

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035761 A1

(51) 国際特許分類:

G03G 7/00 (2006.01) D21H 19/48 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(KOHAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/017721

(74) 代理人: 児玉 喜博, 外(KODAMA, Yoshihiro et al.); 〒1010021 東京都千代田区外神田 2-17-2 延寿お茶の水ビル 3 F Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2005 年 9 月 27 日 (27.09.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-285677 2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004) 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, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 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): 福永 正明 (FUKUNAGA, Masaaki) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 淳 (SUZUKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 兼行 民治郎 (KANEYUKI, Tamijiro) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 広重 浩一郎 (HIROSHIGE, Kouichiro) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 小濱 裕司

(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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書

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。

(54) Title: LAMINATED SHEET

(54) 発明の名称: 積層シート

(57) Abstract: In a laminated sheet comprising paper as a base material, one or more layers of a thermoplastic resin layer on one side or both sides of the base material, and a toner fixation layer provided on the thermoplastic resin layer, two or more hydrophilic polymer materials different from each other in glass transition temperature are used as a binder component for the formation of the toner fixation layer from the viewpoint of improving toner fixation, toner blocking properties and the like. The at least two hydrophilic polymer materials include a hydrophilic polymer material (A) having a glass transition temperature of 50°C or above and a hydrophilic polymer material (B) having a glass transition temperature of 50°C or below.

(57) 要約: トナー定着性やトナーブロッキング性等を改善するために、紙を基材とし、該基材の片面上あるいは両面上に熱可塑性樹脂層を 1 層以上設け、更にその上にトナー定着層を設けた積層シートにおいて、該トナー定着層を形成するバインダー成分として、ガラス転移温度の異なる 2 以上の親水性高分子物質を用いたものであって、当該親水性高分子物質として少なくとも 50°C 以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質 (A) と、50°C 以下のガラス転移温度を有する親水性高分子物質 (B) とを含有する積層シート。

WO 2006/035761 A1

明 細 書

積層シート

技術分野

- [0001] 紙を基材とし熱可塑性樹脂層を設けた積層シート、特に電子写真印刷方式の記録シートに関する。

背景技術

- [0002] 電子写真用の記録シートには、通常、紙が用いられるが、耐水性が要求される場合には、いわゆる合成紙や積層紙が使用される。

本出願人が提案した特許文献1(特許第2763011号公報)には、基材の片面又は両面に押出しラミネーション法や共押出しラミネーション法等により熱可塑性樹脂を積層して製造される積層紙が記載されており、最外層を無機充填剤を20～80重量%含有する熱可塑性樹脂層とすることによって印刷インキによる印刷適性と、水性インキによる筆記製を持たせる技術が開示されている。

また、電子写真記録用紙として、耐水性を有する加工紙やポリオレフィン系フィルムを基材とし、この表面に、トナーの転写性や密着性を上げるため、無機顔料とバインダーから成る受像層を設けることが知られている(特許文献2:特開2003-156866号公報)。特許文献3(特開平6-324509号公報)には、記録前に保管されているときの耐ブロッキング性を改善することが記載されている。

特許文献4(特開平09-255004号公報)には、紙の両面に熱可塑性樹脂を各々一層以上積層したシートであって、一方の最外層樹脂が他方の最外層樹脂に対して20℃以上高い融点を有するものを耐水性のあるヘッダーラベル用シートとすることが開示されている。

特許文献5(特開平05-216322号公報)には、転写体の透明樹脂層上に付着したカラートナーを、熱源を内蔵する部材下に移動するベルト状搬送体により加熱して透明樹脂層中に溶融させ、次いで冷却して固着させ、さらに転写体をベルト状搬送体から分離してカラー画像を形成するという、表面に付着したトナーをさらに二次的に熱圧処理して定着させる方法が開示されている。

特許文献6(特開平11-207882号公報)には、2台以上の押出機を用い、各熱可塑性樹脂を溶融状態でTダイに導き、各Tダイから同時に押出して積層接着する共押出しラミネーション法によって、多層フィルムを製造する方法が記載されている。

特許文献7(WO98/03730号公報)、特許文献8(特開平11-200284号公報)、特許文献9(特開平11-350380号公報)、特許文献10(特開2003-96694号公報)、特許文献11(特開2003-96695号公報)等にはパルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物が開示されている。

本出願人が提案した耐水シートに関する特許文献12(特開2003-103714号公報)には、数平均分子量60～90万の高分子シリコーンを含むトナー定着層を設け、印刷時に高分子シリコーンが表面にブリードしてインキ表面に耐摩擦性を付与できる機能を付与し、高品質の印刷面を実現する発明が開示されている。

特許文献13(特開2002-91049号公報)には、耐水性を有する加工紙やポリオレフィン系フィルムを基材層とし、この表面に、無機微細粉末を含有する合成樹脂フィルムからなる記録層を積層した電子写真記録用紙が記載されている。

[0003] 特許文献1:特許第2763011号公報

特許文献2:特開2003-156866号公報

特許文献3:特開平6-324509号公報

特許文献4:特開平09-255004号公報

特許文献5:特開平05-216322号公報

特許文献6:特開平11-207882号公報

特許文献7:WO98/03730号公報

特許文献8:特開平11-200284号公報

特許文献9:特開平11-350380号公報

特許文献10:特開2003-96694号公報

特許文献11:特開2003-96695号公報

特許文献12:特開2003-103714号公報

特許文献13:特開2002-91049号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] (トナー定着性、耐トナーブロッキング性)

(1)電子写真印刷方式では、潜像トナーを記録シートに転写した後、記録シートを約200℃の熱ロール間に通して熱融着し固定する。記録シートとして紙ベースのものをを用いた場合には、熔融したトナーが紙繊維間の空隙に沈み込むことで良好な定着性が得られる。ところが、表面に熱可塑性樹脂を積層した積層シートを用いた場合には、紙表面に比較して凹凸が少なくトナー定着性に劣るため、熱可塑性樹脂層上にトナー定着層を設けることが効果的である。しかし、トナー定着層の下側に位置する層が紙である場合に比べて熱可塑性樹脂層であることから、依然としてトナー定着性に関しては不利であり、トナー定着層の形成も難しい。さらに、印刷条件によっては、レーザービームプリンター(LBP)等の記録装置から排紙された印刷済み記録シートは、その熱が冷め切らずトナーが固定していないうちに、次の記録シートが排紙されて上に積み重ねられていく場合がある。大量印刷を行った際には、積み重なった記録シート内部は高温状態が維持されており、さらに記録シート自体の重みも加わるため、下側になる記録シート表面のトナーとそれに接触する上側の記録シート裏面の密着度が高まり、融着を起こす。これがトナーブロッキングと呼ばれる現象であり、印刷後に記録シートを一枚ずつ捌こうとすると、印刷面からトナーが剥離する問題が発生する。

この現象は、熱を放冷しにくい熱可塑性樹脂層を有する積層シートなどで特に問題となるが、例えば特許文献3には、白紙を保存する状態での耐ブロッキング性を課題とすることが記載されているものの、耐トナーブロッキング性を改善する技術については記載されていない。

[0005] 本発明は、トナー定着層の成膜性に優れ、トナー定着性および印字品質が良好で、かつトナーブロッキングが発生しない、電子写真印刷方式に適した積層シートを提供することを目的の一つとする。

[0006] (用紙搬送性)

(2)近年、剥離オイルを含むトナーを使用することにより、熱ロール等の定着機へのトナー付着を防止した機構を採用するプリンターも存在している。こういったプリンター

を使用して高光沢かつ高平滑な面調の用紙を印刷する場合、通常の用紙を印刷する場合に比較して用紙表面と熱ロール表面との密着性が高くなるため、用紙が熱ロールから剥離せずに巻きこまれ、用紙ジャムが発生する危険性が高くなる。あるいは、用紙間の摩擦係数が高くなり、重送が発生し易いといった課題を有している。

本発明は、かかる問題点を踏まえ、熱ロールとの剥離性が良く、用紙搬送性に優れた積層シートを提供することを目的の一つとする。

[0007] (熱ロールへの融着防止性、内部密着性)

(3) 上記電子写真印刷方式では、潜像トナーを記録シートに転写して熱融着により固定する際、記録シートを約200℃の熱ロール間に通すことから、記録シートとして紙ベースのものをを用いた場合には、このときの加熱により紙中水分が蒸発する。ところが、基材の両面に熱可塑性樹脂を積層した積層シートを用いた場合には、熱可塑性樹脂層により蒸発した水分の逃げ場が遮られてしまうため、これらが基材表面に積層された熱可塑性樹脂を押上げてしまい、本来、全面にわたって剥離不能に接着していなければならない基材と熱可塑性樹脂層との間に、ブリスターと呼ばれる部分的な空隙(非接着部分)を生じることがあった。

さらに、積層シートが熱ロール間に接触した状態で通紙ジャムが発生した場合、表面に積層した樹脂層が熱ロールに融着することがあった。また、熱可塑性樹脂層が2層以上である場合、樹脂層間の密着性が不十分であると、樹脂層間で剥離し用紙の巻き込みも発生しやすくなる。

本発明は以上を踏まえ、基材に熱可塑性樹脂を積層した積層シートを用いながら、耐熱性および積層シート内部の密着性を向上させ、電子写真印刷方式による記録の際に、熱ロール間に接触した状態で通紙ジャムが発生した場合でも、表面樹脂が熱ロールに融着しない積層シートを提供することを目的の一つとするものである。

[0008] (光沢性、写像性)

(4) 耐水性の積層シートの主な用途の一つに、商業用ポスター、コンビニエンスストアやスーパーにおける商品のPOP(Point Of Purchase)がある。ポスター、商品のPOPにおいては、何よりも外観が重要視される。このため、かかる用途においては、高光沢であるだけでなく、写像性が高く鏡のように美しい面調も好まれる傾向にある

。従来の積層シートにおいては、溶融した熱可塑性樹脂と基材とを圧着する際に、周面を鏡面仕上げとしたクーリングロールを用いることで、この鏡面を熱可塑性樹脂表面に転写し、高光沢性を付与している。しかし、こうして製造される高光沢性の積層シートには、その表面に微小な窪みが散在し、写像性すなわち美麗性が不十分であるといった問題があった。本発明は、高光沢を有し、かつ美麗性に優れた積層シートを提供することを目的の一つとする。

また、従来の積層シートに電子写真印刷方式により記録を行うと、熱ロール間を通る際に熱可塑性樹脂層が軟化し、この軟化した樹脂に熱ロールの面調が転写されて表面性が悪化し、光沢性や美麗性が損なわれることがあった。多くの電子写真印刷方式による複写機やレーザープリンターでは、高温の熱ロール等が定着機となっており、これへのトナー付着防止のため、離型オイルを熱ロールに塗布する機構を採用している。このような装置を用いて積層シートに印刷した場合、高熱によりシート表面が変化することに加えて、離型オイルが熱ロールを介してシート表面に移行するため、印刷後に光沢度が大きく低下するという課題を有している。本発明は、かかる問題点を踏まえ、印刷後も高光沢を保持した積層シートを提供することを目的の一つとする。

[0009] (断面耐水性)

(5)さらに、屋外で雨にさらされるポスターや花挿札のように頻繁に水に接する用途では、断面からの耐水性も重要であるため、断面耐水性に優れた積層シートを提供することを目的の一つとする。

[0010] (筆記性)

(6)表面に熱可塑性樹脂層を有する積層シートは、通常の紙と比較して筆記性、特に溶融したトナーの熱ロールへの付着を防止するために、熱ロールにシリコーンを塗付したタイプのプリンターにおいては、このシリコーンが紙表面へ移行することにより、印刷後の筆記性が劣るといった問題を有していた。これらの問題を解決する手段として、上記特許文献13のように表面に無機微細粉末を配合した塗工層を設ける処方もあるが、印刷後筆記性は改善されるものの、かぶり(白紙部分へトナーが飛散し地汚れを起こした状態)が発生しやすいといった欠点があった。

本発明は以上を踏まえ、電子写真印刷方式による記録の際に印刷後筆記性が良好であり、なおかつかぶりの発生が少ない積層シートを提供することを目的の一つとする。

[0011] 本発明の目的を列記すると次のようになる。本出願の全ての請求項に関わる発明において、これらの目的の全てを満足するものではないが、請求項1に記載された構成を基本とし、更に、それぞれ請求項に記載された構成を特定あるいは付加して、それぞれの目的を達成する。

本発明の目的は、成膜性が良好であるトナー定着層を設けた積層シートを得ることである。

また、本発明の他の目的は、トナー定着性の優れた積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、印字品質が優れた積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、耐トナーブロッキング性を向上させた積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、電子写真装置による印刷時に良好な用紙搬送性を示す積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、電子写真印刷装置による印刷時に熱ロール融着を生じない積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、樹脂層間あるいは樹脂層と基材との密着性が良好な積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、高光沢で美しい積層シートを提供することであり、電子写真印刷後も光沢性や美麗性の損なわれない積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、断面の耐水性を向上させた積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、印字後の筆記性を向上させた積層シートを提供することである。

上記の他、さらに、本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂層やトナー定着層設けた積層シートに軽量性を付与した積層シートを提供することである。

また、本発明の他の目的は、表面性状がグロス調、セミグロス調、マット調の各タイプの積層シートを提供することである。また、本発明の他の目的は、複数積層する熱可塑性樹脂層を基材上に形成する積層シートの製造法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本出願は、次の構成を発明の主な解決手段とするものである。

- (1) 紙を基材とし、該基材の片面上あるいは両面上に熱可塑性樹脂層を1層以上設け、更にその上にトナー定着層を設けた積層シートにおいて、該トナー定着層形成バインダー成分として、ガラス転移温度の異なる2以上の親水性高分子物質を用いたものであって、当該親水性高分子物質として少なくとも50℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(A)と、50℃以下のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(B)とを含有することを特徴とする積層シート。
- (2) 前記親水性高分子物質(A)が、80℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質であること特徴とする(1)記載の積層シート。
- (3) 前記親水性高分子物質(A)と(B)が、 $(A)/(B) = 80/20 \sim 30/70$ の割合で含有されることを特徴とする(1)または(2)に記載の積層シート。
- (4) 前記親水性高分子物質(A)及び(B)が、アクリル系ポリマーであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の積層シート。
- (5) 前記親水性高分子物質(A)及び(B)が、アクリル系ポリマーであって、該親水性高分子物質(A)及び(B)を、コア部及びシェル部とするコア・シェル構造を有するアクリル系ポリマーであることを特徴とする(4)記載の積層シート。
- (6) 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、最外層に位置する熱可塑性樹脂層が、融点が180度以上の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の積層シート。
- (7) 前記融点が180度以上の熱可塑性樹脂が、ポリメチルペンテンであることを特徴とする(6)記載の積層シート。
- (8) 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、2層以上であって、基材に接する熱可塑性樹脂層が、シングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の積層シート。

(9) 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、2層以上であって、基材に接する熱可塑性樹脂層が、シングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層と、該層に次いで変性ポリオレフィン、アイオノマー、あるいはこれらと融点180℃以上の熱可塑性樹脂との混合物からなる層が、少なくとも設けられていることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の積層シート。

(10) 前記変性ポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリオレフィンである(9)に記載の積層シート。

(11) 前記基材は、表面粗さRzが5.0 μ m以下であることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載の積層シート。

(12) 前記基材は、原紙上に顔料と接着剤とを主成分とするキャストコート層が設けられたキャストコート紙であることを特徴とする(11)に記載の積層シート。

(13) 前記キャストコート紙は、原紙上に設けたキャストコート層が湿潤状態にあるうちに、キャストコート層を加熱された鏡面仕上げ面により圧接、乾燥して仕上げられたキャストコート紙であって、該キャストコート層が、0.4～4.2 μ mの範囲にある粒子が体積基準で65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100重量部当たり50重量部以上含有し、かつプラスチックピグメントを含有することを特徴とする(12)に記載の積層シート。

(14) 前記原紙は、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有することを特徴とする(13)に記載の積層シート。

(15) 前記ナード着層に平均分子量60～90万の高分子シリコーンが含有されていることを特徴とする(1)～(14)のいずれかに記載の積層シート。

(16) ISO (8254-1)75度光沢度が80%以上、かつJIS K-7105に準じた測定法による写像性が50%以上であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載の積層シート。

(17) 前記ナード着層は、無機填料を含有し、積層シート表面の平滑度が200秒以上であり、かつ表面電気抵抗率が $5 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載の積層シート。

(18) 積層シートが電子写真印刷用記録シートであることを特徴とする(1)～(17)

のいずれかに記載の積層シート。

(19) 紙を基材とし、前記基材の片面あるいは両面に熱可塑性樹脂層を形成した積層シートであって、少なくとも一方の面の熱可塑性樹脂層は、基材に接してシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層、最外層として融点200℃以上の熱可塑性樹脂層、及び該最外層と接する層として変性ポリオレフィン又はアイオノマーの少なくとも1種類からなる層を形成するに当たり、これらの層を形成する樹脂を共押出し法によって基材上にラミネートすることを特徴とする積層シートの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によって得られる積層シートは、トナー定着層の成膜性が良好である。

