(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5347883号
(P5347883)

(45)発行日　平成25年11月20日(2013.11.20)　(24)登録日　平成25年8月30日(2013.8.30)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 33/00	(2006.01)	B32B	33/00	
B32B 27/20	(2006.01)	B32B	27/20	Z
E04F 15/02	(2006.01)	E04F	15/02	A

請求項の数 8　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2009-229083 (P2009-229083)
(22)出願日　平成21年9月30日 (2009.9.30)
(65)公開番号　特開2011-73379 (P2011-73379A)
(43)公開日　平成23年4月14日 (2011.4.14)
審査請求日　平成24年7月27日 (2012.7.27)

(73)特許権者　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　110000796
特許業務法人三枝国際特許事務所
(72)発明者　堀尾　義明
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
(72)発明者　中山　寛章
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
(72)発明者　末次　博俊
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化粧シート

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面保護層を最表面に有する化粧シートであって、
（１）前記表面保護層は、細孔容積が１．５ｍｌ／ｇ以上であるシリカを含有し、かつ
（２）前記表面保護層は、光沢度（６０°グロス計）が１０～２０であり、
前記シリカの平均粒径Ｄが、１０μｍ以上である、
ことを特徴とする、化粧シート。
【請求項２】
前記表面保護層の厚さをＴ（μｍ）とし、シリカの平均粒径をＤ（μｍ）とした場合に、下記の条件：
０．２Ｔ≦Ｄ≦２．０Ｔ
を満たす、請求項１に記載の化粧シート。
【請求項３】
前記表面保護層の厚さＴが１０μｍ以上である、請求項１又は２に記載の化粧シート。
【請求項４】
前記シリカの平均粒径Ｄが、１０～１５μｍである、請求項１～３のいずれかに記載の化粧シート。
【請求項５】
前記表面保護層が、樹脂成分１００重量部に対して、前記シリカを８～１８重量部含有する、請求項１～４のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項６】
前記表面保護層が、電離放射線硬化型樹脂を樹脂架橋することにより形成される電離放射線硬化型樹脂層である、請求項１～５のいずれかに記載の化粧シート。
【請求項７】
基材シート上に、絵柄模様層、透明性接着剤層、透明性樹脂層、プライマー層及び前記表面保護層を順に有する、請求項１～６のいずれかに記載の化粧シート。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の化粧シートと被着材とを積層してなる化粧材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、化粧シートに関する。
【背景技術】
【０００２】
最表面に電離放射線硬化型樹脂からなる表面保護層を有する化粧シートは、耐摩耗性、耐衝撃性、耐汚染性、耐擦傷性等の物性が優れているため、例えば、床材用シートとして好適に用いられている。ここで、電離放射線硬化型樹脂とは、紫外線、電子線等の電離放射線の照射により重合架橋反応可能なラジカル重合性二重結合を分子中に含むプレポリマー、オリゴマー及び／又はモノマーを適宜配合してなるものである。このような化粧シートは、例えば、特許文献１に開示されている。
【０００３】
電離放射線硬化型樹脂からなる表面保護層は、そのままでも耐摩耗性、耐衝撃性、耐汚染性、耐擦傷性等の物性は優れているが、さらなる耐擦傷性、耐摩耗性等の向上を目的として、充填剤、減摩剤等としてシリカを含有する場合がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００５－３１３６００号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
上記した化粧シートは、耐擦傷性及び耐摩耗性には優れているが、例えば、バルコニー、ベランダ等の外装床材用化粧シートとして長時間使用すると、光沢保持率が大きく低下するという問題がある。
【０００６】
従って、本発明の目的は、内装床材用化粧シートのみならず、外装床材用化粧シートとして長時間使用しても、耐擦傷性及び耐摩耗性を保持しつつ、光沢保持率の低下を抑制できる化粧シートを提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の層を有する化粧シートが上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
即ち、本発明は、下記の化粧シートに関する。
１．　表面保護層を最表面に有する化粧シートであって、
（１）前記表面保護層は、細孔容積が１．５ｍｌ／ｇ以上であるシリカを含有し、かつ
（２）前記表面保護層は、光沢度（６０°グロス計）が１０～２０であり、
前記シリカの平均粒径Ｄが、１０μｍ以上である、
ことを特徴とする、化粧シート。
２．　前記表面保護層の厚さをＴ（μｍ）とし、シリカの平均粒径をＤ（μｍ）とした場

