

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 11 月 24 日(24.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/145545 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/28 (2006.01) B41M 5/337 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/061150
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 16 日(16.05.2011)
- (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 2010-114090 2010 年 5 月 18 日(18.05.2010) JP
特願 2010-206393 2010 年 9 月 15 日(15.09.2010) JP
特願 2010-288328 2010 年 12 月 24 日(24.12.2010) JP
- (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): 高木 健 (TAKAGI Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 平井 健二 (HIRAI Kenji) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 登坂 昌也 (TOSAKA Masaya) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 大瀬 勝人 (OHSE Katsuto) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP).
- 子 5-2-1-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 下田 昭, 外 (SHIMODA, Akira et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT-SENSITIVE RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: Provided is a heat-sensitive recording medium which comprises a support, a heat-sensitive recording layer and a protective layer that is the outermost layer, said heat-sensitive recording layer and protective layer being formed on the support, is produced by the cast coating method, has high glossiness imparted thereto, and shows good print qualities, high waterproofness, high plasticizer resistance, high rubfastness and high resistance against ground color development. In the cast coating method wherein a protective layer in a wet or plastic state is dried by pressing the protective layer against a specular-finished heat drum (cast drum), it is feared that a dye precursor in a heat-sensitive recording layer reacts with a developer to cause color development in a white part of a paper sheet, i.e., so-called ground color development. By adding a carboxyl group-containing resin to the protective layer, not only properties such as waterproofness are improved but also the phenomenon of ground color development can be inhibited. Disclosed is a heat-sensitive recording medium comprising, on a support, a heat-sensitive recording layer, which contains a colorless or pale-colored electron-donating leuco dye and an electron-accepting developer, and a protective layer that is the outermost layer, wherein said protective layer comprises a carboxyl group-containing resin and said protective layer is formed by the cast coating method.

(57) 要約: 【課題】 支持体上に感熱記録層及び最外層である保護層を有し、キャストコート法で作製され、高光沢が付与された感熱記録体であって、印字画質、耐水性、耐可塑性、耐擦過性、耐地色発色に優れた感熱記録体を提供する。【解決手段】 キャストコート法においては、湿潤状態、もしくは可塑性を有している状態の保護層を鏡面仕上げした加熱ドラム (キャストドラム) に押し当て、保護層を乾燥させるため、感熱記録層中の染料前駆体と顕色剤とが反応してしまい、白紙部分が発色するいわゆる地色発色が生じるおそれがある。しかし、保護層にカルボキシル基含有樹脂を含有させると、耐水性等が向上するだけでなく、地色発色も抑えられる。即ち、本願発明は、支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層を有し、更に最外層として保護層を有し、該保護層がカルボキシル基含有樹脂を含有する感熱記録体であって、該保護層がキャストコート法により形成された感熱記録体である。

WO 2011/145545 A1

明 細 書

発明の名称：感熱記録体

技術分野

[0001] この発明は、キャストコート法を用いて製造された感熱記録体に関し、より詳細には、キャストコート法を用いて製造され、表面が高光沢であり、印字画質、耐水性、耐可塑剤性、耐擦過性、耐地色発色に優れた感熱記録体に関する。

背景技術

[0002] 一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料（以下、「ロイコ染料」ともいう）とフェノール性化合物等の電子受容性顕色剤（以下、「顕色剤」ともいう）とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光などの加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダーなどに広範囲に使用されている。

[0003] 近年、各種チケット用、レシート用、ラベル用、銀行のＡＴＭ用、ガスや電気の検針用、車馬券などの金券用などにも感熱記録体の用途が拡大してきており、このため、感熱記録体に対して従来では問題になっていなかった耐水性、耐擦過性のような厳しい特性が要求され始めている。これらの用途の場合、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、あるいは擦れなどによって記録部の判読が困難とならないよう、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。さらに、チケットや金券などの用途では、高級感を演出するための高光沢が好まれる。

[0004] これらの要求に対して、感熱記録層上に保護層を設け、この保護層にカルボキシル基含有樹脂、エピクロロヒドリン系樹脂及び変性ポリアミン／アミ

ド系樹脂（特許文献１）やアクリル系樹脂（特許文献２）を含有させることにより、耐水性などの性能を向上させることが行われている。

また、感熱記録体の記録面を高光沢にするため、感熱記録体の最外層をキャストコート法により形成することが行われている（特許文献３～６等）。キャストコート法は、湿潤状態、もしくは可塑性を有している状態の塗工層を、鏡面仕上げした加熱ドラム（以下、「キャストドラム」ともいう）に圧着し、塗工層の乾燥と同時に前記鏡面仕上げ面を写し取ることにより高光沢面を得る方法である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：国際公開WO 2006/075467

特許文献２：特開2010-247533

特許文献３：特開平10-217609

特許文献４：特開昭63-147683

特許文献５：特開2007-130874

特許文献６：特開2009-113264

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、支持体上に感熱記録層及び最外層である保護層を有し、キャストコート法を用いて製造され、表面が高光沢である感熱記録体であって、印字画質、耐水性、耐可塑剤性、耐擦過性、耐地色発色に優れた感熱記録体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 感熱記録体の耐水性などを改善するために、最外層である保護層にカルボキシル基含有樹脂を含有させることは通常行われている（特許文献１、２等）。

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、耐水性などを

改善するために最外層である保護層にカルボキシル基含有樹脂を含有させた感熱記録体（特許文献１、２）を、キャストコート法を用いて製造すると、その耐水性などの性能が更に改善されることを見出した。

キャストコート法は湿潤状態、もしくは可塑性を有している状態の塗工層を鏡面仕上げした加熱ドラム（キャストドラム）に押し当て、塗工層を乾燥させるため、キャストドラムの表面温度が通常１００℃前後から１２０℃以上と高温であることから、感熱記録層中の染料前駆体と顕色剤とが反応してしまい、白紙部分が発色するいわゆる地色発色が生じるおそれがある。そのため、感熱記録体の最外層を形成させる際には、通常はキャストコート法を用いない（特許文献２等）。一方、キャストコート法を用いる場合は、地色発色が起きない顕色剤などを選択する必要があった（特許文献４）。

