

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-59180

(P2019-59180A)

(43) 公開日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	E 2 E 0 0 1
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20	A 4 F 1 0 0
E 0 4 B 1/80 (2006.01)	E 0 4 B 1/80	A

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2017-187138 (P2017-187138)
 (22) 出願日 平成29年9月27日 (2017. 9. 27)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (74) 代理人 100118050
 弁理士 中谷 将之
 (72) 発明者 上野 将徳
 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
 Fターム(参考) 2E001 DD01 FA03 FA09 FA10 FA11
 FA31 GA24 GA47 HD11 LA04

最終頁に続く

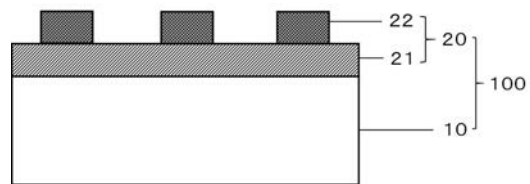
(54) 【発明の名称】 化粧シート及びこれを用いた化粧材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 遮熱性を満足しつつ、暗色度に優れた意匠を表現できる化粧シートの提供。

【解決手段】 赤外線反射性を有する基材10上に、ベタ印刷層21及び絵柄層22を含む裝飾層20を有してなり、前記ベタ印刷層21は、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料とバインダー樹脂とを含み、前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料として、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物、又は、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物、を含み、前記絵柄層22の少なくとも一部がカーボンブラックとバインダー樹脂とを含む、化粧シート100。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

赤外線反射性を有する基材上に、ベタ印刷層及び絵柄層を含む装飾層を有してなり、前記ベタ印刷層は、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料とバインダー樹脂とを含み、

前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料として、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物、又は、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物、を含み、

前記絵柄層がカーボンブラックとバインダー樹脂とを含む、化粧シート。

【請求項 2】

前記ベタ印刷層は、固形分基準で前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料を 5 ~ 80 質量%含む請求項 1 に記載の化粧シート。

【請求項 3】

前記ベタ印刷層の厚みが 0.5 ~ 15 μm である、請求項 1 又は 2 に記載の化粧シート。

【請求項 4】

前記絵柄層は、固形分基準で前記カーボンブラックを 0.1 ~ 5.0 質量%含む、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 5】

前記絵柄層の厚みが 0.5 ~ 20 μm である、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 6】

前記赤外線反射性を有する基材が、マンガンとマンガン以外の少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物を含む基材である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 7】

前記赤外線反射性を有する基材の J I S Z 8 7 8 1 - 4 : 2 0 1 3 に準拠して測定される C I E (国際照明委員会) $L^* a^* b^*$ 表色系の L^* 値が 60 以下である、請求項 6 に記載の化粧シート。

【請求項 8】

前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料が、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物である、請求項 6 又は 7 に記載の化粧シート。

【請求項 9】

前記赤外線反射性を有する基材が酸化チタンを含む基材である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 10】

前記赤外線反射性を有する基材の J I S Z 8 7 8 1 - 4 : 2 0 1 3 に準拠して測定される C I E (国際照明委員会) $L^* a^* b^*$ 表色系の L^* 値が 80 以上である、請求項 9 に記載の化粧シート。

【請求項 11】

前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料が、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物である、請求項 9 又は 10 に記載の化粧シート。

【請求項 12】

前記化粧シートの全面積に対する、前記絵柄層の面積の割合が 50%以下である請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記化粧シートが前記装飾層上に透明性樹脂層及び保護層の少なくとも何れかを有する請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 14】

前記化粧シートの前記装飾層側の表面の前記ベタ印刷層及び前記絵柄層を有する箇所における、JIS Z 8781 - 4 : 2013 に準拠して測定される CIE (国際照明委員会) L* a* b* 表色系の L* 値が 45 以下である、請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項に記載の化粧シート。

【請求項 15】

被着材と請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の化粧シートとを有する化粧材。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧シート及びこれを用いた化粧材に関する。

【背景技術】

【0002】

床、壁、窓、扉、手すり、塀、柵、簀子等の建築物や構造物は、金属部材、樹脂部材及び木質部材等の基体(被着材)上に、意匠性を高めるために化粧シートを貼り合せてなるものが提案されている。なお、以下、基体(被着材)上に化粧シートを貼り合わせたものを「化粧材」と称する。

【0003】

20

これら化粧シートは、高級感を付与するために暗色に調製される場合がある。化粧シートを暗色に調整するためには、通常、汎用の黒色顔料であるカーボンブラックを含むインキを用いて、ベタ印刷層及び絵柄層を形成している。

しかし、カーボンブラックは赤外線を吸収するため、太陽光の照射を多く受ける場所でカーボンブラックを含む化粧材を用いた場合、化粧シートの温度が上昇することによって、化粧材の変形、被着材と化粧シートの剥離などの不具合が生じる場合がある。すなわち、カーボンブラックを含むインキを用いて、ベタ印刷層及び絵柄層を形成した化粧シートは、遮熱性が不十分なものであった。

遮熱性の問題を解決することを目的として、例えば特許文献 1 の技術が提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 6111559 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 では、酸化チタン等の赤外線を反射する顔料を含む明色基材上に、木目柄のベタ印刷層を形成した後、アゾメチンアゾ系顔料からなる黒色顔料によって導管模様の絵柄層を形成した遮熱化粧シートを提案している。

40

【0006】

特許文献 1 で用いているアゾメチンアゾ系顔料は、黒色であるものの赤外線の吸収を抑制し得るため、遮熱性は比較的良好である。しかし、特許文献 1 の遮熱化粧シートは、暗色の度合いが不十分であるため、木目等の暗色度の高い意匠を高いレベルで表現することができないものであった。暗色度に関しては、絵柄層の膜厚を厚くしたり、アゾメチンアゾ系顔料を多量に添加したりすることで若干は改善するが、その場合、ブロッキング、バックトラップ等の印刷適性、耐候性等が悪化するという問題がある。

【0007】

本発明は、このような状況下になされたものであり、遮熱性を満足しつつ、暗色度に優れた意匠を表現できる化粧シート、及び、これを用いた化粧材を提供することを課題とす

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決すべく、本発明は、以下の[1]～[2]を提供する。

[1] 赤外線反射性を有する基材上に、ベタ印刷層及び絵柄層を含む装飾層を有してなり、前記ベタ印刷層は、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料とバインダー樹脂とを含み、前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料として、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物、又は、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選

10

択される一種以上の化合物、を含み、前記絵柄層がカーボンブラックとバインダー樹脂とを含む、化粧シート。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、遮熱性を満足しつつ、暗色度に優れた意匠を表現できる化粧シート、及び、これを用いた化粧材を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の化粧シートの一実施形態を示す断面図である。

20

【図2】本発明の化粧シートのその他の実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

[化粧シート]

本発明の化粧シートは、赤外線反射性を有する基材上に、ベタ印刷層及び絵柄層を含む装飾層を有してなり、前記ベタ印刷層は、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料とバインダー樹脂とを含み、前記赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料として、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物、又は、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物から

30

なる顔料の群から選択される一種以上の化合物、を含み、前記絵柄層がカーボンブラックとバインダー樹脂とを含むものである。

なお、本明細書において、赤外線とは、波長780～2500nmの光(いわゆる「近赤外線」)のことを言うものとする。

【0012】

図1～2は、化粧シート100の実施の形態を示す断面図である。

図1～2の化粧シート100は、赤外線反射性を有する基材10上に、ベタ印刷層21及び絵柄層22を含む装飾層20を有している。また、図2の化粧シート100は、装飾層20上に、透明性樹脂層30及び表面保護層40を有している。

