

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6991831号

(P6991831)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月10日(2021.12.10)

(51)国際特許分類

F I

D 2 1 H 27/00 (2006.01)

D 2 1 H 27/00

A

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

L

B 3 2 B 27/10 (2006.01)

B 3 2 B 27/10

D 2 1 H 19/20 (2006.01)

D 2 1 H 19/20

C

D 2 1 H 19/28 (2006.01)

D 2 1 H 19/20

A

請求項の数 3 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-209051(P2017-209051)

(22)出願日 平成29年10月30日(2017.10.30)

(65)公開番号 特開2018-80437(P2018-80437A)

(43)公開日 平成30年5月24日(2018.5.24)

審査請求日 令和2年10月12日(2020.10.12)

(31)優先権主張番号 特願2016-218243(P2016-218243)

(32)優先日 平成28年11月8日(2016.11.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

(73)特許権者 000165088

恵和株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目10番  
5号

(74)代理人 100120329

弁理士 天野 一規

(74)代理人 100159499

弁理士 池田 義典

(74)代理人 100158540

弁理士 小川 博生

(74)代理人 100106264

弁理士 石田 耕治

(74)代理人 100187768

弁理士 藤中 賢一

(74)代理人 100139354

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタンコート層形成用工程紙

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基材層と、この基材層の表面側に積層される離型層とを備えるポリウレタンコート層形成用工程紙であって、

上記基材層及び離型層の間に配設され、主成分として合成樹脂を含有する中間層をさらに備え、

上記中間層がフッ素系化合物を含有しており、

上記中間層の主成分がアクリル樹脂又はアルキド樹脂であるポリウレタンコート層形成用工程紙。

## 【請求項2】

上記離型層の表面の60°光沢度が90以上である請求項1に記載のポリウレタンコート層形成用工程紙。

## 【請求項3】

上記中間層における上記フッ素系化合物の含有量が0.01質量%以上1.0質量%以下である請求項1又は請求項2に記載のポリウレタンコート層形成用工程紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はポリウレタンコート層形成用工程紙に関する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

ポリウレタンコート層を有する合成皮革は、ポリウレタンコート層形成用樹脂組成物を剥離性を有する工程紙上に塗工し、この樹脂組成物を硬化させた後に工程紙を剥離することで製造される。

## 【 0 0 0 3 】

ポリウレタンコート層の製造工程で用いられる工程紙としては、従来、樹脂組成物の硬化体との剥離を容易にするため、クラフト紙等からなる基材層の表面に離型層を積層したものが用いられている（特開 2 0 1 3 - 1 4 7 7 6 4 号公報参照）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

10

## 【 0 0 0 4 】

## 【 文献 】特開 2 0 1 3 - 1 4 7 7 6 4 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

このような工程紙では、離型層に気泡、凹凸、ムラ等の表面欠陥などが存在すると、塗工した樹脂組成物の硬化体表面にその形状が転写されてしまい、製品の形状不良につながるおそれがある。特に、エナメル調のポリウレタンコート層の製造に用いられる工程紙では、離型層の表面欠陥は製品の外観不良に直結するため、製品歩留り低下の原因となる。

## 【 0 0 0 6 】

20

また、一般に工程紙は複数回繰り返し用いられる。しかしながら、エナメル調のポリウレタンコート層の製造に用いられる工程紙にあっては、製品の表面の平滑性が特に重要となることに加え、ポリウレタンコート層形成用樹脂組成物に含まれるジメチルホルムアミド（DMF）等の溶剤が工程紙を浸食することで工程紙が劣化しやすいため、複数回にわたって用い難いという問題を有する。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、繰り返し使用した場合でもポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制することができるポリウレタンコート層形成用工程紙の提供を課題とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

30

## 【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するためになされた本発明に係るポリウレタンコート層形成用工程紙は、基材層と、この基材層の表面側に積層される離型層とを備えるポリウレタンコート層形成用工程紙であって、上記基材層及び離型層の間に配設され、主成分として合成樹脂を含有する中間層をさらに備え、上記中間層がフッ素系化合物を含有する。

## 【 0 0 0 9 】

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、上記中間層が合成樹脂を主成分とし、かつフッ素系化合物を含有するので、この中間層の表面は平滑性が高い。そのため、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、この中間層の表面側に積層される離型層の表面の平滑性を十分に高めることができる。また、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、上記中間層がフッ素系化合物を含有するので、ポリウレタンコート層形成用樹脂組成物に含まれるDMF等の溶剤によって中間層が劣化し難い。従って、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いることができると共に、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いられた場合でも、このポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制することができる。

