

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-256203

(P2006-256203A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/337 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 E	2 H 0 2 6
G 0 9 F 3/02 (2006.01)	G 0 9 F 3/02 F	
G 0 9 F 3/10 (2006.01)	G 0 9 F 3/10 C	
B 4 1 M 5/28 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 O 1 C	
B 4 1 M 5/30 (2006.01)	B 4 1 M 5/18 B	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-78859 (P2005-78859)

(22) 出願日 平成17年3月18日 (2005.3.18)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

(72) 発明者 松井 宏明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 森田 充展

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H026 AA07 DD15 DD23 DD46 DD48
DD53 DD55 FF01 FF11 FF17

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料、感熱記録ラベル、感熱磁気記録紙及び感熱記録フィルム

(57) 【要約】

【課題】 光照射による地肌部の変色を防ぐことのできる感熱記録材料及びそれを用いた感熱記録ラベル、感熱磁気記録紙又は感熱記録フィルムの提供。

【解決手段】 支持体上に感熱発色層、オーバーコート層を順次設けた感熱記録材料において、該感熱発色層、オーバーコート層の少なくとも一層中に多孔質構造を有する顔料表面を紫外線吸収能を有する化合物で被覆した複合体を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に感熱発色層、オーバーコート層を順次設けた感熱記録材料において、該感熱発色層、オーバーコート層の少なくとも一層中に多孔質構造を有する顔料表面を紫外線吸収能を有する化合物で被覆した複合体を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】

多孔質構造を有する顔料表面を紫外線吸収能を有する化合物で被覆した複合体をオーバーコート層中に含有することを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】

紫外線吸収能を有する化合物が紫外線吸収剤構造を分子内に含有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の感熱記録材料。

10

【請求項 4】

多孔質構造を有する顔料が架橋ポリメチルメタクリレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 5】

紫外線吸収能を有する化合物がベンゾトリアゾール系化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 記載の感熱記録材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に粘着剤を塗布し剥離紙を貼り合わせた感熱記録ラベル。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に加熱によって粘着性を発現する感熱粘着層を設けたことを特徴とする剥離紙を必要としない感熱記録ラベル。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料のオーバーコート層上にシリコン樹脂層を設けることを特徴とする剥離紙を必要としない感熱記録ラベル。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面にバックコート層を設けることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の感熱記録ラベル。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に磁気記録層を設けたことを特徴とする感熱磁気記録紙。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の支持体がフィルムであることを特徴とする感熱記録フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光による地肌部（非印字部）の変色が起こりにくい感熱記録材料、感熱記録ラベル、感熱磁気記録紙及び感熱記録フィルムに関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

従来、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に無色もしくは淡色のロイコ染料と該ロイコ染料を接触時発色させる顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設け、該ロイコ染料と該顕色剤との間の熱、圧力等による発色反応を利用した記録材料は種々提案されている。

この種の感熱記録材料は現像、定着等の煩雑な処理を施す必要がなく、比較的簡単な装置で短時間に記録することができること、騒音の発生が少ないこと、更にコストが安いこと等の利点により、図書、文書などの複写に用いられるほか、電子計算機、ファクシミリ、発券機、ラベルプリンター、レコーダー、ハンディターミナル用などの記録材料として

50

広く使用されている。

このような感熱記録材料の用途の広がりによって、屋内屋外を問わず感熱記録紙が光にさらされた状態で長期間保管されるケースが多くなってきた。例えば、衣類等の表示ラベルに対する商品陳列ケースでの蛍光灯照射や窓からの太陽光照射、部品管理用ラベルに対する倉庫内での蛍光灯の長期照射、更には、物流ラベルに対する屋外での太陽光照射などがある。

【0003】

これらの環境に感熱記録紙がさらされた場合、感熱記録紙を構成する薬品が光によって分解し、着色物を生成して色がつくという現象がおこる。中でも、ロイコ染料が光、特に紫外線によって分解し、着色物を生成し、感熱記録紙が黄色く変色する現象は顕著であり、感熱記録紙の大きな欠点の一つである。

10

ロイコ染料の光による分解は、酸素の関与した光酸化反応であることが知られており、これまでに多くの改善手段が提案されてきている。

その基本的な考え方は以下の方向性である。

(i) 光の遮断(紫外線吸収剤、反射材による光の遮断)

