

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7234593号
(P7234593)

(45)発行日 令和5年3月8日(2023.3.8)

(24)登録日 令和5年2月28日(2023.2.28)

(51)国際特許分類 F I
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 E
B 3 2 B 27/40 (2006.01) B 3 2 B 27/40

請求項の数 5 (全10頁)

(21)出願番号	特願2018-214094(P2018-214094)	(73)特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日	平成30年11月14日(2018.11.14)	(74)代理人	100105854 弁理士 廣瀬 一
(65)公開番号	特開2020-82350(P2020-82350A)	(74)代理人	100116012 弁理士 宮坂 徹
(43)公開日	令和2年6月4日(2020.6.4)	(72)発明者	村田 大輔 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
審査請求日	令和3年10月20日(2021.10.20)	(72)発明者	大久保 透 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		審査官	赤澤 高之

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】

基材層と、絵柄層と、接着層と、透明樹脂層とがこの順で積層されており、
 前記接着層が、ポリカプロラクトンポリオール、ポリアルキレングリコール、ポリイソシアネート及びネオペンチルグリコールを構成要素としたウレタン樹脂を含有しており、
前記ポリカプロラクトンポリオールの物質量をX、前記ポリアルキレングリコールの物質量をY、前記ポリイソシアネートの物質量をZ、前記ネオペンチルグリコールの物質量をNとしたときに、以下の式1～式3の関係式になるようにしたことを特徴とする化粧シート。

$$3 < (X + Y + Z) / N < 5 0 \dots (式 1)$$

$$0 . 1 < X / Y < 1 0 \dots \dots \dots (式 2)$$

$$Z / (X + Y + Z + N) < 0 . 5 \dots (式 3)$$

【請求項2】

前記ポリアルキレングリコールがポリテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】

前記ポリイソシアネートがイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする請求項1又は2に記載の化粧シート。

【請求項4】

前記透明樹脂層がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1から請求項3の

何れか1項に記載の化粧シート。

【請求項5】

前記透明樹脂層に表面保護層が積層されていることを特徴とする請求項1から請求項4の何れか1項に記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも高温多湿に対する耐久性に優れた化粧シートに関する。

【背景技術】

【0002】

壁、天井、床、玄関ドア等の建築物の内装材または外装用部材、窓枠、扉、手すり、幅木、廻り縁、モール等の建具または造作部材には、一般的に、鋼板等の金属部材、樹脂部材、木質部材を被着剤として、これらの被着剤に化粧シートを貼りあわせたものが用いられる。

化粧シートは積層体であるが、特に建物外装や浴室等では、端部から化粧シート内部に水分が浸入し層間剥離を起こすといった問題が生じてしまう。

一般的に積層体を貼りあわせる時、接着層を設けることがあり、接着層は一般的にアクリル樹脂やポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂が用いられることが多い(例えば、特許文献1)。

【0003】

耐湿熱性が要求される用途において、加水分解を起こす官能基のないアクリル樹脂を用いることができるが、硬く脆い層となるため、化粧シートを建材の形態に加工する際にワレが生じ、白化や水分の浸入などの問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特許第4737722号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上述の問題点に対して、高温多湿に対する耐久性(耐湿熱性)とともに加工性に優れた化粧シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明の一態様に係る化粧シートは、基材層と、絵柄層と、接着層と、透明樹脂層とがこの順で積層されており、接着層が、ポリカプロラクトンポリオール、ポリアルキレングリコール、ポリイソシアネート及びネオペンチルグリコールを構成要素としたウレタン樹脂を含有しており、ポリカプロラクトンポリオールの物質量をX、ポリアルキレングリコールの物質量をY、ポリイソシアネートの物質量をZ、ネオペンチルグリコールの物質量をNとしたときに、以下の式1~式3となるようにした。

$$3 < (X + Y + Z) / N < 50 \dots (式1)$$

$$0.1 < X / Y < 1.0 \dots (式2)$$

$$Z / (X + Y + Z + N) < 0.5 \dots (式3)$$

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐湿熱性とともに加工適性に優れた化粧シートを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明に係る化粧シートを示す模式的な断面図である。

