

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3907108号
(P3907108)

(45) 発行日 平成19年4月18日(2007.4.18)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	
B 4 1 M 5/333 (2006.01)	B 4 1 M 5/18	1 0 8
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20	A
B 4 1 M 5/28 (2006.01)	B 4 1 M 5/18	B
B 4 1 M 5/30 (2006.01)	G 0 9 F 3/02	F
B 4 1 M 5/40 (2006.01)	G 0 9 F 3/10	A
請求項の数 10 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-215561 (P2002-215561)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成14年7月24日(2002.7.24)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2003-291543 (P2003-291543A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成15年10月15日(2003.10.15)	(74) 代理人	100105681
審査請求日	平成17年5月31日(2005.5.31)		弁理士 武井 秀彦
(31) 優先権主張番号	特願2001-290448 (P2001-290448)	(72) 発明者	森田 充展
(32) 優先日	平成13年9月25日(2001.9.25)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2002-20791 (P2002-20791)	(72) 発明者	早川 邦雄
(32) 優先日	平成14年1月29日(2002.1.29)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		会社リコー内
		(72) 発明者	鳥居 昌史
			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			

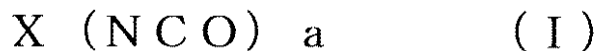
(54) 【発明の名称】 感熱記録材料及び記録材料用オリゴマー組成物の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

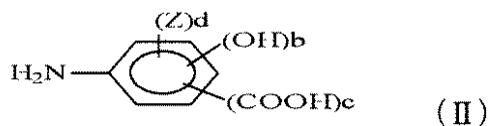
【請求項1】

支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時に発色させる顕色剤とを主成分とする感熱発色層を有する感熱記録材料において、該顕色剤として用いる化合物が下記式(I)で表わされる3個以上の多価イソシアネート化合物と下記式(II)で表わされる芳香族アミンとの反応によって得られる分子量(Mw)が2000を越えて10000以下の範囲のオリゴマー組成物であることを特徴とする感熱記録材料。

【化1】



【化2】



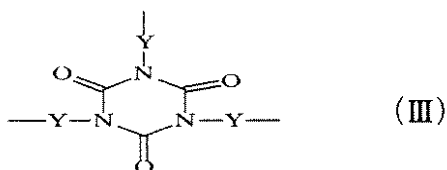
(式中Xは3個以上の基、aは3以上の整数を示す。b、cは0~5の整数であり、b+c=1~5の整数である関係を満足する組み合わせである。Zは同一でも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アリル基、アリール基を示し、アリール基の場合は縮合環

の構造を形成している場合も含む。dは0～4の整数である。)

【請求項2】

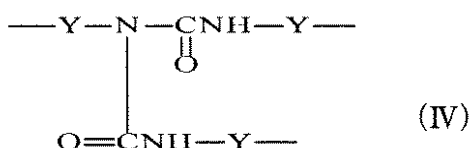
前記一般式(I)におけるXが下記式(III)又は(IV)で表わされる3価の構造であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【化3】



10

【化4】



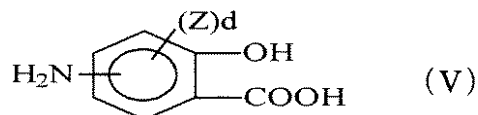
(式中Yは、2価の基を示す。)

【請求項3】

前記一般式(II)で表わされる化合物が下記式(V)で表わされるアミノサリチル酸誘導体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。

20

【化5】



【請求項4】

支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時に発色させる顕色剤とを主成分とする感熱発色層を有する感熱記録材料において、該顕色剤として用いる化合物が前記請求項1乃至3のいずれかに記載のオリゴマー組成物と他の顕色剤との混合物であることを特徴とする感熱記録材料。

30

【請求項5】

前記オリゴマー組成物と組み合わせる他の顕色剤が2,4'-ビスヒドロキシジフェニルスルホンであることを特徴とする請求項4に記載の感熱記録材料。

【請求項6】

前記オリゴマー組成物と他の顕色剤との重量比率が、2/8～5/5の間であることを特徴とする請求項4又は5に記載の感熱記録材料。

【請求項7】

前記請求項1乃至6のいずれかに記載の感熱記録材料の裏面に粘着剤層を設けたことを特徴とする感熱記録ラベル。

40

【請求項8】

前記一般式(I)で表わされる3価以上の多価イソシアネート化合物と前記一般式(II)で表わされる芳香族アミンを酢酸エチル中で反応させて分子量(Mw)が2000を越えて10000以下の範囲のオリゴマー組成物を得ることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料の顕色剤の合成方法。

【請求項9】

前記一般式(I)におけるXが、前記一般式(III)又は一般式(IV)で表わされる3価の構造であることを特徴とする請求項8に記載の感熱記録材料の顕色剤の合成方法。

50

【請求項10】

前記一般式(II)で表わされる化合物が、前記一般式(V)で表わされるアミノサリチル酸誘導体であることを特徴とする請求項8又は9に記載の感熱記録材料の顕色剤の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像部の信頼性(可塑剤や油による画像褪色)及び、地肌部の信頼性(地肌部の発色)が改善された感熱記録材料に関するものである。更に、これらの信頼性品質を維持した状態で発色特性を大幅に向上させることを可能にした感熱記録材料に関するものである。更に、これら記録材料に用いるオリゴマー組成物の合成法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体(ロイコ染料)と顕色剤とが瞬時に反応し、記録画像が得られるものであり、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報等に開示されている。これらの感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易であること、騒音の発生が少ないなどの利点があり、近年、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベルプリンター、レコーダー等の記録材料として広範囲な分野に利用されるようになった。

20

【0003】

一般に感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体(ロイコ染料)と電子受容性の顕色剤を用いており、外観がよい、感触がよい、発色濃度が高い等の優れた特性を有している反面、記録画像部が、ポリ塩化ビニルなどのプラスチック等と接触し、プラスチック中に含有される可塑剤や添加剤などにより消色したり、あるいは食品や化粧品等に含有される薬品と接触して、容易に記録画像部が消色または地肌部が発色するなど、記録材料としての信頼性(保存性)が劣るといふ欠点を有していた。

