(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3795939号
(P3795939)
(45)発行日　平成18年7月12日(2006.7.12)　(24)登録日　平成18年4月21日(2006.4.21)

(51)Int.Cl.		F I		
B41M 5/337	(2006.01)	B41M	5/18	101C
B41M 5/323	(2006.01)	B41M	5/18	103
C09D 129/04	(2006.01)	B41M	5/18	111
		C09D	129/04	

請求項の数 1　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-238259
(22)出願日　平成7年9月18日(1995.9.18)
(65)公開番号　特開平8-156424
(43)公開日　平成8年6月18日(1996.6.18)
審査請求日　平成14年3月28日(2002.3.28)
審判番号　不服2005-12154(P2005-12154/J1)
審判請求日　平成17年6月28日(2005.6.28)
(31)優先権主張番号　特願平6-238762
(32)優先日　平成6年10月3日(1994.10.3)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　藤原　直樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　仲前　昌人
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　大嶽　和彦
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感熱記録材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
分散剤および感熱染料を分散質として含む水性分散液（１）と、該分散剤および該感熱染料を熱時発色させる顕色剤を分散質として含む水性分散液（２）とを塗工して得られる感熱記録材料であって、該分散剤がエチレン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコールであり、該感熱染料の粒子径が０．２～０．６μmであり、該感熱染料がトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物およびスピロ系化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種である感熱記録材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、感熱記録材料の製造に好適な感熱染料および顕色剤の分散性能に優れた分散剤を用いてなる感熱記録材料に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、紙、プラスチックフィルムまたは金属蒸着紙上に、熱エネルギーによって化学的変化または物理的変化を起こさせて発色させることにより記録像が得られる感熱発色層を設けた感熱記録材料は、単に加熱するだけで記録像が得られ、複雑な現像定着などの処理を必要とせず、記録時の騒音がなく、記録システムが比較的安価にできるなどの利点を有

することから、電子計算機、ワープロ、テレックス、ファクシミリおよび各種の計算機の記録材料として広く使用されている。感熱記録材料は、通常、無色またはやや淡色のロイコ染料と、該ロイコ染料と熱時反応してロイコ染料を発色せしめる有機酸やフェノール系化合物などの顕色剤の二成分からなる感熱成分にバインダーを加えて結着性を付与し、得られた感熱組成物をシート基体に塗布して感熱層を形成することにより製造されている。

【０００３】

最近では、特にファクシミリなどに用いられる場合には、印刷速度が年々スピードアップされていることから、より鮮明で高速の印刷速度に対応できる感熱記録材料が求められている。また記録画像に関しては、単に文字だけでなく、図面や写真などについても精密で汚れのない画像が得られる感熱記録材料が必要になってきている。したがって、感熱染料および顕色剤が１μｍ以下の粒径で安定に分散され、高密度で、しかも薄く感熱発色層に存在し、支持体材料の地肌の色が認められず、さらには耐水性、耐油性、耐可塑剤性等の保存性の優れた感熱記録材料が求められている。

【０００４】

従来、感熱染料および顕色剤の分散剤としては、低分子量で部分けん化のポリビニルアルコール、低分子量のスルホン酸基含有変性ポリビニルアルコール、スチレンまたはα－オレフィンと無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩またはエステル化合物などが用いられているが、いずれも充分な性能が得られていない。低分子量で部分けん化のポリビニルアルコールは、感熱染料や顕色剤の分散性能が不十分であり、感熱染料および顕色剤を１μｍ以下の粒径で安定に分散させることができない。低分子量のスルホン酸基含有変性ポリビニルアルコールは、ある程度の分散性能を有しているが、支持体材料の地肌色がかなり認められるという問題がある。無水マレイン酸系共重合体は、塗工液として使用する際にバインダーなどとブレンドすると、バインダーとの相溶性が悪いことから分散粒子の凝集や増粘が生じることが多く、さらに支持体材料の地肌色がかなり認められるという問題がある。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、感熱記録材料の製造に好適な感熱染料および顕色剤の分散性能に優れた分散剤を用いてなる感熱記録材料を提供することにある。また、本発明の目的は、支持基材の地肌色がなく、かつ高速印刷時においても鮮明な画像が得られる感熱記録材料を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、エチレン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコールからなる分散剤を用いてなる感熱記録材料を見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられる変性ポリビニルアルコール（以下、ポリビニルアルコールをＰＶＡと略記することがある）は、エチレン単位の含有量が１～２０モル％であることが必要であり、１～１８モル％が好ましく、２～１５モル％がさらに好ましい。エチレン単位の含有量が１モル％未満の場合には、感熱染料および顕色剤の分散性能が低下し、水性分散液を調製した後に分散質が凝集したり、耐水性が不充分であることから、満足な感熱記録材料が得られない。α－オレフィン単位の含有量が２０モル％より大の場合には、感熱記録材料の印字部の濃度が低くなり、また水性分散液の調製が困難になる。

