

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5168039号
(P5168039)

(45) 発行日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M	5/337	(2006. 01)	B 4 1 M	5/18	1 O 1 E
B 4 1 M	5/28	(2006. 01)	B 4 1 M	5/18	E
B 4 1 M	5/30	(2006. 01)	B 4 1 M	5/18	B
B 4 1 M	5/42	(2006. 01)			
B 4 1 M	5/40	(2006. 01)			

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-234492 (P2008-234492)
 (22) 出願日 平成20年9月12日 (2008. 9. 12)
 (65) 公開番号 特開2010-64421 (P2010-64421A)
 (43) 公開日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 審査請求日 平成22年12月6日 (2010. 12. 6)

(73) 特許権者 000122298
 王子ホールディングス株式会社
 東京都中央区銀座4丁目7番5号
 (72) 発明者 飯田 剛
 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
 製紙株式会社 尼崎研究センター内
 (72) 発明者 山根 教郎
 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
 製紙株式会社 尼崎研究センター内
 審査官 里村 利光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、ロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層が設けられ、該感熱記録層が設けられている側の最表面層として、顔料及びバインダー樹脂を含有する保護層とが設けられた感熱記録体において、

前記保護層は、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコーンとの水可溶性グラフト共重合体を、前記保護層全固形分量に対して、0.1～5質量%含有し、且つ前記保護層が、ASTM D5725に基づく水に対する0.1秒後の接触角が65～120°であり、前記バインダー樹脂は、アクリル樹脂を保護層全固形分量に対して3～50質量%含有することを特徴とする感熱記録体。

10

【請求項 2】

前記バインダー樹脂は、ポリビニルアルコール系樹脂を、保護層全固形分量に対して15～60質量%含有する請求項1に記載の感熱記録体。

【請求項 3】

前記顔料として、カオリン及び/または炭酸カルシウムを、保護層全固形分量に対して5～65質量%含有する請求項1または2に記載の感熱記録体。

【請求項 4】

前記顔料として、粒子径3～70nmの無定形シリカ一次粒子が凝集してなる平均粒子直径30～1300nmの二次粒子を、保護層全固形分量に対して1～40質量%含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の感熱記録体。

20

【請求項 5】

前記感熱記録体がオフセット印刷部を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【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し、特にオフセット印刷性に優れた感熱記録体に関する。

【背景技術】

【0002】

ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用し、熱により記録像を得るようにした感熱記録体は、比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで且つその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機等のアウトプット、科学計測機器のプリンター等の記録媒体としてだけでなく POS ラベル、ATM、CAD、ハンディターミナル、各種チケット用紙等の各種プリンターの記録媒体として広範囲に使用されている。

【0003】

感熱記録体は、一般に、紙やプラスチックフィルム等の支持体に、ロイコ染料および呈色剤を含有した感熱記録層が設けられ、さらに、感熱記録層を保護する保護層が設けられたものである。保護層は、感熱記録層、感熱記録により得られた印字部を、水、油や可塑剤から保護するために設けられており、一般に、カオリン、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムやシリカ等の顔料をバインダー樹脂で感熱記録層上に接着することにより構成されている。バインダー樹脂としては、透明性、接着性等の観点から、通常、ポリビニルアルコールや澱粉等の水溶性樹脂を主成分として用いている。

【0004】

ところで、チケットやスーパー等で使用されている食品ラベル等に用いられる感熱記録体では、感熱により発色画像が現れる面に、予め汎用事項がプレ印刷されていることがある。プレ印刷は、保護層上にされることになる。プレ印刷としては、印刷画像が鮮明で、大量印刷に適していることから、通常、オフセット印刷が行われる。従って、このようにプレ印刷される感熱記録体としては、本来の感熱記録性だけでなく、オフセット印刷適性に優れていることも求められる。

【0005】

オフセット印刷は、非画像部分に水を付けてインキが付かないようにした版を用いて、版からブランケットに移したインキを改めて用紙に転写する印刷方式である。ブランケットから転移されたインキは水を含んでいるため、印刷される用紙は水を素早く吸収することによってインキと水を分離し、鮮明な印刷画像を確保している。

【0006】

しかしながら、感熱記録体の場合、オフセット印刷される保護層は、感熱記録層の保護という本来の目的から、水や油を吸収しないという性質を有している。特に、保護層の主成分である水溶性樹脂は、オフセット印刷に用いられる親油性のインキよりも、優先的にインキに含まれている水の方に濡れてしまう傾向にある。先に保護層が水に濡れてしまうことにより、保護層の表面に水の膜が形成されて、疎水性のインキが定着しなくなる、いわゆる水負け現象が起こりやすくなる。その結果、鮮明な印刷画像が得られなくなる。

【0007】

このようなことから、オフセット印刷適性を確保できる保護層が検討されている。例えば、特開平 4 - 8 2 7 7 7 号公報（特許文献 1）では、保護層表面のインキのぬれ性がオフセット印刷に重要であることに着目し、良好にインキが転移する保護層、いわゆる印刷時の水負けが良好な保護層として、下式で示される P の値を 40 dyne/cm 以下とすることが提案されている。

$$P = 1 \cos \theta_1 - 2 \cos \theta_2$$

10

20

30

40

50

- 1 : 保護層表面の水による接触角
- 1 : 水の表面張力
- 2 : 保護層表面のアマニ油による接触角
- 2 : アマニ油の表面張力

【0008】

このような要件を満足する保護層の構成としては、水溶性分子と架橋剤を含むこと、さらにパラフィンワックスを含むことを提案している。例えば、表1の比較例3, 4から、架橋剤を含まない場合には、Pの値が高くなり、印刷水負け試験濃度が低くなることわがる。

