

(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
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129619 A1

- (51) 国際特許分類:
G01J 1/50 (2006.01) *G03C 1/675* (2006.01)
G01J 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054267
- (22) 国際出願日: 2014年2月24日(24.02.2014)
- (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 2013-035047 2013年2月25日(25.02.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 八田 政宏(HATTA Masahiro); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

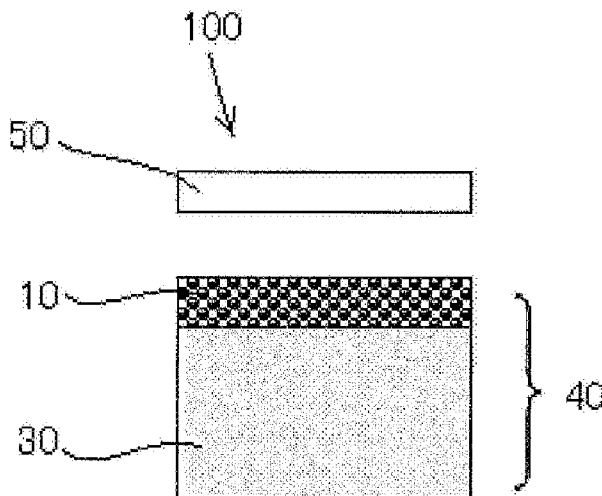
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ULTRAVIOLET-SENSING SHEET, ULTRAVIOLET-SENSING SET, AND METHOD FOR SENSING ULTRAVIOLET

(54) 発明の名称: 紫外線感知シート、紫外線感知セット、および紫外線感知方法

【図5】



(57) Abstract: Provided are an ultraviolet-sensing sheet and ultraviolet-sensing set with which the irradiation amount of ultraviolet light can be easily measured over a large area and which are excellent in terms of the measurement of ultraviolet light amount in the range of 1-1,000 mJ/cm², and in which the irradiation amount of ultraviolet light that contributes to coloring can be controlled and thereby the coloring according to the integrated irradiance of ultraviolet light can be continuously changed. Also provided is a method for sensing ultraviolet light. The ultraviolet-sensing set comprises: an ultraviolet-sensing layer-containing sheet which comprises a support and an ultraviolet-sensing layer in this order, wherein the ultraviolet-sensing layer has capsules that contain, enclosed therein, a photooxidant and a leuco dye which can be oxidized by the photooxidant to develop a color, and the mass ratio of the photooxidant to the leuco dye being (0.2-1.0):1 and the amount of the leuco dye being 0.1-1.0 g per m² of the surface area of the ultraviolet-sensing layer; and a film for controlling the ultraviolet sensitivity.

(57) 要約:

[続葉有]



広い面積での紫外線照射量の測定が簡便であり、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲における紫外線量測定に優れ、発色に寄与する紫外線照射量を調整し、紫外線の積算照度に応じて連続的な発色が可能な紫外線感知シート、紫外線感知セット、および紫外線感知方法の提供。支持体と、紫外線感知層とを該順に有し、前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積 1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が $0.1 \sim 1.0\text{ g}$ である紫外線感知層含有シートと、紫外線感度調整フィルムからなる。

明 細 書

発明の名称：

紫外線感知シート、紫外線感知セット、および紫外線感知方法

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線感知シート、紫外線感知セット、および紫外線感知方法に関する。

背景技術

[0002] 紫外線量の測定は、様々な分野で使用されており、例えば、紫外線硬化樹脂を硬化させるための紫外線照射装置における被照射物に照射される紫外線量の測定は、紫外線光量計を用いて測定されている。

[0003] 紫外線光量計としては、半導体の光起電力を利用した装置が一般的に知られているが、高価であり、また持ち運びも不便である。安価で簡便なものとしてはフォトクロミック材料を用いたカード状のものが知られているが、これは紫外線により可逆的に変色するものであり、照射中の紫外線強度は知ることができるが、紫外線の蓄積照射量を知ることはできない。

[0004] 蓄積照射量を測定する方法として、例えば特許文献1では、変色材料を利用した方法を提案しているが、感度が不十分であり、定量には向かないという問題がある。

[0005] また、紫外線量の測定として、感光紙を使用して定量化する方法（特許文献2参照）やロイコ染料の酸化発色を利用した方法（特許文献3参照）が提案されているが、何れも記録を目的としたものであり、幅広い範囲の照射量の測定には向かなかった。さらに、紫外線硬化を用いた製造プロセスでの紫外線照射線量は $100\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ が最も広く使われているが、それに適した範囲の測定には向かなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-288552号公報

特許文献2：特開平 10－122958号公報

特許文献3：特開昭 62－112020号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ここで、広い面積での紫外線照射量の測定が簡便であり、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲において、紫外線の積算照度に応じて連続的な発色を可能とする紫外線感知シートもしくはフィルムであっても、染料の種類によっては、発色濃度が高すぎて目視では観察しにくい場合もある。本発明はかかる課題を解決することを目的としたものであって、紫外線の積算照度に応じて連続的な発色を可能とする紫外線感知シートもしくはフィルムにおいて、紫外線の積算照度に応じた発色を目視でより検出し易くすることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] かかる状況のもと、本発明者らは、鋭意検討した結果、光酸化剤とロイコ染料との質量比が $0.2 \sim 1.0 : 1$ となるように光酸化剤とロイコ染料とを内包したカプセルを有する紫外線感知層を支持体上に設け、紫外線量の増加に応じて光酸化剤から発生するラジカルの量を増加させ、紫外線を諧調性高く感知可能にした。さらに紫外線感度調整層または紫外線感度調整フィルムを設けることで、発色に寄与する紫外線照射量を調整することで、より目視判断しやすい発色とすることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 前記課題を解決するための手段は、下記<1>の手段であり、好ましくは、下記<2>～<18>の手段である。

<1>支持体と、紫外線感知層とを該順に有し、

前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積 1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が $0.1 \sim 1.0\text{ g}$ である紫外線感知層含有シート

と、紫外線感度調整フィルムからなる紫外線感知セット。

＜2＞前記紫外線感度調整フィルムが、300nmの透過率が10%以下であり、かつ450nmの透過率が70%以上である、＜1＞に記載の紫外線感知セット。

＜3＞前記紫外線感度調整フィルムが顔料微粒子を含むフィルムである、＜1＞または＜2＞に記載の紫外線感知セット。

＜4＞前記顔料微粒子が酸化チタンである、＜3＞に記載の紫外線感知セット。

＜5＞前記顔料微粒子の平均粒子径が0.01μm以上である、＜3＞または＜4＞に記載の紫外線感知セット。

＜6＞前記顔料微粒子の含有量が、紫外線感度調整フィルム1m²当たり、5g以上である、＜3＞～＜5＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜7＞前記紫外線感度調整フィルムが紫外線吸収剤を含む、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜8＞前記光酸化剤が、波長350nmにおけるモル吸光係数εが2000以下であり、かつ、波長250nmにおけるεが10000以上である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜9＞前記カプセルがマイクロカプセルである、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜10＞ロイコ染料がアミノアリールメタンである、＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜11＞前記紫外線感知シートを高圧水銀ランプで照射した際、波長365nmで測定した時の積算照度が1～1000mJ/cm²の範囲で紫外線を感じ可能である、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜12＞前記支持体がプラスチックフィルムである、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の紫外線感知セット。

＜13＞支持体と、紫外線感知層と、紫外線感度調整層を該順に有し、前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ

染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積 1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が $0.1 \sim 1.0 \text{ g}$ である紫外線感知シート。

<14>前記紫外線感度調整層が、 300 nm の透過率が 10% 以下であり、かつ 450 nm の透過率が 70% 以上である、<13>に記載の紫外線感知シート。

<15>前記紫外線感度調整層が、顔料微粒子を含むことを特徴とする、<13>または<14>の紫外線感知シート。

<16>前記紫外線感度調整層が、紫外線吸収剤を含むことを特徴とする、<13>～<16>のいずれかに記載の紫外線感知シート。

<17>前記紫外線感度調整層が、最表層である、<13>～<16>のいずれかの紫外線感知シート。

<18><1>～<17>のいずれか1項に記載の紫外線感知シート、または、紫外線感知セットを用いることを特徴とする、紫外線感知方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、広い面積での紫外線照射量の測定が簡便であり、 $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲における紫外線量測定に優れた紫外線感知シートにおいて、紫外線の積算照度に応じた発色を目視でより検出し易くすることが可能になった。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の発色の程度を示す概念図である。

[図2]本発明で用いるカプセルの一例の概略図である。

[図3]光酸化剤とロイコ染料との反応スキームの一例を示した図である。

[図4]本発明の紫外線感知シートの一例を示した模式断面図である。

[図5]本発明の紫外線感知セットの一例を示した模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含

む意味で使用される。

[0013] <紫外線感知シート、紫外線感知セット>

本発明の紫外線感知シートは、支持体と、紫外線感知層と、紫外線感度調整層を該順に有し、前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積 1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が $0.1 \sim 1.0 \text{ g}$ であることを特徴とする。

また、本発明の紫外線感知セットは、支持体と、紫外線感知層とを該順に有し、前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積 1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が $0.1 \sim 1.0 \text{ g}$ である紫外線感知層含有シートと、紫外線感度調整フィルムからなることを特徴とする。

