

(別紙)

全文訂正明細書

1. 発明の名称

記録紙

2. 特許請求の範囲

(1) 下記 (A) と (B) の重量比が 1 から 3 の範囲の組成物からなる着色原紙の色調を隠蔽する隠蔽層 (5) が、1 から 20 ミクロンの膜厚で着色原紙 (1a)、(1b) の表面に形成され、室温の尖針の記録ペンによって前記着色原紙の色調が現出するものであることを特徴とする、タコグラフ用記録紙。

(A) 隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子

(B) 成膜性を有する水性ポリマー

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は、インクを用いない記録ペンすなわち尖針などで印字 (尖針による引掻き記録) できるタコグラフ用記録紙に関するものである。本発明は、着色された原紙上に下記の (A) 及び (B) 成分より成る組成物を塗布し乾燥させて得られるタコグラフ用記録紙に関する。

(A) 隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子

(B) 成膜性を有する水性ポリマー

《従来の技術》

特許出願公告昭 34-8163 には、インクを用いない記録紙として、硝化綿ラッカーを黒色の原紙に塗布し、多湿度条件下で塗膜層を白色隠蔽化する事により記録紙を得る方法が示されている。日本国特許第 520631 号には、光散乱層カプセル化層より成り、カプセルを尖針で破壊してカプセルに含まれる溶剤の滲出で光散乱層の一部を透明化する記録紙が示されている。

また、特許出願公告昭 41-19274 号、特許出願公開昭 61-288118 号、実用新案出願公開昭 58-164773 号、同 51-83366 号、同 57-59660 号及び実用新案出願公告昭 39-33446 号には、タコグラフに関する装置及び記録紙が示されている。

これらの公報には、着色原紙の上に種々の隠蔽剤層を塗布する方法が示されて

いる。例えば実用新案出願公告昭 39-33446 号には、隠蔽剤として顔料を用いる方法、特許出願公告昭 34-8163 号には、硝化綿白化塗膜を用いる方法等が提案されている。

一方、塗料の分野では、特許出願公開昭 60-69103 号、特許出願公開昭 60-223873 号などに、内部に小孔（マイクロボイド）を有する非造膜性ビニル系樹脂エマルジョンと造膜性水性樹脂とを含んでいる水性塗料組成物が開示されており、内部に小孔（マイクロボイド）を有する非造膜性ビニル系樹脂は、隠蔽効果を発揮するので、単独で隠蔽性を有する塗料として使用することができる旨記載されている。しかし、前記非造膜性ビニル系樹脂が応力により容易に潰れること及び潰れた箇所が透明になることは示唆されておらず、隠蔽効果を有する中空孔ポリマー粒子を記録紙の隠蔽剤として利用することも全く示されていない。

《発明が解決しようとする課題》

従来、記録紙として感圧紙、感熱紙等が広く利用されている。しかしながら感圧、感熱紙は、染料を用いるため、印字スピードに劣ったり印字した紙の保存性（生地の変色）に問題があった。こうした欠点を改良するため、上記特許出願公告昭 34-8163 号などの方法に基づいた硝化綿及び酢酸セルロース等のラッカー層の白色隠蔽方法が現在主にタコグラフ用記録紙に用いられている。

しかし硝化綿ラッカー層の白色隠蔽化を利用した記録紙は、

(1) 硝化綿及び酢酸セルロースを低沸点溶剤のケトン類（例えばアセトン）アルコール類（例えばメタノール）等に溶解して使用する必要があるため、火気引火性、爆発性、毒性等の危険が極めて高い。

(2) 硝化綿ラッカー層の白色隠蔽化工程で適度の湿度下で低温乾燥する事が必要とされ、作業スピードが大幅に低下する。

等の点で著しい問題がある。

《課題を解決するための手段》

本発明の記録紙は、着色された原紙（例えば黒色塗料を塗布した上質紙や黒色に染色した樹脂フィルム）に隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子と成膜性を有する水性ポリマーとを混合して成る組成物を塗布して隠蔽層を形成したものである。

隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子とは、水中に分散している中空孔ポリマー粒子のことであり、その組成および製造方法は、特許出願公開昭 56-32513 号、特許出願公開昭 61-185505 号、特許出願公開昭 60-69103 号、特許出願公開昭 63-213509 号、特許出願公開昭 63-135409 号、特許出願公開昭 60-223873 号、特許出願公開昭 63-110208 号、特許出願公開昭 61-87734 号、特許出願公開昭 62-127336 号などに記載されている。市販品の例としては、ローペイク OP-42、ローペイク OP-84J、ローペイク OP-62 (ロームアンドハース社(米国)製造)、ボンコート PP-1000、ボンコート PP-1001S、PP-2000、ボンコート PP-1100 (大日本インキ化学工業製造)、JSR・SX862 (A)、JSR・SX-850 (B) (日本合成ゴム社製造)、エクспанセル WU#642 (エクセパンセル社、ケマ・ノーベル社 (スウェーデン) 製造) 等がある。

好ましくは、メタクリル酸、またはメタクリル酸共重合体をコア (芯) 成分とし、スチレンをシエル (外殻) 成分とするものを用いる。粒子径は、5~0.1 ミクロンであり、好ましくは 1~0.3 ミクロンである。

成膜性を有する水性ポリマーとは、乳化重合、溶液重合、塊状重合等で合成されたポリマーであり、成膜性を有する。この水性ポリマーは水中で分散ないし溶解した状態で提供される。当該ポリマーのモノマー組成の例としてはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等であり、天然ゴムラテックス、ジイソシアネート類とポリオール又はポリアミンとの反応によるポリマー (例えばウレタンラテックス) を用いることができる。ポリマーのガラス転移点 (T_g) は 100°C 以下、好ましくは 25°C~-80°C である。特に好ましいモノマー組成は、アクリル酸エチルエステル (EA)、アクリル酸ブチルエステル (BA)、アクリル酸 2 エチルヘキシルエステル (2EHA)、ブタジエンであり、これらのホモポリマー又はこれらを主成分とするコポリマーである。また、特に好ましいポリマーは、ヘキサメチレンジイソシアネートとポリカーボネートポリオールとの反応によるポリマーである。これらは水性分散ポリマーとして供給される。水溶解型ポリマーは、前述のモノマー組成にカルボキシル基を共重合させたポリマーであり、カルボキシル基を有するモノマー組成の例としては、アクリル酸 (Aa)、メタクリル酸、モノメチルイタ

コン酸 (MMI)、2-カルボキシエチルアクリル酸エステル等であり、カルボン酸のアルカリ金属塩又はアミン塩、又はアンモニウム塩で水溶化される。必要により可塑剤、湿潤剤、消泡剤、増粘剤、乳化剤、ワックス（カルナバワックス、パラフィンワックス等）も加えられる。

隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子と成膜性を有する水性ポリマーの重量比は1～3であり、両者を混合して得られた塗布液が着色原紙に塗布される。塗布方法はエアナイフコーター、ロールコーター、スプレー、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ミヤバコーター等であり、均一に、かつ温風（50～200℃）乾燥により、20～1ミクロンの膜厚の塗膜が形成される量を塗布させねばならない。より好ましい乾燥後の膜厚は10～3ミクロンである。得られる皮膜は着色原紙の色を完全に隠蔽し、通常白い外観を呈する。

《作用》

着色原紙に塗布された隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子は、コア（芯）が一部中空化しているため、高い隠蔽性を有し、且つ粒子は完全に水中で分散された状態である。成膜性を有する水性ポリマーは、上記中空孔ポリマー粒子を着色原紙に定着させるバインダーとして作用する。この成膜性を有する水性ポリマーは中空孔ポリマー粒子が潰れるのを妨げない可塑性を備えている。

得られた記録紙は、尖針例えば鉄針、サファイヤー針、ダイヤモンド針等のインクを用いない室温の記録針によって隠蔽層の中空孔ポリマー粒子が潰れて透明化することにより着色原紙の色調が現出され、印字される。隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子と成膜性を有する水性ポリマーの重量比が1未満のときは充分な隠蔽性が得られず、しかも室温の記録ペンのペン圧で中空孔ポリマー粒子が潰れ難くなり、記録できない。また重量比が3以上となると実用可能な隠蔽層を形成することができない。

得られた記録紙は、タコグラフ装置で用いる記録紙として特に好適である。タコグラフ装置自体については、特許出願公告昭 41-19274 号、特許出願公開昭 61-288118 号、実用新案出願公開昭 58-164773 号、同 51-83366 号、同 57-59660 号及び実用新案出願公告昭 39-33446 に記載されており、この発明の記録紙は、これらのタコグラフ装置の何れにも使用できる。