【0004】

そこで、感熱記録材料の画像部の保存安定性を向上させるために、ロイコ染料を発色させる顕色剤の開発が盛んに行なわれており、各種タイプの化合物が提案されている。そうした提案の中の一つとして尿素基を有する化合物を利用する方法が近年提案されている。例えば、特開平8-2110号公報、特開平8-2111号公報にジフェニル尿素化合物が挙げられている。これらの化合物はフェノール系顕色剤に比べると画像保存性に優れる性能を持つことは知られているが、可塑剤、油との接触によって発色画像部の濃度が低下する傾向があり、十分な画像信頼性を有しているとはいいがたい。更にこれらの系は、発色画像濃度が低いという欠点も有しており、実用的なレベルには達していない。

30

【0005】

また、尿素基とウレタン基を有する化合物として特開平2000-143611号公報、W000/14058号公報にウレアウレタン化合物が挙げられている。この化合物も前記の化合物と同様に、フェノール系顕色剤に比べて画像保存性に優れる性能を持つが、可塑剤、油との接触に対する画像部の保存性が不充分であると同時に、画像発色濃度も著しく低く、実用的であるとはいいがたい。

40

【0006】

一方、尿素基と他の顕色能基を分子内に含有する化合物も提案されており、特開平8-244355号公報に尿素基とサリチル酸残基を分子内に2つ有する化合物、特開平8-197851号公報には、尿素基と安息香酸残基を分子内に2つ有する化合物、特開平8-2109号公報には、尿素基とヒドロキシフェニル残基を分子内に2つ有する化合物が挙げられている。これらの化合物は、尿素基以外の顕色能基が分子内に導入されたことによって発色濃度は向上する傾向にあるが、発色画像部の信頼性が不充分であり、可塑剤、油

50

との接触によって画像濃度が低下してしまい実用的であるとは言いがたい。

【0007】

また、特開平11-115314号公報には、ジイソシアネート化合物とジアミン化合物から誘導されるポリ尿素化合物が挙げられている。これらの化合物は、分子量の大きなポリマーとなっているために発色特性が低く実用的でない。

【0008】

更に、尿素基を有する化合物の類似化合物として、特開平05-169836号公報に -SO₂-NHCONH-基を有する化合物、特開平11-263769号公報に -SO₂-NHCONHCO-NH-基を有する化合物などが挙げられている。これらの化合物についても発色濃度の向上が図られているが、何れも画像部の保存性が不十分であったり、地肌部のかぶりが大きくなっており、実用的ではない。

10

【0009】

一方、分子量を大きくするという発想のもとで各種タイプの高分子(オリゴマー)型顕色剤が提案されている。その代表例としては、WO99/51444号公報、特開平2001-30626号公報にある4-ヒドロキシ安息香酸と多価アルコールの縮合反応生成物を挙げることができる。しかしながら、これらのオリゴマー系顕色剤は、画像部の保存特性、地肌部の保存特性とも充分ではなく、発色特性(発色濃度・発色感度)も低く、実用的ではない。また、特開平10-29969号公報には、ジフェニルスルホン架橋型化合物が提案されている。これらの化合物は、画像部の信頼性は比較的高い水準にあるが、発色特性(発色濃度・発色感度)が低く、更に、分子量分布をもち低分子量化合物が混在しているために地肌かぶりが大きく実用的であるとは言いがたい。

20

【0010】

また、上記の各種顕色剤の有する発色特性の欠点を補う目的で、フェノール系顕色剤に代表される化合物と組み合わせることで発色特性(発色感度・発色濃度)を向上させて、性能を向上させることも提案されているが、何れの場合においても発色特性向上の背反として、画像部信頼性の低下と地肌信頼性の低下を引き起こしており、実用的な品質から大きくかけ離れてしまう傾向にある。

したがって、画像保存性、地肌保存性に優れ、且つ、発色特性(発色感度、発色濃度)にも優れる顕色剤については、今だ実用的な提案がなされていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、画像部及び地肌部の信頼性に優れ、且つ発色特性(発色感度・発色濃度)にも優れる感熱記録材料を提供することを目的としている。特に、画像部の高信頼性を目指した従来技術の何れにおいても達成していない画像信頼性、地肌信頼性の維持と発色特性の向上を両立させることで、極めて実用的な感熱記録材料を提供することである。

30

【0012】

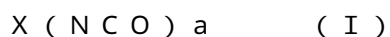
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時に発色させる顕色剤とを主成分とする感熱発色層を有する感熱記録材料において、該顕色剤として用いる化合物が下記式(I)で表わされる3個以上の多価イソシアネート化合物と下記式(II)で表わされる芳香族アミンとの反応によって得られる分子量(Mw)が2000を越えて10000以下の範囲のオリゴマー組成物であることを特徴とする感熱記録材料が提供される。

40

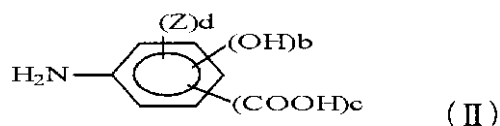
【0013】

【化6】



【0014】

【化7】



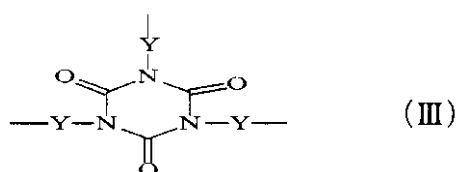
(式中 X は 3 価以上の基、 a は 3 以上の整数を示す。 b、 c は 0 ~ 5 の整数であり、 b + c = 1 ~ 5 の整数である関係を満足する組み合わせである。 Z は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリル基、アリール基を示し、アリール基の場合は縮合環の構造を形成している場合も含む。 d は 0 ~ 4 の整数である。)

【 0 0 1 5 】

更に、本発明によれば、前記一般式 (I) における X が下記式 (III) 又は (IV) で表わされる 3 価の構造であることを特徴とする前記感熱記録材料が提供される。