40

## 【 0 0 1 0 】

上記離型層の表面の60°光沢度としては、90以上が好ましい。このように、上記離型層の表面の60°光沢度が90以上であることによって、エナメル調のポリウレタンコート層を容易かつ確実に製造することができる。

## 【 0 0 1 1 】

50

上記中間層における上記フッ素系化合物の含有量としては、0.01質量%以上1.0質量%以下が好ましい。このように、上記中間層における上記フッ素系化合物の含有量が上記範囲内であることによって、この中間層の硬化強度を十分に高めつつ、この中間層及び離型層の剥離強度を高めることができる。

#### 【0012】

上記中間層の主成分がアクリル樹脂又はアルキド樹脂であるとよい。このように、上記中間層の主成分がアクリル樹脂又はアルキド樹脂であることによって、上記離型層の表面の平滑化を促進しつつ、上記離型層及び中間層の剥離強度を高めやすい。また、アクリル樹脂及びアルキド樹脂はDMF等の溶剤によって劣化しやすいが、上記中間層にフッ素系化合物が含有されることによって、この溶剤に起因する劣化を十分に抑制することができる。

10

#### 【0013】

なお、本発明において、「表面側」とは、ポリウレタンコート層を形成する樹脂組成物が塗工される側をいう。「主成分」とは、最も含有量の多い成分をいい、例えば含有量が50質量%以上の成分をいう。また、「光沢度」とは、JIS-Z8741に準拠する値をいう。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

以上説明したように、本発明のポリウレタンコート層形成用工程紙は、繰り返し使用した場合でもポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

20

#### 【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係るポリウレタンコート層形成用工程紙を示す模式的断面図である。

【図2】図1のポリウレタンコート層形成用工程紙とは異なる形態に係るポリウレタンコート層形成用工程紙を示す模式的断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0016】

以下、適宜図面を参照しつつ、本発明の実施の形態を詳説する。

#### 【0017】

#### 〔第一実施形態〕

30

図1のポリウレタンコート層形成用工程紙1は、基材層2と、基材層2の表面側に積層される離型層4とを備える。また、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、基材層2及び離型層4の間に配設され、主成分として合成樹脂を含有する中間層3をさらに備える。中間層3は、フッ素系化合物を含有する。基材層2及び中間層3は、他の層を介さず直接積層されている。また、中間層3及び離型層4は、他の層を介さず直接積層されている。離型層4は、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の最表層を構成している。当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、例えば靴、バッグ等の表面を形成し、エナメル調を呈するポリウレタンコート層形成用工程紙として用いられる。

#### 【0018】

#### （基材層）

40

基材層2は、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1を構成するシート状の部材である。基材層2に用いられる材料としては、特に限定されるものではなく、例えば公知の方法で抄紙される紙（酸性紙、中性紙、塗工紙、グラシン紙等）や、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルム、合成紙、不織布等が挙げられる。中でも、耐久性及び耐熱性の点から、紙が好ましい。

#### 【0019】

基材層2に用いられる紙には、サイズ剤、紙力増強剤、定着剤、歩留り向上剤、染料等の添加剤や、炭酸カルシウム、カオリン、二酸化チタン、タルク、水酸化アルミニウム、ホワイトカーボン等の内添填料を適宜配合することができる。さらに、抄紙工程において、紙力向上剤（澱粉、ポリビニルアルコール等）、表面サイズ剤、染料等を塗工することに

50

よって適宜表面処理を行うこともできる。これらの添加剤等を塗工する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、サイズプレスコーター、ゲートロールコーター等を用いる方法が挙げられる。

#### 【0020】

基材層2に用いられる紙の坪量の下限としては、 $50\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $75\text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $90\text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。一方、上記坪量の上限としては、 $300\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $200\text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $120\text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。上記坪量が上記下限に満たないと、基材層2のコシや強度が低下し、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の破断、皺、カール等が発生しやすくなるおそれがある。逆に、上記坪量が上記上限を超えると、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の生産性が低下するおそれがある。

10

#### 【0021】

基材層2の平均厚さの下限としては、 $50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $150\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。一方、基材層2の平均厚さの上限としては、 $500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $300\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。基材層2の平均厚さが上記下限に満たないと、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の取扱いが困難になるおそれがある。逆に、基材層2の平均厚さが上記上限を超えると、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1のクッション性が不十分となるおそれや、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の製造コストが高くなるおそれがある。なお、「平均厚さ」とは、任意の10点の厚さの平均値をいう。

