

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5036070号
(P5036070)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/337 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1 D

B 4 1 M 5/18 1 O 1 C

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-558162 (P2008-558162)
(86) (22) 出願日 平成20年2月13日(2008.2.13)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2008/052787
(87) 国際公開番号 W02008/099957
(87) 国際公開日 平成20年8月21日(2008.8.21)
審査請求日 平成22年12月10日(2010.12.10)
(31) 優先権主張番号 特願2007-33648 (P2007-33648)
(32) 優先日 平成19年2月14日(2007.2.14)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(74) 代理人 100080850
弁理士 中村 静男
(72) 発明者 池澤 善実
日本国東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
三菱製紙株式会社内
審査官 里村 利光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、電子供与性染料前駆体と、該染料前駆体を加熱時発色させる電子受容性顔色剤を含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に気相法シリカを含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】

該気相法シリカが、BET法による比表面積が $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項 3】

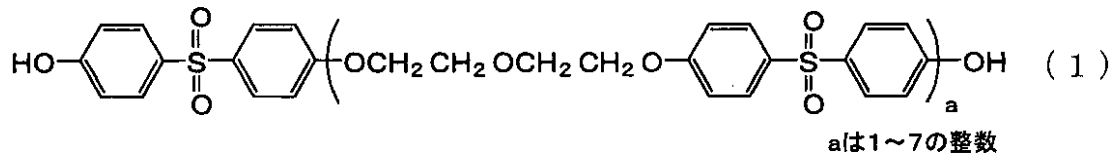
該気相法シリカが、酸化アルミニウムでドーブされていることを特徴とする請求項2記載の感熱記録材料。

【請求項 4】

該気相法シリカの平均二次粒子径が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 5】

該感熱記録層中に、下記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の感熱記録材料。



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐スティッキング性と画像保存性に優れた感熱記録材料に関するものである

10

【背景技術】

【0002】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたもので、サーマルヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と電子受容性顕色剤が瞬時に反応して発色画像が得られ、記録装置が簡単で保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点により、計測記録計、ファクシミリ、POSプリンター、ATM/CD、ハンディターミナル、ラベル機、発券機など広範囲の分野で利用されている。

近年、感熱記録装置の小型化、高速印字化、低消費電力化が進み、感熱記録材料には優れた「耐スティッキング性」が求められている。スティッキングとは、サーマルヘッドによる加熱印字時にサーマルヘッドと感熱記録面が貼り付くために発生する一連の現象、具体的には、印字時の異常音、白い横筋状の印字ヌケ、記録搬送方向の印字縮み等を言い、本来のスムーズな連続印字性や印字品質を悪化させるものである。記録装置の記録搬送力が弱い場合やとりわけ低温下の印字環境において、スティッキングが発生し易い。そこで、耐スティッキング性を改良すべく、脂肪酸金属塩やワックス類といった滑剤を含有する方法（例えば、特開昭50-30539号公報参照）や吸油性顔料を含有する方法（例えば、特開昭53-86229号公報参照）では、記録搬送力の弱い記録装置や低温下の印字環境に際して、十分な耐スティッキング性を得ることが難しい。

20

また、感熱記録材料が広範囲で利用されるのに従い、「画像保存性」の向上、即ち記録画像が各種環境下への放置や薬品類と接触した場合でも地肌白色度を保ちつつ消色させない様にするのが求められている。画像保存性を得る方法としては、ジフェニルスルホン架橋型化合物を含有する方法（例えば、特開平10-297089号公報、特開平10-297090号公報参照）が有効であるが、本方法は耐スティッキング性の低下を伴うことが知られており、上述の滑剤や吸油性顔料を含有しても、耐スティッキング性の改良効果は僅かであり、十分な改良が求められている。

30

耐スティッキング性と画像保存性は、高いレベルで両立させることが重要であり、その方法として、感熱記録層上に保護層を設けることが多数提案されており、特定の顔料を含有する方法（例えば、特開昭62-53879号公報、特開平9-142026号公報、特開2002-86911号公報参照）が存在する。しかし、これらの提案は、保護層自体が発色効率を妨げるために発色感度低下が大きく、特に、記録装置の高速印字化や印字エネルギー低減による低消費電力化に際しては、印字濃度の低下を招き易い。また、保護層を有した場合、保護層を有さないものと比較して、製造工程数が増え、製造コストも高くなり易い。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