【0013】

40

<赤外線反射性を有する基材>

赤外線反射性を有する基材は、例えば、バインダー樹脂と、赤外線反射性を有する顔料を含むものが挙げられる。なお、以下、「赤外線反射性を有する基材」のことを「基材」と略称する場合がある。

【0014】

バインダー樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(以下、「ABS樹脂」とも称する。)、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂が好適に使用される。

これらの中で、より優れた耐候性及び耐傷性等の表面特性を得る観点から、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及びABS樹脂が好ましく、加工適

50

性の観点からポリオレフィン樹脂がより好ましい。

【0015】

ポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン（低密度、中密度、高密度）、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、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-プロピレン-ブテン共重合体、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。中でも、より優れた耐候性及び耐傷性等の表面特性を得る観点から、ポリエチレン（低密度、中密度、高密度）、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体が好ましい。

【0016】

赤外線反射性を有する顔料としては、マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物（以下、「マンガン系複合酸化物」と称する場合がある。）、金属顔料、白色顔料等の無機顔料等が挙げられる。金属顔料としてはアルミニウム、銀、真鍮等が挙げられる。白色顔料としては酸化チタン等が挙げられる。

白色顔料として用いられる酸化チタンとしては、具体的には二酸化チタン（ TiO_2 ）であり、その結晶型としてはルチル型、アナターゼ型、ルチル型の何れも用いることができる。酸化チタンの粒径としては、白色度、隠蔽性、バインダー樹脂への分散性や製膜乃至印刷適性の点から平均粒径 $0.5 \sim 5 \mu m$ 程度である。

これらの赤外線反射性を有する顔料の中でも、マンガン系複合酸化物及び酸化チタンが好ましい。すなわち、赤外線反射性を有する基材は、マンガン系複合酸化物を含む基材及び酸化チタンを含む基材が好ましい。

【0017】

マンガン系複合酸化物に含まれるマンガン以外の金属元素は、特に限定されず、より明度が低い落ち着いた意匠を得る観点、及び、遮熱性の観点等から適宜選択することができる。

マンガン以外の金属元素は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。マンガン以外の金属元素の具体例としては、カルシウム、バリウム等の第2族元素；イットリウム、ランタン、プラセオジウム；ネオジウム等の第3族元素、チタン、ジルコニウム等の第4族元素；ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等の第13族元素；アンチモン、ビスマス等の第15族元素等の金属元素が挙げられる。これらのなかでも、第2族元素、第4族元素、第15族元素が好ましく、カルシウム、チタン、及びビスマスがより好ましく、カルシウム及びチタンがさらに好ましい。

マンガン系複合酸化物の特に好ましい具体例としては、マンガン、カルシウム及びチタンを含む複合酸化物が挙げられる。

【0018】

マンガンを含む複合酸化物の構造は、特に限定されるものではないが、構造としての安定性、遮熱性及び意匠性等の観点から、ペロブスカイト構造、斜方晶構造、六方晶構造等であることが好ましく、ペロブスカイト構造であることがより好ましい。

上述したマンガンを含む複合酸化物は、例えば、WO2016/125907A1公報記載に記載されている。

【0019】

マンガン系複合酸化物を含む基材は、暗色度を高める観点から、JIS Z8781-4:2013に準拠して測定されるCIE（国際照明委員会） $L^* a^* b^*$ 表色系の L^* 値が60以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましい。

マンガン系複合酸化物を含む基材には、マンガン系複合酸化物以外の赤外線反射性を有する顔料や赤外線透過性を有する顔料を含有していてもよいが、マンガン系複合酸化物を含む基材の L^* 値が上記範囲となるように調製することが好ましい。

【0020】

酸化チタンを含む基材は、遮熱性を高める観点から、JIS Z8781-4:2013に準拠して測定されるCIE（国際照明委員会） $L^* a^* b^*$ 表色系の L^* 値が80以

10

20

30

40

50

上であることが好ましく、90以上であることがより好ましい。なお、酸化チタンを含む基材のL*値の上限は95程度である。

酸化チタンを含む基材には、酸化チタン以外の赤外線反射性を有する顔料や赤外線透過性を有する顔料を含有していてもよいが、酸化チタンを含む基材のL*値が上記範囲となるように調製することが好ましい。

【0021】

マンガン系複合酸化物を含む基材と酸化チタンを含む基材とを比較すると、遮熱性は後者が優れ、暗色度は前者が優れている。

また、後述するベタ印刷層の赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料に関して、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物と、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物とを比較すると、遮熱性は前者が優れ、暗色度は後者が優れている。

したがって、遮熱性及び暗色度のバランスの観点から、基材としてマンガン系複合酸化物を含む基材を用いる場合には、ベタ印刷層の顔料として、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物を用いることが好ましい。同様に、遮熱性及び暗色度のバランスの観点から、基材として酸化チタンを含む基材を用いる場合には、ベタ印刷層の顔料として、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物を用いることが好ましい。

なお、暗色とは、濃灰色、深緑色、紺色、黒色、濃紫色、臙脂(えんじ)色、茶色等の低明度、低彩色の暗い感じのする色のことをいう。

【0022】

基材中の赤外線反射性を有する顔料の含有量は、赤外線反射率を高める観点から、バインダー樹脂100質量部に対し、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上である。また、化粧シートの成形性の観点から、上限としては好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下、よりさらに好ましくは20質量部以下である。

【0023】

基材には、必要に応じて、添加剤が配合されてもよい。添加剤としては、例えば、難燃剤、酸化防止剤、滑剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

【0024】

基材に添加する紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等の有機系紫外線吸収剤、平均粒子径が380nm以下好ましくは100nm以下の酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム等の粒子から成る無機系紫外線吸収剤等が挙げられる。

光安定剤としては、例えばヒンダードアミン系光安定剤が好ましく、中でも(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性二重結合である官能基等を有する反応性基含有ヒンダードアミン系光安定剤が好ましく挙げられる。

【0025】

ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート等の分子中にエチレン性不飽和基である(メタ)アクリロイル基を有するヒンダードアミン系光安定剤；また、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等の各種有機酸由来のヒンダードアミン系光安定剤；1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールとコハク酸ジエチルとの重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサンと2,4-

10

20

30

40

50

ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジンとの重縮合物等の重縮合物系ヒンダードアミン系光安定剤；1, 5, 8, 12 - テトラキス〔2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル〕 - 1, 5, 8, 12 - テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12 - テトラキス〔2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル〕 - 1, 5, 8 - 12 - テトラアザドデカン等が好ましく挙げられる。

【0026】

基材中の紫外線吸収剤の含有量は、バインダー樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上であり、上限として好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。

10

また、基材中の光安定剤の含有量は、バインダー樹脂100質量部に対し、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは3質量部以上であり、上限として好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは6質量部以下である。

基材中の紫外線吸収剤、光安定剤の含有量が上記範囲内であると、ブリードアウトしにくく、優れた添加効果が得られる。

【0027】

基材は、単層構造であってもよく、同種あるいは異種の層を二以上有する複層構造であってもよい。

20

基材の厚さは、取り扱い性及び強度のバランスの観点から、20 μ m以上が好ましく、30 μ m以上がより好ましく、40 μ m以上がさらに好ましい。上限としては、200 μ m以下が好ましく、160 μ m以下がより好ましく、100 μ m以下がさらに好ましい。

