

(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
2015年11月26日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/178354 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 51/00 (2006.01) *C08F 265/10* (2006.01)
B41M 5/337 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
C08F 265/02 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08F 265/08 (2006.01) *C08L 101/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064232
- (22) 国際出願日: 2015年5月18日(18.05.2015)
- (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 2014-103930 2014年5月20日(20.05.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飯室 善文(IIMURO, Yoshifumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 吉村 寿洋(YOSHIMURA, Toshihiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 水谷 翔太(MIZUTANI, Syouta); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5
- 番36号 セントラル新大阪ビル3階 いくみ特許事務所内 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/178354 A1

(54) Title: WATER-DISPERSION-TYPE RESIN COMPOSITION, RESIN COMPOSITION FOR HEAT-SENSITIVE RECORDING LAYER, RESIN COMPOSITION FOR PROTECTIVE LAYER, AND HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 水分散型樹脂組成物、感熱記録層用樹脂組成物、保護層用樹脂組成物および感熱記録材料

(57) Abstract: This water-dispersion-type resin composition includes: a first polymer obtained by polymerizing a first monomer component including (meth)acrylamide; and a second polymer obtained by polymerizing a second monomer component including a carboxyl-group-containing vinyl monomer. At least some of the carboxyl groups in the second polymer are neutralized.

(57) 要約: 水分散型樹脂組成物に、(メタ)アクリルアミドを含有する第1モノマー成分を重合させることにより得られる第1ポリマーと、カルボキシ基含有ビニルモノマーを含有する第2モノマー成分を重合させることにより得られる第2ポリマーとを含有させ、第2ポリマーにおけるカルボキシ基の少なくとも一部を中和させる。

明 細 書

発明の名称：

水分散型樹脂組成物、感熱記録層用樹脂組成物、保護層用樹脂組成物および感熱記録材料

技術分野

[0001] 本発明は、水分散型樹脂組成物、感熱記録層用樹脂組成物、保護層用樹脂組成物および感熱記録材料に関し、詳しくは、水分散型樹脂組成物、その水分散型樹脂組成物を含む感熱記録層用樹脂組成物および保護層用樹脂組成物、さらに、それら感熱記録層用樹脂組成物、保護層用樹脂組成物を用いて得られる感熱記録材料に関する。

背景技術

[0002] 感熱記録材料は、紙やプラスチックフィルムなどの支持層上に、感熱記録層および保護層が順次積層されることによって形成されており、例えば、ファクシミリ、プリントシートなどとして、広く用いられている。

[0003] このような感熱記録材料の感熱記録層や保護層は、アクリル樹脂などの樹脂材料から形成されている。樹脂材料としては、例えば、アクリロニトリル 4 6 部、アクリル酸ブチル 4 6 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 5 部、メタクリル酸 3 部などを共重合させて得られるシードエマルジョンの存在下において、メタクリルアミド 9 0 部、メタクリル酸 1 0 部などを共重合させて得られるコアシェル型の共重合体エマルジョンが、提案されている（例えば、特許文献 1（製造例 C）参照。）。

[0004] このようにして得られる共重合体エマルジョンを、感熱記録材料の感熱記録層や保護層として用いることにより、走行安定性（耐スティッキング性）および耐久性（耐熱性、耐可塑剤性、耐ブロッキング性、耐水性、耐溶剤性、耐油性）に優れた感熱記録材料が得られる。

[0005] また、このような共重合体エマルジョンを用いて感熱記録層や保護層を形成する方法としては、例えば、共重合体エマルジョンをカーテン状に落下さ

せ、その液中に支持層を通過させるカーテンコート法が、知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平5－69665号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、引用文献1に記載の共重合エマルションは、曳糸性が十分ではなく、カーテンコート法などが採用される場合には、塗工性の向上が求められる場合がある。

[0008] 本発明の目的は、走行安定性および耐久性に優れる感熱記録材料を得ることができ、さらに、曳糸性に優れる水分散型樹脂組成物、その水分散型樹脂組成物を含む感熱記録層用樹脂組成物および保護層用樹脂組成物、さらに、それら感熱記録層用樹脂組成物、保護層用樹脂組成物を用いて得られる感熱記録材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の水分散型樹脂組成物は、

[1] (メタ)アクリルアミドを含有する第1モノマー成分を重合させることにより得られる第1ポリマーと、カルボキシ基含有ビニルモノマーを含有する第2モノマー成分を重合させることにより得られる第2ポリマーとを含み、前記第2ポリマーにおけるカルボキシ基の少なくとも一部が、中和されていることを特徴とする、水分散型樹脂組成物、

[2] カルボキシ基含有ビニルモノマーの含有割合が、前記第2モノマー成分100質量部に対して、4質量部以上20質量部以下であることを特徴とする、上記[1]に記載の水分散型樹脂組成物、

[3] (メタ)アクリルアミドの含有割合が、前記第1モノマー成分100質量部に対して、50質量部以上100質量部以下であることを特徴とする、上記[1]または[2]に記載の水分散型樹脂組成物、

[4] 前記第1モノマー成分が、さらに、カルボキシ基含有ビニルモノマーおよび／または水酸基含有ビニルモノマーを含有することを特徴とする、上記[1]～[3]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物。

[5] 前記第2モノマー成分が、さらに、(メタ)アクリロニトリルを含有し、(メタ)アクリロニトリルの含有割合が、前記第2モノマー成分100質量部に対して、15質量部以上90質量部以下であることを特徴とする、上記[1]～[4]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物、

[6] 前記第2ポリマー100質量部に対して、前記第1ポリマーの含有割合が、5質量部以上500質量部以下であることを特徴とする、上記[1]～[5]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物、

[7] 前記カルボキシ基の少なくとも一部が中和されることにより形成されるカルボン酸塩が、アンモニウム塩であることを特徴とする、上記[1]～[6]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物、

[8] 前記第2モノマー成分が重合された後、含塩水が添加され、30分以上保持されることにより、前記第2ポリマーにおけるカルボキシ基が、中和されていることを特徴とする、上記[1]～[7]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物、

[9] 前記第1モノマー成分および／または前記第2モノマー成分が、さらに、スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩を含有することを特徴とする、上記[1]～[8]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物、

[10] 前記スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩が前記第1モノマー成分に含有される場合には、その含有割合は、前記第1モノマー成分の総量100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下であり、前記スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩が前記第2モノマー成分に含有される場合には、その含有割合は、前記第2モノマー成分の総量100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下であることを特徴とする、上記[9]に記載の水分散型樹脂組成物、

[11] 支持層、感熱記録層および保護層を備える感熱記録材料の感熱記録層に用いられる感熱記録層用樹脂組成物であって、上記[1]～[10]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物を含むことを特徴とする、感熱記録層用樹脂組成物、

[12] 支持層、感熱記録層および保護層を備える感熱記録材料の保護層に用いられる感熱記録層用樹脂組成物であって、上記[1]～[10]のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物を含むことを特徴とする、保護層用樹脂組成物、

[13] 支持層と、前記支持層の厚み方向一方側に積層される感熱記録層と、前記感熱記録層の厚み方向一方側に積層される保護層とを備え、前記感熱記録層が、上記[11]に記載の感熱記録層用樹脂組成物の硬化物を含むことを特徴とする、感熱記録材料、

[14] 前記支持層に前記感熱記録層用樹脂組成物をカーテンコート法により塗工し、前記感熱記録層用樹脂組成物を硬化させて前記感熱記録層を形成し、次いで、前記感熱記録層に前記保護層を積層することにより得られることを特徴とする、上記[13]に記載の感熱記録材料、

[15] 支持層と、前記支持層の厚み方向一方側に積層される感熱記録層と、前記感熱記録層の厚み方向一方側に積層される保護層とを備え、前記保護層が、上記[12]に記載の保護層用樹脂組成物の硬化物を含むことを特徴とする、感熱記録材料、

[16] 前記支持層に前記感熱記録層を積層し、次いで、前記感熱記録層に前記保護層用樹脂組成物をカーテンコート法により塗工し、前記保護層用樹脂組成物を硬化させることにより得られることを特徴とする、上記[15]に記載の感熱記録材料

である。

発明の効果

[0010] 本発明の水分散型樹脂組成物、感熱記録層用樹脂組成物および保護層用樹脂組成物を用いれば、走行安定性および耐久性に優れた感熱記録材料を得る

ことができ、さらに、曳糸性にも優れる。

[0011] また、本発明の感熱記録材料は、優れた走行安定性および耐久性を備える。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の感熱記録材料の一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の水分散型樹脂組成物は、第1モノマー成分を重合させることにより得られる第1ポリマーと、第2モノマー成分を重合させることにより得られる第2ポリマーとを含有している。

