

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3674825号  
(P3674825)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

B 4 1 M 5/28

B 4 1 M 5/18 1 1 2

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18 1 O 1 C

B 4 1 M 5/30

B 4 1 M 5/18 1 O 4

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-9155  
 (22) 出願日 平成11年1月18日(1999.1.18)  
 (65) 公開番号 特開2000-203160(P2000-203160A)  
 (43) 公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)  
 審査請求日 平成15年9月8日(2003.9.8)

(73) 特許権者 000005980  
 三菱製紙株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
 (72) 発明者 平石 重俊  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内  
 (72) 発明者 増田 敬生  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内  
 (72) 発明者 加藤 隆久  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内

審査官 伊藤 裕美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、電子受容性化合物、該電子受容性化合物との反応により近赤外部に吸収をもつ発色画像を形成する電子供与性化合物、及び該電子受容性化合物との反応により近赤外部に実質的に吸収をもたない発色画像を形成する電子供与性化合物からなる感熱発色成分を含有する感熱記録層を設けてなる感熱記録材料において、該電子供与性化合物の少なくとも1種以上が、粉碎された固体粒子であり、かつ、粉碎された該電子供与性化合物固体粒子の少なくとも1種以上が、その粉碎された固体粒子表面に不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合して得られる発色調節層が設けられた固体粒子の形態で感熱記録層中に含有されることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】

該発色調節層が、発色調節層を設ける感熱発色成分を構成する化合物固体粒子の分散液に不飽和炭素結合を有する化合物を加え、該不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合させたものである請求項1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】

本発明は加熱により可視光部に吸収を有する画像と近赤外部に吸収を有する画像を任意に形成することのできる偽造・複製が困難であり、かつ真偽の区別を容易に行うことのできる感熱記録材料に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

近年のように各種カード類等の著しい普及に伴い、種々の偽造や改ざん、不正使用の危険性が考えられ、それに対応した常に新しい不正防止技術が求められている。

## 【 0 0 0 3 】

証券、乗車券、定期券、馬券、プリペイドカードなどの偽造や改ざんを防止するための種々の方法が提案されている。磁気的な方法として基材に磁気記録層を設け、情報を記録する際に、磁気密度や信号の符号化方式を変更し、一般の装置では読み書き出来ないようにする方法、磁気バーコード等の固定データを設ける方法、また磁気記録層の上に磁気シールド層を設ける方法等がある。また視覚を利用した方法として、光の干渉を利用して、光を当てると立体像が浮かび上がるホログラムを利用した方法、蛍光インキを使って目に見えないようにパターン印刷し、紫外線を当てると蛍光を発し、パターンが目視で確認できるような隠し文字印刷を施す方法等がある。また光学読み取りを利用したものも広く用いられている。例えばカード等の表面に画像情報を記録し、バーコード、OMR、OCR等により情報を読み取る方法がある。しかし画像情報そのものが目視で確認できるため容易に偽造や改ざんを行うことができる。

10

## 【 0 0 0 4 】

これらを改良したものとして特開昭63-116286号公報、特開昭64-87397号公報、特開平4-70394号公報には可視光域以外の特定波長域の光を吸収する色素等の物質を予めストライプ状、バーコード状に印刷または塗布する方法が示されている。このような方法ではストライプ状、バーコード状に印刷または塗布した部分は目視では判定し難く、可視光域以外の特定波長域の光を検出する光学読取装置でのみしか読み取ることができないため、簡便には偽造や改ざんを行なうことができない。

20

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法でもカード等に予めパターンを印刷する必要があるため、印刷時の煩雑性からどうしても特定の限られたパターンに制約されてしまうといった問題点を含んでいる。また可視情報を入れるためには感熱発色層、熱転写受像層等を別に設けなくてはならない。本発明は、必要な可視情報を任意に記録する事が出来ると同時に、目視では判別できないが、光学読取装置では判別できるパターンをランダムな部分に任意に形成することのできる、よりセキュリティ性の高い新しい記録材料を提供する事を目的とする。

30

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは種々検討を加えた結果、支持体上に、電子受容性化合物、該電子受容性化合物との反応により近赤外部に吸収をもつ発色画像を形成する電子供与性化合物、及び該電子受容性化合物との反応により近赤外部に実質的に吸収をもたない発色画像を形成する電子供与性化合物からなる感熱発色成分を含有する感熱記録層を設けてなる感熱記録材料において、該電子供与性化合物の少なくとも1種以上が、粉碎された固体粒子であり、かつ、粉碎された該電子供与性化合物固体粒子の少なくとも1種以上が、その粉碎された固体粒子表面に不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合して得られる発色調節層が設けられた固体粒子の形態で感熱記録層中に含有させることにより、目的とした感熱記録材料を得ることができた。

