

(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
2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/204215 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/333 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067901
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 16 日(16.06.2016)
- (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 2015-120714 2015 年 6 月 16 日(16.06.2015) JP
- (71) 出願人: 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松森 泰明(MATSUMORI Yasuaki); 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 荻野 明人(OGINO Aki-hito); 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 緑川 佳美(MIDORIKAWA Yoshimi); 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 下田 昭, 外(SHIMODA, Akira et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: [Problem] To provide a thermal recording material which has excellent color development performance in severe environments and is excellent especially in terms of barcode readability. [Solution] A thermal recording material which comprises a support and, disposed thereon, a thermal recording layer containing a colorless or light-colored electron-donating leuco dye and an electron-accepting color developer, characterized in that the thermal recording layer contains a specific sulfone compound and a specific urea-urethane-based compound in a specific proportion as the electron-accepting color developer.

(57) 要約: 【課題】 本発明は、過酷な環境下における発色性能、特にバーコード読み取り適性に優れる感熱記録体を提供することを目的とする。 【解決手段】 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を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が、電子受容性顕色剤として特定のスルホン化合物及び特定のウレアウレタン系化合物を特定比で含有することを特徴とする感熱記録体。



WO 2016/204215 A1

明 細 書

発明の名称：感熱記録体

技術分野

[0001] この発明は、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。）と電子受容性顕色剤（以下、「顕色剤」ともいう。）との発色反応を利用した感熱記録体であって、過酷な環境下における発色性能、特にバーコード読み取り適性が良好である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ロイコ染料とフェノール性化合物等の顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、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。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンタ、自動券売機、計測用レコーダー、スーパーマーケットやコンビニなどのレシート等の記録媒体として広範囲に使用されている。

近年、感熱記録体の用途は、各種チケット用、レシート用、ラベル用、銀行のＡＴＭ用、ガスや電気の検針用、車馬券等の金券用などにも拡大してきており、これまで以上の過酷な条件、例えば、真夏の車内の高温状態などの環境下における画像部及び白紙部の保存性が必要とされてきている。

画像部の保存性を向上させる方法として、感熱記録層上に保護層を設けることは一般に知られている。しかし、感熱記録体上に保護層を設けた場合、保護層がサーマルヘッドから与えられた熱エネルギーを吸収してしまうため、発色性能、すなわち発色感度や画質、特にバーコード読み取り適性が劣るという問題がある。特に、発色感度が低下して印字部と白紙部の濃淡差（コントラスト）が小さくなると、バーコードを印字した場合に、目視は可能で

あっても読み取り機で読み取ることができず、バーコード読み取り適性が不十分になるという問題があった。

一方、特定の顕色剤と安定剤を組み合わせることで画像部の保存性を向上させた感熱記録体（特許文献1、2）や、特定の増感剤と安定剤を組み合わせることで画像部の保存性を向上させた感熱記録体（特許文献3）が開示されている。

さらに、特定の2種類の顕色剤を組み合わせることで、発色性能と画像部の保存性を向上させた感熱記録体（特許文献4）やウレア化合物又はウレアウレタン化合物とBPS系顕色剤などの2種の顕色剤を組み合わせることで保存安定性を高めた感熱記録体（特許文献5～8）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2003-154760
特許文献2：特開2001-347757
特許文献3：国際公開WO2004/002748
特許文献4：特開2006-264255
特許文献5：特開2002-178646
特許文献6：特開2002-178645
特許文献7：特開2000-143611
特許文献8：国際公開WO00/014058

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 感熱記録体が、近年用途が拡大してきている前述のラベル用、チケット用等の過酷な環境下で用いられる用途に使用される場合、画像部及び白紙部の保存性は不十分である。

さらに、上記の特定の2種類の顕色剤を組み合わせることで用いた感熱記録体（

特許文献４）等は、白紙部の耐熱性が劣るため、過酷な環境下で用いられる用途に使用される場合、白紙部が発色してしまいバーコード読み取り適性が不十分である。

また、ウレア化合物又はウレアウレタン化合物とＢＰＳ系顕色剤などの２種の顕色剤を組み合わせる用いた感熱記録体（特許文献５～８）においては、その組み合わせに用いる化合物、顕色剤により性能は大きく異なっている。

