

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6581527号
(P6581527)

(45) 発行日 令和1年9月25日 (2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/327 (2006.01)

B 4 1 M 5/327 2 1 O

B 4 1 M 5/337 (2006.01)

B 4 1 M 5/337 2 3 O

請求項の数 1 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-44110 (P2016-44110)
 (22) 出願日 平成28年3月8日 (2016.3.8)
 (65) 公開番号 特開2017-159489 (P2017-159489A)
 (43) 公開日 平成29年9月14日 (2017.9.14)
 審査請求日 平成30年8月22日 (2018.8.22)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都墨田区両国二丁目10番14号
 (72) 発明者 森田 邦男
 東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱
 製紙株式会社内

審査官 廣田 健介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、湿式粉碎された染料前駆体及び湿式粉碎された顕色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録材料の製造方法であって、該染料前駆体はクリスタルバイオレットラクトンであり、クリスタルバイオレットラクトンの湿式粉碎時における有機分散質中に占めるクリスタルバイオレットラクトンの割合は95質量%以上であり、分散剤としてポリビニルアルコールおよび無水マレイン酸共重合体を使用し、該分散剤総固形分中に占める無水マレイン酸共重合体の割合が1～5質量%であり、該クリスタルバイオレットラクトンを含む分散質の体積平均粒子径が1.5 μm以下になるまで湿式粉碎することを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い印字濃度が得られ、かつ製造安定性、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性に優れた感熱記録材料が得られる、感熱記録材料の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の染料前駆体（以下、染料前駆体と記載する。）、および電子受容性顕色剤（以下、顕色剤と記載する。）を主成分とする感熱記

録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時に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材料は、比較的簡単な装置で記録画像が得られ、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。特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のＡＴＭの利用明細書、各種レシート等、財務関係の記録用紙やＰＯＳシステム用の感熱記録ラベルあるいは感熱記録タグ等にも感熱記録材料が用いられるようになっており、その用途は急速に拡大しつつある。

【０００３】

ＰＯＳシステム用途については、バーコード情報に基づき販売した商品の情報を瞬時に判読されることから、高い印字濃度を示す感熱記録材料が要望されている。この要求を満たすために、染料前駆体は、サンドグラインダー、ボールミル、アトライター、ビーズミル等の粉碎機にて湿式粉碎する方法により微粒化して用いられる。微粒化された染料前駆体を用いることで、加熱により染料前駆体が溶融しやすくなり、溶融した染料前駆体が顕色剤と分子レベルで混じり合い発色反応が促進される。

【０００４】

また、ＰＯＳシステム用途については、黒発色のみならず、青発色の感熱記録材料が使用される場合がある。青発色の感熱記録材料は、黒発色の感熱記録材料と比較して、保存特性が劣る傾向が強く、感熱記録材料の画像部がポリ塩化ビニルなどのプラスチックと接触した場合に、プラスチック中に含まれる可塑剤などの添加剤の浸透により、画像濃度が低下してしまい、判読しにくくなってしまう問題があり、可塑剤に対する画像部の保存性（以下、耐可塑剤性と記載する。）に優れた感熱記録材料が要求されている。

【０００５】

また、青色に発色する染料前駆体としてクリスタルバイオレットラクトン（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）が知られている。感熱記録層に染料前駆体としてクリスタルバイオレットラクトンを使用した場合、高い印字濃度が得られ、画像部の保存性及び地肌部の保存性に優れた感熱記録材料が得られることは、例えば特開平１１－５８９５０号公報（特許文献１）、特開２００２－２８３７４０号公報（特許文献２）、特開２００３－１８２２４４号公報（特許文献３）に記載されている。しかしながら、クリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎する際、クリスタルバイオレットラクトン分散液がゲル化したり、分散質が沈降、凝固するなどの製造安定性に問題を有していた。また、近年では感熱記録材料の使用環境はより過酷になってきているが、クリスタルバイオレットラクトンを使用する感熱記録材料は、高温環境下に曝された場合の耐熱地肌かぶり性、及び高温高湿度環境下に曝された場合の耐湿熱地肌かぶり性の点で満足できるものではなかった。

【０００６】

一方、顕色剤や発色を促進させるための適当な低融点を持つ熱可融成分（増感剤）を湿式粉碎する際の分散剤として、無水マレイン酸共重合体とポリビニルアルコールを用いることで製造安定性や地肌部の保存性が改善できることが知られており、例えば特開２０１１－１８９５２５号公報（特許文献４）に記載される。しかし、この技術を用いてもクリスタルバイオレットラクトンを用いた感熱記録材料の耐湿熱地肌かぶり性については十分に満足することはできず、改善が要望されていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平１１－５８９５０号公報

【特許文献２】特開２００２－２８３７４０号公報

【特許文献３】特開２００３－１８２２４４号公報

【特許文献４】特開２０１１－１８９５２５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、高い印字濃度が得られ、かつ製造安定性、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性に優れた感熱記録材料が得られる、感熱記録材料の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

支持体上に、湿式粉碎された染料前駆体及び湿式粉碎された顕色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録材料の製造方法であって、該染料前駆体はクリスタルバイオレットラクトンであり、クリスタルバイオレットラクトンの湿式粉碎時における有機分散質中に占めるクリスタルバイオレットラクトンの割合は95質量%以上であり、分散剤としてポリビニルアルコールおよび無水マレイン酸共重合体を使用し、該分散剤総固形分中に占める無水マレイン酸共重合体の割合が1～5質量%であり、該クリスタルバイオレットラクトンを含む分散質の体積平均粒子径が1.5μm以下になるまで湿式粉碎することを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によって、高い印字濃度が得られ、かつ製造安定性、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性に優れた感熱記録材料が得られる、感熱記録材料の製造方法を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の内容を更に具体的に説明する。

