(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0144090
(43) 공개일자 2023년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 5/333 (2006.01) *B41M 5/44* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B41M 5/333 (2013.01)
B41M 5/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7031815
(22) 출원일자(국제) 2022년03월10일
심사청구일자 2023년09월18일
(85) 번역문제출일자 2023년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/010530
(87) 국제공개번호 WO 2022/196512
국제공개일자 2022년09월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-045570 2021년03월19일 일본(JP)

(71) 출원인
닛폰세이시가부시키가이샤
일본 도쿄도 기타구 오오지 1죠메 4-1
(72) 발명자
히라이 켄지
(우:114-0002) 일본 도쿄토 키타쿠 오오지 5-21-1 닛폰 세이시 가부시키가이샤 내
토사카 마사야
(우:114-0002) 일본 도쿄토 키타쿠 오오지 5-21-1 닛폰 세이시 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤의섭

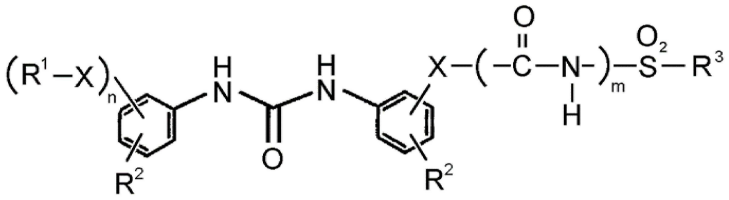
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **감열 기록체**

(57) 요 약

감열 기록체에 요구되는 다양한 성능 중 고속 인자성이 우수하고, 또한 인자 주행성, 내유성, 용제 배리어성 등이 우수한 감열 기록체를 제공한다. 지지체 상에, 무색 내지 담색의 전자 공여성 류코 염료 및 전자 수용성 현색제를 함유하는 감열 기록층 및 상기 감열 기록층 상에 보호층을 갖는 감열 기록체에 있어서, 상기 감열 기록층이, 전자 수용성 현색제로서, 하기 일반식(화학식 1)으로 표시되는 우레아 화합물을 적어도 1종 또는 적어도 2종 함유하고, 상기 보호층이 아크릴계 수지를 함유하는, 감열 기록체이다.

[화학식 1]



(상기 식에서, X는 -O- 또는 -NH-를 나타내고, R^1은 수소 원자 또는 $-SO_2-R^3$을 나타내며, R^3은 치환 또는 비치환된 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^2는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, m은 0 내지 2의 정수, n은 0 또는 1을 나타낸다.)

(72) 발명자

이나무라 유우키

(우:114-0002) 일본 도쿄토 키타쿠 오오지 5-21-1 닛폰 세이시 가부시키가이샤 내

미도리카와 요시미

(우:114-0002) 일본 도쿄토 키타쿠 오오지 5-21-1 닛폰 세이시 가부시키가이샤 내

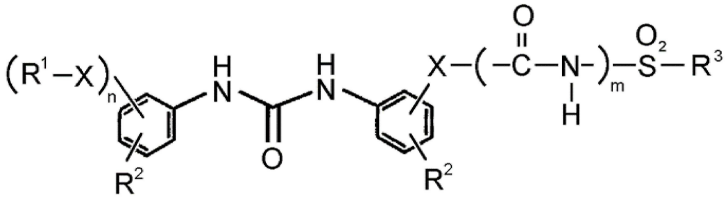
명 세 서

청구범위

청구항 1

지지체 상에, 무색 내지 담색의 전자 공여성 류코 염료 및 전자 수용성 현색제를 함유하는 감열 기록층 및 상기 감열 기록층 상에 보호층을 갖는 감열 기록체에 있어서, 상기 감열 기록층이 전자 수용성 현색제로서, 하기 일반식(화학식 1)으로 표시되는 우레아 화합물을 적어도 1종 함유하고, 상기 보호층이 아크릴계 수지를 함유하는, 감열 기록체.

[화학식 1]



(상기 식에서, X는 -O- 또는 -NH-를 나타내고, R^1은 수소 원자 또는 $-SO_2-R^3$을 나타내며, R^3은 치환 또는 비치환된 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^2는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, m은 0 내지 2의 정수, n은 0 또는 1을 나타낸다.)

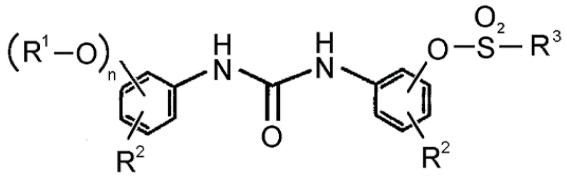
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우레아 화합물은 하기 (1) 내지 (3)으로 이루어진 군 중에서 선택되는, 감열 기록체.

(1) 하기 일반식(화학식 2)으로 표시되는 제1 우레아 화합물,

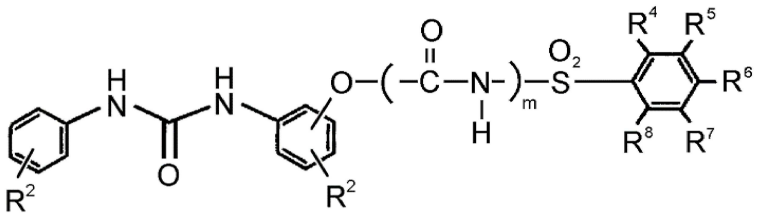
[화학식 2]



(상기 식에서, R^1, R^2, R^3 및 n은 상기와 동일하게 정의된다.)

(2) 하기 일반식(화학식 3)으로 표시되는 제2 우레아 화합물,

[화학식 3]

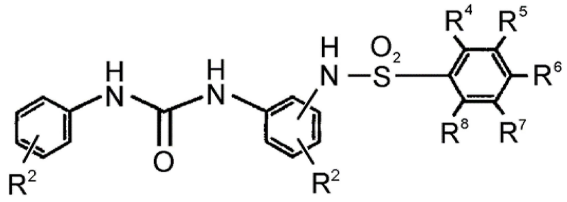


(상기 식에서, R^2는 상기와 동일하게 정의되며, R^4 내지 R^8은 각각 동일하거나 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알킬카르

보닐아미노기, 아릴카르보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 아릴술포닐아미노기, 모노알킬아미노기, 디알킬아미노기, 또는 아릴아미노기를 나타내며, m은 상기와 동일하게 정의된다.)

(3) 하기 식(화학식 4)으로 표시되는 제3 우레아 화합물

[화학식 4]



(상기 식에서, R^2, R^4 내지 R^8은 상기와 동일하게 정의된다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 감열 기록층은 전자 수용성 현색제로서, 상기 (1) 내지 (3)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 2종의 우레아 화합물을 함유하며, 단, 각 (1), (2) 또는 (3) 중에서 2종 이상 선택되지 않는, 감열 기록체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층은 상기 아크릴계 수지로서, 하기 2종의 아크릴계 수지 중 어느 하나를 함유하는, 감열 기록체.

(4) 유리 전이점(Tg)이 50℃보다 높고 95℃ 이하인 비코어쉘형 아크릴계 수지

(5) 하기 (a1), (a2) 및 (a3)을 (b)의 존재하에서 중합시켜 된 공중합체 A로 이루어진 코어와, 하기 (a1) 및 (a2)를 (b)의 존재 하에서 중합시켜 된 공중합체 B로 이루어진 쉘로 구성되는 코어쉘형 입자의 수성 에멀젼인, 실란 변성 아크릴계 수지.

(a1) 적어도 1종의 (메타)아크릴산에스테르

(a2) 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체

(a3) 카르복실기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체

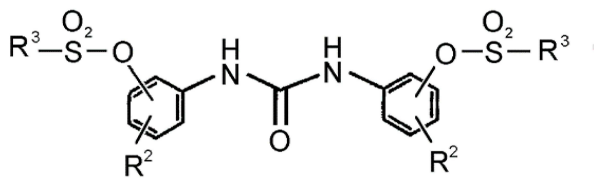
(b) 알릴기 및 폴리옥시에틸렌 사슬을 갖는 황산염을 함유하는 중합성 계면활성제

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

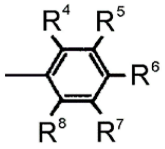
상기 제1 우레아 화합물이 하기 일반식(화학식 5)으로 표시되는, 감열 기록체.

[화학식 5]



(상기 식에서, R^2는 상기와 동일하게 정의되며, R^3은 각각 동일하거나 상이하고, 하기 식(화학식 11)으로 표시되는 기이며, 일반식(화학식 5)의 벤젠 고리 중의 R^3-SO_2-O-의 위치는 동일하거나 상이하고, 3위치, 4위치 또는 5위치이다.)

[화학식 11]



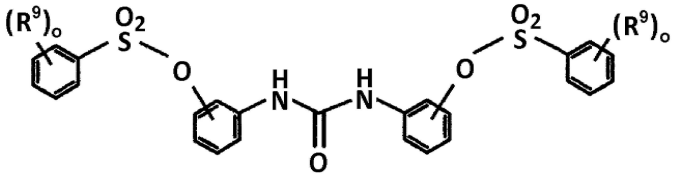
(상기 식에서, R^4 내지 R^8은 각각 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알킬카르보닐아미노기, 아릴카르보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 아릴술포닐아미노기, 모노알킬아미노기, 디알킬아미노기, 또는 아릴아미노기를 나타낸다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 우레아 화합물이 하기 일반식(화학식 6)으로 표시되는, 감열 기록체.

[화학식 6]



(상기 식에서, R^9는 각각 동일하거나 상이하며, 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, o는 0 내지 3의 정수를 나타낸다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

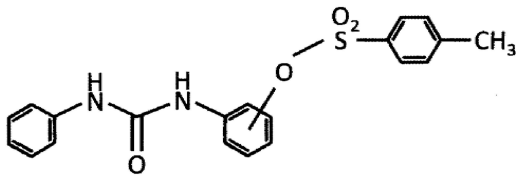
상기 제1 우레아 화합물에 있어서, R^9는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, o는 0 내지 1의 정수를 나타내며, 벤젠 고리 중의 R^9의 위치는 4위치인, 감열 기록체.

청구항 8

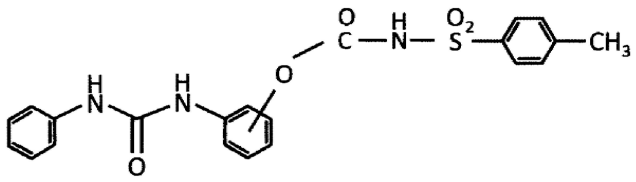
제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 우레아 화합물이 하기 일반식(화학식 7) 또는 하기 일반식(화학식 8)으로 표시되는, 감열 기록체.

[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제3 우레아 화합물이 N-[2-(3-페닐우레이도)페닐]벤젠술폰아미드인, 감열 기록체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감열 기록층 중의 우레아 화합물의 함량(고형분)이 1.0 내지 70.0중량%인, 감열 기록체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 감열 기록층 중의 상기 제1 우레아 화합물의 함량(고형분)이 1.0 내지 50.0중량%이며, 단, 사용되는 제1 내지 제3 우레아 화합물의 총 함량(고형분)이 상기 범위 내인, 감열 기록체.

청구항 12

제10항 또는 제11항 있어서,

상기 감열 기록층 중의 상기 제2 우레아 화합물의 함량(고형분)이 5.0 내지 50.0중량%이며, 단, 사용되는 제1 내지 제3 우레아 화합물의 총 함량(고형분)은 상기 범위 내인, 감열 기록체.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감열 기록층 중의 상기 제3 우레아 화합물의 함량(고형분)이 5.0 내지 50.0 중량%이며, 단, 사용되는 제1 내지 제3 우레아 화합물의 총 함량(고형분)이 상기 범위 내인, 감열 기록체.