【0009】

また、特開平4-14481号公報(特許文献2)では、水による接触角が濡れやすさの指標となることに着目して、保護層表面の水による接触角が45°以上である感熱記録材料が提案されている。そして、保護層の水による接触角45°以上とするために、架橋剤、ワックス等を添加することが記載されている。具体的には、パラフィンワックス量が不十分な場合に(第1表の比較例1, 3)、水による接触角が小さくなり、印刷水負け試験に劣ること、すなわちインキ転移性が低いことが示されている。

【0010】

しかし、パラフィンワックスを含有させることにより、保護層の濡れ性を調整して、インキ転移性を改善した場合、インキ密着性が劣る結果となる。さらに、感熱記録の際に、パラフィンワックスが一部溶融してサーマルヘッドに付着し、ヘッドカスとなり、印字障害を発生するおそれがある。従って、パラフィンワックスを用いずに、感熱記録性を損なうことなく、オフセット印刷適性を改善した感熱記録体が求められる。

【0011】

更に、オフセット印刷適性の改善として、保護層中にエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコーンとの水可溶性グラフト共重合体を含有する方法(特許文献3参照)、保護層中にエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコーンとのグラフト共重合体、及びポリウレタンアイオノマーを含有する方法(特許文献4を参照)、保護層中の接着剤がエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコーンとのグラフト共重合体、及びポリビニルアルコールであり、顔料がカオリン及び水酸化アルミニウムの少なくとも1種、並びに無定形シリカを含有する方法(特許文献5参照)等が提案されているが、更なるオフセット印刷適性の向上と、印刷インキと感熱記録体との密着性の改良が要望されている。

【0012】

【特許文献1】特開平4-82777号公報

【特許文献2】特開平4-14481号公報

【特許文献3】特開平6-72042号公報

【特許文献4】特開平7-290822号公報

【特許文献5】特開2002-240430号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

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し、感熱記録性を損なうことなく、オフセット印刷適性に優れた感熱記録体に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明に係る感熱記録体は、上記の課題を解決するために、支持体上に、ロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層が設けられ、該感熱記録層が設けられている側の最表面層として、顔料及びバインダー樹脂を含有する保護層とが設けられた感熱記録体において、

前記保護層は、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコーンとの水可溶性グラフト共重合体を、前記保護層全固形分量に対して、0.1~5質量%含有し、且つ

10

20

30

40

50

前記保護層が、ASTM D5725に基づく水に対する0.1秒後の接触角が65～120°であることにより、上記の課題を解決することが可能となった。

【0015】

即ち、本発明は、以下の感熱記録体を提供するものである。

【0016】

項1：支持体上に、ロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層が設けられ、該感熱記録層が設けられている側の最表面層として、顔料及びバインダー樹脂を含有する保護層とが設けられた感熱記録体において、

前記保護層は、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水溶性グラフト共重合体を、前記保護層全固形分量に対して、0.1～5質量%含有し、且つ前記保護層が、ASTM D5725に基づく水に対する0.1秒後の接触角が65～120°であることを特徴とする感熱記録体。

10

項2：前記バインダー樹脂は、ポリビニルアルコール系樹脂を、保護層全固形分量に対して15～60質量%含有する項1に記載の感熱記録体。

項3：前記バインダー樹脂は、アクリル樹脂を保護層全固形分量に対して3～50質量%含有する項1または2に記載の感熱記録体。

項4：前記顔料として、カオリン及び/または炭酸カルシウムを、保護層全固形分量に対して5～65質量%含有する項1～3のいずれか1項に記載の感熱記録体。

項5：前記顔料として、粒子径3～70nmの無定形シリカ一次粒子が凝集してなる平均粒子直径30～1300nmの二次粒子を、保護層全固形分量に対して1～40質量%含有する項1～4のいずれか1項に記載の感熱記録体。

20

項6：前記感熱記録体がオフセット印刷部を有する、項1～5のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【発明の効果】

【0017】

本発明の感熱記録体は、優れた感熱記録性を保持しつつ、且つオフセット印刷適性も有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の感熱記録体は、支持体上に、ロイコ染料及び呈色剤を含有する感熱記録層が設けられ、該感熱記録層が設けられている側の最表面層として、顔料及びバインダー樹脂を含有する保護層とが設けられた感熱記録体において、前記保護層は、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水溶性グラフト共重合体を、前記保護層全固形分量に対して、0.1～5質量%含有し、且つ前記保護層が、ASTM D5725に基づく水に対する0.1秒後の接触角が65～120°であることを特徴とする。以下、各層について、順に説明する。

