



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B41M 5/00, 5/38, 5/40	A1	(11) 国際公開番号 WO00/13910 (43) 国際公開日 2000年3月16日(16.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02344		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年4月30日(30.04.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/251608 1998年9月4日(04.09.98) 特願平11/70823 1999年3月16日(16.03.99)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソマール株式会社(SOMAR CORPORATION)[JP/JP] 〒104-8109 東京都中央区銀座四丁目11番2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) 眞嶋 茂(MASHIMA, Shigeru)[JP/JP] 林 虎雄(HAYASHI, Torao)[JP/JP] 永瀬 希(NAGASE, Nozomi)[JP/JP] 〒104-8109 東京都中央区銀座四丁目11番2号 ソマール株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 池浦敏明(IKEURA, Toshiaki) 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第一西脇ビル113号 Tokyo, (JP)		

(54)Title: RECORDING SHEET HAVING PHOSPHORESCENCE AND SIGN

(54)発明の名称 蓄光性を有する記録用シート及び表示物

(57) Abstract

A recording sheet having a phosphorescent layer made of resin and phosphorescent pigment and provided at least on one side of a base film and a recording layer recordable with toner or ink and provided over the phosphorescent layer or on the other side of the base film and a sign having such a phosphorescent layer and an image layer having a resolution of 200 to 1400 dpi and provided over the phosphorescent layer or on the other side of the base film are disclosed. They are preferably applied to guideboards and posters and excellent in visibility.

(57)要約

基材フィルムの少なくとも一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、さらにその上もしくはその反対側の面上にトナー又はインクで記録可能な記録層を積層した記録用シート、あるいは上記蓄光層の上もしくはその反対の面上に解像度200～1400dpiの画像層を形成した表示物が記載されている。このような構成により、暗所における案内板、ポスター等として好適に用いることができる視認性に優れた記録用シート及び表示物が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	K Z カザフスタン	R U ロシア
A L アルバニア	E E エストニア	L C セントルシア	S D スーダン
A M アルメニア	E S スペイン	L I リヒテンシュタイン	S E スウェーデン
A T オーストリア	F I フィンランド	L K スリ・ランカ	S G シンガポール
A U オーストラリア	F R フランス	L R リベリア	S I スロヴェニア
A Z アゼルバイジャン	G A ガボン	L S レソト	S K スロヴァキア
B A ポズニア・ヘルツェゴビナ	G B 英国	L T リトアニア	S L シエラ・レオネ
B B バルバドス	G D グレナダ	L U ルクセンブルグ	S N セネガル
B E ベルギー	G E グルジア	L V ラトヴィア	S Z スワジ兰ド
B F ブルガニア・ファソ	G H ガーナ	M A モロッコ	T D チャード
B G ブルガリア	G M ガンビア	M C モナコ	T G トゴー
B J ベナン	G N ギニア	M D モルドバ	T J タジキスタン
B R ブラジル	G W ギニア・ビサオ	M G マダガスカル	T Z タンザニア
B Y ベラルーシ	G R ギリシャ	M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M トルクメニスタン
C A カナダ	H R クロアチア	共和国	T R トルコ
C F 中央アフリカ	H U ハンガリー	M L マリ	T T トリニダッド・トバゴ
C G コンゴ	I D インドネシア	M N モンゴル	U A ウクライナ
C H スイス	I E アイルランド	M R モーリタニア	U G ウガンダ
C I コートジボアール	I L イスラエル	M W マラウイ	U S 米国
C M カメルーン	I N インド	M X メキシコ	U Z ウズベキスタン
C N 中国	I S アイスランド	N E ニジェール	V N グイエトナム
C R コスタ・リカ	I T イタリア	N L オランダ	Y U ユーゴスラビア
C U キューバ	J P 日本	N O ノールウェー	Z A 南アフリカ共和国
C Y キプロス	K E ケニア	N Z ニュー・ジーランド	Z W ジンバブエ
C Z チェコ	K G キルギスタン	P L ポーランド	
D E ドイツ	K P 北朝鮮	P T ボルトガル	
D K デンマーク	K R 韓国	R O ルーマニア	

明細書

蓄光性を有する記録用シート及び表示物

技術分野

本発明は、暗所における案内板、ポスター等として好適に用いることができる視認性に優れた蓄光性を有する記録用シート及び蓄光性を有する表示物に関するものである。

背景技術

従来、暗所において視認性のよいシートとして、(1) 再帰反射剤や蓄光顔料を樹脂(特に塩化ビニル樹脂)中に含有させシート状にしたもの、あるいは(2) 通常のシート状に、蓄光剤を含有させたインキで画像を形成したものがある。これらはいずれも、蓄光剤が太陽光や室内照明の光を吸収し夜間あるいは暗所にてそのエネルギーを放出し、発光することを利用し、暗い場所における視認性を持たせたものである。

