(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
2023年3月16日(16.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/038131 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/333 (2006.01) *B41M 5/42* (2006.01)
B41M 5/337 (2006.01) *B41M 5/44* (2006.01)
B41M 5/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/033984

(22) 国際出願日： 2022年9月12日(12.09.2022)

(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 2021-148939 2021年9月13日(13.09.2021) JP
特願 2022-109089 2022年7月6日(06.07.2022) 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: 竹村 尚 (**TAKEMURA, Takashi**); 〒1040061 東京都中央区銀座５丁目１２番８号 王子イメージングメディア株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 直信 (**SUGIYAMA, Naonobu**); 〒1040061 東京都中央区銀座５丁目１２番８号 王子イメージングメディア株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜コニシビル 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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：
一 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: Disclosed is a heat-sensitive recording body having, in the following order on a supporting body, at least: an undercoat layer containing hollow particles, an adhesive, and an inorganic pigment I; a leuco dye; and a developer, (A) the heat-sensitive recording body containing 5-(N-3-methylphenyl-sulfonamido)-N',N"-bis-(3-methylphenyl)-isophthalic diamide as a preservability improver, or (B) the heat-sensitive recording body containing 5-(N-3-methylphenyl-sulfonamido)-N',N"-bis-(3-methylphenyl)-isophthalic diamide as a developer, and containing a pigment having oil absorption of 130 ml/100 g or less as an inorganic pigment II.

(57) 要約：開示されているのは、支持体上に少なくとも、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有する下塗り層、並びにロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層をこの順に有する感熱記録体であって、（Ａ）前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニルースルホンアミド）－Ｎ', Ｎ"－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する、又は（Ｂ）前記感熱記録層が顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニルースルホンアミド）－Ｎ', Ｎ"－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する感熱記録体である。

WO 2023/038131 A1

明　細　書

発明の名称 ： 感熱記録体

技術分野

[0001]　本発明は、ロイコ染料と顕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]　無色又は淡色のロイコ染料と、フェノール類又は有機酸との加熱発色反応を利用して発色画像を記録する感熱記録体は、広く実用化されている。このような感熱記録体は、単に加熱するだけで発色画像が形成されるため、記録装置をコンパクトにでき、記録装置の保守も容易で、騒音の発生が少ないなどの利点を有している。そのため感熱記録体は、ラベルプリンタ等の発行機、自動券売機、ＣＤ・ＡＴＭ、飲食店等の注文伝票出力機、科学研究用機器のデータ出力機等における各種情報記録材料として広範囲に使用されている。

[0003]　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、さらに油、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なまでに消色してしまうことがある。近年は、特に感染症予防のため、アルコールによる消毒及び除菌が一般生活の中で定着してきている。すなわち、アルコールと接触しても白紙部が発色しないこと、印字部が消色しないこと、といった感熱記録体の性能向上に対する要請が高くなってきている。

[0004]　例えば、特許文献１には、顕色剤としてジアリール尿素誘導体を用いた感熱記録体が提案されている。しかしながら、特許文献１に記載の感熱記録体は耐アルコール性及び耐可塑剤性が不十分であり、改善の余地を有するものであった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１９／０４４４６２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、記録部の耐水可塑剤性及び耐水性に優れ、記録部及び地肌部の耐アルコール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。

[0007] また、本発明の別の形態は、記録部の耐アルコール性及び耐可塑剤性、並びに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。

課題を解決するための手段

[0008] 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。

項１：支持体上に少なくとも、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有する下塗り層、並びにロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層をこの順に有する感熱記録体であって、

（Ａ）前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する、又は

（Ｂ）前記感熱記録層が顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する

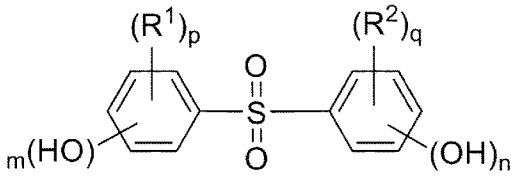
感熱記録体。

項２：（Ａ）前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する、項１に記載の感熱記録体。

項３：前記顕色剤が下記一般式（１）

[0009]

［化1］



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルケニルオキシ基、炭素数７～１２のアラルキルオキシ基又はハロゲン原子を表す。ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数、ｐ、ｑは同一又は異なって０～２の整数を表す。）で表されるジフェニルスルホン誘導体である、項２に記載の感熱記録体。

項４：前記一般式（１）で表されるジフェニルスルホン誘導体が４－ヒドロキシ－４’－イソプロポ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ホン、２，４’－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）ジフェニルスルホン、４－ヒドロキシフェニル（４’－ｎ－プロポキシフェニル）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、及び４－ヒドロキシ－４’－ベンジルオキシジフェニルスルホンから選ばれる少なくとも１種である、項３に記載の感熱記録体。

項５：前記顕色剤がＮ－ｐ－トリルスルホニル－Ｎ’－３－（ｐ－トリルスルホニルオキシ）フェニルウレアである、項２に記載の感熱記録体。

項６：前記顕色剤が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２に記載の感熱記録体。

項７：前記保存性向上剤の含有量が、前記顕色剤１質量部に対して０．１～４質量部である、項２～６のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項８：（Ｂ）前記感熱記録層が顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する、項１に記載の感熱記録体。

項９：前記無機顔料ＩＩとして吸油量が６５ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する、項８に記載の感熱記録体。

項１０：前記無機顔料ＩＩとして、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム及びクレーから選ばれる少なくとも１種を含有する、項８又は９に記載の感熱記録体。

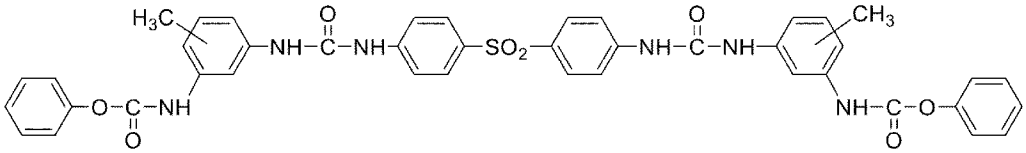
項１１：前記無機顔料Ｉとして、吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する、項８～１０のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項１２：前記無機顔料Ｉとして、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム及びクレーから選ばれる少なくとも１種を含有する、項８～１１のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項１３：前記無機顔料Ｉの含有割合が、下塗り層の全固形量のうち５０質量部以下である、項８～１２のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項１４：前記感熱記録層が、第二顕色剤として、下記一般式（２）：

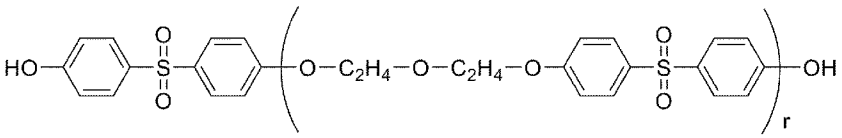
[0010] [化2]



(2)

によって表されるウレアウレタン化合物、下記一般式（３）：

[0011] [化3]

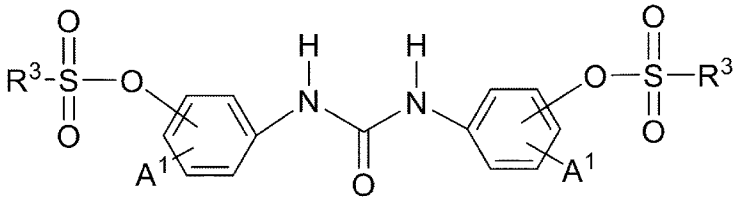


(3)

（式中、ｒ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、下記一般式（４）：

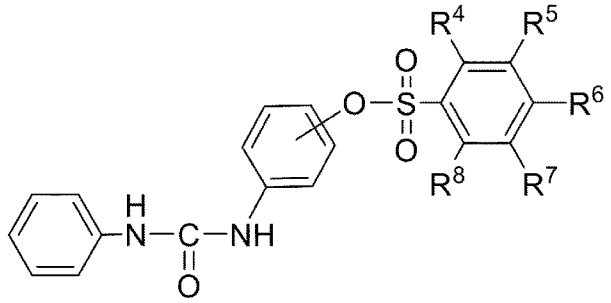
[0012] [化4]



(4)

（式中、R^3は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数７～１２のアラルキル基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、前記アラルキル基及びアリール基は炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよく、複数のR^3は、同じであっても異なっていてもよい。A^1は、水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表し、複数のA^1は、同じであっても異なっていてもよい。）で表されるＮ，Ｎ’－ジアリール尿素系化合物、下記一般式（５）：

[0013] [化5]



(5)

（式中、R^4～R^8は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基又はアリールアミノ基を表す。）で表される化合物、及び４，４’－ビス（３－トシルウレイド）ジフェニルメタンから選ばれる少なくとも１種を含有する、項８～１３のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項１５：前記第二顕色剤が、ロイコ染料１質量部に対して０．２～３質量部含まれる、項１４に記載の感熱記録体。

項１６：前記中空粒子は、最大粒子径（Ｄ１００）が１０～３０μｍであり、平均粒子径（Ｄ５０）が４．０～１５μｍであり、最大粒子径（Ｄ１００）と平均粒子径（Ｄ５０）との比Ｄ１００／Ｄ５０が１．８～３．０であり、粒子径２．０μｍ以下の体積％が１％以下である、項１～１５のいずれか１

項に記載の感熱記録体。

項１７：前記中空粒子の中空率が８０～９８％である、項１～１６のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項１８：前記下塗り層の接着剤が、ガラス転移温度が－１０℃以下である結着剤樹脂を含む、項１～１７のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項１９：前記下塗り層の接着剤が、ガラス転移温度が－３０℃以下である結着剤樹脂を含む、項１～１７のいずれか１項に記載の感熱記録体。

項２０：更に支持体の少なくとも一方面に粘着層を有する、項１～１９のいずれか１項に記載の感熱記録体。

発明の効果

[0014] 本発明の感熱記録体は、記録部の耐水可塑剤性及び耐水性に優れ、記録部及び地肌部の耐アルコール性に優れる。

[0015] また、本発明の別の形態の感熱記録体は、記録部の耐アルコール性及び耐可塑剤性、並びに耐熱地肌カブリ性に優れる。また、発色濃度を高めることもできる。

発明を実施するための形態

[0016] 本明細書中において、「含む」なる表現については、「含む」、「実質のみからなる」、及び「のみからなる」旨の概念を含む。

[0017] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0018] 本発明におけるラテックスは、分散媒体を乾燥させることにより形成されるゲル又は乾燥皮膜の状態を含む。

[0019] また、本発明では「平均粒子径」は、レーザ回析法によって測定される体積基準のメジアン径をいう。より簡単には、電子顕微鏡を使用し、粒子画像（ＳＥＭ画像）から粒子径をそれぞれ測定し、１０個の平均値で示しても構わない。

[0020] 本発明は、支持体上に少なくとも、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有する下塗り層、並びにロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層をこの

順に有する感熱記録体であって、

（Ａ）前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する、又は

（Ｂ）前記感熱記録層が顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する

ことを特徴とする。

[0021] 上記（Ａ）及び（Ｂ）の特徴を有する感熱記録体を、それぞれ感熱記録体（Ａ）及び（Ｂ）と表記し、以下具体的に説明する。

[0022] Ａ．感熱記録体（Ａ）

本発明は、支持体上に中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有する下塗り層、前記下塗り層上にロイコ染料、顕色剤及び接着剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有することを特徴とする。

[0023] ［支持体］

本発明における支持体は、種類、形状、寸法等に格別の限定はなく、例えば、上質紙（酸性紙、中性紙）、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、グラシン紙、樹脂ラミネート紙、ポリオレフィン系合成紙、合成繊維紙、不織布、合成樹脂フィルム等の他、各種透明支持体等の中から適宜選択して使用することができる。支持体の厚みは特に制限されず、通常、２０～２００μｍ程度である。また、支持体の密度は特に制限されず、０．６０～０．８５ｇ／ｃｍ^{3}程度が好ましい。