30

【0019】

〔保護層〕

はじめに、本発明の感熱記録体の特徴部分である保護層について説明する。

本発明の感熱記録体を構成する保護層は、顔料及びバインダー樹脂を含有し、さらにエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水溶性グラフト共重合体を含有する。すなわち、顔料、バインダー樹脂、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水溶性グラフト共重合体またはその塩を、水性媒体に分散させた塗液を、塗工、乾燥することにより、保護層が形成される。

40

【0020】

顔料は、感熱記録の際に、保護層が熱エネルギーで粘着性をとってサーマルヘッドにバインダー樹脂が付着することを防止している。本発明の保護層に用いられる顔料の種類は、特に限定せず、従来より公知の顔料を使用することができる。例えば、カオリン、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、焼成カオリン、酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、無定形シリカ、コロイダルシリカ、合成層状雲母、尿素 - ホルマ

50

リン樹脂フィラー等のプラスチックピグメント等が挙げられる。

【0021】

上記顔料のうち、カオリン、無定形シリカ、炭酸カルシウムが好ましく用いられる。カオリン及び/または炭酸カルシウムを有することにより、ASTM D5725に基づく水に対する0.1秒後の接触角を高くすることができ、インキ転移性を高めることができる。カオリン及び/または炭酸カルシウムの含有量は、保護層全固形分量に対して5~65質量%程度が好ましく、10~65質量%程度がより好ましい。

【0022】

無定形シリカは、印刷インクとの親和性に優れているので、保護層の顔料として好ましく用いられる。すなわち、保護層に無定形シリカを含有させることにより、保護層上に転移されたインクを保護層内に捕捉することができる。このことは、印刷インクの定着性を高めるのに役立つ。また、感熱記録の際に、プレ印刷された印刷部が、サーマルヘッドの熱で溶融する場合があるが、溶融した印刷インク成分を保護層が吸収することでサーマルヘッドへのインク付着を防止し、スティッキングの抑制に役立つ。

10

【0023】

本発明に用いられる無定形シリカとしては、粒子径3~70nmの無定形シリカ一次粒子が凝集してなる平均粒子直径30~1300nmの二次粒子の無定形シリカを用いることが好ましい。このような特定の粒径の二次粒子となった無定形シリカは、保護層のバリア性に優れ、透明性も高いため記録感度が向上する利点がある。なお、コロイダルシリカは、実質的に一次粒子からなっており、該一次粒子の凝集物である二次粒子が実質上存在しないという点で、無定形シリカと異なっている。

20

【0024】

本発明で用いられる無定形シリカの一次粒子径は、より好ましくは5~50nmであり、さらに好ましくは7~40nmである。

【0025】

ここで、一次粒子の粒子径 D_p は、下記計算式から算出できる。

$$D_p \text{ (nm)} = 3000 / A_{sp} \quad (1)$$

(1)式は、シリカ一次粒子の形状を真球と仮定し、且つシリカの密度 $d = 2 \text{ (g/m}^3\text{)}$ と仮定して導出されたものである。式中、 A_{sp} は(2)式で求められる比表面積を示している。

30

$$A_{sp} \text{ (m}^2/\text{g)} = SA \times n \quad (2)$$

式中、 SA は一次粒子1つの表面積を示し、 n は1g当りの一次粒子の個数を示す。

【0026】

ここでいう比表面積とは、105で乾燥した粉体試料の窒素吸脱着等温線を、比表面積測定装置(Coulter社製のSA3100型)を用いて、200で2時間真空脱気した後測定し、算出したB.E.T比表面積である。

【0027】

比表面積は、無定形シリカの単位質量当り(1g当たり)の表面積であり、比表面積の値が大きいほど一次粒子径が小さくなる。一次粒子径が小さくなると、一次粒子から形成される細孔(即ち、一次粒子が凝集してなる二次粒子中に形成される細孔)が小さくなり、毛管圧が高くなる。従って溶融したインク成分が速やかに吸収され、スティッキングが抑制されるものと考えられる。また一次粒子から形成される二次粒子も複雑となり、溶融したインク成分を十分吸収できる容量が確保できると推察される。一次粒子の粒子径の上限值については、小さな値ほどヘッド粕抑制や耐スティッキング性が良好である。

40

【0028】

本発明で好ましく用いられる無定形シリカは、上記のような範囲の一次粒子径を有する無定形シリカ一次粒子が凝集して、平均粒子径30~1300nmの二次粒子となったものである。より好ましくは40~900nmであり、さらに好ましくは50~700nmである。平均粒子径が30nm未満の二次粒子は製造困難であり、また、二次粒子径が30nm未満であると、形成される細孔の容積が小さすぎて溶融したインク成分を浸透でき

50

ず、スティッキングが発生する恐れがある。一方、二次粒子径が1300nmを超えると透明性が低下し、記録感度が低下したり、バリア性が低下したりする恐れがある。

【0029】

ここで、二次粒子の平均粒子径とは、前記方法により得られたシリカの水分散液を固形分濃度5質量%に調整し、ホモキサーにて5000rpmで30分間攪拌分散した直後に分散液を親水性処理したポリエステルフィルム上に乾燥後の重量が3g/m²程度になるように塗工、乾燥してサンプルとし、電子顕微鏡(SEMとTEM)で観察し、1万~40万倍の電子顕微鏡写真を撮り、電子顕微鏡写真中の5cm×5cmの視野内での二次粒子のマーチン径を測定して平均したものである(「微粒子ハンドブック」、朝倉書店、p52、1991年参照)。

