

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-507372

(P2007-507372A)

(43) 公表日 平成19年3月29日(2007.3.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/337 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 O 1 C	2 H O 2 6
<b>B 4 1 M 5/28 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 F	
<b>B 4 1 M 5/30 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 O 1 F	
<b>B 4 1 M 5/42 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 O 5	
<b>B 4 1 M 5/327 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 O 8	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-530569 (P2006-530569)	(71) 出願人	506105858
(86) (22) 出願日	平成16年9月29日 (2004. 9. 29)		アルジョ ウィギンス リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月29日 (2006. 3. 29)		イギリス国, ハンツ アールジー24 8
(86) 国際出願番号	PCT/GB2004/004161		ビーエー, ページングストーク, チャイネ
(87) 国際公開番号	W02005/032838		ハム, ライム ツリー ウェイ, ピーオー
(87) 国際公開日	平成17年4月14日 (2005. 4. 14)		ボックス88, ファイン ペーパーズ ハ
(31) 優先権主張番号	0322907.7		ウス
(32) 優先日	平成15年9月30日 (2003. 9. 30)	(74) 代理人	100068618
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 粁 経夫
		(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100080908
			弁理士 館石 光雄
		(74) 代理人	100093193
			弁理士 中村 壽夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱紙における改良

(57) 【要約】

【課題】 感熱紙における改良

【解決手段】 ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含有する層でコートされた少なくとも一つの表面を有するベースシートを含む基材を提供すること、並びに、プリンタを用いて、前記基材のコート表面上に、発色剤、顕色剤及び増感剤を含む感熱インクを印刷することを含む、感熱印刷可能なシートを製造する方法であって、前記増感剤がジメチルテレフタレートを含むこと、及び前記インクが少なくとも一つの顔料をも含むことを特徴とする方法。前記方法の使用に好適な新規感熱印刷可能なシートもまた提供する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含有する層でコートされた少なくとも一つの表面を有するベースシートを含む基材を提供すること、並びに、プリンタを用いて、前記基材のコート表面上に、発色剤、顕色剤及び増感剤を含む感熱インクを印刷することを含む、感熱印刷可能なシートを製造する方法であって、前記増感剤がジメチルテレフタレートを含むこと、及び前記インクが少なくとも一つの顔料をも含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記発色剤が 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランを含むことを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記 3 - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランが、存在する唯一の発色剤であることを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

前記顕色剤がビスフェノール A であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 3 のうち何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ビスフェノール A が、存在する唯一の顕色剤であることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

前記インクがワックスを含まないことを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 5 のうち何れか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

前記インク中の前記顔料が焼成粘土、沈降炭酸カルシウム及び/又はシリカであることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 6 のうち何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記インク中に存在するソリッドの粒子サイズが 1 . 5  $\mu$  未満、好ましくは 1 . 0  $\mu$  未満であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 7 のうち何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記インクがポリビニルアルコールをもまた含むことを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 8 のうち何れか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 10】

前記ベースシートをコートする層に含まれる前記顔料が焼成粘土、沈降炭酸カルシウム及び/又はシリカであることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記層が少なくとも一種の更なる顔料をもまた含むことを特徴とする、請求項 10 記載の方法。

## 【請求項 12】

前記更なる顔料が中空球形態のプラスチック顔料であることを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

40

## 【請求項 13】

ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含有する層でコートされた少なくとも一つの表面を有するベースシートを含み、該コート表面上に発色剤、顕色剤及び増感剤を含む感熱インクで印刷が為されているシートであって、前記増感剤がジメチルテレフタレートであること、及び前記インクが少なくとも一つの顔料をも含むインクであることを特徴とするシート。

## 【請求項 14】

前記発色剤が 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランを含むことを特徴とする、請求項 13 記載のシート。

## 【請求項 15】

50

前記 3 - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランが、存在する唯一の発色剤であることを特徴とする、請求項 1 4 記載のシート。

