(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3719023号
(P3719023)
(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	
C07D 487/04	C07D 487/04	133
B41M 5/26	C09K 3/00	104C
C09K 3/00	B41M 5/18	101C

請求項の数 3　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平10-354712
(22)出願日　平成10年12月14日(1998.12.14)
(65)公開番号　特開2000-178276(P2000-178276A)
(43)公開日　平成12年6月27日(2000.6.27)
審査請求日　平成13年4月19日(2001.4.19)

(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　100074572
弁理士　河澄　和夫
(72)発明者　伊達　隆
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　中央研究所内
(72)発明者　龍　由紀子
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　中央研究所内
(72)発明者　大橋　玲二
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　中央研究所内

最終頁に続く

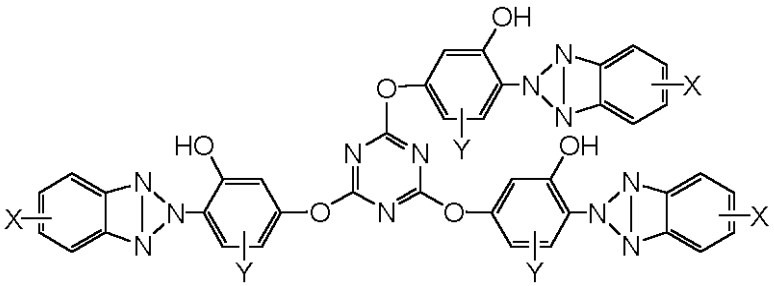
(54)【発明の名称】新規トリスベンゾトリアゾール化合物、およびそれを含有する感熱記録体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（１）で表される新規トリスベンゾトリアゾール化合物。

【化１】



(1)

但し、 X、Yは水素原子あるいはＣ１～Ｃ８までのアルキル基、Ｃ１～Ｃ６までのアルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

【請求項２】

２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジンである請求項１記載のトリスベンゾトリアゾール化合物。

【請求項３】
支持体上に、電子供与性化合物と電子受容性化合物とを主成分とする感熱記録層を有する感熱記録体において、紫外線吸収剤として請求項１又は２に記載のトリスベンゾトリアゾール化合物の少なくとも１種を含有することを特徴とする感熱記録体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、高い紫外線吸収能を有する新規トリスベンゾトリアゾール化合物に関するものであり、更に該化合物を紫外線吸収剤として用いる感熱記録体に関する。
【０００２】
【従来技術】
感熱記録方式は、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤を主成分とする感熱記録層を設け、それを熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色剤を瞬時に反応させて記録画像を得ようとするものであり、特公昭４３－４１６０号公報、同４５－１４０３９号公報などに開示されている。この様な感熱記録体は、現像定着の必要がなく、比較的簡単な装置で非常に鮮明な画像が得られる。また、機器は比較的安価、コンパクトであり、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、ファクシミリ、プリンター、計測記録計、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野で利用されている。
【０００３】
この感熱記録体の一つの用途として、近年各種の見出しラベル、ポスターなどの表示媒体などに用いられることが多くなっている。しかしながらこの種の感熱記録体は光や熱に対する安定性が低いため、感熱記録体が長期間にわたって室内光や太陽光に曝されたり高温条件下におかれると、地肌部が黄変して外観が悪くなったり、記録画像の安定性が損なわれたりするため、結果的に感熱記録体の商品イメージも著しく損ねる原因となっていた。
【０００４】
これらの問題を解決するために、従来から感熱記録体の地肌部の光による黄変を防止する目的で、微粉砕した紫外線吸収剤を、感熱記録層や保護層に添加する方法（特開昭５０－１０４６５０号公報、同５５－５５８９１号公報、同５５－９３４９２号公報、同５８－８７０９３号公報など）が提案されている。しかし、感熱記録層に微粉砕した紫外線吸収剤を含有して十分な耐光性を得ようとすれば、紫外線の吸収効率、遮蔽効率が悪いため、この欠点を補うために紫外線吸収剤を多量に添加する必要がある。そのためこのような感熱記録体が高温環境下に置かれると、地肌カブリを生じたり、あるいは記録濃度が低下するなどの新たな欠点を付随し、感熱記録体としての性能を損なうという欠点がある。
【０００５】
また、保護層中に微粉砕した紫外線吸収剤が含まれていても、それが従来提案されている紫外線吸収剤の場合、それらの化合物が比較的低融点であるためか、記録時に感熱ヘッドの加熱で紫外線吸収剤が容易に溶けるため、カス、スティッキングが発生し、長時間の印字によって感熱ヘッドが汚れるといった問題が引き起こされる。それに加えて、紫外線吸収剤が可塑剤や油脂類等の影響によって保護層より溶出するため保護層の機能が失われ、結果として記録画像の保存性が低下してしまう。
【０００６】
また、紫外線吸収剤にスルホン酸ナトリウム基を導入し水溶性にした化合物を感熱記録層及び（又は）保護層中に添加する方法が、特公昭６１－５７１９８号公報に提案されている。しかし、この方法ではスルホン酸ナトリウム基を導入したことで、処方系のｐＨや液性に悪影響をもたらす上に、地肌部の発色、また感熱ヘッドへの悪影響などの問題があり、実用的であるとは言いがたい。
【０００７】
この他、マイクロカプセル化した紫外線吸収剤を保護層に添加して、保存安定性と耐光性に優れた感熱記録体を得ることが、特開平５－１５５１３４号公報などに提案されている

