

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7634941号
(P7634941)

(45)発行日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(24)登録日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(51)国際特許分類	F I
B 4 1 M 5/42 (2006.01)	B 4 1 M 5/42 2 1 1
B 4 1 M 5/40 (2006.01)	B 4 1 M 5/40 2 1 0
B 4 1 M 5/337(2006.01)	B 4 1 M 5/40 2 1 2
B 4 1 M 5/44 (2006.01)	B 4 1 M 5/40 2 1 3
	B 4 1 M 5/337 2 1 2
請求項の数 28 (全46頁) 最終頁に続く	

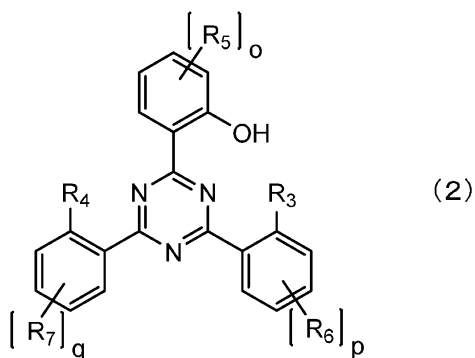
(21)出願番号	特願2020-30537(P2020-30537)	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	令和2年2月26日(2020.2.26)	(74)代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(65)公開番号	特開2020-142512(P2020-142512 A)	(74)代理人	100135987 弁理士 菅野 重慶
(43)公開日	令和2年9月10日(2020.9.10)	(74)代理人	100168033 弁理士 竹山 圭太
審査請求日	令和5年2月2日(2023.2.2)	(72)発明者	田谷 彰大 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-35534(P2019-35534)	(72)発明者	伊藤 淳二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(32)優先日	平成31年2月28日(2019.2.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 感熱記録体及び画像形成方法

(57)【特許請求の範囲】

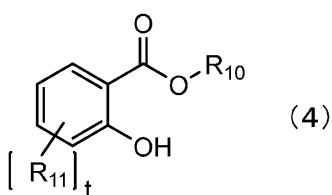
【請求項1】

支持体、並びに前記支持体から遠い順に前記支持体上に配置される、第1の感熱発色層、第1の中間層、及び第2の感熱発色層を備えた感熱記録体であって、
前記第1の感熱発色層及び前記第2の感熱発色層が、それぞれ、電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、ラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤を含有し、
前記第1の中間層が、紫外線吸収剤を含有し、
前記紫外線吸収剤が、下記一般式(2)で表される化合物、下記一般式(4)で表される化合物、及び酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする感熱記録体。



10

(前記一般式(2)中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 R_5 、 R_6 、及び R_7 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基を表し、 o 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す)



20

(前記一般式(4)中、 R_{10} は、置換基を有してもよい炭素数1~18のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表す。 R_{11} は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表し、 t は、0~4の整数を表す)

【請求項2】

30

前記紫外線吸収剤が、前記一般式(2)で表される化合物である請求項1に記載の感熱記録体。

【請求項3】

前記第1の中間層の、波長365nmの光の透過率が、波長405nmの光の透過率よりも小さい請求項1又は2に記載の感熱記録体。

【請求項4】

前記第1の中間層の、波長365nmの光の透過率が5%以下であり、波長405nmの光の透過率が20%以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の感熱記録体。

【請求項5】

前記光ラジカル重合開始剤が、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホルニルプロパン-1-オンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の感熱記録体。

40

【請求項6】

50

さらに、前記第 2 の感熱発色層と前記支持体の間に前記支持体から遠い順に配置される、第 2 の中間層及び第 3 の感熱発色層を備える請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【請求項 7】

さらに、前記第 1 の感熱発色層上に配置される保護層及び保護中間層を備える請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【請求項 8】

前記保護中間層の波長 365 nm の光の透過率が、10% 以上である請求項 7 に記載の感熱記録体。

【請求項 9】

前記ラジカル重合性化合物が、25 で固体の化合物である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の感熱記録体。

【請求項 10】

支持体、並びに前記支持体から遠い順に前記支持体上に配置される、第 1 の感熱発色層、第 1 の中間層、及び第 2 の感熱発色層を備えた感熱記録体であり、前記第 1 の感熱発色層及び前記第 2 の感熱発色層が、それぞれ、電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、ラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤を含有し、前記第 1 の中間層が、紫外線吸収剤を含有する前記感熱記録体を加熱して、前記第 1 の感熱発色層を発色させる工程 (a) と、

発色した前記第 1 の感熱発色層に、第 1 の紫外線を照射して、前記第 1 の感熱発色層中の前記ラジカル重合性化合物を重合する工程 (b) と、

第 1 の紫外線を照射した後の前記感熱記録体を、前記工程 (a) での前記感熱記録体の加熱温度よりも高い温度で加熱して、前記第 2 の感熱発色層を発色させる工程 (c) と、

発色した前記第 2 の感熱発色層に、前記第 1 の紫外線よりも長い波長の第 2 の紫外線を照射して、前記第 2 の感熱発色層中の前記ラジカル重合性化合物を重合する工程 (d) と、を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 11】

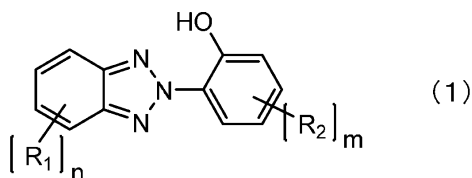
前記第 1 の中間層の、波長 365 nm の光の透過率が、波長 405 nm の光の透過率よりも小さい請求項 10 に記載の画像形成方法。

【請求項 12】

前記第 1 の中間層の、波長 365 nm の光の透過率が 5% 以下であり、波長 405 nm の光の透過率が 20% 以上である請求項 10 又は 11 に記載の画像形成方法。

【請求項 13】

前記紫外線吸収剤が、下記一般式 (1) ~ (5) で表される化合物及び酸化チタンからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。



(前記一般式 (1) 中、 R_1 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 n は、0 ~ 4 の整数を表す。 R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を表し、 m は、0 ~ 4 の整数を表す。 R_2 が置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基である場合には、前記アルキレン基を介して複数の (2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール構造が結合してもよい)

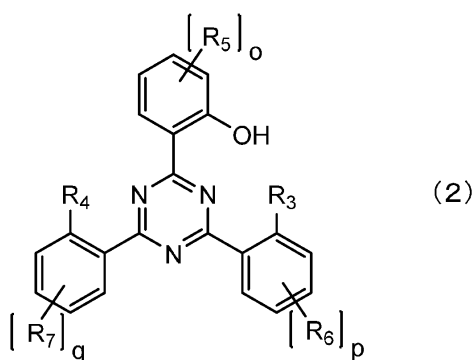
10

20

30

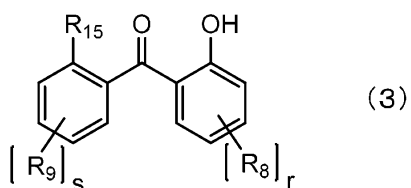
40

50



10

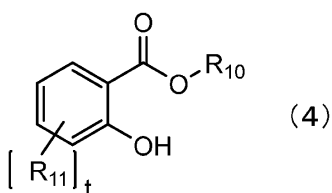
(前記一般式(2)中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 R_5 、 R_6 、及び R_7 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基を表し、 o 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す)



20

(前記一般式(3)中、 R_{15} は、水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 R_8 は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキレン基を表し、 r は、0~4の整数を表す。 R_8 が置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキレン基である場合には、前記アルキレン基を介して複数の2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン構造が結合してもよい。 R_9 は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表し、 s は、0~4の整数を表す)

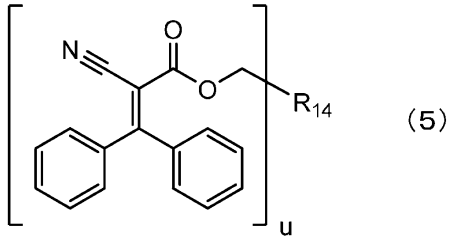
30



40

(前記一般式(4)中、 R_{10} は、置換基を有してもよい炭素数1~18のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表す。 R_{11} は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表し、 t は、0~4の整数を表す)

50



(前記一般式(5)中、 u は、1～4の整数を表す。 u が1である場合、 R_{14} は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基を表す。 u が2～4である場合、 R_{14} は、 u の価数を有する連結基を表す)

10

【請求項14】

前記紫外線吸収剤が、前記一般式(2)で表される化合物、前記一般式(4)で表される化合物、及び前記酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項15】

前記紫外線吸収剤が、前記一般式(2)で表される化合物である請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項16】

前記光ラジカル重合開始剤が、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン-1、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項10乃至15のいずれか1項に記載の画像形成方法。

20

30

【請求項17】

前記第1の中間層が、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物の少なくとも一方を含有する請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項18】

前記感熱記録体が、さらに、前記第2の感熱発色層と前記支持体の間に前記支持体から遠い順に配置される、第2の中間層及び第3の感熱発色層を備える請求項10乃至17のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項19】

前記感熱記録体が、さらに、前記第1の感熱発色層上に配置される保護層及び保護中間層を備える請求項10乃至18のいずれか1項に記載の画像形成方法。

40

【請求項20】

前記保護中間層の波長365nmの光の透過率が、10%以上である請求項19に記載の画像形成方法。

【請求項21】

前記ラジカル重合性化合物が、25℃で固体の化合物である請求項10乃至20のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項22】

前記第2の感熱発色層に照射する第2の紫外線の波長が、前記第1の感熱発色層に照射する第1の紫外線の波長より20nm以上長い請求項10乃至21のいずれか1項に記載の画像形成方法。

50

【請求項 2 3】

前記第 1 の感熱発色層に照射する第 1 の紫外線の前記第 1 の中間層における透過率が 5 % 以下であり、前記第 2 の感熱発色層に照射する第 2 の紫外線の前記第 1 の中間層における透過率が 2 0 % 以上である請求項 1 0 乃至 2 2 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 2 4】

前記第 1 の感熱発色層に照射する紫外線の波長が 3 4 5 n m 以上 3 8 5 n m 以下であり、前記第 2 の感熱発色層に照射する紫外線の波長が 3 8 5 n m 超 4 2 5 n m 以下である請求項 1 0 乃至 2 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 2 5】

前記工程 (a) での前記感熱記録体の加熱温度が 1 2 0 以上 1 4 0 以下であり、前記工程 (c) での前記感熱記録体の加熱温度が 1 5 0 以上 1 7 0 未満である請求項 1 0 乃至 2 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

10

【請求項 2 6】

前記感熱記録体は、前記第 2 の感熱発色層と前記支持体の間に前記支持体から遠い順に配置される、第 2 の中間層及び第 3 の感熱発色層を備え、

さらに、前記工程 (d) で紫外線を照射した後の前記感熱記録体を加熱して、前記第 3 の感熱発色層を発色させる工程 (e) を有する請求項 1 0 乃至 2 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 2 7】

前記工程 (c) での前記感熱記録体の加熱温度よりも、前記工程 (e) での前記感熱記録体の加熱温度のほうが高い請求項 2 6 に記載の画像形成方法。

20

【請求項 2 8】

前記工程 (e) での前記感熱記録体の加熱温度が、1 6 5 以上である請求項 2 6 又は 2 7 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、感熱記録体、及びそれを用いる画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、ロイコ色素を顕色剤と反応させて発色させる仕組みを利用した感熱記録体が広く用いられている。感熱記録体はインクやトナーなどの消耗品を必要とせず、比較的安価であることから、ファックス、レシート、及びその他の用途の記録媒体として幅広く採用されている。

30

【0 0 0 3】

また、近年、黒色以外の色を記録可能な感熱記録体に対する要望が高まっており、種々のカラー感熱記録体が提案されている。例えば、多重に発色層を設け、最表層の発色層を加熱して発色させた後に定着させ、次いで、その下層にある他の発色層の加熱及び定着処理を行うカラー感熱記録体及びそれを用いた画像形成方法が提案されている（特許文献 1）。また、各色材の発色時の温度と加温時間を制御して特定の層のみを発色させ、定着処理を実施しない画像形成方法が提案されている（特許文献 2）。さらに、電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、電子線又は紫外線硬化性化合物、及びエポキシ化合物を含有する感熱発色性組成物で形成した膜に電子線などを照射して感熱発色層を形成する工程を含む感熱記録体の製造方法が提案されている（特許文献 3）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【文献】特開平 3 - 4 3 2 9 3 号公報

【文献】特開 2 0 0 8 - 3 0 4 8 6 号公報

【文献】特開 2 0 1 6 - 7 8 4 4 5 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1で提案された画像形成方法では、定着のために紫外線によるジアゾニウム塩の分解を利用するため、色材の選択肢が少なく、より発色性に優れた色材を採用することが困難であった。また、特許文献2で提案された画像形成方法では、定着処理を実施しないため、発色性向上のために印加する熱エネルギーを増大させると、想定していない色が発色する、いわゆる「色濁り」とも呼ばれる現象が生ずることがある。

【0006】

さらに、特許文献3で提案された方法で製造された感熱記録体は、画像形成前の保存中に意図せず発色してしまう、いわゆる「地肌カブリ」とも呼ばれる現象が生ずることがある。この地肌カブリを抑制するために、支持体上に付与された感熱発色性組成物に電子線又は紫外線を照射して感熱発色性組成物を硬化させることが特許文献3で提案されていた。しかし、感熱発色性組成物を硬化させて形成された感熱記録層を有する感熱記録体を用いると、形成される画像の発色性が低下しやすいといった課題が生じやすく、改善が望まれていた。