10

【0030】

なお、上記ホモキサーでの攪拌分散は、単に測定の精度を上げるために均一分散させるために行うものであり、ホモキサーでの攪拌分散の前後で二次粒子のサイズが変化することは実質上ないと考えられている。

【0031】

以上のような粒径を有する二次粒子としての無定形シリカの製造方法は、特に限定しないが、例えば、一般に市販されている合成無定形シリカ等の塊状原料、液相での化学反応によって得られた沈殿物等を機械的手段で粉碎する方法や、金属アルコキシドの加水分解によるゾル-ゲル法、気相での高温加水分解等の方法によって得ることができる。機械的手段としては、超音波、高速回転ミル、ローラミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー、湿式メディアレス微粒化装置等が挙げられる。機械的粉碎をする場合は、水中で粉碎して、シリカ水分散液とするのが好ましい。

20

【0032】

以上のような無定形シリカの保護層中の含有量は、保護層の全固形分に対して1~40質量%程度とすることが好ましく、より好ましくは2~30質量%程度である。無定形シリカの含有量が高くなりすぎると、バリア性が低下するおそれがある。

【0033】

バインダー樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂および/またはアクリル樹脂を用いることが好ましい。

【0034】

ポリビニルアルコール系樹脂は、可塑剤等に対するバリア性が高いので、好ましく用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂のうち、アセトアセチル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、ジアセトン変性ポリビニルアルコール等の各種変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。このような変性ポリビニルアルコールは、変性によりポリビニルアルコールに耐水性を付与したもので、オフセット印刷を行う場合に、オフセット印刷の湿し水による保護層剥離を防止することができる。

30

【0035】

ポリビニルアルコール系樹脂の含有比率は、保護層の全固形分に対して15~60質量%であることが好ましく、20~50質量%がより好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂の含有率が高くなりすぎると、保護層の親水性が高くなりすぎて、顔料やエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水可溶性グラフト共重合体を所定量含有させても、インキ転移性を確保できない傾向にあるからである。

40

【0036】

アクリル樹脂は、オフセット印刷インキとの密着性が良好で、インキが少量でも印刷濃度が高くなるため、バインダー樹脂として好ましく用いられる。

【0037】

本発明で用いられるアクリル樹脂は、アクリル系モノマー及び/またはメタクリル系モノマー(以下、アクリルとメタクリルの両者を特に区別しない場合は、「(メタ)アクリル」と総称する)を主体とする水不溶性ポリマーで、アクリル樹脂バインダーとしての特性を損なわない範囲で、(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能なモノマーが含まれて

50

いてもよい。

【0038】

上記(メタ)アクリル系モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸等の(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸及びメタクリル酸のC1-C10アルキル若しくはC1-C10ヒドロキシアルキルエステルアルキル若しくはヒドロキシアルキルエステル；ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチルアミノエチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアミノ誘導体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド；(メタ)アクリロニトリル；(メタ)アクリル酸グリシジルなどが挙げられる。

10

【0039】

アクリル系モノマーと共重合可能なモノマーとしては、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸またはこれらのC1-C10モノアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、ビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル等のカルボン酸のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；エチレン、プロピレン等の-オレフィン類；ブタジエン等のジエン類；ビニルピロリドンの如き複素環式ビニル化合物などが挙げられる。

【0040】

本願発明で好ましく用いられるアクリル樹脂は、上記アクリル系モノマーを2種以上組み合わせたコポリマーであり、好ましくは、(メタ)アクリロニトリル及び(メタ)アクリルエステルを構成モノマーとして含有するガラス転移温度(Tg)が-10~100、特に0~80である共重合体が好ましい。

20

【0041】

本発明で用いられるアクリル樹脂における(メタ)アクリロニトリルの含有率は、20~80質量%程度のコポリマーが好ましく、より好ましくは30~70質量%程度である。本発明で用いられるアクリル樹脂における(メタ)アクリロニトリルと共重合可能なビニル単量体の含有率は、80~20質量%程度のコポリマーが好ましく、より好ましくは70~30質量%程度である。

30

【0042】

(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルエステル以外に、他のアクリル系モノマー、分子中に1個または2個以上(特に1個または2個)のカルボキシル基を含有するビニルモノマー(カルボキシル基含有ビニルモノマー)を含んだコポリマーも好ましく用いられる。

【0043】

本発明で用いられるアクリル樹脂に、カルボキシル基含有ビニルモノマーが含まれる場合、コポリマーにおけるカルボキシル基含有ビニルモノマーの含有率は、1~10質量%が好ましく、より好ましくは2~8質量%である。

【0044】

他のアクリル系モノマーを含むアクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミドを含有する四元共重合体が好ましく用いられる。なかでも、ガラス転移温度Tgが30~100程度、特に30~70程度の四元共重合体が特に好ましい。このような四元共重合体における各構成アクリルモノマーの含有率は特に限定しないが、(メタ)アクリル酸1~10質量%(特に2~8質量%程度)、(メタ)アクリルアミド1~50質量%(特に2~45質量%程度)、(メタ)アクリロニトリル20~80質量%(特に30~70質量%程度)、(メタ)アクリルエステル1~50質量%(特に2~45質量%程度)の範囲とすることが好ましい。

