

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年4月6日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/036034 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/337 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018592
 - (22) 国際出願日: 2005年9月30日 (30.09.2005)
 - (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2004-288398 2004年9月30日 (30.09.2004) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1-4-1 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊達 隆 (DATE, Takashi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 下山 瑞穂 (SHIMOYAMA, Mizuho) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 柳井 晃一 (YANAI, Koichi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 平井 健二 (HIRAI, Kenji) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: A monolayered or multilayered thermosensitive recording material comprising a support and, superimposed thereon, at least a thermosensitive recording layer containing a colorless or light-colored electron-donating leuco dye and electron-accepting color developer, wherein at least one layer on the support contains a hydrated silicate material obtained by carrying out a wet pulverization treatment in a hydrated silicate material precipitation step involving neutralization of an aqueous solution of sodium silicate with a mineral acid and an acidic aqueous solution of metal salt. Thus, there can be obtained a thermosensitive recording material of high whiteness that excels in not only color forming sensitivity and coating layer strength but also head abrasion resistance, residue adherence resistance and antisticking property.

(57) 要約: 少なくとも支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を有する単一層若しくは複数層からなる感熱記録体において、支持体上の少なくとも1層に、珪酸ソーダ水溶液を珪酸および酸性金属塩水溶液により中和する水和珪酸物析出工程で、湿式粉碎処理を施した水和珪酸物を含有することにより、発色感度、塗工層強度に優れ、さらに、耐ヘッド磨耗性、耐カス付着性、耐スティッキング性に優れた白色度の高い感熱記録を得る。

WO 2006/036034 A1

明 細 書

感熱記録体

技術分野

本発明は、塩基性無色染料と有機顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

背景技術

無色又は淡色の染料前駆体と熱時反応して発色させる顕色剤とを主成分とする感熱記録層（感熱発色層または感熱層ともいう）を有する感熱記録体は、特公昭45-14039公報にて開示され、広く実用化されている。この感熱記録体に記録を行うには、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンターなどが用いられ、従来実用化されていた他の記録法に比べて、記録時に騒音がない、現像定着の必要がない、メンテナンスフリーである、機器が比較的安価でありコンパクトである、得られた発色が非常に鮮明であるといった特徴から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器、ラベル用など産業情報用紙として、広く使用されている。近年、さらに用途が多様化されており、これに伴い、記録装置は小型化、高速化されている。このため、微小な熱エネルギーでも高濃度で鮮明な発色画像が得られる感熱記録体が要望されている。

この要求を満たすために、感熱層中に熱可溶性物質を加えることによって発色感度を高める方法（特許文献1）、顕色能力の高い新規な顕色剤を用いることによって発色感度を高める方法、特定の顕色剤と特定の増感剤を組み合わせる方法（特許文献2、特許文献3、特許文献4）等が開示されているが、耐熱地色の悪化、経時による粉ふき、再印字性の低下、耐カス付着性の悪化、耐スティッキング性の悪化等の問題が生じる。特に、記録装置の高速化に対して、カス付着性の悪化、耐スティッキング性の悪化は大きな問題となっている。このカス付着性の悪化、耐スティッキング性の悪化

は、サーマルヘッドからの熱により、感熱発色層中の成分が溶融・粘着することが原因であり、これを解決するために特定の粒度分布、BET比表面積及び嵩密度の微粒子非晶質シリカを含有させる方法（特許文献5）が開示されているが、シリカの表面活性がロイコ染料と顕色剤との反応を促進してしまうため、地発色（地肌かぶり）の問題を生じる。また、通常のシリカを使用した場合、感熱記録体の表面強度（塗工強度）が低下するため、オフセット印刷などの際にブランケットの汚れなどの問題が生じる上、耐ヘッド磨耗性も低下する。

【特許文献1】特開昭56-169087号公報

【特許文献2】特開昭56-144193号公報

【特許文献3】特開昭60-82382号公報

【特許文献4】特開昭57-201691号公報

【特許文献5】特開昭58-87094号公報

発明の開示

本発明の目的は、発色感度、塗工層強度に優れ、さらに、耐ヘッド磨耗性、耐カス付着性、耐スティッキング性に優れた白色度の高い感熱記録体を提供することにある。

上記課題は、本発明者らの鋭意検討の結果、少なくとも支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を有する単一層若しくは複数層からなる感熱記録体において、支持体上の少なくとも1層に、水和珪酸物析出工程で湿式粉碎処理を施した水和珪酸物を含有することにより、課題を解決するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の感熱記録体は、水和珪酸物析出工程で湿式粉碎処理を施した水和珪酸物を、感熱発色層、支持体と感熱発色層の間に設けた下塗り層、感熱発色層の上に設けた保

