

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ B41M 5/16	A1	(11) 国際公開番号 WO 84/ 01329 (43) 国際公開日 1984年4月12日 (12. 04. 84)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP83/00328 (22) 国際出願日 1983年10月5日 (05. 10. 83) (31) 優先権主張番号 特願昭57-174638 (32) 優先日 1982年10月6日 (06. 10. 82) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 飯田 総三 (IIDA, Toshizo) [JP/JP] 〒670 兵庫県姫路市野里大日町168番地の5 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (ASAMURA, Kiyoshi), 外 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title: MONOLAYER, SELF COLOR-FORMING, PRESSURE-SENSITIVE RECORDING SHEET (54) 発明の名称 単一層型自己発色性感圧記録シート (57) Abstract A self color-forming pressure-sensitive sheet having on its surface a single recording layer containing color former-incorporating microcapsules and color developer-incorporating microcapsules as necessary components, with the recording layer containing a waxy material such as higher fatty acid, its water-insoluble metal salt or amide, can remarkably prevent undesirable color formation due to folding of paper sheets without reducing necessary printing color density. (57) 要約 記録層中に高級脂肪酸、その水不溶性金属塩又はアマイドのようなワックス材料を含ませることにより、発色剤内包ミクロカプセル及び顕色剤内包ミクロカプセルを必須的に含む単一記録層を表面に有する自己発色性記録シートは必要な印字発色濃度を減ずることなく、紙折れに起因する望ましくない発色を著しく防止することができる。</p>		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	LI	リヒテンシュタイン
AU	オーストラリア	LK	スリランカ
BE	ベルギー	LU	ルクセンブルグ
BR	ブラジル	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴ	MR	モーリタニア
CH	スイス	MF	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウエー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国
KP	朝鮮民主主義人民共和国		

明 細 書

単一層型自己発色性感圧記録シート

5

技術分野

本発明は自己発色性記録シートの改良に関し、更に
詳細には発色剤含有マイクロカプセルと顕色剤含有マ
イクロカプセルとの混合物よりなる単一層を紙などの
支持体の表面に有する自己発色性感圧記録シートの改
10 良に関する。

背景技術

自己発色性感圧記録シート（セルフコンテインド
ペーパー）は、周知のように、支持体の一表面上に各
15 各が加圧破壊性隔壁により分離された発色剤の電子供
与体と顕色剤である電子受容体とよりなる層を有し、
印圧により両者の接触により同表面に印字を生ずる記
録シートである。この記録シートには支持体表面に、
発色剤溶液を内包するマイクロカプセルの層と、その
20 層上に顕色剤の層を設けた二層形態のものと、両者の
溶液を別々に内包する二種のマイクロカプセルの混合
物の層を設けた単一層形態のもの（日特公昭47 -
16096）とが知られている。

単一層形態シートは、層の塗設が容易でありそのた
25 め歩留りがよいことなどの生産性に優れていると共に

発色剤と顕色剤とがより近接していることにより印字の濃度が高いことなど品質的に利点を有する。その反面摩擦や紙折れにより望ましくない発色がより生じ易い欠点をも有する。品質上の上記利点と欠点とは相互に相溶しない性質のものと言える。

摩擦や紙折れによる発色を防止するために高分子量ポリオレフィン粉末を層中に含ませることが提案されている（日特開昭55-3969号）。この提案において、望ましくない発色は改善されるとは言え印圧下の発色剤及び顕色剤の溶液の拡散、ひいてはそれら相互の接触は阻害され、印字の濃度は満足できるものではない。

発明の開示

15 本発明の目的は、従来の記録シートの発色性を保持し、かつ紙折れなどによる発色を最小にした単一層型自己発色性記録シートを提供するにある。

本発明においては、従来のポリオレフィン粉末の代りにワックス又は高級脂肪酸、その水不溶性金属塩、
20 アマイド、エステル、又は高級アルコール、高級ケトン、高級アミンなどのワックス材料を用いることにより上記目的が達成される。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明に用いられるワックス材料の与える効果の根



扱は十分明かではないが、発色剤含有マイクロカプセル、顔料含有マイクロカプセルと共に通常共用される顔料、接着剤、カプセル保護剤としてのでんぷん粒子、その他添加剤等の層構成々分の間にあつてワックス材料はシートの屈曲に対するクッション作用および潤滑作用をするものと考えられる。