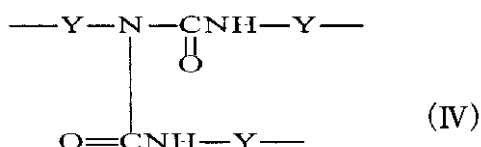
【 0 0 1 6 】

【 化 8 】



【 0 0 1 7 】

【 化 9 】



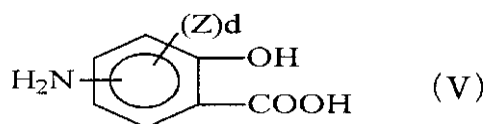
(式中 Y は、 2 価の基を示す。)

【 0 0 1 8 】

また、前記一般式 (II) で表わされる化合物が下記式 (V) で表わされるアミノサリチル酸誘導体であることを特徴とする前記感熱記録材料も提供される。

【 0 0 1 9 】

【 化 1 0 】



【 0 0 2 0 】

一方、支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時に発色させる顕色剤とを主成分とする感熱発色層を有する感熱記録材料において用いる顕色剤化合物が前記オリゴマー組成物と他の顕色剤との混合物であることを特徴とする感熱記録材料も提供される。

【 0 0 2 1 】

更に、前記オリゴマー組成物と組み合わせる顕色剤化合物が 2 , 4 ' - ビスヒドロキシジフェニルスルホンであることを特徴とする感熱記録材料が提供される。

また、本発明によれば、前記一般式 (I) で表わされる 3 価以上の多価イソシアネート化合物と前記一般式 (II) で表わされる芳香族アミンを酢酸エチル中で反応させて分子量 (Mw) が 2 0 0 0 を越えて 1 0 0 0 0 以下の範囲のオリゴマー組成物を得ることを特徴とする前記感熱記録材料の顕色剤の合成方法が提供される。更に、前記一般式 (I) にお

10

20

30

40

50

けるXが、前記一般式(III)又は一般式(IV)で表わされる3価の構造であること、及び、前記一般式(II)で表わされる化合物が、前記一般式(V)で表わされるアミノサリチル酸誘導体であることを特徴とする前記感熱記録材料の顕色剤の合成方法が提供される。

【0022】

本発明の感熱記録材料は、画像部及び地肌部の信頼性に優れ、発色特性にも優れるものであるが、更に他の顕色剤と併用した場合において、画像部、地肌部の信頼性を高い水準で維持したまま発色特性(発色感度・発色濃度)を格段に向上させることができる。

【0023】

このような特徴は、本発明において提案されている一般式(I)の3価以上の多価イソシアネート化合物と一般式(II)で示される特定構造を有するアミン系化合物との反応によって生成されたオリゴマー組成物によって特異的に実現されたものである。ここで言う反応とは、いくつかの反応が並行して進行している状況を示している。つまり、3価以上のイソシアネート化合物のイソシアネート基(NCO)とアミン化合物のアミノ基との反応、イソシアネート基とアミン化合物の置換基であるヒドロキシル基(OH)及び/又はカルボキシル基(COOH)との反応、イソシアネート基どうしの反応、生成した尿素基とイソシアネート基との反応等がある。これらの各反応は、原料からの第一段階の反応として起こるものに加え、第2段階以降の各段階において順次進行し、3次元方向に広がりを持つ本発明のオリゴマー構造の化合物を形成することができる。この場合、最も反応速度の速い反応は、イソシアネート基とアミノ基との反応であるが、他の反応の進行については、反応条件(反応温度、反応時間、濃度、溶媒、原料の配合比、投入のタイミング等)によってコントロールすることができる。本発明においては、イソシアネート基とアミノ基との反応以外の反応をある程度の割合で進行させている結果、分子量が大きいオリゴマー化合物が得られていると考えられる。一般にオリゴマーについては各種定義があり、必ずしも明確な規定があるわけではないが、本発明においては、分子量(Mw)として2000を越えて10000以下の範囲にあるものを示しており、この範囲に相当する本発明の化合物が特異的な性能を発現している。

なお、本発明において提案される新規な記録材料用オリゴマー組成物は、前記一般式(I)で表わされる3価以上の多価イソシアネート化合物と前記一般式(II)で表わされる芳香族アミンとの反応によって得られる反応生成物である。

また、前記一般式(I)におけるXが前記一般式(III)又は(IV)で表わされる化合物を用いた場合の反応生成物、及び前記一般式(II)で表わされる化合物が前記一般式(V)で表わされる化合物を用いた場合の反応生成物についても同様に新規な記録材料用オリゴマー組成物として提案されている。

【0024】

本発明にて顕色剤として用いるオリゴマー組成物は、一般式(I)で表わされる3価以上の多価イソシアネート化合物と一般式(II)で表わされるアミン系化合物との反応によって形成される化合物であり、オリゴマーを構成するアミン系化合物にフェノール性のヒドロキシル基(OH基)及び/又は芳香族性のカルボキシル基(COOH基)が存在することと、一般式(I)のイソシアネートが3価以上の構造であることが非常に重要な意味を持っている。

【0025】

一般に、イソシアネート基(NCO基)とアミノ基(NH₂基)との反応では、尿素基(NHCONH基)を形成するための縮合反応が主として進行し、この際に生成した尿素基(NHCONH基)とイソシアネート基(NCO基)との間の縮合反応や、イソシアネート基どうしの反応等も進行すると考えられる。

ところが、本発明では、一般式(II)の化合物中にアミノ基よりも反応性が劣るとはいえ、十分な活性基(フェノール性OH基及び/又は、芳香族性COOH基)が存在しているので、これらの活性基とイソシアネートとの縮合反応がある程度の割合で進行してオリゴマーを生成すると考えられる。ここで、得られるオリゴマー生成物は、母核となる多価イ

10

20

30

40

50

ソシアネートが3価以上であるために、必ず3次元方向に広がりをもった構造を有していること、更に、オリゴマー組成物の末端部には、必ず尿素基よりも強い顕色能基（フェノール性OH基及び/又は芳香族性COOH基）が存在していること、及びオリゴマー構造の途中にもこれらの強い顕色能基が存在していると考えられることが、構造上の特徴となっている。

【0026】

これらの特徴が、画像信頼性の発現、他の尿素系顕色剤に比べて高い発色特性の発現、更には、他の顕色剤との併用時の特異的な性質（画像部、地肌部の高信頼性を維持したまま、発色特性を飛躍的に向上させる）の発現につながっていると考えられる。本発明のオリゴマー組成物は、単独で顕色剤として用いた場合には、非常に高い画像信頼性（可塑剤等によって画像が消色しない）を示すとともに地肌部の信頼性も高く、各種環境下における地肌発色が起こりにくい特性を有している。