[0014] 上記いずれかを少なくとも満たす構成とすることにより、紫外線に感度良く反応し、紫外線を検知することができる。特に、本発明の紫外線感知シート等を高圧水銀ランプで照射した際、本発明の紫外線感知シート等は、波長 365 nm で測定した時の照射量に応じて発色の程度が異なるため、紫外線の照射量を効果的に感知できる。ここでいう、高圧水銀ランプとは、例えば、ウシオ電機製の高圧UVランプをいう。図1は、本発明の発色の程度を示す概念図であり、縦軸が発色の程度の対数を横軸が紫外線の積算照度に対応する。ここで、図1から明らかなとおり、本発明では、紫外線の照射度に応じて、紫外線の積算照度が $1 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲での紫外線を効果的に感知できる。さらに、本発明では、紫外線感度調整層または紫外線感度調整フィルム（以下、「紫外線感度調整層等」ということがある）により発色に寄与する紫外線照射量を調整可能となるので、目視しやすい発色度合いで、紫外線を感度良く感知できる。

なお、本発明の光源としては、高圧水銀ランプだけでなくその他の光源を

使用することができる。例えば、メタルハライドランプ、UV-LEDランプ、低圧水銀ランプ、UVレーザーなどを使用してもよい。

[0015] 本発明の紫外線感知シートおよび紫外線感知層含有シートは、波長365 nmで測定した時における積算照度が $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満の範囲における反射濃度変化 $\Delta D1$ 、 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満の範囲における反射濃度変化 $\Delta D2$ 、および $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下の範囲における反射濃度変化 $\Delta D3$ がそれぞれ0.2以上であることが好ましく、それぞれ、0.25以上であることがより好ましい。上限については特に制限はないが、0.4以下であることが好ましい。また、特定の積算照度における反射濃度については、例えば、波長365 nmで測定した時における積算照度が $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ での反射濃度変化は0.15より大きく0.3以下が好ましく、0.15以下がより好ましい。 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ での反射濃度は0.10より大きく0.15以下、又は0.3より大きく0.4以下が好ましく、0.15より大きく0.3以下がより好ましい。 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ での反射濃度は0.2より大きく0.3以下、又は0.6より大きく0.8以下が好ましく、0.3より大きく0.6以下がより好ましい。

反射濃度変化とは、所定の積算照度の紫外線を照射する前と照射した後の色の変化量のことをいい、具体的には、反射濃度計（X-Rite 310、X-Rite社製）で測定することができる。

反射濃度変化 $\Delta D1 \sim \Delta D3$ を上記範囲内となるようにすることで、紫外線の積算照度に応じて連続的に発色させることができ、紫外線を感度良く感知できる。

[0016] 以下に、本発明の紫外線感知のメカニズムについて、図2、図3に基づいてより詳細に説明する。尚、本発明がこれらの図面に限定されるものではないことは言うまでもない。

図2は、本発明で用いるカプセルの一例の概略図である。図2に示すように、カプセル11内には光酸化剤12とロイコ染料13とが内包されている

。図3は、光酸化剤とロイコ染料との反応スキームの一例を示した図である。

図2に示す通り、紫外線が照射されるとカプセル11内の光酸化剤12が紫外線hνを吸収する。紫外線hνを吸収した光酸化剤12は活性化され（活性化した光酸化剤12a）、ラジカルが発生する（図3（a））。発生したラジカルは、ロイコ染料13と反応（酸化）し、ラジカルと反応したロイコ染料が発色する（図3（b））。照射される紫外線量が増加すると、光酸化剤12から発生するラジカルの量も増加し、発生したラジカルと反応するロイコ染料13の量も増加する。

[0017] 本発明としては、例えば、図4に一例を示すように、紫外線感知層と紫外線感度調整層が一体型となった紫外線感知シートである。また、例えば、図5に一例を示すように、紫外線感知層を含むフィルム等とは別に紫外線感度調整層を含むフィルムを設けた紫外線感知セットである。いずれのタイプにおいても、紫外線感知層および紫外線感度調整層の詳細は同じである。本発明では、紫外線感度調整層または紫外線感度調整フィルムによって、紫外線感知層に照射される紫外線照射量が調整される。すなわち、本発明では、紫外線照射量に比例して、紫外線感知層に含まれる光酸発生剤から発生するラジカルが増加することによって染料を発色させるため、紫外線感知層に照射される紫外線量が調整されると、紫外線照射量に応じて発色濃度を連続的に変化した発色変化を調整でき、目視によって、より容易に判断することが可能となる。

[0018] 以下、これらの詳細を説明する。

[0019] <<紫外線感知シートの構成、紫外線感知セットの構成>>

図4は、本発明の紫外線感知シートの一例を示した模式断面図である。本発明の紫外線感知シート1は、紫外線感知層10、紫外線感知層10を支持する支持体30と紫外線感度調整層20とをこの順で有し、最表層が紫外線感度調整層20である。紫外線感知層10は、図2に一例を示したような光酸化剤およびロイコ染料を内包したカプセルが分散されている。また、支持

体30と紫外線感知層10との間、または紫外線感知層10と反対側の支持体30との面には、反射層（図示せず）を有していてもよい。図4の態様では、紫外線感度調整層20を貼りあわせる手間が省ける。

図5は、本発明の紫外線感知セットの一例を示した模式断面図である。紫外線感知セット100は、紫外線感知層10、紫外線感知層10を支持する支持体30とからなる紫外線感知層含有シート40と、紫外線感度調整フィルム50とからなる。紫外線感知セット100における紫外線感知層10は、本発明の紫外線感知シートの紫外線感知層と同様の構成であり、支持体30は、本発明の紫外線感知シートの支持体30と同様の構成である。また、紫外線感度調整フィルム50は、本発明の紫外線感知シートの紫外線感度調整層20と同様の構成である。図5の態様では、紫外線感知シートとは別に、図5に示すように、紫外線感度調整フィルム50が準備され、セットで用いられる。紫外線感度調整フィルム50の素材を調整すれば、紫外線感度調整フィルムを再利用できるというメリットがある。

[0020] ここで、本発明の紫外線感知シートは、その厚さが200 μ m以下のフィルムであってもよいし、200 μ mを超えるシートであっても良い。本発明の紫外線感知シートの厚さは、例えば、5～250 μ mとすることができ、さらには、25～150 μ mとすることができる。フィルム等を巻き取ったロール状のものであってもよい。

以下、各層について詳細に説明する。

[0021] <<<紫外線感知層>>>

本発明で用いる紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを所定の割合で内包したカプセルを有する。本発明で用いる紫外線感知層は、紫外線感知層の表面積1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が0.1～1.0gであり、好ましくは0.15～0.8gであり、さらに好ましくは0.2～0.5gである。このような範囲とすることにより、より効果的に紫外線の照射量に対応して感度良く発色させることができる。カプセルの詳細については、後述する。

[0022] 紫外線感知層には、通常は、上記カプセルを層内に分散させるためのバインダーを有し、必要に応じてその他の添加剤を有していてもよい。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビアゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カゼイン、スチレンーブタジエンラテックス、アクリロニトリルーブタジエンラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレンー酢酸ビニル共重合体等の各エマルジョンを用いることができる。使用量は固形分換算して $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

[0023] 紫外線感知層には、カプセルに内包されるロイコ染料および光酸化剤の他に、増感剤、還元剤、酸化防止剤、界面活性剤などが内包されていてもよい。増感剤、還元剤、界面活性剤などは、特開平1-207741号公報の第9頁左下欄～第10頁左上欄、特開2004-233614号公報の段落0038～0039、0048～0059記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0024] 紫外線感知層の厚さは、特に定めるものではないが、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $12 \sim 17 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0025] [カプセル]

本発明で用いる紫外線感知層に含まれるカプセルは、光酸化剤とロイコ染料とを所定の質量比で内包する。カプセルに内包される光酸化剤とロイコ染料との質量比は、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、好ましくは $0.3 \sim 0.8 : 1$ であり、より好ましくは $0.4 \sim 0.7 : 1$ である。このような質量比で配合することにより、より効果的に紫外線の照射量に対応して感度良く発色させることができる。前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比は、カプセル毎の光酸化剤とロイコ染料の質量比の平均質量比が上記範囲を満たすことが好ましいが、紫外線感知層の単位面積当たりの光酸化剤とロイコ染料の平均質量比が上記範囲を満たせば、本発明の効果は発揮される。

[0026] 本発明で用いるカプセルは、常温ではカプセル壁の物質隔離作用によりカ

プセル内外の物質の接触を妨げ、ある温度以上に加熱された時のみ、物質の透過性が上がる。

この現象は、カプセル壁材、カプセル芯物質、添加剤を適宜選ぶことにより、その透過開始温度を自由にコントロールすることができる。この場合の透過開始温度は、カプセル壁のガラス転移温度に相当するものである。具体的には、特開昭59-190886号公報、特開昭59-190886号公報、特開昭60-242094号公報等が例示され、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0027] カプセル壁固有のガラス転移温度を制御するには、カプセル壁形成剤の種類をかえることが必要である。本発明において使用しうるマイクロカプセルの壁材料としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリスチレン、スチレン-メタクリレート共重合体、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等があげられる。また、これら高分子物質は2種以上併用することもできる。

本発明においては、上記の高分子物質のうち、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましく、特にポリウレタン及びポリウレアが好ましい。

[0028] 本発明で使用するカプセルは、ロイコ染料及び光酸化剤等の反応性物質を含有した芯物質を乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成してカプセル化することが好ましい。この場合、高分子物質を形成する反応物を油滴の内部及び／又は油滴の外部に添加する。カプセルの好ましい製造法等、本発明で好ましく使用することのできるカプセルについての詳細は、米国特許第3726804号、同3796696号の明細書に記載されており、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、例えば、ポリウレタンウレアをカプセル壁材として用いる場合、多価イソシアネート及びそれと反応しカプセル壁を形成する第二の物質（例えばポリオール）を水相又はカプセル化すべき油性液体中に混合し、水中に乳

