(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3611617号

(P3611617)

(45)発行日　平成17年1月19日(2005.1.19)　(24)登録日　平成16年10月29日(2004.10.29)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B41M 5/26	B41M	5/18	101E
B41M 5/28	B41M	5/18	101C
B41M 5/30	B41M	5/18	102T
	B41M	5/18	102S
	B41M	5/18	112

請求項の数 5　(全 40 頁)

(21)出願番号　特願平7-3295
(22)出願日　平成7年1月12日(1995.1.12)
(65)公開番号　特開平7-276808
(43)公開日　平成7年10月24日(1995.10.24)
審査請求日　平成14年1月15日(2002.1.15)
(31)優先権主張番号　特願平6-19248
(32)優先日　平成6年2月16日(1994.2.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　南　一守
静岡県富士宮市大中里２００番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感熱記録材料

(57)【特許請求の範囲】

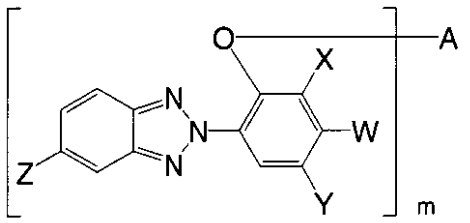
【請求項１】

支持体上に感熱記録層および保護層を順次設けた感熱記録材料において、前記保護層は下記一般式１で表される化合物を含むことを特徴とする感熱記録材料。

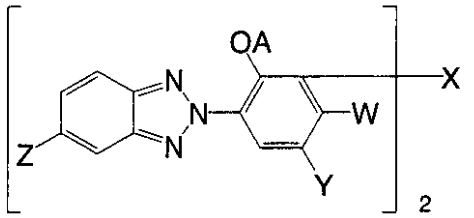
【化１】

一般式１

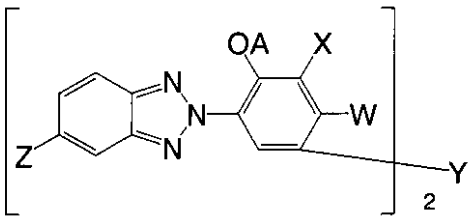
（１）



（２）



（４）



上記一般式において、ｍは１または２を表す。Ａは、一般式（１）のｍ＝１のとき並びに一般式（２）及び（４）において、－ＳＯ$_2$－Ｒ、または－ＳｉＲ$_4$ Ｒ$_5$ Ｒ$_6$ を表し、この中でＲはアルキル基またはアリール基を、Ｒ$_4$ 、Ｒ$_5$ およびＲ$_6$ はアルキル基またはアリール基を表し、一般式（１）のｍ＝２のとき、Ａは－ＳＯ$_2$ Ｒ$_7$ ＳＯ$_2$ －を表し、Ｒ$_7$ はアルキレン基またはアリーレン基を表す。Ｘは、一般式（１）及び（４）においては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を、一般式（２）においては、アルキレン基、－ＯＲ$_7$ Ｏ－または－ＯＣＯＲ$_7$ ＣＯ$_2$ －を表し、Ｒ$_7$ はアルキレン基またはアリーレン基を表す。一般式（１）及び（４）におけるアルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。さらにこれらのアルキル基はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基などで置換されていてもよい。またアリール基はさらにアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていても良い。一般式（２）におけるアルキレン基も直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。アルキレン基はさらにアルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アリール基で置換されていてもよい。一般式（２）におけるアリーレン基は、さらにアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。Ｗは、一般式（１）、（２）、（４）においては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を表す。Ｙは一般式（１）及び（２）においては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を、一般式（４）においては、－Ｏ

R_7O-、$-OCOR_7$ CO_2-、$-CH_2CH_2CO_2R_7OCOCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCOR_7CO_2CH_2CH_2-$または$-CH_2CH_2CON(R_8)R_7N(R_8)COCH_2CH_2-$を表し、$R_7$はアルキレン基またはアリーレン基を表し、$R_8$は水素原子またはアルキル基を表す。Ｚは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。

【請求項２】

一般式１で表される化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項１に記載の感熱記録材料。

【請求項３】

感熱記録層がジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーを含むことを特徴とする請求項１又は２に記載の感熱記録材料。

【請求項４】

感熱記録層が電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層Ａと、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーを含有する感熱記録層Ｂを積層したものであることを特徴とする請求項１又は２に記載の感熱記録材料。

【請求項５】

感熱記録層が電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層Ａと、最大吸収波長が３６０±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーを含有する感熱記録層Ｂと、最大吸収波長が４００±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーを含有する感熱記録層Ｃを順次積層したものであることを特徴とする請求項１又は２に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は感熱記録材料に関し、耐光性に優れ、特に耐光性と定着性の両立した感熱記録材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】

感熱記録はその記録装置が簡便で信頼性が高くメンテナンスが不要であることから近来発展している。その感熱記録材料としては従来から電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したものなどが広く知られている。

感熱記録材料として、近年（１）発色濃度および発色感度（２）発色体の堅牢性などの特性改良に対する研究が鋭意行われている。

しかしながら、感熱記録材料は太陽光に長時間曝されたり、事務所などで長期にわたり掲示されたりしたときに、光により地肌部が着色したり、画像部が変色あるいは褪色したりする欠点を有していた。

この地肌部の着色や、画像部の変色や褪色を改良するために種々の方法が提案されてきたが、必ずしも十分な効果が得られていない。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐光性、特に耐光性と定着性の両立した感熱記録材料を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

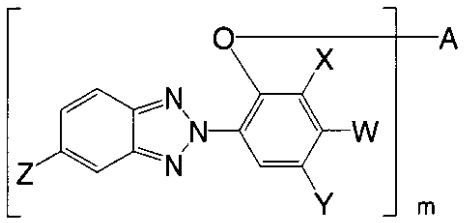
本発明の目的は、支持体上に感熱記録層および保護層を順次設けた感熱記録材料において、前記保護層は下記一般式１で表される化合物を含むことを特徴とする感熱記録材料により達成された。

【０００５】

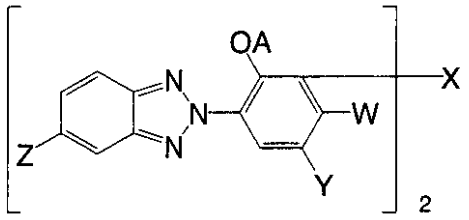
【化２】

一般式１

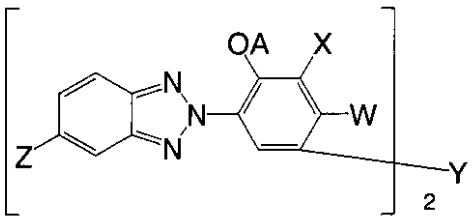
（１）



（２）



（４）



【０００６】

上記一般式において、ｍは１または２を表す。Ａは、一般式（１）のｍ＝１のとき並びに一般式（２）及び（４）において、－ＳＯ$_2$－Ｒまたは－ＳｉＲ$_4$Ｒ$_5$Ｒ$_6$を表し、この中でＲはアルキル基またはアリール基を、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$およびＲ$_6$はアルキル基またはアリール基を表し、一般式（１）のｍ＝２のとき、Ａは－ＳＯ$_2$Ｒ$_7$ＳＯ$_2$－を表し、Ｒ$_7$はアルキレン基またはアリーレン基を表す。

【０００７】

Ｘは、一般式（１）及び（４）においては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を、一般式（２）においては、アルキレン基、－ＯＲ$_7$Ｏ－または－ＯＣＯＲ$_7$ＣＯ$_2$－を表す。Ｗは、一般式（１）、（２）、（４）においては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を表す。Ｙは一般式（１）及び（２）においては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を、一般式（４）においては、－ＯＲ$_7$Ｏ－、－ＯＣＯＲ$_7$ＣＯ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＯ$_2$Ｒ$_7$ＯＣＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＯＲ$_7$ＣＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－または－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＯＮ（Ｒ$_8$）Ｒ$_7$Ｎ（Ｒ$_8$）ＣＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－を、Ｒ$_8$は水素原子またはアルキル基を表す。Ｚは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。

【０００８】

上記の置換基のうち、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。さらにこれらのアルキル基はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基などで置換されてい

てもよい。またアリール基はさらにアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていても良い。

【０００９】

上記の置換基のうち、アルキレン基も直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。アルキレン基はさらにアルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アリール基で置換されていてもよい。

【００１０】

上記の置換基のうち、アリーレン基はさらにアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【００１１】

Ｘ、Ｙ、Ｗで表される置換基のうち、水素原子、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数１～１８のアルコキシ基、炭素原子数６～１８のアリール基、、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、このなかでも特に水素原子、炭素原子数１～１２のアルキル基、炭素原子数１～１２のアルコキシ基、フェニル基または塩素原子が好ましい。

【００１２】

Ｚで表される置換基のうち、水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素原子数１～１２のアルキル基、炭素原子数１～１２のアルコキシ基が好ましく、このなかでも特に水素原子、塩素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基が好ましい。

【００１３】

Ｒで表される置換基のうち、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８のアリール基が好ましく、このなかでも特に炭素原子数１～１２のアルキル基、炭素原子数６～１２のアリール基が好ましい。

【００１６】

R_4 、R_5 およびR_6 で表される置換基のうち、炭素原子数１～１２のアルキル基、炭素原子数６～１２のアリール基が好ましい。このなかでも特に炭素原子数１～８のアルキル基、フェニル基が好ましい。

【００１７】

１分子内にベンゾトリアゾール環を２個有するいわゆるビス体において、R_7 で表される置換基としては、炭素原子数１～１２のアルキレン基または炭素原子数６～１２のアリーレン基が好ましく、R_8 で表される置換基としては水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基が好ましい。

【００１８】

Ａで表される置換基のうち特に－SO_2 Ｒが好ましい。

【００１９】

以下に上記の置換基の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。Ｘ、Ｙ、Ｗで表される置換基のうち１価のものとしては、水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、２－ブテニル基、ベンジル基、α－ジメチルベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、プロピルオキシカルボニルエチル基、ブチルオキシカルボニルエチル基、オクチルオキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニルエチル基、フェニル基、トリル基、塩素原子、フッ素原子、臭素原子などが挙げられ、２価のものとしては次のものが挙げられる。

【００２０】

【化３】

X： $-CH_2-$ ，$-CH_2-CH_2-$ ，$-O-CH_2-CH_2-O-$ ，$-O-(CH_2)_8-O-$ ，

$-O-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-O-$

W： $-O-(CH_2)_6-O-$ ，$-O-CH_2-C_6H_4-CH_2-O-$ ，

$-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-$ ，$-O-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-O-$

Y： $-O-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ，

$-CH_2CH_2-CO_2-(CH_2)_4-OCO-CH_2-CH_2-$ ，

$-CH_2-CH_2-CO_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-$ ，

$-CH_2-CH_2-OCO(CH_2)_8CO_2-CH_2-CH_2-$ ，

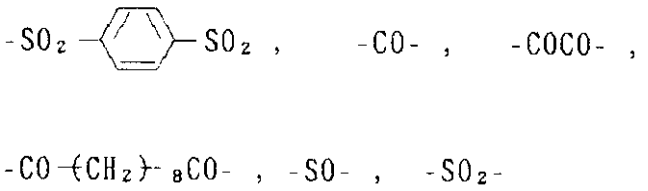
$-CH_2-CH_2-CONH(CH_2)_6NHCO-CH_2-CH_2-$

