

(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 21 日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/126018 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/333 (2006.01) B41M 5/30 (2006.01)
B41M 5/28 (2006.01) B41M 5/337 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052920
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 7 日(07.02.2014)
- (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 2013-025523 2013 年 2 月 13 日(13.02.2013) JP
特願 2013-043891 2013 年 3 月 6 日(06.03.2013) JP
特願 2013-043947 2013 年 3 月 6 日(06.03.2013) JP
特願 2013-128380 2013 年 6 月 19 日(19.06.2013) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社(OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山根 教郎(YAMANE, Kazuo); 〒6608577 兵庫県尼崎市常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子ホールディングス株式会社 尼崎研究センター内 Hyogo (JP). 遠藤 尚孝(ENDO, Naotaka); 〒6608577 兵庫県尼崎市常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子ホールディングス株式会社 尼崎研究センター内 Hyogo (JP). 城戸 博幸(KIDO, Hiroyuki); 〒6608577 兵庫県尼崎市常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子ホールディングス株式会社 尼崎研究センター内 Hyogo (JP). 坂本 和之(SAKAMOTO, Kazuyuki); 〒6608577 兵庫県尼崎市常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子ホールディングス株式会社 尼崎研究センター内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (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), ユーロパ (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: HEAT-SENSITIVE RECORDING BODY

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: The present invention provides a heat-sensitive recording body having a high recording density, superior plasticizer resistance at the recording section, and superior resistance to surface fogging due to heat in high-temperature environments. The heat-sensitive recording body is characterized by being provided with a heat-sensitive recording layer containing a specific sulfonamide compound.

(57) 要約: 本発明は、記録濃度が高く、記録部の耐可塑性に優れ、しかも高温環境下における耐熱地肌カブリ性に優れる感熱記録体を提供する、特定のスルホンアミド化合物を含有する感熱記録層を備えたことを特徴とする感熱記録体である。



WO 2014/126018 A1

明 細 書

発明の名称：感熱記録体

技術分野

[0001] 本発明は、ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

背景技術

[0002] 無色乃至は淡色のロイコ染料と該ロイコ染料の電子受容体として作用できる呈色剤とを、熱により反応させて発色させることにより記録像を得るようにした感熱記録体がよく知られている。

[0003] その利用分野として、例えばPOS（Point of Sales）システム用のレジ用紙及びチケット用紙等が挙げられるが、同システムの拡大と共にその使用環境、使用方法も多様化しており、厳しい条件下での使用が増加してきている。更に同用途では、領収書としても使用されるため、油や可塑剤、事務用品、ハンドクリーム等、種々の薬品に対する記録部の保存性や、捺印性が良好なことも必要となる。

[0004] 支持体上にロイコ染料と呈色剤を主成分とする感熱記録層を設けた感熱記録体にあっては、発色反応が可逆的であるため、発色画像が経時的に消色することが知られている。この消色反応は高温、高湿の環境下で加速され、更に油、可塑剤等の接触によって速やかに進行し、記録画像が読取り不可能となるまで消色してしまうことがある。また、食品用ラベルや病院での試験管等に添付されるラベルは、高濃度のアルコール溶液が付着することがあり、これにより、地肌部が発色し、印字部が消色するため、ひどい場合には記録画像が読取り不可能となる。これらに対して、記録部の保存性を向上させるため、感熱記録層中にエポキシ化合物を添加すること（特許文献1参照）等が提案されているが、油や可塑剤等に対して十分な効果が得られていない。また、近年、高保存性の呈色剤の開発が進み、感熱記録層中にウレアウレタン化合物を添加すること（特許文献2参照）等が提案され、上記問題も解決

されつつあるが、記録感度が低いという問題点がある。また、非印字部分の安定性（耐熱地肌カブリ性）を向上させるためには、高融点の呈色剤を用いることが効果的であるが、これも記録感度が低下してしまうという問題点があり、近年の高速プリンターやバッテリー駆動のハンディーターミナルプリンターでの対応が困難である。

[0005] かかる問題に対して、呈色剤としてN-p-トールエンシルホニル-N'-3-(p-トールエンシルホニルオキシ)フェニルウレアと4,4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホンを併用することや、ジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも1種と特定のヒドロキシジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種とを併用することが提案されている（特許文献3、4、5参照）。しかしながら、特許文献3に記載の感熱記録体では、時間の経過と共に白紙部が変色（地肌カブリ）してしまう問題がある。また、特許文献4に記載の感熱記録体では、地肌カブリを抑えるため、カブリ防止剤として有機含窒素化合物を含有させることを提案しているが、有機含窒素化合物は消色性が強いため、保存性が劣化する問題がある。更に、特許文献5に記載の感熱記録体では、油や可塑剤に対する記録部の保存性は改善されるが、非印字部の安定性（耐熱地肌カブリ性）の改善は不十分である。

[0006] また、呈色剤として4,4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホン等のウレアウレタン化合物が提案されている（特許文献6参照）。しかしながら、特許文献6に記載の化合物は、優れた画像保存性を有する一方で、高感度が要求される用途では、感度的に不十分である。更に、特許文献5に記載の化合物は、これを含む塗液の経時的な着色による白色度低下（液カブリ）が顕著であり、その塗液を塗布することにより作製した感熱記録体の地肌部の着色（地肌カブリ）も顕著となる。更に、感熱記録体を高湿環境下で保存した場合に生ずる感熱記録体の地肌部の着色（耐湿地肌カブリ）も顕著であり、他の呈色剤と併用すると、液カブリ、耐湿地肌カブリがより一層顕著になるという問題が

ある。

[0007] 更にまた、4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホンを用いた感熱記録体の耐湿地肌カブリ性を改良するために、4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホンと珪酸塩等の着色抑制剤の存在下で共分散した分散液を加熱処理して使用すること（特許文献7）も提案されている。しかしながら、特許文献7に記載の感熱記録体では記録感度が低いため、高速プリンターやバッテリー駆動のハンディターミナルプリンターにおける油や可塑剤に対する記録部の保存性は不十分である。

[0008] また、感熱記録体の利用分野の拡大と記録機器の多様化や高性能化に伴い、記録媒体の使用環境も過酷になりつつあり、記録画像の画質や感度、画像保存性だけでなく、白紙長期保存性を同時に満足すること、即ち記録前の白紙の状態でも長期保存した後も記録媒体が劣化することなく初期の性能を発揮することが求められている。

[0009] 従来、感熱記録体の支持体としては一般に上質紙が使用されている。酸性抄紙では、ロジン系のサイズ剤及びクレー、タルク等の填料を内添し抄造する。このロジン系のサイズ剤の定着剤として硫酸バンド（硫酸アルミニウム）を用いることが一般的であるが、紙中に残在する硫酸根（硫酸イオン）により、紙面のpHが酸性サイドとなる。そのため、感熱記録紙を構成する発色性物質が紙の表面において酸性イオンと反応を起こし、長期保存期間中に地肌カブリを起こし易くなる問題がある。このため、地肌カブリ防止、又は抄造コストの低減等を目的に、炭酸カルシウム等のアルカリ填料を含有した中性紙を感熱記録体の支持体として使われることがある。

[0010] しかしながら、中性紙を感熱記録体の支持体として用いると、感熱記録体を保存している間に、例えば1年と経ずして、記録前であれば発色能が低下したり、記録後であれば退色を起こして印字がかすれたり、不鮮明になったり、場合によっては殆ど見えなくなったりする問題がある。特に、記録前に

発色能が低下してしまうと、感熱記録体の印字濃度が低下して判読し難くなり、感熱記録体としての本来の機能を失ってしまう。発色能が低下する理由は明らかでないが、呈色剤が中性紙に含まれるアルカリ填料と塩を形成し、形態変化を起こすことにより呈色剤の性能が低下するためと推測される。

[0011] 上記の問題を解決するため、合成サイズ剤としてアルキルケテンダイマーを使用し、且つ該合成サイズ剤の、 $\text{pH} = 8.0$ 下における固形分濃度 0.02% 液のゼータ電位が $+20\text{mV}$ 以下である中性紙を支持体として用いること（特許文献8参照）、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーを使用した中性紙上に、ジイソブチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩を含有する感熱記録層を設けること（特許文献9参照）等が提案されているが、必ずしも満足すべき結果が得られていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開平4－286685号公報
特許文献2：特開2002－144746号公報
特許文献3：特開2002－160462号公報
特許文献4：特開2003－72246号公報
特許文献5：特許第3664840号公報
特許文献6：国際公開WO00／14058号パンフレット
特許文献7：国際公開WO2005／042263号パンフレット
特許文献8：特開平7－205545号公報
特許文献9：特開平8－197846号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、記録濃度が高く、記録部の耐アルコール性又は耐油性、及び耐可塑剤性に優れ、しかも高温環境下における耐熱地肌カブリ性に優れる感熱記録体を提供することを主な目的とする。

[0014] また、本発明の別の課題として、支持体として中性紙を使用する場合、白紙保存性に優れた感熱記録体を提供することを主な目的とする。

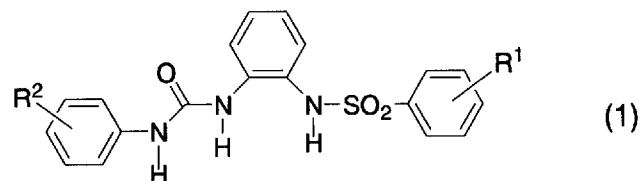
課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は、上記従来技術に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、上記問題点を解決するに至った。即ち、本発明は、下記の感熱記録体に係る。

[0016] 項1：支持体上に、少なくともロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、

前記呈色剤として、下記一般式（1）：

[0017] [化1]

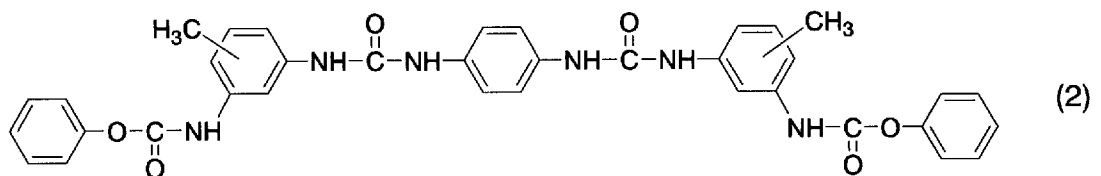


（式（1）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す）

によって表されるスルホンアミド化合物を含み、更に、

下記一般式（2）：

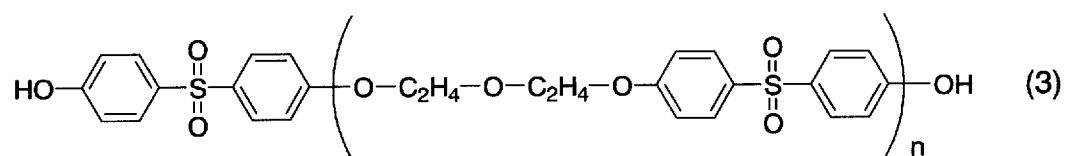
[0018] [化2]



によって表されるウレアウレタン化合物、及び／又は

一般式（3）：

[0019] [化3]



(式(3)中、 n は1～6の整数を表す)

によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物から選ばれる少なくとも1種、

を含有することを特徴とする感熱記録体。

[0020] 項2：一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物が、 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である項1に記載の感熱記録体。

[0021] 項3：呈色剤が、一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物、一般式(2)によって表されるウレアウレタン化合物、及び一般式(3)によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を含有する項1又は2に記載の感熱記録体。

[0022] 項4：前記一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物が、前記ロイコ染料1質量部に対して、0.5～5質量部で含有される、項1～3のいずれか1項に記載の感熱記録体。

[0023] 項5：前記一般式(2)によって表されるウレアウレタン化合物が、前記一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物1質量部に対して、0.03～2.5質量部で含有される、項1～4のいずれか1項に記載の感熱記録体。

[0024] 項6：前記一般式(3)によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物が、前記一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物1質量部に対して、0.1～2.5質量部で含有される、項1～5のいずれか1項に記載の感熱記録体。

[0025] 項7：前記一般式(2)によって表されるウレアウレタン化合物が、前記一般式(3)によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物1質量部に対して、0.2～5質量部で含有される、項1～6のいずれか1項に記載の感熱記録体。

