

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-56726

(P2017-56726A)

(43) 公開日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/28 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18	2 H 0 2 6
<b>B 4 1 M 5/30 (2006.01)</b>		
<b>B 4 1 M 5/42 (2006.01)</b>		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-173271 (P2016-173271)	(71) 出願人	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成28年9月6日(2016.9.6)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(31) 優先権主張番号	特願2015-182949 (P2015-182949)	(74) 代理人	100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(32) 優先日	平成27年9月16日(2015.9.16)	(74) 代理人	100116090 弁理士 栗原 和彦
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	井上 拓郎 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 政人 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱変色性、特に白紙部の耐熱変色性に優れ、更に表面強度が改善された感熱記録体を提供する。

【解決手段】支持体、この支持体上に設けられた、顔料とバインダーとを主成分として含有し、更にカチオン性物質を含有する下塗り層、この下塗り層上に設けられた、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料と電子受容性顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層、を有する感熱記録体において、この下塗り層が含有する顔料が、紡錘形状の一次粒子が放射状に凝集して二次粒子を形成して成るロゼッタ型軽質炭酸カルシウムであり、その嵩密度が240g/L以下であることを特徴とする感熱記録体。本発明において、このカチオン性物質は、エピクロロヒドリン系樹脂である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体、該支持体上に設けられた、顔料とバインダーとを主成分として含有し、更にカチオン性物質を含有する下塗り層、及び該下塗り層上に設けられた、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主成分として含有する感熱記録層、を有する感熱記録体であって、該下塗り層が含有する顔料が、紡錘形状の一次粒子が放射状に凝集して二次粒子を形成して成るロゼッタ型軽質炭酸カルシウムであり、その嵩密度が  $240\text{ g/L}$  以下であり、該カチオン性物質がエピクロロヒドリン系樹脂である感熱記録体。

## 【請求項 2】

前記下塗り層に含まれるバインダーが水溶性樹脂と非水溶性樹脂とから成り、水溶性樹脂 / 非水溶性樹脂の重量比が  $35 / 100$  以下である請求項 1 に記載の感熱記録体。

10

## 【請求項 3】

前記水溶性樹脂がポリビニルアルコール類である請求項 2 に記載の感熱記録体。

## 【請求項 4】

前記非水溶性樹脂がスチレン - ブタジエン系樹脂である請求項 2 又は 3 に記載の感熱記録体。

## 【請求項 5】

前記ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムが、前記下塗り層が含有する全顔料の  $70$  重量 % 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

## 【請求項 6】

前記エピクロロヒドリン系樹脂がポリアミドエピクロロヒドリン樹脂又はポリアミンエピクロロヒドリン樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

20

## 【請求項 7】

前記下塗り層中のエピクロロヒドリン系樹脂の含有量が、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム  $100$  重量部に対し  $0.5 \sim 3.0$  重量部である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【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、耐熱変色性、特に白紙部の耐熱変色性に優れると共に、表面強度が改善された感熱記録体に関する。

30

## 【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、様々な記録媒体として広範囲に使用されている。

40

近年、このような感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に使用されている。さらに、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 A T M 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。このような問題を解決するために、顕色剤や染料及び保護層の構成などが検討されている（特許文献 1 ~ 3 等）。

また、支持体と感熱記録層との間に無機顔料やプラスチック粒子を含有する下塗り層を設けて、記録感度や印字走行性を改善することも提案されている（特許文献 4、5 等）。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開平10-86529

【特許文献2】特開2008-6739

【特許文献3】特開2010-94986

【特許文献4】特開平05-162446

【特許文献5】特開2012-076228

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

10

従来、感熱記録体の耐熱変色性、特に白紙部の耐熱変色性を改善するためには、上述のとおり主に顔色剤や染料及び保護層の構成などが検討されてきているが（特許文献1～3等）、本発明者らは、支持体と感熱記録層との間に下塗り層を設けて、下塗り層の構成により感熱記録体の耐熱変色性を改善することを検討した結果、感熱記録体の支持体と感熱記録層との間に下塗り層を設け、この下塗り層に、顔料として紡錘形状の一次粒子が放射状に凝集して二次粒子を形成し、特徴あるロゼッタ型形状を有する軽質炭酸カルシウムを含有させ、その嵩密度を特定の嵩密度に限定することによって、感熱記録体の耐熱変色性、特に白紙部の耐熱変色性が改善されることを見出した（国際公開W O 2 0 1 5 / 1 4 1 4 9 7）。

