

(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2008-6739

(P2008-6739A)

(43) 公開日 平成20年1月17日(2008.1.17)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/337 (2006.01)</b>		B 4 1 M 5/18		1 O 1 E	2 H O 2 6
<b>B 4 1 M 5/333 (2006.01)</b>		B 4 1 M 5/18		1 O 8	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-180847 (P2006-180847)	(71) 出願人	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成18年6月30日 (2006.6.30)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
		(74) 代理人	100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
		(72) 発明者	荻野 明人 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社商品研究所内
		(72) 発明者	牧原 潤 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社商品研究所内
		Fターム(参考)	2H026 AA07 AA28 BB02 BB30 DD08 DD09 DD48

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】感熱記録層上に保護層(PCT/JP2005/022736)を設けた場合であっても、十分な耐水性、耐溶剤性を有し、印字走行性(耐ヘッドカス性、耐スティック性)、感度に優れ、保管時に感熱記録面が変色(黄変)しにくい感熱記録体を提供する。

【解決手段】支持体上に順に無色ないし淡色の電子供与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並びに保護層を設けた感熱記録体であって、該感熱記録層が電子受容性顕色剤として、1,1ビス(4-ヒドロキシフェニル)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを含有し、該保護層がカルボキシ変成ポリビニルアルコール、ポリアミド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。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に順に無色ないし淡色の電子供与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並びに保護層を設けた感熱記録体であって、該感熱記録層に電子受容性顕色剤として、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを含有し、該保護層がカルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアミド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感熱記録体。

## 【請求項 2】

前記保護層が更にアスペクト比が20以上のカオリンを含有することを特徴とする請求項1に記載の感熱記録体。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、耐水性や耐溶剤性に優れ、発色感度や保管時の保存性が良好な感熱記録体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の電子供与性ロイコ染料（以下、単に「染料」ともいう。）及びフェノール性化合物等の電子受容性顕色剤（以下、単に「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、充填剤、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料を、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、サマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レザ光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像を得ることができる。このような感熱記録体は、ファクシミリ、コンピュータの端末プリンタ、自動券売機、計測用レコーダ等に使用されている。さらに、感熱記録体の用途は、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拡大してきており、これまで以上の過酷な条件、例えば、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態などの環境下における画像部及び白紙部の保存性が必要とされてきている。

20

しかし、感熱記録層に含まれる染料及び顕色剤は、各種溶剤に容易に溶解するため、感熱記録体の白紙部に水性インキペンや油性インキペン等のインキ、接着剤等に触れると容易に発色したり、画像部に可塑剤などの薬品が付着した場合に発色濃度が低下する問題がある。

30

これらの問題を解決するために、感熱記録層上に、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアミドエピクロロヒドリン及びポリエチレンイミンを含有した保護層を設けたり（特許文献1）、アクリルエマルジョン等の疎水性樹脂エマルジョンを含有した保護層を設けたり（特許文献2）、カルボキシ変性ポリビニルアルコールとエピクロロヒドリン系樹脂及びメラミン系樹脂を含有した保護層を設ける（特許文献3）などの技術が開発されている。

また感熱記録層体の発色感度を向上させるために、感熱記録層に顕色剤として特定のシクロヘキサン化合物を用いることが開示されている（特許文献4）。

40

## 【0003】

【特許文献1】特開2006-7642

【特許文献2】特開平1-196389

【特許文献3】特開2005-335295

【特許文献4】特許第3487024号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかし、これらの感熱記録体においても耐水性やヘッドカスやスティックなどの印字走

50

行性に問題があったため、本発明者らは、感熱記録層上に、バインダーとしてカルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアミド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した保護層を設けることにより、十分な耐水性と印字走行性などの諸性能を有する感熱記録体を完成させた（PCT/JP2005/022736）。しかし、感熱記録層に使用できる電子受容性顕色剤のうちいくつかのものは、この保護層に含まれるエピクロロヒドリン系樹脂など塩酸や硫酸で安定化されている架橋剤を使用したため、その酸の影響で保管時に感熱記録面が変色（黄変）する問題があることが判明した。

