

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3597253号

(P3597253)

(45) 発行日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(24) 登録日 平成16年9月17日(2004.9.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 4 1 M 5/30

B 4 1 M 5/18 1 O 8

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18 1 O 1 C

B 4 1 M 5/28

B 4 1 M 5/18 1 1 2

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-136866	(73) 特許権者	000005201
(22) 出願日	平成7年6月2日(1995.6.2)		富士写真フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開平8-324131		神奈川県南足柄市中沼210番地
(43) 公開日	平成8年12月10日(1996.12.10)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成14年1月17日(2002.1.17)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(74) 代理人	100101269
			弁理士 飯塚 道夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

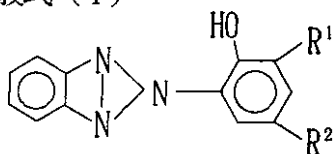
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、マイクロカプセルに内包された電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、
 該感熱記録層が、電子供与性無色染料が内包されたマイクロカプセル分散液、及び、サリチル酸誘導体多価金属塩と下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とを含有する乳分散物、を含む塗布液を塗布、乾燥することにより形成されることを特徴とする感熱記録材料。

【化1】

一般式(1)



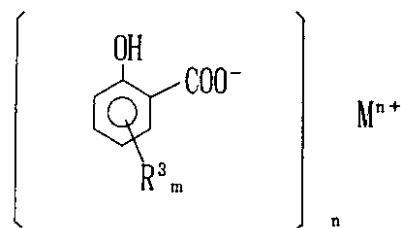
式中、R¹ 及び R² は各々同一でも異なっていてもよく、炭素数1~8のアルキル基を表す。

【請求項2】

前記電子受容性化合物が、下記一般式(2)で表されるサリチル酸誘導体多価金属塩を含有することを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【化2】

一般式(2)



10

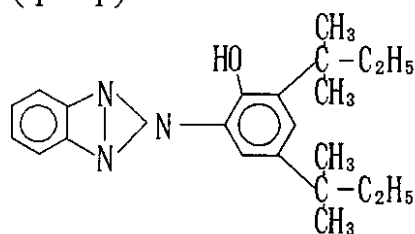
式中、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基又はアリアルオキシ基を表し、 M は、 Zn 、 Ca 及び Al を表し、 m は 1 ~ 4 の整数を表し、 n は 2 又は 3 の整数を表す。

【請求項3】

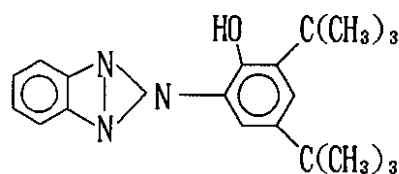
前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が下記式(1-I)又は(1-II)で表されることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱記録材料。

【化3】

式(1-I)



式(1-II)



20

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、電子受容性化合物としてのサリチル酸誘導体多価金属塩及び特定のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含む、地肌部の黄変がなく、電子受容性化合物の乳化物が安定な感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、通電感熱記録紙、感熱転写紙等として既によく知られている。例えば、英国特許2,140,449、米国特許4,480,052、同4,436,920、特公昭60-23992、特開昭57-179836、同60-123556、同60-123557などに詳しい。

40

【0003】

記録材料として、近年(1)発色濃度及び発色感度、(2)発色体の堅牢性等の特性改良に対する研究が鋭意行われている。

【0004】

特に、感熱記録材料は特公昭43-4160号等に詳しく、これら感熱記録システムはファクシミリ、プリンター等の多分野に応用され、ニーズが拡大している。これらの感熱記録材料は一次発色であるために、熱のみならず溶剤等によっても電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応が生じたり、熱反応によって生成した発色体の変褪色する等の欠

50

点を有していた。これを解決するために、特公昭51-43386号、特開昭53-17347号、同56-72996号等に開示されるような試みがなされているが、いずれも変褪色防止効果が不十分であるか、又は、効果があるものの白地部分の発色(カブリ)を発生する等の欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、地肌即ち白地部分の着色、黄変がなく、耐光性に優れた感熱記録材料、さらには、感熱記録層の電子受容性化合物乳化物の安定性に優れ、良好な発色を達成しうる感熱記録材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、サリチル酸誘導体多価金属塩及び特定のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含む乳化分散物を用い、電子供与性無色染料をマイクロカプセルに内包させて、含有させることにより、上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成した。

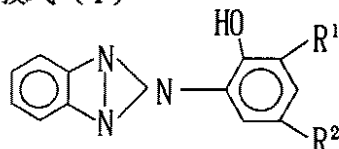
【0007】

即ち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に、マイクロカプセルに内包された電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層が、電子供与性無色染料が内包されたマイクロカプセル分散液、及び、サリチル酸誘導体多価金属塩と下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とを含有する乳化分散物、を含む塗布液を塗布、乾燥することにより形成されることを特徴とする。