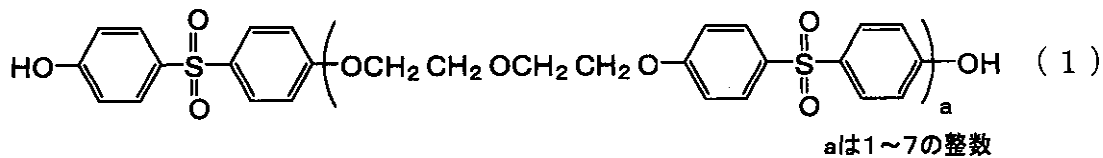
本発明の目的は、耐スティッキング性に優れ、更に画像保存性に優れた感熱記録材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 4 】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、課題を解決することができる本発明の感熱記録材料を発明するに至った。即ち本発明は、支持体上に、電子供与性染料前駆体と、該染料前駆体を加熱時発色させる電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、気相法シリカを含有することを特徴とする。本発明の好ましい態様は、該気相法シリカのBET法による比表面積を $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ とすること、更に該比表面積の気相法シリカが酸化アルミニウムでドーブされていること、更に該気相法シリカの平均二次粒子径が 500 nm 以下であること、更に上述の気相法シリカと下記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を含有することである。



【発明の効果】

【 0 0 0 5 】

感熱記録層中に、気相法シリカを含有することにより、好ましくは該気相法シリカのBET法による比表面積を $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ とすること、更に該比表面積の気相法シリカが酸化アルミニウムでドーブされていること、更に該気相法シリカの平均二次粒子径が 500 nm 以下であることによって優れた耐スティッキング性が達成される。更には上述の気相法シリカのいずれかと一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を含有することによって優れた耐スティッキング性と画像保存性が、達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 6 】

以下、本発明の内容を具体的に説明する。本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体と電子受容性顕色剤を主成分とし、気相法シリカを含有させた感熱層を支持体上に形成させてなるものである。好ましい態様は、該気相法シリカの比表面積を $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ とすること、更に該比表面積の気相法シリカが酸化アルミニウムでドーブされていること、更に該気相法シリカの平均二次粒子径が 500 nm 以下であることであり、更に上述の気相法シリカと一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を含有することである。感熱層は、必要に応じて、その他感熱記録材料分野で公知の接着剤、熱溶融化合物、保存性改良剤、各種顔料などを含有することができる。

感熱記録層中に含有する気相法シリカについて述べる。シリカとは、非晶質合成シリカのことであり、合成法としては、湿式法によるものと気相法によるものに分類され、通常、シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、ケイ酸ナトリウムと酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、シリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化して得られるシリカゲル、ケイ酸ナトリウムと酸をアルカリ条件で反応させシリカ粒子を凝集・沈降して得られる沈降法シリカ、シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。これらの湿式法によるシリカ微粒子は多孔質構造を有し、比表面積が大きいこと($200 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$)が特徴である。一般に、シリカ微粒子が感熱記録材料で使用される目的は、その高い多孔性によって、サーマルヘッドによる加熱印字時に感熱記録層中の主成分である電子供与性染料前駆体や電子受容性顕色剤といった熱溶融成分を吸着し、サーマルヘッドヘカスとして付着するのを防止して耐スティッキング性を改良しようとするものと考えられる。しかし、湿式法によるシリカ微粒子は、サーマルヘッドへのカス付着は低減させるものの、感熱記録層中の熱溶融物全体としての流動性を悪化、即ち粘潤性をむしろ上昇させる働きをし、感熱記録層とサーマルヘッドは貼り付き易くなり印字縮みが発生する等、耐スティッキング性の改良として十分ではない。また、湿式法によるシリカ微粒子の使

10

20

30

40

50

用は、発色感度の大きな低下や感熱記録層の層強度低下を招き易い。

一方、本発明に用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる非晶質合成シリカである。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは加炎加水分解の条件によって、数～数十nmサイズの範囲で一次粒子の大きさや粒度分布をコントロールされ、大小の凝集状態を有している。気相法シリカが湿式法と大きく性質が異なる点は、非多孔質であり、その比表面積も湿式法よりも小さい。通常、気相法シリカの比表面積は $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるが、本発明に好ましく用いられる気相法シリカの比表面積は、より小さい方が好ましく、 $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更により好ましくは $50 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。尚、本発明において、比表面積とは、BET法により測定算出されたものであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。吸着気体としては窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものが、BET式(Brunauer、Emmett、Tellerの式)と呼ばれるものであり、BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

また、本発明における気相法シリカが湿式法シリカと異なる性質として、嵩密度が湿式法シリカのそれよりも小さく、JIS K6220の鉄シリンダー法において、湿式法シリカが 0.14 g/cc 以上であるのに対して、 $0.05 \sim 0.13 \text{ g/cc}$ と更に小さい。これは気相法シリカが嵩高い網目構造を取り、粒子間空隙が大きいことを示している。

本発明において、気相法シリカによって得られる耐スティッキング性の改良効果は、通常のシリカ微粒子を用いても全く得られないものであり、感熱記録層とサーマルヘッドの貼り付き、サーマルヘッドへのカス付着、印字縮み等、そのいずれもが改良され、しかも、発色感度の低下や層強度の低下が生じない。その理由としては、本発明の気相法シリカは、その比表面積が小さい程、凝集構造としても小さく、熱溶融物の吸着効果は僅かだが、外部表面しか持たない直径が数十nmの球形の一次粒子としての振舞いによって、熱溶融物が持つ高い粘潤性を著しく低減させる効果や、一次粒子が熱溶融物を大きな粒子間空隙へ取り囲んでしまう効果によるものと予想される。