【0028】

基材は、装飾層等の化粧シートを構成する他の層との密着性の向上のため、あるいは、被着材との接着性の強化等のために、その片面又は両面に、酸化法、凹凸化法等の物理的表面処理、又は化学的表面処理等の表面処理を施すことができる。

酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン - 紫外線処理法等が挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。これらの表面処理は、基材の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が、表面処理の効果及び操作性等の面から好ましく用いられる。

30

また、基材と他の層との層間密着性の向上、被着材との接着性の強化等のために、基材にプライマー層、裏面プライマー層を形成する等の処理を施してもよい。これらのプライマー層については、後述する。

【0029】

基材は遮熱性の観点から実質的にカーボンブラックを含有しないことが好ましい。実質的に含有しないとは、基材を構成する全固形分の0.1質量%以下であることを意味し、より好ましくは0.01質量%以下、さらに好ましくは0.001質量%以下、よりさらに好ましくは0質量%である。後述するベタ印刷層も実質的にカーボンブラックを含有しないことが好ましい。

40

【0030】

基材は、JIS K5602:2008に準拠して測定した波長780~2500nmの分光反射率の平均が30%以上であることが好ましく、35%以上であることがより好ましい。

【0031】

<装飾層>

本発明の化粧シート100は、基材10上に、ベタ印刷層21及び絵柄層22を含む装飾層20を有する。

【0032】

50

<<ベタ印刷層>>

ベタ印刷層は、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料とバインダー樹脂とを含む層である。

また、ベタ印刷層に含まれる赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料は、(A)キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物、又は、(B)マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物、を含む。

【0033】

本発明の化粧シートは、上記(A)又は(B)の顔料を含むベタ印刷層と、上述した赤外線反射性を有する基材と、後述のカーボンブラックとバインダー樹脂とを含む絵柄層とを備えることによって、遮熱性を満足しつつ、暗色度に優れた意匠を表現することができる。

10

【0034】

上記(A)の顔料は、キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物である。ベタ印刷層が、キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる有機系顔料の群から選択される三種以上の化合物を含むことにより、遮熱性を維持しつつ、ベタ印刷層を暗色化することができる。

【0035】

キナクリドンは分子式 $C_{20}H_{12}N_2O_2$ で示される化合物である。キナクリドンは結晶構造の違いにより、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド209、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントオレンジ48、C.I.ピグメントオレンジ49等が挙げられる。

20

【0036】

イソインドリノンは、インドリノン骨格を有する化合物である。イソインドリノンとしては、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー173、C.I.ピグメントオレンジ61等が挙げられる。

【0037】

ニッケルアゾ錯体は、電子アクセプターであるニッケルと、電子ドナーであるアゾ基との配位結合による配位化合物である。ニッケルアゾ錯体としては、C.I.ピグメントグリーン10、C.I.ピグメントイエロー150等が挙げられる。

30

【0038】

フタロシアニンは、4つのフタル酸イミドが窒素原子で架橋された構造を有する環状化合物である。フタロシアニンとしては、無金属フタロシアニンであるC.I.ピグメントブルー16、金属フタロシアニンであるC.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36等が挙げられる。

【0039】

キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる顔料の群から選択される三種以上の化合物は、所望とする色に応じて適宜組み合わせることができ、例えば、(i)赤色顔料又は橙色顔料の一種と、(ii)黄色顔料又は緑色顔料の一種と、(iii)青色顔料又は紫色顔料の一種とを組み合わせることができる。

40

具体的な有機顔料の組み合わせとしては、C.I.ピグメントレッド122とC.I.ピグメントイエロー150とC.I.ピグメントブルー15との組み合わせ、C.I.ピグメントレッド122とC.I.ピグメントイエロー109とC.I.ピグメントブルー15との組み合わせ等が挙げられる。

【0040】

上記(B)の顔料は、マンガンとマンガン以外の少なくとも1種の金属元素を含む複合

50

酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物である。ベタ印刷層が、マンガン系複合酸化物、アゾメチンアゾ系化合物及びペリレン系化合物からなる顔料の群から選択される一種以上の化合物を含むことにより、遮熱性を維持しつつ、ベタ印刷層を暗色化することができる。

【0041】

上記(B)の顔料のマンガン系複合酸化物は、赤外線反射性を有する基材に含まれる赤外線反射性顔料として例示したマンガン系複合酸化物と同様のものを用いることができる。

【0042】

アゾメチンアゾ系顔料は、テトラクロロフタルイミドとアミノアニリンの反応化合物であるジアゾニウム基を有するものである。

ペリレン系顔料は、ペリレンテトラカルボン酸二無水物の六員環を構成している酸素原子2個を脱落させた構造を有する顔料であり、ペリレンブラック等が挙げられる。

【0043】

ベタ印刷層中における赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料は、基材の色味を隠蔽する観点、及び、化粧シートの成形性のバランスの観点から、ベタ印刷層の固形分基準で5~80質量%であることが好ましく、8~80質量%であることがより好ましく、10~75質量%であることがさらに好ましい。

また、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料として(A)の顔料を含む場合、該(A)の顔料の含有量は、ベタ印刷層の固形分基準で5~60質量%であることが好ましく、8~40質量%であることがより好ましく、10~30質量%であることがさらに好ましい。

また、赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料として(B)の顔料を含む場合、該(B)の顔料の含有量は、ベタ印刷層の固形分基準で5~50質量%であることが好ましく、5~40質量%であることがより好ましく、5~30質量%であることがさらに好ましい。

なお、本発明の効果を阻害しない範囲で、(A)の顔料を主体としてさらに(B)の顔料を添加したり、(B)の顔料を主体としてさらに(A)の顔料を添加したりしてもよい。

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、その他の赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料を併用してもよい。その他の赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料としては、酸化チタン及び酸化鉄が挙げられる。

【0044】

赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料の平均粒子径は、可視光領域の吸収性を高める観点から、0.1 μ m以上であることが好ましく、0.2 μ m以上であることがより好ましい。赤外線透過性又は赤外線反射性を有する顔料の平均粒子径の上限は特に限定されないが、装飾層の意匠性を繊細なものとする観点からは、3.0 μ m以下であることが好ましく、2.0 μ m以下であることがより好ましく、1.0 μ m以下であることがさらに好ましい。

なお、本明細書において平均粒子径とは、レーザー光回折法による粒度分布測定における質量平均値D50として求めることができる値である。

【0045】

ベタ印刷層のバインダー樹脂としては特に制限はなく、例えば、ウレタン樹脂、アクリルポリオール樹脂、アクリル樹脂、エステル樹脂、アミド樹脂、ブチラール樹脂、スチレン樹脂、ウレタン-アクリル共重合体、ポリカーボネート系ウレタン-アクリル共重合体(ポリマー主鎖にカーボネート結合を有し、末端、側鎖に2個以上の水酸基を有する重合体(ポリカーボネートポリオール)由来のウレタン-アクリル共重合体)、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル共重合体樹脂、塩素化プロピレン樹脂、ニトロセルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等の樹脂が好ましく挙げられ、これらを単独で、又は複数種を組み合わせ用いることができる。また、1液硬化型の他

10

20

30

40

50

、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPID）、キシリレンジイソシアネート（XDI）等のイソシアネート化合物等の硬化剤を伴う2液硬化型等、種々のタイプの樹脂を用いることができる。

