

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 4 月 10 日 (10.04.2008)

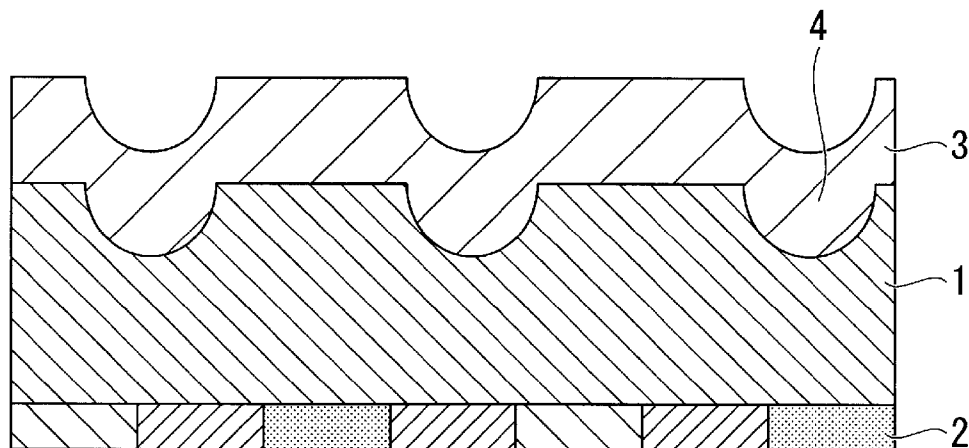
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/041649 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) B32B 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069076
- (22) 国際出願日: 2007 年 9 月 28 日 (28.09.2007)
- (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2006-264658 2006 年 9 月 28 日 (28.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐川 浩一 (SAGAWA, Koichi) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: DECORATIVE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 化粧シートおよびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a decorative sheet comprising at least a pattern layer, a transparent polypropylene resin layer and a surface protection layer. This decorative sheet is characterized in that the surface protection layer contains at least an isocyanate curable resin and the transparent polypropylene resin layer is composed of a homopolypropylene having a pentad fraction of not more than 90%.

(57) 要約: 少なくとも、模様層、透明ポリプロピレン樹脂層および表面保護層を含む化粧シートであって、表面保護層が少なくともイソシアネート硬化型樹脂を含み、且つ透明ポリプロピレン樹脂層が、ペンタッド分率 90% 以下のホモポリプロピレンであることを特徴とする化粧シート。

WO 2008/041649 A1

明 細 書

化粧シートおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、木質系ボード類、無機系ボード類、金属板等の表面に接着剤で貼り合わせて化粧板として用いる化粧シートに関するものである。

本願は、2006年9月28日に、日本に出願された特願2006-264658号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、化粧板用途に用いられる化粧シートとしては、ポリ塩化ビニル樹脂製のシートが最も一般的であった。しかし近年では、ポリ塩化ビニル樹脂は、焼却時に酸性雨の原因となる塩化水素ガスやダイオキシンの発生の要因となったり、さらに、塩化ビニル樹脂製シートに添加された可塑剤がブリードアウトすることによって意匠性が低下するなどの問題もあり、その使用が問題視されるようになってきている。

以上のような背景から、ポリ塩化ビニル樹脂に代わって、ポリプロピレンやポリエチレン、アクリルなどの非塩化ビニル樹脂を使用した化粧シートに対する要望があった。

[0003] 上記のような事情により、塩化ビニル樹脂に替わる樹脂として、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、エチレンビニルアルコール、及びアクリル等の樹脂を使用した化粧シートが提案されており、また市販されるようになってきている。

[0004] その中でも、適度な柔軟性、耐磨耗性、耐傷性、耐熱性、耐薬品性、及び後加工性等の、化粧シートに要求される特性を備え、なおかつ、安価で提供されえるポリプロピレンを用いた化粧シートがもっとも数多く提案されている。

[0005] しかしながら、ポリプロピレンにはいくつかの改善すべき点もあった。

ひとつには、紫外線などに対する耐性が高くないこと、もうひとつには、ポリプロピレンが結晶性樹脂であり、またその結晶化度が高くなりやすい傾向があることから、例えば、折り曲げなどの後加工を施す際の柔軟性に劣る事である。また成形条件や成形後の周辺雰囲気などの熱履歴にも影響をうけやすい傾向があった。

[0006] 前者の紫外線耐性を向上させる施策として、たとえばグラビアコーティング法などを

用いて表面保護層を設ける方法が一般的に用いられている。なお、ポリプロピレン樹脂層に予めエンボス処理などが施してある場合には、その凹陥部などには従来のグラビアコーティング法では表面保護層を積層することができない為、耐候性が劣るという問題があった。これを回避する方法としては、ワイピングなどの手法を応用して、ポリプロピレン樹脂層の凹陥部にも表面保護層を充填する方法が公知であった(特許文献1参照)。しかしこの方法においては、充填が十分に行なわれるように注意が必要な事や、ワイピングの為の工程を経なければいけないという問題があった。

- [0007] またポリプロピレンが結晶性樹脂であることに起因する後者の問題では、たとえば化粧シートを貼り合わせた化粧板の折り曲げ加工などの工程において、化粧シートの折り曲げ部分が白化したり割れたりする場合があった。結晶性に関して言えば、例えば、成形時の樹脂冷却能力を高くする、すなわち溶融押出後のポリプロピレン樹脂を急冷した場合などには、ポリプロピレン樹脂中の結晶はサイズが小さく大きさの均一ものになる。逆に樹脂冷却能力を低くする、すなわち溶融押出後のポリプロピレン樹脂を徐々に冷却した場合などには、結晶サイズは大きなものから小さなものまでが混在する。そして多くの場合には、後者の場合の方が前者の場合よりも、折り曲げなどの後加工を施す際の柔軟性に劣る傾向がある。

また、エンボス処理をシートに施す場合エンボス模様を施した加熱金属ロールをポリプロピレン樹脂に押し当てて型をつけ、そのまま自然冷却させる方法が一般的であるが、この処理において結晶サイズが大～小まで不均一なものになってしまい、柔軟性が劣る傾向があった。

特許文献1:特許第3271022号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、以上のような問題点を解決するためになされたものである。本発明の課題は、ポリプロピレン樹脂を材料に用いて、耐候性能に優れ、なおかつ後加工時の折り曲げ加工部の白化や割れなどの意匠上の変化を可能な限り抑制できる化粧シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第一の態様は、

最終的な化粧シートの総厚が40～300 μ mとなるように調整しながら、模様層を、表面保護層の裏面、または、ペンタッド分率60～98%のポリプロピレンである透明ポリプロピレン樹脂層の表面及び裏面の少なくとも一つの側に、設ける工程と、

少なくともどちらかの層に模様層が設けられた、透明ポリプロピレン樹脂層および表面保護層を、表面保護層の裏面と透明ポリプロピレン樹脂層の表面が互いに向き合うように積層して、透明ポリプロピレン樹脂層、表面保護層及び模様層を含む積層体を形成する工程と、