40

【0045】

保護層の全固形分に対するアクリル樹脂の含有率は3~50質量%が好ましく、4~4

50

0質量%がより好ましい。アクリル樹脂の含有率が高くなりすぎると、可塑剤等に対するバリア性が低下する傾向にある。

【0046】

本発明にかかる保護層には、さらに、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水可溶性グラフト共重合体が含まれる。

【0047】

前記エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体の具体例としては、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリクロトン酸、ポリフマル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、及びマレイン酸とスチレンとの共重合体等が挙げられる。また、シリコンの具体例としては、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

10

【0048】

エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体に対してシリコンの配合率は固形分対比で5～50質量%程度、好ましくは10～30質量%程度の範囲である。シリコンの配合比率が5質量%未満になるとオフセット印刷適性の改良効果が十分得られず、一方50質量%を超えると印字部の保存安定性が低下する恐れがある。

【0049】

以上のようなエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水可溶性グラフト共重合体は、具体的にはナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩の形で使用される。

20

【0050】

以上のような水可溶性グラフト共重合体を保護層に含有することにより、インキ転移性、インキ密着性を向上することができる。機構は明らかではないが、水可溶性グラフト共重合体に含まれる疎水性基が保護層表面側に並び、保護層表面の水を弾くことで、インキよりも優先的に水が保護層表面を濡らすことを防止し、その結果として優れたインキ転移性が得られるものと推定される。

【0051】

なお、オフセット印刷される感熱記録体の場合、単にインク転移性だけでオフセット印刷性を評価するのは不十分である。インキ転移性がよくても、インキ密着性が悪いと、印刷部がはがれてしまうからである。例えば、食品用ラベルに使用する場合、フィルム上にラベルを貼った商品を積み重ねて、陳列台に並べられる。このような積層状態において、ラベル印刷部のインキ密着性が悪いと、上に載置された商品を取り上げたときに、上に載置された商品の包装用フィルムに、下に載置されていた商品のラベルの印刷部がはがれてしまうといった問題がおこる。

30

【0052】

以上のような水可溶性グラフト共重合体の保護層への添加量としては、保護層の全固形分に対して0.1～5質量%程度、好ましくは0.1～4質量%程度、更に好ましくは0.1～3質量%程度である。0.1質量%未満になると十分なオフセット印刷適性の改良効果が得られず、5質量%を超えると保護層の耐熱性が低下し、ヘッドカスを生じて感熱記録性が劣ったり、保護層のバリア性を低下させる恐れがある。

40

【0053】

保護層には、さらに公知の助剤、例えば、滑剤、消泡剤、濡れ剤、防腐剤、蛍光増白剤、分散剤、増粘剤、着色剤、帯電防止剤、架橋剤、界面活性剤等の各種助剤が適宜含有されていてもよい。保護層を感熱記録層と、カーテン塗布等により同時多層形成する場合には、界面活性剤の添加により、保護層の表面張力を低下させておくことが好ましい。

【0054】

一方、本発明にかかる保護層には、パラフィンワックスの含有量は、保護層全固形分に対して4質量%以下であることが好ましく、より好ましくは3質量%以下、最も好ましくは全くパラフィンワックスを含まないことである。パラフィンワックスは、保護層の接触角を上げて、インキ転移性の向上に寄与し得るが、ワックスの含有率が高くなりすぎると

50

、インキ密着性が劣るようになる。さらに、保護層の耐熱性の低下をもたらし、感熱記録時に、サーマルヘッドに保護層溶融物が付着するなど、印字障害が発生する原因となる。一方、上記構成を有する本発明にかかる保護層では、パラフィンワックスを含有しなくても、接触角を所定範囲にまで上げることが可能であり、優れたインキ転移性とインキ密着性を確保できる。

【 0 0 5 5 】

保護層は、以上のような成分を、溶媒としての水等の水性媒体中に溶解、分散してなる保護層用塗液を、塗工、乾燥することにより形成される。保護層用塗液はエチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水可溶性グラフト共重合体の水溶液、顔料分散液、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール水溶液、及び各種助剤と混合攪拌して調製する。

10

【 0 0 5 6 】

塗工量は、特に限定しないが、一般には、乾燥後、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度、特に $0.3 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$ 程度とするのが好ましい。

【 0 0 5 7 】

以上のような成分を有する塗液を塗工して形成される保護層は、ASTM D 5725 に基づく水に対する 0.1 秒後の接触角が $65 \sim 120^\circ$ であることが好ましく、より好ましくは $70 \sim 110^\circ$ である。接触角が低すぎると、オフセット印刷時に水負け現象が起こりやすく、濃く鮮明な印刷画像が得られにくい。一方、接触角が高くなりすぎると、インキ密着性が低下するおそれがある。

