

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3640329号  
(P3640329)

(45) 発行日 平成17年4月20日(2005.4.20)

(24) 登録日 平成17年1月28日(2005.1.28)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B 4 1 M 5/26  
C O 9 D 5/00  
C O 9 D 155/00  
C O 9 D 183/04

B 4 1 M 5/18 1 O 1 E  
C O 9 D 5/00 C  
C O 9 D 155/00  
C O 9 D 183/04

請求項の数 1 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-340432 (22) 出願日 平成8年12月6日(1996.12.6) (65) 公開番号 特開平10-166735 (43) 公開日 平成10年6月23日(1998.6.23) 審査請求日 平成14年12月9日(2002.12.9)</p>	<p>(73) 特許権者 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号 (72) 発明者 吉岡 乾一郎 埼玉県与野市上落合1090 (72) 発明者 野崎 信 埼玉県与野市上落合1039 (72) 発明者 高橋 岳 埼玉県与野市上落合1090  審査官 伊藤 裕美</p>
--	---

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】

支持体上に感熱発色層及びオーバーコート層を有する感熱記録体において、オーバーコート層として、ラジカル反応性シリコン化合物(A)として、メルカプト変性シリコンオイル、分子内に三個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレート樹脂(B)及びフィラー(C)またはスリッ剤(D)を含有し、実質的に溶剤を含有しない放射線硬化型樹脂組成物を用いることを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は支持体上に感熱発色層及びオーバーコート層を有する感熱記録体に関する。更に詳しくはヘッドマッチング性、発色前後の感熱記録体の保存性に優れ、高光沢で高級感のある感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、無色又は淡色の塩基性染料と有機又は無機の呈色剤を熱により反応させて記録画像を得る感熱記録体は比較的安価で、装置がコンパクトで且つメンテナンスフリーであるため、ファクシミリやプリンターの分野で近年急速に普及し、POSラベル、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)、設計図等の第2原図、カード類等、感熱記録体に対するニーズも拡大している。

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、これら感熱記録体は保存性に問題が有り（特に発色画像の可塑剤、油、水による退色）又、地肌かぶりなどの欠点がある。この問題を解決する方法として、感熱層上に紫外線硬化型樹脂層を設ける方法（特公昭58-35478）や、感熱層の上に中間層を介して電子線硬化型樹脂層を設ける方法等が提案されている（特開昭59-26291）。

## 【 0 0 0 4 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、従来の感熱層上に放射線硬化型樹脂層を設ける方法では、放射線硬化型樹脂や、一般的に用いられる希釈溶剤の為に塗工の際に感熱層で発色がおこり、実用的なものではなかった。また、近年の感熱記録方式の多様化、高性能化に伴い、サーマルプリンター、ファクシミリ等のハードが著しく進歩し、これらによる高速印字やビデオプリンターによる印字の場合、感熱層上に中間層を介して放射線硬化型樹脂層を設ける方法でもサーマルヘッドへのかす付着、印字の際の音の発生（スティッキング音）などの問題を有しており、良好な感熱記録体は得られていない。また、感熱記録体の商品価値を上げるために、市場では高光沢のものが要求されているが、高光沢の感熱記録体は、特に印字時にサーマルヘッドと粘着しやすいため、印字音がしたり、発色部分の表面に細かい傷が入ったり、発色画像がゆがんだり、発色画像が縮んだりしやすく、サーマルヘッドの摩耗もしやすいという傾向があった。また、感熱記録体とサーマルヘッドとの間にゴミが入った場合にとれにくく、結果的に未発色部分が連続的にできてしまうという、プリント抜け現象がおこりやすいという欠点もあり、従来の方法では実用性がなかった。

## 【 0 0 0 5 】

また、放射線硬化型樹脂は硬化設備が簡便で生産性が良いことから多くの分野で利用されているが、感熱記録体の保護層としての性能を出すためには硬化膜の耐熱性の良い放射線硬化型樹脂を使用しなければならない。しかし、そのような樹脂は粘度が高く、取扱上や塗工上の問題から有機溶剤を使用してコーティングするか、オフセット印刷のような高粘度の材料を塗工する設備を使用しなければならない場合が多かった。有機溶剤を使用した組成物は臭気、有毒性の点から作業性、安全性に問題がある。また、オフセット印刷機での塗工では膜の平滑性や光沢が不十分であった。これらの問題を解決する手段として放射線硬化型樹脂のエマルジョン化があり、本発明者らは、UVまたはEB硬化型樹脂を主成分とする組成物を水に分散・乳化したエマルジョンを感熱層の上にオーバーコートした感熱記録体について先に出願している。

