

(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2004-237638

(P2004-237638A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/30

F I

B 4 1 M 5/18

1 O 1 E

テーマコード (参考)

2 H O 2 6

B 4 1 M 5/18

1 O 1 C

B 4 1 M 5/18

1 O 2 S

B 4 1 M 5/18

1 O 2 T

B 4 1 M 5/18

D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-30455 (P2003-30455)

(22) 出願日

平成15年2月7日(2003.2.7)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 森 久容

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

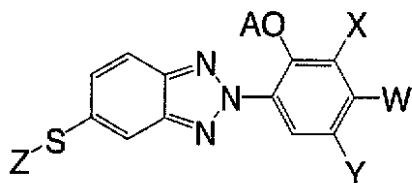
(57) 【要約】

【課題】耐光性及び地肌汚れを改善して定着性と両立させた感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】支持体上に、光定着型感熱記録層及び保護層を設けた感熱記録材料において、光定着する波長領域における光透過率が定着後に減少する光透過率調整層を設けてなり、該光透過率調整層が下記一般式(Ⅰ)で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

一般式(Ⅰ)



〔一般式(Ⅰ)中、XとWとYはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はハロゲン原子を表す。Zは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表す。Aは - S O₂ - R、 - C O - R、 - C O₂ - R、 - C O N H - R、

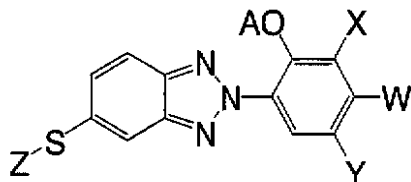
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、光定着型感熱記録層及び保護層を設けた感熱記録材料において、光定着する波長領域における光透過率が定着後に減少する光透過率調整層を設けてなり、該光透過率調整層が下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

一般式 (I)



10

〔一般式 (I) 中、X と W と Y はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はハロゲン原子を表す。Z は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表す。A は $-SO_2-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-CO_2-R$ 、 $-CONH-R$ 、 $-POR^1R^2$ 、 $-CH_2R^3$ 、又は $-SiR^4R^5R^6$ を表し、ここで該 R はアルキル基又はアリール基を、該 R^1 及び R^2 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を、該 R^3 はニトロ基又はメトキシ基で少なくとも 1 個置換したフェニル基を、該 $R^4 \sim R^6$ はアルキル基又はアリール基を、それぞれ表す。〕

20

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表される化合物が、マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】

前記光透過率調整層が、前記保護層と前記光定着型感熱記録層との間に形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感熱記録材料。

【請求項 4】

前記光透過率調整層が前記保護層を構成してなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感熱記録材料。

30

【請求項 5】

前記光定着する波長領域における光透過率が 360 nm で 65% 以上であり、定着後の光透過率が 360 nm で 20% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 6】

前記光定着型感熱記録層が、最大吸収波長が $360 \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する感熱記録層と、最大吸収波長が $400 \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着性感熱記録層と、を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料。

40

【請求項 7】

前記支持体上に、電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層と、最大吸収波長が $400 \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長が $360 \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、をこの順に設け、更にこれらの層上に光透過率調整層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は感熱記録材料に関し、詳しくは、耐光性及び地肌汚れ（ステイン）を改善した感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録方式は、（１）現像が不要である、（２）支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、（３）取扱いが容易である、（４）発色濃度が高い、（５）記録装置が簡便（コンパクト）で安価である、（６）記録時の騒音が低い、等の利便性があるため、近年、ファクシミリやプリンターの分野及びPOS等のラベルの分野等にその用途が目覚ましく拡大している。

【0003】

このような感熱記録方式に供される感熱記録材料としては、従来から、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との発色反応を適用したもの、及びジアゾニウム塩化合物とカブラーとの呈色反応を利用したもの等が広く知られている。近年は感熱記録材料として、更に発色濃度及び発色感度の向上、及び発色画像の堅牢性の改善等の特性改良を進める研究が盛んに行われている。

10

【0004】

しかしながら、従来の感熱記録材料は太陽光に長時間曝されたり、屋内で長期にわたり掲示されたりすると、光もしくは紫外線やオゾン等により、画像部が変色或いは褪色したり、地肌部が着色或いは黄変したりする欠点を有していた。

この画像部の変色や褪色、及び地肌部の着色や黄変を改良するために、これまで種々の方法が提案されてきたが、必ずしも十分な効果が得られていない。

20

【0005】

例えば、記録画像及び地肌部の経時的な耐光性を改善する方法として、紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルを含有する保護層を設ける（例えば、特許文献１参照）、或いは紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを含有する紫外線吸収層を設ける（例えば、特許文献２参照）等の感熱記録材料が提案されている。しかしながら、これらの紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセル自体の経時的安定性が未だ不十分で、芯物質の漏洩や析出が認められ、透明性も不足しており、それらの対策が強く求められている。

【0006】

また、下記の特許文献３及び４には、光定着型感熱記録材料の耐光性と定着性を改善する技法として、保護層や光透過率が定着後に減少する光透過率調整層を設け、特定の化学構造を有する紫外線吸収剤前駆体を含有させることが提案されている。しかしながら、これらの紫外線吸収剤前駆体を含有する感熱記録材料であっても、定着後の360nmでの光透過率の抑制が未だ不十分であり、更に効果的な紫外線吸収剤前駆体が求められている。

30

【0007】

【特許文献１】

特開平５－２２１１３４号公報

【特許文献２】

特開平６－３０５２５４号公報

【特許文献３】

特開平７－２７６８０８号公報

【特許文献４】

特開平９－１９２８号公報

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における上記の諸問題を解決、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、

本発明の目的は、耐光性、特に耐光性と地肌汚れ（ステイン）を両立させて改善した感熱記録材料を提供することにある。

【0009】

50

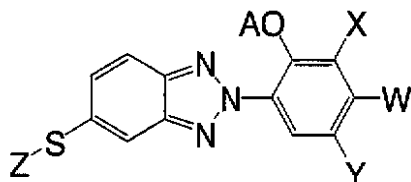
【課題を解決するための手段】

上記した目的は、下記の感熱記録材料によって達成される。

< 1 > 支持体上に、光定着型感熱記録層及び保護層を設けた感熱記録材料において、光定着する波長領域における光透過率が定着後に減少する光透過率調整層を設けてなり、該光透過率調整層が下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化 2】

一般式 (I)



10

〔一般式 (I) 中、XとWとYはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はハロゲン原子を表す。Zは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表す。Aは - SO₂ - R、- CO - R、- CO₂ - R、- CONH - R、- POR¹R²、- CH₂R³、又は - SiR⁴R⁵R⁶を表し、ここで該Rはアルキル基又はアリール基を、該R¹及びR²はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を、該R³はニトロ基又はメトキシ基で少なくとも1個置換したフェニル基を、該R⁴ ~ R⁶はアルキル基又はアリール基を、それぞれ表す。〕

20

< 2 > 前記一般式 (I) で表される化合物が、マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする上記< 1 >に記載の感熱記録材料。

< 3 > 前記光透過率調整層が、前記保護層と前記光定着型感熱記録層との間に形成されていることを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載の感熱記録材料。

< 4 > 前記光透過率調整層が保護層を構成してなることを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載の感熱記録材料。

< 5 > 前記光定着する波長領域における光透過率が360nmで65%以上であり、定着後の光透過率が360nmで20%以下であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 4 >のいずれかに記載の感熱記録材料。

30

< 6 > 前記光定着型感熱記録層が、最大吸収波長が360 ± 20nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する感熱記録層と、最大吸収波長が400 ± 20nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着性感熱記録層と、を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 5 >のいずれかに記載の感熱記録材料。

< 7 > 前記支持体上に、電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層と、最大吸収波長が400 ± 20nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長が360 ± 20nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、をこの順に設け、更にこれらの層上に光透過率調整層を設けたことを特徴とする上記< 1 > ~ < 5 >のいずれかに記載の感熱記録材料。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

光透過率調整層は、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を含有してなり、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤としては機能しないので、該波長領域での光透過率は高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長光を十分に透過させ、また可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障は生じない。

50

【0011】

この紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光又は熱等で反応することにより紫外線吸収剤として機能する様になり、紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性は向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

【0012】

光透過率調整層は光定着型感熱記録材料内に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは光定着型感熱記録層と保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層が保護層を兼用する態様にしてもよい。

10

【0013】

光透過率調整層の特性は、光定着型感熱記録層の特性に応じて任意に選定することができる。即ち、光定着型感熱記録層が、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色させるカプラーとを含有する感熱記録層と、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色させるカプラーとを含有する感熱記録層とを含有することが望ましい。

【0014】

特に本発明が適用されるのに有効な感熱記録材料は、支持体上に、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層とをこの順に設け、これらの層上に光透過率調整層を設ける態様が望ましい。この様な感熱記録材料の場合、光透過率調整層の光定着する波長領域における光透過率が 360 nm で65%以上であり、該定着後の光透過率が 360 nm で20%以下であることが望ましい。この場合、光照射とは、キセノンランプ強制試験器で 420 nm の波長において、 13 kJ/m^2 の光照射を行うことを意味する。具体的には、「Weather Ometer Ci65」(Atlas Electric Co.製)の 0.9 W/m^2 で4.0時間の光照射をいう。

20

【0015】

また支持体上に、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、をこの順に設けた感熱記録材料であってもよい。

30

【0016】

更に本発明は、最大吸収波長が 340 nm 未満のジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長が 420 nm を超えるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを含有する光定着型感熱記録層と、の場合にも適用される。

【0017】

また感熱記録層において、各感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料が得られる。即ち、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色(イエロー、マゼンタ、シアン)となる様に選べばフルカラーの画像記録が可能となる。この場合、支持体上に直接、積層(感熱記録層の最下層)される感熱記録層の発色機構は、電子供与性染料と電子受容性染料との組み合わせに限らず、例えば、ジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応し呈色させるカプラーとからなるジアゾ発色系、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反応して脱離反応を起こし発色する発色系等のいずれでもよく、この感熱記録層上に最大吸収波長が異なるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色させるカプラーとを各々含有する光定着型感熱記録層を2層設け、この層上に光透過率調整層及び保護層をこの順に設けるのが望ましい。

40

50

【 0 0 1 8 】

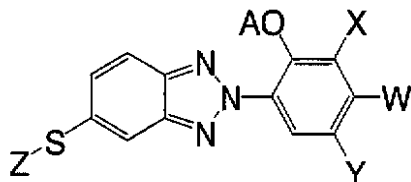
(一般式 (I) の化合物)

本発明において、光透過率調整層に含有される化合物としては、下記の一般式 (I) で表される化合物が含まれる。

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】

一般式 (I)



10

【 0 0 2 0 】

上記一般式 (I) において、XとWとYはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はハロゲン原子を表す。Zは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表す。Aは -SO₂-R、-CO-R、-CO₂-R、-CONH-R、-POR¹R²、-CH₂R³、又は -SiR⁴R⁵R⁶ を表し、ここで該Rはアルキル基又はアリール基を、該R¹及びR²はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を、該R³はニトロ基又はメトキシ基で少なくとも1個置換したフェニル基を、該R⁴~R⁶はアルキル基又はアリール基を、それぞれ表す。

20

【 0 0 2 1 】

上記の置換基の内、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。更に該アルキル基はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。また該アリール基は更にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【 0 0 2 2 】

XとYとWで表される置換基の内、水素原子、炭素原子数が1~18のアルキル基、炭素原子数が1~18のアルコキシ基、炭素原子数が6~18のアリール基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。この中でも特に、水素原子、炭素原子数が1~12のアルキル基、炭素原子数が1~12のアルコキシ基、フェニル基又は塩素原子が好ましい。

30

【 0 0 2 3 】

Zで表される置換基の内、水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素原子数が1~12のアルキル基、炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好ましい。この中でも特に、水素原子、塩素原子、炭素原子数が1~6のアルキル基、炭素原子数が1~6のアルコキシ基が好ましい。

【 0 0 2 4 】

Rで表される置換基の内、炭素原子数が1~18のアルキル基、炭素原子数が6~18のアリール基が好ましい。この中でも特に、炭素原子数が1~12のアルキル基、炭素原子数が6~12のアリール基が好ましい。

40

【 0 0 2 5 】

R¹及びR²で表される置換基の内、炭素原子数が1~12のアルコキシ基、炭素原子数が6~12のアリールオキシ基、炭素原子数が1~12のアルキル基、炭素原子数が6~12のアリール基が好ましい。

【 0 0 2 6 】

R³で表される置換基の内、2-ニトロフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基が好ましい。

【 0 0 2 7 】

50

$R^4 \sim R^6$ で表される置換基の内、炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数が 6 ~ 12 のアリール基が好ましい。この中でも特に、炭素原子数が 1 ~ 8 のアルキル基、フェニル基が好ましい。

【0028】

A で表される置換基の内、特に $-SO_2R$ が好ましい。

【0029】

以下に上述した置換基の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。X と Y と W で表される置換基の内、1 価のものとしては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリール基、2-ブテニル基、ベンジル基、 α -ジメチルベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、プロピルオキシカルボニルエチル基、ブチルオキシカルボニルエチル基、オクチルオキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニルエチル基、フェニル基、トリル基、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられる。

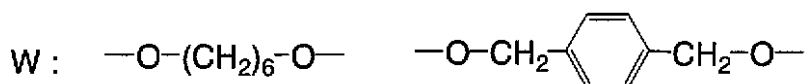
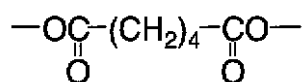
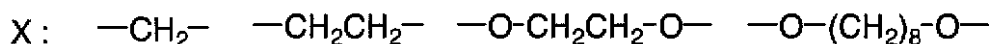
10

【0030】

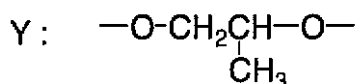
X と Y と W で表される置換基の内、2 価のものとしては、下記のもの挙げられる。この場合、一般式 (I) の残基が両端に結合するものとする。後述する 2 価の A の場合も同様である。

20

【化 4】



30



40



【0031】

Z で表される置換基として具体的には、水素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、プロ

50

ピル基、ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられる。

【0032】

Aで表される置換基の内、1価のものとしては、具体的には、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、4-メチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、4-メトキシベンゼンスルホニル基、4-オクチルオキシベンゼンスルホニル基、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、 β -スチレンスルホニル基、ビニルベンゼンスルホニル基、4-クロロベンゼンスルホニル基、2,5-ジクロロベンゼンスルホニル基、2,4,5-トリクロロベンゼンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基、2-ナフタレンスルホニル基、キノリンスルホニル基、チオフェンスルホニル基；

10

【0033】

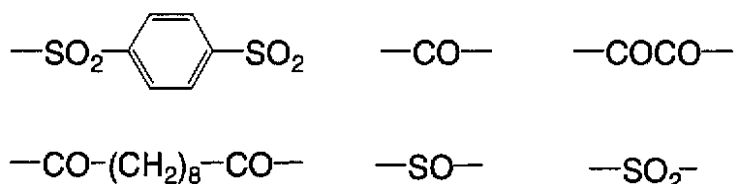
アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、フロイル基、ニコチノイル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ジフェニルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、2-ニトロベンジル基、3,5-ジメトキシベンジル基、3,4,5-トリメトキシベンジル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

20

【0034】

Aで表される置換基の内、2価のものとしては、下記のもの挙げられる。

【化5】



30

【0035】

Aが-SiR⁴R⁵R⁶を表す場合は、光反応性の向上の為にアンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オニウム塩等の光酸発生剤を併用してもよい。これら光酸発生剤の具体例は、有機エレクトロニクス材料研究会編「イメージング用有機材料」(1993年)に詳しい。

【0036】

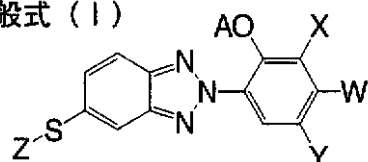
一般式(I)で表される化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、これらの化合物は単独でも、或いは2種以上の併用でも用いることができる。

40

【0037】

【化6】

一般式 (I)



具体例	A	X	W	Y	Z
(1)		H	H	CH ₃	H
(2)	"	"	"	C ₄ H ₉ (t)	"
(3)	"	"	"	C ₈ H ₁₇ (t)	"
(4)	"	CH ₃	"	CH ₃	
(5)		H	"	"	H
(6)		"	"	"	"
(7)		C ₄ H ₉ (sec)	"	"	"
(8)		"	"	"	"
(9)		"	"	"	"
(10)		"	"	"	"
(11)		"	"	"	"
(12)		"	"	"	"
(13)		C ₄ H ₉ (t)	"	"	"

10

20

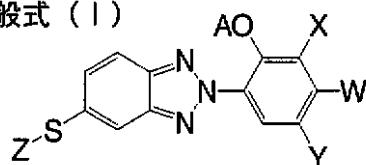
30

40

【 0 0 3 8 】

【 化 7 】

一般式 (I)



具体例	A	X	W	Y	Z
(14)		C ₄ H ₉ (t)	H	C ₄ H ₉ (t)	
(15)	〃	〃	〃	〃	CH ₃
(16)	〃	C ₅ H ₁₁ (t)	〃	C ₅ H ₁₁ (t)	H
(17)	〃	C ₁₂ H ₂₅	〃	CH ₃	〃
(18)	〃	H	OC ₈ H ₁₇	H	〃
(19)	〃	〃	H	OCH ₃	〃
(20)	〃	C ₄ H ₉ (t)	〃	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	〃
(21)	〃	〃	〃	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
(22)	〃	〃	〃	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₃ H ₇	〃
(23)	〃	〃	〃	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₈ H ₁₇	〃
(24)	〃	〃	〃	CH ₃	〃
(25)	〃	CH ₂ CH=CH ₂	〃	C ₄ H ₉ (t)	H
(26)	〃	〃	〃	〃	
(27)	〃	〃	〃	C ₈ H ₁₇ (t)	H
(28)	COCH ₃	H	〃	C ₄ H ₉ (t)	〃
(29)		C ₄ H ₉ (t)	〃	〃	
(30)	CO ₂ CH ₃		〃		H

10

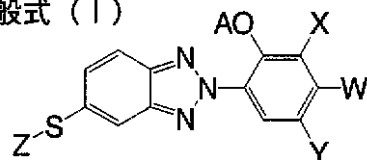
20

30

【 0 0 3 9 】

【 化 8 】

一般式 (I)



具体例	A	X	W	Y	Z
(31)	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	H	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	OCH_3
(32)	CO_2 -	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	H
(33)	CO_2CH_2 -	$\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t})$	H	$\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t})$	H
(34)	CONH -	"	"	"	"
(35)	CONH -	"	"	"	"
(36)	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	"	"	"	"
(37)	$\text{PO}(\text{O}-\text{benzene ring})_2$	"	"	"	"
(38)		"	"	"	"
(39)		"	"	"	"
(40)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{sec})$	"	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	"
(41)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	"	"	"	"
(42)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	"	"	"	"
(43)		"	"	"	"
(44)	$\text{Si}(\text{benzene ring})_3$	H	H	"	"
(45)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	H	"	"