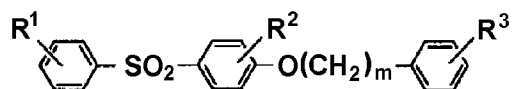
そこで、本発明は、過酷な環境下における発色性能、特にバーコード読み取り適性が良好である感熱記録体を提供することを目的とする。本発明において過酷な環境とは、例えば、高温及び/又は多湿条件をいい、高温とは、例えば、７０℃以上をいい、多湿とは、例えば、８０％ＲＨ以上をいう。

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、感熱記録層に特定の２種類の顕色剤を特定比で含有させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

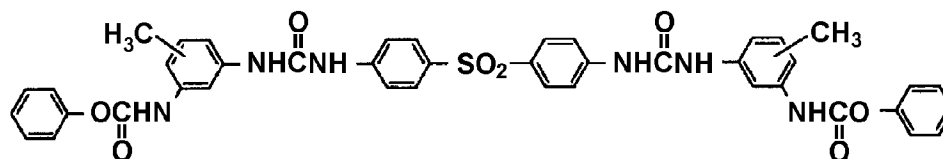
すなわち、本発明は、支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体であって、該感熱記録層が、電子受容性顕色剤として下記一般式（化１）で表されるスルホン化合物及び下記一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物を含有し、一般式（化１）で表されるスルホン化合物１重量部に対し一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物を０．０１～１．１重量部含有する感熱記録体を提供する。

[化１]



（式中、 R^1 は水素原子又は水酸基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基又はアルコキシ基、 m は１～３の整数を表す。）

[化2]



発明の効果

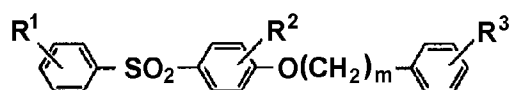
[0006] 本発明によれば、過酷な環境下であっても、発色性能、特にバーコード読み取り適性が良好である感熱記録体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の感熱記録体は、支持体上に、無色ないし淡色のロイコ染料及び顕色剤を含有する感熱記録層を設けてなり、該感熱記録層が、顕色剤として特定のスルホン化合物及び特定のウレアウレタン系化合物を特定比で含有する。

[0008] 本発明で用いられるスルホン化合物は下記一般式（化1）で表される。

[化1]



この式中、 R^1 は水素原子又は水酸基、好ましくは水酸基である。

また R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6、好ましくは炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基である。より好ましくは、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が水素原子であり、さらに好ましくは R^2 及び R^3 が共に水素原子である。

m は1～3の整数、好ましくは1又は2、より好ましくは1である。

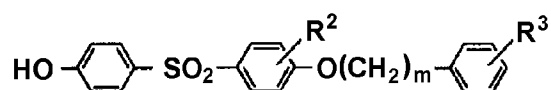
[0009] このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基

、3-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基等の直鎖又は分岐状の炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、即ち、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。

またこのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ（アミルオキシ）基、イソペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、1, 2-ジメチルプロポキシ基、1-エチルプロポキシ基、ヘキシルオキシ基等の直鎖又は分岐状の炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基である。

[0010] 本発明で用いられる好ましいスルホン化合物は下記一般式（化3）で表される。

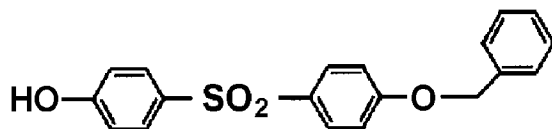
[化3]



