

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4779005号
(P4779005)

(45) 発行日 平成23年9月21日 (2011. 9. 21)

(24) 登録日 平成23年7月8日 (2011. 7. 8)

(51) Int. Cl.

F 1

B 4 1 M 5/323 (2006. 01)

B 4 1 M 5/18 1 O 3

B 4 1 M 5/333 (2006. 01)

B 4 1 M 5/18 1 O 8

B 4 1 M 5/337 (2006. 01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1 C

G O 9 F 3/02 (2006. 01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1 E

G O 9 F 3/02 B

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-288570 (P2008-288570)
 (22) 出願日 平成20年11月11日 (2008. 11. 11)
 (65) 公開番号 特開2010-115790 (P2010-115790A)
 (43) 公開日 平成22年5月27日 (2010. 5. 27)
 審査請求日 平成20年11月11日 (2008. 11. 11)

(73) 特許権者 000241810
 北越紀州製紙株式会社
 新潟県長岡市西藏王3丁目5番1号
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (72) 発明者 大塚 康広
 新潟県小千谷市元町8-4
 (72) 発明者 長谷川 篤
 新潟県長岡市西藏王三丁目5番1号 北越
 製紙株式会社研究所内
 (72) 発明者 青木 正典
 新潟県長岡市中之島1105-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐消毒用アルコール性をもつ感熱記録用粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、無色ないし淡色のロイコ化合物、該ロイコ化合物を加熱時に呈色させる顕色剤及び増感剤を含有する感熱記録層を設け、該感熱記録層上にオーバーコート層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に、ロイコ化合物として3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを、顕色剤として4-ヒドロキシ-4'-アシルオキシジフェニルスルホン、を、そして増感剤として1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタンを含有し、かつ、オーバーコート層中の樹脂分としてカルボキシル変性ポリビニルアルコールを用いることを特徴とする、耐消毒用アルコール性をもつ感熱記録用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感熱記録用粘着シートに関し、特に発色性が良好で溶剤による地肌カブリがなく、且つ保存性に優れた感熱記録体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

感熱記録法に関しては、古くから多くの方式が知られている。例えば電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物を使用した感熱記録材料は、特許文献1、2、3に開示されている。かかる感熱記録体は一次発色であり、ハードのメンテナンスが容易である等の特徴からファクシミリ、ハンディターミナル、レジ用紙、各種プリンターに広く利用され、近

年では計測機器等の記録紙の分野に使用されるケースが増大している。

【0003】

プリンター分野のPOSシステム等においては、情報処理技術や記録器機の性能の発達によって高速でラベル印字が可能となり、より高速印字で発色性の良いラベル用紙が望まれ、また、使用用途としては工程管理用粘着シートや航空バゲッジタグなどの流通管理用途で過酷に使用される機会も増加している。また医療用途の分野においては、エタノール及び／又はイソプロピルアルコールを主成分とした消毒用アルコールに対して印字部の消色や地肌カブリの少ない粘着シートが望まれている。

【特許文献1】特公昭45-14039号公報

【特許文献2】特公昭43-4160号公報

【特許文献3】特公平2-8917号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、高速記録性に優れ、エタノール及び／又はイソプロピルアルコールを主成分とした消毒用アルコールに対して印字部の消色や地肌カブリが生じ難い感熱記録用粘着シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、支持体上に、無色ないし淡色のロイコ化合物、該ロイコ化合物を加熱時に呈色させる顕色剤及び増感剤を含有する感熱記録層を設け、該感熱記録層上にオーバーコート層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に、ロイコ化合物として3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを、顕色剤として4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン、そして増感剤として1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタンを含有し、かつ、オーバーコート層中の樹脂分としてカルボキシル変性ポリビニルアルコールを用いることを特徴とする、耐消毒用アルコール性をもつ感熱記録用粘着シート（以下、単に「感熱記録用粘着シート」と記載することもある。）によって解決される。

【発明の効果】

【0006】

この感熱記録用粘着シートによって、発色感度が速く、従来に比べ高速記録性に優れ、医療用に用いられている消毒用アルコール、すなわち、エタノール及び／又はイソプロピルアルコールを主成分とした消毒用アルコールに対して印字部の消色や地肌カブリが生じ難い感熱記録用粘着シートを提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

