

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4362972号
(P4362972)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 M 5/333 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 108

B 4 1 M 5/327 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 105

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2000-362185 (P2000-362185)

(22) 出願日

平成12年11月29日 (2000.11.29)

(65) 公開番号

特開2002-160462 (P2002-160462A)

(43) 公開日

平成14年6月4日 (2002.6.4)

審査請求日

平成19年4月5日 (2007.4.5)

(73) 特許権者 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 河合 昌人

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
製紙株式会社 尼崎研究センター内

審査官 神尾 寧

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、電子供与性染料前駆体と電子受容性呈色剤を含有する記録層を有する感熱記録体において、電子受容性呈色剤として、4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホンおよび2,2-ビス[4-(4-メチル-3-フェニルウレイドフェニル)アミノカルボニルオキシフェニル]プロパンから選ばれる少なくとも一種と、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンおよびp-トルエンスルホニル-p-アミノフェノールから選ばれる少なくとも一種を併用し、電子供与性染料前駆体1重量部に対し、4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホンおよび2,2-ビス[4-(4-メチル-3-フェニルウレイドフェニル)アミノカルボニルオキシフェニル]プロパンから選ばれる少なくとも一種が0.1~5重量部、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンおよびp-トルエンスルホニル-p-アミノフェノールから選ばれる少なくとも一種が0.3~4重量部であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】

電子供与性染料前駆体が3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランである請求項1記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子供与性染料(ロイコ染料)と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特に高感度で高耐熱かつ画像保存性の良好な感熱記録体に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用し、熱により記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。このような感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトでかつその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機等のアウトプット、科学計測機器のプリンター等の記録媒体としてだけでなくPOSラベル、ATM、CAD、ハンディーターミナル、各種チケット用紙などの各種プリンターの記録媒体として広範囲に使用されている。

10

【0003】

その利用分野として、例えばPOS(point of sales)システム用のレジ用紙およびチケット用紙が挙げられるが、同システムの拡大とともにその使用環境、使用方法も多様化しており、厳しい条件下での使用が増加してきている。またプリンタの印字速度も年々増加し、更に低い印字エネルギーでも印字できる事が望まれている。さらに領収書として使用されるため、記録部の油や可塑剤、事務用品、ハンドクリームなど種々の薬品に対する保存性や捺印性が良好な事も必要である。

20

【0004】

支持体上にロイコ染料、呈色剤を主成分とする感熱発色層を設けた感熱記録体にあっては、発色反応が可逆的であるため、発色画像が経時的に消色する事が知られている。この消色は曝露、高温、高湿雰囲気下で加速され、さらに可塑剤、油などの接触によって速やかの進行し、記録画像が読み取り不可能なまで消色してしまう。また、parking ticket用紙になると車中に放置され、特に夏場は高温の過酷な雰囲気下におかれると、感熱記録体の非印字部が発色てしまい、印字部とのコントラストがなくなりひどい場合には読み取りが不可能となる。これらに対し、記録の保存性を向上させるため、感熱発色層上に保護層を設ける方法、感熱発色層中にエポキシ化合物を添加する方法などが提案されているが、いずれも油や可塑剤に対し十分な効果が得られていない。また保護層を設けた場合、感度の低下や表面の吸収性が低下するため、捺印性が悪化してしまうという欠点を有していた。また、近年高保存性の呈色剤の開発が進み、上記問題も解決されつつあるが、発色感度が低いという欠点がある。また国際特許公報WO00/14058号にウレアウレタン化合物を顕色剤として用いる記載がなされているが、記録感度が低いと言う問題があるうえ、本発明にかかる顕色剤を併用するという記載はない。

30

さらに高温に対する非印字部の安定性をあげるために、高融点の呈色剤を用いることが効果的であるが、発色感度が低下してしまうと言う欠点がある。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記課題を解決し、高温の過酷な雰囲気下におかれても白紙部、画像部とも保存性に優れる感熱記録体を提供することにある。

40

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、支持体上に、電子供与性染料前駆体と電子受容性呈色剤を含有する記録層を有する感熱記録体において、電子受容性呈色剤として、4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホンおよび2,2-ビス[4-(4-メチル-3-フェニルウレイドフェニル)アミノカルボニルオキシフェニル]プロパンから選ばれる少なくとも一種と、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンおよびp-トルエンスルホニル-p-アミノフェノールか