この式中、 R^2 、 R^3 及び m は上記と同様に定義される。

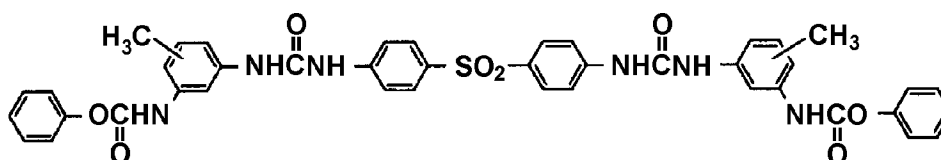
本発明で用いられる更に好ましいスルホン化合物として、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェネチルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-(3-フェニルプロポキシ)ジフェニルスルホンが挙げられ、最も好ましくは4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン（下式）である。

[化4]



[0011] 本発明で用いられるウレアウレタン系化合物は下記一般式（化2）で表される。

[化2]

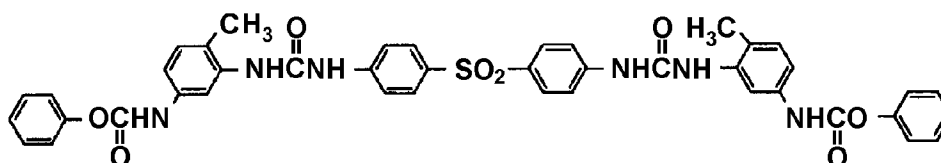


[0012] 本発明の感熱記録層が顕色剤として一般式（化1）で表されるスルホン化合物及び一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物を含有すると、一般式（化1）で表されるスルホン化合物のアラルキルオキシ基の酸素原子はアラルキル基から π 電子を取り込み電気陰性度が高くなるため、加熱熔融時に塩基性を呈する。

塩基性環境下においてはウレアウレタン系化合物はエノール型になりやすくなるため、特にウレアウレタン系化合物とロイコ染料との反応効率が高まり、電子移動錯体が生成しやすくなると共に逆反応が起こりにくくなる。その結果、得られる感熱記録体の発色性能、特にバーコード読み取り適性が良好であり、更に白紙部の耐熱性に優れるものと推測される。

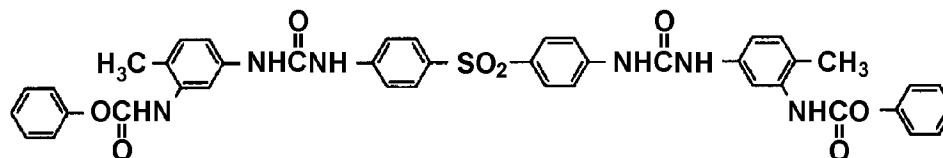
[0013] 本発明で顕色剤として使用するウレアウレタン系化合物は、具体的には下式（化5）～（化7）で表される3種類であり、これらは単独又は2種類以上混合して用いてもよい

[0014] [化5]

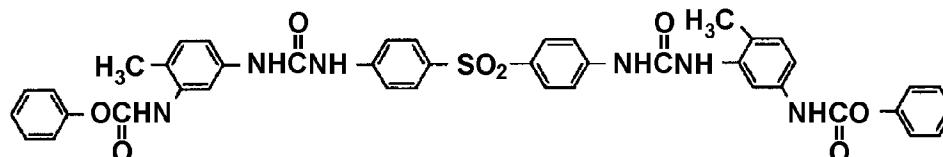


[0015]

[化6]



[0016] [化7]



[0017] 本発明の感熱記録層は顕色剤として、一般式（化１）で表されるスルホン化合物 1 重量部に対し一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物を 0.01～1.1 重量部含有する。更に、該感熱記録層は、スルホン化合物 1 重量部に対しウレアウレタン系化合物を、好ましくは 0.05 重量部以上、より好ましくは 0.1 重量部以上含有する。また、該感熱記録層は、スルホン化合物 1 重量部に対しウレアウレタン系化合物を、好ましくは 1.0 重量部以下、より好ましくは 0.5 重量部以下、更に好ましくは 0.5 重量部未満含有する。

