【發明說明書】

【中文發明名稱】　聚氨酯塗層形成用工序紙

【技術領域】

【0001】　本發明涉及一種聚氨酯塗層形成用工序紙。

【先前技術】

【0002】　具有聚氨酯塗層的合成皮革通過將聚氨酯塗層形成用樹脂組合物塗敷於具有剝離性的工序紙上並使該樹脂組合物固化後將工序紙剝離來製造。

【0003】　作為在聚氨酯塗層的製造工序中使用的工序紙，以往為了容易與樹脂組合物的固化體剝離而使用在由牛皮紙等構成的基材層的表面層疊有脫模層的工序紙(參照日本特開 2013-147764 號公報)。

【0004】　現有技術文獻

【0005】　專利文獻

【0006】　專利文獻 1：日本特開 2013-147764 號公報

【0007】　在此種工序紙中，若在脫模層中存在氣泡、凹凸、不均等表面缺陷等，則導致在所塗敷的樹脂組合物的固化體表面轉印其形狀，存在導致製品的形狀不良的風險。尤其在用於製造珐瑯風格的聚氨酯塗層的工序紙中，脫模層的表面缺陷直接導致製品的外觀不良，因此成為製品成品率降低的原因。

【0008】　另外，一般而言，工序紙被反復使用多次。然而，對於用於製造珐瑯風格的聚氨酯塗層的工序紙而言，除了製品表面的平滑性特別重要以外，聚氨酯塗層形成用樹脂組合物中所含的 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)等溶劑侵蝕工序紙而容易使工序紙劣化，因此具有難以多次使用的問題。

【發明內容】

【0009】　本發明是鑒於此種問題而完成的發明，其課題在於提供即使在反復使用的情況下也能抑制聚氨酯塗層發生外觀不良的聚氨酯塗層形成用工序紙。

【0010】 為了解決上述課題而完成的本發明的聚氨酯塗層形成用工序紙，是具備基材層和在該基材層的表面側層疊的脫模層的聚氨酯塗層形成用工序紙，所述聚氨酯塗層形成用工序紙還具備配置於上述基材層及脫模層之間且含有合成樹脂作為主成分的中間層，上述中間層含有氟系化合物。

【0011】 對於該聚氨酯塗層形成用工序紙而言，由於上述中間層以合成樹脂作為主成分，並且含有氟系化合物，因此該中間層的表面的平滑性高。因此，該聚氨酯塗層形成用工序紙可以充分提高在該中間層的表面側層疊的脫模層的表面的平滑性。另外，對於該聚氨酯塗層形成用工序紙而言，由於上述中間層含有氟系化合物，因此不易因聚氨酯塗層形成用樹脂組合物中所含的 DMF 等溶劑而使中間層劣化。因此，該聚氨酯塗層形成用工序紙可以反復用於製造聚氨酯塗層，並且即使在反復用於製造聚氨酯塗層的情況下，也可以抑制該聚氨酯塗層發生外觀不良。

【0012】 作為上述脫模層的表面的 60°光澤度，優選為 90 以上。這樣，通過使上述脫模層的表面的 60°光澤度為 90 以上，從而可以容易且可靠地製造琺瑯風格的聚氨酯塗層。

【0013】 作為上述中間層中的上述氟系化合物的含量，優選為 0.01 質量%以上且 1.0 質量%以下。這樣，通過使上述中間層中的上述氟系化合物的含量為上述範圍內，從而可以充分提高該中間層的固化強度，並且可以提高該中間層及脫模層的剝離強度。

【0014】 上述中間層的主成分可以為丙烯酸樹脂或醇酸樹脂。這樣，通過使上述中間層的主成分為丙烯酸樹脂或醇酸樹脂，從而促進上述脫模層的表面的平滑化，並且容易提高上述脫模層及中間層的剝離強度。另外，丙烯酸樹脂及醇酸樹脂容易因 DMF 等溶劑而劣化，但是，通過使上述中間層中含有氟系化合物，從而可以充分抑制因該溶劑所致的劣化。

【0015】 予以說明，在本發明中，“表面側”是指塗敷用於形成聚氨酯塗層的樹脂組合物的一側。“主成分”是指含量最多的成分，例如是指含量為 50 質量

%以上的成分。另外，“光澤度”是指依據 JIS-Z8741 的值。

【0016】 發明效果

【0017】 如以上所說明的那樣，本發明的聚氨酯塗層形成用工序紙即使在反復使用的情況下，也可以抑制聚氨酯塗層的外觀不良的發生。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 為表示本發明的一個實施方式的聚氨酯塗層形成用工序紙的示意性剖視圖。

圖 2 為表示與圖 1 的聚氨酯塗層形成用工序紙不同的實施方式的聚氨酯塗層形成用工序紙的示意性剖視圖。

【實施方式】

【0019】 以下，適當參照附圖對本發明的實施方式進行詳細說明。

【0020】 [第一實施方式]

