

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



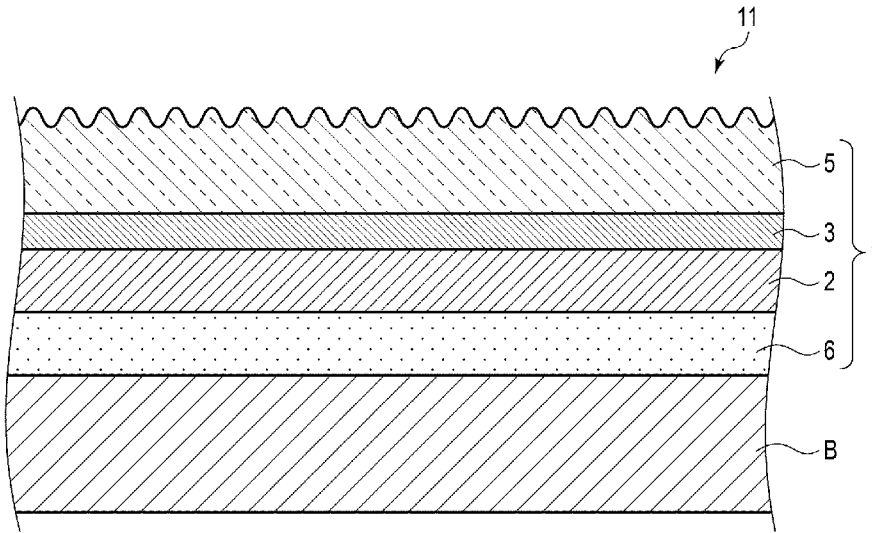
(10) 国際公開番号
WO 2024/204214 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 3/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011980
- (22) 国際出願日: 2024年3月26日(26.03.2024)
- (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 2023-050324 2023年3月27日(27.03.2023) JP
- (71) 出願人: T O P P A N ホールディングス株式会社 (TOPPAN HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青木 英士 (AOKI, Eishi); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 服部 真志 (HATTORI, Masashi); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 森田 まち子 (MORITA, Machiko); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 柳沢 恭行 (YANAGISAWA, Takayuki); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 長谷 陽太 (HASE, Yota); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: DECORATIVE SHEET

(54) 発明の名称: 化粧シート

[図1]



(57) Abstract: A decorative sheet (1) comprising a raw fabric layer (2), and a surface-protective layer (5) that is provided to one surface of the raw fabric layer (2). A structure of bumps and dips including a plurality of ridge-form parts each of which protrude in the form of ridges is provided to the surface of the surface-protective layer (5). In a power spectrum obtained by Fourier-transforming the surface shape of a cross-section of the surface-protective layer (5), the power ratio x of the average value $\log Pf_{500-1000}$ of a common logarithm of power in

(74) 代理人: 弁理士法人 鈴榮特許総合事務所 (SUZUYE & SUZUYE); 〒1050014 東京都港区 芝三丁目 2 3 番 1 号 セレスティン芝三井ビルディング 1 1 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

a section having a spatial frequency of 500-1000 cycle/mm with respect to the average value $\log P f_{3000-3500}$ of a common logarithm of power in a section having a spatial frequency of 3000-3500 cycle/mm is within the range of 4.0-13.5. The glossiness of the surface-protective layer (5) is less than 10.

(57) 要約: 化粧シート (1) は、原反層 (2) と、前記原反層 (2) の一方の表面に設けられた表面保護層 (5) とを備え、前記表面保護層 (5) 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 (5) の断面における表面形状をフーリエ変換してなるパワースペクトルは、空間周波数が 3000 サイクル/mm 以上 3500 サイクル/mm 以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P f_{3000-3500}$ に対する、空間周波数が 500 サイクル/mm 以上 1000 サイクル/mm 以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P f_{500-1000}$ のパワー比 x が、4.0 乃至 13.5 の範囲内にあり、前記表面保護層 (5) の光沢度は、10 未満である。

明 細 書

発明の名称：化粧シート

技術分野

[0001] 本発明は、化粧シートに関する。化粧シートは、例えば、建築物の内外装や、建具、家具、造作材、床材等の表面化粧等に使用することができる。

背景技術

[0002] 近年、特許文献1に示すとおり、環境保護上の問題が懸念されているポリ塩化ビニル製の化粧シートに替わる化粧シートとして、オレフィン系樹脂を使用した化粧シート（例えば、ポリプロピレンシート）が数多く提案されている。これらの化粧シートは、塩化ビニル樹脂を使用しないことで、焼却時における有毒ガス等の発生は抑制される。

[0003] 化粧シートは建築物において、その表面に意匠性や耐久性を付与するため、木材、木質ボード、金属板、不燃ボード、紙質基板、あるいは樹脂基板等の表面に接着剤等を介して貼り合わせて化粧板とすることで、一般に広く用いられている。意匠性の付与については、木目や石目といった柄を、各種印刷方法を用いて形成したものから、柄の無い無地表面まで、要求や用途に応じて選択される。また同様に、表面の光沢感も意匠性として重要な項目であり、鏡面のような高光沢から映り込みの全くない低光沢まで、要求や用途に応じて選択されるものである。また、意匠性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。化粧シートは、住宅や公共施設の建築内装材、玄関ドア等の建築外装部材、建具の表面材、家電品の表面材に用いられる。そのため、日々直射日光や風雨に曝されることになり、極めて高い耐候性が要求される。

[0004] 耐久性の付与には、化粧シートにおける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、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。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2に記載の化粧シートがある。

[0005] 一方、特許文献3～7には、波長200nm未満のエキシマ光を用いて皺を形成させることで、低光沢の化粧シートを製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特許第3271022号公報
特許文献2：日本国特開2019-119138号公報
特許文献3：国際公開第2021/201105号
特許文献4：日本国特開2022-008024号公報
特許文献5：国際公開第2022/054644号
特許文献6：国際公開第2022/054645号
特許文献7：国際公開第2022/054646号

発明の概要

- [0007] 本発明は、低光沢であり、しっとりした触感を与える化粧シートを提供することを目的とする。
- [0008] 本発明の一側面によると、原反層と、前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、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、前記表面保護層の断面における表面形状をフーリエ変換してなるパワースペクトルは、空間周波数が3000サイクル/mm以上3500サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P f_{3000-3500}$ に対する、空間周波数が500サイクル/mm以上1000サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P f_{500-1000}$ のパワー比 x が、4.0乃至13.5の範囲内にあり、前記表面保護層の光沢度は、10未満である化粧シートが提供される。
- [0009] 本発明の他の側面によると、前記表面保護層は、樹脂の硬化物と粒子とを

含み、前記粒子は、前記樹脂 100 質量部に対して 3 質量部以上 13 質量部以下の量で前記表面保護層に含まれる上記側面に係る化粧シートが提供される。

[0010] 本発明の更に他の側面によると、前記樹脂は、電離放射線硬化性樹脂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。

[0011] 本発明の更に他の側面によると、前記樹脂は、アクリレート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。

[0012] 本発明の更に他の側面によると、前記樹脂は、繰り返し構造を含む 3 官能アクリレートであり、前記繰り返し構造の繰り返し回数は、6 個以上 20 個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。

[0013] 本発明の更に他の側面によると、絵柄層を前記原反層と前記表面保護層との間に更に備えた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、上記側面の何れかに係る化粧シートと、前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。

[0015] 本発明によれば、低光沢であり、しっとりした触感を与える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

[0016] [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、本発明の別の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3]図 3 は、図 1 及び図 2 の化粧シートの表面保護層の断面図である。

[図4]図 4 は、本発明の一例に係る化粧シートの表面保護層の顕微鏡画像である。

[図5]図 5 は、本発明の一例に係る化粧シートの表面保護層の断面プロファイルを示すグラフである。

[図6]図 6 は、図 5 に示す断面プロファイルをフーリエ変換して得られたパワースペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明の実施形態に係る化粧シートの構成について図面を参照して説明する。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。

[0018] 以下で参照する図面において、同様又は類似した機能を有する要素については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、厚さと平面寸法との関係、各層の厚さの比率等は現実のものとは異なる。

[0019] 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、構成部品の材質、形状及び構造等を下記のものに特定するものでない。本発明の技術的思想は、特許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。

[0020] <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、本発明の別の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3は、図1及び図2の化粧シートの表面保護層の断面図である。図4は、本発明の一例に係る化粧シートの表面保護層の顕微鏡写真である。

[0021] なお、図3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4の顕微鏡写真は、レーザー顕微鏡（オリンパス社製 OLS-4000）により得た平面写真である。

[0022] 図1及び図2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。

[0023] 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。

[0024] 図1に示す化粧シート1は、原反層2の一方の面である表面側に、絵柄層3及び表面保護層5が、原反層2側からこの順に設けられており、原反層2の他方の面（すなわち、基材Bと向き合った面）に、プライマー層6が設けられている。図1において、絵柄層3及びプライマー層6の1以上は省略してもよい。

[0025] また、図2に示す化粧シート1は、原反層2の一方の面である表面側に、絵柄層3、接着性樹脂層4b、透明樹脂層4、及び表面保護層5が、原反層2側からこの順に設けられており、原反層2の他方の面（すなわち、基材Bと向き合った面）に、プライマー層6が設けられている。ここで、透明樹脂層4には、エンボスによる凹凸模様（エンボス模様4a）が付与されている。図2において、絵柄層3、接着性樹脂層4b、透明樹脂層4、及びプライマー層6の1以上は省略してもよい。また、エンボス模様4aは、付与されていなくてもよい。

[0026] 更に、耐傷性等の要求から、透明樹脂層4及び表面保護層5の少なくとも一つの層を複数層積層してもよい。また、各層間の密着性を考慮して、その他公知の他の層を配置する構成としてもよい。また、原反層2とプライマー層6との間に、適宜、隠蔽層（不図示）等を設けてもよい。

[0027] 次に、化粧シート1を構成する各層について説明する。

[0028] <1. 1>原反層

原反層2としては、例えば紙、合成樹脂、あるいは合成樹脂の発泡体、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、ポリエステル、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