【０００８】

本発明において用いられる変性ＰＶＡの粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）は５０～８０００であることが必要であり、１００～６０００が好ましく、１００～５０００がより好ましい。ＰＶＡの重合度は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６に準じ、再けん化後精製した重合体について、水中、３０℃で測定した極限粘度［η］から次式により求めた粘度平均

重合度（Ｐ）で表したものである。

Ｐ＝（［η］×１０^{3}／８．２９）$^{（１／０．６２）}$

上記変性ＰＶＡのなかでも、感熱染料用または顕色剤用の分散剤として用いられる場合には通常比較的低い重合度の変性ＰＶＡが用いられる。重合度が５０未満になると、分散剤あるいはバインダーとして使用する場合に感熱染料および顕色剤の微粒子化が難しく、また水性分散液を調製した後に分散質が凝集する。またバインダーまたは表面保護層として使用する場合に目的の性能が発現しない。重合度が８０００より大になると、分散剤あるいはバインダーとして使用する場合に感熱記録材料の印字部の濃度が低下し、また水性分散液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になったり、水性分散液の固形分濃度を高くできない。また表面保護層として使用する場合にはポリマー溶液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になり、均一な表面保護層が得られない。

【０００９】

本発明において用いられる変性ＰＶＡのけん化度は４０～９９．９９モル％であることが必要であり、５０～９９．９モル％が好ましく、６０～９９．５モル％がより好ましい。けん化度についても、重合度の場合と同様に、感熱記録材料の用途により、適宜選択される。一般的には、けん化度が４０モル％未満の場合には、水溶性が低下し感熱染料および顕色剤の分散性能が低下し、水性分散液を調製した後に分散質が凝集することから、目的とする感熱記録材料が得られない。けん化度が９９．９９モル％より大の場合には、感熱記録材料の印字部の濃度が低下し、また水性分散液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になり、水性分散液の固形分濃度を高くできない。

【００１０】

本発明において用いられるエチレン単位を１～２０モル％含有する変性ＰＶＡは、ビニルエステルとエチレンとの共重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステルとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニルステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられるが、本発明の変性ＰＶＡを得る点から酢酸ビニルが好ましい。また本発明に用いられる変性ＰＶＡは必要に応じてアニオン基もしくはカチオン基によって変性される。これらアニオン基もしくはカチオン基を有する単量体単位の種類としては特に制限はなく、カルボキシル基を有する単位としてフマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等に由来する単量体単位；スルホン酸基を有する単位としてエチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等に由来する単量体単位；カチオン基を有する単位としてビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等に由来する単量体単位が挙げられる。これらの単量体単位の中でも入手のし易さの点および共重合性の点から、無水マレイン酸、無水マレイン酸から誘導されるハーフエステル、イタコン酸、アリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライドに由来する単量体単位がより好ましい。これらの特性基を有する単量体単位の含有量は通常１０モル％以下であり、好ましくは０．１～８モル％である。

【００１１】

本発明において用いられる変性ＰＶＡは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位以外の単位を含有していても良い。このような単位としては、アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル等のアクリル酸エステル類；メタクリル

酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド；Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フツ化ビニル、フツ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、その塩またはそのエステル；イタコン酸、その塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等が挙げられる。これらの単位の含有量としては、１０モル％以下が好ましく、５モル％以下がさらに好ましく、３モル％以下がさらにより好ましい。

【００１２】

感熱記録材料の感熱発色層中における変性ＰＶＡの含有量としては、特に制限はないが、感熱染料および顕色剤の合計量１００重量部に対して、３～３０重量部が好ましく、５～２０重量部がより好ましく、７～１６重量部がさらにより好ましい。