[0014] 第1モノマー成分は、必須成分として、(メタ)アクリルアミドを含有している。なお、(メタ)アクリルとは、アクリルおよびメタクリルを含む(以下同様)。

[0015] 第1モノマー成分は、好ましくは、メタクリルアミドを含有している。これにより、耐熱性(耐スティッキング性)、耐可塑剤性、耐溶剤性の向上を図ることができる。

[0016] また、第1モノマー成分は、任意成分として、(メタ)アクリルアミドと共重合可能な共重合性モノマー(以下、第1共重合性モノマーと称する。)を含有することができる。

[0017] 第1共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、官能基含有ビニルモノマー、ビニルエステル類、芳香族ビニルモノマー、N-置換不飽和カルボン酸アミド、複素環式ビニル化合物、ハロゲン化ビニリデン化合物、 α -オレフィン類、ジエン類などが挙げられる。

[0018] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、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n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1~8のアルキル部分を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0019] 官能基含有ビニルモノマーとしては、例えば、カルボキシ基含有ビニルモノマー、水酸基含有ビニルモノマー、アミノ基含有ビニルモノマー、グリシ

ジル基含有ビニルモノマー、シアノ基含有ビニルモノマー、スルホン酸基含有ビニルモノマーおよびその塩、アセトアセトキシ基含有ビニルモノマー、リン酸基含有化合物などが挙げられる。

[0020] カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸などが挙げられる。

[0021] 水酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

[0022] アミノ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(N-メチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルなどが挙げられる。

[0023] グリシジル基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルなどが挙げられる。

[0024] シアノ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

[0025] スルホン酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸などが挙げられる。また、その塩としては、上記スルホン酸基含有ビニルモノマーの、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、例えば、アンモニウム塩などが挙げられる。具体的には、例えば、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸アンモニウムなどが挙げられる。

[0026] アセトアセトキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アセトアセトキシエチルなどが挙げられる。

[0027] リン酸基含有化合物としては、例えば、2-メタクロイロキシエチルアシッドフォスフェートなどが挙げられる。

[0028] ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどが挙げられる。

- [0029] 芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。
- [0030] N-置換不飽和カルボン酸アミドとしては、例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。
- [0031] 複素環式ビニル化合物としては、例えば、ビニルピロリドンなどが挙げられる。
- [0032] ハロゲン化ビニリデン化合物としては、例えば、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどが挙げられる。
- [0033] α -オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。
- [0034] ジエン類としては、例えば、ブタジエンなどが挙げられる。
- [0035] さらに、第1共重合性モノマーとして、架橋性ビニルモノマーを挙げることもできる。
- [0036] 架橋性ビニルモノマーとしては、例えば、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコール鎖含有ジ（メタ）アクリレートなど、2つ以上のビニル基を含有する化合物などが挙げられる。
- [0037] これら第1共重合性モノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0038] 第1共重合性モノマーとして、好ましくは、官能基含有ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーまたはそれらの併用が挙げられ、より好ましくは、官能基含有ビニルモノマーのみを用いることが挙げられる。
- [0039] 第1共重合性モノマーとして、官能基含有ビニルモノマーのみを用いれば、耐可塑性の向上を図ることができる。
- [0040] また、第1共重合性モノマーとして、さらに好ましくは、カルボキシ基含有ビニルモノマー、水酸基含有ビニルモノマー、スルホン酸基含有ビニルモノマーまたはそれらの併用が挙げられ、さらに好ましくは、カルボキシ基含有ビニルモノマー、水酸基含有ビニルモノマーまたはそれらの併用が挙げられ、とりわけ好ましくは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸2-ヒ

ドロキシエチルまたはそれらの併用が挙げられる。

- [0041] 第1共重合性モノマーとして、上記のモノマーが用いられていれば、第1ポリマーの水溶性を向上させ、水分散型樹脂組成物の安定化を図ることができる。
- [0042] また、上記したように（メタ）アクリルとは、アクリルおよびメタクリルを含むが、第1モノマー成分においては、耐水性の観点から、好ましくは、メタクリルが挙げられる。
- [0043] 第1モノマー成分において、（メタ）アクリルアミドと第1共重合性モノマーとの含有割合は、第1モノマー成分100質量部に対して、（メタ）アクリルアミドが、例えば、50質量部以上、好ましくは、70質量部以上であり、例えば、100質量部以下、好ましくは、85質量部以下である。また、第1共重合性モノマーが、例えば、0質量部以上、好ましくは、15質量部以上であり、例えば、50質量部以下、好ましくは、30質量部以下である。
- [0044] すなわち、第1モノマー成分は、第1共重合性モノマーを含有することなく、（メタ）アクリルアミドのみであってもよく、また、（メタ）アクリルアミドと第1共重合性モノマーとが上記の割合で併用されていてもよい。好ましくは、（メタ）アクリルアミドと第1共重合性モノマーとが上記の割合で併用される。
- [0045] （メタ）アクリルアミドと第1共重合性モノマーとの含有割合が上記範囲であれば、耐久性（とりわけ、耐熱性、耐溶剤性、耐可塑剤性）に優れる感熱記録材料を得ることができる。
- [0046] また、第1モノマー成分が、スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩を含有する場合には、その含有割合は、第1モノマー成分の総量100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.2質量部以上であり、例えば、20質量部以下、好ましくは、5質量部以下、より好ましくは、1質量部以下である。
- [0047] スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩の含有割合が上記

範囲であれば、第1ポリマーの分子量の低下を抑制しながら粘度を低下させることができ、作業性の向上を図ることができる。

[0048] 第1モノマー成分の重合は、特に制限されず、公知の重合方法が採用される。例えば、水、第1モノマー成分および重合開始剤が配合され、水中において、第1モノマー成分が重合される。

[0049] 重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど）、過酸化水素、有機ヒドロパーオキサイド、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）酸などの水溶性開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性開始剤、さらには、レドックス系開始剤などが挙げられる。これら重合開始剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0050] また、重合開始剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定されるが、第1モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上であり、例えば、20質量部以下、好ましくは、10質量部以下である。

[0051] 重合条件としては、常圧下において、重合温度が、例えば、30℃以上、好ましくは、50℃以上であり、例えば、95℃以下、好ましくは、85℃以下である。また、重合時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上であり、例えば、30時間以下、好ましくは、20時間以下である。

[0052] また、第1ポリマーの製造においては、製造安定性の向上を図る観点から、必要に応じて、後述する乳化剤（界面活性剤）を配合することができる。

[0053] また、第1ポリマーの製造においては、製造安定性の向上を図る観点から、例えば、pH調整剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸およびその塩などの金属イオン封止剤、例えば、メルカプタン類、低分子ハロゲン化合物などの分子量調節剤（連鎖移動剤）など、公知の添加剤を適宜の割合で配合することができる。

[0054] 第1ポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定による標準ポリスチレン換算で、例えば、0.5万以上、好ましくは、1万以上であり、例えば、100万以下、好ましくは、50万以下である

- 。
- [0055] 第2モノマー成分は、必須成分として、カルボキシ基含有ビニルモノマーを含有している。
- [0056] カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、上記した第1共重合性モノマーにおけるカルボキシ基含有ビニルモノマーと同様のものが挙げられ、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和一塩基性カルボン酸、例えば、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸などのエチレン性不飽和二塩基性カルボン酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。
- [0057] これらカルボキシ基含有ビニルモノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。カルボキシ基含有ビニルモノマーとして、好ましくは、エチレン性不飽和一塩基性カルボン酸が挙げられ、より好ましくは、(メタ)アクリル酸が挙げられ、耐水性の向上を図る観点から、さらに好ましくは、メタクリル酸が挙げられる。
- [0058] また、第2モノマー成分は、任意成分として、カルボキシ基含有ビニルモノマーと共重合可能な共重合性モノマー(以下、第2共重合性モノマーと称する。)を含有することができる。
- [0059] 第2共重合性モノマーとしては、例えば、上記した(メタ)アクリル酸アルキルエステル、上記した官能基含有ビニルモノマー(カルボキシ基含有ビニルモノマーを除く)、上記したビニルエステル類、上記した芳香族ビニルモノマー、上記したN-置換不飽和カルボン酸アミド、上記した複素環式ビニル化合物、上記したハロゲン化ビニリデン化合物、上記した α -オレフィン類、上記したジエン類、上記した架橋性ビニルモノマーなどが挙げられる。
- 。
- [0060] また、第2共重合性モノマーとしては、さらに、官能基含有ビニルモノマーとして、(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有ビニルモノマーが挙げられる。
- [0061] これら第2共重合性モノマーは、単独使用または2種類以上併用すること