【００２１】
Ｚで表される置換基として具体的には、水素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。

【００２２】
Ａで表される置換基として１価のものとして具体的には、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、４－メチルベンゼンスルホニル基、２－メシチレンスルホニル基、４－メトキシベンゼンスルホニル基、４－オクチルオキシベンゼンスルホニル基、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、β－スチレンスルホニル基、ビニルベンゼンスルホニル基、４－クロロベンゼンスルホニル基、２，５－ジクロロベンゼンスルホニル基、２，４，５－トリクロロベンゼンスルホニル基、１－ナフタレンスルホニル基、２－ナフタレンスルホニル基、キノリンスルホニル基、チオフェンスルホニル基、

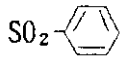
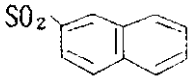
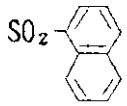
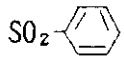
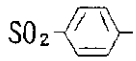
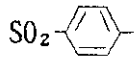
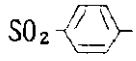
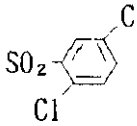
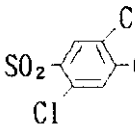
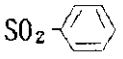
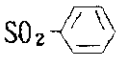
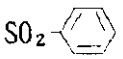
【００２３】
アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、フロイル基、ニコチノイル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ジフェニルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、２－ニトロベンジル基、３，５－ジメトキシベンジル基、３，４，５－トリメトキシベンジル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられ、２価のものとしては下記のものが挙げられる。

【００２４】
【化４】



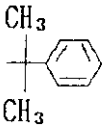
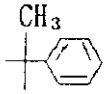
【００２５】
Ａが－ＳｉＲ$_4$　Ｒ$_5$　Ｒ$_6$　の場合は、光反応性向上のためにアンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オニウム塩などの光酸発生剤を併用してもよい。これら光酸発生剤の具体例は「イメージング用有機材料」（有機エレクトロニクス材料研究会編、１９９３年）に詳しい。
【００２６】
本発明の一般式１で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。またこれらの化合物は単独、または二種類以上の混合のどちらにより用いることも可能である。具体例（１）～（２７）、（４０）～（４７）及び（４９）が本発明の化合物に該当し、具体例（２８）～（３９）及び（４８）は参考例として示すものである。
【００２７】
【表１】

表１　一般式（１）のｍ＝１の場合

具体例	A	X	W	Y	Z
(1)		H	H	CH_3	H
(2)	〃	〃	〃	$C_4H_9(t)$	〃
(3)	〃	〃	〃	$C_8H_{17}(t)$	〃
(4)	〃	〃	〃	$C_4H_9(t)$	Cl
(5)		〃	〃	〃	H
(6)		〃	〃	〃	〃
(7)		C_4H_9(sec)	〃	$C_4H_9(t)$	H
(8)		〃	〃	〃	〃
(9)		〃	〃	〃	〃
(10)		〃	〃	〃	〃
(11)		〃	〃	〃	〃
(12)		〃	〃	〃	〃
(13)		$C_4H_9(t)$	〃	〃	H
(14)		〃	〃	〃	Cl
(15)		〃	〃	〃	CH_3

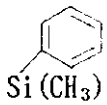
【００２８】
【表２】

表２　一般式（１）のｍ＝１の場合

具体例	A	X	W	Y	Z
(16)	SO_2-	$C_5H_{11}(t)$	H	$C_5H_{11}(t)$	H
(17)	〃	$C_{12}H_{25}$	H	CH_3	H
(18)	〃	H	OC_8H_{17}	H	H
(19)	〃	H	H	OCH_3	H
(20)	〃	$C_4H_9(t)$	H	$CH_2CH_2CO_2CH_3$	H
(21)	〃	〃	〃	$CH_2CH_2CO_2C_2H_5$	Cl
(22)	〃	〃	〃	$CH_2CH_2CO_2C_3H_7$	〃
(23)	〃	〃	〃	$CH_2CH_2CO_2C_8H_{17}$	〃
(24)	〃	〃	〃	CH_3	〃
(25)	〃	$CH_2CH=CH_2$	〃	$C_4H_9(t)$	H
(26)	〃	〃	〃	$C_4H_9(t)$	Cl
(27)	〃	〃	〃	$C_8H_{17}(t)$	〃
(28)	$COCH_3$	H	H	$C_4H_9(t)$	〃
(29)	CO-	$C_4H_9(t)$	H	$C_4H_9(t)$	Cl
(30)	CO_2CH_3		H		H

【００２９】
【表３】

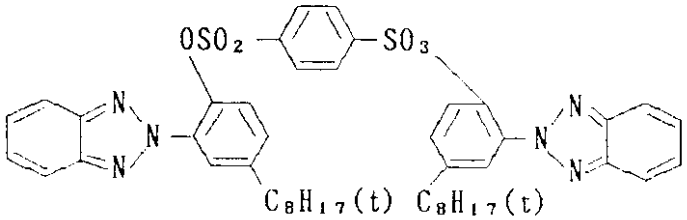
表３　一般式（１）のｍ＝１の場合

具体例	A	X	W	Y	Z
(31)	$CO_2C_2H_5$	$C_4H_9(t)$	H	$C_4H_9(t)$	OCH_3
(32)	CO_2-	$C_4H_9(t)$	H	$CH_2CH_2CO_2C_8H_{17}$	H
(33)	CO_2CH_2-	$C_5H_{11}(t)$	H	$C_5H_{11}(t)$	H
(34)	CONH-	〃	〃	〃	〃
(35)	CONH-	〃	〃	〃	〃
(36)	$PO(OC_2H_5)_2$	〃	〃	〃	〃
(37)	$PO(O$-$)_2$	〃	〃	〃	〃
(38)	CH_2- NO_2	〃	〃	〃	〃
(39)	CH_2- (OCH_3, OCH_3)	〃	〃	〃	〃
(40)	$Si(CH_3)_3$	C_4H_9(sec)	〃	$C_4H_9(t)$	〃
(41)	$Si(C_2H_5)_3$	〃	〃	〃	〃
(42)	$Si(CH_3)_2C_4H_9(t)$	〃	〃	〃	〃
(43)	 $Si(CH_3)_2$	〃	〃	〃	〃
(44)	$Si($-$)_3$	H	H	〃	〃
(45)	$Si(CH_3)_3$	$C_4H_9(t)$	H	〃	〃

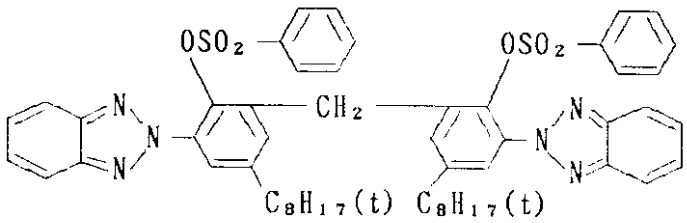
【００３０】
【化５】

一般式（１）のｍ＝２の場合

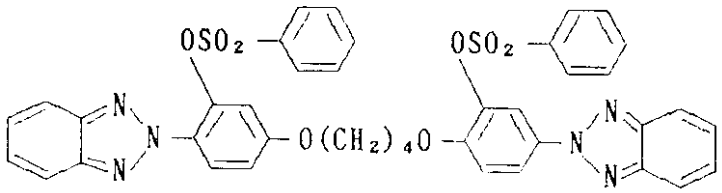
具体例（46）



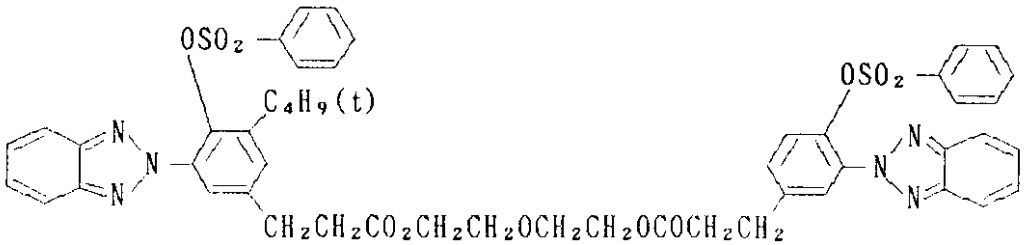
〃　（47）



〃　（48）



〃　（49）



【００３１】
本発明の一般式１で表される化合物は、感熱記録材料を定着する時にはその定着光を吸収することなく、画像作製後に光が当たることにより更に長波の紫外線を吸収して画像の光安定性を向上させることができる。

【００３２】
本発明の一般式１で表される化合物を含む感熱記録材料においては、（１）固体分散して使用する方法、（２）乳化分散して使用する方法、（３）ポリマー分散して使用する方法、（４）ラテックス分散して使用する方法、（５）マイクロカプセル化して使用する方法などがあるが、このなかでも特にマイクロカプセル化して使用するのが好ましい。

【００３３】
本発明の一般式１で表される化合物は下塗り層、感熱記録層、中間層、保護層のいずれにも含有させることができるが、特に保護層中に含有させるのが好ましい。一般式１の化合物の含有量は０．０５～３．０ｇ／ｍ^2　であることが好ましく、更に好ましくは　０．１～２．０ｇ／ｍ^2　である

【００３４】
乳化分散の方法としては、まず一般式１で表される化合物をオイルに溶解する。このオイルは、常温で固体でも液体でもよく、ポリマーでもよい。酢酸エステル、メチレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤及び／または、りん酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系、フェノール系、エーテル系、モノオレフィン系、エポキシ系などが挙げられる。具体例としては、りん酸トリクレジル、りん酸トリオクチル、りん酸オクチルジフェニル、りん酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレイン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、１，１′－ジトリルエタン、２，４－ジターシャリアミルフェノール、Ｎ，Ｎ－ジブチル－２－ブトキシ－５－ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸２－エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコールなどの高沸点オイルが挙げられるが、この中でも特にアルコール系、りん酸エステル系、カルボン酸エステル系、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが好ましい。更に上記高沸点オイルにヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の酸化防止剤を添加してもよい。

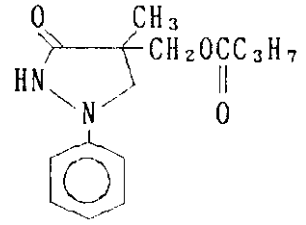
【００３５】
上記の一般式１の化合物を含むオイル溶液を水溶性高分子の水溶液中に添加し、コロイドミル、ホモジナイザーまたは超音波により乳化分散させる。その際に用いられる水溶性高分子としてはポリビニルアルコールなどの水溶性高分子が用いられるが、疎水性高分子のエマルジョン又はラテックスなどを併用することもできる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ブタジエン無水マレイン酸共重合体、エチレン無水マレイン酸共重合体、イソブチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン－アクリル酸共重合体、ゼラチンなどが挙げられ、このなかでも特にポリビニルアルコール、ゼラチンが好ましい。疎水性高分子のエマルジョンあるいはラテックスとしては、スチレン－ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体などが挙げられる。この時必要に応じて従来公知の界面活性剤等を加えてもよい。

