

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193111

(P2017-193111A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017. 10. 26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/28 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 E	2 H 0 2 6
B 4 1 M 5/30 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 E	
B 4 1 M 5/42 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 C	
B 4 1 M 5/337 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-84763 (P2016-84763)	(71) 出願人	000122298
(22) 出願日	平成28年4月20日 (2016. 4. 20)		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	竹村 尚
			東京都中央区銀座4丁目7番5号 王子ホ
			ールディングス株式会社内
		(72) 発明者	鎌田 啓子
			東京都中央区銀座4丁目7番5号 王子ホ
			ールディングス株式会社内
		Fターム(参考)	2H026 AA07 BB02 BB21 BB24 DD14
			DD55

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、耐水性及び未記録部の耐黄変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。

【解決手段】支持体、支持体上に少なくとも染料前駆体及び呈色剤を含有する感熱記録層、並びに感熱記録層上に架橋変性ポリビニルアルコールを含有する保護層を有し、架橋変性ポリビニルアルコールの架橋剤がグリオキシル酸塩及び多価金属塩である感熱記録体。感熱記録層がグリオキシル酸塩を含有し、且つ保護層が多価金属塩を含有することが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体、支持体上に少なくとも染料前駆体及び呈色剤を含有する感熱記録層、並びに前記感熱記録層上に架橋変性ポリビニルアルコールを含有する保護層を有し、前記架橋変性ポリビニルアルコールの架橋剤がグリオキシル酸塩及び多価金属塩である感熱記録体。

【請求項 2】

前記感熱記録層がグリオキシル酸塩を含有し、且つ保護層が多価金属塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録体。

【請求項 3】

前記感熱記録層が多価金属塩を含有し、且つ保護層がグリオキシル酸塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録体。

【請求項 4】

前記感熱記録層または保護層のいずれか一方がグリオキシル酸塩及び多価金属塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録体。

【請求項 5】

前記感熱記録層及び保護層がグリオキシル酸塩及び多価金属塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録体。

【請求項 6】

前記変性ポリビニルアルコールが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及びカルボキシ変性ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【請求項 7】

前記グリオキシル酸塩がグリオキシル酸ナトリウム、ジ（グリオキシル酸）カルシウム及びグリオキシル酸アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【請求項 8】

前記多価金属塩が酢酸マグネシウム及び酢酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【請求項 9】

前記保護層に含有される架橋変性ポリビニルアルコールが少なくとも変性ポリビニルアルコールとグリオキシル酸塩との架橋反応物からなることを特徴とする請求項 1～8 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、染料前駆体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】

感熱記録体は、一般に支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザ光等で加熱することにより、染料前駆体と呈色剤とが反応し記録画像が得られるものである。このような感熱記録体は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないこと等の利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル印字機、乗車券、チケットの発券機等広範囲の分野に利用されている。

【0003】

ハンディターミナル用のような屋外で利用される端末機への用途や食品ラベル用途等で使用される感熱記録体においては、水分によって印字面が剥がれ落ちること等がないよう、耐水性が要求されている。

【0004】

感熱記録体の耐水性を改良することを目的として、さまざまな構成を有する保護層を感熱記録層上に形成することが提案されている（特許文献1及び2参照）。しかし、これらの提案では、未記録部が黄変する等の問題がある。

【0005】

一方、黄変を抑えるためにさまざまな構成を有する感熱記録体が提案されている（特許文献3及び4参照）。しかし、これらの提案では、耐水性が不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

【特許文献1】特開昭59-106995号公報

【特許文献2】特開平8-258426号公報

【特許文献3】特開平11-314457号公報

【特許文献4】特許第5485749号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、耐水性及び未記録部の耐黄変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】

20

【0008】

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、感熱記録層上に架橋変性ポリビニルアルコールを含有する保護層を有し、架橋剤がグリオキシル酸塩及び多価金属塩であることにより、前記問題点を解決するに至った。すなわち、本発明は、下記の感熱記録体に係る。