[0026] 項8：前記一般式(3)によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物と前記一般式(2)によって表されるウレアウレタン化合物の合計量が、

前記一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物１質量部に対して、０．２～３質量部で含有される、項１～７のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[0027] 項９：前記呈色剤の合計量のうち、前記一般式（３）によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物及び前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物をそれぞれ２．５質量％以上の割合で含有し、且つ一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物を１５～９０質量％の割合で含有する、項８に記載の感熱記録体。

[0028] 項１０：前記呈色剤として前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物が、塩基性無機顔料の存在下で加熱処理したものである項１～９のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[0029] 項１１：前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物が、４，４′－ビス〔（４－メチルー３－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホンである、項１～１０のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[0030] 項１２：前記塩基性無機顔料がマグネシウム化合物、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、チタニウム化合物、珪酸マグネシウム、リン酸マグネシウム及びタルクからなる群から選ばれる少なくとも１種である、項１０又は１１に記載の感熱記録体。

[0031] 項１３：前記支持体と感熱記録層との間に、更に下塗り層を備えた、項１～１２のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[0032] 項１４：下塗り層中にプラスチック中空粒子を含有する、項１３に記載の感熱記録体。

[0033] 項１５：前記下塗り層がブレード塗布法により形成された、項１３又は１４に記載の感熱記録体。

[0034] 項１６：支持体上に形成された少なくとも１層がカーテン塗布法により形成された、項１～１５のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[0035] 項１７：支持体がパルプ繊維、填料及びサイズ剤を含有するパルプスラリ

ーを抄紙して得られた中性紙又は酸性紙である、項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

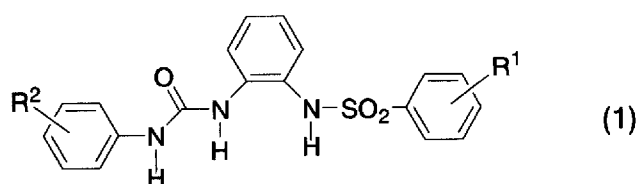
[0036] 項 18：前記感熱記録層が増感剤としてステアリン酸アミド、2-ナフチルベンジルエーテル、シュウ酸ジ-*p*-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-*p*-メチルベンジルエステル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン及びジフェニルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、項 1 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

[0037] 項 19：前記感熱記録層中に 1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタンを含有する、項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

[0038] 項 20：前記感熱記録層が最外の層である、項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

[0039] 項 21：支持体上に顔料とバインダーを含有する下塗り層、下塗り層上にロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層を備えた感熱記録体において、前記支持体が中性紙であり、前記呈色剤として下記一般式(1)：

[0040] [化4]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す)

によって表されるスルホンアミド化合物を含有することを特徴とする感熱記録体。

[0041] 項 22：前記一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物が、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である項 21に記載の感熱記録体。

[0042] 項 2 3 : 前記中性紙の熱水抽出 pH (J I S P 8 1 3 3 に基づく) が 6 . 0 ~ 1 1 である、項 2 1 又は 2 2 に記載の感熱記録体。

[0043] 項 2 4 : 前記一般式 (1) によって表されるスルホンアミド化合物が、前記ロイコ染料 1 質量部に対して、0 . 5 ~ 5 質量部で含有される、項 2 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

[0044] 項 2 5 : 前記下塗り層中に顔料としてプラスチック中空粒子を含有し、前記プラスチック中空粒子が、下塗り層の全固形量のうち 2 ~ 9 0 質量 % の含有割合で含まれる、項 2 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

発明の効果

[0045] 本発明の感熱記録体は、記録濃度が高く、記録部の耐アルコール性又は耐油性に優れ、更に記録部の耐可塑剤性に優れる。しかも高温環境下における耐熱地肌カブリ性に優れる。

[0046] また、本発明の別の形態の感熱記録体は、支持体として中性紙を使用する場合の白紙保存性に優れ、白紙の状態で保存する間に発色能が低下することがなく、未記録部の耐熱性に優れることから白紙の状態で保存する間に地肌カブリを生じる恐れがない。

発明を実施するための形態

[0047] 1 . 本発明の第一形態の感熱記録体

本発明の第一形態の感熱記録体は、支持体上に、少なくともロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体を提供するものであるが、感熱記録体の層構成は、支持体と感熱記録層の構成だけに限るものではなく、支持体と感熱記録層の間に下塗り層を有する構成、感熱記録層の上に保護層を有する構成、支持体の感熱記録層を有する面とは反対の面に裏面層を有する構成等を包含する。

[0048] 〔支持体〕

本発明の第一形態の感熱記録体に用いられる支持体としては、特に限定されるものではないが、例えば、中性又は酸性の上質紙（中性紙、酸性紙）、合成紙、透明又は半透明のプラスチックフィルム、白色のプラスチックフィ

ルム等が挙げられる。支持体の厚みは特に限定されないが、通常、20～200 μm 程度である。

[0049] 特に、本発明の第一形態の感熱記録体で用いられる支持体において、中性紙又は酸性紙としては、パルプ繊維、填料及びサイズ剤を含有するパルプスラリーを抄紙して得られた中性紙又は酸性紙であることが好ましい。これにより、中性紙又は酸性紙のいずれにおいても、白紙保存後の耐可塑剤性に優れた効果を発揮し、地肌に耐熱性を有しながら潜在的に記録濃度の高い白紙保存性に優れた感熱記録体を得ることができる。

[0050] 一般に、酸性紙の場合、感熱記録体を構成する発色性物質が紙の表面において酸性イオンと反応を起こし、長期保存期間中に地肌カブリを起こし易くなる問題がある。一方、中性紙の場合、感熱記録体を保存している間に、例えば1年と経ずして、記録前であれば発色能が低下したり、記録後であれば退色を起こして印字がかすれたり、不鮮明になったり、場合によっては殆ど見えなくなったりする問題がある。従来は、紙支持体の種類によって感熱記録層に含有させる成分を使い分けてきたが、本発明において、一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物を感熱記録層で用いた場合、中性紙又は酸性紙のいずれにおいても白紙保存後の耐可塑剤性に優れた効果を発揮し、地肌に耐熱性を有しながら潜在的に記録濃度の高い白紙保存性に優れた感熱記録体を得ることができる。この理由については明らかでないが、感熱記録体が保存されている間に、通常の呈色剤が中性紙に含まれるアルカリ填料と塩を形成することにより、呈色剤の性能が低下するのに対し、前記一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物は、中性紙及び酸性紙のいずれかによらず形態変化を起こさないためと推測される。

[0051] 中性紙の種類、製法については特に限定されないが、パルプ繊維と、一般に填料として例えば炭酸カルシウム、サイズ剤としてアルキルケテンダイマー(AKD)、無水アルケニルコハク酸(ASA)等、並びに定着剤としてポリアミド、アクリルアミド、カチオン澱粉等を含むパルプスラリーを抄紙して得ることができる。かかる中性紙としては、熱水抽出pH(JIS

P 8133に基づく)が6.0~1.1程度の範囲が好ましく、6.5~1.0程度の範囲がより好ましく、7.5~1.0程度の範囲が更に好ましい。中性紙のpHを6.0以上とすることにより白紙保存における地肌カブリを効果的に抑制できる。一方、pHを1.1以下とすることにより、白紙保存後の発色能低下を効果的に抑制できる。また、パルプスラリー自体の凝集を抑制することができる。更に、pHが6.0より小さくならない範囲で、必要に応じて硫酸バンド(硫酸アルミニウム)を使用して、pH調節することができ、抄紙性を向上することもできる。

[0052] 酸性紙の種類、製法については特に限定されないが、パルプ繊維と、一般に填料として例えばカオリン、タルク、クロライト、サイズ剤として強化ロジン石鹼及び強化ロジンエマルジョン等のロジン系サイズ剤やアルケニルコハク酸石鹼等のいわゆる合成サイズ剤等；並びに硫酸バンド等を含むパルプスラリーを抄紙して得ることができる。かかる酸性紙としては、熱水抽出pH(JIS P 8133に基づく)が耐地肌カブリ性を向上し、支持体の劣化を防止する観点からpH2以上が好ましく、ロジン系サイズ剤の定着性の観点から6を超えない範囲が好ましく、2~6程度の範囲がより好ましく、pH2~5.7程度の範囲が更に好ましい。

[0053] 本発明で使用されるパルプ繊維の種類、製法等については特に限定されず、例えばKP、SP、AP法等によって得られる針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の化学パルプやSCPの他に各種高歩留りパルプ、或いは古紙パルプ等が挙げられる。

[0054] なお、パルプスラリーには、染料、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の抄紙用内添助剤を紙の用途に応じて適宜添加することもできる。また、サイズプレスにおいて澱粉等を塗布することもできる。抄紙機としては、長網抄紙機、ツインワイヤー式抄紙機、円網抄紙機、ヤンキードライヤー抄紙機等を適宜使用できる。

[0055] [感熱記録層]

本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層には、無色乃至は淡色

の各種公知のロイコ染料を含有させることができる。かかるロイコ染料の具体例としては、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、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、フルオラン等の青発色性染料；3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン等の緑発色性染料；3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-アニリノラクタム、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン等の赤発色性染料；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-(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-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)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-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-(p-トリルイジノ)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-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-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-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2, 2-ビス{4-[6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ[フタリド-3, 9'-キサント-2'-イルアミノ]フェニル}プロパン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニル)アミノフルオラン等の黒発色性染料；3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフ

エニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等の近赤外領域に吸収波長を有する染料等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて2種以上を併用することもできる。なかでも、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、及び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は発色感度、印字保存性に優れているため、好ましく用いられる。前記ロイコ染料の含有割合は、感熱記録層の全固形量のうち、5~25質量%程度、好ましくは7~20質量%程度である。5質量%以上とすることにより発色能力を高めて、印字濃度を向上できる。25質量%以下とすることにより、耐熱性を向上できる。

[0056] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層は、呈色剤として前記一般式(1)によって表されるスルホンアミド化合物(以下、特定のスルホンアミド化合物ともいう)を含み、さらに、前記一般式(2)によって表されるウレアウレタン化合物(以下、特定のウレアウレタン化合物ともいう)、及び/又は前記一般式(3)によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物(以下、特定のジフェニルスルホン架橋型化合物ともいう)から選ばれる少なくとも1種を含有する。これにより、記録濃度が高く、記録部の耐アルコール性又は耐油性に優れ、また、耐可塑剤性に優れる。しかも高温環境下における耐熱地肌カブリ性に優れた効果を発揮する。

- [0057] なお、特定のジフェニルスルホン架橋型化合物は、前記式（3）中、 n が1～6の整数を表す化合物の混合物として使用してもよく、また、1種単独又は2種類以上組み合わせて使用してもよい。
- [0058] また、呈色剤として特定のジフェニルスルホン架橋型化合物と、特定のスルホンアミド化合物を含有することにより、上記の効果に加え、白紙保存後の耐可塑剤性を高めることができる。
- [0059] 更に、特定のスルホンアミド化合物を含有することで、記録濃度が高く、未記録部の耐熱性と記録部の耐可塑剤性に優れ、支持体として中性紙を使用する場合には、優れた白紙保存性を発揮することができる。
- [0060] 更にまた、特定のジフェニルスルホン架橋型化合物、特定のウレアウレタン化合物、及び特定のスルホンアミド化合物を含有することにより、記録濃度が高く、記録部の耐油性、耐可塑剤性が良好であり、しかも高温環境下における耐熱地肌カブリ性に優れ、更に耐スティッキング性、耐ヘッド粘性に優れた効果を発揮する。また、白紙保存後の耐可塑剤性を高めることができる。
- [0061] 特定のスルホンアミド化合物としては、例えば、 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、 N -[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]- p -トルエンスルホンアミド、 N -[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]- o -トルエンスルホンアミド、 N -[2-(3-(4-メチルフェニル)ウレイド)フェニル]ベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。これらの中で、動感度、印字保存性および合成の容易さの観点から、 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好ましい。
- [0062] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のスルホンアミド化合物の含有量は、記録濃度と耐可塑剤性を向上する観点から、ロイコ染料1質量部に対して、0.5～5質量部程度であることが好ましく、より好ましくは0.8～4質量部程度であり、更に好ましくは1～4質量部程度であり、特に好ましくは1.2～3.5質量部程度、1.2～3.0質量部程