ができる。

- [0062] 第2共重合性モノマーとして、好ましくは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(とりわけ好ましくは、(メタ)アクリル酸メチルおよび(メタ)アクリル酸n-ブチルの併用が挙げられる。)、官能基含有ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーが挙げられ、より好ましくは、これらの併用が挙げられ、さらに好ましくは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび官能基含有ビニルモノマーの併用が挙げられる。
- [0063] また、第2共重合性モノマーとして、さらに好ましくは、シアノ基含有ビニルモノマー、とりわけ好ましくは、(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。
- [0064] 第2モノマー成分において、カルボキシ基含有ビニルモノマーと第2共重合性モノマーとの含有割合は、第2モノマー成分100質量部に対して、カルボキシ基含有ビニルモノマーが、例えば、4質量部以上、好ましくは、4.5質量部以上であり、20質量部以下、好ましくは、10質量部以下である。また、第2共重合性モノマーが、80質量部以上、好ましくは、90質量部以上であり、96質量部以下、好ましくは、95.5質量部以下である。
- [0065] カルボキシ基含有ビニルモノマーと第2共重合性モノマーとの含有割合が上記範囲であれば、膨潤性に優れ、簡易に成膜化することができるとともに、耐久性(耐水性・耐溶剤性)に優れる感熱記録材料を得ることができ、曳糸性にも優れる水分散型樹脂組成物を得ることができる。
- [0066] また、第2モノマー成分が、(メタ)アクリロニトリルを含有する場合において、(メタ)アクリロニトリルの含有割合は、第2モノマー成分100質量部に対して、例えば、15質量部以上、好ましくは、30質量部以上、より好ましくは、40質量部以上であり、例えば、90質量部以下、好ましくは、80質量部以下である。
- [0067] 第2モノマー成分が上記割合で(メタ)アクリロニトリルを含有していれば、耐久性(とりわけ、耐熱性、耐溶剤性、耐可塑剤性、耐油性)に優れる

感熱記録材料を得ることができる。

- [0068] また、第2モノマー成分が、スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩を含有する場合には、その含有割合は、第2モノマー成分の総量100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.2質量部以上であり、例えば、20質量部以下、好ましくは、5質量部以下、より好ましくは、1質量部以下である。
- [0069] スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩の含有割合が上記範囲であれば、第2ポリマーの分子量の低下を抑制しながら粘度を低下させることができ、作業性の向上を図ることができる。
- [0070] 第2モノマー成分の重合は、特に制限されず、公知の重合方法が採用される。例えば、水、第2モノマー成分および重合開始剤が配合され、水中において、第2モノマー成分が重合される。
- [0071] 重合開始剤としては、特に制限されないが、上記した第1モノマー成分の重合に用いられるものと同様の重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0072] また、重合開始剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定されるが、第2モノマー成分100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上、20質量部以下である。
- [0073] 重合条件としては、常圧下において、重合温度が、例えば、30℃以上、好ましくは、50℃以上であり、例えば、95℃以下、好ましくは、85℃以下である。また、重合時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上であり、例えば、30時間以下、好ましくは、20時間以下である。
- [0074] また、第2ポリマーの製造においては、製造安定性の向上を図る観点から、必要に応じて、上記した乳化剤（界面活性剤）を配合することができる。
- [0075] 乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられ、好ましくは、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。具体的には、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸塩な

ど)、脂肪族スルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩などのアニオン性界面活性剤、例えば、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型などのノニオン性界面活性剤などが挙げられる。

[0076] これら乳化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0077] 乳化剤の配合割合については、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0078] また、第2ポリマーの製造においては、製造安定性の向上を図る観点から、例えば、pH調整剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸およびその塩などの金属イオン封止剤、例えば、メルカプタン類、低分子ハロゲン化合物などの分子量調節剤（連鎖移動剤）など、公知の添加剤を適宜の割合で配合することができる。

[0079] また、本発明では、第2ポリマーに含まれるカルボキシ基の少なくとも一部が、中和（カルボン酸塩化）される。すなわち、第2ポリマーには、第2モノマー成分のカルボキシ基含有ビニルモノマーに由来するカルボキシ基が含まれており、このカルボキシ基が中和剤により中和され、塩化される。

[0080] より具体的には、この方法では、例えば、第2モノマー成分が重合された後、中和剤が添加され、所定温度において、30分以上保持される。これにより、第2ポリマーにおけるカルボキシ基が中和される（膨潤軟化処理）。

[0081] 中和剤としては、例えば、アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アミン類、アンモニアなどが挙げられる。また、中和剤は、好ましくは、含塩水として用いられ、具体的には、アルカリ金属水酸化物の水溶液、アンモニア水などが挙げられる。これら中和剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0082] 中和剤として、好ましくは、アンモニアが挙げられる。

[0083] 中和剤の配合割合は、第2モノマー成分に含まれるカルボキシ基含有ビニルモノマー100モルに対して、例えば、20モル以上、好ましくは、25モル以上、より好ましくは、30モル以上であり、例えば、200モル以下

- 、好ましくは、150モル以下、より好ましくは、120モル以下である。
- [0084] 中和剤添加後における保持条件としては、保持温度が、例えば、40℃以上、好ましくは、50℃以上であり、例えば、90℃以下、好ましくは、80℃以下である。また、保持時間が、例えば、30分以上、好ましくは、1時間以上であり、例えば、12時間以下、好ましくは、10時間以下である。
- [0085] 上記条件で保持することにより、カルボキシ基が中和され、カルボン酸塩が形成される。例えば、中和剤としてアンモニア水が用いられる場合には、カルボキシ基の中和によって、アンモニウム塩が形成される。
- [0086] このように、カルボキシ基が中和されることにより、走行安定性および耐久性に優れた感熱記録材料を得ることができ、さらに、曳糸性にも優れた水分散型樹脂組成物を得ることができる。
- [0087] とりわけ、中和剤としてアンモニア水が用いられる場合には、作業性に優れ、また、カルボン酸塩としてアンモニウム塩が形成されると、耐水性の向上を図ることができ、さらに、発色性に優れた感熱記録材料を得ることができる。
- [0088] なお、上記のように保持しない場合、カルボキシ基を中和することができないため、曳糸性、走行安定性および耐久性に劣るという不具合がある。
- [0089] また、例えば、FT-IR装置、熱分解GC-MS装置、ヘッドスペースGC-MS装置、元素分析装置などの各種分析装置により、水分散型樹脂組成物中の中和剤（カウンターカチオン）を分析することによって、カルボキシ基が中和されていることを確認することができる。
- [0090] 第2ポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定による標準ポリスチレン換算で、例えば、1万以上、好ましくは、5万以上であり、例えば、200万以下、好ましくは、100万以下である。
- [0091] また、第2ポリマーの溶解パラメータ（SP値）は、例えば、9.5（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上であり、例えば、13（ cal/cm^3 ）^{1/2}以下である。（メタ）アクリロニトリルが用いられる場合には、好ましくは、10.

8 (cal/cm³)^{1/2}以上である。

- [0092] 第2ポリマーの溶解パラメータ (SP値) が上記範囲であれば、耐ブロッキング性および接着性の向上を図ることができる。
- [0093] また、第2ポリマーのガラス転移温度は、例えば、20℃以上、好ましくは、25℃以上であり、例えば、130℃以下、好ましくは、125℃以下である。(メタ)アクリロニトリルが用いられる場合には、好ましくは、30℃以上、130℃以下である。
- [0094] 第2ポリマーのガラス転移温度が上記範囲であれば、成膜性および耐久性(耐熱性)の向上を図ることができる。
- [0095] なお、溶解パラメータおよびガラス転移温度としては、Million Zillion Software社の計算ソフトCHEOPS (version 4.0) にて算出された値が採用される。なお、この計算ソフトで用いられる計算手法は、Computational Materials Science of Polymers (A. A. Askadskii, Cambridge Intl Science Pub (2005/12/30)) Chapter XIIに記載の方法である(以下同様)。
- [0096] 水分散型樹脂組成物は、上記の第1ポリマーと上記の第2ポリマーとを含有していれば、特に制限されず、例えば、上記した方法によって、第1ポリマーと第2ポリマーとを別々に製造した後、それらを混合することにより得ることができる。
- [0097] 水分散型樹脂組成物において、第1ポリマーと第2ポリマーとの配合割合は、例えば、第2ポリマー100質量部に対して、第1ポリマーの含有割合が、例えば、5質量部以上、好ましくは、10質量部以上であり、例えば、500質量部以下、好ましくは、200質量部以下である。
- [0098] 第1ポリマーと第2ポリマーとの配合割合が上記範囲であれば、作業性よく水分散型樹脂組成物を得ることができ、また、走行安定性および耐久性の向上を図ることができる。
- [0099] また、水分散型樹脂組成物の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好

