

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



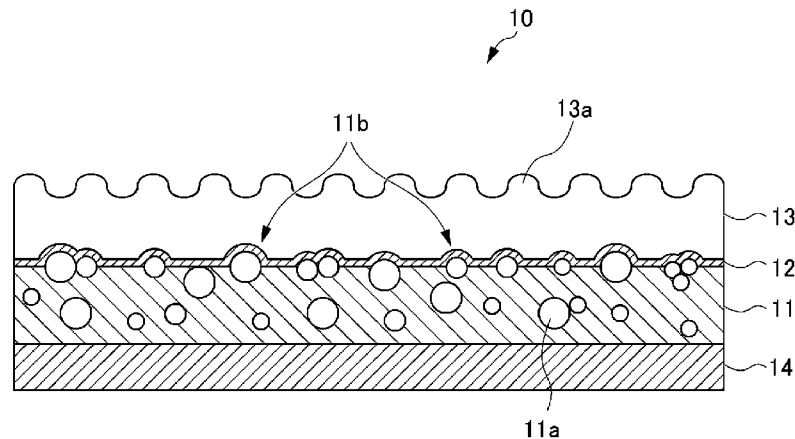
(10) 国際公開番号

WO 2021/199799 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/006876
- (22) 国際出願日: 2021年2月24日(24.02.2021)
- (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 2020-065219 2020年3月31日(31.03.2020) 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: 杉田 夏生(SUGITA Natsuo); 〒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). 藤井 紘己(FUJII Koki); 〒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). 中井 康介(NAKAI Kosuke); 〒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). 齋藤 昂秀(SAITO Takaho); 〒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).

(54) **Title:** DECORATIVE SHEET FOR VACUUM FORMING, METHOD FOR PRODUCING DECORATIVE MATERIAL, AND DECORATIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 真空成形用化粧シート、化粧材の製造方法、化粧材



(57) **Abstract:** Provided is a decorative sheet for vacuum forming, which is difficult to peel off during vacuum forming between a first vinyl chloride resin layer and a second vinyl chloride resin layer and can give a design of various colors. This decorative sheet for vacuum forming is provided with: a first vinyl chloride resin layer containing a vinyl chloride resin and a colorant; and a second vinyl chloride resin layer which is laminated on the first vinyl chloride resin layer, contains a vinyl chloride resin, and is transparent, wherein the content of titanium oxide particles of the colorant is less



WO 2021/199799 A1

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

than 1 part by mass, the first vinyl chloride resin layer contains inorganic particles, and at least some of the inorganic particles are calcium carbonate particles.

(57) 要約: 真空成形時に第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との間で剥離しにくく、多様な色彩の意匠を付与できる、真空成形用化粧シートを提供する。真空成形用化粧シートは、塩化ビニル系樹脂および着色剤を含む第1塩化ビニル系樹脂層と、前記第1塩化ビニル系樹脂層に積層され、塩化ビニル系樹脂を含み、透明である、第2塩化ビニル系樹脂層と、を備え、前記着色剤の酸化チタン粒子の含有量が、1質量部未満であり、前記第1塩化ビニル系樹脂層が無機粒子を含み、前記無機粒子の少なくとも一部が炭酸カルシウム粒子である。

明 細 書

発明の名称：真空成形用化粧シート、化粧材の製造方法、化粧材
技術分野

[0001] 本開示は、真空成形用化粧シート等に関する。

背景技術

[0002] 化粧材は、住宅用の造作材や建具等の建築資材として用いられる。化粧シートは、化粧材の表面に意匠を付与するためのシートである（例えば、特許文献1）。

[0003] 立体形状の化粧材に化粧シートを用いて意匠性を付与するための方法の一つとして、真空成形法が知られている。真空成形法による化粧材の製造方法は、例えば、加熱で軟化させた化粧シートを立体形状に成形された基板に減圧操作により真空吸着させることによって、化粧シートを基板の立体形状に沿って成形しかつ貼付する方法である。基板としては、例えば、木材合板、木質繊維板、パーティクルボードなどの木質ボード、プラスチックボード、あるいは金属ボードが用いられる。真空成形法用化粧シートは、基板に真空成形法で化粧するための化粧シートである。化粧材は、化粧シートで化粧され、住宅や建具の材料となるものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-96061号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 化粧シートでは、例えば、色付けられた層を設けることや下地となる層に絵柄となる層を積層することによって、良好な意匠を表現できる。化粧シートの色付けられた層や下地となる層の着色剤としては、酸化チタン粒子を用いることが考えられる。酸化チタン粒子は、チタン白と呼ばれる白色顔料の主成分であり、隠蔽性、無毒性、価格等の観点で優れているため、白色系に

着色する材料や絵柄の下地を形成する材料として好適である。

[0006] しかし、近年、人々の好みの多様化によって、多様な色彩の意匠が化粧材に求められている。酸化チタン粒子を色付けの層や下地の層の着色剤の主成分として用いた場合は、酸化チタン粒子の白色度が高いので、例えば濃い色の意匠を実現することが困難である。そこで、濃い色などの多様な色彩の意匠を実現するために、酸化チタン粒子を使用せずに、酸化チタン粒子以外の着色剤を使用することが考えられる。また、酸化チタン粒子の使用量を減らして、酸化チタン粒子以外の着色剤と酸化チタン粒子を組み合わせる使用することが要求される。