【００１３】

本発明において感熱染料または顕色剤の水性分散液を調製する場合には、上記の変性ＰＶＡを分散剤に使用して、感熱染料または顕色剤を分散させる。分散剤の使用量としては、特に制限はないが、感熱染料１００重量部または顕色剤１００重量部に対して、３～３０重量部が好ましく、５～２０重量部がより好ましく、７～１６重量部がさらにより好ましい。通常は、感熱染料と顕色剤の水性分散液を別々に調製した後、両者を混合して使用するのが好ましい。水性分散液中の分散質の濃度は２０～７０重量％が好ましく、４０～６０重量％がより好ましい。

【００１４】

感熱染料または顕色剤の分散は、平均径０．２～３ｍｍ（好ましくは０．３～０．８ｍｍ）の多数のガラスビーズが中に入ったサンドグラインダーを用いて行われる。分散時間は１時間～１週間（好ましくは３時間～４日間、特に平均径０．４５μｍ以下の微粒子を得る場合には１～４日間）の範囲で行われる。本発明の分散剤を使用することにより、粒子径０．２～０．６μｍ、好ましくは０．２～０．４５μｍの感熱染料または顕色剤を分散質とする水性分散液が得られる。

【００１５】

本発明に用いられる感熱染料は、以下に示すとおりである。具体的には、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（クリスタル・バイオレット・ラクトン）、３－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－３－（１，２－ジメチルインドール－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－（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等のトリアリールメタン系化合物；４，４´－ビスジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、Ｎ－ハロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系化合物；ローダミンＢ－アニリノラクタム、３－ジエチルアミノ－７－ベンジルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－ブチルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（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－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、３－エチル－トリルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－シクロヘキシルメチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－（β－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－（γ－クロロプロピル）アミノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミル）－６－メチル－７－フェニルアミノフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン等のキサンテン系化合物；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のチアジン系化合物；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－ベンジルスピロ－ジナフトピラン、３－メチルナフト－（３－メトキシ－ベンゾ）－スピロピラン等のスピロ系化合物であり、これらは単独でまたは２種以上の混合物として用いられる。これらの感熱染料は、感熱記録材料の用途により適宜選択使用される。

【００１６】

本発明に使用される顕色剤としては、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体が好ましく、特にビスフェノール類が好ましい。具体的には、フェノール類として、ｐ－オクチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－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、１，１－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ペンタン、１，１－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、１，１－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）－２－エチル－ヘキサン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）プロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、芳香族カルボン酸誘導体としては、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ブチル、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸、３，５－ジ－α－メチルベンジルサリチル酸、上記のカルボン酸の多価金属塩等が挙げられる。

【００１７】

本発明においては、感熱発色層に水性バインダーを使用するのが好ましい。水性バインダーとしては特に限定するするものではなく、公知のものが全て使用可能であるが、かかる水性バインダーはこれが感熱染料および前記顕色剤の各分散液と混合した時に、液が発色したり凝集したりあるいは高粘度化しないようなものであることが好ましい。その具体例としては、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、本発明において用いられる上記のエチレン変性ＰＶＡ、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子；ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン／酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体等のラテックス等が挙げられる。この中でも、形成皮膜の強度が大きい点から本発明において用いられる上記のエチレン変性ＰＶＡが好ましい。水性バインダーの好ましい添加量は、感熱染料および顕色剤の合計量１００重量部に対して１～２０重量部である。

【００１８】

本発明の感熱記録材料における感熱発色層には、前記感熱染料および顕色剤のほかに、必要に応じて、以下に示す種々の物質を添加することができる。塗工適性の改善、白色度、発色感度、分散性などをさらに改良するために、感熱記録材料に添加される補助添加成分としては、例えば、フィラー、界面活性剤、熱可溶性物質（又は滑剤）、消泡剤、分散剤、湿潤剤、圧力発色防止剤等を併用することができる。本発明において、感熱発色層を形成する方法としては、エアーナイフ法、プレート法、グラビア法、ロールコータ法、スプレー法、ディップ法、バー法、エクストルージョン法などの公知塗布方法が利用可能である。

【００１９】

本発明の感熱発色層上に形成する保護層用材料としても、特に限定するものではなく、公知のものが全て使用可能である。その具体例としては、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、アラビヤゴム、本発明において用いられる上記のエチレン変性ＰＶＡ、ポリビニルアルコール、アクリル酸（またはメタクリル酸）エステル共重合体のアルカリ塩、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド（ま