合に、下記の条件：
０．２Ｔ≦Ｄ≦２．０Ｔ
を満たす、上記項１に記載の化粧シート。
３．　前記表面保護層の厚さＴが１０μｍ以上である、上記項１又は２に記載の化粧シート。
４．　前記シリカの平均粒径Ｄが、１０～１５μｍである、上記項１～３のいずれかに記載の化粧シート。
５．　前記表面保護層が、樹脂成分１００重量部に対して、前記シリカを８～１８重量部含有する、上記項１～４のいずれかに記載の化粧シート。
６．　前記表面保護層が、電離放射線硬化型樹脂を樹脂架橋することにより形成される電離放射線硬化型樹脂層である、上記項１～５のいずれかに記載の化粧シート。
７．　基材シート上に、絵柄模様層、透明性接着剤層、透明性樹脂層、プライマー層及び前記表面保護層を順に有する、上記項１～６のいずれかに記載の化粧シート。
８．　上記項１～７のいずれかに記載の化粧シートと被着材とを積層してなる化粧材。
【０００９】
以下、本発明の化粧シートについて詳細に説明する。
【００１０】
化粧シート
本発明の化粧シートは、表面保護層を最表面に有する化粧シートであって、
前記表面保護層は、
（１）前記表面保護層は、細孔容積が１．５ｍｌ／ｇ以上であるシリカを含有し、かつ
（２）前記表面保護層は、光沢度（６０°グロス計）が１０～２０である、
ことを特徴とする。
【００１１】
上記特徴を有する本発明の化粧シートは、特定の表面保護層に、特定のシリカが含まれているため、バルコニー、ベランダ等の外装床材用化粧シートとして長時間使用後においても、耐擦傷性及び耐摩耗性を保持しつつ、光沢保持率の低下を抑制することができる。
【００１２】
以下、化粧シートを構成する各層について説明する。
【００１３】
（表面保護層）
本発明の化粧シートは、シリカを含有する表面保護層を最表面に有する。
【００１４】
表面保護層に含まれるシリカの細孔容積は、１．５ｍｌ／ｇ以上であり、より好ましくは、１．６～１．８ｍｌ／ｇである。シリカの細孔容積が上記した値であることによって、表面保護層の光沢低下（艶変化）を抑制することができる。なお、細孔容積は、BET法、水銀圧入法等の公知の方法により測定することができる。
【００１５】
シリカの平均粒径は、４～１５μｍであることが好ましい。前記シリカを含むことにより、表面保護層の光沢低下をより抑制することができる。さらに好ましい平均粒径は１０～１５μｍであり、同じ艶値の化粧シートを得るのに必要なシリカの添加量を減らすことができ、より光沢保持率を向上させることができる。
【００１６】
前記シリカの平均粒径については、レーザー回折法、コールターカウンター法、沈降法等の公知の方法により測定することができる。なお、前記平均粒径は、累積頻度５０％に相当する粒径（Ｄ５０）を意味する。
【００１７】
前記表面保護層の厚さをＴ（μｍ）とし、シリカの平均粒径をＤ（μｍ）とした場合に、０．２Ｔ≦Ｄ≦２．０Ｔ
を満たすとき、表面保護層の光沢低下をより抑制することができる。より好ましくは、０

．２Ｔ≦Ｄ≦１．０Ｔを満たす場合である。

【００１８】

表面保護層の厚さＴは、１０μｍ以上が好ましく、１０～３０μｍがより好ましく、１２～２０μｍがさらに好ましい。

【００１９】

なお、本明細書において、表面保護層の厚みとは、表面保護層を形成する樹脂の最底部から、シリカにより凸部が形成されていない平滑部までの長さをいう。また、本明細書において、シリカにより形成される凸部の厚みとは、シリカにより凸部が形成されていない表面保護層の平滑部から、シリカにより形成された最頂部までの長さをいう。上記したそれぞれの厚みについては、図１で詳しく説明している。

【００２０】

表面保護層は、シリカを含有することにより、表面が凹凸を形成していることが好ましい。本発明の化粧シートにおいて、前記シリカは通常前記表面保護層内部に存在するが、本発明の効果を妨げない範囲であれば、その一部が表面保護層の表面から突出して（表面保護層を突き破って）いてもよい。

