世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5
B29B 11/16, D21H 3/82
E04F 13/08, B29C 43/20, 67/14
// B29K 105:16

A1

(11) 国際公開番号 WO 93/13925

(43) 国際公開日 1993年7月22日 (22.07.1993)

(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00046
(22) 国際出願日 1993年1月14日(14. 01. 93)

(30) 優先権データ
特願平4/24355 1992年1月16日(16. 01. 92) JP
特願平4/265572 1992年9月9日(09. 09. 92) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
株式会社 興人(KOHJIN CO., LTD.)〔JP/JP〕
〒105 東京都港区新橋一丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
鈴木伊佐男(SUZUKI, Isao)〔JP/JP〕
松島 是(MATSUSHIMA, Sunao)〔JP/JP〕
久保田孔万(KUBOTA, Yoshikazu)〔JP/JP〕
上條正泰(KAMIJYOU, Masayasu)〔JP/JP〕
〒417 静岡県富士市新橋町7番1号 株式会社興人 富士工場内
Shizuoka, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許),
DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許),
GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許),
LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), PT(欧州特許),
SE(欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書
請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。

(54) Title : ADDITIVE IN PAPER FOR HOT-PRESS FORM AND HOT-PRESS FORM EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称 熱圧成形体用製紙内添物及びそれを用いた熱圧成形体

(57) Abstract

Conventionally, inorganic or organic particles are added as additives in paper for a hot-press form for imparting a granite-like pattern so as to form such a pattern. However, when boiled in hot water, innumerable small blisters are produced, and this reduces the quality of products, while it is possible to obtain as additives for forming a pattern tinted paper treated with a thermosetting resin so as to be water resistant and ground into any desirable diameter. In addition, it is possible to select any pattern having spots having in turn any desirable color and size by selecting the color of tinted paper. By employing pattern paper made by adding these additives in paper when making paper it is possible not only to prevent a risk of producing the afore-said blisters but also to form a sharp pattern, and a hot-press form made by using the paper has an image of natural granite.

(57) 要約

従来、御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物として、無機又は有機の粒子を添加してパターン模様を形成させていたが、例えば熱湯中で煮沸すると無数の小さな膨れ（ブリスター）が発生し、商品価値が低い物であったが、パターン形成の為の内添物として熱硬化性樹脂により耐水化処理した着色紙を希望する任意の径に粉砕したものを得る事が出来、更に着色紙の色彩をせんたくすることにより希望する任意の色彩及び大きさの斑点を有する模様を任意に選択できる。これらの製紙内添物を抄紙時に添加して抄紙したパターン紙を用いるとことにより、上記のようなブリスターの発生がなく、且つ、鮮明なパターンを形成する事が出来、これを用いた熱圧成形体は天然の御影石のイメージを有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

熱圧成形体用製紙内添物及びそれを用いた熱圧成形体

技術分野

本発明は、御影石調の斑点状の色彩及び模様を付与する製紙内添物、その製造方法、その内添物を内添した意匠原紙に熱硬化性樹脂を含浸し乾燥後基材に積層し加熱加圧して得られる御影石調の熱硬化性樹脂化粧板、複数枚を積層し加熱加圧して得られるソリッド材等の成形体（以下、熱圧成形体と称す）に関する。

背景技術

御影石調の色彩及び模様を付与する製紙内添物としては、既に本出願人が出願した特開平２－１８０４９号公報により開示されており、その内容は、無機質、有機質のどちらでもよく、例えば活性炭粉末、黒炭粉末、コークス粉末、天然黒鉛粉、酸化鉄粉末等の有色あるいは着色無機粉末、更にナイロン、塩化ビニル樹脂、熱硬化型エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の合成樹脂の粉末を濃色に着色したもの等が例示されている。

その他に、印刷された紙を鱗片状の小片とし、紙又は多層抄板紙の表面層中に分散させるものとして、文字、数字、記号などの模様状に発現せしめる模様紙（実開昭６３－１６２９００号公報）及び文字などを印刷した紙の印刷部分の表面に天然樹脂などを主成分とした耐水性の塗被剤を塗被したのち、水に離解分散して紙又は板紙の表層の紙料中に配合して抄紙した模様紙（特開昭６４－４０６９７号公報）が公知である。

