

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025206 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/28, 5/30 (74) 代理人: 田中 宏, 外(TANAKA,Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 7 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014791
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 5 日 (05.08.2005) (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, 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.
- (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2004-254596 2004 年 9 月 1 日 (01.09.2004) JP
特願2004-254601 2004 年 9 月 1 日 (01.09.2004) 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]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1-4-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 健二 (HIRAI,Kenji) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 下山 瑞穂 (SHIMOYAMA,Mizuho) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 柳内 晃一 (YANAI,Koichi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 大瀬 勝人 (OHSE,Katsuto) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).
- (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・説明書
- 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: PROCESS FOR PRODUCING THERMAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録体の製造方法

(57) Abstract: This invention provides a thermal recording material comprising a thermal recording layer, composed mainly of a colorless or light-colored electron-donating leuco dye and an electron-receiving developer, provided on a support. The production process comprises providing a highly functional development layer containing a highly functionalized chemical on the outermost surface layer of a thermal recording material during a period in which the lower layer in contact with the highly functional development layer is in a wet state. Thus, a thermal recording material having a high level of recording density and excellent antisticking properties can be provided.

(57) 要約: 支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を有する感熱記録体の製造方法において、高機能化薬品を含有する高機能発現層を、高機能発現層と接する下層が湿潤状態の内に、感熱記録体の最表層に設けるといふ感熱記録体の製造方法により、記録濃度が高く、かつ耐スティッキング性に優れた感熱記録体の提供を可能とした。

WO 2006/025206 A1

明 細 書

感熱記録体の製造方法

技術分野

本発明は、電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体の製造方法に関するものである。

背景技術

一般に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料と熱時反応して発色させる電子受容性顕色剤とを主成分とする感熱記録層を有する感熱記録体は広く実用化され、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンターなどにより情報が記録される。このような感熱記録法は、従来実用化された他の記録法に比べて、記録時に騒音がない、現像定着の必要がない、メンテナンスフリーである、機器が比較的安価でありコンパクトである、得られた発色が非常に鮮明であるといった特徴から、情報産業の発展に伴い、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器、ラベル、チケット、金券用などに幅広く使用されている。

最近のサーマルプリンターの急速な小型化に伴い、サーマルプリンターに内蔵されている駆動部のモーターも小型化し、低トルクでもスムーズに印字できる感熱記録体、具体的には従来の感熱記録体ではスムーズに印字できないために生じてしまうスティッキング性を改善した感熱記録体が要望されている。また、感熱記録体を長期間に渡って室内光、太陽光あるいは高温化に暴露されると、記録画像部の安定性が損なわれるため、金券などに使用された場合には大きな問題となっている。

スティッキング性の改善に対して、特許文献1には感熱記録体の感熱記録層あるいは保護層に滑剤を含有させることが考案されているが、滑剤の添加量を増配することで耐スティッキング性を向上させた場合、記録濃度が低下する問題が生じる。

また、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5には、感熱記録体の記録

画像部の保存安定性、特に耐光性を向上させる目的で、微粉碎した紫外線吸収剤を感熱記録層および／またはそれを被覆している保護層中に添加する方法が開示されているが、感熱記録層および／または保護層に微粉碎した紫外線吸収剤を含有させて十分な耐光性を得ようとする場合、記録濃度が低下するといった感熱記録体としての性能を損なう問題が生じる上、従来の紫外線吸収剤を使用した場合にはヘッドカスが発生し易いという問題があった。

特許文献 1 ; 特開 2 0 0 0 - 4 3 4 1 1 号公報

特許文献 2 ; 特開昭 5 0 - 1 0 4 6 5 0 号公報

特許文献 3 ; 特開昭 5 5 - 5 5 8 9 1 号公報

特許文献 4 ; 特開昭 5 5 - 9 3 4 9 2 号公報

特許文献 5 ; 特開昭 5 8 - 8 7 0 9 3 号

発明の開示

本発明の課題は、記録濃度が高く高画質で、且つ耐スティッキング性、記録画像部の安定性（特に光に対する安定性）に優れた感熱記録体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を有する感熱記録体の製造方法において、高機能化薬品を含有する高機能発現層を、前記高機能発現層と接する支持体側の層が湿潤状態にあるうちに、感熱記録体の最表層に設けることにより、本発明に到達した。

発明を実施するための最良の形態

本発明の具体的な詳細について説明する。

支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層および必要に応じて保護層を有する感熱記録体の製造

方法において、高機能性薬品を含有する高機能発現層を、前記高機能発現層が接する支持体側の層（以下、下層と言うことも有る。）が湿潤状態の内に、感熱記録体の最表層に設けることにより記録濃度が高く、且つ耐スティッキング性、記録画像部の安定性（特に光に対する安定性）に優れた感熱記録体を得ることができる。なお、必要に応じて感熱記録層の支持体側にアンダー層、感熱記録層の表層側に中間層あるいは保護層を設けることも可能である。

感熱記録層、感熱記録層上に設けられる中間層あるいは保護層の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーティング、ブレードコーティング、ブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等を適宜選択することができる。