護層、また感熱発色層と保護層の間に設けた中間層に含有することができ、本発明の感熱記録体は、これらのいずれか少なくとも1層に含有したものであるが、特に感熱発色層および／または下塗り層に含有させることで大きな効果を発現する。なお、感熱発色層、下塗り層、保護層、中間層はそれぞれ単層あるいは複数層設けることができる。

水和珪酸物（シリカ）は高い吸油性、優れた断熱性などの特性を有する嵩高な顔料であるため、発色感度などの要求品質の向上を目的に、特定の粒子径、吸油量、比表面積などを規定した水和珪酸を感熱記録体の感熱発色層、下塗り層、保護層に含有する技術が開示されている。しかしながら、従来の水和珪酸は粒子径分布がブロードなため、例えば、発色感度は良好になるが塗工層強度や耐ヘッド磨耗性が低下するなどの新たな問題が発生している。

同じ平均粒子径で粒子径分布がブロードな水和珪酸物Aとシャープな水和珪酸物Bを含有した層を比較すると、同じバインダー量では水和珪酸物Aを含有している塗工層の強度が弱くなる。これは水和珪酸物Aの方が、バインダーを必要とする小さい粒子径（比表面積が大きい）水和珪酸物の含有率が大きいためであると考えられる。このため、同じバインダー量では、水和珪酸物Aを含有させた層の強度が弱くなり、オフセット印刷した場合にブランク汚れなどの問題を生じやすい傾向にある。なお、水和珪酸物Aが含有されている塗工層のバインダー量を増やすことにより、同程度の塗工層強度にすることは可能であるが、この場合塗工層中の水和珪酸物の含有率が低下するため、発色感度などが低下するといった問題が生じる。また、サーマルヘッドと接触する感熱発色層あるいは保護層に水和珪酸物Aと水和珪酸物Bを含有させた場合、水和珪酸物Aを含有させた方が、サーマルヘッドの磨耗性が劣った結果となる。これは、水和珪酸物Aには粒子径が大きい水和珪酸物が多く含有されているため、この大きな水和珪酸物がサーマルヘッドと接触するためであると考えられる。以上のことから、感熱記録体には、粒子径分布はシャープな水和珪酸を使用することが望ましい。しかしながら、次に挙げる理由により、従来の水和珪酸物では、要求される品質

に対応できなくなっている。

一般に水和珪酸物の製造方法には、珪酸ソーダと硫酸をアルカリ反応させる沈殿法と、珪酸ソーダと硫酸を酸性反応させるゲル法がある。通常、この2つの製造方法は、珪酸ソーダを硫酸で十分に中和反応させて析出させた粗大な水和珪酸物を乾燥した後、粉碎・分級し、目的の粒子径に調整しているが、粒子径分布を制御することが困難である。これは、析出した粗大な水和珪酸物が、乾燥により再凝集し、更に大きな水和珪酸物となっているためであると考えられる。つまり、大きな粒子と小さな粒子を同じ平均粒子径になるように処理した場合、大きな粒子を粉碎した方が、極端に粉碎された粒子や殆ど粉碎されていない粒子が混在している割合が多くなるためであると考えられる。また、乾燥した水和珪酸物をビーズミルなどの粉碎機で処理した場合、水和珪酸物とビーズとの間で発生する摩擦熱により、再凝集するため、得られた水和珪酸物の粒度分布は広くなる。なお、このように得られた水和珪酸の粉碎物を分級することで、ある程度は粒度分布をシャープにすることは可能であるが、更なる品質への要求に対しては不十分である。

