

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5111414号
(P5111414)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

D 2 1 H 27/00 (2006.01)

D 2 1 H 19/48 (2006.01)

D 2 1 H 21/22 (2006.01)

D 2 1 H 27/00 A

D 2 1 H 19/48

D 2 1 H 21/22

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-50547 (P2009-50547)	(73) 特許権者	000191320
(22) 出願日	平成21年3月4日 (2009.3.4)		王子エフテックス株式会社
(65) 公開番号	特開2010-203002 (P2010-203002A)		東京都中央区銀座5丁目12番8号
(43) 公開日	平成22年9月16日 (2010.9.16)	(73) 特許権者	000122298
審査請求日	平成23年6月29日 (2011.6.29)		王子ホールディングス株式会社
			東京都中央区銀座4丁目7番5号
		(72) 発明者	廉 久美子
			東京都中央区銀座五丁目12番8号 王
			子特殊紙株式会社内
		(72) 発明者	次良丸 靖
			東京都中央区銀座五丁目12番8号 王
			子特殊紙株式会社内
		(72) 発明者	服部 貴美子
			東京都江東区東雲1-10-6 王子製
			紙株式会社東雲研究センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 工程剥離紙用原紙、及び当該工程剥離紙用原紙を用いた工程剥離紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

木材パルプを主体とした基紙の少なくとも片面に、無機顔料及びバインダーを主成分とする塗工層を1層以上設けてなる工程剥離紙用原紙において、脂肪酸ポリアミド系化合物、水和ケイ酸塩、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のポリオキシアルキレン付加物から選択される少なくとも1種である嵩高剤を含有する基紙の超音波伝播速度測定器に基づき測定される繊維配向比が1.20以下、該塗工層がカオリンを含む無機顔料とスチレン-ブタジエン共重合体の混合比が8/2以上であり、ポリビニルアルコールを含有しないものであり、かつ該工程剥離紙用原紙を150℃で2分加熱後、23℃で相対湿度50%の条件下での24時間後の横方向の伸び率が0.5%以下であることを特徴とする工程剥離紙用原紙。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の工程剥離紙用原紙の塗工層上に剥離剤層を設けた工程剥離紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱による寸法安定性に優れた工程剥離紙用原紙及び当該工程剥離紙用原紙を用いた工程剥離紙に関するものであり、炭素繊維強化樹脂材料の製造に使用される工程剥離紙に好ましく使用されるものである。

【背景技術】

【0002】

剥離紙用原紙は、その表面にシリコン等の剥離剤を塗工し、粘着紙や粘着テープの裏打ち紙として広く使用されている。シリコンは高価であるために、出来るだけ少ない量のシリコンを基紙に塗工して効率よく剥離性を発揮できるように、剥離紙用原紙には有機溶剤に対する高い目止め性能（シリコン目止め効果）が要求される。

また、合成樹脂やセラミックなどのシート状成型物を製造する工程において使用される工程剥離紙は、支持体として流動性のある原料を保持し、各種処理を施した後に製造物から剥離し、除去されるものである。そのため、工程剥離紙の支持体には剥離性能の他に、各種処理工程に対する寸法安定性が要求される。特に熱処理工程を経る場合、熱による寸法変化やカールが生じると成型物に不具合が生じる。該寸法変化のうち、特に収縮はシワ状の表面欠陥を始めとした品質面での問題となる。また、カールは製品の変形などの品質問題に加え、剥離作業性の悪化といった操業性の悪化を招く。

10

【0003】

従来、このような工程剥離紙の支持体としてはポリエチレンラミネート紙をベースにしたもの、グラシン紙をベースにしたものなどが使用されてきた。しかしながら、ポリエチレンラミネート紙の場合、耐熱性に問題が生じることが多く、グラシン紙の場合は吸湿による寸法変化、カール、表面の平滑度低下が課題であった。

【0004】

熱による寸法安定性に優れる工程紙としては、パルプにNBKPを含有し、濾水度400～500mlで原紙の紙面pHを5以上8未満にすることにより、200の乾燥機で2分間保持した時の収縮率が横目方向に1.0%以下、縦目方向に0.5%以下である工程紙が提案されている（特許文献1）。

20

また、原紙の片面或いは両面にポリビニルアルコールを含む塗工層を有した剥離紙用原紙が記載されており（特許文献2、3）、原紙に耐水化されたポリビニルアルコールが塗工或いは含浸された工程剥離紙用原紙が提案されている（特許文献4）。さらに、原紙の少なくとも片面に無機顔料/スチレン・ブタジエン共重合体の重量混合比が7/3～3/7である塗工層を片面あたり7～30g/m²設ける剥離紙用原紙が提案されている（特許文献5）が、いずれも120以上の熱に対する寸法安定性については不十分であった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-248410号公報

