(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3744055号

(P3744055)

(45)発行日　平成18年2月8日(2006.2.8)　(24)登録日　平成17年12月2日(2005.12.2)

(51)Int.Cl.			F I		
B41M	5/34	(2006.01)	B41M	5/18	N
B41M	5/28	(2006.01)	B41M	5/18	112
B41M	5/30	(2006.01)			

請求項の数 2　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平8-112221
(22)出願日　平成8年5月7日(1996.5.7)
(65)公開番号　特開平9-295457
(43)公開日　平成9年11月18日(1997.11.18)
審査請求日　平成14年8月5日(2002.8.5)

(73)特許権者　000122298
王子製紙株式会社
東京都中央区銀座４丁目７番５号
(72)発明者　青木　康幸
東京都江東区東雲１丁目１０番６号　新王子製紙株式会社　東雲研究センター内
(72)発明者　前田　明
東京都江東区東雲１丁目１０番６号　新王子製紙株式会社　東雲研究センター内
(72)発明者　尾村　春夫
東京都江東区東雲１丁目１０番６号　新王子製紙株式会社　東雲研究センター内
(72)発明者　福井　聡
東京都江東区東雲１丁目１０番６号　新王子製紙株式会社　東雲研究センター内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】多色感熱記録材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体と、その上に形成された感熱発色層を有し、該感熱発色層が、
（１）重合によりポリウレアおよびポリウレタンの少なくとも１種を形成する多価イソシアネート含有重合成分である高分子形成性原料のみを溶媒とし、少なくとも1種の黒系発色性染料前駆体と、少なくとも1種の青系または緑系発色性染料前駆体を溶質とする溶液を水性媒体中に乳化分散し、この乳化分散液を加熱して前記高分子形成性原料を高分子化することにより調製された複合微粒子と、
（２）赤系発色性染料前駆体の固体微粒子と、
（３）前記の黒系発色性染料前駆体、青系または緑系発色性染料前駆体、赤系発色性染料前駆体と加熱により発色反応を生じる顕色性化合物とを含有することを特徴とする多色感熱記録材料。
【請求項２】
前記青系または緑系発色性染料前駆体が、３－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）－３－（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドから選ばれる少なくとも１種からなる請求項１に記載の多色感熱記録材料。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、サーマルヘッドからの加熱印加条件の違いにより、赤と黒に発色する多色感熱記録材料に関するものである。さらに詳しく述べるならば、本発明は、低温発色である赤画像と、高温発色である黒画像の区分の明確で、かつ地肌かぶりが少なく、白色度に優れた多色感熱記録材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、染料前駆体と、この染料前駆体と、加熱下に接触してこれを呈色させる顕色剤との発色反応を利用し、加熱により両発色物質を溶融接触させ、発色画像を得るようにした感熱記録材料が広く知られている。このような感熱記録材料は、比較的安価であり、記録機器がコンパクトであり、かつその保守も容易であるため、ファクシミリ、ワードプロセッサー、各種計算機、およびその他の用途の記録媒体として、幅広い分野において使用されている。
【０００３】
感熱記録材料に対し、その用途の拡大に伴なって要求される品質も多様化しており、例えば高感度化、画像安定化、多色記録化等の要望を挙げることができる。特に多色記録手段には、強調したい文字や図形を他の部分と異なる色調によって顕著に明確に表示できるなどの利点があり、その実用化要望が高まっている。
【０００４】
多色記録系として、これまでに加熱温度の差、または熱エネルギーの差を利用する試みがなされ、種々の多色感熱記録材料が提案されている。一般に、多色感熱記録材料は、支持体上に異なる色調に発色する高温発色層と低温発色層を順次積層して構成されたものであって、これらを大別すると消色型と加色型の２種類に分けられる。
【０００５】
消色型多色感熱記録材料としては、例えば、特開昭５０－１７８６５号公報、特開昭５７－１４３２０号公報、および特開平２－８０２８７号公報に開示されているように、低温発色操作により低温発色層のみが発色し、高温発色加熱の際には、低温発色層の発色系に対して消色作用を有する消色剤が作用し、高温発色層のみが発色する方法である。この方法は発色色調を自由に選べるという長所を有するが、低温発色層に対し充分な消色効果を得るために多量の消色剤を添加する必要がある。すると、多量に添加された消色剤の作用により記録発色画像が長期保存中に退色したり、消色剤を溶融させるための熱量が余分に必要となるため、サーマルヘッドに過度の負担がかかるなどの問題があり、画像記録の信頼性や記録感度などの点に関し、必ずしも満足の得られるものではなかった。
【０００６】
これに対して加色型多色感熱記録材料は、特公昭４９－２７７０８号公報、特公昭５１－１９９８９号公報、および特開昭５１－１４６２３９号公報などに記載されているように、異なる色に発色する２層の発色層を積層し、異なる熱量を与えることにより識別可能な多色を得る方法である。この方法は、低温では上層の発色層が、発色し、高温では上下両発色層が発色し、両者の色の混合色調の画像が得られるため、下層発色層を黒色発色系とする場合に適している。加色型記録材料においては消色剤を用いないため、記録像の長期保存性に優れ、かつ比較的安価に製造できるという利点があり、また消色剤を溶融するための余分な熱を必要としないので消色型に比べて、低エネルギーで高温発色層を発色させることができるという長所がある。しかしながら加色型多色感熱記録材料は、低温発色時に熱量を与え過ぎると高温発色層の発色も一部混合するために混色が起こり、低温発色画像が鮮明になりにくく、高温発色画像と低温発色画像の区分けが十分ではないといった問題があった。また、特開昭５６－９９６９７号公報には、同一層内に発色色調が異なり、かつ平均粒子径の異なる２種類以上の染料前駆体を混在させる方法が記載されているが、やはり低温発色時に、混色が避けられず、高温発色画像と低温発色画像の区分けが悪いという問題があった。