一般式（化１）で表されるスルホン化合物に対する一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物の含有比がこの範囲であることにより、過酷な環境下における感熱記録体の発色性能、特にバーコード読み取り適性が最も良好になる（後記実施例参照）。なお、一般式（化１）で表されるスルホン化合物 1 重量部に対し一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物が 0.01 重量部未満であると、バーコード読み取り適性が十分でないことがある。また、スルホン化合物 1 重量部に対しウレアウレタン系化合物が 1.1 重量部を超えると、白紙部の白色度が低下することがある。

[0018] 本発明の感熱記録層は顕色剤として、一般式（化１）で表されるスルホン化合物及び一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物以外の顕色剤を含有してもよい。但し、一般式（化１）で表されるスルホン化合物及び一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物を合計した含有量は、該感

熱記録層中に含有させる全顕色剤（一般式（化1）で表されるスルホン化合物及び一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物を含む）の好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上であり、更に好ましくは90重量%以上であり、特に好ましくは100重量%、即ち該感熱記録層中に含有させる全顕色剤が一般式（化1）で表されるスルホン化合物及び一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物である。

[0019] 本発明で使用する一般式（化1）で表されるスルホン化合物及び一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物以外の顕色剤としては、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、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、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-オキサペンタン、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[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[α -メチル- α -(

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)、WO 97/16420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、WO 02/081229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 [4-(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が挙げられる。これらの顔色剤は、単独又は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、株式会社エーピーアイコーポレーション製商品名JKY-214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、株式会社エーピーアイコーポレーション製商品名JKY-224として入手可能であり、国際公開WO 97/16420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) 製商品名D-90として入手可能である。また、WO 02/081229号等に記載の化合物は、日本曹達(株) 製商品名NKK-395、D-100として入手可能である。この他、特開平10-258577号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物などの金属キレート型発色成分を含有することもできる。

[0020] 次に、本発明の感熱記録体の感熱記録層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、必要に応じて設けられた感熱記録層以外の塗工層、すなわち保護層や下塗り層等にも使用することが可能である。

[0021] 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、フルオレン系化合物、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。

[0022] <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〕

[0023] <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-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-（o-フルオロアニリノ）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-7-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

[0024] <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]

[0025] <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

[0026] <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-γ-(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-γ-(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)]

ーエテニル〕ー2, 2ージニトリルエタン、1, 1ービスー〔2', 2', 2', 2''ーテトラキスー（pージメチルアミノフェニル）ーエテニル〕ー2ーβーナフトイルエタン、1, 1ービスー〔2', 2', 2'', 2''ーテトラキスー（pージメチルアミノフェニル）ーエテニル〕ー2, 2ージアセチルエタン、ビスー〔2, 2, 2', 2'ーテトラキスー（pージメチルアミノフェニル）ーエテニル〕ーメチルマロン酸ジメチルエステル

[0027] 本発明で使用する増感剤としては、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ミド、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ービスー（3ーメチルフェノキシ）エタン、pーベンジルビフェニル、βーベンジルオキシナフタレン、4ービフェニルーpートリルエーテル、mーターフェニル、1, 2ージフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ（pークロロベンジル）、シュウ酸ジ（pーメチルベンジル）、テレフタル酸ジベンジル、pーベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジーpートリルカーボネート、フェニルーαーナフチルカーボネート、1, 4ージエトキシナフタレン、1ーヒドロキシー2ーナフトエ酸フェニルエステル、oーキシレンービスー（フェニルエーテル）、4ー（mーメチルフェノキシメチル）ビフェニル、4, 4'ーエチレンジオキシービスー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ージ（3ーメチルフェノキシ）エチレン、ビス〔2ー（4ーメトキシーフェノキシ）エチル〕エーテル、pーニトロ安息香酸メチル、pートルエンスルホン酸フェニル、oートルエンスルホンアミド、pートルエンスルホンアミドなどを例示することができる。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。

[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。

[0029] 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)アクリル酸と共重合可能な単量体成分(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、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー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。

感熱記録層中のバインダーの含有量(固形分)は5～25重量%程度が好ましい。

[0030] 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、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、ミョウバン、塩化アンモニウムなどを例示することができる。