。しかし、この方法では紫外線吸収剤のマイクロカプセル化が必要となり、紫外線の吸収効率を上げるためにはマイクロカプセルを微細化させる必要があるが、合成上最小値には限界がある。従って、十分な耐光性を発現させるためには紫外線吸収剤内包マイクロカプセルの必要量が多くなりコストアップを招く。また、紫外線吸収剤内包マイクロカプセルは熱、圧力に対して安定でなければならないので膜厚を厚くしなければならず、これもコストアップの原因となる。

【０００８】

最近、紫外線吸収性のベンゾトリアゾール分子あるいはベンゾフェノン分子を、高分子化した紫外線吸収剤を用いた感熱記録体が、特開平７－３１４８９４、特開平９－２２１４８７、特開平９－２６８１８３、特開平９－３１４４９６、特開平１０－７１７７０、特開平１０－３６３７１号公報などに提案されている。しかし、これらの特許に記載の化合物を用いても、カスやスティッキングに対する改善効果はまだ十分でない。

【０００９】

以上のように、紫外線吸収剤を用いての感熱記録体への耐光性の付与については古くから行われているものの、未だ満足な方法が開発されていないというのが現状である。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、紫外線吸収能を有する新規なトリスベンゾトリアゾール化合物と、感熱記録体の基本性能を損なうことなく、記録部及び地肌部の耐光性に優れ、かつ記録走行性に優れ、さらに耐可塑剤性、耐油性、耐溶剤性等の画像保存性に優れた感熱記録体を提供することである。

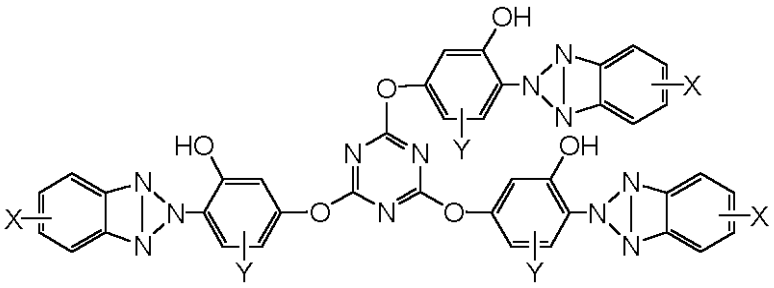
【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（１）で表されるトリスベンゾトリアゾール化合物を開発した。

【００１２】

【化２】



(1)

但し、 Ｘ、Ｙは水素原子あるいはＣ１～Ｃ８までのアルキル基、Ｃ１～Ｃ６までのアルコキシ基、又はハロゲン原子のいずれかを示し、中でも水素原子またはＣ１～Ｃ４のアルキル基が好ましい。

【００１３】

本発明者らは、上記一般式（１）で表されるトリスベンゾトリアゾール化合物を、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を応用した感熱記録体に紫外線吸収剤として用いることにより、記録部の耐光性および地肌部の耐黄変性に優れた感熱記録体が得られることを見出した。それに加えて、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物を用いた場合、既存の紫外線吸収剤を用いた場合に問題であった、記録層に配合した場合の地肌カブリや、保護層に配合した場合のカス、スティッキングなどの発生による記録走行性の悪化、耐可塑剤性等の悪化を防止できることを見出し本発明に至った。

【００１４】

その理由としては、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物は、ベンゾトリアゾール化

合物の紫外線吸収性を阻害することなく高融点化されているため、感熱ヘッドの加熱でも容易に溶融しないためと思われる。それゆえ本発明の化合物を含有した感熱記録体はカス・スティッキングの発生を完全に抑えることができる。さらに本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物は、一般の有機溶剤に対する溶解性が非常に低い。そのためか、本発明の化合物を保護層に含有した感熱記録体が可塑剤や油脂類等と接触しても、本化合物が保護層から溶出しないという利点を有している。

