

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7413090号
(P7413090)

(45)発行日 令和6年1月15日(2024.1.15)

(24)登録日 令和6年1月4日(2024.1.4)

(51)国際特許分類

B 4 1 M	5/337 (2006.01)	B 4 1 M	5/337	2 3 0
B 4 1 M	5/41 (2006.01)	B 4 1 M	5/41	2 0 0
B 4 1 M	5/44 (2006.01)	B 4 1 M	5/44	2 2 0
C 0 8 F	2/24 (2006.01)	C 0 8 F	2/24	A
C 0 8 F	2/44 (2006.01)	C 0 8 F	2/44	C

請求項の数 6 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-38886(P2020-38886)
 (22)出願日 令和2年3月6日(2020.3.6)
 (65)公開番号 特開2021-138083(P2021-138083)
 A)
 (43)公開日 令和3年9月16日(2021.9.16)
 審査請求日 令和4年12月23日(2022.12.23)

(73)特許権者 000183484
 日本製紙株式会社
 東京都北区王子1丁目4番1号
 (74)代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 平井 健二
 東京都北区王子5丁目21番1号 日本
 製紙株式会社内
 川崎 賢太郎
 東京都北区王子5丁目21番1号 日本
 製紙株式会社内
 緑川 佳美
 東京都北区王子5丁目21番1号 日本
 製紙株式会社内
 (72)発明者 村田 佑香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層及び該感熱記録層上に保護層を有する感熱記録体において、該感熱記録層及び該保護層が、それぞれ同じであっても異なってもよいシラン変性アクリル系樹脂を含有し、

該シラン変性アクリル系樹脂が、下記(a1)、(a2)及び(a3)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Aから成るコアと、下記(a1)及び(a2)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Bから成るシェルとから成るコアシェル型粒子の水性エマルジョンである感熱記録体。

(a1)少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル

(a2)アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する单量体

(a3)カルボキシリル基及びエチレン性二重結合を有する单量体

(b)アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤

【請求項2】

前記感熱記録層及び前記保護層が含有するシラン変性アクリル系樹脂が同一である請求項1に記載の感熱記録体。

【請求項3】

前記共重合体Aが、前記(a1)、(a2)及び(a3)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成る、及び/又は共重合体Bが、前記(a1)及び(a2)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成る、請求項1又は2に記載の感熱

10

20

記録体。

【請求項 4】

前記共重合体 A 中、前記 a 1、a 2 及び a 3 成分の合計重量に対する、前記 a 2 成分の割合が 0.05 ~ 1.0 重量%、前記 a 3 成分の割合が 0.5 ~ 1.0 重量% であり、前期共重合体 B 中、前記 a 1 及び a 2 成分の合計重量に対する、前記 a 2 成分の割合が 0.01 ~ 1.0 重量% である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の感熱記録体

【請求項 5】

前記共重合体 A 及び B の前記 a 1、a 2 及び a 3 成分の合計重量に対する、(b) 成分の割合が、総量で 0.5 ~ 5 重量% である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【請求項 6】

前記支持体がフィルムである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐水性、発色感度、高速印字時の印字画質、耐熱破壊性、インキ密着性、溶剤バリア性に優れた感熱記録体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料（以下、「ロイコ染料」ともいう）とフェノール性化合物等の電子受容性顕色剤（以下、「顕色剤」ともいう）とを、それぞれ微細な粒子に磨碎分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗液を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。一般に、感熱記録体の保存安定性を向上させる方法として、感熱記録層の上に保護層を設ける方法が知られている。

20

この感熱記録層や保護層にシラン変性アクリル樹脂を含有させることにより、印刷時のヘッド摩耗を改善したり、感熱記録体の画像保存性や耐水性を改善させていることが知られている（特許文献 1、2 等）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平 5 - 574

【文献】特開 2000 - 238432

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、屋外で使用する際の雨などの水分や湿気に対して十分な耐水性を有すると共に、発色感度、高速印字時の印字画質、耐熱破壊性、インキ密着性、溶剤バリア性に優れた感熱記録体を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討の結果、感熱記録層と保護層に、コアシェル型粒子の水性エマルジョンである特定のシラン変性アクリル系樹脂を含有させることにより、感熱記録体が十分な耐水性を有すると共に、発色感度、高速印字時の印字画質、耐熱破壊性、インキ密着性、溶剤バリア性に優れることを見出し、本願発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層及び該感熱記録層上に保護層を有する感熱記録体において、該感熱記録層及び該保護層が、それぞれ同じであっても異なってもよいシラン変性アクリル系樹脂を含有し、

50

該シラン変性アクリル系樹脂が、下記(a1)、(a2)及び(a3)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Aから成るコアと、下記(a1)及び(a2)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Bから成るシェルとから成るコアシェル型粒子の水性エマルジョンである感熱記録体である。

- (a1)少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル
- (a2)アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体
- (a3)カルボキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体
- (b)アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

10

本発明の感熱記録体は、感熱記録層及びその上に設けた保護層が、シラン変性アクリル系樹脂を含有する。本発明で用いるシラン変性アクリル系樹脂は、界面活性剤の存在下で、複数種類の重合性不飽和単量体を多段階乳化重合して得られる水性樹脂エマルジョンである。

このシラン変性アクリル系樹脂は、下記(a1)、(a2)及び(a3)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Aから成るコアと、下記(a1)及び(a2)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Bから成るシェルとから成るコアシェル型粒子の水性エマルジョンである。

- (a1)少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル
- (a2)アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体
- (a3)カルボキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体
- (b)アリル基、及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤

この共重合体Aは、前記(a1)、(a2)及び(a3)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成ってもよく、及び/又は共重合体Bが、前記(a1)及び(a2)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成ってもよい。

感熱記録層に含有されるシラン変性アクリル系樹脂と保護層に含有されるシラン変性アクリル系樹脂とは、上記定義内であれば、同じであっても異なってもよいが、好ましくは同じである。

【0007】

30

<(a1)少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル>について

本明細書では、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の双方を示し、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を含むことを意味する。