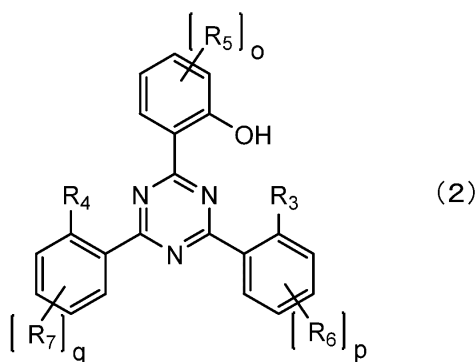
【0007】

したがって、本発明の目的は、2層以上の感熱発色層を有しながらも、色濁りの発生が抑制され、発色性に優れた画像を形成することが可能な感熱記録体を提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記感熱記録体を用いた画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明によれば、支持体、並びに前記支持体から遠い順に前記支持体上に配置される、第1の感熱発色層、第1の中間層、及び第2の感熱発色層を備えた感熱記録体であって、前記第1の感熱発色層及び前記第2の感熱発色層が、それぞれ、電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、ラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤を含有し、前記第1の中間層が、紫外線吸収剤を含有し、前記紫外線吸収剤が、下記一般式(2)で表される化合物、下記一般式(4)で表される化合物、及び酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする感熱記録体が提供される。



(前記一般式(2)中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 R_5 、 R_6 、及び R_7 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基を表し、 o 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す)

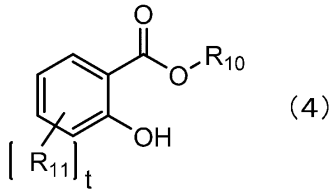
10

20

30

40

50



(前記一般式(4)中、 R_{10} は、置換基を有してもよい炭素数1~18のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表す。 R_{11} は、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素数7~12のアラルキル基を表し、 t は、0~4の整数を表す)

10

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、2層以上の感熱発色層を有しながらも、色濁りの発生が抑制され、発色性に優れた画像を形成することが可能な感熱記録体を提供することができる。また、本発明によれば、上記感熱記録体を用いた画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の感熱記録体の一実施形態を示す断面図である。

【図2】実施例で使用した記録装置の構成を示す模式図である。

【図3】実施例で画像を形成した感熱記録体を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<感熱記録体>

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明の詳細について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。本発明の感熱記録体は、支持体、並びに支持体から遠い順に支持体上に配置される、第1の感熱発色層、第1の中間層、及び第2の感熱発色層を備えた感熱記録体である。第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層は、それぞれ、電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、ラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤を含有する。そして、第1の中間層は、紫外線吸収剤を含有する。

30

【0012】

第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層に熱が印加されると、これらの層中の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物が反応して発色する。そして、発色後の感熱記録体に紫外線が照射されると、第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層中の光ラジカル重合開始剤が紫外線を吸収し、ラジカル重合性化合物が重合してこれらの感熱発色層が硬化し、発色性が維持される。また、第1の中間層には、紫外線吸収剤が含有されている。第1の中間層中の紫外線吸収剤の吸収波長領域と、第2の感熱発色層中の光ラジカル重合開始剤の吸収波長領域とを調整することで、第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層の硬化のタイミングを制御することができる。すなわち、第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層の発色に合わせて、第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層の硬化のタイミングを制御することができるため、色濁りの発生を抑制しながら、発色性に優れた画像を形成することができる。

40

【0013】

(感熱発色層)

第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層は、それぞれ、電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、ラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤を含有する。以下、単に「感熱発色層」というときは、すべての感熱発色層を意味する。感熱発色層中で、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物は、互いに接触しない状態でバインダー中に分散して

50

存在していることが好ましい。例えば、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物は、それぞれ、ラジカル重合性化合物や光ラジカル重合開始剤によってカプセル化、すなわち、内包されていてもよい。さらに、ラジカル重合性化合物や光ラジカル重合開始剤をバインダーとして用いてもよい。電子供与性染料前駆体及び電子受容性化合物は、それぞれ、10 nm以上1,000 nm以下の粒径でバインダー中に分散していることが好ましく、50 nm以上300 nm以下の粒径でバインダー中に分散していることがさらに好ましい。粒径が10 nm以上、さらには50 nm以上であると、保存による地肌カブリの発生を抑制することができる。また、粒径が1,000 nm以下、さらには300 nm以下であると、感熱発色層中の不要な光散乱が低減され、画像濃度を高めることができる。

【0014】

感熱記録体を構成する第1の感熱発色層及び第2の感熱発色層は、支持体から遠い順に、第1の感熱発色層、第2の感熱発色層となるように配置されている。また、第2の感熱発色層と支持体の間に配置される第3の感熱発色層をさらに備えることが好ましい。すなわち、この場合の感熱記録体において、第1の感熱発色層、第2の感熱発色層、及び第3の感熱発色層は、支持体から遠い順に、第1の感熱発色層、第2の感熱発色層、第3の感熱発色層となるように配置されている。第3の感熱発色層は、電子供与性染料前駆体及び電子受容性化合物を含有することが好ましい。また、第3の感熱発色層は、さらにラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

【0015】

(電子供与性染料前駆体)

感熱発色層は、電子供与性染料前駆体(ロイコ色素)を含有する。電子供与性染料前駆体は、通常、無色又は淡色である。電子供与性染料前駆体は、電子を供与して、又は酸等のプロトンを受容して発色する性質を有する。電子供与性染料前駆体の具体例を以下に列挙する。

【0016】

赤又は朱色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン - アニリノラクタム、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン - (p-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 - (o-クロロ)アニリノラクタム、3-ジメチルアミノ-7-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノフルオラン、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-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-プロモフルオラン、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-6,8-ジメチルフルオラン、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-7-tert-ブチルフルオラン、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-7-エチルフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオランなどを挙げるができる。

【0017】

赤又は朱色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、さらに、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-トリルアミノ-7-メチルフルオラン、3-トリルアミノ-7-エチルフルオラン、2-(N-アセチルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-プロピオンイルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-ベンゾイルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-カルボプトキシアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-ホルミルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-ベンジルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-アリルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、2-(N-メチルアニリノ)-3-メチル-6-ジ(n-ブチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェノキシフルオラン、2-メチル-6-(N-p-トリル-

10

20

30

40

50

N - エチルアミノ) - フルオランなどを挙げることができる。

【0018】

マゼンタ色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、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, 3 - ビス(1 - n - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、7 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 3 - メチル - 1 - フェニルスピロ[(1, 4 - ジヒドロクロメノ[2, 3 - c]ピラゾール) - 4, 3' - フタリド]、7 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 3 - メチル - 1 - p - メチルフェニルスピロ[(1, 4 - ジヒドロクロメノ[2, 3 - c]ピラゾール) - 4, 3' - フタリド]、7 - (N - エチル - N - n - ヘキシルアミノ) - 3 - メチル - 1 - フェニルスピロ[(1, 4 - ジヒドロクロメノ[2, 3 - c]ピラゾール) - 4, 3' - フタリド]などを挙げることができる。

10

【0019】

マゼンタ色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、さらに、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 7, 8 - ベンゾフルオラン、3, 3 - ビス(1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 7 - フェノキシフルオランなどを挙げることができる。

【0020】

赤、朱、又はマゼンタ色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、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, 8 - ジメチルフルオラン、3 - (N - エチル - N - イソアミルアミノ) - 7, 8 - ベンゾフルオラン、2 - メチル - 6 - (N - p - トリル - N - エチルアミノ) - フルオラン、3 - ジ(n - ブチル)アミノ - 6 - メチル - 7 - ブロモフルオラン、及び3, 3 - ビス(1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリドからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

20

【0021】

青色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、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 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、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 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノフェニル)フタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - メチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - n - ヘキシルオキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - ジフェニルアミノ - 6 - ジフェニルアミノフルオランなどを挙げることができる。

30

【0022】

シアン色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - [1, 1 - ビス(p - ジエチルアミノフェニル)エチレン - 2 - イル] - 6 - ジメチルアミノフタリド、3, 3 - ビス(4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 4 - アザフタリド、3, 3' - ビス(4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 4 - アザフタリドなどを挙げることができる。

40

【0023】

青又はシアン色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、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 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、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 - (1 - エチル - 2 - メチルイン

50

ドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - n - ヘキシルオキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - [1, 1 - ビス (p - ジエチルアミノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 6 - ジメチルアミノフタリド、及び 3, 3' - ビス (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 4 - アザフタリドからなる群より選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

黄色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、 4 - [2 - [2 - (ブトキシ) フェニル] - 6 - フェニル - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2 - [2 - (オクチルオキシ) フェニル] - 6 - フェニル - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2 - [2 - (エトキシ) フェニル] - 6 - フェニル - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2, 6 - ビス (2 - エトキシフェニル) - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - (2, 6 - ジフェニル - 4 - ピリジニル) - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2, 6 - ビス (2 - ブトキシフェニル) - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2, 6 - ビス (2 - オクチルオキシフェニル) - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2 - [2 - (ヘキシルオキシ) フェニル] - 6 - フェニル - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 4 - [2, 6 - ビス (2 - ヘキシルオキシフェニル) - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 3, 6 - ジメトキシフルオラン、 1 - (4 - n - ドデシルオキシ - 3 - メトキシフェニル) - 2 - (2 - キノリル) エチレンなどを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

黄色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、 4 - [2 - [2 - (オクチルオキシ) フェニル] - 6 - フェニル - 4 - ピリジニル] - N, N - ジメチルベンゼンアミン、 3, 6 - ジメトキシフルオラン、及び 1 - (4 - n - ドデシルオキシ - 3 - メトキシフェニル) - 2 - (2 - キノリル) エチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

緑色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、 3 - (N - エチル - N - n - ヘキシルアミノ) - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3 - ピロリジノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、 3, 3 - ビス (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (N - エチル - N - p - トリルアミノ) - 7 - (N - フェニル - N - メチルアミノ) フルオラン、 3 - [p - (p - アニリノアニリノ) アニリノ] - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、 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) フタリドなどを挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

緑色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、 3 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、及び 3 - ピロリジノ - 7 - ジベンジルアミノフルオランからなる群より選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

黒色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、 3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 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 - 6 - メチル - 7 - (m - メチルアニリノ) フルオラン、 3 - (N - イソアミル - N - エチルアミノ) - 7 - (o - クロロアニリノ) 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 - 2 - 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 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジ (n - ブチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジ (n - アミル) アミノ - 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

10

20

30

40

50

-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-(3-エトキシプロピル)-N-エチルアミノ]-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-(3-エトキシプロピル)-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-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)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-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,6-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-(2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、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-(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などを挙げることができる。

10

【0029】

黒色系の色調に発色する電子供与性染料前駆体としては、耐光性が比較的優れている、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-アミル)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-(2,6-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-(2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、及び2,4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノアニリノ)フルオランからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0030】

近赤外領域に吸収を有する電子供与性染料前駆体としては、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-テトラプロモフタリド、3,3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、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、3-[p-(p-アニリノアニリノ)アニリノ]-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-[p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ]-6-メチル-7-クロロフルオラン、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、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-p-トリルスルホニルメタン、3-[p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ]-6-メチルフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6,8,8-トリメチル-8,9-ジヒドロ-(3,2,e)ピリドフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6,8,8-トリメチル-8,9-ジヒドロ-(3,2,e)ピリドフルオラン、3-(p-n-ブチルアミノアニリノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、2-メシジノ-8-ジエチルアミノ-ベンズ[C]フルオランなどを挙げることができる。

20

30

【0031】

電子供与性染料前駆体は、ラジカル重合性化合物及び光ラジカル重合開始剤からなる粒子中に内包させた状態で感熱発色層に含有させることが好ましい。感熱発色層中の電子供与性染料前駆体の含有量が 0.01 g/m^2 以上 2.00 g/m^2 以下であると、より十分な光学濃度の画像を形成することができるために好ましい。

【0032】

(電子受容性化合物)

感熱発色層は、接触することで電子供与性染料前駆体を発色させる性質を有する電子受容性化合物(顕色剤)を含有する。電子受容性化合物としては、温度上昇によって液化又は溶解する性質を有する化合物を用いることが好ましい。電子受容性化合物としては、フェノール化合物、芳香族カルボン酸、及びこれらの化合物の多価金属塩などの有機酸性物質などを挙げることができる。

40

【0033】

電子受容性化合物としては、4-tert-ブチルフェノール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-イソプロピ

50

リデンジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシ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'-n-プロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4,4'-ビス[(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホン、4-[4'-(1'-メチルエチルオキシ)フェニル]スルホニルフェノール、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(3-p-トルエンスルホニルオキシフェニル)ウレア、N-p-トリルスルホニル-p-プトキシカルボニルフェニルウレア、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニルウレア、4,4'-ビス(3-トシルウレイド)ジフェニルメタンなどを挙げることができる。

10

【0034】

電子受容性化合物としては、さらに、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸-sec-ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸トリル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどのフェノール化合物；安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3,5-(メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸等の芳香族カルボン酸；これらの化合物と、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの多価金属との塩などの有機酸性物質を挙げることができる。

20

【0035】

電子受容性化合物は、ラジカル重合性化合物及び光ラジカル重合開始剤からなる粒子中に内包させた状態で感熱発色層に含有させることが好ましい。感熱発色層中の電子受容性化合物の含有量が 0.01 g/m^2 以上 10.00 g/m^2 以下であると、より十分な光学濃度の画像を形成することができるために好ましい。また、感熱発色層中の電子受容性化合物の含有量は、電子供与性染料前駆体に対して、100質量%以上1,000質量%以下であることが好ましい。電子供与性染料前駆体に対する電子受容性化合物の含有量を100質量%以上とすることで、画像の発色性をより向上させることができる。一方、電子供与性染料前駆体に対する電子受容性化合物の含有量を1,000質量%以下とすることで、膜厚増大に伴う質感の低下が抑制されるとともに、膜強度を向上させることができる。