しかしながら、上記(1)のシートでは、蓄光顔料を樹脂中に練り込み、これをフィルム化していることから、得られるシートは機械的物性、生産性及び価格の点で未だ満足し得るものではない。

また、上記(2)のシートの場合、枚葉式であるため、生産性が低く、また、ある程度の輝度を得るために重ね塗りをする必要があり、これが原因となって、製品シートの表面特性及び生産性が低くなるという欠点があった。さらに、この場合、インク画像を形成するのにスクリーン印刷を行う必要があるため、スクリーン印刷版を作成しなければならず、少量多品種の製品を作成するには不向きであった。

本発明は、パソコン等を用いて作成した印字・画像パターンから簡単に蓄光性を有する表示物を作製でき、かつ、蓄光シートと出力シートとの貼り付けが不要である蓄光性を有する記録用シート及び表示物を提供することをその課題とする。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、基材フィルムの少なくとも一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、さらにその上もしくはその反対側の面上にトナー又はインクで記録可能な記録層を積層したことを特徴とする蓄光性を有する記録用シートが提供される。

また、本発明によれば、基材フィルムの少なくとも一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、さらにその上にもしくはその反対側の面上に解像度200～1400 dpiの画像層を形成したことを特徴とする表示物が提供される。

以下本発明について詳述する。

本発明の蓄光性を有する記録用シートは、基材シートの少なくとも一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、さらにその上またはその反対側の面上にトナー又はインクで記録可能な記録層を設けたことを特徴とする。

本発明で用いる基材シートとしては、紙、合成紙、プラスチックシート等、通常、熱転写プリンター（昇華転写プリンター、熱溶融転写プリンター等）、インクジェットプリンターやレーザープリンターなどに使用される基材シートを使用することができる。

この基材シートは、記録層を蓄光層上に設ける場合には、光を遮断する基材シートを用いることが輝度の点で有利である。光遮断する基材シートとしては、酸化チタン、炭酸カルシウム、合成シリカ等の白色顔料を添加した熱可塑性樹脂等のプラスチックシートがある。熱可塑性樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の公知のものを挙げることができる。中でも2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシートが寸法安定性、平面性、耐熱性の点から好適である。また、プラスチックシートと紙を積層したものも使用可能である。

また、記録層と蓄光層とは、反対側の面に設ける場合には、基材シートは透明性を有することが必要であり、透明プラスチックシートが好適である。このような透明プラスチックシートとしては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカ

一ポネート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリオレフィン樹脂などの公知のプラスチック材料からなるものが挙げられる。

基材シートの厚さは、通常 $25 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、作業性、プリンター適性の観点から好ましくは $38 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。

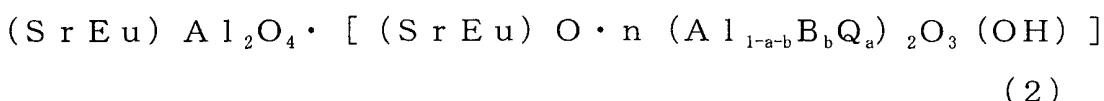
本発明の記録用シートにおける蓄光層は、樹脂と蓄光顔料とからなる。本発明において蓄光層に用いられる蓄光顔料としては、例えばバリウム、ストロンチウム、カドミウム、カルシウム、亜鉛などの金属硫化物や蛍光染料を縮合性合成樹脂の初期縮合物とともに溶解し、縮合を進めて樹脂中に色素を固定させるなどして得られる顔料や、下記一般式（1）



(式中、Mはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選択された少なくとも1つからなる)

で表わされる酸化物系化合物を母結晶にした化合物、又はこの酸化物系化合物にマグネシウムを添加した化合物を母結晶にしたマグネシウム添加酸化物系化合物、或いはこれらの酸化物系化合物もしくはマグネシウム添加酸化物系化合物に対して賦活剤として、ユウロピウム、ジスプロニウム、ネオジウムを添加した賦活蛍光体化合物などが挙げられる。具体的には根本特殊科学株式会社製N夜光G-300M等を挙げることができる。

また、下記一般式（2）



(式中、QはBi、Ca、Mg、Mnから選択される少なくとも1種であり、aは $0.0005 \leq a \leq 0.002$ であり、bは $0.001 \leq b \leq 0.35$ であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である)

で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式（1）や一般式（2）で表される化合物の使用に比べて、上記N夜光G-300M等の使用が、表示物として鮮明な画像を得るために好ましい。

また、表示物として、より鮮明な画像を得るために前記蓄光剤として、通常の可視光下では白色に見えるものを使用することが好ましい。このようなものと

しては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, Dy からなる蓄光性蛍光体に、 Eu_2O_3 を添加したもの（特開平9-13028号公報）や、蓄光顔料の表面に炭酸カルシウムやシリカなどを付着させたものなどが挙げられ、根本特殊化学社製「WA-300」として入手可能である。