本発明の気相法シリカとしては、日本アエロジル(株)からAEROSIL、その分散液としてAERODISP、(株)トクヤマからレオロシールとして市販されており入手することができる。具体的には、AEROSIL OX50(比表面積 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、嵩密度 0.13 g/cc)、同 90G(同 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、同 0.08 g/cc)、同 130(同 $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、同 0.05 g/cc)、同 200(同 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、同 0.10 g/cc)、同 300(同 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、同 0.05 g/cc)、AEROSIL OX50の水分散液としてAERODISP W1226等を挙げることができる。

本発明において、比表面積が $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、且つ酸化アルミニウムがドーブされた気相法シリカを好ましく使用することができる。これは、四塩化ケイ素へ少量の塩化アルミニウムを混合して加炎加水分解によって作られ、一次粒子内にシリカと少量の酸化アルミニウムが混合している金属酸化物であり、例えば、日本アエロジル(株)からAEROSIL MOX80(比表面積 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、嵩密度 0.06 g/cc 、酸化アルミニウム含有率 $0.3 \sim 1.3\%$)、同 MOX170(同 $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、同 0.05 g/cc 、同 $0.3 \sim 1.3\%$)が市販されており、また、AEROSIL MOX80の水分散液としてAERODISP W1824及び同 W1836、AEROSIL MOX170の水分散液として同 W1714、等が市販されている。少量の酸化アルミニウムがドーブされた気相法シリカは、酸化アルミニウムがドーブされていないものと比べ、分散性が向上することが予想されるが、本発明で所望する耐スティッキング性の改善に対して更に効果が高い。また、他に酸化アルミニウムがドーブされることによる改善効果として、シリカ粒子の表面活性が低下するため、ドーブされていない気相法シリカと比べ

、感熱記録材料として地肌カブリの低下が見られない。

気相法シリカは数nmから数十nmの一次粒子が網目構造あるいは鎖状に繋がって二次的に凝集した状態存在する。この気相法シリカを感熱記録層中に含有させる場合には平均二次粒径は500nm以下になるまで分散させるのが好ましく、300nmがより好ましい。気相法シリカの平均二次粒径が500nmを超えると、気相法シリカを含有する塗液の流動性や塗布性、得られる塗層の表面平滑性等に悪影響を及ぼし、感熱記録層にひび割れ等が発生する場合があって耐スティッキング性の改善効果に好ましくないばかりか、発色画像の品位を損ねる場合がある。尚、凝集粒子の平均二次粒子径は、透過型電子顕微鏡による写真撮影やレーザー回折散乱式粒度分布計等から求めることができる。

本発明において、気相法シリカの平均二次粒径を500nm以下にするには、通常の
10
プロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモキサナー型攪拌等で分散媒及び所望により分散剤やpH調整剤の共存下に予備混合し、次いでボールミル、ビーズミル、サンドグライNDER等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機を使用して分散を行うことが好ましい。

本発明において、気相法シリカの含有量は、特に制限されるものではないが、電子供与性染料前駆体に対して1～400質量%が好ましく、より好ましくは5～200質量%である。含有量が1質量%よりも少ないと、耐スティッキング性の向上効果が発現せず、含有量が400質量%よりも多いと、耐スティッキング性の向上はこれ以上望めず、また、地肌カブリが発生しやすい。

本発明における、一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物は、電子受
20
容性顕色剤として、または、保存性改良剤として用いられ、優れた画像保存性を示すが、熱溶融状態で高粘潤な化合物となる為、耐スティッキング性を悪化させる。ところが、本発明の気相法シリカとともに用いることによって、発色感度や画像保存性を悪化させずに、耐スティッキング性を大きく改良することが可能となる。本発明のジフェニルスルホン架橋型化合物の含有量は、特に制限されるものではないが、電子供与性染料前駆体に対して5～500質量%が好ましい。含有量が5質量%よりも少ないと、画像保存性の向上効果が発現せず、逆に、含有量が500質量%よりも多いと、画像保存性を十分に有するものの、耐スティッキングの発生が顕著となる。

本発明における、電子供与性染料前駆体としては、一般に感圧記録材料や感熱記録材料
30
などに用いられる化合物を使用することができ、その発色色調についても特に制限されるものではない。具体例としては、下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

黒系の染料前駆体としては、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフル
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
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-7-
(2-クロロアニリノ)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-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチ
ルアミノ-7-(2-カルボメトキシフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘ
キシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロ
ペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソ
40
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-(N-エチル
-4-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-4-トル
イジノ)-6-メチル-7-(4-トルイジノ)フルオラン、3-(N-メチル-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-ピロリジ
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-(4-n-
ブチルフェニルアミノ)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、

赤系の染料前駆体としては、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール
-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)
50
テトラクロロフタリド、3,3-ビス(1-n-ブチルインドール-3-イル)フタ

