

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-17883

(P2010-17883A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.

B 4 3 L 1/10 (2006.01)

F 1

B 4 3 L 1/10

テーマコード (参考)

2 C 0 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-178174 (P2008-178174)
 (22) 出願日 平成20年7月8日(2008.7.8)

(71) 出願人 590000927
 龍田化学株式会社
 東京都台東区柳橋1-3-9
 (71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (74) 代理人 100086586
 弁理士 安富 康男
 (74) 代理人 100117112
 弁理士 秋山 文男
 (72) 発明者 石橋 宏行
 茨城県古河市下大野1818 龍田化学株
 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細凹凸構造を有する筆記シート

(57) 【要約】

【課題】クレヨン等を筆記具として用いた時に、筆記性と消去性のバランスに優れ、さらに、室内照明等の光が照射されても、ぎらつきが少なく、どの方向から見やすい防眩性に優れた筆記シートを提供すること。

【解決手段】樹脂製基材シートの表面に、主鎖末端及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)を含有するコーティング剤からなるコーティング剤層を有してなり、かつ、表面に微細凹凸構造を有することを特徴とする筆記シート。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂製基材シートの表面に、主鎖末端及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（Ａ）を含有するコーティング剤からなるコーティング剤層を有してなり、かつ、表面に微細凹凸構造を有することを特徴とする筆記シート。

【請求項 2】

前記加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（Ａ）が、さらに主鎖末端及び／又は側鎖に水酸基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の筆記シート。

【請求項 3】

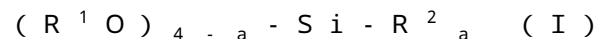
前記加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（Ａ）が、さらに主鎖末端及び／又は側鎖にポリシロキサン構造を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の筆記シート。

【請求項 4】

前記ポリシロキサン構造がジアルキルポリシロキサン構造であることを特徴とする請求項 3 に記載の筆記シート。

【請求項 5】

コーティング剤が、一般式（Ⅰ）：



（式中、 R^1 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基又は炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基を示し、 R^2 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基又は炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基を示し、 a は 0 又は 1 を示し、複数個の R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

で表されるシリコン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物（Ｂ）をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の筆記シート。

【請求項 6】

コーティング剤が、イソシアナート基を 2 個以上有する化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の筆記シート。

【請求項 7】

樹脂製基材シートの表面に微細凹凸構造を付与した後、コーティング剤を塗布することにより得られる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の筆記シート。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の筆記シートを有してなる筆記ボード。

【請求項 9】

樹脂製基材シートの表面に微細凹凸構造を付与した後、コーティング剤を塗布することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の筆記シートを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クレヨンタイプの筆記具を用いた時に、筆記性と消去性に優れ、さらに、光が乱反射されるために防眩性に優れた筆記用シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、掲示板等の、多くの人に情報を提供するための簡易な手段として、黒板が使用されてきた。黒板は、白墨を用いて容易に文字や図形を描くことができ、布等の消去具で拭き取ることにより、容易に消去することができる。しかし、白墨を用いて文字、図形を描く際、あるいは、描いた図形等を拭き取る際、白墨の粉塵が黒板周辺に浮遊するため、人体の呼吸器に悪影響を与えるとの問題がある。

【0003】

このため、黒板に代わるものとして、白墨の粉塵の発生がない、白色ボード（ホワイトボード）が、一般に使用されるようになってきている。白色ボードは、一般に、アルミニウム等の金属板の基材の上に、白色塗料等の白色樹脂層が形成されたものである。白色ボードは

10

20

30

40

50

、水溶性あるいはアルコール可溶性の親水性のインクで、容易に文字や図形を描くことができ、布等の消去具で拭き取ることにより、容易に消去することができる。しかし、インクを拭き取る際には、やはり、粉塵が発生するという問題があり、また、特に、油性のインクを用いた場合は、溶剤の揮発により、使用者に対して健康上の問題が生じる。さらに、使用中あるいはキャップの閉め忘れ等により溶剤が揮発し、筆記具としての寿命が短く、比較的短期間で書けなくなってしまうという問題もある。

【 0 0 0 4 】

これら従来の筆記具の問題点を改良したものとして、例えば特許文献 1、2 に記載されているような、クレヨンタイプの筆記具が開発された。これは、高融点のワックスに、顔料、界面活性剤等を配合して得られるもので、白墨や水性、油性インクのように、筆記や消去の際に粉塵が飛散することはなく、有機溶剤の揮散による人体への悪影響もない。また、使用の途中で書けなくなってしまうこともなく、最後まで使い切ることができる、といった利点を有している。

10

【 0 0 0 5 】

一方、これらクレヨンを使用するための筆記シートとしては、例えば、特許文献 3 に記載されているように、表面にエンボス加工が施された所要粗度を有する表面材を備えているものが提案され、使用されている。エンボス加工を施すことによって、表面が平滑でなくなるために、クレヨンでの筆記性が向上し（クレヨンの乗りがよくなる）、また、エンボス面で光が乱反射するので、例えば室内照明からの光が特定の方向に強く反射することがない、即ち、防眩性に優れるという特徴を有する。その反面、クレヨンがエンボスの凹部に入り込んでしまうために拭き取りにくい、即ち、消去性が悪いという問題があった。エンボス密度を疎にしたり、凹凸の深さを浅くすることによって、消去性を改良することはできるが、逆にクレヨンが表面で滑ってしまうために筆記性が悪くなったり、光が乱反射しにくくなるため、見る方向によっては描かれた文字や図形が見づらいという問題が生じていた。

20

【特許文献 1】特公平 1 - 4 9 7 5 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 3 1 6 1 2 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 1 8 1 9 5 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、乾式又は湿式筆記具、特にクレヨン等を筆記具として用いた時に、筆記性と消去性のバランスに優れ、さらに、室内照明等の光が照射されても、ざらつきが少なく、どの方向からも見やすい防眩性に優れた筆記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】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、樹脂製基材シートの表面にコーティング剤層を有し、かつ、表面に微細凹凸構造を有する筆記シートとすることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