化分散し温度を上昇することにより、油滴界面で高分子形成反応を起して、カプセル壁を形成する。前記の第二の物質を例えばポリアミンにするか、あるいは何も加えなければ、ポリウレアが生成する。

[0029] この場合に、用いる多価イソシアネートおよびそれと反応するポリオール、ポリアミン（前記の第二の物質）については米国特許3281383号、同3773695号、同3793268号の各明細書、特公昭48-40347号公報、特公昭49-24159号公報、特開昭48-80191号公報、特公昭48-84086号公報に記載されており、これらの内容についても、本願明細書に組み込まれる。

[0030] 多価イソシアネートとしては、例えば、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニル-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート、4,4',4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネートのごときトリイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。市販品としては、タケネートD-110N等のタケネートシリーズ（三井化学（株

）製）等が挙げられる。

[0031] ポリオールとしては、脂肪族、芳香族の多価アルコール、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリアルキレンエーテル等が挙げられる。

具体的には、特開昭60-49991号公報に記載されたポリオールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2,3-ジヒドロキシブタン、1,2-ジヒドロキシブタン、1,3-ジヒドロキシブタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、2-フェニルプロピレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、グリセリンエチレンオキサイド付加物、グリセリン、1,4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、レゾルシノールジヒドロキシエチルエーテル等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、 α 、 α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(p,p'-ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、ビスフェノールAにエチレンオキサイドの付加物、ビスフェノールAにプロピレンオキサイドの付加物などが挙げられる。ポリオールはイソシアネート基1モルに対して、水酸基の割合が0.02~2モルで使用するのが好ましい。

[0032] ポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、2-ヒドロキシトリメチ

レンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙げられる。多価インシアネートは水と反応して高分子物質を形成することもできる。

[0033] ここで油滴を形成するための有機溶媒としては、一般に高沸点オイルの中から適宜選択することができ、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、N，N－ジエチルドデカンアミド等の脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン等が用いられる。具体的には、特開昭60－242094号公報、特開昭63－045084号に記載されているものを用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明においては、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶媒を加えることもできる。このような補助溶媒としては、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等が挙げられる。

[0034] 一方、油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有する水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

また、水相に界面活性剤を含有させてもよく、水相に含有させる界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。

好ましい界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム）、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェ

ニルエーテル)等が挙げられる。

[0035] 本発明で用いるカプセルは、通常、平均粒子径が μm オーダーであるマイクロカプセルであり、カプセルの平均粒子径としては、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。平均粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上とすることでカプセル内の芯物質をより安定に保護することができ、 $100 \mu\text{m}$ 以下とすることで発色体の解像度をより向上させることができる。

[0036] [ロイコ染料]

本発明で用いるロイコ染料とは、光酸化剤によって発色可能なロイコ染料であって、電子を付加することによって、または、電子を除去することによって染料を形成し発色するような、1個または2個の水素原子を有している還元型の染料を意味する。ロイコ染料のうち、電子を除去される前は、実質的に無色であるか、または弱い色を有するものを選択することで、光酸化によって発色させることが可能となる。なお、ロイコ染料は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0037] 本発明で用いるロイコ染料は、例えば米国特許3445234号明細書に記載されているような、(a) アミノトリアリールメタン、(b) アミノキササンチン、(c) アミノチオキササンチン、(d) アミノ-9, 10-ジヒドロアクリジン、(e) アミノフェノキサジン、(f) アミノフェノチアジン、(g) アミノジヒドロフェナジン、(h) アミノジフェニルメタン、(i) ロイコインダミン、(j) アミノヒドロシンナミック酸(シアンエタン、ロイコメチン)、(k) ヒドラジン、(l) ロイコインジゴイド染料、(m) アミノ-2, 3-ジヒドロアントラキノン、(n) テトラハロ-p, p'-ビフェノール、(o) 2-(p-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール、(p) フェネチルアニリン等を挙げることができる。これらのロイコ染料のうち、(a) ~ (i) のものは1つの水素原子を失うことにより発色して染料となるが、(j) ~ (p) のものは2つの水素原子を失って染料を形成する。

[0038] これらのうち、アミノアリールメタンが好ましく、アミノトリアリールメタンが好ましい。一般的に好ましいアミノトリアリールメタンの種類は、アリール基の少なくとも2つが、

(a) R^1 および R^2 がそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、およびベンジル基から選択される基である、メタン炭素原子への結合に対してパラ位にある R^1R^2N -置換基、および

(b) 低級アルキル基（炭素数が1～4）、低級アルコキシ基（炭素数が1～4）、フッ素原子、塩素原子、および臭素原子より選択されるメタン炭素原子に対してオルト位の基を有するフェニル基であり；

第3のアリール基（残り1つのアリール基）は、他の2つのアリール基と同一または異なっている場合、異なる場合は、(a) 低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素原子、ジフェニルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、フッ素原子、臭素原子、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオエステル基、アルキルスルホン酸基、アリールスルホン酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、アルキルアミド基、アリールアミド基等で置換されていてもよいフェニル基；(b) アミン基、ジ-低級アルキルアミノ基、アルキルアミノ基で置換されていてもよいナフチル基；(c) アルキルで置換されていてもよいピリジル基；(d) キノリル基；(e) アルキル基で置換されていてもよいインドリニリデン基より選択されることを特徴とするアミノトリアリールメタン及びその酸塩である。

好ましくは、 R^1 および R^2 は水素または炭素数1～4のアルキルである。最も好ましくは3個のすべてのアリール基は同一である。

[0039] このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）メタン、トリス（4-ジエチルアミノフェニル）メタン、ビス（4-ジエチルアミノフェニル）-（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン、ビス（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）-（4-ジエチルアミノフェニル）メタン、ビス（1-エチル-2-メチルイン

ドールー３－イル）－フェニルメタン、２－Ｎ－（３－トリフルオロメチルフェニル）－Ｎ－エチルアミノ－６－ジエチルアミノ－９－（２－メトキシカルボニルフェニル）キサンテン、２－（２－クロロフェニル）アミノ－６－ジブチルアミノ－９－（２－メトキシカルボニルフェニル）キサンテン、２－ジベンジルアミノ－６－ジエチルアミノ－９－（２－メトキシカルボニルフェニル）キサンテン、ベンゾ〔a〕－６－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ－９，２－メトキシカルボニルフェニル）キサンテン、２－（２－クロロフェニル）－アミノ－６－ジブチルアミノ－９－（２－メチルフェニルカルボキシアミドフェニル）キサンテン、３，６－ジメトキシ－９－（２－メトキシカルボニル）－フェニルキサンテン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、３，７－ビス－ジエチルアミノフェノキサジン等が挙げられる。市販品としては、ロイコクリスタルバイオレット（ＬＣＶ、山田化学工業（株）社製）などが挙げられる。

[0040] [光酸化剤]

本発明で用いる光酸化剤は、紫外線により活性化され、ラジカルを発生させる。このような光酸化剤を用いることで、紫外線照射量に応じて発色濃度が連続的に変化し、目視にて紫外線量を判断することが可能となる。

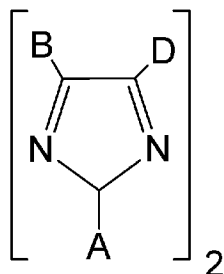
本発明で用いる光酸化剤としては、波長３５０ｎｍにおける ϵ が２０００以下であることが好ましく、１０００以下であることがより好ましく、５００以下であることがさらに好ましい。例えば、３２０以下や２８０以下の範囲等があるが、これに限定されない。また、波長２５０ｎｍにおける ϵ が１００００以上であることが好ましく、１１０００以上であることが好ましく、１２０００以上であることがさらに好ましい。例えば、１２７３０以上等があるが、これに限定されない。このような範囲とすることにより、本発明の紫外線感知性能がより効果的に発揮される。ここで、 ϵ は、光酸化剤のモル吸光係数を意味し、例えば、紫外線分光光度計を用いて測定することができる。

本発明で用いる光酸化剤は、下記一般式（１）～（７）で表される光酸化

剤が好ましい。なお、光酸化剤は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0041] 一般式（1）

[化1]



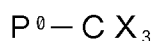
（式中、A、B、およびDは、それぞれ独立に、無置換もしくは、イミダゾリル基への二量体の解離またはロイコ染料の酸化を阻害しない置換基で置換された、炭素環またはヘテロアリール基を表す。）

[0042] A、B、およびDは、それぞれ独立に、無置換もしくは、イミダゾリル基への二量体の解離またはロイコ染料の酸化を阻害しない置換基で置換された、炭素環またはヘテロアリール基を表す。

BおよびDは、それぞれ0～3個の置換基を有することが好ましく、Aは、0～4個の置換基を有することが好ましい。

一般式（1）で表される化合物およびそれらの製法は、ロフィンダイマー等として知られる知見を利用できる。例えば、米国特許第3552973号明細書の第4欄第22行ないし第6欄第3行の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0043] 一般式（2）



（式中、 P^0 は水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表す。）

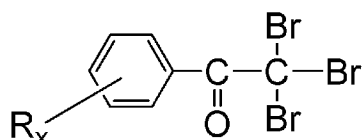
[0044] P^0 、Xが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0045] 一般式（2）で表される化合物としては、例えば、四塩化炭素、四臭化炭

素、p-ニトロベンゾトリブロマイド、ブロモトリクロロメタン、ペンソトリクロライド、ヘキサブロモエタン、ヨードホルム、1, 1, 1-トリブロモ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、2, 2, 2-トリブロモエタノール、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールなどが挙げられる。

[0046] 一般式 (3)

[化2]



