(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3719723号
(P3719723)
(45)発行日　平成17年11月24日(2005.11.24)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
B41M　5/30　B41M　5/18　108

請求項の数 4　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願平6-54502
(22)出願日　平成6年2月28日(1994.2.28)
(65)公開番号　特開平7-316096
(43)公開日　平成7年12月5日(1995.12.5)
審査請求日　平成12年6月28日(2000.6.28)
(31)優先権主張番号　特願平5-62772
(32)優先日　平成5年2月26日(1993.2.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平5-171160
(32)優先日　平成5年6月17日(1993.6.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平5-342419
(32)優先日　平成5年12月14日(1993.12.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　古屋　浩美
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　谷口　圭司
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　洲▲崎▼　英夫
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

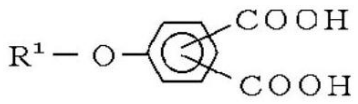
(54)【発明の名称】感熱記録材料及び該材料に使用される新規なフタル酸誘導体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

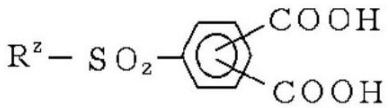
支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時に発色させる顕色剤とを主成分とする感熱発色層を有してなり、該顕色剤として下記一般式（Ｉ）、（II）及び（IV）のいずれかで表される化合物の少なくとも一種を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

【化１】



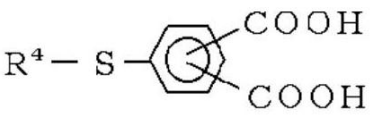
(I)

【化２】



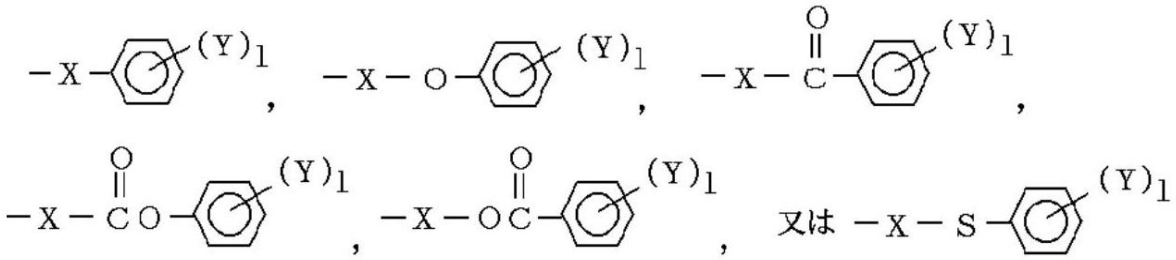
(II)

【化３】



(IV)

（式（Ｉ）、（II）及び（IV）中、R^1、R^2及びR^4は、それぞれ、飽和若しくは不飽和の分岐可能な炭素数１～１０の鎖状炭化水素基、又は以下の置換基を表す。
【化４】



ここで、Ｘは、飽和若しくは不飽和の分岐可能な炭素数１～１０の２価炭化水素基、又は、水酸基、エーテル結合若しくはカルボニル基を有していてもよい炭素数１～１０の２価炭化水素基を表す。Ｙは、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。ｌは、０～５の整数を表す。）
【請求項２】
前記支持体と前記感熱発色層との間に、熱可塑性樹脂からなるプラスチック球状微小中空粒子を主成分とする中間層を設けた請求項１に記載の感熱記録材料。
【請求項３】
プラスチック球状微小中空粒子の平均粒子径が２～１０μｍである請求項１から２のいずれかに記載の感熱記録材料。
【請求項４】
プラスチック球状微小中空粒子の中空率が９０％以上である請求項１から３のいずれかに記載の感熱記録材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は記録材料に関し、更に詳しくは記録画像の保存安定性に優れた感熱記録材料に関する。
【０００２】
【従来の技術】
通常、無色ないし淡色の電子供与性染料（ロイコ染料）と該染料を接触時に発色させる顕色剤との間の、熱、圧力等による発色反応を利用した記録材料は、種々提案されている。その一つの感熱記録材料は、特公昭４３－４１６０号、特公昭４５－１４０３９号及び特開昭４８－２７７３６号等の各公報に発表され、現像・定着等の煩雑な処理を施す必要がなく比較的簡単な装置で短時間に記録できる上に、騒音の発生も少なくコストも安い等の利点により、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベルプリンター、レコーダー等の種々の記録材料として広く利用されている。
【０００３】
感熱記録材料に用いられる発色性染料としては、例えばラクトン、ラクタム又はスピロピラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顕色剤としては従来から有酸機やフェノール性物質等が用いられている。このロイコ染料と顕色剤を用いた感熱記録材料は、画像濃度が高い上に地肌の白色度が高いことから広く利用されている。
一方、近年感熱記録方式の需要が増大するに連れて、記録画像の薬品、光、熱などに対する保存性の向上に対する要求が高まってきており、これに対応し得る記録材料の開発が強く望まれている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
記録画像の高保存安定化に対応するために、高信頼性顕色剤として、例えば特開昭５８－８２７８８号公報、特開昭６０－１３８５２号公報等にフェノールスルホン化合物が、特

開昭６１－４７２９２号公報に安息香酸金属塩が、また特開昭６２－１６９６８１号公報に置換サリチル酸化合物が提案されているが、これらの化合物を顕色剤として用いた感熱記録材料は、画像部の油脂、可塑剤、水等に対する堅牢度の点では未だ十分とは言い難い。

【０００５】

一方、記録感度を向上する手段として種々の中間層を設けることが提案されており、各種無機顔料を用いる方法や非発泡性中空粒子を中間層に用いる方法等が提案されている。しかし、これらの提案されている記録材料は、発色感度が不十分であったり記録特性が悪かったりするという欠点を有する。

【０００６】

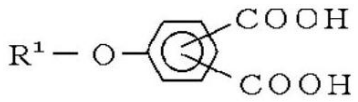
従って、本発明は上記従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、記録画像の耐油性や耐可塑剤性が高いために保存安定性に優れ、更に高速記録特性に優れた高感度の感熱記録材料を提供することをその目的とする。また、該目的を達成するために、新規な顕色剤を提供することも本発明の目的に含まれる。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

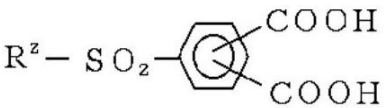
本発明によれば、支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時に発色させる顕色剤とを主成分とする感熱発色層を有してなり、該顕色剤として下記一般式（Ｉ）、（II）及び（IV）のいずれかで表される化合物の少なくとも一種を用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

【化１】



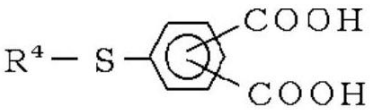
(I)

【化２】



(II)

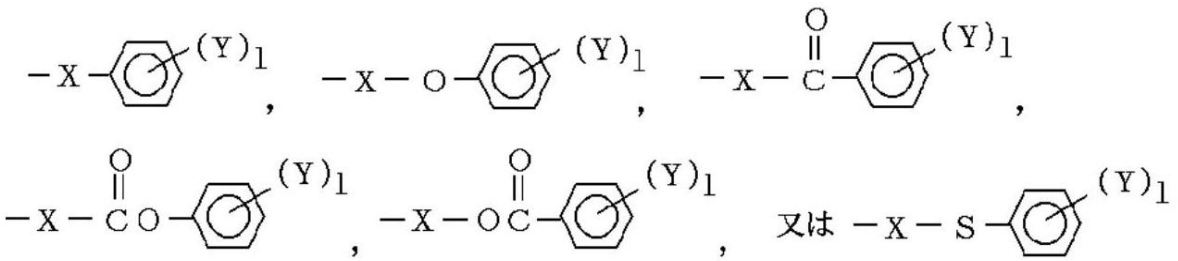
【化３】



(IV)