【特許文献2】特開2005-314859号公報

【特許文献3】特許第3135651号公報

【特許文献4】特開2007-9348号公報

【特許文献5】特許第3385219号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

本発明の課題は、炭素繊維などの強化樹脂材料の製造において、工程剥離紙が120～150の加熱後に常温以下に冷却される工程のなかで、製品の品質欠陥（縦方向に配列したカーボン繊維に隙間があく）をなくすため、熱に対する寸法安定性に優れた工程剥離紙原紙及び当該工程剥離紙用原紙を用いた工程剥離紙を提供することにある。

熱に対する寸法安定性とは、詳細に言えば加熱及び冷却によって、原紙が水分の吸脱湿により伸縮する挙動をいかに抑制するかということである。本発明の寸法安定性において、最も重要なのは横方向の伸び率を抑えることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、木材パルプを主体とした基紙の

50

繊維配向比を 1.20 以下とし、該基紙の少なくとも片面にカオリン及びスチレン - ブタジエン共重合体（以下、SBR と略す）を主成分とする塗工層を設けることで、平滑性及びシリコンの目止め効果を付与するとともに、熱による強度の低下などがなく、寸法安定性が向上することを見出した。

上記の手段により、該工程剥離紙用原紙を 150 で 2 分加熱後、23 で相対湿度 50 % の条件下での 24 時間後の横方向の伸び率を 0.5 % 以下に制御し、上記課題を解決した工程剥離紙を提供できるに至った。

【0008】

本発明は、以下の各発明を包含する。

(1) 木材パルプを主体とした基紙の少なくとも片面に、無機顔料及びバインダーを主成分とする塗工層を 1 層以上設けてなる工程剥離紙用原紙において、脂肪酸ポリアミド系化合物、水和ケイ酸塩、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のポリオキシアルキレン付加物から選択される少なくとも 1 種である嵩高剤を含有する基紙の超音波伝播速度測定器に基づき測定される繊維配向比が 1.20 以下、該塗工層がカオリンを含む無機顔料とスチレン - ブタジエン共重合体の混合比が 8/2 以上であり、ポリビニルアルコールを含有しないものであり、かつ該工程剥離紙用原紙を 150 で 2 分加熱後、23 で相対湿度 50 % の条件下での 24 時間後の横方向の伸び率が 0.5 % 以下である工程剥離紙用原紙。

【0013】

(2) (1) に記載の工程剥離紙用原紙の塗工層上に剥離剤層を設けた工程剥離紙。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、熱に対する寸法安定性に優れた工程剥離紙用原紙及び当該工程剥離紙用原紙を用いた工程剥離紙に関するものであり、炭素繊維強化樹脂材料の製造に使用される工程剥離紙に好ましく使用されるものである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明において、基紙の超音波伝播速度測定器に基づき測定される繊維配向比は 1.20 以下である必要がある。因みに、繊維配向比が 1.20 を超えると基紙を構成する繊維の向きをランダムにすることが不十分となり、横方向の伸び率が大きくなる。

【0016】

ここで、基紙の繊維配向とはパルプ繊維が抄紙機のワイヤー上に流出され、脱水、紙層が形成される過程で流出（縦）方向に並ぶ傾向のことである。即ち、抄紙に際し紙料がワイヤー上に高速で流出、脱水されるため、縦方向（抄紙機上の原料の流れ方向）に配向する繊維が多くなり、縦方向の引張り強度や剛度等が横方向（幅方向）に比べ、かなり強く、あるいは高くなっている。おそらく、このような基紙の縦横の差異（不均一性）が横方向の伸び率を大きくし、熱による寸法安定性を悪くするものと考えられる。

【0017】

一般に、紙等の繊維配向を測定する方法としては、例えば熱膨張法、力学破断強度法、X 線回折法、超音波法、マイクロ波法、NMR 法、偏光蛍光法、誘電測定法等が挙げられる。本発明では超音波法を採用し、例えば野村商事社製「SONIC SHEET TESTER」を用いて縦方向の超音波伝播速度（ V_{md} ）と横方向の超音波伝播速度（ V_{cd} ）を測定し、その比率（ V_{md} / V_{cd} ）を繊維配向比として繊維配向のランダム性を評価する指標とした。この繊維配向比が 1.0 の場合、繊維が完全にランダム配向となるが、実際のマシン抄き紙の場合、いくらかの繊維配向を有しており、1.0 以下にすることはできない。

【0018】

他方、繊維配向比はマシンでの抄紙条件によって決定されるから、マシン上の操作を適正にする必要がある。考えられる手段としてはマシン速度、繊維サスペンションジェット

10

20

30

40

50

板の配置、ダンディーロール等の適正化が挙げられる。特に、ワイヤーパートにおいて、振動数や振幅を自在に変更できるワイヤーシェーキング装置を用いてワイヤーを流れ方向と水平かつ直角方向に摺動させつつ抄紙を行うと、パルプ繊維の方向がランダム配向化するので好ましい。さらに、抄紙機の運転では、一般的に後ろのパートの速度ほど速くなっており、リールに向けて紙を引っ張りながら紙を抄造している。この速度差を大きくすると、パルプ繊維が流れ方向に配向してしまうため、リールの回転速度 (V_r) とワイヤーの回転速度 (V_w) の比 V_r / V_w は $1.02 \sim 1.07$ であることが好ましい。これらの手段の1つまたは2つ以上を組合せることによって繊維配向比を 1.20 以下にすることは可能であるが、紙の地合等、他の性質との調和を図る必要があることは言うまでもない。