20

#### 【0022】

##### (中間層)

中間層3は、例えば主成分として含まれる合成樹脂(主成分樹脂)及びフッ素系化合物を含む中間層形成用塗工液を基材層2の表面側に塗工して基材層2の表面側に塗膜を形成した後、この塗膜を乾燥させることで形成される。上記中間層形成用塗工液の塗工方法としては、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、スピンコーター、グラビアコーター、フローコーター、エアナイフコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の公知の塗工法が挙げられる。中間層3は、主成分樹脂に加え、フッ素系化合物を含むので、上記塗膜のレベリング性が高い。そのため、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、この塗膜を硬化して得られる中間層3の表面側の平滑性が高い。その結果、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、この中間層3の表面側に後述の離型層4を積層することで、離型層4表面の平滑化、ひいては当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1表面の平滑化を図ることができる。

30

#### 【0023】

上記合成樹脂としては、例えばアクリル樹脂、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂環族ポリエステル、アルキド樹脂等のポリエステル、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリブテン等のポリオレフィンなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を混合して用いることができる。中でも、塗膜のレベリング性を高めることで離型層4の表面の平滑化を促進しつつ、離型層4及び中間層3の剥離強度を高めやすいアクリル樹脂及びアルキド樹脂が好ましい。また、中間層3が主成分としてアクリル樹脂及びアルキド樹脂のいずれか一方を含む場合、この中間層3はアクリル樹脂及びアルキド樹脂のうちの他方をさらに含むことも好ましい。

40

#### 【0024】

なお、中間層の主成分がアクリル樹脂又はアルキド樹脂である場合、この中間層がポリウレタンコート層の製造時にポリウレタンコート層形成用樹脂組成物に含まれるDMF等の溶剤によって劣化しやすい。これに対し、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、中間層3がフッ素系化合物を含むので、中間層3の耐溶剤性を高めることができる。そのため、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いることが可能であり、例えばエナメル調を呈するポリウレタンコート層の製造に

50

20回以上使用することができる。

【0025】

上記フッ素系化合物としては、例えばアニオン型、ノニオン型、カチオン型、両性型の公知のフッ素系界面活性剤を用いることができる。具体的には、上記フッ素系化合物としては、例えばフルオロアルキルカルボン酸又はその塩、パーフルオロアルキルカルボン酸又はその塩、パーフルオロアルキルスルホン酸又はその塩、N - パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸又はその塩、3 - [フルオロアルキルオキシ] - 1 - アルキルスルホン酸又はその塩、3 - [フルオロアルカノイル - N - エチルアミノ] - 1 - プロパンスルホン酸又はその塩、パーフルオロアルキル - N - エチルスルホンニルグリシン又はその塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N - プロピル - N - (2 - ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、リン酸ビス(N - パーフルオロオクチルスルホンニル - N - エチルアミノエチル)、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルN - [3 - (パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル] - N, N - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタイン等を用いることができる。中でも、パーフルオロアルキルカルボン酸又はその塩、並びにパーフルオロアルキルスルホン酸又はその塩が好ましい。

10

【0026】

中間層3における上記フッ素系化合物の固形分換算における含有量の下限としては、0.01質量%が好ましく、0.05質量%がより好ましく、0.1質量%がさらに好ましい。一方、上記含有量の上限としては、1.0質量%が好ましく、0.4質量%がより好ましく、0.2質量%がさらに好ましい。上記含有量が上記下限に満たないと、中間層3の耐溶剤性が不十分となり、中間層3がDMF等によって劣化しやすくなるおそれがある。逆に、上記含有量が上記上限を超えると、フッ素系化合物が中間層3の中心部まで入り込んで中間層3が十分に硬化し難くなるおそれがある。これに対し、上記含有量が上記上限以下である場合、フッ素系化合物が中間層3の表面側に層状に集まりやすい。そのため、このフッ素系化合物が中間層3の主成分樹脂の硬化を妨げ難い。従って、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1は、上記含有量が上記範囲内であることによって、中間層3の耐溶剤性及び硬化強度を十分に高めることができる。

20

【0027】

上記フッ素系化合物の含有量は、中間層3の厚さ方向に傾斜的に又は段階的に変化してもよい。例えば上記フッ素系化合物の含有量は、中間層3の裏面側(ポリウレタンコート層を形成する樹脂組成物が塗工される側の反対側)から表面側に向けて徐々に又は段階的に増加してもよい。このように、上記フッ素系化合物の含有量を中間層3の厚さ方向に変化させることで、中間層3の耐溶剤性及び硬化強度を容易かつ確実に高めることができる。なお、上記フッ素系化合物の含有量を中間層3の厚さ方向に変化させる方法としては、例えばフッ素系化合物の含有割合の異なる複数の中間層形成用塗工液を用意し、フッ素系化合物の含有割合の低い中間層形成用塗工液から順次基材層2の表面側に塗工し、乾燥させる方法が挙げられる。