[0007] 化粧材の耐久性を向上させるために、化粧シートでは、色付けの層や、絵柄となる層や下地となる層が擦りや刺突から保護されることが要求される。さらに、真空成形時に基材の立体形状に沿って貼り付けるために、真空成形用化粧シートでは、真空成形時に面方向に伸長させることが要求される。

[0008] そこで、本発明者らは、真空成形用化粧シートで、第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との積層体を用いること、第1塩化ビニル系樹脂層が塩化ビニル系樹脂および着色剤を含むこと、第1塩化ビニル系樹脂層が酸化チタン粒子を含有しないか、または、第1塩化ビニル系樹脂層の酸化チタン粒子の含有量が1質量部未満に抑えること、第2塩化ビニル系樹脂層が、第1塩化ビニル系樹脂層と同様に塩化ビニル系樹脂を含むことで、上記の要求を満たすことを着想した。

[0009] しかし、上記の着想だけでは、真空成形時に第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層の層間で剥離してしまう現象が発生する可能性がある課題があることがわかった。この課題は、第1塩化ビニル系樹脂層として、酸化チタン粒子のみで着色された塩化ビニル系樹脂層や酸化チタン粒子を主成分として着色された塩化ビニル系樹脂層を用いた場合は、生じていなかった。この課題は、第1塩化ビニル系樹脂層として、酸化チタン粒子を使用せずに酸化チタン粒子以外の着色剤を使用した塩化ビニル系樹脂層や酸化チタン粒子以外の着色剤と酸化チタン粒子を組み合わせる使用した場合に、特有

の課題である。また、真空成形法で使用せずに、通常の化粧シートとして使用する限りは、特段の問題はなかった。この課題は、真空成形用化粧シートに特有の課題である。

[0010] 本開示の課題は、真空成形時に第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との間で剥離しにくく、多様な色彩の意匠を付与できる、真空成形用化粧シートを提供することである。また、真空成形法で多様な色彩の意匠が付与された化粧材またはその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本開示の真空成形用化粧シートの一つは、塩化ビニル系樹脂および着色剤を含む第1塩化ビニル系樹脂層と、前記第1塩化ビニル系樹脂層に積層され、塩化ビニル系樹脂を含む、第2塩化ビニル系樹脂層と、備え、前記第1塩化ビニル系樹脂層が酸化チタン粒子を含有しないか、または、前記第1塩化ビニル系樹脂層の酸化チタン粒子の含有量が1質量部未満であり、前記第1塩化ビニル系樹脂層が無機粒子を含み、前記無機粒子の少なくとも一部が炭酸カルシウム粒子である。

[0012] 本開示の化粧材の製造方法の一つは、立体形状に成形された基材、および本開示の前記真空成形用化粧シートを準備する工程と、前記化粧シートを加熱することによって、軟化させる工程と、軟化させた前記化粧シートを前記基材の立体形状に減圧操作により真空吸着させる工程と、を備える、化粧材の製造方法である。

[0013] 本開示の化粧材の一つは、立体形状に成形された基材と、前記基材の立体形状に沿って接合された、本開示の前記真空成形用化粧シートと、を備え、前記真空成形用化粧シートの前記第2塩化ビニル系樹脂層、前記真空成形用化粧シートの前記第1塩化ビニル系樹脂層、および基材が、この順番で積層されている、化粧材である。

発明の効果

[0014] 本開示で、真空成形用化粧シートの一つは、前記第1塩化ビニル系樹脂層が無機粒子を含み、前記無機粒子の少なくとも一部が炭酸カルシウム粒子で

あるので、第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル樹脂層との接合強度が高められている。そのため、シートを伸長させる真空成形時であっても、第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との間で剥離しにくく、多様な色彩の意匠を付与できる、真空成形用化粧シートを提供することができる。また、真空成形法で多様な色彩の意匠が付与された化粧材またはその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本開示による真空成形用化粧シートの実施形態を示す図である。
- [図2]本実施形態の真空成形用化粧シート10の実施例と、比較例とを比較する図である。
- [図3]実施例2について、剥離後の第2塩化ビニル系樹脂層13の剥離面を撮影した図である。
- [図4]比較例1について、剥離後の第2塩化ビニル系樹脂層13の剥離面を撮影した図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本開示を実施するための形態について図面等を参照して説明する。
- [0017] 第1の実施形態は、塩化ビニル系樹脂および着色剤を含む第1塩化ビニル系樹脂層(11)と、前記第1塩化ビニル系樹脂層(11)に積層され、塩化ビニル系樹脂を含む、第2塩化ビニル系樹脂層(13)と、を備えた真空成形用化粧シート(10)であって、前記真空成形用化粧シート(10)は、前記第1塩化ビニル系樹脂層(11)が酸化チタン粒子を含有しないか、または、前記第1塩化ビニル系樹脂層(11)の酸化チタン粒子の含有量が1質量部未満であり、前記第1塩化ビニル系樹脂層(11)が無機粒子(11a)を含み、前記無機粒子(11a)の少なくとも一部が炭酸カルシウム粒子である。
- [0018] 第2の実施形態は、第1の実施形態の真空成形用化粧シート(10)において、前記第1塩化ビニル系樹脂層(11)の前記第2塩化ビニル系樹脂層(13)側の面は、前記無機粒子(11a)を含有することに起因する突起

