

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-14455

(P2005-14455A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

F I

B 4 1 M 5/18 1 O 1 E

テーマコード (参考)

2 H O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-183811 (P2003-183811)	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成15年6月27日 (2003. 6. 27)	(71) 出願人	500538092 株式会社日本化薬福山 広島県福山市箕沖町126番地
		(72) 発明者	津川 洋晶 千葉県松戸市馬橋2010-2
		(72) 発明者	小田 真一 東京都北区志茂4-31-1
		Fターム(参考)	2H026 AA07 DD01 DD05 DD07 DD32 DD48 DD55 FF01 FF11

(54) 【発明の名称】 水性保護層用インキ組成物及び感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】感熱発色層上に塗布される保護層用塗布液の性状と加工性が改善され、それを使用して保存性及びヘッドマッチング性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

【解決手段】コロイド性無定形シリカ、シリコーン樹脂微粒子、疎水性高分子エマルション及びアセトアセチル化ポリビニルアルコールを必須成分として含有する水性保護層用インキ組成物、及びこれを感熱発色層上に塗布、乾燥して感熱記録材料を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コロイド性無定形シリカ、シリコーン樹脂微粒子、疎水性高分子エマルジョン及びアセトアセチル化ポリビニルアルコールを必須成分として含有する水性保護層用インキ組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の水性保護層用インキ組成物を感熱発色層上に塗布、乾燥してなる感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水性保護層用インキ組成物及びそれを使用した感熱記録材料に関する。更に詳しくは、塗工性に優れた水性保護層用インキ組成物とそれを使用して得られるヘッドマッチング性と保存性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来技術】

無色又は淡色の発色性物質と該発色性物質を熱時発色させうる顕色性物質を利用した感熱記録材料は広く実用化されている。一般に感熱記録材料は、ロイコ染料とフェノール性物質等の顕色剤をそれぞれ別個に微粒子状に分散化した後、両者を混合し、これに結合剤、増感剤、充填剤、滑剤等の添加物を添加して塗液となし、紙、フィルム、合成紙等の支持体に塗布したもので加熱により、ロイコ染料と顕色剤の一方又は両者が溶解、接触して起る化学反応により発色記録を得るものであり、通常シート状の感熱記録材料が調製される。このような感熱記録材料の発色のためにはサーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等が用いられる。この感熱記録方法は他の記録法に比較して、(1)記録時に騒音が出ない、(2)現像定着等の必要がない、(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特徴により、ファクシミリ分野、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター分野、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】

例えばその利用分野として、小売店やスーパーマーケット等のPOSシステムへの応用、交通機関の自動化システムに伴うラベル類や乗車券、回数券等への応用例があり、これらは近年増加の傾向にある。これらの用途において、水、ラップ類、プラスチックシート類、油、脂肪等に触れて生じる記録像(印字、画像、パターン)の消滅に対する高い耐性(耐水性、耐可塑剤性、耐油性等)即ち高い保存性が必須の条件である。また高速記録に対する要求が高まり、高速高密度化のためにプリンターの記録ヘッドに発生する高熱(高エネルギー)に耐える特性、例えば記録ヘッドのスティッキング(感熱記録材料の粘着、固着)やカス付着が生じない等のヘッドマッチング性も同時に要求される特性であり、感熱記録材料の普及、用途拡大の現状において、これらの品質特性のさらなる改良が重要な課題となっている。

【0004】

かかる記録像の保存性を改良する方法として、例えば感熱記録層上に耐薬品性のある樹脂の水性エマルジョンを塗布する方法(例えば特許文献1参照)、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物を塗布する方法、特定の変性ポリビニルアルコールを塗布する方法(例えば特許文献2、3参照)、ノボラックエポキシ樹脂を使用する方法等が提案されている。またヘッドマッチング性を改良する方法として、例えば感熱発色層中に脂肪酸アミドと石油系ワックスを含有せしめて熱応答性、カス付着を改善する方法、感熱発色層上に特定の組成からなる保護層を設ける方法等が提案されている。

【0005】

しかしながら、これらの方法ではいずれの場合も、耐水性、耐可塑剤性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性等のヘッドマッチング性の両面が完全に満たされているものはない。又、このような保護層を設けるために調製、塗布される保護層用塗布