【0021】 圖 1 的聚氨酯塗層形成用工序紙 1 具備基材層 2 和在基材層 2 的表面側層疊的脫模層 4。另外，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 還具備配置於基材層 2 及脫模層 4 之間且含有合成樹脂作為主成分的中間層 3。中間層 3 含有氟系化合物。基材層 2 及中間層 3 不間隔其他層而直接進行層疊。另外，中間層 3 及脫模層 4 不間隔其他層而直接進行層疊。脫模層 4 構成該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的最表層。該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 形成例如鞋、包等的表面，並且作為呈現琺瑯風格的聚氨酯塗層形成用工序紙來使用。

【0022】 (基材層)

【0023】 基材層 2 是構成該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的片狀構件。作為基材層 2 中所使用的材料，並無特別限定，可列舉例如利用公知的方法進行抄紙的紙(酸性紙、中性紙、塗敷紙、玻璃紙等)、聚對苯二甲酸乙二醇酯等合成樹脂膜、合成紙、無紡布等。其中，從耐久性及耐熱性的方面出發，優選紙。

【0024】 在基材層 2 所使用的紙中可以適當配合施膠劑、紙力增強劑、

固定劑、成品率提高劑、染料等添加劑、碳酸鈣、高嶺土、二氧化鈦、滑石、氫氧化鋁、白炭(white carbon)等內添加填料。進而，在抄紙工序中，也可以通過塗敷紙力增強劑(澱粉、聚乙烯醇等)、表面施膠劑、染料等而進行適當表面處理。作為塗敷這些添加劑等的方法，可以使用公知的方法，可列舉例如使用施膠壓榨塗佈機、門輥塗佈機等的方法。

【0025】 作為在基材層 2 中使用的紙的定量的下限，優選為 50g/m^2，更優選為 75g/m^2，進一步優選為 90g/m^2。另一方面，作為上述定量的上限，優選為 300g/m^2，更優選為 200g/m^2，進一步優選為 120g/m^2。若上述定量不滿足上述下限，則基材層 2 的彈性和強度降低，存在容易發生該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的破裂、褶皺、卷邊等的風險。相反，若上述定量超過上述上限，則存在該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的生產率降低的風險。

【0026】 作為基材層 2 的平均厚度的下限，優選為 50μm，更優選為 100μm，進一步優選為 150μm。另一方面，作為基材層 2 的平均厚度的上限，優選為 500μm，更優選為 300μm，進一步優選為 200μm。若基材層 2 的平均厚度不滿足上述下限，則存在難以進行該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的處理的風險。相反，若基材層 2 的平均厚度超過上述上限，則存在該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的緩衝性變得不充分的風險、該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的製造成本變高的風險。予以說明，“平均厚度”是指任意 10 點的厚度的平均值。

【0027】 (中間層)

【0028】 例如將包含作為主成分所含的合成樹脂(主成分樹脂)及氟系化合物的中間層形成用塗敷液塗敷於基材層 2 的表面側，在基材層 2 的表面側形成塗層後，使該塗層乾燥，由此形成中間層 3。作為上述中間層形成用塗敷液的塗敷方法，可列舉輥塗器、棒塗佈機、刮刀塗佈機、旋轉塗佈機、凹印塗佈機、流塗機、氣刀塗佈、噴塗、絲網印刷等公知的塗敷法。中間層 3 除主成分樹脂外還包含氟系化合物，因此上述塗層的均化劑性高。因此，對於該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 而言，將該塗層固化而得的中間層 3 的表面側的平滑性高。其結

果為:該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 通過在該中間層 3 的表面側層疊後述的脫模層 4，從而可以實現脫模層 4 表面的平滑化以及該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 表面的平滑化。

【0029】 作為上述合成樹脂，可列舉例如：丙烯酸樹脂、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、脂環族聚酯、醇酸樹脂等聚酯；甲基纖維素、乙基纖維素等纖維素衍生物；聚丙烯、聚氯乙稀、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丁烯等聚烯烴等。它們可以單獨使用或混合使用 2 種以上。其中，優選通過提高塗層的均化劑性而促進脫模層 4 的表面的平滑化且容易提高脫模層 4 及中間層 3 的剝離強度的丙烯酸樹脂及醇酸樹脂。另外，在中間層 3 包含丙烯酸樹脂及醇酸樹脂中的任意一方作為主成分的情況下，該中間層 3 還優選進一步包含丙烯酸樹脂及醇酸樹脂中的另一方。

【0030】 予以說明，在中間層的主成分為丙烯酸樹脂或醇酸樹脂的情況下，該中間層容易在製造聚氨酯塗層時因聚氨酯塗層形成用樹脂組合物中所含的 DMF 等溶劑而發生劣化。對此，就該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 而言，由於中間層 3 包含氟系化合物，因此可以提高中間層 3 的耐溶劑性。因此，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 可以反復用於製造聚氨酯塗層，例如在製造呈現珐瑯風格的聚氨酯塗層時可以使用 20 次以上。