10

【0027】

更に、本発明のオリゴマー組成物の特性が優れている点は、他の顕色剤との併用時に顕著に現れる。つまり、他の顕色剤（例えばフェノール系顕色剤）と併用することで、単独時に比べて発色特性（発色濃度・発色感度）が大幅に向上するが、その際に画像部及び地肌部の信頼性も非常に高い水準で維持されている点である。通常、画像部の信頼性の高い顕色剤をフェノール系顕色剤（画像部信頼性が低い）と併用した場合には、発色特性は向上するが、画像部の信頼性は低下する傾向にあり、画像部の信頼性の高い顕色剤の特性が発現しにくくなってしまふ。しかし、本発明のオリゴマー組成物は、フェノール系顕色剤との併用系においても高い画像部の信頼性を維持しており、耐可塑剤性試験において単独系を上回る画像濃度を維持することができる。このことは、本発明のオリゴマー組成物が他の顕色剤（フェノール系顕色剤）との併用系において、ロイコ染料も含めた特殊な発色状態を形成しているためであると考えられる。その発色状態の構造については不明確であるが、三次元方向に広がりをもち、末端部に顕色能基を有するオリゴマーである本発明のオリゴマー組成物によって特異的に形成されたものであると考えている。さらに、地肌信頼性（耐湿性、耐熱性）についても併用系で非常に高い水準が維持され、発色特性向上との両立が実現されていることも極めて特異的な傾向である。この点についても明確な理由はわからないが、本発明のオリゴマー組成物の構造によって特異的に導かれていると考えられる。

20

30

【0028】

この様に本発明において顕色剤として用いるオリゴマー組成物は単に尿素系の官能基が存在しているだけでなく、1 オリゴマー組成物であること、2 その分子構造が、直線的ではなく3次元方向に広がりをもっていること、3 分子構造の末端部には必ず強い顕色能基（フェノール性OH基、及び/又は芳香族性のCOOH基）が存在していること、更にオリゴマー構造の途中にもこれらの強い顕色能基が存在していると考えられること等の相乗効果によって、上述の特異的な特性を発現しているものであり、従来技術にある技術とは異なる機能を有するものである。

【0029】

本発明において用いているオリゴマー組成物が特異的に優れた特性を示すことは、後述する実施例、比較例のデータによって示されるが、前記の公知技術との差異、機能発現機構の違いについては、概ね以下の様に考えている。

40

【0030】

(1) 特開平8-244355号公報、特開平8-197851号公報、特開平8-2109号公報に記載されている顕色剤化合物は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の2価のイソシアネート化合物の末端部にアミノサリチル酸、アミノ安息香酸、アミノフェノールを縮合させた化合物である。これらの化合物は、前記公報に記載されているような構造であることが示されており、本発明のオリゴマー組成物とは異なるものであるが、仮に重縮合が進行してオリゴマー的な構造ができているとしても、直線的な2価のイソシアネートを母核としているために、その構造は三次元方向への広がりをもっておら

50

ず、本発明のオリゴマー組成物が有する前記特性を示すことはできない。その結果、画像の耐可塑性が低く、しかも他の顕色剤と併用した場合に地肌部が発色しやすく（耐湿性、耐熱性）、地肌部信頼性が低い傾向にある。また、特開平11-115314号公報に記載されているポリ尿素化合物は、ジイソシアネート化合物とジアミン化合物の重合によってつくられる高分子（ポリマー）化合物であり、発色特性が非常に低い。更に、その構造が直線的な構造で三次元方向に広がりを持たないことから、本発明のオリゴマー組成物とは異なり、特異的な特性を発現することはできない。

【0031】

(2)特開2000-143611号公報、WO00/14058号公報には、ウレアウレタン化合物が提案されている。これらの化合物は、分子内にウレア基(NHCONH)とウレタン基(NHCOO)を含有しており、イソシアネート化合物に対するヒドロキシル基(OH)とアミノ基(NH₂)の反応によって誘導される化合物である。これらの公報によると5種類の一般式で示される各種タイプのウレアウレタン化合物が提案されており、これらの化合物を合成する際に用いる原料(イソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有化合物、アミノ基含有化合物)及び合成方法、合成例の記載がある。これらのウレアウレタン化合物は、ウレア基とウレタン基を分子内に含むことで顕色剤としての特性を発現しているらしく、両官能基を分子内に存在させるために、ジイソシアネート化合物に対してヒドロキシル基含有化合物とアミノ基含有化合物とを段階的に反応させて合成している。しかも、ヒドロキシル基含有化合物に反応活性の高い他の官能基(アミノ基)が存在するとウレタン基が生成しなくなることから、このような複数の反応性官能基を有する化合物を用いることはできない。一方、アミノ基含有化合物についても各種化合物が例示されており、アミノ基以外に反応性官能基を含まないものが主である。一部でアミノフェノールやアミノ安息香酸などの化合物も例示されているが、これらの化合物については前記合成ルートとの関係で実際には用いられておらず、反応に用いるアミン化合物、ヒドロキシル基含有化合物の構造については必然的に制約が生じている。つまり、2価以上(実際には2価)のイソシアネート化合物の片方を反応させてウレア基又はウレタン基を形成し、次ステップにてもう片方のイソシアネート基を反応させてウレタン基又は、ウレア基を形成するために、連鎖的な反応が進行することができず、高分子(オリゴマー)組成物を生成することはできないと考えられる。また、本文中にはイソシアネート化合物として2価のイソシアネート化合物以外に3価のイソシアネート化合物の使用の可能性についても触れられている。しかし、ここで触れられている3価のイソシアネート化合物を原料とした顕色剤化合物についてはどのようなものが用いられ、どの程度の効果を奏するかの具体的な記載はない。また、2価のイソシアネート化合物に比べて複雑な反応が進行すると思われる3価のイソシアネート化合物を用いた場合の合成に関する記載もされていない。これに対して本発明では、3価以上のイソシアネート化合物(一般式I)とアミン化合物(一般式II)との反応によってオリゴマー組成物を得ているが、その反応は複雑で、各種反応条件(反応温度、反応時間、濃度、溶媒、原料の配合比、投入のタイミング等)によって反応をコントロールする必要がある。また、反応処理においてもオリゴマー組成物を得るための操作が必要となってくる。

