

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7687927号
(P7687927)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(51)国際特許分類	F I
B 4 1 M 5/333(2006.01)	B 4 1 M 5/333 2 2 0
B 4 1 M 5/327(2006.01)	B 4 1 M 5/327 2 1 5
B 4 1 M 5/41 (2006.01)	B 4 1 M 5/41 2 0 0
B 4 1 M 5/42 (2006.01)	B 4 1 M 5/42 2 1 1

請求項の数 12 (全18頁)

(21)出願番号	特願2021-163348(P2021-163348)	(73)特許権者	000004086
(22)出願日	令和3年10月4日(2021.10.4)		日本化薬株式会社
(65)公開番号	特開2023-54479(P2023-54479A)		東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
(43)公開日	令和5年4月14日(2023.4.14)	(72)発明者	戸田 洋輔
審査請求日	令和6年6月12日(2024.6.12)		広島県福山市箕沖町126 日本化薬株式会社 福山工場内
		(72)発明者	柴垣 皓輔
			広島県福山市箕沖町126 日本化薬株式会社 福山工場内
		審査官	鳥居 祐樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱記録用組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
発色剤及び顕色剤を含む感熱記録用組成物であって、該顕色剤が第一の顕色性化合物である〔3-（3-フェニルウレイド）フェニル〕=4-メチルベンゼンスルホナート、及び第二の顕色性化合物である4，4'-ピス（3-トシルウレイド）ジフェニルメタンを含有する感熱記録用組成物。

【請求項2】
発色剤が、トリアリールメタン化合物、フルオラン化合物、アザフタリド化合物及びフルオレン化合物から成る群より選択される化合物を含有する請求項1に記載の感熱記録用組成物。

【請求項3】
発色剤が、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-p-トルイジノ）-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-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-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（m-トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、3-N-n-ジブチルアミノ-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-（m-メチルアニリノ）フルオラン、3-N-n-ジブチルアミノ-7-（o-クロロアニリノ）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 - 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 - (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及び3 - ジペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランからなる群より選択されるフルオラン化合物を含有する請求項 6 に記載の感熱記録用組成物。

【請求項 4】

顕色剤の含有量が、発色剤の含有量の 100 乃至 500 質量%である請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の感熱記録用組成物。

【請求項 5】

第一の顕色性化合物と第二の顕色性化合物の含有比率が、95 : 5 乃至 60 : 40 である請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の感熱記録用組成物。

10

【請求項 6】

支持体上に、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の感熱記録用組成物からなる感熱記録層を有する感熱記録材料。

【請求項 7】

支持体が、上質紙、合成紙又はプラスチックフィルムである請求項 6 に記載の感熱記録材料。

【請求項 8】

感熱記録層が、1 乃至 20 g / m² である請求項 6 又は 7 に記載の感熱記録材料。

【請求項 9】

20

支持体と感熱記録層の間に、さらに有機顔料及び/又は無機顔料を含む下塗り層を有する請求項 6 乃至 8 のいずれか一項に記載の感熱記録材料。

【請求項 10】

無機顔料が、吸油量が 70 乃至 150 ml / 100 g の吸油性無機顔料である請求項 9 に記載の感熱記録材料。

【請求項 11】

無機顔料が、焼成カオリンである請求項 10 に記載の感熱記録材料。

【請求項 12】

有機顔料が、顔料の平均内径/顔料の平均外径の値が 0.5 乃至 0.99 のプラスチック中空粒子である請求項 9 に記載の感熱記録材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定構造の顕色性化合物を含む感熱記録用組成物、及び該組成物からなる感熱記録層を支持体材上に有する、印字部並びに地肌の保存安定性に優れた感熱記録材料に関する。

【背景技術】

【0002】

感熱記録材料は、一般に通常無色ないし淡色のロイコ染料とフェノール性化合物等の顕色性化合物をそれぞれ微粒子状に分散化した後に両者を混合し、これに結合剤、増感剤、充填剤、滑剤等の添加剤を添加して得られた塗工液を、紙、フィルム、合成紙等に塗布して用いられる。前記で得られた塗布物に、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等を用いて加熱を施すことにより、ロイコ染料と顕色性化合物の一方または両者が溶融、接触して起こる化学反応によって発色記録(印字)が得られる。

40

感熱記録法は他の記録法と比較して、(1)記録時に騒音が出ない、(2)現像、定着の必要がない、(3)メンテナンスフリーである、(4)機械が比較的安価である等の利点を有することから、ファクシミリ分野、コンピューターのアウトプット、電卓などのプリンター分野、医療計測用のレコーダー分野、自動券売機分野、感熱記録型ラベル分野等に広く用いられている。

【0003】

50

近年、感熱記録材料の用途は、小売店やスーパーマーケット等のPOSシステム化や交通機関の自動システム化に伴うラベル類、乗車券及び回数券等の分野で増加している。これらの用途においては、水やアルコール等に対する記録像（印字、画像、パターン）の耐性や、発色記録前の塗布物の保存安定性が必須条件となっている。また、生産性を向上させるため高速記録に対する要求が一段と高まっており、高速記録に十分対応できる、熱応答性に優れた感熱記録材料の開発が強く望まれている。熱応答性を高めるためには、一般的に融点が低く、融解熱の小さい顕色性化合物が必要となるが、このような顕色性化合物を用いた場合、製造時、使用時あるいは保管時における感熱記録材料の未印字部（地肌）が黒ずむ、いわゆる地肌かぶりと呼ばれる現象が起こり易くなることから、地肌の安定性の向上が望まれている。

10

【0004】

一般にフェノール性水酸基を有する顕色性化合物は顕色能が高く、中でもビスフェノール系化合物は、発色濃度の高さから数多くの報告がなされており、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（ビスフェノールA）（特許文献1）及び4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノールS）（特許文献2）等が提案されている。しかしながら、これらの化合物は融点が高いために熱応答性に劣るのに加え、印字部が耐水性に劣る欠点を有する。しかもビスフェノールA等のフェノール系化合物は、エンドクリン問題からその使用が問題として指摘されており、フェノール構造を含まない、非フェノール系の顕色性化合物が要望されている。

【0005】

20

このような要望に対し、非フェノール系の顕色性化合物として、特許文献3には、[3-(3-フェニルウレイド)フェニル]=4-メチルベンゼンスルホナートが、特許文献4にはN-[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]ベンゼンスルホンアミドが、特許文献5には5-(N-3-メチルフェニル-スルホニルアミド)-(N',N''-ビス-(3-メチルフェニル))-イソフタル酸ジアミドが、特許文献6には4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタンがそれぞれ開示されている。