(ii) 酸素の遮断(酸素を通さない膜などによる酸素の関与を防ぐ)

(iii) 酸化防止剤等(酸化防止剤、光安定剤等によるロイコ染料の光酸化反応の抑制)

これらの方向性のもとに、これまで多くの技術が光による地肌部の変色を抑制するために提案されてきている。

20

【0004】

例えば、(i) 光の遮断に関しては、紫外線吸収剤を用いる例が、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7をはじめ多く提案されている。

通常これらの紫外線吸収剤は分散状態で粒子として用いられていることから、その紫外線吸収効率を向上させる目的で紫外線吸収剤を分子構造中に組み込んだ高分子化合物が提案されてきた。

その例としては、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16、特許文献17、特許文献18をはじめ多数存在している。

30

更に紫外線吸収剤の吸収効率を向上させる狙いから、紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルを用いることが提案されている。

その例としては、特許文献19、特許文献20、特許文献21、特許文献22、特許文献23、特許文献24、特許文献25、特許文献26等をはじめ多数存在している。

【0005】

一方、(ii) 酸素の遮断に関しては、膨潤性雲母を用いることで、酸素透過率を低くする技術が、特許文献27、特許文献28、特許文献29、特許文献30、特許文献31、特許文献32などで提案されている。

また、樹脂層として酸素透過率を制御することが特許文献33で提案されている。

一方、(iii) 酸化防止剤、光安定剤に関してもヒンダードアミン、ヒンダードフェノールをはじめとする非常に多くの材料を感熱記録材料に用いることが提案されており、その一例として以下のものを挙げることができる。

40

特許文献34、特許文献35、特許文献36、特許文献37、特許文献38、特許文献39、特許文献40、特許文献41、特許文献42、特許文献43、特許文献44、特許文献45、特許文献46、特許文献47、特許文献48、特許文献49、特許文献50など多数存在する。

また、紫外線吸収剤と同様に酸化防止剤を含む高分子化合物も提案されており、特許文献51、特許文献52、特許文献53などが存在する。

【0006】

このように感熱記録紙の地肌部耐光性を向上させる目的で非常に多くの技術が提案され

50

ており、紫外線吸収剤等の材料による解決に関しては、その機能発現の効率をいかにして向上させるかがポイントとなっているようである。

例えば、紫外線吸収剤を構造中に含有した高分子化合物を用いたり、紫外線吸収剤を液状化したものを内包したマイクロカプセルを用いたりして、その吸収効率を向上させ地肌部の光による変色を制御しようとしている。

しかしながら、これらの技術によって確かに光による地肌部の変色が抑制されることはあるが、その背反とし樹脂成分による発色機能の低下を招いたり、マイクロカプセルの存在による発色機能の低下や隠蔽性による濃度低下を招くことから、必ずしも実用的な方法とは言いがたい。

また、フレーク状顔料表面を不溶性セリウムと不定形シリカで被覆したもの（特許文献 54、特許文献 55）、スチレン/アクリルニトリル/（メタ）アクリル酸エステル（共重合体又は該共重合体とコロイダルシリカとの複合体（特許文献 56、特許文献 57）、紫外線吸収剤をポリマー粒子中に複合した水性ポリマーエマルジョン（特許文献 58）、ポリウレアおよびポリウレタンから選ばれた少なくとも 1 種の高分子物質と紫外線吸収剤からなる複合微粒子（特許文献 59）等を用いて紫外線吸収効率を向上させ地肌部の変色を抑制しようとして多くの提案がなされているが、複合体粒子の有効表面積が小さく紫外線吸収機能を十分に発揮できてない為、変色の抑制がまだ不十分であるのが現状である。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 3 7 5 4 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 3 1 1 1 3 2 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 1 7 8 2 6 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 1 7 8 2 7 6 号公報

【特許文献 5】特開平 1 1 - 1 8 0 0 4 1 号公報

【特許文献 6】特開平 1 0 - 0 3 6 3 7 1 号公報

【特許文献 7】特開 1 0 - 2 7 8 4 3 4 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 1 - 2 1 3 0 4 9 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 1 - 1 5 0 8 1 0 号公報

