

(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2007-196600  
(P2007-196600A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/333 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 O 8	2 H O 2 6
<b>B 4 1 M 5/337 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/18 1 1 1	
	B 4 1 M 5/18 1 O 1 D	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-19992 (P2006-19992)	(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18年1月30日 (2006.1.30)	(74) 代理人	100074572 弁理士 河澄 和夫
		(74) 代理人	100126169 弁理士 小田 淳子
		(72) 発明者	加藤 彩 東京都北区王子5丁目2 1番1号 日本製 紙株式会社商品研究所内
		(72) 発明者	緑川 佳美 東京都北区王子5丁目2 1番1号 日本製 紙株式会社商品研究所内

最終頁に続く

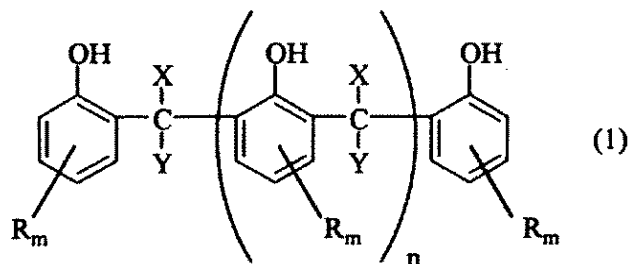
(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 発色感度に優れるとともに、耐水性、印字走行性（スティック、ヘッドカス）が良好な感熱記録体を提供する。

【解決手段】 支持体上に無色又は淡色の塩基性ロイコ染料及び顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、顕色剤として下記一般式（1）で表される縮合物または縮合組成物を含み、かつ感熱記録層にアクリル系ポリマー及びコロイダルシリカを含有することを特徴とする感熱記録体。

【化1】



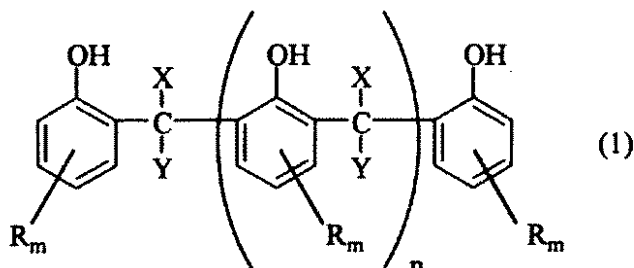
〔式中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示し、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。mは0～3の整数を示す。nは0～3の整数を示す。X及びYは、それぞれ

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に無色又は淡色の塩基性ロイコ染料及び顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、顕色剤として下記一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物を含有し、かつ感熱記録層にアクリル系ポリマー及びコロイダルシリカを含有することを特徴とする感熱記録体。

## 【化 1】



10

[ 式中、R は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルキル基、アルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示し、m 個の R は互いに同一でも、異なってもよい。m は 0 ~ 3 の整数を示す。n は 0 ~ 3 の整数を示す。X 及び Y は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。 ]

## 【請求項 2】

式中 n = 0 の 2 核縮合物を 40 ~ 90 % 含有する、請求項 1 記載の感熱記録体。

20

## 【請求項 3】

前記コロイダルシリカが鎖状構造のコロイダルシリカである請求項 1 記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、無色又は淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、無色又は淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用の小型の携帯端末(ハンディターミナル)や配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。特に、電気、ガス、水道等の検針用途、電車(新幹線等)の社内販売、倉庫での在庫管理等に携帯型のプリンター(ハンディターミナル)を使用することが大きく増加している。このハンディターミナルは、携帯に便利のようにサイズが小型化されており、印字エネルギーや駆動エネルギーが省電力化される傾向にある。このため、感熱記録体の品質も、従来以上に高い発色感度や優れた耐スティッキング性、一般印刷(オフセット印刷など)に対する印刷適性も要求されるようになってきている。さらに、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質、特に耐水性が必要となってきた。

30

## 【0003】

耐水性の改善に関しては、例えば特許文献 1 には、ポリビニルアルコール等の接着剤にイソシアナート系化合物を添加することが記載されているがまだ不十分である。一方、酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンや SBR ラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やスティッキングが発生することがあり、使用

40

50

に際して問題がある。また、特許文献2では接着剤としてコロイダルシリカとアクリル系ポリマーとの複合体を用いること、特許文献3では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び/又はコロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョンを用いることが提案されているが、白紙部の地色に劣るなど、実用上満足できる感熱記録体は未だ得られていない。