リド、3,3-ビス(1-n-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、
 3,3-ビス(1-n-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-
 -ビス(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス
 (1-メチル-2-メチルインドール-3-イル)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、3,3-ビス(1-プロピル-2-メチ
 ルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(2-メチルインドール-3-イル)
 フタリド、ローダミンB-アニリノラクタム、ローダミンB-(o-クロロアニリノ)ラ
 クタム、ローダミンB-(p-ニトロアニリノ)ラクタム、3-ジエチルアミノ-5-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-メチル-7-クロロ
 フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、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-クロロ-8-ベンジルフルオ
 ラン、3-ジエチルアミノ-6,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,8-
 -ジメチルフルオラン、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-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(N-アセチル-N-メチル)
 アミノフルオラン、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-n-プロポキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-メチルフェニルフルオラ
 ン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、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-ジメチルアミノ-7-メ
 トキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジメ
 チルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-
 (N-エチル-p-トリイジノ)-7-メチルフルオラン、3-(N-エチル-N-イソ
 アミル)アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミ
 ル)アミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-
 7-メチルフルオラン、3-(N-エチル-N-n-オクチル)アミノ-6-メチル-7-
 -クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-n-オクチル)アミノ-7,8-ベンゾフ
 ルオラン、3-(N-エチル-N-n-オクチル)アミノ-7-メチルフルオラン、3-
 (N-エチル-N-n-オクチル)アミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-
 N-4-メチルフェニル)アミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N-エトキシエチ
 ル-N-エチル)アミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N-エトキシエチル-N-
 エチル)アミノ-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ク
 ロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-n-ジブチ
 ルアミノ-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-
 -ジアリルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-ジアリルアミノ-7-クロロフルオ
 ラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3-シクロヘキ
 シルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ピロリジルアミノ-7-メチルフルオラン、3-
 -エチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-
 ベンゾ[a]フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン
 、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
 、

10

20

30

緑系の染料前駆体としては、3-(N-エチル-N-n-ヘキシル)アミノ-7-アニ
 リノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-(N-フェニル-N-
 -メチル)アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-n-プロピル)アミノ-7-ジベ
 ンジルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-n-プロピル)アミノ-6-クロロ-
 7-ジベンジルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-4-メチルフェニル)アミノ
 -7-(N-メチル-N-フェニル)アミノフルオラン、3-(N-エチル-4-メチル
 フェニル)アミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-(N-エチル-4-メチル
 フェニル)アミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-(N-エチル-4-
 -メチルフェニル)アミノ-6-メチル-7-(N-メチル-N-ベンジル)アミノフル
 オラン、3-(N-メチル-N-n-ヘキシル)アミノ-7-アニリノフルオラン、3-
 (N-プロピル-N-n-ヘキシル)アミノ-7-アニリノフルオラン、3-(N-エト

40

50

キシ - N - n - ヘキシル) アミノ - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - n - ペンチル - N - アリル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - n - ペンチル - N - アリル) アミノ - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、 3 - n - ジブチルアミノ - 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 - クロロベンジルアニリノ) フルオラン、 3 , 3 - ビス (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 4 - アザフタリド、 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、 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 - 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 - (N - シクロヘキシル - N - 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 - (2 - 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 - (2 - 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 - (3 - 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 - (2 - エトキシアニリノ) フルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (4 - エトキシアニリノ) フルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 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 - アニリノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 6 - エチルエトキシ - 7 - 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 - メチル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、 3 - ジエチルアミノ - 7 - n - オクチルアミノフルオラン、 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 - p - メチルフェニルアニリノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - (N - シクロヘキシル - N - ベンジル) アミノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - (3 - 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 - (2 - 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 - (2 - エトキシアニリノ) フルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - (4 - エトキシアニリノ) フルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - クロロベンジルアニリノ) フルオラン、 3 - ジメチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - n - オクチルアミノフルオラン、 3 - ジメチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - ジメチルアミノ - 7 - n - オクチルアミノフルオラン、 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 7 - (2 - フルオロアニリノ) フルオラン、 3 - アニリノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - アニリノ - 6 - メチル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - ピロリジノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - ピロリジノ - 7 - (4 - シクロヘキシルアニリノ) フルオラン、 3 - ジベンジルアミノ - 6 - メチル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 , 7 - ビス (ジベンジルアミノ) フルオラン、 3 - ジベンジルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、

青系の染料前駆体としては、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) フタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - メチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - アミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - メチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - エチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)

10

20

30

40

50

50

50

フタリド、3 - (1 - メトキシ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エトキシ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - フェニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - n - ペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、3 - (1 - n - ヘプチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、3 - (1 - n - ノニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 7 - アザフタリド、3 , 3 - ビス (4 - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - n - ヘキシルオキシフェニル) - 4 - アザフタリドなどが挙げられる。これらは、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