## 【 0 0 0 6 】

しかし、オーバーコート層として、このような放射線硬化型樹脂を主成分とする組成物を水に分散・乳化させたエマルジョンを用いる場合には、水を揮発させるための乾燥設備が必要であり、かなりの熱エネルギーコストがかかる。そこで、有機溶剤で希釈したり、エマルジョン化することなく平滑で高光沢の膜を形成することができる低粘度のオーバーコート剤が要望される。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、前記したような問題点を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成させた。即ち本発明は、

1. 支持体上に感熱発色層及びオーバーコート層を有する感熱記録体において、オーバーコート層として、ラジカル反応性シリコン化合物（A）として、メルカプト変性シリコンオイル、分子内に三個以上のエチレン性不飽和基を有する（メタ）アクリレート樹脂（B）及びフィラー（C）またはスリッパ剤（D）を含有し、実質的に溶剤を含有しない放射線硬化型樹脂組成物を用いることを特徴とする感熱記録体、に関する。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の感熱記録体は、ラジカル反応性シリコン化合物（A）、分子内に三個以上のエ

チレン性不飽和基を有する樹脂(B)を含有する放射線硬化型樹脂組成物を最上層にオーバーコートした感熱記録体で、保存性に優れるとともに発色時の印字音や発色画像のゆがみや縮みがなく、サーマルヘッドへのカス付着やサーマルヘッドの摩耗が無いなどのサーマルヘッドとのマッチング性が良好であり、かつ高光沢で高級感があるという特徴を有する。放射線としては、例えば電子線や紫外線があげられる。

**【0009】**

本発明で使用する放射線硬化型樹脂組成物には、作業環境を考慮すると、溶剤は含有しない方が好ましい。該組成物に於けるラジカル反応性シリコン化合物(A)としては、例えばKP-358、KP-1000、KF-2001、X-22-167B(何れも信越化学工業社製)、BY16-838A(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)などのメルカプト変性シリコンオイル、TEGO Rad 2100(官能基数5)、TEGO Rad 2200(官能基数2)、TEGO Rad 2500(官能基数2)、TEGO Rad 2600(官能基数8)、TEGO Rad 2700(官能基数6)(何れもゴールドシュミット社製)などのアクリル変性シリコンオイル、X-22-164B、X-22-164C、X-22-5002(何れも信越化学工業社製)などのメタクリル変性シリコンオイルが挙げられる。ここで用いるラジカル反応性シリコンオイル(A)の使用量は、組成物の全重量に対し、好ましくは0.01~50重量%、より好ましくは0.1~20重量%の範囲である。使用量が少なすぎると十分な性能はせず、逆に多すぎると塗膜の硬化性やハジキ等の問題が生じる。

**【0010】**

分子内に三個以上のエチレン性不飽和基を有する樹脂(B)としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクロイルオキシエチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート、ラロマーPO-83F、PO84F、LR8894、LR8869、LR8889、LR8946(何れもBASF社製)などのアミン変性オリゴエーテル(メタ)アクリレート、LR8828(BASF社製)などのアミン変性ポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここで用いる樹脂(B)の使用量は、組成物の全重量に対し、好ましくは2~80重量%、より好ましくは10~60重量%の範囲である。使用量が少なすぎると十分な性能はせず、逆に多すぎると塗膜の強度の問題が生じる。

**【0011】**

放射線硬化型樹脂組成物中には、サーマルヘッドへのかすの定着の防止能やスティッキング防止能をより高めるため、フィラー(C)またはスリッパ剤(D)を含有させることができる。このフィラー(C)またはスリッパ剤(D)を併用で含有させることもできる。

**【0012】**

フィラー(C)としては、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、タルク、クレイ、カオリン、コロイダルシリカ、金属粉末等の無機フィラーやこれらの無機フィラーを表面処理したフィラー、スチレンマイクロボール、ポリスチレン樹脂ビーズ、アクリル系樹脂ビーズ、ウレタン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、ベンゾグアナミン-ホルマリン縮合物の樹脂粉末、ベンゾグアナミン-メラミン-ホルマリン縮合物の樹脂粉末、尿素-ホルマリン縮合物の樹脂粉末、エポキシ樹脂パウダー、ポリ

10

20

30

40

50

エチレンパウダー、テトラプロモビスフェノールA、デカプロモジフェニルオキシド、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、芳香族ポリエステル等の有機フィラーなどが挙げらる。これらのフィラー(C)は単独あるいは併用で含有させることができる。