一方、高機能化薬品を含有する高機能発現層の塗布方法としては、ウェットオンウェットでの塗工が可能であれば特に制限されるものではなく、例えば、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング等を適宜選択することができるが、塗料を掻き落として所望の塗布量に設定する塗布方法では感熱記録層あるいは感熱記録層上に設けた中間層あるいは保護層まで掻き落としてしまう可能性があるため、非接触塗工であるカーテン塗工あるいはスプレー塗工を用いることが望ましい。カーテン塗工方式は、塗料を流下して自由落下させ支持体に非接触で塗布する方法であり、本発明ではスライドカーテン法、スリットカーテン法等の公知のものを採用することができ特に制限されない。また、スプレー塗工は塗料を噴霧させて支持体に非接触に塗布する方法である。このカーテン塗工あるいはスプレー塗工において、塗料濃度、塗工速度、カーテン膜幅、落下角度等の諸条件は適宜調整して行う。

本発明の感熱記録体の製造方法は、記録濃度に影響の無い微量のスティッキング防止剤及び／又は紫外線防止剤を感熱記録体の最表層に局在化することが可能であり、記録濃度が高く、かつ耐スティッキング性及び／又は記録画像部の安定性に優れた感

熱記録体を得ることができる。

本発明では、感熱記録層よりも表層側に、高機能発現層が接する下層が湿潤状態であるうちに、前記の高機能発現層を設けることにより、高機能化薬品の浸透を抑制することができるため、感熱記録層の上側に高機能性薬品を局在化させた層を形成することが可能となる。この結果として、少量の機能化薬品の添加で大きな効果を得ることができるため、記録濃度が高く、且つ耐スティッキング性、記録画像部の安定性（特に耐光性）などに優れる感熱記録体が得られる。

これに対して、感熱記録体の耐スティッキング性や記録画像部の安定性を向上させるために、スティッキング防止剤や紫外線吸収剤などの高機能化薬品を感熱記録層あるいは保護層に含有することは従来から知られているが、感熱記録層に高機能化薬品を含有させた場合、高機能化薬品が、含有させた層全体に分散してしまうため、感熱記録体の最表層に高機能化薬品を局在化することができず、要求される耐スティッキング性や記録画像部の安定性を得るためには多量の高機能化薬品を添加する必要があり、記録濃度や生産性の低下によるコストアップするといった問題を生じる。また、従来の感熱記録体の塗工・乾燥した感熱記録層上に高機能発現層を設ける製造方法では、高機能化薬品が保護層の接する層（感熱層、中間層など）に染み込んでしまうために、感熱記録体の最表層に高機能化薬品を局在化することができず、要求される耐スティッキング性や記録画像部の安定性を得るためには多量の高機能化薬品を添加する必要があるため、記録濃度が低下すると言った問題が生じる。

本発明における高機能発現層には、スティッキング防止剤、紫外線吸収剤などの高機能化薬品は高機能発現層全体に対してそれぞれ固形分で５％以上含有することが望ましく、より好ましくは１０％以上である。但し、高機能化薬品の総含有率が５０％以上であるとその効果は飽和状態であり、新たな問題として印字濃度の低下、スティッキングの発生、相対的なバインダー含有量の減少に伴う表面強度の低下などの問題を引き起こす可能性があるため、高機能化薬品の含有率としては５％以上５０％未満にすることが望ましく、より望ましくは１０％以上４０％未満である。

また、各々の高機能化薬品の含有量は 0.02 g/m^2 以上、且つ高機能化薬品の総含有量として 0.5 g/m^2 未満、より好ましくは 0.2 g/m^2 未満である。各々の高機能薬品の含有量が 0.02 g/m^2 以下であるとその効果が十分な効果が発現されず、高機能化薬品の総含有量が 0.5 g/m^2 以上であると、印字濃度の低下、スティッキングの発生、相対的なバインダー含有量の減少に伴う表面強度の低下などの問題を引き起こす可能性がある。

本発明において、高機能性薬品として、紫外線吸収剤、スティッキング防止剤、印刷適性向上剤、ヘッドカス防止剤などを挙げることができ、単独で用いることも2種類以上を組み合わせ使用することができる。本発明における、印刷適性向上剤とは、親水性バインダーの回りに吸着あるいは結合することにより、親水性のバインダーに疎水性の性質を付与する、親水基と疎水基を持つ薬品である。親水性バインダーと印刷適性向上剤の併用することにより、疎水性インキの着肉性向上、オフセット印刷において親水性バインダーの湿し水への溶出を防止するといった高機能を付与することができる。また、ヘッドカス防止剤とは、シリカ、水酸化アルミニウム、カオリンなど吸油性のある顔料であり、吸油性があるためサーマルヘッドの熱で溶融した物質を吸着できるため、ヘッドカスの発生を防止することができる。

