

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 2 日 (02.03.2006)

PCT

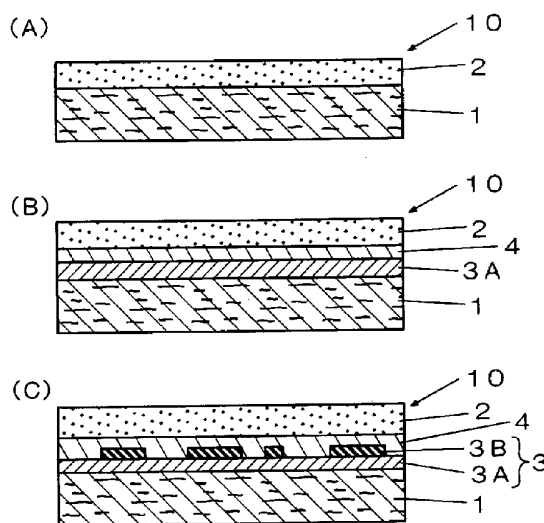
(10) 国際公開番号
WO 2006/022035 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D21H 19/62, 19/82, 19/40 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013765 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横地 英一郎
(22) 国際出願日: 2004 年 9 月 21 日 (21.09.2004) (YOKOCHI, Eiichiro) [JP/JP]; 〒1628001 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 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.);
〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号
(26) 国際公開の言語: 日本語 オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内
Tokyo (JP).
(30) 優先権データ:
特願2003-327745 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: COATED PAPER

(54) 発明の名称: コート紙



(57) **Abstract:** A coated paper having not only oil resistance but marring resistance, which has not been attained even by the addition of silica particles. The coated paper (10) has a structure comprising a fibrous base (1) and superposed thereover at least a surface-protective layer (2) made of a resin obtained by crosslinking and curing a resin curable with an ionizing radiation, wherein the resin curable with an ionizing radiation contains an ethylene oxide-modified polymerizable compound. Preferably, the surface-protective layer contains burned kaolin particles. The ethylene oxide-modified polymerizable compound enhances hydrophilicity and imparts oil resistance to the surface-protective layer itself. The burned kaolin particles impart marring resistance. It is preferable to successively superpose a solid colored layer (3A) and a primer layer (4) before the superposition of the surface-protective layer over the fibrous base from the standpoints of adhesion and appearance. These layers preferably are constituted of a cured urethane resin obtained from an acrylic polyol and an isocyanate from the standpoints of adhesion and oil resistance.

(57) 要約: 耐油性と共に、シリカ粒子添加でも得られなかった耐マーリング性も有する、コート紙とする。コート紙 10 は、繊維質基材 1 上に、少なくとも、電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる表面保護層 2 を積層した構成にて、その電離放射線硬化性樹脂にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有させ、且つ、好ましくは表面保護層に焼成カオリン粒子を含有させる。エチレンオキサイド変性重合性化

[続葉有]

WO 2006/022035 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

合物で親水性を増して表面保護層自体に耐油性が付与され、焼成カオリン粒子で耐マーリング性が付与される。また、繊維質基材上に表面保護層を積層する前に、ベタ着色層3A、プライマー層4を順次積層しておくのが、密着性や意匠性の点で好ましい。また、これらの層は、アクリルポリオールとイソシアネートとからなるウレタン樹脂の硬化物で構成するのが、密着性、及び耐油性の点で好ましい。

明 細 書

コート紙

技術分野

- [0001] 本発明は、キッチン棚板、食器棚等の各種物品の表面材に用い得るコート紙に関する。特に、耐摩耗性等の表面強度に加えて耐マーリング性と共に耐油性も備えたコート紙に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、紙等の繊維質基材を印刷装飾した印刷紙の表面に、2液硬化型ウレタン樹脂や電離放射線硬化性樹脂等の架橋硬化物による表面保護層を塗工形成して、耐摩耗性、耐擦傷性等の表面強度を向上させたコート紙が知られている(特許文献1参照)。

そして表面保護層の樹脂としては、2液硬化型ウレタン樹脂が良く知られているが、このような熱硬化性樹脂に代わって、紫外線や電子線等の電離放射線によって硬化する電離放射線硬化性樹脂を用いると、有機溶剤を使用せず無溶剤で塗布形成できるので環境に良く、しかも高架橋密度にできるので、耐摩耗性等の表面強度も容易に出せる等の、各種利点が得られる。

- [0003] また、表面物性として、耐油性が必要な場合には、繊維質基材として用いる薄葉紙を樹脂含浸した構成も提案されている(特許文献2参照)。

特許文献1:特公昭49-31033号公報

特許文献2:特開平8-118554号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、特許文献1の如く、表面保護層を電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物で構成しても、表面物性が不足することがあった。まず、その一つは、キッチン棚の棚板等に用いた場合に、表面に付いた食用油が内部まで浸透してしまい、浸透部分で透明性が増して水に濡れた様な外観となる、所謂濡れ色となって、そのまま残ってしまう事であった。

[0005] もちろん、表面保護層を数十 μm 等と厚くすれば、表面保護層は緻密な層として形成できるので、表面保護層の下にまで油が浸透する事は無く、濡れ色になる様な事は無い。しかし、これでは、熱硬化性樹脂に比べて硬質となりがちな電離放射線硬化性樹脂による表面保護層を設けたコート紙に於いては、その可撓性が低下し、ロール紙等として各種基材に対してラミネートする際の作業適性が低下してしまう。また、材料費の点でもコスト高となってしまう。従って、この様な作業適性、コスト等の観点から、表面保護層の厚みは通常は10 μm 以下であり、また、性能が許す限りなるべく薄くする。しかし、厚みが薄くなる程、表面保護層形成時の塗液の繊維質基材への浸透の影響が大きくなる結果、緻密性は低下し表面保護層に空隙が増えてくる。そして、この空隙によって、コート紙表面に付いた油が内部に浸透し濡れ色を呈することになる。

[0006] また、特許文献2の如く、繊維質基材自体を予め樹脂含浸しておけば、表面保護層自体の耐油性が多少劣り内部まで浸透したとしても、繊維質基材の手前で止まるが、表面保護層自体の耐油性が劣るという問題は解決できない。それに、繊維質基材として、コスト的に高価となる樹脂含浸処理品が必要である上、可撓性が低下して作業適性が低下する。