【0031】 作為上述氟系化合物，可以使用例如陰離子型、非離子型、陽離子型、兩性型的公知的氟系表面活性劑。具體而言，作為上述氟系化合物，可以使用例如氟烷基羧酸或其鹽、全氟烷基羧酸或其鹽、全氟烷基磺酸或其鹽、N-全氟辛烷磺醯基谷氨酸或其鹽、3-[氟烷基氧基]-1-烷基磺酸或其鹽、3-[ω-氟烷醯基-N-乙基氨基]-1-丙烷磺酸或其鹽、全氟烷基-N-乙基磺醯基甘氨酸或其鹽、全氟烷基環氧乙烷加成物、全氟辛烷磺酸二乙醇醯胺、N-丙基-N-(2-羥乙基)全氟辛烷磺醯胺、磷酸雙(N-全氟辛基磺醯基-N-乙基氨基乙基)酯、全氟烷基磺醯胺丙基三甲基銨鹽、單全氟烷基乙基磷酸酯、N-[3-(全氟辛烷磺醯胺)丙基]-N,N-二甲基-N-羧基亞甲基銨甜菜鹼等。其中，優選全氟烷基羧酸或其鹽、以及全氟

烷基磺酸或其鹽。

【0032】 作為中間層 3 中上述氟系化合物的換算成固體成分時的含量的下限，優選為 0.01 質量%，更優選為 0.05 質量%，進一步優選為 0.1 質量%。另一方面，作為上述含量的上限，優選為 1.0 質量%，更優選為 0.4 質量%，進一步優選為 0.2 質量%。若上述含量不滿足上述下限，則中間層 3 的耐溶劑性變得不充分，存在中間層 3 容易因 DMF 等而劣化的風險。相反，若上述含量超過上述上限，則存在氟系化合物進入至中間層 3 的中心部而難以使中間層 3 充分固化的風險。對此，在上述含量為上述上限以下的情況下，氟系化合物容易以層狀聚集在中間層 3 的表面側。因此，該氟系化合物不易妨礙中間層 3 的主成分樹脂的固化。因此，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 通過使上述含量為上述範圍內，從而可以充分提高中間層 3 的耐溶劑性及固化強度。

【0033】 上述氟系化合物的含量可以在中間層 3 的厚度方向發生傾斜性或階段性地變化。例如上述氟系化合物的含量可以從中間層 3 的背面側(塗敷用於形成聚氨酯塗層的樹脂組合物的一側的相反側)向表面側緩緩或階段性地增加。這樣，通過使上述氟系化合物的含量在中間層 3 的厚度方向發生變化，從而可以容易且可靠地提高中間層 3 的耐溶劑性及固化強度。予以說明，作為使上述氟系化合物的含量在中間層 3 的厚度方向發生變化的方法，可列舉例如以下方法：準備氟系化合物的含有比例不同的多個中間層形成用塗敷液，從氟系化合物的含有比例低的中間層形成用塗敷液起依次塗敷於基材層 2 的表面側，使其乾燥。

【0034】 作為中間層 3 的平均厚度的下限，優選為 0.1μm，更優選為 1μm。另一方面，作為中間層 3 的平均厚度的上限，優選為 20μm，更優選為 10μm。若上述平均厚度不滿足上述下限，則存在無法充分促進中間層 3 表面的平滑化的風險。另一方面，若上述平均厚度超過上述上限，則存在中間層 3 不需要地變厚而使該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的製造成本變高的風險。

【0035】 (脫模層)

【0036】 脫模層 4 構成該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的最表層，提高該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 與使用該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 而製造的聚氨酯塗層的剝離性。該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 如上述那樣適合用作形成鞋、包等的表面的琺瑯風格聚氨酯塗層形成用工序紙。因此，脫模層 4 的表面優選為不存在凹凸的平滑面。

【0037】 作為脫模層 4 的表面的 60°光澤度的下限，優選為 90，更優選為 95，進一步優選為 98。若上述光澤度不滿足上述下限，則存在難以製造琺瑯風格的聚氨酯塗層的風險。另一方面，作為脫模層 4 的表面的 60°光澤度的上限，並無特別限定，例如可以為 200。若上述光澤度超過上述上限，則存在無法充分提高與聚氨酯塗層的剝離性的風險。

【0038】 例如將包含主成分樹脂的脫模層形成用塗敷液塗敷於中間層 3 的表面側而在中間層 3 的表面側形成塗層後，使該塗層乾燥，由此形成脫模層 4。作為上述脫模層形成用塗敷液的塗敷方法，可列舉與中間層 3 的形成中所使用的上述中間層形成用塗敷液的塗敷方法同樣的方法。