청구항 14

제2항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감열 기록층이 제1 우레아 화합물, 제2 우레아 화합물 및 제3 우레아 화합물 이외의 현색제를 함유하고, 상기 감열 기록층 중에 함유되는 전체 현색제에 대한, 제1 우레아 화합물, 제2 우레아 화합물 및 제3 우레아 화합물의 총 함량(고형분)이 90중량% 이상인, 감열 기록체.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층 중의 아크릴 수지의 함량(고형분)이 15.0 내지 50.0중량%인, 감열 기록체.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아크릴계 수지의 최저 막형성 온도(MFT)가 0℃ 내지 25℃인, 감열 기록체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무색 내지 담색의 전자 공여성 류코 염료(leuco dye)(이하, “류코 염료” 라고도 함.)와 전자 수용성 현색제(이하, “현색제” 라고도 함.)의 발색 반응을 이용한 감열 기록체로서, 고속 인자성이 우수하고, 또한 인자(印字) 주행성, 내유성, 용제 배리어성 등이 우수한 감열 기록체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 감열 기록체는 통상적으로 무색 내지 담색의 류코 염료와 현색제를 함유하는 도공액을 종이, 합성지, 필름, 플라스틱 등의 지지체에 도공한 것으로, 서멀 헤드, 핫 스탬프, 열펜, 레이저 광 등의 가열에 의한 순간적인 화학 반응으로 인해 발색하여 기록 화상이 얻어진다. 감열 기록체는 팩시밀리, 컴퓨터의 단말 프린터, 자동발권기, 계측용 레코더, 슈퍼마켓이나 편의점 등의 영수증과 같은 기록 매체로서 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 최근, 감열 기록체는 각종 티켓용, 영수증용, 라벨용, 은행의 ATM용, 가스나 전기의 검침용, 차권/마권 등의 금권용 등 다양한 용도로도 확대되고 있으며, 그 때문에, 내수성, 화상부의 내가소제성, 백지부의 내열성, 내유성, 가혹한 조건 하에서의 화상부 및 백지부의 보존성 등 다양한 성능이 필요해지고 있다.

[0004] 이러한 요구에 대하여, 특정한 2종류의 현색제를 조합하여 사용함으로써, 내수성, 화상부의 내가소제성, 백지부의 내열성 등을 향상시킨 감열 기록체(특허문헌 1)나, 감열 기록체의 발색 농도, 백색도, 및 인자(印字)부의 보존성 등의 요구 성능을 향상시키기 위한 현색제로서의 우레아 화합물(특허문헌 2, 3)이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 감열 기록체의 보존 안정성을 향상시키는 방법으로서, 감열 기록층 위에 보호층을 형성하는 방법이 알려져 있다.

[0006] 이 감열 기록층이나 보호층에 실란 변성 아크릴 수지를 함유시킴으로써, 인쇄시의 헤드 마모를 개선하거나, 감열 기록체의 화상 보존성이나 내수성을 개선시키는 것이 알려져 있다(특허문헌 4, 5 등).

[0007] 또한, 보호층에, 유리 전이점(Tg)이 50℃보다 높고 95℃ 이하인 아크릴계 수지를 함유시킴으로써, 감열 기록체가 충분한 내수성 등을 갖는 것이 알려져 있다(특허문헌 6 등).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개공보 제2015-80852호

(특허문헌 0002) 국제공개공보 WO2019/044462

(특허문헌 0003) 일본 특허공개공보 제2020-066148호

(특허문헌 0004) 일본 특허공개공보 제1993-574호

(특허문헌 0005) 일본 특허공개공보 제2000-238432호

(특허문헌 0006) 국제공개공보 WO2010/110209

발명의 내용

해결하려는 과제

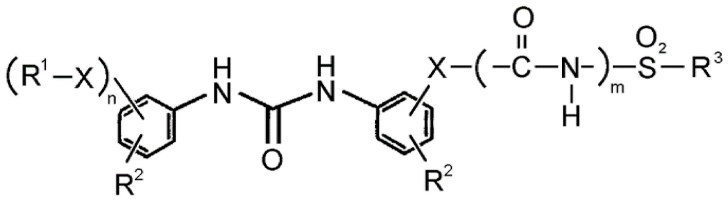
[0009] 따라서, 본 발명은 감열 기록체에 요구되는 다양한 성능 중 고속 인자성이 우수하고, 또한 인자(印字) 주행성, 내유성, 용제 배리어성 등이 우수한 감열 기록체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 감열 기록층에 현색제로서 특정 우레아 화합물을 함유시키고, 감열 기록층 상에 형성한 보호층에 아크릴계 수지를 함유시킴으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 지지체 상에, 무색 내지 담색의 전자 공여성 류코 염료 및 전자 수용성 현색제를 함유하는 감열 기록층 및 상기 감열 기록층 상에 보호층을 갖는 감열 기록체에 있어서, 상기 감열 기록층이 전자 수용성 현색제로서, 하기 일반식(화학식 1)으로 표시되는 우레아 화합물을 적어도 1종 함유하고, 상기 보호층이 아크릴계 수지를 함유하는, 감열 기록체이다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (상기 식에서, X는 -O- 또는 -NH-를 나타내고, R^1은 수소 원자 또는 $-SO_2-R^3$을 나타내며, R^3은 치환 또는 비치환된 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^2는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, m은 0 내지 2의 정수, n은 0 또는 1을 나타낸다.)

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 발색 성능을 가지면서 고속 인자성이 양호한 감열 기록체를 제공할 수 있고, 나아가 인자 주행성, 내유성, 용제 배리어성 등이 양호한 감열 기록체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

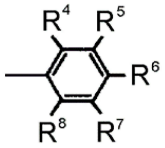
[0016] 본 발명의 감열 기록체는 지지체 상에 감열 기록층 및 상기 감열 기록층 상에 보호층을 가지며, 상기 감열 기록층이 전자 수용성 현색제로서 특정 우레아 화합물을 함유하고, 상기 보호층은 아크릴계 수지를 함유한다.

[0017] 이하, 본 발명의 감열 기록체의 감열 기록층에서 사용되는 각종 재료를 예시하는데, 바인더, 가교제, 안료 등은 상기 과제에 대한 원하는 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 형성된 각 도공층에도 사용하는 것이 가능하다.

[0018] 본 발명의 감열 기록체는 그 감열 기록층이 현색제로서 상기 일반식(화학식1)으로 표시되는 우레아 화합물을 적어도 1종 함유한다. 상기 일반식(화학식 1) 중, R^3은 바람직하게는 치환 또는 비치환된 아릴기이며, 보다 바람

직하게는 하기 식으로 표시되는 기이다 .

[0019] [화학식 11]

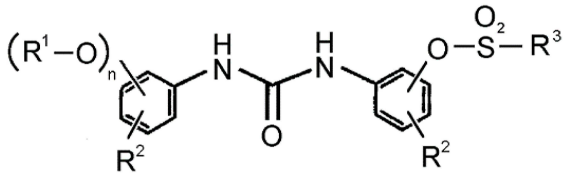
[0020] 

[0021] (상기 식에서, R^4 내지 R^8은 각각 동일하거나 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알킬카르보닐아미노기, 아릴카르보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 아릴술포닐아미노기, 모노알킬아미노기, 디알킬아미노기, 또는 아릴아미노기를 나타낸다.)

[0022] 이 우레아 화합물은 하기 (1) 내지 (3) 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0023] (1) 하기 일반식(화학식 2)으로 표시되는 제1 우레아 화합물,

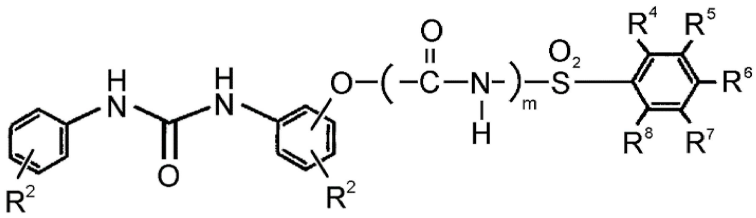
[0024] [화학식 2]

[0025] 

[0026] (상기 식에서, R^1, R^2 및 R^3은 상기와 동일하게 정의된다.)

[0027] (2) 하기 일반식(화학식 3)으로 표시되는 제2 우레아 화합물,

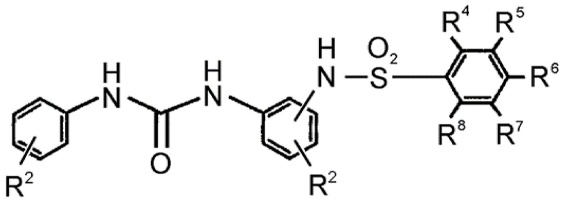
[0028] [화학식 3]

[0029] 

[0030] (상기 식에서, R^2 및 m은 상기와 동일하게 정의되며, R^4 내지 R^8은 후술한다.)

[0031] (3) 하기 식(화학식 4)으로 표시되는 제3 우레아 화합물

[0032] [화학식 4]

[0033] 

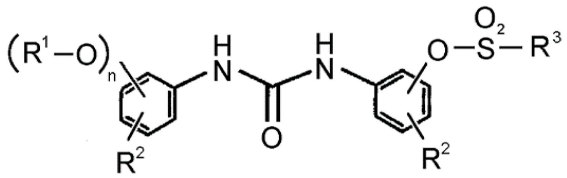
[0034] (상기 식에서, R^2는 상기와 동일하게 정의되며, R^4 내지 R^8은 후술한다.)

[0035] 또한, 본 발명에서 사용하는 우레아 화합물은 상기 (1) 내지 (3)으로 표시되는 우레아 화합물 중에서 선택되는 적어도 2종인 것이 보다 바람직하다. 그러나, 이 경우, 우레아 화합물은 각 (1), (2) 또는 (3) 중에서 2종 이상 선택되지 않는다. 즉, 이 적어도 2종의 우레아 화합물은 제1 우레아 화합물과 제2 우레아 화합물의 병용, 제1

우레아 화합물 및 제3 우레아 화합물의 병용, 제2 우레아 화합물 및 제3 우레아 화합물의 병용, 그리고 (1) 내지 (3)으로 표시되는 제1 내지 제3 우레아 화합물의 병용이다.

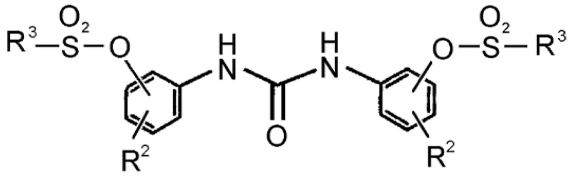
[0036] 본 발명에서 사용하는 제1 우레아 화합물은 하기 식(화학식 2)으로 표시되며, 바람직하게는 하기 식(화학식 5)으로 표시된다.

[0037] [화학식 2]



[0038]

[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] 일반식(화학식 2)에서, R^1은 수소 원자 또는 $-SO_2-R^3$을 나타내고, n은 0 또는 1, 바람직하게는 1을 나타낸다.

[0042] 일반식(화학식 2) 및 일반식(화학식 5)에서, R^3은 치환 또는 비치환된 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 이 알킬기는 예를 들면 직쇄상, 분기쇄상 또는 지환상(脂環狀)의 알킬기이며, 탄소수는 바람직하게는 1 내지 12이다. 이 아랄킬기의 탄소수는 바람직하게는 7 내지 12이고, 이 아릴기의 탄소수는 바람직하게는 6 내지 12이다. 또한, 이들이 치환되어 있는 경우, 그 치환기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 할로겐 원자이다. 또한, 복수의 R^3은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0043] 일반식(화학식 2)의 벤젠 고리 중의 R^1-O-의 위치는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 3위치, 4위치 또는 5위치이다.

[0044] 일반식(화학식 2) 및 일반식(화학식 5)의 벤젠 고리 중의 R^3 내지 SO_2-O-의 위치는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 3위, 4위 또는 5위이다.

[0045] 이 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, 라우릴기 등을 들 수 있다.

[0046] 이 아랄킬기로서는 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 3-페닐프로필기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, m-에틸벤질기, p-에틸벤질기, p-i-프로필벤질기, p-t-부틸벤질기, p-메톡시벤질기, m-메톡시벤질기, o-메톡시벤질기, m,p-디-메톡시벤질기, p-에톡시-m-메톡시벤질기, p-페닐메틸벤질기, p-쿠밀벤질기, p-페닐벤질기, o-페닐벤질기, m-페닐벤질기, p-톨릴벤질기, m-톨릴벤질기, o-톨릴벤질기, p-클로로벤질기 등의 비치환 또는 알킬기, 알콕시기, 아랄킬기, 아릴기 또는 할로겐 원자로 치환된 아랄킬기 등을 들 수 있다.