【請求項 1 6】

前記顕色剤がビスフェノール A であることを特徴とする、請求項 1 3 乃至請求項 1 5 のうち何れか一項に記載のシート。

【請求項 1 7】

前記ビスフェノール A が、存在する唯一の顕色剤であることを特徴とする、請求項 1 6 記載のシート。

【請求項 1 8】

前記インクがワックスを含まないことを特徴とする、請求項 1 3 乃至請求項 1 7 のうち何れか一項に記載のシート。

10

【請求項 1 9】

前記インク中の前記顔料が焼成粘土、沈降炭酸カルシウム及び/又はシリカであることを特徴とする、請求項 1 3 乃至請求項 1 8 のうち何れか一項に記載のシート。

【請求項 2 0】

前記インク中に存在するソリッドの粒子サイズが 1 . 5  $\mu$  未満、好ましくは 1 . 0  $\mu$  未満であることを特徴とする、請求項 1 3 乃至請求項 1 9 のうち何れか一項に記載のシート。

【請求項 2 1】

前記インクがポリビニルアルコールをもまた含むことを特徴とする、請求項 1 3 乃至請求項 2 0 のうち何れか一項に記載のシート。

20

【請求項 2 2】

前記ベースシートをコートする層に含まれる前記顔料が焼成粘土、沈降炭酸カルシウム及び/又はシリカであることを特徴とする、請求項 1 3 乃至請求項 2 1 のうち何れか一項に記載のシート。

【請求項 2 3】

前記層が少なくとも一つの更なる顔料をもまた含むことを特徴とする、請求項 2 2 記載のシート。

【請求項 2 4】

前記更なる顔料が中空球形態のプラスチック顔料であることを特徴とする、請求項 2 3 記載のシート。

30

【請求項 2 5】

ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含有する層でコートされた少なくとも一つの表面を有するベースシートを含み、該コート表面に発色剤及び顕色剤を含む感熱インクが印刷されている感熱印刷可能なシート製品の保管時に望ましくない変色を低減するための、該感熱インクにおける D M T の使用。

【請求項 2 6】

感熱印刷可能なシート製品の保管時に望ましくない変色を低減するための、D M T、発色剤及び顕色剤を含む感熱インクと、ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含む表面コーティングとの組み合わせの使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は感熱性物質への熱の直接適用によって印刷が発現されるタイプの感熱紙に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来感熱紙の製造において、紙などの基材は、当初は無色であるが熱に晒されると着色される発色剤、顕色剤及び増感剤を含む水性分散液にて、その表面全体をコートされている。前記水性分散液は、例えばステアラミドワックスなどのワックスをしばしば、含み

50

得る。前記感熱紙が感熱式プリンタのプリントヘッド下を通過すると、プリンタの温められた印刷素子によって活性化された範囲が、有色の画像を感熱紙の表面上に形成する。前記感熱紙はよく機能し、明瞭な画像を出現させるが、多くの問題も付随する。高い化学的負荷が環境問題に結びついている。紙への感熱コーティングの塗布は高価な工程であり、複雑で高価なコーティング装置を用いて実施されねばならない。そして決定的なことには、感熱コーティングへの従来型の印刷は難しく、インクとコーティングの間の親和性を得るための高価な表面処理を行うことによって、或いは、例えば紫外線硬化型インクなどの特定の印刷工程によってのみ実施することができる。

#### 【0003】

紙の表面全体にわたり感熱コーティングを設す必要性を取り除くことによって、感熱紙に付随する問題を低減する感熱インクを開発するための試みが為されてきた。米国特許第5,888,283号明細書は、従来型の印刷プロセスを用いて紙の上に印刷可能な感熱インクを記載しており、それによりコーティング装置の使用の必要性を除外している。前記インクは顔料を含まず、熱の適用で化合して色を形成する当初は無色の発色剤と当初は無色の顕色剤の水性分散液を含み、該インクは少なくとも40質量%の固形分を有する。該インクは少なくとも部分的に顕色剤粒子を包囲する増感剤を含むことが好ましい。好適な増感剤はジフェノキシエタン、アリール基又はアルキル基で置換されたビフェニル類、例えばp-ベンジルビフェニルなど、又はトルイジドフェニルヒドロキシナフトエート類及び芳香族ジエステル類、例えばジメチル又はジベンジルテレフタレート及びジベンジルオキサレートなどである。これらの物質は単独で使用され得、或いは、ワックス又は脂肪酸と組み合わせられ得る。前記インクはフレキソ印刷又はグラビア印刷プロセスに用いられ、ダイレクト感熱式プリンタを通過するとき色を発現する。

