

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 28 日(28.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/049159 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/337 (2006.01) B41M 5/30 (2006.01)
B41M 5/28 (2006.01) B41M 5/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068554
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 21 日(21.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-244261 2009 年 10 月 23 日(23.10.2009) JP
特願 2009-244263 2009 年 10 月 23 日(23.10.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高木 健(TAKAGI Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 荻野 明人(OGINO Akihito) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 大瀬 勝人(OHSE Katsuto) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 井上 拓郎(IN-OUE Takurou) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 平井 健二(HIRAI Kenji) [JP/JP];

〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 下田 昭, 外(SHIMODA, Akira et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT-SENSITIVE RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: Provided is a heat-sensitive recording medium which exhibits both excellent color development characteristics and good runnability on a printer as a heat-sensitive recording medium comprising a heat-sensitive recording layer and, formed thereon, a protective layer containing an inorganic pigment, and, even in the case of using a transparent support, ensures the transparency of the heat-sensitive recording medium. The heat-sensitive recording medium, which comprises a support and, formed thereon, a heat-sensitive recording layer containing at least a colorless or pale colored basic leuco dye and an electron-accepting developer and a protective layer in this order, wherein said protective layer contains kaolin having an average particle diameter less than 0.3 μm . It is preferred that the protective layer further contains a carboxyl group-containing aliphatic hydrocarbon or a salt thereof as a dispersing agent, a carboxy-denatured polyvinyl alcohol, an epichlorohydrin-based resin and a polyamine/amide-based resin or an acrylic resin having a glass transition point (T_g) higher than 50°C.

(57) 要約: 【課題】 本願発明は、感熱記録層上に無機顔料を含んだ保護層を設けた感熱記録体の発色特性とプリンタ走行性を両立させ、更に、透明な支持体を用いた場合であっても、感熱記録体の透明性を確保することができる感熱記録体を提供する。【解決手段】 本願の感熱記録体は、支持体上に、少なくとも無色又は淡色の塩基性ロイコ染料及び電子受容性顔色剤を含有する感熱記録層と保護層とをこの順で設けた感熱記録体であって、該保護層が平均粒子径 0.3 μm 未満のカオリンを含有する。この保護層は、好ましくは更に、分散剤としてカルボキシル基を含有する脂肪族炭化水素又はその塩を含有し、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン/アミド系樹脂又はガラス転移点 (T_g) が 50°C よりも高いアクリル系樹脂を含有する。

WO 2011/049159 A1

明 細 書

発明の名称：感熱記録体

技術分野

[0001] この発明は、塩基性ロイコ染料と電子受容性顕色剤との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] 感熱記録体は無色ないし淡色の塩基性ロイコ染料（以下、「染料」ともいう。）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」ともいう。）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、顔料、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させることにより、記録画像を得ることができる。この感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用され、さらに各種チケット用、レシート用、ラベル用、銀行のＡＴＭ用、ガスや電気の検針用、車馬券等の金券用などにも使用されている。近年、レントゲン写真出力紙、ＣＡＤ、ビデオプリンター出力紙、垂れ幕、ディスプレイ看板用途など光透過性を必要とする用途にも用いられている。

これらの用途に対応するため、耐久性等の向上を目的として、感熱記録層上に無機顔料を含んだ保護層を設けることが行われている。しかし最外層である保護層に無機顔料を含有させると、記録画質が劣化したり、熱ヘッドが摩耗するなどの問題があるため、このような問題を解消するために、様々な無機顔料が選択され使用されている（特許文献１～４等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：ＷＯ ２００６／０３５５６７

特許文献2：特開平 8－3 2 4 1 1 4

特許文献3：特開平 6－4 8 0 3 9

特許文献4：特開平 8－5 8 2 3 9

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、単に保護層などの最外層にカオリンなどの無機顔料を含有させ、更に熱ヘッドの摩耗を抑えるために顔料の形状や粒径を調整したとしても（特許文献 1、2 等）、発色特性とプリンタ走行性を両立させることは容易ではない（後記の比較例 1～4 等を参照）。更に、支持体が透明な感熱記録体の塗工層に無機顔料を含有させると、感熱記録体の透明性に問題がある場合がある（特許文献 3、4 等）。

そのため、本願発明は、感熱記録層上に無機顔料を含有させた保護層を設けた感熱記録体において、発色特性とプリンタ走行性を両立させ、更に、透明な支持体を用いた場合であっても、感熱記録体の透明性を確保することができる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