10

20

30

40

50

液は、その主要成分が高分子化合物であるため、高粘度あるいは低濃度状態となり、塗工、乾燥等の加工性が悪く経済的に満足されていないのが現状である。従って、上記した近年の感熱記録材料の製造、使用条件を鑑みれば、保存性と耐ヘッドマッチング性の両面が向上した感熱記録材料の開発課題と共に、経済的側面から製造過程における塗工性、乾燥性等の加工性向上の開発が大きな課題となっている。

【特許文献 1】

特開昭 5 4 - 1 2 8 3 4 7 号公報

【特許文献 2】

特開昭 5 6 - 1 2 6 1 9 3 号公報

【特許文献 3】

特開昭 5 9 - 1 0 6 9 9 5 号公報

【特許文献 4】

特開昭 5 7 - 2 1 0 0 9 9 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した近年の感熱記録材料の品質とその製造条件の要求に対応すべく、感熱発色層上に塗布される保護層用塗布液の性状と加工性が改善され、記録像の保存性及びヘッドマッチング性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した感熱記録材料における欠点を改良すべく種々検討した結果、特定の組成を有するインキ組成物が上記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させたものである。即ち、本発明は、

(1) コロイド性無定形シリカ、シリコーン樹脂微粒子、疎水性高分子エマルション及びアセトアセチル化ポリビニルアルコールからなる水性保護層用インキ組成物、

(2) (1) に記載の水性保護層用インキ組成物を感熱発色層上に塗布、乾燥してなる感熱記録材料、
に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明を詳細に説明する。

本発明において水性保護層用インキ組成物に用いられるコロイド性無定形シリカとは負に帯電した無定形シリカ粒子が水中に分散してコロイド状をなしているもので、シリカ粒子は通常 1 ~ 100 m μ 、好ましくは 10 ~ 50 m μ の粒子径を持つものから選ばれる。このようなシリカは市販品として容易に入手可能である。又、その PH 値は 5 ~ 11 の範囲のものが組成物状態での安定性と感熱記録層の地肌カブリを避けるために好ましい。

【0009】

また本発明において水性保護層用インキ組成物に用いられるシリコーン樹脂微粒子としては、シロキサン結合が三次元に伸びた網状構造で、珪素原子に 1 個のメチル基が結合した無機と有機の中間的な構造を示し、例えば、下記の式 (1) (C H₃ S i O_{1.5})_n

(1)

【0010】

(式 (1) において n は 5 ~ 15 の整数を表す。)

で表されるものが使用可能である。式 (1) で示されるシリコーン樹脂微粒子においては n は通常 5 ~ 15 の整数であるが、より好ましいものは 7 ~ 12 で、その分解温度は、通常 350 以上、比重 1.32 (25) の物性を示すものが好ましい。そして本発明のためには真球状であり、平均粒子径は 0.1 ~ 10 μ m、好ましくは 0.3 ~ 5 μ m の範囲のものが使用される。そのようなシリコーン樹脂微粒子は市場より入手することが可能で、例えば商品名：トスパール 103、同 105、同 108、同 120、同 130、同 135、同 240、同 3120 (東芝シリコーン株式会社製) として市販されている。

10

20

30

40

50

【0011】

更に本発明の水性保護層用インキ組成物には疎水性高分子エマルションと水溶性高分子としてのアセトアセチル化ポリビニルアルコールが主要成分として用いられる。従来、耐熱性、耐可塑性、耐油性等の保存性から水溶性高分子（又は水溶性樹脂）が多用されているが、その方法ではインキ組成物の粘度上昇の大きな原因となる。このため水溶性高分子に加えて粘度上昇作用の少ない疎水性高分子エマルションを併用して該組成物の有効成分濃度を高めかつ、流動性を保持する。条件としては、疎水性高分子エマルションの使用比を多くすることが好ましい。

【0012】

本発明で用いられる疎水性高分子エマルションの高分子化合物としては、例えば（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、コロイダルシリカと（メタ）アクリル酸エステル共重合体の複合体、ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン等が好適でそれらのエマルションが用いられる。これらは各高分子を構成する単分子を、常法により、乳化重合させることによって得られる。又これらの疎水性高分子エマルションは市場から容易に入手が可能である。

10

【0013】

もう一方の高分子であるアセトアセチル化ポリビニルアルコールは水溶性の高分子で、ポリビニルアルコールにジケテンを反応させて得られるものであり、例えば、特許文献4に記載されている方法で製造することができる。又、本発明の水性保護層用インキ組成物においては、アセトアセチル化ポリビニルアルコールの架橋性を促進、高めるために架橋剤の使用が好ましい。