本発明に用いられるワックス材料とは、常温では固体であつて比較的低融点（通常融点 200℃以下）の脂肪的感触の通常無色又は淡色の水不溶性の有機材料であつて、カルナウバワックス、ライスワックス、ミツロウ、セラツカロウなどの動植物性ワックス、パラフィンロウ、微晶ロウ、ペトロラタムなどの石油性ワックス、低分子量ポリエチレンワックスの如き合成ワックスのような本来のワックス類、及び高級脂肪酸、その水不溶性金属塩、アマイド、エステル並びに高級アルコール、高級ケトン、高級アミン等を指称するものとする。

本発明に使用するワックス材料はエマルジョンタイプであつても、これを乾燥した粉末状でもよく、使用に際しての粒径及び形状は何ら限定する必要はなく、20 20 μm 以下が望ましい。

上記ワックス材料の中では C₁₆ - C₁₈ の高級脂肪酸、その水不溶性の金属塩もしくはアマイド、などが本発明においては最も良い結果をもたらす。それらの例としてはステアリン酸、もしくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステ

アリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、
等のステアリン酸金属塩、パルミチン酸亜鉛、パルミ
チン酸カルシウムなどのパルミチン酸金属塩、及びス
テアリン酸アマイド、パルミチン酸アマイド、N, N'
5 - エチレンビスステアルアマイド等の高級脂肪酸アマ
イド誘導体を挙げることができ、これらは単独又は組
合せて使用できる。

これらのワックス材料は、層構成々分総量に基き5
~40重量%という比較的多量の使用が必要であり、
10 その使用量は紙折れによる発色と印字の濃度を折衷し
てこの範囲内で決定される。

本発明の単一層型自己発色性記録シートの単一層の構
成々分は通常のものが用いられる。発色剤としては公
知の電子供与性のロイコ染料が使用でき、クリスタル
15 バイオレットラクトンやフルオラン誘導体はその代表
的なものである。顕色剤としては油溶性の酸性物質が
使用でき、例えばノボラック型フェノール樹脂として
知られているものでフェノールホルムアルデヒド樹脂、
フェノールアセトアルデヒド樹脂、フェノールアセチ
20 レン樹脂等が用いられる。これら発色剤及び顕色剤を
溶解する溶剤は通常ノーカーボン紙用の高沸点溶剤
が使用される。

これらの発色剤や顕色剤を内包するカプセル膜の材
料は特に限定されずポリウレタン、ポリ尿素、エポキ
25 シ樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹

脂、ゼラチンまたはポリアミドなどである。

マイクロカプセルは公知の界面重合法（特公昭44-27257号公報等）やイン・サイチュー法（特公昭44-3495号、特公昭51-9079号公報等）
5 により得られる。

層形成用接着剤としては、例えば通常使用されるヒドロキシエチルセルロース、変性でんぷん、ポリビニルアルコール、ラテックス類が用いられ、顔料は従来より公知のクレール類、カオリン、酸化亜鉛、プラスチック
10 ピグメント等が通常の技術に基づいて使用できる。

カプセル保護剤として感圧記録紙に通常用いられているセルロース粉末、でんぷん粒子、タルク、炭酸カルシウム、焼成カオリン等が使用でき、その他通常の
15 塗工に使用される分散剤、耐水化剤、消泡剤、等も目的に応じて用いる事ができる。

以下に具体例を示すがそれらは本発明を限定するものではない。実施例中の「部」は乾燥重量による。

参考例1 （発色剤内包マイクロカプセルの作製）

クリスタルバイオレットラクトン10gをハイザー
20 ルSASN-296（日本石油化学製ジアリルエタン系高沸点溶剤）90gに加熱溶解し内相油とした。
次いで5%ポリエチレン無水マレイン酸水溶液200gに上記内相油を乳化し、系のpHを4.0とした。尿素10gとレゾルシン1gを溶解した100gの水溶液
25 を乳化液にかきまぜながら加え、さらに37%ホルマ