本発明の蓄光層に用いる樹脂としては、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものには、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム等が包含される。本発明においては、特に、硬化性樹脂の使用が好ましい。硬化性樹脂としては、熱硬化性や光硬化性を有する従来公知の各種のものを用いることができる。熱硬化性樹脂には、ウレタン系、エポキシ系、ポリエステル（アルキッド系）、シリコン系、熱硬化型アクリル系等の各種のものが包含される。また、光硬化性樹脂としては、アクリル系樹脂等の従来公知のものを挙げることができる。樹脂バインダーとして、このような硬化性樹脂を用いることにより、耐熱性及び耐久性の優れた蓄光性フィルムを得ることができる。

前記熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂成分からなる主剤と、その硬化剤とからなる2液性組成物として用いるのが好ましい。

本発明においては、樹脂バインダーとしては、特に、芳香族成分を含まない脂肪族系（非芳香族系）の熱硬化性樹脂の使用が好ましい。その中でも、特に、脂肪族ウレタン系樹脂及び熱硬化性アクリル系樹脂が、耐候性、耐熱性、基材フィルムとの接着性に優れるので好ましい。この場合の脂肪族ウレタン系樹脂としては、脂肪族アクリルポリオールからなる主剤と無黄変脂肪族イソシアネート（硬化剤）からなる助剤とを組合せた2液性組成物の使用が好ましい。

脂肪族アクリルポリオールは、アクリル系重合体又は共重合体に水酸基を導入したポリマーである。その水酸基の導入は、 β -ヒドロキシエチルメタクリレートなどの水酸基を含有するアクリル系エステルモノマーを、アクリル酸やメタクリル酸メチルなどの非芳香族系アクリル系モノマーと共に重合させることにより達成することができる。

また、無黄変の脂肪族イソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート等の水添加物、ノルボネンジイソシアネートなどの非芳香族系ジイソシアネートに、トリメチロー

ルプロパン、グリセリン、グリコールなどのポリオールを反応させてアダクトを作り、過剰のイソシアネート除去させたものである。

前記脂肪族系のアクリルポリオールと無黄変イソシアネートとからなる組成物を樹脂バインダーとして用いるときには、それを硬化樹脂フィルムとするときに、得られるフィルムのガラス転移点及び伸長率の調節が容易である上、耐久性、耐熱性及び機械的強度の良好な蓄光層被膜フィルムを得ることができる。

前記蓄光顔料と前記樹脂との配合割合は、重量比で 5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲である。樹脂固体分が 5 重量部未満の場合は蓄光層の強度が得られず、蓄光顔料が 5 重量部未満の場合は十分な暗視性が得られない。蓄光層の塗膜強度及び蓄光性能、特に暗視性の点から、蓄光顔料と樹脂との配合割合は、重量比で 15 : 85 ~ 85 : 15 の範囲がより好ましい。

本発明の蓄光層は、製造の際にシートをロール状に巻取ることを考慮すると、そのガラス転移温度（以下 T_g とも記す）は 10 ~ 60 °C であるのが好ましい。 T_g が 10 °C 未満であると巻取りの際や保存時にブロッキングが避けられず、また 60 °C 以上であると巻取り時に塗膜にクラックが発生する。

また、蓄光層の厚みは 20 ~ 200 μm の範囲、好ましくは 30 ~ 150 μm の範囲である。蓄光層の厚みが 20 μm 未満であると十分な暗視性が得られず、また 200 μm を越えるとコストの面や作業性の面から好ましくない。蓄光性能、特に暗視性及び作業性の点から蓄光層の好ましい厚さは 30 ~ 70 μm の範囲である。

本発明の蓄光層は、その成膜の際に、樹脂バインダーが液状樹脂である場合には、必ずしも溶剤の使用は必要とされず、その液状樹脂に蓄光顔料を配合することによって固体分 45 ~ 85 % の塗布液となり、常法に従って塗布乾燥することにより蓄光層が形成される。この際、該塗工液には従来使用されている各種添加剤、例えば界面活性剤、消泡剤、安定剤などを添加することができる。

本発明の記録用シートにおいては、前記基材シートと蓄光層又は記録層との密着性を向上させるために、必要に応じて、基材と蓄光層、或いは蓄光層と記録層の間にプライマー層を設けてもよい。このプライマー層としては、通常飽和ポリエステル樹脂やウレタン樹脂などが利用されるが、特に、基材シートと蓄光層、

或いは蓄光層と記録層との良好な密着性のためウレタン樹脂が好ましい。このプライマー層の塗布量は、通常 $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲であるが、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。塗布量が 0.5 g/m^2 より少ない場合は均一な密着性が得られず、塗布量が 20 g/m^2 より大きいと、コスト上、作業性の観点から好ましくない。

