(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3830941号
(P3830941)
(45)発行日　平成18年10月11日(2006.10.11)　(24)登録日　平成18年7月21日(2006.7.21)

(51)Int.Cl.　F I
B41M 5/333 (2006.01)　B41M 5/18 108

請求項の数 6 (全 15 頁)

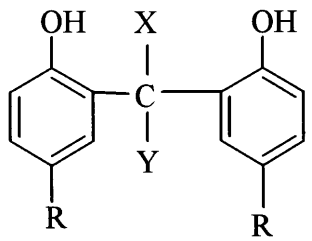
(21)出願番号　特願2003-532304(P2003-532304)
(86)(22)出願日　平成14年9月27日(2002.9.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2002/010015
(87)国際公開番号　WO2003/029017
(87)国際公開日　平成15年4月10日(2003.4.10)
審査請求日　平成17年5月27日(2005.5.27)
(31)優先権主張番号　特願2001-298341(P2001-298341)
(32)優先日　平成13年9月27日(2001.9.27)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　396020464
株式会社エーピーアイ　コーポレーション
大阪府大阪市中央区平野町二丁目４番９号
(73)特許権者　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(74)代理人　100080791
弁理士　高島　一
(72)発明者　須賀　守
大阪府大阪市中央区平野町二丁目４番９号
株式会社エーピーアイ　コーポレーション内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感熱記録材料用顕色剤および感熱記録材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（１’）：
【化１】



(1')

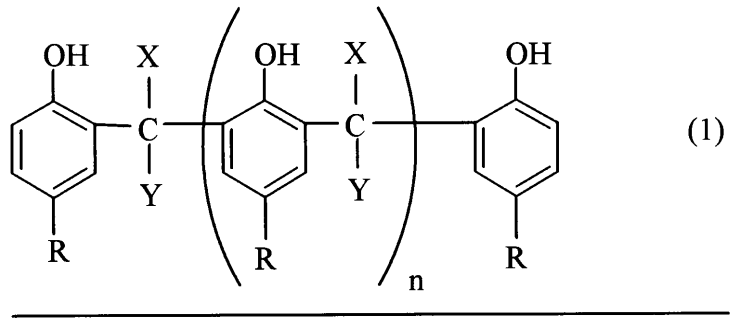
［式中、Ｒは、炭素数が１～５のアルキル基またはアラルキル基を示し、ＸおよびＹは、それぞれ、水素原子、炭素数１～５のアルキル基またはアリール基を示し、ＸおよびＹの少なくとも一つは炭素数１～５のアルキル基である。］
で表される縮合物からなる、感熱記録材料用顕色剤。
【請求項２】
請求の範囲第１項記載の顕色剤と、塩基性染料とを含有する感熱発色層を含むことを特徴とする感熱記録材料。
【請求項３】

感熱発色層がさらに増感剤を１種または２種以上含有するものである、請求の範囲第２項記載の感熱記録材料。

【請求項４】

一般式（１）：

【化２】



(1)

［式中、Ｒは、炭素数が１～５のアルキル基またはアラルキル基を示し、ＸおよびＹは、それぞれ、水素原子、炭素数１～５のアルキル基またはアリール基を示し、ＸおよびＹの少なくとも一つは炭素数１～５のアルキル基である。ｎは０～３の整数を示す。］

で表される縮合組成物よりなり、式中ｎ＝０の２核縮合物を４０～９８％含有し、残りが、式中ｎ＝１～３の縮合物の少なくとも一種からなる、感熱記録材料用顕色剤。

【請求項５】

請求の範囲第４項記載の顕色剤と、塩基性染料とを含有する感熱発色層を含むことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項６】

感熱発色層がさらに増感剤を１種または２種以上含有するものである、請求の範囲第５項記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

技術分野

本発明は感熱記録材料用顕色剤および感熱記録材料に関し、詳しくは、置換フェノール類とケトン化合物あるいはアルデヒド化合物とを反応させて得られる縮合物または縮合組成物からなる感熱記録材料用顕色剤および該顕色剤を用いた感熱記録材料に関する。