【0004】

【特許文献1】特開昭55-159993号公報

【特許文献2】特開平9-207435号公報

【特許文献3】特開平7-266711号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、発色感度に優れるとともに、耐水性、印字走行性（スティック、ヘッドカス）が良好な感熱記録体を提供することを目的とする。

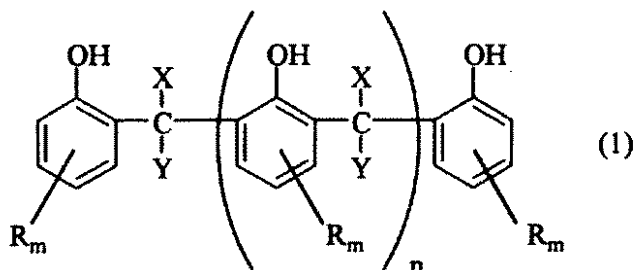
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明では、支持体上に無色又は淡色の塩基性ロイコ染料及び顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、顕色剤として下記一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物を含有し、かつアクリル系ポリマー及びコロイダルシリカを含有することを特徴とする感熱記録体とすることにより、課題を解決するものである。

【0007】

【化1】



[式中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アリアル基又はアラキル基を示し、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。mは0～3の整数を示す。nは0～3の整数を示す。X及びYは、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリアル基を示す。]

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリル系ポリマー、コロイダルシリカ、填料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

【0009】

本発明で使用する前記一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物は、W002/098674式中に記載されている。

【0010】

前記一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物において、式中mの0～3の整数は、好ましくは1～3であり、より好ましくは1である。また、mが2または3の場合に、m個のRは互いに同一でも、異なってもよいが、同一であるのが好ましい。また、mが1～3の場合、Rがフェノール基の水酸基のm-位またはp-位に結合しているのが好ましく、Rがフェノール基の水酸基のp-位に結合しているのがより好ましい。ここで

、m個のRは、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示す。低級アルキル基の炭素数は好ましく1~5(より好ましくは1~4)であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、t-アミル等が挙げられ、また、アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~5であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ等が挙げられる。また、アリール基としては、例えば、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられ、アラルキル基としては、-メチルベンジル、クミル等が挙げられる。なお、m個のRは、それぞれ、低級アルキル基、アリール基又はアラルキル基が好ましく、低級アルキル基が特に好ましい。また、式中、X及びYは、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。該アルキル基は、炭素数が1~5が好ましく、特に好ましくは炭素数が1~4であり、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル等が挙げられる。また、該アリール基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニルである。X及びYは少なくとも一方が水素原子であるのが好ましい。

#### 【0011】

本発明において、一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物は、2核縮合物であるか、または、2核縮合物を主体とし、さらに3~5核縮合物のうちの少なくとも1種を含む縮合組成物であるのが好ましく、特に好ましくは2核縮合物を主体とし、さらに3~5核縮合物のうちの少なくとも1種を含む縮合組成物である。なお、ここで、「3~5核縮合物のうちの少なくとも1種」とは、3核縮合物のみ、3核縮合物と4核縮合物の2種、または、3核縮合物と4核縮合物と5核縮合物の3種のいずれかを意味し、「2核縮合物を主体とし」とは、縮合組成物を構成する縮合物のうちでも2核縮合物の割合が最も多いことを意味する。なお、本発明において、一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物は、本発明の目的が阻害されない範囲であれば、不純物である一般式(1)におけるnが4以上の縮合物(6核体以上の縮合物)が共存する状態で使用されてもよい。

#### 【0012】

好ましい縮合物(2核縮合物)としては、2,2-メチレンビス(4-メチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-エチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-n-プロピルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-n-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-t-アミルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-クミルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-メチルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-エチルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-n-プロピルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-イソプロピルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-t-ブチルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-n-ブチルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-t-アミルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-クミルフェノール)、2,2-ブチリデンビス(4-メチルフェノール)、2,2-ブチリデンビス(4-t-ブチルフェノール)などが挙げられ、このうち2,2-メチレンビス(4-メチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-エチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-n-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-n-プロピルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-t-アミルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-クミルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4-t-ブチルフェノール)、2,2-ブチリデンビス(4-t-ブチルフェノール)が特に好ましい。