次に、本発明の感熱記録体について詳細に説明する。

一般に印字部の保存性が良い感熱記録体は、アルコールで印字部の消色は少ないが、一方アルコールを白紙部に塗布した時の地肌カブリは大きく、この対処としてオーバーコート層を厚く塗布する。しかし、オーバーコート層を厚くすると発色感度が低くなり高速印字のプリンターでドット再現性が劣る。

【0008】

よって、オーバーコート層の厚さを抑え、且つ感熱記録層中にアルコールが浸透しても、印字部の消色が少なく、白紙部の地肌カブリを生じないことが望ましい。

【0009】

ロイコ化合物、顕色剤、増感剤の添加量は、感熱記録層中の固形分質量で3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランは5～20質量%が好ましく、4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホンはロイコ化合物1重量部に対して1～8質量部、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタンはロイコ化合物1質量部に対して1～8質量部が好ましい。

10

20

30

40

50

【0010】

また、オーバーコート層中の樹脂分のカルボキシル変性ポリビニルアルコールを耐水化させる目的で、各種の耐水化剤を添加することがより好ましい。

【0011】

耐水化剤としては、グリオキサール、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンジアミン樹脂、硼酸、ジルコニウムキレート剤、イソシアネート化合物等が上げられる。

【0012】

次に本発明の代表的な感熱記録層の使用条件及び製造条件について述べる。

【0013】

ロイコ化合物・顕色剤・増感剤の化合物は一般的に、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子水溶液とともにボールミル、サンドミル等を用いて2 μm 以下に粉碎する。増感剤は、ロイコ化合物、顕色剤のいずれかに加えるか、または両方に加え、同時に粉碎するか、場合によっては予め共融物を作成し、分散しても良い。

10

【0014】

これらの分散液は、分散後混合され、必要に応じ顔料・界面活性剤・バインダー（接着剤）・ワックス・金属石鹼・酸化防止剤・紫外線吸収剤等を加え感熱記録層作製用塗液とする。

【0015】

感熱記録層作製用塗液中の顔料は、炭酸カルシウム、カオリン、シリカ、水酸化アルミニウム等である。該塗液中のバインダーは、ポリビニルアルコール、スルホン変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、珪酸変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、デンプン類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、スチレン・ブタジエン共重合エマルジョン、アクリル酸エステル共重合体系ラテックス、ポリウレタン樹脂等の少なくとも1種である。前記顔料及びバインダーの配合量は合計量で、該塗液の全固形分を基準として5～40質量%である。

20

【0016】

また、該塗液に含まれ得るワックス類としては、カルナバワックス等の天然ワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックスが挙げられる。該塗液に含まれる得る金属石鹼としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸亜鉛等が挙げられる。

30

【0017】

感熱記録層およびオーバーコート層の形成方法は特に限定するものでないが、例えばバーコーディング、エアナイフコーディング、ダイコーディング、バリーブレードコーディング、ピュアブレードコーディング、グラビアコーディング、ロッドブレードコーディング、ショートドウェルコーディング、カーテンコーディング、等が挙げられる。

【0018】

感熱記録層上のオーバーコート層は樹脂分としてカルボキシル変性ポリビニルアルコールを含有するが、オーバーコート用塗液の粘度調整が必要な場合には、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、スルホン変性ポリビニルアルコール、珪酸変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、デンプン類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン等を、カルボキシル変性ポリビニルアルコールの固形分を基準として5～30質量%程度混入しても良い。

40

【0019】

また、必要に応じて、炭酸カルシウム、カオリン、シリカ、水酸化アルミニウム等の顔料、金属石鹼・ワックス、紫外線吸収剤、硬化剤等を添加し混入・攪拌してオーバーコート用塗液を調製する。

【0020】

オーバーコート層の塗布量としては0.2～5 g/m^2 、好ましくは1.5～4 g/m^2 である。以上の成分を用いてオーバーコート塗液を調製し、該塗液を感熱記録層上に塗布、乾燥し目的とするオーバーコート層とする。