40

## 【 0 0 0 7 】

本発明の感熱記録材料は、サーマルヘッド印字、あるいはレーザー光を照射すること等、熱的印字方法により必要な可視情報を感熱記録層上の任意の部分に印字記録する事が出来ると同時に、同一の感熱記録層上に、近赤外部に吸収を持つパターンをランダムな状態で任意の部分に形成することができる。すなわち同一の感熱記録層上に吸収波長の異なる2種の記録画像を得ることができる。例えば、低い印加工エネルギーを与えた場合には近赤外部に実質的に吸収をもたない色素を形成する電子供与性化合物が発色し、より高い印加工

50

エネルギーを与えた場合には近赤外部に実質的に吸収をもたない色素を形成する電子供与性化合物の発色と共に、近赤外部に吸収をもつ色素を形成する電子供与性化合物の発色も生じるため、可視情報としての認識と共に近赤外部に吸収を持つ情報の画像も形成される。近赤外部とは650nm～1300nmの波長領域を示す。すなわち、より高い印加工エネルギーで形成される近赤外部に吸収を持つ色素はこの波長領域に吸収を有するため、この波長領域での機械的な読取りが可能であるが、低い印加工エネルギーで形成される近赤外部に実質的に吸収をもたない色素はこの波長領域にほとんど吸収を有せず、この波長領域の機械的な読取りをなんら阻害しないものである。偽造・改ざん防止の効果を高めるためには可視情報の画像と近赤外部に吸収を持つ画像との色相が同一、あるいは近赤外部に吸収を持つ画像の色相がより浅い色相であることが識別を困難にするため、より好ましい。

10

#### 【0008】

すなわち可視情報画像を与える低い印加工エネルギーで発色する感熱記録層の発色色相と、近赤外部に吸収を持つ画像を与えるより高い印加工エネルギーで発色する感熱記録層の発色色相が同一であるか、または低い印加工エネルギーで発色する感熱記録層の発色色相が黒色に発色することが好ましい。より高い印加工エネルギーで発色する感熱記録層の発色色相が特に黒色でなくても、低い印加工エネルギーで発色する感熱記録層の黒色との混色で、視覚上、可視情報画像の黒色と識別がつかなければ良い。

#### 【0009】

従来の感熱記録材料の中に、2種類の電子供与性化合物を別々の感熱記録層に含有させ印字温度の違いにより、2種の異なった色相に発色する2色感熱記録材料、また2種の発色画像の吸収波長が異なる感熱記録材料も知られている。例えば前者としては特開昭49-65239号公報に開示されている。しかしながら、この2色感熱記録材料は2種の異なった色相を形成することはできるが、2種の色相はいずれも可視部に吸収のある画像であるため、セキュリティ性は低い。また後者としては特開平6-92074号公報に開示されている。この場合、2層に分離しているため、より大きな印加工エネルギーを必要とすること、下層への熱伝がりがあるため、2種の画像の印加工エネルギーによる分離が不十分であった。

20

#### 【0010】

本発明の感熱記録材料に用いる近赤外部に吸収を持つ色素を形成する電子供与性化合物の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

30

#### 【0011】

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、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノ)フタリド等のフルオレン系化合物、3, 3'-ビス[2'-(p-ジメチルアミノフェニル)-2'-(p-メトキシフェニル)ビニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3'-ビス[2'-(p-ジメチルアミノフェニル)-2'-(p-メトキシフェニル)ビニル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド、3, 3'-ビス[2'-(p-メトキシフェニル)-2'-(p-ピロリジノフェニル)ビニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-p-トルエンスルフォニルメタン、ビス(p-ジエチルアミノスチリル)-p-トルエンスルフォニルメタン、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゼンスルフォニルメタン、1, 1'-ビス[2', 2'-(p-ジメチルアミノフェニル)ビニル]-2, 2'-ジニトリルエタン等のジビニル系化合物、

40

#### 【0012】

2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-フェニル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、3-ジエチ

50

ルアミノ - 6 - p - ( p - ジエチルアミノフェニル ) アミノアニリノフルオラン、 2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - p - ( p - フェニルアミノフェニル ) アミノアニリノフルオラン等のフルオラン系化合物等が挙げられる。これらの電子供与性化合物は単独または 2 種以上混合して使用される。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の感熱記録材料に用いられる近赤外部に実質的に吸収を持たない色素を形成する電子供与性化合物としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものがある。具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 1 4 】

