

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7582561号
(P7582561)

(45)発行日 令和6年11月13日(2024.11.13)

(24)登録日 令和6年11月5日(2024.11.5)

(51)国際特許分類		F I			
B 3 2 B	3/30	(2006.01)	B 3 2 B	3/30	
B 3 2 B	7/023	(2019.01)	B 3 2 B	7/023	
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	E
B 3 2 B	27/16	(2006.01)	B 3 2 B	27/16	1 0 1

請求項の数 10 (全27頁)

(21)出願番号	特願2024-522413(P2024-522413)	(73)特許権者	000003193 TOPPANホールディングス株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和5年12月26日(2023.12.26)	(74)代理人	110003708 弁理士法人鈴榮特許総合事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/046694	(72)発明者	山崎 祥美 東京都台東区台東1丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内
審査請求日	令和6年4月12日(2024.4.12)	(72)発明者	森田 まち子 東京都台東区台東1丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2023-275(P2023-275)	(72)発明者	阿久津 絵理佳 東京都台東区台東1丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内
(32)優先日	令和5年1月4日(2023.1.4)	審査官	鏡 宣宏
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

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】

原反層と、前記原反層の一方の表面又は上方に設けられた表面保護層とを備え、前記表面保護層の表面に、各々が畝状に突出した複数の畝状部を含んだ凹凸構造が設けられており、

前記表面保護層の前記凹凸構造は、突出山部高さ Rpk が $3.5 \mu m$ 以上であり、前記表面保護層は、炭素原子の質量濃度 C (質量%) と酸素原子の質量濃度 O (質量%) とケイ素原子の質量濃度 Si (質量%) とが、以下の関係式：

$$0.5 \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100$$

を満たす化粧シート。

【請求項2】

前記突出山部高さ Rpk は $25 \mu m$ 以下である請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】

前記表面保護層は、炭素原子の質量濃度 C (質量%) と酸素原子の質量濃度 O (質量%) とケイ素原子の質量濃度 Si (質量%) とが、以下の関係式：

$$0.5 \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100 \quad 5.0$$

を満たす請求項1に記載の化粧シート。

【請求項4】

前記表面保護層の前記凹凸構造は、粗さ曲線要素の平均長さ RSm が $150 \mu m$ 以上である請求項1に記載の化粧シート。

【請求項 5】

前記平均長さ R S m は 6 0 0 μ m 以下である請求項 4 に記載の化粧シート。

【請求項 6】

前記表面保護層の厚さは 8 μ m 以上である請求項 1 に記載の化粧シート。

【請求項 7】

前記表面保護層の光沢度は 1 0 . 0 以下である請求項 1 に記載の化粧シート。

【請求項 8】

前記複数の畝状部の少なくとも一部は幅方向へ隣り合い、前記複数の畝状部の前記少なくとも一部が前記幅方向へ隣り合った位置で、前記幅方向及び前記表面保護層の厚さ方向に平行な断面は、前記凹凸構造が設けられた部分が正弦波形状を有している請求項 1 に記載の化粧シート。

10

【請求項 9】

前記表面保護層は電離放射線硬化性樹脂の硬化物を含み、前記電離放射線硬化性樹脂は主成分が繰り返し構造を含むアクリレートであり、

前記繰り返し構造は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、及び - カプロラク톤の何れかであり、

前記繰り返し構造の繰り返し回数は 3 以上である請求項 1 に記載の化粧シート。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載の化粧シートと、

前記化粧シートが貼り付けられた基材と

20

を備えた化粧材。

【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】**

化粧シートは、例えば、建具、家具、造作材、及び床材等の内外装材へ意匠性や耐久性を付与する目的で、それらの表面化粧に使用される。化粧シートは、一般に、木材、木質ボード、金属板、不燃ボード、紙質基板、及び樹脂基板等の基板の表面に接着剤などを介して貼り付けてなる化粧板として広く用いられている。

30

【0003】

意匠性は、例えば、木目や石目といった柄を、各種印刷方法を用いて形成することによって付与する。化粧シートには、柄がない無地が好まれることもある。柄の有無や柄の種類を選択は、用途や嗜好に応じて様々である。

【0004】

化粧シートの意匠性には、表面の光沢感も重要である。化粧シートとしては、用途や嗜好に応じて、鏡面のような高光沢なものから、映り込みが全くない低光沢なものまで、様々なものが選ばれる。

【0005】

40

また、前述の通り、意匠性の付与と並んで重要な化粧シートの機能として、耐久性の付与が挙げられる。耐久性とは、耐傷性や耐汚染性、更にそれらが長期間継続して担保されるかを総合的に評価したものである。化粧シートが使用される環境や状況により、要求は異なってくるが、常に高い性能を有する化粧シートが求められている。

【0006】

耐久性の付与には、化粧シートの最表面に表面保護層を形成するのが一般的である。また、前述の光沢感を調整するため、特に低光沢を達成するためには、表面保護層中に艶調整剤（艶消し添加剤）を添加することが一般的である。

【0007】

更に、化粧シートは、化粧板などの化粧材を形成するために切削や曲げといった加工が

50

施されるのが一般的なため、これらに耐え得る加工性を有することが好ましい。

【0008】

このように、意匠性（低光沢）、耐傷性、耐汚染性が考慮された化粧シートとして、例えば特許文献1に記載の化粧シートがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】日本国特開2019-119138号公報

【発明の概要】

【0010】

本発明は、ざらざらした触感を与え、且つ触感の均一性に優れた化粧シートを提供することを目的とする。

【0011】

本発明の一側面によると、原反層と、上記原反層の一方の表面に設けられた表面保護層とを備え、上記表面保護層の表面に、各々が畝状に突出した複数の畝状部を含んだ凹凸構造が設けられており、上記表面保護層の上記凹凸構造は、突出山部高さ Rpk が $3.5\mu m$ 以上であり、上記表面保護層は、炭素原子の質量濃度 C （質量％）と酸素原子の質量濃度 O （質量％）とケイ素原子の質量濃度 Si （質量％）とが、以下の関係式：

$$0.5 \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100$$

を満たす化粧シートが提供される。

【0012】

本発明の他の側面によると、上記突出山部高さ Rpk は $25\mu m$ 以下である上記側面に係る化粧シートが提供される。

【0013】

本発明の他の側面によると、上記表面保護層は、炭素原子の質量濃度 C （質量％）と酸素原子の質量濃度 O （質量％）とケイ素原子の質量濃度 Si （質量％）とが、以下の関係式：

$$0.5 \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100 \quad 5.0$$

を満たす上記側面の何れかに係る化粧シートが提供される。

【0014】

本発明の更に他の側面によると、上記表面保護層の上記凹凸構造は、粗さ曲線要素の平均長さ RSm が $150\mu m$ 以上である上記側面の何れかに係る化粧シートが提供される。

【0015】

本発明の更に他の側面によると、上記平均長さ RSm は $600\mu m$ 以下である上記側面に係る化粧シートが提供される。

【0016】

本発明の更に他の側面によると、上記表面保護層の厚さは $8\mu m$ 以上である上記側面の何れかに係る化粧シートが提供される。

【0017】

本発明の更に他の側面によると、上記表面保護層の光沢度は 10.0 以下である上記側面の何れかに係る化粧シートが提供される。

【0018】

本発明の更に他の側面によると、上記複数の畝状部の少なくとも一部は幅方向へ隣り合い、上記複数の畝状部の上記少なくとも一部が上記幅方向へ隣り合った位置で、上記幅方向及び上記表面保護層の厚さ方向に平行な断面は、上記凹凸構造が設けられた部分が正弦波形状を有している上記側面の何れかに係る化粧シートが提供される。

