

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7599932号  
(P7599932)

(45)発行日 令和6年12月16日(2024.12.16)

(24)登録日 令和6年12月6日(2024.12.6)

(51)国際特許分類

F I

B 4 1 M 5/44 (2006.01) B 4 1 M 5/44 2 2 0

請求項の数 4 (全18頁)

(21)出願番号	特願2020-203179(P2020-203179)	(73)特許権者	000183484
(22)出願日	令和2年12月8日(2020.12.8)		日本製紙株式会社
(65)公開番号	特開2021-94851(P2021-94851A)		東京都北区王子1丁目4番1号
(43)公開日	令和3年6月24日(2021.6.24)	(74)代理人	100113022
審査請求日	令和5年10月13日(2023.10.13)		弁理士 赤尾 謙一郎
(31)優先権主張番号	特願2019-224166(P2019-224166)	(72)発明者	平井 健二
(32)優先日	令和1年12月12日(2019.12.12)		東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	川 崎 賢太郎
			東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内
		(72)発明者	緑川 佳美
			東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内
		(72)発明者	村田 佑香
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層及び該感熱記録層上に保護層を有する感熱記録体において、該保護層が、シラン変性アクリル系樹脂を含有し、

該シラン変性アクリル系樹脂が、下記(a1)、(a2)及び(a3)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Aから成るコアと、下記(a1)及び(a2)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Bから成るシェルとから成るコアシェル型粒子の水性エマルジョンである感熱記録体。

- (a1)少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル
- (a2)アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体
- (a3)カルボキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体
- (b)アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤

【請求項2】

前記共重合体Aが、前記(a1)、(a2)及び(a3)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成る、及び/又は共重合体Bが、前記(a1)及び(a2)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成る、請求項1に記載の感熱記録体。

【請求項3】

前記共重合体A中、前記a1、a2及びa3成分の合計重量に対する、前記a2成分の割合が0.05~1.0重量%、前記a3成分の割合が0.5~1.0重量%であり、前期共

重合体 B 中、前記 a 1 及び a 2 成分の合計重量に対する、前記 a 2 成分の割合が 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量 % である請求項 1 又は 2 に記載の感熱記録体

【請求項 4】

前記共重合体 A 及び B の前記 a 1、a 2 及び a 3 成分の合計重量に対する、(b) 成分の割合が、総量で 0 . 5 ~ 5 重量 % である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐水性、発色感度、高速印字時の印字画質、インキ密着性、耐溶剤性に優れた感熱記録体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料（以下、染料という）とフェノール性化合物等の電子受容性顕色剤（以下、顕色剤という）とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗液を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。一般に、感熱記録体の保存安定性を向上させる方法として、感熱記録層の上に保護層を設ける方法が知られている。

この感熱記録層や保護層にシラン変性アクリル樹脂を含有させることにより、印刷時のヘッド摩耗を改善したり、感熱記録体の画像保存性や耐水性を改善させることが知られている（特許文献 1、2 等）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平 5 - 5 7 4

【文献】特開 2 0 0 0 - 2 3 8 4 3 2

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、屋外で使用する際の雨などの水分や湿気に対して十分な耐水性を有すると共に、発色感度、高速印字時の印字画質、インキ密着性、耐溶剤性に優れた感熱記録体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討の結果、保護層に、コアシェル型粒子の水性エマルジョンである特定のシラン変性アクリル系樹脂を含有させることにより、感熱記録体が十分な耐水性を有すると共に、発色感度、高速印字時の印字画質、インキ密着性、耐溶剤性に優れることを見出し、本願発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、支持体上に、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有する感熱記録層及び該感熱記録層上に保護層を有する感熱記録体において、該保護層が、シラン変性アクリル系樹脂を含有し、

該シラン変性アクリル系樹脂が、下記 (a 1)、(a 2) 及び (a 3) を (b) の存在下で重合させて成る共重合体 A から成るコアと、下記 (a 1) 及び (a 2) を (b) の存在下で重合させて成る共重合体 B から成るシェルとから成るコアシェル型粒子の水性エマルジョンである感熱記録体である。

(a 1) 少なくとも 1 種の (メタ) アクリル酸エステル

(a 2) アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体

(a 3) カルボキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体

(b) アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明は、屋外で使用する際の雨などの水分や湿気に対して十分な耐水性を有すると共に、発色感度、高速印字時の印字画質、インキ密着性、耐溶剤性に優れた感熱記録体を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

本発明の感熱記録体は、感熱記録層上に設けた保護層が、シラン変性アクリル系樹脂を含有する。本発明で用いるシラン変性アクリル系樹脂は、界面活性剤の存在下で、複数種類の重合性不飽和単量体を多段階乳化重合して得られる水性樹脂エマルジョンである。

10

このシラン変性アクリル系樹脂は、下記(a1)、(a2)及び(a3)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Aから成るコアと、下記(a1)及び(a2)を(b)の存在下で重合させて成る共重合体Bから成るシェルとから成るコアシェル型粒子の水性エマルジョンである。

(a1) 少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル

(a2) アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体

(a3) カルボキシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体

(b) アリル基、及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤

この共重合体Aは、前記(a1)、(a2)及び(a3)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成ってもよく、及び/又は共重合体Bが、前記(a1)及び(a2)にスチレンモノマーを加えて(b)の存在下で重合させて成ってもよい。

20

## 【0008】

<(a1) 少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル>について

本明細書では、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の双方を示し、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を含むことを意味する。