【００１５】

本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物の融点が高く、一般の有機溶剤に対する溶解性が低い理由については明らかではないが、本発明のベンゾトリアゾール化合物はレゾルシノールを原料として合成されるため、一般に使用されているアルキルフェノールを原料としたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤より融点が高く、有機溶剤に対する溶解性は低いと考えられ、さらにこれを塩化シアヌルを用いて三量体にすることで、より高融点となり、また有機溶剤に対する溶解性がさらに低下するものと考えられる。それゆえ、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物を用いた感熱記録体は、既存の紫外線吸収剤と比較してカス・スティッキングの発生がなく、耐可塑剤性等の画像保存性に優れていると考えられる。

【００１６】

また、本発明者らは、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物を用いた感熱記録体が、既存の紫外線吸収剤を用いた感熱記録体と比較して白色度が高いことを見出している。一般に、既存の紫外線吸収剤は黄色く着色しているものが多く、感熱記録体の白色度は低下する。これに対し、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物は、それ自体の白色度が高いために、感熱記録体に含有した場合でも白色度が低下することがなく、例えばレシート等に実用した場合でも、商品イメージを悪化させることがない。

【００１７】

【発明の実施の形態】

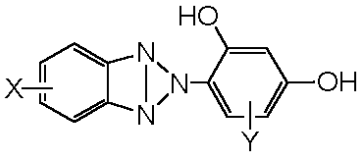
以下、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物及びこれを含有した感熱記録体について詳述する。

はじめに、本発明の上記一般式（１）で示されるトリスベンゾトリアゾール化合物の製造方法について記述する。

本発明の上記一般式（１）で示されるトリスベンゾトリアゾール化合物は、従来公知の方法により合成することができる。即ち下記一般式（２）で示されるジヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール化合物と塩化シアヌルを、モル比３：１で、プソイドクメンやメシチレンなどの芳香族系炭化水素溶媒中に溶解し、炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ化合物を共存させ、数分から数時間還流下で加熱撹拌することにより合成できる。

【００１８】

【化３】



(2)

但し、 Ｘ、Ｙは水素原子あるいはＣ１～Ｃ８までのアルキル基、Ｃ１～Ｃ６までのアルコキシ基、 又はハロゲン原子のいずれかを示す。

なお、本発明において原料として用いられる、上記一般式（２）で表されるジヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール化合物は、既知の文献（0. Foglら、J.Macromol.Sci-Chem., A20(3),309-320(1983)、Macromol. Chem.,185,2497-2509(1984)など）により合成可能である。

【００１９】

本発明の上記一般式（１）で表されるトリスベンゾトリアゾール化合物の具体例として以下の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、またこれらを２種類以上混合して使用しても良い。

【００２０】

２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシ－６－メチルフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシ－６－t－ブチルフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシ－６－t－オクチルフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－メトキシ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－n－ヘキシル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－フェニル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－ベンジル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシ－６－メチルフェノキシ）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス－（４－（５－メチル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシ－６－クロロフェノキシ）－１，３，５－トリアジン等が挙げられる。特に、耐光性および耐熱性の点から２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジンが好ましい。

【００２１】

次に、この様にして得られたトリスベンゾトリアゾール化合物の感熱記録体への応用について説明する。

感熱記録体は、通常支持体上に電子供与性化合物と電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けることによって得られる。本発明においては感熱記録層に加えて、感熱記録層上に水溶性あるいは水分散性バインダーを主成分とする保護層、感熱記録層と保護層の間に中間層、支持体と感熱記録層の間に填料とバインダーとを主成分とするアンダーコート層、支持体の裏に水またはバインダーからなるバックコート層などを設けた積層構造とすることが可能である。これらの層構成は要求する品質に応じて適宜組み合わせればよく、感熱記録分野で通常実施されている公知技術を適用することができる。本発明における感熱記録体は、これらの少なくとも一層中に、紫外線吸収剤として一般式（１）で表されるトリスベンゾトリアゾール化合物の少なくとも一種を含有させることを特徴とする。このトリスベンゾトリアゾール化合物を使用することで、感熱記録体の記録部および地肌部の耐光性は顕著に改善されるが、特に紫外線の吸収効率及び遮蔽効率の面から、感熱記録層上に保護層を設けこの保護層中に含有することが望ましい。

【００２２】

また、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物の高温安定性により、サーマルヘッドでの記録時に、溶融によるスティッキングやヘッドカスを生じることもなく、安定した記録走行性が得られる。