部（11b）を有しており、前記突起部（11b）の少なくとも一部が前記第2塩化ビニル系樹脂層（13）に貫入している、真空成形用化粧シート（10）である。

[0019] 第3の実施形態は、第1の実施形態又は第2の実施形態の真空成形用化粧シート（10）において、前記第1塩化ビニル系樹脂層（11）と前記第2塩化ビニル系樹脂層（13）との間に、絵柄層（12）が配置されている、真空成形用化粧シート（10）である。

[0020] 第4の実施形態は、第1の実施形態から第3の実施形態までのいずれかの真空成形用化粧シート（10）において、前記第1塩化ビニル系樹脂層（11）は、前記無機粒子（11a）を樹脂成分に対して8質量部以上含有する、真空成形用化粧シート（10）である。

[0021] 第5の実施形態は、第4の実施形態の真空成形用化粧シート（10）において、前記第1塩化ビニル系樹脂層（11）は、前記炭酸カルシウム粒子を樹脂成分に対して3質量部以上含有する、真空成形用化粧シート（10）である。

[0022] 第6の実施形態は、第4の実施形態又は第5の実施形態の真空成形用化粧シート（10）において、前記第1塩化ビニル系樹脂層（11）は、前記無機粒子（11a）を樹脂成分に対して16質量部以下含有する、真空成形用化粧シート（10）である。

[0023] 第7の実施形態は、第6の実施形態の真空成形用化粧シート（10）において、前記第1塩化ビニル系樹脂層（11）は、前記炭酸カルシウム粒子を樹脂成分に対して11質量部以下含有する、真空成形用化粧シート（10）である。

[0024] 第8の実施形態は、立体形状に成形された基材、および第1の実施形態から第7の実施形態までのいずれかの前記真空成形用化粧シート（10）を準備する工程と、前記化粧シートを加熱することによって、軟化させる工程と、軟化させた前記化粧シートを前記基材の立体形状に減圧操作により真空吸着させる工程と、を備える、化粧材の製造方法である。

[0025] 第9の実施形態は、立体形状に成形された基材と、前記基材の立体形状に沿って貼付された、第1の実施形態から第7の実施形態までのいずれかの前記真空成形用化粧シート(10)と、を備え、前記真空成形用化粧シート(10)の前記第2塩化ビニル系樹脂層(13)、前記真空成形用化粧シートの前記第1塩化ビニル系樹脂層(11)、および基材が、この順番で積層されている、化粧材である。

[0026] 図1は、本発明による真空成形用化粧シートの実施形態を示す図である。なお、図1を含め、以下に示す各図は、模式的に示した図であり、各部の大きさ、形状は、理解を容易にするために、適宜誇張したり、省略したりして示している。また、以下の説明では、具体的な数値、形状、材料等を示して説明を行うが、これらは、適宜変更することができる。

[0027] 図1の真空成形用化粧シート10は、第1塩化ビニル系樹脂層11を有しており、第1塩化ビニル系樹脂層11の一方の面側に、絵柄層12と、第2塩化ビニル系樹脂層13が積層されており、第1塩化ビニル系樹脂層11のもう一方の面側にプライマー層14が積層されている。なお、絵柄層12およびプライマー層14は、後述の通り、必要に応じて設ければよい層である。真空成形用化粧シート10は、真空成形法を用いた化粧材の製造方法の使用に好適である。真空成形用化粧シート10を用いて真空成形法で化粧材を製造する方法として、公知の技術を用いることができる。化粧材の基材側に第1塩化ビニル系樹脂層11が配置され、化粧材の表面側に第2塩化ビニル系樹脂層13が配置される。

[0028] 第1塩化ビニル系樹脂層11は、塩化ビニル系樹脂、着色剤及び無機粒子11aを含んでおり、無機粒子11aの少なくとも一部が炭酸カルシウム粒子である。炭酸カルシウム粒子は、第1塩化ビニル系樹脂層の色への影響が比較的小さいため、化粧シートの色への影響を抑制しつつ所望の量の粒子を添加するのに好適である。炭酸カルシウム粒子は、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ のものをを用いることができる。無機粒子11aは、樹脂成分に対して2質量部以上含有させることができ、また、18質量部以下含有させるこ

とができる。無機粒子 1 1 a は、樹脂成分に対して 8 質量部から 1 6 質量部までの範囲で含有させてもよい。無機粒子 1 1 a の全てを炭酸カルシウム粒子とすることもできるし、無機粒子 1 1 a の一部を炭酸カルシウム粒子とすることもできる。着色剤や添加剤として無機粒子を含む場合には、炭酸カルシウム粒子を減らすことができ、炭酸カルシウム粒子は、樹脂成分に対して 2 質量部以上含有させることができ、また、1 8 質量部以下含有させることができる。炭酸カルシウム粒子は、樹脂成分に対して 3 質量部から 1 1 部質量部までの範囲で含有させてもよい。

[0029] 第 1 塩化ビニル系樹脂層 1 1 は、酸化チタン粒子を含有しないか、または、酸化チタン粒子の含有量が 1 質量部未満である。それによって、酸化チタン粒子の隠蔽性が高い白色が化粧シートの色彩に影響することを抑制できる。着色剤としては、公知の有機系顔料や無機系顔料を用いることができる。なお、着色剤として無機系顔料の粒子を用いた場合には、着色剤と無機粒子の両方を兼ねることができる。第 1 塩化ビニル系樹脂層には、必要に応じてさらに、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を含有させることができる。