【0012】

先述の通り、青色の染料前駆体としてクリスタルバイオレットラクトンが知られており、感熱記録層に染料前駆体として湿式粉碎したクリスタルバイオレットラクトンを使用した感熱記録材料は、印字濃度に優れる。しかしながら、クリスタルバイオレットラクトンを体積平均粒子径1.5μm以下まで湿式粉碎するにあたっては、クリスタルバイオレットラクトン分散液がゲル化したり、分散質が沈降、凝固するなど製造安定性に問題を有していた。さらに、感熱記録層に染料前駆体としてクリスタルバイオレットラクトンを含む感熱記録材料は、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性の点で十分満足できるものではなかった。本発明者はこの課題について鋭意検討を行った結果、クリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎する際、有機分散質中に占めるクリスタルバイオレットラクトンの割合は95質量%以上であり、分散剤としてポリビニルアルコールおよび無水マレイン酸共重合体を使用し、該分散剤総固形分中に占める無水マレイン酸共重合体の割合が1～15質量%であり、該クリスタルバイオレットラクトンを含む分散質の体積平均粒子径が1.5μm以下になるまで湿式粉碎することにより、高い印字濃度が得られ、かつ製造安定性、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性に優れた感熱記録材料が得られることを見出し、本発明に至った。

30

【0013】

40

本発明における無水マレイン酸共重合体は、モノマーユニットとして無水マレイン酸を含む共重合体を指し、コモノマーとしては、α-アルキルスチレン、イソブチレン、エチレン、酢酸ビニル、スチレン、スチレンベンジルメタクリレート、ビニルトルエン、マレイン酸、メチルビニルエーテルなどが挙げられる。また、エステル化されてもよく、塩であってもよい。また、これらのような無水マレイン酸共重合体は必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することもできる。上記無水マレイン酸共重合体において、スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩またはスチレンイソブチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩を使用してクリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎した場合、製造安定性に特に優れる感熱記録材料を得ることができるためより好ましい。これらのような無水マレイン酸共重合体は市販品を利用することもでき、例えば荒川化学工業(株)よ

50

りポリマロン 1318、ダウケミカル日本（株）よりオロタン 165A 等の製品名で市販されているものを入手し利用することも可能である。

【0014】

本発明におけるポリビニルアルコールは、モノマーユニットとしてビニルアルコールから構成される重合体を指す。また、ポリビニルアルコール側鎖に官能基を導入してもよく、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、カルボン酸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、アמיד変性ポリビニルアルコール、アミド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、シリコーン変性ポリビニルアルコール、ニトリル変性ポリビニルアルコール、ピロリドン変性ポリビニルアルコール、ブチラル変性ポリビニルアルコールなどが挙げられる。また、これらのようなポリビニルアルコールは必要に応じて 1 種、もしくは 2 種以上を使用することもできる。上記ポリビニルアルコールにおいて、スルホン酸変性ポリビニルアルコールまたはカルボン酸変性ポリビニルアルコールを使用してクリスタルバイオレットラクトンを粉砕した場合、製造安定性に特に優れた感熱記録材料を得ることができるためより好ましい。

10

【0015】

本発明において、クリスタルバイオレットラクトンは、好ましくは水を分散媒体として使用して湿式粉砕される。水以外の分散媒体としては、水に相溶性のある有機溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール等が挙げられる。分散媒体全体に占める水の割合は 90 質量%以上が好ましい。なお本発明において、分散剤としてポリビニルアルコールおよび無水マレイン酸共重合体を使用するとは、湿式粉砕時において上記した分散媒体がこれら化合物を含有することを意味する。

20

【0016】

本発明においてクリスタルバイオレットラクトンは、サンドグライNDER、ボールミル、アトライター、ビーズミル等の各種湿式粉砕機によって、有機分散質中のクリスタルバイオレットラクトンの割合を 95 質量%以上とし、該クリスタルバイオレットラクトンを含む分散質の体積平均粒子径を $1.5 \mu\text{m}$ 以下になるまで粉砕した後、感熱記録層の感熱層塗工液の調製に用いられる。なお、本発明のクリスタルバイオレットラクトンと共に粉砕できる他の有機分散質としては、クリスタルバイオレットラクトン以外の染料前駆体、増感剤、保存性改良剤などを例示することができる。有機分散質中のクリスタルバイオレットラクトンの割合を 95 質量%未満の範囲とした場合、耐湿熱地肌かぶり性が悪化する。これは、クリスタルバイオレットラクトンと他の有機分散質との相溶効果により、感熱記録材料とした場合の発色反応が促進されてしまい、耐湿熱地肌かぶり性が悪化するためと考えられる。また、上記のクリスタルバイオレットラクトンを含む分散質の体積平均粒子径を $1.5 \mu\text{m}$ よりも大きくした場合、印字濃度と耐可塑剤性が悪化する。これは、体積平均粒子径の大きい染料前駆体を用いた場合、加熱により染料前駆体が溶融しにくくなり、溶融した染料前駆体が顔色剤と分子レベルで混じり合い発色反応が抑制されてしまうためである。なお、クリスタルバイオレットラクトンは市販品を利用することもでき、例えば山田化学工業（株）より CVL 等の製品名で市販されているものを入手し利用することも可能である。また、本発明における体積平均粒子径とは、レーザー回折・散乱法によって得られた粒度分布から算術される体積平均粒子径のことであり、具体的には、マイクロトラック・ベル（株）製マイクロトラックシリーズ、（株）堀場製作所製 LA シリーズ、（株）島津製作所製 SALD シリーズ、ベックマン・コールター（株）製 LS シリーズ等によって測定することができる。

30

40

【0017】

本発明においてクリスタルバイオレットラクトンを湿式粉砕する際、分散剤総固形分に対して無水マレイン酸共重合体の割合は 1 ~ 15 質量%である。より好ましい無水マレイン酸共重合体の割合は分散剤総固形分に対して 1 ~ 5 質量%である。このような範囲に調整することで、耐湿熱地肌かぶり性にとりわけ優れた感熱記録材料を得ることが可能となる。

50

【 0 0 1 8 】

クリスタルバイオレットラクトンを、無水マレイン酸共重合体およびポリビニルアルコールと共に、上記した範囲で湿式粉碎して感熱記録材料を製造した場合、製造安定性、印字濃度、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性の全てに優れる感熱記録材料が得られる理由は、以下のように推測される。