[0031] 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、シリコン樹脂類などが挙げられる。

[0032] 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、画像部の耐油性等を向上させる安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル)ブタ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。

[0033] 本発明の感熱記録層に使用するロイコ染料、顕色剤、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、ロイコ染料1重量部に対して顕色剤0.5~10重量部、増感剤0.1~10重量部、顔料0.5~20重量部、安定化剤0.01~10重量部、その他の成分0.01~10重量部程度を使用する。

[0034] 本発明において、ロイコ染料、顕色剤並びに必要な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。この塗工液に用いる溶媒としては水あるいはアルコール等を用いることができ、その固形分は20~40重量%程度である。

[0035] 本発明の感熱記録体は、感熱記録層上に更に保護層を設けてもよい。

[0036] この保護層は、主としてバインダーと顔料とから成る。

保護層に用いるバインダーとしては、上述の感熱記録層に使用可能なバインダーが適宜使用可能である。これらのバインダーは１種又は２種以上用いてもよい。

[0037] 下塗り層に用いる顔料としては、従来一般的に使用されている公知の顔料、具体例としては炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、焼成カオリン、クレー、タルク等の無機顔料などを使用することができる。これらの顔料は１種又は２種以上用いてもよい。

保護層中のバインダーの含有量（固形分）は好ましくは２０重量％以上、２０～８０重量％程度がより好ましく、保護層が顔料を含む場合、顔料およびバインダーの含有量は、顔料１００重量部に対しバインダーは固形分で３０～３００重量部程度が好ましい。

保護層の塗工液には必要に応じて、上述の感熱記録層に使用可能な架橋剤、滑剤、安定剤や、紫外線吸収剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等の各種助剤を適宜配合してもよい。

[0038] 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。

[0039] この下塗り層は、主としてバインダーと顔料とから成る。

下塗り層に用いるバインダーとしては、上述の感熱記録層に使用可能なバインダーが適宜使用可能である。これらのバインダーは１種又は２種以上用いてもよい。

[0040] 下塗り層に用いる顔料としては、従来一般的に使用されている公知の顔料、具体例としては炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、焼成カオリン、クレー、タルク等の無機顔料などを使用することができる。これらの顔料は１種又は２種以上用いてもよい。

下塗り層中の顔料は、全固形分１００重量部に対して、通常５０～９５重

量部、好ましくは70～90重量部である。

下塗り層の塗工液には必要に応じて、分散剤、可塑剤、pH調整剤、消泡剤、保水剤、防腐剤、着色染料、紫外線防止剤等の各種助剤を適宜配合してもよい。

[0041] 本発明において、感熱記録層及び感熱記録層以外の塗工層を塗工する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができる。例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ベントブレードコーター、ベベルブレードコーター、ロールコーター、カーテンコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。

感熱記録層及び感熱記録層以外の塗工層の塗工量は、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2～12 g/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1～15 g/m²程度であり、保護層の一般的な塗工量は固形分で1～5 g/m²程度である。本発明では、保護層の塗工量を固形分で1～3 g/m²とすることが好ましい。

また、各層の塗工後にスーパーカ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

[0042] 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。各種分散液と塗工液を以下のように調製した

[0043] [各塗工液の調製]

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>

焼成カオリン（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（日本ゼオン社製、

商品名：ST5526、固形分48%）10.0部

水50.0部

[0044] 下記配合の顕色剤分散液（A1液～A7液）、ロイコ染料分散液（B液）および増感剤分散液（C液）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ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

[0045] 顕色剤分散液1（A1液）

4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン（日華化学社製、商品名：BPS-MA3）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、固形分10%）5.0部

水1.5部

顕色剤分散液2（A2液）

化学式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物（ケミプロ化成社製、商品名：UU）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、PVA117）5.0部

水1.5部

顕色剤分散液3（A3液）

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（日華化学社製、商品名：BPS44）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、PVA117）5.0部

水1.5部

顕色剤分散液4（A4液）

4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン（三菱化学社製、商品名：TOMILAC KN）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、PVA117）

