



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0062811
(43) 공개일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 5/40 (2006.01) B41M 5/42 (2006.01)
B41M 5/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B41M 5/40 (2013.01)
B41M 5/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7005229
(22) 출원일자(국제) 2021년09월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/032592
(87) 국제공개번호 WO 2022/050404
국제공개일자 2022년03월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-150179 2020년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인
오지 홀딩스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 주오구 긴자 4초메 7반 5고
(72) 발명자
모로후지 켄타로
(104-0061) 일본국 도쿄도 주오구 긴자 5초메 12
반 8고 오지 이메징 미디어 가부시키키가이샤 내
오카다 카즈히로
(104-0061) 일본국 도쿄도 주오구 긴자 5초메 12
반 8고 오지 이메징 미디어 가부시키키가이샤 내
아키토 신야
(104-0061) 일본국 도쿄도 주오구 긴자 5초메 12
반 8고 오지 이메징 미디어 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
정영선

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 감열 기록체

(57) 요약

개시되어 있는 것은 종이 지지체의 한쪽 면에, 중공률이 80~98%인 중공 입자를 함유하는 언더코트층과, 류코 염료 및 현색제를 함유하는 감열 기록층을 이 순서로 갖고, 종이 지지체의 다른 쪽 면에 안료를 함유하는 이면층을 갖는 감열 기록체로서, 이면층의 왕연식 평활도가 500초 이상이며, 상기 중공 입자의 함유 비율이, 언더코트층의 전체 고형량 중 5~30질량%인 감열 기록체이다.

(52) CPC특허분류

B41M 5/44 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

종이 지지체의 한쪽 면에, 중공률이 80~98%인 중공 입자를 함유하는 언더코트층과, 류코 염료 및 현색제를 함유하는 감열 기록층을 이 순서로 갖고, 종이 지지체의 다른 쪽 면에 안료를 함유하는 이면층을 갖는 감열 기록체로서,

이면층의 왕연식 평활도가 500초 이상이며,

상기 중공 입자의 함유 비율이, 언더코트층의 전체 고형량 중 5~30질량%인

감열 기록체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이면층의 왕연식 평활도가 1000초 이상인, 감열 기록체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 이면층의 건조 질량이 3.0g/m² 이상인, 감열 기록체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이면층 중에 카올린을 함유하는, 감열 기록체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 언더코트층 중에, 유리 전이 온도가 -10℃ 이하인 접착제를 함유하는, 감열 기록체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 언더코트층 중에, 유리 전이 온도가 -30℃ 이하인 접착제를 함유하는, 감열 기록체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 언더코트층 중에 접착제를 함유하고, 상기 접착제가 라텍스를 함유하는, 감열 기록체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

감열 기록층을 갖는 면의 왕연식 평활도가 4000초 이상인, 감열 기록체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중공 입자의 평균 입자 직경(D50)이 3~15 μ m이고, 상기 중공 입자의 최대 입자 직경(D100)이 10~30 μ m이며, 상기 중공 입자의 최대 입자 직경(D100)과 평균 입자 직경(D50)의 비(D100 / D50)가

1.8~3.0이고, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 상기 중공 입자의 체적%가 1% 이하인, 감열 기록체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 류코 염료와 현색제의 발색 반응을 이용한 감열 기록체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 류코 염료와 현색제의 열에 의한 발색 반응을 이용한 감열 기록체는 잘 알려져 있다. 이러한 감열 기록체는 비교적 저렴하고, 또한 기록 기기가 콤팩트하며, 또한 그 보수도 비교적 용이하기 때문에, 팩시밀리, 각종 라벨, 그 밖의 출력용 기록 매체로서뿐 아니라, 초음파 화상, X선 화상 등의 비파괴 검사 장치 혹은 의료 진단 장치의 프린터에 사용되는, 이른바 화상 진단용 기록 매체로서도 널리 사용되고 있다.

[0003] 기록 화상의 균일성, 고해상도가 필요한 화상용 프린터에는, 복층 구조를 갖는 합성지 및 필요에 따라 무기 안료를 함유하는 2축 연신한 열가소성 수지 필름을 지지체로 하는 감열 기록체가 사용되고 있다. 근래에는, 환경면에 있어서의 높은 관심으로부터, 지지체로서 재생 가능한 종이를 사용하여, 저농도에서 고농도에 이르는 계조 재현성이 우수하고, 또한 은염 사진에 필적하는 고화질의 기록 화상이 얻어지는 감열 기록체에 대한 요망이 높아지고 있다.

[0004] 그리고, 헤드 찌꺼기 부착 및 스티킹을 방지하기 위해, 합성 실리카 및/또는 합성 규산알루미늄을 함유하는 원지에 감열 발색층을 도포하는 것(특허문헌 1 참조)이 제안되어 있다. 또한, 지지체가 흡유량 100m ℓ /100g 이상인 무기 안료를 함유한 종이인 감열 기록체(특허문헌 2 참조), 지지체가 흡유량 70m ℓ /100g 이상인 탄산칼슘을 15~30중량% 함유한 종이인 감열 기록체(특허문헌 3 참조)가 제안되어 있다. 이들 감열 기록체는 헤드 찌꺼기 부착을 억제, 방지하는, 이른바 찌꺼기 제거 효과에 의해, 도트 재현성을 향상하려고 하는 것이지만, 합성지 및 열가소성 수지 필름을 지지체로 하는 것에 비해 발색 얼룩이 현저하고, 화상 진단용 기록 매체에 요구되는 화질에 관해서는, 반드시 만족해야 할 결과가 얻어지지 않는 것이 현상이다. 또한, 제조 공정의 평판 가공 및 소권취마무리에 있어서의 커터 및 슬리터, 혹은 프린터에 부착되는 커터에 의해, 안료의 가루 떨어짐 및 종이의 보풀이 일어나기 쉽고, 화상에 결함을 발생시켜, 의료 현장에서는 위생상의 문제를 일으킨다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해, 전료로서 비표면적 180m 2 /g 이상의 비정질 실리카를 함유하고, 밀도가 0.60~0.85g/cm 3 인 종이 지지체를 사용한 감열 기록체가 제안되어 있다(특허문헌 4 참조).