10

20

30

40

【0040】

一般式 (I) で表される化合物は、感熱記録材料を定着する時にはその定着光を吸収することなく、画像作成後に光が当たることにより更に長波の紫外線を吸収して画像の光安定性を向上させることができる。

【0041】

一般式 (I) で表される化合物を含む感熱記録材料を作製するにあたり、(1) 固体分散して使用する方法、(2) 乳化分散して使用する方法、(3) ポリマー分散して使用する

50

方法、(4)ラテックス分散して使用する方法、(5)マイクロカプセル化して使用する方法等があるが、この中でも特にマイクロカプセル化して使用するのが好ましい。

【0042】

一般式(I)で表される化合物を保護層に含有させ、保護層の機能と同時に光透過率調整層としての機能を併用する態様にしてもよく、また、保護層とは別に一般式(I)で表される化合物を含有する光透過率調整層を設けてもよい。一般式(I)で表される化合物は、保護層又は光透過率調整層を形成する際、固形分塗布量として 0.35 g/m^2 以上が望ましく、特に $0.35 \sim 1.5\text{ g/m}^2$ が望ましい。この場合、該塗布量が 0.35 g/m^2 よりも少ないと、光透過の調整機能、特に定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、紫外線領域の光透過率を低減させるのが困難となり、耐光性が低下することがあり、一方、該塗布量が 1.5 g/m^2 よりも多いと、光透過の調整機能、特に定着に必要な領域の波長の光照射前の光透過率が低くなる傾向により定着性に支障が生じることがある。

10

【0043】

(乳化分散)

乳化分散の方法としては、まず一般式(I)で表される化合物をオイルに溶解する。このオイルは、常温で固体でも液体でもよく、ポリマーでもよい。例えば、酢酸エステル、メチレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤及びノ又はりん酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系、フェノール系、エーテル系、モノオレフィン系、エポキシ系等が挙げられる。その具体例としては、燐酸トリクレジル、燐酸トリオクチル、燐酸オクチルジフェニル、燐酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレフィン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1,1'-ジトリルエタン、2,4-ジタ-シヤリアミルフェノール、N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコール等の高沸点オイルが挙げられるが、この中でも特に、アルコール系、燐酸エステル系、カルボン酸系エステル系、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが好ましい。更に上記高沸点オイルに、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の酸化防止剤を添加してもよい。また、オイルとしては、特に不飽和脂肪酸を有するものが望ましく、 α -メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。 α -メチルスチレンダイマーには、例えば、三井東圧化学(株)製の商品名「MSD100」等がある。

20

30

【0044】

上記一般式(I)の化合物を含むオイル溶液を水溶性高分子を含む水溶液中に添加し、コロイドミル、ホモジナイザー又は超音波分散機等により乳化分散させる。その際に用いられる水溶性高分子としてはポリビニルアルコール等の水溶性高分子が用いられるが、疎水性高分子のエマルジョン又はラテックスなどを併用することもできる。該水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性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、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン無水マレイン酸共重合体、エチレン無水マレイン酸共重合体、イソブチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチン等が挙げられ、この中でも特に、カルボキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。疎水性高分子のエマルジョン或いはラテックスとしては、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン

40

50

共重合体等が挙げられる。この際、必要に応じて従来公知の界面活性剤等を加えてもよい。

【0045】

(マイクロカプセル化)

マイクロカプセル化の方法としては、従来より公知のマイクロカプセル法を用いることができる。即ち、一般式(I)の化合物とマイクロカプセル壁前駆体とを水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解させ、水溶性高分子の水溶液中に添加しホモジナイザー等を用いて乳化分散し、昇温してマイクロカプセル壁となる高分子物質を油/水界面に壁膜を形成させることにより作製することができる。マイクロカプセルの壁膜となる高分子物質の具体例としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらの内、特に好ましい壁剤としてはポリウレタン-ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルである。

10

【0046】

ポリウレタン-ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体をカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子の水溶液に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0047】

ここで、多価イソシアネート化合物の具体例を以下に示す。例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。また、上記多価イソシアネート化合物は必要に応じて2種類以上の併用も可能である。これらの内、特に好ましいものは分子内にイソシアネート基を3個以上有する化合物である。

20

30

【0048】

マイクロカプセル化の方法において、一般式(I)で表される化合物を溶解させる有機溶剤としては、乳化分散で示したオイルを用いることができる。また水溶性高分子についても同様である。

40

【0049】

マイクロカプセルの粒径は0.1~1.0 μ mが好ましく、更に好ましくは0.2~0.7 μ mの範囲のものである。

【0050】

(還元剤)

本発明においては光褪色時の着色を更に抑制させる為に、還元剤として知られている化合物を一般式(I)の化合物と共に用いることができる。この還元剤はマイクロカプセル使用時には、マイクロカプセルの中にあっても外にあってもよい。上記還元剤がマイクロカプセルの外にある場合は、加熱印字した時に還元剤がマイクロカプセルの中に浸透してく

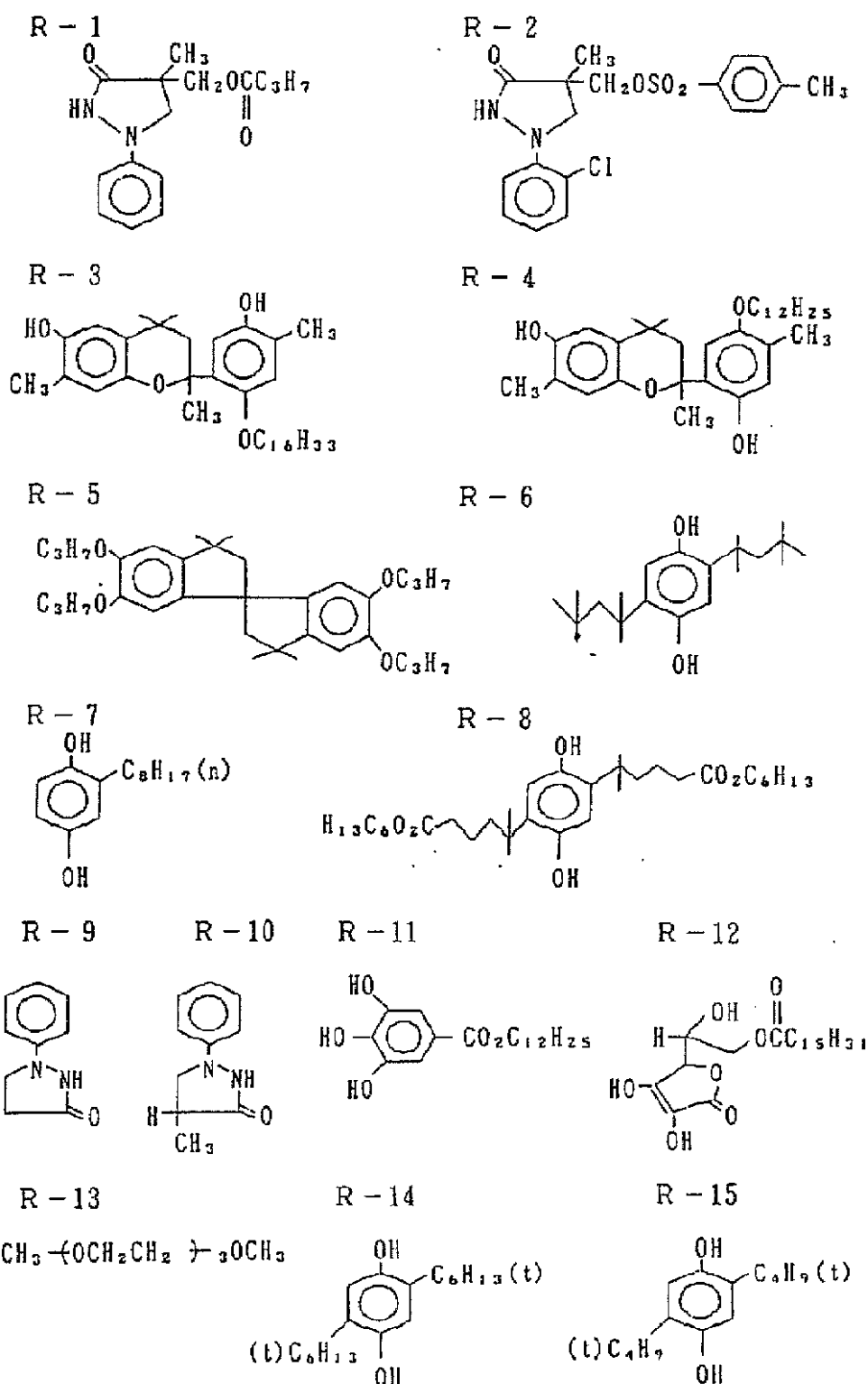
50

るものである。これらの添加剤としては、ハイドロキノン系化合物、ヒドラジド系化合物、ヒドロキシ化合物、フェニドン系化合物、カテコール系化合物、レゾルシノール化合物、ヒドロキシヒドロキノン系化合物、ピロログリシノール系化合物、フェノール系化合物、フェニルヒドラジド系化合物、没食子酸系化合物、アスコルビン酸系化合物、エチレングリコール系化合物等が挙げられる。また、これらについては特開平3-191341号公報、特開平3-25434号公報、特開平1-252953号公報、特開平2-302753号公報、特開平1-129247号公報、特開平1-227145号公報、特開平1-243048号公報、特開平2-262649号公報等に記載されている。具体的には、N-フェニルアセトヒドラジド、N-フェニルブチリルヒドラジド、p-t-ブチルフェノール、2-アジドベンゾオキサゾールその他、下記の化合物が挙げられる。

10

【0051】

【化9】



10

20

30

40

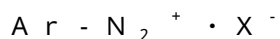
50

【 0 0 5 2 】

(発色成分及び添加剤)

本発明において、感熱記録層に用いられる発色成分としては、従来より公知のものが使用できるが、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を適用したもの、又は電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を適用したものが好ましい。上記ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色させるカプラー化合物を含有する感熱記録層に用いられる化合物は、ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成し得るカプラー及びジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を促進する

塩基性物質等が挙げられる。この様なジアゾニウム塩化合物としては、下記に示される化合物であり、ここで Ar 部分の置換基の位置や種類によってその最大吸収波長を制御することができる。Ar はアリール基を、X⁻ は酸アニオンを表す。



【0053】

本発明に用いるジアゾニウム塩化合物の具体例としては、4 - (N - (2 - (2 , 4 - ジ - t e r t - アミルフェノキシ) ブチリル) ピペラジノ) ベンゼンジアゾニウム、4 - ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4 - (N - (2 - エチルヘキサノイル) ピペラジノ) ベンゼンジアゾニウム、4 - ジヘキシルアミノ - 2 - ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4 - N - エチル - N - ヘキサデシルアミノ - 2 - エトキシベンゾジアゾニウム、3 - クロロ - 4 - ジオクチルアミノ - 2 - オクチルオキシオベンゼンジアゾニウム、2 , 5 - ジブトキシ - 4 - モルホリノベンゼンジアゾニウム、2 , 5 - オクトキシ - 4 - モルホリノベンゼンジアゾニウム、2 , 5 - ジブトキシ - 4 - (N - (2 - エチルヘキサノイル) ピペラジノ) ベンゼンジアゾニウム、2 , 5 - ジエトキシ - 4 - (N - (2 - (2 , 4 - ジ - t e r t - アミルフェノキシ) ブチリル) ピペラジノ) ベンゼンジアゾニウム、2 , 5 - ジブトキシ - 4 - トリルチオベンゼンジアゾニウム、3 - (2 - オクチルオキシエトキシ) - 4 - モルホリノベンゼンジアゾニウム等の酸アニオン塩及び下記のジアゾニウム塩化合物が挙げられる。特にヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1 , 5 - ナフタレンスルホネート塩が好ましい。

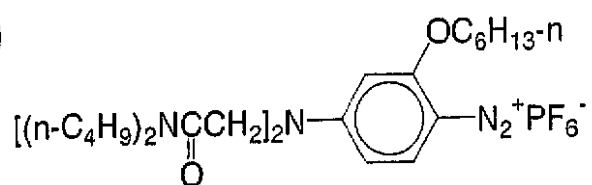
10

【0054】

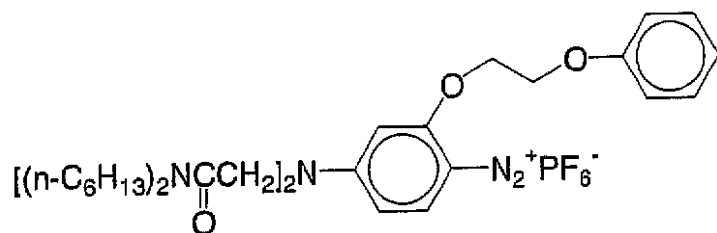
20

【化10】

(A-1)

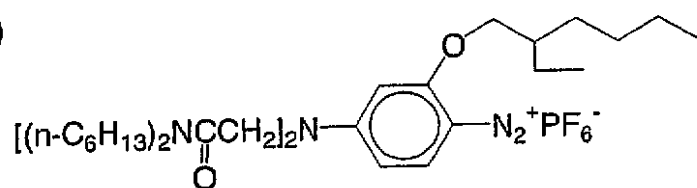


(A-2)



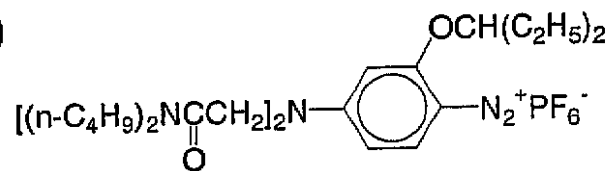
10

(A-3)

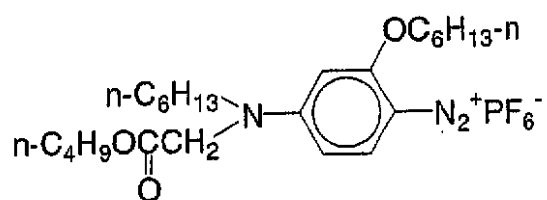


20

(A-4)

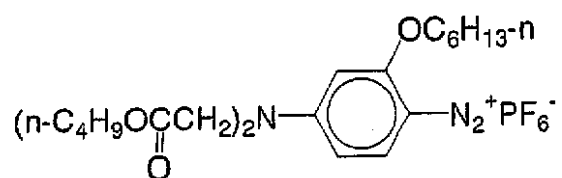


(A-5)



30

(A-6)

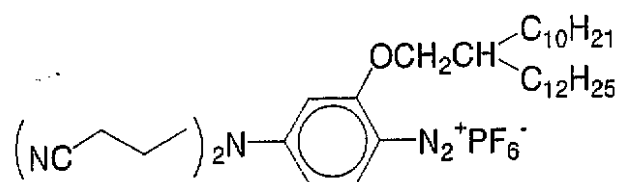


40

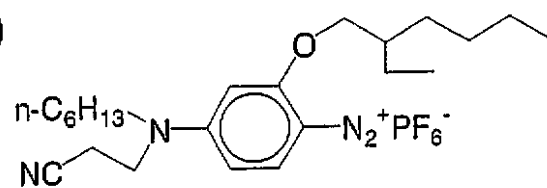
【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】

(A-7)

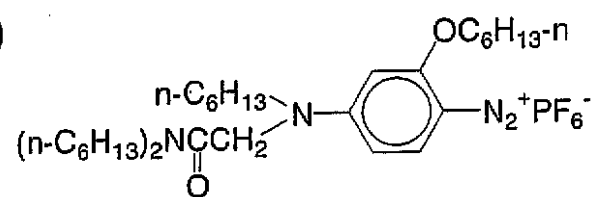


(A-8)



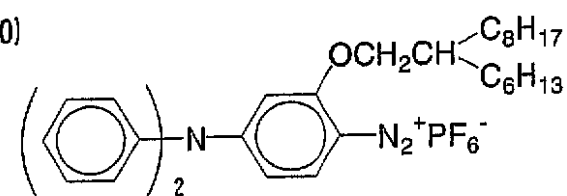
10

(A-9)

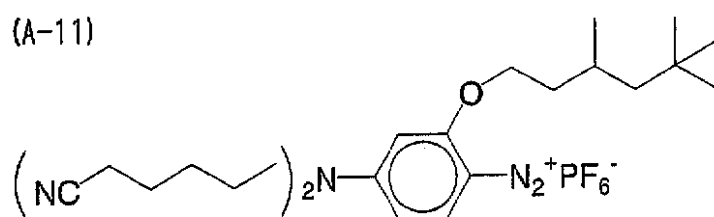


20

(A-10)

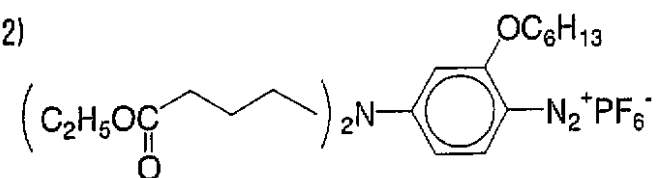


(A-11)



30

(A-12)

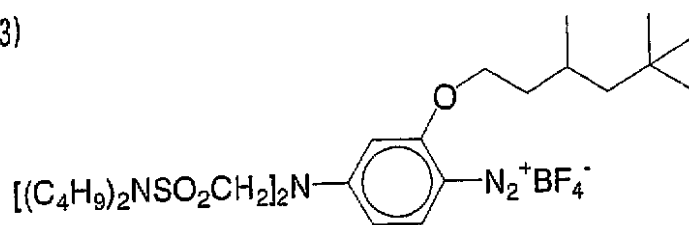


40

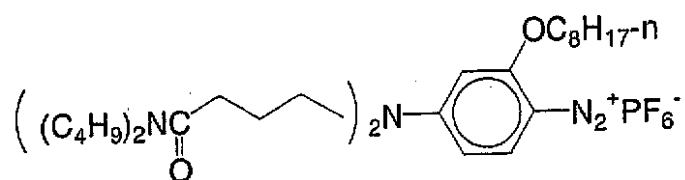
【 0 0 5 6 】

【 化 1 2 】

(A-13)

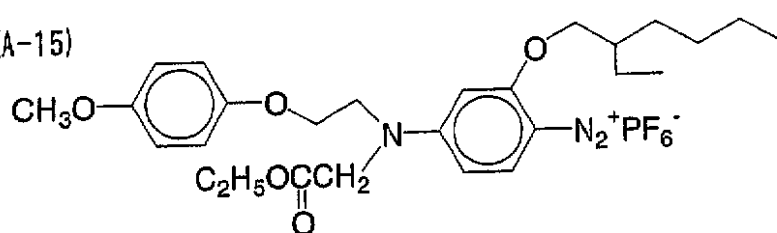


(A-14)