チレンーブタジエン共重合ゴム、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合ゴム、スチレンーブタジエンー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。また、原反層2は、透明樹脂層4と同一の樹脂組成物からなるシートでもよい。この場合、原反層2は、樹脂材料や樹脂組成物を膜状に成形することにより得られる。成形方法としては、例えば、カレンダー成形、押出成形等が挙げられる。

[0029] 原反層2は無機顔料を合成樹脂に混合してなる着色層と、合成樹脂からなるスキン層とを有することが望ましい。スキン層の厚さは3 μ m以上20 μ m以下が好ましく、スキン層と着色層の厚さの比が1:6から1:50であることが望ましい。原反層2を、共押出法で形成する場合、着色層が最外層にあると、着色層に含まれる顔料成分がブレードし、押出機のTダイや搬送中のロールが汚染するため、最外層は顔料を含まないスキン層であることが望ましい。着色層の両面にスキン層を設けることが望ましい。スキン層を厚くし、着色層に対する比率を大きくすると、着色層の比率が低下するため、隠蔽性が低下するので好ましくない。

[0030] また、原反層2の厚さは、50 μ m以上150 μ m以下であることが好ましい。原反層2が50 μ m未満の場合、下地の凹凸をカバーする性能（不陸性）が低下する。一方、原反層2の厚さが150 μ mを超える場合、曲げ加工において白化や割れといった不具合が生じてしまうおそれがある。

[0031] （無機顔料）

無機顔料は、隠蔽性を付与するための酸化チタンに代表される公知の無機顔料を用いることができる。原反層2は基材Bの模様を隠蔽する役割を担う。化粧シート1の意匠性の観点から要求される隠蔽性を得るために、光透過率が40%以下であることが好ましい。隠蔽性が低いと絵柄層3の模様と基材Bの模様とが混在し、好ましくない。無機顔料を含有することにより、隠蔽性が良好な化粧シート1を得ることができる。無機顔料の混合量は、樹脂

材料を100質量部として、5質量部以上50質量部以下とすることが好ましい。無機顔料の混合量が少ないと隠蔽性が悪く、また、混合量が50質量部以上の場合には原反層2の脆化が起こり好ましくない。含有する無機顔料としては、特に限定されないが、例えば天然無機顔料、合成無機顔料が挙げられる。天然無機顔料としては、例えば、土系顔料、焼成土、鉱物性顔料等が挙げられる。合成無機顔料としては、酸化物顔料、水酸化物顔料、硫化物顔料、珪酸塩顔料、磷酸塩顔料、炭酸塩顔料、金属粉顔料、炭素顔料等が挙げられる。また、合成無機顔料として、天然無機顔料、合成無機顔料の中から、一種類もしくは二種類以上を混合した混合顔料を用いてもよい。また、合成無機顔料として、カーボンブラックのような有機顔料を併用しても構わない。

[0032] 更に、無機顔料には、分散性の向上や、押出適性を改善するために脂肪酸金属塩等の添加剤を加えても構わない。

[0033] 原反層2として、オレフィン系のような表面が不活性な基材を用いる場合は、原反層2の表裏にコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等を行うことが望ましい。

[0034] <1. 2>絵柄層

原反層2の表面には、化粧シート1に柄模様を付加するための絵柄層3を設けることができる。柄模様としては、木目模様、石目模様、砂目模様、タイル貼模様、煉瓦積模様、布目模様、皮絞模様、幾何学図形等を用いることができる。

[0035] 更に、原反層2と絵柄層3の間には、目的とする意匠の程度に応じて下地ベタインキ層（不図示）を設けるようにしてもよい。下地ベタインキ層は、原反層2の全面を被覆するように設けられる。また、下地ベタインキ層は、隠蔽性等、必要に応じて2層以上の多層としてもよい。更に、絵柄層3は、求められる意匠を表現するために必要な分版の数だけ積層して形成してもよい。このように、絵柄層3と下地ベタインキ層とは、求められる意匠、つまり、表現したい意匠に応じて様々な組み合わせとなるが、特に限定される

ものではない。

[0036] 下地ベタインキ層及び絵柄層3の構成材料は、特に限定されるものではない。下地ベタインキ層及び絵柄層3の構成材料としては、例えば、マトリックスと、染料、顔料等の着色剤とを溶剤中に溶解、分散してなる印刷インキやコーティング剤を用いることができる。マトリックスとしては、油性の硝化綿樹脂、2液ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、アルキド樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、ゴム系樹脂等の各種合成樹脂類、またはこれらの混合物、共重合体等を用いることができる。また、着色剤としては、カーボンブラック、チタン白、亜鉛華、弁柄、黄鉛、紺青、カドミウムレッド等の無機顔料や、アゾ顔料、レーキ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料等の有機顔料、またはこれらの混合物を用いることができる。また、溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、水等、もしくはこれらの混合物等を用いることができる。

[0037] また、下地ベタインキ層及び絵柄層3には、各種機能を付与するために、体質顔料、可塑剤、分散剤、界面活性剤、粘着付与剤、接着助剤、乾燥剤、硬化剤、硬化促進剤及び硬化遅延剤等の機能性添加剤を添加してもよい。

[0038] ここで、下地ベタインキ層及び絵柄層3は、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方法によって形成することができる。また、下地ベタインキ層は、原反層2の全面を被覆しているため、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方法によっても形成することができる。これらの印刷方法、コーティング方法は、形成する層によって別々に選択してもよいが、同じ方法を選択して一括加工することが効率的である。

[0039] 絵柄層3の厚さは、 $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。絵柄層3の厚さがこの範囲である場合、印刷を明瞭にすることができるとともに、化粧シート1を製造する際の印刷作業性が向上し、かつ製造コストを抑制することができる。

[0040] <1.3>透明樹脂層

透明樹脂層4の主成分として用いる樹脂材料は、オレフィン系樹脂からなることが好適であり、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の他に、 α 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-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-テトラデセン等）を単独重合あるいは2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等のように、エチレンまたは α 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。また、化粧シート1の表面強度の向上を図る場合には、高結晶性のポリプロピレンを用いることが好ましい。

[0041] ここで、本明細書で主成分とは、特に特定が無い場合には、対象とする材料の90質量%以上を指す。

[0042] 透明樹脂層4を設ける場合、透明樹脂層4の層厚は $50\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $50\mu\text{m}$ 未満の場合、透明樹脂層4表面の耐傷性の向上

効果が低く、透明樹脂層4を設ける意義が少なくなってしまう。透明樹脂層4の層厚が100 μ mを超える場合、化粧シート1の剛性が高すぎて、曲げ加工において白化や割れといった不具合が生じてしまうおそれがある。

[0043] もっとも、透明樹脂層4の上に表面保護層5を設ける場合には、透明樹脂層4の層厚は50 μ m未満としてもよい。

[0044] なお、透明樹脂層4を構成する樹脂組成物には、必要に応じて熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、触媒捕捉剤、着色剤、光散乱剤及び艶調整剤等の各種機能性添加剤を含有させてもよい。これらの各種機能性添加剤は、周知のものから適宜選択して用いることができる。

[0045] また、絵柄層3と透明樹脂層4を密着させるために用いる接着剤は、接着方法に応じて任意の材料選定が可能である。接着方法としては、例えば、熱ラミネート、押出ラミネート、ドライラミネート等による積層方法が挙げられ、接着剤は、例えば、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系等の材料から選定できる。通常はその凝集力から、イソシアネートとポリオールとの反応を利用した2液硬化タイプのウレタン系材料が望ましい。なお、透明樹脂層4の積層方法にも特に規制はないが、熱圧を応用した方法、押出ラミネート法、ドライラミネート法等が一般的である。

[0046] また、透明樹脂層4には、エンボスによる凹凸模様（エンボス模様4a）が付与されていてもよい。エンボス模様4aには、インキを埋め込み、更に意匠性を向上させることも可能である。エンボス模様4aを施す場合には、一旦各種方法でラミネートしたシートに後から熱圧によりエンボスを入れる方法や、冷却ロールに凹凸模様を設け押出ラミネートと同時にエンボスを施す方法がある。

[0047] また、押出と同時にエンボスを施した絵柄層3と透明樹脂層4とを熱あるいはドライラミネートで貼り合わせる方法等を用いることができる。

[0048] また、絵柄層3と透明樹脂層4との密着性を高めるために、絵柄層3と透明樹脂層4との間に接着性樹脂層4bを設けてもよい。具体的には、押出ラミネート法でさらなるラミネート強度を求める場合、透明樹脂層4と接着剤

との間に接着性樹脂層 4 b を設けてもよい。接着性樹脂層 4 b を設ける場合、透明樹脂層 4 と接着性樹脂層 4 b との共押出法でラミネートを行うことができる。接着性樹脂層 4 b は、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル系等の樹脂に酸変性を施したものとすることができる。接着性樹脂層 4 b の厚さは、接着力向上の目的から 2 μ m 以上であることが望ましい。

[0049] < 1. 4 > 表面保護層

表面保護層 5 は、図 3 に示すようにコア部 5 A と、コア部 5 A の一方の面から畝状に突出して設けられた畝状部 5 B とを有している。これにより、表面保護層 5 には凹凸形状が形成されている。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、細長く盛り上がり、平面視で線状に連なった形状であることをいう。畝状部 5 B は、平面視で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。また、本実施形態において、畝状部 5 B は、例えば、表面保護層 5 の凹凸形状の最も低い部分から最も高い部分までの部分を言い、コア部 5 A は表面保護層 5 の畝状部 5 B を除く部分を言うものとする。なお、畝状部 5 B の表面保護層 5 の厚さ方向における断面形状は、正弦波形状であってもよい。ここでいう正弦波形状とは、畝状部 5 B の最も低い位置から最も高い位置に至る線を正弦波で表現可能な形状をいう。

[0050] 図 3 は、表面保護層 5 の畝状部 5 B の断面（表面保護層 5 の厚さ方向における断面）を模式的に示す断面図であり、図 4 は、表面保護層 5 の表面の構成を示す平面写真である。ここで、図 4 は、レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製 OLS-4000）により得た平面写真である。

[0051] 畝状部 5 B は、図 4 の平面写真に示すように、細長く盛り上がり、平面視で線状に連なった形状となっている。畝状部 5 B は、後述するように、電離放射線硬化性樹脂の表面に対して特定波長の光を照射して、電離放射線硬化性樹脂の硬化膜が座屈することにより形成される。