積層された積層体をエンボス処理する工程を含む、

化粧シートの製造方法である。

[0010] 透明ポリプロピレン樹脂層は、ペンタッド分率60～98%が適当である。ペンタッド分率の下限は、60%以上が好ましく、68%がより好ましく、72%以上も好ましい。上限は98%以下が適当であり、97%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。必要に応じて85%以下や、80%以下であることも好ましい。また前記ポリプロピレンはホモポリプロピレンであることが好ましい。

上記のようなポリプロピレンを用いる事により、エンボス処理を施す際の熱履歴に起因する結晶の成長をより好ましく抑制させることができる。その結果、エンボス処理前後でのポリプロピレン樹脂層の剛性の変化を好ましく抑制する事ができる。またホモポリプロピレンの条件を選定する事で化粧シートの耐熱性能を向上させる事も可能である。

また化粧シートの層厚が40～300 μ mであることにより、特に折り曲げ加工時などにおける化粧シートの伸びを、ある一定水準以下にする事ができる。その結果、ポリプロピレン樹脂層あるいは表面保護層の割れや白化を好ましく抑制する事ができる。

表面保護層の存在によって紫外線耐性が得られる。また前記表面保護層は、少なくともイソシアネート硬化型樹脂を含むことが好ましい。イソシアネート硬化型樹脂を表面保護層に含むことより、表面保護層の積層後にエンボス処理を行なった場合ある程度好ましい均一な厚みを確保する事が可能である。またエンボス処理を行なう際にエンボスで形成される形状への、例えば導管形状への、表面保護層の追従性が

向上する為、形成された形状における表面保護層の割れや白化を発生させない。また折り曲げ加工などを行った際にも、表面保護層の白化や割れを最低限度に抑制することができる。

また上記のように積層された積層体をエンボス加工する工程を含むために、紫外線などに対する耐性が高く、また柔軟性に優れた、化粧シートを得ることができる。

模様層を表面保護層または透明ポリプロピレン樹脂層上に設ける前に、模様層を着色シート上に設ける工程をさらに含むことも好ましい。

[0011] 本発明の第二の態様は少なくとも、模様層、透明ポリプロピレン樹脂層および表面保護層を含む化粧シートにおいて、表面保護層が少なくともイソシアネート硬化型樹脂を含み、且つ透明ポリプロピレン樹脂層が、ペンタッド分率90%以下のホモポリプロピレンであることを特徴とする化粧シートである。

[0012] 上記前記化粧シートの総厚が、40～300 μ mであることが好ましい。

[0013] 本発明の第三の態様は、化粧シートが少なくとも透明ポリプロピレン樹脂層を含み、該透明ポリプロピレン樹脂層の引張り弾性率が300～1000MPaであり、かつ、結晶融解潜熱が50～100であることを特徴とする、化粧シートである。

発明の効果

[0014] 本発明の第一の態様の製造方法によって、ポリプロピレン樹脂を材料に用いて、耐候性能に優れ、なおかつ後加工時の折り曲げ加工部の白化や割れなどの意匠上の変化を可能な限り抑制できる化粧シートを提供できる。

[0015] 本発明の第二の態様の少なくとも、模様層、透明ポリプロピレン樹脂層および表面保護層を含む化粧シートは、表面保護層及び透明ポリプロピレン樹脂層に適度な柔軟性を付与する事が可能であり、折り曲げ加工などを行った際にも、表面保護層の白化や割れを最低限度に抑制できる。またホモポリプロピレンを選定する事で、化粧シートの耐熱性能を向上させる事ができる。非常にバランスのとれた化粧シートを提供できる。

[0016] また前記化粧シートの総厚が、40～300 μ mにすることにより一定水準の耐候性能を保持しつつ、なおかつ特に折り曲げ加工時における化粧シートの局所的な伸びをある一定水準以下にする事ができ、ポリプロピレン樹脂層あるいは表面保護層の割

れや白化を好ましく抑制する事ができる。

[0017] 本発明の第三の態様の化粧シートは、ポリプロピレン樹脂層あるいは表面保護層の割れや白化を好ましく抑制する事ができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明における化粧シートの一例を示す断面図である。

[図2]本発明における化粧シートの一例を示す断面図である。

符号の説明

[0019] 1 透明ポリプロピレン樹脂層

2 模様層

3 表面保護層

4 エンボス処理

5 着色シート層

6 接着剤層

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下に本発明を例を用いて詳細に説明する。

[0021] 本発明の化粧シートは、本願発明の範囲を逸脱しない限り、以下の述べる例にのみ限定されない。本願請求項の範囲において、必要に応じてその構成や数、順番などを変化させてよく、その他の層等を含んでもよい。

本発明の第一の態様は好ましい化粧シートの製造方法を提供し、第二の態様では特に優れた特性を有する化粧シートを提供している。

図1に、本発明の化粧シートの一実施例の断面構造を示す。透明ポリプロピレン樹脂層1の少なくとも片面に、例えばグラビア印刷法などを用いて模様層2を積層する。更に最表層に表面保護層3を積層する事によって本発明の化粧シートを得る事ができる。表面保護層及び透明ポリプロピレン樹脂層には、紫外線吸収剤とラジカル補足剤が好適に添加されえる。本発明においてはエンボス処理を施す事ができる。上記3つの層を積層してからエンボス加工を施しても良いし、表面保護層あるいはポリプロピレン樹脂層にエンボス加工を先に施してから、積層しても良い。あるいはその他の方法によってエンボス加工を施して良い。ポリプロピレン樹脂層1にエンボス処理4を

施し、その後に表面保護層3をグラビアコーティング法で積層してもよい。またさらにグラビアコーティング法などで積層した後、ワイピング法によって表面保護層3をポリプロピレン樹脂層1にさらに密着させても良い。製造工程軽減の点及び厚さ制御などの観点から、ポリプロピレン樹脂層1に表面保護層3を積層した後にエンボス処理4を行う事が好ましい。

[0022] 図2に、本発明の化粧シートのその他の実施の例の断面構造を示す。図2の化粧シートにおいては、隠蔽性を有する着色シート層5上に公知の技法を用いて模様層2を設け、更にその上に、接着剤層6を介して透明ポリプロピレン樹脂層1及び表面保護層3が積層されている。このような場合、化粧シートと貼り合わされる各種基材に対する隠蔽性能を着色シート層5に持たせる事ができる。この為、特に淡い色柄の化粧シートが使用される場合に対して、前記着色シートによって高い隠蔽性を発揮させる事ができるので、好ましい。

[0023] 本発明で提案された、好ましい特徴としては、(i)透明ポリプロピレン樹脂層1でのペンタッド分率が、第一の態様においては60～98%、第二の態様においては90%以下のホモポリプロピレン樹脂の使用、及び(ii)表面保護層3でのイソシアネート硬化型樹脂の使用、の特徴がある。

[0024] (i)に関して言えば、従来方式では、例えば、透明ポリプロピレン樹脂層には、エチレン添加量が1～6%程度のランダムポリプロピレン樹脂やペンタッド分率が90%より大きい高結晶ホモポリプロピレン樹脂が用いられる事が多かった。前記のようなランダムポリプロピレン樹脂を用いると適度な柔軟性や透明性が得られ、高結晶ホモポリプロピレン樹脂を用いると、シートの耐熱性が高くなると同時に、耐傷つき性などが向上した。しかしながら、前記のようなランダムポリプロピレン樹脂を使用した場合においても、ポリプロピレン樹脂の柔軟性を高める効果は限定的であり、化粧シートを鋼板基材に貼り合せて、低温環境下で折り曲げ加工を行なうような厳しい環境下においては、シートの割れや白化が目立ってしまい十分な効果が得られなかった。またペンタッド分率の高い高結晶ホモポリプロピレン樹脂においては、そのまま対策を用いないまま使用すると、割れが発生しやすく、また樹脂の結晶化が透明性を阻害する要因となってしまう場合があった。