しかしながら、前記の特開平２－１８０４９号公報に開示される製紙内添物を抄き込んだ色彩及び模様を表現した意匠原紙を熱圧成形体として使用した場合、以下の問題がある。

（１）熱湯中で５時間煮沸するテストを行うと、無数の小さなふくれ（以下、ブリスターと称す。）が発生し、このブリスターの発生は製紙内添物に起因していることが判明した。

（２）使用出来る製紙内添物が限られ、色彩の選択、模様の選択に制限がある。

特に各着色材の比重、耐凝集性、抄紙歩留性等の関係により、二色以上の色彩を、粒径の均一な斑点模様として表現することが困難であった。

又、前記の実開昭６３－１６２９００号公報に記載される、予め印刷した印刷紙の鱗片状小片を抄き込んだ、色彩及び模様を表現した意匠原紙を熱圧成形体として使用した場合、以下の問題がある。

（３）鱗片状の印刷紙小片を抄き込む際、抄紙直前に添加しなければ、解繊により、色彩及び模様がぼやけた状態となり、又、直前に添加しても撹拌分散させることにより色彩及び模様がぼける。

（４）特に、鱗片状の印刷紙小片を御影石調の模様にするため、更に粉砕した場合、大部分は鱗片状の形状が維持出来ず綿状、繊維状となる。又、一部鱗片状の形状を維持しているものでも、繊維のほつれが存在し、その後水中に添加、撹拌すると鱗片状の形状が維持出来なくなり、御影石調の模様を均一に表現することが出来ない。

又、前記の特開昭６４－４０６９７号公報で開示された模様紙は離解分散される印刷紙は印刷部分のみ耐水性塗被剤が塗被されるのでその他の塗被されない部分は抄紙の工程における離解の際ほつれて繊維状になり、塗被部分の周辺はほつれた状態になる。この印刷紙は元来文字、記号等が判読できる程度の大きさ即ち離解後例えば２～２．５ｃｍ程度の大きさになるものであるが、このような印刷部分のみに耐水性塗被剤を塗布し抄紙液に離解して分散する方法では本願発明のように直径が数μｍ～数ｍｍ程度の御影石状の斑点を目的とする場合には得られる模様の周辺がぼやけた斑点模様となり、特に斑点が微細な場合は斑点そのものが識別出来なくなり、これを御影石の斑点の形成に使用しても天然の御影石の外観を得ることが出来ない。又、このような印刷し塗被した紙を本願発明の場合のように予め機械粉砕すると耐水性塗被剤が塗布されていない部分が十分粉砕されず、分級処理が出来ないため、何れの方法でも本願発明の目的に使用することが出来ない。

発明の開示

本発明者らは前記課題を解決する為に検討した結果、着色紙をカット又は粉砕した製紙内添物を用いることにより、ブリスターを発生することなく、更に耐水

化することにより解繊、ぼやけがなく、均一な斑点模様を表現できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、熱硬化性樹脂により耐水化処理された着色紙をカット又は粉砕してなる御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物及び前記御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物を使用した熱硬化性樹脂化粧板、ソリッド材等の熱圧成形体に関する。

本発明の製紙内添物は、熱硬化性樹脂を塗布又は含浸して加熱硬化させ耐水化処理した着色紙を、カット又は粉砕して得られる。

上記着色紙は、セルロースパルプ、無機質充填材、着色剤が主成分となり、セルロースパルプは有機顔料、無機顔料等の着色材で着色処理し、その後無機質充填材、紙力増強剤等の製紙用薬剤を添加して湿式抄紙法又はそれに準じた方法により製造される。この様な着色紙は耐光性があることが望ましく、例えば従来より熱硬化性樹脂化粧板（例えばメラミン樹脂化粧板、ポリエステル樹脂化粧板、ジアクリルフタレート樹脂化粧板など）に使用されている化粧板用原紙（通常パターン紙と呼ばれる）が好適である。

着色紙に使用されるセルロースパルプは、主として強度付与効果と無機質充填材を担持する効果を与えるものであり、具体的にはコットンリンターパルプ、晒サルファイトパルプ（ＮＢＳＰ，ＬＢＳＰ）、晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ，ＬＢＫＰ）、溶解パルプ（ＤＰ）等が挙げられ、又、無機質充填材は、地色を決定する役割があり、耐光性の良好なものが好ましく、具体的には酸化チタン等が挙げられる。