【背景技術】

【０００２】

背景技術

一般に、感熱記録材料は、常温で無色ないし淡色の塩基性染料と有機顕色剤とをそれぞれ微細な粒子に粉砕分散した後両者を混合し、これとバインダー、充填剤、増感剤、滑剤、その他の添加剤等を添加して得た塗液を、紙、フィルムプラスチック等の支持体上に塗工して感熱発色層を形成したもので、感熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色記録が得られるものである。これらの記録方式の基本原理は、電子供与性の染料と有機顕色剤とが化学的に接触することにより、染料が有色体に変化することにあると考えられている。このような記録方式（すなわち、感熱記録方式）は、従来実用化された他の記録法に比べて、現像、定着等の煩雑な処理を施す必要がない、比較的安価で簡単な装置で短時間に記録ができる、メンテナンスフリーである、記録時の騒音発生がない、得られた発色が非常に鮮明であるといった特徴を有し、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター、医療計測用のレコーダー、ファクシミリ、自動券売機、ラベル分野、複写機等における記録材料として広く用いられている。近年、これら装置の多用途化、高性能化が進められるに従って、感熱記録材料に対する要求品質もより高度なものとなっている。例えば、記録の高速化、装置の小型化に伴い、記録装置のサーマルヘッドの熱エネルギーは微少化する傾向にあり、これに使用する感熱記録材料には、微少なエネルギーで

も高濃度で鮮明な発色画像を得るに充分な発色濃度を保有することが要求されている。

【０００３】

このような要求を満たすために、顕色剤としてフェノール性ヒドロキシル基を有する種々の化合物が提案され、例えば、特公昭４０－９３０９号公報、特公昭４３－４１６０号公報、特公昭４５－１４０３９号公報、特公昭５１－２９８３０号公報、特開昭５６－１４４１９３号公報等にて開示されており、通常、ビスフェノール系化合物や４－ヒドロキシ安息香酸エステル等が単独で、または数種組み合わせて実用化されている。しかし、このような従来の材料では、例えば熱応答性が低く、高速記録の際に十分な発色濃度が得られない、色むらが生じる、記録後に発色像の濃度が経時的に変化する、保存中に地肌部（地色）が変色する、いわゆる“粉ふき”と呼ばれる白色粉末状物の表面析出が生じる、再印字性が低下する等の問題があった。また最近では、特開平９－２７８６９５号公報や特開２００１－９６９２６号公報等にトリスフェノール化合物を顕色剤や退色防止剤として用いる方法が開示されているが、これら化合物を用いても十分な発色濃度を得ることはできていない。また、特開昭５８－１８１６８６号公報ではジフェノール化合物を顕色剤として用いる方法が開示されているが、同公報記載の方法では、十分な感度が得られず、また、耐熱性、耐湿性および耐候性等の記録画像の安定性が十分でなかった。このような問題点を補う方法として、フェノール系顕色剤とともに増感剤または安定剤を添加する方法も一般に知られているが、概ね感度は高くなるものの、増感剤（安定剤）の種類、配合割合によっては、地肌部が変色（地色が悪化）したり、また、記録画像および地肌部の保存安定性（耐熱性、耐湿性、耐候性等）が十分に改善されないといった問題を生じてしまう。

【０００４】

上記事情に鑑み、本発明の目的は、近年の高感度要求を満しつつ、高発色画像濃度が得られ、しかも、記録画像および地肌部の保存安定性（特に、耐熱性と耐湿性）に優れた感熱記録材料を実現できる感熱記録材料用顕色剤および該顕色剤を用いた感熱記録材料を提供することにある。

【発明の開示】

【０００５】

発明の開示

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定の置換フェノール類とアルデヒドまたはケトン化合物との２核縮合物を感熱記録材料用顕色剤に使用することで、感熱記録材料の感度、発色濃度、記録画像および地肌の保存安定性が大きく改善され、さらにかかる２核縮合物に対して３～５核縮合物の少なくとも１種を特定量含有する縮合組成物によれば、その改善効果が一層顕著になることを見出し、本発明を完成するに至った。

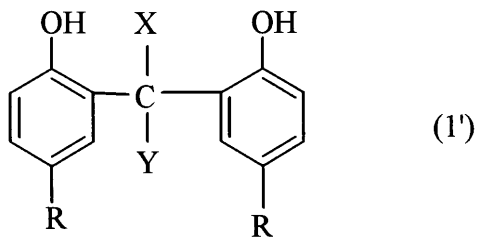
【０００６】

すなわち、本発明は、

（１）一般式（１’）：

【０００７】

【化１】

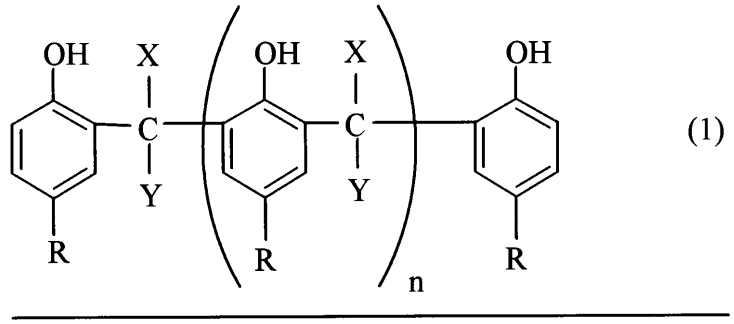


(1')