【０００７】
また、マイクロカプセルを感熱記録材料に応用することは古くから知られており、例えば特公昭４９－７０号公報には、常温で液体状態の溶剤をカプセル化することが記載されている。発色成分を芯物質としてマイクロカプセル化する例としては、特開昭５７－１２６９５号公報、および特開昭５９－２１４６９１号公報などに記載されている。さらに特公平４－４９６０号公報、および特開平４－１０１８８５号公報には、それぞれ互いに異なる色調に発色する発色成分を溶媒に溶解し、それぞれをガラス転移温度の異なる２種以上のマイクロカプセルに含有させることにより多色化することが記載されている。しかしながら異なる色調に発色する２種以上の染料前駆体を別々にマイクロカプセル化すると、両染料前駆体のそれぞれの発色感度が低下し、感度区分けが困難となり、このため発色色調の混合が起こりやすいという問題があった。またマイクロカプセルに染料前駆体の油性液体溶液が内包されていると、圧力又は摩擦こすれにより、カプセルの破壊により地発色が起こりやすいという問題があった。

【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、支持体上に、サーマルヘッドからの加熱印加条件の違いにより赤色と黒色に発色する感熱発色層を設けた多色感熱記録材料において、低温発色である赤画像と、高温発色である黒画像の区分の明確で、かつ地肌かぶりが少なく、白色度に優れた多色感熱記録材料を提供することにある。

【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明に係る多色感熱記録材料は、支持体と、その上に形成された感熱発色層を有し、該感熱発色層が、
（１）重合によりポリウレアおよびポリウレタンの少なくとも１種を形成する多価イソシアネート含有重合成分である高分子形成性原料のみを溶媒とし、少なくとも1種の黒系発色性染料前駆体と、少なくとも1種の青系または緑系発色性染料前駆体を溶質とする溶液を水性媒体中に乳化分散し、この乳化分散液を加熱して前記高分子形成性原料を高分子化することにより調製された複合微粒子と、
（２）赤系発色性染料前駆体の固体微粒子と、
（３）前記の黒系発色性染料前駆体、青系または緑系発色性染料前駆体、赤系発色性染料前駆体と加熱により発色反応を生じる顕色性化合物とを含有することを特徴とするものである。

【００１０】
本発明の多色感熱記録材料において、前記青系または緑系発色性染料前駆体が、３－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）－３－（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドから選ばれる少なくとも１種からなるものである。

【００１２】
本発明の多色感熱記録材料において、前記複合微粒子が、重合によりポリウレアおよびポリウレタンの少なくとも１種を形成する高分子形成性原料である多価イソシアネート化合物含有重合成分のみからなる成分を溶媒とし、黒系発色性染料前駆体および青系または緑系発色性染料前駆体を溶質とする溶液を水性媒体中に乳化分散し、この乳化分散液を加熱して前記高分子形成性原料を高分子化することにより調製されたものである。

【００１３】
【発明の実施の形態】
本発明の多色感熱記録材料は、重合によりポリウレアおよびポリウレタンの少なくとも１種を形成する高分子形成性原料である多価イソシアネート化合物含有重合成分のみからなる成分を溶媒とし、黒系発色性染料前駆体および青系または緑系発色性染料前駆体を溶

質とする溶液を水性媒体中に乳化分散し、この乳化分散液を加熱して前記高分子形成性原料を高分子化することにより調製された複合微粒子と、固体微粒子状態の赤系発色性染料前駆体と、これら黒、青、赤の発色性染料前駆体と加熱下に接触してこれらを発色させる顕色性化合物とを含有する感熱発色層がシート状支持体上に設けられている。この場合、低温発色色調は固体微粒子状態で存在する赤系発色性染料前駆体の発色色調であり、高温発色色調は、前記固体微粒子状態の赤系発色性染料前駆体と複合微粒子中に存在する黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体の混色の発色色調であるが加色混合であるためほぼ黒色の発色をしめす。

【００１４】

固体微粒子状態の赤系発色性染料前駆体は、サーマルヘッドからの加熱により溶融することにより顕色性化合物と混合接触して発色する。その発色開始温度は、赤系発色性染料前駆体と顕色性化合物、および後述する増感剤等の共融点となるため、赤系発色性染料前駆体単独の融点より低くなる。通常、増感剤等の選択により、その共融点は７０℃から１００℃となるように調整する。一方、ポリウレアおよびポリウレタンより選ばれる少なくとも１種の高分子物質と黒系発色性染料前駆体および青系または緑系発色性染料前駆体を含有する複合微粒子中の染料前駆体の発色温度は固体微粒子状態で存在する赤系発色性染料前駆体の発色開始温度より高くなるように設定する。その設定の方法は、主に複合微粒子中の高分子物質の種類の選択と、染料前駆体と高分子物質との配合比率、および複合微粒子の粒子径などを適宜に調整することにより行うことができる。