着色剤としては、着色顔料としてモリブデンレッド、ベンガラ、群青等の無機系顔料、あるいは不溶性アゾ系、アゾレーキ系、フタロシアニン系、トリフェニルメタン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、ペリノンペリレン系、イソインドリノン系、フルオルビン系、アントラキノン系、カップリング型アゾ系、縮合型アゾ系、金属錯塩系等の有機顔料の少くとも１種以上を使用することが出来る。又、黒色の場合には染料でも良いものもある。御影石調の斑点模様としては、主として白色と黒色の併用で表現できるが、前記着色顔料によって任意の色を選択する事も可能である。

その他の着色紙の製紙用薬剤として紙力増強剤であるポリアミドポリアミンエ

ピクロルヒドリン樹脂、カチオン化澱粉、水溶性炭素樹脂、メラミン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等の内、特に湿潤紙力増強効果の高い薬剤が望ましい。又、硫酸バンド、アルミン酸ソーダ等のＰＨ調整剤あるいは高分子凝集剤等も使用して良い。

着色紙の厚さとしては０．５ｍｍ以下が好ましく、特に模様紙が厚地でない場合は０．１５ｍｍ以下が好ましく、０．０８ｍｍ以下が特にこのましい。厚さ０．１５ｍｍ超過の場合、熱圧成形体原紙（模様紙）に内添したものは、嵩高くなり表面に凹凸が出来てしまい熱圧成形性の点で好ましくない。

着色紙に耐水性を付与する熱硬化性樹脂は、後工程の熱圧成形体に使用される熱硬化性樹脂と同種のものが最も好ましいが、これに限られるものではなく、タイプとしては水溶性型、水分散性型、有機溶剤溶液型いづれでも良く、具体的にはメラミン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキッド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。含浸率（式１参照）は乾燥後の重量として２０ないし８０％が適当である。

【式１】

$$\text{含浸率} = \frac{\text{含浸後重量} - \text{含浸前重量}}{\text{含浸後重量}} \times 100\ (\%)$$

耐水性の目安としては、着色紙を６０℃、９０％ＲＨ、１７ｈｒｓ処理による式２に示す含有水分率が１０％未満であればよい。又、着色紙を粉砕した際の形状や、粉砕した着色紙をＴａｐｐｉ離解機中でパルプを固形分濃度３重量％、着色紙粉砕物をパルプに対し１０重量％を含む水分散液とし、１８００回転／分で３時間撹拌し、その後濾過して、粉砕した着色紙の形状を観察する。形状が鱗片状であり、しかも繊維のほつれがなければ良い。

【式２】

$$\text{含有水分率} = \frac{\text{高温高湿処理後重量} - \text{高温高湿処理前重量}}{\text{高温高湿処理後重量}} \times 100\ (\%)$$

上記により得られる着色紙はカット又は粉砕して製紙内添物とするが、粉砕の場合は、予めカットにより小片にした後粉砕機を用いて粉砕するのがより公的である。カットの大きさは５．０ｃｍ×５．０ｃｍ～２０．０ｃｍ×２０．０ｃｍの範囲が望ましい、また、カットする方法は例えばハサミ、カッター、ギロチン等の方法が可能であり、特に限定されるものではない。粉砕に用いる粉砕機はどの様な型式でも構わないが撹拌羽根のついた撹拌機で高速撹拌するだけでも粉砕は可能であり、回転時間と回転数により任意に粒度分布のコントロールが可能である。希望する粒度分布を持った粉砕物は、目開きの異なるフルイにかけて所望の径調整を行うことにより得ることができるがこれに限られるものではない。また、粉砕後は紙状の厚みを持った鱗片状の形状となる。粉砕の程度は熱圧成形体の模様により任意調節すれば良いが、最大径１００００μｍ程度まで添加使用可能であり、１００００μｍを超えると取扱いが困難であり、抄き込んだ紙の表面が粗くなる。御影石調模様の場合、概ね径１０～５０００μｍの範囲が好ましい。