【0019】

本発明の更に他の側面によると、上記表面保護層は、電離放射線硬化性樹脂の硬化物を含んだ上記側面の何れかに係る化粧シートが提供される。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の更に他の側面によると、上記電離放射線硬化性樹脂は、主成分が繰り返し構造を含むアクリレートであり、上記繰り返し構造は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、及び ϵ -カプロラク톤の何れかであり、上記繰り返し構造の繰り返し回数は3以上である上記側面に係る化粧シートが提供される。

【0021】

本発明の更に他の側面によると、上記側面の何れかに係る化粧シートと、上記化粧シートが貼り付けられた基材とを備えた化粧材が提供される。

【0022】

本発明によれば、ざらざらした触感を与え、且つ触感の均一性に優れた化粧シートを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る化粧シートを含んだ化粧材の断面図である。

【図2】図2は、図1の化粧シートが含んでいる表面保護層の断面図である。

【図3】図3は、本発明の一例に係る化粧シートが含んでいる表面保護層の顕微鏡画像である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下に、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。以下に説明する実施形態は、上記側面の何れかをより具体化したものである。以下に記載する事項は、単独で又は複数を組み合わせて、上記側面の各々に組み入れることができる。

【0025】

また、以下に示す実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本発明の技術的思想は、下記の構成部材の材質、形状、及び構造等によって限定されるものではない。本発明の技術的思想には、請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

【0026】

なお、同様又は類似した機能を有する要素については、以下で参照する図面において同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面は模式的なものであり、或る方向の寸法と別の方向の寸法との関係、及び、或る部材の寸法と他の部材の寸法との関係等は、現実のものとは異なり得る。

【0027】

<1>化粧材及び化粧シート

図1は、本発明の一実施形態に係る化粧シートを含んだ化粧材の断面図である。図2は、図1の化粧シートが含んでいる表面保護層の断面図である。図3は、本発明の一例に係る化粧シートが含んでいる表面保護層の顕微鏡写真である。

【0028】

なお、図2に示す断面は、表面保護層の厚さ方向に沿った断面である。また、図3の顕微鏡写真は、レーザ顕微鏡（オリンパス社製 OLS-4000）により得た平面写真である。

【0029】

図1に示す化粧材11は、基材Bと、これに貼り付けられた化粧シート1とを含んでいる。ここでは、化粧材11は、化粧板である。化粧板は、平板であってもよく、曲げられているか又は折られていてもよい。化粧材11は、板以外の形状を有していてもよい。

【0030】

基材Bは、ここでは、板材である。板材は、例えば、木質ボード、無機質ボード、金属板、又は、複数の材料からなる複合板である。基材Bは、板以外の形状を有していてもよい。

【0031】

化粧シート1は、原反層2と、絵柄層3と、透明樹脂層4と、表面保護層5と、接着層

10

20

30

40

50

7と、プライマ層6と、隠蔽層8とを含んでいる。絵柄層3、接着層7、透明樹脂層4、及び表面保護層5は、原反層2の基板Bと向き合った面とは反対側の面に、原反層2側からこの順に設けられている。隠蔽層8及びプライマ層5は、原反層2の基板Bと向き合った面に、原反層2側からこの順に設けられている。絵柄層3、透明樹脂層4、プライマ層6、接着層7、及び隠蔽層8の1以上は省略してもよい。以下に、化粧シート1が含まれている要素について、順次説明する。

【0032】

<1.1> 原反層

原反層2又はその材料としては、例えば、紙、合成樹脂、合成樹脂の発泡体、ゴム、不織布、合成紙、金属箔等から任意に選定したものが使用可能である。紙としては、薄葉紙、チタン紙、樹脂含浸紙等が例示できる。合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアステル、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、アクリル等が例示できる。ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、ポリウレタン等が例示できる。不織布としては、有機系や無機系の不織布が使用できる。金属箔の金属としては、アルミニウム、鉄、金、銀等が例示できる。

10

【0033】

原反層2の層厚は、印刷作業性やコストなどを考慮すれば、20µm以上250µm以下の範囲内が好ましい。

20

【0034】

<1.2> プライマ層

原反層2の材料としてオレフィン系の樹脂を用いる場合には、原反層2の表面が不活性な状態であることが多い。従って、この場合、原反層2と基材Bとの間に、プライマ層6を設けることが好ましい。原反層2がオレフィン系材料からなる場合、プライマ層6を省略するとともに、原反層2と基材Bとの接着性を向上させるために、原反層2に対して、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等の表面改質処理を施してもよい。

【0035】

プライマ層6の材料としては、例えば、絵柄層3について後述する材料を用いることができる。プライマ層6は、化粧シート1の裏面に施されることから、化粧シート1がウェブ状に巻取りされることを考慮すると、ブロッキングを避けて且つ接着剤との密着力を高めるために、プライマ層6に無機充填剤を添加してもよい。無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、硫酸バリウム等が例示できる。

30

【0036】

<1.3> 隠蔽層

基材Bに対する隠蔽性を化粧シート1に付与するには、例えば、原反層2として着色シートを用いるか、又は、不透明な隠蔽層8を設ける。隠蔽層8は、例えば、絵柄層3について後述するものと同じ材料から構成することができる。但し、隠蔽層8は、隠蔽性を目的としているので、顔料としては、例えば、不透明な顔料、酸化チタン、酸化鉄等を使用することが好ましい。また、隠蔽性を高めるために、隠蔽層8の材料には、例えば、金、銀、銅、アルミニウム等の金属を添加することも可能である。一般的には、フレーク状のアルミニウム片を添加させることが多い。

40

【0037】

<1.4> 絵柄層

絵柄層3は、原反層2に対して、インキを用いて絵柄を印刷してなる層である。インキのバインダとしては、例えば、硝化綿、セルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、アクリル、ポリアステル類、又は、それらの変性物を、単独で又は複数を組み合わせて用いることができる。バインダは、水性、溶剤系、

50

エマルジョンタイプの何れでもよく、1液タイプでも硬化剤を使用した2液タイプでもよい。絵柄層3は、硬化性のインキで形成した層を、紫外線や電子線等の照射により硬化させる方法により形成してもよい。中でも最も一般的な方法は、ウレタン系のインキを用いるもので、イソシアネートによって硬化させる方法である。絵柄層3を形成するために使用するインキは、バインダ以外には、例えば、通常のインキに含まれている顔料、染料等の着色剤、体質顔料、溶剤、各種添加剤などを更に含むことができる。汎用性の高い顔料としては、例えば、縮合アゾ、不溶性アゾ、キナクリドン、イソインドリン、アンスラキノン、イミダゾロン、コバルト、フタロシアニン、カーボン、酸化チタン、酸化鉄、雲母等のパール顔料等が挙げられる。

【0038】

また、インキの塗布とは別に、各種金属の蒸着やスパッタリングで、絵柄層3に意匠を施すことも可能である。特に、上記インキには、光安定剤が添加されていることが好ましい。これにより、インキの光劣化から生じる化粧シート1自体の劣化を抑制し、化粧シート1の寿命を長くすることができる。