10

20

#### 【0004】

上記の発明は、しかしながら、多くの不利点を有している。特に、標準的な感熱式画像装置下での標準的な「ストック」基材の使用は貧弱な画像の形成につながる。満足な画像強度を得るには高エネルギーレーザー源が必要とされる。欧州特許出願公開第600441号明細書は、発色剤としてロイコ染料、顕色剤として酸性物質、及び、水溶性アミノ酸である少なくとも一つの背景色形成阻害剤、及び、無機酸のアルミニウム塩、pHバッファー、又は水を含むインクで印刷された表面を、レーザーで照射することを含む方法を記載している。しかしながら、レーザープリンタタイプは感熱紙業界では標準的ではなく、もしそれらを使用する場合には、従来型の感熱式印刷装置を交換するコスト支出が必要となる。

30

【特許文献1】米国特許第5,888,283号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第600441号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

それゆえ、標準的な感熱式画像装置を用いて優れた印刷品質を提供することに感熱インクが使用でき、保管時に最小限の変色を示し、感熱印刷される前に従来型の非感熱式画像工程を用いてその製品が手軽に且つ経済的に印刷され得るシステムへの要求があった。

40

【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

我々は、きわめて特殊な基材上に印刷される場合、コート紙の保管時に早すぎる着色に対して耐久性を有し、標準的なエネルギーレベルにて標準的な感熱式記録装置を用いて優れた品質の印刷を出現させるために画像化され得る感熱式印刷インクを用いたシステムを開発した。本発明は従来型の感熱紙で使用されたような感熱コーティングよりむしろ感熱インクを用いるので、該インクはシートの特定の範囲上へ印刷することによって適用可能である。これは、薬剤コストを低減するとともに、従来型の感熱紙を用いては一般に可能ではない、シート上の非コート範囲に従来型の方法(湿式オフセットなど)にて印刷することを可能にして、該シートに付加価値を与える。感熱インクの印刷は、従来型のインクを使用し

50

て情報を印刷すると同時に実施され得、すなわち、優れた品質で従来の印刷情報を有し、その後感熱式プリンタを通過した場合高品質の熱画像を形成するラベル、チケットまたはレジのロールなどの視覚的に魅力的な製品の生産を初めて可能とする。印刷物質の保持に使用される基材は、従来の製紙機で製造され得、従来の感熱コート紙とは異なり、別のコーティング機を用いたその後の処理を必要としない。

【0007】

したがって、本発明は、ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含有する層でコートされた少なくとも一つの表面を有するベースシートを含む基材を提供すること、並びに、プリンタを用いて、前記基材のコート表面上に、発色剤、顕色剤及び増感剤を含む感熱インクを印刷することを含む、感熱印刷可能なシートを製造する方法であって、前記増感剤がジメチルテレフタレートを含むこと、及び前記インクが少なくとも一つの顔料をも含むことを特徴とする方法を提供する。

10

【0008】

本発明はまた、ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含む層にてコートされ、前記コート表面上に、上記に定義された感熱インクが印刷された、少なくとも一つの表面を有するベースシートを含む感熱印刷可能なシートを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

好ましくは、本発明において使用される感熱インクはワックスを含まない。従来の感熱式配合物において、保管時の感熱紙の望ましくない変色を低減するためにパラフィンワックスが使用される。配合物中にワックスの存在なしに変色を低減できることは本発明の驚くべき特長である。