#### 【0013】

また、好ましい縮合組成物(2核縮合物を主体とし、さらに3~5核縮合物のうちの少なくとも1種を含む縮合組成物)の具体例としては、上記の好ましい2核縮合物の具体例

として挙げた化合物（２核縮合物）を主体とし、これと対応する３～５核縮合物をさらに含有する縮合組成物が挙げられる。

【００１４】

かかる縮合組成物においては、２核縮合物の含有量は４０～９９％が好ましく、より好ましくは４５～９８％であり、とりわけ好ましくは５０～８０％である。なお、ここでの「％」は高性能液体クロマトグラフィー分析結果における「面積％」を意味する。

【００１５】

本発明において、感熱記録層に、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカの混合体を含有させることで耐水性、さらには耐カス付着性をも向上させることができる。

コロイダルシリカをアクリル樹脂成分中に導入した複合粒子タイプも知られているが、このような複合粒子は混合した場合に比べて耐水性に劣るため、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとは混合して感熱記録層中に含有されることがより好ましい。この理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられる。複合粒子タイプでは、アクリルポリマー粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合しており、感熱記録層の接着剤（バインダー）として使用しても、コロイダルシリカの存在によってアクリル系ポリマー粒子同士が融着あるいは接近しにくくなり、成膜性が阻害されると考えられる。一方、混合の場合は、コロイダルシリカは吸着のような状態でアクリル系ポリマー粒子に弱く結合し、アクリル系ポリマー粒子同士による成膜を妨げることがないため強固な膜が形成され、ひいては耐水性が向上すると考えられる。

【００１６】

本発明で用いられるアクリル系ポリマーとしては、例えば、酢酸ビニル - アクリル酸共重合物、酢酸ビニル - メタクリル酸共重合物、酢酸ビニル - アクリル酸アルキル共重合物、酢酸ビニル - メタクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリル - アクリル酸共重合物、アクリロニトリル - アクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリル - メタクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリル - メタクリル酸 - アクリル酸アルキル - メタクリル酸アルキル - スチレン共重合物、アクリロニトリル - メタクリル酸ジアルキルアミノアルキル - アクリルアミド共重合物、アクリル酸 - メタクリル酸共重合物、アクリル酸 - アクリル酸アルキル共重合物等の金属塩、アクリル酸 - アクリル酸アルキル - アクリルアミド共重合物、アクリル酸 - メタクリルアミド - スチレン酸共重合物、メタクリル酸 - アクリル酸アルキル - メタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸金属塩 - アクリル酸アルキル - メタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸 - アクリル酸アルキル - メタクリル酸アルキル - アクリルアミド共重合物、メタクリル酸 - メタクリル酸アルキル共重合物、アクリル酸アルキル - アクリルアミド - スチレン共重合物、メタクリル酸アルキル - アクリル酸アルキル - 無水マレイン酸共重合物、メタクリル酸アルキル - アクリル酸アルキル - 無水マレイン酸金属塩共重合物、アクリル酸アルキル - スチレン - 無水マレイン酸金属塩共重合物、メタクリル酸アルキル - フマル酸共重合物、アクリル酸アルキル - イタコン酸金属塩共重合物等およびこれらの変性物を、必要に応じて乳化剤等を用いて水系エマルジョンとし用いることができる。

上記のアクリル系ポリマーにおいて、アルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチル、２ - エチルヘキシル等の炭素数１０以下の飽和炭化水素が挙げられ、また金属塩としてはアンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Al等の塩が挙げられる。

良好な造膜性を得るために、使用するアクリルポリマーは、最低造膜温度が１０以上５０未満のものが好ましい。この範囲を外れると、塗工層（感熱層）の耐熱性や耐水性が低下するため好ましくない。アクリル系ポリマーの例としては、モビニール７２７、モビニール７３５、モビニール７４７、モビニール７６７、モビニール１４３０、モビニール９０００、９００１、モビニールDM772、モビニールDM774（いずれもクラリアントポリマー製）等が挙げられる。

【００１７】

本発明で用いられるコロイダルシリカは、無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたコロ

10

20

30

40

50

イド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは10～25nmのものが好ましく、より好ましくは10～20nmである。小さすぎるとコロイダルシリカ分散液の安定性が劣り、また、大きすぎるとアクリル系ポリマーとの結合が弱くなり、ヘッドカス付着やスティッキングが発生する原因となりやすい。また、コロイド溶液のpHは約7～10のものが好ましく使用される。