30

【0036】

(ラジカル重合性化合物)

感熱発色層は、ラジカル重合性化合物を含有する。ラジカル重合性化合物は、25℃で固体の化合物であることが好ましい。すなわち、25℃で固体のラジカル重合性化合物の融点は、25℃超である。

40

【0037】

ラジカル重合性化合物の融点は、60℃以上であることが好ましい。その融点が60℃以上のラジカル重合性化合物を用いることで、保存による地肌カブリの発生を抑制することができる。また、ラジカル重合性化合物のガラス転移点は、40℃以上であることが好ましい。そのガラス転移点が40℃以上のラジカル重合性化合物を用いることで保存による地肌カブリを抑制することができる。ラジカル重合性化合物の融点及びガラス転移点は、いずれも、差走査熱量測定法(DSC)により測定することができる。走査速度は、例えば、10℃/分とすることができる。

【0038】

50

25 で固体のラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合性オリゴマー、及びラジカル重合性ポリマーなどを挙げるができる。

【0039】

25 で固体のラジカル重合性モノマーとしては、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、水素化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化水素化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化水素化ビスフェノールAジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートなどを挙げるができる。

【0040】

25 で固体のラジカル重合性オリゴマーとしては、ウレタンオリゴマー、エポキシオリゴマー、ポリエステルオリゴマーなどのオリゴマーにアクリレート基を結合させたものなどを挙げるができる。上記のオリゴマーとアクリレート基の間に適当な連結基を介在させてもよい。

【0041】

25 で固体のラジカル重合性ポリマーとしては、アクリルポリマー、ウレタンポリマー、エポキシポリマー、ポリエステルポリマーなどのポリマーにアクリレート基を結合させたものなどを挙げるができる。上記のポリマーとアクリレート基の間に適当な連結基を介在させてもよい。

【0042】

2種以上のラジカル重合性化合物を組み合わせて用いてもよい。2種以上のラジカル重合性化合物を用いる場合におけるラジカル重合性化合物の融点とは、ラジカル重合性化合物の混合物の融点を意味するものとする。また、2種以上のラジカル重合性化合物を用いる場合におけるラジカル重合性化合物のガラス転移点とは、ラジカル重合性化合物の混合物のガラス転移点を意味するものとする。

【0043】

ラジカル重合性化合物の分子量は、1,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがさらに好ましい。その分子量が1,000以上のラジカル重合性化合物を用いると、画像の発色性がより長期間維持され、画像の保存性をさらに高めることができる。また、その分子量が1,000以上のラジカル重合性化合物を用いると、紫外線照射量を減少させるなどしてラジカル発生量を減少させた場合であっても、画像の保存性を高めることができる。なお、紫外線照射量を減少させると、画像の形成速度(プリント速度)を向上させることができるために好ましい。

【0044】

ラジカル重合性化合物の分子量は、感熱発色層を形成するための塗工液の取り扱い性などの観点から、1,000,000以下であることが好ましい。本明細書におけるラジカル重合性化合物の分子量とは、ラジカル重合性モノマーについては分子量を意味し、ラジカル重合性オリゴマー及びラジカル重合性ポリマーについては、重量平均分子量(Mw)を意味する。

【0045】

ラジカル重合性化合物の重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって測定されるポリスチレン換算の値である。SECによる重量平均分子量の測定は、以下に示す手順で実施することができる。まず、濃度が1.0質量%になるように下記の溶離液にサンプルを加え、室温で24時間静置して試料を調製する。次いで、細孔径0.2µmの耐溶剤性メンブレンフィルターで試料をろ過した後、以下に示す条件にしたがって分離することで、ラジカル重合性化合物の重量平均分子量を測定することができる。

・装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」(東ソー製)

・カラム：MIXED-Cの2連

・溶離液：THF(トリフルオロ酢酸ナトリウム添加)

・流速：1.0mL/min

10

20

30

40

50

- ・オープン温度：40
- ・試料注入量：0.025 mL

【0046】

重量平均分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（東ソー製、TSK スタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500）を用いて作成される分子量校正曲線を用いることができる。

【0047】

ラジカル重合性化合物は、電子供与性染料前駆体及び電子受容性化合物の少なくとも一方を内包した状態で感熱発色層に含有されていることが好ましい。なお、本発明における「内包」には、ラジカル重合性化合物の内部に電子供与性染料前駆体や電子受容性化合物の全体が完全に包み込まれている必要はなく、これらの一部がラジカル重合性化合物の外部に露出している場合も含まれる。電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との接触をさらに抑制するために、電子供与性染料前駆体及び電子受容性化合物の少なくとも一方は、ラジカル重合性化合物の外部に露出しない状態で包み込まれていることが好ましい。なお、感熱発色層中におけるラジカル重合性化合物の形態は特に限定されず、粒子や層などの形態を挙げることができる。電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物が接触しにくい状態であれば、ラジカル重合性化合物は、電子供与性染料前駆体及び電子受容性化合物の両方を内包してもよい。但し、感熱記録体の保存中に電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物をより接触しにくくするために、ラジカル重合性化合物は、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物を別々に内包した状態で感熱発色層に含有されていることが好ましい。

【0048】

例えば、ラジカル重合性化合物が層の形態で感熱発色層に含まれる場合、感熱発色層は、電子供与性染料前駆体を内包するラジカル重合性化合物を含む第一の層と、電子受容性化合物を内包するラジカル重合性化合物を含む第二の層とを有することが好ましい。以下、電子供与性染料前駆体を内包するラジカル重合性化合物を含む第一の層を「電子供与性染料前駆体層」又は「ロイコ層」とも記す。また、電子受容性化合物を内包するラジカル重合性化合物を含む第二の層を「電子受容性化合物層」又は「顕色剤層」とも記す。

【0049】

また、ラジカル重合性化合物が粒子の形態で感熱発色層に含まれる場合、ラジカル重合性化合物は、電子供与性染料前駆体を内包する第一の粒子の状態と、電子受容性化合物を内包する第二の粒子の状態とで感熱発色層に含有されていることが好ましい。第一の粒子及び第二の粒子をそれぞれ形成するラジカル重合性化合物は、同一であっても異なってもよい。第一の粒子及び第二の粒子のうちの少なくとも一方は、後述の光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

【0050】

第一の粒子の粒径は、10 nm以上1,000 nm以下であることが好ましく、50 nm以上300 nm以下であることがさらに好ましい。また、第二の粒子の粒径は、10 nm以上1,000 nm以下であることが好ましく、50 nm以上300 nm以下であることがさらに好ましい。第一の粒子及び第二の粒子の粒径が、それぞれ10 nm以上、さらには50 nm以上であると、ラジカル重合反応性が高くなり、画像の保存性をより向上させることができる。一方、第一の粒子及び第二の粒子の粒径が、それぞれ1,000 nm以下、さらには300 nm以下であると、感熱発色層中の不要な光散乱が低減され、画像濃度を高めることができる。本明細書における粒子の粒径とは、体積分布基準の50%粒子径(D50)を意味する。

【0051】

感熱発色層中のラジカル重合性化合物の含有量は、電子供与性染料前駆体に対して、10質量%以上1,000質量%以下であることが好ましく、50質量%以上500質量%以下であることがさらに好ましい。10質量%以上とすることで地肌カブリが生じにくくなり、50質量%以上とすることで地肌カブリがさらに生じにくくなる。一方、1,000

0 質量%以下とすることで画像の発色性が低下しにくくなり、500 質量%以下とすることで画像の発色性がさらに向上する。

【0052】

電子受容性化合物、ラジカル重合性化合物、及び光ラジカル重合開始剤からなる粒子中のラジカル重合性化合物の含有量は、電子受容性化合物に対して、10 質量%以上1,000 質量%以下であることが好ましい。また、50 質量%以上500 質量%以下であることがさらに好ましい。10 質量%以上とすることで地肌カブリが生じにくくなり、50 質量%以上とすることで地肌カブリがさらに生じにくくなる。一方、1,000 質量%以下とすることで画像の発色性が低下しにくくなり、500 質量%以下とすることで画像の発色性がさらに向上する。

10

【0053】

(光ラジカル重合開始剤)

感熱発色層は、光ラジカル重合開始剤を含有する。光ラジカル重合開始剤は、光の作用によってラジカルを生成しうる化合物であればよい。光ラジカル重合開始剤としては、ラジカル発生剤、ラジカル重合開始剤、及び光ラジカル重合開始剤などの各種公知の化合物を用いることができる。なお、第2の感熱発色層中の光ラジカル重合開始剤は、第1の感熱発色層中の光ラジカル重合開始剤がラジカルを発生する波長よりも長波長の光によってラジカルを発生するものであることが好ましい。

【0054】

光ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ベンゾインアルキルエーテル化合物、ベンゾインエーテル化合物、チオキサントン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾエート化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物(チオフェニル基含有化合物など)、 α -アミノアルキルフェノン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアルキルアミン化合物などを挙げることができる。また、特開2018-35369号公報、特開2018-39265号公報などに記載されているラジカル発生剤を用いることもできる。

20

【0055】

なかでも、芳香族ケトン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ベンゾインアルキルエーテル化合物、ベンゾインエーテル化合物、チオキサントン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾエート化合物が好ましい。光ラジカル重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。感熱発色層中の光ラジカル重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性化合物に対して、0.1 質量%以上30 質量%以下であることが好ましく、1 質量%以上25 質量%以下であることがさらに好ましい。第一の粒子及び第二の粒子が、それぞれ光ラジカル重合開始剤を含む場合、これらの光ラジカル重合開始剤は、同一であっても異なってもよい。

30

【0056】

芳香族ケトン化合物としては、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,2'-フェニルp-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、メチルベンゾイルホルメート、4-[(4-メチルフェニル)チオ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタ

40

50

ノン、2 - ヒドロキシ - 1 - { 4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - ベンジル] - フェニル } - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンなどを挙げるができる。

【 0 0 5 7 】

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - ジフェニルホスフィンオキサイドなどを挙げるができる。

【 0 0 5 8 】

ベンゾインアルキルエーテル化合物としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどを挙げるができる。

10

【 0 0 5 9 】

ベンゾインエーテル化合物としては、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどを挙げるができる。

【 0 0 6 0 】

チオキサントン化合物としては、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2 - メチルチオキサントンなどを挙げるができる。

【 0 0 6 1 】

ベンゾフェノン化合物としては、ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - (4 - メチルフェニルチオ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどを挙げるができる。

20

【 0 0 6 2 】

ベンゾエート化合物としては、エチル - 4 - (ジメチルアミノ) - ベンゾエート、エチルヘキシル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、メチル - o - ベンゾイルベンゾエート、p - (ジメチルアミノ)安息香酸3 - メチルブチルなどを挙げるができる。

【 0 0 6 3 】

上記のなかでも、光ラジカル重合開始剤は、ジフェニル(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、フェニルビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - (4 - メチルフェニルチオ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、及び2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

(その他の成分)

感熱発色層には、保存性改良剤を含有させることができる。保存性改良剤を感熱発色層に含有させることで、発色させた画像の保存性をより一層高めることができる。保存性改良剤としては、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、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 - ビス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル)ブタン、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)] ビスフェノール、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)] ビスフェノールなどのフェノール化合物; 4 - ベンジルオキシフェニル - 4' - (2 - メチル - 2, 3 - エポキシプロピルオキシ) フェニルスルホン、4 - (2 - メチル - 1, 2 - エポキシエチル) ジフェニルスルホン、4 - (2 - エチル - 1, 2 - エポキシエチル) ジフェニルスルホンなどのエポキシ化合物; 1, 3, 5 - トリス(2, 6 - ジメチルベンジル - 3 - ヒドロキシ - 4 - tert - ブチル)イソシアヌル酸などのイソシアヌル酸化合物な

40

50

どを挙げることができる。

【0065】

感熱発色層には、熱増感剤を含有させることができる。熱増感剤を感熱発色層に含有させることで、記録感度を高めることができる。熱増感剤としては、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、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、ジフェニルスルホン、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、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルピフェニル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、p-トリルピフェニルエーテル、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-(3-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、1,2-ジフェノキシメチルベンゼン、ジ(-ピフェニルエトキシ)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、アジピン酸ジ-o-クロロベンジル、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、1,3-ビス(2-ナフトキシ)プロパン、ジフェニル、ベンゾフェノンなどを挙げることができる。感熱発色層中の熱増感剤の含有量は、熱増感のために有効な量とすればよい。具体的には、感熱発色層の全固形量のうち、2質量%以上40質量%以下とすることが好ましく、5質量%以上25質量%以下とすることが好ましい。

10

20

【0066】

保存性改良剤や熱増感剤などの助剤は、水中に分散させた微粒子(固体分散微粒子)の状態感熱発色層を形成するための塗布液に混合すればよい。また、これらの助剤を溶剤に溶解するとともに、水溶性高分子化合物を乳化剤として用いて、乳化させた状態として用いることもできる。さらに、保存性改良剤や熱増感剤は、電子供与性染料前駆体や電子受容性化合物を含有する粒子中に含有させてもよい。

30

【0067】

感熱発色層には、重合促進剤を含有させることができる。重合促進剤としては、ベンゾエート化合物、アミン化合物などを挙げることができる。

【0068】

ベンゾエート化合物としては、エチル-4-(ジメチルアミノ)-ベンゾエート、エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート、p-(ジメチルアミノ)安息香酸3-メチルブチル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどを挙げることができる。