[0006] 또한, 화상 용지 기재 감열 기록지는 저에너지 영역에 있어서 고감도이고 선명한 인자 화상이 필요로 되며, 저에너지여도 백점이 없고, 균일하며 선명한 인자 화질이 얻어지는 감열 기록체가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소61-68291호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 소61-98584호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평5-58027호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2012-101396호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 저에너지 영역에 있어서 고감도이고 화질이 우수하며 선명한 인자 화상을 부여하는 감열 기록체를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 상기 목적을 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 언더코트층 중에 중공률이 80~98%인 중공 입자를 언더코트층의 전체 고품량 중 5~30질량%의 비율로 함유시키고, 이면층의 왕연식 평활도를 500초 이상으로 함으로써, 상기 과제가 해결되는 것을 알아내어, 본 발명을 해결하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 하기의 감열 기록체에 관한 것이다.
- [0010] 항 1. 종이 지지체의 한쪽 면에, 중공률이 80~98%인 중공 입자를 함유하는 언더코트층과, 류코 염료 및 현색제를 함유하는 감열 기록층을 이 순서로 갖고, 종이 지지체의 다른 쪽 면에 안료를 함유하는 이면층을 갖는 감열 기록체로서,
- [0011] 이면층의 왕연식 평활도가 500초 이상이며,
- [0012] 상기 중공 입자의 함유 비율이 언더코트층의 전체 고품량 중 5~30질량%인 감열 기록체.
- [0013] 항 2. 상기 이면층의 왕연식 평활도가 1000초 이상인, 항 1에 기재된 감열 기록체.
- [0014] 항 3. 상기 이면층의 건조 질량이 3.0g/m² 이상인, 항 1 또는 2에 기재된 감열 기록체.
- [0015] 항 4. 상기 이면층 중에 카올린을 함유하는, 항 1~3 중 어느 한 항에 기재된 감열 기록체.
- [0016] 항 5. 상기 언더코트층 중에, 유리 전이 온도가 -10℃ 이하인 접착제를 함유하는, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 감열 기록체.
- [0017] 항 6. 상기 언더코트층 중에, 유리 전이 온도가 -30℃ 이하인 접착제를 함유하는, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 감열 기록체.
- [0018] 항 7. 상기 언더코트층 중에 접착제를 함유하고, 상기 접착제가 라텍스를 함유하는, 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 감열 기록체.
- [0019] 항 8. 감열 기록층을 갖는 면의 왕연식 평활도가 4000초 이상인, 항 1~7 중 어느 한 항에 기재된 감열 기록체.
- [0020] 항 9. 상기 중공 입자의 평균 입자 직경(D50)이 3~15 μ m이고, 상기 중공 입자의 최대 입자 직경(D100)이 10~30 μ m이며, 상기 중공 입자의 최대 입자 직경(D100)과 평균 입자 직경(D50)의 비(D100 / D50)가 1.8~3.0이고, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 상기 중공 입자의 체적%가 1% 이하인, 항 1~8 중 어느 한 항에 기재된 감열 기록체.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 감열 기록체는 저에너지 영역에 있어서 고감도이고 화질이 우수하며, 발색 얼룩이 없는 선명한 인자 화상을 부여한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 명세서 중에 있어서, 「포함한다, 함유한다」라는 표현에 대해서는, 「포함한다」, 「실질 만으로 이루어진다」, 및 「만으로 이루어진다」 취지의 개념을 포함한다.
- [0023] 본 명세서에 있어서 「~」를 이용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0024] 본 발명에 있어서의 라텍스는 분산 매체를 건조시킴으로써 형성되는 겔 또는 건조 피막의 상태를 포함한다.
- [0025] 또한, 본 발명에서는 「평균 입자 직경」은 레이저 회절법에 따라 측정되는 체적 기준의 메디안 직경을 말한다. 보다 간단하게는, 전자 현미경을 사용하여, 입자 화상(SEM 화상)으로부터 입자 직경을 각각 측정하고, 10개의 평균값으로 나타내도 상관없다.
- [0026] 본 발명은 종이 지지체의 한쪽 면에, 중공률이 80~98%인 중공 입자를 함유하는 언더코트층과, 류코 염료 및 현색제를 함유하는 감열 기록층을 이 순서로 갖고, 종이 지지체 다른 쪽의 면에 안료를 함유하는 이면층을 갖는 감열 기록체로서,
- [0027] 이면층의 왕연식 평활도가 500초 이상이며,
- [0028] 상기 중공 입자의 함유 비율이, 언더코트층의 전체 고품량 중 5~30질량%인 것을 특징으로 한다.
- [0029] [종이 지지체]

- [0030] 본 발명에 있어서의 종이 지지체는 종류, 형상, 치수 등에 특별한 한정은 없고, 예를 들면, 상질지(산성지, 중성지), 중질지, 코트지, 아트지, 캐스트 코트지, 글라스지, 수지 라미네이트지, 폴리올레핀계 합성지, 합성섬유지 등 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 종이 지지체의 두께는 특별히 제한되지 않고, 통상, 20~200 μ m 정도이다. 또한, 종이 지지체의 밀도는 특별히 제한되지 않고, 0.60~1.00g/cm³ 정도가 바람직하며, 0.60~0.85g/cm³ 정도가 보다 바람직하다.
- [0031] [언더코트층]
- [0032] 본 발명의 감열 기록체에서는, 종이 지지체와 감열 기록층 사이에 중공률이 80~98%인 중공 입자를 함유하는 언더코트층을 갖는다. 이에 의해, 종이 지지체에 대한 감열 기록층용 도액의 침투를 억제하여 화질을 향상할 수 있다. 또한, 중공률이 80~98%인 중공 입자의 존재에 의해, 저에너지여도 인자부의 백점을 억제할 수 있어, 중간조 인자 농도를 높일 수 있다. 중공 입자로는, 종래 공지의 것, 예를 들면, 막재가 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 염화비닐리덴계 수지 등으로 이루어지는 입자를 예시할 수 있다. 여기서, 중공률은 $(d/D) \times 100$ 으로 구해지는 값이다. 당해 식 중, d는 중공 입자의 내경을 나타내고, D는 중공 입자의 외경을 나타낸다. 중공률은 화질을 높이는 관점에서, 바람직하게는 90~98%이다. 중공 입자의 평균 입자 직경은 3~15 μ m 정도가 바람직하고, 4~12 μ m 정도가 보다 바람직하다. 여기서, 평균 입자 직경은 50체적% 빈도의 입자 직경이고, 메디안 직경 또는 D50이라고도 호칭된다. 입자 직경, 입도 분포는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 또한, 전자 현미경을 이용하여 실측하는 것도 가능하다. 상기 중공 입자의 함유 비율은 언더코트층의 전체 고형량 중 5~30질량%이고, 바람직하게는 7~28질량% 정도, 보다 바람직하게는 9~26질량% 정도이다. 5질량% 이상으로 함으로써, 저에너지여도 인자부의 백점을 억제하고, 화질을 향상할 수 있다. 30질량% 이하로 함으로써, 발색 얼룩을 억제할 수 있고, 인자 화상이 보다 선명해진다. 또한, 특별해야 하는 것은 언더코트층에 특정의 중공 입자를 사용하는 것과, 후술하는 이면층을 부여함으로써, 감열 기록층을 갖는 면의 평활도를 현저히 높일 수 있음과 동시에, 언더코트층의 중공 입자에 의해 도공층의 탄력성을 높이고, 저에너지부에서의 백점 및 발색 얼룩을 억제하며, 감열 품질을 향상할 수 있다. 중공 입자의 평균 입자 직경, 최대 입자 직경, 최대 입자 직경(D100)과 평균 입자 직경(D50)의 비(D100 / D50)를 조절함으로써, 저에너지부에서의 백점 및 발색 얼룩을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0033] 중공 입자의 최대 입자 직경은 10~30 μ m인 것이 바람직하고, 10~25 μ m인 것이 보다 바람직하며, 10~20 μ m인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 최대 입자 직경은 D100이라고도 호칭된다.
- [0034] 최대 입자 직경(D100)과 평균 입자 직경(D50)의 비(D100 / D50)는, 입도 분포의 정도를 나타내는 지표이다. D100 / D50은 1.8~3.0인 것이 바람직하고, 1.8~2.8인 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 입도 분포에 있어서, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 중공 입자의 체적%는 1% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 중공 입자는 체적%가 0.5% 이하인 것이 보다 바람직하고, 함유되지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0036] 언더코트층은 흡유량이 70ml/100g 이상, 특히 80~150ml/100g 정도의 흡유성 안료 및/또는 열팽창성 입자를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 흡유량은 JIS K 5101의 방법에 따라 구해지는 값이다.
- [0037] 상기 흡유성 안료로는, 각종의 것을 사용할 수 있지만, 구체예로는, 소성 카올린, 무정형 실리카, 경질 탄산칼슘, 톨크 등의 무기 안료를 들 수 있다. 이들 흡유성 안료의 1차 입자의 평균 입자 직경은 0.01~5 μ m 정도, 특히 0.02~3 μ m 정도인 것이 바람직하다. 흡유성 안료의 사용량은 넓은 범위에서 선택할 수 있지만, 일반적으로 언더코트층의 전체 고형량 중, 2~95질량% 정도가 바람직하고, 5~90질량% 정도가 보다 바람직하다.
- [0038] 언더코트층은 일반적으로 물을 분산 매체로 하여, 접착제, 중공 입자, 흡유성 안료, 각종 보조제 등을 혼합함으로써 조제된 언더코트층용 도액을 지지체 상에 건조 질량으로 바람직하게는 3~20g/m² 정도, 보다 바람직하게는 5~12g/m² 정도가 되도록 도포 및 건조하여 형성된다.
- [0039] 접착제로는 예를 들면, 폴리비닐알코올 및 그 유도체, 전분 및 그 유도체, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 아크릴아미드-아크릴산에스테르 공중합체, 아크릴아미드-아크릴산에스테르-메타아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-무수말레산 공중합체, 이소부틸렌-무수말레산 공중합체, 카제인, 젤라틴, 및 이들의 유도체 등의 수용성 고분자 재료, 그리고 폴리초산비닐, 폴리우레탄, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 염화비닐-초산비닐 공중합체, 폴리부틸메타크릴레이트, 에틸렌-초산비닐 공중합체 등의 에멀전, 또는 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔-아크릴계 공중합체 등의 수불용성 중합체의 라텍스 등을 들 수 있