【０００８】

［式中、Ｒは、炭素数が１～５の低級アルキル基またはアラルキル基を示し、ＸおよびＹ

は、それぞれ、水素原子、炭素数１～５のアルキル基またはアリール基を示し、Ｘおよび
Ｙの少なくとも一つは炭素数１～５のアルキル基である。］
で表される縮合物からなる、感熱記録材料用顕色剤、
（２）上記（１）記載の顕色剤と、塩基性染料とを含有する感熱発色層を含むことを特徴とする感熱記録材料、
（３）感熱発色層がさらに増感剤を１種または２種以上含有するものである、上記（２）記載の感熱記録材料、
（４）一般式（１）：
【０００９】
【化２】



(1)

【００１０】
［式中、Ｒは、炭素数が１～５の低級アルキル基またはアラルキル基を示し、ＸおよびＹは、それぞれ、水素原子、炭素数１～５のアルキル基またはアリール基を示し、ＸおよびＹの少なくとも一つは炭素数１～５のアルキル基である。ｎは０～３の整数を示す。］
で表される縮合組成物よりなり、式中ｎ＝０の２核縮合物を４０～９８％含有し、残りが、式中ｎ＝１～３の縮合物の少なくとも一種からなる、感熱記録材料用顕色剤、
（５）上記（４）記載の顕色剤と、塩基性染料とを含有する感熱発色層を含むことを特徴とする感熱記録材料、及び
（６）感熱発色層がさらに増感剤を１種または２種以上含有するものである、上記（５）記載の感熱記録材料、に関する。
【００１１】
以下、本発明を詳細に説明する。
一般式（１）において、式中ｎは０～３の整数を示す。また、一般式（１）及び（１’）において、Ｒは、炭素数が１～５のアルキル基またはアラルキル基を示し、好ましくは炭素数が１～５のアルキル基である。上記炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｔ－ブチル、ｔ－アミル等が挙げられ、好ましくはメチル、ｔ－ブチルである。また、上記アリール基としては、例えば、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニルであり、上記アラルキル基としては、例えば、クミル、α－メチルベンジル等が挙げられる。
【００１２】
また、式中、ＸおよびＹは、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、ただし、ＸおよびＹの少なくとも一つはアルキル基である。なお、ＸおよびＹはいずれか一方が水素原子で、いずれか他方がアルキル基であるのが好ましい。上記アルキル基としては、炭素数が１～５が好ましく、特に好ましくは炭素数が１～４であり、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル等が挙げられる。また、上記アリール基としては、例えば、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニルである。
【００１３】
一般式（１’）で表される２核縮合物（すなわち、式中ｎ＝０の縮合物）の具体例としては、
２，２’－エチリデンビス（４－メチルフェノール）、

２，２′－エチリデンビス（４－エチルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス（４－プロピルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス（４－イソプロピルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－アミルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス（４－フェニルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス（４－クミルフェノール）、
２，２′－エチリデンビス［４－（α－メチルベンジル）フェノール］、
２，２′－ブチリデンビス（４－メチルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス（４－エチルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス（４－プロピルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス（４－イソプロピルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－アミルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス（４－クミルフェノール）、
２，２′－ブチリデンビス［４－（α－メチルベンジル）フェノール］、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－メチルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－エチルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－プロピルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－イソプロピルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－ｔ－ブチルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－ｔ－アミルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス（４－クミルフェノール）、
２，２′－（フェニルメチレン）ビス［４－（α－メチルベンジル）フェノール］
が挙げられる。

【００１４】

これらの中でも、２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）、２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）、２，２′－エチリデンビス（４－クミルフェノール）、２，２′－ブチリデンビス（４－メチルフェノール）、２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）、２，２′－ブチリデンビス（４－クミルフェノール）が好ましい。

【００１５】

また、一般式（１）で表される３～５核縮合物（即ち、式中ｎ＝１～３の縮合物）の具体例としては、それぞれ、前述の２核縮合物の具体例として挙げた化合物と対応する化合物を挙げることができる。