10

【0019】

(基紙の製造方法)

本発明において使用される基紙は繊維配向比を制御し、以下に詳述する方法によって抄紙して製造することができる。

【0020】

パルプは、例えば、ピーター、ジョルダン、デラックス・ファイナー、ダブル・ディスク・リファイナー(以下、DDRという)等の叩解機により叩解される。叩解の程度は、カナディアン・スタンダード・フリーネス(以下、CSFという)で $350 \sim 550 \text{ ml}$ 程度が好ましい。叩解度が 550 ml CSF より粗い叩解では原紙の地合が悪化し、剥離面質に悪影響を与える。 350 ml CSF より細かい叩解にすると、寸法安定性が悪くなるため好ましくない。

20

【0021】

かかるパルプとしては、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)、機械パルプ(MP)、さらには脱墨古紙パルプ等を適宜配合して使用できる。機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ(GP)、加圧ストーングランドパルプ(PGW)、リファイナードグランドパルプ(RGP)、ケミグランドパルプ(CGP)およびサーモメカニカルパルプ(TMP)等の未晒し、半晒し、あるいは晒しパルプが使用できる。

原紙のパルプ配合においては、寸法安定性に優れるLBKP(広葉樹晒クラフトパルプ)を多く配合することが好ましく、全パルプ 100 質量%のうち $70 \sim 100$ 質量%配合するのが好ましい。

30

【0022】

本発明における基紙の坪量は $50 \sim 90 \text{ g/m}^2$ が好ましい。 50 g/m^2 より低坪量の場合、引張強度やガーレー剛度が低くなるため好ましくない。また、 90 g/m^2 より高坪量になると使用後に廃棄される剥離紙の質量が増えるため好ましくない。

【0023】

本発明では、必要に応じて種々の内添薬品を使用できる。例えば、ロジン系、スチレン-マレイン酸系、アルキルケテンダイマー系、アルケニルケテンダイマー系、アルケニル無水コハク酸系などのサイズ剤、天然および合成の製紙用の内添サイズ剤、各種紙力増強剤、濾水性向上剤、歩留り向上剤、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等の耐水

40

化剤、消泡剤、定着剤、蛍光増白剤、着色染料等を使用することができる。さらに、紙料中には内添紙力増強剤として、澱粉、酸化澱粉、カチオン化澱粉、カルボキシメチル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、アニオン性、カチオン性または両性ポリアクリルアミド系樹脂等を使用することができる。

【0024】

本発明の工程剥離紙に使用する基紙には、パルプ繊維間に空隙を作り出し、繊維の収縮の伝達を阻害するため嵩高剤を配合することが好ましい。このような嵩高剤としては有機系嵩高剤や無機系嵩高剤が挙げられる。

【0025】

有機系嵩高剤としては多価アルコールと脂肪酸エステル化合物、非イオン界面活性剤、

50

油脂系非イオン界面活性剤、糖アルコール系非イオン界面活性剤、糖系非イオン界面活性剤、多価アルコール型非イオン界面活性剤、高級アルコール、脂肪酸ビスアミド系化合物、脂肪酸と多価アミンの縮合物、高級アルコールまたは高級脂肪酸のポリオキシアルキレン付加物、高級脂肪酸エステルのポリオキシアルキレン付加物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のポリオキシアルキレン付加物、脂肪酸ポリアミド系化合物、脂肪酸ポリアミドアミン系化合物、アルキレンオキサイドオリゴマー等が挙げられるが、耐熱寸法安定性の観点から脂肪酸ポリアミド系化合物が好ましい。

【0026】

有機系嵩高剤の最適な添加量は嵩高剤の種類によって異なるが、パルプに対して0.1～0.5質量%添加されるのが好ましい。添加量が0.1質量%より少ないと寸法安定性の改善効果が得られず、0.5質量%より多いと強度の低下が大きく、好ましくない。

10

【0027】

無機系嵩高剤としては水和ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩等が挙げられるが、耐熱寸法安定性の観点から水和ケイ酸塩が好ましい。また、有機系嵩高剤と無機系嵩高剤を併用するとより耐熱寸法安定性が向上するので好ましい。

【0028】

水和ケイ酸塩は、一般式 $xM_2O \cdot ySiO_2$ 、 $xMO \cdot ySiO_2$ 、 $xM_2O_3 \cdot ySiO_2$ で表される化合物であって、MがAl、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti、Znのいずれかのものである（x，yは任意の正の数値である。）。