この様に得られた製紙内添物は、ファンシーペーパー等にも用いることが出来るが、特に熱硬化性樹脂化粧板、ソリッド材等の熱圧成形体に用いると、従来の特開平２－１８０４９号に開示された製紙内添物を使用した熱圧成形体と異なり、熱圧成形体を熱湯５時間煮沸するテストにおいても、ブリスターの発生が見られない。従来の製紙内添物を使用した場合はブリスターがよく発生したが、その発生原因は定かではない。しかし、内添物と熱圧成形体に使用される樹脂との親和性が悪いため、内添物界面に空隙が生じ、その空隙中に存在する空気又は水分が５時間煮沸によって膨張又は気化する際にブリスターが発生したと推測される。これに対し、本発明の製紙内添物を用いた場合は熱圧成形体に使用される樹脂との親和性が非常に良いため空隙が生じず、ブリスターが発生しないと推定される。

又、本発明の製紙内添物の構成において、意匠原紙と同じくセルロースパルプが主体となっているため、意匠原紙に抄き込んだ時の歩留は非常によい。

又、耐水化処理された着色紙より得られる製紙内添物は、更に、粉砕しても、鱗片状を維持し、水中において分散性が良く、十分撹拌分散しても解繊が起こらない。

本発明の製紙内添物を抄き込んで意匠原紙を製造する方法は、各熱圧成形体における公知の方法でよく、例えばソリッド材の場合は、特開平２－１８０４９号公報に開示された方法が挙げられる。即ち、セルロースパルプ、人造繊維及び無機質充填剤に、無機質充填剤とは色相が異なる本発明の製紙内添物を主要成分とし、湿式抄紙法又はそれに準じた方法により意匠原紙を製造する。又、熱硬化性樹脂化粧板の場合は、ソリッド材の場合と同様の方法にて意匠原紙を製造しても良い。

発明を実施するための最良の形態

以下に本願発明を実施例により具体的に説明する。

実施例１

着色紙として、黒色化粧板用原紙（グレード：ＰＭ－８５－４５、坪量４５．０ｇ／m^2、厚み６０μm、株式会社興人製）を用い、熱硬化製樹脂として水溶性メラミン樹脂（商品名：ニカレジン、日本カーバイト株式会社製）に硬化剤を１重量％添加した含浸液を、着色紙に乾燥後の含浸率が１０％、２０％、４０％、６０％、８０％、９０％となるようにそけぞれ含浸した後、１４０℃で４分乾燥したものを、先ず５ｃｍ角にカットした後、簡易粉砕器（東芝製家庭用ミキサー）にかけて粉砕し、更にフルイにかけ、表２に示す呼び寸法が０．５００～０．２１２ｍｍの範囲の製紙内添物を集めて試験に供した。

実施例２

着色紙として白色化粧板用原紙（グレード：ＬＫ－１、坪量３５．０ｇ／m^2、厚み４６μm、株式会社興人製）を用いた以外は、実施例１と同様にして呼び寸法が０．５００～０．２１２ｍｍの製紙内添物を得て、試験に供した。

実施例３

着色紙として、赤色化粧板用原紙（グレード：ＰＭ－２１０、坪量８０．０ｇ／m^2、厚み１００μm、株式会社興人製）を用い、熱硬化製樹脂として水溶性メラミン樹脂（ニカレジン、日本カーバイト株式会社製）に硬化剤を１重量％添加し、乾燥後の含浸率が２０％、４０％、６０％、８０％となるように含浸した以外は、実施例１と同様にして呼び寸法が０．５００～０．２１２mmの製紙内添物を得て、試験に供した。

実施例４

着色紙として、茶色化粧板用原紙（グレード：ＰＭ－５３、坪量８０ｇ／m^2、厚み９６μm、株式会社興人製）を用いた以外は、実施例３と同様にして呼び寸法が０．５００～０．２１２mmの製紙内添物を得て、試験に供した。

実施例５

着色紙として、黒色化粧板用原紙（グレード：ＰＭ－８５－４５、坪量４５．０ｇ／m^2、厚み６０μm、株式会社興人製）を用い、１４０℃で４分乾燥したものを、簡易粉砕器（東芝株式会社製家庭用ミキサー）にかけて粉砕し、製紙内添物を得て、試験に供した。