【0009】

項1：支持体、支持体上に少なくとも染料前駆体及び呈色剤を含有する感熱記録層、並びに前記感熱記録層上に架橋変性ポリビニルアルコールを含有する保護層を有し、前記架橋変性ポリビニルアルコールの架橋剤がグリオキシル酸塩及び多価金属塩である感熱記録体。

【0010】

30

項2：前記感熱記録層がグリオキシル酸塩を含有し、且つ保護層が多価金属塩を含有することを特徴とする項1に記載の感熱記録体。

【0011】

項3：前記感熱記録層が多価金属塩を含有し、且つ保護層がグリオキシル酸塩を含有することを特徴とする項1に記載の感熱記録体。

【0012】

項4：前記感熱記録層または保護層のいずれか一方がグリオキシル酸塩及び多価金属塩を含有することを特徴とする項1に記載の感熱記録体。

【0013】

項5：前記感熱記録層及び保護層がグリオキシル酸塩及び多価金属塩を含有することを特徴とする項1に記載の感熱記録体。

40

【0014】

項6：前記変性ポリビニルアルコールが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及びカルボキシ変性ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする項1～5のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【0015】

項7：前記グリオキシル酸塩がグリオキシル酸ナトリウム、ジ（グリオキシル酸）カルシウム及びグリオキシル酸アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする項1～6のいずれか1項に記載の感熱記録体。

50

【0016】

項8：前記多価金属塩が酢酸マグネシウム及び酢酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする項1～7のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【0017】

項9：前記保護層に含有される架橋変性ポリビニルアルコールが少なくとも変性ポリビニルアルコールとグリオキシル酸塩との架橋反応物からなることを特徴とする項1～8のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【発明の効果】

【0018】

本発明の感熱記録体は、耐水性及び未記録部の耐黄変性に優れる。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の感熱記録体は、支持体、支持体上に少なくとも染料前駆体及び呈色剤を含有する感熱記録層、並びに架橋変性ポリビニルアルコールを含有する保護層を有し、架橋変性ポリビニルアルコールの架橋剤がグリオキシル酸塩及び多価金属塩である。本発明では、多価金属塩をグリオキシル酸塩とともに用いることによって、グリオキシル酸塩だけでは得られない優れた耐水性を得ることができる。

【0020】

本発明における架橋変性ポリビニルアルコールは、変性ポリビニルアルコール中の主鎖が、架橋剤によって架橋された構造を有するものである。変性ポリビニルアルコールを架橋することによって、変性ポリビニルアルコールの皮膜強度、耐水性等を向上することができる。変性ポリビニルアルコールの架橋は、共有結合であっても、水素結合、配位結合、キレート結合等であっても、特に限定されない。しかし、架橋反応のための加熱工程を特に必要とせず、副生成物が発生せず、取扱いが容易といった理由から、水素結合、配位結合またはキレート結合による架橋が好ましく、水素結合による架橋がより好ましい。

20

【0021】

保護層に含有される架橋変性ポリビニルアルコールの含有割合は、特に限定されず、少なくとも皮膜の形成に十分な量の変性ポリビニルアルコールを含んでいればよく、耐水性の発現に十分な量の架橋剤によって架橋されていればよい。変性ポリビニルアルコールの含有割合としては、保護層の全固形量中、好ましくは10～90質量%程度、より好ましくは15～50質量%程度である。

30

【0022】

架橋変性ポリビニルアルコールを含有する保護層を形成する方法については、特に限定されない。塗布法、転写法、含浸法、噴射法等の種々の公知の方法を用いることができる。例えば次の3つの方法は、塗布法に限定されず採用することができる。