水和ケイ酸塩は、一般的に填料に使用される炭酸カルシウムやカオリン、タルクに比べて粒子内部に空隙を持つ嵩高な顔料であり、パルプ繊維間に入り込んで繊維の伸縮を阻害すると考えられる。

20

【0029】

本発明において使用される水和ケイ酸塩は、比表面積が $15 \sim 160 m^2/g$ 、細孔直径 10^{-5} 以下の細孔の積算容量が $4 cc/g$ 未満、細孔径が $0.10 \sim 0.80 \mu m$ であることが好ましい。比表面積が $15 m^2/g$ 未満の場合は、粒度分布が悪くなり、微細粒子と粗大粒子が多くなり、内部結合強さが低下する。 $160 m^2/g$ を超えると、凝集構造体の結合力が弱くなり、パルプスラリー調製時およびプレス圧、キャレンダー処理圧力で潰れやすく、繊維間の結合面積が増加する傾向が見られるため好ましくない。

【0030】

30

細孔直径 10^{-5} 以下の細孔の積算容量が $4 cc/g$ 以上の場合、凝集構造体の結合力が弱くなり、パルプスラリー調製時およびプレス圧、キャレンダー処理圧力で潰れやすく、繊維間の結合面積が増加する傾向が見られるため好ましくない。

また、細孔径が $0.10 \mu m$ 未満であれば、凝集構造体の結合力が弱くなり、パルプスラリー調製時およびプレス圧、キャレンダー処理圧力で潰れやすく、繊維間の結合面積が増加する。 $0.80 \mu m$ を超えると、粒度分布が悪くなり、微細粒子と粗大粒子が多くなり、内部結合強さが低下する。

【0031】

ここで、比表面積は、ポアサイザ9320（（株）島津製作所製）を用いて、細孔形状が幾何学的な円筒であると仮定した全細孔の表面積で、測定範囲内における圧力と圧入された水銀量の関係から求めた値である。また、細孔径も、ポアサイザ9320（（株）島津製作所製）を用いて、積分比表面積曲線から得られるメジアン細孔直径のことである。さらに、細孔の積算容積も、ポアサイザ9320（（株）島津製作所製）を用いて、水銀圧入法により測定し、細孔直径 10^{-5} 以下で積算した際の値である。

40

【0032】

本発明において使用される水和ケイ酸塩は、平均粒子径が $10 \sim 40 \mu m$ であることが好ましい。平均粒子径が $10 \mu m$ 未満であると、寸法安定性の改善効果に乏しく、平均粒子径が $40 \mu m$ を超える場合には、紙面付近に存在する粗大粒子が紙の平滑度を大きく低下させ、塗工後の平滑性にも影響を及ぼすため好ましくない。

なお、本発明における平均粒子径とは、SALD2000J（（株）島津製作所製）を

50

用いて、レーザー回折法により測定し、体積積算で50%となる値のことである。また、水和ケイ酸塩の粒度分布としては、標準偏差(σ)が0.350以下であることが好ましい。このような粒度分布であれば、粗大粒子および微細粒子が共により少なくなり、紙に配合した際に、より優れた表面強度および内部結合強さが得られる。

水和ケイ酸塩の添加量は、紙中灰分で1~8質量%が好ましい。添加量が1質量%より少ないと寸法安定性の改善効果が得られず、8質量%より多いと強度の低下が大きく、好ましくない。

【0033】

本発明において、耐熱寸法安定性の改善のため基紙にはさらにガラス繊維を含有させることが好ましい。ガラス繊維には、長さ数ミリメートルに切り揃えたカットファイバータイプや、ガラスをすり潰して長さをマイクロオーダーにしたミルドファイバータイプなどがあり、嵩高剤と同様にパルプ繊維間に入り込んで繊維の伸縮の伝達を阻害する効果がある。

ガラス繊維として特に限定はないが、直径2~20 μ mで、長さ1~3mmのカットファイバーが好ましく用いられる。また、ガラス繊維の添加量はパルプに対して8~15質量%であることが好ましい。8質量%より少ない添加量では寸法安定性の改善効果が少なく、15質量%より多いと寸法安定性の改善効果が飽和し、コストの面で不利になる。

【0034】

本発明の工程剥離紙に使用する基紙には、上述の嵩高剤の他に、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、チョーク等の炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、パイオロフィライト、セリサイト、タルク等のケイ酸塩類、酸化チタンなどの無機填料や尿素樹脂等の有機填料を含んでも構わない。填料の添加量は、強度と寸法安定性のバランスから、填料合計の紙灰分が2~20質量%になるように添加するのが好ましい。

【0035】

上記のように抄紙された基紙にサイズプレス処理を施すこともでき、かかるサイズプレス処理に使用する薬品としては、従来から用いられている各種澱粉、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド系樹脂等が使用できる。なお、サイズプレス処理を施す場合の付着量については特に制限はないが、一般には両面合計の乾燥付着量で0.1~10g/m²程度が好ましい。