【特許文献 10】特開 2 0 0 1 - 0 9 6 9 1 7 号公報

【特許文献 11】特開 2 0 0 2 - 3 3 7 4 5 6 号公報

【特許文献 12】特開平 0 9 - 0 8 6 0 4 0 号公報

【特許文献 13】特開平 1 0 - 0 4 4 6 0 2 号公報

【特許文献 14】特開平 1 1 - 1 4 8 0 7 0 号公報

【特許文献 15】特開平 1 1 - 1 4 8 0 6 9 号公報

【特許文献 16】特開平 0 7 - 1 7 9 0 4 6 号公報

【特許文献 17】特開平 0 7 - 1 5 6 5 4 8 号公報

【特許文献 18】特開平 0 7 - 1 8 6 5 3 1 号公報

【特許文献 19】特開 2 0 0 0 - 0 3 3 7 7 7 号公報

【特許文献 20】特開平 0 9 - 0 0 1 9 3 7 号公報

【特許文献 21】特許第 3 0 9 4 8 3 1 号公報

【特許文献 22】特許第 3 3 3 4 3 4 7 号公報

【特許文献 23】特許第 3 0 9 4 5 9 6 号公報

【特許文献 24】特許第 3 0 9 4 6 2 3 号公報

【特許文献 25】特許第 3 1 3 6 7 3 4 号公報

【特許文献 26】特許第 3 0 9 4 6 0 9 号公報

【特許文献 27】特開 2 0 0 3 - 3 2 0 7 5 3 号公報

【特許文献 28】特開 2 0 0 2 - 3 3 1 7 5 4 号公報

【特許文献 29】特開 2 0 0 3 - 3 0 0 3 8 3 号公報

【特許文献 30】特開 2 0 0 0 - 1 7 7 2 4 4 号公報

【特許文献 31】特開平 1 1 - 0 3 4 4 9 5 号公報

【特許文献 32】特開平 1 1 - 0 0 5 3 6 6 号公報

10

20

30

40

50

- 【特許文献 33】特開平 10 - 024657 号公報
- 【特許文献 34】特開平 03 - 087288 号公報
- 【特許文献 35】特開平 10 - 258575 号公報
- 【特許文献 36】特開平 06 - 192578 号公報
- 【特許文献 37】特開昭 62 - 173282 号公報
- 【特許文献 38】特開昭 62 - 039281 号公報
- 【特許文献 39】特開平 08 - 244357 号公報
- 【特許文献 40】特開 2003 - 154756 号公報
- 【特許文献 41】特開平 06 - 072039 号公報
- 【特許文献 42】特開平 06 - 072038 号公報 10
- 【特許文献 43】特開平 10 - 129119 号公報
- 【特許文献 44】特開平 10 - 129118 号公報
- 【特許文献 45】特開平 11 - 157220 号公報
- 【特許文献 46】特開 2002 - 254827 号公報
- 【特許文献 47】特開平 - 193804 号公報
- 【特許文献 48】特開平 09 - 300824 号公報
- 【特許文献 49】特許第 3486001 号公報
- 【特許文献 50】特開平 08 - 258430 号公報
- 【特許文献 51】特開 2003 - 118234 号公報
- 【特許文献 52】特開平 07 - 061144 号公報 20
- 【特許文献 53】特開平 07 - 025141 号公報
- 【特許文献 54】特開平 11 - 268414 号公報
- 【特許文献 55】特開平 11 - 208123 号公報
- 【特許文献 56】特開平 06 - 320871 号公報
- 【特許文献 57】特開平 06 - 143822 号公報
- 【特許文献 58】特開平 08 - 048077 号公報
- 【特許文献 59】特開平 11 - 348426 号公報
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0008】 30
- 本発明は、光照射による地肌部の変色を防ぐことのできる感熱記録材料及びそれを用いた感熱記録ラベル、感熱磁気記録紙又は感熱記録フィルム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】
- 【0009】
- 本発明の第 1 は、支持体上に感熱発色層、オーバーコート層を順次設けた感熱記録材料において、該感熱発色層、オーバーコート層の少なくとも一層中に多孔質構造を有する顔料表面を紫外線吸収能を有する化合物で被覆した複合体を含有することを特徴とする感熱記録材料に関する。
- 本発明の第 2 は、多孔質構造を有する顔料表面を紫外線吸収能を有する化合物で被覆した複合体をオーバーコート層中に含有することを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料 40 に関する。
- 本発明の第 3 は、紫外線吸収能を有する化合物が紫外線吸収剤構造を分子内に含有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の感熱記録材料に関する。
- 本発明の第 4 は、多孔質構造を有する顔料が架橋ポリメチルメタクリレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感熱記録材料に関する。
- 本発明の第 5 は、紫外線吸収能を有する化合物がベンゾトリアゾール系化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 記載の感熱記録材料に関する。
- 本発明の第 6 は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に粘着剤を塗布し剥離紙を貼り合わせた感熱記録ラベルに関する。
- 本発明の第 7 は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に加熱によって 50