「(メタ)アクリル酸エステル」とは(メタ)アクリル酸のエステル、すなわち(メタ)アクリレートをいう。(メタ)アクリレートとは、アクリレート、メタクリレートの双方を示し、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種を含むことを意味する。

尚、ビニル基と酸素が結合した構造を有するビニルエステル、例えば酢酸ビニル等は、本明細書において、(メタ)アクリレートに含まれない。

【0008】

40

(メタ)アクリレートの具体例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベヘニル及びドコシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等を例示できる。

これらは単独で又は2種以上併せて用いることができる。

【0009】

50

本発明の実施形態において、(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、具体的には、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)、アクリル酸n-ブチル(n-BA)、メタクリル酸n-ブチル(n-BMA)、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0010】

<(a2)アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体>について

アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体とは、乳化重合反応によって得られる水性樹脂エマルション樹脂に、アルコキシリル基を付与することができる化合物をいい、本発明に係る水性樹脂エマルションを得ることができるものであれば特に制限されるものではない。

アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体は、アルコキシリル基とエチレン性二重結合を共に有し、アルコキシリル基とエチレン性二重結合は、例えば、エステル結合、アミド結合及びアルキレン基等の他の官能基を介して結合してよい。

ここで「アルコキシリル基」とは、加水分解することによってケイ素に結合するヒドロキシル基(Si-OH)を与えるケイ素含有の官能基をいう。「アルコキシリル基」として、例えば、トリメトキシリル基、トリエトキシリル基、ジメトキシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシリル基、モノエトキシリル基、及びモノメトキシリル基等のアルコキシリル基を例示できる。特に、トリメトキシリル基及びトリエトキシリル基が好ましい。

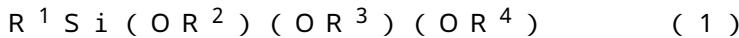
【0011】

本明細書において「エチレン性二重結合」とは、重合反応(ラジカル重合)し得る炭素原子間二重結合をいう。そのようなエチレン性二重結合を有する官能基として、例えば、ビニル基(CH₂=CH-)、(メタ)アリル基(CH₂=CH-CH₂-及びCH₂=C(CH₃)-CH₂-)、(メタ)アクリロイルオキシ基(CH₂=CH-COO-及びCH₂=C(CH₃)-COO-)、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基(CH₂=CH-COO-R-及びCH₂=C(CH₃)-COO-R-)及び-COO-CH=CH-COO-等を例示できる。

尚、アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体は、上述の(メタ)アクリル酸エステルに含まれない。

【0012】

アルコキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体として、下記式(1)で示される化合物を例示できる。



式中、R¹はエチレン性二重結合を有する官能基であり、R²、R³及びR⁴は、炭素数1~5のアルキル基である。R²、R³及びR⁴は、相互に同一でも異なってもよい。

R¹のエチレン性二重結合を有する官能基として、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル基、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、2-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、3-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルを例示できる。

【0013】

R²、R³及びR⁴の炭素数1~5のアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、及びn-ペンチル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を例示できる。

「アルコキシリル基を含有しエチレン性二重結合を有する単量体」として、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン及びビニルトリn-ブトキシランなどのビニルトリアルコキシランが挙げられる。

具体的には、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン及び3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシランが好ましく、特に、3-メタクリ

10

20

30

40

50

ロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

これらのアルコキシシリル基を含有しエチレン性二重結合を有する単量体は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0014】

< (a3) カルボキシル基及びエチレン性二重結合を有する単量体 > について

カルボキシル基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸が挙げられる。上述したように、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を意味する。(メタ)アクリル酸として、アクリル酸を用いることが特に好ましい。

「エチレン性二重結合」については、上述の通りである。

【0015】

< (b) アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤 > について

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩としては、アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸エステルアンモニウム塩、アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸エステルナトリウム塩、アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸エステルカリウム塩が挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルカリウム塩； - [1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル] - - ポリオキシエチレン硫酸エステルアンモニウム塩、 - [1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル] - - ポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩、 - [1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル] - - ポリオキシエチレン硫酸エステルカリウム塩；等が挙げられる。これら硫酸塩は、単独でも複数で用いられても良い。

【0016】

本発明のアリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩としては、硫酸アンモニウム塩が好ましく、すなわち、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、 - [1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル] - - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩が本発明には好ましく、特にポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩が本発明にとって最も望ましい。

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩の市販品として、例えば、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩である第一工業製薬社製の「アクアロンKH-10」(商品名、ポリオキシエチレン鎖長10)、「アクアロンKH-1025」(商品名、「アクアロンKH-10」の25%水溶液)； - [1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル] - - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩である旭電化工業社製の「アデカリアソープ(商標)SR-1025」等が挙げられる。

【0017】

なお、この重合性不飽和単量体は、目的とする水性樹脂エマルションが得られる限り、「他の単量体」を含んでよい。「他の単量体」とは、(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体、(メタ)アクリル酸以外の単量体をいう。

「他の単量体」の一例を以下に示すが、以下に限定されるものではない。スチレン及びスチレンスルホン酸等のスチレン系単量体；イタコン酸、スマール酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそのエステル；及び(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド。

【0018】

<多段階乳化重合>

10

20

30

40

50

本発明のシラン変性アクリル系樹脂（水性樹脂エマルション）は、界面活性剤の存在下で、重合性不飽和単量体が多段階乳化重合することで得られる。

本発明の一つの実施態様において、重合性不飽和単量体を複数段階（実質2段階）の工程で乳化重合する。最終段以外の重合時に用いられる重合性不飽和単量体（上記a1、a2、a3及びb）を重合性不飽和単量体Aとし、得られた重合体を共重合体Aといい、最終段階の重合時に用いられる重合性不飽和単量体（上記a1、a2及びb）を重合性不飽和単量体Bとし、得られた重合体を共重合体Bという。

多段階乳化重合によって最終的に得られる水性樹脂エマルションは、重合性不飽和単量体Aが重合して得られるプレエマルションに、重合性不飽和単量体Bを重合させることで得られる。

