

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3716736号  
(P3716736)

(45) 発行日 平成17年11月16日(2005.11.16)

(24) 登録日 平成17年9月9日(2005.9.9)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18 101C  
B 4 1 M 5/18 101E  
B 4 1 M 5/18 111

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-320449 (P2000-320449)  
 (22) 出願日 平成12年10月20日 (2000.10.20)  
 (65) 公開番号 特開2002-127601 (P2002-127601A)  
 (43) 公開日 平成14年5月8日 (2002.5.8)  
 審査請求日 平成16年5月11日 (2004.5.11)

(73) 特許権者 000122298  
 王子製紙株式会社  
 東京都中央区銀座4丁目7番5号  
 (72) 発明者 加嶋 瞳之  
 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子  
 製紙株式会社 尼崎研究センター内  
 (72) 発明者 土田 秀樹  
 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子  
 製紙株式会社 尼崎研究センター内  
 (72) 発明者 石橋 良三  
 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子  
 製紙株式会社 尼崎研究センター内

審査官 伊藤 裕美

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、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性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、感熱記録層中の水性接着剤がジアセトン変性ポリビニルアルコールであり、感熱記録層中にポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂およびカルボン酸ジヒドラジド化合物を含有させたことを特徴とする感熱記録体。

## 【請求項2】

支持体上に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、感熱記録層中の水性接着剤が、ジアセトン変性ポリビニルアルコールであり、保護層中の水性接着剤がジアセトン変性ポリビニルアルコールであり、保護層中にポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を含有させたことを特徴とする感熱記録体。

## 【請求項3】

感熱記録層および保護層の少なくとも一層に、カルボン酸ジヒドラジド化合物を含有させた請求項2記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用し、特に熱エネルギーによる発色反応により記録像が得られる感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

熱エネルギーにより電子供与性化合物と電子受容性化合物を接触させて記録像を得るようとした感熱記録体はよく知られている。このような感熱記録体は比較的安価であり、記録機器がコンパクトで、その保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体に使用されている。

## 【0003】

最近、特に記録システムの発達により、感熱記録体の使用環境はより過酷な条件でも、記録適性の他に記録画像の保存特性も要求されている。

## 【0004】

ジアセトン変性ポリビニルアルコールとその架橋剤としてカルボン酸ジヒドラジドとを併用することにより耐水性に優れた効果が得られ、かつかかる併用系が感熱記録層に使用し得ることが特開平10-87936号公報に記載され、また保護層の接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコールを用い、その架橋剤としてカルボン酸ジヒドラジドを感熱記録層中に含有させた感熱記録体が特開平11-314456号公報に記載されているが、更なる耐水性の改良が要望されている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、発色性、耐水性、耐可塑剤性、耐油性に優れ、しかも未記録部の耐黄変性にも優れた感熱記録体を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

支持体上に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性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、上記の課題を解決するための一つの手段として、感熱記録層中の接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコールを用い、更に感熱記録層中にポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂およびカルボン酸ジヒドラジド化合物を含有させるものである。

## 【0007】

また、支持体上に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、感熱記録層中の水性接着剤が、ジアセトン変性ポリビニルアルコールであり、保護層中の水性接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコールを用い、かつ保護層中にポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を含有させるものである。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

感熱記録層、或いは保護層中の接着剤として使用されるジアセトン変性ポリビニルアルコールは、ジアセトン基を有する単量体とビニルエステルとの共重合体の部分または完全ケン化物であって、ジアセトン基をもつ単量体とビニルエステルとを共重合して得た樹脂をケン化することにより製造される。ジアセトン変性ポリビニルアルコールの使用量としては、感熱記録層に使用する場合は感熱記録層の全固形量に対して1~50重量%程度、好ましくは3~35重量%程度である。また、ジアセトン変性ポリビニルアルコールを保護層に使用する場合は保護層の全固形量に対して10重量%以上、好ましくは20~80重量%程度である。