[0030] 塩化ビニル系樹脂としては、例えば、下記の樹脂を挙げることができる。

- (1) 塩化ビニル単量体の単独重合体。狭義に、塩化ビニル樹脂（ポリ塩化ビニル）と呼ばれることがある。平均重合度は例えば 9 0 0 ~ 2 5 0 0 程度である。
- (2) 塩素化ポリ塩化ビニル。
- (3) 塩化ビニル単量体に塩化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体を 5 0 m o l % 以下の共重合比で共重合させた塩化ビニル共重合体。ここで他の単量体としては、例えば、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、アクリロニトリル、スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。
- (4) 前記 (1) のポリ塩化ビニル、前記 (2) の塩素化ポリ塩化ビニル、前記 (3) の塩化ビニル共重合体のいずれか 2 種または 3 種の混合物。

(5) 前記(1)のポリ塩化ビニル、前記(2)の塩素化ポリ塩化ビニル、前記(3)の塩化ビニル共重合体のいずれか1種または2種以上、あるいは(4)の混合物に、さらに、他の樹脂を50質量%以下混合した混合物。ここで他の樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

[0031] 塩化ビニル系樹脂には、必要に応じて、各種添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、光安定剤(ラジカル捕捉剤等)、紫外線吸収剤(UVA)、界面活性剤、着色剤、充填剤、帯電防止剤等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート(DOP)、ジイソノニルフタレート(DINP)等のフタル酸エステル系可塑剤、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤、トリー-2-エチルヘキシルトリメリテート(TOTM)、トリー-n-オクチルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤等が挙げられる。可塑剤は、塩化ビニル系樹脂100質量部に対して5~35質量部程度含有させることができる。

[0032] 第1塩化ビニル系樹脂層は、着色剤を含有しており、例えば、灰色、茶色、赤色、青色、緑色などの所望の色に着色されている。着色剤としては、公知の各種顔料、染料等から選択すればよい。例えば、鉄黒、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルー等の無機顔料や、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー、ニッケル-アゾ錯体、アゾメチンアゾ系黒色顔料、ペリレン系黒色顔料等の有機顔料又は有機染料等が使用できる。チタン白(酸化チタン粒子)を使用することができるが、チタン白の含有量は一定の量(第1塩化ビニル系樹脂層の樹脂成分を100質量部とした場合に約1質量部)よりも少なくする。

[0033] 後述する実施例および比較例で、第1塩化ビニル系樹脂層11は、厚さ150 μ mの塩化ビニル系樹脂製の着色フィルムを用いた。フィルムには、平

均重合度1500の塩化ビニル単独重合体、可塑剤、着色剤、及び無機粒子を含有させた。可塑剤は、ジオクチルフタレートを塩化ビニル単独重合体100質量部に対して20質量部を用いた。フィルムは、着色剤により灰色に着色した。なお、無機粒子および炭酸カルシウム粒子の含有量は図2に示した。また、実施例1～4および比較例1の第1塩化ビニル系樹脂層は、酸化チタンを含有させなかった。比較例2の第1塩化ビニル系樹脂層は、酸化チタンを1質量部以上含有させて、白色に着色した。

[0034] 第1塩化ビニル系樹脂層11は、炭酸カルシウム粒子を含む無機粒子11aを含有させたことにより、表面に突起部11bが多数形成されている。なお、図1では、突起部11bは、第2塩化ビニル系樹脂層13側にのみ突出している形態として図示したが、突起部11bは、第1塩化ビニル系樹脂層11の両側に突出して形成されていてもよい。

[0035] 第1塩化ビニル系樹脂層11の表面に突出した突起部は、接合前に、 1×10^6 個/mm²以上 1.3×10^6 個/mm²以下にできる。第1塩化ビニル系樹脂層11と第2塩化ビニル系樹脂層13との間の接合力を高めることができる。また、第1塩化ビニル系樹脂層11の表面に突出した突起部は、接合後に剥離して観察したとき、 4×10^6 個/mm²以上にできる。層間密着性が良好な化粧シートが得られる。

[0036] 絵柄層12は、第1塩化ビニル系樹脂層11の一方の面側に形成された絵柄模様の層である。絵柄層12は、絵柄模様が必要なときに形成すればよく、例えば色彩だけでよいときは形成しなくてもよい。絵柄層12は、例えば、第1塩化ビニル系樹脂層11に直接印刷を行うことにより形成することができる。なお、絵柄層12は、印刷の他、転写等により構成してもよい。

[0037] 後述する実施例および比較例で、絵柄層12の様子は、石材の切断面を模した模様を、第1塩化ビニル系樹脂層11に対して、グラビア印刷法で塩化ビニル-酢酸ビニル共重合とアクリル樹脂とを混合したインキを塗工して形成した。なお、第1塩化ビニル系樹脂層11上に絵柄層12を形成した状態のシートを、「印刷シート」と呼ぶ。