【0039】 作為脫模層 4 的主成分，可列舉例如矽酮樹脂、聚丙烯、聚乙烯、氨基醇酸樹脂、氟樹脂等。其中，優選剝離力低且聚氨酯塗層的剝離性優異的矽酮樹脂。

【0040】 作為上述矽酮樹脂，可列舉例如含 Si-H 基的矽酮、二甲基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷、含烷氧基的矽酮、含矽烷醇基的矽酮、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、乙烯基矽酮、醇酸改性矽酮、聚醚改性矽酮、聚甘油改性矽酮、氨基改性矽酮、環氧改性矽酮、巰基改性矽酮、甲基丙烯酸改性矽酮、羧酸改性矽酮、脂肪酸酯改性矽酮、醇改性矽酮、烷基改性矽酮、氟烷基改性矽酮等，它們可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0041】 作為上述矽酮樹脂，優選固化性矽酮。通過使用固化性矽酮，從而可以提高該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的剝離性，並且可以抑制剝離強度的經時劣化。作為該固化性矽酮，可以使用例如利用熱、紫外線、電子射線等

而固化的固化性矽酮。具體而言，可列舉例如基於含 Si-H 基的矽酮及乙烯基矽酮的加成固化型矽酮、基於含 Si-H 基的矽酮及含矽烷醇基的矽酮的縮合固化型矽酮、基於光聚合性官能團改性矽酮的 UV 固化型矽酮等。

【0042】 出於提高剝離性的目的，可以在脫模層 4 中添加石蠟類、表面改性劑等。另外也可以添加催化劑、染料、分散劑等添加劑。

【0043】 另外，脫模層 4 可以包含在中間層 3 中所含的上述氟系化合物，但是，優選實質上不含該氟系化合物。在脫模層 4 包含氟系化合物的情況下，在製造聚氨酯塗層時將該氟系化合物轉印至聚氨酯塗層的表面，存在無法得到所需聚氨酯塗層的風險。另外，在脫模層 4 包含上述氟系化合物的情況下，存在形成脫模層 4 的矽酮樹脂等與該氟系化合物一起轉印於聚氨酯塗層的表面的風險。對此，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 通過使脫模層 4 實質上不含有氟系化合物，從而可以防止因氟系化合物的轉印引起的聚氨酯塗層的不良。予以說明，“實質上不含有”是指除不可避免地混入的情況以外未主動地進行添加，例如是指含量為 0.001 質量%以下，優選為 0.0005 質量%以下。

【0044】 另一方面，在脫模層 4 包含在中間層 3 中所含的上述氟系化合物的情況下，可以更可靠地抑制因聚氨酯塗層形成用樹脂組合物中所含的 DMF 等溶劑引起的脫模層 4 及中間層 3 的劣化。因此，在脫模層 4 包含上述氟系化合物的情況下，從更可靠地抑制因上述溶劑而使脫模層 4 及中間層 3 劣化的方面出發，脫模層 4 中上述氟系化合物的換算成固體成分時的含量優選為中間層 3 中上述氟系化合物的換算成固體成分時的含量以上。另一方面，在脫模層 4 包含上述氟系化合物的情況下，從抑制該氟系化合物等轉印於聚氨酯塗層的表面的方面出發，脫模層 4 中上述氟系化合物的換算成固體成分時的含量優選少於中間層 3 中上述氟系化合物的換算成固體成分時的含量。

【0045】 作為脫模層 4 的平均厚度的下限，優選為 0.1μm，更優選為 1μm。另一方面，作為脫模層 4 的平均厚度的上限，優選為 20μm，更優選為 10μm。若上述平均厚度不滿足上述下限，則存在該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 與聚氨

酯塗層的剝離性變得不充分的風險。相反，若上述平均厚度超過上述上限，則存在脫模層 4 不需要地變厚而使該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的製造成本變高的風險。

【0046】 ＜製造方法＞

【0047】 該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的製造方法具備例如：通過抄紙或擠出成型等而準備基材層 2 的工序(基材層準備工序)；在上述基材層準備工序中所準備的基材層 2 的表面側層疊中間層 3 的工序(中間層層疊工序)；和在通過上述中間層層疊工序所層疊的中間層 3 的表面側層疊脫模層 4 的工序(脫模層層疊工序)。在本實施方式中的聚氨酯塗層形成用工序紙的製造方法中，通過上述中間層層疊工序在基材層 2 的表面直接層疊中間層 3，通過上述脫模層層疊工序在中間層 3 的表面直接層疊脫模層 4。

【0048】 (基材層準備工序)

【0049】 當在上述基材層準備工序中使用紙作為基材層 3 的材料的情況下，對構成該基材層 2 的紙進行抄造的方法並無特別限定，可以使用公知的方法。具體而言，可列舉例如長網方式、雙網方式、夾網成形器方式、圓網方式等。