20

【0014】

架橋剤としては、アセトアセチル化ポリビニルアルコールと反応して架橋効果をおこすものであればよく、例えばグリオキザール、ホルマリン、ホウ砂、アジリジン、ジアルデヒドペンブ、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリアミド・エピクロルヒドリン樹脂、ケトン・アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、グリシン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、ケテンダイマー、メチロールメラミン樹脂、ジメチロール尿素、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム等が挙げられるが、特に好ましくはグリオキザール、ホルマリン、メチロールメラミン樹脂等である。

30

【0015】

本発明の水性保護層用インキ組成物のコロイド性無定形シリカ、シリコーン樹脂微粒子、疎水性高分子エマルション、アセトアセチル化ポリビニルアルコールの含有割合は、コロイド性無定形シリカが5～30重量%、好ましくは10～20重量%、シリコーン樹脂微粒子が10～40重量%、好ましくは15～30重量%、疎水性高分子エマルションが乾燥重量分で25～70重量%、好ましくは35～60重量%、アセトアセチル化ポリビニルアルコールが5～30重量%、好ましくは5～15重量%の範囲で用いられる。通常、水性保護層用インキ組成物中の固形分が20～40重量%になるように水を加えて調整するのが好ましい。架橋剤はアセトアセチル化ポリビニルアルコール（純分）に対して1～50重量%、好ましくは5～20重量%の範囲で、必要により、用いられる。

40

更に本発明の水性保護層用インキ組成物においては、本発明の主要成分以外の公知の材料、例えば下記に例示した感熱発色層に使用される結合剤、充填剤、熱可融性化合物、界面活性剤、紫外線吸収剤等を併用しても構わない。

【0016】

本発明における感熱発色層は発色性化合物、顕色性化合物、結合剤を含有し、その他必要に応じて充填剤、熱可融性化合物、界面活性剤、紫外線吸収剤等が用いられる。

【0017】

感熱発色層に用いられる発色性化合物の例としては、一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられるものであれば特に制限されず、例えばフルオラン系化合物、トリアリールメタン系化合物、スピロ系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、ラクタム系

50

化合物、フルオレン系化合物等が挙げられる。

【0018】

フルオラン系化合物としては、例えば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 - イソブチルエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - [N - エチル - 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 - 10
 - 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 - フルオロアニリノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (p - トルイジノエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (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 - 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 - 20
 - 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 - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン、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 - オクチルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - フェニルフルオラン、3 - (p - トルイジノエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - フェネチルフルオラン等が挙げられる。

【0019】

トリアリールメタン系化合物としては、例えば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又はCVL)、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 - 30
 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, 3 - (2 - フェニルインドール - 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等が挙げられる。

【0020】

スピロ系化合物としては、例えば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、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、ジフェニルメタン系化合物としては、例えば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、N - 2, 4, 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミン等が、チアジン系化合物としては、例えば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、ラクタム系化合物としては、例えばローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB - p - クロロアニリノラクタム等が、フルオレン系化合物としては、例えば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 40
 50

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。これらの発色性化合物は単独又は混合して用いられる。

【0021】

顕色性化合物も一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであれば特に制限されず、例えば -ナフトール、 -ナフトール、p-オクチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノールA又はBPA)、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2,2'-(2,5-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-イソプロピリデンビス(2-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-プトキシジフェニルスルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチルビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、2,4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド等のフェノール性化合物、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-ブチルサリチル酸、3,5-ジ- -メチルベンジルサリチル酸等の芳香族カルボン酸誘導体、芳香族カルボン酸又はその金属塩等が挙げられる。

10

20

30

40

【0022】

用いる結合剤としては、例えばメチルセルロース、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、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、シリル基変性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、デンプン及びその誘導体、カゼイン、ゼラチン、水溶性イソプレングム、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ(又はジイソ)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あるいは、(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(SB)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(NB)共重合体、スチレン/ブタジエン(SB)共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン(NB)共重合体、カルボキシル化スチレン/ブタジエン(SB)共重合体、カルボキシル化アクリロニトリル/ブタジエン(NB)共重合体、コロイダルシリカと(メタ)アクリル酸エステル共重合体の複合体等の疎水性高分子エマルション等が挙げられる。