しかし、本発明者らは、保護層にカルボキシル基含有樹脂を含有させた感熱記録体を、キャストコート法を用いて製造すると、耐水性等が向上するだけでなく、キャストコート法による通常の効果（高光沢、印字画質や感度の向上等）の利点も享受しながら、上記のようにキャストコート法を用いることにより懸念される地色発色が抑えられることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 即ち、本発明は、支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層、及び最外層として保護層を有し、該保護層がカルボキシル基含有樹脂を含有する感熱記録体であって、該保護層が湿潤状態にある感熱記録体を、保護層面が鏡面仕上げした加熱ドラムに接するように、圧接し、乾燥することにより形成された感熱記録体である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の感熱記録体は、支持体上に感熱記録層及びこの感熱記録層の上に最外層として保護層を有する構成を持つ。この感熱記録層と保護層との間に、酸素透過防止効果等を持たせるため中間層を設けてもよい。

本発明の保護層は、カルボキシル基含有樹脂を含有する。このカルボキシ

ル基含有樹脂としては、アクリル系樹脂、酸化でんぷん、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールにカルボキシル基を導入したカルボキシ変性ポリビニルアルコールなどが挙げられるが、特にアクリル系樹脂およびカルボキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。

本発明において、前記保護層がカルボキシル基含有樹脂を含有すると、湿润状態にある保護層がキャストドラムに圧接、乾燥される際に、カルボキシル基含有樹脂と他の材料間の結合が強化され、より圧密な保護層が形成されるため、本発明の優れた効果が得られる。

さらに、前記カルボキシル基含有樹脂がアクリル系樹脂であると、後述のリウエットキャスト法（再湿润法）による再湿润処理の際に水分を過剰に取り込むことがなく、保護層がキャストドラムに圧接、乾燥される際のキャストドラムへの密着性が最適化され、良好な面が得られるため好ましい。

また、前記カルボキシル基含有樹脂がカルボキシ変性ポリビニルアルコールであると、保護層にさらにエピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂（エピクロロヒドリン系樹脂を除く）を含有した場合、ポリアミン／アミド系樹脂が熱により流動性を示すため、保護層がキャストドラムに圧接、乾燥される際のキャストドラムへの密着性が良好となり、良好な面が得られるため好ましい。

[0010] 本発明で用いるアクリル系樹脂は、（メタ）アクリル酸、及び（メタ）アクリル酸と共重合可能な単量体成分を含み、（メタ）アクリル酸がアクリル系樹脂 100 重量部中 1～10 重量部であることが好ましい。（メタ）アクリル酸は、アルカリ可溶性であり、中和剤の添加によりアクリル系樹脂を水溶性樹脂にする特性を有している。アクリル系樹脂を水溶性樹脂に変化させることによって、特に保護層中に顔料を含有する場合、顔料への結合性が著しく向上し、多量の顔料含有下でも優れた強度を有する保護層を形成することができる。（メタ）アクリル酸と共重合可能な成分としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メ

タ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチルなどのアクリル酸アルキル樹脂及びエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、スチレン又はその誘導体によって変性された上記アクリル酸アルキル樹脂などの変性アクリル酸アルキル樹脂、(メタ) アクリロニトリル、アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステルを例示できるが、特に(メタ) アクリロニトリル及び/又はメタクリル酸メチルを配合することが好ましい。(メタ) アクリロニトリルはアクリル系樹脂100部中15~70部配合することが好ましい。また、メタクリル酸メチルはアクリル系樹脂100部中20~80部含むことが好ましい。(メタ) アクリロニトリル及びメタクリル酸メチルを含む場合、(メタ) アクリロニトリルをアクリル系樹脂100部中15~18部、メタクリル酸メチルをアクリル系樹脂100部中20~80部配合することが好ましい。

[0011] 本発明において、前記保護層が含有するアクリル系樹脂は、ガラス転移点(T_g)が30℃より高いことが好ましく、30℃より高く130℃以下であることがより好ましく、 T_g が50℃より高く95℃以下であることが更に好ましい。 T_g が30℃以下であると、耐水性は十分であるが、耐熱性が十分でないため、湿潤状態にある保護層が、キャストドラムに圧接、乾燥される際に良好な面が得られず、十分な耐スティック性(感熱記録体の最表層がプリンターのヘッドに粘着して、部分的に印字できない「白飛び」やプリンターの「騒音」が発生することへの耐性)が得られないことがある。一方、 T_g が高いと耐スティック性や耐擦過性は向上する傾向であるが、 T_g が130℃より高いと保護層が脆くなり、耐水性、耐可塑剤性や耐溶剤性が十分ではなくなるなど、目的とする効果が得られない場合がある。なお、アクリル系樹脂の T_g は示差走査熱量測定(DSC)によって測定する。

[0012] 本発明において、前記保護層が含有するアクリル系樹脂は、非コアシェル型であることが好ましい。一般に、コアシェル型アクリル系樹脂は、非コアシェル型アクリル系樹脂に比べて耐熱性が優れており、塗工層に用いた場合

に耐スティック性に優れるため多用されている。しかし、コアシェル型アクリル系樹脂のシェル部は通常熱伝導性が低いため、発色感度が悪いという欠点も併せ持っている。一方、通常のコアシェル型アクリル系樹脂は耐熱性が低く、スティックやヘッドカスなどが発生しやすい欠点を持っていたが、本願発明で使用する T_g が 30°C より高く 130°C 以下である非コアシェル型アクリル系樹脂は、耐熱性に優れているため、発色感度が良好であるとともに、耐スティック性や耐ヘッドカス性が良好であるという利点がある。

[0013] 本発明において、前記保護層が含有するアクリル系樹脂の含有量（乾燥重量）は、特に限定されるものではないが、耐水性の点から全保護層（乾燥重量）100重量部中、1重量部以上であることが望ましい。1重量部未満であると下層に位置する感熱記録層を保護するための十分な皮膜ができず、良好な耐水性や耐可塑剤性等が得られない。

[0014] 本発明で用いるカルボキシ変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールとフマル酸、無水フタル酸、無水メリト酸、無水イタコン酸などの多価カルボン酸との反応物、又はこれらの反応物のエステル化物、さらに酢酸ビニルとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸、メタアクリル酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸との共重合物の鹼化物として得られる。具体的には例えば特開昭53-91995号公報の実施例1もしくは4に例示されている製造方法が挙げられる。また、カルボキシ変性ポリビニルアルコールの鹼化度は72～100mol%であることが好ましく、重合度は500～2400、より好ましくは1000～2000である。