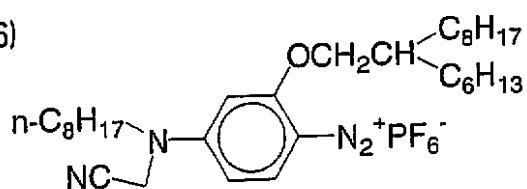
10

(A-15)

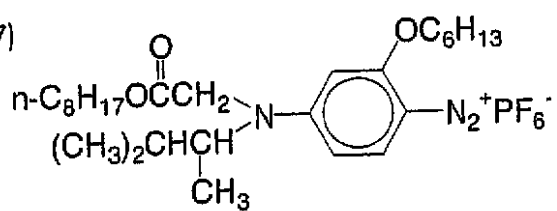


20

(A-16)

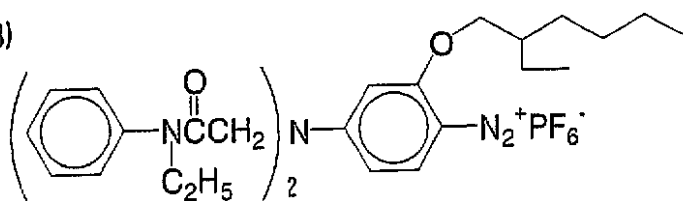


(A-17)



30

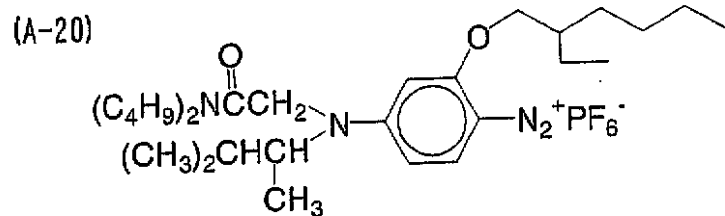
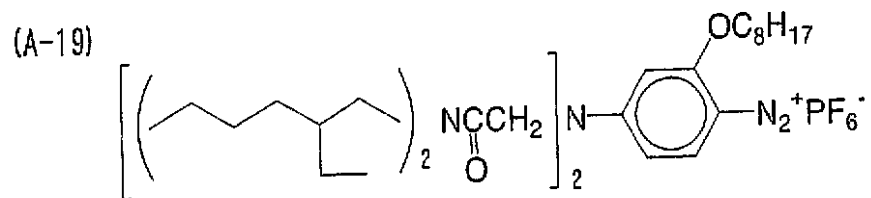
(A-18)



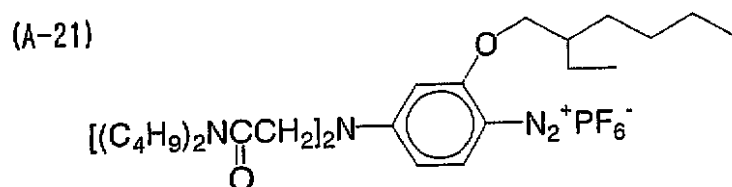
40

【 0 0 5 7 】

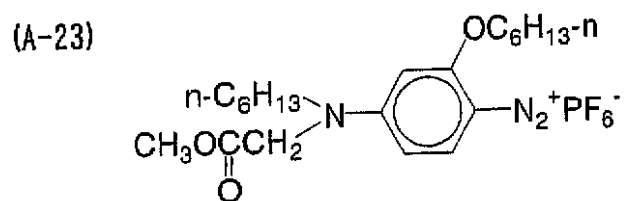
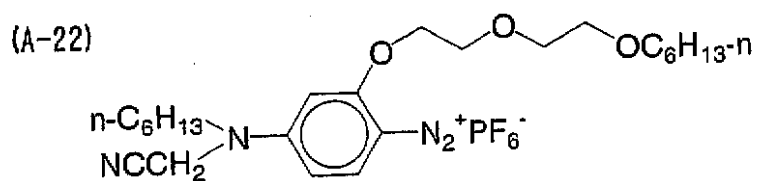
【 化 1 3 】



10



20

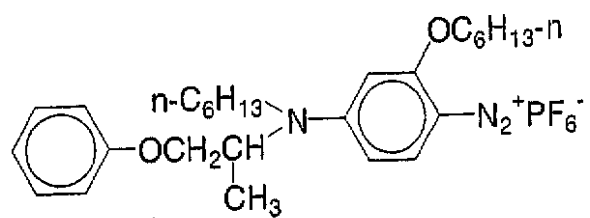


30

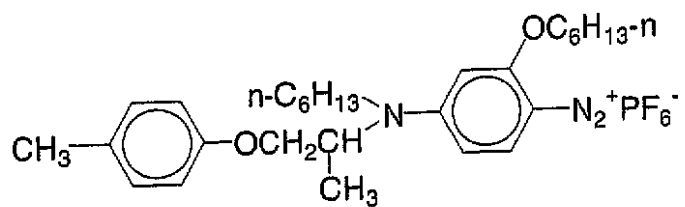
【 0 0 5 8 】

【 化 1 4 】

(A)

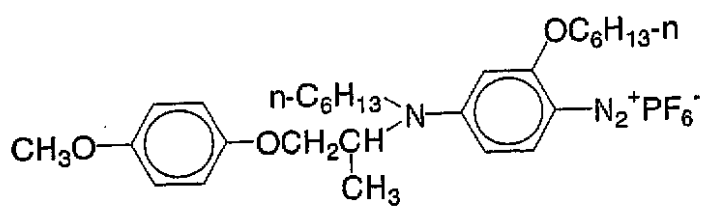


(B)



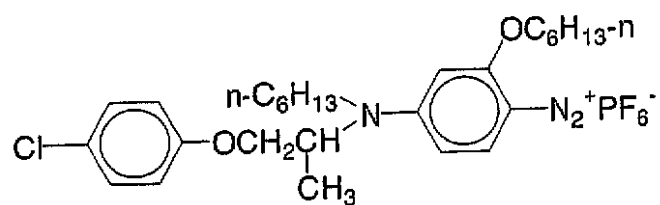
10

(C)



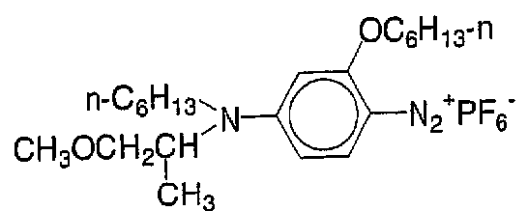
20

(D)



30

(E)

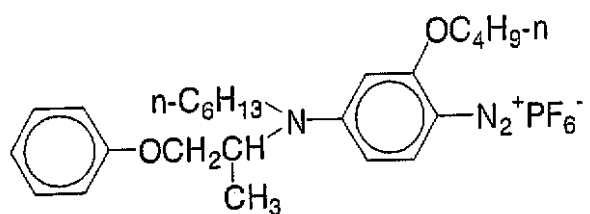


40

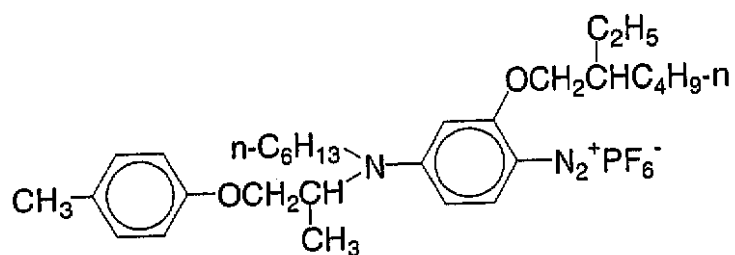
【 0 0 5 9 】

【 化 1 5 】

(F)

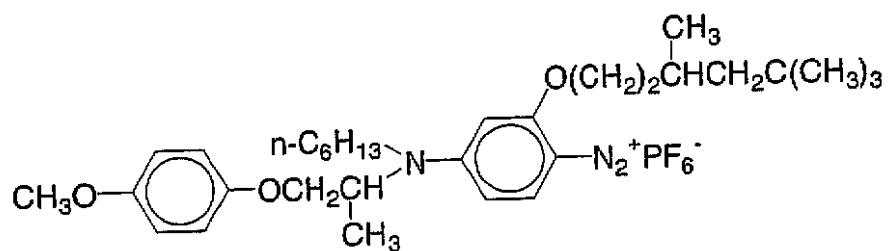


(G)



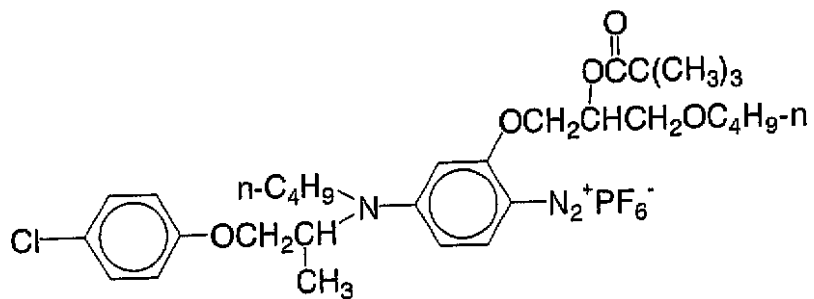
10

(H)



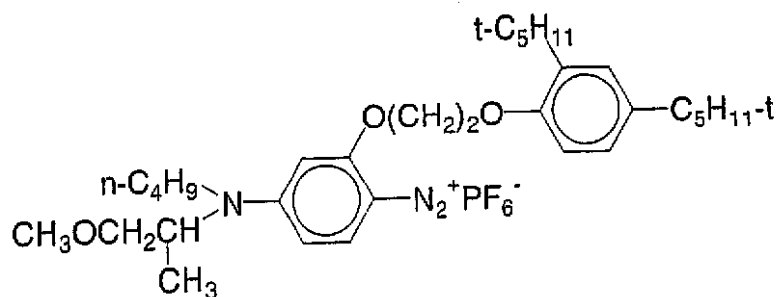
20

(I)



30

(J)

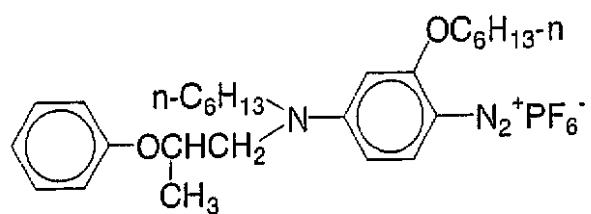


40

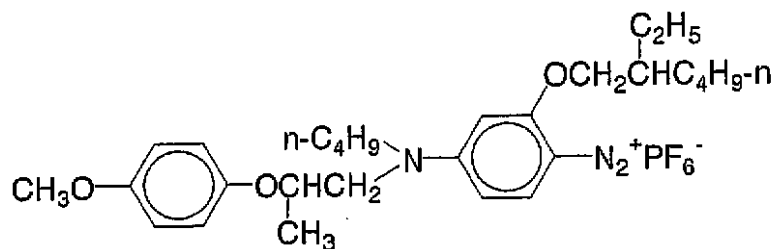
【 0 0 6 0 】

【 化 1 6 】

(K)

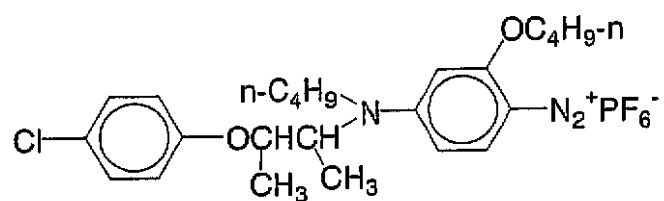


(L)



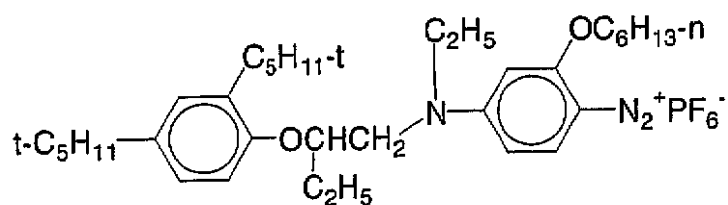
10

(M)



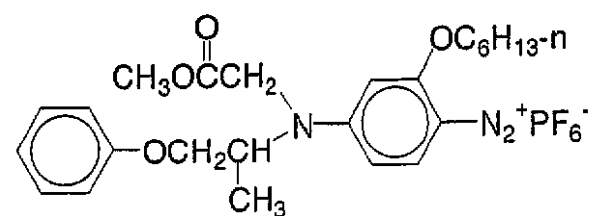
20

(N)



30

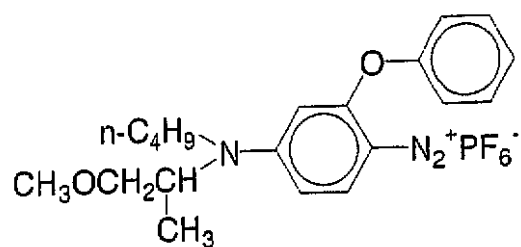
(O)



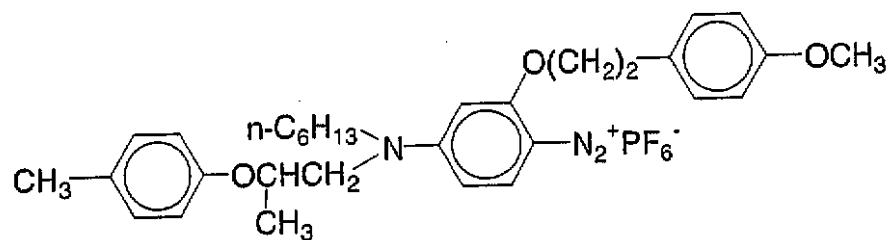
【 0 0 6 1 】
【 化 1 7 】

40

(P)

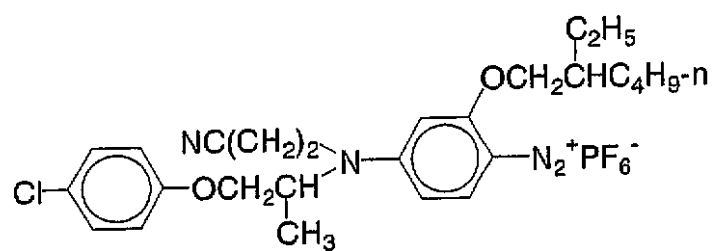


(Q)



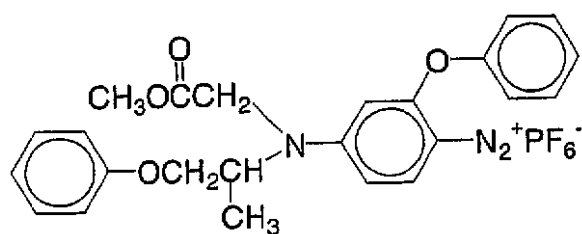
10

(R)

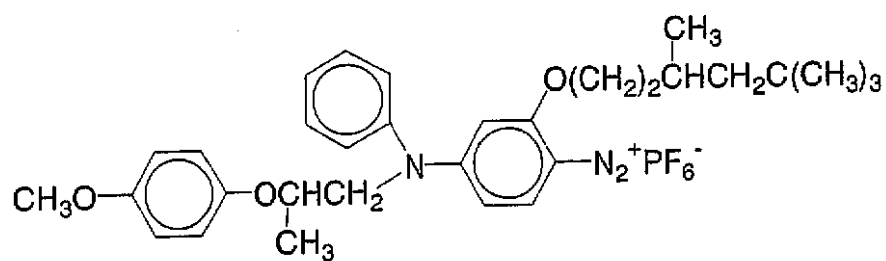


20

(S)

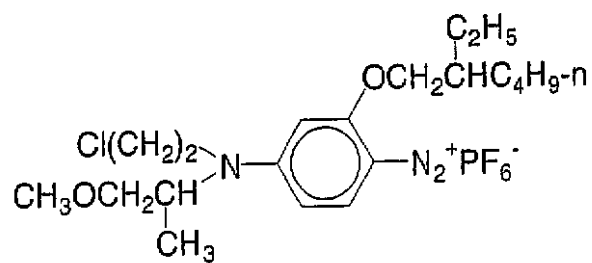


(T)



30

(U)

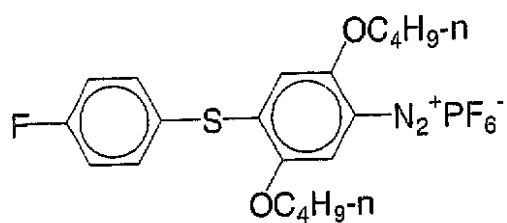


40

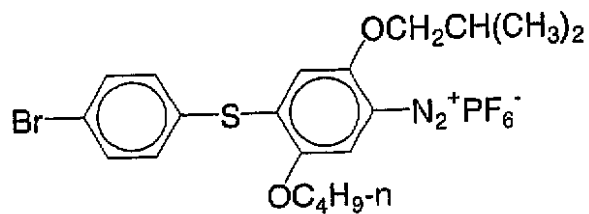
【 0 0 6 2 】

【 化 1 8 】

(1-1)

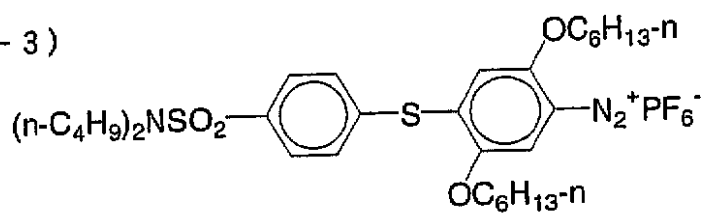


(1-2)



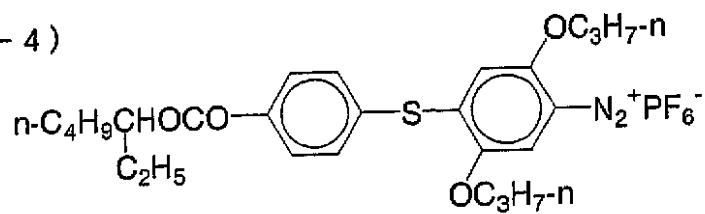
10

(1-3)



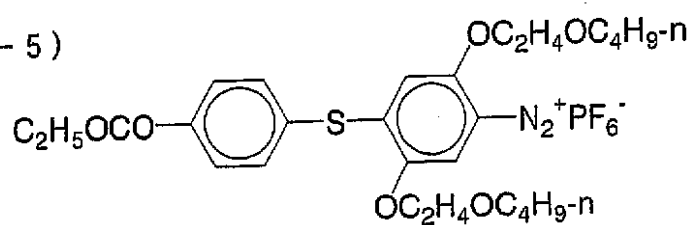
20

(1-4)



30

(1-5)