20

【 0 0 5 8 】

〔感熱記録層〕

本発明の感熱記録層は、ロイコ染料、呈色剤及び接着剤を含有する。

【 0 0 5 9 】

ロイコ染料としては、単独または2種以上混合して使用することができるが、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリルフタリド系等のロイコ染料が好ましく用いられる。ロイコ染料の具体例として例えば、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド、クリスタルバイオレットラクトン、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 - ジエチルアミノ - 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 - (o , p - ジメチルアニリノ) フルオラン、3 - (N - エチル - N - 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 - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - (p - トルイジノ) 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 (n - ブチル) 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 - 7 - (o - クロロアニリノ) 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 - (N - 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 - (o - クロロアニリノ) 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 - 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 - 6 - メチルフルオラン、3 - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロロフルオラン、3 - (N - エチル - N - ヘキシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - (p - クロロアニリノ) フルオラン、及び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) フタリド等が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 0 】

呈色剤としては、単独または2種以上混合して使用することができる。呈色剤の具体例として例えば、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 ' - アリルオキシジフェニルスルホン、4 , 4 ' - イソプロピリデンジフェノール、4 , 4 ' - シクロヘキシリデンジフェノール、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

50

ヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2'-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ジエチルエーテル、1,4-ビス[4-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等のフェノール性化合物、N-p-トリルスルホニル-N'-フェニルウレア、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]ジフェニルメタン、N-p-トリルスルホニル-N'-3-(p-トリルスルホニルオキシ)フェニルウレア、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、N-p-トリルスルホニル-N'-p-ブトキシフェニルウレア等の分子内にスルホニル基とウレイド基を有する化合物、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、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の亜鉛塩等が挙げられる。

10

【0061】

さらに、増感剤が含有されていることが好ましい。増感剤として、例えば、ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、ステアリン酸エチレンビスアミド、p-ベンジルビフェニル、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、2-ナフチルベンジルエーテル、1-(2-ナフチルオキシ)-2-フェノキシエタン、1,3-ジ(ナフチルオキシ)プロパン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ-p-メチル-ベンジル、シュウ酸ジ-p-クロルベンジル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジベンジル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、単独または2種以上組み合わせ用いてもよい。

20

【0062】

さらに、顔料が含有されていてもよい。顔料としては、例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、焼成クレー、タルク、及び表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機系微粉末、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体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末等が挙げられる。

30

【0063】

接着剤としては、種々の分子量のポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、及びエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル-メタクリル酸3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、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、及びカゼイン等の水溶性高分子材料、並びにポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン-ブタジエン共重合体、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、及びスチレン-ブタジエン-アクリル系共重合体等の疎水性重合体のラテックス等が挙げられる。

40

【0064】

感熱記録層には、上記成分の他、さらに必要に応じて、滑剤、消泡剤、濡れ剤、防腐剤、蛍光増白剤、分散剤、増粘剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤等の公知の助剤を含有してもよい。感熱記録層を保護層と、カーテン塗布等により同時多層形成する場合には、界面活性剤の添加により、感熱記録層の表面張力を低下させておくことが好ましい。

【0065】

50

本発明の感熱記録層において、上記ロイコ染料の感熱記録層中の含有率は、一般に5～20質量%であり、顕色剤の含有率は一般に5～40質量%である。増感剤が含まれる場合、増感剤の含有率は5～40質量%であることが好ましい。滑剤類、顔料は、それぞれ5～20質量%、10～50質量%の含有率で含まれることが好ましく、接着剤の含有率は一般に5～20質量%程度である。

【0066】

感熱記録層は、以上のような成分を水に分散、溶解させてなる感熱記録層用塗液を、塗工することにより形成される。感熱記録層用塗液、保護層用塗液は、各成分を別々に接着剤水溶液と共に、ボールミル等の分散機で粉碎分散した後、必要に応じて増感剤、顔料、各種助剤と混合攪拌して調製する。

10

【0067】

塗工量は特に限定しないが、一般に、乾燥後質量で、1.5～10g/m²程度、特に2～8g/m²程度とするのは好ましい。

【0068】

〔支持体〕

本発明の感熱記録体に用いられる支持体は、特に限定せず、従来より感熱記録体の分野で用いられている公知の支持体を用いることができる。具体的には、紙、表面に顔料、ラテックス等を塗工したコート紙、ポリオレフィン系樹脂から作られた複層構造の合成紙、プラスチックフィルム、或いはこれらの複合体シート等から選ぶことができる。

20

【0069】

〔感熱記録体〕

本発明の感熱記録体は、支持体に、上記感熱記録層用塗液を塗工乾燥して、感熱記録層を形成し、さらに感熱記録層上に、保護層用塗液を塗工、乾燥して保護層用塗液を形成することにより作成できる。

【0070】

塗工方法としては、例えば、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、グラビアコーティング、ロッドコーティング、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従来公知の塗布方法がいずれも採用できる。特に、感熱記録層と保護層を同時にカーテンコーティング方法を用いて形成すると、工程が省ける利点があり、感熱記録層と保護層を逐次にカーテンコーティング方法を用いて形成すると、バリア性が良好になる利点がある。

30

【0071】

支持体と感熱記録層との間に、必要に応じて下塗り層を設けることも可能である。この場合、下塗り層を構成する成分としては、公知の顔料、接着剤、各種助剤等を用いることができるが、特に顔料として焼成カオリン、及び有機微小中空粒子または有機発泡性粒子を併用すると、記録感度が向上し、スティッキングも優れているため好ましく用いられる。