다. 이들 중에서도, 라텍스를 함유하는 접착제를 사용하는 것이 바람직하다. 접착제의 함유 비율은 넓은 범위에서 선택할 수 있지만, 일반적으로는 언더코트층의 전체 고형량 중, 5~30질량% 정도가 바람직하고, 10~20질량% 정도가 보다 바람직하다.

[0040] 접착제의 유리 전이 온도(Tg)는 특별히 한정되지 않지만, -10℃ 이하인 것이 바람직하다. 유리 전이 온도가 -10℃ 이하가 됨으로써, 저에너지 영역에서도 화질을 향상시킬 수 있다. 유리 전이 온도는 저에너지 영역에 있어서 화질을 더욱 향상시킬 수 있기 때문에, -30℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0041] 언더코트층용 도액 중에 함유되는 보조제로는 예를 들면, 디옥틸설포속신산나트륨, 도데실벤젠설포산나트륨, 라우릴알코올황산에스테르나트륨, 지방산 금속염 등의 분산제, 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 폴리에틸렌 왁스, 카나우바 왁스, 파라핀 왁스, 에스테르 왁스 등의 왁스류, 히드라지드 화합물, 글리옥살, 붕산, 디알데히드 전분, 글리옥실산염, 메틸을 요소, 에폭시 화합물 등의 내수화제, 소포제, 착색 염료, 형광 염료 등을 들 수 있다.

[0042] [감열 기록층]

[0043] 본 발명의 감열 기록체에 있어서의 감열 기록층에는, 무색 또는 담색의 각종 공지의 류코 염료를 함유시킬 수 있다. 이러한 류코 염료의 구체예를 이하에 든다.

[0044] 류코 염료의 구체예로는 예를 들면, 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드, 3-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)-3-(4-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드, 플루오란 등의 청색 발색성 염료, 3-(N-에틸-N-p-톨릴)아미노-7-N-메틸아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-7-디벤질아미노플루오란, 로다민B-아닐리노락탐 등의 녹색 발색성 염료, 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-γ-아닐리노락탐, 3-시클로헥실아미노-6-클로로플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-클로로플루오란, 3-디에틸아미노-7-클로로플루오란 등의 적색 발색성 염료, 3-(N-에틸-N-이소아밀)아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-메틸-N-시클로헥실)아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디(n-부틸)아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디(n-펜틸)아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란, 3-(N-이소아밀-N-에틸아미노)-7-(o-클로로아닐리노)플루오란, 3-(N-에틸-N-2-테트라히드로푸르푸릴아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-n-헥실-N-에틸아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-[N-(3-에톡시프로필)-N-에틸아미노]-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-[N-(3-에톡시프로필)-N-메틸아미노]-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-7-(2-클로로아닐리노)플루오란, 3-디(n-부틸아미노)-7-(2-클로로아닐리노)플루오란, 4,4'-비스-디메틸아미노벤젠히드린벤질에테르, N-2,4,5-트리클로로페닐류코오라민, 3-디에틸아미노-7-부틸아미노플루오란, 3-에틸-톨릴아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-시클로헥실-메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-(β-에톡시에틸)아미노플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-(γ-클로로프로필)아미노플루오란, 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-이소아밀-N-에틸아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디부틸아미노-7-클로로아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-7-(o-클로로페닐아미노)플루오란, 3-(N-에틸-p-톨루이디노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-(N-에틸-p-톨루이디노)-6-메틸-7-(p-톨루이디노)플루오란, 3-(N-에틸-N-테트라히드로푸르푸릴아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-디에틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란, 3-디메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-피롤리디노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 3-피페리디노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 2,2-비스(4-[6'-(N-시클로헥실-N-메틸아미노)-3'-메틸스피로[프탈리드-3,9'-크산텐]-2'-일아미노]페닐)프로판, 3-디에틸아미노-7-(3'-트리플루오로메틸페닐)아미노플루오란 등의 흑색 발색성 염료, 3,3-비스[1-(4-메톡시페닐)-1-(4-피롤리디노페닐)에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라클로로프탈리드, 3,3-비스[1-(4-메톡시페닐)-1-(4-피롤리디노페닐)에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라클로로프탈리드, 3-p-(p-디메틸아미노아닐리노)아닐리노-6-메틸-7-클로로플루오란, 3-p-(p-클로로아닐리노)아닐리노-6-메틸-7-클로로플루오란, 3,6-비스(디메틸아미노)플루오란-9-스피로-3'-(6'-디메틸아미노)프탈리드 등의 근적외 영역에 흡수 파장을 갖는 염료 등을 들 수 있다. 물론, 이들로 제한되는 것은 아니고, 또한 필요에 따라 2종 이상의 화합물을 병용할 수도 있다.

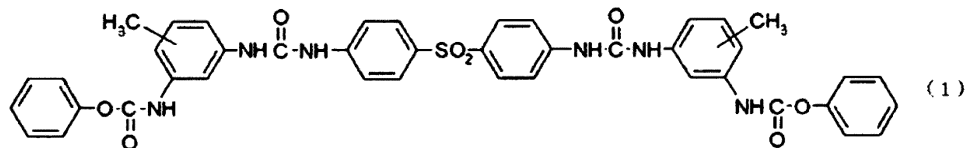
[0045] 이러한 류코 염료의 함유 비율은 특별히 제한되지 않고, 감열 기록층의 전체 고형량 중, 3~30질량% 정도가 바람직하며, 5~25질량% 정도가 보다 바람직하고, 7~20질량% 정도가 더욱 바람직하다. 3질량% 이상으로 함으로써 발색 능력을 높이고, 인자 농도를 향상할 수 있다. 30질량% 이하로 함으로써, 내열성을 향상할 수 있다.