[0005] 本願発明においては、感熱記録体の感熱記録層上に保護層を設け、この保護層に平均粒子径が 0.3 μm 未満のカオリンを含有させることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本願発明を完成させるに至った。

即ち、本願発明は、支持体上に、少なくとも無色又は淡色の塩基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と保護層とをこの順で設けた感熱記録体において、該保護層に平均粒子径 0.3 μm 未満のカオリンを含有させることを特徴とする感熱記録体である。

上記保護層には、更に、分散剤としてカルボキシル基を有する脂肪族炭化水素又はその塩を含有させてもよい。

また、上記保護層には、更に、1) カルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂、又は 2) ガラ

ス転移点（ T_g ）が 50°C よりも高いアクリル系樹脂を含有させてもよい。

これらの工夫により、本願発明の感熱記録体は、発色特性とプリンタ走行性を両立させ、更に、透明な支持体を用いた場合であっても、感熱記録体の透明性を確保することができる。

発明を実施するための形態

[0006] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の感熱記録体は、支持体上に、少なくとも無色又は淡色の塩基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と保護層とをこの順に設けた感熱記録体である。本発明の感熱記録体は、必要に応じて、感熱記録層、保護層以外の層を設けることが可能である。具体的な例としては、支持体と感熱記録層の間のアンダー層、感熱記録層と保護層の間の中間層等を挙げることができる。

[0007] 本発明で用いる支持体は、好ましくは紙又は透明フィルムである。

透明フィルムは、全光線透過率 70% 以上であれば、支持体の厚さや種類は限定されるものではなく、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）、トリアセチルセルロースフィルム（TACフィルム）、ポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム）、JSR社製ノルボルネン系フィルム（商品名：ARTONフィルム）、日本ゼオン社製シクロオレフィン系フィルム（商品名：ゼオノアフィルム）、これらのフィルムを組み合わせた複合フィルムを例示することができる。

[0008] 本発明の保護層は平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満、好ましくは平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上で $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンを含有する。

このカオリンは比重 $2.0\sim 3.0\text{ g/cm}^3$ 、ISO白色度 88% 以上が望ましい。なお、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンの製造方法は限定されるものではないが、特表 $2008-510875$ 号公報に記載された方法などで製造することができる。

ここで平均粒子径とは、粒子を径により2つに区分した際、大きい側と小さい側の粒子が等量（体積基準）となるメジアン径 d_{50} で示され、レーザー

回折・散乱法によって測定することができる。

本発明の保護層において、顔料（平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンを含む）の含有量は、保護層の固形分の $15\sim 70$ 重量%であることが好ましい。平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンの含有量は、保護層に含有させる全顔料（平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンを含む）の 50 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上であることが好ましい。

[0009] 本発明の保護層に含有させる平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンは、小粒径であるために凝集力が高く、そのままでは二次凝集が生じやすい。このカオリンを二次凝集が生じた状態で保護層に含有させると、保護層の層強度や感熱記録体の透明性の低下や、感熱記録層の発色特性の低下などを引き起こすことがある。このカオリンと共に分散剤を用いると、このような不具合を解消することができる。

この分散剤としては界面活性剤が好ましく、この界面活性剤として、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が挙げられるが、陰イオン界面活性剤が好ましい。この陰イオン性界面活性剤には、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などが含まれるが、好ましくはカルボキシ基を有する脂肪族炭化水素又はその塩である。この塩は、好ましくはアルカリ金属塩、より好ましくはナトリウム塩である。

この脂肪族炭化水素は、分子量が約 $100\sim 1000$ 程度の単分子であってもよく、またポリマーであってもよいが、ポリマーであることが好ましい。ポリマーの分子量は好ましくは約 $1,000$ 以上、より好ましくは約 $2,000\sim 20,000$ である。

本発明の保護層は、この分散剤を、前記カオリン 100 重量部に対し、好ましくは $0.1\sim 1.0$ 重量部、より好ましくは $0.2\sim 0.7$ 重量部含有させる。

[0010] 本発明の保護層に、1) カルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂、又は2) ガラス転移点（

T_g) が 50℃ よりも高いアクリル系樹脂を含有させることは耐水性を向上させる点から好ましい。

[0011] 本発明に使用されるカルボキシ変性ポリビニルアルコールは、水溶性高分子に反応性を高める目的でカルボキシル基を導入したものであり、ポリビニルアルコールとフマル酸、無水フタル酸、無水メリト酸、無水イタコン酸などの多価カルボン酸との反応物、あるいはこれらの反応物のエステル化物、さらに酢酸ビニルとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸、メタアクリル酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸との共重合物の鹼化物として得られる。具体的には例えば特開昭 53-91995 号公報などに例示されている製造方法が挙げられる。