10

また、機能性の染料前駆体として、近赤外領域に吸収を有するものがある。この染料前駆体を高温発色用の染料前駆体として単独または、他の染料前駆体と併用して用いると、高温発色画像が近赤外領域に吸収のある、近赤外ランプでの自動読み取りが可能な画像とすることが出来る。

このような、近赤外領域に吸収を有する染料としては、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 , 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 - テトラブプロモフタリド、3 - [1 , 1 - ビス (p - ジエチルアミノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 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 - 9 - スピロ - 3 - (6 - ジメチルアミノ) フタリド、3 - [p - (p - ジメチルアミノアニリノ) アニリノ] - 6 - メチルフルオラン、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 - n - ブチルアミノアニリノ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - [p - (p - アニリノアニリノ) 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 - (N - p - トリル - N - エチルアミノ) - 6 , 8 , 8 - トリメチル - 9 - エチル - 8 , 9 - ジヒドロ - (3 , 2 , e) ピリドフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 , 8 , 8 - トリメチル - 8 , 9 - ジヒドロ - (3 , 2 , e) ピリドフルオラン、3 - フェニル - 7 - ジエチルアミノ - 2 , 2 - スピロジ - (2 H - 1 - ベンゾピラン)、ビス (p - ジメチルアミノスチリル) - p - トリスルホニルメタン、3 , 7 - ビス (ジメチルアミノ) - 10 - ベンゾイルフェノチアジンなどが挙げられる。これらの染料前駆体は必要に応じて単独、または2種以上組み合わせて用いることもできる。

20

30

次に、本発明における、電子受容性顕色剤としては、一般式 (1) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の他に、一般に感熱記録材料に用いられる化合物を使用することができる。具体例としては、下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

4 , 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2 , 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - プロポキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロポキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - アリルオキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス (3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、3 , 4 - ジヒドロキシ - 4 - メチルジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - ベンゼンスルホニ

50

ルオキシジフェニルスルホン、2, 4 - ビス (フェニルスルホニル) フェノール、p - フェニルフェノール、p - ヒドロキシアセトフェノン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサン、2, 2 - ビス (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 3 - ビス [2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、1, 3 - ビス [2 - (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、1, 4 - ビス [2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、4, 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3 - ジクロロ - 4, 4 - ヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸メチル、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチル、4, 4 - チオビス (2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール)、4 - ヒドロキシフタル酸ジメチル、4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4 - ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、N, N - ジフェニルチオ尿素、4, 4 - ビス [3 - (4 - メチルフェニルスルホニル) ウレイド] ジフェニルメタン、N - (4 - メチルフェニルスルホニル) - N - フェニル尿素、サリチルアニリド、5 - クロロサリチルアニリド、サリチル酸、3, 5 - ジ - tert - ブチルサリチル酸、3, 5 - ジ - メチルベンジルサリチル酸、4 - [2 - (4 - メトキシフェノキシ) エチルオキシ] サリチル酸、3 - (オクチルオキシカルボニルアミノ) サリチル酸あるいはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) ベンゼンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) - 1 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシナフチル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフタレンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニル) - N - [3 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニル] ウレア、ビス (4 - トシルアミノカルボキシアミノフェニル) メタン、ウレアウレタン系化合物、スルホニルウレア系化合物などが挙げられる。これらの電子受容性顕色剤は必要に応じて単独、または2種以上組み合わせて用いることもできる。

また、染料前駆体と電子受容性顕色剤の含有比率は、これらの種類とその組み合わせによって適宜決められるものであるが、染料前駆体の総量に対して電子受容性化合物の総量を100～500質量%、好ましくは150～350質量%を含有して使用される。

本発明の感熱記録層には、以上の主要成分に加えて、公知の接着剤、熱溶融化合物、保存性改良剤、各種顔料、界面活性剤などを添加してもよく、特に限定されないが、発色特性に与える影響がより少ないものが特に好ましい。

接着剤の具体例としては、澱粉類、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、ゼラチン、カゼイン、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、リン酸基変性ポリビニルアルコール、ブチラール基変性ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルアルコール、キトサン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、オキシベンゾイルポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテルエーテ

10

20

30

40

50

ルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアリルスルホン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはアンモニウム塩、その他各種ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、これらは、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

10

熱溶融化合物は、十分な発色感度を得るための増感剤として用いられ、例えば、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-ステアリル尿素、ベンジル-2-ナフチルエーテル、m-ターフェニル、4-ベンジルピフェニル、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、2,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、
、
-ジフェノキシキシレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、アジピン酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(4-クロロベンジル)エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンジルパラベン、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、4-アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、サリチルアニリドなど公知の熱溶融化合物が挙げられる。これらの化合物は単独もしくは2種以上併用して使用することもできる。

20

保存性改良剤は、発色画像部の保存性を高めるために用いられ、一般式(1)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の他に、例えば、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-(2,2-プロピリデン)ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(5-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-クロロ-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1-[
-メチル-
(4-
-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[
、
-ビス(4-
-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、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、4,4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、N,N'-ビス(2-ナフチル)-1,4-フェニレンジアミン