本発明で使用するロゼッタ型軽質炭酸カルシウムは、特定の形状と嵩密度を有しており、このような顔料を含有する下塗り層は、支持体側からの感熱記録層への熱の伝達を効果的に阻害するため、高温環境で保管しても感熱記録層への熱の伝達が軽減され、耐熱変色性が優れると考えられる（後述の参考例2及び3に対する参考例1（表1）を参照されたい。）。

20

また、下塗り層がこのような顔料を含有すると、下塗り層や隣接する感熱記録層に含まれる材料に対して特有の吸収性能を示すと考えられる。例えば、感熱記録層に含まれる発色材料、特に顔色剤が印字時のサーマルヘッドによる加熱により溶融した後に、発色に関与し得ない、即ちロイコ染料との化学反応機会が得られず余剰となった顔色剤が下塗り層に吸収されると考えられる。その結果、サーマルヘッドにカスが付きにくくなり、印字走行性（耐ヘッドカス性）が向上するものと考えられる。また、このような下塗り層に含まれるバインダーの発現にも影響すると考えられる（後述の参考例2及び3に対する参考例1（表1）を参照されたい。）。

30

本発明者らは、このような下塗り層に、カチオン性物質を加えると、感熱記録体の表面強度が更に改善されることを見出した。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らの検討によれば、上記のように既に完成させた感熱記録体（国際公開W O 2 0 1 5 / 1 4 1 4 9 7）の下塗り層に、更にカチオン性物質を加えることにより、静電的相互作用による顔料粒子の凝集体が生成し、下塗り層中または支持体への顔料の沈み込みが緩和されることにより感熱記録体の表面強度が更に向上すると考えられる。

40

このカチオン性物質がエピクロロヒドリン系樹脂の場合、エピクロロヒドリン系樹脂中に形成されるアゼチジニウム環により静電的相互作用がより強く発現するため、上記効果は他のカチオン性物質を使用した場合より顕著になると考えられる。

すなわち、本発明は、支持体、該支持体上に設けられた、顔料とバインダーとを主成分として含有し、更にカチオン性物質を含有する下塗り層、及び該下塗り層上に設けられた、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料と電子受容性顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層、を有する感熱記録体であって、該下塗り層が含有する顔料が、紡錘形状の一次粒子が放射状に凝集して二次粒子を形成して成るロゼッタ型軽質炭酸カルシウムであり、その嵩密度が240g/L以下であり、該カチオン性物質がエピクロロヒドリン系樹脂である感熱記録体である。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0006】

本発明の感熱記録体は、支持体、この支持体上に設けられた下塗り層、及びこの下塗り層上に設けられた感熱記録層から成る。

この下塗り層は、顔料とバインダーとを主成分として含有し、この顔料は、紡錘形状の一次粒子が放射状に凝集して二次粒子を形成して成るロゼッタ型軽質炭酸カルシウムである。

また、このロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの嵩密度は $240\text{ g/L}$ 以下であり、好ましくは $150\sim 220\text{ g/L}$ である。この嵩密度は、JIS-K-5101-12-1（顔料試験方法-第12部：見掛け密度又は見掛け比容-第1節：静置法）に従って測定する。

10

## 【0007】

本発明で使用するロゼッタ型軽質炭酸カルシウムは、紡錘形状の軽質炭酸カルシウムの一次粒子が放射状に凝集して、二次粒子を形成して成るものであり、放射状とは、例えば上記二次粒子の中心近傍から、各一次粒子の長手方向が放射状に伸びたものを指す。

本発明で使用するロゼッタ型軽質炭酸カルシウムは、例えば、Specialty Minerals Inc.社製アルパカーLO（嵩密度： $210\text{ g/L}$ ）や奥多摩工業社製TP221BM（嵩密度 $230\text{ g/L}$ ）等として入手可能である。

なお、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを、ボールミル、アトライター、サンドグライダー等の公知の粉砕装置による粉砕処理を施して使用してもよい。