[0025] 一方、本発明では、第二の態様のように、ペンタッド分率90%以下のホモポリプロピレン樹脂であることが好ましい。ペンタッド分率の下限は、60%以上が好ましく、68%以上がより好ましく、70%以上や72%以上も必要に応じてより好ましい。上限は90%以下あるいは90%未満が適当であり、85%以下であることも好ましく、必要に応じて80%以下であることも好ましい。上記の範囲にあると、樹脂の結晶化が抑制される為、上記のようなランダムポリプロピレンでは得られないような柔軟性が得られると同時に、透明性も向上する。一方、ホモポリプロピレン樹脂を使用する為に、耐熱性能も向上する。プロピレン中のホモポリプロピレンの割合は100%が好ましいが、必要に応じて変更してもよく、30~90%、40~80%といった範囲などから選択してもよい。

なお第一の態様ではシート厚やエンボス加工の限定を含む為、柔軟性や透明性がこれらである程度調整できるためペンダット率が広めに設定されている。一方、第二の態様のペンタッド分率の範囲ではさらに優れた効果が期待できる。第一の態様において第二の態様のペンダット率を採用した場合には、さらに優れた柔軟性及び透明性などを得ることができる。

透明ポリプロピレン樹脂層の厚さは必要に応じて選択される。30~125 μ mであることが好ましく、60~90 μ mであることが更に好ましい。本発明のポリプロピレン樹脂のメルトマスフローレート(MFR)は1~50g/10minが好ましく、2~40g/10minがより好ましく、さらに好ましくは2~30g/10minである。本発明のポリプロピレン樹脂の融点は必要に応じて選択できるが、140~170°Cであることが好ましく、160~170°Cであることがさらに好ましい。上記範囲にあるとより好ましい特性を得ることができる。

透明ポリプロピレン樹脂層1中でのホモポリプロピレン樹脂の割合は100%である事が好ましいが、求められる性質によって、60~100%である事も好ましく、70~100%であることもより好ましい。透明ポリプロピレン樹脂層に含まれてもよい、その他の樹脂の例としては、スチレンーブタジエン共重合体(水添物も含む)、プロピレンースチレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体などのポリプロピレンとの相溶性の高い樹脂が挙げられる。

透明ポリプロピレン樹脂層の引張弾性率は300~1000MPaである事が好ましく、

300～800MPaであることがより好ましく、300～600MPaである事がさらに好ましい。また結晶融解潜熱が50～100J/gであることが好ましく、50～90J/gであることがより好ましく、50～80J/gである事がさらに好ましい。引張弾性率が上記範囲内にあると、化粧シートに柔軟性を付与できるという効果が得られ、また結晶融解潜熱が上記範囲内にあるとポリプロピレンの結晶化度を低い値に保つことができるというという効果が得られる。なお本発明の結晶融解潜熱の値はISO11357-3:98に従って得ることができる。引張弾性率はJIS K7113に従って測定することができる。

[0026] なお本発明のポリマーのペンタッド分率は、以下のように規定される。

ポリマーのペンタッド分率＝メチル基が5個連続で同方向を向いているプロピレンのモノマー数 / 全プロピレンモノマー数×100[%]

ペンタッド分率は、A. Zambelliらによって、Macromolecules, 6, 925(1973)に発表、記載されている、¹³C-NMRを使用した方法によって測定で得る事ができる。NMRの吸収ピークの帰属に関しては、その後発刊されたMacromolecules, 8, 687(1975)などを参考とすることができる。具体的には、¹³C-NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピークの面積分率として、アイソタクチック・ペンタッド分率が測定される。

[0027] ポリプロピレン樹脂に柔軟性を付与する為の、その他の一般的な方法としては、ブロックポリプロピレンを用いる方法や、ポリプロピレンにポリプロピレンと非相溶なエラストマー成分を添加する方法などの、いわゆるハードセグメントとソフトセグメントによる2相構造化を行なう方法がある。しかしながらこれらの方法の場合では、折り曲げなどの負荷をかけた場合に、ソフトセグメントとハードセグメントの界面が乖離してしまい、その結果その乖離面で可視光が乱反射して、ポリプロピレン層が白化を起こしてしまう事がある。

一方、本発明のペンタッド分率を制御したポリプロピレンにおいては、ハードセグメントとソフトセグメントの組み合わせを有する必要が無い為、折り曲げ加工などを行なってもソフトセグメントとハードセグメントの界面での乖離は発生せず、乖離に起因するポリプロピレン層の白化は発生しない。

[0028] 本発明における透明ポリプロピレン樹脂層5には、化粧シートの機能性向上の為に、

必要に応じて熱安定剤、難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、触媒補足剤等を適宜添加してもよい。その中でも特に、紫外線吸収剤と光安定剤は、化粧シートの耐候性能を向上させるために、好適に用いられる。

[0029] (ii) のイソシアネート硬化型樹脂に関して言えば、表面保護層が一般的に用いられている紫外線硬化型や電子線硬化型の材料によるものであるとき、表面保護層の硬度が高くなりすぎてしまい、鋼板基材に貼り合わせた後の折り曲げ加工などにおいて、割れや白化などが発生しやすい。それに対して、本発明の表面保護層のように、イソシアネート硬化型の材料を用いると、イソシアネートと水酸基との反応によりできるウレタン結合が表面保護層に柔軟性を付与する為、割れや白化などが発生しにくくなる。また、表面保護層に対するエンボス加工においても様々な形状、例えば導管形状など、への追従性も充分に保つことができる。

[0030] 本発明の表面保護層3は少なくともイソシアネート硬化型樹脂を好ましく含むものであれば特に制限は無い。イソシアネート硬化型樹脂の例としては、主成分としてポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、及びポリアクリルポリオールなどの水酸基を含むプレポリマーとイソシアネートの混合樹脂などが挙げられる。これらの樹脂の好ましい物性としてはガラス転移点は0～100℃が好ましく、より好ましくは15～85℃、より好ましくは30～70℃である。表面保護層3中のイソシアネート硬化型樹脂の割合は必要に応じて選択してよいが、100%が好ましい。イソシアネート硬化型樹脂は、JISK6301で定められる100%モジュラスが1～15MPaである事が好ましく、2～10MPaであることがより好ましく、2～5MPaであることがさらに好ましい。