(1) まず架橋剤を含有する塗液を塗布した後に、変性ポリビニルアルコールを含有する塗液を塗布する方法。

(2) まず変性ポリビニルアルコールを含有する塗液を塗布した後に、架橋剤を含有する処理液を塗布する方法。

(3) 変性ポリビニルアルコールと架橋剤とを予め混合した塗液を、架橋反応が始まる前に塗布する方法。

40

【0023】

本発明における架橋反応は、室温で速やかに進行するため、変性ポリビニルアルコールと少なくともグリオキシル酸塩を別々の塗液に含有させた上記(1)の方法を採用することが好ましい。また、上記(3)の方法では、架橋反応が実質的に始まる前であればよく、架橋反応が終わるまでの間に可能であれば塗布してもよい。また、最初の塗液を塗布した後に、次の塗液を塗布する前に、必要に応じて、最初の塗液を乾燥させたり、活性化させたり、洗浄する工程を設けてもよい。また、2番目の塗液を塗布した後に、必要に応じて、乾燥や洗浄する工程を設けてもよい。

【0024】

50

本発明における変性ポリビニルアルコールは、架橋剤と反応するものであれば特に限定されず、例えば、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、カルボキシ変性ポリビニルアルコール及び珪素変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。本発明では、耐水性を向上する観点から、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及びカルボキシ変性ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。これらの変性ポリビニルアルコールは、例えば、それぞれアセトアセチル基、ジアセトン基、カルボキシ基を持つ単量体と、ビニルエステルとを共重合して得た樹脂を鹸化することにより得られる。

【００２５】

変性ポリビニルアルコールの鹸化度は、８５モル％程度から完全鹸化の１００モル％程度の範囲が好ましく、９０～１００モル％程度がより好ましい。変性ポリビニルアルコールの平均重合度は、ＪＩＳ Ｋ ６７２６－１９９４に準拠して測定した場合には、３００～３０００程度が好ましく、４００～２０００程度がより好ましい。変性ポリビニルアルコールの変性度は、０．５～１０モル％程度が好ましく、１～９モル％程度がより好ましい。重合度、鹸化度が高いほど耐水性が良好になるが、塗液濃度、粘度、塗工性または乾燥性から状況に応じて選択すればよい。変性度については、０．５～１０モル％程度の範囲であれば、十分な耐水性が得られ、また水への溶解性が低下しないため、溶液濃度が低くなるのを抑えることができる。

【００２６】

本発明では、変性ポリビニルアルコールが多価金属塩の存在下でグリオキシル酸塩によって架橋されている。本発明では、グリオキシル酸塩と多価金属塩とからなる架橋剤を、それぞれを単独で異なる層に含有させて用いることができる。また、併用して同一の層に含有させて用いることもできる。各層における架橋剤の具体的な種類と量は、同一であってもよく、異なってもよい。

【００２７】

架橋剤を含有する感熱記録層または保護層を形成する方法については、特に限定されない。例えば、架橋剤を含有する感熱記録層用塗液または保護層用塗液を塗布した後、乾燥させて感熱記録層または保護層を形成すればよい。また、これらの塗液とは別の処理液中に含有させて用いることもできる。本発明では、架橋剤を含有する感熱記録層または保護層を形成することにより、保護層に含有される架橋変性ポリビニルアルコールが少なくとも変性ポリビニルアルコールとグリオキシル酸塩との架橋反応物からなる感熱記録体を簡単な方法で得られることから好ましい。

【００２８】

本発明では、感熱記録層がグリオキシル酸塩を含有し、且つ保護層が多価金属塩を含有することが好ましい。これにより、感熱記録層上に架橋変性ポリビニルアルコールを効果的に留めて耐水性を向上することができる。また、変性ポリビニルアルコールを含有する保護層用塗液のポットライフが短くなるといった問題がない。更に、同時多層塗布法を用いて感熱記録層と保護層を形成することにより、少ない塗布量で保護層のバリア性を高め、耐水性と記録感度を向上することができる。

【００２９】

本発明では、感熱記録層が多価金属塩を含有し、且つ保護層がグリオキシル酸塩を含有することも好ましい態様である。このとき、例えばインラインミキサー等を用いて架橋剤を含有させることにより、保護層用塗液のポットライフを調整することができる。

【００３０】

本発明では、感熱記録層または保護層のいずれか一方がグリオキシル酸塩及び多価金属塩を含有することも好ましい態様である。このとき、他方の層には、グリオキシル酸塩または多価金属塩のいずれか一方を含有していてもよい。