20

【0010】

いずれの好適な発色剤及び顕色剤も本発明のインクにおいて使用され得る。好適な発色剤としては、例えば、4, 4 - ビス(ジメチルアミノベンズヒドロキシベンジル)エーテル、N - ハロフェニル、ロイコオーラミン、及びN - 2, 4, 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミンなどのジアリアルメタン類；2 - ジベンジルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、3 - メチル - 2 - アニリノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (エチルイソペンチルアミノ)フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ブチルアミノフルオラン、2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、3, 6 - ジメトキシフルオラン、及び7, 7' - ビス(3 - ジエチルアミノフルオラン)などのフルオラン類；3 - メチルスピロジナフト - ピラン、3 - エチルスピロジナフトピラン、3, 3' - ジクロロスピロジナフトピラン、3 - ベンジルスピロナフトピラン、及び3 - メチルナフト - (3 - メトキシベンゾ)スピロピランなどのスピロピラン類；3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、及び3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリドなどのアザフタリド類；3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1, 2 - ジメチルインドール - 3 - イル)フタリド及び3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリドなどのインドールイルフタリド類；チアニルメタン類；及びスチリルキノリンなどが挙げられる。

30

40

【0011】

本発明で用いるのに好ましい発色剤は、3, 3 - ビス(4 - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、一般名CVL(青色)；2' - (ジベンジルアミノ) - 6' - (ジエチルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン - 1(3H), 9' - キサンテン) - 3 - オン、フジグリーン；スピロ[イソベンゾフラン - 1(3H), 9' - [9H]キサンテン] - 3 - オン、6' - (ジエチルアミノ) - 2' - オクチルアミノ - ODB1(黒色)；3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン(別名：スピロ[イソベンゾフラン - 1(3H), 9' [9H]キサンテン] - 3 - オン、- 6' (ジブチ

50

ルアミノ) - 3' - メチル - 2' - (フェニルアミノ) - 、 O D B 2 ( 黒色 ) ; 2' - アニリノ - 6' - (エチル(イソベンチル)アミノ) - 3' - メチルスピロ(イソベンゾフラン - 1(3H) , 9 - キサンテン) 3 - オン、 S - 205 ( 黒色 ) ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (3' - メチルアニリノ)フルオラン、 O D B 7 ( 黒色 ) ; ベンゼンアミン、 4 , 4' ( (9 - ブチル - 9H - カルバゾール - 3 - イル)メチレン)ビス(N - メチル - N - フェニル - )、 S R B ( 青色 ) ; 6' - ジエチルアミノ - 3' - メチル - 2' - (2 , 4 - キシリジノ)スピロ(イソベンゾフラン - 1(3H) , 9 - キサンテン) 3 - オン、ブラックXV ; 2 - メチル - 6 - (N - p - トリル - N - エチルアミノ) - フルオラン、 E T P M ( 赤色 ) ; スピロ(イソベンゾフラン - 1(3H) , 9' - (9H)キサンテン) - 3 - オン、 3' - クロロ - 6' - (シクロヘキシルアミノ)、オレンジ100 ; 3 , 3' - ビス(2 - メチル - 1 - オクチル - 1H - インドール - 3 - イル) - 1(3H) - イソベンゾフランオン、レッド1 - 6B ; オレンジ1 - G ; レッドMC30 ; イエロー1 - 3R ; 及び 3 , 3 - ビス(2 , 2 - ビス(4 - (ジメチルアミノ)フェニル)エテニル) - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロ - 1(3H) - イソベンゾフランオン、光学文字認識用途(OCR)において有用な近赤外の活性を有する緑色/黒色、商品名MG1(マークスケミカルズ社)、である。

#### 【0012】

格別の有利点を示す本発明で用いるのに特に好ましい発色剤は、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン(別名:スピロ[イソベンゾフラン - 1(3H) , 9' - [9H]キサンテン] - 3 - オン、 - 6' - (ジブチルアミノ) - 3' - メチル - 2' - (フェニルアミノ) - (一般名ODB2で知られ、CASナンバー89331-94-2、とりわけ商標名ブラックI-2R(チバ社)、ブラックT-2R(チバ社)、及びPSD184(ニッソー社)の下に入手可能)である。最も好ましくは、この物質は本発明に使用される唯一の発色剤である。しかしながら、必要に応じて、一つ以上の更なる発色剤を加え得る。そのような更なる発色剤は、発色剤の全質量に基づいて、好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満、特に1質量%未満の量で存在することが好ましい。3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランは製造条件下で通常導入される不純物を含み得、それらは好ましくは1質量%を上回るべきではない。