【0036】

(塗工層について)

塗工層において、主成分となるカオリンは全無機顔料の60質量%以上を含有する。塗工層に使用する無機顔料は、カオリンの他に、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、チョーク等の炭酸カルシウム、焼成カオリン、パイオロフィライト、セリサイト、タルク等のケイ酸塩類、酸化チタンなどが挙げられるが、平滑性及びシリコーンの目止めの効果の点からカオリン及び炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0037】

本発明で使用するバインダーにおいて、SBRは全バインダー量の80質量%以上を含有する。SBRは成膜性に優れ、コスト面でも有利である。SBRの他に、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体または共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体または共重合体などのアクリル系共重合体エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体エマルジョンなどを適宜混合して使用してもよい。

【0038】

また、必要に応じて水溶性樹脂も混合して使用することができる。例えば、本発明の塗工層をブレードコーターで塗工する場合、最適な塗料物性とするために澱粉やセルロース誘導体などが適量添加されるのが好ましい。この他に、水溶性樹脂としてはポリビニルアルコール(以下、PVAという)、その他変性PVA、ポリビニルピロリドン、酸化澱粉などの変性澱粉、カゼイン、ゼラチンなどが挙げられるが、PVAは寸法安定性を悪化させる傾向があるので、添加しない方が好ましい。PVAが寸法安定性を悪化させる原因につ

10

20

30

40

50

いては定かではないが、PVAは成膜性が高いので、膜全体が熱によって収縮しやすいのではないかと推測される。

【0039】

前記塗工層は、ブレードコーター、バーコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、グラビアコーター、スロットダイコーター、カーテンコーターなどの各種塗工装置を使用して、オンマシン方式またはオフマシン方式で基紙の少なくとも片面に、単層もしくは多層で塗工される。塗工装置は特に限定はしないが、ブレードコーターが塗工層の平滑性やシリコンの目止め効果に優れるので好ましい。

前記塗工層の塗工量は特に限定されるものではないが、片面当たり $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であれば十分なシリコンの目止め効果が発揮される。更に好ましくは $12 \sim 16 \text{ g/m}^2$ である。

10

【0040】

塗工層の無機顔料とSBRの混合比(固形分)は $8/2$ 以上であることが好ましい。無機顔料とSBRの混合比が $8/2$ 以上とは、無機顔料の配合量が無機顔料とSBRの合計量の80質量%以上であることを意味する。シリコンの目止め効果を向上させるには無機顔料とSBRの混合比は低い方が良いが、本発明の効果を十分発揮するには前記塗工層はブレードコーターによって形成されることが好ましく、この場合無機顔料とSBRの混合比が $8/2$ より低くなるとバックグロールが塗料で汚れやすくなり、作業が困難となるので好ましくない。

塗工層形成後は、平滑性をより高めるためにカレンダーに通紙して仕上げてよいが、カレンダー処理によって基紙の繊維間結合面積が増加する傾向があるため、寸法安定性を高めるためには塗工後のカレンダー処理は行わない方が好ましい。

20

【0041】

工程剥離紙用原紙は、加熱及び冷却工程において工程剥離紙用原紙の横方向の伸び率を抑える必要があり、強化樹脂材料の品質欠陥をなくすためには、 150°C で2分加熱後、 23°C で相対湿度50%の条件下での24時間後の横方向の伸び率を0.5%以下にする必要がある。更に好ましくは、0.4%以下である。

工程剥離紙用原紙の横方向の伸び率が0.5%を超えると、縦方向に配列したカーボン繊維に隙間が生じて品質欠陥となる。

【0042】

本発明の工程剥離紙は、上述の工程剥離紙用原紙の塗工層上に剥離剤層を設けたものである。該剥離剤層は、工程剥離紙用原紙の塗工層上に剥離剤層塗液を塗布し、硬化させて形成する。剥離剤としては、例えばシリコン系樹脂、フッ素系樹脂、長鎖アルキル系樹脂等が用いられ、剥離性能の点でシリコン系樹脂が好ましく用いられる。該シリコン系樹脂としては、付加反応型、縮合反応型、紫外線硬化型、電子線硬化型が挙げられ、それらについて、トルエンやヘキサン等の有機溶剤に希釈した溶剤型シリコン樹脂、有効固形分が100質量%の無溶剤型シリコン樹脂、シリコン樹脂を水に分散させたエマルジョン型シリコン樹脂が挙げられる。中でも、剥離力の調整等の品質設計がし易い付加反応型、縮合反応型、紫外線硬化型の溶剤型シリコン樹脂が好ましく用いられる。