【0006】

しかしながら、[3-(3-フェニルウレイド)フェニル]=4-メチルベンゼンスルホナートやN-[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]ベンゼンスルホンアミドは耐熱性に優れており、地肌かぶりは非常に良好であるが、印字部の保存性は既存のフェノール性水酸基を有する顕色性化合物に比較して必ずしも満足できるものではなく、特に油、可塑剤に対する印字部の保存性向上が望まれている。

30

また、5-(N-3-メチルフェニル-スルホニルアミド)-(N',N''-ビス-(3-メチルフェニル))-イソフタル酸ジアミドや4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタンは、熱応答性が低く、一般的な感熱紙用の顕色性化合物としては実用的ではなく、しかも、4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタンは保存特性が良いことが特徴であるものの、40程度の温水で印字部が著しく消色してしまうため、食品用途、物流用途などでの使用に制限がある。

【0007】

印字部の保存性改善策として、酸化防止剤であるヒンダードフェノール系の化合物を添加することが一般的に行われているが、エンドクリンの問題等から好ましいとはいえない。また、ヒンダードフェノール系以外の酸化防止剤も種々存在するが、白色度が低下したり耐熱性が悪化するなどの問題があり、フェノール系、非フェノール系を問わず感熱記録用途での要求特性を満足するものではない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】米国特許第3539375号

【文献】特開昭57-11088号公報

【文献】特許第6529197号

50

【文献】国際公開 2014/080615号

【文献】国際公開 2021/041600号

【文献】特許第 5206649号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前述した従来技術の問題を解決すること、より具体的には、熱応答性に優れ、白色度、地肌の保存安定性を保持しつつ、尚且つ印字部の保存安定性、特に油、可塑剤、水に対する安定性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、発色剤と特定構造の複数種の顕色性化合物を含有する顕色剤を必須成分とする感熱記録用組成物が上記の課題を解決することを新たに見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、

[1] 発色剤及び顕色剤を含む感熱記録用組成物であって、該顕色剤が第一の顕色性化合物である[3-(3-フェニルウレイド)フェニル]=4-メチルベンゼンスルホナート若しくはN-[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]ベンゼンスルホンアミド、及び第二の顕色性化合物である4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタンを含有する感熱記録用組成物。

[2] 発色剤が、トリアリールメタン化合物、フルオラン化合物、アザフタリド化合物及びフルオレン化合物から成る群より選択される化合物を含有する前項[1]に記載の感熱記録用組成物、

[3] 発色剤が、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリイジノ)-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-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-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-N-n-ジブチルアミノ-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-(m-メチルアニリノ)フルオラン、3-N-n-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)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-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-(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及び3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランから成る群より選択されるフルオラン化合物を含有する前項[2]に記載の感熱記録用組成物、

[4] 顕色剤の含有量が、発色剤の含有量の100乃至500質量%である前項[1]乃至[3]のいずれか一項に記載の感熱記録用組成物、

[5] 第一の顕色性化合物と第二の顕色性化合物の含有比率が、95:5乃至60:40である前項[1]乃至[4]のいずれか一項に記載の感熱記録用組成物、

[6] 支持体上に、前項[1]乃至[5]のいずれか一項に記載の感熱記録用組成物からなる感熱記録層を有する感熱記録材料、

[7] 支持体が、上質紙、合成紙又はプラスチックフィルムである前項[6]に記載の感熱記録材料、

[8] 感熱記録層が、1乃至20g/m²である前項[6]又は[7]に記載の感熱記録材料、

[9] 支持体と感熱記録層の間に、さらに有機顔料及び/又は無機顔料を含む下塗り層を有する[6]乃至[8]のいずれか一項に記載の感熱記録材料、

[10] 無機顔料が、吸油量が70乃至150ml/100gの吸油性無機顔料である前

10

20

30

40

50

項 [9] に記載の感熱記録材料、

[1 1] 無機顔料が、焼成カオリンである前項 [1 0] に記載の感熱記録材料、及び

[1 2] 有機顔料が、顔料の平均内径 / 顔料の平均外径の値が 0 . 5 乃至 0 . 9 9 のプラスチック中空粒子である前項 [9] に記載の感熱記録材料、
に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、熱応答性、及び印字部並びに地肌の保存安定性に優れた感熱記録材料を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

10

【 0 0 1 2 】

以下に本発明を実施形態に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態によって限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

本発明の感熱記録用組成物は発色剤を含有する。

本発明の感熱記録用組成物に用いられる発色剤は、一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられる発色性化合物であれば特に制限されない。

発色剤（発色性化合物）の具体例としては、フルオラン化合物、トリアリールメタン化合物、スピロ化合物、ジフェニルメタン化合物、チアジン化合物、ラクタム化合物、フルオレン化合物及びビニルフタリド化合物等が挙げられ、トリアリールメタン化合物、フル
20
オラン化合物、アザフタリド化合物又はフルオレン化合物が好ましく、フルオラン化合物がより好ましい。これらの発色性化合物は単独もしくは混合して用いることができる。

【 0 0 1 4 】

発色剤として用いられるフルオラン化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるフルオラン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

フルオラン化合物の具体例としては、3 - ジエチルアミノ - 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 - 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 - イソペンチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - 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 - (3 - 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 - (N - エチル - N - ヘキシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジペンチルアミノ - 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 - エチル - N - テトラヒドロフリルアミノ) - 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 - (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 - (p - フルオロアニリノ) フルオラン、3 - [N - エチル - N - (p - トリル) 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 - (p - トルイジノ) 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 - ジブチルアミノ - 7 - (o - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (o - フルオロアニリノ) 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 - ジエチルアミノ - 7 - (3 , 4 - ジクロロアニリノ) 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 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - エトキシエチルアミノフルオラン、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 - 7 - クロロフルオラン、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 - オクチルフルオラン、3 - [N - エチル - N - (p - トリル) アミノ] - 6 - メチル - 7 - フェネチルフルオラン、2 - メチル - 6 - (N - p - トリル - N - エチルアミノ) フルオラン (R E D 5 2 0) 、 9 - (N - エチル - N - イソペンチルアミノ) スピロ [ベンゾ [a] キサンテン - 1 2 , 3 ' - フタリド] (R E D 5 0 0) 、 2 ' - アニリノ - 6 ' - (N - エチル - N - イソペンチルアミ
40
50