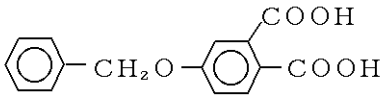
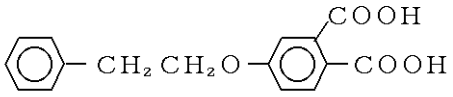
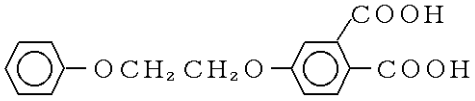
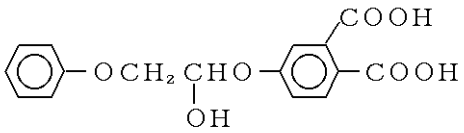
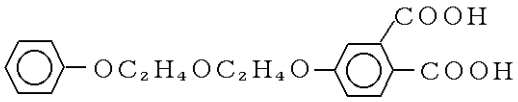
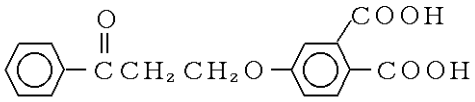
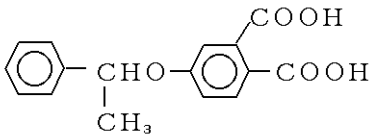
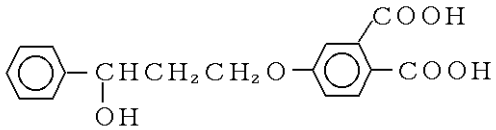
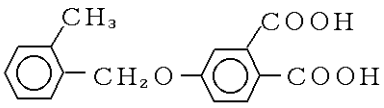
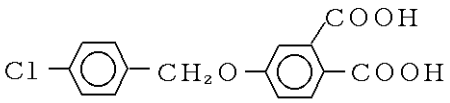
（式（Ｉ）、（II）及び（IV）中、R^1、R^2及びR^4は、それぞれ、飽和若しくは不飽和の分岐可能な炭素数１～１０の鎖状炭化水素基、又は以下の置換基を表す。

【化４】

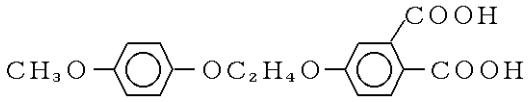
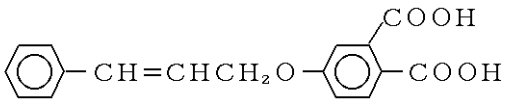
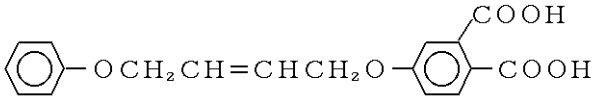
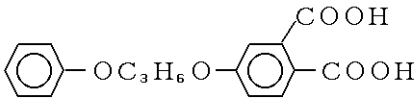
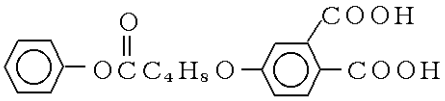
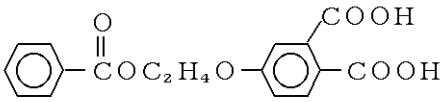
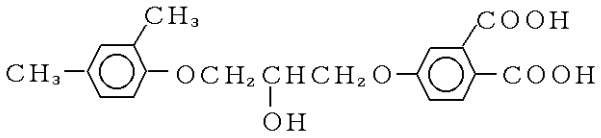
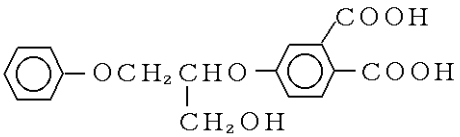
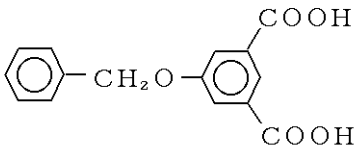


ここで、Ｘは、飽和若しくは不飽和の分岐可能な炭素数１～１０の２価炭化水素基、又は、水酸基、エーテル結合若しくはカルボニル基を有していてもよい炭素数１～１０の２価炭化水素基を表す。Ｙは、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。ｌは、０～５の整数を表す。）

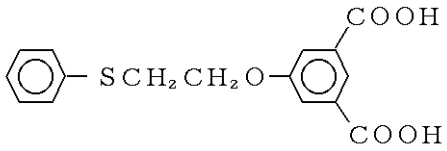
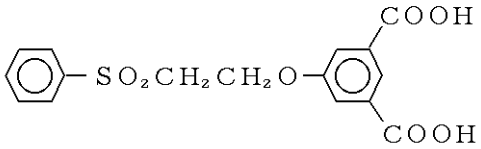
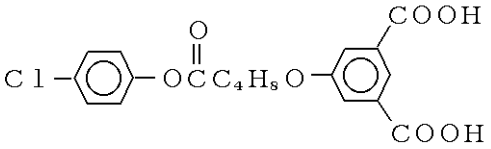
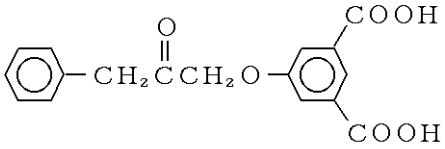
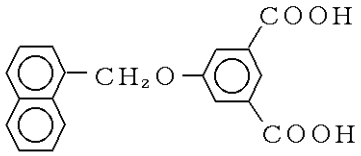
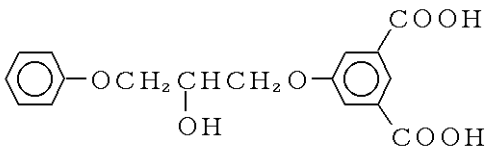
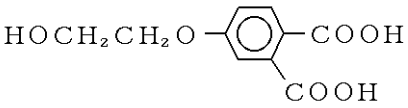
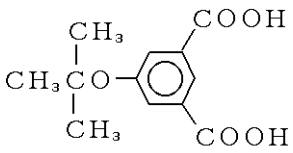
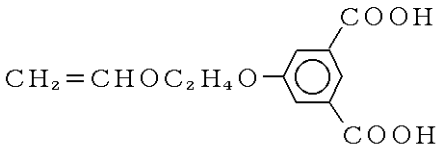
【０００８】
また、本発明によれば、前記支持体と前記感熱発色層との間に、熱可塑性樹脂からなるプラスチック球状微小中空粒子を主成分とする中間層を設けたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。
【００１０】
本発明の感熱記録材料は、顕色剤として前記一般式（Ｉ）～（IV）で表わされる化合物の少なくとも一種を用いたことから、記録画像の保存安定性（特に耐油性、耐可塑剤性）に優れたものとなる。更に、本発明では支持体と前記感熱発色層との間にプラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設けることにより、熱感度に優れた高速記録に適したものとなる。
【００１１】
本発明で用いられる前記一般式（Ｉ）で表わされる化合物の具体例としては、下記表１に示すようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００１２】
【表１－（１）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ｉ－１	
Ｉ－２	
Ｉ－３	
Ｉ－４	
Ｉ－５	
Ｉ－６	
Ｉ－７	
Ｉ－８	
Ｉ－９	
Ｉ－１０	

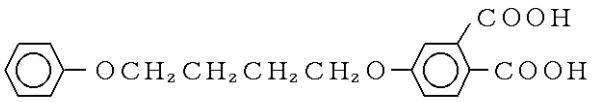
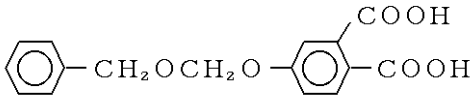
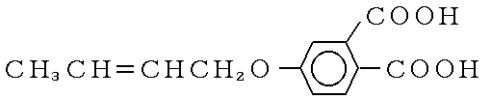
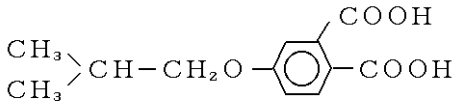
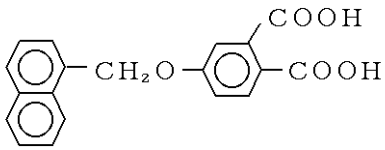
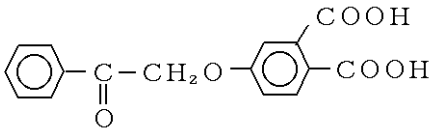
【００１３】
【表１－（２）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ｉ－１１	
Ｉ－１２	
Ｉ－１３	
Ｉ－１４	
Ｉ－１５	
Ｉ－１６	
Ｉ－１７	
Ｉ－１８	
Ｉ－１９	