[0046] 현색제의 구체예로는 예를 들면, 4-tert-부틸페놀, 4-아세틸페놀, 4-tert-옥틸페놀, 4,4'-sec-부틸리덴디페놀, 4-페닐페놀, 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 4,4'-이소프로필리덴디페놀, 4,4'-시클로헥실리덴디페닐, 4,4'-시클로

헥실리덴디페놀, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 4,4'-비스(p-톨릴설포닐아미노카르보닐아미노)디페닐메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 2,2'-비스[4-(4-히드록시페닐)페녹시]디에틸에테르, 4,4'-디히드록시디페닐설피드, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-디히드록시디페닐설포, 2,4'-디히드록시디페닐설포, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 2,4'-디히드록시디페닐설포, 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐설포, 4-히드록시-4'-n-프로폭시디페닐설포, 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐설포, 4-히드록시-4'-벤질옥시디페닐설포, 3,3'-디알릴-4,4'-디히드록시디페닐설포, 비스(p-히드록시페닐)초산부틸, 비스(p-히드록시페닐)초산메틸, 하이드로퀴논모노벤질에테르, 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)설포, 4-히드록시-4'-메틸디페닐설포, 4-알릴옥시-4'-히드록시디페닐설포, 3,4-디히드록시페닐-4'-메틸페닐설포, 4-히드록시벤조페논, 4-히드록시프탈산디메틸, 4-히드록시벤조산메틸, 4-히드록시벤조산프로필, 4-히드록시벤조산-sec-부틸, 4-히드록시벤조산페닐, 4-히드록시벤조산벤질, 4-히드록시벤조산벤질에스테르, 4-히드록시벤조산트릴, 4-히드록시벤조산클로로페닐, 4,4'-디히드록시디페닐에테르 등의 페놀성 화합물, 또는 벤조산, p-클로로벤조산, p-tert-부틸벤조산, 트리클로로벤조산, 테레프탈산, 살리실산, 3-tert-부틸살리실산, 3-이소프로필살리실산, 3-벤질살리실산, 3-(α -메틸벤질)살리실산, 3,5-디-tert-부틸살리실산, 4-[2-(p-메톡시페녹시)에틸옥시]살리실산, 4-[3-(p-톨릴설포닐)프로필옥시]살리실산, 5-[p-(2-p-메톡시페녹시에톡시)쿠밀]살리실산, 4-[3-(p-톨릴설포닐)프로필옥시]살리실산아연 등의 방향족 카르복실산, 및 이들 페놀성 화합물, 방향족 카르복실산과, 예를 들면, 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 티탄, 망간, 주석, 니켈 등의 다가 금속의 염, 또한, 티오시안산아연의 안티피린 착체, 테레프탈알데히드산과 다른 방향족 카르복실산의 복합 아연염 등의 유기산성 물질, N-p-톨루엔설포닐-N'-3-(p-톨루엔설포닐옥시)페닐우레아, N-p-톨루엔설포닐-N'-p-부톡시카르보닐페닐우레아, N-p-톨릴설포닐-N'-페닐우레아, 4,4'-비스(p-톨루엔설포닐아미노카르보닐아미노)디페닐메탄, 4,4'-비스[(4-메틸-3-페녹시카르보닐아미노)페닐]우레이도디페닐설포 등의 우레아 화합물, N,N'-디-m-클로로페닐티오우레아 등의 티오 요소 화합물, N-(p-톨루엔설포닐)카르바모일산p-쿠밀페닐에스테르, N-(p-톨루엔설포닐)카르바모일산p-벤질옥시페닐에스테르, N-[2-(3-페닐우레이도)페닐]벤젠설포나미드, N-(o-톨루오일)-p-톨루엔설포아미드 등의 분자 내에 -SO₂NH- 결합을 갖는 유기 화합물, 활성 백토, 애터펄자이트, 콜로이드 실리카, 규산알루미늄 등의 무기산성 물질 등을 들 수 있다.

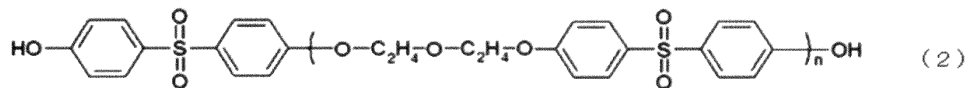
[0047] 또한, 하기 식 (1)로 나타내는 4,4'-비스[(4-메틸-3-페녹시카르보닐아미노)페닐]우레이도디페닐설포, 4,4'-비스[(2-메틸-5-페녹시카르보닐아미노)페닐]우레이도디페닐설포, 4-(2-메틸-3-페녹시카르보닐아미노)페닐-우레이도-4'-(4-메틸-5-페녹시카르보닐아미노)페닐-우레이도디페닐설포 등의 우레아우레탄 유도체, 하기 식 (2)로 나타내는 디페닐설포 유도체 등을 들 수 있다.

화학식 1



[0048]

화학식 2



[0049]

[0050] (식 중, n은 1~6의 정수를 나타낸다)

[0051] 현색제는 물론, 이들로 제한되는 것은 아니고, 또한 필요에 따라 2종 이상의 화합물을 병용할 수도 있다.

[0052] 이러한 현색제의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 사용되는 류코 염료에 따라 조정하면 되며, 일반적으로 류코 염료 1질량부에 대해 0.5질량부 이상이 바람직하고, 0.8질량부 이상이 보다 바람직하며, 1질량부 이상이 더욱 바람직하고, 1.2질량부 이상이 보다 더욱 바람직하며, 1.5질량부 이상이 특히 바람직하다. 또한, 현색제의 함유량은 류코 염료 1질량부에 대해, 10질량부 이하가 바람직하고, 5질량부 이하가 보다 바람직하며, 4질량부 이하

가 더욱 바람직하고, 3.5질량부 이하가 특히 바람직하다. 0.5질량부 이상으로 함으로써, 기록 성능을 높일 수 있다. 한편, 10질량부 이하로 함으로써, 고온 환경하에서의 배경 흐림을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0053] 본 발명에서는, 감열 기록층 중에, 주로 발색상의 보존성을 보다 더욱 높이기 위해, 보존성 개량제를 더욱 함유시킬 수 있다. 이러한 보존성 개량제로는 예를 들면, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)부탄, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스페놀, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스페놀 등의 페놀 화합물; 4-벤질옥시페닐-4'-(2-메틸-2,3-에폭시프로필옥시)페닐설포, 4-(2-메틸-1,2-에폭시에틸)디페닐설포, 4-(2-에틸-1,2-에폭시에틸)디페닐설포 등의 에폭시 화합물; 그리고 1,3,5-트리스(2,6-디메틸벤질-3-히드록시-4-tert-부틸)이소시아눌산 등의 이소시아눌산 화합물로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 사용할 수 있다. 물론, 이들로 제한되는 것은 아니고, 또한 필요에 따라 2종 이상의 화합물을 병용할 수도 있다.

[0054] 보존성 개량제를 사용하는 경우, 그 사용량은 보존성 개량을 위해 유효한 양으로 하면 되고, 통상은 감열 기록층의 전체 고형량 중, 1~30질량% 정도가 바람직하며, 5~20질량% 정도가 보다 바람직하다.