20

## 【0008】

本発明の下塗り層には、本発明のロゼッタ型軽質炭酸カルシウム以外の顔料を用いてもよい。ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム以外の顔料として、例えば、不定形状の二次粒子を形成して成る軽質炭酸カルシウム、針状の一次粒子が放射状に凝集して二次粒子を形成して成る毬栗状の軽質炭酸カルシウム、二次粒子を形成せず、紡錘形状、針状、柱状、角状、球状等の形状の一次粒子から成る軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、（焼成）カオリン、クレー、タルク、シリカ、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、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、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。これらの顔料は単独又は2種以上混合して使用することもできる。

30

下塗り層が、本発明のロゼッタ型軽質炭酸カルシウム以外の顔料を含有する場合、本発明のロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの含有量は、下塗り層が含有する全顔料（本発明のロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを含む）の50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上が特に好ましい。

## 【0009】

本発明の下塗り層は、更にカチオン性物質を含有する。本発明におけるカチオン性物質とは、水に溶解又は分散させた時にカチオン性を示す物質である。

本発明の下塗り層が、更にカチオン性物質を含有することにより、静電的相互作用の発現が強く、顔料凝集体が形成しやすくなると考えられる。

このカチオン性物質として、エピクロロヒドリン系樹脂、カチオン性サイズ剤、カチオン化澱粉、水溶性金属塩、カチオン性ポリアクリルアミドなどが挙げられる。本発明において、このカチオン性物質は、エピクロロヒドリン系樹脂である。

40

## 【0010】

このエピクロロヒドリン系樹脂として、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂などを挙げることができ、好ましくはポリアミドエピクロロヒドリン樹脂又はポリアミンエピクロロヒドリン樹脂である。これらは単独で使用又は併用してもよい。また、エピクロロヒドリン系樹脂の主鎖に存在するアミンとしては第1級から第4級までのものを使用することができ、特に制限はない。このエピクロロヒドリン系樹脂の具体例としては、スミレーズレジン650（30）、スミレーズレジン675A、スミレーズレジン6615（以上、住友化学社製）、WS4002、WS4010、WS

50

4011、WS4020、WS4024、WS4030、WS4046、WS4010、CP8970（以上、星光PMC社製）などが挙げられる。

#### 【0011】

このカチオン性サイズ剤として、スチレン系サイズ剤、アクリル系サイズ剤、スチレンアクリレート系サイズ剤などを挙げることができ、好ましくはスチレン系サイズ剤又はスチレンアクリレート系サイズ剤である。これらは単独で使用又は併用してもよい。このカチオン性サイズ剤の具体例としては、ポリマロン360（スチレン系サイズ剤）（荒川化学工業社製）、SE2250（エマルジョン型スチレンアクリレート系サイズ剤）、SS2753（溶液型スチレンアクリレート系サイズ剤）（以上、星光PMC社製）などが挙げられる。

10

#### 【0012】

ポリアクリルアミドには、アニオン性ポリアクリルアミド、ノニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミドなどがあるが、静電的相互作用の発現が強いカチオン性ポリアクリルアミドを用いることが好ましい。

本発明のカチオン性ポリアクリルアミドは、ポリマー中にカチオン性基を主体に有するが、上述のとおり、水に溶解又は分散させた時にカチオン性を示せば、ポリマー中にアニオン性基を有していてもよい。

カチオン性ポリアクリルアミドの分子量は特に限定されないが、本発明では10万～600万程度のものを使用すると静電的相互作用が適度に発現するため好ましい。

本発明で使用するカチオン性ポリアクリルアミドの具体例としては、DH4162、DH4196、HG5324（以上、星光PMC社製）、ハリフィックスUF-570（以上、ハリマ化成社製）などが挙げられる。これらは単独で使用又は併用してもよい。

20

#### 【0013】

このカチオン化澱粉は、澱粉をカチオン化したものであり、澱粉のカチオン化には、カチオン化剤としてグリシジル基を有する4級アンモニウム化合物などのアンモニウム塩やアミン塩を用いる方法が知られている。このカチオン化澱粉の具体例としては、アミロファックスT2600、アミロファックス00（以上、アベベジャパン社製）、ネオタック#20T、ネオタック#30T、ネオタック#40T（以上、日本食品化工社製）、エースディンHP-100、エースディンHP-150、エースディンHP-SP20（以上、大和化学工業社製）などが挙げられる。これらは単独で使用又は併用してもよい。