ノ) - 3' - メチルスピロ [フタリド - 3 , 9' - キサンテン] (S - 205)、2' - アニリノ - 6' - (N , N - ジペンタン - 1 - イルアミノ) - 3' - メチル - 3 H - スピロ [イソベンゾフラン - 1 , 9' - キサンテン] - 3 - オン (B l a c k 305)、2' - アニリノ - 6' - (ジブチルアミノ) - 3' - メチルスピロ [フタリド - 3 , 9' - キサンテン] (B l a c k 400)、2' - アニリノ - 6' - [N - エチル - N - (4 - トリル) アミノ] - 3' - メチル - 3 H - スピロ [イソベンゾフラン - 1 , 9' - キサンテン] - 3 - オン (E T A C)、6 - (ジエチルアミノ) - 2 - [(3 - トリフルオロメチル) アニリノ] キサンテン - 9 - スピロ - 3' - フタリド (B l a c k 100)、1 - エチル - 8 - [N - エチル - N - (4 - メチルフェニル) アミノ] - 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロスピロ [11 H - クロメノ [2 , 3 - g] キノリン - 11 , 3' - フタリド] (H - 1046)、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ブロモフルオラン及び3 - [4 - (ジエチルアミノ) フェニル] - 3 - (1 - エチル - 2 - メチル - 1 H - インドール - 3 - イル) - 1 (3 H) - イソベンゾフラン (B l u e 502) 等が挙げられ、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランが好ましい。

【 0015 】

発色剤として用いられるトリアリールメタン化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるトリアリールメタン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

トリアリールメタン化合物の具体例としては、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または C V L)、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1 , 2 - ジメチルアミノインドール - 3 - イル) フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - フェニルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス (1 , 2 - ジメチルインドール - 3 - イル) - 5 - ジメチルアミノフタリド、3 , 3 - ビス (1 , 2 - ジメチルインドール - 3 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 , 3 - ビス (9 - エチルカルバゾール - 3 - イル) - 5 - ジメチルアミノフタリド、3 - p - ジメチルアミノフェニル - 3 - (1 - メチルピロール - 2 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド (B l u e 200)、3 - [4 - (ジエチルアミノ) - 2 - ヘキシルオキシフェニル] - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド (B l u e 203)、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチル - 1 H - インドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド (B l u e 220) 及び7 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 7 - (1 - エチル - 2 - メチル - 1 H - インドール - 3 - イル) フロ [3 , 4 - b] ピリジン - 5 (7 H) - オン (B l u e 63) 等が挙げられる。

【 0016 】

発色剤として用いられるスピロ化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるスピロ骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

スピロ化合物の具体例としては、3 - メチルスピロジナフトピラン、3 - エチルスピロジナフトピラン、3 , 3' - ジクロロスピロジナフトピラン、3 - ベンジルスピロジナフトピラン、3 - プロピルスピロベンゾピラン、3 - メチルナフト - (3 - メトキシベンゾ) スピロピラン及び1 , 3 , 3 - トリメチル - 6 - ニトロ - 8' - メトキシスピロ (インドリン - 2 , 2' - ベンゾピラン) 等が挙げられる。

【 0017 】

発色剤として用いられるジフェニルメタン化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるジフェニルメタン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

ジフェニルメタン化合物の具体例としては、N - ハロフェニル - ロイコオーラミン、4 , 4 - ビス - ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル及びN - 2 , 4 , 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

発色剤として用いられるチアジン化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるチアジン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

チアジン化合物の具体例としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p - ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

発色剤として用いられるラクタム化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるラクタム骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

ラクタム化合物の具体例としては、ローダミン B アニリノラクタム及びローダミン B - p - クロロアニリノラクタム等が挙げられる。

10

【 0 0 2 0 】

発色剤として用いられるフルオレン化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるフルオレン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

フルオレン化合物の具体例としては、3, 6 - ビス (ジメチルアミノ) フルオレンスピロ (9, 3') - 6' - ジメチルアミノフタリド、3, 6 - ビス (ジメチルアミノ) フルオレンスピロ (9, 3') - 6' - ピロリジノフタリド、3 - ジメチルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオレンスピロ (9, 3') - 6' - ピロリジノフタリド等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

発色剤としてのビニルフタリド化合物は、一般に感熱記録紙の発色剤に用いられるビニルフタリド骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

20

ビニルフタリド化合物の具体例としては、3 - [2, 2 - ビス (4 - ジエチルアミノフェニル) ビニル] - 6 - ジメチルアミノフタリド (H - 3035) 及び 3, 3 - ビス [2 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル) ビニル] - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリド (N I R B l a c k 78) 等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

本発明の感熱記録用組成物は、第一の顕色性化合物である [3 - (3 - フェニルウレイド) フェニル] = 4 - メチルベンゼンスルホナート (以下、「第一の顕色性化合物 A」と記載する) 若しくは N - [2 - (3 - フェニルウレイド) フェニル] ベンゼンスルホンアミド (以下、「第一の顕色性化合物 B」と記載する)、及び第二の顕色性化合物である 4, 4' - ビス (3 - トシルウレイド) ジフェニルメタン (以下、「第二の顕色性化合物」と記載する) を必須成分とする顕色剤を含有する。

30

【 0 0 2 3 】

本発明の感熱記録用組成物における第一の顕色性化合物と第二の顕色性化合物の含有比率は、通常 95 : 5 乃至 60 : 40、好ましくは 90 : 10 乃至 70 : 30、より好ましくは 90 : 10 乃至 75 : 25 である。第一の顕色性化合物と第二の顕色性化合物の含有比率が前記の範囲以外の場合は、印字濃度の低下や、可塑剤、油分又は水分等の存在下における印字部の消色により、視認・判別できなくなる等の問題が発生することがある。

【 0 0 2 4 】

本発明の感熱記録用組成物が含有する顕色剤には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、第一の顕色性化合物及び第二の顕色性化合物以外の顕色性化合物を併用してもよい。併用し得る顕色性化合物は特に制限されるものではないが、例えばベンゾトリアゾール誘導体 (ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物、以下「誘導体」は同じ意味である)、サッカリン誘導体、スルホンアミド誘導体、マロンアミド誘導体、チオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体及び芳香族カルボン酸誘導体等が挙げられる。