[0015] 本発明の保護層には、このカルボキシ変性ポリビニルアルコールに加えて、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂（エピクロロヒドリン系樹脂を除く。以下同様）を含有することが好ましい。

カルボキシ変性ポリビニルアルコールを含有した保護層に、さらにエピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂を含有した場合、カルボキシ変性ポリビニルアルコールとエピクロロヒドリン系樹脂が架橋反応した

極性を有する部位と、ポリアミン／アミド系樹脂のアミン／アミド部位が引き付けあい、架橋反応した極性を有する部位を保護するために、優れた耐水性、耐可塑剤性が発現すると考えられる。

[0016] 本発明で用いるエピクロロヒドリン系樹脂の具体例として、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂などを挙げることができ、単独又は併用することもできる。また、エピクロロヒドリン系樹脂の主鎖に存在するアミンとしては第1級から第4級までのものを使用することができ、特に制限はない。さらに、カチオン化度及び分子量は、耐水性が良好なことから、カチオン化度 $5 \text{ meq/g} \cdot \text{Solid}$ 以下（pH7での測定値）、分子量50万以上が好ましい。具体例としては、スミレーズレジン650（30）、スミレーズレジン675A、スミレーズレジン6615（以上住友化学社製）、WS4002、WS4020、WS4024、WS4030、WS4046、WS4010、CP8970（以上、星光PMC社製）などが挙げられる。

[0017] 本発明で用いるポリアミン／アミド系樹脂として、ポリアミド尿素樹脂、ポリアルキレンポリアミン樹脂、ポリアルキレンポリアミド樹脂、ポリアミンポリ尿素樹脂、変性ポリアミン樹脂、変性ポリアミド樹脂、ポリアルキレンポリアミン尿素ホルマリン樹脂、ポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂などが挙げられる。具体例としては、スミレーズレジン302（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素樹脂）、スミレーズレジン712（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素樹脂）、スミレーズレジン703（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素樹脂）、スミレーズレジン636（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素樹脂）、スミレーズレジンSPI-100（住友化学社製：変性ポリアミン樹脂）、スミレーズレジンSPI-102A（住友化学社製：変性ポリアミン樹脂）、スミレーズレジンSPI-106N（住友化学社製：変性ポリアミド樹脂）、スミレーズレジンSPI-203（50）（住友化学社製）、スミレーズレジンSPI-198（住友化学社製）、プリンティブA-700（旭化成社製）、プリンティブA-600（旭化成

社製）、PA6500、PA6504、PA6634、PA6638、PA6640、PA6644、PA6646、PA6654、PA6702、PA6704（以上、星光PMC社製：ポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂）などが挙げられ、特に制限されるものではなく、これらを単独又は2種類以上使用することも可能である。発色感度の点からポリアミン系樹脂（ポリアルキレンポリアミン樹脂、ポリアミンポリ尿素樹脂、変性ポリアミン樹脂、ポリアルキレンポリアミン尿素ホルマリン樹脂、ポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂）を使用することが望ましい。

[0018] 本発明において、前記保護層が含有するカルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂の含有量（乾燥重量）は、特に限定されるものではないが、耐水性の点から全保護層（乾燥重量）100重量部中、1重量部以上であることが望ましい。1重量部未満であると下層に位置する感熱記録層を保護するための十分な皮膜ができず、良好な耐水性や耐可塑剤性等が得られない。

また、カルボキシ変性ポリビニルアルコールに対するエピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂の配合量（乾燥重量）は、カルボキシ変性ポリビニルアルコール100重量部に対して、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂の合計が1～100重量部であることが望ましい。エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂の合計の配合量が1重量部未満であると良好な耐水性や耐可塑剤性等が得られず、100重量部より多い場合は、保護層塗工液のゲル化や粘度上昇が著しく、操作性が劣る。

[0019] 一般に、キャストコート法は、（1）塗工層が湿潤状態にある間にキャストドラムに圧接し、乾燥するウェットキャスト法（直接法）、（2）一旦乾燥した塗工層表面に再湿潤液（リウエット液）を塗工することにより、湿潤状態にある塗工層面を、キャストドラムに圧接、乾燥するリウエットキャスト法（再湿潤法）、（3）湿潤状態の塗工層を、凝固処理により可塑性を有している状態にして、キャストドラムに圧接、乾燥するゲル化キャスト法（凝

固法)が挙げられる。

ウェットキャスト法（直接法）においては、塗工層を塗工して乾燥前の状態で行えばよい。

リウェットキャスト法（再湿潤法）においては、リウェット液（再湿潤液）は、通常離型剤を含む水溶液であり、離型剤としては、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸もしくはその塩類、ポリエチレンワックス、レシチンなどが挙げられる。また、リウェット液には、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、オレフィン変性ポリビニルアルコール、ニトリル変性ポリビニルアルコール、ピロリドン変性ポリビニルアルコール、シリコーン変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロースなどのセルロース誘導体、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉などの澱粉類、カゼイン、アラビヤゴムなど、水溶性高分子を含むことが好ましい。特にポリビニルアルコールを含むと良好な面が得られ、高光沢であり、印字画質や白紙部分の白色度が良好となるため好ましい。リウェット液（再湿潤液）は、必要に応じて界面活性剤、蛍光染料、染料、インク定着剤、コロイド状顔料、顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等の添加剤を含んでもよい。

[0020] ゲル化キャスト法（凝固法）においては、湿潤状態にある塗工層に凝固液を塗工すること（凝固処理）により、塗工層を可塑性を有している状態、即ち、ゲル状態にする。本明細書においては、このような塗工層が可塑性を有している状態も湿潤状態に含む。

凝固液は、蟻酸カルシウム等の蟻酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩

酸、硫酸等とカルシウム、マグネシウム、亜鉛等の塩や、ホウ酸、ホウ砂等の凝固剤を水に溶解させたものであり、必要に応じて離型剤や界面活性剤などの上記添加物を含んでもよい。また、通常塗工層にはこの凝固剤と反応して凝固するポリビニルアルコール類等を含有させる。