【００３６】
マイクロカプセル化の方法としては、従来公知のマイクロカプセルの方法を用いることができる。すなわち、一般式１の化合物とマイクロカプセル壁前駆体とを水に難溶または不溶の有機溶剤に溶解し、水溶性高分子の水溶液中に添加しホモジナイザーなどを用いて乳化分散し、昇温してマイクロカプセル壁となる高分子物質を油／水界面に壁膜を形成ことにより調製することができる。マイクロカプセルの壁膜となる高分子物質の具体例としては、例えばポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン－アクリレート共重合体樹脂、スチレン－メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらのうち特に好ましい壁剤としてはポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルである。

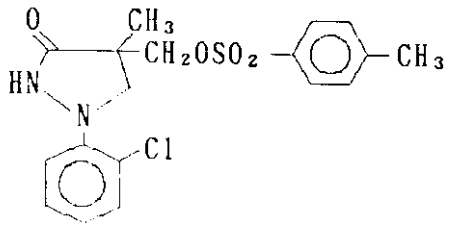
【００３７】
ポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体をカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子の水溶液に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【００３８】
ここで多価イソシアネート化合物の具体例の一部を以下に示す。例えば、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、ナフタレン－１，４－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、３，３′－ジフェニルメタン－４，４′－ジイソシアネート、キシレン－１，４－ジイソシアネート、４，４′－ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン－１，２－ジイソシアネート、ブチレン－１，２－ジイソシアネート、シクロヘキシレン－１，２－ジイソシアネート、シクロヘキシレン－１，４－ジイソシアネート等のジイソシアネート類、４，４′，４″－トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン－２，４，６－トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、４，４′－ジメチルジフェニルメタン－２，２′，５，５′－テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、２，４－トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。また必要に応じ二種類以上の併用も可能である。これらのうち特に好ましいものは分子内にイソシアネート基を三個以上有するものである。
【００３９】
マイクロカプセル化の方法において、一般式１の示す化合物を溶解させる有機溶剤としては乳化分散で示したオイルを用いることができる。また水溶性高分子についても同様である。
【００４０】
マイクロカプセルの粒径は０．１～１．０μｍが好ましく、更に好ましくは０．２～０．７μｍの範囲である。
【００４１】
本発明においては光褪色時の着色をさらに低減させるため、還元剤として知られている化合物を一般式１の化合物と共に使用することができる。この還元剤はマイクロカプセル使用時にはマイクロカプセルの中にあっても外にあってもよい。還元剤がマイクロカプセルの外にあるときは、加熱印字したときに還元剤がマイクロカプセルの中に進入してくるものである。これらの添加剤としては、ハイドロキノン系化合物、ヒドラジド系化合物、ヒドロキシ化合物、フェニドン系化合物、カテコール系化合物、レゾルシノール化合物、ヒドロキシヒドロキノン系化合物、ピロログリシノール系化合物、フェノール系化合物、フェニルヒドラジド系化合物、没食子酸系化合物、アスコルビン酸系化合物、エチレングリコール系化合物などが挙げられる。これらについては特開平３－１９１３４１号公報、特開平３－２５４３４号公報、特開平１－２５２９５３号公報、特開平２－３０２７５３号公報、特開平１－１２９２４７号公報、特開平１－２２７１４５号公報、特開平１－２４３０４８号公報、特開平２－２６２６４９号公報などに記載されている。具体的には、Ｎ－フェニルアセトヒドラジド、Ｎ－フェニルブチリルヒドラジド、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、２－アジドベンゾオキサゾールの他、下記の化合物が挙げられる。
【００４２】
【化６】

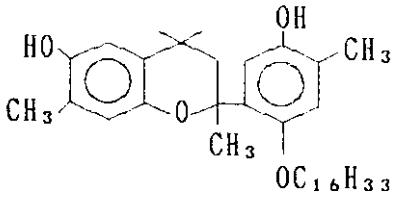
R－1



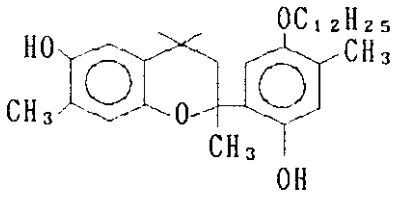
R－2



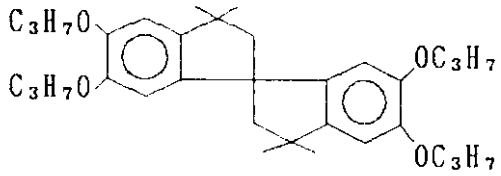
R－3



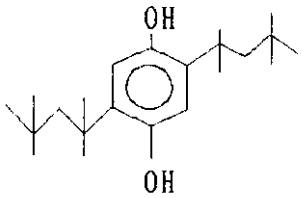
R－4



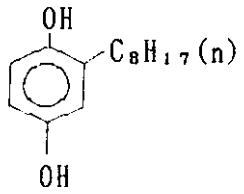
R－5



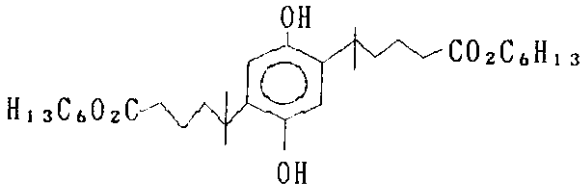
R－6



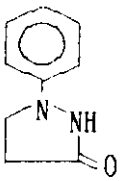
R－7



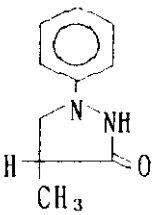
R－8



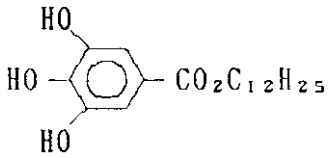
R－9



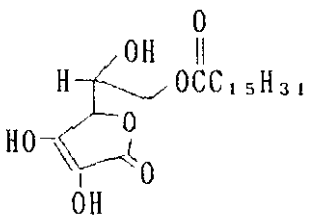
R－10



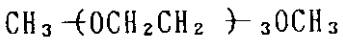
R－11



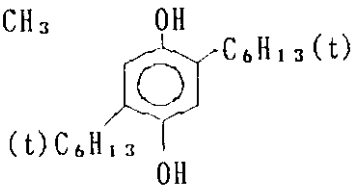
R－12



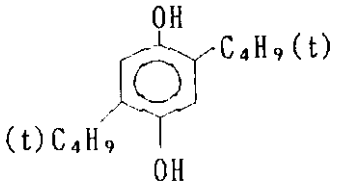
R－13



R－14



R－15



【００４３】

本発明において、感熱記録層に用いられる発色成分としては、従来公知のものが使用できるが、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したもの、または電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したものが好ましく、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したものが好ましい。

【００４４】

本発明に用いられるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色

するカプラーを含有する感熱記録層に用いられる化合物は、ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成しうるカプラーおよびジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を促進する塩基性物質等があげられる。ジアゾニウム塩化合物とは以下に表される化合物であり、これらはＡｒ部分の置換基の位置や種類によってその最大吸収波長を制御することができるものである。

【００４５】

【化７】

$$Ar-N_2^+X^-$$

【００４６】

Ａｒはアリール基を、Ｘ$^-$は酸アニオンを表す。

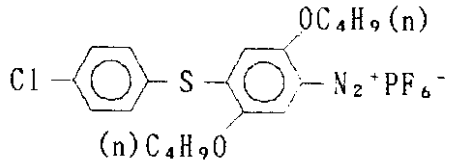
【００４７】

本発明におけるジアゾニウム塩化合物の具体的化合物としては、４－（Ｎ－（２－（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、４－ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、４－（Ｎ－（２－エチルヘキサノイル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、４－ジヘキシルアミノ－２－ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、４－Ｎ－エチル－Ｎ－ヘキサデシルアミノ－２－エトキシベンゾジアゾニウム、３－クロロ－４－ジオクチルアミノ－２－オクチルオキシオベンゼンジアゾニウム、２，５－ジブトキシ－４－モルホリノベンゼンジアゾニウム、２，５－オクトキシ－４－モルホリノベンゼンジアゾニウム、２，５－ジブトキシ－４－（Ｎ－（２－エチルヘキサノイル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、２，５－ジエトキシ－４－（Ｎ－（２－（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、２，５－ジブトキシ－４－トリルチオベンゼンジアゾニウム、３－（２－オクチルオキシエトキシ）－４－モロホリノベンゼンジアゾニウムなどの酸アニオン塩および下記のジアゾニウム塩化合物Ｄ－１～５があげられる。特にヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、１，５－ナフタレンスルホネート塩が好ましい。

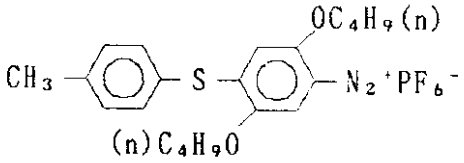
【００４８】

【化８】

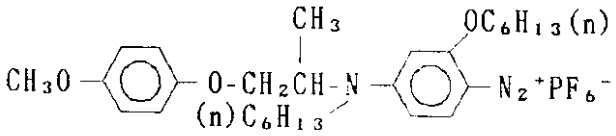
D－1



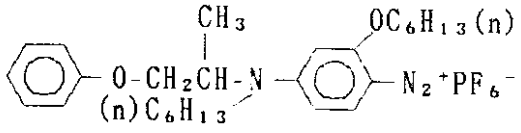
D－2



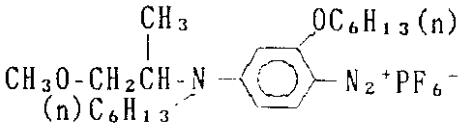
D－3



D－4



D－5



【００４９】

これらのジアゾニウム塩化合物のうち本発明において特に好ましい化合物としては３００～４００ｎｍの波長の光により光分解する４－（Ｎ－（２－（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、４－ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、４－（Ｎ－（２－エチルヘキサノイル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、４－ジヘキシルアミノ－２－ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、４－Ｎ－エチル－Ｎ－ヘキサデシルアミノ－２－エトキシベンゾジアゾニウム、２，５－ジブトキシ－４－（Ｎ－（２－エチルヘキサノイル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、２，５－ジエトキシ－４－（Ｎ－（２－（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウムや上記具体例Ｄ－３～５に示す化合物が挙げられる。ここでいうジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長はそれぞれの化合物を０．１ｇ／m^2から１．０ｇ／m^2の塗膜にしたものを分光光度計（Ｓｈｉｍａｚｕ　ＭＰＳ－２０００）により測定したものである。

【００５０】

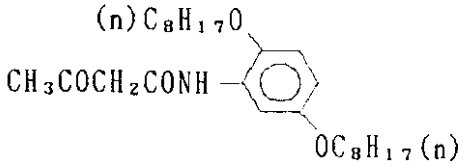
本発明に用いられる上記ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラーとしてはレゾルシン、フルルグルシン、２，３－ジヒドロキシナフタレン－６－スルホン酸ナトリウム、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシ－６－スルファニルナフタレン、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸アニリド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸エタノールアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸オクチルアミド、２－ヒドロキシ－