また、基材シートと蓄光層、或いは基材シートと記録層の密着力を向上させるために、例えばクロム酸処理等のケミカルエッチング処理、コロナ処理やプラズマ処理等のイオン化放射線処理、オゾン暴露、火災暴露や高圧電撃暴露等により表面を酸化させる化学的又は物理的処理などの表面処理を施してもよい。

本発明においては、蓄光層の上又は蓄光層とは反対側の面上に、トナー又はインク、特にインクジェット用インクや水性ボールペン、水性ペン等のインク及び昇華性染料インク、昇華性顔料インクなどのインクを保持する性質を有する記録層を設ける。この記録層としては、従来インクジェット用記録シートのインク受容層として用いられているものや、PPC用記録材料などで用いられているトナー受容層で透明性を有するもの、特に蓄光層を目視確認できる程度の透明性を有するものが用いられる。

インク受容層は、例えば水溶性、吸水性高分子化合物又は耐水化された水溶性高分子化合物をバインダーとし、所望により顔料又は染料定着剤、有機もしくは無機微粒子などを含有する少なくとも1つの層からなることが好ましい。

前記水溶性、吸水性高分子化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、デンプン、ラテックス、アクリル系樹脂、メラミン樹脂、セルロース、タンニン、アルギン酸等が挙げられる。

また、前記耐水化された水溶性高分子化合物は、前記水溶性高分子化合物を塩結合、配位結合、共有結合、水素結合等の反応により不溶化することにより得られる。

前記水溶性高分子の架橋剤としては、例えば、纖維素反応架橋剤、例えば尿素樹脂、水溶性メラミン等や、イソシアネート樹脂、アジリジン化合物が挙げられる。この架橋剤を用いることにより塗膜に耐水性を付与することができる。

また、前記顔料又は染料定着剤としては、例えば、擬ベーマイト、コロイダルシリカ、アニオン性界面活性剤、多孔性シリカ等が挙げられ、特に、擬ベーマイト、コロイダルシリカが耐水性、染・顔料定着性にすぐれ、かつ透明性を有するので好ましい。

一方、トナー受容層に用いられる材料としては、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン樹脂等からなるものが挙げられるが、トナーとの密着性の点からポリエチレン樹脂が好ましく用いられる。この時、トナー受容層は、トナーの融点と同等またはそれよりも低いものを選択することにより、よりトナー受容性、画像の発色性、画像の鮮明性向上することができる。また、前記インク受容層でトナー密着性のある場合は、両方の用途に使用できるので特に好ましい。

さらに、本発明の記録層においては、蓄光層の蓄光性を阻害しない程度に有機または無機微粒子を含有することができる。これら微粒子を含有させることにより、出力時の搬送性や顔料及びトナーの定着性を向上することができる。無機・有機微粒子としては、例えば合成シリカ、天然シリカ、カオリン、タルク、クレー、炭酸カルシウム、チタニア、アルミナ、ジルコニア、ゼオライト、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、磷酸カルシウム、ガラスなどの微粉末等の無機系のものや、アクリル系樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン／メラミン／ホルムアルデヒド縮合物などの合成樹脂の粉末などの有機系のものが挙げられる。中でも無機系微粒子ではシリカ及び炭酸カルシウムがインク吸収性、耐ブロッキング性に優れるので好ましい。また、有機系微粒子ではアクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂が透明性を損なわず耐ブロッキング性、プリンター搬送性に優れるので好ましい。また、粒子の形状は塗布液の調製時の作業性及びインク浸透性に優れるための球形のものが好ましい。

本発明の記録層においては粒子状の粗面化形成剤を使用することができるが、その粗面化形成剤粒子の粒径は、重量平均粒径で $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲である。粗面化形成剤粒子の粒径がこの範囲より小さいと記録層表面に凸部が形成されず、粗面化の効果が現れず、また顔料インクの定着性が向上しない。また該粒子の粒径がこの範囲よりも大きいと記録層表面のと粒が大きくなり、トナー像の転写む

らが発生したり、転写トナー像を定着する際、ロールによる定着不十分となったり、インクジェットで印字・画像パターンを形成した際、ドットが変形し、鮮明な画像を得ることができなくなる。表面の凸部形成性、顔料定着性、転写むら防止及び鮮明な画像を得るという点から、好ましい粗面化形成剤の粒径は2～25 μm の範囲である。

また、前記粗面化形成剤を記録層中に含有させる場合、その含有量は記録層の透明性と蓄光層の蓄光性を阻害しない範囲で適宜選択することができるが、通常その含有量は、記録層中0.1～20重量%の範囲である。粗面化形成剤の含有量が0.1重量%未満の場合ブロッキングが発生し、また20重量%よりも多い場合は画像再現性、透明性、蓄光効率が低下するので好ましくない。