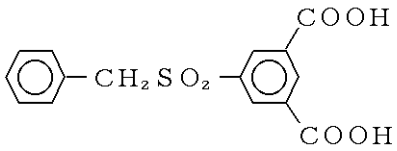
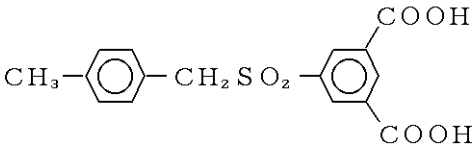
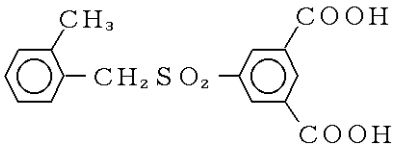
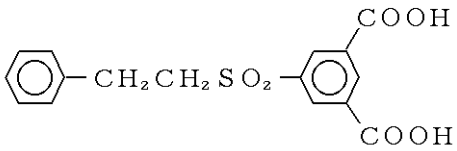
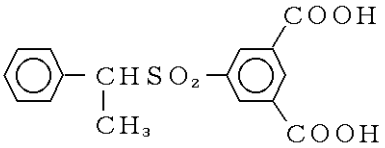
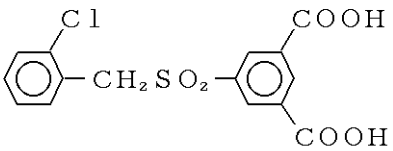
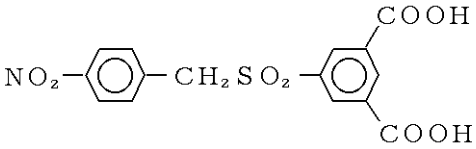
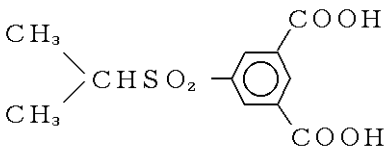
【００１４】
【表１－（３）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ｉ－２０	
Ｉ－２１	
Ｉ－２２	
Ｉ－２３	
Ｉ－２４	
Ｉ－２５	
Ｉ－２６	
Ｉ－２７	
Ｉ－２８	

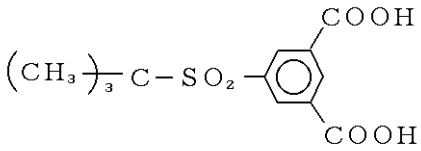
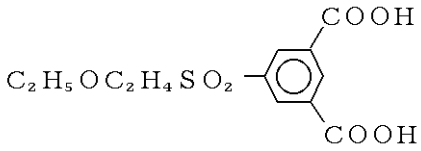
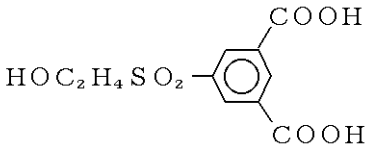
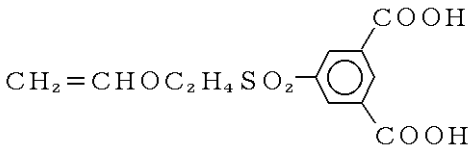
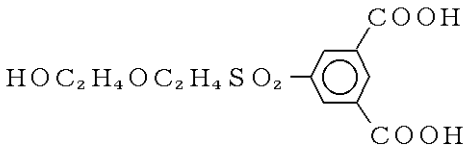
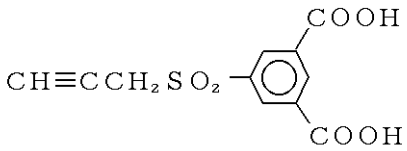
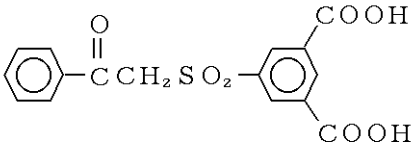
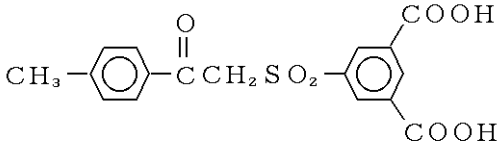
【００１５】
【表１－（４）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ｉ－２９	
Ｉ－３０	
Ｉ－３１	
Ｉ－３２	
Ｉ－３３	
Ｉ－３４	

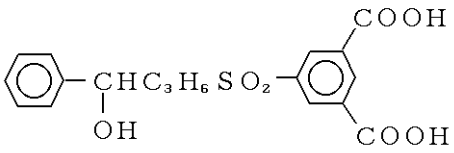
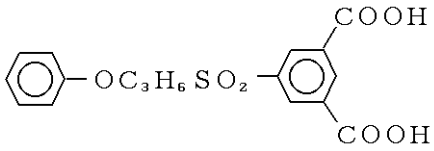
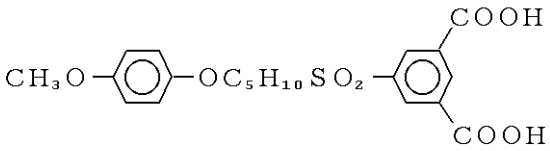
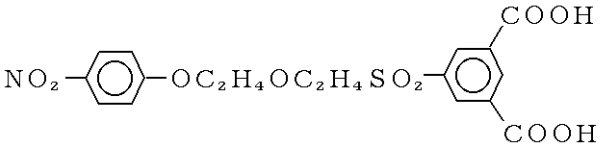
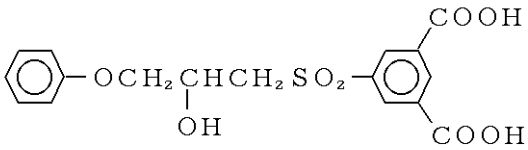
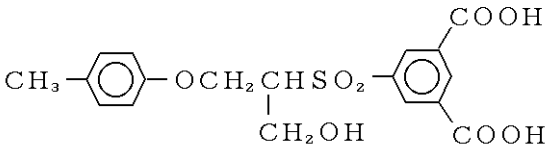
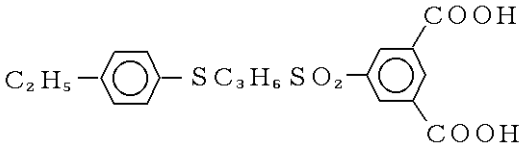
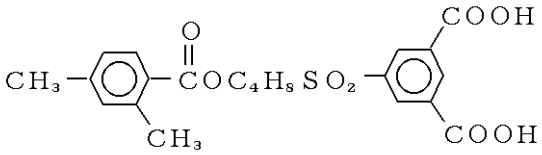
【００１６】
また、本発明で用いられる前記一般式（ＩＩ）で表わされる化合物の具体例としては、下記表２に示すようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００１７】
【表２－（１）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
ＩＩ－１	
ＩＩ－２	
ＩＩ－３	
ＩＩ－４	
ＩＩ－５	
ＩＩ－６	
ＩＩ－７	
ＩＩ－８	

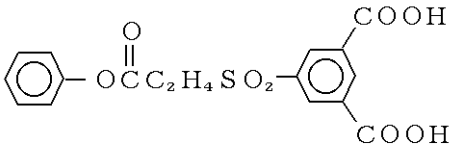
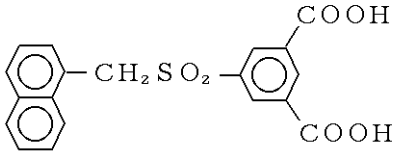
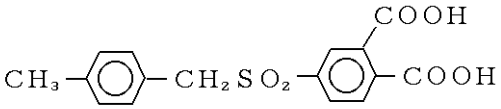
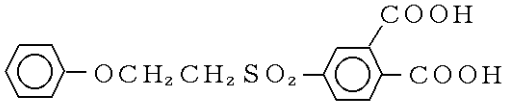
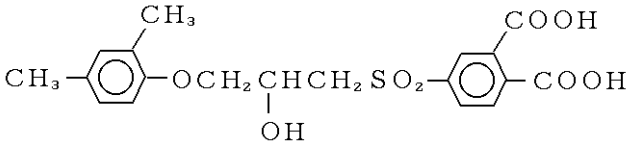
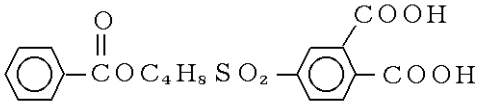
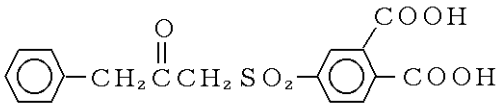
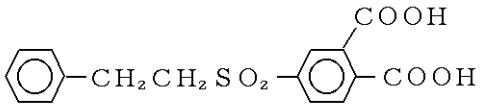
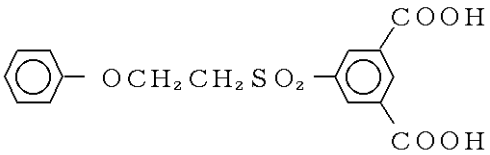
【００１８】
【表２－（２）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
ＩＩ－９	
ＩＩ－１０	
ＩＩ－１１	
ＩＩ－１２	
ＩＩ－１３	
ＩＩ－１４	
ＩＩ－１５	
ＩＩ－１６	