【0008】

【化3】

一般式(1)



【0009】

式中、R¹ 及び R² は各々同一でも異なっていてもよく、炭素数1~8のアルキル基を表す。

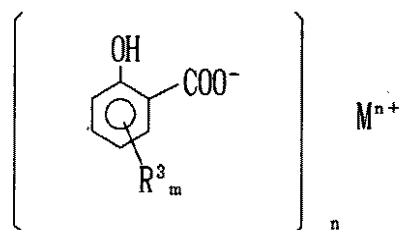
【0010】

また、請求項2に係る本発明の感熱記録材料は、前記電子受容性化合物が、下記一般式(2)で表されるサリチル酸誘導体多価金属塩を含有することを特徴とする。

【0011】

【化4】

一般式(2)



【0012】

式中、R³ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はア

10

20

30

40

50

リールオキシ基を表し、Mは、Zn、Ca及びAlを表し、mは1～4の整数を表し、nは2又は3の整数を表す。

【0013】

請求項3に係る本発明の感熱記録材料は、前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が前記式(1-I)又は(1-II)で表されることを特徴とする。

【0014】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の感熱記録材料においては、特に、前記サリチル酸誘導体多価金属塩及び、前記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を乳化物として使用することを要する。乳化物の調製法は特に制限されるものではなく、従来公知の方法により調製することができる。

10

【0015】

本発明の感熱記録材料に用いられる一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤において、 R^1 及び R^2 は各々同一でも異なってもよく、炭素数1～8のアルキル基を表すものであるが、各々のアルキル基は、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよい。このアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-メチルブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。 R^1 及び R^2 は、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基等が好ましい。

20

【0016】

本発明の感熱記録材料に含まれる一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は1種であっても、2種以上の混合物として含まれてもよい。

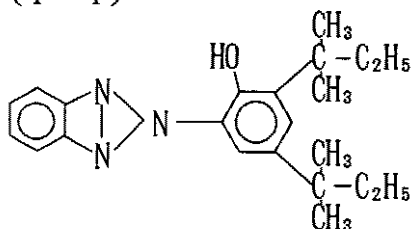
【0017】

次に本発明に係る一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体的な化合物を例示するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

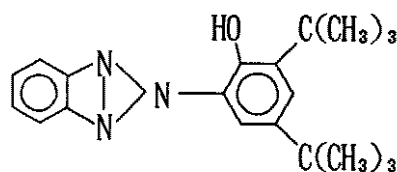
【0018】

【化5】

式(1-I)



式(1-II)



30

【0019】

本発明の感熱記録材料に含まれるサリチル酸誘導体多価金属塩には特に制限はなく、例えば、特公平6-15292号に例示されたもの等が好適に使用できる。中でも前記一般式(2)で表されるサリチル酸誘導体多価金属塩が好ましく用いられ、これは、本発明の感熱記録材料において電子受容性化合物としての機能を有する。

40

【0020】

前記一般式(2)において、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はアリーロキシ基を表し、炭素数1から18の直鎖又は分岐を有するアルキル基及び炭素数4から12のシクロアルキル基、炭素数7から18のアラルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数1から18のアルコキシ基、炭素数6から10のアリール基、炭素数6から10のアリーロキシ基が好ましく、特に、炭素数1から12のアルキル基、炭素数5から6のシクロアルキル基、炭素数7から12のアラルキル

50

基、炭素数 6 から 12 のアリール基が好ましい。これらは更に炭素数 1 から 8 のアルキル基、炭素数 1 から 8 のアルコキシ基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 6 から 10 のアリールオキシ基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0021】

R³ として具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、n-ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、1-フェネチル基、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-フェノキシエチル基、2-フェノキシプロピル基、3-フェノキシプロピル基等が挙げられる。m は 1 ~ 4 の整数を表すが、ここで、R³ はサリチル酸の基本骨格に付加する 1 乃至 4 個の官能基を示し、m は付加する官能基の数を表し、好ましくは 1 又は 2 である。

10

【0022】

M は、Zn、Ca 及び Al を表し、好ましくは Zn であり、n は前記多価金属が 2 価或いは 3 価であることを表し、M が Zn の場合、n は 2 を表す。