[0007] また、耐油性以外に不足する表面物性の他の一つは、耐マーリング性である。従って、本発明のコート紙は、耐マーリング性を有していることが好ましい。耐マーリング性は、表面保護層に電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物を用いて、表面強度、例えば、耐摩耗性に於いては十分に得られたとしても、それとは別の耐傷性能であった。耐摩耗性の場合には、通常、表面保護層中にシリカ粒子等を充填剤として添加して表面保護層を硬くすることで対処していた。しかし、それでも、特に意匠表現として表面保護層によって表面艶を調整した場合には、非常に細かい擦り傷の集合によって艶が上昇したりすることがあった。例えば、コート紙を木質板の基材等に貼着して製造した化粧板を、多数枚積み重ねて輸送時に化粧板(コート紙)表面が振動で擦られる様な場合、或いは、化粧板製造ライン中の取り扱い等に於いてである。そして、細かい擦り傷が付く部分が表面全体に均一であればまだ良いのだが、表面の一部が頻繁に擦られると、表面の艶が斑になって目立ってしまい、製品欠陥となる。特

に、基材に貼着後の製品欠陥は、コート紙以外に基材も含めた不良となり、コート紙単独の場合に比べてそのコスト的損失が大きいという問題があった。この為、表面が擦られても艶変化が発生し難い様な耐マーリング性が要求されるのである。

- [0008] すなわち、本発明の課題は、油で汚れても外観変化が無い様な耐油性を改善し、なお且つ、好ましくは耐マーリング性も改善した、耐マーリング性を有するコート紙を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決すべく、本発明のコート紙は、繊維質基材上に、少なくとも、電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる表面保護層を積層してなるコート紙であって、表面保護層の電離放射線硬化性樹脂がエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する構成とした。
- [0010] この様な構成とすることで、表面保護層の樹脂の油との親和性が減る結果、表面保護層を通してコート紙中への油の浸透が抑制されて、耐油性が向上する。
- [0011] また、上記本発明のコート紙の好ましい一形態は、上記構成に於いて、表面保護層が焼成カオリン粒子を含有する構成である。
- [0012] この様な構成とすることで、表面保護層中に充填剤として焼成カオリン粒子を含有させてあるので、耐マーリング性が向上する。
- [0013] また、上記本発明のコート紙の好ましい一形態は、上記構成に於いて、繊維質基材上に、ベタ着色層、プライマー層を順次積層した後、表面保護層を積層した構成である。この様な構成とすることで、ベタ着色層により意匠性が向上し、またプライマー層により表面保護層の密着性が向上し、これらをより優れたものとする。
- [0014] また、上記本発明のコート紙の好ましい一形態は、上記構成に於いて、ベタ着色層及びプライマー層が、アクリルポリオールとイソシアネートとからなるウレタン樹脂の硬化物とする構成である。この様な構成とすることで、表面保護層の密着性、及び耐油性がより向上する。

発明の効果

- [0015] (1) 本発明のコート紙によれば、コート紙表面に付いた油に対する耐油性が向上する。その為、例えば、キッチン棚の棚板等に用いた場合に、表面に付いた食用油が

内部まで浸透してしまい、浸透部分で透明性が増して水に濡れた様な外観となる、所謂濡れ色となって、そのまま残ってしまう事を防げる。更に、表面保護層が焼成カオリン粒子を含有する構成である場合は、耐マーリング性も良好となる。

(2)また、繊維質基材と表面保護層間に、ベタ着色層、プライマー層を設ければ、意匠性が向上し、表面保護層の密着性向上が図れる。

(3)またその際、ベタ着色層及びプライマー層を、アクリルポリオールとイソシアネートとからなるウレタン樹脂の硬化物で構成すれば、表面保護層の密着性、及び耐油性がより向上する。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。

[0017] 概要:

先ず、図1は、本発明によるコート紙10を説明する断面図である。図1(A)は最も基本的な層構成として、繊維質基材1と表面保護層2との2層から成る構成の場合であり、図1(B)のコート紙10は、装飾処理として繊維質基材1と表面保護層2との間となる様に、繊維質基材1に対してベタ着色層3Aを設け、この上に更にプライマー層4を設けた構成である。また、図1(C)のコート紙10は、装飾処理として、図1(B)の構成に対して、ベタ着色層3Aと表面保護層2間(同図では厳密にはプライマー層4間)に装飾層3として柄パターン層3Bを設け、ベタ着色層3Aと柄パターン層3Bの両層で装飾層3とした構成である。そして、これら於いて、表面保護層2は、電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物から構成されており、しかもその電離放射線硬化性樹脂としてエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する樹脂を用いてあり、更に、好ましくはこの樹脂を用いた表面保護層中には充填剤として焼成カオリン粒子が添加されている。電離放射線硬化性樹脂として、エチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する樹脂を用いることで、表面保護層自体が油との親和性が低下する結果、耐油性が向上する。更に、好ましくは表面保護層中への充填剤として、単なる普通のカオリン粒子では無く、それが焼成された焼成カオリン粒子を用いることで、耐マーリング性が改善される。

[0018] なお、本発明のコート紙は、図1(A)の如く、繊維質基材1と表面保護層2との2層

のみの構成でも良いのだが、コート紙としては、通常、より高意匠とする為に、例えば、図1(B)の如く、何らかの装飾処理が施された構成とする。装飾処理は通常は繊維質基材に対して行われる。

[0019] 以下、本発明のコート紙について、各層毎に順に詳述していく。

[0020] 繊維質基材:

繊維質基材1は、繊維質からなる基材であり、紙が代表的であるが、この他、不織布、或いはこれらの積層体等でも良い。紙としては、例えば、薄葉紙、クラフト紙、上質紙、リントー紙、バライタ紙、硫酸紙、和紙等が使用される。また、不織布としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ビニロン、硝子等の繊維からなる不織布が使用される。紙や不織布の坪量は、通常20〜100g/m²程度である。