リン溶液を25g加えた後、系の温度を55℃とし3時間反応させて尿素ホルマリン樹脂膜をもつ発色剤内包のカプセル分散液を得た。この粒子径は平均3.6ミクロンであつた。

5 参考例2 (発色剤内包マイクロカプセルの作製)

実施例1と同様の内相物を4%のスチレン無水マレイン酸共重合体水溶液に乳化しメラミン10gと37%ホルマリン25gとをpH8にて加温しメラミンホルマリン初期重縮合物を得た。これを上記乳化液にかきまぜながら添加し系のpHを5.6に保ち液温を70℃に2時間保つてメラミンホルマリン樹脂膜をもつ発色剤内包のカプセル分散液を得た。平均粒子径は3.7ミクロンであつた。

参考例3 (顕色剤内包マイクロカプセルの作製)

15 POPレジン(住友デュレッズ製PR26298パラオクチルフェノール・ホルマリン樹脂)50gをKMC-113(呉羽化学製オイル、アルキルナフタレン系高沸点溶剤)50gに加熱溶解し内相とした他は参考例1と同様の方法にて顕色剤内包のマイクロカ
20 プセル分散液を得た。平均粒子径は3.2ミクロンであつた。

参考例4 (顕色剤内包マイクロカプセルの作製)

参考例3と同様の内相を参考例2と同様の方法にて顕色剤内包のカプセル分散液を得た。平均粒子径は
25 3.2ミクロンであつた。



比較例 1 (単一層型自己発色性感圧記録紙の作製)

上記参考例 1 ~ 4 記載のカプセル分散液をそれぞれ次の塗液配合割合にて 41 g/m^2 上質紙に 8 g/m^2 の塗工量となるように塗布した。

5		(乾燥物重量)
	発色剤カプセル	14部
	顕色剤カプセル	25部
	でんぷん粒子	23部
	カオリンクレー	18部
10	変性でんぷん水溶液(濃度10%)	20部
		<u>100部</u>

参考例 1 ~ 4 で得られた発色剤マイクロカプセルと顕色剤マイクロカプセルとを組み合わせ(参考例 1 と 3、1 と 4、2 と 3、2 と 4) 合計 4 種類の単一層
15 型自己発色性感圧記録紙を作製し紙折れによる希望しない線状発色汚れの出現の程度をテストした。

全てのテストサンプルは塗面を内側にして軽く折り曲げただけで (300 g/cm) 濃く線状に発色し紙折れに対して殆んど抵抗を示さなかつた。但しタイプライター等による印字濃度は充分であつた。
20

比較例 2

		(乾燥物重量)
	発色剤カプセル	13.6部
	顕色剤カプセル	24.3部
25	でんぷん粒子	22.3部



カオリンクレー	17.5 部
変性でんぶん水溶液 (濃度 10%)	19.4 部
ステアリン酸カルシウム	3.0 部

(粒子径平均 3 μm)

5 計 100.1 部

比較例 1 と同様に発色剤、顕色剤のマイクロカプセルの組合わせにおいて記録紙を作成し、紙折れによる発色を調べたところ、いずれの組み合わせにおいても紙折れに対して弱い力でも濃く発色し比較例 1 と変わら

10 なかった。但し、印字発色濃度は充分であつた。

実施例 1

(乾燥物重量)

発色剤マイクロカプセル	12.6 部
顕色剤マイクロカプセル	22.6 部
15 でんぶん粒子	20.7 部
カオリンクレー	16.1 部
変性でんぶん水溶液 (濃度 10%)	18.0 部
ステアリン酸カルシウム	10 部

(粒子径平均 3 μm)

20 計 100.0 部

上記組成物を用いる以外は、比較例 1 をくりかえした。紙折りによる発色は殆んどなく、より強く折り曲げたとき (1.000 g/cm) 少し発色する程度で、改善が

25 顕著に示めされた。印字発色性能は比較例 1、2 と差がなく、各カプセル間の組合せの違いによる折り曲げ

発色の特性も全く差がみられなかつた。

実施例 2

		(乾燥物重量)
	発色剤 マイクロカプセル	1 1.0 部
	顕色剤 マイクロカプセル	2 0.1
	でんぷん粒子	1 8.5
	カオリンクレー	1 4.2
	変性でんぷん水溶液 (濃度 10%)	1 6.2
	ステアリン酸カルシウム (粒子径平均 3 μm)	2 0.0
10		<hr/> 計 1 0 0.0