40

【0069】

感熱発色層には、増感剤を含有させることができる。増感剤は、光ラジカル重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものであればよい。増感剤としては、アントラセン、9,10-ジアルコキシアントラセン、ピレン、ペリレンなどの芳香族多縮環化合物；アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーケトンなどの芳香族ケトン化合物；フェノチアジン、N-アリアルオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物を挙げることができる。感熱発色層中の増感剤の含有量は、光ラジカル重合開始剤1質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下とすることが好ましく、1質量部以上5質量部以下とすることがさらに好ましい。

50

【 0 0 7 0 】

増感剤と光ラジカル重合開始剤の間の電子移動効率又はエネルギー移動効率を向上させるために、感熱発色層に増感助剤を含有させることが好ましい。増感助剤としては、1, 4 - ジヒドロキシナフタレン、1, 4 - ジメトキシナフタレン、1, 4 - ジエトキシナフタレン、4 - メトキシ - 1 - ナフトール、4 - エトキシ - 1 - ナフトールなどのナフタレン化合物；1, 4 - ジヒドロキシベンゼン、1, 4 - ジメトキシベンゼン、1, 4 - ジエトキシベンゼン、1 - メトキシ - 4 - フェノール、1 - エトキシ - 4 - フェノールなどのベンゼン化合物などを挙げることができる。感熱発色層中の増感助剤の含有量は、増感剤1質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下とすることが好ましく、0.5質量部以上5質量部以下とすることが好ましい。

10

【 0 0 7 1 】

感熱発色層には、ラジカル重合禁止剤を含有させることができる。光ラジカル重合開始剤は、感熱記録体の保存中にわずかに分解してラジカル化合物となる。このラジカル化合物に起因する重合が引き起こされる場合があるので、この重合を防止するために感熱発色層にラジカル重合禁止剤を含有させることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

ラジカル重合禁止剤としては、フェノール系水酸基含有化合物、メトキノン（ヒドロキノンモノメチルエーテル）、ヒドロキノン、4 - メトキシ - 1 - ナフトールなどのキノン類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、1, 1 - ジフェニル - 2 - ピクリルヒドラジルフリーラジカル、N - オキシフリーラジカル化合物類、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、各種糖類、リン酸系酸化防止剤、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体、芳香族アミン、フェニレンジアミン類、イミン類、スルホンアミド類、尿素誘導体、オキシム類、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの重縮合物、フェノチアジンなどの含硫黄化合物、テトラアザアンヌレン（TAA）をベースとする錯化剤、ヒンダードアミン類などを挙げることができる。

20

【 0 0 7 3 】

なかでも、ラジカル重合禁止剤としては、フェノール類、N - オキシフリーラジカル化合物類、1, 1 - ジフェニル - 2 - ピクリルヒドラジルフリーラジカル、フェノチアジン、キノン類、ヒンダードアミン類が好ましい。また、N - オキシフリーラジカル化合物類がさらに好ましい。感熱発色層中のラジカル重合禁止剤の含有量は、ラジカル重合性化合物の含有量に対して、質量基準で、1ppm以上5,000ppm以下とすることが好ましい。

30

【 0 0 7 4 】

感熱発色層には、平均粒子径10μm以下の白色度の高い顔料を含有させることができる。このような顔料を含有させることで、感熱発色層の白色度が向上するとともに、画像の均一性を向上させることができる。顔料としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、珪藻土、合成珪酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料；尿素 - ホルマリン樹脂、スチレン - メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂などの有機顔料を挙げることができる。感熱発色層中の顔料の含有量は、画像の発色濃度を低下させない程度の量とすることが好ましい。具体的には、感熱発色層の全固形分中、50質量%以下とすることが好ましい。

40

【 0 0 7 5 】

感熱発色層を構成するための成分として、バインダーを用いることができる。また、必要に応じて、架橋剤、ワックス類、金属石鹸、有色染料、有色顔料、蛍光染料などを含有させることができる。バインダーとしては、ポリビニルアルコール及びその誘導体；澱粉及びその誘導体；ヒドロキシメチルセルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロース誘導体；

50

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 - メタアクリル酸エステル共重合体、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、カゼイン、ゼラチン及びこれらの誘導体などの水溶性高分子材料；ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン - 酢酸ビニル共重合体などのエマルジョン；スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - ブタジエン - アクリル系共重合体などの水不溶性重合体のラテックスなどを挙げるができる。

【 0 0 7 6 】

感熱発色層に架橋剤を含有させることで、感熱発色層の耐水性を向上させることができる。架橋剤としては、グリオキザールなどのアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミンなどのポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、グリオキシル酸塩、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物などの有機化合物；過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、四硼酸ソーダ、四硼酸カリウム等の無機化合物の他；硼酸、硼酸トリエステル、硼素系ポリマー、ヒドラジド化合物、グリオキシル酸塩などを挙げるができる。感熱発色層中の架橋剤の含有量は、感熱発色層の全固形分 1 0 0 質量部に対し、1 質量部以上 1 0 質量部以下とすることが好ましい。

10

【 0 0 7 7 】

ワックスとしては、パラフィンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリオレフィンワックス、ポリエチレンワックスなどのワックス類；ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなど的高级脂肪酸アミド；高级脂肪酸エステル及びその誘導体などを挙げるができる。また、金属石鹸としては、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、オレイン酸亜鉛など的高级脂肪酸多価金属塩を挙げるができる。

20

【 0 0 7 8 】

感熱記録体を 2 色感熱記録体とする場合、低温発色色調に対して補色の関係にある色調の有色染料又は有色顔料を感熱発色層に含有させることが好ましい。このような有色染料又は有色顔料を感熱発色層に含有させることで、画像を形成する前後の感熱記録体の色調を調節することができる。さらに、必要に応じて、撥油剤、消泡剤、粘度調節剤などの各種助剤を感熱発色層に含有させることができる。

30

【 0 0 7 9 】

感熱発色層は、例えば、水を分散媒体とし、感熱発色層を構成する各成分を含有する感熱発色層用の塗布液を支持体上に塗布して塗工層を形成した後、この塗工層を乾燥することで形成することができる。塗布液の塗布量は、乾燥質量で、 2 g / m^2 以上 20 g / m^2 以下とすることが好ましく、 2 g / m^2 以上 15 g / m^2 以下とすることがさらに好ましく、 2 g / m^2 以上 10 g / m^2 以下とすることが特に好ましい。

【 0 0 8 0 】

前述の第一の粒子及び第二の粒子を調製するために、界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤としては、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルカルボン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、グリセリンアルキルエステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などのノニオン性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン性界面活性剤；アルキルベタイン、アルキルジメチルアミンオキサイドなどの両性界面活性剤を挙げるができる。さらに、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩やポリアクリル酸ナトリウムなどの高分子型の界面活性剤を用いることができる。

40

50

【0081】

スルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基などのイオン性基；ポリオキシエチレン基、ポリグリセリル基などの親水性非イオン性基をラジカル重合性化合物に結合させ、界面活性能を付与したラジカル重合性化合物を用いることもできる。

【0082】

前述の第一の粒子及び第二の粒子を調製するために、分散助剤を用いることもできる。分散助剤としては、ポリビニルアルコール及びその変性物、ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/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、ポリビニルピロリドン、エチレン/アクリル酸共重合体、酢酸ビニル/アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどの水溶性高分子を挙げることができる。

10

【0083】

界面活性剤や分散助剤の添加量は、いずれも、第一の粒子及び第二の粒子のそれぞれの質量を基準として、0.1質量%以上10質量%以下とすることが好ましく、0.5質量%以上5質量%以下とすることがさらに好ましい。

【0084】

(中間層)

第1の感熱発色層と第2の感熱発色層の間には、紫外線吸収剤を含有する第1の中間層(第1の紫外線吸収層とも称する)が配置されている。また、第2の感熱発色層と支持体の間に支持体から遠い順に配置される、第2の中間層(第2の紫外線吸収層とも称する)及び第3の感熱発色層を備えることが好ましい。さらに、第1の感熱発色層上に配置される保護層及び保護中間層(保護層下の紫外線吸収層とも称する)を備えることが好ましい。すなわち、複数配置される感熱発色層同士の間や、感熱発色層と保護層との間には、それぞれ中間層を配置することが好ましい。以下、単に「中間層」というときは、すべての中間層を意味する。

20

【0085】

第1の中間層の、波長365nmの光の透過率は、波長405nmの光の透過率よりも小さいことが好ましい。さらに、第1の中間層の波長365nmの光の透過率は、5%以下であることが好ましい。また、第1の中間層の波長405nmの光の透過率は、20%以上であることが好ましい。

30

【0086】

中間層を構成する材料としては、公知の感熱記録体に使用されている水溶性高分子材料や水不溶性重合体を用いることができる。中間層を構成する材料の具体例としては、感熱発色層を構成するための成分であるバインダーと同様のものを挙げることができる。また、シリカや焼成カオリンなどの空隙率の高い粒子やプラスチックピグメント、中空粒子、発泡体、ガラス転移点又は融点を有するポリエチレンワックスなどの有機化合物を助剤として中間層に含有させてもよい。

【0087】

中間層は、例えば、水を分散媒体とし、中間層を構成する各成分を含有する中間層用の塗布液を塗布して塗工層を形成した後、この塗工層を乾燥することで形成することができる。塗布液の塗布量は、乾燥質量で、 1 g/m^2 以上 40 g/m^2 以下とすることが好ましく、 2 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下とすることがさらに好ましい。

40

【0088】

第1の中間層は、紫外線吸収剤を含有する。紫外線吸収剤を含有させることで、第1の中間層の紫外線透過率を所望とする値に制御することができる。第1の中間層に含有させる紫外線吸収剤は、第1の感熱発色層中の光ラジカル重合開始剤がラジカルを発生する波長の紫外線を吸収するものであることが好ましい。第1の中間層以外の中間層にも紫外線吸収剤を含有させることが、紫外線吸収率を制御するために好ましい。なお、中間層中の紫外線吸収剤の含有量は、中間層の紫外線吸収率が所望とする値となる量とすればよく

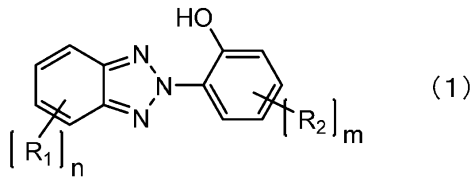
50

、特に限定されない。

【 0 0 8 9 】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、トリアジン系の紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、シアノアクリレート系の紫外線吸収剤、サリチル酸系の紫外線吸収剤、及び酸化チタンなどを用いることができる。また、紫外線吸収剤としては、下記一般式(1)～(5)で表される化合物及び酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。第1の中間層は、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物の少なくとも一方を含有することが好ましい。

【 0 0 9 0 】

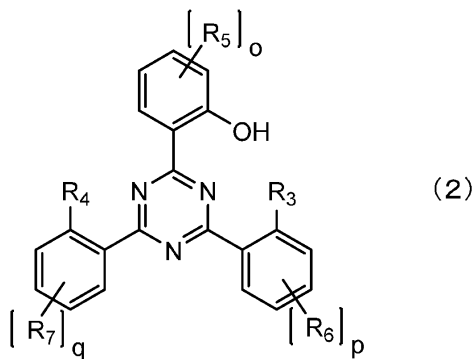


10

(前記一般式(1)中、 R_1 は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 n は、0～4の整数を表す。 R_2 は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキレン基を表し、 m は、0～4の整数を表す。 R_2 が置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキレン基である場合には、前記アルキレン基を介して複数の(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール構造が結合してもよい)

20

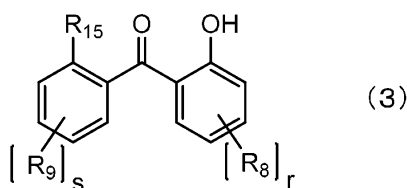
【 0 0 9 1 】



30

(前記一般式(2)中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 R_5 、 R_6 、及び R_7 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルコキシ基を表し、 o 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す)

【 0 0 9 2 】



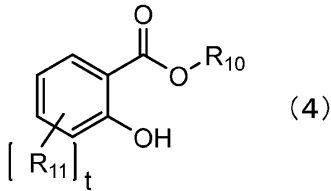
40

(前記一般式(3)中、 R_{15} は、水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 R_8 は、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭

50

素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を表し、 r は、0 ~ 4 の整数を表す。 R_8 が置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基である場合には、前記アルキレン基を介して複数の 2 - ヒドロキシ - ベンゾフェノン構造が結合してもよい。 R_9 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表し、 s は、0 ~ 4 の整数を表す)

【0093】

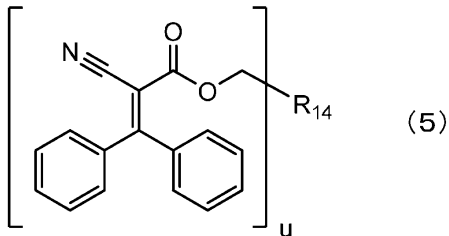


10

(前記一般式(4)中、 R_{10} は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表す。 R_{11} は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表し、 t は、0 ~ 4 の整数を表す)

20

【0094】



30

(前記一般式(5)中、 u は、1 ~ 4 の整数を表す。 u が 1 である場合、 R_{14} は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表す。 u が 2 ~ 4 である場合、 R_{14} は、 u の価数を有する連結基を表す)