#### 【0013】

好適な顕色剤としては、例えば、ビス - (3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、2 , 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、p - ヒドロキシベンジルフェノール、4 , 4' - ジスルホニルフェノール、3 - ベンジルサリチル酸、3 , 5 - ジ - 第三ブチルサリチル酸、4 - ヒドロキシフェニル - 4 - イソプロポキシフェニルスルホン、4 , 4' - チオジフェノールフェノール - ホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルファナフトール、ビスフェノールA、ビスフェノールスルホン、ベンジル4 - ヒドロキシベンゾエート、3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸、3 - イソプロピルサリチル酸、4 , 4' - イソプロピリデンジフェノール、及び 3 , 3' - ジメチル - 4 , 4' - チオジフェノールがある。

#### 【0014】

本発明のために特に好ましい顕色剤はビスフェノールAである。最も好ましくは、この物質は本発明に使用する唯一の顕色剤である。しかしながら、必要に応じて、一種以上の更なる顕色剤を添加し得る。そのような更なる顕色剤は、顕色剤の全質量に基づいて、好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満、特に1質量%未満の量で存在することが好ましい。ビスフェノールAは製造条件下で通常導入される不純物を含み得、それらは好ましくは1質量%を上回るべきではない。

#### 【0015】

好ましくはDMTは存在する唯一の増感剤であるが、必要に応じて一つ以上の更なる増感剤を存在させ得る。過度の変色を避けるために、前記更なる増感剤は、増感剤の全質量に基づいて、好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満で存在する。DMTは製造条件下で通常導入される不純物を含み得、それらは好ましくは1質量%を上回

るべきではない。

【0016】

本発明に使用される感熱インクに含まれる顔料は、好ましくは、例えば沈降炭酸カルシウム、シリカ又は焼成粘土などの、高表面積の吸収性顔料である。驚くべきことに、顔料の存在は、対象とする用途への使用に好適でないインクとはならしめず、むしろ、顔料は画像化の間に、感熱式プリントヘッド上へのインクの移行を防ぐ働きをして、優れた品質の画像を与える。

【0017】

唯一の発色剤として3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン及び唯一の顕色剤としてビスフェノールAを、増感剤としてのDMTと一緒に含むインクは、保管時の感熱紙の最小限の変色とともに、特に優れた性能を与えることが見出されている。

10

【0018】

インクは、混合してインクの前駆物質を形成する三つの個別の成分で適切に構成される：

1) 発色剤とDMTを含み、例えば一種以上の界面活性剤(好ましくはポリビニルアルコール界面活性剤及び所望により更なる界面活性剤)、並びに消泡剤などの成分をも含む得る染料システム。

2) 顕色剤とDMTを含み、例えば一種以上の界面活性剤(好ましくはポリビニルアルコール界面活性剤及び所望により更なる界面活性剤)、並びに消泡剤などの成分をも含む得る共反応物システム。

20

3) スラリー形態の顔料分散液。

【0019】

本発明に使用される感熱インクは、前記三種の成分を別々に粉碎することによって、好適に調製される。これら分離粉碎工程は望ましくない呈色反応の傾向を低減し、無色のインクビヒクルを生産する。好ましくは、各成分中の粒子は1.5µ未満、特に1.0µ未満、例えば0.25µ乃至1.0µの粒子サイズに粉碎される。次にこれら成分は、所望によりスリップ剤及び脱泡剤などの更なる成分を含めて、一緒に混合され、得られるインクを形成し、それらは従来手法を用いて印刷され得、粘度及びセル移動の観点から標準的なフレキソグラフ印刷プロセスに適合し得る。1.5µ未満の粒子サイズを有するソリッド粒子のインクは特に有利な結果を生ずる。

30

【0020】

必要に応じて存在し得る更なる添加剤としては、感熱式プリンタの設計に応じて感熱式プリントヘッド上に蓄積することを防ぐために、スリップ剤として添加され得る、ステアリン酸亜鉛がある。