本発明における、スティック防止剤とはサーマルヘッドとの接触面積あるいは摩擦抵抗を低減させる効果のある薬品であり、大きなシリカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどを例示することができる。高機能化薬品として使用されるスティッキング防止剤としては、一般に市販されているものから適宜選択して使用することができるが、中でも、ステアリン酸亜鉛、パラフィンワックス、澱粉等をを用いることが、記録濃度や画像への影響が少なく、かつ耐スティッキング性の効果が大きいと望ましい。また、スティッキング防止剤の粒子径は高機能発現層厚に対して1.0以上であることが望ましい。スティッキング防止剤の粒子径が高機能発現層厚に対して1.0以下であると、スティッキング防止剤が高機能発現層に埋没してしまうため、耐スティッキング性は十分に向上されることができない。

本発明において、高機能発現層厚の測定方法は、電子顕微鏡による実測、あるいは下記式から算出して求めることができる。

〔式 1〕

$$A \text{ (高機能発現層の塗工量 } g/m^2) / B \text{ (高機能発現層の密度 } g/m^3)$$

本発明において、高機能化薬品として使用される紫外線吸収剤は一般に市販されているものを用いることができるが、中でも紫外線吸収剤が、紫外線吸収性モノマー(a)、このモノマーと共重合可能なビニル化合物モノマー(b)、親水性モノマー(c)、および反応性乳化剤(d)とを乳化して得られた乳化共重合体からなる水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤、およびシリカコート酸化セリウムの1種を含有することが望ましい。紫外線吸収剤に親水性モノマーを用いることで、親水性樹脂との相溶性が向上し、耐溶剤性（耐可塑剤性）に優れる、耐久性のある紫外線吸収性高分子皮膜を形成することができる。また、水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤のガラス転移温度（ T_g ）は50℃以上であることが望ましい。水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤の T_g が50℃以下であると、高温に熱せられたサーマルヘッドに融着してしまうため、ヘッドカスが発生したり、製造時にブロッキングなどの問題を生じる。更に、水溶性エマルジョン型の紫外線吸収剤を使用することにより、カーテン膜の形成が容易となる。なお、本発明におけるガラス転移温度は下記に示すFOXの式などを用いて算出された値である。また、サーマルヘッドの熱により溶融しない酸化セリウムなどの無機系の紫外線吸収剤を用いることも望ましい。

〔式 2〕

$$T_g^{-1} = w_1 T_{g1}^{-1} + w_2 T_{g2}^{-1} + \dots + w_n T_{gn}^{-1} \text{ (FOXの式)}$$

T_g : n種類の単量体からなる共重合体のガラス転移温度

T_{g1} 、 T_{g2} 、 $\dots$ 、 T_{gn} : 単量体のガラス転移温度

w_1 、 w_2 、 $\dots$ 、 w_n : 単量体の重量分率

本発明の高機能発現層に含有される上記の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤

を構成している紫外線吸収性モノマー(a)、このモノマーと共重合可能なビニル化合物モノマー(b)、親水性モノマー(c)、および反応性乳化剤(d)の例を挙げるがこれに限定されるものではない。紫外線吸収性モノマー(a)としては紫外線吸収性を示すものであればいずれも使用することができるが、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基が置換してもよい2-ヒドロキシベンゾフェノン基または炭素数1～6の炭化水素基が置換してもよい2-ヒドロキシベンゾトリアゾール基が結合した重合性ビニル化合物であることが望ましく、これらを単独または併用することができる。紫外線吸収性モノマー(a)と共重合可能なビニル化合物モノマー(b)としては、アクリルニトリル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、スチレンなどがあり、アルキル基の炭素数は特に制約されないが、1～18であることが好ましい。親水性モノマー(c)としては、親水性の反応性官能基を有するモノマーであればいずれも使用することができ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマーやアクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸含有モノマーを用いることが好ましい。反応性乳化剤(d)としては、従来から乳化重合で使用されているラジカル重合可能な反応性乳化剤を用いることができ、重合性ビニル化合物を用いることが好ましい。本発明の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤は、上記の各成分を用いて乳化重合を行うことにより得られるが、その具体的な調整例を下記に示す。

(調製例1)

アクアロンHS-20(反応性界面活性剤 第一工業製薬(株)製)1g、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール50g、2-エチルヘキシルメタクリレート10g、メタクリル酸1g、メチルメタクリレート39g、イオン交換水200gからなるモノマー混合物301gを調整し、このうち100gを、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に加え、70℃で30分間乳化を行った。次いで水

溶性重合開始剤として2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕塩酸塩0.5gをイオン交換水33gで溶解した水溶液を前記反応容器に添加し、直ちにモノマー混合物の残量を90分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、70℃で重合を行った。モノマー混合物の滴下終了後、70℃で90分間熟成し、水性エマルション型高分子紫外線吸収剤（平均200nm、ガラス転移温度80℃）を得た。

本発明において、高機能発現層にはその効果を阻害しない範囲で、填料、バインダー、界面活性剤、増粘剤、染料、蛍光染料、架橋剤、填料分散剤、消泡剤などを添加することができる。

本発明の感熱記録体の高機能発現層、保護層および感熱記録層で使用するバインダーとしては、重合度が200～1900の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、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、アラビアゴム、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、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、ポリスチロースおよ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、クマロ樹脂等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。

本発明の感熱記録体の保護層および感熱記録層に使用する架橋剤としては、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、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン、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、塩化アンモニウム等を例示することができる。