【0095】

ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤の市販品としては、以下商品名で、Tinuvin PS、Tinuvin 99-2、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 384-2、Tinuvin 900、Tinuvin 928、Tinuvin 1130、Tinuvin CarboProtect、UVA-805 (以上、BASF製) ; アデカスタブ LA-36 (ADEKA製) などを挙げる事ができる。

40

【0096】

トリアジン系の紫外線吸収剤の市販品としては、以下商品名で、Tinuvin 400、Tinuvin 405、Tinuvin 460、Tinuvin 477、Tinuvin 479、Tinuvin 400-DW(N)、Tinuvin 477-DW(N)、Tinuvin 479-DW(N) (以上、BASF製) ; LA-F70、LA-46 (以上、ADEKA製) などを挙げる事ができる。

【0097】

ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤の市販品としては、以下商品名で、UVA-935LH (BASF製) ; アデカスタブ 1413 (ADEKA製) などを挙げる事ができる。

50

サリチル酸系の紫外線吸収剤としては、サリチル酸メチル、サリチル酸ブチル、サリチル酸オクチルサリチル酸フェニルなどを挙げることができる。シアノアクリレート系の紫外線吸収剤の市販品としては、以下商品名で、Uvinul 3035、Uvinul 3039、Uvinul 3030（以上、BASF製）などを挙げることができる。酸化チタンとしては、ルチル型の酸化チタンやアナターゼ型の酸化チタンを挙げることができる。

【0098】

（保護層）

感熱発色層の上には、保護層を有することが好ましい。保護層としては、公知の感熱記録体で用いられている保護層を使用することができる。例えば、水溶性高分子材料及び粒子を含有する保護層を設けることが好ましい。また、第1の感熱発色層と保護層の間に保護層下の中間層（以下、「保護中間層」とも記す）を設けてもよい。すなわち、感熱記録体は、さらに、第1の感熱発色層上に配置される保護層及び保護中間層を備えることが好ましい。水溶性高分子材料及び粒子としては、感熱発色層に含有させることができる材料と同様のものを用いることができる。さらに、架橋剤を添加して保護層に耐水性を付与することも好ましい。

10

【0099】

紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルや紫外線吸収剤の固体分散微粒子を保護層に含有させることで、耐光性を大幅に向上させることができる。なかでも、ポリウレタン-ポリウレア樹脂やアミノアルデヒド樹脂で構成された壁膜を有するマイクロカプセルは耐熱性に優れているとともに、サーマルヘッドへのスティッキングを抑制するといった優れた付随効果を発揮するために好ましい。また、ポリウレタン-ポリウレア樹脂やアミノアルデヒド樹脂で構成された壁膜を有するマイクロカプセルは、他の樹脂で構成された壁膜を有するマイクロカプセルなどに比して屈折率が低い。さらには、形状が球形であることから、保護層に多めに添加しても光の乱反射に起因する濃度低下が生じにくいために好ましい。

20

【0100】

また、保護層に粒子を含有させると、サーマルヘッドへの汚れの付着やスティッキングを防止することができるために好ましい。粒子の吸油量は、50 mL / 100 g 以上であることが好ましい。保護層中の粒子の含有量は、発色濃度を低下させない程度の量とすることが好ましく、具体的には、保護層の全固形分中、60質量%以下とすることが好ましい。

30

【0101】

保護層は、例えば、水を分散媒体とし、保護層を構成する各成分を含有する保護層用の塗布液を感熱発色層上に塗布して塗工層を形成した後、この塗工層を乾燥することで形成することができる。塗布液の塗布量は、乾燥質量で、0.1 g / m² 以上 15 g / m² 以下とすることが好ましく、0.5 g / m² 以上 8 g / m² 以下とすることがさらに好ましい。

【0102】

（樹脂層）

感熱発色層、中間層、及び保護層のそれぞれの上には、電子線や紫外線で硬化された樹脂で構成される樹脂層を設けることができる。電子線で硬化される樹脂としては、例えば、特開昭58-177392号公報などに記載されている樹脂を用いることができる。樹脂層を構成する樹脂には、非電子線硬化樹脂、粒子、消泡剤、レベリング剤、滑剤、界面活性剤、可塑剤などの助剤を適宜添加してもよい。なかでも、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの粒子；ワックス類、シリコンなどの滑剤を添加すると、サーマルヘッドへのスティッキングを抑制することができるために好ましい。

40

【0103】

（その他の層）

感熱記録体に加工を施してより高い機能を付与することで、感熱記録体の付加価値を高めることができる。例えば、裏面に粘着剤、再湿接着剤、ディレードタック型の粘着剤な

50

どを塗布することで、粘着紙、再湿接着紙、ディレードタック紙とすることができる。また、熱転写用紙、インクジェット記録用紙、ノーカーボン用紙、静電記録用紙、ゼオグラフィー用紙などの機能を裏面に付与することで、両面記録が可能な記録紙とすることができる。さらには、裏面に感熱発色層を配置することで、両面感熱記録体とすることもできる。また、裏面からの油や可塑剤の浸透抑制のため、又はカールコントロールや帯電防止のために、感熱記録体の裏面にバック層を設けることもできる。

【0104】

(感熱記録体の層構成)

図1は、本発明の感熱記録体の一実施形態を示す断面図である。図1に示す感熱記録体100は、シート状の支持体50を備える。そして、この支持体50の一方の面側に、第3の感熱発色層30、第2の中間層25、第2の感熱発色層20、第1の中間層15、第1の感熱発色層10、保護中間層5、及び保護層1がこの順に積層して配置されている。以下、支持体50に近い方を下層とし、反対側を上層とする。本発明の実施形態である感熱記録体100は、図1に示すような第3の感熱発色層30、第2の中間層25、保護中間層5、及び保護層1は設けられていなくてもよい。

10

【0105】

すなわち、最下層以外の感熱発色層(第2の感熱発色層20及び第1の感熱発色層10)には、ラジカル重合性化合物及び光ラジカル重合開始剤が含有されている。保護中間層5には、屋外に設置される場合などを考慮し、耐光性を向上させるために紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。但し、保護中間層5の波長365nmの光の透過率は、10%以上とすることが好ましい。第2の中間層25は、第2の感熱発色層20と第3の感熱発色層30との接触に起因する色濁りの発生を抑制するための層である。第2の中間層25は、25で固体の樹脂で構成されていることが好ましい。

20

【0106】

支持体50は、感熱発色層用の塗布液(感熱発色性組成物)を用いた塗工膜を形成可能な材料で構成されたものであればよい。支持体50の構成材料としては、紙、合成紙、各種のプラスチックなどを挙げることができる。プラスチックとしては、PET(ポリエチレンテレフタレート)、OPP(オリエンテッドポリプロピレン)などを挙げることができる。支持体50の表面には、必要に応じて、コロナ放電処理、サンドブラスト処理、プライマー処理(下塗層の積層)などを施すことが好ましい。これらの処理を施すことで、支持体50の表面の濡れ性を改良したり、粗面化又は易接着化したりすることができ、感熱発色性組成物による塗工膜の形成性を高めることが可能である。

30

【0107】

支持体50上に感熱発色性組成物を塗布又は印刷することで、塗工膜を形成することができる。感熱発色性組成物を塗布又は印刷する手段としては、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースロールコーター、ダイコーター、オフセット印刷機、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、凸版印刷機、シルクスクリーン印刷機などを挙げることができる。中間層(保護中間層を含む)や保護層は、感熱発色性組成物を調製する方法と同様の方法によって調製される中間層組成物やオーバーコート組成物を用いて形成することができる。これらの中間層組成物やオーバーコート組成物を所定の箇所に塗工することで、塗膜を形成することができる。各塗膜を形成した後、乾燥することで、それぞれの層を形成することができる。塗膜は1層ずつ塗布及び乾燥してもよく、同一の塗布液を2回以上に分けて塗布及び乾燥してもよい。さらに、2以上の塗布液を同時に塗布する同時多層塗布を行ってもよい。各層をそれぞれ形成した後や、全ての層を形成した後などの任意の過程で、スーパーカレンダーやソフトカレンダーなどの既知の方法によって平滑化処理することが好ましい。表面平滑化処理することで、記録感度を向上させることができるとともに、形成される画像の均一性を高めることができる。

40

【0108】

<画像形成方法>

次に、本発明の画像形成方法について説明する。本発明の画像形成方法は、前述の感熱

50

記録体 100 を加熱して、第 1 の感熱発色層 10 を発色させる工程 (a) と、発色した感熱発色層 10 に、第 1 の紫外線 1 を照射して、第 1 の感熱発色層 10 中のラジカル重合性化合物を重合する工程 (b) と、を有する。さらに、本発明の画像形成方法は、紫外線を照射した後の感熱記録体 100 を加熱して、第 2 の感熱発色層 20 を発色させる工程 (c) と、発色した第 2 の感熱発色層 20 に第 2 の紫外線 2 を照射して、第 2 の感熱発色層 20 中のラジカル重合性化合物を重合する工程 (d) と、を有する。そして、工程 (c) では、第 1 の紫外線 1 を照射した後の感熱記録体 100 を、工程 (a) での感熱記録体 100 の加熱温度よりも高い温度で加熱して、第 2 の感熱発色層 20 を発色させる。また、工程 (d) では、発色した第 2 の感熱発色層 20 に、第 1 の紫外線 1 よりも長い波長の第 2 の紫外線 2 を照射して、第 2 の感熱発色層 20 中のラジカル重合性化合物を重合する。なお、第 2 の感熱発色層 20 と支持体 50 の間に、支持体から遠い順に配置される第 2 の中間層 25 及び第 3 の感熱発色層 30 を備える感熱記録体 100 を用いる場合には、さらに、工程 (d) で第 2 の紫外線 2 を照射した後の感熱記録体 100 を加熱して、第 3 の感熱発色層 30 を発色させる工程 (e) を有する。

10

【 0 1 0 9 】

感熱記録体 100 を加熱するには、例えば、サーマルヘッドを使用し、印加電圧を一定として 1 パルスの幅と繰返し回数を制御する。また、印加電圧を変更して 1 パルスの幅を固定して制御する。このように制御することで、付与する熱エネルギーを適宜設定しながら画像を形成することができる。

【 0 1 1 0 】

画像形成方法の詳細について、図面を参照しながら具体的に説明する。図 1 に示す感熱記録体 100 に画像を形成する場合、まず、第 2 の感熱発色層 20 及び第 3 の感熱発色層 30 の発色開始温度に達しないが、第 1 の感熱発色層 10 の発色開始温度に達する熱エネルギーを付与することで、第 1 の感熱発色層 10 を発色させる (工程 (a))。次いで、第 1 の感熱発色層 10 中の光ラジカル重合開始剤が反応しうる波長の第 1 の紫外線を照射して第 1 の感熱発色層 10 中のラジカル重合性化合物を重合させ、第 1 の感熱発色層 10 を定着させる (工程 (b))。定着した第 1 の感熱発色層 10 は、それ以降、発色開始温度に達する熱エネルギーが付与されたとしてもさらに発色することはない。その後、第 3 の感熱発色層 30 の発色開始温度に達しないが、第 2 の感熱発色層 20 の発色開始温度に達する熱エネルギーを付与することで、第 2 の感熱発色層 20 を発色させる (工程 (c))。そして、第 2 の感熱発色層 20 中の光ラジカル重合開始剤が反応しうる波長の第 2 の紫外線を照射して第 2 の感熱発色層 20 中のラジカル重合性化合物を重合させ、第 2 の感熱発色層 20 を定着させる (工程 (d))。次いで、第 3 の感熱発色層 30 の発色開始温度に達する熱エネルギーを付与することで、第 3 の感熱発色層 30 を発色させる (工程 (e))。

20

30

【 0 1 1 1 】

第 2 の感熱発色層 20 に照射する第 2 の紫外線の波長は、第 1 の感熱発色層 10 に照射する第 1 の紫外線の波長より 20 nm 以上長いことが、色濁りの発生をさらに抑制する観点から好ましい。また、第 1 の感熱発色層 10 に照射する第 1 の紫外線の第 1 の中間層 15 における透過率が 5 % 以下であり、第 2 の感熱発色層 20 に照射する第 2 の紫外線の第 1 の中間層 15 における透過率が 20 % 以上であることが、色濁りの発生をさらに抑制する観点から好ましい。そして、第 1 の感熱発色層 10 に照射する第 1 の紫外線の波長は、345 nm 以上 385 nm 以下であることが好ましく、355 nm 以上 375 nm 以下であることより好ましく、365 nm であることがさらに好ましい。また、第 2 の感熱発色層 20 に照射する第 2 の紫外線の波長は、385 nm 超 425 nm 以下であることが好ましく、395 nm 以上 415 nm 以下であることがより好ましく、405 nm であることがさらに好ましい。第 1 の感熱発色層 10 及び第 2 の感熱発色層 20 に照射する第 1 及び第 2 の紫外線の波長を、それぞれ上記の範囲とすることで、色濁りの発生をさらに抑制することができる。なお、本明細書における紫外線の波長とは、照射する紫外線のピーク波長を意味する。

40

50

【0112】

工程(a)での感熱記録体100の加熱温度よりも、工程(c)での感熱記録体100の加熱温度の方が高い。また、工程(a)での感熱記録体100の加熱温度が120以上140以下であり、工程(c)での感熱記録体100の加熱温度が150以上170未満であることが好ましい。

【0113】

第2の感熱発色層20と支持体の間に第2の中間層25及び第3の感熱発色層30を備える感熱記録体100を用いる場合には、工程(c)での感熱記録体100の加熱温度よりも、工程(e)での感熱記録体100の加熱温度のほうが高いことが好ましい。さらに、工程(e)での感熱記録体100の加熱温度は、165以上であることが好ましい。