30

#### 【0014】

この水溶性金属塩として、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、乳酸カルシウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、乳酸マグネシウムなどを用いることができ、好ましくは硫酸マグネシウム又は硫酸アルミニウムを用いる。これらは単独で使用又は併用してもよい。

#### 【0015】

また、本発明の下塗り層に、更に有機中空粒子を含有させてもよい。下塗り層に、有機中空粒子を含有させると、白紙部の耐熱変色性が更に向上すると共に、下塗り層の断熱性が向上して、発色感度に優れた感熱記録体が得られる。

40

この有機中空粒子は、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に空気その他の気体を含有するものであり、既に発泡状態となっている微小中空粒子である。

熱可塑性樹脂の例としては、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、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、あるいはこれらの共重合体を挙げることが可能である。特にポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリアクリル酸エステルやポリアクリロニトリル等のアクリル系樹脂、これらの共重合体、あるいはポリ塩化ビニリデンとポリアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。このような有機中空粒子は、具体的にはJSR社製商品名SX8782、日本ゼオン社製商品名MH5055、MH8103K、ローム&ハースジャパン社製商品名ローベイクHP-91等として入手可能である。

50

## 【0016】

有機中空粒子の中空率は40～90%が好ましく、45～90%がより好ましい。中空率が40%未満であると断熱性が不十分となり、サーマルヘッド等からの熱エネルギーが支持体を通じて感熱記録体の外へ放出されやすいため、白紙部の耐熱変色性や発色感度に対して十分な効果が得られないことがある。

ここで、中空率とは、中空粒子の外径と内径から算出され、 $\text{中空率} = (\text{中空粒子の内径} / \text{中空粒子の外径})^3 \times 100 (\%)$ で示される。

## 【0017】

有機中空粒子の平均粒子径は0.5～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、1～5 $\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ より大きいと、下塗り層上に形成される感熱記録層表面の平滑性が低下し、感熱記録体とサーマルヘッド等との密着性が低下するため十分な効果が得られないことがある。また、平均粒子径が0.5 $\mu\text{m}$ より小さいと、中空粒子に含有される上記気体の量が少ないため、十分な効果が得られないことがある。

ここで、平均粒子径とは、粒子を径により2つに区分した際、大きい側と小さい側の粒子が等量（体積基準）となるメジアン径 $d_{50}$ で示され、レーザー回折式粒度分布測定装置によって測定することができる。

## 【0018】

下塗り層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、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、末端アルキル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、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、アセチルセルロースなどのセルロースエーテル及びその誘導体、澱粉、酵素変性澱粉、熱化学変性澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉（例えば、ヒドロキシエチル化澱粉など）などの澱粉類、ポリアクリルアミド、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドなどのポリアクリルアミド類などの水溶性樹脂；ポリエステルポリウレタン系樹脂、ポリエーテルポリウレタン系樹脂、ポリウレタン系アイオノマー樹脂などのウレタン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル共重合体などのスチレン-ブタジエン系樹脂、（メタ）アクリル酸及び、（メタ）アクリロニトリルなどの（メタ）アクリル酸と共重合可能な単量体成分から成るアクリル系樹脂、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィン及び、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸などのオレフィンと共重合体可能な単量体成分から成るポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステル、ポリスチロース及びそれらの共重合体、シリコーン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂などの非水溶性樹脂を例示することができる。

これらの中で、水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール類、セルロースエーテル及びその誘導体、澱粉類が好ましく、ポリビニルアルコール類がより好ましい。水溶性樹脂は水などの溶媒に溶解して使用することができる。

また、非水溶性樹脂としては、スチレン-ブタジエン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、スチレン-ブタジエン系樹脂がより好ましい。非水溶性樹脂は、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散したエマルジョンとして使用することができる。