5. 0部

水

1. 5部

顕色剤分散液5（A5液）

ジフェニルスルホン架橋型化合物（日本曹達社製、商品名：D90）

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、PVA117）

5. 0部

水

1. 5部

[0046] 顕色剤分散液6（A6液）

化学式（化8）で表されるウレア系化合物（エーピーアイコーポレーション社製、商品名：SU727）

6. 0部

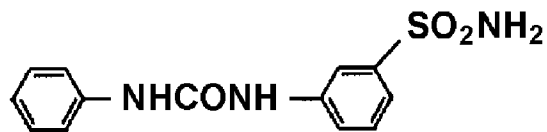
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製、PVA117）

5. 0部

水

1. 5部

[化8]



[0047] 顕色剤分散液7（A7液）

4-ヒドロキシフェニル-4'-フェノキシフェニルスルホン（化学式（化9））

6. 0部

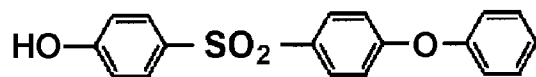
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製、PVA117）

5. 0部

水

1. 5部

[化9]



[0048] 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（クラレ社製、PVA117）
5. 0部

水 1. 5部

増感剤分散液（C液）

1, 2-ビス-（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（クラレ社製、PVA117）
5. 0部

水 1. 5部

[0049] 次に、下記の割合で各分散液を混合して感熱記録層塗工液1～9を調製した。

<感熱記録層塗工液1>

顕色剤分散液（A1液） 18. 0部

顕色剤分散液（A2液） 18. 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

シリカ分散液（水澤化学社製、商品名：ミズカシルP-537、
固形分25%） 17. 5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、PVA117）
25. 0部

[0050] <感熱記録層塗工液2>

顕色剤分散液（A1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

シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537） 17. 5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、PVA117）

25.0部

[0051] <感熱記録層塗工液3>

顕色剤分散液（A2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

シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537） 17.5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、PVA117）

25.0部

[0052] <感熱記録層塗工液4>

顕色剤分散液（A3液） 18.0部

顕色剤分散液（A2液） 18.0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

シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537） 17.5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、PVA117）

25.0部

[0053] <感熱記録層塗工液5>

顕色剤分散液（A4液） 18.0部

顕色剤分散液（A2液） 18.0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

シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537） 17.5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、PVA117）

25.0部

[0054] <感熱記録層塗工液6>

顕色剤分散液（A5液） 18.0部

顕色剤分散液（A2液） 18.0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
シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537）	17.5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、PVA117）	25.0部

[0055] ＜感熱記録層塗工液7＞

顕色剤分散液（A1液）	18.0部
顕色剤分散液（A6液）	18.0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
シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537）	17.5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、PVA117）	25.0部

[0056] ＜感熱記録層塗工液8＞

顕色剤分散液（A1液）	18.0部
顕色剤分散液（A2液）	18.0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
シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537）	7.5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、PVA117）	25.0部

[0057] ＜感熱記録層塗工液9＞

顕色剤分散液（A7液）	18.0部
顕色剤分散液（A2液）	18.0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
シリカ分散液（水澤化学社製、ミズカシルP-537）	17.5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、PVA117）	

25.0部

[0058] 次に、下記割合からなる配合物を混合して保護層塗工液を調製した。

<保護層塗工液>

水酸化アルミニウム分散液（マーティンスベルグ社製、

商品名：マーティフィンOL、固形分50%） 9.0部

カルボキシ変性ポリビニルアルコール水溶液（クラレ社製、商品名：

KL318、固形分10%） 30.0部

ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（星光PMC社製、商品名：

WS4030、固形分25%） 4.0部

ステアリン酸亜鉛（中京油脂社製、商品名：ハイドリンZ-7-30、

固形分30%） 2.0部

[0059] [実施例1]