【0046】

ベタ印刷層及び後述する絵柄層は、耐候性を向上させる観点から、紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤及び光安定剤としては、基材に含まれ得るものとして例示した、紫外線吸収剤、光安定剤を挙げることができる。紫外線吸収剤及び光安定剤の含有量は、耐候性の向上の観点から、後述する表面保護層中の含有量と同じ範囲を例示することができる。

10

【0047】

ベタ印刷層の厚みは、隠蔽性と成形性とのバランスの観点から、0.5～15 μ mであることが好ましく、1～10 μ mであることがより好ましく、2～8 μ mであることがさらに好ましい。

【0048】

ベタ印刷層は、基材上の全面に形成するいわゆる「全ベタ印刷層」である必要はない。しかしながら、遮熱性と暗色度とのバランスを良好にする観点から、ベタ印刷層は、基材の全面積の90%以上を覆うことが好ましく、95%以上を覆うことがより好ましく、99%以上を覆うことがさらに好ましく、100%を覆うことがよりさらに好ましい。

20

【0049】

装飾層により付与する意匠が木目模様の場合、ベタ印刷層は木肌模様（木目模様を構成する模様のうち、導管溝模様及びノ又は節目模様以外の部分）とすることが好ましい。また、装飾層により付与する意匠がトラパーチン等の石の模様の場合、ベタ印刷層は凹陷部以外の模様とすることが好ましい。また、装飾層により付与する意匠がタイル模様又はレンガ模様の場合、ベタ印刷層はタイル部分又はレンガ部分とすることが好ましい。

なお、ベタ印刷層は、単層であってもよいし、複数のベタ印刷層を積層してもよい。

【0050】

<<絵柄層>>

絵柄層は、カーボンブラックとバインダー樹脂とを含むものである。絵柄層はベタ印刷層の基材とは反対側に形成される。

30

本発明の化粧シートは、相対的に面積が広いベタ印刷層に実質的にカーボンブラックを含まず、相対的に面積が狭い絵柄層がカーボンブラックを含むことにより、遮熱性を満足しつつ、且つ暗色度に優れた意匠を表現できる。

【0051】

カーボンブラックは汎用のものを用いることができる。

カーボンブラックの平均粒子径は、10～150nmであることが好ましく、30～100nmであることがより好ましい。

【0052】

絵柄層中におけるカーボンブラックの含有量は、暗色度を高めつつ、遮熱性を維持する観点から、絵柄層の固形分基準で0.1～5.0質量%であることが好ましく、0.5～2.5質量%であることがより好ましく、1.0～2.0質量%であることがさらに好ましい。

40

【0053】

絵柄層は、カーボンブラックを上記割合で含有するとともに、さらに他の着色剤を含有してもよい。他の着色剤としては汎用の着色剤を用いることができ、例えば、キナクリドン、イソインドリノン、ニッケルアゾ錯体及びフタロシアニンからなる有機系顔料の群から選択される一種以上を用いることができる。

【0054】

化粧シートの全面積に対する、絵柄層の面積の割合は50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましい。該面積割合を50%以下とすることにより、遮

50

熱性をより良好にすることができる。

また、暗色度をより良好にする観点からは、該面積割合を20%以上とすることが好ましく、25%以上とすることがより好ましい。

なお、化粧シートの全面積、及び、カーボンブラックとバインダー樹脂とを含む絵柄層の面積は、化粧シートを平面視した際の面積を意味する。

【0055】

絵柄層のバインダー樹脂は、上述したベタ印刷層のバインダー樹脂と同様のものを使用することができる。

【0056】

絵柄層は、耐候性を向上させる観点から、紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤を含んでいてもよい。

紫外線吸収剤及び光安定剤としては、基材に含まれ得るものとして例示した、紫外線吸収剤、光安定剤を挙げることができる。紫外線吸収剤及び光安定剤の含有量は、耐候性の向上の観点から、後述する表面保護層中の含有量と同じ範囲を例示することができる。

【0057】

絵柄層の厚みは、暗色の付与と成形性とのバランスの観点から、0.5~20 μ mであることが好ましく、1~10 μ mであることがより好ましく、2~8 μ mであることがさらに好ましい。絵柄層が多層の場合、各絵柄層の厚みが前記範囲であることが好ましい。

【0058】

絵柄層の絵柄の種類は特に限定されないが、カーボンブラックを含む暗色の絵柄であることから、凹部を表現する絵柄であることが好ましい。

装飾層により付与する意匠が木目模様の場合、絵柄層は導管溝模様及びノ又は節目模様とすることが好ましい。また、装飾層により付与する意匠がトラパーチン等の石の模様の場合、絵柄層は凹陥部模様とすることが好ましい。また、装飾層により付与する意匠がタイル模様又はレンガ模様の場合、絵柄層は目地模様とすることが好ましい。

【0059】

絵柄層は、例えば、カーボンブラックとバインダー樹脂とを含む絵柄層形成用インキを用いた印刷により形成できる。この際、単色によって絵柄層を形成してもよいし、カーボンブラックの濃度やその他の添加剤の配合を変えた複数のインキを用意した多色印刷によって絵柄層を形成してもよい。また、絵柄層は、単層であってもよいし、複数の絵柄層が互いに重なり合うように積層してもよい。

【0060】

本発明の化粧シートは、暗色による高級感を高めるために、化粧シートの装飾層側の表面のベタ印刷層及び絵柄層を有する箇所における、JIS Z 8781-4:2013に準拠して測定されるCIE(国際照明委員会) L*a*b*表色系のL*値が45以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましい。

【0061】

<その他の絵柄層>

本発明の化粧シートは、装飾層として、その他の絵柄層(カーボンブラックとバインダー樹脂とを含む絵柄層以外の絵柄層)を有していてもよい。なお、暗色度を高める観点からは、その他の絵柄層を有さないことが好ましい。

その他の絵柄層としては、例えば、アゾメチンアゾ系顔料とバインダー樹脂とを含む絵柄層が挙げられる。

【0062】

<接着剤層A>

化粧シートは、必要に応じて接着剤層Aを有することができる。

特に、化粧シートが後述する透明性樹脂層を有する場合、装飾層と該透明性樹脂層との層間密着性を向上させるときに、接着剤層Aを設けることは有効である。接着剤層Aを構成する接着剤としては、通常化粧シートで用いられる接着剤を制限なく用いることができる。

10

20

30

40

50

【0063】

接着剤としては、例えば、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤等が挙げられ、中でも、ウレタン系接着剤が接着力の点で好ましい。なお、ウレタン系接着剤としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートジオール等の各種ポリオール化合物と、上記の各種イソシアネート化合物等の硬化剤とを含む2液硬化型ウレタン樹脂を利用した接着剤が挙げられる。また、アクリル-ポリエステル-塩酢ビ系樹脂等も加熱により容易に接着性を発現し、高温での使用でも接着強度を維持し得る好適な接着剤である。

【0064】

接着剤層Aの厚さは、十分な接着性が得られる観点から、好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは1 μ m以上、さらに好ましくは2 μ m以上であり、上限として好ましくは20 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下である。

10

【0065】

<透明性樹脂層>

化粧シートは、装飾層を保護する観点、耐候性及び耐傷性等の表面特性の向上の観点から、装飾層上に直接、又は他の層を介して透明性樹脂層を積層することが好ましい。透明性樹脂層は単層であってもよいし、2層以上から形成してもよい。