【0050】 (中間層層疊工序)

【0051】 在上述中間層層疊工序中，將包含構成中間層 3 的合成樹脂(主成分樹脂)及氟系化合物的中間層形成用塗敷液塗敷於基材層 2 的表面側而在基材層 2 的表面側形成塗層後，使該塗層乾燥。

【0052】 (脫模層層疊工序)

【0053】 在上述脫模層層疊工序中，將用於形成脫模層 4 的脫模層形成用塗敷液塗敷於中間層 3 的表面側而在中間層 3 的表面側形成塗層後，使該塗層乾燥。上述脫模層層疊工序在通過上述中間層層疊工序將中間層 3 層疊於基材層 2 的表面側的狀態(即，將塗敷中間層形成用塗敷液而形成的塗層乾燥的狀態)下進行。

【0054】 ＜優點＞

【0055】 對於該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 而言，由於中間層 3 以合成樹脂作為主成分，並且含有氟系化合物，因此該中間層 3 的表面的平滑性高。因此，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 可以充分提高在該中間層 3 的表面側層疊的脫模層 4 的表面的平滑性。另外，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 由於中間層 3 含有氟系化合物，因此不易因聚氨酯塗層形成用樹脂組合物中所含的 DMF 等溶劑而使中間層 3 劣化。因此，該聚氨酯塗層形成用工序紙 1 可以反復用於製造聚氨酯塗層，並且即使在反復用於製造聚氨酯塗層的情況下，也可以抑制該聚氨酯塗層發生外觀不良。

【0056】 該聚氨酯塗層形成用工序紙的製造方法可以容易且可靠地製造能夠反復用於製造聚氨酯塗層且即使在反復用用於聚氨酯塗層的情況下也能抑制該聚氨酯塗層發生外觀不良的該聚氨酯塗層形成用工序紙 1。

【0057】 [第二實施方式]

【0058】 與圖 1 的聚氨酯塗層形成用工序紙 1 同樣，圖 2 的聚氨酯塗層形成用工序紙 11 被用作例如琺瑯風格的聚氨酯塗層形成用工序紙。該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 具備基材層 2、在基材層 2 的表面側層疊的脫模層 4 和配置於基材層 2 及脫模層 4 之間且含有合成樹脂作為主成分的中間層 3。中間層 3 含有氟系化合物。進而，該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 還具備配置於基材層 2 與中間層 3 之間的填充層 12。基材層 2 與填充層 12、填充層 12 與中間層 3、以及中間層 3 與脫模層 4 不間隔其他層而直接進行層疊。脫模層 4 構成該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 的最表層。對於該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 中的基材層 2、中間層 3 及脫模層 4，由於與圖 1 的聚氨酯塗層形成用工序紙 1 同樣，因此標記同一符號而省略對其的說明。

【0059】 (填充層)

【0060】 填充層 12 抑制中間層 3 所含的成分滲透至基材層 2 中。例如將包含水溶性高分子、聚乙烯等填充層 12 的主成分樹脂的填充層形成用塗敷液塗

敷於基材層 2 的表面側，使其乾燥，由此形成填充層 12。作為上述填充層形成用塗敷液的塗敷方法，可列舉與在中間層 3 的形成中所使用的上述中間層形成用塗敷液的塗敷方法同樣的方法。

【0061】 作為上述水溶性高分子，可列舉例如聚丙烯醯胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚衣康酸、聚乙烯醇、聚環氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基甲基醚、聚乙二醇、甲基纖維素、乙基纖維素、羧甲基纖維素、羥甲基纖維素、海藻酸鈉、澱粉、酪蛋白、明膠等，它們可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0062】 在填充層 12 中，可以在不阻礙與中間層 3 的黏合性的範圍內添加固化劑。在層疊中間層 3 之前的該聚氨酯塗層形成用工序紙的製造工序中，在將在基材層 2 的表面側層疊填充層 12 而成的片製成滾筒形的情況下，為了防止因吸濕發生成塊而添加該固化劑。作為該固化劑，可以使用例如鉻酸、乙二醛等。另外，在填充層 12 中可以在不損害與基材層 2 的黏合性的範圍內配合抗紫外線劑、抗靜電劑等。進而，為了提高與中間層 3 的黏合性，可以在填充層 12 中添加若干量具有矽酮基的脫模劑。

【0063】 另外，填充層 12 優選在對基材層 2 的表面實施表面處理後層疊於該基材層 2 的表面側。由此，可以提高基材層 2 及填充層 12 的貼緊性。作為此種用於提高貼緊性的表面處理，可列舉例如電暈處理、使用氧氣或氮氣等的低溫電漿處理、輝光放電處理、使用化學藥品等的氧化處理、底塗層處理等。其中，優選提高基材層 2 及填充層 12 的黏接強度、有助於形成緻密且均勻的填充層 12 的電暈處理及底塗層處理。