【 0 0 1 9 】

分散剤として無水マレイン酸共重合体を使用してクリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎した場合、無水マレイン酸共重合体とクリスタルバイオレットラクトンとの親和性が高いため、クリスタルバイオレットラクトンが無水マレイン酸共重合体に効率的に保護されるため、湿式粉碎の際ゲル化しにくくなり、粉碎後のクリスタルバイオレットラクトン分散液の状態でも分散質が沈降しにくく、沈降物の凝固が起こりにくくなる。しかし、分散剤総固形分に対して無水マレイン酸共重合体の割合が15質量%よりも高くなると、耐湿熱地肌かぶりが悪化する。これは、前記した親和性が高くなりすぎ、クリスタルバイオレットラクトンが過剰に粉碎されることで、活性な表面が発生し、顕色剤と混合していないにもかかわらずクリスタルバイオレットラクトン微粒子だけでも青く変色するためと考えられる。一方、分散剤として、無水マレイン酸共重合体とポリビニルアルコールを併用して、分散剤総固形分に対して無水マレイン酸共重合体の割合は1～15質量%の範囲でクリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎した場合、クリスタルバイオレットラクトン表面で無水マレイン酸共重合体及びポリビニルアルコールの相互作用によって最適な保護膜が形成されることにより、ゲル化を起こすことなく、また過剰な粉碎も抑えられるため、優れた耐湿熱地肌かぶり性が得られるものと推測される。

【 0 0 2 0 】

本発明においてクリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎する際、無水マレイン酸共重合体とポリビニルアルコール以外に併用できる他の分散剤としては、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン等のプロテイン、キトサンの酸中和物、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、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、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルスルホン酸塩等の水溶性高分子化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪酸金属塩等のアニオン系低分子界面活性剤、アセチレングリコール等のノニオン系界面活性剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種以上を使用することができる。本発明において、分散剤の総固形分は、クリスタルバイオレットラクトンを含む分散質総量に対して、5～30質量%の範囲で使用することが好ましい。なお、無水マレイン酸共重合体とポリビニルアルコールは、分散剤の総固形分に対して80質量%以上の範囲で使用した場合、製造安定性に特に優れるため好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明においてクリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎するにあたり、使用するメディアの粒子径は、得ようとする分散質の所望の粒径によって適宜選択すれば良いが、シャープな粒度分布かつ微粒化を進めるためには直径0.2～2.0mmの範囲のビーズが好ましく、材質はガラス、ジルコニア、アルミナなどを例示することができる。また、粉碎室内におけるビーズ粒子の見かけの充填率は、好ましくは30～95容積%、より好ましくは40～90容積%である。さらに、クリスタルバイオレットラクトンを粉碎する際の処理温度は50℃以下にすることが望ましい。50℃より高い温度で処理した場合、ゲル化を引き起こす場合がある。

【 0 0 2 2 】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層が含有する染料前駆体としては前記したクリスタルバイオレットラクトン以外にも一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられている染料前駆体を含有することができる。例えば、3-(1-エチル-2-メチル

10

20

30

40

50

50

50

ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - n - ヘキシル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - n - ヘキシル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、 3 - (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、 3 - (1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 , 7 - ジアザフタリド、 3 - (1 - n - ノニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - メトキシ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エトキシ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - フェニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - n - ペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、 3 - (1 - n - ヘプチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、 3 - (1 - n - ノニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、 3 - (4 - ジメチルアミノ - 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 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - n - ヘキシルオキシフェニル) - 4 - アザフタリドなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これらは、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる染料前駆体総固形分に対して、クリスタルバイオレットラクトンの割合が50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは75質量%以上である。また、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、染料前駆体の総量は5～40質量%を占めることが好ましい。

【0023】

本発明において、クリスタルバイオレットラクトンを湿式粉碎する際、耐熱地肌かぶり性や耐湿熱地肌かぶり性改良を目的として、無機の分散質と共に湿式粉碎することも可能である。該無機の分散質としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、非晶質珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、アルミナ、コロイダルアルミナ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、リトポン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、加水ハロイサイト等が例示される。全分散質中に占める無機の分散質の割合は、20質量%未満が好ましい。これにより製造安定性に優れた感熱記録材料を得ることができる。さらに、クリスタルバイオレットラクトンを粉碎した後の分散液を40～80の範囲で加温処理しても良い。

【0024】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に用いられる顕色剤としては、各種公知のものが使用可能である。例えば、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'-プロポ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、4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ドデシルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオ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、3,4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ - 4' - ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、2, 4 - ビス (フェニルスルホニル) フェノール、p - フェニルフェノール、p - ヒドロキシアセトフェノン、1, 1 - 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、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - 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) 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 (3 - クロロ - 4 - 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) - 1 - フェニルエタン、1, 3 - ビス [2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、1, 3 - ビス [2 - (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、1, 4 - ビス [2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸メチル、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチル、4, 4' - チオビス (2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール)、4 - ヒドロキシフタル酸ジメチル、4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4 - ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、サリチルアニリド、5 - クロロサリチルアニリド、サリチル酸、3, 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸、3, 5 - ビス (α - メチルベンジル) サリチル酸、4 - [2' - (4 - メトキシフェノキシ) エチルオキシ] サリチル酸、3 - (オクチルオキシカルボニルアミノ) サリチル酸あるいはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) ベンゼンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) - 1 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフタレンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、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、3 - (3 - トシルウレイド) フェニル p - トルエンスルホナート、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 - { [(4 - メチルフェニル) カルバモイル] アミノ } フェニル) ベンゼンスルホンアミド、4 - メチル - N - { 2 - [(フェニルカルバモイル) アミノ] フェニル } ベンゼンスルホンアミド、4 - メチル - N - (2 - { [(4 - メチルフェニル) カルバモイル] アミノ } フェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - ブチルブチル - 4 - [3 - (p - トルエンスルホニル) ウレイド] ベンゾエート、3, 3' - (4, 4' - メチレンジフェニル) ビス (ウレイド p - トリスルホン)、ビス { 3 - [3' - (p - トルエンスルホニル) ウレイド] ベンゾエート }、1, 5 - (3 - オキソペンチレン) ビス { 3' - [3' - (p - トルエンスルホニル) ウレイド] ベンゾエート }、N - フェニルスルホニル - N' - フェニルウレアの誘導体などが挙げられるが、これに限定されるものではない。これらは、1 種もしくは 2 種以上を混合して用いることができる。なかでも、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホンなどのジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体、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、3 - (3 - トシルウレイド) フェニル p - トルエンスルホナートなどに代表される、分子内にフェニルウレイド構造を有する顕色剤を使用した場合、耐可塑剤性に優れた感熱記録材料が得られるため好ましく、特に 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、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを使用した場合、上記した効果に加え、さらに耐熱地肌かぶりや耐湿熱地肌かぶりにとりわけ優れた感熱記録材料が得られるため好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