粘着性を発現する感熱粘着層を設けたことを特徴とする剥離紙を必要としない感熱記録ラベルに関する。

本発明の第 8 は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料のオーバーコート層上にシリコーン樹脂層を設けることを特徴とする剥離紙を必要としない感熱記録ラベルに関する。

本発明の第 9 は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面にバックコート層を設けることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の感熱記録ラベルに関する。

本発明の第 10 は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に磁気記録層を設けたことを特徴とする感熱磁気記録紙に関する。

本発明の第 11 は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料の支持体がフィルムであることを特徴とする感熱記録フィルムに関する。

10

【0010】

本発明において感熱発色層及び/またはオーバーコート層中に用いられる多孔質構造を有する顔料の具体例としては、無機顔料として、例えば酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄、シリカ、アルミナ等の金属酸化物、ゼオライト系多孔質体、粘土系多孔質体などを、また、有機顔料として、例えば尿素-ホルマリン系、スチレン系、アクリル系又はスチレン/アクリル系共重合体等の樹脂などを使用した多孔質構造あるいは中空多孔質構造を有する顔料などを挙げることができる。

本発明において感熱発色層及び/またはオーバーコート層に用いられる紫外線吸収能を有する化合物の具体例としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤及び、これらの紫外線吸収剤の 2 量体、3 量体等の多量体化合物、更には、これらの紫外線吸収剤を分子構造中に含有する高分子化合物などを挙げることができる。以下のものを挙げることができる。

20

フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤。

2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤。

30

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2(2-ヒドロキシ-5-メタアクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤。

40

2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤。

更には、これらの紫外線吸収剤の多量体、これらの紫外線吸収剤を分子中に含有する高分子化合物。

【0011】

本発明においては、上記多孔質構造を有する顔料を紫外線吸収能を有する化合物で被覆した複合体を使用することにより、顔料単位質量当たりの表面積の上昇に伴い、顔料表面

50

にて機能する紫外線吸収能を有する化合物の濃度が飛躍的に増大する為、紫外線吸収能が格段に向上する。

更に、上記紫外線吸収能を有する化合物の多孔質構造を有する顔料に対する被覆率の高さから、特に架橋ポリメチルメタクリレートが好ましく、例えばガンツ化成株式会社製ガンツパールGMPシリーズ、GMシリーズ、積水化成品工業株式会社製テクポリマーMBPシリーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

更に、上記複合体は、多孔質構造を有する顔料の水分散液と紫外線吸収能を有する化合物の溶解液を混合、乾燥して固化した後、粉碎することで得られる。

この際、紫外線吸収能を有する化合物が水溶性の場合は問題ないが、有機溶剤にしか溶解しない場合には、水と混ざり合う有機溶剤を選定し、紫外線吸収能を有する化合物が析出しにくい条件にて上記複合体化を行なう必要がある。

10

【0012】

本発明において、感熱発色層及び/またはオーバーコート層には水溶性樹脂を含有せしめることができる。

感熱発色層及び/またはオーバーコート層に用いる水溶性樹脂の具体例としては、以下に示すものを挙げるができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタアクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、変成ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変成ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子。

20

これらの中で、ポリビニルアルコールが優れており、その中でもジアセトン変性型のポリビニルアルコールが優れている。

【0013】

前記感熱発色層及び/またはオーバーコート層に水溶性樹脂を用いた場合、併せて水溶性樹脂と反応することのできる架橋剤を用いることが好ましい。

30

水溶性樹脂と反応することのできる架橋剤の具体例を示すが、架橋剤についてもこれらに限定されるものではない。

この場合の架橋剤(硬化剤)としては、前記水溶性樹脂と反応すること、水溶性樹脂の水への溶解性を低下させることができるものであればよく、例えば、グリオキサール誘導体、メチロール誘導体、エピクロルヒドリン誘導体、エポキシ化合物、アジリジン化合物、ヒドラジン及びヒドラジド誘導体等が挙げられる。