【００２１】

シリカの含有量は、表面保護層を形成する樹脂成分１００重量部に対し、８～１８重量部とすることが好ましく、１０～１５重量部とすることがより好ましい。

【００２２】

前記表面保護層は、耐擦傷性等の観点から、電離放射線硬化型樹脂を樹脂架橋することにより形成される電離放射線硬化型樹脂層であることが好ましい。電離放射線硬化型樹脂とは、紫外線、電子線等を照射することにより、架橋及び硬化する樹脂を指す。

【００２３】

電離放射性硬化型樹脂としては、公知のもの又は市販品を使用することができる。具体的には、分子中に重合性不飽和結合又はエポキシ基をもつプレポリマー、オリゴマー及び単量体の少なくとも１種を含む組成物を用いる。

【００２４】

前記のプレポリマー又はオリゴマーとしては、例えば、ポリエステルメタアクリレート、ポリエーテルメタアクリレート、ポリオールメタアクリレート、メラミンメタアクリレート等のメタアクリレート類、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート類等がある。

【００２５】

単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、２－エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸エトキシメチル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ラウリル等のメタアクリル酸エステル類がある。

【００２６】

不飽和酸の置換アミノアルコールエステルとしては、アクリル酸－２－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）エチル、メタアクリル酸－２－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）エチル、アクリル酸－２－（Ｎ，Ｎ－ジベンジルアミノ）メチル、アクリル酸－２－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）プロピル等の不飽和酸の置換アミノアルコールエステル等がある。

【００２７】

その他にも、アクリルアミド、メタアクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンジルグリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールアクリレート、

ジエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート等の多官能性物；トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピオレート、ジペンタエリスリトールテトラチオグリコール等の分子中に２個以上のチオール基をもつポリチオール化合物がある。

【００２８】

上記例示の樹脂については１種又は２種以上を併用して用いることができる。

【００２９】

電離放射線硬化型樹脂による表面保護層の形成方法については、公知の方法に従えば良い。例えば、電離放射線硬化型樹脂を含む組成物（塗料）を調製し、これをグラビアコート法、ロールコート法等の周知の塗布法で塗布すれば良い。この場合の前記組成物の塗布量としては、特に限定されず、表面保護層の厚みが上記範囲になるよう適宜設定すればよい。

【００３０】

塗布後、形成された塗膜に対して、電離放射線を照射する。電離放射線は、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合、架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、例えば可視光線、紫外線（近紫外線、真空紫外線等）、Ｘ線、電子線、イオン線等がある。特に電離放射線として、紫外線、電子線等を用いることができる。特に、前記表面保護層は、前記電離放射線硬化性樹脂を含む塗膜に対して電子線を照射することにより形成された層であることが好ましい。電子線を照射することにより、均一に樹脂架橋された表面保護層が確実に得られる。しかも、電子線照射により樹脂架橋する場合、光重合用開始剤を使用しなくても、安定的に前記樹脂を架橋・硬化できる点、紫外線照射による樹脂架橋とは異なり硬化反応速度が温度の影響をあまり受けない点等で有利である。

【００３１】

紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト蛍光灯、メタルハライドランプ灯等の光源を使用できる。紫外線の波長としては、１９０～３８０ｎｍ程度の波長域を使用することができる。

【００３２】

また、電子線源としては、例えばコックロフトワルト型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器を用いることができる。電子線の加速電圧は、一般には１００～１０００ｋｅＶ程度、好ましくは１００～３００ｋｅＶ程度である。電子線の照射量は、通常２～１５Ｍｒａｄ程度であればよい。

【００３３】

本発明において、表面保護層は、光沢度（６０°グロス計）が１０～２０のものが好ましい（より好ましくは、１２～１６である）。光沢度（６０°グロス計）は、ＪＩＳＺ－８７４１に準じて測定される光沢度である。表面保護層の光沢度（６０°グロス計）が１０～２０とする方法としては、表面保護層中に前述のシリカや、又はプラスチックビーズ等の艶消剤を添加する方法が挙げられる。

【００３４】

表面保護層の光沢度（６０°グロス計）が１０～２０であれば、優れた意匠性及び質感（例えば、化粧シートの絵柄が木目模様柄であれば、実際の木材による木目模様柄と同様の意匠及び質感）を再現することができる。

【００３５】

なお、光沢度（６０°グロス計）は、各光沢度測定器を用いて測定することができる。例えば、（株）村上色彩技術研究所　製　ＧＭＸ－２０２を用いて上記光沢度を測定することができる。