[0021] 本発明においては、前記キャストコート法の中で、リウエットキャスト法（再湿潤法）を用いることが望ましい。ウェットキャスト法やゲル化キャスト法は、塗工層全体が湿潤状態にある間にキャストドラムに圧接、乾燥させるため、キャストドラムで乾燥させる水分量が多く、すなわち乾燥負荷が大きい。乾燥を強化するためキャストドラムの温度を上げると、感熱記録体の白紙部分が発色するいわゆる地色発色が生じるおそれがあり、キャストドラムの温度を上げずに乾燥を強化するためには、塗工速度を遅くする必要がある。

一方、リウエットキャスト法は、一旦乾燥した塗工層の表層をリウエット液で再湿潤してからキャストドラムに圧接、乾燥させるため、先に塗工層全体の乾燥を行っておけば、キャストドラムで乾燥させる水分量が少なく、すなわち乾燥負荷が小さい。そのため、ウェットキャスト法やゲル化キャスト法に比べて塗工速度を速くすることが可能である。

[0022] 本発明において、湿潤状態もしくは可塑性を有している状態にある保護層がキャストドラムに圧接、乾燥される際の、キャストドラムの表面温度、圧接させる圧力は特に限定されるものではなく、適宜調節することが望ましいが、通常キャストドラムの表面温度は30～130℃であり、好ましくは60～100℃である。圧接させる圧力は、線圧50～300kN/mであり、好ましくは100～250kN/mである。

キャストドラムの表面温度が低すぎると保護層の乾燥が不足し、高すぎると感熱記録体の白紙部分が発色するいわゆる地色発色が生じるおそれがある。また、圧接させる圧力が低すぎると、保護層がキャストドラムの鏡面仕上げ面を写し取る際の密着性が不足して、良好な表面性を有する感熱記録体を得ることができず、圧力が高すぎると感熱記録体の感熱記録層が潰れてしま

い、発色性が低下するおそれがある。

本発明において、保護層が含有するカルボキシル基含有樹脂が前記アクリル系樹脂である場合、キャストドラムの表面温度を前記アクリル系樹脂のガラス転移点（ T_g ）より高い温度に調節すると、本発明の効果が顕著に発現し、特に良好な表面性を有する感熱記録体を得ることができるため好ましい。

[0023] 次に、本発明の感熱記録体の感熱記録層で使用される各種材料を例示するが、バインダー、架橋剤、顔料などは上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で保護層にも使用可能であり、必要に応じて設けられた各塗工層にも使用することが可能である。

[0024] 本発明の感熱記録層で用いる顕色剤としては、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホンが好ましい。

本発明の感熱記録体は、支持体上に、ロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層、及び最外層として保護層を有し、湿潤状態にある該保護層を、保護層面がキャストドラムに接するように圧接、乾燥することにより形成されることを特徴とするが、感熱記録層が含有する顕色剤の耐熱性が低いと、前記圧接、乾燥の際の加熱により感熱記録体の白紙部分が発色するいわゆる地色発色が生じ、白紙部分の白色度が低下するおそれがある。一方、顕色剤の耐熱性が高いと、前記地色発色は抑制されるが、発色感度（低印加エネルギー条件での印字濃度）が低下する。

感熱記録層が含有する顕色剤が4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホンであると、前記地色発色が抑制され、感熱記録体の白紙部分の白色度が良好であると共に、発色感度も良好である。また、耐可塑性が特に良好となるため、優れた感熱記録体を得ることが可能となる。

[0025] 本発明の感熱記録層は、顕色剤として、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン以外の顕色剤を含んでもよく、更に、増感剤、バインダー、架橋剤、顔料、滑剤、安定剤等を含んでもよい。

本発明で用いる、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスル

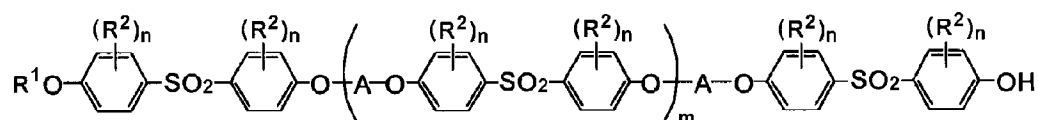
ホン以外の顕色剤としては、本発明において所望する効果を阻害しない限り従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものがすべて使用可能であり、特に制限されるものではない。

4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン以外の顕色剤の例としては、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウムなどの無機酸性物質、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、特開平8-59603号公報記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物等のフェノール性化合物、WO02/081229号あるいは特開2002-301873号公報記載の化合物、またN, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、p-クロロ安息香

酸、没食子酸ステアリル、ビス〔4-（*n*-オクチルオキシカルボニルアミノ）サリチル酸亜鉛〕2水和物、4-〔2-（*p*-メトキシフェノキシ）エチルオキシ〕サリチル酸、4-〔3-（*p*-トリルスルホニル）プロピルオキシ〕サリチル酸、5-〔*p*-（2-*p*-メトキシフェノキシエトキシ）クミル〕サリチル酸の芳香族カルボン酸、及びこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属塩との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等が挙げられる。これらの顕色剤は、単独又は2種以上混合して使用することもできる。WO 97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物は、日本曹達（株）製商品名D-90として入手可能である。また、WO 02/081229号等に記載の化合物は、日本曹達（株）製商品名NKK-395、D-100として入手可能である。この他、特開平10-258577号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物などの金属キレート型発色成分を含有することもできる。

[0026] これらの4-ヒドロキシ-4'-*n*-プロポキシジフェニルスルホン以外の顕色剤の中で、4-ヒドロキシ-4'-*n*-プロポキシジフェニルスルホンと共に使用することにより、前記圧接、乾燥の際の加熱による前記地色発色が効果的に抑制され、感熱記録体の白紙部分の白色度が特に良好であると共に、耐可塑剤性が極めて良好となるため、顕色剤として、下記一般式（化1）のジフェニルスルホン誘導体を使用することが好ましい。

[化1]



ここで、 R^1 は、炭素数が1～12、好ましく1～5、より好ましくは1～4の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和炭化水素を表す。