[0055] 본 발명에 있어서의 감열 기록층 중에는 증감제를 함유시킬 수도 있다. 이에 의해, 기록 감도를 높일 수 있다. 증감제로는 예를 들면, 스테아르산아미드, 메톡시카르보닐-N-스테아르산벤즈아미드, N-벤조일스테아르산아미드, N-에이코산산아미드, 에틸렌비스스테아르산아미드, 베헨산아미드, 메틸렌비스스테아르산아미드, N-메틸올스테아르산아미드, 테레프탈산디벤질, 테레프탈산디메틸, 테레프탈산디옥틸, 디페닐설포, p-벤질옥시벤조산벤질, 1-히드록시-2-나프토산페닐, 2-나프틸벤질에테르, m-터페닐, p-벤질비페닐, 옥살산디-p-클로로벤질에스테르, 옥살산디-p-메틸벤질에스테르, 옥살산디벤질에스테르, p-톨릴비페닐에테르, 디(p-메톡시페녹시에틸)에테르, 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄, 1,2-디(4-메틸페녹시)에탄, 1,2-디(4-메톡시페녹시)에탄, 1,2-디(4-클로로페녹시)에탄, 1,2-디페녹시에탄, 1-(4-메톡시페녹시)-2-(3-메틸페녹시)에탄, p-메틸티오페닐벤질에테르, 1,4-디(페닐티오)부탄, p-아세트톨루이디드, p-아세트페네티디드, N-아세트아세틸-p-톨루이딘, 1,2-디페녹시메틸벤젠, 디(β-비페닐에톡시)벤젠, p-디(비닐옥시에톡시)벤젠, 1-이소프로필페닐-2-페닐에탄, 아디프산디-o-클로로벤질, 1,2-비스(3,4-디메틸페닐)에탄, 1,3-비스(2-나프톡시)프로판, 디페닐, 벤조페논 등을 들 수 있다. 이들은 지장이 없는 범위에서 병용할 수 있다. 증감제의 함유 비율은 증감을 위해 유효한 양으로 하면 되고, 통상은 감열 기록층의 전체 고형량 중, 2~40질량% 정도가 바람직하며, 5~25질량% 정도가 보다 바람직하다.

[0056] 감열 기록층의 백색도 향상 및 화상의 균일성 향상을 위해, 백색도가 높고, 평균 입자 직경이 10 μ m 이하인 미립자 안료를 감열 기록층에 함유시킬 수 있다. 예를 들면, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카올린, 점토, 탭크, 소성 점토, 실리카, 규조토, 합성 규산알루미늄, 산화아연, 산화티탄, 수산화알루미늄, 황산바륨, 표면 처리된 탄산칼슘, 실리카 등의 무기 안료, 및 요소-포르말린 수지, 스티렌-메타크릴산 공중합 수지, 폴리스티렌 수지 등의 유기 안료를 사용할 수 있다. 안료의 함유 비율은 발색 농도를 저하시키지 않는 정도의 양, 즉, 감열 발색층의 전체 고형량 중 50질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0057] 감열 기록층을 구성하는 다른 성분 재료로는 접착제를 사용하고, 추가로 필요에 따라, 가교제, 왁스류, 금속 비누, 내수화제, 분산제, 유색 염료, 형광 염료 등을 사용할 수 있다.

[0058] 감열 기록층용 도액에 사용되는 접착제로는 예를 들면, 수용성 접착제 및 수분산성 접착제의 수성 접착제를 들 수 있다. 수용성 접착제로는 예를 들면, 폴리비닐알코올, 카르복시 변성 폴리비닐알코올, 아세토아세틸 변성 폴리비닐알코올, 디아세톤 변성 폴리비닐알코올, 규소 변성 폴리비닐알코올 등의 변성 폴리비닐알코올, 전분 및 그 유도체, 메톡시셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아미드, 디이소부틸렌-무수말레산 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 스티렌-무수말레산 공중합체, 에틸렌-무수말레산 공중합체, 아크릴아미드-아크릴산에스테르 공중합체, 아크릴아미드-아크릴산에스테르-메타크릴산 공중합체, 폴리아크릴아미드, 알긴산나트륨, 젤라틴, 카제인, 아라비아검 등을 들 수 있다. 수분산성 접착제로는, 폴리초산비닐, 폴리우레탄, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 염화비닐-초산비닐 공중합체, 폴리부틸메타크릴레이트, 에틸렌-초산비닐 공중합체 등의 에멀전, 또는 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔-아크릴계 공중합체 등의 수불용성 중합체의 라텍스 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 이들의 적어도 1종을 감열 기록층의 전체 고형량 중, 바람직하게는 5~50질량% 정도, 보다 바람직하게는 10~40질량% 정도의 범위에서 배합된다.

[0059] 감열 기록층 또는 그 밖의 층의 접착제를 경화시키는 가교제를 감열 기록층 중에 함유시킬 수 있다. 이에 의해, 감열 기록층의 내수성을 향상시킬 수 있다. 가교제로는 예를 들면, 글리옥살 등의 알데히드계 화합물, 폴리에틸

렌이민 등의 폴리아민계 화합물, 에폭시계 화합물, 폴리아미드 수지, 멜라민 수지, 글리옥실산염, 디메틸올우레아 화합물, 아지리딘 화합물, 블록 이소시아네트 화합물; 과황산암모늄, 염화 제2철, 염화마그네슘, 4붕산나트륨, 4붕산칼륨 등의 무기 화합물; 붕산, 붕산트리에스테르, 붕소계 폴리머, 히드라지드 화합물, 글리옥실산염 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 가교제의 사용량은 감열 기록층의 전체 고형량 100질량부에 대해, 1~10질량부 정도의 범위가 바람직하다. 이에 의해, 감열 기록층의 내수성을 향상할 수 있다.

[0060] 왁스로는, 파라핀 왁스, 카나우바 왁스, 마이크로 크리스탈린 왁스, 폴리올레핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 왁스류; 예를 들면, 스테아르산아미드, 에틸렌비스스테아르산아미드 등의 고급 지방산 아미드, 고급 지방산 에스테르, 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

[0061] 금속 비누로는, 고급 지방산 다가 금속염, 예를 들면, 스테아르산아연, 스테아르산알루미늄, 스테아르산칼슘, 및 올레산아연 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 감열 기록층에, 추가로 발유제, 소포제, 점도 조절제 등의 각종 보조제를 첨가할 수 있다.

[0062] 감열 기록층은 일반적으로 물을 분산 매체로 하여, 류코 염료와 현색제, 필요에 따라 증감제와 보존성 개량제를 함께, 또는 별도로 볼밀, 코볼밀, 아트리터, 세로형 및 가로형 샌드밀 등의 각종 교반·습식 분쇄기에 의해 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 스티렌-무수말레산 공중합체염 등과 같은 수용성 합성 고분자 화합물, 그 밖의 계면 활성제와 함께 분산하여 분산액으로 한 후, 평균 입자 직경이 2 μ m 이하가 되도록 분산하여 얻은 분산액을 사용하고, 필요에 따라 안료, 접착제, 보조제 등을 혼합함으로써 조제된 감열 기록층용 도액을 도포한 후, 건조되어 언더코트층 상에 형성된다. 감열 기록층의 도포량은 특별히 제한되지 않고, 건조 질량으로 1~12g/m² 정도가 바람직하며, 2~10g/m²가 보다 바람직하고, 2.5~8g/m²가 더욱 바람직하며, 3~5.5g/m²가 특히 바람직하다. 한편, 감열 기록층은 필요에 따라 2층 이상으로 나누어 형성할 수 있고, 각 층의 조성 및 도포량은 동일해도 되며, 또한 상이해도 된다.

[0063] [보호층]

[0064] 본 발명의 감열 기록체는 보존성을 향상시키거나, 기록시의 주행성을 향상시키기 위해, 감열 기록층 상에 보호층을 형성하는 것이 바람직하다. 보호층은 물을 매체로 하고, 접착제 및 안료를 주성분으로 하여, 필요에 따라 첨가되는 각종 보조제를 혼합하여 얻어지는 보호층용 도액을, 감열 기록층 상에 도포 및 건조하여 얻을 수 있다.

[0065] 보호층에 사용되는 안료로는 예를 들면, 무정형 실리카, 카올린, 경질 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 소성 카올린, 산화티탄, 탄산마그네슘, 수산화알루미늄, 콜로이드 실리카, 합성 충상 운모, 요소-포르말린 수지 필러 등의 플라스틱 피그먼트 등을 들 수 있다.