【0064】 ＜製造方法＞

【0065】 該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 的製造方法具備：準備基材層 2 的工序(基材層準備工序)；在上述基材層準備工序中所準備的基材層 2 的表面側層疊填充層 12 的工序(填充層層疊工序)；在通過上述填充層層疊工序所層疊的填充層 12 的表面側層疊中間層 3 的工序(中間層層疊工序)；和在上述中間層層

疊工序中所層疊的中間層 3 的表面側層疊脫模層 4 的工序(脫模層層疊工序)。本實施方式的聚氨酯塗層形成用工序紙的製造方法中，通過上述填充層層疊工序在基材層 2 的表面直接層疊填充層 12，通過上述中間層層疊工序在填充層 12 的表面直接層疊中間層 3，通過上述脫模層層疊工序在中間層 3 的表面直接層疊脫模層 4。對於該聚氨酯塗層形成用工序紙的製造方法中的基材層準備工序、中間層層疊工序及脫模層層疊工序，可以按照與圖 1 的聚氨酯塗層形成用工序紙 1 的製造方法中所說明的方法同樣的方法來進行，因此省略對其的說明。

【0066】 (填充層層疊工序)

【0067】 在上述填充層層疊工序中，將用於形成填充層 12 的填充層形成用塗敷液塗敷於基材層 2 的表面側而在基材層 2 的表面側形成塗層後，使該塗層乾燥。

【0068】 ＜優點＞

【0069】 該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 具備基材層 2、層疊於基材層 2 的表面側的脫模層 4 和配置於基材層 2 及脫模層 4 之間且含有合成樹脂作為主成分的中間層 3，中間層 3 含有氟系化合物，因此在第一個實施方式中，即使在如上述那樣反復用於製造聚氨酯塗層的情況下，也可以抑制該聚氨酯塗層發生外觀不良。進而，該聚氨酯塗層形成用工序紙 11 由於在基材層 2 及中間層 3 之間配置填充層 12，因此可以抑制中間層 3 中所含的成分滲透至基材層 2 中，由此更容易提高中間層 3 的表面側的平滑性。

【0070】 該聚氨酯塗層形成用工序紙的製造方法可以容易且可靠地製造進一步提高中間層 3 的表面側的平滑性且即使在反復用於製造聚氨酯塗層的情況下也能更可靠地抑制該聚氨酯塗層發生外觀不良的該聚氨酯塗層形成用工序紙 11。

【0071】 [其他實施方式]

【0072】 予以說明，本發明的聚氨酯塗層形成用工序紙除上述方式以外還可以以實施了各種變更、改良後的方式來實施。例如該聚氨酯塗層形成用工

序紙可以進一步具備除上述的基材層、中間層、脫模層及填充層以外的其他層。例如該聚氨酯塗層形成用工序紙可以在上述基材層的背面側(塗敷用於形成聚氨酯塗層的樹脂組合物的一側的相反側)具備抗靜電層等。另外，在中間層及脫模層之間可以具備其他樹脂層等。

【0073】 另外，該聚氨酯塗層形成用工序紙如上述那樣適合於製造珐瑯風格的聚氨酯塗層，也可以用於製造除此以外的聚氨酯塗層。

【0074】 實施例

【0075】 以下，利用實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不受這些實施例的限定。

【0076】 [實施例]

【0077】 [No.1]

【0078】 製備含有大日精化工業公司製的丙烯酸系樹脂“P-2075”75 質量%及作為固化劑的大日精化工業公司製的磺酸化合物系“MPAC　NO3”25 質量%的溶液，向該溶液中添加換算成固體成分為 0.100 質量%的 DIC 公司製的氟系化合物“F-553”，得到中間層形成用塗敷液。將該中間層形成用塗敷液塗敷於日本製紙公司製的鑄塗紙“Esprit C（エスプリ C）”的表面，在 190℃下乾燥 30 秒鐘。由此製造具備由上述鑄塗紙構成的基材層及在該基材層的表面層疊的中間層的層疊體。

【0079】 [No.2]

【0080】 製備與 No.1 同樣的溶液，向該溶液中添加換算成固體成分為 0.100 質量%的 DIC 公司製的氟系化合物“F-555”，得到中間層形成用塗敷液。將該中間層形成用塗敷液塗敷於與 No.1 同樣的鑄塗紙的表面，在與 No.1 同樣的條件下進行乾燥。由此，製造具備由上述鑄塗紙構成的基材層及在該基材層的表面層疊的中間層的層疊體。

【0081】 [No.3～No.9]

【0082】 除了如表 1 所示那樣設定添加劑(氟系化合物)的添加量以外，與

No.1 同樣地製造具備基材層及在該基材層的表面層疊的中間層的層疊體。

【0083】 [比較例]