[0052] このような畝状部 5 B の形状は、横方向（表面保護層 5 の平面方向であって、図 3 においては左右方向）の表面粗さの指標 R S m (μ m) と、縦方向

(畝状部5Bの深さ方向、表面保護層5の厚さ方向であって、図3においては上下方向)の表面粗さの指標 R_a (μm)との比 RS_m/R_a で示すことができる。比 RS_m/R_a は、10以上300以下であることが好ましい。より好ましくは、 RS_m/R_a は、10以上250以下である。比 RS_m/R_a の値が小さくなると、畝状部5Bの形状が細くなるため、汚れをふき取りにくくなり、耐汚染性が低下する傾向がある。比 RS_m/R_a の値が大きくなると、畝形状の間隔が広くなるため、光沢度が高くなる傾向がある。ここで、表面粗さの指標 R_a 及び RS_m は、線粗さ計を用いて測定した場合の測定値であり、JIS B0601に準拠して測定した測定値である。

[0053] 表面保護層5の断面における表面形状をフーリエ変換してなるパワースペクトルにおいて、空間周波数が3000サイクル/mm以上3500サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P_{f_{3000-3500}}$ に対する、空間周波数が500サイクル/mm以上1000サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P_{f_{500-1000}}$ のパワー比 x は、4.0乃至13.5の範囲内にある。

[0054] パワー比 x は、好ましくは4.2乃至13.5の範囲内にあり、より好ましくは4.5乃至13.5の範囲内にあり、更に好ましくは4.5乃至10.0の範囲内にあり、更に好ましくは4.5乃至8.0の範囲内にある。

[0055] 表面保護層5の凹凸構造に関して、ここでは、パワー比 x を規定するが、パワー比 x は、以下の方法により得られる値である。パワー比 x の導出に当たっては、まず、表面保護層5の断面を光学顕微鏡で観察する。断面観察は、以下の手順で行う。

[0056] まず、表面保護層5の表面に、Ptをスパッタして(40mA、20秒)、界面マーク用としてのPt膜を形成する。次に、Pt膜を形成した試料を光硬化性樹脂で包埋し、続いて、表面保護層5の厚さ方向に対して平行な断面を露出させる。断面の露出には、例えば、ウルトラマイクロトム(ライカマイクロシステムズ製、EMUC7)を使用する。そして、この断面を、光学顕微鏡にて、1000倍の倍率で観察する。この観察には、例えば、オ

リンパス製の光学顕微鏡（B X 5 3 M）を使用する。この観察では、表面保護層5の厚さ方向に対して垂直な方向に連続した2 2視野を撮影し、このようにして取得した2 2個の画像を横方向に適切に連結することで、幅が2 m mの連結断面像を得る。この連結断面像は、幅方向の画素数を1 5 2 4 0とする。なお、画像の縦方向の画素数Nは、ここでは5 5 3であるとする。

[0057] 次に、この連結断面像から表面保護層5の形状を、以下に記載する方法によって抽出する。形状の抽出のための画像処理ソフトウェアとしては、I m a g e Jを使用する。

[0058] まず、連結断面像を8ビットグレイスケール画像に変換する。続いて、表面保護層に対応した領域の階調値のみを後で2 5 5に設定するために、I m a g e JのS u b s t r a c tの機能を用いて、全画素の階調値から1だけ減ずる処理を実施する。これにより、階調値の最大値を2 5 4に調整する。続いて、階調値の調整をした画像について、I m a g e JのP o l y g o n s e l e c t i o n機能を用いて、表面保護層に対応した領域の輪郭を多角形近似する。多角形近似した領域の輪郭は、更にI m a g e JのF i t S p l i n e機能を用いて、滑らかな形状へ変換する。そして、この滑らかな輪郭によって囲まれた領域を、I m a g e JのF i l l機能を用いて、階調値が2 5 5になるように塗りつぶす。その後、I m a g e JのT h r e s h o l d機能を用いて、階調値が2 5 5の画素については階調値を2 5 5のままとし、階調値が2 5 4以下の画素については階調値をゼロへ変換する。このようにして、表面保護層に対応した領域を明部として含み、他の領域を暗部として含んだ2値化画像を得る。

[0059] 次に、2値化画像を3 2ビットグレイスケール画像へ変換する。この変換において、上記の明部に対応した画素の階調値は2 5 5のままとし、上記の暗部に対応した画素の階調値はゼロのままとする。続いて、I m a g e JのM u l t i p l y機能を用いて、各画素の階調値に、この画像の縦方向の全長に相当する上記視野の縦方向の寸法H（ μ m）を乗じる。その後、I m a g e JのD i v i d e機能を用いて、上記の積を2 5 5で除する。これによ

り、上記の暗部に対応した画素の階調値はゼロとしたまま、上記の明部に対応した画素の階調値を、上記寸法H (μm)、ここでは135.3 μm で置換する。

[0060] 次に、この画像から、ImageJのPlot Profile機能を用いて、画像の横方向の座標 (pixel) 毎に、縦方向に並んだ画素の階調値を積算し、これを画像の縦方向の画素数N、ここでは553で除してなる値を抽出する。ここで、上記画像において、表面保護層に対応した領域に含まれる画素の階調値は、この画像の縦方向の全長に相当する上記視野の縦方向の寸法Hで置換しているため、上記の積算値を画像の縦方向の画素数Nで除した値は、特定の横方向の座標に対する表面保護層の膜厚となる。

[0061] このようにして、連結画像の横方向の画素座標を横軸とし、厚さを縦軸とした表面保護層の断面プロファイルを得る。表面保護層の断面プロファイルの一例を図5に示す。

[0062] 次に、得られた断面プロファイルを1次元フーリエ変換してパワースペクトルを作成する。具体的には、断面プロファイルをフーリエ変換解析することにより、断面プロファイルの周波数成分に対するパワースペクトルを作成する。フーリエ変換解析としては、例えば高速フーリエ変換 (FFT) が、短時間で計算が可能である点から好ましい。

[0063] パワースペクトルは、断面プロファイル中の周期の強度を、空間周波数ごとに分解して表したものである。1次元フーリエ変換による解析結果は、周波数を横軸とし、パワー（振幅の二乗）を縦軸とする、パワースペクトルとして表現される。図6は、図5に示した断面プロファイルを1次元フーリエ変換して作成した、空間周波数に対するパワーを示したパワースペクトルである。ここでは、パワーは、64回の移動平均を実施してノイズを低減させたものであって、常用対数で表している。

[0064] パワー比xは、このようにして得られるパワースペクトルから、以下の等式によって算出される値である。

$$\text{パワー比}x = (\log P_{f_{500-1000}}) / (\log P_{f_{3000-3500}})$$

ここで、上記等式において、 $\log P f_{500-1000}$ は空間周波数が500サイクル/mm以上1000サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値であり、 $\log P f_{3000-3500}$ は空間周波数が3000サイクル/mm以上3500サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値である。

[0065] 上述のとおり、表面保護層5の断面における表面形状をフーリエ変換してなるパワースペクトルは、パワー比 x が、4.0乃至13.5の範囲内にある。本発明者は、化粧シートの触感とパワー比 x との間に相関があることを見出した。即ち、パワー比 x が上記範囲内にある場合、しっとりとした触感を得ることができる。

[0066] 具体的には、パワー比 x が上記範囲内にある場合、ユーザーが化粧シートの表面を指で押圧しながら表面上で指を滑らせたときに、指と表面の接触による押し込み抵抗を小さく抑えたまま、指と凸部表面との接触面積を徐々に増加させることができるため、化粧シートの表面が指に吸い付くような触感が得られる。この触感は、「しっとりとした触感」と対応づけることができる。

[0067] 一方、パワー比 x が13.5より大きくなると、化粧シートの表面を指で押圧しながら表面上で指を滑らせたとき、指と表面の接触による押し込み抵抗が大きく、指と凸部表面との接触面積は押圧に伴って緩やかに増加することになる。従って、このような化粧シートは、「しっとりした触感」や「すべすべした触感」を与える化粧シートほど、押圧動作時において指と凸部表面との接触面積は大きくはならない。このため、このような化粧シートは、その表面に凹凸の存在を感じる触感が得られるとともに、上述の「しっとりとした触感」の場合と比較して引っかかる触感が得られ、全体としては凹凸の存在を感じる触感の印象が強くなる。この触感は、「ざらざらした触感」に対応づけることができる。

[0068] また、パワー比 x が4.0より小さくなると、化粧シートの表面を指で押圧しながら表面上で指を滑らせたとき、指と表面の接触による押し込み抵抗

がより小さく、指と凸部表面との接触面積が押圧に伴って急激に増加することになる。従って、指と凸部表面との接触面積が押圧動作の開始時から大きくなり、ユーザは凹凸の存在を感じない。この場合には、化粧シートの表面が指に吸い付くような触感が得られる一方、上述の「しっとりとした触感」の場合と比較して滑りの良い触感が得られ、全体としては滑りの良い触感の印象が強くなる。この触感は、「すべすべした触感」に対応づけることができる。

[0069] 表面保護層5の厚さ t は、 $2\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下である。表面保護層5の厚さ t は、 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面保護層5が厚すぎたり薄すぎたりすると、「しっとりした触感」を達成することが難しくなる。更に、表面保護層5を薄くすると低い光沢度を達成することが難しくなり、厚くすると加工性が低下し折り曲げ時に白化してしまう。

[0070] 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。また、表面保護層5の厚さは、断面を走査電子顕微鏡で観察し、25点平均により求めたものである。具体的には、表面保護層5の厚さは、後述の実施例で記載したとおり求めることができる。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。

[0071] ここで、表面保護層5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の各種印刷方法によって形成することができる。また、表面保護層5は、原反層2の表面側の面の全面を被覆しているため、例えば、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

よっても形成することができる。これらの印刷方法、あるいはコーティング方法は、形成する層によって別々に選択してもよいし、同じ方法を選択して一括加工してもよい。

[0072] 絵柄層3と表面保護層5は、意匠性の観点から同調させてもよい。同調させる場合は、絵柄層3を形成した後に表面保護層5を一括形成する必要があるため、グラビア印刷法を用いることが好ましい。また、グラビア印刷法は比較的高速対応が可能なことから、コスト面でも有利であり好ましい。ここで、同調とは、表面保護層5が形成された部分の50%以上、好ましくは70%以上、最も好ましくは90%以上が絵柄層3の絵柄部分と平面視で重なっていることを意味する。