【0021】

本発明の方法に使用される基材は、たとえば合成紙又はポリマーフィルムなどであり得るが好ましくは紙であり、ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含有する層を含むコーティングで少なくとも一つの表面をコートしたベースシートを含む。コーティングに存在する顔料は、高表面積及び高吸収率を有し、好ましくはBET法を用いて100m<sup>2</sup>/gより大きく測定された表面積、又は、50gオイル/100g顔料より大きいインク吸収率(キーク-オトマー エンサイクロペディア オブ ケミカルテクノロジー、第三版、17巻、796-808頁に記載される)を有する。それは、好ましくは、焼成粘土、炭酸カルシウム(多孔質であり高吸収率である沈降形態にて)、及び/又はシリカを含む。コーティングはまた、好ましくは中空球の形態のプラスチック顔料である、少なくとも一つの更なる顔料を好ましくは含む。

40

【0022】

本発明の感熱印刷可能なシートは従来感熱式プリンタを用いて現像し得る。そのようなプリンタにおいて、低出力の電気エネルギーの短いパルスを与えることによって熱が生成される。ここではレーザーなどの専門装置の使用を必要としない。

【0023】

50

本発明による感熱印刷可能なシートは、プリンタを用いて、感熱インクを基材のコート表面上に印刷することによって、製造される。基材に塗布されるコートは、別の高価な塗装機を使用せずに、従来の製紙プロセスの間に、紙のシートの表面全体に適用され得、さらに感熱インクは、必要であれば従来のインクが高品質の可視情報を供給する表面上に印刷されるのと同時に、従来のプリンタを用いて、コート表面の熱的な活性が要求される場所のみの上に印刷可能であるという主要な有利点を供給する。

#### 【0024】

基材上に存在する特殊コーティングは、前記に定義された感熱インクとの併用時に数多くの有利点を供給する。感熱インクは感熱式プリンタヘッドと良好な接点を可能にし、印刷形成を最大化するためにシート表面の近くに保持され、印刷品質を損なう感熱式プリンタヘッドの望ましくない汚染を防ぐための感熱インクの適切な吸収がある。加えて、表面に加えられた熱が、シート全体に分散するよりはむしろ局所部分に最大化されるように、断熱が与えられる。これが感熱式印刷の形成を最大化する。

10

#### 【0025】

最も驚くべきことは、前記に定義された感熱インクと、ソリッド多孔質粒子形態の顔料を含有する層を含むコーティングを有する基材との併用が、従来の感熱紙と比べて保管時における顕著な変色の減少につながることである。したがって、本発明は、ソリッド多孔質粒子形態の顔料（すなわち吸収性顔料）を含有する層でコートされた少なくとも一つの表面を有するベースシートを含み、該コート表面に発色剤及び顕色剤を含む感熱インクが印刷されている感熱印刷可能なシート製品の保管時に望ましくない変色を低減するための、該感熱インクにおけるDMTの使用を提供する。本発明はさらに、感熱印刷可能なシート製品の保管時に望ましくない変色を低減するための、DMT、発色剤及び顕色剤を含む感熱インクと、ソリッド多孔質粒子形態で顔料を含む表面コーティングとの組み合わせの使用を提供する。

20

#### 【0026】

下記実施例は本発明を説明する。

#### 【実施例】

#### 【0027】

##### 実施例 1

##### 染料物質

30

グレースミキサー又はシルバーソンミキサーを用いて100rpm未満の攪拌下、ポリビニルアルコール20%溶液（モビオール4/88-クラリアント社、又はポパール2-3-クラレイ社）2.25乾燥部を事前に設定した分量の水に加え、全固形分40%の染料物質ブレンドを得た。スルフィノール420（エアプロダクツ社）0.08乾燥部を泡立ちを少なくするために迅速に加えた。攪拌を200rpmまで上昇させ、パーガスクリプトT2R（チバ・スペシャルティ・カミカルズ社）などの発色剤4.56乾燥部を加え、発色剤が完全に分散するまで混合を継続した。その後DMT増感剤（モレキュラー社、英国）2.58乾燥部を、100rpm未満の攪拌下で混合物に加えた。最後に、ごく微量のドループラスS4386脱泡剤（ドルー社）を加えた。

得られた完全に分散した混合物をビーズミルに投入し、マルバーンマルチサイザーを用いた測定にて、平均サイズ1 $\mu$ m未満、好ましくは平均サイズ $\pm 0.5\mu$ m未満のサイズが得られるまで粉碎した。特に注意したのは、粉碎プロセスの間の温度が30より上昇させないことを確保することであった。これは混合物の望ましくないゲル化を防いだ。