これに対して、本発明で使用される水和珪酸物は、水和珪酸物析出工程で湿式粉碎処理を施すことにより、具体的には、珪酸ソーダの中和反応の途中、つまり析出する水和珪酸物が粗大粒子になる前に、目的の粒子径になるように湿式粉碎するため、粒子径分布をシャープにすることができる。この中和反応および湿式粉碎処理は数回に分割して行なうことが望ましく、中和反応終了後に湿式粉碎処理し、目的の粒子径に調整すること可能である。また、湿式粉碎することにより、水和珪酸物とビーズとの摩擦熱を抑えることができるため、更にシャープな粒度分布を得ることができる。

本発明では、このように得られた水和珪酸物を使用することにより、塗工層強度が強く印刷適性の優れた感熱記録体を得ることができる。さらに、サーマルヘッドと接触する層に使用することにより、優れた耐ヘッド磨耗性をも有する感熱記録体を得ることができる。

本発明の感熱記録体に含有される水和珪酸物の粒子径分布は、レーザー法による測

定で、体積平均粒子径による粒子径分布において、最小値から積算して10%が含まれる粒子径(D10)と90%が含まれる(D90)との粒子径の差(D10/D90)が9 μ m以下、且つ最小値から積算して20%が含まれる粒子径(D20)と80%が含まれる(D80)との粒子径の差(D20/D80)が5 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、D10/D90が7 μ m以下且つD20/D80が4 μ m以下である。

D10/D90が9 μ m以上であると、ヘッド磨耗性の低下あるいは表面強度が低下するといった問題が生じる。

本発明の感熱記録体に含有される水和珪酸物の平均粒子径は、レーザー法による測定値で1~15 μ mであることが好ましく、より好ましくは1~8 μ m、更に好ましくは1~4 μ mである。平均粒子径が1 μ mより小さいと十分な表面強度が得られず、平均粒子径が15 μ mより大きいとヘッド磨耗性に問題が生じる。

本発明の感熱記録体に含有される水和珪酸物の吸油量は100~350ml/100g、より好ましくは130~350ml/100gである。吸油量が100ml/100gより少ないと、サーマルヘッドからの熱によって熔融した発色材料を十分に吸収・吸着することができず、サーマルヘッドにカスが付着する問題が生じ、350ml/100gより多いと表面強度が低下する。

次に、本発明の感熱記録体において、水和珪酸物として水和珪酸塩を用いることで、表面強度、耐ヘッド磨耗性に加え、耐ヘッドカス性の良好な高い白色度を有する感熱記録体を得ることができる。この優れた効果が得られる理由は明確に解明されていないが次のように推測される。

珪酸ソーダ水溶液を鉍酸および酸性金属塩水溶液により中和して得られた水和珪酸塩は、水和珪酸物と金属化合物との複合体であり、従来の珪酸ソーダ水溶液を硫酸により中和して得られた水和珪酸物と比較して、金属化合物の含有量が多く、この金属化合物がサーマルヘッドからの熱により熔融したロイコ染料、顕色剤、増感剤の水和珪酸塩への吸着を促進し、高い発色感度が発現すると考えられる。また、過剰に熔融

6

した発色材料をも吸着するため、サーマルヘッドへのカス付着を防止すると考えられる。

さらに、従来の水和珪酸物と比較して、金属化合物を含有していることにより、水和珪酸物の持っている水酸基の相対量が少なくなるため、活性も低下する。このため、塗料を調製した際の白色度低下も抑えられるとともに、酸化アルミニウムの屈折率が1.65に対して、シリカの屈折率は1.48~1.49であるように、金属化合物の屈折率はシリカと比較して高くなるため、塗工層の白色度も向上すると考えられる。

本発明において、水和珪酸塩は、金属化合物の含有量が酸化物換算で1.0~8.0重量%（対SiO₂重量%）、より好ましくは1.0~6.0重量%であることが望ましい。金属化合物の含有量が1.0より少ないとその効果は十分に発現されない。一方、金属化合物の含有量が8.0重量%以上であると、結晶形態が変化するため十分な効果が得られない。

本発明の感熱記録体において、水和珪酸塩に含有される金属化合物として、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の酸化物、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化アルミニウムなどを例示するがこれらに軽減されるものではない。但し、白色度および吸油量の点から、酸化アルミニウムが特に好ましい。