本発明の記録層は、例えば前記高分子化合物及び所望により粗面化形成剤をそれぞれ所定の割合で溶媒中に溶解又は分解させて、固体分濃度10～15重量%程度の塗工液を調製した後、基材シート上に、所望により設けられるプライマー層上に、または蓄光層上に、常法に従って塗布した後、乾燥させることによって形成することができる。この際、該塗工液には従来使用されている各種添加剤、例えば界面活性剤、潤滑剤、安定剤などを添加することができる。

本発明の記録層の膜厚は、5～30 μm 、好ましくは7～20 μm の範囲である。記録層の膜厚が5 μm 未満であるとインク吸収性やトナー受容性が不十分となり、また30 μm を越えるとシートのカールが発生し、これを防止することが難しく、コスト面からも好ましくない。

また、本発明における記録用シートは、基材シート、蓄光層及び記録層を順次積層した場合、蓄光層が設けられている面とは反対側の面に粘着層を設けてよい。

さらに、本発明における記録用シートは、基材シート上に蓄光層を積層し、蓄光層とは反対側の面に記録層を形成する場合、蓄光層上に白色塗料層を設けることによりより高い輝度を得ることができ、かつ、白色蓄光剤を用いた場合、印字・画像パターンの観察面をより白色に見せることができる。この白色塗料層は、主に、バインダーと白色顔料からなり、バインダーは、熱硬化性及び熱可塑性樹脂の中から適宜選択することができる。例えば、蓄光層との密着性の点から蓄光

層に使用しているのと同種のバインダーを用いることが好ましい。また、白色顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、タルク、クレー、炭酸カルシウム、シリカ、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等の無機顔料や白色アクリル樹脂粒子、などの有機顔料を用いることができる。なかでも酸化チタンが隠ぺい性にすぐれているので好ましい。また、白色顔料の粒径は、重量平均粒径で $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲である。この範囲を逸脱すると、蓄光層との密着性、白色度が低下する。蓄光層との密着性及び白色度低下による輝度低下の面から好ましい白色顔料の粒径は $0.2 \sim 30 \mu m$ の範囲である。また、白色顔料とバインダーとの配合割合は、得ようとする白色度により適宜選択すればよく、例えば、全光線透過率が30%以下となるようにするのがよい。

さらに、白色塗料層には、プリンター搬送性やブロッキングを防止するために、アクリル系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン／メラミン／ホルムアルデヒド縮合物などの合成樹脂の粉末などの有機系の微粒子を含有させてもよい。

本発明による記録用シートを用いて、プリンター等の各種出力装置により記録層上にパターンを形成する場合、プリンター解像度を $200 \sim 1400 \text{ dpi}$ (Dots Per Inch)の範囲で出力することが必要である。プリンター解像度が 200 dpi 未満であると、出力した印字・画像パターンの解像度が低いため画像の鮮明性、インパクトが低下するし、 1400 dpi を越えると、日中では鮮明な画像が得られるが、出力した印字・画像パターンが蓄光性を阻害し、蓄光効率及び蓄光顔料の発光効率が低下し、暗所における印字・画像パターンを光源が無くても観察できるという特徴、いわゆる暗視性が低下するので好ましくない。これは、蓄光層からの光がドット間や、半透明部を通過してパターン表面に現れるという現象を妨げるためであり、このプリンター解像度は出力するシートサイズにより適宜選択することが望まし。例えば、シートサイズがA3を越える場合は、比較的低めのプリンター解像度であっても鮮明な画像を得ることができ、かつ暗所での視認性を確保できる。

本発明の表示物は、前記記録用シートにおいて、その記録層に、解像度 $200 \sim 1400 \text{ dpi}$ 、好ましくは $300 \sim 1200 \text{ dpi}$ の画像を形成したものか

らなる。この場合の画像の形成は、前記した如き各種のプリンターを用いて実施し得る他、各種の印刷方式で行うことができる。

本発明の表示物は、その画像の種類に応じて、広告媒体等として所定個所に展示される。

実施例

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、記録用シート及び表示物の物性は次に示す方法に従って評価した。

[評価方法]

1. 視認性

E P S O N 社製プロスパート・フォトマッハカラープリンター PM-2000C を使用し、180、360、720、1440 dpi で印字し、その画像性を日中、夜間において 1 m 離れたところより目視にて評価した。