[0073] 表面保護層5の層厚を調整するには、前述の印刷方法及びコーティング方法において塗布量を調整すればよい。塗布量は、各種印刷方法及びコーティング方法において、ベースのシート（原反層を含む）に表面保護層5を形成したものと、しないものを作製し、その質量差から算出することができる。

[0074] 表面保護層5は、主材料が電離放射線硬化性樹脂であることが好ましい。主材料とは、100質量部の表面保護層5に対して60質量部以上、より好ましくは、70質量部以上、最も好ましくは80質量部以上含むことを指す。ここで、「電離放射線」は、電子線等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200nm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。表面保護層5を構成する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等、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、シリコーン系樹脂、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、水系樹脂または非水系（有機溶剤系）樹脂の何れであってもよく、単独で用いてもよいし、複数種を組み合

わせて使用してもよい。

- [0075] 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中に占める割合が60質量%以上である成分を意味する。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。
- [0076] 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。
- [0077] 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 -カプロラクトン（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。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。
- [0078] 繰り返し構造の繰り返し回数は6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1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、繰り返し回数が多いアクリレートを使用すると、上述のパワー比 \times の値が大きくなる傾向がみられる。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。
- [0079] 好ましい態様において、電離放射線硬化性樹脂は、繰り返し構造を含んだ3官能の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等を用いること

ができる。電離放射線硬化性樹脂は、塗工方式としてグラビア印刷法を用いる場合、最適粘度範囲は10～500 mPa・sである。そのため、3官能のアクリレート樹脂としては、トリメチロールプロパントリアクリレートや、グリセリントリアクリレートを用いると、最適粘度範囲に収めることが可能であり好ましい。水素結合や π - π スタッキングを引き起こす骨格を有する樹脂は、500 mPa・s以上の高粘度である場合が多く好ましくない。また、粘度調整をするために、有機溶剤や粘度の低い2官能アクリレート樹脂を添加することができる。しかし、有機溶剤は環境負荷の観点から、使用しない方が好ましい。2官能アクリレート樹脂は、添加量が多いと耐傷性が低下するため好ましくない。そのため、2官能アクリレート樹脂の添加量は、3官能アクリレート樹脂の含有量（質量）の10質量%以上30質量%以下の範囲内が好ましい。

[0080] 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、6以上であることが好ましく、6以上20以下であることがより好ましく、6以上17以下であることが更に好ましい。繰り返し回数が少ないと、真空紫外光（VUV光）を照射した場合に、表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂の硬化膜が、面内方向へ膨潤し難く、それ故、皺が十分に形成されないため表面保護層5が低光沢になり難い。繰り返し回数が多いと、架橋密度が低下し表面保護層5の耐傷性が低下する傾向がある。

[0081] 別の好ましい態様において、電離放射線硬化性樹脂は、繰り返し構造を含んだ4官能の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等を用いることができる。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く、20以上35以下であることが更に好ましい。繰り返し回数が少ないと、VUV光を照射した場合に、表面保護層5を構成する電離放射線硬化性樹脂の硬化膜が、面内方向へ膨潤し難く、それ

故、皺が十分に形成されないため表面保護層5が低光沢になり難い。繰り返し回数が多いと、架橋密度が低下し表面保護層5の耐傷性が低下する傾向がある。

[0082] 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。

[0083] 表面保護層5は、粒子を含んでいてもよい。最適な粒径及び最適な含有量の粒子を添加することで、均一な面を形成することができる。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、樹脂ビーズ等の有機材料、あるいは、シリカ、ガラス、アルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機材料を用いることができる。粒子の平均粒径（D50）が3 μ m以上であることが望ましい。粒子の平均粒径（D50）は、好ましくは3 μ m以上11 μ m以下であり、より好ましくは4 μ m以上10 μ m以下である。

[0084] 表面保護層5が粒子を含むと、後述する第1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る。このため、平均粒径（D50）が小さすぎたり大きすぎたりすると、「しっとりした触感」を達成することが難しくなる。また、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。

[0085] ここで、「平均粒径（D50）」は、レーザー回折／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、レーザー回折／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。

[0086] 粒子は、電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して2質量部以上13質量部以下の量で表面保護層5に含まれることが好ましい。粒子の添加量は、樹脂100質量部に対して3質量部以上12質量部以下であることがより好ましい。なお、「樹脂100質量部」は、樹脂の固形分の質量部を指す。

[0087] 粒子の添加量が上記範囲内にある場合、皺を均一に生じさせる効果が特に大きい。皺が均一に生じないと、上述のパワー比 \times が低下する傾向がみられる。このため、粒子の添加量が少なすぎたり多すぎたりすると、「しっとりした触感」を達成することが難しくなる。また、粒子の添加量が多い場合、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。粒子の添加量が少ない場合、皺を均一に生じさせる効果が小さい。

[0088] 表面保護層5全体をUV光により硬化させる場合には、表面保護層5に光重合開始剤を添加する必要がある。光重合開始剤としては、特に限定されるものはないが、例えば、ベンザフェノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、チオキサントン系等があげられる。

[0089] 表面保護層5は、要求される機能を付与するために、抗菌剤、防カビ剤等の添加剤を更に含んでもよい。また、他の添加剤として、必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤を更に含んでもよい。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、また光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系等を、任意の組み合わせで添加するのが一般的である。

[0090] ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス（1、2、2、6、6-ペンタメチル-4-ピペリジル）[[3,5-ビス（1、1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート（代表例としては、BASF社製の商品名「Tinuvin 144」）、BASF社製の商

品名「Tinuvin 123」、デカン二酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル(1,1-ジメチルエチルヒドロペルオキシド)と、オクタンとの反応生成物等を用いることができる。

[0091] ヒンダードアミン系光安定剤を表面保護層5へ添加する場合、電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、0.05質量部以上5質量部以下の範囲内で添加することが好ましい。ヒンダードアミン系光安定剤の添加量は、より好ましくは、0.2質量部以上3質量部以下の範囲内である。ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が0.05質量部よりも少ないと紫外線に対する樹脂の安定性の効果が低いおそれがある。一方、5質量部よりも多いとブリードアウトが生じる可能性が高くなる。また、表面保護層5は、200nm以下の光を照射して表面近傍を硬化収縮させて微細な凹凸形状を形成することにより形成され得るが、この場合、ヒンダードアミン系光安定剤を3質量部より多い量で含有すると、該表面近傍の硬化を阻害するおそれがある。低光沢と耐候性を両立させるためには、ヒンダードアミン系光安定剤を3質量部以下の範囲内で含有することが望ましい。

[0092] 表面保護層5の光沢度は、10.0未満であることが望ましい。表面保護層5の光沢度は、5.0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。

[0093] <1.5>プライマー層

プライマー層6の材料としては、基本的に絵柄層3と同じ材料を用いることができる。プライマー層6が、化粧シート1の裏面に施され、ウェブ状で巻取りを行うことを考慮すると、ブロッキングを避け、接着剤との密着を高めるために、シリカ、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、硫酸バリウム等の無機充填剤を添加してもよい。プライマー層6の塗布厚さは、基材Bとの密着を確保することが目的であるので、0.1 μ m以上3.0 μ m以下が好ましい。なお、プライマー層6は、原反層2がオレフィン系材料のように表

面が不活性なものである場合には必要であるが、表面が活性なものである場合には特に必要なものではない。

[0094] <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、接着性樹脂層4b、及びプライマー層6に関する説明は省略する。

[0095] 先ず、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。表面保護層用塗液は、<1.4>表面保護層の欄で述べたとおり、電離放射線硬化性樹脂、および必要に応じて、粒子や添加剤を含んでいる。表面保護層用塗液からなる塗膜は、例えば印刷によって形成することができる。

[0096] 表面保護層用塗液からなる塗膜を形成した後、第1照射工程を実施する。第1照射工程では、波長が200nm以下の光（以下、第1放射線という）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1放射線に対する吸光係数が大きい。それ故、塗膜に入射した第1放射線は、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1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。

[0097] 第1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1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。

[0098] 上記の通り、第1放射線は、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、最表面からの距離が数十乃至数百nmより離れた領域は未硬化であり、流動性の高い分子が存在することとなる。そうした流動性の高い分子は、硬化膜を膨潤させることで、硬化膜の体積を増加させる。面内方向への体積増加によって生じる面内圧縮応力に対して、硬化膜が座屈することにより、塗膜表面に皺形状が生じる。

- [0099] 第1放射線は、エキシマVUV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。
- [0100] 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。
- [0101] 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。
- [0102] 第1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1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1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、2000ppm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。
- [0103] 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。
- [0104] 第1放射線の積算光量は、 $0.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下

とすることが好ましく、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることがより好ましく、 $3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが更に好ましく、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが最も好ましい。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。

[0105] 第1照射工程を終了後、第2照射工程を実施する。第2照射工程では、塗膜へ第2放射線を照射して、塗膜全体を硬化させる。これにより、表面保護層5を得る。

[0106] 第2放射線は、電子線等の電離放射線であるか、又は、第1放射線と比較して波長が長い紫外線である。第2放射線として紫外線を利用する場合、この紫外線は、電離放射線硬化性樹脂が小さな吸収係数を示す波長を有しているものとする。

[0107] 第2放射線の積算光量は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましく、 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることがより好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることが更に好ましい。

[0108] <3>作用その他

図1乃至図6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、ユーザーが表面保護層5の表面を肌で押圧しながら表面上で指を滑らせたときに、例えば、表面保護層5の表面を指で押圧しながら表面上で指を滑らせたときに、ユーザーへしっとりした触感を与える。即ち、この化粧シート1は、表面保護層5の表面にある凹凸形状の斜面が比較的緩やかであるため、上記動作により触ったときに、指と表面の接触による押し込み抵抗を小さく抑えたまま、指と凸部表面との接触面積を徐々に増加させることができる。これにより、化粧シートの表面が指に吸い付くような触感が得られる。