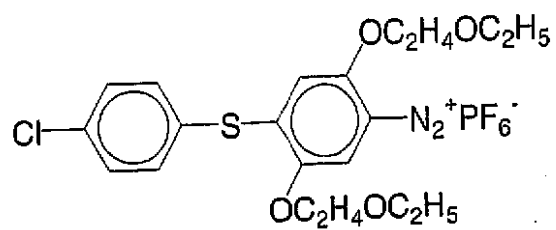


【 0 0 6 3 】

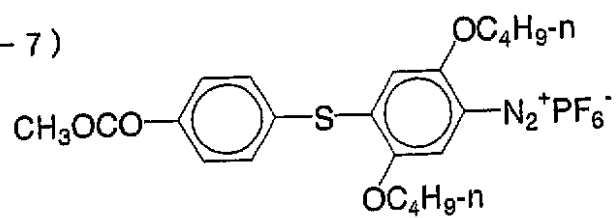
【 化 1 9 】

40

(1-6)

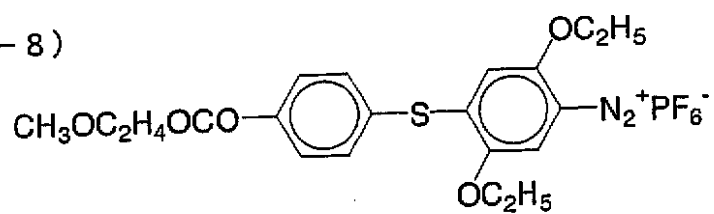


(1-7)



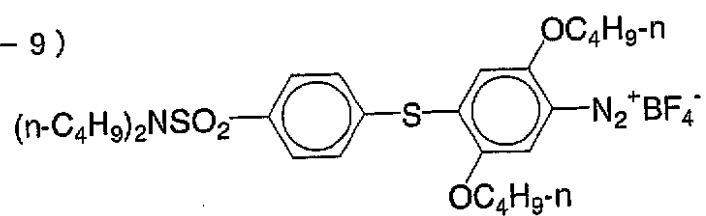
10

(1-8)



20

(1-9)

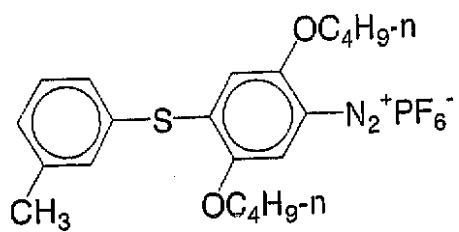


30

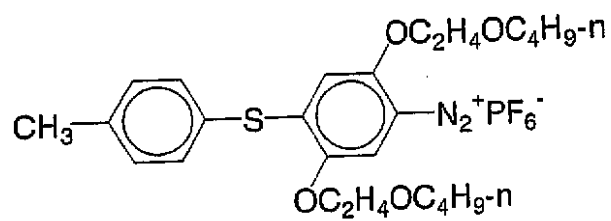
【 0 0 6 4 】

【 化 2 0 】

(III-1)

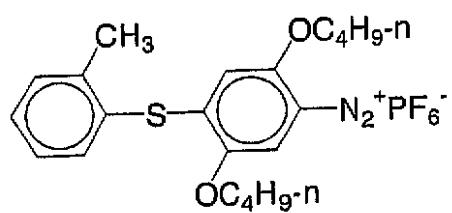


(III-2)



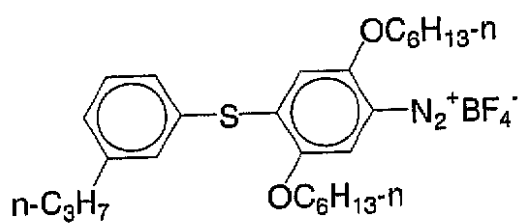
10

(III-3)



20

(III-4)

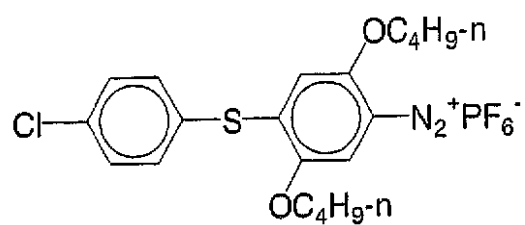


30

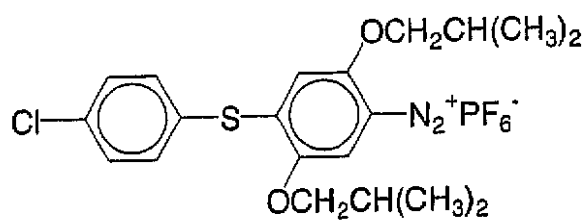
【 0 0 6 5 】

【 化 2 1 】

(IV-1)

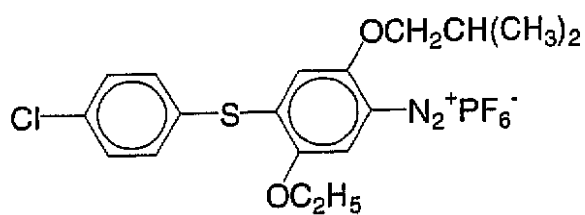


(IV-2)



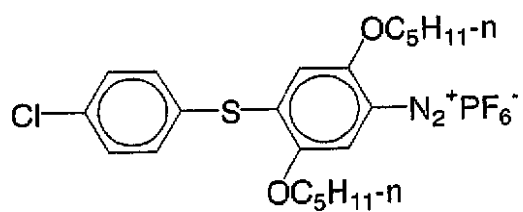
10

(IV-3)

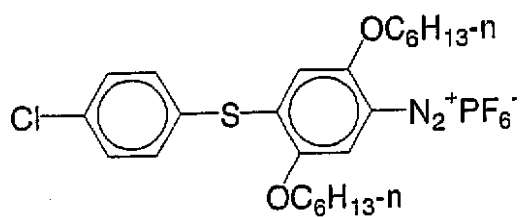


20

(IV-4)

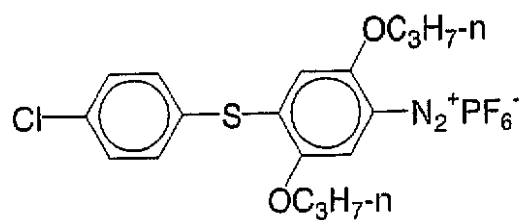


(IV-5)



30

(IV-6)

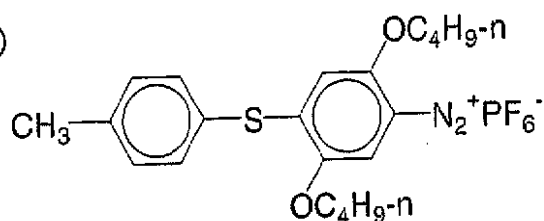


40

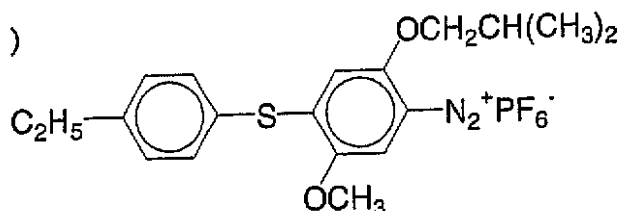
【 0 0 6 6 】

【 化 2 2 】

(V-1)

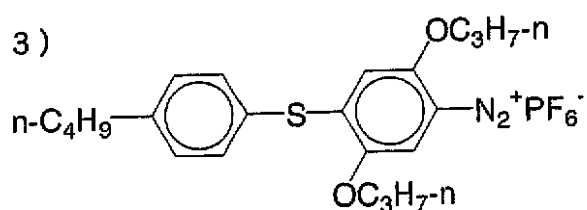


(V-2)



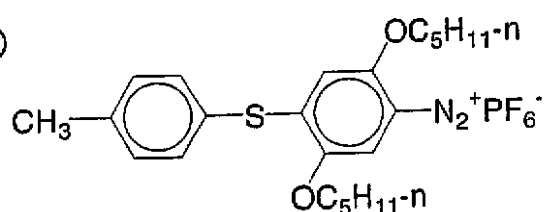
10

(V-3)



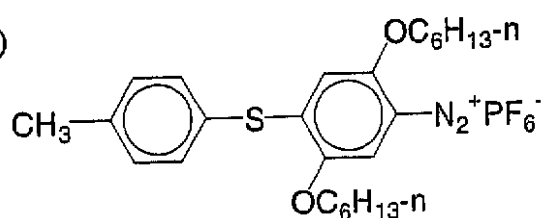
20

(V-4)



30

(V-5)



40

【0067】

これらのジアゾニウム塩化合物の内、本発明において特に好ましい化合物としては、300～400nmの波長の光により分解する4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム等が挙げられる。該ジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長は、それぞれの化合物を0.1g/m²～1.0g/m²の塗膜にした物を島津

50

製作所（株）製の分光光度計「M P S - 2 0 0 0」により測定したものである。

【 0 0 6 8 】

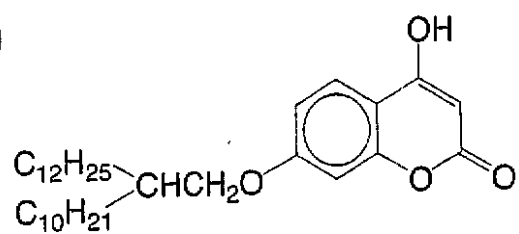
本発明に用いる上記ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色させるカプラー化合物としてはレゾルシン、フルルグルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプルピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、及び以下に示す化合物等が挙げられる。これらのカプラー化合物は2種以上を併用して、目的とする発色色相を得ることもできる。

10

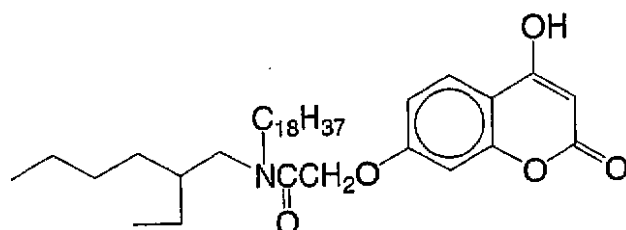
【 0 0 6 9 】

【 化 2 3 】

(B-1)

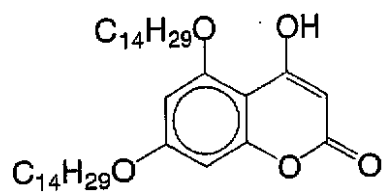


(B-2)



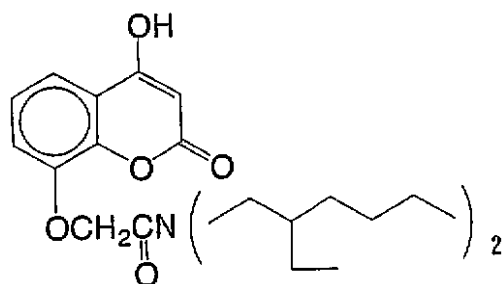
10

(B-3)



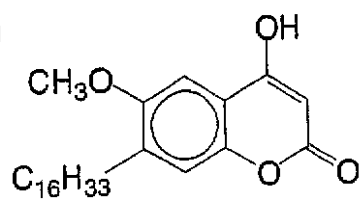
20

(B-4)



30

(B-5)

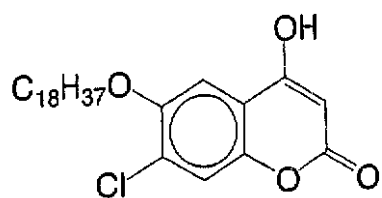


40

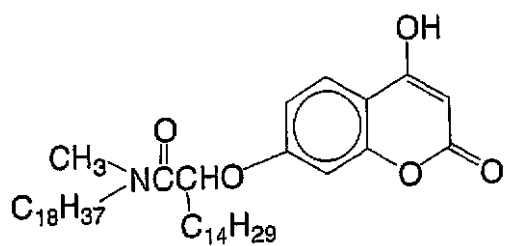
【 0 0 7 0 】

【 化 2 4 】

(B-6)

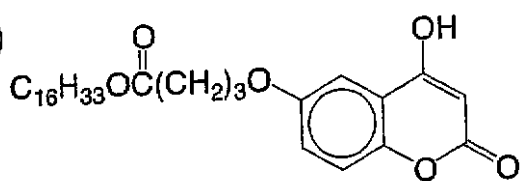


(B-7)



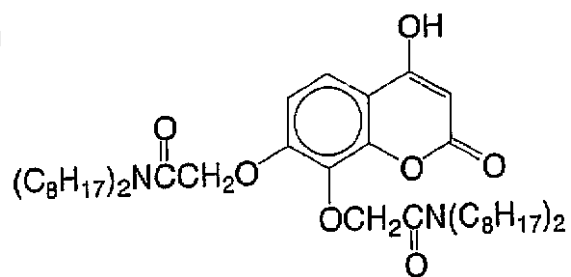
10

(B-8)



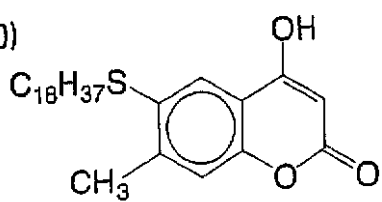
20

(B-9)



30

(B-10)

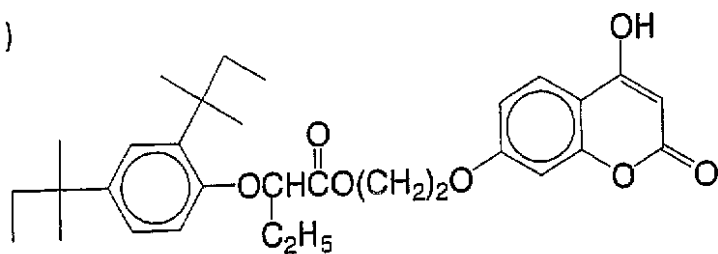


【 0 0 7 1 】

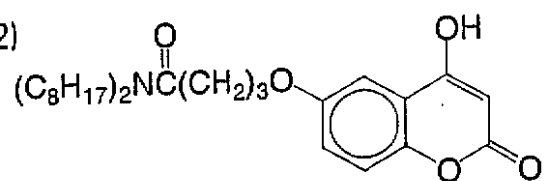
【 化 2 5 】

40

(B-11)

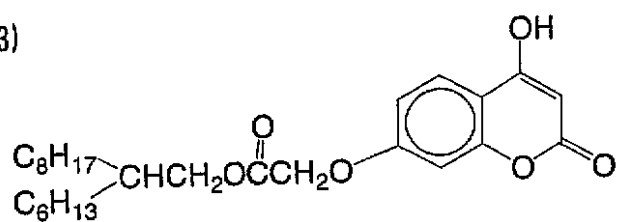


(B-12)



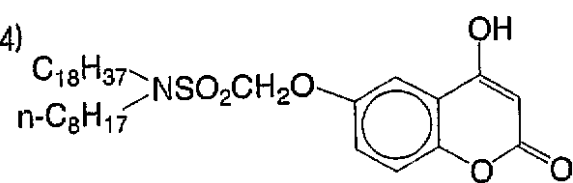
10

(B-13)



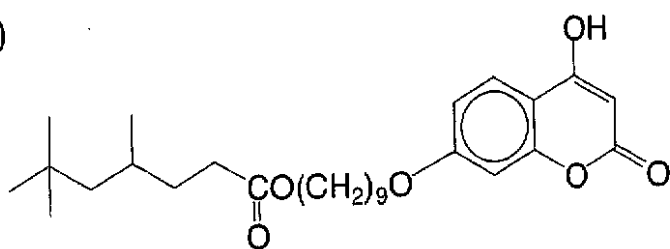
20

(B-14)



30

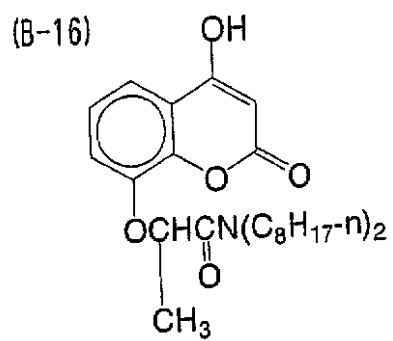
(B-15)



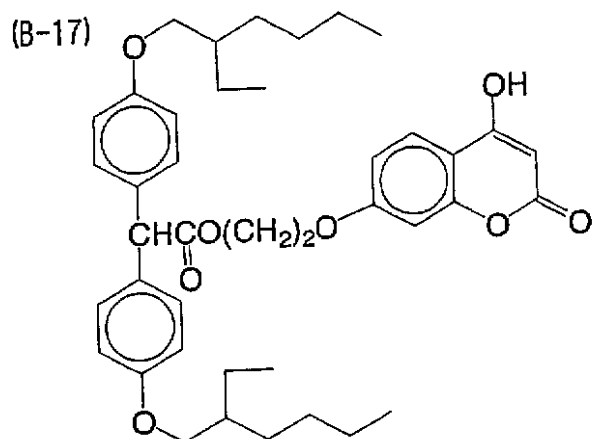
【 0 0 7 2 】

【 化 2 6 】

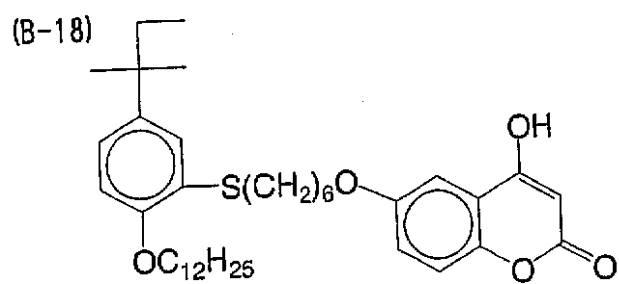
40



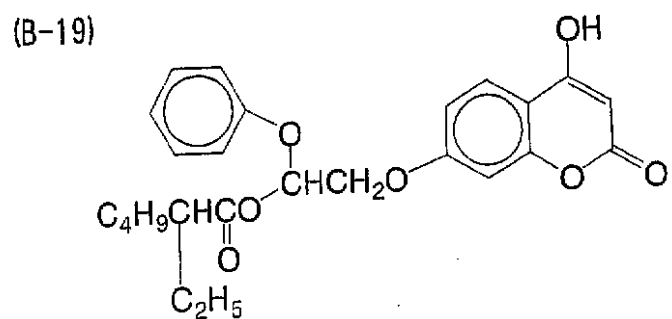
10



20



30

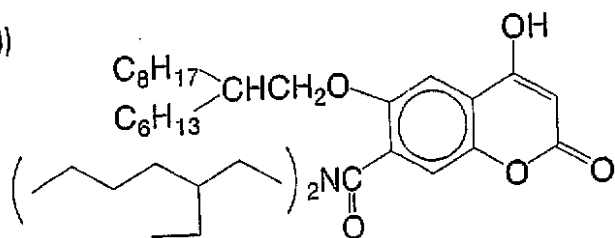


40

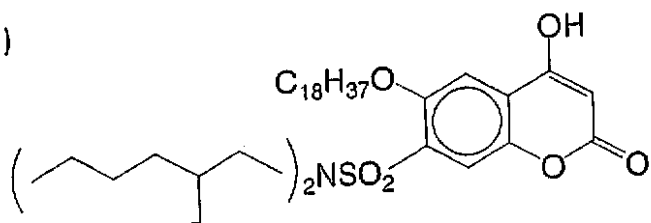
【 0 0 7 3 】

【 化 2 7 】

(B-20)