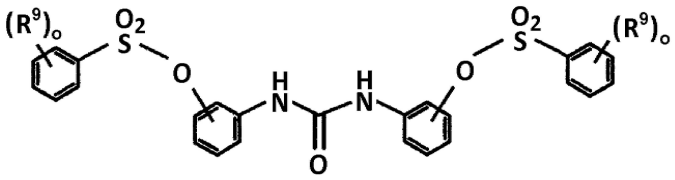
[0047] 이 아릴기로서는 페닐기, p-톨릴기, m-톨릴기, o-톨릴기, 2,5-디메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 3,5-디메틸페닐기, 2,3-디메틸페닐기, 3,4-디메틸페닐기, 메시틸렌기, p-에틸페닐기, p-i-프로필페닐기, p-t-부틸페닐기, p-메톡시페닐기, 3,4-디메톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-클로로페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, t-부틸화나프틸기 등의 비치환 또는 알킬기, 알콕시기, 아랄킬기, 아릴기 또는 할로겐 원자로 치환된 아릴기 등을 들 수 있다.

[0048] R^2는 수소 원자 또는 알킬기, 바람직하게는 수소 원자를 나타내고, 이 알킬기로서는 탄소수 1 내지 4의 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등이다.

[0049] 일반식(화학식 2)의 벤젠 고리 중의 R^2의 위치는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 3위치, 4위치 또는 5위치이다.

[0050] 본 발명의 제1 우레아 화합물로서, 하기 일반식(화학식 6)으로 표시되는 우레아 화합물이 더욱 바람직하다.

[0051] [화학식 6]

[0052] 

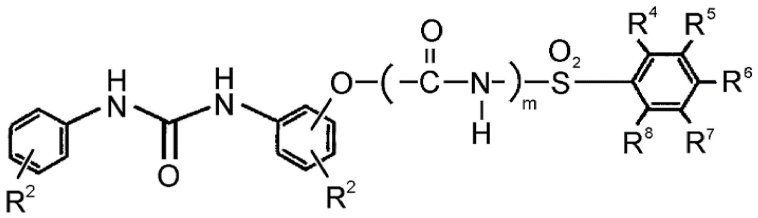
[0053] 일반식(화학식 6)에서, R^9는 알킬기 또는 알콕시기, 바람직하게는 알킬기이며, o는 0 내지 3, 바람직하게는 0 내지 2, 보다 바람직하게는 0 내지 1의 정수를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는 예를 들면 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4이다.

[0054] 일반식(화학식 6)의 벤젠 고리 중의 R^9의 위치는 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 3위치, 4위치 또는 5위치, 바람직하게는 4위치이다.

[0055] 또한, 본 발명의 제1 우레아 화합물로서, 예를 들면, N,N'-디-[3-(벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(벤젠술포닐옥시)-4-메틸-페닐]우레아, N,N'-디-[3-(벤젠술포닐옥시)-4-에틸-페닐]우레아, N,N'-디-[3-(벤젠술포닐옥시)-5-메틸-페닐]우레아, N,N'-디-[3-(벤젠술포닐옥시)-4-프로필-페닐]우레아, N,N'-디-[3-(o-톨루엔술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(m-톨루엔술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-톨루엔술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-톨루엔술포닐옥시)-4-메틸-페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-크실렌술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(m-크실렌술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(메시틸렌술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(1-나프탈렌술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(2-나프탈렌술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-에틸벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-프로필벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-이소프로필벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-t-부틸벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-메톡시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(m-메톡시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(o-메톡시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(m,p-디메톡시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-에톡시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-프로폭시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-부톡시벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-쿠밀벤질술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-쿠밀벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(o-페닐벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-페닐벤젠술포닐)옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(p-클로로벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[4-(벤젠술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[4-(p-톨루엔술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(에탄술포닐옥시)페닐]우레아, N,N'-디-[3-(벤질술포닐옥시)페닐]우레아 등을 들 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 본 발명에서 사용하는 제2 우레아 화합물은 하기 식(화학식 3)으로 표시된다.

[0057] [화학식 3]

[0058] 

[0059] 일반식(화학식 3)에서, R^2, R^4 내지 R^8은 상기와 동일하게 정의된다. 일반식 (화학식 3)에서, R^4 내지 R^8은 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기이다. 특히, R^4, R^5, R^7, R^8로서는 수소 원자가 바람직하고, R^6로서는 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하다. R^6으로서는, 특히 알킬기가 바람직하다

[0060] 이 알킬기(알킬카르보닐옥시기, 알킬카르보닐아미노기, 알킬술포닐아미노기, 모노알킬아미노기, 디알킬아미노기

에 포함되는 것을 포함한다), 및 아릴기(아릴옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 아릴카르보닐아미노기, 아릴술포닐아미노기, 아릴아미노기에 포함되는 것을 포함한다.)에 대해서는, 상기 일반식(화학식 2) 중의 알킬기 및 아릴기와 마찬가지로 정의된다.

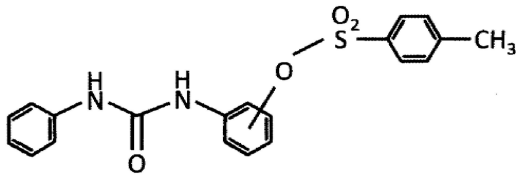
[0061] 이 알콕시기는 예를 들면 직쇄상, 분기쇄상 또는 지환상의 알콕시기이며, 탄소수는 바람직하게는 1 내지 12이다.

[0062] 일반식(화학식 3)의 벤젠 고리 중의 -O-$(CONH)_m$-SO_2-치환 페닐기의 위치는, 바람직하게는 3위치, 4위치 또는 5위치이다(하기 일반식(화학식 7) 및 일반식(화학식 8)에 있어서도 동일하다.).

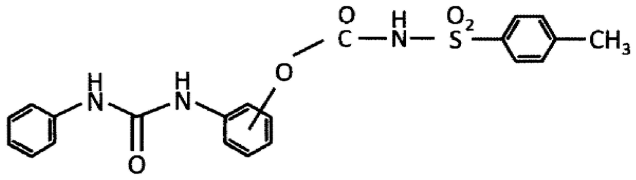
[0063] 일반식(화학식 3)에서, m은 0 내지 2, 바람직하게는 0 내지 1의 정수를 나타낸다.

[0064] 본 발명의 제2 우레아 화합물로서, 하기 일반식(화학식 7) 또는 하기 일반식(화학식 8)으로 표시되는 우레아 화합물이 바람직하다.

[0065] [화학식 7]

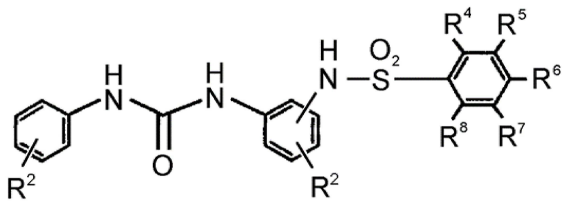
[0066] 

[0067] [화학식 8]

[0068] 

[0069] 본 발명에서 사용하는 제3 우레아 화합물은 하기 화학식(4)로 표시된다.

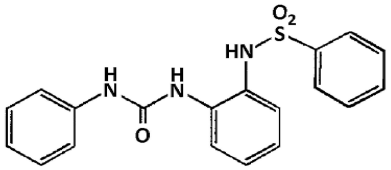
[0070] [화학식 4]

[0071] 

[0072] 일반식(화학식 4)에서, R^2, R^4 내지 R^8은 상기와 동일하게 정의된다.

[0073] 이 제3 우레아 화합물로서는 N-[2-(3-페닐우레이도)페닐]벤젠술폰아미드가 바람직하고, 이 화합물은 하기 식으로 표시되며, 예를 들면, 일본 소다 주식회사로부터 상품명 NKK1304로서 입수 가능하다.

[0074] [화학식 12]

[0075] 

[0076] 본 발명의 감열 기록층 중의 우레아 화합물의 함량(고형분, 우레아 화합물을 복수 포함하는 경우는 총량)은 1.0 내지 70.0중량%, 바람직하게는 5.0 내지 65.0중량%, 보다 바람직하게는 10.0 내지 60.0중량%이다.

[0077] 본 발명의 감열 기록층 중의 제1 우레아 화합물의 동일 함량은 1.0 내지 50.0중량%, 바람직하게는 5.0 내지 40.0중량%이다. 또한, 상기 제2 우레아 화합물의 동일 함량은 5.0 내지 50.0중량%, 바람직하게는 5.0 내지 40.0중량%이다. 또한, 상기 제3 우레아 화합물의 동일 함량은 5.0 내지 50.0중량%, 바람직하게는 5.0 내지 40.0중량%이다.

[0078] 또한, 본 발명의 감열 기록층이 제1 및 제2 우레아 화합물을 포함하는 경우, 감열 기록층 중의 제2 우레아 화합물의 함량은 제1 우레아 화합물 1.0중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 30.0중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 25.0중량부, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 20.0중량부, 특히 바람직하게는 2.0 내지 15.0중량부이다. 또한, 본 발명의 감열 기록층이 제1 및 제3 우레아 화합물을 포함하는 경우, 감열 기록층 중의 상기 제3 우레아 화합물의 함량은 상기 제1 우레아 화합물 1.0중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 30.0중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 25.0중량부, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 20.0중량부, 특히 바람직하게는 2.0 내지 15.0중량부이다. 또한, 본 발명의 감열 기록층이 제2 및 제3 우레아 화합물을 포함하는 경우, 감열 기록층 중의 상기 제3 우레아 화합물의 함량은 상기 제2 우레아 화합물 1.0중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 30.0중량부, 보다 바람직하게는 0.3 내지 25.0중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20.0중량부, 특히 바람직하게는 0.7 내지 15.0중량부이다.

[0079] 본 발명의 감열 기록층은 상기 제1 내지 제3 화합물 이외의 현색제를 사용할 수도 있으며, 이러한 현색제로서, 예를 들어, 활성 백토, 아타팔자이트, 콜로이달 실리카, 규산알루미늄 등의 무기 산성 물질, 4,4'-이소프로필리덴디페놀, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 4,4'-디히드록시디페닐술파이드, 히드로퀴논모노벤질에테르, 4-히드록시벤조산벤질, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 2,4'-디히드록시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰, 4-히드록시-n-프로폭시디페닐술폰, 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰, 4-히드록시-4'-메틸디페닐술폰, 4-히드록시페닐-4'-벤질옥시페닐술폰, 3,4-디히드록시페닐-4'-메틸페닐술폰, 1-[4-(4-히드록시페닐술포닐)페녹시]-4-[4-(4-이소프로폭시페닐술포닐)페녹시]부탄, 일본 특허공개 2003-154760호 공보에 기재된 페놀 축합 조성물, 일본 특허공개 1996-59603호 공보에 기재된 아미노벤젠술폰아미드 유도체, 비스(4-히드록시페닐티오에톡시)메탄, 1,5-디(4-히드록시페닐티오)-3-옥사펜탄, 비스(p-히드록시페닐)아세트산부틸, 비스(p-히드록시페닐)아세트산메틸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,4-비스[α-메틸-α-(4')-히드록시페닐)에틸]벤젠, 1,3-비스[α-메틸-α-(4'-히드록시페닐)에틸]벤젠, 디(4-히드록시-3-메틸페닐)술파이드, 2,2'-티오비스(3-tert-옥틸페놀), 2,2'-티오비스(4-tert-옥틸페놀), WO 02/081229호 또는 일본 공개특허 2002-301873호 공보에 기재된 화합물, 또한 N,N'-디-m-클로로페닐티오우레아 등의 티오우레아 화합물, p-클로로벤조산, 몰식자산스테아릴, 비스[4-(n-옥틸옥시카르보닐아미노)살리실산아연]2수화물, 4-[2-(p-메톡시페녹시)에틸옥시]살리실산, 4-[3-(p-톨릴술포닐)프로필옥시]살리실산, 5-[p-(2-p-메톡시페녹시에톡시)쿠밀]살리실산의 방향족 카르복실산, 및 이들 방향족 카르복실산의 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 티탄, 망간, 주석, 니켈 등의 다가 금속염과의 염, 나아가서는 티오시안산아연의 안티피린 착체(complex), 테레프탈알데히드산과 다른 방향족 카르복실산의 복합 아연염 등을 들 수 있다. 이들 현색제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 1-[4-(4-히드록시페닐술포닐)페녹시]-4-[4-(4-이소프로폭시페닐술포닐)페녹시]부탄은 예를 들면, 주식회사 에이피아이코퍼레이션제 상품명 JKY-214로서 입수가능하며, 일본 특허공개 2003-154760호 공보에 기재된 페놀 축합 조성물은 예를 들면, 주식회사 에이피아이코퍼레이션제 상품명 JKY-224로서 입수 가능하다. 또한, WO02/081229호 등에 기재된 화합물은 일본 소다(주)제 상품명 NKK-395, D-100으로서 입수 가능하다. 이 외에, 일본 특허공개 1998-258577호 공보에 기재된 고급 지방산 금속복염이나 다가 히드록시 방향족 화합물 등의 금속 킬레이트형 발색 성분을 함유할 수도 있다.