３－ナフトエ酸－Ｎ－ドデシルオキシプルピルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、２－クロロ－５－オクチルアセトアセトアニリド、１－フェニル－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（２’－オクチルフェニル）－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（２’，４’，６’－トリクロロフェニル）－３－ベンズアミド－５－ピラゾロン、１－（２’，４’，６’－トリクロロフェニル）－３－アニリノ－５－ピラロン、１－フェニル－３－フェニルアセトアミド－５－ピラゾロン更には以下に示すＣ－１～６の化合物等があげられる。これらのカプラーは２種以上併用し目的の発色色相を得ることもできる。

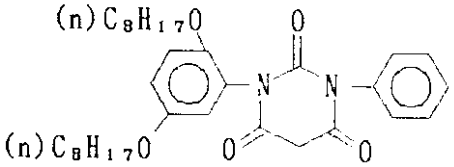
【００５１】

【化９】

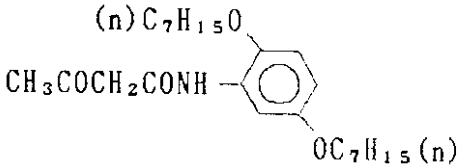
C－1



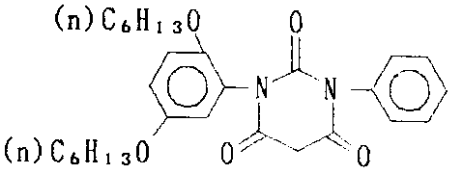
C－2



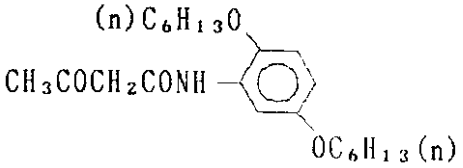
C－3



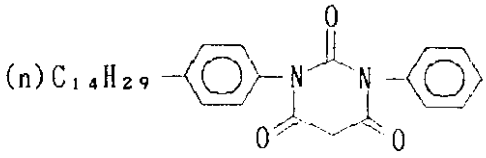
C－4



C－5



C－6



【００５２】

塩基性物質としては無機あるいは有機の塩基性化合物のほか、加熱時に分解等を生じアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものには、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、２－ベ

ンジルイミダゾール、４－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾリン、２，４，５－トリフリル－２－イミダゾリン、１，２－ジフェニル－４，４－ジメチル－２－イミダゾリン、２－フェニル－２－イミダゾリン、１，２，３－トリフェニルグアニジン、１，２－ジシクロヘキシルグアニジン、１，２，３－トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、Ｎ，Ｎ’－ジベンジルピペラジン、４，４’－ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、２－アミノベンゾチアゾール、２－ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールなどがある。これらは、２種以上併用することができる。

【００５３】

本発明で用いられる電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物などがあげられ、とりわけトリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が発色濃度が高く有用である。これらの一部を例示すれば、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（即ち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）フタリド、３－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－３－（１，３－ジメチルインドール－３－イル）フタリド、３－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－３－（２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（ｏ－メチル－ｐ－ジエチルアミノフェニル）－３－（２－メチルインドール－３－イル）フタリド、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、Ｎ－ハロフェニルロイコオーラミン、Ｎ－２，４，５－トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン－Ｂ－アニリノラクタム、ローダミン（ｐ－ニトロアニリノ）ラクタム、ローダミン－Ｂ－（ｐ－クロロアニリノ）ラクタム、２－ベンジルアミノ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－イソアミルエチルアミノフルオラン、２－（ｏ－クロロアニリノ）－６－ジエチルアミノフルオラン、２－オクチルアミノ－６－ジエチルアミノフルオラン、２－エトキシエチルアミノ－３－クロロ－２－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－クロロ－６－ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、ｐ－ニトロベンジルロイコメチレンブルー、３－メチル－スピロ－ジナフトピラン、３－エチル－スピロ－ジナフトピラン、３，３’－ジクロロ－スピロ－ジナフトピラン、３－ベンジルスピロジナフトピラン、３－プロピル－スピロ－ジベンゾピラン等が挙げられる。

【００５４】

電子受容性化合物としてはフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。これらの一部を例示すれば、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノールＡ）、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール（即ち、ビスフェノールＰ）、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジクロロフェニル）プロパン、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）ペンタン、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサン、３，５－ジ（α－メチルベンジル）サリチル酸およびその多価金属塩、３，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）サリチル酸およびその多価金属塩、３－α，α－ジメチルベンジルサリチル酸およびその多価金属塩、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ブチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸－２－エチルヘキシル、ｐ－フェニルフェノール、ｐ－クミルフェノールなどがあげられる。

【００５５】

増感剤としては分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、ｐ－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、α－ナフチルベンジルエーテル、β－ナ

フチルベンジルエーテル、β－ナフトエ酸フェニルエステル、α－ヒドロキシ－β－ナフトエ酸フェニルエステル、β－ナフトール－（ｐ－クロロベンジル）エーテル、１，４－ブタンジオールフェニルエーテル、１，４－ブタンジオール－ｐ－メチルフェニルエーテル、１，４－ブタンジオール－ｐ－エチルフェニルエーテル、１，４－ブタンジオール－ｍ－メチルフェニルエーテル、１－フェノキシ－２－（ｐ－トリルオキシ）エタン、１－フェノキシ－２－（ｐ－エチルフェノキシ）エタン、１－フェノキシ－２－（ｐ－クロロフェノキシ）エタン、ｐ－ベンジルビフェニル等があげられる。

【００５６】

本発明において、上記のジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラー、塩基性物質、および電子供与性無色染料、電子受容性化合物、増感剤の使用形態については特に限定されない。すなわち一般式１の化合物の場合と同様に、（１）固体分散して使用する方法、（２）乳化分散して使用する方法、（３）ポリマー分散して使用する方法、（４）ラテックス分散して使用する方法、（５）マイクロカプセル化して使用する方法などがあるが、このなかでも特に保存性の観点から、マイクロカプセル化して使用する方法が好ましく、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した発色系ではジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化した場合が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用した発色系では電子供与性無色染料をマイクロカプセル化した場合が好ましい。

【００５７】

本発明において上記の感熱記録層を積層してもよく、各感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料を得ることもできる。その層構成は特に限定されるものではないが、特に感光波長の異なる２種のジアゾニウム塩化合物とそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層２層と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第１の感熱記録層、最大吸収波長が３６０±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第２の感熱記録層、最大吸収波長が４００±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第３の感熱記録層とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における３原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【００５８】

この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第３の感熱記録層を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーを発色させる。次に４００±２０ｎｍの光を照射して第３の感熱記録層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させたのち、第２の感熱記録層が発色するに十分な熱を加え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき第３の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに３６０±２０ｎｍの光を照射して第２の感熱記録層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解し、最後に第１の感熱記録層が発色する十分な熱を加えて発色させる。このとき第３、第２の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【００５９】

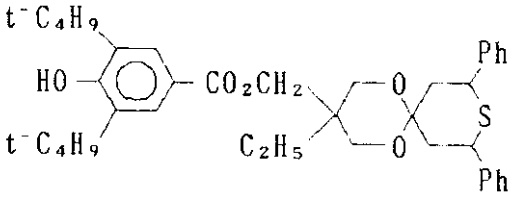
本発明においては耐光性を更に向上させるために以下に示す公知の酸化防止剤を用いることができ、例えばヨーロッパ公開特許第３１０５５１号公報、ドイツ公開特許第３４３５４４３号公報、ヨーロッパ公開特許第３１０５５２号公報、特開平３－１２１４４９号公報、ヨーロッパ公開特許第４５９４１６号公報、特開平２－２６２６５４号公報、特開平２－７１２６２号公報、特開昭６３－１６３３５１号公報、アメリカ特許第４８１４２６２号、特開昭５４－４８５３５号公報、特開平５－６１１６６号公報、特開平５－１１９４４９号公報、アメリカ特許第４９８０２７５号、特開昭６３－１１３５３６号公報、特

開昭６２－２６２０４７号公報、ヨーロッパ公開特許第２２３７３９号公報、ヨーロッパ公開特許第３０９４０２号公報、ヨーロッパ公開特許第３０９４０１号公報等に記載のものが挙げられる。具体的には次のようなものがあげられる。