さらに、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物は、感熱記録層に配合した場合でも、高温環境下での記録部の地肌カブリが極めて少ない。しかも可塑剤、油、有機溶剤等にほとんど溶解しないため、保護層に用いた場合、保護層表面がこれら有機溶剤と接触しても、紫外線吸収剤の溶出に起因するバリヤー機能の低下を来すことがなく、画像保存性にも優れた改善効果が得られる。

【００２３】

本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物を感熱記録体に使用する際には、所望の効果を得るために平均粒径が２μｍ以下であることが好ましく、特に０．５μｍ以下であると更に好ましい。平均粒径が０．５μｍ以下になると、紫外線吸収効率が著しく向上するだけでなく、保護層に含有した場合、記録像をほとんど隠蔽しないため、鮮明な記録画像が得られる。

【００２４】

この、トリスベンゾトリアゾール化合物の平均粒径を２μｍ以下に微細化する方法としては、一般に水を分散媒体とし、分散剤や消泡剤等の添加剤を必要に応じて添加し、ボールミル、アトライター、サンドミル等の撹拌・粉砕機による方法等があるので、それらの方法で粉砕微粒化することによって達成される。なかでも、サンドミルタイプの粉砕機が望ましく、その分散メディアの平均粒径は１ｍｍ以下が好ましい。

【００２５】

本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物は、所望の効果を損なわない限りにおいて他の公知の紫外線吸収剤を併用することも可能である。また、ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、［２，２’－チオビス（４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノラート）］－ｎ－ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス－３，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル－リン酸モノエチレート、ニッケルジブチルジチオカーバメート、ベンゾエートタイプのクエンチャーのような紫外線安定剤、及びビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケートなどのヒンダードアミン系光安定剤を併用することも好ましい。

【００２６】

本発明における電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録方式としては、例えば染料前駆体と顕色剤との組み合わせ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組み合わせ、鉄などの遷移元素とキレート化合物との組み合わせ、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物との組み合わせなどが挙げられるが、染料前駆体と顕色剤との組み合わせが発色濃度及び記録感度にも優れているため、以下染料前駆体と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体について詳細に述べる。

【００２７】

本発明で使用する染料前駆体としては各種公知の化合物が使用できる。これらは単独あるいは２種以上を混合することもでき、用途や要求される特性によって選択される。具体例を示すと次のような化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２８】

（１）トリアリールメタン化合物

３，３’－ビス（４－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド＜商品名：クリスタルバイオレットラクトン、ＣＶＬ＞、３－（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）－３－（４－ジメチルアミノフェニル）フタリド、３，３’－ビス（２－（４－ジメチルアミノフェニル）－２－（４－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＜ＮＩＲ－Ｂｌａｃｋ＞、３，３’－ビス（４－ジメチルアミノフェニル）フタリド＜ＭＧＬ＞、３－（４－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－（４－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（４－エチルカルバゾール－３－イル）－３－ジメチルアミノフタリド、３，３’－ビス（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド＜インドリルレッド＞、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、トリス（４－ジメチルアミノフェニル）メタン＜ＬＣＶ＞等が挙げられる。

（２）ジフェニルメタン系化合物

４，４－ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、Ｎ－ハロフェニル－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が挙げられる。

（３）キサンテン系化合物

ローダミンＢ－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－ブチルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－アニリノフルオラン＜Ｇｒｅｅｎ－２＞、３－ジエチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン＜ＴＨ－１０７＞、３－ジエチルアミノ－７－（３－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン＜Ｂｌａｃｋ－１００＞、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン＜ＯＤＢ＞、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン＜ＯＤＢ－２＞、３－ピペリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－イソアミル－Ｎ－エチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン＜Ｓ－２０５＞、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－（Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン＜ＰＳＤ－１５０＞、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－（β－エトキシエチルアミノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－（γ－クロロプロピルアミノ）フルオラン、３－シクロヘキシルアミノ－６－クロロフルオラン＜ＯＲ－５５＞、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－フェニルフルオラン等が挙げられる。

（４）チアジン系化合物

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が挙げられる。

（５）スピロ系化合物

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－ベンジルスピロジナフトピラン、３－メチルナフト－（６’－メトキシベンゾ）スピロピラン等が挙げられる。

（６）ペンタジエン化合物

１，１，５，５－テトラキス（４－ジメチルアミノフェニル）－３－メトキシ－１，４－ペンタジエン、１，１，５，５－テトラキス（４－ジメチルアミノフェニル）－１，４－ペンタジエン等が挙げられる。