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 ( クリスタルバイオレットラクトン )、 3 , 3 - ビス ( p - ジメチルアミノフェニル ) フタリド、 3 - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - 3 - ( 1 , 2 - 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 - ( p - ジメチルアミノフェニル ) - 3 - ( 2 - フェニルインドール - 3 - イル ) フタリド、 3 , 3 - ビス ( 1 , 2 - ジメチルインドール - 3 - イル ) - 5 - ジメチルアミノフタリド、 3 , 3 - ビス ( 1 , 2 - ジメチルインドール - 3 - イル ) - 6 - ジメチルアミノフタリド、 3 , 3 - ビス ( 9 - エチルカルバゾール - 3 - イル ) - 5 - ジメチルアミノフタリド、 3 , 3 - ビス ( 2 - フェニルインドール - 3 - イル ) - 5 - 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 - メチルピロール - 2 - イル ) - 6 - ジメチルアミノフタリド等のトリアリールメタン系化合物、

#### 【 0 0 1 5 】

4 , 4 - ビス ( ジメチルアミノフェニル ) ベンズヒドリルベンジルエーテル、 N - クロ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等のジフェニルメタン系化合物、 ローダミン B 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、 3 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - オクチルアミノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - フェニルフルオラン、 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 - 6 - クロロ - 7 - メチルフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( 3 , 4 - ジクロロアニリノ ) 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 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ( N - エチル - N - トリル ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ( N - エチル - N - トリル ) アミノ - 6 - メチル - 7 - フェネチルフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - ( 4 - ニトロアニリノ ) フルオラン、 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ( N - メチル - N - 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 - イソアミル ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ( N - メチル - N - シクロヘキシル ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ( N - エチル - N - テトラヒドロフリル ) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン等のキサンテン系化合物、

#### 【 0 0 1 6 】

ベンゾイルロイコメチレンブルー、 p - ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系化合物、 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 - メチルナフト - ( 3 - メトキシベンゾ ) スピロピラン、 3 - プロピルスピロベンゾピラン等のスピロ系化合物を挙げることができ、これらは単独もしくは 2 種以上混合して使うことができる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の感熱記録材料に用いられる近赤外部に実質的に吸収を持たない色素を形成する電子供与性化合物と近赤外部に吸収を持つ色素を形成する電子供与性化合物の併用比は用途の目的によって自由に選ぶことができるが、 5 : 95 から 95 : 5 の範囲が好ましく、 20 : 80 から 80 : 20 の範囲が特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

本発明の感熱記録材料に用いるの電子受容性化合物としては一般に感熱紙に用いられる酸性物質であれば、同一種でも異なった種類でも特に制限されない。これらの電子受容性化合物としては例えば粘土物質、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸及びその誘導体、N, N - ジアリールチオ尿素誘導体、N - スルホニル尿素等の尿素誘導体、またこれらの多価金属塩等を用いることができる。

## 【 0 0 1 9 】

具体的には、活性白土、酸性白土、ゼオライト、ベントナイト等の粘土物質、p - フェニルフェノール、p - ヒドロキシアセトフェノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチルジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロポキシジフェニルスルホン、4 - ヒドロキシ - 4 - ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサン、2, 2 - ビス(3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 3 - ジ - { 2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル } ベンゼン、1, 3 - ジ - { 2 - (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル } ベンゼン、1, 4 - ジ - { 2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル } ベンゼン、

## 【 0 0 2 0 】

4, 4 - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3 - ジクロロ - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3 - ジアリール - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3 - ジクロロ - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4 - チオビス(2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール)、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、1, 7 - ジ(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5 - ジオキサヘプタン、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p - ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4 - ヒドロキシフタル酸ジメチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、サリチルアニリド、5 - クロロサリチルアニリド、ノボラックフェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂、3, 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸、3, 5 - ジ - t - ノニルサリチル酸、3, 5 - ジドデシルサリチル酸、3 - メチル - 5 - t - ドデシルサリチル酸、5 - シクロヘキシルサリチル酸、3, 5 - ビス( , - ジメチルベンジル)サリチル酸、3 - メチル - 5 - ( - メチルベンジル)サリチル酸等、及びこれらの亜鉛、ニッケル、アルミニウム、カルシウム等の金属塩等が挙げられる。これらは単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。またこれらの電子受容性化合物は電子供与性化合物に対して10 ~ 400重量%用いることが好ましく、さらに、30 ~ 250重量%用いることがより好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の感熱記録材料に用いる感熱発色成分は2種以上の化合物により構成される。これらの化合物のうちの少なくとも1種は、表面に発色調節層が設けられた粒子の形態で感熱記録層中に含有される。また、2種以上の化合物が、表面に発色調節層が設けられた粒子の形態で感熱記録層中に含有されても良い。