[0109] しっとりした触感は、化粧シート1に触れた人に心地よさや温もりを感じさせることができる。また、しっとりした触感は、化粧シート1に高級感を

付与することができる。したがって、ユーザーへしっとりした触感を与える化粧シート1は、ユーザーの肌に触れる機会が多い用途やユーザーの肌が長時間に亘って触れる用途、例えば、机の天板、椅子の肘掛、階段や通路の手すり等での使用に適している。

[0110] 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5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。化粧シート1は、耐指紋性、耐汚染性、及び耐傷性に優れていることに加えて、耐候性や加工性にも優れている。

[0111] 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。

[0112] 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1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。

[0113] この関係が変化すると、第1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1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、塗膜中の粒子の粒径および添加量、並びに塗膜の厚さも、皺の形成へ影響を及ぼす

。 [0114] 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1照射工程における気相中の酸素濃度と、第1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

[0115] 以下に、本発明の例を記載する。

[0116] <例1>

厚さ55 μ mのオレフィンフィルム（リケンテクノス社製）を原反層2とし、原反層2の一方の面にコロナ処理を施し、その一方の面に対して、絵柄印刷を施して絵柄層3を形成した。絵柄層3は、2液型ウレタンインキ（V180；東洋インキ株式会社製）に、当該インキのバインダー樹脂分に対してヒンダードアミン系光安定化剤（キマソーブ944；BASF社製）を0.5質量部添加したインキを用いて形成した。

[0117] 次に、原反層2の裏面にプライマー層6を形成した。プライマー層6は絵柄層3と同様の2液型ウレタンインキを印刷することにより形成した。

[0118] 次いで、絵柄層3上に、表面保護層用塗液を塗布した。表面保護層用塗液の層厚は、5 μ mとした。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、下記の添加剤（粒子、光重合開始剤）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：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）

配合：95質量部

種類：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

配合：5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：5 μm

配合：5質量部

・光重合開始剤

品名：Omni rad 184（IGM Resins社製）

配合：3質量部。

[0119] その後、第1照射工程を実施した。具体的には、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30mJ/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。

[0120] 続いて、第2照射工程を実施した。具体的には、塗膜へ高圧水銀灯を用いて200mJ/cm²となるように紫外線を照射して、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、総厚60 μm の化粧シート1を得た。

[0121] <例2>

例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て例1と同様にして、総厚60 μm の化粧シートを得た。

・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）

配合：100質量部。

[0122] <比較例1>

例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て例1と同様にして、総厚60 μm の化粧シートを得た。

・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（EO3モル付

加)

品名：Miramer M3130 (Miwon社製)

配合：100質量部。

[0123] <例3>

例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て例1と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

・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 (EO9モル付

加)

品名：SR502 (Sartomer社製)

配合：100質量部。

[0124] <例4>

例1の電離放射線硬化性樹脂を下記に置き換えた以外は、全て例1と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

・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 (EO20モル

付加)

品名：NKエステルAT-20E (新中村化学社製)

配合：100質量部。

[0125] <例5>

例2の粒子 (品名：サイリシア250N) を添加しなかった以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

[0126] <例6>

例2の粒子の配合量を下記に変更した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

・粒子

品名：サイリシア250N (富士シリシア化学社製)

粒径：5 μ m

配合：2質量部。

[0127] <例7>

例2の粒子の配合量を下記に変更した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5 μ m

配合：3質量部。

[0128] <例8>

例2の粒子の配合量を下記に変更した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5 μ m

配合：11質量部。

[0129] <例9>

例2の粒子の配合量を下記に変更した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μ mの化粧シートを得た。

・粒子

品名：サイリシア250N（富士シリシア化学社製）

粒径：5 μ m

配合：13質量部。

[0130] <比較例2>

例2の第1照射工程を実施せず、第2照射工程を実施したこと以外は全て例2と同様にして、総厚60 μ mからなる化粧シートを得た。

[0131] <例10>

例2の電離放射線硬化性樹脂に光重合開始剤を添加しなかった。また、第2照射工程で、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。それ以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μm の化粧シートを得た。

[0132] <例11>

例2の電離放射線硬化性樹脂に、下記光安定剤を添加した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μm の化粧シートを得た。

・光安定剤

品名：Tinuvin123（BASF社製）

配合：1質量部。

[0133] <例12>

例2の電離放射線硬化性樹脂に、下記光安定剤を添加した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μm の化粧シートを得た。

・光安定剤

品名：Tinuvin123（BASF社製）

配合：3質量部。

[0134] <比較例3>

例2の電離放射線硬化性樹脂に、下記光安定剤を添加した以外は、全て例2と同様にして、総厚60 μm の化粧シートを得た。

・光安定剤

品名：Tinuvin123（BASF社製）

配合：5質量部。

[0135] <例13>

例1と同様に、プライマー層6、原反層2、絵柄層3からなるシートを製作した。続いて、結晶性ポリプロピレン樹脂（ペンタッド分率97.8%、分子量分布2.3、MFR18g/10min）100質量部に対して、ヒンダードアミン系光安定化剤（BASF社製「キマソーブ944」）0.5質量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（BASF社製「チヌビン328」）0.5質量部を混合した混合物と、ポリエチレン系の易接着性樹脂とを溶融押出機を用いて共押し出して、厚さ60 μm の透明樹脂層4と厚さ1

0 μm の接着性樹脂層4 bとを製膜した。次に、絵柄層3の表面にドライラミネート用接着剤（タケラックA540；三井化学株式会社製；塗布量2 g / m^2 ）を塗布した。続いて、製膜した接着性樹脂層4 bを介して、接着剤を塗布した上記シートの絵柄層3面と透明樹脂層4とを押出ラミネート法により貼り合わせた。更に、貼り合わせて形成したシートの透明樹脂層4側の面に、エンボス形成用の金型ロールを用いてプレスをしてエンボス模様4 aを施した。

[0136] 次いで、透明樹脂層4上に、表面保護層用塗液を塗布した。表面保護層用塗液の層厚は、5 μm とした。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、下記の添加剤（粒子、光重合開始剤）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：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）

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：5 μm

配合：5質量部

・光重合開始剤

品名：OmniRad184（IGM Resins社製）

配合：3質量部。

[0137] その後、第1照射工程を実施した。具体的には、大気圧下、酸素濃度が100 ppm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172 nmの紫外線を積算光量が30 mJ/cm^2 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。

[0138] 続いて、第2照射工程を実施した。具体的には、塗膜へ高圧水銀灯を用いて200mJ/cm²となるように紫外線を照射して、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、総厚130μmからなる化粧シートを得た。

[0139] <例14>

例13の電離放射線硬化性樹脂に、下記光安定剤を添加した以外は、全て例13と同様にして、総厚130μmの化粧シートを得た。

・光安定剤

品名：Tinuvin123（BASF社製）

配合：1質量部。

[0140] <例15>

例13の電離放射線硬化性樹脂に、下記光安定剤を添加した以外は、全て例13と同様にして、総厚130μmの化粧シートを得た。

・光安定剤

品名：Tinuvin123（BASF社製）

配合：3質量部。

[0141] <比較例4>

例13の電離放射線硬化性樹脂に、下記光安定剤を添加した以外は、全て例13と同様にして、総厚130μmの化粧シートを得た。

・光安定剤

品名：Tinuvin123（BASF社製）

配合：5質量部。

[0142] <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。

（1）表面保護層の厚さ

表面保護層の厚さの測定は以下のとおり行った。化粧シートを冷間硬化タイプのエポキシ樹脂やUV硬化性樹脂などの樹脂に包埋し、樹脂を十分に硬化させた。次いで、これを化粧シートの断面が現れるように切断し、機械研

磨を施すことによって測定面を得た。続いて、カールツァイスマイクロスコピー社製の走査型電子顕微鏡SIGMA500を使用して、表面保護層の断面を撮像した。この撮像に際しては、加速電圧を0.5keV（低加速電圧）とし、撮影モードはSE2モードとし、倍率は2000倍とした。なお、測定サンプルへのスパッタは行わなかった。次に、この断面画像から、畝状部の幅方向における表面保護層の寸法と、表面保護層の断面の面積とを求めた。この面積を上記の寸法で割ることにより、表面保護層の厚さを算出した。測定は任意の25点について行い、該25点を平均した値を「表面保護層の厚さt」と定義した。「表面保護層の厚さt」は、表面保護層用塗液からなる塗膜の厚さと等しかった。

[0143] (2) 面状態

面状態は、目視にて、面の均一性を評価した。

評価基準は下記のとおりとした。

○：均一な面状態

△：一部に不均一な部分あり

×：全面不均一な面状態。

[0144] (3) 光沢度

光沢度は、RhointIQ（コニカミノルタ社製）を用いて、60度光沢度を測定した。以下の表における「60°光沢度」は、この60度光沢度を表している。

[0145] (4) パワー比x

パワー比xは、上述のとおり、断面を光学顕微鏡で観察したプロファイルを1次元フーリエ変換することで得ることができるパワースペクトルに基づいて、以下の等式を用いて算出した。

$$\text{パワー比}x = (\log P f_{500-1000}) / (\log P f_{3000-3500})$$

ここで、上記等式において、 $\log P f_{500-1000}$ は空間周波数が500サイクル/mm以上1000サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値であり、 $\log P f_{3000-3500}$ は空間周波数が3000サイク

ル/mm以上3500サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値である。

[0146] (5) 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。各化粧シートの表面の60°光沢度を測定して、「初期光沢度」とした。続いて、最表層に耐指紋評価液を付着させた後、化粧シート表面に付着した耐指紋評価液を拭き取った。その後、耐指紋評価液を拭き取った部分の60°光沢度を測定して、「拭き取り後光沢度」とした。ここでは、耐指紋評価液として、高級脂肪酸を用いた。

[0147] 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。

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。

[0148] (6) 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り、インキによる耐汚染性を評価した。

[0149] 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、一部に汚れが残る

B : 各色の線を拭き取ることができない。

[0150] (7) 耐傷性 : スチールウールラビング試験

得られた化粧シートをウレタン系の接着剤を用いて木質基板Bに貼り付け

た後、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、スチールウールに100gの荷重をかけて20往復擦り、化粧シート表面に生じた傷や光沢の変化を目視にて確認した。