○：日中、夜間とも画像を問題なく認識できる。

△：日中は画像を認識できるが、夜間においては認識できない。

×：日中、夜間とも画像を認識できない。

2. 密着性

蓄光層と記録層間の密着性を基盤目試験法 (J I S k - 5400) により評価した。

5：欠損部が 0

4：欠損部が 5 % 以内

3：欠損部が 5 ~ 15 %

2：欠損部が 15 ~ 35 %

1：欠損部が 35 % 以上

3. インク乾燥性

E P S O N 社製マッハジェットプリンター PM700C を用いて印字し、以下の指標により評価した。

○：指触乾燥時間が 60 秒未満のもの

△：60秒以上3分未満のもの

×：3分以上のもの

4. ロール巻取り性

ロール巻取り時に塗膜表面の外観を目視にて観察した。

○：ブロックキングもなくクラックも発生しないで巻き取れたもの

×：ブロックキングもしくはクラックが発生したもの

5. 耐熱性

トナーまたはインク記録層を塗布し、一定の乾燥条件（140°C、3分）で乾燥したシートの平面性及びプリンター搬送性を評価した。

○：波うちもなく、プリンター搬送性も良好なもの

△：波うちをしているが、プリンター搬送性の良好なもの

×：波うちがあり、プリンター搬送性のよくないもの

6. カール性

ロール品をA4サイズに裁断後、蓄光層を有する面を上にして平面台上に置く。このときの台からシートまでの四隅の高さ平均を測定し、下記指標で評価した。

○：高さ10mm以下

△：高さ10～20mm

×：高さ20mm以上

実施例1

アクリルポリオール（水酸基価17.5）43.5重量部、蓄光顔料（G-300M、根本特殊化学社製）47.8重量部、添加剤4.4重量部、硬化剤（NCO% 12.6）4.3重量部を混合して、蓄光層形成塗工液を調製した。

厚さ50μmの白色ポリエチレンテレフタレートシートの片面にウレタン樹脂からなる厚さ1μmの易接着層を設けた後、前記塗工液をアプリケーターにて易接着層上に塗布、乾燥し、厚さ50μm、Tg35°Cの蓄光層を形成した。

次に、アセトアセチル化ポリビニルアルコール（けん化度99モル%、重合度1,000）6.4重量部、ポリビニルピロドン（重量平均分子量630,000）2重量部、コロイダルシリカ酸性液（スノーテックスST-AK、日産化

学工業社製) 8 重量部、エタノール 10 重量部、水 73.6 重量部を混合して、記録層形成塗工液を調製した。

前記蓄光層の上にウレタン樹脂からなる厚さ 1 μ m の易接着層を設けた後、前記記録層形成塗工液をワイヤーバーにて易接着層上に塗布、乾燥し、厚さ 10 μ m の記録層（インク受容層）を形成し、本発明による蓄光性を有する記録用シートを作成した。

実施例 2

実施例 1において、記録層形成塗工液を以下のように変更した以外は同様にして記録用シートを製造した。

ポリビニルアルコール（重合度 1700、けん化度 88 モル%）7 重量部、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 630,000）1 重量部、ポリスチレンスルホン酸塩（三洋化成社製、ケミスタート 6120）2 重量部、繊維素反応型架橋剤であるジメチロールグリオキザールモノウレイン 0.2 重量部、水 69.66 重量部、合成シリカ（平均粒径 6 μ m）0.04 重量部を混合して記録層形成塗工液を調製した。記録層形成塗工液をワイヤーバーにて易接着層上に塗布、乾燥し、厚さ 25 μ m の記録層（インク受容層）を形成した。

実施例 3

アクリルポリオール（水酸基価 17.5）43.5 重量部、蓄光顔料（G-300M、根本特殊化学社製）47.8 重量部、添加剤 4.4 重量部、硬化剤（NCO% 12.6）4.3 重量部を混合して、蓄光層形成塗工液を調製した。

両面に易接着処理を施した厚さ 50 μ m の透明ポリエチレンテレフタレートシートの片面に、前記塗工液をアプリケーターにて易接着層上に塗布、乾燥し、厚さ 50 μ m、Tg 35°C の蓄光層を形成した。

次に、アセトアセチル化ポリビニルアルコール（けん化度 99 モル%、重合度 1,000）6.4 重量部、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 630,000）2 重量部、コロイダルシリカ酸性液（スノーテックス ST-AK、日産化学工業社製）8 重量部、エタノール 10 重量部、水 73.6 重量部を混合して、

記録層形成塗工液を調製した。

前記蓄光層を設けた面とは反対側の面に、前記記録層形成塗工液をワイヤーバーにて易接着層上に塗布、乾燥し、厚さ $10\mu\text{m}$ の記録層（インク受容層）を形成し、本発明による蓄光性を有する記録用シートを作成した。この時の蓄光層を 1000LX （ルクス）で10分照射後、トプコン社製輝度計（製品名：BM-8、試料設置台の表面は黒色のものを使用）で測定したときの輝度（ mcd/m^2 ）は 400 （1分値）であった。