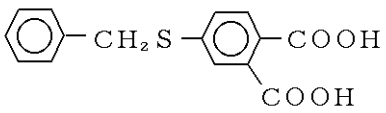
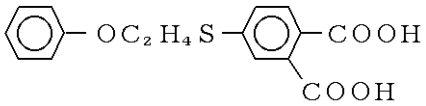
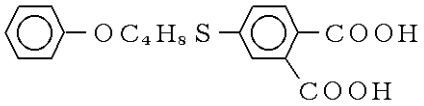
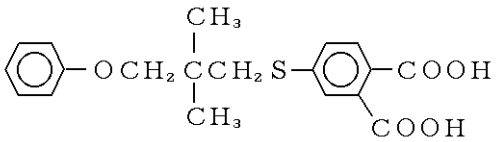
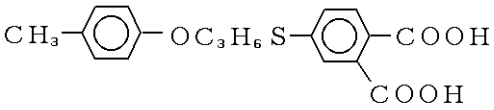
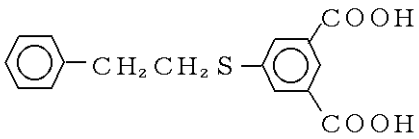
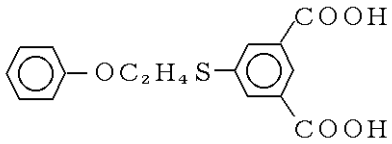
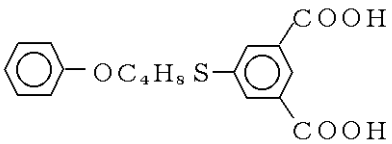
【００１９】
【表２－（３）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
ＩＩ－１７	
ＩＩ－１８	
ＩＩ－１９	
ＩＩ－２０	
ＩＩ－２１	
ＩＩ－２２	
ＩＩ－２３	
ＩＩ－２４	

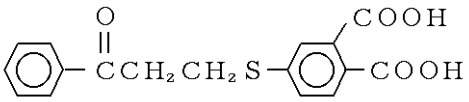
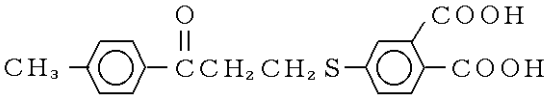
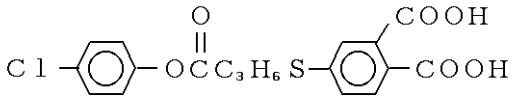
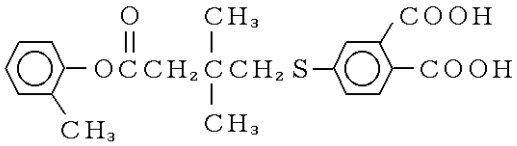
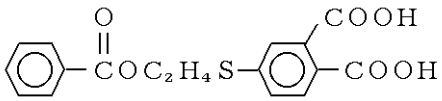
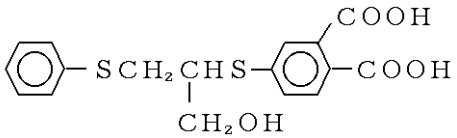
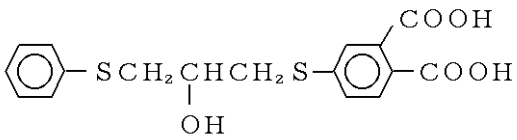
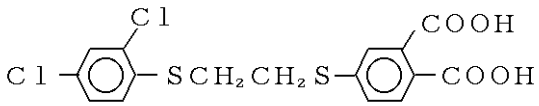
【００２０】
【表２－（４）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
ＩＩ－２５	
ＩＩ－２６	
ＩＩ－２７	
ＩＩ－２８	
ＩＩ－２９	
ＩＩ－３０	
ＩＩ－３１	
ＩＩ－３２	
ＩＩ－３３	

【００２５】
また、本発明で用いられる前記一般式（IV）で表わされる化合物の具体例としては、下記表４に示すようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００２６】
【表４－（１）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ⅳ－１	
Ⅳ－２	
Ⅳ－３	
Ⅳ－４	
Ⅳ－５	
Ⅳ－６	
Ⅳ－７	
Ⅳ－８	

【００２７】
【表４－（２）】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ⅳ－９	
Ⅳ－１０	
Ⅳ－１１	
Ⅳ－１２	
Ⅳ－１３	
Ⅳ－１４	
Ⅳ－１５	
Ⅳ－１６	

【００２８】
本発明において、支持体と感熱発色層との間にプラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設けた場合には、該中間層は断熱層として作用し、サーマルヘッド等からの熱エネルギーの効率的活用による感度向上をもたらす。特に、プラスチック中空粒子の平均粒子径が２～１０μｍで且つ中空率を９０％以上とすることにより、柔軟性が更に良好となり、ヘッドとの密着性が向上してドット再現性が良好となる。
【００２９】
本発明で用いられる中空粒子は熱可塑性樹脂を殻としており、内部に空気その他の気体を含有して発泡状態となっている微小中空粒子であり、平均粒子径は２～１０μｍのものが

用いられる。この平均粒子径（粒子外径）が２μｍより小さいものは、任意の中空率にすることが難かしい等の生産上の問題があり、逆に１０μｍより大きいものは塗布乾燥後の表面平滑性が低下するためにサーマルヘッドとの密着性が低下し、感度向上効果が低下する。従って、該粒子は粒子径が前記範囲にあると共に粒子径のバラツキが少ないものが好ましい。

【００３０】

更に、本発明で用いられる微小中空粒子は、その断熱効果を勘案すると中空率５０％以上のものが好ましく、９０％以上のものが更に好ましい。中空率が低いものは、断熱効果が不充分なためにサーマルヘッドからの熱エネルギーが支持体を通じて感熱記録材料の外へ放出され、感度向上効果が劣る。なお、ここで言う中空率とは中空粒子の外径と内径の比であり、下式で表されるものである。

中空率＝（中空粒子の内径）／（中空粒子の外径）×１００

【００３１】

本発明で用いる微小中空粒子は、前記したように熱可塑性樹脂を殻とするものであるが、該樹脂としては特に塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

【００３２】

本発明においては、場合により上記中間層に無機又は／及び有機顔料を含有させることができるが、この場合の顔料としては吸油量３０ｍｌ／１００ｇ以上、好ましくは８０ｍｌ／１００ｇ以上のものが選択される。これらの無機又は／及び有機顔料としては、この種の感熱記録材料に慣用される顔料中の一種又は二種以上を選択することができる。その具体例としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク及び表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機顔料の他、尿素－ホルマリン樹脂粉末、スチレン／メタクリル酸共重合体粉末、ポリスチレン樹脂粉末などの有機顔料を挙げることができる。

【００３３】

本発明で用いられるロイコ染料としては、一般にこの種のロイコ系記録材料で知られているロイコ染料が単独又は２種以上混合して使用され、例えば、トリフエニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、チオフェルオラン系、キサンテン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサンテン系、ビスラクトン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば以下に示すようなものが挙げられる。

【００３４】

３，３－ビス（ｐ－ジメチルアニリノ）－フタリド、
３，３－ビス（ｐ－ジメチルアニリノ）－６－ジメチルアミノフタリド（別名クリスタルバイオレツトラクトン）、
３，３－ビス(ｐ－ジメチルアニリノ)－６－ジエチルアミノフタリド、
３，３－ビス（ｐ－ジメチルアニリノ）－６－クロルフタリド、
３，３－ビス（ｐ－ジブチルアニリノ）フタリド、
３－シクロヘキシルアミノ－６－クロルフルオラン、
３－ジメチルアミノ－５，７－ジメチルフルオラン、
３－ジエチルアミノ－７－クロルフルオラン、
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－７，８－ベンゾフルオラン、
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－クロルフルオラン、
３－（Ｎ－ｐ－トリル－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－ピロリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
２－（ｍ－トリフロロメチルアニリノ）－６－ジエチルアミノフルオラン、
２－｛３，６－ビス（ジエチルアミノ）－９－（ｏ－クロルアニリノ）キサンチル安息香