[0024] ［下塗り層］

本発明の感熱記録体は、支持体と感熱記録層との間に下塗り層を有する。下塗り層は、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有している。

[0025] （中空粒子）

中空粒子は、クッション性を向上する観点から有機樹脂からなることが好ましい。中空粒子を含有することによって高い断熱性を有する下塗り層は、感熱記録層に加えられた熱の拡散を防ぎ、感熱記録体としての感度を高めることができる。

[0026] 有機樹脂からなる中空粒子は、その製造方法の違いによって、発泡タイプと非発泡タイプとに分けることができる。これら二種のうち、発泡タイプの中空粒子は、一般に、非発泡タイプの中空粒子より平均粒子径が大きく中空率も高い。そのため、発泡タイプの中空粒子は、非発泡タイプの中空粒子より良好な感度、画質が得られる。

[0027] 非発泡タイプの中空粒子は、溶液中でシードを重合させた後に、シードを包むように他の樹脂を重合させ、その後内部のシードを膨潤及び溶解させて除去することにより、内部に空洞を形成することで製造できる。内部のシードを膨潤及び溶解させて除去するときには、アルカリ水溶液等が用いられる。アルカリ膨潤性を有するコア粒子を、アルカリ膨潤性を有しないシェル層で被覆したコアーシェル粒子をアルカリ膨潤処理することにより、平均粒子径が比較的大きい非発泡タイプの中空粒子を得ることもできる。

[0028] 発泡タイプの中空粒子は、樹脂の内部に揮発性液体を封じ込めた粒子を作製し、加熱により前記樹脂を軟化させると共に、前記粒子の内部の液体を気化及び膨張させることで製造できる。

[0029] 発泡タイプの中空粒子は、製造過程で内部の液体を加熱膨張させることにより、中空率が大きくなり、高い断熱性が得られるため、感熱記録体の感度を高め、記録濃度を向上させることができる。感度の向上は、特に、感熱記録層に加えられる熱エネルギーが小さい中間調領域を発色させる場合に重要である。また、断熱性の高い下塗り層を介して感熱記録層を形成すれば、感熱記録層に加えられた熱の拡散を防ぐことで、画像均一性に優れ、画質を向上させることもできる。そのため、本実施形態では、下塗り層の断熱性の向上に優れた発泡タイプの中空粒子を用いることが好ましい。

[0030] 発泡タイプの中空粒子に用いることができる樹脂には、スチレン－アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、アクリル系樹脂（例えば、アクリロニトリルを構成成分とするアクリル系樹脂）、スチレン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ポリ塩化ビニリデンとアクリロニトリルとを主体とする共重合体樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられる。発泡タイプの中空粒子の内部に含まれる気体としては、プロパン、ブタン、イソブタン、空気等が一般的である。中空粒子に用いる樹脂には、上記の種々の樹脂の中でも発泡粒子の形状を維持する強度の観点からアクリロニトリル樹脂及びポリ塩化ビニリデンとアクリロニトリルとを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

[0031] 本発明における中空粒子の最大粒子径は、好ましくは１０～３０μｍ、より好ましくは１０～２５μｍ、さらに好ましくは１０～２０μｍである。最大粒子径は、Ｄ１００とも呼称される。中空粒子の最大粒子径が１０μｍ以上であると下塗り層のクッション性が向上するため、印字時における感熱記録体のサーマルヘッドへの密着性が向上し、高画質の感熱記録体が得られる。この高画質は、最大記録濃度（Ｄｍａｘ）を与えるより低いエネルギーで発色させる中間調における記録濃度の向上をもたらすことができる。一方、中空粒子の最大粒子径が３０μｍ以下であると下塗り層の平滑性が向上するため、下塗り層を介して設ける感熱記録層を均一化することができ、画像の白抜けの起こりづらい感熱記録体が得られる。

[0032] 本発明における中空粒子の平均粒子径は、好ましくは４．０～１５μｍ、より好ましくは４．５～１５μｍである。ここで、平均粒子径は、粒子径で２つに分けたとき、大きい側の粒子と小さい側の粒子の占める容積が等量となる径、つまり５０体積％頻度の粒子径であるメジアン径であり、Ｄ５０とも呼称される。中空粒子の平均粒子径が４．０μｍ以上であると下塗り層のクッション性が向上するため、印字時における感熱記録体のサーマルヘッドへの密着性が向上し、高画質の感熱記録体が得られる。この高画質は、最大

記録濃度（Ｄｍａｘ）を与えるより低いエネルギーで発色させる中間調における記録濃度の向上をもたらすことができる。一方、中空粒子の平均粒子径が１５μｍ以下であると下塗り層の平滑性が向上するため、下塗り層を介して設ける感熱記録層を均一化することができ、画像の白抜けの起こりづらい感熱記録体が得られる。

[0033] 中空粒子の最大粒子径（Ｄ１００）及び平均粒子径（Ｄ５０）は、レーザ回折式粒度分布測定装置によって測定することができる。また、電子顕微鏡を使用し、粒子画像（ＳＥＭ画像）から粒子径をそれぞれ測定し、１０個の平均値で示しても構わない。

[0034] 中空粒子の最大粒子径（Ｄ１００）と平均粒子径（Ｄ５０）との比Ｄ１００／Ｄ５０は、粒度分布の程度を示す指標である。この比Ｄ１００／Ｄ５０は、好ましくは１．８～３．０、より好ましくは２．０～２．８である。中空粒子のＤ１００／Ｄ５０が１．８以上であると、中空粒子が十分に発泡し、最大粒子径が十分大きくなり、中空率が高くなり、下塗り層の断熱性を向上させることができる。一方、中空粒子のＤ１００／Ｄ５０が３．０以下であると中空粒子の大きさが揃うため、下塗り層の平滑性が高まり、画像の白抜けを抑制できる。

[0035] 粒度分布において、粒子径２.０μｍ以下の中空粒子の体積％は１％以下であることが好ましい。粒度分布は、レーザ回折式粒度分布測定装置によって求めることができる。また電子顕微鏡を使用し、粒子画像（ＳＥＭ画像）から粒子径をそれぞれ測定して求めることも可能である。粒子径２.０μｍ以下の中空粒子は、体積％が０．５％以下であることが好ましく、含有されないことがより好ましい。粒子径２μｍ以下の中空粒子は、十分な中空領域を備えるには粒子径が小さすぎるため、断熱性への寄与が極めて小さいと考えられる。下塗り層における粒子径２μｍ以下の中空粒子の体積％を１％以下とすることにより、記録濃度、画質等を向上させることができる。

[0036] 中空粒子は、中空率が８０～９８％であることが好ましく、９０～９８％であることがより好ましい。中空粒子の中空率が８０％以上であると、中空

粒子を含有する下塗り層に高い断熱性を付与することができる。これにより、後述する好ましい顕色剤に対して、記録濃度を向上させ、同時に本発明における保存性向上剤の効果を遺憾なく発揮させることができる。一方、中空粒子の中空率が９８％以下であると、中空部をくるむ膜の強度を向上することにより、下塗り層形成時にも潰れない中空粒子とすることができる。

[0037] 中空粒子の中空率は、ＩＰＡ法により真比重を測定し、真比重値から以下のようにして求められる。

（１）サンプルの前処理

・サンプルを６０℃で一昼夜乾燥してサンプルとする。

（２）試薬

・イソプロピルアルコール（ＩＰＡ：試薬一級）

（３）測定法

・メスフラスコを精秤する（Ｗ１）。

・メスフラスコに乾燥済サンプルを約０．５ｇ取り精秤する（Ｗ２）。

・ＩＰＡを約５０ｍｇ加え、十分に振とうして完全にカプセル外の空気を除去する。

・ＩＰＡを標線まで加えて精評する（Ｗ３）。

・ブランクとしてメスフラスコにＩＰＡのみを標線まで加え精評する（Ｗ４）。

（４）真比重の算出

真比重＝｛（Ｗ２－Ｗ１）×（（Ｗ４－Ｗ１）／１００）｝／｛（Ｗ４－Ｗ１）－（Ｗ３－Ｗ２）｝

（５）中空率の算出

中空率（％）＝{１－１／（１．１／真比重）}×１００

[0038] また、中空率は、次式（d^3／D^3）×１００でも求められる値である。該式中、ｄは中空粒子の内径を示し、Ｄは中空粒子の外径を示す。

[0039] 本発明における中空粒子は、比較的粒子径が大きいことから、下塗り層に占める含有割合を少なくすることができる。中空粒子の含有割合は、下塗り

層の全固形量のうち、３～４０質量％であることが好ましく、５～３５質量％であることがより好ましい。中空粒子の含有割合が３質量％以上であると、下塗り層の断熱性を向上させることができる。一方、中空粒子の含有割合が４０質量％以下であると、塗工性等の面でも問題が生じづらく、均一な下塗り層を形成し易く、記録濃度を向上できる。また、下塗り層の塗膜強度を高めることができる。

[0040] （接着剤）

接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール及びその誘導体、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、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、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－メタア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、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体、カゼイン、ゼラチン及びそれらの誘導体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、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、又はスチレン－ブタジエン系共重合体、スチレン－ブタジエン－アクリル系共重合体等の水不溶性重合体のラテックス等を挙げることができる。これらの中でも、ラテックスを含有する接着剤を用いることが好ましい。接着剤の含有割合は、広い範囲から選択できるが、一般には下塗り層の全固形量のうち、２０～７０質量％程度が好ましく、２５～６０質量％程度がより好ましい。

[0041] 接着剤には、ガラス転移温度（Ｔｇ）が－１０℃以下である結着剤樹脂が含まれることが好ましい。ガラス転移温度が－１０℃以下となることにより、低エネルギー域でも画質を向上させることができる。ガラス転移温度は、低エネルギー域において画質をさらに向上させることができるため、－３０℃以下であることがより好ましい。一方、－５０℃以下ではベタツキが生じ

て好ましくないことから、－４０℃以上が好ましい。

[0042] （無機顔料Ｉ）

本発明における下塗り層は、無機顔料Ｉを含有している。無機顔料Ｉの吸油量は、記録濃度を高めて、耐水可塑剤性と耐アルコール性とを向上する観点から、１５０ｍｌ／１００ｇ以下が好ましく、１３０ｍｌ／１００ｇ以下がより好ましく、１２５ｍｌ／１００ｇ以下がさらに好ましい。一方、ヘッドカスの発生、スティッキング等の印字障害を効果的に減らす観点から、５０ｍｌ／１００ｇ以上が好ましく、７０ｍｌ／１００ｇ以上がより好ましく、８０ｍｌ／１００ｇ以上がさらに好ましい。ここで、吸油量は、ＪＩＳＫ　５１０１の方法に従い、求められる値である。

[0043] 無機顔料Ｉ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、カオリン、クレー等が挙げられる。これら無機顔料Ｉの一次粒子の平均粒子径は、０．０１～５μｍ程度が好ましく、０．０２～３μｍ程度がより好ましい。無機顔料Ｉの含有割合は、耐水可塑剤性と耐アルコール性とを向上させる観点から、下塗り層の全固形量のうち、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましい。一方、ヘッドカスの発生、スティッキング等の印字障害を効果的に減らす観点から、下塗り層の全固形量のうち、２０質量％以上が好ましく、２５質量％以上がより好ましい。

[0044] 下塗り層は、例えば、水を媒体として、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉ、必要により助剤等を混合することにより調製された下塗り層用塗料を塗布した後、乾燥されて支持体上に形成される。下塗り層用塗料の塗布量は、特に限定するものではないが、乾燥質量で２～２０ｇ／ｍ^{2}程度が好ましく、２～１２ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましく、３～８ｇ／ｍ^{2}程度がさらに好ましい。