これらのバインダーは、要求品質に応じて2種類以上を併用してもよい。

## 【0019】

本発明の下塗り層に使用するバインダーとして、水溶性樹脂と非水溶性樹脂とを一定比率で併用することが好ましい。

水溶性樹脂/非水溶性樹脂の重量比（固形分）は、好ましくは35/100以下、より好ましくは3/100～30/100、更に好ましくは5/100～25/100である。

。

10

20

30

40

50

水溶性樹脂／非水溶性樹脂の重量比が 35 / 100 を超えて大きくなると、耐熱変色性、印字画質、耐ヘッドカス性が低下する傾向がある。

また、水溶性樹脂が 3 / 100 未満であると、後述のマイグレーションの抑止効果が十分に得られず、塗工層の強度が低下することがある。

#### 【0020】

ポリビニルアルコール類などの水溶性樹脂は、一般的に粘性や保水性が高く、本発明の特定の形状と嵩密度を有する顔料を含有する下塗り層の空隙に浸透、定着しやすい。そのため、下塗り層の空隙を埋めてしまい、耐熱変色性、印字画質、耐ヘッドカス性を低下させると考えられる。

一方、スチレン・ブタジエン系樹脂などの非水溶性樹脂は、一般的に粘性や保水性が低く、本発明の特定の形状と嵩密度を有する顔料を含有する下塗り層を貫通して支持体にまで浸透してしまう、いわゆるマイグレーションが発生しやすい。

水溶性樹脂と非水溶性樹脂の配合比を適度に調整して併用することにより、マイグレーションを抑制しながら下塗り層を嵩高（低密度）状態とすることができ、適度な耐熱変色性、印字画質、耐ヘッドカス性を得ることができると考えられる。

#### 【0021】

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、下塗り層に分散剤、可塑剤、増粘剤、界面活性剤、滑剤、pH調整剤、消泡剤、保水剤、防腐剤、着色染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水撥油剤等の各種助剤を使用することができる。

#### 【0022】

下塗り層で使用する顔料、及びバインダーの量は、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、下塗り層の全固形分 100 重量部に対して、顔料は固形分で 50 ~ 95 重量部であり、好ましくは 70 ~ 90 重量部である。バインダーの含有量は、好ましくは固形分で 7 ~ 30 重量部、より好ましくは 10 ~ 25 重量部である。

本発明の下塗り層中のカチオン性物質の含有量は、下塗り層が含有するロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 重量部に対し、固形分で、好ましくは 0.5 ~ 3.0 重量部である。この含有量は、固形分で、0.5 ~ 2.5 重量部であると、顔料の凝集体が形成しやすくなるためより好ましく、更に好ましくは 1.0 ~ 2.0 重量部である。

下塗り層に更に有機中空粒子を含有させる場合は、下塗り層の全固形分 100 重量部に対する有機中空粒子の含有量は、好ましくは固形分で 1 ~ 18 重量部、より好ましくは 3 ~ 15 重量部である。有機中空粒子の含有量を多くすると発色感度が向上する傾向が見られるが、含有量が 18 重量部を超えると、サーマルヘッド等にカスが付着して、印字走行性（耐ヘッドカス性）が低下することがある。

#### 【0023】

本発明において、支持体及び支持体上に下塗り層を塗工する手段は特に限定されるものではなく、紙、再生紙、プラスチックフィルム、合成紙等の適当な材質の支持体上に、周知慣用技術に従って塗工することができる。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、オンマシン塗工機から適宜選択、使用可能であるが、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等のブレード塗工機を使用すると、高濃度での塗工が可能であるため下塗り層塗工液が支持体に浸透しにくく、均一な下塗り層が形成されるため好ましい。

下塗り層の塗工量は、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、一般的な塗工量は固形分で 1 ~ 15 g / m<sup>2</sup> 程度、好ましくは 4 ~ 10 g / m<sup>2</sup> である。

#### 【0024】

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各塗工層にも使用することが可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 5 】

顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものがすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが、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、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、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、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[ -メチル- -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ -メチル- -(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)、WO97/16420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、WO02/081229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。これらの顕色剤は、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WO97/16420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、WO02/081229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。

10

20

30

40

## 【 0 0 2 6 】

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。

## 【 0 0 2 7 】

50



## &lt; トリフェニルメタン系ロイコ染料 &gt;

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 ]

【 0 0 2 8 】

## &lt; フルオラン系ロイコ染料 &gt;

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、

10

20

30

40

50

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 - ジブロピルアミノ - 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