以上の実施例１～４の耐水化処理された着色紙及び実施例５の着色紙について、（１）６０℃、９０％ＲＨ、１７ｈｒｓの高温高湿処理による含有水分測定（式２参照）、（２）粉砕した際の形状観察、（３）粉砕した着色紙をＴａｐｐｉ離解機中でパルプを固形分濃度５重量％と粉砕添加物をパルプに対して１０重量％添加した水分散液を調製して１８００回転／分で３時間攪拌し、その後濾過した後ＴＡＰＰＩシートマシンにて坪量１２５ｇ／m^2のシートを作製し、形状観察を以行ない、その試験の結果を表１に示した。

実施例１～４全てに於て、含浸率２０～８０％の範囲で粉砕物の形状は鱗片状であった。含浸率２０％未満のものは形状が繊維状及び綿状であった。また、含浸率８０％のものは粉砕時樹脂が粉砕器に多少付着し、シート状物の粉砕物同士が若干結着していた。含浸率９０％に至っては、粉砕物及びシート状物中の粉砕物は共に粉砕物同士の付着が多く、粉砕器も汚し問題である。　実施例５の耐水

化処理なし（含浸率０％）のものは、形状が綿状、繊維状であった。

表１

実施例	含浸量（％）	高温高湿処理後の紙状物の含水水分％量	粉砕物形状	シート状物中の粉砕物形状
1	１０	１１．５	×	×
	２０	９．８	○	△
	４０	７．５	◎	◎
	６０	６．２	◎	◎
	８０	６．０	○	○
	９０	５．８	×	×
2	１０	１０．５	×	×
	２０	９．１	○	△
	４０	７．６	◎	◎
	６０	６．０	◎	◎
	８０	６．０	○	○
	９０	５．９	×	×
3	２０	８．９	○	△
	４０	７．８	◎	◎
	６０	５．７	◎	◎
	８０	５．９	○	○
4	２０	９．２	○	△
	４０	７．７	◎	◎
	６０	６．２	◎	◎
	８０	６．１	○	○

表１続き

実施例	含浸量（％）	高温高湿処理後の紙状物の含水水分％量	粉砕物形状	シート状物中の粉砕物形状
5	0	１５．０	×	綿状で評価不可

粉砕物形状及びシート状物中の粉砕物形状評価区分

◎：鱗片形状が非常に良い（繊維のほつれが殆どないもの）

○：鱗片形状が良い　（含浸量が少ないものでは繊維のほつれが若干あり、含浸量が多いものでは粉砕物同士の結着が若干あるもの）

△：鱗片形状がおおむね良い（繊維のほぐれがあり、繊維状物を多少含むもの）

×：鱗片形状が不良　（含浸量が少ないものでは殆ど綿状又は繊維状になる。含浸量が多いものでは粉砕物同士の結着があるもの）

実施例６

着色紙として、黒色化粧板用原紙（グレード：ＰＭ－８５－４５、坪量４５．０ｇ／m^2、厚み６０μｍ、株式会社興人製）５ｇを用い、熱硬化性樹脂としてメラミン樹脂（商品名：ニカレジン、日本カーバイト株式会社製）のみを用い、硬化剤を添加しない含浸液を含浸率４０％になるよう含浸し、１４０℃で４分乾燥後、５ｃｍ×５ｃｍ程度にカットし簡易粉砕器（東芝株式会社製家庭用ミキサーを使用）にかけて回転速度約１４０００ｒｐｍ回転時間２０秒と回転速度約１９０００ｒｐｍ、回転時間５分で別々に粉砕し、フルイにかけ粒度分布を測定した。それぞれ粒度測定で分級された粒子を再度混合し、Ｔａｐｐｉ離解機中でパルプと共に水分散液（約５％濃度）となし、１８００回転／分で３時間撹拌機後濾過した後繊維のほつれ、綿状、繊維状の粉砕物の有無の確認を行った。