「(メタ)アクリル酸エステル」とは(メタ)アクリル酸のエステル、すなわち(メタ)アクリレートをいう。(メタ)アクリレートとは、アクリレート、メタクリレートの双方を示し、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種を含むことを意味する。

尚、ビニル基と酸素が結合した構造を有するビニルエステル、例えば酢酸ビニル等は、本明細書において、(メタ)アクリレートに含まれない。

30

## 【0009】

(メタ)アクリレートの具体例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベヘニル及びドコシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等を例示できる。

40

これらは単独で又は2種以上併せて用いることができる。

## 【0010】

本発明の実施形態において、(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、具体的には、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)、アクリル酸n-ブチル(n-BA)、メタクリル酸n-ブチル(n-BMA)、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)等が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0011】

<(a2) アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体>について

50

アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体とは、乳化重合反応によって得られる水性樹脂エマルジョン樹脂に、アルコキシシリル基を付与することができる化合物をいい、本発明に係る水性樹脂エマルジョンを得ることができるものであれば特に制限されるものではない。

アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体は、アルコキシシリル基とエチレン性二重結合を共に有し、アルコキシシリル基とエチレン性二重結合は、例えば、エステル結合、アミド結合及びアルキレン基等の他の官能基を介して結合してよい。

ここで「アルコキシシリル基」とは、加水分解することによってケイ素に結合するヒドロキシ基 ( $\text{Si} - \text{OH}$ ) を与えるケイ素含有の官能基をいう。「アルコキシシリル基」として、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシシリル基、モノエトキシシリル基、及びモノメトキシシリル基等のアルコキシシリル基を例示できる。特に、トリメトキシシリル基及びトリエトキシシリル基が好ましい。

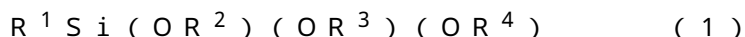
#### 【0012】

本明細書において「エチレン性二重結合」とは、重合反応（ラジカル重合）し得る炭素原子間二重結合をいう。そのようなエチレン性二重結合を有する官能基として、例えば、ビニル基 ( $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ )、(メタ)アリル基 ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$  及び  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$ )、(メタ)アクリロイルオキシ基 ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$  及び  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} -$ )、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基 ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{R} -$  及び  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{R} -$ ) 及び  $-\text{COO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO} -$  等を例示できる。

尚、アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体は、上述の(メタ)アクリル酸エステルに含まれない。

#### 【0013】

アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体として、下記式(1)で示される化合物を例示できる。



式中、 $\text{R}^1$ はエチレン性二重結合を有する官能基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、炭素数1～5のアルキル基である。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、相互に同一でも異なってもよい。

$\text{R}^1$ のエチレン性二重結合を有する官能基として、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル基、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、2-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、3-(メタ)アクリロイルオキシブチル基、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルを例示できる。

#### 【0014】

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ の炭素数1～5のアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、及び*n*-ペンチル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を例示できる。

「アルコキシシリル基を含有しエチレン性二重結合を有する単量体」として、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン及びビニルトリ*n*-ブトキシシランなどのビニルトリアルコキシシランが挙げられる。

具体的には、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及び3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランが好ましく、特に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

これらのアルコキシシリル基を含有しエチレン性二重結合を有する単量体は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

#### 【0015】

<(a3)カルボキシ基及びエチレン性二重結合を有する単量体>について

カルボキシ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸が挙げられる。上述したように、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を意味する。(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリル酸として、アクリル酸を用いることが特に好ましい。

「エチレン性二重結合」については、上述の通りである。

【0016】

<(b) アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤> について

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩としては、アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸エステルアンモニウム塩、アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸エステルナトリウム塩、アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸エステルカリウム塩が挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル) アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、ポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル) アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル) アルキルエーテル硫酸エステルカリウム塩； - [ 1 - [ (アリルオキシ) メチル ] - 2 - (ノニルフェノキシ) エチル ] - - ポリオキシエチレン硫酸エステルアンモニウム塩、 - [ 1 - [ (アリルオキシ) メチル ] - 2 - (ノニルフェノキシ) エチル ] - - ポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩、 - [ 1 - [ (アリルオキシ) メチル ] - 2 - (ノニルフェノキシ) エチル ] - - ポリオキシエチレン硫酸エステルカリウム塩；等が挙げられる。これら硫酸塩は、単独でも複数で用いられても良い。

10

【0017】

本発明のアリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩としては、硫酸アンモニウム塩が好ましく、すなわち、ポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル) アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、 - [ 1 - [ (アリルオキシ) メチル ] - 2 - (ノニルフェノキシ) エチル ] - - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩が本発明には好ましく、特にポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル) アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩が本発明にとって最も望ましい。

20

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩の市販品として、例えば、ポリオキシエチレン - 1 - (アリルオキシメチル) アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩である第一工業製薬社製の「アクアロンKH - 10」(商品名、ポリオキシエチレン鎖長10)、  
「アクアロンKH - 1025」(商品名、「アクアロンKH - 10」の25%水溶液)； - [ 1 - [ (アリルオキシ) メチル ] - 2 - (ノニルフェノキシ) エチル ] - - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩である旭電化工業社製の「アデカリアソープ(商標)SR - 1025」等が挙げられる。

30

【0018】

なお、この重合性不飽和単量体は、目的とする水性樹脂エマルションが得られる限り、「その他の単量体」を含んでよい。「その他の単量体」とは、(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体、(メタ)アクリル酸以外の単量体をいう。