【0019】

多段階乳化重合で得られた水性樹脂エマルションは、多層構造（コアシェル）である。

本発明では、多段階乳化重合に用いられる重合性不飽和単量体Aは、最終段階以外で用いる重合性不飽和単量体Aと最終段階で用いる重合性不飽和単量体Bとを有し、重合性不飽和単量体Bと重合性不飽和単量体Aとの質量比（重合性不飽和単量体B／重合性不飽和単量体A）が30／70～70／30が好ましく、特に40／60～60／40が好ましい。

重合性不飽和単量体Bと重合性不飽和単量体Aとの質量比が上記割合であることによって、本発明の水性樹脂組成物（水性樹脂エマルション）は、塗工性と耐久性（耐水性、耐溶剤性）のバランスに優れたものとなる。

【0020】

共重合体A中、上記a1、a2及びa3の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記a2重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは0.05～1.0重量%、より好ましくは0.4～0.8重量%であり、上記a3重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは0.5～1.0重量%、より好ましくは2.0～6.0重量%であり、残部はa1重合性不飽和単量体であるが、上記a1、a2及びa3の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記a1重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは89～99重量%、より好ましくは90～98重量%である。

共重合体B中、上記a1及びa2の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記a2重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは0.01～1.0重量%、より好ましくは0.1～0.4重量%であり、残部はa1重合性不飽和単量体であるが、上記a1及びa2の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記a1重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは85～99.9重量%、より好ましくは95～99.9重量%である。

なお、共重合体A及びB（即ち、シラン変性アクリル系樹脂）の合成における、上記a1、a2及びa3の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、（b）アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤の割合は、該合成工程における総量で、好ましくは0.5～5重量%である。

本発明のシラン変性アクリル系樹脂（水性樹脂エマルション）は、例えば、ヘンケルジャパン株式会社から商品名：AQUENCE EPIX BC 21066として入手可能である。

【0021】

以下、この多段階乳化重合の工程の一例を記載する。

先ず、反応容器に、（a1）（メタ）アクリル酸エステル、（a2）アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体及び（a3）カルボキシル基を有する単量体を均一に混合し、重合性不飽和単量体Aの混合物を調製する。

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩に水（若しくは水性媒体）を加えて水溶液とし、この水溶液に重合性不飽和単量体Aの混合物を添加し、単量体乳化物Aを調製する。

別の容器内に、単量体乳化物Aとは別に、単量体乳化物Bを調製する。単量体乳化物Bの調製は、単量体乳化物Aの調製と同様で差し支えない。具体的には、（a1）（メタ）アクリル酸エステル及び（a2）アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体を

10

20

30

40

50

有する单量体を均一に混合し、重合性不飽和单量体 B の混合物を調製する。

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩の水溶液に重合性不飽和单量体 B の混合物を添加し、单量体乳化物 B とする。

【 0 0 2 2 】

次に、搅拌機、温度計等を備えた反応器に、水及び (b) アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩を仕込み、单量体乳化物 A の一部と、触媒を添加する。反応器内の温度を適温に保ったまま、单量体乳化物 A の残りと、触媒をさらに滴化し、プレエマルションを調製する。

このプレエマルションに、单量体乳化物 B と触媒を滴下して重合することで、最終生成物である水性樹脂エマルションを多段階乳化重合で合成する。

ここで用いる触媒としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、t - ブチルペルオキシベンゾエート、2 , 2 - アゾビスイソブチロトリル (A I B N) 及び 2 , 2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロリド、及び 2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 等を例示することができ、特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明で用いるシラン変性アクリル系樹脂のガラス転移点 (T g) は、好ましくは - 10 以上 50 以下、より好ましくは 0 以上 50 以下である。また、共重合体 A のガラス転移温度は、好ましくは共重合体 B のガラス転移温度より低い。また、共重合体 A のガラス転移温度が - 20 ~ 20 であることが好ましく、 - 10 ~ 20 であることがより好ましく、 - 10 ~ 15 であることが特に好ましい。さらに、共重合体 B のガラス転移温度が 10 ~ 50 であることが好ましく、 25 ~ 50 であることがより好ましく、 30 ~ 50 であることが特に好ましい。また、本発明で用いるシラン変性アクリル系樹脂の最低造膜温度 (M F T) は好ましくは 25 以下である。

なお、シラン変性アクリル系樹脂のガラス転移点 (T g) 及び最低造膜温度 (M F T) は示差走査熱量測定 (D S C) によって測定する。

【 0 0 2 4 】

次に、本発明で使用される各種材料を例示するが、バインダー、架橋剤、顔料などは上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、感熱記録層、保護層等をはじめとする必要に応じて設けられた各塗工層に使用することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用するバインダーとしては、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、アセトアセチル化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、アマイド変性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、ブチラール変性ポリビニルアルコール、オレフィ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、シリコーン変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、(メタ) アクリル酸及び、(メタ) アクリル酸と共に重合可能な单量体成分 (オレフィンを除く) からなるアクリル系樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、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、エチルセルロース、アセチルセルロースなどのセルロース誘導体、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉などの澱粉類、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、カゼイン、アラビヤゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチロース及びそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂などを例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン類、エステル類、炭化水素などの溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することもできる。

【 0 0 2 6 】

本発明で使用する架橋剤としては、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコ

10

20

30

40

50

ニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムカリウム塩、炭酸ジルコニウムアンモニウム塩などのジルコニウム化合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド、アルデヒド澱粉などの多価アルデヒド化合物、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドなどのカルボジイミド化合物、メチロールメラミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、メラミン尿素樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、ホウ砂、ホウ酸、ミヨウバン、塩化アンモニウムなどを例示することができる。

10

本発明では、感熱記録層及び保護層の架橋剤としてカルボジイミド化合物を使用すると、特に高い耐水性が得られるため好ましい。カルボジイミド化合物の具体例としては、例えば、日清紡ケミカル株式会社製商品名カルボジライトSV-02、V-02、V-02-L2、V-04、E-01、E-02等が挙げられる。

【0027】

本発明で使用する滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ワックス類、シリコーン樹脂類などが挙げられる。

【0028】

本発明で使用する顔料としては、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ等が挙げられ、要求品質に応じて併用することもできる。