また、本発明によって得られる積層シートは、トナー定着性に優れている。

また、本発明によって得られる積層シートは、印字品質が優れている。

また、本発明によって得られる積層シートは、耐トナーブロッキング性に優れている。

また、本発明によって得られる積層シートは、電子写真印刷装置による印刷時に良好な用紙搬送性を示す。

また、本発明によって得られる積層シートは、電子写真印刷装置による印刷時に熱ロール融着を生じない。

また、本発明によって得られる積層シートは、樹脂層間あるいは樹脂層と基材との密着性が良好である。

また、本発明によって得られる積層シートは、高光沢で美麗性に優れ、電子写真印刷後も光沢性や美麗性が損なわれない。

また、本発明によって得られる積層シートは、断面の耐水性に優れている。

また、本発明によって得られる積層シートは、印字後の筆記性に優れている。

また、本発明によって得られる熱可塑性樹脂層やトナー定着層設けた積層シートは、軽量性に優れている。

また、本発明によって得られる積層シートは、表面性状がグロス調、セミグロス調、マット調の各タイプの積層シートである。

また、本発明が提供する複数積層する熱可塑性樹脂層を基材上に形成する方法は、薄い各樹脂層などの形成に優れている。

- [0014] 本発明の積層シートは、特に、80℃以上のガラス転移温度(Tg)が高い親水性高分子物質と50℃以下のTgが低い親水性高分子物質を組み合わせることにより、耐トナーブロッキング性が向上したものである。また、特に、トナー定着層のバインダー成分として、ガラス転移温度(Tg)が高い親水性高分子物質を30重量%以上とするとより有効である。Tgが低い親水性高分子物質は成膜性を向上させるので、配合比率を特定することにより、両者を充足するものである。

トナー定着層の造膜時には、低Tg親水性高分子物質の中に、高Tg親水性高分子物質が溶融せずに粒子形状を維持した状態で存在する、いわゆる海島構造が形成されて存在し、LBP印刷時などには、200℃近くの熱ロールでトナーを定着させるため、高Tg親水性高分子物質も溶融状態となり、トナー定着層とトナーとの密着性が非常に高まって良好なトナー定着性が得られる。トナー定着後、高Tg親水性高分子物質は速やかにガラス状態になるので、その粒子間空隙に入り込んだトナーによるアンカー効果によっても、トナー定着性が向上すると考えられるものである。同様に、高Tg親水性高分子物質の存在は、定着ロール等の高温部の搬送ロールからの剥離性が高く、搬送性も向上する。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明は、基材として紙系の素材を用い、その表面に熱可塑性樹脂層を設けて耐水性を付与し、更に、親水性高分子物質を主成分とするトナー定着層を設けて印刷性能を向上させた積層シートを提供するものである。特に、レーザービームプリンターなどの電子写真印刷方式による印刷、記録に適した積層シートである。更に、全面にカラー印刷を施すような面的な印刷に適した積層シートである。

- [0016] [1. トナー定着層]

本発明において、トナー定着層は、電子写真印刷方式による記録を行う塗工層として、積層シートの最上層に設けられる。

本発明ではガラス転移温度(Tg)の異なる2種を併用した親水性熱可塑性エマルジョンをバインダーとしてトナー定着層に含有させることにより、トナー定着層の成膜性

とトナーの定着性を良好に、かつ印字後のトナーブロッキングを改善したものである。高Tgの親水性高分子物質のみでは、トナー定着層の成膜性、トナーの定着性に問題がある。低Tg親水性高分子物質の方が、低温で熔融し造膜しやすく、また硬いトナー定着層も軟らかくなりトナーとの密着性は良くなるが、低Tgの親水性高分子物質のみでは、トナー定着層がベタついて他のシートに貼り付く白紙保存時のブロッキングの原因や、印刷後のトナーブロッキングの原因となる。本発明ではTgの異なる2種を併用することで、これらの問題を解決できることを見出したものである。

[0017] 即ち、紙などの基材上に熱可塑性樹脂層を形成し、その上にバインダーとしてTgの異なる2種の親水性高分子物質を含有するトナー定着層を設けた積層シートを提供するものである。

[0018] [1.1 バインダー]

トナー定着層形成バインダー成分として、ガラス転移温度の異なる2以上の親水性高分子物質を用いたものであって、当該親水性高分子物質として少なくとも50℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(A)と、50℃以下のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(B)とを含有するものである。

50℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(A)としては、耐トナーブロッキングの観点から80℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質が特に好ましい。50℃はトナー定着層の成膜性を良好に保てる温度であり、80℃は印刷後排出時のシート温度に近い。より好ましくは、(A)は印刷シートの排出温度より高い90℃以上、(B)は成膜温度より低い40℃以下が好ましい。

親水性高分子物質は、親水性官能基を有するエマルジョンであることが好ましい。本発明において「親水性」とは、水、又は水と少量の有機溶剤から成る媒体中で樹脂が分散又は溶解し、安定化していることを意味する。これら樹脂は塗工液中では粒子となって分散している、又は溶解しているが、塗工し乾燥した際に造膜してトナー定着層を形成する。乾燥工程は通常40℃以上の乾燥機を通して行われる。バインダーはTg以上の温度で加熱することで、造膜するので、バインダー成分として、この乾燥加熱温度以下のTg成分を含むことが重要である。

[0019] 親水性高分子物質としては、スチレン、ブタジエン、各種アクリル酸、アクリロニトリル

、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等をモノマー成分とする単独重合体、共重合体及び／又はこれらの変性物と、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を混合して、あるいは混合せず各々単独で使うことが挙げられる。これらの親水性高分子物質は、例えば乳化重合やソープフリー乳化重合、懸濁重合といった従来公知の重合方法により製造され、重量平均分子量は10万以上の高分子であることが望ましい。

中でも、アクリル系ポリマーがトナー定着性の理由から好ましい。アクリル系ポリマーとしては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

親水性高分子物質(A)と(B)ともアクリル系ポリマーであることが望ましく、特に、親水性高分子物質(A)及び(B)により、コア部とシェル部とからなるコア・シェル構造が形成されている場合、1つの物質で2つの性能を発揮するため、作業性も良好となり好ましく用いられる。

[0020] コア・シェル構造を有するアクリル系ポリマーは、具体的には、50℃以上のガラス転移温度を有するコア部と50℃以下のガラス転移温度を有するシェル部、又は、50℃以上のガラス転移温度を有するシェル部と50℃以下のガラス転移温度を有するコア部とからなるもの、好ましくは、80℃以上のガラス転移温度を有するコア部と50℃以下のガラス転移温度を有するシェル部、又は、80℃以上のガラス転移温度を有するシェル部と50℃以下のガラス転移温度を有するコア部とからなるものであって、コアが親水性高分子物質(A)でシェルが親水性高分子物質(B)である前者の方が成膜性が良好で強いトナー定着層が得られやすく好ましい。このようなコア・シェル構造を有するアクリル系ポリマーは、例えば、特開2001-323004号公報等に記載された方法によって製造される。この場合、シェル部は、コア部を被覆する膜として形成されているのではなく、コア部の周囲に保護コロイドのように存在するものとなっていると考えられる。

親水性高分子物質の使用割合は、(A)/(B)=80/20～5/95の範囲である。特に(A)/(B)=80/20～30/70が好ましい。(A)が多すぎると成膜性、トナー定着性に劣り、(B)が多すぎるとトナーブロッキングが発生する。従って、両者のバラ

ンスが重要であり、より好ましくは、 $(A)/(B) = 65/35 \sim 45/55$ である。

[0021] [1.2 形成方法]

トナー定着層を設けるにあたっては、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、上記バインダーを含有する塗料を、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ダイコーター、バーコーター等、公知の塗工方式を使用して、基材上に設けた熱可塑性樹脂層表面に塗工する。塗工量は特に制限されるものではないが、 $0.5 \sim 7.5 \text{g/m}^2$ (乾燥重量)、好ましくは $1 \sim 5 \text{g/m}^2$ (乾燥重量) となるよう塗工すればよい。塗工量が 0.5g/m^2 (乾燥重量) よりも少ない場合には、十分なトナー定着性、印字後筆記性を付与することが難しく、塗工量が 7.5g/m^2 (乾燥重量) を超える場合には、トナー定着層が熱可塑性樹脂層表面から脱落するおそれがある。また、このトナー定着層は、作業者の健康面、環境への負荷の観点から、水系塗料であることが好ましい。このとき、トナー定着層の形成を容易にするため、熱可塑性樹脂層表面にコロナ処理等を施すことが望ましい。

[0022] また、トナー定着層には本発明の効果を阻害しない範囲で、バインダーとして上記した以外の公知の親水性高分子物質等を使用してもよい。さらに、用紙搬送性の点から顔料は含有しないことが望ましいが、印刷時のロール密着性改善のためには使用することができ、例えばシリカ等を挙げることができる。また、顔料を含有すると光沢度が低下するため光沢度への影響を小さくしたい場合は、顔料はバインダー100重量部に対し5重量部程度使用する。

その他、例えば滑剤、架橋剤、接着性向上剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、染料等を添加しても良い。特に、電子写真印刷方式の記録シートとする場合は、帯電防止剤を含有することが望ましい。

[0023] [1.3 シリコーンの添加]

本発明では、トナー定着層に高分子シリコーンを添加することにより、トナーの定着性を高め、また電子写真印刷後も高光沢を保持し美麗性に優れ、かつ熱ロールとの剥離性、用紙搬送性に優れた積層シートを提供することができる。

電子写真印刷方式では、潜像トナーを記録用紙に転写して熱融着により固定する

際、記録用紙を約200℃の熱ロール間に通すことから、その際の熱によりトナー定着層表面がダメージを受け、この熱ロールから用紙表面に離型オイルが転移し、用紙表面と離型オイルとのなじみが悪い場合、離型オイルは用紙表面上で微細な油滴状になるため、用紙の光沢度が低下する原因となる。これに対し、本発明は、用紙表面に高分子シリコーンを含むトナー定着層を設けることで、離型オイルと用紙表面のなじみが改善され、離型オイルが薄い膜状に用紙表面に広がるため、印刷後の光沢の低下を抑制することができる。さらに、高分子シリコーンの配合は、熱ロールとの剥離性を向上させ、重送等の用紙搬送性も改善させることができる。

[0024] 本発明で用いられる高分子シリコーンの分子量としては、平均分子量60～90万のものが好ましく、中でもポリアルキルシロキサンが好ましい。添加量は、バインダーに対し固形分割合で5重量%以下程度である。

高分子シリコーンを添加した本発明によれば、熱ロール等の定着機へのトナー付着防止のため、離型オイルを熱ロールに塗布する機構を採用している電子写真印刷方式による複写機やレーザープリンターで印刷しても、高光沢な表面調を損なうことなく美しい仕上がりとなる。このような積層シートはポスターの他、高光沢で美麗性が求められる様々な用途に適した、実用的価値の非常に高いものとなる。

即ち、主に、次のような効果が得られる。

- [0025] (1)印刷後の光沢低下を防止して高光沢性を維持できる。
- (2)印刷時に熱ロールなどへの巻き付きが発生しにくく、印刷時のトラブル発生が低い。
- (3)印刷仕上がりの良いシートを提供できる。
- (4)屋外や水がかかりやすい場所での表示用シートとして適している。
- (5)高Tgと低Tgの親水性高分子物質をバインダーとしたトナー定着層とすることにより、トナーの定着性、トナーブロッキングが低減するとともに、高分子シリコーンを添加することにより、高光沢でトナーの定着性等を高めた高品質な耐水シートをトラブル無く印刷できる。

[0026] [2.熱可塑性樹脂層]

本発明では、基材の一方の面あるいは両面に熱可塑性樹脂層を1層以上形成する

ものである。この熱可塑性樹脂層によって、基材に対して表面耐水性や光沢性を付与し、更に、電子写真印刷装置による高温耐性や搬送性を確保することができる。また、熱可塑性樹脂層は基材や表面に形成されるトナー定着層との密着性を満足する必要がある。更に、これらの熱可塑性樹脂層は、2層以上設けられることが多く、薄層で且つ成膜性などの形成方法を満足する必要がある。

[0027] [2.1 熱可塑性樹脂の種類]

本発明において使用可能な熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルペンテン等、ラミネート加工可能な樹脂であれば良い。これら熱可塑性樹脂は単一の樹脂を単層で使用しても、複数の樹脂を複層で使用しても良い。

[0028] [2.1.1 最外層]

本発明の積層シートを電子写真印刷方式による記録に用いる場合には、その機構上、トナーを用紙に加熱融着させることから熱可塑性樹脂が変形することを防ぐため、180℃以上程度と高い融点を有する熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。このような樹脂からなる最外層を設けることにより、熱ロールへの融着を防止でき、また、記録の前後で表面性が悪化せず高光沢で美しい面調が維持される。

融点が180℃以上の熱可塑性樹脂としては、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル）等が好ましい。中でもポリメチルペンテンが好ましい。ポリメチルペンテンは、4-メチルペンテン-1を主原料とする、結晶性のオレフィン系ポリマーであり、融点が220～240℃で、耐熱性に優れた樹脂である。

最外層の熱可塑性樹脂層にはまた、不透明性、筆記性等を持たせる目的で酸化チタン、炭酸カルシウム等の白色無機顔料を配合することもできる。無機顔料の配合量は、これが配合される最外層に対して25重量%以下、できれば15重量%以下とすることが好ましい。配合量を増やすと、積層シートの平滑性や光沢などの表面性を悪化させることがある。無機顔料の粒径としては0.1～20 μm のものが好ましい。

[0029] [2.1.2 中間層]

上記の最外層を形成する熱可塑性樹脂と基材、あるいは熱可塑性樹脂層を2以上

設けたとき樹脂層間の密着性が不良な場合には、基材に予め接着層を塗工又は積層することも可能であり、また最外層あるいは他の層に使用する熱可塑性樹脂と接着性樹脂を共押出しラミネーションすることも可能である。接着性樹脂も熱可塑性樹脂の一種であり、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等が使用される。

特に、最外層に融点が180℃以上の熱可塑性樹脂を用いる場合には、その直下に、基材あるいは最外層とその下に積層される熱可塑性樹脂層等との密着性を高めるために、中間層として接着性を有する熱可塑性樹脂を積層することが好ましい。基材がコート紙であったり最外層の下に他の熱可塑性樹脂層が存在する場合は、最外層が剥離しやすい傾向があるため、中間に挟まれる接着性樹脂は、最外層及び基材あるいは最外層の下に位置する熱可塑性樹脂層の双方への接着性が良好なものを選択する。特に上記のポリメチルペンテン樹脂は、本来離型性を有するものであるため、このようなポリメチルペンテン樹脂に対しても強固な接着性を発揮する必要がある。なお、ポリメチルペンテン樹脂は、上質紙との密着性は良いが、コート紙や他の樹脂層とは密着性が悪いので、このような接着性樹脂からなる層を介在させることが好ましい。

- [0030] 接着性を有する樹脂としては、変性ポリオレフィン、アイオノマー、あるいはこれらと融点180℃以上の熱可塑性樹脂との混合物からなる樹脂組成物等を挙げることができる。また、同じ種類あるいは異なる種類を選び1層又は2層以上積層してもよい。

変性ポリオレフィンとしては、炭素原子数2～20の α -オレフィンの単独重合体あるいは共重合体を極性基及びエチレン性二重結合を有するモノマーでグラフト変性した変性物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では特に、ポリメチルペンテン樹脂との接着性が良好なことから、無水マレイン酸変性ポリエチレンが好ましく用いられる。

- [0031] 単独重合体あるいは共重合体の例としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度線状ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ペンテン-1共重合体、エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体及びエチレン・ブテン-1共重合体等を挙げることができる。このような単独重合体あるいは共重合体のASTM-D-1238により測定したメルトフローレートは、通常は0.1～30

g/10分、多くの場合1~20g/10分の範囲内にあり、ASTM-D-2117により測定した融点は、通常は50~170℃、多くの場合80~150℃の範囲内にある。さらに、ASTM-D-1505により測定した密度は、通常は0.88~0.96g/cm³、多くの場合0.89~0.96g/cm³の範囲内にある。

- [0032] 単独重合体あるいは共重合体の変性剤として使用される極性基及びエチレン性二重結合を有するモノマーの例としては、(メタ)アクリル酸、テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、クロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)及びエンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)のようなカルボン酸類;無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フマル酸、無水クロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、エンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)の酸無水物及びエンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)の酸無水物のような無水カルボン酸類;(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、テトラヒドロフタル酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、マレイン酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、イタコン酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、シトラコン酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、フマル酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、クロトン酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、ノルボルネンジカルボン酸の(モノ又はジ)アルキルエステル、エンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)のアルキルエステル及びエンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)のアルキルエステルのようなエステル類;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、3-ヒドロキシプロピル(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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及び2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルアクリレートのようなヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル類;10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オー

ル、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリアルエーテル、アリアルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール及びグリセリンモノアルコールのような水酸基含有化合物;グリシジル(メタ)アクリレート、イタコン酸の(モノ又はジ)グリシジルエステル、ブテントリカルボン酸の(モノ又はジ)グリシジルエステル、シトラコン酸の(モノ又はジ)グリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸TM)の(モノ又はジ)グリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸TM)の(モノ又はジ)グリシジルエステル、アリルコハク酸の(モノ又はジ)グリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン及びビニルシクロヘキセンモノオキシドのようなエチレン性不飽和結合を有するエポキシ化合物;アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル及びメタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートモノメタノールアミノハーフソルのような(メタ)アクリル酸のアルキルアミノエステル;N-ビニルジエチルアミン及びN-アセチルビニルアミンのようなビニルアミン類;アリアルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのようなアリアルアミン類;アクリルアミド及びN-メチルアクリルアミドのようなアクリルアミド類;p-アミノスチレンのようなアミノスチレン化合物;並びに6-アミノヘキシルコハク酸イミド及び2-アミノエチルコハク酸イミドのようなアミノアルキルコハク酸イミド類を挙げることができる。これらの変性剤は、単独で使用することもできるし、また変性剤の特性が損なわれない範囲内で組み合わせて使用することもできる。これらの変性剤の中では(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸が好ましい。

[0033] アイオノマーは、イオン含有高分子で、特に金属イオンあるいは第4級アンモニウム

により部分的にあるいは完全に中和された高分子であり、特にエチレン系高分子鎖に少量の(メタ)アクリル酸をグラフトし、その(メタ)アクリル酸の一部を、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} などで中和したものが好ましく使用できる。中でもZnを有すると光沢性が良好で好ましい。