度、1.2～2.2質量部程度である。特定のスルホンアミド化合物の含有量がロイコ染料1質量部に対して0.5質量部以上とすることにより、十分な記録濃度を得ることができ、5質量部以下とすることにより、高温環境下での地肌カブリを効果的に抑えることができる。

[0063] また、本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のジフェニルスルホン架橋型化合物、前記特定のウレアウレタン化合物、及び特定のスルホンアミド化合物を含有する場合の特定のスルホンアミド化合物の含有量は、記録濃度と耐可塑剤性を向上する観点から、ロイコ染料1質量部に対して、0.5～5質量部程度が好ましく、0.8～3質量部程度がより好ましく、0.9～2.5質量部程度が更に好ましく、1.0～2.3質量部質量が特に好ましく、1.0～2.1質量部質量が最も好ましい。0.5質量部以上とすることにより記録濃度と耐熱地肌カブリ性を向上できる。5質量部以下とすることにより耐油性と耐可塑剤性を向上できる。

[0064] 特定のウレアウレタン化合物の具体例としては、例えば、4,4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホン、4,4'-ビス〔(2-メチル-5-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド-4'-(4-メチル-5-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイドジフェニルスルホン等が挙げられる。これらの特定のウレアウレタン化合物は、1種単独又は2種類以上組合せて使用することができる。

[0065] 特定のウレアウレタン化合物として4,4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホンを含有させることにより、油、可塑剤、アルコール等に対する記録保存性を向上することができる観点で好ましい。

[0066] また、呈色剤として特定のウレアウレタン化合物を塩基性無機顔料の存在下で加熱処理したものを含有することが好ましい。例えば、感熱記録層が4,4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)

ウレイド〕ジフェニルスルホンを含む感熱記録層用塗液を用いて形成される場合、4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホンが予め塩基性無機顔料と同一液体中において、50～90℃程度、好ましくは60～80℃程度の温度範囲で加熱処理された分散液として感熱記録層用塗液に配合することができる。これにより、感熱記録層用塗液を塗布及び乾燥して感熱記録層を形成した後、感熱記録体としての余計な発色（地肌カブリ）が生じるのを抑制できる。処理時間は、加熱温度により適宜調整されるが、一般に2～24時間程度加熱処理することが好ましい。加熱処理される前の分散液は、4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホンを所定の粒子径に分散してから塩基性無機顔料を混合して得ることもできるし、各々を混ぜ合わせてから所定の粒子径に分散して得ることもできる。

[0067] 塩基性無機顔料としては、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、チタニウム化合物、珪酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、及びタルクからなる群れから選ばれる少なくとも1種が好ましい。なかでも珪酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、タルクが塗液の安定性や塗布適性の面からも好ましく使用される。

[0068] 塩基性無機顔料の使用量は、特に限定されないが、特定のウレアウレタン化合物100質量部に対して、0.5～20質量部程度、好ましくは1～10質量部程度である。

[0069] 前記特定のスルホンアミド化合物、及び／又は特定のジフェニルスルホン架橋型化合物は、記録濃度が高く、高温環境下での地肌カブリの少ない性質を有するが、記録部の耐可塑剤性が劣る問題がある。しかしながら、本発明においては、特定のウレアウレタン化合物と併用することにより、優れた記録濃度、記録部の耐油性、耐可塑剤性及び耐アルコール性を確保することができる。しかも、一般に呈色剤を併用すると地肌カブリが著しく悪化するのに対して、本発明における特定のウレアウレタン化合物と特定のスルホンア

ミド化合物、及び／又は特定のジフェニルスルホン架橋型化合物の組合せによる相乗効果は、地肌カブリを悪化させないばかりでなく、80℃という高温環境下でも地肌カブリの発生がない優れたものである。

[0070] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のウレアウレタン化合物の含有量は、特定のスルホンアミド化合物1質量部に対して、0.03～2.5質量部程度であることが好ましく、より好ましくは0.05～2.0質量部程度である。0.03質量部以上とすることにより、記録部における十分な耐可塑剤性が得られる。一方、2.5質量部以下とすることにより、高温環境下での地肌カブリを向上できる。

[0071] また、本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層に前記特定のウレアウレタン化合物、特定のスルホンアミド化合物、及び特定のジフェニルスルホン架橋型化合物を含む場合、感熱記録層における特定のウレアウレタン化合物の含有量は、特定のジフェニルスルホン架橋型化合物の1質量部に対して、0.2～5質量部程度が好ましく、0.3～3質量部程度がより好ましく、0.5～2質量部が更に好ましく、0.5～1.5質量部が特に好ましい。0.2～5質量部の範囲とすることにより、上記作用を効果的に発現させることができる。

[0072] 特定のジフェニルスルホン架橋型化合物を用いると、優れた記録濃度、記録部の耐油性、耐可塑剤性を確保することができるが、耐スティッキング性、耐ヘッド粕性が低下するという問題がある。また、特定のウレアウレタン化合物を用いた場合においては、近年の高速プリンターやバッテリー駆動のハンディターミナルプリンターを想定した低エネルギー印字では、ウレアウレタン化合物の発色感度が低いため、十分な耐油性、耐可塑剤性が得られず、発色感度を向上させるために配合量を多くすると、耐スティッキング性と耐ヘッド粕性が低下するという問題がある。一方、特定のジフェニルスルホン化合物と特定のウレアウレタン化合物を併用することによって、溶融成分の粘度を低減させることができ、更に、ヘッド粕、スティッキングを改善することが可能である。更にまた、特定のジフェニルスルホン化合物と特定の

ウレアウレタン化合物は、相互に増感効果を発揮するため、実用上十分な発色感度を得ることが可能であり、優れた耐油性、耐可塑剤性を発揮することが可能である。しかも、一般に呈色剤を数種類併用すると地肌カブリが著しく悪化するのに対して、本発明における特定のジフェニルスルホン架橋型化合物、ウレアウレタン化合物、及び特定のスルホンアミド化合物の組合せによる相乗効果は、地肌カブリを悪化させないばかりでなく、80℃という高温環境下でも地肌カブリの発生がない優れたものである。

[0073] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のウレアウレタン化合物の含有量は、ロイコ染料1質量部に対して、0.1～3.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.2～2.5質量部であり、更に好ましくは0.5～2.0質量部である。上記の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に対する含有量の範囲で調節して使用することができる。

[0074] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層は呈色剤として、特定のウレアウレタン化合物を含み、さらに、特定のスルホンアミド化合物、及び／又は特定のジフェニルスルホン架橋型化合物を含むが、必要に応じて支障のない範囲で各種公知の材料を併用することができる。具体例としては、例えば活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質；4,4'-イソプロピリデンジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4,4'-ビス(3-(トシル)ウレイド)ジフェニルメタン、4,4'-(3-(トシル)ウレイド)ジフェニルエーテル、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4,4'-ジヒドロ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、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'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-アリルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、3,4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン等のフェノール性化合物；N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物；N-(p-トールエンスルホニル)カルバモイル酸p-クミルフェニルエステル、N-(p-トールエンスルホニル)カルバモイル酸p-ベンジルオキシフェニルエステル、N-(o-トールオイル)-p-トールエンスルホアミド等の分子内に-SO₂NH-結合を有する有機化合物；p-クロロ安息香酸、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸；及びこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩；更にはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体；テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等の有機酸性物質；4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタン、1,5-(3-オキソペンチレン)-ビス(3-(3'-(p-トールエンスルホニル)ウレイド)ベンゾエート、1-(4-ブトキシカルボニルフェニル)-3-トシルウレア、N-p-トールエンスルホニル-N'-3-(p-トールエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、N-(p-トールエンスルホニル)-N'-フェニルウレア、N-(p-トールエンスルホニル)-N'-p-トリルウレア、4,4'-ビス(3-(トシル)ウレイド)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルスルホン等のスルホニルウレア化合物等が挙げられる。

[0075] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のジフェニルスルホン架橋型化合物の含有量は、特定のスルホンアミド化合物1質量部に対して、0.1~2.5質量部程度が好ましく、0.2~2質量部程度がより好ましく、0.5~1.6質量部程度が更に好ましく、0.9~1.4質量

部程度が特に好ましい。0.1質量部以上とすることにより、記録部における十分な耐可塑剤性が得られる。一方、2.5質量部以下とすることにより、高温環境下での耐熱地肌カブリ性を向上できる。

[0076] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のジフェニルスルホン架橋型化合物の含有量は、記録濃度と耐可塑剤性を向上する観点から、ロイコ染料1質量部に対して、0.2～3.0質量部程度が好ましく、0.4～2質量部程度がより好ましく、0.4～1.8質量部程度が更に好ましい。前記ジフェニルスルホン架橋型化合物の含有量は、上記の特定のスルホンアミド化合物に対する含有量の範囲内で調節して使用することができる。

[0077] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層の特定のジフェニルスルホン架橋型化合物及び特定のウレアウレタン化合物を併用する場合の合計含有量は、特定のスルホンアミド化合物1質量部に対して、0.2～3質量部程度が好ましく、0.3～2.5質量部程度がより好ましく、0.4～2.5質量部程度が更に好ましく、0.5～2質量部程度が特に好ましく、0.9～1.5質量部程度が最も好ましい。0.2質量部以上とすることにより、記録部における十分な耐油性、耐可塑剤性が得られる。一方、3質量部以下とすることにより、記録濃度を向上し、高温環境下での地肌カブリの発生を抑制することができる。

[0078] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層では、前記呈色剤の合計量のうち、前記特定のジフェニルスルホン架橋型化合物及び前記特定のウレアウレタン化合物をそれぞれ好ましくは2.5質量%以上、より好ましくは4.5質量%以上、更に好ましくは9質量%以上の割合で含有し、且つ特定のスルホンアミド化合物を好ましくは15～90質量%程度、より好ましくは25～75質量%程度の割合で含有する。また、前記特定のジフェニルスルホン架橋型化合物及び前記特定のウレアウレタン化合物をそれぞれ50質量%未満で含有することが好ましい。これら特定の呈色剤の含有量の合計が100質量%であり、上記の範囲内で調節して含有させることにより、本

発明の効果を遺憾なく発揮することができるため好ましい。

[0079] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層における特定のジフェニルスルホン架橋型化合物及び特定のウレアウレタン化合物の合計含有量は、ロイコ染料1質量部に対して、0.2～3.5質量部程度が好ましく、0.5～3質量部程度がより好ましく、0.7～2.5質量部程度が更に好ましく、0.9～2.3質量部程度が特に好ましく、1～2.2質量部程度が最も好ましい。0.2質量部以上とすることにより耐油性と耐可塑剤性を向上できる。3.5質量部以下とすることにより記録濃度と耐熱地肌カブリ性を向上できる。前記特定のジフェニルスルホン架橋型化合物及び特定のウレアウレタン化合物の合計含有量は、前記特定のスルホンアミド化合物に対する含有量の範囲内で調節して使用することができる。

[0080] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層中には保存性改良剤を含有させることができる。これにより、記録部の保存性を高めることができる。保存性改良剤としては、例えば2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -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-tert-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'-テトラブ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-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトのナトリウム塩又は多価金属塩、ビス(4-エチレンジイミノカルボニルアミノフェニル)メタン等が挙げられる。保存性改良剤の含有割合は、保存性改良のために有効な量とすればよいが、通常は、感熱記録層の全固形量のうち1~30質量%程度が好ましく、5~20質量%程度がより好ましい。

[0081] 感熱記録層用塗液中には通常バインダーとして、各種の樹脂が使用される。かかるバインダーとしては、例えば澱粉類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ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、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-ブタジエン共重合体、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらの少なくとも1種を、感熱記録層の全固形量のうち、好ましくは5~50質量%程度、より好ましくは10~40質量%程度の範囲で配合される。なお、感熱記録層用塗液の媒体が水の場合は、疎水性樹脂はラテックスの形態で用いればよい。