【0023】

本発明の感熱記録材料に含まれるサリチル酸誘導体は、好ましくは一般式(2)で表されるサリチル酸誘導体を含み、1 種のみが含まれていても、2 種以上含まれてもよい。

【0024】

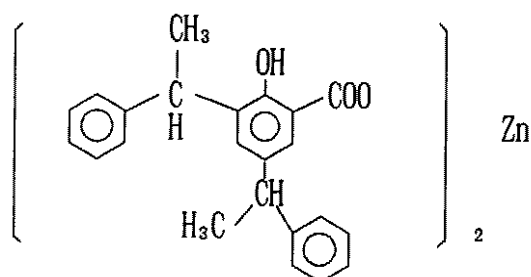
次に本発明に係る一般式(2)で表されるサリチル酸誘導体の具体的な化合物を例示するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

20

【0025】

【化6】

式(2-1)



30

【0026】

サリチル酸誘導体の好ましい添加量は、電子受容性化合物の 20 ~ 70 重量%である。

【0027】

本発明の感熱記録材料に用いられる他の電子受容性化合物(顕色剤)としては、フェノール誘導体、前記一般式(2)で表される以外のサリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体などが挙げられる。

40

【0028】

これらの例は特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

【0029】

この電子受容性化合物は、必要に応じて添加剤を単独又は混合して、スチレンブタジエン

50

ラテックス、ポリビニールアルコールの如きバインダー中に分散させ、顔料とともに紙、プラスチックシート、樹脂コートテッド紙などの支持体に塗布することにより顕色剤シートを得ることができる。

【0030】

バインダーとしてはカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックスと水溶性高分子を併用することが、耐光性、耐水性の点から好ましい。また顔料としては平均粒径5.0 μ 以下の炭酸カルシウムを、全顔料の60重量%以上用いるのが、顕色能の点から好ましい。

【0031】

本発明の感熱記録材料において用いられる電子供与性無色染料には特に制限はなく、従来より公知のトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の染料化合物を用いることができる。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23,024号、米国特許明細書第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号及び同第3,509,174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3,971,808号、ピリジン系及びピラジン系化合物類は米国特許明細書第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号、フルオレン系化合物の具体例は特開昭63-94878号等に記載されている。

【0032】

本発明に係る電子供与性無色染料の塗布量は特には限定されないが、総量で0.1~3.0g/m²、特には1.0~2.5g/m²が好ましい。

【0033】

前記電子供与性無色染料は、マイクロカプセル中に内包されて感熱記録層に含まれることが、印字画像を長期的に安定化させる、即ち、経時的に消色しにくいという観点から好ましい。

【0034】

カプセルの製造方法については、米国特許2,800,457号、同2,800,458号に記載された親水性コロイドゾルのコアセルベーションを利用した方法、米国特許3,287,154号、英国特許867,797号、同950,443号、同989,264号、同990,443号、同1,091,076号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-771号などに記載された界面重合法、米国特許3,418,250号、同3,660,304号に記載されたポリマーの析出による方法、米国特許3,418,250号に記載されたイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許3,914,511号に記載されたイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許4,001,140号、同4,087,376号、同4,089,802号に記載された尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁材料を用いるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号、特開昭51-9079号に記載されたモノマーの重合によるin-situ法、英国特許952,807号、同965,074号に記載された電解分散冷却法、米国特許3,111,407号、英国特許930,422号に記載されたスプレードライイング法などがある。これらに限定されるものではないが、芯物質を乳化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を形成することが好ましい。

【0035】

一般的には、電子供与性無色染料を、溶媒(アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィンなどの合成油:木綿油、ヒマシ油などの植物油:動物油:鉱物油あるいはこれらの混合物など)に溶解し、これをマイクロカプセル中に含有させ、紙、上質紙、プラスチックシート、樹脂

10

20

30

40

50

コートテッド紙などに塗布することにより感熱記録層が形成された発色剤シートをうる。

【0036】

本発明の感熱記録材料においては、電子供与性無色染料は従来より公知の蛍光増白剤、酸化防止剤及び一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤以外の紫外線吸収剤と併用してもよい。

【0037】

併用できる紫外線吸収剤として好ましいものは、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、一般式(1)で表される以外の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、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの例は特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号などに記載されている。

10

【0038】

併用できる蛍光増白剤として好ましいものは、クマリン系蛍光増白剤などが挙げられる。これらの例は特公昭45-4699号、同54-5324号などに記載されている。

【0039】

併用できる酸化防止剤として好ましいものは、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、アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤などが挙げられる。これらの例は特開昭59-155090号、同60-107383号、同60-107384号、同61-137770、同61-139481号、同61-160287などに記載されている。