表面保護層3に用いられる材質としては上記条件を満足する限り、特に制限はない。例えば、少なくとも、アクリル樹脂やエステル樹脂などに水酸基を導入したプレポリマーと、別途用意したイソシアネート基を有する硬化剤とを反応させることで、樹脂中にウレタン反応物を生成させて膜を形成させるものが好適に用いられる。イソシアネート成分は必要に応じて選択でき、即硬性を重視するのであれば芳香族系のもの、耐紫外線性を重視するのであれば脂肪族系のものを利用すればよい。イソシアネート硬化剤成分の具体的例としては、芳香族系のものとしては、トリ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、及びキシレンジイソシアネートなどが挙げられ、脂肪族系のものとしてはヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0031] また表面保護層3には、必要に応じて各種耐候安定剤を添加することができる。たとえば紫外線吸収剤として、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、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤など、また光安定剤としてはヒンダードアミン系光安定剤が好適に用いられる。これらは単独または複数種組み合わせて使用してよい。表面保護層3の厚さは必要に応じて選択されるが、3～20 μm であることが好ましく、6～12 μm であることが更に好ましい。

[0032] 以下、その他の各層について述べる。

[0033] 本発明の化粧シートは模様層を有しても良い。形成方法は必要に応じて選択してよい。図のような模様層2を形成する方法としては、例えば、透明ポリプロピレン樹脂層1の表面あるいは裏面、あるいはその両方にグラビア印刷、凹版印刷、フレキソ印刷、シルク印刷、静電印刷、インクジェット印刷等の公知の印刷方法により印刷するのが一般的である。必ずしもこれらの方法に限定しなくとも良い。また用いられるインキも公知のものを使用できる。例えば、ビヒクルに染料または顔料等の着色剤や体質顔料などを添加し、さらに可塑剤、安定剤、ワックス、グリース、乾燥剤、硬化剤、増粘剤、分散剤、充填剤等を任意に添加して溶剤、希釈剤等で充分混練して成るインキ等を使用できる。

[0034] また、転写によって模様層を移動させても良い。例えば、任意の転写用基材シートに、上記形成方法等によって模様層2を形成しておき、熱ラミネート法、ドライラミネート法、またはウェットラミネート法、及び押出ラミネート法等により、その他のシート、例えば着色シート層5あるいは透明ポリプロピレン樹脂層1と貼り合わせた後に、前記転写用基材シートを剥離して、模様層2を着色シート層5あるいは透明ポリプロピレン樹脂層1に転写する方法などを用いることもできる。

[0035] 本発明における着色シート層5の材質としては、ポリ塩化ビニル樹脂以外であれば特段規定されるものは無い。印刷適性や経済性などを鑑みて、ポリプロピレン系の材料が好適に用いられる。しかし、必ずしもこの限りではなく、例えば、ポリエチレン、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、ポリスチレン、ABS、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、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、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ナイロン6、ナイロン66等が使用できる。

- [0036] また、着色シート層5に用いられる上記樹脂中には、必要に応じて添加剤を添加してよい。着色剤、無機顔料、酸化防止剤、光安定剤、ブロッキング防止剤などの添加剤を、1種もしくは2種以上を適宜量に添加してよい。
- [0037] 本発明の化粧シートと貼り合わせるボードについては制限は無い。木質系ボード、無機系ボード、金属板等の下地材が、化粧シートの表面から見えないようにするために、必要に応じて、着色シート層5に、顔料の添加及び／又は顔料塗布層（隠蔽性層）の形成などの手段により、隠蔽性を付与することが望ましい。但し、下地材の素材感を活かしたい場合には、その限りではない。
- [0038] また、着色シート層5の製造方法は必要時に応じて選択できる。Tダイ押出法を用いる場合には、着色シート層5を製膜するための合成樹脂材料に染料や顔料などの隠蔽性のある着色剤を添加した後に、加熱溶融状態でTダイから押出して、着色シート層5を製膜することにより、隠蔽性の効果を持たせることができる。
- [0039] この場合のTダイ押出法における着色シート層5の着色方法は特に限定されないが、ドライカラー法やマスターバッチ法等の公知の方法を使用できる。ドライカラー法とは、顔料を分散助剤や界面活性剤で処理した微粉末状の着色剤を、着色されていない通常の合成樹脂材料中に直接混入して着色を行って、その後押出を行って着色シート層5を製膜する方法である。一方、マスターバッチ法とは、着色されていない通常の合成樹脂材料と高濃度の顔料とを、溶融混練して、予備分散したマスターバッチペレットを予め作製しておき、その後この予備分散したマスターバッチペレットと着色されていない通常の合成樹脂材料とを押出ホッパ内でさらにドライブレンドして、その後押出して着色シート層5を形成する方法である。
- [0040] 着色シートに使用される顔料の種類は通常用いられているものを使用できる。耐熱性、耐候性を考慮すると、酸化チタン、群青、カドミウム顔料、酸化鉄等の無機顔料

が特に望ましい。また有機顔料でもフタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等を好ましく使用できる。顔料の対樹脂比率や色は、隠蔽の度合い、意匠性を鑑みて適宜決められるものであり、特に制約はない。

- [0041] また、隠蔽性のある着色シート層5の製造方法としてカレンダー法を用いることができる。カレンダー法を用いる場合の方法としては、着色シート層5をカレンダー法にて製造しながら、同時に着色シート層5自体に着色隠蔽性や模様を形成する方法がある。またはこれらの方法と前述した印刷方法や転写方法等とを併用した手法で、着色シート層5に対して隠蔽性および模様を形成することもできる。
- [0042] 前述の模様層2を設けた着色シート層5の模様層側の表層上に、すなわち模様層の上に、ポリプロピレン樹脂を積層する場合には、ポリプロピレン樹脂模様層の間に、接着剤層6を設けることが好ましい。接着剤層6には、問題を生じない限り特に制限がない。非塩素系の材料を用いないことが好ましい。接着剤層6は、ポリオールとイソシアネートとの反応でウレタン結合を形成する2液硬化型ウレタン系樹脂から形成されるものが望ましい。前記イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートあるいはイソホロンジイソシアネートのうち、少なくとも一方を含むものが好適である。また接着剤層6の形成方法は特に制限されないが、グラビア法(グラビア印刷法、グラビア塗布法)が好適に用いられる。また、着色シート層5上へのポリプロピレン樹脂層の積層方法として、押し出しラミネート法を選択する場合には、接着剤層6の代わりにアンカーコート層を設けても良い(図示せず)。
- [0043] このようにして積層された本発明の化粧シートの厚さは必要に応じて選択されるが、一般的には総厚が40～400 μm であり、好ましくは40～300 μm 、より好ましくは100～200 μm 、の範囲内にある事が望ましい。特に40～300 μm の範囲内の厚みの化粧シートは、折り曲げ加工時の折り曲げ部の局所的なシートの伸び率が大きくなく、表面保護層や透明ポリプロピレン樹脂層の割れや白化が起きず好ましい。なお上記範囲より薄い厚みの場合には、耐候処方が施された層の厚みを十分に確保する事ができずに、耐候性能が十分得られない場合がありまた、化粧シートの持つ基材の隠蔽性能が十分得られない場合がある。
- [0044] そのほか、本発明の化粧シートは、意匠性向上のために、透明ポリプロピレン樹脂

層や表面保護層に凹陥模様を付与し、より本物の質感に近い効果を出す事も好適に行ってよい。

[0045] 実施例

以下、実施例を元に、本発明の効果について説明を行なう。

[0046] (第一の態様の実施例)