30

【0028】

中間層3の平均厚さの下限としては、0.1μmが好ましく、1μmがより好ましい。一方、中間層3の平均厚さの上限としては、20μmが好ましく、10μmがより好ましい。上記平均厚さが上記下限に満たないと、中間層3表面の平滑化が十分に促進されないおそれがある。一方、上記平均厚さが上記上限を超えると、中間層3が不要に厚くなり、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の製造コストが高くなるおそれがある。

40

【0029】

(離型層)

離型層4は、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1の最表層を構成し、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1と当該ポリウレタンコート層形成用工程紙1を用いて製造されるポリウレタンコート層との剥離性を高める。当該ポリウレタンコート層形成用工程紙

50

1 は、上述のように、靴、バッグ等の表面を形成するエナメル調のポリウレタンコート層形成用工程紙として好適に用いられる。そのため、離型層 4 の表面は凹凸が存在しない平滑面であることが好ましい。

【0030】

離型層 4 の表面の 60° 光沢度の下限としては 90 が好ましく、95 がより好ましく、98 がさらに好ましい。上記光沢度が上記下限に満たないと、エナメル調のポリウレタンコート層を製造し難くなるおそれがある。一方、離型層 4 の表面の 60° 光沢度の上限としては、特に限定されないが、例えば 200 とすることができる。上記光沢度が上記上限を超えると、ポリウレタンコート層との剥離性が十分に向上されないおそれがある。

【0031】

離型層 4 は、例えば主成分樹脂を含む離型層形成用塗工液を中間層 3 の表面側に塗工して中間層 3 の表面側に塗膜を形成した後、この塗膜を乾燥させることで形成される。上記離型層形成用塗工液の塗工方法としては、中間層 3 の形成に用いられる上述の中間層形成用塗工液の塗工方法と同様の方法が挙げられる。

【0032】

離型層 4 の主成分としては、例えばシリコン樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、アミノアルキド樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。中でも、剥離力が低くポリウレタンコート層の剥離性に優れるシリコン樹脂が好ましい。

【0033】

上記シリコン樹脂としては、例えば Si-H 基含有シリコン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アルコキシ基含有シリコン、シラノール基含有シリコン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ビニルシリコン、アルキド変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、ポリグリセリン変性シリコン、アミノ変性シリコン、エポキシ変性シリコン、メルカプト変性シリコン、メタクリル変性シリコン、カルボン酸変性シリコン、脂肪酸エステル変性シリコン、アルコール変性シリコン、アルキル変性シリコン、フロロアルキル変性シリコン等が挙げられ、これらを 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】

上記シリコン樹脂としては、硬化性シリコンが好ましい。硬化性シリコンを用いることによって、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 の剥離性を向上させることができ、かつ剥離強度の経時劣化を抑制することができる。この硬化性シリコンとしては、例えば熱、紫外線、電子線等を用いて硬化したものをを用いることができる。具体的には、例えば Si-H 基含有シリコン及びビニルシリコンによる付加硬化型のシリコン、Si-H 基含有シリコン及びシラノール基含有シリコンによる縮合硬化型のシリコン、光重合性官能基変性シリコンによる UV 硬化型のシリコン等が挙げられる。

【0035】

離型層 4 には、剥離性を向上させる目的で、ワックス類、表面改質剤等を添加することができる。また、触媒、染料、分散剤等の添加剤を添加してもよい。

【0036】

また、離型層 4 は、中間層 3 に含有される上述のフッ素系化合物を含んでもよいが、このフッ素系化合物を実質的に含まないことが好ましい。離型層 4 がフッ素系化合物を含む場合、ポリウレタンコート層の製造時に、このフッ素系化合物がポリウレタンコート層の表面に転写され、所望のポリウレタンコート層が得られないおそれがある。また、離型層 4 が上記フッ素系化合物を含む場合、離型層 4 を形成するシリコン樹脂等がこのフッ素系化合物と共にポリウレタンコート層の表面に転写されるおそれがある。これに対し、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 は、離型層 4 がフッ素系化合物を実質的に含まないことによって、フッ素系化合物の転写に起因するポリウレタンコート層の不良を防止することができる。なお、「実質的に含まない」とは、不可避免的に混入する場合を除いて積極的に添加しないことをいい、例えば含有量が 0.001 質量% 以下であることをいい、好