【0084】 [No.9]

【0085】 製備與 No.1 同樣的溶液，在該溶液中添加換算成固體成分為 0.100 質量%的信越化學工業公司製的矽酮系化合物“KF-2012”，得到中間層形成用塗敷液。將該中間層形成用塗敷液塗敷於與 No.1 同樣的鑄塗紙的表面，在與 No.1 同樣的條件下進行乾燥。由此，製造具備由上述鑄塗紙構成的基材層及在該基材層的表面層疊的中間層的層疊體。

【0086】 [No.10]

【0087】 製備與 No.1 同樣的溶液，向該溶液中添加換算成固體成分為 0.100 質量%的信越化學工業公司製的矽酮系化合物“KP-323”，得到中間層形成用塗敷液。將該中間層形成用塗敷液塗敷於與 No.1 同樣的鑄塗紙的表面，在與 No.1 同樣的條件下進行乾燥。由此製造具備由上述鑄塗紙構成的基材層及在該基材層的表面層疊的中間層的層疊體。

【0088】 [No.11]

【0089】 製備由與 No.1 同樣的溶液構成的中間層形成用塗敷液。將該中間層形成用塗敷液塗敷於與 No.1 同樣的鑄塗紙的表面，在與 No.1 同樣的條件下進行乾燥。由此製造具備由上述鑄塗紙構成的基材層及在該基材層的表面層疊的中間層的層疊體。

【0090】 ＜表面性＞

【0091】 對於 No.1～No.11 的層疊體，以目視按照以下的基準評價了中間層表面的光澤。該評價結果如表 1 所示。

【0092】 A：無表面粗糙。

【0093】 B：有表面粗糙。

【0094】 ＜耐 DMF 性＞使用浸漬有 DMF 1ml 的 120mm×215mm 的 Kim Wipe，對 No.1～No.11 的中間層的表面在 0.5N 的載荷下以 18cm 的行程距離往

復擦拭 40 次。依據 JIS-Z8741 並利用 Suga Test Instruments Co., Ltd.製的“HG-268”測定擦拭前後的中間層表面的光澤度，並按照以下的基準進行了評價。該評價結果如表 1 所示。

【0095】 A：光澤度的降低不足 0.5%。

【0096】 B：光澤度的降低為 0.5%以上且不足 1.0%。

【0097】 C：光澤度的降低為 1.0%以上。

【0098】 ＜脫模層形成用塗敷液的塗敷性＞

【0099】 關於 No.1～No.11，在中間層的表面塗敷日立化成公司製的脫模劑“Tesfine 305（テスファイン 305）”並使其固化，以 210mm×297mm 的矩形區域為評價範圍，以目視觀察固化後的表面，並按照以下的基準進行了評價。該評價結果如表 1 所示。

A：未確認到塗敷不良。

B：僅有一部分確認到塗敷不良。

C：全面確認到塗敷不良。

表1

	添加劑		表面性	耐DMF性	脫模層形成用塗敷液的塗敷性
	種類	含量[質量%]			
No.1	F-553	0.100	A	A	A
No.2	F-555	0.100	A	A	A
No.3	F-553	0.005	A	B	A
No.4	F-553	0.010	A	B	A
No.5	F-553	0.050	A	B	A
No.6	F-553	0.500	A	A	A
No.7	F-553	1.000	A	A	B
No.8	F-553	2.000	A	B	C
No.9	KF-2012	0.100	A	B	C
No.10	KP-323	0.100	A	C	A
No.11	-	-	A	C	A

【0100】 [評價結果]

【0101】 如表 1 所示，可知：中間層含有氟系化合物的 No.1～No.8 的耐 DMF 性優異，其中，氟系化合物的換算成固體成分的含量為 0.100 質量%以上且 1.000 質量%以下的 No.1、No.2、No.6 及 No.7，其耐 DMF 性特別優異，能夠更可靠地防止表面粗糙等中間層的劣化。進而可知：中間層中氟系化合物的換算成固體成分的含量為 0.005 質量%以上且 1.000 質量%以下的 No.1～No.7，其脫模層形成用塗敷液的塗敷性優異，並且脫模層的平滑性優異。另外，No.1～No.8 均是中間層的表面性優異，可以提高脫模層的平滑化。