ましくは、15質量%以上であり、例えば、60質量%以下、好ましくは、50質量%以下である。

[0100] また、水分散型樹脂組成物のpHは、例えば、5.5以上、好ましくは、6.0以上であり、例えば、11以下、好ましくは、10以下である。

[0101] また、その他の方法として、例えば、まず、第1ポリマーを製造し、得られる第1ポリマーの存在下において第2ポリマーを製造することができる。さらに、例えば、まず、第2ポリマーを製造し、得られる第2ポリマーの存在下において、第1ポリマーを製造することができる。

[0102] 好ましくは、まず、第1ポリマーを製造し、得られる第1ポリマーの存在下において、第2ポリマーを製造するか、または、まず、第2ポリマーを製造し、得られる第2ポリマーの存在下において、第1ポリマーを製造する。

[0103] このような方法により、第2ポリマーが第1ポリマーに被覆されている粒子（コアシェル粒子）として、水分散型樹脂組成物を得ることができる。

[0104] とりわけ好ましくは、まず、第2ポリマーを製造し、得られる第2ポリマーの存在下において、第1ポリマーを製造する。

[0105] 水分散型樹脂組成物をコアシェル粒子として製造することにより、走行安定性および耐久性の向上を図ることができる。

[0106] これにより、コアとなるポリマーが、シェルとなるポリマーに部分的に被覆されたコアシェル粒子が得られる。このようなコアシェル粒子を含む水分散型樹脂組成物によれば、走行安定性および耐久性に優れる感熱記録材料を得ることができ、さらに、曳糸性にも優れる。

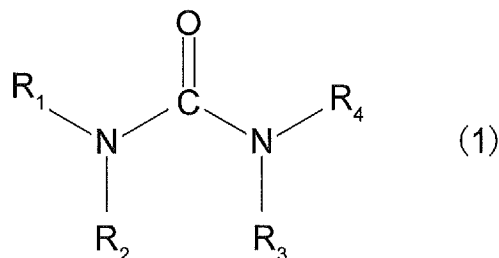
[0107] また、水分散型樹脂組成物は、さらに、非架橋性尿素化合物を含有することができる。

[0108] 非架橋性尿素化合物は、分子量1000以下であって、上記第1ポリマーおよび上記第2ポリマーと架橋構造を形成しない尿素化合物として定義される。

[0109] 非架橋性尿素化合物としては、例えば、分子中に有するメチロール基が1個以下である、尿素または尿素誘導体が挙げられる。

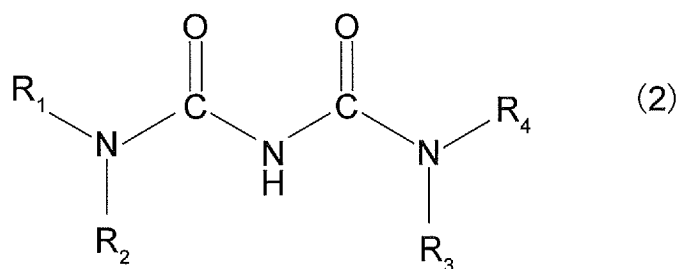
[0110] また、非架橋性尿素化合物としては、例えば、下記式（１）または下記式（２）で表される化合物が挙げられる。

[0111] [化1]



[0112] （上記式（１）中、R₁～R₄は、それぞれ独立して、水素原子、または、水酸基を有してもよい炭素数１～１２のアルキル基を表し、R₁～R₄の２つ以上が同時に水酸基を有することはない。）

[0113] [化2]



[0114] （上記式（２）中、R₁～R₄は、それぞれ独立して、水素原子、または、水酸基を有してもよい炭素数１～１２のアルキル基を表し、R₁～R₄の２つ以上が同時に水酸基を有することはない。）

R₁～R₄は、それぞれ独立して、水素原子、または、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシルなどの直鎖アルキル基、例えば、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基などの分枝鎖

アルキル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基などのモノヒドロキシアルキル基などの、水酸基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基を表す。

[0115] $R_1 \sim R_4$ として、好ましくは、水素原子、炭素数1~9のアルキル基が挙げられ、さらに好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0116] ただし、 $R_1 \sim R_4$ の2つ以上が同時に水酸基を有することはない。つまり、 $R_1 \sim R_4$ のうち1つが水酸基を有する炭素数1~12のアルキル基である場合には、残り3つが、水素原子、または、水酸基を有しない炭素数1~12のアルキル基である。

[0117] また、上記式(1)および上記式(2)の好ましい形態としては、 $R_1 \sim R_4$ のうち2つが水酸基を有しない炭素数1~12のアルキル基で、残り2つが水素原子、 $R_1 \sim R_4$ のうち1つが水酸基を有する炭素数1~12のアルキル基で、残り3つが水素原子、または、 $R_1 \sim R_4$ の全てが水素原子である。

[0118] より好ましい形態としては、 $R_1 \sim R_4$ のうち2つが水酸基を有しない炭素数1~12のアルキル基で、残り2つが水素原子、または、 $R_1 \sim R_4$ の全てが水素原子である。さらに好ましい形態としては、 $R_1 \sim R_4$ のうち2つが水酸基を有しない炭素数1~12のアルキル基で、残り2つが水素原子である。

[0119] また、非架橋性尿素化合物として、例えば、尿素、例えば、1-アルキル尿素などのモノアルキル尿素、例えば、1, 1-ジアルキル尿素、1, 3-ジアルキル尿素などのジアルキル尿素、例えば、1-ヒドロキシアルキル尿素などのヒドロキシアルキル尿素、例えば、上記モノアルキル尿素、上記ジアルキル尿素および上記ヒドロキシアルキル尿素的のビウレット体などの尿素誘導体が挙げられる。

[0120] 1-モノアルキル尿素としては、例えば、1-メチル尿素、1-エチル尿素などが挙げられ、好ましくは、1-メチル尿素が挙げられる。

[0121] 1, 1-ジアルキル尿素としては、例えば、1, 1-ジメチル尿素、1, 1-ジエチル尿素などが挙げられ、好ましくは、1, 1-ジメチル尿素が挙

げられる。

- [0122] 1, 3-ジアルキル尿素としては、例えば、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジエチル尿素などが挙げられ、好ましくは、1, 3-ジメチル尿素が挙げられる。
- [0123] 1-ヒドロキシアルキル尿素としては、例えば、1-(2-ヒドロキシエチル)尿素、1-(3-ヒドロキシプロピル)尿素などが挙げられる。
- [0124] 尿素、上記モノアルキル尿素、上記ジアルキル尿素および上記ヒドロキシアルキル尿素のビウレット体としては、例えば、ビウレット(尿素の二量体、 $C_2H_5N_3O_2$)、N, N-ジメチルビウレットなどが挙げられ、好ましくは、ビウレット(尿素の二量体、 $C_2H_5N_3O_2$)が挙げられる。
- [0125] また、非架橋性尿素化合物として、好ましくは、尿素、1-アルキル尿素、1, 1-ジアルキル尿素、1, 3-ジアルキル尿素、1-ヒドロキシアルキル尿素およびビウレット(尿素の二量体、 $C_2H_5N_3O_2$)が挙げられ、より好ましくは、尿素、1, 1-ジアルキル尿素、1, 3-ジアルキル尿素が挙げられる。さらに好ましくは、尿素または1, 1-ジメチル尿素または1, 3-ジメチル尿素が挙げられる。
- [0126] 水分散型樹脂組成物が非架橋性尿素化合物を含有することで、耐水性、耐可塑剤性の向上を図ることができる。
- [0127] 非架橋性尿素化合物の配合割合は、第1ポリマーおよび第2ポリマーの総量(固形分)100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上、好ましくは、1質量部以上、より好ましくは、2質量部以上、さらに好ましくは、5質量部以上であり、また、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、30質量部以下、さらに好ましくは、20質量部以下である。
- [0128] 非架橋性尿素化合物の配合割合が上記範囲内であると、耐水性、耐可塑剤性の向上を図ることができる。
- [0129] また、水分散型樹脂組成物は、さらに、その他のポリマー(第1ポリマーおよび第2ポリマーを除くポリマー)、充填剤などを含むことができる。