**【0013】**

スリップ剤(D)としては、例えば四フッ化樹脂、ステアリン酸変性シリコンオイル、アスパラギン酸エステル誘導体、フェイメックスA-1212(味の素社製)、ポリエチレンワックス、カルナバワックス等や、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アמיד、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンソルビットステアリン酸エステルなどの直鎖でC16~C18の長鎖アルキル基を有する化合物などが挙げらる。これらのフィラー(D)は単独あるいは併用で含有させることができる。

10

**【0014】**

ここで用いるフィラー(C)及び/またはスリップ剤(D)の使用量は、組成物の全重量に対し、それぞれ好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは1~30重量%の範囲である。使用量が少なすぎると十分な性能はせず、逆に多すぎると塗膜の強度や光沢低下等の問題が生じる。

**【0015】**

これらのフィラー(C)及び/またはスリップ剤(D)を放射線硬化型樹脂(A)および/又は(B)中に分散させる方法としては、ボールミル、ロールミル、サンドミル、ディゾルバー等の分散機により分散させる一般公知の方法で行うことができる。このさい、溶剤は使用しないほうが好ましい。

20

**【0016】**

ここで用いるフィラー(C)及び/またはスリップ剤(D)の使用量は、組成物の全重量に対し、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは1~30重量%の範囲である。使用量が少なすぎると十分な性能はせず、逆に多すぎると塗膜の強度や光沢低下等の問題が生じる。

**【0017】**

なお、フィラー(C)の分散剤として、ポリカルボン酸系の分散剤やシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、変性シリコンオイル等のシリコン系分散剤や有機共重合体系の分散剤などの公知のものを併用することも可能である。これらの配合割合は、組成物の全重量に対して好ましくは0.01~10%、より好ましくは0.05~5%使用することができる。

30

**【0018】**

本発明の放射線硬化型樹脂組成物には上記のモノマー以外に、必要に応じ、粘度調製のため単官能モノマーや多官能モノマーを併用することもできる。その配合割合は、組成物の全重量に対して好ましくは2~80%、より好ましくは5~50%程度である。

**【0019】**

単官能モノマーとしては、例えばエポキシ(メタ)アクリレート、飽和ポリエステル/スチレン、ポリエチレン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート、ポリブタジエン(メタ)アクリレート、ポリエン/チオール、ポリスチリルエチル(メタ)アクリレート、ポリアミド(メタ)アクリレートなどのオリゴマー、スチレン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドンなどのビニルモノマー、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-デシルアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレン

40

50

グリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリンなどがあげられる。

【0020】

多官能モノマーとしては、例えばエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピパリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,16-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,20-エイコサンジオールジ(メタ)アクリレート、イソペンチルジオールジ(メタ)アクリレート、3-エチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレートなどの2官能のモノマーが挙げられる。

10

【0021】

本発明で使用する放射線硬化型樹脂組成物は、電子線で硬化させる場合はなくてもよいが、紫外線で硬化させる場合は光重合開始剤を、又必要に応じ、光重合促進剤を使用する。光重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、アミノアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、チオキサントン、アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、ベンジル、ミヒラーケトンなどが挙げられる。

20

【0022】

光重合促進剤としてN-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、N,N-ジエチル-P-アミノベンゾニトリル等のアミン系化合物や、トリ-n-ブチルホスフィン等のリン化合物、ヘキサクロロエタン等の塩素化合物などの公知のものを、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの重合開始剤および促進剤の配合割合は、組成物の全重量に対して好ましくは0.1~15%、より好ましくは0.5~10%である。

30

【0023】

また、本発明で使用する放射線硬化型樹脂組成物には、必要に応じて表面の滑り性を向上させる目的で、流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、合成ワックス、植物油、動物油、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルを添加することができる。また、滑り性に加えて塗液のレベリング性を向上させる目的で、アクリル共重合体、シリコーンオイル、アルキル基、アミノ基、エポキシ基、フッ素基、カルボキシル基、水酸基等で変性したシリコーンオイル、フッ素系界面活性剤等を添加することができる。これらの成分の配合割合は、組成物の全重量に対して、それぞれ好ましくは0.01~10%、より好ましくは0.05~5%である。