[0012] 本発明に使用されるエピクロロヒドリン系樹脂は分子中にエポキシ基を含有していることを特徴としている樹脂であり、その具体例として、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂などを挙げることができ、単独又は併用することもできる。また、エピクロロヒドリン系樹脂の主鎖に存在するアミンとしては第 1 級から第 4 級までのものを使用することができ、特に制限はない。さらに、カチオン化度及び分子量は、耐水性が良好なことから、カチオン化度 5 meq / g · Solid 以下 (pH 7 での測定値)、分子量 50 万以上が好ましい。具体例としては、スミレーズレジン 650 (30) (住友化学社製)、スミレーズレジン 675 A (住友化学社製)、スミレーズレジン 6615 (住友化学社製)、WS4002 (星光PMC社製)、WS4020 (星光PMC社製)、WS4024 (星光PMC社製)、WS4030 (星光PMC社製)、WS4046 (星光PMC社製)、WS4010 (星光PMC社製)、CP8970 (星光PMC社製) などが挙げられる。

[0013] 本発明に使用されるポリアミン／アミド系樹脂は分子中にエポキシ基を有していないことを特徴としている樹脂であり、その具体例として、ポリアミド尿素系樹脂、ポリアルキレンポリアミン樹脂、ポリアルキレンポリアミド樹脂、ポリアミンポリ尿素系樹脂、変性ポリアミン樹脂、変性ポリアミド樹

脂、ポリアルキレンポリアミン尿素ホルマリン樹脂、ポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂などが挙げられ、具体例としてはスミレーズレジン 302（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素樹脂）、スミレーズレジン 712（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素樹脂）、スミレーズレジン 703（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素系樹脂）、スミレーズレジン 636（住友化学社製：ポリアミンポリ尿素系樹脂）、スミレーズレジン SPI-100（住友化学社製：変性ポリアミン樹脂）、スミレーズレジン SPI-102A（住友化学社製：変性ポリアミン樹脂）、スミレーズレジン SPI-106N（住友化学社製：変性ポリアミド樹脂）、スミレーズレジン SPI-203（50）（住友化学社製）、スミレーズレジン SPI-198（住友化学社製）、プリンティブ A-700（旭化成社製）、プリンティブ A-600（旭化成社製）、PA6500、PA6504、PA6634、PA6638、PA6640、PA6644、PA6646、PA6654、PA6702、PA6704（以上、星光PMC社製：ポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂）、CP8994（星光PMC社製：ポリエチレンイミン樹脂）などが挙げられ、特に制限されるものではなく、これらを単独又は2種類以上使用することも可能であるが、発色感度の点からポリアミン系樹脂（ポリアルキレンポリアミン樹脂、ポリアミンポリ尿素系樹脂、変性ポリアミン樹脂、ポリアルキレンポリアミン尿素ホルマリン樹脂、ポリアルキレンポリアミンポリアミドポリ尿素樹脂）を使用することが望ましい。

[0014] 本発明において、エピクロロヒドリン系樹脂とポリアミン／アミド系樹脂を併用することで優れた耐水性が特異的に発現する。各々単独で使用した場合、十分な耐水性を得ることはできず、ブロッキングなどの弊害が生じる。またその他一般的な架橋剤、例えばグリオキザールとエピクロロヒドリン系樹脂またはポリアミン／アミド系樹脂の併用でも、十分な耐水性を得ることはできない。

[0015] 本発明の保護層中の、カルボキシ変性ポリビニルアルコールの含有量は、

顔料 100 重量部に対して好ましくは 10～500 重量部、より好ましくは 20～250 重量部である。

本発明の保護層中の、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂の含有量は、カルボキシル変性ポリビニルアルコール 100 重量部に対してそれぞれ 1～100 重量部であることが好ましく、より好ましくはそれぞれ 5～50 重量部である。含有量が少なすぎると架橋反応が不十分となり良好な耐水性が得られず、多すぎると塗液の粘度増加やゲル化により操作性の問題が生じる。