- [0130] その他のポリマーとしては、例えば、ポリオレフィン樹脂などが挙げられ、具体的には、例えば、炭素数2～16の α -オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなど）の単独重合体および共重合体が挙げられる。好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテンの単独重合体および共重合体が挙げられる。
- [0131] その他のポリマーが配合される場合、その配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0132] より具体的には、例えば、ポリオレフィン樹脂が滑剤として配合される場合、その配合割合は、第1ポリマーおよび第2ポリマーの総量100質量部に対して、例えば、0.5質量部以上、好ましくは、2質量部以上、より好ましくは、3質量部以上、さらに好ましくは、5質量部以上であり、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、35質量部以下、さらに好ましくは、30質量部以下である。
- [0133] 充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、コロイダルシリカなどの無機充填剤、例えば、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン微粉末などの有機微粒子などが挙げられる。これら充填剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0134] 充填剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0135] さらに、水分散型樹脂組成物は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、例えば、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミドなどの滑剤（ポリオレフィン樹脂を除く滑剤）、例えば、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ポリアミドエピクロロヒドリンおよびその変性体などの架橋剤（耐水化剤）、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、濡れ剤、粘度調整剤、その他の助剤などの公知の添加剤を含有することができる。添加剤の含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

- [0136] そして、このようにして得られる水分散型樹脂組成物を用いれば、走行安定性および耐久性に優れる感熱記録材料を得ることができ、さらに、曳糸性にも優れる。
- [0137] そのため、水分散型樹脂組成物は、支持層、感熱記録層および保護層を備える感熱記録材料において、感熱記録層を形成するための感熱記録層用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、保護層を形成するための保護層用樹脂組成物として用いることができる。
- [0138] より具体的には、図1において、感熱記録材料1は、支持層2と、支持層2の厚み方向一方側に積層される感熱記録層3と、感熱記録層3の厚み方向一方側に積層される保護層4とを備えている。
- [0139] 支持層2としては、例えば、紙、プラスチックシートなどが挙げられる。支持層2の厚みは、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0140] 感熱記録層3は、感熱記録層用樹脂組成物の硬化物として、形成されている。
- [0141] 感熱記録層用樹脂組成物は、例えば、上記の水分散型樹脂組成物、染料および顕色剤を含有している。
- [0142] 染料としては、例えば、フロオラン系有機染料、トリアリルメタン系有機染料、フェノキシアジン系有機染料など、公知の塩基性有機染料が挙げられる。
- [0143] 顕色剤としては、特に制限されず、例えば、フェノール性化合物、芳香族カルボン酸など、公知の顕色剤が挙げられる。
- [0144] 染料と顕色剤との配合割合は、染料100質量部に対して、顕色剤が、例えば、100質量部以上であり、例えば、3000質量部以下である。
- [0145] これら染料および顕色剤が、上記の水分散型樹脂組成物の存在下において湿式粉碎され、混合されることにより、感熱記録層用樹脂組成物が得られる。また、例えば、染料および顕色剤が、上記の水分散型樹脂組成物の他の水性樹脂組成物（例えば、ポリビニルアルコールなど）の存在下において分散され、得られた分散液と上記の水分散型樹脂組成物が混合されることによ

っても、感熱記録層用樹脂組成物が得られる。

- [0146] 感熱記録層用樹脂組成物における配合割合は、特に制限されないが、染料および顕色剤の総量100質量部に対して、水分散型樹脂組成物の固形分が、例えば、5質量部以上、好ましくは、10質量部以上であり、例えば、30質量部以下、好ましくは、20質量部以下である。
- [0147] また、感熱記録層用樹脂組成物は、必要により、例えば、炭酸カルシウム、タルク、カオリンなどの無機顔料、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアゾール系紫外線吸収剤、ワックス、脂肪酸アミドなどの増感剤などを、目的および用途に応じて、適宜の割合で含有することができる。
- [0148] そして、このような感熱記録層用樹脂組成物が支持層2に対して、カーテンコート法、ロールコート法、ブレードコート法などの公知のコート法、生産効率の向上を図る観点から、好ましくは、カーテンコート法によって、乾燥後の厚みが、例えば、2~20 g/m²となるように、塗工され、乾燥および硬化される。
- [0149] このとき、上記した水分散型樹脂組成物中の第2ポリマーが含有するカルボン酸塩（例えば、アンモニウム塩）の少なくとも一部が、カルボキシ基に戻り、感熱記録層3が形成される。なお、乾燥および硬化条件は、感熱記録層用樹脂組成物の処方などに応じて、適宜設定される。
- [0150] 保護層4は、保護層用樹脂組成物の硬化物として、形成されている。
- [0151] 保護層用樹脂組成物としては、例えば、上記の水分散型樹脂組成物をそのまま用いることができる。
- [0152] そして、このような保護層用樹脂組成物が、感熱記録層3に対して、カーテンコート法、ロールコート法、ブレードコート法などの公知のコート法、生産効率の向上を図る観点から、好ましくは、カーテンコート法によって、乾燥後の厚みが、例えば、1~10 g/m²となるように、塗工され、乾燥および硬化される。
- [0153] このとき、上記した水分散型樹脂組成物中の第2ポリマーが含有するカルボン酸塩（例えば、アンモニウム塩）の少なくとも一部が、カルボキシ基に

戻り、保護層4が形成される。なお、乾燥および硬化条件は、保護層用樹脂組成物の処方などに応じて、適宜設定される。

[0154] そして、上記の感熱記録層用樹脂組成物および保護層用樹脂組成物を用いれば、走行安定性および耐久性に優れた感熱記録材料を得ることができ、さらに、曳糸性にも優れる。

[0155] そのため、得られる感熱記録材料は、優れた走行安定性および耐久性を備える。

[0156] なお、上記した説明では、感熱記録材料1において、感熱記録層3および保護層4の両方が、上記の水分散型樹脂組成物によって形成されているが、例えば、感熱記録層3または保護層4のいずれか一方のみが、上記の水分散型樹脂組成物によって形成されていてもよい。そのような場合、上記の水分散型樹脂組成物によって形成されない感熱記録層3または保護層4は、公知の方法によって形成される。

[0157] また、上記した説明では、感熱記録材料1は、支持層2、感熱記録層3および保護層4からなるが、例えば、支持層2と感熱記録層3との間や、感熱記録層3と保護層4との間に、中間層（図示せず）が介在されていてもよい。

実施例

[0158] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0159] <水分散型樹脂組成物>

実施例1

攪拌機、還流冷却機付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水60部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、および、過硫酸カリウム1.0部を仕込み、窒素ガスで置換した後、75℃に昇温した。次いで、下記組成の乳化物（第2モノマー成分と水および乳化剤との混合物）を、約4時間で連続添加した後、75℃において約4時間保持することで重合を完結させ、固形分約50%のシードエマルジョンを得た。

アクリロニトリル	55部
アクリル酸n-ブチル	30部
メタクリル酸	10部
メタクリル酸メチル	5部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部	
脱イオン水	40部

次いで、同様のセパラブルフラスコに、上記で得られたシードエマルジョン1000部、および、脱イオン水1600部を仕込み、75℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム2.0部を添加し、下記組成の混合物（第1モノマー成分と水との混合物）を、攪拌しながら2時間かけて連続的に添加した。その後、2時間保持し、重合を完結させた。

メタクリルアミド	70部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	15部
メタクリル酸	15部
脱イオン水	300部

その後、引き続きアンモニア水を添加してアルカリ性とし、さらに3時間その温度（75℃）を保持して、膨潤軟化処理した。その後、室温まで冷却し、pHが約8.0に調製された固形分約20%の水分散型樹脂組成物を得た。

[0160] 実施例2

攪拌機、還流冷却機付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、および、過硫酸カリウム

1. 0部を仕込み、窒素ガスで置換した後、75℃に昇温した。次いで、下記組成の乳化物（第2モノマー成分と水および乳化剤との混合物）を、約4時間で連続添加した後、75℃において約4時間保持することで重合を完結させ、固形分約40%のシードエマルジョンを得た。

アクリロニトリル	40部
アクリル酸n-ブチル	40部
メタクリル酸	6部
メタクリルアミド	10部
スチレン	4部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3部
脱イオン水	50部

次いで、同様のセパラブルフラスコに、上記で得られたシードエマルジョン1250部、および、脱イオン水700部を仕込み、75℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム0.5部を添加し、下記組成の混合物（第1モノマー成分と水との混合物）を、攪拌しながら2時間かけて連続的に添加した。その後、2時間保持し重合を完結させた。