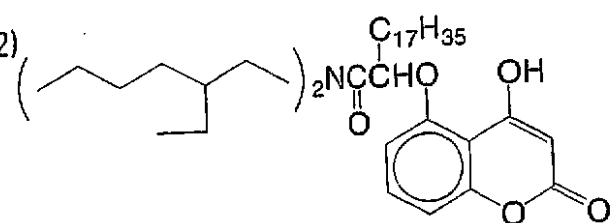


(B-21)



10

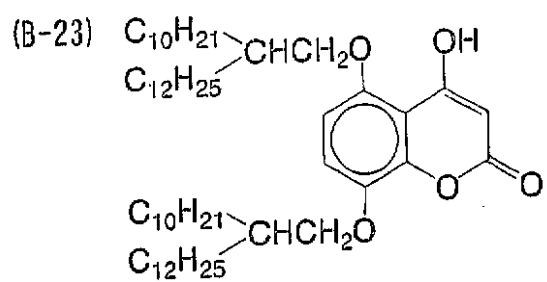
(B-22)



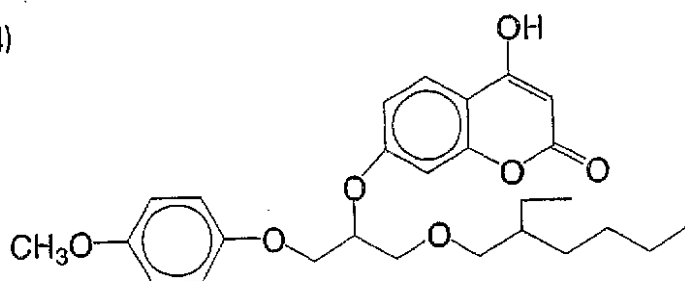
20

【 0 0 7 4 】

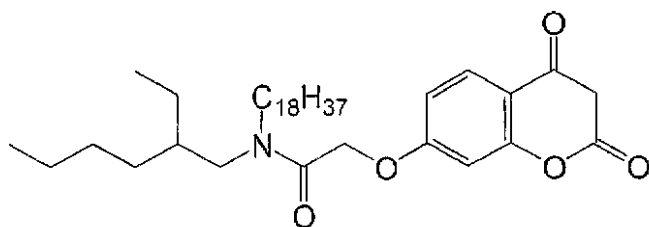
【 化 2 8 】



(B-24)



(B-25)



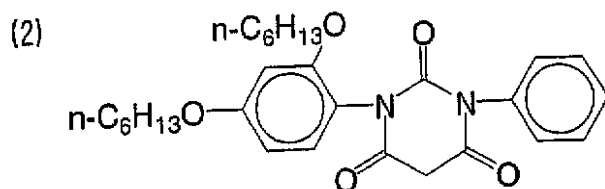
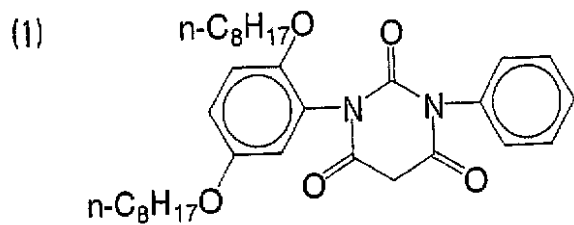
【 0 0 7 5 】

【 化 2 9 】

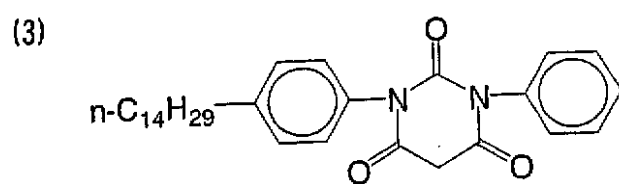
10

20

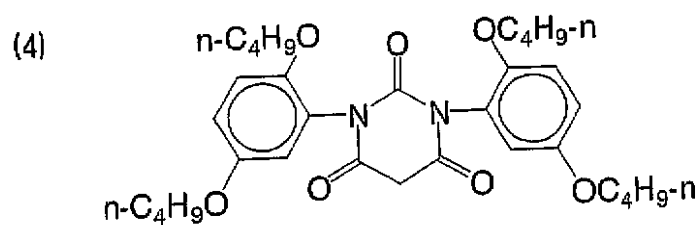
30



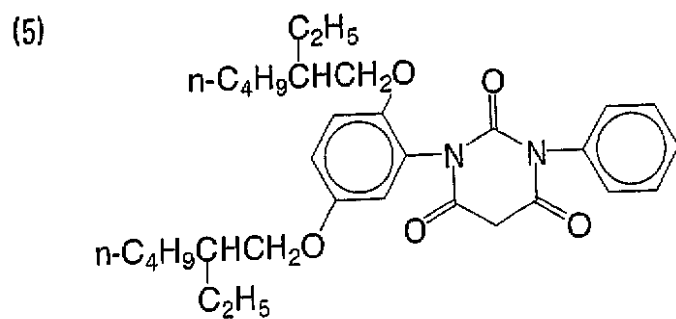
10



20



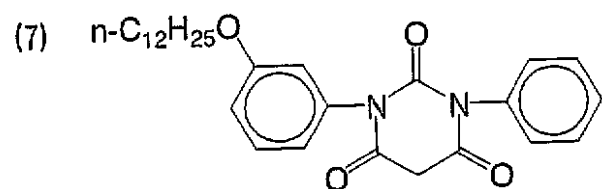
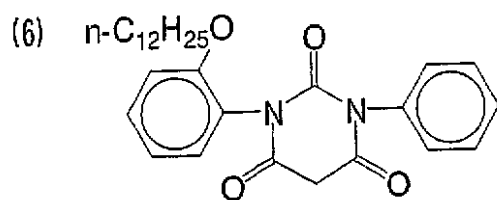
30



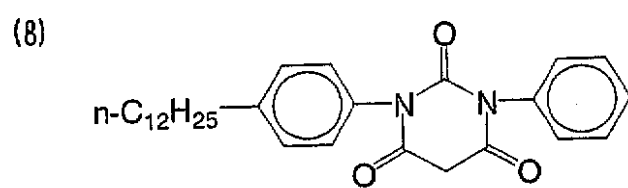
40

【 0 0 7 6 】

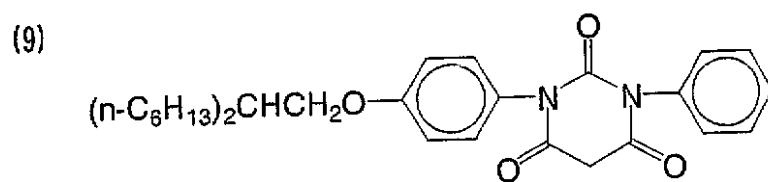
【 化 3 0 】



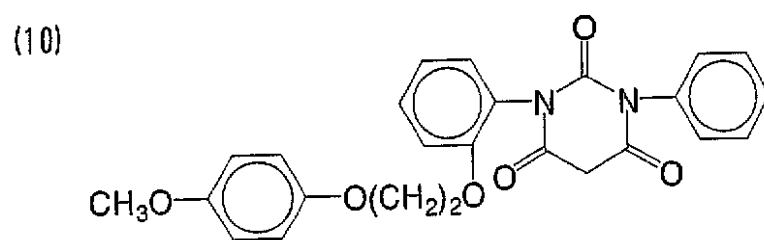
10



20



30

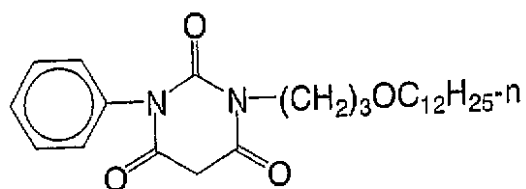


40

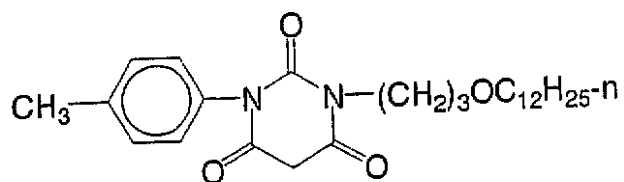
【 0 0 7 7 】

【 化 3 1 】

(11)

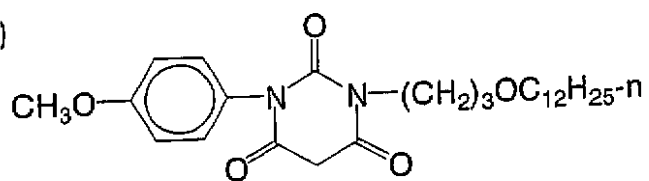


(12)



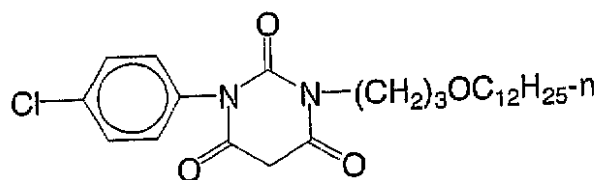
10

(13)



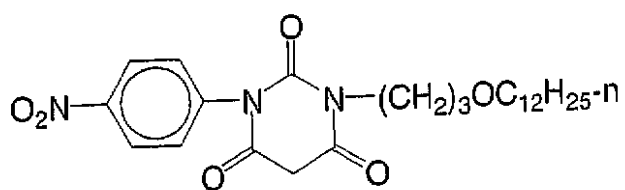
20

(14)



30

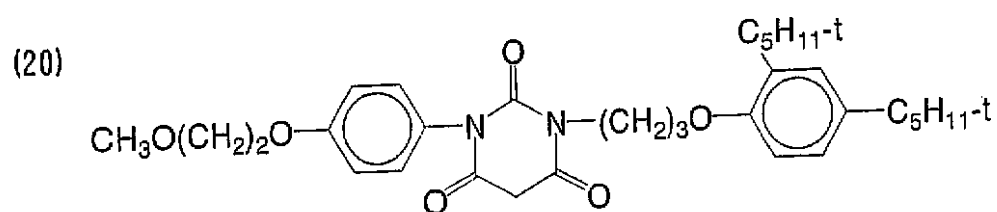
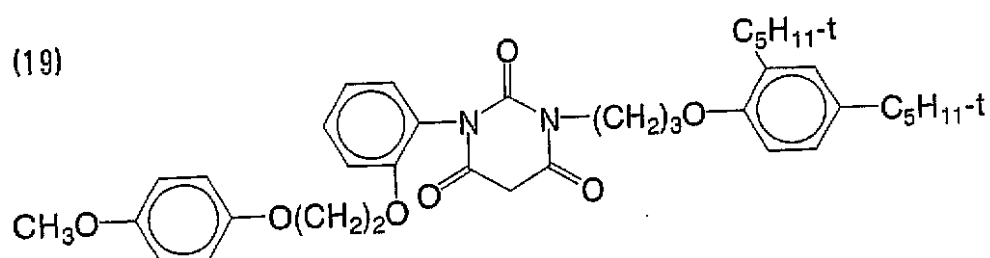
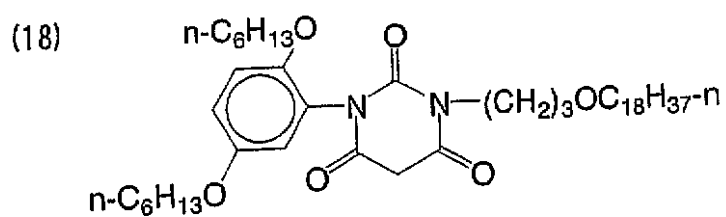
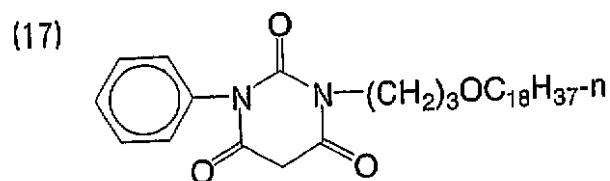
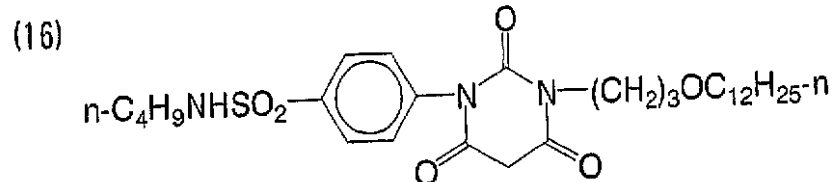
(15)

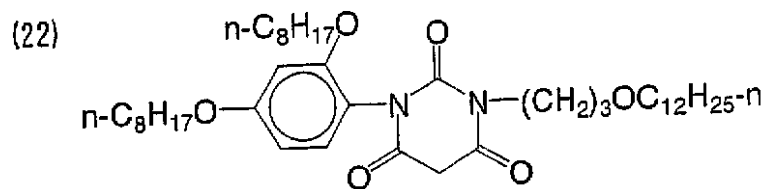
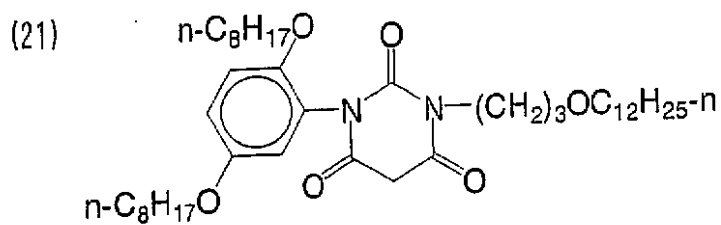


40

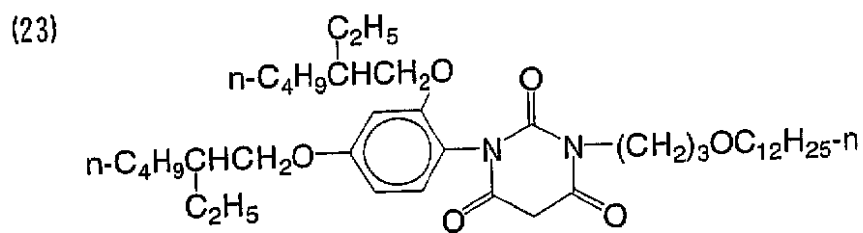
【 0 0 7 8 】

【 化 3 2 】

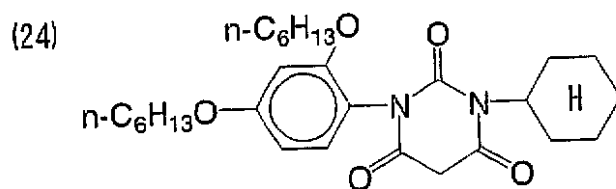




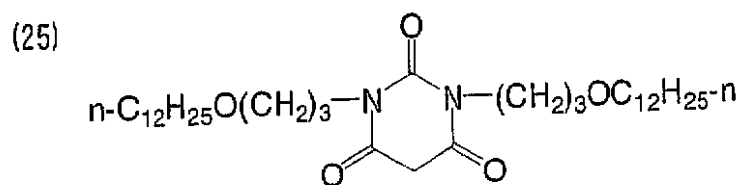
10



20



30

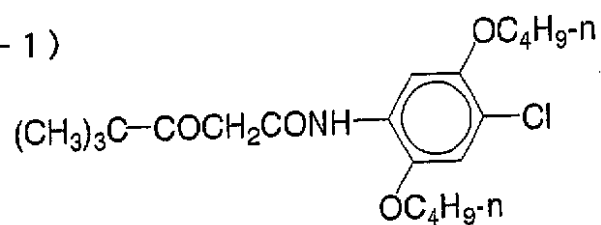


40

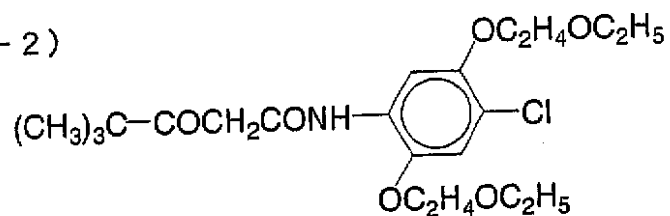
CCCCCCCCc1ccc(cc1)Oc2cc(OC(C)(C)CCCC(C)(C)CCCC(C)(C)C)cc(=O)n2C(=O)N3C(=O)CC(=O)N3c4ccc(OC(C)(C)CCCC(C)(C)CCCC(C)(C)C)cc4CCCCCCCCOC1=CC=CC=C1N2C(=O)CC(=O)N(C2Cc3ccc(cc3)Cc4ccc(cc4)N5C(=O)CC(=O)N(C5)C6=CC=CC=C6OC7CCCCCCCC7)c8ccccc8CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCC1C(=O)NC(=O)C(=O)N1CC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCC

【 0 0 8 1 】
【 化 3 5 】

(II - 1)

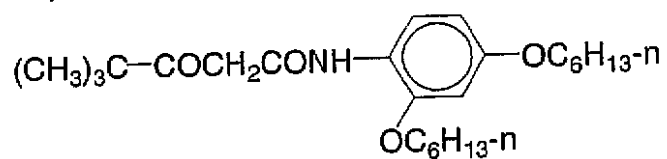


(II - 2)



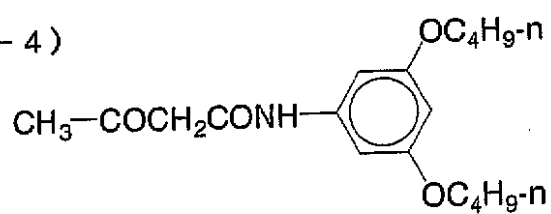
10

(II - 3)



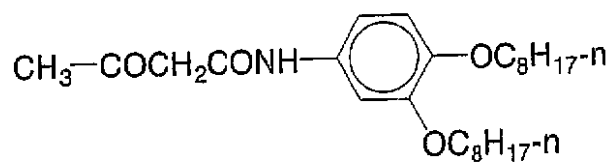
20

(II - 4)



30

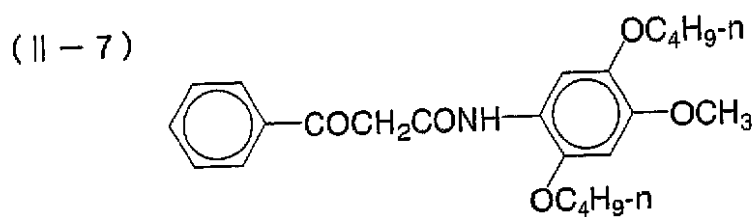
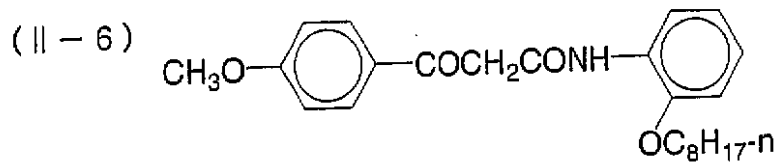
(II - 5)