[0016] 本発明に使用されるアクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸及び、(メタ)アクリル酸と共重合可能な単量体成分を含む。(メタ)アクリル酸は、アクリル系樹脂 100 部中 1～10 部配合することが好ましい。(メタ)アクリル酸は、アルカリ可溶性であり、中和剤の添加によりアクリル系樹脂を水溶性樹脂にする特性を有している。アクリル系樹脂を水溶性樹脂に変化させることによって、特に保護層中に顔料を含有する場合、顔料への結合性が著しく向上し、多量の顔料含有下でも優れた強度を有する保護層を形成することができる。(メタ)アクリル酸と共重合可能な成分としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチルなどのアクリル酸アルキル樹脂及びエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、スチレン又はその誘導体によって変性された上記アクリル酸アルキル樹脂などの変性アクリル酸アルキル樹脂、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキルアクリレートを示すことができるが、特に(メタ)アクリロニトリル及び／又はメタアクリル酸メチルを配合することが好ましい。(メタ)アクリロニトリルはアクリル系樹脂 100 部中 15～70 部配合することが好ましい。また、メタアクリル酸メチルはアクリル系樹脂 100 部中 20～80 部含むことが好ましい。(メタ)アクリロニトリル及びメタアクリル酸メチルを含む場合、

(メタ) アクリロニトリルをアクリル系樹脂 100 部中 15～18 部、メタクリル酸メチルをアクリル系樹脂 100 部中 20～80 部配合することが好ましい。

本発明におけるアクリル系樹脂のガラス転移点 (T_g) は 50°C より高く、好ましくは 50°C より高く 95°C 以下である。 T_g が 50°C 以下であると、耐水性は向上するが、十分な耐熱性が得られないため、スティックを生じやすくなる。一方、 T_g が高いアクリル系樹脂を含有させると耐スティック性や耐擦過性は向上する傾向だが、 T_g が高すぎると保護層が脆くなり、耐水性、耐可塑剤性や耐溶剤性が十分ではなくなり、目的とする効果が得られない場合がある。なお、アクリル系樹脂の T_g は示差走査熱量測定 (DSC) によって測定する。

[0017] 本発明で使用するアクリル系樹脂は、好ましくは非コアシェル型アクリル系樹脂である。一般に、コアシェル型アクリル系樹脂は、非コアシェル型アクリル系樹脂に比べて耐熱性が優れ、塗工層に用いた場合に耐スティック性に優れるため多用されている。しかし、コアシェル型アクリル系樹脂のシェル部は、通常熱伝導性が低いために発色感度が悪いという欠点も併せ持っている。一方、通常のコアシェル型アクリル系樹脂は耐熱性が低く、スティックやヘッドカスなどが発生しやすい欠点を持っていたが、本願発明で使用するガラス転移点 (T_g) が 50°C より高く、好ましくは 50°C より高く 95°C 以下である非コアシェル型アクリル系樹脂は、耐熱性に優れているため、発色感度が良好であるとともに、耐スティック性や耐ヘッドカス性が良好であるという利点がある。

本発明の保護層中の、アクリル系樹脂の配合量は、顔料 100 重量部に対して好ましくは 10～500 重量部、より好ましくは 20～250 重量部である。

[0018] 次に、本発明で使用す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。

[0019] 本発明の感熱記録体に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塩基性無色染料の具体例を示す。また、これらの塩基性無色染料は単独又は2種以上混合して使用してもよい。

[0020] <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]

[0021] <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-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-n-ジペンチルアミノ-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-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

[0022] <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-テトラブロモフタリド、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

スー〔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, 3-ビスー〔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

[0023] <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- γ -(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- γ -(4'-ニトロ)アニリノラクタム、1, 1-ビスー〔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-ビスー〔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- β -ナフトイルエタン、1, 1-ビスー〔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、ビスー〔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

[0024] 本発明で用いられる顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものは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-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8-59603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[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[α -メチル- α -(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)、WO 97/16420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、WO 02/081229号あるいは特開2002-301873号記載のフェノール性化合物、WO 02/098674号あるいはWO 03/029017号に記載のフェノールノボラック型縮合組成物、WO 00/14058号あるいは特開2000-143611号に記載のウレアウレタン化合物、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。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。

[0025] 本発明において、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、かかる増感剤としては、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、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、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 β -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニルーp-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、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、フェニルー α -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、o-キシレン-ビス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、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、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、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、p-トルエンスルホン酸フェニル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、単独又は2種以上混合して使用してもよい。

[0026] 本発明で使用するバインダーとしては、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、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、アマイド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、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、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー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、アラビヤゴム、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、ポリビニルブチラール、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、クマロン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。

[0027] 本発明で使用する顔料はカオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ等が挙げられる。なお、これらの顔料は所望の性能を阻害しない範囲で、平均粒子径が0.3 μm 未満のカオリンと併用して保護層に含有させてもよい。