40

【 0 0 2 5 】

ベンゾトリアゾール誘導体の具体例としては、ベンゾトリアゾール、5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、4 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、フェニル - 6 ベンゾトリアゾール、フェニル - 5 ベンゾトリアゾール、クロロ - 5 ベンゾトリアゾール、クロロ - 5 メチルベンゾトリアゾール、クロロ - 5 イソプロピル - 7 メチル - 4 ベンゾトリアゾール及びプロモ - 5 ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

50

【 0 0 2 6 】

サッカリン誘導体の具体例としては、サッカリン、1 - ブロモサッカリン、1 - ニトロサッカリン及び1 - アミノサッカリン等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

スルホンアミド誘導体の具体例としては、メタニルアニリド、N - フェニル - 4 - アミノベンゼンスルホンアミド、ネオウリロン、N - フェニル - 3 - ニトロベンゼンスルホンアミド、N - (4 - メチル - 2 - ニトロフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (2 - メトキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4 - トキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (2 - クロロフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4 - メチルフェニル) - 4 - メチルベンゼンスルホンアミド、N - (2 - メチルフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - フェニルベンゼンスルホンアミド、4 - ブロモ - 4 ' - メチルベンゼンスルホンアニリド、N - (4 - ブロモフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (3 - ニトロフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (4 - ニトロフェニル) - 4 - メチルベンゼンスルホンアミド、N - (4 - メチルフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - フェニル - p - トルエンスルホンアミド及びN - フェニルベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

マロンアミド誘導体の具体例としては、N , N ' - ビス (2 - ヒドロキシ - 5 - フェニル) フェニル - マロンアミド、N , N ' - ジフェニルマロンアミド、N , N ' - ビス (2 , 4 , 6 - トリブロモフェニル) マロンアミド、N , N ' - ビス (2 - アミノフェニル) マロンアミド、N , N ' - ビス (m - トリフルオロメチルフェニル) マロンアミド、N , N ' - ビス (m - トリフルオロメチルフェニル) 、 - ジクロロマロンアミド及びジエチルマロンジアニリド等が挙げられる。

20

【 0 0 2 9 】

チオ尿素誘導体の具体例としては、1 , 3 - ビス (4 - メチルフェニル) チオ尿素、1 , 3 - ビスフェニルチオ尿素、1 , 3 - ビス (4 - クロロフェニル) チオ尿素、1 , 3 - ビス (4 - メトキシフェニル) チオ尿素、N , N - ビス (3 - クロロフェニル) チオ尿素、1 , 3 - ビス (3 - メトキシフェニル) チオ尿素、1 , 3 - ビス (3 - メチルフェニル) チオ尿素、1 , 3 - ビス (4 - ベンジルフェニル) チオ尿素、1 , 3 - ビス (4 - ブロモフェニル) チオ尿素、1 - フェニル - 3 - プチルチオ尿素及び1 - フェニル - 3 - エチルチオ尿素等が挙げられる。

30

【 0 0 3 0 】

スルホニルウレア誘導体の具体例としては、N - (p - トルエンスルホニル) - N ' - (3 - n - プチルアミノスルホニルフェニル) 尿素、N - (p - トルエンスルホニル) - N ' - (4 - トリメチルアセトフェニル) 尿素、N - (ベンゼンスルホニル) - N ' - (3 - p - トルエンスルホニルオキシフェニル) 尿素、N - (p - トルエンスルホニル) - N ' - (3 - p - トルエンスルホニルフェニル) 尿素、N - (p - トルエンスルホニル) - N ' - (3 - フェニルスルホニルオキシフェニル) 尿素、トルブタミド及びクロルプロパミド等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

芳香族カルボン酸誘導体の具体例としては、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p - ヒドロキシ安息香酸エチル、4 - ヒドロキシフタル酸ジベンジル、4 - ヒドロキシフタル酸ジメチル、5 - ヒドロキシイソフタル酸エチル、3 , 5 - ジ - t - プチルサリチル酸、3 , 5 - ジ - - メチルベンジルサリチル酸及び芳香族カルボン酸若しくはその多価金属塩等が挙げられる。

40

【 0 0 3 2 】

本発明の感熱記録用組成物には、必要に応じて、増感剤、保存性向上剤、結合剤、充填剤及びその他の添加剤等の任意成分を併用してもよい。これらの任意成分は、本発明の感熱記録用組成物からなる感熱記録層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合や、感熱記録層の上部及び/または下部に下塗り層 (アンダーコート層) や保護層 (オーバ

50

ーコート層)を設けた場合には、これらの各層に含有させることもできる。

【0033】

本発明の感熱記録用組成物に併用し得る増感剤(熱可融性化合物)の具体例としては、動植物性ワックス並びに合成ワックス等のワックス類、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アニリド、ナフタレン誘導体、芳香族エーテル、芳香族カルボン酸誘導体、芳香族スルホン酸エステル誘導体、炭酸若しくはシュウ酸ジエステル誘導体、ビフェニル誘導体、ターフェニル誘導体、スルホン誘導体、芳香族ケトン誘導体及び芳香族炭化水素化合物等が挙げられる。

【0034】

ワックス類の具体例としては、木ろう、カルナウバろう、シェラック、パラフィン、モンタンろう、酸化パラフィン、ポリエチレンワックス及び酸化ポリエチレン等が、高級脂肪酸の具体例としては、ステアリン酸及びベヘン酸等がそれぞれ挙げられる。高級脂肪酸アミドの具体例としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド及びエチレンビスステアリン酸アミド等が、高級脂肪酸アニリドの具体例としては、ステアリン酸アニリド及びリノール酸アニリド等が、ナフタレン誘導体の具体例としては、1-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンジルオキシナフタレン、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル及び2,6-ジイソプロピルナフタレン等がそれぞれ挙げられる。芳香族エーテルの具体例としては、1,2-ジフェノキシエタン、1,4-ジフェノキシブタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロロフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシメチルベンゼン及びジフェニルグリコール等が、芳香族カルボン酸誘導体の具体例としては、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル及びテレフタル酸ジベンジルエステル等がそれぞれ挙げられる。芳香族スルホン酸エステル誘導体の具体例としては、p-トルエンスルホン酸フェニルエステル、フェニルメシチレンスルホナート、4-メチルフェニルメシチレンスルホナート及び4-トリルメシチレンスルホナート等が、炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体の具体例としては、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)エステル及びシュウ酸ジ(4-メチルベンジル)エステル類等が、ビフェニル誘導体の具体例としては、p-ベンジルビフェニル及びp-アリルオキシビフェニル等がそれぞれ挙げられる。ターフェニル誘導体の具体例としては、m-ターフェニル等が、スルホン誘導体の具体例としては、p-トルエンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアニリド、p-トルエンスルホンアニリド及びジフェニルスルホン等が、芳香族ケトン誘導体の具体例としては、4,4'-ジメチルベンゾフェノン及びジベンゾイルメタン等が、芳香族炭化水素化合物の具体例としては、p-アセトトルイジン等がそれぞれ挙げられる。