【0014】

また、本発明における感熱発色層は熱によって発色する機能を有するものであり、その発色システムの一例としては、塩基性色素前駆体(ロイコ染料)と酸性物質(顕色剤)との発色反応を挙げることができる。

40

この場合、用いられる塩基性色素前駆体(ロイコ染料)は単独又は、2種以上混合して用いることができるが、このようなロイコ染料としては、感熱材料に適用されているものを任意に用いることが可能であり、例えば、次のようなものが挙げられる。

3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-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-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-アミルア

50

ミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - エチル - N - アミルアミノ - 6 -
 メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - エチル - 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 - ヘキシル - N - イソアミルアミノ - 6 - メチル - 7
 - アニリノフルオラン、3 - N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ - 6 - メチル - 7 -
 アニリノフルオラン、3 - N - エチル - N - フラニルメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ア
 ニリノフルオラン、3 - ジエチル - N - ブチルアミノ - 7 - (2 - フルオロアニリノ)
 フルオラン、3 - ピロジリル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - ビス (ジフェニル
 アミノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、
 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 7 -
 (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオラン、3
 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - N - メチル - N - シクロヘ
 キシルアミノ - 6 - クロロフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (2
 ,
 4 - ジメチルアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフル
 オラン、3 - ブチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルア
 ミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン等。

10

【 0 0 1 5 】

また、前記ロイコ染料を発色させる顕色剤化合物としては、以下のものを挙げるこ
 ができる。

4 , 4 - イソプロピリデンビスフェノール、4 , 4 - イソプロピリデンビス (o - メ
 チルフェノール)、4 , 4 - ブチリデンビスフェノール、4 , 4 - イソプロピリデン
 20
 ビス (2 - ブチルフェノール)、p - ニトロ安息香酸亜鉛、1 , 3 , 5 - トリス (4 - ブ
 チル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌル酸、2 , 2 - (3 , 4
 - ジヒドロキシフェニルプロパン)、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニルスル
 フイド)、4 - (- (p - メトキシフェノキシ) エトキシ) サリチル酸、1 , 7 - ビス (4
 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3 , 5 - ジオキサヘプタン、フタル酸モノベンジルエ
 テルモノカルボン酸、4 , 4 - シクロヘキシリデンビスフェノール、4 , 4 - イソ
 プロピリデンビス (2 - クロロフェノール)、2 , 2 - メチレンビス (4 - メチル - 6 -
 ブチルフェノール)、4 , 4 - ブチリデンビス (6 - ブチル - 2 - メチル) フェノール
 、1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシル) ブタン、4
 , 4 - チオビス (6 - ブチル - 2 - メチルフェノール) 4 , 4 - ジヒドロキシジフェニ
 30
 ルスルホン、4 - ベンジルオキシ - 4 - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - イソ
 プロピルオキシ - 4 - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 , 4 - ジフェノールスルホキシ
 ド、p - ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロ
 トカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、1 , 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェ
 ニルチオ) - プロパン、1 , 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 2 - ヒドロ
 キシプロパン、N , N - ジフェニルチオ尿素、N , N - ジ (m - クロロフェニルチ
 オ尿素)、サリチルア
 ニリド、5 - クロロサリチルア
 ニリド、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸メチルエ
 テル、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸ベンジルエステル、1 , 3 - ビス (4 - ヒ
 ド
 ロキシクミル) ベンゼン、1 , 4 - ビス (4 - ヒドロキシクミル) ベンゼン、2 , 4 -
 ジヒドロキシジフェニルスルホン、2 , 2 - ジアリル - 4 , 4 - ジフェノールスル
 40
 ホン、3 , 4 - ジヒドロキシ - 4 - メチルジフェニルスルホン、 - ビス (4 - ヒ
 ド
 ロキシフェニル) - - メチルトルエン、4 , 4 - チオビス (2 - メチルフェノール)
 、4 , 4 - チオビス (2 - クロロフェノール) 等。

更に、各種オリゴマータイプの化合物などもあげることができる。

また、感熱発色層中におけるロイコ染料と顕色剤との比は、ロイコ染料 1 部
 に対して顕色剤 0 . 5 ~ 1 0 部、好ましくは、1 ~ 5 部 (部は何れも重量比率) の
 範囲で用いるのが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、感熱発色層においては、感度向上剤及び、種々の熱可融性物質を単
 独又は 2 種以上混合して利用することができる。