染料前駆体と顔色剤の含有比率は、これらの種類とその組み合わせによって適宜決められるものであるが、染料前駆体の総量に対して顔色剤の総量を 1 0 0 ~ 5 0 0 質量%とすることが好ましく、より好ましくは 1 5 0 ~ 3 5 0 質量%である。

【 0 0 2 6 】

本発明において、感熱記録層は、その熱応答性を更に向上させるために、発色反応を促進する低融点の熱可溶成分（以下、増感剤と記載する。）を含有することができる。この場合、増感剤としては、融点が 6 0 ~ 1 8 0 の化合物が好ましい。増感剤の具体例としては、パルミチン酸モノアミド、ステアリン酸モノアミド等の脂肪酸モノアミド類、ジフェニルスルホン、N - ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N - ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、N - ステアリル尿素、ベンジル - 2 - ナフチルエーテル、p - トルエンスルホンアミド、m - ターフェニル、4 - ベンジルビフェニル、2 , 2 ' - ビス（4 - メトキシフェノキシ）ジエチルエーテル、 α , α ' - ジフェノキシ - o - キシレン、ビス（4 - メトキシフェニル）エーテル、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ビス（4 - メチルベンジル）エステル、蔞酸ビス（4 - クロロベンジル）エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ビス（4 - アリルオキシフェニル）スルホン、1 , 2 - ビス（3 - メチルフェノキシ）エタン、1 , 2 - ジフェノキシエタン、4 - アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。かかる増感剤は、1 種もしくは 2 種以上を併用することが可能である。また、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、増感剤の総量が 5 ~ 5 0 質量%を占めることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、感熱記録層は、必要に応じて、さらにヒンダードフェノール系化合物、またはヒンダードアミン系化合物、リン酸エステル誘導体、あるいはベンゾトリアゾール誘導体等の保存性改良剤を含有することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明における感熱記録層に必要なに応じて用いられるヒンダードフェノール系化合物の具体的な例としては、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス（5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）エタン、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）エタン、1 , 1 , 2 , 2 - テトラキス（3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）エタン、1 , 1 , 3 - トリス（3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 - トリス（5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 - トリス（3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 - トリス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 - トリス（5 - フェニル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 - トリス（3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 - トリス（5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）ブタン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）プロパン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、1 , 1 , 5 , 5 - テトラキス（5 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）ペンタン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル）ペンタン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（5 - フェニル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）プロパン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル）プロパン、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(3 - メチル - 6 - 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' - チオビス(2 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス(2, 6 - ジメチルフェノール)、4, 4' - チオビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス(4 - tert - オクチルフェノール)、2, 2' - チオビス(3 - tert - オクチルフェノール)、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、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジブプロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパンなどを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また、これらの化合物は必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。

10

【0029】

本発明における感熱記録層に必要なに応じて用いられるヒンダードアミン系化合物の具体的な例としては、ビス(2, 2, 6, 6, - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、コハク酸 - ビス(2, 2, 6, 6, - テトラメチル - 4 - ピペリジル)エステル、ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 - テトラキス[1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル(4 - ピペリジル)]エステル、ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 - テトラキス[2, 2, 6, 6 - テトラメチル(4 - ピペリジル)]エステルなどを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また、これらの化合物は必要に応じて1種、

20

【0030】

本発明における感熱記録層に必要なに応じて用いられるリン酸エステル誘導体の具体的な例としては、トリフェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4 - クロロフェニル)ホスフェート、ビス(ベンジルオキシフェニル)ホスフェート、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスフェート、ジメチルオキシホスフェート、ジエチルオキシホスフェート、ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ホスフェート、3, 5 - ジ - tert - ブチルジフェニルホスフェート、ジエチル(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ホスフェート、及び2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスフェートのナトリウム塩、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスフェートのカルシウム塩、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスフェートの亜鉛塩、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスフェートのアンモニウム塩、およびカリウム塩などを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また、これらの化合物は必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。

30

【0031】

本発明における感熱記録層に必要なに応じて用いられるベンゾトリアゾール誘導体の具体的な例としては、2 - (2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - アミノフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 5 - tert - ブチルベンゾトリアゾール、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、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、メチル - 3 - (3 - tert - ブチル - 5 - ベンゾトリアゾリル - 4 - ヒドロ

40

50

キシフェニル)プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、5-tert-ブチル-3-(5-クロロ-ベンゾトリアゾリル)-4-ヒドロキシベンゼン-プロピオン酸オクチル、2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホフェニル)ベンゾトリアゾールナトリウム塩、2-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシ-5-スルホフェニル)ベンゾトリアゾールナトリウム塩、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(5-メチルベンゾトリアゾリル)フェノール]、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾリル)フェノール]、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリルフェノール]、2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2,2'-イソプロピリデンビス(4-メチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2,2'-イソプロピリデンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリルフェノール]、2,2'-オクチリデンビス[4-メチル-6-(5-メチルベンゾトリアゾリル)フェノール]などを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また、これらの化合物は必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。

【0032】

前記本発明における感熱記録層に必要なに応じて用いられるヒンダードフェノール系化合物、またはヒンダードアミン系化合物、リン酸エステル誘導体、あるいはベンゾトリアゾール誘導体の添加量は合計量で、染料前駆体に対して5~100質量%が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は10~80質量%である。