40

#### 【0028】

##### 共反応物質

グレースミキサー又はシルバーソンミキサーを用いて100rpm未満の攪拌下、ポリビニルアルコール20%溶液（モビオール4/88-クラリアント社、又はポパール2-3-クラレイ社）2.25乾燥部を事前に設定した分量の水に加え、全固形分40%の共反応物質ブレンドを得た。スルフィノール420（エアプロダクツ社）0.08乾燥部を泡立ちを少なくするために迅速に加えた。攪拌を200rpmまで上昇させ、ビスフ

50

エノール A 共反応剤（モレキュラー社、英国）10 乾燥部を加えた。発色剤が完全に分散するまで混合を継続した。その後 DMT 増感剤（モレキュラー社、英国）2.58 乾燥部を、100 rpm 未満の撹拌下で混合物に加えた。最後に、ごく微量のドループラス S 4386 脱泡剤（ドルー社）を加えた。

得られた完全に分散した混合物をビーズミルに投入し、マルバーンマルチサイザーを用いた測定にて、平均サイズ 1  $\mu\text{m}$  未満、好ましくは平均サイズ  $\pm 0.6 \mu\text{m}$  未満のサイズが得られるまで粉碎した。特に注意したのは、粉碎プロセスの間の温度が 30  $^{\circ}\text{C}$  より上昇させないことを確保することであった。これは混合物の望ましくないゲル化を防いだ。

【0029】

#### 顔料物質

沈降炭酸カルシウム（カロペイク - F, SMI 社）などの市販の高表面積顔料を事前に設定した分量の水に加え、最終固形分 55% を得た。平均サイズ 1.5  $\mu\text{m}$  未満の粒子サイズを得られるように、グレースミキサー又はシルバーソンミキサーを用いて混合物を撹拌した。

【0030】

#### インク混合物

大きな撹拌ビーカー又は類似の容器中に、事前に設定した分量の水を、固形分 46% の最終インクを得るために加え、続いて共反応物質混合物を加えた。ヒドリン Z - 7 - 30 30% 溶液（チューキョーヨーロッパ社）5.7% 乾燥部を撹拌された共反応混合物に加えた。

顔料物質混合物を次に撹拌容器に加え、最後に染料物質を加えた。

【0031】

得られたインクの組成を以下の表 1 に示す。

【表 1】

[表 1]

物質	質量%
ポリビニルアルコール - モビオール 4/88	4.5
ビスフェノール A	10
ブラック T2R	4.56
ジメチルテレフタレート	5.7
カロペイク-F	20
ステアリン酸亜鉛 - ヒドリン Z-7-30 (30%E, E)	5.7
スルフィノール 420	0.3
ドルー N40 (脱泡剤)	0.1
総量	100

【0032】

前記インクをラボラトリーフレキソ印刷機ユニットによって 4 g s m 以下の塗装重量範囲にて用いた。従来の感熱式ファックスプリンタを用い、パルスシグナル範囲 1.0 - 1.4 ミリ秒にて画像を形成させ、結果を表 2 に示した。比較のために、非コートベース紙を用いて実験を繰り返した。グレッタグリーダーを用いて得られたより高い数値は、より高い可視度の印刷画像であることを示している。

10

20

30

40

50

## 【表 2】

[表 2]

	グレタグ測定	
	1.2ミリ秒	1.4ミリ秒
非コートベース紙	0.06	0.04
プレコートベース紙	0.31	0.72

10

## 【0033】

印刷品質は、非コート紙を用いたよりもコート紙を用い方が顕著に優れていることが見られる。双方の場合において、感熱式プリンタヘッドへのインクの最小限の移行が見られた。

## 【0034】

実施例 2保存性

実施例 1 にて製造されたインク試料を標準的な保管条件（すなわち過度の直射光や極端な温度ではない）にて 12 ヶ月間保管した。インク色はこの保管期間の間劣化しなかった。