メタクリルアミド	79.5部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	10部
メタクリル酸	10部
メタリルスルホン酸ナトリウム	0.5部
脱イオン水	300部

その後、引き続きアンモニア水を添加してアルカリ性とし、さらに3時間その温度（75℃）を保持して、膨潤軟化処理した。その後、室温まで冷却し、pHが約7.0に調製された固形分約25%の水分散型樹脂組成物を得た。

[0161] 実施例3

攪拌機、還流冷却機付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水230部を仕込み、窒素ガスで置換した後、70℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモ

ニウム 1.0部を添加してから下記組成の混合物（第1モノマー成分と水との混合物）を、攪拌しながら2時間かけて連続的に添加し、その後、2時間保持し重合を完結させることにより、固形分が約16%の共重合樹脂の水溶液を得た。

メタクリルアミド	82.5部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	5部
メタクリル酸	10部
スチレン	2部
メタリルスルホン酸ナトリウム	0.5部
脱イオン水	300部

次いで、上記で得られた共重合樹脂水溶液250部に、固形分調整用の脱イオン水170部を加え、再び窒素置換しながら75℃に昇温した。次いで、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）を0.5部添加し、下記組成の乳化物（第2モノマー成分と水および乳化剤との混合物）を4時間かけて連続的に添加し、さらにその温度（75℃）において3時間保持して重合を完結させた。

アクリロニトリル	45部
アクリル酸ブチル	40部
メタクリル酸	5部
メタクリル酸メチル	10部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.1部
脱イオン水	40.0部

その後、引き続きアンモニア水を添加してアルカリ性とし、さらに3時間その温度（75℃）を保持して、膨潤軟化処理した。その後、室温まで冷却し、pHが約6.0に調製された固形分約25%の水分散型樹脂組成物を得た。

[0162] 比較例1

攪拌機、還流冷却機付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水110部、

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部および過硫酸カリウム 1.0 部を仕込み、窒素ガスで置換した後、70℃に昇温した。次いで、下記組成の乳化物（第2モノマー成分と水および乳化剤との混合物）を、約4時間で連続添加した後、75℃において約4時間保持することで重合を完結させ、固形分約40%のシードエマルジョンを得た。

アクリロニトリル	55部
アクリル酸 n-ブチル	35部
メタクリル酸	1部
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	7部
メタクリルアミド	2部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.3部	
脱イオン水	40部

次いで、同様のセパラブルフラスコに、上記で得られたシードエマルジョン 500部、および、脱イオン水 800部を仕込み、75℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム 2.0部を添加し、下記組成の混合物（第1モノマー成分と水との混合物）を、攪拌しながら2時間かけて連続的に添加した。その後、2時間保持し重合を完結させた。

メタクリルアミド	70部
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	20部
メタクリル酸	10部
脱イオン水	200部

その後、40℃以下に冷却し、アンモニア水を添加してアルカリ性とした。なお、40℃以上において保持しなかった。これにより、pHが約9.0に調製された固形分約20%の水分散型樹脂組成物を得た。

[0163] 比較例 2

攪拌機、還流冷却機付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水 370部を仕込み、窒素ガスで置換した後、70℃に昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム 1.0部を添加してから下記組成の混合物（第1モノマー成分と水と

の混合物)を、攪拌しながら2時間かけて連続的に添加し、その後、2時間保持し重合を完結させることにより、固形分が約15%の共重合樹脂の水溶液を得た。

メタクリルアミド	83部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	10部
メタクリル酸	5部
スチレン	2部
脱イオン水	200部

次いで、上記で得られた共重合樹脂水溶液530部に、固形分調整用の脱イオン水100部を加え、再び窒素置換しながら75℃に昇温した。次いで、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)を0.5部添加し、下記組成の乳化物(第2モノマー成分と水および乳化剤との混合物)を4時間かけて連続的に添加し、さらにその温度(75℃)において3時間保持して重合を完結させた。

アクリロニトリル	60部
アクリル酸ブチル	35部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	5部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.1部
脱イオン水	40.0部

その後、40℃以下に冷却し、アンモニア水添加してアルカリ性とした。なお、40℃以上において保持しなかった。これにより、pHが約9.0に調製された固形分約23%の水分散型樹脂組成物を得た。

[0164] 比較例3

攪拌機、還流冷却機付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水300部、および、ドデシル硫酸ナトリウム0.5部を仕込み、窒素ガスで置換した後、75℃に昇温した。次いで、過硫酸カリウム0.5部を添加し、下記組成の乳化物(第2モノマー成分と水および乳化剤との混合物)を約4時間かけて連続添加し、その後、75℃で2時間熟成し、重合を完結させた。

アクリロニトリル	45部
アクリル酸ブチル	25部
メタクリル酸メチル	15部
メタクリル酸	10部
スチレン	5部
ドデシル硫酸ナトリウム	0.3部
脱イオン水	80部

その後、引き続きアンモニア水添加してアルカリ性とし、さらに3時間その温度（75℃）を保持して、膨潤軟化処理した。その後、室温まで冷却し、pHが約8.0に調製された固形分約18%の水分散型樹脂組成物を得た。

[0165] 比較例4

アンモニア水を添加してアルカリ性とした後、その温度において保持しなかった以外は、実施例1と同様にして、水分散型樹脂組成物を得た。

[0166] <感熱記録材料>

実施例4

実施例1において得られた水分散型樹脂組成物（固形分約20%）100部に、脱イオン水86部を加えて希釈し、次いで、充填剤として予め分散した65%クレースラリー（エンゲルハード社製、UW-90）6.2部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して20質量%）、40%固形分濃度のポリオレフィン共重合エマルジョン（三井化学社製、ケミパールW400）5部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して10質量%）、および、架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウム13%水溶液（第一希元素化学工業社製、ジルコゾールAC-7）9.2部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して6質量%）を均一に混合した。

[0167] その後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に、乾燥質量で3g/m²になるようにバーコーターにて塗布した後、乾燥（50℃で60秒強制乾燥後、

40℃で16時間養生)させ、感熱記録材料を得た。

[0168] 実施例5

実施例2において得られた水分散型樹脂組成物(固形分約25%)100部に、脱イオン水76部を加えて希釈し、40%固形分濃度のポリオレフィン共重合エマルジョン(三井化学社製、ケミパールW4005)6.2部(固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して5質量%)、および、架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウム13%水溶液(第一希元素化学工業社製、ジルコゾールAC-7)19.1部(固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して10質量%)を均一に混合した。

[0169] その後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に、乾燥質量で3g/m²になるようにバーコーターにて塗布した後、乾燥(50℃で60秒強制乾燥後、40℃で16時間養生)させ、感熱記録材料を得た。

[0170] 実施例6

実施例3において得られた水分散型樹脂組成物(固形分約25%)100部に、脱イオン水94部を加えて希釈し、次いで、充填剤として60%炭酸カルシウムスラリー(奥多摩工業社製、タマパールTP-123CS)8.4部(固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して20質量%)、40%固形分濃度のポリオレフィン共重合エマルジョン(三井化学社製、ケミパールW401)6.3部(固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して5質量%)、および、架橋剤としてポリアミドエピクロロヒドリン変性体25%水溶液(星光PMC製、WS4024)6部(固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して6質量%)を均一に混合した。

[0171] その後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に、乾燥質量で3g/m²になるようにバーコーターにて塗布した後、乾燥(50℃で60秒強制乾燥後、40℃で16時間養生)させ、感熱記録材料を得た。

[0172] 比較例5

比較例1において得られた水分散型樹脂組成物(固形分約20%)100部に、脱イオン水66部を加えて希釈し、次いで、36%固形分濃度のステ

アリン酸亜鉛分散液（中京油脂製、Z-8-36）5.5部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して5質量%）、および、架橋剤としてポリアミドエピクロロヒドリン変性体25%水溶液（星光PMC製、WS4027）2.4部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して3質量%）を均一に混合した。

[0173] その後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に、乾燥質量で3g/m²になるようにバーコーターにて塗布した後、乾燥（50℃で60秒強制乾燥後、40℃で16時間養生）させ、感熱記録材料を得た。

[0174] 比較例6

比較例2において得られた水分散型樹脂組成物（固形分約23%）100部に、脱イオン水74部を加えて希釈し、次いで、充填剤として予め分散した65%クレスラリー（エンゲルハード社製、UW-90）7部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して20質量%）、40%固形分濃度のポリオレフィン共重合エマルジョン（三井化学社製、ケミパールW400）5.8部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して10質量%）、および、架橋剤としてポリアミドエピクロロヒドリン変性体25%水溶液（星光PMC製、WS4024）5.5部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して6質量%）を均一に混合した。