【００３１】

本発明では、感熱記録層及び保護層がグリオキシル酸塩及び多価金属塩を含有することも好ましい態様である。

【0032】

グリオキシル酸塩は、種々のものが挙げられるが、アルカリ金属とグリオキシル酸の金属塩、アルカリ土類金属とグリオキシル酸の金属塩、アミン類とグリオキシル酸の塩等が挙げられ、好ましくは、アルカリ金属とグリオキシル酸の金属塩およびアルカリ土類金属とグリオキシル酸の金属塩から選ばれる少なくとも一種のグリオキシル酸の金属塩である。アルカリ金属とグリオキシル酸の金属塩として、例えばナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属とグリオキシル酸の金属塩、アルカリ土類金属とグリオキシル酸の金属塩として、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属とグリオキシル酸の金属塩、アミン類とグリオキシル酸の金属塩として、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミン類とグリオキシル酸の塩などが挙げられる。

10

【0033】

本発明では、グリオキシル酸ナトリウム、ジ（グリオキシル酸）カルシウム及びグリオキシル酸アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。グリオキシル酸塩の含有割合としては、特に限定されず、含有される層の全固形量中、好ましくは0.5～10質量%程度、より好ましくは2～5質量%程度である。0.5質量%以上とすることにより、耐水性を向上できる。一方、10質量%を超えると耐水性は飽和してしまうため、10質量%以下とすることにより、製造コストを抑えることができる。

【0034】

多価金属塩としては、特に限定されず、アルミニウムイオン、バリウムイオン、カルシウムイオン、銅イオン、鉄イオン、錫イオン、マグネシウムイオン、ジルコニウムイオン、マンガンイオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、チタンイオン、亜鉛イオン等の多価金属イオンと、塩酸、臭酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、チオシアン酸、及び酢酸、シュウ酸、乳酸、フマル酸、フマル酸、クエン酸、サリチル酸、安息香酸等の有機カルボン酸、及び有機スルホン酸との塩等が挙げられる。

20

【0035】

多価金属塩の具体例としては、例えば酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩基性スルファミン酸アルミニウム、塩基性ギ酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩基性アルミニウムグリシネート、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、乳酸ジルコニル、コハク酸ジルコニル、しゅう酸ジルコニル、酢酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、乳酸ジルコニウムナトリウム、塩基性ジルコニウムグリシネート、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガ

30

40

50

ドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0036】

本発明では、多価金属塩が2価の金属陽イオンを有する金属塩であることが好ましい。これにより、感熱記録層または保護層の少なくとも1層に含有されるグリオキシル酸塩との反応において、皮膜強度をより強固にし、耐水性を向上することができる。2価の金属陽イオンを有する金属塩としては、水への溶解度が高い第2族元素の金属塩が好ましい。本発明では、多価金属塩が酢酸マグネシウム及び酢酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。感熱記録層または保護層の少なくとも1層に用いられる多価金属塩の含有割合は、耐水性の発現に十分な量を含んでいれば特に限定されないが、含有される層の全固形量中、好ましくは0.5～10質量%程度、より好ましくは2～5質量%程度である。0.5質量%以上とすることにより、耐水性を向上できる。一方、10質量%を超えると耐水性は飽和してしまうため、10質量%以下とすることにより、製造コストを抑えることができる。

【0037】

本発明において耐黄変性に優れる理由は、詳細不明であるが、感熱記録体の未記録部が経時的に黄変する原因は、変性ポリビニルアルコールと反応する架橋剤にあると考えられる。例えば、一般的な架橋剤であるヒドラジド化合物は、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールとの架橋反応後、2価の金属イオンの存在下で加水分解後、酸化されて黄変する傾向が強い。この点でグリオキシル酸塩は、多価金属塩の存在下で耐黄変性に優れた効果を発揮し、耐水性を著しく向上することができる。