50

ら選ばれる少なくとも一種を併用したことを特徴とする感熱記録体である。本発明は、電子供与性染料前駆体が3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランである感熱記録体に係る。

【0007】

【発明の実施の形態】

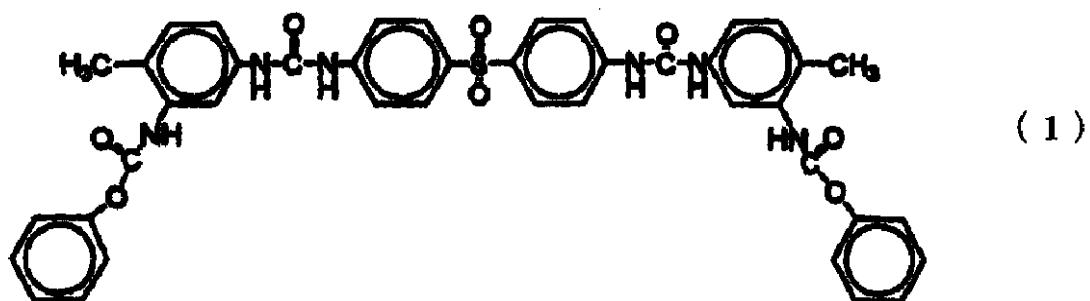
本発明者は、支持体上に、電子供与性染料前駆体と電子受容性呈色剤を含有する記録層を有する感熱記録体において、電子受容性呈色剤として、特定のウレアウレタン化合物である4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホンおよび2,2-ビス[4-(4-メチル-3-フェニルウレイドフェニル)アミノカルボニルオキシフェニル]プロパンから選ばれる少なくとも一種と、N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンおよびp-トルエンスルホニル-p-アミノフェノールから選ばれる少なくとも一種を併用することで本発明を完成した。
10

【0008】

本発明の4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホンは下記化学式(1)で示される。

【0009】

【化1】



20

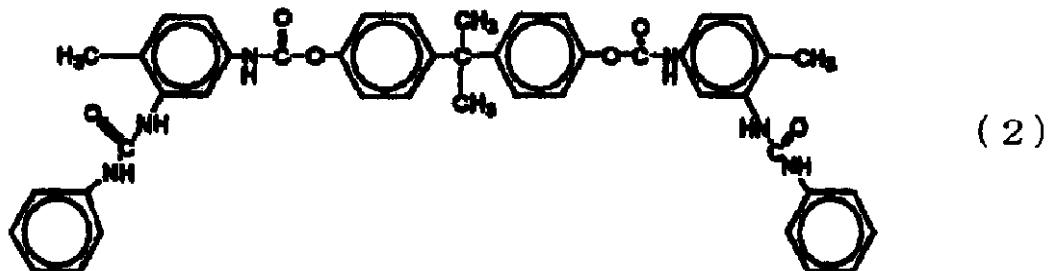
【0010】

30

また、2,2-ビス[4-(4-メチル-3-フェニルウレイドフェニル)アミノカルボニルオキシフェニル]プロパンは下記化学式(2)で示される。

【0011】

【化2】



40

【0012】

この化学式(1)、(2)の化合物は、単独で使用しても良いし、また併用使用されても良い。また、化学式(1)、(2)の化合物についてはフェニル基の4位の水素がメチル基で置換されているが、このメチル基がフェニル基の4位以外の何処に付いていても良く、またウレア基とウレタン基の和は4であるが、反応により、ウレア基とウレタン基の数が増えて、ウレア基とウレタン基の和が10程度の化合物まで含んでいても良い。本発明