本発明の感熱記録体は保護層（オーバーコート層ともいう）を設けてもよい。オーバーコート層に使用するバインダーおよび架橋剤の量は、要求される性能およ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、通常バインダー100部に対して1～100部で十分にその性能を発揮する。また、オーバーコート層を形成する塗布液の塗布量は特に限定されるものではないが、 0.1 g/m^2 未満では本発明の所望の効果を十分に得ることができず、また 10 g/m^2 を越すと感熱記録体の記録感度を著しく低下させる恐れがあるため、一般には乾燥重量で $0.1\sim 10\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5\sim 10\text{ g/m}^2$ 程度の範囲で調整される。オーバーコート層を形成するための塗布液は、一般に水性塗布液として調整され、必要に応じてミキサー、アトライター、ボールミル、ロールミル等の混合攪拌機によって十分混合分散された後、感熱記録層上に塗布される。

本発明の感熱記録体の感熱記録層で用いられる電子受容性顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものはすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、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、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-プロポ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'-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)、国際公開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、国際公開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、およ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、単独または2種以上混合して使用することもできる。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、国際公開WO02/081229号等に記載の化合物は、日本曹達(株)製商品名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。

本発明の感熱記録体の感熱記録層で使用する電子供与性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または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〕

<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-ベンゾ[a]フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-ベンゾ[c]フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-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-ジブチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-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-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-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-ピベリジノ-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-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
<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]

<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

<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

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、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、エチレンビス脂肪酸アミド、脂肪酸モノアミド、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、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、1, 2-ジフェノキシエチレン、ビス〔2- (4-メトキシーフェノキシ) エチル〕エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、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-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸フェニルエステル、4- (m-メチルフェノキシメチル) ビフェニル、オルトトルエン

スルホンアミド、パラトルエンスルホンアミド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、単独または2種以上混合して使用してもよい。

本発明の感熱記録体の保護層および感熱記録層で使用する填料としては、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または有機充填剤などが挙げられる。このほかにワックス類などの滑剤、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。

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、感熱記録層に記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-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、エポキシレジン等を添加することもできる。

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び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、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5～10部、増感剤0.5～10部程度が使用される。

上記組成から成る塗液を紙、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、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要な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、目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。オーバーコート層以外の塗工層に関して、塗布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布することができ、例えばエアナイフコーティング、ブレードコーティング、ブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティングなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

本発明の感熱記録体はさらに、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対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。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等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適宜付加することができる。

実施例

以下に本発明の感熱記録体の製造方法を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。各種溶液、分散液、あるいは塗液を以下のように調製した。

〔実施例 1〕

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗層塗液を調製した。次いで、支持体（ 50 g/m^2 の基紙）の片面に、前記下塗層塗料を塗布量が 10.0 g/m^2 になるようにベントブレード塗工機を用いて塗工・乾燥し、支持体 1 を得た。なお、塗布速度 650 m/分 であった。

<下塗層塗液>

焼成カオリン	100.0 部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分 48％）	40.0 部
ポリビニルアルコール 10％水溶液	30.0 部

水

146.0部

下記配合の顕色剤分散液（A液）、及び塩基性無色染料分散液（B液）を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。次いで下記の割合で分散液を混合して感熱記録層の塗液とした。

A液（顕色剤分散液）

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン（D-8）	6.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	18.8部
水	11.2部

B液（塩基性無色染料分散液）

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン（ODB-2）	2.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	4.6部
水	2.6部

<感熱記録層塗液>

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
微粉シリカ（30%分散液）	33.3部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	25.0部
アセチレングリコール	0.02部

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、スティッキング防止剤を含有した高機能発現層の塗液とした。

<高機能発現層塗液>

ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536、固形分40%、粒子径5.5～6.0μm）

2. 9 部

ポリビニルアルコール 10%水溶液

100.0 部

アセチレングリコール

0.05 部

<感熱記録体の作製>

支持体1に、感熱記録層塗液、高機能発現層塗液の順に感熱記録層が固形分で5 g/m²、高機能発現層が固形分で0.5 g/m²になるようにスライドホッパー型カーテンコーターを用いて2層同時に塗工（塗工速度：650 m/min）・乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が300～1000秒になるように処理して実施例1の感熱記録体を得た。

[実施例2]

実施例1と同じ塗液をもちいて、支持体1に、感熱記録層塗液、高機能発現層塗液の順に感熱記録層が固形分で5 g/m²、高機能発現層が固形分で0.5 g/m²になるように多層カーテンコーターを用いて塗工（塗工速度：650 m/min）・乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が300～1000秒になるように処理して実施例2の感熱記録体を得た。なお、感熱記録層塗料のカーテン膜と高機能発現層塗料のカーテン膜との距離は2.5 cmで行った。

[実施例3]

実施例1と同じ塗液を用いて、支持体1に、感熱記録層塗液をバーブレードコーター（塗工速度：650 m/min）で固形分で5 g/m²になるように塗工後、乾燥工程を挟まずに、高機能発現層塗液をカーテンコーター（塗工速度：650 m/min）で固形分で0.5 g/m²になるように塗工・乾燥し実施例3の感熱記録体を得た。なお、バーコーターの塗工ヘッド部と高機能発現層塗料のカーテン膜との距離は4 mで行った。