本発明の感熱記録体は、水和珪酸物析出工程で湿式粉碎処理を施した水和珪酸物を、感熱発色層のほか、発色感度を高める目的で支持体と感熱発色層との間に設けた下塗層、感熱発色層の上に設けた保護層、また感熱発色層と保護層の間に設けた中間層に含有することができ、本発明の感熱記録体は、これらのいずれか少なくとも1層に含有したものである。なお、感熱発色層、下塗層、保護層、中間層はそれぞれ単層あるいは複数層設けることができる。

本発明で用いられる水和珪酸物は、特開2002-274837号公報あるいは特許第2908253号公報に開示されているものであり、珪酸ソーダ水溶液に鉍酸（硫酸）を分割添加し、その製造プロセス中の珪酸析出工程で目的の平均粒径になるよう

に湿式粉碎処理をすることにより製造される。また、本発明に使用される水和珪酸物の製造方法において、中和反応を数回の工程に分けて行なうことが好ましいが、中和工程の回数が過剰になると生産効率が低下するため、3工程程度にすることが望ましい。

本発明に使用する水和珪酸は、特許第 2908253 号公報に記載されるように、ボールミル、ロッドミル等の広義のボールミルや、タワーミル、アトライター、セイトリーミル、サンドグラインダー、アニューラミル等の媒体攪拌式粉碎機、コロイドミル、ホモキサー、インラインミル等の高速回転粉碎機などで湿式粉碎することが可能であり、粉碎条件は適宜調整することが望ましい。また、析出するシリカあるいはシリケート粒子は非常に微細であり、特に第 1 工程で析出するシリカは粉碎され易いため、前記の粉碎機のほか分散機や乳化機の類で粉碎することもできるから、これらを粉碎機と組み合わせて使用しても差し支えない。

本発明の感熱記録体に使用される水和珪酸塩は、上記水和珪酸物の製造方法において、鉱酸（硫酸）の一部を酸性金属塩水溶液に代替することによって、製造することができる。なお、酸性金属塩水溶液を構成する金属元素としては、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属元素、あるいはチタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、アルミニウム等、酸性金属塩水溶液としては酸性金属硫酸塩が挙げられ、特に限定されるものではないが、硫酸アルミニウムを使用することが好ましい。

本発明に使用される、金属化合物の含有量が酸化物換算で 0.5～8.0 重量%（対 SiO_2 重量%、蛍光 X 線分析装置オックスフォード ED 2000 型による測定）である水和珪酸塩は、上記した水和珪酸物の製造方法において、酸を添加する際に、いずれか一つ以上の工程に、鉱酸（硫酸）の代りに珪酸ソーダ中和当量の 5～60 重量%に相当する酸性金属塩水溶液を使用することで得られる。得られた水和珪酸塩は酸性金属水溶液を添加しないで製造された水和珪酸に近い吸油量レベルとなり、また珪酸塩化により比散乱係数が高くなるという両特徴が兼備できる。

本発明の感熱記録体において、水和珪酸塩の含有量は、各層全体に対して次の範囲であることが望ましい。感熱発色層においては10～60重量%好ましくは20～50重量%、下塗層においては20～80重量%好ましくは30～70重量%、保護層においては10～80重量%好ましくは20～70重量%含有される。

本発明で使用する電子供与性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、ジビニル系化合物などが好ましい。以下に代表的なものの具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

<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]

<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-ベンジルアニリノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアニリノフルオラン
- 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

<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]

<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)エチニル]-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)エチニル]-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

<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) - 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 - β - 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

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、従来公知の顕色剤を使用することができる。かかる顕色剤としては、活性白土、アタパルジャイト、ビスフェノールA類、4 - ヒドロキシ安息香酸エステル類、4 - ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス - (ヒドロキシフェニル) スルフィド類、4 - ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4 - ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1, 3 - ジ [2 - (ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] - ベンゼン類、4 - ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル、ビスフェノールスルホン類、特開平8 - 59603号記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、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、国際公開WO02/081229号あるいは特開2002 - 301873号に記載のフェノール性化合物、国際公開WO02/098674号あるいはWO03/029017号

に記載のフェニールノボラック型縮合組成物、国際公開WO 00/14058号あるいは特開2000-143611号に記載のウレアウレタン化合物、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等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することもできる。このうち、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノール S）、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンが発色色調、保存性の点で最も好ましい。