[0082] 本発明の第一形態の感熱記録体において、感熱記録層は、特定の呈色剤、

ロイコ染料、及びバインダーに加えて、更に、増感剤、その他の各種助剤を含有していてもよい。

[0083] 本発明の第一形態の感熱記録層中に増感剤を含有させることにより、記録感度を高めることができる。増感剤としては、例えばステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、N-エイコサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジオクチル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ(β -ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン、ジフェニルスルホン等が挙げられる。これらは支障のない範囲で併用できる。なかでも、ステアリン酸アミド、2-ナフチルベンジルエーテル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、ジフェニルスルホンは増感効果に優れているため、好ましく用いられる。

[0084] 増感剤の含有割合は、増感のために有効な量とすればよいが、通常は、感

熱記録層の全固形量のうち、1～40質量%程度が好ましく、2～40質量%程度がより好ましく、5～25質量%程度がより好ましく、8～20質量%程度が更に好ましい。

[0085] また、前記増感剤の含有量は、効果的に記録感度を高め、耐地肌カブリ性を抑制する観点から、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1.0質量部に対して、0.6～2.5質量部程度が好ましく、0.6～1.5質量部程度がより好ましい。

[0086] 助剤としては、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、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ナトリウム、脂肪酸金属塩等の分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、グリオキサール、硼酸、グリオキシル酸塩、ジアルデヒドデンプン、メチロール尿素、エポキシ系化合物等の耐水化剤、消泡剤（例えば、天然油脂系の消泡剤であるグリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤）、着色染料、蛍光染料、及び顔料等が挙げられる。

[0087] 本発明の第一形態の感熱記録体においては、感熱記録層の白色度向上、及び画像の均一性向上のために、白色度が高く、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子顔料を感熱記録層に含有させることもできる。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、カオリン、クレー、タルク、焼成カオリン、焼成クレー、（無定形）シリカ、珪藻土、合成珪酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機顔料、並びに尿素-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が使用できる。顔料の含有割合は、発色濃度を低下させない程の量、即ち感熱記録層の全固形量のうち、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

[0088] 本発明の第一形態の感熱記録体における感熱記録層は、感熱記録層用塗液

を用いて、支持体上に塗布及び乾燥させることにより形成することができる。例えば水を分散媒体とし、ロイコ染料、特定の呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤等を共に、或いは別々にボールミル、アトライター、サンドミル等の攪拌・粉砕機により平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように微分散した分散液、必要により顔料、バインダー、助剤等を混合・攪拌することにより調製された感熱記録層用塗液を、塗布量が乾燥重量で好ましくは $2\sim 12\text{ g}/\text{m}^2$ 程度、より好ましくは $3\sim 10\text{ g}/\text{m}^2$ 程度となるように、支持体上に塗布及び乾燥して形成される。

[0089] 〔下塗り層〕

本発明の第一形態の感熱記録体では、支持体と感熱記録層との間にプラスチック中空粒子を含有する下塗り層を有することが好ましい。これにより、記録感度をより一層高めることができる。また、プラスチック中空粒子が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、下塗り層上に設ける塗布層の厚みを均一にすることができ、バリア性が向上する。そのため、呈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。

[0090] プラスチック中空粒子としては、従来公知のもの、例えば、膜材がアクリル系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等からなる中空率が $50\sim 99\%$ 程度の粒子が挙げられる。ここで中空率は、次式 $(d/D)\times 100$ 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。プラスチック中空粒子の平均粒子径は、 $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。平均粒子径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。また、品質面では下塗り層の表面平滑性を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。

[0091] プラスチック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

下塗り層の全固形量のうち、2～90質量%程度が好ましい。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。

[0092] 本発明の第一形態の感熱記録体における下塗り層は、吸油量が70ml/100g以上、特に80～150ml/100g程度の吸油性顔料、及び/又は熱膨張性粒子を含有することもできる。特に、吸油性顔料を含有することにより、サーマルヘッドへの粕付着を抑制する効果を向上することができ、好ましい。ここで、吸油量はJIS K 5101に記載の方法に従い、求められる値である。

[0093] 吸油性顔料としては、各種のものが使用できるが、具体例としては、焼成カオリン、無定形シリカ、軽質炭酸カルシウム、タルク等の無機顔料が挙げられる。これら吸油性顔料の一次粒子の平均粒子径は0.01～5μm程度、特に0.02～3μm程度であるのが好ましい。吸油性顔料の含有割合は、広い範囲から選択できるが、一般に下塗り層の全固形量のうち、2～95質量%程度が好ましく、5～90質量%程度がより好ましい。

[0094] 吸油性無機顔料をプラスチック中空粒子と併用する場合、吸油性無機顔料とプラスチック中空粒子とは前記の含有割合の範囲で使用し、且つ吸油性無機顔料とプラスチック中空粒子の合計量が、下塗り層の全固形量のうち、5～90質量%程度とすることが好ましく、10～90質量%程度とすることがより好ましく、10～80質量%程度とすることが更に好ましい。

[0095] 下塗り層は、一般に水を媒体として、プラスチック中空粒子、吸油性顔料、バインダー、助剤等を混合・攪拌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3～20g/m²程度が好ましく、5～12g/m²程度がより好ましい。

[0096] バインダーとしては、感熱記録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、スチレン-ブタジエン系ラテックス等が好ましい。バインダーの含有割合は、広い範囲で選択できるが、一般には下塗り層の全固形量のうち、5～30質量%程度が好ましく、10～20質量%程度がより好ましい。

[0097] 本発明の第一形態の感熱記録体では、下塗り層をブレード塗布法で塗布することにより、品質面では下塗り層の表面平滑性を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。プラスチック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量のうち、2～90質量%程度が好ましい。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。

[0098] [保護層]

本発明の第一形態の感熱記録体は、可塑剤や油等の薬品に対する記録像の保存性、或いは記録適性を改良する目的で感熱記録層上に保護層を備えてもよい。

[0099] 本発明の第一形態の感熱記録体における保護層は、例えば水を分散媒体として、バインダー、耐水化剤、顔料、助剤等を混合、攪拌することにより調製された保護層用塗液を、塗布量が乾燥重量で好ましくは0.5～15 g/m²程度、より好ましくは1.0～8 g/m²程度となるように、感熱記録層上に塗布及び乾燥して形成される。

[0100] バインダーの具体例としては、例えば澱粉類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ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、ジアセトン変性ポリビニ

ルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス等が挙げられる。

[0101] 本発明の第一形態の感熱記録体における保護層は、顔料を使用することなく、バインダー及び各種助剤の１種以上を使用して形成してもよいし、バインダーと顔料とを併用して形成してもよい。保護層中に含有される顔料としてはカオリン、水酸化アルミニウム、軽質炭酸カルシウム、微粒子シリカ等の顔料が挙げられる。なかでも、カオリン、水酸化アルミニウムは、可塑剤や油等の薬品に対するバリア性の低下が少なく、しかも記録濃度の低下も小さいため好ましく用いられる。また、バインダーと顔料とを併用する場合、バインダーの含有割合は、特に限定されず広い範囲から適宜選択できるが、一般には、保護層の全固形量のうち、１～９５質量％程度が好ましく、２～８０質量％程度がより好ましい。また、顔料の含有割合は、特に限定されず広い範囲から適宜選択できるが、一般には、保護層の全固形量のうち、１～９５質量％程度が好ましく、２～９０質量％程度がより好ましい。

[0102] 保護層用塗液中には、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤（分散剤、湿潤剤）；消泡剤；カリミョウバンや酢酸アルミニウム等の水溶性多価金属塩等の各種助剤を適宜添加することもできる。また耐水性を一層向上させるためにグリオキザール、硼酸、グリオキシル酸塩、ジアルデヒド澱粉、ヒドラジド化合物、エポキシ系化合物等の耐水化剤を併用することもできる。

[0103] 保護層中に、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ドデシル－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等の常温で液体の紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルを、保護層の全固形量のうち、紫外線吸収剤が好ましくは２～４０質量％程度、より好ましくは１０～４０質量％程度、更に好ましくは１５～３８質量％程度、特に好ましくは１５～３５質量％程度、より一層好ましくは、１５～３０質量％程度となるように用いると光暴露に対して地肌部

の黄変や記録像の退色を著しく抑えることができる。

[0104] 〔裏面層〕

本発明の第一形態の感熱記録体では、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バインダー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。

[0105] 〔感熱記録体〕

感熱記録層、並びに必要により設ける下塗り層、保護層及び裏面層の形成方法については特に限定されず、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適当な塗布方法により、必要により下塗り層用塗液を支持体上に塗布及び乾燥した後、下塗り層上に感熱記録層用塗液、更に保護層用塗液を塗布及び乾燥する等の方法で形成される。

[0106] 本発明の第一形態の感熱記録体における下塗り層は、ブレード塗布法により形成された層であることが好ましい。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、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イプに代表されるブレードを使用した塗布法に限らず、ロッドブレード法やビルブレード法等も含まれる。

[0107] 本発明の第一形態の感熱記録体では、支持体上に形成された少なくとも1層がカーテン塗布法により形成された層であることが好ましい。これにより、均一な厚みを有する層を形成することができ、記録感度を高めたり、油、可塑剤、アルコール等に対するバリア性を高めたりすることができる。カーテン塗布法は、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。カーテン塗布法では、同時多層塗布することにより、より均一な厚みを有する層を形成することができる。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。本発明では、感熱記録層と保護層を同時多層塗布する態様がバリア性を向上する観点から好ましい。

[0108] 本発明では、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、又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処理することが好ましい。

[0109] 本発明においては、より製品の付加価値を高めるため、多色感熱記録体とすることもできる。一般に多色感熱記録体は、加熱温度の差、又は熱エネルギーの差を利用する試みであり、一般に、支持体上に異なる色調に発色する高温発色層と低温発色層を順次積層して構成されたものであってこれらを大別すると消色型と加色型の2種類があり、マイクロカプセルを用いた方法及び有機高分子とロイコ染料からなる複合粒子を使用して多色感熱記録体を製造する方法がある。

[0110] 2. 本発明の第二形態の感熱記録体

本発明の第二形態の感熱記録体は、支持体上に、顔料とバインダーを含有する下塗り層、下塗り層上にロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層を備えた感熱記録体を提供するものであるが、感熱記録体の層構成は、支持体、下塗り層及び感熱記録層の構成だけに限るものではなく、感熱記録層の上に保護層を有する構成、支持体の感熱記録層を有する面とは反対の面に裏面層を有する構成等を包含する。

[0111] [支持体]

本発明の第二形態の感熱記録体における支持体としては、中性紙が用いられる。これにより、酸性紙の劣化と地肌カブリの問題を解決でき、感熱記録体を長期保存することが可能となる。中性紙の種類、製法については、前記「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔支持体〕で挙げられたものを用いることができる。かかる中性紙としては、熱水抽出pH（JIS P 8133に基づく）が6.0～11程度の範囲が好ましく、6.5～10の範囲がより好ましく、7.5～10の範囲が更に好ましい。中性紙のpHを6.0以上とすることにより白紙保存における地肌カブリを効果的に抑制できる。一方、pHを11以下とすることにより、白紙保存後の発色能低下を効果的に抑制できる。また、パルプスラリー自体の凝集を抑制することができる。更に、pHが6.0より小さくならない範囲で、必要に応じて硫酸バンド（硫酸アルミニウム）を使用して、pH調節することができ、抄紙性を向上することもできる。ここで、本発明における酸性紙としては、pH2以上、pH6を超えない範囲であり、好ましくはpH2～5.7程度の範囲である。

[0112] 本発明で使用されるパルプ繊維の種類、製法等については、前記「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔支持体〕で挙げられたものを用いることができる。

[0113] 〔感熱記録層〕

本発明の第二形態の感熱記録体における感熱記録層には、無色乃至は淡色の各種公知のロイコ染料を含有させることができる。かかるロイコ染料の具体例としては、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0114] 本発明の第二形態の感熱記録体における感熱記録層は、呈色剤として前記特定のスルホンアミド化合物を含有する。これにより、記録濃度が高く、未記録部の耐熱性と記録部の耐可塑剤性に優れ、支持体として中性紙を使用する場合でも、優れた白紙保存性を発揮することができる。