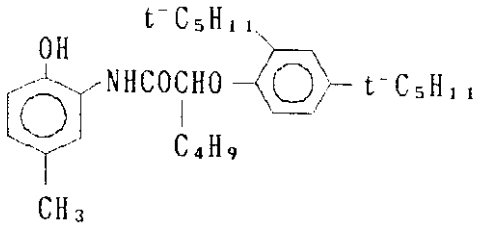
【００６０】

【化１０】

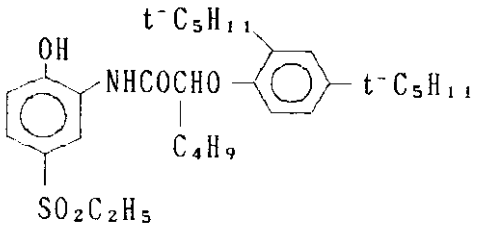
Q－1



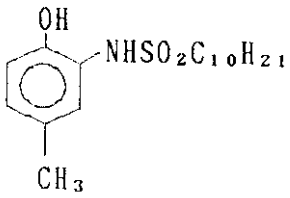
Q－2



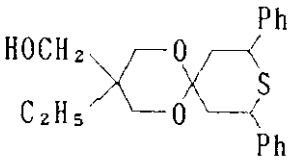
Q－3



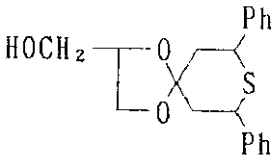
Q－4



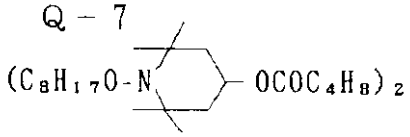
Q－5



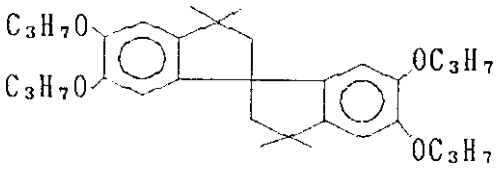
Q－6



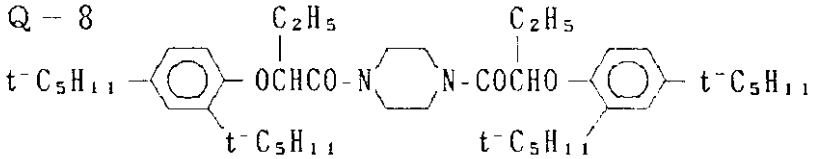
Q－7



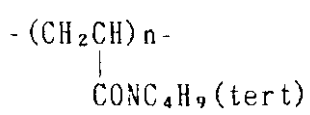
と



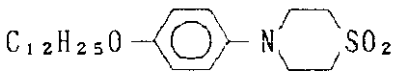
Q－8



Q－9



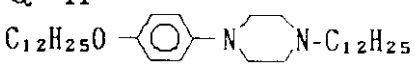
Q－10



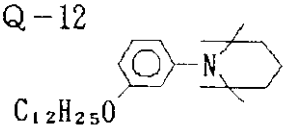
【００６１】

【化１１】

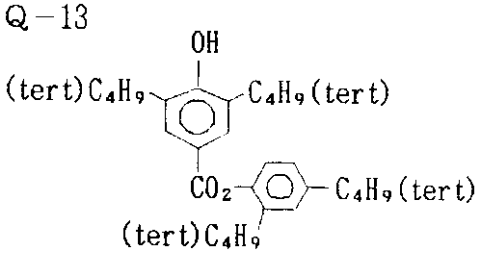
Q－11



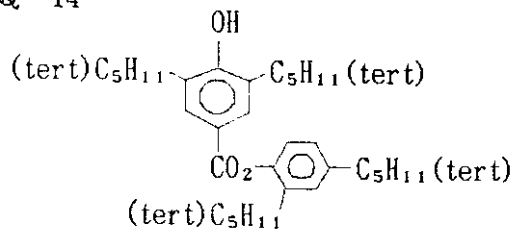
Q－12



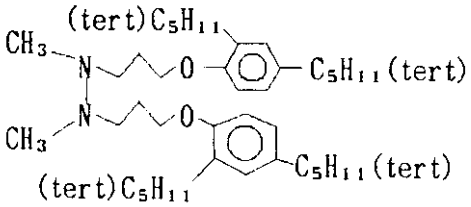
Q－13



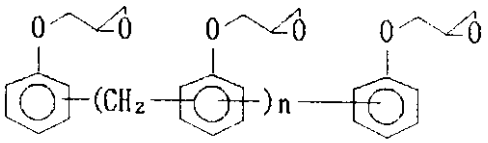
Q－14



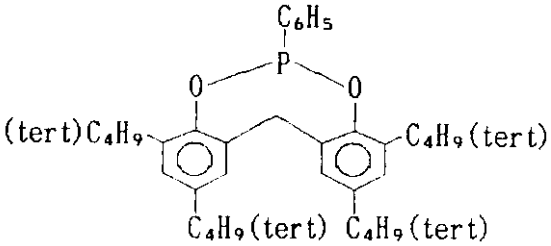
Q－15



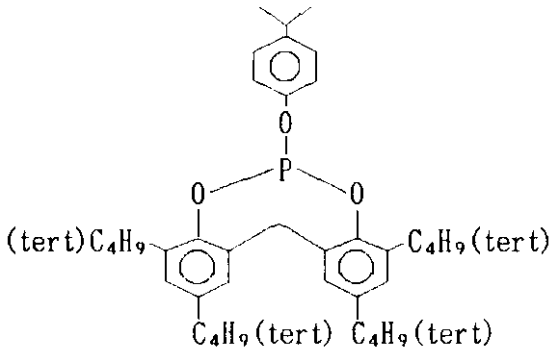
Q－16



Q－17



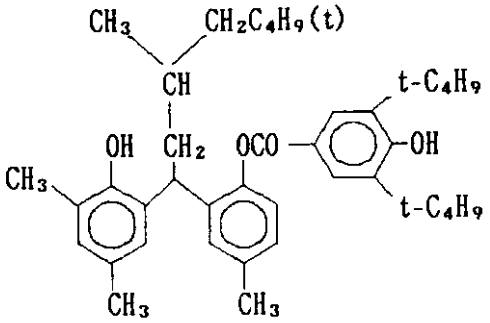
Q－18



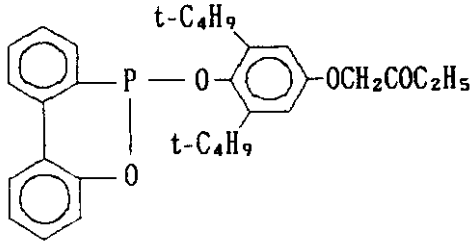
【００６２】

【化１２】

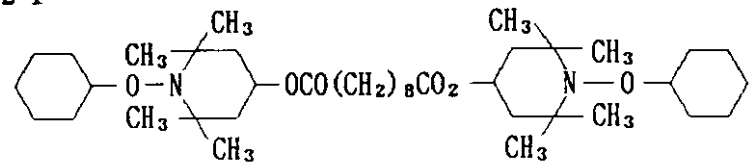
Q－１９



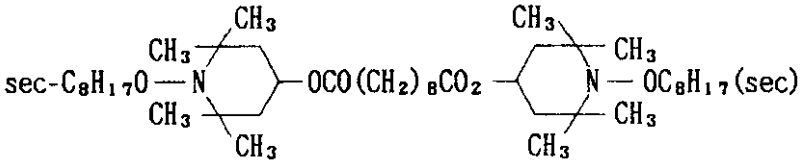
Q－２０



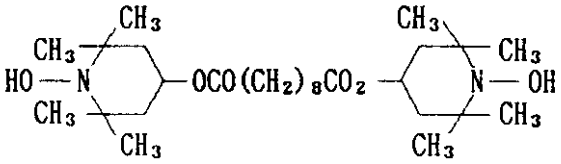
Q－２１



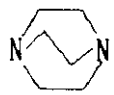
Q－２２



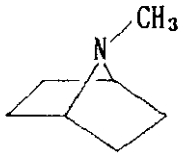
Q－２３



Q－２４



Q－２５



Q－２６

$(C_{14}H_{29}OCOCH_2CH_2)_2S$

Q－２７

$(C_{18}H_{37}OCOCH_2CH_2)_2S$

Q－２８

$(C_{12}H_{25}SCH_2CH_2CO_2CH_2)_4C$

【００６３】

更にすでに感熱記録材料、感圧記録材料として公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの酸化防止剤の一部を示すならば、特開昭６０－１２５４７０号公報、特開昭６０－１２５４７１号公報、特開昭６０－１２５４７２号公報、特開昭６０－２８７４８５号公報、特開昭６０－２８７４８６号公報、特開昭６０－２８７４８７号公報、特開昭

６２－１４６６８０号公報、特開昭６０－２８７４８８号公報、特開昭６２－２８２８８５号公報、特開昭６３－８９８７７号公報、特開昭６３－８８３８０号公報、特開昭６３－０８８３８１号公報、特開平０１－２３９２８２号公報、特開平０４－２９１６８５号公報、特開平０４－２９１６８４号公報、特開平０５－１８８６８７号公報、特開平０５－１８８６８６号公報、特開平０５－１１０４９０号公報、特開平０５－１１０８４３７号公報、特開平０５－１７０３６１号公報、特開昭６３－２０３３７２号公報、特開昭６３－２２４９８９号公報、特開昭６３－２６７５９４号公報、特開昭６３－１８２４８４号公報、特開昭６０－１０７３８４号公報、特開昭６０－１０７３８３号公報、特開昭６１－１６０２８７号公報、特開昭６１－１８５４８３号公報、特開昭６１－２１１０７９号公報、特開昭６３－２５１２８２号公報、特開昭６３－０５１１７４号公報、特公昭４８－０４３２９４号公報、特公昭４８－０３３２１２号公報等に記載の化合物が挙げられる。

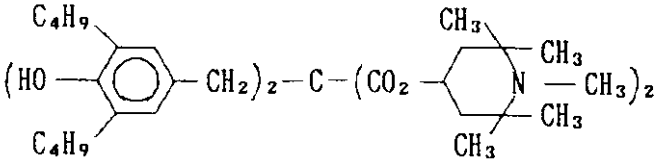
【００６４】

具体例には６－エトキシ－１－フェニル－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン、６－エトキシ－１－オクチル－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン、６－エトキシ－１－フェニル－２，２，４－トリメチル－１，２，３，４－テトラヒドロキノリン、６－エトキシ－１－オクチル－２，２，４－トリメチル－１，２，３，４－テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、２，２－ビス－４－ヒドロキシフェニルプロパン、１，１－ビス－４－ヒドロキシフェニル－２－エチルヘキサン、２－メチル－４－メトキシ－ジフェニルアミン、１－メチル－２－フェニルインドールや以下に示す化合物が挙げられる。