【００１５】

本発明の多色感熱記録材料において使用する複合微粒子は、多価イソシアネート化合物含有重合成分のみからなる成分を溶媒として得られたポリウレア、およびポリウレタンより選ばれた少なくとも１種の高分子物質と黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体とからなるものであって、黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体と高分子物質とが分子レベルで混合し、固溶体状態で存在していると考えられる。複合微粒子の外観は、電子顕微鏡で観察するとほぼ球形をしているか、または真ん中がくぼんだヘモグロビン状であり、切断断面を観察するとその中は空隙を有していない充実固体、多数の空孔が存在する多孔質固体、又は、粒子径の五分の一以上の直径を有するような空洞部分を有する中空固体である。

【００１６】

本発明の多色感熱記録材料において使用する複合微粒子中の染料前駆体は、高分子物質中に分子レベルで混合しているため、染料前駆体単独で存在する固体微粒子状態の染料前駆体に比べると、感熱発色層中において、顕色剤微粒子あるいは増感剤微粒子との直接的な接触がほとんどない。このため、融点降下により増感された固体微粒子状態の赤系発色性染料前駆体より発色感度を低下させることができる。２色の発色感度区分けが明確にできるのは、上記のような発色開始温度調節作用が働くためであると考えられる。

低温発色時には固体微粒子状態の赤系発色性染料前駆体のみが発色するこれに対し、高温発色時には固体微粒子状態の染料前駆体と共に、複合微粒子中の染料前駆体が発色する。加色混合においては、純粋な黒にどのような色が混ざっても黒である。しかしながら、複合微粒子中の黒系発色性染料前駆体が発色した時の色調は純粋な黒とはいえず、他の色と混ざると、その色調の影響を受ける。複合微粒子中の染料前駆体が黒単独の場合には、赤系発色性染料前駆体の色調が黒系発色性染料前駆体の色調に混じるため高温発色である黒画像がやや赤味を帯びる。このため、低温発色である赤画像との区分がやや不明瞭になる傾向がある。複合微粒子中に黒系発色性染料前駆体と共に青系または緑系発色性染料前駆体を共存させておくと、赤みの色調が混色されても黒発色を発現でき、低温発色である赤画像と、高温発色である黒画像の区分が明確にできるようになる。

【００１７】

本発明において固体微粒子状態で使用される染料前駆体としては、トリアリールメタン系、ジフェニルメタン系、スピロピラン系、ラクタム系、フルオラン系などのロイコ体が好ましく使用できる。

【００１８】
本発明において、固体微粒子状態で使用できる赤系発色性染料前駆体とは、マゼンタ、赤、赤紫色等の色調に発色するもので、例えば、３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－アニリノラクタム、３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（ｐ－ニトロ）アニリノラクタム、３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（ｏ－クロロ）アニリノラクタム、３－ジメチルアミノ－７－ブロモフルオラン、３－ジエチルアミノフルオラン、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－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－ブロモフルオラン、３－ジエチルアミノ－７，８－ベンゾフルオラン、３－ジエチルアミノ－６，８－ジメチルフルオラン、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－７－ｔｅｒｔ－ブチルフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－トリルアミノ）－７－メチルフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－トリルアミノ）－７－エチルフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－クロロフルオラン、および３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－７，８－ベンゾフルオラン、３－シクロヘキシルアミノ－６－クロロフルオラン、３－ジ－ｎ－ブチルアミノ－６－メチル－７－ブロモフルオラン、３－ジ－ｎ－ブチルアミノ－７，８－ベンゾフルオランなどをあげることができる。
【００１９】
赤系発色性染料前駆体としてはさらに、３－トリルアミノ－７－メチルフルオラン、３－トリルアミノ－７－エチルフルオラン、２－（Ｎ－アセチルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－プロピオニルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－ベンゾイルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－カルボブトキシアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－ホルミルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－ベンジルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－アリルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、および２－（Ｎ－メチルアニリノ）－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、３，３－ビス（１－ｎ－ブチル－２－メチルインドール－３－イル）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、３，３－ビス（１－ｎ－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、７－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－３－メチル－１－フェニルスピロ〔（１，４－ジヒドロクロメノ〔２，３－ｃ〕ピラゾール）－４，３′－フタリド〕、７－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－３－メチル－１－ｐ－メチルフェニルスピロ〔（１，４－ジヒドロクロメノ〔２，３－ｃ〕ピラゾール）－４，３′－フタリド〕、および７－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｎ－ヘキシルアミノ）－３－メチル－１－フェニルスピロ〔（１，４－ジヒドロクロメノ〔２，３－ｃ〕ピラゾール）－４，３′－フタリド〕などをあげることができる。
【００２０】
本発明において赤系発色性染料前駆体は、水を分散媒体として、サンドグラインダー、アトライター、ボールミル、コボーミル等の各種湿式粉砕機によって粉砕し、これをポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、スルホン基変性ポリビニルアルコールなどの変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、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塩及びそれらの誘導体などの水溶性合成高分子化合物の他、必要に応じて界面活性剤、消泡剤などと共に分散媒体中に分散させ分散液とし、この分散液を感熱発色層形成用塗料の調製に用いることができる。また染料前駆体を溶剤に溶解した後、この溶液を水中で上記水溶性高分子を安定化剤として乳化分散後、この乳化液から溶剤を蒸発させ染料前駆体を固体微粒子化して使用することもできる。いずれの場合も固体微粒子状態で使用する赤系発色性染料前駆体の分散粒子の平均粒子径は、適切な発色感度を得るために０．２～３．０μｍであることが好ましく、より好ましくは０．３～１．０μｍである。