つまり、筆記シートの表面に微細凹凸構造を有することにより、クレヨン等で文字等を記載した際に滑ってしまうことがなく、鮮明に描画することができ（筆記性が良好）、また、光が乱反射されるので、光が特定の方向に強く反射して、文字や図形が見にくくなってしまわない（防眩性が良好）。さらに、筆記シート表面が特定の有機樹脂でコーティングされているために、筆記シート表面が硬質となり、描いた文字等を布等で拭き取れば、容易に消去することができる（消去性が良好）。

40

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、

（ 1 ）樹脂製基材シートの表面に、主鎖末端及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（ A ）を含有するコーティング剤からなるコーティング剤層を有してなり、かつ、表面に微細凹凸構造を有することを特徴とする筆記シート；

50

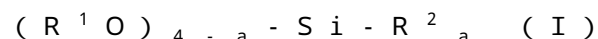
(2) 前記加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)が、さらに主鎖末端及び／又は側鎖に水酸基を有することを特徴とする(1)に記載の筆記シート；

(3) 前記加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)が、さらに主鎖末端及び／又は側鎖にポリシロキサン構造を有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の筆記シート；

(4) 前記ポリシロキサン構造がジアルキルポリシロキサン構造であることを特徴とする(3)に記載の筆記シート；

【0009】

(5) コーティング剤が、一般式(I)：



10

(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を示し、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を示し、 a は0又は1を示し、複数個の R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

で表されるシリコン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物(B)をさらに含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の筆記シート；

(6) コーティング剤が、イソシアナート基を2個以上有する化合物をさらに含有することを特徴とする(2)～(5)のいずれかに記載の筆記シート；

(7) 樹脂製基材シートの表面に微細凹凸構造を付与した後、コーティング剤を塗布することにより得られる(1)～(6)のいずれかに記載の筆記シート；

20

(8) (1)～(7)のいずれかに記載の筆記シートを有してなる筆記ボード；

(9) 樹脂製基材シートの表面に微細凹凸構造を付与した後、コーティング剤を塗布することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の筆記シートを製造する方法；

に関する。

【0010】

以下に、本発明をその実施の形態に基づいて詳細に説明する。

本発明の筆記シートは、樹脂製基材シートの表面に、主鎖末端及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)を含有するコーティング剤からなるコーティング剤層を有してなり、かつ、表面に微細凹凸構造を有するものである。

【0011】

30

<樹脂製基材シート>

本発明に使用可能な樹脂製基材シート(以下、基材シートともいう)としては、熱可塑性樹脂からなるシートやフィルム等が好ましく挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の結晶性ポリエステル、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等を共重合させた非晶性ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)等が挙げられる。

【0012】

40

当該基材シートは従来の方法により得ることができる。

また、当該基材シートは、白色不透明、着色、あるいは無色透明でもよく、さらに部分的に着色されたもの、即ち、印刷模様や絵柄を有するものでもよく、このような着色や印刷は、いずれも従来技術に準じて行うことができる。また、上記基材シートは、コーティング剤との密着性を改良する目的で、表面にプライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理等を施したものでよい。

【0013】

当該基材シートの厚みは、好ましくは10～500 μ m程度、より好ましくは50～300 μ m程度である。10 μ m以上であると強度の点で好ましく、500 μ m以下であるとコストの点から好ましい。

【0014】

50

< コーティング剤 >

本発明においては、上記基材シート表面に、コーティング剤層を有する。つまり、上記基材シート上に、コーティング剤を塗布し、コーティング剤層を形成する。コーティング剤層は、クレヨン等を用いて描いた文字や図形を消去しやすくする目的の他に、基材シートの表面に硬度を付与するために設けられる。コーティング剤層を有することにより、筆記シートの表面に耐摩耗性が付与され、クレヨン等での筆記と消去の作業が繰り返されても、表面に傷が付くことがなく、筆記シートとして長期に安定した筆記性と消去性が得られる。

【 0 0 1 5 】

(主鎖末端及び/又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A))

10

本発明におけるコーティング剤は、主鎖末端及び/又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)を含有するものである。

加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)は、その硬化の際、強固なシロキサン結合を形成し、これにより筆記シートの表面に耐摩耗性が付与され、クレヨン等での筆記と消去の作業が繰り返されても、表面に傷が付くことがない。

また、(A)成分中の加水分解性シリル基により、優れた消去性を付与することができる。

【 0 0 1 6 】

加水分解性シリル基としては、特に限定されないが、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、メトキシジエトキシシリル基、エトキシジメトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基、メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基、トリアセトキシシリル基等が挙げられる。このうち、好ましくは、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基等である。

20

【 0 0 1 7 】

加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)成分は、例えば、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体(a)成分とその他の共重合可能な単量体(b)成分を、従来公知のラジカル重合、即ち、過氧化物系開始剤、アゾ系開始剤等を用いたフリーラジカル重合等を用いて重合することにより、製造することができる。

過氧化物系開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられる。

30

アゾ系開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

フリーラジカル重合は、公知のフリーラジカル重合であれば構わず、特に限定されない。

【 0 0 1 8 】

加水分解性シリル基含有ビニル系単量体(a)成分の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリ-n-プロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 β -(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

40

【 0 0 1 9 】

取扱いの容易さ、価格及び重合安定性、得られる組成物の硬化性が優れるという点から、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