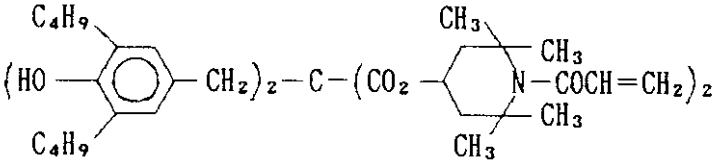
【００６５】

【化１３】

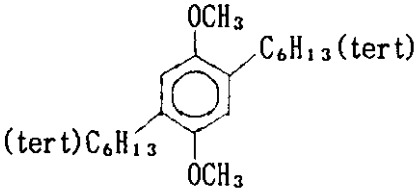
Q－２９



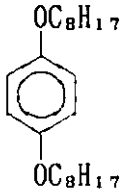
Q－３０



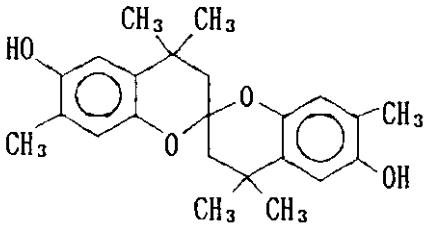
Q－３１



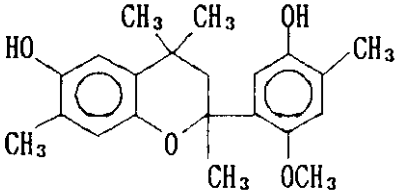
Q－３２



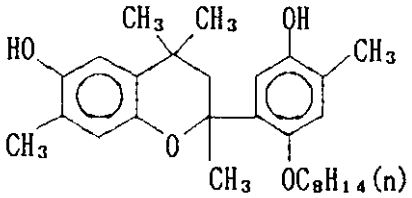
Q－３３



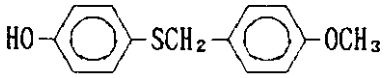
Q－３４



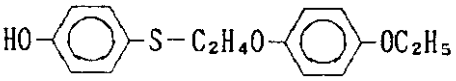
Q－３５



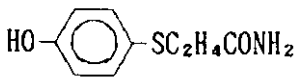
Q－３６



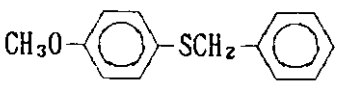
Q－３７



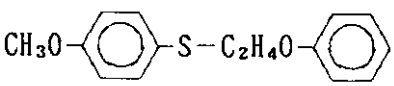
Q－３８



Q－３９

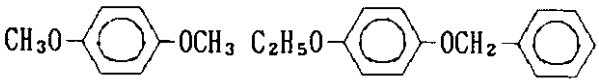


Q－４０

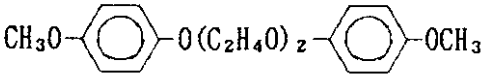


【００６６】
【化１４】

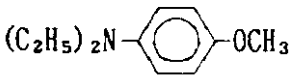
Q－４１



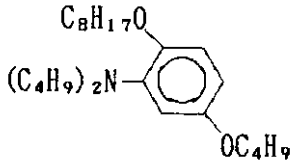
Q－４２



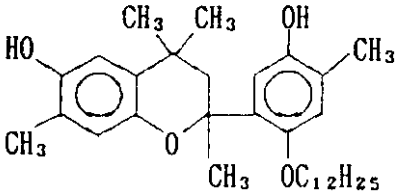
Q－４３



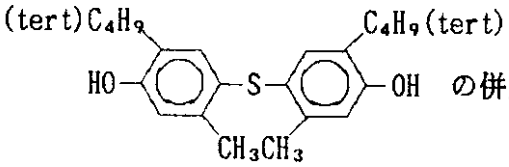
Q－４４



Q－４５

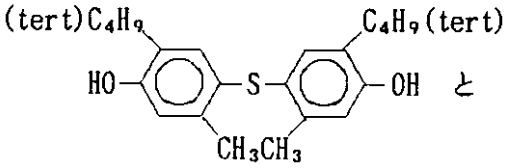


と



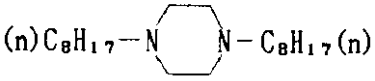
の併用

Q－４６

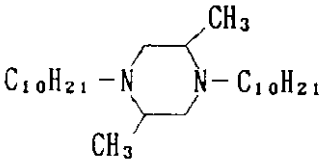


と ハイドロキノンエーテルの併用

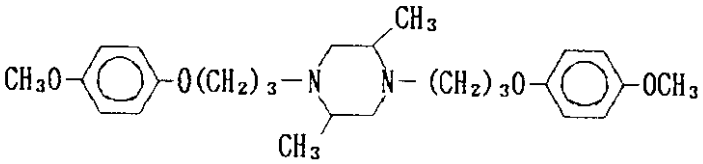
Q－４７



Q－４８



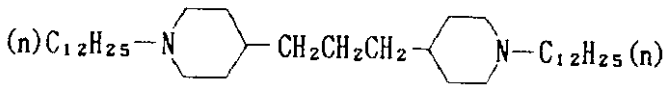
Q－４９



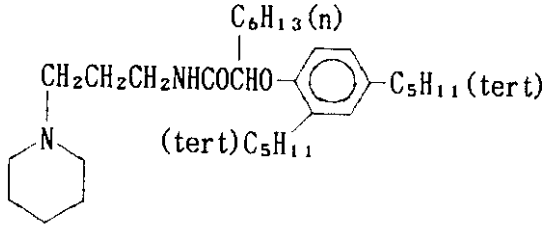
【００６７】

【化１５】

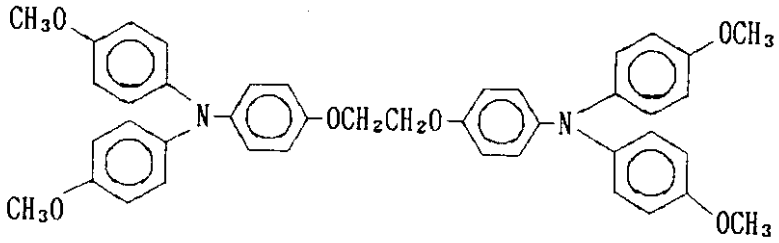
Q－５０



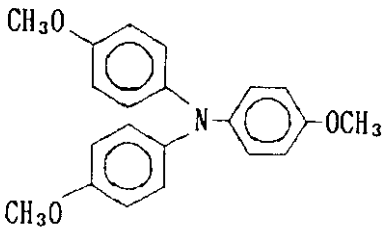
Q－５１



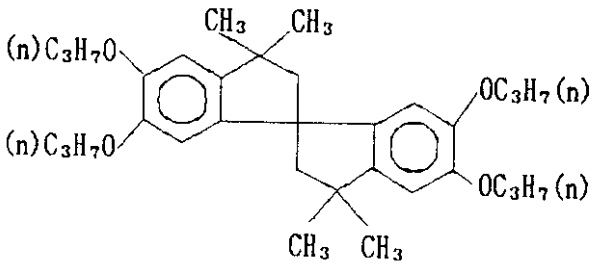
Q－５２



Q－５３

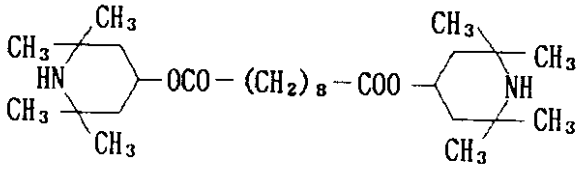


Q－５４

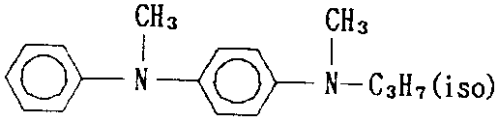


【００６８】
【化１６】

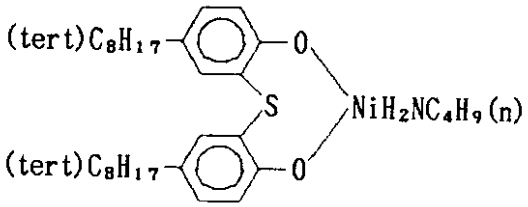
Q－５５



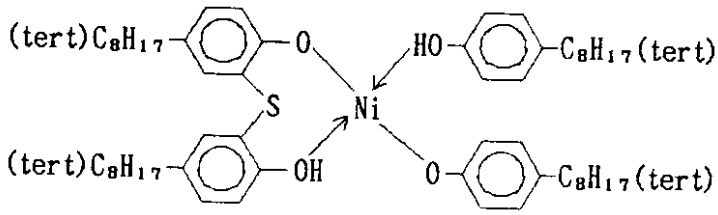
Q－５６



Q－５７



Q－５８



【００６９】
これら酸化防止剤は、感熱記録層または中間層、保護層に添加することができる。これらの酸化防止剤などを組み合せて使用する場合、例えば具体例（Ｑ－７）、（Ｑ－４５）、（Ｑ－４６）または化合物（Ｑ－１０）と化合物（Ｑ－１３）の組合せが挙げられる。

【００７０】
本発明におけるバインダーとしては従来公知のものを使用することができ、ポリビニルアルコールやゼラチンなどの水溶性高分子やポリマーラテックスなどを挙げることができる。
本発明における支持体としてはプラスチックフィルム、紙、プラスチック樹脂ラミネート紙、合成紙、等を用いることができる。

【００７１】
本発明において、色相の異なる感熱発色層を積層する場合には、混色等を防止するため中間層を設けることができる。中間層には水溶性高分子化合物が用いられる。たとえばポリ

ビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレン－マレイン酸共重合体、ゼラチン等が挙げられる。

【００７２】

本発明における保護層には、中間層と同様な水溶性高分子化合物の他、各種顔料、離型剤等を添加することもできる。

【００７３】

【実施例】

本実施例中の「部」は全て重量部を示す。反射濃度測定はマクベス社製　反射濃度計　ＲＤ９１８を用いて測定した。ジアゾ系感熱記録層の光定着性評価は、所定時間の光照射による定着操作の後に、再び非印字部に８６ｍＪ／ｍｍ^{2}の熱を印加し発色しないこと（即ち定着されていること）の確認を行なった。耐光性の評価はＷＥＡＴＨＥＲＯＭＥＴＥＲ　ＣＩ　６５（ＡＴＬＡＳ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ　ＤＥＶＩＣＥＳ　ＣＯ　製）　により、０．９Ｗ／ｍ^2　で４８時間照射したサンプルにより行なった。その評価は非印字部ではその反射濃度（イエロー成分）で評価した。

また画像部では、画像部の残存率（％）＝

〔（蛍光灯照射後の反射濃度）／（蛍光灯照射前の反射濃度）〕×１００

により、画像部の色素の残存率を求め、評価した。

【００７４】

〔実施例－１〕

〔一般式１の化合物含有保護層の塗液の調液〕

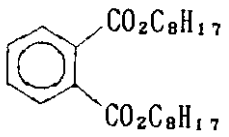
具体例（３）に示す化合物５．３部を酢酸エチル６．６部およびＡ－１に示すフタル酸エステル系溶剤２．９部と混合した。カプセル壁材としてキシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（７５％酢酸エチル溶液

タケネートＤ１１０Ｎ：武田薬品社の商品名）２．０部をこの溶液に更に添加し、均一になるように攪拌した。別途１０％重量ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液３．２部を添加した１０重量％ポリビニルアルコール（ＰＶＡ２１７Ｅ：クラレ社の商品名）水溶液６０部を用意し先の溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液を攪拌しながら５０°Ｃに昇温し、３時間カプセル化反応を行わせ目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は０．２μｍであった。このカプセル液１３部にイオン交換水５０部を加え均一に攪拌して目的の塗布液を調製した。

【００７５】

【化１７】

Ａ－１



【００７６】

〔感熱記録層液の調液〕

（ジアゾニウム塩化合物カプセル液の調製）

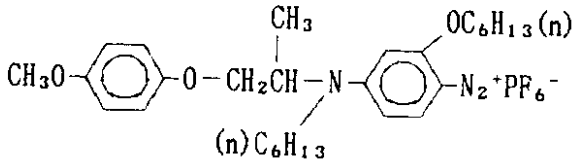
ジアゾニウム塩化合物として３６５ｎｍに分解の最大吸収波長をもつａ－１にしめす化合物２．８部、硫酸ジブチル２．８部、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（イルガキュア６５１：チバ・ガイギー社の商品名）０．５６部を　酢酸エチル１９．０部に溶解した。さらに高沸点溶媒であるイソプロピルビフェニルを５．９部およびリン酸トリクレジル２．５部を先の液に添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（７５％酢酸エチル溶液　タケネートＤ１１０Ｎ：武田薬品社の商品名）７．６部をこの溶液に更に添加

し、均一に攪拌した。別途、１０％重量ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液２．０部を加えた６重量％ゼラチン（ＭＧＰ－９０６６：ニッピゼラチン工業社の商品名）水溶液６４部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水２０部を加え均一化した後、攪拌しながら４０℃に昇温し、３時間カプセル化反応を行わせた。この後３５℃に液温を下げ、イオン交換樹樹脂アンバーライトＩＲＡ６８（オルガノ社製）６．５部、アンバーライトＩＲＣ５０（オルガノ社製）１３部を加え更に一時間攪拌する。この後イオン交換樹脂をろ過して目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は０．６４μｍであった。

【００７７】

【化１８】

ａ－１



【００７８】

（カプラー乳化分散液の調製）

カプラーとして以下に示す化合物ｂ－１を３．０部とトリフェニルグアニジン４．０部、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサンを４．０部、４，４′－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノールを８．０部、２－エチルヘキシル－４－ヒドロキシベンゾエートを８．０部、酸化防止剤としてｂ－２を２．０部、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタンを２．０部を酢酸エチル１０．５部に溶解し、更に高沸点溶媒であるりん酸トリクレジル０．４８部、マレイン酸ジエチル０．２４部、パイオニンＡ４１Ｃ（竹本油脂社製）を１．２７部を添加した後加熱し均一に混合した。別途８重量％ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名）水溶液９３部中に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液より残存する酢酸エチルを蒸発させ目的とする乳化分散液を得た。

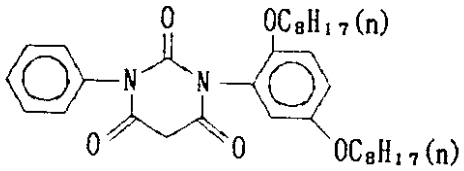
（塗液の調製）

上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液、カプラー乳化分散液さらにスチレン－ブタジエンゴム（商品名ＳＢＲ：ＳＮ３０７住友ノーガタック社製）をそれぞれ、ジアゾニウム塩化合物／カプラーの比率が１／２となるように、またジアゾニウム塩化合物／スチレン－ブタジエンゴムの比率が１／６．４となるように混合し、目的の塗布液を調製した。