## 【0009】

感熱記録層、或いは保護層中に架橋剤として含有されるポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂の使用量としては特に限定されないが、1~50重量%、好ましくは5~30重量%程度である。

## 【0010】

保護層、或いは感熱記録層中の水性接着剤がジアセトン変性ポリビニルアルコールであり、更に保護層、或いは感熱記録層中に架橋剤としてポリアミドアミン・エピクロロヒド

10

20

30

40

50

リン樹脂および/又はカルボン酸ジヒドラジド化合物を含有させる場合、カルボン酸ジヒドラジド化合物の使用量としては特に限定されないが、各層中のジアセトン変性ポリビニルアルコールに対して0.1~20重量%程度、好ましくは1~10重量%程度である。ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂とカルボン酸ジヒドラジド化合物とを同一の層に併用する際は、カルボン酸ジヒドラジド化合物はポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂に対して1~20重量%程度が好ましい。

【0011】

保護層中にジアセトン変性ポリビニルアルコールを用いる場合は、保護層中にはポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を含有させるものであり、更にカルボン酸ジヒドラジド化合物を感熱記録層または保護層に含有させることにより、より極めて耐水性に優れた効果が得られる。保護層を形成するための保護層用塗液のポットライフを考慮した場合、カルボン酸ジヒドラジド化合物を感熱記録層に含有させるのが好ましい。

10

【0012】

ジアセトン変性ポリビニルアルコール中のジアセトン基を有する単量体の含有量としては特に限定されないが、ジアセトン変性ポリビニルアルコール中の全単量体に対して0.5~10モル%程度、より好ましくは1~7モル%程度である。ジアセトン基を有する単量体の含有量が0.5モル%未満になると保護層の耐水性が低下する恐れがあり、また10モル%を超えると水への溶解性が低下するだけでなく、成膜性の低下により保護層としての耐水性も低下する恐れがある。

【0013】

ジアセトン変性ポリビニルアルコールの重合度およびケン化度は、特に限定するものではないが、重合度については300~3000程度、好ましくは400~2000程度で調整される。また、ケン化度については90%以上で調整されることが好ましい。

20

【0014】

上記の共重合に使用するビニルエステルとしては、特に限定されるものではなく、酢酸ビニルが工業的に好ましい。また、ジアセトン基を有する単量体についても特に限定するものではなく、例えばジアセトンアクリルアミド、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレート等が挙げられる。なかでも、ジアセトンアクリルアミドが好ましい。

【0015】

保護層を有し、感熱記録層中に耐水化剤としてヒドラジン系化合物が含有されている場合は、保護層中に水溶性の酸性化合物を含有させることにより、保護層の耐水性がより高められる。かかる水溶性の酸性化合物の添加量としては特に限定されないが、保護層用塗液のpHが2~7、となるように添加するのが好ましい。pHが2未満になると塗液が異常に増粘したり、あるいは感熱記録層にカブリが発生する恐れがある。また、pHが7を越えると保護層の耐水性が低くなる恐れがあり、pHとしては3~5がより好ましい。

30

【0016】

保護層に添加される水溶性の酸性化合物としては特に限定されないが、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、安息香酸、タル酸、ベンゼントリカルボン酸等のカルボキシル基を有する水溶性の有機酸が好ましい。

40

【0017】

カルボン酸ジヒドラジド化合物の具体例としては、例えばアジピン酸ジヒドラジト、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジド等が挙げられる。これらは、単独または併用して使用することが可能である。なかでも、アジピン酸ジヒドラジドが最も好ましい。

【0018】

本発明は感熱記録層、或いは保護層の接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコール

50

を含有させるものであるが、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の接着剤を併用することもできる。かかる接着剤としては、例えば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、ケイ素変性ポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、アクリル樹脂系ラテックス、ウレタン樹脂系ラテックス等が挙げられる。