【００３６】

化粧シートの光沢保持率は、耐候性試験前後における光沢度の比率で表される。即ち、

光沢保持率は、
【数１】

$$光沢保持率（\%）＝\frac{耐候性試験後の光沢度}{耐候性試験前の光沢度}\times１００$$

【００３７】
で示される。
【００３８】
耐候性試験は、各種ウェザーメーターを用いて測定することができる。例えば、アイスーパーＵＶテスター（岩崎電気製）を用いて測定することができる。
【００３９】
本発明の化粧シートにおいては、耐候性試験（アイスーパーＵＶテスター）の条件が、強度６０ｍＷ／ｃｍ^2、機内温度６３℃、機内湿度６０％ＲＨであって、試験の暴露時間が４００時間であるときは、光沢保持率が７０％以上であって、暴露時間が８００時間であるときは光沢保持率が３０％以上であることが好ましい。
【００４０】
また表面保護層には、耐候性を向上させるために、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、トリアジン系などの紫外線吸収剤を添加するのが好ましい。紫外線を照射して樹脂層を硬化させる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、α－アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタロセン等、光重合促進剤（増感剤）としてｎ－ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－ブチルホスフィン等を用いる。
【００４１】
また表面保護層には、抗菌性を付与する為に、抗菌剤を添加してもよい。抗菌剤としては、無機系抗菌剤、及び有機系抗菌剤がある。特に無機系抗菌剤は有機系抗菌剤に比べ一般に安全性が高く、耐久性、及び耐熱性にも優れているため望ましい。無機系抗菌剤とは、銀をはじめとする銅、亜鉛等の抗菌性金属を各種の無機物担体に担持したものである。抗菌剤の添加量は樹脂成分１００重量部に対して０．１～１０重量部が好ましい。
【００４２】
また表面保護層には、必要に応じて、溶剤、染料、顔料等の着色剤、艶調整剤、増量剤等の充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤等の各種添加剤を加えることができる。
【００４３】
本発明の化粧シートは、最表面に前記表面保護層を有すればよく、具体的構成については化粧シートの用途等に応じて適宜設定すればよい。例えば、基材シート上に、絵柄模様層、透明性樹脂層、プライマー層及び前記表面保護層を順に有する化粧シートが挙げられる。
【００４４】
以下、本発明の化粧シートに関し、基材シート上に、絵柄模様層、透明性接着剤層、透明性樹脂層、プライマー層及び前記表面保護層を順に有する化粧シートを代表例として、具体的に説明する。
【００４５】
（基材シート）
基材シートは、その表面（おもて面）には絵柄模様層等が順次積層される。
【００４６】
基材シートとしては、例えば、熱可塑性樹脂により形成されたシート（フィルム）が好適である。具体的には、ポリ塩化ビニル、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、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、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・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等が挙げられる。前記基材シートは、これら樹脂を単独で又は２種以上を組み合わせ用いることにより形成される。

【００４７】

基材シートは、着色されていても良い。この場合は、上記のような熱可塑性樹脂に対して着色材（顔料又は染料）を添加して着色することができる。着色材としては、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄等の無機顔料、フタロシアニンブルー等の有機顔料のほか、各種の染料も使用することができる。これらは、公知又は市販のものから１種又は２種以上を選ぶことができる。また、着色材の添加量も、所望の色合い等に応じて適宜設定すれば良い。

【００４８】

基材シートには、必要に応じて、充填剤、艶消し剤、発泡剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤等の各種の添加剤が含まれていても良い。

【００４９】

基材シートの厚みは、最終製品の用途、使用方法等により適宜設定できるが、一般には２０～３００μｍが好ましい。

【００５０】

基材シートは、必要に応じて、絵柄模様層を形成するインキの密着性を高めるために表面（おもて面）にコロナ放電処理を施してもよい。コロナ放電処理の方法・条件は、公知の方法に従って実施すれば良い。また、必要に応じて、基材シートの裏面にコロナ放電処理を施したり、裏面プライマー層を形成したりしてもよい。

【００５１】

（絵柄模様層）

絵柄模様層は、化粧シートに所望の絵柄（意匠）を付与するものであり、絵柄の種類等は限定的ではない。例えば、木目模様、レザー模様、石目模様、砂目模様、タイル貼模様、煉瓦積模様、布目模様、幾何学図形、文字、記号、抽象模様等が挙げられる。