30

【0043】

付加反応型シリコン樹脂としては、好ましくは、末端ビニル基および/またはヘキセニル基を有するポリジメチルシロキサンとハイドロジェンシロキサンとを白金触媒を用いて加熱硬化させたものが挙げられる。好ましく用いられる付加反応型シリコン樹脂の具体例としては、信越化学工業社製KS-776A、KS-839L、KS-847T、KS-779H、KS-837、KS-778、KS-830、KS-3502、KS-774、KS-3703、KS-835、KS-847、KM-3951、KM-768、KNS-3501、KNS-303、KNS-320A、KNS-316、KNS-3002、KNS-3300等、東レ・ダウコーニング社製SRX357、BY23-749、SD7333、BY24-179、SRX211、BY23-746、SRX345、BY24-4103、SD7320、SD7236、BY24-400、BY24-31

40

50

2、SD7226、LTC300B、LTC303E、LTC310、LTC314、LTC350G、LTC450A、LTC371G、LTC750A、LTC760A、SP7015、SP7259、SP7020、SP7025、SP7248S、SP7268S、SP7030、SP7265S、LTC1005L、LTC1056L、LTC1055M等、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製TPR6722、TPR6721、TPR6702、XS56-B8656、XS56-C3223、XS56-A8012、XS56-C1467、TPR6700、XS56-A3749、TPR6710、TPR6712、XS56-A5730、XSR7029(A)、TPR6600、SL6625等が挙げられる。

【0044】

縮合反応型シリコン樹脂としては、末端に水酸基を有するポリジメチルシロキサンとハイドロジェンシロキサンとを有機錫触媒を用いて加熱硬化させたものが挙げられる。好ましく用いられる縮合反応型シリコン樹脂の具体例としては、信越化学工業社製KS-723A/B、X-52-170、X-52-179、東レ・ダウコーニング社製SRX290、SRX244、SYL-OFF23、SYL-OFF22A、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製YSR3022、XS56-A3075等が挙げられる。

【0045】

紫外線硬化型シリコン樹脂としては、ビニルシロキサンを白金触媒の存在下でヒドロシリル化反応をさせるものが挙げられる。該シリコン樹脂の具体例としては、信越化学工業社製X-62-5039、X-62-5040、X-62-7622、X-62-7502、KNS-5300、KS-5508等が挙げられる。また、紫外線硬化型シリコン樹脂としてアルケニル基を含むシロキサンとメルカプト基を含むシロキサンとを光重合触媒を用いてラジカル重合させたものが挙げられ、具体例としては東レ・ダウコーニング社製BY24-510、BY24-510H、BY24-544、BY24-545、LTC851、BY24-561、BY24-562等が挙げられる。さらに、エポキシ基をオニウム塩開始剤により光開環重合させたものが挙げられ、具体例としてはモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製TPR6500、TPR6501、TPR6502、UV9300、UV9315、UV9430、XS56-A2775、XS56-A2982等が挙げられる。

【0046】

剥離剤の塗布方法としては特に限定するものではないが、バーコーター、エアナイフコーター、オフセットグラビアコーター、ダイレクトグラビアコーター、マイクログラビアコーター、リバースグラビアコーター、多段式ロールコーター等が使用される。剥離剤の塗布量としては0.2～2g/m²である。

【0047】

本発明における寸法安定性の効果は、大部分は基紙によって決定される。この基紙の寸法安定性を高めるには、上述のように繊維配向比を下げる他に、基紙の繊維間の結合を弱めることが有効である。繊維間結合を弱めると、基紙の内部結合強さや引張強度、弾性率が低下するので、これらの強度に考慮しながら、基紙に内添する嵩高剤、嵩高填量、ガラス繊維、填料の配合量やカレンダーの線圧などを適宜決めると良い。

【実施例】

【0048】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、例中の部及び%は特に断らない限り、それぞれ質量部及び質量%を示す。

【0049】

参考例1

(基紙の製造)

カナダ標準濾水度(CSF)が450mlの針葉樹晒化学パルプ(NBKPS)スラリー

10

20

30

40

50

と、400mlの広葉樹晒化学パルプ(LBKP)スラリーを20/80(固形分比率)で混合した後、絶乾パルプ100部当たり、軽質炭酸カルシウムを4部となるよう添加し、さらに澱粉1.0部、硫酸バンド0.5部、歩留向上剤0.02部(DR-1500、ハイモ社製)となるように添加して紙料を調製した。その紙料を、長網抄紙機を用いて目標坪量が風乾で80g/m²となり、かつワイヤーシェーキング装置で振幅20mm、振動数200rpmとなるようワイヤーを摺動させながら抄造し、プレスにより脱水後、シリンドラドライヤーを用いて乾燥し、シートを作製した。その後、線圧10kg/cmでキャレンダー処理を施して基紙を得た。

(塗工層の形成)