[0175] その後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に、乾燥質量で3g/m²になるようにバーコーターにて塗布した後、乾燥（50℃で60秒強制乾燥後、40℃で16時間養生）させ、感熱記録材料を得た。

[0176] 比較例7

比較例3において得られた水分散型樹脂組成物（固形分約18%）100部に、脱イオン水33.5部を加えて希釈した。次いで、充填剤として予め分散した65%クレスラリー（エンゲルハード社製、UW-90）5.5部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物中の固形分に対して20質量%）、および、40%固形分濃度のポリオレフィン共重合エマルジョン（三井化学社製、ケミパールW400）4.5部（固形分換算で、水分散型樹脂組成物

中の固形分に対して10質量%)を均一に混合した。

[0177] その後、市販の表面無処理感熱ワープ口用紙に、乾燥質量で3g/m²になるようにバーコーターにて塗布した後、乾燥(50℃で60秒強制乾燥後、40℃で16時間養生)させ、感熱記録材料を得た。

[0178] 実施例7

実施例2において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0179] 比較例8

比較例1において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0180] 比較例9

比較例2において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0181] 比較例10

比較例3において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0182] 比較例11

比較例4において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0183] 比較例12

比較例1において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例3と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0184] 比較例13

比較例2において得られた分散型樹脂組成物を用いて、その固形分を基準とした以外は、実施例3と同様にして、感熱記録材料を得た。

[0185] 評価方法

各実施例および各比較例において得られた水分散型樹脂組成物および感熱記録材料を以下の方法で評価した。その結果を、表1～表4に示す。

[0186] なお、表2には、実施例4～6および比較例5～7を示す。

[0187] また、表3には、実施例7および比較例8～11を示し、また、それらと感熱記録材料の製造方法が同じである実施例4を、表2に併せて示す。

[0188] また、表4には、比較例12～13を示し、また、それらと感熱記録材料の製造方法が同じである実施例6を、表4に併せて示す。

[0189] <曳糸性>

伸長粘度計（サーモハーケ社製、C a B E R 1）を用い、直径4 mmの円形プレート間（ギャップ2 mm）にB型粘度（60回転）が約250 m P a · sとなるように固形分を調整した水分散型樹脂組成物を封入し、上方のプレートを300 mm / sの速度で6 mm引き上げてそのまま保持し、プレートの引き上げ開始時点からポリマーフィラメントが破断するまでの時間を測定した。

[0190] <走行安定性>

感熱記録材料について、感熱印字装置（大倉電気社製：T H - P M X）を使用して、以下の条件によってベタ黒印刷のパターン画像を作成し、その時の音の程度（パチパチ音）とヘッドの汚れ具合を総合的に評価した。

印加電圧 23 V

パルス幅 0.8 ms

印加エネルギー 0.54 m J / ドット

評価基準を下記する。

○：印字時の印字音が小さく、印字後の印字ヘッドに汚れが付着していない。

△：印字時の印字音がやや大きい、印字ヘッドに汚れは付着せず、実用上問題なし。

×：印字ヘッドに汚れが付着し、印字面にも保護層の剥がれが見られる。

[0191] <耐可塑剤性>

感熱記録材料について、上記と同様条件にて画像を作成し、画像部に透明タイプのポリ塩化ビニル粘着テープ（日東電工製）を貼付け、40℃にて7

2時間放置した後剥がした。貼付け前後の濃度をマクベス濃度計にて測定し、印字濃度の保持率を求めた。

[0192] <耐水ブロッキング性>

感熱記録材料の塗工面に水滴を1滴垂らし、塗工面同士が重なるように感熱記録体を重ね合わせ、 100 g/cm^2 の荷重をかけ、 $40^\circ\text{C}/65\%RH$ の条件下で24時間以上放置した後、重ねた面を剥がしてブロッキング状態を判定した。評価基準を下記する。

◎：ブロッキングが全く無く、容易に剥がれる。

○：剥がす際に多少抵抗があるが、問題なく剥がれ、塗工面に異常が見られない。

△：剥がす際に多少抵抗があり、塗工面の所々に欠陥らしき傷がみられる。

×：抵抗が強いため剥がしづらく、塗工面の損傷が激しい。

[0193] <耐水性>

感熱記録材料を水に浸漬し、 23°C にて24時間放置した後、塗工面のはがれ具合を目視観察した。評価基準を下記する。

○：塗工面の剥がれが見られない。

△：塗工面がわずかに剥がれるが、実用上問題なし。

×：塗工面の剥がれが発生する。

[0194] <耐溶剤性>

感熱記録材料の塗工面に油性マーカーで線を引き、発色度合を目視観察した。評価基準を下記する。

○：感熱層の発色なし。

△：感熱層がわずかに発色するも、実用上問題なし。

×：感熱層の発色が見られる。

[0195]

[表1]

表1

No.		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
配合処方	第2ポリマー (コア)	アクリロニトリル	55	40	45	55	60	45	55
		アクリル酸n-ブチル	30	40	40	35	35	25	30
		メタクリル酸	10	6	5	1	-	10	10
		メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	-	-	-	7	5	-	-
		メタクリルアミド	-	10	-	2	-	-	-
		スチレン	-	4	-	-	-	5	-
		メタクリル酸メチル	5	-	10	-	-	15	5
	第1ポリマー (シェル)	メタクリルアミド	70	79.5	82.5	70	83	-	70
		メタクリル酸	15	10	10	10	5	-	15
		メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	15	10	5	20	10	-	15
		スチレン	-	-	2	-	2	-	-
		メタリルスルホン酸ナトリウム	-	0.5	0.5	-	-	-	-
	コア/シェル比		1/0.2	1/0.2	1/0.4	1/0.5	1/0.8	-	1/0.2
	膨潤軟化処理		有	有	有	無	無	有	無
樹脂組成物 水分散型	固形分[%]	20	25	25	20	23	18	20	
	粘度[mPa・s]	1450	1500	250	800	900	700	250	
	pH[-]	8.0	7.0	6.0	9.0	9.0	8.0	8.0	
	曳糸性 (破断時間) [ms@250mPa・s]	51	71	106	22	35	27	17	

[0196] [表2]

表2

No.		実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7
水分散型樹脂組成物		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
感熱記録材料	走行安定性	○	○	○	○	○	○
	耐可塑剤性	96%	92%	89%	95%	93%	82%
	耐水ブロッキング性	◎	○	○	△	×	◎
	耐水性	○	○	○	△	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	△

[0197]

[表3]

表3

No.		実施例4	実施例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
水分散型樹脂組成物		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
感熱記録材料	走行安定性	○	○	○	○	○	○
	耐可塑剤性	96%	98%	99%	98%	87%	34%
	耐水ブロッキング性	◎	○	×	×	◎	◎
	耐水性	○	○	×	×	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	△	△

[0198] [表4]

表4

No.		実施例6	比較例12	比較例13
水分散型樹脂組成物		実施例3	比較例1	比較例2
感熱記録材料	走行安定性	○	○	○
	耐可塑剤性	89%	89%	90%
	耐水ブロッキング性	○	△	×
	耐水性	○	△	△
	耐溶剤性	○	○	○

符号の説明

- [0199] 1 感熱記録材料
 2 支持層
 3 感熱記録層
 4 保護層

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリルアミドを含有する第1モノマー成分を重合させることにより得られる第1ポリマーと、
カルボキシ基含有ビニルモノマーを含有する第2モノマー成分を重合させることにより得られる第2ポリマーとを含み、
前記第2ポリマーにおけるカルボキシ基の少なくとも一部が、中和されていることを特徴とする、水分散型樹脂組成物。
- [請求項2] カルボキシ基含有ビニルモノマーの含有割合が、前記第2モノマー成分100質量部に対して、4質量部以上20質量部以下であることを特徴とする、請求項1に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項3] (メタ) アクリルアミドの含有割合が、前記第1モノマー成分100質量部に対して、50質量部以上100質量部以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項4] 前記第1モノマー成分が、さらに、カルボキシ基含有ビニルモノマーおよび/または水酸基含有ビニルモノマーを含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項5] 前記第2モノマー成分が、さらに、(メタ) アクリロニトリルを含有し、
(メタ) アクリロニトリルの含有割合が、前記第2モノマー成分100質量部に対して、15質量部以上90質量部以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項6] 前記第2ポリマー100質量部に対して、前記第1ポリマーの含有割合が、5質量部以上500質量部以下であ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水分散型樹脂組成物。
- [請求項7] 前記カルボキシ基の少なくとも一部が中和されることにより形成されるカルボン酸塩が、アンモニウム塩であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物。