【0066】

透明性樹脂層を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、弗素樹脂等が好ましく挙げられる。

20

中でも、耐候性及び耐傷性等の表面特性の向上の観点から、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及び弗素樹脂が好ましく、特にポリオレフィン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂としては、着色基材を構成し得るものとして例示した樹脂が挙げられ、中でもポリプロピレン樹脂が好ましい。

【0067】

弗素樹脂としては、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリ四弗化エチレン、エチレン-4弗化エチレン共重合体、4弗化エチレン-6弗化プロピレン共重合体等が挙げられ、これらの単体又はこれらの2種以上の混合物を用いることができる。

弗素樹脂を含む透明性樹脂層は、弗素樹脂とは別に、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-メチル(メタ)アクリレート共重合体等のアクリ樹脂を含むことが好ましい。

30

また、弗素樹脂を含む透明性樹脂層を用いる場合、その他の透明性樹脂層を併用し、透明性樹脂層を多層構成とすることが好ましい。この際、その他の透明性樹脂層が装飾層側となるように配置することが好ましい。

【0068】

透明性樹脂層は、必要に応じて、添加剤が配合されていてもよく、例えば、上記基材中に配合し得る添加剤として例示したものをを用いることができる。各種の添加剤の中でも、紫外線吸収剤、光安定剤といった耐候剤を用いることが好ましい。

40

紫外線吸収剤、光安定剤としては、基材に用い得るものとして例示した、紫外線吸収剤、光安定剤を挙げることができる。これらの耐候剤の含有量は、耐候性の向上の観点から、着色基材中の含有量と同じ範囲を例示することができる。

【0069】

透明性樹脂層の厚さは、装飾層の保護、耐傷性及び耐候性等の表面特性の向上の観点から、10 μ m以上が好ましく、30 μ m以上がより好ましく、50 μ m以上がさらに好ましい。また、化粧シートの取り扱い性の観点から、上限としては、150 μ m以下が好ましく、120 μ m以下がより好ましく、100 μ m以下がさらに好ましい。また、装飾層を保護し、かつ優れた耐傷性を得る観点から、基材と同等以上の厚さとすることが好ましい。

50

【0070】

透明性樹脂層は、透明性樹脂層と他の層との層間密着性の向上等のために、その片面又は両面に、酸化法、凹凸化法等の物理的 surface 処理、又は化学的 surface 処理等の surface 処理を施すことができる。これらの物理的または化学的 surface 処理としては、上記の着色基材の surface 処理と同じの方法が好ましく例示される。

また、透明性樹脂層と他の層との層間密着性の向上のために、透明性樹脂層の片面又は両面にプライマー層を形成する等の処理を施してもよい。このプライマー層については、後述する。

【0071】

<表面保護層>

化粧シートには、主に耐傷性及び耐候性等の表面特性を付与する観点から、装飾層上に直接、又は他の層（接着剤層 A、透明性樹脂層、プライマー層）の上に表面保護層を設けることが好ましい。

【0072】

表面保護層は、硬化性樹脂を含有する樹脂組成物の硬化物で構成される層である。

表面保護層の形成に用いられる硬化性樹脂としては、2液硬化型樹脂等の熱硬化性樹脂の他、電離放射線硬化性樹脂等が好ましく用いられ、これらの複数種を組み合わせた、例えば、電離放射線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂とを併用する、又は硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを併用する、いわゆるハイブリッドタイプであってもよい。

硬化性樹脂としては、表面保護層を構成する樹脂の架橋密度を高め、より優れた耐傷性及び耐候性等の表面特性とを得る観点から、電離放射線硬化性樹脂が好ましく、また、取り扱いが容易との観点から、電子線硬化性樹脂がより好ましい。

【0073】

<<電離放射線硬化性樹脂>>

電離放射線硬化性樹脂とは、電離放射線を照射することにより、架橋、硬化する樹脂のことであり、電離放射線硬化性官能基を有するものである。ここで、電離放射線硬化性官能基とは、電離放射線の照射によって架橋硬化する基であり、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性二重結合を有する官能基等が好ましく挙げられる。また、電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち、分子を重合あるいは架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、通常、紫外線(UV)又は電子線(EB)が用いられるが、その他、X線、γ線等の電磁波、α線、イオン線等の荷電粒子線も含まれる。

電離放射線硬化性樹脂としては、具体的には、従来電離放射線硬化性樹脂として慣用されている重合性モノマー、重合性オリゴマーの中から適宜選択して用いることができる。

【0074】

重合性モノマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ(メタ)アクリレート系モノマーが好ましく、中でも多官能性(メタ)アクリレートモノマーが好ましい。本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート又はメタアクリレート」を意味する。

多官能性(メタ)アクリレートモノマーとしては、分子中に2つ以上の電離放射線硬化性官能基を有し、かつ該官能基として少なくとも(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートモノマーが挙げられ、より優れた耐傷性及び耐候性等の表面特性を得る観点から、アクリロイル基を有するアクリレートモノマーが好ましい。

より優れた耐傷性及び耐候性等の表面特性を得る観点から、官能基数は好ましくは2以上であり、上限として好ましくは8以下、より好ましくは6以下、更に好ましくは4以下、特に好ましくは3以下である。これらの多官能性(メタ)アクリレートは、単独で、又は複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0075】

重合性オリゴマーとしては、例えば、分子中に2つ以上の電離放射線硬化性官能基を有し、かつ該官能基として少なくとも(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートオリゴマーが挙げられる。例えば、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキ

10

20

30

40

50

シ(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート(メタ)アクリレートオリゴマー、アクリル(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

さらに、重合性オリゴマーとしては、他にポリブタジエンオリゴマーの側鎖に(メタ)アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン(メタ)アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコン(メタ)アクリレート系オリゴマー、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスチック樹脂を変性したアミノプラスチック樹脂(メタ)アクリレート系オリゴマー、あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等の分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマー等がある。

10

【0076】

これらの重合性オリゴマーは、単独で、又は複数種を組み合わせて用いてもよい。より優れた耐傷性及び耐候性等の表面特性を得る観点から、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート(メタ)アクリレートオリゴマー、アクリル(メタ)アクリレートオリゴマーが好ましく、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート(メタ)アクリレートオリゴマーがより好ましい。

【0077】

より優れた耐傷性及び耐候性等の表面特性を得る観点から、これらの重合性オリゴマーの官能基数は、好ましくは2以上であり、上限として好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下、よりさらに好ましくは3以下である。

20

【0078】

これらの重合性オリゴマーの重量平均分子量は、より優れた耐傷性及び耐候性等の表面特性を得る観点から、2,500以上が好ましく、3,000以上がより好ましく、3,500以上が更に好ましい。また、上限としては、15,000以下が好ましく、12,500以下がより好ましく、11,000以下が更に好ましい。ここで、重量平均分子量は、GPC分析によって測定され、かつ標準ポリスチレンで換算された平均分子量である。

【0079】

電離放射線硬化性樹脂は、上記多官能性(メタ)アクリレート等とともに、その粘度を低下させる等の目的で、単官能性(メタ)アクリレートを適宜併用することができる。これらの単官能性(メタ)アクリレートは、単独で、又は複数種を組み合わせて用いてもよい。

30

【0080】

電離放射線硬化性樹脂としては、耐傷性及び耐候性等の表面特性を向上させる観点から、重合性オリゴマーを含むものが好ましい。電離放射線硬化性樹脂中の重合性オリゴマーの含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、100質量%がよりさらに好ましい。