【0038】

感熱記録層は、例えば水を分散媒体とし、染料前駆体、呈色剤、必要により水性接着剤、増感剤、保存性改良剤等を共に、または別々にボールミル、アトライター、サンドミル等の攪拌・粉碎機により平均粒子径が2 μm以下となるように分散した分散液と、グリオキシル酸塩または多価金属塩を適宜、必要により水性接着剤、顔料、助剤等とを混合することによって調製された感熱記録層用塗液を用いて、感熱記録層の塗布量が乾燥重量で好ましくは2～12 g/m²程度、より好ましくは2～6 g/m²程度となるように、支持体の一方の面に塗布及び乾燥して形成される。

【0039】

本発明で使用される染料前駆体としては、一般の感圧記録紙、感熱記録紙等に用いられるロイコ染料等の公知の物質であれば特に制限されない。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、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-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、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(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-(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-ジ(n-ブチル)アミノ-6-クロロ-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、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)フタリド等が挙げられる。これらのロイコ染料は必要に応じて単独、若しくは2種以上混合して使用することができる。また、ロイコ染料の含有割合は、使用する呈色剤により異なるため限定できないが、感熱記録層の全固形量

中、好ましくは3～50質量％程度、より好ましくは5～40質量％程度である。

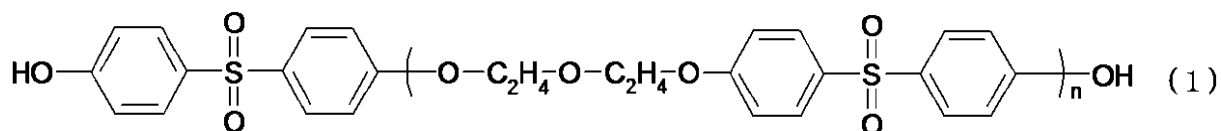
【0040】

呈色剤としては、例えば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ニル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、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、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ジエチルエーテル、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、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-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、N,N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素、N-p-トリルスルホニル-N'-フェニルウレア、4,4'-ビス(p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、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]サリチル酸亜鉛、下記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物、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等が挙げられる。

10

【0041】

【化1】



20

(式中、nは1～6の整数を表す。)

【0042】

呈色剤の含有割合は、使用するロイコ染料により異なるため限定できないが、感熱記録層の全固形量中、好ましくは10～70質量％程度、より好ましくは12～50質量％程度である。

30

【0043】

感熱記録層には、増感剤を含有させることもできる。これにより、記録感度を高めることができる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、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、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-アセトトリルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トリルイジン、ジ(β-ピフェニルエトキシ)ベンゼン、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等が挙げられる。

40

【0044】

増感剤を使用する場合、その含有割合は、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中、好ましくは2～40質量％程度、より好ましくは5～25質量％程度である。

【0045】

感熱記録層には、保存性改良剤を含有させることもできる。これにより、記録部の保存

50

安定性を高めることができる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば 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)、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、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、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、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、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル)メタン等が挙げられる。

【0046】

保存性改良剤を使用する場合、その含有割合は、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中、好ましくは 1~30 質量%程度、より好ましくは 5~20 質量%程度である。

【0047】

感熱記録層には、水性接着剤を含有させることもできる。水性接着剤としては、例えば完全鹸化または部分鹸化ポリビニルアルコール、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、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性樹脂、並びにスチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等の疎水性樹脂等が挙げられる。記録感度を向上する観点から、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、カルボキシ変性ポリビニルアルコール及び珪素変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールを含有しないことが好ましい。

【0048】

感熱記録層には、顔料を含有させることもできる。顔料としては、例えば珪藻土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質珪酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、ポリエチレン、ナイロン、スチレン、アクリル、炭化水素等からなる樹脂微粒子、プラスチック中空粒子等の有機顔料等を挙げることができる。

【0049】

感熱記録層には、助剤として滑剤を含有させることもできる。これにより、耐スティッキング性を高めて記録走行性を向上できる。滑剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、カスターワックス等のワックス類が挙げられる。また、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、分散・湿潤剤としてアニオン性またはノニオン性の化合物を含む界面活性剤、更には蛍光染料、消泡剤等を必要に応じて含有させることができる。