[0021] なお、紙や不織布は、その繊維間乃至は他層との層間強度を強化したり、ケバ立ち防止の為、更に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を添加(抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填)させたものでも良い。但し、樹脂含浸したものよりは、樹脂含浸しないものの方が、本発明による耐油性能の改善効果の差が出易い上、コスト的にも有利である。

[0022] 表面保護層:

表面保護層2は、コート紙の最表面層として設ける層であり、その樹脂に電離放射線硬化性樹脂を使用し、この樹脂を架橋硬化させた架橋硬化物として形成する。この表面保護層はその本来の目的、つまり従来の表面保護層と同様の目的として、化学的表面物性(耐汚染性、耐薬品性、耐セロハンテープ性等)、機械的物性(耐スクラッチ性、耐摩耗性等)を、用途に応じて付与する層である。そして、本発明では、この表面保護層の電離放射線硬化性樹脂にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有する樹脂を用いることで耐油性を向上させる。且つ、好ましくは表面保護層中に焼成カオリン粒子を含有させることで耐マーリング性を向上させる。

[0023] すなわち、耐油性については、表面保護層にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有した電離放射線硬化性樹脂を採用することで、そうで無い場合に比べて、当該化合物のエチレンオキサイド部分が親水性である為に、表面保護層の油との親和性を低下させることができる。その結果、表面保護層上に付着した食用油やマー

ガリン等の油が、表面保護層中に浸透するのを抑制し、表面保護層自身によって、耐油性が向上したコート紙とすることができる。

- [0024] 上記エチレンオキサイド変性重合性化合物は、電離放射線で重合反応し得る化合物であって、且つエチレンオキサイド変性部分を有する化合物であり、この様なエチレンオキサイド変性重合性化合物としては、用途に応じたものを適宜使用すれば良い。エチレンオキサイド変性重合性化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、本明細書に於ける表記(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートの意味である。また、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物を総称して、単にアクリレート(化合物)とも呼ぶ。
- [0025] また、エチレンオキサイド変性部分に於けるエチレンオキサイド繰返し単位の連鎖数 n (1分子当りの数)が増す程、耐油性は増加するが、その反面、親水性増加により、耐水性、及び水性インキ等水性汚染物に対する耐汚染性が低下する。その為、 n 数は適宜調整すれば良い。例えば、 n は2〜20、より好ましくは4〜15とする。
- [0026] なお、エチレンオキサイド変性重合性化合物としては、2官能、3官能、或いはその他の官能数、例えば、4官能以上の化合物であっても良い。これらは、表面保護層として要求される皮膜硬度等を適宜勘案して決めれば良い。
- [0027] 表面保護層に用いる電離放射線硬化性樹脂としては、電離放射線で重合反応し得る樹脂分全量を、エチレンオキサイド変性重合性化合物で構成しても良いが、耐油性以外のその他の物性、例えば、表面の水性インキ等に対する耐汚染性との兼ね合いで、適宜、その他の電離放射線で重合反応し得る重合性化合物を併用しても良い。具体的には、エチレンオキサイド変性重合性化合物のみでは、表面保護層の親水性が増すが故に耐油性は良くなるが、その反面、水性物質に対する親和性が増し、水性インキ等の水性汚染物質に対する耐汚染性が低下することがある。この様な場合には、親水性では無い重合性化合物、例えば、エチレンオキサイド非変性アクリレートモノマー及び／又はプレポリマー(通常のアクリレートモノマー及び／又はプレポリマー)を配合すると良い。耐油性と水性汚染物質に対する耐汚染性とを両立させる場合には、該配合比は、(エチレンオキサイド変性重合性化合物)／(エチレンオキ

サイド非変性アクリレートモノマー及び／又はプレポリマー) = 3/7〜5/5 (質量比) の範囲が好ましい。

- [0028] なお、プロピレンオキサイドも、エチレンオキサイドと同類のアルキレンオキサイド化合物であるが、エチレンオキサイド変性化合物の代わりにプロピレンオキサイド変性化合物を使用すると、エーテル結合の相対的比率が少なくなる分、親水性の増加傾向は少なく、良好な耐油性は得られない。
- [0029] なお、エチレンオキサイド変性化合物以外に使用し得る、電離放射線硬化性樹脂としては、従来公知の化合物を適宜使用すれば良い。
- [0030] 例えば、モノマー類としては、分子中にラジカル重合性不飽和基を有するモノマーでは、アクリレート系モノマーが代表的であり、例えば、単官能モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、多官能モノマーとしては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0031] また、プレポリマー類も、アクリレート系プレポリマーが代表的であり、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、トリアジン(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、プレポリマーの分子量としては、通常250〜100,000程度のものが用いられる。
- [0032] なお、エチレンオキサイド変性重合性化合物、或いはその他の電離放射線硬化性樹脂は、上記例示した化合物に限定されるものではなく、要求物性等を考慮して適宜その他の化合物を使用することができる。
- [0033] また、更に必要に応じて、電離放射線硬化性樹脂以外のその他の樹脂、つまり電離放射線非硬化性樹脂を併用しても良い。該電離放射線非硬化性樹脂としては、例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂等の熱可塑性樹脂である。
- [0034] 一方、本発明において好適に使用され、耐マーリング性付与の為に使用する焼成

カオリン粒子は、一般的な(含水)カオリン粒子を焼成して得られるカオリン粒子であるが、充填剤として焼成カオリン粒子を添加する事で、シリカ粒子や焼成前の含水カオリン粒子では実現できなかった耐マーリング性の改善が実現する。なお、焼成カオリン粒子の粒径は、用途、要求物性等に応じて適宜選択すれば良いが、例えば平均粒径で0.5〜2 μm 程度のものを使用する。また、焼成カオリン粒子の添加量も、用途、要求物性等に応じて適宜選択すれば良いが、例えば、電離放射線硬化性樹脂(ただし、表面保護層が、他の樹脂を含む場合には、電離放射線硬化性樹脂とその他の樹脂との合計)100質量部に対して、5〜50質量部程度である。