このようなエチレン系アイオノマー樹脂とは、エチレン/ α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体(I)、あるいはエチレン/ α 、 β -不飽和カルボン酸/ α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体(II)のカルボン酸基の一部、通常5～80%を、金属イオンにより中和したものである。中和前の上記(I)又は(II)のエチレン共重合体成分のうち、エチレン単位の占める割合は通常約75～99.5モル%、好ましくは88～98モル%であり、 α 、 β -不飽和カルボン酸単位の占める割合は通常約0.5～15モル%、好ましくは1～6モル%である。また、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル単位の占める割合は通常0～10モル%、好ましくは0～6モル%である。さらに、上記(I)又は(II)の共重合体中におけるカルボン酸基のうち、金属イオンにより中和されるカルボン酸基の割合(中和度)は通常5～80%、好ましくは10～75%である。

[0034] また、上記の変性ポリオレフィン又はアイオノマーと、融点180℃以上の熱可塑性樹脂との混合物からなる樹脂組成物としては、変性ポリオレフィンと融点180℃以上の熱可塑性樹脂、又はアイオノマーと融点180℃以上の熱可塑性樹脂とを共押出ししたり、混合後に押出して使用することができる。

[0035] [2.1.2 基材側層]

本発明ではさらに、基材に接する層として、密着性が良好なことからシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン(SS-LLDPE)層を設けることが好ましい。特に、基材としてコート紙を用いた場合に有効である。SS-LLDPEは、活性点が均一なシングルサイト系触媒により合成されるため、汎用されるチーグラータ触媒を用いて合成された直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と比べ、シャープな分子量分布を示す。シングルサイト系触媒の代表的なものとしては、メタロセン系触媒を挙げることができる。これは、2個のシクロペンタジエン環に、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステン等の遷移金属原子が、サンドイッチ状に挟まれた構造を有する触媒である。なお、シング

ルサイト系触媒を用いたLLDPEの合成は、気相法、高圧法、溶液法のいずれの方法で行っても構わない。

[0036] [2.1.3 その他の熱可塑性樹脂層]

さらに本発明では、上記した熱可塑性樹脂層の他に、熱可塑性樹脂層を適宜設けてもよい。このような層を形成する熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルペンテン等、ラミネート加工可能な樹脂を挙げることができる。

[0037] [2.2 他面の構成]

基材の上記熱可塑性樹脂層を設けた面の反対面は任意であり、用途によって何も設けない、粘着剤を塗布する、熱可塑性樹脂層をラミネートするなどの場合がある。基材の両面に熱可塑性樹脂層が存在する場合、これらの熱可塑性樹脂層の種類及び積層順序等は、一方の面と他方の面とで同一であっても異なってもよい。

電子写真印刷方式に用いる場合は、基材の裏面は表面と同様に、最外層として融点が180℃以上の熱可塑性樹脂層を用いることが望ましい。電子写真印刷方式に使用されるとき、積層シートはその記録面側を熱ロールに接触させながら熱ロールとニップロールとの間を通過する。従って、ニップロールもまた熱ロールの影響を受けて同程度に高温になっているため、非記録面側の最外層も融点が180℃以上の熱可塑性樹脂からなることにより、ロールへの融着が一層効果的に防止される。

[0038] [2.3 熱可塑性樹脂層の形成方法]

<積層方法>

基材に熱可塑性樹脂層を積層する方法としては、押出しラミネーション法や共押出しラミネーション法以外に、ウェットラミネート法、ドライラミネート法等のフィルムと基材を貼合する方法がある。但し、ウェットラミネート法では片面加工は可能であるが、両面にフィルムを貼合する場合は、溶剤の乾燥時に裏面もフィルムで覆われているために基材から蒸発した水分の逃げ場が遮られ、これらが膨張してフィルムを押し上げてしまい、ブリスターと呼ばれる空隙(非接着部分)が発生しやすい。また、ドライラミネート法では基材とフィルムとの密着性が甘く、電子写真印刷方式で印刷や記録を

する場合、トナーを定着させるための熱ロールでの加熱によって基材中の水分が蒸発、膨張しブリストアを発生させやすく、加工が困難となる。従って、本発明の積層シートを電子写真印刷方式での印刷や記録に用いる場合には、加工法として、押出しラミネーション法や共押出しラミネーション法が好ましい。

[0039] 特に、熱可塑性樹脂層間の密着性、生産効率の点から、2台以上の押出機を用い、各熱可塑性樹脂を熔融状態でTダイに導き、各Tダイから同時に押出して積層接着する共押出しラミネーション法が適している。共押出しラミネーション法は、2台以上の押出機を用い、各熱可塑性樹脂を熔融状態でTダイに導き、各Tダイから同時に押出して積層接着するもので、例えば特開平11-207882号公報等に記載されているように、多層フィルム等の製造方法としても知られている。Tダイとしては、例えばシングルTダイ、共押しTダイを挙げることができるが、共押しTダイを用いれば、2種以上の樹脂を同時に押出すことができるので、基材上に2層以上の樹脂を積層する場合に好ましい。共押しTダイには、ダイ内接着、ダイ外接着の2種があり、中でも共押しダイ外接着Tダイは、2種以上の樹脂を、温度条件を代えて同時に積層することができる点で優れている。

[0040] 外観が重視され高光沢が必要とされる用途の場合には、押出しラミネーションや共押出しラミネーションにあたり、熔融した樹脂と接するクーリングロールとして周面を鏡面仕上げとしたものを用い、さらに、ニップロールとして硬度の大きいものを用いて、高い線圧で樹脂と基材等との押圧・圧着を行うことで、積層された樹脂表面を高光沢とすることができる。この目的のため、ニップロールとしては硬度80度(JIS K-6253)以上のものを用い、線圧は15kgf/cm以上で押圧・圧着を行うことが好ましい。

また、前記したように不透明性等を目的として酸化チタン等の無機填料を最外層に配合すると、ラミネーション加工性は悪化することがある。かかる場合には、この無機填料が配合された樹脂を、無機填料を含まない樹脂と共押出しラミネートすれば、樹脂層の厚さを薄くしても、いわゆる膜切れ等のトラブルの発生を押さえ、安定した積層操作を行うことができる。

[0041] <層厚>

熱可塑性樹脂層の各層及び全体の厚さは、片面10～80 μ m好ましくは15～40

μm の範囲にあることが好ましい。樹脂層全体の厚さが薄すぎる場合、押出しラミネーション法や共押出しラミネーション法による各層の積層が困難となる。また、厚すぎると製造コストが高くなり、しかも静電気が発生しやすくなるので、その必要がある場合には導電剤の使用などの対応が好ましい。

- [0042] 特に、電子写真印刷方式に使用する場合は、最外層の厚みは $2\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましい。最外層の厚さが薄すぎると、熱可塑性樹脂層が1層の場合は基材との接着性が不足しブリスターが発生したり、2層以上の場合は耐熱性が不足し、熱ロール部分で紙詰まりが発生した際に熱ロールに融着するトラブルが発生しやすくなる。一方、厚さが $30\mu\text{m}$ 程度あれば本発明の効果は十分に達成できるため、これを超える厚さとしてもよいが経済的に引き合わない。

また、最外層以外にも融点が 180°C 以上の熱可塑性樹脂からなる層を設けてもよいが、最外層と接する場合はその合計の厚みが上記の範囲内であることが適当である。

最外層の下に位置して接着性樹脂層を設ける場合は、 $2\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、基材に接するSS-LLDPE等からなる層は $10\sim 70\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 25\mu\text{m}$ である。

- [0043] <その他>

最外層及び他の熱可塑性樹脂層には、上記した以外にも、本発明の目的を害さない限り、種々の添加剤を添加したり、塗工剤を塗工したりすることができる。例えば、これらの添加剤や塗工剤として、最外層、他の熱可塑性樹脂層には耐ブロッキング剤(アクリルビーズ、ガラスビーズ、シリカ等)、記録時のトナー定着剤、接着性向上剤など、一般的に使用される添加剤や塗工剤を使用することができる。

- [0044] [2.4 参考試験(1)－基材・樹脂層間密着性について]

以下に熱可塑性樹脂層間あるいは基材との密着性について参考試験例を紹介する。

参考試験例及び参考比較例において得られた積層シートをサンプルとして、熱ロールへの巻き込み状態熱可塑性樹脂層間あるいは熱可塑性樹脂層と基材との密着性に関する評価を以下の方法で行なった。なお、熱ロールへの巻き込み状態から、

熱ロールに対する熱可塑性樹脂層の融着の程度がわかる。

表1には、各参考試験例と各参考比較例の層の構成を示す。表2及び表3には、各参考試験例及び各参考比較例の評価結果を示す。

[0045] <熱ロールへの巻き込み状態>

富士ゼロックス製LBP『DOCU PRINT C3530』にてサンプル100枚を連続して印字し、基材に積層した熱可塑性樹脂が溶融して熱ロールに巻き込まれるかを目視で判定し、次の基準で評価した。なお印字は、LBPに付属のテストプリントパターンを用いた。

◎:巻き込みは全く発生しない。

○:用紙に若干カールが発生したものの、巻き込みは起こらない。

△:少々巻き込み気味であるが、実用上問題ない程度。

×:たびたび巻き込みが発生し、その都度印字をストップさせなければならない。

[0046] <熱可塑性樹脂層の層間剥離>

金属板に両面テープを貼りつける。次に、幅1.5cm、長さ7cmのサンプルをカットし、金属板に貼りつけた両面テープにサンプルの基材の裏面(熱可塑性樹脂が積層されてない面)を貼りつける。さらに熱可塑性樹脂の最外層の表面に、ニチバン社製透明粘着テープ(商品名セロテープ(登録商標))を強固に密着させ、この透明粘着テープを強制的に剥離して、次の基準で目視にて評価した。

◎:テープ粘着面に熱可塑性樹脂は付着しておらず粘着性が残っており、熱可塑性樹脂層間が強固に接着している状態。

○:テープ粘着面に熱可塑性樹脂層が付着し基材上にも熱可塑性樹脂層が残り層間剥離が見られるが、剥離に際して高い抵抗があり、実用上問題ない程度に熱可塑性樹脂層間が密着している状態。

△:テープ粘着面に熱可塑性樹脂が付着し基材にも熱可組成樹脂が残り層間剥離が見られ、剥離に際し若干の抵抗はあるものの、熱可塑性樹脂層間が十分接着しておらず実用上問題のある状態。

×:熱可塑性樹脂層間で容易に剥離し、十分に接着していない状態。

[0047] <基材との密着性>

上記と同様の試験を行い、基材とその上の熱可塑性樹脂層との密着性について、次の基準で目視にて評価した。

◎:剥離せず密着性良好。

○:若干剥離しやすいが実用上問題なし。

△:剥離しやすく密着性に劣る。

×:全く密着していない。

[0048] <75° 光沢度>

ISO 8254-1に準拠し、(株)村上色彩技術研究所製光沢度計GM-26PROを使用して測定した。

[0049] [参考試験例1]

市販のキャストコート紙(日本製紙社製、CLCキャスト)を基材とし、最外層にはポリメチルペンテン樹脂(融点234℃、三井化学社製商品名TPX DX820)100重量部、最外層の直下層(以下中間層という)の接着性樹脂として無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂(三井化学社製商品名アドマー;SE800)100重量部、さらに基材側層としてシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン(日本ポリエチ社製商品名KC650T)100重量部を、3種3層の構成で320℃で共押出しラミネートを行った。ラミネート樹脂の厚さは、最外層/中間層/基材側層を5/5/30 μm とした。

[0050] [参考試験例2]

基材を上質紙に変更した以外は参考試験例1と同様に行なった。

[0051] [参考試験例3]

基材をコート紙(日本製紙製NPiコート)に変更した以外は参考試験例1と同様に行なった。

[0052] [参考試験例4]

中間層の接着性樹脂として、エチレンメタアクリル酸共重合体にZn架橋したアイオノマー樹脂(三井デュポンポリケミカル社製商品名ハイミラン1702)100重量部を使用した以外は、参考試験例1と同様に行なった。

[0053] [参考試験例5]

中間層の接着性樹脂として、エチレンメタアクリル酸共重合体にNa架橋したアイオノマー樹脂(三井デュポンポリケミカル社製商品名ハイミラン1555)100重量部を使用した以外は、参考試験例1と同様に行なった。

[0054] [参考試験例6]

中間層の接着性樹脂として、参考試験例1で使用した無水マレイン酸変性ポリエチレン10重量部とポリメチルペンテン樹脂90重量部とを、予め2軸押出し機で熔融混合ペレット化したものを使用した以外は、参考試験例1と同様に行なった。

[0055] [参考試験例7]

中間層の接着性樹脂として、無水マレイン酸変性ポリエチレンに代えて参考試験例4で使用したエチレンメタアクリル酸共重合体にZn架橋したアイオノマー樹脂を使用した以外は、参考試験例8と同様に行なった。

[0056] [参考試験例8]

中間層の接着性樹脂として、無水マレイン酸変性ポリプロピレン100重量部を使用した以外は、参考試験例1と同様に行なった。

[0057] [参考試験例9]

中間層の接着性樹脂として、エチレンメタアクリル酸共重合体(三井デュポンポリケミカル社製商品名ニュークレルAN4213C)100重量部を使用した以外は、参考試験例1と同様に行なった。

[0058] [参考試験例10]

最外層の熱可塑性樹脂としてポリブチレンテレフタレート(ポリプラスチック社製PBT商品名500FP, 融点223℃)を使用した以外は参考試験例1と同様に行った。

[0059] [参考試験例11]

最外層の熱可塑性樹脂としてポリエチレンテレフタレート(三井デュポンポリケミカル社製商品名シーラPT7001、融点254℃)を使用した以外は参考試験例1と同様に行った。

[0060] [参考比較例1]

参考試験例1と同じキャストコート紙を基材とし、熱可塑性樹脂としてポリメチルペンテン樹脂100重量部を厚さ5 μ mとなるように、320℃で押出しラミネートした。

[0061] [参考比較例2]

参考試験例1と同じキャストコート紙を基材とし、最外層の熱可塑性樹脂としてポリメチルペンテン樹脂100重量部、基材表面にはシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン100重量部を320℃で共押出しラミネートした。ラミネート樹脂の厚さは、最外層／基材側層を5／30 μ mとした。

[0062] [参考比較例3]

参考試験例1と同じキャストコート紙を基材とし、最外層の熱可塑性樹脂としてポリプロピレン樹脂(融点158℃)100重量部、基材表面にはシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン100重量部を320℃で共押出しラミネートした。ラミネート樹脂の厚さは、最外層／基材側層を20／20 μ mとした。

[0063] [参考比較例4]

中間層の樹脂として、スチレンブタジエン共重合体に水素が添加された水添SBR(日本合成ゴム社製商品名ダイナロン1320P)100重量部を使用した以外は、参考試験例1と同様に行なった。

[0064] [表1]

積層シートの層構成				
	最外層	中間層 (接着性樹脂)	基材側層	基材
参考 試験例1	ポリメチルヘンテン	無水マレイン酸変性 ポリイチレン	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例2	ポリメチルヘンテン	無水マレイン酸変性 ポリイチレン	SS-LLDPE	上質紙
参考 試験例3	ポリメチルヘンテン	無水マレイン酸変性 ポリイチレン	SS-LLDPE	コート紙
参考 試験例4	ポリメチルヘンテン	エチンメタアクリル酸共重合体 のZn架橋体	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例5	ポリメチルヘンテン	エチンメタアクリル酸共重合体 のNa架橋体	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例6	ポリメチルヘンテン	無水マレイン酸変性 ポリイチレンとポリメチル ヘンテンとの混合物	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例7	ポリメチルヘンテン	エチンメタアクリル酸共重合体 のZn架橋体とポリメチル ヘンテンとの混合物	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例8	ポリメチルヘンテン	無水マレイン酸 変性ポリプロピレン	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例9	ポリメチルヘンテン	エチンメタアクリル酸共重合体	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例10	ポリプロピレン テレフタレート	無水マレイン酸変性 ポリイチレン	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 試験例11	ポリイチレン テレフタレート	無水マレイン酸変性 ポリイチレン	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 比較例1	ポリメチルヘンテン	—	—	キャストコート紙
参考 比較例2	ポリメチルヘンテン	—	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 比較例3	ポリプロピレン	—	SS-LLDPE	キャストコート紙
参考 比較例4	ポリメチルヘンテン	水添SBR	SS-LLDPE	キャストコート紙

注) 基材側層の欄中、「SS-LLDPE」はシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンの略である。

[0065] [表2]

	参考試験例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
巻込状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
層間剥離	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
光沢度	95	86	94	95	91	93	92	93	94	93	95

[0066] [表3]

	参考比較例			
	1	2	3	4
巻込状態	◎	○	×	◎
層間剥離	—	×	○	×
密着性	△	◎	◎	◎
光沢度	95	95	93	90

[0067] 上記結果から示されるように、融点が180℃以上の熱可塑性樹脂からなる最外層を有する本発明の参考試験例1～11では、熱ロールへの融着が無く印字時に巻き込みが発生せず、電子写真印刷方式による記録に適するとともに、記録時に光沢性が損なわれることなく維持することができた。また、本発明の積層シートは熱可塑性樹脂層間の密着性が強く、中でも参考試験例1～3では非常に強固な接着が得られた。また、基材上にSS-LLDPEの層を有する参考試験例1～9では、基材との密着性も特に良好であった。また最外層をポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとした参考試験例10、11では、これらの樹脂の熔融流動性が悪いためか、ポリメチルペンテンを最外層とした場合に比べて基材との密着性が幾分劣り、また光沢度もそれほど高くならなかった。

[0068] これに対し、最外層の熱可塑性樹脂を直に基材上に積層した参考比較例1では、基材との密着性に劣っていた。また、参考比較例3は熱可塑性樹脂層間の剥離がなく基材との密着性にも優れるものの、融点が180℃未満の熱可塑性樹脂を最外層に