(式中、Rは置換基を表す。xは0～5の整数を表す。)

[0047] Rは置換基を表し、置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のハロアルキル基、アセチル基、ハロアセチル基、炭素数1～3のアルコキシ基などが挙げられる。Rが複数有する場合は、全ての置換基が同一であってもよく、異なってもよい。

xは0～5の整数を表し、0～3が好ましい。

[0048] 一般式 (3) で表される化合物としては、例えば、o-ニトロ- α , α , α -トリブロモアセトフェノン、m-ニトロ- α , α , α -トリブロモアセトフェノン、p-ニトロ- α , α , α -トリブロモアセトフェノン、 α , α , α -トリブロモアセトフェノン、 α , α , α -トリブロモ-3, 4-シクロアセトフェノンが挙げられる。

[0049] 一般式 (4)



(式中、R¹は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、X¹はハロゲン原子を表す。)

[0050] R¹は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。置換基を有してもよいアルキル基は、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ま

しく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましい。

置換基を有していてもよいアリール基としては、炭素数 6～20 のアリール基が好ましく、炭素数 6～14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6～10 のアリール基がさらに好ましい。

置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のハロアルキル基、アセチル基、ハロアセチル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基などが挙げられる。

X¹が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0051] 一般式 (4) で表される化合物としては、例えば、2, 4-ジニトロベンゼンスルホンクロライド、o-ニトロベンゼンスルホンクロライド、m-ニトロベンゼンスルホンクロライド、3, 3'-ジフェニルスルホンジスルホンクロライド、エタンスルホンクロライド、p-ブロモベンゼンスルホンクロライド、p-ニトロベンゼンスルホンクロライド、p-3-ベンゼンスルホンクロライド、p-アセトアミドベンゼンスルホンクロライド、p-クロロベンゼンスルホンクロライド、p-トルエンスルホンクロライド、メタンスルホンクロライド、ヘンゼンスルホンブロマイドなどが挙げられる。

[0052] 一般式 (5)



(式中、R²は置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基を表し、X²はハロゲン原子を表す。)

[0053] R²は置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基を表し、一般式 (4) の R¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

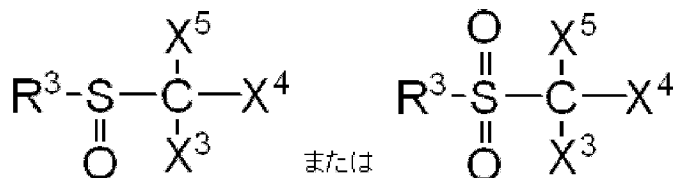
X²が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0054] 一般式 (5) で表される化合物としては、例えば 2, 4-ジニトロベンゼ

ンスルフェニルクロライド、*o*-ニトロベンゼンスルフェニルクロライドなどが挙げられる。

[0055] 一般式 (6)

[化3]



(式中、 R^3 は置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^3 、 X^4 、および X^5 はそれぞれ独立に水素原子、またはハロゲン原子を表す。ただし、 X^3 、 X^4 、および X^5 のすべてが水素原子であることはない。)

[0056] R^3 は置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～14のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基がさらに好ましい。

ヘテロアリール基としては、炭素数4～20のヘテロアリール基が好ましく、炭素数4～13のヘテロアリール基がより好ましく、炭素数4～9のヘテロアリール基がさらに好ましい。

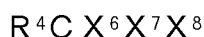
置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のハロアルキル基、アセチル基、ハロアセチル基、炭素数1～3のアルコキシ基などが挙げられる。

X^3 、 X^4 、および X^5 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0057] 一般式 (6) で表される化合物としては、例えば、ヘキサブロモジメチルスルホオキサイド、ペンタブロモジメチルスルホオキサイド、ヘキサブロモジメチルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン、トリクロロ-*p*-

クロロフェニルスルホン、トリブロモメチルー p-ニトロフェニルスルホン、2-トリクロロメチルベンゾチアゾールスルホン、4, 6-シメチルピリミジン-2-トリブロモメチルスルホン、テトラブロモジメチルスルホン、2, 4-ジクロロフェニルトリクロロメチルスルホン、2-メチルー4-クロロフェニルトリクロロメチルスルホン、2, 5-ジメチルー4-クロロフェニルトリクロロメチルスルホン、2, 4-ジクロロフェニルトリメチルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリ-p-トリルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートなどが挙げられる。

[0058] 一般式 (7)



(式中、 R^4 は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 X^6 、 X^7 、および X^8 はそれぞれ独立に水素原子、またはハロゲン原子を表す。ただし、 X^6 、 X^7 、および X^8 のすべてが水素であることはない。)

[0059] R^4 は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。ヘテロアリール基としては、炭素数4～20のヘテロアリール基が好ましく、炭素数4～13のヘテロアリール基がより好ましく、炭素数4～9のヘテロアリール基がさらに好ましい。

置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のハロアルキル基、アセチル基、ハロアセチル基、炭素数1～3のアルコキシ基などが挙げられる。

X^6 、 X^7 、および X^8 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0060] 一般式 (7) で表される化合物としては、例えば、トリブロモキナルジン、2-トリブロモメチルー4-メチルキノリン、4-トリブロモメチルピリミジン、4-フェニルー6-トリブロモメチルピリミジン、2-トリクロロメチルー6-ニトロベンゾチアゾール、1-フェニルー3-トリクロロメチルピラゾール、2, 5-ジトリブロモメチルー3, 4-ジブロモチオフェン、2-トリクロロメチルー3-(p-ブトキシチリル)-1, 3, 4-オ

キサジアゾール、2, 6-ジドリクロロメチル-4-(p-メトキシフェニル)-トリアジン、2-(4-メチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。

[0061] これらの中でも、一般式(3)、一般式(6)、一般式(7)で表される化合物が好ましく、ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。また、一般式(1)～(7)で表される化合物以外でも、ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾ化合物を用いてもよい。

[0062] [還元剤]

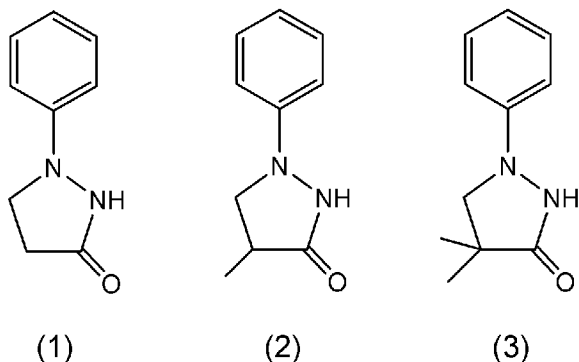
本発明では、紫外線感知層に還元剤を有していてもよい。還元剤は、カプセル外に有していてもよく、カプセルに内包されていてもよい。還元剤は、光酸化剤を失活させる機能を有する。還元剤を有することで、紫外線照射による光酸化剤から発生するラジカルが急激に増加することで発色濃度が急激に変化することを抑制することができ、紫外線照射量に応じて発色濃度が連続的に変化し、目視にて紫外線量を判断することが可能となり、好ましい。

還元剤は、単独もしくは2種以上併用して用いることができるが、光酸化剤に失活させる機能を有する還元性の物質であればこれらに限定されるものではない。

[0063] 本発明で用いる還元剤は、活性化された光酸化剤の遊離基をトラップするいわゆるフリーラジカル捕獲物質として作用すれば、特に限定されないが、例えば、米国特許3042513号の明細書に記載の有機還元剤(例えば、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキシヒドロキノン、ピロログリシツール及びO-アミノフェノール、p-アミンフェノールのようなアミノフェノール類等)、特公昭62-39726号の明細書に記載の環式フェニルヒドラジド化合物(例えば1-フェニルピラゾリジン-3-オン〔フェニドンA、下記の式(1)〕、1-フェニル-4-メチルピラゾリジン-3-オン〔フェニドンB、下記の式(2)〕、1-フェニル-4, 4-ジメチルピラゾリジン-3-オン〔ジメゾン、下記の式(3)〕、又3-メチル-1-p-スルホフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン及び3-メ

チル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン)、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリジノン(ジメゾンS)等が挙げられる。

[0064] [化4]



[0065] 環式フェニルヒドラジドのフェニル基には置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、メトキシ基、エトキシ基、p-ベンジルオキシ基、ブトキシ基、p-フェノキシ基、2,4,6-トリメチル基、3,4-ジメチル基等が挙げられる。

環式フェニルヒドラジドの複素環基の4位には置換基を有していてもよく、置換基としては、ビス-ヒドロキシメチル基、ヒドロキシメチル基、メチル基、エチル基、ベンジル基等が挙げられる。

環式フェニルヒドラジドの複素環基の5位には置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、フェニル基等が挙げられる。

[0066] また、還元剤としては、グアニジン誘導体、アルキレンジアミン誘導体、ヒドロキシアミン誘導体であってもよい。

グアニジン誘導体としては、例えばフェニルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、1,2-ジシクロヘキシルグアニジン、1,2,3-トリシクロヘキシルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、*o*-トリルジフェニルグアニジン、*m*-トリルジフェニルグアニジン、*p*-トリルジフェニルグアニジン、N,N'-ジシクロヘキシル-4-モルホリノカルボキシアミジン、1,3-ジトリル-

3-フェニルグアニジン、1,2-ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、1-オトリルビグアニド、N-ベンジリデン-グアニジノアミン等が挙げられる。

アルキレンジアミン誘導体としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、1,1,2-ジアミノドデカン、テトラベンジルエチレンジアミン等が挙げられる。

ヒドロキシアミン誘導体としては、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-β-ナフチルオキシ-1-N,Nジメチルアミノ-2-プロパノール等が挙げられる。