50

その具体例としては以下のものが挙げられる。

ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、パルミチン酸アミド、ベヘン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド類、N - ラウリルラウリン酸アミド、N - ステアリルステアリン酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド等のN - 置換アミド類、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド等のビス脂肪酸アミド類、ヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド等のヒドロキシ脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p - ベンジルピフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p - ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 - ベンジルオキシナフタレン、 - ナフトエ酸フェニル、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸フェニル、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸メチル、ジフェニルカーボネート、テレフタル酸ベンジル、1, 4 - ジメトキシナフタレン、1, 4 - ジエトキシナフタレン、1, 4 - ジベンジルオキシナフタレン、1, 2 - ジフェノキシエタン、1, 2 - ビス(4 - メチルフェノキシエタン)、1, 4 - ジフェノキシ - 2 - ブテン、1, 2 - ビス(4 - メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイルメタン、1, 4 - ジフェニルチオブタン、1, 4 - ジフェニルチオ - 2 - ブテン、1, 3 - ビス(2 - ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(2 - ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p - (2 - ビニルオキシエトキシ)ピフェニル、p - アリールオキシピフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1, 1 - ジフェニルエタノール、1, 1 - ジフェニルプロパノール、p - ベンジルオキシベンジルアルコール、1, 3 - フェノキシ - 2 - プロパノール、N - オクタデシルカルバモイル - p - メトキシカルボニルベンゼン、N - オクタデシルカルバモイルベンゼン、1, 2 - ビス(4 - メトキシフェノキシ)プロパン、1, 5 - ビス(4 - メトキシフェノキシ) - 3 - オキサペンタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(4 - メチルベンジル)、シュウ酸ビス(4 - クロロベンジル)等。

10

20

30

40

50

【0017】

また、本発明の感熱記録材料を作製するにあたっては、上記の顕色剤、ロイコ染料、熱可融物質以外にも、感熱記録材料を構成するのに慣用的に用いられる各種材料を適宜用いることができる。

それらの例としては、例えば感熱記録層中において各種材料を支持体等の上に結着させるための結着剤があり、それらは単独又は、2種以上混合して用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

ポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタアクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、変成ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル - 無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変成ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子。ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン等が挙げられる。

これらは、単独もしくは混合して使用され、更に、必要に応じて架橋剤(硬化剤)を添加して硬化させてもよい。

この場合の架橋剤（硬化剤）としては、結着剤と反応するもので、例えば、グリオキザール誘導体、メチロール誘導体、エピクロルヒドリン誘導体、エポキシ化合物、アジリジン化合物等が挙げられる。

【0018】

また、感熱記録材料中に単独又は2種以上混合して用いられる顔料の具体例としては以下のものが挙げられる。

シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、表面処理されたシリカ等の前記無機系微粉末、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン/アクリル共重合体、プラスチック球状中空微粒子などの有機系の微粉末が挙げられる。

更に本発明の感熱記録材料のオーバーコート層においては、前記樹脂、架橋剤以外の顔料、滑剤（熱可融性物質）を用いることができるが、これらについては前記の顔料、結着剤、架橋剤、滑剤（熱可融物質）を各々単独又は、2種以上混合して用いることができる。

【0019】

また、支持体と感熱発色層の間にアンダーコート層を設ける場合、この場合のアンダーコート層を構成する顔料、結着剤としては、前記の顔料、結着剤を各々単独又は2種以上混合して用いることが可能である。

この場合の顔料の一例である熱可塑性中空樹脂粒子とは、例えば、熱可塑性高分子を殻とし、内部に空気その他の気体を含有するもので、すでに発泡状態となっている球状中空微粒子である。

この熱可塑性中空樹脂粒子の中空率は、中空粒子の外径と内径の比であり下記式で表示されるものである。

$$\text{中空率（中空度）（％）} = (\text{中空粒子の内径} / \text{中空粒子の外径}) \times 100$$

プラスチック球状中空微粒子はアクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのアクリル系樹脂や、スチレンなどのスチレン樹脂あるいはそれらの共重合樹脂、アクリロニトリル及び/又はメタアクリロニトリル及び/又はアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの共重合体、ビニル基を一分子当たり2個以上有するビニルモノマー及び/又はジビニルベンゼンを含有するモノマーからなる共重合体などから作ることができる。