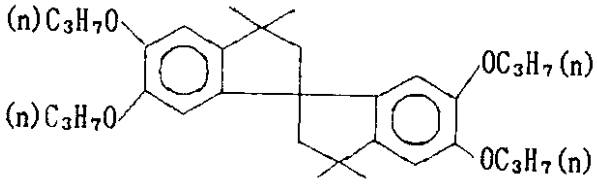
【００７９】

【化１９】

ｂ－１

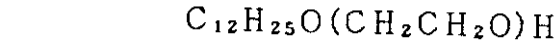


ｂ－２



【００８０】
〔保護層の調液〕
５．０重量％イタコン酸変性ポリビニルアルコール（ＫＬ－３１８：クラレ株式会社商品名）水溶液６１部に、２０．５重量％ステアリン酸亜鉛分散液（ハイドリンＦ１１５：中京油脂社製の商品名）を２．０重量部添加し、ｃ－１で示す化合物の２重量％水溶液８．４部、フッ素系離型剤であるＭＥ－３１３（ダイキン社製）を８．０部、小麦粉澱粉であるＫＦ－４（籠島澱粉社製）０．５部を添加し均一に攪拌した。これを母液と呼ぶことにする。別途、イオン交換した２０重量％カオグロス（白石工業社製）水溶液１２．５部、ポイズ５３２Ａ（花王社製）０．０６部、ハイドリンＺ－７（中京油脂社製）１．８７部、１０重量％ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１０５：クラレ社の商品名）１．２５部、２重量％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液０．３９部を混合しダイノミルにて微分散を行なった。この液を顔料液と呼ぶことにする。上記母液８０部に、顔料液４．４部加え３０分以上攪拌する。その後、Ｗｅｔｍａｓｔｅｒ５００（東邦化学社製）２．８部添加し更に３０分以上攪拌して目的とする塗布液を得た。
【００８１】
【化２０】

ｃ－１



【００８２】
〔感熱記録材料の作成〕
上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、メイヤーバーで感熱記録層、一般式１の化合物の含有保護層、保護層の順に順次塗布、乾燥を行い目的の感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は１ｍ^2 あたり各々８．３３ｇ、２．５０ｇ、１．２３ｇであった。
（熱記録）
京セラ製サーマルヘッドＫＳＴ型を用い、（１）単位面積あたりの記録エネルギーが６２ｍＪ／ｍｍ^2 となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、該感熱記録材料を印字したところマゼンタ色に発色した。ついでこの感熱記録材料を発光中心波長３６５ｎｍ、出力４０Ｗの紫外線ランプ下に１５秒さらし定着した。
【００８３】
〔実施例－２〕
実施例１において、具体例（３）の代わりに具体例（２３）の化合物を、Ａ－１の代わりにりん酸トリクレジルを用いた以外は実施例１と同様に感熱記録材料を作成し評価した。
【００８４】
〔実施例－３〕
実施例１において一般式１の化合物含有保護層を以下のものに代えた以外は実施例１と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【００８５】
（一般式１の化合物含有保護層用乳化分散液の調製）
具体例（２１）に示す化合物５．３部を酢酸エチル６．６部およびＡ－１に示す化合物２．９部と混合した。別途１０％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液８．４部を添加した１２重量％ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名）水溶液８３部を用意し先の具体例（２１）の溶液を添加しホモジナイザーにて乳化分散をおこなった。この調製した乳化分散液３７．５部を、１０％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液４．２部を添加した２．５重量％ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名）水溶液１３３部に添加し均一に攪拌し、目的とする塗布液を得た。
【００８６】
〔実施例－４〕

実施例２において、具体例（２３）の代わりに具体例（７）５．３部を、さらに還元剤として化合物（Ｒ－６）１．３部使用した以外は実施例２と同様に感熱記録材料を作成し評価した。

【００８７】

〔実施例－５〕

実施例１において、支持体とジアゾ系感熱記録層（以下感熱記録層Ａとよぶ）の間に下記のロイコ型感熱記録層Ｂ及びこの二つの感熱記録層の間に中間層１を設け、具体例（３）の化合物の代わりに具体例（４０）の化合物を用いた以外は、実施例１と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【００８８】

〔感熱記録層Ｂ液の調液〕

（電子供与性染料前駆体カプセル液の調製）

電子供与性染料前駆体として３－（ｏ－メチル－ｐ－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリドを０．３９部、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン０．１９部、２、５－ｔｅｒｔ－オクチルハイドロキノン０．２９部、ｂ－２の化合物０．２７部を酢酸エチル０．９３部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるフェネチルクメンを０．５４部添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（７５重量％酢酸エチル溶液：タケネートＤ１１０Ｎ：武田薬品社の商品名）１．０部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌した。

【００８９】

別途、１０％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液０．０７部を添加した６重量％ゼラチン（ＭＧＰ－９０６６：ニッピゼラチン工業社の商品名）水溶液３６．４部を用意し、先の電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。このようにして得られた乳化分散液を一次乳化分散液と呼ぶことにする。別途３－（ｏ－メチル－ｐ－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリドを６．０部、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン３．０部、２、５－ｔｅｒｔ－オクチルハイドロキノン４．４部を　酢酸エチル１４．４部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるフェネチルクメンを８．４部添加し均一に攪拌した溶液に、先に用いたタケネートＤ１１０Ｎを７．８部、メチレンジイソシアネート（ミリオネートＭＲ２００：日本ポリウレタン社の商品名）５．９部を添加し均一に攪拌した。このようにして得られた溶液と、１０％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液１．２部を先に示した一次乳化分散液に添加しホモジナイザーにて乳化分散した。このようにして得られる液を二次乳化分散液と呼ぶことにする。この二次乳化分散液に水６０．０部、ジエチレントリアミン０．４部を加え均一化した後、攪拌しながら６５℃に昇温し、３．５時間カプセル化反応を行わせ目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は１．９μｍであった。

【００９０】

（電子受容性化合物分散液の調製）

電子受容性化合物としてビスフェノールＰ３０部をゼラチン（ＭＧＰ－９０６６：ニッピゼラチン工業社の商品名）２．０重量％水溶液８２．５部中に添加し、２重量％２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液７．５部を加えてボールミルにて２４時間分散して、分散液を作成した。この分散液に１５重量％ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名）水溶液３６．０部を加え均一に攪拌して目的とする分散液を得た。分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は０．５μｍであった。

（塗液の調製）

次に上記の電子供与性染料前駆体カプセル液、電子受容性化合物分散液、１５重量％ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名）水溶液、スチルベン系蛍光増白剤（Ｗｈｉｔｅｘ－ＢＢ：住友化学社の商品名）をそれぞれ、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の比率が１／１４、電子供与性染料前駆体／＃７５０ゼラチン＝１．１／１、電子供与性染料前駆体／蛍光増白剤＝５．３／１となるように混合し、目的の塗布液を調

製した。
〔中間層１液の調液〕
１４重量％ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名）水溶液に４重量％ほう酸水溶液８．２部、（４－ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウムの２重量％水溶液１．２部、ｄ－１に示す化合物の２重量％水溶液７．５部を添加し、均一に攪拌し目的の塗布液を調製した。
【００９１】
【化２１】

d－1

$(CH_2=CHSO_2CH_2CONHCH_2)-(CH_2NHCOCH_2SO_2CH=CH_2)$　と

$CH_2-(CH_2NHCOCH_2SO_2CH=CH_2)_2$　の　３：１　重量部比

【００９２】
〔塗布〕
上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、メイヤーバーで上記感熱記録層Ｂ、中間層１、感熱記録層Ａ、一般式１の化合物含有保護層、保護層の順に順次塗布、乾燥を行い目的の感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は１m^2 あたり各々７．１２ｇ、３．２８ｇ、８．３３ｇ、２．５０ｇ、１．２３ｇであった。
〔熱記録〕
京セラ製サーマルヘッドＫＳＴ型を用い、（１）単位面積あたりの記録エネルギーが６２ｍＪ／mm^2 となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、該感熱記録材料を印字した。　その記録材料を発光中心波長３６５ｎｍ、出力４０Ｗの紫外線ランプ下に１５秒さらし、（２）再度単位面積あたりの記録エネルギーが８６ｍＪ／mm^2 となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、該感熱記録材料を印字した。得られた記録画像は、（１）のみの記録が行われた部分はマゼンタ色に、（２）のみの記録が行われた部分は青色に発色した画像が得られた。さらに、（１）（２）の記録が重複した部分は紫に、未記録部分は灰白色であった。
【００９３】
〔実施例－６〕
下記のジアゾ発色系感熱記録層Ｃを、実施例５のジアゾ系感熱記録層Ａと一般式１の化合物含有保護層の間に設け、更に上記感熱記録層Ｃとジアゾ感熱層Ａの間に中間層２を設けた以外は実施例５と同様に感熱記録材料を作成し評価した。
〔感熱記録層Ｃの調液〕
（ジアゾニウム塩化合物カプセル液の調製）
ジアゾニウム塩化合物として４２０ｎｍに分解の最大吸収波長をもつｅ－１の化合物３．５部、ｅ－２の化合物０．９部を酢酸エチル１６．４部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるイソプロピルビフェニル９．８部を添加し、加熱して均一に混合した。　カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（７５重量％酢酸エチル溶液：タケネートＤ１１０Ｎ：武田薬品社の商品名）４．５部、キシリレンジイソシアナート／ビスフェノールＡ付加物の３０重量％酢酸エチル溶液４．２部をこの溶液にさらに添加し、均一に攪拌した。別途、ＳｃｒａｐｈＡＧ－８（日本精化社の商品名）０．３６部を添加した６重量％ゼラチン水溶液７７部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水２０部を加え均一化した後、４０℃にて攪拌しながら、３時間カプセル化反応を行わせた。この後３５℃に液温を下げ、イオン交換樹樹脂アンバーライトＩＲＡ６８（オルガノ社製）６．５部、アンバーライトＩＲＣ５０（オルガノ社製）１３部を加え更に一時間攪拌する。この後イオ

ン交換樹脂をろ過し他の地、カプセル液１０部に対して０．４部の１重量％のハイドロキノン水溶液を添加して攪拌する。このようにして目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は０．９１μｍであった。

【００９４】

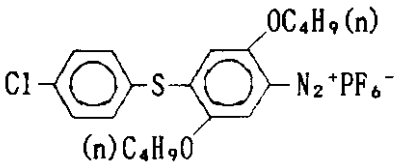
（カプラー分散液の調製）

カプラーとして以下に示す化合物ｆ－１を２．４部とトリフェニルグアニジン２．５部、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサンを２．５部、４，４′－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノールを３．６部、２－エチルヘキシル－４－ヒドロキシベンゾエートを３．２部、ｆ－２を０．８部を酢酸エチル８．０部に溶解しパイオニンＡ４１Ｃ（竹本油脂社製）を１．０部を添加した後加熱し均一に混合した。別途ゼラチン（＃７５０ゼラチン：新田ゼラチン社製）１０重量水溶液７５．０部中に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液より残存する酢酸エチルを蒸発させ目的とする乳化分散液を得た。