【００２９】

次に、本発明で使用される顕色剤としては、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、４－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、４－ヒドロキシ安息香酸エチル、４－ヒドロキシ安息香酸ノルマルプロピル、４－ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、４－ヒドロキシ安息香酸ブチルなどの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メチル、４－ヒドロキシフタル酸ジイソプロピル、４－ヒドロキシフタル酸ジベンジル、４－ヒドロキシフタル酸ジヘキシルなどの４－ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノベンジルエステル、フタル酸モノシクロヘキシルエステル、フタル酸モノフェニルエステル、フタル酸モノメチルフェニルエステルなどのフタル酸モノエステル類、ビス（４－ヒドロキシ－３－tert－ブチル－６－メチルフェニル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシ－５－エチル－２－メチルフェニル）スルフィドなどのビスヒドロキシフェニルスルフィド類、３，４－ビスフェノールＡ、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン＜ビスフェノールＡ＞、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン＜ビスフェノールＦ＞、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、テトラメチルビスフェノールＡ、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、１，４－ビス（２－（４－ヒドロキシフェニル）プロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２－（４－ヒドロキシフェニル）プロピル）ベンゼン、１，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２’－ビス－（４－ヒドロキシ－３－イソプロピルフェニル）プロパン、１，４－ビス（１－（４－（２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル）フェニル）エチル）ベンゼンなどのビスフェノール類、４－ヒドロキシ－４’－イソプロポキシジフェニルスルホン＜Ｄ－８＞、

４－ヒドロキシ－４’－メトキシジフェニルスルホン、４－ヒドロキシ－４’－ノルマルプロポキシジフェニルスルホンなどの４－ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン＜ビスフェノールＳ＞、テトラメチルビスフェノールＳ、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－プロピル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－イソプロピル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－tert－ブチル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）スルホン、ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－ブロモ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２－ヒドロキシフェニル－４’－ヒドロキシフェニルスルホンなどのビスヒドロキシフェニルスルホン類、４－ヒドロキシベンゼンスルホナート、４－ヒドロキシフェニル－ｐ－トリルスルホナート、４－ヒドロキシフェニル－ｐ－クロロベンゼンスルホナートなどの４－ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ベンジル、４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エチル、４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ノルマルプロピル、４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸イソプロピル、４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ブチルなどの４－ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル類、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、α，α’－ビス－（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）－ｍ－ジイソプロピルベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、Ｎ－ステアリル－ｐ－アミノフェノール、４－ヒドロキシサリチルアニリド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、ｎ－ブチルビス（ヒドロキシフェニル）アセテート、α，α’，α”－トリス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３，５－トリイソプロピルベンゼン、没食子酸ステアリル、４，４’－チオビス（６－ｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）、２，２－ビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）サルファイド、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）サルファイド、ｐ－tert－ブチルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、ｐ－ベンジルフェノール、１－ナフトール、２－ナフトール等のフェノール性化合物、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｍ－クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、安息香酸、ｐ－tert－ブチル安息香酸、トリクロロ安息香酸、３－sec－ブチル－４－ヒドロキシ安息香酸、３－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ安息香酸、３，５－ジメチル－４－ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、３－イソプロピルサリチル酸、３－tert－ブチルサリチル酸、４－（２－（ｐ－メトキシフェノキシ）エチルオキシ）サリチル酸、４－（３－（ｐ－トリルスルホニル）プロピルオキシ）サリチル酸、５－（ｐ－（２－（ｐ－メトキシフェノキシ）エトキシ）クミル）サリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等の有機酸性物質等が挙げられる。これらは２種以上を混合しても良い。

【００３０】

通常感熱記録体においては、感度向上を目的として増感剤が使用される。本発明の感熱記録体においても、目的に応じて感熱記録層中に増感剤を添加することができる。以下にその具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではなく、またこれらを２種類以上混合して使用しても良い。

【００３１】

ステアリン酸アミド、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、メチロールアマイド、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、ｍ－ターフェニル、ｐ－ベンジルビフェニル、トリルビフェニルエーテル、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（－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－フェニルエタン等が例示される。これらの増感剤は、通常、染料前駆体１重量部に対して０．１～１０重量部が使用される。