従来、発色特性を調節する目的で、増感剤などを添加し、発色温度を低下させたり、発色感度を向上させることが行われるが、逆に、発色温度を高くしたり、発色感度が低くなるように発色特性を調節するのは困難であった。しかし、感熱発色成分を構成する化合物の粒子の表面に発色調節層を設けることにより、発色温度を高くしたり、発色感度を低くしたりする方向へも発色特性を調節できる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明に用いる感熱発色成分を構成する化合物の表面に設けられる発色調節層は、不飽和

炭素結合を有する化合物を重合して得られる。発色調節層を不飽和炭素結合を有する化合物を重合して形成することにより、従来のマイクロカプセルの作製方法を用いて発色調節層を作製した場合に比べて生産性が良く、また、発色調節層の特性を自在に制御することができる。

#### 【0023】

本発明に係る発色調節層は、感熱発色成分を構成する化合物粒子の分散液に不飽和炭素結合を有する化合物を加え、重合開始剤を添加した後、必要に応じ加熱することにより、不飽和炭素結合を有する化合物における不飽和炭素結合が活性点となって付加重合し、感熱発色成分を構成する化合物の粒子の表面を被覆して形成される。

#### 【0024】

本発明に用いる感熱発色成分を構成する化合物の分散液は、感熱発色成分を構成する化合物を乾式粉碎して分散媒中に分散する方法、感熱発色成分を構成する化合物を分散媒に混入し湿式粉碎する方法などにより得られる。粉碎する方法としては、任意の方法を用いることができる。感熱発色成分を構成する化合物の分散液中の感熱発色成分を構成する化合物粒子の粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。本発明において粒径がこの範囲である場合、効率よく発色調節層を設けることができ、また、該分散液の製造のしやすさ、感熱記録材料の印字性の面からも有利である。

#### 【0025】

本発明において、感熱発色成分を構成する化合物の粒子を分散する分散媒としては、水、または、水に相溶性のある有機溶媒と水との混合溶液が好ましく用いられる。水に相溶性のある有機溶媒の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール等が挙げられるが、水に相溶性のある有機溶媒であれば特に限定はされない。さらに、本発明においては、感熱発色成分を構成する化合物粒子を分散する分散媒の全重量の50重量%以上は水により構成されていることが好ましい。分散媒の全重量の50重量%以上は水により構成されている場合は、不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合して感熱発色成分を構成する化合物粒子の表面に発色調節層を形成する際、感熱発色成分を構成する化合物粒子の分散安定性が良好であり、感熱発色成分を構成する化合物粒子間の凝集が発生しにくく、凝集による発色調節層の形成の妨害が起きにくい。

#### 【0026】

また、本発明において、表面に発色調節層を設けられる感熱発色成分を構成する化合物粒子の分散液に、不飽和炭素結合を有する化合物を加える際、該化合物を懸濁液の状態で加えることが好ましい。不飽和炭素結合を有する化合物を感熱記録成分を構成する化合物粒子の分散液に加える際、不飽和炭素結合を有する化合物を分散媒に懸濁分散させて加えることで、少量の不飽和炭素結合を有する化合物で効率良く感熱発色成分を構成する化合物粒子の表面に発色調節層を設けることができ、感熱発色成分の発色温度などの発色特性が調節できる。

#### 【0027】

本発明において、発色調節層の特性を変化させることにより、発色調節層を設けた感熱発色成分を含有する感熱記録材料の発色温度、耐溶剤性、保存性などの特性も大きく変化させることができる。発色調節層の特性を変化させる方法としては、不飽和炭素結合を有する化合物の種類、量を変化させることで容易に実現できる。

#### 【0028】

本発明に係わる不飽和炭素結合を有する化合物は、不飽和炭素結合を1つ以上有する化合物であるが、不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物を含有させ、その含有量を変化させることにより、発色調節層の特性を自由に変化させることができる。不飽和炭素結合を1つ有する化合物と不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物とを混合して重合して形成した発色調節層は、発色調節層を形成する重合体の架橋構造により、不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物を含有させずに重合して形成した発色調節層に比べ、熱や有機溶剤といった外部からの刺激に対する耐性が向上する。