#### 【0018】

特に、鎖状構造を有するコロイダルシリカを用いることにより、その効果は高いものとなる。この理由は明らかではないが、アクリル系ポリマー粒子と鎖状構造を有するコロイダルシリカを混合体は、アクリル系ポリマー粒子同士以外に鎖状コロイダルシリカ同士の絡み合いによって成膜されるため、空隙が多く有する塗膜となり、優れた断熱効果が発現する。この断熱効果によりアクリル系ポリマー粒子が溶融し難くなるとともに、溶融した発色材料(染料、顕色剤、増感剤)などもこの空隙部位に吸収されるため、優れた耐スティッキング性、耐カス付着性を発現するものと推測される。また、鎖状コロイダルシリカの物理的な絡み合いにより、優れた耐熱性、耐水性を発現すると考えられる。

10

このような鎖状コロイダルシリカとは、一次粒子である球状コロイダルシリカがある特定の個数、直列にあるいは一部分岐してつながったものであり、鎖状コロイダルシリカの大きさ(長さ)は、レーザー散乱法で40～200nmであることが好ましく、鎖状コロイダルシリカの大きさ(長さ)が40nm未満の場合は、空隙率が低くなるためヘッドカス、耐水性共に十分な効果は得られない。また、鎖状コロイダルシリカは、一次粒子の平均粒子径がアクリル系ポリマー粒子の平均粒子径100に対して、5～50の範囲のものが好ましい。さらに、塗料安定性の観点からアニオン性のものが適しており、コロイド溶液のpHは約7～11のものが好ましく使用される。鎖状コロイダルシリカの代表的なものとしては、スノーテックスPS-S、スノーテックスPS-M、スノーテックスUP(日産化学工業製)が挙げられる。

20

#### 【0019】

アクリル系ポリマーの配合量としては、感熱記録層100重量部(以下重量部は固形換算とする)に対して0.1～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは1～20重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低下が起こりやすい。コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリル系ポリマー100重量部に対して10～500重量部が好ましい。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生し、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定性に問題が出やすい。

30

#### 【0020】

本発明で用いる塩基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または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0021】

<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〕

40

#### 【0022】

<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

50

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  
 - オクチルアミノフルオラン ; 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 10  
 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 - ( 20  
 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 - 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 ; 30  
 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 40  
 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 50

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

## 【0023】

10

<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  
 ]

## 【0024】

<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

20

## 【0025】

<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

30

## 【0026】

40

また、本発明においては顕色剤として一般式 ( 1 ) で表される縮合物又は縮合組成物を用いるが、所望の品質に影響を与えない範囲で、感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知の顕色剤を用いることができる。

例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、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 -

50

アリル - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホン、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、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)、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等のフェノール性化合物、4, 4' - ビス(3 - (フェノキシカルボニルアミノ)メチルフェニルウレイド)ジフェニルスルホン(旭化成社製商品名: UU)、国際公開WO02/081229号あるいは特開2002-301873号に記載の化合物(日本曹達社製商品名D-102、D-100)、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、およ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。これらは一種を用いても又は数種を併用してもよい。

#### 【0027】

本発明で用いる増感剤としては、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、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、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、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、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、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、4 - (m - メチルフェノキシメチル)ピフェニル、オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミド、1, 2 - ジフェノキシエタン、1, 2 - ジ(3 - メチルフェノキシ)エタン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。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0028】

本発明で用いることのできるその他の成分として、適宜必要に応じて、顔料や接着剤、いわゆるバインダー、を用いてもよい。

#### 【0029】

本発明で使用する顔料としては、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充填剤などが挙げられる。中でも、高吸油性微粒シリカを使用することは、発色濃度を向上させ、また、低温環境下においてアクリル系ポリマーの粘着性に起因すると考えられるヘッドカス付着やスティッキングを防止することができ好ましい。このような非晶質シリカとしては、平均粒子径5 μm以上、好ましくは5 ~ 10 μm、吸油量は150 ml / 100 g以上

、好ましくは150～400 ml / 100 g、非表面積は150 m<sup>2</sup> / g以下、好ましくは50～150 m<sup>2</sup> / gである。この平均粒子径の測定はマスターサイザー（D50%径）に従って行う。この吸油量の測定はJIS K5101に従って行なう。この非表面積の測定はBET法に従って行う。

この非晶質シリカの平均粒子径が5 μより小さいと、感熱記録層の耐スティッキング性能が悪くなり、10 μより大きいとサーマルヘッドの寿命が短くなったり、用紙の塗工層強度が弱くなったり、画質が悪くなったりする場合がある。また、吸油量が150 ml / 100 gより少ないとヘッドカスやスティッキングに悪く、比表面積が150 m<sup>2</sup> / gより大きいと塗料の白色度低下が起こる場合がある。このような非晶質シリカとしては、例えば、カーブックス101（デグサジャパン製）、ファインシールP-8（トクヤマ製）などが挙げられる。