- [0038] 第2塩化ビニル系樹脂層13は、塩化ビニル系樹脂を含んでいる。第2塩化ビニル系樹脂層13は、透明又は半透明な樹脂を用いてある程度の透明性を有するようにすることによって、第2塩化ビニル系樹脂層13を通して絵柄層12の模様や第1塩化ビニル系樹脂層11の色を良好に視認できる。第2塩化ビニル系樹脂層13は、その表面に凹凸模様13aを設けることができる。なお、図1において、第2塩化ビニル系樹脂層13の凹凸模様13aを最表面とする例を挙げて説明した。これに限らず、例えば、第2塩化ビニル系樹脂層13に、ハードコート剤で形成された表面保護層や、紫外線吸収剤などの耐候剤が添加されたオーバーコート層等を設けてもよい。
- [0039] 後述する実施例および比較例で、第2塩化ビニル系樹脂層13は、先に作成した印刷シートの絵柄層12に、厚さ150 μ mの塩化ビニル系樹脂製の透明フィルムを張り合わせることににより作製した。張り合わせ時にエンボス加工機を用いてエンボス版を押圧することによって、印刷シートと第2塩化ビニル系樹脂層13との張り合わせと同時に凹凸模様13aの形成をおこなった。透明フィルムには、平均重合度1500の塩化ビニル単独重合体、可塑剤を含有させた。可塑剤は、ジオクチルフタレート塩化ビニル単独重合体100質量部に対して20質量部を用いた。なお、実施例および比較例で、第2塩化ビニル系樹脂層に、炭酸カルシウム粒子や酸化チタン粒子は含有させなかった。
- [0040] プライマー層14は、真空成形用化粧シート10と被着体である基材との接合を補助するために、必要に応じて設けられている。プライマー層は、公知のプライマー剤を第1塩化ビニル系樹脂層11の裏面（第2塩化ビニル系樹脂層13とは反対側の面）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。プライマー層14の厚みは、特に限定されないが、例えば0.1~10 μ mであり、1~5 μ m程度にできる。

- [0041] 後述する実施例および比較例で、プライマー層 14 は、上記エンボス加工（張り合わせ加工）後に第 1 塩化ビニル系樹脂層 11 の裏面にウレタン樹脂系プライマー剤を塗布して構成した。
- [0042] 図 2 は、本実施形態の真空成形用化粧シート 10 の実施例と、比較例とを比較する図である。実施例 1 から実施例 4、および比較例 1 は、第 1 塩化ビニル系樹脂層の原反として酸化チタン粒子を用いないで着色されたフィルム（図 2 で、着色原反と記載）を使用した。なお、実施例 1 から実施例 4 は第 1 塩化ビニル系樹脂層の原反に炭酸カルシウム粒子を含有しているが、比較例 1 は、第 1 塩化ビニル系樹脂層の原反に炭酸カルシウム粒子を含有していない。また、比較例 2 は、第 1 塩化ビニル系樹脂層の原反として酸化チタン粒子を用いて白色に着色されたフィルム（図 2 で、白色原反と記載）を使用した。第 1 塩化ビニル系樹脂層の原反が異なる以外は、これらの実施例および比較例は同様の構成とした。
- [0043] 図 2 の「表出粒子数」は、顕微鏡によって第 1 塩化ビニル系樹脂層の接合前の表面を観察して、 1 mm^2 あたりの粒子の突出数（突起部 11b の数）を計数した結果である。
- [0044] 図 2 の「剥離後に第 2 塩化ビニル系樹脂層に付着した粒子数」は、後述の層間剥離力の測定後、第 2 塩化ビニル系樹脂層の第 1 塩化ビニル系樹脂層 11 側の面、すなわち剥離面を観察し、 1 mm^2 あたりに付着している粒子の数を係数した結果である。
- [0045] 図 2 の伸長度 MD (machine direction 縦方向)、伸長度 CD (cross machine direction 直角方向) は、第 1 塩化ビニル系樹脂層（又は、白色塩化ビニル系樹脂層）単体を常温で指定の方向に引張った際の伸長度を示している。
- [0046] 図 2 の層間剥離力の測定値は、真空成形用化粧シートを 70°C に加熱した状態で、MD 方向に 300% 伸長させた後に常温 (20°C) に冷却して真空成形後の状態を再現したサンプルについての測定結果である。この真空成形後の状態を再現したサンプルについて、第 1 塩化ビニル系樹脂層と第 2 塩化

ビニル系樹脂層との間の剥離強度を測定した結果を図2に示している（条件：剥離方向 180° 、剥離速度 100 mm/min ）。層間剥離力の値が高いほど、層間の密着性が良好で、真空成膜時に層間剥離を起こしにくいと言える。

[0047] 実施例1から実施例4の化粧シートは、層間の密着性が良好である。なお、ここでは、層間剥離力の目標値を 10 N/inch とした。よって、真空成形時に第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との間で剥離しにくい。これに対して、比較例1の化粧シートは、層間の密着性が不十分である。よって、真空成形時に第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との間で剥離する可能性がある。なお、比較例2の化粧シートは、層間の密着性は良好であるが、絵柄層による意匠が所望よりも薄い色になった。