## 【0019】

10

電子供与性化合物と電子受容性化合物を有する感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、鉄、コバルト、銅など遷移元素とキレート化合物との組合せ、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物との組合せ等が挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、ロイコ染料と呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

## 【0020】

ロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものが使用できる。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、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-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、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-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-p-トリイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-クロロ-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、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-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)フタリド等が挙げられる。

20

## 【0021】

30

勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することもできる。また、ロイコ染料の使用量は、使用する呈色剤により異なるため限定できないが、感熱記録層に対して5~35重量%程度である。

## 【0022】

40

呈色剤としては、例えば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、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'-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'-イソプロポ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、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、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、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、N,N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素、N-p-トリルスルホニル-N'-フェニルウレア、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、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル

50

) プロピルオキシ] サリチル酸亜鉛、5 - [ p - ( 2 - p - メトキシフェノキシエトキシ ) クミル] サリチル酸亜鉛等が挙げられる。

【0023】

ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料 1 重量部に対して 1 ~ 10 重量部、好ましくは 1 ~ 5 重量部程度の呈色剤が使用される。

【0024】

感熱記録層には、記録部の保存安定性を高めるために保存性改良剤、および記録感度を高めるために増感剤を含有させることもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば 2 , 2 ' - エチリデンビス ( 4 , 6 - ジ - tert - プチルフェノール ) 、 4 , 4 ' - チオビス ( 2 - メチル - 6 - tert - プチルフェノール ) 、 1 , 1 , 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - プチルフェニル ) プタン、 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 ) プタン、 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、 4 , 4 ' - ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、 4 - ベンジルオキシ - 4 ' - ( 2 - メチルグリシジルオキシ ) ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、 N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、ビス ( 4 - エチレンイミノカルボニルアミノフェニル ) メタン等が挙げられる。

【0025】

増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、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、 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、 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 ) プタン、 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、ジ ( - ビフェニルエトキシ ) ベンゼン、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等が例示される。これらの保存性改良剤および増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤 1 重量部に対して 4 重量部以下で調節するのが望ましい。

【0026】

感熱記録層は、水を分散媒体とし、ロイコ染料、呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤などを共に、或いは別々にボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により平均粒子径が 2  $\mu$ m 以下となるように微分散した後、例えば接着剤としてジアセトン変性ポリビニルアルコール、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂およびカルボン酸ジヒドラジド化合物を添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体の一方の面に塗布乾燥して形成される。

【0027】

更に、感熱記録層用塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばカオリン、軽質(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、無定形シリカ、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、前記のヒドラジン系化合物、グリオキザール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、メチロール尿素、エポキシ系化合物等の耐水化剤、消泡剤、着色染料および蛍光染料等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0028】

保護層は、ジアセトン変性ポリビニルアルコールが溶解された水溶液、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂、および必要により下記の顔料や各種助剤とを混合攪拌して調製された保護層用塗液を感熱記録層上に塗布乾燥して形成される。

## 【0029】

顔料としては、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成力オリン等の無機顔料、ナイロン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料が挙げられる。なかでも、カオリンまたは水酸化アルミニウムは可塑剤、油等の薬品に対するバリアー性の低下が少なく、しかも記録濃度の低下も小さいため好ましく用いられる。顔料の使用量としては、保護層の全固形量に対して5～80重量%程度である。

10

## 【0030】

保護層用塗液中に添加し得る助剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、スルホン変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム等の界面活性剤、グリオキサール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、メチロール尿素、エポキシ系化合物、ヒドラジン系化合物等の耐水化剤、および紫外線吸収剤、蛍光染料、着色染料、離型剤、酸化防止剤等の助剤を添加することもできる。

20

## 【0031】

これら保護層、感熱記録層の形成方法については特に限定されず、例えばエアーナイフコーティング、バリバープレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により感熱記録層用塗液を紙（酸性紙、中性紙）、プラスチックフィルム、合成紙、不織布等の支持体上に塗布・乾燥した後、更に保護層用塗液を感熱記録層上に塗布・乾燥する等の方法で形成される。