酸ラクタム}、
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｍ－トリクロルメチルアニリノ）フルオラン、
３－ジエチルアミノ－７－（ｏ－クロルアニリノ）フルオラン、
３－ジブチルアミノ－７－（ｏ－クロルアニリノ）フルオラン、
３－ジアミルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－メチル－Ｎ－アミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－メチル－Ｎ－イソプロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－メチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソプロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－メチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－メチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－ジエチルアミノ－６－クロル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－２－エトキシプロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－テトラフルフリルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－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－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、
３－ジエチルアミノ－５－メチル－７－（Ｎ，Ｎ－ジベンジルアミノ）フルオラン、
ベンゾイルロイコメチレンブルー、
６'－クロル－８'－メトキシ－ベンゾインドリノ－スピロピラン、
６'－ブロモ－８'－メトキシ－ベンゾインドリノ－スピロピラン、
３－（２'－ヒドロキシ－４'－ジメチルアニリノ）－３－（２'－メトキシ－５'－クロルフエニル）フタリド、
３－（２'－ヒドロキシ－４'－ジメチルアニリノ）－３－（２'－メトキシ－５'－ニトロフエニル）フタリド、
３－（２'－ヒドロキシ－４'－ジエチルアニリノ）－３－（２'－メトキシ－５'－トリル）フタリド、
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（２'，４'－ジメチルアニリノ）フルオラン、
３－（２'－メトキシ－４'－ジメチルアニリノ）－３－（２'－ヒドロキシ－４'－クロル－５'－トリル）フタリド、
３－モルホリノ－７－（Ｎ－プロピル－トリフロロメチルアニリノ）フルオラン、
３－ピロリジノ－７－トリフロロメチルアニリノフルオラン、
３－ジエチルアミノ－５－クロル－７－（Ｎ－ベンジル－トリフロロメチルアニリノ）フルオラン、
３－ピロリジノ－７－（ジ－ｐ－クロルフエニル）メチルアミノフルオラン、
３－ジエチルアミノ－５－クロル－７－（α－フエニルエチルアミノ）フルオラン、
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｐ－トルイジノ）－７－（α－フエニルエチルアミノ）フルオラン、
３－ジエチルアミノ－７－（ｏ－メトキシカルボニルフエニルアミノ）フルオラン、
３－ジエチルアミノ－５－メチル－７－（α－フエニルエチルアミノ）フルオラン、
３－ジエチルアミノ－７－ピペリジノフルオラン、
２－クロロ－３－（Ｎ－メチルトルイジノ）－７－（ｐ－Ｎ－ブチルアニリノ）フルオラン、
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－５、６－ベンゾ－７－α－ナフチルアミノ－４'－ブロモフルオラン、
３－（Ｎ－ベンジル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－５、６－ベンゾ－７－α－ナフチル

アミノ－４’－ブロモフルオラン、
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－メシチジノ－４’、５’－ベンゾフルオラン、
３－（ｐ－ジメチルアニリノ）－３－｛１，１－ビス（ｐ－ジメチルアニリノ）エチレン－２－イル｝フタリド、
３－（ｐ－ジメチルアニリノ）－３－｛１，１－ビス（ｐ－ジメチルアニリノ）エチレン－２－イル｝－６－ジメチルアミノフタリド、
３－（ｐ－ジメチルアニリノ）－３－（１－ｐ－ジメチルアニリノ－１－フェニルエチレン－２－イル）フタリド、
３－（ｐ－ジメチルアニリノ）－３－（１－ｐ－ジメチルアニリノ－１－ｐ－クロルフェニルエチレン－２－イル）－６－ジメチルアミノフタリド、
３－（４'－ジメチルアミノ－２'－メトキシ）－３－（１''－ｐ－ジメチルアニリノ－１''－ｐ－クロルフェニル－１''，３''－ブタジエン－４''－イル）ベンゾフタリド、
３－（４'－ジメチルアミノ－２'－ベンジルオキシ）－３－（１''－ｐ－ジメチルアニリノ－１''－フェニル－１''，３''－ブタジエン－４''－イル）ベンゾフタリド、
３，６－ビス（ジメチルアミノ）フルオレンスピロ（９，３'）－６'－ジメチルアミノフタリド、
３－ジメチルアミノ－６－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、
３，３－ビス｛２－（ｐ－ジメチルアニリノ）－２－（ｐ－メトキシフェニル）エテニル｝－４，５，６，７－テトラクロルフタリド、
３－ビス｛１，１－ビス（４－ピロリジノフェニル）エチレン－２－イル｝－５，６－ジクロル－４，７－ジブロモフタリド、
ビス（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－１－ナフタレンスルホニルメタン、
ビス（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－１－ｐ－トリルスルホニルメタン等。

【００３５】

また、本発明においては、顕色剤として前記一般式（Ｉ）～（IV）で表わされる化合物の少なくとも一種が用いられるが、更に必要に応じて他の電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等を併用することができ、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００３６】

４,４'－イソプロピリデンビスフェノール、
４,４'－イソプロピリデンビス（ｏ－クレゾール)、
４,４'－セカンダリーブチリデンビスフェノール、
４,４'－イソプロピリデンビス（ｏ－ターシャリーブチルフェノール)、
４,４'－シクロヘキシリデンビスフェノール、
４,４'－イソプロピリデンビス（２－クロルフェノール)、
２,２'－メチレンビス（４－メチル－６－ターシャリーブチルフェノール)、
２,２'－メチレンビス（４－エチル－６－ターシャリーブチルフェノール)、
４,４'－セカンダリーブチリデンビス(６－ターシャリーブチル－２－クレゾール）、
１,１,３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－シクロヘキシルフェニル）ブタン、
４,４'－チオビス（６－ターシャリーブチル－２－クレゾール）、
２,４'－ジフェノールスルホン、
２，２’－ジアリル－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、
３，４’－ジヒドロキシ－４’－メチルジフェニルスルホン、
４－イソプロポキシ－４'－ヒドロキシジフェニルスルホン、
４－ベンジロキシ－４'－ヒドロキシジフェニルスルホン、
４,４'－ジフェノールスルホキシド、
Ｐ－ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

Ｐ－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、
プロトカテキユ酸ベンジル、
没食子酸ステアリル、
没食子酸ラウリル、
没食子酸オクチル、
１,７－ビス（４－ヒドロキシフェニルチオ）－３,５－ジオキサヘプタン、
１,５－ビス（４－ヒドロキシフェニルチオ）－３－オキサペンタン、
１,３－ビス（４－ヒドロキシフェニルチオ）－プロパン、
フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、
Ｎ,Ｎ'－ジフェニルチオ尿素、
Ｎ,Ｎ'－ジ（ｍ－クロロフェニル）チオ尿素、
サリチルアニリド、
チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、
１－アセチルオキシ－２－ナフトエ酸の亜鉛塩、
２－アセチルオキシ－３－ナフトエ酸の亜鉛塩、
２－アセチルオキシ－１－ナフトエ酸の亜鉛酸、
ビス－（４－ヒドロキシフェニル）酢酸メチルエステル、
ビス－（４－ヒドロキシフェニル）酢酸ベンジルエステル、
４－｛β－（ｐ－メトキシフェノキシ）エトキシ｝サリチル酸、
１,３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ベンゼン、
１,４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ベンゼン、
４,４'－ジフェノールスルホン、
３,３'－ジアリル－４,４'－ジフェノールスルホン、
α,α－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－α－メチルトルエン、
チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、
テトラブロモビスフェノールＡ、
テトラブロモビスフェノールＳ、
４,４'－チオビス（２－メチルフェノール)、
４,４'－チオビス（２－クロルフェノール)、
ｐ－ニトロ安息香酸亜鉛、
１，３，５－トリス（４－ｔｅｒｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）イソシアヌル酸、
２，２－ビス（３，４'－ジヒドロキシフェニル）プロパン、
ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルフィド等。

【００３７】

本発明の感熱記録材料を得るためには、ロイコ染料と顕色剤及び後記補助成分を含む感熱発色層を支持体上に設ければ良く、該感熱記録材料に前記の中間層を設ける場合は、支持体上に前記のプラスチック球状中空粒子を結合支持させて中間層を形成した後に、該中間層上に前記の感熱発色層を設ければ良い。この場合、感熱発色層や中間層の形成に使用される結合剤としては、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができる。このような結合剤の具体例を挙げると、例えば、以下のものが挙げられる。

【００３８】

ポリビニルアルコール；澱粉及びその誘導体；メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリル酸ソーダ；ポリビニルピロリドン；アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体；アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体；スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩；イソブチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩；ポリアクリルアミド；アルギン酸ソーダ；ゼラチン；カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体等のエ

マルジョン；スチレン／ブタジエン共重合体やスチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体等のラテックス類等。

【００３９】

本発明においては、更に感度向上剤として、種々の熱可融性物質を感熱発色層に添加することができ、ここで使用される熱可融性物質の具体例としては以下に示すものが挙げられるが、これらに限られるわけではない。