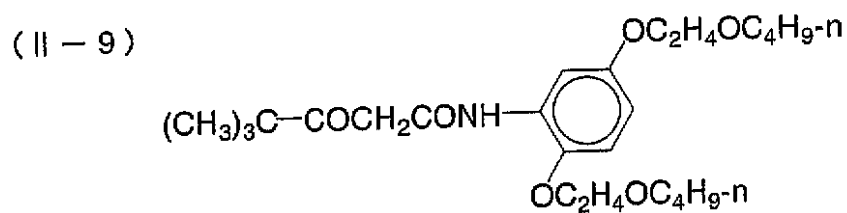
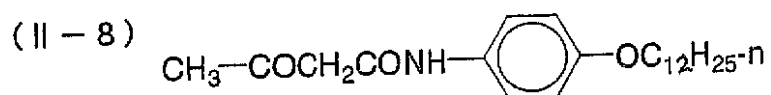
【 0 0 8 2 】

40

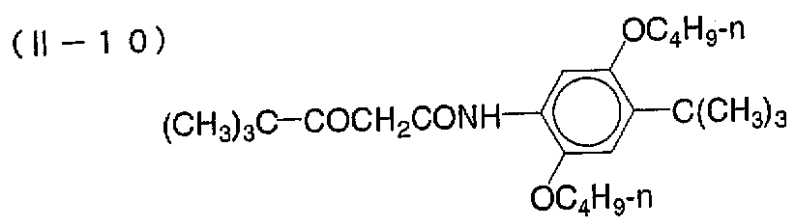
【 化 3 6 】



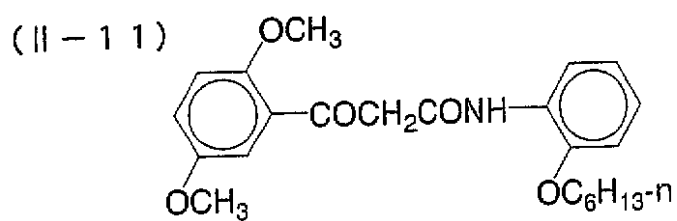
10



20



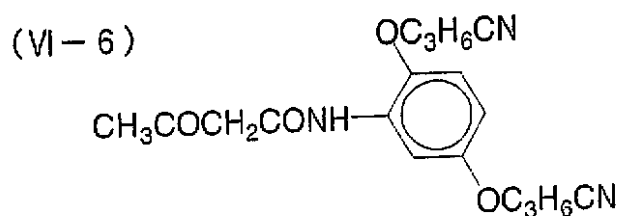
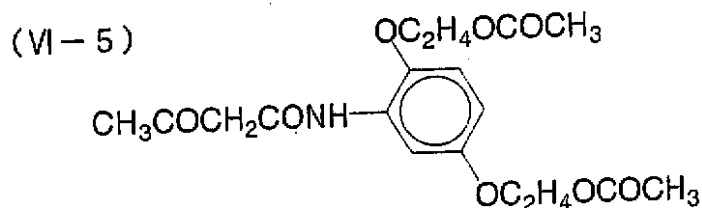
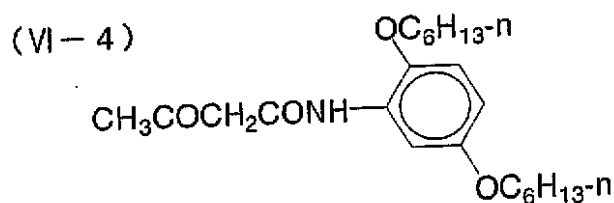
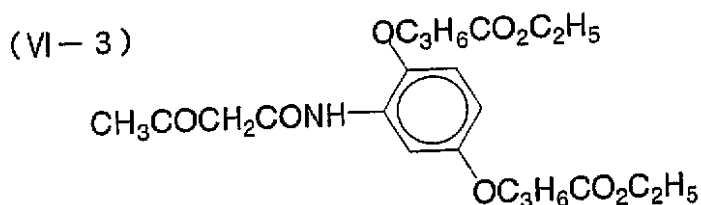
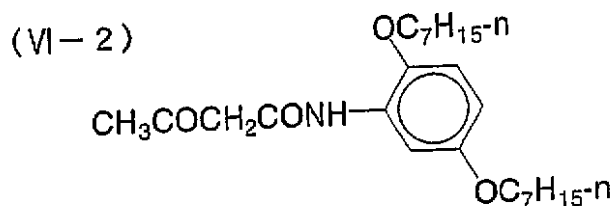
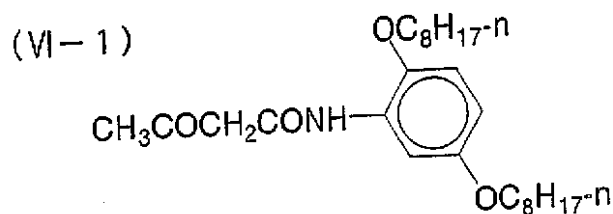
30



40

【 0 0 8 3 】

【 化 3 7 】



10

20

30

40

【 0 0 8 4 】

本発明で用いられる塩基性物質としては無機或いは有機の塩基性化合物の他、加熱時に分解等によりアルカリ物質を放出する様な化合物も含まれる。その代表的な物としては、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素及びチオ尿素、更にそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。

上記の具体例としては、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチ

50

オ尿素、エチレンチオ尿素、2 - ベンジルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5 - トリフリル - 2 - イミダゾリン、1, 2 - ジフェニル - 4, 4 - ジメチル - 2 - イミダゾリン、2 - フェニル - 2 - イミダゾリン、1, 2, 3 - トリフェニルグアニジン、1, 2 - ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3 - トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N' - ジベンジルピペラジン、4, 4' - ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2 - アミノベンゾチアゾール、2 - ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾール等がある。これらは、2 種以上を併用することもできる。

【0085】

本発明で用いる電子供与性染料前駆体としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられ、取り分けトリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が発色濃度が高く有用である。これらの一部を例示すれば、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(即ち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)フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1, 3 - ジメチルインドール - 3 - イル)フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、3 - (o - メチル - p - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N - ハロフェニルロイコオーラミン、N - 2, 4, 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン - B - アニリノラクタム、ローダミン(p - ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン - B - (p - クロロアニリノ)ラクタム、2 - ベンジルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - イソアミルエチルアミノフルオラン、2 - (o - クロロアニリノ) - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - オクチルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - エトキシエチルアミノ - 3 - クロロ - 2 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - クロロ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p - ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3 - メチル - スピロ - ジナフトピラン、3 - エチル - スピロ - ジナフトピラン、3, 3' - ジクロロ - スピロ - ジナフトピラン、3 - ベンジルスピロジナフトピラン、3 - プロピル - スピロ - ジベンゾピラン等が挙げられる。

【0086】

電子受容性化合物としてはフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。これらの一部を例示すれば、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4, 4' - (p - フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジクロロフェニル)プロパン、1, 1 - (p - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - (p - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - (p - ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサン、3, 5 - ジ(α - メチルベンジル)サリチル酸およびその多価金属塩、3, 5 - ジ(tert - ブチル)サリチル酸およびその多価金属塩、3 - α, α - ジメチルベンジルサリチル酸およびその多価金属塩、p - ヒドロキシ安息香酸ブチル、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p - ヒドロキシ安息香酸 - 2 - エチルヘキシル、p - フェニルフェノール、p - クミルフェノール等が挙げられる。

【0087】

本発明に用いられる増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、具体的には、p - ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、α -

10

20

30

40

50

ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフトエ酸フェニルエステル、 α -ヒドロキシ- β -ナフトエ酸フェニルエステル、 β -ナフトール-(p -クロロベンジル)エーテル、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール- p -メチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール- p -エチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール- m -メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p -トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p -エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p -クロロフェノキシ)エタン、 p -ベンジルビフェニル等が挙げられる。

【0088】

本発明において、上記のジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色させるカプラー、塩基性物質、及び電子供与性無色染料、電子受容性化合物、増感剤の使用形態については特に限定されない。即ち、一般式(I)の化合物の場合と同様に、(1)固体分散して使用する方法、(2)乳化分散して使用する方法、(3)ポリマー分散して使用する方法、(4)ラテックス分散して使用する方法、(5)マイクロカプセル化して使用する方法、等があるが、この中でも特に、保存性の観点から、マイクロカプセル化して使用する方法が好ましい。特に、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用する発色系では、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルに内包した場合が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用する発色系では、電子供与性無色染料をマイクロカプセルに内包した場合が好ましい。

【0089】

本発明において上述した感熱記録層を積層してもよく、各感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料を得ることができる。その層構成は何も限定されるものではないが、特に感光波長の異なる2種のジアゾニウム塩化合物と各ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色させるカプラーを組み合わせた感熱記録層の2層と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。即ち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第1の感熱記録層、最大吸収波長が 360 ± 20 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色させるカプラーを含有する第2の感熱記録層、及び最大吸収波長が 400 ± 20 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色させるカプラーを含有する第3の感熱記録層を設けたものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色(イエロー、マゼンタ、シアン)となる様に選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0090】

このような多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーを発色させる。次に 400 ± 20 nmの光を照射して第3の感熱記録層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させた後、第2の感熱記録層が発色するに十分な熱を加え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。この時、第3の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。更に 360 ± 20 nmの光を照射して第2の感熱記録層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解し、最後に第1の感熱記録層が発色する十分な熱を加えて発色させる。この時、第3及び第2の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0091】

本発明においては耐光性を更に向上させる為に、以下に示す公知の酸化防止剤を用いることができる。例えば、ヨーロッパ公開特許第310551号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、ヨーロッパ公開特許第310552号公報、特開平3-121449号公報、ヨーロッパ公開特許第459416号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開昭63-163351号公報、アメリカ特許第4814262号、特開昭54-48535号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-1

10

20

30

40

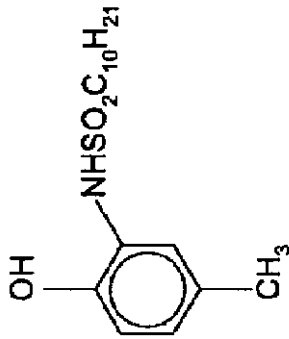
50

19449号公報、アメリカ特許第4980275号、特開昭63-113536号公報、特開昭62-262047号公報、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、ヨーロッパ公開特許第309402号公報、ヨーロッパ公開特許第309401号公報等に記載のものが挙げられる。具体的には次の様なものが挙げられる。

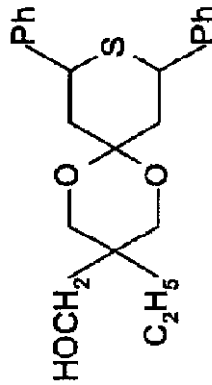
【0092】

【化38】

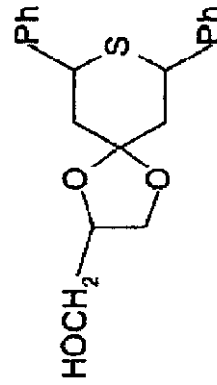
Q-4



Q-5



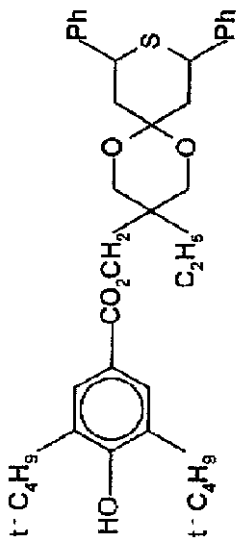
Q-6



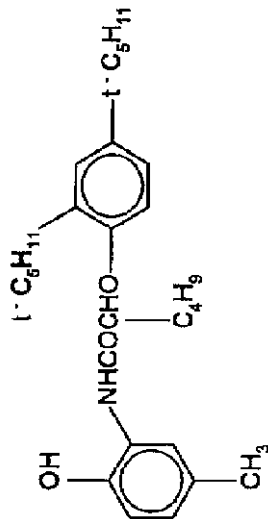
10

20

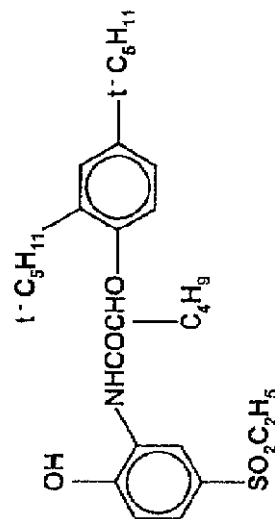
Q-1



Q-2



Q-3



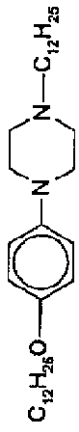
30

40

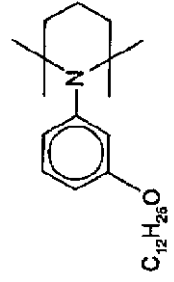
【0093】

【化39】

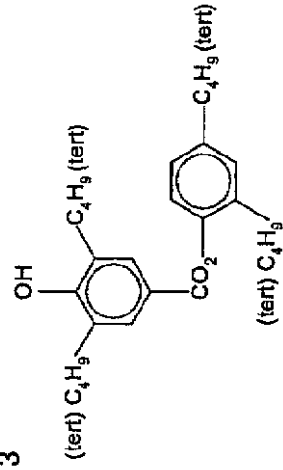
Q-11



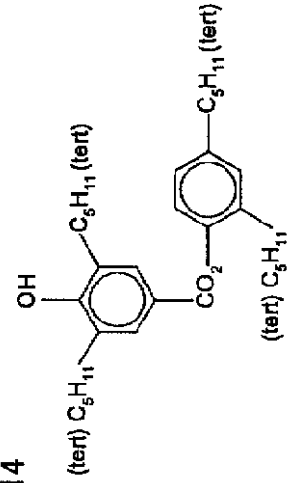
Q-12



Q-13

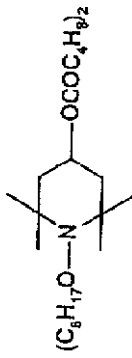


Q-14

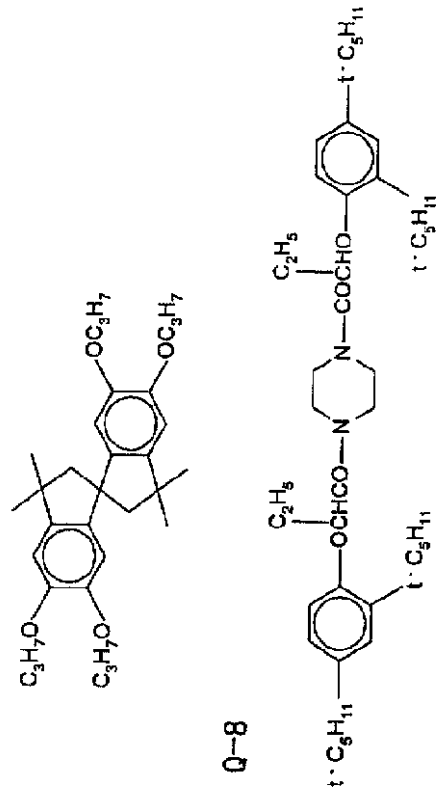


10

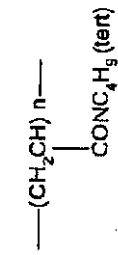
Q-7



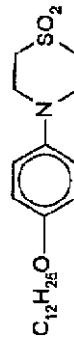
Q-8



Q-9



Q-10



20

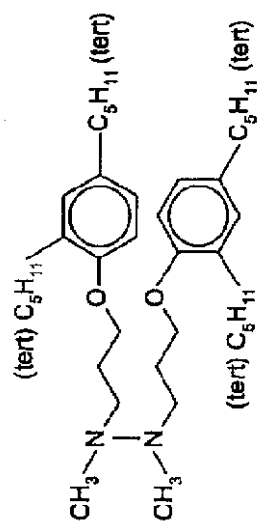
30

40

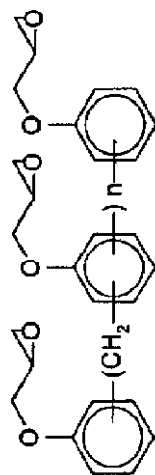
【 0 0 9 4 】

【 化 4 0 】

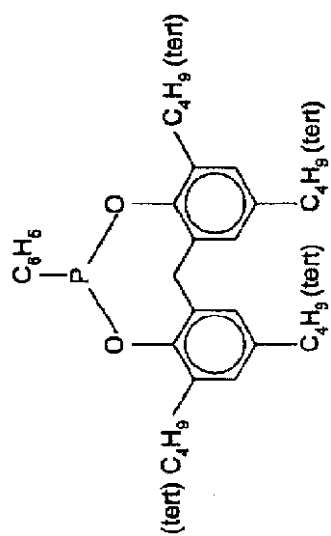
Q-15



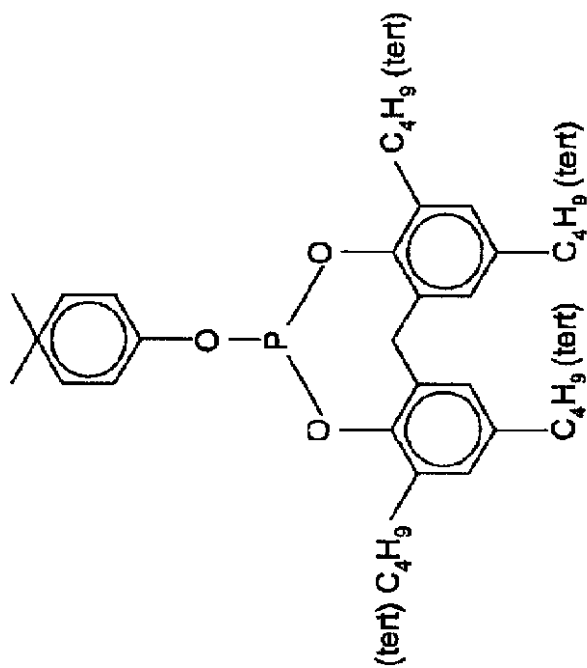
Q-16



Q-17



Q-18



10

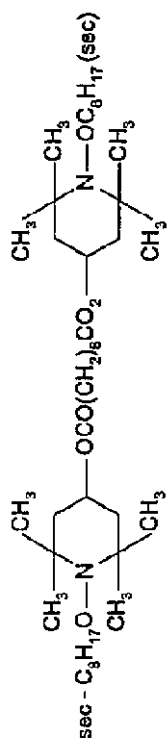
20

30

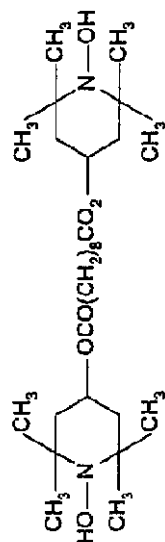
40

【 0 0 9 5 】
【 化 4 1 】

Q-22



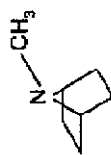
Q-23



Q-24



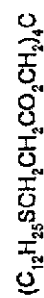
Q-25



Q-26



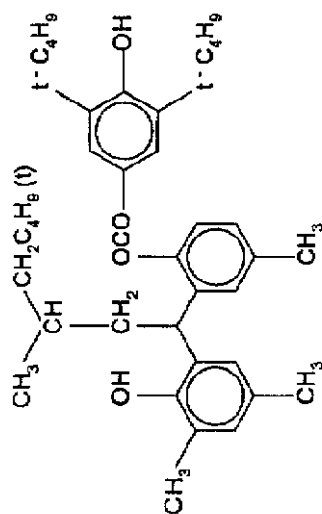
Q-28



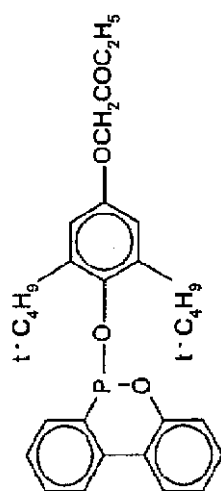
10

20

Q-19



Q-20



Q-21



30

40

【 0 0 9 6 】

更に、既に感熱記録材料、感圧記録材料として公知の各種添加剤を用いることも有効である。例えば、酸化防止剤の一部を示すならば、特開昭 60-125470 号公報、特開昭 60-125471 号公報、特開昭 60-125472 号公報、特開昭 60-287485 号公報、特開昭 60-287486 号公報、特開昭 60-287487 号公報、特開昭 62-146680 号公報、特開昭 60-287488 号公報、特開昭 62-28288