[0028] 本発明で使用する架橋剤としては、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、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。

[0029] 本発明で使用する滑剤としては、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。

[0030] 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-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-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

ーメチルー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－メチルー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。

[0031] このほかに、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。

[0032] 本発明の感熱記録層に使用する染料、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、染料１重量部に対して顕色剤０．５～１０重量部、顔料（平均粒子径が０．３μm未満のカオリンを含む）０．５～２０重量部、増感剤０．１～１０重量部程度、安定化剤０．０１～１０重量部程度、その他の成分０．０１～１０重量部が使用され、バインダーは感熱記録層固形分中５～２５重量％程度が適当である。

[0033] 本発明において、染料、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砕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工液とする。この塗工液に用いる溶媒としては、水あるいは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。

[0034] 本発明において、各層を塗工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工することができ、例えばエアーナイフコーター、ロッドブレードコーター、ベントブレードコーター、ベベルブレードコーター、ロールコーター、カーテン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。また、各層の塗工後にスーパーカレンダー掛けなど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要適宜付加することができる。

感熱記録層及び保護層の塗工量は、一般的に、乾燥重量でそれぞれ2～12 g/m²程度、1～5 g/m²程度である。

実施例 1

[0035] 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。尚、説明中、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。なお、全光線透過率はISO 13468-1規格を満たした村上色彩社製HR100にて測定し、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法（Malvern社製、装置名：Mastersizer S）により測定した。

各種溶液、分散液、あるいは塗工液を、下記配合からなる配合物を攪拌分散して、各層塗工液を調成した。

[0036] [平均粒子径0.3 μm未満のカオリンの調製]

特表2008-510875に記載された方法で、平均粒子径0.28 μmのカオリン（以下「微細カオリン」という。）を得た。ISO白色度は89%、比重は2.53であった。

[0037] 下記配合の顕色剤分散液（A液）、ロイコ染料分散液（B液）、及び増感剤分散液（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。

[0038] 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（日本曹達社製、D8）	6.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	18.8部
水	11.2部

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（山田化学社製、ODB2）	2.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	4.6部
水	2.6部

増感剤分散液（C液）

シュウ酸ビス（p-メチルベンジル）（大日本インキ社製、HS 3520）	6.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	18.8部
水	11.2部

[0039] 次いで、下記の割合で分散液を混合して感熱記録層の塗工液とした。

[感熱記録層塗工液1]

顕色剤分散液（A液）	36.0部
染料分散液（B液）	13.8部
増感剤分散液（C液）	36.0部
完全ケン化型ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA 117） 10%水溶液	10.0部

[感熱記録層塗工液2]

顕色剤分散液（A液）	36.0部
染料分散液（B液）	13.8部
増感剤分散液（C液）	36.0部
コアシェル型アクリルエマルション（三井化学社製、バリアスターB1000）40%水溶液	6.0部

[0040] 下記配合の顔料分散液（D液）をコーレス分散機（1,000rpm）にて作製した。

顔料分散液（D液）

上記で作製した平均粒子径0.28 μ mのカオリン	30.0部
水	70.0部

[0041] [保護層塗工液1]

カルボキシ変性ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-KL318、以下「C-PVA」という。）10%水溶液	30.0部
ステアリン酸亜鉛（中京油脂社製、ハイドリンZ-7-30、固形分30%）	2.0部
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（星光PMC社製、WS4030、	

固形分 25%、以下「PAE」という。) 2. 0部

変性ポリアミン樹脂 (スミレーズレジンスPI-100、固形分(有効成分) 60%、以下「変性PA」という。) 0. 5部

顔料分散液 (D液) 10. 0部

[保護層塗工液 2]

非コアシェル型アクリル系樹脂 (三井化学社製、ASN1004K、
Tg 55℃、固形分 18%、以下「アクリル」という。) 30. 0部

ステアリン酸亜鉛 (中京油脂社製、ハイドリンZ-7-30、固形分
30%) 2. 0部

顔料分散液 (D液) 10. 0部

[0042] [保護層塗工液 3]

カルボキシ変性ポリビニルアルコール (クラレ社製、PVA-KL31
8) 10%水溶液 30. 0部

ステアリン酸亜鉛 (中京油脂社製、ハイドリンZ-7-30、固形分
30%) 2. 0部

ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂 (星光PMC社製、WS4030、
固形分 25%) 2. 0部

顔料分散液 (D液) 10. 0部

[保護層塗工液 4]