[0151] 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。

[0152] (8) 加工性

加工性の評価については、曲げ加工性試験を実施した。曲げ加工性試験においては、木質基板に各シートを貼り付け、基板の他方の面に対して、反対側の化粧シートにキズが付かないようにV型の溝を基板と化粧シートとを貼り合わせている境界まで入れる。次に、化粧シートの面が山折りとなるように基板を当該V型の溝に沿って90度まで曲げ、化粧シートの表面の折れ曲がった部分に白化や亀裂等が生じていないかを光学顕微鏡を用いて観察し、曲げ加工性の状態について評価を行った。

[0153] 評価基準は、下記の通りとした。「A」以上の評価であれば、実用上問題ないとした。

AA：白化や亀裂等が見られない

A：一部に白化が見える

B：全面に白化が見えるか、一部に亀裂が見える。

[0154] (9) 耐候性：スーパーUVテスター

化粧シートの耐候促進試験後の外観を以下の基準により目視評価した。耐候促進試験はアイスーパーUVテスター（SUV-W161；岩崎電気株式会社製）を用い、ブラックパネル温度63℃、照度65mW/cm²にて、（UV照射20時間＋結露4時間）を1サイクルとし、30サイクル（720時間）実施した後の化粧シートの外観を目視評価した。

[0155] 評価基準は、下記の通りとした。

AA：化粧シートに外観変化なし

A：化粧シートに白化が認められる

B：化粧シートにワレが認められる。

[0156] (10) 肌感触

肌感触は、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3個の標準試験片を準備した。次に、5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を指で押圧しながら表面上で指を滑らせてもらい、その後、触感を以下の3つの群に分類してもらった。

第1群：押し込み抵抗を殆ど感じず、凹凸の存在を感じなかったが、化粧シートの表面が指に吸い付くような触感が得られるとともに、滑りの良い触感が得られ、全体としては、滑りの良い触感の印象が強かった。すなわち、すべすべした触感が得られた。

第2群：押し込み抵抗を殆ど感じなかったが、化粧シートの表面が指に吸い付くような触感が得られた。ただし、滑りの良い触感の印象はなかった。すなわち、しっとりした触感が得られた。

第3群：押し込み抵抗を感じるとともに、凹凸の存在を感じた。すなわち、ざらざらした触感が得られた。

[0157] 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。

[0158] 次に、上記の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を指で押圧しながら表面上で指を滑らせてもらい、その後、触感を上記の3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。

A（すべすべ）：第1群

B（しっとり）：第2群

C（ざらざら）：第3群。

[0159] 評価結果を以下の表に示す。表において、肌感触の評価結果がA（すべすべ）の場合は、「A（すべすべ）」の欄にYの文字を記入することにより表し、肌感触の評価結果がB（しっとり）の場合は、「B（しっとり）」の欄にYの文字を記入することにより表し、肌感触の評価結果がC（ざらざら）の場合は、「C（ざらざら）」の欄にYの文字を記入することにより表す。

[0160] [表1]

表1	材料処方													
	透明樹脂層					表面保護層					アクリレート樹脂②			
	厚さ (μm)	紫外線 吸収剤		添加剤		厚さ (μm)	添加量 (質量部)	官能基 数	線り返し構造		添加量 (質量部)	官能基 数	線り返し構造	
		添加量 (質量部)	光安定剤	添加量 (質量部)	構造				線り返し 回数	構造			線り返し 回数	
例1	なし	-	-	-	5	95	3	C ₂ H ₄ O	15	5	6	なし	-	
例2	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
比較例1	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	3	-	-	-	-	
例3	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	9	-	-	-	-	
例4	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	20	-	-	-	-	
例5	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例6	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例7	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例8	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例9	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
比較例2	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例10	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例11	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例12	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
比較例3	なし	-	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例13	70	0.5	-	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例14	70	0.5	0.5	-	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
例15	70	0.5	0.5	0.5	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	
比較例4	70	0.5	0.5	0.5	5	100	3	C ₂ H ₄ O	15	-	-	-	-	

[0161] [表2]

表2

	材料処方						第1照射工程	第2照射工程
	表面保護層							
	添加剤							
	粒子		光重合開始剤		光安定剤			
粒径 (μm)	添加量 (質量部)	添加量 (質量部)	添加量 (質量部)	添加量 (質量部)	添加量 (質量部)			
例1	5	5	3	0	0	有り	紫外線	
例2	5	5	3	0	0	有り	紫外線	
比較例1	5	5	3	0	0	有り	紫外線	
例3	5	5	3	0	0	有り	紫外線	
例4	5	5	3	0	0	有り	紫外線	
例5	-	0	3	0	0	有り	紫外線	
例6	5	2	3	0	0	有り	紫外線	
例7	5	3	3	0	0	有り	紫外線	
例8	5	11	3	0	0	有り	紫外線	
例9	5	13	3	0	0	有り	紫外線	
比較例2	5	5	3	0	0	無し	紫外線	
例10	5	5	0	0	0	有り	電離放射線	
例11	5	5	3	1	1	有り	紫外線	
例12	5	5	3	3	3	有り	紫外線	
比較例3	5	5	3	5	5	有り	紫外線	
例13	5	5	3	0	0	有り	紫外線	
例14	5	5	3	1	1	有り	紫外線	
例15	5	5	3	3	3	有り	紫外線	
比較例4	5	5	3	5	5	有り	紫外線	

[0162]

[表3]

表3

	物性評価										肌感触		
	表面形状	総厚 (μm)	面状態	60° 光沢度	パワー比x	耐指紋性	耐汚染性	耐傷性	加工性	耐候性	A	B	C
例1	凹凸	60	○	2.2	6.4	AA	汚染A試験	スチール	曲げ加工	スーパーUV	すべすべ	しっとり	ざらざら
例2	凹凸	60	○	1.5	6.5	AA		AA	A	A		Y	
比較例1	凹凸	60	○	2.5	3.9	B		AA	A	A	Y		
例3	凹凸	60	○	1.8	6.3	AA		AA	A	A		Y	
例4	凹凸	60	○	1.3	6.9	AA		A	A	A		Y	
例5	凹凸	60	△	2.2	6.2	AA		AA	A	A		Y	
例6	凹凸	60	○	2.1	6.3	AA		AA	A	A		Y	
例7	凹凸	60	○	1.9	6.4	AA		AA	A	A		Y	
例8	凹凸	60	○	1.4	5.8	A		AA	A	A		Y	
例9	凹凸	60	○	1.4	5.1	A		A	A	A		Y	
比較例2	粒子による凹凸	60	○	4.7	20.2	B		B	A	A			Y
例10	凹凸	60	○	1.5	6.5	AA		AA	A	A		Y	
例11	凹凸	60	○	1.9	5.5	AA		AA	A	A		Y	
例12	凹凸	60	○	2.3	4.5	A		AA	A	AA		Y	
比較例3	凹凸	60	○	4.5	2.5	B		AA	A	AA	Y		
例13	凹凸	130	○	1.5	6.5	AA		AA	AA	AA		Y	
例14	凹凸	130	○	1.9	5.5	AA		AA	AA	AA		Y	
例15	凹凸	130	○	2.3	4.5	A		AA	AA	AA		Y	
比較例4	凹凸	130	○	4.5	2.5	B		AA	AA	AA	Y		

[0163] 表に示すように、化粧シートの肌感触とパワー比xとの間に相関がみられた。例1乃至15に係る化粧シートは、評価者へしっとりした触感を与えた。例1乃至15に係る化粧シートは、パワー比xが4.0乃至13.5の範

圈内にあった。また、例 1 乃至 1 5 に係る化粧シートは、低光沢であり、耐指紋性、耐汚染性、耐傷性、加工性、および耐候性に優れていた。特に、透明樹脂層を含む例 1 3 乃至 1 5 に係る化粧シートは、耐傷性、加工性、耐候性を更に向上させることができた。

[0164] 比較例 1、3 および 4 は、表に示すように、評価者へしっとりした触感を与えず、すべすべした触感を与えた。比較例 1、3 および 4 に係る化粧シートは、パワー比 x が 4.0 より小さかった。また比較例 2 は、評価者へしっとりとした触感を与えず、ざらざらした触感を与えた。比較例 2 に係る化粧シートは、パワー比 x が 13.5 より大きかった。

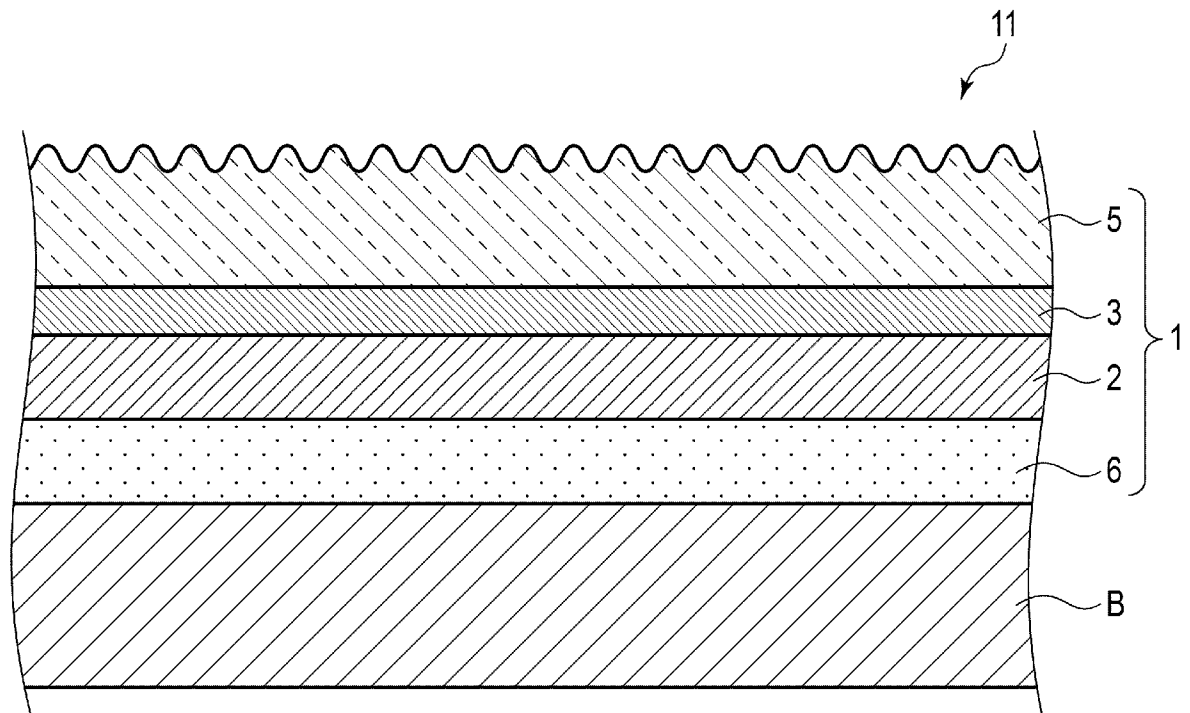
符号の説明

[0165] 1…化粧シート、2…原反層、3…絵柄層、4…透明樹脂層、4 a…エンボス模様、4 b…接着性樹脂層、5…表面保護層、5 A…コア部、5 B…畝状部、6…プライマー層、1 1…化粧材、B…基材