【0020】

更に、本発明の感熱記録材料においては、支持体の裏面に顔料、樹脂、架橋剤等を主成分とするバック層を設けることも可能である。

この場合にも顔料、結着剤、滑剤としては前記の顔料、結着剤、滑剤（熱可融物質）が用いられる。

また、支持体としては、通常の紙（酸性紙、中性紙）以外にも、塗布加工可能なものを任意に用いることが可能であり、例えば、合成紙、高分子フィルム等が挙げられる。

なお、本発明の感熱記録材料を得るにあたっては、前記以外にもこの種の感熱記録材料に慣用される添加成分、例えば界面活性剤、圧力発色防止剤等を併用することができる。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、光照射による地肌部の変色を防ぐことのできる感熱記録材料及びそれを用いた感熱記録ラベル、感熱磁気記録紙又は感熱記録フィルムを提供することができた。

【実施例】

【0022】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の部及び％はいずれも重量基準である。

<実施例・比較例サンプルの調製>

10

20

30

40

50

〔アンダーコート層塗布液（U液）の調整〕

下記組成の混合物を混合攪拌分散してアンダーコート層塗布液〔U液〕を調整した。

〔U液〕固形分10%

プラスチック球状中空粒子（中空率90%、固形分40%）	25部	
スチレン/ブタジエン共重合ラテックス（固形分濃度47.5%）	15部	
水	131部	

〔感熱発色層塗布液（T液）の調整〕

下記組成よりなる混合物を磁性ボールミルで分散し〔A液〕～〔D液〕を調製する。

〔A液〕=ロイコ染料分散液

3-N,Nジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10部	10
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部	
水	30部	

〔B液〕=顕色剤分散液

4-ヒドロキシ-4-イソプロポキシジフェニルスルホン	10部	
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部	
水	30部	

〔C液〕=顔料分散液

顔料粉末	10部	
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部	
水	30部	20

〔D液〕=多孔質顔料-紫外線吸収性化合物複合体分散液

多孔質顔料-紫外線吸収性化合物複合体粉末	10部	
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部	
水	30部	

〔T-1液〕 固形分10%

A液：B液：C液：水=1：3：3：7の混合物。

〔T-2液〕 固形分10%

A液：B液：D液：水=1：3：3：7の混合物。

〔オーバーコート層塗布液（O液）の調整〕

次に、下記組成の混合物を混合攪拌分散して保護層塗布液〔O液〕を調整した。 30

〔O-1液〕 固形分10%

C液（固形分：20%）	70部	
ステアリン酸亜鉛（固形分：10%）	10部	
水溶性樹脂（固形分：10%水溶液）	100部	
架橋剤（固形分：10%水溶液）	20部	
水	50部	

〔O-2液〕 固形分10%

D液（固形分：20%）	70部	
ステアリン酸亜鉛（固形分：10%）	10部	
水溶性樹脂（固形分：10%水溶液）	100部	40
架橋剤（固形分：10%水溶液）	20部	
水	50部	

上記のようにして調整した塗布液を用いて市販の上質紙（坪量60g/m²）の表面にアンダーコート層塗布液を乾燥重量が3g/m²となるように塗布乾燥してアンダーコート層塗布済み紙を得た。

次いで、感熱発色層塗布液をロイコ染料の乾燥重量が0.5g/m²となるように塗布乾燥して感熱発色層塗布済み紙を得た。更に、その上にオーバーコート層塗布液を乾燥重量が3.0g/m²となるようにして塗布乾燥し、40℃環境下に15時間保管した後、20kg/cm²の圧力でカレンダー処理して本発明の感熱記録材料を得た。