支持体（坪量47g/m²の上質紙）の片面に、下塗り層塗工液を、固形分で塗工量10.0g/m²となるようにベ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、感熱記録層塗工液1を固形分で塗工量6.0g/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500～1000秒になるように処理して感熱記録体を作製した。

[0060] [実施例2]

感熱記録層塗工液1中の顕色剤分散液（A1液）の配合量を31.5部、顕色剤分散液（A2液）の配合量を4.5部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例3]

感熱記録層塗工液1中の顕色剤分散液（A1液）の配合量を25.5部、顕色剤分散液（A2液）の配合量を10.5部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例4]

支持体（坪量 47 g/m^2 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/m^2 となるようにベ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、感熱記録層塗工液 8 を固形分で塗工量 6.0 g/m^2 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 $500 \sim 1000$ 秒になるように処理して感熱記録層塗工紙を作製した。

次いで、この感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、保護層塗工液を、固形分で塗工量 2.0 g/m^2 となるように、ロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行ない、感熱記録体を作製した。

[実施例 5]

感熱記録層塗工液 8 中の顕色剤分散液（A 1 液）の配合量を 31.5 部、顕色剤分散液（A 2 液）の配合量を 4.5 部にした以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録体を作製した。

[0061] [比較例 1]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 2 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 2]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 3 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 3]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 4 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 4]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 5 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[0062] [比較例 5]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 6 を使用した以外は、実

施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 6]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 7 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 7]

感熱記録層塗工液 1 中の顕色剤分散液 (A 1 液) の配合量を 4.5 部、顕色剤分散液 (A 2 液) の配合量を 31.5 部にした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 8]

感熱記録層塗工液 1 の代わりに感熱記録層塗工液 9 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[0063] 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、印加エネルギー 0.35 mJ/dot、印字速度 50 mm/sec 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。

[0064] <白紙部の耐熱性>

作製した感熱記録体について、80℃の環境下で 24 時間処理した後、23℃、50%RH 環境下に 3 時間静置した。

非印字部 (白紙部) の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、処理前後の値の差から地色発色値を算出し、下記の基準で非印字部 (白紙部) の耐熱性を評価した。

地色発色値 = (処理後の非印字部の濃度) - (処理前の非印字部の濃度)

優 : 地色発色値が 0.1 未満

良 : 地色発色値が 0.1 以上 0.3 未満

可 : 地色発色値が 0.3 以上 0.5 未満

不可：地色発色値が0.5以上

[0065] <バーコード読み取り適性>

作製した感熱記録体について、下記2環境条件下で24時間処理した後、23℃、50%RH環境下に3時間静置した。

(1) 80℃

(2) 50℃90%RH

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15.2cm/秒(6インチ/秒)でバーコード(CODE39)を印字した後、印字されたバーコードをバーコード検証機(Honeywell社製、QCP600、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。

[0066] 評価結果を表1に示す。

[表1]

	顕色剤		顕色剤2/ 顕色剤1	保護層	発色性能	白紙部の 耐熱性	バーコード読み取り適性	
	1	2					(1)	(2)
実施例1	BPS-MA3	UU	1.0	なし	1.30	優	B	B
実施例2	BPS-MA3	UU	0.14	なし	1.32	優	B	B
実施例3	BPS-MA3	UU	0.41	なし	1.31	優	B	B
実施例4	BPS-MA3	UU	1.0	あり	1.23	優	B	B
実施例5	BPS-MA3	UU	0.14	あり	1.26	優	B	B
比較例1	BPS-MA3	—	—	なし	1.35	良	C	D
比較例2	—	UU	—	なし	0.88	不可	F	F
比較例3	BPS44	UU	1.0	なし	1.16	可	D	D
比較例4	TOMILAC KN	UU	1.0	なし	1.24	良	C	D
比較例5	D90	UU	1.0	なし	1.25	不可	F	F
比較例6	BPS-MA3	SU727	1.0	なし	1.05	優	C	C
比較例7	BPS-MA3	UU	7.0	なし	1.25	良	C	C
比較例8	**	UU	1.0	なし	1.24	可	F	F