[0045] ［感熱記録層］

（ロイコ染料）

本発明の感熱記録体における感熱記録層には、無色又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。そのようなロイコ染料の具体例を以

下に挙げる。

[0046] 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、ローダミンＢ－アニリノラクタム等の緑発色性染料、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－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アリニノフルオラン、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－（Ｎ－イソアミル－Ｎ－エチルアミノ）－７－（ｏ－クロロアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－２－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－（Ｎ－ｎ－ヘキシル－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－〔Ｎ－（３－エトキシプロピル）－Ｎ－エチルアミノ〕－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－〔Ｎ－（３－エトキシプロピル）－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－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジ（ｎ－ブチルアミノ）－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、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－２，４，５－トリクロ

ロフェニルロイコオーラミン、３－ジエチルアミノ－７－ブチルアミノフルオラン、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－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－イソアミル－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジブチルアミノ－７－クロロアニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－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－（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’－キサンテン－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－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－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。もちろん、こ

れらに制限されるものではなく、また必要に応じて２種以上の化合物を併用することもできる。

[0047] かかるロイコ染料の含有割合は、特に制限されず、感熱記録層の全固形量のうち、３～３０質量％程度が好ましく、５～２５質量％程度がより好ましく、７～２０質量％程度がさらに好ましい。３質量％以上とすることにより発色能力を高めて、記録濃度を向上できる。３０質量％以下とすることにより、耐熱性を向上できる。

[0048] （顕色剤）

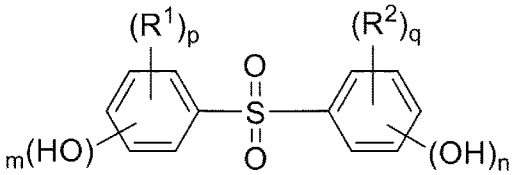
顕色剤の具体例としては、例えば、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－アセチルフェノール、４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール、４，４’－ｓｅｃ－ブチリデンジフェノール、４－フェニルフェノール、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－シクロヘキシリデンジフェニル、４，４’－シクロヘキシリデンジフェノール、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、４，４’－ビス（ｐ－トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２’－ビス〔４－（４－ヒドロキシフェニル）フェノキシ〕ジエチルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、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、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－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’－ｎ－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’－ベンジ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、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）酢酸ブチル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）酢酸メチル、ヒドロキノンモノベンジルエー

テル、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－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、４－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシフタル酸ジメチル、４－ヒドロキシ安息香酸メチル、４－ヒドロキシ安息香酸プロピル、４－ヒドロキシ安息香酸－ｓｅｃ－ブチル、４－ヒドロキシ安息香酸フェニル、４－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、４－ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、４－ヒドロキシ安息香酸トリル、４－ヒドロキシ安息香酸クロロフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル等のフェノール性化合物、又は安息香酸、ｐ－クロロ安息香酸、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、３－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸、３－イソプロピルサリチル酸、３－ベンジルサリチル酸、３－（α－メチルベンジル）サリチル酸、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸、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、４－｛３－（ｐ－トリルスルホニル）プロピルオキシ〕サリチル酸亜鉛等の芳香族カルボン酸、及びこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、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、さら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、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、Ｎ－ｐ－トルエンスルホニル－Ｎ’－ｐ－ブトキシカルボニルフェニルウレア、Ｎ－ｐ－トリルスルホニル－Ｎ’－フェニルウレア、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－［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－（ｏ－トルオイル）－ｐ－トルエンスルホアミド等の分子内に－ＳＯ$_2$ＮＨ－結合を有する有機化合物、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等が挙げられる。顕色剤は、もちろん、これらに制限されるものではなく、また必要に応じて２種以上の化合物を併用することもできる。

[0049] 本発明では顕色剤が下記一般式（１）で表されるジフェニルスルホン誘導体であることが好ましい。これにより、本発明の効果を遺憾なく発揮させることができる。

[0050] [化6]



(1)

（式中、Ｒ^1、Ｒ^{2}は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルケニルオキシ基、炭素数７～１２のアラルキルオキシ基又はハロゲン原子を表す。ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数、ｐ、ｑは同一又は異なって０～２の整数を表す。）

[0051] 一般式（１）中、Ｒ^1、Ｒ^{2}の、炭素数１～４のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、ｔ－ブチル基などが挙げられる。ここでのアルキル基には、炭素数１～４のアルコキシ基のアルキル部分も含まれる。炭素数２～４のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、例えば、ビニル基、ｎ－プロペニル基（アリル基）、ｎ－ブテニル基などが挙げられる。ここでのアルケニル基には、炭素数２～４のアルケニルオキシ基のアルケニル部分も含まれる。アラルキル基とはアリールアルキル基を意味し、炭素数７～１２のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、１－フェニルエチル基、２－フェニルエチル基、３－フェニルプロピル基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フ

ッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。複数ある場合のＲ[1]、Ｒ[2]は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい。

[0052] Ｒ[1]、Ｒ[2]、ＯＨの置換位置は、特に限定されず、３位、４位又は５位が好ましい。

[0053] ｍは好ましくは０又は１であり、ｎは好ましくは１であり、ｐ、ｑは好ましくは同一又は異なって０又は１である。

[0054] 一般式（１）で表されるジフェニルスルホン誘導体としては、特に限定されず、４－ヒドロキシ－４’－イソプロポ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ホン、２，４’－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）ジフェニルスルホン、４－ヒドロキシフェニル（４’－ｎ－プロポキシフェニル）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、及び４－ヒドロキシ－４’－ベンジルオキシジフェニルスルホンからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0055] 本発明では顕色剤が、Ｎ－ｐ－トリルスルホニル－Ｎ’－３－（ｐ－トリルスルホニルオキシ）フェニルウレアであることも好ましい。これにより、本発明の効果を遺憾なく発揮させることができる。

[0056] 本発明では顕色剤が、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ことも好ましい。これにより、本発明の効果を遺憾なく発揮させることができる。

[0057] かかる顕色剤の含有量は、特に制限されず、使用されるロイコ染料に応じて調整すればよく、一般にロイコ染料１質量部に対して０．５質量部以上が好ましく、０．８質量部以上がより好ましく、１質量部以上がさらに好ましく、１．２質量部以上がより一層好ましく、１．５質量部以上が特に好ましい。また、顕色剤の含有量は、ロイコ染料１質量部に対して、１０質量部以下が好ましく、５質量部以下がより好ましく、４質量部以下がさらに好ましく、３．５質量部以下が特に好ましい。０．５質量部以上とすることにより、記録性能を高めることができる。一方、１０質量部以下とすることにより

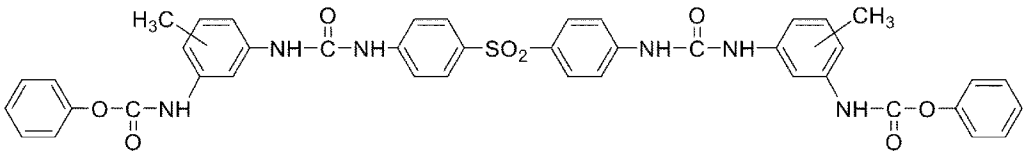
、高温環境下での地肌カブリを効果的に抑えることができる。

[0058] 本発明における感熱記録層は、保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する。これにより、本発明の感熱記録体は、記録部の耐水可塑剤性及び耐水性に優れ、記録部及び地肌部の耐アルコール性に優れる。

[0059] 保存性向上剤としての５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドの含有量は、特に制限されず、使用される顕色剤に応じて調整すればよく、一般に顕色剤１質量部に対して０．１～４質量部程度が好ましく、０．１０～３質量部程度がより好ましく、０．１０～２質量部程度がさらに好ましく、０．１５～１質量部程度がさらにより好ましく、０．１５～１．０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、記録部の耐水可塑剤性及び耐水性を向上させ、記録部の耐アルコール性を向上させることができる。一方、４質量部以下とすることにより、記録濃度を向上させることができる。

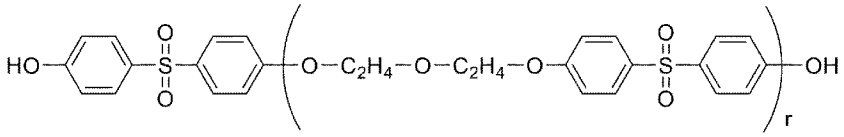
[0060] 本発明では保存性向上剤として、下記一般式（２）で表される４，４’－ビス〔（４－メチル－３－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホン、４，４’－ビス〔（２－メチル－５－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホン、４－（２－メチル－３－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド－４’－（４－メチル－５－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイドジフェニルスルホン等のウレアウレタン化合物、及び下記一般式（３）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物は、含有されないことが好ましい。

[0061] [化7]



(2)

[0062] [化8]



(3)

（式中、ｒは１～６の整数を表す。）

[0063] また、必要に応じて、主に発色像の保存性をより一層高めるために、本発明の効果を損なわない範囲で、保存性改良剤をさらに含有させることができる。このような保存性改良剤としては、例えば、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、１，１－ビス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、４，４’－〔１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）〕ビスフェノール、４，４’－〔１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）〕ビスフェノール等のフェノール化合物；４－ベンジルオキシフェニル－４’－（２－メチル－２，３－エポキシプロピルオキシ）フェニルスルホン、４－（２－メチル－１，２－エポキシエチル）ジフェニルスルホン、４－（２－エチル－１，２－エポキシエチル）ジフェニルスルホン等のエポキシ化合物；並びに１，３，５－トリス（２，６－ジメチルベンジル－３－ヒドロキシ－４－ｔｅｒｔ－ブチル）イソシアヌル酸等のイソシアヌル酸化合物から選ばれる少なくとも１種以上を用いることができる。もちろん、これらに制限されるものではなく、また必要に応じて２種以上の化合物を併用することもできる。

[0064] 保存性改良剤を使用する場合、その使用量は、保存性改良のために有効な量とすればよく、通常は、感熱記録層の全固形量のうち、１～２５質量％程度が好ましく、５～２０質量％程度がより好ましい。

[0065] 本発明における感熱記録層中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ルド、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、ジフェニルスルホン、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、１，２－ジフェノキシメチルベンゼン、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、アジピン酸ジ－ｏ－クロルベンジル、１，２－ビス（３，４－ジメチルフェニル）エタン、１，３－ビス（２－ナフトキシ）プロパン、ジフェニル、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらの中でも、耐水可塑剤性及び耐アルコール性を低下させずに増感効果を得る観点から、１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタンが好ましい。これらは支障のない範囲で併用できる。増感剤の含有割合は、増感のために有効な量とすればよく、通常は、感熱記録層の全固形量のうち、２～２５質量％程度が好ましく、５～２０質量％程度がより好ましく、５～１５質量％程度がさらに好ましい。

[0066] 感熱記録層を構成する他の成分材料としては接着剤を用い、さらに必要により、顔料、架橋剤、ワックス類、金属石鹸、耐水化剤、分散剤、有色染料、蛍光染料等の助剤を用いることができる。

[0067] 接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール及びその誘導体、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、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－メタア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、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体、カゼイン、ゼラチン及びそれらの誘導体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、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、又はスチレン－ブタジエン系共重合体、スチレン－ブタジエン－アクリル系共重合体等の水不溶性重合体のラテックス等を挙げることができる。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ラテックス等が好ましい。接着剤の含有割合は、広い範囲から選択できるが、一般には感熱記録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。