【００１６】

本発明の感熱記録材料用顕色剤（以下、単に「顕色剤」ともいう。）は、一般式（１）で表される２核縮合物で構成されるか、または、一般式（１）で表される２核縮合物を主体とし、さらに３～５核縮合物のうちの少なくとも１種を含む縮合組成物で構成されるが、縮合組成物における「３～５核縮合物のうちの少なくとも１種」とは、３核縮合物のみ、３核縮合物と４核縮合物の２種、または、３核縮合物と４核縮合物と５核縮合物の３種のいずれかを意味し、「２核縮合物を主体とし」とは、縮合組成物を構成する縮合物のうちでも２核縮合物の割合が最も多いことを意味する。

【００１７】

本発明の顕色剤の好ましい態様は、縮合組成物であり、２核縮合物で構成される顕色剤に比べて、より高い発色濃度、より良好な記録画像の保存安定性を達成できる。また、縮合組成物は、２核縮合物の含有量が４０～９８％（残りが３～５核縮合物のうちの少なくとも１種）の組成であるのが好ましく、２核縮合物の含有量が４０％未満であったり（３～５核縮合物のうちの少なくとも１種の含有量が６０％を越えたり）、２核縮合物の含有量が９８％を超える（３～５核縮合物のうちの少なくとも１種の含有量が２％未満である

）組成の場合、かかる顕著な改善効果が得難くなる。縮合組成物のより好ましい組成は、２核縮合物の含有量が５０～９８％（３～５核縮合物のうちの少なくとも１種の含有量が２～５０％）であり、とりわけ好ましい組成は２核縮合物の含有量が６０～９５％（３～５核縮合物のうちの少なくとも１種の含有量が５～４０％）である。

【００１８】

なお、本明細書中の「％」は高性能液体クロマトグラフィー分析結果における「面積％」を意味する。

【００１９】

本発明の感熱記録材料用顕色剤は、例えば、置換フェノール類とケトン化合物あるいはアルデヒド化合物を酸触媒（例えば、塩酸、ｐ－トルエンスルホン酸等）存在下で反応させる等の公知の合成方法により、容易に製造することができる。反応は、原料および反応生成物を溶解し得るとともに反応に不活性な適当な有機溶媒（例えば、水、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、トルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジエチルケトン、エチルメチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等）中で、反応温度０～１５０℃で数時間から数十時間行われる。反応後、未反応の置換フェノール類を蒸留にて除去することにより、収率よく目的の縮合物または縮合組成物を得ることができる。また、こうして得た縮合物または縮合組成物を適当な溶媒で再結晶することにより、さらに高純度の縮合物または縮合組成物を得ることもできる。

【００２０】

上記置換フェノール類の具体的な例としては、ｐ－クレゾール、ｐ－エチルフェノール、ｐ－プロピルフェノール、ｐ－イソプロピルフェノール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－ｔ－アミルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ｐ－（α－メチルベンジル）フェノール等が挙げられるが、中でもｐ－クレゾール、ｐ－エチルフェノール、ｐ－ｔ－ブチルフェノールが特に好ましく、ｐ－クレゾールおよびｐ－ｔ－ブチルフェノールがとりわけ好ましい。

【００２１】

ケトン化合物およびアルデヒド化合物の具体的な例としては、例えば、ジメチルケトン、ジエチルケトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

【００２２】

本発明の感熱記録材料は、上記説明した本発明の顕色剤と、塩基性染料とを含有する感熱発色層を含むものであり、通常、支持体上に当該感熱発色層を設けて構成される。

【００２３】

本発明の感熱記録材料において、感熱発色層に含有させる塩基性染料は、感熱記録材料分野で使用される公知の無色乃至淡色の塩基性染料であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フルオレン系、ジビニル系等のロイコ染料が好ましく、特に好ましくはフルオラン系、とりわけ好ましくはアニリノフルオラン系である。当該塩基性染料は、１種もしくは２種以上を使用できる。