10

20

30

40

50

【図2】本発明に係る化粧シートの接着層に含有されているウレタン樹脂の組成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

次に、図面を参照して、本発明に係る実施形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。また、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることはもちろんである。

10

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装置や方法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、構造、配置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。

【0010】

[化粧シートの構成]

図1に示すように、本発明に係る実施形態(以下、本実施形態)の化粧シート10は、基材層11と、絵柄層12と、接着層13と、透明樹脂層14と、表面保護層15と、がこの順で積層されている。

【0011】

20

[基材層]

基材層11はポリオレフィンないしポリエステルが好適に用いられ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの既存材料から任意に選択可能である。

基材層11は隣接層との密着性を補うため、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等の表面処理を施してもよい。

【0012】

[絵柄層]

絵柄層12は、基材層11に対してインキを用いて施された絵柄印刷である。絵柄層12の形成に用いられるインキはバインダを含んでいてもよく、例えば、硝化綿、セルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、アクリル、ポリエステル系などの単独もしくは各変性物の中から適宜選定して用いることができる。また、それらは水性、溶剤系、エマルジョンタイプのいずれでもよく、また1液タイプでも硬化剤を使用した2液タイプでもよい。

30

絵柄層12の形成に用いられるインキを硬化させる方法としては、紫外線や電子線などの照射によりインキを硬化させる方法が挙げられる。中でも最も一般的な方法は、ウレタン系のインキを用いるもので、ポリイソシアネートによって硬化させる方法である。

【0013】

絵柄層12の形成に用いられるインキは、これらのバインダ以外に、例えば、通常のインキに含まれている顔料、染料などの着色剤、体質顔料、溶剤、光安定剤など各種添加剤などが添加されている。汎用性の高い顔料としては、例えば、縮合アゾ、不溶性アゾ、キナクリドン、イソインドリン、アンスラキノン、イミダゾロン、コバルト、フタロシアニン、カーボン、酸化チタン、酸化鉄、雲母などのパール顔料などが挙げられる。

40

絵柄層12を形成する方法は特に限定されるものではなく、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷、インキジェット印刷など通常の印刷方法を用いることができる。

【0014】

[接着層]

接着層13は、ポリカプロラクトンポリオール、ポリアルキレングリコール、ポリイソシアネートを構成要素としたウレタン樹脂を含み、例えば、グラビアコート、マイクログ

50

ラビアコート、コンマコート、ナイフコート、ダイコートなど通常の塗布方法を用いて形成される。

接着層 1 3 に含まれるウレタン樹脂は、公知技術（ポリオールとポリイソシアネートの付加重合反応）により合成できる。すなわち、ウレタン樹脂の末端を水酸基とし、これにイソシアネートなどの硬化剤を適量配合することで接着層を硬化させることができる。

【 0 0 1 5 】

本実施形態のウレタン樹脂を構成するポリカプロラクトンポリオールは、 ϵ -カプロラクトンを開環重合して得られるポリオールであり、構造中にエステル結合を有するため基材密着性が期待できる。一般的なポリエステル、例えば、アジピン酸と 1, 6 - ヘキサンジオールとの脱水重合物、と比べ耐加水分解性に優れる。

10

ウレタン樹脂の構成要素であるポリアルキレングリコールは、ポリエーテル構造を有し、ポリカプロラクトンポリオールに対し耐加水分解性に劣るが柔軟性に優れる。本実施形態では同材料をポリカプロラクトンポリオールと併用することで、基材層 1 1 との密着性と加工性を両立させている。

また、ポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを用いることができるが、疎水性が大きいポリテトラメチレングリコールが耐湿熱性の観点から好適である。

【 0 0 1 6 】

そして、ウレタン樹脂の構成要素として、さらにネオペンチルグリコールを含むことが好ましい。このネオペンチルグリコールがウレタン樹脂に含有されることで耐湿熱性が向上する。

20

ウレタン樹脂の構成要素として使用されるポリカプロラクトンポリオール及びポリアルキレングリコールは、市販の各種材料から分子量などの観点より適宜選択して用いることができる。

また、ウレタン樹脂の構成要素として使用されるポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びその水添物などを用いることができるが、イソホロンジイソシアネートが耐湿熱性の観点から好適である。

