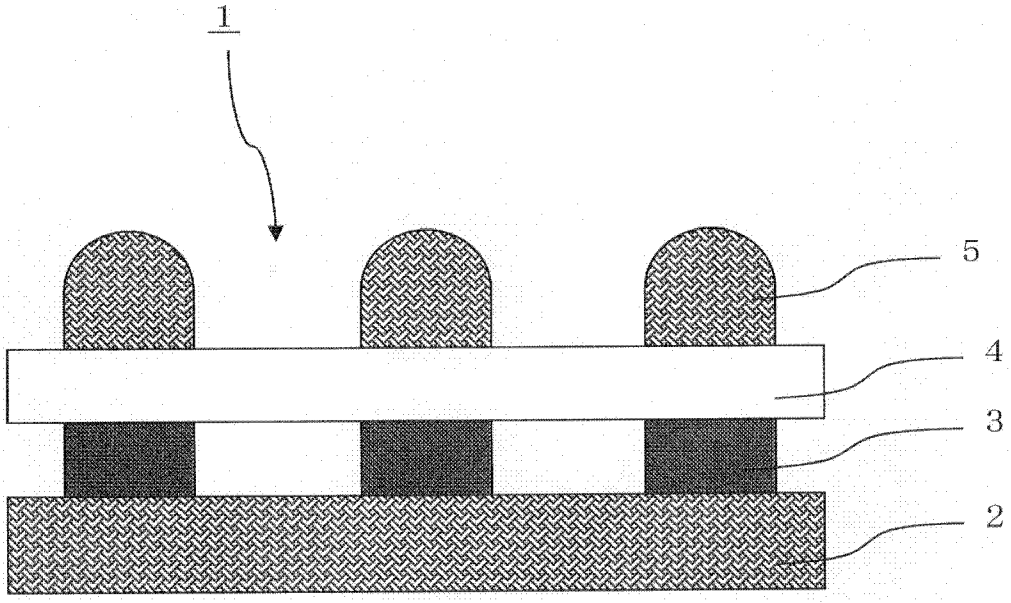
[請求項2] 前記樹脂は、電離放射線硬化型樹脂である、請求項１に記載の化粧シート。

[請求項3] 基材シート上に、少なくとも絵柄模様層及び透明性樹脂層がこの順に積層されており、前記透明性樹脂層上に、前記樹脂を含む凸部が形成されている、請求項１又は２に記載の化粧シート。

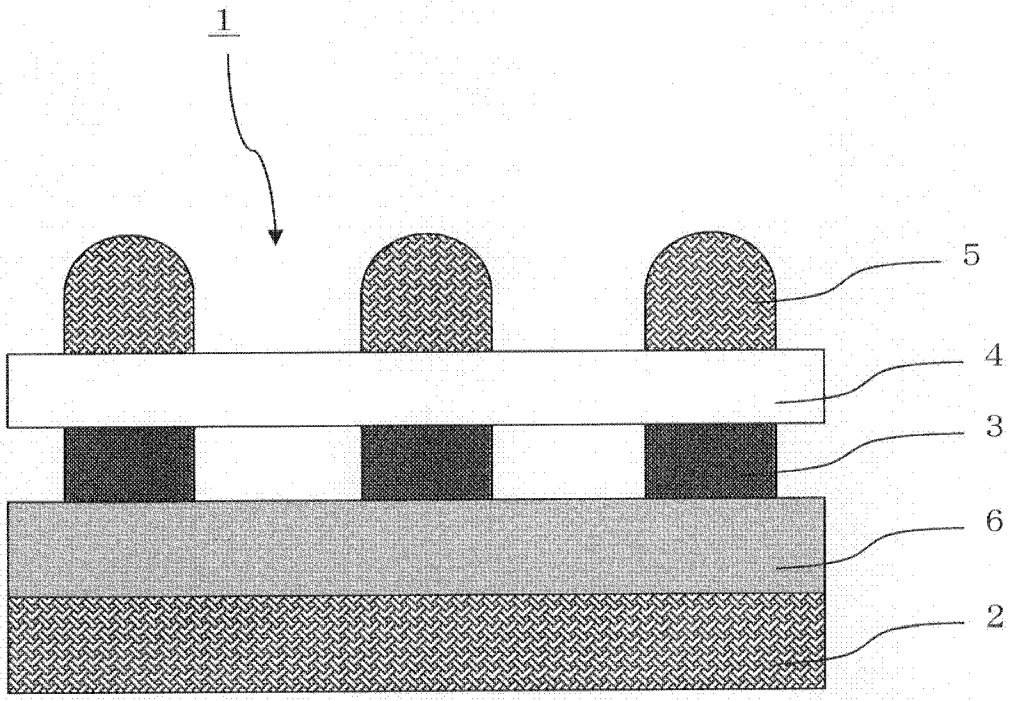
[請求項4] 前記絵柄模様層と、前記樹脂を含む凸部とが同調している、請求項３に記載の化粧シート。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の化粧シートを被着材に貼着してなる化粧板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/060021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B3/30(2006.01)i, *B32B27/00*(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)
B32B1/00-43/00, C09D11/00-11/54

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.
Y	JP 10-086313 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 April 1998 (07.04.1998), entire text; claims; paragraphs [0006], [0023] to [0025], [0028], [0032], [0051]; drawings (Family: none)	1-5
Y	JP 1-174574 A (Pentel Co., Ltd.), 11 July 1989 (11.07.1989), entire text; claims; industrial field of application; page 2, lower left column, line 10 to lower right column, line 1; example 2; page 3, upper right column; page 4, upper left column, line 10 to upper right column, line 15 (Family: none)	1-5

☐ 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
26 April 2016 (26.04.16)	17 May 2016 (17.05.16)

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６００２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B3/30(2006.01)i, B32B27/00(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.　B32B1/00-43/00, C09D11/00-11/54

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
Y	JP 10-086313 A (大日本印刷株式会社) 1998.04.07, 全文、例えば、特許請求の範囲、【0006】、【0023】-【0025】、【0028】、【0032】、【0051】、図面 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 1-174574 A (ぺんてる株式会社) 1989.07.11, 全文、例えば、特許請求の範囲、産業上の利用分野、２頁左下欄１０行－右下欄１行、実施例２、３頁右上欄、４頁左上欄１０行－右上欄１５行 (ファミリーなし)	1-5

☐　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
２６．０４．２０１６	１７．０５．２０１６

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　３５３５
清水　晋治
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４