【００２１】
本発明において複合微粒子中で使用される染料前駆体としては、トリアリールメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、スピロピラン系、ラクタム系、フルオラン系などのロイコ体が好ましく使用できる。
【００２２】
本発明の、黒系発色性染料前駆体としては、３－ピロリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、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－（Ｎ－イソアミル－Ｎ－エチルアミノ）－７－（ｏ－クロロアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－２－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－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン、３－ジ－ｎ－ブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－イソアミル－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－ｎ－ヘキシル－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－〔Ｎ－（３－エトキシプロピル）－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－〔Ｎ－（３－エトキシプロピル）－Ｎ－メチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジ－ｎ－ブチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、および３－（Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン等を挙げることがことができる。
【００２３】
本発明においては、前記黒系発色性染料前駆体の中でも、３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオランが地肌かぶりを生じにくいという点で好ましい。
【００２４】
本発明における青系または緑系発色性染料前駆体とは、青、青緑、緑色に発色するもので、例えば本発明における青系または緑系発色性染料前駆体としては、３，３－ビス（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）－３－（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（４－ジエチルアミノフェニル）フタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－ｎ－ヘキシルオキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３，６－ビス（ジフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｎ－ヘキシルアミノ）－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－ジベンジルアミノフルオラン、３，３－ビス（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－４－アザフタリド、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｐ－トリルアミノ）－７－（Ｎ－フェニル－Ｎ－メチルアミノ）フルオラン、３－〔ｐ－（ｐ－アニリノアニリノ）アニリノ〕－６－メチル－７－クロロフルオラン、および３，６－ビス（ジメチルアミノ）フルオレン－９－スピロ－３′－（６′－ジメチルアミノ）フタリドなどをあげることができる。
【００２５】
特に、これらの青系または緑系発色性染料前駆体の中では、３－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）－３－（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドが、赤画像と黒画像の区分の明確な多色感熱記録材料が得られるためより好ましい。
【００２６】

本発明における複合微粒子形成に用いられる高分子形成性原料としては、多価イソシアネート化合物のみであってもよいし、又は多価イソシアネート化合物及びこれと反応するポリオールとの混合物、或いは多価イソシアネート化合物とポリオールの付加物、ビウレット体、イソシアヌレート体等の多量体であってもよい。

【００２７】

高分子形成性原料として用いられる多価イソシアネート化合物としては例えば、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′－ジメチルジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、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、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、５－イソシアネート－１－（イソシアネートメチル）－１，３，３－トリメチルシクロヘキサン、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、などがある。多価イソシアネートとポリオールとの付加物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、２，４－トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、トリレンジイソシアネートのヘキサントリオール付加物等のイソシアネートプレポリマーを用いることができる。また多価イソシアネート化合物の多量体、例えばヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等も、本発明の高分子形成性原料として用いることができる。

【００２８】

また高分子形成性原料に用いられるポリオール化合物としては、例えばエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、プロピレングリコール、２，３－ジヒドロキシブタン、１，２－ジヒドロキシブタン、１，３－ジヒドロキシブタン、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ペンタンジオール、２，５－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、１，２，６－トリヒドロキシヘキサン、フェニルエチレングリコール、１，１，１－トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン等の脂肪族ポリオール、１，４－ジ（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，３－ジ（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、ｐ－キシリレングリコール、ｍ－キシリレングリコール、α，α′－ジヒドロキシ－ｐ－ジイソプロピルベンゼン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルメタン、２－（ｐ，ｐ′－ジヒドロキシジフェニルメチル）ベンジルアルコール、４，４′－イソプロピリデンジフェノール、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４′－イソプロピリデンジフェノールのエチレンオキサイド付加物、４，４′－イソプロピリデンジフェノールのプロピレンオキサイド付加物、２－ヒドロキシアクリレートのような分子内にヒドロキシル基のあるアクリレート等が挙げられる。

【００２９】

もちろん、多価イソシアネート化合物、多価イソシアネートとポリオールの付加物及びポリオール化合物などは、上記化合物に限定されるものではなく、また、必要に応じて二種以上を併用してもよい。なお、本発明で使用される多価イソシアネート化合物、又は多価

イソシアネート化合物とポリオール化合物との付加物のうちでも、分子中にイソシアネート基を三個以上有するものを用いることが特に好ましい。

【００３０】

複合微粒子における染料前駆体と高分子物質との重量比率は、発色感度の点から複合微粒子の合計重量に対して、染料前駆体の含有量が５～８０重量％であることが好ましく、２０～５０重量％であることがより好ましい。

【００３４】

本発明で使用するポリウレア、およびポリウレタンより選ばれる少なくとも１種の高分子物質と、黒系発色性と青系または緑系発色性の染料前駆体とからなる複合微粒子を調製する他の方法としては、これら黒系発色性と青系または緑系発色性染料前駆体を高分子形成性原料である多価イソシアネート化合物のみ、又は多価イソシアネート及びこれと反応するポリオールとの混合物、或いは多価イソシアネートとポリオールとの付加物、多価イソシアネートのビウレット体、イソシアヌレート体等の多量体に溶解し、この溶液を、ポリビニルアルコール等の保護コロイド物質を溶解含有している水性媒体中に乳化分散し、さらに必要によりポリアミン等の反応性物質を混合後、この乳化分散液を加温することにより高分子形成性原料を重合させることによって高分子化し、それによって黒系発色性と青系または緑系発色性の染料前駆体と高分子物質とからなる複合微粒子を形成する方法により製造することができる。この方法は、低沸点溶媒を使用しないため、その蒸発工程が不要であるという長所があるばかりでなく、隔離性に優れた複合微粒子が得られるという特徴を有する。