50

当該加水分解性シリル基含有ビニル系単量体 (a) 成分は、単独で用いてもよいし、また 2 種以上を併用しても良い。

(a) 成分は、(A) 成分作製に用いられる全単量体 100 重量部中、2 ~ 50 重量部用いて共重合することが望ましい。2 重量部未満では、十分な硬度が発現しなかったり、消去性が向上しなかったりする場合がある。一方、50 重量部を越えると貯蔵安定性が低下しやすくなる傾向がある。

【0021】

その他の共重合可能な単量体 (b) 成分の具体例としては、(メタ)アクリル酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系化合物；(メタ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド；(メタ)アクリロイルモルホリン；(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸又はリン酸エステル類との縮合生成物等のリン酸エステル基含有(メタ)アクリル系化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、及び、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の塩；無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の酸無水物、これら酸無水物と炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状のアルコール又はアミンとのジエステル又はハーフエステル等の不飽和カルボン酸のエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレート等のビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトン酸アミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドン等のアミド基含有ビニル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他ビニル系化合物等が挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アクリル」という表現は、アクリル及び/又はメタアクリルを表すものとする。

【0022】

当該その他の共重合可能な単量体 (b) 成分は、単独で用いてもよいし、また 2 種以上を併用しても良い。

(b) 成分は、(A) 成分作製に用いられる全単量体 100 重量部中、20 ~ 98 重量部用いて共重合することが望ましい。当該範囲内であると、基材シートへの追従性により優れる点から好ましい。

【0023】

また、加水分解性シリル基を有するビニル系重合体 (A) は、さらに主鎖末端及び/又は側鎖に水酸基を有していてもよい。

つまり、(A) 成分作製に用いられる単量体として、(a) 成分及び (b) 成分以外に、さらに水酸基含有ビニル系単量体及び/又はその誘導体 (c) 成分を用いることができる。なお、当該 (c) 成分を用いる場合には、後述のように、架橋剤としてイソシアナート基を 2 個以上有する化合物を使用することができる。

【0024】

水酸基含有ビニル系単量体及び/又はその誘導体 (c) 成分の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2

10

20

30

40

50

- ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシスチレンビニルトルエン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシスチレン、末端に水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー(日本触媒化学工業(株)製のHE-10、HE-20、HP-1、HP-2等)、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート誘導体(日油(株)製のブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ等)、ポリカーボネート含有ビニル系化合物(ダイセル化学工業(株)製のPlaccele FM-1、FM-4等)等が挙げられる。

好ましい(c)成分としては、後述するポリイソシアナートとの反応性に優れるという点から、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】

当該水酸基含有ビニル系単量体及び/又はその誘導体(c)成分は、単独で用いてもよいし、また2種以上を併用しても良い。

(c)成分を用いる場合は、(A)成分作製に用いられる全単量体100重量部中、1~50重量部用いて共重合することが好ましい。1重量部未満では、(c)成分使用による柔軟性や付着性の向上効果が期待できない場合がある。一方、50重量部を越えるとシロキサン架橋の生成が遅くなる場合がある。

【0026】

また、加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)が、さらに主鎖末端及び/又は側鎖にポリシロキサン構造を有していてもよい。

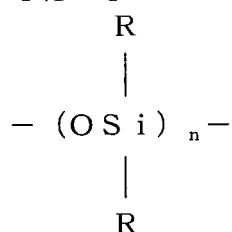
つまり、(A)成分において、主鎖末端及び/又は側鎖にさらにポリシロキサン構造を導入することも可能である。ポリシロキサン構造を導入することにより、コーティング剤層(塗膜)表面が撥水性となり、消去性により優れ、筆記性と消去性のバランスがより良好な筆記シートを得ることができる。

【0027】

ポリシロキサン構造としては、特に限定されないが、例えば下記式で表される構造等が挙げられる。

【0028】

【化1】



【0029】

(式中、Rは炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を示し、nは1~500の整数を示し、複数個のRはそれぞれ同一でも異なってもよい。)

【0030】

Rにおける炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

炭素数6~10のアリール基としては、例えば、フェニル基等が好ましく挙げられる。

炭素数7~10のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が好ましく挙げられる。

中でも、入手のし易さや、目的とする撥水性に優れる点から、Rがメチル基、エチル基、フェニル基であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

ポリシロキサン構造の導入方法としては、(メタ)アクリル酸変性ポリシロキサンを用いて、上記ラジカル重合により(a)成分及び(b)、(c)成分と共重合する方法や、アミノ基や水酸基変性ポリシロキサンを用いて、イソシアナート等を架橋剤として樹脂骨格に導入する方法や、エポキシ変性ポリシロキサンとカルボン酸との反応により導入する方法等が挙げられる。

中でも、(メタ)アクリル酸変性ポリシロキサンを用いて、上記ラジカル重合により共重合する方法が撥水性が高く、より外観に優れるため好ましい。

【 0 0 3 2 】

(メタ)アクリル酸変性ポリシロキサンの具体例としては、片末端(メタ)アクリロキシプロピルジメチルポリシロキサン、片末端(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルポリシロキサン、(メタ)アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シロキサン、両末端(メタ)アクリロキシプロピルジメチルポリシロキサン、両末端(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルポリシロキサン等が挙げられ、チッソ(株)製のサイラプレーンFM-0721、FM-0725、TM-0701、FM-7721、FM-7725等が市販されている。

10

【 0 0 3 3 】

アミノ基変性ポリシロキサンの具体例としては、片末端もしくは両末端あるいは側鎖をアミノ基で変性したポリシロキサン等が挙げられ、チッソ(株)製のサイラプレーンFM-3325、東レ・ダウコーニング(株)製のFZ-3785、BY16-893等が市販されている。

20

水酸基変性ポリシロキサンの具体例としては、片末端もしくは両末端あるいは側鎖を水酸基で変性したポリシロキサン等が挙げられ、チッソ(株)製のサイラプレーンFM-0425、FM-DA21、FM-4425等が市販されている。