10

20

30

40

50

ましくは 0.0005 質量% 以下であることをいう。

【0037】

一方、離型層 4 が、中間層 3 に含有される上述のフッ素系化合物を含む場合、ポリウレタンコート層形成用樹脂組成物に含まれる DMF 等の溶剤に起因する離型層 4 及び中間層 3 の劣化をよりの確に抑制することができる。そのため、離型層 4 が上述のフッ素系化合物を含む場合、上記溶剤に起因して離型層 4 及び中間層 3 が劣化することをより確実に抑制する点からは、離型層 4 における上記フッ素系化合物の固形分換算における含有量は、中間層 3 における上記フッ素系化合物の固形分換算における含有量以上であることが好ましい。一方、離型層 4 が上述のフッ素系化合物を含む場合、このフッ素系化合物等がポリウレタンコート層の表面に転写されるのを抑制する点からは、離型層 4 における上記フッ素系化合物の固形分換算における含有量は、中間層 3 における上記フッ素系化合物の固形分換算における含有量よりも少ないことが好ましい。

10

【0038】

離型層 4 の平均厚さの下限としては、0.1 μm が好ましく、1 μm がより好ましい。一方、離型層 4 の平均厚さの上限としては、20 μm が好ましく、10 μm がより好ましい。上記平均厚さが上記下限に満たないと、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 とポリウレタンコート層との剥離性が不十分となるおそれがある。逆に、上記平均厚さが上記上限を超えると、離型層 4 が不要に厚くなり、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 の製造コストが高くなるおそれがある。

【0039】

20

<製造方法>

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 の製造方法は、例えば抄紙や押出成形等によって基材層 2 を用意する工程（基材層用意工程）と、上記基材層用意工程で用意した基材層 2 の表面側に中間層 3 を積層する工程（中間層積層工程）と、上記中間層積層工程によって積層された中間層 3 の表面側に離型層 4 を積層する工程（離型層積層工程）とを備える。本実施形態におけるポリウレタンコート層形成用工程紙の製造方法では、上記中間層積層工程によって中間層 3 を基材層 2 の表面に直接積層し、上記離型層積層工程によって離型層 4 を中間層 3 の表面に直接積層する。

【0040】

（基材層用意工程）

30

上記基材層用意工程で基材層 3 の材料として紙を用いる場合、この基材層 2 を構成する紙を抄造する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば長網方式、ツインワイヤー方式、ギャップフォーマー方式、丸網方式等を挙げることができる。

【0041】

（中間層積層工程）

上記中間層積層工程では、中間層 3 を構成する合成樹脂（主成分樹脂）及びフッ素系化合物を含む中間層形成用塗工液を基材層 2 の表面側に塗工して基材層 2 の表面側に塗膜を形成した後、この塗膜を乾燥させる。

【0042】

40

（離型層積層工程）

上記離型層積層工程では、離型層 4 を形成するための離型層形成用塗工液を中間層 3 の表面側に塗工して中間層 3 の表面側に塗膜を形成した後、この塗膜を乾燥させる。上記離型層積層工程は、上記中間層積層工程により中間層 3 が基材層 2 の表面側に積層された状態（つまり、中間層形成用塗工液を塗布して形成される塗膜が乾燥された状態）で行う。

【0043】

<利点>

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 は、中間層 3 が合成樹脂を主成分とし、かつフッ素系化合物を含有するので、この中間層 3 の表面は平滑性が高い。そのため、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 は、この中間層 3 の表面側に積層される離型層 4 の表面

50

の平滑性を十分に高くすることができる。また、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 は、中間層 3 がフッ素系化合物を含有するので、ポリウレタンコート層形成用樹脂組成物に含まれる DMF 等の溶剤によって中間層 3 が劣化し難い。従って、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 は、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いることができると共に、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いられた場合でも、このポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制することができる。

【 0 0 4 4 】

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙の製造方法は、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いることができると共に、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いられた場合でも、このポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制可能な当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 を容易かつ確実に製造することができる。

10

【 0 0 4 5 】

[ 第二実施形態 ]