【0039】

<1.5> 接着層

接着層7は、感熱接着層、アンカーコート層、ドライラミ接着剤層とも呼ばれる層である。

【0040】

接着層7の樹脂材料は特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系などの樹脂材料から適宜選択して用いることができる。また、接着層7の樹脂材料として、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂系接着剤も用いることができる。塗工方法は、接着剤の粘度などに応じて適宜選択することができる。一般的には、グラビアコートが用いられ、絵柄層3の上面に対してグラビアコートによって接着層7を形成した後、透明樹脂層4がラミネートされる。なお、接着層7は、透明樹脂層4と絵柄層3との間で十分な接着強度が得られる場合には、省略することができる。

【0041】

<1.6> 透明樹脂層

透明樹脂層4の樹脂材料としては、オレフィン系樹脂が好適に用いられる。オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンなどの他に、オレフィン（例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなど）を単独重合させたもの又はそれらの二種類以上を共重合させたものや、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルメタクリレート共重合体、エチレン-ブチルメタクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体などのように、エチレン又はオレフィンとそれ以外のモノマーとを共重合させたものが挙げられる。

【0042】

また、化粧シート1の表面強度の向上を図るために、透明樹脂層4の樹脂として、高結晶性のポリプロピレンを用いることが好ましい。なお、透明樹脂層4には、必要に応じて、例えば、熱安定剤、光安定剤、プロッキング防止剤、触媒捕捉剤、着色剤、光散乱剤、及び艶調整剤等の各種添加剤を添加することもできる。熱安定剤としては、フェノール系、硫黄系、リン系、ヒドラジン系等を、光安定剤としては、ヒンダードアミン系等を、そ

10

20

30

40

50

れぞれ任意の組合せで添加するのが一般的である。

【 0 0 4 3 】

< 1 . 7 > 表面保護層

表面保護層 5 は、コア部 5 A と、各々がコア部 5 A の一方の面から畝状に突出した複数の畝状部 5 B とを含んでいる。これら畝状部 5 B は、凹凸形構造を形成している。

【 0 0 4 4 】

ここで、本実施形態に係る化粧シート 1 において、「畝状」とは、平面視で線状である凸形状をいう。畝状部 5 B は、平面視での形状が、曲線状であっても直線状であってもよいが、化粧シート 1 の耐指紋性の観点から曲線状であることが好ましい。畝状部 5 B の各々は、平面視で分岐していてもよく、分岐していなくてもよい。また、本開示において、

10

【 0 0 4 5 】

畝状部 5 B は、例えば、図 3 に示すように、各々が湾曲しており、少なくとも一部は幅方向へ隣り合っている。畝状部 5 B の少なくとも一部が幅方向へ隣り合った位置で、この幅方向及び表面保護層 5 の厚さ方向に平行な表面保護層 5 の断面は、図 2 に示すように、凹凸構造が設けられた部分が正弦波形状などの波形状を有している。

【 0 0 4 6 】

表面保護層 5 の凹凸構造は、突出山部高さ Rpk が $3.5\mu m$ 以上である。ここで、「突出山部高さ Rpk 」は、JIS B 0671 - 2 : 2002 に規定された表面性状パラメータである。この突出山部高さ Rpk は、 $4.5\mu m$ 以上であることがより好ましく、 $7.0\mu m$ 以上であることが更に好ましい。この突出山部高さ Rpk を小さくした化粧シートは、ユーザが表面保護層の表面上で肌を滑らせたときに、例えば、表面保護層の表面上で指を滑らせたときに、ユーザへざらざらした触感を与えない。

20

【 0 0 4 7 】

この突出山部高さ Rpk は、 $25\mu m$ 以下であることが好ましく、 $20\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $15\mu m$ 以下であることが更に好ましい。この突出山部高さ Rpk が大きな化粧シートは、高い再現性で製造することが難しい。

【 0 0 4 8 】

表面保護層 5 の凹凸構造は、粗さ曲線要素の平均長さ RSm が $150\mu m$ 以上であることが好ましく、 $200\mu m$ 以上であることがより好ましく、 $250\mu m$ 以上であることが更に好ましい。ここで、「粗さ曲線要素の平均長さ RSm 」は、JIS B 0601 : 2013 に規定された表面性状パラメータである。ユーザが表面保護層の表面上で肌を滑らせたときに、例えば、表面保護層の表面上で指を滑らせたときに、ユーザへざらざらした触感を与えるうえでは、粗さ曲線要素の平均長さ RSm は、上記の範囲内にあることが好ましい。

30

【 0 0 4 9 】

この平均長さ RSm は、 $600\mu m$ 以下であることが好ましく、 $550\mu m$ 以下であることがより好ましく、 $500\mu m$ 以下であることが更に好ましい。この平均長さ RSm を大きくすると、ユーザが表面保護層の表面上で肌を滑らせたときに、畝状部 5 B の存在を知覚する頻度が少なくなる可能性がある。

40

【 0 0 5 0 】

表面保護層 5 は、炭素原子の質量濃度 C (質量%) と酸素原子の質量濃度 O (質量%) とケイ素原子の質量濃度 Si (質量%) とが、以下の関係式 (1) を満たす。

$$0.5 \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100 \quad (1)$$

ここで表面保護層 5 は、後述する電離放射線硬化性樹脂とシリカ粒子を含有する。表面保護層 5 が上記関係式 (1) を満たす場合、広い領域にわたって畝状部 5 B を均一に生じさせることが可能となり、触感の均一性が向上する。同様の観点から、 $\{ Si / (C + O + Si) \} \times 100$ の値は、 0.75 以上であることが好ましく、 1 以上であることがよ

50

り好ましい。

【0051】

表面保護層5は、C(質量%)とO(質量%)とSi(質量%)とが以下の関係式(2)を満たすことが好ましい。

$$0.5 \leq \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100 \leq 5.0 \quad (2)$$

{ Si / (C + O + Si) } × 100の値が5.0以下であることは、耐傷性、耐汚染性、耐候性等の観点から好ましい。同様の観点から、{ Si / (C + O + Si) } × 100の値は、3.5以下であることがより好ましく、2.0以下であることが更に好ましい。

【0052】

・SEM-EDX分析(走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析)

10

表面保護層5に含有されるC(質量%)、O(質量%)及びSi(質量%)の測定は、走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)観察及びエネルギー分散型X線分析(EDX; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)により行うことができる。EDXは、電子線照射により発生する特性X線を検出し、エネルギーで分光することにより、元素分析を行う手法である。ここでは、SEMとして日立ハイテク製Regulus 8220を使用し、EDX装置としてSEMに付属したOxford製AZtecLive/Ultim Max 170を用い、下記分析条件にて行った。

【0053】

・分析条件

20

表面保護層5の表面に導電処理(Ptスパッタ 40mA、20秒)を施し、トップコート面についてSEM-EDX分析を下記条件において行った。

加速電圧 : 15 kV
 エミッション電流 : 10 μA
 プローブ電流 : High
 コンデンサレンズ : 1
 測定時間 : 60 秒
 測定倍率 : 500 倍

【0054】

本実施形態に係る化粧シート1は、以下に説明する通り、ざらざらした触感の均一性に優れる。

30

図3は、本発明の一例に係る化粧シートを撮像することによって得られた顕微鏡写真である。この顕微鏡写真は、一辺が数百マイクロメートル程度の矩形の微小領域を表示している。

【0055】

図3の顕微鏡写真に示す微小領域では、畝状部5Bに対応する皺は均一に形成されている。皺の均一性は、触感の均一性へ寄与する。従って、ざらざらした触感の均一性に優れる化粧シートは、例えば、図3の顕微鏡写真に示されるように、皺が均一に存在している必要がある。

