

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-276593
(P2004-276593A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/30	B 4 1 M 5/18 1 0 8	2 H O 2 6
B 4 1 M 5/26	B 4 1 M 5/18 1 0 5	
	B 4 1 M 5/18 F	
	B 4 1 M 5/18 E	
	B 4 1 M 5/18 C	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

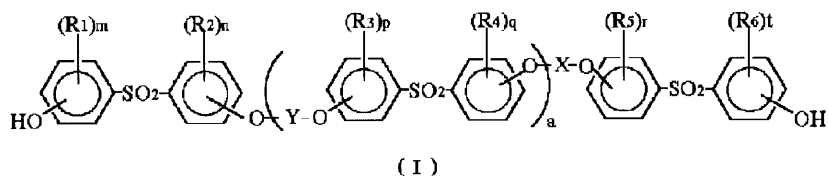
(21) 出願番号	特願2003-415118 (P2003-415118)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成15年12月12日 (2003.12.12)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(31) 優先権主張番号	特願2003-52417 (P2003-52417)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(32) 優先日	平成15年2月28日 (2003.2.28)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
		(72) 発明者	梶河 毅 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	池田 俊明 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 耐薬品性、とくに耐可塑剤性に優れると共に高感度で地肌カブリが少なく耐熱保存性に優れた感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、ロイコ染料および顕色剤を主成分とする感熱発色層を設ける感熱記録材料において、該感熱発色層に、及び下記一般式(I)で表されるジフェニルスルホン誘導体を顕色剤として含有させる。4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホンと該ジフェニルスルホン誘導体との重量比は3:7~7:3とする。



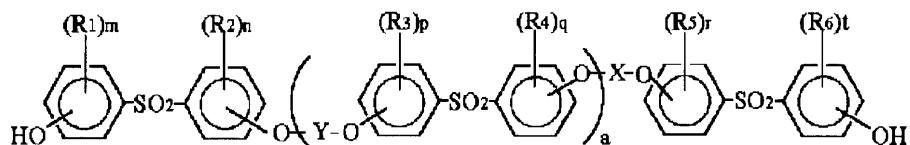
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、ロイコ染料および顕色剤を主成分とする感熱発色層を設けてなる感熱記録材料において、該感熱発色層中に 4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンと 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンとを含有すると共に、下記一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン誘導体を顕色剤として含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

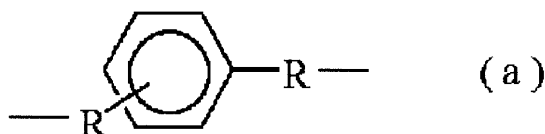


(I)

10

[式中、X および Y は各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数 1 ~ 12 の飽和、あるいは不飽和エーテル結合を有してもよい炭化水素基であるか、または、

【化 2】

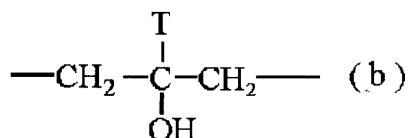


(a)

20

もしくは

【化 3】



(b)

30

(R はメチレン基またはエチレン基を表し、T は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す) を表す。R₁ ~ R₆ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基を示す。また、m、n、p、q、r、t は 0 ~ 4 の整数を表し、2 以上の時は R₁ ~ R₆ はそれぞれ異なってもよい。a は 0 ~ 10 の整数を表す。]

【請求項 2】

4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホン 100 重量部に対し、4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを 0.5 ~ 10 重量部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。

【請求項 3】

4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンと一般式 (I) で表される化合物との重量比が、3 : 7 ~ 7 : 3 であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感熱記録材料。

40

【請求項 4】

前記ロイコ染料が、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ (n - ペンチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - p - トリイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランのいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 5】

前記ロイコ染料の平均粒子径が 0.1 μm ~ 0.3 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感熱記録材料。

50

【請求項 6】

支持体と感熱記録層との間に、少なくとも中空粒子を含むアンダーコート層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 7】

前記中空粒子が、熱可塑性樹脂を殻とし、中空率 30% 以上で平均粒子径が 0.4 ~ 10 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 8】

感熱記録層の上に印刷層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の感熱記録材料の支持体の裏面に粘着層を設けたことを特徴とする感熱記録型ラベル。

10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の感熱記録材料を用いたことを特徴とする感熱記録磁気券紙。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の感熱記録材料からなる感熱記録型切符。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の感熱記録材料からなる感熱記録型ポイントカード。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは、第一に耐薬品性、とくに耐可塑剤性において画像残存率に優れ、第二に高感度で地肌カブリが少なく、耐熱保存性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、情報の多様化やニーズの拡大に伴い、情報記録分野に於いて各種の記録材料が研究・開発され実用化されているが、なかでも感熱記録材料は、(1)加熱プロセスのみによる簡易な画像の記録が可能なこと、(2)必要な装置のメカニズムが簡単でコンパクト化が容易であり記録材料が取扱い易く安価であることなどの利点を有するため情報処理分野(卓上計算機、コンピュータ等のアウトプット)、医療計測用レコーダ分野、低、高速ファクシミリ分野、自動券売機分野(乗車券、入場券等)、感熱複写機分野、POSシステムのラベル分野等、多岐にわたり用いられている。