図 2 のポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 は、図 1 のポリウレタンコート層形成用工程紙 1 と同様、例えばエナメル調のポリウレタンコート層形成用工程紙として用いられる。当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 は、基材層 2 と、基材層 2 の表面側に積層される離型層 4 と、基材層 2 及び離型層 4 の間に配設され、主成分として合成樹脂を含有する中間層 3 とを備える。中間層 3 は、フッ素系化合物を含有する。さらに、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 は、基材層 2 と中間層 3 との間に配設される目止め層 1 2 をさらに備える。基材層 2 と目止め層 1 2、目止め層 1 2 と中間層 3、並びに中間層 3 と離型層 4 とは他の層を介さず直接積層されている。離型層 4 は、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 の最表層を構成している。当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 における基材層 2、中間層 3 及び離型層 4 については、図 1 のポリウレタンコート層形成用工程紙 1 と同様のため、同一符号を付して説明を省略する。

20

【 0 0 4 6 】

( 目止め層 )

目止め層 1 2 は、中間層 3 に含まれる成分が基材層 2 に浸透することを抑制する。目止め層 1 2 は、例えば水溶性高分子、ポリエチレン等、目止め層 1 2 の主成分樹脂を含む目止め層形成用塗工液を基材層 2 の表面側に塗工し、乾燥させることで形成される。上記目止め層形成用塗工液の塗工方法としては、中間層 3 の形成に用いられる上述の中間層形成用塗工液の塗工方法と同様の方法が挙げられる。

30

【 0 0 4 7 】

上記水溶性高分子としては、例えばポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、澱粉、カゼイン、ゼラチン等が挙げられ、これらを 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 4 8 】

目止め層 1 2 には、中間層 3 との接着性を阻害しない範囲内で硬化剤を添加することができる。この硬化剤は、中間層 3 を積層する前の当該ポリウレタンコート層形成用工程紙の製造工程において、基材層 2 の表面側に目止め層 1 2 が積層されたシートをロール状にした場合に、吸湿によってブロッキングが生じることを防止するために添加される。この硬化剤としては、例えばクロム酸、グリオキザール等を用いることができる。また、目止め層 1 2 には、紫外線防止剤、帯電防止剤等を基材層 2 との接着性を損なわない範囲で配合してもよい。さらに、目止め層 1 2 には、中間層 3 との接着性を向上させるために、シリコーン基を有する離型剤を若干量添加してもよい。

40

【 0 0 4 9 】

また、目止め層 1 2 は、基材層 2 の表面に表面処理を施したうえで、この基材層 2 の表面側に積層されることが好ましい。これにより、基材層 2 及び目止め層 1 2 の密着性を向上

50



することができる。このような密着性向上のための表面処理としては、例えばコロナ処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いた酸化処理、アンカーコート処理等が挙げられる。中でも、基材層 2 及び目止め層 1 2 の接着強度を向上し、緻密かつ均一な目止め層 1 2 の形成に寄与するコロナ処理及びアンカーコート処理が好ましい。

【 0 0 5 0 】

< 製造方法 >

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 の製造方法は、基材層 2 を用意する工程（基材層用意工程）と、上記基材層用意工程で用意した基材層 2 の表面側に目止め層 1 2 を積層する工程（目止め層積層工程）と、上記目止め層積層工程によって積層された目止め層 1 2 の表面側に中間層 3 を積層する工程（中間層積層工程）と、上記中間層積層工程で積層された中間層 3 の表面側に離型層 4 を積層する工程（離型層積層工程）とを備える。本実施形態におけるポリウレタンコート層形成用工程紙の製造方法では、上記目止め層積層工程によって目止め層 1 2 を基材層 2 の表面に直接積層し、上記中間層積層工程によって中間層 3 を目止め層 1 2 の表面に直接積層し、上記離型層積層工程によって離型層 4 を中間層 3 の表面に直接積層する。当該ポリウレタンコート層形成用工程紙の製造方法における基材層用意工程、中間層積層工程及び離型層積層工程については、図 1 のポリウレタンコート層形成用工程紙 1 の製造方法で説明した方法と同様の方法で行うことができるため、説明を省略する。

【 0 0 5 1 】

（目止め層積層工程）

上記目止め層積層工程では、目止め層 1 2 を形成するための目止め層形成用塗工液を基材層 2 の表面側に塗工して基材層 2 の表面側に塗膜を形成した後に、この塗膜を乾燥させる。

【 0 0 5 2 】

< 利点 >

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 は、基材層 2 と、基材層 2 の表面側に積層される離型層 4 と、基材層 2 及び離型層 4 の間に配設され、主成分として合成樹脂を含有する中間層 3 とを備え、中間層 3 がフッ素系化合物を含有するので、第一実施形態で上述したように、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いられた場合でも、このポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制することができる。さらに、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 は、基材層 2 及び中間層 3 の間に目止め層 1 2 が配設されるので、中間層 3 に含まれる成分の基材層 2 への浸透を抑制することができ、これによって中間層 3 の表面側の平滑性をより高めやすい。