【0056】

40

しかしながら、このような特定の微小領域において皺が均一に存在している場合であっても、他の領域には、図3に示される皺とは異なった形態の皺が存在しているか、又は、皺が形成されていない箇所が含まれていることがある。表面保護層5の表面全体に亘って皺が均一に存在しているか否かは、上記のような寸法を有している特定の微小領域を撮像することによって取得した顕微鏡画像を観察することや、化粧シートを肉眼で観察することでは確認できない場合がある。そして、表面保護層5の表面で皺が均一に存在していない場合には、特定の微小領域を撮像することによって取得した顕微鏡画像を観察することや、化粧シートを肉眼で観察することによって皺の不均一性を確認できなかったときであっても、この不均一さは、ユーザが表面保護層5の表面上で肌を滑らせた際に、異なった触感として知覚され得る。

50

【 0 0 5 7 】

化粧シート1は、後述する方法によって得ることができる。そして、この化粧シート1は、上述した特徴を有している。このような化粧シート1は、その表面保護層5の表面上でユーザが肌を滑らせた際に、ユーザへざらざらした触感を与えるとともに、このざらざらした触感の均一性に優れている。

【 0 0 5 8 】

表面保護層5の厚さは、8 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることがより好ましく、15 μm 以上であることが更に好ましい。表面保護層5の厚さを小さくすると、突出山部高さRpkや平均長さRSmを大きくすることが難しくなる。表面保護層5の厚さを大きくすると、突出山部高さRpkや平均長さRSmが大きくなり易い。表面保護層5の厚さに上限はないが、コスト等の観点から、30 μm 以下であることが好ましく、25 μm 以下であることがより好ましい。

10

【 0 0 5 9 】

ここで、表面保護層5の厚さは、表面保護層5と見かけ上の面積及び体積が等しく且つ表面が平坦な層の厚さである。表面保護層5の厚さは、例えば、以下の方法により求める。まず、表面保護層5の厚さ方向に平行であり且つ畝状部5Bの長さ方向に垂直な断面を撮像する。次に、この断面画像から、畝状部5Bの幅方向における表面保護層5の寸法と、表面保護層5の断面の面積とを求める。表面保護層5の厚さは、この面積を上記の寸法で割ることにより得られる値である。

【 0 0 6 0 】

なお、後述する表面保護層用塗液が溶媒を含んでいない場合、表面保護層用塗液からなる塗膜の厚さは、表面保護層5の厚さと等しい。

20

【 0 0 6 1 】

表面保護層5の光沢度は、10.0以下であることが好ましく、8.0以下であることがより好ましい。ここで、「光沢度」は、JIS Z 8741:1997に準拠した光沢度計を用いて入射角60度で測定した場合の測定値である。

【 0 0 6 2 】

< 2 > 化粧シートの製造方法

化粧シート1は、例えば、以下の方法により製造する。ここでは、簡略化のため、絵柄層3、透明樹脂層4、プライマ層6、接着層7、及び隠蔽層8に関する説明は省略する。

30

【 0 0 6 3 】

まず、原反層2の一方の面に、表面保護層用塗液からなる塗膜を形成する。この塗膜は、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、静電印刷法、インクジェット印刷法等の各種印刷法や、ロールコート法、ナイフコート法、マイクログラビアコート法、ダイコート法等の各種コーティング法によって形成することができる。

【 0 0 6 4 】

表面保護層用塗液は、電離放射線硬化性樹脂を含んでいる。ここで、「電離放射線」は、電子線などの荷電粒子線である。電離放射線硬化性樹脂は、電離放射線の照射によって硬化する。また、電離放射線硬化性樹脂は、紫外線照射によっても硬化し得る。ここで使用する電離放射線硬化性樹脂は、波長が200 nm以下の光を照射することによって硬化する一方で、この光に対する吸収係数が大きい。

40

【 0 0 6 5 】

表面保護層用塗液において、その固形分全量を100質量部とした場合、電離放射線硬化性樹脂の量は、60質量部以上であることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、80質量部以上であることが更に好ましい。電離放射線硬化性樹脂としては、各種モノマーや市販されているオリゴマーなど、公知のものを用いることができ、例えば、(メタ)アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂を使用できる。電離放射線硬化性樹脂は、水系樹脂又は非水系(有機溶剤系)樹脂の何れであってもよい。

【 0 0 6 6 】

50

電離放射線硬化性樹脂の主成分は、アクリレートであることが好ましい。ここで、電離放射線硬化性樹脂の主成分とは、電離放射線硬化性樹脂が含む全固形分を100質量部とした場合に、60質量部以上であることを意味する。電離放射線硬化性樹脂は、アクリレートを70質量部以上の量で含んでいることが好ましく、80質量部以上の量で含んでいることがより好ましい。

【0067】

アクリレートは、2官能以上のアクリレートであることが好ましく、3官能以上のアクリレートであることがより好ましい。耐傷性に優れた表面保護層5を得るうえでは、アクリレートは3官能以上であることが好ましい。アクリレートの官能基数に上限はないが、一例によれば6官能以下である。

10

【0068】

アクリレートは、繰り返し構造を含んでいることが好ましい。この繰り返し構造は、例えば、エチレンオキサイド(EO)構造、プロピレンオキサイド(PO)構造、及びε-カプロラク톤(CL)構造の何れかである。繰り返し構造は、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドであることが好ましい。繰り返し構造を含んだ3官能以上のアクリレートにおいて、上記の繰り返し構造は、開環した状態でアクリロイル基とメチロール基との間に介在し得る。

【0069】

繰り返し構造の繰り返し回数は3以上であることが好ましい。この繰り返し回数が多いアクリレートを使用すると、後述する第2照射工程において、硬化膜の面内方向への膨張が生じ易くなり、それ故、畝状部5Bに対応した皺が塗膜表面に生じ易くなる。また、広い領域にわたって皺を均一に生じさせることが可能となり、触感の均一性を向上させることに寄与する。但し、この繰り返し回数を多くすると、架橋密度が低下し、表面保護層の耐傷性が低下する。

20

【0070】

繰り返し構造を含んだ3官能のアクリレートは、例えば、EO変性、PO変性又はCL変性させた、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリントリアクリレート、イソシアヌレートトリアクリレート、又はペンタエリスリトールトリアクリレートである。繰り返し構造を含んだ3官能のアクリレートでは、繰り返し構造の繰り返し回数は、3以上30以下であることが好ましく、3以上20以下であることがより好ましい。

30

【0071】

繰り返し構造を含んだ4官能のアクリレートは、例えば、EO変性、PO変性又はCL変性させたペンタエリスリトールテトラアクリレートである。繰り返し構造を含んだ4官能のアクリレートでは、繰り返し構造の繰り返し回数は、12以上であることが好ましく、12以上50以下であることがより好ましく、20以上50以下であることが更に好ましい。

【0072】

上記繰り返し構造の繰り返し回数は、MALDI-TOF-MSを使用することで分析可能である。電離放射線硬化性樹脂は、分子量分布を持つ場合がある。分子量分布がある場合、上記の繰り返し回数は、MALDI-TOF-MSのマスペクトルの最も強いピークを持つ分子量に相当する繰り返し回数とする。

40

【0073】

表面保護層用塗液は、上述したとおり、シリカ粒子を含んでいる。表面保護層用塗液にシリカ粒子を含有させると、第2照射工程において、塗膜表面に皺をより均一に生じさせることができ、触感の均一性を向上させることに寄与する。