[0066] 또한, 보호층용 도액에 사용되는 접착제로서, 특별히 제한되지 않고, 수용성 접착제 및 수분산성 접착제의 수성 접착제를 들 수 있다. 접착제는 감열 기록층에 사용할 수 있는 것 중에서 적절히 선택할 수 있다. 그 중에서도, 안료와의 바인더 효과, 가스제, 오일 등의 용제에 대한 기록부의 보존성이 특히 우수한 점에서, 폴리비닐알코올 또는 변성 폴리비닐알코올이 바람직하고, 특히 아세토아세틸 변성 폴리비닐알코올, 카르복시 변성 폴리비닐알코올, 디아세톤 변성 폴리비닐알코올 등의 각종 변성 폴리비닐알코올이 보다 바람직하게 사용된다.

[0067] 접착제의 함유 비율은 보호층의 전체 고형량 중 20~85질량% 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~80질량% 정도이다.

[0068] 그 밖에, 보호층 중에 공지의 보조제, 예를 들면, 윤활제, 소포제, 습윤제, 방부제, 형광 증백제, 분산제, 증점제, 착색제, 대전 방지제, 가교제 등의 각종 보조제를 적절히 첨가해도 된다.

[0069] 보호층용 도액의 도포량은 건조 질량으로 0.5~10g/m² 정도, 바람직하게는 1~5g/m² 정도이다. 한편, 보호층은 필요에 따라 2층 이상으로 나누어 형성할 수 있고, 각 층의 조성 및 도포량은 동일해도 되며, 또한 상이해도 된다.

[0070] [이면층]

[0071] 본 발명의 감열 기록체에서는, 종이 지지체의 이면(감열 기록층을 갖는 면과 반대측)에 안료를 함유하는 이면층을 갖는다. 이면층의 왕연식 평활도는 500초 이상이고, 바람직하게는 1000초 이상이며, 보다 바람직하게는 2000초 이상이다. 이에 의해, 발색 열룩을 억제하는 것이 가능하고, 인자 화상이 보다 선행해진다. 기록 기기가 콤팩트하게 억제된 화상용 프린터는, 플라텐 롤 구동을 채용하면 대향하는 서멀헤드에 대한 밀착압이 작아지고,

계조 재현성이 요구되는 중간조에 있어서 발색 얼룩 및 백점이 발생하기 쉬워지지만, 본 발명의 감열 기록체에 서는 저에너지 영역(중간조 에너지 영역)에 있어서도 발색 얼룩이 없는 선명한 인자 화상을 부여한다는 효과를 발휘할 수 있다. 이는 이면층의 평활도를 높게 함으로써, 플라텐 롤에 대한 압력을 균일하게 할 수 있기 때문이다. 한편, 이면층의 왕연식 평활도는 플라텐 롤에 대한 접부를 억제하는 관점에서, 100000초 이하가 바람직하다. 한편, 감열 기록층을 갖는 면의 왕연식 평활도는 감열 기록층을 측정면으로서, 발색 얼룩을 효과적으로 억제하는 관점에서, 5000초 이상이 바람직하고, 6000초 이상이 보다 바람직하다. 감열 기록층을 갖는 면의 왕연식 평활도의 상한은 특별히 한정되지 않고, 권취 미끄러짐, 블로킹 등의 권취 특성을 향상하는 관점에서, 100000초 이하가 바람직하다. 감열 기록층을 갖는 면이란, 감열 기록체의 감열 기록층을 갖는 층의 최표면을 의미한다. 왕연식 평활도는 이면층측 또는 감열 기록층을 갖는 면을 측정면으로 하여, JIS P8155:2010에 정해진 방법으로 측정된다.

[0072] 안료로는 예를 들면, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카올린, 소성 카올린, 점토, 탭크, 소성 점토, 실리카, 규조토, 합성 규산알루미늄, 산화아연, 산화티탄, 수산화알루미늄, 황산바륨 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카올린은 평활도가 향상되기 때문에, 특히 바람직하게 사용된다. 안료의 함유 비율은 특별히 한정되지 않고, 통상은 이면층의 전체 고형량 중 20~90질량% 정도가 바람직하며, 30~85질량% 정도가 보다 바람직하다.

[0073] 이면층은 일반적으로 물을 분산 매체로 하여, 접착제, 안료 등을 혼합함으로써 조제된 이면층용 도액을 지지체 상에, 건조 질량으로 바람직하게는 3.0g/m² 이상, 보다 바람직하게는 3.0~10g/m² 정도가 되도록 도포 및 건조하여 형성된다. 3.0g/m² 이상으로 함으로써 평활도를 높일 수 있고, 그 결과로서 발색 얼룩을 억제할 수 있으며, 인자 화상이 보다 선명해진다.

[0074] 이면층에 함유되는 접착제로는, 특별히 제한되지 않고, 수용성 접착제 및 수분산성 접착제의 수성 접착제를 들 수 있다. 접착제는 언더코트층에 사용할 수 있는 것 중에서 적절히 선택할 수 있다. 접착제의 함유 비율은 넓은 범위에서 선택할 수 있지만, 일반적으로는 이면층의 전체 고형량 중, 2~50질량% 정도가 바람직하고, 4~35질량% 정도가 보다 바람직하다.

[0075] [감열 기록체]

[0076] 감열 기록층, 언더코트층, 이면층, 및 필요에 따라 형성하는 보호층의 형성 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 바 코팅, 에어 나이프 코팅, 바리버 블레이드 코팅, 퓨어 블레이드 코팅, 로드 블레이드 코팅, 쇼트 드웰 코팅, 커튼 코팅, 다이 코팅 등의 적당한 도포 방법에 의해, 이면층용 도액을 지지체 상에 도포 및 건조한 후, 언더코트층용 도액을 지지체의 다른 쪽 면에 도포 및 건조하고, 언더코트층 상에 감열 기록층용 도액, 또한 보호층용 도액을 도포 및 건조하는 등의 방법으로 형성된다.

[0077] 언더코트층은 블레이드 도포법에 의해 형성된 층인 것이 바람직하다. 이에 의해, 지지체의 요철을 없애 균일한 두께의 감열 기록층을 형성하고, 기록 감도를 높일 수 있으며, 필요에 따라 형성하는 보호층의 배리어성을 향상할 수 있다. 블레이드 도포법에는, 베벨 타입 및 벤트 타입으로 대표되는 블레이드를 사용한 도포법으로 한정하지 않고, 로드 블레이드법, 빌 블레이드법 등도 포함된다.

[0078] 본 발명에서는, 지지체 상에 형성된 적어도 1층이 커튼 도포법에 의해 형성된 층인 것이 바람직하다. 이에 의해, 균일한 두께를 갖는 층을 형성할 수 있고, 기록 감도를 높이거나, 오일, 가소제, 알코올 등에 대한 배리어성을 높일 수 있다. 커튼 도포법은 도액을 유하하여 자유 낙하시키고, 지지체에 비접촉으로 도포하는 방법이며, 슬라이드 커튼법, 커플 커튼법, 트윈 커튼법 등의 공지의 것을 채용할 수 있고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 커튼 도포법에서는, 동시 다층 도포함으로써, 보다 균일한 두께를 갖는 층을 형성할 수 있다. 동시 다층 도포에서는, 각 도액을 적층한 후 도포하고, 그 후, 건조시켜 각 층을 형성해도 되며, 하층을 형성하는 도액을 도포한 후, 건조하지 않고 하층 도포면이 습윤 상태일 때, 하층 도포면 상에 상층을 형성하는 도액을 도포하고, 그 후, 건조시켜 각 층을 형성해도 된다. 본 발명에서는, 감열 기록층과 보호층을 동시 다층 도포하는 양태가 배리어성 향상의 관점에서 바람직하다.