【0050】

保護層は、例えば水を分散媒体とし、変性ポリビニルアルコール、グリオキシル酸塩または多価金属塩を適宜、必要により顔料、助剤等を混合することによって調製された保護層用塗液を用いて、保護層の塗布量が乾燥重量で好ましくは 0.1~8 g/m² 程度、より好ましくは 0.5~5 g/m² 程度、更に好ましくは 1~4 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。

【0051】

本発明における保護層は、水性接着剤として変性ポリビニルアルコールを主成分とする層であるが、必要に応じて、発明の効果を妨げない範囲で適宜他の水性接着剤を含有させ

てもよい。その他の水性接着剤としては、例えば、完全鹼化または部分鹼化ポリビニルアルコール、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、スチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレンーアクリル酸共重合体のアルカリ塩、スチレンーアクリル酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性樹脂、並びにスチレンーブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等の疎水性樹脂等が挙げられる。

【0052】

保護層には、白色度向上、サーマルヘッドへの印字カス防止等の目的に応じて顔料を含有させることができる。顔料の具体例には、例えば無機顔料として、水酸化アルミニウム、珪藻土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ、非晶質珪酸カルシウム、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイต์、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト等が挙げられる。また、有機顔料として、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等の単量体を主成分とする樹脂、またはこれらの単量体を主成分とする共重合樹脂等からなる樹脂微粒子、これらの樹脂を殻とするプラスチック中空粒子、貫通孔を有する有機顔料、開口部を有する有機顔料等が挙げられ、これらは、単独若しくは2種以上混合して用いることができる。

【0053】

保護層には、耐スティッキング性を向上する観点から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、カスターワックス等のワックス類を含有させることができる。また、その他助剤として顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、防腐剤等を適宜含有させることができる。

【0054】

本発明における支持体としては、特に限定されず、中性紙または酸性紙等の上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、グラシン紙等の紙類、各種の織布または不織布、透明、不透明または白色の合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、合成繊維紙、金属箔、蒸着シート、或いはこれらを貼り合わせ等で組合せた複合シートを目的に応じて任意に使用することができる。支持体の厚みは特に限定しないが、通常、20～200 μm程度である。

【0055】

本発明では、必要に応じて支持体と感熱記録層との間に、下塗り層を設けることもできる。これにより、記録感度及び記録走行性をより一層高めることができる。

【0056】

下塗り層には、顔料を含有させることができる。顔料としては、特に限定されず、例えば焼成カオリン、珪藻土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質珪酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂、尿素ーホルマリン樹脂、ポリエチレン、ナイロン、スチレン、アクリル、炭化水素等からなる樹脂微粒子、プラスチック中空粒子等の有機顔料が挙げられる。これらの中でも、焼成カオリンとプラスチック中空粒子を併用することが好ましい。

【0057】

下塗り層には、水性接着剤を含有させることができる。水性接着剤としては、特に限定されず、例えば完全鹼化または部分鹼化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、カルボキシ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、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、スチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレンーアクリル酸

共重合体のアルカリ塩、スチレンーアクリル酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性樹脂、及びスチレンーブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等の疎水性樹脂等が挙げられる。

【0058】

下塗り層には、助剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、蛍光増白剤、防腐剤等を適宜含有させることができる。

【0059】

下塗り層は、例えば水を分散媒体とし、無機顔料、プラスチック中空粒子、水性接着剤、助剤等を混合することによって調製された下塗り層用塗液を用いて、下塗り層の塗布量が乾燥重量で好ましくは $2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 程度、より好ましくは $4 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 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。

10

【0060】

各層を形成する塗液を塗布または含浸する装置としては、特に限定されず、一般に公知の装置を用いることができる。塗布または含浸する装置としては、例えば、バーコーター、ピュアブレードコーター、ロッドブレードコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、カーテンコーター、スロットダイコーター、グラビアコーター、チャンプレックスコーター、ブラシコーター、スライドビードコーター、カレンダーサイズプレス、ツーロールあるいはメタリングブレード方式のサイズプレスコーター、ビルブレードコーター、ショートドウェルコーター、ゲートロールコーター、カレンダーによるニップコーター等が挙げられる。