【0032】

さらに、ウレア基とウレタン基の数を多く(3~10)した化合物についても言及されており、多価アミン化合物又は、多価アルコール(フェノール)化合物と反応させることが提案されている。しかし、この場合にも多価アミン、又は多価アルコール(フェノール)と反応するイソシアネート化合物は、一官能(ジイソシアネートの片方が既に反応しているため)であるために、連鎖反应的に反応が進行することはなく、多価アミン、又は多価アルコール(フェノール)の価数に対応して分子量の大きな化合物が形成されるのみである。これらの公報(WO00/14058)には、分子量の記載があり、5000以下、特に好ましくは2000以下と記載されているが、連鎖反応(重合反応)が進行しないために、高分子(オリゴマー)に相当する分子量の化合物を得ることは難しいと考えられる。実際に具体例として示されている化合物の中で分子量の大きいものでもせいぜい、90

10

20

30

40

50

0 ~ 1000程度である。更に、これらの化合物は2価のイソシアネートから誘導されているために、その構造が直線的な構造となっており、この点も本発明のオリゴマー組成物の構造特徴と異なる点である。

【0033】

それに対して本発明の顕色剤は、3価以上のイソシアネート化合物と一般式(II)で表わされる異なる2つ以上の活性基(一つは必ずアミノ基)を有する化合物との反応であるために、イソシアネートとアミノ基との反応に加えて、他の活性基との反応も進行し、縮合反応が連鎖的に進むことが考えられる。実際に本発明の顕色剤化合物のGPCによる相対分子量(ポリエチレングリコール換算)を測定した結果、Mwで3000~6000の値を示しており、オリゴマーと云うべき分子量を有する化合物となっていることがわかる。更に、これらの化合物は、3価以上のイソシアネートから誘導されているために、オリゴマーとしての分子構造は三次元方向に広がりをもつとともに、各構造の末端部には必ず、フェノール性OH及び/又は、芳香族性COOH基が存在しており、前記のウレアウレタン化合物とは異なっている。更に、本発明のオリゴマー組成物について特異的な点を挙げると、3価以上のイソシアネート化合物が前記一般式(III)及び(IV)にある構造の多価イソシアネート化合物である場合に、特性がさらに向上することである。この理由としては、前述の本発明のオリゴマー組成物が有する構造的特徴に加えて、その母核構造に強い極性基(CO-N-CO、N-CO-N)が含まれているためであると考えられる。このように本発明のオリゴマー組成物は、ウレア基を含み三次元方向に広がりをもつオリゴマー構造であり、各末端部、及びオリゴマー構造の途中にも強い顕色能基を有することによって、従来技術とは異なる特異的な性質を発現しているが、その内部構造に更に強い部分構造が含まれることによって、その特異的な性質を向上させることができる。

【0034】

(3)本発明のオリゴマー組成物を構成している一般式(I)の3価以上の多価イソシアネート化合物と置換基を持たない芳香族アミン(例:アニリン)との反応によって得られた化合物を顕色剤として用いた感熱記録材料は、本発明のオリゴマー組成物を用いた感熱記録材料に比べて、発色特性が低く、画像部の信頼性も低い傾向にあり、耐可塑剤性試験及び耐熱性試験後の画像濃度が低くなっている。また、他の顕色剤化合物との併用系においても、画像部の信頼性が低下し、耐可塑剤性試験後の画像濃度が低くなっているのに加えて、耐熱性における地肌部のかぶりが著しく大きくなるという傾向を示している。この様に本発明と異なる芳香族アミン(例:アニリン)を用いた場合には、当然、フェノール性OH基や安息香酸性COOH基との縮合による三次元的な分子構造の広がりを持つオリゴマー構造は形成されず、しかも構造の末端部にも顕色能基が存在していない。つまり、本発明のオリゴマー組成物のような構造は形成されないことから、結果的に発色特性の低下に加えて、画像部の各種信頼性が低下し、更に他の顕色剤との併用系における地肌信頼性低下を導いていると考えられる。このことによっても本発明のオリゴマー組成物はその構造上の特徴によって、特異的な性能を発現していることがわかる。

【0035】

(4)WO99/51444号公報及び、特開平10-29969号公報には、いわゆる高分子タイプ(オリゴマータイプ)の顕色剤が提案されている。これらの顕色剤は、その構造によって特性が異なってくるが、例えば、WO99/51444号公報記載のオリゴマー組成物を顕色剤として単独で用いた場合に、画像部信頼性が低く、耐可塑剤性試験後の画像濃度が低下する傾向に加えて、地肌部の信頼性が低くなっており、耐可塑剤性及び耐湿性試験において地肌部が発色する傾向にある。このような点については、分子量等をコントロールすることによって若干の改善は可能であるが、根本的な改善は難しく、発色特性、画像部信頼性、地肌部信頼性の両立を図ることは困難である。例えば、分子量を増大することで、地肌部の信頼性、画像部の信頼性を若干向上させることができるが、発色特性が大幅に低下する。逆に、分子量を小さくすることで発色特性を向上させることはできるが、画像部、地肌部の信頼性が低下してしまう。従って、オリゴマー組成物であることが本発明のような優れた特性の発現につながるのではなく、その構造的な特徴によって各特

10

20

30

40

50

性が発現されるものである。この様な点からみても、本発明のオリゴマー組成物が、他のオリゴマー組成物とは異なる特異的な特性を発現していることは明らかである。

【0036】

上記(1)～(4)において公知技術との違いを説明してきたように、イソシアネートとアミン化合物、ヒドロキシル基含有化合物を縮合させた化合物や、オリゴマー化合物であることが、本発明のオリゴマー組成物の示す特性につながるのではなくて、分子構造が尿素構造を有するとともに、三次元方向に広がりを持ち、しかも構造の末端部に顕色能基が存在しているオリゴマー組成物であることが、特異的な特性(画像部、地肌部の高信頼性と発色特性向上の両立)を示しているものであり、本発明にあるオリゴマー組成物であるがゆえに実現できた特性である。