そこで、本発明は、上記のような保護層を設けた場合であっても、十分な耐水性、耐溶剤性を有し、印字走行性（耐ヘッドカス性、耐スティック性）、感度に優れ、保管時に感熱記録面が変色（黄変）しにくい感熱記録体を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、感熱記録体の耐水性や印字走行性を改善するために特定組成の保護層（PCT/JP2005/022736）を用いたことにより生じた技術的問題を解決するためになされたものである。即ち、この保護層に含まれるエピクロロヒドリン系樹脂など塩酸や硫酸で安定化されている架橋剤を使用したため、その酸の影響で保管時に感熱記録面が変色（黄変）する問題があった。感熱記録層に顕色剤として用いる化合物を検討した結果、特定の顕色剤を用いた場合には、他の顕色剤では問題のあった、保管時に感熱記録面が変色（黄変）する問題が無いことがわかった。

【0006】

20

即ち、本発明は、支持体上に順に無色ないし淡色の電子供与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並びに保護層を設けた感熱記録体であって、該感熱記録層に電子受容性顕色剤として、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを含有し、該保護層がカルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアミド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感熱記録体である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の感熱記録体は、画像部及び白紙部の保存性、発色感度、耐水性、印字走行性（耐ヘッドカス性）、保管時の感熱記録面の変色（黄変）に優れる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の構成の感熱記録体が優れた耐水性等の性質を示すメカニズムは以下のように考えられる。

本発明の感熱記録体の保護層において、カルボキシ変性ポリビニルアルコールのカルボキシル基と、架橋剤であるエピクロロヒドリン系樹脂のアミン又はアミド部分が、架橋反応ことによって耐水性が発現する。次に、変性ポリアミン/アミド系樹脂の親水性部位とカルボキシ変性ポリビニルアルコールとエピクロロヒドリン系樹脂で形成された親水性のある架橋部位が引き合うため、この架橋部位は変性ポリアミン/アミド系樹脂の疎水基を外側にして包まれた状態、つまり親水性のある架橋部位が疎水性基で水から保護された状態となり、更なる耐水性が発現する。このため、従来技術より強固な耐水性が得られると推測される。

40

また、変性ポリアミン/ポリアミド系樹脂の親水性部位がカルボキシ変性ポリビニルアルコールの水酸基に引き付けられ、カルボキシ変性ポリビニルアルコールが変性ポリアミン/アミド系樹脂の疎水基を外側にして包まれた状態になるとともに、変性ポリアミン/アミド系樹脂のカチオン性部位がカルボキシ変性ポリビニルアルコールのカルボキシル基と一種の架橋反応していることも、高い耐水性が得られる一因であると考えられる。

更に、本発明の感熱記録体の保護層は、カルボキシ変性ポリビニルアルコールとエピクロロヒドリン系樹脂の架橋反応により3次元的な構造を有していること、カチオン性である変性ポリアミン/アミド系樹脂がアニオン性の顔料に対して分散効果を発揮するため、

50

従来技術に比べてポーラスな層になると考えられる。このため、高温条件において発生する塗工層中の耐熱性の低い材料の溶融物は、保護層中の空隙に吸着されるため、優れた印字走行性（耐ヘッドカス性）を有する。

本発明の感熱記録体においては、保護層に含有されるエピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミンノアミド系樹脂には樹脂の安定化のために塩酸や硫酸などの酸性物質が含有されているが、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンはこの酸の影響を受けにくいいため、顕色剤としてこの化合物を感熱記録層に用いた場合、保管時の感熱記録面の変色（黄変）が防止される。

#### 【0009】

本発明の保護層に使用されるカルボキシ変性ポリビニルアルコールは、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、又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鹸化物として得られる。具体的には例えば特開昭53-91995号公報の実施例1もしくは4に例示されている製造方法が挙げられる。また、カルボキシ変性ポリビニルアルコールの鹸化度は72~100mol%であることが好ましく、重合度は500~2400、より好ましくは1000~2000である。本発明において、カルボキシ変性ポリビニルアルコールを使用することによって、画質及び感度が向上する。これは、カルボキシ変性ポリビニルアルコールはハーキュレス粘度が低い、すなわち回転力（シェア）がかかっている状態での流動性が高く、シェアの低いところでは不動化しやすいため、塗工時には塗液が滑らかに延び、塗工後はすぐに固化し均質で凹凸のない塗工層が形成されるためであると考えられる。

#### 【0010】

本発明の保護層に使用されるエピクロロヒドリン系樹脂及びポリアミン系樹脂を併用することが必須であり、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ない。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又は変性ポリアミン系樹脂の併用でも、十分な耐水性を得ることはできない。