50

は、主成分として 4,4' - ビス [(4 - メチル - 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル) ウレイド] ジフェニルスルホンおよび 2,2 - ビス [4 - (4 - メチル - 3 - フェニルウレイドフェニル) アミノカルボニルオキシフェニル] プロパンの少なくとも一種を含んでおれば良い。主成分とはその効果を発現する量を含んでいればいいことを意味するものである。なかでも、4,4' - ビス [(4 - メチル - 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル) ウレイド] ジフェニルスルホンが特に感度、保存性などの品質面に優れ好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の特定の電子受容性呈色剤と、他の電子受容性呈色剤として N - p - トルエンスルホニル - N' - 3 - (p - トルエンスルホニルオキシ) フェニルウレア、1,1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタンおよび p - トルエンスルホニル - p - アミノフェノールを併用することで、耐可塑剤性、耐熱性等に優れた感熱記録体が得られる。

特に電子受容性呈色剤として、4,4' - ビス [(4 - メチル - 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル) ウレイド] ジフェニルスルホンと N - p - トルエンスルホニル - N' - 3 - (p - トルエンスルホニルオキシ) フェニルウレアを併用し、電子供与性染料前駆体として 3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランと組合せ使用すると、100 を超える領域で白紙部のカブリ性が優れた感熱記録体が得られる。

本発明の特定のウレアウレタン化合物の量は特に限定されないが、ロイコ染料 1 重量部に対し本発明の特定のウレアウレタン化合物の量は 0.1 ~ 5 重量部、好ましくは 0.2 ~ 3 重量部であり、N - p - トルエンスルホニル - N' - 3 - (p - トルエンスルホニルオキシ) フェニルウレア、1,1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタンおよび p - トルエンスルホニル - p - アミノフェノールは、0.3 ~ 4 重量部、好ましくは 0.5 ~ 3 重量部である。

【 0 0 1 4 】

本願発明は、記録感度を高めるために下塗り層を形成することが好ましい。下塗り層は、顔料と接着剤を主成分し、顔料としては特に限定されないが、J I S - K - 5 1 0 1 による吸油量が 70 ~ 200 ml / 100 g である特定の吸油性顔料、または有機中空粒子が特に記録感度に優れ好ましい。かかる顔料の平均粒子径としては 0.5 ~ 20 μm 程度、好ましくは 0.5 ~ 3 μm 程度である。

【 0 0 1 5 】

特定の吸油性顔料の吸油量が 70 ml / 100 g 未満になると記録感度を高める効果が少なく、かつヘッド粕が多くなったりスティックする可能性が高なる。200 ml / 100 g を越えると均一な下塗り層が形成され難くなり記録画質が低下する恐れがある。

【 0 0 1 6 】

特定の吸油性顔料としては、例えば焼成力オリン、炭酸マグネシウム、無定型シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、尿素 - ホルリン樹脂フィラー等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

有機中空粒子としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等の単量体を主成分とする樹脂またはこれらの単量体を主成分とする共重合樹脂等を殻とする粒子が挙げられる。有機中空粒子の中空度（粒子の全体積に対する粒子内空隙部の体積の比率）としては、50 ~ 98 % 程度が好ましい。

【 0 0 1 8 】

下塗り層に、特定の吸油性顔料または有機中空粒子と共に併用される接着剤としては、例えばゼラチン、カゼイン、デンプンおよびその誘導体、メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、メトキセルローズ、完全（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

10

20

30

40

50

セトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アクリルアミド - アクリル酸エチル共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体塩、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合体塩等の水溶性高分子、およびスチレン - プタジエン系樹脂、スチレン - アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル系樹脂等の疎水性高分子が挙げられる。疎水性高分子はラテックスの形態で使用するのが好ましい。

【0019】

下塗り層の全固形量に対して、特定の吸油性顔料、有機中空粒子および接着剤の使用量としては、特定の吸油性顔料が60～95重量%程度、有機中空粒子が20～95重量%程度、接着剤が5～35重量%程度が好ましい。また本発明の効果を損なわない範囲で保護層を設ける事も可能である。

10

【0020】

下塗り層は、例えば水を媒体とし、特定の吸油性顔料または有機中空粒子、接着剤、および必要により助剤とを共に混合攪拌して調製された下塗り層用塗液を支持体上に、乾燥後の塗布量が2～15g/m²程度となるように塗布乾燥して形成される。

下塗り層用塗液中に含有される助剤としては、吸油量が70ml/100g未満の顔料、界面活性剤、着色染料、蛍光染料、滑剤等が挙げられる。

【0021】

感熱記録層に含有されるロイコ染料としては、各種公知のものが使用できる。かかるロイコ染料の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