10

20

30

40

50

# 【 0 0 2 9 】

## < 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 ]

# 【 0 0 3 0 】

## < 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 - テトラプロモフタリド、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 - テトラプロモフタリド、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

# 【 0 0 3 1 】

## < 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 - ( 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 - ( 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 ) - エテニル ] - 2 , 2 - ジニトリルエタン、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 ) - エテニル ] - 2 - ナフトイルエタン、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 ) - エテニル ] - 2 , 2 - ジアセチルエタン、ビス - [ 2 , 2 , 2 ' , 2 ' - テトラキス - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - エテニル ] - メチルマロン酸ジメチルエステル

# 【 0 0 3 2 】

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マイド、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 - ビス - (3 - メチルフェノキシ)エタン、p - ベンジルピフェニル、 - ベンジルオキシナフタレン、4 - ビフェニル - p - トリルエーテル、m - ターフェニル、1, 2 - ジフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p - クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p - メチルベンジル)、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、ジ - p - トリルカーボネート、フェニル - - ナフチルカーボネート、1, 4 - ジエトキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸フェニルエステル、o - キシレン - ビス - (フェニルエーテル)、4 - (m - メチルフェノキシメチル)ピフェニル、4, 4' - エチレンジオキシ - ビス - 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 - ジ(3 - メチルフェノキシ)エチレン、ビス[2 - (4 - メトキシ - フェノキシ)エチル]エーテル、p - ニトロ安息香酸メチル、p - トルエンスルホン酸フェニル、o - トルエンスルホンアミド、p - 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。

#### 【0033】

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。

#### 【0034】

バインダーとしては、完全ケン化型ポリビニルアルコール、部分ケン化型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、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、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、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、アラビヤゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉、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。

#### 【0035】

架橋剤としては、ポリアミド尿素系樹脂、ポリアルキレンポリアミン樹脂、ポリアルキレンポリアミド樹脂、ポリアミンポリ尿素系樹脂、ポリアルキレンポリアミン尿素ホルマリン樹脂、又はポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂等のポリアミン / ポリアミド系樹脂、グリオキザール、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、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。

#### 【0036】

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、シリコーン樹脂類などが挙げられる。

#### 【0037】

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 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール)、2, 2' - ジ - t - 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

10

20

30

40

50

ル)ボタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ボ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。

#### 【0038】

本発明の感熱記録層で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。バインダーは感熱記録層固形分中5~25重量%程度が適当である。

10

#### 【0039】

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。

#### 【0040】

本発明の感熱記録体は、支持体上に下塗り層とこの下塗り層上に設けられた感熱記録層とを有するが、適宜下塗り層、感熱記録層以外の層を設けてもよい。例えば、感熱記録層上に保護層、支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層などを設けることができる。

20

#### 【0041】

本発明において、下塗り層以外の塗工層、即ち、感熱記録層、保護層、バックコート層など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工することができる。例えばエアーナイフコーター、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。

下塗り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2.0~12.0 g/m<sup>2</sup>程度であり、保護層の塗工量は固形分で0.5~5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

30

また、各塗工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、あるいは塗工液を以下のように調製した。

#### 【0043】

#### [参考例1]

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗り層塗工液を調製した。

40

#### <下塗り層塗工液1>

ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(Specialty Minerals Inc.社製、商品名:アルバカーLO、嵩密度:210 g/L)

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%)

40.0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:PVA

117、固形分10%)

30.0部

水

100.0部

#### 【0044】

50

次いで、下塗り層塗工液 1 を支持体（坪量  $60 \text{ g/m}^2$  の上質紙）の片面に、塗工量が固形分で  $10.0 \text{ g/m}^2$  となるようにベントブレードコーターで塗工した後、乾燥を行ない、下塗り層塗工紙を得た。

#### 【0045】

下記配合の顕色剤分散液（A 液）及びロイコ染料分散液（B 液）を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径が  $0.5 \mu\text{m}$  になるまで湿式磨砕を行った。

#### 顕色剤分散液（A 液）

4 - ヒドロキシ - 4' - イソプロポキシジフェニルスルホン（エーピーアイコーポレーション社製、商品名：NYDS）	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：PVA 117、固形分 10%）	18.8 部	10
水	11.2 部	