[0115] 本発明の第二形態の感熱記録体における感熱記録層における特定のスルホ

ンアミド化合物の含有量は、ロイコ染料 1 質量部に対して、0.5～5.0 質量部程度であることが好ましく、より好ましくは 0.8～4 質量部程度であり、更に好ましくは 1～4 質量部程度であり、特に好ましくは 1.2～3.5 質量部程度である。特定のスルホンアミド化合物の含有量がロイコ染料 1 質量部に対して 0.5 質量部以上とすることにより、十分な記録濃度を得ることができ、5 質量部以下とすることにより、高温環境下での地肌カブリを効果的に抑えることができる。

[0116] 本発明の第二形態の感熱記録体における呈色剤は、特定のスルホンアミド化合物であるが、必要に応じて支障のない範囲で各種公知の材料を併用することができる。具体例としては、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録層〕で挙げられたものを用いることができる。また、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録層〕で挙げられた「特定のウレアウレタン化合物」、及び「特定のジフェニルスルホン架橋型化合物」を更に含有してもよい。

[0117] 感熱記録層用塗液中には通常バインダーとして、各種の樹脂が使用される。かかるバインダーとしては、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0118] 本発明の第二形態の感熱記録体において感熱記録層は、特定の呈色剤、ロイコ染料、及びバインダーに加えて、更に保存性改良剤、増感剤、その他の各種助剤を含有していてもよい。これらの保存性改良剤、増感剤、その他の各種助剤は、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0119] 本発明の第二形態の感熱記録体においては、感熱記録層の白色度向上、及び画像の均一性向上のために、白色度が高く、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子顔料を感熱記録層に含有させることもできる。具体的な微粒子顔料としては、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0120] 本発明の第二形態の感熱記録体における感熱記録層は、「1. 本発明の第

一形態の感熱記録体の「感熱記録層」で挙げられた方法と同様にして支持体上に塗布及び乾燥して形成される。

[0121] [下塗り層]

本発明の第二形態の感熱記録体では、支持体と感熱記録層の間にプラスチック中空粒子を含有する下塗り層を有することが好ましい。これにより、記録感度をより一層高めることができる。また、プラスチック中空粒子が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、呈色剤が中性紙に含まれるアルカリ填料と塩を形成することを妨げ、発色能の低下を抑えることができる。プラスチック中空粒子としては、「１．本発明の第一形態の感熱記録体」の〔下塗り層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0122] 本発明の第二形態の感熱記録体では、下塗り層をブレード塗布法で塗布することにより、品質面では下塗り層の表面平滑性を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。プラスチック中空粒子の含有割合は、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔下塗り層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0123] 本発明の第二形態の感熱記録体における下塗り層は、サーマルヘッドへの洩付着を抑制する効果を向上する観点から、吸油量が70ml/100g以上、特に80~150ml/100g程度の吸油性顔料を含有することが好ましい。また、熱膨張性粒子を含有することもできる。ここで、吸油量はJIS K 5101に記載の方法に従い、求められる値である。

[0124] 吸油性顔料としては、各種のものが使用できるが、具体例としては、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔下塗り層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0125] 本発明の第二形態の感熱記録体における下塗り層は、一般に水を媒体として、プラスチック中空粒子、吸油性顔料、バインダー、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。

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 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましく、 $5 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 程度がより好ましい。

[0126] バインダーとしては、前記、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔下塗り層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0127] 〔保護層〕

本発明の第二形態の感熱記録体は、可塑剤や油等の薬品に対する記録像の保存性、或いは記録適性を改良する目的で感熱記録層上に保護層を備えていることが好ましい。

[0128] 保護層は、例えば水を分散媒体として、バインダー、耐水化剤、顔料、助剤等を混合攪拌することにより調製された保護層用塗液を、塗布量が乾燥重量で好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 程度、より好ましくは $1.0 \sim 8 \text{ g/m}^2$ 程度となるように、感熱記録層上に塗布及び乾燥して形成される。

[0129] 前記、バインダー、顔料、及び各種助剤の具体例としては、前記、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔保護層〕で挙げられたものを用いることができる。

[0130] 保護層中に、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等の常温で液体の紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルを、保護層の全固形量のうち、紫外線吸収剤が好ましくは $2 \sim 40$ 質量%程度、より好ましくは $2 \sim 35$ 質量%程度、更に好ましくは $3 \sim 30$ 質量%程度となるように用いると光暴露に対して地肌部の黄変や記録像の退色を著しく抑えることができる。

[0131] 本発明の第二形態の感熱記録体では、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バインダー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。

[0132] 〔感熱記録体〕

下塗り層、感熱記録層、並びに必要なにより設ける保護層及び裏面層の形成方法については特に限定されず、前記、「1. 本発明の第一形態の感熱記録体」の〔感熱記録体〕で挙げられた方法で形成される。

実施例

[0133] 本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、特に断わらない限り、「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

[0134] 実施例 1-1

・下塗り層用塗液（1 a）の調製

プラスチック中空粒子分散液（商品名：ローペイク S N-1055、中空率：55%、平均粒子径：1.0 μ m、ダウケミカル社製、固形分濃度26.5質量%）80部、焼成カオリン（商品名：アンシレックス、BASF社製）の50%水分散液（平均粒子径：0.6 μ m）140部、スチレンーブタジエン系ラテックス（商品名：L-1571、旭化成ケミカルズ社製、固形分濃度48質量%）20部、酸化澱粉の10%水溶液50部、及び水20部からなる組成物を、混合して下塗り層用塗液（1 a）を得た。

[0135] ・A1液（ロイコ染料分散液）の調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン100部、ポリビニルアルコール（鹸化度60モル%、重合度200）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプロ1407H、サンノプロ社製）の5%エマルジョン20部、及び水80部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALLD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が0.5 μ mとなるまで粉碎してA1液を得た。

[0136] ・B1液（呈色剤分散液）の調製

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

100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランＬ－３２６６、日本合成化学社製）の２０％水溶液５０部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ１４０７Ｈ、サンノプコ社製）の５％エマルジョン１０部、及び水９０部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ２２００（島津製作所社製）によるメジアン径が１．０μｍとなるまで粉碎してＢ１液を得た。

[0137] ・Ｃ１液（呈色剤分散液）の調製

４，４′－ビス〔（４－メチル－３－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホン１００部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランＬ－３２６６、日本合成化学社製）の２０％水溶液５０部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ１４０７Ｈ、サンノプコ社製）の５％エマルジョン１０部、及び水９０部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ２２００（島津製作所社製）によるメジアン径が１．０μｍとなるまで粉碎してＣ１液を得た。

[0138] ・Ｄ１液（増感剤分散液）の調製

１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン１００部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランＬ－３２６６、前出）の２０％水溶液５０部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ１４０７Ｈ、サンノプコ社製）の５％エマルジョン２部、及び水９８部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ２２００（島津製作所社製）によるメジアン径が１．０μｍとなるまで粉碎してＤ１液を得た。

[0139] ・感熱記録層用塗液（１ｂ）の調製

Ａ１液２５部、Ｂ１液６５部、Ｃ１液２５部、Ｄ１液３５部、水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトＨ－４２、昭和電工社製）２０部、鹼化度９８モル％、重合度１０００のポリビニルアルコールの１２％水溶液１２５部、アジピン酸ジヒドラジドの３５％水分散液５部、ジオクチルスルホコハ

ク酸ナトリウム塩の10%水溶液0.5部、及び水20部からなる組成物を混合して感熱記録層用塗液(1b)を得た。

[0140] ・E1液(カオリン分散液)の調製

カオリン〔商品名：UW-90(登録商標)、BASF社製〕50部、微粒子無定形シリカ(商品名：ミズカシールP-527、水澤化学工業社製)4部、ポリアクリル酸ナトリウムの40%水溶液(商品名：アロンT-50、東亜合成社製)0.4部、及び水81部からなる組成物を混合し、E1液を得た。

[0141] ・保護層用塗液(1c)の調製

E1液135部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名：ゴーセファイマーZ-200、重合度1000、日本合成化学工業社製)の10%水溶液250部、ステアリン酸亜鉛水分散液(商品名：ハイドリンZ-8-36、固形分濃度36%、中京油脂社製)20部、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス〔商品名：ハイドラン(登録商標)AP-30F、DIC社製、固形分濃度20%〕45部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の10%水溶液0.5部からなる組成物を混合して保護層用塗液(1c)を得た。

[0142] ・感熱記録体の作製

坪量64g/m²の上質紙(酸性紙)の一方の面に、下塗り層用塗液(1a)を乾燥後の重量が7g/m²となるようにブレードコーターを用いたブレード塗布法により塗布及び乾燥して下塗り層を形成し、下塗り層上に感熱記録層用塗液(1b)を乾燥後の重量が3.5g/m²となるようにスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いたカーテン塗布法により塗布及び乾燥して感熱記録層を形成し、感熱記録層上に乾燥後の塗布量が2.5g/m²となるように保護層用塗液(1c)をカーテン塗布法により塗布及び乾燥して保護層を形成した後、スーパーカレンダー処理を施し、感熱記録体を得た。

[0143] 実施例1-2

実施例1-1の感熱記録層用塗液(1b)の調製において、B1液の量を6

5部から85部に変更し、C1液の量を25部から5部に変更した以外は、実施例1-1と同様にして感熱記録体を得た。

[0144] 実施例1-3

実施例1-1の感熱記録層用塗液(1b)の調製において、B1液の量を65部から30部に変更し、C1液の量を25部から60部に変更した以外は、実施例1-1と同様にして感熱記録体を得た。

[0145] ・F1液(呈色剤分散液)の調製

4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホン100部、珪酸マグネシウム5部、スルホン変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセランL-3266、日本合成化学社製)の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤(商品名:ノプコ1407H、サンノプコ社製)の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200(島津製作所社製)によるメジアン径が1.0 μ mとなるまで粉碎して分散液を得た。更に、該分散液を70℃で4時間加熱処理を行い、F1液を得た。

[0146] 実施例1-4

実施例1-1の感熱記録層用塗液(1b)の調製において、C1液の代わりにF1液を用いた以外は、実施例1-1と同様にして感熱記録体を得た。

[0147] 実施例1-5

・下塗り層塗布済み原紙の作製

坪量64g/m²の上質紙(酸性紙)の片面に、下塗り層用塗液(1a)を乾燥後の塗布量が7g/m²となるようにブレードコーターを用いたブレード塗布法により塗布及び乾燥して下塗り層を形成し、下塗り層塗布済み原紙を得た。

[0148] ・感熱記録材体の作製

上記で作製した下塗り層塗布済み原紙の下塗り層上に、感熱記録層用塗液(1b)と保護層用塗液(1c)とをスライドホッパー型カーテン塗布装置を

用いて、原紙に近い側となる下層側から感熱記録層用塗液（１ｂ）、保護層用塗液（１ｃ）の順で構成される塗液膜を形成し、各層の固形分塗布量が感熱記録層 3.5 g/m²、保護層 2.5 g/m²となるように、塗工速度 600 m/分にて同時多層カーテン塗布し、乾燥して感熱記録層と保護層を形成した後、スーパーカレンダー処理を行い、感熱記録体を得た。

[0149] 比較例 1-1

実施例 1-1 の感熱記録層用塗液（１ｂ）の調製において、Ｂ１液を使用せず、Ｃ１液の量を 25 部に代えて 90 部とした以外は、実施例 1-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0150] 比較例 1-2

実施例 1-1 の感熱記録層用塗料（１ｂ）の調製において、Ｂ１液の量を 65 部に代えて 90 部とし、Ｃ１液を使用しなかった以外は、実施例 1-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0151] 比較例 1-3

実施例 1-1 のＢ１液調製において、 $N-[2-(3\text{-フェニルウレイド})\text{-フェニル}]$ ベンゼンスルホンアミドの代わりに、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン（商品名：D-8、日本曹達社製）を使用した以外は、実施例 1-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0152] かくして得られた感熱記録体について、以下の評価を行った。その結果は、表 1 に示す通りであった。