[0048] 実施例1から実施例3の化粧シートは、さらに、伸長度が良好である。そのため、真空成形法に対する適性が、実施例4の化粧シートよりも優れている。

[0049] 実施例1から実施例4で、第1塩化ビニル系樹脂層に炭酸カルシウム粒子を含有させることによって、第1塩化ビニル系樹脂層と第2塩化ビニル系樹脂層との間で良好な密着性が得られる理由は、第1塩化ビニル系樹脂層が炭酸カルシウム粒子を含有することに起因する突起部11bの少なくとも一部が第2塩化ビニル系樹脂層に貫入（喰い込み）していることと推測した。そこで、実施例2及び比較例1の化粧シートについて、第2塩化ビニル系樹脂層を第1塩化ビニル系樹脂層11から引き剥がして、第2塩化ビニル系樹脂層の第1塩化ビニル系樹脂層と接合していた面を撮影した。図3は、実施例2について、剥離後の第2塩化ビニル系樹脂層13の剥離面を撮影した図である。図4は、比較例1について、剥離後の第2塩化ビニル系樹脂層13の剥離面を撮影した図である。

[0050] 図3、図4に示すように、本来は粒子が殆ど含まれていない第2塩化ビニル系樹脂層の面に粒子が付着していた。また、第1塩化ビニル系樹脂層の無機粒子の含有量が多い実施例2の方が、第1塩化ビニル系樹脂層の無機粒子

の含有量が少ない比較例 1 よりも、第 2 塩化ビニル系樹脂層の面に付着した粒子の数が多かった。これらの観察結果は、第 1 塩化ビニル系樹脂層の粒子が第 2 塩化ビニル系樹脂層に食い込む（貫入する）ことにより、第 2 塩化ビニル系樹脂層と第 1 塩化ビニル系樹脂層との間の密着性が良好になったとする推測を支持している。

符号の説明

- [0051] 1 0 真空成形用化粧シート
- 1 1 第 1 塩化ビニル系樹脂層
- 1 1 a 無機粒子
- 1 1 b 突起部
- 1 2 絵柄層
- 1 3 第 2 塩化ビニル系樹脂層
- 1 3 a 凹凸模様
- 1 4 プライマー層

請求の範囲

- [請求項1] 塩化ビニル系樹脂および着色剤を含む第1塩化ビニル系樹脂層と、前記第1塩化ビニル系樹脂層に積層され、塩化ビニル系樹脂を含む、第2塩化ビニル系樹脂層と、を備えた、真空成形用化粧シートであって、前記第1塩化ビニル系樹脂層が酸化チタン粒子を含有しないか、または、前記第1塩化ビニル系樹脂層の酸化チタン粒子の含有量が1質量部未満であり、前記第1塩化ビニル系樹脂層が無機粒子を含み、前記無機粒子の少なくとも一部が炭酸カルシウム粒子である、真空成形用化粧シート。
- [請求項2] 請求項1に記載の真空成形用化粧シートにおいて、前記第1塩化ビニル系樹脂層の前記第2塩化ビニル系樹脂層側の面は、前記炭酸カルシウム粒子を含有することに起因する突起部を有しており、前記突起部の少なくとも一部が前記第2塩化ビニル系樹脂層に貫入している、真空成形用化粧シート。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の真空成形用化粧シートにおいて、前記第1塩化ビニル系樹脂層と前記第2塩化ビニル系樹脂層との間に、絵柄層が配置されている、真空成形用化粧シート。
- [請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれかに記載の真空成形用化粧シートにおいて、前記第1塩化ビニル系樹脂層は、前記無機粒子を樹脂成分に対して8質量部以上含有する、真空成形用化粧シート。
- [請求項5] 請求項4に記載の真空成形用化粧シートにおいて、

前記第1塩化ビニル系樹脂層は、前記炭酸カルシウム粒子を樹脂成分に対して3質量部以上含有する、
真空成形用化粧シート。

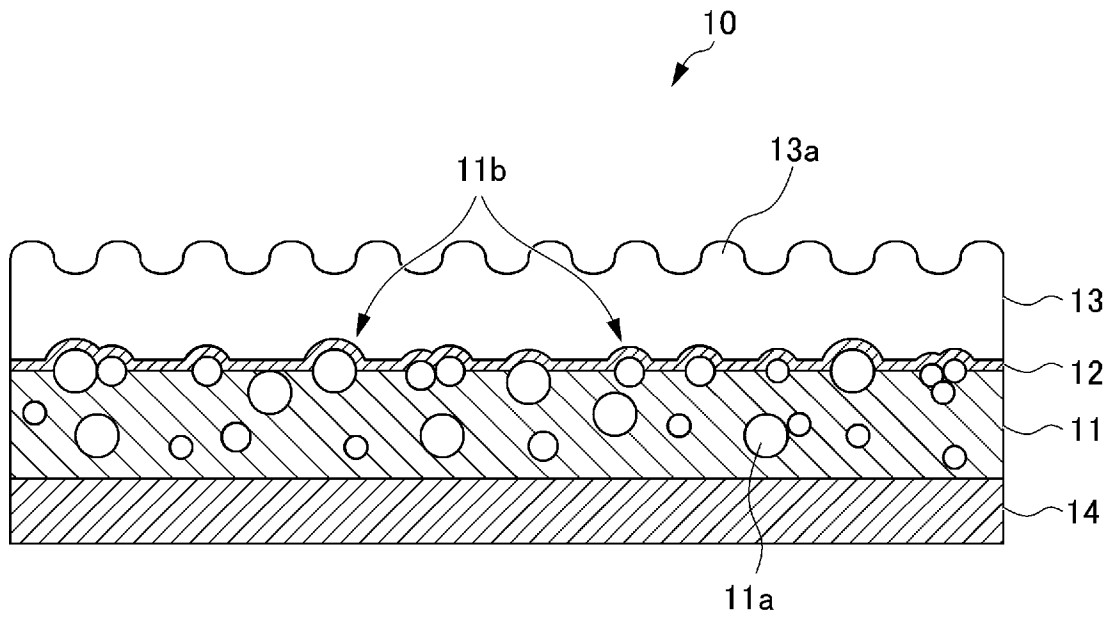
[請求項6] 請求項4又は請求項5に記載の真空成形用化粧シートにおいて、
前記第1塩化ビニル系樹脂層は、前記無機粒子を樹脂成分に対して
16質量部以下含有する、
真空成形用化粧シート。