- [0035] なお、「耐マーリング性」が対象とする表面の艶変化は、通常は、意匠的に表面艶を適度に落とし艶調整してある場合(半艶ともいえる)に対する艶の上昇であり、その表面の艶消し感が低下して艶が出てくる艶変化である。しかし、耐マーリング性が対象とする艶変化には、艶の上昇以外に、艶低下も含む。
- [0036] また、焼成カオリン粒子は屈折率が1.6〜1.7の範囲内、特にその中心値である1.65において(含水カオリン粒子は屈折率が1.56)、表面保護層の樹脂の屈折率により近づくために、表面保護層の透明性の点でも利点がある。また、焼成カオリン粒子は含水カオリン粒子よりも、塗料安定性にも優れている。
- [0037] また、焼成カオリン粒子としては、更にその表面を表面処理したものを用いても良い。この表面処理された焼成カオリン粒子を用いることで、耐マーリング性向上効果を更に増大させることができる。表面処理としては、シランカップリング剤による表面処理がある。なお、該シランカップリング剤としては、アルコキシ基、アミノ基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、クロル基等を有する公知のシランカップリング剤が挙げられる。例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、ビニルトリエトキシ

シラン、 γ -グリシドキシ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メトキシシランなどである。

[0038] なお、表面保護層中には、この他の公知の添加剤、例えば、シリコーン樹脂、ワックス等の滑剤、微粒子シリカ等の分散剤、シリカ粒子、アルミナ粒子等の減摩剤、シリカ粒子等の艶調整剤、着色剤、安定剤、防カビ剤等を、必要に応じ適宜添加しても良い。

[0039] なお、電離放射線硬化性樹脂を架橋硬化させる電離放射線とは、分子を重合させて架橋させ得るエネルギーを有する電磁波又は荷電粒子を意味し、通常は、電子線(EB)、又は紫外線(UV)が一般的である。また、電離放射線として紫外線を採用する場合には、電離放射線硬化性樹脂に、例えばアセトフェノン類、ベンゾフェノン類等の光重合開始剤を添加する。

[0040] なお、表面保護層は通常、無着色透明な層として形成する。或いは着色透明層として形成する。それは、表面保護層の下側に通常は設ける装飾層を透視可能とする為であるが、装飾層無し等とその必要が無いならば、無着色不透明、着色不透明でも良い。

[0041] また、表面保護層の形成は、グラビアコート、ロールコート等の塗工法、或いは、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、スクリーン印刷等の印刷法、等の公知の膜形成法によって行えば良い。なお、電離放射線硬化性樹脂(組成物)は、塗工適性、印刷適性調整等の為に、適宜溶剤を添加しても良い。

[0042] 表面保護層の厚みは、塗工量で言えば通常 $2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ (固形分基準)程度である。従来ならば、耐油性を表面保護層で得る為には、表面保護層の厚みを、例えば、 $20\text{g}/\text{m}^2$ とか $30\text{g}/\text{m}^2$ 等と、 $10\text{g}/\text{m}^2$ を超える厚み(塗工量)にする必要があったが

、本発明では、表面保護層の樹脂自体の耐油性を向上させている為に、この様な $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下でも、コート紙としての耐油性が得られる。また、コート紙の可撓性も得られ加工適性も良い上、コスト的にも有利である。

[0043] 装飾層:

コート紙としては、上述した繊維質基材と表面保護層の2層のみの構成、或いはこ

れら両層間に両層の密着性強化の為に、図2の如く、2液硬化型ウレタン樹脂等によるプライマー層等を介した構成のみでも良いが、通常は、該コート紙として意匠性を高める為に何らかの装飾処理が施された構成とする。もちろん、繊維質基材と表面保護層とが主体のコート紙であっても、例えば、繊維質基材を該基材中への着色剤添加で着色紙としたり、或いは表面保護層中への着色剤の添加等としての装飾処理は可能である。しかし、着色紙では、製品毎の色彩の自由度が少なく、また、印刷柄等による高意匠な表現は出来ない為に、通常は、図1(B)に例示の如く、最低限、全面ベタ柄を表現したベタ着色層3Aを装飾層として設けたり、或いは更に図1(C)に例示の如く、パターン状の柄を表現した柄パターン層3Bも装飾層として設けたりして、高意匠化する。なお、柄パターン層の絵柄は、例えば、木目模様、石目模様、砂目模様、布目模様、タイル調模様、煉瓦調模様、皮紋模様、文字、記号、幾何学模様、或いはこれら2種以上の組み合わせ等である。

[0044] なお、以上の様な装飾処理の内容は特に限定は無く、所謂コート紙の分野に於ける従来公知の各種装飾処理を適宜採用すれば良い。従って、装飾処理としては、表面保護層の表面に凹凸模様(凹凸形状)を賦形する表面凹凸賦形等でも良い。例えば、木目導管溝の凹凸模様の如く凹部以外の凸部が平坦面となる様な凹凸模様である。この場合、耐マーリング性は、ミクロ的には、平坦面(凸部)部分の艶変化に対する耐性となる。なお、凹凸模様は、例えば、木目導管溝、タイル貼り乃至は煉瓦積み目地溝、レリーフ模様、文字、図形、幾何学模様、梨地、或いは、花崗岩の劈開面の凹凸模様等、或いはこれら組合せ等である。

ここで、装飾処理の代表例として、ベタ着色層3Aや柄パターン層3Bの装飾層3について、説明しておく。

[0045] 先ず、装飾層3は、コート紙内部の層として設けるのが、その耐久性の点で好ましい。従って、装飾層は、繊維質基材と表面保護層間となる様な位置とし、通常は繊維質基材の表側に設ける。なお、装飾層のベタ着色層と柄パターン層は、それぞれ単独で、或いは組み合わせて用いられる。また、ベタ着色層は、装飾機能以外に、下地に対する隠蔽性の付与、或いは、耐油性に関連して、繊維質基材上に設けられることで、繊維質基材への油の染み込みを防ぐ意味で耐油性を向上させる機能も付与

できる。

[0046] 装飾層の形成方法、材料等は特に制限は無く、用途に応じたものとすれば良い。
すなわち、装飾層は、インキ或いは塗液を用いて、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷、グラビアオフセット印刷、インキジェットプリント等の従来公知の印刷法で形成すれば良く、また、ベタ着色層は、グラビアコート、ロールコート等の従来公知の塗工法等で形成しても良い。