20

【0040】

併用できる紫外線吸収剤、蛍光増白剤、酸化防止剤の使用量としては0.05~1.0g/m²、特に0.1~0.4g/m²が好ましい。

【0041】

使用される電子供与性無色染料と電子受容性化合物の比は、重量比で1:10から1:1の間が好ましく、さらには1:5から2:3の間が特に好ましい。

30

【0042】

前記の各配合成分で感熱記録材料を構成する場合には、特開昭62-144989号、特開平1-87291号明細書等に記載されているような形態をとる。具体的には、カプセルに内包された電子供与性無色染料と共に分散される電子受容性化合物は分散媒中で10μ以下、好ましくは3μ以下の粒径まで粉碎分散して用いられる。分散媒としては、一般に0.5ないし10%程度の濃度の水溶高分子水溶液が用いられ、分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミル等を用いて行われる。

【0043】

その際、熱応答性を改良するために熱可融性物質を感熱発色層に含有させることができる。熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル及び又は脂肪族アミド又はウレイドなどがその代表である。

40

【0044】

これらの例は特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号などに記載されている。

【0045】

これらは電子供与性無色染料と同時又は電子受容性化合物と同時に微分散して用いられる。これらの使用量、電子受容性化合物に対して、20%以上300%以下の重量比で添加され、特に40%以上150%以下が好ましい。

50

【0046】

このようにして得られた塗液には、さらに種々の要求を満たす為に必要に応じて添加剤が加えられる。添加剤の例としては記録時の記録ヘッドの汚れを防止するために、バインダー中に無機顔料、ポリウレアフィラー等の吸油性物質を分散させておくことが行われ、さらにヘッドに対する離型性を高めるために脂肪酸、金属石鹼などが添加される。したがって一般には、発色に直接寄与する電子供与性無色染料、電子受容性化合物の他に、熱可融性物質、顔料、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤が支持体上に塗布され、記録材料が構成されることになる。さらに必要に応じて感熱記録層の表面に保護層を設けてもよい。

【0047】

通常、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物は、バインダー中に分散して塗布される。バインダーとしては水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、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、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、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、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等があげられる。またこれらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を加えることもできる。これらの使用量としては、 $0.4 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには $0.8 \sim 1.6 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0048】

得られた感熱塗液は、上質紙、下塗り層を有する上質紙、合成紙、プラスチックフィルム等に塗布される。この際JIS-8119で規定される平滑度が500秒以上特に800秒以上の支持体を用いるのがドット再現性の点から特に好ましい。

【0049】

本発明の感熱記録材料においてはその必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤プリカーサーなど各種添加剤を使用することができる。

【0050】

本発明の感熱記録材料には必要に応じて感熱記録層の表面に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、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、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋してより一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹼、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。またその膜厚は $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0051】

本発明の感熱記録材料に保護層を使用する場合、保護層中に公知の紫外線吸収剤や紫外線

10

20

30

40

50

吸収剤ブレカーサーを含有してもよい。

【0052】

本発明の記録材料に使用できる支持体としては、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。さらにこれら支持体に公知の下塗り層を設けてもよい。この下塗り層は上記保護層と同様にして設けることができる。

【0053】

支持体のカールバランスを補正するため或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても上記保護層と同様にして設ける

10

【0054】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を記述するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

(実施例1)

顕色剤(電子受容性化合物)乳化分散液(A)の調製

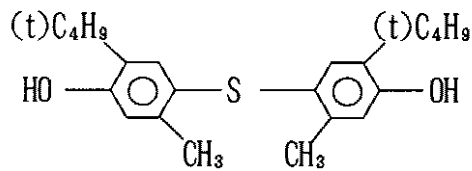
前記式(2-I)で表される化合物、下記式(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)、(E-5)で表わされる化合物及び前記式(1-I)で表わされる化合物を、それぞれ16.2g、10.4g、5.8g、1.4g、2.2g、1.4g及び4.2gをTCP(大八化学社製オイル)1.0gDEM(大八化学社製オイル)0.5g及び酢酸エチル20gを混合した溶液を加熱し溶解させた。

20

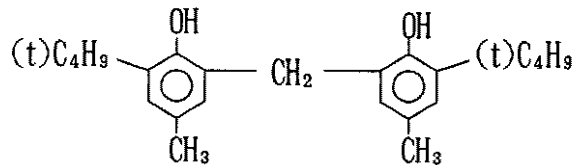
【0055】

【化7】

式 (E-1)

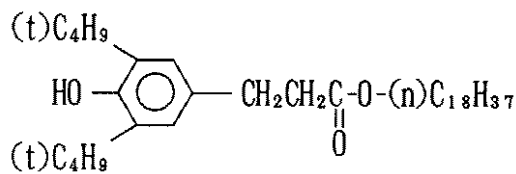


式 (E-2)