20

【0029】

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性効果などを示す画像安定剤として、4,4'-ブチリデン(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、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-t-ブチルフェニル)ブタン、4-ベンジルオキシ-4'-(2,3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホン等を添加することもできる。このほかにベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

30

【0030】

本発明の感熱記録層は、電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顔色剤、並びに上記シラン変性アクリル樹脂を含有するが、更に増感剤、上記のバインダー、架橋剤、滑剤、顔料、その他の各種成分を含有してもよい。

【0031】

本発明で使用するロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料(染料前駆体)の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独又は2種以上混合して使用してもよい。

40

【0032】

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

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〔別名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)フタリド〔別名マラカイトグリーンラクトン〕

【0033】

<フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン；3-ジエチルアミノ-6-メチル-7

50

- アニリノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (o , p - ジメチルア
 ニリノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン ; 3 -
 ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (m - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン ;
 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (o - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジエ
 チルアミノ - 6 - メチル - 7 - (p - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミ
 ノ - 6 - メチル - 7 - (m - メチルアニリノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6
 - メチル - 7 - (n - オクチルアニリノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル
 - 7 - n - オクチルアミノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ベンジルアミノフ
 ルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン ; 3 -
 ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロ
 ロ - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - p - メチルアニ
 リノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン ;
 3 - ジエチルアミノ - 7 - メチルフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオ
 ラン ; 3 - ジエチルアミノ - 7 - (m - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン ; 3
 - ジエチルアミノ - 7 - (o - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 7
 - (p - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 7 - (o - フルオロアニ
 リノ) フルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - ベンゾ [a] フルオラン ; 3 - ジエチルアミ
 ノ - ベンゾ [c] フルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - フルオラン ; 3 - ジ
 ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチ
 ル - 7 - (o , p - ジメチルアニリノ) フルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル
 - 7 - (o - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (p
 - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (o - フル
 オロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (m - トリフルオ
 ロメチルアニリノ) フルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - クロロフルオラン ;
 3 - ジブチルアミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - ジブチルア
 ミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 -
 p - メチルアニリノフルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 7 - (o - クロロアニリノ) フ
 ルオラン ; 3 - ジブチルアミノ - 7 - (o - フルオロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジ
 n - ペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - ジ - n - ペンチルア
 ミノ - 6 - メチル - 7 - (p - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ジ - n - ペンチルア
 ミノ - 7 - (m - トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン ; 3 - ジ - n - ペンチルア
 ミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 7 - (p
 - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラ
 ン ; 3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ; 3 - (N - メチル - N -
 プロピルアミノ) - 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 - (N - エチル - 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 - (N - エチル
 - N - キシルアミノ) - 6 - メチル - 7 - (p - クロロアニリノ) フルオラン ; 3 - (N
 - エチル - p - トルイディノ) - 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 - アニリノフルオラン ; 3 - (N -
 エチル - N - イソアミルアミノ) - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン ; 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 - (N - エチル - N - イソブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ;
 3 - (N - エチル - N - エトキシプロピルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラ
 ン ; 3 - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロロフルオラン ; 2 - (4 - オキサヘキシル)
 - 3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ; 2 - (4 - オキサヘキ
 シル) - 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ; 2 - (4 - オキ
 サヘキシル) - 3 - ジプロピルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ; 2 - メ
 チル - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - メト
 10
 20
 30
 40
 50

キシ - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - クロロ - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - ニトロ - 6 - p - (p - ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - アミノ - 6 - p - (p - ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - フェニル - 6 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - ベンジル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 - ヒドロキシ - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 3 - メチル - 6 - p - (p - ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - p - (p - ジブチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン ; 2 , 4 - ジメチル - 6 - [(4 - ジメチルアミノ) アニリノ] - フルオラン

【0034】

<フルオレン系ロイコ染料>

3 , 6 , 6' - トリス (ジメチルアミノ) スピロ [フルオレン - 9 , 3' - フタリド] ;
3 , 6 , 6' - トリス (ジエチルアミノ) スピロ [フルオレン - 9 , 3' - フタリド]

<ジビニル系ロイコ染料>

3 , 3 - ビス - [2 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 2 - (p - メトキシフェニル) エテニル] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラブロモフタリド ; 3 , 3 - ビス - [2 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 2 - (p - メトキシフェニル) エテニル] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド ; 3 , 3 - ビス - [1 , 1 - ビス (4 - ピロリジノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラブロモフタリド ; 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

【0035】

<その他>

3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド ; 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド ; 3 - (4 - シクロヘキシルエチルアミノ - 2 - メトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタリド ; 3 , 3 - ビス (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド ; 3 , 6 - ビス (ジエチルアミノ) フルオラン - - (3' - ニトロ) アニリノラクタム ; 3 , 6 - ビス (ジエチルアミノ) フルオラン - - (4' - ニトロ) アニリノラクタム ; 1 , 1 - ビス - [2' , 2' , 2'' , 2'' - テトラキス - (p - ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - 2 , 2 - ジニトリルエタン ; 1 , 1 - ビス - [2' , 2' , 2'' , 2'' - テトラキス - (p - ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - 2 - - ナフトイルエタン ; 1 , 1 - ビス - [2' , 2' , 2'' , 2'' - テトラキス - (p - ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - 2 , 2 - ジアセチルエタン ; ビス - [2 , 2 , 2' , 2' - テトラキス - (p - ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - メチルマロン酸ジメチルエステル

【0036】

本発明で使用する電子受容性顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものを使用することができ、特に制限されるものではないが、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウムなどの無機酸性物質、4 , 4' - イソプロピリデンジフェノール、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 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メチルペンタン、4 , 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、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