【 0 0 1 7 】

本実施形態のウレタン樹脂の組成は特に限定されるものではないが、塗布形成される接着層 1 3 の適性や化粧シート 1 0 の諸性能を考慮すると、図 2 に示すように、ウレタン樹脂の構成要素の各単位（カプロラクトンユニット（C P ユニット）、アルキレングリコールユニット（A G ユニット）、イソシアネートユニット（I ユニット）、ネオペンチルグリコールユニット（N G ユニット）の物質量をそれぞれ X, Y, Z, N としたときに、以下の関係式（式 1 ~ 3）となることが望ましい。

30

$$3 < (X + Y + Z) / N < 50 \quad \dots \text{ (式 1)}$$

$$0.1 < X / Y < 10 \quad \dots \dots \dots \text{ (式 2)}$$

$$Z / (X + Y + Z + N) < 0.5 \quad \dots \text{ (式 3)}$$

【 0 0 1 8 】

本実施形態のウレタン樹脂の分子量は特に限定されるものではないが、通常印刷によって形成される接着層の印刷適性や化粧シートの諸性能を考慮すると、重量平均分子量（M w）が 5, 0 0 0 から 1 0 0, 0 0 0 の範囲であることが望ましい。

40

また、本実施形態のウレタン樹脂の硬化に用いる硬化剤は特に限定されるものではなく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びその水添物、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその水添物などを含む市販の硬化剤から適宜選択して用いることができる。

そして、絵柄層 1 2 を積層した基材層 1 1 に透明樹脂層 1 4 を接合する方法は、接着層 1 3 を介していれば良く、熱ラミネート、押出ラミネート、ドライラミネート、サンドラミネートなどの各種ラミネート手法を用いることができる。

【 0 0 1 9 】

[透明樹脂層]

50

透明樹脂層 14 は、ポリオレフィンが好適に用いられ、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンや、各種 オレフィンコポリマ（プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどの共重合体）が用いられる。

透明樹脂層 14 は、必要に応じて紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、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添加剤を配合してもよい。

透明樹脂層 14 の形成方法は特に限定されるものではなく、カレンダー成膜や押出成膜など通常の方法を用いることができる。

透明樹脂層 14 は、意匠性を付与するために表面凹凸を設けてもよい。凹凸を設ける方法としては、例えば透明樹脂層 14 を押出成形した後に熱エンボス加工を施す方法、押出成形時に凹凸を設けた冷却ロールを用い押し出し成形と同時にエンボス加工を施す方法がある。

10

【0020】

[表面保護層]

表面保護層 15 は、化粧シート 10 に、耐候性、耐傷性、耐汚染性、意匠性などの機能を付与するために設けられる層である。表面保護層 15 を構成する材料としては、特に限定されるものではなく、例えば、ウレタン系、アクリル系、アクリルシリコン系、フッ素系、エポキシ系などの樹脂材料から適宜選択して用いることができる。

表面保護層 15 は、必要に応じて、例えば、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、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などの各種添加剤を配合してもよい。

20

表面保護層 15 の形成方法は特に限定されるものではなく、前述の材料を塗液化したものを、例えば、グラビアコート、マイクログラビアコート、コンマコート、ナイフコート、ダイコートなど通常の方法で塗布した後、熱硬化、紫外線硬化など材料に適合した方法で硬化させることで表面保護層 15 を形成してもよい。

この表面保護層 15 は、基材層 11 に設けた絵柄層 12 に接着層 13 を介して透明樹脂層 14 と接合した後に設けてもよい。

【0021】

次に、本実施形態の化粧シート 10 を構成する各層の厚みについて述べる。

基材層 11 は、印刷作業性、コストなどを考慮して $20\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 、絵柄層 12 は、 $0.5 \sim 10\ \mu\text{m}$ 、接着層 13 は、 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 、透明樹脂層 14 は、 $20\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 、表面保護層 15 は、 $3\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ とすることが望ましい。また、化粧シート 10 の総厚は、 $45\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$ の範囲内とすることが好適である。

30

【0022】

[化粧シートの効果]