【0035】

本発明の感熱記録用組成物に併用し得る保存性向上剤の具体例としては、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、1-[-メチル- - (4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[', -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、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-t-ブチルフェニル)ブタン、トリス(2,6-ジメチル-4-ターシャリーブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロ

10

20

30

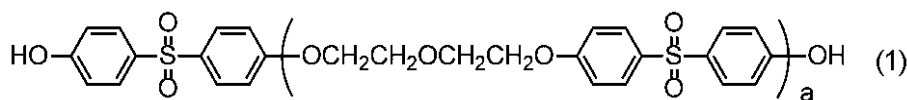
40

50

キシ - 3 , 5 - ジブロモフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジクロロフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1 , 4 - ジグリシジルオキシベンゼン、4 , 4 ' - ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4 - ベンジルオキシ - 4 ' - (2 - メチルグリシジルオキシ) ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス (4 - エチレンイミノカルボニルアミノフェニル) メタン、ウレアウレタン化合物 (ケミプロ化成株式会社製顕色性化合物 U U 等) 、及び下記式 (1) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物もしくはそれらの混合物等が挙げられる。尚、式 (1) 中の a は 0 乃至 6 の整数である。

【 0 0 3 6 】

【 化 1 】



【 0 0 3 7 】

本発明の感熱記録用組成物に併用し得る結合剤の具体例としては、メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、セルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール (P V A) 、カルボキシ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、シリル変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール等の各種のけん化度、重合度のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、デンプン及びその誘導体、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩、カゼイン、ゼラチン、水溶性イソブレンゴム、スチレン / 無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ (またはジイソ) ブチレン / 無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性のもの或は (メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチレン / (メタ) アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、エチレン / 酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル / 酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン / ブタジエン (S B) 共重合体、カルボキシル化スチレン / ブタジエン (S B) 共重合体、スチレン / ブタジエン / アクリル酸系共重合体、アクリロニトリル / ブタジエン (N B) 共重合体、カルボキシル化アクリロニトリル / ブタジエン (N B) 共重合体、コロイダルシリカと (メタ) アクリル樹脂の複合体粒子等の疎水性高分子エマルジョン等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の感熱記録用組成物に併用し得る充填剤の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、ホワイトカーボン、カオリン、焼成カオリン、リトポン、タルク、クレイ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、珪藻土、酸化白土、ベントナイト、合成珪酸アルミニウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機顔料 ; 尿素 - ホルマリン樹脂、スチレン - メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂、生澱粉粒子等の有機顔料等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明の感熱記録用組成物に併用し得るその他の添加剤としては、例えばサーマルヘッドの磨耗防止、スティッキング防止等の目的で併用されるステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、酸化防止あるいは老化防止効果を付与する目的で併

10

20

30

40

50

用されるフェノール誘導体、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の紫外線吸収剤、各種の架橋剤、界面活性剤、消泡剤、等が挙げられる。これらの酸化防止剤または紫外線吸収剤は必要に応じて、マイクロカプセル化されていてもよい。

【0040】

本発明の感熱記録用組成物における各成分の組成比は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、顕色剤の含有量が発色剤の含有量の通常10乃至1000質量%、好ましくは50乃至700質量%、より好ましくは100乃至500質量%である。また、任意成分の含有量は、感熱記録用組成物中に、増感剤が80質量%以下、保存性向上剤が30質量%以下、結合剤が90質量%以下、充填剤が80質量%以下、滑剤、界面活性剤、消泡剤及び紫外線吸収剤等のその他の添加剤が例えば30質量%以下である（質量%は各成分の固形分換算）。

10

【0041】

本発明の感熱記録材料は、支持体と、支持体上に設けられた本発明の感熱記録用組成物からなる感熱記録層を必須の構成とする。

支持体の材質及び形状は特に限定されないが、例えば、紙（普通紙、上質紙、コート紙等が使用出来る）、合成紙、ラミネート紙、古紙パルプ等の再生紙、フィルム、プラスチックや発泡プラスチック等の合成樹脂からなるフィルム及び不織布等が挙げられる。

支持体上に感熱記録層を設ける方法も特に限定されないが、例えば、水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドミル又は高圧ジェットミル等の分散機で粉碎、分散して得られた本発明の感熱記録用組成物の分散液を支持体上に塗布、乾燥して、乾燥質量が好ましくは1乃至20 g/m²の感熱記録層を作製することができる。

20

【0042】

支持体と感熱記録層との間には、必要に応じて下塗り層（アンダーコート層）を設けてもよく、また、感熱記録層上に保護層（オーバーコート層）を設けてもよい。下塗り層及び保護層は、例えば上記した感熱記録層の調製方法と同様の方法で、結合剤やその他の添加剤の分散液を用いて調製すればよい。下塗り層及び保護層の乾燥質量は、好ましくは0.1乃至10 g/m²である。

【0043】

下塗り層は、記録感度及び記録走行性をより高めるために有機顔料または無機顔料のいずれかから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

30

【0044】

下塗り層に用いられる無機顔料としては、サーマルヘッドへの粘付着とスティッキングを抑制する観点から、吸油量が好ましくは70 ml/100 g以上、より好ましくは80乃至150 ml/100 gの吸油性無機顔料が用いられる。ここでいう吸油量は、JISK 5101の方法に従い、求めることができる。

吸油性無機顔料としては、各種のものが使用できるが、例えば、焼成カオリン、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、無定形シリカ、軽質炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。これらの吸油性無機顔料の一次粒子の平均粒子径は、0.01乃至5 µmが好ましく、0.02乃至3 µmがより好ましい。吸油性無機顔料の使用割合は、広い範囲から選択できるが、一般に下塗り層の全固形分中2乃至95質量%が好ましく、5乃至90質量%がより好ましい。