[実施例4]

実施例1と同じ塗液を用いて、支持体1に、感熱記録層塗液をカーテンコーター（塗工速度：650 m/min）で固形分で5 g/m²になるように塗工後、乾燥工程を挟

まずに、高機能発現層塗液をスプレーコーター（塗工速度：650 m/min）で固形分で0.5 g/m²になるように塗工・乾燥し実施例4の感熱記録体を得た。なお、カーテンコーター塗工ヘッド部とスプレー塗工部との距離は2 mで行った。

[実施例5]

実施例1において、高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例1と同様に行い実施例5の感熱記録体を得た。

ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536、固形分40%）

1.4部

ポリビニルアルコール10%水溶液

100.0部

アセチレングリコール

0.05部

[実施例6]

実施例1において、高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例1と同様に行い実施例6の感熱記録体を得た。

未変性澱粉（島田化学工業製：商品名マイクロパールF、粒子径3~8 μm）

1.2部

ポリビニルアルコール 10%水溶液

100.0部

アセチレングリコール

0.05部

[実施例7]

実施例1において、高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例1と同様に行い実施例7感熱記録体を得た。

パラフィンワックス（中京油脂製：商品名ハイドリンP-7、固形分30%、粒子径0.85 μm）

3.9部

ポリビニルアルコール 10%水溶液

100.0部

アセチレングリコール

0.05部

[実施例8]

実施例 1 で用いた感熱記録層塗液を、支持体 1 にカーテンコーター（塗工速度：650 m/min）で固形分で 5 g/m² になるように塗工・乾燥後、下記保護層塗液、高機能発現層塗液の順に保護層が固形分で 2 g/m²、高機能発現層が固形分で 0.5 g/m² になるようにスライドホッパー型カーテンコーターを用いて 2 層同時に塗工（塗工速度：650 m/min）・乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が 300～1000 秒になるように処理して実施例 8 の感熱記録体を得た。

〈保護層塗料〉

水酸化アルミニウム（50%分散液）	6.0 部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	30.0 部
ホウ酸 5%水溶液	20.0 部
アセチレングリコール	0.05 部

[実施例 9]

実施例 1 において、高機能発現塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例 1 と同様に行い実施例 9 の感熱記録体を得た。

ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリン L-536、固形分 40%）	1.5 部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	100.0 部
アセチレングリコール	0.05 部

[比較例 1]

実施例 1 で用いた感熱記録層塗液を、支持体 1 にカーテンコーター（塗工速度：650 m/min）で固形分で 5 g/m² になるように塗工・乾燥後、高機能発現層が固形分で 0.5 g/m² になるようにカーテンコーターを用いて塗工（塗工速度：650 m/min）・乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が 300～1000 秒になるように処理して比較例 1 の感熱記録体を得た。

ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリン L-536、固形分 40%）

0.8部

ポリビニルアルコール 10%水溶液	100.0部
アセチレングリコール	0.05部

[比較例2]

下記感熱記録層塗液を、支持体1にカーテンコーター（塗工速度：650m/min）で固形分で5g/m²になるように塗工・乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が300～1000秒になるように処理して比較例2の高機能発現層を設けない感熱記録体を得た。

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
微粉シリカ（30%分散液）	33.3部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	25.0部
ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536、固形分40%）	2.5部

[比較例3]

感熱記録層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、比較例2と同様に行い比較例3の感熱記録体を得た。

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
微粉シリカ（30%分散液）	33.3部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	25.0部
ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536、固形分40%）	8.3部

[比較例4]

保護層塗液を下記配合に変更し、高機能発現層を設けなかった以外は、実施例8と同様に行い比較例4の感熱記録体を得た。

水酸化アルミニウム（50％分散液）	6.0部
ポリビニルアルコール 10％水溶液	30.0部
ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536、固形分40％）	0.45部
ホウ酸5％水溶液	20.0部
アセチレングリコール	0.05部

実施例 10

高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例1と同様に感熱記録体を得た。

水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤：調整例1に示した紫外線吸収剤：2，2-メチレンビス〔4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール〕、2（2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル-フェニル）5-クロロベンゾトリアゾール（Tg=80℃、固形分30％）	0.4部
ポリビニルアルコール 10％水溶液	10.0部
アセチレングリコール	0.05部

実施例 11

実施例10で用いた塗液を使用した以外は、実施例2と同様に行い実施例11の感熱記録体を得た。

実施例 12

実施例10で用いた塗液を使用した以外は、実施例3と同様に行い実施例12の感熱記録体を得た。

実施例 13

実施例10で用いた塗液を使用した以外は、実施例4と同様に行い実施例13の感熱記録体を得た。

実施例 14

高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例 10 と同様に行い感熱記録体を得た。

親水モノマーを含まない紫外線吸収剤である 2, 2-メチレンビス〔4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール〕(T _g = 369℃)	0.12部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	10.0部
アセチレングリコール	0.05部

実施例 15

高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例 10 と同様に行い実施例 15 の感熱記録体を得た。