30

40

50

、2,2 - メチレンビス(4,6 - ジ - tert - ブチルフェニル)リン酸ソーダ、イソシアネート化合物などを添加することができる。

本発明において、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、白色度向上、サーマルヘッドへの印字カス防止などの目的に応じて、各種顔料を使用することができる。例えば、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト等の白色無機顔料、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等の単量体を主成分とする樹脂または、これらの単量体を主成分とする共重合樹脂等を殻とする有機中空粒子、貫通孔を有する有機顔料、開口部を有する有機顔料等公知の顔料が挙げられる。

10

また、従来より耐スティッキング性向上のために使用されているステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどのワックス類を、耐水性を持たせるために各種の硬膜剤、架橋剤を、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、界面活性剤、蛍光染料、着色染料、ブルーイング剤などを含有させることができる。

その他、耐光性を向上させるために酸化防止剤、紫外線吸収剤を含有させることができる。酸化防止剤の例としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、及びスルフィド系酸化防止剤などが挙げられるが特に限定はされない。また、紫外線吸収剤の例としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤などの有機化合物、及び酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムなどの無機物が挙げられるが特に限定はされない。

20

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

本発明において、感熱記録層と支持体の間に、平滑性、断熱性などを向上させるために中間層を設けても良い。中間層には、各種接着剤、有機顔料、無機顔料、中空粒子などを含有させることができる。

30

本発明では、感熱記録層の上に、画像保存性の向上、スクラッチ傷の防止、耐水性の向上、光沢性の付与などを目的として保護層を設けても良い。保護層には、本発明の気相法シリカ、各種接着剤、有機顔料、無機顔料、各種中空粒子、各種硬化剤、各種架橋剤、紫外線吸収剤などを含有させ、単層または二層以上を積層させることができる。また、感熱記録層または保護層の表面にUVインキなどによる印刷などを行ってもよい。

本発明において、感熱記録層が設けられている面と反対側の面には、カール防止や帯電防止などを目的としてバックコート層を設けても良く、さらに粘着加工などを行ってもよい。また、感熱記録層が設けられている面または反対側の面に、電氣的、磁氣的、または光学的に情報が記録可能な材料を含む層やインクジェット記録層、熱転写受像層などを設けても良い。

40

本発明における各層の形成方式については、特に限定されることなく、周知の技術を用いて形成することができ、例えば、エアナイフコーター、各種ブレードコーター、各種バーコーター、各種カーテンコーター等の塗布装置や、平版、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン等の各種印刷方式等を用いることができる。さらに、表面平滑性を改良するために、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ブラッシング等の装置を利用することができる等、感熱記録材料製造に於ける種々の公知技術を用いることができる。感熱記録層の乾燥質量としては、 $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、また、感熱記録層と支持体の間に設ける中間層の乾燥質量としては、 $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好まし

50

い。

【実施例 1】

【0007】

以下の様にして、実施例 1 で使用する感熱記録材料を作製し、特性評価を実施した。尚、気相法シリカの平均二次粒子径の測定は、(株)堀場製作所製レーザー回折散乱式粒度分布計 LA-920 を用いて行った。

(1) 感熱記録層塗工液の調製

以下の通り調製した(A)~(C)の分散液を、ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社製)を用いて、各々、体積平均粒径 0.8 μm になるまで湿式粉碎した。

(A) 黒色発色性染料前駆体分散液

10 質量%ポリビニルアルコール水溶液(日本合成化学工業(株)社製、商品名ゴーセラン L3266)	80.0 部
3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	80.0 部
水	70.0 部

10

(B) 電子受容性顕色剤分散液

10 質量%ポリビニルアルコール水溶液(日本合成化学工業(株)社製、商品名ゴーセラン L3266)	130.0 部
2,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン	130.0 部
水	110.0 部

20

(C) 熱溶融化合物分散液

10 質量%ポリビニルアルコール水溶液(日本合成化学工業(株)社製、商品名ゴーセラン L3266)	100.0 部
1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン	80.0 部
N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド	20.0 部
水	100.0 部

下記成分からなる感熱記録層塗工液を調製した。

A 液	230.0 部
B 液	370.0 部
C 液	300.0 部

30

気相法シリカ水分散液

AERODISP W1226(日本アエロジル(株)社製、比表面積 50 m ² /g、嵩密度 0.13 g/cc の気相法シリカ AEROSIL OX50 の 26 質量%分散液、平均二次粒子径 150 nm)	150.0 部
40 質量%水酸化アルミニウム水分散液(昭和電気(株)社製、商品名ハイジライト H42)	300.0 部
50 質量%ステアリン酸亜鉛水分散液	80.0 部
30 質量%パラフィンワックス水分散液	60.0 部
10 質量%ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)社製、商品名 NM-11)水溶液	850.0 部
水	560.0 部