【００３５】

本発明において、複合微粒子の調製に用いられる乳化剤（保護コロイド剤）としては、前述の固体微粒子状態の赤系発色性染料前駆体を分散する時に使用する水溶性高分子と同一のものを用いることができる。同時に界面活性剤、消泡剤などを使用してもよい。複合微粒子調製の際の乳化剤の使用量については特に限定はないが、一般に、複合微粒子分散物の固形分重量に対して１～５０重量％であることが好ましく、３～３０重量％程度であることがより好ましい。

【００３６】

また本発明において、必要により用いられるポリアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ピペラジン、２－メチルピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、２－ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙げられる。また本発明の目的を損なわない範囲で、他の高分子物質を含有させることもできる。

【００３７】

本発明に使用される複合微粒子中には、染料前駆体の他に、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶性蛍光染料、離型剤等が添加されていてもよい。このような添加物質は、常温で固体であることが好ましいが、液体であってもよい。黒系発色性染料前駆体、青系、緑系発色性染料前駆体がそれぞれ２種類以上の染料前駆体の混合物であってもよい。

【００３８】

本発明の感熱発色層で使用する複合微粒子中に紫外線吸収剤を含有させることは、耐光性の点から好ましく、特に２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤は、発色画像の耐光性向上効果だけでなく発色感度向上効果もあり、好ましく使用できる。また、複合微粒子調製における高分子化の際に、反応促進剤として錫化合物、ポリアミド化合物、エポキシ化合物、ポリアミン化合物などを併用してもよい。尚、ポリアミン化合物を使用する場合は、耐光性を低下させないという点から、脂肪族ポリアミン化合物を用いることが好ましい。

【００３９】

本発明において使用される複合微粒子の平均粒子径は、発色感度を考慮すると、０．１～１５μｍであることが好ましく、０．３～６．０μｍの範囲となるように調節することがより好ましい。平均粒子径が小さい程、発色感度は高くなるが、それが小さすぎると固体微粒子状態にある赤系発色性染料前駆体との感度区分が不明確になるため好ましくない。

【００４０】

本発明においては、複合微粒子中に含まれる黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体の比率は、一般に黒系発色性染料前駆体１００重量部に対し、青系または緑系発色性染料前駆体の量を２～１００重量部にすることが好ましく、より好ましくは１０～５０重量部である。また固体微粒子状態で存在させる赤系発色性染料前駆体の量は黒系発色性染料前駆体１００重量部に対して２０～６００重量部にすることが好ましく、より好ましくは５０～３００重量部である。

【００４１】

本発明の複合微粒子を使用することにより、押圧力による地発色や、白紙のまゝ長期保存した時の地肌かぶり発生を抑制することができ、そればかりでなく、発色画像の可塑剤や油による消色も著しく抑制することができる。

【００４２】

本発明において使用される顕色性化合物については特に制限はないが、一般に温度の上昇によって溶解する性質を有し、かつ上記赤、黒、青または緑の染料前駆体と接触してこれを発色させる性質を有するものから選ばれる。代表的な顕色性化合物としては４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－アセチルフェノール、４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール、４，４′－ｓｅｃ－ブチリデンジフェノール、４－フェニルフェノール、４，４′－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４′－イソプロピリデンジフェノール、４，４′－シクロヘキシリデンジフェノール、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルサルファイド、４，４′－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、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、およびビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどのフェノール性化合物をあげることができる。

【００４３】

さらに本発明において、顕色性化合物として使用できる化合物としては４－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシフタル酸ジメチル、４－ヒドロキシ安息香酸メチル、４－ヒドロキシ安息香酸プロピル、４－ヒドロキシ安息香酸－ｓｅｃ－ブチル、４－ヒドロキシ安息香酸フェニル、４－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、４－ヒドロキシ安息香酸トリル、４－ヒドロキシ安息香酸クロロフェニル、４，４′－ジヒドロキシジフェニルエーテルなどのフェノール性化合物、または、安息香酸、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、３－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸、３－イソプロピルサリチル酸、３－ベンジルサリチル酸、３－（α－メチルベンジル）サリチル酸、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの多価金属との塩などの有機酸性物質などが挙げられる。

【００４４】

本発明においては顕色性化合物としてヒドロキシル基を分子内に含むジフェニルスルホン誘導体を使用することが好ましい。例えば、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、およびビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどを挙げることができる。このような顕色性化合物は、発色画像の保存性に優れた特性を有する。これは、上記顕色性化合物のスルホン基の強い電子吸引性によるものと推測される。また、油や可塑剤などが接触しても消色しにくい発色画像を形成するためには、顕色性化合物として４，４′－ビス（ｐ－トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン、又はＮ－（ｐ－トルエンスルホニル）－Ｎ′－フェニル尿素を使用すること

が好ましい。

【００４５】

顕色性化合物は通常、染料前駆体の合計１００重量部に対し、１００～７００重量部の量で用いることが好ましく、より好ましくは１５０～４００重量部の割合で使用する。もちろん必要に応じて、２種類以上の顕色性化合物を併用することもできる。