実施例７

熱硬化性樹脂としてメラミン樹脂（商品名：ニカレジン、日本カーバイト株式

会社製）に硬化剤を１重量％添加したものを用いた以外は、実施例６と同様に行った。

以上の実施例６～７の結果を表２に示した。

表２

ふるいのメッシュ	呼び寸法 mm	粒度分布　重量％			
		実施例６		実施例７	
		14000rpm 20sec	19000rpm 5min	14000rpm 20sec	19000rpm 10min
4　未満	> 4.750	77.5		13.9	
4 ～ 8.6	4.750 ～ 2.000	13.6		23.1	
8.6 ～ 10	2.000 ～ 1.700	1.0		11.2	
10 ～ 12	1.700 ～ 1.400	3.9		16.9	
12 ～ 16	1.400 ～ 1.000	1.9	30.8	11.2	0.5
16 ～ 32	1.000 ～ 0.500	1.0	29.2	20.3	16.2
32 ～ 42	0.500 ～ 0.355	0.2	11.3	1.2	18.4
42 ～ 65	0.355 ～ 0.212		16.3	2.2	44.1
65 ～ 170	0.212 ～ 0.088		10.1		17.8
170 ～ 400	0.088 ～ 0.037		2.0		3.0
Ｔａｐｐｉ離解機撹拌後の状態確認		鱗片状	鱗片状	鱗片状	鱗片状

実施例８

含浸率１０％とした以外は、実施例７と同様に行った。

実施例９

着色紙として、黒色化粧板用原紙（グレード：ＰＭ－８５－４５、坪量４５．０ｇ／m^2、厚み６０μｍ、株式会社興人製）５ｇを用い、１４０℃で４分乾燥後、５ｃｍ×５ｃｍ程度にカットし簡易粉砕器（東芝株式会社製家庭用ミキサーを使用、回転時間１分）にかけて回転速度約１９０００ｒｐｍ、回転時間２０秒と回転速度約１９０００、回転時間１分で別々に粉砕し、フルイにかけ粒度分布を測定した。

以上の実施例８～９の結果を表３に示した。

表２、表３に示されるように回転時間、回転数を変える事により任意に様々な粒度分布を持った製紙内添物の製造が可能である。又、粒度をふるいわけ後再び任意の粒度分布に混合することも可能である。しかし、樹脂の含浸率が乾燥後１０％のものは回転数、回転時間の条件を変えてもＴａｐｐｉ離解機による水中撹拌後の製紙内添物は鱗片状ではあったが繊維のほつれがひどく、綿状及び繊維状の形状となっていた。又、樹脂を含浸しないものは粒度測定時に鱗片のほつれがひどかった。

【表３】

ふるいのメッシュ	呼び寸法 mm	粒度分布　重量%			
		実施例８		実施例９	
		14000rpm 20sec	19000rpm 5min	14000rpm 20sec	19000rpm 10min
4　未満	> 4.750	90.5	82.5	5～2mm程度の鱗片状の形はあるが繊維のほつれがひどい。	鱗片状の形なし。綿状、繊維状となった。
4 ～ 8.6	4.750 ～ 2.000	5.3	8.6		
8.6 ～ 10	2.000 ～ 1.700	1.9	4.0		
10 ～ 12	1.700 ～ 1.400	2.3	3.9		
12 ～ 16	1.400 ～ 1.000		1.0		
16 ～ 32	1.000 ～ 0.500				
32 ～ 42	0.500 ～ 0.355				
42 ～ 65	0.355 ～ 0.212				
65 ～ 170	0.212 ～ 0.088				
170 ～ 400	0.088 ～ 0.037				
Ｔａｐｐｉ離解機攪拌後の状態確認		繊維のほつれ大、又は綿状又は繊維状になる。			

実施例１０

セルロースパルプとしてコットンリンターパルプ４０重量部、人造繊維としてガラス長繊維チョップドストランド（平均繊維径６μm、平均繊維長６mm）２０重量部、無機質充填剤として水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトＨ－３２平均粒径３．２μ、昭和電工株式会社製）２５重量部及び酸化チタン（平均

粒径０．３μ）２重量部、及び製紙内添物として実施例１、実施例５より作製した樹脂含浸率が０，２０，４０，６０又は８０％の黒色製紙内添物をそれぞれ８重量部、以上を水に分散し、更にそれぞれにメラミン樹脂系紙力増強剤を１．５重量部添加した後、ＰＨ５．５に調整した。この調整した液を用い、タッピシートマシン（手抄き用丸型抄紙装置）にて坪量１２０ｇ／m^2 の製紙内添物が異なる意匠原紙６種類を抄造した。