本発明の保護層に使用されるエピクロロヒドリン系樹脂の具体例として、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5meq/g・Solid以下（pH7での測定値）、分子量50万以上が好ましい。具体例としては、スミレーズレジジン650（30）（住友化学社製）、スミレーズレジジン675A（住友化学社製）、スミレーズレジジン6615（住友化学社製）、WS4002、WS4020、WS4024、WS4046、WS4010、CP8970（以上、星光PMC社製）などが挙げられる。

#### 【0011】

また、ポリアミンノアミド系樹脂として、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）、スミレーズレジジンSPI-203（50）（住友化学社製）、スミレーズレジジン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）、PA

6500、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）、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。

#### 【0012】

本発明の感熱記録体の保護層にシリカ、水酸化アルミニウム、カオリンなどの顔料を添加することは耐スティック性、耐ヘッドカス性の点から望ましく、特にアスペクト比が20以上のカオリンを添加することで良好な発色感度及び画質を得ることができる。 10

アスペクト比が20以上のカオリン（以下、高アスペクト比カオリンと言う。）はシリカ、水酸化アルミニウムなどと比べて、非常に扁平な形状であり、高アスペクト比カオリンを含有することで良好な発色感度及び高画質が得られる理由は次のように推測される。

例えば、同一面積を被覆させる場合、アスペクト比が20の顔料Aとアスペクト比が40の顔料Bを比較すると、理論的には顔料Bの最低必要量は顔料Aの最低必要量の半分となる。つまり、少ない塗工量で被覆性の高い塗工層を形成することができる。また、アスペクト比が大きい顔料の厚さは薄いため、感熱記録体表面の凸凹が小さくなり、優れた表面平滑性が発現されるとともに、特にシェアのかかる塗工方式において、扁平な面を上 20  
に配向する傾向があるため、保護層塗料の感熱発色層内部への浸透も抑えられ、被覆性、表面平滑性が向上すると考えられる。このように、アスペクト比が大きい顔料を感熱記録体に含有させることで良好な表面平滑性が発現されるため、目標の平滑性を付与するスーパーカレンダー処理などの処理圧を最小限に抑えることができ、ポーラス且つ、表面平滑性の優れた感熱記録体、つまり断熱効果が高く、且つサーマルヘッドと均一に接触する感熱記録体が得られる。この結果、良好な発色感度及び画質が得られる。

#### 【0013】

本発明において、保護層に含有される高アスペクト比カオリンの平均粒子径は4 $\mu$ m以下であることが望ましい。高アスペクト比カオリンの平均直径が4 $\mu$ mより大きいと塗工層表面に顔料が露出するため、表面平滑性の低下、記録画質の低下、サーマルヘッドとの摩擦の増大（ヘッド磨耗）などの問題が発生する。また、高アスペクト比カオリンの吸油量が30～100ml/100gであることは、耐カス付着性、表面強度の点から望ましい。吸油量が30ml/以下であると耐カス付着性の低下し、吸油量が100ml/100g以上であると表面強度の低下が低下するといった問題が発生する。 30

さらに、保護層に含有される高アスペクト比カオリンのアスペクト比が100以上になると、保護層が密になるため、耐カス付着性の低下、一般印刷におけるインキ着肉性やインキ乾燥性の低下、発色感度の低下などの問題が生じるため、本発明の保護層に含有される高アスペクト比カオリンのアスペクト比は20～100であることが望ましく、より好ましくは30～75である。

本発明において、高アスペクト比カオリンは、単独で使用するのが好ましいが、高アスペクト比カオリンの総配合部数100重量部に対して、50重量部未満、より好ましくは 40  
80重量部未満であれば、アスペクト比が20未満のカオリン、（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、ケイソウ土、タルク等を併用することが可能である。

本発明の高アスペクト比カオリンは、特殊粉碎することによりデラミネーションしたカオリンを分級することによって得ることができる。本発明において、保護層中の顔料及びバインダーの含有量は、顔料100重量部に対しバインダーは固形分で30～300重量部程度である。

#### 【0014】

本発明に用いられるエピクロロヒドリン系樹脂及び変性ポリアミンノアミド系樹脂の含 50

有量は、カルボキシ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。また、エピクロロヒドリン系樹脂はpH6.0以上で架橋反応するため、保護層塗料のpHは6.0以上に調整することが望ましい。

保護層に使用する顔料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、顔料100重量部に対してカルボキシ変性ポリビニルアルコールを10～500重量部使用することが好ましい。