[請求項7] 請求項6に記載の真空成形用化粧シートにおいて、
前記第1塩化ビニル系樹脂層は、前記炭酸カルシウム粒子を樹脂成分
に対して11質量部以下含有する、
真空成形用化粧シート。

[請求項8] 化粧材の製造方法であって、
立体形状に成形された基材、および請求項1から請求項7のいずれ
かに記載の真空成形用化粧シートを準備する工程と、
前記化粧シートを加熱することによって、軟化させる工程と、
軟化させた前記化粧シートを前記基材の立体形状に減圧操作により
真空吸着させる工程と、を備える、化粧材の製造方法。

[請求項9] 化粧材であって、
立体形状に成形された基材と、
前記基材の立体形状に沿って接合された、請求項1から請求項7の
いずれかに記載の真空成形用化粧シートと、を備え、
前記真空成形用化粧シートの前記第2塩化ビニル系樹脂層、前記真
空成形用化粧シートの前記第1塩化ビニル系樹脂層、および基材が、
この順番で積層されている、化粧材。

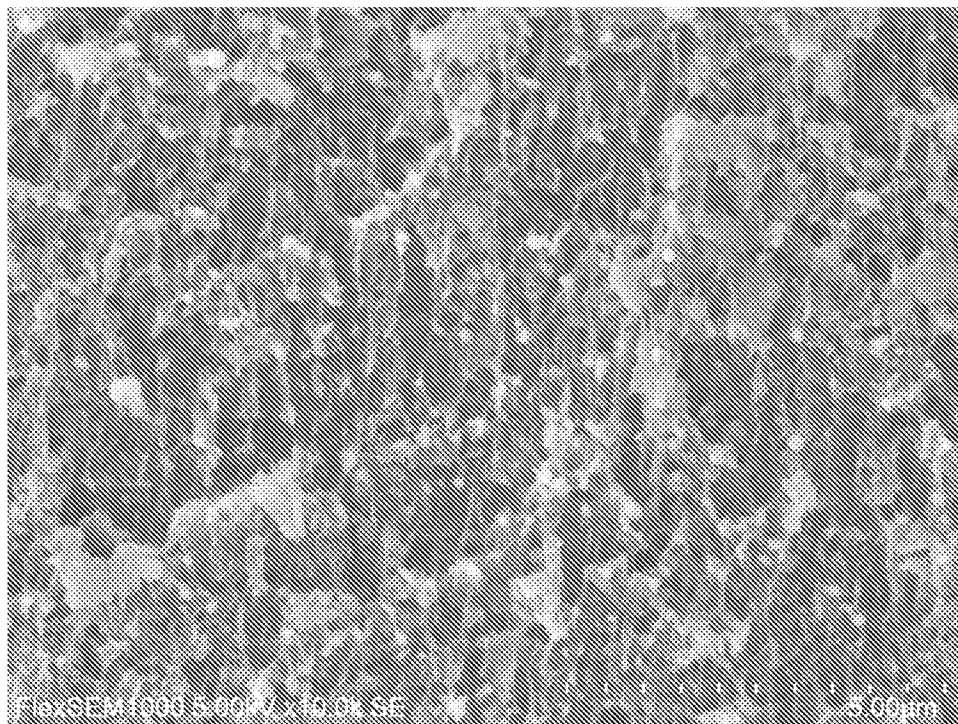
[図1]



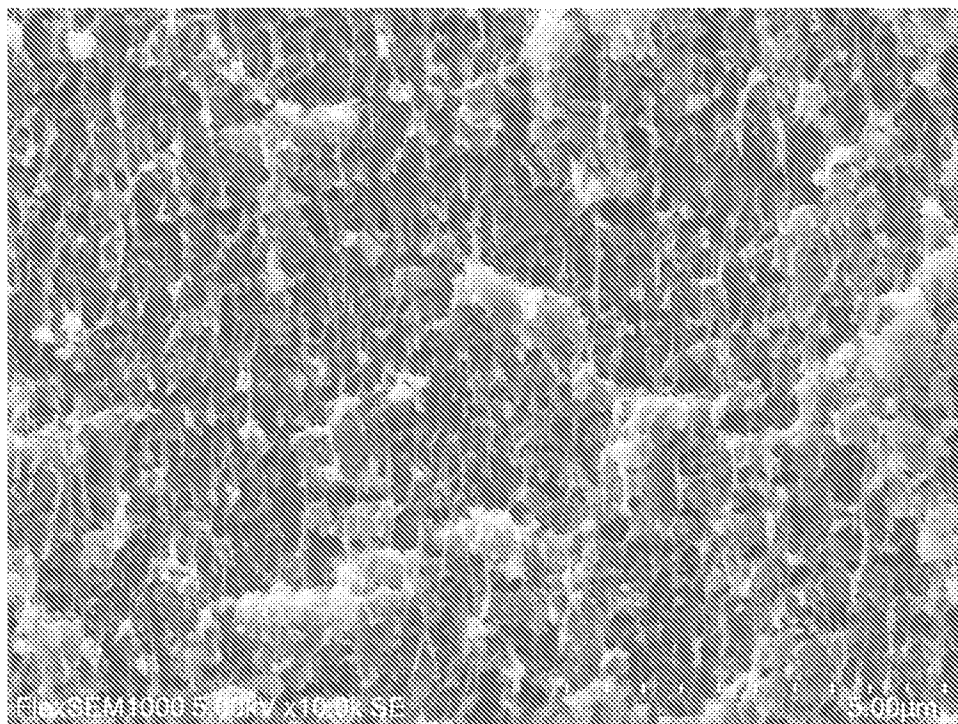
[図2]