【0033】

本発明において、耐スティッキング性向上、白色度向上等の目的に応じて、感熱記録層に各種顔料を使用することができる。例えば、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、非晶質珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、アルミナ、コロイダルアルミナ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、リトボン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、加水ハロイサイト等の白色無機顔料等公知の顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。顔料は感熱記録層の総固形分中10~50質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0034】

本発明において、感熱記録層のバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子化合物、または水分散性高分子化合物を用いることができる。具体的には、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン等のプロテイン、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、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、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、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/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等の水溶性高分子化合物、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等の水分散性高分子化合物等が挙げられるが、

これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。バインダーは感熱記録層の総固形分中5～20質量%の範囲で使用する
ことが好ましい。

【0035】

また、感熱記録層は耐スティッキング性向上のためにステアリン酸亜鉛、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することができる。さらに感熱記録層は、耐水性を持たせるために各種の硬膜剤、架橋剤、分散剤、界面活性剤、蛍光染料、着色染料、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤等を含有することができる。

【0036】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層に含まれるクリスタルバイオレットラクトン以外の種々の成分、例えば前記したクリスタルバイオレットラクトン以外の染料前駆体、顕色剤、増感剤、保存性改良剤、顔料、滑剤、ワックスなどは、分散液とされた後、感熱記録層塗工液の調整に用いられることが好ましい。その分散液は、発色成分を構成する化合物を乾式粉碎して分散媒中に分散する方法、または発色成分を構成する化合物を分散媒に混入し湿式粉碎する方法等により得られる。本発明において、顕色剤、増感剤はそれぞれ単独、もしくは共に、水を分散媒体として使用し、サンドグライNDER、ボールミル、アトライター、ビーズミル等の各種湿式粉碎機によって分散剤と共に体積平均粒子径を好ましくは0.1～5.0 μmに粉碎して微粒子とした後、感熱記録層塗工液の調製に用いられることが好ましい。また、クリスタルバイオレットラクトン以外の染料前駆体は、
顕色剤とは別に、水を分散媒体として使用し、サンドグライNDER、ボールミル、アトライター、ビーズミル等の各種湿式粉碎機によって分散剤と共に体積平均粒子径を好ましくは0.1～5.0 μmに粉碎して微粒子とした後、感熱記録層塗工液の調製に用いられることが好ましい。

【0037】

本発明において、感熱記録層に含まれるクリスタルバイオレットラクトン以外の種々の成分の分散時に使用する分散剤としては、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ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、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、リン酸変性ポリビニルアルコール、
ブチラール変性ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン等のプロテイン、キトサンの酸中和物、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ジイソブチレン/無水マレイン酸共重合体塩、スチレン/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、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルスルホン酸塩等の水溶性高分子化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪酸金属塩等のアニオン系低分子界面活性剤、アセチレングリコール等のノニオン系界面活性剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。分散剤は各種成分に対して0.5～30質量%であることが好ましい。

【0038】

本発明において、感熱記録層の固形分塗工量としては、2～15 g/m²が好ましい。2 g/m²より少ないと低熱エネルギー領域の印字濃度が低くなる場合があり、15 g/m²より多いと感熱記録層が有する各種性能の向上は飽和に達し、感熱記録層の塗工時の生産効率が低下する場合がある。

【0039】

本発明において、支持体と感熱記録層の間には、支持体の平滑性、断熱性などの向上を

10

20

30

40

50

目的に、あるいは支持体が含有する各種成分が感熱記録層に悪影響を及ぼすことの抑制を目的に、アンダーコート層を有していることが好ましい。アンダーコート層は、バインダーおよび各種無機や有機の顔料を含み、また中空粒子などを含有させることができる。また、アンダーコート層が含有する他の助剤としては、滑剤、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、蛍光増白剤、分散剤、増粘剤、着色剤、帯電防止剤、架橋剤等公知のものが挙げられる。

【0040】

本発明のアンダーコート層が含有する顔料としては、例えば、タルク、カオリン、焼成カオリン、クレー、焼成クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、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、珪酸カルシウム、珪藻土、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、エチレン - 酢酸ビニル、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素 - ホルマリン樹脂フィラー、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挙げられ、これらを単独または2種以上併用して使用することができるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。タルク、カオリン、焼成カオリン等のケイ酸塩鉱物は特に好ましい。アンダーコート層における顔料の含有量はアンダーコート層の総固形量に対して60～90質量%とすることが好ましい。

【0041】

またアンダーコート層にはバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子化合物、または水分散性高分子化合物を用いることができる。その具体例としては、例えばデンプンまたはその誘導体、ヒドロ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、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、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、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、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/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等の水溶性高分子化合物、及びスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等の水分散性高分子化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダーは1種、もしくは2種以上を使用することができる。バインダーの使用量はアンダーコート層の総固形量に対して10～30質量%とすることが好ましい。

【0042】

本発明において、アンダーコート層に含まれる各種成分を水等を媒体として混合攪拌する際には、分散性を良くするために分散剤を使用することができる。使用する分散剤としては、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン等のプロテイン、キトサンの酸中和物、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ジイソブチレン/無水マレイン酸共重合体塩、スチレン/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、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルスルホン酸塩等の水溶性高分子化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪酸金属塩等のアニオン

系低分子界面活性剤、アセチレングリコール等のノニオン系界面活性剤、ヘキサメタリン酸ナトリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。分散剤は各種成分に対して0.1~30質量%であることが好ましい。

【0043】

本発明において、アンダーコート層は、水等を媒体とし、顔料およびバインダーや助剤とを共に混合攪拌して調製されたアンダーコート層用塗工液を固形分塗工量が好ましくは $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ となるように支持体上に塗布乾燥して形成される。

【0044】

本発明において、支持体としては、透明、半透明、及び不透明のいずれであってもよく、紙、各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、セラミック紙、ガラス板など、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。