50

5号公報、特開昭63-89877号公報、特開昭63-88380号公報、特開昭63-088381号公報、特開平01-239282号公報、特開平04-291685号公報、特開平04-291684号公報、特開平05-188687号公報、特開平05-188686号公報、特開平05-110490号公報、特開平05-1108437号公報、特開平05-170361号公報、特開昭63-203372号公報、特開昭63-224989号公報、特開昭63-267594号公報、特開昭63-182484号公報、特開昭60-107384号公報、特開昭60-107383号公報、特開昭61-160287号公報、特開昭61-185483号公報、特開昭61-211079号公報、特開昭63-251282号公報、特開昭63-051174号公報、特公昭48-043294号公報、特公昭48-033212号公報等に記載の化合物が挙げられる。 10

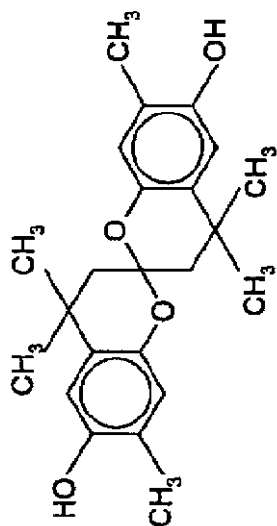
【0097】

具体的化合物としては、例えば、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1,1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドールや以下に示す化合物等が挙げられる。 20

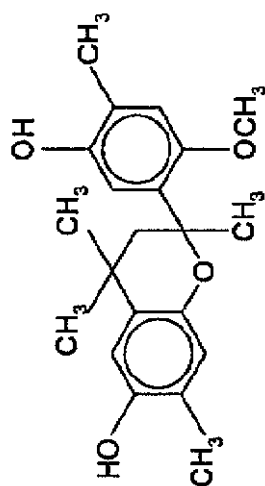
【0098】

【化42】

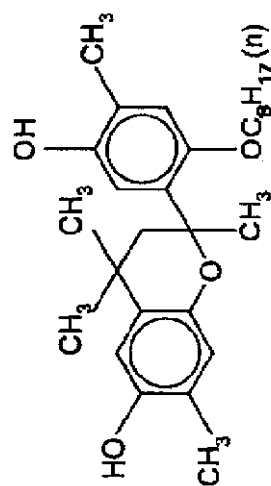
Q-33



Q-34



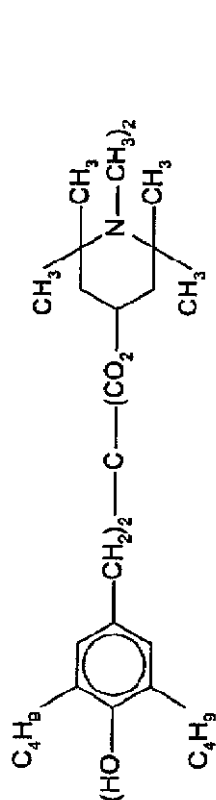
Q-35



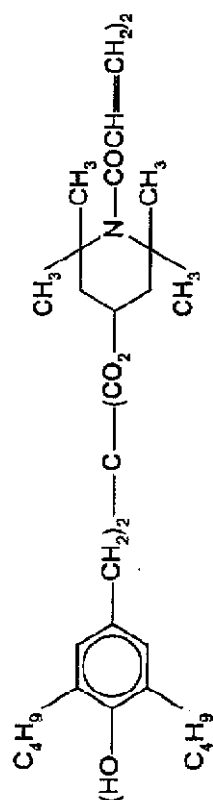
10

20

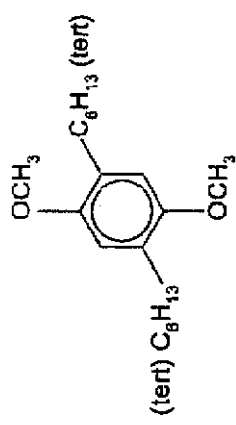
Q-29



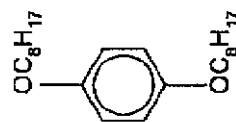
Q-30



Q-31



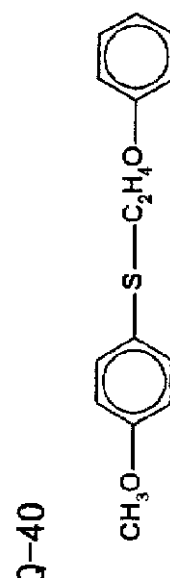
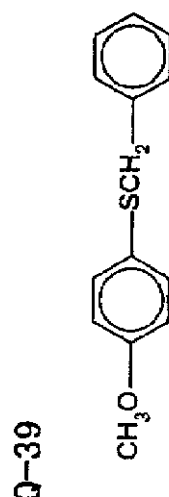
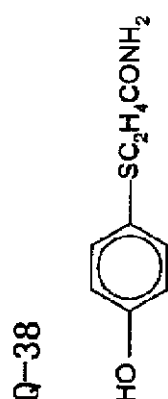
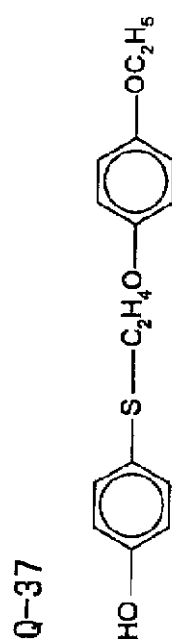
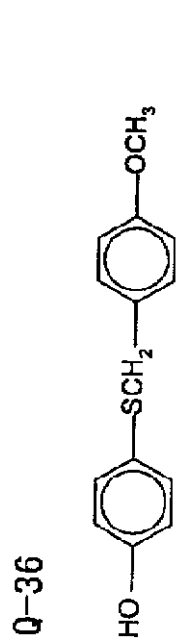
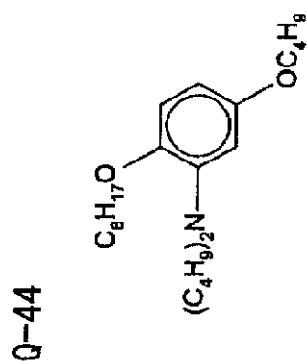
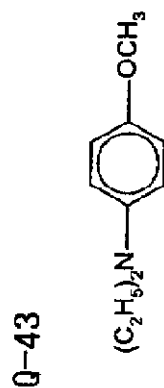
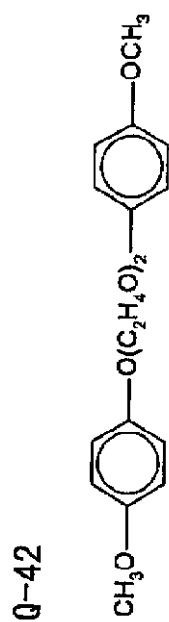
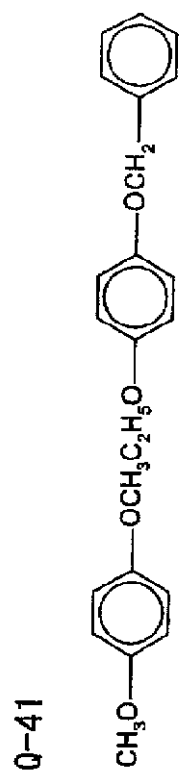
Q-32



30

40

【 0 0 9 9 】
【 化 4 3 】



10

20

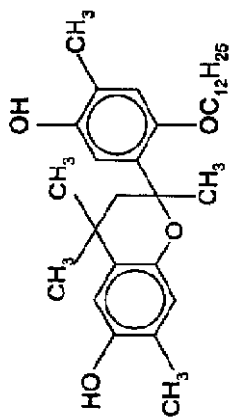
30

40

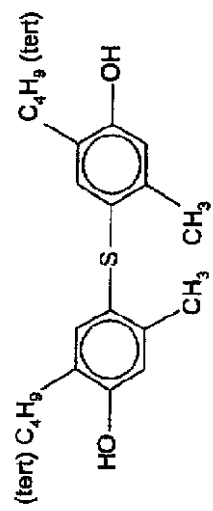
【 0 1 0 0 】

【 化 4 4 】

Q-45

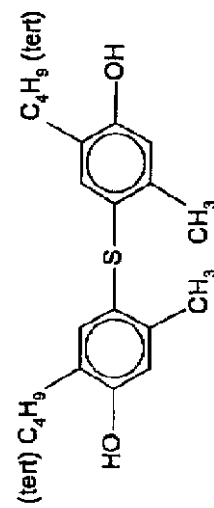


と



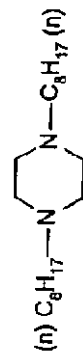
の併用

Q-46

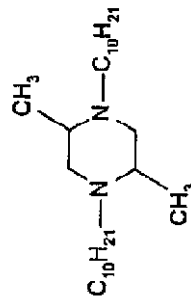


とハイドロキノンエーテルの併用

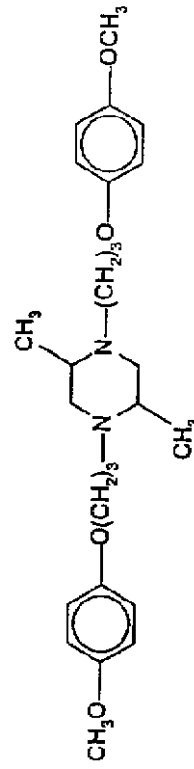
Q-47



Q-48



Q-49



10

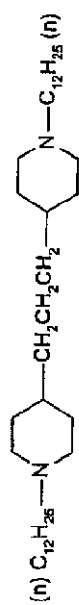
20

30

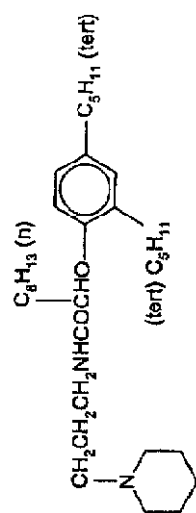
40

【 0 1 0 1 】
【 化 4 5 】

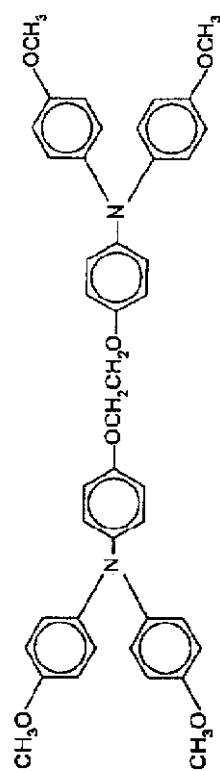
Q-50



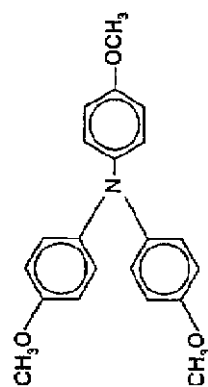
Q-51



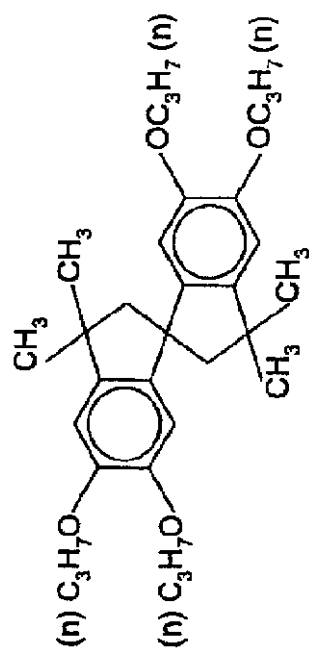
Q-52



Q-53



Q-54



10

20

30

40

【 0 1 0 2 】
【 化 4 6 】

CN1C(C)C(C)C(C)C1C(=O)OCCCCCCCCC(=O)OCC2C(C)C(C)C(C)C2CN(Cc1ccccc1)Cc2ccccc2N(C)Cc3ccccc3
$$\begin{array}{c} \text{(tert) C}_8\text{H}_{17}\text{-} \\ \text{O} \\ \text{S} \\ \text{O} \\ \text{(tert) C}_8\text{H}_{17}\text{-} \end{array} \text{NIH}_2\text{NC}_4\text{H}_9(n)$$

Chemical structure of the nickel complex of 2-tert-butylphenylthioethanol and 2-tert-butylphenol. The central nickel atom (Ni) is coordinated by two sulfur atoms (S) and two oxygen atoms (O). The sulfur atoms are part of 2-tert-butylphenylthioethanol ligands, and the oxygen atoms are part of 2-tert-butylphenol ligands. The tert-butyl groups are represented as C₈H₁₇.

本発明における保護層には、中間層と同様な水溶性高分子化合物の他、各種の顔料及び離型剤等を添加することもできる。

【 0 1 0 8 】

【 実施例 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断わりがない限り、本実施例中の「部」及び「%」は全て「質量部」及び「質量%」を表す。

【 0 1 0 9 】

[実施例 1]

(光透過率調整層用塗布液の調製)

一般式 (I) で表される化合物の具体例 (No . 2 4) に示す化合物 1 . 5 部と還元剤として例示化合物 (R - 6) 0 . 5 部を、酢酸エチル 6 . 0 部及び磷酸トリクレジル 0 . 8 部に混合し、十分に溶解した。カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート / トリメチロールプロパン (三井武田ケミカル (株) 製の商品名「タケネート D 1 1 0 N」、7 5 % 酢酸エチル溶液) 3 . 0 部をこの溶液に添加し、均一になる様に攪拌した。

別途、8 % カルボキシ変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製の商品名「K L - 3 1 8」) 水溶液 2 9 . 7 部を用意し、先の溶液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散を行った。得られた乳化液を 4 0 部のイオン交換水に添加し温度 4 0 で 3 時間かけて攪拌し、カプセル化反応を行った。この後、7 . 0 部のイオン交換樹脂「アンバーライト M B - 0 3」(オルガノ (株) 製の商品名) を添加して、更に 1 時間攪拌を行った。この様にして目的とする光透過率調整層用塗布液を得た。このカプセルの平均粒径は 0 . 3 5 μ m であった。

【 0 1 1 0 】

(感熱記録層 (A) 用塗布液の調製)

(1) ジアゾニウム塩内包カプセル液の調製

ジアゾニウム塩化合物として 3 6 5 n m に分解の最大吸収波長を有する下記化合物 (a - 1) 2 . 8 部、硫酸ジブチル 2 . 8 部、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (チバ・ガイギー社製の商品名「イルガキュア 6 5 1」) 0 . 5 6 部を、酢酸エチル 1 9 . 0 部に溶解した。更に高沸点有機溶媒であるイソプロピルピフェニルを 5 . 9 部及びリン酸トリクレジル 2 . 5 部をこの液に添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート / トリメチロールプロパン付加物 (三井武田ケミカル (株) 製の商品名「タケネート D 1 1 0 N」、7 5 % 酢酸エチル溶液) 7 . 6 部を更にこの溶液に添加し、均一に攪拌した。

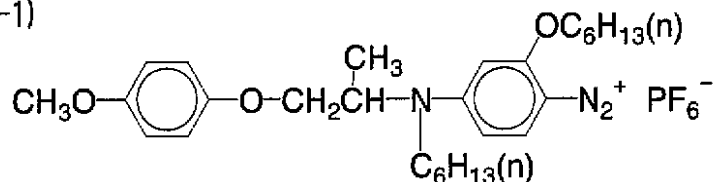
【 0 1 1 1 】

別途、1 0 % ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 2 . 0 部を加えた 6 % ゼラチン (ニッピゼラチン工業 (株) 製の商品名「M G P - 9 0 6 6」) 水溶液 6 4 部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 2 0 部を加え均一化した後、攪拌しながら温度 4 0 まで昇温し、3 時間かけてカプセル化反応を行った。この後 3 5 に液温を下げ、イオン交換樹脂「アンバーライト I R A 6 8」(オルガノ (株) 製) 6 . 5 部、「アンバーライト I R C 5 0」(オルガノ (株) 製) 1 3 部を加え、更に 1 時間攪拌する。この後イオン交換樹脂を濾過して、目的とするジアゾニウム塩内包カプセル液を得た。このカプセルの平均粒径は 0 . 6 4 μ m であった。

【 0 1 1 2 】

【 化 4 7 】

(a-1)



【 0 1 1 3 】

(2) カプラー乳化分散液の調製

10

カプラーとして下記化合物 (b - 1) を 3 . 0 部とトリフェニルグアニジン 4 . 0 部、 1 , 1 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサンを 4 . 0 部、 4 , 4 ' - (p - フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノールを 8 . 0 部、 2 - エチルヘキシル - 4 - ヒドロキシベンゾエートを 8 . 0 部、酸化防止剤として下記化合物 (b - 2) を 2 . 0 部、 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) ブタンを 2 . 0 部を酢酸エチル 1 0 . 5 部に溶解し、更に高沸点有機溶媒であるリン酸トリクレジル 0 . 4 8 部、マレイン酸ジエチル 0 . 2 4 部、「パイオニン A 4 1 C 」 (竹本油脂 (株) 製) を 1 . 2 7 部を添加した後、加熱して均一に混合した。