用いたことから記録時に熱融着し、熱ロールへの巻き込みが発生した。さらに、最外層の下に中間層を有しない参考比較例2、及び中間層に本発明で好ましいとされる以外の接着性樹脂を用いた参考比較例4では、樹脂層間で剥離が起こった。参考比較例4では、最外層とその下の中間層との間で剥離した。

[0069] さらに、熱可塑性樹脂を基材にラミネート加工する場合の、加工成型性、操業性を加えた試験を参考試験例1、参考試験例10、参考試験例11、参考比較例3の最外層に使用した熱可塑性樹脂について行った。先に示した評価試験による評価を加えて結果を表4に示す。

[0070] <加工成型性>

基材としてキャストコート紙(日本製紙社製、商品名CLCキャスト紙)を用い、この上に各熱可塑性樹脂を温度320℃、ラミネート幅500mm、速度200m/分で厚さ20 μ mとなるように押出しラミネートを行ったときの様子を、次の基準で目視にて評価した。

◎:ラミネート幅が乱れることなく加工できる。

○:ややラミネート幅が乱れるものの使用可能である。

△:ラミネート幅が乱れ加工しにくい、製品としては問題とならない。

×:溶融した樹脂膜が乱れてラミネート幅が不均一となり、加工が困難。

[0071] <操業性>

上記と同様に押出しラミネートしたときの樹脂膜の様子を、次の基準で目視にて評価した。

◎:均質な溶融樹脂膜が形成され、良好な樹脂層が得られる。

○:溶融樹脂膜に一部発泡が発生する。

△:溶融樹脂膜に発泡が発生する。

×:溶融樹脂膜に発泡が発生して孔があき、網目状の樹脂層となる。

[0072] [表4]

	参考試験例 1	参考試験例 10	参考試験例 11	参考比較例 3
樹脂種類	TPX(DX820M)	PBT(500FP)	PET(PT7001)	ポリブチレン
巻込状態	◎	○	○	×
層間剥離	◎	○	○	○
密着性	◎	○	○	◎
光沢度	95	93	95	93
加工成型性	◎	△	△	○
操作性	◎	△	△	○
総合評価	◎	○	△	×

[0073] 表4から示されるように、電子写真印刷を行った場合に、熱ロールと融着して巻き込みが発生せず、基材や他の熱可塑性樹脂層との密着性に優れるだけでなく、ポリメチルペンテン樹脂(TPX)は、加工成型性や操作性といった取り扱い性の点でも優れており、好ましく用いられる。

これに対し、ポリブチレンテレフタレート(PBT)とポリエチレンテレフタレート(PET)は、延性がなく流動性が悪いため、基材上に押し出されるときに溶融樹脂膜が蛇行し、加工成型性に劣る。

[0074] また、PBTとPETは吸湿しやすく、Tダイから溶融樹脂が出るときに水分が発泡し(Tダイ内で沸点以上の高温状態にあるものが突然外気に触れてパチパチはじける)、ひどく吸湿していた場合は樹脂膜に孔があいてしまう。このような樹脂膜が基材上に延ばされながら積層されると、網目状(ネット様)の樹脂層となる。そのため、PBTやPETは加熱溶融前に予め乾燥しておく処理が必要であるが、それでもホッパー(押出装置の樹脂が投入される部分)で徐々に吸湿してしまい、操作性の悪化を招くことがある。上記の操作性試験では、PETとPBTは130℃で4時間乾燥後に使用した。

一方、TPXは、延性が高く両端直線状の溶融樹脂膜が形成されるとともに、吸湿性がないため未乾燥の状態でもそのまま使用することができ、操作性に優れている。

[0075] [3. 基材]

[3.1 紙の製造]

本発明において基材とは、代表的には、植物繊維又は植物繊維とその他の繊維を絡み合わせ、膠着させて製造した紙を言う。上質紙、再生紙、コート紙(塗工紙)等を

挙げることができる。紙の原料としては、特にパルプの種類等に制限はない。例えば、広葉樹クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹クラフトパルプ(NBKP)、サーモメカニカルパルプ、碎木パルプ、古紙パルプ(DIP)等の木材繊維を主体に、必要に応じてコップリンター、ケナフ、麻、竹等の非木材繊維が使用可能である。

また、配合される填料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、タルク、水和珪酸、ホワイトカーボン、酸化チタン、合成樹脂填料などの公知の填料を使用することができる。填料の使用量は、パルプ重量あたり、6重量%以上が好ましい。さらに必要に応じて、硫酸バンド、サイズ剤、紙力増強剤、歩留まり向上剤、着色顔料、染料、消泡剤などを含有してもよい。

[0076] 紙の抄紙方法については特に限定されるものではなく、トップワイヤー等を含む長網マシン、丸網マシン等を用いて、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ性抄紙方式で抄紙した紙のいずれであってもよく、もちろん、メカニカルパルプを含む中質紙も使用できる。さらに表面強度やサイズ性の向上の目的で、水溶性高分子を主成分とする表面処理剤の塗布を行ってもよい。水溶性高分子としては、酸化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、酵素変性澱粉、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の、表面処理剤として通常使用されるものを単独、あるいはこれらの混合物を使用することができる。また、表面処理剤の中には、水溶性高分子のほかに耐水化、表面強度向上を目的とした紙力増強剤やサイズ性付与を目的とした外添サイズ剤を添加することができる。表面処理剤は2ロールサイズプレスコーターや、ゲートロールコーター、ブレードメタリングサイズプレスコーター、ロッドメタリングサイズプレスコーター、及びシムサイザーなどのフィルム転写型ロールコーター等の塗工機によって塗布することができる。

[0077] [3.2 嵩高紙]

本発明に使用する紙には、さらにパルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有することが好ましい。パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物(以下、嵩高剤ということがある)を配合した場合は、パルプの繊維間結合が阻害されている、すなわち低密度化(嵩高化)していることにより空隙が増え、厚さは同じでも軽量化することができる。

また、通常の紙では、熱ロールにより加熱された熱は、排出時に表面から放熱される分と紙の内部に蓄熱される分とがある。印刷後の紙表面温度は、放熱により急激に低下するが、高速で大量に印刷された場合には、内部に蓄えられた熱が表面側に移行して、表面温度を再上昇させることとなり、トナーブロッキングが発生する危険が高くなる。更に、熱可塑性樹脂層は紙に比べて放熱が遅いので、紙内部に熱が多く蓄えられることになり、一層トナーブロッキングの危険が高くなっている。これに対し、嵩高紙の場合は、存在している多くの空隙による断熱性能と低密度によって蓄熱性能が小さいため、熱ロールで加熱された積層シートは表面から放熱されると共に、嵩高紙の断熱作用と低蓄熱力により、内部に蓄熱することなく印字シートは堆積される。その結果、トナーブロッキングの発生が防止されることとなる。また、堆積後には、嵩高紙の中央部が断熱層となっているので、他面側から熱が伝導することが抑えられて、他面側から印字側への熱の影響を抑えることができる。このように、基材として嵩高紙を用いることにより、放熱性が悪い熱可塑性樹脂層を設けた積層シートであっても温度上昇が抑えられ、結果として用紙の温度上昇も抑えられて、トナーブロッキング性が良化する。

[0078] [3.2.1 パルプの繊維間結合阻害剤]

パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物は、以下の試験により選定することができる。この紙は、後述する基材の一種であるキャストコート紙用の原紙としても使用される。

目的の紙を構成するパルプ組成物に絶乾パルプ100重量部に対し0.3重量部の試験しようとする有機化合物を配合したパルプスラリーを用いて、実験用配向性抄紙機(熊谷理機社製)で、回転速度900rpmにて抄紙し、JIS P-8209の方法に従ってプレス、乾燥を行う。なお、乾燥条件については、送風乾燥機により、50℃、1時間処理する。この試験用紙を23℃、相対湿度50%の環境下に24時間放置した後、JIS P-8113に従って、引張り強さを測定する。引張り強さが低下する化合物が、本発明の繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物である。この時の低下率があまり少ないものは嵩高効果が少なく、そのため多量に添加する必要がある。低下率が大きいものは少量の添加で嵩高効果がある。従って、引張り強さが低下する有機薬

品であればいずれのものも使用可能であるが、0.3%配合時の低下率5～30%のものが好ましく、特に、8～20%のものが好ましい。

[0079] 本発明のパルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物(以下、「結合阻害剤」と略称する)は、疎水基と親水基を持つ化合物で、上記試験で引張り強度の低下作用を有するものである。最近、製紙用で紙の嵩高化のために上市された低密度化剤(あるいは嵩高剤)は本発明の結合阻害剤として適しており、例えば、WO98/03730号公報、特開平11-200284号公報、特開平11-350380号公報、特開2003-96694号公報、特開2003-96695号公報等に表示される化合物等が挙げられる。

具体的には、高級アルコールのエチレン及び/又はプロピレンオキサイド付加物、多価アルコール型非イオン型界面活性剤、高級脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のエチレンオキサイド付加物、あるいは脂肪酸ポリアミドアミン、脂肪酸ジアミドアミン、脂肪酸モノアミド、あるいはポリアルキレンポリアミン・脂肪酸・エピクロロヒドリン縮合物などを使用することができ、これらを単独あるいは2種以上併用することができる。好ましくは多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、脂肪酸ジアミドアミン、脂肪酸モノアミド、ポリアルキレンポリアミン・脂肪酸・エピクロロヒドリン縮合物等である。販売されている嵩高薬品としては、BASF社のスルゾールVL、Bayer社のバイボリュームプリキッド、花王(株)のKB-08T、KB-08W、KB-110、KB-115、三晶(株)のリアクトペイク、日本PMC(株)のPT-205、日本油脂(株)のDZ2220、DU3605、荒川化学(株)のR21001、といった薬品があり、単独あるいは2種以上を併用してもよい。本発明では、嵩高で柔軟な用紙にするために、パルプの繊維間結合阻害剤をパルプ100重量部当たり0.1～10重量部含有することが好ましく、特に0.2～1.0重量部を含有することが好ましい。

[0080] [3.2.2 参考試験(2) - パルプの繊維間結合阻害剤について]

パルプの繊維間結合阻害剤を用いた参考試験例を次に示す。

表5に示す化合物をそれぞれ、NBKP30部とリファイナードパルプ(RGP)70部を1%スラリーとしたスラリーに0.3部添加混合し、紙料を調整した。この紙料を熊

谷理機社製実験用配向性抄紙機にて回転速度900rpmで抄紙し、JIS P-8209の方法に従ってプレス、乾燥を行った。なお、乾燥条件については、送風乾燥機により、50℃、1時間処理し、テスト用試験紙を得た。この試験紙を温度23℃、相対湿度50%で24時間放置した後、JIS P-8113に従って引っ張り強度を測定した。結果を表1に示す。なお、引っ張り強度低下率は、結合阻害剤を添加しない場合の引っ張り強度に対して求めた。

[0081] [表5]

結合阻害剤	引っ張り強度 (Kn/m)	引っ張り強さ 低下率 (%)	結合阻害 適性
KB-115 (花王 (株) 製)	1.52	15.0	○
KB-110 (花王 (株) 製)	1.50	14.8	○
KB-08W (花王 (株) 製)	1.53	13.7	○
スルゾールVL (BASF社製)	1.56	9.8	○
バイポリウムプリキッド (Bayer製)	1.59	9.7	○
リアクトベイク (三晶 (株) 製)	1.63	7.4	○
オレイン酸	1.66	5.7	△
イソプロピルアルコール	1.73	1.7	△
ポリエチレングリコール	1.73	1.7	△
澱粉	1.85	-5.1	×
カゼイン	1.89	-7.4	×
ポリアクリルアミド	2.00	-13.6	×
なし	1.76	—	—

[0082] [3.3 平滑な紙]

高光沢で美麗性に優れた積層シートを得る場合は、基材として、できるだけ平滑な基材を用いることにより実現できる。平滑性の高い基材とは、一方の面又は両面の表面粗さ R_z が $5.0\mu\text{m}$ 以下であるものであり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $0.6\mu\text{m}$ 以下である。例えば上質紙、コート紙等を使用することができるが、望ましくは、銀塩写真調の面感を与えることからコート紙、特にキャストコート紙であることが好ましい。

[0083] 積層シートの基材となる紙は、植物繊維等が複雑に絡み合って構成しているため、その表面には微小な凹凸が無数に存在する。従って、押出しラミネーション法や共押出しラミネーション法によりこの基材に熱可塑性樹脂を積層する場合、基材表面に薄い膜状に押出された熔融樹脂は、その表面の凹凸に追従して積層されることとなる。このような凹凸は、基材と熔融樹脂とを押圧して圧着する際に、熔融樹脂と接し、これを圧するクーリングロールとして、周面を高平滑とした鏡面仕上げのものをを用い、この表面性状を樹脂表面に転写することで凸部についてはある程度矯正されるが、それでもなお矯正しきれない凹部が残り、これが積層シート表面の微小な窪みとなって美麗性を損なう原因となっていた。

そこで、本発明では基材の表面粗さ R_z が $5.0\mu\text{m}$ 以下であるような基材を使用することにより高光沢で美麗性が良好となることを見出したものであり、写像性が50%以上である積層シートが得られる。写像性とは、表面に写った物体の写り具合を示したもので、この値が高いほど鏡のように鮮明に物体を写しているという指標である。従ってこの値が高いということは、美麗性が良好であることが意味される。なお、写像性はJIS K-7105に準拠して測定される。測定方法の概要は、試験片を透過または反射する像の鮮明さの度合い(本発明の場合は反射)を測るものであり、移動する工学櫛を通して光を照射し、計算によって求める。

[0084] また、紙の平滑性を測る指標としては他に王研式平滑度、ベック平滑度等があるが、これらの測定方法は表面上にエアを吹き付け何秒で通り過ぎるかを測定するものであり、凸部は矯正されたものの凹部が残っている紙と、凸部だけでなく凹部も矯正された紙との差が小さい。これに対し、本発明で選択される表面粗さは、触針で表面をなぞるような測定方法であるため、凸部がなく表面は平坦であっても、窪みがあるような場合を見逃すことがない。なお、本発明でいう表面粗さは、JIS B-0601に準拠して測定される十点平均粗さ(R_z)であり、測定方法の概要は、被測定面の平均表面に直角な平面で被測定面を切断したとき、その切り口に現れる輪郭(断面曲線)から基準長さだけ抜き取った部分の平均線に平行な直線のうち高い方から3番目の山頂を通るものと、深い方から3番目の谷底を通るものを選び、この2本の直線の間隔を断面曲線の縦倍率の方向に測定して、その値をマイクロメートル単位で表したも

のである。

紙の表面粗さを向上させ本発明の基材を得る方法としては、特に制限されないが、例えばカレンダーにより紙表面の凸部を押しつぶす方法、コート紙など表面にコート層を設ける方法がある。但し、前者のカレンダー法による平滑化では、紙の凸部については矯正されるものの、凹部については矯正されにくい。また、押出しラミネーション法や共押出しラミネーション法により熱可塑性樹脂を積層した積層シートの剛性は、基材の剛性に左右されるが、カレンダー法を用いて表面の平滑化を図った紙は何度もロール間を通り紙がしごかれるためか、剛性が低下する傾向がある。一方、表面にコート層を設ける方法は、紙の凹部を埋めて平坦化する方式であることから、本発明の積層シートの基材として使用するのにより適している。

[0085] [3.3.1 コート紙]

コート紙は、一般に原紙上にバインダーと有機又は無機顔料とを主体として含有するコート層を設けたものであり、各種方式による印刷用紙や記録用紙として広く用いられている。コート紙の製造方法も公知であり、通常使用されている種類の材料及び装置が適宜使用される。例えば、バインダーとしてはポリビニルアルコール、スチレン重合体、スチレン－ブタジエン系共重合体、スチレン－アクリル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体などやその誘導体等を挙げることができる。顔料はカオリン、焼成クレイ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナ等が挙げられる。これらのバインダー、顔料、その他必要に応じて各種の添加剤を水系で分散させ塗工液を調製し、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ダイコーター等を用いて、原紙の表面に塗工することによりコート層を設ける。

中でもキャストコート紙は、湿潤状態にあるコート層を加熱した鏡面の金属ドラムに押し当てて乾燥させ、平滑な表面を得た紙であり、表面平滑性を向上させることができる基材である。

[0086] キャストコート紙は、次のような製法により製造することができる。塗工液が塗工された紙は、乾燥設備を通らず、塗工面側をキャストドラムに押し当てられる。キャストドラムに押し当てられると、塗工液中の水分は紙の裏側から蒸発する。一方、キャストドラ

ムは鏡面ドラムからなっており、キャストドラムに押し当てられた側の面(塗工面)は、高い光沢を有するようになる。このようにして製造される直接法の他に塗工面の塗液を凝固液でゲル化させた後にキャストドラムに押し当てる凝固法、一度乾燥させた塗工面を再度湿潤させた後にキャストドラムに押し当てるリウエット法があるが、いずれの製法で得られたキャストコート紙でも本発明の基材として使用可能である。

[0087] キャストコート紙を使用すると、光沢性、美麗性に大変優れた積層シートが得られる。他の塗工方法で製造されるコート紙の場合、コート層自体としては均一であるものの、原紙が凹凸している場合はそれを受けてしまい、コート紙表面の粗さが必ずしも良好になるとはいえない。これに対し、キャストコート法の場合はコート層が軟らかいうちに鏡面に押し当てられるため、表面が平坦で粗さの良好な、本発明の基材に適する紙が得られる。

[0088] [3.3.2 リウエット法キャストコート紙]

上記のように、表面粗さRzが $5.0\mu\text{m}$ 以下である基材を用いることにより、商業用ポスター等に適した光沢性、美麗性に優れた積層シートを得ることができる。また、これらの用途では、雨に濡れたり湿気の多い屋外で使用されるために、断面耐水性も必要となる。

断面耐水性をを向上させるためには、サイズを強くした紙を使用したり、コート紙の場合はコート層に含有される顔料、バインダー、その他添加剤の種類や量によって吸水性を調整することが可能である。