【0081】

表面保護層を構成する硬化性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。表面保護層が紫外線吸収剤を含むことで、表面保護層中に紫外線吸収剤が安定して保持されるので、厳しい環境下においても、優れた耐候性が得られる。

40

紫外線吸収剤としては、着色基材に含まれ得る紫外線吸収剤として例示した、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等が挙げられ、トリアジン系紫外線吸収剤が好ましい。

【0082】

また、表面保護層を構成する硬化性樹脂組成物は、耐候性を向上させる観点から、光安定剤を含むことが好ましい。光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましく、着色基材に用い得る光安定剤として例示したヒンダードアミン系光安定剤を用いること

50

ができ、耐候性の観点から、デカン二酸（セバシン酸）由来のヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

【0083】

表面保護層において、これらの紫外線吸収剤、光安定剤は、単独で、又は複数種を組み合わせ用いることができる。また、紫外線吸収剤、光安定剤は、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性二重結合を有する反応性官能基を有するものであってもよい。表面保護層を構成する硬化性樹脂との相互作用により、ブリードアウトしにくくなるため、より多量に用いることができ、より優れた耐候性が得られる。

【0084】

表面保護層中の紫外線吸収剤の含有量は、表面保護層を構成する硬化性樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上がより好ましく、0.3質量部以上がさらに好ましく、0.5質量部以上がよりさらに好ましい。また上限としては、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

表面保護層中の光安定剤の含有量は、表面保護層を構成する硬化性樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましく、1.5質量部以上がよりさらに好ましい。また上限としては、10質量部以下が好ましく、8質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましく、3質量部以下がよりさらに好ましい。表面保護層中の紫外線吸収剤、光安定剤の含有量が上記範囲内であると、ブリードアウトすることなく、優れた添加効果が得られる。

【0085】

表面保護層には、添加剤として、本発明の目的を損なわない範囲で、上記の紫外線吸収剤、光安定剤の他、紫外線遮蔽剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、ブロッキング防止剤、滑剤、溶剤等を添加することができる。

【0086】

表面保護層の厚さは、耐傷性及び耐候性等の表面特性を向上させる観点から、2 μ m以上が好ましく、3 μ m以上がより好ましく、4 μ m以上がさらに好ましい。また、化粧シートを成形する際の表面保護層のクラック抑制の観点から、表面保護層の厚さは15 μ m以下が好ましく、10 μ m以下がより好ましく、8 μ m以下がさらに好ましい。

【0087】

<プライマー層>

化粧シートは、所望に応じてプライマー層を設けることができる。プライマー層は、主に層間密着性の向上効果を得るために設けられる層である。また、プライマー層が、着色基材の表面保護層側とは反対側の面に設けられる場合（このような場合のプライマー層は、「裏面プライマー層」とも称される。）は、基材と被着材との層間密着性を向上することができる。

プライマー層は、基材と装飾層との間、接着剤層Aと透明性樹脂層との間、透明性樹脂層と表面保護層との間、基材の装飾層側とは反対側の面、から選らばれる何れか1箇所に設けることができる。

【0088】

プライマー層の形成には、バインダーに硬化剤、また紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤、ブロッキング防止剤等の添加剤を適宜混合した樹脂組成物が用いられる。

バインダーとしては、例えば、上記のベタ印刷層に用い得るバインダーとして例示した樹脂が好ましく挙げられ、これらを単独で、又は複数種を組み合わせ用いることができる。例えば、ポリカーボネート系ウレタン-アクリル共重合体とアクリルポリオール樹脂との混合物をバインダーとして用いることができる。

【0089】

また、1液硬化型その他、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPID）、キシレンジイソシアネート（XDI）等のイソシ

10

20

30

40

50

アネート化合物等の硬化剤を伴う2液硬化型等、種々のタイプの樹脂を用いることができる。

【0090】

プライマー層は、耐候性を向上させる観点から、紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤及び光安定剤としては、基材に含まれ得るものとして例示したものを挙げることができる。

プライマー層における紫外線吸収剤の含有量は、プライマー層を構成する樹脂100質量部に対し、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上であり、また上限として好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは25質量部以下である。

また、プライマー層における光安定剤の含有量は、プライマー層を構成する樹脂100質量部に対し、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは1.5質量部以上、よりさらに好ましくは2質量部以上であり、また上限として好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下、よりさらに好ましくは8質量部以下である。

プライマー層中の紫外線吸収剤及び光安定剤の含有量が上記範囲内であると、プライマー層としての優れた性能とともに、優れた耐候性が得られる。

【0091】

プライマー層の厚さは、層間密着性の向上効果、さらには各層の熱収縮の緩和効果を得る観点から、1 μ m以上が好ましく、2 μ m以上がより好ましく、3 μ m以上がさらに好ましい。また、上限としては、10 μ m以下が好ましく、8 μ m以下がより好ましく、6 μ m以下がさらに好ましい。

【0092】

化粧シートは、エンボス加工等で表面に凹凸が形成されたものであってもよい。

エンボス加工を行う場合、例えば、化粧シートを好ましくは80以上260以下、より好ましくは85以上160以下、さらに好ましくは100以上140以下に加熱し、化粧シートにエンボス版を押圧して、エンボス加工を行うことができる。エンボス版は、化粧シートの基材を基準として装飾層側に押し当てるのが好ましい。

【0093】

本発明の化粧シートは、例えば、床、壁、窓、扉、手すり、塀、柵、簀子等の建築物や構造物；ダッシュボード、グローブボックス、インパネアッパーケース、センターコンソール、フロアコンソール等の自動車等の車両；等の化粧シートとして用いることができ、特に、太陽光の照射による熱が問題となりやすい窓枠用の化粧シート、自動車等の車両内装の化粧シートとして好適に用いることができる。

【0094】

[化粧材]

本発明の化粧材は、被着材と上記の本発明の化粧シートとを有するものであり、より具体的には、被着材の装飾を要する側の面と、化粧シートの基材側の面とを対向させて積層したものである。

【0095】

<被着材>

被着材としては、各種素材の平板、曲面板等の板材、立体形状物品、シート（或いはフィルム）等が挙げられる。例えば、杉、檜、松、ラワン等の各種木材から成る木材単板、木材合板、パーティクルボード、MDF（中密度繊維板）等の木質繊維板等の板材や立体形状物品等として用いられる木質部材；鉄、アルミニウム等の板材や鋼板、立体形状物品、あるいはシート等として用いられる金属部材；ガラス、陶磁器等のセラミックス、石膏等の非セメント窯業系材料、ALC（軽量気泡コンクリート）板等の非陶磁器窯業系材料等の板材や立体形状物品等として用いられる窯業部材；アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、セルロー

10

20

30

40

50

ス樹脂、ゴム等の板材、立体形状物品、あるいはシート等として用いられる樹脂部材等が挙げられる。また、これらの部材は、単独で、又は複数種を組み合わせる用いることができる。

【0096】

被着材の厚さは、用途及び材料に応じて適宜選択すればよく、0.1mm以上10mm以下が好ましく、0.3mm以上5mmがより好ましく、0.5mm以上3mm以下が更に好ましい。

【0097】

< 接着剤層 B >

被着材と化粧シートとは、優れた接着性を得るため、接着剤層 B を介して貼り合わせられることが好ましい。

10

【0098】

接着剤層 B に用いられる接着剤としては、特に限定されず、公知の接着剤を使用することができ、例えば、感熱接着剤、感圧接着剤等の接着剤が好ましく挙げられる。この接着剤層 B を構成する接着剤に用いられる樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられ、これらを単独で、又は複数種を組み合わせる用いることができる。また、イソシアネート化合物等を硬化剤とする 2 液硬化型のポリウレタン系接着剤、ポリエステル系接着剤も適用し得る。