「その他の単量体」の一例を以下に示すが、以下に限定されるものではない。スチレン及びスチレンスルホン酸等のスチレン系単量体；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそのエステル；及び (メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド。

40

【0019】

<多段階乳化重合>

本発明のシラン変性アクリル系樹脂(水性樹脂エマルション)は、界面活性剤の存在下で、重合性不飽和単量体が多段階乳化重合することで得られる。

本発明の一つの実施態様において、重合性不飽和単量体を複数段階(実質2段階)の工程で乳化重合する。最終段以外の重合時に用いられる重合性不飽和単量体(上記a1、a2、a3及びb)を重合性不飽和単量体Aとし、得られた重合体を共重合体Aといい、最終段階の重合時に用いられる重合性不飽和単量体(上記a1、a2及びb)を重合性不飽和単量体Bとし、得られた重合体を共重合体Bという。

50

多段階乳化重合によって最終的に得られる水性樹脂エマルションは、重合性不飽和単量体 A が重合して得られるプレエマルションに、重合性不飽和単量体 B を重合させることで得られる。

【 0 0 2 0 】

多段階乳化重合で得られた水性樹脂エマルションは、多層構造（コアシェル）である。

本発明では、多段階乳化重合に用いられる重合性不飽和単量体 A は、最終段階以外で用いる重合性不飽和単量体 A と最終段階で用いる重合性不飽和単量体 B とを有し、重合性不飽和単量体 B と重合性不飽和単量体 A との質量比（重合性不飽和単量体 B / 重合性不飽和単量体 A ）が 3 0 / 7 0 ~ 7 0 / 3 0 が好ましく、特に 4 0 / 6 0 ~ 6 0 / 4 0 が好ましい。

10

重合性不飽和単量体 B と重合性不飽和単量体 A との質量比が上記割合であることによって、本発明の水性樹脂組成物（水性樹脂エマルション）は、塗工性と耐久性（耐水性、耐溶剤性）のバランスに優れたものとなる。

【 0 0 2 1 】

共重合体 A 中、上記 a 1、a 2 及び a 3 の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記 a 2 重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 0 重量%、より好ましくは 0 . 4 ~ 0 . 8 重量%であり、上記 a 3 重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量%、より好ましくは 2 . 0 ~ 6 . 0 重量%であり、残部は a 1 重合性不飽和単量体であるが、上記 a 1、a 2 及び a 3 の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記 a 1 重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは 8 9 ~ 9 9 重量%、より好ましくは 9 0 ~ 9 8 重量%である。

20

共重合体 B 中、上記 a 1 及び a 2 の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記 a 2 重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量%、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 4 重量%であり、残部は a 1 重合性不飽和単量体であるが、上記 a 1 及び a 2 の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、上記 a 1 重合性不飽和単量体の割合は、好ましくは 8 5 ~ 9 9 . 9 重量%、より好ましくは 9 5 ~ 9 9 . 9 重量%である。

なお、共重合体 A 及び B（即ち、シラン変性アクリル系樹脂）の合成における、上記 a 1、a 2 及び a 3 の重合性不飽和単量体の合計重量に対する、（b）アリル基及びポリオキシエチレン鎖を有する硫酸塩を含有する重合性界面活性剤の割合は、該合成工程における総量で、好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量%である。

30

本発明のシラン変性アクリル系樹脂（水性樹脂エマルション）は、例えば、ヘンケルジャパン株式会社から商品名：AQUENCE EPIX BC 21066として入手可能である。

【 0 0 2 2 】

以下、この多段階乳化重合の工程の一例を記載する。

まず、反応容器に、(a 1)(メタ)アクリル酸エステル、(a 2)アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体 及び(a 3)カルボキシシル基を有する単量体を均一に混合し、重合性不飽和単量体 A の混合物を調製する。

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩に水(若しくは水性媒体)を加えて水溶液とし、この水溶液に重合性不飽和単量体 A の混合物を添加し、単量体乳化物 A を調製する。

40

別の容器内に、単量体乳化物 A とは別に、単量体乳化物 B を調製する。単量体乳化物 B の調製は、単量体乳化物 A の調製と同様で差し支えない。具体的には、(a 1)(メタ)アクリル酸エステル及び(a 2)アルコキシシリル基及びエチレン性二重結合を有する単量体 を有する単量体を均一に混合し、重合性不飽和単量体 B の混合物を調製する。

アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩の水溶液に重合性不飽和単量体 B の混合物を添加し、単量体乳化物 B とする。

【 0 0 2 3 】

次に、攪拌機、温度計等を備えた反応器に、水及び（b）アリル基及びポリオキシエチレン基を有する硫酸塩を仕込み、単量体乳化物 A の一部と、触媒を添加する。反応器内の温度を適温に保ったまま、単量体乳化物 A の残り、触媒をさらに滴化し、プレエマルシ

50

ョンを調製する。

このプレエマルジョンに、単量体乳化物Bと触媒を滴下して重合することで、最終生成物である水性樹脂エマルジョンを多段階乳化重合で合成する。

ここで用いる触媒としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)及び2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、及び2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等を例示することができ、特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが好ましい。