20

## 【0035】

上記インクを、実施例 1 の手順を用いて印刷し試験した。ほぼ同じの結果が得られ、インクの非常に優れた保存性を示すものであった。

## 【0036】

実施例 1 にて製造されたインクが印刷された紙試料を実験室の戸棚にて 12 ヶ月間暗所保管した。インクが印刷された紙試料は外見は白い状態であった。実施例 1 に説明された方法を用いて画像化され、グレタグ濃度計を用いて測定した画像試料は新たに紙をインクで印刷した時と全く同じ結果が生じた。これは、印刷された紙試料の非常に優れた安定性を示すものであった。

30

## 【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 6 月 6 日 (2006.6.6)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0028】

共反応物質

グレースミキサー又はシルバーソンミキサーを用いて 100 rpm 未満の攪拌下、ポリビニルアルコール 20% 溶液（モビオール 4 / 88 - クラリアント社、又はポパール 2 - 3 - クラレイ社）2.25 乾燥部を事前に設定した分量の水に加え、全固形分 40% の共反応物質ブレンドを得た。スルフィノール 420（エアプロダクツ社）0.08 乾燥部を泡立ちを少なくするために迅速に加えた。攪拌を 200 rpm まで上昇させ、ビスフェノール A 共反応剤（モレキュラー社、英国）10 乾燥部を加えた。共反応剤が完全に分散するまで混合を継続した。その後 DMT 増感剤（モレキュラー社、英国）2.58 乾燥部を、100 rpm 未満の攪拌下で混合物に加えた。最後に、ごく微量のドループラス S 4386 脱泡剤（ドルー社）を加えた。

得られた完全に分散した混合物をビーズミルに投入し、マルバーンマルチサイザーを用いた測定にて、平均サイズ 1 μm 未満、好ましくは平均サイズ ± 0.6 μm 未満のサイズ

が得られるまで粉碎した。特に注意したのは、粉碎プロセスの間の温度が30より上昇させないことを確保することであった。これは混合物の望ましくないゲル化を防いだ。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB2004/004161
--

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41M5/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/064376 A (HOEFS EUGENE V ; KLEINHENZ REGINA A (US); MIAMI WABASH PAPER LLC (US)) 22 August 2002 (2002-08-22) page 2, line 7 - line 22 page 4, paragraph 4 - page 5, paragraph 2 page 7, paragraph 1	1-26
Y	US 5 134 189 A (MORISHITA SADA O ET AL) 28 July 1992 (1992-07-28)	1-24,26
X	column 1, line 1 - line 10 column 1, line 30 - line 42 column 2, line 23 - line 45 column 3, line 37 - line 50 column 6, line 23 - line 42 column 7, line 35 - line 37	25
--/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 22 December 2004	Date of mailing of the international search report 04/01/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Whe1an, N	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No PCT/GB2004/004161
---

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0131, no. 77 (M-818), 26 April 1989 (1989-04-26) & JP 1 008087 A (OJI PAPER CO LTD), 12 January 1989 (1989-01-12) abstract -----	1-24,26

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/GB2004/004161

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02064376	A	22-08-2002	US 2002183203 A1	05-12-2002
			WO 02064376 A1	22-08-2002
US 5134189	A	28-07-1992	JP 2129275 A	17-05-1990
			JP 2617213 B2	04-06-1997
			DE 4002655 C1	12-12-1991
JP 1008087	A	12-01-1989	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 4 1 M 5/333 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 0 1 D	
	B 4 1 M 5/18 1 1 1	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74) 代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74) 代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(74) 代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(72) 発明者 ワード - アスキー, アンドリュウ

イギリス国, パークス エスエル3 7イーエス, ラングレイ, メアリーサイド 3 9

(72) 発明者 クーパー, ジョン, ブライアン

イギリス国, ハンツ エスオー 2 1 2 エヌエヌ, エヌアール ウィンチェスター, スパーシヨルト, ホーム レーン, ザ ハウス アット プー コーナー

(72) 発明者 ホブソン, マイケル, エリック

イギリス国, バックス エッチピー 2 7 9 エスイー, ロングウィック, ベル クレセント 5

F ターム(参考) 2H026 AA07 BB14 BB30 DD02 DD32 DD45 DD48 DD53 DD57