R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、又は炭素数が1～12のアルキル基もしくはアルケニル基を表す。

nはそれぞれ0～4の整数、好ましくは0～2であり、より好ましくは0である。

Aは、それぞれ独立して、エーテル結合を有してもよい炭素数が1～12の直鎖又は分枝の飽和又は不飽和の炭化水素基を表す。Aの飽和炭化水素基としては、炭素数が1～12、好ましくは2～6、より好ましくは3～4の直鎖又は分岐の飽和炭化水素が挙げられる。

mは0～5の整数、好ましくは0～2、より好ましくは0である。

上記ジフェニルスルホン誘導体は、一般式（化1）において特定のmを有する化合物であってもよいし、一般式（化1）においてmの異なる化合物の任意の割合の混合物であってもよい。

このジフェニルスルホン誘導体として、1－[4－（4－ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ]－4－[4－（4－イソプロポキシフェニルスルホニル）フェノキシ]ブタンが好ましい。

[0027] 本発明の感熱記録層に、4－ヒドロキシ－4’－n－プロポキシジフェニルスルホン以外の顕色剤を含有させる場合、4－ヒドロキシ－4’－n－プロポキシジフェニルスルホンの含有量は、該感熱記録層中に含有させる全顕色剤（4－ヒドロキシ－4’－n－プロポキシジフェニルスルホンを含む）の50重量%以上が好ましく、より好ましくは90重量%以上である。

また、本発明の感熱記録層に、4－ヒドロキシ－4’－n－プロポキシジフェニルスルホン及び一般式（化1）の顕色剤を含有させる場合、4－ヒドロキシ－4’－n－プロポキシジフェニルスルホン及び一般式（化1）の顕色剤を合わせた含有量は、該感熱記録層中に含有させる全顕色剤（4－ヒドロキシ－4’－n－プロポキシジフェニルスルホン及び一般式（化1）の顕色剤を含む）の90重量%以上が好ましい。

[0028] 本発明の感熱記録体で使用可能なロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染

料（染料前駆体）の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独又は2種以上混合して使用してもよい。

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド〔別名クリスタルバイオレットラクトン〕、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド〔別名マラカイトグリーンラクトン〕

[0029] <フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o, p-ジメチルアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（m-トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o-クロロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（p-クロロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o-フルオロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（m-メチルアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（m-トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（o-クロロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（p-クロロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（o-フルオロアニリノ）フルオラン、3-

ジエチルアミノーベンゾ〔a〕フルオラン、3-ジエチルアミノーベンゾ〔c〕フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチルフルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノー6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノー6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノー7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノー6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノー7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-キシルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ

ー7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2, 4-ジメチル-6-[(4-ジメチルアミノ)アニリノ]-フルオラン

[0030] <フルオレン系ロイコ染料>

3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]、3, 6, 6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9

、 3'-フタリド]、

[0031] <ジビニル系ロイコ染料>

3, 3-ビス-〔2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド、3, 3-ビス-〔2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス-〔1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド、3, 3-ビス-〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

[0032] <その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-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、3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(3'-ニトロ)アニリノラクタム、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)アニリノラクタム、1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-2, 2-ジニトリルエタン、1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-2-β-ナフトイルエタン、1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-2, 2-ジアセチルエタン、ビス-〔2, 2, 2', 2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-メチルマロン酸ジメチルエステル

[0033] 本発明の感熱記録体で使用可能な増感剤としては、従来公知の増感剤を使

用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 β -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- α -ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、o-キシレン-ビス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、4, 4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独又は2種以上混合して使用してもよい。

[0034] 本発明の感熱記録体で使用可能なバインダーとしては、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、オレフィン変性ポリビニルアルコール、ニトリル変性ポリビニルアルコール、ピロリドン変性ポリビニルアルコール、シリコーン変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、アラビヤゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアアルデヒド澱粉、エステル化澱粉、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリア

クリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチロース及びそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂などを例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン類、エステル類、炭化水素などの溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することも出来る。

[0035] 本発明の感熱記録体で使用可能な架橋剤としては、グリオキザール、メチロールメラミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、メラミン尿素樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、ホウ砂、ホウ酸、ミョウバン、塩化アンモニウムなどを例示することができる。

[0036] 本発明の感熱記録体で使用可能な顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機又は有機充填剤などが挙げられる。保護層中に用いる顔料としては、サーマルヘッドの摩耗性などを考慮した場合、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウムが好ましい。

[0037] 本発明では、前記保護層中にアスペクト比が30以上のカオリンを含有させることにより、更に優れた品質の感熱記録体を得ることができる。本発明において、顔料のアスペクト比とは、粉体を電子顕微鏡で撮影し、ランダムに抽出した粒子100個について、計算式（アスペクト比＝直径／厚さ）を用いて算出し平均を求めた値であり、アスペクト比の値が大きい程、顔料の扁平度合いが大きいことになる。顔料のアスペクト比は、顔料粒子100個について、最も短い軸の長さ（厚さ）に対する直径の比の平均値である。

[0038] アスペクト比が30以上のカオリンは、一般的に製紙材料として使用されている顔料に比べて非常に扁平であり、アスペクト比がより小さな顔料を使用した場合に比べて同面積を被覆するのに必要なカオリンの使用量は少なくなる。つまり、保護層を薄くできるため、感熱記録層への熱伝導率の低下を

抑えられ、優れた発色感度及び画質が得られると考えられる。

[0039] 本発明で使用するカオリンの好ましいアスペクト比は30～100であり、より好ましくは30～75である。アスペクト比が100より大きくなると、塗工液の保水性が下がり、塗工適性が著しく低下すると共に、保護層が局部的に密になり発色感度ムラなどの問題が生じることがある。またこのカオリンは、平均直径が4 μ m以下であることが望ましい。アスペクト比が30以上のカオリンの平均直径が4 μ mより大きくなると、保護層の表面平滑性が低下するため、記録画質の低下などの問題が発生することがある。

[0040] なお、本発明で使用されるカオリンは、通常、吸油量が50～80 ml / 100 g、BET比表面積が10～30 m² / gである。これに対して、アスペクト比が100以上であるマイカ（雲母）は、吸油量が10～30 ml / 100 g程度、BET比表面積が2～10 m² / g程度で水や溶剤を吸収する能力が低い。本発明のカオリンを使用した場合、マイカを使用した場合に比べて、感熱記録体の耐水性、耐溶剤性、耐ヘッドカス性が優れる。本発明のアスペクト比が30以上のカオリンは、特殊粉碎することによりデラミネーションしたカオリンを分級するなどして得ることができる。