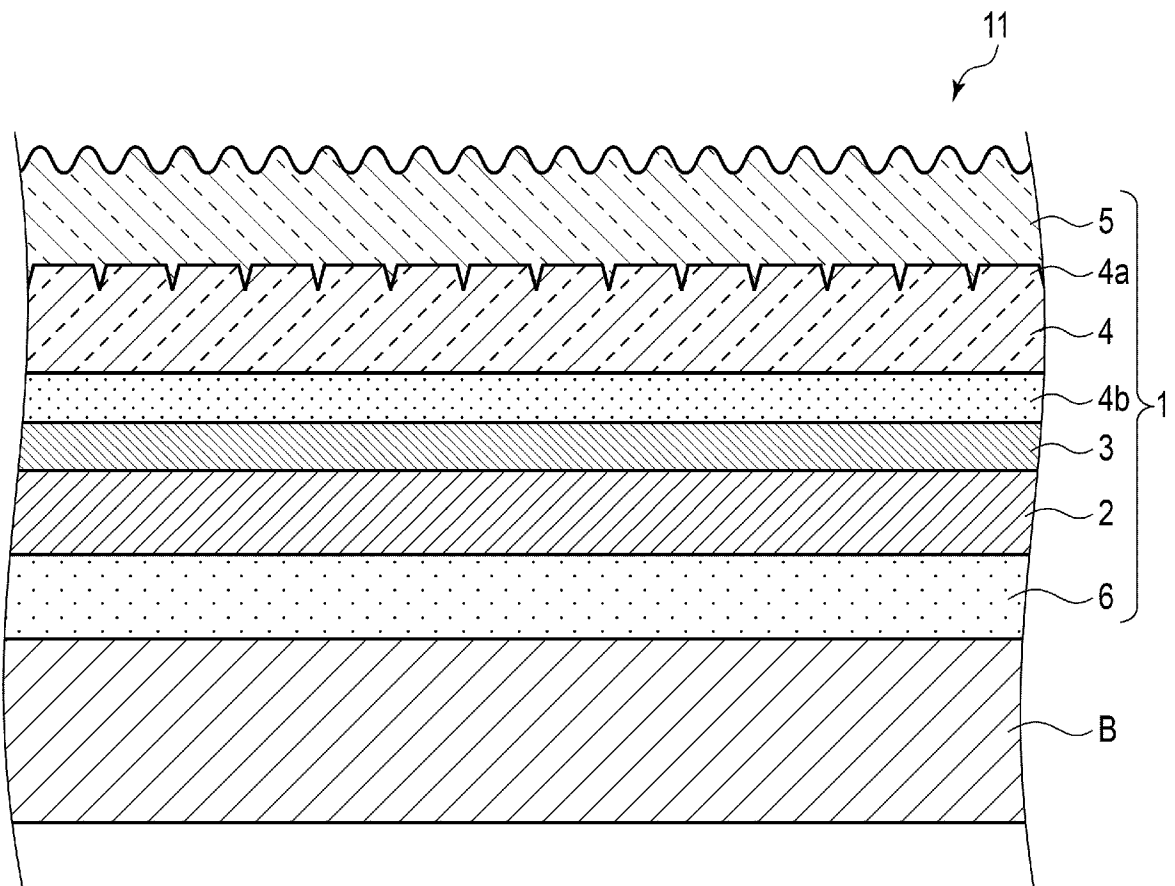
請求の範囲

- [請求項1] 原反層と、前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、
- 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、
- 前記表面保護層の断面における表面形状をフーリエ変換してなるパワースペクトルは、空間周波数が3000サイクル/mm以上3500サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P f_{3000-3500}$ に対する、空間周波数が500サイクル/mm以上1000サイクル/mm以下の区間におけるパワーの常用対数の平均値 $\log P f_{500-1000}$ のパワー比 x が、4.0乃至13.5の範囲内にあり、
- 前記表面保護層の光沢度は、10未満である化粧シート。
- [請求項2] 前記表面保護層は、樹脂の硬化物と粒子とを含み、前記粒子は、前記樹脂100質量部に対して2質量部以上13質量部以下の量で前記表面保護層に含まれる請求項1に記載の化粧シート。
- [請求項3] 前記樹脂は、電離放射線硬化性樹脂である請求項2に記載の化粧シート。
- [請求項4] 前記樹脂は、アクリレートである請求項2又は3に記載の化粧シート。
- [請求項5] 前記樹脂は、繰り返し構造を含む3官能アクリレートであり、前記繰り返し構造の繰り返し回数は、6個以上20個以下である請求項2乃至4の何れか1項に記載の化粧シート。
- [請求項6] 絵柄層を前記原反層と前記表面保護層との間に更に備えた請求項1乃至5の何れか1項に記載の化粧シート。
- [請求項7] 請求項1乃至6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
- を備えた化粧材。

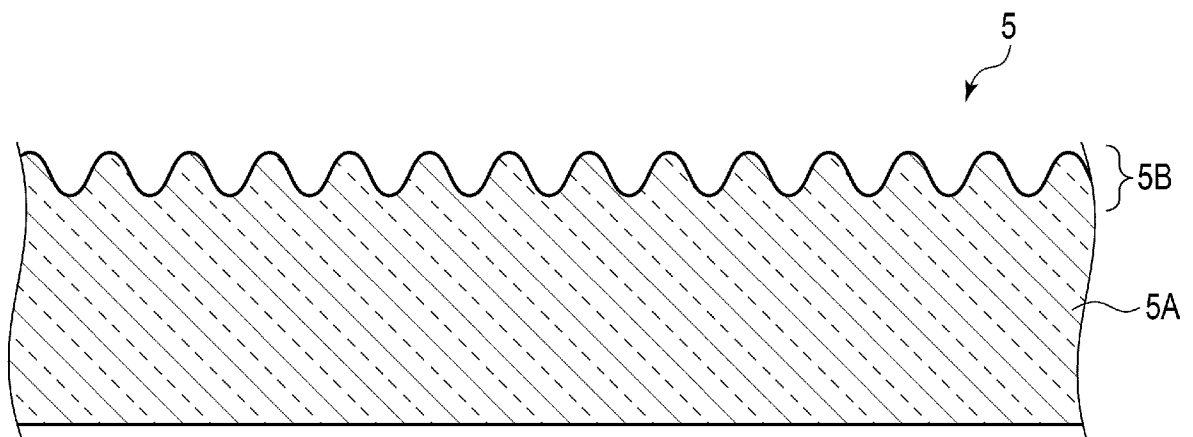
[図1]



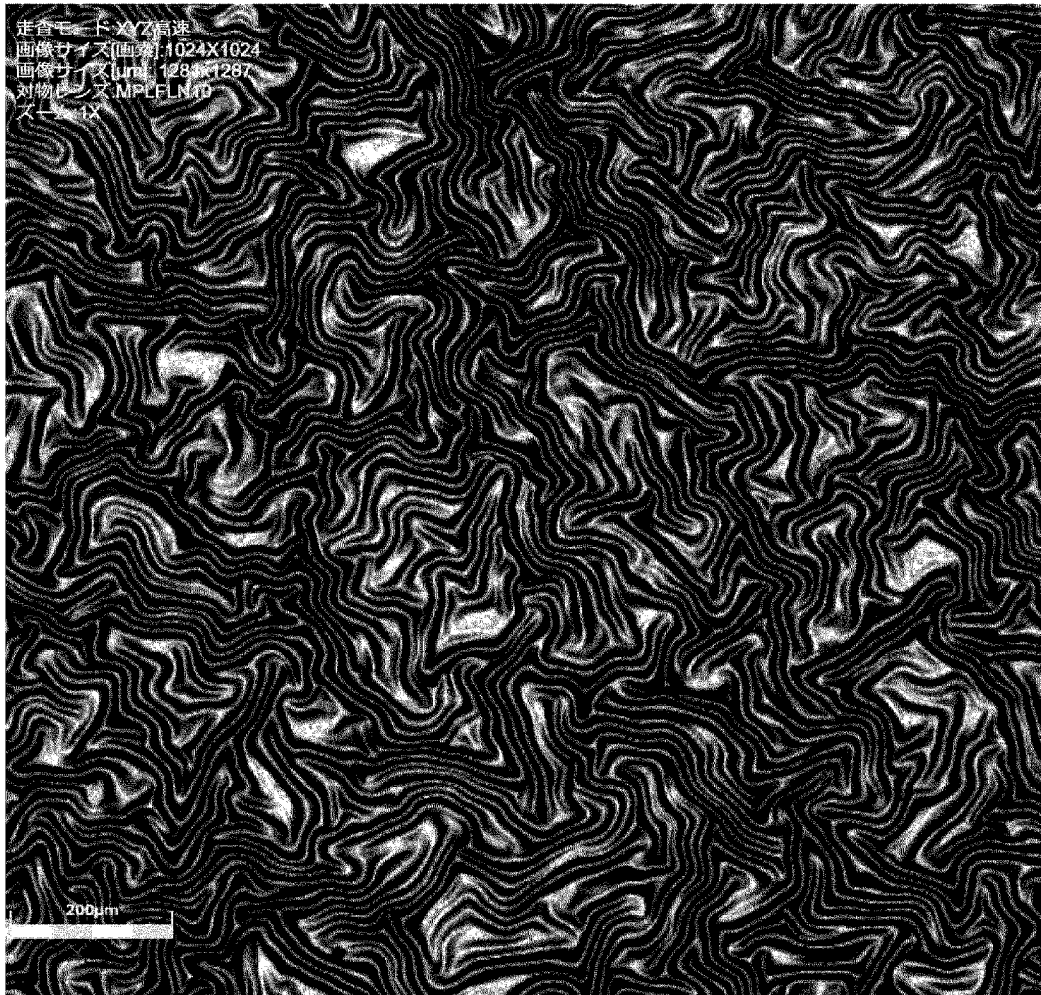
[図2]