30

【0003】

これら感熱記録材料の利用分野の中で、POSシステムのラベル分野、特に弁当や惣菜といった画像の信頼性を重視する分野で、急速に使われるようになっており、包装等に使用される有機高分子材料に含有されている可塑剤や油脂類に対して高い保存安定性を要求する用途に使われ、またレシート・領収書などの数年間の保存安定性を要求する用途にも使われ、感熱記録材料への要求品質が年々高まっているのが現状である。そのために、染料・顕色剤・保存安定剤等の助剤の開発がなされているが、発色感度と画像の保存安定性とをバランス良く十分に満足できるものは未だ見出されていない。

40

【0004】

このうち、特に可塑剤や油脂類に対して高い保存安定性を示す顕色剤として、分子量の高いものが開発されてきている。このような顕色材として、ジフェニルスルホン誘導体の高分子型顕色剤(特許文献1参照)、(ポリ)4-ヒドロキシ安息香酸誘導体(特許文献2参照)および高分子量のウレアウレタン化合物(特許文献3参照)が提案されている。これらの顕色剤は可塑剤や油脂類に対して高い保存安定性を示すが、発色感度が低いことが課題である。

【0005】

50

例えばジフェニルスルホン誘導体の高分子量の顕色剤は発色感度を補うため、低融点の顕色剤や増感剤を用いることが提案されている（特許文献4、5等参照）。しかしこれらは低融点の顕色剤や増感剤を用いて低エネルギー領域での画像発色濃度をあげることのみかけの発色感度を向上させているが、耐可塑剤性等の保存性試験に対して画像濃度の低下、すなわち画像残存率の低下が顕著に見られる。これは、見かけの画像発色濃度の部分は低融点の顕色剤や増感剤による画像発色濃度の部分であり、可塑剤や油脂類に対して容易に消色するためと考えられる。端的に言うならば、本来、高分子量の顕色剤が持っている耐薬品性が、発色感度を上げるための手段によって、最大の特徴である耐薬品性を失うことを意味する。つまり高分子量の顕色剤において、発色感度の向上と耐薬品性における画像残存率の向上との両立が課題である。

10

【0006】

また上述のように、ロイコ染料や顕色剤と共融し、融点降下を起こす材料である低融点の顕色剤や増感剤を添加することが行われている。例えば、ジフェニルスルホン架橋型化合物を顕色剤として用い、これにアミノスルホニル基（ $-SO_2NH_2$ ）を有する芳香族化合物を増感剤として用いることにより、記録感度を向上させることが提案されている（特許文献7参照）が、低融点化すると感度は向上するが、発色温度が低下するため、感度向上と共に地肌かぶりが低温で発生してくるという問題点が発生し、発色感度と耐熱性の両立が課題である。

【0007】

上記問題点の改善（感度と地肌カブリの両立）のために、4-ヒドロキシ-4'-アシルオキシジフェニルスルホンとさまざまな高分子型顕色剤とを組み合わせることが提案されており（特許文献6参照）、耐熱性、感度、耐薬品性が両立されている。

20

【0008】

また、他に感度を向上させる方法として、アンダーコート層として中空粒子を含む層を設け、その断熱効果によりサーマルヘッドからの熱エネルギーを有効に活用する方法や、ロイコ染料の分散操作において、乳化分散等の手法を使いサブミクロンに加工する方法等があるが、十分な感度が得られなかったり、地肌カブリが生じたりして、感度と保存安定性の両立はできていないのが現状であった。

【0009】

【特許文献1】特開平08-333329号公報

30

【特許文献2】国際公開第99/51444号パンフレット

【特許文献3】特開2000-143611号公報

【特許文献4】特開平10-297089号公報

【特許文献5】特開平10-297090号公報

【特許文献6】特開2001-310561号公報

【特許文献7】特開2000-135867号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の第1の目的は、耐薬品性、とくに耐可塑剤性に優れ、画像残存率が限りなく100%に近い感熱記録材料を提供することである。

40

また、本発明の第2の目的は、高感度で地肌カブリが少なく耐熱保存性に優れた感熱記録材料を提供することである。

【0011】

すなわち、従来法においては、高い発色濃度で、高感度で地肌カブリがなく、耐熱保存性に優れるという機能を付与すると、耐薬品性における画像保存率の低下（具体的に述べると、染料と顕色剤だけでは100%に近い画像残存率を有していたものが増感剤等を含むことで60%から80%程度に低下すること）を招くという課題があったが、本発明は、画像残存率を高くするという課題と、高感度で地肌カブリがなく、耐熱保存性に優れたものとするという課題とを同時に達成することができる感熱記録材料を提供するもの

50

である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記課題を解決するべく、検討を行った結果、感熱記録材料が次に記載するような構成を備えることにより、保存安定性を維持しながら感度向上を図ることができると共に、地肌カブリ性や耐熱性を向上させることができることを見出した。

【0013】

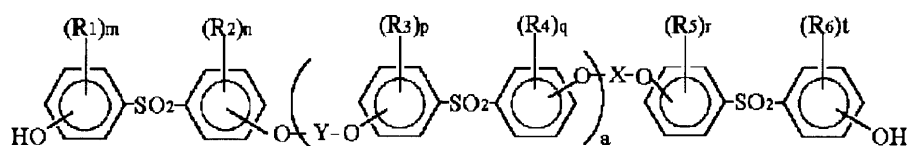
すなわち、本発明は次の構成を有する。

(1) 支持体上に、ロイコ染料および顕色剤を主成分とする感熱発色層を設けてなる感熱記録材料において、該感熱発色層中に4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホンと4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンとを含有すると共に、下記一般式(I)で表されるジフェニルスルホン誘導体を顕色剤として含有することを特徴とする感熱記録材料。