[0079] 본 발명에서는, 기록 감도를 높이고, 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 각 층을 형성한 후, 또는 모든 층을 형성한 후의 임의의 과정에서, 슈퍼 캘린더, 소프트 캘린더 등의 주지된 방법을 이용하여 평활화 처리하는 것이 바람직하다.

[0080] 본 발명에 있어서는, 보다 제품의 부가 가치를 높이기 위해, 다색 감열 기록체로 할 수도 있다. 일반적으로 다색 감열 기록체는 가열 온도의 차이, 또는 열에너지의 차이를 이용하는 시도이고, 일반적으로, 지지체 상에 상이한 색조로 발색하는 고온 발색층과 저온 발색층을 순차적으로 적층하여 구성된 것으로서, 이들을 크게 나누면

소색형과 가색형의 2종류가 있으며, 마이크로 캡슐을 사용한 방법 및 유기 고분자와 류코 염료로 이루어지는 복합 입자를 사용하여 다색 감열 기록체를 제조하는 방법이 있다.

- [0081] 실시예
- [0082] 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 한편, 특별한 언급이 없는 한, 「부」 및 「%」는 각각 「질량부」 및 「질량%」를 나타낸다.
- [0083] 실시예 1
- [0084] (1) 이면층용 도액의 조제
- [0085] 소성 카올린 79부, 스티렌-부타디엔 공중합체(상품명: L-1571, 아사히카세이 케미컬즈사 제조, 유리 전이점 -3℃, 고형분 농도 48%) 41.7부, 산화 전분(상품명: 오지에이스 A, 오지 콘스타치사 제조)의 25% 수용액 4부, 및 물 150부를 균일하게 혼합 교반하여, 이면층용 도액을 얻었다.
- [0086] (2) 언더코트층용 도액의 조제
- [0087] 소성 카올린 79부, 스티렌-부타디엔 공중합체 A(유리 전이 온도 -10℃, 입자 직경: 190nm, 고형분 농도 48%) 41.7부, 산화 전분(상품명: 오지에이스 A, 오지 콘스타치사 제조)의 25% 수용액 4부, 중공 입자 A(평균 입자 직경 9 μ m, 최대 입자 직경 23 μ m, D100/D50=2.6, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 체적%는 0%, 중공률 92%, 고형분 농도 22%) 68.2부, 및 물 75부를 균일하게 혼합 교반하여, 언더코트층용 도액을 얻었다.
- [0088] (3) 류코 염료 분산액(A액) 조제
- [0089] 3-디-(n-부틸)아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란 40부, 폴리비닐알코올(중합도 500, 비누화도 88%)의 10% 수용액 40부, 및 물 20부를 혼합하고, 샌드밀(아이맥스사 제조, 샌드 그라인더)을 이용하여, 레이저 회절식 입자 직경 측정기 SALD2200(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)에 의한 메디안 직경이 0.5 μ m가 될 때까지 분쇄하여 류코 염료 분산액(A액)을 얻었다.
- [0090] (4) 현색제 분산액(B-1액) 조제
- [0091] 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐설폰(닛폰 소다사 제조, D8) 40부, 폴리비닐알코올(중합도 500, 비누화도 88%)의 10% 수용액 40부, 및 물 20부를 혼합하고, 샌드밀(아이맥스사 제조, 샌드 그라인더)을 이용하여, 레이저 회절식 입자 직경 측정기 SALD2200(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)에 의한 메디안 직경이 0.7 μ m가 될 때까지 분쇄하여 현색제 분산액(B액)을 얻었다.
- [0092] (5) 증감제 분산액(C액) 조제
- [0093] 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄 40부, 폴리비닐알코올(중합도 500, 비누화도 88%)의 10% 수용액 40부, 및 물 20부를 혼합하고, 샌드밀(아이맥스사 제조, 샌드 그라인더)을 이용하여, 레이저 회절식 입자 직경 측정기 SALD2200(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)에 의한 메디안 직경이 1.0 μ m가 될 때까지 분쇄하여 증감제 분산액(C액)을 얻었다.
- [0094] (6) 감열 기록층용 도액의 조제
- [0095] A액 29.5부, B액 59.1부, C액 45.4부, 히드록시메틸셀룰로오스의 5% 수용액 20부, 완전 비누화 폴리비닐알코올(중합도: 1000, 비누화도: 99몰%)의 10% 수용액 45부, 스티렌-부타디엔 공중합체(상품명: L-1571, 아사히카세이사 제조, 유리 전이점 -3℃, 고형분 농도 48%) 9.4부, 경질 탄산칼슘(상품명: Brilliant-15, 시라이시 코교사 제조) 17.1부, 파라핀 왁스(상품명: 하이드린 L-700, 추요 유지사 제조, 고형분 농도 30%) 11.7부, 아디프산디히드라지드(오즈카 카가쿠사 제조) 2부, 및 물 120부를 혼합 교반하여, 감열 기록층용 도액을 얻었다.
- [0096] (7) 보호층용 도액의 조제
- [0097] 아세토아세틸 변성 폴리비닐알코올(상품명: 고세넥스 Z-200, 비누화도: 99.4몰%, 평균 중합도: 1000, 변성도: 5몰%, 닛폰 고세이 카가쿠 코교사 제조)의 12% 수용액 300부, 카올린(상품명: HYDRAGLOSS90, KaMin LLC사 제조) 19부, 수산화알루미늄(상품명: 하이드라이트 H-42M, 쇼와 덴코사 제조) 35부, 실리카(상품명: 미즈카실 P-527, 미즈사와 카가쿠사 제조) 4부, 폴리메틸렌 왁스(상품명: 케미팔 W-400, 미즈이 카가쿠사 제조, 고형분 농도 40%) 2.5부, 및 물 114.5부로 이루어지는 조성물을 혼합 교반하여, 보호층용 도액을 얻었다.
- [0098] (8) 감열 기록체의 제작
- [0099] 평량 60g/m²의 상질지의 편면 상에, 이면층 도액을 건조 후의 도포량이 5.0g/m²가 되도록 도포 및 건조하여 이

면층을 형성한 후, 반대측의 면에 언더코트층용 도액, 감열 기록층용 도액, 및 보호층 기록용 도액을 건조 후의 도포량이 각각 6.0g/m², 4.0g/m², 2.0g/m²가 되도록 도포 및 건조하여, 언더코트층, 감열 기록층, 및 보호층을 순차적으로 형성한 후, 슈퍼 캘린더로 표면을 평활화하여, 감열 기록체를 얻었다.