[0153] （記録濃度 1）

感熱記録評価機（商品名：TH-PMD、大倉電機社製）を用いて、印加エネルギー 0.27 mJ/dot にて各感熱記録体を印字し、記録部及び未記録部（地肌部）の濃度をマクベス濃度計（商品名：RD-914 型、マクベス社）のビジュアルモードで測定した。数値が大きい程、印字の濃度が濃いことを示しており、記録部については、実用上、1.20 以上であることが好ましい。一方、地肌部については数値が小さいほど好ましく、0.2 を超えると、地肌カブリが問題となる。

[0154] (耐熱性 1)

記録前の各感熱記録体を 80℃ の高温環境下で 24 時間放置した後の未記録部（地肌部）の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-914 型、マクベス社）のビジュアルモードで測定した。数値が小さいほど好ましく、0.2 を超えると、耐熱地肌カブリ性が問題となる。

[0155] (耐アルコール性)

記録濃度測定用で発色させた各感熱記録体を 30% エタノール液に 24 時間浸漬して処理し、乾燥後に記録部の濃度をマクベス濃度計（商品名：RD-914 型、マクベス社）のビジュアルモードで測定した。また、下記式により、記録部の保存率を求めた。処理後は、記録濃度 1.0 以上、保存率 60% 以上であれば問題ない。

$$\text{保存率 (\%)} = (\text{処理後の記録濃度} \div \text{処理前の記録濃度}) \times 100$$

[0156] (耐可塑剤性 1)

ポリカーボネイトパイプ（40mmφ）上にラップフィルム（商品名：ハイラップ KMA-W、三井化学社製）を 3 重に巻付け、その上に記録濃度測定用で発色させた各感熱記録体を載せ、更にその上にラップフィルムを 3 重に巻き付けて 40℃ 80% RH の環境下で 24 時間放置して処理した後の記録部の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-914 型、マクベス社）のビジュアルモードで測定した。また、下記式により、記録部の保存率を求めた。処理後は、記録濃度 1.0 以上、保存率 60% 以上であれば問題ない。

$$\text{保存率 (\%)} = (\text{処理後の記録濃度} / \text{処理前の記録濃度}) \times 100$$

[0157]

[表1]

表 1

	記録濃度 1		耐熱性 1	耐アルコール性		耐可塑剤性 1	
	記録部	地肌部	地肌部濃度	記録部濃度	保存率	記録部濃度	保存率
実施例 1-1	1.35	0.08	0.12	1.20	89%	1.25	93%
実施例 1-2	1.38	0.07	0.11	1.05	76%	1.11	80%
実施例 1-3	1.30	0.09	0.14	1.22	94%	1.22	94%
実施例 1-4	1.35	0.06	0.08	1.15	85%	1.20	89%
実施例 1-5	1.36	0.08	0.12	1.20	88%	1.25	92%
比較例 1-1	1.05	0.08	0.10	0.90	86%	0.70	67%
比較例 1-2	1.38	0.07	0.09	0.45	33%	0.76	55%
比較例 1-3	1.40	0.10	0.60	0.60	43%	0.60	43%

[0158] 実施例 1-6

・下塗り層用塗液（2a）の調製

プラスチック中空粒子分散液（商品名：ローペイクSN-1055、中空率：55%、平均粒子径：1.0 μm 、ダウケミカル社製、固形分濃度26.5質量%）120部、焼成カオリン（商品名：アンシレックス、BASF社製）の50%水分散液（平均粒子径：0.6 μm ）110部、スチレンーブタジエン系ラテックス（商品名：L-1571、旭化成ケミカルズ社製、固形分濃度48質量%）20部、酸化澱粉の10%水溶液50部、及び水20部からなる組成物を、混合して下塗り層用塗液（2a）を得た。

[0159] ・A2液（ロイコ染料分散液）の調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成化学社製）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン10部、及び水80部からなる組成物を、サンドミルによりレーザ一回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が0.5 μm となるまで粉砕してA2液を得た。

[0160] ・B2液（呈色剤分散液）の調製

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 100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成化学社製）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が1.0 μ mとなるまで粉砕してB2液を得た。

[0161] ・C2液（呈色剤分散液）の調製

一般式（3）で示されるジフェニルスルホン架橋型化合物（商品名：D-90、日本曹達社製）100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成化学社製）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が1.0 μ mとなるまで粉砕してC2液を得た。

[0162] ・D2液（増感剤分散液）の調製

1,2-ジ（3-メチルフェノキシ）エタン100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、前出）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン2部、及び水98部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が1.0 μ mとなるまで粉砕してD2液を得た。

[0163] ・感熱記録層用塗液（2b）の調製

A2液23部、B2液30部、C2液33部、D2液30部、水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトH-42、平均粒子径1.0 μ m、昭和電工社製）20部、微粉無定形シリカ（商品名：ミズカシルP-605、平均

粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 、水澤化学工業社製) 10部、澱粉-酢酸ビニルグラフト共重合体(商品名: ペトロコートC-8、日澱化学社製)の10%水溶液120部、完全鹼化型ポリビニルアルコール(商品名: ゴーセノールNM-11、日本合成化学社製)の10%水溶液20部、ステアリン酸亜鉛分散液(商品名: ハイドリンZ-8-36、固形分濃度36%、中京油脂社製)15部、及び水20部からなる組成物を混合・攪拌して感熱記録層用塗液(2b)を調製した。

[0164] ・感熱記録体の作製

支持体として坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙(熱水抽出pH5.3の酸性紙)の一方の面に、下塗り層用塗液(2a)を乾燥後の重量が $5.5\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターを用いたブレード塗布法により塗布及び乾燥して下塗り層を形成し、下塗り層上に感熱記録層用塗液(2b)を乾燥後の重量が $3.5\text{g}/\text{m}^2$ となるようにスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いたカーテン塗布法により塗布及び乾燥した後、スーパーカレンダー処理を施し、感熱記録体を得た。

[0165] 実施例1-7

実施例1-6の感熱記録層用塗液(2b)の調製において、B2液の量を30部に代えて50部とし、C2液の量を33部に代えて11部とした以外は、実施例1-6と同様にして感熱記録体を得た。

[0166] 実施例1-8

実施例1-6の感熱記録層用塗液(2b)の調製において、B2液の量を30部に代えて21部とし、C2液の量を33部に代えて40部とした以外は、実施例1-6と同様にして感熱記録体を得た。

[0167] 実施例1-9～実施例1-11

実施例1-6～1-8の感熱記録体の作製において、それぞれ支持体を坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙(熱水抽出pH5.3の酸性紙)に代えて上質紙(熱水抽出pH8.8の中性紙)とした以外は、実施例1-6～1-8と同様にして感熱記録体を得た。

[0168] 比較例 1-4

実施例 1-6 の B 2 液調製において、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（商品名：D-8、日本曹達社製）を使用した以外は、実施例 1-6 と同様にして感熱記録体を得た。

[0169] 比較例 1-5

実施例 1-6 の B 2 液調製において、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の代わりに、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア（商品名：PF-201、BASF 社製）を使用した以外は、実施例 1-6 と同様にして感熱記録体を得た。

[0170] 比較例 1-6

実施例 1-6 の B 2 液調製において、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の代わりに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを使用した以外は、実施例 1-6 と同様にして感熱記録体を得た。

[0171] 比較例 1-7

実施例 1-6 の感熱記録層用塗液（2b）の調製において、B 2 液を使用せず、C 2 液の量を 33 部に代えて 63 部とし、感熱記録体の作製において、支持体を坪量 53 g/m²の上質紙（熱水抽出 pH 5.3 の酸性紙）に代えて上質紙（熱水抽出 pH 8.8 の中性紙）とした以外は、実施例 1-6 と同様にして感熱記録体を得た。

[0172] 比較例 1-8

実施例 1-6 の感熱記録層用塗液（2b）の調製において、B 2 液の量を 30 部に代えて 63 部とし、C 2 液を使用せず、感熱記録体の作製において、支持体を坪量 53 g/m²の上質紙（熱水抽出 pH 5.3 の酸性紙）に代えて上質紙（熱水抽出 pH 8.8 の中性紙）とした以外は、実施例 1-6 と同様にして感熱記録体を得た。

[0173] 比較例 1-9 ~ 1-11

比較例 1-4 ~ 1-6 の感熱記録体の作製において、それぞれ支持体を坪量 53 g/m^2 の上質紙（熱水抽出 pH 5.3 の酸性紙）に代えて上質紙（熱水抽出 pH 8.8 の中性紙）とした以外は、比較例 1-4 ~ 1-6 と同様にして感熱記録体を得た。

[0174] かくして得られた感熱記録体について、以下の評価を行った。その結果は、表 2 に示す通りであった。

[0175] （記録濃度 2）

感熱記録評価機（商品名：TH-PMH、大倉電機社製）を用いて、印加エネルギー 0.28 mJ/dot にて各感熱記録体を印字し、記録部及び未記録部（地肌部）の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-918、グレッタマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。数値が大きい程、印字の濃度が濃いことを示しており、記録部については、実用上、1.20 以上であることが好ましい。一方、地肌部については数値が小さいほど好ましく、0.2 を超えると、地肌カブリが問題となる。

[0176] （耐熱性 2）

記録前の各感熱記録体を 80°C の高温環境下で 2 時間放置した後の未記録部（地肌部）の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-918、グレッタマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。数値が小さいほど好ましく、0.2 を超えると、耐熱地肌カブリ性が問題となる。

[0177] （耐可塑剤性 2）

ポリカーボネイトパイプ（ 40 mm 中）上にラップフィルム（商品名：ハイエスソフト、日本カーバイド工業社製）を 3 重に巻付け、その上に記録濃度測定用で発色させた各感熱記録体を載せ、更にその上にラップフィルムを 3 重に巻き付けて 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ の環境下で 24 時間放置して処理した後の記録部の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-918、グレッタマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。また、下記式により、記録部の保存率を求めた。処理後は、記録濃度 1.0 以上、保存率 6

0%以上であれば問題ない。

$$\text{保存率 (\%)} = (\text{処理後の記録濃度} / \text{処理前の記録濃度}) \times 100$$

[0178] なお、比較例 1-8 については、表 2 中 (1) の値については、上記「耐可塑剤性 2」によって測定した値である。また、表 2 中 (2) の値については、上記「耐可塑剤性 2」の測定条件において、放置時間を 12 時間に変えて測定した値である。

[0179] (白紙保存後の耐可塑剤性)

感熱記録体を記録前の白紙（未記録）の状態で、加速試験として 40℃, 90%RH の環境下に 7 日間保存した後、感熱記録評価機（商品名：THERMPH、大倉電機社製）を用いて、印加エネルギー 0.28mJ/dot にて印字した各感熱記録体により、上記の耐可塑剤性 2 と同様の方法により評価を行なった。

[0180] なお、比較例 1-8 については、表 2 中 (1) の値については、上記「白紙保存後の耐可塑剤性」によって測定した値である。また、表 2 中 (2) の値については、上記「白紙保存後の耐可塑剤性」の測定条件において、耐可塑剤性 2 における放置時間を 12 時間に変えて測定した値である。

[0181]

[表2]

表 2

	記録濃度 2		耐熱性 2	耐可塑剤性 2		白紙保存後の 耐可塑剤性	
	記録 部	地肌 部	地肌部	記録部	保存率	記録部	保存率
実施例 1-6	1.32	0.06	0.11	1.28	97%	1.28	97%
実施例 1-7	1.36	0.07	0.10	1.15	85%	1.15	85%
実施例 1-8	1.25	0.06	0.12	1.18	94%	1.18	94%
実施例 1-9	1.31	0.05	0.09	1.27	97%	1.27	97%
実施例 1-10	1.35	0.06	0.08	1.15	85%	1.14	84%
実施例 1-11	1.24	0.05	0.10	1.17	94%	1.17	94%
比較例 1-4	1.35	0.07	0.65	0.75	56%	0.74	55%
比較例 1-5	1.30	0.08	0.45	1.26	97%	1.26	96%
比較例 1-6	1.30	0.07	0.30	1.10	85%	1.10	83%
比較例 1-7	1.04	0.06	0.13	0.84	81%	0.83	80%
比較例 1-8	1.45	0.06	0.08	(1) 0.75	(1) 52%	(1) 0.74	(1) 51%
				(2) 1.25	(2) 86%	(2) 1.24	(2) 86%
比較例 1-9	1.35	0.06	0.35	0.73	54%	0.70	52%
比較例 1-10	1.28	0.06	0.40	1.20	94%	0.85	66%
比較例 1-11	1.27	0.06	0.28	1.05	83%	0.90	71%