以下の表1に実施例、比較例を示す。

【 0 0 2 3 】

【 表 1 】

	感熱発色層		オーバーコート層		地肌耐光性 初期b*値	地肌耐光性 試験後b*値
	T-1液	T-2液	O-1液	O-2液		
	C液	D液	C液	D液		
実施例1	—	E-6C —BENZ(*1)複合体	水酸化アルミニウム	—	0.90	4.5
実施例2	二酸化ケイ素	—	—	E-6C —BENZ(*1)複合体	0.88	4.2
実施例3	—	E-6C —BENZ(*1)複合体	—	E-6C —BENZ(*1)複合体	0.89	4.0
実施例4	—	E-6C —UVA樹脂(*2)複合体	—	E-6C —UVA樹脂(*2)複合体	0.85	3.7
実施例5	—	GMP-0800 —BENZ(*3)複合体	—	GMP-0800 —BENZ(*3)複合体	0.84	3.0
実施例6	—	GMP-0800 —UVA樹脂(*4)複合体	—	GMP-0800 —UVA樹脂(*4)複合体	0.86	2.5
実施例7	—	GMP-0800 —SUM200(*5)複合体	—	GMP-0800 —SUM200(*5)複合体	0.83	2.0
比較例1	二酸化ケイ素	—	水酸化アルミニウム	—	0.87	15.0
比較例2	二酸化ケイ素	—	—	水酸化アルミニウム —BENZ複合体(*6)	0.88	11.0
比較例3	—	E-6C UVA樹脂(*7)	—	E-6C UVA樹脂(*7)	0.90	9.5
比較例4	—	GMP-0800 BENZ(*8)	—	GMP-0800 BENZ(*8)	0.92	9.4
比較例5	—	GMP-0800 UVA樹脂(*9)	—	GMP-0800 UVA樹脂(*9)	0.93	9.3
比較例6	—	GMP-0800 SUM200(*10)	—	GMP-0800 SUM200(*10)	0.91	9.0

10

20

30

【 0 0 2 4 】

* 1 : E - 6 C : 鈴木油脂工業 (株) 製非中空多孔質シリカ粒子ゴッドボール E - 6 C
B E N Z : 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

* 2 : E - 6 C : 鈴木油脂工業 (株) 製非中空多孔質シリカ粒子ゴッドボール E - 6 C

U V A 樹脂 : ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 2 (2 - ヒドロキシ - 5 - メ
タアクリロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾールをモノマーとして含む水溶性 U V
A 樹脂 (ベンゾトリアゾール構造の含有量を合わせるようにして用いる)

* 3 : G M P - 0 8 0 0 : ガンツ化成 (株) 製多孔質架橋 P M M A 粒子ガンツパール G M
P - 0 8 0 0

B E N Z : 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

* 4 : G M P - 0 8 0 0 : ガンツ化成 (株) 製多孔質架橋 P M M A 粒子ガンツパール G M
P - 0 8 0 0

U V A 樹脂 : ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 2 (2 - ヒドロキシ - 5 -
メタアクリロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾールをモノマーとして含む水溶性 U
V A 樹脂 (ベンゾトリアゾール構造の含有量を合わせるようにして用いる)

* 5 : G M P - 0 8 0 0 : ガンツ化成 (株) 製多孔質架橋 P M M A 粒子ガンツパール G M

40

50

P - 0 8 0 0

S U M 2 0 0 : 住友化学製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤スミソープ 2 0 0

* 6 : 比較例 1 の水酸化アルミニウムの代わりに、水酸化アルミニウム - B E N Z 複合体を用いた以外は比較例 1 と同様。

ここで、多孔質顔料 - 紫外線吸収性化合物複合体の多孔質顔料のかわりに水酸化アルミニウムを用いた以外は同様の方法で水酸化アルミニウム - B E N Z 複合体を得た。

* 7 : E - 6 C - U V A 樹脂複合体の代わりに E - 6 C、U V A 樹脂の単体 (複合体の組成比と合わせる) を用いた。

* 8 : G M P - 0 8 0 0 - B E N Z 複合体の代わりに G M P - 0 8 0 0、B E N Z の単体 (複合体の組成比と合わせる) を用いた。

* 9 : G M P - 0 8 0 0 - U V A 樹脂複合体の代わりに G M P - 0 8 0 0、U V A 樹脂の単体 (複合体との組成比と合わせる) を用いた。

* 1 0 : G M P - 0 8 0 0 - S U M 2 0 0 複合体の代わりに G M P - 0 8 0 0、S U M に 0 0 の単体 (複合体との組成比と合わせる) を用いた。

前記表 1 における地肌耐光性は、キセノン光を 1 2 時間照射した前後の地肌部の色彩値をミノルタ製分光測色計 C M - 3 7 0 0 d にて測定した際の b * 値である。

表 1 の結果より、本発明によれば、地肌部の耐光性を従来技術に対して向上させた感熱記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

B 4 1 M 5/40 (2006.01)

F I

テーマコード(参考)