非コアシェル型アクリル系樹脂 (三井化学社製、ASN1004K、
Tg 55℃、固形分 18%) 30. 0部

ステアリン酸亜鉛 (中京油脂社製、ハイドリンZ-7-30、固形分
30%) 2. 0部

水 10. 0部

[0043] [実施例 1]

支持体 (60 g/m²の基紙) 上に感熱記録層塗工液 1 を乾燥重量で塗工量
4. 0 g/m²となるように塗工、乾燥した。この上に保護層塗工液 1 を乾燥
重量で塗工量 3. 0 g/m²となるように塗工、乾燥し感熱記録体を作製した

。

[実施例 2]

保護層塗工液 1 を保護層塗工液 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。

[実施例 3]

顔料分散液（D 液）に更に分散剤としてポリカルボン酸ナトリウム（東亜合成社製、アロン T-40、固形分 40%、以下「カルボン酸塩 1」という。）を 0.5 部加えた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 4]

顔料分散液（D 液）に更に分散剤として特殊ポリカルボン酸塩（花王社製、ポイズ 520、固形分 40%、以下「カルボン酸塩 2」という。）を 0.5 部加えた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[0044] [実施例 5]

顔料分散液（D 液）に更に分散剤としてジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王社製、ペレックス O T-P、固形分 70%、以下「スルホン酸塩 1」という。）を 0.3 部加えた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 6]

顔料分散液（D 液）に更に分散剤としてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（花王社製、ペレックス N B-L、固形分 35%、以下「スルホン酸塩 2」という。）を 0.6 部加えた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 7]

顔料分散液（D 液）に更に分散剤としてポリカルボン酸ナトリウム（東亜合成社製、アロン T-40）を 0.5 部加えた以外は実施例 2 と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 8]

ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人社製、テイジンテトロン 33

0 厚さ：38 μm 全光線透過率：82%、以下「PET」ともいう。) 上に感熱記録層塗工液2を乾燥重量で塗工量4.0 g/m^2 となるように塗工、乾燥した。この上に保護層塗工液3を乾燥重量で塗工量3.0 g/m^2 となるように塗工、乾燥し感熱記録体を作製した。

[0045] [実施例9]

保護層塗工液3を保護層塗工液1に変更した以外は実施例8と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例10]

保護層塗工液3を保護層塗工液2に変更した以外は実施例8と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例11]

ポリエチレンテレフタレートフィルムをポリエチレンナフタレートフィルム(帝人社製、テオネックスQ51 厚さ：38 μm 全光線透過率：80%、以下「PEN」ともいう。)に変更した以外は実施例10と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例12]

ポリエチレンテレフタレートフィルムをトリアセチルセルロースフィルム(富士写真フィルム社製、フジタック 厚さ：40 μm 全光線透過率：90%、以下「TAC」ともいう。)に変更した以外は実施例10と同様にして感熱記録体を作製した。

[0046] [実施例13]

顔料分散液(D液)に更に分散剤としてポリカルボン酸ナトリウム(東亜合成社製、アロンT-40)を0.5部加えた以外は実施例9と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例14]

顔料分散液(D液)に更に分散剤として特殊ポリカルボン酸塩(花王社製、ポイズ520)を0.5部加えた以外は実施例9と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 15]

顔料分散液（D液）に更に分散剤としてジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王社製、ペレックスOT-P）を0.3部加えた以外は実施例9と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 16]

顔料分散液（D液）に更に分散剤としてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（花王社製、ペレックスNB-L）を0.6部加えた以外は実施例9と同様にして感熱記録体を作製した。

[実施例 17]

顔料分散液（D液）に更に分散剤としてポリカルボン酸ナトリウム（東亜合成社製、アロンT-40）を0.5部加えた以外は実施例10と同様にして感熱記録体を作製した。

[0047] [比較例 1]

実施例1のカオリンをシリカ（水澤化学社製、ミズカシルP527、平均粒子径 $1.7\mu\text{m}$ ）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]

実施例1のカオリンを汎用のカオリン（IMERYS社製、Contour 1500、平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ 、以下「汎用カオリンA」という。）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]

実施例2のカオリンを汎用のカオリン（IMERYS社製、Contour 1500）に変更した以外は実施例2と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 4]

実施例2のカオリンを汎用のカオリン（EBC社製、ULTRA WHITE 90、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ 、以下「汎用カオリンB」という。）に変更した以外は実施例2と同様にして感熱記録体を作製した。

[0048] [比較例 5]

保護層塗工液 2 を保護層塗工液 4 に変更した以外は実施例 10 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 6]