10

20

30

40

50

## 【0029】

さらに、発色調節層は、不飽和炭素結合を2つ以上の有する化合物の含有量の増加に伴い、より高密度な架橋構造になり、耐熱特性、耐溶剤性が向上する。不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物の含有量は、不飽和炭素結合を有する化合物の全重量に対して1重量%以上70重量%以下が好ましく、この範囲内では、感熱記録材料中の感熱発色成分の発色温度などの発色特性を広い範囲にわたって自由に調節することができる。さらにまた、感熱記録材料を発色させる物質、例えば、有機溶剤などが未印字部に付着しても発色しにくく、印字部の発色濃度が高く均一な印字が可能な感熱記録材料を得ることが可能である。

## 【0030】

不飽和炭素結合を有する化合物の使用量は、発色調節層を設ける感熱発色成分を構成する化合物粒子に対して、0.5重量%以上1000重量%以下であることが好ましい。発色調節層を設ける感熱発色成分を構成する化合物粒子に対して0.5重量%以上1000重量%以下である場合は、発色調節層としての機能が十分な被覆が可能であり、また重合が進行しやすく、重合時に凝集が生じにくく、感熱記録材料の発色濃度も十分なものが得られる。

## 【0031】

本発明に係わる不飽和炭素結合を1つのみ有する化合物の具体例としては、スチレン、  
 -メチルスチレン、 -メトキシスチレン、m-プロモスチレン、m-クロロスチレン、  
 o-プロモスチレン、o-クロロスチレン、p-プロモスチレン、p-クロロスチレン、  
 p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、2-ビニルピリジン、イソブテン、3-メ  
 チル-1-ブテン、ブチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、ニトロエチレン、ビニ  
 リデンシアニド、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクロレイン、メチ  
 ルアクロレイン、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルア  
 クリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、 -アセ  
 トキシアクリル酸エチル、 -クロロアクリル酸エチル、 -クロロアクリル酸メチル、  
 -シアノアクリル酸メチル、 -フェニルアクリル酸メチル、アクリル酸ベンジル、ア  
 クリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステ  
 アリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチ  
 ル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル  
 酸-2-ブトキシエチル、アクリル酸エトキシエトキシエチル、アクリル酸メチルトリグ  
 リコール、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸  
 シアノエチル、アクリル酸フェロセニルメチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヘプ  
 タフルオロブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸オクチル、トリフルオロアクリル酸メ  
 チル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸-2-ニトロブチル、アクリル酸、  
 -プロモアクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、アクリロニトリ  
 ル、アリルグリシジリエーテル、アリル酢酸、アリルアルコール、アリルベンゼン、N-  
 アリルステアリルアミド、1-ブテン、2-ブテン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビ  
 ニルカルバミン酸エチル、N-ビニルカルバゾール、クロトンアルデヒド、クロトン酸、  
 1,1-ジフェニルエチレン、テトラフルオロエチレン、フマル酸ジエチル、1-ヘキセ  
 ン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、インデン、マレイ  
 ン酸ジエチル、無水マレイン酸、

## 【0032】

マレイミド、メタクリルアミド、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸エチル、メタクリ  
 ル酸フェロセニルメチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸イソプロピル、メタク  
 リル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-  
 sec-ブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタ  
 クリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル  
 酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、  
 メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタク  
 リル酸-2-エトキシエチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジメ

10

20

30

40

50

チルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 - 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸、メタアクリロキシエチルホスフェート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、N - メチロールメタクリルアミド、メタクリロニトリル、メタクリロイルアセトン、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニルキノリン、安息香酸ビニル、ビニルドデシルエーテル、ビニルエチルスルホキシド、ギ酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、ラウリン酸ビニル、ビニルフェニルエーテル、アセチレン、フェニルアセチレンなどが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

また、不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物とは、一分子内に不飽和炭素結合が開いて付加重合し得る炭素 - 炭素二重結合及び/または炭素 - 炭素三重結合を2つ以上有するものが好ましく用いられる。

【0034】

具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、オクタエチレングリコールジアクリレートなどのポリエチレングリコールジアクリレート類、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートなどのポリエチレングリコールジメタクリレート類、2, 2 - ビス(4 - アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパンなどの2, 2 - ビス(4 - アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン類、2, 2 - ビス(4 - メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクリロキシトリエトキシフェニル)プロパンなどの2, 2 - ビス(4 - メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン類、

【0035】

アリルアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、N, N - メチレンビスアクリルアミド、アリルメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンデート、ブタジエン、ブタジエン - 1 - カルボン酸エチル、ブタジエン - 1, 4 - ジカルボン酸ジエチル、ジアリルメラミン、フタル酸ジアリル、N, N - ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、イソプレン等、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート等、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0036】