【0023】

用いる熱可融性化合物の例としては、動植物性ワックス、合成ワックスなどのワックス類や高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アニリド、芳香族アミンのアセチル化物、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、炭酸又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等、常温で固体であり約70以上の融点を有するものがあげられる。

【0024】

50

ワックス類としては、例えば木ろう、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、酸化ポリエチレン等が、高級脂肪酸と
しては、例えばステアリン酸、ベヘン酸等が、高級脂肪酸アミドとしては、例えばステア
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、メチロールステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸ア
ミド、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としては、例えばステ
アリン酸アニリド、リノール酸アニリド等が、芳香族アミンのアセチル化物としては、例
えばアセトトルイジド等が、ナフタレン誘導体としては、例えば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等
が、芳香族エーテルとしては、例えば1,2-ジフェノキシエタン、1,4-ジフェノキシ
エタン、1,2-ビス(3-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
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)エタン等が、芳香族カルボン酸誘導体としては、例えば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、テレフタル酸ジベンジ
ルエステル等が、芳香族スルホン酸エステル誘導体としては、例えば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
ンスルホナート等が、炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体としては、例えば炭酸ジフェニ
ル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、シュウ
酸ジ(4-クロロベンジル)エステル等が、ビフェニル誘導体としては、例えばp-ベン
ジルビフェニル、p-アリルオキシビフェニル等が、ターフェニル誘導体としては、例え
ばm-ターフェニル等が、各々例示される。

10

20

【0025】

用いる充填剤の具体例としては、例えば炭酸カルシウム、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、タルク、クレー、アルミナ、水酸化マグネシウム
、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ポリスチレン樹脂、尿素-ホ
ルマリン樹脂等が挙げられる。

【0026】

更に、本発明においては上記以外の各種の滑剤、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤等が
必要に応じて使用することができる。

30

【0027】

前記材料を用いて例えば、次のような方法によって本発明の感熱記録材料が調製される。
即ち、常法によりまず発色性化合物、顕色性化合物をそれぞれ別々に結合剤、水あるいは
必要に応じてその他の添加剤等と共にボールミル、アトライター、サンドミル等の分散機
にて粉碎、分散した後(粉碎、分散を湿式で行うときは通常水を媒体として用いる)、混
合して感熱発色層塗布液を調製し、紙、プラスチックシート、合成紙等の支持体上に通常
、乾燥時の重量で $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ になるようにパーコーター、ブレンコーター等によ
り塗布(発色性化合物と顕色性化合物の比は、通常重量乾燥比で $1:1 \sim 1:10$ である
)を行う。次いで乾燥を行ったのち、コロイド性無定形シリカ、シリコーン樹脂微粒子、
疎水性高分子エマルジョン、アセトアセチル化ポリビニルアルコール及び架橋剤、その他
必要に応じ添加剤等の各成分を前記したような割合で配合し、更に固形分が $20 \sim 40$ 重
量%になるように水等の溶媒を加え、更に必要に応じて粉碎処理を行って保護層用塗布液
を得る。次いで塗布液を乾燥時の重量で好ましくは $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、より好まし
くは $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ になるようにパーコーター、ブレンコーター等により感熱発色層上
に塗布、乾燥を行って本発明の感熱記録材料を得る。

40

又、必要に応じて感熱発色層と支持体の間に下塗り層を設けたり、感熱発色層と本発明の
保護層の間に中間層を設けてもよい。下塗り層、中間層は例えば前記したような結合剤あ
るいは必要に応じその他の添加物と共に感熱発色層用、保護層用の塗布液調製におけるの
と同様に粉碎、分散して下塗り層用塗布液又は中間層用塗布液とした後、各々任意に塗布
、乾燥することにより設けられる。

50

【0028】

本発明の水性保護層用インキ組成物は塗布液中の固形分濃度が20～40重量%と高水準にありながら塗工性が良好で加工性に優れ、これを使用して得られた感熱記録材料は、記録部の耐水性、耐可塑剤性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性等のヘッドマッチング性に優れている。

【0029】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。尚、実施例中「部」は重量部を、又「%」は重量%をそれぞれ示す。

【0030】

実施例1

下記組成の混合物をサンドグラインダーを用いて平均粒径が1 μ m以下になるように粉碎、分散化を行って[A]液、[B]液、[C]液を調製した。

[A] 液：3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	25部	
25%PVA水溶液	20部	
水	55部	
[B] 液：ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン	25部	
25%PVA水溶液	20部	20
水	55部	
[C] 液：シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)	25部	
25%PVA水溶液	20部	
水	55部	