この得られた意匠原紙に５０重量％の水溶性メラミン樹脂（商品名：ニカレジン、日本カーバイト株式会社製）を用い含浸率５２％（含浸乾燥後で坪量２５０ｇ／m^2 ）で含浸し、乾燥した。同様のものを１６枚積層し、温度１３０℃、圧力８０ｋｇ／ｃm^2 で３０分間プレスし、厚み３ｍｍの御影石調ソリッド材を得た。

実施例１１

セルロースパルプとして晒サルファイトパルプ（ＮＢＳＰ）８５重量部、人造繊維としてガラス長繊維チョップドストランド（平均繊維径６μｍ、平均繊維長６ｍｍ）１５重量部、無機質充填剤として水酸化マグネシウム（平均粒径０．２μ）３０重量部、シリカ粉末（平均粒径３μ）１０重量部、及び酸化チタン（平均粒径０．３μ）３重量部、更に製紙内添物として実施例１、実施例５より作製した含浸率が０，２０，４０，６０又は８０％の黒の黒色製紙内添物を３重量部、以上を水に分散し、更にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂３．０重量部添加した後、ＰＨ５．５に調整した。この調整した液を用い、タッピシートマシン（手抄き用丸型抄紙装置）にて坪量１２０ｇ／m^2 の製紙内添物が異なる意匠原紙６種類を抄造した。

この得られた意匠原紙を５０重量％の水溶性メラミン樹脂（商品名：ニカレジン、日本カーバイト株式会社製）を用い含浸率５２％（含浸乾燥後で坪量２５０ｇ／m^2 ）で含浸し、乾燥した。同様のものを３２枚積層し、温度１３０℃、圧力８０ｋｇ／ｃm^2 で３０分間プレスし、厚み６ｍｍの御影石調ソリッド材を得た。

比較例１

製紙内添物として人造黒鉛粉（粒径範囲２０～２００μm、平均粒径５０μm）、熱硬化型エポキシ樹脂粉末（商品名：アロンパウダーＥ－１００、平均粒径６０μm、東亜合成化学工業株式会社製）を各々使用した以外は実施例１０と同様にして厚み３mmの御影石調ソリッド材を得た。

比較例２

製紙内添物として人造黒鉛粉（粒径範囲２０～２００μm、平均粒径５０μm）、熱硬化型エポキシ樹脂粉末（商品名：アロンパウダーＥ－１００、平均粒径６０μm、東亜合成化学工業株式会社製）を各々使用した以外は実施例１１と同様にして厚み６mmの御影石調ソリッド材を得た。

実施例１０及び１１、比較例１及び２より得たソリッド材を５cm角の板サンプルとし、熱湯にて５時間煮沸テストを行なった。その結果、実施例１０及び１１のサンプルは全くブリスターが発生しなかったが、比較例１及び２のものはブリスターが発生し、特に比較例１のものはひどかった。

又、実施例１０及び１１のソリッド材の意匠について観察したところ、製紙内添物として、含浸率２０～８０％の耐水化処理したものは、寸法が均一で非常に鮮明な斑点がソリッド材全体に均一な模様を呈していたが、含浸率１０％及び０％のものは含浸率２０～８０％のものと比べるとぼけた感の斑点であり不均一な模様であった。特に含浸率０％のものはぼかし模様に近い御影石調であった。

実施例１２

製紙内添物として実施例１の含浸率４０％、呼び寸法が５００μm～１０００μmの黒色製紙内添物８重量部、実施例２の樹脂含浸率４０％、呼び寸法が２１２～３５５μmの白色製紙内添物４重量部、及び実施例４で使用された含浸率４０％耐水化処理された茶色の着色紙を平均径５０μmまで粉砕した茶色製紙内添物２重量部を使用した以外は実施例１０と同様にして厚み３mmの御影石調ソリッド材を得た。

上記成形板を５cm角にカットし、熱湯５時間煮沸テストしてみたがブリスターは全く発生しなかった。又、斑点模様も各色彩色が鮮明であり、均一であった。

また、御影石調として黒色部分が大きくなり、更に白色と茶色が加わった事から意匠性としては、実施例１０等の１種類の製紙内添物を用いるよりも更に好ましいものであった。

実施例１３

製紙内添物として実施例１の含浸率４０％、径呼び寸法が５００～１０００μｍの黒色製紙内添物４重量部及び実施例５の未耐水化処理の黒色製紙内添物４重量部を使用した以外は実施例１０と同様にして厚み３ｍｍの御影石調ソリッド材を得た。