40

【0045】

下塗り層に用いる有機顔料としては、例えば、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に気体を含み、既に中空状となっている非発泡性の有機中空粒子（プラスチック中空粒子）、或いは内部に低沸点溶媒の発泡剤を含有して加熱により発泡状態となる熱膨張性粒子を用いることが好ましい。これにより、記録感度を向上することができる。また、有機中空粒子（プラスチック中空粒子）は、支持体上に留まって均一な下塗り層を形成することによりバリア性が向上するため、発色剤が可塑剤や中性紙に含まれるアルカリ填料と接触するのを妨げ、発色能の低下を抑えることができる。

有機中空粒子としては、従来公知のもの、例えば、膜材がアクリル系樹脂、スチレン系

50

樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等からなる中空率が50乃至99%の粒子が例示できる。ここで中空率は、 $(d/D) \times 100$ で求められる値である。該式中、 d は有機中空粒子の内径を示し、 D は有機中空粒子の外径を示す。有機中空粒子の平均粒子径は0.5乃至10 μm が好ましく、1乃至4 μm がより好ましく、1乃至3 μm が更に好ましい。平均粒子径を10 μm 以下とすることにより、下塗り層用塗液をブレード塗布法で塗布する場合に、ストリークやスクラッチ等のトラブルの原因とならず、良好な塗布適性を得ることができる。有機中空粒子の使用割合は、広い範囲から選択できるが、一般に下塗り層の全固形分中に2乃至90質量%が好ましく、5乃至70質量%がより好ましい。

【0046】

吸油性無機顔料を有機中空粒子と併用する場合、吸油性無機顔料と有機中空粒子とは前記の使用割合の範囲で使用し、且つ吸油性無機顔料と有機中空粒子の合計量は、下塗り層の全固形分中に5乃至90質量%が好ましく、10乃至90質量%がより好ましく、10乃至80質量%が更に好ましい。

【0047】

有機中空粒子の含有割合は、広い範囲から選択できるが、一般に下塗り層の全固形分の2乃至90質量%が好ましい。発色性の改良効果とバリア性を高める観点から、下限は5質量%以上がより好ましく、10質量%以上が更に好ましい。一方、サーマルヘッドへの粕付着を抑える観点から、上限は80質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、60質量%以下が特に好ましく、50質量%以下が最も好ましい。

【0048】

下塗り層は、一般に水を媒体として、有機中空粒子、吸油性顔料等の顔料、接着剤、助剤等を混合することにより調製された下塗り層用塗液を、支持体上に塗布及び乾燥することにより形成される。下塗り層用塗液の塗布量は、特に限定するものではないが、乾燥重量で3乃至20 g/m^2 が好ましく、5乃至12 g/m^2 がより好ましい。

【0049】

下塗り層に用いる接着剤は、感熱記録層及び保護層に使用できるものの中から適宜選択することができる。特に、塗膜強度を向上する観点から酸化澱粉、澱粉-酢酸ビニルグラフト共重合体、ポリビニルアルコール又はスチレン-ブタジエン系ラテックス等が好ましい。接着剤の含有割合は、広い範囲で選択できるが、一般には下塗り層の全固形分の5乃至30質量%が好ましく、10乃至20質量%がより好ましい。

【0050】

本発明の感熱記録材料には、必要に応じて支持体の感熱記録層とは反対側の面に顔料と接着剤を主成分とする裏面層を設けることができる。これにより、保存性を一層高めたり、カール適性やプリンター走行性を高めたりすることができる。また、裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工したり、磁気記録層や印刷用塗被層、更には熱転写記録層やインクジェット記録層を設けたりする等、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0051】

支持体上に様々な分散液や様々な塗液を塗布する方法は特に限定されないが、例えばバーコーティング、エアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュア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の既知の塗布方法が挙げられる。また、各塗液は1層ずつ塗布及び乾燥して各層を形成してもよく、同一の塗液を2層以上に分けて塗布してもよい。更に2つ以上の層を同時に塗布する同時多層塗布を行ってもよい。

【0052】

下塗り層用塗液の塗布方法は、下塗り層の表面性を向上する観点から、ブレード塗布法が好ましい。これにより、支持体の凹凸を無くして均一な厚みの感熱記録層を形成し、記録感度を高めることができる。また、品質面では下塗り層の表面平滑性がより一層高められるため、感熱記録層用塗液の塗布均一性を高めてカーテン塗布することができ、必要により設ける保護層のバリア性を向上できる。ブレード塗布法は、ベベルタイプやベントタ

10

20

30

40

50

イブに代表されるブレードを使用した塗布法に限らず、ピュアブレードコーティング、ロッドブレード法やビルブレード法等も含まれる。

【 0 0 5 3 】

感熱記録層と保護層は、カーテンコーティング等により同時多層塗布して形成することが好ましい。これにより、均一な塗布層を形成して保護層のバリア性を向上でき、しかも生産性を高めることができる。カーテンコーティングとは、塗液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、スライドカーテン法、カップルカーテン法、ツインカーテン法等の公知のものを採用することができ、特に制限されるものではない。また、特開 2 0 0 6 - 2 4 7 6 1 1 号公報（特許文献 7）に記載のように、カーテンヘッドから塗液を下向きに噴出させて斜面上で塗液層を形成させ、斜面の終端部の下向きのカーテンガイド部から塗液のカーテンを形成してウェブ面上に塗液層を移行させることもできる。同時多層塗布では、各塗液を積層した後、塗布し、その後、乾燥させて各層を形成してもよいし、下層を形成する塗液を塗布した後、乾燥することなく下層塗布面が湿潤状態のうちに、下層塗布面上に上層を形成する塗液を塗布し、その後、乾燥させて各層を形成してもよい。

10

【 0 0 5 4 】

記録感度を高めて、画像均一性を向上する観点から、各層を形成し終えた後、または全ての層を形成し終えた後の任意の過程で、スーパーカレンダーやソフトカレンダー等の既知の方法を用いて平滑化处理を行っても良い。

【 0 0 5 5 】

本発明の感熱記録材料に情報を記録する方法は目的に応じて適宜選択すればよいが、例えば、サーマルヘッドプリンタ、CO₂レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。

20

【実施例】

【 0 0 5 6 】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。実施例中「部」は質量部、「%」は質量%を意味する。

尚、実施例における分散液のメディアン粒子径は、レーザー回析 / 散乱式粒子径分布測定装置 Microtrac MT 3300 EX II（マイクロトラック・ベル社製）により測定した。