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、3-(4-ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド等の青発色性染料；3-(N - エチル - N - p - トリル)アミノ - 7 - N - メチルアニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン等の緑発色性染料；3,6 - ビス(ジエチルアミノ)フルオラン - - アニリノラクタム、3 - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロロフルオラン、3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ブロモフルオラン、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 - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7,8 - ベンゾフルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 7 - メチルフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6,8 - ジメチルフルオラン等の赤発色性染料；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 - 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 - ジメチルアミノ - 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 - アニリノフルオラン、3 - ジ(n - ブチル)アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ(n - アミル)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 - 7 - (o - クロロアニリノ)フルオラン、3 - ジ(n - ブチル)アミノ - 7 - (o - フルオロアニリノ)フルオラン、3 - ジ(n - ブチル)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 - 7 - (m - トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - (p - トルイジノ)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 - メチル - N - n - プロピル)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 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - メチル - N - n - プロピル)アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ(n - ブチル)アミノ - 6 - メチル - 7 - m - トルイジノフルオラン、3 - (N - n - ヘキシル - N - エチル)アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソブチル)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 - p - エトキシ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、2,2 - ビス{4 - [6 - (

20

30

40

50

N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 3 - メチルスピロ [フタリド - 3 , 9 - キサンテン] - 2 - イソアミル] フェニル } プロパン等の黒発色染料 ; 3 , 3 - ビス [1 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド、 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、 3 , 3 - ビス [1 , 1 - ビス (4 - ピロリジノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラブロモフタリド、 3 - p - (p - ジメチルアミノアニリノ) アニリノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、 3 - p - (p - クロロアニリノ) アニリノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、 3 , 6 - ビス (ジメチルアミノ) フルオレン - 9 - スピロ - 3 - (6 - ジメチルアミノ) フタリド等の発色時に近赤外領域に吸収波長を有する染料等。 10

【 0022 】

もちろん、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。

なかでも、 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 - 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 - ジ (n - ブチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジ (n - 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 - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - (p - トルイジノ) フルオラン、 3 - ジ (n - ブチル) アミノ - 7 - (o - クロロアニリノ) フルオランおよび 3 - ジエチルアミノ - 7 - (m - トリフルオロメチルアニリノ) フルオランは良好な記録感度と保存性が得られるため好ましく用いられる。 20

さらに、この中でも 3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランは高耐熱性、高白色度が得られるため高耐熱用感熱記録紙を得るためにより好ましい。

【 0023 】

感熱記録層用塗液に添加される接着剤の具体例としては、例えばメチルセルロース、メトキセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、セルロース、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンプン及びその誘導体、カゼイン、ゼラチン、スチレン - 無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ（又はジイソ）ブチレン - 無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性接着剤、およびエチレン - 酢酸ビニル共重合体、アクリル系ラテックス、ポリウレタン系ラテックス、スチレン - ブタジエン系ラテックス等の水分散性接着剤が挙げられる。 30

接着剤の使用量としては感熱記録層用塗液の全固形量に対して 5 ~ 50 重量 % 程度、好ましくは 5 ~ 30 重量 % である。

【 0024 】

さらに、感熱記録層には記録部の保存性をより高めるための保存性改良剤、および記録感度を高めるための増感剤を含有させることもできる。

保存性改良剤の具体例としては、例えば 2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール) 、 2 , 2 ' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール) 、 2 , 2 ' - エチリデンビス (4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール) 、 4 , 4 ' - チオビス (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール) 、 4 , 4 ' - チオビス (2 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール) 、 4 , 4 ' - ブチリデンビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール) 、 2 , 5 - ジ (tert - アミル) ハイドロキノン、 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル) ブタン、 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチル 50

フェニル)ブタン、4-ベンジルオキシ-4-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ3,5-ジメチルフェニル)プロパン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0025】

増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、ステアリン酸エチレンビスアミド、4-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフチルベンジルエーテル、1-(2-ナフチルオキシ)-2-フェノキシエタン、1,3-ジ(ナフチルオキシ)プロパン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸ジ-p-クロルベンジル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジベンジル、パラアセトトロイジド、1-ヒドロキシナフト工酸フェニル等が挙げられる。