【００５２】

絵柄模様層の形成方法は特に限定されず、例えば、公知の着色剤（染料又は顔料）を結着材樹脂とともに溶剤（又は分散媒）中に溶解（又は分散）して得られるインキを用いた印刷法により、基材シート表面に形成すればよい。インキとしては、化粧シートのＶＯＣを低減する観点からは水性組成物を用いることもできる。

【００５３】

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、チタン白、亜鉛華、弁柄、紺青、カドミウムレッド等の無機顔料；アゾ顔料、レーキ顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、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；アルミニウム粉、ブロンズ粉等の金属粉顔料；酸化チタン被覆雲母、酸化塩化ビスマス等の真珠光沢顔料；蛍光顔料；夜光顔料等が挙げられる。これらの着色剤は、単独又は２種以上を混合して使用できる。これらの着色剤は、シリカ等のフィラー、有機ビーズ等の体質顔料、中和剤、界面活性剤等とともに用いてもよい。

【００５４】

結着材樹脂としては、親水性処理されたポリエステル系ウレタン樹脂のほか、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリスチレン－アクリレート共重合体、ロジン誘導体、スチレン－無水マレイン酸共重合体のアルコール付加物、セルロース系樹脂なども併用できる。より具体的には、例えば、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸系樹脂、ポリエチレンオキシド系樹脂、ポリＮ－ビニルピロリドン系樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、水溶性ポリアミド系樹脂、水溶性アミノ系樹脂、水溶性フェノール系樹脂、その他の水溶性合成樹脂；ポリヌクレオチド、ポリペプチド、多糖類等の水溶性天然高分子；等も使用することができる。また、例えば、天然ゴム、合成ゴム、ポリ酢酸ビニル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタ

ン－ポリアクリル系樹脂等が変性したものないし前記天然ゴム等の混合物、その他の樹脂を使用することもできる。上記結着材樹脂は、単独又は２種以上で使用できる。

【００５５】

絵柄模様層の形成は、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、フレキソ印刷法、静電印刷法、インクジェット印刷法等の公知の印刷法により行えばよい。

【００５６】

絵柄模様層の厚みは特に限定されず、製品特性に応じて適宜設定できるが、塗工時の層厚は１～１５μｍ程度、乾燥後の層厚は０．１～１０μｍ程度である。

【００５７】

（着色隠蔽層）

本発明の化粧シートでは、基材シートと絵柄模様層との間にさらに着色隠蔽層が形成されていてもよい。

【００５８】

着色隠蔽層は、化粧シートと被着体とを接合した際に被着体の地色を隠蔽できればよく、通常は基材シートを被覆するように形成すればよい。

【００５９】

着色隠蔽層の形成には、上記公知の印刷法を利用できる。また、前記絵柄模様層の形成に用いるインキをそのまま使用できる。

【００６０】

着色隠蔽層の形成には、上記公知の印刷法を利用できる。

【００６１】

塗布量は、２～３０ｇ／m^2の範囲が望ましい。

【００６２】

着色隠蔽層の厚みは、通常０．１～２０μｍ程度、好ましくは１～１０μｍ程度である。

【００６３】

（透明性接着剤層）

後記透明性樹脂層と絵柄模様層との密着性を高めるため、透明性接着剤層を形成してもよい。透明性接着剤層は、透明性のものであれば特に限定されず、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。

【００６４】

接着剤としては特に限定されず、化粧シートの分野で公知の接着剤が使用できる。

【００６５】

化粧シートの分野で公知の接着剤としては、例えば、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂、ウレタン系樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。これら着色剤は１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いる。また、イソシアネートを硬化剤とする二液硬化型ポリウレタン樹脂又はポリエステル樹脂も適用し得る。

【００６６】

透明性接着剤層の形成には、上記公知の印刷法を利用できる。

【００６７】

透明性接着剤層の厚みは特に限定されないが、乾燥後の厚みが０．１～３０μｍ程度、好ましくは１～２０μｍ程度である。

【００６８】

（透明性樹脂層）

透明性接着剤層の上には、透明性樹脂層が形成される。

【００６９】

透明性樹脂層は、透明性のものであれば特に限定されず、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。前記透明性樹脂層を構成する樹脂としては、例えば、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、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレ

ン、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・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリメチルペンテン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテート等を挙げることができる。これら樹脂は単独で又は２種以上を組み合わせて用いる。