これらの本発明に係わる不飽和炭素結合を1つ以上有する化合物は、それぞれ単独もしくは2種以上混合して用いることができる。2種以上混合して用いる場合は、上述したように、不飽和炭素結合を1つ有する化合物と不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物との(特定比率での)組み合わせが好ましいが、不飽和炭素結合を1つ有する化合物同士、不飽和炭素結合を2つ以上有する化合物同士の組み合わせで用いることもできる。

【0037】

また、感熱発色成分を構成する化合物粒子を分散する分散媒の全重量の50重量%以上が水により構成されている場合、不飽和炭素結合を有する化合物は、メタクリル酸ベンジル

10

20

30

40

50



、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェロセニルメチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 - n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 - s e c - ブチル、メタクリル酸 - t - ブチル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - 2 - エトキシエチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 - 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、メタアクリロキシエチルホスフェート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレートなどのメタクリル酸エステルを不飽和炭素結合を有する化合物の一部または全部に用いるのが特に好ましい。

#### 【0038】

不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合させるのに加える重合開始剤は、公知のものを  
用いることができ、重合反応の様式もラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合など特  
に限定されないが、ラジカル重合が特に好ましく用いられる。またその重合の際、必要に  
応じ系を加熱しても良い。ラジカル重合の重合開始剤の具体例を以下に示す。過酸化水素  
、クメンヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペロオキシド、  
ジ - t - ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物、過  
硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、2, 2 - アゾビスイソブチロニト  
リル、2, 2 - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、4, 4 - アゾビス(4 - シアノ吉草酸)などのアゾ化合物、過酸化水素と第一鉄塩の組み合わせ、過硫酸塩と酸性亜硫酸ナトリウムの組  
み合わせ、クメンヒドロキシペルオキシドと第一鉄塩の組み合わせ、過酸化ベンゾイルと  
ジエチルアニリンの組み合わせ、過酸化物と金属アルキルの組み合わせ、酸素と有機金属  
アルキルの組み合わせなどのレドックス開始剤などが挙げられる。

#### 【0039】

これらは単独での使用に限らず、混合して使用しても良い。また、感熱記録成分を構成する化合物粒子表面に発色調節層を2回以上に分けて設けるのであれば、2回以上不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合させるのに加える重合開始剤は、1回もしくは2回以上に分けて添加する。また、重合開始剤を2回以上に分けて添加する場合、それぞれの添加に同一または混合した重合開始剤を使用しても良いし、添加ごとに異なった単独または混合した重合開始剤を使用しても良い。

#### 【0040】

ラジカル重合の重合開始剤は、上記に示す以外でも熱や光のエネルギーにより活性ラジカルを発生させるものであれば、特に限定はされないが、感熱記録成分を構成する化合物粒子を分散する分散媒の全重量の50重量%以上が水で構成されている場合、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2, 2 - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドなどの水溶性重合開始剤を用いるのが特に好ましい。

#### 【0041】

重合開始剤の添加量については、不飽和炭素結合を有する化合物が付加重合を開始する量であれば、特に限定はされないが、付加重合を効率よく開始させるためには、不飽和炭素結合を有する化合物に対して0.001以上10重量%以下が好ましい。また、2回以上

10

20

30

40

50

不飽和炭素結合を有する化合物を付加重合させる場合は、重合開始剤の不飽和炭素結合を有する化合物に対する添加量の比は同一であっても、異なっても良い。

【0042】

本発明の感熱記録材料は、感熱発色成分を構成する化合物の内、発色体の吸収波長を決定する化合物に発色調節層を設けると、複数の感熱発色成分を同一の層に含有させることができ特に好ましい。電子供与性化合物と電子受容性化合物による発色体の吸収波長は概ね電子供与性化合物の種類に左右される。従って、2種類の電子供与性化合物を用いる場合は、電子受容性化合物を両感熱発色成分で共通とし、一方の電子供与性化合物の粒子の表面に発色調節層を設け、他方の電子供与性化合物及び電子受容性化合物と共に同一の層に含有させることにより、加熱温度の違いにより2種の異なる吸収波長を持つ発色画像を得ることのできる感熱記録材料が得られる。

10

【0043】

すなわち、より低い温度の加熱では、表面に発色調節層が設けられていない電子供与性化合物と電子受容性化合物より構成される近赤外部に実質的に吸収を持たない発色画像が得られ、より高い温度の加熱では、表面に発色調節層が設けられていない電子供与性化合物と共に、表面に発色調節層を設けた電子供与性化合物が電子受容性化合物と反応することにより、近赤外部に吸収を持つ発色画像を得ることができる。