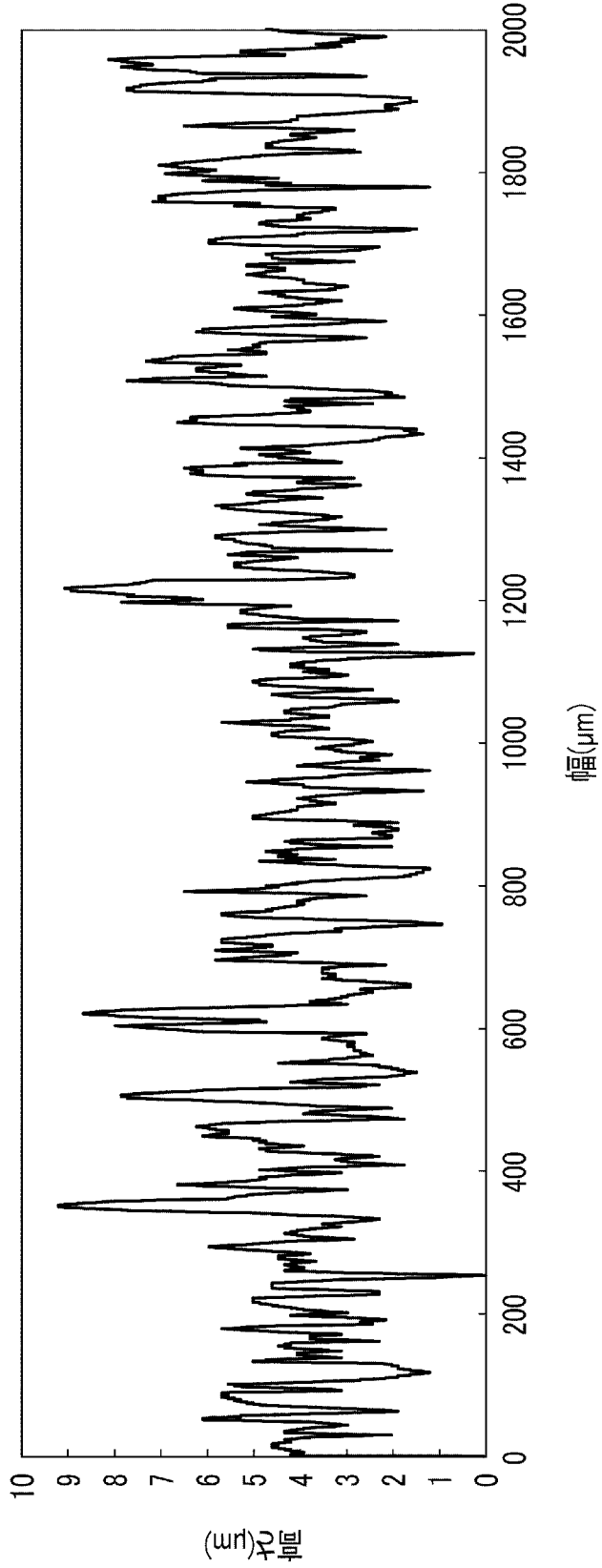
[図3]



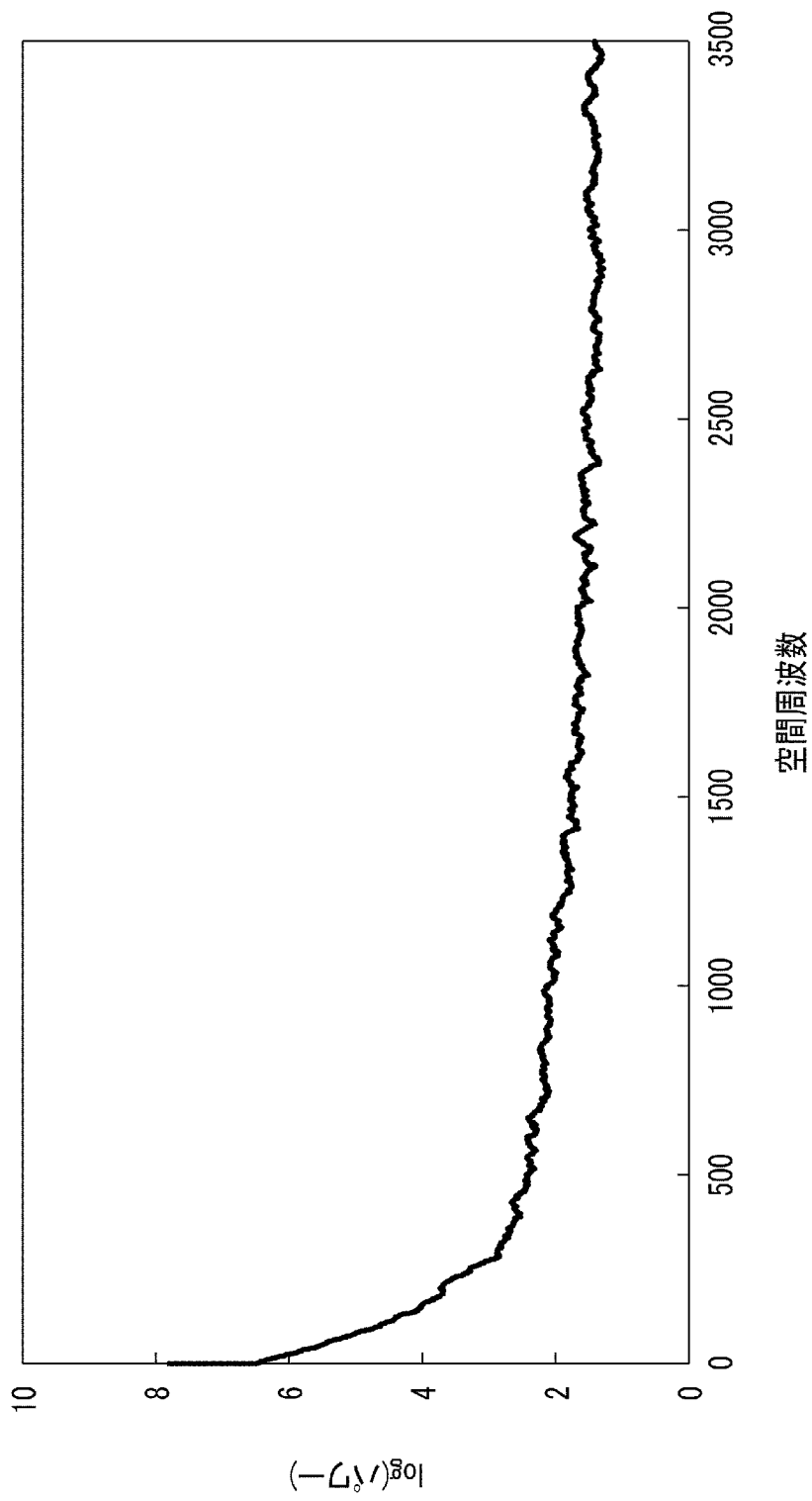
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 3/30</i> (2006.01)i FI: B32B27/00 E; B32B3/30 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) B32B27/00; B32B3/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	WO 2022/145137 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 07 July 2022 (2022-07-07) claims, paragraph [0056], examples, fig. 1	1-7
A	WO 2022/054645 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text	1-7
A	JP 2022-48111 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 25 March 2022 (2022-03-25) entire text	1-7
A	JP 2021-53996 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) entire text	1-7
A	JP 2020-111715 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 27 July 2020 (2020-07-27) entire text	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 12 June 2024		Date of mailing of the international search report 25 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/011980

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/145137	A1	07 July 2022	US 2023/0025597 A1 claims, paragraph [0100], examples, fig. 1	
				EP 4101640 A1	
				CN 115243889 A	
				KR 10-2023-0127867 A	

WO	2022/054645	A1	17 March 2022	US 2023/0364640 A1	
				EP 4212579 A1	
				CN 116323766 A	

JP	2022-48111	A	25 March 2022	WO 2022/054646 A1	

JP	2021-53996	A	08 April 2021	(Family: none)	

JP	2020-111715	A	27 July 2020	JP 2023-143995 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 3/30(2006.01)i FI: B32B27/00 E; B32B3/30		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; B32B3/30 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/145137 A1（凸版印刷株式会社）07.07.2022（2022-07-07） 請求の範囲、[0056]、実施例、図1	1-7
A	WO 2022/054645 A1（大日本印刷株式会社）17.03.2022（2022-03-17） 全文	1-7
A	JP 2022-48111 A（大日本印刷株式会社）25.03.2022（2022-03-25） 全文	1-7
A	JP 2021-53996 A（大日本印刷株式会社）08.04.2021（2021-04-08） 全文	1-7
A	JP 2020-111715 A（三菱ケミカル株式会社）27.07.2020（2020-07-27） 全文	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 12.06.2024	国際調査報告の発送日 25.06.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 市村 脩平 4S 6192 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/011980

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/145137	A1	07.07.2022	US	2023/0025597	A1	
					Claims, [0100], Examples, Fig.1		
				EP	4101640	A1	
				CN	115243889	A	
				KR	10-2023-0127867	A	

WO	2022/054645	A1	17.03.2022	US	2023/0364640	A1	
				EP	4212579	A1	
				CN	116323766	A	

JP	2022-48111	A	25.03.2022	WO	2022/054646	A1	

JP	2021-53996	A	08.04.2021	(ファミリーなし)			

JP	2020-111715	A	27.07.2020	JP	2023-143995	A	