《実施例》

実施例 1

第 1 図および第 2 図は本発明の記録紙の断面図で、図中、1a は上質紙 2 に黒色塗料 3 を塗布してなる黒色原紙、1b はポリエステルフィルム 4 又は紙を黒色の着色剤を含浸してなる黒色原紙である。5 は黒色原紙 1a、1b に塗布された隠蔽性を有する塗層（隠蔽層）で、隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子 6 と成膜性を有する水性ポリマー 7 とで形成されている。記録紙は下記の配合で得られた塗布液をタコグラフ用黒色原紙（約 150g/m²）1a、1b にワイヤロッドバー（No.12）で塗布し、50℃乾燥機で 30 分間乾燥し、約 7.5 ミクロンの膜厚の隠蔽層を形成したものである。次の項目について性能評価を行い実施例 2 にまとめた。

白色度：肉眼で市販のタコグラフ用速度記録紙（矢崎総業製）と比較

◎市販品より優れている、○市販品と同等、△市販品より劣るが実用性あり

×市販品より著しく劣り実用性なし

外観：肉眼で外観の均一性を調べ白色度と同じ方法で優劣を調べた。

印字性：サファイヤー針で市販のタコグラフ記録計（矢崎総業製）を用いて印字の鮮明さを評価した。

印刷適正：市販のセロテープを塗布層に圧着し、テープを剥離し、隠蔽層の剥離を調べた。

配合 No.1

ローペイク OP-62	25
ロームアンドハース社製品 37.5%固形分	
アクリルエマルジョンポリマー	12.5
BA:Maa=97:3 Tg:-50.5℃	
水	20
フロラード FC-149 (1%)	0.5
住友スリーエム社製 有効分 1%水溶液	

No.2

ボンコート PP-1000	25
大日本インキ化学工業製品 45%固形分	

SBR0629 12.5

日本合成ゴム製品 スチレンブタジエン
ラテックス

水 20

No.3

ローペイク OP-42 25

ロームアンドハース社製品 40.0%固形分

ニカゾール TS-662 12.5

日本カーバイド工業製品 粘着剤アクリル
エマルジョンポリマー

塩化パラフィンワックス乳化液 4

40%固形分 水性乳化液

No.4

ローペイク OP-84J 25

日本アクリル化学工業製品 42.5%固形分

水溶液アクリルポリマー 12.5

EA:モノメチルイタコン酸エステル=80:20

重量平均分子量1万のアンモニウム塩水溶液

固形分 30%

水 30

参考例

顔料による隠蔽性層を試みた。

No.5

Ti-Pure P-610 25

デュポン社製品 酸化チタン粉末

ノブコサントK 6

ポリアクリル酸ソーダ (分散剤)

サンノブコ社製品

トライトン CF-10 0.5

ノニオン活性剤（湿潤剤）

ロームアントハース社製品

水 30

ペガール LV-19 12.5

高圧ガス工業製品 粘着剤用アクリル

エマルジョンポリマー 55.5%固形分

実施例 2

評価結果を下表 1 にまとめた

表 1

試料 No.	1	2	3	4	5 (参考例)
白色度	◎	△	△	○	◎
外観	○	○	○	○	×
印字特性	○	△	○	○	×
印刷適性	○	○	△	○	×

《発明の効果》

本発明は尖針による記録紙として極めて有用性が高く、従来知られている方法に比べて水系の塗布液であるため扱い易や、火気の危険性、コスト等で大幅に改善された記録紙を提供することができる。

すなわち、上記作用の項で述べた理由により、本発明の記録紙は、次の利点を有し、従来の記録紙の問題点を克服できた。

(1) 隠蔽性を有する中空孔ポリマー粒子及び成膜性を有するポリマーは、水系で供給されるため、溶剤類による引火性、有毒性等の危険性が全くない。

(2) 隠蔽性を有する中空孔ポリマー粒子が完全に分散された形態で供給されるので、作業工程が大幅に短縮され、乾燥工程も高温で行えるため、作業スピードが向上する。

(3) 印字を尖針で行えるため、インクの汚れがなく、印字スピードが早く、振動にも強く、タコグラフ等の自動車用記録紙として適している。

(4) 染料の発色を用いないため、経時的な変色もない。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の記録紙の断面図で、第1図は黒色塗料を塗布した上質紙に隠蔽層を形成したもの、第2図は黒色の着色剤を含浸したポリエステル製フィルムに隠蔽層を形成したものである。

図中、

1 a、1 bは黒色原紙、5は隠蔽層、6は隠蔽性を有する水性の中空孔ポリマー粒子、7は成膜性を有する水性ポリマーである。