[0068] 架橋剤を感熱記録層中に含有させることにより、感熱記録層の耐水性を向上させることができる。架橋剤としては、例えば、グリオキザール等のアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、グリオキシル酸塩、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物；過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、四硼酸ソーダ、四硼酸カリウム等の無機化合物；硼酸、硼酸トリエステル、硼素系ポリマー、ヒドラジド化合物、グリオキシル酸塩等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。架橋剤の使用量は、感熱記録層の全固形量のうち、１～１０質量％程度が好ましく、２～８質量％程度又は１～５質量％程度がより好ましい。

[0069] 感熱記録層は、例えば、水を分散媒体とし、ロイコ染料、顕色剤及び保存

性向上剤をそれぞれ、必要により増感剤若しくは保存性改良剤と一緒に、又は別々にボールミル、コボールミル、アトライター、縦型及び横型のサンドミル等の各種撹拌・湿式粉砕機によりポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、スチレン－無水マレイン酸共重合体塩等のような水溶性合成高分子化合物、その他界面活性剤と共に分散して、それぞれの分散液とした後、平均粒子径が２μｍ以下となるように微細化して得た分散液を用いて、必要により接着剤、助剤等を混合することにより調製された感熱記録層用塗料を塗布した後、乾燥されて下塗り層上に形成される。感熱記録層の塗布量は、特に制限されず、乾燥後の塗布量で１～１２ｇ／ｍ^{2}程度が好ましく、２～１０ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましく、２．５～８ｇ／ｍ^{2}程度がさらに好ましく、３～５．５ｇ／ｍ^{2}程度が特に好ましい。なお、感熱記録層は必要に応じて２層以上に分けて形成することができ、各層の組成と塗布量とは、同一であってもよく、また異なっていてもよい。

[0070] ［保護層］

感熱記録体では、感熱記録層上に必要に応じて保護層を備えることもできる。保護層は、顔料及び接着剤を含有することが好ましい。さらに保護層には、サーマルヘッドに対するスティッキングを防止する目的で、ポリオレフィンワックス、ステアリン酸亜鉛のような滑剤を含有させることが好ましく、紫外線吸収剤を含有させることもできる。また、光沢を有する保護層を設けることにより、製品の付加価値を高めることもできる。

[0071] 保護層に含有される顔料としては、特に限定されず、例えば無定形シリカ、カオリン、クレー、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、コロイダルシリカ、合成層状雲母等の無機顔料、尿素－ホルマリン樹脂フィラー等のプラスティックピグメント等が挙げられる。顔料の含有割合は、保護層の全固形量のうち、２０～８０質量％程度が好ましく、３０～７５質量％程度がより好ましい。

[0072] 保護層に含有される接着剤としては、特に制限されず、水溶性又は水分散性の水性接着剤を使用できる。接着剤は、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。中でも、顔料とのバインダー効果、可塑剤、油等の溶剤に対する記録部の保存性を向上する観点から、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールが好ましく、とりわけ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より好ましく用いられる。接着剤の含有割合は、保護層の全固形量のうち、１０～７０質量％程度が好ましく、より好ましくは２０～５０質量％程度である。

[0073] 保護層は、例えば、水を分散媒体とし、顔料と接着剤、必要により助剤等を混合することにより調製された保護層用塗料を塗布した後、乾燥されて感熱記録層上に形成される。保護層用塗料の塗布量は、特に制限されず、乾燥質量で０．３～１５ｇ／ｍ^{2}程度が好ましく、０．３～１０ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましく、０．５～８ｇ／ｍ^{2}程度がさらに好ましく、１～８ｇ／ｍ^{2}程度が特に好ましく、１～５ｇ／ｍ^{2}程度がより一層好ましい。なお、保護層は、必要に応じて２層以上に分けて形成することができ、各層の組成と塗布量とは、同一であってもよく、また異なっていてもよい。

[0074] ［その他の層］

本発明では、支持体の少なくとも一方面に粘着層を有することが好ましい。これにより、感熱記録体の付加価値を高めることができる。粘着層としては、例えば、一方面に粘着剤、再湿接着剤、ディレードタック型の粘着剤等による塗布加工を施すことにより粘着紙、再湿接着紙、ディレードタック紙等とすることができる。また、支持体の感熱記録層とは逆側の面を利用して、これに熱転写用紙、インクジェット記録用紙、ノーカーボン用紙、静電記録用紙、ゼオグラフィー用紙等としての機能を付与し、両面記録が可能な記録紙とすることもできる。もちろん、両面感熱記録体とすることもできる。また、感熱記録体裏面からの油及び可塑剤の浸透を抑制したり、カールコントロールしたり、帯電防止したりするためにバック層を設けることもできる

。保護層上にシリコーンを含有した剥離層を塗布加工し、一方面に粘着剤を塗布加工することにより、剥離紙を必要としないライナーレスラベルとすることも可能である。

[0075] ［感熱記録体］

感熱記録体は、支持体上に上記各層を形成することにより製造することができる。支持体上に上記各層を形成する方法としては、エアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法、スプレー法、ディップ法、バー法、カーテン法、スロットダイ法、スライドダイ法、エクストルージョン法等の既知の塗布方法のいずれを利用してもよい。また、各塗料は１層ずつ塗布及び乾燥して各層を形成してもよく、同一の塗料を２層以上に分けて塗布してもよい。さらに、２つ以上の層を同時に塗布する同時多層塗布を行ってもよい。また、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、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できる。

[0076] Ｂ．感熱記録体（Ｂ）

本発明は、支持体上に少なくとも、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有する下塗り層、並びにロイコ染料、顕色剤及び無機顔料ＩＩを含有する感熱記録層をこの順に有する感熱記録体において、前記顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、前記無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有することを特徴とする。

[0077] ［支持体］

本実施形態のおける支持体は、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［支持体］の項に記載された支持体を採用することができる。

[0078] ［下塗り層］

本発明の感熱記録体は、支持体と感熱記録層との間に下塗り層を有する。下塗り層は、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有している。

[0079] （中空粒子）

中空粒子については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［下塗り層］の項に記載された中空粒子を採用することができ、中空粒子の含有割合は、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［下塗り層］の項に記載された含有割合に設定することができる。

[0080] （接着剤）

接着剤については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［下塗り層］の項に記載された接着剤を採用することができ、接着剤の含有割合は、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［下塗り層］の項に記載された含有割合に設定することができる。

[0081] （無機顔料Ｉ）

本発明における下塗り層は、無機顔料Ｉを含有している。記録濃度を高めて、耐アルコール性と耐可塑剤性とを向上させる観点から、無機顔料Ｉとして、吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有することが好ましい。無機顔料Ｉの吸油量は、１２５ｍｌ／１００ｇ以下がより好ましく、１１０ｍｌ／１００ｇ以下がさらに好ましい。一方、ヘッドカスの発生、スティッキング等の印字障害を効果的に減らす観点から、４０ｍｌ／１００ｇ以上が好ましく、８０ｍｌ／１００ｇ以上がより好ましい。ここで、吸油量は、ＪＩＳ　Ｋ　５１０１の方法に従い、求められる値である。

[0082] 無機顔料Ｉとしては、各種のものが使用できるが、具体例としては、軽質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、焼成カオリン、カオリン等のクレー、タルク等の無機顔料が挙げられる。これらの中でも、無機顔料Ｉが炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム及びクレーからなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。無機顔料Ｉの含有割合は、発色感度を向上させる観点から、下塗り層の全固形量のうち、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましい。一方、ヘッドカスの発生、スティッキング等の印字障害を効果的に減らす観点から、下塗り層の全固形量のうち、２０質量％以上が好ましく、２５質量％以上がより好ましい。

[0083] 下塗り層は、例えば、水を媒体として、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉ

、必要により助剤等を混合することにより調製された下塗り層用塗料を塗布した後、乾燥されて支持体上に形成される。下塗り層用塗料の塗布量は、特に限定するものではないが、乾燥質量で２～２０ｇ／ｍ^{2}程度が好ましく、２～１２ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましい。

[0084] ［感熱記録層］

（ロイコ染料）

本発明の感熱記録体における感熱記録層には、無色又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。ロイコ染料については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に記載されたロイコ染料を採用することができ、ロイコ染料の含有割合は、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に記載された含有割合に設定することができる。

[0085] （顕色剤）

本発明では顕色剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する。当該化合物と無機顔料ＩＩとを組み合わせることにより、優れた記録部の耐アルコール性及び耐可塑剤性、並びに耐熱地肌カブリ性等を発揮することができる。

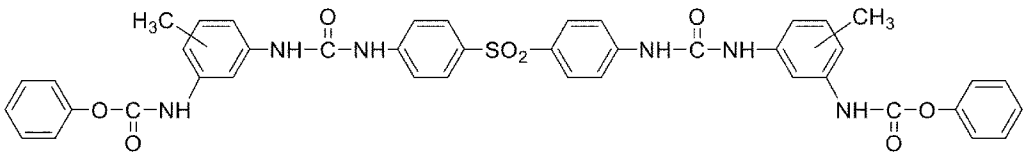
[0086] ５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドの含有量は、特に制限されず、使用されるロイコ染料に応じて調整すればよく、一般にロイコ染料１質量部に対して０．５質量部以上が好ましく、０．８質量部以上がより好ましく、１質量部以上がさらに好ましく、１．２質量部以上がより一層好ましく、１．５質量部以上が特に好ましい。一方、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドの含有量は、ロイコ染料１質量部に対して、１０質量部以下が好ましく、５質量部以下がより好ましく、４質量部以下がさらに好ましく、３．５質量部以下が特に好ましい。０．５質量部以上とすることにより、記録性能を高めることができる上、記録部の耐アルコール性及び耐可塑

剤性を向上させることができる。一方、１０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。

[0087] 本発明の効果を損なわない限り、その他の顕色剤（第二顕色剤）を含有してもよい。第二顕色剤の具体例としては、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に顕色剤の具体例として記載されている顕色剤を挙げることができる。

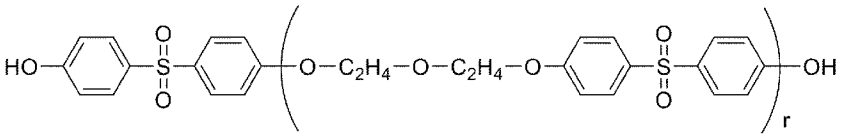
[0088] 本発明では、第二顕色剤が、下記一般式（２）で表される４，４’－ビス〔（４－メチル－３－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホン、４，４’－ビス〔（２－メチル－５－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド〕ジフェニルスルホン、４－（２－メチル－３－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイド－４’－（４－メチル－５－フェノキシカルボニルアミノフェニル）ウレイドジフェニルスルホン等のウレアウレタン化合物、下記一般式（３）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物、下記一般式（４）で表されるＮ，Ｎ’－ジアリール尿素系化合物、下記一般式（５）で表される化合物、及び４，４’－ビス（３－トシルウレイド）ジフェニルメタンであることが好ましい。これにより、本発明の効果を遺憾なく発揮させることができる。

[0089] [化9]



(2)

[0090] [化10]

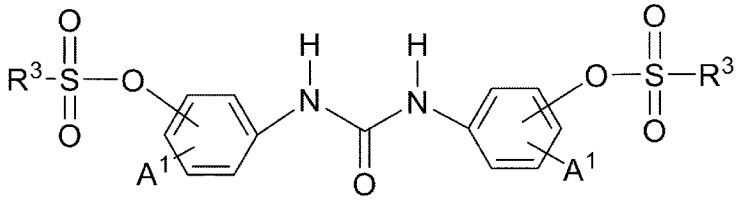


(3)

（式中、ｒは１～６の整数を表す。）

[0091]