ランダムポリプロピレン樹脂に無機顔料を6重量%、フェノール系酸化防止剤を0.2重量%、ヒンダードアミン系光安定剤を0.3重量%、ブロッキング防止剤を0.2重量%添加した樹脂を厚み70 μ mで溶融押出してシートを形成した。そのシート表面にコロナ処理を施した後、グラビア印刷法により絵柄用インキ(東洋インキ製造株式会社製ラミスター)を使用して木目模様を施すことにより、模様層を形成した。さらに木目模様の模様層上に、2液硬化型のドライラミネート用接着剤(三井化学ポリウレタン株式会社製タケラック(主剤)、タケネート(硬化剤))を、グラビア印刷法により固形分厚み約5 μ mで塗工して、60℃のオーブンで2分間乾燥させ、溶剤成分を揮発させて、着色シートを用意した。

着色シート上に、表1に記載されるように、透明ポリプロピレン樹脂層及び表面保護層を積層し、更にエンボス処理を施して、実施例1～6の化粧シートを得た。

[0047] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3
透明ポリプロピレン樹脂層(注1)	樹脂銘柄	プライムポリプロ(ホモタイプ)	プライムポリプロ(ホモタイプ)	プライムポリプロ(ホモタイプ)
	厚み	250 μ m	100 μ m	100 μ m
表面保護層	樹脂銘柄	UVTクリアー	UVTクリアー	UVTクリアー
	厚み	10 μ m	10 μ m	10 μ m
エンボス処理		表面保護層塗工後	表面保護層塗工後	表面保護層塗工後
化粧シート総厚		335 μ m	185 μ m	185 μ m
ポリプロピレンのペントッド分率		97%	97%	97%
		実施例4	実施例5	実施例6
透明ポリプロピレン樹脂層(注1)	樹脂銘柄	プライムTPO(ホモタイプ)	プライムTPO(ホモタイプ)／プライムポリプロ(ホモタイプ)=50／50	プライムポリプロ(ブロックタイプ)
	厚み	100 μ m	90 μ m	90 μ m
表面保護層	樹脂銘柄	UCクリアー	UCクリアー	UCクリアー
	厚み	10 μ m	10 μ m	10 μ m
エンボス処理(注2)		表面保護層塗工後	表面保護層塗工後	表面保護層塗工後
化粧シート総厚		185 μ m	185 μ m	185 μ m
ポリプロピレンのペントッド分率		72%	85%	85%

[0048] (注1)

全ての透明ポリプロピレン樹脂層に、紫外線吸収剤(チバスペシャルティケミカルズ社製:チヌビン326)0.5%と、光安定剤(チバスペシャルティケミカルズ社製:チヌビン783)0.5%をそれぞれ添加し、1軸押出機でシート製膜した後、両面にコロナ処理を実施した。

(注2)

エンボス処理は、90℃に熱したエンボス模様の施してある金属ロール及びシリコン性のニップロールで化粧シートをニップした後、空気冷却した。

[0049] <材料詳細>

プライムポリプロ…株式会社プライムポリマー社製(ホモタイプポリプロピレン樹脂、引張弾性率1500MPa)(ペンタッド分率 97%、MFR:18g/min)

プライムTPO…株式会社プライムポリマー社製(ペンタッド分率72%、MFR:8g/min)

UVTクリヤー …大日本インキ化学工業社製 紫外線硬化型表面保護コート剤

UCクリヤー…大日本インキ化学工業社製 イソシアネート硬化型表面保護コート剤

[0050] 一方、表2を元にして、着色シート上に、透明ポリプロピレン樹脂層と、エンボス処理を施した表面保護層とを積層し、比較例1の化粧シートを得た

[0051] [表2]

		比較例1
透明ポリプロピレン樹脂層(注1)	樹脂銘柄	プライムTPO (ホモタイプ)
	厚み	90 μ m
表面保護層	樹脂銘柄	UCクリヤー
	厚み	10 μ m
エンボス処理		表面保護層塗工前
化粧シート総厚		185 μ m
ポリプロピレンのペンタッド分率		72%

[0052] このようにして得られたそれぞれ化粧シートについて、サンシャインウェザーメータ

ー(スガ試験機株式会社製)による耐候試験(ブラックパネル63℃、60分中12分のシャワー噴霧)を行った。500時間毎に化粧シート表面状態を目視確認して、劣化が確認されはじめた時間を記録した。評価結果を表3に示す。

また実施例および比較例で得られた化粧シートを、厚さ2.5mmの木質基材に貼り合わせ、この木質基材を化粧シートが張られていない側から化粧シートに向かって、化粧シートを傷つけないように、深さ2.5mmで角度90°のV溝にカットして、V溝の両壁が密着するように、5℃環境下にて折り曲げ試験を行なった。また、JIS K5400で規定される方法に則って、木質基材に貼った化粧シート表面の鉛筆引っかき試験を行なった。評価結果を表3に示す。

[0053] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
耐候試験	4000h	3500h	3500h	3500h	3500h	3500h	1500h
折り曲げ試験	× ×	△	○	○	○	×	○
鉛筆引っかき試験	H	F	B	2B	B	2B	2B

(注) 折り曲げ試験の評価は熟練者が行ない、評価基準は後述する表8のものと同様である。

[0054] 表3からわかるように、耐候性能に関しては、本発明の実施例1の化粧シートは、今回評価した中で、もっとも優秀な耐候性能が得られた。これは、本願の特徴に加え、エンボスの導管形状部分まで表面保護層が入り込んで透明ポリプロピレン樹脂層を保護している事に加えて、透明ポリプロピレン樹脂層も厚膜化した為、透明ポリプロピレン層内の紫外線吸収剤の絶対量が他の化粧シートと比較して多く存在していた為と考えられる。折り曲げ加工適性ではやや劣った結果となったが、これは実験条件が厳しい上に、実施例1が最も膜厚が厚いために起因すると思われる、エンボスで形成される形状が穏やかな場合には十分に実用できるレベルである。

- [0055] 本発明の実施例2においては、透明ポリプロピレン樹脂層の厚みが実施例1よりも薄く、その結果、耐候性能は実施例1よりやや低下したが、折り曲げ適性は向上している。更に実施例3でトップコートをイソシアネート硬化型にした事、更に実施例4で透明ポリプロピレン樹脂層のペンタッド分率を下げた事により、実施例1と比較して鉛筆引っかき試験の結果などはやや悪くなったが、変化折り曲げ加工適性は向上した。実施例5のようにペンタッド分率を本発明の数値範囲内で高い値にコントロールする事で、実施例4と比較して鉛筆引っかき試験の結果は向上している。
- [0056] 実施例6の様に、透明ポリプロピレン樹脂層にブロックポリプロピレンを用いた場合には、ホモポリプロピレンを使用した場合と比較すると、鉛筆引っかき性、及び折り曲げ加工性が劣っていた。ポリプロピレンの白化も確認された。
- [0057] 比較例1においては、実施例の結果と比較して、紫外線照射試験での表面劣化の始まりがはやかった。また目視にて確認できる劣化は導管形成部分から発生していた。これらの結果は、エンボス処理を表面保護層塗工前に行なっているため、導管形成部分に表面保護層が行き渡っていないためと考えられる。
- [0058] この結果から明らかなように、本発明の第一の態様の方法によって製造される化粧シートは、耐候性能の向上効果が大きい。更に表面保護層、透明ポリプロピレン樹脂層、化粧シート総厚などを本発明で示される好ましい条件を組み合わせることで規定することにより、より優れた効果、即ち折り曲げ適性や耐傷つき性の向上効果も得ることが可能である。また、本発明の方法による化粧シートは、塩化ビニルを一切使用しないため、環境問題の心配もなく、紫外線照射などによる劣化が従来の化粧シートと比較してゆっくりと進行する。更には、化粧シートを各種基材に貼り合せて折り曲げ加工などを行なった場合に、化粧シートの割れや白化などの意匠性低下の少ない化粧シートを提供できる。
- [0059] (第二の態様の実施例)
- 実施例7及び8
- 着色シートとして、ランダムポリプロピレン樹脂に無機顔料を6重量%、フェノール系酸化防止剤を0.2重量%、ヒンダードアミン系光安定剤を0.3重量%、ブロッキング防止剤を0.2重量%添加した樹脂を厚み70 μ mで溶融押出したシートを用意した。