20

【0061】

各層を形成する塗液を塗布した後に、乾燥させる方法は、特に限定されず、公知の抄紙工程または乾燥工程において用いられる方法の中から適宜選択すればよい。各層を1層ずつ塗布及び乾燥する逐次塗布法、複数の塗液を重ねた後に乾燥する同時多層塗布法等を採用することができる。

【0062】

なお、必要に応じて支持体の感熱記録層を有する面とは反対の面に、裏面保護層、印刷層、磁気記録層、或いはインクジェット記録層を設けることもできる。また、各層を形成した後の任意の過程において、スーパーカレンダー等によって平滑化処理を施すこと等も可能である。更に、裏面に粘着剤層を設けてラベル加工、ダイカット等の加工が施されていてもよく、感熱記録体の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。

30

【実施例】

【0063】

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。

【0064】

実施例1

・下塗り層用塗液の調製

焼成カオリン（商品名：アンシレックス93、BASF社製）60部を水80部に分散して得られた分散物に、プラスチック微小中空粒子（商品名：ローペイクSN-1055、ローム&ハース社製、固形分濃度26.5%）75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%）31部と、カルボキシメチルセルロース（商品名：セロゲン7A、第一工業製薬社製）2.5部、同じくカルボキシメチルセルロース（商品名：セロゲンAGガム、第一工業製薬社製）1部、及び水15.5部を混合攪拌して、下塗り層用塗液を得た。

40

【0065】

・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10部、メチル

50

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、サンドミルでレーザ回折式粒度分布測定装置 S A L D - 2 2 0 0 (島津製作所社製) によるメジアン径が $0.5 \mu\text{m}$ になるまで粉碎してロイコ染料分散液 (以下、A 液ともいう) を得た。

【0066】

・呈色剤分散液の調製

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 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、サンドミルでレーザ回折式粒度分布測定装置 S A L D - 2 2 0 0 (島津製作所社製) によるメジアン径が $1.5 \mu\text{m}$ になるまで粉碎して呈色剤分散液 (以下、B 液ともいう) を得た。

【0067】

・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 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、サンドミルでレーザ回折式粒度分布測定装置 S A L D - 2 2 0 0 (島津製作所社製) によるメジアン径が $1.0 \mu\text{m}$ になるまで粉碎して増感剤分散液 (以下、C 液ともいう) を得た。

【0068】

・感熱記録層用塗液の調製

A 液 33.5 部、B 液 68 部、C 液 10.5 部、完全鹼化ポリビニルアルコール (商品名: P V A 1 1 0、鹼化度: 99 モル%、平均重合度: 1000、クラレ社製) の 10 % 水溶液 30 部、部分鹼化ポリビニルアルコール (商品名: P V A 2 0 5、鹼化度: 88 モル%、平均重合度: 500、クラレ社製) の 20 % 水溶液 5 部、ブタジエン系共重合体ラテックス (商品名: L - 1 5 7 1、旭化成社製、固形分濃度 48 %) 16.5 部、軽質炭酸カルシウム (商品名: B r i l l i a n t - 1 5、白石工業社製) 42 部、パラフィンワックスエマルジョン (商品名: ハイドリン L - 7 0 0、中京油脂社製、固形分濃度 30 %) 10 部、グルオキシル酸ナトリウム (商品名: S P M - 0 1、日本合成化学工業製) の 10 % 水溶液 30 部、及び水 75 部を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0069】

・保護層用顔料分散物の調製

カオリン (商品名: H Y D R A G L O S S 9 0、K a M i n L L C 社製) 55.5 部、水酸化アルミニウム (商品名: ハイジライト H - 4 2 M、昭和電工社製) 4 部、分散剤 (商品名: アロン T - 5 0、東亜合成社製、固形分濃度 40 %) 0.5 部、水 40 部からなる組成物を、ホモキサーで 1 時間分散し、保護層用顔料分散物を得た。