[0080] 본 발명의 감열 기록층이 제1 내지 제3 우레아 화합물 이외의 현색제를 함유하는 경우, 감열 기록층 중에 함유되는 전체 현색제(상기 제1 내지 제3 우레아 화합물을 포함한다)에 대한, 사용하는 제1 내지 제3 우레아 화합물의 총 함량(고형분)은 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 80중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90중량% 이상이다.

[0081] 본 발명에서 사용하는 류코 염료로서는 종래의 감압 혹은 감열 기록지 분야에서 공지된 것은 모두 사용가능하며, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 트리페닐메탄계 화합물, 플루오란계 화합물, 플루오렌계 화합물, 디비닐계 화합물 등이 바람직하다. 이하에 대표적인 무색 내지 담색의 염료(염료 전구체)의 구체적인 예를 나타낸다. 또한, 이들 염료 전구체는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0082] <트리페닐메탄계 류코 염료>

[0083] 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드[일명 크리스탈 바이올렛 락톤], 3,3-비스(p-디메틸아미

노페닐)프탈리드[일명 말라카이트 그린 락톤]

[0084] <플루오란계 류코 염료>

[0085] 3-디에틸아미노-6-메틸플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o,p-디메틸아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-클로로플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o-클로로아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(m-메틸아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-n-옥틸아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-n-옥틸아미노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-벤질아미노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-디벤질아미노플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-메틸플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-p-메틸아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-에톡시에틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-7-메틸플루오란, 3-디에틸아미노-7-클로로플루오란, 3-디에틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-7-(o-클로로아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-7-(p-클로로아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란, 3-디에틸아미노-벤조[a]플루오란, 3-디에틸아미노-벤조[c]플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o,p-디메틸아닐리노)플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o-클로로아닐리노)플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-클로로플루오란, 3-디부틸아미노-6-에톡시에틸-7-아닐리노플루오란, 3-디부틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란, 3-디부틸아미노-6-메틸-7-p-메틸아닐리노플루오란, 3-디부틸아미노-7-(o-클로로아닐리노)플루오란, 3-디부틸아미노-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란, 3-디-n-펜틸아미노-7-(p-클로로아닐리노)플루오란, 3-피롤리디노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-피페리디노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-메틸-N-프로필아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-메틸-N-시클로헥실아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-시클로헥실아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-크실릴아미노)-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란, 3-(N-에틸-p-톨루이디노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-클로로-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-테트라히드로퍼퓨릴아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-이소부틸아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-에톡시프로필아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-시클로헥실아미노-6-클로로플루오란, 2-(4-옥사헥실)-3-디메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 2-(4-옥사헥실)-3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 2-(4-옥사헥실)-3-디프로필아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 2-메틸-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-메톡시-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-클로로-3-메틸-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-클로로-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-니트로-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-디에틸아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-페닐-6-메틸-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-벤질-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2-히드록시-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 3-메틸-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-p-(p-디부틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란, 2,4-디메틸-6-[(4-디메틸아미노)아닐리노]-플루오란

[0086] <플루오렌계 류코 염료>

[0087] 3,6,6'-트리스(디메틸아미노)스피로[플루오렌-9,3'-프탈리드], 3,6,6'-트리스(디에틸아미노)스피로[플루오렌-9,3'-프탈리드]

[0088] <디비닐계 류코 염료>

[0089] 3,3-비스-[2-(p-디메틸아미노페닐)-2-(p-메톡시페닐)에테닐]-4,5,6,7-테트라브로모프탈리드, 3,3-비스-[2-(p-디메틸아미노페닐)-2-(p-메톡시페닐)에테닐]-4,5,6,7-테트라클로로프탈리드, 3,3-비스-[1,1-비스(4-피롤리디노페닐)에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라브로모프탈리드,
3,3-비스-[1-(4-메톡시페닐)-1-(4-피롤리디노페닐)에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라클로로프탈리드

[0090] <기타>

[0091] 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈리드, 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-옥틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈리드, 3-(4-시클로헥실에틸아미노-2-메톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈리드, 3,3-비스(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)프탈리드, 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-γ-(3'-니트로)아닐리노락탐, 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-γ-(4'-니트로)아닐리노락탐, 1,1-비스-[2',2',2'',2''-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2,2-디니트릴에탄, 1,1-비스-[2',2',2'',2''-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2-β-나프토일에탄, 1,1-비스-[2',2',2'',2''-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2,2-디아세틸에탄, 비스-[2,2,2',2'-테트라키스-(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-메틸말론산디메틸에스테르

[0092] 본 발명에서 사용하는 증감제로서는 종래 공지된 증감제를 사용할 수 있다. 이러한 증감제로서는 스테아르산 아미드, 팔미트산 아미드 등의 지방산 아마이드, 에틸렌비스아미드, 몬탄산 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 1,2-비스-(3-메틸페녹시)에탄, p-벤질비페닐, β-벤질옥시나프탈렌, 4-비페닐-p-톨릴에테르, m-테르페닐, 1,2-디페녹시에탄, 옥살산디벤질, 옥살산디(p-클로로벤질), 옥살산디(p-메틸벤질), 테레프탈산디벤질, p-벤질옥시벤조산벤질, 디-p-톨릴카보네이트, 페닐-α-나프틸카보네이트, 1,4-디에톡시나프탈렌, 1-히드록시-2-나프토에산페닐에스테르, o-크실렌-비스-(페닐에테르), 4-(m-메틸페녹시메틸)비페닐, 4,4'-에틸렌디옥시-비스-벤조산디벤질에스테르, 디벤조일옥시메탄, 1,2-디(3-메틸페녹시)에틸렌, 비스[2-(4-메톡시-페녹시)에틸]에테르, p-니트로벤조산메틸, p-톨루엔술폰산페닐, o-톨루엔술폰아미드, p-톨루엔술폰아미드 등을 예시할 수 있다. 이들 증감제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0093] 본 발명에서 사용하는 안료로서는 카올린, 소성 카올린, 탄산칼슘, 산화알루미늄, 산화티탄, 탄산마그네슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 규산칼슘, 수산화알루미늄, 실리카 등을 들 수 있으며, 요구 품질에 따라 병용할 수도 있다.

[0094] 본 발명에서 사용하는 바인더로서는 완전 비누화 폴리비닐알코올, 부분 비누화 폴리비닐알코올, 아세토아세틸화 폴리비닐알코올, 카르복시 변성 폴리비닐알코올, 아마이드 변성 폴리비닐알코올, 술폰산 변성 폴리비닐알코올, 부티랄 변성 폴리비닐알코올, 올레핀 변성 폴리비닐알코올, 니트릴 변성 폴리비닐알코올, 피롤리돈 변성 폴리비닐알코올, 실리콘 변성 폴리비닐알코올, 기타 변성 폴리비닐알코올, 히드록시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 스티렌-무수말레산 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 에틸셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체, 카제인, 아라비아검, 산화전분, 에테르화전분, 디알데히드 전분, 에스테르화 전분, 폴리염화비닐, 폴리아세트산비닐, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산에스테르, 폴리비닐부티랄 및 이들 공중합체, 폴리아미드 수지, 실리콘 수지, 석유 수지, 테르펜 수지, 케톤 수지, 쿠마론 수지 등을 예시할 수 있다. 이들 고분자 물질은 물, 알코올, 케톤류, 에스테르류, 탄화수소 등의 용제에 녹여 사용하는 것 외에, 물 또는 다른 매체중에 유화 또는 페이스트상으로 분산된 상태로 사용하여, 요구 품질에 따라서 병용할 수도 있다.

[0095] 본 발명에서 사용하는 윤활제로서는 스테아르산아연, 스테아르산칼슘 등의 지방산금속염, 왁스류, 실리콘 수지류 등을 들 수 있다.

[0096] 본 발명에서는 상기 과제에 대한 원하는 효과를 저해하지 않는 범위에서, 화상부의 내유성 등을 향상시키는 안정제로서, 4,4'-부틸리덴(6-t-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-디-t-부틸-5,5'-디메틸-4,4'-술포닐디페놀, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)부탄, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄 등을 첨가할 수도 있다. 이 밖에 벤조페논계나 트리아졸계의 자외선 흡수제, 분산제, 소포제, 산화방지제, 형광염료 등을 사용할 수 있다.

[0097] 본 발명의 감열 기록층에서 사용하는 류코 염료, 현색제, 증감제, 기타 각종 성분의 종류 및 양은, 요구되는 성능 및 기록 적성에 따라 결정되며, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 류코 염료 1중량부에 대하여 현색제 0.5~10중량부, 증감제 0.1 내지 10중량부, 안료 0.5 내지 20중량부, 안정화제 0.01 내지 10중량부, 기타 성분 0.01 내지 10중량부 정도를 사용한다. 바인더는 감열 기록층 고형분 중 5 내지 25중량% 정도가 적당하다.

[0098] 본 발명에 있어서, 류코 염료, 현색제 및 필요에 따라 첨가하는 재료는 볼밀, 어트라이터(attritor), 샌드 그라인더 등의 분쇄기 혹은 적당한 유화장치에 의해 수 미크론 이하의 입자사이즈가 될 때까지 미립화하고, 바인더 및 목적에 따라 각종 첨가재료를 더하여 도공액으로 만든다. 이 도공액에 사용하는 용매로서는 물 혹은 알코올 등을 사용할 수 있고, 그 고형분은 20 내지 40중량% 정도이다.

[0099] 본 발명의 감열 기록체에서는 감열 기록층 상에 추가로 보호층을 형성하고, 이 보호층은 아크릴계 수지를 함유

한다.

[0100] 본 발명에서는 이 아크릴 수지로서, 바람직하게는 실란 변성 아크릴계 수지 또는 고(高) Tg 아크릴계 수지를 사용한다.

[0101] 본 발명에서 사용하는 실란 변성 아크릴계 수지는 계면활성제의 존재하에서, 복수 종류의 중합성 불포화 단량체를 다단계 유화 중합하여 얻어지는 수성 수지 에멀젼이다.

[0102] 이 실란 변성 아크릴계 수지는 하기 (a1), (a2) 및 (a3)을 (b)의 존재하에서 중합시켜 된 공중합체 A로 이루어진 코어와, 하기 (a1) 및 (a2)를 (b)의 존재하에서 중합시켜 된 공중합체 B로 이루어진 쉘로 구성되는 코어쉘형 입자의 수성 에멀젼이다 .

[0103] (a1) 적어도 1종의 (메타)아크릴산에스테르

[0104] (a2) 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체

[0105] (a3) 카르복실기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체

[0106] (b) 알릴기 및 폴리옥시에틸렌 사슬을 갖는 황산염을 함유하는 중합성 계면활성제

[0107] 이 공중합체 A는 상기 (a1), (a2) 및 (a3)에 스티렌 단량체를 첨가하여 (b)의 존재하에서 중합시켜 될 수도 있으며, 및/또는 공중합체 B는 상기 (a1) 및 (a2)에 스티렌 단량체를 첨가하여 (b)의 존재하에서 중합시켜 될 수도 있다.

[0108] <(a1) 적어도 1종의 (메타)아크릴산에스테르>에 대해서

[0109] 본 명세서에서는 “(메타)아크릴산”이란, 아크릴산과 메타크릴산 쌍방을 나타내며, 아크릴산 및 메타크릴산 중 적어도 1종을 포함하는 것을 의미한다.