【0044】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層は、感熱発色成分を支持体上に設けることにより形成される。感熱発色成分を支持体上に設ける方法は特に限定されないが、感熱発色成分の塗液を塗布する方法、感熱発色成分を含むインキを印刷する方法などを用いることができる。また、感熱記録層には、必要に応じてバインダーを併用してもよい。感熱記録層に含有させるバインダーは特に限定されないが、感熱発色成分の発色特性に与える影響がより少ないものが特に好ましく用いられる。

20

【0045】

本発明の感熱記録材料に用いられるバインダーとしては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等の水分散性高分子等があげられる。各々の感熱発色層のバインダーを除く全固型分に対して1~50重量%、好ましくは3~30重量%用いられる。

30

【0046】

また、本発明の感熱記録材料の熱応答性を向上させるために熱可融性物質を含有させることができる。60~180の融点を有するものが好ましく、特に80~140の融点を有するものが好ましい。一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することも出来る。これらの化合物としてはN-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルピフェニル、4-アリルオキシピフェニル等のピフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等が挙げられ、単独あるいは併用して使用することができる。十分な熱応答性を得るためには、電子供与性化合物に対して30~700重量%用いることが好ましく、さらに、50~550重量%用いることがより好ましい。

40

【0047】

50

本発明の感熱記録材料の任意の層には、必要に応じて各種の添加物を添加することができる。例えば、顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂等の有機顔料が挙げられる。レーザー光を熱変換する無機および有機の光熱変換材料、その他にヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、界面活性剤、蛍光染料などが必要に応じて添加される。更に耐光性を向上する目的で、酸化防止剤、紫外線吸収剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、及びスルフィド系酸化防止剤等が挙げられる。また、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤などの有機系紫外線吸収剤、及び酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムなどの無機系紫外線吸収剤が挙げられる。

10

**【0048】**

本発明の感熱記録材料に使用される支持体としては紙が主として用いられるが、紙のほかに各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、ラミネート紙、合成紙、蒸着紙、金属箔等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。また、感熱記録層を保護するために該層上に単層あるいは複数層からなる保護層を設けたり、該感熱記録層と支持体との間、あるいは該感熱記録層と保護層との間に単層あるいは複数層からなる顔料あるいは高分子化合物、中空粒子等を含む中間層を設けることもできる。支持体自体にインクジェット適性、熱転写適性を持たせること、更に支持体の感熱記録層が設けられている面と反対側の面にカール防止、帯電防止を目的としたバックコート層、粘着層、磁気記録が可能な磁気記録層、熱転写記録が可能な色材受理層、インクジェット記録に適したインクジェットインクの受理層を設けることもできる。

20

**【0049】**

本発明の感熱記録材料においては、感熱記録層上に保護層を設ける場合、保護層を形成する成分は特に限定されないが、感熱発色成分の発色特性に与える影響が少ないものが特に好ましく用いられる。

**【0050】**

保護層の形成に用いられる樹脂の具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、オキシベンゾイルポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアリルスルホン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはアンモニウム塩、その他各種ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、これらは、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

30

40

50

## 【0051】

本発明の感熱記録材料の印字には通常のサーマルヘッドあるいはレーザー光照射が使用でき、任意の部分に可視光域のみに吸収を持つ発色画像と近赤外部に吸収をもつ発色画像を形成させることが可能である。両者の発色色相が同一あるいは近似していれば目視による区別は不可能であり、近赤外光を用いた読み取り装置を用いると両者間を明確に識別することが出来る。すなわち目視では判別できないパターンをランダムな状態で任意に形成することができる。よって偽造・変造が行なわれた場合、容易に判別がつき偽造・変造防止により効果的であり、よりセキュリティ性の高い新しい記録材料を提供する事が出来る。

## 【0052】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

## 【0053】

## 実施例 1

## 1. 発色調節層を設けた電子供与性化合物粒子の作製

発色体が近赤外部に吸収を持つ電子供与性化合物として 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 25 部を 2.5 % ポリビニルアルコール水溶液 450 部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 1  $\mu$ m の分散液を得た。次いで、この分散液を重合容器に移し、不飽和炭素結合を有する化合物であるメタクリル酸メチル 20 部を加え、攪拌しながら 70 に昇温させた。これに、重合開始剤である過硫酸カリウム 0.2 部を加え、攪拌を続けながら 6 時間重合させた。次いで、これを室温まで冷却し、表面に発色調節層を設けた電子供与性化合物粒子の分散液を得た。