[0047] なお、装飾層の形成に用いるインキ(或いは塗液)は、バインダー等からなるビヒクル、顔料や染料等の着色剤、これに適宜加える体質顔料、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤等の各種添加剤からなるが、要求される物性、印刷適性等に応じて、従来公知のものを適宜選択使用すれば良い。

[0048] 例えば、バインダーの樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂等を使用し、例えば、ニトロセルロース、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸ブチルー(メタ)アクリル酸2ヒドロキシエチル共重合体等のアクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等の単体又はこれらを含む混合物が用いられる。但し、これらの中で、密着性が良い点でウレタン樹脂は好ましい樹脂である。また、該ウレタン樹脂としては、2液硬化型ウレタン樹脂、それも、アクリルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ウレタン樹脂は好ましい。それは、アクリルポリオールが、表面保護層としてアクリレート系の電離放射線硬化性樹脂と類似の化合物である為に、密着性を容易に得易いこと、及び該樹脂自体の耐油性も良好だからである。

[0049] また、着色剤としては、チタン白、カーボンブラック、鉄黒、弁柄、黄鉛、群青等の無機顔料、アニリンブラック、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー等の有機顔料、二酸化チタン被覆雲母、アルミニウム等の箔粉等の光輝性顔料、或いはその他染料等を使用する。

[0050] プライマー層:

プライマー層4は、表面保護層と繊維質基材間の層間密着性の強化が必要な場合

に、表面保護層と繊維質基材との間に設けるのが好ましい。プライマー層を設ける位置の具体例としては、例えば、図1 (B) の如く、ベタ着色層3Aを繊維質基材1と表面保護層2間に有する場合には、該ベタ着色層3Aと表面保護層2との間等である。また、柄パターン層を有する場合は、図1 (C) の如く、該柄パターン層と表面保護層との間等である。なかでも特に、表面保護層は、電離放射線硬化性樹脂で形成する関係上、密着が低下することもあるので、上記に例示した様に、表面保護層の直下に設けのが、好ましい。

[0051] また、プライマー層は、その密着性強化機能、及び応力緩和機能によって耐スクラッチ性や耐摩耗性等が向上する他、表面保護層の下地となって、表面保護層の艶をコントロールさせることもでき、また、前述着色ベタ層の場合と同様に、繊維質基材上に設けられることで、繊維質基材への油の染み込みを防ぐ意味で耐油性を向上させる機能も付与できる。また、耐油性向上に於いては、架橋密度を上げるのが好ましい。

[0052] ところで、プライマー層の樹脂としては、基本的には密着性が向上するものであれば特に制限は無く、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール等の樹脂を1種又は2種以上混合して使用すれば良い。但し、これらの中でも、密着性を容易に向上出来る点で、ウレタン樹脂が好ましい。また、該ウレタン樹脂としては、2液硬化型ウレタン樹脂、それも、アクリルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ウレタン樹脂が好ましい。それは、アクリルポリオールが、表面保護層としてアクリレート系の電離放射線硬化性樹脂と類似の化合物である為に、密着性を容易に得易いこと、及び該樹脂自体の耐油性も良好だからである。

[0053] なお、アクリルポリオールとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等の分子中にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、更に必要に応じスチレン単量体等のその他の単量体と、を共重合させて得られる、分子中にヒドロキシル基を複数有する共重合体を用いることが出来る。アクリルポリオー

ルの具体例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート-2ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、オクチル(メタ)アクリレート-エチルヘキシル(メタ)アクリレート-2ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、メチル(メタ)アクリレート-ブチル(メタ)アクリレート-2ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート-スチレン共重合体等がある。

[0054] また、イソシアネートとしては、従来公知の化合物を適宜使用すれば良い。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、或いは、1, 6-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、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族(乃至は脂環式)イソシアネート等のポリイソシアネートが用いられる。或いはまた、これら各種イソシアネートの付加体又は多量体、例えば、トリレンジイソシアネートの付加体、トリレンジイソシアネート3量体(trimer)等も用いられる。

[0055] なお、プライマー層は、これら樹脂からなる塗液(或いはインキ)を、グラビアコート、ロールコート等の公知の塗工法、或いはグラビア印刷等の公知の印刷法で形成すれば良い。プライマー層の塗工量は通常、 $0.5\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ (固形分基準)程度である。

[0056] 被着基材:

なお、本発明のコート紙は、様々な被着基材の表面に貼着して、化粧板等の化粧材として用いることができ、その被着基材としては特に制限は無い。被着基材の代表例は、木質系の板材である。更に、被着基材を例示すれば、材質的には、木質系の他に、樹脂系、無機非金属系、金属系、或いはこれらの複合系等がある。また、形状は、平板が代表的であるが、その他、曲面板、多角柱等もある。なお、木質例の板材を更に具体的に挙げれば、杉、檜、樺、ラワン、チーク等からなる単板、合板、パーティクルボード、繊維板(MDF:中質繊維板等)、集成材等がある。

[0057] 用途:

本発明のコート紙の用途は特に限定されるものではないが、耐油性が要求される用途に好適に用いられる。更に、表面保護層が焼成カオリン粒子を含有する構成である場合には、耐マーリング性が要求される用途にも好適に用いられる。例えば、上記の如き被着基材の表面に貼着したものとして、各種厨房機器部材、具体的には、厨

房家具の扉、キッチン棚板、食器棚、テーブルトップ等の家具や建具の表面材等に用いる。なお、前述の如く耐マーリング性は、最終製品の使用用途以外に、製品乃至は部材の輸送時の要求物性としての意味もある。

[0058] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳述する。

[0059] 〔実施例1〕

図2の断面図の如き、コート紙10を次の様にして作製した。坪量 $30\text{g}/\text{m}^2$ の建材用一般紙からなる繊維質基材1上に、アクリルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ウレタン樹脂によるプライマー層4をグラビア印刷で厚さ $3\text{g}/\text{m}^2$ 形成した後、更にその上に、エチレンオキサイド変性重合性化合物としてアクリレート系3官能モノマーであるトリメチロールプロパンEO(エチレンオキサイド)変性トリアクリレート(エチレンオキサイドの連鎖数 $n=9$)を含む、下記組成の電子線硬化型樹脂塗液をグラビアオフセット法にて(固形分基準)厚さ $4\text{g}/\text{m}^2$ に施した後、電子線を照射して塗膜を架橋硬化させて、その後、養生してプライマー層も架橋硬化させて、無着色透明な表面保護層2を有するコート紙10を得た。なお、表1に、評価結果を、他の実施例及び比較例と共に示す。