エポキシ変性ポリシロキサンの具体例としては、片末端もしくは両末端あるいは側鎖をエポキシ基で変性したポリシロキサン等が挙げられ、東レ・ダウコーニング(株)製のSF8411、SF8421等が市販されている。

【 0 0 3 4 】

上記ポリシロキサン構造としては、ジアルキルポリシロキサン構造であることが好ましい。これらの中でも、より消去性を向上させるために、ジメチルポリシロキサン構造がより好ましい。また、ポリシロキサン構造の導入に用いるポリシロキサンとしては、片末端変性ポリシロキサンがより好ましい。

30

上記変性ポリシロキサンを使用する場合、その使用量は、(A)成分作製に用いられる全単量体100重量部に対して、0.1~30重量部が好ましい。0.1重量部未満であると、変性ポリシロキサン使用により期待される撥水性が十分発現されない場合がある。また30重量部を越えると、シロキサン架橋の生成が遅くなる傾向がある。

【 0 0 3 5 】

上記のようにして得られる(A)成分の数平均分子量は、作業性の点から、2000~100000が好ましく、3000~50000がより好ましい。

当該数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)におけるポリスチレン換算により測定することができる。

40

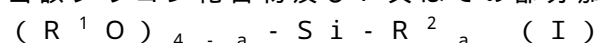
【 0 0 3 6 】

(シリコン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(B))

本発明におけるコーティング剤は、さらに、シリコン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(B)を含有することができる。当該(B)成分を使用する場合には、コーティング剤層(塗膜)の硬度をより高めることができ、消去性がより向上する。

【 0 0 3 7 】

当該シリコン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(B)としては、一般式(I)



(式中、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7

50

～ 10 のアラルキル基を示し、 R^2 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基又は炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基を示し、 a は 0 又は 1 を示し、複数の R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

で表されるシリコン化合物及び / 又はその部分加水分解縮合物等が挙げられる。

なお、上記一般式 (I) は、(B) 成分のうちのシリコン化合物を表す式であり、その部分加水分解縮合物とは、当該シリコン化合物が一部加水分解・縮合したものである。

【0038】

また、上記一般式 (I) 中の R^1 、 R^2 における炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基については、上述の R における炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基それぞれの例示と同じもの等が挙げられる。また、 R^1 としては、コーティング剤層（塗膜）の外観や硬度の点からメチル基、エチル基等が好ましい。 R^2 としては、入手のしやすさや硬度の点からメチル基、エチル基、フェニル基等が好ましい。

10

【0039】

(B) 成分の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - i - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - i - ブトキシシラン、テトラ - t - ブトキシシラン等、及び、それらの部分加水分解・縮合物等が例示できる。中でも、得られる塗膜の外観が優れるという点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等、及び、それらの部分加水分解・縮合物等が好ましく、市販品としては、メチルシリケート 51、メチルシリケート 56（以上、三菱化学（株）製）、エチルシリケート 40（コルコート（株）製）等が好ましい。

20

上記化合物は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用しても良い。

【0040】

また、同一分子中に異なったアルコキシシリル基を含有するシリコン化合物も使用可能であり、例えば、メチルエチルシリケート、メチルプロピルシリケート、メチルブチルシリケート、エチルプロピルシリケート、プロピルブチルシリケート等が挙げられる。これらの置換基（アルコキシ基）は任意に変更することができる。また、これらのシリコン化合物の部分加水分解・縮合物も使用可能であるが、縮合度は、塗膜表面への移行のし易さの点から、好ましくは 1 ～ 20 程度、より好ましくは 3 ～ 15 である。

30

【0041】

(B) 成分を使用する場合、その使用量としては、(A) 成分 100 重量部に対して、好ましくは 5 ～ 100 重量部、より好ましくは 10 ～ 50 重量部、さらに好ましくは 10 ～ 20 重量部である。(B) 成分の量が 5 重量部未満では、(B) 成分使用により期待される、より優れた消去性が得られにくい傾向があり、100 重量部を超えると、塗膜が硬くなりクラックが入ったり、十分な外観が得られにくくなる傾向がある。

【0042】

(脱水剤)

(A) 成分中の加水分解性シリル基含有ビニル系単量体 (a) 成分や、シリコン化合物及び / 又はその部分加水分解縮合物 (B) 成分が、湿分との反応性を有するため、コーティング剤中に、さらに脱水剤を配合することによって、コーティング剤の保存安定性を向上させることができる。

40

脱水剤としては、例えば、オルソ蟻酸アルキル（オルソ蟻酸メチル、オルソ蟻酸エチル、オルソ蟻酸ブチル等）、オルソ酢酸アルキル（オルソ酢酸メチル、オルソ酢酸エチル、オルソ酢酸ブチル等）等のオルソカルボン酸エステル；オルソほう酸メチル、オルソほう酸エチル、オルソほう酸ブチル等のオルソほう酸アルキル；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等の高活性シラン化合物等が挙げられる。

脱水剤を使用する場合、その使用量としては、(A) 成分 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ～ 10 重量部である。

【0043】

(硬化触媒)

50

加水分解性シリル基を有するビニル系重合体 (A) は、加水分解縮合し、架橋して硬化皮膜を形成するが、架橋反応を促進するために、通常は触媒が使用される。

触媒としては、特に限定されず、公知のシラノール縮合触媒が挙げられ、具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセトネート、ジブチル錫ビスブチルマレート、ジブチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート、オクチル酸錫等の錫系化合物；テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロピルチタンビス(エチルアセトアセテート)等のチタン系化合物；アルミニウムトリシアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)等のアルミニウム系化合物等が挙げられる。

硬化触媒を使用する場合、その使用量としては、(A)成分100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部である。

【0044】

(イソシアナート基を2個以上有する化合物)