## 2. 感熱記録材料の作製

発色体が可視光域に吸収を持ち、近赤外部に吸収を持たない電子供与性化合物として 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 25 部を 2.5 % ポリビニルアルコール水溶液 80 部と共にボールミルで 24 時間粉碎し、電子供与性化合物分散液を得た。次いで電子受容性化合物として 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 40 部を 2.5 % ポリビニルアルコール水溶液 60 部と共にボールミルで 24 時間粉碎し、電子受容性化合物分散液を得た。増感剤として 2 - ベンジルオキシナフタレン 55 部を 2.5 % ポリビニルアルコール水溶液 120 部と共にボールミルで 24 時間粉碎し、増感剤分散液を得た。

これら 3 種の分散液、及び炭酸カルシウム 5 部を 2 % ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 10 部と共にホモジナイザーで粉碎し、体積平均粒径 1  $\mu$ m の炭酸カルシウム分散液と、更に上記発色調節層を設けた電子供与性化合物粒子の分散液を混合し、感熱記録材料の塗液を作製した。

この塗液を厚さ 55  $\mu$ m の上質紙に、固形分塗抹量 4.5 g / m<sup>2</sup> となる様に塗抹し、60 のオーブンで乾燥し、感熱記録材料を作製した。

## 【0054】

## 実施例 2

実施例 1 で用いた 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) フタリドの替わりに 3, 3' - ビス [2' - (p - ジメチルアミノフェニル) - 2' - (p - メトキシフェニル) ビニル] - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリドを用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0055】

## 実施例 3

実施例 1 で用いた 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) フタリドの替わりに 2 - クロロ - 3 - メチル - 6 - p - (p - フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオランを用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【 0 0 5 6 】

## 実施例 4

実施例 1 で用いた 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランの替わりに 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランを用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【 0 0 5 7 】

## 比較例 1

実施例 1 で用いた 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) フタリドの替わりに 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランを用い、さらに 3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランの替わりに 3 - ジエチルアミノ - 7 - アニリノフルオランを用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【 0 0 5 8 】

## 試験

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 により得られた感熱記録材料を G 3 ファクシミリ印字試験機を用いて印加電圧 2 6 V、通電時間 0 . 6 ミリ秒の低エネルギー条件で印字し、次に別の部分に印加電圧 2 6 V、通電時間 0 . 9 ミリ秒の高エネルギー条件で印字した。得られた各々の画像の色相と可視光域の 5 8 0 n m 及び近赤外光域の 7 8 0 n m での各々の吸光度を測定し、表 1 にまとめた。

## 【 0 0 5 9 】

## 【表 1】

	低エネルギー印字による画像			高エネルギー印字による画像		
	色 相	各波長での吸光度		色 相	各波長での吸光度	
		5 8 0 n m	7 8 0 n m		5 8 0 n m	7 8 0 n m
実施例 1	黒	1 . 0 4	0 . 0 5	黒	0 . 9 8	0 . 8 4
実施例 2	黒	1 . 1 0	0 . 0 5	黒	1 . 0 8	0 . 9 5
実施例 3	黒	1 . 0 5	0 . 0 5	黒	1 . 0 5	0 . 9 2
実施例 4	黒	1 . 0 0	0 . 0 4	黒	1 . 0 0	0 . 8 7
比較例 1	黒	1 . 1 1	0 . 0 5	黒	1 . 1 1	0 . 0 5

## 【 0 0 6 0 】

## 【発明の効果】

表 1 より明らかなように、実施例 1 ~ 4 の本発明による感熱記録材料は、低エネルギーで印字して得られた発色画像と高エネルギーで印字して得られた発色画像を比較すると、同一色相でありながら、可視光域での吸光度は共にほとんど変化しないが、近赤外光域での吸光度は低エネルギー印字では低く、高エネルギー印字では高いことがわかる。よって通常は低エネルギーで印字し、必要なパターンを高エネルギー印字することにより、目視では両者間の識別は出来ないが、近赤外光を用いた光学読取装置を用いると両者間を明確に識別することが出来る。しかし、比較例 1 による感熱記録材料は、低エネルギーで印字して得られた発色画像と高エネルギーで印字して得られた発色画像は共に近赤外光域での吸光度が低く光学読取装置で両者間を識別することはできない。

## 【 0 0 6 1 】

よって本発明の感熱記録材料は、印字した時に形成される近赤外部の特定のパターンを認識しておくことにより偽造・変造が行なわれた場合、容易に判別がつく。また近赤外部の特定のパターンは 1 枚ずつでも変更することが可能であり偽造・変造防止により効果的で

ある。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-226175(JP,A)  
特開平07-304260(JP,A)  
特許第3628531(JP,B2)  
特開平06-155918(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
B41M 5/26-5/36