[0041] 保護層中にアスペクト比が30以上のカオリンを使用することは、その特異的な形状により効果を発揮するため単独で使用するのが好ましいが、保護層中の顔料は複数種を併用してもよい。他の顔料と併用する場合、アスペクト比が30以上のカオリンの割合は、保護層中の顔料の総配合部数100重量部中、好ましくは50重量部以上、より好ましくは80重量部以上である。

[0042] 本発明の感熱記録体で使用可能な滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ワックス類、シリコーン樹脂類などが挙げられる。

[0043] また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性効果などを示す画像安定剤として、4, 4'-ブチリデン（6-tert-ブチルー3-メチルフェノール）、2, 2'-ジ-tert-ブチルー

5, 5'-ジメチルー4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 1, 3-トリリス（2-メチルー4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル）ブタン、1, 1, 3-トリリス（2-メチルー4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、4-ベンジルオキシ-4'-（2, 3-エポキシ-2-メチルプロポキシ）ジフェニルスルホン等を添加することもできる。

その他、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

[0044] 本発明の感熱記録体の感熱記録層に使用するロイコ染料、顕色剤、増感剤並びに必要に応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて塗工液とする。前記材料の量は、要求される性能及び記録適性に従って決定され特に限定されるものではないが、ロイコ染料1重量部に対し顕色剤0.5～10重量部、増感剤0.5～10重量部程度であることが好ましい。

[0045] 本発明においては、紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布、及びこれらを組み合わせた複合シート等の任意の支持体に、上記組成からなる感熱記録層を塗工した上に、前記保護層が設けられ、湿潤状態にある保護層を、保護層面がキャストドラムに接するように圧接し、乾燥することにより、目的とする感熱記録体を得られる。前記感熱記録層の塗工量は特に限定されないが、固形分で2～12 g/m²の範囲とすることが好ましい。また、感熱記録層上に設ける保護層の塗工量は特に限定されないが、固形分で0.5～5 g/m²の範囲とすることが好ましい。

[0046] 本発明の感熱記録体は、印字濃度を高めるなどを目的として、感熱記録層の下に前記顔料及びバインダーなどを含有する下塗層を設けることもできる。また、支持体の感熱記録層とは反対の面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。

前記下塗層、感熱記録層、保護層、バックコート層等の各層を塗工する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗工することができる。各層の塗工方法としては、エアーナイフ法、ロッドブレード法、ベントブレード法、ベベルブレード法、ロール法、スロット型カーテン法、スライド型カーテン法、スライドホッパー型カーテン法、ビード型カーテン法、スプレー法、ダイ法などを例示することが可能であり、これらの塗工方法から適宜選択され使用される。

また、各層の塗工後にスーパーカレンダー掛けなどの平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必要適宜付加することができる。

実施例

[0047] 以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。なお、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。

[0048] 下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗層塗工液を調製した。

<下塗層塗工液>

焼成カオリン（エンゲルハード社製：アンシレックス 90）	100部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（日本ゼオン社製：ST5526、固形分48％）	40部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製：PVA117、固形分10％）	30部
水	160部

[0049] 下記配合の顕色剤分散液（A液）、ロイコ染料分散液（B液）及び増感剤分散液（C液）を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径0.5ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

顕色剤分散液（A液）

4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン（エーピーアイコーポレーション社製：JKY-146）	6.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製：PVA117、	

固形分 10%)	18.8部
水	11.2部

ロイコ染料分散液 (B液)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (山田化学社製: ODB-2)	3.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (クラレ社製: PVA117、固形分 10%)	6.9部
水	3.9部

増感剤分散液 (C液)

ジフェニルスルホン	6.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (クラレ社製: PVA117、固形分 10%)	18.8部
水	11.2部

[0050] 次に、下記の割合で分散液を混合して感熱記録層塗工液を調製した。

<感熱記録層塗工液 1>

顕色剤分散液 (A液)	36.0部
ロイコ染料分散液 (B液)	13.8部
シリカ分散液 (水澤化学社製: ミズカシルP-604、固形分 50%)	20.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (クラレ社製: PVA117、固形分 10%)	10.0部
水	25.0部

<感熱記録層塗工液 2>

顕色剤分散液 (A液)	36.0部
ロイコ染料分散液 (B液)	13.8部
増感剤分散液 (C液)	36.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (クラレ社製: PVA117、固形分 10%)	10.0部

水 25. 0部

[0051] 次いで、下記割合からなる配合物を混合して保護層塗工液を調製した。

<保護層塗工液1>

エンジニアードカオリン（イメリス社製：コンツァ1500、アスペクト比60）50%分散液 12. 0部

非コアシェル型アクリル系樹脂（三井化学社製：ASN1004K、Tg55℃、固形分18%） 30. 0部

ステアリン酸亜鉛（中京油脂社製：ハイドリンL536、固形分40%） 2. 0部

界面活性剤（日信化学社製：サーフィノール104P、固形分50%） 0. 1部

水 69. 0部

<保護層塗工液2>

エンジニアードカオリン（イメリス社製：コンツァ1500、アスペクト比60）50%分散液 12. 0部

カルボキシ変性ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製：KL118、固形分12%） 26. 7部

ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂溶液（星光PMC社製：WS4030、固形分25%） 3. 8部

変性ポリアミド樹脂溶液（住友化学社製：スミレッズレジンスPI102、固形分45%） 2. 1部

ステアリン酸亜鉛（中京油脂社製：ハイドリンL536、固形分40%） 3. 8部

界面活性剤（日信化学社製：サーフィノール104P、固形分50%） 0. 1部

水 69. 0部

<保護層塗工液3>

エンジニアードカオリン（イメリス社製：コンツァ1500、アスペクト

比 60) 50%分散液	12.0部
カルボキシ変性ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製：KL118、固形分12%）	10.2部
ステアリン酸亜鉛（中京油脂社製：ハイドリンL536、固形分40%）	3.8部
界面活性剤（日信化学社製：サーフィノール104P、固形分50%）	0.1部
水	28.8部