[0089] さらに、本発明では、キャストコート紙の中でも、特定の顔料と接着剤を主成分とするコート層用の塗料組成物を用い、かつ、湿潤状態にあるコート層を加熱された鏡面仕上げ面に圧接、乾燥して仕上げる、リウエット法により製造されるキャストコート紙とすることにより、光沢性、美麗性にいっそう優れるとともに、断面の耐水性が向上することを見出した。以下、この態様について詳細に説明する。

[0090] [3.3.2.1 塗料組成物]

キャストコート層は、顔料、バインダー、その他必要に応じて各種添加剤を含有する塗料組成物を調整し、原紙上に塗工することによって形成される。

本発明のキャストコート層に含有する顔料としては、 $0.4\sim 4.2\mu\text{m}$ の範囲にある

粒子が体積基準で65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100重量部当たり50重量部以上、好ましくは60重量部以上、さらに好ましくは70重量部以上である。なお、粒度分布は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定器(マルバーン(株)製、機器名:マスターサイザーS)を用いて、粒子の体積粒度分布を測定し、0.4~4.2 μm の範囲に該当する粒子のパーセントを算出したものである。

[0091] また、プラスチックピグメントを含有することが好ましく、含有量は好ましくは無機顔料100重量部に対して5~50重量部であり、より好ましくは10~45重量部、更に好ましくは20~45重量部含有することである。本発明に用いるプラスチックピグメントは、密実型、中空型、又は、コア／シェル構造を持つプラスチックピグメント等を必要に応じて、単独、又は2種類以上混合して使用することができる。

密実型のプラスチックピグメントの配合量は、無機顔料100重量部に対して10~50重量部が好ましく、より好ましくは20~45重量部である。また、中空型のプラスチックピグメントの配合量は、無機顔料100重量部に対して5~25重量部が好ましく、より好ましくは10~23重量部である。プラスチックピグメントの構成重合体成分としては、好ましくは、スチレン及び／又は、メチルメタアクリレート等のモノマーを主成分として、必要に応じて、これらと共重合可能な他のモノマーが用いられる。

この共重合可能なモノマーとしては、例えば、 α -メチルスチレン、クロロスチレンやジメチルスチレン等のオレフィン系芳香族系モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ニトリル等のモノオレフィン系モノマー及び、酢酸ビニル等のモノマーがある。また、必要に応じて、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等の、オレフィン系不飽和カルボン酸モノマー類、ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等の、オレフィン系不飽和ヒドロキシモノマー類、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタアクリルアミド等の、オレフィン系不飽和アミドモノマー類、ジビニルベンゼンのごとき、二量体ビニルモノマー等を少なくとも一種又は二種以上の組み合わせで用いることができる。これらのモノマーは例示であり、この他にも共重合可能なモ

ノマーであれば使用することができる。本発明において使用するプラスチックpigメントは、通気性や表面強度の低下を招かない、レーザー回折／散乱式粒度分布測定器を用いて測定した平均粒径が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のものを配合することが好ましく、より好ましくは平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ のものを配合する。

[0092] また、コート紙用に従来から用いられている、上記以外のカオリン、クレー、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸、ケイ酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料などを、必要に応じて1種類以上を選択して使用できる。特に、本発明のように、体積基準で $0.4 \sim 4.2 \mu\text{m}$ の範囲にある粒子が65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100重量部当たり50重量部以上、より好ましくは70重量部以上含有させることにより、白紙光沢度及び印刷光沢度が向上し、キャスト面の面感に優れる。

[0093] キャストコート層に使用する接着剤(バインダー)は、特に限定されるものではなく、コート紙用に従来から用いられているスチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体及びポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成系接着剤、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白の蛋白質類、酸化澱粉、陽性澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉、デキストリンなどの澱粉類、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース又はヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体などの通常のコート紙接着剤1種類以上を適宜選択して使用される。これらの接着剤は無機顔料100重量部あたり5～50重量部、より好ましくは5～30重量部程度の範囲で使用される。

[0094] また、キャストコート層中には上記の顔料と接着剤の他に、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硝酸アンモニウム、第一燐酸ナトリウム、燐酸アンモニウム、燐酸カルシウム、ポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、蟻酸ナ

トリウム、蟻酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、モノクロル酸ナトリウム、マロン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、乳酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、アジピン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の無機酸や有機酸のアンモニウム塩や金属塩類、メチルアミン、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、ジイソプロピルアミン等の各種添加剤を適宜使用することができる。さらに助剤として必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、着色剤、離型剤、流動変性剤、耐水化剤、防腐剤、印刷適性向上剤など、通常のコート紙用塗料組成物に配合される各種助剤が適宜使用される。

[0095] [3.3.2.2 塗工用原紙]

キャストコート層を塗工する原紙としては、[1.1 原料・素材]の項で述べた紙の他、一般のコート紙に使用される顔料と接着剤を含む塗工液を、前記塗工機を用いて予め塗工した紙、又は前記表面処理剤を塗布乾燥した後に、更にブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター等を用いて塗工した紙も使用することができる。その場合の塗工量片面当り乾燥重量で $5\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ 程度が望ましい。さらに、必要に応じてこの予備塗工した原紙をスーパーカレンダー、ソフトカレンダー等の平滑化処理を前以って施しておくこともできる。坪量は $30\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ 程度を用いることができるが、好ましくは $50\sim 180\text{g}/\text{m}^2$ である。

[0096] [3.3.2.3 キャストコート層の形成方法]

キャスト塗料組成物を原紙に塗工するための方法としては、2ロールサイズプレスコーターや、ゲートロールコーター、及びブレードメタリングサイズプレスコーター及びロッドメタリングサイズプレスコーター、シムサイザー、JFサイザー等のフィルム転写型ロールコーターや、フラデッドニップ／ブレードコーター、ジェットファウンテン／ブレードコーター、ショートドウェルタイムアプリーケート式コーターその他、ブレードの替わりにグルーブドロッド、プレーンロッド等を用いたロッドメタリングコーターや、エアナイフコーター、カーテンコーター又はダイコーター等の公知のコーターにより塗工することができ、塗工量は、原紙の片面あたり $5\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは $10\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ である。

塗工後は湿潤状態のままで鏡面仕上げする直接法、湿潤状態のコート層を凝固し

て鏡面仕上げする凝固法、湿潤状態のコート層を一旦乾燥して、再湿潤液でコート層を再湿潤して鏡面仕上げする再湿潤法が用いられるが、品質及び操業面で再湿潤法が優れている。湿潤コート層を乾燥させる方法としては、例えば上記加熱シリンダ、加熱熱風エアドライヤ、ガスヒータードライヤ、電気ヒータードライヤ、赤外線ヒータードライヤ等の各種方式のドライヤを単独あるいは組み合わせて用いる。コート紙の乾燥程度は、原紙の種類、塗被組成物の種類等によって異なるが、一般に紙水分として約1～10%の範囲であり、約2～7%の範囲に乾燥するのが望ましい。本発明においては、乾燥されたコート層をそのまま再湿潤法で鏡面仕上げしても良いが、白紙光沢、平滑性向上、及び印刷光沢度向上等のため、乾燥されたコート紙を平滑化などの表面処理することが好ましく、表面処理の方法としては弾性ロールにコットンロールを用いたスーパーカレンダーや、弾性ロールに合成樹脂ロールを用いたソフトニップカレンダー、ブラシ掛け等公知の表面処理装置を用いることができる。特に、鏡面仕上げ前のコート紙の光沢度を70% (75°) 以上にするにより、白紙光沢度や印刷光沢度等の品質を向上する。

[0097] 加熱された鏡面仕上げ面に圧接して高光沢を得る鏡面仕上げにおいては、特に鏡面仕上げ面の温度が100℃以上である様なキャスト法において、その作用効果が顕著に現れる。

鏡面仕上げは、湿潤状態のコート紙を加熱された鏡面ロール表面にプレスロールで圧接、乾燥して仕上げるものであり、鏡面ロールとしてキャストドラムなどが使用できる。鏡面ロール表面にプレスロールで圧接し、光沢を付与するための条件については、加熱鏡面ロールの表面温度としては、80～200℃、圧接時のプレス圧力としては30～250kg/cm程度で行うことができる。

なお、再湿潤液については、特に限定されるものではなく、例えばポリエチレンエマルジョン、脂肪酸石鹼、ステアリン酸カルシウム、マイクロクリスタリンワックス、界面活性剤、ロート油等の離型剤を0.01～3重量%程度含有した水溶液、エマルジョン等通常の再湿潤液が用いられる。また、アルカリやヘキサメタリン酸ソーダ等のリン酸塩、尿素、有機酸等を乾燥コート層の可塑化を促進させるために併用することも勿論可能である。

[0098] [3.3.2.4 光沢性、美麗性との関係]

本発明で用いられるキャストコート紙は、白紙光沢度(20°)30%以上、あるいは写像性70%以上のときにより効果が顕著になる。本発明において、上記のキャストコート紙を基材として用いることにより光沢性、美麗性に優れる理由は明らかではないが、次のように推定される。

本発明では、キャストコート層に粒度分布の狭いカオリンとプラスチックpigメントを併用することにより、コート層の顔料粒子の充填率が低くなって被覆性が向上し、鏡面仕上げ面との圧接時の密着性が高まり、本発明の積層シート表面に形成されるトナー定着層表面が鏡面仕上げ面を写し取りやすくなる。また、プラスチックpigメントは鏡面仕上げ面の熱によって軟らかくなり、鏡面仕上げ面との密着性をより高めて鏡面を写し取りやすくする。その結果、コート紙の光沢性が向上し、熱可塑性樹脂をラミネート後の光沢性も高くなると考えられる。なお、本発明においては、再湿潤液でリウエットする前のコート層を、カレンダー等を用いて平滑化処理することにより、光沢性をさらに向上させることができる。上記のリウエット法により形成されるキャストコート層に関する発明は、国際出願番号PCT/JP2004/15275として出願した。

[0099] [3.3.2.5 断面耐水性との関係]

上記のキャストコート紙を基材に用いた場合の断面耐水性に及ぼす影響は、キャストコート層に含有されるプラスチックpigメントの吸水性が、通常使用される無機顔料に比較して非常に低いため、コート層による吸水が防止され断面耐水性を向上させるように作用すると考えられる。

[0100] また、原紙にパルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を配合した場合は、パルプの繊維間結合が阻害されている、すなわち原紙が低密度化(嵩高化)していることにより空隙が増えるため、一見、吸水性は高くなるように思われるものの、これとは逆に本発明では断面耐水性が向上する。この理由は不明だが、繊維間結合を阻害する有機化合物が何らかのサイズ剤的作用も発現しているのではないかと推察される。また、紙における吸水の主体はパルプであり、低密度化すなわちパルプの量が減少していることにより、吸水が抑えられるのではないかと考えられる。

[0101] [3.3.3 参考試験(3)－基材平滑性について]

以下に、基材と光沢性および美麗性、さらに断面耐水性とに関する参考試験例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特にことわらない限り、部又は%は重量部又は重量%を表す。

参考試験例及び参考比較例で得られた積層シートについて、以下の試験を行い評価した。結果を表6に示す。

[0102] <表面粗さ>

(株)東京精密製サーフコム130Aを使用し、カットオフ値0.8mm、評価長さ8mm、測定速度0.6mm/秒の条件にて測定を行った。数値が小さい方が平坦であることを示す。

[0103] <写像性(美麗性)>

JIS K-7105に準拠し、スガ試験機製 写像製測定機ICM-1Tを使用し、反射角60度、くし巾2.0mmの条件で用紙の縦方向の測定を行った。

[0104] <光沢度>

ISO 8254-1に準拠し、(株)村上色彩技術研究所製光沢度計GM-26PROを使用し、75度光沢度を測定した。

[0105] <断面耐水性(断面耐浸水性)>

次の方法により、積層シート端部(断面)からの浸水度合いを評価した。4cm四方にカットしたサンプルについて、青色に着色した50℃の温水中に10分間ドブ漬けした後、60℃に設定した送風乾燥機で10分間乾燥する工程を5回繰り返し、端部からの浸水距離を測定した。

[0106] [参考試験例21]

(キャストコート紙の製造)

顔料としてカオリン70部、軽質炭酸カルシウム30部、結着剤としてスチレンブタジエン系ラテックス5部及びカゼイン5部、離型剤としてステアリン酸カルシウム2部を加え固形分43%の塗液を調整した。塗工原紙には坪量139g/m²の上質紙を使用した。得られた塗液を塗工原紙にロールコーターで乾燥固形分が18g/m²となるように塗工し、次いで凝固剤として蟻酸亜鉛10%水溶液で凝固処理して塗膜が湿潤状態にある間に100℃に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着乾燥し坪量157g

／ m^2 のキャストコート紙を得た。表面粗さは $R_z = 0.4 \mu\text{m}$ であった。

[0107] (熱可塑性樹脂層の形成)

基材として上記のキャストコート紙のキャストコート面に、ポリメチルペンテン(融点 234°C 、MFR 200g／10分、密度 0.841g／ cm^3 、三井化学社製商品名TPX DX 820)を、Tダイを用いて押出温度 300°C にて樹脂層厚さが $20 \mu\text{m}$ となるように押出ラミネーションを行い、直ちに、これらの溶融樹脂とキャストコート紙とを、鏡面仕上げのクーリングロールと硬度95度のニップロールを用いて、線圧15kgf／ cm で押圧・圧着した。

また、キャストコート紙の他方の面には、溶融ポリメチルペンテンを、Tダイを用いて押出温度 300°C にて樹脂層厚さが $20 \mu\text{m}$ となるように押出ラミネーションを行い、直ちに、これらの溶融樹脂とキャストコート紙とを、マット仕上げのクーリングロールと硬度95度のニップロールを用いて、線圧15kgf／ cm で押圧・圧着し、基材積層シートを得た。

(トナー定着層の形成)

続いて、カチオン性コアシェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部 T_g : 50°C 、シェル部 T_g : 40°C 、コア部／シェル部=50／50)100重量部に、帯電防止剤を表面電気抵抗率が 1.0×10^{10} となるように混合した後、固形分濃度10重量%の塗工液を調製した。この塗工液を、上記基材積層シートの両面にグラビア塗工機を使用し乾燥固形分が $1\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥してトナー定着層を設け、積層シートを得た。

[0108] [参考試験例22]

(コート紙の製造)

重質炭酸カルシウムスラリー100部に、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス5部、澱粉10部を加え、さらに水を加えて固形分濃度65%の塗工液1を得た。

また、顔料としてカオリン100部に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.1部を配合、分散し、濃度70%のクレースラリーを調製した。このクレースラリー50部、重質炭酸カルシウムスラリー50部に、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス12部、澱粉4部、蛍光染料を加え、さらに水を加えて固形分濃度64%の塗工液2を得た。

塗工原紙は、填料として軽質炭酸カルシウムを7部、製紙用パルプとし化学パルプを100部含有する坪量 $123\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙を用いた。

上記の原紙に、 $500\text{m}/\text{分}$ の塗工速度で、塗工液1を、片面当たりの塗工量が $8\text{g}/\text{m}^2$ になるようブレードコーターで両面塗工、乾燥後に、塗工液2を片面当たりの塗工量が $9\text{g}/\text{m}^2$ になる様にブレードコーターで両面塗工を行い、乾燥した。乾燥後、スーパーカレンダーによる表面処理を行いコート紙を得た。表面粗さは $R_z = 0.6\ \mu\text{m}$ であった。

上記のコート紙を基材とした以外は、参考試験例21と同様にして積層シートを得た。

[0109] [参考試験例23]

(上質紙の製造)

製紙用パルプとして化学パルプを100部、填料として軽質炭酸カルシウム6部、内添薬品としてサイズ剤を0.4部含有する坪量 $157\text{g}/\text{m}^2$ 、サイズ度40秒の上質紙を得た。サイズ度はJIS P-8122に従い測定した。

上記の上質紙にカレンダー処理(温度 60°C 、 $120\text{kg}/\text{cm}^2$ 、8ニップ)を施し基材とした以外は、参考試験例21と同様にして積層シートを得た。なお、カレンダー処理後の表面粗さは $R_z = 4.0\ \mu\text{m}$ であった。

[0110] [参考試験例24]

(リウエット法によるキャストコート紙の製造)

顔料としてブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径 $0.4\sim 4.2\ \mu\text{m}$:71.7%)100部、密実プラスチックピグメント(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径 $0.32\ \mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 85°C)30部からなる顔料に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.1部を配合、分散し、濃度70%の顔料スラリーを調製した。この顔料スラリー100部に、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス14部、澱粉4部を加え、さらに水を加えて固形分濃度60%の塗工液を得た。

塗工原紙は、填料として軽質炭酸カルシウムを7部含有し、製紙用パルプとし化学パルプを100部含有する坪量 $116\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙を用いた。

上記の原紙に、前述の塗工液を片面当たりの塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ になるように、50

0m/分の塗工速度でブレードコーターを用いて両面塗工を行い乾燥した。乾燥後、スーパーカレンダーによる表面処理を行った。

次いで、リウエット液(ヘキサメタリン酸ナトリウム0.5%濃度)によってコート層表面を再湿潤した後、フォーミングロールとキャストドラムによって形成されるプレスニップに通紙し、速度150m/分、表面温度115℃のキャストドラムに圧接、乾燥した後、ストリップオフロールでキャストドラムから離型することによってリウエットキャスト方式によるキャストコート紙を得た。表面粗さは $R_z = 0.4 \mu\text{m}$ であった。

基材として上記のキャストコート紙を使用した以外は、参考試験例21と同様にして積層シートを得た。

[0111] [参考試験例25]

参考試験例24において、基材としてパルプ繊維間の結合阻害剤(花王(株)製KB-115)を0.4部含有する塗工原紙を用いて製造されたキャストコート紙を使用した以外は、参考試験例24と同様にして積層シートを得た。なお、キャストコート紙の表面粗さは $R_z = 0.4 \mu\text{m}$ であった。