10

【0014】

【化4】



(I)

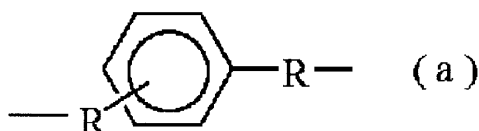
20

【0015】

[式中、XおよびYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1~12の飽和、あるいは不飽和エーテル結合を有してもよい炭化水素基であるか、または、

【0016】

【化5】



(a)

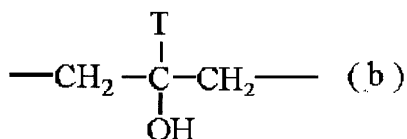
30

【0017】

もしくは

【0018】

【化6】



(b)

40

【0019】

(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、炭素数1~4のアルキル基を表す)を表す。R₁~R₆はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、アルケニル基を示す。また、m、n、p、q、r、tは0~4の整数を表し、2以上の時はR₁~R₆はそれぞれ異なってもよい。aは0~10の整数を表す。]

【0020】

(2) 4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン100重量部に対し、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを0.5~10重量部含有することを特徴とする上記(1)記載の感熱記録材料。

50

(3) 4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンと一般式 (I) で表される化合物との重量比が、3 : 7 ~ 7 : 3であることを特徴とする上記 (1) または (2) 記載の感熱記録材料。

(4) 前記ロイコ染料が、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ (n - ペンチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - エチル - N - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランのいずれかであることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の感熱記録材料。

(5) 前記ロイコ染料の平均粒子径が 0.1 μm ~ 0.3 μmであることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の感熱記録材料。

(6) 支持体と感熱記録層との間に、少なくとも中空粒子を含むアンダーコート層を設けたことを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の感熱記録材料。 10

(7) 前記中空粒子が、熱可塑性樹脂を殻とし、中空率 30% 以上で平均粒子径が 0.4 ~ 1.0 μmであることを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の感熱記録材料。

【0021】

(8) 感熱記録層の上に印刷層を設けたことを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の感熱記録材料。

(9) 上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の感熱記録材料の支持体の裏面に粘着層を設けたことを特徴とする感熱記録型ラベル。

(10) 上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の感熱記録材料を用いたことを特徴とする感熱記録磁気券紙。 20

(11) 上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の感熱記録材料からなる感熱記録型切符。

(12) 上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の感熱記録材料からなる感熱記録型ポイントカード。

【発明の効果】

【0022】

本発明の感熱記録材料は耐薬品性、とくに耐可塑剤性において画像残存率に優れ、且つ高感度で地肌カブリ少なく、耐熱保存性ともに優れたものであった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明が前記作用効果を奏することの理由は明確ではないが、感度向上に関しては、4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンおよび一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン誘導体の相溶性が 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを添加することにより更に向上している為であると思われる。 30

【0024】

また、地肌かぶり・耐熱かぶりに関しては、従来の感熱記録材料においては2種類以上の顕色剤を組合せて、一方をメインの顕色剤として用い、他方にはほとんど発色能のない化合物を用いるのが通常である。これは発色能のある顕色剤同士を組み合わせると地肌カブリが生じたり、耐熱性が極端に低下してしまう為であり、特許文献6において開示されている4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンと本発明における一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン誘導体との組み合わせにおいても同様の現象が発生していると思われる。 40

【0025】

本発明においては、その作用は明確ではないが 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを添加することにより、ロイコ染料、4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンおよび一般式 (I) の化合物からなる3成分系の場合の発色状態とは異なるものとなり、お互いが干渉しない状況を作り出している為と思われる。

【0026】

4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンの添加量は、4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホン 100 重量部に対し、4, 4' - ジアリルオキシジフェニ 50

ルスルホンを 0.5 ~ 10 重量部含有することが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量部で、特に好ましくは 0.5 ~ 1 重量部である。

4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンが 10 重量部以上の場合は、その相溶性が大きくなる為に、感度向上効果は大きくなるが、保存安定性（特に耐可塑剤性）の画像残存率が低下するので好ましくない。また、0.5 重量部未満では相溶性の効果 / 地肌カブリ防止効果が小さくなり好ましくない。

【0027】

4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンおよび 4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンを上記比率に調整する方法としては、4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンと 4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンを上記比率に混合する方法および 4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンの合成過程において、副生成物として合成される 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンの比率を合成条件により調整する方法のどちらの方法を用いても構わない。

10

【0028】

4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンおよび一般式 (I) で示される顕色剤の添加量は、ロイコ染料 1 重量部に対して顕色剤全体で 2 ~ 7 重量部、好ましくは 3 ~ 5 重量部が適当である。また、4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンと一般式 (I) で示される顕色剤との重量比は 3 : 7 ~ 7 : 3、好ましくは 4 : 6 ~ 6 : 4 でより好ましくは 6 : 4 ~ 5 : 5 である。