[0110] "(메타)아크릴산 에스테르"란, (메타)아크릴산의 에스테르, 즉 (메타)아크릴레이트를 말한다. (메타)아크릴레이트란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 쌍방을 나타내며, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중 적어도 1종을 포함하는 것을 의미한다.

[0111] 또한, 비닐기와 산소가 결합된 구조를 갖는 비닐에스테르, 예를 들면 아세트산비닐 등은 본 명세서에 있어서 (메타)아크릴레이트에 포함되지 않는다.

[0112] (메타)아크릴레이트의 구체적인 예로서, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산베헤닐, 도코실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산알킬에스테르; 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산히드록시알킬에스테르 등을 예시할 수 있다.

[0113] 이들은 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0114] 본 발명의 실시예에 있어서, (메타)아크릴산에스테르로서는 (메타)아크릴산알킬에스테르가 바람직하고, 구체적으로는 메타크릴산메틸(MMA), 아크릴산2-에틸헥실(2EHA), 아크릴산n-부틸(n-BA), 메타크릴산n-부틸(n-BMA), 메타크릴산시클로헥실(CHMA) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0115] <(a2) 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체>에 대해서

[0116] 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체란, 유화 중합 반응에 의해 얻어지는 수성 수지 에멀젼 수지에, 알콕시실릴기를 부여할 수 있는 화합물을 말하고, 본 발명에 따른 수성 수지 에멀젼을 얻을 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0117] 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체는 알콕시실릴기와 에틸렌성 이중 결합을 함께 가지며, 알콕시실릴기와 에틸렌성 이중 결합은 예를 들면 에스테르 결합, 아미드 결합 및 알킬렌기 등의 다른 관능기를 통해 결합할 수도 있다.

[0118] 여기서, “알콕시실릴기”란, 가수분해함으로써 규소에 결합하는 히드록실기(Si-OH)를 부여하는 규소 함유의 관능기를 말한다. “알콕시실릴기”로서, 예를 들어, 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기, 디메톡시실릴기, 디메

톡시메틸실릴기, 디에톡시실릴기, 모노에톡시실릴기 및 모노메톡시실릴기 등의 알콕시실릴기를 예시할 수 있다. 특히, 트리메톡시실릴기 및 트리에톡시실릴기가 바람직하다.

[0119] 본 명세서에 있어서 "에틸렌성 이중 결합"이란, 중합 반응(라디칼 중합)할 수 있는 탄소 원자간 이중 결합을 말한다. 그러한 에틸렌성 이중 결합을 갖는 관능기로서, 예를 들면, 비닐기(CH_2=CH-), (메타)알릴기(CH_2=CH-CH_2- 및 CH_2=C(CH_3)-CH_2-), (메타)아크릴로일옥시기(CH_2=CH-COO- 및 CH_2=C(CH_3)-COO-), (메타)아크릴로일옥시알킬기(CH_2=-COO-R- 및 CH_2= C(CH_3)-COO-R-) 및 -COO-CH=CH-COO- 등을 예시할 수있다.

[0120] 또한, 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체는 상술한 (메타)아크릴산에스테르에 포함되지 않는다.

[0121] 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체로서, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

[0122] $R^{11}Si(OR^{12})(OR^{13})(OR^{14})$ (1)

[0123] 상기 식에서, R^{11}은 에틸렌성 이중 결합을 갖는 관능기이고, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. R^{12}, R^{13} 및 R^{14}는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0124] R^{11}의 에틸렌성 이중 결합을 갖는 관능기로서, 예를 들면 비닐기, (메타)알릴기, (메타)아크릴로일옥시기, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸기, 2-(메타)아크릴로일옥시프로필기, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필기, 2-(메타)아크릴로일옥시부틸기, 3-(메타)아크릴로일옥시부틸기, 4-(메타)아크릴로일옥시부틸을 예시할 수 있다.

[0125] R^{12}, R^{13} 및 R^{14}의 탄소수 1 내지 5의 알킬기로서, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 및 n-펜틸기 등의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 예시할 수 있다.

[0126] "알콕시실릴기를 함유하며 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체"로서는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 및 비닐트리n-부톡시실란 등의 비닐트리알콕시실란을 들 수 있다.

[0127] 구체적으로는, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 및 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란이 바람직하고, 특히, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란이 바람직하다.

[0128] 이들 알콕시실릴기를 함유하며 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0129] <(a3) 카르복실기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체>에 대해서

[0130] 카르복실기를 갖는 단량체로서는 (메타)아크릴산을 들 수 있다. 상술한 바와 같이, (메타)아크릴산이란, 아크릴산 및 메타크릴산 쌍방을 의미한다. (메타)아크릴산으로서 아크릴산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0131] "에틸렌성 이중 결합"에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0132] < (b) 알릴기 및 폴리옥시에틸렌 사슬을 갖는 황산염을 함유하는 중합성 계면 활성제 >에 대하여

[0133] 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산염으로서는, 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산에스테르암모늄염, 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산에스테르나트륨염, 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 가지는 황산에스테르칼륨염을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염, 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르나트륨염, 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르황산에스테르칼륨염; α-[1-[(알릴옥시)메틸]-2-(노닐페녹시)에틸]-ω-폴리옥시에틸렌 황산에스테르암모늄염, α-[1-[(알릴옥시)메틸]-2-(노닐페녹시)에틸]-ω-폴리옥시에틸렌 황산에스테르나트륨염, α-[1-[(알릴옥시)메틸]-2-(노닐페녹시)에틸]-ω-폴리옥시에틸렌 황산에스테르칼륨염; 등을 들 수 있다. 이들 황산염은 단독으로 또는 복수로 사용될 수 있다.

[0134] 본 발명의 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산염으로서는 황산암모늄염이 바람직하고, 즉, 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염, α-[1-[(알릴옥시)메틸]-2-(노닐페녹시)에틸]-ω-폴리옥시에틸렌 황산에스테르염이 본 발명에는 바람직하고, 특히 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염이 본 발명에 있어서 가장 바람직하다.

[0135] 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산염의 시판품으로서, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염인 다이이치공업제약사제의 "아쿠아론 KH-10" (상품명, 폴리옥시에틸렌 사슬 길

이 10), "아쿠아론 KH-1025"(상품명, "아쿠아론 KH-10"의 25% 수용액); α-[1-[(알릴옥시)메틸]-2-(노닐)페녹시)에틸]-ω-폴리옥시에틸렌황산에스테르염인 아사히전화공업사제의 "아데칼리아소프(상표) SR-1025" 등을 들 수 있다.

[0136] 또한, 이 중합성 불포화 단량체는 목적으로 하는 수성 수지 에멀젼이 얻어지는 한, "기타 단량체"를 포함해도 된다. "기타 단량체"란, (메타)아크릴산에스테르, 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체, (메타)아크릴산 이외의 단량체를 말한다.

[0137] "기타 단량체"의 일례를 이하에 나타내는데, 이하에 한정되는 것은 아니다. 스티렌 및 스티렌술폰산 등의 스티렌계 단량체; 이타콘산, 푸마르산, 말레산 등의 불포화 카르복실산 및 그 에스테르; 그리고 (메타)아크릴아미드, 디아세톤(메타)아크릴아미드 등의 아크릴아미드.

[0138] <다단계 유화 중합>

[0139] 본 발명의 실란 변성 아크릴계 수지(수성 수지 에멀젼)는 계면활성제의 존재하에서, 중합성 불포화 단량체를 다단계 유화 중합함으로써 얻어진다.

[0140] 본 발명의 일 실시예에서, 중합성 불포화 단량체를 복수 단계(실질적으로 2단계)의 공정에서 유화 중합한다. 최종단 이외의 중합시에 사용되는 중합성 불포화 단량체(상기 a1, a2, a3 및 b)를 중합성 불포화 단량체 A로 하고, 얻어진 중합체를 공중합체 A라고 하며, 최종 단계의 중합시에 사용되는 중합성 불포화 단량체(상기 a1, a2 및 b)를 중합성 불포화 단량체 B로 하고, 얻어진 중합체를 공중합체 B라고 한다.

[0141] 다단계 유화 중합에 의해 최종적으로 얻어지는 수성 수지 에멀젼은 중합성 불포화 단량체 A가 중합하여 얻어지는 프리에멀젼에 중합성 불포화 단량체 B를 중합시킴으로써 얻어진다.

[0142] 다단계 유화 중합에 의해 얻어진 수성 수지 에멀젼은 다층 구조(코어쉘)이다.

[0143] 본 발명에서는, 다단계 유화 중합에 사용되는 중합성 불포화 단량체 A는 최종 단계 이외에서 사용하는 중합성 불포화 단량체 A와 최종 단계에서 사용하는 중합성 불포화 단량체 B를 가지며, 중합성 불포화 단량체 B와 중합성 불포화 단량체 A의 질량비(중합성 불포화 단량체 B/중합성 불포화 단량체 A)가 30/70 내지 70/30가 바람직하고, 특히 40/60 내지 60/40이 바람직하다.

[0144] 중합성 불포화 단량체 B와 중합성 불포화 단량체 A의 질량비가 상기 비율임으로써, 본 발명의 수성 수지 조성물(수성 수지 에멀젼)은 도공성과 내구성(내수성, 내용제성)의 밸런스가 우수한 것이 된다.

[0145] 공중합체 A 중, 상기 a1, a2 및 a3의 중합성 불포화 단량체의 총 중량에 대한 상기 a2 중합성 불포화 단량체의 비율은, 바람직하게는 0.05 내지 1.0중량%, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.8중량%이고, 상기 a3 중합성 불포화 단량체의 비율은, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 보다 바람직하게는 2.0 내지 6.0중량%, 나머지는 a1 중합성 불포화 단량체인데, 상기 a1, a2 및 a3의 중합성 불포화 단량체의 총 중량에 대한 상기 a1 중합성 불포화 단량체의 비율은, 바람직하게는 89 내지 99중량%, 보다 바람직하게는 90 내지 98중량%이다.

[0146] 공중합체 B 중, 상기 a1 및 a2의 중합성 불포화 단량체의 총 중량에 대한 상기 a2 중합성 불포화 단량체의 비율은, 바람직하게는 0.01 내지 1.0중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.4중량%이며, 나머지는 a1 중합성 불포화 단량체인데, 상기 a1 및 a2의 중합성 불포화 단량체의 총 중량에 대한 상기 a1 중합성 불포화 단량체의 비율은, 바람직하게는 85 내지 99.9중량%, 보다 바람직하게는 95 내지 99.9중량%이다.

[0147] 또한, 공중합체 A 및 B(즉, 실란 변성 아크릴계 수지)의 합성에서의, 상기 a1, a2 및 a3의 중합성 불포화 단량체의 총 중량에 대한 (b) 알릴기 및 폴리옥시에틸렌 사슬을 갖는 황산염을 함유하는 중합성 계면활성제의 비율은, 상기 합성 공정에서의 총량으로, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이다.

[0148] 본 발명의 실란 변성 아크릴계 수지(수성 수지 에멀젼)는 예를 들면 헨켈재팬주식회사로부터 상품명: AQUENCE EPIX BC 21066으로서 입수 가능하다.

[0149] 이하, 이 다단계 유화 중합 공정의 일례를 설명한다.

[0150] 우선, 반응 용기에, (a1) (메타)아크릴산에스테르, (a2) 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체 및 (a3) 카르복실기를 갖는 단량체를 균일하게 혼합하여, 중합성 불포화 단량체 A의 혼합물을 제조한다.

[0151] 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산염에 물(혹은 수성 매체)을 첨가하여 수용액으로 하고, 이 수용액에 중합성 불포화 단량체 A의 혼합물을 첨가하여 단량체 유화물 A를 제조한다.

[0152] 별도의 용기 내에, 단량체 유화물 A와는 별개로, 단량체 유화물 B를 제조한다. 단량체 에멀젼 B의 제조는 단량체 유화물 A의 제조와 마찬가지어도 상관없다. 구체적으로는, (a1) (메타)아크릴산에스테르 및 (a2) 알콕시실릴기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 단량체를 갖는 단량체를 균일하게 혼합하여, 중합성 불포화 단량체 B의 혼합물을 제조한다.

[0153] 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산염의 수용액에 중합성 불포화 단량체 B의 혼합물을 첨가하여 단량체 유화물 B로 한다.