[0112] [参考試験例26]

参考試験例25の熱可塑性樹脂層として、最外層にポリメチルペンテン100重量部、最外層の直下層の接着性樹脂として無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂(MFR 4.4g/10分、密度 0.90g/cm、三井化学社製商品名アドマー;SE800)100重量部、さらに基材側層としてシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン(融点122℃、MFR 8g/10分、密度 0.907g/cm、日本ポリエチ社製商品名NH725N)100重量部を、3種3層の構成で320℃で共押出しラミネートを行った以外は参考試験例24と同様にして積層シートを得た。ラミネート樹脂の厚さは、最外層/中間層/基材側層を15/5/20 μm とした。

[0113] [参考比較例21]

参考試験例23で得た上質紙にカレンダー処理を施さず基材として使用した以外は、参考試験例21と同様にして積層シートを得た。なお、上質紙の表面粗さは $R_z = 9.0 \mu\text{m}$ であった。

[0114] [表6]

種類	参考試験例21	参考試験例22	参考試験例23	参考試験例24	参考試験例25	参考試験例26	参考比較例21
	キャスト紙 (繰回法) 0.4 μ m	コート紙 0.6 μ m	上質紙 (カルダ-処理) 4.0 μ m	キャスト紙 (リット法) 0.4 μ m	キャスト紙 (リット法) 0.4 μ m	キャスト紙 (リット法) 0.4 μ m	上質紙 9.0 μ m
基材	表面粗さ Rz	-	-	-	0.4	0.4	-
	UV [*] 結合 阻害剤 (部)	-	-	-	(花王KB-115)	(花王KB-115)	-
塗工層	塗工層	上層 材料70部 炭加30部	-	ENG ² コート ³ 材リ 100部 アラスチック ³ ク ³ ント 30部	ENG ² コート ³ 材リ 100部 アラスチック ³ ク ³ ント 30部	ENG ² コート ³ 材リ 100部 アラスチック ³ ク ³ ント 30部	-
	下層	炭加50部 炭加50部	-	-	-	-	-
樹脂層	種類	TPX	TPX	TPX	TPX	TPX アドマー SS-LLDPE	TPX
	バインダー	樹脂層	樹脂層	樹脂層	樹脂層	樹脂層	樹脂層
定着層	写像性	8.5%	8.0%	5.5%	8.5%	8.8%	2.1%
	光沢度	9.5%	9.0%	9.0%	9.5%	9.7%	9.0%
断面耐水性	断面耐水性	1.5mm	1.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm
	注1: TPXは「ポリメチルペンテン」を示す。 注2: アドマーは「無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂」を示す。 注3: SS-LLDPEは「シラガルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン」を示す。						

[0115] <参考試験例による主な評価>

参考試験例の結果について、主な事項に言及するが、表6の結果は、これに限るものではないことは言うまでもない。

参考比較例21では、高光沢であるものの、写像性は低く美麗性に劣る。写像性については、各参考試験例は参考比較例21に較べて、格段に向上していることがわか

る。特に、参考試験例23と参考比較例21の対比によって、表面粗さ(Rz)の差が写像性の向上に寄与しているものと認められる。参考試験例23と他の参考試験例との比較によって、さらに表面粗さ(Rz)を小さくすると写像性が向上することが認められる。

また、断面耐水性について、(1)参考試験例25は結合阻害剤を用いた低密度原紙を用いた点で、上質紙を用いた参考試験例24よりも透れ、(2)参考試験例24は、参考試験例22と上質紙を原紙とする点で共通するが、コート層の構成が異なり、粒度分布の狭いカオリンとプラスチックピグメントとを併用したコート層が断面耐水性の向上に寄与していると判断できる。強サイズ剤を用いることによって、上質紙の耐水性を向上させることができることが参考試験例23の結果から分るが、参考試験例25、26の結果は、結合阻害剤を用いた低密度原紙と、粒度分布の狭いカオリンとプラスチックピグメントとを配合したコート層の組み合わせによって、同等の断面耐水性が得られることを示している。

[0116] [4. 積層シートの表面特性]

[4.1 光沢性]

本発明の積層シートは、基材上に透明な熱可塑性樹脂層を形成したものであり、光沢性を有する。紙の中でも、[3.3 平滑な紙]の欄に記載したように、コート紙特にキャストコート紙を基材として使用すると、より高光沢で美麗性に優れた積層シートが得られる。なお、ここで高光沢とは、ISO 8254-1による75度光沢度が80%以上、より好ましくは90%以上を示すことをいい、以下グロス調と称する。また、上質紙等を基材とした場合は、光沢度45%程度であり、この程度の光沢性を有するものをセミグロス調と称する。

[0117] また、本発明の積層シートを電子写真印刷方式による記録に用いる場合に、熱可塑性樹脂層の最外層として融点が180℃以上である熱可塑性樹脂を使用すると、熱ロールへの融着を抑え、走行トラブルを軽減することが可能となることに加えて、記録の前後で表面性状が悪化することがなく、表面光沢度の低下は5%以下に抑えられ面調が維持される。従って、光沢な面調が与えられた積層シートは、電子写真印刷方式による記録の後も光沢性を維持することができる。

[0118] 本発明において、グロス調の積層シートを得るには、キャストコート紙など基材自体

の平滑性、光沢性ととともに、積層された熱可塑性樹脂層同士あるいは熱可塑性樹脂層と基材との密着性が良好で、積層シート内部が平坦で平滑であることが重要であると考えられる。従って、最外層に用いられる熱可塑性樹脂として融点180℃以上の熱可塑性樹脂を選択し、また、特定の接着性樹脂を中間層として用いることにより、最外層とこれに接する基材あるいは他の熱可塑性樹脂との間の密着性が良好になり、平滑で平坦な積層シートが得られる。融点180℃以上の熱可塑性樹脂としてポリメチルペンテン、接着性樹脂として変性ポリオレフィン樹脂を用いた場合は、接着性樹脂が多官能基化又は金属架橋していることから、熱によって結合力が変化しやすくなり、ラミネート時の急激な加熱によって接着性が強固になると考えられる。さらに、基材に接して密着性の良好なSS-LLDPE等を積層することにより、基材とその上の熱可塑性樹脂層との相互密着性をより向上させることができる。また、SS-LLDPEは、軟化しやすい樹脂であるものの電子写真方式による印刷時に加熱される程度の温度では軟化しても高い粘度を保ち続け、ラミネート加工時にクーリングロールとの界面で巻き込まれるエアを押し出してクレーターの発生を防止することにより、光沢性向上に寄与すると考えられる。

[0119] なお、積層シート内部の密着性が光沢性等に及ぼす影響は、前記した[3.4 参考試験例(3)－基材平滑性について]の欄において、中間層および紙基材側層を設けた参考試験例26の光沢度および写像性が、他の参考試験例に比べて高くなっていることから示される。

[0120] [4.2 筆記性]

電子写真印刷方式では、潜像トナーをトナー定着層に転写して熱融着により固定する。表面に熱可塑性樹脂を積層した積層シートは、通常の紙などと比較した場合は筆記性に劣り、特に溶融したトナーの熱ロールへの付着を防止するために、熱ロールにシリコーンを塗付したタイプのプリンターにおいてはこのシリコーンが紙表面へ移行することにより、印刷後の筆記性が低下する傾向がある。前記特許文献13(特開2002-91049号公報)のように、表面に無機微細粉末を配合した塗工層を設けることにより、トナー定着性、印刷後筆記性を改善することが提案されているが、無機顔料等を添加するとかぶり(白紙部分へトナーが飛散し地汚れを起こした状態)が発

生しやすくなる。

これに対し、本発明は、トナー定着層に小粒径の無機填料を配合し、表面の平滑度が200秒以上、表面抵抗率が $5 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ となるようにトナー定着層設けることにより、光沢性は高くないものの、良好なトナー定着性、かぶり現象の抑制、電子写真印刷方式による記録の前後でも鉛筆及びボールペン等での筆記性を良好とする積層シート提供するものである。

このようなトナー定着層に無機顔料を含有し筆記性等を重視したものを、以下、マット調と称する。

[0121] [4.2.1 無機填料]

トナー定着層に配合する無機填料としては、平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下のものが好適に使用可能である。これにより、積層シートのトナー定着性及び筆記性を良好にすることができ、屋外での様々な用途に適している積層シートを提供できる。より好ましくは $2.0 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が良い。大きすぎるとかぶりを引き起こす原因となり、小さすぎても筆記性等の低下を招くことになる。なお、この平均粒径は、コールターカウンターで測定した値である。無機填料の種類としては、クレー、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられるがこれに限定されない。

トナー定着層における無機填料とバインダーとの配合比率は、筆記性の観点から8:2~2:8が好ましい。バインダーの配合比率が8:2より少ないと、効果が小さく、バインダーの配合比率が2:8を超えると、無機填料の多くがバインダー中に埋没してその機能を果たさなくなるため、印字後筆記性が劣るものとなる。

[0122] [4.3 表面平滑度]

本発明の積層シートを電子写真印刷方式に用いる場合には、トナー定着層に無機顔料を含有するマット調に限らず、光沢性を有する前記のグロス調、セミグロス調であっても、表面は平滑度が高く平坦であることが望ましく、王研式平滑度測定法で200秒以上、好ましくは1000秒以上である。なお、王研式平滑度は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験法No. 5-2に準拠して測定されるものであり、測定方法の概要は、次の通りである。幅 $1 \pm 0.03\text{mm}$ の9輪の同心円で総面積が 808mm^2 である測定ヘッドを試験片に荷重79.3Nで押し付ける。一方、ベック平滑度3000秒までを示す目

盛りが刻まれた水中マノメータの上部は測定ヘッドおよび水中式空気調圧器に接続されており、一定圧力の空気が調圧器より送られた空気により水中マノメータの指示値(ベック平滑度)を読み取る。つまり、試験片の平滑度が高いほど試験片と測定ヘッドの隙間が少なく抜け出す空気が少ないため水中マノメータの数値が大きくなるのである。ベック平滑度とは、特定の条件で接触させた試験片とリング状の平面との間を、特定の初期差圧下で、一定量の大気圧空気が流れるのに必要な時間で表される。

- [0123] トナーのかぶりは表面の凹凸が激しいほど発生しやすい。これは用紙表面に存在する凸部は、凹部よりトナー転写ドラムやトナー転写ベルトに強く押し付けられ、選択的にトナーが付着しやすいためと考えられる。特にマット調の積層シートでは、トナー定着層に無機填料等が添加されて、これらの突起が表面に現れその突起が大きいほど凹凸が大きくなり、かぶりが発生しやすい。従って、無機顔料は小粒径のものをを用いることが望ましい。

表面を平滑化する方法としては、使用する基材をカレンダー処理して高平滑化したり、コート紙等の平滑な紙の使用、あるいはトナー定着層を形成後カレンダー処理すること等が挙げられる。

- [0124] [4.4 表面電気抵抗率]

上記の表面平滑度と同様に、本発明の積層シートを電子写真印刷方式に用いる場合には、トナー定着層に無機顔料を含有するマット調に限らず、光沢性を有する前記のグロス調、セミグロス調であっても、表面電気抵抗率が $5.0 \times 10^8 \sim 5.0 \times 10^{11}$ であることが望ましい。好ましくは $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{10}$ が良い。表面の電気抵抗率が高いほど電気が逃げにくく、用紙へトナーを引きつける力が大きくなって、トナーが飛散しかぶりを招くと考えられる。また、表面電気抵抗率が小さすぎると電気が逃げやすく、画線部に転写されるべきトナーまでもが転写されず、転写不良が発生する。

本発明の表面電気抵抗率を得る方法としては、例えば、熱可塑性樹脂層やトナー定着層に公知の帯電防止剤を添加、または熱可塑性樹脂層もしくはトナー定着層の表面に帯電防止剤を塗工することが好ましい。帯電防止剤の種類および添加量や塗

工量は特に限定されるものではなく、所望の表面電気抵抗が得られるように適宜調整する。帯電防止剤の塗工方法としては、公知の塗工方式のいずれでも採用することができる。

[0125] [4.5 参考試験(4)－筆記性とかぶり性について]

以下に、筆記性とかぶり防止性について参考試験例を示す。結果を表7に示す。

<表面電気抵抗率>

三菱化学製 HIREST-UP MCP-HT450を使用し、三菱化学法(MCC-A)に従い、23℃、50%RH環境下において、印加電圧500V、測定時間60秒の条件にて測定を行った。

[0126] <印刷後筆記性の評価>

富士ゼロックス社製カラーレーザービームプリンター ドキュプリントC3530を使用してA3サイズのサンプルを印字し、その印刷物について、一定荷重、一定スピード条件にて鉛筆(HB)及びボールペンを用いて筆記を行い、目視にて評価し、次の基準で示した。

○:全くかすれが見られない

△:一部かすれが見られる

×:全体的にかすれている

[0127] <かぶり防止性>

富士ゼロックス社製カラーレーザービームプリンター ドキュプリントC3530を使用してA3サイズのサンプル10枚を印字した際の、かぶりの有無について目視評価を行った。

[0128] [参考試験例31]

熔融ポリメチルペンテン(融点234℃、三井化学社製製品名TPX DX820)を、坪量 $157\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙の両面に、Tダイを用いて押出温度300℃にて樹脂層厚さが $20\mu\text{m}$ となるように押出ラミネーションを行い、直ちに、これらの熔融樹脂と上質紙とを、クーリングロールと硬度95度のニップロールを用いて、線圧 $15\text{kgf}/\text{cm}$ で押圧・圧着し、基材積層シートを得た。

次いで、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のクレー80重量部、平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ のシリカ20重量部

を分散した水溶液に、カチオン性コアシェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部Tg:50℃、シェル部Tg:40℃、コア部/シェル部=50/50)100重量部、帯電防止剤を表面電気抵抗率が 1.0×10^{10} となるように混合した後、固形分濃度15重量%の塗工液を調製した。この塗工液を、上記基材積層シートの両面にグラビア塗工機を使用し $7\text{g}/\text{m}^2$ 塗工して、トナー定着層を形成した。

[0129] [参考比較例32]

トナー定着層として、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のクレー80重量部、平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ のシリカ20重量部を含有せず、固形分濃度を7.5重量%の塗工液を調整した以外は、参考試験例31と同様にしてトナー定着層を形成した。

[0130] [参考比較例33]

トナー定着層として、耐電防止剤を含有しない以外は、参考試験例31と同様にしてトナー定着層を形成した。

[0131] [表7]

	参考試験例31	参考比較例32	参考比較例33
表面電気抵抗率 ($\Omega/\square$)	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	1.0×10^{15} 以上
印刷後筆記性 (鉛筆/ボールペン)	○/○	×/△	○/○
かぶり	無し	あり	あり

[0132] 参考比較例32は、トナー定着層に無機顔料を含有しないことから印刷後筆記性に劣り、またかぶりも発生し、参考比較例33は、帯電防止剤を含有しないことから表面電気抵抗率が 1.0×10^{15} 以上と大きく、かぶりの発生がみられる。

[0133] [実施例]

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。また、得られた積層シートについて下記の評価を行った結果を表8に示す。

[0134] <基材表面粗さ>

実施例及び比較例で用いられた基材について、(株)東京精密製サーフコム130Aを使用し、カットオフ値0.8mm、評価長さ8mm、測定速度0.6mm/秒の条件にて

測定を行った。

[0135] <トナー定着層の成膜性評価>

堅牢度試験器(スガ試験機社製)にて、トナー定着層に白綿布を当て250g/cm²荷重で100往復摺動させた後の外観を目視で観察し、次の基準で評価した。

◎:トナー定着層の脱落全く無し(成膜性非常に良好)

○:トナー定着層脱落殆ど無し(成膜性良好)

×:トナー定着層脱落有り(成膜性不良)

[0136] <トナー定着性の評価>

プリンター(CASIO SPEEDIA N5300)を用いて、A3サイズのサンプルを連続50枚印刷後、印刷部分に40gの荷重をかけて印刷物に接触させた罫書き針を、10cm/秒の速さで移動させた際にトナーが脱落するかどうかを目視で観察し次の基準で評価した。

◎:トナーの脱落全く無し

○:トナーの脱落殆ど無し

×:トナーの脱落有り

[0137] <印字品質>

プリンター(CASIO SPEEDIA N5300)を用いて、A3サイズのサンプルを連続50枚印刷後、画像を目視で観察し次の基準で評価した。

◎:鮮明な画像が得られている

○:画像に若干のむらが見られるものの実用上問題無い

×:画像にむらが目立つ

[0138] <耐トナーブロッキング性評価>

プリンター(CASIO SPEEDIA N5300)を用いて、A3サイズのサンプルを連続50枚印刷後、一枚ずつ捌いた際のトナーの剥離具合を目視で観察し次の基準で評価した。

◎:ブロッキング・トナー剥離無し

○:ブロッキング一部見られるもののトナー剥離無し

×:ブロッキング・トナー剥離有り

[0139] <用紙搬送性>

カシオ計算機社製カラーレーザービームプリンター スピーディアN5300を使用してA4サイズのサンプル1000枚を印字した際用の紙ジャム発生数あるいはフィードミス発生数を測定し、次の基準で示した。

◎:5枚以下

○:6枚～10枚

△:11枚～20枚

×:21枚以上

[0140] <熱可塑性樹脂層の層間剥離>

金属板に両面テープを貼りつける。次に、幅1.5cm、長さ7cmのサンプルをカットし、金属板に貼りつけた両面テープにサンプルの基材の裏面(熱可塑性樹脂が積層されてない面)を貼りつける。さらに熱可塑性樹脂の最外層の表面に、ニチバン社製透明粘着テープ(商品名セロテープ(登録商標))を強固に密着させ、この透明粘着テープを強制的に剥離して、次の基準で目視にて評価した。