【００２４】

以下、塩基性染料の具体例を示す。

＜トリフェニルメタン系ロイコ染料＞

３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド

３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）フタリド

＜フルオラン系ロイコ染料＞

３－ジエチルアミノ－６－メチルフルオラン

３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン

３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｏ，ｐ－ジメチルアニリノ）フルオラン

３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－クロロフルオラン

３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｍ－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｏ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｏ－フルオロアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｍ－メチルアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－メチルフルオラン
３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン
３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－ｐ－メチルアニリノフルオラン
３－ジエチルアミノ－７－メチルフルオラン
３－ジエチルアミノ－７－クロロフルオラン
３－ジエチルアミノ－７－（ｍ－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－７－（ｏ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－７－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－７－（ｏ－フルオロアニリノ）フルオラン
３－ジエチルアミノ－ベンゾ［ａ］フルオラン
３－ジエチルアミノ－ベンゾ［ｃ］フルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチルフルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（ｏ，ｐ－ジメチルアニリノ）フルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（ｏ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（ｏ－フルオロアニリノ）フルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（ｍ－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－クロロフルオラン
３－ジブチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン
３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－ｐ－メチルアニリノフルオラン
３－ジブチルアミノ－７－（ｏ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジブチルアミノ－７－（ｏ－フルオロアニリノ）フルオラン
３－ジ－ｎ－ペンチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン
３－ジ－ｎ－ペンチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン
３－ジ－ｎ－ペンチルアミノ－７－（ｍ－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン
３－ジ－ｎ－ペンチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン
３－ジ－ｎ－ペンチルアミノ－７－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン
３－（Ｎ－エチル－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－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－クロロ－７－アニリノフルオラン
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－テトラヒドロフルフリルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン
３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン

【００２５】

＜フルオレン系ロイコ染料＞

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

＜ジビニル系ロイコ染料＞

３，３－ビス－［２－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－２－（ｐ－メトキシフェニル）エテニル］－４，５，６，７－テトラブロモフタリド
３，３－ビス－［２－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－２－（ｐ－メトキシフェニル）エテニル］－４，５，６，７－テトラクロロフタリド
３，３－ビス－［１，１－ビス（４－ピロリジノフェニル）エチレン－２－イル］－４，

５，６，７－テトラブロモフタリド
３，３－ビス－［１－（４－メトキシフェニル）－１－（４－ピロリジノフェニル）エチレン－２－イル］－４，５，６，７－テトラクロロフタリド
＜その他の塩基性染料＞
３－（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド
３－（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－３－（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド
３－（４－シクロヘキシルエチルアミノ－２－メトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド
３，３－ビス（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド
３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（３′－ニトロ）アニリノラクタム
３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（４′－ニトロ）アニリノラクタム
１，１－ビス－［２′，２′，２″，２″－テトラキス－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－エテニル］－２，２－ジニトリルエタン
１，１－ビス－［２′，２′，２″，２″－テトラキス－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－エテニル］－２－β－ナフトイルエタン
１，１－ビス－［２′，２′，２″，２″－テトラキス－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－エテニル］－２，２－ジアセチルエタン
ビス－［２，２，２′，２′－テトラキス－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－エテニル］－メチルマロン酸ジメチルエステル

【００２６】

また、本発明の感熱記録材料においては、感熱発色層中に本発明の顕色剤および塩基性染料とともに増感剤を含有させるのが好ましい。かかる増感剤としては、感熱記録材料の分野で知られている公知の増感剤を制限なく使用でき、例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メトキシカルボニル－Ｎ－ステアリン酸ベンズアミド、Ｎ－ベンゾイルステアリン酸アミド、Ｎ－エイコサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチロールアミド、Ｎ－メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジオクチル、ｐ－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、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、シュウ酸－ジ－ｐ－メチルベンジル、シュウ酸－ジ－ｐ－クロロベンジル、２－ナフチルベンジルエーテル、ｐ－ベンジルビフェニル、４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテル、ジ（ｐ－メトキシフェノキシエチル）エーテル、１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン、１，２－ジ（４－メチルフェノキシ）エタン、１，２－ジ（４－メトキシフェノキシ）エタン、１，２－ジ（４－クロロフェノキシ）エタン、１，２－ジフェノキシエタン、１－（４－メトキシフェノキシ）－２－（２－メチルフェノキシ）エタン、ｐ－メチルチオフェニルベンジルエーテル、１，４－ジ（フェニルチオ）ブタン、ｐ－アセトトルイジド、ｐ－アセトフェネチジド、Ｎ－アセトアセチル－ｐ－トルイジン、ジ（β－ビフェニルエトキシ）ベンゼン、ｐ－ジ（ビニルオキシエトキシ）ベンゼン、１－イソプロピルフェニル－２－フェニルエタン、１，２－ビス（フェノキシメチル）ベンゼン、ｐ－トルエンスルホンアミド、ｏ－トルエンスルホンアミド、ジ－ｐ－トリルカーボネイト、フェニル－α－ナフチルカーボネイト、ジフェニルスルホン等が挙げられる。これらの中でも、ｐ－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、シュウ酸－ジ－ｐ－メチルベンジル、シュウ酸－ジ－ｐ－クロロベンジル、２－ナフチルベンジルエーテル、ｐ－ベンジルビフェニル、４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテル、１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン、１，２－ビス（フェノキシメチル）ベンゼン、ジフェニルスルホンが好ましく、特に好ましくはｐ－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、シュウ酸－ジ－ｐ－メチルベンジル、２－ナフチルベンジルエーテル、ｐ－ベンジルビフェニル、４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテル、１，２－ジ（３－メチルフェノキシ）エタン、１，２－ビス（フェノキシメチル）ベンゼン