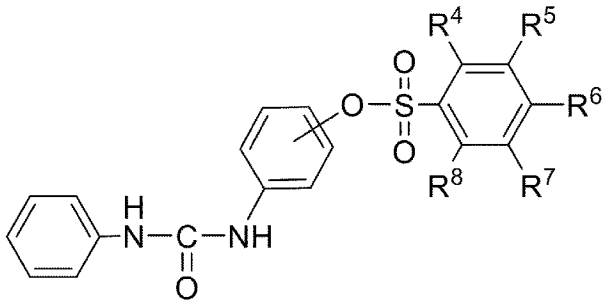
[化11]



(4)

（式中、R^3は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数７～１２のアラルキル基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、前記アラルキル基及びアリール基は炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよく、複数のR^3は、同じであっても異なっていてもよい。A^1は、水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表し、複数のA^1は、同じであっても異なっていてもよい。）

[0092] [化12]



(5)

（式中、R^4～R^8は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基又はアリールアミノ基を表す。）

[0093] 第二顕色剤として含有するＮ，Ｎ’－ジアリール尿素系化合物の一般式（４）中、R^3の、炭素数１～１２のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は脂環状のいずれでもよく、好ましくは炭素数が１～６のアルキル基、より好ましくは炭素数が１～３のアルキル基である。炭素数１～１２のアルキル

基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ラウリル基などが挙げられる。ここでのアルキル基には、炭素数１～１２のアルコキシ基のアルキル部分も含まれる。

[0094] アラルキル基とはアリールアルキル基を意味する。炭素数７～１２のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、１－フェニルエチル基、２－フェニルエチル基、３－フェニルプロピル基などが挙げられる。

[0095] アリール基とは、５又は６員の芳香族炭化水素環からなる単環又は多環系の基を意味する。炭素数６～１２のアリール基としては、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが挙げられる。ここでのアリール基には、アラルキル基のアリール部分も含まれる。

[0096] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。

[0097] 一般式（４）中、複数のR^3－SO_3－の置換位置は、同じ置換位置であっても異なっていてもよい。置換位置は、３位、４位又は５位が好ましく、３位がより好ましい。また、R_2の、炭素数７～１２のアラルキル基及び炭素数６～１２のアリール基が、置換基を有する場合の置換基の数は特に制限されず、例えば１～４個である。

[0098] A^1の、炭素数１～４のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、ｔ－ブチル基などが挙げられる。

[0099] 複数のA^1の置換位置は、同じ置換位置であっても異なっていてもよい。置換位置は、３位、４位又は５位が好ましい。

[0100] 一般式（４）で表されるＮ，Ｎ’－ジアリール尿素系化合物としては、特に限定されないが、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（o－トルエンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（ベンゼンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（メシチレンスルホニルオキシ）フェニ

ル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（４－エチルベンゼンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－(２－ナフタレンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（ｐ－メトキシベンゼンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（ベンジルスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（エタンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）－４－メチル－フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［４－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［４－（ベンゼンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ－［４－（エタンスルホニルオキシ）フェニル］尿素、及びＮ，Ｎ’－ジ－［２－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）］フェニル尿素からなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。これらの中でも、Ｎ，Ｎ’－ジ－［３－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）フェニル］尿素が好ましい。

[0101] R^4～R^8の、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

[0102] アルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖アルキル基、より好ましくは直鎖アルキル基である。通常、炭素数が１～１２のアルキル基であり、好ましくは炭素数が１～８のアルキル基であり、より好ましくは炭素数が１～６のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数が１～４のアルキル基である。

[0103] アルコキシ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖アルコキシ基、より好ましくは直鎖アルコキシ基である。通常、炭素数が１～１２のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数が２～８のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数が２～６のアルコキシ基であり、さらに好ましくは炭素数が２～４のアルコキシ基である。

[0104] アルキルカルボニルオキシ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖アルキルカルボニルオキシ基、より好ましくは直鎖アルキルカルボニルオキシ基である。また、炭素数が１～１０の

アルキルカルボニルオキシ基が好ましい。

[0105] アルキルカルボニルアミノ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖アルキルカルボニルアミノ基、より好ましくは直鎖アルキルカルボニルアミノ基である。また、炭素数が１～１０のアルキルカルボニルアミノ基が好ましい。

[0106] アルキルスルホニルアミノ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖アルキルスルホニルアミノ基、より好ましくは直鎖アルキルスルホニルアミノ基である。また、炭素数が１～１０のアルキルスルホニルアミノ基が好ましい。

[0107] アリール基とは、５又は６員の芳香族炭化水素環からなる単環又は多環系の基を意味する。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる。

[0108] アリールオキシ基としては、好ましくは炭素数が６～１２のアリールオキシ基である。アリールカルボニルオキシ基としては、好ましくは炭素数が６～１２のアリールカルボニルオキシ基である。アリールカルボニルアミノ基としては、好ましくは炭素数が６～１２のアリールカルボニルアミノ基である。アリールスルホニルアミノ基としては、好ましくは炭素数が６～１２のアリールスルホニルアミノ基である。

[0109] モノアルキルアミノ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖のモノアルキルアミノ基、より好ましくは直鎖のモノアルキルアミノ基である。また、アルキル基の炭素数が１～１０であるモノアルキルアミノ基が好ましい。

[0110] ジアルキルアミノ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐鎖のジアルキルアミノ基、より好ましくは直鎖のジアルキルアミノ基である。また、アルキル基の炭素数が１～１０であるジアルキルアミノ基が好ましい。

[0111] アリールアミノ基としては、モノアリールアミノ基又はジアリールアミノ基が挙げられ、好ましくは炭素数が６～１２のモノアリールアミノ基である

。

[0112] 一般式（５）で表される化合物の具体例としては、R^4～R^8がアルキル基又は水素原子であり、好ましくはR^4～R^8が炭素数１～８の直鎖アルキル基又は水素原子であり、より好ましくはR^4～R^8が炭素数１～４の直鎖アルキル基又は水素原子であり、更に好ましくはR^4～R^8がメチル基又は水素原子である。

[0113] 一般式（５）で表される化合物のその他の具体例としては、R^4、R^5、R^7及びR^8が水素原子であり且つR^6が水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、又はアリールアミノ基（好ましくは水素原子又はアルキル基、より好ましくは水素原子又は炭素数が１～８のアルキル基、さらに好ましくは水素原子又は炭素数が１～４アルキル基、特に好ましくはメチル基）である。

[0114] 一般式（５）中のジフェニル尿素構造の一方のベンゼン環に結合する、置換基の置換位置としては、当該ベンゼン環上のアミノカルボニル基に対してオルト位、メタ位又はパラ位が挙げられ、好ましくはオルト位又はメタ位、より好ましくはメタ位である。

[0115] 一般式（５）で表される化合物としては、特に限定されないが、３－［（フェニルカルバモイル）アミノ］フェニル－４－メチルベンゼンスルホナート、２－［（フェニルカルバモイル）アミノ］フェニル－４－メチルベンゼンスルホナート、及び４－［（フェニルカルバモイル）アミノ］フェニル－４－メチルベンゼンスルホナートからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。これらの中でも、３－［（フェニルカルバモイル）アミノ］フェニル－４－メチルベンゼンスルホナートが好ましい。

[0116] 第二顕色剤の含有割合は、特に限定されないが、ロイコ染料１質量部に対して０．２～３質量部であることが好ましく、また、第二顕色剤の含有量は

、第一顕色剤としての５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミド１質量部に対して０．２～０．５質量部程度が好ましい。

[0117] （無機顔料ＩＩ）

本発明における感熱記録層は、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有している。無機顔料ＩＩの吸油量は、１２５ｍｌ／１００ｇ以下が好ましく、１００ｍｌ／１００ｇ以下がより好ましく、６５ｍｌ／１００ｇ以下が最も好ましい。これにより耐アルコール性及び耐可塑剤性を著しく向上させることができる。一方、ヘッドカスの発生、スティッキング等の印字障害を効果的に減らす観点から、３０ｍｌ／１００ｇ以上が好ましい。本発明における感熱記録層は、本発明の効果を損なわない限り、吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇを超える顔料を含有してもよい。吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇを超える顔料の含有量は、吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料１質量部に対して、０．５質量部以下が好ましく、０．３質量部以下がより好ましく、０．１質量部以下がさらに好ましい。吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇを超える顔料は、含有されないことが特に好ましい。ここで、吸油量は、ＪＩＳ　Ｋ　５１０１の方法に従い、求められる値である。

[0118] 無機顔料ＩＩとしては、各種のものが使用できるが、具体例としては、軽質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、焼成カオリン、カオリン等のクレー、タルク等の無機顔料が挙げられる。これらの中でも、無機顔料ＩＩが炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム及びクレーからなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。無機顔料ＩＩの種類は、無機顔料Ｉと異なっていてもよく、同じであってもよい。無機顔料ＩＩの含有割合は、広い範囲から選択できるが、感熱記録層の全固形量のうち、１０～５０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましく、１５～３５質量％がさらに好ましい。

[0119] 本発明では、感熱記録層中に、主に発色像の保存性をより一層高めるため

に、保存性改良剤をさらに含有させることができる。このような保存性改良剤としては、例えば、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、１，１－ビス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、４，４’－〔１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）〕ビスフェノール、４，４’－〔１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）〕ビスフェノール等のフェノール化合物；４－ベンジルオキシフェニル－４’－（２－メチル－２，３－エポキシプロピルオキシ）フェニルスルホン、４－（２－メチル－１，２－エポキシエチル）ジフェニルスルホン、４－（２－エチル－１，２－エポキシエチル）ジフェニルスルホン等のエポキシ化合物；並びに１，３，５－トリス（２，６－ジメチルベンジル－３－ヒドロキシ－４－ｔｅｒｔ－ブチル）イソシアヌル酸等のイソシアヌル酸化合物から選ばれる少なくとも１種以上を用いることができる。もちろん、これらに制限されるものではなく、また必要に応じて２種以上の化合物を併用することもできる。

[0120] 保存性改良剤を使用する場合、その使用量は、保存性改良のために有効な量とすればよく、通常は、感熱記録層の全固形量のうち、１～２５質量％程度が好ましく、５～２０質量％程度がより好ましい。

[0121] 本発明における感熱記録層中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。増感剤については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に記載された増感剤を採用することができ、増感剤の含有割合は、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に記載された含有割合に設定することができる。

[0122] 感熱記録層を構成する他の成分材料としては接着剤を用い、さらに必要により、架橋剤、ワックス類、金属石鹸、耐水化剤、分散剤、有色染料、蛍光染料等の助剤を用いることができる。接着剤及び架橋剤については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に記載された接着剤及び架橋

剤を採用することができ、接着剤及び架橋剤の含有割合は、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録層］の項に記載された含有割合に設定することができる。

[0123] 感熱記録層は、例えば、水を分散媒体とし、ロイコ染料及び顕色剤をそれぞれ、必要により増感剤若しくは保存性改良剤と一緒に、又は別々にボールミル、コボールミル、アトライター、縦型及び横型のサンドミル等の各種撹拌・湿式粉砕機によりポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、スチレン－無水マレイン酸共重合体塩等のような水溶性合成高分子化合物、その他界面活性剤と共に分散して、それぞれの分散液とした後、平均粒子径が２μｍ以下となるように微細化して得た分散液を用いて、無機顔料ＩＩを混合し、必要により接着剤、助剤等を混合することにより調製された感熱記録層用塗料を塗布した後、乾燥されて下塗り層上に形成される。感熱記録層の塗布量は、特に制限されず、乾燥後の塗布量で１～１２ｇ／ｍ^{2}程度が好ましく、２～１０ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましく、２．５～８ｇ／ｍ^{2}程度がさらに好ましく、３～５．５ｇ／ｍ^{2}程度が特に好ましい。なお、感熱記録層は必要に応じて２層以上に分けて形成することができ、各層の組成と塗布量とは、同一であってもよく、また異なっていてもよい。