[0154] 다음으로, 교반기, 온도계 등을 구비한 반응기에, 물 및 (b) 알릴기 및 폴리옥시에틸렌기를 갖는 황산염을 투입하고, 단량체 유화물 A의 일부와 촉매를 첨가한다. 반응기 내의 온도를 적당한 온도로 유지한 채, 단량체 유화물 A의 나머지와 촉매를 추가로 적하하여 프리에멀젼을 제조한다.

[0155] 이 프리에멀젼에 단량체 유화물 B와 촉매를 적하하여 중합함으로써, 최종 생성물인 수성 수지 에멀젼을 다단계 유화 중합으로 합성한다.

[0156] 여기서 사용하는 촉매로서는, 예를 들면, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 및 2,2-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로리드, 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 예시할 수 있으며, 특히 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨이 바람직하다.

[0157] 본 발명에서 사용하는 실란 변성 아크릴계 수지의 유리 전이점(Tg)은 바람직하게는 -10℃ 이상 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 0℃ 이상 50℃ 이하이다. 또한, 공중합체 A의 유리전이온도는, 바람직하게는 공중합체 B의 유리전이온도보다 낮다. 또한, 공중합체 A의 유리전이온도가 -20 내지 20℃인 것이 바람직하고, -10 내지 20℃인 것이 보다 바람직하며, -10 내지 15℃인 것이 특히 바람직하다. 또한, 공중합체 B의 유리전이온도가 10 내지 50℃인 것이 바람직하고, 25 내지 50℃인 것이 보다 바람직하며, 30 내지 50℃인 것이 특히 바람직하다.

[0158] 또한, 본 발명에서 사용하는 아크릴계 수지의 최저 막형성 온도(MFT)는 바람직하게는 25℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 0℃ 내지 25℃이다. 최저 막형성 온도(MFT)가 0℃ 내지 25℃인 경우, 특히 용제 배리어성이 양호해진다.

[0159] 또한, 아크릴계 수지의 유리 전이점(Tg) 및 최저 막형성 온도(MFT)는 시차 주사 열량측정(DSC)에 의해 측정한다.

[0160] 본 발명에서 사용하는 고(高) Tg 아크릴계 수지는 비(非)코어쉘형 아크릴계 수지이며, 그 유리 전이점(Tg)은 50℃보다 높고 95℃ 이하이다. 이 Tg는 시차 주사 열량측정(DSC)에 의해 측정한다.

[0161] 이 고 Tg 아크릴계 수지는 (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산과 공중합 가능한 단량체 성분을 포함하며, (메타)아크릴산이 비코어쉘형 아크릴계 수지 100중량부 중 1 내지 10중량부인 것이 바람직하다. (메타)아크릴산은 알칼리 가용성이며, 중화제의 첨가에 의해 비코어쉘형 아크릴계 수지를 수용성 수지로 하는 특성을 가지고 있다. 비코어쉘형 아크릴계 수지를 수용성 수지로 변화시킴으로써, 특히 보호층 중에 안료를 함유하는 경우, 안료에 대한 결합성이 현저하게 향상되고, 다량의 안료 함유하에서도 우수한 강도를 갖는 보호층을 형성할 수 있다. (메타)아크릴산과 공중합 가능한 성분으로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산프로필, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산펜틸, (메타)아크릴산헥실, (메타)아크릴산-2-에틸헥실, (메타)아크릴산옥틸 등의 아크릴산알킬 수지 및 에폭시 수지, 실리콘 수지, 스티렌 또는 그 유도체에 의해 변성된 상기 아크릴산알킬 수지 등의 변성 아크릴산알킬 수지, (메타)아크릴로니트릴, 아크릴산에스테르, 히드록시알킬아크릴산에스테르를 예시할 수 있는데, 특히 (메타)아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴산메틸을 배합하는 것이 바람직하다. (메타)아크릴로니트릴은 비코어쉘형 아크릴계 수지 100부 중 15 내지 70부 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 메타크릴산메틸은 비코어쉘형 아크릴계 수지 100부 중 20 내지 80부 포함하는 것이 바람직하다. (메타)아크릴로니트릴 및 메타크릴산메틸을 포함하는 경우, (메타)아크릴로니트릴을 비코어쉘형 아크릴계 수지 100부 중 15 내지 18부 배합하고, 메타크릴산메틸을 비코어쉘형 아크릴계 수지 100부 중 20 내지 80부 배합하는 것이 바람직하다.

[0162] 본 발명에서 사용될 수 있는 기타 바인더로서는, 완전 비누화 폴리비닐알코올, 부분 비누화 폴리비닐알코올, 아세트아세틸화 폴리비닐알코올, 카르복시 변성 폴리비닐알코올, 아마이드 변성 폴리비닐알코올, 술폰산 변성 폴리비닐알코올, 부티랄 변성 폴리비닐알코올, 올레핀 변성 폴리비닐알코올, 니트릴 변성 폴리비닐알코올, 피롤리돈 변성 폴리비닐알코올, 실리콘 변성 폴리비닐알코올, 기타 변성 폴리비닐알코올 등의 폴리비닐알코올류, (메타)아크릴산 및, (메타)아크릴산과 공중합 가능한 단량체 성분(올레핀을 제외함)으로 이루어진 아크릴계 수지

(상기의 실란 변성 아크릴계 수지 및 고(高) Tg 아크릴계 수지를 제외함), 히드록시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 산화전분, 에테르화전분, 에스테르화전분 등의 전분류, 스티렌-무수말레산 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 카제인, 아라비아검, 폴리염화비닐, 폴리아세트산비닐, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산에스테르, 폴리비닐부티랄, 폴리스티로오스 및 이들 공중합체, 폴리아미드 수지, 실리콘 수지, 석유 수지, 테르펜 수지, 케톤 수지, 쿠마론 수지 등을 예시할 수 있다. 이들 고분자 물질은 물, 알코올, 케톤류, 에스테르류, 탄화수소 등의 용제에 녹여 사용하는 것 외에, 물 또는 다른 매체 중에 유화 또는 페이스트 형태로 분산된 상태에서 사용하며, 요구 품질에 따라서 병용할 수도 있다.

[0163] 본 발명의 보호층은 바인더(상기의 실란 변성 아크릴계 수지 및 고 Tg 아크릴계 수지를 포함함)를 함유하고, 필요에 따라, 감열 기록층에 대해 나타낸 안료 등의 임의 성분을 함유할 수도 있다.

[0164] 보호층 중의 바인더의 양 또는 바인더와 안료의 총량은 고형분으로, 통상적으로 80.0 내지 100.0중량%, 바람직하게는 90.0 내지 100.0중량%이며, 안료 100중량부에 대하여 바인더는 30.0 내지 300.0중량부 정도인 것이 바람직하다.

[0165] 본 발명의 보호층 중의 아크릴계 수지의 함량은, 바람직하게는 5.0 내지 80.0중량%, 보다 바람직하게는 5.0 내지 60.0중량%, 더욱 바람직하게는 15.0 내지 50.0중량%이다.

[0166] 또한, 본 발명의 보호층 중의 실란 변성 아크릴계 수지의 함량은, 바람직하게는 10.0 내지 70.0중량%, 보다 바람직하게는 30.0 내지 60.0중량%이며, 상기 보호층 중의 고 Tg 아크릴계 수지의 함량은, 바람직하게는 5.0 내지 50.0중량%, 보다 바람직하게는 10.0 내지 40.0중량%이다.

[0167] 그 밖의 성분은 각각 보호층 중 15.0중량%, 바람직하게는 10.0중량%를 초과하지 않는다.

[0168] 또한, 본 발명의 보호층에 가교제를 병용할 수도 있다. 가교제로서는, 폴리아민에피클로로히드린 수지, 폴리아미드에피클로로히드린 수지 등의 에피클로로히드린계 수지, 폴리아미드 우레아계 수지, 폴리알킬렌 폴리아민 수지, 폴리알킬렌 폴리아미드 수지, 폴리아민 폴리우레아계 수지, 변성 폴리아민 수지, 변성 폴리아미드 수지, 폴리알킬렌 폴리아민우레아 포르말린 수지, 또는 폴리알킬렌 폴리아민 폴리아미드 폴리우레아 수지 등의 폴리아민/폴리아미드계 수지, 글리옥살, 메틸올멜라민, 멜라민포름알데히드 수지, 멜라민우레아 수지, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산소다, 염화제이철, 염화마그네슘, 붕사, 붕산, 명반, 염화암모늄 등을 예시할 수 있다.

[0169] 본 발명에 있어서, 보호층 중에 가교제로서 에피클로로히드린계 수지 및 폴리아민/폴리아미드계 수지를 각각 함유시키면, 내수성이 특히 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0170] 본 발명의 감열 기록체는 지지체 상에 감열 기록층을 갖는데, 지지체와 감열 기록층 사이에 하도층(下塗層)을 형성할 수도 있다.

[0171] 이 하도층은 주로 바인더와 안료로 이루어진다.

[0172] 하도층에 사용하는 바인더로서는, 일반적으로 사용되고 있는 수용성 고분자 혹은 소수성 고분자의 에멀젼 등이 적절하게 사용가능하다. 구체적인 예로서는, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세탈, 히드록시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 전분과 그 유도체, 폴리아크릴산 소다, 폴리비닐피롤리돈, 아크릴산아미드/아크릴산에스테르 공중합체, 아크릴산아미드/아크릴산에스테르/메타크릴산 공중합체, 스티렌/무수말레산 공중합체 알칼리염, 이소부틸렌/무수말레산 공중합체 알칼리염, 폴리아크릴아미드, 알긴산소다, 젤라틴, 카제인 등의 수용성 고분자, 폴리아세트산비닐, 폴리우레탄, 스티렌/부타디엔 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 염화비닐/아세트산비닐 공중합체, 폴리부틸메타크릴레이트, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체, 스티렌/부타디엔/아크릴계 공중합체 등의 소수성 고분자의 에멀젼을 사용할 수 있다. 이들 바인더는 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

[0173] 하도층에 사용하는 안료로서는, 종래 일반적으로 사용되고 있는 공지의 안료, 구체적인 예로서는 탄산칼슘, 실리카, 산화아연, 산화티탄, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 소성 카올린, 점토, 탈크 등의 무기 안료 등을 사용할 수 있다. 이들 안료는 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

[0174] 하도층 중의 안료는 전체 고형분 100중량부에 대하여 통상적으로 50 내지 95중량부, 바람직하게는 70 내지 90중량부이다.

[0175] 하도층의 도공액에는 필요에 따라 분산제, 가소제, pH 조정제, 소포제, 보수제, 방부제, 착색 염료, 자외선 방

지제 등의 각종 조제를 적절히 배합할 수 있다.

[0176] 본 발명에 있어서, 감열 기록층 및 감열 기록층 이외의 도공층, 즉 보호층, 하도층 등을 도공하는 수단은 특별히 한정되는 것은 아니며, 주지 관용 기술에 따라 도포할 수 있다. 예를 들면, 에어 나이프 코터, 로드 블레이드 코터, 벤트 블레이드 코터, 베벨 블레이드 코터, 롤 코터, 커튼 코터(curtain coater) 등 각종 코터를 구비한 오프 머신 도공기나 온 머신 도공기가 적절히 선택되어 사용된다.

[0177] 감열 기록층 및 감열 기록층 이외의 도공층의 도공량은 요구되는 성능 및 기록 적성에 따라 결정되며, 특별히 한정되는 것은 아닌데, 감열 기록층의 일반적인 도공량은 고형분으로 2 내지 12g/m^2 정도이며, 보호층의 도공량은 고형분으로 0.5 내지 5.0g/m^2가 바람직하다.

[0178] 또한, 각 도공층의 도공 후에 슈퍼 캘린더 처리 등의 평활화 처리를 실시하는 등, 감열 기록체 분야에서의 각종 공지의 기술을 필요 적절하게 부가할 수 있다.

[0179] 실시 예

[0180] 이하, 실시예로 본 발명을 예증하는데, 본 발명을 한정하려는 것은 아니다. 또한, 각 실시예 및 비교예 중, 특별히 언급하지 않는 한 “부”는 “중량부”를 나타내고, “%”는 “중량%”를 나타낸다.