[0052] 次いで、下記配合からなる配合物を攪拌分散して、再湿潤液を調製した。

<再湿潤液1>

離型剤（サンノプロ社製：PEM-17、固形分40%）	1.25部
界面活性剤（サンノプロ社製：SN-WET-L、固形分100%）	0.1部
水	96.4部

<再湿潤液2>

完全ケン化型ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA117、固形分12%）	2.7部
離型剤（サンノプロ社製：PEM-17、固形分40%）	1.25部
界面活性剤（サンノプロ社製：SN-WET-L、固形分100%）	0.1部
水	93.7部

<再湿潤液3>

離型剤（サンノプロ社製：PEM-17、固形分40%）	0.5部
界面活性剤（サンノプロ社製：SN-WET-L、固形分100%）	0.1部
水	96.7部

[0053] 次いで、下記配合からなる配合物を攪拌分散して、凝固液を調製した。

<凝固液>

ホウ砂	2. 0部
ホウ酸	2. 0部
リンゴ酸	0. 5部
離型剤（日新化学研究所社製：DEF-002、固形分20%）	2. 5部
水	93. 0部

[0054] [実施例1]

支持体（坪量60g/m²の基紙）の片面に、下塗層塗工液を、固形分で塗工量10. 0g/m²となるようにベントブレード法で塗工した後、乾燥を行ない、下塗層塗工紙を得た。次いで、感熱記録層塗工液1を前記下塗層塗工紙の下塗層上に、固形分で塗工量5. 0g/m²となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、感熱記録層塗工紙を得た。

次いで、保護層塗工液1を前記感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、固形分で塗工量3. 0g/m²となるように、スロット型カーテン法で塗工した後、乾燥を行ない、スーパーカレンダーで塗工面の平滑度が1000~2000秒になるように処理して感熱記録体を作製した。

次いで、前記感熱記録体の保護層上に再湿潤液1を50g/m²塗工し、保護層が湿潤状態にあるうちに表面温度70℃のキャストドラム上に、再湿潤された保護層がキャストドラム側になるように接触させ、ゴムロールを用いて線圧100kN/mで加圧処理及び加熱（乾燥）処理して（リウエットキャスト処理）、実施例1の感熱記録体を作製した。

[0055] [実施例2]

顕色剤分散液（A液）の4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン（JKY-146）6. 0部を、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン（JKY-146）5. 0部及び1-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-4-[4-(4-イソプロポキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ブタン（エーピーアイコーポレーション社製：JKY-214）1. 0部に替えた以外は、実施例1と同

様にして感熱記録体を得た。

[実施例 3]

顕色剤分散液（A 液）の 4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシフェニルスルホン（JKY-146）6.0 部を、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホン（エーピーアイコーポレーション社製：NYDS）6.0 部に替えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0056] [実施例 4]

再湿潤液 1 を再湿潤液 2 に替えた以外は、実施例 2 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 5]

支持体（坪量 60 g/m²の基紙）の片面に、下塗層塗工液を、固形分で塗工量 10.0 g/m²となるように塗工した後、乾燥を行ない、下塗層塗工紙を得た。次いで、感熱記録層塗工液 2 を前記下塗層塗工紙の下塗層上に固形分で塗工量 5.0 g/m²となるようにブレードコーターで塗工した後、乾燥を行い、感熱記録層塗工紙を得た。

次いで、保護層塗工液 2 を前記感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、固形分で塗工量 3.0 g/m²となるようにブレードコーターで塗工した後、乾燥を行ない、スーパーカレンダーで塗工面の平滑度が 1000～2000 秒になるように処理して感熱記録体を作製した。

次いで、前記感熱記録体の保護層上に再湿潤液 3 を 50 g/m²塗工し、保護層が湿潤状態にあるうちに表面温度 70℃のキャストドラム上に、再湿潤された保護層がキャストドラム側になるように接触させ、ゴムロールを用いて線圧 100 kN/m で加圧処理及び加熱（乾燥）処理して（リウエットキャスト処理）、感熱記録体を作製した。

[実施例 6]

再湿潤液 3 の代わりに温水（40～50℃）を使用した以外は実施例 5 と同様に感熱記録体を作製した。

[0057] [実施例 7]

支持体（坪量 60 g/m^2 の基紙）の片面に、下塗層塗工液を、固形分で塗工量 10.0 g/m^2 となるようにベントブレード法で塗工した後、乾燥を行ない、下塗層塗工紙を得た。次いで、感熱記録層塗工液 1 を前記下塗層塗工紙の下塗層上に、固形分で塗工量 5.0 g/m^2 となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、感熱記録層塗工紙を得た。

次いで、保護層塗工液 3 を前記感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、固形分で塗工量 3.0 g/m^2 となるように、ロール法で塗工した後、保護層が湿潤状態にあるうちに、凝固液をロール法を用いて保護層上に塗工して、可塑性を有している状態（ゲル状態）にした。次いで、保護層がゲル状態にあるうちに表面温度 70°C のキャストドラム上に、保護層がキャストドラム側になるように接触させ、ゴムロールを用いて線圧 100 kN/m で加圧処理及び加熱（乾燥）処理して（ゲル化キャスト処理）、実施例 4 の感熱記録体を作製した。

[0058] [比較例 1]

リウエットキャスト処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 2]

リウエットキャスト処理を行わなかった以外は実施例 5 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 3]

保護層塗工液 2 のカルボキシ変性ポリビニルアルコール水溶液を、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール水溶液（日本合成化学社製：Z100、固形分 12%）に替えた以外は実施例 5 と同様にして感熱記録体を得た。

[0059] 上記の実施例及び比較例で得られた感熱記録体について、以下の評価試験を行った。

<印字濃度>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製：TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー 0.41 mJ

／dot又は0.35mJ／dotでベタ印字した。印字部の濃度をマクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し、印字濃度を評価した。

<発色感度（低印加エネルギー条件での印字濃度）>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製：TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.27mJ／dotでベタ印字した。印字部の濃度をマクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し、発色感度を評価した。

[0060] <印字画質>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製：TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.27mJ／dotでベタ印字した。印字後の画質を目視にて下記の基準で評価した。

良：全くムラが見られない。

可：僅かにムラが見られる。

不可：ムラが見られる。

<地色発色>

作製した感熱記録体について、白紙部分の濃度をマクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し、キャスト処理による地色発色（地肌部の着色（カブリ））を評価した。値が小さいほど地色発色が少なく、品質的に優れている。