上記組成物を用いる以外は比較例 1 をくりかえした。
紙折れによる発色は実施例 1 と同様に強く折り曲げて
も全く発色せず屈曲に対する改善は極めて顕著である
15 反面、タイプライター印字濃度は比較例 1, 2、実施
例 1 と全く同等で充分なものが得られた。

この効果はマイクロカプセルの組合せにえいきよう
されなかつた。

実施例 3

		(乾燥物重量)
20	参考例 2 の発色剤 マイクロカプセル	1 1.0 部
	参考例 4 の顕色剤 マイクロカプセル	2 0.1
25	でんぷん粒子	1 8.5



カオリンクレー	14.2 部
変性でんぷん水溶液 (濃度10%)	16.2
ワックス材料	20.0
(粒子径 0.1 ~ 20 μ)	

5

計 100.0

- ワックス材料として、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、パラフィンワックス、ステアリン酸亜鉛、及び N, N' - エチレンビスステアルアמידをそれぞれ選び、マイクロカプセルの組合せを上表のように
- 10 特定した以外は比較例 1 をくりかえした。印字発色性能を確認した上で、紙折れ (300 g/cm) による希望しない線状発色汚れの出現をテストしたところ、いずれの場合もワックス無添加の場合に比べて格段の向上が見られほとんど線状発色汚れが無かった。
- 15 以上の例にみられるように単一層型自己発色性感圧記録材料においては、塗装中に顕著な屈曲発色に抵抗を示すステアリン酸またはその誘導体を代表例とするワックス材料を一構成成分として用いる事によつて紙折れによる線状発色汚れをなくすことができた。

請求の範囲

1. 記録層が水不溶性ワックス材料を含むことを特徴とする支持体上に設けられた発色剤を含有するマイクロカプセルと顕色剤を含有するマイクロカプセルとを含む単一記録層よりなる自己発色性感圧記録シート。
5
2. 前記ワックス材料含有量が記録層全固形分の5～40重量%の範囲である請求の範囲第1項の自己発色性感圧記録シート。
- 10 3. ワックス材料が動植物性ワックス、石油性ワックス、低分子量ポリエチレンワックス、高級脂肪酸、その水不溶性金属塩、アミド、エステル、高級アルコール、高級ケトン又は高級アミンの粉末である請求の範囲第1項の自己発色性感圧記録シート。
- 15 4. ワックス材料が、高級脂肪酸、その水不溶性の金属塩もしくはアミドである請求の範囲第3項記載の自己発色性感圧記録シート。
5. 高級脂肪酸が炭素数16～18のものである請求の範囲第4項の自己発色性感圧記録シート。
- 20 6. 高級脂肪酸がステアリン酸である請求の範囲第5項の自己発色性感圧記録シート。
7. 高級脂肪酸がパルミチン酸である請求の範囲第5項の自己発色性感圧記録シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP83/00328

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ³ B41M 5/16		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
I P C	B41M 5/12 - 5/22	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
	Jitsuyo Shinan Koho	1960 - 1983
	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1983
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ¹⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁴
Y	JP,A, 55-3969 (Mitsubishi Paper Mills, Ltd.) 12. January. 1980 (12. 1. 80)	1 - 7
Y	JP,A, 47-46111 (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 27. December. 1972 (27. 12. 72)	1 - 7
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁶</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
December 23, 1983 (23.12.83)		January 17, 1984 (17.01.84)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 83 / 00328

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ³ B41M 5/16		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P C	B 4 1 M 5 / 1 2 - 5 / 2 2	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1960-1983年		
日本国公開実用新案公報 1971-1983年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 55-3969 (三菱製紙株式会社) 12. 1月. 1980 (12. 1. 80)	1-7
Y	JP, A, 47-46111 (富士写真フィルム株式会社) 27. 12月. 1972 (27. 12. 72)	1-7
<p>*引用文献のカテゴリ</p> <p>「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</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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以後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	23. 12. 83	国際調査報告の発送日
		17.01.84
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員
		2 H 7 3 8 1
		特許庁審査官 矢 澤 清 純 