【 0 0 5 3 】

当該ポリウレタンコート層形成用工程紙の製造方法は、中間層 3 の表面側の平滑性がより高められ、ポリウレタンコート層の製造に繰り返し用いられた場合でも、このポリウレタンコート層の外観不良の発生をより的確に抑制することが可能な当該ポリウレタンコート層形成用工程紙 1 1 を容易かつ確実に製造することができる。

【 0 0 5 4 】

〔その他の実施形態〕

なお、本発明のポリウレタンコート層形成用工程紙は、上記態様の他、種々の変更、改良を施した態様で実施することができる。例えば当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、上述の基材層、中間層、離型層及び目止め層以外の他の層をさらに備えていてもよい。例えば当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、上記基材層の裏面側（ポリウレタンコート層を形成する樹脂組成物が塗工される側の反対側）に帯電防止層等を備えていてもよい。また、中間層及び離型層の間に他の樹脂層等を備えていてもよい。

【 0 0 5 5 】

また、当該ポリウレタンコート層形成用工程紙は、上述のように、エナメル調のポリウレタンコート層の製造に適しているが、これら以外のポリウレタンコート層の製造に用いることも可能である。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【 0 0 5 6 】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 5 7 】

## [ 実施例 ]

## [ N o . 1 ]

大日精化工業社製のアクリル系樹脂「P - 2 0 7 5」を75質量%及び硬化剤として大日精化工業社製のスルホン酸化合物「M P A C N O 3」を25質量%含有する溶液を調製し、この溶液にD I C社製のフッ素系化合物「F - 5 5 3」を固形分換算で0.100質量%添加して中間層形成用塗工液を得た。この中間層形成用塗工液を日本製紙社製のキャストコート紙「エスプリC」の表面に塗工し、190℃で30秒間乾燥した。これにより、上記キャストコート紙からなる基材層及びこの基材層の表面に積層される中間層を備える積層体を製造した。

10

## 【 0 0 5 8 】

## [ N o . 2 ]

N o . 1と同様の溶液を調製し、この溶液にD I C社製のフッ素系化合物「F - 5 5 5」を固形分換算で0.100質量%添加して中間層形成用塗工液を得た。この中間層形成用塗工液をN o . 1と同様のキャストコート紙の表面に塗工し、N o . 1と同様の条件で乾燥した。これにより、上記キャストコート紙からなる基材層及びこの基材層の表面に積層される中間層を備える積層体を製造した。

20

## 【 0 0 5 9 】

## [ N o . 3 ~ N o . 8 ]

添加剤（フッ素系化合物）の添加量を表1の通りとした以外、N o . 1と同様にして、基材層及びこの基材層の表面に積層される中間層を備える積層体を製造した。

## 【 0 0 6 0 】

## [ 比較例 ]

## [ N o . 9 ]

N o . 1と同様の溶液を調製し、この溶液に信越化学工業社製のシリコン系化合物「K F - 2 0 1 2」を固形分換算で0.100質量%添加して中間層形成用塗工液を得た。この中間層形成用塗工液をN o . 1と同様のキャストコート紙の表面に塗工し、N o . 1と同様の条件で乾燥した。これにより、上記キャストコート紙からなる基材層及びこの基材層の表面に積層される中間層を備える積層体を製造した。

30

## 【 0 0 6 1 】

## [ N o . 1 0 ]

N o . 1と同様の溶液を調製し、この溶液に信越化学工業社製のシリコン系化合物「K P - 3 2 3」を固形分換算で0.100質量%添加して中間層形成用塗工液を得た。この中間層形成用塗工液をN o . 1と同様のキャストコート紙の表面に塗工し、N o . 1と同様の条件で乾燥した。これにより、上記キャストコート紙からなる基材層及びこの基材層の表面に積層される中間層を備える積層体を製造した。

40

## 【 0 0 6 2 】

## [ N o . 1 1 ]

N o . 1と同様の溶液からなる中間層形成用塗工液を調製した。この中間層形成用塗工液をN o . 1と同様のキャストコート紙の表面に塗工し、N o . 1と同様の条件で乾燥した。これにより、上記キャストコート紙からなる基材層及びこの基材層の表面に積層される中間層を備える積層体を製造した。