【0024】

本発明で用いるシラン変性アクリル系樹脂のガラス転移点( $T_g$ )は、好ましくは-10以上50以下、より好ましくは0以上50以下である。また、共重合体Aのガラス転移温度は、好ましくは共重合体Bのガラス転移温度より低い。また、共重合体Aのガラス転移温度が-20~20であることが好ましく、-10~20であることがより好ましく、-10~15であることが特に好ましい。さらに、共重合体Bのガラス転移温度が10~50であることが好ましく、25~50であることがより好ましく、30~50であることが特に好ましい。また、本発明で用いるシラン変性アクリル系樹脂の最低造膜温度(MFT)は好ましくは25以下である。

なお、シラン変性アクリル系樹脂のガラス転移点( $T_g$ )及び最低造膜温度(MFT)は示差走査熱量測定(DSC)によって測定する。

【0025】

本発明の保護層は、バインダー(上記シラン変性アクリル系樹脂を含む)を含有し、好ましくは顔料を含有し、その他任意成分を含有してもよい。

保護層中のバインダーと顔料の総量は、固形分で、通常80~100重量%、好ましくは90~100重量%であり、顔料100重量部に対してバインダーは30~300重量部程度であることが好ましい。

本発明の保護層中のシラン変性アクリル系樹脂の含有量は、好ましくは10~70重量%、より好ましくは30~60重量%である。

その外の成分は、それぞれ保護層中15重量%、好ましくは10重量%を超えない。

【0026】

次に、本発明で使用される各種材料を例示するが、バインダー、架橋剤、顔料などは上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、保護層のみならず感熱記録層等をはじめとする必要に応じて設けられた各塗工層にも使用することができる。

【0027】

本発明で使用でき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、アセトアセチル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、ブチラル変性ポリビニルアルコール、オレフィン変性ポリビニルアルコール、ニトリル変性ポリビニルアルコール、ピロリドン変性ポリビニルアルコール、シリコーン変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、アラビアゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラル、ポリスチロース及びそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂などを例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン類、エステル類、炭化水素などの溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することも出来る。

【0028】

10

20

30

40

50

本発明で利用できる架橋剤としては、グリオキザール、メチロールメラミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、メラミン尿素樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、カルボジイミド樹脂、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、ホウ砂、ホウ酸、ミョウバン、塩化アンモニウムなどを例示することができる。本発明で利用できる顔料としては、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又は有機充填剤などが挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明で利用できる顔料としては、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、シリカ、炭酸カルシウム、ケイソウ土、タルク、酸化チタンなどの無機又は有機充填剤などが挙げられる。保護層中に用いる顔料としてはサーマルヘッドの摩耗性などを考慮した場合、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウムが好ましい。

また、顔料のアスペクト比は30以上であることがより好ましい。このような顔料を加えることにより、Tgが高いアクリル系樹脂の欠点である耐可塑性や耐溶剤性を補うことができる。更に顔料を加えると耐スティック性が向上する効果もある。

本発明で利用できる滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ワックス類、シリコーン樹脂類などが挙げられる。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-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等を添加することもできる。このほかにベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明の感熱記録層は、無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料及び電子受容性顕色剤を含有し、更に増感剤、上記のバインダー、架橋剤、滑剤、顔料、その他の各種成分を含有してもよい。

本発明で使用する染料としては、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又は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〕

#### 【 0 0 3 1 】

##### <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-ベンジルアミノフ

10

20

30

40

50



ルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン； 3 -  
 ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロ  
 ロ - 7 - アニリノフルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - p - メチルアニ  
 リノフルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン；  
 3 - ジエチルアミノ - 7 - メチルフルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオ  
 ラン； 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( m - トリフルオロメチルアニリノ ) フルオラン； 3  
 - ジエチルアミノ - 7 - ( o - クロロアニリノ ) フルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 7  
 - ( p - クロロアニリノ ) フルオラン； 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( o - フルオロアニ  
 リノ ) フルオラン； 3 - ジエチルアミノ - ベンゾ [ a ] フルオラン； 3 - ジエチルアミ  
 ノ - ベンゾ [ c ] フルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - フルオラン； 3 - ジ  
 ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチ  
 ル - 7 - ( o , p - ジメチルアニリノ ) フルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル  
 - 7 - ( o - クロロアニリノ ) フルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( p  
 - クロロアニリノ ) フルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( o - フル  
 オロアニリノ ) フルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( m - トリフルオ  
 ロメチルアニリノ ) フルオラン； 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 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

10

20

30

40

50

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

# 【 0 0 3 2 】

< 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 ) エテニル ] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラプロモフタリド； 3 , 3 - ビス - [ 2 - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - 2 - ( p - メトキシフェニル ) エテニル ] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド； 3 , 3 - ビス - [ 1 , 1 - ビス ( 4 - ピロリジノフェニル ) エチレン - 2 - イル ] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラプロモフタリド； 3 , 3 - ビス - [ 1 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - ( 4 - ピロリジノフェニル ) エチレン - 2 - イル ] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド

# 【 0 0 3 3 】

< その他 >

3 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル ) - 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 - アザフタリド； 3 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル ) - 3 - ( 1 - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 - アザフタリド； 3 - ( 4 - シクロヘキシルエチルアミノ - 2 - メトキシフェニル ) - 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 - アザフタリド； 3 , 3 - ビス ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) フタリド； 3 , 6 - ビス ( ジエチルアミノ ) フルオラン - ( 3' - ニトロ ) アニリノラクタム； 3 , 6 - ビス ( ジエチルアミノ ) フルオラン - ( 4' - ニトロ ) アニリノラクタム； 1 , 1 - ビス - [ 2' , 2' , 2'' , 2'' - テトラキス - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - エテニル ] - 2 , 2 - ジニトリルエタン； 1 , 1 - ビス - [ 2' , 2' , 2'' , 2'' - テトラキス - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - エテニル ] - 2 - ナフトイルエタン； 1 , 1 - ビス - [ 2' , 2' , 2'' , 2'' - テトラキス - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - エテニル ] - 2 , 2 - ジアセチルエタン； ビス - [ 2 , 2 , 2' , 2' - テトラキス - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - エテニル ] - メチルマロン酸ジメチルエステル