【００４６】

本発明においては、主に発色記録画像の保存性向上のために、画像安定化剤を用いてもよい。このような画像安定化剤としては、例えば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－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，１－ビス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、４，４′－〔１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）〕ビスフェノール、および４，４′－〔１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）〕ビスフェノールなどのフェノール系の化合物、４－ベンジルオキシフェニル－４′－（２－メチル－２，３－エポキシプロピルオキシ）フェニルスルホン、４－（２－メチル－１，２－エポキシエチル）ジフェニルスルホン、および４－（２－エチル－１，２－エポキシエチル）ジフェニルスルホン等のエポキシ化合物、並びに１，３，５－トリス（２，６－ジメチルベンジル－３－ヒドロキシ－４－ｔｅｒｔ－ブチル）イソシアヌル酸などのイソシアヌル酸化合物から選ばれた１種以上を含むものを用いることができる。もちろん、画像安定化剤はこれらに限定されるものではなく、又必要に応じて２種類以上の化合物を併用することもできる。

【００４７】

感熱記録材料の感熱発色層の発色感度を調節するために、感熱発色層に熱可融性物質を増感剤として含有させることができる。増感剤としては、従来から感熱記録材料の増感剤として知られている化合物を使用することができ、例えばパラベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ－ｏ－クロルベンジル、１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン、シュウ酸ジ－ｐ－メチルベンジル、シュウ酸ジ－ｐ－クロルベンジル、１，２－ビス（３，４－ジメチルフェニル）エタン、１，３－ビス（２－ナフトキシ）プロパンなどをあげることができる。特にシュウ酸ジ－ｐ－メチルベンジルとシュウ酸ジ－ｐ－クロルベンジルを増感剤として使用すると、かぶりが少ない増感効果が得られる。

【００４８】

本発明において使用される顕色性化合物、画像安定化剤および増感剤などの添加剤は、赤系発色性染料前駆体を固体微粒子状態で使用する時と同じ方法で水中に分散させ、感熱発色層形成塗料の調製の際にこれに混合すればよい。また、これらの添加剤を溶剤に溶解し、これを水溶性高分子化合物を乳化剤として用いて水中に乳化して使用することもできる。さらには前述の複合微粒子調製方法と同様の方法で、これら化合物を含有する複合微粒子を作成し、これを感熱発色層に含有させてもよい。また画像安定化剤および増感剤は、染料前駆体を含有する複合微粒子中に含有させてもよい。特に増感剤を染料前駆体と一緒に複合微粒子に含有させることにより発色感度を所望値に調整することもできる。

【００４９】

本発明においては、感熱発色層の白色度向上、および画像の均一性向上のため、白色度が高く、平均粒子径が１０μｍ以下の微粒子顔料を感熱発色層に含有させることができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素－ホルマリン樹脂、スチレン－メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。サーマルヘッドに対するかす付着、およびスティッキングの防止のためには、吸油量が５０ｍｌ／１００ｇ以上の顔料を使用することが好ましい。顔料の配合量は、発色濃度を低下させない程の量、すなわち、感熱発色層の全固形分重量に対して５０重量％以下であることが好ましい。

【００５０】
本発明において、感熱発色層を構成する他の成分材料として、接着剤が用いられ、さらに必要により、架橋剤、ワックス類、金属石鹸、有色染料、有色顔料、および蛍光染料などを用いることができる。接着剤としては、例えばポリビニルアルコール及びその誘導体、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド－アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド－アクリル酸エステル－メタアクリル酸エステル共重合体、スチレン－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、カゼイン、ゼラチン及びそれらの誘導体等の水溶性高分子材料、並びに、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－ブタジエン－アクリル系共重合体などの水不溶性重合体のラテックスなどをあげることができる。

【００５１】
また、感熱発色層の耐水性を向上させるために、接着剤を三次元硬化させるための架橋剤を感熱発色層中に含有させることができる。例えば、グリオキザール等のアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、並びに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、および塩化マグネシウム、四ホウ酸ソーダ、四ホウ酸カリウム等の無機化合物又はホウ酸、ホウ酸トリエステル、ホウ素系ポリマー等から選ばれた少なくとも１種の架橋性化合物を感熱発色層の全固形分重量に対し１～１０重量％の範囲で用いることが好ましい。

【００５２】
感熱発色層に添加されるワックスとしては、パラフィンワックス、カルナバロウワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリオレフィンワックス、およびポリエチレンワックスなどのワックス類、並びに例えばステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、およびその誘導体などをあげることができる。特にメチロール化脂肪酸アミドを感熱発色層に添加すると、耐地肌かぶり性を悪化せずに増感効果を得ることができる。

【００５３】
感熱発色層に添加される金属石鹸としては、高級脂肪酸多価金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、およびオレイン酸亜鉛等をあげることができる。また低温発色色調に対して補色の関係にある色調を有する有色染料、および／又は有色顔料を感熱発色層中に含有させることは、印字前の記録材料の色調を調節するために好ましく用いられる。必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、感熱発色層中に、さらに撥油剤、消泡剤、粘度調節剤など各種添加剤を添加することができる。

【００５４】
本発明に用いられる支持体材料の種類、形状、寸法などには、格別の限定はなく、例えば上質紙（酸性紙、中性紙）、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、グラシン紙、樹脂ラミネート紙、ポリオレフィン系合成紙、合成繊維紙、不織布、合成樹脂フィルム等の他、各種透明支持体等も適宜選択して使用することができる。