【００７０】

好ましくは、ポリプロピレン樹脂を代表とするポリオレフィン系樹脂を使用する。従って、透明性樹脂層としてポリオレフィン系樹脂を使用する場合は、基材シートを構成するものとして挙げた各種のポリオレフィン系樹脂を使用することができる。

【００７１】

なお、透明性樹脂層は、透明性を有する限り、着色されていても良いが、特に着色剤を配合しない方が望ましい。

【００７２】

透明性樹脂層の形成方法は限定的でなく、例えば予め形成されたシート又はフィルムを隣接する層にラミネートする方法、透明性樹脂層を形成し得る樹脂組成物を溶融押出することにより隣接する層上に塗工する方法、隣接する層と一緒にラミネートする方法等のいずれも採用することができる。ラミネート方法としては、例えばドライラミネート方式によるラミネート方法が挙げられる。

【００７３】

透明性樹脂層の厚みは、通常は２０～２００μｍ程度であるが、化粧シートの用途等に応じて上記範囲を超えても良い。

【００７４】

（プライマー層１）

プライマー層（プライマー層１）を設けることにより、前記表面保護層の形成を容易することができる。前記プライマー層は、透明性のものであれば特に限定されず、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。

【００７５】

前記プライマー層１は、公知の又は市販のプライマー剤を前記透明性樹脂層の上に塗布することにより形成できる。特に、前記プライマー層１は、樹脂を架橋させることにより形成された層であることが好ましい。そのような層を形成するためのプライマー剤としては、例えば、アクリル変性ウレタン樹脂等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。これらプライマー剤は単独で又は２種以上を組み合わせて用いる。

【００７６】

プライマー層１には、艶消し剤としてシリカを含有させてもよい。プライマー剤中におけるシリカの含有量は、樹脂成分１００重量部に対して、０.１～５０重量部が好ましく、１０～４０重量部がより好ましい。

【００７７】

さらに、必要に応じて、プライマー剤に公知の添加剤を含有させてもよい。例えば、プライマー剤にヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤を含有させることにより、前記透明性樹脂層と前記表面保護層との密着性をより向上させることができる。

【００７８】

前記プライマー層１の形成には、上記公知の方法を利用できる。例えば、上記の電離放射線硬化型樹脂による表面保護層の形成方法と同様の方法を採用できる。

【００７９】

前記プライマー層１の厚みは特に限定されないが、通常０．１～１００μｍ程度、好ましくは０．５～１５μｍ程度である。

【００８０】

（プライマー層２）

基材シートの裏面には、必要に応じて、プライマー層（プライマー層２）を設けても良

い。例えば、基材シートと被着材とを接着して化粧材を作製する際に有利である。

【００８１】

プライマー層２は、公知のプライマー剤を基材シートの片面又は両面に塗布することにより形成できる。プライマー剤としては、例えば、アクリル変性ウレタン樹脂（アクリルウレタン系樹脂）等からなるウレタン樹脂系プライマー剤、ウレタン－セルロース系樹脂（例えば、ウレタンと硝化綿の混合物にヘキサメチレンジイソシアネートを添加してなる樹脂）からなるプライマー剤、アクリルとウレタンのブロック共重合体からなる樹脂系プライマー剤等が挙げられる。プライマーには、必要に応じて、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー等の充填剤、水酸化マグネシウム等の難燃剤、酸化防止剤、滑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤などが挙げられる。添加剤の配合量は、製品特性に応じて適宜設定できる。

【００８２】

プライマー剤の塗布量は特に限定されないが、通常０．１～１００ｇ／ｍ^2、好ましくは０．１～５０ｇ／ｍ^{2}程度である。

【００８３】

プライマー層２の厚みは特に限定されないが、通常０．０１～１０μｍ、好ましくは０．１～１μｍ程度である。

【００８４】

化粧板

本発明の化粧板は、前記化粧シートの表面保護層が最表面層となるように前記化粧シートが被着材上に積層されてなる。

【００８５】

被着材は、限定的でなく、公知の化粧シートと同様のものを用いることができる。例えば、木質材、金属、セラミックス、プラスチックス、ガラス等が挙げられる。特に、本発明化粧シートは、木質材に好適に使用することができる。木質材としては、具体的には、杉、檜、欅、松、ラワン、チーク、メラピー等の各種素材から作られた突板、木材単板、木材合板、パティクルボード、中密度繊維板（ＭＤＦ）等が挙げられる。