微粒カオリン(商品名:「ミラグロスOP」、平均粒子径:0.25μm、エンゲルハート社製)70部、重質炭酸カルシウム(商品名:「FMT90」、ファイマテック社製)20部からなる顔料をコーレス分散機で水中に分散して顔料スラリーを得た。このスラリーにSBR(商品名:「PA-9000」、日本エイアンドエル社製)10部(固形分)、予め糊化した酸化澱粉(商品名:「エースA」、王子コーンスターチ社製)3.5部(固形分)、消泡剤を添加し、最終的に固形分濃度64%の塗工液を調製した。この塗工液を、上記のように作製した基紙に片面あたりの乾燥塗布量が15g/m²になるようにブレードコーターで両面塗工、乾燥し、工程剥離紙用原紙1を製造した。

【0050】

実施例1

参考例1の基紙の製造において、有機系嵩高剤として脂肪酸ポリアミド系化合物(商品名:「サイズバインDL-FA20」、荒川化学社製)を絶乾パルプ100部当たり0.2部添加したこと以外は、参考例1と同様にして工程剥離紙用原紙2を作製した。

【0051】

実施例2

参考例1の基紙の製造において、下記のように合成した水和ケイ酸塩を絶乾パルプ100部当たり4部となるよう添加したこと以外は参考例1と同様にして、工程剥離紙用原紙3を作製した。

(水和ケイ酸塩の合成)

水357部、5%濃度の硫酸ナトリウム水溶液427部、JIS K 1408-1966に規定される3号ケイ酸ナトリウム347部を攪拌しながら順次添加した。攪拌しながら温度50にし、その後、攪拌翼の周速を10m/秒に調整し、硫酸(濃度20%)91部を15分間で添加して1段目の中和を行った後、上記周速の状態で90まで昇温した。次いで、このままの温度で20%濃度の硫酸をpH5.5となるまで攪拌しながら添加して2段目の中和を行った。次に上述で得たスラリーを200メッシュ篩で分離、ろ過し、12%の水和ケイ酸塩スラリーを得た。

得られた水和ケイ酸塩を、レーザー回折式粒度分布計(商品名:「SALD2000J」、(株)島津製作所製)で測定したところ、50%体積積算値の粒子径は15.5μmであった。

【0052】

参考例2

参考例1の基紙の製造において、絶乾パルプ100部当たりガラス繊維としてカットファイバー(直径5μm、長さ3mm)を10部添加したこと以外は参考例1と同様にして、工程剥離紙用原紙4を作製した。

【0053】

参考例3

参考例1の基紙の製造において、使用するパルプスラリーをLBKPのみとしたこと以外は参考例1と同様にして、工程剥離紙用原紙5を作製した。

【0054】

参考例4

参考例1において、塗工層の微粒カオリンを100部として重質炭酸カルシウムを配合し

10

20

30

40

50

なかったこと以外は参考例 1と同様にして工程剥離紙用原紙 6 を作製した。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

実施例 1 で作製した工程剥離紙用原紙 2 の片面に、重剥離用シリコン樹脂（商品名：K S - 8 3 0、信越化学工業社製）1 0 部、トルエン 1 0 0 部からなる塗工液を、絶乾固形分が $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにグラビアコーターで塗布して 1 5 0 で乾燥、硬化させた。

次いで、もう片方の面に軽剥離用シリコン樹脂（商品名：K S - 8 4 7 T、信越化学工業社製）1 0 部、トルエン 1 0 0 部からなる塗工液を、さきほどと同様に絶乾固形分が $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布して乾燥、硬化させ、本発明の工程剥離紙 1 を作製した。

【 0 0 5 6 】

参考例 5

参考例 1 において、塗工層の微粒カオリンを 6 0 部、重質炭酸カルシウムを 2 0 部、S B R を 2 0 部としたこと以外は参考例 1と同様にして工程剥離紙用原紙 8 を作製した。

【 0 0 5 7 】

実施例 4

実施例 1 の基紙の製造において、有機系嵩高剤として脂肪酸ポリアミド系化合物の代わりに多価アルコール型非イオン界面活性剤を添加したこと以外は、実施例 1と同様にして工程剥離紙用原紙 9 を作製した。

【 0 0 5 8 】

実施例 5

実施例 1 の基紙の製造において、さらに実施例 2 で使用した水和ケイ酸塩を絶乾パルプ 1 0 0 部当たり 4 部となるよう添加して、有機系嵩高剤と無機系嵩高剤を併用したこと以外は、実施例 1と同様にして工程剥離紙用原紙 1 0 を作製した。

【 0 0 5 9 】

比較例 1

参考例 1 において、ワイヤーシェーキング装置を停止して、基紙の繊維配向比を 1 . 4 5 としたこと以外は参考例 1と同様にして工程剥離紙用原紙を作製した。

【 0 0 6 0 】

比較例 2

参考例 1 において、ワイヤーシェーキング装置を停止して基紙の繊維配向比を 1 . 4 5 とし、塗工層の微粒カオリンを 5 0 部、重質炭酸カルシウムを 2 0 部、S B R を 3 0 部に増配してブレード塗工を行ったが、塗料がロールに付着し易く、連続操作が困難であった。