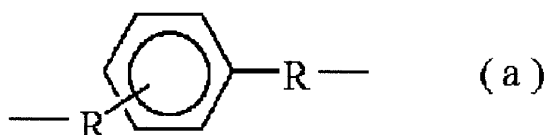
4 - ヒドロキシ - 4' - アリルオキシジフェニルスルホンが顕色剤全体の 3 割に満たない場合は当然のことながら発色が不十分であり、また 7 割より過剰に使用した場合は、一般式 (I) で示される顕色剤の保存安定性向上の効果が十分に得られない。

20

一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン誘導体における X および Y は各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数 1 ~ 12 の飽和、あるいは不飽和エーテル結合を有してもよい炭化水素基であるか、または、次式で表される基である。

【0029】

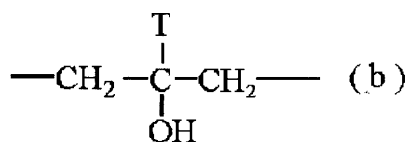
【化 7】



30

【0030】

【化 8】



【0031】

X および Y の具体例としては、X 及び Y は同じで、且つ飽和エーテル結合を有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基が挙げられ、好ましくは X 及び Y は同じで、且つ飽和エーテル結合を有する炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基挙げられ、X 及び Y が同一で $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ であるものも好ましい。

40

また、R は好ましくは H (水素原子) であり、T は好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で、より好ましくは水素原子である。

R 1 ~ R 6 はそれぞれ独立に好ましくは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルケニル基で、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

また、m、n、p、q、r、t は好ましくは各々 0 ~ 4 の整数で、より好ましくは 0 ~ 1 である。

50

a は好ましくは 1 ~ 10 の整数で、より好ましくは 1 ~ 7 の整数である。

なお、一般式の化合物としては例えば日本曹達株式会社から商品名「D-90」として市販されているものが使用できる。この「D-90」は、一般式(I)において、 $R_1 \sim R_6$ がH(水素)、X及びYが共に $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ 、 $m \sim t = 4$ の化合物である。

【0032】

本発明において、感熱発色層で用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱記録材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フエノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

10

【0033】

3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - フタリド、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(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジエチルアミノフタリド、3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - クロルフタリド、3, 3 - ビス(p - ジブチルアミノフェニル)フタリド、3 - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロルフオラン、3 - ジメチル - アミノ - 5, 7 - ジメチル - フルオラン、3 - N - メチル - N - イソブチル - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - エチル - N - イソアミル - 6 - 20
メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロルフオラン、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, 8 - ベンズフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロルフオラン、3 - (N - p - トリル - N - エチルアミノ -) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、2 - { N - (3 - トリフルオルメチル - フェニル)アミノ } - 1 - 6 - ジエチルアミノ - フルオラン、2 - { 3, 6 - ビス(ジエチルアミノ) - 9 - (o - クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム }、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (m - トリクロロメチル - アニリノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (o - クロルアニリノ)フルオラン、3 - ジブチルアミノ - 7 - (o - クロルアニリノ)フルオラン、3 - N - メチル - N - アミルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 30
、3 - N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - 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', 4' - ジメチルアニリノ)フルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 5 - メチル - 7 - (N, N - ジベンジルアミノ -)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6' - クロロ - 8' - メトキシ - ベンゾインドリノースピロピラン、6' - プロモ - 3' - メトキシ - ベンゾインドリノースピロピラン、3 - (2' - ヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2' - メトキシ - 5' - クロルフエニル)フタリド、3 - (2' - ヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2' - メトキシ - 5' - ニトロフェニル)フタリド、3 - (2' - ヒドロキシ - 4' - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (2' - メトキシ - 5' - メチル - フェニル)フタリド、3 - (40
2' - メトキシ - 4' - ジメチル - アミノフェニル) - 3 - (2' - ヒドロキシ - 4' - クロル - 5' - メチル - フェニル)フタリド、3 - モルホリノ - 7 - (N - プロピル - トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3 - ピロリジノ - 7 - 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 - 5 - クロロ - 7 - (N - ベンジルトリフルオロメチル - アニリノ)フルオラン、3 - ピロリジノ - 7 - (ジ - p - クロルフエニル)メチルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 5 - クロル - 7 - (- フェニルエチルアミノ)フルオラン、3 - (N - エチル - p - トルイジノ) - 7 - (- フェニルエチルアミノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (o - メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 5 - メチル - 7 - (- フェニルエチルアミノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - ピペリジノフルオラン、2 - クロロ - 3 - (N - メチ 50