#### 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、商品名：PVA 117、固形分 10%）	4.6 部	
水	2.6 部	

#### 【0046】

次いで、下記の割合で各分散液を混合して感熱記録層塗工液を調製した。

#### < 感熱記録層塗工液 1 >

顕色剤分散液（A 液）	36.0 部	
ロイコ染料分散液（B 液）	13.2 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：PVA 117、固形分 10%）	25.0 部	
水酸化アルミニウム（昭和電工社製、商品名：ハイジライト H-32、50% 分散液）	12.0 部	

#### 【0047】

次いで、前記下塗り層塗工紙の下塗り層上に、感熱記録層塗工液 1 を塗工量が固形分で  $2.5 \text{ g/m}^2$  となるようにロッドブレードコーターで塗工した後、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体を得た。

#### 【0048】

#### [ 実施例 1 ]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して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%）を 0.8 部（固形分換算で 0.2 部）追加した以外は、参考例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

#### [ 実施例 2 ]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対してポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（WS4030）を 4.0 部（固形分換算で 1.0 部）追加した以外は、参考例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

#### [ 実施例 3 ]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対してポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（WS4030）を 6.0 部（固形分換算で 1.5 部）追加した以外は、参考例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

#### [ 実施例 4 ]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対してポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（WS4030）を 10.0 部（固形分換算で 2.5 部）追加した以外は、参考例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

#### [ 実施例 5 ]

10

20

30

40

50

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対してポリアミンエピクロロヒドリン樹脂（星光PMC社製、商品名：WS4010、固形分20%）を7.5部（固形分換算で1.5部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

【0049】

[参考例2]

下塗り層塗工液 1 中のロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（アルバカーLO）に代えてロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（Specialty Minerals Inc. 社製、商品名：アルバカー5970、嵩密度：250g/L）を使用した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

10

[参考例3]

下塗り層塗工液 1 中のロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（アルバカーLO）に代えて焼成クレー（BASF社製、商品名：アンシレックス93）を使用した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

【0050】

[参考例4]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して、カチオン性サイズ剤（星光PMC社製、商品名：SE2250、固形分35%、以下「カチオン性サイズ剤A」という。）を0.6部（固形分換算で0.2部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

20

[参考例5]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して、カチオン性サイズ剤Aを2.9部（固形分換算で1.0部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

[参考例6]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して、カチオン性サイズ剤Aを4.3部（固形分換算で1.5部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

[参考例7]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して、カチオン性サイズ剤Aを7.1部（固形分換算で2.5部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

30

[参考例8]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して、カチオン性サイズ剤（星光PMC社製、商品名：SS2753、固形分20%、以下「カチオン性サイズ剤B」という。）を7.5部（固形分換算で1.5部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

【0051】

[参考例9]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対してカチオン性ポリアクリルアミド（星光PMC社製、商品名：DH4196、固形分12%）を12.5部（固形分換算で1.5部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

40

[参考例10]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対してカチオン化澱粉水溶液（アベベジャパン社製、商品名：アミロファックスT2600、固形分20%）を7.5部（固形分換算で1.5部）追加した以外は、参考例1と同様にして感熱記録体を作製した。

[参考例11]

下塗り層塗工液 1 に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム 100 部に対して硫酸マグネシウ

50

△水溶液（固形分５％）を３０．０部（固形分換算で１．５部）追加した以外は、参考例１と同様にして感熱記録体を作製した。

#### 【００５２】

作製した感熱記録体について、下記評価を行った。

##### < 発色感度（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、印加工エネルギー０．２７ｍＪ／ｄｏｔ、印字速度５０ｍｍ／ｓｅｃでベタ印字した。ベタ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、発色感度を評価した。

#### 【００５３】

##### < 白紙部の耐熱変色性>

作製した感熱記録体について、８０％の環境下で１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、非印字部（白紙部）の耐熱性を下記の基準で評価した。評価が良又は可であれば実用上問題はない。

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）

良：地色発色値が０．３未満

可：地色発色値が０．３以上０．４未満

不可：地色発色値が０．４以上

#### 【００５４】

##### < 印字画質>

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、印加工エネルギー０．１５ｍＪ／ｄｏｔ、印字速度５０ｍｍ／ｓｅｃでベタ印字した。ベタ印字部を目視にて観察し、下記の基準で印字画質を評価した。評価が優、良、可であれば実用上問題はない。