次に、本実施形態の化粧シート 10 の効果について述べる。

化粧シート 10 の接着層 13 は、耐加水分解性に優れるポリカプロラクトンポリオールと、基材層 11 との密着性及び加工性を両立させるポリアルキレングリコールと、ポリイソシアネートとを構成要素としたウレタン樹脂を含有しているので、接着層 13 に割れや白化が生じにくくなり、化粧シート 10 の加工性を良好とすることができる。

また、接着層 13 のウレタン樹脂の構成要素としてネオペンチルグリコールを含むことで、化粧シート 10 の耐湿熱性を向上させることができる。

40

【0023】

また、接着層 13 のウレタン樹脂の構成要素であるポリアルキレングリコールをポリテトラメチレングリコールとすることで、化粧シート 10 の耐湿熱性をさらに向上させることができる。

また、接着層 13 のウレタン樹脂の構成要素であるポリイソシアネートをイソホロンジイソシアネートとすることで、さらに耐湿熱性にも優れた化粧シート 10 を得ることができる。

さらに、透明樹脂層 14 がポリオレフィン樹脂で形成されていることから、化粧シート 10 の廃棄時に燃焼してもダイオキシンが発生せず、環境負荷を抑制することができる。

50

さらにまた、透明樹脂層 14 に表面保護層 15 が積層されていることで、化粧シート 10 に耐候性、耐傷性、耐汚染性、意匠性の機能を付与することができる。

【実施例】

【0024】

次に、実施例及び比較例の化粧シートを示して本発明をさらに具体的に説明する。

<実施例 1>

ポリオールとして（ポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール）、ポリイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを用い、公知の付加重合法により、数平均分子量が 1.0×10^5 の水酸基末端のウレタン樹脂を合成した。当該ウレタン樹脂に硬化剤（ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体）を適量配合し、接着剤を調整した。

10

【0025】

隠蔽性のあるポリエチレン原反（厚さ $70 \mu\text{m}$ ）に、2液型ウレタンインキ（V180；東洋インキ（株）製）を用い木目柄をグラビア印刷して絵柄層 12（厚さ $3 \mu\text{m}$ ）を設けることで得られた基材層 11 に、上述した接着剤（タケラック A540；三井化学（株）製）（厚み $2 \mu\text{m}$ ）を介して透明ポリオレフィン樹脂をドライラミネートした。さらに表面保護層 15 としてアクリルポリオール（メチルメタクリレートと 2 ヒドロキシメタクリレートの共重合体）と硬化剤（ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体）からなる 2 液硬化ポリウレタン樹脂層を、上記保護フィルム上に塗布形成（層厚 $8 \mu\text{m}$ ）し、実施例 1 の化粧シート 10 を得た。

20

【0026】

<実施例 2>

実施例 1 において、ポリオール成分としてネオペンチルグリコールを使用しない点を除いては実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 の化粧シート 10 を得た。

<実施例 3>

実施例 1 において、ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールをポリプロピレングリコールに置き換えた点を除いては実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 の化粧シート 10 を得た。

【0027】

<実施例 4>

実施例 1 において、ポリイソシアネート成分としてイソホロンジイソシアネートをキシリレンジイソシアネートに置き換えた点を除いては実施例 1 と同様の方法で、実施例 4 の化粧シート 10 を得た。

30

<実施例 5>

実施例 1 において、ポリオール成分としてネオペンチルグリコールを使用しない点と、ポリイソシアネート成分としてイソホロンジイソシアネートをキシリレンジイソシアネートに置き換えた点を除いては実施例 1 と同様の方法で、実施例 5 の化粧シート 10 を得た。

【0028】

<実施例 6>

実施例 1 において、ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールをポリプロピレングリコールに置き換えた点と、ネオペンチルグリコールを使用しない点を除いては実施例 1 と同様の方法で、実施例 6 の化粧シート 10 を得た。

40

<実施例 7>

実施例 1 において、ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールをポリプロピレングリコールに置き換えた点と、ネオペンチルグリコールを使用しない点、ポリイソシアネート成分としてイソホロンジイソシアネートをキシリレンジイソシアネートに置き換えた点を除いては実施例 1 と同様の方法で、実施例 7 の化粧シート 10 を得た。