# 【 0 0 3 4 】

本発明で使用する電子受容性顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものがすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウムなどの無機酸性物質、4 , 4' - イソプロピリデンジフェノール、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 4 - メチルペンタン、4 , 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4 , 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2 , 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4' - イソプロポキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4' - n - プロポキシジフェニルスルホン、ビス ( 3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル ) スルホン、4 - ヒドロキシ - 4' - メチルジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシフェニル - 4' - ベンジルオキシフェニルスルホン、3 , 4 - ジヒドロキシフェニル - 4' - メチルフェニルスルホン、特開平 8 - 5 9 6 0 3 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

10

20

30

40

50

）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、国際公開ＷＯ０２／０８１２２９号あるいは特開２００２－３０１８７３号公報記載の化合物、またＮ，Ｎ’－ジ－ｍ－クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、ｐ－クロロ安息香酸、没食子酸ステアリル、ビス〔４－（ｎ－オクチルオキシカルボニルアミノ）サリチル酸亜鉛〕２水和物、４－〔２－（ｐ－メトキシフェノキシ）エチルオキシ〕サリチル酸、４－〔３－（ｐ－トリルスルホニル）プロピルオキシ〕サリチル酸、５－〔ｐ－（２－ｐ－メトキシフェノキシエトキシ）クミル〕サリチル酸の芳香族カルボン酸、及びこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属塩との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等が挙げられる。これらの顕色剤は、単独又は２種以上混合して使用することもできる。国際公開ＷＯ９７／１６４２０号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物は、日本曹達（株）製商品名Ｄ－９０として入手可能である。また、国際公開ＷＯ０２／０８１２２９号等に記載の化合物は、日本曹達（株）製商品名ＮＫＫ－３９５、Ｄ－１００として入手可能である。この他、特開平１０－２５８５７７号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物などの金属キレート型発色成分を含有することもできる。

#### 【００３５】

本発明では、感熱記録層中に融点が９０以上の増感剤を配合することが発色感度の観点から好ましい。増感剤の融点が９０よりも低いと、スティック、ヘッドカスが発生しやすくなる。本発明で使用する融点９０以上の増感剤としては、ジフェニルスルホン、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、ベンジルオキシナフタレン、１，２－ジ－（３－メチルフェノキシ）エタン、シュウ酸ジ（ｐ－メチルベンジル）などを例示することができるが、この限りではない。これらの増感剤は、単独又は２種以上混合して使用してもよい。

#### 【００３６】

本発明の感熱記録体に使用する電子供与性ロイコ染料、電子受容性顕色剤、増感剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、電子供与性ロイコ染料１重量部に対して電子受容性顕色剤０．５～１０重量部、増感剤０～１０重量部程度、好ましくは０．５～１０重量部程度が使用される。

#### 【００３７】

電子供与性ロイコ染料、電子受容性顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。

#### 【００３８】

上記塗液を紙、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、不織布等任意の支持体に塗工することによって目的とする感熱記録体が得られる。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。

本発明では、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下塗層を感熱記録層の下に設けることもできる。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。本発明の感熱記録体はさらに、感熱記録層と保護層との間に中間層を設けて、この中間層の上に保護層を形成してもよい。

#### 【００３９】

各層の塗工方法としては、ブレード法、エアナイフ法、カーテン法、グラビア法、ロールコーター法等の既知の塗工方法を利用することができる。

#### 【００４０】

保護層の塗工量は通常  $1 \sim 5 \text{ g} / \text{m}^2$  程度である。

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】

##### 【0041】

以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。なお、各実施例及び比較例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

##### 【0042】

以下の製造例で、水性エマルションを(A)単量体乳化物(共重合体A)及び(B)単量体乳化物(共重合体B)から調製した。(A)及び(B)を製造するための重合性不飽和単量体、界面活性剤、及び各添加剤について以下に記載する。

尚、重合性不飽和単量体のホモポリマーT<sub>g</sub>は、文献値であり、(a)重合性不飽和単量体の共重合体のT<sub>g</sub>と(b)重合性不飽和単量体の共重合体のT<sub>g</sub>は、理論計算式で算出された値である。

##### 【0043】

#### <重合性不飽和単量体>

メタクリル酸メチル(メチルメタクリレート、以下、「MMA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = 105 )

アクリル酸2-エチルヘキシル(2-エチルヘキシルアクリレート、以下、「2EHA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = -70 )

アクリル酸n-ブチル(n-ブチルアクリレート、以下、「n-BA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = -54 )

メタクリル酸n-ブチル(n-ブチルメタクリレート、以下、「n-BMA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = 20 )

メタクリル酸シクロヘキシル(シクロヘキシルメタクリレート、以下、「CHMA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = 83 )

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(富士フィルム和光純薬社製)

アクリル酸(以下、「AA」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = 106 )

スチレン(以下、「St」という、富士フィルム和光純薬社製、ホモポリマーのT<sub>g</sub> = 100 )