比較例 1

実施例1において、本発明による蓄光層の代わりに塩化ビニル樹脂に蓄光顔料を練り込んだシート（商品名ルミノーバ、根本特殊化学社製）を使用した以外は実施例1と同様にして実施例1に示した配合の記録層形成工液を塗布し、記録用シートを得た。

実施例 4

実施例3において、蓄光層形成塗工液に使用する蓄光剤（根本特殊化学社製、G-300M）にかえ、蓄光剤（根本特殊化学社製、WA-300）を用いた以外はすべて実施例3と同様にして記録用シートを製造した。この記録用シートの輝度（ mcd/m^2 ）は 200 （1分値）であり、EPSONマッハジェットプリンターPM-700Cで記録層上に画像パターンを形成した際、通常の可視光下では実施例1～3より画像が鮮明であった。またこのものの物性を前記評価方法にて評価した。

実施例 5

実施例4の蓄光層上に、次の組成からなる白色層形成塗工液を蓄光層上に塗布、乾燥し、厚さ $20\mu\text{m}$ の白色層を形成した以外は、全て実施例4と同様にして、記録用シートを製造した。このときの白色層の全光線透過率は 25% 、記録用シートの輝度（ mcd/m^2 ）は 300 （1分値）であり、EPSONマッハジェットプリンターPM-700Cで記録層上に画像パターンを形成した際、通常の可

視光下では前記実施例 4 よりさらに画像が鮮明であった。またこのものの物性を前記の評価方法にて評価した。

<白色層形成塗工液>

アクリルポリオール（水酸基価 17.5）60重量部、白色顔料（タイペーク R-680、石原産業社製）12重量部、添加剤 1.2 重量部、硬化剤（NCO % 12.6）3.8 重量部、トルエン 14 重量部、メチルセロソルブアセテート 9 重量部を混合して、白色層形成塗工液を調製した。

実施例 6

実施例 3において、インク受容層にかえ、ポリエステル系樹脂 30 重量部、トルエン 20 重量部、メチルエチルケトン 20 重量部、添加剤 30 重量部からなるインク定着層形成塗工液を塗布乾燥し、インク定着層を設けた以外は、全て実施例 3 と同様にして記録用シートを作成した。この記録用シートの蓄光層とは反対側の面に熱転写プリンター（アルプス社製、MD-2300）を用いて、印字・画像パターン解像度 600 dpi で形成したところ、日中、夜間とも画像を問題なく認識でき、特に日中に鮮明な画像が認識できる表示物を得ることができた。

前記実施例 1～5 及び比較例 1 で得た各製品の評価結果を表 1 にまとめて示す。

表 1

	視認性				密着性	インク乾燥性	ロール巻取り性	耐熱性	カール性
	180 dpi	360 dpi	720 dpi	1440 dpi					
実施例 1	×	○	○	△	5	○	○	○	○
実施例 2	×	○	○	△	5	○	○	○	○
実施例 3	×	○	○	△	*	○	○	○	○
実施例 4	×	○	○	△	*	○	○	○	○
実施例 5	×	○	○	△	*	○	○	○	○
比較例 1	—	—	—	—	1	—	—	×	—

*評価せず

表中の「—」は、インク受容層が形成できず、評価できなかった。

本発明の蓄光性を有する記録用シートには、パソコン等で作成された印字・画像パターンをインクジェットプリンター、インクジェットプロッター、熱転写プリンター（昇華転写プリンター、熱溶融転写プリンター等）及びレーザープリンターなどで簡単にハード出力することができる。また、本発明の蓄光性を有する記録用シートは、蓄光層と記録層とを積層していることから、蓄光シートと記録シートを貼り合わせるという作業が不要であり、作業効率がよい。

また、本発明による蓄光性を有する記録用シートに印字・画像パターンをプリンタ一解像度 200～1400 dpi で形成して表示物を形成すると、明るい場所ではもちろんのこと暗所であっても、蓄光した光が、印字・画像パターンを鮮明に表示するため、照明器具等を用意する必要がない。このため、電気等の化石燃料を必要としないため、地球環境にも優しい優れた広告、看板などの表示物を得ることができる。

さらに、蓄光層上に白色塗料層を設けたことにより、蓄光層の輝度を向上することができ、かつ、白色蓄光剤を用いた場合、通常の可視光下ではより白色に見えるため、記録層のパターンを鮮明に再現することができる。