【００３２】

また、本発明の感熱記録体には、保存時の安定化のために保存安定剤を使用することができる。該保存安定剤の具体例としては、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－tert－ブチルフェニル）ブタン、１，１，３－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’－ブチリデンビス（２－tert－ブチル－５－メチルフェノール）、４，４’－チオビス（２－tert－ブチル－５－メチルフェノール）、２，２’－チオビス（６－tert－ブチル－４－メチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（６－tert－ブチル－４－メチルフェノール）などのヒンダードフェノール化合物、４－ベンジロキシ－４’－（２－メチルグリシジルオキシ）ジフェニルスルホン、ナトリウム　２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスフェート等が挙げられ、これらの保存安定剤は、通常染料前駆体１重量部に対して０．１～１０重量部が使用される。

【００３３】

本発明の感熱記録体において、各層に使用されるバインダーの具体例としては、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、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、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、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、スチレン－無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン－無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、スチレン－アクリル酸共重合体アルカリ塩などの水溶性バインダー、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などのラテックス類、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂などの水分散性バインダーなどが挙げられる。これらのバインダーは、少なくともその一種類が感熱記録層、保護層、中間層、またはアンダーコート層の全固形量に対して１５～８０重量％の範囲で使用される。

【００３４】

また、填料としては、活性白土、クレー、焼成クレー、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、炭酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウムなどの無機填料、尿素－ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂などの有機填料などが利用される。

【００３５】

ヘッド磨耗防止、スティッキング防止などの目的で熱可融性物質を加えることもできる。その例としては、蜜ロウ、セラックロウ等の動物性ワックス類、カルナバロウなどの植物性ワックス類、モンタンワックス等の鉱物性ワックス類、微晶ワックス等の石油ワックス類、高級脂肪酸多価アルコールエステル、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、高級アミン、脂肪酸とアミンの縮合物、芳香族とアミンの縮合物、合成パラフィン、塩素化パラフィン、酸化パラフィン、高級直鎖グリコール、３，４－エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の合成ワックスなどが挙げられる。

【００３６】

さらに、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、界面活性剤、消泡剤、蛍光増白剤、耐水化剤、滑剤などが所望に応じて利用される。

【００３７】
本発明の感熱記録体における支持体としては、上質紙、中質紙、コート紙等の紙が主として利用されるが、各種の不織布、プラスチックフィルム、合成紙、金属箔等あるいはこれらを組み合わせた複合シートなどが任意に用いられる。
【００３８】
以上述べたような各種材料を用いて、本発明の感熱記録体は従来公知の方法によって製造することができる。感熱記録体の各層用塗液の調製方法については特に限定するものではなく、一般に水を分散媒体とし、本発明のトリスベンゾトリアゾールの他、バインダーや必要に応じて添加される填料、滑剤などを混合撹拌して調製される。感熱記録層の場合は、染料前駆体、顕色剤を加えて調整する。
【００３９】
染料前駆体および顕色剤は、それぞれ別々に水系でサンドグラインダー、アトライター、ボールミルなどで粉砕、分散した後、混合することによって水系の塗料を得る方法や、染料前駆体および顕色剤のいずれかをマイクロカプセル化したのちに水系の塗料を得る方法などが知られている。染料前駆体と顕色剤との使用比率は、用いる染料前駆体や顕色剤の種類に応じて適宜選択され特に限定するものではないが、一般に染料前駆体１重量部に対して１～５０重量部、好ましくは２～１０重量部程度の顕色剤が使用される。
【００４０】
本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物は、感熱記録層、保護層、中間層、アンダーコート層の少なくとも一層に含有させる場合、各層の全固形量に対して１～５０重量％、特に１０～４０重量％の範囲で存在させるのが好ましい。かかる化合物が全固形量に対して１重量％未満になると記録部および地肌部での耐光性が著しく低下し、５０重量％以上であると塗料の経時での増粘が激しくなり塗工適性に劣る。保護層に含有する場合は、５０重量％を越えると保護層の成膜性が低下して、記録部の画像保存性が著しく低下する。
【００４１】
感熱記録体の各層の形成方法については特に限定されず、エアーナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等を適宜選択することができ、例えば感熱記録層用塗液を支持体上に塗布、乾燥した後、さらに保護層用塗液を感熱記録層上に塗布、乾燥する等の方法で形成される。また、感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で２～１２ｇ／m^2程度、好ましくは３～１０ｇ／ m^2程度、中間層または保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で０．１～１５ｇ／ m^2程度、好ましくは０．５～７ｇ／m^2程度の範囲で調節される。
【００４２】
なお、本発明の感熱記録体は必要に応じて支持体の裏面側にバックコート層を設け、保存性を一層高めることも可能である。更に、各層形成後にスーパーカレンダー掛けなどの平滑化処理を施したり、あるいは感熱記録体裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工したり、磁気感熱記録層や印刷用塗被層さらには熱転写感熱記録層を設けるなど、感熱記録体製造分野における各種の公知技術を用途に応じて付加することができる。
【００４３】
【実施例】
以下、この発明を具体的な実施例により詳述する。ただし本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「％」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」及び「重量％」を示す。
【００４４】
＜本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物の製造＞
［合成例１］
２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジンの合成
還流管を取り付けた三つ口フラスコ中で、２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－２Ｈ