、ジフェニルスルホンである。これらの増感剤は１種または２種以上を使用できる。

【００２７】

また、本発明の感熱記録材料において、感熱発色層には、本発明の効果を損なわない程度に、従来公知の有機顕色剤を配合してもよい。かかる有機顕色剤としては、例えば、４－ヒドロキシ安息香酸エステル類、４－ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス－（ヒドロキシフェニル）スルフィド類、４－（４－プロポキシ－ベンゼンスルホニル）－フェノール、４－（４－イソプロポキシ－ベンゼンスルホニル）－フェノールなどの４－ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、４－ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、１，３－ジ［２－（ヒドロキシフェニル）－２－プロピル］－ベンゼン類、４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル類、ビスフェノールスルホン類等が挙げられる。これらの有機顕色剤は１種または２種以上を使用できる。

【００２８】

また、感熱発色層には、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、ポリスチレン樹脂、尿素－ホルマリン樹脂、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、中空プラスチックピグメント等の無機または有機充填剤（填料）；ｐ－ニトロ安息香酸金属塩（Ｃａ、Ｚｎ）またはフタル酸モノベンジルエステル金属塩（Ｃａ、Ｚｎ）などの安定剤；脂肪酸金属塩等の離型剤；ワックス等の滑剤；ベンゾフェノン系あるいはトリアゾール系紫外線吸収剤；グリオキザール等の耐水化剤；分散剤；消泡剤等を必要に応じて添加することができる。

【００２９】

本発明において、感熱発色層は、バインダーの溶液またはバインダーを乳化もしくはペースト状に分散せしめた分散液に、本発明の顕色剤、塩基性染料、増感剤およびその他の必要に応じて添加される添加剤等を加えて分散した塗液を調製し、該塗液を支持体上に塗布、乾燥することによって形成される。なお、それぞれの材料毎にそれとバインダーとを含む分散液をそれぞれ調製し、かかる材料毎の分散液を調合（混合）することで最終的に塗液を得るようにするのが好ましい。また、顕色剤、塩基性染料、増感剤およびその他の必要な添加剤は塗液の調製過程で、ボールミル、アトライター、サンドグラインダー等の粉砕機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下（具体的には平均粒径が３．０ミクロン以下、好ましくは０．５～１．０ミクロン）になるまで微粒化するのが好ましい。なお、ここでの平均粒径はマスターサイザーで測定した値である。

【００３０】

本発明で使用するバインダーとしては、重合度２００～１９００の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラールポリスチロールおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂等が挙げられる。これらの高分子物質は要求品質に応じて１種または２種以上を併用でき、水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用する他、水または他の媒体中に乳化またはペースト状に分散した状態で使用することができる。

【００３１】

本発明において、感熱発色層に使用する顕色剤、塩基性染料、増感剤、バインダー、充填剤等の各材料の使用量は、特に限定されないが、通常、塩基性染料１重量部に対して、顕色剤は１～８重量部（好ましくは１～４重量部）、増感剤は１～８重量部（好ましくは１～４重量部）、充填剤は１～２０重量部（好ましくは１～１０重慮部）とするのが好ましい。また、バインダーは全固形分中１０～２５重量％が適当である。