10

【0037】

この様に特異的な特性を発現する本発明のオリゴマー組成物については、明確な構造を提示することはできないが、本発明において合成した代表的な化合物について分子量を測定したところ、後述の表1に記載されているような結果が得られており、明らかに反応の進行によるオリゴマー組成物であることがわかる。また、イソシアネートが3価以上の化合物であることから、分子構造としても三次元方向に広がりをもつ構造となっていると考えられる。

【0038】

本発明のオリゴマーは、前述の様に分子量(Mw)が2000を越えて10000以下の範囲にあるものを意味しているが、これらの中でも分子量(Mw)が3000～6000の範囲にあるものが好ましく、更には4000～6000の範囲にあるものが特に好ましい。この様な範囲の分子量が好ましい理由については次の様に考えている。

20

【0039】

本発明の顕色剤化合物は、単に尿素系の官能基が存在しているだけでなく、分子構造が3次元方向に広がりを持っていること、オリゴマーと言われるような大きな分子量を有していること、更に、末端構造に強い顕色能基(OH及び/またはCOOH)を有していること、及びオリゴマー構造の途中にもこれらの強い顕色能基が存在していると考えられることの効果によって特異的な品質を実現している。このため、分子量が2000以下となると十分な機能を発現することができなくなる。つまり、可塑剤等の接触に対して十分な強度を有する発色状態が形成されないために画像部が消色する傾向にある。この傾向は他の顕色剤(フェノール系顕色剤)と混合して使用した場合に顕著である。つまり、フェノール系顕色剤によって形成された発色状態に対して、それを可塑剤等から守る機能が分子量2000以下の化合物では不十分である。一方、分子量が大きくなると前述の画像部耐可塑剤性機能を十分に発揮されるが、あまり大きくなると熱に対する応答性が悪くなり、発色特性(発色感度)を低下させる傾向にある。したがって、分子量としては10000以下が好ましく、前期の画像部耐可塑剤性との関係も踏まえると3000～6000の範囲が好ましく、更には4000～6000の範囲にあるものが特に好ましい。ただし、本発明のオリゴマー組成物については、原料のアミン化合物(一般式II)の構造(OH及び/またはCOOH基含有)に起因してオリゴマー組成物の分子内に顕色能基が均一に含まれていることになり、分子量が大きくなっても発色感度を大幅に低下させることはなく、発色濃度自体も低下することはない。この傾向は、アミン化合物(一般式II)の構造がOHとCOOHの両方を有している場合(例えばアミノサリチル酸等)に優れており、発色感度、濃度ともに高い水準を維持することができる。このような特徴を有する本発明のオリゴマー組成物の好ましい分子量範囲については前記の範囲(2000を越えて10000以下)であるが、分子量が大きくなる方向にその範囲を外れても(仮に10000を超えても)その特性自身が極端に低下することはない、依然として優れた機能を有している。

30

40

【0040】

次いで、本発明において顕色剤として用いるオリゴマー組成物を構成する一般式(I)で表わされる3価以上の多価イソシアネートとしては、イソシアネート基(NCO基)を分

50

子内に3個以上有するものを単独あるいは混合して任意に用いることができる。一般式(I)中のXは、3価以上の基であり、その構造について特に限定はないが、例えば以下のような構造を挙げることができる。

【0041】

Xの例としては、(a)カルボニル基、スルホニル基、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素から誘導される3価以上の基、(b)主鎖中に1個以上のヘテロ原子、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、芳香族環を含む脂肪族炭化水素から誘導される3価以上の基、(c)1個以上のヘテロ原子、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、アルキレン、主鎖中にヘテロ原子を含んだ脂肪族炭化水素で連結された3つ以上の芳香族炭化水素から誘導される3価以上の基を挙げることができる。

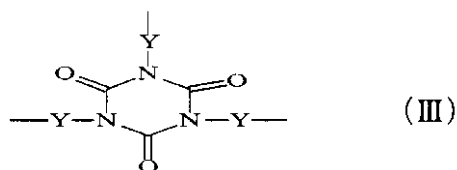
10

【0042】

更に、上記記載の中に含まれるが、Xの例としては下記一般式(III)及び(IV)で表わされる構造のものも挙げることができる。

【0043】

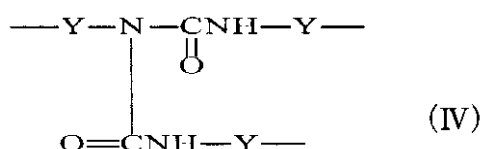
【化11】



20

【0044】

【化12】



30

(式中Yは2価の基を示す。)

【0045】

このようなXを含む一般式(I)で表わされる3価以上の多価イソシアネートについて各種タイプのものを用いることができる。これらの3価以上の多価イソシアネート化合物については、一般に各種ジイソシアネート化合物から誘導することができる。ここで用いるジイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、各種(o,m,p)キシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、各種(o,m,p)フェレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、リンジイソシアネート、3,3-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、各種(m,p)テトラメチルキシレンジイソシアネートをはじめとする各種化合物を挙げることができ、これらのジイソシアネート化合物をトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコールとの間で反応させたり、あるいは、ジイソシアネートのトリマー構造化あるいは、ビュレット構造化によって各種構造の3価以上の多価イソシアネート化合物をつくることができる。

40

【0046】

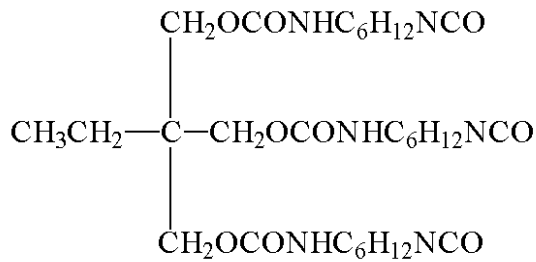
以下に、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレ

50

ンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネートから誘導される3価の多価イソシアネート誘導体を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