【0026】

なかでも、4-ベンジルビフェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、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、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルおよびシュウ酸ジ-p-クロルベンジル、パラアセトトロイジド、ジフェニルスルホンは記録感度を高める効果に優れ、好ましい。

増感剤の使用量としては、ロイコ染料1重量部に対して0.1~4重量部程度である。

【0027】

また、感熱記録層用塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができる。例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩等の界面活性剤、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成カオリン、酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム等の顔料、グリオキザール、ホルマリン、グリシン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、ジメチロール尿素、ケテンダイマー、ジアルデヒド澱粉、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂、ケトン-アルデヒド樹脂、ホウ砂、ホウ酸、炭酸ジルコニアムアンモニウム、エポキシ系化合物等の耐水化剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。

【0028】

感熱記録層は、例えば水を分散媒体として、ロイコ染料、呈色剤、上記一般式〔1〕で示される化合物を共に、或いは別々にボールミル、サンドミル等の攪拌・粉碎機により平均粒子径が少なくとも2μm以下となるように微粉碎した後、接着剤を添加して調製された感熱記録層用塗液を下塗り層上に乾燥後の塗布量が2~15g/m²程度となるように塗布乾燥して形成される。

【0029】

なお、本発明で用いられる呈色剤の4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホンの平均粒径は1μm以下にすると感度向上効果が高くなるため望ましい。また必要に応じて接着剤と顔料を主成分とする保護層を設けても良い。保護層の塗布量は乾燥後1~7g/m²、好ましくは2~4g/m²となるように塗布乾燥して形成される。

【0030】

下塗り層、感熱記録層および保護層の形成方法については特に限定されず、例えばエアナイフコーティング、バリバープレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドプレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング等の公知の適当な塗布方法により形成される。

10

20

30

40

50

【0031】

支持体としては、紙（酸性紙、中性紙）、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着シート等のうちから適宜選択して使用される。増感剤としてシュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸ジ-p-クロルベンジルを用いるときは中性紙が好ましい。

【0032】

なお、本発明の感熱記録体においては、必要に応じて裏面側にも保護層（バリヤー）を設けたり、或いは各層の塗布後にスーパー・カレンダー掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

【0033】

10

【実施例】

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、もちろん本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。各実施例および比較例中、「部」および「%」は特に断らない限りそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0034】

実施例 1

1 下塗り層用塗液の調製

焼成力オリン〔商品名：アンシレックス93、吸油量90ml/100g、EC社製〕80部、有機顔料〔商品名：グロステール104S、固体分46%〕40部、部分ケン化ポリビニルアルコールの10%水溶液70部、固体分濃度48%のスチレン-ブタジエン系ラテックス15部、ポリアクリル酸ナトリウムの20%水溶液2部および水200部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用の塗液を得た。

20

【0035】

2 A液調製

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン40部、スルホン酸変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径1.0μm以下になるまで粉碎してA液を得た。

【0036】

(3) B液調製

4、4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホン40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μm以下になるまで粉碎してB液を得た。

30

【0037】

4 C液調製

N-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5μm以下になるまで粉碎してC液を得た。

。

【0038】

40

5 D液調製

1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5μm以下になるまで粉碎してD液を得た。

【0039】

(6) E液調製

p-トルエンスルホニル-p-アミノフェノール40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5μm以下になるまで粉碎してE液を得た。

【0040】

50

(7) F液調製

シュウ酸ジ-*p*-メチルベンジルエステル20部、シュウ酸ジ-*p*-クロルベンジルエステル20部、スルホン酸変性ポリビニルアルコール20%水溶液20部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎してF液を得た。

【0041】

8 感熱記録層用塗液の調製

A液35部、B液25部、C液50部、F液50部、完全ケン化ポリビニルアルコールの10%水溶液80部、水酸化アルミニウム15部、無定形シリカ5部、炭酸カルシウム5部、およびステアリン酸亜鉛の36%分散液10部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