40

【0024】

さらに、本発明で使用する放射線硬化型樹脂組成物には、前記の如きラジカル反応性シリコーンオイル(A)、放射線硬化性樹脂樹脂(B)、フィラー(C)、スリッパ剤(D)、モノマー、分散剤、光重合開始剤、光重合促進剤の他に必要に応じて、ポリマー、レベリング剤、ラジカル反応性シリコーンマクロマー、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、帯電防止剤、蛍光染料などの添加剤を、種類、使用量を適宜選択して併用することができる。

【0025】

本発明で使用する放射線硬化型樹脂組成物は上記の各成分を均一に混合することにより得ることができる。その粘度は好ましくは3000cps/25以下、より好ましくは2

50

000 cps / 25 以下、さらに好ましくは1000 cps / 25 以下程度である（（株）トキメック製 E型粘度計 50 rpm）。このようにして得られた該組成物は経時的に安定である。

【0026】

このようにして得られた放射線硬化型樹脂組成物は従来のロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、フレキソコーター、スクリーン印刷機などによりそれ自体公知の方法で感熱記録層上あるいは中間層上に塗布し、紫外線又は電子線を照射して塗膜を硬化させることによりオーバーコート層を形成することができる。オーバーコート層の塗布量は特に限定されるものではないが、乾燥重量0.5 g / m<sup>2</sup> 以下では本発明の目的を達成することはできず、また20 g / m<sup>2</sup> 以上では感熱記録体の記録感度が低下する恐れや塗膜の割れの問題があるので通常は乾燥重量は好ましくは0.5 ~ 20 g / m<sup>2</sup>、より好ましくは1 ~ 10 g / m<sup>2</sup> の範囲で塗工するのがよい。その際、電子線により硬化させる場合、100 ~ 500 eVのエネルギーを有する電子線加速装置が好ましい。一方、紫外線により硬化指せる場合、光源としてキセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが決定されるが、高圧水銀灯を用いる場合、80 ~ 120 W / cmの光量を有したランプにより 搬送速度20 ~ 60 m / min、1 ~ 4回照射して硬化させるのが好ましい。

10

【0027】

本発明において感熱発色層には通常無色ないし淡色の発色性化合物、好ましくは塩基性染料及び熱時発色させうる顕色性化合物を主要な成分とし、以下に示すような結合剤及びその他必要に応じ増感剤、充填剤、その他の添加物等を含む。使用される通常無色ないし淡色の発色性化合物及び該発色性化合物を熱時発色させうる顕色性化合物は特に限られるものではなく、それ自体公知のものを使用できる。

20

【0028】

本発明における感熱発色層を形成するにあたり、発色性化合物は1 ~ 50重量%、好ましくは5 ~ 30重量%、顕色性化合物は1 ~ 80重量%、好ましくは5 ~ 40重量%、結合剤は1 ~ 90重量%、充填剤は0 ~ 80重量%、その他の滑剤、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤等は各々任意の割合で、例えば各々0 ~ 30重量%、使用される（重量%は感熱発色層中に占める各成分の重量比）。

【0029】

ここに発色性化合物としては、例えばフルオラン系化合物、トリアリールメタン系化合物、スピロピラン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、ラクタム系化合物、フルオレン系化合物などが挙げられ、単独若しくは混合して用いることができる。

30

【0030】

フルオラン系化合物としては、例えば2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ) - フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (N - エチル - N - イソペンチルアミノ)フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジブチルアミノフルオラン、2 - (p - クロロアニリノ) - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - (p - フルオロアニリノ) - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (p - トルイジノエチルアミノ)フルオラン、2 - (p - トルイジノ) - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - (o - クロロアニリノ) - 6 - ジブチルアミノフルオラン、2 - (o - フルオロアニリノ) - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - (o - フルオロアニリノ) - 6 - ジブチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ピペリジノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ピロリジノフルオラン、2 - エトキシエチルアミノ - 3 - クロロ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - クロロ - 6 - ジエチルフルオラン、2 - クロロ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジペンチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (N - エチル - N - エトキシプロピルアミノ)フルオランなどがあげられる。

40

50

## 【0031】

トリアリールメタン系化合物としては、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(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、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルアミノインドール-3-イソフタリドなどが、スピロピラン系化合物としては、例えば3-メチル-3-スピロ-ジナフトピラン、1,3,3-トリメチル-6-ニトロ-8'-メトキシスピロ(インドリン-2,2'-ベンゾピラン)などが、ジフェニルメタン系化合物としては、例えばN-ハロフェニル-ロイコオーラミンなどが、チアジン系化合物としては、例えばベンゾイルロイコメチレンブルーなどが、ラクタム系化合物としては、例えばローダミン-B-アニリノラクタムなどが、フルオレン系化合物としては、例えば3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、[3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ピロリジノフタリド]、[3-ジメチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレンスピロ(9,3')-6'-ピロリジノフタリド]などが挙げられる。