【００４０】

ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類；ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド類；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類；ｐ－ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、ｐ－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、β－ベンジルオキシナフタレン、β－ナフトエ酸フェニルエステル、1－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸フェニルエステル、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸メチルエステル、ジフェニルカーボネート、グアヤコールカーボネート、テレフタル酸ジベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、１，４－ジメトキシナフタレン、１，４－エトキシナフタレン、１，４－ジベンジルオキシナフタレン、１，２－ビス（フェノキシ）エタン、１，２－ビス（３－メチルフェノキシ）エタン、１，２－ビス（４－メチルフェノキシ）エタン、１，４－ビス（フェノキシ）ブタン、１，４－ビス（フェノキシ）－２－ブテン、１，２－ビス（４－メトキシフェニルチオ）エタン、ジベンゾイルメタン、１，４－ビス（フェニルチオ）ブタン、１，４－ビス（フェニルチオ）－２－ブテン、１，２－ビス（４－メトキシフェニルチオ）エタン、１，３－ビス（２－ビニルオキシエトキシ）ベンゼン、１，４－ビス（２－ビニルオキシエトキシ）ベンゼン、ｐ－（２－ビニルオキシエトキシ）ビフェニル、ｐ－アリールオキシビフェニル、ｐ－プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、１，３－ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、１，１－ジフェニルエタノール、１，１－ジフェニルプロパノール、ｐ－（ベンジルオキシ）ベンジルアルコール、１，３－ジフェノキシ－２－プロパノール、Ｎ－オクタデシルカルバモイル－ｐ－メトキシカルボニルベンゼン、Ｎ－オクタデシルカルバモイルベンゼン、蓚酸ジベンジルエステル、蓚酸ビス（４－メチルベンジル）、蓚酸ビス（４－クロロベンジル）、１，５－ビス（ｐ－メトキシフェニルオキシ）－３－オキサペンタン、１，２－ビス（４－メトキシフェノキシ）プロパン等。

【００４１】

また、本発明においては、必要に応じてこの種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、滑剤、圧力発色防止剤等を感熱発色層に添加することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素－ホルマリン樹脂、スチレン／メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、滑剤としては、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、動物性、植物性、鉱物性又は石油系の各種ワックス類等が挙げられる。

【００４２】

なお、本発明では、中間層と感熱発色層との間に、必要に応じて別の中間層として顔料、結合剤、熱溶融性物質等を含有する層を設けることができる。

更に、本発明の感熱記録材料は、記録画像の保存安定性を向上させたり記録材料への筆記性向上等の目的により、感熱発色層の上に保護層を設けることも可能である。この場合、保護層を構成する成分としては前記の顔料、結合剤、熱溶融性物質等を用いることができる。

【００４３】

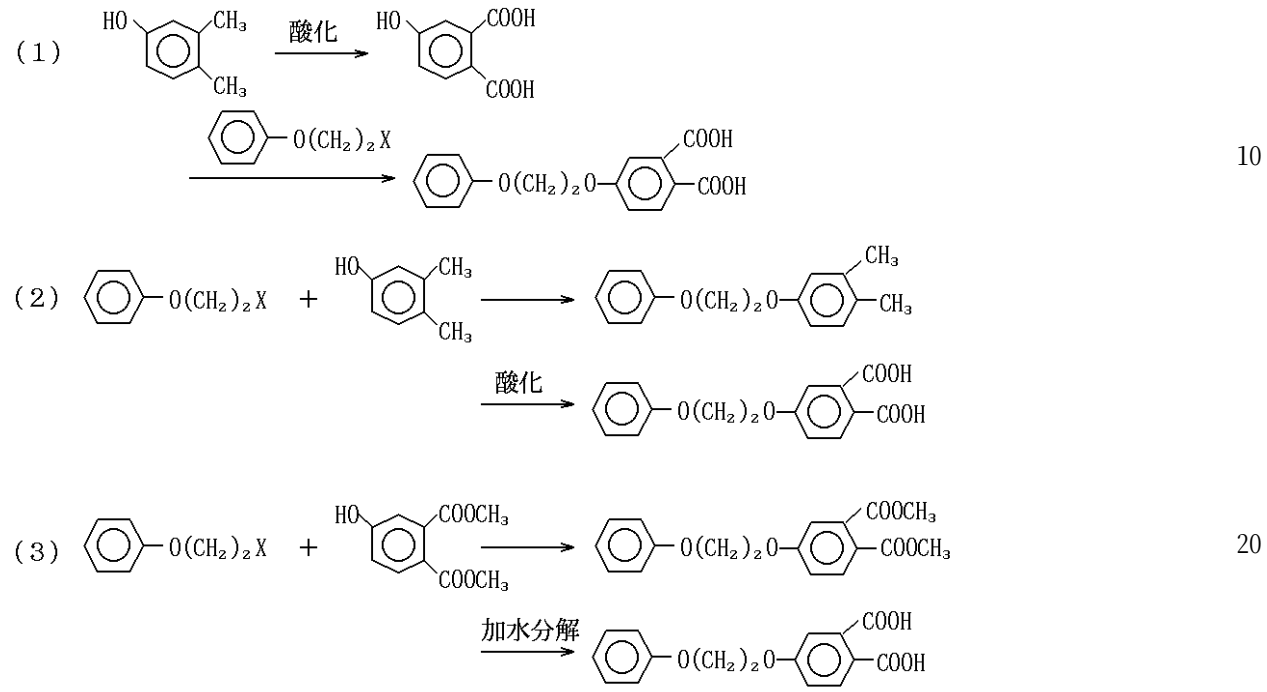
本発明の感熱記録材料に使用される顕色剤のうち、表１－（１）に示される具体例Ｎｏ．Ｉ－３及び表１－（４）に示される具体例Ｎｏ．Ｉ－２９は新規化合物でこれらの化合物は優れた顕色能を持ち、耐油性及び耐可塑剤性において画像部及び地肌部の保存安定性に

優れた記録画像を提供することができる化合物である。

【００４４】

これらの化合物はたとえば一般式（Ｉ）で示される化合物は下記の（１）～（３）等の反応により得ることができる。

【化７】



なお、上記反応式中、Ｘはハロゲン原子を示す。また上記以外にも通常既知の化学反応が用いられる。また、前記一般式（II）～（IV）で示される化合物についても同様な合成方法が用いられる。ただし一般式（III）で示される化合物は加水分解工程を経由する反応は好ましくない。

【００４５】

製造の具体的な方法としては、たとえば、具体例Ｎｏ．Ｉ－２９の化合物は４－ヒドロキシフタル酸ジメチルエステルと４－ハロゲノ－１－フェノキシブタンをアルカリ存在下で反応させ、得られた反応生成物をアルカリ条件下で加水分解させることにより得ることができる。この反応で使用されるアルカリとしては、水酸化カリウム又は、水酸化ナトリウムが好ましい。また、上記フェノキシブタン誘導体のハロゲン置換基としては臭素原子又は、塩素原子が好ましい。なお、本反応で使用される溶媒は原料の４－ヒドロキシフタル酸ジメチルエステルと４－ハロゲノ－１－フェノキシブタンを溶解し、かつ該溶液中に少量のアルカリ水溶液が均質に溶解可能な溶媒が好ましく、エタノール、メタノール、ジメチルスルホキシド等が好ましく用いられる。このとき高沸点溶媒を用いることにより反応時間を短縮することが可能となる。また、原料が完溶しない溶媒でも、分散状態あるいは他の良溶媒との組み合わせにより用いることができる。さらに、必要に応じて相間移動触媒などを用いることもできる。

反応により生成した置換フタル酸メチルエステルは、アルカリの存在下で加水分解され目的とする具体例の化合物が得られる。この場合の加水分解反応は、置換フタル酸メチルエステルと水の両者を溶解する溶媒を使用してもよいが、溶媒不在で行なうこともできる。そして、溶媒を使用しない場合、５～１０重量％程度の苛性アルカリを含んだ大量のアルカリ水中で約１００℃の高温で行なうことが望ましい。このときアルカリの使用量は３倍ｍｏｌ程度以上が好ましく用いられる。

【００４６】

加水分解工程は、アルカリ水のみで行なう場合、初期の分散状態から反応が進みハーフエ

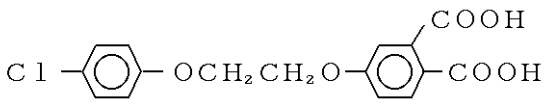
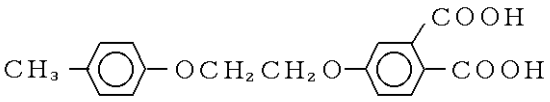
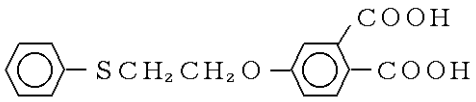
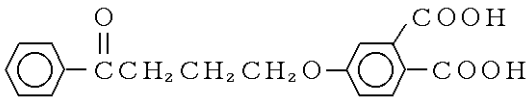
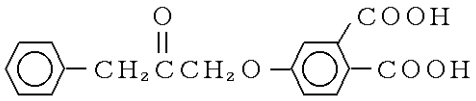
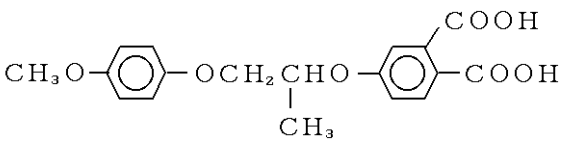
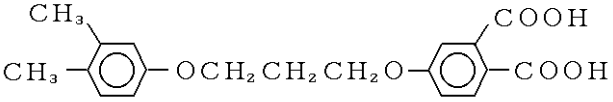
ステルになった段階で無色透明となるが加水分解を完全に進行させるため透明になった後でもさらに加熱を続けることが好ましい。加水分解工程終了後、アルカリ溶液中に塩酸・硫酸などの酸を適当に希釈したものを滴下し、アルカリ溶液中から目的物を析出させる。このとき、ｐＨは３程度とし、ｐＨ３程度を保ちながら約６０～７０℃まで加熱して数時間分散させることにより、置換し析出を完了させることが好ましい。
次に、必要に応じて精製を行なう。精製工程では再結晶法が好ましく用いられ、水、アルコール、トルエン、酢酸エチル、ヘキサン等の溶剤が単独あるいは混合して用いられる。