ルトルイジノ) - 7 - (p - n - ブチルアニリノ) フルオラン、 3 - (N - メチル - N - イソプロピルアミノ -) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 6 - エチル - 7 - (3 - メチルアニリノ) フルオラン、 3 , 6 - ビス (ジメチルアミノ) フルオレンスピロ (9 , 3 ') - 6 ' - ジメチルアミノフタリド、 3 - (N - ベンジル - N - シクロヘキシルアミノ) - 5 , 6 - ベンゾ - 7 - ナフチルアミノ - 4 ' - プロモフルオラン、 3 - ジエチルアミノ - 6 - クロル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - N - エチル - N - (2 - エトキシプロピル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - N - エチル - N - 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 - メチル - 7 - メシチジノ - 4 ' , 5 ' - ベンゾフルオラン、 3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - { 1 , 1 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) エチレン - 2 - イル } フタリド、 3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - { 1 , 1 - ビス (p - ジメ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 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1 - フェニルエチレン - 2 - イル) フタリド、 3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1 - p - クロロフェニルエチレン - 2 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、 3 - (4 ' - ジメチルアミノ - 2 ' - メトキシ) - 3 - (1 " - p - ジメチルアミノフェニル - 1 " - p - クロロフェニル - 1 " , 3 " - ブタジエン - 4 " - イル) ベンゾフタリド、 3 - (4 ' - ジメチル - アミノ - 2 ' - ベンジルオキシ) - 3 - (1 " - p - ジメチル - アミノ - フェニル - 1 " - フェニル - 1 " , 3 " - ブタジエンイ) イル } ベンゾフタリド、 3 - ジメチルアミノ - 6 - ジメチルアミノフルオレン - 9 - スピロ - 3 ' (6 ' - ジメチル - アミノ -) フタリド、 3 , 3 - ビス 1 2 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 2 - (p - メトキシフェニル) エチレン 1 - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロフタリド、 3 - ビス { 1 , 1 - ビス (4 - ピロリジノフェニル) エチレン - 2 - イル } - 5 , 6 - ジクロロ - 4 , 7 - ジプロモフタリド、 ビス (p - ジメチルアミノスチリル) - 1 - ナフタレンスルホニルメタン、 ビス (p - ジメチルアミノスチリル) 4 - p - トリルスルホニルメタン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

なかでも、第一に耐薬品性、特に耐可塑剤性において画像残存率に優れ、第二に高感度で地肌カブリ少なく、耐熱保存性に優れた感熱記録材料を得る為には、 3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ジ (n - ペンチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - (N - エチル - N - p - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランのいずれかを用いることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

また本発明ではロイコ染料の平均粒子径が 1 . 0 μm 以下の染料を用いることにより、高感度化は可能であるが、 0 . 3 μm 以下にする事で更に高感度化を達成することが可能である。しかし、ロイコ染料の粒子径を小さくすることにより、地肌カブリが大きくなる傾向があり、染料粒子径が 0 . 1 μm 以下になると地肌カブリが顕著に発生することから、地肌カブリと高感度とを両立させるには、 0 . 1 μm ~ 0 . 3 μm にすることが好ましく、より好ましくは、 0 . 1 5 μm ~ 0 . 2 μm である。

【 0 0 3 6 】

地肌カブリの原因としては、通常ポリビニルアルコール等を分散剤として用いてロイコ染料を微粒子化分散した場合、粒径を小さくするほど分散液の着色濃度は高くなる。さらに顕色剤と混合した場合にはさらに着色が激しくなり感熱記録紙とした場合には地肌濃度が高くなる、このような原因としては、微粒子化する際の高い剪断応力によりポリビニルアルコールの未鹸化部分に変化し、酢酸ができる事で分散液の pH が低下し一部発色することや、染料粒子の一部が非結晶化し発色し易くなることが推定される。

【 0 0 3 7 】

しかし、本発明の系では、ロイコ染料、 4 - ヒドロキシ - 4 ' - アリルオキシジフェニルスルホンと一般式 (I) の 3 成分系の場合の発色状態とは異なり、お互いが干渉しない

状況を作り出していると思われることから、微粒子化したロイコ染料を使用した場合でも地肌カブリの抑制にも効果を発揮していると考えられる。

【0038】

また、分散剤としてノニオン系界面活性剤を主成分として用いて分散した場合にはpHの低下が少なく、染料の非結晶化を防止することができることから更に地肌カブリの抑制が可能である。

【0039】

本発明に使用される平均粒径0.3 μ m以下のロイコ染料は、界面活性剤をロイコ染料に対して重量部で5~20%含有させることが可能である。ロイコ染料の平均粒径を0.3 μ m以下にする分散方法としてはボールミル、アトライター、サンドミル、高圧ジェットミル等を用いる事ができるが、メディアを用いた分散方式が好ましく、メディアとして直径が0.5mm以下のジルコニアメディアを用いるか、または、メディア径が0.5mm~1.0mmのジルコニアメディアを用いて粗粉碎し、次いで0.5mm以下の径のジルコニアメディアを用いて分散することにより微粒子化が達成される。

【0040】

本発明の感熱記録材料を構成する成分粒子の平均粒子径の測定方法は、例えばレーザー解析・散乱法によるか(マイクロトラックHRA9320-X100型、堀場製作所製LA920型、レーゼンテックFBRM装置)や遠心沈降方式、コールターカウンター、電子顕微鏡等、通常用いられている測定機により測定する事ができる。

【0041】

また本発明の感熱記録材料における顕色剤は、4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンおよび前記一般式(I)で表されるジフェニルスルホン誘導体であるが、必要に応じて補助添加剤として、電子受容性であるが発色能力の比較的少ない種々のヒンダードフェノール化合物およびヒンダードアミン化合物を併用することができる。その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0042】

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)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'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールS、4,4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-クロロフェノール)、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート等。

【0043】

本発明の感熱記録材料を製造するに際しては、ロイコ染料および顕色剤を支持体上に結合支持させるために慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0044】