たはメタクリルアミド）／アクリル酸（またはメタクリル酸）エステル共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ジイソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子；ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン／酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体等のラテックス等が挙げられる。保護層形成剤としての要件は、優れた成膜性能を有し、得られた皮膜が耐水性、耐可塑剤性、耐油性、耐有機溶剤性などを有すことが必要であると同時に、塗工時における感熱発色層の発色を防止するため１００℃以下の比較的低温乾燥条件においても充分な成膜性能を有する水溶性高分子であることである。この点からも、保護層形成剤としては、本発明において用いられる上記のエチレン変性ＰＶＡが好ましい。

【００２０】

充填材としては、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレー、酸化チタン、ケイソウ土、シリカ、酸化アルミニウム、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸マグネシウム、ポリスチレン微粒子、ポリ酢酸ビニル系微粒子、尿素－ホルマリン樹脂微粒子等が挙げられる。また滑剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等を用いることができる。保護層形成剤の好ましい添加量は、保護層全成分の２０重量％以上とすることが必要である。添加量が２０重量％未満であると耐水性、耐油性および耐可塑剤性等が低下するので好ましくない。保護層の固形分塗布量は、サーマルヘッドから発色層への熱伝導が阻害されない程度で適宜選択されるものであるが、通常１～１０ｇ／ｍ^2、好ましくは２～７ｇ／ｍ^{2}である。

【００２１】

本発明において、感熱記録材料の支持体材料には特に制限はない。例えば紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等を適宜使用することができる。そのなかでも一般的には紙を用いることが好ましい。

【００２２】

【実施例】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお以下で、「部」および「％」は特に断らない限り「重量部」及び「重量％」をそれぞれ意味する。また以下の記述で粘度とは、東京計器製のＢ型粘度計を用いて、３０℃、ローター回転数１２ｒｐｍで測定した値である。

【００２３】

実施例１

（１）塗工液の調製（感熱染料および顕色剤の分散）

Ａ．感熱染料の水性分散液の調製

ロイコ染料（山田化学株式会社製、商品名：Ｓ－２０５）　２０％

濃度１０％のエチレン変性ＰＶＡ水溶液　２０％

（エチレン４モル％共重合変性、重合度５００、けん化度８７モル％）

水　５９．９％

消泡剤（日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール４４０）

０．１％

Ｂ．顕色剤の水性分散液の調製

ビスフェノールＡ　２０％

濃度１０％のエチレン変性ＰＶＡ水溶液　２０％

（感熱染料の水性分散液の調製に使用したものと同一のもの）

水　５９．９％

消泡剤（日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール４４０）

０．１％

Ｃ．顔料の水性分散液の調製

ステアリン酸アミド	１０％
炭酸カルシウム	２０％
濃度５％のエチレン変性ＰＶＡ水溶液	３０％
（感熱染料の水性分散液の調製に使用したものと同一のもの）	
水	４０％

【００２４】

上記の水性分散液Ａ、ＢおよびＣをそれぞれ別々に調製し、１５分間ビーカーで予備撹拌を行った。次にそれぞれの水性分散液ＡおよびＢをサンドグラインダー（関西ペイント株式会社製、バッチ式卓上サンドグラインダー）に移し、ガラスビーズ（直径０．５ｍｍのソーダ石英ガラス）３００ｃｃを加え、高回転数（２１７０ｒｐｍ）、冷却下にて、６時間かけて分散させた。

次に、水性分散液Ｃをホモジナイザー（１００００ｒｐｍ）を用いて、２分間分散させた。得られた感熱染料の水性分散液Ａの物性を下記の方法により評価した。

・分散質の粒子径：

分散開始後、６時間後の粒子径をレーザー回折式粒度測定機（島津株式会社製、型式：ＳＡＬＤ－１０００）により測定した。

・水性分散液の粘度：

６時間分散した後、約１時間経過した水性分散液の粘度を３０℃にて測定した。

・水性分散液の白色度：

６時間分散終了後、約１時間経過した水性分散液の白色度を（日本電色工業株式会社製、型式：Ｚ－１００１ＤＰ）により測定した。白色度は０が完全に白色であることを示し、マイナスの値が大きくなるほど着色していることを示す。

【００２５】

（２）感熱記録紙の製造

上記の水性分散液Ａを１部、水性分散液Ｂを４部、水性分散液Ｃを２部および濃度１０％のポリビニルアルコール（重合度１７５０、けん化度９８．５モル％）水溶液を２部混合撹拌して感熱発色層用の塗工液を調製した。原紙（坪量：５２ｇ／m^2 の上質紙）の表面に、ワイヤバーコーターを用いて、塗工液を６ｇ／m^2（固形分換算）塗工した後、５０℃で、１０分間乾燥し、さらにスーパーカレンダー（線圧：３０ｋｇ／ｃｍ）にて表面処理することにより、感熱記録紙を製造した。