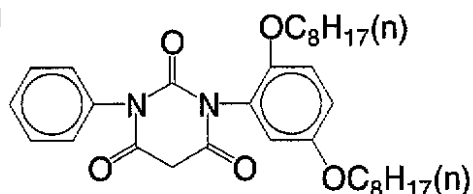
別途 8 % ゼラチン (新田ゼラチン (株) 製の商品名「 # 7 5 0 ゼラチン 」) 水溶液 9 3 部中に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液より残存する酢酸エチルを蒸発させて、目的とするカプラー乳化分散液を得た。

20

【 0 1 1 4 】

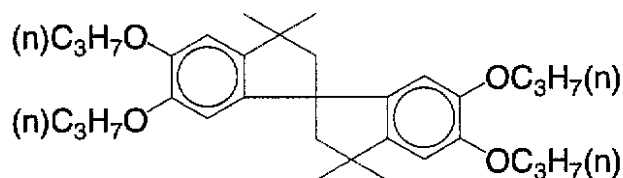
【 化 4 8 】

(b-1)



30

(b-2)



【 0 1 1 5 】

40

(3) 感熱記録層用塗布液の調製

上記のジアゾニウム塩内包カプセル液とカプラー乳化分散液、更にスチレン - ブタジエンゴム (住友ノーガタック (株) 製の商品名「 S B R : S N 3 0 7 」) を夫々、ジアゾニウム塩 / カプラーの比率が 1 / 2 となる様に、またジアゾニウム塩 / スチレン - ブタジエンゴムの比率が 1 / 6 . 4 となる様に混合し、目的とする感熱記録層 (A) 用塗布液を調製した。

【 0 1 1 6 】

(保護層用塗布液の調製)

5 . 0 % カルボキシ変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製の商品名「 K L - 3 1 8 」) 水溶液 6 1 部に、 2 0 . 5 % ステアリン酸亜鉛分散液 (中京油脂 (株) 製の商品名「

50

「ハイドリン F 1 1 5」を 2.0 部添加し、下記化合物 (c-1) の 2% 水溶液 8.4 部、フッ素系離型剤である「ME-313」(ダイキン(株)製)を 8.0 部、小麦粉澱粉である「KF-4」(籠島澱粉(株)製)0.5 部を添加し均一に攪拌した。これを母液と呼ぶことにする。

別途、イオン交換した 20% カオグロス(白石工業(株)製)水溶液 12.5 部、「ボイズ 5 3 2 A」(花王(株)製)0.06 部、「ハイドリン Z-7」(中京油脂(株)製)1.87 部、10% ポリビニルアルコール(クラレ(株)製の商品名「PVA105」)1.25 部、2% ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 0.39 部を混合して、ダイノミルにて微分散を行なった。この液を顔料液と呼ぶことにする。

上記母液 80 部に、顔料液 4.4 部を加え 30 分以上攪拌した。その後、「Wetmaster 500」(東邦化学(株)製)2.8 部を添加して更に 30 分以上攪拌して、目的とする保護層用塗布液を得た。

10

【0117】

【化 4 9】

(c-1)



【0118】

20

(感熱記録層(B)用塗布液の調液)

(1) 電子供与性染料前駆体内包カプセル液の調製

電子供与性染料前駆体として、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリドを 0.39 部、及び 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 0.19 部、2,5-tert-オクチルハイドロキノン 0.29 部、カブラ-として上記化合物(b-2)0.27 部を、酢酸エチル 0.93 部に溶解し、更に高沸点溶媒であるフェネチルクメンを 0.54 部添加して、加熱し均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン付加物(三井武田ケミカル(株)製の商品名「タケネート D 1 1 0 N」、75% 酢酸エチル溶液)1.0 部をこの溶液に添加して均一に攪拌した。

30

【0119】

別途、10% ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 0.07 部を添加した 6% ゼラチン(ニッピゼラチン工業(株)製の商品名「MGP-9066」)水溶液 36.4 部を用意し、先の電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。この様にして得られた乳化分散液を「一次乳化分散液」と呼ぶことにする。

別途、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリドを 6.0 部、及び 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 3.0 部と 2,5-tert-オクチルハイドロキノン 4.4 部を、酢酸エチル 14.4 部に溶解し、更に高沸点溶媒であるフェネチルクメンの 8.4 部を添加し均一に攪拌した溶液に、先に用いた「タケネート D 1 1 0 N」を 7.8 部、メチレンジイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製の商品名「ミリオネート MR 2 0 0」)5.9 部を添加し、均一に攪拌した。この様にして得られた溶液と 10% ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 1.2 部を、先に示した一次乳化分散液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。この様にして得られた液を「二次乳化分散液」と呼ぶことにする。この二次乳化分散液に水 60.0 部、ジエチレントリアミン 0.4 部を加え均一化した後、攪拌しながら 65 に昇温して、3.5 時間かけてカプセル化反応を行わせ、目的とする電子供与性染料前駆体内包カプセル液を得た。このカプセルの平均粒子径は 1.9 μm であった。

40

【0120】

(2) 電子受容性化合物分散液の調製

50

電子受容性化合物としてビスフェノール P の 30 部を、ゼラチン（ニッピゼラチン工業（株）製の商品名「MGP-9066」）2.0%水溶液の82.5部中に添加し、濃度2%の2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液7.5部を加えて、ボールミルにて24時間かけて分散して、分散液を作製した。この分散液に15%ゼラチン（新田ゼラチン（株）製の商品名「#750ゼラチン」）水溶液36.0部を加え均一に攪拌して、目的とする電子受容性化合物分散液を得た。この分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は0.5 μmであった。

【0121】

（3）感熱記録層用塗布液の調製

上記の電子供与性染料前駆体内包カプセル液、電子受容性化合物分散液、15%ゼラチン（新田ゼラチン（株）製の商品名「#750ゼラチン」）水溶液、スチルベン系蛍光増白剤（住友化学（株）製の商品名「Whitex-BB」）を、それぞれ電子供与性染料前駆体/電子受容性化合物の質量比が1/14、電子供与性染料前駆体/#750ゼラチンの質量比が1.1/1、電子供与性染料前駆体/蛍光増白剤の質量比が5.3/1となる様に混合し、目的とする感熱記録層（B）用塗布液を調製した。

【0122】

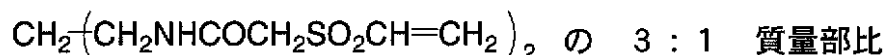
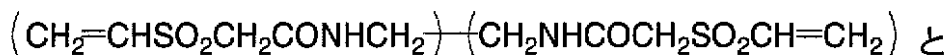
（中間層（1）用塗布液の調液）

14%ゼラチン（新田ゼラチン（株）製の商品名「#750ゼラチン」）水溶液に4%硼酸水溶液8.2部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウムの2%水溶液1.2部、及び下記化合物（d-1）の2%水溶液7.5部を添加して均一に攪拌し、目的とする中間層（1）用塗布液を調製した。

【0123】

【化50】

(d-1)



30

【0124】

（感熱記録層（C）用塗布液の調製）

（1）ジアゾニウム塩内包カプセル液の調製

ジアゾニウム塩化合物として420nmに分解の最大吸収波長を有する下記化合物（e-1）3.5部及び下記化合物（e-2）0.9部を、酢酸エチル16.4部に溶解し、更に高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニル9.8部を添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン付加物（三井武田ケミカル（株）製の商品名「タケネートD110N」、75質量%酢酸エチル溶液）4.5部、キシリレンジイソシアナート/ビスフェノールA付加物の30%酢酸エチル溶液4.2部を、この溶液に添加し、均一に攪拌した。

別途、界面活性剤として「ScraphAG-8」（日本精化（株）製の商品名）0.36部を添加した6%ゼラチン水溶液77部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、温度40℃にて攪拌しながら、3時間かけてカプセル化反応を行った。この後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂「アンパーライトIRA68」（オルガノ（株）製）6.5部、「アンパーライトIRC50」（オルガノ（株）製）13部を加え、更に一時間攪拌した。この後イオン交換樹脂を濾過して、カプセル液10部に対して0.4部の1%ハイドロキノン水溶液を添加して攪拌した。この様にして目的とするジアゾニウム塩内包カ

50

ブセル液を得た。このカプセルの平均粒径は $0.91 \mu\text{m}$ であった。

【0125】

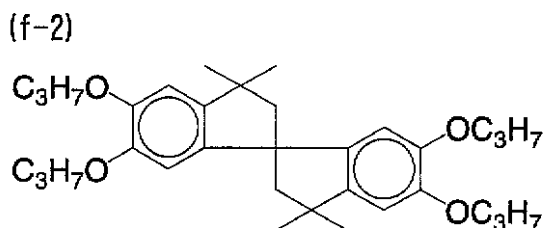
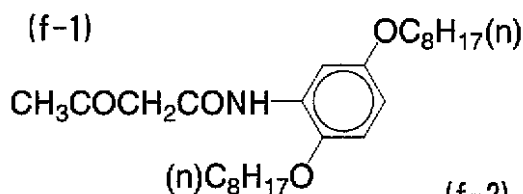
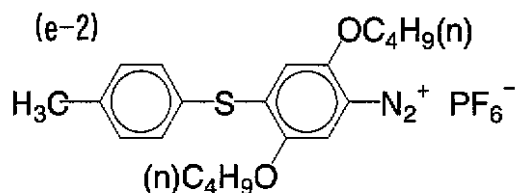
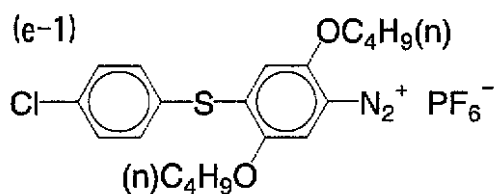
(2) カプラー分散液の調製

カプラーとして下記化合物 (f-1) を 2.4 部、トリフェニルグアニジン を 2.5 部、
1, 1 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサンを 2.5 部、4, 4' - (p -
フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノールを 3.6 部、2 - エチルヘキシル - 4 -
ヒドロキシベンゾエートを 3.2 部、下記化合物 (f-2) を 0.8 部、を酢酸エチル 8
.0 部に溶解し「パイオニン A 41C」(竹本油脂(株)製)を 1.0 部を添加した後、
加熱し均一に混合した。

別途、ゼラチン(新田ゼラチン(株)製の「#750ゼラチン」)10%水溶液 75.0 部
10 部中に加えて、ホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液より残存する酢酸エチルを
蒸発させて、目的とする乳化分散液を得た。

【0126】

【化51】



【0127】

(3) 感熱記録層用塗布塗液の調製

上記のジアゾニウム塩内包カプセル液、カプラー乳化分散液、スチレン - ブタジエンゴム
(住友ノーガタック(株)製の商品名「SBR SN307」)をジアゾニウム塩化合物
40 とカプラーの比率が 1 / 3 . 2 となる様に、またスチレン - ブタジエンゴムの質量が塗布
液のゼラチン質量と等しくなる様に混合して、目的とする感熱記録層用塗布液を調製した
。

【0128】

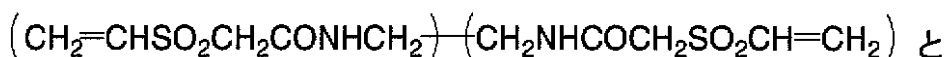
(中間層(2)用塗布液の調製)

13%ゼラチン水溶液 57 部に(4 - ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスル
ホン酸ナトリウムの 2%水溶液 0.4 部、下記化合物(g-1)の 2%水溶液 8.3 部、
「PVP - k15」(GAF五協産業(株)製の商品名)2.4 部を添加し、均一に攪拌
して目的とする中間層(2)用塗布液を調製した。

【0129】

【化 5 2】

(g-1)



$$\text{CH}_2\left(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2\right)_2 \text{ の } 3:1 \text{ 質量部比}$$

10

【0 1 3 0】

(感熱記録材料の作製)

上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用の支持体上に、メイヤーバーで感熱記録層(B)用塗布液、中間層(1)用塗布液、感熱記録層(A)用塗布液、中間層(2)用塗布液、感熱記録層(C)用塗布液、光透過率調整層用塗布液、保護層用塗布液の順に塗布し乾燥を行い、目的とする多色感熱記録材料を作製した。ここで、固形分としての塗布量は 1 m^2 当り、各々 7.12 g 、 3.28 g 、 8.33 g 、 3.13 g 、 8.06 g 、 2.50 g 、及び 1.23 g であった。

【0 1 3 1】

(熱記録)

京セラ(株)製のサーマルヘッド「KST型」を用い、(1)単位面積当りの記録エネルギーが 35 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を決め、上記の感熱記録材料を印字して、イエローの画像を記録した。(2)その記録材料を発光中心波長 420 nm 、出力 40 W の紫外線ランプ下に 10 秒照射し、再度(3)単位面積当りの記録エネルギーが 66 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を決め、印字して、マゼンタの画像を記録した。更に(4)発光中心波長 365 nm 、出力 40 W の紫外線ランプ下に 15 秒照射し、再度(5)単位面積当りの記録エネルギーが 90 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を決め、印字してシアンの画像を記録した。この結果、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した記録部分は赤色に、マゼンタとシアンが重複した部分は青色に、イエローとシアンが重複した部分は緑色に、及びイエロー、マゼンタ、シアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。未記録部は灰白色であった。

20

30

【0 1 3 2】

(評価試験)

(1)反射濃度の測定は、マクベス社製の反射濃度計「RD918」を用いて測定した。(2)耐光性の評価は、ウェザーオメーター(Atlas Electric Devices Co. 製の商品名「Weather Omeeter Ci 65」)を用いて、キセノンランプ(0.9 W/m^2)で0日、6日間、12日間かけて照射したサンプルにつき行なった。その評価は、非印字部(地肌)ではその反射濃度(イエロー成分)により評価した。反射濃度が低い方が耐光性に優れていることを示す。またイエロー、マゼンタ、シアンの画像部では、画像部の残存率(%) = [(キセノン照射後の反射濃度) / (キセノン照射前の反射濃度)] × 100により、画像部の色素の残存率(%)として求め評価した。色素の残存率が高い方が耐光性に優れていることを示す。

40

【0 1 3 3】

[実施例2]

実施例1において、一般式(I)の化合物の具体例(No. 24)に代えて具体例(No. 14)の化合物を用い、カルボキシ変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製の商品名「KL-318」)水溶液に界面活性剤として「ScrappAG-8」(日本精化(株)製の商品名)0.3部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして光透過率調整層用の塗布液を得た。このカプセルの平均粒径は $0.25 \mu\text{m}$ であった。光透過率調整層の

50

塗布液成分が異なる点を除き、感熱記録層（Ａ、Ｂ、Ｃ）、中間層（１、２）、光透過率調整層、及び保護層の作成は、実施例１と同様である。

【０１３４】

〔実施例３〕

実施例１において、一般式（Ｉ）の化合物の具体例（Ｎｏ．２４）に代えて具体例（Ｎｏ．４）の化合物を用い、カルボキシ変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製の商品名「ＫＬ－３１８」）水溶液に界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．１５部を添加したこと以外は、実施例１と同様にして光透過率調整層用の塗布液を得た。このカプセルの平均粒径は０．２μｍであった。光透過率調整層の塗布液成分が異なる点を除き、感熱記録層（Ａ、Ｂ、Ｃ）、中間層（１、２）、光透過率調整層、及び保護層の作成は、実施例１と同様である。

10

【０１３５】

〔比較例１〕

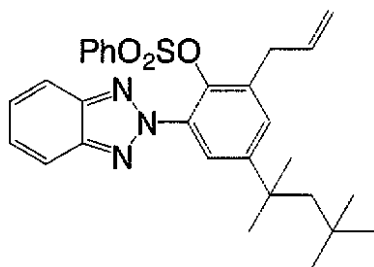
実施例１において、一般式（Ｉ）の化合物の具体例（Ｎｏ．２４）に代えて下記化合物（Ｂ－１）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして光透過率調整層の塗布液を得た。光透過率調整層の塗布液成分が異なる点を除き、感熱記録層（Ａ、Ｂ、Ｃ）、中間層（１、２）、光透過率調整層、及び保護層の作成は、実施例１と同様である。

【０１３６】

【化５３】

20

(B-1)



【０１３７】

以上の感熱記録材料につき、実施例１と同様にして、熱記録及び試験評価を行い、その結果を下記の表１～表４に示した。

30

【０１３８】

【表１】

キセノン照射日数	地肌部イエロー濃度の経時変化		
	０日	６日後	１２日後
実施例１	０	０．０９８	０．２０６
実施例２	０	０．１０５	０．２１０
実施例３	０	０．１１０	０．２１８
比較例１	０	０．１４４	０．２７５

40

【０１３９】

【表２】

	イエロー画像の耐光性		
キセノン照射日数	0日	6日後	12日後
実施例1	100	78.9	68.6
実施例2	100	76.5	69.3
実施例3	100	75.4	69.0
比較例1	100	71.0	61.2

10

【0140】

【表3】

	マゼン画像の耐光性		
キセノン照射日数	0日	6日後	12日後
実施例1	100	92.5	89.1
実施例2	100	94.4	88.4
実施例3	100	93.1	87.3
比較例1	100	88.9	84.2

20

【0141】

【表4】

	シアン画像の耐光性		
キセノン照射日数	0日	6日後	12日後
実施例1	100	80.1	69.2
実施例2	100	76.5	67.3
実施例3	100	78.2	68.0
比較例1	100	70.5	59.4

30

【0142】

実施例1～3の感熱記録材料は、いずれも光定着する波長領域における定着前の光透過率が65%以上と高く、定着後は光透過率が20%以下に減少しており、光定着性が良好であった。また、実施例1～3の感熱記録材料は、キセノン照射下の経時試験において、非印字部（地肌）のイエロー濃度が低く、（イエロー、マゼンタ、シアン）の画像部では色素残存率（%）が高く、耐光性に優れていることが分かった。一方、比較例1の感熱記録材料は、地肌部のイエロー濃度が高く、画像部では色素残存率（%）が低く、耐光性に劣っていることが分かった。

40

【0143】

【発明の効果】

本発明に依れば、支持体上に、光定着型感熱記録層及び保護層を設けた感熱記録材料において、光定着する波長領域における光透過率が定着後に減少する光透過率調整層を設けたので、定着に支障がなく定着性が良好であり、しかも定着後は、感熱記録材料の耐光性及び地肌汚れ（ステイン）を向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/18 T

(72)発明者 竹内 洋介

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H026 AA07 AA32 BB42 BB43 DD15 DD22 DD46 DD55 FF07 FF11

【要約の続き】

- P O R¹ R²、- C H₂ R³、又は- S i R⁴ R⁵ R⁶を表し、ここで該Rはアルキル基又はアリール基を、該R¹及びR²はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を、該R³はニトロ基又はメトキシ基で少なくとも1個置換したフェニル基を、該R⁴ ~ R⁶はアルキル基又はアリール基を、それぞれ表す。]

【選択図】 なし