[0067] 本発明のシートにおいては、還元剤に対しては、サンドミル等により固体分散するか、もしくはオイルに溶解後乳化分散して用いるのがよい。

固体分散の場合、濃度2～30重量%の水溶性高分子溶液中で分散し、好ましい分散粒子サイズは10μm以下である。好ましい水溶性高分子としてはカプセルを作るときに用いられる水溶性高分子が挙げられる。乳化分散については、特開昭63-045084号公報に記載の手法及び素材を参考にして行うことができる。

[0068] 好ましい還元剤の量としては、還元剤がカプセル外に有する場合、光酸化剤と還元剤とのモル比が1:0.1～100であることが好ましく、1:0.5～0.50であることがより好ましく、1:1～10であることがさらに好ましい。

還元剤がカプセルに内包されている場合、光酸化剤と還元剤のモル比が、1:0.001～0.1モルであることが好ましく、1:0.005～0.08であることがより好ましく、1:0.01～0.05であることがさらに好ましい。

[0069] <<紫外線感知層の形成方法>>

紫外線感知層は、上述したロイコ染料および光酸化剤を内包したカプセルの分散物として支持体または反射層上に塗布、含浸又は自己支持層を形成さ

せて作製することができる。

紫外線感知層を形成する際の紫外線感知層塗布液の塗布量は、固形分換算で $3 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $5 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。 3 g/m^2 以下では十分な濃度が得られず、 30 g/m^2 以上塗布しても品質の向上は見られないのでコスト的に不利になる。

[0070] 紫外線感知層塗布液を塗布するに当っては、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ドクターコート法、ワイヤーパーニート法、スライドコート法、グラビアコート法、スピニート法あるいは米国特許第 2 6 8 1 2 9 4 号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。

[0071] <<<支持体>>>

本発明で用いる支持体としては、本発明の趣旨を逸脱しない限り、特に限定されるものではない。

支持体に適する材料としては、紙、再生セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ビニル重合体および共重合体、ポリエチレン、ポリビニルアセテート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロリドなどのプラスチックおよび重合体からなるフィルム；織布；ガラス、木および金属のなどのグラフィックアートおよび装飾用途において一般的に用いられている物質を包含する。

[0072] 支持体の厚さとしては、 $5 \sim 250 \mu\text{m}$ が好ましく、 $25 \sim 150 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0073] <<<紫外線感度調整層、紫外線感度調整フィルム>>>

本発明では、紫外線感知層の支持体と接している面と反対側の面に紫外線感度調整層を有する。紫外線感度調整層を有することで発色に寄与する紫外線照射量を調整し、紫外線の積算照度に応じて連続的な発色が可能となる。

紫外線感度調整層は、発色に寄与する紫外線照射量に影響を与える層であればよく、表面保護やラミネート等に用いる一般的な基材やフィルムであっ

てもよい。

紫外線感度調整層は、300 nmの透過率が10%以下であり、かつ450 nmの透過率が70%以上であることが好ましく、300 nmの透過率が8%以下であり、かつ450 nmの透過率が80%以上であることがより好ましく、300 nmの透過率が5%以下であり、かつ450 nmの透過率が90%以上であることがさらに好ましい。

紫外線感度調整層を別途設ける実施態様で用いる紫外線感度調整フィルムも、紫外線感度調整層と同様の構成でよい。

[0074] 本発明における紫外線感度調整層は、発色に寄与する紫外線照射量に影響を与える層であればよく、顔料微粒子を含む層であることや紫外線吸収剤含有層や表面保護やラミネート等に用いる一般的な基材やフィルムであってもよい。

[0075] [顔料微粒子を含む層]

顔料微粒子を含む層は、支持体の一方の面に塗布形成されると共に、バインダー及び顔料微粒子を含有することが好ましい。紫外線感度調整層に含まれる顔料微粒子の割合は、紫外線感度調整層中のバインダー及び顔料微粒子の合計質量に対し、30質量%～90質量%であることが好ましい。

紫外線感度調整層は、必要に応じて、さらに各種添加剤などの他の成分を含んで構成されてもよい。

[0076] 本発明における紫外線感度調整層は、顔料微粒子の少なくとも一種を含有することが好ましい。顔料微粒子は、ポリマー基材が含有する顔料微粒子と同じであっても異なってもよく、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、カオリン、タルク等の無機顔料を適宜選択して含有することができる。中でも二酸化チタンが好ましい。市販品としては、例えば、タイペークR780-2等のタイペークシリーズ（石原産業社製）等が挙げられる。

[0077] 紫外線感度調整層1 m²当たり、5 g以上の顔料微粒子を有することが好ましく、8 g以上の顔料微粒子を有することがより好ましく、10 g以上の顔

料微粒子を有することがさらに好ましい。上限については特に制限はないが、30 g以下である。顔料微粒子の含量が5 g以上であると、必要な反射率が得られ易く、含量が30 g以下であることで本発明のシートの軽量化が達成し易い。

[0078] 顔料微粒子の平均粒径としては、0.01 μm 以上が好ましく、0.05 μm 以上がより好ましく、0.08 μm 以上がさらに好ましい。上限については特に制限はないが、10 μm 以下が好ましく、より好ましくは8 μm 以下である。平均粒径が前記範囲内であると、光の反射効率が低い。平均粒径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔(株)堀場製作所製〕により測定される値である。

[0079] 本発明における紫外線感度調整層は、バインダーの少なくとも1種を含有することが好ましい。バインダーの塗布量は、0.5～5.0 g/m²の範囲が好ましく、1～3 g/m²の範囲がより好ましい。バインダーの塗布量が、0.5 g/m²以上であると、紫外線感度調整層の強度が十分に得られ、また、5 g/m²以下であると、反射率と質量を良好に保つことができる。

本発明における紫外線感度調整層に好適なバインダーは、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン等であり、耐久性の観点からは、アクリル樹脂、ポリオレフィンが好ましい。また、アクリル樹脂としては、アクリルとシリコーンとの複合樹脂も好ましい。好ましいバインダーの例としては、ポリオレフィンの例としてケミパールS-120、S-75N(ともに三井化学(株)製)、アクリル樹脂の例としてジュリマーET-410、SEK-301(ともに日本純薬(株)製)、アクリルとシリコーンとの複合樹脂の例としてセラネートWSA1060、WSA1070(ともにDIC(株)製)、H7620、H7630、H7650(ともに旭化成ケミカルズ(株)製)などを挙げることができる。

[0080] [表面保護やラミネート等に用いる一般的な基材やフィルム]

紫外線感度調整層は、発色に寄与する紫外線照射量に影響を与える層であればよく、表面保護やラミネート等に用いる一般的な基材やフィルムであつ

てもよい。特に紫外線感知セットに用いる紫外線感度調整フィルムの場合に好ましい。

基材やフィルムとしては、公知の素材から適宜選択することができる。具体的な例として、中性紙、酸性紙、再生紙、ポリオレフィン樹脂ラミネート紙、合成紙、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリ-4-メチルペンテン-1、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール、EVA、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア・メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリルエーテルニトリル、ポリベンゾイミダール、金属箔などを単独あるいは2種以上配合されたものからなるフィルム、あるいはこれらのフィルムを組み合わせた複合シートなどの使用が考えられる。

中でも、カール等の変形を効果的に防止するために、縦方向及び横方向における熱収縮率が1%未満であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。

[0081] 特に透明性を付与する場合は、高分子からなるフィルムが好ましい。その例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等の合成高分子フィルム、等が挙げられる。高温耐性のある、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリイミド（PI）も好適に用いられる。

[0082] [添加剤]

本発明における紫外線感度調整層には、バインダー及び顔料微粒子以外に、必要に応じて、更に紫外線吸収剤、架橋剤、界面活性剤、フィラー等の添加剤を添加してもよい。

前記架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。中でも、オキサゾリン系の架橋剤が好ましく、具体的には後述の易接着性層に使用可能なものを好適に用いることができる。

架橋剤を添加する場合、その添加量としては、紫外線感度調整層中のバインダーに対して、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。架橋剤の添加量が5質量%以上であると、紫外線感度調整層の強度及び接着性を保持しながら十分な架橋効果が得られ、50質量%以下であると、塗布液のポットライフを長く保てる。

前記界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等の公知の界面活性剤が挙げられる。界面活性剤を添加する場合、その添加量は0.1～15mg/m²が好ましく、0.5～5mg/m²がより好ましい。界面活性剤の添加量が0.1mg/m²以上であると、ハジキの発生を抑えて良好な層形成が得られ、15mg/m²以下であると、接着を良好に行なうことができる。

[0083] 本発明における紫外線感度調整層には、上記の顔料微粒子とは別に、更に、シリカ等のフィラーなどを添加してもよい。フィラーを添加する場合、その添加量は、反射層中のバインダーに対して、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。フィラーの添加量が20質量%以下であると、必要な反射率や紫外線感知層との接着性を得ることができる。

[0084] 本発明における紫外線感度調整層は、紫外線吸収剤を含んでいてもよく、紫外線吸収剤を含む層を別層として設けてもよい。また、顔料微粒子の代わりに紫外線吸収剤を含有させてもよく、顔料微粒子とともに紫外線吸収剤を含有させてもよい。

紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫

外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0085] 前記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2, 4-ドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0086] 前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2-(5-クロロ-2-H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール(チヌビン326)、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-5-ジターシャリーブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0087] 前記トリアジン系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、モノ(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物、ビス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物、トリス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物などが挙げられる。

前記モノ(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物としては、例えば、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。前記ビス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物としては、