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、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、飽和脂肪酸モノアミド、エチレンビス脂肪酸アミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、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、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、1, 2-ジ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-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- α -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、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、フタル酸ジメチル、ナフチルベンジルエーテル、蓚酸-ジ-(p-メチルベンジル)、蓚酸-ジ-(p-クロロベンジル)、4-アセチルビフェニル等を例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。

本発明で使用するバインダーとしては、重合度が200~1900の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、アミ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、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、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

15

ロール、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、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、ポリビニルブチルラール、ポリスチロースおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂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出来る。

また、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、記録画像の耐油性効果などを示す画像安定剤として、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)ブタンなどを添加することもできる。

本発明では、上記の水和珪酸塩のほかに、その効果を損なわない範囲で、他のシリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機填料を併用しても良い。

このほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料などを使用することができる。

本発明の感熱記録体に使用する顕色剤及び染料の量、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、顕色剤1部に対して、塩基性無色染料0.1~2部、填料0.5~4部を使用し、バインダーは全固形分中5~25%が適当である。

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布など任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体とし

て使用してもよい。

前述の有機顔色剤、塩基性無色染料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、サンドグラインダーなどの粉碎機或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液とする。塗布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、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビ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。

実施例

以下に、本発明を実施例によって説明する。尚、説明において部は重量部を示す。

[製造例 1]

(1)第1工程 (中和率40%) ; 反応容器 (200リットル) 中で市販の3号珪酸ソーダ(SiO_2 :20.0重量%、 Na_2O :9.5重量%)を水で希釈し、 SiO_2 として6.7重量%の希釈珪酸ソーダ溶液200リットルを調製した。この珪酸ソーダ溶液を85℃に加熱したのち、中和当量の10重量%に相当する量の硫酸アルミニウム(Al_2O_3 分として濃度8重量%、以下、バンドと省略)を200g/分の滴下速度で、粗大ゲルが発生しない十分な強撹拌下で添加し、その後、中和当量の30重量%に相当する量の硫酸(濃度98重量%)を同様に添加した。添加終了後、得られた部分中和液を撹拌下で熟成処理を行うと同時に、縦形サンドグラインダー(容量2ガロン、直径1mmガラスビーズ充填率70重量%)により(粒径7 μm を目標に)循環粉碎処理した。この熟成、粉碎処理を3時間行った。

(2)第2工程 (中和率40%) ; 次いで、スラリー温度を90℃に昇温し、第1工程と同濃度の硫酸を第1工程同様の条件で、中和当量の80重量%まで添加し、撹拌下で32分間熟成した。

(3)第3工程 (中和率20%) ; 引き続き、熟成後のスラリーに同濃度の硫酸を76g

/分の添加速度で同様に添加し、スラリーpHを6に調節した。

(4)性能評価；第3工程終了後のスラリーを濾過、水洗し、純水にリパルプして水和珪酸スラリーを回収した。得られたスラリーの平均粒子径を測定した。また、スラリーを濾過し、エタノール中に固形分10重量%になるよう溶解し再度濾過し、これを105℃にて乾燥して吸油量を測定した。得られた粒子の平均粒子径6.1 μ m、吸油量230ml/100gであった。その他の物性は表1に示したとおりである。

[製造例2]

第1工程における硫酸アルミニウムの添加量を20重量%に変更した以外、製造例1と同様にして水和珪酸塩を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表1に示した通りである。

[製造例3]

第1工程における硫酸アルミニウムの添加量を40重量%(全量)に変更した以外、製造例1と同様にして水和珪酸塩を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表1に示した通りである。

[製造例4]

第一工程における硫酸アルミニウムの添加量を中和当量の40重量%(全量)、第二工程における硫酸アルミニウムの添加量を中和当量の20%に変更した以外、製造例1と同様にして水和珪酸塩を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表1に示した通りである。

[製造例5～6]

製造例2で得られた水和珪酸塩を湿式粉碎処理し、粒子系の異なる水和珪酸塩2種類を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表1に示した通りである。

[製造例7～8]

第1、2、3工程すべてで、バンドは使用せず、中和相当量100重量%分すべてにおいて硫酸を使用し、第一工程における粉碎条件を変更した以外は実施例1と同様に2種類の水和珪酸を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表1に示した通りであ

る。

[製造例 9 ~ 10]