コーティング剤は、イソシアナート基を2個以上有する化合物をさらに含有することができる。つまり、(A)成分作製に用いられる単量体として、水酸基含有ビニル系単量体及び/又はその誘導体(c)成分を用いる場合には、架橋剤としてイソシアナート基を2個以上有する化合物(以下、ポリイソシアナート化合物ともいう)を使用することができ、これによりウレタン架橋を導入することができる。ウレタン架橋を導入することにより、基材シートの曲げ延ばしに対する柔軟性がより向上したり、基材シートに対する付着性がより向上する傾向がある。

【0045】

当該ポリイソシアナート化合物としては、脂肪族系ポリイソシアナート、芳香族系ポリイソシアナート等が挙げられる。

脂肪族系ポリイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアナート、2,2,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート等が挙げられる。

芳香族系ポリイソシアナートとしては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ポリメチレン-ポリフェニレン-ポリイソシアナート等が挙げられる。

構造としては、ともに単量体、ピュレット型、アダクト型、イソシアヌレート型がある。当該ポリイソシアナート化合物は、単独で用いてもよいし、また2種以上を併用してもよい。

【0046】

当該ポリイソシアナート化合物は、常温硬化用に用いることができるが、さらにこれらのイソシアナート基をブロック剤でマスクしたものを加熱硬化用に用いることもできる。

当該ブロック剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、シクロヘキシルアルコール、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、チモール、p-ニトロフェノール、β-ナフトール等が挙げられる。また、これらのブロック剤は、1種単独でも、2種以上混合して用いることもできる。

イソシアナート基を2個以上有する化合物の使用量としては、(A)成分中に存在する水酸基量に対して、イソシアナート基が0.3等量以上2等量以下であることが好ましい。

【0047】

(他の添加剤)

本発明においては、硬化速度を調整する目的で、メルカプト基含有化合物をコーティング剤に配合することができる。

メルカプト基含有化合物の具体例としては、n-ドデシルメルカブタン、t-ドデシルメルカブタン、n-ブチルメルカブタン等のアルキルメルカブタン化合物；γ-メルカプト

10

20

30

40

50

プロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン化合物等が挙げられる。

メルカプト基含有化合物を使用する場合、その使用量としては、(A)成分100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部である。

【0048】

また、基材シートとの付着性を向上させる目的で、シランカップリング剤をコーティング剤に配合することもできる。

シランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン等が挙げられる。

10

シランカップリング剤を使用する場合、その使用量としては、(A)成分100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部である。

【0049】

(溶剤)

コーティング剤には、その塗工性をより向上させる目的等で、溶剤を添加することができる。

溶剤としては、特に限定されないが、例えば、キシレン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール、ブチルセロソルブ、ミネラルスピリット、ターペン等が挙げられ、環境への負荷を考慮すると、好ましくは酢酸ブチル、ミネラルスピリット、ターペン等が挙げられる。

20

溶剤を使用する場合、その使用量は、目的とする塗布膜厚に応じて、塗布方法とともに適宜調整すればよい。

【0050】

本発明におけるコーティング剤は、(A)成分と、必要に応じて(B)成分及び上記他の各成分を添加し、攪拌、混合すること等により、作製することができる。

【0051】

<筆記シート>

本発明の筆記シートは、上述のように、樹脂製基材シートの表面に、主鎖末端及び/又は側鎖に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(A)を含有するコーティング剤からなるコーティング剤層を有してなり、かつ、表面に微細凹凸構造を有するものである。コーティング剤層は、基材シートの少なくとも片面に有すればよく、また、両面に有していてもよい。後述のように、基材シートの片面に粘着剤を塗布して筆記ボードを製造することができることから、片面にコーティング剤層を有することが好ましい。

30

なお、本発明の筆記シートにおいては、クレヨン等を用いて文字や図形を描くときの筆記性を向上させるため、また、シート表面での光を乱反射させ、防眩性を付与するために、その表面に微細凹凸構造を有するものである。

【0052】

当該筆記シートの製造方法としては、例えば、下記のようないくつかの方法等が挙げられる。

40

i) 基材シート表面に微細凹凸構造を付与した後、コーティング剤を塗布する方法。

ii) 基材シート表面にコーティング剤を塗布し、その硬化前、硬化中、又は、完全硬化後に、微細凹凸構造を付与する方法。

いずれの方法を用いても、筆記シート表面に微細凹凸構造を有するものを作製できるが、このうち、i)の基材シート表面に微細凹凸構造を付与した後、コーティング剤を塗布する方法が、より好ましい。

【0053】

基材シートへのコーティング剤の塗布方法としては、例えば、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、ロッドコーティング法、ナイフコーティング法、リバーシロールコーティング法、スプレーコーティング法、オフセットグラビアコーティング法、キス

50

コーティング法等が挙げられる。このうち、塗布厚の精度、塗布表面の平滑性等に優れたグラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、オフセットグラビアコーティング法等が好適である。

【 0 0 5 4 】

微細凹凸構造を付与する方法としては、例えば、エンボス、サンドブラスト等の物理的手法を用いる方法等が挙げられる。

当該物理的手法として好ましいのは、エンボス法であり、例えば、エンボスロールを用いる方法、高周波エンボス法、微細凹凸形状を有するエンボスフィルムを用いる方法等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