[0124] ［保護層］

感熱記録体では、感熱記録層上に必要に応じて保護層を備えることもできる。保護層については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［保護層］の項に記載された保護層を採用することができる。

[0125] ［その他の層］

本実施形態では、感熱記録体の付加価値を高めるために、これに更に加工を施し、より高い機能を付与した感熱記録体とすることができる。その他の層については、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［その他の層］の項に記載されたその他の層を採用することができる。

[0126] ［感熱記録体］

感熱記録体は、支持体上に上記各層を形成することにより製造することができる。当該各層を形成する方法としては、前記「Ａ．感熱記録体（Ａ）」の［感熱記録体］の項に記載された方法を採用することができる。

実施例

[0127] 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。平均粒子径、最大粒子径等の粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ２２００（島津製作所社製）によって測定した。ここで、平均粒子径とは、メジアン径（Ｄ５０）である。

[0128] 実施例、比較例に用いた中空粒子は、以下の通りである。

中空粒子Ａ：平均粒子径（Ｄ５０）５．０μｍ、最大粒子径（Ｄ１００）１３．５μｍ、Ｄ１００／Ｄ５０＝２．７、中空率９０％、２μｍ以下の粒子の割合０．２体積％、固形分濃度１５．０％、発泡タイプ。

中空粒子Ｂ：平均粒子径（Ｄ５０）１１μｍ、最大粒子径（Ｄ１００）２３μｍ、Ｄ１００／Ｄ５０＝２．１、中空率９３％、２μｍ以下の粒子の割合０体積％、固形分濃度１５．０％、発泡タイプ。

中空粒子Ｃ：商品名「ローペイクＳＮ－１０５５」（ダウ・ケミカル社製）、平均粒子径（Ｄ５０）１．０μｍ、最大粒子径（Ｄ１００）１．８μｍ、Ｄ１００／Ｄ５０＝１．８、中空率５５％、２μｍ以下の粒子の割合１００体積％、固形分濃度２６．５％、非発泡タイプ。

各中空粒子の平均粒子径（Ｄ５０）と最大粒子径（Ｄ１００）とは、レーザ回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ２２００（島津製作所社製）を用いて、屈折率１．７０－０．０１ｉにて測定した。

[0129] 実施例、比較例に用いたラテックスは、以下の通りである。

ラテックスＡ：スチレン－ブタジエン系共重合体ラテックス（Ｔｇ：－３５℃、粒子径３００ｎｍ、固形分濃度４８％）。

ラテックスＢ：スチレン－ブタジエン系共重合体ラテックス（Ｔｇ：－１０℃、粒子径１９０ｎｍ、固形分濃度４８％）。

ラテックスＣ：スチレン－ブタジエン系共重合体ラテックス（商品名Ｌ－１５７１、旭化成社製、Ｔｇ：－３℃、粒子径１９０ｎｍ、固形分濃度４８％）。

[0130] Ａ．感熱記録体（Ａ）

（実施例Ａ１）

（１）下塗り層用塗工液の調製

中空粒子Ａ１００部、焼成カオリン（商品名アンシレックス９３、ＢＡＳＦ社製、吸油量１０５ｍｌ／１００ｇ）３８部、ラテックスＡ７９．２部、酸化澱粉の２５％水溶液３２部、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）１．１部、及び水１００部からなる組成物を混合撹拌して、下塗り層用塗工液を得た。

[0131] （２）ロイコ染料分散液（Ａ１液）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４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が０．５μｍになるまで粉砕してロイコ染料分散液（Ａ１液）を得た。

[0132] （３－１）顕色剤分散液（Ｂ１－１液）調製

４－ヒドロキシ－４’－イソプロポキシジフェニルスルホン４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－１液）を得た。

[0133] （４－１）保存性向上剤分散液（Ｃ１－１液）調製

５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミド４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用い

て、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して保存性向上剤分散液（Ｃ１－１液）を得た。

[0134] （５）増感剤分散液（Ｄ１液）調製

１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン（商品名：ＫＳ－２３２、三光社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して増感剤分散液（Ｄ１液）を得た。

[0135] （６）感熱記録層用塗工液の調製

Ａ１液３１．８部、Ｂ１－１液６３．６部、Ｃ１－１液１５．９部、Ｄ１液２２．７部、完全鹸化ポリビニルアルコール（商品名：ＰＶＡ１１０、鹸化度：９９モル％、平均重合度：１０００、クラレ社製）の１５％水溶液４６．７部、ラテックスＣ２０．８部、水酸化アルミニウム（商品名：ＫＨ－１０１、ＫＣ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ社製）１８部、アジピン酸ジヒドラジド（大塚化学社製）５部、及び水２００部からなる組成物を混合撹拌して感熱記録層用塗工液を得た。

[0136] （７）保護層用塗工液の調製

ジアセトン変性ポリビニルアルコール（商品名：ＤＦ－１０、日本酢ビ・ポバール社製）の１２％水溶液３０８部、カオリン（商品名：ＨＹＤＲＡＧＬＯＳＳ９０、ＫａＭｉｎＬＬＣ社製）６０部、ステアリン酸亜鉛（商品名：ハイドリンＺ－８、中京油脂社製、固形分濃度３６％）５．６部、及び水１５０部からなる組成物を混合撹拌して保護層用塗工液を得た。

[0137] （８）感熱記録体の作製

坪量６０ｇ／ｍ^{2}の上質紙の片面上に、下塗り層用塗工液、感熱記録層用塗工液、及び保護層用塗工液を乾燥後の塗布量がそれぞれ４．５ｇ／ｍ^2、４．０ｇ／ｍ^2、２．５ｇ／ｍ^{2}に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。

[0138] （実施例Ａ２）

実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて６．８部とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0139] （実施例Ａ３）

実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｂ１－１液の量を６３．６部に代えて３９．８部とし、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて３９．８部とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0140] （実施例Ａ４）

実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｂ１－１液の量を６３．６部に代えて３１．８部とし、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて４７．７部とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0141] （実施例Ａ５）

実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｂ１－１液の量を６３．６部に代えて１５．９部とし、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて６３．６部とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0142] （実施例Ａ６）

（３－２）顕色剤分散液（Ｂ１－２液）調製

２，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン（商品名：２，４’－ＢＰＳ、日華化学社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－２液）を得た。

[0143] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－２液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0144] （実施例Ａ７）

（３－３）顕色剤分散液（Ｂ１－３液）調製

４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン（商品名：４，４’－ＢＰＳ、日華化学社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－３液）を得た。

[0145] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－３液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0146] （実施例Ａ８）

（３－４）顕色剤分散液（Ｂ１－４液）調製

ビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン（商品名：ＴＧ－ＳＨ、日本化薬社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－４液）を得た。

[0147] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－４液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0148] （実施例Ａ９）

（３－５）顕色剤分散液（Ｂ１－５液）調製

４－ヒドロキシフェニル（４’－ｎ－プロポキシフェニル）スルホン（商品名：トミラックＫＮ、三菱ケミカル社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－５液）を得た。

[0149] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－５液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得

た。

[0150] （実施例Ａ１０）

（３－６）顕色剤分散液（Ｂ１－６液）調製

４－ヒドロキシ－４’－ベンジルオキシジフェニルスルホン（商品名：ＢＰＳ－ＭＢＥ、日華化学社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－６液）を得た。

[0151] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－６液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0152] （実施例Ａ１１）

（３－７）顕色剤分散液（Ｂ１－７液）調製

４－アリルオキシ－４’－ヒドロキシジフェニルスルホン（商品名：ＢＰＳ－ＭＡＥ、日華化学社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－７液）を得た。

[0153] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－７液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0154] （実施例Ａ１２）

（３－８）顕色剤分散液（Ｂ１－８液）調製

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（商品名：ＰＦ－２０１、Ｓｏｌｅｎｉｓ社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液

（Ｂ１－８液）を得た。

[0155] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－８液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0156] （実施例Ａ１３）

（３－９）顕色剤分散液（Ｂ１－９液）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（商品名：ＮＫＫ－１３０４、日本曹達社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ１－９液）を得た。

[0157] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、顕色剤分散液をＢ１－１液に代えてＢ１－９液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0158] （実施例Ａ１４）

実施例Ａ１３の下塗り層用塗工液の調製において、中空粒子Ａの量を１００部に代えて４６．７部とし、焼成カオリンの量を３８部に代えて４６部とし、水の量を１００部に代えて１４５部とした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0159] （実施例Ａ１５）

実施例Ａ１３の下塗り層用塗工液の調製において、ラテックスＡに代えてラテックスＢとした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0160] （実施例Ａ１６）

実施例Ａ１３の下塗り層用塗工液の調製において、ラテックスＡに代えてラテックスＣとした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0161] （実施例Ａ１７）

実施例Ａ１３の下塗り層用塗工液の調製において、中空粒子Ａに代えて中

空粒子Ｂとした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0162] （実施例Ａ１８）

実施例Ａ１３の下塗り層用塗工液の調製において、中空粒子Ａ１００部に代えて中空粒子Ｃ５６．６部とし、水の量を１００部に代えて１７５部とした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0163] （比較例Ａ１）

実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｂ１－１液の量を６３．６部に代えて７９．５部とし、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて０部とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0164] （比較例Ａ２）

（４－２）保存性向上剤分散液（Ｃ１－２液）調製

前記一般式（３）で表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）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して保存性向上剤分散液（Ｃ１－２液）を得た。

[0165] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液をＣ１－１液に代えてＣ１－２液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0166] （比較例Ａ３）

（４－３）保存性向上剤分散液（Ｃ１－３液）調製

前記一般式（２）で表される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（商品名：ＵＵ、ケミプロ化成社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して保存性向上剤分散液（Ｃ１－３液）を得た。

[0167] 実施例Ａ１の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液を

Ｃ１－１液に代えてＣ１－３液とした以外は、実施例Ａ１と同様に感熱記録体を得た。

[0168] （比較例Ａ４）

実施例Ａ１１の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液をＣ１－１液に代えてＣ１－２液とした以外は、実施例Ａ１１と同様に感熱記録体を得た。

[0169] （比較例Ａ５）

実施例Ａ１１の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液をＣ１－１液に代えてＣ１－３液とした以外は、実施例Ａ１１と同様に感熱記録体を得た。

[0170] （比較例Ａ６）

実施例Ａ１２の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｂ１－８液の量を６３．６部に代えて７９．５部とし、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて０部とした以外は、実施例Ａ１２と同様に感熱記録体を得た。

[0171] （比較例Ａ７）

実施例Ａ１２の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液をＣ１－１液に代えてＣ１－２液とした以外は、実施例Ａ１２と同様に感熱記録体を得た。

[0172] （比較例Ａ８）

実施例Ａ１２の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液をＣ１－１液に代えてＣ１－３液とした以外は、実施例Ａ１２と同様に感熱記録体を得た。

[0173] （比較例Ａ９）

実施例Ａ１３の感熱記録層用塗工液の調製において、Ｂ１－９液の量を６３．６部に代えて７９．５部とし、Ｃ１－１液の量を１５．９部に代えて０部とした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0174] （比較例Ａ１０）

実施例Ａ１３の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液

をＣ１－１液に代えてＣ１－２液とした以外は、実施例Ａ１３と同様に感熱記録体を得た。

[0175] （比較例Ａ１１）

実施例Ａ１３の感熱記録層用塗工液の調製において、保存性向上剤分散液をＣ１－１液に代えてＣ１－３液とした以外は、実施例１３と同様に感熱記録体を得た。

[0176] 上記の実施例及び比較例について、以下の方法で評価を行った。その結果は、表１に示す通りであった。

[0177] ［記録濃度］

感熱記録評価機（商品名：ＴＨ－ＰＭＤ、大倉電機社製）を用い、印加エネルギー：０．１７ｍＪ／ｄｏｔ（中間調発色濃度）と０．２５ｍＪ／ｄｏｔ（高階調発色濃度）にて各感熱記録体を記録し、得られた記録部の反射濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。保存性が同程度であれば、濃度が高いほど好ましく、下記基準を目安として評価した。