製造例 8 で得られた水和珪酸塩を湿式粉碎処理し、粒子径の異なる水和珪酸塩 2 種類を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表 1 に示した通りである。

[製造例 11]

製造例 2 で得られた水和珪酸塩を乾燥したのちにボールミルにて粉碎処理し、粒子径の異なる水和珪酸塩 2 種類を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表 1 に示した通りである。

[製造例 12]

製造例 7 で得られた水和珪酸塩を乾燥したのちにボールミルにて粉碎処理し、粒子径の異なる水和珪酸塩 2 種類を製造した。得られた水和珪酸塩の物性は表 1 に示した通りである。

製造例 1 ~ 12 で得られた水和珪酸物の吸油量、粒度分布および金属化合物（アルミニウム）含有量は次のように測定した。

- ・ 吸油量：J I S K 5 1 0 1 の方法による。
- ・ 粒度分布（レーザー回折／散乱法）：水和珪酸塩の試料スラリーを分散剤ヘキサメタリン酸ソーダ 0.2 重量%を添加した純水中で滴下混合して均一分散体とし、レーザー法粒度測定機（使用機器：マルバーン社製マスターサイザー S 型）を使用して測定。
- ・ アルミニウム含有量：蛍光 X 線分析装置（使用機器：オックスフォード ED 2 0 0 0 型）を使用して測定。

表 1

水和珪酸塩 製造例	バンド量	平均粒子径 μm	吸油量 ml/100g	Al ₂ O ₃ 含有率 (%)	粒子径分布		備考
					D10/D90	D20/D80	
1	10%	6.1	230	1.1	8.5	4.2	
2	20%	5.1	257	2.5	7.3	3.5	
3	40%	5.5	214	5.0	7.9	4.4	
4	60%	4.6	201	6.6	8.7	3.8	
5	20%	2.3	155	2.5	6.1	3.9	製造例2の粉碎
6	20%	1.4	119	2.5	4.8	2.6	
7	0%	5.4	313	0.0	8.9	4.5	
8	0%	4.1	301	0.0	8.1	4.1	
9	0%	3.3	235	0.0	7.8	3.8	製造例8の粉碎
10	0%	2.2	177	0.0	6.3	3.6	
11	20%	2.5	151	2.5	14.3	10.6	製造例2の乾式粉碎 製造例7の乾式粉碎
12	0%	2.7	156	0.0	13.2	10.8	
市販シリカ	—	3.7	240	0.7	15.4	10.3	X37B
市販シリカ	—	1.7	110	0.0	16.2	11.5	P604
市販シリカ	—	3.3	250	0.0	13.3	9.8	P78A

粒子径分布

D10/D90 : D10とD90の差 (μm)、D20/D80 : D20とD80の差 (μm)

実施例・比較例

[実施例 1]

<アンダー層塗料>

製造例 2 の水和珪酸塩 (固形分 20%) 250.0部

10%ポリビニルアルコール水溶液 50.0部

上記配合のアンダー塗料を作成した。

<感熱層塗料>

染料、顔色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグライ
ンダーで平均粒径が0.5ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

<顔色剤分散液>

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 6.0部

10%ポリビニルアルコール水溶液 18.8部

水 11.2部

<染料分散液>

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB2)	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	6.9部
水	3.9部

<増感剤分散液>

ジフェニルスルホン	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

以下の組成物を混合し、感熱発色層塗液を得た。

顕色剤分散液	36.0部
染料分散液(ODB2)	13.8部
増感剤分散液	36.0部
カオリン(カピムCC、リオカピム社製)30%分散液	43.0部
ステアリン酸亜鉛30%分散液	6.7部

<感熱記録体>

坪量50g/m²の原紙に表面に、上記アンダー塗料を乾燥重量が7g/m²になるように塗布乾燥し、続いて上記感熱層を乾燥重量が6.0g/m²となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が600~800秒になるように処理し、感熱記録体を得た。

[実施例2]

<アンダー層塗料>

カオリン(カピムCC、リオカピム社製)30%分散液	167.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	50.0部

上記配合のアンダー塗料を作成した。

<感熱層塗料>

カオリン分散液を製造例 2 の水和珪酸塩（固形分 20%）65 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱層塗料を得た。