【0074】

また、表面保護層用塗液は、シリカ粒子以外の粒子を更に含有してよい。シリカ粒子以外の粒子としては、例えば、ポリエチレン(PE)ワックス、ポリプロピレン(PP)ワックス、樹脂ビーズなどの有機材料からなる粒子、又は、ガラス、アルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの無機材料からなる粒子を用いるこ

50

とができる。

【0075】

シリカ粒子を含む上記粒子の平均粒径(D50)は、10 μm以下であることが好ましい。粒子の平均粒径(D50)は、より好ましくは1 μm以上8 μm以下であり、更に好ましくは2 μm以上6 μm以下である。大きな粒子を使用した場合、表面保護層5からの粒子の脱落を生じ易く、高い耐傷性を実現することが難しくなる場合がある。粒子が小さい場合、皺を均一に生じさせる効果が小さい。

【0076】

ここで、「平均粒径(D50)」は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置で測定されるメジアン径(D50)である。なお、表面保護層用塗液が粒子を含んでいる場合、この塗液から得られる表面保護層5も粒子を含むことになる。表面保護層5が含んでいる粒子の平均粒径は、その断面観察を行い、複数の粒子の粒径を実測して平均化した値とすることができる。このようにして得られる値は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置で測定されるメジアン径(D50)と実質的に同じ値となる。従って、上述した平均粒径の範囲は、表面保護層5が含んでいる粒子の平均粒径の範囲と読み替えることもできる。

【0077】

表面保護層がシリカ粒子以外の上記粒子を含有する場合、それら粒子の添加量の合計は、一例によれば、電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上20質量部以下であることが好ましく、1質量部以上15質量部以下であることがより好ましく、3質量部以上10質量部以下であることが更に好ましい。

【0078】

表面保護層用塗液は、溶媒や、最終製品の機能向上のための添加剤、例えば、抗菌剤及び防カビ剤を更に含むことができる。表面保護層用塗液は、紫外線吸収剤及び光安定剤等の他の添加剤を更に含むことができる。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等を使用することができる。光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系等を使用することができる。なお、ここに記載する方法によれば、艶調整剤(艶消し添加剤)なしで低い光沢度を有する表面保護層5を形成することができる。

【0079】

後述する第1照射工程を実施する場合、または第3照射工程において、表面保護層用塗液からなる塗膜の全体を紫外線照射によって硬化させる場合、表面保護層用塗液は光開始剤を更に含んでいることが好ましい。光開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、チオキサントン系光開始剤等が挙げられる。

【0080】

光開始剤の添加量は、電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.25質量部以上8質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以上6質量部以下であることが更に好ましい。光開始剤を0.1質量部より少なくすると、先述の第1照射工程の効果が現れ難くなる。光開始剤を10質量部より多くすると、塗膜が完全硬化し、その後の第2照射工程で皺形状が形成し難くなる。

【0081】

表面保護層用塗液からなる塗膜を形成した後、好ましくは第1照射工程を実施することにより、塗膜を半硬化させる。第1照射工程では、波長が200 nm以上400 nm以下程度の波長の光を塗膜へ照射する。第1照射工程の実施により塗膜を半硬化することで、後述の第2照射工程により生ずる皺をより均一に形成することが可能である。また、第1照射工程の照射条件により皺形状の深さを設計し、テクスチャーの調整をすることが可能である。第1照射工程の実施は必須ではなく、求められる製品の性質により実施を判断すればよい。

【0082】

10

20

30

40

50

第1照射工程には高圧水銀ランプ、メタルハライドランプや波長200nm以上400nm以下の波長の光を有する単波長LEDランプ等から選択して使用できる。

【0083】

第1照射光の積算光量は、 $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましく、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることがより好ましく、 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが更に好ましい。積算光量を少なくすると、先述の第1照射工程の効果が現れ難くなる。積算光量を多くすると、塗膜が完全硬化し、その後の第2照射工程で皺形状が形成され難くなる。

【0084】

表面保護層用塗液からなる塗膜を形成した後、又は第1照射工程を実施した後、第2照射工程を実施する。第2照射工程では、波長が200nm以下の光（以下、第2照射光という）を塗膜へ照射する。表面保護層用塗液が含んでいる電離放射線硬化性樹脂は、第2照射光に対する吸光係数が大きい。それ故、塗膜に入射した第2照射光は、その最表面からの距離が数十乃至数百nmの位置までしか到達できない。従って、第2照射工程では、塗膜の表面領域において架橋反応が進行して極めて薄い硬化膜が形成される一方、他の領域では架橋反応が進行せずに未硬化のままとなる。

10

【0085】

第2照射工程後の塗膜は、畝状部5Bに対応した皺を表面に有している。本発明者は、第2照射工程によって塗膜表面に皺を生じる理由を以下のように考えている。

【0086】

上記の通り、第2照射光は、塗膜の最表面からの距離が数十乃至数百nmの位置までしか到達できない。即ち、電離放射線硬化性樹脂の架橋反応は、塗膜の表面においてのみ生じる。塗膜の表面に存在しているモノマー等は、第2照射光の照射により、それらが有している官能基を介して架橋することにより硬化膜を形成するが、それらの官能基の全てが塗膜の表面に存在しているモノマー間の架橋に利用される訳ではない。即ち、硬化膜には未架橋の官能基が残留し得る。

20

【0087】

塗膜の表面から離れた位置に存在しているモノマーには、第2照射光は到達しないので、それらの架橋反応は生じない。しかしながら、塗膜の表面から離れた位置に存在しているモノマーの一部は、硬化膜へと移動し、そこで、架橋反応を生じる。このようにして、架橋反応に関与した分子の数が増加する。

30

【0088】

塗膜表面における架橋反応に関与する分子の数が増えると、硬化膜の体積が増加する。架橋反応は塗膜の表面でしか生じないので、硬化膜は、厚さ方向へ体積を増やすことはできず、面内方向へ膨張する。その結果、塗膜の表面に皺を生じる。

【0089】

第2照射光は、エキシマVUV（Vacuum Ultra Violet）光より取り出すことができる。エキシマVUV光は、希ガスや希ガスハライド化合物を使用したランプから生み出すことができる。希ガスや希ガスハライド化合物のガスが封じられたランプに外部から高いエネルギーを有する電子を与えると、放電プラズマ（誘電体バリア放電）が多数発生する。このプラズマ放電により、放電ガス（希ガス）の原子が励起され、瞬間的にエキシマ状態となる。このエキシマ状態から基底状態に戻るときに、そのエキシマ特有の波長領域の光を発する。

40

【0090】

エキシマランプに用いるガスは、200nm以下の光を発するものであれば、従来用いられた何れのガスであってもよい。ガスとしては、Xe、Ar、Kr等の希ガスや、ArBr、ArF等の希ガスとハロゲンガスとの混合ガスを用いることができる。エキシマランプは、ガスによって波長（中心波長）が異なり、例えば約172nm（Xe）、約126nm（Ar）、約146nm（Kr）、約165nm（ArBr）、約193nm（ArF）等の波長を有する。

50

【0091】

光子エネルギーの大きさや、波長と有機物の結合エネルギーとの差を考慮すると、中心波長が172nmのエキシマ光を発するキセノンランプを光源として用いることが好ましい。また、設備維持にかかるコストや材料の入手等を考慮しても、キセノンランプを光源として用いることが好ましい。