【0031】

次いで各調製液を下記の割合で混合して感熱発色層塗布液を調製し、坪量50g/m²の上質紙上に乾燥時の重量が9g/m²となるように塗布、乾燥して感熱発色層を形成した。

[A] 液

16部

[B] 液

40部

[C] 液

40部

50%炭酸カルシウム水分散液

16部

50%カルボキシル化SB共重合ラテックス

12部

40

【0032】

次に下記組成からなる固形分30%の本発明の水性保護層用インキ組成物を調製し、前記感熱発色層上に乾燥時の重量が3g/m²となるように塗布、乾燥を行って本発明の感熱記録材料を得た。

40%コロイド性無定形シリカ膠質液 (粒子径=10~20 μ m、 PH9~11)	100部	
平均粒子径2 μ mのシリコーン樹脂微粒子 (商品名:トスパール12 0、東芝シリコーン (株) 製)	70部	
40%スチレン/エチルメタクリレート共重合体エマルジョン	425部	
10%アセトアセチル化ポリビニルアルコール (平均重合度1200 、アセトアセチル化度1~2モル%) 水溶液	200部	10
水	105部	

【0033】

実施例 2

実施例 1 の 40%コロイド性無定形シリカ膠質液を粒子径 = 40 ~ 50 μ m、PH9 ~ 11 のものに代えて、実施例 1 と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

【0034】

実施例 3

実施例 1 の平均粒子径 2 μ m のシリコーン樹脂微粒子の代わりに平均粒子径 0.5 μ m のシリコーン樹脂微粒子 (商品名:トスパール 105、東芝シリコーン (株) 製) を使用して、本発明の感熱記録材料を得た。

【0035】

実施例 4

実施例 1 の 40%スチレン/エチルメタクリレート共重合体エマルジョンの代わりに 40%ポリエステルポリウレタンエマルジョンに代えて、実施例 1 と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

【0036】

実施例 5

下記組成からなる固形分 35% の水性保護層用インキ組成物を調製し、実施例 1 で得られた感熱発色層上に乾燥時の重量が 3 g / m² となるように塗布、乾燥を行って本発明の感熱記録材料を得た。

40%コロイド性無定形シリカ膠質液 (粒子径=10~20 μ m、 PH9~11)	125部	
平均粒子径3 μ mのシリコーン樹脂微粒子 (商品名:トスパール13 0、東芝シリコーン (株) 製)	60部	
40%スチレン/エチルメタクリレート共重合体エマルジョン	375部	40
10%アセトアセチル化ポリビニルアルコール (平均重合度600、 アセトアセチル化度1~2モル%) 水溶液	300部	
70%クレー水分散液	143部	
水	110部	

【0037】

実施例 6

次に下記組成からなる固形分30%の水性保護層用インキ組成物を調製し、実施例1で得られた感熱発色層上に乾燥時の重量が 3 g/m^2 となるように塗布、乾燥を行って本発明の感熱記録材料を得た。

40%コロイド性無定形シリカ膠質液 (粒子径=10~20 μm 、 PH9~11)	90部	
平均粒子径2 μm のシリコーン樹脂微粒子 (商品名:トスパール120、東芝シリコーン (株) 製)	70部	
40%コロイダルシリカとエチルメタクリレート共重合体の複合体 エマルジョン	250部	10
45%スチレン/エチルメタクリレート共重合体エマルジョン	100部	
45%コロイダルシリカとエチルメタクリレート共重合体の複合体 エマルジョン	100部	
10%アセトアセチル化ポリビニルアルコール (平均重合度600、アセトアセチル化度1~2モル%) 水溶液	300部	20
70%炭酸カルシウム水分散液	28部	
水	152部	

【0038】

実施例7

実施例1の感熱発色層の3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランの代わりに3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを使用して、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

【0039】

実施例8

実施例1の感熱発色層のビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンの代わりに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを使用して、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

【0040】

比較例1

特許文献1の実施例1における保護層用材料と同様の45%スチレン-アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体エマルジョンを本発明の実施例1の水性保護層用インキ組成物の代わりに使用して、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0041】

比較例2

特許文献2の実施例1と同様の10%濃度アセトアセチル化PVA/ジメチロール尿素/炭酸カルシウム樹脂塗液組成物を本発明の実施例1の水性保護層用インキ組成物の代わりに使用して、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0042】