## 【0032】

感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で2～12g/m<sup>2</sup>、好ましくは3～10g/m<sup>2</sup>程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で0.1～10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5～6g/m<sup>2</sup>程度である。

30

## 【0033】

なお、必要に応じて感熱記録体の支持体の裏面側にも保護層、印刷層、磁気記録層、或いはインクジェット記録層を設けたり、支持体と感熱記録層の間に有機または無機の吸油性顔料を主成分とした下塗り層を設けたり、各層塗抹後にスパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施すことなども可能である。また、感熱記録体の支持体の裏面側に粘着剤層を設けるなどの感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

## 【0034】

## 【実施例】

40

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

## 【0035】

参考比較例1

## 【0036】

下塗り層用塗液の調製焼成クレー〔吸油量：110ml/100g〕100部、ポリビニルアルコール（ケン化度88%、重合度1000）の10%水溶液200部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

## 【0037】

50

## A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10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水15部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ になるまで粉碎してA液を得た。

## 【0038】

## B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10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水15部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ になるまで粉碎してB液を得た。

## 【0039】

10

## C液調製

1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水15部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ になるまで粉碎してC液を得た。

## 【0040】

## 感熱記録層用塗液の調製

A液25部、B液50部、C液50部、ポリビニルアルコール(ケン化度99%、重合度1000)の10%水溶液150部、固体濃度50%のスチレン・ブタジエン系ラテックス20部および軽質炭酸カルシウム20部、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液100部を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

20

## 【0041】

## 保護層用塗液の調製

ジアセトン変性ポリビニルアルコール(商品名:D-ポリマー、D700、ユニチカ社製)の10%水溶液250部、カオリン(商品名:UW-90、EC社製)67部、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン(商品名:WS-547、日本PMC社製)の25%水溶液20部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部および水150部からなる組成物を混合攪拌し、10%酢酸水溶液でpH4.8となるように調整して保護層用塗液を得た。

## 【0042】

## 感熱記録体の作製

30

60g/m<sup>2</sup>の酸性の上質紙上に、下塗り層用塗液を乾燥後の塗布量が9g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して下塗り層を形成した後、スーパーカレンダーにより表面を平滑化処理した。平滑化処理された下塗り層上に、感熱記録層用塗液および保護層用塗液を乾燥後の塗布量がそれぞれ6g/m<sup>2</sup>、4g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録層およ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。

## 【0044】

## 実施例1

参考比較例1の感熱記録層用塗液の調製において、ポリビニルアルコール(ケン化度99%、重合度1000)の10%水溶液150部の代わりにジアセトン変性ポリビニルアルコール(商品名:D-ポリマー、D700、ユニチカ社製)の10%水溶液150部を用い、かつアジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液100部の代わりにポリアミドアミン・エピクロロヒドリン(商品名:WS-547、日本PMC社製)の25%水溶液20部を用いた以外は、参考比較例1と同様にして感熱記録体を得た。

40

## 【0045】

## 実施例2

## 【0046】

## 感熱記録層用塗液の調製

A液25部、B液50部、C液50部、ジアセトン変性ポリビニルアルコール(商品名:D-ポリマー、D700、ユニチカ社製)の10%水溶液200部、無定形リシカ(商品名:ミズカシルP-527、水沢化学工業社製)15部、軽質炭酸カルシウム10部、ポ

50

リアミドアミン・エピクロロヒドリン〔商品名：W S - 5 4 7、日本P M C社製〕の25%水溶液20部、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液4部を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0047】

感熱記録体の作製

60g/m<sup>2</sup>の中性の非塩素系晒しパルプ(E C F)のみを主成分とする上質紙上に、下塗り層用塗液を乾燥後の塗布量が9g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して下塗り層を形成した後、スーパークレンダーにより表面を平滑化処理した。平滑化処理された下塗り層上に、感熱記録層用塗液を乾燥後の塗布量が6g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録層を形成した後、スーパークレンダーで表面を平滑化して感熱記録体を得た。