#### 【0015】

本発明の感熱記録層は顕色剤及び染料を含有し、必要に応じて増感剤、バインダー、架橋剤、画像安定化剤、顔料、滑剤などを含んでもよい。これらバインダー、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、その他の各塗工層にも使用することができる。

#### 【0016】

本発明の感熱記録層は、顕色剤として1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを含有し、更に、所望の効果を阻害しない範囲で、従来の感圧あるいは感熱記録体の分野で公知の顕色剤を併用してもよい。併用できる電子受容性顕色剤として、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウムなどの無機酸性物質、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[4-メチル-4-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[4-メチル-4-(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)、国際公開WO97/16420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、国際公開WO02/081229号あるいは特開2002-301873号公報記載の化合物、また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、およ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、単独または2種以上混合して使用することもできる。国際公開WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物は、日本曹達(株)製商品名D-90として入手可能である。また、国際公開WO02/081229号等に記載の化合物は、日本曹達(株)製商品名D-102、D-100として入手可能である。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

10

20

30

40

50

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。

【0017】

本発明の感熱記録層に含有する電子供与性ロイコ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染料（染料前駆体）の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

【0018】

<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〕

10

<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 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( m - トリフルオロメチルアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( o - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( p - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( o - フルオロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( m - メチルアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - n - オクチルアニリノフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - n - オクチルアミノフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ベンジルアミノフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - p - メチル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; 3 - ジエチルアミノ - 7 - メチルフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロフルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( m - トリフルオロメチルアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( o - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( p - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( o - フルオロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - ベンゾ〔 a 〕フルオラン; 3 - ジエチルアミノ - ベンゾ〔 c 〕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 - 6 - メチル - 7 - ( o - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( p - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( o - フルオロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( m - トリフルオロメチルアニリノ ) フルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - クロロフルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン; 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - p - 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 - ジ - n - ペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン; 3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 6 - メチル - 7 - ( p - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 7 - ( m - トリフルオロメチルアニリノ ) フルオラン; 3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン; 3 - ジ - n - ペンチルアミノ - 7 - ( p - クロロアニリノ ) フルオラン; 3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン; 3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン; 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 -

20

30

40

50

( 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 - 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 - キシルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - ( p - クロロアニリノ )  
 フルオラン ; 3 - ( N - エチル - p - トルイディノ ) - 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 - ( N - エチル - N - テトラヒドロフルフリルアミノ ) - 6 - メチル - 7 -  
 アニリノフルオラン ; 3 - ( N - エチル - N - イソブチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 -  
 アニリノフルオラン ; 3 - ( N - エチル - N - エトキシプロピルアミノ ) - 6 - メチル  
 - 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 ; 2  
 - ( 4 - オキサヘキシル ) - 3 - ジメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン  
 ; 2 - ( 4 - オキサヘキシル ) - 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフル  
 オラン ; 2 - ( 4 - オキサヘキシル ) - 3 - ジプロピルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニ  
 リノフルオラン ; 2 - メチル - 6 - p - ( p - ジメチルアミノフェニル ) アミノアニリ  
 ノフルオラン ; 2 - メトキシ - 6 - p - ( p - ジメチルアミノフェニル ) アミノアニリ  
 ノフルオラン ; 2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - p - ( p - フェニルアミノフェニル ) ア  
 ミノアニリノフルオラン ; 2 - クロロ - 6 - p - ( p - ジメチルアミノフェニル ) アミ  
 ノアニリノフルオラン ; 2 - ニトロ - 6 - p - ( p - ジエチルアミノフェニル ) アミノ  
 アニリノフルオラン ; 2 - アミノ - 6 - p - ( p - ジエチルアミノフェニル ) アミノア  
 ニリノフルオラン ; 2 - ジエチルアミノ - 6 - p - ( p - ジエチルアミノフェニル ) ア  
 ミノアニリノフルオラン ; 2 - フェニル - 6 - メチル - 6 - p - ( p - フェニルアミノ  
 フェニル ) アミノアニリノフルオラン ; 2 - ベンジル - 6 - p - ( p - フェニルアミノ  
 フェニル ) アミノアニリノフルオラン ; 2 - ヒドロキシ - 6 - p - ( p - フェニルアミ  
 ノフェニル ) アミノアニリノフルオラン ; 3 - メチル - 6 - p - ( p - ジメチルアミノ  
 フェニル ) アミノアニリノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - p - ( p - ジエチル  
 アミノフェニル ) アミノアニリノフルオラン ; 3 - ジエチルアミノ - 6 - p - ( p - ジ  
 ブチルアミノフェニル ) アミノアニリノフルオラン ; 2 , 4 - ジメチル - 6 - [ ( 4 -  
 ジメチルアミノ ) アニリノ ] - フルオラン