【0070】

・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 A (商品名: ゴーセファイマー Z - 2 0 0、鹼化度: 99.4 モル%、平均重合度: 1000、変性度: 5 モル%、日本合成化学工業社製) の 10 % 水溶液 210 部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール B (商品名: ゴーセファイマー Z - 1 0 0、鹼化度: 99.4 モル%、平均重合度: 500、変性度: 5 モル%、日本合成化学工業社製) の 20 % 水溶液 80 部、上記保護層用顔料分散物 100 部、ステアリン酸亜鉛の水分散物 (商品名: ハイドリン Z - 8 - 3 6、中京油脂社製、固形分濃度 36 %) 5.6 部、ポリエチエンワックスエマルジョン (商品名: ケミパール W - 4 0 0、固形分濃度 40 %、三井化学社製) 2.5 部、及び酢酸マグネシウム (米山化学工業社製) 3 部からなる組成物を混合攪拌し、保護層用塗液を得た。

【0071】

・感熱記録体の作製

坪量 60 g/m^2 の上質紙の一方の面に、下塗り層用塗液、感熱記録層用塗液、及び保護層用塗液をこの順に用いて、乾燥後の塗布量がそれぞれ 6.0 g/m^2 、 4.5 g/m^2 、及び 2.0 g/m^2 となるように塗布及び乾燥して、下塗り層、感熱記録層、及び保護層を順次形成した後、スーパーカレンダーで表面を平滑化して感熱記録体を得た。

【0072】

10

20

30

40

50

実施例 2

実施例 1 の感熱記録層用塗液の調製において、グルオキシル酸ナトリウムの 10 % 水溶液の量を 30 部に代えて 15 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0073】

実施例 3

実施例 1 の保護層用塗液の調製において、酢酸マグネシウムの 3 部に代えて、酢酸カルシウム（キシダ化学社製）3 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0074】

比較例 1

実施例 1 の感熱記録層用塗液の調製において、グリオキシル酸ナトリウムを用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

10

【0075】

比較例 2

実施例 1 の保護層用塗液の調製において、酢酸マグネシウムを用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

【0076】

比較例 3

実施例 1 の感熱記録層用塗液の調製において、グリオキシル酸ナトリウムの 10 % 水溶液 30 部に代えて、ジメチロールウレアの 30 % 水溶液 10 部を用いて、更に水 20 部を追加した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

20

【0077】

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。

【0078】

・耐水性

感熱記録体を 40 °C で 70 % RH の環境下に 24 時間放置した後、23 °C で 65 % RH の環境下において、未記録部の表面（保護層表面）に水を 10 μ l 垂らし、この水を滴下した未記録部が内側になるように二つ折りにして、その外側に当たる裏面に 100 g / cm^2 の荷重を掛け、24 時間放置する処理を行った。この処理後、未記録部を剥がして、保護層の貼り付きによる支持体からの層剥離を目視によって下記の基準で評価した。

30

◎：貼り付きがなく、層剥離もない。

○：ほとんど貼り付きがなく、ごく僅かに層剥離があるが、実用上問題がない。

△：貼り付きがあり、部分的に層剥離が発生し、実用上問題がある。

×：貼り付きが著しくあり、全体的に層剥離が発生する。

【0079】

・耐黄変性

感熱記録体を 40 °C で 70 % RH の環境下に 24 時間放置した後、40 °C で 90 % RH の環境下で 3 日間放置する処理を行った。分光白色度測色計 SC-10WN（スガ試験機社製）を用いて、この処理前と処理後における未記録部の b^* 値を測定し、その差 Δb^* 値を求めた。また、下記の基準で評価した。

40

○： Δb^* 値が 1.0 未満であり、黄変の度合いがほとんどわからない。

×： Δb^* 値が 1.0 以上であり、黄変の度合いがはっきりとわかる。

【0080】

【表 1】

	耐水性	耐黄変性	
		Δb^* 値	評価
実施例1	◎	0.85	○
実施例2	○	0.94	○
実施例3	◎	0.86	○
比較例1	×	0.81	○
比較例2	△	0.90	○
比較例3	◎	9.64	×