50

【0021】

本発明の感熱記録体は、平滑性及び断熱性を得るために、必要に応じて感熱記録層と支持体との間にアンダーコート層を設けることができる。このアンダーコート層の塗布量としては $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $4 \sim 12 \text{ g/m}^2$ である。

【0022】

アンダーコート層に用いられる顔料は焼成カオリンが一般的であるが、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ等の無機顔料、スチレン／アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の有機顔料を用いることができる。また、より一層の断熱性を得る為により細孔を多く持つ無機／有機顔料、中空粒子、発泡粒子、エアークапセルを用いるのが効果的である。

10

【0023】

アンダーコート層に用いられるバインダーとしては従来公知の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、スルホン変性ポリビニルアルコール、珪酸変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、デンプン類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、スチレン・ブタジエン共重合エマルジョン、アクリル酸エステル共重合体系ラテックス、ポリウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂が挙げられる。

また、前記感熱記録層だけでなく、アンダーコート層にも発明の効果を損なわない範囲で一般に公知の耐水化剤を含有させることができる。該耐水化剤には、例えばホルマリン、グリオキサール、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂等が挙げられる。

20

【0024】

支持体としては紙が一般的であるが、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等の合成樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂と紙を張り合わせたもの、あるいはラミネートしたものを用いても良い。

【0025】

また、支持体の裏面に塗布される粘着剤が意図に反して非目的物に接着するのを防止するために、粘着防止用保護層、例えば剥離紙、剥離フィルム等を設けることも勿論可能で、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が付加するものである。

30

【0026】

次に本発明の代表的な使用条件及び製造条件を記す。

【0027】

実施例：

以下に本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明は勿論これら実施例に限定されるものではない。また、特に断らない限り実施例、比較例中の部及び%はそれぞれ質量部及び質量%である。

【実施例1】

【0028】

(アンダーコート層の形成)

40

焼成クレーの40%分散液	45質量部
ポリビニルアルコール15%水溶液	35質量部
水	20質量部

これらの成分を混合してアンダーコート用塗液を調製した。この塗液を、乾燥後の塗布量が 8 g/m^2 となるように上質紙に塗布・乾燥しアンダーコート層を形成した。

【0029】

(A-1液の調成)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10質量部
ポリビニルアルコール15%水溶液	12質量部
水	8質量部

50

これらの成分を、サンドグラインダーで平均粒子径が $0.6\ \mu\text{m}$ となるまで粉砕し、A-1液を得た。

【0030】

(B-1液調成)

4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン	10質量部
ポリビニルアルコール15%水溶液	12質量部
水	8質量部

これらの成分を、サンドグラインダーで平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ となるまで粉砕し、B-1液を得た。

【0031】

10

(C-1液の調成)

1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン	10質量部
ポリビニルアルコール15%水溶液	12質量部
水	8質量部

これらの成分を、サンドグラインダーで平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ となるまで粉砕し、C-1液を得た。

【0032】

(D-1液調成)

炭酸カルシウム(55%分散液)	10質量部
水	12.5質量部

20

これらの成分を分散機で分散させ、D-1液とした。

【0033】

(感熱記録層の形成)

A-1液10質量部、B-1液20質量部、C-1液20質量部及びD-1液35部質量部の各組成物を混合・攪拌して、感熱記録層用塗液とした。得られた感熱記録層用塗液を上記アンダーコート層上に乾燥重量が $7\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥し感熱記録層を形成した。

【0034】

(オーバーコート層の形成)

カルボキシル変性ポリビニルアルコール〔商品名：KL-318,クラレ社製〕(10%液)

30

	70質量部
炭酸カルシウム(40%分散液)	8質量部
ステアリン酸亜鉛(30%)	2質量部
水	10質量部

これらの成分を混合・攪拌して、オーバーコート用塗液とした。得られたオーバーコート用塗液を上記感熱記録層上に乾燥重量が $3\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥し、その後に、スーパーカレンダーによる表面平滑処理を行い感熱記録シートを得た。

【0035】

40

(粘着層の形成)

記録面と反対側の支持体裏面に強接着用アクリル樹脂系粘着剤エマルジョンを、乾燥後の塗布量が $20\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布乾燥して感熱記録用粘着シートを得た。