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 9 】

## &lt;フルオレン系ロイコ染料&gt;

3 , 6 , 6' - トリス ( ジメチルアミノ ) スピロ [ フルオレン - 9 , 3' - フタリド ] ;

3 , 6 , 6' - トリス ( ジエチルアミノ ) スピロ [ フルオレン - 9 , 3' - フタリド ]

## &lt;ジビニル系ロイコ染料&gt;

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 - テトラプロモフタリド ; 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 - [ 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 - テトラプロモフタリド ; 3 , 3 - ビス - [ 1  
 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - ( 4 - ピロリジノフェニル ) エチレン - 2 - イル ] -  
 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド

## 【 0 0 2 0 】

## &lt;その他&gt;

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 - ( 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 - ( 4' - ニトロ ) アニリノラクタム ; 1 , 1 - ビス - [ 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-[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- -ナフトイルエタン; 1,1-ビス-[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-[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等があげられる。

#### 【0021】

本発明の感熱記録体に使用する増感剤としては、従来公知の増感剤を使用することができる。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-ベンジルピフェニル、 -ベンジルオキシナフタレン、4-ピフェニル-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- -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)ピフェニル、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など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、単独または2種以上混合して使用してもよい。

10

20

#### 【0022】

本発明の感熱記録体に使用する電子供与性ロイコ染料、電子受容性顕色剤、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、電子供与性ロイコ染料1部に対して電子受容性顕色剤0.5~10部、増感剤0.5~10部程度が使用される。

また、本発明の感熱記録体の感熱記録層にポリアミドエピクロロヒドリン系樹脂及び/又はカルボキシ変性ポリビニルアルコールを含有することが望ましい。保護層に含有される成分と同じエピクロロヒドリン系樹脂及び/又はカルボキシ変性ポリビニルアルコールを含有させることによって、感熱記録層と保護層の接着性が良好となり、浸漬耐水性が向上する。なお、エピクロロヒドリン系樹脂は感熱記録層に0.2~5.0重量部(乾燥重量)添加することが望ましい。エピクロロヒドリン系樹脂の添加量が多くなると、塗料の安定性が低下する。

30

#### 【0023】

次に、本発明で使用され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にも使用でき、また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。

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、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミ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-無水マレイン酸共重合体、スチレン-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體、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、ポリスチロースおよ

40

50

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。

#### 【0024】

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。

10

本発明で使用する顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。

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。

#### 【0025】

また、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-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-t-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-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-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。

20

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。

#### 【0026】

上記組成からなる塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録体が得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

30

電子供与性ロイコ染料、電子受容性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碎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子径になるまで微粒化し、バインダーおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。この塗料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%程度である。また、塗布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布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ペ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。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で2~12g/m<sup>2</sup>の範囲である。また、感熱記録層上に設ける保護層の塗布量は特に限定されず、通常1~5g/m<sup>2</sup>の範囲である。

40

本発明の感熱記録体はさらに、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質などの下塗層を感熱記録層の下に設けることもできる。また、支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーが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。

#### 【実施例】

#### 【0027】

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。なお、各実施例中、特に明記しない限り、「部」は「重量部」を示す。

50

## [アンダーコート塗料の調整]

焼成カオリン（エンゲルハード社製、アンシレックス90）	100部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分48%）	40部
完全鹸化ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）10%水溶液	30部
水	160部

を攪拌分散しアンダーコート塗料を調整した。

## 【0028】

## [感熱記録層塗料の調整]

下記配合のロイコ染料分散液（A液）、顕色剤分散液（B、C液）を、それぞれ別々にダイノミルでそれぞれ平均粒子径0.8μm、1.1μmになるまで湿式磨砕を行った。

<A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）	40部
完全ケン化型ポリビニルアルコール（PVA117）10%水溶液	40部
水	20部