【００３２】
感熱発色層の支持体としては、紙、再生紙、合成紙、プラスティックフィルム、発泡プラスティックフィルム、不織布、金属箔等が使用可能であり、また、これらを組み合わせた複合シートも使用可能である。
【００３３】
支持体上の感熱発色層の存在量（固形分付着量）としては、支持体の片面当たり１～１０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、特に好ましくは２～８ｇ／ｍ^{2}である。
【００３４】
本発明の感熱記録材料においては、保存性を高める目的で、有機填料を含有する高分子物質等からなるオーバーコート層を感熱発色層上に設けることもできる。さらに、保存性および感度を高める目的で、有機填料および無機填料を含有するアンダーコート層を感熱発色層の下に設けてもよい。
【００３５】
実施例
以下、実施例および比較例を記載して、本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下に記載する実施例に限定されるものではない。
【００３６】
なお、以下の記載中、「部」は重量部を表す。また、２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物および２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を７０％含有する縮合組成物の組成は次の通りである。
【００３７】
「２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物」
２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）：２，６－ビス［１－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）エチル］－４－メチルフェノール：２，２′－エチリデンビス［６－［１－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）エチル］－４－メチルフェノール］＝８０：９：１１
【００３８】
「２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を７０％含有する縮合組成物」
２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）：２，６－ビス［１－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）エチル］－４－ｔ－ブチルフェノール：２，２′－エチリデンビス［６－［１－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）エチル］－４－ｔ－ブチルフェノール］：２，６－ビス［１－［２－ヒドロキシ－３－［１－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）エチル］－５－ｔ－ブチルフェニル］エチル］－４－ｔ－ブチルフェノール＝７０：１６：１２：２
【００３９】
［実施例１］
Ａ液（顕色剤分散液）

２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）	６．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液	１８．８部
水	１１．２部

Ｂ液（増感剤分散液）

ジフェニルスルホン	４．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液	１２．５部
水	７．５部

Ｃ液（染料分散液）

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	２．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液	４．６部
水	２．６部

【００４０】
上記Ａ液、Ｂ液およびＣ液中に対して、顕色剤、増感剤、染料がそれぞれ平均粒子径１．０ミクロンになるまでサンドグラインダーによる粉砕処理を施し、かかる処理後のＡ液、Ｂ液およびＣ液を下記の割合で混合して塗液とした。

Ａ液（顕色剤分散液）	３６．０部
Ｂ液（増感剤分散液）	２４．０部
Ｃ液（染料分散液）	９．２部
カオリンクレー（５０％分散液）	１２．０部

【００４１】
上記塗液を５０ｇ／ｍ^{2}の坪量を有する基紙の片面に塗布量６．０ｇ／ｍ^{2}になるように塗布、室温で２４時間乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度５００～６００秒になるように処理して感熱記録材料を作成した。なお、ここでの塗布量は乾燥後における支持体への固形分付着量である。

【００４２】
［実施例２］
実施例１のＢ液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに２－ベンジルオキシナフタレンを使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４３】
［実施例３］
実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物を使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４４】
［実施例４］
実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに１，２－ビス（フェノキシメチル）ベンゼンを使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４５】
［実施例５］
実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を７０％含有する縮合組成物を使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４６】
［実施例６］
実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を７０％含有する縮合組成物を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりにエチレングリコールジフェニルエーテルを使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４７】
［実施例７］
実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－エチリデンビス（４－クミルフェノール）を使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４８】
［実施例８］
実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－エチリデンビス（４－クミルフェノール）を使用し、Ｂ

液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに１，２－ビス（３－メチルフェノキシ）エタンを使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００４９】

［実施例９］

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－ブチリデンビス（４－メチルフェノール）を使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００５０】

［実施例１０］

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－ブチリデンビス（４－メチルフェノール）を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテルを使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００５１】

［実施例１１］

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００５２】

［実施例１２］

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）の代わりに２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテルを使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

【００５３】

［比較例１］

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）における２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を大日本インキ化学工業（株）社製フェノールノボラック樹脂（フェノライトＴＤ２０９０）に変更し、Ｂ液（増感剤分散液）におけるジフェニルスルホンを使用せずに実施例１と同様にして感熱記録材料を作成した。

【００５４】

［比較例２］

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）における２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を大日本インキ化学工業（株）社製フェノールノボラック樹脂（フェノライトＴＤ２０９０）に変更した以外は実施例１と同様にして感熱記録材料を作成した。

上記の実施例１～１２および比較例１、２で作成した感熱記録材料について、下記の品質性能試験を行った。その結果が表１、２である。なお、表中の数値は上段が記録部の濃度を下段が地肌部の濃度を示す。

【００５５】

［感熱記録性テスト（動的発色濃度）］

作成した感熱記録材料について、大倉電気社製ＴＨ－ＰＭＤ（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー０．３８ｍｊ／ｄｏｔで印字した。記録部の画像濃度をマクベス濃度計（ＲＤ－９１４、アンバーフィルター使用）で測定した。