【0102】 產業上的可利用性

【0103】 如以上所示，本發明的聚氨酯塗層形成用工序紙可以抑制聚氨酯塗層發生外觀不良，因此適合作為珐瑯風格聚氨酯塗層的製造用工序紙。

【符號說明】

【0104】

1 聚氨酯塗層形成用工序紙

2 基材層

3 中間層

4 脫模層

12 填充層

11 聚氨酯塗層形成用工序紙

專利案號：106138417

公告本

申請日：

IPC分類：

I645968

【發明摘要】

【中文發明名稱】　聚氨酯塗層形成用工序紙

【中文】

本發明的課題在於提供即使在反復使用的情況下也可以抑制聚氨酯塗層發生外觀不良的聚氨酯塗層形成用工序紙。本發明的聚氨酯塗層形成用工序紙是具備基材層和在該基材層的表面側的脫模層層疊的聚氨酯塗層形成用工序紙，其還具備配置於所述基材層及脫模層之間且含有合成樹脂作為主成分的中間層，所述中間層含有氟系化合物。作為所述脫模層的表面的 60°光澤度，優選 90 以上。作為所述中間層中的所述氟系化合物的含量，優選為 0.01 質量%以上且 1.0 質量%以下。所述中間層的主成分可以為丙烯酸樹脂或醇酸樹脂。

【指定代表圖】　圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1 聚氨酯塗層形成用工序紙

2 基材層

3 中間層

4 脫模層

【特徵化學式】

無

【發明圖式】

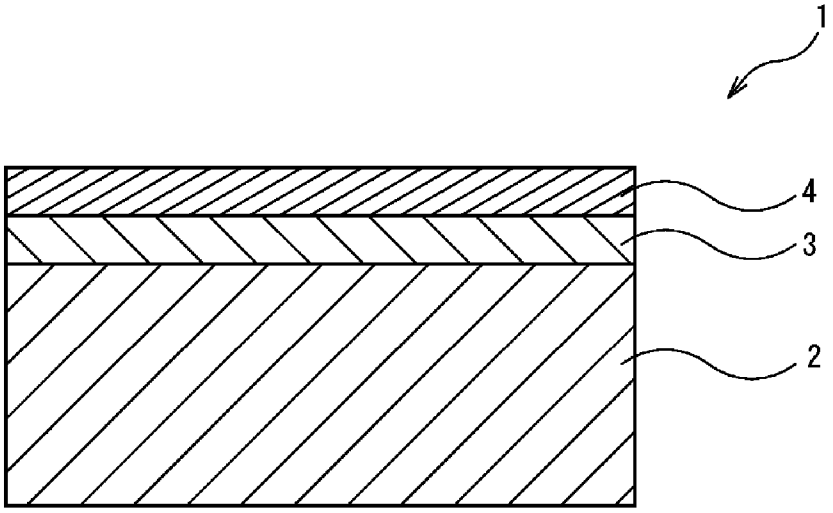

圖 1

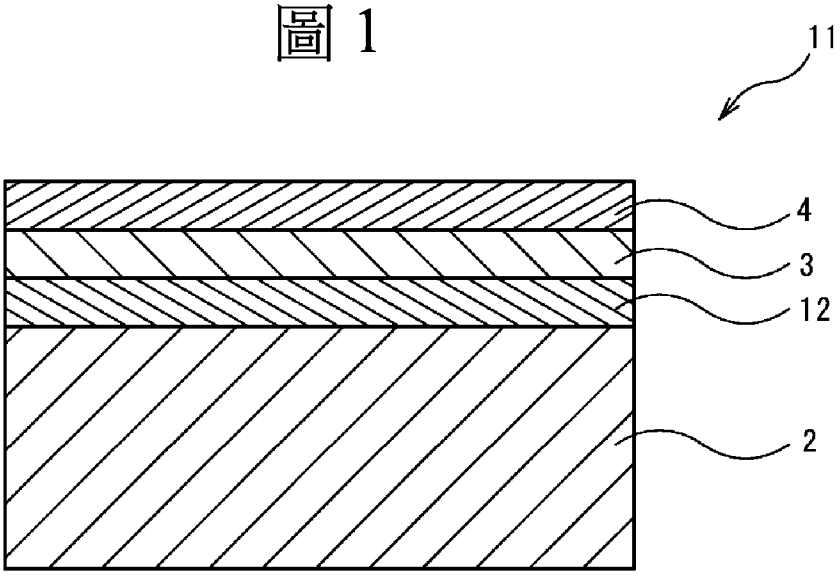

圖 2

107 年 8 月 17 日替換頁

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚氨酯塗層形成用工序紙，其是具備一基材層和在該基材層的一表面側層疊的一脫模層的一聚氨酯塗層形成用工序紙；

所述聚氨酯塗層形成用工序紙還具備配置於所述基材層及所述脫模層之間且含有一合成樹脂作為主成分的一中間層；

所述中間層含有一氟系化合物；

所述氟系化合物為氟系表面活性劑；

所述脫模層的一表面的 60°光澤度為 90 以上。

【第2項】 如請求項 1 所述的聚氨酯塗層形成用工序紙，其中，所述中間層中的所述氟系化合物的含量為 0.01 質量%以上且 1.0 質量%以下。

【第3項】 如請求項 1 所述的聚氨酯塗層形成用工序紙，其中，所述中間層的主成分為一丙烯酸樹脂或一醇酸樹脂。