** 4-ヒドロキシフェニル-4'-フェノキシフェニルスルホン

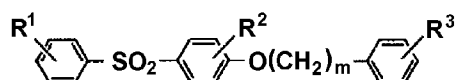
[0067] 表1から、感熱記録層に顕色剤として一般式(化1)で表されるスルホン

化合物及び一般式（化２）で表されるウレアウレタン系化合物を特定比で含有させた場合には、過酷な環境下における発色性能、特にバーコード読み取り適性に優れていることがわかる。

請求の範囲

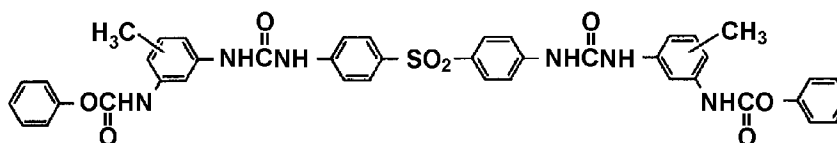
- [請求項1] 支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体であって、該感熱記録層が、電子受容性顕色剤として下記一般式（化1）で表されるスルホン化合物及び下記一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物を含有し、一般式（化1）で表されるスルホン化合物1重量部に対し一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物を0.01～1.1重量部含有する感熱記録体。

[化1]



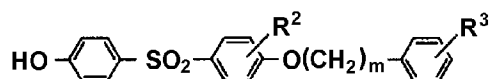
（式中、R¹は水素原子又は水酸基、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基、mは1～3の整数を表す。）

[化2]



- [請求項2] 前記一般式（化1）で表されるスルホン化合物1重量部に対し、一般式（化2）で表されるウレアウレタン系化合物を0.01～0.5重量部の割合で含有する請求項1に記載の感熱記録体。
- [請求項3] 前記スルホン化合物が下記一般式（化3）で表される請求項1又は2に記載の感熱記録体。

[化3]



（式中、R²及びR³は前記と同様に定義され、mは1又は2である。）

- [請求項4] 前記 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が水素原子である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の感熱記録体。
- [請求項5] 前記 m が 1 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] 前記スルホン化合物が 4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホンである請求項 1 又は 2 に記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/333(2006.01) i

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2001-310561 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 November 2001 (06.11.2001), paragraphs [0028] to [0035], [0037] (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-168239 A (Nicca Chemical Co., Ltd.), 20 June 2000 (20.06.2000), paragraphs [0010] to [0056] (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-280107 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraphs [0019], [0023]; table 1 (Family: none)	1-6

☒ 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
10 August 2016 (10.08.16)

Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-165276 A (Oji Paper Co., Ltd.), 10 June 2003 (10.06.2003), paragraphs [0047] to [0049]; table 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2003-72246 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), paragraphs [0033] to [0037], [0042] to [0043]; table 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-264255 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0060] to [0064], [0068]; tables 1 to 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-125744 A (Oji Paper Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), paragraphs [0048] to [0053], [0062] to [0064]; table 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41M5/333(2006.01)i

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））

Int.Cl. B41M5/333

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2001-310561 A（株式会社リコー） 2001.11.06, [0028]-[0035], [0037] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2000-168239 A（日華化学株式会社） 2000.06.20, [0010]-[0056] (ファミリーなし)	1-6

☒ 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矛盾するものではなく、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

10.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

野田 定文

2H

6203

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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
Y	JP 2005-280107 A (日本製紙株式会社) 2005.10.13, [0019], [0023], 表 1 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2003-165276 A (王子製紙株式会社) 2003.06.10, [0047]-[0049], 表 2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2003-72246 A (王子製紙株式会社) 2003.03.12, [0033]-[0037], [0042]-[0043], 表 1 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2006-264255 A (日本製紙株式会社) 2006.10.05, [0060]-[0064], [0068], 表 1-2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-125744 A (王子製紙株式会社) 2007.05.24, [0048]-[0053], [0062]-[0064], 表 1 (ファミリーなし)	1-6