## 【 0 0 6 3 】

## &lt; 表面性 &gt;

N o . 1 ~ N o . 1 1の積層体について、中間層表面の光沢を目視にて以下の基準で評価した。この評価結果を表1に示す。

50

A：表面荒れがない。

B：表面荒れがある。

#### 【 0 0 6 4 】

<耐DMF性>

DMF 1mlを浸した120mm×215mmのキムワイブを用い、No. 1～No. 11の中間層の表面を0.5Nの荷重で18cmのストローク距離で40往復擦った。擦る前後の中間層表面の光沢度をJIS-Z8741に準拠してスガ試験機社製の「HG-268」によって測定し、以下の基準で評価した。この評価結果を表1に示す。

A：光沢度の低下が0.5%未満である。

B：光沢度の低下が0.5%以上1.0%未満である。

C：光沢度の低下が1.0%以上である。

#### 【 0 0 6 5 】

<離型層形成用塗工液の塗工性>

No. 1～No. 11について、中間層の表面に日立化成社製の離型剤「テスファイン305」を塗工及び硬化させ、210mm×297mmの矩形領域を評価範囲とし、硬化後の表面を目視にて観察し、以下の基準で評価した。この評価結果を表1に示す。

A：塗工不良が確認されなかった。

B：一部分のみ塗工不良が確認された。

C：全面に塗工不良が確認された。

#### 【 0 0 6 6 】

#### 【表1】

	添加剤		表面性	耐DMF性	離型層形成用塗工液の塗工性
	種類	含有量 [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

#### 【 0 0 6 7 】

[評価結果]

表1に示すように、中間層がフッ素系化合物を含有するNo. 1～No. 8は耐DMF性が優れている。中でも、フッ素系化合物の固形分換算の含有量が0.100質量%以上1.000質量%以下であるNo. 1、No. 2、No. 6及びNo. 7は、耐DMF性が特に優れており、表面荒れ等の中間層の劣化をより確実に防止することができることが分かる。さらに、中間層におけるフッ素系化合物の固形分換算の含有量が0.005質量%以上1.000質量%以下であるNo. 1～No. 7は、離型層形成用塗工液の塗工性に優れており、離型層の平滑性に優れることが分かる。また、No. 1～No. 8はいずれも中間層の表面性に優れており、離型層の平滑化を向上することができている。

【産業上の利用可能性】

#### 【 0 0 6 8 】

以上のように、本発明のポリウレタンコート層形成用工程紙は、ポリウレタンコート層の外観不良の発生を抑制することができるので、エナメル調のポリウレタンコート層の製造用工程紙として適している。

【符号の説明】

【 0 0 6 9 】

- 1 , 1 1    ポリウレタンコート層形成用工程紙
- 2    基材層
- 3    中間層
- 4    離型層
- 1 2    目止め層

10

20

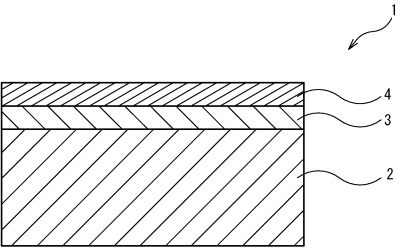
30

40

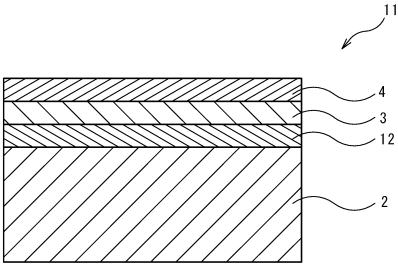
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類

**D 0 6 N 3/14 (2006.01)**

F I

D 2 1 H 19/28

D 0 6 N 3/14

弁理士 松浦 昌子

(72)発明者 鈴木 大平

東京都中央区日本橋茅場町2丁目10番5号 恵和株式会社内

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献

特開昭59-144693(JP,A)

特開2002-292641(JP,A)

特開2013-147764(JP,A)

特開昭55-012127(JP,A)

特開2009-203562(JP,A)

特開昭49-055753(JP,A)

中国特許出願公開第106400597(CN,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

D 0 6 N 1 / 0 0 - 7 / 0 6

D 2 1 B 1 / 0 0 - 1 / 3 8

D 2 1 C 1 / 0 0 - 1 1 / 1 4

D 2 1 D 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0

D 2 1 F 1 / 0 0 - 1 3 / 1 2

D 2 1 G 1 / 0 0 - 9 / 0 0

D 2 1 H 1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2

D 2 1 J 1 / 0 0 - 7 / 0 0