10

【実施例】

【0114】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。成分量に関して「部」及び「%」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【0115】

(実施例1)

[第1の感熱発色層用の塗布液の調製]

下記材料を混合して溶解させ、[油相A1]液、[油相B1]液、及び[水相C]液をそれぞれ調製した。

20

【0116】

[油相A1]液：電子供与性染料前駆体を含む組成物

- ・電子供与性染料前駆体(YELLOW435、福井山田化学工業製) 40部
- ・ラジカル重合性化合物(SR355、アルケマ製) 47部
- ・光ラジカル重合開始剤(Omnirad 184、iGM Resin製) 13部
- ・酢酸エチル 120部

【0117】

[油相B1]液：電子受容性化合物を含む組成物

- ・電子受容性化合物(D-8、日本曹達製) 40部
- ・ラジカル重合性化合物(SR355、アルケマ製) 47部
- ・光ラジカル重合開始剤(Omnirad 184、iGM Resin製) 13部
- ・酢酸エチル 120部

30

【0118】

[水相C]液

- ・ポリビニルアルコール(クラレポパール5-88、クラレ製) 2.5部
- ・ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 1.0部
- ・ポリアクリル酸ナトリウム(アロンT-50、東亜合成製) 1.0部
- ・ほう酸 0.02部
- ・四ほう酸ナトリウム10水和物 0.02部
- ・水 95.5部

40

【0119】

[油相A1]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー(UH-600S、エスエムテール製)を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、電子供与性染料前駆体含有粒子分散液を得た。粒子径分布測定装置(ナノトラック、マイクロトラック社製)を使用して測定した、電子供与性染料前駆体含有粒子分散液中の粒子の粒子径(D50)は、150nmであった。

【0120】

[油相B1]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー(UH-600S、エスエムテール製)を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、電子受容性化合物含有粒子分散液を得た。粒

50

子径分布測定装置（ナノトラック、マイクロトラック社製）を使用して測定した、電子受容性化合物含有粒子分散液中の粒子の粒子径（D50）は、140nmであった。

【0121】

調製した電子供与性染料前駆体含有粒子分散液10部と電子受容性化合物含有粒子分散液40部を混合して、第1の感熱発色層用の塗布液を得た。

【0122】

[第2の感熱発色層用の塗布液の調製]

下記材料を混合して溶解させ、[油相A2]液及び[油相B2]液をそれぞれ調製した。

【0123】

[油相A2]液：電子供与性染料前駆体を含む組成物

- | | | |
|--------------------------------------|------|----|
| ・電子供与性染料前駆体（RED-40、山本化成製） | 40部 | 10 |
| ・ラジカル重合性化合物（SR355、アルケマ製） | 47部 | |
| ・光ラジカル重合開始剤（Omni-rad 184、iGM Resin製） | 13部 | |
| ・酢酸エチル | 120部 | |

【0124】

[油相B2]液：電子受容性化合物を含む組成物

- | | | |
|--------------------------------------|------|----|
| ・電子受容性化合物（D-90、日本曹達製） | 40部 | |
| ・ラジカル重合性化合物（SR355、アルケマ製） | 47部 | |
| ・光ラジカル重合開始剤（Omni-rad 184、iGM Resin製） | 13部 | |
| ・酢酸エチル | 120部 | 20 |

【0125】

[油相A2]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー（UH-600S、エスエムテレー製）を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、電子供与性染料前駆体含有粒子分散液を得た。粒子径分布測定装置（ナノトラック、マイクロトラック社製）を使用して測定した、電子供与性染料前駆体含有粒子分散液中の粒子の粒子径（D50）は、150nmであった。

【0126】

[油相B2]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー（UH-600S、エスエムテレー製）を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、電子受容性化合物含有粒子分散液を得た。粒子径分布測定装置（ナノトラック、マイクロトラック社製）を使用して測定した、電子受容性化合物含有粒子分散液中の粒子の粒子径（D50）は、140nmであった。

【0127】

調製した電子供与性染料前駆体含有粒子分散液10部と電子受容性化合物含有粒子分散液40部を混合して、第2の感熱発色層用の塗布液を得た。

【0128】

[第1の中間層用の塗布液の調製]

下記材料を混合して溶解させ、[油相D]液を調製した。

[油相D]液：紫外線吸収剤を含む組成物

- | | | |
|----------------------------------|------|----|
| ・2-オキシフェニルベンゾトリアゾールジフェニルフォスフィネート | 50部 | 40 |
| ・酢酸エチル | 100部 | |

【0129】

[油相D]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー（UH-600S、エスエムテレー製）を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、第1の中間層用の塗布液を得た。

【0130】

[感熱記録体の製造]

厚さ130 μ mの合成紙（ユポ、ユポ製）に、乾燥後の塗布量が11.25g/m²となるように第2の感熱発色層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、第2の感熱発色層を形成した。次いで、形成した第2の感熱発色層上に、乾燥後の塗布量が11.25g/m²

となるように第1の中間層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、第1の中間層を形成した。さらに、形成した第1の中間層上に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m^2 となるように第1の感熱発色層用の塗布液を塗布した後、乾燥して第1の感熱発色層を形成し、感熱記録体を得た。

【0131】

[画像の形成]

図2に示す構成を有する記録装置を使用して画像を形成した。図2に示す記録装置は、1軸ステージ108に設けられた記録ヘッド101を備える。感熱記録体107に対して、1軸ステージ108によって記録ヘッド101を走査することで画像を形成することができる。記録ヘッド101には、走査方向の先頭から順に、第1の感熱発色層10用のサーマルヘッド102、第2の感熱発色層20用のサーマルヘッド104、及び第3の感熱発色層30用のサーマルヘッド106が配置されている。第1の感熱発色層10用のサーマルヘッド102と第2の感熱発色層20用のサーマルヘッド104の間には、第1の感熱発色層10用の紫外線光源103が配置されている。また、第2の感熱発色層20用のサーマルヘッド104と第3の感熱発色層30用のサーマルヘッド106の間には、第2の感熱発色層20用の紫外線光源105が配置されている。サーマルヘッド102, 104, 106としては、京セラ製のサーマルヘッド(商品名「KPZ-48」、有効記録幅48mm、総ドット数384)を用いた。サーマルヘッド102, 104, 106の温度は、印加する電圧のパルス幅で制御した。感熱記録体107に画像を形成する際には、サーマルヘッド102, 104, 106を感熱記録体107に接触させた状態で、感熱記録体107の感熱発色層に熱パルスを印加する。これにより、感熱記録体107に所望とする画像を形成することができる。紫外線光源103, 105としては、日亜化学工業製の光源(商品名「NCSU275」、波長365nm、375nm、385nm、395nm、及び405nmの4種類から適宜選択)を用いた。感熱記録体107に対する記録ヘッド101の走査速度は、100mm/minとした。

【0132】

サーマルヘッド102の温度を、画像記録部の温度が130となるように設定した。また、サーマルヘッド104の温度を、画像記録部の温度が160となるように設定した。なお、サーマルヘッド106は使用しなかった。サーマルヘッドに印加する電圧のパルス幅のデューティーは、約50%(加熱時間中の電圧を印加している時間の割合)に設定した。紫外線光源103の波長は365nmとし、紫外線光源105の波長は405nmとし、記録中に点灯するように設定した。

【0133】

上記の条件により、3cm×3cmのベタ画像を感熱記録体107に形成した。図3は、画像を形成した感熱記録体107を示す模式図である。図3に示すように、第1の感熱発色層による画像202と、第2の感熱発色層による画像203を感熱記録体107に形成した。なお、第3の感熱発色層による画像204は形成しなかった。

【0134】

[発色性及び色濁りの評価]

反射濃度計(商品名「Xrite530」、サカタインクスエンジニアリング製)を使用して、形成した画像(図3中、画像202の領域と画像203の領域)の光学反射濃度を測定した。画像202の領域(以下「領域202」という)のイエロー(Y)の光学反射濃度は高く、良好に発色していた。画像203の領域(以下「領域203」という)のマゼンタ(M)の光学反射濃度も高く、比較的良好に発色していた。また、領域203でのイエローの光学反射濃度は低めであり、領域203でのマゼンタ発色時のイエローによる色濁りはほとんど生じていなかった。

【0135】

(実施例2)

2-オキシフェニルベンゾトリアゾールジフェニルフォスフィネートの量を200部に変更したこと以外は、前述の実施例1と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感

熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域 203 のマゼンタの光学反射濃度が向上した。第 1 の中間層の紫外線（波長 365 nm）の透過率が 5 % 以下、かつ紫外線（波長 405 nm）の透過率が 20 % 以上になったためと考えられる。

【0136】

（実施例 3）

一般式（3）で表される化合物に該当する UVA-935LH（BASF 製）100 部を紫外線吸収剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域 203 のマゼンタの光学反射濃度がさらに向上した。第 1 の中間層の紫外線（波長 365 nm）の透過率がさらに低下したためと考えられる。

10

【0137】

（実施例 4）

一般式（4）で表される化合物に該当するサリチル酸メチル 100 部を紫外線吸収剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 3 と同等の効果を得ることができた。

【0138】

（実施例 5）

一般式（5）で表される化合物に該当する Uvinul 3035（BASF 製）100 部を紫外線吸収剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 3 と同等の効果を得ることができた。

20

【0139】

（実施例 6）

ルチル型酸化チタン 100 部を紫外線吸収剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 3 と同等の効果を得ることができた。

【0140】

（実施例 7）

ジフェニル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキサイドを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域 203 のイエローの光学反射濃度が低下し、マゼンタ発色時のイエローによる色濁りがさらに抑制された。光ラジカル重合開始剤を変更したことで、感熱発色層の定着性が向上したためと考えられる。

【0141】

（実施例 8）

フェニルビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキサイドを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

40

【0142】

（実施例 9）

2-クロロチオキサントンを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

【0143】

50

(実施例 10)

2, 4 - ジエチルチオキサントンを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

【0144】

(実施例 11)

イソプロピルチオキサントンを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

10

【0145】

(実施例 12)

4 - フェニルベンゾフェノン を光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

【0146】

(実施例 13)

4 - (4 - メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン を光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

20

【0147】

(実施例 14)

4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン を光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

【0148】

(実施例 15)

2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノンを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

【0149】

(実施例 16)

2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 を光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

40

【0150】

(実施例 17)

2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンを光ラジカル重合開始剤として用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例 7 と同等の効果を得ることができた。

【0151】

(実施例 18)

50

一般式(1)で表される化合物に該当するTinuvin PS (BASF製) 100部を紫外線吸収剤として用いたこと以外は、前述の実施例7と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例1と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域203のマゼンタの光学反射濃度がさらに向上した。第1の中間層の紫外線(波長365nm)の透過率がさらに低下したためと考えられる。

【0152】

(実施例19)

一般式(1)で表される化合物に該当するTinuvin 460 (BASF製) 100部を紫外線吸収剤として用いたこと以外は、前述の実施例7と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例1と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、実施例18と同等の効果を得ることができた。

10

【0153】

(実施例20)

[第3の感熱発色層用の塗布液の調製]

下記材料を混合して溶解させ、[油相A1]液、[油相B1]液、及び[水相C]液をそれぞれ調製した。

【0154】

[油相A1]液：電子供与性染料前駆体を含む組成物

・電子供与性染料前駆体(GN-2、山本化成製)	40部	
・非晶性ポリエステル(パイロン220、東洋紡績製)	60部	20
・酢酸エチル	120部	

【0155】

[油相B1]液：電子受容性化合物を含む組成物

・電子受容性化合物(TGSH(H)、日本化薬製)	40部	
・非晶性ポリエステル(パイロン220、東洋紡績製)	60部	
・酢酸エチル	120部	

【0156】

[水相C]液

・ポリビニルアルコール(クラレポパール5-88、クラレ製)	2.5部	
・ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム	1.0部	30
・ポリアクリル酸ナトリウム(アロンT-50、東亜合成製)	1.0部	
・ほう酸	0.02部	
・四ほう酸ナトリウム10水和物	0.02部	
・水	95.5部	

【0157】

[油相A1]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー(UH-600S、エスエムテレー製)を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、電子供与性染料前駆体含有粒子分散液を得た。粒子径分布測定装置(ナノトラック、マイクロトラック社製)を使用して測定した、電子供与性染料前駆体含有粒子分散液中の粒子の粒子径(D50)は、150nmであった。

40

【0158】

[油相B1]液80部と[水相C]液100部を混合した後、超音波ホモジナイザー(UH-600S、エスエムテレー製)を使用して乳化した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して酢酸エチルを減圧除去して、電子受容性化合物含有粒子分散液を得た。粒子径分布測定装置(ナノトラック、マイクロトラック社製)を使用して測定した、電子受容性化合物含有粒子分散液中の粒子の粒子径(D50)は、140nmであった。

【0159】

調製した電子供与性染料前駆体含有粒子分散液10部と電子受容性化合物含有粒子分散液40部を混合して、第3の感熱発色層用の塗布液を得た。

【0160】

50

[第 2 の中間層用の塗布液の調製]

ポリビニルアルコールを純水に溶解して 10% ポリビニルアルコール水溶液を調製し、これを第 2 の中間層用の塗布液とした。

【 0 1 6 1 】

[第 1 の感熱発色層用の塗布液、第 2 の感熱発色層用の塗布液、第 1 の中間層用の塗布液]

実施例 19 で用いた第 1 の感熱発色層用の塗布液、第 2 の感熱発色層用の塗布液、及び第 1 の中間層用の塗布液と同一のものを用意した。

【 0 1 6 2 】

[感熱記録体の製造]