【0092】

第2照射工程は、酸素濃度が低い雰囲気下で行う。酸素は、200nm以下の光に対する吸収係数が大きい。従って、第2照射工程は、例えば、窒素ガス雰囲気下で行うことが好ましい。第2照射工程における気相中の酸素濃度、即ち、反応雰囲気中の残留酸素濃度は、200ppm以下とすることが好ましく、1000ppm以下とすることがより好ましい。

10

【0093】

また、雰囲気中の酸素は、ラジカル重合を阻害する。それ故、反応雰囲気中の残留酸素濃度は、塗膜表面への皺の形成に影響を及ぼす。それ故、反応雰囲気中の残留酸素濃度を変化させると、表面保護層5の表面性状も変化し得る。

【0094】

第2照射光の積算光量は、0.5mJ/cm²以上200mJ/cm²以下とすることが好ましく、1mJ/cm²以上100mJ/cm²以下とすることがより好ましく、3mJ/cm²以上50mJ/cm²以下とすることが更に好ましい。積算光量を少なくすると、硬化膜の面内方向への膨張が小さくなる。積算光量を多くすると、塗膜の表面状態が劣化する。

20

【0095】

第2照射工程を終了後、第3照射工程を実施する。第3照射工程では、塗膜へ第3放射線又は照射光を照射して、塗膜全体を硬化させる。これにより、表面保護層5を得る。

【0096】

第3放射線又は照射光は、電子線などの電離放射線であるか、又は、第2照射光と比較して波長が長い紫外線である。

【0097】

第3放射線又は照射光が紫外線の場合、第3照射光の積算光量は、10mJ/cm²以上500mJ/cm²以下とすることが好ましく、50mJ/cm²以上400mJ/cm²以下とすることがより好ましく、100mJ/cm²以上300mJ/cm²以下とすることが更に好ましい。

30

【0098】

化粧シート1は、例えば、以上の方法により製造することができる。化粧シート1は、他の方法で製造してもよい。例えば、表面保護層5について上述した方法を利用して版を形成し、この版を使用した転写によって、表面に凹凸構造を有する表面保護層5を形成してもよい。

【0099】

<3> 効果

図1乃至図3を参照しながら説明した化粧シート1は、表面保護層5が上述した表面性状を有している。このような化粧シート1は、ユーザが表面保護層5の表面上で肌を滑らせたときに、ユーザへざらざらした触感と、触感の均一性を与える。即ち、この化粧シート1は、表面保護層5の表面全体に大きな凹凸の存在をユーザに感じさせることを可能とする。

40

【0100】

ユーザへざらざらした触感を与える化粧シート1は、ユーザの肌に触れる機会が多く、化粧シート1で外観を再現すべき物品がざらざらした触感を与えるものである場合の使用に適している。具体的には、化粧シート1は、家具などでの使用に適している。

【0101】

化粧シート1の表面保護層5は、上述した表面性状を有しているので、艶調整剤（艶消

50

し添加剤)を含んでいなくても、低い光沢度を達成し得る。艶調整剤は、樹脂材料により形成した層の撥油性を低下させるため、艶調整剤を含んだ表面保護層は指紋が付き易い。艶調整剤を含まない表面保護層5は、油を吸収し難いため、指紋が付着し難い。また、撥油性に優れた表面保護層5は、油染みや汚染物質の吸着を生じ難い。更に、艶調整剤を含まない表面保護層5は、その表面を引っ掻いた際に艶調整剤の粒子が脱落せず、それ故、そのような表面保護層5を含んだ化粧シート1は、艶変化や引っ掻き傷を生じ難い。

【0102】

上述した方法により、上記の表面性状を有している表面保護層5が得られるのは、以下の理由による。

【0103】

気相中の酸素は、短波長の紫外線を吸収するだけでなく、ラジカル重合を阻害する。気相中に含まれる酸素がラジカル重合へ及ぼす影響は、電離放射線硬化性樹脂からなる塗膜のうち、気相と隣接した部分において最も大きく、塗膜表面からの距離が大きくなるのに従って小さくなる。それ故、第2照射工程において、気相中の酸素濃度を変化させることにより、塗膜表面からの距離と架橋反応の進行度との関係を変化させることができる。

【0104】

この関係が変化すると、第2照射工程によって塗膜の表面に生じる硬化膜の厚さや、架橋反応の進行に応じた面内方向への硬化膜の膨張の程度が変化する。硬化膜の厚さや面内方向への硬化膜の膨張の程度には、第2照射工程における積算光量も影響を及ぼす。そして、硬化膜の厚さや面内方向への硬化膜の膨張の程度は、表面保護層の表面性状へ影響を及ぼす。更に、塗膜の厚さも、皺の形成へ影響を及ぼす。

【0105】

従って、例えば、電離放射線硬化性樹脂の組成と、塗膜の厚さと、第2照射工程における気相中の酸素濃度と、第2照射工程における積算光量とを適宜設定することにより、所望の表面性状を有する表面保護層を得ることができる。

【実施例】

【0106】

以下に、本発明の例を記載する。

<例1>

図1乃至図3を参照しながら説明した化粧シート1を、以下の方法により製造した。なお、本例では、透明樹脂層4、プライマ層6、接着層7及び隠蔽層8は省略した。

【0107】

まず、坪量50g/m²の含浸紙(GFR-506:興人(株)製)を、原反層2として準備した。原反層2の一方の面に対して、油性硝化綿樹脂系グラビア印刷インキ(PCNT(PCRNT)各色:東洋インキ(株)製)を使用して、絵柄層3を形成した。

【0108】

次いで、絵柄層3上に、表面保護層用塗液を塗布した。表面保護層用塗液としては、下記の電離放射線硬化性樹脂に、下記の粒子を配合してなるものを使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類:エチレングリコールジアクリレート(EO9モル付加)

品名:ライトアクリレート9EG-A(共栄社化学社製)

配合:100質量部

・粒子

品名:サイリシア(登録商標)250N(富士シリシア化学社製)

粒径:5μm

配合:2質量部

・開始剤

品名:Irgacure184(BASFジャパン株式会社)

配合:1質量部

表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが10μmとなるように形成した。

10

20

30

40

50

【0109】

その後、第1照射工程を実施した。具体的には大気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、波長365nmの紫外線を主波長とする高圧水銀ランプを用いて、積算光量が50mJ/cm²となるように照射した。これにより、塗膜を半硬化させた。

【0110】

続いて、第2照射工程を実施した。具体的には、大気圧下、酸素濃度が500ppmの窒素ガス雰囲気中で、塗膜へXeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。これにより、塗膜の表面に皺を生じさせた。

【0111】

続いて、第3照射工程を実施した。具体的には、塗膜へ電離放射線を照射して、その全体を硬化させることで、表面保護層5を形成した。

以上のようにして、化粧シート1を得た。

【0112】

<例2>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO6モル付加）

品名：Miramer M3160（Miwon社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が500ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0113】

<例3>

以下の点を除き、例2と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の粒子の配合量を変更した。

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5μm

配合：1.3質量部

【0114】

<例4>

以下の点を除き、例2と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の粒子の配合量を変更した。

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5μm

配合：1.5質量部

【0115】

<例5>

以下の点を除き、例2と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の粒子の配合量を変更した。

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5μm

配合：2.2質量部

【0116】

<例6>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、

10

20

30

40

50

下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO15モル付加）

品名：SR9035（Sartomer社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が500ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0117】

<例7>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

10

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO3モル付加）

品名：Miramer M3130（Miwon社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0118】

<例8>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

20

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート（PO6モル付加）

品名：NKエステルA-TMPT-6PO（新中村化学社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が500ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0119】