－ベンゾトリアゾール 4.54g(20mmol)、塩化シアヌル1.23g (6.67mmol)、無水炭酸ナトリウム 2.12g(20mmol)、1,2,4-トリメチルベンゼン 16.5gの混合液を、170°Cで３時間加熱撹拌した。その後、室温まで冷却すると淡黄色固体が析出してきた。それを濾取し、水、トリメチルベンゼンで洗浄した。それを乾燥すると２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジンの淡黄色固体を2.79g（収率５５％）得た。合成したトリスベンゾトリアゾール化合物の分析結果を以下に示す。

▲１▼融点

330-335°C（decomp.）

▲２▼赤外線吸収スペクトル (KBr, cm^{-1})

3443(OH), 3114, 3069, 1606, 1577, 1563, 1526, 1499, 1447, 1371, 1364, 1277, 1258, 1225, 1170, 1132, 971, 867, 808, 743, 687

▲３▼ＮＭＲスペクトル

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, δ ppm)

7.0 (dd, 3H, J＝1.4Hz, 7.7Hz), 7.1(dd, 3H, J＝1.4Hz, 5.3Hz), 7.4-7.6(m, 6H), 7.8-8.3(m, 9H), 10.9-11.0(m, 3H)

▲４▼質量分析

(FAB-MS (m/z)) 757$[M+H]^+$

▲５▼紫外線吸収スペクトル

λmax(DMSO) = 289nm（ε＝3.52 X 10^4 l $cm^{-1}mol^{-1}$）

【００４５】

＜感熱記録体の製造＞

［実施例１］

Ａ液（顕色剤分散液）

４－ヒドロキシ－４’－イソプロポキシジフェニルスルホン	６．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液	２０．０部
水	１７．０部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。

Ｂ液（染料分散液）

２，４－ジメチル－６－［（４－ジメチルアミノ）アニリノ］フルオラン	３．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液	５．０部
水	２．０部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。次いで下記の割合で分散液を混合して塗液とした。

Ａ液	４３．０部
Ｂ液	１０．０部
カオリンクレー３０％分散液	１０．０部

上記各塗液を５０ｇ／m^2の支持体の片面に塗布量６．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥して、感熱記録層を形成した。

▲２▼保護層の形成（紫外線吸収剤含有）

Ｃ液（紫外線吸収剤分散液）

２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン	３．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液	５．０部
水	２．０部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。次いで下記の割合で分散液を混合して塗液とした。

１０％ポリビニルアルコール水溶液　２６．２部
水酸化アルミニウム（５０％分散液）　６．０部
Ｃ液　１０．０部
希釈水　４８．１部
蛍光染料２５％水溶液　０．１部
上記各塗液を感熱記録層上に塗布量３．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【００４６】

［実施例２］

▲１▼感熱記録層の形成（紫外線吸収剤含有）

Ａ液（顕色剤分散液）
４－ヒドロキシ－４’－イソプロポキシジフェニルスルホン　６．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液　２０．０部
水　１７．０部
上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。
Ｂ液（染料分散液）
２，４－ジメチル－６－［（４－ジメチルアミノ）アニリノ］フルオラン　３．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液　５．０部
水　２．０部
上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。
Ｃ液（紫外線吸収剤分散液）
２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン　３．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液　５．０部
水　２．０部
上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。次いで下記の割合で分散液を混合して塗液とした。
Ａ液　４３．０部
Ｂ液　１０．０部
Ｃ液　１０．０部
カオリンクレー３０％分散液　１０．０部
上記各塗液を５０ｇ／m^2の支持体の片面に塗布量６．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥して、感熱記録層を形成した。

▲２▼保護層の形成

下記の割合で分散液を混合して塗液とした。
１０％ポリビニルアルコール水溶液　６０．０部
水酸化アルミニウム（５０％分散液）　５０．０部
ステアリン酸亜鉛　１０．０部
希釈水　５０．０部
蛍光染料２５％水溶液　０．５部
上記各塗液を感熱記録層上に塗布量３．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【００４７】

［実施例３］

Ａ液（顕色剤分散液）
４－ヒドロキシ－４’－イソプロポキシジフェニルスルホン　６．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液　２０．０部