40

(2) 中間層塗工液の調製

下記成分からなる中間層塗工液を調製した。

10 質量%ヘキサメタリン酸ソーダ	10.0 部
焼成カオリン(エンゲルハード社製、商品名アンシレックス)	100.0 部
12 質量%酸化澱粉溶液	50.0 部
48 質量% SBR ラテックス分散液	25.0 部
水	79.0 部

50

(3) 中間層の形成

得られた中間層塗工液を、 50 g/m^2 の上質紙にブレードコーターにて固形分塗布量が 10 g/m^2 となるように塗布乾燥して中間層を形成した。

(4) 感熱記録層の形成

(1)で調製した感熱記録層塗工液を、上記中間層上に固形分塗布量 8 g/m^2 となるように塗工、乾燥した後、この塗工紙をカレンダー処理して、バック平滑度 $400 \sim 600$ 秒になるように仕上げ、実施例1の感熱記録材料を得た。

作製した感熱記録材料を以下の評価に供した。

評価1 [発色感度]

大倉電気(株)製印字テスト機(装置名TH-PMD)を用いて、 0.30 mJ/dot 、 0.40 mJ/dot の各々の印可エネルギーで印字を行った。そのときの印字濃度を、グレッグマクベス社製反射濃度計RD-19型を用いて測定した。評価結果を表1に示す。

10

評価2 [耐スティッキング性]

キヤノン電子(株)製ハンディターミナルプリンタ(装置名PREACT-1)を用いて、 20 、 $65\% \text{ RH}$ の常温下、及びマイナス 5 の低温下の各々でテスト印字を行い、そのときのスティッキング音及び白い横筋状の印字ヌケを確認した。スティッキング音及び印字ヌケの全く発生しないものを、スティッキング音が発生するが印字ヌケの無いものを、スティッキング音及び印字ヌケともに発生するが実用上問題が無いものを、スティッキング音及び印字ヌケともに激しく発生するものを \times として評価した。評価結果を表1に示す。

20

評価3 [サーマルヘッドへのカス付着量]

セイコーエプソン(株)製POSレジプリンタ(装置名TM-T88II)を用いて、 20 、 $65\% \text{ RH}$ の常温下で長さ 1 km の連続テスト印字を行った後にサーマルヘッド上のカス付着状態を確認した。カス付着量が殆ど無いものを、僅かに付着するものを、かなり付着するが実使用上問題が無いものを、非常に多く付着し、カスが印字カスレを誘発するものを \times として評価した。評価結果を表1に示す。

評価4 [感熱記録層の強度]

ニチバン(株)製メンディングテープを感熱記録面へ貼った後、指で引き剥がして感熱記録層の剥がれ状態を確認した。殆ど剥がれないものを、僅かに剥がれるものを、多少剥がれるが実使用上問題が無いものを、剥がれ方が酷いものを \times として評価した。評価結果を表1に示す。

30

評価5 [画像保存性]

大倉電気(株)製印字テスト機(装置名TH-PMD)を用いて、 0.40 mJ/dot の印可エネルギーで印字を行い、印字面を三井化学ファブロ(株)製塩化ビニルラップ(商品名ハイラップSAS-300)で包み、3日間室温に放置して、塩化ビニルラップ中の可塑剤成分が感熱記録層へ移行することによる画像退色の発生状態を確認した。放置前と放置後の印字濃度を、グレッグマクベス社製反射濃度計RD-19型を用いて測定し、放置後の印字濃度を放置前の印字濃度で除した値、即ち画像残存率を求めた。評価結果を表1に示す。

40

評価6 [地肌カブリ]

感熱記録材料を、 40 、相対湿度 90% とした恒温恒湿器内に3日間放置して促進試験を実施し、地肌カブリの発生状態を確認した。放置前と放置後の地肌濃度を、グレッグマクベス社製反射濃度計RD-19型を用いて測定し、放置後の地肌濃度を放置前の地肌濃度で除した値、即ち地肌濃度変化率を求めた。評価結果を表1に示す。

【実施例2】

【0008】

実施例1で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、評価1～5を実施した。評価結果を表1に示す。

10 質量% AEROSIL 90G水分散液(日本アエロジル(株)社製、比表面積 9

50

0 m² / g、嵩密度 0.08 g / cc、平均二次粒子径 210 nm)
390.0 部

【実施例 3】

【0009】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ~ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

10 質量% AEROSIL 200 水分散液 (日本アエロジル (株) 社製、比表面積 200 m² / g、嵩密度 0.10 g / cc、平均二次粒子径 320 nm)
390.0 部

【実施例 4】

【0010】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ~ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

AERODISP W1824 (日本アエロジル (株) 社製、比表面積 80 m² / g、嵩密度 0.06 g / cc であり、酸化アルミニウムがドーブされた気相法シリカ AEROSIL MOX80 の 24 質量% 分散液、平均二次粒子径 140 nm)
162.5 部

【実施例 5】

【0011】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ~ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