[0181] [실란 변성 아크릴계 수지]

[0182] 이하의 제조예에서, 수성 에멀젼을 (A) 단량체 유화물(공중합체 A) 및 (B) 단량체 유화물(공중합체 B)로부터 제조하였다. (A) 및 (B)를 제조하기 위한 중합성 불포화 단량체, 계면활성제 및 각 첨가제에 대해서 이하에 기재한다.

[0183] 또한, 중합성 불포화 단량체의 호모폴리머 Tg는 문헌값이며, (a) 중합성 불포화 단량체의 공중합체의 Tg와 (b) 중합성 불포화 단량체의 공중합체의 Tg는 이론 계산식으로 산출된 값이다.

[0184] <중합성 불포화 단량체>

[0185] 메타크릴산메틸(메틸메타크릴레이트, 이하 “MMA”라고 함, 후지필름 와코쥰야쿠사 제품, 호모폴리머의 Tg=105℃)

[0186] 아크릴산 2-에틸헥실(2-에틸헥실아크릴레이트, 이하, “2EHA”라고 함, 후지필름 와코쥰야쿠사 제품, 호모폴리머의 Tg=-70℃)

[0187] 아크릴산 n-부틸(n-부틸아크릴레이트, 이하, “n-BA”라고 함, 후지필름 와코쥰야쿠사 제품, 호모폴리머의 Tg=-54℃)

[0188] 메타크릴산 n-부틸(n-부틸메타크릴레이트, 이하, “n-BMA”라고 함, 후지필름 와코쥰야쿠사 제품, 호모폴리머의 Tg=20℃)

[0189] 메타크릴산시클로헥실(시클로헥실메타크릴레이트, 이하, “CHMA”라고 함, 후지필름 와코쥰야구사 제품, 호모폴리머의 Tg=83℃)

[0190] 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(후지필름 와코쥰야쿠사 제품)

[0191] 아크릴산(이하, “AA”라고 함, 후지필름 와코쥰야쿠사 제품, 호모폴리머의 Tg=106℃)

[0192] 스티렌(이하, “St”라고 함, 후지필름 와코쥰야쿠사 제품, 호모폴리머의 Tg=100℃)

[0193] <계면활성제>

[0194] 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염(다이이치공업제약사 제품, 아쿠아론 KH10)(이하 “b”로 나타냄)

[0195] [제조예 1]

[0196] 복수의 중합성 불포화 단량체로부터 단량체 유화물을 제조하고, 그 후, 단량체 유화물로부터 프리에멀젼을 제조하며, 프리에멀젼으로부터 수성 수지 에멀젼을 합성하였다. 구체적인 공정은 이하와 같다.

[0197] ((A) 단량체 유화물의 제조)

[0198] 표 1에 나타낸 바와 같이, (a1-1) MMA 5질량부, (a1-3) BA 23질량부, (a1-4) BMA 10질량부, (a1-5) CHMA 10질량부, (a2) 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.3질량부, (a3) AA2질량부를 균일하게 혼합하여, 중합성 불포화 단량체 용액(50.3질량부)을 제조하였다.

[0199] 물 14질량부, (b) 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염 0.1질량부가 균일하게 혼합된 용액에, 상기 중합성 불포화 단량체 용액을 첨가하고, 교반기로 이들 혼합 용액을 교반하여 (A) 단량체 유화물을 얻었다.

[0200] ((B) 단량체 유화물의 제조)

[0201] (A) 표 1에 나타낸 바와 같이, (a1-1) MMA 16.6질량부, (a1-3) BA 13질량부, (a1-4) BMA 10질량부, (a1-5) CHMA 10질량부, (a2) 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.1질량부를 균일하게 혼합하여 중합성 불포화 단량체 용액을 제조하였다.

[0202] 물 14질량부, (b) 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염 0.1질량부가 균일하게 혼합된 용액에, 상기 중합성 불포화 단량체 용액을 첨가하고, 교반기로 이들 혼합 용액을 교반하여 (B) 단량체 유화물을 얻었다.

[0203] (프리에멀젼의 합성)

[0204] 교반기, 콘덴서 및 온도계를 구비한 반응기에 물 78질량부 및 (b) 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염 1.25질량부를 투입하여, 시스템 내를 질소 가스로 치환한 후, 그 투입액을 80℃로 가열하였다.

[0205] 그 후, 그 투입액에, (A) 단량체 유화물(중합성 불포화 단량체를 50.3질량부 포함하고, 그 중합성 불포화 단량체의 10.1질량부에 상당하는 부분), 1질량%의 과황산나트륨(이하, “SPS”라고도 함) 수용액 2질량부를 첨가하였다.

[0206] 또한, 10분 후, 반응기 내의 온도를 80℃로 유지한 채, 상술한 (A) 단량체 유화물의 나머지((a) 중합성 불포화 단량체 40.2질량부에 상당하는 부분) 및 중합 촉매인 SPS의 1% 수용액 4질량부를 각각 동시에 2시간에 걸쳐 적하하여, 프리에멀젼((a) 중합성 불포화 단량체에 기초한 수성 수지 에멀젼)을 얻었다.

[0207] (수성 수지 에멀젼의 합성)

[0208] 반응기 내의 온도를 80℃로 유지하고, 적하 종료로부터 30분 후, 상술한 (B) 단량체 유화물(불포화 중합성 단량체를 49.7질량부 포함함), SPS의 1% 수용액 4질량부를 각각 동시에 2시간에 걸쳐 상술한 프리에멀젼에 적하하여, 수성 수지 에멀젼을 얻었다.

[0209] 얻어진 수성 수지 에멀젼을 암모니아수로 pH 8.0으로 조정하였다. 수성 수지 에멀젼은 (A) 중합성 불포화 단량체(공중합체 A) 유리전이온도가 -3.8℃, (B) 중합성 불포화 단량체(공중합체 B)의 유리전이온도가 26.7℃, 고형분 농도가 45질량%이었다. 고형분은 105℃의 오븐 속에서 3시간 건조시키고, 건조 전의 질량에 대한 잔류 부분의 질량 백분율이다.

[0210] 얻어진 수성 수지 에멀젼을 실란 변성 아크릴계 수지 1이라고 칭한다.

[0211] [제조예 2 내지 3]

[0212] 표 1에 나타내는 원료의 단량체를 사용하여 제조예 1과 마찬가지로 합성하였다. 표 중의 배합에 관한 숫자는 중량부를 나타낸다. 얻어진 수성 수지 에멀젼을 각각 실란 변성 아크릴계 수지 2 내지 3이라고 칭한다.

표 1

[0213]

	제조예		
	1	2	3
공중합체 A			
(a1) MMA	5	18	21
(a1) 2EHA	-	20	22
(a1) BA	23	-	-
(a1) BMA	10	5	-
(a1) CHMA	10	5	-
(a2) 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	0.3	0.5	0.15
(a3)AA	2	2	2
St	-	-	5
중합성 불포화 단량체(a)의 총량	50.3	50.5	50.15
중합성 불포화 단량체(a)의 공중합체의 유리전이 온도(Tg)℃	-3.8	0.93	0.8
(b) 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염	0.1	0.1	0.9
공중합체 B			
(a1) MMA	16.6	22	33.7
(a1) 2EHA	-	12.2	11
(a1) BA	13		-
(a1) BMA	10	10	-
(a1) CHMA	10	5	-
(a2) 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	0.1	0.3	0.15
St	-	-	5
중합성 불포화 단량체(a)의 총량	49.7	49.5	49.85
중합성 불포화 단량체(b)의 공중합체의 유리전이 온도(Tg)℃	26.7	22.5	44.1
(b) 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염	0.1	0.1	0.9
반응기 내			
(b) 폴리옥시에틸렌-1-(알릴옥시메틸)알킬에테르 황산에스테르암모늄염	1.25	1.25	0.2

[0214] 한편, 감열 기록체의 제조를 위해, 각 분산액 및 도공액을 이하와 같이 제조하였다.

[0215] [각 도공액의 제조]

[0216] 하기 배합으로 이루어지는 배합물을 교반 분산하여, 하도층용 도공액을 제조하였다.

[0217] <하도층용 도공액>

[0218] 소성 카올린(BASF사 제품, 상품명:안시렉스 90)

[0219] 100.0부

[0220] 스티렌 부타디엔 공중합체 라텍스(일본제온사 제품, 상품명: ST5526, 고형분 48%) 10.0부

[0221] 물 50.0부

[0222] 각 분산액 및 도공액을 이하와 같이 제조하였다.

[0223] 하기 배합으로 이루어진 배합물을 교반 분산하여, 하도층용 도공액을 제조하였다.

[0224] <하도층용 도공액>

[0225] 소성 카올린(BASF사 제품, 상품명:안시렉스 90)

[0226] 100.0부

[0227] 스티렌 부타디엔 공중합체 라텍스(일본제온주식회사 제품, 상품명: ST5526, 고형분 48%) 10.0부

[0228] 물 50.0 부

[0229] 하기 배합의 현색제 분산액(A1 내지 A4액), 류코 염료 분산액(B액), 증감제 분산액(C액)을 각각 따로따로 샌드 그라인더로 평균 입자사이즈가 0.5㎛가 될 때까지 습식 마쇄를 행하여 제조하였다.

[0230] 현색제 분산액(A1액)

[0231] N,N'-디-[3-(p-톨루엔술포닐옥시)페닐]우레아(이하, “우레아 화합물 1”이라고 한다.) 6.0부

[0232] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(쿠라레사 제품, 상품명: PVA117, 고형분 10%) 5.0부

[0233] 물 1.5부

[0234] 현색제 분산액(A2액)

[0235] N-[2-(3-페닐우레이도)페닐]벤젠술폰아미드(이하, “우레아 화합물 2”라고 한다.) 6.0부

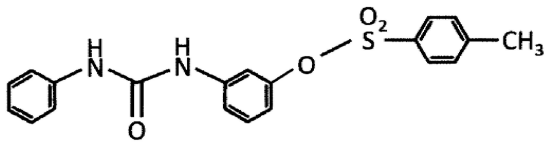
[0236] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(PVA117) 5.0부

[0237] 물 1.5부

[0238] 현색제 분산액(A3액)

[0239] 하기 화학식(화학식 9)로 표시되는 우레아 화합물(이하, “우레아 화합물 3”이라고 한다.) 6.0부

[0240] [화학식 9]



[0241]

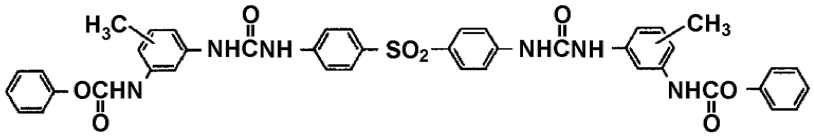
[0242] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(PVA117) 5.0부

[0243] 물 1.5부

[0244] 현색제 분산액(A4액)

[0245] 식(화학식 13)으로 표시되는 우레아우레탄계 화합물(파인에이스사 제품 UU) 6.0 부

[0246] [화학식 13]



[0247]

[0248] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(PVA117) 5.0부

[0249] 물 1.5부

[0250] 현색제 분산액(A5액)

[0251] 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰(미쓰비시케미컬주식회사 제품, NYDS) 6.0부

[0252] 완전 비누화형 폴리비닐알코올수용액(PVA117) 5.0부

[0253] 물 1.5부

[0254] 류코 염료 분산액(B액)

[0255] 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란(야마모토가세이주식회사 제품, 상품명: ODB-2) 6.0부

[0256] 완전 비누화형 폴리비닐알코올수용액(PVA117) 5.0부

[0257] 물 1.5부

[0258] 증감제 분산액(C액)

[0259] 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄(산코사 제품, 상품명: KS232) 6.0부

[0260] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(PVA117) 5.0부

[0261] 물 1.5부

[0262] 이어서, 하기의 비율로 각 분산액을 혼합하여 감열 기록층용 도공액을 제조하였다.

[0263] <감열 기록층용 도공액>

[0264] 현색제 분산액(A1액) 18.0부

[0265] 현색제 분산액(A2액) 18.0부

[0266] 류코 염료 분산액(B액) 18.0부

[0267] 증감제 분산액(C액) 9.0부

[0268] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(PVA117) 25.0부

[0269] 이어서, 하기 비율로 이루어진 배합물을 혼합하여 보호층용 도공액 1 내지 3을 제조하였다.