実施例 10 のカオリンを水酸化アルミニウム（マーティンスベルグ社製、マーティフィンOL、平均粒子径：5.0 μm 、以下「水酸化アルミ」という。）に変更した以外は実施例 10 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 7]

実施例 10 のカオリンをシリカ（水澤化学社製、ミズカシルP527、平均粒子径 1.7 μm ）に変更した以外は実施例 10 と同様にして感熱記録体を作製した。

[比較例 8]

実施例 10 のカオリンを汎用のカオリン（カピム社製、カピムCC、平均粒子径：5.1 μm 、以下「汎用カオリンC」という。）に変更した以外は実施例 10 と同様にして感熱記録体を作製した。

[0049] 上記で得た感熱記録体について、以下の評価を行った。

<発色特性：発色感度>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.42mJ/dotでベタ印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し評価した。数値が大きいほど発色感度が高くコントラストも良好となる。記録濃度は、1.40以上あれば実用上優れているといえる。

<発色特性：印字画質>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.35mJ/dotでベタ印字した。印字後の画質を目視にて下記の基準で評価した。

優：全くムラが見られない。

良：僅かにムラが見られる。

可：ムラが見られる。

不可：大きなムラが見られる。

[0050] <光学特性：全光線透過率>

作製した感熱記録体について、全光線透過率を村上色彩社製HR100にて測定した。数値が大きいほど透明性が高い。

<光学特性：白色度>

作製した感熱記録体について、日本電色工業（株）製分光色彩・白度計PF-10で白色度（%）を測定した。値が大きいほど白色度が高い。

<プリンタ走行性：耐ヘッドカス性>

作製した感熱記録体について、感熱ラベルプリンタ（ISIDA社製 IPEMZ）を用い、市松印字（ラベル500枚分、印字長約20m）を行い、印字後のサーマルヘッド部及び印字物を目視評価した。

良：サーマルヘッドにヘッドカスの堆積がほとんどない。

可：サーマルヘッドにヘッドカスが堆積するが、印字障害は発生しない。

不可：サーマルヘッドにヘッドカスが堆積し、印字障害が発生する。

[0051] <プリンタ走行性：耐スティック性>

作製した感熱記録体について、0℃環境下で感熱ハンディターミナルプリンタ（キャノン社製 HT180）を用い、100mmベタ印字を行い、印字物を目視評価した。感熱記録体の最表層がプリンターのヘッドに粘着することで発生する、部分的に印字ができない状態を「白抜け」という。

良：印字部に筋状の白抜けがない

可：印字部に数本筋状の白抜けが発生

不可：印字部に多数筋状の白抜けが発生

<保存性：耐水性>

作製した感熱記録体について、印字試験機（大倉電機社製TH-PMD、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー0.42mJ/dotでベタ印字した。23℃、50%Rhの環境下で24時間水浸漬処理し

た後、印字部の記録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、処理前後の値から残存率を算出し、耐水性を評価した。

残存率（％）＝（処理後の記録濃度／処理前の記録濃度）×１００

優：残存率が８５％以上

良：残存率が７０～８５％

可：残存率が６０～７０％

不可：残存率が６０％以下

[0052] ＜保存性：耐溶剤性＞

作製した感熱記録体に酢酸エチル（９９．５％）を綿棒で塗布し、発色状態を目視評価した。

優：ほとんど発色しない

良：わずかに発色が見られる

可：点状の発色が見られる

不可：濃く発色する

＜印刷光沢＞

作製した感熱記録体について、東洋インキ製造社製UVインキFLASHD RY（群青）を使用して、明製作所製RI印刷適性試験機RI-3で印刷を行い（６０rpm）、サンプル印刷部の７５度光沢を、JIS-P8142に準じ、光沢度計（村上色彩技術研究所製GM-26PRO）にて測定した。

[0053] 結果を表１に示す。

[表1]