10

【0048】

比較例1

参考比較例1の保護層用塗液の調製において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりに完全ケン化ポリビニルアルコール〔商品名：P V A - 117、クラレ社製〕の10%水溶液250部を用いた以外は、参考比較例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0049】

比較例2

参考比較例1の保護層用塗液の調製において、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン〔商品名：W S - 5 4 7、日本P M C社製〕の25%水溶液20部代わりにポリアミド樹脂〔商品名：P A - 8 0 1、日本P M C社製〕の20%水溶液25部を用いた以外は、参考比較例1と同様にして感熱記録体を得た。

20

【0051】

比較例3

参考比較例1の保護層用塗液の調製において、ジアセトン変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりにアセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学工業社製〕の10%水溶液250部を用いた以外は、参考比較例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0052】

かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を表1に示した。

30

【0053】

〔発色性〕

感熱記録評価機〔商品名：T H - P M D、大倉電機社製〕を用い、印加工エネルギー：0.35mJ/dotにて各感熱記録体を記録し、記録部の光学濃度(記録濃度)をマクベス濃度計〔R D - 9 1 4型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定した。また、未記録部については同マクベス濃度計のブルーフィルターモードにて測定した。

【0054】

〔耐水性〕

5cm×5cmの感熱記録体の保護層面上に水を一滴(約30μl)垂らし、その上に保護層面同士が接するように別の感熱記録体を重ね、自然乾燥させた後、手で感熱記録体と感熱記録体を剥がす際、保護層同士の貼り付き程度で表面耐水性を下記のごとく評価した。

40

(評価基準)

：保護層面同士が自然に離れる。

：保護層面同士は付着しているが、容易に感熱記録体同士が剥がれ、保護層面の剥離もない。

：保護層面同士が付着し、感熱記録体同士が剥がれ難く、保護層面の剥離が見られる。

×：保護層面同士が付着し、感熱記録体同士が剥がれず、感熱記録体が破れる。

【0055】

〔耐可塑剤性〕

50

実施例1～3および比較例1～3の感熱記録体について、ポリカーボネートパイプ(40mm径)の上に、ラップフィルム(商品名:ハイラップSAS、三井化学社製)を三重に巻き付け、その上に記録濃度の測定における記録後の感熱記録体を置き、更にその上にラップフィルムを三重に巻き付け、40°の条件で24時間放置した後、記録部の光学濃度を上記のマクベス濃度計で測定して耐可塑剤性を評価した。

【0056】

〔耐黄変性〕

感熱記録体を50°、95%RHの条件下に24時間放置した後、未記録部の黄変の度合いを上記のマクベス濃度計のブルーフィルターモードにて測定した。値が小さいほど耐黄変性に優れている。

【0057】

【表1】

	発色性		耐水性	耐可塑剤性	耐黄変性	
	記録部	未記録部			未処理	処理後
参考比較例1	1.40	0.07	○	1.28	0.08	0.09
実施例1	1.39	0.07	◎	1.39	0.08	0.09
実施例2	1.45	0.07	◎	-	0.08	0.09
比較例1	1.38	0.07	×	0.80	0.08	0.09
比較例2	1.39	0.07	△	0.75	0.08	0.09
比較例3	1.38	0.07	△	0.96	0.09	0.16

【0058】

【発明の効果】

【表1】に示されているように、本発明の感熱記録体は、発色性、耐水性、耐可塑剤性、耐油性に優れ、しかも未記録部の耐黄変性にも優れた効果を有するものである。

10

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-203163(JP,A)  
特開2000-127624(JP,A)  
特開2000-255168(JP,A)  
特開平11-314457(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

B41M 5/26-5/34