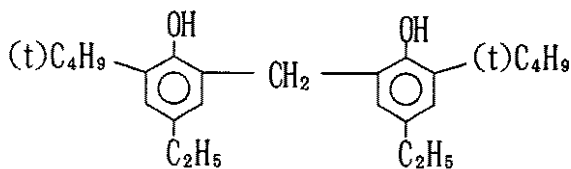
10

式 (E-3)



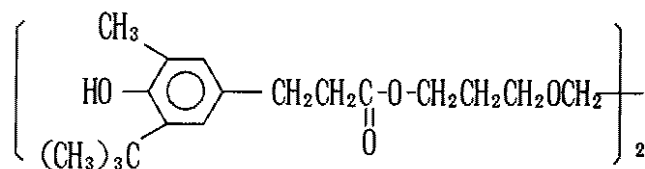
20

式 (E-4)



30

式 (E-5)



40

【0056】

得られた溶液をポリビニルアルコール15%溶液(PVA205C:クラレ社製)25.0g、ポリビニルアルコール8%溶液(PVA217C)46.0g、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.5g及び水75.0gを混合した水相に投入し、エースホモジナイザー(商品名:日本精機(株)製)を使用し10000rpmで3分間乳化し、平均粒子径が0.6μmの電子受容性化合物(以下、適宜顕色剤と称する)乳化分散液を得た。

【0057】

なお平均粒径は、レーザー回析粒度分布測定装置(LA700:商品名、(株)堀場製作所製)を用いて測定した50%体積平均粒子径である。以下において特に断らない限り、平均粒径は上記の50%体積平均粒子径を表す。

50

(実施例2)

顕色剤乳化分散液(B)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において前記式(1-I)で表される化合物(ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)の代わりに前記式(1-II)で表される化合物を同重量用いた以外同様な方法により、平均粒子が0.6 μ mである顕色剤乳化分散液(B)を得た。

(比較例1)

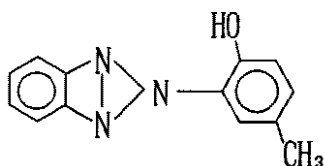
顕色剤乳化分散液(C)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において式(1-I)で表される化合物の代わりに下記式(E-6)で表される化合物(本発明の範囲外のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)を同重量用いた以外同様な方法により、平均粒子が0.6 μ mである顕色剤乳化分散液(C)を得た。

【0058】

【化8】

式(E-6)



【0059】

(比較例2)

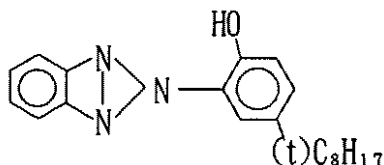
顕色剤乳化分散液(D)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(1-I)で表される化合物の代わりに下記式(E-7)で表される化合物(本発明の範囲外のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)を同重量用いた以外同様な方法により、平均粒子が0.6 μ mである顕色剤乳化分散液(D)を得た。

【0060】

【化9】

式(E-7)



【0061】

(比較例3)

顕色剤乳化分散液(E)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において式(1-I)で表される化合物の代わりに下記式(E-8)で表される化合物(本発明の範囲外のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)を同重量用いた以外同様な方法により、平均粒子が0.6 μ mである顕色剤乳化分散液(E)を得た。

【0062】

【化10】

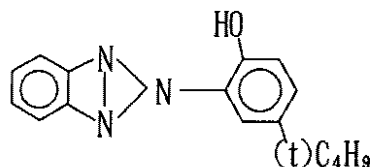
10

20

30

40

(E-8)



【0063】

(比較例4)

顕色剤乳化分散液(F)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(2-I)、(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ16.2g、10.4g、5.8g、1.4g、2.2g及び1.4gのところを、式(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれを18.3g、10.1g、2.6g、3.8g及び2.6gに変えた以外同様な方法で平均粒子径0.6µmの顕色剤乳化分散液(F)を得た。

(比較例5)

顕色剤乳化分散液(G)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(2-I)、(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ16.2g、10.4g、5.8g、1.4g、2.2g及び1.4gのところを、式(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ18.3g、10.1g、2.6g、3.8g及び2.6gに変え、式(1-I)で表わされる化合物の代わりに式(1-II)で表わされる化合物を同重量用いた以外同様な方法で、平均粒子径0.6µmの顕色剤乳化分散液(G)を得た。

(比較例6)

顕色剤乳化分散液(H)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(2-I)、(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ16.2g、10.4g、5.8g、1.4g、2.2g及び1.4gのところを、式(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ18.3g、10.1g、2.6g、3.8g及び2.6gに変え、式(1-I)で表わされる化合物の代わりに式(E-6)で表わされる化合物を同重量用いた以外同様な方法で、平均粒子径0.6µmの顕色剤乳化分散液(H)を得た。