シリカコート酸化セリウム (日本電工製商品名: セリガード SC-4060)	
50%分散液	0.24部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	10.0部
アセチレングリコール	0.05部

実施例 16

高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例 10 と同様に行い実施例 16 感熱記録体を得た。

調製例 1 の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤 (T _g 80℃、固形分 30%)	
	0.2部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	10.0部
アセチレングリコール	0.05部

実施例 17

実施例 10 の高機能発現層塗液を用い、保護層塗液を下記配合に変更した以外は、実施例 8 と同様に行い実施例 17 の感熱記録体を得た。

水酸化アルミニウム (50%分散液)	6.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	30.0部

ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536） 1.3部

ホウ酸5%水溶液 20.0部

アセチレングリコール 0.05部

実施例 18

高機能化薬品（水性エマルション型高分子紫外線吸収剤）を下記調整例2によって調整した高機能化薬品（水性エマルション型高分子紫外線吸収剤）に変更した以外は、実施例10と同様に行い実施例18の感熱記録体を得た。

（調製例2）

ラテムルS-180（特殊反応型陰イオン界面活性剤 花王（株）製）4g、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシ）フェニル-5-クロロベンゾトリアゾール50g、アクリル酸1g、ブチルメタアクリレート49g、イオン交換水200gからなるモノマー混合物301gを調整し、このうち100gを、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に加え、70℃で30分間乳化を行った。次いで水溶性重合開始剤として2,2'-アゾビス〔2-（5-ヒドロキシ3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル）プロパン〕塩酸塩0.5gをイオン交換水33gで溶解した水溶液を前記反応容器に添加し、直ちにモノマー混合物の残量を90分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、70℃で重合を行った。モノマー混合物の滴下終了後、70℃で90分間熟成し、水性エマルション型高分子紫外線吸収剤（平均80nm、ガラス転移温度50℃）を得た。

実施例 19

高機能化薬品（水性エマルション型高分子紫外線吸収剤）を下記調整例3によって調整した高機能化薬品（水性エマルション型高分子紫外線吸収剤）に変更した以外は、実施例10と同様に行い実施例19の感熱記録体を得た。

（調製例3）

アクアロンHS-20（反応性界面活性剤 第一工業（株）製）1g、2-（2'

ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール50g、グリシジルメタクリレート5g、ブチルアクリレート44g、イオン交換水200gからなるモノマー混合物301gを調整し、このうち100gを、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に加え、70℃で30分間乳化を行った。次いで水溶性重合開始剤として2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕塩酸塩0.5gをイオン交換水33gで溶解した水溶液を前記反応容器に添加し、直ちにモノマー混合物の残量を90分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、70℃で重合を行った。モノマー混合物の滴下終了後、70℃で90分間熟成し、水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤(平均250nm、ガラス転移温度40℃)を得た。

比較例5

実施例10で用いた高機能発現塗液に変更した以外は、比較例1と同様に行い比較例5の感熱記録体を得た。

実施例20

高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例10と同様に行い実施例20の感熱記録体を得た。

調製例1の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤(Tg80℃、固形分30%)

0.12部

ポリビニルアルコール 10% 10.0部

アセチレングリコール 0.05部

実施例21

実施例10において、高機能発現層塗液の塗布量を2g/m²に変更した以外は、実施例10と同様に行い実施例21の感熱記録体を得た。

比較例6

感熱記録層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、比較例2と同様に行い比較例6の感熱記録体を得た。

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
微粉シリカ（30%分散液）	33.3部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	25.0部
調製例1の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤（T _g 80℃、固形分30%）	2.67部

比較例7

感熱記録層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、比較例3と同様に行い比較例7の感熱記録体を得た。

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
微粉シリカ（30%分散液）	33.3部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	25.0部
調製例1の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤（T _g 80℃、固形分30%）	8.67部

実施例22

高機能発現層塗液の配合を下記配合に変更した以外は、実施例1と同様に行い実施例22の感熱記録体を得た。

調製例1の水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤（T _g 80℃、固形分30%）	0.2部
ステアリン酸亜鉛（中京油脂製：商品名ハイドリンL-536、固形分40%）	1.4部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	10.0部
アセチレングリコール	0.05部

実施例 2 3

高機能発現層の塗工量が 1.0 g/m^2 にした以外は、実施例 2 2 と同様に行い実施例 2 3 の感熱記録体を得た。

<耐スティッキング性評価>

キャノン製の携帯プリンター HT 1 8 0 を用いて 0°C 環境にて印字し、下記基準にて目視で評価した。

◎：印字の白飛びが発生せず、印字時のノイズ発生も無い。

○：印字の白飛びは発生しないが、印字時にノイズが発生する。

△：印字の白飛びが少し発生する。

×：印字の白飛びが多量に発生する。

<画質評価>

大倉電気社製の TH-PMD（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用いて印字し、ベタ印字部を下記基準にて目視で評価した（印加エネルギー 0.33 mJ/dot ）。

○：印字ムラが観察されない。

△：印字ムラが少し観察される。

×：印字ムラが観察される。

<記録感度評価>

大倉電気社製の TH-PMD（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用いて印加エネルギー 0.33 mJ/dot で印字し、マクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し評価した。