優：白抜け部分が観察されない。

良：多少白抜け部分が観察されるが、全体としてはベタとなっている。

可：白抜け部分が観察されるが、全体としては概ねベタ状である。

不可：白抜け部分が多い。

#### 【００５５】

##### < 印字走行性（耐ヘッドカス性）>

作製した感熱記録体について、印字試験機（キヤノン社製、ＨＴ１８０）を用い、－１０℃の環境下で印加工エネルギー０．２０ｍＪ／ｄｏｔでベタ印字した。１ｍ印字後のサーマルヘッド付着物の状態について目視にて観察し、下記の基準で評価した。評価が優、良、可であれば実用上問題はない。

優：付着物がない。

良：ほとんど付着物がない。

可：若干の付着物がある。

不可：付着物が多い。

#### 【００５６】

##### < 表面強度>

作製した感熱記録体について、ＲＩ印刷機（明製作所製、ＲＩ－３型印刷機）にて印刷用インキ（東洋インキ製造社製、ＰＲＩＮＴＩＮＧ　ＩＮＫ、墨、ＳＭＸ、タック１５）を１．０ｃｃ用いて感熱記録面に印刷を行った。インキによるピッキング（感熱記録層や支持体の剥け）の程度を目視にて観察し、下記の基準で評価した。評価が優、良、可であれば実用上問題はない。

優：感熱記録層や支持体の剥けが全くない。

良：僅かに部分的な感熱記録層の剥けが見られる。

可：感熱記録層の剥けが散見されるが、支持体の剥けは見られない。

不可：感熱記録層の剥けが多い、又は支持体の剥けが見られる。

【 0 0 5 7 】

評価結果を表 1 に示す。



【表 1】

	下塗り層					感熱記録媒体の性能				
	ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム		PVA/SBR (%)	カチオン性物質		印字濃度	白色部の耐熱変色性 (地色発色値/評価)	印字画質	耐ヘッド カス性	表面強度
	製品名	嵩密度 (g/L)		物質名	ロゼッタ型炭酸カルシウムに対する 配合量(固形分) (部)					
実施例1	アルバカーLO	210	15.6	ポリアミドエピクロヒトリン	0.2	1.05	0.30	優	優	良
実施例2	"	"	"	"	1.0	1.10	0.31	優	優	優
実施例3	"	"	"	"	1.5	1.08	0.32	優	優	優
実施例4	"	"	"	"	2.5	1.01	0.30	優	優	優
実施例5	"	"	"	ポリアミドエピクロヒトリン	1.5	1.07	0.30	優	優	優
参考例1	"	"	"	—	—	1.10	0.32	優	優	可
参考例2	アルバカー5970	250	"	—	—	1.05	0.47	良	良	可
参考例3	—	—	"	—	—	1.03	0.55	不可	良	—
参考例4	アルバカーLO	210	"	カチオン性サイズ剤A	0.2	1.04	0.34	優	優	良
参考例5	"	"	"	"	1.0	1.09	0.35	優	優	優
参考例6	"	"	"	"	1.5	1.08	0.37	優	優	優
参考例7	"	"	"	"	2.5	1.02	0.35	優	優	優
参考例8	"	"	"	カチオン性サイズ剤B	1.5	1.07	0.38	優	優	優
参考例9	"	"	"	カチオン性ポリアクリルアミド	1.5	1.09	0.34	優	優	優
参考例10	"	"	"	カチオン化澱粉	1.5	0.94	0.32	優	優	良
参考例11	"	"	"	水溶性金属塩	1.5	1.01	0.33	優	優	良

\*PVA/SBR(%)は、SBR(スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス)に対するPVA(完全ケン化型ポリビニルアルコール)の重量割合(固形分%)を表す。

\*\*カチオン性サイズ剤A: 星光PMC社製 SE2250; カチオン性サイズ剤B: 星光PMC社製 SS2753。

\*\*\*参考例3では顔料としてロゼッタ型軽質炭酸カルシウムに代えて焼成クレーを用いた。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H026 AA07 BB02 BB21 DD32 DD48 DD57