AERODISP W1836 (日本アエロジル (株) 社製、比表面積 80 m² / g、嵩密度 0.06 g / cc であり、酸化アルミニウムがドーブされた気相法シリカ AEROSIL MOX80 の 36 質量% 分散液、平均二次粒子径 150 nm)
108.0 部

【実施例 6】

【0012】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ~ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

AERODISP W1714 (日本アエロジル (株) 社製、比表面積 170 m² / g、嵩密度 0.05 g / cc であり、酸化アルミニウムがドーブされた気相法シリカ AEROSIL MOX170 の 14 質量% 分散液、平均二次粒子径 160 nm)
278.0 部

【実施例 7】

【0013】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ~ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

5 質量% AEROSIL 300 水分散液 (日本アエロジル (株) 社製、比表面積 300 m² / g、嵩密度 0.05 g / cc、平均二次粒子径 400 nm)
780.0 部

【実施例 8】

【0014】

実施例 1 で用いた電子受容性顕色剤分散液 (B 液) の組成を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ~ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

ジフェニルスルホン架橋型化合物分散液

10 質量% ポリビニルアルコール水溶液 (日本合成化学工業 (株) 社製、商品名ゴーセラン L3266) 130.0 部

一般式 (1) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物

130.0 部

10

20

30

40

50

水

1 1 0 . 0 部

【実施例 9】

【0 0 1 5】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を実施例 7 と同様に変更し、且つ電子受容性顕色剤分散液（B 液）の組成を実施例 8 と同様に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

【実施例 1 0】

【0 0 1 6】

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、実施例 5 と同様に変更し、且つ電子受容性顕色剤分散液（B 液）の組成を実施例 8 と同様に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

10

比較例 1

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を除いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を除き、且つ実施例 8 と同様に電子受容性顕色剤分散液（B 液）の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

20

2 0 質量%沈降法シリカ水分散液（水澤化学工業（株）社製、商品名ミズカシル P - 5 5 4 A、比表面積 4 0 0 m² / g、嵩密度 0 . 3 1 g / c c）

1 9 5 . 0 部

比較例 4

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

2 0 質量%シリカゲル水分散液（日本シリカ工業（株）社製、商品名ニップジェル A Z - 2 0 0、比表面積 3 0 0 m² / g、嵩密度 0 . 1 5 g / c c）

1 9 5 . 0 部

30

比較例 5

実施例 1 で用いた気相法シリカ水分散液を、以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、評価 1 ～ 5 を実施した。評価結果を表 1 に示す。

2 0 質量%コロイダルシリカ水分散液（日産化学工業（株）社製、商品名スノーテックス - C）

1 9 5 . 0 部

【表 1】

表 1

	評価 1		評価 2		評価 3	評価 4	評価 5	評価 6
	発色感度		スティッキング性		サーマル ヘッドカス	感熱記録層 層強度	画像保存性 画像残存率	地肌カブリ 濃度変化率
	0.30mJ/ dot	0.40mJ/ dot	常温	低温				
実施例 1	0.97	1.34	◎	◎	◎	◎	0.53	1.25
実施例 2	0.99	1.35	◎	◎	◎	◎	0.52	1.50
実施例 3	0.97	1.34	◎	○	◎	○	0.55	2.00
実施例 4	0.97	1.33	◎	◎	◎	◎	0.53	1.00
実施例 5	1.00	1.34	◎	◎	◎	◎	0.56	1.00
実施例 6	1.02	1.35	◎	◎	◎	◎	0.54	1.00
実施例 7	0.95	1.30	◎	△	○	△	0.53	2.00
実施例 8	0.79	1.25	○	△	○	◎	0.82	1.13
実施例 9	0.74	1.22	△	△	△	△	0.80	1.88
実施例 10	0.77	1.26	○	○	○	◎	0.81	1.00
比較例 1	1.03	1.36	○	×	×	◎	0.52	1.00
比較例 2	0.78	1.26	△	×	×	◎	0.80	1.00
比較例 3	0.92	1.28	○	×	△	×	0.54	1.00
比較例 4	0.90	1.29	○	×	△	×	0.55	1.25
比較例 5	0.92	1.27	○	×	△	△	0.51	1.38

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 ～ 7 は、本発明内容を実施しており、発色感度、耐スティッキング性、サーマルヘッドカス付着量及び層強度の評価項目が優れ、その中でも実施例 4 ～ 6 は、地肌カブリも無かった。更に、実施例 8、9、10 は、発色感度、耐スティッキング性、サーマルヘッドカス付着量及び層強度に加え、画像保存性も優れ、その中でも実施例 10 は、地肌カブリも無かった。これに対し、本発明の規定する気相法シリカを含まない比較例 1 ～ 5 は、いずれも耐スティッキング性が十分ではなかった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-25633(JP,A)
特開2005-288744(JP,A)
特開2004-291613(JP,A)
特開2005-96323(JP,A)
特開平6-48039(JP,A)
特開平11-342673(JP,A)
特開2003-276337(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/26-5/46