##### 【0044】

#### <界面活性剤>

ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩(第一工業製薬社製、アクアロンKH10)(以下「b」で表す)

##### 【0045】

#### [製造例1]

複数の重合性不飽和単量体から単量体乳化物を調製し、その後、単量体乳化物からプレエマルションを調製し、プレエマルションから水性樹脂エマルションを合成した。具体的な工程は以下のとおりである。

##### 【0046】

#### ((A)単量体乳化物の調製)

表1に示されるように、(a1-1)MMA5質量部、(a1-3)BA23質量部、(a1-4)BMA10質量部、(a1-5)CHMA10質量部、(a2)3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.3質量部、(a3)AA2質量部を均一に混合し、重合性不飽和単量体溶液(50.3質量部)を調製した。

水14質量部、(b)ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩0.1質量部が均一に混合された溶液に、上記重合性不飽和単量体溶液を添加し、攪拌機でこれら混合溶液を攪拌して(A)単量体乳化物を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

## ( ( B ) 単量体乳化物の調製 )

( A ) 表 1 に示されるように、(a1-1)MMA 16 . 6 質量部、(a1-3)BA 1 3 質量部、(a1-4)BMA 1 0 質量部、(a1-5)CHMA 1 0 質量部、(a2)3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0 . 1 質量部を均一に混合し、重合性不飽和単量体溶液を調製した。

水 1 4 質量部、( b ) ポリオキシエチレン-1-( アリルオキシメチル ) アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩 0 . 1 質量部が均一に混合された溶液に、上記重合性不飽和単量体溶液を添加し、攪拌機でこれら混合溶液を攪拌して ( B ) 単量体乳化物を得た。

## 【 0 0 4 8 】

## ( プレエマルジョンの合成 )

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた反応器に、水 7 8 質量部及び ( b ) ポリオキシエチレン-1-( アリルオキシメチル ) アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩 1 . 2 5 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、その仕込み液を 8 0 に加熱した。

その後、その仕込み液に、( A ) 単量体乳化物 ( 重合性不飽和単量体を 5 0 . 3 質量部含み、その重合性不飽和単量体の 1 0 . 1 質量部に相当する部分 )、1 質量 % の過硫酸ナトリウム ( 以下、 「 S P S 」 ともいう ) 水溶液 2 質量部を添加した。

さらに 1 0 分後、反応器内の温度を 8 0 に保ったまま、上述の ( A ) 単量体乳化物の残り ( ( a ) 重合性不飽和単量体 4 0 . 2 質量部に相当する部分 ) 及び重合触媒である S P S の 1 % 水溶液 4 質量部を各々同時に 2 時間かけて滴下し、プレエマルジョン ( ( a ) 重合性不飽和単量体に基づく水性樹脂エマルジョン ) を得た。

## 【 0 0 4 9 】

## ( 水性樹脂エマルジョンの合成 )

反応器内の温度を 8 0 に保ち、滴下終了から 3 0 分後、上述の ( B ) 単量体乳化物 ( 不飽和重合性単量体を 4 9 . 7 質量部含む )、S P S の 1 % 水溶液 4 質量部を、各々同時に 2 時間かけて上述のプレエマルジョンに滴下し、水性樹脂エマルジョンを得た。

得られた水性樹脂エマルジョンをアンモニア水で pH 8 . 0 に調整した。水性樹脂エマルジョンは、( A ) 重合性不飽和単量体 ( 共重合体 A ) ガラス転移温度が - 3 . 8 、( B ) 重合性不飽和単量体 ( 共重合体 B ) のガラス転移温度が 2 6 . 7 、固形分濃度が 4 5 質量 % であった。固形分は、1 0 5 のオープン中で 3 時間乾燥し、乾燥前の質量に対する残留する部分の質量百分率である。

得られた水性樹脂エマルジョンをシラン変性アクリル系樹脂 1 と呼ぶ。

## 【 0 0 5 0 】

## [ 製造例 2 ~ 5 ]

表 1 に示す原料の単量体を用いて製造例 1 と同様に合成した。表中の配合に関する数字は重量部を表す。得られた水性樹脂エマルジョンをそれぞれシラン変性アクリル系樹脂 2 ~ 5 と呼ぶ。

## 【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	製造例				
	1	2	3	4	5
共重合体A					
(a1) MMA	5	18	21	15	15
(a1) 2EHA	—	20	22	23.6	—
(a1) BA	23	—	—	—	18
(a1) BMA	10	5	—	5	5
(a1) CHMA	10	5	—	5	10
(a2) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.3	0.5	0.15	0.3	0.1
(a3)AA	2	2	2	2	2
St	—	—	5	—	—
重合性不飽和単量体の総量	50.3	50.5	50.15	50.9	50.1
重合性不飽和単量体の共重合体のガラス転移温度(T <sub>g</sub> ) °C	-3.8	0.93	0.8	-9.9	17
(b)ホリオキシエチレン-1-(アリロキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩	0.1	0.1	0.9	0.13	0.1
共重合体B					
(a1) MMA	16.6	22	33.7	23.7	16.8
(a1) 2EHA	—	12.2	11	—	—
(a1) BA	13	—	—	15.3	18
(a1) BMA	10	10	—	5	5
(a1) CHMA	10	5	—	5	10
(a2) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.1	0.3	0.15	0.1	0.1
St	—	—	5	—	—
重合性不飽和単量体の総量	49.7	49.5	49.85	49.1	49.9
重合性不飽和単量体の共重合体のガラス転移温度(T <sub>g</sub> ) °C	26.7	22.5	44.1	26.4	16.9
(b)ホリオキシエチレン-1-(アリロキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩	0.1	0.1	0.9	0.13	0.1
反応器内					
(b)ホリオキシエチレン-1-(アリロキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩	1.25	1.25	0.2	1.25	1.8