(比較例7)

顕色剤乳化分散液(I)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(2-I)、(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ16.2g、10.4g、5.8g、1.4g、2.2g及び1.4gのところを式(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)、それぞれを18.3g、10.1g、2.6g、3.8g及び2.6gに変え、式(1-I)で表わされる化合物の代わりに式(E-7)で表わされる化合物を同重量用いた以外同様な方法で平均粒子径0.6µmの顕色剤乳化分散液(I)を得た。

(比較例8)

顕色剤乳化分散液(J)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(2-I)、(E-1)、(E-2)、(E-3)、(E-4)及び(E-5)で表わされる化合物、それぞれ16.2g、10.4g、5.8g、1.4g、2.2g及び1.4gのところを、式(

10

20

30

40

50

E - 1)、(E - 2)、(E - 3)、(E - 4)及び(E - 5)それぞれ、18.3 g、10.1 g、2.6 g、3.8 g及び2.6 gに変え、式(1 - I)で表わされる化合物の代わりに式(E - 8)で表わされる化合物を同重量用いた以外同様な方法で平均粒子径0.6 μmの顕色剤乳化分散液(J)を得た。

(比較例9)

顕色剤乳化分散液(K)の調製

前記実施例1記載中の顕色剤乳化分散液(A)の調製において、式(1 - I)で表わされる化合物4.2 gを取り除いた以外同様な方法により平均粒子径0.6 μmの顕色剤乳化分散液を得た。

(比較例10)

顕色剤乳化分散液(L)の調製

前記比較例5記載の顕色剤乳化分散液(G)の調製において、式(1 - II)で表される化合物4.2 gを取り除いた以外同様な方法により平均粒子径0.6 μmの顕色剤乳化分散液(L)を得た。

評価1：乳化物の安定性検討

得られた顕色剤乳化分散液について乳化液作成後室温にて静置させ、1日後、その液の様子を観察した。下記表1にその結果を示す。

【0064】

【表1】

顕色剤乳化分散液	経時1日後の状態
実施例 1	○(析出なし)
実施例 2	○(析出なし)
比較例 1	×(析出発生)
比較例 2	○(析出なし)
比較例 3	△(僅かに析出発生)
比較例 4	×(析出発生)
比較例 5	×(析出発生)
比較例 6	×(析出発生)
比較例 7	×(析出発生)
比較例 8	×(析出発生)
比較例 9	○(析出なし)
比較例 10	×(析出多量発生)

【0065】

析出を生じた顕色剤乳化分散液では後記の透明な感熱記録材料を提供できず、以降の評価

10

20

30

40

50

を打ち切った。乳化物が安定に存在しえた実施例 1 及び 2、比較例 2 及び 9 の顕色剤乳化分散液について以下に記載する評価 2 及び評価 3 を考察した。

評価 2：透過率及び目視による評価

透明な厚さ 75 μm のポリエチレンテレフタレートの一の面に、SBR ラテックスを固形分重量で 0.3 g/m^2 となるように塗布した後、下記の下塗層用塗布液を片面当たりの固形分重量が 0.1 g/m^2 となるように塗布して、下塗層を設けた透明支持体を得た。

< 塗層用塗布液の調製 >

ゼラチン 5% 水溶液（#810：商品名、新田ゼラチン株式会社製）200 g、粒子径 2 μm のポリメチルメタクリレート樹脂粒子を 5% 分散したゼラチン分散物 0.5 g、1, 2 - ベンゾチアゾリン - 3 - オン 3% 水溶液 1.0 g 及びスルホン酸ジ（2 - エチル）ヘキシル 2% 水溶液 10 g を混合して下塗り層塗布液を得た。

10

< サンプルの調製 >

以上の方法で調製したクリアーな透明支持体上に評価 1 で析出を生じなかった顕色剤乳化分散液をそれぞれ固形分で 5.0 g/m^2 となる様に塗布した。（4水準）

サンプルの透過率測定

得られたサンプルの透過率スペクトルを、分光光度計 U - 3400（日立製作所（株）製）を用いて、波長 320 nm ~ 500 nm の領域で測定した。

【0066】

得られた結果を図 1 に示した。

20

目視の印象

上記 4 種のサンプルをシャーカスチン（精光社製）越しに観察したところ、比較例 2 は明らかに黄色いが、実施例 1 及び 2 はわずかに黄色く見え、比較例 9 は黄色く見えなかった。