そのシート表面にコロナ処理を施した後、絵柄用インキ(東洋インキ製造株式会社製ラミスター)を使用して、グラビア印刷法により木目模様を施し、模様層を形成した。さらに木目模様の模様層上に、2液硬化型の押出ラミネート用アンカーコート剤(三井化学ポリウレタン株式会社製タケラック(主剤)、タケネート(硬化剤))を、グラビア印刷法により固形分厚み約 $1\mu\text{m}$ で塗工して、 60°C のオーブンで2分間乾燥させ、溶剤成分を揮発させた。

[0060] 表4に示される透明ポリプロピレン樹脂層を、エンボス模様を施した冷却ロールを用いる押出ラミネート法により、前記着色シートに積層した。その上に、表4に示されるイソシアネート硬化型の表面保護層を溶剤揮発後の厚みで $10\mu\text{m}$ となるようにグラビアコーティング法を用いて最表層となるように積層し、実施例7および実施例8の化粧シートを得た。

[0061] [表4]

<表4 実施例7及び8>

	実施例7	実施例8
透明ポリプロピレン樹脂層 (※1)	プライム TPO (ホモタイプ)	プライム TPO(ホモタイプ)/プライム ポリプロ(ホモタイプ)=50/50
厚み	$90\mu\text{m}$	$90\mu\text{m}$
表面保護層	UCクリヤー	UCクリヤー
厚み	$10\mu\text{m}$	$10\mu\text{m}$
化粧シート総厚	$185\mu\text{m}$	$185\mu\text{m}$
透明ポリプロピレンの ペンタッド分率	72%	85%
エンボス模様の付与	透明ポリプロピレン樹脂の ラミネートと同時	透明ポリプロピレン樹脂の ラミネートと同時

[0062] 実施例9、及び10

表5を元にして、透明ポリプロピレン樹脂層を、面状態がフラットな冷却ロールを用いて押出ラミネート法により積層した。その後に、イソシアネート硬化型の表面保護層を溶剤揮発後の厚みで10 μ mとなるように最表層に積層し、最後に、エンボス模様を施した加熱ロールを化粧シートの表面保護層側から押し当ててエンボス模様を施し、実施例9および実施例10に記載の化粧シートを得た。

[0063] [表5]

<表5 実施例9及び10>

	実施例9	実施例10
透明ポリプロピレン樹脂層 樹脂銘柄 (※1)	プライム TPO (ホモタイプ)	プライム TPO(ホモタイプ)／プライムポリプロ(ホモタイプ) = 50／50
厚み	90 μ m	90 μ m
表面保護層 樹脂銘柄	UCクリヤー	UCクリヤー
厚み	10 μ m	10 μ m
化粧シート総厚	185 μ m	185 μ m
透明ポリプロピレンの ペンタッド分率	72%	85%
エンボス模様の付与	表面保護層 塗布後	表面保護層 塗布後

[0064] 比較例2、3、及び4

表4のかわりに表6を元にするほかは、実施例7～8と同様の方法を用いて、比較例2～4に記載の化粧シートを得た。

[0065] [表6]

<表6 比較例2、3、及び4>

	比較例2	比較例3	比較例4
透明ポリプロピレン樹脂層 (※1)	プライムポリプロ (ホモタイプ)	プライムポリプロ (ホモタイプ)	プライムポリプロ (ブロックタイプ)
樹脂銘柄 厚み	250 μ m	90 μ m	90 μ m
表面保護層	UVTクリヤー	UVTクリヤー	UCクリヤー
樹脂銘柄 厚み	10 μ m	10 μ m	10 μ m
化粧シート総厚	335 μ m	175 μ m	175 μ m
透明ポリプロピレンの ペンタッド分率	97%	97%	— (ブロックポリプロ ピレンの為、ペン タッド分率は定 義できず)
エンボス模様の付与	透明ポリプロピレン樹 脂の ラミネートと同時	透明ポリプロピレ ン樹脂の ラミネートと同時	透明ポリプロピレ ン樹脂の ラミネートと同時

[0066] 比較例5, 6, 及び7

表5のかわりに表7を元にするほかは、実施例9～10と同様の方法を用いて、比較例5～7に記載の化粧シートを得た。なお比較例5と実施例1とは実は条件が同じである。これらを比較例と実施例に分けたのは、より更に優れた効果を有する化粧シートを得るために、第二の態様では化粧シートの構成条件を厳しくしてある為である。

[0067] [表7]

<表7 比較例5、6、及び7>

		比較例5	比較例6	比較例7
透明ポリプロ ピレン樹脂層 (※1)	樹脂銘 柄 厚み	プライムポリプロ (ホモタイプ) 250 μ m	プライムポリプロ (ホモタイプ) 90 μ m	プライムポリプロ (ブロックタイプ) 90 μ m
表面保護層	樹脂銘 柄 厚み	UVTクリヤー 10 μ m	UVTクリヤー 10 μ m	UCクリヤー 10 μ m
化粧シート総厚		335 μ m	175 μ m	175 μ m
透明ポリプロピレンの ペンタッド分率		97%	97%	— (ブロックポリプロ ピレンの為、ペン タッド分率は定義 できず)
エンボス模様の付与		表面保護層 塗布後	表面保護層 塗布後	表面保護層 塗布後

[0068] (注1)

表4～7の全ての透明ポリプロピレン樹脂には、添加剤として紫外線吸収剤(チバスペシヤルティケミカルズ社製:チヌビン326)0.5%と、光安定剤(チバスペシヤルティケミカルズ社製:チヌビン783)0.5%をそれぞれ添加した。

[0069] <材料詳細>

プライムポリプロ・・・株式会社プライムポリマー社製(ペンタッド分率97%、ホモタイプ、引張弾性率:1500MPa、結晶融解潜熱:120J/g)

プライムTPO・・・株式会社プライムポリマー社製(ペンタッド分率72%、引張弾性率:430MPa、結晶融解潜熱:70J/g、なお上記ペンタッド率は旧版カタログでは72%と記載されており、この値が表に使用されたが、2005年度版のカタログでは68%と記載されている。この違いは推測によるものであるが測定誤差などが関係していると思われる。)