【化13】

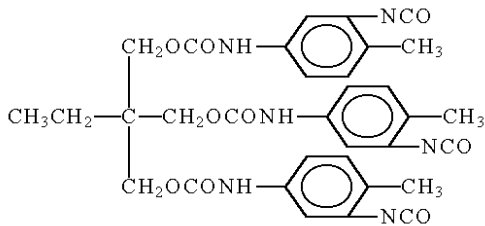


10

I - 1 (日本ポリウレタン製コロネートHL)

【0048】

【化14】

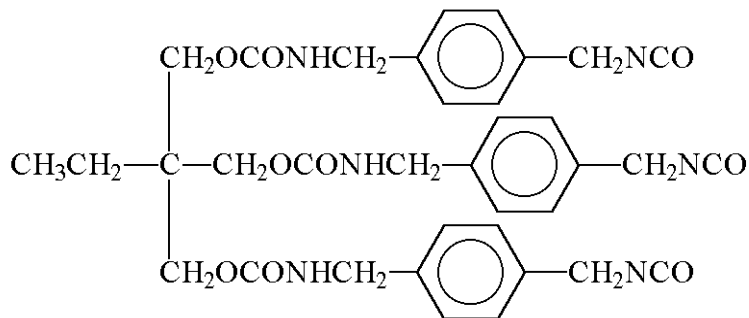


20

I - 2 (日本ポリウレタン製コロネートL)

【0049】

【化15】

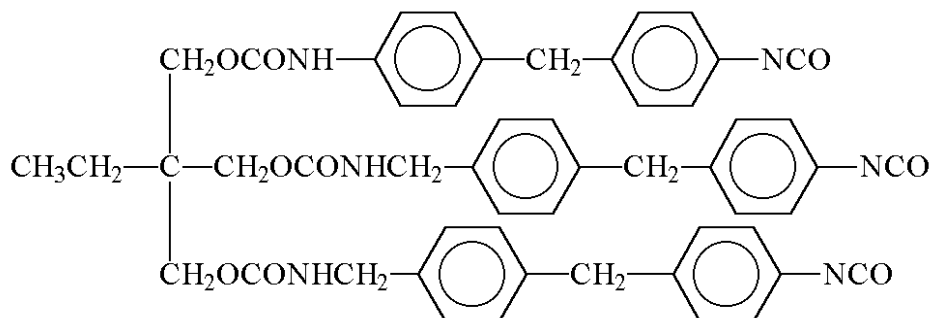


30

I - 3 (武田薬品工業製タケネートD110N)

【0050】

【化16】



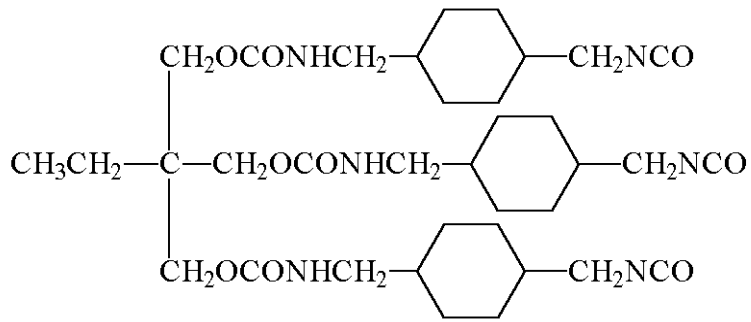
40

I - 4 (日本ポリウレタン製コロネート2067)

【0051】

【化17】

50

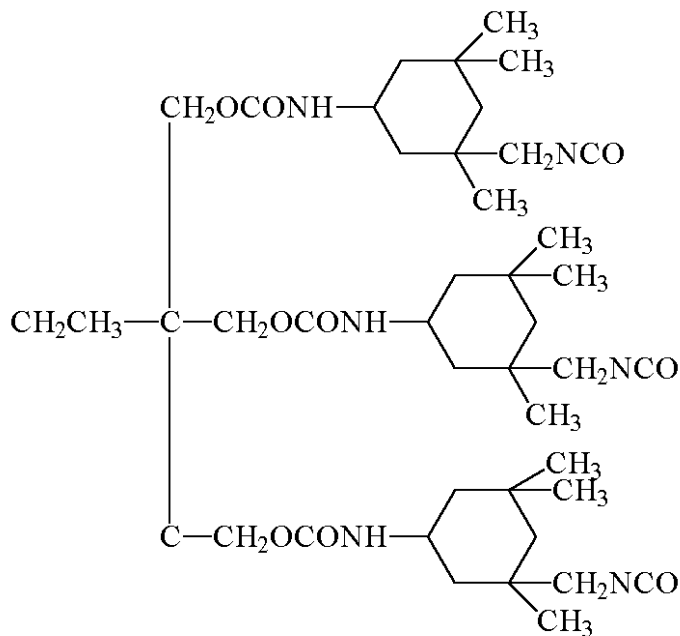


I - 5 (武田薬品工業製タケネートD120N)

10

【0052】

【化18】



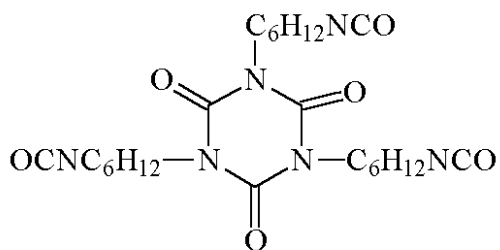
20

I - 6 (武田薬品工業製タケネートD140N)

30

【0053】

【化19】

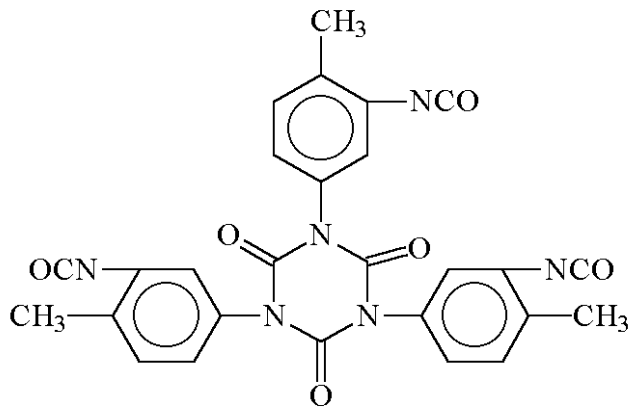


40

I - 7 (日本ポリウレタン製コロネートHX)