また、接着剤層 B には、粘着剤を用いることもできる。粘着剤としては、アクリル系、ウレタン系、シリコン系、ゴム系等の粘着剤を適宜選択して用いることができる。

20

【0099】

接着剤層 B の厚さは特に制限はないが、優れた接着性を得る観点から、1µm以上100µm以下が好ましく、5µm以上50µm以下がより好ましく、10µm以上30µm以下が更に好ましい。

【0100】

< 化粧材の製造方法 >

化粧材は、化粧シートと被着材とを積層する工程を経て製造することができる。

本工程は、被着材と、本発明の化粧シートとを積層する工程であり、被着材の装飾を要する側の面と、化粧シートの基材側の面とを対向させて積層する。被着材と化粧シートとを積層する方法としては、例えば、接着剤層 B を介して化粧シートを板状の被着材に加圧ローラーで加圧して積層するラミネート方法等が挙げられる。

30

【0101】

接着剤としてホットメルト接着剤（感熱接着剤）を用いる場合、接着剤を構成する樹脂の種類にもよるが、加温温度は160 以上200 以下が好ましく、反応性ホットメルト接着剤では100 以上130 以下が好ましい。また、真空成形加工の場合は加熱しながら行うことが一般的であり、80 以上130 以下が好ましく、より好ましくは90 以上120 以下である。

【0102】

以上のようにして得られる化粧材は、例えば、床、壁、窓、扉、手すり、塀、柵、簀子等の建築物や構造物；ダッシュボード、グローブボックス、インパネアッパーケース、センターコンソール、フロアコンソール等の自動車等の車両；等の部材として用いることができ、特に、太陽光の照射による熱が問題となりやすい窓枠用の化粧材、自動車等の車両内装の化粧材として好適に用いることができる。

40

【実施例】

【0103】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

1. 測定及び評価

1-1. 遮熱性

50

実施例及び比較例で得られた化粧材に、200W形ランプ（白熱灯，岩崎電気（株）製造）を用いて、室温（23）、相対湿度50%の条件下、30cm高さから照射し、10分後の化粧材の表面温度を測定し、下記の基準で評価した。

A：表面温度は85以上90未満であった。

B：表面温度は90以上95未満であった。

C：表面温度は95以上100未満であった。

【0104】

1-2. 木目意匠の暗色の度合い

比較例1の化粧シートをリファレンスとして、実施例及び比較例の化粧シートを表面保護層から観察し、木目意匠の暗色の度合いを評価した。リファレンスに対して木目意匠の暗色度が極めて優れるものを3点、リファレンスに対して木目意匠の暗色度が優れるものを2点、リファレンスと同等あるいはリファレンスと同等未満と感じるものを1点として、20人の被験者が評価を行い、平均点を算出した。結果を表1に示す。なお、リファレンスである比較例1は「C」とした。

10

<評価基準>

A：平均点が2.0以上

B：平均点が1.5以上2.0未満

C：平均点が1.0以上1.5未満

【0105】

2. 化粧シート及び化粧材の作製

20

[実施例1]

赤外線反射性を有する基材として、マンガ系複合酸化物を含む基材（厚さ60μm。波長780～2500nmの分光反射率の平均35%、L*値：58）を用意して、該シートの一方の面に、下記処方 of ベタ印刷層形成用インキ1をグラビアコート法により塗布、乾燥し、厚さ4μmのベタ印刷層（木肌模様）を形成した。

【0106】

<ベタ印刷層形成用インキ1>

・バインダー樹脂（アクリルウレタン系樹脂） 7.6質量部

・赤色顔料（C.I.ピグメントレッド122） 1.0質量部

（平均粒子径：0.13μm）

・黄色顔料（C.I.ピグメントイエロー150） 9質量部

（平均粒子径：0.05μm）

・青色顔料（C.I.ピグメントブルー15） 5質量部

（平均粒子径：0.04μm）

・希釈溶剤 適量

30

【0107】

次いで、ベタ印刷層上に、下記処方 of 絵柄層形成用インキ1をグラビアコート法により塗布、乾燥し、厚さ7μmの絵柄層（導管溝模様）を形成し、ベタ印刷層及び絵柄層を含む木目模様の装飾層を形成した。化粧シートの全面積に対する絵柄層の面積の割合は20%とした。

40

【0108】

<絵柄層形成用インキ1>

・バインダー樹脂（アクリルウレタン系樹脂） 8.0質量部

・赤色顔料（C.I.ピグメントレッド122） 1.2質量部

（平均粒子径：0.13μm）

・黄色顔料（C.I.ピグメントイエロー150） 6質量部

（平均粒子径：0.05μm）

・黒色顔料（カーボンブラック） 2質量部

・希釈溶剤 適量

【0109】

50

次いで、絵柄層上に、接着剤層（ポリエステル樹脂、厚さ：5 μm）を形成し、該接着剤層上に、透明性樹脂層（透明ポリプロピレン樹脂、厚さ：80 μm）を押しラミネート方式で積層した。

次いで、透明性樹脂層の表面にコロナ放電処理を施した後、2液硬化性ウレタン樹脂組成物を塗布してプライマー層（厚さ：2 μm）を形成した。

【0110】

次いで、プライマー層上に下記処方 of 表面保護層形成用インキをロールコート法で塗布し、電子線照射装置を用いて、酸素濃度：200 ppm、加速電圧：175 keV、照射量：5 Mrad の条件で電子線を照射し、電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させて、厚さ3 μmの表面保護層を形成し、実施例1の化粧シートを得た。

<表面保護層形成用インキ>

- ・3官能ウレタンアクリレートオリゴマー 100質量部
(質量平均分子量5000)
- ・無機フィラー 25質量部
(シリカ粒子、平均粒子径：5 μm)

【0111】

2液硬化型ウレタン樹脂からなる接着剤を塗布した塗装鋼板（厚さ：0.4 mm）をオープンに入れて、150℃で1分間養生した後、直ちにロールラミネーターを用いて、前記塗装鋼板と上記の化粧シートとを貼着し、実施例1の化粧材を得た。貼着の際は、塗装鋼板の接着剤塗布面と、化粧シートの白色ポリブレンシート側とを対向させた。

得られた化粧シート、及び化粧部材について、上記の評価を行い、その評価結果を表1に示す。

【0112】

[実施例2]

ベタ印刷層形成用インキ1を下記処方 of ベタ印刷層形成用インキ2に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の化粧シート及び化粧材を得た。

【0113】

<ベタ印刷層形成用インキ2>

- ・バインダー樹脂（アクリルウレタン系樹脂） 30質量部
- ・赤外線反射性顔料（TiO₂） 50質量部
- ・赤外線透過性顔料（FeOOH） 9質量部
(平均粒子径：0.1 μm)
- ・赤外線透過性顔料（Fe₂O₃） 6質量部
(平均粒子径：0.1 μm)
- ・赤外線反射性顔料 5質量部
(金属元素としてマンガン、カルシウム及びチタンを含む複合酸化物)
(石原産業株式会社製、品番：MPT-370、黒色顔料、平均一次粒子径0.8 μm)
- ・希釈溶剤 適量

【0114】

[実施例3]