- [請求項8] 前記第2モノマー成分が重合された後、含塩水が添加され、30分以上保持されることにより、前記第2ポリマーにおけるカルボキシ基が、中和されていることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項9] 前記第1モノマー成分および／または前記第2モノマー成分が、さらに、スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩を含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項10] 前記スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩が前記第1モノマー成分に含有される場合には、その含有割合は、前記第1モノマー成分の総量100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下であり、
前記スルホン酸基含有ビニルモノマーおよび／またはその塩が前記第2モノマー成分に含有される場合には、その含有割合は、前記第2モノマー成分の総量100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下であることを特徴とする、請求項9に記載の水分散型樹脂組成物。
- [請求項11] 支持層、感熱記録層および保護層を備える感熱記録材料の感熱記録層に用いられる感熱記録層用樹脂組成物であって、
請求項1～10のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物を含むことを特徴とする、感熱記録層用樹脂組成物。
- [請求項12] 支持層、感熱記録層および保護層を備える感熱記録材料の保護層に用いられる感熱記録層用樹脂組成物であって、
請求項1～10のいずれか一項に記載の水分散型樹脂組成物を含むことを特徴とする、保護層用樹脂組成物。
- [請求項13] 支持層と、
前記支持層の厚み方向一方側に積層される感熱記録層と、
前記感熱記録層の厚み方向一方側に積層される保護層とを備え、

前記感熱記録層が、請求項 1 1 に記載の感熱記録層用樹脂組成物の硬化物を含むことを特徴とする、感熱記録材料。

[請求項14] 前記支持層に前記感熱記録層用樹脂組成物をカーテンコート法により塗工し、前記感熱記録層用樹脂組成物を硬化させて前記感熱記録層を形成し、

次いで、前記感熱記録層に前記保護層を積層することにより得られることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の感熱記録材料。

[請求項15] 支持層と、

前記支持層の厚み方向一方側に積層される感熱記録層と、

前記感熱記録層の厚み方向一方側に積層される保護層とを備え、

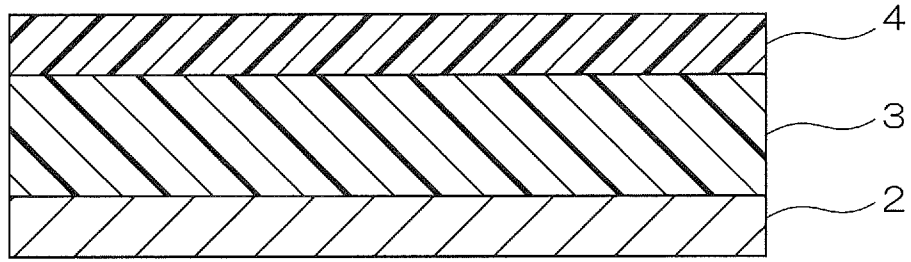
前記保護層が、請求項 1 2 に記載の保護層用樹脂組成物の硬化物を含むことを特徴とする、感熱記録材料。

[請求項16] 前記支持層に前記感熱記録層を積層し、

次いで、前記感熱記録層に前記保護層用樹脂組成物をカーテンコート法により塗工し、前記保護層用樹脂組成物を硬化させることにより得られることを特徴とする、請求項 1 5 に記載の感熱記録材料。

[図1]

図1



1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L51/00(2006.01)i, B41M5/337(2006.01)i, C08F265/02(2006.01)i, C08F265/08(2006.01)i, C08F265/10(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L33/26(2006.01)i, C08L101/08(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)
 C08L51/00, B41M5/337, C08F265/02, C08F265/08, C08F265/10, C08L33/14, C08L33/26, C08L101/08

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 1996-2015
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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 A	JP 05-069665 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 23 March 1993 (23.03.1993), claims 1 to 9; paragraphs [0001], [0015], [0016], [0027], [0028], [0036] to [0038], [0043], [0046], [0052], [0053] & US 5210066 A & EP 436390 A2	1-4, 6-8, 11-16 5, 9, 10
X A	JP 2000-027097 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 January 2000 (25.01.2000), claims 1 to 3; paragraphs [0015], [0017], [0025], [0026]; paragraphs [0029] to [0049], examples 1 to 7, comparative examples 1 to 4 (Family: none)	1-8 9-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 August 2015 (03.08.15)	Date of mailing of the international search report 11 August 2015 (11.08.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064232

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 56-032513 A (Rohm and Haas Co.), 02 April 1981 (02.04.1981), claim 1; page 5, lower right column, line 8 to page 6, lower left column, line 5; page 23, upper left column, example 22 & EP 22633 A2 & EP 73529 A2	1, 2, 4, 6-8 3, 5, 9-16
X A	JP 06-073139 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 15 March 1994 (15.03.1994), claim 1; paragraphs [0001], [0014]; paragraph [0015], example 1 (Family: none)	1, 4, 6, 8 2, 3, 5, 7, 9-16
A	JP 04-211411 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 03 August 1992 (03.08.1992), claims 1 to 22; paragraphs [0001], [0045], [0046], [0119] to [0147] & US 5273824 A & EP 441559 A2	1-16

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L51/00(2006.01)i, B41M5/337(2006.01)i, C08F265/02(2006.01)i, C08F265/08(2006.01)i, C08F265/10(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L33/26(2006.01)i, C08L101/08(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L51/00, B41M5/337, C08F265/02, C08F265/08, C08F265/10, C08L33/14, C08L33/26, C08L101/08</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
<p>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）</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:65%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">X A</td> <td style="vertical-align: top;">JP 05-069665 A（三井東圧化学株式会社）1993.03.23 請求項 1-9、[0001]、[0015]、[0016]、[0027]、[0028]、[0036] - [0038]、[0043]、[0046]、[0052]、[0053] & US 5210066 A & EP 436390 A2</td> <td style="vertical-align: top;">1-4、6-8、 11-16 5、9、10</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">X A</td> <td style="vertical-align: top;">JP 2000-027097 A（三井化学株式会社）2000.01.25 請求項 1-3、[0015]、[0017]、[0025]、[0026]、[0029] - [0049] 実 施例 1-7、比較例 1-4 (ファミリーなし)</td> <td style="vertical-align: top;">1-8 9-16</td> </tr> </tbody> </table>			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 A	JP 05-069665 A（三井東圧化学株式会社）1993.03.23 請求項 1-9、[0001]、[0015]、[0016]、[0027]、[0028]、[0036] - [0038]、[0043]、[0046]、[0052]、[0053] & US 5210066 A & EP 436390 A2	1-4、6-8、 11-16 5、9、10	X A	JP 2000-027097 A（三井化学株式会社）2000.01.25 請求項 1-3、[0015]、[0017]、[0025]、[0026]、[0029] - [0049] 実 施例 1-7、比較例 1-4 (ファミリーなし)	1-8 9-16
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 A	JP 05-069665 A（三井東圧化学株式会社）1993.03.23 請求項 1-9、[0001]、[0015]、[0016]、[0027]、[0028]、[0036] - [0038]、[0043]、[0046]、[0052]、[0053] & US 5210066 A & EP 436390 A2	1-4、6-8、 11-16 5、9、10									
X A	JP 2000-027097 A（三井化学株式会社）2000.01.25 請求項 1-3、[0015]、[0017]、[0025]、[0026]、[0029] - [0049] 実 施例 1-7、比較例 1-4 (ファミリーなし)	1-8 9-16									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">03.08.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">11.08.2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">中村 英司</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:20%; text-align: center;">4 J</td> <td style="width:80%; text-align: center;">4 7 7 2</td> </tr> </table> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	4 J	4 7 7 2							
4 J	4 7 7 2										

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
X A	JP 56-032513 A (ローム・アンド・ハース・カンパニー) 1981.04.02 請求項 1、第 5 頁右下欄第 8 行-第 6 頁左下欄第 5 行、第 23 頁左上欄 実施例 22 & EP 22633 A2 & EP 73529 A2	1、2、4、6-8 3、5、9-16
X A	JP 06-073139 A (三井東圧化学株式会社) 1994.03.15 請求項 1、[0001]、[0014]、[0015] 実施例 1 (ファミリーなし)	1、4、6、8 2、3、5、7、 9-16
A	JP 04-211411 A (三井東圧化学株式会社) 1992.08.03 請求項 1-22、[0001]、[0045]、[0046]、[0119] - [0147] & US 5273824 A & EP 441559 A2	1-16