UVTクリヤー・・・大日本インキ化学工業社製 紫外線硬化型表面保護コート剤

UCクリヤー・・・大日本インキ化学工業社製 イソシアネート硬化型表面保護コート剤

[0070] このようにして得られたそれぞれ化粧シートについてサンシャインウェザーメーター（スガ試験機株式会社製）による耐候試験（ブラックパネル63℃、60分中12分のシャワー噴霧）を行い、500時間毎に化粧シート表面状態を目視確認して、劣化が確認されはじめた時間を記録した。

また得られた実施例および比較例の化粧シートを木質基材に貼り合わせ、木質基材にV溝をカットして、5℃環境下にて折り曲げ試験を行なった。

またより厳しい加工条件として、得られた実施例および比較例の化粧シートを、厚み0.5mmの鋼板基材上に接着剤を介して接着し、鋼板基材にV溝を切ることなく、5℃環境下にて、曲率半径1mmでの90度折り曲げ試験を行なった。

また耐傷性の評価を目的とし、JIS K5400で規定される方法に従って、鋼板基材に貼った化粧シート表面の鉛筆引っかかり試験を行なった。評価結果を表8に示す。

[0071] [表8]

	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例 10	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7
耐候試験 [単位:時 間]	3000	3000	4000	4000	3500	3500	3000	4500	4500	3500
折り曲げ 試験 (木質基 材)	○	○	○	○	△	○	○	× (割れ)	× (割れ)	○
折り曲げ 試験 (鋼板基 材)	○	○	○	△	× (割れ)	× (割れ)	× (白化)	× (割れ)	× (割れ)	× (白化)
鉛筆引っ かき 試験	2B	B	HB	F	2H	2H	2B	4H	4H	B

※折り曲げ試験評価結果

○ : 折り曲げ部の白化、割れなど殆どみられない。

△ : 表面保護層の割れがわずかに確認される。

× : 表面保護層の割れがはっきりと確認される。

※鉛筆引っかき試験評価結果

傷がつき始める鉛筆の硬度よりもひとつ柔らかい芯の値を、評価結果の代表値として記載。

表面が硬い方から順に4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4Bであり、硬い方が良い。

[0072] 表8からわかるように、本発明の実施例7～10の化粧シートは、比較例2～7の化粧シートと比較して、折り曲げ試験における結果が良好である。比較例2、3及び比較例5及び6は、透明ポリプロピレン樹脂のペンタッド分率が高い為に結晶化度が高くなり

、更に表面保護層には紫外線硬化型の層を使用している為、鋼板基材貼りでの折り曲げ試験結果が軒並み×になっている。特に比較例5及び6においては、エンボス模様を付与する際の熱履歴の影響も受ける為、更に折り曲げ適性が悪化しており、木質基材に貼って裏面にV溝を切った場合でも、折り曲げ試験結果が×になっている。比較例4及び7は、割れではなく白化によって鋼板折り曲げ試験結果が×になっており、折り曲げ加工時にブロック構造の界面に生じるクレイズが白化の原因になっていると推定される。

[0073] 一方、鉛筆引っかき試験の結果は、実施例7よりも実施例8がよく、実施例9よりも実施例10が良い。これはペンタッド分率の値の違いによるものであると考えられる。また同じく鉛筆引っかき試験の結果の比較において、実施例7よりも実施例9がよく、実施例8よりも実施例10が良い。これは、エンボス模様を付与する際の熱履歴の影響により、結晶化が進んだ為と考えられる。実施例10は、実施例の中では相対的にペンタッド分率が高く、尚且つエンボス模様を付与する際の熱履歴の影響を受けている為、鉛筆引っかき試験の結果はもつとも良好であるが、その反面、鋼板基材貼りでの折り曲げ試験結果が、他の実施例よりも若干劣る傾向が見られる。

[0074] 耐候試験結果については、実施例7及び8よりも実施例9及び10の結果が良好である。これは、透明ポリプロピレンの結晶化が進んで添加剤のブリードアウトがしにくくなった事に加えて、エンボスを入れるタイミング及び表面保護層の積層がグラビアコーティング法によって行なわれた為に、エンボスの凹陷部に表面保護層が入り込めていない影響と考えられる。同じような傾向は、比較例2～3と比較例5～6の対比においても見られている。

[0075] 実施例7及び8と比較例3、及び実施例9及び10と比較例6の耐候性の対比を見ると、いずれも僅かではあるが、比較例のほうが結果がよい。これは、ペンタッド分率が高い為に、ポリプロピレン樹脂中の非結晶成分の存在割合が少なく、耐候添加剤のブリードアウトが起きにくかった為と推定される。しかし、実施例においても実用上は十分な耐候性能が得られており、本発明の化粧シートにおける致命的な欠点とまでは言えない。本発明では、本発明の規定する範囲の中で、必要に応じてバランスをとることにより、必要とされる条件にあった、優れた化粧シートを提供できる。

[0076] この結果から明らかなように、本発明の化粧シートは、比較例に挙げた従来までの化粧シートと比較して、折り曲げ加工性能の向上効果が大きい。更に耐候性能も、従来の化粧シートと比較して大きくは変わらないという優れた特徴を持っている。また、本発明の化粧シートは、塩化ビニルを一切使用しないため、環境問題の心配もなく、紫外線照射などによる劣化が従来の化粧シートと比較してゆっくりと進行する。更に本発明の化粧シートを各種基材に貼り合せて折り曲げ加工などを行なった場合に、化粧シートの割れや白化などの意匠性低下の無い化粧シートを提供できる。

産業上の利用可能性

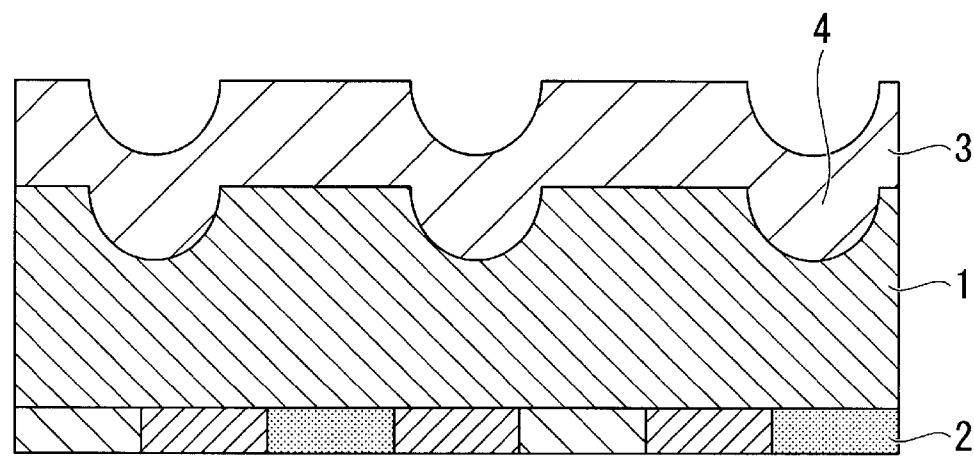
[0077] 本発明によって、ポリプロピレン樹脂を材料に用いて、耐候性能に優れ、なおかつ後加工時の折り曲げ加工部の白化や割れなどの意匠上の変化を可能な限り抑制する化粧シートを、効率的に生産し、提供することができる。