[0182] 実施例 1-12

・下塗り層用塗液（3a）の調製

プラスチック中空粒子分散液（商品名：ローペイクSN-1055、中空率：55%、平均粒子径：1.0 μm 、ダウケミカル社製、固形分濃度26.5質量%）120部、焼成カオリン（商品名：アンシレックス、BASF社製）の50%水分散液（平均粒子径：0.6 μm ）110部、スチレン-ブタジエン系ラテックス（商品名：L-1571、旭化成ケミカルズ社製、固形分濃度48質量%）20部、酸化澱粉の10%水溶液50部、及び水20部からなる組成物を混合して下塗り層用塗液（3a）を得た。

[0183] ・A3液（ロイコ染料分散液）の調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-326

6、日本合成化学社製)の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤(商品名:ノプコ1407H、サンノプコ社製)の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200(島津製作所社製)によるメジアン径が0.5 μm となるまで粉碎してA3液を得た。

[0184] ・ B3液(呈色剤分散液)の調製

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100部、スルホン変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセランL-3266、前出)の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤(商品名:ノプコ1407H、前出)の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200(島津製作所社製)によるメジアン径が1.0 μm となるまで粉碎してB3液を得た。

[0185] ・ C3液(呈色剤分散液)の調製

前記一般式(3)で示される化合物(商品名:D-90、日本曹達社製)100部、スルホン変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセランL-3266、前出)の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤(商品名:ノプコ1407H、前出)の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200(島津製作所社製)によるメジアン径が1.0 μm となるまで粉碎してC3液を得た。

[0186] ・ D3液(呈色剤分散液)の調製

前記一般式(2)で示されるウレアウレタン化合物(商品名:UU、ケミプロ化成社製)100部、スルホン変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセランL-3266、前出)の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤(商品名:ノプコ1407H、前出)の5%エマルジョン2部、及び水98部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200(島津製作所社製)によるメジアン

径が $1.0\mu\text{m}$ となるまで粉砕してD3液を得た。

[0187] ・E3液（増感剤分散液）の調製

1, 2-ジ（3-メチルフェノキシ）エタン100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、前出）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、前出）の5%エマルジョン2部、及び水98部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が $1.0\mu\text{m}$ となるまで粉砕してE3液を得た。

[0188] ・感熱記録層用塗液（3b）の調製

A3液20部、B3液28部、C3液18部、D3液18部、E3液25部、水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトH-42、平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 、昭和電工社製）15部、微粉無定形シリカ（商品名：ミズカシルP-605、平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 、水澤化学工業社製）18部、澱粉-酢酸ビニルグラフト共重合体（商品名：ペトロコートC-8、日澱化学社製）の10%水溶液120部、完全鹼化型ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセノールNM-11、日本合成化学社製）の10%水溶液20部、ステアリン酸亜鉛分散液（商品名：ハイドリンZ-8-36、固形分濃度36%、中京油脂社製）15部、及び水20部からなる組成物を混合して感熱記録層用塗液（3b）を得た。

[0189] ・感熱記録体の作製

支持体として坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙（熱水抽出pH5.3の酸性紙）の一方の面に、下塗り層用塗液（3a）を乾燥後の重量が $5.5\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターを用いたブレード塗布法により塗布及び乾燥して下塗り層を形成し、下塗り層上に感熱記録層用塗液（3b）を乾燥後の重量が $3.5\text{g}/\text{m}^2$ となるようにスライドホッパー型カーテン塗布装置を用いたカーテン塗布法により塗布及び乾燥した後、スーパーカレンダー処理を施し、感熱記録体を得た。

[0190] 実施例 1-13

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、C 3 液の量を 18 部に代えて 6 部とし、D 3 液の量を 18 部に代えて 30 部とした以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0191] 実施例 1-14

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、C 3 液の量を 18 部に代えて 30 部とし、D 3 液の量を 18 部に代えて 6 部とした以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0192] 実施例 1-15

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、B 3 液の量を 28 部に代えて 45 部とし、C 3 液の量を 18 部に代えて 9 部とし、D 3 液の量を 18 部に代えて 9 部とした以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0193] 実施例 1-16

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、B 3 液の量を 28 部に代えて 19 部とし、C 3 液の量を 18 部に代えて 23 部とし、D 3 液の量を 18 部に代えて 23 部とした以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0194] ・ F 3 液（呈色剤分散液）の調製

前記一般式（2）で示されるウレアウレタン化合物（商品名：UU、前出）100部、珪酸マグネシウム5部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、前出）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、前出）の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が $1.0\mu\text{m}$ となるまで粉碎して分散液を得た。更に、該分散液を70℃で4時間加熱処理を行い、F 3 液を得た。

[0195] 実施例 1-17

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、D 3 液に代えて F 3 液を用いた以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0196] 実施例 1-18

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、C 3 液の量を 18 部に代えて 36 部とし、D 3 液を使用しなかった以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0197] 実施例 1-19

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、C 3 液を使用せず、D 3 液の量を 18 部に代えて 36 部とした以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0198] 比較例 1-12

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、B 3 液を使用せず、C 3 液の量を 18 部に代えて 32 部とし、D 3 液の量を 18 部に代えて 32 部とした以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0199] 比較例 1-13

実施例 1-12の感熱記録層用塗液（3 b）の調製において、B 3 液の量を 28 部に代えて 64 部とし、C 3 液及び D 3 液を使用しなかった以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0200] 比較例 1-14

実施例 1-12の B 3 液調製において、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の代わりに、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを使用した以外は、実施例 1-12と同様にして感熱記録体を得た。

[0201] かくして得られた感熱記録体について、以下の評価を行った。その結果は、表 3 に示す通りであった。

[0202] （記録濃度 3）

前記「記録濃度 2」と同様の方法により、記録濃度を評価した。

[0203] 感熱記録評価機（商品名：TH-PMH、大倉電機社製）を用いて、印加

エネルギー 0.25 mJ/dot にて各感熱記録体を印字し、記録部及び未記録部（地肌部）の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-918、グレッタマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。数値が大きい程、印字の濃度が濃いことを示しており、記録部については、実用上、 1.20 以上であることが好ましい。一方、地肌部については数値が小さいほど好ましく、 0.2 を超えると、地肌カブリが問題となる。

[0204] （耐熱性 3）

前記「耐熱性 2」と同様の方法により、耐熱性を評価した。

[0205] （耐油性）

記録濃度測定用で発色させた各感熱記録体の記録部にサラダ油を表面塗布し、 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ の環境下で 24 時間放置後、表面をガーゼで拭いて処理した後の記録部の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-918、グレッタマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。また、下記式により、記録部の保存率を求めた。処理後は、記録濃度 1.0 以上、保存率 60% 以上であることが好ましい。

$$\text{保存率}(\%) = (\text{処理後の記録濃度} / \text{処理前の記録濃度}) \times 100$$

[0206] （耐可塑剤性 3）

前記「耐可塑剤性 2」と同様の方法により、耐可塑剤性を評価した。

[0207] （耐スティッキング性）

感熱プリンター（商品名：レスプリ T8、サトー社製）を用いて、 2 inch/sec （濃度 5 A）で各感熱記録体を任意の印字パターンで発色させ、印字開始から印字終了までの印字長さと印字品質に問題あるか否かを目視観察し、下記の基準で評価した。

3：印字長さ、印字品質とも問題ない。

2：印字長さは問題ないが、印字の白跳びにより印字品質が極僅かに劣るが実用上問題はない。

1：印字長さが正規の長さより短いあるいは長い、又は印字の白跳びがある等、印字品質で実用上問題がある。

[0208] (耐ヘッド粕性)

感熱プリンター（商品名：レスプリ T 8、サトー社製）を用いて、4 i n c h / s e c（濃度 3 A）で各感熱記録体を 9 0 c m 発色させ、サーマルヘッドの粕付着状況を目視観察し、下記の基準で評価した。

3：粕付着は全く見られない。

2：極僅かに粕付着が見られるが、実用上問題のないレベルである。

1：粕付着が見られ、実用上問題となるレベルである。

[0209] [表3]

表 3

	記録濃度 3		耐熱性 3	耐油性		耐可塑性 3		耐ステ ィッキ ング性	耐ヘ ッド 粕性
	記録 部	地肌 部	地肌 部	記録 部	保存 率	記録 部	保存 率		
実施例 1-12	1.26	0.06	0.10	1.20	95%	1.19	94%	3	3
実施例 1-13	1.24	0.06	0.10	1.16	94%	1.15	93%	3	2
実施例 1-14	1.27	0.06	0.11	1.20	94%	1.19	94%	2	2
実施例 1-15	1.29	0.06	0.10	1.08	84%	1.07	83%	3	3
実施例 1-16	1.18	0.06	0.12	1.14	97%	1.14	97%	3	3
実施例 1-17	1.26	0.06	0.09	1.20	95%	1.19	94%	3	3
実施例 1-18	1.27	0.06	0.11	1.20	94%	1.19	94%	1	1
実施例 1-19	1.24	0.06	0.10	1.16	94%	1.15	93%	2	1
比較例 1-12	0.99	0.07	0.13	0.81	82%	0.80	81%	2	2
比較例 1-13	1.32	0.06	0.09	0.70	53%	0.68	52%	3	3
比較例 1-14	1.28	0.06	0.35	0.65	51%	0.66	52%	3	3

[0210] 実施例 2-1

・下塗り層用塗液（4 a）の調製

プラスチック中空粒子分散液（商品名：ローペイク S N - 1 0 5 5、中空率：5 5 %、平均粒子径：1 . 0 μ m、ダウケミカル社製、固形分濃度 2 6 . 5 質量%）1 2 0 部、焼成カオリン（商品名：アンシレックス、B A S F 社製）の 5 0 % 水分散液（平均粒子径：0 . 6 μ m）1 1 0 部、スチレンーブタジエン系ラテックス（商品名：L - 1 5 7 1、旭化成ケミカルズ社製、固形分濃度 4 8 質量%）2 0 部、酸化澱粉の 1 0 % 水溶液 5 0 部、及び水 2

0部からなる組成物を、混合して下塗り層用塗液（4 a）を得た。

[0211] ・ A 4 液（ロイコ染料分散液）の調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成化学社製）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン10部、及び水80部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が0.5 μm となるまで粉砕してA4液を得た。

[0212] ・ B 4 液（呈色剤分散液）の調製

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100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成化学社製）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン10部、及び水90部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が1.0 μm となるまで粉砕してB4液を得た。

[0213] ・ C 4 液（増感剤分散液）の調製

シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル100部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、前出）の20%水溶液50部、グリセリンエステル系エマルジョン型消泡剤（商品名：ノプコ1407H、サンノプコ社製）の5%エマルジョン2部、及び水98部からなる組成物を、サンドミルによりレーザー回折式粒度分布測定装置SALD2200（島津製作所社製）によるメジアン径が1.0 μm となるまで粉砕してC4液を得た。

[0214] ・ 感熱記録層用塗液（4 b）の調製

A4液25部、B4液45部、C4液45部、水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトH-42、平均粒子径1.0 μm 、昭和電工社製）20部、

微粒子無定形シリカ（商品名：ミズカシルP-605、平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 、水澤化学工業社製）10部、澱粉-酢酸ビニルグラフト共重合体（商品名：ペトロコートC-8、日澱化学社製）の10%水溶液120部、完全鹼化型ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセノールNM-11、日本合成化学社製）の10%水溶液20部、ステアリン酸亜鉛分散液（商品名：ハイドリンZ-8-36、固形分濃度36%、中京油脂社製）15部、及び水20部からなる組成物を混合して感熱記録層用塗液（4b）を調製した。

[0215] ・感熱記録体の作製

坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の中性紙（熱水抽出pH8.8）の片面に、下塗層用塗液（4c）を乾燥後の塗布量が $5.5\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターを用いて塗布及び乾燥し、その後、感熱記録層用塗液（4b）を、ロッドコーターを用いて、下塗り層上に乾燥後の塗布量が $3.5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布及び乾燥をした後、スーパーカレンダー処理を行い、感熱記録体を得た。