	PVC内容	炭酸カルシウム 含有量 (部)	無機粒子 含有量 (部)	1mm ² 中の 表出粒子数 (個/1mm ²)	剥離後に 第2塩化ビニル系 樹脂層に 付着した粒子数 (個/1mm ²)	伸長度 MD (%)	伸長度 CD (%)	層間剥離力 (N/inch)
実施例1	着色原反	5	9.6	1.1 × 10 ⁶	5.3 × 10 ⁵	206%	157%	12.0N/inch
実施例2	着色原反	7	11.6	1.2 × 10 ⁶	5.6 × 10 ⁵	201%	113%	13.8N/inch
実施例3	着色原反	9	13.6	1.3 × 10 ⁶	6.4 × 10 ⁵	198%	105%	14.2N/inch
実施例4	着色原反	0	4.5	3.2 × 10 ⁵	2.9 × 10 ⁵	210%	189%	6.4N/inch
比較例1	着色原反	14	20.8	1.6 × 10 ⁶	7.7 × 10 ⁵	165%	21%	21.7N/inch
比較例2	白色原反	—	19.8	1.5 × 10 ⁶	7.8 × 10 ⁵	203%	98%	22.7N/inch

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/00 (2006.01) i, B32B27/20 (2006.01) i, B32B27/30 (2006.01) i
 FI: B32B27/30101, B32B27/00E, B32B27/20A

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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2019/225386 A1 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.) 28 November 2019 (2019-11-28), claims, paragraphs [0038], [0034], [0035], [0043]	1-2, 4-7, 9 1, 3-9
Y	JP 2002-273828 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 25 September 2002 (2002-09-25), claims, paragraphs [0013], [0019], [0024], [0025]	1, 3-9
A	JP 2007-268854 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 18 October 2007 (2007-10-18), entire text	1-9
A	JP 61-47252 A (MITSUBISHI MONSANTO KASEI VINYL CO.) 07 March 1986 (1986-03-07), entire text	1-9



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

06 April 2021

Date of mailing of the international search report

18 May 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-224733 A (ACHILLES CORPORATION) 03 October 1991 (1991-10-03), entire text	1-9
A	JP 59-211687 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 30 November 1984 (1984-11-30), entire text	1-9
A	JP 59-232854 A (SUNSTAR ENGINEERING INC.) 27 December 1984 (1984-12-27), entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/006876

WO 2019/225386 A1	28 November 2019	(Family: none)
JP 2002-273828 A	25 September 2002	(Family: none)
JP 2007-268854 A	18 October 2007	(Family: none)
JP 61-47252 A	07 March 1986	(Family: none)
JP 3-224733 A	03 October 1991	(Family: none)
JP 59-211687 A	30 November 1984	(Family: none)
JP 59-232854 A	27 December 1984	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i FI: B32B27/30 101; B32B27/00 E; B32B27/20 A		
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）） B32B1/00-43/00 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/225386 A1 (共和レーザー株式会社) 28.11.2019 (2019-11-28) 請求の範囲、[0038]、[0034] - [0035]、[0043]	1-2, 4-7, 9
Y		1, 3-9
Y	JP 2002-273828 A (大日本印刷株式会社) 25.09.2002 (2002-09-25) 特許請求の範囲、[0013]、[0019]、[0024] - [0025]	1, 3-9
A	JP 2007-268854 A (大日本印刷株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 全文	1-9
A	JP 61-47252 A (三菱モンサント化成ビニル株式会社) 07.03.1986 (1986-03-07) 全文	1-9
A	JP 3-224733 A (アキレス株式会社) 03.10.1991 (1991-10-03) 全文	1-9
A	JP 59-211687 A (大日本印刷株式会社) 30.11.1984 (1984-11-30) 全文	1-9
A	JP 59-232854 A (サンスター技研株式会社) 27.12.1984 (1984-12-27) 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 06.04.2021	国際調査報告の発送日 18.05.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 市村 脩平 4S 6192 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/006876

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2019/225386 A1	28.11.2019	(ファミリーなし)	
JP 2002-273828 A	25.09.2002	(ファミリーなし)	
JP 2007-268854 A	18.10.2007	(ファミリーなし)	
JP 61-47252 A	07.03.1986	(ファミリーなし)	
JP 3-224733 A	03.10.1991	(ファミリーなし)	
JP 59-211687 A	30.11.1984	(ファミリーなし)	
JP 59-232854 A	27.12.1984	(ファミリーなし)	