ポリビニルアルコール、澱粉およびその誘導体、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、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、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/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、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

10

20

30

40

50

ン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/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等のラテックス等。

【0045】

また本発明においては、その目的に応じて（例えば感度向上剤として）種々の熱可融性物質を使用することができるが、惣菜等の用途向けに耐熱性が要求される場合には、これらはできるだけ添加しないか、または融点が100以上の化合物を選択して使用する必要がある。その具体例としては以下に示すものが挙げられるが、これらに限られるわけではない。

【0046】

ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド類、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、パルミチン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベンジルピフェニル、m-ターフェニル、p-アセチルピフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、-ベンジルオキシナフタレン、-ナフトエ酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフト酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、ジフェニルカーボネート、グレイコールカーボネート、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、1,4-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジベンジロキシナフタレン、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ジフェノキシ-2-ブテン、1,2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイルメタン、1,4-ジフェニルチオブタン、1,4-ジフェニルチオ-2-ブテン、1,3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ピフェニル、p-アリールオキシピフェニル、p-プロパギルオキシピフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール、p-ベンジルオキシベンジルアルコール、1,3-フェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン、1,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン、1,5-ビス(4-メトキシフェノキシ)-3-オキサペンタン、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(4-メチルベンジル)、シュウ酸ビス(4-クロロベンジル)等。

10

20

30

【0047】

本発明における支持体として、上質紙、古紙パルプからなる支持体（古紙パルプを50%以上使用）、合成紙、ラミネート紙等のいずれも用いることができる。

また支持体と感熱記録層との間のアンダーコート層や感熱記録層上にオーバーコート層を設けてもよい。アンダーコート層やオーバーコート層を形成する材料は、前記した感熱記録層に使用した結合剤、フィラー、架橋剤等が使用できる。

【0048】

アンダーコート層には中空樹脂粒子をフィラーとして用いるとその断熱性により感度を向上させる事ができるため特に好ましい。また、本発明において用いられる中空粒子は、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に空気その他の気体を含有するもので、すでに発泡状態となっている微小中空粒子であり、平均粒子径は0.4~10 μ mのものが用いられる。好ましくは1.0~5.0 μ mが好ましく、より好ましくは2.0 μ m~4.0 μ mである。

40

【0049】

この平均粒子径（粒子外径）が0.4 μ mより小さいものは、任意の中空率にすることが難しい等の生産上の問題があり、逆に10 μ mより大きいものは、塗布乾燥後の表面の平滑性が低下するため、サーマルヘッドとの密着性が低下し、感度向上効果が低下する。従って、このような粒子分布は粒子径が前記範囲にあると同時に、バラツキの少ない分布ピークの均一なものが好ましい。

【0050】

50

更に、本発明で用いられる微小中空粒子は、中空率が30%以上のものが好ましく、70%以上のものが更に好ましく、90%~98%の範囲が特に好ましい。なお、ここで言う中空率とは、中空粒子の外径と内径の比であり、下記式で表わされるものである。

$$\text{中空率} = [(\text{中空粒子の内径}) / (\text{中空粒子の外径})] \times 100$$

なお、本発明で用いる微小中空粒子は、前記したように熱可塑性樹脂を殻とするものであるが、該樹脂としては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエンあるいはそれらの共重合体樹脂が挙げられる。

特に上記したような中空率を得る為には、塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

通常、中空粒子は、感熱発色層と支持体の間に中間層として用いることにより、高い断熱性およびヘッドとの密着性を向上させ発色感度が向上する。

【0051】

本発明の感熱記録材料の記録方法としては、使用目的によって熱ペン、サーマルヘッド、レーザー加熱等の記録方法があるが特に限定されない。

なお、支持体上に感熱発色層および保護層を形成するには従来公知の方法を用いればよく、支持体上に感熱発色層用塗布液および保護層用塗布液を順次塗布して乾燥させればよい。感熱発色層用塗布液および保護層用塗布液の塗布方法としては、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法、エクストルージョン塗布法などの従来公知の塗布方法が利用できる。

【0052】

また本発明においては、必要に応じて、この種感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、滑剤、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合填料としては、例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレーカオリン、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。滑剤としては高級脂肪酸およびその金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、動物性、植物性、鉱物性又は石油系の各種ワックス類等があげられる。

【0053】

なお、支持体上に感熱発色層および保護層を形成するには従来公知の方法を用いればよく、支持体上に感熱発色層用塗布液および保護層用塗布液を順次塗布して乾燥させればよい。オーバーコート層に有用な樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、澱粉およびその誘導体、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびその誘導体、スチレン/アクリル酸共重合体およびその誘導体、ポリ(メタ)アクリルアミドおよびそれらの誘導体、スチレン/アクリル酸アクリル/アミド共重合体、アミノ基変性ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、水性ポリエステル、水性ポリウレタン、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体およびその誘導体等の水溶性樹脂や、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル酸エステル系(共)重合体、スチレン/アクリル系共重合体、エポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニルおよびこれらの誘導体が挙げられるが、中でもジアセトン変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール水溶性樹脂が好ましい。