【００５６】

［耐熱性テスト］

感熱記録性テストで記録した感熱記録材料を試験温度６０℃の高温乾燥環境下に２４時間放置した後、記録部の画像濃度と地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。

【００５７】

［耐湿性テスト］

感熱記録性テストで記録した感熱記録材料を試験温度４０℃、９０％ＲＨの環境下に２４時間放置した後、記録部の画像濃度と地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。

【００５８】

【表１】

	顕色剤	増感剤		発色濃度	耐熱性	耐湿性
実施例１	２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	１．２０ ０．０９	０．９７ ０．１０	０．９１ ０．０７
実施例２	２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）	２－ベンジルオキシナフタレン	記録部 地肌部	１．２７ ０．０８	０．８４ ０．０９	０．８９ ０．０６
実施例３	２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	１．３０ ０．１１	１．０６ ０．１３	１．０９ ０．１１
実施例４	２，２′－エチリデンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物	１，２－ビス（フェノキシメチル）ベンゼン	記録部 地肌部	１．４０ ０．１１	１．０２ ０．１２	１．１０ ０．１１
実施例５	２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を７０％含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	１．２９ ０．０９	１．１２ ０．１１	１．１１ ０．１３
実施例６	２，２′－エチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を７０％含有する縮合組成物	エチレングリコールジフェニルエーテル	記録部 地肌部	１．３２ ０．０８	１．１４ ０．１１	１．１０ ０．１３
実施例７	２，２′－エチリデンビス（４－クミルフェノール）	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	１．１３ ０．１１	１．０１ ０．１２	０．９７ ０．１１
実施例８	２，２′－エチリデンビス（４－クミルフェノール）	１，２－ビス（３－メチルフェノキシ）エタン	記録部 地肌部	１．３２ ０．１１	０．９５ ０．１３	０．９６ ０．１０
実施例９	２，２′－ブチリデンビス（４－メチルフェノール）	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	１．２６ ０．０６	０．８６ ０．０７	１．１６ ０．０５
実施例１０	２，２′－ブチリデンビス（４－メチルフェノール）	４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテル	記録部 地肌部	１．３２ ０．０６	０．７９ ０．０７	１．１９ ０．０５
実施例１１	２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	１．３２ ０．０６	１．０４ ０．０７	１．０３ ０．０５
実施例１２	２，２′－ブチリデンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）	４－ビフェニル－ｐ－トリルエーテル	記録部 地肌部	１．４０ ０．０５	１．１１ ０．０５	０．９１ ０．０７

【００５９】

【表２】

	顕色剤	増感剤		発色濃度	耐熱性	耐湿性
比較例１	フェノールノボラック樹脂	なし	記録部 地肌部	０．３７ ０．０８	０．２０ ０．０８	０．１５ ０．１１
比較例２	フェノールノボラック樹脂	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	０．５８ ０．０８	０．４１ ０．０８	０．７７ ０．１２

【００６０】

表１、２から明らかなように、本発明の一般式（１）で表される縮合物のうちの、２核縮合物で構成された顕色剤、または、２核縮合物を主体とし、さらに３～５核縮合物のうちの少なくとも１種を含む縮合組成物で構成された顕色剤を、増感剤とともに使用して作成した実施例１～１２の感熱記録材料では、フェノールノボラック樹脂を顕色剤に使用した比較例１、２の感熱記録材料に比べて、高い動的発色濃度を保持しつつ、かつ、保存安定性（耐熱性、耐湿性）に優れていることがわかる。また、実施例のなかでも、縮合組成物を顕色剤に使用した感熱記録材料（実施例３～６）は、より高い発色濃度、より良好な記録画像の保存安定性が得られていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００６１】

産業上の利用の可能性

本発明によれば、高発色画像濃度が得られ、かつ、記録画像および地肌部の保存安定性（特に、耐熱性、耐湿性）が良好な極めて有用な感熱記録材料を提供することができる。

本出願は日本で出願された特願２００１－２９８３４１を基礎としており、それらの内容は本明細書に全て包含される。

フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　香織
福岡県築上郡吉富町大字小祝９５５番地　株式会社エーピーアイ　コーポレーション内
(72)発明者　大森　隆志
東京都北区王子５－２１－１　日本製紙株式会社　商品研究所内
(72)発明者　伊達　隆
東京都北区王子５－２１－１　日本製紙株式会社　商品研究所内

審査官　伊藤　裕美

(56)参考文献　特開昭６１－２６８４８３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２２２２８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３２４１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６１１４４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０２／０９８６７４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B41M　5/26-5/34