水　１７．０部
上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。
Ｂ液（染料分散液）
２，４－ジメチル－６－［（４－ジメチルアミノ）アニリノ］フルオラン　３．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液　５．０部
水　２．０部
上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。次いで下記の割合で分散液を混合して塗液とした。
Ａ液　４３．０部
Ｂ液　１０．０部
カオリンクレー３０％分散液　１０．０部
上記各塗液を５０ｇ／m^2の支持体の片面に塗布量６．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥して、感熱記録層を形成した。
▲２▼中間層の形成（紫外線吸収剤含有）
下記の割合で分散液を混合して塗液とした。
２，４，６－トリス－（４－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－３－ヒドロキシフェノキシ）－１，３，５－トリアジン　３．０部
１０％ポリビニルアルコール水溶液　５．０部
水　２．０部
上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径１ミクロンまで磨砕した。この塗液を、感熱記録層上に塗布量３．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥して中間層を形成した。
▲３▼保護層の形成
下記の割合で分散液を混合して塗液とした。
１０％ポリビニルアルコール水溶液　６０．０部
水酸化アルミニウム（５０％分散液）　５０．０部
ステアリン酸亜鉛　１０．０部
希釈水　５０．０部
蛍光染料２５％水溶液　０．５部
上記各塗液を感熱記録層上に塗布量３．０ｇ／m^2になるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。
【００４８】
［比較例１］
上記紫外線吸収剤を使用せず、それ以外は実施例１と同様の方法で感熱記録体を製造した。
［比較例２］
上記紫外線吸収剤のかわりに、既存の紫外線吸収剤である２，２’－メチレンビス［６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチルフェノール］を用いて、それ以外は実施例１と同様の方法で感熱記録体を製造した。
【００４９】
以上の実施例及び比較例で得られた感熱記録体について品質性能試験を行った結果を表１及び表２に示す。
▲１▼白色度：ハンター白色度計を用いてブルーフィルターで測定した。
▲２▼発色性：UBI EasyCoder 201 IIE（UBI社製）0.26mj/dotで記録した画像濃度をマクベス濃度計アンバーフィルターで測定した。
▲３▼耐光性：上記条件で印字した感熱記録体をキセノンランプウェザーメーターにて２４時間処理後、記録部、地肌部の濃度をマクベス濃度計アンバーフィルターで測定した。

（放射照度67W/m^2，積算放射照度5348kj/m^2）
▲４▼ヘッドカス：上記発色性試験の際に、UBI EasyCoder 201 IIE（UBI社製）0.41mj/dotで記録した後のサーマルヘッドの汚れ具合（ヘッドカス）を下記の如く目視評価した。
評価基準
◎：ヘッドカス全くなし。
○：ヘッドカス若干あるが、実用上問題なし。
×：ヘッドカス多い。
▲５▼耐可塑剤性試験：上記条件で印字した感熱記録体を塩化ビニルフィルム（三菱樹脂（株）性ダイアラップ３００Ｇ）に接触させ、室温で２４時間放置し、記録部の濃度をマクベス濃度計で測定した。

【００５０】
【表１】
表1

試料	白色度	試験前		試験後	
		発色部	地肌部	発色部	地肌部
実施例１	80.1	1.47	0.09	1.29	0.11
実施例２	80.2	1.51	0.09	1.31	0.13
実施例３	79.9	1.50	0.09	1.31	0.11
比較例１	80.5	1.50	0.10	1.21	0.24
比較例２	77.8	1.49	0.10	1.35	0.13

【００５１】
【表２】
表2

試料	ヘッドカス	耐可塑剤性 (発色部濃度)
実施例１	◎	1.33
実施例２	◎	1.39
実施例３	◎	1.40
比較例１	◎	1.41
比較例２	×	1.03

【００５２】
【発明の効果】
本発明の一般式（１）で示されるトリスベンゾトリアゾール化合物は、それ自身の持つ高い紫外線吸収能に加えて、既存の紫外線吸収剤にはない、高温安定性という新たな利点を

付与したものであるといえる。また合成および精製についても非常に簡単に行うことができ、工業的にも有用である。そして、本発明のトリスベンゾトリアゾール化合物を用いた感熱記録体は、記録部及び地肌部の耐光性に優れており、長時間日光の下や高温下で保存しても変色せず、外観が損なわれることがない。また、記録時のヘッドカス付着が抑えられ記録走行性も良好であるとともに、耐可塑剤性等の画像保存性にも優れたものとなっている。

フロントページの続き

審査官　胡田　尚則

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C07D487/04　133
CA(STN)
REGISTRY(STN)