厚さ 130 μm の合成紙（ユボ、ユボ製）に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m² となるように第 3 の感熱発色層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、第 3 の感熱発色層を形成した。次いで、形成した第 3 の感熱発色層上に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m² となるように第 2 の中間層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、第 2 の中間層を形成した。さらに、形成した第 2 の中間層上に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m² となるように第 2 の感熱発色層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、第 2 の感熱発色層を形成した。次いで、形成した第 2 の感熱発色層上に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m² となるように第 1 の中間層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、第 1 の中間層を形成した。さらに、形成した第 1 の中間層上に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m² となるように第 1 の感熱発色層用の塗布液を塗布した後、乾燥して第 1 の感熱発色層を形成し、感熱記録体を得た。

【 0 1 6 3 】

[画像の形成]

実施例 1 で使用した記録装置と同一の記録装置（図 2）を使用して画像を形成した。なお、サーマルヘッド 106 の温度を、画像記録部の温度が 170 となるように設定した。実施例 1 の場合と同様の条件で、3 cm × 3 cm のベタ画像を感熱記録体に形成した。図 3 に示すように、第 1 の感熱発色層による画像 202、第 2 の感熱発色層による画像 203、及び第 3 の感熱発色層による画像 204 を感熱記録体 107 に形成した。

【 0 1 6 4 】

[発色性及び色濁りの評価]

反射濃度計（商品名「Xrite 530」、サカタインクスエンジニアリング製）を使用して、形成した画像（図 3 中、領域 202、領域 203、及び画像 204 の領域）の光学反射色濃度を測定した。領域 202 及び領域 203 の発色性及び色濁りの抑制は、実施例 19 と同等であった。そして、画像 204 の領域（以下、「領域 204」とも記す）のシアン（C）の光学反射濃度が高く、極めて良好に発色していた。また、領域 204 でのシアン発色時の色濁りはほとんど生じていなかった。

【 0 1 6 5 】

（実施例 21）

[保護層用の塗布液の調製]

下記材料を混合して溶解させ、保護層用の塗布液を調製した。

【 0 1 6 6 】

- ・アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマー Z - 200、日本合成化学製）の 10% 水溶液 350 部
- ・無定形シリカ（ミズカシル P - 603、水沢化学工業製） 66 部
- ・ステアリン酸亜鉛の 36% 水分散物 6 部

【 0 1 6 7 】

[保護中間層用の塗布液の調製]

Tinuvin 479 - DW (N) (BASF 製) を純水に分散させて 10% 水分散液を調製し、これを保護中間層用の塗布液とした。

【 0 1 6 8 】

[感熱記録体の製造]

実施例 20 で製造した感熱記録体と同一の感熱記録体の第 1 の感熱発色層に、乾燥後の塗布量が 11.25 g/m^2 となるように保護中間層用の塗布液を塗布した後、乾燥して、保護中間層を形成した。さらに、形成した保護中間層上に、乾燥後の塗布量が 1 g/m^2 となるように保護層用の塗布液を塗布した後、乾燥して保護層を形成し、感熱記録体を得た。

【0169】

[画像の形成]

実施例 20 の場合と同様にして、図 3 に示すような、第 1 の感熱発色層による画像 202、第 2 の感熱発色層による画像 203、及び第 3 の感熱発色層による画像 204 を感熱記録体に形成した。

【0170】

[耐擦過性の評価]

画像の形成後、3 分以内に、画像上に OK トップコート + (王子製紙製、坪量 105 g/m^2) を重ね、さらにその上に 500 g の錘を接地面積が 12.6 cm^2 となるように乗せた。そして、画像を記録した感熱記録体と OK トップコート + の間の相対速度が 10 cm/s となるように 1 回擦る耐擦過性試験を行った。その後、OK トップコート + 上の錘が乗っていた 12.6 cm^2 内に付着した色素をスキャナ (複合機 iR3245F、キヤノン製、 600 dpi 、グレイスケール、写真モード) で読み取った。そして、256 階調で輝度 128 より低い部分の面積が占める割合 (色素付着面積割合) を算出した。その結果、保護層を有しない実施例 20 の感熱記録体の色素付着面積割合が 2% 以上であったのに対し、保護層を有する実施例 21 の感熱記録体の色素付着面積割合は 2% 未満であった。

【0171】

[耐光性の評価]

サンシャインロングライフカーボンアーク灯 (255 W/m^2) を使用して形成した画像に光を 5 時間照射する耐光性試験を行った後、画像の光学反射濃度を測定した。そして、耐光性試験前の画像の光学反射濃度との差を算出した。その結果、保護中間層を有しない実施例 20 の感熱記録体では、光学反射濃度が約 0.5 低下したのに対し、保護中間層を有する実施例 21 の感熱記録体では光学反射濃度が低下しなかった。

【0172】

[発色性及び色濁りの評価]

実施例 20 の場合と同様にして、形成した画像 (図 3 中、領域 202、領域 203、及び領域 204) の光学反射色濃度を測定した。その結果、領域 203 及び領域 204 でイエローの色濁りが僅かに生じた。保護中間層の波長 365 nm の紫外線透過率が低く、第 1 の感熱発色層の定着がやや不十分であったためと考えられる。

【0173】

(実施例 22)

Tinuvin 400 (BASF 製) の 10% 水分散液 (365 nm の紫外線透過率約 50%) を保護中間層 5 用の塗布液として用いたこと以外は、前述の実施例 21 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 21 と同様にして画像の形成及び各種評価を行った。その結果、耐光性試験後でも画像の光学反射濃度は低下しなかった。また、領域 203 及び領域 204 でイエローの色濁りが改善された。保護中間層の波長 365 nm の紫外線透過率が高くなったため、第 1 の感熱発色層の定着が十分になったためと考えられる。

【0174】

(実施例 23)

UVECOAT 9146 (ダイセルオルネクス製) をラジカル重合性化合物として用いたこと以外は、前述の実施例 22 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 21 と同様にして画像の形成及び各種評価を行った。その結果、各感熱発色層の定着性が向上し、色濁りが改善した。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

(実施例 2 4)

P 1 7 3 1 (東京化成製) を電子供与性染料前駆体として用いたこと以外は、前述の実施例 2 3 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 2 1 と同様にして画像の形成及び各種評価を行った。その結果、実施例 2 3 と同等の効果をj得ることができた。

【 0 1 7 6 】

(実施例 2 5)

P 2 0 5 7 (東京化成製) を電子供与性染料前駆体として用いたこと以外は、前述の実施例 2 3 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて、前述の実施例 2 1 と同様にして画像の形成及び各種評価を行った。その結果、実施例 2 3 と同等の効果をj得ることができた。

10

【 0 1 7 7 】

(比較例 1)

電子供与性染料前駆体を用いなかったこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例 1 と同様にして画像を形成しようとしたが、発色しなかった。

【 0 1 7 8 】

(比較例 2)

電子受容性化合物を用いなかったこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例 1 と同様にして画像を形成しようとしたが、発色しなかった。

20

【 0 1 7 9 】

(比較例 3)

ラジカル重合性化合物を用いなかったこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、第 1 の感熱発色層が定着しなかったため、マゼンタ発色時にイエローの色濁りが生じた。

【 0 1 8 0 】

(比較例 4)

光ラジカル重合開始剤を用いなかったこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、第 1 の感熱発色層が定着しなかったため、マゼンタ発色時にイエローの色濁りが生じた。

30

【 0 1 8 1 】

(比較例 5)

第 1 の中間層を形成しなかったこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、第 1 の感熱発色層 1 0 を定着させる際に第 2 の感熱発色層も定着してしまい、マゼンタが発色しなかった。

40

【 0 1 8 2 】

(比較例 6)

紫外線吸収能を有しないポリビニルアルコールの 1 0 % 溶液を用いて第 1 の中間層を形成したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例 1 と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、第 1 の感熱発色層を定着させる際に第 2 の感熱発色層も定着してしまい、マゼンタが発色しなかった。

【 0 1 8 3 】

(比較例 7)

ラジカル重合性化合物及び光ラジカル重合開始剤に代えて、高沸点溶媒である 1 - メチ

50

ルプロピルフェニルフェニルメタン及び1-(1-メチルプロピルフェニル)-2-フェニルエタンの混合物8部を用いた。このこと以外は、前述の実施例1と同様にして感熱記録体を得た。上記の混合物としては、商品名「日石ハイゾールSAS-310(日本石油化学製)を用いた。また、得られた感熱記録体を用いて前述の実施例1と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、第1の感熱発色層が定着しなかったため、マゼンタ発色時にイエローの色濁りが生じた。

【0184】

(実施例26)

サーマルヘッド102の温度を、画像記録部の温度が115 となるように設定したこと以外は、前述の実施例23と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域202のイエローの発色性に差は生じなかったが、マゼンタの色濁りが抑制された。また、領域203のマゼンタの発色性に差は生じなかったが、イエローの色濁りが抑制された。実施例23と比較すると、第1の感熱発色層の加熱温度が低くなったことが、色濁りの抑制に寄与したと考えられる。

10

【0185】

(実施例27)

サーマルヘッド102の温度を画像記録部の温度が145 となるように設定したこと以外は、前述の実施例26と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域202のイエローの発色性が向上した。但し、領域202でマゼンタの色濁りが僅かに発生した。第1の感熱発色層の加熱温度が高くなったためと考えられる。

20

【0186】

(実施例28)

サーマルヘッド102の温度を画像記録部の温度が130 となるように設定した。また、サーマルヘッド104の温度を画像記録部の温度が146 となるように設定した。これらのこと以外は、前述の実施例26と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域202のイエローの発色性は、実施例27と同等であった。一方、領域202でのマゼンタの色濁りが抑制された。第1の感熱発色層の加熱温度が低くなったためと考えられる。なお、第1の感熱発色層の加熱温度やや低下したが、発色に影響を与えるほどではなかった。

【0187】

(実施例29)

サーマルヘッド104の温度を画像記録部の温度が165 となるように設定したこと以外は、前述の実施例28と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域202のイエローの発色性及び色濁りの抑制は、実施例28と同等であった。また、領域203のマゼンタの発色性がやや向上したが、シアンの色濁りが僅かに発生した。第2の感熱発色層の加熱温度が高くなったため、第3の感熱発色層も僅かに発色したと考えられる。

30

【0188】

(実施例30)

サーマルヘッド104の温度を画像記録部の温度が160 となるように設定した。また、サーマルヘッド106の温度を画像記録部の温度が167 になるように設定した。これらのこと以外は、前述の実施例29と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域202のイエローの発色性及び色濁りの抑制は、実施例29と同等であった。また、領域203のマゼンタの発色性がやや低下したが、シアンの色濁りが抑制された。そして、領域204のシアンの発色性がやや低下した。第3の感熱発色層の加熱温度がやや低下したためと考えられる。

40

【0189】

(比較例8)

サーマルヘッド102の温度を、画像記録部の温度が115 となるように設定した。また、サーマルヘッド104の温度を、画像記録部の温度が160 となるように設定した。なお、サーマルヘッド106は使用しなかった。サーマルヘッドに印加する電圧のパ

50

ルス幅のデューティを約50%に設定した。紫外線光源103の波長は405nmとし、紫外線光源105の波長は395nmとし、記録中に点灯するように設定した。これらのこと以外は、前述の実施例26と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域203のマゼンタが発色しなかった。紫外線光源103の波長を405nmとしたため、第1の感熱発色層を定着させる際に第2の感熱発色層も定着してしまったと考えられる。

【0190】

(比較例9)

サーマルヘッド102の温度を、画像記録部の温度が160 となるように設定した。また、サーマルヘッド104の温度を、画像記録部の温度が115 となるように設定した。なお、サーマルヘッド106は使用しなかった。サーマルヘッドに印加する電圧のパルス幅のデューティを約50%に設定した。紫外線光源103の波長は395nmとし、紫外線光源105の波長は405nmとし、記録中に点灯するように設定した。これらのこと以外は、前述の実施例26と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域202でマゼンタの色濁りが発生した。また、領域203のマゼンタが発色しなかった。第1の感熱発色層の加熱温度が高かったために第2の感熱発色層が同時に発色したこと、及び第2の感熱発色層の加熱温度が低かったために発色しなかったことが原因であると考えられる。

10

【0191】

(比較例10)

紫外線光源103及び紫外線光源105を使用しなかったこと以外は、前述の実施例26と同様にして画像の形成及び評価を行った。その結果、領域203でイエローの色濁りが発生した。紫外線照射による感熱発色層の定着を行わなかったためと考えられる。

20

【0192】

以上の実施例及び比較例の結果をまとめたものを表1-1~1-4、表2-1、2-2に示す。また、実施例及び比較例で使用した各成分(表1-1~1-4中の略号)の詳細を表3~7に示す。

【0193】

30

40

50

表1-1: 感熱記録体の構成、画像形成条件

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
保護層		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
保護中間層	紫外線吸収剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
第1の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	電子受容性化合物	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	ラジカル重合性化合物	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	光ラジカル重合開始剤	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
第1の中間層	紫外線吸収剤	U-3	U-5	U-7	U-8	U-9	U-10	U-7	U-7	U-7	U-7	U-7	U-7	
第2の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	電子受容性化合物	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	ラジカル重合性化合物	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	光ラジカル重合開始剤	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
第2の中間層	紫外線吸収剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
第3の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	電子受容性化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
サーマルヘッド ¹⁰² の温度(°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
紫外線光源 ¹⁰³ の波長(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
サーマルヘッド ¹⁰⁴ の温度(°C)		160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
紫外線光源 ¹⁰⁵ の波長(nm)		405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405
サーマルヘッド ¹⁰⁶ の温度(°C)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【 0 1 9 4 】