例えば、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-プロピルオキシフェニル)-6-(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス[2-ヒドロキシ-4-[3-(メトキシヘプタエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル]-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。前記トリス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物としては、例えば、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-6-(2,4-ジブトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-6-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-6-[2,4-ビス[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。市販品としてはT I N U V I N 4 7 7 (B A S F社製)などが挙げられる。

[0088] 前記サリチレート系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、2-エチルヘキシルサリチレートなどが挙げられる。

[0089] 前記シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2-エチルヘキシル-2-シアノー-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノー-3,3-ジフ

エニルアクリレートなどが挙げられる。

[0090] 紫外線感度調整層は、紫外線吸収剤を含む層を別層として設けてもよい。その際必要に応じてバインダーなどのその他の成分を含む。バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。なお、紫外線吸収層としては、450nm～1,500nmの領域に吸収を持たない材料を選択したり、該紫外線吸収層の厚みを薄くすることが好ましい。

紫外線吸収剤を含む層の厚みとしては、0.01μm～1,000μmが好ましく、0.02μm～500μmがより好ましい。前記厚みが、0.01μm未満であると、紫外線の吸収が足りなくなることがあり、1,000μmを超えると、可視光の透過率が下がることもある。

紫外線吸収剤の含有量としては、用いる紫外線吸収剤によって異なり、一概に規定することができないが、本発明において所望の紫外線感度調整機能を与える含有量を適宜選択することが好ましい。

[0091] <<紫外線感度調整層の形成方法>>

本発明の紫外線感度調整層は、支持体の少なくとも一方の面に、上記顔料微粒子、バインダー、及びその他紫外線吸収剤等の添加剤などから適宜選択される素材を含有する紫外線感度調整層用塗布液を塗布することにより形成される。

好ましい紫外線感度調整層用塗布液としては、少なくとも顔料微粒子とバインダーを含有する塗布液、および少なくとも紫外線吸収剤とバインダーを含有する塗布液である。顔料微粒子及び紫外線吸収剤を併用した紫外線感度調整層用塗布液も好ましく用いられる。

[0092] 塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、バーコーターなどの公知の塗布方法を利用することができる。

塗布液は、塗布溶媒として水を用いた水系でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒を用いた溶剤系でもよい。中でも、環境負荷の観

点から、水を溶媒とすることが好ましい。塗布溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。好ましい塗布溶媒の例として、水、水／メチルアルコール＝95／5（質量比）等がある。

また、紫外線感度調整層用塗布液の塗布にあつては、ポリマー基材の表面に直にあるいは厚み2 μm 以下の下塗り層を介して、紫外線感度調整層用塗布液を塗布し、ポリマー基材上に紫外線感度調整層を形成することができる。

紫外線感度調整層塗布液の塗布量は、固形分換算で2 g/m^2 以上が好ましく、5 g/m^2 以上がより好ましい。上限について特に制限はないが、20 g/m^2 以下である。2 g/m^2 以下では十分な紫外線カット効果が得られない。

[0093] 紫外線感度調整層の厚さとしては、0.5～20 μm が好ましく、1～15 μm がより好ましく、2～10 μm がさらに好ましい。

[0094] <<<反射層>>>

本発明では、支持体と紫外線感知層との間、または紫外線感知層を設けた反対側の面の支持体上に反射層を設けてもよく、反射層を設けることで反射濃度を向上させることができる。支持体自身が反射機能を持っている場合は、反射層は不要であるが、支持体が透明である場合は、反射層を設けて、光の透過を抑制することが好ましい。

[0095] 本発明における反射層は、支持体の一方の面に塗布形成されると共に、バインダー及び白色無機粒子を含有することが好ましい。反射層に含まれる白色無機粒子の割合は、反射層中のバインダー及び白色無機粒子の合計質量に対し、30質量％～90質量％であることが好ましい。

反射層は、必要に応じて、さらに各種添加剤などの他の成分を含んで構成されてもよい。

また、反射層には、必要に応じて、密着層や光沢層などを設けてもよい。

[0096] [白色無機粒子]

本発明における反射層は、白色無機粒子の少なくとも一種を含有することが好ましい。白色無機顔料は、ポリマー基材が含有する白色無機粒子と同じ

であっても異なってもよく、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク等の無機顔料を適宜選択して含有することができる。中でも二酸化チタンが好ましい。市販品としては、例えば、タイペークR780-2等のタイペークシリーズ（石原産業社製）等が挙げられる。

[0097] 本発明における反射層は、反射層中のバインダー及び白色無機粒子の合計質量に対し、30質量%～90質量%の白色無機粒子を含有することが好ましく、50～85質量%がより好ましい。白色無機粒子の反射層中の含有量が30質量%以上でないと、良好な反射率が得られず、90質量%以下でないと軽量化を図れない。

[0098] 本発明における反射層には、白色無機粒子を4～12 g/m²で含有することが好ましく、5～11 g/m²で含有することがより好ましい。白色無機粒子の含量が4 g/m²以上であると、必要な反射率が得られ易く、含量が12 g/m²であることで本発明のシートの軽量化が達成し易い。

なお、反射層が2種類以上の白色無機粒子を含有する場合は、反射層中の全白色無機粒子の添加量の合計が4～12 g/m²の範囲であることが必要である。

[0099] 白色無機粒子の平均粒径としては、体積平均粒径で0.1～10 μmが好ましく、より好ましくは0.3～8 μm程度である。平均粒径が前記範囲内であると、光の反射効率が低い。平均粒径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔（株）堀場製作所製〕により測定される値である。

[0100] [バインダー]

本発明における反射層は、バインダーの少なくとも1種を含有することが好ましい。バインダーの塗布量は、0.5～5.0 g/m²の範囲が好ましく、1～3 g/m²の範囲がより好ましい。バインダーの塗布量が、0.5 g/m²以上であると、反射層の強度が十分に得られ、また、5 g/m²以下であると、反射率と質量を良好に保つことができる。

本発明における反射層に好適なバインダーは、ポリビニルアルコール（PVA）、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、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。また、これらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水性の改良剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、アクリル樹脂エマルジョン、スチレンーブタジエンラテックス等を添加することもできる。用いられるバインダーとしては、透明性を良好なものとする観点から、ポリビニルアルコールが好ましく、カルボキシ変性ポリビニルアルコールやアルキルエーテル変性ポリビニルアルコール等の変性PVAを用いることもできる。

[0101] [添加剤]

本発明における反射層には、バインダー及び白色無機粒子以外に、必要に応じて、さらに他の成分を含有することができる。他の成分としては、特に制限されるものではなく、目的又は必要に応じて適宜選択することができる。他の成分として、例えば、架橋剤、界面活性剤、フィラー等が挙げられる。

架橋剤としては、公知の架橋剤の中から適宜選択することができる。例えば、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物；グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類；硼酸、硼砂等の無機系架橋剤；ポリアミドエピクロルヒドリン等が挙げられる。

バインダーのうち、水溶性の高分子化合物（例えば、ゼラチンやポリビニルアルコール）を用いる場合には、架橋剤を含有し、バインダーを架橋することで、保存安定性をより一層向上させることができる。

[0102] 前記界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等の公知の界面活性剤

が挙げられる。界面活性剤を添加する場合、その添加量は $0.1 \sim 15 \text{ mg} / \text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ mg} / \text{m}^2$ がより好ましい。界面活性剤の添加量が $0.1 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上であると、ハジキの発生を抑えて良好な層形成が得られ、 $15 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下であると、接着を良好に行なうことができる。

[0103] 本発明における反射層には、上記の白色無機粒子とは別に、更に、シリカ等のフィラーなどを添加してもよい。フィラーを添加する場合、その添加量は、反射層中のバインダーに対して、 20 質量%以下が好ましく、 15 質量%以下がより好ましい。フィラーの添加量が 20 質量%以下であると、必要な反射率や支持体との接着性を得ることができる。

[0104] <<反射層の形成方法>>

本発明の反射層は、支持体の少なくとも一方の面に、上記白色無機粒子、バインダー、及びその他添加剤を含有する反射層用塗布液を塗布することにより形成される。

[0105] 塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、バーコーターなどの公知の塗布方法を利用することができる。

塗布液は、塗布溶媒として水を用いた水系でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒を用いた溶剤系でもよい。中でも、環境負荷の観点から、水を溶媒とすることが好ましい。塗布溶媒は、 1 種類を単独で用いてもよいし、 2 種類以上を混合して用いてもよい。好ましい塗布溶媒の例として、水、水/メチルアルコール= $95/5$ （質量比）等がある。

また、反射層用塗布液の塗布にあっては、ポリマー基材の表面に直にあるいは厚み $2 \mu\text{m}$ 以下の下塗り層を介して、反射層用塗布液を塗布し、ポリマー基材上に反射層を形成することができる。

反射層塗布液の塗布量は、固形分換算で $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上が好ましく、 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上がより好ましい。上限について特に制限はないが、 $30 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下では十分な反射濃度が得られない。

[0106] 反射層の厚さとしては、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $9 \sim 15 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0107] <紫外線感知方法>

本発明の紫外線感知シートは、紫外線の積算照度に応じて連続的に発色させることが可能なので、目視で紫外線量を確認、検出することができる。特に、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲における紫外線感知に優れることから、紫外線検出方法または紫外線測定方法として広く用いることができる。また、シート状またはフィルム状なので、広い面積での紫外線照射量の測定も可能である。