（中間調発色濃度）

１．００以上：高速印字にも対応可能で、非常に優れている。

０．８０以上１．００未満：実用上問題がない。

０．８０未満：低感度で白抜けなどの欠陥が多く、実用上問題がある。

（高階調発色濃度）

１．４０以上：非常に優れている。

１．２０以上１．４０未満：実用上問題がない。

１．２０未満：印字濃度が低く、実用上好ましくない。

[0178] ［耐水性］

ラベルプリンタ（商品名：Ｌ－２０００、イシダ社製）を用いて発色させた各感熱記録体のサンプルを２０℃の水に２４時間浸漬して処理した。この処理の前後において、記録部の反射濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。また、下記式により、記録部の残存率を

求めた。残存率を下記基準で評価した。

残存率（％）＝（処理後の記録濃度／処理前の記録濃度）×１００

残存率８０％以上：非常に優れている。

残存率６０％以上８０％未満：実用上問題がない。

残存率６０％未満：処理後の記録濃度が著しく低下しており、実用上問題がある。

[0179] ［耐水可塑剤性］

ポリカーボネイトパイプ（直径４０ｍｍ）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重に巻き付け、その上にラベルプリンタ（商品名：Ｌ－２０００、イシダ社製）を用いて発色させた各感熱記録体を水に５秒間浸漬させたサンプルを載せ、さらにその上にラップフィルムを３重に巻き付けて、４０℃の環境下で２４時間静置して処理した。この処理の前後において、記録部の反射濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。また、下記式により、記録部の残存率を求めた。残存率を下記基準で評価した。

残存率（％）＝（処理後の記録濃度／処理前の記録濃度）×１００

残存率８０％以上：非常に優れている。

残存率６０％以上８０％未満：実用上問題がない。

残存率６０％未満：処理後の記録濃度が著しく低下しており、実用上問題がある。

[0180] ［耐アルコール性］

ラベルプリンタ（商品名：Ｌ－２０００、イシダ社製）を用いて発色させた各感熱記録体のサンプルを、７５体積％エタノール水溶液にそれぞれ１０分間浸漬して処理した。この処理の前後において、地肌部と記録部の反射濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。また、下記式により、記録部の残存率を求めた。

処理後の地肌部濃度と残存率を下記基準で評価した。

残存率（％）＝（処理後の記録濃度／処理前の記録濃度）×１００

地肌部濃度０．１０以下：非常に優れている。

地肌部濃度０．１０超過０．２０以下：ややカブリが生じているが、実用上問題がない。

地肌部濃度０．２０超過：カブリが著しく、実用上問題がある。

残存率８０％以上：非常に優れている。

残存率６０％以上８０％未満：実用上問題がない。

残存率６０％未満：処理後の記録濃度が著しく低下しており、実用上問題がある。

[0181] [表1]

	記録濃度		保存性試験				
						耐アルコール性	
	0.17 (mJ/dot)	0.25 (mJ/dot)	処理前 記録濃度	耐水性 残存率(%)	耐水可塑剤性 残存率(%)	地肌部 濃度	記録部 残存率(%)
実施例A1	1.10	1.50	1.45	73	67	0.06	66
実施例A2	1.12	1.48	1.48	67	62	0.06	62
実施例A3	1.01	1.45	1.48	81	78	0.06	72
実施例A4	0.90	1.38	1.48	93	91	0.06	81
実施例A5	0.74	1.18	1.16	95	94	0.06	93
実施例A6	0.82	1.47	1.44	65	63	0.06	64
実施例A7	0.84	1.48	1.44	66	62	0.06	63
実施例A8	1.15	1.52	1.50	69	67	0.06	67
実施例A9	0.95	1.46	1.45	69	67	0.06	68
実施例A10	1.00	1.41	1.41	65	68	0.06	66
実施例A11	1.06	1.46	1.44	66	71	0.06	66
実施例A12	0.91	1.39	1.36	94	96	0.07	87
実施例A13	0.90	1.38	1.33	92	94	0.07	84
実施例A14	0.82	1.37	1.33	92	95	0.07	84
実施例A15	0.86	1.37	1.33	92	95	0.07	82
実施例A16	0.83	1.36	1.34	91	94	0.07	82
実施例A17	0.83	1.33	1.30	92	95	0.07	83
実施例A18	0.60	1.24	1.26	91	92	0.06	75
比較例A1	1.15	1.51	1.47	45	35	0.06	32
比較例A2	1.13	1.48	1.44	51	37	0.06	35
比較例A3	1.12	1.48	1.44	62	48	0.23	55
比較例A4	1.05	1.43	1.38	45	35	0.06	34
比較例A5	1.04	1.41	1.38	51	42	0.24	54
比較例A6	0.92	1.39	1.32	51	50	0.07	55
比較例A7	0.87	1.35	1.31	50	52	0.07	56
比較例A8	0.87	1.35	1.31	65	63	0.24	68
比較例A9	0.89	1.36	1.32	54	57	0.07	45
比較例A10	0.88	1.35	1.31	55	57	0.07	46
比較例A11	0.89	1.36	1.31	68	68	0.25	55

[0182] Ｂ．感熱記録体（Ｂ）

（実施例Ｂ１）

（１）下塗り層用塗工液の調製

中空粒子Ａ１００部、焼成カオリン（商品名アンシレックス９３、ＢＡＳＦ社製、吸油量１０５ｍｌ／１００ｇ）３８部、ラテックスＡ７９．２部、酸化澱粉の２５％溶液３２部、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）１．１部、及び水１００部を混合撹拌して、下塗り層用塗工液を得た。

[0183] （２）ロイコ染料分散液（Ａ２液）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４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が０．５μｍになるまで粉砕してロイコ染料分散液（Ａ２液）を得た。

[0184] （３）顕色剤分散液（Ｂ２液）調製

５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミド４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｂ２液）を得た。

[0185] （４）増感剤分散液（Ｃ２液）調製

１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン（商品名：ＫＳ－２３２、三光社製）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して増感剤分散液（Ｃ２液）を得た。

[0186] （５）感熱記録層用塗工液の調製

Ａ２液２９．５部、Ｂ２液６３．６部、Ｃ２液４５．５部、完全鹸化ポリビニルアルコール（商品名：ＰＶＡ１１７、鹸化度：９９モル％、平均重合度：１７００、クラレ社製）の１０％水溶液７０部、スチレン－ブタジエン

系共重合体ラテックス（商品名：Ｌ－１５７１、旭化成社製、固形分濃度４８％）２０．８部、炭酸カルシウム（商品名：ブリリアント－１５、白石工業社製、吸油量５６ｍｌ／１００ｇ）２０部、アジピン酸ジヒドラジド（大塚化学社製）２部、及び水１５０部を混合撹拌して感熱記録層用塗工液を得た。

[0187] （６）保護層用塗工液の調製

ジアセトン変性ポリビニルアルコール（商品名：ＤＦ－１０、日本酢ビ・ポバール社製）の１２％水溶液３１７部、カオリン（商品名：ＨＹＤＲＡＧＬＯＳＳ９０、ＫａＭｉｎＬＬＣ社製）６０部、ポリエチレンワックス（商品名：ケミパールＷ－４００、三井化学社製、固形分濃度４０％）０．５部、ステアリン酸亜鉛（商品名：ハイドリンＺ－８－３６、中京油脂社製、固形分濃度３６％）５部、及び水３００部からなる組成物を混合撹拌して保護層用塗工液を得た。

[0188] （７）感熱記録体の作製

坪量６０ｇ／ｍ^{2}の上質紙の片面上に、下塗り層用塗工液、感熱記録層用塗工液、及び保護層記録用塗工液を乾燥後の塗布量がそれぞれ４．５ｇ／ｍ^2、３．８ｇ／ｍ^2、２．３ｇ／ｍ^{2}に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。

[0189] （実施例Ｂ２）

実施例Ｂ１の感熱層用塗工液の調製において、炭酸カルシウムに代えて水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトＨ－４２、昭和軽金属社製、吸油量４３ｍｌ／１００ｇ）を使用した以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0190] （実施例Ｂ３）

実施例Ｂ１の感熱層用塗工液の調製において、炭酸カルシウムに代えてクレー（商品名：ＨＧ９０、カミン社製、吸油量４６ｍｌ／１００ｇ）を使用した以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0191] （実施例Ｂ４）

実施例Ｂ１の感熱層用塗工液の調製において、炭酸カルシウム（商品名：ブリリアント－１５、白石工業社製、吸油量５６ｍｌ／１００ｇ）に代えて炭酸カルシウム（商品名：カルライトＫＴ、白石工業社製、吸油量１２０ｍｌ／１００ｇ）を使用した以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0192] （実施例Ｂ５）

実施例Ｂ１の下塗り層用塗工液の調製において、ラテックスＡ７９．２部に代えてラテックスＢ７９．２部とした以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0193] （実施例Ｂ６）

実施例Ｂ１の下塗り層用塗工液の調製において、ラテックスＡ７９．２部に代えてラテックスＣ７９．２部とした以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0194] （実施例Ｂ７）

実施例Ｂ１の下塗り層用塗工液の調製において、中空粒子Ａ１００部に代えて中空粒子Ｂ１００部とした以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0195] （実施例Ｂ８）

実施例Ｂ１の下塗り層用塗工液の調製において、焼成カオリンの量を３８部に代えて６６部とし、ラテックスＡの量を７９．２部に代えて２０．８部とし、水の量を１００部に代えて１３０部とした以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0196] （実施例Ｂ９）

実施例Ｂ１の下塗り層用塗工液の調製において、焼成カオリンの量を３８部に代えて６６部とし、ラテックスＡ７９．２部に代えてラテックスＣ２０．８部とし、中空粒子Ａ１００部に代えて中空粒子Ｃ５６．６部とし、水の量を１００部に代えて１８０部とした以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0197] （比較例Ｂ１）

実施例Ｂ１の感熱層用塗工液の調製において、炭酸カルシウムに代えて無定形シリカ（商品名：ニップシールＥ７４３、東ソー・シリカ社製、吸油量１５０～１７０ｍｌ／１００ｇ）を使用した以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0198] （比較例Ｂ２）

（８）顕色剤分散液（Ｄ２液）調製

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）４０部、ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８％）の１０％水溶液４０部、及び水２０部を混合し、サンドミル（アイメックス社製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．０μｍになるまで粉砕して顕色剤分散液（Ｄ液）を得た。

[0199] 比較例１の感熱層用塗工液の調製において、顕色剤分散液Ｂ２液に代えて顕色剤分散液Ｄ２液を使用した以外は、実施例Ｂ１と同様に感熱記録体を得た。

[0200] 上記の実施例及び比較例について、以下の方法で評価を行った。その結果は、表２に示す通りであった。

[0201] ［記録濃度］

感熱記録評価機（商品名：ＴＨ－ＰＭＤ、大倉電機社製）を用い、印加エネルギー：０．１６ｍＪ／ｄｏｔ（中間調発色濃度）にて各感熱記録体を記録し、得られた印字部を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）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いる。

・中間調発色濃度は、評価基準を下記とした。

発色濃度０．９０以上：高速印字にも対応可能で、非常に優れている。

発色濃度０．８０以上０．９０未万：実用上必要とされる。

発色濃度０．８０未満：低感度で白抜けなどの欠陥が多く、実用上問題がある。

[0202] ［耐アルコール性］

ラベルプリンタ（商品名：Ｌ－２０００、イシダ社製）を用いて発色させた各感熱記録体のサンプルを、７５体積％のエタノール液に３０分浸漬し、処理した後の印字部の光学濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。