また、平均粒子径は3 μ以上の炭酸カルシウム（以下「炭カル」ともいう。）を併用して使用することは、ヘッドカスやスティッキングを防止することができ好ましい。なお、平均粒子径の測定はマスターサイザー（D50%径）に従って行う。

このような炭酸カルシウムとしては、例えば、白石カルシウム製の、白艶華PZ（立方型炭酸カルシウム凝集体）、PC/PCX（紡錘型炭酸カルシウム）、カルライトSA（アラゴナイト型炭酸カルシウム）、ツネックスE（紡錘型炭酸カルシウム凝集体）などが挙げられる。

#### 【0030】

バインダーとしては、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることができる。具体的には、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מיד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、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、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、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、ポリスチレン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、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

#### 【0031】

また、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、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ル)ブタン、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)ブタン、4-ベンジルオキシ-4-(2,3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホンエポキシレジン等を添加することもできる。

#### 【0032】

更に、上記材料の他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、蛍光染料等を使用することができる。

#### 【0033】

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、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、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5～10部、顔料0.5～10部程度が使用される。増感剤は、染料1重量部に対して0.5～10重量部程度使用されることが

10

20

30

40

50

好ましい。その他の成分については、本発明の効果を害しない範囲で適当な量を用いることができる。

【0034】

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および一般式(1)で表される縮合物または縮合組成物をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリル系ポリマー、コロイダルシリカ、填料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材(支持体)上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

この塗液に用いる溶媒としては、水、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。

支持体としては、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、不織布等を用いることができる。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。

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要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、アクリル系ポリマー、コロイダルシリカ及び目的に応じて各種の添加剤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、ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。

感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で2~12g/m<sup>2</sup>である。

【0035】

本発明の感熱記録体は、感熱記録層上の高分子物質等のオーバーコート層を省略することができることが特徴であるが、さらに、保存性を高める目的で、オーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、顔料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けたりしてもよい。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等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適宜付加することができる。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」を示す。

[実施例1]

染料、顕色剤及び増感剤の各材料は、それぞれ、予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子径が0.5μmになるまで湿式磨砕を行った。

< 顕色剤分散液 >

2, 2'-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)	60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 (山本化成社製商品名: ODB-2)	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 >

1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン(三光社製商品名: KS-232)	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、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量 $50\text{ g/m}^2$ の上質紙に乾燥後の塗布量が $6\text{ g/m}^2$ 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 $200\sim 600$ 秒になるように処理し、感熱記録体を得た。

顕色剤分散液 36.0部

染料分散液 13.8部

増感剤分散液 36.0部

非晶質シリカ（デグサジャパン社製商品名：カープレックス101）50%分散液 13.0部

炭酸カルシウム（白石カルシウム社製商品名：ツネックスE）50%分散液 13.0部 10

ステアリン酸亜鉛30%分散液 6.7部

アクリル酸エステル共重合体 6.6部

（クラリアントポリマー社製商品名：モビニール735、固形分30%）

球状コロイダルシリカ 5.0部

（クラリアントジャパン社製商品名：クレボゾール40R12、固形分40%）

#### 【0037】

##### [実施例2]

球状コロイダルシリカ5.0部を鎖状コロイダルシリカ（日産化学社製商品名：スノーテックスPS-M、固形分20%）10部に変更した以外は実施例2と同様にして感熱記録体を得た。 20

##### [実施例3]

アクリル酸エステル共重合体6.6部、鎖状コロイダルシリカ5.0部をコロイダルシリカ複合アクリル酸エステル共重合体（クラリアントポリマー社製商品名：モビニール8020、固形分40%）11.6部に変更した以外は実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

##### [実施例4]

アクリル酸エステル共重合体（クラリアントポリマー社製商品名：モビニール735）をアクリル酸エステル共重合体（クラリアントポリマー社製商品名：モビニール727）に変更した以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。 30

##### [実施例5]

2,2'-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)を60%含有する縮合組成物を2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)を60%含有する縮合組成物に変更した以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0038】

##### [比較例1]

鎖状コロイダルシリカを配合しない以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

##### [比較例2]

アクリル酸エステル共重合体を配合しない以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。 40

##### [比較例3]

2,2'-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)を60%含有する縮合組成物を4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンに変更した以外は実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

##### [比較例4]

2,2'-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)を60%含有する縮合組成物を2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルンに変更した以外は実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0039】