評価 3：感熱記録材料の耐光性検討

評価 1 で安定に存在することを確認した実施例 1・2、比較例 2 及び 9 の顕色剤乳化分散物を用いて実際に感熱記録材料を作成した。

実施例 1 の顕色剤乳化分散物（A）を用いた感熱記録材料の作成

< 電子供与性染料前駆体を内包したカプセル液の調製 >

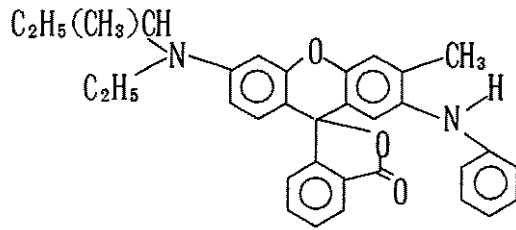
下記式（E - 9）、（E - 10）、（E - 11）、（E - 12）、（E - 13）、（E - 14）及び（E - 6）で表される化合物、それぞれ 9.8 g、1.4 g、1.9 g、3.0 g、1.0 g、0.4 g 及び 0.4 g を、酢酸エチル 20 g 中で加熱溶解させ、40 °C まで徐冷させた後、タケネート D 110 N（商品名：武田薬品製カプセル壁剤）2.0 g 及びタケネート D 127 N（同上）11.6 g 及び n - ブタノール 0.4 g を添加し、40 °C で 40 分間攪拌させた。

30

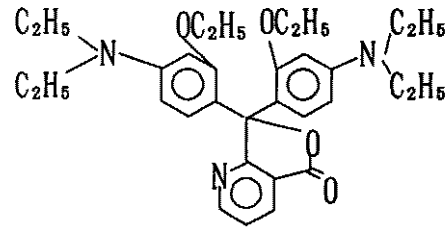
【0067】

【化 11】

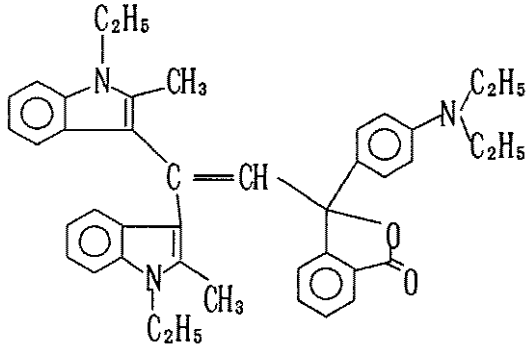
式 (E-9)



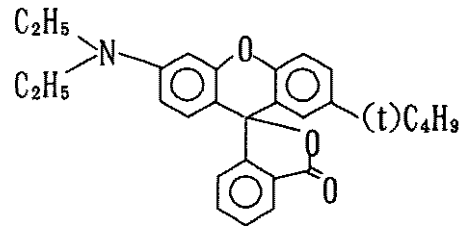
式 (E-10)



式 (E-11)



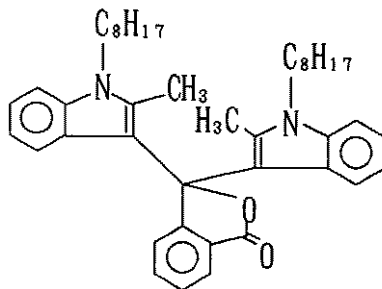
式 (E-12)



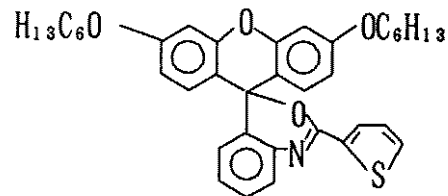
10

20

式 (E-13)



式 (E-14)



30

【0068】

得られた溶液を、ポリビニルアルコール8%溶液(PVA217C:クラレ株式会社製の商品名)40gと水13gを混合した水相に添加した後、エースホモジナイザーを用い、10000μmで5分間乳化分散を行った。

【0069】

得られた乳化液に、更に水70g及びテトラエチレンペンタミン0.5gを添加した後、60°Cで3時間カプセル化反応を行わせて、平均粒子径が0.6μmのカプセル液を得た。

40

<保護層塗布液の調製>

水30g、ポリビニルアルコール6%水溶液(PVA124C:クラレ製)20g、スルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩2%水溶液0.3g、カオリン分散物(ポリビニルアルコール3gを水100gに混合した液にカオリン35gをボールミルで分散させたもの)3.0g及びヒドリンZ(商品名:中京油脂株式会社製)0.5gを混合して保護層塗布液を得た。

<下塗層を設けた透明支持体の調製>

透明な厚さ175μmのポリエチレンテレフタレートの一方の面に、SBRラテックスを

50

固形分重量で 0.3 g/m^2 となるように塗布した後、下記の下塗層用塗布液を片面当たりの固形分重量が 0.1 g/m^2 となるように塗布して、下塗層を設けた透明支持体を得た。