・評価基準を下記とした。

処理後の白紙部の濃度１．００以上：非常に優れている。

処理後の白紙部の濃度０．８０以上１．００未満：実用上問題ない。

処理後の白紙部の濃度０．８０未満：印字が消えて、実用上問題がある。

[0203] ［耐可塑剤性］

ポリカーボネイトパイプ（直径４０ｍｍ）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、その上にラベルプリンタ（商品名：Ｌ－２０００、イシダ社製）を用いて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℃の環境下で２４時間静置して処理した後の記録部の光学濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。

・評価基準を下記とした。

処理後の白紙部の濃度１．００以上：非常に優れている。

処理後の白紙部の濃度０．８０以上１．００未満：実用上問題ない。

処理後の白紙部の濃度０．８０未満：印字が消えて、実用上問題がある。

[0204] ［１００℃耐熱性］

ラベルプリンタ（商品名：Ｌ－２０００、イシダ社製）を用いて発色させた各感熱記録体のサンプルを、１００℃のチャンバーにて１時間静置し、処理した後の白紙部の光学濃度を分光濃度計（Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４、Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定した。

・評価基準を下記とした。

処理後の白紙部の濃度０．１０以下：非常に優れている。

処理後の白紙部の濃度０．１０超過０．２０以下：実用上問題ない。

処理後の白紙部の濃度０．２０超過：地肌カブリが強く、実用上問題ある。

[0205] [表2]

	動発色感度 0.16 (mJ/dot)	耐アルコール性 (75%・30min) 印字部 (未処理)	耐アルコール性 (75%・30min) 印字部 (処理後)	耐可塑剤性 (40℃・24H) 印字部 (未処理)	耐可塑剤性 (40℃・24H) 印字部 (処理後)	100℃耐熱性 白紙部 (未処理)	100℃耐熱性 白紙部 (処理後)
実施例B1	0.95	1.20	1.07	1.20	1.10	0.06	0.07
実施例B2	0.97	1.19	1.06	1.19	1.02	0.06	0.07
実施例B3	0.96	1.18	1.05	1.18	1.05	0.06	0.07
実施例B4	0.91	1.19	0.98	1.19	1.03	0.06	0.07
実施例B5	0.85	1.21	1.08	1.21	1.12	0.06	0.07
実施例B6	0.81	1.20	1.08	1.20	1.11	0.06	0.07
実施例B7	0.98	1.18	1.06	1.18	1.09	0.07	0.09
実施例B8	0.90	1.18	1.07	1.18	1.08	0.06	0.07
実施例B9	0.45	1.22	1.10	1.22	1.09	0.07	0.08
比較例B1	0.92	1.18	0.75	1.18	0.45	0.06	0.07
比較例B2	1.18	1.25	0.12	1.25	0.68	0.08	1.21

[0206] 表２からわかるように、実施例Ｂ１～Ｂ９の感熱記録体は、耐アルコール性と耐可塑剤性に優れており、且つ耐熱地肌カブリ性にも優れている。一方、比較例Ｂ１は印字の耐アルコール性が劣り、耐可塑剤性は著しく劣っていた。比較例Ｂ２は顕色剤を変更することにより、耐アルコール性は著しく劣り、耐可塑剤性は比較例Ｂ１よりも僅かに良好ではあるものの実用には耐えられないものであった。また、１００℃耐熱性の白紙部の濃度が著しく劣っていた。

請求の範囲

[請求項1] 支持体上に少なくとも、中空粒子、接着剤及び無機顔料Ｉを含有する下塗り層、並びにロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層をこの順に有する感熱記録体であって、

（Ａ）前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する、又は

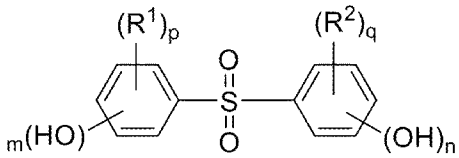
（Ｂ）前記感熱記録層が顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する

感熱記録体。

[請求項2] （Ａ）前記感熱記録層が保存性向上剤として、５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有する、請求項１に記載の感熱記録体。

[請求項3] 前記顕色剤が下記一般式（１）

[化1]



(1)

（式中、R^1、R^2は、同一又は異なって、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルケニルオキシ基、炭素数７～１２のアラルキルオキシ基又はハロゲン原子を表す。ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数、ｐ、ｑは同一又は異なって０～２の整数を表す。）で表されるジフェニルスルホン誘導体である、請求項２に記載の感熱記録体。

[請求項4] 前記一般式（１）で表されるジフェニルスルホン誘導体が４－ヒド

ロキシ－４’－イソプロポ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ホン、２，４’－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）ジフェニルスルホン、４－ヒドロキシフェニル（４’－ｎ－プロポキシフェニル）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、及び４－ヒドロキシ－４’－ベンジルオキシジフェニルスルホンから選ばれる少なくとも１種である、請求項３に記載の感熱記録体。

［請求項5］　前記顕色剤がＮ－ｐ－トリルスルホニル－Ｎ’－３－（ｐ－トリルスルホニルオキシ）フェニルウレアである、請求項２に記載の感熱記録体。

［請求項6］　前記顕色剤が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２に記載の感熱記録体。

［請求項7］　（Ｂ）前記感熱記録層が顕色剤として５－（Ｎ－３－メチルフェニル－スルホンアミド）－Ｎ’，Ｎ’’－ビス－（３－メチルフェニル）－イソフタル酸ジアミドを含有し、無機顔料ＩＩとして吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する、請求項１に記載の感熱記録体。

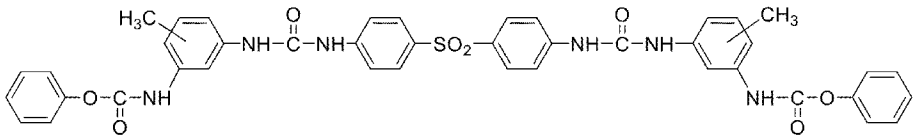
［請求項8］　前記無機顔料ＩＩとして、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム及びクレーから選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項７に記載の感熱記録体。

［請求項9］　前記無機顔料Ｉとして、吸油量が１３０ｍｌ／１００ｇ以下の顔料を含有する、請求項７又は８に記載の感熱記録体。

［請求項10］　前記無機顔料Ｉとして、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム及びクレーから選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項７又は８に記載の感熱記録体。

［請求項11］　前記感熱記録層が、第二顕色剤として、下記一般式（２）：

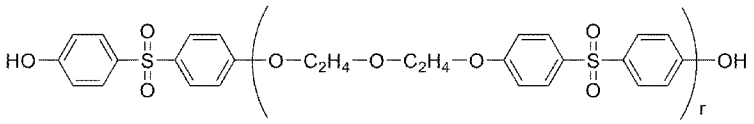
[化2]



(2)

によって表されるウレアウレタン化合物、下記一般式（３）：

[化3]

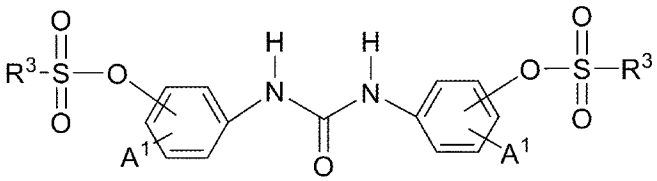


(3)

（式中、ｒ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、下記一般式（４）：

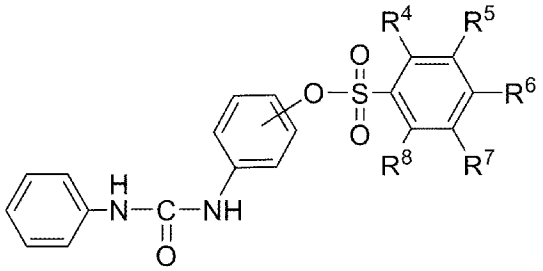
[化4]



(4)

（式中、R^3は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数７～１２のアラルキル基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、前記アラルキル基及びアリール基は炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよく、複数のR^3は、同じであっても異なっていてもよい。A^1は、水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表し、複数のA^1は、同じであっても異なっていてもよい。）で表されるＮ，Ｎ’－ジアリール尿素系化合物、下記一般式（５）：

[化5]



(5)

（式中、Ｒ^{4}～Ｒ^{8}は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基又はアリールアミノ基を表す。）で表される化合物、及び４，４’－ビス（３－トシルウレイド）ジフェニルメタンから選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項７又は８に記載の感熱記録体。

[請求項12] 前記中空粒子は、最大粒子径（Ｄ１００）が１０～３０μｍであり、平均粒子径（Ｄ５０）が４．０～１５μｍであり、最大粒子径（Ｄ１００）と平均粒子径（Ｄ５０）との比Ｄ１００／Ｄ５０が１．８～３．０であり、粒子径２．０μｍ以下の体積％が１％以下である、請求項１～８のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[請求項13] 前記中空粒子の中空率が８０～９８％である、請求項１～８のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[請求項14] 前記下塗り層の接着剤が、ガラス転移温度が－１０℃以下である結着剤樹脂を含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の感熱記録体。

[請求項15] 更に支持体の少なくとも一方面に粘着層を有する、請求項１～８のいずれか１項に記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/033984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M 5/333(2006.01)i; ***B41M 5/337***(2006.01)i; ***B41M 5/40***(2006.01)i; ***B41M 5/42***(2006.01)i; ***B41M 5/44***(2006.01)i
FI: B41M5/333 220; B41M5/42 211; B41M5/44 210; B41M5/40 220; B41M5/337 214; B41M5/337 212

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; B41M5/337; B41M5/40; B41M5/42; B41M5/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021/0060994 A1 (SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P.) 04 March 2021 (2021-03-04) example 1f, paragraphs [0185]-[0187], [0220]-[0221], [0227]-[0228], table A	1-2, 7-10, 15
A		3-6, 11-14
X	WO 2019/166608 A1 (BASF SE) 06 September 2019 (2019-09-06) table 15, p. 33, lines 7-43, p. 47, lines 30-36, p. 51, lines 6-29	1-2, 7-10, 15
A		3-6, 11-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 September 2022	**11 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/033984

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2021/0060994 A1	04 March 2021	WO 2021/041600 A2	
WO 2019/166608 A1	06 September 2019	US 2021/0002215 A1	
		EP 3533619 A1	
		KR 10-2020-0130357 A	
		CN 112601668 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/033984

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41M 5/333(2006.01)i; B41M 5/337(2006.01)i; B41M 5/40(2006.01)i; B41M 5/42(2006.01)i; B41M 5/44(2006.01)i
FI: B41M5/333 220; B41M5/42 211; B41M5/44 210; B41M5/40 220; B41M5/337 214; B41M5/337 212

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（ＩＰＣ））

B41M5/333; B41M5/337; B41M5/40; B41M5/42; B41M5/44

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	US 2021/0060994 A1 (SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P.) 04.03.2021 (2021-03-04) 実施例1f，段落[0185]-[0187]，[0220]-[0221]，[0227]-[0228]，表A	1-2, 7-10, 15
A		3-6, 11-14
X	WO 2019/166608 A1 (BASF SE) 06.09.2019 (2019-09-06) 表15，第33頁第7行-第43行，第47頁第30行-第36行，第51頁第6行-第29行	1-2, 7-10, 15
A		3-6, 11-14

☐ 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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
30.09.2022	11.10.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

高橋　純平 2C 4782

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/033984

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2021/0060994 A1	04.03.2021	WO 2021/041600 A2	
WO 2019/166608 A1	06.09.2019	US 2021/0002215 A1	
		EP 3533619 A1	
		KR 10-2020-0130357 A	
		CN 112601668 A	