[0270] <보호층용 도공액 1>

[0271] 수산화알루미늄 분산액(마틴스베르그사 제품, 상품명: 마티핀 OL, 고형분 50%) 9.0부

[0272] 실란 변성 아크릴계 수지 1(Tg 18℃, MFT 22℃, 고형분 40%) 10.0부

[0273] 스테아르산아연(츄쿄유지사 제품, 상품명: 하이드린 Z-7-30, 고형분 30%)

[0274] 2.0부

[0275] <보호층용 도공액 2>

[0276] 수산화알루미늄 분산액(마티핀 OL) 9.0부

[0277] 비코어셸형 아크릴계 수지(실란 변성 없음, 스티렌 아크릴, Tg 55℃, MFT 18℃, 고형분 18%) 22.2부

[0278] 스테아르산아연(하이드린 Z-7-30) 2.0부

[0279] <보호층용 도공액 3>

[0280] 수산화알루미늄 분산액(마티핀 OL) 9.0부

[0281] 완전 비누화형 폴리비닐알코올 수용액(PVA117) 40.0부

[0282] 스테아르산아연(하이드린 Z-7-30) 2.0부

[0283] 글리옥살 수용액(일본합성화학사 제품, 고형분 40%) 3.0부

[0284] <보호층용 도공액 4>

[0285] 카르복시 변성 폴리비닐알코올 수용액(쿠라레사 제품, 상품명: KL118, 고형분 10% <중합도: 약 1700, 비누화도: 95 내지 99몰%, 아세트산나트륨: 3% 이하) 40.0부

[0286] 폴리아미드에피클로로히드린 수지(세이코PMC사 제품, 상품명: WS4020, 고형분 25%) 4.0부

[0287] 변성 폴리아민 수지(타오카화학사 제품, 상품명: 스미레즈 레진 SPI-102A, 고형분 45%) 2.2부

[0288] 수산화알루미늄 분산액(마티핀 OL) 9.0부

[0289] 스테아르산아연(하이드린 Z-7-30) 2.0부

[0290] [실시예 1]

[0291] 지지체(평량 47g/m^2의 상질지)의 일면에, 하도층용 도공액을, 고형분으로 도공량이 10.0g/m^2가 되도록 벤트 블레이드법으로 도공한 후, 건조를 행하여, 하도층 도포지를 얻었다.

[0292] 이 하도층 도공지의 하도층 위에 감열 기록층용 도공액을, 고형분으로 도공량이 6.0g/m^2가 되도록 로드 블레이드법으로 도공한 후, 건조를 행하여, 감열 기록체를 얻었다.

[0293] 그 후, 이 감열 기록층 도공지의 감열 기록층 위에 보호층 도공액 1을, 고형분으로 도공량이 3.0g/m^2가 되도록 커튼법으로 도공한 후, 건조를 행하여, 슈퍼캘린더로 평활도가 100 내지 500초가 되도록 처리하여 감열 기록층체를 얻었다.

[0294] [실시예 2]

[0295] 보호층용 도공액 1에 있어서, 실란 변성 아크릴계 수지 1를 실란 변성 아크릴계 수지 2로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0296] [실시예 3]

[0297] 보호층용 도공액 1에 있어서, 실란 변성 아크릴계 수지 1를 실란 변성 아크릴계 수지 3으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0298] [실시예 4]

[0299] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A2액을 A3액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0300] [실시예 5]

[0301] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A1액을 A3액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0302] [실시예 6]

[0303] 보호층용 도공액 1을 보호층용 도공액 2로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0304] [실시예 7]

[0305] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A1액의 배합 부수를 9부로 변경하고, A4액 9부를 추가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0306] [실시예 8]

[0307] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A2액을 배합하지 않고, A1액을 36부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0308] [실시예 9]

[0309] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A1액을 배합하지 않고, A2액의 배합 부수를 36부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0310] [실시예 10]

[0311] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A1액과 A2액을 배합하지 않고, A3액 36부를 추가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0312] [비교예 1]

[0313] 보호층용 도공액 1을 보호층용 도공액 3으로 변경한 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0314] [비교예 2]

[0315] 보호층용 도공액 1을 보호층용 도공액 4로 변경한 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0316] [비교예 3]

[0317] 보호층을 형성하지 않는 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0318] [비교예 4]

[0319] 보호층을 형성하지 않는 것 이외에는, 실시예 8과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0320] [비교예 5]

[0321] 보호층을 형성하지 않는 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0322] [비교예 6]

[0323] 보호층을 형성하지 않는 것 이외에는, 실시예 5와 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0324] [비교예 7]

[0325] 감열 기록층용 도공액에 있어서, A1액과 A2액을 배합하지 않고, A5액 36부를 추가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 감열 기록체를 제작하였다.

[0326] 제작한 감열 기록체에 대해서, 하기 평가를 실시하였다.

[0327] <발색 성능(인자 농도)>

[0328] 제작한 감열 기록체에 대해서, 오쿠라전기사제의 TH-PMD(감열 기록지 인자시험기, 교세라사제 서멀 헤드를 장착)를 사용하여, 인자 속도 50mm/sec로, 인가 에너지 0.41mJ/dot로 체크 무늬를 인자하였다. 인자부의 인자 농도를 맥베스 농도계(RD-914, 앰버 필터 사용)로 측정하여, 발색 성능(인자 농도)을 평가하였다.

[0329] <인자 주행성(내(耐)헤드이물질성)>

[0330] 제작한 감열 기록체에 대해서, 사토사제 라벨 프린터(레스프리 R-8)로 길이 60cm의 격자 인자를 행하여, 인자 후의 서멀 헤드에 부착된 이물질(헤드 이물질)을 육안으로 하기의 기준으로 평가하였다.

[0331] 우수: 헤드 이물질의 부착이 거의 보이지 않음.

[0332] 좋음: 헤드 이물질의 부착이 조금 보였지만, 형성된 화상의 누락 및 긁힘이 보이지 않아, 실용상 문제가 없는 정도임.

[0333] 나쁨: 헤드 이물질의 부착이 많이 보였고, 형성된 화상의 누락 및 긁힘이 보임.

[0334] <고속 인자(印字) 적성>

[0335] 제작한 감열 기록체에 대해서, 제브라사제 라벨 프린터 140XiIII를 사용하고, 인자 레벨 +10, 인자 속도 25.4cm/초(10인치/초)로, 바코드(CODE39)를 세로 방향(프린터 헤드의 이동 방향과 바코드가 직교)으로 인자하였다.

[0336] 이어서, 인자된 바코드를 바코드 검증기(Honeywell사 제품, QCPC600, 광원 640nm)로 판독 시험을 실시하여, 바코드 판독 적성을 평가하였다. 평가 결과를 ANSI 규격의 심볼 그레이드로 기재하였다.

[0337] 심볼 그레이드: 바코드를 바와 수직 방향으로 10분할하고, 각 개소 1회씩 판독 시험을 실시하여, 그 평균값을 (우수)A, B, C, D, F(열등)의 5단계 평가로 나타낸다.

[0338] <내유성(耐油性)>

[0339] 제작한 감열 기록체에 대해서, 오쿠라 전기사제의 TH-PMD(감열 기록지 인자 시험기, 교세라사제 서멀 헤드를 장착)를 사용하고, 인가 에너지 0.41mJ/dot, 인자 속도 50mm/sec로 체크 무늬를 인자하였다.

[0340] 인자한 감열 기록체에, 샐러드유를 면봉으로 도포하고, 24시간 방치한 후, 인자부의 인자 농도를 맥베스 농도계(RD-914, 앰버 필터 사용)로 측정하였다.

[0341] <용제 배리어성>

[0342] 제작한 감열 기록체의 백지부에, 에탄올(99.5%)을 면봉으로 도포하고, 23℃×50%RH 환경 조건하에 24시간 정치한 후, 이하의 기준으로 육안 평가하였다.

[0343] 우수 : 전혀 발색하지 않음

[0344] 좋음: 약간 발색함

[0345] 나쁨: 강하게 발색함

[0346] <습윤 마찰>

[0347] 제작한 감열 기록체에 대해서, 수돗물을 손가락으로 묻혀 보호층의 표면을 80회 왕복 마찰하고, 보호층 및 감열 기록층의 벗겨짐을 이하의 기준으로 육안 평가하였다.

[0348] 우수 : 보호층 및 감열 기록층의 벗겨짐이 전혀 없음

[0349] 좋음: 보호층이 약간 벗겨지지만, 감열 기록층의 벗겨짐은 없음

[0350] 나쁨: 보호층 및 감열 기록층이 벗겨짐

[0351] <내수블로킹>

[0352] 제작한 감열 기록체에 대해서, 보호층의 표면에 10ml의 수돗물을 적하하고, 보호층의 표면이 내측이 되도록 둘로 접어서, 20gf/cm^2의 가중을 걸어 24시간 정치한 후에 벗기고, 물을 적하한 부분의 보호층 및 감열 기록층의 벗겨짐을 이하의 기준으로 육안 평가하였다.

[0353] 우수 : 블로킹이 전혀 발생하지 않고, 보호층 및 감열 기록층의 벗겨짐이 전혀 없음

[0354] 좋음: 블로킹이 발생하고, 보호층이 약간 벗겨지지만, 감열 기록층의 벗겨짐은 없음

[0355] 나쁨: 강한 블로킹이 발생하고, 보호층 및 감열 기록층이 벗겨지거나, 또는 벗길할 때에 감열 기록체가 파괴됨

[0356] <침지 마찰>

[0357] 제작한 감열 기록체에 대해서, 수돗물에 10분간 침지하여, 보호층의 표면을 손가락으로 20회 왕복 마찰하고, 보호층 및 감열 기록층의 벗겨짐을 이하의 기준으로 육안 평가하였다.

[0358] 우수 : 보호층 및 감열 기록층의 벗겨짐이 전혀 없음

[0359] 좋음: 보호층이 약간 벗겨지지만, 감열 기록층의 벗겨짐은 없음

[0360] 나쁨: 보호층 및 감열 기록층이 벗겨짐

[0361] 결과를 하기 표에 나타내었다.

표 2

[0362]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
감열 기록층에 포함되는 현색제	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	-	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	-	-	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	우레아 화합물 1	-	-
	우레아 화합물 2	우레아 화합물 2	우레아 화합물 2	-	우레아 화합물 2	-	-	-	우레아 화합물 2	-	-	-	-	-	우레아 화합물 2	우레아 화합물 2	-
	-	-	-	-	우레아 화합물 3	-	-	-	-	우레아 화합물 3	-	-	-	-	-	우레아 화합물 3	-
	-	-	-	-	-	-	UU	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NYDS
보호층에 포함되는 바인더	실란 변성 아크릴계 수지 1	실란 변성 아크릴계 수지 2	실란 변성 아크릴계 수지 3	실란 변성 아크릴계 수지 1	실란 변성 아크릴계 수지 1	비코어쉘형 아크릴계 수지	실란 변성 아크릴계 수지 1	실란 변성 아크릴계 수지 1	실란 변성 아크릴계 수지 1	실란 변성 아크릴계 수지 1	완전 비누화형 PVA	카르복시 변성 PVA	없음	없음	없음	없음	실란 변성 아크릴계 수지 1
발색성능 (인자 농도)	1.45	1.44	1.42	1.43	1.44	1.42	1.45	1.33	1.36	1.38	1.32	1.33	1.48	1.37	1.49	1.48	1.39
고속 인자 적성	B2.9	B2.8	B2.9	B2.9	B2.8	B2.7	B2.9	C2.3	B2.6	B2.6	D1.3	D1.1	B2.8	B2.6	B2.9	B2.9	B2.5
인자 주행성	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	좋음	우수	우수	좋음	우수	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨
내유성	우수	우수	우수	우수	좋음	우수	우수	우수	좋음	좋음	우수	우수	좋음	좋음	좋음	나쁨	나쁨
용제 배리어성	우수	우수	우수	우수	우수	좋음	우수	우수	좋음	우수	좋음	우수	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨
슬을 마찰	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	나쁨	좋음	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	우수
내수블로킹	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	좋음
접지 마찰	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	우수	좋음	좋음	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨	나쁨