【 0 0 6 1 】

比較例 3

参考例 1 において、ワイヤーシェーキング装置の振幅を 3 mm、振動数 5 0 r p m となるようにワイヤーを振動させて基紙の繊維配向比を 1 . 2 5 とし、塗工層を以下のように変更したこと以外は参考例 1と同様にして工程剥離紙用原紙を作製した。

（塗工層の形成）

微粒カオリン（商品名：「ミラグロス O P」、平均粒子径： $0.25 \mu\text{m}$ 、エンゲルハート社製）7 0 部、重質炭酸カルシウム（商品名：「F M T 9 0」、ファイマテック社製）2 0 部からなる顔料をコーレス分散機で水中に分散して顔料スラリーを得た。このスラリーに P V A（商品名：「P V A 1 0 5」、クラレ社製）1 0 部（固形分）、予め糊化した酸化澱粉（商品名：「エース A」、王子コーンスターチ社製）3 . 5 部（固形分）、消泡剤を添加し、最終的に固形分濃度 2 5 % の塗工液を調製した。この塗工液を、作製した基紙に片面あたりの乾燥塗布量が $15 \text{ g} / \text{m}^2$ になるようにブレードコーターで両面塗工、乾燥した。

【 0 0 6 2 】

以上のようにして得られた実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3、参考例 1 ~ 5 の工程剥離紙用原紙もしくは工程剥離紙を、下記の測定方法で熱に対する寸法安定性を評価した。

10

20

30

40

50

(寸法安定性の測定方法)

23、相対湿度50%環境下で調湿した測定用サンプルを、長さ210mm、幅15mmで断裁し、原紙の横方向が長さ方向になるようにする。これを150℃乾燥器にそのまま入れて、2分間加熱後すぐに取り出してガラススケールで0.01mmオーダーまで長さを読み取る。この時の長さを L_0 とする。

加熱したサンプルは、23、相対湿度50%環境下で24時間吸湿させた後、再びガラススケールで長さを読み取り、この時の長さを L_1 とする。伸び率 $= (L_1 - L_0) / L_0$ で算出し、表1に示した。この伸び率が少ないと熱に対する寸法安定性に優れると評価する。

【0063】

【表1】

	基紙		塗工層	寸法安定性
	繊維配向比	嵩高剤	無機顔料/SBR	伸び率(%)
実施例1	1.15	脂肪酸ポリアミド	9/1	0.38
実施例2	1.15	水和ケイ酸塩	9/1	0.41
実施例3	1.15	脂肪酸ポリアミド	9/1、シリコーン層あり	0.37
実施例4	1.15	多価アルコール	9/1	0.41
実施例5	1.15	脂肪酸ポリアミド+水和ケイ酸塩	9/1	0.36
比較例1	1.45	—	9/1	0.57
比較例2	1.45	—	7/3	塗工困難
比較例3	1.25	—	無機顔料/PVA=9/1	0.52
参考例1	1.15	—	9/1	0.43
参考例2	1.15	ガラス繊維	9/1	0.25
参考例3	1.15	—	9/1	0.40
参考例4	1.15	—	9/1、無機顔料がカオリンのみ	0.42
参考例5	1.15	—	8/2	0.43

【0064】

実施例1～10では、基紙の繊維配向比を1.20以下とし、カオリン/SBRを主成分とする塗工層を設けた工程剥離紙用原紙または工程剥離紙とすることで、150℃で2分加熱後、23で相対湿度50%の条件下での24時間後の横方向の伸び率を0.5%以下とすることができた。また、嵩高剤の脂肪酸ポリアミド系化合物や水和ケイ酸塩、ガラス繊維を基紙に内添することで更に伸び率を抑制することができた。

比較例1～3においては、基紙の繊維配向比が1.20より高いと伸び率は0.5%より大きくなり、塗工層のバインダーをPVAにすると更に寸法安定性が悪化した。また、塗工層の無機顔料とSBRの混合比が8/2以下になると、ブレード塗工時に塗料がバックイングロールに付着しやすく連続操作が困難であった。

【産業上の利用可能性】

【0065】

実施例1～5では、脂肪酸ポリアミド系化合物、水和ケイ酸塩、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のポリオキシアルキレン付加物から選択される少なくとも1種である嵩高剤を含有する基紙の超音波伝播速度測定器に基づき測定される繊維配向比が1.20以下、該塗工層がカオリンを含む無機顔料とスチレン-ブタジエン共重合体の混合比が8/2以上であり、ポリビニルアルコールを含有しないものであり、かつ該工程剥離紙用原紙を150℃で2分加熱後、23で相対湿度50%の条件下での24時間後の横方向の伸び率が0.5%以下とすることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 末永 浩

東京都江東区東雲 1 - 1 0 - 6 王子製紙株式会社東雲研究センター内

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 2 0 4 8 2 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 2 6 1 0 6 8 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 2 2 7 1 0 0 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 8 5 4 9 8 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 7 4 4 8 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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