	構成				評価											
	支持体	保護層処方					発色特性			光学特性		プリンタ走行性		保存性		印刷光沢
		バインダー・架橋剤		顔料	分散剤	発色感度	印字画質	全光線透過率	白色度	耐ヘッドカス性	耐スタイク性	耐水性	耐溶剤性			
		C-PVA	PAE											変性PA	微細カオリン	
実施例1	紙					1.50	良	-	88	良	良	優	良	81		
実施例2	"	アクリル	-	-	"	1.51	良	-	86	良	良	優	良	82		
実施例3	"	C-PVA	PAE	変性PA		1.53	優	-	92	良	良	優	優	86		
実施例4	"	"	"	"	カルボン酸塩1	1.53	優	-	91	良	良	優	優	85		
実施例5	"	"	"	"	カルボン酸塩2	1.51	良	-	86	良	良	優	良	81		
実施例6	"	"	"	"	スルホン酸塩1	1.51	良	-	87	良	良	優	良	80		
実施例7	"	"	"	"	スルホン酸塩2	1.54	優	-	91	良	良	優	優	86		
実施例8	"	アクリル	-	-	カルボン酸塩1	1.43	良	71	-	良	良	良	良	-		
実施例9	PET	C-PVA	PAE	-	なし	1.44	良	71	-	良	良	優	良	-		
実施例10	"	"	"	変性PA	"	1.45	良	71	-	良	良	優	良	-		
実施例11	"	アクリル	-	-	"	1.43	良	72	-	良	良	優	良	-		
実施例12	PEN	"	-	-	"	1.41	良	70	-	良	良	優	良	-		
実施例13	TAC	"	-	-	"	1.46	優	73	-	良	良	優	優	-		
実施例14	PET	C-PVA	PAE	変性PA	カルボン酸塩1	1.45	優	73	-	良	良	優	優	-		
実施例15	"	"	"	"	カルボン酸塩2	1.43	良	70	-	良	良	優	良	-		
実施例16	"	"	"	"	スルホン酸塩1	1.42	可	70	-	良	良	優	良	-		
実施例17	"	"	"	"	スルホン酸塩2	1.47	優	73	-	良	良	優	優	-		
比較例1	紙	アクリル	PAE	変性PA	シリカ	1.46	可	-	82	可	可	優	不可	72		
比較例2	"	"	"	"	汎用カオリンA	1.47	可	-	83	可	良	優	可	73		
比較例3	"	アクリル	-	-	"	1.38	可	-	76	良	可	優	可	78		
比較例4	"	"	-	-	汎用カオリンB	1.37	可	-	72	可	良	優	可	78		
比較例5	PET	"	-	-	なし	1.59	良	75	-	不可	不可	優	不可	-		
比較例6	"	"	-	-	水酸化アルミ	1.28	良	27	-	良	可	優	不可	-		
比較例7	"	"	-	-	シリカ	1.20	良	18	-	良	不可	優	不可	-		
比較例8	"	"	-	-	汎用カオリンC	1.22	可	33	-	不可	可	優	可	-		

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、少なくとも無色又は淡色の塩基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と保護層とをこの順で設けた感熱記録体であって、該保護層が平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 未満のカオリンを含有することを特徴とする感熱記録体。
- [請求項2] 前記支持体が、紙である請求項1に記載の感熱記録体。
- [請求項3] 前記支持体が、透明フィルムである請求項1に記載の感熱記録体。
- [請求項4] 前記保護層が、分散剤としてカルボキシル基を有する脂肪族炭化水素又はその塩を含有する請求項1に記載の感熱記録体。
- [請求項5] 前記脂肪族炭化水素がポリマーである請求項4に記載の感熱記録体。
- [請求項6] 前記保護層が、更にカルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン／アミド系樹脂を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の感熱記録体。
- [請求項7] 前記保護層が、更にガラス転移点（ T_g ）が 50°C よりも高いアクリル系樹脂を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の感熱記録体。
- [請求項8] 前記透明フィルムが、全光線透過率が70%以上である、ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ノルボルネン系フィルム、シクロオレフィン系フィルムのいずれかである請求項3に記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/337(2006.01)i, B41M5/28(2006.01)i, B41M5/30(2006.01)i, B41M5/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/337, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-43417 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), paragraphs [0016], [0018]; example 4 & US 6028029 A	1, 3-6, 8 7
X Y	JP 8-324114 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 10 December 1996 (10.12.1996), claims; paragraph [0020]; example 1 (Family: none)	1, 2, 6 7
Y	JP 2007-76254 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; examples (Family: none)	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2011 (05.01.11)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-262853 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 20 September 1994 (20.09.1994), claims; examples (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41M5/337 (2006.01)i, B41M5/28 (2006.01)i, B41M5/30 (2006.01)i, B41M5/42 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41M5/337, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-43417 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.02.15, 【0016】、 【0018】、実施例 4 & US 6028029 A	1, 3-6, 8 7
X Y	JP 8-324114 A (新王子製紙株式会社) 1996.12.10, 特許請求の範囲、 【0020】、実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2, 6 7
Y	JP 2007-76254 A (株式会社リコー) 2007.03.29, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神尾 寧

2 H

3 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 6-262853 A (新王子製紙株式会社) 1994. 09. 20, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	7