【0029】

<比較例 1>

実施例 1 において、ポリオール成分としてポリカプロラクトンポリオールを使用しない

50

点を除いては実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 の化粧シート 10 を得た。

< 比較例 2 >

実施例 1 において、ポリオール成分としてポリアルキレングリコールを使用しない点を除いては実施例 1 と同様の方法で、比較例 2 の化粧シート 10 を得た。

【 0 0 3 0 】

< 評価判定 >

上述した実施例 1 ~ 7、比較例 1, 2 の化粧シート 10 について、以下の方法で加工性と耐湿熱性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

(a) 加工性

建材用接着剤 (ノーテープ工業、No 5 2 1 1) を用いアルミ板 (厚み 0 . 4 mm) に化粧シートを貼り付けた試料を、環境温度 5 にて 9 0 ° 曲げ加工し、曲げ部分の外観を目視観察した。

評価基準

○ : 絵柄層に割れが認められない

× : 絵柄層に割れが認められる

【 0 0 3 1 】

(b) 耐湿熱性

化粧シート 10 の湿熱処理を H A S T チャンバーで実施し (1 0 5 1 0 0 % R H , 1 9 2 時間)、その後、透明樹脂層 1 4 と基材層 1 1 間の T 字剥離強度を測定した (試料幅 : 2 5 mm、引張り速度 : 5 mm/sec)。

評価基準

○ : 剥離界面ができずに基材が破断

○○ : 基材変形が生じながら剥離面生成

○ : 基材変形なく剥離面が生成

× : 試料ハンドリング時に剥離が生じ測定不可

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	接着層成分				評価	
	ポリカプロラク톤ポリオール	ポリアルキレングリコール	ポリイソシアネート	ネオペンチルグリコール	加工性	耐湿熱性
実施例1	あり	PTMG	IPDI	あり	○	◎
実施例2	あり	PTMG	IPDI	なし	○	○○
実施例3	あり	PPG	IPDI	あり	○	○
実施例4	あり	PTMG	XDI	あり	○	○○
実施例5	あり	PTMG	XDI	なし	○	○○
実施例6	あり	PPG	IPDI	なし	○	○
実施例7	あり	PPG	XDI	なし	○	○
比較例1	あり	なし	IPDI	あり	×	○○
比較例2	なし	PTMG	IPDI	あり	○	×

PTMG:ポリテトラメチレングリコール PPG:ポリプロピレンジイソシアネート

IPDI: イソホロンジイソシアネート XDI:キシリレンジイソシアネート

10

20

30

40

【0033】

表1からわかるように、実施例1～7に示した化粧シート10は、接着層13の樹脂に特定の構成要素を含むウレタン樹脂を用いることで、加工性と耐湿熱性に優れたものとなる。特に、ポリアルキレングリコールをポリテトラメチレングリコールとした実施形態2、4、5は、実施形態3、6、7よりも耐熱性に優れているとともに、ネオペンチルグリコールと、ポリイソシアネートをイソホロンジイソシアネートとした実施例1が、耐湿熱性に特に優れた結果を示している。

【符号の説明】

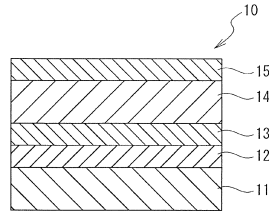
【0034】

50

- 1 0 化粧シート
- 1 1 基材層
- 1 2 絵柄層
- 1 3 接着層
- 1 4 透明樹脂層
- 1 5 表面保護層

【図面】

【図 1】

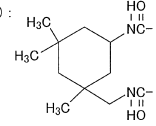


【図 2】

CP ユニット (X) : $-\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$

AG ユニット (Y) (ポリテトラメチレングリコールの場合) : $-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}-$

I ユニット (Z) (イソホロンジイソシアネートの場合) :



NG ユニット (N) : $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-255017(JP,A)
特開2003-137961(JP,A)
特開2012-201687(JP,A)
特開2013-082216(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00
C08G 18/00 - 18/87
C08G 71/00 - 71/04
C09J 1/00 - 5/10
C09J 9/00 - 201/10