また、以下本文及び表 1、2 中、実施例 6、7、8、9、10、12、14 はそれぞれ、参考例 1、2、3、4、5、6、7 と読み替えるものとする。

30

【 0 0 5 7 】

実施例 1（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

（工程 1）第一の顕色性化合物 A の分散液 [A] の調整

下記組成の混合物をアシザワ・ファインテック社製ビーズミル（ラボスターミニ LMZ 015）により粉碎、分散化して、メディアン粒子径が 0.7 μm の第一の顕色性化合物 A の分散液 [A] を調製した。尚、第一の顕色性化合物 A である [3 - (3 - フェニルウレイド) フェニル] = 4 - メチルベンゼンスルホナートは、特許文献 3 の記載を参照して合成した。

[A] 液

40

[3 - (3 - フェニルウレイド) フェニル] = 4 - メチルベンゼンスルホナート

30.0 部

スルホン酸変性ポリビニルアルコール（クラレポバール 3 - 86SD、株式会社クラレ）の 20% 水溶液

15.0 部

水

55.0 部

【 0 0 5 8 】

（工程 2）第一の顕色性化合物 B の分散液 [B] の調整

下記組成の混合物をアシザワ・ファインテック社製ビーズミル（ラボスターミニ LMZ 015）により粉碎、分散化して、メディアン粒子径が 0.7 μm の第一の顕色性化合物 B の分散液 [B] を調製した。尚、第一の顕色性化合物 B である N - [2 - (3 - フェニル

50

ルウレイド)フェニル]ベンゼンスルホンアミドは、特許文献4の記載を参照して合成した。

[B]液

N-[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]ベンゼンスルホンアミド 30.0部
 スルホン酸変性ポリビニルアルコール(クラレポバール3-86SD、株式会社クラレ)
 の20%水溶液 15.0部
 水 55.0部

【0059】

(工程3)第二の顕色性化合物の分散液[C]の調整

下記組成の混合物をアシザワ・ファインテック社製ビーズミル(ラボスターミニLMZ 015)により粉碎、分散化して、メディアン粒子径が $0.7\mu\text{m}$ の第二の顕色性化合物の分散液[C]を調製した。尚、第二の顕色性化合物である4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタンは、特許文献6の記載を参照して合成した。

[C]液

4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタン 30.0部
 スルホン酸変性ポリビニルアルコール(クラレポバール3-86SD、株式会社クラレ)
 の20%水溶液 15.0部
 水 55.0部

【0060】

(工程4)発色剤の分散液[D]の調整

下記組成の混合物をアシザワ・ファインテック社製ビーズミル(ラボスターミニLMZ 015)により粉碎、分散化して、メディアン粒子径が $1.0\mu\text{m}$ の発色性化合物の分散液[D]を調製した

[D]液

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(BLACK400、福井山田化学工業社) 30.0部
 スルホン酸変性ポリビニルアルコール(クラレポバール3-86SD、株式会社クラレ)
 の20%水溶液 15.0部
 水 55.0部

【0061】

(工程5)本発明の感熱記録用組成物の調整

上記で得られた各液及び下記の薬剤を以下の組成で混合して感熱記録用組成物を調製した。

[A]液

22.2部

[C]液

1.2部

[D]液

8.3部

67%炭酸カルシウム水分散液

6.6部

12%ポリビニルアルコール水溶液

27.3部

37%ステアリン酸亜鉛水分散液

2.7部

水

28.5部

【0062】

(工程6)本発明の感熱記録材料の作製

坪量 $50\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙上に乾燥時の発色性化合物の質量が $0.5\text{g}/\text{m}^2$ となる量の工程5で得られた感熱記録用組成物を塗布、乾燥した後、カレンダー処理をして、本発明の感熱記録材料を作製した。

【0063】

実施例2(本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製)

工程5において、分散液[A]の使用量を21.0部に、分散液[C]の使用量を2.3部に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

実施例 3（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

工程 5 において、分散液 [A] の使用量を 1 7 . 5 部に、分散液 [C] の使用量を 5 . 8 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 5 】

実施例 4（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

工程 5 において、分散液 [A] の使用量を 1 6 . 3 部に、分散液 [C] の使用量を 7 . 0 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

10

【 0 0 6 6 】

実施例 5（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

工程 5 において、分散液 [A] の使用量を 1 4 . 0 部に、分散液 [C] の使用量を 9 . 3 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 7 】

実施例 6 乃至 1 0（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

実施例 1 乃至 5 それぞれの工程 5 における [A] 液を [B] 液に変更した以外は実施例 1 乃至 5 と同様にして、実施例 6 乃至 1 0 の感熱記録用組成物及び感熱記録材料をそれぞれ得た。

20

【 0 0 6 8 】

実施例 1 1（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

分散液 [A] の使用量を 2 2 . 6 部に、分散液 [C] の使用量を 0 . 7 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 1 の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 2（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

分散液 [A] を分散液 [B] に変更した以外は実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 2 の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 0 】

実施例 1 3（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

分散液 [A] の使用量を 1 1 . 7 部に、分散液 [C] の使用量を 1 1 . 7 部に変更した以外は実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 3 の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

30

【 0 0 7 1 】

実施例 1 4（本発明の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

分散液 [A] を分散液 [B] に変更した以外は実施例 1 3 と同様にして、実施例 1 4 の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 2 】

比較例 1（比較用の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

工程 5 において、分散液 [A] の使用量を 2 3 . 4 部に変更し、かつ分散液 [C] を用いなかった以外は実施例 1 と同様にして、比較用の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

40

【 0 0 7 3 】

比較例 2（比較用の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

分散液 [A] を分散液 [B] に変更した以外は比較例 1 と同様にして、比較用の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 4 】

比較例 3（比較用の感熱記録用組成物及び感熱記録材料の作製）

分散液 [A] を分散液 [C] に変更した以外は比較例 1 と同様にして、比較用の感熱記録用組成物及び感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 5 】

50

[動的発色感度試験機による印字発色]

実施例 1 乃至 1 4 及び比較例 1 乃至 3 で作製した各感熱記録材料について、オオクラエンジニアリング株式会社製のサーマルプリンター (T H - M 2 / P P) を用いて印加工エネルギー 0.39 mJ/dot で印字を行い、印字部の光学濃度 (O D 値) を反射濃度計 (商品名 : F D - 7 、コニカミノルタ株式会社製) を用いて下記の条件で測定した。印字濃度の数値が大きい程、印字の濃度が高く、熱応答性に優れることを意味する。結果を表 1 及び表 2 に示した。