[0060] 電子線硬化型樹脂塗液の組成:

トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=9$) 40質量部

ペタンエリスリトールテトラアクリレート 60質量部

[0061] 〔実施例2〕

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=9$)の代わりに、 n 数4のトリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=4$)を用いた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製した。

[0062] 〔比較例1〕

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=9$)の代わりに、 n 数2のトリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=2$)を用いた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製してみた。

[0063] [比較例2]

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=9$)の代わりに、 n 数29のトリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート($n=23$)を用いた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製してみた。

[0064] [比較例3]

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレートの代わりに、プロピレンオキサイド変性モノマー(トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート)を用いた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製してみた。

[0065] [比較例4～比較例9]

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレートの代わりに、それぞれ表1記載の重合性化合物を用いた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製してみた。

[0066] [実施例3、実施例4]

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレートからなるエチレンオキサイド変性モノマーと、4官能アクリレートモノマーとの配合比(質量比)を、表2記載の如く変えた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製した。

[0067] [比較例10～13]

実施例1に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液にて、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレートからなるエチレンオキサイド変性モノマーと、4官能アクリレートモノマーとの配合比(質量比)を、表2記載の如く変化させた他は、実施例1と同様にしてコート紙を作製してみた。

[0068] [実施例5]

実施例1に於いて、プライマー層の形成に先立ち、アクリルポリオールとイソシアネートからなる2液硬化型ウレタン樹脂に着色剤として酸化チタンを添加した着色ベタ層3Aをグラビア印刷で形成した他は、実施例1と同様にして、図1(B)の如き、コート

紙10を作製した。なお、評価結果は表3に示す。

[0069] [性能評価]

実施例及び比較例にて作成した各コート紙について、耐油性と耐汚染性を評価した。

[0070] 耐油性は、サラダ油を、コート紙表面に滴下し、24時間放置した後、サラダ油の染み込みで濡れ色となるのを目視観察して評価した。染み込みが見られないものは良好(○)、染み込みが若干だが見られるものはやや良好(△)、明らかに染み込みが見られるものは不良(×)とした。

[0071] 耐汚染性は、耐油性が良好となったものについて、その反面、水性汚染物質に対する耐汚染性が低下していないかを確認した。具体的には、水性青インキをコート紙表面に滴下し、24時間放置した後、アルコールを染み込ませたガーゼで拭き取り、水性青インキによる汚れを目視観察して評価した。汚れが見られないものは良好(○)、汚れが若干だが見られるものはやや良好(△)、明らかに汚れが見られるものは不良(×)とした。

[0072] [表1]

表1 性能評価結果

	重合性化合物	耐油性	耐汚染性
実施例 1	エチレンオキサイド変性モノマー (n=9)	○	○
実施例 2	エチレンオキサイド変性モノマー (n=4)	○	○
比較例 1	エチレンオキサイド変性モノマー (n=2)	△	○
比較例 2	エチレンオキサイド変性モノマー (n=23)	×	×
比較例 3	プロピレンオキサイド変性モノマー	△	
比較例 4	エポキシアクリレート系プレポリマー	△	
比較例 5	ポリエステルアクリレート系プレポリマー	×	
比較例 6	ウレタンアクリレート系プレポリマー	△	
比較例 7	ポリエステル系モノマー	×	
比較例 8	HPPAモノマー	△	
比較例 9	変性アルキルアクリレートモノマー	×	

○：良好、△：やや良好、×：不良

HPPAモノマー：2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート

[0073] 表1の如く、実施例1及び2では、表面保護層の電離放射線硬化性樹脂にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有させてあるので、耐油性が良好である上、水性汚染物質に対する耐汚染性も良好な結果が得られた。但し、エチレンオキサイド変性重合性化合物でも、エチレンオキサイドの連鎖数nが、n=2と小さすぎたり(比較例1)、逆にn=23と大きすぎたり(比較例2)すると、良好レベルの耐油性が得られず、特にn数が大きいと親水性が増加しすぎて耐汚染性が低下し、耐油性と耐汚染性を共に良好にすることは出来なかった。

[0074] また、エチレンオキサイド変性重合性化合物に代えて、他の重合性化合物を用いた、比較例3〜9では、良好レベルの耐油性が得られなかった。例えば、アルキレンオキサイド変性という点では同じプロピレンオキサイド変性重合性化合物を用いた比較例3では、親水性の度合い低い為に、耐油性は従来に比べて幾分向上するも、やや良好止まりであった。この他の重合性化合物を用いた比較例4〜9も、耐油性が不

良或いはやや良好止まりで、良好な性能は得られなかった。

[0075] [表2]

表2 エチレンオキサイド変性重合性化合物の配合比による性能差

	配合比 (エチレンオキサイド変性モノマー：4官能アクリレートモノマー)	耐油性	耐汚染性
比較例10	20：80	×	○
実施例3	30：70	○	○
実施例1	40：60	○	○
実施例4	50：50	○	○
比較例11	60：40	○	×
比較例12	70：30	○	×
比較例13	80：20	○	×

[0076] また、表2の如く、エチレンオキサイド変性重合性化合物の配合比でも、耐油性は変化し、エチレンオキサイド変性モノマー〔トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート(n=9)〕：4官能モノマーの配合比(質量比)が、30:70～50:50の範囲で、耐油性及び耐汚染性が共に良好となる結果が得られた。エチレンオキサイド変性重合性化合物の比率が少なくなり上記配合比が20:80では耐油性が不良となり、逆に、エチレンオキサイド変性重合性化合物の比率が多くなり上記配合比が60:40では、耐油性は良好だが耐汚染性が不良となった。

[0077] [表3]

表3 性能評価結果

	重合性化合物	耐油性	耐汚染性
実施例5	エチレンオキサイド変性モノマー (n=9)	○	○

[0078] また、実施例1に対して、プライマー層の他に更に着色ベタ層も設けた実施例5では、表3の如く、実施例1と同様に、耐油性と耐汚染性が共に良好となる結果が得られた。