◎:テープ粘着面に熱可塑性樹脂は付着しておらず粘着性に残っており、熱可塑性樹脂層間が強固に接着している状態。

○:テープ粘着面に熱可塑性樹脂層が付着し基材上にも熱可塑性樹脂層が残る層間剥離が見られるが、剥離に際して高い抵抗があり、実用上問題ない程度に熱可塑性樹脂層間が密着している状態。

△:テープ粘着面に熱可塑性樹脂が付着し基材にも熱可組成樹脂が残る層間剥離が見られ、剥離に際し若干の抵抗はあるものの、熱可塑性樹脂層間が十分接着しておらず実用上問題のある状態。

×:熱可塑性樹脂層間で容易に剥離し、十分に接着していない状態。

[0141] <基材との密着性>

上記と同様の試験を行い、基材とその上の熱可塑性樹脂層との密着性について、次の基準で目視にて評価した。

◎:剥離せず密着性良好。

○:若干剥離しやすいが実用上問題なし。

△:剥離しやすく密着性に劣る。

×:全く密着していない。

[0142] <印刷前後光沢度変化>

カシオ計算機社製カラーレーザービームプリンター スピーディアN5300(離型オイルを熱ロールに塗布するタイプ)を使用してA4サイズのサンプル100枚を印字し、各サンプルの白紙部について印字前と印字後の75° 光沢度をISO 8254-1に準拠し、(株)村上色彩技術研究所製光沢度計GM-26PROを使用して測定した。

[0143] <写像性>

印字前の積層シートについて、JIS K-7105に準拠し、スガ試験機製 写像製測定機ICM-1Tを使用し、反射角60度、くし巾2.0mmの条件で用紙の縦方向の測定を行った。

[0144] <断面耐水性>

次の方法により、積層シート端部(断面)からの浸水度合いを評価した。4cm四方にカットしたサンプルについて、青色に着色した50℃の温水中に10分間ドブ漬けした後、60℃に設定した送風乾燥機で10分間乾燥する工程を5回繰り返し、端部からの浸水距離を測定した。

[0145] <印刷後筆記性の評価>

富士ゼロックス社製カラーレーザービームプリンター ドキュプリントC3530を使用してA3サイズのサンプルを印字し、その印刷物について、一定荷重、一定スピード条件にて鉛筆(HB)及びボールペンを用いて筆記を行い、目視にて評価し、次の基準で示した。

○:全くかすれが見られない

△:一部かすれが見られる

×:全体的にかすれている

[0146] <かぶり性>

富士ゼロックス社製カラーレーザービームプリンター ドキュプリントC3530を使用してA3サイズのサンプル10枚を印字した際の、かぶりの有無について目視評価を

行った。

[0147] <平滑度>

王研式平滑度の測定を行った。

[0148] <表面電気抵抗率>

三菱化学製 HIREST-UP MCP-HT450を使用し、三菱化学法(MCC-A)に従い、23℃、50%RH環境下において、印加電圧500V、測定時間60秒の条件にて測定を行った。

[0149] <白紙ブロッキング>

10cm×5cmのサイズに断裁した用紙を50枚重ね、80g/cm²の荷重をかけて40℃、85%RHの環境下に24時間放置した後に手で捌き、ブロッキングの有無について評価を行った。

○:ブロッキングしていない

×:ブロッキングしている

実施例 1

[0150] 上質紙(坪量157g/m²)を基材としてその両面に、ポリメチルペンテン(融点234℃、三井化学社製商品名「TPX DX820」)100重量部を、Tダイを用いて押出温度300℃にて樹脂層厚さが20μmとなるように押出ラミネーションを行い、直ちに、これらの熔融樹脂と上質紙とを、クーリングロールと硬度95度のニップロールを用いて、線圧15kgf/cmで押圧・圧着し、基材シートを得た。また、熱可塑性樹脂層表面にはコロナ放電処理を行った。

次に、トナー定着層のバインダーとして、カチオン性コア・シェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部Tg:50℃、シェル部Tg:40℃、コア部/シェル部=50/50)100重量部を用い、帯電防止剤を表面電気抵抗率が 1.0×10^{10} となるように混合した後、固形分濃度30重量%の塗工液を調製した。この塗工液を、上記基材シートの両面にグラビア塗工機を使用し7g/m²塗工してトナー定着層を設け、積層シートを得た。

実施例 2

[0151] トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分

散液(濃度37重量%、Tg:102℃)20重量部、スチレンアクリル共重合体の水系分散液(濃度43重量%、Tg:10℃)80重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして積層シートを得た。

実施例 3

- [0152] トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)30重量部、スチレンアクリル共重合体の水系分散液(濃度43重量%、Tg:10℃)70重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして積層シートを得た。

実施例 4

- [0153] トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)50重量部、スチレンアクリル共重合体の水系分散液(濃度43重量%、Tg:10℃)50重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして積層シートを得た。

実施例 5

- [0154] トナー定着層のバインダーとして、コア・シェル型アクリル樹脂(濃度33.5重量%、コア部Tg:130℃、シェル部Tg:30℃、コア部/シェル部=40/60)100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして積層シートを得た。

実施例 6

- [0155] トナー定着層のバインダーとして、スチレンメタクリル酸エステル共重合樹脂(濃度30重量%、Tg:106℃)30重量部、スチレンアクリル共重合樹脂(濃度25重量%、Tg:45℃)70重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして積層シートを得た。

実施例 7

- [0156] (凝固法によるキャストコート紙の製造)

顔料としてカオリン70部、軽質炭酸カルシウム30部、結着剤としてスチレンブタジエン系ラテックス5部及びカゼイン5部、離型剤としてステアリン酸カルシウム2部を加え固形分43%の塗液を調整した。塗工原紙には坪量139g/m²の上質紙を使用した。得られた塗液を塗工原紙にロールコーターで乾燥固形分が18g/m²となるよう

に塗工し、次いで凝固剤として蟻酸亜鉛10%水溶液で凝固処理して塗膜が湿潤状態にある間に100℃に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着乾燥し坪量157g/m²のキャストコート紙を得た。表面粗さは $R_z = 0.4 \mu m$ であった。

[0157] (熱可塑性樹脂層の形成)

基材として上記のキャストコート紙のキャストコート面に、最外層にはポリメチルペンテン100重量部、最外層の直下層(以下中間層という)の接着性樹脂として無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂(三井化学社製製品名アドマー;SE800)100重量部、さらに基材側層としてシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレン(日本ポリエチ社製商品名NH725N)100重量部を、3種3層の構成で320℃で共押出しラミネートを行い、直ちに、これらの熔融樹脂とキャストコート紙とを、鏡面仕上げのクーリングロールと硬度95度のニップロールを用いて、線圧15kgf/cmで押圧・圧着し、基材シートとした。ラミネート樹脂の厚さは、最外層/中間層/基材側層を15/5/10 μm とした。なお、キャストコート紙の他方の面は、マット仕上げのクーリングロールを使用した以外は、キャストコート面と同様にラミネート加工を行った。また、熱可塑性樹脂層表面にはコロナ放電処理を行った。

[0158] (トナー定着層の形成)

続いて、トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)5重量部、カチオン性コアシェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部Tg:50℃、シェル部Tg:40℃、コア部/シェル部=50/50)95重量部を用い、帯電防止剤を表面電気抵抗率が 1.0×10^{10} となるように混合した後、固形分濃度6重量%の塗工液を調製した。この塗工液を、上記基材シートの両面にグラビア塗工機を使用し7g/m²塗工してトナー定着層を設け、積層シートを得た。

実施例 8

[0159] トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)5重量部、カチオン性コアシェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部Tg:50℃、シェル部Tg:40℃、コア部/シェル部=50/50)95重量部を用い、数平均分子量70万のポリアルキルシロキサンをバインダー固

形分に対して1.5重量%となるように加え、帯電防止剤を表面電気抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega / \square$ となるように混合した後、固形分濃度6重量%の塗工液を調製した。この塗工液を $8\text{g}/\text{m}^2$ の塗工量となるようグラビアコーターを使用して、上記基材シートの熱可塑性樹脂層表面に塗工して、積層シートを得た。

実施例 9

[0160] (リウエット法によるキャストコート紙の製造)

顔料としてブラジル産カオリン(商品名:カピムDG/リオカピム社製、体積分布粒径 $0.4 \sim 4.2 \mu\text{m}$:71.7%)100部、密実プラスチックpigment(商品名:V-1004/日本ゼオン製、平均粒径 $0.32 \mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 85°C)30部からなる顔料に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.1部を配合、分散し、濃度70%の顔料スラリーを調製した。この顔料スラリー100部に、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス14部、澱粉4部を加え、さらに水を加えて固形分濃度60%の塗工液を得た。

塗工原紙は、パルプ繊維間の結合阻害剤(花王(株)製KB-115)を0.4部、填料として軽質炭酸カルシウムを7部含有し、製紙用パルプとし化学パルプを100部含有する坪量 $116\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙を用いた。

上記の原紙に、前述の塗工液を片面当たりの塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ になるように、500m/分の塗工速度でブレードコーターを用いて両面塗工を行い乾燥した。乾燥後、スーパーカレンダーによる表面処理を行った。

次いで、リウエット液(ヘキサメタリン酸ナトリウム0.5%濃度)によってコート層表面を再湿潤した後、フォーミングロールとキャストドラムによって形成されるプレスニップに通紙し、速度150m/分、表面温度 115°C のキャストドラムに圧接、乾燥した後、ストリップオフロールでキャストドラムから離型することによってリウエットキャスト方式によるキャストコート紙を得た。表面粗さは $R_z = 0.4 \mu\text{m}$ であった。

[0161] (熱可塑性樹脂層の形成)

基材として上記のリウエット法キャストコート紙のキャストコート面に、最外層にはポリメチルペンテン100重量部、最外層の直下層(以下中間層という)の接着性樹脂として無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂(三井化学社製製品名アドマー;SE800)100重量部、さらに基材側層としてシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度

ポリエチレン(日本ポリエチ社製商品名NH725N)100重量部を、3種3層の構成で320℃で共押出しラミネートを行い、直ちに、これらの熔融樹脂とキャストコート紙とを、鏡面仕上げのクーリングロールと硬度95度のニップロールを用いて、線圧15kgf/cmで押圧・圧着し、基材シートとした。ラミネート樹脂の厚さは、最外層／中間層／基材側層を15／5／10 μ mとした。なお、キャストコート紙の他方の面は、マット仕上げのクーリングロールを使用した以外は、キャストコート面と同様にラミネート加工を行った。また、熱可塑性樹脂層表面にはコロナ放電処理を行った。

[0162] (トナー定着層の形成)

続いて、トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)5重量部、カチオン性コアシェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部Tg:50℃、シェル部Tg:40℃、コア部／シェル部＝50／50)95重量部を用い、数平均分子量70万のポリアルキルシロキサンをバインダー固形分に対して0.75重量%となるように加え、帯電防止剤を表面電気抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega / \square$ となるように混合した後、固形分濃度6重量%の塗工液を調製した。この塗工液を8g/m²の塗工量となるようグラビアコーターを使用して、上記基材シートの熱可塑性樹脂層表面に塗工して、積層シートを得た。

実施例 10

- [0163] トナー定着層として、粒径1 μ m以下のクレー80重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカ20重量部を分散した水溶液に、バインダーとしてカチオン性コア・シェル型アクリル樹脂(濃度34.5重量%、コア部Tg:50℃、シェル部Tg:40℃、コア部／シェル部＝50／50)100重量部を用い、数平均分子量70万のポリアルキルシロキサンを塗料固形分に対して4.0重量%となるように加え、帯電防止剤を表面電気抵抗率が 1.0×10^{10} となるように混合した後、固形分濃度15重量%の塗工液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして積層シートを得た。

実施例 11

- [0164] トナー定着層バインダーとしてコア・シェル型アクリル樹脂(濃度33.5重量%、コア部Tg:130℃、シェル部Tg:30℃、コア部／シェル部＝40／60)を使用した以外は、実施例10と同様にして積層シートを得た。

[0165] [比較例1]

トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にし
て積層シートを得た。

[0166] [比較例2]

トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル共重合体の水系分散液(濃度43重量%、Tg:10℃)100重量部を用いた以外は、実施例3と同様にし
て積層シートを得た。

[0167] [比較例3]

トナー定着層のバインダーとして、ノニオン性アクリル酸エステル共重合樹脂(濃度40重量%、Tg:49℃)30重量部、スチレンアクリル共重合体の水系分散液(濃度43重量%、Tg:10℃)70重量部を用いた以外は、実施例1と同様にし
て積層シートを得た。

[0168] [比較例4]

トナー定着層のバインダーとして、スチレンアクリル酸エステル共重合体の水系分散液(濃度37重量%、Tg:102℃)30重量部、カチオン性スチレンアクリル酸エステル共重合樹脂(濃度22重量%、Tg:80℃)70重量部を用いた以外は、実施例1と同様にし
て積層シートを得た。

[0169] [比較例5]

トナー定着層を設けなかった以外は、実施例1と同様にし
て積層シートを得た。

[0170] [表8]

構成			実施例											比較例					
トナー 定着層	ガラス 転移温度 (℃)	高温(A)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	
		低温(B)	50(□7)	102	102	102	130(□7)	106	102	102	102	50(□7)	130(□7)	102	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm
	配合比(A)/(B)	40(△ _上 △ _下)	10	10	10	30(△ _上 △ _下)	45	50(□7) /40(△ _上 △ _下)	50(□7) /40(△ _上 △ _下)	50(□7) /40(△ _上 △ _下)	50(□7) /40(△ _上 △ _下)	40(△ _上 △ _下)	30(△ _上 △ _下)	—	10	10	80	—	
		50/50	20/80	30/70	50/50	40/60	30/70	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	50/50	40/60	100/0	0/100	30/70	30/70	—
紙 基 材	無機填料		—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	—	—	—	—	—	
	シリコン		—	—	—	—	—	—	—	1.5	0.75	40	40	—	—	—	—	—	
	最外層		TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 15μm	TPX 15μm	TPX 15μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm	TPX 20μm
	中間層		—	—	—	—	—	—	—	変性 ポリメチル メタクリレート 5μm	変性 ポリメチル メタクリレート 5μm	変性 ポリメチル メタクリレート 5μm	—	—	—	—	—	—	—
	最内層		—	—	—	—	—	—	—	SS-LDPE 10μm	SS-LDPE 10μm	SS-LDPE 10μm	—	—	—	—	—	—	—
	種類		上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	凝固法 キャスト コート紙	凝固法 キャスト コート紙	凝固法 キャスト コート紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙
	高溶剤(原紙に含有) キャストコート層 エンジニアリング/プラスチック/ガラス/セラミック/メタル 表面粗さ(Ra, μm)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—
評価項目	成膜性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	トナー定着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	印字品質		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐ナードロッキング性		×	×	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	×	◎	×	×	×	◎	◎
	白紙ブロッキング		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎
	用紙搬送性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	樹脂層間剥離		—	—	—	—	—	—	—	◎	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
	紙基材との密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	白紙光沢度		45	45	45	45	45	45	45	95.5	95.6	95.6	9.8	9.8	—	45	45	45	45
	写像性		—	—	—	—	—	—	—	87.4	94.4	92.7	—	—	—	—	—	—	—
	断面面水性		0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	15mm	15mm	15mm	0.5mm	0.5mm	—	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm
印字後筆記性(鉛筆/ボールペン)		×/△	×/△	×/△	×/△	×/△	×/△	×/△	×/×	×/×	×/×	◎/◎	◎/◎	—	×/△	×/△	×/△	×/△	
かぶり		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	—	無し	無し	無し	あり	
王研式平滑度(表面/裏面)		220/220	220/220	220/220	220/220	220/220	220/220	220/220	40000/70	40000/70	40000/70	220/220	220/220	—	220/220	220/220	220/220	220/220	
表面電気抵抗率		1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	—	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁵ 以上	

[0171] [実施例、比較例による考察]

これ等の実施例、比較例の試験データは種々のことを示唆している。以下に記載

することは、主なことであり、これに限定されるものではない。

[0172] (1) 本実施例は、トナー定着層の成膜性が良好であることが明らかである。特に、比較例4と実施例3あるいは実施例6とを対比すると、比較例3の結果が悪いのは、低いガラス転移温度を有する親水性高分子物質(B)のガラス転移温度が80℃と高温であることに起因することが分かる。

(2) 本実施例は、トナー定着性が良好であることが明らかである。特に、トナー定着層に用いるバインダーとしてコア・シェル型の高温Tgと低温Tgのバインダーを組み合わせた実施例1、5、7、8、9において良好である。一方、トナー定着層を設けずに熱可塑性樹脂層に直接印刷した比較例5の場合には、不良であることが分かる。

(3) 本実施例は、印字品質が良好であることが明らかである。一方、熱可塑性樹脂層に直接印刷した比較例5の場合には、印字品質が劣ることが分かる。

[0173] (4) 本実施例3～9および実施例11では、耐トナーブロッキング性が良い。これは、他の実施例及び比較例2～4と合わせて検討すると、高温Tgの親水性高分子物質(A)を用いたことに起因していると推測される。

実施例7～9の耐トナーブロッキング性が△なのは、トナー定着層のバインダーとして、実施例1に用いたものにTg102℃のものを5重量%添加しただけであり、その程度ではあまり改善されないことを示している。高温Tgの親水性高分子物質(A)は、30重量%以上含有することが好ましいことが、実施例2と実施例3との対比によって明らかである。

(5) 本実施例は、白紙ブロッキングが発生せず、白紙状態での保存性に優れていることが示されている。一方、比較例2及び3は白紙保存時にブロッキングが生じており、低温Tgのバインダーに欠点があることが明らかとなっている。また、実施例1は、コア・シェル型のバインダーを採用したことにより、実施例10は、無機填料添加によって、白紙ブロッキングの発生が抑制されているものと推測される。