以下に、微細凹凸構造付与方法として、エンボス法を用いた場合の上記 i)、i i) の製法についてそれぞれ説明する。

i) 基材シート表面に微細凹凸構造を付与後、コーティング剤を塗布する方法

所望の微細凹凸形状を有する金属ロール等のエンボスロールを、基材シートがある程度軟化する温度、例えば、40 ~ 200 程度の温度に加熱し、エンボスロールとバックアップロールとの間に基材シートを挟んで、連続的に微細凹凸構造を付与することができる。基材シート表面に微細凹凸構造を付与後、コーティング剤を塗布する場合、溶剤を含有するコーティング剤を用いて塗布することが好ましい。なお、固形分が 100 % であるコーティング剤を用いる場合は、塗布の際に溶剤で希釈することが好ましい。固形分 100 % のコーティング剤をそのまま塗布し、硬化させると、凹凸構造の凹部が樹脂により埋まってしまい、その結果、表面が平滑になり、クレヨン等の筆記性が低下するとともに、防眩性が低下する傾向がある。溶剤を含有するコーティング剤を用いて塗布する、又は、固形分が 100 % であるコーティング剤を直前に溶剤で希釈してから塗布すると、硬化前に溶剤が揮発し、微細凹凸面に沿って硬化皮膜が形成されるので、凹凸構造が保持される。その結果、クレヨン等での筆記性と防眩性が保持され、さらに消去性に優れた筆記シートとなる。溶剤の含有率又は希釈の倍率は、それぞれの微細凹凸形状に合わせ、クレヨン等の筆記性、消去性と防眩性が最適なバランスとなるように、適宜、設定される。

【 0 0 5 6 】

i i) 基材シート表面にコーティング剤を塗布後、微細凹凸構造を付与する方法

基材シートにコーティング剤を塗布し、完全に硬化させた後に、微細凹凸構造を付与する場合は、硬化した樹脂がある程度軟化する温度、例えば 80 ~ 150 程度に、エンボスロールを加熱し、前記と同様にしてシートに連続的に微細凹凸構造を付与することができる。

また、基材シートにコーティング剤を塗布し、必要に応じて溶剤の蒸発や加熱により部分的に硬化させ、コーティング剤で被覆された層が粘着性を失った状態で、エンボスロールにより微細凹凸構造を形成し、その形成と同時あるいはその後に、熱や電離放射線によって完全に硬化させる方法も好適に用いることができる。

基材シート表面の片面にコーティング剤を塗布後、微細凹凸構造を付与する場合、エンボス加工は、コーティング剤塗布面側から行っても、基材側から行ってもよい。

【 0 0 5 7 】

以上のようにして、筆記シートの表面に形成される微細凹凸構造は、その形状により、クレヨン等の筆記性、防眩性及び消去性のバランスに大きな影響を与える。好適には、算術平均粗さ R_a が 1.0 ~ 10.0 μm であり、隣接凸部間の平均山間隔 S_m が 30 ~ 300 μm である。 R_a 及び S_m が上記範囲内であると、筆記性と消去性のバランスが良く、塗布後でも光を拡散し、優れた防眩性を得ることができる。

また、防眩性の別の指標である光沢値については、入射角 60 ° での光沢値が、好ましくは 5 ~ 60、より好ましくは 10 ~ 40 である。光沢値が 5 よりも低いと、防眩性は良好であるが、クレヨン等の消去性が低下しやすくなる傾向があり、逆に 60 より高いと、防眩性が低下しやすくなる傾向がある。

なお、本発明における算術平均粗さ R_a 、隣接凸部間の平均山間隔 S_m 、光沢値のそれぞ

10

20

30

40

50

れの測定方法は、後述の実施例の項で記載したとおりである。

【0058】

また、以上のようにして得られたコーティング剤層の厚み（乾燥後の厚み）は、筆記性・防眩性と消去性とのバランスの点から、好ましくは1～50μm、より好ましくは10～30μmである。

【0059】

また、基材シートの片面にコーティング剤層を設けた場合には、その裏面、つまり基材シートのコーティング剤層を有さない面側に、粘着剤層を設けることができる。

粘着剤層は、一般に粘着剤組成物を塗布、乾燥することにより形成することができる。

粘着剤組成物の主成分としては、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体等の合成ゴム系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル等が挙げられる。なお、主成分とは、粘着剤組成物中に上記ポリマーが50重量%以上含有されることを意味する。

当該粘着剤組成物には、粘着付与樹脂（ロジン、ロジンエステル、エステルガム、クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、フェノール樹脂等）や軟化剤（脂肪酸エステル、動植物油脂、ワックス、石油重質成分等）を添加することができる。

粘着剤層を設ける場合、コストと強度の点から、その厚さは、好ましくは1～50μm、より好ましくは3～30μmである。

【0060】

上記粘着剤層上には、離型紙等の離型シートを有することが好ましい。

離型シートの材質としては、特に限定されないが、例えば、上質紙、グラシン紙、ポリエステルフィルム等に、シリコン樹脂、フッ素樹脂等をコーティング、ラミネートしたものが挙げられる。

離型シートを設ける場合、剛性、取り扱い性の点から、その厚さは、好ましくは20～400μm、より好ましくは38～200μmである。

【0061】

本発明の筆記シートは、例えば、乾式又は湿式筆記具用筆記シート等として有用である。

乾式筆記具としては、例えば、クレヨン、チョーク等が挙げられ、湿式筆記具としては、例えば、白板用のマーカー等が挙げられるが、粉塵の飛散や溶媒の揮発等がない点から、クレヨン等が好ましい。このように、当該筆記シートは、特にクレヨン等の筆記具用の筆記シートとして好適に使用できる。

【0062】

また、本発明の筆記ボードは、上記筆記シートを有してなるものである。

裏面に粘着剤層及び離型シートが設けられた本発明の筆記シートは、例えば、ロール状に巻き取られ、使用にあたっては、そのロールから必要な分だけ裁断して、離型シートを剥がし、黒板や壁等に貼りつけることにより、貼りつけた箇所をクレヨン用等の筆記ボードとして使用することができる。また、上記粘着剤層を設けた筆記シートを、金属板、樹脂板、木板等に貼りつけることにより、筆記ボードとすることも可能である。