[0079] [実施例6]

図2の断面図の如き、コート紙10を次の様にして作製した。坪量 $30\text{g}/\text{m}^2$ の建材用一般紙からなる繊維質基材1上に、アクリルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ウレタン樹脂によるプライマー層4をグラビア印刷で厚さ $3\text{g}/\text{m}^2$ 形成した後、更にその上に、エチレンオキシド変性重合性化合物としてアクリレート系3官能モノマーであるトリメチロールプロパンEO(エチレンオキシド)変性トリアクリレート[エチレンオキシドの連鎖数 $n=9$]を含む、下記組成の電子線硬化型樹脂塗液をグラビアオフセット法にて(固形分基準)厚さ $4\text{g}/\text{m}^2$ に施した後、電子線を照射して塗膜を架橋硬化させて、その後、養生してプライマー層も架橋硬化させて、無着色透明な表面保護層2を有する、所望のコート紙10を得た。なお、表4に、評価結果を、他の実施例及び比較例と共に示す。

[0080] 電子線硬化型樹脂塗液の組成:

トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート[$n=9$]	25質量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	50質量部
ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート	5質量部
焼成カオリン粒子(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$)	10質量部
艶消しシリカ粒子(平均粒径 $5.5\mu\text{m}$)	8質量部
微粒子シリカ(平均粒径 5nm)	0.5質量部
シリコーンメタクリレート	1.5質量部

[0081] [比較例14]

実施例6に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液を、焼成カオリン粒子の添加を省略し、その代わりに艶消しシリカ粒子(平均粒径 $6\mu\text{m}$)の配合量を増量し、18質量部としたものに変更した他は、実施例6と同様にして所望のコート紙を作製した。

[0082] [比較例15]

実施例6に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液を、焼成カオリン粒子の代わりに通常の含水カオリン粒子を添加したものに変更した他は、実施例6と同様にして所望のコート紙を作製した。

[0083] [比較例16]

実施例6に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液を、焼成カオリン粒子の添加を省略したもの（艶消しシリカ粒子等はそのまま含む）に変更した他は、実施例6と同様にして所望のコート紙を作製した。

[0084] [比較例17]

実施例6に於いて、表面保護層の形成に用いた電子線硬化型樹脂塗液を、そのエチレンオキサイド変性重合性化合物の代わりにエポキシアクリレート系プレポリマーを用いたものに変更した他は、実施例6と同様にして所望のコート紙を作製した。

[0085] [性能評価]

実施例及び比較例にて作成した各コート紙について、耐油性と耐汚染性、更に耐マーリング性を評価した。対油性と耐汚染性については、実施例1と同様にして評価した。

[0086] 耐マーリング性は、21kPa (1.5kgf/7cm²)の荷重が加わるおもりに、スチールウール(日本スチールウール株式会社製、商品名「ボンスター」)を取り付け、化粧シート表面を20往復擦りつける、ラビング試験(耐スチールウール試験)を実施した後、化粧シート表面の艶変化状態を目視観察して評価した。艶変化が軽微なのは良好(○)、表面艶変化があるのは不良(×)、とした。

[0087] [表4]

表4 性能評価結果

	耐油性	耐汚染性	耐マーリング性
実施例 6	○	○	○：艶変化軽微
比較例 1 4	○	○	×：艶変化有り
比較例 1 5	○	○	×：艶変化有り
比較例 1 6	○	○	×：艶変化有り
比較例 1 7	△	—	○：艶変化軽微

○：良好、△：やや良好、×：不良

[0088] 表4の如く、実施例6では、表面保護層の電離放射線硬化性樹脂にエチレンオキサイド変性重合性化合物を含有させ且つ焼成カオリン粒子を含有させてあるので、耐油性が良好である上、水性汚染物質に対する耐汚染性も良好で、しかも耐マーリング性も表面艶変化は軽微であり良好な結果が得られた。

[0089] しかしながら、焼成カオリン粒子無添加の比較例14～17では、耐油性及び耐汚染性こそ良好であるが、含水カオリン粒子添加の比較例15を含めていずれも耐マーリング性は不良であった。また、焼成カオリン粒子添加だが、電離放射線硬化性樹脂にエチレンオキサイド変性重合性化合物を用いていない比較例17は、耐マーリング性は良好だが、耐油性はやや良好止まりで、良好レベルは得られなかった。