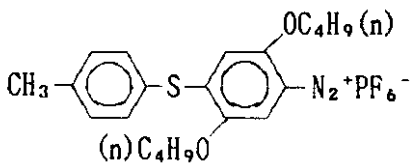
【００９５】

【化２２】

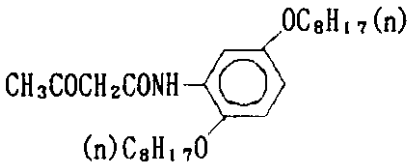
ｅ－１



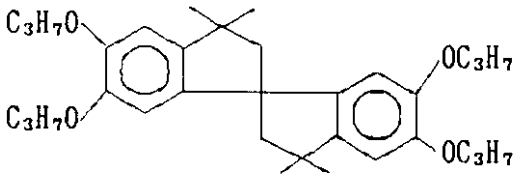
ｅ－２



ｆ－１



ｆ－２



【００９６】

（塗液の調製）

上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液、カプラー乳化分散液、スチレン－ブタジエンゴム（商品名ＳＢＲ：ＳＮ３０７住友ノーガタック社の商品名）をジアゾニウム塩化合物、カプラーの比率が１／３．２となるように、またスチレン－ブタジエンゴムの重量が塗布液のゼラチン重量と等しくなるように混合し、目的の塗布液を調製した。

【００９７】

〔中間層２塗布液の調整〕

１３％ゼラチン水溶液５７部に（４－ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウムの２重量％水溶液０．４部、ｇ－１に示す化合物の２重量％水溶液８．３部、ＰＶＰ－ｋ１５（ＧＡＦ五協産業社の商品名）２．４部を添加し、均一に攪拌して目的とする塗布液を調整した。

【００９８】

【化２３】

ｇ－１

$(CH_2=CHSO_2CH_2CONHCH_2)-(CH_2NHCOCH_2SO_2CH=CH_2)$ と

$CH_2-(CH_2NHCOCH_2SO_2CH=CH_2)_2$ の ３：１ 重量部比

【００９９】

〔塗布〕

上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、メイヤーバーで感熱記録層Ｂ、中間層１、感熱記録層Ａ、中間層２、感熱記録層Ｃ、一般式１の化合物含有保護層、保護層の順に順次塗布、乾燥を行い目的の多色感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は１m^2あたり各々７．１２ｇ、３．２８ｇ、８．３３ｇ、３．１３ｇ、８．０６ｇ、２．５０ｇ、１．２３ｇであった。

〔熱記録〕

京セラ製サーマルヘッドＫＳＴ型を用い、（１）単位面積あたりの記録エネルギーが３５ｍＪ／mm^2となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、該感熱記録材料を印字して、イエローの画像を記録した。（２）その記録材料を発光中心波長４２０ｎｍ、出力４０Ｗの紫外線ランプ下に１０秒照射し、（３）再度単位面積あたりの記録エネルギーが６６ｍＪ／mm^2となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、印字して、マゼンタの画像を記録した。さらに（４）発光中心波長３６５ｎｍ、出力４０Ｗの紫外線ランプ下に１５秒照射し、（５）再度単位面積あたりの記録エネルギーが９０ｍＪ／mm^2となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、印字してシアンの画像を記録した。この結果、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した記録部分は赤色に、マゼンタとシアンが重複した部分は青色に、イエローとシアンが重複した部分は緑色に、及びイエロー、マゼンタ、シアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。未記録部は灰白色であった。

【０１００】

〔実施例－７〕

実施例６において具体例（４０）の代わりに具体例（２３）の化合物を、Ａ－１の代わりにりん酸トリクレジルを用いた以外は実施例６と同様にして感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１０１】

〔実施例－８〕

実施例６において具体例（４０）の代わりに具体例（４）を、さらに還元剤として化合物（Ｒ－１２）１．３部を用いた以外は実施例６と同様にして感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１０２】

〔実施例－９〕

実施例８において具体例（４）の代わりに具体例（２５）の化合物３．３部と具体例（２６）の化合物２部を、還元剤の化合物（Ｒ－６）の代わりに化合物（Ｒ－１４）を用いた以外は実施例８と同様にして感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１０３】

〔実施例－１０〕

実施例８において具体例（４）の代わりに具体例（１）を０．７５部、具体例（２）の化合物を１．５部、具体例（３）の化合物を３．０部用いた以外は実施例８と同様に感熱記録材料を作成し評価した。

【０１０４】

〔実施例－１１〕

実施例８において、具体例（４）の化合物の代わりに具体例（３）の化合物４．０部、具

体例（２２）の化合物を２．３部用いた以外は実施例８と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１０５】

〔実施例－１２〕

実施例６において中間層１、中間層２を用いる代わりにそれぞれに対して以下に示す中間層３を用いた以外は実施例６と同様にして感熱記録材料を作成し、評価した。

〔中間層３液の調整〕

具体例（３）に示す化合物１．１部を酢酸エチル０．７部、Ａ－１に示すフタル酸エステル系溶剤０．５９部と均一に攪拌した。この溶液にキシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（７５重量％酢酸エチル溶液：タケネートＤ１１０Ｎ：武田薬品社の商品名）０．５部を添加し、更に均一に攪拌する。別途、１０％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液１．８部を添加した６重量％ゼラチン（ＭＧＰ－９０６６：ニッピゼラチン社の商品名）水溶液３６．４部を用意し、先の電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化分散液を４０℃にて攪拌しながら、３時間カプセル化反応を行わせ目的とする塗布液を得た。

〔塗布〕

上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、メイヤーバーで感熱記録層Ｂ、中間層３、感熱記録層Ａ、中間層３、感熱記録層Ｃ、一般式１の化合物含有保護層、保護層の順に順次塗布、乾燥を行い目的の多色感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は１m^2あたり各々７．１２ｇ、４．５８ｇ、８．３３ｇ、４．５７ｇ、８．０６ｇ、１．２３ｇであった。

【０１０６】

〔比較例－１〕

実施例１において具体例（３）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例１と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１０７】

〔比較例－２〕

実施例１において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例１と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

結果を下記表１にしめす。

【０１０８】

〔比較例－３〕

実施例２において具体例（２３）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例２と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１０９】

〔比較例－４〕

実施例２において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例２と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１１０】

〔比較例－５〕

実施例３において具体例（２１）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例３と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１１１】

〔比較例－６〕

実施例３において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例３と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１１２】

〔比較例－７〕

実施例４において具体例（７）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例４と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１１３】
〔比較例－８〕
実施例４において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例４と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１１４】
〔比較例－９〕
実施例５において具体例（４０）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例５と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１１５】
〔比較例－１０〕
実施例５において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例５と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１１６】
〔比較例－１１〕
実施例６において具体例（４０）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例６と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１１７】
〔比較例－１２〕
実施例６において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例６と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１１８】
〔比較例－１３〕
実施例７において具体例（２３）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例７と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１１９】
〔比較例－１４〕
実施例７において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例７と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１２０】
〔比較例－１５〕
実施例８において具体例（４）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例８と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１２１】
〔比較例－１６〕
実施例８において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例８と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１２２】
〔比較例－１７〕
実施例９において具体例（２５）、（２６）の化合物に代えてＢ－２の化合物を用いた以外は実施例９と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１２３】
〔比較例－１８〕
実施例９において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例９と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１２４】
〔比較例－１９〕
実施例１０において具体例（１）、（２）、（３）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例１０と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。
【０１２５】
〔比較例－２０〕

実施例１０において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例１０と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１２６】

〔比較例－２１〕

実施例１１において具体例（３）と（２２）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例１１と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１２７】

〔比較例－２２〕

実施例１１において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例１１と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１２８】

〔比較例－２３〕

実施例１２において具体例（４０）の化合物に代えてＢ－１の化合物を用いた以外は実施例１２と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

【０１２９】

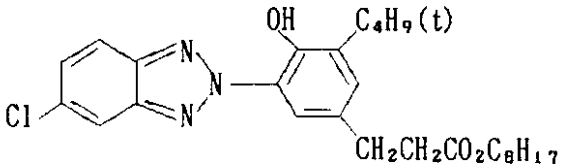
〔比較例－２４〕

実施例１２において一般式１の化合物含有保護層を設けなかった以外は実施例１２と同様に感熱記録材料を作成し、評価した。

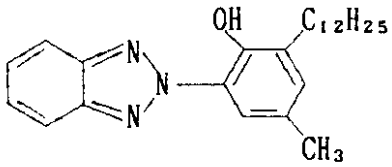
【０１３０】

【化２４】

Ｂ－１



Ｂ－２



【０１３１】

【表４】

表　4

	定着性	記録層Ａ	記録層Ｂ	記録層Ｃ	非印字部の反射濃度
実施例１	○	７９％			０．１
実施例２	○	７５％			０．０９
実施例３	○	７７％			０．１
実施例４	○	８０％			０．１
実施例５	○	７８％	８０％		０．１
実施例６	○	９３％	８０％	９８％	０．１７
実施例７	○	９２％	９０％	９９％	０．１６
実施例８	○	９３％	９１％	９８％	０．１７
実施例９	○	９２％	９０％	９９％	０．１７
実施例10	○	９３％	９３％	１００％	０．１６
実施例11	○	９２％	９０％	９８％	０．１６
実施例12	○	９０％	９１％	９５％	０．１８
比較例１	×	８０％			０．１
比較例２	○	７０％			０．２５
比較例３	×	７７％			０．１
比較例４	○	６９％			０．２５
比較例５	×	７５％			０．１１
比較例６	○	６９％			０．２６
比較例７	×	７８％			０．０９
比較例８	○	６９％			０．２６
比較例９	×	７７％	７０％		０．１
比較例10	○	６８％	８１％		０．３
比較例11	×	７６％	８０％	９０％	０．１４
比較例12	○	６６％	８９％	９８％	０．２５
比較例13	×	９１％	９０％	９９％	０．１６
比較例14	○	８２％	８８％	９０％	０．２３
比較例15	×	９２％	９１％	９８％	０．１５
比較例16	○	８５％	８７％	８９％	０．２４
比較例17	×	９０％	９１％	９９％	０．１６
比較例18	○	８３％	８５％	９０％	０．２３
比較例19	×	９１％	９３％	９９％	０．１５
比較例20	○	８５％	８５％	８９％	０．２５
比較例21	×	９０％	９１％	９９％	０．１６
比較例22	○	８５％	８８％	８８％	０．２６
比較例23	×	９０％	９２％	９８％	０．２５
比較例24	○	８３％	８１％	９０％	０．１６

【０１３２】

一般式１で表される化合物は３４０～４００ｎｍの波長領域の紫外線の吸収能が実質的にない化合物である。長時間もしくは強い短波光を照射されることによりはじめてこの波長領域に吸収能をもつようになるものである。

フロントページの続き

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

審査官　野田　定文

(56)参考文献　特開平０６－１９１１５５（ＪＰ，Ａ）
特許第３３３６１２９（ＪＰ，Ｂ２）
特開平７－４７７６４（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１８４１２１（ＪＰ，Ａ）
特開平８－８０６６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B41M 5/28-5/34