10

## 【0032】

また顕色性化合物としては、例えばp-オクチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス-(pヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ノボラック型フェノール樹脂、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、5-ヒドロキシイソフタル酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-メチルベンジルサリチル酸、1,7-ジ(ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルなど、又芳香族カルボン酸においては、その多価金属塩が挙げられる。これらの顕色性化合物も単独若しくは混合して用いることができる。

20

## 【0033】

また感熱発色層を形成する成分としての結合剤としてはメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性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、シリカ変性ポリビニルアルコール、アクリル酸スチレン共重合体のアルカリ塩、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンブロンおよびその誘導体、カゼイン、ゼラチン、スチレン・無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ(またはジイソ)ブチレン・無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性のもの、またはポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン・アクリル酸共重合体などの非水溶性エマルジョンが用いられる。

30

## 【0034】

使用しうる充填剤の例としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、クレー、アルミナ、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ポリスチレン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂などが挙げられる。又、増感剤の例としては、動植物性ワックス、ポリエチレンワックス、合成ワックスなどのワックス類や高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、芳香族アミンのアセチル化合物、芳香族エーテル化合物、ビフェニル誘導体など常温で固体であり約80以上の融点を有するもの等が挙げられる。その他の添加剤として、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなどの滑剤が挙げられ、その他各種の界面活性剤、消泡剤なども必要に応じて加えることができる。

40

## 【0035】

前記材料を用いて感熱発色層を支持体上に形成させる方法としては、まず発色性化合物と顕色性化合物をそれぞれ別々に結合剤、水あるいは必要に応じてその他の添加剤、ポリビ

50

ニルアルコールなどの保護コロイド物質、界面活性剤などと共に、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの分散機により粉碎、分散した後（通常発色性化合物又は顕色性化合物は分散に供される系の5～70%、結合剤は5～50%、水は30～90%含有せしめて粉碎、分散が行われる）、それぞれを混合して感熱発色層用塗工液を調製し（発色性化合物と顕色性化合物の比は通常乾燥重量比で1：1～1：10である。）、紙、プラスチックシート、合成紙などの支持体上に塗工液が5～40g/m<sup>2</sup>になるようにパーコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ロールコーター等により塗工し、乾燥させることにより感熱発色層を得ることができる。

【0036】

本発明において感熱発色層とオーバーコート層の間もしくは感熱発色層と支持体の間に中間層を設けてもよい。中間層を設ける場合にはポリビニルアルコール、デンプン、スチレン・ブタジエンラテックス・アクリル樹脂エマルジョンなどの親水性または水分散性樹脂、さらにはポリエステル樹脂、アクリル樹脂と酢酸ビニル樹脂の共重合体などの溶剤可溶型樹脂を主成分とし、必要に応じて炭酸カルシウム、酸化亜鉛、タルク、カオリン、クレー、コロイダルシリカなどの充填剤、各種界面活性剤などの助剤を添加した塗工液を常法により塗工することにより設けることができる。

【0037】

これらの材料を用いて中間層を形成させる方法としては、例えば、前記親水性樹脂、水分散性樹脂あるいは溶剤可溶型樹脂等を水あるいは必要に応じてその他の充填剤、界面活性剤と共にボールミル、アトライター、サンドミル等の分散機により分散した後（通常樹脂成分は分散に供される系の5～80%含有せしめて分散が行われる）前記のようにして得られた感熱記録層の上に塗布量で2～40g/m<sup>2</sup>になるようにパーコーター塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、ロールコーティング塗工等により塗工し、乾燥させることにより中間層が設けられる。このようにして形成された中間層上に、又感熱層の上に直接、本発明のオーバーコート塗料を塗工し、オーバーコート層を形成させることにより、本発明の感熱記録体が得られる。

【0038】

【実施例】

本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。尚、実施例において部は重量部を意味する。

【0039】

実施例1

①感熱記録層の形成

[A] 液：2-（オフルオロアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン	25部	
25%PVA水溶液	20部	
水	55部	
[B] 液：ビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン	25部	40
25%PVA水溶液	20部	
炭酸カルシウム	15部	
水	40部	