<B液>

1,1ビス(4-ヒドロキシフェニル) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（田岡化学社製）	15部
ジフェニルスルホン（旭化成社製、増感剤）	25部
カルボキシ変性ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-KL318、重合度：1800、ケン化度、99mol%）10%水溶液	40部
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（星光PMC社製、WS4020、固形分25%、カチオン化度：2.7、分子量：220万、4級アミン）	8部
水	20部

<C液>

4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン（APIコーポレーション社製）	15部
ジフェニルスルホン（増感剤）	25部
カルボキシ変性完全鹸化ポリビニルアルコール（PVA-KL318）10%水溶液	40部
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（WS4020）	8部
水	20部

## 【0029】

下記のようにして感熱記録層塗料1及び2を調整した。

<感熱記録層塗料1>

A液50部、B液120部、珪酸（水澤化学社製、ミズカシルP527）25部及びカルボキシ変性ポリビニルアルコール10%（PVA-KL318）50部を混合し、さらに水280部を加えて攪拌し、感熱記録層塗料を調製した。

<感熱記録層塗料2>

A液50部、C液120部、珪酸（ミズカシルP527）25部及びカルボキシ変性ポリビニルアルコール10%（PVA-KL318）50部を混合し、さらに水280部を加えて攪拌し、感熱記録層塗料を調製した。

## 【0030】

## [保護層塗料の調整]

下記の割合で混合して保護層塗料1～6を調整した。

<保護層塗料1>

カルボキシ変性ポリビニルアルコール（PVA-KL318）10%溶液	100部
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（WS4020）	10部
変性ポリアミド樹脂（住友化学社製商品名：スミレッズレジンスPI-106N、固形分	50

45%)	3部	
カオリン(イメリス社製、コンツア1500、アスペクト比:60、吸油量:45ml/100g、平均粒子径:2.5μm)50%分散液	20部	
ステアリン酸亜鉛(中京油脂社製、ハイドリンE-366、固形分40%)	5部	
<保護層塗料2>		
カルボキシ変性ポリビニルアルコール(PVA-KL318)10%溶液	100部	
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂(WS4020)	10部	
変性ポリアミド樹脂(スミレックスレジンスPI-106N)	3部	
カオリン(リオカピム社製、カピムDG、アスペクト比:11、吸油量:45ml/100g、平均粒子径:1.2μm)50%分散液	20部	10
ステアリン酸亜鉛(ハイドリンE-366)	5部	
<保護層塗料3>		
カルボキシ変性ポリビニルアルコール(PVA-KL318)10%溶液	100部	
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂(WS4020)	10部	
変性ポリアミド樹脂(スミレックスレジンスPI-106N)	3部	
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、アスペクト比:5、吸油量:50ml/100g、平均粒子径:3.5μm)50%分散液	20部	
ステアリン酸亜鉛(ハイドリンE-366)	5部	
【0031】		
<保護層塗料4>		
ポリビニルアルコール(PVA117)10%溶液	100部	20
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂(WS4020)	10部	
変性ポリアミド樹脂(スミレックスレジンスPI-106N)	3部	
エンジニアードカオリン(コンツア1500)50%分散液	20部	
ステアリン酸亜鉛(ハイドリンE-366)	5部	
<保護層塗料5>		
カルボキシ変性ポリビニルアルコール(PVA-KL318)10%溶液	100部	
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂(WS4020)	10部	
ポリエチレンイミン(星光PMC社製、CP8994、固形分45%)	3部	
エンジニアードカオリン(コンツア1500)50%分散液	20部	30
ステアリン酸亜鉛(ハイドリンE-366)	5部	
<保護層塗料6>		
カルボキシ変性ポリビニルアルコール(PVA-KL318)10%溶液	100部	
ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂(WS4020)	10部	
エンジニアードカオリン(コンツア1500)50%分散液	20部	
ステアリン酸亜鉛(ハイドリンE-366)	5部	
【0032】		
[感熱記録体1の作製]		
60g/m <sup>2</sup> の原紙にアンダーコート塗料を乾燥後の塗布量が8.0g/m <sup>2</sup> となるようブレードコーターで塗工した。この上に感熱記録層塗料1を乾燥後の塗布量が4.5g/m <sup>2</sup> となるようブレードコーターで塗工し、感熱記録紙を得た。		40
[感熱記録体2の作製]		
60g/m <sup>2</sup> の原紙にアンダーコート塗料を乾燥後の塗布量が8.0g/m <sup>2</sup> となるようブレードコーターで塗工した。この上に感熱記録層塗料2を乾燥後の塗布量が4.5g/m <sup>2</sup> となるようブレードコーターで塗工し、感熱記録紙を得た。		
【0033】		
[実施例1]		
上記の感熱記録体1上に保護層塗料1を乾燥後の塗布量が2.5g/m <sup>2</sup> となるよう手塗りバーで塗工した。ベック平滑度(23、50%環境下で調湿後)が2000~2500秒になるようカレンダー処理を行い感熱記録体を作製した。		50