[0174] (6) 用紙搬送性について、実施例7～9は、高光沢性のグロス調の表面仕上げとなるものであるが、グロス調の場合は一般的に摩擦係数が高い傾向であることが周知であり、重搬が発生しやすいが、トナー定着層に対してシリコーンを添加することが、摩擦係数を低下させて搬送性を良好にすることが、実施例7と実施例8、9との対比によ

って明らかである。また、実施例1～6及び比較例2～4は、表面の光沢度が45%と表面性調がセミグロス調を示しており、微小凹凸の粗面となっているので、シリコーンの添加が無くても用紙搬送性が良好である。更に、実施例10、11は、無機填料を添加し光沢度を落として表面性調をマット調にしているものであるが、このような場合も摩擦係数が高くなる傾向があり、シリコーンを添加することが有効である。

(7)本実施例では、表面光沢度が印刷前の光沢度において、85%以上のグロス調、40～60%程度のセミグロス調、それ以下のマット調と、バラエティーに富んだ表面性調の積層シートを提供できる。特に、キャストコート紙を基材に用いた実施例7～9においては、印刷後においても、高光沢の85%を確保できる。また、優れた写像性も発揮する。

(8)断面耐水性について、高光沢性を示す実施例7～9について比べると、特に、パルプ繊維間結合阻害剤を添加し低密度化した原紙上に、特定のエンジニアードカオリンおよびプラスチックpigメントを含有するコート層を、リウエットキャストコート法により設けたキャストコート紙を基材として用いた実施例9が、優れていることが分かる。その他、上質紙を基材に用いた例が良好であるが、内添サイズ剤を多く添加し強サイズにしているためと推測される。

(9)印刷後の筆記性は、特に、無機填料をトナー一定着層に添加した実施例10、11において良好である。

[0175] (10)したがって、本発明は、電子写真印刷用記録シートとして、マット調からグロス調までのバラエティーに富んだ積層シートを提供できる。特に、表面耐水性、断面耐水性に優れており、屋外や水がかかる場所でも使用が可能である。そして、印刷後にも筆記が必要な場合にも対応できる。全面カラー印刷した場合には、シートが重くなるが、比重の小さな基材を用いることにより軽減でき、取扱い性も向上させることができる。

請求の範囲

- [1] 紙を基材とし、該基材の片面上あるいは両面上に熱可塑性樹脂層を1層以上設け、更にその上にトナー定着層を設けた積層シートにおいて、該トナー定着層形成バインダー成分として、ガラス転移温度の異なる2以上の親水性高分子物質を用いたものであって、当該親水性高分子物質として少なくとも50℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(A)と、50℃以下のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(B)とを含有することを特徴とする積層シート。
- [2] 前記親水性高分子物質(A)が、80℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質であること特徴とする請求項1記載の積層シート。
- [3] 前記親水性高分子物質(A)と(B)が、 $(A)/(B) = 80/20 \sim 30/70$ の割合で含有されることを特徴とする請求項1または2に記載の積層シート。
- [4] 前記親水性高分子物質(A)及び(B)が、アクリル系ポリマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層シート。
- [5] 前記親水性高分子物質(A)及び(B)が、アクリル系ポリマーであって、該親水性高分子物質(A)及び(B)を、コア部及びシェル部とするコア・シェル構造を有するアクリル系ポリマーであることを特徴とする請求項4記載の積層シート。
- [6] 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、最外層に位置する熱可塑性樹脂層が、融点が180度以上の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層シート。
- [7] 前記融点が180度以上の熱可塑性樹脂が、ポリメチルペンテンであることを特徴とする請求項6記載の積層シート。
- [8] 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、2層以上であって、基材に接する熱可塑性樹脂層が、シングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の積層シート。
- [9] 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、2層以上であって、基材に接する熱可塑性樹脂層が、シングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層と、該層に次いで変性ポリオレフィン、アイオノマー、あるいはこれらと融点180℃以上の熱可塑性樹脂との混合物からなる層が、少なくとも設られていることを特徴

とする請求項1～7のいずれかに記載の積層シート。

- [10] 前記変性ポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリオレフィンである請求項9に記載の積層シート。
- [11] 前記基材は、表面粗さRzが $5.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の積層シート。
- [12] 前記基材は、原紙上に顔料と接着剤とを主成分とするキャストコート層が設けられたキャストコート紙であることを特徴とする請求項11記載の積層シート。
- [13] 前記キャストコート紙は、原紙上に設けたキャストコート層が湿潤状態にあるうちに、キャストコート層を加熱された鏡面仕上げ面により圧接、乾燥して仕上げられたキャストコート紙であって、該キャストコート層が、 $0.4\sim 4.2\mu\text{m}$ の範囲にある粒子が体積基準で65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100重量部当たり50重量部以上含有し、かつプラスチックpigメントを含有することを特徴とする請求項12記載の積層シート。
- [14] 前記原紙は、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有することを特徴とする請求項13に記載の積層シート。
- [15] 前記トナー定着層に平均分子量60～90万の高分子シリコーンが含有されていることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の積層シート。
- [16] ISO (8254-1) 75度光沢度が80%以上、かつJIS K-7105に準じた測定法による写像性が50%以上であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の積層シート。
- [17] 前記トナー定着層は、無機填料を含有し、積層シート表面の平滑度が200秒以上であり、かつ表面電気抵抗率が $5\times 10^8\sim 1\times 10^{11}$ であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の積層シート。
- [18] 積層シートが電子写真印刷用記録シートであることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の積層シート。
- [19] 紙を基材とし、前記基材の片面あるいは両面に熱可塑性樹脂層を形成した積層シートであって、少なくとも一方の面の熱可塑性樹脂層は、基材に接してシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層、最外層として融点200

℃以上の熱可塑性樹脂層、及び該最外層と接する層として変性ポリオレフィン又はアイオノマーの少なくとも1種類からなる層を形成するに当たり、これらの層を形成する樹脂を共押出し法によって基材上にラミネートすることを特徴とする積層シートの製造方法。

補正書の請求の範囲

[2006年3月15日 (15. 03. 2006) 国際事務局受理]

- [1] (補正後)紙を基材とし、該基材の片面上あるいは両面上に熱可塑性樹脂層を1層以上設け、更にその上にトナー定着層を設けた積層シートにおいて、最外層に位置する熱可塑性樹脂層が融点180℃以上の熱可塑性樹脂からなり、該トナー定着層形成バインダー成分として、ガラス転移温度の異なる2以上の親水性高分子物質を用いたものであって、当該親水性高分子物質として少なくとも50℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(A)と、50℃以下のガラス転移温度を有する親水性高分子物質(B)とを含有することを特徴とする積層シート。
- [2] 前記親水性高分子物質(A)が、80℃以上のガラス転移温度を有する親水性高分子物質であること特徴とする請求項1記載の積層シート。
- [3] 前記親水性高分子物質(A)と(B)が、 $(A)/(B) = 80/20 \sim 30/70$ の割合で含有されることを特徴とする請求項1または2に記載の積層シート。
- [4] 前記親水性高分子物質(A)及び(B)が、アクリル系ポリマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層シート。
- [5] 前記親水性高分子物質(A)及び(B)が、アクリル系ポリマーであって、該親水性高分子物質(A)及び(B)を、コア部及びシェル部とするコア・シェル構造を有するアクリル系ポリマーであることを特徴とする請求項4記載の積層シート。
- [6] 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、最外層に位置する熱可塑性樹脂層が、融点が180度以上の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層シート。
- [7] 前記融点が180度以上の熱可塑性樹脂が、ポリメチルペンテンであることを特徴とする請求項6記載の積層シート。
- [8] 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、2層以上であって、基材に接する熱可塑性樹脂層が、シングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の積層シート。
- [9] 1層以上設けられた前記熱可塑性樹脂層は、2層以上であって、基材に接する熱可塑性樹脂層が、シングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層と、該層に次いで変性ポリオレフィン、アイオノマー、あるいはこれらと融点18

0℃以上の熱可塑性樹脂との混合物からなる層が、少なくとも設られていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の積層シート。

- [10] 前記変性ポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリオレフィンである請求項9に記載の積層シート。
- [11] 前記基材は、表面粗さRzが $5.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の積層シート。
- [12] 前記基材は、原紙上に顔料と接着剤とを主成分とするキャストコート層が設られたキャストコート紙であることを特徴とする請求項11記載の積層シート。
- [13] 前記キャストコート紙は、原紙上に設けたキャストコート層が湿潤状態にあるうちに、キャストコート層を加熱された鏡面仕上げ面により圧接、乾燥して仕上げられたキャストコート紙であって、該キャストコート層が、 $0.4\sim 4.2\mu\text{m}$ の範囲にある粒子が体積基準で65%以上含まれる粒度分布を有するカオリンを無機顔料100重量部当たり50重量部以上含有し、かつプラスチックpigメントを含有することを特徴とする請求項12記載の積層シート。
- [14] 前記原紙は、パルプの繊維間結合を阻害する作用を持つ有機化合物を含有することを特徴とする請求項13に記載の積層シート。
- [15] 前記トナー定着層に平均分子量60～90万の高分子シリコーンが含有されていることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の積層シート。
- [16] ISO (8254-1)75度光沢度が80%以上、かつJIS K-7105に準じた測定法による写像性が50%以上であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の積層シート。
- [17] 前記トナー定着層は、無機填料を含有し、積層シート表面の平滑度が200秒以上であり、かつ表面電気抵抗率が $5\times 10^8\sim 1\times 10^{11}$ であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の積層シート。
- [18] 積層シートが電子写真印刷用記録シートであることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の積層シート。
- [19] 紙を基材とし、前記基材の片面あるいは両面に熱可塑性樹脂層を形成した積層シートであって、少なくとも一方の面の熱可塑性樹脂層は、基材に接してシングルサイト

系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層、最外層として融点200℃以上の熱可塑性樹脂層、及び該最外層と接する層として変性ポリオレフィン又はアイオノマーの少なくとも1種類からなる層を形成するに当たり、これらの層を形成する樹脂を共押出し法によって基材上にラミネートすることを特徴とする積層シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G7/00 (2006.01), B32B27/00 (2006.01), C08J7/04 (2006.01), D21H19/48 (2006.01), C08L101/00 (2006.01)

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)
G03G7/00, B29D9/00, B32B1/00-35/00, D21H11/00-27/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
X	JP 2004-101980 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0010] to [0013], [0028] to [0031], [0052] to [0074], [0169] to [0207] (Family: none)	1-5, 18
Y	JP 2004-138997 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims 1 to 3, 8; Par. Nos. [0006] to [0010], [0023], [0064] to [0067], [0114], [0175] to [0181], [0192], table 1 to Par. No. [0196] (Family: none)	1-6, 11-18

☒ 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

"I" 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
12 January, 2006 (12.01.06)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017721

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-93955 A (Oji Paper Co., Ltd.), 25 March, 2004 (25.03.04), Claims; Par. Nos. [0014], [0030] to [0056], [0101] to [0161] (Family: none)	1-6,11-18
Y	JP 10-509253 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 2, 9; page 8, lines 12 to 18; page 13, 3rd line from the bottom to the last line; page 14, line 6 to page 16, 6th line from the bottom; page 23, example 1, A. Preparation of core/shell latex polymer, and B. Mixture of latex coating solution & US 5500457 A & EP 792479 A	1-6,11-18
Y	JP 10-510062 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims 2, 5 to 7; page 17, 4th line from the bottom to the last line; page 28, example 1, A. Preparation of core/shell latex polymer, and B. Mixture of latex coating; page 30, tables 4, 5 & EP 792319 A	1-6,11-18
X	JP 2004-163676 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0150] to [0174] (Family: none)	1,18
Y	JP 2004-198965 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; Par. Nos. [0018], [0033], [0067], [0072] (Family: none)	1-6,11-18
Y	JP 8-286414 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 01 November, 1996 (01.11.96), Claims; Par. Nos. [0010] to [0015] (Family: none)	1-6,11-18
Y	JP 10-254162 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0009], [0013] (Family: none)	11
Y	JP 10-18197 A (Oji Paper Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claim 1; Par. Nos. [0013] to [0018] (Family: none)	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017721

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-171893 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims (Family: none)	14
Y	JP 2003-103714 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; Par. Nos. [0006] to [0007] (Family: none)	15
Y	JP 2002-258508 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0012], [0065] (Family: none)	16
Y	JP 2001-22111 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims 1 to 2 (Family: none)	16
Y	JP 2001-201884 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 July, 2001 (27.07.01), Claims; Par. No. [0047]; table 1 (Family: none)	17
Y	JP 2002-23407 A (Ricoh Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. No. [0049]; table 1 (Family: none)	17
Y	JP 10-90933 A (Canon Inc.), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims; Par. No. [0086]; table 1 (Family: none)	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017721

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1 to 18 relate to a laminated sheet comprising paper as a base material, at least one thermoplastic resin layer provided on one side or both sides of the base material, and a specific toner fixation layer provided on the thermoplastic resin layer.

The invention of claim 19 relates to a process for producing a laminated sheet wherein, in forming a layer formed of a linear low density polyethylene synthesized in the presence of a single site catalyst so as to come into contact with a base material, a thermoplastic resin layer having a melting point of 200 °C or above as the outermost layer, and a layer formed of at least one

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017721

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

modified polyolefin or ionomer as a layer in contact with the outermost layer, resins for the formation of these layers are laminated onto the base material by coextrusion.

Both the inventions do not involve a common special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, and, thus, this application does not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))										
Int.Cl. G03G7/00(2006.01), B32B27/00(2006.01), C08J7/04(2006.01), D21H19/48(2006.01), C08L101/00(2006.01)										
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.Cl. G03G7/00, B29D9/00, B32B1/00-35/00, D21H11/00-27/42										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006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								
X	J P 2004-101980 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.04.02, 【請求項1】～【請求項12】, 【0010】～【0013】, 【0028】～【0031】, 【0052】～【0074】, 【0169】～【0207】 (ファミリー無し)	1-5, 18								
Y	J P 2004-138997 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.05.13, 【請求項1】～【請求項3】, 【請求項8】, 【0006】～【0010】, 【0023】, 【0064】～【0067】, 【0114】, (ファミリー無し)	1-6, 11-18								
☒ 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 12.01.2006	国際調査報告の発送日 24.01.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9607								

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
	【0175】～【0181】、【0192】【表1】～【0196】 (ファミリー無し)	
Y	JP 2004-93955 A (王子製紙株式会社) 2004. 03. 25, 【特許請求の範囲】、【0014】、【0030】～【0056】、【0101】～【0161】 (ファミリー無し)	1-6, 11-18
Y	JP 10-509253 A (ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー) 1998. 09. 08, 【特許請求の範囲】2及び9, 第8頁第12～18行, 第13頁下から3行～末行, 第14頁第6行～第16頁下から6行, 第23頁実施例1A. コア/シェルラテックスポリマーの調整, B. ラテックスコーティング溶液の混合, 第30頁表4及び表5 & US 5500457 A & EP 792479 A	1-6, 11-18
Y	JP 10-510062 A (ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー) 1998. 09. 29, 【特許請求の範囲】2. 及び5. ～7., 第17頁下から4行～末行, 第28頁実施例1A. コア/シェルラテックスポリマーの調整及びB. ラテックスコーティングの混合, 第34頁表3及び表4 & EP 792319 A	1-6, 11-18
X	JP 2004-163676 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 06. 10, 【請求項1】～【請求項8】、【0150】～【0174】 (ファミリー無し)	1, 18
Y	JP 2004-198965 A (富士ゼロックス株式会社) 2004. 07. 15, 【特許請求の範囲】、【0018】、【0033】、【0067】、【0072】 (ファミリー無し)	1-6, 11-18
Y	JP 8-286414 A (日本製紙株式会社) 1996. 11. 01 【特許請求の範囲】、【0010】～【0015】 (ファミリー無し)	1-6, 11-18
Y	JP 10-254162 A (富士写真フイルム株式会社) 1998. 09. 25, 【請求項1】、【0009】、【0013】 (ファミリー無し)	11
Y	JP 10-18197 A (王子製紙株式会社) 1998. 01. 20 【請求項1】、【0013】～【0018】	13

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
	(ファミリー無し)	
Y	JP 2003-171893 A (日本製紙株式会社) 2003.06.20, 【特許請求の範囲】 (ファミリー無し)	14
Y	JP 2003-103714 A (日本製紙株式会社) 2003.04.09, 【特許請求の範囲】, 【0006】～【0007】 (ファミリー無し)	15
Y	JP 2002-258508 A (三菱製紙株式会社) 2002.09.11, 【請求項1】～【請求項2】, 【0012】, 【0065】 (ファミリー無し)	16
Y	JP 2001-22111 A (三菱製紙株式会社) 2001.01.26, 【請求項1】～【請求項2】 (ファミリー無し)	16
Y	JP 2001-201884 A (株式会社リコー) 2001.07.27, 【特許請求の範囲】, 【0047】【表1】 (ファミリー無し)	17
Y	JP 2002-23407 A (株式会社リコー) 2002.01.23, 【特許請求の範囲】, 【0049】【表1】 (ファミリー無し)	17
Y	JP 10-90933 A (キヤノン株式会社) 1998.04.10, 【特許請求の範囲】, 【0086】【表1】 (ファミリー無し)	17

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-18に係る発明は、紙を基材とし、基材の片面上あるいは両面上に熱可塑性樹脂層を1層以上設けた上に、特定のトナー定着層を有する積層シートに関するものである。

請求の範囲19に係る発明は、基材に接してシングルサイト系触媒で合成された直鎖状低密度ポリエチレンからなる層、最外層として融点200℃以上の熱可塑性樹脂層、及び該最外層と接する層として変性ポリオレフィン又はアイオノマーの少なくとも1種類からなる層を形成するに当たり、これらの層を形成する樹脂を共押出法により基材上にラミネートする積層シートの製造方法である。

両者にはPCT規則13.2の第2文の意味における共通する特別な技術的特徴が存在しないから、当該出願は発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。