【発明の効果】

【0063】

本発明の筆記シートは、樹脂製基材シートの表面にコーティング剤層を有し、かつ、表面に微細凹凸構造を有するため、クレヨン等を筆記具として用いた時に、筆記性と消去性のバランスに優れ、さらに、室内照明等の光が照射されても、ぎらつきが少なく、どの方向からも見やすく防眩性に優れるという効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0064】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

10

20

30

40

50

なお、下記において、シートの凹凸構造の算術平均粗さは、三次元表面粗さ測定器サーフコードSE-30K（（株）小坂研究所製）を用いて、エンボス後のシートの表面解析を実施して測定した。また、シートの隣接凸部間の平均山間隔は、シート粗さを三次元表面粗さ測定器サーフコードSE-30K（（株）小坂研究所製）により測定し、表面解析したものより二次元（断面）にピックアップして山間隔を測定した。また、重合体の数平均分子量は、GPC装置HLC-8220（東ソー（株）製、ポリスチレン架橋ゲルを充填したカラム：SuperH5000/SuperH4000/SuperH3000）を用いて、GPCにおけるポリスチレン換算により測定した。

さらに、表1～4において、各成分量は重量部である。

【0065】

（製造例1）基材シート

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂（電気化学工業社製）を用い、カレンダーロール成形にて厚さ200 μ mのシートを得た。

【0066】

（製造例2）基材シート

製造例1で得られたアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体系シートに、エンボスロールにて、表面に微細凹凸構造を形成した。凹凸構造の算術平均粗さ（Ra）が3.38 μ m、隣接凸部間の平均山間隔（Sm）が200 μ mであった。

【0067】

（製造例3）重合体成分の製造方法

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた反応器に、表1の（イ）成分を仕込み、窒素ガスを導入しつつ110に昇温した後、表1の（ア）成分の混合物を滴下ロートから5時間かけて等速滴下した。次に、（ウ）成分の混合溶液を1時間かけて等速滴下した。その後、引き続き、110で2時間攪拌した後に、50まで冷却した。冷却後に表1の（エ）成分を加えて攪拌し、重合体を合成した。

得られた重合体（A-1～A-3、P-1）の数平均分子量、固形分濃度を表1に示す。なお、表1において、「サイラプレーンFM-0721」は、メタクリル酸変性ポリジメチルシロキサン、重量平均分子量約5000（チッソ（株）製）であり、「サイラプレーンFM-0725」は、メタクリル酸変性ポリジメチルシロキサン、重量平均分子量約14000（チッソ（株）製）である。

【0068】

【表1】

成分		A-1	A-2	A-3	P-1
（ア）	γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	47.5	13.6	13.6	
	スチレン	3.8			
	ブチルアクリレート	10.7	12.3	10.2	16.5
	ブチルメタアクリレート		25.0	25.0	25.0
	メチルメタアクリレート	37.2	35.0	33.1	45.5
	メタクリル酸		0.1	0.1	
	N,N-ジメチルアクリルアミド	0.8			
	2-ヒドロキシエチルメタアクリレート		13.0	13.0	13.0
	サイラプレーンFM-0721			5.0	
	サイラプレーンFM-0725		1.0		
（イ）	2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	0.7	2.8	2.8	1.8
	酢酸ブチル	13.9	21.4	21.4	21.4
（ウ）	酢酸ブチル	40.3	50.2	50.2	50.2
（エ）	2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	0.1	0.2	0.2	0.1
	酢酸ブチル	2.9	7.0	7.0	7.0
（エ）	オルソ酢酸メチル	3.0	1.0	1.0	
	n-ドデシルメルカプタン		1.0	1.0	1.0
数平均分子量		18000	10000	9000	15000
固形分濃度(%)		61.6	55.6	55.2	55.4

【 0 0 6 9 】

(製造例 4) 硬化剤の調製

表 2 記載の各成分を配合して、硬化剤 (H - 1 ~ H - 3) を調製した。

なお、表 2 において、「コロネート H X」は、ポリイソシアナート、N C O % = 2 1 . 3 % (日本ポリウレタン工業 (株) 製) であり、「シランカップリング剤 A」は、エピコート 8 2 8 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン (株) 製) とアミノエチルトリエトキシシランの 1 : 2 (モル比) 反応物の 4 0 % 溶液である。

【 0 0 7 0 】

【表 2】

成分		H-1	H-2	H-3
硬化触媒	アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	20.0		
	ジブチル錫ビスブチルマレート		7.5	
	ジブチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート			1.4
ポリイソシアナート	コロネート H X			47.5
メルカプト基含有化合物	n-ドデシルメルカプタン		3.5	1.4
シランカップリング剤	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン		4.0	
	シランカップリング剤 A		37.5	
溶剤	酢酸ブチル	80.0	17.5	49.7
	イソプロピルアルコール		30.0	
合計		100.0	100.0	100.0

10

20

【 0 0 7 1 】

(実施例 1 ~ 4、比較例 1)

製造例 3 で得られた各重合体成分に (B) 成分を配合した後、酢酸ブチルで 5 0 % 濃度に希釈し、これに製造例 4 で得られた硬化剤を配合して、コーティング剤を作製した。当該コーティング剤を、製造例 2 で得られた基材シートの片面上に、N o 2 2 パーコーター (厚み w e t : 5 0 μ m) を用いて塗布し、8 0 で 2 0 分間乾燥させて筆記シートを得た。なお、厚み w e t とは、コーティング剤の塗布厚みを示す (乾燥後のコーティング剤層の厚みではない)。

得られた筆記シートを用い、後述の方法に従って、その筆記性、消去性、防眩性を評価した。その結果を表 3 に示す。

30

また、コーティング剤の各成分の配合量を表 3 に示す。表 3 において「メチルシリケート 5 6」は、テトラメトキシシランの縮合物 (三菱化学 (株) 製) である。