## [ 実施例 2 ]

保護層塗料 1 の代わりに保護層塗料 2 を用いて実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## [ 実施例 3 ]

保護層塗料 1 の代わりに保護層塗料 3 を用いて実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## 【 0 0 3 4 】

## [ 比較例 1 ]

保護層塗料 1 の代わりに保護層塗料 4 を用いて実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## [ 比較例 2 ]

保護層塗料 1 の代わりに保護層塗料 5 を用いて実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## [ 比較例 3 ]

保護層塗料 1 の代わりに保護層塗料 6 を用いて実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## [ 比較例 4 ]

感熱記録体 1 の代わりに感熱記録体 2 を用いて実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## 【 0 0 3 5 】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 の感熱記録体について以下の評価を行った。

## [ 印字濃度 ]

大倉社製感熱プリンタ TH - PMD、パターン NO. 8 にて階調（市松）印字を行い、# 1 4 で得られた画像の印字濃度をマクベス濃度計 RD 9 1 8 で測定した。数値が大きいほど発色濃度が優れている。

## [ 耐可塑剤保存性 ]

紙管に塩ビラップ（三井東圧製ハイラップ KMA）を 1 回巻き付けた上に、大倉社製感熱プリンタ TH - PMD、パターン NO. 8 にて市松印字を行った上記サンプルを貼り付け、更にその上に塩ビラップを 3 重に巻きつけたもの 2 3 4 時間放置した。発色部について、試験前後の発色部濃度を測定し、残存率（= 試験後の発色濃度 / 試験前の発色濃度 × 1 0 0（%））を算出した。残存率が高いほど耐可塑剤性能が優れている。

：残存率 9 0 % 以上

×：残存率 9 0 % 未満

## [ 耐水性保存性 ]

大倉社製感熱プリンタ TH - PMD、パターン NO. 8 にて市松印字を行ったサンプルを、水道水に 2 4 時間浸し、自然乾燥した。発色部について、試験前後の発色部濃度を測定し、残存率（= 試験後の発色濃度 / 試験前の発色濃度 × 1 0 0（%））を算出した。残存率が高いほど耐水性能が優れている。

：残存率 9 0 % 以上

×：残存率 9 0 % 未満

## 【 0 0 3 6 】

## [ 耐水性 ]

水道水に 2 4 時間浸した後、表面を目視観察した。

：変化は認められない

×：保護層が剥離又は溶ける

## [ ヘッドカス（プリンタ適性） ]

イシダラベルプリンター：IP 2 1 EX にて 2 0 0 0 m 市松印字を行い、印字面及びサーマルヘッドについて目視評価を行った。

：サーマルヘッドにカスの付着がなく 2 0 0 0 m 印字してもかすれがない。

：印字かすれはないが、ヘッドカスが付着した。

×：ヘッドカス起因の印字かすれが発生した。

## [ 保管時の黄変 ]

2 3、5 0 % 環境下に 6 0 日放置した感熱記録体の変色（黄変）の度合いを目視評価した。

：黄変はほとんど見られない。

：一部に黄変が見られる。

10

20

30

40

50

×：全面に黄変が見られる。

【0037】

評価結果を下表に示す。

【表1】

	印字濃度	耐可塑剤保存性 (残存率 %)	耐水保存性 (残存率 %)	耐水性	ヘッドカス	保管時の黄変
実施例1	1.45	○	○	○	○	○
実施例2	1.40	○	○	○	○	○
実施例3	1.35	○	○	○	○	○
比較例1	1.40	○	×	×	×	○
比較例2	1.25	○	○	○	△	○
比較例3	1.30	○	×	×	×	△
比較例4	1.35	×	×	○	○	×

実施例1と比較例4の感熱記録体は、共に本発明の保護層を設けたものであるが、本発明の顕色剤を感熱記録層に用いた場合には、保存性（耐可塑剤保存性と耐水保存性）と保管時の変色（黄変）に優れていることがわかる。