10

20

30

40

50

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、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-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3,4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、1-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-4-[4-(4-イソプロポキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ブタン、特開2003-154760号公報記載のフェノール縮合組成物、特開平8-59603号公報記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1,5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサベンタン、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、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,4-ビス[-メチル-(-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[-メチル-(-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2,2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物等のフェノール性化合物、WO02/081229号あるいは特開2002-301873号公報記載の化合物、また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、p-クロロ安息香酸、没食子酸ステアリル、ビス[n-オクチルオキシカルボニルアミノ]サリチル酸亜鉛]2水和物、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]サリチル酸の芳香族カルボン酸、及びこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、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塩との塩、さらにはチオシアノ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が挙げられる。これらの顕色剤は、単独で又は2種以上混合して使用することもできる。1-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-4-[4-(4-イソプロポキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ブタンは、例えば、三菱ケミカル株式会社製商品名TOMILAC214として入手可能であり、特開2003-154760号公報記載のフェノール縮合組成物は、例えば、三菱ケミカル株式会社製商品名TOMILAC224として入手可能であり、国際公開WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物は、日本曹達株式会社製商品名D-90として入手可能である。また、WO02/081229号等に記載の化合物は、日本曹達株式会社製商品名NKK-395、D-100として入手可能である。

【0037】

本発明で使用可能な増感剤としては、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アマイド、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1,2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、-ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1,2-ジフェノキシエタン、シウ酸ジベンジル、シウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル--ナフチルカーボネート、1,4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフト酸フェニルエステル、o-キシレン-ビス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、4,4'-エチレンジオキシ-ビス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、ビス[2-(4-メトキシ-フェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独又は2種以上混合して使用してもよい。

【0038】

10

20

30

40

50

本発明の感熱記録体に使用する電子供与性ロイコ染料、電子受容性顔色剤、増感剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、電子供与性ロイコ染料1重量部に対して電子受容性顔色剤0.5～1.0重量部、増感剤0～1.0重量部程度が使用される。

本発明の感熱記録層中のシラン変性アクリル系樹脂の含有量（固形分換算、以下同じ）は、好ましくは3～5.0重量%、より好ましくは5～3.0重量%である。

【0039】

電子供与性ロイコ染料、電子受容性顔色剤、増感剤並びに必要に応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて塗工液とする。

10

【0040】

本発明の感熱記録体は、感熱記録層上に更に保護層を有する。本発明の保護層は、上記のシラン変性アクリル樹脂を含有するが、更に上記のバインダー、架橋剤、滑剤、顔料、その他の各種成分を含有してもよい。

【0041】

本発明の保護層は、更に顔料を含むことが好ましい。保護層に用いる顔料としては、上記の感熱記録層に使用可能な顔料が適宜使用可能であるが、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、シリカが好ましい。これらの顔料は1種又は2種以上用いてもよい。

本発明の保護層中のシラン変性アクリル系樹脂の含有量は、好ましくは1.0～7.0重量%、より好ましくは3.0～6.0重量%である。

20

【0042】

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設けてもよい。また、支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。本発明の感熱記録体はさらに、感熱記録層と保護層との間に中間層を設けて、この中間層の上に保護層を形成してもよい。

本発明では、紙、再生紙、合成紙、フィルム（高分子原料を薄い膜状に成形したもの））、プラスチック、発泡プラスチック、不織布等の任意の支持体に、感熱記録層及び該感熱記録層上に保護層を塗工することによって目的とする感熱記録体が得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

30

【0043】

本発明の構成は、支持体にフィルムを使用する場合に適している。

このフィルムとしては、アイオノマーフィルム（IO）、ポリエチレンフィルム（PE）、ポリ塩化ビニルフィルム（PVC）、ポリ塩化ビニリデンフィルム（PVDC）、ポリフッ化ビニリデンフィルム（PVDF）、ポリビニアルコールフィルム（PVA）、ポリプロピレンフィルム（PP）、ポリエステルフィルム（PE）、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）、ポリエチレンナフタレートフィルム（PEN）、ポリカーボネートフィルム（PC）、ポリスチレンフィルム（PS）、ポリアクリルニトリルフィルム（PAN）、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム（EVA）、エチレンビニルアルコール共重合体フィルム（EMA）、ナイロンフィルム（NY）、ポリアミドフィルム（PA）、トリアセチルセルロースフィルム（TAC）、ノルボルネンフィルム（NB）、シクロオレフィンフィルム、これらのフィルムを組み合わせた複合フィルムなどが例示できる。

40

【0044】

一般に、感熱記録体の支持体にフィルムを使用した場合、大量の水がかかったり浸水したりすると感熱記録層、保護層等の塗工層が白くなり、可視光の散乱が大きくなることでの見かけ上の印字濃度が低下して印字画像の視認性が低下する「白化現象」が発生しやすい。この「白化現象」は、以下のような機構により発生するものと推測される。

（1）感熱記録層、保護層等の塗工層中の水溶性成分が水に触れることで溶出する。支持体がフィルムであると、支持体が水を吸収しないため、塗工層中の水溶性成分の溶出が促

50

進される。

(2) その後、塗工層が乾燥する際に収縮して、塗工層中に微細な空隙が発生する。支持体がフィルムであると、支持体が塗工層の収縮に追随しないため、塗工層の方に応力が偏り、塗工層中にひび割れが発生しやすい。

(3) 塗工層中の微細な空隙やひび割れは可視光を散乱するため、印字画像が退色していない場合でも、見かけ上の印字濃度が低下して、印字画像の視認性が低下する。

【0045】

本発明の感熱記録体は、この白化現象を抑制することができる（後述の実施例1の評価「耐水白化性」を参照されたい。）。感熱記録層及びその上に設けた保護層が、上記のシラン変性アクリル系樹脂を含有するため、上記（1）の塗工層中の水溶性成分の溶出が抑制され、「白化現象」の発生を抑制することができると考えられる。

このほか、フィルムを支持体として使用すると、強靭で腰があり平滑性にも優れるため、特に耐水性、耐破断性、耐薬品性、印字画質等が良好であり、ラベル用、シール用等に好適である。

【0046】

各層の塗工方法としては、ブレード法、エアーナイフ法、カーテン法、グラビア法、ロールコーナー法等の既知の塗工方法を利用することができる。

【0047】

感熱記録層、保護層及びその他必要に応じて設けられた各塗工層の塗工量は、要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、感熱記録層の一般的な塗工量は固形分で2～12g/m²程度であり、保護層の一般的な塗工量は固形分で1～5g/m²程度である。また、下塗り層の一般的な塗工量は固形分で1～15g/m²程度である。