【 0 0 7 2 】

【表 3】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
基材シート			製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2
コーティング剤	(A)成分	A-1	100	100			
		A-2			100		
		A-3				100	
	重合体	P-1					100
	(B)成分	メチルシリケート 56	50				
	硬化剤	H-1	10				
		H-2		10			
		H-3			20	20	20
評価結果	筆記性		○	○	○	○	○
	消去性		○	△	○	○	×
	防眩性		○	○	○	○	○

40

【 0 0 7 3 】

(実施例 5 ~ 9、比較例 2 ~ 3)

上記実施例において、最も結果の良かった実施例 3 について、N o 1 0 (実施例 5)、N

50

o 1 4 (実施例 6)、N o 1 8 (実施例 7)、N o 2 2 (実施例 8)、N o 2 6 (実施例 9)、N o 2 2 (比較例 3) のパーコーター (厚み $w e t$: それぞれ順に $23\mu m$ 、 $32\mu m$ 、 $41\mu m$ 、 $50\mu m$ 、 $59\mu m$ 、 $50\mu m$) をそれぞれ用いて塗布し、80 で 20 分間乾燥させて筆記シートを得た。

得られた筆記シートを用い、後述の方法に従って、エンボスの有無とコーティング剤の塗布量の違いによる、光沢値、筆記性、消去性、防眩性の比較試験を行った。また、比較例として、未コーティング (比較例 2)、エンボスなし (比較例 3) を用いた。結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 4 】

基材シート	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例2	比較例3
	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例1
コーティング剤	(A)成分	A-1	100	100	100	100	100
		A-2	100	100	100	100	100
		A-3	100	100	100	100	100
	重合体	P-1					
	(B)成分	メチルシリケート56					
評価結果	硬化剤	H-1					
		H-2					
		H-3					
			20	20	20	20	20
	光沢値	11~12	14~15	18~19	23~26	26~30	60~70
筆記性	筆記性	◎	◎	○	○	◎	×
	消去性	△	○△	○	○	×	◎
	防眩性	◎	◎	○	○	◎	×

【 0 0 7 5 】

(筆記シートの評価)

上記実施例及び比較例で得られた各筆記シートに、クレヨン (日本理化学工業製、キット

10

20

30

40

50

パス（黒））を用いて文字や図形を描き、さらに、布製クリーナー（日本理化学工業製、キットパス専用クリーナークロスタイプ）で拭き取り、筆記性と消去性を評価した。また、描いた文字や図形をあらゆる角度から観察し、防眩性を評価した。いずれの評価も常温（23）で行った。評価の基準を以下に示す。なお、下記評価において 以上であれば、本発明の筆記シートとして使用可能である。

【0076】

[光沢値]

GM-60光沢計（コニカミノルタ製）を用いて、60°での各筆記シートの光沢値を測定した。

【0077】

[筆記性]

：クレヨンが良く書け、色がはっきりと見える。

○：クレヨンが表面ですべったり、文字や図形がかすれてしまうことなく、滑らかに筆記することができる。

：クレヨンで問題なく書けるが、色によっては薄く見えたりする。

×：クレヨンがすべったり、文字や図形がかすれてしまい、明瞭な文字や図形を描くことができない。

【0078】

[消去性]

：布製クリーナーで1～3回で拭き取れ、軽い力で拭き取れ、跡が残らない。

○：布製クリーナーで2～3回拭き取ることにより、クレヨン跡を残さず消すことができる。

○：布製クリーナーで5～6回拭き取ることにより、クレヨン跡を残さず消すことができる。

：布製クリーナーで5～6回で拭き取れるが、クレヨンの書いた跡が若干残る。

×：布製クリーナーで何回拭いても十分に拭き取れず、跡が残り、拭いた箇所全体がクレヨンの色で汚れる。

【0079】

[防眩性]

：あらゆる角度から文字や図形が明瞭に見え、光の反射が全くない。

○：光が多少反射するものの、あらゆる角度から文字や図形が明瞭に見える。

○：強い光があたるとその部分が光って見えるが、あらゆる角度から全体的に文字や図形を確認することは可能。

：光の反射があり、強い光があたると角度によっては文字や図形が見え難くなる。

×：光が反射してしまい、文字や図形を確認できない。

【0080】

上記結果から、実施例の本発明の筆記シートは、クレヨンでの筆記性、消去性に優れているとともに、防眩性にも優れていることが分かる。また、実施例5～9より、コーティング剤の塗布厚みが薄い方が筆記性、防眩性により優れ、コーティング剤の塗布厚みが厚い方が消去性により優れるという傾向があることが分かる。一方、比較例1では、微細凹凸構造を有しているため筆記性と防眩性には優れるものの、本発明の（A）成分でコーティングされていないため消去性に劣る。比較例2では、微細凹凸構造を有しているため筆記性と防眩性には優れるものの、コーティングされていないため消去性に劣る。比較例3では、コーティング処理が施されているため消去性には優れるものの、表面に微細凹凸構造を有しないため筆記性と防眩性に劣る。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明の筆記シートは、樹脂製基材シートの表面にコーティング剤層を有し、かつ、表面に微細凹凸構造を有するため、クレヨン等を筆記具として用いた時に、筆記性と消去性のバランスに優れ、さらに、室内照明等の光が照射されても、ぎらつきが少なく、どの方向

10

20

30

40

50

からも見やすく防眩性に優れるという効果を有する。

フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 理恵
茨城県古河市下大野 1 8 1 8 龍田化学株式会社内
- (72)発明者 松尾 陽一
兵庫県姫路市上大野 6 丁目 6 - 4 7
- (72)発明者 南部 俊郎
兵庫県神戸市垂水区つつじが丘 7 丁目 1 7 2 2 - 2 0
- F ターム(参考) 2C071 CA01 CA05 CD01 CE02 CE04