請求の範囲

1. 基材フィルムの少なくとも一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、さらにその上にもしくはその反対側の面上にトナー又はインクで記録可能な記録層を積層したことを特徴とする記録用シート。
2. 基材フィルムの一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、該蓄光層とは反対側の面上にトナー又はインクで記録可能な記録層を積層した記録用シートであって、さらに、該蓄光層上に、白色層を積層させたことを特徴とする記録用シート。
3. 蓄光層全体に対して蓄光顔料が 5 ~ 95 重量%である請求の範囲 1 又は 2 記載の記録用フィルム。
4. 蓄光層の膜厚が 20 ~ 200 μm である請求の範囲 1 ~ 3 のいずれかに記載の記録用フィルム。
5. 蓄光層のガラス転移温度 (T_g) が 10 ~ 60 °C である請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載の記録用フィルム。
6. 白色層の光線透過率が、30 %以下であることを特徴とする請求の範囲 2 ~ 5 のいずれかに記載の記録用フィルム。
7. 基材フィルムの少なくとも一方の面上に樹脂と蓄光顔料からなる蓄光層を設け、さらにその上にもしくはその反対側の面上に解像度 200 ~ 1400 dpi の画像層を形成したことを特徴とする表示物。
8. 蓄光層上に、白色層を積層させたことを特徴とする請求の範囲 7 記載の表示物。

9. 蓄光層のガラス転移温度 (T_g) が $10 \sim 60^\circ\text{C}$ である請求の範囲 7 又は 8 記載の表示物。

10. 白色層の光線透過率が、30%以下であることを特徴とする請求の範囲 7 ~ 9 のいずれかに記載の表示物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B41M5/00, B41M5/38-5/40

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B41M5/00, B41M5/38-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

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, 2-155795, A (Nitto Denko Corp.),	1, 7
Y	14 June, 1990 (14. 06. 90), Full text ; all drawings (Family: none)	2-6, 8-10
X	US, 5270100, A (Anthony J. Giglio),	1, 7
Y	14 December, 1993 (14. 12. 93), Full text ; all drawings (Family: none)	2-6, 8-10
X	JP, 8-25816, A (Dainippon Printing Co., Ltd.),	1, 3, 7
Y	30 January, 1996 (30. 01. 96), Full text ; all drawings (Family: none)	2, 4-6, 8-10
X	JP, 8-72389, A (Canon Inc.),	1, 3, 4, 7
Y	19 March, 1996 (19. 03. 96), Full text ; all drawings (Family: none)	2, 5, 6, 8-10
X	JP, 8-90937, A (Sony Corp.),	1, 3, 7
Y	9 April, 1996 (09. 04. 96), Full text ; all drawings (Family: none)	2, 4-6, 8-10

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 August, 1999 (24. 08. 99)	Date of mailing of the international search report 31 August, 1999 (31. 08. 99)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02344

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 8-175040, A (Casio Denshi Kogyo K.K.), 9 July, 1996 (09. 07. 96), Full text ; all drawings (Family: none)	1, 7 2-6, 8-10
P, X P, Y	JP, 10-235990, A (Eastman Kodak Co.), 8 September, 1998 (08. 09. 98), Full text ; all drawings & DE, 19806068, A1 & GB, 2325184, A	1, 7 2-6, 8-10
A	JP, 6-297883, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25. 10. 94), Full text ; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP, 7-21362, Y2 (Oji Paper Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18. 04. 95), Full text ; all drawings (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02344

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1° B41M5/00、B41M5/38-5/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1° B41M5/00、B41M5/38-5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999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 Y	JP, 2-155795, A(日東電工株式会社), 14. 6月. 1990(14. 06. 90), 全文全図(ファミリーなし)	1, 7 2-6, 8-10
X Y	US, 5270100, A(Anthony J. Giglio), 14. 12月. 1993(14. 12. 93), 全文全図(ファミリーなし)	1, 7 2-6, 8-10
X Y	JP, 8-25816, A(大日本印刷株式会社), 30. 1月. 1996(30. 01. 96), 全文全図(ファミリーなし)	1, 3, 7 2, 4-6, 8-10
X Y	JP, 8-72389, A(キャノン株式会社), 19. 3月. 1996(19. 03. 96), 全文全図(ファミリーなし)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6, 8-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 08. 99	国際調査報告の発送日 31.08.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤井 熱 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 2H 9121

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
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	
X Y	JP, 8-90937, A(ソニー株式会社), 9. 4月. 1996(09. 04. 96), 全文全図 (ファミリーなし)	1, 3, 7 2, 4-6, 8-10
X Y	JP, 8-175040, A(カシオ電子工業株式会社), 9. 7月. 1996(09. 07. 96), 全文全図(ファミリーなし)	1, 7 2-6, 8-10
P, X P, Y	JP, 10-235990, A(イーストマン コダック カンパニー), 8. 9月. 1998 (08. 09. 98), 全文全図&DE, 19806068, A1&GB, 2325184, A	1, 7 2-6, 8-10
A	JP, 6-297883, A(大日本印刷株式会社), 25. 10月. 1994(25. 10. 94), 全 文全図(ファミリーなし)	1-10
A	JP, 7-21362, Y2(王子製紙株式会社), 18. 4月. 1995(18. 04. 95), 全文全 図(ファミリーなし)	1-10