上記の組成物を各々別々にサンドグラインダーを用いて、平均粒子径が1～3μmになる様に粉碎、分散化した。

【0040】

次いで[A]液10部、[B]液20部、含水カルボキシル化SBラテックス共重合体（

10

20

30

40

50

固形分 = 50%) 20部、水50部の割合で混合して感熱記録層用塗工液を調製し、市販の合成紙上に乾燥塗工量が約  $5 \text{ g/m}^2$  となる様に塗工、乾燥し感熱記録シートを得た。

### ②中間層の形成

PVA	25部
水	74部
コロイド性珪酸塩	1部

上記の組成物を混合して中間層用塗工液を調製し、1 で得られた上記感熱記録シートの上に、乾燥塗工量が  $2 \text{ g/m}^2$  となる様に塗工、乾燥して中間層を有する感熱記録シートを得た。

【0041】

### ③オーバーコート層の形成

(A) ; KP-358 (信越化学工業社製)	2部
(B) ; ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	
KAYARAD DPHA (日本化薬製)	40部
PO変性リメチロールプロパントリアクリレート	
KAYARAD TPO-330 (日本化薬製)	35部
フェノキシポリエチレングリコールアクリレート	
AMP-60G (新中村工業製)	10部
光開始剤 イルガキュアー184 (チバガイギー社製)	5部
両末端水酸基シリコンオイル	

SF-8427 (東レ・ダウコーニング・シリコン社製) 0.5部上記の化合物を分散・混合し、2 で得られた中間層を有する感熱シートの上に、バーコーターにより乾燥塗布量が  $3 \text{ g/m}^2$  となる様に塗工し、80W/cmの高圧水銀灯を有する紫外線照射装置(GS ASE-20; 日本電池社製)によりコンベアー速度  $40 \text{ m/min}$  で2回照射させることにより硬化させて、本発明の感熱記録体を得た。

【0043】

#### 比較例1

実施例1においてオーバーコート層に下記の組成物を混合して得たオーバーコート層塗料を用いた以外は実施例1と同様にして比較用の感熱記録体を得た。

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	30部
エポキシアクリレート	20部
トリプロピレングリコールジアクリレート	45部
光開始剤 (イルガキュアー184; チバガイギー社)	5部

【0044】

この様にして得られた各感熱記録体を用い評価を行った結果を表1に示す。発色は、市販のビデオグラフィックプリンター(UP-860; SONY株式会社製)で行い、評価を行った。また、評価基準は以下に述べるものを採用した。

【0045】

表1 評価結果

	光沢	地肌	発色濃度	印字音	縮み	カス	硬化性
実施例1	95						
比較例1	90			x	x	x	

【0046】

10

20

30

40

50

## ( 1 ) 光沢

感熱記録体の60度鏡面光沢度をJIS Z 8741に準じて測定した。測定にはグロスチェッカIG-320(株)堀場製作所製)を用いた。

## ( 2 ) 地肌

感熱記録体の地肌を目視により判定した。

; 地肌かぶりなく良好

× ; 地肌かぶりあり

## ( 3 ) 発色濃度

印字部分の発色濃度を目視により判定した。

; 印字部分の発色が良好

× ; 印字部分の発色が濃度不足

## ( 4 ) 印字音

印字のときの音の大きさを判定した。

; 印字音全くなし

; 印字音殆どなし

; 印字音わずかにあり

× ; 印字音大きい

## ( 5 ) カス

印字後のサーマルヘッドへのカスの付着状態を目視で判定した。

; カス付着なく良好

; カスわずかに付着

× ; カス付着あり

## ( 6 ) 硬化性

塗膜をキムワイプで擦ってくもりが生じるか目視で判定した。

; くもりなし

× ; くもり有り

## 【 0 0 4 7 】

## 【 発明の効果 】

分子内に三個以上のエチレン性不飽和基を有する樹脂(B)に、ラジカル反応性シリコン化合物(A)としてメルカプト変性シリコンオイル及びフィラー(C)またはスリッ  
30  
ブ剤(D)を含有させることにより、優れた性能をもつ感熱記録体用の放射線硬化型オーバーコート剤が得られる。このオーバーコート剤のうち低粘度のものはフレキシコートなどによるコーティングが可能で、この組成物をオーバーコートすることにより保存性とヘッドマッチング適性に優れた高光沢の感熱記録体を得ることができる。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 303677 (JP, A)  
特開平07 - 081232 (JP, A)  
特開平04 - 351590 (JP, A)  
特開平03 - 051180 (JP, A)  
特開平05 - 058041 (JP, A)  
特開昭60 - 054842 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

B41M 5/28-5/34  
C09D 5/00  
C09D155/00  
C09D183/04