<耐光性評価>

大倉電気社製の TH-PMD（感熱記録紙印字試験機、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 0.33 mJ/dot にて印字し、記録濃度度（B

L A C K) をマクベス濃度計にて測定した。上記条件で印字した感熱記録体をカーボンアークフェードメーター (東洋精機 B H) により 1 8 時間処理した後に、印字部の記録濃度 D B (B L A C K) をマクベス濃度計にて測定した。また同時に、白紙部の濃度 D Y (Y E L L O W) をマクベス濃度計にて測定した。下記式により、印字部耐光性 (残存率) の評価を行った。印字部残存率は、実用上 8 0 % 以上であることが望ましい。また、白紙部濃度は実用上 0 . 1 5 以下であることが望ましい。

$$\text{印字部残存率}[\%] = (D B / D 0) \times 1 0 0$$

<ヘッドカス評価>

大倉電気社製の T H - P M D (感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着) を用いて印字し、ヘッドカス付着の有無を下記基準にて目視で評価した (印加エネルギー 0 . 3 3 m J / d o t)。

◎ : ヘッドカスが観察されない。

○ : ヘッドカスが殆ど観察されない。

△ : ヘッドカスが僅かに観察される。

表 1

	高機能化薬品	塗工方式	感熱記録層		塗工方式	保護層		塗工方式	高機能化現層			
			塗工量 g/m ²	高機能化薬品 含有率(%)		塗工量	高機能化薬品 含有率(%)		塗工量 g/m ²	高機能化薬品 含有率(%)	高機能化薬品 総含有量(g)	
実施例	1 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	2 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	3 スティック防止剤	バー	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	4 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	スプレー	0.5	10	0.05	
	5 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	5	0.025	
	6 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	7 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	8 スティック防止剤	カーテン	5	0	カーテン	2	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	9 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	3	0.015	
比較例	1 スティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	2 スティック防止剤	カーテン	5	3	—	—	—	—	—	—	—	0.15
	3 スティック防止剤	カーテン	5	10	—	—	—	—	—	—	—	0.5
	4 スティック防止剤	カーテン	5	0	カーテン	2	2.5	—	—	—	—	0.05
実施例	10 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	11 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	12 紫外線吸収剤	バー	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	13 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	スプレー	0.5	10	0.05	
	14 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	5	0.025	
	15 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	16 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	17 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	カーテン	2	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	18 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	19 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	20 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
比較例	5 紫外線吸収剤	カーテン	5	0	—	—	0	カーテン	0.5	10	0.05	
	6 紫外線吸収剤	カーテン	5	3	—	—	—	—	—	—	—	0.15
	7 紫外線吸収剤	カーテン	5	10	—	—	—	—	—	—	—	0.5
実施例	22 紫外線吸収剤/ス ティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	—	カーテン	0.5	10	0.05	
	23 紫外線吸収剤/ス ティック防止剤	カーテン	5	0	—	—	—	カーテン	1	10	0.1	

表 2

		印字濃度	画像	耐スティッキング性	耐光性		ヘッドカス
					残存率(%)	白紙部濃度	
実施例	1	1.33	◎	◎	—	—	—
	2	1.33	◎	◎	—	—	—
	3	1.32	○	◎	—	—	—
	4	1.31	○	◎	—	—	—
	5	1.34	◎	○	—	—	—
	6	1.31	◎	◎	—	—	—
	7	1.34	◎	◎	—	—	—
	8	1.3	◎	◎	—	—	—
	9	1.31	◎	×	—	—	—
比較例	1	1.24	△	△	—	—	—
	2	1.3	◎	×	—	—	—
	3	1.23	◎	○	—	—	—
	4	1.24	△	×	—	—	—
実施例	10	1.34	◎	—	88	0.1	◎
	11	1.34	◎	—	87	0.11	◎
	12	1.32	○	—	84	0.11	◎
	13	1.33	○	—	88	0.1	◎
	14	1.32	◎	—	87	0.13	◎
	15	1.34	○	—	83	0.11	△
	16	1.3	◎	—	81	0.14	○
	17	1.33	◎	—	86	0.14	◎
	18	1.33	◎	—	86	0.1	◎
	19	1.33	◎	—	82	0.12	◎
	20	1.3	◎	—	77	0.19	△
比較例	5	1.28	△	—	82	0.15	×

	6	1.32	◎	—	76	0.27	△
	7	1.16	△	—	85	0.13	×
実施例	22	1.33	◎	○	82	0.11	○
	23	1.33	◎	◎	88	0.1	◎