得られた感熱記録紙の性能を下記の方法により評価した。

・感熱記録紙の印字部の着色濃度：

感熱ファクシミリ用プリンター（リコー株式会社製、型式：リファックス３００）を用いて、感熱記録紙の印字した後、マクベス濃度計（マクベス社製、型式：ＲＤ－５１４）で印字部の着色濃度を測定した。

・感熱記録紙の非印字部の着色濃度：

上記と同一のマクベス濃度計で感熱記録紙の非印字部の着色濃度を測定した。

・マクベス濃度：

完全な白色（０．００）、完全な黒色（１．８２）

上記の感熱染料の水性分散液Ａおよび感熱記録紙に関する評価結果を表１に示す。

【００２６】

実施例２～６

実施例１において用いたエチレン変性ＰＶＡに代えて、表１に示したエチレン変性ＰＶＡを用いたこと以外は、実施例１と同様にして、塗工液を調製（感熱染料および顕色剤の分散）し、感熱記録紙を製造した。その結果を表１に示す。

【００２７】

比較例１～５

実施例１において用いたエチレン変性ＰＶＡに代えて、表１に示した各種のポリビニルアルコールを用いたこと以外は、実施例１と同様にして、塗工液を調製（感熱染料および

顕色剤の分散）し、感熱記録紙を製造した。その結果を表１に示す。

【００２８】

【表１】

	分散剤(PVA)の種類					染料の水性分散液			感熱紙の物性 着色濃度	
	コモノマー1	コモノマー2	コモノマー変性度(モル%)	ケン化度(モル%)	重合度	粒子径(μm)	粘度(mPa・s)	白色度	印字部	非印字部
実施例1	エチレン	—	4.0	87	500	0.46	29.4	-8.1	1.356	0.07
実施例2	エチレン	—	5.5	91	300	0.39	31.7	-7.4	1.38	0.07
実施例3	エチレン	—	2.0	80	300	0.56	20.3	-7.8	1.33	0.07
実施例4	エチレン	イタコン酸	(*)	80	300	0.58	34.1	-9.4	1.33	0.08
実施例5	エチレン	—	7.0	88	100	0.35	19.2	-7.6	1.36	0.07
実施例6	エチレン	スルホン酸	(**)	89	350	0.38	32.9	-8.0	1.37	0.07
比較例1	スルホン酸	—	2.0	88	240	0.63	43.6	-16.0	1.20	0.13
比較例2	イタコン酸	—	4.0	59	550	0.80	60.0	-7.8	1.10	0.07
比較例3	イタコン酸	—	9.0	54	200	0.31	16.0	-20.0	1.32	0.18
比較例4	イタコン酸	—	4.0	70	200	0.72	27.0	-8.0	1.16	0.08
比較例5	—	—	0	42	200	(分散液がゲル化)			—	—

（*） エチレン変性度 9.0モル%、イタコン酸変性度 2.0モル%

（**）エチレン変性度 18.0モル%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸変性度 1.5モル%

【００２９】

【発明の効果】

本発明の感熱記録材料は、印字部の発色性が良好であり、かつ非印字部のカブリ（地肌部の着色）がほとんどない。また、本発明の感熱記録材料は、高速印字性および画像の解像度に優れていることから、ファクシミリなどの高速印字が必要な分野においても好適に使用される。本発明の分散剤は、感熱染料および顕色剤の分散性能に優れていることから、微粒子径の感熱染料または顕色剤を分散質とする高濃度でかつ低粘度な水性分散液が得

られる。得られた水性分散液は、感熱記録紙の製造時における原紙表面への塗工性に優れており、かつ分散質である感熱染料および顕色剤が微粒子状に分散していることから、解像度の非常に高い感熱記録紙の製造が可能となる。

フロントページの続き

合議体
審判長　山口　由木
審判官　前田　佳与子
審判官　阿久津　弘

(56)参考文献　特開平６－８０７０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－８５１９８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２１９２７９（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１６２４５６（ＪＰ，Ａ）
特開平６－４８０３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭４－６１２８７（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２０８５５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B41M5/28-5/34