<感熱記録体>

上記のアンダー層塗料および感熱層塗料を用いて、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 3]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 5 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 4]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 5 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 5]

カオリン分散液を製造例 5 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 6]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 1 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 7]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 3 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 8]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 4 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 9]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 1 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 10]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 3 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 11]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 4 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 12]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 9 の水和珪酸物（固形分 20%）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[実施例 13]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 9 の水和珪酸物（固形分 20%）に変更した以外は、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[比較例 1]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 11 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[比較例 2]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 12 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[比較例 3]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 11 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[比較例 4]

製造例 2 の水和珪酸塩を製造例 12 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

[比較例 5]

製造例 5 の水和珪酸塩を製造例 11 の水和珪酸塩（固形分 20%）に変更した以外、

実施例 5 と同様にして感熱記録体を作成した。

[比較例 6]

製造例 2 の水和珪酸塩を市販シリカに変更した以外、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[参考例 1～3]

製造例 2 の水和珪酸塩を市販シリカ (X 3 7 B (トクヤマ製)、P 6 0 4 (水澤化学製)、P 7 8 A (水沢化学製): いずれも固形分 2 0 %) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作成した。

[参考例 4～6]

製造例 2 の水和珪酸塩を市販シリカ (X 3 7 B (トクヤマ製)、P 6 0 4 (水澤化学製)、P 7 8 A (水沢化学製): いずれも固形分 2 0 %) に変更した以外は、実施例 2 と同様にして感熱記録体を作成した。

実施例、比較例および参考例で得られた感熱記録体について、以下の評価項目に従い、性能評価をした。その結果を表 2 に示す。

(発色感度)

大倉電機社製の TH-PMD を使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー 0.34 mJ/dot で印字を行った。印字後の画像濃度はマクベス濃度計 (アンバーフィルター使用) で測定した。

(ヘッドカス)

サトー社製ラベルプリンターレスプリ T8 を用いて印字を行い、ヘッドカス付着の程度を目視で確認した。

○: ヘッドカスがほとんどない

△: ヘッドカスが若干あるが、印字抜けは見られない

×: ヘッドカスが多く、印字抜けも見られる

(スティック)

キャノンハンディターミナル HT180 を用いて、0℃で印字を行い、スティックを確

認した。

- ：黒ベタ印字部の白抜けがほとんどない
- △：黒ベタ印字部の白抜けが若干見られる
- ×：黒ベタ印字部の白抜けがかなり見られる

(白色度)

J I S P 8 1 2 3

(印刷適性 (表面強度))

ブリュフバウ印刷機を用いて、印刷インク (タック9) を 100 m/min で感熱記録体の表面に印刷を行った際の、表面ピックの有無を目視判定し、次の基準で評価した。

- ：表面ピックが殆どない
- △：表面ピックが若干見られる
- ×：表面ピックが多く見られる

(ヘッド磨耗性)

セイコーインスツルメンツ社製感熱プリンタLTP-411を用いて、印字電圧：5.1V、印字方法：往復印字、印字パターン：黒率50%の条件で72万行印字を行い下記の評価をした。

- ：ヘッド切れせずに、最後まで良好な印字ができる
- ×：途中でヘッド切れを起こし、印字が抜ける

表 2

	アングラー層	感熱記録層	発色感度	印刷適性 (塗工層強度)	耐カス付 着性	耐ステイツ キング性	耐ヘッド 磨耗性	白色度 %
実施例	1	製造例2 カオリン	1.43	○	○	○	○	89
	2	製造例2 カオリン	1.50	○	○	○	○	89
	3	製造例5 カオリン	1.49	○	○	○	○	89
	4	製造例5 カオリン	1.50	○	○	○	○	90
	5	製造例2 カオリン	1.52	○~△	◎	◎	○	90
	6	製造例1 カオリン	1.44	○	○~△	○	○	89
	7	製造例3 カオリン	1.45	○	○	○	○	89
	8	製造例4 カオリン	1.43	○	○	△	○	89
	9	カオリン	1.47	○	○	○	○	89
	10	カオリン	1.48	○	○	○	○	89
	11	カオリン	1.46	○	○	△	○	89
	12	製造例9 カオリン	1.42	○	○	△	○	86
	13	カオリン	1.37	○	○	△	○	86
比較例	1	製造例11 カオリン	1.40	x	○	○	○	84
	2	製造例12 カオリン	1.43	x	○	○	○	85
	3	カオリン	1.43	x	○	○	x	89
	4	カオリン	1.45	x	○	○	x	85
	5	製造例11 カオリン	1.43	x	◎	◎	x	90
	6	カオリン	1.29	○	x	x	○	83
参考例	1	X37B カオリン	1.45	x	○	○	○	85
	2	P604 カオリン	1.49	x	○	○	○	86
	3	P78A カオリン	1.47	x	○	○	○	85
	4	カオリン X37B	1.48	x	○	○	x	86
	5	カオリン P604	1.46	x	○	○	x	87
	6	カオリン P78A	1.47	x	○	○	x	87