【0054】

また、オーバーコート層に加えられるフィラーとしては、例えば前述された感熱記録層に用いられるものと同様なものが適用可能であるが、水酸化アルミニウムやシリカなどが特に有用である。オーバーコート層に加えられるフィラーの量は、オーバーコート層全体の30~80重量%、好ましくは40~70重量%が適当である。オーバーコート層の付着量は 2.0 g/m^2 以下であり、これより多い付着量ではオーバーコート層の下側の感

10

20

30

40

50

熱記録層への熱の移動に支障を来たすようになる。

【実施例】

【0055】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。なお、以下に示す「部」および「%」は何れも重量基準である。

【0056】

[実施例1~14]および[比較例1~6]

(1) 感熱記録層を構成する各成分の調製

下記組成の〔A液〕、〔B液〕、〔C液〕および〔D液〕の各液をサンドグラインダーを用いて、その平均粒径が、〔A液〕については表1記載の粒子径となるように、また、〔B液〕~〔D液〕については1.0 μmとなるように調製した。 10

【0057】

〔A液〕

表1記載のロイコ染料	: 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	: 20部
水	: 60部

【0058】

〔B液〕

4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン	: 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	: 20部
非晶質シリカ	: 10部
水	: 50部

20

【0059】

〔C液〕

4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン	: 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	: 20部
水	: 60部

【0060】

〔D液〕

顕色剤(日本曹達社製D-90)	: 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	: 20部
水	: 60部

30

【0061】

(2) 感熱記録層塗布液の調製

上記のようにして得た〔A液〕~〔D液〕を表1記載の割合で混合して実施例1~14、比較例1~6で用いる感熱記録層塗布液を作製した。

【0062】

(3) アンダーコート層形成液の調製

下記配合の〔a液〕および〔b液〕をそれぞれ攪拌分散して、アンダーコート層形成液を調製した。 40

【0063】

〔a液〕

焼成カオリン	: 20部
スチレン/ブタジエン共重合ラテックス(固形分濃度47.5%)	: 20部
水	: 60部

【0064】

〔b液〕

中空樹脂粒子 (中空率90%、平均粒径3.5 μm、固形分40%)	: 25部
スチレン/ブタジエン共重合ラテックス(固形分濃度47.5%)	: 15部

50

水

: 60部

【0065】

(4) 感熱記録紙の作製

坪量 60 g/m^2 の紙上に上記で得た感熱発色塗工液を、染料付着量が 0.50 g/m^2 になるように塗布乾燥し感熱発色層を設け、その後スーパーキャレンダーにて処理し、実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 4 の感熱記録材料を得た。

また、坪量 60 g/m^2 の紙上に上記で得たアンダーコート層形成液を乾燥塗布量が 3.0 g/m^2 になるように塗工し乾燥し、ついでその上に上記で得た感熱発色塗工液を、染料付着量が 0.50 g/m^2 になるように塗布乾燥して感熱発色層を設け、その後スーパーキャレンダーにて処理し、実施例 13、14、比較例 5、6 の感熱記録材料を得た。

【0066】

【表 1】

	アンダーコート層	[A]液		[B液] 添加量	[C液] 添加量	[D液] 添加量
		ロイコ染料種類	粒子径			
実施例1	なし	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	0.1	20
実施例2	なし	↑	1.0	20	0.5	20
実施例3	なし	↑	1.0	20	2.0	20
実施例4	なし	↑	1.0	20	3.0	20
実施例5	なし	↑	1.0	30	0.5	10
実施例6	なし	↑	1.0	10	0.5	30
実施例7	なし	3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	0.5	20
実施例8	なし	3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	0.5	20
実施例9	なし	3-N-エチル-N-イソミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	0.5	20
実施例10	なし	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	0.8	20	0.5	20
実施例11	なし	↑	0.4	20	0.5	20
実施例12	なし	↑	0.2	20	0.5	20
実施例13	a液	↑	1.0	20	0.5	20
実施例14	b液	↑	1.0	20	0.5	20
比較例1	なし	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	-	20
比較例2	なし	3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	-	20
比較例3	なし	3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン	1.0	20	-	20
比較例4	なし	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	0.2	20	-	20
比較例5	a液	↑	1.0	20	-	20
比較例6	b液	↑	1.0	20	-	20

↑：上の欄と同じであることを示す。

10

20

30

40

【0067】

(5) 評価試験

以上のようにして作製した感熱記録材料について、下記試験を実施した。

(発色特性試験)

大倉電機(株)製感熱記録材料の印字シミュレーターにて、0.27mj/dot、0.36mj/dot、0.45mj/dotでエネルギーを印加して印字し、それぞれの発色濃度をマクベス濃

50

度計 R D - 9 1 4 にて測定した。

【 0 0 6 8 】

(耐熱性試験)

上記シミュレーターを用いてエネルギー 0 . 4 5 m j / d o t で印字した画像部および地肌部を 8 0 の環境条件で 2 4 時間放置した後の画像部および地肌部の濃度測定をした。

【 0 0 6 9 】

(耐可塑性試験)

上記シミュレーターを用いてエネルギー 0 . 4 5 m j / d o t で印字した試験片に、塩ビラップを 3 枚重ね、さらに一般上質紙 1 0 枚を重ね、約 2 0 0 g / c m ² になるように重りをのせたものを、4 0 環境下で 2 4 時間放置した後に、画像部および地肌部の濃度測定をした。以上の試験の結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