また、各層の塗工後にスーパークレンダー掛けなどの平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必要適宜付加することができる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。なお、各実施例及び比較例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0049】

以下の製造例で、水性エマルションを（A）単量体乳化物（共重合体A）及び（B）単量体乳化物（共重合体B）から調製した。（A）及び（B）を製造するための重合性不飽和単量体、界面活性剤、及び各添加剤について以下に記載する。

尚、重合性不飽和単量体のホモポリマーTgは、文献値であり、（a）重合性不飽和単量体の共重合体のTgと（b）重合性不飽和単量体の共重合体のTgは、理論計算式で算出された値である。

【0050】

<重合性不飽和単量体>

メタクリル酸メチル（メチルメタクリレート、以下、「MMA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg=105）

アクリル酸2-エチルヘキシル（2-エチルヘキシルアクリレート、以下、「2EHA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg=-70）

アクリル酸n-ブチル（n-ブチルアクリレート、以下、「n-BA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg=-54）

メタクリル酸n-ブチル（n-ブチルメタクリレート、以下、「n-BMA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg=20）

メタクリル酸シクロヘキシル（シクロヘキシルメタクリレート、以下、「CHMA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg=83）

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（富士フィルム和光純薬社製）

10

20

30

40

50

アクリル酸（以下、「AA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg = 106）

ステレン（以下、「St」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのTg = 100）

【0051】

<界面活性剤>

ポリオキシエチレン-1-（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（第一工業製薬社製、アクアロンKH10）（以下「b」で表す）

【0052】

【製造例1】

複数の重合性不飽和单量体から单量体乳化物を調製し、その後、单量体乳化物からプレエマルションを調製し、プレエマルションから水性樹脂エマルションを合成した。具体的な工程は以下のとおりである。

【0053】

（（A）单量体乳化物の調製）

表1に示されるように、(a1-1)MMA5質量部、(a1-3)BA23質量部、(a1-4)BMA10質量部、(a1-5)CHMA10質量部、(a2)3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.3質量部、(a3)AA2質量部を均一に混合し、重合性不飽和单量体溶液（50.3質量部）を調製した。

水14質量部、（b）ポリオキシエチレン-1-（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩0.1質量部が均一に混合された溶液に、上記重合性不飽和单量体溶液を添加し、攪拌機でこれら混合溶液を攪拌して（A）单量体乳化物を得た。

【0054】

（（B）单量体乳化物の調製）

（A）表1に示されるように、(a1-1)MMA16.6質量部、(a1-3)BA13質量部、(a1-4)BMA10質量部、(a1-5)CHMA10質量部、(a2)3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.1質量部を均一に混合し、重合性不飽和单量体溶液を調製した。

水14質量部、（b）ポリオキシエチレン-1-（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩0.1質量部が均一に混合された溶液に、上記重合性不飽和单量体溶液を添加し、攪拌機でこれら混合溶液を攪拌して（B）单量体乳化物を得た。

【0055】

（プレエマルションの合成）

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた反応器に、水78質量部及び（b）ポリオキシエチレン-1-（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩1.25質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、その仕込み液を80に加熱した。

その後、その仕込み液に、（A）单量体乳化物（重合性不飽和单量体を50.3質量部含み、その重合性不飽和单量体の10.1質量部に相当する部分）、1質量%の過硫酸ナトリウム（以下、「SPS」ともいう）水溶液2質量部を添加した。

さらに10分後、反応器内の温度を80に保ったまま、上述の（A）单量体乳化物の残り（（a）重合性不飽和单量体40.2質量部に相当する部分）及び重合触媒であるSPSの1%水溶液4質量部を各々同時に2時間かけて滴下し、プレエマルジョン（（a）重合性不飽和单量体に基づく水性樹脂エマルション）を得た。

【0056】

（水性樹脂エマルションの合成）

反応器内の温度を80に保ち、滴下終了から30分後、上述の（B）单量体乳化物（不飽和重合性单量体を49.7質量部含む）、SPSの1%水溶液4質量部を、各々同時に2時間かけて上述のプレエマルジョンに滴下し、水性樹脂エマルションを得た。

得られた水性樹脂エマルジョンをアンモニア水でpH8.0に調整した。水性樹脂エマルジョンは、（A）重合性不飽和单量体（共重合体A）ガラス転移温度が-3.8、（B）重合性不飽和单量体（共重合体B）のガラス転移温度が26.7、固体分濃度が4

10

20

30

40

50

5質量%であった。固体分は、105のオーブン中で3時間乾燥し、乾燥前の質量に対する残留する部分の質量百分率である。

得られた水性樹脂エマルションをシラン変性アクリル系樹脂1と呼ぶ。

【0057】

【製造例2～5】

表1に示す原料の単量体を用いて製造例1と同様に合成した。表中の配合に関する数字は重量部を表す。得られた水性樹脂エマルションをそれぞれシラン変性アクリル系樹脂2～5と呼ぶ。

【0058】

【表1】

	製造例				
	1	2	3	4	5
共重合体A					
(a1) MMA	5	18	21	15	15
(a1) 2EHA	—	20	22	23.6	—
(a1) BA	23	—	—	—	18
(a1) BMA	10	5	—	5	5
(a1) CHMA	10	5	—	5	10
(a2) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.3	0.5	0.15	0.3	0.1
(a3)AA	2	2	2	2	2
St	—	—	5	—	—
重合性不飽和単量体の総量	50.3	50.5	50.15	50.9	50.1
重合性不飽和単量体の共重合体のガラス転移温度(T_g) °C	-3.8	0.93	0.8	-9.9	17
(b)ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩	0.1	0.1	0.9	0.13	0.1
共重合体B					
(a1) MMA	16.6	22	33.7	23.7	16.8
(a1) 2EHA	—	12.2	11	—	—
(a1) BA	13	—	—	15.3	18
(a1) BMA	10	10	—	5	5
(a1) CHMA	10	5	—	5	10
(a2) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.1	0.3	0.15	0.1	0.1
St	—	—	5	—	—
重合性不飽和単量体の総量	49.7	49.5	49.85	49.1	49.9
重合性不飽和単量体の共重合体のガラス転移温度(T_g) °C	26.7	22.5	44.1	26.4	16.9
(b)ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩	0.1	0.1	0.9	0.13	0.1
反応器内					
(b)ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩	1.25	1.25	0.2	1.25	1.8