【0045】

本発明において、支持体として紙支持体を用いる場合、紙支持体を製造する際に使用されるパルプとしては、針葉樹晒しクラフトパルプ(NBK P)、広葉樹晒しクラフトパルプ(LBK P)、針葉樹晒し亜硫酸パルプ(NBSP)、広葉樹晒し亜硫酸パルプ(LBSP)、TMP、CTMP、BCTMP、GP、RGP、CGP、木綿パルプ等の各種パルプやDIP等の各種古紙パルプ、ケナフ等の非木材繊維が挙げられるが、これらに限定

【0046】

本発明において、支持体として紙支持体を用いる場合、紙支持体が含有する填料としては公知の填料の中から適宜選択して使用することができる。このような填料としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、カオリン、焼成カオリン、非晶質シリカ、イライト、クレー、焼成クレー、二酸化チタン等の無機填料、及びプラスチックピグメント等の有機填料等を挙げることができることができるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。

【0047】

本発明において、支持体として紙支持体を用いる場合、紙支持体の灰分は5~25質量%であることが好ましく、より好ましくは7~20質量%である。5質量%未満では、良好な地合、平滑性が得にくい。25質量%を超える場合には、平滑性が飽和する一方で、原紙のサイズ性と表面強度が低下し、アンダーコート層や感熱記録層を塗工する際に断紙が発生しやすくなる。また、紙支持体の坪量は、 $20 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

【0048】

なお、本発明において、支持体として紙支持体を用いる場合、紙支持体中には、内添のためのサイズ剤(内添サイズ剤)としては、酸性抄造の場合、強化ロジンサイズ剤、エマルジョンサイズ剤、合成系サイズ剤などが、中性抄造の場合、アルキルケテンダイマー系、アルケニル無水コハク酸系、高級脂肪酸系、中性ロジンサイズ剤などを含有せしめることもできるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。また、外添のためのサイズ剤(外添サイズ剤)としては、スチレンマレイン酸系共重合体樹脂、スチレンアクリル酸系共重合体樹脂などのカチオン性ポリマーやアニオン性ポリマー、スチレン系ポリマー、イソシアネート系ポリマーなどのカチオン性ポリマー、ロジン、トール油及びフタル酸などのアルキド樹脂ケン化物、石油樹脂とロジンのケン化物などのアニオン性低分子化合物、 α -オレフィン-マレイン酸系共重合体樹脂、アクリル酸エステル-アクリル酸系共重合体樹脂、アルキルケテンダイマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて1種、もしくは2種以上を使用することができる。さらに、紙支持体は、上記したサイズ剤、パルプや各種填料以外に、ノニオン性、カチオン性、アニオン性あるいは両性の歩留り向上剤

、濾水性向上剤、紙力増強剤等で例示される各種の抄紙用内添助剤を、必要に応じて添加することができる。歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤の具体例としては、例えば、アルミニウム等の多価金属化合物（具体的には、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、塩基性アルミニウム化合物等）、非晶質シリカ、各種デンプン類、尿素樹脂、ポリアミド・ポリアミン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド等が例示できる。

【0049】

本発明において、感熱記録層上には、耐スティッキング性の向上、スクラッチ傷の防止、耐水性の向上、感熱発色画像の耐可塑剤性や耐薬品性の向上等を目的として保護層を設けることができる。保護層には、各種接着剤、無機顔料、各種硬化剤、各種架橋剤、紫外線吸収剤等を含有させ、単層または二層以上を積層させることができる。また、感熱記録層または保護層の表面にUVインキ等による印刷等を行ってもよい。

10

【0050】

本発明において、保護層の塗工量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。 0.5 g/m^2 より少ないと保護層が有する各種性能が発揮されず、 5 g/m^2 より多いとサーマルヘッドから感熱記録層へ到達する熱エネルギーのロスが多くなり、発色性の低下を招く場合がある。

【0051】

本発明において、感熱記録層が設けられている面と反対側の面には、カール防止、帯電防止等を目的としてバックコート層を設けてもよく、更に粘着加工等を行ってもよい。また、感熱記録層が設けられている面または反対側の面には、電氣的、磁氣的、または光学的に情報が記録可能な材料を含む層やインクジェット記録層等を設けてもよい。また、レーザー光による印字を行うために、感熱記録材料中の任意の層および支持体に光熱変換材料を含有させることもできる。

20

【0052】

本発明における各層の形成方式については、特に限定されることなく、周知の技術を用いて形成することができ、例えば、エアナイフコーター、各種ブレードコーター、各種バーコーター、各種カーテンコーター等の塗布装置や、平版、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン等の各種印刷方式等を用いることができる。更に、表面平滑性を改良するために、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ブラッシング等の装置を利用することができる等、感熱記録材料製造における種々の公知技術を用いることができる。

30

【実施例】

【0053】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例において、特に注意書きの無い場合は、%および部は全て質量基準である。また塗工量は絶乾塗工量である。

【0054】

実施例 1

(1) アンダーコート層塗工液の調製

40

以下の配合を混合し、充分攪拌して、アンダーコート層塗工液を得た。

20% スチレン - ブタジエンラテックス	75 部
20% 尿素変性リン酸エステル化デンプン水溶液	25 部
焼成カオリン	100 部
10% ポリアクリル酸アンモニウム水溶液	5 部
ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.5 部
水	199.5 部

【0055】

(2) アンダーコート層の形成

上記(1)で調製したアンダーコート層塗工液を、坪量 50 g/m^2 、JIS P81

50

50に基づく色相 b^* 値が1.8の上質紙に、固形分塗工量として 10 g/m^2 となるように塗工、乾燥して、紙支持体上にアンダーコート層を形成した。なお、作製したアンダーコート紙のJIS P 8150に基づく色相 b^* 値は1.8であった。

【0056】

(3) 染料前駆体分散液の調製

以下の配合を混合し、シンマルエンタープライゼス社製DYNOMILLMULTILAB、及び直径0.6mmガラスビーズを粉碎室内におけるビーズ粒子充填率70容積%で使用して、分散液の液温20の条件で分散質の体積平均粒子径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ になるまで湿式粉碎して、染料前駆体分散液を得た。