【００８６】

積層方法は限定的でなく、例えば接着剤により化粧シートを被着材に貼着する方法等を採用することができる。接着剤は、被着材の種類等に応じて公知の接着剤から適宜選択すれば良い。例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、アイオノマー等のほか、ブタジエン・アクリルニトリルゴム、ネオプレンゴム、天然ゴム等が挙げられる。これら接着剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いる。

【００８７】

このようにして製造された化粧板は、例えば、壁、天井、床等の建築物の内装材；バルコニー、ベランダ等の外装材；窓枠、扉、手すり等の建具の表面化粧板や家具；又は弱電、ＯＡ機器等のキャビネットの表面化粧板等に用いることができる。特に、本発明の化粧板は、床用化粧材（中でも外装用化粧材）として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【００８８】

本発明の化粧シートは、表面保護層を最表面に有する化粧シートであって、（１）前記表面保護層は、細孔容積が１．５ｍｌ／ｇ以上であるシリカを含有し、かつ（２）前記表面保護層は、光沢度（６０°グロス計）が１０～２０であるため、バルコニー、ベランダ等の外装床材用化粧シートとして長時間使用後においても、耐擦傷性及び耐摩耗性を保持しつつ、光沢保持率の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００８９】

【図１】本発明の化粧シートの断面図を例示する模式図である。

【図２】本発明の化粧シートの層構成を例示する模式図である。

【発明を実施するための形態】
【００９０】
以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。なお、実施例１及び２は、参考例として記載するものである。
【００９１】
実施例１
６０μｍ厚のポリプロピレンシート（基材シート）のおもて面及び裏面にコロナ放電処理を施した後、前記おもて面に木目模様柄の絵柄模様層をグラビア印刷により形成した。次いで、基材シートの裏面にはアクリルウレタン系樹脂をバインダーとするプライマー層をグラビア印刷により形成した。
【００９２】
次に、前記絵柄模様層の上に、２液硬化型ポリウレタン樹脂からなる塗液を塗工して、透明性接着剤層（厚さ３μｍ）を形成した。さらに、エチレン－プロピレン－ブテン共重合体からなるポリプロピレン系熱可塑性エラストマーをＴダイで溶融押し出し塗工することによって、透明性樹脂層（厚さ８０μｍ）を形成した。
【００９３】
次いで、透明性樹脂層の上に、アクリル－ウレタンブロック重合体（主剤）と及びヘキサメチレンジイソシアネート（硬化剤）からなる２液硬化型ウレタン系樹脂を塗工し、プライマー層（厚さ２μｍ）を形成した。
【００９４】
次に、電離放射線硬化型３官能ウレタンオリゴマー１００重量部に対して、シリカ粒子１３重量部、トリアジン系紫外線吸収剤１重量部、及び光安定剤３重量部を含む組成物をグラビアコートにて塗膜を形成した後、１２５ｋｅＶ及び５Ｍｒａｄ（５０ｋＧｙ）の条件で電子線を照射させて上記塗膜を架橋硬化させることにより、表面保護層（厚さ１５μｍ）を形成した。なお、シリカ粒子は「シリカ３」（平均粒径８μｍ、細孔容積２ｍｌ／ｇ）を用いた。
【００９５】
最後に、表面保護層側を赤外線非接触方式のヒーターで加熱し、基材シート及び透明性樹脂層を軟らかくした後、直ちに表面保護層の面から熱圧によるエンボス加工を行い、木目導管模様の凹凸模様を賦形して、所定の化粧シートを得た。
【００９６】
実施例２
シリカ粒子を、「シリカ３」に代えて、「シリカ４」（平均粒径４μｍ、細孔容積２ｍｌ／ｇ）を用いる以外は、実施例１と同様にして化粧シートを得た。
【００９７】
実施例３
シリカ粒子を、「シリカ３」に代えて、「シリカ６」（平均粒径１０μｍ、細孔容積１．６ｍｌ／ｇ）を用いる以外は、実施例１と同様にして化粧シートを得た。
【００９８】
実施例４
シリカ粒子を、「シリカ３」に代えて、「シリカ７」（平均粒径１０μｍ、細孔容積１．８ｍｌ／ｇ）を用いる以外は、実施例１と同様にして化粧シートを得た。
【００９９】
実施例５
シリカ粒子を、「シリカ３」に代えて、「シリカ２」（平均粒径１３．５μｍ、細孔容積１．６ｍｌ／ｇ）を用いる以外は、実施例１と同様にして化粧シートを得た。
【０１００】
比較例１
シリカ粒子及びシリカ粒子の重量部を、「シリカ３」、かつ１３重量部に代えて、「シリカ１」（平均粒径８μｍ、細孔容積１．３ｍｌ／ｇ）を、２０重量部用いる以外は、実