## 【0052】

一方、感熱記録体の製造のため、各分散液と塗工液を以下のように調製した。

## [各塗工液の調製]

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗り層用塗工液を調製した。

## &lt;下塗り層用塗工液&gt;

焼成カオリン（BASF社製、商品名：アンシレックス90） 100.0部

スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（日本ゼオン社製、

商品名：ST5526、固形分48%） 10.0部

水

50.0部

## 【0053】

下記配合の顔色剤分散液（A液）、ロイコ染料分散液（B液）、増感剤分散液（C液）を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径0.5 μmになるまで湿式磨砕を行

った。

【 0 0 5 4 】

顕色剤分散液 ( A 液 )

4 - ヒドロキシ - 4' - イソプロポキシジフェニルスルホン ( 三菱ケミカル株式会社製、商品名 : N Y D S )	6 . 0 部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 ( クラレ社製、商品名 : P V A 1 1 7 、固形分 1 0 % )	5 . 0 部
水	1 . 5 部

【 0 0 5 5 】

ロイコ染料分散液 ( B 液 )

3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン ( 山本化成社製、 商品名 : O D B - 2 )	6 . 0 部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 ( P V A 1 1 7 )	5 . 0 部
水	1 . 5 部

【 0 0 5 6 】

増感剤分散液 ( C 液 )

1 , 2 - ビス - ( 3 - メチルフェノキシ ) エタン ( 三光社製、 商品名 : K S 2 3 2 )	6 . 0 部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 ( P V A 1 1 7 )	5 . 0 部
水	1 . 5 部

【 0 0 5 7 】

次いで、下記の割合で各分散液を混合して感熱記録層用塗工液を調製した。

< 感熱記録層用塗工液 >

顕色剤分散液 ( A 液 )	3 6 . 0 部
ロイコ染料分散液 ( B 液 )	1 8 . 0 部
増感剤分散液 ( C 液 )	9 . 0 部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 ( P V A 1 1 7 )	2 5 . 0 部

【 0 0 5 8 】

次いで、下記割合からなる配合物を混合して保護層用塗工液 1 ~ 2 を調製した。

< 保護層用塗工液 1 >

水酸化アルミニウム分散液 ( マーティンスベルグ社製、 商品名 : マーティフィン O L 、固形分 5 0 % )	9 . 0 部
シラン変性アクリル系樹脂 1 ( T g 1 8 、 M F T 2 2 、固形分 4 0 % )	1 0 . 0 部
ステアリン酸亜鉛 ( 中京油脂社製、商品名 : ハイドリン Z - 7 - 3 0 、 固形分 3 0 % )	2 . 0 部

【 0 0 5 9 】

< 保護層用塗工液 2 >

水酸化アルミニウム分散液 ( マーティフィン O L )	9 . 0 部
完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液 ( P V A 1 1 7 )	4 0 . 0 部
ステアリン酸亜鉛 ( ハイドリン Z - 7 - 3 0 )	2 . 0 部
グリオキザール水溶液 ( 日本合成化学社製、固形分 4 0 % )	3 . 0 部

【 0 0 6 0 】

[ 実施例 1 ]

支持体 ( 坪量  $47 \text{ g} / \text{m}^2$  の上質紙 ) の片面に、下塗り層用塗工液を、固形分で塗工量  $10.0 \text{ g} / \text{m}^2$  となるようにベントブレード法で塗工した後、乾燥を行ない、下塗り層塗工紙を得た。

この下塗り層塗工紙の下塗り層上に、感熱記録層用塗工液を、固形分で塗工量  $6.0 \text{ g} / \text{m}^2$  となるようにロッドブレード法で塗工した後、乾燥を行い、感熱記録層塗工紙を得た。

10

20

30

40

50

次いで、この感熱記録層塗工紙の感熱記録層上に、保護層用塗工液 1 を、固形分で塗工量  $3.0 \text{ g/m}^2$  となるようにカーテン法で塗工した後、乾燥を行い、スーパーカレンダーで平滑度が  $100 \sim 500$  秒になるように処理して感熱記録体を作製した。

【0061】

[比較例 1]

保護層用塗工液 1 において、シラン変性アクリル系樹脂 1 (以下「アクリル系樹脂 A」という。)をアクリル系樹脂 B (シラン変性なし、非コアシェル型、スチレンアクリル、 $T_g 2$ 、 $MFT 10$ 、固形分  $40\%$ )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製した。

[比較例 2]

保護層用塗工液 1 において、アクリル系樹脂 A をアクリル系樹脂 C (シラン変性なし、コアシェル型、スチレンアクリル、 $T_g 92$ 、 $MFT 50$ 、固形分  $40\%$ )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製した。

[比較例 3]

保護層用塗工液 1 において、アクリル系樹脂 A  $10.0$  部を、アクリル系樹脂 D (シラン変性なし、非コアシェル型、スチレンアクリル、 $T_g 55$ 、 $MFT 18$ 、固形分  $18\%$ )  $22.2$  部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 4]