産業上の利用の可能性

本発明によれば、少なくとも支持体上に無色ないし電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を有する単一層若しくは複数層からなる感熱記録体において、支持体上の少なくとも1層に、水和珪酸物析出工程で湿式粉碎処理を施した水和珪酸物を含有することにより、高い発色感度、強い塗工層強度の感熱記録体を得ることができる。特に、水和珪酸物が水和珪酸塩であることにより、発色感度、強い塗工層強度の他に、耐カス付着性、耐スティッキング性、白色度を向上した感熱記録体を得ることができる。さらに、サーマルヘッドと接触する層に含有させることで耐ヘッド磨耗性が向上する。

請求の範囲

1. 少なくとも支持体上に無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を有する単一層若しくは複数層からなる感熱記録体において、支持体上の少なくとも1層に、水和珪酸物析出工程で湿式粉碎処理を施した水和珪酸物を含有することを特徴とする感熱記録体。
2. 水和珪酸物が、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸および酸性金属塩水溶液により中和して得られた水和珪酸塩であることを特徴とする請求の範囲1記載の感熱記録体。
3. 水和珪酸塩の金属化合物の含有量が、酸化物換算で1.0～8.0重量%（対SiO₂重量%）であることを特徴とする請求の範囲2記載の感熱記録体。
4. 水和珪酸物の体積平均粒子径分布が、最小値から積算して10%が含まれる粒子径（D10）と90%が含まれる（D90）との粒子径の差（D10/D90）が9μm以下、且つ最小値から積算して20%が含まれる粒子径（D20）と80%が含まれる（D80）との粒子径の差（D20/D80）が5μm以下であることを特徴とする請求の範囲1または請求の範囲2記載の感熱記録体。
5. 水和珪酸物の平均粒子径がレーザー法による測定値で1～15μm、吸油量が100～350ml/100gであることを特徴とする請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3または請求の範囲4の何れかの項記載の感熱記録体。
6. 金属化合物が酸化アルミニウムである請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4または請求の範囲5の何れかの項記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/337(2006.01)

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)

B41M5/337(2006.01), **C01B33/18**(2006.01), **C01B33/141**(2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-96849 A (Shionogi & Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), Full text & EP 552065 A1	1-6
A	JP 2004-269311 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-274837 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (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
19 December, 2005 (19.12.05)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2005 (27.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-176988 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 8-91820 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 April, 1996 (09.04.96), Full text & EP 704407 A1 & US 5695730 A & CA 2158701 A & FI 9504557 A & CN 1128731 A & KR 338973 B	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B41M5/337 (2006.01)										
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. B41M5/337 (2006.01), C01B33/18 (2006.01), C01B33/141 (2006.01)										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2005年									
日本国実用新案登録公報	1996-2005年									
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)										
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 請求の範囲の番号								
A	JP 5-96849 A (塩野義製薬株式会社) 1993.04.20, 全文 & EP 552065 A1	1-6								
A	JP 2004-269311 A (水澤化学工業株式会社) 2004.09.30, 全文 (ファミリーなし)	1-6								
A	JP 2002-274837 A (日本製紙株式会社) 2002.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-6								
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 19.12.2005	国際調査報告の発送日 27.12.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9711								

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 請求の範囲の番号
A	JP 9-176988 A (日本製紙株式会社) 1997.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-91820 A (日本化学工業株式会社&日本製紙株式会社) 1996.04.09, 全文 & EP 704407 A1 & US 5695730 A & CA 2158701 A & FI 9504557 A & CN 1128731 A & KR 338973 B	1-6