[0216] 実施例2-2

実施例2-1の感熱記録層用塗液（4b）の調製において、B4液の量を45部に代えて125部とした以外は、実施例2-1と同様にして感熱記録体を得た。

[0217] 実施例2-3

実施例2-1の感熱記録層用塗液（4b）の調製において、B4液の量を45部に代えて13部とした以外は、実施例2-1と同様にして感熱記録体を得た。

[0218] 実施例2-4

実施例2-1の感熱記録体の作製において、坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の中性紙（熱水抽出pH8.8）に代えて、坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の中性紙（熱水抽出pH6.5）を用いた以外は、実施例2-1と同様にして感熱記録体を得た。

[0219] 実施例2-5

実施例2-1の感熱記録体の作製において、坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の中性紙（熱水抽出pH8.8）に代えて、坪量 $53\text{g}/\text{m}^2$ の中性紙（熱水抽出pH10

）を用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0220] 比較例 2-1

実施例 2-1 の B 4 液調製において、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（商品名：D-8、日本曹達社製）を使用した以外は、実施例 2-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0221] 比較例 2-2

実施例 2-1 の B 4 液調製において、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の代わりに、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア（商品名：PF-201、BASF 社製）を使用した以外は、実施例 2-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0222] 比較例 2-3

実施例 2-1 の B 4 液調製において、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の代わりに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを使用した以外は、実施例 2-1 と同様にして感熱記録体を得た。

[0223] かくして得られた感熱記録体について、以下の評価を行なった。その結果は、表 4 に示す通りであった。

[0224] （記録濃度 4）

前記「記録濃度 2」と同様の方法により、記録濃度を測定し、評価した。

[0225] （耐熱性 4）

記録前の各感熱記録体を 80℃の高温環境下で 24 時間放置した後の未記録部（地肌部）の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計 RD-918、グレダグマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。数値が小さいほど好ましく、0.2 を超えると、耐熱地肌カブリ性が問題となる。

[0226] （耐可塑剤性 4）

ポリカーボネイトパイプ（40mmφ）上にラップフィルム（商品名：ハ

イエスソフト、日本カーバイド工業社製）を3重に巻付け、その上に記録濃度測定用で発色させた各感熱記録体を載せ、更にその上にラップフィルムを3重に巻き付けて23℃、50%RHの環境下で12時間放置して処理した後の記録部の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計RD-918、グレッタグマクベス社製）のビジュアルモードで測定した。また、下記式により、記録部の保存率を求めた。処理後は、記録濃度1.0以上、保存率60%以上であれば問題ない。

$$\text{保存率 (\%)} = (\text{処理後の記録濃度} / \text{処理前の記録濃度}) \times 100$$

[0227] （白紙保存性）

感熱記録体を記録前の白紙（未記録）の状態、加速試験として40℃、90%RHの環境下に7日間保存した後、感熱記録評価機（商品名：TH-PMH、大倉電機社製）を用いて、印加エネルギー0.28mJ/dotにて各感熱記録体を印字し、記録部の光学濃度を反射濃度計（商品名：マクベス濃度計RD-918、グレッタグマクベス社製）により測定し、下記の基準で評価した。ここで、印字再現率は、下記式により求めた。

$$\text{印字再現率 (\%)} = (\text{保存後の記録濃度} / \text{保存前の記録濃度}) \times 100$$

3：印字再現率が80%以上であれば全く問題ない。

2：印字再現性が65%以上80%未満であれば実用上問題ない。

1：印字再現率が65%未満であれば実用上問題となる。

[0228]

[表4]

表 4

	記録濃度 4		耐熱性 4	耐可塑剤性 4		白紙保存性		
	記録 部	地肌 部	地肌部	記録 部	保存率	記録 部	再現率	評価
実施例 2-1	1.35	0.06	0.10	1.25	93%	1.25	93%	3
実施例 2-2	1.41	0.07	0.12	1.35	96%	1.32	94%	3
実施例 2-3	1.22	0.06	0.09	1.10	90%	1.10	90%	3
実施例 2-4	1.36	0.07	0.11	1.26	93%	1.28	94%	3
実施例 2-5	1.34	0.06	0.10	1.24	93%	1.23	92%	3
比較例 2-1	1.38	0.08	0.30	0.40	29%	1.27	92%	3
比較例 2-2	1.32	0.07	0.12	1.26	95%	0.68	52%	1
比較例 2-3	1.28	0.07	0.13	0.65	51%	0.90	70%	2

産業上の利用可能性

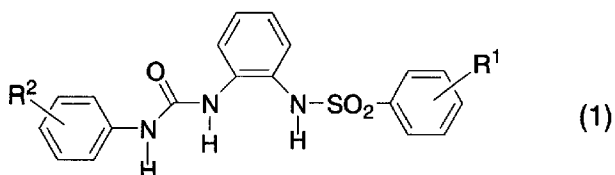
[0229] 本発明の感熱記録体は、記録濃度が高く、高温保存下でも地肌カブリが問題とならず、しかも記録部の耐可塑剤性や耐アルコール性に優れるため、領収書や食品用のラベル等に適するものである。

[0230] また本発明の感熱記録体の別の形態では、前記点に加え、白紙保存性に優れた感熱記録体を得られるため、領収書や食品用ラベル等の支持体として中性紙を好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 支持体上に、少なくともロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、
前記呈色剤として、下記一般式（１）：

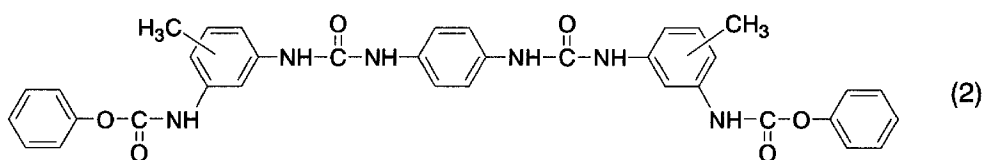
[化1]



（式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す）

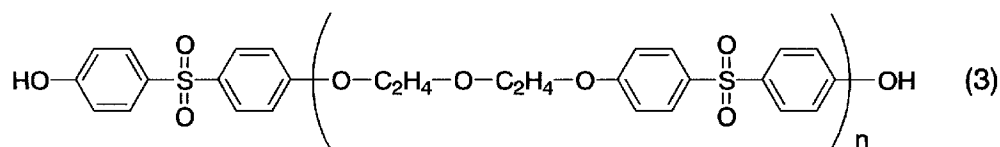
によって表されるスルホンアミド化合物を含み、更に、
下記一般式（２）：

[化2]



によって表されるウレアウレタン化合物、及び／又は
一般式（３）：

[化3]



式（３）中、 n は１～６の整数を表す）

によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物から選ばれる少なくとも１種、

を含有することを特徴とする感熱記録体。

- [請求項2] 一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物が、 $N-[2-(3-フェニルウレイド)フェニル]$ ベンゼンスルホンアミドである請求項１に記載の感熱記録体。
- [請求項3] 呈色剤が、一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物、一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物、及び一般式（３）によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を含有する請求項１又は２に記載の感熱記録体。
- [請求項4] 前記一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物が、前記ロイコ染料１質量部に対して、０．５～５質量部で含有される、請求項１～３のいずれか１項に記載の感熱記録体。
- [請求項5] 前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物が、前記一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物１質量部に対して、０．０３～２．５質量部で含有される、請求項１～４のいずれか１項に記載の感熱記録体。
- [請求項6] 前記一般式（３）によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物が、前記一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物１質量部に対して、０．１～２．５質量部で含有される、請求項１～５のいずれか１項に記載の感熱記録体。
- [請求項7] 前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物が、前記一般式（３）によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物１質量部に対して、０．２～５質量部で含有される、請求項１～６のいずれか１項に記載の感熱記録体。
- [請求項8] 前記一般式（３）によって表されるジフェニルスルホン架橋型化合物と前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物の合計量が、前記一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物１質量部に対して、０．２～３質量部で含有される、請求項１～７のいずれか１項に記載の感熱記録体。
- [請求項9] 前記呈色剤の合計量のうち、前記一般式（３）によって表されるジフ

エニルスルホン架橋型化合物及び前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物をそれぞれ２．５質量％以上の割合で含有し、且つ一般式（１）によって表されるスルホンアミド化合物を１５～９０質量％の割合で含有する、請求項８に記載の感熱記録体。

[請求項10] 前記呈色剤として前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物が、塩基性無機顔料の存在下で加熱処理したものである請求項１～９のいずれか１項に記載の感熱記録体。

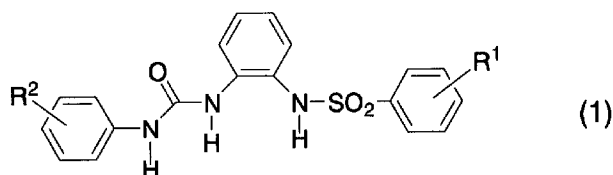
[請求項11] 前記一般式（２）によって表されるウレアウレタン化合物が、４，４'-ビス〔（４-メチル-３-フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホンである、請求項１～１０のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[請求項12] 支持体がパルプ繊維、填料及びサイズ剤を含有するパルプスラリーを抄紙して得られた中性紙又は酸性紙である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[請求項13] 前記感熱記録層が増感剤としてステアリン酸アミド、２-ナフチルベンジルエーテル、シュウ酸ジ-*p*-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-*p*-メチルベンジルエステル、１，２-ジ（３-メチルフェノキシ）エタン、１，２-ジフェノキシエタン及びジフェニルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項１～１２のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[請求項14] 支持体上に顔料とバインダーを含有する下塗り層、下塗り層上にロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層を備えた感熱記録体において、前記支持体が中性紙であり、前記呈色剤として下記一般式（１）：

[化4]



（式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく

、それぞれ、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す)

によって表されるスルホンアミド化合物を含有することを特徴とする感熱記録体。

[請求項15] 前記一般式 (1) によって表されるスルホンアミド化合物が、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である請求項 14 に記載の感熱記録体。

[請求項16] 前記中性紙の熱水抽出 pH (J I S P 8 1 3 3 に基づく) が 6.0 ～ 11 である、請求項 14 又は 15 に記載の感熱記録体。

[請求項17] 前記一般式 (1) によって表されるスルホンアミド化合物が、前記ロイコ染料 1 質量部に対して、0.5 ～ 5 質量部で含有される、請求項 14 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

[請求項18] 前記下塗り層中に顔料としてプラスチック中空粒子を含有し、前記プラスチック中空粒子が、下塗り層の全固形量のうち 2 ～ 90 質量%の含有割合で含まれる、請求項 14 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/333(2006.01)i, B41M5/28(2006.01)i, B41M5/30(2006.01)i, B41M5/337(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)

B41M5/333, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/337

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-284939 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 11-268421 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 2000-504722 A (SmithKline Beecham Corp.), 18 April 2000 (18.04.2000), entire text & US 5886044 A & EP 809492 A & WO 1996/025157 A1	1-18

☒ 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
17 April, 2014 (17.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052920

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-503110 A (SmithKline Beecham Corp.), 23 March 1999 (23.03.1999), entire text & US 5780483 A & EP 896531 A & WO 1997/029743 A1	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. B41M5/333(2006.01)i, B41M5/28(2006.01)i, B41M5/30(2006.01)i, B41M5/337(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. B41M5/333, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/337			
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）			
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	
A	JP 2010-284939 A（日本曹達株式会社）2010.12.24, 全文（ファミリーなし）	1-18	
A	JP 11-268421 A（日本製紙株式会社）1999.10.05, 全文（ファミリーなし）	1-18	
A	JP 2000-504722 A（スミスクライン・ビーチャム・コーポレーション）2000.04.18, 全文 & US 5886044 A & EP 809492 A & WO 1996/025157 A1	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 1 7 . 0 4 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 4 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 神尾 寧 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1	2 H 3 4 0 7

C（続き）． 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
A	JP 11-503110 A（スミスクライン・ビーチャム・コーポレイション） 1999.03.23, 全文 & US 5780483 A & EP 896531 A & WO 1997/029743 A1	1-18