【0059】

次に、各分散液と塗工液を以下のように調製した。

下記配合の顔色剤分散液(A液)、ロイコ染料分散液(B液)、増感剤分散液(C液)

10

20

30

40

50

を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径 0.5 μm になるまで湿式磨碎を行い、調製した。

【0060】

顕色剤分散液 (A液)

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	
(三菱ケミカル株式会社製、商品名: NYDS)	6.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (クラレ社製、商品名:	
PVA117、固体分10%)	5.0部

水 1.5部

【0061】

ロイコ染料分散液 (B液)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	
(山本化成株式会社製、商品名: ODB-2)	6.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (PVA117)	5.0部
水 1.5部	

【0062】

増感剤分散液 (C液)

1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン (三光社製、商品名:	
KS232)	6.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (PVA117)	5.0部
水 1.5部	

【0063】

次いで、下記の割合で各分散液を混合して感熱記録層用塗工液1~2を調製した。

<感熱記録層用塗工液1>

顕色剤分散液 (A液)	36.0部
ロイコ染料分散液 (B液)	18.0部
増感剤分散液 (C液)	9.0部
シラン変性アクリル系樹脂1 (Tg18、MFT22、固体分40%、以下「アクリル系樹脂A」という。)	6.0部

カルボジイミド化合物 (日清紡ケミカル社製、商品名:

カルボジライトSV-02、固体分40%) 0.2部

<感熱記録層用塗工液2>

顕色剤分散液 (A液)	36.0部
ロイコ染料分散液 (B液)	18.0部
増感剤分散液 (C液)	9.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (PVA117)	25.0部
カルボジイミド化合物 (カルボジライトSV-02)	0.2部

【0064】

次いで、下記割合からなる配合物を混合して保護層用塗工液1~2を調製した。

<保護層用塗工液1>

水酸化アルミニウム分散液 (マーティンスペルク社製、商品名:	
マーティフィンOL、固体分50%)	9.0部
アクリル樹脂A	10.0部
ステアリン酸亜鉛 (中京油脂社製、ハイドリンZ-7-30、固体分30%)	2.0部
カルボジイミド化合物 (カルボジライトSV-02)	0.3部

【0065】

<保護層用塗工液2>

水酸化アルミニウム分散液 (マーティフィンOL)	9.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 (PVA117)	40.0部

10

20

30

40

50

ステアリン酸亜鉛 (ハイドリン Z - 7 - 30) 2.0 部
グリオキザール水溶液 (日本合成化学社製、固形分 40%) 3.0 部

【0066】

[実施例 1]

支持体 (坪量 5.0 g / m² の PET フィルム) の片面に、感熱記録層用塗工液 1 を、固形分で塗工量 6.0 g / m² となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、感熱記録層塗工紙を得た。

この感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、保護層用塗工液 1 を、固形分で塗工量 3.0 g / m² となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が 100 ~ 500 秒になるように処理して感熱記録体を作製した。

10

【0067】

[実施例 2]

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗り層用塗工液を調製した。

<下塗り層用塗工液>

焼成力オリン (BASF 社製、商品名: アンシレックス 90)

100.0 部

スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス (日本ゼオン株式会社製、

商品名: ST 5526、固形分 48%) 10.0 部

水

50.0 部

支持体 (坪量 4.7 g / m² の上質紙) の片面に、下塗り層用塗工液を、固形分で塗工量 10.0 g / m² となるようにペントブレード法で塗工した後、乾燥を行ない、下塗り層塗工紙を得た。

この下塗り層塗工紙の下塗り層上に、感熱記録層用塗工液 1 を、固形分で塗工量 6.0 g / m² となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、感熱記録層塗工紙を得た。

この感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、保護層用塗工液 1 を、固形分で塗工量 3.0 g / m² となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が 100 ~ 500 秒になるように処理して感熱記録体を作製した。

20

【0068】

[比較例 1]

感熱記録層用塗工液 1 を感熱記録層用塗工液 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

30

[比較例 2]

保護層用塗工液 1 において、アクリル樹脂 A 10.0 部をアクリル系樹脂 B (シラン変性なし、非コアシェル型、スチレンアクリル、Tg 2、MFT 10、固形分 40%) 10.0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 3]

保護層用塗工液 1 において、アクリル樹脂 A 10.0 部をアクリル系樹脂 C (シラン変性なし、コアシェル型、スチレンアクリル、Tg 9.2、MFT 5.0、固形分 40%) 10.0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

40

【0069】

[比較例 4]

保護層用塗工液 1 において、アクリル樹脂 A 10.0 部をアクリル系樹脂 D (シラン変性なし、非コアシェル型、スチレンアクリル、Tg 5.5、MFT 1.8、固形分 18%) 2.2 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 5]

保護層用塗工液 1 を保護層用塗工液 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 6]

感熱記録層用塗工液 1 において、アクリル樹脂 A 6.0 部をアクリル系樹脂 C 6.0 部

50

に変更した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を作製した。

【0070】

作製した感熱記録体について、下記評価を行った。

<発色性能(印字濃度)>

作製した感熱記録体について、大倉電機社製のTH-PMD(感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着)を用い、印字速度50mm/secで、印加工エネルギー-0.35mJ/dotと0.41mJ/dotで市松模様を印字した。印字部の印字濃度をマクベス濃度計(RD-914、アンバーフィルター使用)で測定し、発色性能(印字濃度)を評価した。

【0071】

10

<高速印字適性>

作製した感熱記録体について、ゼブラ社製ラベルプリンタ140XiIIIを用い、印字レベル+10、印字速度254mm/秒(10インチ/秒)で、バーコード(CODE39)を縦方向(プリンタヘッドの移動方向とバーコードが直交)に印字した後、印字されたバーコードをバーコード検証機(Honeywell社製、QCPG600、光源640nm)で読み取り試験を実施し、バーコード読み取り適性を評価した。評価結果をANSI規格のシンボルグレードで記した。