【００４７】

本加水分解法によって得られる置換フタル酸の具体例としては、前記した化合物具体例Ｎｏ．Ｉ－１、Ｉ－２、Ｉ－３、Ｉ－５、Ｉ－１２、Ｉ－１４、Ｉ－２９、Ｉ－３３等が挙げられる他、下記表５に示すようなものが挙げられる。もちろん、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４８】

【表５】

化合物Ｎｏ．	構　造　式
Ｖ－１	
Ｖ－２	
Ｖ－３	
Ｖ－４	
Ｖ－５	
Ｖ－６	
Ｖ－７	

【００４９】

【実施例】
次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する（ただし、実施例８～１０、１７及び２３は参考例である）。なお、以下に示す部及び％は何れも重量基準である。
【００５０】
実施例１～１２、比較例１、２
下記組成よりなる混合物を、各々別々にガラスマヨネーズビンにてガラスボールを使って２日間ボールミルにて分散して、〔Ａ液〕、〔Ｂ液〕及び〔Ｃ液〕を調製した。
【００５１】
〔Ａ液〕

３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン	２０部
ポリビニルアルコールの１０％水溶液	２０部
水	６０部

【００５２】
〔Ｂ液〕

表－７中の顕色剤	２０部
ポリビニルアルコールの１０％水溶液	２０部
水	６０部

【００５３】
〔Ｃ液〕

二酸化ケイ素	２０部
水	８０部

【００５４】
次に、〔Ａ液〕１０部、〔Ｂ液〕３０部、〔Ｃ液〕１０部及びステアリン酸亜鉛分散液（濃度３０％）１０部を混合して感熱発色層形成液とした。この感熱発色層形成液を、市販上質紙（坪量５２ｇ／m^2）の表面に乾燥後の染料付着量が０．５ｇ／m^2となるように塗布・乾燥して感熱発色層を設けた後、更にその表面のベック平滑度が５００～６００秒になるようにカレンダー掛けして、本発明の感熱記録材料を得た。
【００５５】
実施例１３～１８、比較例３、４
下記の混合物を撹拌分散して中間層形成液〔Ｄ液〕を得た。

〔D液〕

微小中空粒子を分散した水溶液（スチレン及びアクリルを主体とする共重合体樹脂、固型分濃度３８％、平均粒径０．７μm、中空率８０％）	３０部
スチレン／ブタジエン共重合体ラテックス（固型分濃度４７．５％）	１０部
水	６０部

【００５６】
上記の中間層形成液を、市販の上質紙（坪量５２ｇ／m^2）の面積に乾燥後重量が５ｇ／m^2となるよう塗布、乾燥して中間層を設けた。次に、該中間層上に実施例１、３、４、５、８、１１及び比較例１にて作成した感熱発色層形成液を乾燥後の染料付着量が０．５ｇ／m^2となるように塗布・乾燥して感熱発色層を設けてから、表面平滑度が５００～６００秒となるように層表面をカレンダー掛けして本発明の感熱記録材料を作成した。
【００５７】
実施例１９～２４、比較例５、６

下記の混合物を撹拌分散して中間層形成液〔Ｅ液〕を得た。

〔E液〕

微小中空粒子を分散した水溶液（塩化ビニリデン及びアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂、固型分濃度３２％、平均粒径５μm、中空率９２％）	３０部
スチレン／ブタジエン共重合体ラテックス（固型分濃度４７．５％）	２０部
水	６０部

【００５８】

上記の中間層形成液を、市販の上質紙（坪量５２ｇ／m^2）の面積に乾燥後重量が５ｇ／m^2となるよう塗布、乾燥して中間層を設けた。次に、該中間層上に実施例１、３、４、５、８、１１及び比較例１にて作成した感熱発色層形成液を乾燥後の染料付着量が０．５ｇ／m^2となるように塗布・乾燥して感熱発色層を設けてから、表面平滑度が５００～６００秒となるように層表面をカレンダー掛けして本発明の感熱記録材料を作成した。

【００５９】

実施例２５

本実施例は４－（４′－フェノキシブトキシ）フタル酸（具体例Ｎｏ．Ｉ－２９）の合成例である。

【００６０】

水酸化カリウム６．５ｇ（８６％、０．１ｍｏｌ）をエタノール１００ｍｌに溶解させ、ついで４－ヒドロキシフタル酸ジメチルエステル２１．１ｇ（０．１ｍｏｌ）を溶解させる。この混合溶液に４－ブロモ－１－フェノキシブタン２１．２ｇ（０．１ｍｏｌ）を滴下する。終了後エタノール還流条件で約４時間反応させる。反応終了後ロータリーエバポレーターにてエタノールを留去し析出した白色固体を濾取する。白色固体を約５００ｍｌの水道水で洗浄を繰り返した後乾燥し、４－（４′－フェノキシブトキシ）フタル酸ジメチルエステル２８．０ｇ（０．０７８ｍｏｌ）を得た。次いで得られた４－（４′－フェノキシブトキシ）フタル酸ジメチルエステルを水酸化カリウム１６．４ｇ（８６％、０．２５ｍｏｌ）を溶解した水道水５００ｍｌ中で水還流条件にて３０時間加水分解させる。冷却後、反応液を塩酸にて約ｐＨ３に調整し析出した結晶を酢酸エチルにて再結晶し、４－（４′－フェノキシブトキシ）フタル酸２２．１ｇを得た。その融点は１６０℃であった。

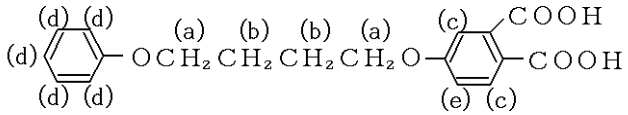
【００６１】

得られた化合物のＮＭＲスペクトルは表５のとおりであり、４－（４′－フェノキシブトキシ）フタル酸であることが確認された。

【表５】

4．088ppm	(a、b)	8H
6．90～7．4ppm	(c、d)	7H
7．722ppm	(e)	1H

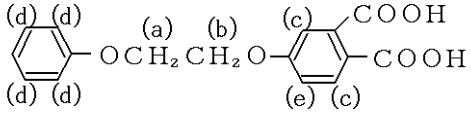
【化８】



【００６２】
実施例２６
本実施例は４－（β－フェノキシエトキシ）フタル酸（具体例Ｎｏ．Ｉ－３）の合成例である。
【００６３】
水酸化カリウム６．５ｇ（８６％、０．１ｍｏｌ）をエタノール１００ｍｌに溶解させ、ついで４－ヒドロキシフタル酸ジメチルエステル２１．１ｇ（０．１ｍｏｌ）を溶解させる。この混合溶液にβ－ブロモ－１－フェネトール２０．１ｇ（０．１ｍｏｌ）を滴下する。終了後エタノール還流条件で約４時間反応させる。反応終了後ロータリーエバポレーターにてエタノールを留去し析出した白色固体を濾取する。白色固体を約５００ｍｌの水道水で洗浄を繰り返した後乾燥し、４－（β－フェノキシエトキシ）フタル酸ジメチルエステル２６．８ｇ（０．０８１ｍｏｌ）を得た。次いで得られた４－（β－フェノキシエトキシ）フタル酸ジメチルエステルを水酸化カリウム１６．４ｇ（８６％、０．２５ｍｏｌ）を溶解した水道水５００ｍｌ中で水還流条件にて３０時間加水分解させる。冷却後、反応液を塩酸にて約ｐＨ３に調整し析出した結晶を酢酸エチルにて再結晶し、４－（β－フェノキシブエトキシ）フタル酸２０．５ｇを得た。その融点は１８４℃であった。
【００６４】
得られた化合物のＮＭＲスペクトルは表６のとおりであり、４－（β－フェノキシエトキシ）フタル酸であることが確認された。
【表６】