赤外線反射性を有する基材を、酸化チタンを含む基材（厚さ60 μm。波長780～2500 nmの分光反射率の平均40%、L*値：90）に変更し、ベタ印刷層形成用インキ1を上記処方 of ベタ印刷層形成用インキ2に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の化粧シート及び化粧材を得た。

【0115】

[実施例4]

赤外線反射性を有する基材を、酸化チタンを含む基材（厚さ60 μm。波長780～2500 nmの分光反射率の平均40%、L*値：90）に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例4の化粧シート及び化粧材を得た。

【0116】

10

20

30

40

50

[比較例 1]

赤外線反射性を有する基材を、酸化チタンを含む基材（厚さ 60 μm 。波長 780 ~ 2500 nm の分光反射率の平均 40%、 L^* 値：90）に変更し、絵柄層形成用インキ 1 を下記処方 of 絵柄層形成用インキ 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の化粧シート及び化粧材を得た。

【 0 1 1 7 】

< 絵柄層形成用インキ 2 >

- | | | |
|---|--------|----|
| ・バインダー樹脂（アクリルウレタン系樹脂） | 80 質量部 | |
| ・赤色顔料（C.I.ピグメントレッド 122）
（平均粒子径：0.13 μm ） | 6 質量部 | 10 |
| ・黄色顔料（C.I.ピグメントイエロー 150）
（平均粒子径：0.05 μm ） | 9 質量部 | |
| ・黒色顔料（アゾメチンアゾ系顔料）
（平均粒子径：0.2 μm ） | 5 質量部 | |
| ・希釈溶剤 | 適量 | |

【 0 1 1 8 】

[比較例 2]

赤外線反射性を有する基材を、酸化チタンを含む基材（厚さ 60 μm 。波長 780 ~ 2500 nm の分光反射率の平均 40%、 L^* 値：90）に変更し、ベタ印刷層形成用インキ 1 を下記処方 of 絵柄層形成用インキ 3 に変更し、絵柄層形成用インキ 1 を下記処方 of 絵柄層形成用インキ 3 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の化粧シート及び化粧材を得た。

【 0 1 1 9 】

< ベタ印刷層形成用インキ 3 >

- | | | |
|---|--------|----|
| ・バインダー樹脂（アクリルウレタン系樹脂） | 80 質量部 | |
| ・赤色顔料（C.I.ピグメントレッド 122）
（平均粒子径：0.13 μm ） | 6 質量部 | |
| ・黄色顔料（C.I.ピグメントイエロー 150）
（平均粒子径：0.05 μm ） | 9 質量部 | |
| ・黒色顔料（アゾメチンアゾ系顔料）
（平均粒子径：0.2 μm ） | 5 質量部 | 30 |
| ・希釈溶剤 | 適量 | |

【 0 1 2 0 】

< 絵柄層形成用インキ 3 >

- | | | |
|---|--------|----|
| ・バインダー樹脂（アクリルウレタン系樹脂） | 76 質量部 | |
| ・赤色顔料（C.I.ピグメントレッド 122）
（平均粒子径：0.13 μm ） | 10 質量部 | |
| ・黄色顔料（C.I.ピグメントイエロー 150）
（平均粒子径：0.05 μm ） | 9 質量部 | |
| ・青色顔料（C.I.ピグメントブルー 15）
（平均粒子径：0.04 μm ） | 5 質量部 | 40 |
| ・希釈溶剤 | 適量 | |

【 0 1 2 1 】

[比較例 3]

赤外線反射性を有する基材を、酸化チタンを含む基材（厚さ 60 μm 。波長 780 ~ 2500 nm の分光反射率の平均 40%、 L^* 値：90）に変更し、ベタ印刷層形成用インキ 1 を下記処方 of 絵柄層形成用インキ 4 に変更し、絵柄層形成用インキ 1 を下記処方 of 絵柄層形成用インキ 4 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の化粧シート及び化粧材を得た。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50

< ベタ印刷層形成用インキ 4 >

- ・ バインダー樹脂 (アクリルウレタン系樹脂) 80 質量部
- ・ 赤色顔料 (C.I.ピグメントレッド122) 8 質量部
(平均粒子径: 0.13 μm)
- ・ 黄色顔料 (C.I.ピグメントイエロー150) 10 質量部
(平均粒子径: 0.05 μm)
- ・ 黒色顔料 (カーボンブラック) 2 質量部
- ・ 希釈溶剤 適量

【0123】

< 絵柄層形成用インキ 4 >

- ・ バインダー樹脂 (アクリルウレタン系樹脂) 78 質量部
- ・ 赤色顔料 (C.I.ピグメントレッド122) 6 質量部
(平均粒子径: 0.13 μm)
- ・ 黄色顔料 (C.I.ピグメントイエロー150) 8 質量部
(平均粒子径: 0.05 μm)
- ・ 黒色顔料 (カーボンブラック) 8 質量部
- ・ 希釈溶剤 適量

【0124】

【表1】

表1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
遮熱性	A	B	A	A	A	A	C
暗色度	A	A	A	B	C	C	A

【0125】

表1の結果から、実施例の化粧シートは、遮熱性に優れ、かつ暗色度に優れた意匠を表現できることが確認できる。

【産業上の利用可能性】

【0126】

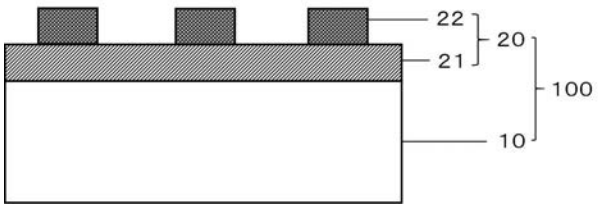
本発明の化粧シートは、遮熱性に優れ、かつ暗色度に優れた意匠を表現できるため、床、壁、窓、扉、手すり、塀、柵、簀子等の建築物や構造物；ダッシュボード、グローブボックス、インパネアッパーケース、センターコンソール、フロアコンソール等の自動車等の車両；等の化粧シートとして有用であり、特に、太陽光の照射による熱が問題となりやすい窓枠用の化粧シート、自動車等の車両内装の化粧シートとして極めて有用である。

【符号の説明】

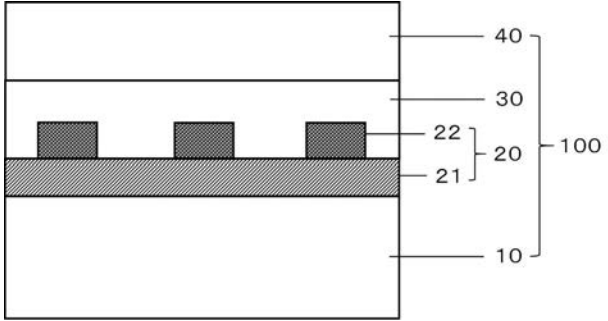
【0127】

- 10：基材
- 21：ベタ印刷層
- 22：絵柄層
- 20：装飾層
- 30：透明性樹脂層
- 40：表面保護層
- 100：化粧シート

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA18B AA20 AA21A AA33B AA37C AB03 AH03B AK01A AK01B AK01C
AK01D AK07 AK25 AK51 AT00A AT00E BA03 BA04 BA05 BA07
BA10A BA10C BA10D BA10E CA13B EJ65 GB07 GB08 GB33 HB00C
HB31B JA20B JA20C JD10A JD10B JJ02 JN01D JN02 JN30A JN30B
JN30C YY00A YY00B YY00C