【0072】

また、感熱記録層と保護層の間に別の保護層を設けてもよい。本発明に係る、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水可溶性グラフト共重合体を所定量含有する保護層が最表層となっていればよい。

40

さらに、支持体の裏面に、適宜目的に応じて、インクジェット適性を有する層、帯電防止層、バリア層などを設けてもよい。

【0073】

以上のような感熱記録体は、予め、最表層の保護層に印刷がされていてもよい。本発明の感熱記録体は、オフセット印刷性に優れ、しかもオフセット印刷された印刷部分におけるインキ密着性に優れているので、プレ印刷された感熱記録体として、流過程におかれてもプレ印刷部の鮮明画像が保持され、感熱記録後も優れたプレ印刷画像が保持されている。しかも、本発明の感熱記録体は、保護層の耐熱性が優れているので、感熱記録による

50

ヘッドカスが付着する等によりヘッドを汚したりすることもないので、本発明の感熱記録体を利用することにより、ヘッドが長持ちし、長期間にわたって、良好な感熱記録を行うことができる。

【0074】

なお、印刷に用いるインキとしては、紫外線硬化型インキがよく用いられるが、本発明では特に紫外線硬化型インキを使用したオフセット印刷を行う場合により効果的である。

【実施例】

【0075】

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り、それぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

【0076】

〔測定評価方法〕

(1) 記録濃度

感熱評価機(商品名:TH-PMD、大倉電気社製)を用いて、0.24mJ/dotで各感熱記録体を発色させ、記録部の濃度をマクベス濃度計(商品名:RD-914、マクベス社製)のビジュアルモードで測定した。

【0077】

(2) 耐可塑性

ポリカーボネートパイプ(40mm径)の上に、ラップフィルム(商品名:ハイラップSAS330、三井化学ファブロ社製)を3重に巻きつけ、その上に記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を置き、更にその上にラップフィルムを3重に巻きつけ、40の条件で24時間放置した後、記録部の濃度をマクベス濃度計(商品名:RD-914、マクベス社製)のビジュアルモードで測定した

【0078】

(3) 接触角

白紙部に純水を滴下した後、0.1秒後の接触角を、動的接触角測定機(商品名:FIBRO DAT1100、FIBRO systemab製)を用いて測定した。

【0079】

(4) オフセット印刷適性

(4-1) インキ転移性

感熱記録体の保護層に、RI印刷機を用いてオフセット印刷を行った。UVインク(商品名:ベストキュアーUV-NVR 紅、T&K社製)0.25gに水0.5ccを加え、インキ練りローラーで1分間インキと水を練りインキを乳化させたものを用いて印刷した後、UV照射して、印刷部のベタ均一性を以下のように評価した。

: 一面に印刷されている。

: 一部に印刷されていない箇所があるが、実用上問題ない。

x: 印刷部が斑状に印刷されている。

【0080】

(4-2) インキ密着性

上記インキ転移性と同様にして、得られた印刷部にセロハンテープを貼り付け、次いで、セロハンテープを剥がした後の印刷部を目視で観察し、以下のように評価した。

: 印刷部の剥がれがなし

: 極一部剥がれるが、実用上問題無し。

x: 印刷部の剥がれあり

【0081】

(5) 感熱記録性 - ヘッドカスの有無

ラベルプリンター(商品名:HP3600、寺岡精工社製)を用い、印字速度45mm/秒、設定サーマルヘッド抵抗値800(サーマルヘッド抵抗値617)で各感熱記録体を発色させた後、サーマルヘッドの状態を目視で観察し以下のように評価した。

10

20

30

40

50

：サーマルヘッドの発熱体上にヘッドカスが付着していない。

：サーマルヘッドの発熱体上にヘッドカスがわずかに付着しているが、実用上問題ない。

×：サーマルヘッドの発熱体上にヘッドカスが付着している。

【0082】

実施例 1

（下塗り層用塗液の調製）

焼成クレー（商品名：アンシレックス、エンゲルハード社製）85部を水320部に分散して得られた分散物に、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン（固形分濃度50%）40部と、酸化澱粉の10%水溶液50部とを混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

【0083】

（ロイコ染料分散液の調製・A液調製）

3-(n-ジブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部、及び水15部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が0.5 μ mとなるまで粉碎してロイコ染料分散液・A液を得た。

【0084】

（呈色剤分散液の調製・B液調製）

3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部、及び水15部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mとなるまで粉碎して呈色剤分散液・B液を得た。

【0085】

（増感剤分散液の調製・C液調製）

1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部、メチルセルロースの5%水溶液5部、及び水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mとなるまで粉碎して増感剤分散液・C液を得た。

【0086】

（感熱記録層用塗液の調製）

A液25部、B液50部、C液50部、酸化澱粉の20%水溶液30部、軽質炭酸カルシウム10部、ポリビニルアルコールの10%水溶液50部、及び水10部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0087】

（保護層用塗液の調製）

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、日本合成化学工業社製）の10%水溶液350部、アクリル系樹脂（商品名：バリアスターOT1035-1、アクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとの共重合体、固形分濃度25%、三井化学社製）100部、50%カオリン分散液（商品名：UW90、エンゲルハード社製）70部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体（商品名：サイマックUS450、固形分濃度30%、東亜合成社製）6.7部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