<例9>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

30

・電離放射線硬化性樹脂

種類：カプロラクトン変性トリス-（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート（カプロラクトン（CL）3モル付加）

品名：NKエステルA-9300-3CL（新中村化学社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0120】

<例10>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが8μmとなるように形成した。

40

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO6モル付加）

品名：Miramer M3160（Miwon社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が500ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0121】

50

< 例 1 1 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シート 1 を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが 1 5 μm となるように形成した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO6モル付加）

品名：Miramer M3160（Miwon社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0122】

< 例 1 2 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シート 1 を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO35モル付加）

品名：NKエステル ATM-35E（新中村化学工業社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0123】

< 例 1 3 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シート 1 を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO50モル付加）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0124】

< 例 1 4 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シート 1 を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO20モル付加）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が100ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0125】

< 例 1 5 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シート 1 を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PO35モル付加）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0126】

< 例 1 6 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シート 1 を製造した。即ち、本例では、

10

20

30

40

50

下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（CL20モル付加）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が100ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0127】

<例17>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが8μmとなるように形成した。

10

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO35モル付加）

品名：NKエステル ATM-35E（新中村化学工業社製）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が150mJ/cm²となるように照射した。

【0128】

<例18>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが15μmとなるように形成した。

20

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO35モル付加）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が200ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0129】

<例19>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シート1を製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。

30

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（EO12モル付加）

そして、第2照射工程は、大気圧下、酸素濃度が100ppmの窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xeエキシマランプを用いて、波長172nmの紫外線を積算光量が200mJ/cm²となるように照射した。

【0130】

<比較例1>

以下の点を除き、例1と同様の方法により化粧シートを製造した。即ち、本例では、表面保護層用塗液としては、下記の電離放射線硬化性樹脂に、下記の粒子を配合してなるものを使用した。

40

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート（EO6モル付加）

品名：Miramer M3160（Miwon社製）

配合：100質量部

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5μm

配合：15質量部

50

そして、第 1 及び第 2 照射工程は行わず、表面保護層用塗液からなる塗膜は、第 3 照射工程のみによって硬化させた。

【 0 1 3 1 】

< 比較例 2 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シートを製造した。即ち、本例では、表面保護層用塗液としては、下記の電離放射線硬化性樹脂に、下記の粒子を配合してなるものを使用した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（E O 3 5 モル付加）

品名：NK エステル A T M - 3 5 E（新中村化学工業社製）

配合：1 0 0 質量部

・粒子

品名：サイリシア 2 5 0 N（富士シリシア化学社製）

粒径：5 μ m

配合：1 5 質量部

そして、第 1 及び第 2 照射工程は行わず、表面保護層用塗液からなる塗膜は、第 3 照射工程のみによって硬化させた。

【 0 1 3 2 】

< 比較例 3 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シートを製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが 5 μ m となるように形成した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：トリメチロールプロパン E O 変性 トリアクリレート（E O 6 モル付加）

品名：Miramer M 3 1 6 0（Miwon 社製）

そして、第 2 照射工程は、大気圧下、酸素濃度が 5 0 0 p p m の窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xe エキシマランプを用いて、波長 1 7 2 n m の紫外線を積算光量が 5 0 m J / c m ² となるように照射した。

【 0 1 3 3 】

< 比較例 4 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シートを製造した。即ち、本例では、下記の電離放射線硬化性樹脂を使用した。表面保護層用塗液からなる塗膜は、厚さが 5 μ m となるように形成した。

・電離放射線硬化性樹脂

種類：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（E O 3 5 モル付加）

品名：NK エステル A T M - 3 5 E（新中村化学工業社製）

そして、第 2 照射工程は、大気圧下、酸素濃度が 2 0 0 p p m の窒素ガス雰囲気中で、表面保護層用塗液からなる塗膜の表面に対して、Xe エキシマランプを用いて、波長 1 7 2 n m の紫外線を積算光量が 5 0 m J / c m ² となるように照射した。

【 0 1 3 4 】

< 比較例 5 >

以下の点を除き、例 1 と同様の方法により化粧シートを製造した。即ち、本例では、粒子（サイリシア 2 5 0 N）を配合しなかった。

【 0 1 3 5 】

< 評価 >

上記の化粧シートの各々に対し、以下に記載する評価を行った。

【 0 1 3 6 】

(1) 光沢度

光沢度は、Rh o p o i n t I Q（コニカミノルタ社製）を用いて、6 0 度光沢度を測定した。以下の表 1 乃至表 3 における「6 0 度光沢値」は、この 6 0 度光沢度を表して

10

20

30

40

50

いる。

【0137】

(2) 肌感触

肌感触(ざらざら感触)は、以下の方法により評価した。

まず、評価者間で評価基準を一致させるための事前準備を行った。具体的には、表面性状が異なる10個の標準試験片を準備した。次に、20名の評価者の各々に、目隠しした状態で標準試験片の表面上で指を滑らせてもらい、その後、感触を以下の5つの群に分類してもらった。

【0138】

第1群：凹凸の存在を明確に感じ、強いざらざら感触があった。

10

第2群：ざらざら感触(第1群と第3群の中間のざらざら感触)があった。

第3群：わずかなざらざら感触があった。

第4群：ざらざら感触はなかった。

【0139】

各評価者による評価が連続して3回以上一致し、且つ、評価者間で評価結果が連続して3回一致するまで、以上の手順を繰り返した。

【0140】

次に、化粧シートの各々について、上記評価者の各々に、目隠しした状態で表面保護層の表面上で指を滑らせてもらい、その後、感触を上記の5つの群に分類してもらった。そして、各評価者による評価が連続して3回以上一致し、且つ、評価者間で評価結果が連続して3回一致するまで、この手順を繰り返した。この結果から、以下の基準に従って肌感触を評価した。

20

AAA：第1群

AA：第2群

A：第3群

B：第4群。

【0141】

(3) 感触の均一性

肌感触の評価を行った上記20名の評価者が、肌感触の評価に次いで、以下の方法により感触の均一性の評価を行った。

30

各化粧シートから縦10cm×横10cmのサイズの試験片を切り出した。上記20名の評価者の各々に、目隠しした状態で各試験片の表面保護層の表面全体にわたって指を自由に滑らせてもらい、肌感触(ざらざら感触)の変化の有無又は程度から、感触の均一性を以下の3つの群に分類してもらった。

【0142】

第1群：肌感触(ざらざら感触)が異なるように感じられる箇所はなかった。

第2群：肌感触(ざらざら感触)が異なるように感じられる箇所はあったが、変化の程度はわずかであった。

第3群：肌感触(ざらざら感触)がはっきり異なるように感じられる箇所があった。

【0143】

そして、各評価者による評価が連続して3回以上一致し、且つ、評価者間で評価結果が連続して3回一致するまで、この手順を繰り返した。この結果から、以下の基準に従って感触の均一性を評価した。なお、肌感触の評価がBであった比較例1乃至4の化粧シートについては、この評価は行わなかった。

40

AA：第1群

A：第2群

B：第3群。

【0144】

(4) 耐指紋性

耐指紋性評価として、指紋のふき取り性評価を実施した。

50

具体的には、先ず、各化粧シートの表面の60度光沢度を測定して、この60度光沢度を初期光沢度とした。続いて、表面保護層上に耐指紋評価液を付着させ、化粧シート表面に付着した耐指紋評価液を拭き取った。ここでは、耐指紋評価液として、高級脂肪酸を用いた。その後、耐指紋評価液を拭き取った部分の60度光沢度を測定して、この60度光沢度を拭き取り後光沢度とした。