上記成形板を５ｃｍ角にカットし、熱湯５時間煮沸テストしてみたがブリスターは全く発生しなかった。又、意匠は鮮明な黒色斑点部分とぼやけた黒色斑点部分とが混合された斑点模様であった。

実施例１４

製紙内添物として実施例３の含浸率４０％、呼び寸法が５００～１０００μｍの赤色製紙内添物４重量部を使用した以外は実施例１０と同様にして意匠原紙を抄造した。次いで得られた意匠原紙に５０重量％水溶性メラミン樹脂（商品名：ニカレジン、日本カーバイト株式会社製）を含浸し、乾燥してパターン紙を得た。

次に、メラミン樹脂を含浸したオーバーレイ紙、上記パターン紙、及びフェノール樹脂コア紙（３枚）を順次積層した後、熱圧成形して熱硬化性樹脂化粧板を得た。

上記化粧板を５ｃｍ角にカットし、熱湯５時間煮沸テストしてみたがブリスターは発生しなかった。又、寸法が均一で鮮明な赤色斑点が、均一に分散された模様を呈していた。

産業上の利用可能性

本発明の製紙内添物は、熱圧成形体の斑点模様の意匠、特に御影石調を表現するのに有用であり、複数の色彩及び大きさを必要とする斑点模様を表現するのに適している。更に成形体を熱湯中で煮沸してもブリスターが生じない物を得ることが出来た。

又、特別な原料を用いる必要もなく、しかも抄紙工程中に生ずる損紙を利用することが容易に可能であることから、工業的に有利である。

請求の範囲

1．熱硬化性樹脂により耐水化処理した着色紙をカット又は粉砕してなる御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物。

2．着色紙を粉砕機により粉砕し、任意の粒度に選別することを特徴とする御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物の製法。

3．意匠付与物質を紙中に含有した模様紙に、熱硬化性樹脂を含浸・乾燥した後、少くとも1枚以上積層し、熱圧成形してなる御影石調人工ソリッド材において、意匠付与物質が着色紙をカット又は粉砕してなる御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物であることを特徴とする御影石調人工ソリッド材。

4．オーバーレイ紙、パターン紙及びコアー紙を構成要件とする熱硬化性樹脂化粧板において、熱硬化性樹脂により耐水化処理した着色紙をカット又は粉砕してなる御影石調模様を付与する熱圧成形体用製紙内添物を抄き込んだオーバーレイ紙及び／又はパターン紙を使用することを特徴とする御影石調熱硬化性樹脂化粧板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/00046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 B29B11/16, D21H3/82, E04F13/08, B29C43/20, B29C67/14//B29K105:16

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. Cl^5 B29B11/16, D21H3/82, E04F13/08, B29C43/20, B29C67/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1952 - 1993
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1993

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, B2, 51-11670 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), April 13, 1976 (13. 04. 76), (Family: none)	1-4
A	JP, A, 52-6756 (Mitsubishi Kosei Corp.), January 19, 1977 (19. 01. 77), (Family: none)	1-4
A	JP, A, 51-77655 (Matsushita Electric Works, Ltd.), July 6, 1976 (06. 07. 76), (Family: none)	1-4

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
April 27, 1993 (27. 04. 93)	May 18, 1993 (18. 05. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 93/00046

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁵
B29B11/16, D21H3/82, E04F13/08, B29C43/20
B29C67/14 // B29K105:16

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. Cl⁵ B29B11/16, D21H3/82, E04F13/08,
B29C43/20, B29C67/14

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 1952－1993年
日本国公開実用新案公報 1972－1993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）

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
A	JP, B2, 51-11670（三菱レイヨン株式会社）, 13. 4月. 1976（13. 04. 76）（ファミリーなし）	1－4
A	JP, A, 52-6756（三菱化成工業株式会社）, 19. 1月. 1977（19. 01. 77）（ファミリーなし）	1－4
A	JP, A, 51-77655（松下電工株式会社）, 6. 7月. 1976（06. 07. 76）（ファミリーなし）	1－4

☐ 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」先行文献ではあるが、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
27. 04. 93

国際調査報告の発送日
18.05.93

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
佐野健治 印
4F 7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）