クリスタルバイオレットラクトン	100部	10
(山田化学工業社製、CVL)		
10%スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	99部	
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックスL-3266)		
10%スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	1部	
(荒川化学工業社製、ポリマロン1318を水で希釈したもの)		
水	160部	

【0057】

(4) 顕色剤分散液の調製

以下の配合を混合し、シンマルエンタープライゼス社製DYNOMILLMULTILAB、及び直径0.6mmガラスビーズを粉碎室内におけるビーズ粒子充填率80容積%で使用して、分散液の液温20の条件で顕色剤の体積平均粒子径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ になるまで湿式粉碎して、顕色剤分散液を得た。

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(ケミプロ化成社製、UU)	200部	20
10%スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	200部	
水	330部	

【0058】

(5) 顔料分散液の調製

以下の配合を混合攪拌して、顔料分散液を得た。

水酸化アルミニウム	160部	30
非晶質シリカ	160部	
10%ポリアクリル酸アンモニウム水溶液	32部	
水	720部	

【0059】

(6) 感熱記録層塗工液の調製

以下の配合を混合し、充分攪拌して、感熱記録層塗工液を得た。

染料前駆体分散液	360部	
顕色剤分散液	730部	
顔料分散液	1072部	
10%完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液	1200部	40
50%ステアリン酸亜鉛水分散液	160部	

【0060】

(7) 感熱記録材料の作製

上記(2)にて紙支持体上に形成したアンダーコート層上に、上記(6)で調製した感熱記録層塗工液を固形分塗工量で 3 g/m^2 となるように塗工して乾燥した後、カレンダー処理を行って、実施例1の感熱記録材料を作製した。なお、カレンダー処理後の感熱記録材料のベック平滑度は350秒であった。

【0061】

実施例2

実施例1の(3)染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更した以外

は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の感熱記録材料を作製した。

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 % スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	9 5 部
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)	
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	5 部
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)	
水	1 6 0 部
【 0 0 6 2 】	

参考例 1

10

実施例 1 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、参考例 1 の感熱記録材料を作製した。

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 % スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	9 0 部
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)	
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	1 0 部
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)	
水	1 6 0 部
【 0 0 6 3 】	

20

参考例 2

実施例 1 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、参考例 2 の感熱記録材料を作製した。

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 % スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	8 5 部
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)	
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	1 5 部
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)	
水	1 6 0 部
【 0 0 6 4 】	

30

実施例 5

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液 (荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの) 5 部に代えて、1 0 % スチレンイソブチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液 (ダウケミカル日本社製、オロタン 1 6 5 A を水で希釈したもの) 5 部を用いた以外は実施例 2 と同様にして、実施例 5 の感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 5 】

実施例 6

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 2 と同様にして、実施例 6 の感熱記録材料を作製した。

40

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 % カルボン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	9 5 部
(クラレ社製、3 - 8 6 S D)	
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	5 部
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)	
水	1 6 0 部
【 0 0 6 6 】	

実施例 7

50

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製と (6) 感熱記録層塗工液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 2 と同様にして、実施例 7 の感熱記録材料を作製した。

(3) 染料前駆体分散液		
クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部	
(山田化学工業社製、C V L)		
ジフェニルスルホン	5 部	
1 0 % スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	9 5 部	
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)		
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	5 部	10
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)		
水	1 7 0 部	

(6) 感熱記録層塗工液

以下の配合を混合し、充分攪拌して、感熱記録層塗工液を得た。

染料前駆体分散液	3 7 5 部	
顕色剤分散液	7 3 0 部	
顔料分散液	1 0 7 2 部	
1 0 % 完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液	1 2 0 0 部	
5 0 % ステアリン酸亜鉛水分分散液	1 6 0 部	
【 0 0 6 7 】		20

実施例 8

実施例 2 の (4) 顕色剤分散液の調製において、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 (ケミプロ化成社製、U U) 2 0 0 部に代えて、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 2 0 0 部を用いた以外は実施例 2 と同様にして、実施例 8 の感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 8 】

実施例 9

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製と (6) 感熱記録層塗工液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 2 と同様にして、実施例 9 の感熱記録材料を作製した。

(3) 染料前駆体分散液		
クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部	
(山田化学工業社製、C V L)		
ケイ酸マグネシウム	2 0 部	
(富田製薬社製、トミタ - A D 6 0 0)		
1 0 % スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	9 5 部	
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)		
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	5 部	
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)		
水	2 0 5 部	40

(6) 感熱記録層塗工液

以下の配合を混合し、充分攪拌して、感熱記録層塗工液を得た。

染料前駆体分散液	4 2 5 部	
顕色剤分散液	7 3 0 部	
顔料分散液	1 0 7 2 部	
1 0 % 完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液	1 2 0 0 部	
5 0 % ステアリン酸亜鉛水分分散液	1 6 0 部	
【 0 0 6 9 】		

比較例 1

実施例 1 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更して湿式

粉碎しようとしたが、染料前駆体分散液がゲル化して感熱記録材料を得ることができなかった。

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 %スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	1 0 0 部
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)	
水	1 6 0 部

【 0 0 7 0 】

比較例 2

実施例 1 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の感熱記録材料を作製した。 10

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 %スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	8 0 部
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)	
1 0 %スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	2 0 部
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)	
水	1 6 0 部

【 0 0 7 1 】

比較例 3

実施例 1 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の感熱記録材料を作製した。 20

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部
(山田化学工業社製、C V L)	
1 0 %スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	1 0 0 部
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)	
水	1 6 0 部

【 0 0 7 2 】

比較例 4

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、1 0 %スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)5部に代えて、1 0 %ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(B A S F 社製、D i s p e x A 4 0 を水で希釈したもの)5部を用いて湿式粉碎しようとしたが、染料前駆体分散液がゲル化して感熱記録材料を得ることができなかった。 30

【 0 0 7 3 】

比較例 5

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、1 0 %スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)5部に代えて、1 0 %スチレンアクリル水溶液(日本合成化学社製、モビニール D M 6 0 を水で希釈したもの)水溶液5部を用いて湿式粉碎しようとしたが、染料前駆体分散液がゲル化して感熱記録材料を得ることができなかった。 40