産業上の利用の可能性

上記の方法によって、記録濃度が高く高画質で、且つ耐スティッキング性、記録画像部の安定性（特に光に対する安定性）に優れた感熱記録体を得ることが可能となった。

請求の範囲

1. 支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を有する感熱記録体の製造方法において、高機能化薬品を含有する高機能発現層を、前記高機能発現層と接する支持体側の層が湿潤状態にあるうちに、感熱記録体の最表層に設けることを特徴とする感熱記録体の製造方法。
2. 高機能化薬品が紫外線吸収剤及び／又はスティック防止剤であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録体の製造方法。
3. 高機能発現層に含有された高機能化薬品の少なくとも1種類が固形分比率で5%以上である請求項1または請求項2記載の感熱記録体の製造方法。
4. 紫外線吸収剤の少なくとも1種が、紫外線吸収性モノマー(a)、このモノマーと共重合可能なビニル化合物モノマー(b)、親水性モノマー(c)、および反応性乳化剤(d)とを乳化して得られた乳化共重合体からなる水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤又はシリカコート酸化セリウムある請求項2あるいは請求項3記載の感熱記録体の製造方法。
5. 水性エマルジョン型高分子紫外線吸収剤のガラス転移温度が50℃以上である請求項5記載の感熱記録体の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2005年12月26日(26.12.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び3は補正された；出願当初の請求の範囲2は取り下げられた。]

1. (補正後) 少なくとも支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層を有する単一層若しくは複数層よりなる感熱記録体において、支持体上の少なくとも1層にアスペクト比が30以上のカオリンを含有させたことを特徴とする感熱記録体。

2. (削除)

3. (補正後) 感熱記録体の最表層にアスペクト比が30以上のカオリンが含有されていることを特徴とする請求の範囲1に記載の感熱記録体。

条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲 1 は、支持体上の少なくとも 1 層にアスペクト比が 30 以上の顔料を含有させたことを特徴とする感熱記録体であり、請求の範囲 2 は、アスペクト比が 30 以上の顔料がカオリンであることを特徴とする請求の範囲 1 記載の感熱記録体であり、請求の範囲 3 は、感熱記録体の最表層にアスペクト比が 30 以上の顔料が含有されていることを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 記載の感熱記録体である。国際調査報告書で、この請求の範囲 1 については、文献 1～4 を挙げられ、新規性、進歩性を有しない、請求の範囲 3 については、文献 1 に記載されているので、新規性、進歩性を有しないとされた。請求の範囲 2 については、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものではないとされた。

そこで、請求の範囲 1 及び 3 における、アスペクト比が 30 以上の顔料を、アスペクト比が 30 以上カオリンと限定する補正を行い、請求の範囲 2 を削除した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B41M5/28, B41M5/30

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B41M5/28, B41M5/30

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 2001-039036 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Full text (Family: none)	1-3 4, 5
X Y	JP 7-017134 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims; Par. Nos. [0032] to [0041]; examples 9 to 11 (Family: none)	1-3 4, 5
X Y	JP 2004-034504 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), Full text (Family: none)	1-3 4, 5

☒ 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
26 September, 2005 (26.09.05)Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014791

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 2001-054978 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd., Ipposha Oil Industries Co., Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Full text & EP 1059175 A2 & US 6645910 B1 & DE 6009983 E	4, 5
Y	JP 9-071046 A (Oji Paper Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Full text (Family: none)	4, 5
Y	JP 11-301111 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	4, 5
Y	JP 10-278428 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Full text (Family: none)	4
Y	JP 9-202048 A (Nihon Muki Kagaku Kabushiki Kaisha), 05 August, 1997 (05.08.97), Full text (Family: none)	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014791

Claims 1 and 3 relate to inventions using compounds including all functions of "highly functionalized chemical". What is disclosed in the sense of PCT Article 5 is only an ultraviolet absorber or a sticking preventive described in the description, and, thus, claims 1 and 3 are inadequately supported by the description under PCT Article 6.

Accordingly, the search was carried out only in a scope supported by and disclosed in the description, that is, for specific "highly functionalized chemicals" which have been specifically described in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B41M5/28, B41M5/30

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.⁷ B41M5/28, B41M5/30

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 2001-039036 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.02.13, 全文 (ファミリーなし)	1-3 4, 5
X Y	JP 7-017134 A (富士写真フイルム株式会社) 1995.01.20, 特許請求の範囲、【0032】～【0041】、実施例9～11 (ファミリーなし)	1-3 4, 5
X Y	JP 2004-034504 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.02.05, 全文 (ファミリーなし)	1-3 4, 5

☒ 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

26.09.2005

国際調査報告の発送日

11.10.2005

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)

野田 定文

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

9711

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
Y	JP 2001-054978 A (日本製紙株式会社、一方社油脂工業株式会社) 2001.02.27, 全文 & EP 1059175 A2 & US 6645910 B1 & DE 6009983 E	4, 5
Y	JP 9-071046 A (王子製紙株式会社) 1997.03.18, 全文 (フ ァミリーなし)	4, 5
Y	JP 11-301111 A (日本化薬株式会社) 1999.11.02, 全文 (フ ァミリーなし)	4, 5
Y	JP 10-278428 A (日本製紙株式会社) 1998.10.20, 全文 (フ ァミリーなし)	4
Y	JP 9-202048 A (日本無機化学工業株式会社) 1997.08.05, 全 文 (ファミリーなし)	4

請求の範囲 1, 3 は、「高機能化薬品」というあらゆる機能を包含する化合物を用いるものであるが、PCT 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された紫外線吸収剤又はスティック防止剤のみであり、PCT 6 条の意味での裏付けを欠いている。

したがって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定の「高機能化薬品」について行った。