【0088】

（感熱記録体の作製）

90g/m²の原紙の1面上に、乾燥後の塗布量が9.0g/m²になるようにブレードコーターを用いて、下塗り層用塗液を塗布乾燥し、更に該下塗り層上に乾燥後の塗布量が5.0g/m²となるように感熱記録層用塗液をロッドコーターで塗布乾燥した。次に、該感熱記録層上に乾燥後の塗布量が2.0g/m²となるように保護層用塗液をロッドコーターで塗布乾燥した。その後スーパーカレンダーによって平滑化処理し、その表面の平滑度が王研式平滑度計で1500~2500秒の感熱記録体を得た。

【0089】

実施例 2

10

20

30

40

50

実施例 1 の保護層用塗液の調製において、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、前出）の 10% 水溶液 350 部、アクリル系樹脂（商品名：バリアスター OT 1035 - 1、前出）100 部の代わりに、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、前出）の 10% 水溶液 610 部、アクリル系樹脂（商品名：バリアスター OT 1035 - 1、前出）40 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0090】

実施例 3

実施例 1 の保護層用塗液の調製において、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、前出）の 10% 水溶液 350 部、アクリル系樹脂（商品名：バリアスター OT 1035 - 1、前出）100 部、50% カオリン分散液（商品名：UW90、前出）70 部、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体（商品名：サイマック US 450、前出）6.7 部の代わりに、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、前出）の 10% 水溶液 380 部、50% カオリン分散液（商品名：UW90、前出）110 部、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体（商品名：サイマック US 450、前出）13.3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0091】

実施例 4

実施例 3 の保護層用塗液の調製において、50% カオリン分散液（商品名：UW90、前出）110 部の代わりに、50% カオリン分散液（商品名：UW90、前出）100 部、及びシリカ分散液（商品名：サイロジェット 703A、二次粒子の平均粒子直径 300 nm、一次粒子の粒子径 10 nm、固形分濃度 20%、グレースデビソン社製）25 部を用いた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録体を得た。

【0092】

実施例 5

実施例 1 の保護層用塗液の調製において、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、前出）の 10% 水溶液 350 部、アクリル系樹脂（商品名：バリアスター OT 1035 - 1、前出）100 部、50% カオリン分散液（商品名：UW90、前出）70 部の代わりに、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、前出）の 10% 水溶液 300 部、アクリル系樹脂（商品名：バリアスター OT 1035 - 1、前出）60 部、50% カオリン分散液（商品名：UW90、前出）90 部、シリカ分散液（商品名：サイロジェット 703A、前出）25 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0093】

実施例 6

実施例 5 の下塗り層用塗液の調製において、焼成クレー（商品名：アンシレックス、前出）85 部の代わりに、焼成クレー（商品名：アンシレックス、前出）60 部、微小中空粒子（商品名：AE852、固形分濃度 26%、JSR 社製）96 部を用いた以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録体を得た。

【0094】

実施例 7

（感熱記録層用塗液の調製）

実施例 1 の感熱記録層用塗液に、ジ（2 - エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウムの 70% 溶液（商品名：SN ウェット OT - 70、サンノプロコ社製）0.35 部を添加して、実施例 7 の感熱記録層用塗液を得た。

【0095】

（保護層用塗液の調製）

実施例 6 の保護層用塗液に、ジ（2 - エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウムの 7

10

20

30

40

50

0%溶液(商品名:SNウェットOT-70、前出)0.35部を添加して、実施例7の保護層用塗液を得た。

【0096】

(感熱記録体の作製)

実施例6の感熱記録体の作製において、上記の感熱記録層用塗液と保護層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が5.0g/m²、2.0g/m²となるように2層同時にカーテンコーターで塗布乾燥した以外は、実施例6と同様にして感熱記録体を得た。

【0097】

比較例1

実施例3の保護層用塗液の調製において、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体(商品名:サイマックUS450、前出)を用いなかった以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

10

【0098】

比較例2

実施例1の保護層用塗液の調製において、アクリル系樹脂(商品名:バリアスターOT1035-1、前出)100部、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体(商品名:サイマックUS450、前出)6.7部の代わりに、アクリル系樹脂(商品名:バリアスターOT1035-1、前出)84部、エチレン性不飽和カルボン酸を含有する重合体とシリコンとのグラフト共重合体(商品名:サイマックUS450、前出)20部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

20

【0099】

かくして得られた9種類の感熱記録体について上記の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0100】

【表1】

	記録濃度	可塑剤性	接触角	オフセット印刷適性		感熱記録性
				インキ転移性	インキ密着性	
実施例1	1.49	1.4	85	○	○	○
実施例2	1.50	1.41	67	△	○	○
実施例3	1.48	1.4	73	○	△	○
実施例4	1.50	1.42	75	○	○	○
実施例5	1.50	1.38	90	○	○	○
実施例6	1.61	1.41	85	○	○	○
実施例7	1.60	1.43	80	○	○	○
比較例1	1.49	1.42	48	×	×	○
比較例2	1.49	1.17	88	○	○	×

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-240430(JP,A)
特開2001-191643(JP,A)
特開2007-015163(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41M 5/28 - 5/46