本発明の紫外線感知シートは、シート状またはフィルム状なので、紫外線を測定したい箇所に載置させるだけで紫外線を測定することが可能となる。

[0108] <紫外線感知シートの用途>

本発明の紫外線感知シートは、目視で紫外線量を確認することができ、広い面積での紫外線照射量の測定が簡便であり、特に、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲における紫外線感知に優れることから、様々な用途で利用することができる。例えば、ロールトゥロールで紫外線硬化樹脂を紫外線硬化しながらフィルムを製造するとき、紫外線光量計を用いて紫外線量測定しなくても、紫外線照射装置で紫外線を照射する紫外線量の測定に使用可能である。また、例えば、人や物の紫外線による日焼けの度合いを把握するために、日常的に日中の紫外線量を測定することも可能である。

実施例

[0109] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、添加量を示す「部」は「重量部」を示す。

[0110] [実施例1]

<紫外線感知セットの作製>

下記の組成の混合液を、ポリビニルアルコール8重量%水溶液63部と蒸留水100部からなる水溶液の中に添加した後、20℃で乳化分散し、体積

平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の乳化液を得た。更に得られた乳化液を 40°C にて3時間攪拌しつづけた。その後室温にもどし、濾過して水系のカプセル分散液を得た。

－混合液の組成－

ロイコ染料；ロイコクリスタルバイオレット（LCV、山田化学工業（株）社製） 3.0部

光酸化剤；トリブロモメチルフェニルスルホン（BMPS） 1.5部

塩化メチレン 22部

トリクレジルホスフェート 24部

タケネートD-110N（75重量%酢酸エチル溶液 三井化学（株）製）
24部

[0111] 次に、下記組成の混合液をダイノミル（ウイリー・エイ・バコフェン・エイ・ジー社製）にて分散し、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリジノン（ジメゾンS）分散液を得た。

－混合液の組成－

ポリビニルアルコール4重量%水溶液 150部

還元剤；4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリジノン（ジメゾンS、大東化学社製）30部

調製したカプセル分散液9部と（ジメゾンS）分散液9部を混合し、厚さ $75\ \mu\text{m}$ の発泡ポリエチレンテレフタレートベース（クリスパーK1212 東洋紡（株）製）に固形塗布量 $10\ \text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 50°C で1分間加熱乾燥し、紫外線感知層含有シートを作製した。

[0112] 下記組成の混合液をダイノミル（ウイリー・エイ・バコフェン・エイ・ジー社製）にて分散し、平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ の酸化チタン分散液を得た。

－混合液の組成－

ポリビニルアルコール4重量%水溶液 80部

酸化チタン（石原産業社製、商品名：タイペークR780-2） 50部

調製した酸化チタン分散液10部とポリビニルアルコール6重量%水溶液1

0部とを混合し、ポリエチレンテレフタレートベースに固形塗布量が5 g/m²となるように塗布し、80℃で1分間乾燥し、紫外線感度調整フィルムを作製した。

[0113] [実施例2]

実施例1の紫外線感度調整フィルムにおいて、酸化チタン分散液の代わりに、紫外線吸収剤（BASF社製TINUVIN477）を0.5部使用する以外は実施例1と同様にして紫外線感知セットを作製した。

[0114] [実施例3]

実施例1の紫外線感度調整フィルムを75 μmのポリエチレンナフタレート（PEN）（Q51、帝人デュポン社製）に変えた以外は実施例1と同様にして紫外線感知セットを作製した。

[0115] [実施例4]

<紫外線感知シートの作製>

実施例1の紫外線感度調整フィルムを使用する代わりに、実施例1で作製した紫外線感知層含有フィルムの紫外線感知層上に、以下のように作製した紫外線感度調整層を形成し、紫外線感知シートを作製した。

<<紫外線感度調整層の作製>>

下記組成の混合液をダイノミル（ウイリー・エイ・バコフェン・エイ・ジー社製）にて分散し、平均粒径0.1 μmの酸化チタン分散液を得た。

ー混合液の組成ー

ポリビニルアルコール4重量%水溶液 80部

酸化チタン（石原産業社製、商品名：タイペークR780-2） 50部

調製した酸化チタン分散液10部とポリビニルアルコール6重量%水溶液10部とを混合し、紫外線感知層上に固形塗布量が5 g/m²となるように塗布し、80℃で1分間乾燥させた。

[0116] [実施例5]

実施例4の紫外線感度調整層において、酸化チタン分散液の代わりに、紫外線吸収剤（BASF社製TINUVIN477）を0.5部使用する以外

は実施例 4 と同様にして紫外線感知シートを作製した。

[0117] [比較例 1]

紫外線感度調整フィルムを使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして紫外線感知シートを作製した。

[0118] [比較例 2]

実施例 1 の紫外線感度調整フィルムにおいて、酸化チタンを炭酸カルシウム (Brilliant-15、粒径 $3\mu\text{m}$ 、白石カルシウム社製) に変えた以外は実施例 1 と同様にして紫外線感度調整フィルムを作製した。

[0119] [比較例 3]

実施例 1 の紫外線感度調整フィルムにおいて、酸化チタン分散液の代わりに、黒色染料 (Black E-XF、住友ケムテックス社製) を 0.1 部使用した以外は実施例 1 と同様にして紫外線感度調整フィルムを作製した。

[0120] [比較例 4]

実施例 1 の光酸化剤 1.5 部を 0.3 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして紫外線感知セットを作製した。

[0121] [比較例 5]

実施例 1 の光酸化剤 1.5 部を 4.5 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして紫外線感知セットを作製した。

[0122] [比較例 6]

実施例 1 の光酸化剤 1.5 部を 0.25 部に変え、ロイコ染料 3.0 部を 0.5 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして紫外線感知セットを作製した。

[0123] [比較例 7]

実施例 1 の光酸化剤 1.5 部を 0.65 部に変え、ロイコ染料 3.0 部を 1.3 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして紫外線感知セットを作製した。

[0124] [光酸化剤の ε (感光領域) の測定]

波長 250nm および 350nm における各 ε (モル吸光係数) を分光光度計 (U-2000、日立ハイテク社製) で測定した。

[0125] (評価)

作製した実施例および比較例の紫外線感知シート、紫外線感知セットの $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 感度、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 感度、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 感度、および繰返し適性を以下のように測定し、評価した。結果を下記表に示す。

[0126] [$10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 感度]

高圧水銀灯（高圧UVランプ、ウシオ電機社製）で積算照度が $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、その時の色の変化を反射濃度計（X-Rite 310、X-Rite 社製）で測定し、その時の波長 365 nm で測定した時の発色濃度を以下の基準で評価した。

A : 0.15 以下より大きい

B : 0.15 より大きく、0.3 以下

C : 0.3 より大きい

[0127] [$100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 感度]

高圧水銀灯（高圧UVランプ、ウシオ電機社製）で積算照度が $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、その時の色の変化を反射濃度計（X-Rite 310、X-Rite 社製）で測定し、その時の波長 365 nm で測定した時の発色濃度を以下の基準で評価した。

A : 0.15 より大きく、0.3 以下

B : 0.10 より大きく、0.15 以下、又は 0.3 より大きく、0.4 以下

C : 0.10 以下、又は 0.4 より大きい

[0128] [$1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 感度]

高圧水銀灯（高圧UVランプ、ウシオ電機社製）で積算照度が $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、その時の色の変化を反射濃度計（X-Rite 310、X-Rite 社製）で測定し、その時の波長 365 nm で測定した時の発色濃度を以下の基準で評価した。

A : 0.3 より大きく、0.6 以下

B : 0.2 より大きく、0.3 以下、又は 0.6 より大きく、0.8 以下

C : 0.2 以下、又は 0.8 より大きい

[0129] [繰返し適性]

高圧水銀灯（高圧UVランプ、ウシオ電機社製）で $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 照射した。この操作を 100 回繰り返した。未使用のものと 100 回照射したもののそれぞれを紫外線感知シートと重ねて $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 照射した時の反射濃度の違いを比較した。

A : 5 % 以下

B : 5 % より大きく、10 % 以下

C : 10 % より大きい

[0130]

[0131] 表からわかるように、本発明の紫外線感知シート、および、紫外線感知セットは、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲における紫外線量測定に優れ、かつ、繰り返し適性にも優れていることがわかる。

符号の説明

[0132]	1	紫外線感知シート
	10	紫外線感知層
	11	カプセル
	12	光酸化剤
	12a	活性化した光酸化剤
	13	ロイコ染料
	20	紫外線感度調整層
	30	支持体
	40	紫外線感知層含有シート
	50	紫外線感度調整フィルム
	100	紫外線感知セット