【0145】

指紋拭き取り率は、下記の式から算出した。

$$\text{指紋拭き取り率}(\%) = (\text{拭き取り後光沢度} / \text{初期光沢度}) \times 100$$

評価基準は、下記の通りとした。

【0146】

AA : 70%以上250%未満

A : 50%以上70%未満、又は、250%以上300%未満

B : 50%未満、又は、300%以上。

【0147】**(5) 耐汚染性**

耐汚染性評価として、日本農林規格(JAS: Japanese Agricultural Standards)に規定された汚染A試験を行った。即ち、各化粧シートの表面保護層に、青色インキ、黒色速乾性インキ及び赤色クレヨンで各々の幅が10mmの線を引き、4時間放置した。その後、エタノールを含ませた布で、青色インキ、黒色速乾性インキ及び赤色クレヨンの線を拭き取った。

【0148】

評価基準は、下記の通りとした。

AA : 各色の線を容易に拭き取ることができた。

A : 各色の線の一部を拭き取ることができたが、一部に汚れが残った。

B : 各色の線を拭き取ることができなかった。

【0149】**(6) 耐傷性試験**

ウレタン系の接着剤を用いて、各化粧シートを木質基板Bに貼り付けた。その後、耐傷性評価として、スチールウールラビング試験を実施した。具体的には、100gの荷重をかけながらスチールウールで化粧シートを20往復擦り、化粧シートの表面に生じた傷や光沢の変化を目視にて確認した。

【0150】

評価基準は、下記の通りとした。

AA : 表面に傷や光沢の変化が発生しなかった。

A : 表面に軽微な傷や光沢の変化が発生した。

B : 表面に著しい傷や光沢の変化が発生した。

【0151】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
表面形状	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸	凹凸
突出山部高さ	4.2	4.3	4.1	3.9	4.2	4.3	3.8	4.4	3.8	3.6
粗さ曲線要素	263.6	286.5	264.9	274.3	298.5	161.5	331.7	231.9	378.3	254.2
{Si/(C+O+Si)}×100	0.8	0.8	0.5	5.0	7.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
厚さ(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8
	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
官能基数										
アクリル樹脂	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O	C3H6O	C6H10O2	C2H4O
	9	6	6	6	6	15	3	6	3	6
60度光沢値	2.3	2.1	2.7	1.7	1.2	1.6	3.6	2.4	3.7	2.6
肌感触	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A
触感の均一性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
耐指紋性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
耐汚染性	AA	AA	AA	AA	B	AA	AA	AA	AA	AA
耐傷性	B	AA	AA	AA	B	AA	AA	AA	AA	AA

10

20

30

40

【 0 1 5 2 】

50

【表 3】

表3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
表面形状	粒子による 凹凸	粒子による 凹凸	畝状	畝状	畝状
表面粗さ	Rpk (μm) 1102.8	0.5 1058.6	2.6 311.5	2.6 308.5	6.2 384.1
{Si/(C+O+Si)}×100	7.0	7.0	0.8	0.8	0.0
厚さ (μm)	10	10	5	5	10
アクリル樹脂	官能基数 繰り返し 構造	3	3	4	3
		C2H4O	C2H4O	C2H4O	C2H4O
		6	35	6	35
60度光沢値	10	10	3.0	2.8	3.2
肌感触	B	B	B	B	AA
触感の均一性	-	-	-	-	B
耐指紋性	B	B	AA	AA	AA
耐汚染性	B	B	AA	AA	AA
耐傷性	B	B	AA	AA	AA

10

20

30

【0154】

表1及び表2に示すように、例1乃至19に係る化粧シートは、評価者へざらざらした触感と触感の均一性を与えた。また、例1乃至19に係る化粧シートは、低光沢であり、耐指紋性に優れていた。更に、例1乃至4及び例6乃至19に係る化粧シートは、耐汚染性にも優れていた。また、例2乃至4及び例6乃至19に係る化粧シートは、耐傷性にも優れていた。これに対し、比較例1及び2に係る化粧シートは、表3に示すように、評価者へざらざらした触感を与えず、耐指紋性、耐汚染性及び耐傷性の何れにも劣っていた。また、比較例3及び4に係る化粧シートは、低光沢であり、耐指紋性、耐汚染性及び耐傷性に優れていたものの、評価者へざらざらした触感を与えなかった。また、比較例5に係る化粧シートは、低光沢であり、耐指紋性、耐汚染性及び耐傷性に優れ、更に評価者へざらざらした触感を与えるものの、触感の均一性に劣っていた。

40

【符号の説明】

【0155】

1...化粧シート、2...原反層、3...絵柄層、4...透明樹脂層、5...表面保護層、5B...畝状部、6...プライマ層、7...接着層、8...隠蔽層、11...化粧材、B...基板。

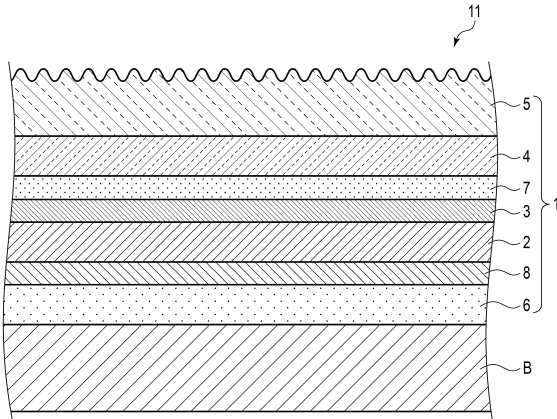
50

【要約】

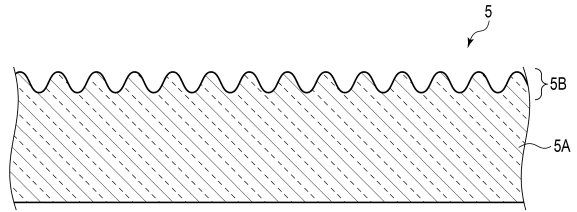
ざらざらした触感を与える化粧シートを提供する。化粧シート1は、原反層2と、上記原反層2の一方の表面に設けられた表面保護層5とを備え、上記表面保護層2の表面に、各々が畝状に突出した複数の畝状部を含んだ凹凸構造が設けられており、上記表面保護層5の上記凹凸構造は、突出山部高さRpkが3.5μm以上であり、上記表面保護層は、炭素原子の質量濃度C(質量%)と酸素原子の質量濃度O(質量%)とケイ素原子の質量濃度Si(質量%)とが、以下の関係式： $0.5 \leq \{ Si / (C + O + Si) \} \times 100$ を満たす。

【図面】

【図1】



【図2】



10

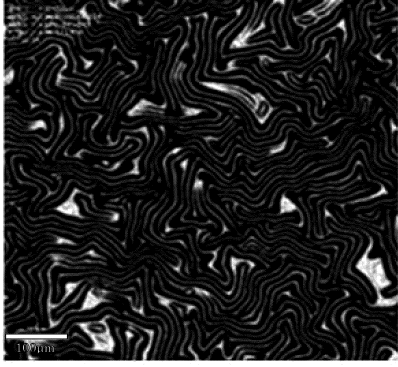
20

30

40

50

【 図 3 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2022/239270(WO,A1)
特開2021-137990(JP,A)
特開2007-185606(JP,A)
特開2018-144437(JP,A)
国際公開第2017/033972(WO,A1)
特開2020-75420(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00
C08J 5/00 - 5/22
E04F 15/00 - 15/22