【実施例2】

【0036】

実施例1のオーバーコート層形成において

カルボキシル変性ポリビニルアルコール〔商品名：KL-318,クラレ社製〕(10%液)

	70質量部
炭酸カルシウム(40%分散液)	4質量部

50

ステアリン酸亜鉛（30％）

2 質量部

ポリアミド・エピクロロヒドリン樹脂〔商品名：WS500C,セイコーPMC社製〕（30％液）

10 質量部

これらの成分を混合、攪拌し、オーバーコート用塗液とした以外は実施例1と同様にして感熱記録用粘着シートを得た。

【0037】

比較例1：

実施例1の感熱記録層の形成において10質量部の3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを10質量部の3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランとした以外は実施例1と同様にして感熱記録用粘着シートを得た。

10

【0038】

比較例2：

実施例1の感熱記録層の形成において10質量部の4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホンと10質量部の4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンとした以外は実施例1と同様にして感熱記録用粘着シートを得た。

【0039】

比較例3：

実施例1の感熱記録層の形成において10質量部の1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタンを10質量部のシュウ酸ジ(p-メチルベンジル)とした以外は実施例1と同様にして感熱記録用粘着シートを得た。

20

【0040】

比較例4：

実施例1のオーバーコート層形成において70質量部のカルボキシル変性ポリビニルアルコールを70質量部のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールとした以外は実施例1と同様にして感熱記録用粘着シートを得た。

【0041】

上記実施例および比較例で得られた感熱記録用粘着シートについて次の評価を行ない、その結果を第1表に示す。

(1) 発色性試験

30

感熱試験機 TH-PMH2（大倉電機（製））を使用して評価した。印字は下記の条件で行った。

ライン速度 2.0ms/line

印字エネルギー 0.17mj/dot

記録部の濃度をマクベス製RD-918型反射濃度計で測定した。

(2) 印字部のアルコール退色性試験

発色性試験で得たシートの記録部にエタノール70％液又はイソプロピルアルコール70％液をそれぞれ3CC滴下し、3分後に拭き取り、滴下した所の処理後の濃度をマクベス製RD-918型反射濃度計で測定した。

(3) 白紙部のアルコール変色試験

40

得られた感熱記録用粘着シートの白紙部にエタノール70％液又はイソプロピルアルコール70％液をそれぞれ3CC滴下し、3分後に拭き取り、滴下した所の処理後の濃度をマクベス製RD-918型反射濃度計で測定した。

【0042】

【表 1】

	(1) 発色性試験	(2) エタノール 70%液 印字部の退色性試験	(3) イソプロピルアルコール 70%液 印字部の退色性試験	(2) エタノール 70%液 白紙部の変色試験	(3) イソプロピルアルコール 70%液 白紙部の変色試験
	発色濃度	処理後濃度	処理後濃度	処理後濃度	処理後濃度
実施例 1	1. 3 4	1. 3 2	1. 2 7	0. 0 5	0. 0 5
実施例 2	1. 3 0	1. 2 9	1. 2 5	0. 0 5	0. 0 6
比較例 1	1. 3 3	1. 3 0	1. 2 6	0. 1 2	0. 1 4
比較例 2	1. 3 4	1. 2 4	1. 1 8	0. 4 5	0. 5 2
比較例 3	1. 2 7	1. 1 5	0. 9 9	0. 0 7	0. 0 8
比較例 4	1. 3 2	1. 3 1	1. 2 4	0. 1 1	0. 1 4

【0043】

第 1 表に示す如く実施例で得られた感熱記録用粘着シートは、高速印字適正に優れ、エタノール又はイソプロピルアルコールを主成分とした消毒用アルコールに対して印字部の消色や地肌カブリが生じ難いものであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 9 F 3/02 F

(72)発明者 岡村 喜栄
新潟県長岡市水穴4 5 5 - 1

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開2 0 0 8 - 0 3 0 2 7 5 (J P, A)
特開2 0 0 7 - 1 2 5 7 4 4 (J P, A)
特開平0 3 - 1 9 9 0 8 4 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B 4 1 M 5 / 3 2 3
B 4 1 M 5 / 3 3 3
B 4 1 M 5 / 3 3 7
G 0 9 F 3 / 0 2