比較例3

実施例1の水性保護層用インキ組成物の代わりに25%アセトアセチル化ポリビニルアルコール(平均重合度600、アセトアセチル化度1~2モル%)水溶液を使用して、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0043】

以上の様にして得られた本発明及び比較用の水性保護層用インキ組成物及び感熱記録材料の品質性能を表1～表3に示す。

【0044】

表1 品質性能試験結果

	流動性1)	塗工性2)	
実施例1	○	○	
実施例2	○	○	
実施例3	○	○	10
実施例4	○	○	
実施例5	○	○	
実施例6	○	○	
実施例7	○	○	
実施例8	○	○	
比較例1	○	○	
比較例2	○	○	20
比較例3	×	×	

【0045】

表2 品質性能試験結果

	発色濃度3)	耐水性4)	耐可塑剤性5)	耐油性6)	
実施例1	1.46	1.30	1.46	1.46	
実施例2	1.46	1.30	1.46	1.46	
実施例2	1.47	1.30	1.46	1.46	30
実施例4	1.47	1.31	1.46	1.47	
実施例5	1.45	1.31	1.32	1.41	
実施例6	1.46	1.32	1.46	1.47	
実施例7	1.46	1.30	1.45	1.46	
実施例8	1.47	1.30	1.44	1.47	
比較例1	1.40	1.10	0.34	0.45	
比較例2	1.45	1.29	1.01	1.16	40
比較例3	試料状態不良につき品質試験中止。				

【0046】

表3 品質性能試験結果

耐カス付着性7) 耐スティッキング性8)

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	○	○
比較例1	△	○
比較例2	×	××

比較例3 試料状態不良につき品質試験中止。

【0047】

1) 流動性

水性保護層用インキ組成物をザーンカップNo. 3 (容量 = 50 ml、穴の直径 = 3 mm) を使用して液温 25 で測定した流出時間 (秒) で判定した。

: 30 秒以内

: 30 秒 ~ 60 秒

x : 60 秒をこえる時間

2) 塗工性

水性保護層用インキ組成物をバーコーターを使用して感熱発色層上に塗布した時の塗工面の状態を目視で判定した。

: 均一、問題なし

: スジ、ムラが認められる

x : スジ、ムラが著しい、塗工不良

3) 発色濃度

イシダ (株) 製サーマルプリンター (L - 2000) で印字した発色部をマクベス反射濃度計 RD - 914 型で測定した反射濃度。

4) 耐水性

上記プリンターで発色させた試料を室温で水道水に浸漬、24 時間後の試料のマクベス反射濃度。

5) 耐可塑剤性

上記プリンターで発色させた試料の両面を PVC ラップフィルムで合わせて 300 g / m² の荷重下、25 で 24 時間放置した後の発色部のマクベス反射濃度。

6) 耐油性

上記プリンターで発色させた試料の上にサラダ油を塗布し 25 で 24 時間放置した後の発色部のマクベス反射濃度。

7) 耐カス付着性

上記プリンターで試料を印字した際、サーマルヘッドへのカス付着の状態を判定した。

: カス付着なし (良い)

: カス付着認められる (やや良い)

x : カス付着あり (悪い)

x x : カス付着あり (著しく悪い)

10

20

30

40

50

8) 耐スティッキング性

上記プリンターで試料を印字した際、印字破壊、サーマルヘッドへの試料からの粘着物の発生状態を判定した。

：印字破壊、粘着物の発生なし（良い）

：印字破壊、粘着物の発生がわずかに認められる（やや良い）

×：印字破壊、粘着物の発生が認められる（悪い）

××：印字破壊、粘着物の発生が多い（著しく悪い）

【0048】

表から明らかのように本発明の水性保護層用インキ組成物は十分な塗布濃度を有しながら流動性及、塗工性が良好で、それを使用した感熱記録材料は、比較用の感熱記録材料に比べて、耐水性、耐可塑剤性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性いわゆるヘッドマッチングの両面に優れていることが明らかである。

10

【0049】

【発明の効果】

本発明のコロイド性無定形シリカ、シリコーン樹脂微粒子、疎水性高分子エマルション及びアセトアセチル化ポリビニルアルコールからなる水性保護層用インキ組成物は固形分が20～40重量%と高水準にありながら流動性、塗工性が良好で、これを使用して得られた感熱記録材料は、記録部の耐水性、耐可塑剤性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性等のヘッドマッチング性に優れている。