・測定条件

測定方法 : 反射測定

照明条件 : C

観察視野 : 2°

濃度白色基準 : 絶対値

【 0 0 7 6 】

[印字部及び地肌の耐性試験]

下記の様々な環境条件下における印字部及び地肌 (未印字部) の耐性を評価した。

実施例 1 乃至 1 4 及び比較例 1 乃至 3 で得られた各感熱記録材料に、オオクラエンジニアリング株式会社製のサーマルプリンター (T H - M 2 / P P) を用いて印加工エネルギー 0.39 mJ/dot で印字を行い、様々な環境条件下での処理前後の印字部及び地肌の光学濃度 (O D 値) を反射濃度計 (商品名 : F D - 7 、コニカミノルタ株式会社製) を用いて測定 (光学濃度の測定条件は上記「動的発色感度試験機による印字発色」における測定条件と同じである) し、下記式により試験後の印字部の残存率を算出した。結果を表 1 及び表 2 に示した。

残存率 (%) = (試験後の印字部の光学濃度) / (試験前の印字部の光学濃度) $\times 100$

尚、一般には、処理後の印字部の光学濃度が 0.70 OD 値以上でなければ目視による判別が困難であり、また、処理後の地肌部の光学濃度は 0.20 OD 値以下であることが必要とされている。

【 0 0 7 7 】

[耐水性試験の処理条件]

印字したサンプルを 25°C の水中に 24 時間浸漬。

[耐温水性試験の処理条件]

印字したサンプルを 40°C の温水中に 24 時間浸漬。

[耐熱性試験の処理条件]

印字したサンプルを、ヤマト科学株式会社製の送風定温恒温器 (商品名 : D K M - 6 0 0) を用いて 100°C で 1 時間保持。

[耐可塑剤性試験の方法及び処理条件]

ガラス板上に塩化ビニルラップフィルム (可塑剤が含まれているもの) を 1 重に巻き付け、その上に印字したサンプルを載せ、更にその上に塩化ビニルラップフィルムを 1 重に巻き付けた状態で、 40°C で 24 時間保持。

[耐油性試験]

印字したサンプルの発色記録部上に、綿実油を 3 滴垂らして 40°C で 24 時間放置。

[耐アルコール性試験]

印字したサンプルを、 25°C の 20% のエタノール水溶液中に 2 時間浸漬。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
第 1 顕色剤/第 2 顕色剤比率										
第 1 顕色性化合物A	95	90	75	70	60					
第 1 顕色性化合物B						95	90	75	70	60
第 2 顕色性化合物	5	10	25	30	40	5	10	25	30	40
印字濃度	1.28	1.28	1.25	1.25	1.20	1.15	1.15	1.18	1.20	1.22
地肌濃度	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10
白色度	84.5	84.0	83.5	83.0	82.0	84.0	83.5	83.0	82.5	81.5
耐水 印字部	1.18	1.18	1.16	1.16	1.15	1.15	1.15	1.14	1.14	1.13
残存率 %	92%	92%	93%	93%	96%	100%	100%	97%	95%	93%
温水 印字部	1.05	1.02	1.03	1.02	1.00	0.62	0.64	0.62	0.63	0.63
残存率 %	82%	80%	82%	82%	83%	54%	56%	53%	53%	52%
100°C耐熱 印字部	1.21	1.23	1.22	1.22	1.22	1.16	1.15	1.16	1.18	1.16
残存率 %	95%	96%	98%	98%	102%	101%	100%	98%	98%	95%
白紙部	0.10	0.13	0.15	0.16	0.18	0.12	0.11	0.11	0.16	0.18
耐油 印字部	0.73	0.75	0.75	0.78	0.77	0.65	0.67	0.66	0.68	0.68
残存率 %	57%	59%	60%	62%	64%	57%	58%	56%	57%	56%
耐可塑剤 印字部	0.70	0.80	0.85	0.95	1.00	0.90	0.94	0.96	0.98	1.00
残存率 %	55%	63%	68%	76%	83%	78%	82%	81%	82%	82%
EtOH 印字部	1.11	1.15	1.15	1.12	1.13	1.12	1.11	1.11	1.09	1.11
残存率 %	87%	90%	92%	90%	94%	97%	97%	94%	91%	91%

10

【0079】

【表 2】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 1	比較例 2	比較例 3
第 1 顕色剤/第 2 顕色剤比率							
第 1 顕色性化合物A	97		50		100		
第 1 顕色性化合物B		97		50		100	
第 2 顕色性化合物	3	3	50	50			100
印字濃度	1.28	1.15	1.25	1.25	1.28	1.15	0.82
地肌濃度	0.08	0.08	0.12	0.11	0.07	0.08	0.08
白色度	84.5	84.0	78.0	79.0	85.0	84.5	84.0
耐水 印字部	1.16	1.14	0.92	0.93	1.15	1.15	0.66
残存率 %	91%	99%	74%	74%	90%	100%	80%
温水 印字部	0.95	0.52	0.65	0.40	0.90	0.40	0.40
残存率 %	74%	45%	52%	32%	70%	35%	49%
100°C耐熱 印字部	1.22	1.21	1.20	1.15	1.21	1.15	0.84
残存率 %	95%	105%	96%	92%	95%	100%	102%
白紙部	0.09	0.08	0.24	0.23	0.08	0.11	0.11
耐油 印字部	0.45	0.42	0.82	0.75	0.22	0.15	0.79
残存率 %	35%	37%	66%	60%	17%	13%	96%
耐可塑剤 印字部	0.45	0.45	1.18	1.16	0.15	0.15	0.79
残存率 %	35%	39%	94%	93%	12%	13%	96%
EtOH 印字部	1.05	1.03	1.00	1.00	1.01	1.02	0.75
残存率 %	82%	90%	80%	80%	79%	89%	91%

20

30

【0080】

表 1 及び表 2 の結果から、本発明の感熱用組成物からなる感熱記録層を有する感熱記録材料は、いずれも熱応答性に優れており、また印字部の耐熱性、耐水性、耐可塑剤性、耐油性、ならびに地肌の耐熱性に優れることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明によれば、熱応答性、及び印字部並びに地肌の保存安定性に優れた感熱記録材料を提供することができる。

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 2 1 8 0 6 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 1 1 0 3 2 (W O , A 1)
特開 2 0 2 1 - 1 0 0 7 9 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| B 4 1 M | 5 / 3 3 3 |
| B 4 1 M | 5 / 3 2 7 |
| B 4 1 M | 5 / 4 1 |
| B 4 1 M | 5 / 4 2 |