【００５５】
本発明においては、多色感熱記録材料の付加価値を高めるために、これにさらに加工を施し、より高い機能を付与した感熱記録材料とすることができる。例えば、裏面に粘着剤、再湿接着剤、ディレードタック型の粘着剤などによる塗布加工を施すことにより粘着紙、再湿接着紙、ディレードタック紙としたり、或は磁気加工を施すことにより裏面に磁気記録可能な層を有する感熱記録材料とすることができる。特に、粘着加工、および磁気加工を施したものは多色感熱ラベルや、多色感熱磁気乗車券などの用途に有用である。また、

裏面を利用して、これに熱転写用紙、インクジェット用紙、ノーカーボン用紙、静電記録紙、ゼログラフィ用紙としての機能を付与し、両面記録が可能な記録紙とすることもできる。もちろん両面感熱記録材料とすることもできる。

【００５６】

本発明においては、感熱発色層の上に保護層を設け、感熱発色層の下に下塗層を設けることができる。これらの追加層として、従来より公知の感熱記録材料に使用されている保護層、および下塗層を利用することができる。保護層、および下塗層は、ともに顔料、および接着剤を主体とし構成される。特に保護層には、サーマルヘッドに対するスティッキングを防止する目的で、ポリオレフィンワックス、ステアリン酸亜鉛のような滑剤を添加することが好ましく、またこれを２層以上に構成することもできる。また光沢のある保護層を設けることにより、製品の付加価値を高めることもできる。下塗り層には、シリカ、焼成カオリンなどのような空隙率の高い顔料を使用することにより、その上の感熱発色層の発色感度をあげることができる。また下塗り層中にプラスチックピグメント、中空粒子、発泡体などを含有させることもその上に形成される感熱発色層の発色感度向上に効果がある。

【００５７】

本発明の感熱発色層上にＵＶ硬化樹脂、ＥＢ硬化樹脂を含む保護層を設けることもできるし、その上に、ＵＶインキ、フレキソインキなどで印刷することもできる。保護層にシリコンなどの離型剤を用いることにより本発明の感熱記録材料をライナーレスの粘着ラベルとして利用することもできる。この場合、印刷後に離型剤を塗工してもよい。

【００５８】

支持体上に上記各層を形成する方法としては、エアーナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法、スプレー法、ディップ法、バー法、およびエクストルージョン法などの既知の塗布方法のいずれを利用してもよい。また印刷機などを使用して本発明の感熱発色層塗料を部分印刷して使用することもできる。感熱発色層用塗料は、支持体の一表面に１～１０ｇ／m^2　（乾燥）となる様に塗布され、それによって感熱発色層が形成される。また、記録材料裏面からの油や可塑剤の浸透を抑制したり、又はカールコントロールのためにバック層を設けることもできる。

また感熱発色層をスーパーカレンダーやソフトカレンダーなどの既知の平滑化方法を用いて平滑化処理することは、その発色感度を高める事に効果がある。感熱発色層表面を、カレンダーの金属ロールおよび弾性ロールのいずれに当てて処理してもよい。

【００５９】

【実施例】

本発明を下記実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、特に断わらない限り、「部」および「％」はそれぞれ「重量部」および「重量％」を示す。

【００６０】

実施例１～６および比較例１

実施例１

（１）黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体含有複合微粒子の分散液の調製

黒系発色性染料前駆体として３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン５部、青系または緑系発色性染料前駆体として３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド３部を１００℃に加熱したジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート２４部に溶解し、この溶液を３５℃に冷却後、同温度の８％ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商標：ゴーセノールＧＭ－１４Ｌ）水溶液２５０部に徐々に添加し、ホモジナイザーを用い、回転数８０００rpm の撹拌によって乳化分散した後、この乳化分散液に水１００部を加えて均一化した。この乳化分散液を９０℃に昇温し、１０時間の硬化反応を行わせて、平均粒子径１．３μｍの、黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性

染料前駆体含有複合微粒子の分散液を調製した。

【００６１】

（２）赤系発色性染料前駆体、顕色性化合物、増感剤の固体分散液の調製

赤系発色性染料前駆体

３－ジエチルアミノ－７－クロロフルオラン

顕色性化合物

４，４′－イソプロピリデンジフェノール

増感剤

シュウ酸ジ－ｐ－メチルベンジル

上記赤系発色性染料前駆体、顕色性化合物、および増感剤を別個にポリビニルアルコールと下記の配合比率で混合し、各混合物を縦型サンドミル（アイメックス（株）製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．２μｍとなるように別個に粉砕、分散した。

成分	量（重量部）
赤系発色性染料前駆体、顕色性化合物または増感剤	４０
ポリビニルアルコール１０％液（重合度５００、鹸化度９０％）	４０
水	２０

【００６２】

（３）顔料分散液の調製

シリカ（ミズカシルＰ５２７、吸油量１９０ml／１００ｇ、水沢化学工業（株）製）を、ポリアクリル酸ソーダと下記の配合比率で混合し、この混合物をカウレス分散機で分散した。

成分	量（重量部）
シリカ	３０
ポリアクリル酸ソーダ０．７％溶液	７０

【００６３】

別に接着剤液として固形分濃度１０％のポリビニルアルコール（ＮＭ１１Ｑ、日本合成化学工業（株）製）水溶液、および滑剤分散液として固形分濃度２１％のステアリン酸亜鉛水性分散液（Ｚ－７、中京油脂（株）製）を用意した。