請求の範囲

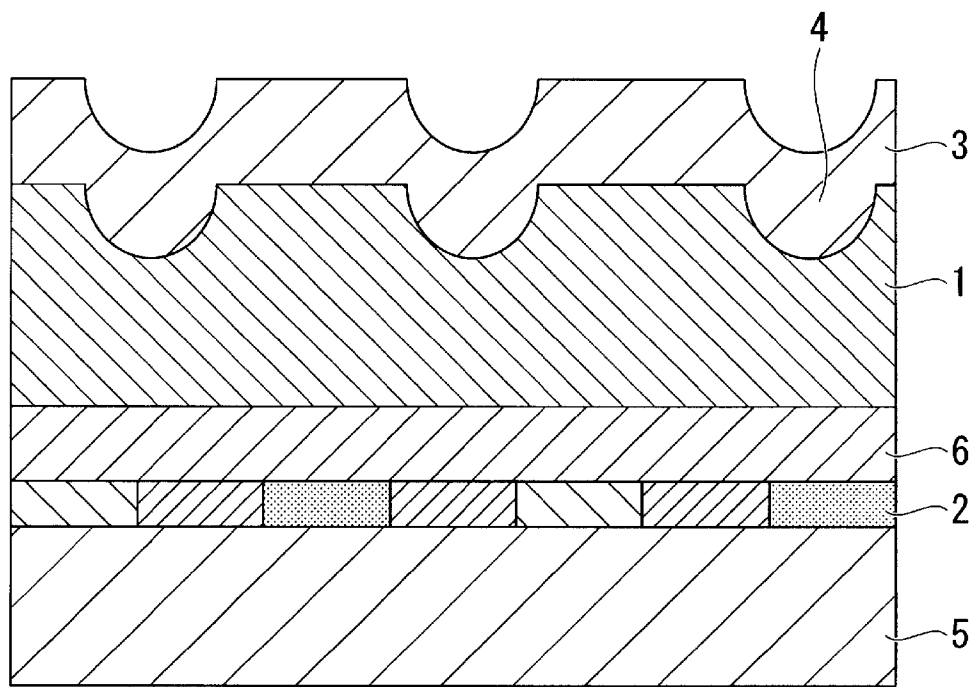
- [1] 最終的な化粧シートの総厚が40～300 μ mとなるように調整しながら、模様層を、表面保護層の裏面、または、ペンタッド分率60～98%のポリプロピレンである透明ポリプロピレン樹脂層の表面及び裏面の少なくとも一つの側に、設ける工程と、
- 少なくともどちらかの層に模様層が設けられた、透明ポリプロピレン樹脂層および表面保護層を、表面保護層の裏面と透明ポリプロピレン樹脂層の表面が互いに向き合うように積層して、透明ポリプロピレン樹脂層、表面保護層及び模様層を含む積層体を形成する工程と、
- 積層された積層体をエンボス処理する工程を含む、
- 化粧シートの製造方法である。
- [2] 前記表面保護層が、少なくともイソシアネート硬化型樹脂を含む、請求項1の化粧シートの製造方法。
- [3] 透明ポリプロピレン樹脂層がペンタッド分率72～97%のポリプロピレンである、請求項1の化粧シートの製造方法。
- [4] 透明ポリプロピレン樹脂層がペンタッド分率72～90%のポリプロピレンである、請求項1の化粧シートの製造方法。
- [5] 前記ポリプロピレンがホモポリプロピレンである、請求項1の化粧シートの製造方法。
- [6] 模様層を表面保護層または透明ポリプロピレン樹脂層上に設ける前に、模様層を着色シート上に設ける工程をさらに含む、請求項1の化粧シートの製造方法。
- [7] 該透明ポリプロピレン樹脂層の引張弾性率が300～1000MPaであり、かつ、結晶融解潜熱が50～100J/gである、請求項1の化粧シートの製造方法。
- [8] 請求項1の化粧シートの製造方法によって製造された化粧シート。
- [9] 少なくとも、模様層、透明ポリプロピレン樹脂層および表面保護層を含む化粧シートであって、
- 表面保護層が少なくともイソシアネート硬化型樹脂を含み、
- 且つ透明ポリプロピレン樹脂層が、ペンタッド分率90%以下のホモポリプロピレンであることを特徴とする化粧シート。

- [10] 前記化粧シートの総厚が、40～300 μ mであることを特徴とする請求項9に記載の化粧シート。
- [11] ペンタッド分率が60%以上90%以下のホモポリプロピレンであることを特徴とする請求項9の化粧シート。
- [12] 該透明ポリプロピレン樹脂層の引張弾性率が300～1000MPaであり、かつ、結晶融解潜熱が50～100J/gであることを特徴とする、請求項9の化粧シート。
- [13] 化粧シートが少なくとも透明ポリプロピレン樹脂層を含み、該透明ポリプロピレン樹脂層の引張弾性率が300～1000MPaであり、かつ、結晶融解潜熱が50～100J/gであることを特徴とする、化粧シート。
- [14] 前記化粧シートが少なくとも透明ポリプロピレン樹脂層を含み、該透明ポリプロピレン樹脂層がペンタッド分率が90%以下のホモポリプロピレンを含む事を特徴とする、請求項13に記載の化粧シート。
- [15] 最表層に表面保護層を設けることを特徴とする、請求項13に記載の化粧シート。
- [16] 前記表面保護層が少なくともイソシアネート硬化型樹脂を含むことを特徴とする、請求項13に記載の化粧シート。
- [17] 前記化粧シートの総厚が40～300 μ mである事を特徴とする、請求項13に記載の化粧シート。
- [18] 表面保護層を含み、さらに模様層を、表面保護層の裏面、または透明ポリプロピレン樹脂層の表面及び裏面の少なくとも一つの側に含む、請求項13に記載の化粧シート。
- [19] 模様層を設けた着色シートを更に含む、請求項13の化粧シート。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01) i, B32B33/00(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

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	JP 2006-118163 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 May, 2006 (11.05.06), Full text (Family: none)	1-19
X	JP 2006-088349 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 April, 2006 (06.04.06), Full text (Family: none)	1-19
P, X	JP 2007-181988 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 July, 2007 (19.07.07), Full text (Family: none)	1-19

☒ 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
27 December, 2007 (27.12.07)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2008 (15.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069076

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 2001-287324 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Full text (Family: none)	1-19
A	JP 2004-066525 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, B32B33/00(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（I P C））

Int.Cl. 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 6 - 1 1 8 1 6 3 A （凸版印刷株式会社）2 0 0 6 . 0 5 . 1 1 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 9
X	J P 2 0 0 6 - 0 8 8 3 4 9 A （凸版印刷株式会社）2 0 0 6 . 0 4 . 0 6 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 9
P, X	J P 2 0 0 7 - 1 8 1 9 8 8 A （凸版印刷株式会社）2 0 0 7 . 0 7 . 1 9 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 9

☒ 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

2 7 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5

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）

加賀 直人

4 S

9 8 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	J P 2001-287324 A (凸版印刷株式会社) 2001. 10. 16 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	J P 2004-066525 A (凸版印刷株式会社) 2004. 03. 04 全文 (ファミリーなし)	1-19