	発色特性				耐熱性		耐可塑性	
	0.27mj/dot	0.36mj/dot	0.45mj/dot	地肌部	地肌部	画像部	地肌部	画像部
実施例1	0.83	1.24	1.33	0.09	0.12	1.33	0.08	1.22
実施例2	0.83	1.25	1.33	0.08	0.11	1.33	0.08	1.23
実施例3	0.85	1.26	1.33	0.08	0.12	1.33	0.08	1.21
実施例4	0.86	1.27	1.33	0.08	0.11	1.31	0.08	1.2
実施例5	0.88	1.30	1.40	0.08	0.11	1.35	0.08	1.18
実施例6	0.78	1.22	1.33	0.08	0.11	1.33	0.08	1.3
実施例7	0.80	1.23	1.33	0.10	0.13	1.33	0.08	1.2
実施例8	0.75	0.98	1.25	0.08	0.08	1.24	0.08	1.15
実施例9	0.85	1.28	1.33	0.10	0.15	1.33	0.08	1.25
実施例10	0.85	1.25	1.33	0.09	0.12	1.33	0.08	1.23
実施例11	0.87	1.28	1.35	0.09	0.13	1.35	0.08	1.23
実施例12	0.90	1.29	1.35	0.10	0.14	1.35	0.1	1.24
実施例13	0.90	1.30	1.35	0.10	0.14	1.35	0.1	1.24
実施例14	1.00	1.33	1.35	0.10	0.14	1.35	0.1	1.24
比較例1	0.78	1.22	1.33	0.12	0.19	1.31	0.15	1.20
比較例2	0.78	1.22	1.33	0.13	0.20	1.31	0.15	1.18
比較例3	0.69	0.9	1.25	0.09	0.1	1.23	0.09	1.10
比較例4	0.83	1.27	1.33	0.15	0.20	1.33	0.16	1.21
比較例5	0.85	1.27	1.33	0.12	0.19	1.33	0.15	1.21
比較例6	0.92	1.31	1.33	0.12	0.19	1.33	0.15	1.21

20

30

【 0 0 7 1 】

表 2 に示された試験結果について説明する。

実施例 1 ~ 4 を、比較例 1 (4 - ヒドロキシ - 4 ' - アリルオキシジフェニルスルホンと一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン誘導体とを顕色剤として組み合わせた公知例) と対比すると、実施例 1 ~ 4 では、比較例 1 のものに比して、4 , 4 ' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを添加することによって感度が向上し、耐熱性試験後の地肌カブリおよび耐可塑性試験後の残存率が 9 0 % から 9 1 ~ 9 2 % に向上している。

比較例 1 のものは、耐可塑性試験後の画像残存率は高い水準を維持しているが、実施例 1 . 2 に対して感度が低く、また、耐熱性試験前および耐熱性試験後の地肌カブリが大きい。[耐熱性 : 比較例 1 (0 . 1 9) 、実施例 1 (0 . 1 2)]

40

【 0 0 7 2 】

実施例 5 ~ 1 0 は、4 - ヒドロキシ - 4 ' - アリルオキシジフェニルスルホンと一般式 (I) で表されるジフェニルスルホン誘導体の添加量比および染料種を変化させた結果を示したものであり、いずれも良好な特性を示している。

比較例 2 ~ 3 は従来例において染料種による違いを示したものであるが、実施例 7 、 8 のものに比べると感度が低く、耐熱性試験後の地肌カブリが大きくなっている。[耐熱性 : 比較例 2 (0 . 2 0)]

【 0 0 7 3 】

実施例 1 1 ~ 1 2 は、実施例 2 のものに比べて染料の平均粒子径を小さくした場合を示

50

したものであるが、実施例 2 のものよりも感度が向上している。

比較例 4 は、比較例 1 のものにおいて染料の平均粒子径を $0.2 \mu\text{m}$ としたものであり、感度向上効果はあるが、耐熱性試験前の地肌カブリ、耐熱性試験後の地肌カブリが共に大きい。[耐熱性：比較例 4 (0.20)]

【0074】

実施例 13 ~ 14 は、実施例 2 のものにアンダーコート層（プラスチック中空粒子を含む）を設けたものであるが、実施例 2 のものよりも感度が向上している。

比較例 5、6 は比較例 1 のものにおいてアンダーコート層を設けたものであり、感度向上効果はあるが、実施例のものに比べると耐熱性試験前の地肌カブリ、耐熱性試験後の地肌カブリが共に大きい。[耐熱性：比較例 5、6 (0.19)]

10

【0075】

これらの比較例と本発明とを比較すると感度向上と耐熱性試験前の地肌カブリ・耐熱性試験後の地肌カブリの向上と耐可塑剤性の画像残存率の向上とが両立しており、その効果は明白である。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明の感熱記録材料は、耐薬品性、耐可塑剤性に優れ、高感度で地肌カブリが少なく、耐熱保存性に優れているので、情報処理分野（卓上計算機、コンピュータ等のアウトプット）、医療計測用レコーダー分野、低、高速ファクシミリ分野、自動券売機分野（乗車券、入場券等）、感熱複写機分野、POSシステムのラベル分野等における感熱記録材料とし適用することができる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 M 5/18

B

(72)発明者 成瀬 充

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB15 BB28 BB39 DD02 DD23 DD45 DD53 EE00 FF01
FF11 FF15 FF17 FF25 FF29