【 0 0 7 4 】

比較例 6

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製において、1 0 %スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)9 5部に代えて、1 0 %ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(B A S F 社製、D i s p e x A 4 0 を水で希釈したもの)9 5部を用いて湿式粉碎しようとしたが、染料前駆体分散液がゲル化して感熱記録材料を得ることができなかった。

【 0 0 7 5 】

比較例 7

実施例 2 の (3) 染料前駆体分散液の調製と (6) 感熱記録層塗工液の調製において、配合を以下のように変更した以外は実施例 2 と同様にして、比較例 7 の感熱記録材料を作製した。

(3) 染料前駆体分散液

クリスタルバイオレットラクトン	1 0 0 部	
(山田化学工業社製、C V L)		
ジフェニルスルホン	1 0 部	
1 0 % スルホン酸変性ポリビニルアルコール水溶液	9 5 部	
(日本合成化学工業社製、ゴーセネックス L - 3 2 6 6)		
1 0 % スチレン無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液	5 部	10
(荒川化学工業社製、ポリマロン 1 3 1 8 を水で希釈したもの)		
水	1 8 0 部	

(6) 感熱記録層塗工液

以下の配合を混合し、充分攪拌して、感熱記録層塗工液を得た。

染料前駆体分散液	3 9 0 部	
顕色剤分散液	7 3 0 部	
顔料分散液	1 0 7 2 部	
1 0 % 完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液	1 2 0 0 部	
5 0 % ステアリン酸亜鉛水分散液	1 6 0 部	
【 0 0 7 6 】		20

以上の実施例 1、2、5 ~ 9、参考例 1、2 および比較例 1 ~ 7 で作製した感熱記録材料を下記の評価に供した。各々の結果について表 1 に示した。なお表 1 において斜線を記載した箇所は、染料前駆体分散液のゲル化に伴い感熱記録材料が作製できず、かかる項目の評価ができなかったことを意味する。

【 0 0 7 7 】

[製造安定性]

染料前駆体分散液を調製した際の様子を観察し、以下の基準に従い評価した。

- : 染料前駆体分散液の粉碎時及び粉碎後にゲル化しない。
- : 染料前駆体分散液の粉碎時及び粉碎後にゲル化しないが、粉碎後の染料前駆体分散液の変色が強い。
- × : 染料前駆体分散液の粉碎時あるいは粉碎後にゲル化した。

【 0 0 7 8 】

[印字濃度]

作製した各感熱記録材料それぞれについて、23 ・ 50 % RH の環境下で大倉電気社製ファクシミリ試験機 TH - PMD を用いて、0.74 mJ / dot の印可エネルギーで青ベタを印字した。23 ・ 50 % RH の環境下で画像部の光学濃度を濃度計 (G r e t a g M a c b e t h 社製、RD19) (シアンモード) にて測定し、以下の基準に従い評価した。

- : 印字部分の発色濃度が 1.0 以上
- : 印字部分の発色濃度が 0.7 以上、1.0 未満
- × : 印字部分の発色濃度が 0.7 未満

【 0 0 7 9 】

[耐可塑性]

作製した各感熱記録材料それぞれについて、23 ・ 50 % RH の環境下で大倉電気社製ファクシミリ試験機 TH - PMD を用いて、0.74 mJ / dot の印可エネルギーで青ベタを印字した。印字して得られた感熱記録材料それぞれの印字面を、三菱樹脂社製ダイアラップ NEW GSW と密着させ、23 ・ 50 % RH の環境下で 24 時間置いた後、ダイアラップ NEW GSW を除去して、23 ・ 50 % RH の環境下で画像部の光学濃度を濃度計 (G r e t a g M a c b e t h 社製、RD19) (シアンモード) にて測定し、以下の基準に従い評価した。

(残存率、%) = (可塑剤処理後の光学濃度) / (未処理の光学濃度) × 100

：画像部分の残存率が80%以上

○：画像部分の残存率が60%以上80%未満

×：画像部分の残存率が60%未満

【0080】

〔耐熱地肌かぶり性〕

作製した各感熱記録材料それぞれについて、60・5%RHの環境下に24時間置いた後、23・50%RHの環境下において、JIS P8150に基づいて地肌部の色相b*値を測定し、以下の基準に従い評価した。

：地肌部分のb*値が-1.6より大きい。

○：地肌部分のb*値が-2.0より大きく-1.6以下。

×：地肌部分のb*値が-2.0以下。

【0081】

〔耐湿熱地肌かぶり性〕

作製した各感熱記録材料それぞれについて、50・95%RHの環境下に24時間置いた後、23・50%RHの環境下で、JIS P8150に基づいて地肌部の色相b*値を測定し、以下の基準に従い評価した。

：地肌部分のb*値が-1.6より大きい。

○：地肌部分のb*値が-2.0より大きく-1.6以下。

×：地肌部分のb*値が-2.0以下。

【0082】

【表1】

	製造安定性	印字濃度	耐可塑剤性	耐熱地肌かぶり性	耐湿熱地肌かぶり性
実施例1	○	○	◎	◎	◎
実施例2	○	○	◎	◎	◎
参考例1	○	○	◎	◎	○
参考例2	○	○	◎	◎	○
実施例5	○	○	◎	◎	◎
実施例6	○	○	◎	◎	◎
実施例7	○	○	◎	◎	○
実施例8	○	◎	○	◎	◎
実施例9	○	○	◎	◎	◎
比較例1	×				
比較例2	△	○	◎	○	×
比較例3	△	○	◎	○	×
比較例4	×				
比較例5	×				
比較例6	×				
比較例7	○	○	◎	◎	×

【0083】

表1の記載から明かなように、本発明の製造方法によって、高い印字濃度が得られ、かつ製造安定性、耐可塑剤性、耐熱地肌かぶり性、及び耐湿熱地肌かぶり性に優れた感熱記録材料が得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 1 1 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 8 2 2 4 4 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 8 7 5 2 (J P , A)
特開平 0 4 - 1 0 5 9 8 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 4 4 6 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 8 1 4 7 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 4 1 M 5 / 2 8 - 5 / 4 8