4.38ppm	(a、b)	4H
6.07ppm	(c)	2H
7.22ppm	(d)	5H
7.76～7.90ppm	(e)	1H

【化９】



【００６５】
（評価）
以上のようにして得られた感熱記録材料を松下電子部品製印字装置にて印加電力：０．６８ｗ／ドット、ライン周期１０ｍｓ／Ｌｉｎｅの条件で印字した。その発色濃度及び地肌濃度をマクベス濃度計ＲＤ－９１４にて濃度測定した。その結果を表７に示す。
また、感熱記録材料を１５０℃の熱ブロックで２ｋｇ／ｃｍ^2、１秒の条件で印字しそれ

ぞれの印字サンプルについて耐油性、耐可塑剤性の試験を行なった。これらの結果を表８に示す尚、試験条件は下記の通りで発色濃度及び地肌濃度の測定は前記と同一である。

〔耐油性試験〕

試験サンプル表面に綿実油（関東化学　試薬）を塗布した後、４０℃乾燥条件下で１６時間保存した後の地肌部及び発色部の濃度

〔耐可塑剤性試験〕

試験サンプル表面に塩ビラップフィルム（信越ポリマー製）を３枚重ね、５ｋｇ／の荷重を掛けて４０℃乾燥条件下で１６時間保存した後の地肌部及び発色部の濃度

【００６６】

【表７－（１）】

	顕色剤	発色濃度		地肌濃度
		0.4ms	0.6ms	
実施例１	4-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼﾌﾀﾙ酸	0.45	0.89	0.12
実施例２	4-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｲｿﾌﾀﾙ酸	0.56	1.01	0.12
実施例３	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾄｷｼ)ﾌﾀﾙ酸	0.63	1.31	0.11
実施例４	4-(β-ﾌｪﾉｷｼｴﾄｷｼ)ﾌﾀﾙ酸	0.55	1.26	0.11
実施例５	5-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｽﾙﾎﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.40	0.80	0.11
実施例６	5-ﾌｪﾈﾁﾙｽﾙﾎﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.47	0.95	0.11
実施例７	5-α-ﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｽﾙﾎﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.44	0.86	0.11
実施例８	5-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.40	0.81	0.12
実施例９	5-ﾌｪﾈﾁﾙｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.41	0.79	0.12
実施例10	5-ﾌｪﾉｷｼﾌﾟﾛﾊﾟﾝｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.40	0.80	0.12
実施例11	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾁﾙﾁｵ)ﾌﾀﾙ酸	0.43	0.85	0.11
実施例12	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾁﾙﾁｵ)ｲｿﾌﾀﾙ酸	0.41	0.79	0.11
実施例13	4-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼﾌﾀﾙ酸	0.62	1.04	0.12
実施例14	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾄｷｼ)ﾌﾀﾙ酸	0.84	1.31	0.11
実施例15	4-(β-ﾌｪﾉｷｼｴﾄｷｼ)ﾌﾀﾙ酸	0.80	1.31	0.11
実施例16	5-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｽﾙﾎﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.56	0.91	0.10
実施例17	5-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.54	0.90	0.12
実施例18	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾁﾙﾁｵ)ﾌﾀﾙ酸	0.59	0.96	0.11
実施例19	4-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼﾌﾀﾙ酸	0.76	1.22	0.12
実施例20	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾄｷｼ)ﾌﾀﾙ酸	1.02	1.32	0.11

【表７－（２）】

	顕色剤	発色濃度		地肌濃度
		0.4ms	0.6ms	
実施例21	4-(β-ﾌｪﾉｷｼｴﾄｷｼ)ﾌﾀﾙ酸	0.99	1.32	0.11
実施例22	5-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｽﾙﾎﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.72	1.07	0.10
実施例23	5-ﾍﾞﾝｼﾞﾙｵｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｲｿﾌﾀﾙ酸	0.68	1.03	0.12
実施例24	4-(4'-ﾌｪﾉｷｼﾌﾞﾁﾙﾁｵ)ﾌﾀﾙ酸	0.71	1.08	0.11
比較例１	4,4'-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼ-3,3'-ｼﾞｱﾘﾙｼﾞﾌｪﾆﾙｽﾙﾎﾝ	0.42	0.86	0.11
比較例２	4,4'-ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾘﾃﾞﾝｼﾞﾌｪﾉｰﾙ	0.65	1.31	0.12
比較例３	4,4'-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼ-3,3'-ｼﾞｱﾘﾙｼﾞﾌｪﾆﾙｽﾙﾎﾝ	0.55	1.07	0.11
比較例４	4,4'-ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾘﾃﾞﾝｼﾞﾌｪﾉｰﾙ	0.86	1.34	0.12
比較例５	4,4'-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼ-3,3'-ｼﾞｱﾘﾙｼﾞﾌｪﾆﾙｽﾙﾎﾝ	0.80	1.22	0.11
比較例６	4,4'-ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾘﾃﾞﾝｼﾞﾌｪﾉｰﾙ	1.01	1.35	0.12

【００６７】

【表８－（１）】

	試験前		耐油性		耐可塑剤性	
	画像部	地肌部	画像部	地肌部	画像部	地肌部
実施例 1	1.36	0.12	1.27	0.16	1.24	0.12
〃 2	1.34	0.12	1.03	0.17	1.01	0.14
〃 3	1.34	0.11	1.33	0.13	1.29	0.12
〃 4	1.33	0.11	1.33	0.14	1.30	0.13
〃 5	1.34	0.10	1.37	0.18	1.19	0.15
〃 6	1.36	0.11	1.40	0.18	1.21	0.16
〃 7	1.30	0.12	1.23	0.15	1.22	0.15
〃 8	1.40	0.12	1.36	0.18	1.22	0.16
〃 9	1.30	0.12	1.03	0.17	1.05	0.17
〃 10	1.35	0.11	1.04	0.16	1.06	0.17
〃 11	1.38	0.11	1.35	0.16	1.20	0.12
〃 12	1.36	0.10	1.30	0.14	1.08	0.12
〃 13	1.36	0.12	1.25	0.16	1.22	0.12
〃 14	1.34	0.11	1.34	0.13	1.28	0.12
〃 15	1.35	0.11	1.34	0.15	1.29	0.13
〃 16	1.35	0.10	1.35	0.17	1.17	0.15
〃 17	1.41	0.13	1.36	0.18	1.21	0.16
〃 18	1.39	0.11	1.37	0.15	1.22	0.12
〃 19	1.37	0.12	1.25	0.15	1.21	0.13
〃 20	1.36	0.11	1.33	0.13	1.27	0.12

【表８－（２）】

	試験前		耐油性		耐可塑剤性	
	画像部	地肌部	画像部	地肌部	画像部	地肌部
実施例21	1.36	0.12	1.35	0.14	1.29	0.12
〃 22	1.35	0.10	1.36	0.18	1.14	0.14
〃 23	1.40	0.12	1.35	0.17	1.21	0.18
〃 24	1.39	0.11	1.38	0.15	1.23	0.12
比較例 1	1.36	0.11	0.53	0.19	0.28	0.18
〃 2	1.33	0.11	0.30	0.16	0.22	0.17
〃 3	1.37	0.12	0.49	0.18	0.27	0.18
〃 4	1.35	0.12	0.28	0.16	0.20	0.17
〃 5	1.38	0.12	0.48	0.18	0.25	0.17
〃 6	1.35	0.12	0.26	0.16	0.22	0.17

【００６８】
表７及び８の結果から、本発明の感熱記録材料は、発色感度及び記録濃度に優れ、記録画像の保存安定性（耐油性、耐可塑剤性）も高いことが分かる。
【００６９】
【発明の効果】
請求項１の感熱記録材料は、顕色剤として前記一般式（Ｉ）～（IV）で表わされる化合物の少なくとも一種を用いたことから、発色感度及び発色濃度に優れ、記録画像の保存安定性も高い極めて実用性の高いものである。
【００７０】
請求項２の感熱記録材料は、支持体と前記顕色剤を含有する感熱発色層との間に、プラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設けたことから、更に感熱度に優れるという効果が加わる。
【００７１】
請求項３及び４の化合物は新規化合物であり、本発明の感熱記録材料に使用される顕色剤として優れた性能を示す。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号　特願平6-46439
(32)優先日　平成6年2月21日(1994.2.21)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

審査官　穴吹　智子

(56)参考文献　特開昭６２－０６１９５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１４２０３７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１２１０８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１００４９３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B41M 5/18
B41M 5/30
C07C 65/21
C07C 65/24
C07C 69/767
C07C317/44
C07C323/62
CA(STN)
REGISTRY(STN)