上記の実施例及び比較例で得られた感熱記録体について次のような評価を行い、その結 50

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工エネルギー  $0.34 \text{ mJ / dot}$  で印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計 ( RD - 914、アンバーフィルター使用 ) で測定した。

[ 耐水性 ]

画像残存率

大倉電機社製の TH - PMD を使用し、印加工エネルギー  $0.34 \text{ mJ / dot}$  で印字を行った感熱記録体を水に浸し、23 24 時間放置した後、記録部の画像濃度をマクベス濃度計で測定し、下記の式にて画像残存率を算出した。

画像残存率 ( % ) = 試験後の濃度 / 試験前の濃度  $\times 100$

ブロッキング

感熱記録体の表面に水滴を  $50 \mu\text{l}$  垂らし、記録面が内側になるように二つ折りにし、水滴を滴下した記録体の上に  $100 \text{ g / cm}^2$  の荷重をかけ、23 50 % Rh の環境下で 24 時間放置し、その後記録面を剥がし、105 で 2 分間発色させ、記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

：記録面の剥がれがほとんどない

：記録面の剥がれが若干見られる

x : 記録面の剥がれが多い

粘着性

感熱記録体を水に 30 秒浸し、記録面が内側になるように二つ折りにし、 $100 \text{ g / cm}^2$  の荷重をかけてる紙で余分な水を 10 秒間吸い取った後 30 秒間放置し、その後記録面を剥がし、105 で 2 分間発色させ、記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

：記録面の剥がれがほとんどない

：記録面の剥がれが若干見られる

x : 記録面の剥がれが多い

評価結果を下表に示す。

【 0 0 4 0 】

10

20

【表 1】

表 1	顔色剤	アクリル系ホ <sup>○</sup> リマー	コロイダルシリカ
実施例1	2,2'-メチレンビス(4- <i>t</i> -ブ <sup>○</sup> チルフェノール)を60%含有する縮合組成物	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール735)	球状コロイダルシリカ
実施例2	2,2'-メチレンビス(4- <i>t</i> -ブ <sup>○</sup> チルフェノール)を60%含有する縮合組成物	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール735)	鎖状コロイダルシリカ
実施例3	2,2'-メチレンビス(4- <i>t</i> -ブ <sup>○</sup> チルフェノール)を60%含有する縮合組成物	コロイダルシリカ複合アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール8020)	-
実施例4	2,2'-メチレンビス(4- <i>t</i> -ブ <sup>○</sup> チルフェノール)を60%含有する縮合組成物	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール727)	鎖状コロイダルシリカ
実施例5	2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)を60%含有する縮合組成物	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール735)	鎖状コロイダルシリカ
比較例1	2,2'-メチレンビス(4- <i>t</i> -ブ <sup>○</sup> チルフェノール)を60%含有する縮合組成物	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール735)	-
比較例2	2,2'-メチレンビス(4- <i>t</i> -ブ <sup>○</sup> チルフェノール)を60%含有する縮合組成物	-	鎖状コロイダルシリカ
比較例3	4-ヒト <sup>○</sup> ロキシ-4'-イソ <sup>○</sup> プロ <sup>○</sup> キシ <sup>○</sup> フェニルスルホン	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール735)	鎖状コロイダルシリカ
比較例4	2,4'-ジ <sup>○</sup> ヒト <sup>○</sup> ロキシ <sup>○</sup> フェニルスルホン	アクリル酸エステル共重合体 (モビ <sup>○</sup> ニール735)	鎖状コロイダルシリカ

10

20

30

【 0 0 4 1 】

【表 2】

表 2	発色感度	耐水性		
		画像残存率	ブロッキング	粘着性
実施例1	1.31	85	○	△
実施例2	1.32	86	○	○
実施例3	1.28	82	○	△
実施例4	1.25	84	○	△
実施例5	1.24	82	○	○
比較例1	1.27	86	×	×
比較例2	1.29	85	×	×
比較例3	1.35	34	○	○
比較例4	1.24	36	○	×

10

20

## 【0042】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の感熱記録体は、発色感度に優れるとともに、耐水性、印字走行性（スティック、ヘッドカス）が非常に良好であるため、極めて実用的価値が高い。

---

フロントページの続き

(72)発明者 永井 龍夫

東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社商品研究所内

(72)発明者 伊達 隆

東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社商品研究所内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB02 BB30 BB32 BB35 CC07 DD02 DD08 DD09 DD14  
DD32 DD53 FF01

【要約の続き】

れ、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。]

【選択図】 なし