図面の簡単な説明

[0090] [図1]本発明のコート紙の幾つかの形態例を例示する断面図。

[図2]本発明のコート紙の別の形態例を例示する断面図。

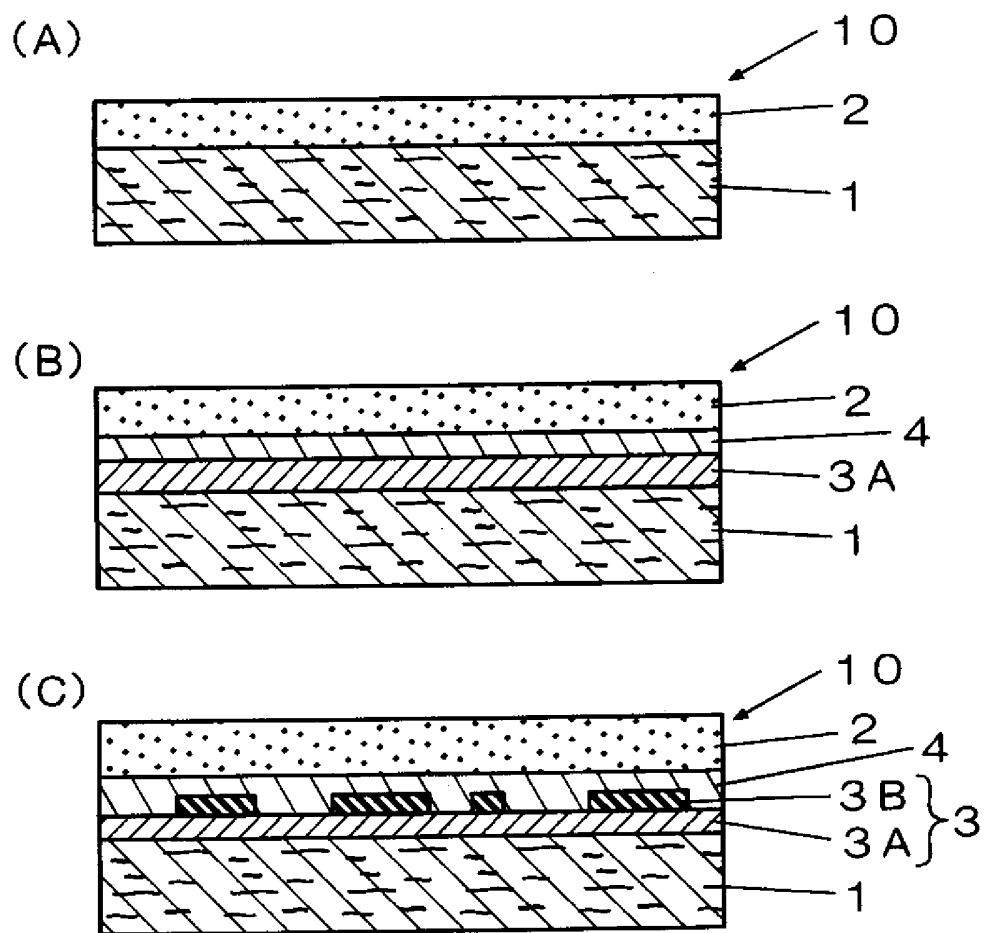
符号の説明

- [0091]
- 1 繊維質基材
 - 2 表面保護層
 - 3 装飾層
 - 3A ベタ着色層
 - 3B 柄パターン層
 - 4 プライマー層
 - 10 コート紙

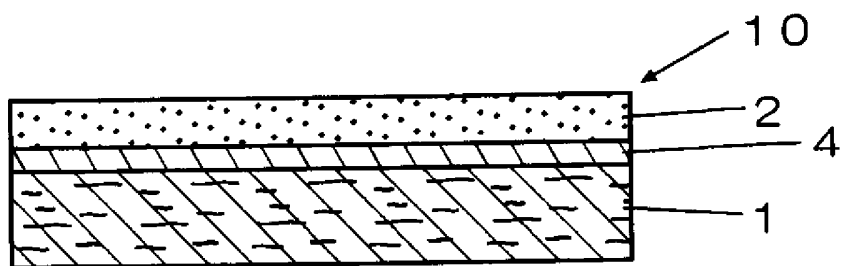
請求の範囲

- [1] 繊維質基材上に、少なくとも、電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる表面保護層を積層してなるコート紙であって、
表面保護層の電離放射線硬化性樹脂が、エチレンオキサイド変性重合性化合物を含有するコート紙。
- [2] 表面保護層が焼成カオリン粒子を含有する、請求項1記載のコート紙。
- [3] 繊維質基材上に、ベタ着色層、プライマー層を順次積層した後、表面保護層を積層してなる、請求項1または請求項2記載のコート紙。
- [4] ベタ着色層及びプライマー層が、アクリルポリオールとイソシアネートとからなるウレタン樹脂の硬化物である、請求項4記載のコート紙。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H19/62, D21H19/82, D21H19/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42, B32B1/00-35/00, B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, D21H19/82

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-211092 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Par. No. [0055] (Family: none)	1 3, 4
X Y	JP 9-78485 A (Oji Paper Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Par. Nos. [0022], [0029] (Family: none)	1 3, 4
X Y	JP 8-325991 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Par. Nos. [0029], [0030] (Family: none)	1 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December, 2004 (07.12.04)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013765

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-198909 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 July, 2000 (18.07.00), Par. Nos. [0009], [0013], [0040] (Family: none)	1 3, 4
X Y	JP 2001-295194 A (Oji Paper Co., Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Par. Nos. [0038], [0040], [0042] (Family: none)	1 3, 4
X Y	JP 9-263038 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 October, 1997 (07.10.97), Par. Nos. [0033], [0040] (Family: none)	1 3, 4
Y	JP 2001-1453 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Full text; Fig. 1 (Family: none)	3, 4
Y	WO 00/03874 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 January, 2000 (27.01.00), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	3, 4
E, X	JP 2004-10855 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04.), Par. No. [0029] (Family: none)	1
E, A	JP 2003-340975 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 December, 2003 (02.12.03), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	2
A	JP 9-235460 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97), Par. Nos. [0040], [0041], [0042] (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21H19/62、D21H19/82、D21H19/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21H11/00-27/42Int. Cl⁷ B32B1/00-35/00Int. Cl⁷ B05D1/00-7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D21H19/82

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-211092 A(大日本印刷株式会社)2000. 08. 02 【0055】 (ファミリーなし)	1 3、4
X Y	JP 9-78485 A(王子製紙株式会社)1997. 03. 25 【0022】、【0029】 (ファミリーなし)	1 3、4
X Y	JP 8-325991 A(新王子製紙株式会社)1996. 12. 10 【0029】、【0030】 (ファミリーなし)	1 3、4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 12. 2004

国際調査報告の発送日

21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

4 S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-198909 A(東洋紡績株式会社)2000.07.18	1
Y	【0009】、【0013】、【0040】 (ファミリーなし)	3、4
X	JP 2001-295194 A(王子製紙株式会社)2001.10.26	1
Y	【0038】、【0040】、【0042】 (ファミリーなし)	3、4
X	JP 9-263038 A(三菱製紙株式会社)1997.10.07	1
Y	【0033】、【0040】 (ファミリーなし)	3、4
Y	JP 2001-1453 A(大日本印刷株式会社)2001.01.09 全文、第1図 (ファミリーなし)	3、4
Y	WO 00/03874 A(大日本印刷株式会社)2000.01.27 全文、第1-11図 (ファミリーなし)	3、4
E X	JP 2004-10855 A(日本ペイント株式会社)2004.01.15 【0029】 (ファミリーなし)	1
E A	JP 2003-340975 A(大日本印刷株式会社)2003.12.02 全文、第1-2図 (ファミリーなし)	2
A	JP 9-235460 A(三洋化成工業株式会社)1997.09.09 【0040】、【0041】、【0042】 (ファミリーなし)	1