[0100] 실시예 2

[0101] 실시예 1의 언더코트층용 도액의 조제에 있어서, 중공 입자 A(평균 입자 직경 9 μ m, 최대 입자 직경 23 μ m, D100 / D50=2.6, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 체적%는 0%, 중공률 92%, 고형분 농도 22%) 68.2부를 중공 입자 B(평균 입자 직경 8 μ m, 최대 입자 직경 18 μ m, D100 / D50=2.3, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 체적%는 0.8%, 중공률 80%, 고형분 농도 22%) 68.2부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0102] 실시예 3

[0103] 실시예 1의 감열 기록체의 제작에 있어서, 이면층용 도액의 건조 후의 도포량을 5.0g/m²에서 3.0g/m²로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0104] 실시예 4

[0105] 실시예 1의 이면층용 도액의 조제에 있어서, 소성 카울린 79부를 카울린(상품명: HYDRAGLOSS90, KaMin LLC사 제조) 79부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0106] 실시예 5

[0107] 실시예 1의 이면층용 도액의 조제에 있어서, 소성 카울린 79부를 경질 탄산칼슘(상품명: Brilliant-15, 시라이시 코교사 제조) 79부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0108] 실시예 6

[0109] 실시예 5의 감열 기록체의 제작에 있어서, 이면층용 도액의 건조 후의 도포량을 5.0g/m²에서 3.0g/m²로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0110] 실시예 7

[0111] 실시예 1의 감열 기록체의 제작에 있어서, 평량 60g/m²의 상질지 기재 대신에 OK 탑코트+(평량 84.9g/m²)를 사용하여, 이면층용 도액을 도포하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0112] 실시예 8

[0113] 실시예 1의 언더코트층용 도액의 조제에 있어서, 스티렌-부타디엔 공중합체 A(유리 전이 온도 -10 $^{\circ}$ C, 입자 직경: 190nm, 고형분 농도 48%) 41.7부를 스티렌-부타디엔 공중합체 B(상품명: L-1571, 아사히카세이사 제조, 유리 전이점 -3 $^{\circ}$ C, 고형분 농도 48%) 41.7부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0114] 실시예 9

[0115] 실시예 1의 언더코트층용 도액의 조제에 있어서, 스티렌-부타디엔 공중합체 A(유리 전이 온도 -10 $^{\circ}$ C, 입자 직경: 190nm, 고형분 농도 48%) 41.7부를 스티렌-부타디엔 공중합체 C(유리 전이 온도 -30 $^{\circ}$ C, 입자 직경: 190nm, 고형분 농도 48%) 41.7부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0116] 실시예 10

[0117] 실시예 1의 언더코트층용 도액의 조제에 있어서, 중공 입자 A(평균 입자 직경 9 μ m, 최대 입자 직경 23 μ m, D100 / D50=2.6, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 체적%는 0%, 중공률 92%, 고형분 농도 22%) 68.2부를 중공 입자 C(평균 입자 직경 5 μ m, 최대 입자 직경 14 μ m, D100 / D50=2.8, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 체적%는 0.2%, 중공률 91%, 고형분 농도 33%) 45.5부로, 스티렌-부타디엔 공중합체 A(유리 전이 온도 -10 $^{\circ}$ C, 입자 직경: 190nm, 고형분 농도 48%) 41.7부를 스티렌-부타디엔 공중합체 D(유리 전이 온도 -35 $^{\circ}$ C, 입자 직경: 190nm, 고형분 농도 48%) 41.7부로, 물 75부를 97.7부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

[0118] 실시예 11

[0119] 실시예 10의 언더코트층용 도액의 조제에 있어서, 중공 입자 C(평균 입자 직경 5 μ m, 최대 입자 직경 14 μ m, D100 / D50=2.8, 입자 직경 2.0 μ m 이하의 체적%는 0.2%, 중공률 91%, 고형분 농도 33%) 45.5부를 22.7부로 변경한

것 이외에는 실시예 10과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.

- [0120] 비교예 1
- [0121] 실시예 1의 감열 기록체의 제작에 있어서, 이면층용 도액을 도포하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.
- [0122] 비교예 2
- [0123] 실시예 1의 감열 기록체의 제작에 있어서, 이면층용 도액의 건조 후의 도포량을 5.0g/m²에서 1.0g/m²로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.
- [0124] 비교예 3
- [0125] 실시예 1의 언더코트용 도액의 조제에 있어서, 중공 입자 A(평균 입자 직경 9 μ m, 중공률 92%, 고형분 농도 22%) 68.2부를 13.6부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.
- [0126] 비교예 4
- [0127] 실시예 1의 언더코트용 도액의 조제에 있어서, 중공 입자 A(평균 입자 직경 9 μ m, 중공률 92%, 고형분 농도 22%) 68.2부를 181.8부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 감열 기록체를 얻었다.
- [0128] 이상의 실시예 1~11 및 비교예 1~4에서 제작한 감열 기록체를 하기의 평가에 제공하고, 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0129] [왕연식 평활도]
- [0130] JIS P8155:2010에 준거하여 측정했다.
- [0131] [감열 인자]
- [0132] 감열 기록 평가기(상품명: TH-PMD, 오쿠라 덴키사 제조)를 이용하여, 인가 에너지: 0.32mJ/dot의 중간조 에너지 영역에서 각 감열 기록체를 기록하고, 얻어진 인자부를 맥베스 농도계(RD-914, 맥베스사 제조)의 비주열 모드로 측정했다. 기록 농도에 대해서는, 실용상, 1.00 이상인 것이 필요로 된다.
- [0133] [화질]
- [0134] 감열 인자한 기록 화질을 육안으로 관찰하고, 하기의 기준으로 평가했다.
- [0135] ◎: 화질의 백점이 전혀 없다.
- [0136] ○: 화질의 백점이 거의 없다.
- [0137] △: 화질의 백점이 약간 눈에 띈다(허용 범위 내).
- [0138] ×: 화상의 백점이 매우 눈에 띄고, 많이 있다.
- [0139] [인자부 발색 얼룩]
- [0140] 감열 기록 평가기(상품명: TH-PMD, 오쿠라 덴키사 제조)를 이용하여 인가 에너지: 0.16mJ/dot의 중간조 에너지 영역에서 각 감열 기록체를 기록하고, 얻어진 인자부 베타 인자를 육안으로 관찰하며, 하기의 기준으로 평가했다.
- [0141] ◎: 발색 얼룩이 전혀 없다.
- [0142] ○: 발색 얼룩이 거의 없다.
- [0143] △: 발색 얼룩이 약간 눈에 띈다(허용 범위 내).
- [0144] ×: 발색 얼룩이 매우 눈에 띄고, 인자부가 불균일하다.

표 1

	이면층	감열 기록층을 갖는 면	감열 품질		
	평활도		평활도	화질	발색 얼룩
실시예 1	2200	6500	○	◎	1.10
실시예 2	2150	6000	△	◎	1.05
실시예 3	1800	6100	○	○	1.12
실시예 4	2600	5800	○	◎	1.11
실시예 5	1950	5600	○	○	1.12
실시예 6	900	4600	○	△	1.12
실시예 7	2300	5700	○	◎	1.08
실시예 8	2250	5200	△	◎	1.14
실시예 9	2200	5500	◎	◎	1.12
실시예 10	2250	6400	◎	◎	1.20
실시예 11	2100	4900	○	◎	1.09
비교예 1	180	2800	×	×	1.11
비교예 2	420	3200	△	×	1.12
비교예 3	2150	3000	×	◎	0.89
비교예 4	2100	6100	◎	×	1.13

[0145]

[0146]

표 1로부터 알 수 있듯이, 실시예 1~11의 감열 기록체는 저에너지 영역에 있어서 고감도이고 화질이 우수하며, 인자 얼룩도 없는 선명한 인자 화상이었다.

[0147]

그러나, 비교예 1은 이면층이 없고, 평활성이 낮기 때문에, 백점 및 발색 얼룩이 눈에 띄며, 불균일한 인자였다. 비교예 2는 이면층의 도포량이 부족하고, 평활성이 낮기 때문에, 백점 및 발색 얼룩이 눈에 띄며, 불균일한 인자였다. 비교예 3은 언더코트층에 중공 입자의 배합량이 적기 때문에, 인자부에 백점이 많고, 화질이 현저히 열악했다. 비교예 4는 언더코트층의 중공 입자 배합량이 너무 많기 때문에, 감열층의 도공층이 불균일해져, 발색 얼룩이 눈에 띄었다.