保護層用塗工液 1 を保護層用塗工液 2 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製した。

【0062】

作製した感熱記録体について、下記評価を行った。

<発色性能(印字濃度)>

作製した感熱記録体について、大倉電機社製の TH-PMD (感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着)を用い、印字速度  $50 \text{ mm/sec}$  で、印加エネルギー  $0.35 \text{ mJ/dot}$  と  $0.41 \text{ mJ/dot}$  で市松模様を印字した。印字部の印字濃度をマクベス濃度計 (RD-914、アンバーフィルター使用)で測定し、発色性能(印字濃度)を評価した。

【0063】

<高速印字適性>

作製した感熱記録体について、ゼブラ社製ラベルプリンタ 140XiIIIを用い、印字レベル +10、印字速度  $25.4 \text{ cm/秒}$  ( $10$  インチ/秒)で、バーコード (CODE 39)を縦方向(プリンタヘッドの移動方向とバーコードが直交)に印字した。

次いで、印字されたバーコードをバーコード検証機 (Honeywell社製、QCC600、光源  $640 \text{ nm}$ )で読み取り試験を実施し、バーコード読み取り適性を評価した。評価結果をANSI規格のシンボルグレードで記した。

シンボルグレード:バーコードをバーと垂直方向に  $10$  分割して、各箇所 1 回ずつ読み取り試験を実施し、その平均値を(優)A、B、C、D、F(劣)の 5 段階評価で表す。

【0064】

<インキ密着性>

作製した感熱記録体について、感熱記録面に、ローランド製オフセット枚葉印刷機 (2色)にてオフセット枚葉用インキ (T&K製 UV161墨)を用いて印刷し、UV照射機 (アイグラフィックス社製、アイグランページ)でUVインキ硬化処理を行った。

その後、幅  $18 \text{ mm}$  のセロハンテープを、印刷面に貼付し、セロハンテープ上でローラー (直径  $10 \text{ cm}$ 、幅  $13 \text{ cm}$ 、重量  $2000 \text{ g}$ )を 5 往復させてから、デジタルフォースゲージ (日本電産シンボ社製、FGX-2)を使用して、引張力  $4.9 \text{ N}$ 、引張角  $90^\circ$  でセロハンテープを引っ張り、インキの密着性を以下の基準で目視評価した。

優:殆どインキが剥がれない

可:インキが僅かに剥がれる

不可:インキが殆ど剥がれる

10

20

30

40

50



## 【 0 0 6 5 】

## &lt; 溶剤バリア性 &gt;

作製した感熱記録体の白紙部に、エタノール（ 9 9 . 5 % ）を綿棒で塗布し、 2 3 × 5 0 % R H 環境条件下に 2 4 時間静置した後、以下の基準で目視評価した。

優：全く発色しない

可：僅かに発色する

不可：強く発色する

## 【 0 0 6 6 】

## &lt; 湿潤摩擦 &gt;

作製した感熱記録体について、水道水を指につけて、保護層の表面を 8 0 往復摩擦し、保護層及び感熱記録層の剥がれを以下の基準で目視評価した。

優：保護層及び感熱記録層の剥がれが全くない

可：保護層が僅かに剥がれるが、感熱記録層の剥がれはない

不可：保護層及び感熱記録層が剥がれる

## 【 0 0 6 7 】

## &lt; 耐水ブロッキング &gt;

作製した感熱記録体について、保護層の表面に 1 0 m l の水道水を滴下し、保護層の表面が内側になるように二つ折りにして、 2 0 g f / c m <sup>2</sup> の加重を掛けて 2 4 時間静置した後剥がし、水を滴下した部分の保護層及び感熱記録層の剥がれを以下の基準で目視評価した。

優：ブロッキングが全く発生せず、保護層及び感熱記録層の剥がれが全くない

可：ブロッキングが発生し、保護層が僅かに剥がれるが、感熱記録層の剥がれはない

不可：強いブロッキングが発生し、保護層及び感熱記録層が剥がれる

又は、剥がす際に感熱記録体が破壊される

## 【 0 0 6 8 】

## &lt; 浸漬摩擦 &gt;

作製した感熱記録体について、水道水に 1 0 分間浸漬し、保護層の表面を指で 2 0 往復摩擦し、保護層及び感熱記録層の剥がれを以下の基準で目視評価した。

優：保護層及び感熱記録層の剥がれが全くない

可：保護層が僅かに剥がれるが、感熱記録層の剥がれはない

不可：保護層及び感熱記録層が剥がれる

## 【 0 0 6 9 】

結果を下表に示す。

【表 2】

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
保護層が含む バインダー	アクリル系樹脂	A	—	—	—	—
		—	B	—	—	—
		—	—	C	—	—
		—	—	—	D	—
	PVA	—	—	—	—	PVA117
発色性能 (印字濃度)	0.35mJ/dot	1.36	1.29	1.31	1.35	1.29
	0.41mJ/dot	1.41	1.34	1.37	1.38	1.31
高速印字適性		B 2.6	C 2.0	C 2.3	B 2.6	D 1.2
インキ密着性		優	可	不可	不可	不可
溶剤バリア性		優	可	不可	不可	優
耐水性	湿潤摩擦	優	優	優	優	不可
	耐水ブロッキング	優	可	可	優	不可
	浸漬摩擦	優	可	不可	優	不可

フロントページの続き

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2014-188725(JP,A)  
特開2010-089497(JP,A)  
特開2015-013470(JP,A)  
特開2008-073858(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
B41M 5/00-5/52  
Caplus/REGISTRY(STN)