<光沢>

作製した感熱記録体について、JIS-P8142に準じ、光沢度計（日本電色工業社製：VG7000）を用い、保護層表面の75度光沢を測定した。値が大きいほど光沢が高く、品質的に優れている。

<白色度>

作製した感熱記録体について、分光色彩・白度計（日本電色工業社製：PF-10）を用い、白紙部分の白色度（%）を測定した。値が大きいほど白色度が高く、品質的に優れている。

[0061] <耐水性>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製：TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.41mJ/dotでベタ印字した。23℃、50%Rhの環境下で24時間水浸漬処理した後、印字部の印字濃度をマクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し、処理前後の値から残存率を算出し、耐水性を評価した。

$$\text{残存率 (\%)} = (\text{処理後の印字濃度} / \text{処理前の印字濃度}) \times 100$$

<耐擦過性>

作製した感熱記録体について、保護層表面を1000gf/cm²の荷重を加えたスチールウールで擦り、線発色を目視にて下記の基準で評価した。

良：ほとんど発色しない

可：薄く発色する

不可：濃く発色する

<耐可塑剤性>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製：TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.41mJ/dotでベタ印字した。紙管に塩化ビニルラップ（三井東圧社製：ハイラップKMA）を1重に巻き付け、その上に印字部が外面となるように前記感熱記録体を置き、更にその上に前記塩化ビニルラップ塩ビラップを3重に巻き付けて固定した。

次に、40℃、50%RHの環境下で2時間処理した後、印字部の印字濃度をマクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し、処理前後の値から残存率(上記)を算出し、耐可塑剤性を評価した。

[0062] 評価結果を下表に示す。

[表1]

	保護層バインダー	保護層面		顔色剤	印字濃度		発色感度	印字画質	地色発色	光沢(%)	白色度(%)	耐水性	耐擦過性	耐可塑剤性 40℃ 2時間
		キャスト方法	再湿潤液		0.41mJ	0.35mJ								
実施例1	アクリル系樹脂	リウエット	No.1	JKY146	—	1.84	0.95	良	0.08	97%	82%	94%	良	87%
実施例2	"	"	"	JKY146 + JKY214	—	1.82	0.92	良	0.09	97%	78%	99%	良	92%
実施例3	"	"	"	NYDS	—	1.80	0.94	良	0.10	96%	70%	91%	良	80%
実施例4	"	"	No.2	JKY146 + JKY214	1.86	1.81	1.02	良	0.08	98%	83%	98%	良	98%
実施例5	カルボキシ変性PVA	"	No.3	JKY146	1.78	—	0.91	良	0.10	89%	74%	97%	良	97%
実施例6	"	"	水	"	1.71	—	0.85	良	0.08	85%	73%	95%	良	94%
実施例7	"	(凝固法)	—	"	1.77	1.66	0.88	良	0.12	88%	65%	92%	良	90%
比較例1	アクリル系樹脂	なし	—	"	—	1.38	0.55	不可	0.07	15%	83%	71%	可	20%
比較例2	カルボキシ変性PVA	なし	—	"	1.45	—	0.41	不可	0.08	10%	75%	67%	可	31%
比較例3	アセトセチル変性PVA	リウエット	No.1	"	1.66	1.40	0.49	可	0.17	30%	75%	69%	可	85%

[0063] 表 1 から本発明の感熱記録体は、表面が高光沢であって、地色発色が無く、耐水性が良いことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層、及び最外層として保護層を有し、該保護層がカルボキシル基含有樹脂を含有する感熱記録体であって、該保護層が湿潤状態にある感熱記録体を、保護層面が鏡面仕上げした加熱ドラムに接するように、圧接し、乾燥することにより形成された感熱記録体。
- [請求項2] 前記カルボキシル基含有樹脂が、アクリル系樹脂である請求項1に記載の感熱記録体。
- [請求項3] 前記アクリル系樹脂がガラス転移点（ T_g ）が30℃より高い非コアシェル型アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の感熱記録体。
- [請求項4] 前記カルボキシル基含有樹脂が、カルボキシ変性ポリビニルアルコールである請求項1に記載の感熱記録体。
- [請求項5] 前記保護層が、更にエピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂（エピクロロヒドリン系樹脂を除く）を含有する請求項4に記載の感熱記録体。
- [請求項6] 前記感熱記録体が顕色剤として4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン含有する請求項1～5のいずれか一項に記載の感熱記録体。
- [請求項7] 前記感熱記録体が少なくとも2種の顕色剤を含有し、顕色剤全量に対して4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホンを50重量%以上含有する請求項6に記載の感熱記録体。
- [請求項8] 前記湿潤状態にある保護層が、一旦乾燥した保護層表面に再湿潤液を塗工することにより湿潤状態にある、請求項1～7のいずれか一項に記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/28(2006.01) i, B41M5/337(2006.01) i

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)

B41M5/28, B41M5/337

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y	JP 2003-127543 A (Oji Paper Co., Ltd.), 08 May 2003 (08.05.2003), claims; paragraphs [0010], [0013], [0045] (Family: none)	1, 4, 8 2, 3, 5-7
Y	WO 2007/049621 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 May 2007 (03.05.2007), claims; paragraphs [0019], [0021] & US 2009/0258784 A1 & EP 1950052 A1 & CN 101296800 A & KR 10-2008-0069616 A	2, 3
Y	JP 2010-58467 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0017], [0018]; examples (Family: none)	5-7

☐ 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

“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
08 August, 2011 (08.08.11)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2011 (16.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/28(2006.01)i, B41M5/337(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B41M5/28, B41M5/337

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
X Y	JP 2003-127543 A（王子製紙株式会社）2003.05.08, 特許請求の範囲、【0010】、【0013】、【0045】（ファミリーなし）	1, 4, 8 2, 3, 5-7
Y	WO 2007/049621 A1（三井化学株式会社）2007.05.03, 特許請求の範囲、[0019]、[0021] & US 2009/0258784 A1 & EP 1950052 A1 & CN 101296800 A & KR 10-2008-0069616 A	2, 3
Y	JP 2010-58467 A（日本製紙株式会社）2010.03.18, 【0017】、【0018】、実施例（ファミリーなし）	5-7

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

0 8 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

神尾 寧

2 H

3 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1