施例１と同様にして化粧シートを得た。

【０１０１】

比較例２

シリカ粒子及びシリカ粒子の重量部を、「シリカ３」、かつ１３重量部に代えて、「シリカ５」（平均粒径４μｍ、細孔容積１．２ｍｌ／ｇ）を、２０重量部用いる以外は、実施例１と同様にして化粧シートを得た。

【０１０２】

比較例３

シリカ粒子及びシリカ粒子の重量部を、「シリカ３」、かつ１３重量部に代えて、「シリカ１」（平均粒径８μｍ、細孔容積１．３ｍｌ／ｇ）を、１０重量部用いる以外は、実施例１と同様にして化粧シートを得た。

【０１０３】

なお、実施例１～５及び比較例１～３で作製された化粧シートは、いずれも表面保護層の光沢度（６０°グロス計）が１０～２０となるように、シリカを含有したものである。

【０１０４】

試験方法

≪耐候性試験≫

アイスーパーＵＶテスター（岩崎電気製）にて、強度６０ｍＷ／ｃｍ^2、機内温度６３℃、機内湿度６０％ＲＨの条件で４００時間、及び８００時間暴露を行い、光沢保持率で評価した。

【０１０５】

光沢度（６０°グロス計）は、（株）村上色彩技術研究所　製　ＧＭＸ－２０２を用いて測定した。

≪耐傷性試験≫

実施例１～５及び比較例１～３で作製した化粧シートの耐傷性を、ホフマンスクラッチ試験機（BYK-Gardnar製）を用いて確認した。

【０１０６】

具体的には、化粧シートの表面保護層に対して、４５度の角度で接するようにスクラッチ刃（直径７ｍｍの円柱のエッジ部）をセットし、該スクラッチ刃を引っ張るように移動させて表面を擦った。その際、１００～７００ｇの範囲で１００ｇずつスクラッチ刃にかける荷重を変化させて、前記表面保護層に傷が発生するか否かを確認した。

【０１０７】

５００ｇの荷重で表面がほとんど変化していないものを○、傷が大きく目立つものを×と評価した。

【０１０８】

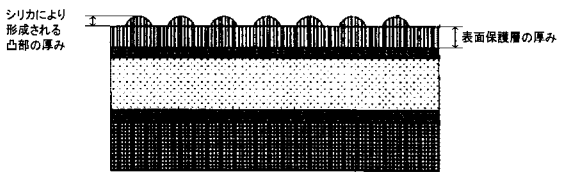
結果を表１に示す。

【０１０９】

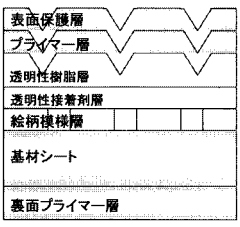
【表１】

	シリカの種類	細孔容積(ml/g)	ｼﾘｶ含有量	平均粒径D(μm)	表面保護層塗膜厚さT(μm)	光沢保持率 400時間後(%)	光沢保持率 800時間後(%)	耐傷性
実施例１	ｼﾘｶ３	２	１３	８	１５	７６	３３	○
実施例２	ｼﾘｶ４	２	１３	４	１５	７７	３９	○
実施例３	ｼﾘｶ６	１．６	１３	１０	１５	８２	４８	○
実施例４	ｼﾘｶ７	１．８	１３	１０	１５	８３	５６	○
実施例５	ｼﾘｶ２	１．５	１３	１３．５	１５	７８	４２	○
比較例１	ｼﾘｶ１	１．３	２０	８	１５	６２	２６	○
比較例２	ｼﾘｶ５	１．２	２０	４	１５	５６	８	○
比較例３	ｼﾘｶ１	１．３	１０	８	５	６６	３６	×

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　若松　佑至
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
(72)発明者　千田　陽子
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

審査官　横島　隆裕

(56)参考文献　特開平１０－３３７９９７（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０８０１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３１３６００（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２２５９２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０９５５０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２０９０２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　１／００－４３／００
Ｅ０４Ｆ　１５／０２