【００６４】

（４）下塗り層の形成

上記の顔料分散液と接着剤液を固形分配合比率が８５：１５となるように配合し、この塗工液をメイヤーバーを用いて坪量６０ｇ／m^2 の上質紙（中性紙）上に５．０ｇ／m^2（乾燥）塗工し、下塗り層を作製した。

【００６５】

（５）感熱発色層の形成

上記の黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体含有複合微粒子の分散液、赤系発色性染料前駆体分散液、顕色性化合物分散液、増感剤分散液、顔料分散液、接着剤液、滑剤分散液を固形分配合比率が３０：８：２５：１５：１５：３：５となるように配合し、感熱発色層塗工液を調製した。この塗工液をメイヤーバーを用いて先に形成した下塗り層の上に、５．０ｇ／m^2 の塗工量（乾燥）で塗工し乾燥して、感熱発色層を形成した。その後、スーパーカレンダーにて、感熱記録面のベック平滑度（ＪＩＳ－Ｐ８１１９）が１００～１５０秒となるように平滑化処理し、多色感熱記録材料を作製した。

【００６６】

実施例２

青系または緑系発色性染料前駆体として３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドの代わりに３－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）－３－（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリドを用いた以外は実施例１と同様にして、多色感熱記録材料を作製した。

【００６７】

実施例３

青系または緑系発色性染料前駆体として３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドの代わりに３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドを用いた以外は実施例１と同様にして、多色感熱記録材料を作製した。

【００６８】

実施例４

青系または緑系発色性染料前駆体として３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリドの代わりに３、３－ビス（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリドを用いた以外は実施例１と同様にして、多色感熱記録材料を作製した。

【００６９】

実施例５

黒系発色性染料前駆体として３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオランの代わりに３－ジ－ｎ－ブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオランをを用いた以外は実施例１と同様にして、多色感熱記録材料を作製した。

【００７１】

比較例１

下記の方法で調製した黒系発色性染料前駆体固体分散液、青系または緑系発色性染料前駆体固体分散液、実施例１と同様の赤系発色性染料前駆体分散液、顕色性化合物分散液、増感剤分散液、顔料分散液、接着剤液、滑剤分散液を固形分配合比率が５：３：８：２５：１５：１５：３：５となるように配合し、感熱発色層塗工液を調製した以外は実施例１同様に多色感熱記録紙を作製した。

（１）黒系発色性染料前駆体、青系または緑系発色性染料前駆体の固体分散液の調製

黒系発色性染料前駆体

３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン

青系または緑系発色性染料前駆体

３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド

上記黒系発色性染料前駆体、青系または緑系発色性染料前駆体を別個にポリビニルアルコールと下記の配合比率で混合し、各混合物を縦型サンドミル（アイメックス（株）製、サンドグラインダー）を用いて、平均粒子径が１．２μｍとなるように別個に粉砕、分散した。

成分	量（重量部）
黒系発色性染料前駆体、青系または緑系発色性染料前駆体	４０
ポリビニルアルコール１０％液（重合度５００、鹸化度９０％）	４０
水	２０

【００７２】

比較例２

黒系発色性染料前駆体と青系または緑系発色性染料前駆体含有複合微粒子の調製において、３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン５部、３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－３－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド３部の代わりに黒系発色性染料前駆体単独となる３－ジ－ｎ－アミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン８部にした以外は実施例１と同様に多色感熱記録材料を作製した。

【００７３】

上記の操作により得られた多色感熱記録材料の各々について試験を行なった。感熱記録は感熱印字試験装置ＴＨ－ＰＭＤ（大倉電機製）を用いて、１ライン記録時間：５msec、副走査線密度：８ライン／mm、ドット当たり印加エネルギー：０．４mJの条件下に１ラインの細線を印字し、低温印字における低温発色を行った。また、別に、この印字と並べて、１ライン記録時間：５msec、副走査線密度：８ライン／mm、ドット当たり印加エネルギー：１．５mJの条件下に１ラインの細線を印字し、高温印字における高温発色を行った。

【００７４】

このようにして得られた２細線の区分を、目視により下記の評価基準で評価した。

発色部の区分　◎：非常に明確に区分できる

○：かなり明確に区分できる

×：区分が不明瞭、またはまったく区分できない

【００７５】

また、耐地肌かぶり性を評価するために、得られた多色感熱記録材料を４０℃、９０％RHの環境下に２４時間放置した後に、その白色度（ハンター白色度、ＪＩＳ　Ｐ８１２３）を測定した。白色度が７０以上であれば実用上問題はなく、特に７５以上であれば見栄えのよい十分な白さであると評価できる。

上記試験結果を表１に示す。

【００７６】

【表１】

	発色の区分	耐地肌かぶり性
実施例１	◎	77.1
実施例２	◎	76.5
実施例３	◎	78.1
実施例４	○	77.7
実施例５	◎	73.4
比較例１	×	68.5
比較例２	×	77.6

【００７７】

【発明の効果】

表１の結果から明らかなように、本発明によって、低温発色である赤画像と、高温発色である黒画像の区分の明確で、かつ地肌かぶりが少なく、白色度に優れた多色感熱記録材料を製造することが可能となった。

フロントページの続き

審査官　川村　大輔

(56)参考文献　特開平０９－１４２０２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２７２２６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２９０５６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０９９６９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１５１３８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４０１８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０８５６０（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１４７３４４（ＪＰ，Ａ）
特開平８－９０９１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－４８１８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B41M 5/28-5/34