< 塗層用塗布液の調製 >

ゼラチン 5% 水溶液 (# 8 1 0 : 新田ゼラチン株式会社製) 2 0 0 g、粒子径 $2 \mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート樹脂粒子を 5% 分散したゼラチン分散物 0.5 g、1, 2 - ペンゾチアゾリン - 3 - オン 3% 水溶液 1.0 g、スルホン酸ジ (2 - エチル) ヘキシル 2% 水溶液 1 0 g を混合して下塗り層塗布液を得た。

< 感熱記録層用塗布液の調製 >

既に調製したカプセル液 (M C) 5.0 g、顕色剤乳化分散液 (A) (乳化分散後 1 日放置したもの) 1 5 g 及び水 1 0 g を混合して感熱記録用塗布液 (1) を得た。 10

< 感熱記録材料の調製 >

既に調製した下塗り層を設けた透明支持体の一方の面に、感熱記録用塗布液 (1) を固形分重量で 1.4 g/m^2 となるように塗布・乾燥した後、その上に調製済の保護層用塗布液を固形分重量で 2.5 g/m^2 となる様に塗布・乾燥して、本発明の感熱記録材料を得た。

実施例 2 の顕色剤乳化分散液 (B) を用いた感熱記録材料の作成

前記実施例 1 の顕色剤乳化分散液 (A) を用いた感熱記録材料の作成において、感熱記録用塗布液の調製時に顕色剤乳化分散液 (A) の代わりに顕色剤乳化分散液 (B) を同重量用いた以外同様な方法で、感熱記録材料を得た。 20

比較例 2 の顕色剤乳化分散液 (D) を用いた感熱記録材料の作成

前記実施例 1 の顕色剤乳化分散液 (A) を用いた感熱記録材料の作成において、感熱記録用塗布液の調製時に顕色剤乳化分散液 (A) の代わりに顕色剤乳化分散液 (D) を同重量用いた以外同様な方法で、感熱記録材料を得た。

比較例 9 の顕色剤乳化分散液 (K) を用いた感熱記録材料の作成

前記実施例 1 の顕色剤乳化分散液 (A) を用いた感熱記録材料の作成において、感熱記録用塗布液の調製時に顕色剤乳化分散液 (A) の代わりに顕色剤乳化分散液 (K) を同重量用いた以外同様な方法で感熱記録材料を得た。

耐光性評価

得られた 4 種の感熱記録材料を未印字のままウェザー・オ・メーター (A T L A S (i 6 5) : 商品名、東洋精機社製) 中で 2 4 h r 光照射した。この際、光照射前後の材料の透過濃度 (Y e l l o w 値) を T D 9 0 4 (マクベス社製) を用いて測定した。結果を下記表 2 に示す。 30

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

感熱記録材料	地肌Yellow値	
	光照射前	ウエザ-オ-メ-ター 24時間光照射後
実施例1	0.07	0.12
実施例2	0.07	0.12
比較例2	0.08	0.18
比較例9	0.06	0.19

10

【0071】

実施例1、2に用いた顕色剤乳化分散液を用いた感熱記録材料は、材料の地肌の黄味をおさえ、なおかつ、24時間の光照射後の黄変も極めて少なく、地肌耐光性向上に寄与する顕色剤乳化分散液であることが分かる。

20

【0072】

【発明の効果】

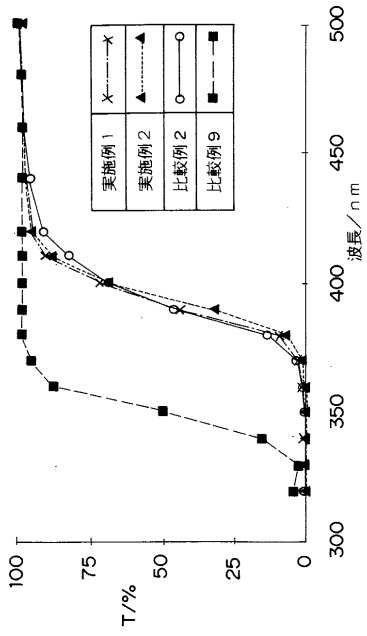
本発明の感熱記録材料は、地肌即ち白地部分の着色、黄変がなく、耐光性に優れ、さらには、電子受容性化合物乳化物の安定性に優れ、良好な発色を達成するという優れた効果を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】透明支持体上に顕色剤乳化分散液塗布したサンプルの透過率スペクトルを示すグラフである。

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 竹政 克弥
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開平04-163187(JP,A)
特開平02-273287(JP,A)
特開平01-101188(JP,A)
特開昭61-283591(JP,A)
特開平6-127120(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B41M 5/28-34
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)