10

【0042】

9 感熱記録体の作製

坪量53g/m²の上質紙の片面に、下塗り層用塗液および感熱記録層用塗液を乾燥後の塗布量がそれぞれ8g/m²、5g/m²となるように順次塗布乾燥して下塗り層、感熱記録層を形成して感熱記録体を得た。なお、感熱記録層を形成した後、スーパーカレンダー処理を施し平滑度(TAPPI NO.5-B)が1000±100秒となるようにした。

【0043】

実施例2

実施例1のC液の代わりにD液を50部添加した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

20

【0044】

実施例3

実施例1のB液40部、C液を40部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0045】

実施例4

実施例1のC液の代わりにE液を50部添加した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0046】

30

実施例5

実施例1のA液を3-ジ(*n*-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン35部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0047】

実施例6

実施例4のA液を3-ジ(*n*-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン35部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例7

実施例6でF液のシュウ酸ジ-*p*-メチルベンジルエステル20部とシュウ酸ジ-*p*-クロルベンジルエステル20部を1,2-ジ(*m*-トリルオキシ)エタン50部とした以外は実施例6と同様にして感熱記録体を得た。

40

【0048】

比較例1

実施例1のB液を除いてC液を75部とした以外は、の実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0049】

比較例2

実施例1のB液を75部とし、C液を除いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0050】

50

比較例 3

実施例 1 の B 液を 4 、 4' - イソプロピリデンジフェノール 7.5 部とした以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 5 1 】**比較例 4**

比較例 1 の A 液を 3 - ジ (n - プチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 3.5 部とした以外は、比較例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 5 2 】**[評価]**

かくして得られたの感熱記録体についての以下の評価を行い、その結果を〔表 1 〕に記載 10 した。

【 0 0 5 3 】**1 発色性および耐地肌カブリ性**

感熱評価機（商品名：TH - PMD、大倉電気社製）を用い 0.5mJ / dot で各感熱記録体を発色させ、記録部の発色濃度、および未記録部をマクベス濃度計〔RD - 914 、マクベス社製〕のビジュアルモードで測定した。

【 0 0 5 4 】**2 耐熱地肌カブリ性**

発色性の評価条件で発色させた各感熱記録体を 80 で 24 時間放置、 100 で 1 時間放置後の未記録部をマクベス濃度計のビジュアルモードで測定した。 20

【 0 0 5 5 】**3 耐可塑剤性**

ポリカーボネイトパイプ (4.0 mm) 上にラップフィルム（商品名：ハイラップ KMA - W 、三井化学(株)製）を 3 重に巻き付け、その上に発色性の評価条件で発色された感熱記録体をのせさらにその上にラップフィルムを 3 重に巻き付けて 40 で 24 時間放置した後に記録部を下記評価基準にて目視評価した。

：記録部分がはっきり読み取れる

：記録部分が読み取れる。

：消色しているものの記録部分が読み取れる。

× : 記録部分が読み取れない。 30

【 0 0 5 6 】**【表 1 】**

	記録濃度		耐可塑剤性	耐熱地肌かぶり性	
	記録部	未記録部		80°C	100°C
実施例 1	1. 38	0. 06	○	0. 06	0. 11
実施例 2	1. 32	0. 06	○	0. 06	0. 10
実施例 3	1. 32	0. 06	◎	0. 06	0. 08
実施例 4	1. 47	0. 05	○	0. 10	0. 22
実施例 5	1. 42	0. 06	◎	0. 12	0. 25
実施例 6	1. 52	0. 06	○	0. 11	0. 33
実施例 7	1. 57	0. 06	○	0. 10	0. 36
比較例 1	1. 41	0. 05	△	0. 06	0. 10
比較例 2	1. 15	0. 06	◎	0. 07	0. 07
比較例 3	1. 45	0. 06	×	0. 08	0. 63
比較例 4	1. 46	0. 06	△	0. 09	0. 30

【0057】

【発明の効果】

表1に示されているように、本発明の感熱記録体は、記録感度および記録部の保存性に優れ、しかも耐熱地肌カブリの少ない効果を有するものである。 30

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第00/014058(WO,A1)
国際公開第00/035679(WO,A1)
特開平10-203025(JP,A)
特開昭62-170388(JP,A)
特開2000-143611(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/333

B41M 5/327