シンボルグレード：バーコードをバーと垂直方向に10分割して、各箇所1回ずつ読み取り試験を実施し、その平均値を(優)A、B、C、D、F(劣)の5段階評価で表す。

【0072】

20

<耐熱破壊性>

作製した感熱記録体について、ゼebra社製ラベルプリンタ140XiIIIを用い、印字レベル+30、印字速度50mm/秒(2インチ/秒)でベタ印字を行い、プリンタからの過剰な熱エネルギーに対する塗工層の耐熱性に関して、ベタ印字部の状態を以下の基準で目視評価した。

優：ベタ印字部が均一

可：ベタ印字部表面に少しムラがある

不可：ベタ印字部のムラが大きい

【0073】

30

<インキ密着性>

作製した感熱記録体について、感熱記録面に、ローランド製オフセット枚葉印刷機(2色)にてオフセット枚葉用インキ(T&K製UV161墨)を用いて印刷し、UV照射機(アイグラフィックス社製、アイグラランデージ)でUVインキ硬化処理を行った。その後、幅18mmのセロハンテープを、印刷面に貼付し、セロハンテープ上でローラー(直径10cm、幅13cm、重量2000g)を5往復させてから、デジタルフォースゲージ(日本電産シンポ社製、FGX-2)を使用して、引張力4.9N、引張角90°でセロハンテープを引っ張り、インキの密着性を以下の基準で目視評価した。

優：殆どインキが剥がれない

可：インキが僅かに剥がれる

不可：インキが殆ど剥がれる

40

【0074】

<溶剤バリア性>

作製した感熱記録体の白紙部に、エタノール(99.5%)を綿棒で塗布し、24時間放置した後、以下の基準で目視評価した。

優：全く発色しない

可：僅かに発色する

不可：強く発色する

【0075】

<耐水白化性>

作製した感熱記録体について、ゼebra社製ラベルプリンタ140XiIIIを用い、印字レ

50

ベル + 10、印字速度 102 mm / 秒 (4 インチ / 秒) で、ベタ印字を行い、水道水に 24 時間浸漬した。取り出し後に自然乾燥させ、ベタ印字部の状態を以下の基準で目視評価した。

優：ベタ印字部の濃度に殆ど変化がない

可：塗工層が少し白化し、ベタ印字部の濃度が低下するが、実用上は問題ない

不可：塗工層が大きく白化すると共に、ひび割れが発生

【0076】

<湿潤摩擦>

作製した感熱記録体について、大倉電機社製の TH-PMD (感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着) を用い、印加工エネルギー 0.41 mJ / dot、印字速度 50 mm / sec で市松模様を印字した。 10

印字した感熱記録体について、水道水を指につけて、保護層表面を 80 往復摩擦し、感熱記録面側の塗工層の状態を、以下の基準で目視評価した。

優：保護層の溶解が全くない

可：保護層が少し溶解するが、感熱記録層への影響はなく市松模様は保たれている

不可：保護層、感熱記録層が溶解して剥がれ、市松模様が崩れる

【0077】

<耐水ブロッキング>

作製した感熱記録体について、保護層表面に 10 ml の水道水を滴下し、保護層の塗工面が内側になるように二つ折りにして、20 gf / cm² の加重を掛けて 24 時間静置した後に剥がし、水を滴下した部分の感熱記録面側の塗工層の状態を、以下の基準で目視評価した。 20

優：ブロッキングが全く発生せず、感熱記録面側の塗工層の剥がれがない

可：軽いブロッキングが発生し、サンプルを剥がす際に、塗工層が少しづむける

不可：強いブロッキングが発生し、サンプルが剥がれずに破れる

【0078】

<浸漬摩擦>

作製した感熱記録体について、水道水に 10 分間浸漬し、保護層表面を指で 20 往復摩擦し、感熱記録面側の塗工層の状態を以下の基準で目視評価した。

優：感熱記録面側の塗工層の溶解、剥がれが全くない

可：保護層表面が少し剥がれるが、塗工層は保たれている

不可：塗工層全体が支持体から剥がれる

【0079】

結果を下表に示す。

10

20

30

40

50

【表2】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
感熱記録層が含むハイドロゲル*	シラン変性アクリル系樹脂	A	-	A	-	A	A	A	-
	その他アクリル系樹脂	-	-	-	-	-	-	-	C
その他	-	-	-	PVA117	-	-	-	-	-
	シラン変性アクリル系樹脂	A	A	-	-	-	-	-	A
保護層が含むハイドロゲル*	その他アクリル系樹脂	-	-	B	C	D	-	-	-
	その他	-	-	-	-	-	PVA117	-	-
支持体		PETフィルム	上質紙／下塗り層	PETフィルム	PETフィルム	PETフィルム	PETフィルム	PETフィルム	PETフィルム
発色性能 (印字濃度)	0.35mJ/dot	1.41	1.37	1.36	1.31	1.33	1.35	1.29	1.38
	0.41mJ/dot	1.45	1.48	1.41	1.35	1.39	1.41	1.32	1.43
高速印字適性		B 3.0	B 2.9	B 2.6	C 2.2	C 2.4	B 2.7	D 1.4	B 2.8
耐熱破壊性	優	優	可	不可	可	可	優	可	可
	印字密着性	優	優	優	可	不可	不可	不可	優
溶剤耐性	優	優	優	可	可	不可	優	優	優
	耐水白化性	優	優	不可	不可	不可	不可	不可	不可
耐水性	湿潤摩擦	優	優	優	優	優	優	不可	優
	耐水プロッキング	優	可	優	可	可	優	不可	優
浸漬塵埃		優	優	可	可	可	優	不可	優

* A:アクリル系樹脂A(シラン変性アクリル系樹脂1)、B:アクリル系樹脂B、C:アクリル系樹脂C、D:アクリル系樹脂D

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 F 265/06 (2006.01)**F I****C 0 8 F 265/06**

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内

審査官 高草木 綾音

(56)参考文献

特開2014-188725 (JP, A)

特開2010-89497 (JP, A)

特開2015-13470 (JP, A)

特開2008-73858 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 41 M 5/28 - 5/48

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)