50

表1-2: 感熱記録体の構成、画像形成条件

		実施例											
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
保護層		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり
保護中間層	紫外線吸収剤	-	-	-	-	-	-	-	U-1	U-12	U-12	U-12	U-12
第1の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-2	Y-3
	電子受容性化合物	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	ラジカル重合性化合物	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-1	P-1
	光ラジカル重合開始剤	I-9	I-10	I-11	I-12	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2
第1の中間層	紫外線吸収剤	U-7	U-7	U-7	U-7	U-6	U-4	U-4	U-4	U-4	U-4	U-4	U-4
第2の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	電子受容性化合物	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	ラジカル重合性化合物	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-1	P-1
	光ラジカル重合開始剤	I-9	I-10	I-11	I-12	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2
第2の中間層	紫外線吸収剤	-	-	-	-	-	-	U-11	U-11	U-11	U-11	U-11	U-11
第3の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	-	-	-	-	-	-	C	C	C	C	C	C
	電子受容性化合物	-	-	-	-	-	-	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3
サーマルヘッド102の温度(°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
紫外線光源103の波長(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
サーマルヘッド104の温度(°C)		160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
紫外線光源105の波長(nm)		405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405
サーマルヘッド106の温度(°C)		-	-	-	-	-	-	170	170	170	170	170	170

【 0 1 9 5 】

10

20

30

40

50

表1-3: 感熱記録体の構成、画像形成条件

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
保護層		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
保護中間層	紫外線吸収剤	-	-	-	-	-	-	-
第1の感熱 発色層	電子供与性 染料前駆体	-	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	電子受容 性化合物	D-1	-	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	ラジカル重合 性化合物	P-2	P-2	-	P-2	P-2	P-2	P-3
	光ラジカル重 合開始剤	I-1	I-1	I-1	-	I-1	I-1	
第1の中間層	紫外線吸収剤	U-2	U-2	U-2	U-2		U-11	U-2
第2の感熱 発色層	電子供与性 染料前駆体	-	M	M	M	M	M	M
	電子受容 性化合物	D-2	-	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	ラジカル重合 性化合物	P-2	P-2	-	P-2	P-2	P-2	P-3
	光ラジカル重 合開始剤	I-1	I-1	I-1	-	I-1	I-1	-
第2の中間層	紫外線吸収剤	-	-	-	-	-	-	-
第3の感熱 発色層	電子供与性 染料前駆体	-	-	-	-	-	-	-
	電子受容 性化合物	-	-	-	-	-	-	-
サーマルヘッド ¹⁰² の温度(°C)		130	130	130	130	130	130	130
紫外線光源103 の波長(nm)		365	365	365	365	365	365	365
サーマルヘッド ¹⁰⁴ の温度(°C)		160	160	160	160	160	160	160
紫外線光源105 の波長(nm)		405	405	405	405	405	405	405
サーマルヘッド ¹⁰⁶ の温度(°C)		-	-	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【 0 1 9 6 】

50

表1-4: 感熱記録体の構成、画像形成条件

		実施例					比較例		
		26	27	28	29	30	8	9	10
保護層		あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし
保護中間層	紫外線吸収剤	U-12	U-12	U-12	U-12	U-12	-	-	-
第1の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	電子受容性化合物	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	ラジカル重合性化合物	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	光ラジカル重合開始剤	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2
第1の中間層	紫外線吸収剤	U-4	U-4	U-4	U-4	U-4	U-2	U-2	U-2
第2の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	M	M	M	M	M	M	M	M
	電子受容性化合物	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	ラジカル重合性化合物	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	光ラジカル重合開始剤	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2	I-2
第2の中間層	紫外線吸収剤	U-11	U-11	U-11	U-11	U-11	-	-	-
第3の感熱発色層	電子供与性染料前駆体	C	C	C	C	C	-	-	-
	電子受容性化合物	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	-	-	-
サーマルヘッド ¹⁰² の温度(°C)		115	145	130	130	130	115	160	115
紫外線光源 ¹⁰³ の波長(nm)		365	365	365	365	365	405	395	-
サーマルヘッド ¹⁰⁴ の温度(°C)		160	160	146	165	160	160	115	160
紫外線光源 ¹⁰⁵ の波長(nm)		405	405	405	405	405	395	405	-
サーマルヘッド ¹⁰⁶ の温度(°C)		170	170	170	170	167	-	-	-

【 0 1 9 7 】

10

20

30

40

50

表2-1: 評価結果

		発色性			色濁り			発色性			色濁り		
		光学反射 濃度*1	光学反射 濃度*2	光学反射 濃度*3	光学反射 濃度*4	光学反射 濃度*5	光学反射 濃度*6	光学反射 濃度*7	光学反射 濃度*8	光学反射 濃度*9			
実施例	1	1.49	0.12	-	1.10	0.50	-	-	-	-			
	2	1.50	0.10	-	1.23	0.53	-	-	-	-			
	3	1.51	0.08	-	1.35	0.52	-	-	-	-			
	4	1.49	0.09	-	1.38	0.52	-	-	-	-			
	5	1.52	0.12	-	1.37	0.52	-	-	-	-			
	6	1.50	0.09	-	1.36	0.52	-	-	-	-			
	7	1.52	0.08	-	1.34	0.32	-	-	-	-			
	8	1.48	0.11	-	1.34	0.32	-	-	-	-			
	9	1.51	0.12	-	1.35	0.30	-	-	-	-			
	10	1.48	0.11	-	1.36	0.33	-	-	-	-			
	11	1.49	0.08	-	1.34	0.31	-	-	-	-			
	12	1.50	0.09	-	1.37	0.32	-	-	-	-			
	13	1.49	0.08	-	1.35	0.30	-	-	-	-			
	14	1.50	0.10	-	1.35	0.29	-	-	-	-			
	15	1.50	0.10	-	1.36	0.31	-	-	-	-			
	16	1.49	0.11	-	1.35	0.31	-	-	-	-			
	17	1.48	0.10	-	1.34	0.31	-	-	-	-			
	18	1.51	0.08	-	1.48	0.33	-	-	-	-			
	19	1.50	0.10	-	1.48	0.33	-	-	-	-			
	20	1.48	0.10	0.09	1.51	0.33	0.09	1.50	0.15	0.10			
	21	1.51	0.09	0.08	1.48	0.40	0.08	1.48	0.22	0.08			
	22	1.49	0.08	0.09	1.52	0.30	0.12	1.51	0.15	0.10			
	23	1.50	0.09	0.11	1.51	0.11	0.12	1.52	0.12	0.10			
	24	1.50	0.11	0.12	1.48	0.08	0.09	1.50	0.10	0.09			
	25	1.48	0.09	0.09	1.48	0.12	0.10	1.50	0.09	0.09			

* 1: 領域202(図3)におけるYの光学反射濃度

* 2: 領域202(図3)におけるMの光学反射濃度

* 3: 領域202(図3)におけるCの光学反射濃度

* 4: 領域203(図3)におけるMの光学反射濃度

* 5: 領域203(図3)におけるYの光学反射濃度

* 6: 領域203(図3)におけるCの光学反射濃度

* 7: 領域204(図3)におけるCの光学反射濃度

* 8: 領域204(図3)におけるYの光学反射濃度

* 9: 領域204(図3)におけるMの光学反射濃度

【 0 1 9 8 】

10

20

30

40

50

表2-2: 評価結果

		発色性		色濁り		発色性		色濁り		
		光学反射濃度*1	光学反射濃度*2	光学反射濃度*3	光学反射濃度*4	光学反射濃度*5	光学反射濃度*6	光学反射濃度*7	光学反射濃度*8	光学反射濃度*9
比較例	1	0.10	0.11	-	0.12	0.12	-	-	-	-
	2	0.12	0.10	-	0.08	0.09	-	-	-	-
	3	1.50	0.08	-	1.48	1.49	-	-	-	-
	4	1.48	0.09	-	1.51	1.52	-	-	-	-
	5	1.51	0.11	-	0.08	0.09	-	-	-	-
	6	1.51	0.08	-	0.12	0.11	-	-	-	-
	7	1.52	0.08	-	1.52	1.49	-	-	-	-
実施例	26	1.34	0.08	0.09	1.37	0.09	0.10	1.49	0.09	0.09
	27	1.52	0.50	0.08	1.37	0.12	0.08	1.50	0.11	0.08
	28	1.49	0.11	0.09	1.35	0.11	0.09	1.50	0.08	0.12
	29	1.48	0.12	0.12	1.52	0.10	0.54	1.48	0.12	0.09
	30	1.49	0.12	0.11	1.49	0.09	0.09	1.41	0.12	0.12
比較例	8	1.35	0.08	-	0.10	0.09	-	-	-	-
	9	1.49	1.52	-	0.09	0.10	-	-	-	-
	10	1.38	0.11	-	1.52	1.50	-	-	-	-

* 1: 領域202(図3)におけるYの光学反射濃度

* 2: 領域202(図3)におけるMの光学反射濃度

* 3: 領域202(図3)におけるCの光学反射濃度

* 4: 領域203(図3)におけるMの光学反射濃度

* 5: 領域203(図3)におけるYの光学反射濃度

* 6: 領域203(図3)におけるCの光学反射濃度

* 7: 領域204(図3)におけるCの光学反射濃度

* 8: 領域204(図3)におけるYの光学反射濃度

* 9: 領域204(図3)におけるMの光学反射濃度

【 0 1 9 9 】

表3: 電子供与性染料前駆体の種類

	製品名	製造元	融点(°C)
C	GN-2	山本化成	170
M	RED-40	山本化成	158
Y-1	YELLOW435	福井山田化学	90~100
Y-2	P1731	東京化成	96
Y-3	P2057	東京化成	83

【 0 2 0 0 】

表4: 電子受容性化合物の種類

	製品名	製造元	融点(°C)
D-1	D-8	日本曹達	128~130
D-2	D-90	日本曹達	117~150
D-3	TGSH(H)	日本化薬	149~155

【 0 2 0 1 】

表5:ラジカル重合性化合物の種類

	製品名	製造元
P-1	UVECOAT9146	ダイセルオルネスク
P-2	SR355	アルケマ
P-3	1-メチルプロピルフェニルフェニルメタン及び 1-(1-メチルプロピルフェニル)-2-フェニルエタンの混合物	-

10

【 0 2 0 2 】

表6:光重合開始剤の種類

	材料名
I-1	製品名「Omnirad 184」(iGM Resin製)
I-2	ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイト
I-3	フェニルピンス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイト
I-4	2-クロロチオキサントン
I-5	2,4-ジエチルチオキサントン
I-6	イソプロピルチオキサントン
I-7	4-フェニルベンゾフェノン
I-8	4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン
I-9	4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン
I-10	2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタン
I-11	2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1
I-12	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン

20

【 0 2 0 3 】

表7:紫外線吸収剤の種類

	製品名	含有量 (部)	365nm 透過率(%)	405nm 透過率(%)
U-1	Tinuvin 479-DW(N)	10	8	98
U-3	2-オキシフェニルベンゾトリアゾールジフェニルフォスフィネート	5	>5	
U-4	Tinuvin 460	10	0	96
U-5	2-オキシフェニルベンゾトリアゾールジフェニルフォスフィネート	20	≤5	≥20
U-6	Tinuvin PS	10	≤5	≥20
U-7	UVA-935LH	10	4	98
U-8	サリチル酸メチル	10	≤5	≥20
U-9	Uvinul 3035	10	≤5	≥20
U-10	ルチル型酸化チタン	10	≤5	≥20
U-11	ホリビニルアルコール	10	100	100
U-12	Tinuvin 400	10	50	100

40

【 符号の説明 】

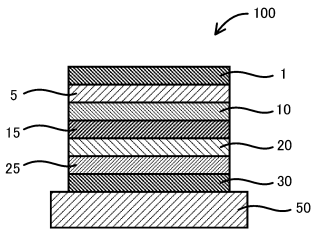
【 0 2 0 4 】

50

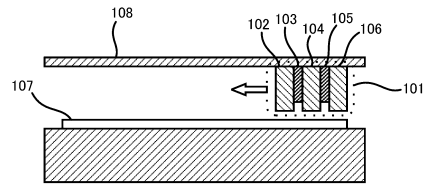
- 1 : 保護層
- 5 : 保護中間層
- 10 : 第1の感熱発色層
- 15 : 第1の中間層
- 20 : 第2の感熱発色層
- 25 : 第2の中間層
- 30 : 第3の感熱発色層
- 50 : 支持体
- 100, 107 : 感熱記録体
- 101 : 記録ヘッド
- 102, 104, 106 : サーマルヘッド
- 103, 105 : 紫外線光源
- 108 : 1軸ステージ
- 202, 203, 204 : 画像

【図面】

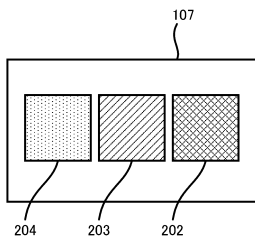
【図1】



【図2】



【図3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 4 1 M

5/44

2 2 0

(72)発明者 愛知 靖浩

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 増田 彩乃

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 大塚 正宣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 吉正 泰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 塚田 剛士

(56)参考文献 特開平11-038607(JP,A)

特開平10-086516(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 4 1 M 5 / 4 2

B 4 1 M 5 / 4 0

B 4 1 M 5 / 3 3 7

B 4 1 M 5 / 4 4