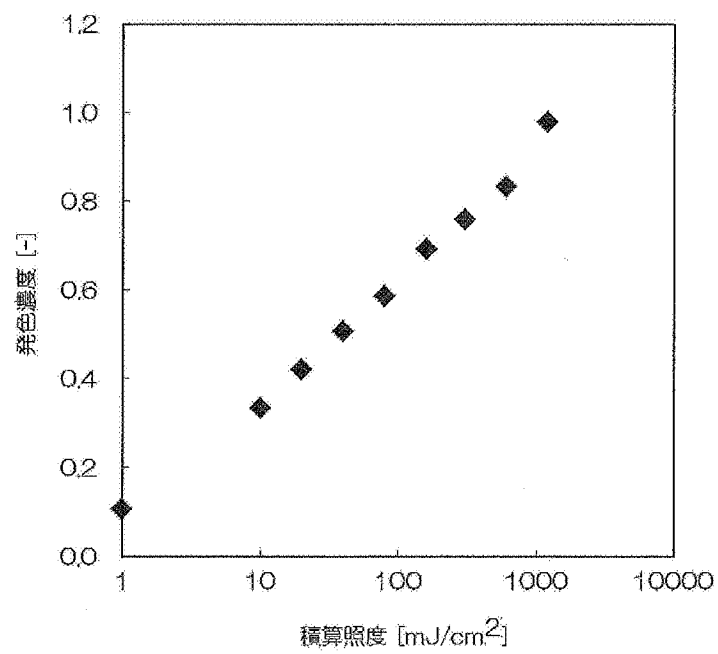
請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、紫外線感知層とを該順に有し、
前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、 $0.2 \sim 1.0 : 1$ であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積 1 m^2 当たりの前記ロイコ染料の量が $0.1 \sim 1.0 \text{ g}$ である紫外線感知層含有シートと、紫外線感度調整フィルムからなる紫外線感知セット。
- [請求項2] 前記紫外線感度調整フィルムが、 300 nm の透過率が 10% 以下であり、かつ 450 nm の透過率が 70% 以上である、請求項1に記載の紫外線感知セット。
- [請求項3] 前記紫外線感度調整フィルムが顔料微粒子を含むフィルムである、請求項1または2に記載の紫外線感知セット。
- [請求項4] 前記顔料微粒子が酸化チタンである、請求項3に記載の紫外線感知セット。
- [請求項5] 前記顔料微粒子の平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上である、請求項3または4に記載の紫外線感知セット。
- [請求項6] 前記顔料微粒子の含有量が、紫外線感度調整フィルム 1 m^2 当たり、 5 g 以上である、請求項3～5のいずれか1項に記載の紫外線感知セット。
- [請求項7] 前記紫外線感度調整フィルムが紫外線吸収剤を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の紫外線感知セット。
- [請求項8] 前記光酸化剤が、波長 350 nm におけるモル吸光係数 ϵ が 2000 以下であり、かつ、波長 250 nm における ϵ が 10000 以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の紫外線感知セット。
- [請求項9] 前記カプセルがマイクロカプセルである、請求項1～8のいずれか1項に記載の紫外線感知セット。
- [請求項10] ロイコ染料がアミノアリールメタンである、請求項1～9のいずれか

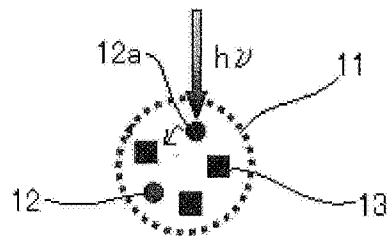
1 項に記載の紫外線感知セット。

- [請求項11] 前記紫外線感知シートを高圧水銀ランプで照射した際、波長365 nmで測定した時の積算照度が1～1000 mJ/cm²の範囲で紫外線を感じ可能である、請求項1～10のいずれか1項に記載の紫外線感知セット。
- [請求項12] 前記支持体がプラスチックフィルムである、請求項1～11のいずれか1項に記載の紫外線感知セット。
- [請求項13] 支持体と、紫外線感知層と、紫外線感度調整層を該順に有し、前記紫外線感知層は、光酸化剤と該光酸化剤によって酸化発色可能なロイコ染料とを内包したカプセルを有し、前記光酸化剤と前記ロイコ染料の質量比が、0.2～1.0：1であり、かつ、前記紫外線感知層の表面積1 m²当たりの前記ロイコ染料の量が0.1～1.0 gである紫外線感知シート。
- [請求項14] 前記紫外線感度調整層が、300 nmの透過率が10%以下であり、かつ450 nmの透過率が70%以上である、請求項13に記載の紫外線感知シート。
- [請求項15] 前記紫外線感度調整層が、顔料微粒子を含むことを特徴とする、請求項13または14に記載の紫外線感知シート。
- [請求項16] 前記紫外線感度調整層が、紫外線吸収剤を含むことを特徴とする、請求項13～15のいずれか1項に記載の紫外線感知シート。
- [請求項17] 前記紫外線感度調整層が、最表層である、請求項13～16のいずれか1項に記載の紫外線感知シート。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載の紫外線感知シート、または、紫外線感知セットを用いることを特徴とする、紫外線感知方法。

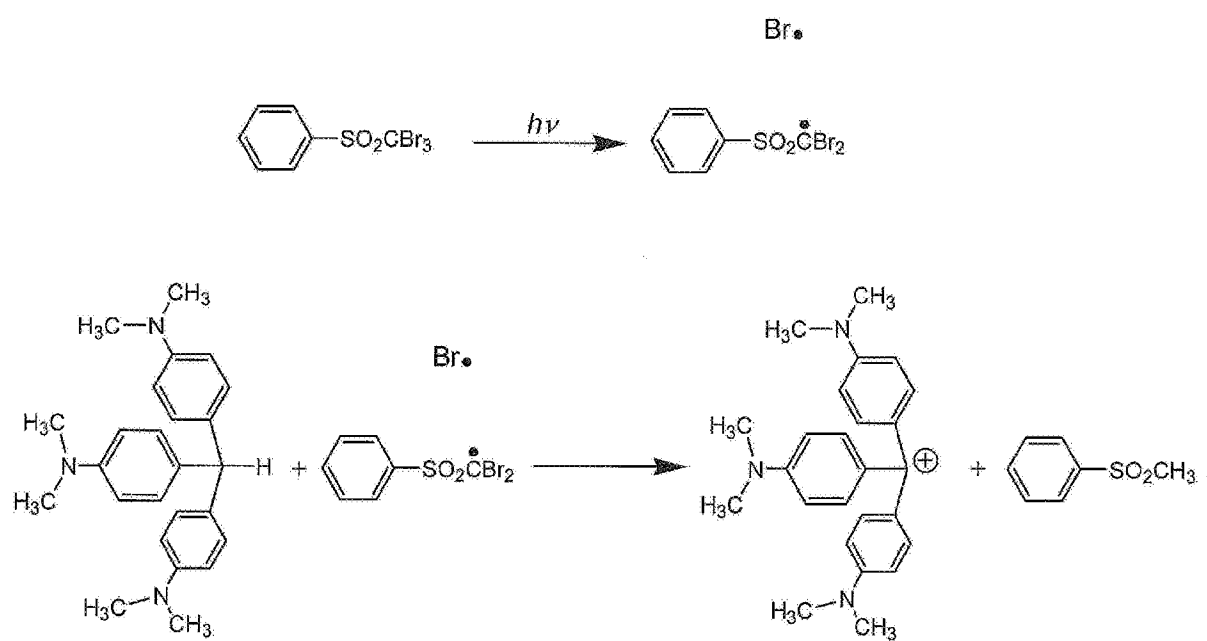
[図1]



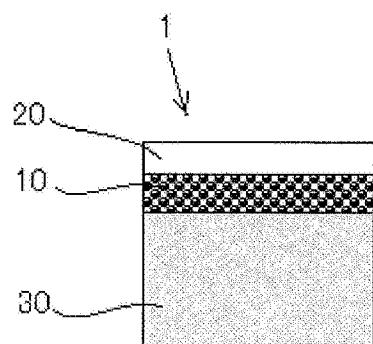
[図2]



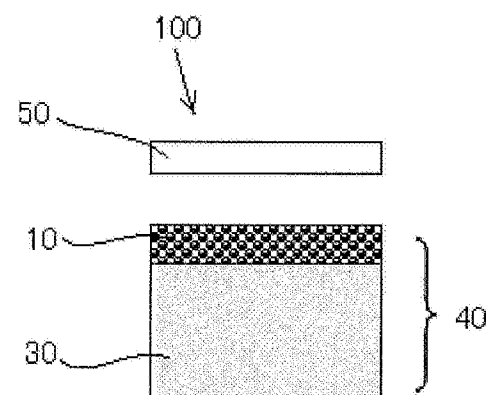
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01J1/50(2006.01)i, G01J1/02(2006.01)i, G03C1/675(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)

G01J1/50, G01J1/02, G03C1/675

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-112020 A (Shiseido Co., Ltd.), 23 May 1987 (23.05.1987), page 2, lower left column, line 14 to page 7, lower right column, line 7; fig. 3 to 4 & US 4829187 A	1-18
Y	JP 63-305189 A (Tomoe-gawa Paper Co., Ltd.), 13 December 1988 (13.12.1988), claim 2; page 4, lower right column, lines 5 to 19 (Family: none)	1-18
Y	JP 2001-147154 A (Sankyo Seiki Mfg. Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), paragraphs [0019], [0020]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-12, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
30 April, 2014 (30.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054267

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 01-272930 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 31 October 1989 (31.10.1989), page 5, upper right column, line 4 to lower left column, line 4 (Family: none)	3-12, 15-18
A	US 3445234 A (Lawrence Anthony Cescon et al.), 20 May 1969 (20.05.1969), entire text; all drawings & DE 1300013 B & FR 1512317 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01J1/50(2006.01)i, G01J1/02(2006.01)i, G03C1/675(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. G01J1/50, G01J1/02, G03C1/675

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus(JDreamIII)

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
Y	JP 62-112020 A（株式会社資生堂） 1987.05.23, 第2頁左下欄第14行-第7頁右下欄第7行, 第3-4図 & US 4829187 A	1-18
Y	JP 63-305189 A（株式会社巴川製紙所） 1988.12.13, 請求項2, 第4頁右下欄第5行-同欄第19行 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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

3 0 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

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）

蔵田 真彦

2W

3602

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

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 請求項の番号
Y	JP 2001-147154 A (株式会社三協精機製作所) 2001.05.29, 段落【0019】、【0020】、図1, 2 (ファミリーなし)	1-12, 18
Y	JP 01-272930 A (株式会社巴川製紙所) 1989.10.31, 第5頁右上欄第4行-同頁左下欄第4行 (ファミリーなし)	3-12, 15-18
A	US 3445234 A (Lawrence Anthony Cescon et al.) 1969.05.20, 全文全図 & DE 1300013 B & FR 1512317 A	1-18