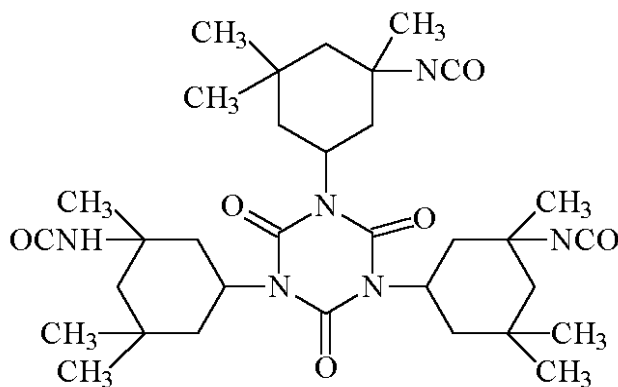
【0054】

【化20】



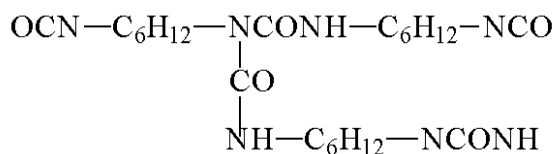
10

I - 8 (日本ポリウレタン製コロネート 2030)
【0055】
【化21】



20

I - 9 (住化バイエルウレタン製デスモジュール Z - 4470)
【0056】
【化22】



30

I - 10 (住化バイエルウレタン製スミジュール N3200)
【0057】

次に、本発明において顕色剤として用いるオリゴマー組成物を構成する一般式(II)の芳香族アミン誘導体の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、2-アミノフェノール、2-アミノ-3-メチルフェノール、2-アミノ-4-メチルフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、5-アミノ-2-メトキシフェノール、2-アミノ-4-t-ブチルフェノール、2-アミノ-4-クロロフェノール、6-アミノ-2,4-ジメチルフェノール、4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール、4-アミノ-2,5-ジメチルフェノール、4-アミノ-2,6-ジブromoフェノール、4-アミノ-2,3-ジメチルフェノール、5-アミノ-1-ナフトール、1-アミノ-2-ナフトール、4-アミノ-1-ナフトール、3-アミノ-2-ナフトールなどのアミノフェノール誘導体。4-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、2-アミノ安息香酸(アントラニル酸)、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、

40

50

2 - アミノ - 5 - クロロ安息香酸、3 - アミノ - 2 - メチル安息香酸、3 - アミノ - 4 - メチル安息香酸、4 - アミノ - 3 - メチル安息香酸、2 - アミノ - 3 - クロロ安息香酸、2 - アミノ - 4 - クロロ安息香酸、3 - アミノ - 4 - クロロ安息香酸、4 - アミノ - 2 - クロロ安息香酸、5 - アミノ - 2 - クロロ安息香酸、2 - アミノ - 5 - プロモ安息香酸、2 - アミノ - 5 - アイオド安息香酸、2 - アミノ - 4 - フルオロ安息香酸、2 - アミノ - 5 - フルオロ安息香酸、4 - ニトロアントラニル酸、5 - ニトロアントラニル酸、2 - アミノテレフタル酸、5 - アミノイソフタル酸、3, 5 - ジメチルアントラニル酸、3, 5 - ジブチルアントラニル酸、4 - アミノ - 3, 5 - ジアイオド安息香酸、3, 5 - ジアイオドアントラニル酸、4 - アミノ - 5 - クロロ - 2 - メトキシ安息香酸、2 - アミノ - 4, 5 - ジメトキシ安息香酸、3 - アミノ - 2 - ナフトエ酸等の安息香酸誘導体。
4 - アミノサリチル酸、5 - アミノサリチル酸、3 - アミノサリチル酸、5 - ヒドロキシアントラニル酸、3 - アミノ - 4 - ヒドロキシ安息香酸等のサリチル酸誘導体及び、ヒドロキシ安息香酸誘導体。

10

【0058】

本発明において顕色剤として用いられるオリゴマー組成物は、前記一般式(I)の3価以上の多価イソシアネート化合物と前記一般式(II)のアミン誘導体との縮重合によってつくられるオリゴマー組成物である。このオリゴマー組成物は、両化合物の反応によって形成されるものであり、イソシアネート基とアミノ基との反応に加えて、一般式(II)の化合物に含まれるフェノール性OH基及び/又は、芳香族性COOH基とイソシアネート基との縮合反応の繰り返しによって、三次元方向に構造の広がりを有する重合体(オリゴマー)が形成されている。これらの反応が具体的にどのような選択性をもって進行しているのか、また、母核となるイソシアネートどうしの縮合がどの程度進行しているのか等の反応の詳細については不明である。しかし、一般式(I)の多価イソシアネート誘導体中の各イソシアネート基に、一般式(II)のアミン化合物が官能基のモル比率1:1で縮合した化合物に比べて明らかに分子量が大きくなっており、アミノ化合物の他の官能基(フェノール性OH基及び/又は芳香族性COOH基)との間で、更なる縮合反応(重合反応)が進行していると考えられる組成物が生成している。

20

【0059】

これらの化合物について、GPCによる分子量分布を調べた結果、下記表1に示す結果が得られており、本発明において顕色剤として用いている化合物が、一般式(I)及び、一般式(II)の化合物の各種構造において、確実にオリゴマー組成物となっていることがわかる。

30

【0060】

【表1】

No.	一般式(I)	一般式(II)	分子量(Mw/Mn)
1	I-1	4-アミノ安息香酸	3500/2800
2	I-1	3-アミノフェノール	3400/2700
3	I-1	4-アミノサリチル酸	5600/3500
4	I-7	4-アミノサリチル酸	4900/3200
5	I-10	4-アミノサリチル酸	4700/2800

40

*分子量 = GPCによって求めた相対分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)

【0061】

なお、本発明のオリゴマー組成物については合成時の、化合物(I)に含まれるイソシアネート基と、化合物(II)との反応比率および、反応条件(温度、溶媒種、濃度等)等に

50

よって分子量、分子量分布、末端顕色能基の割合等の特性を変化させることができ、任意の条件で合成したものをを用いることができる。

合成法については、後述するが、任意の反応溶媒を用いて行なうことが可能であるが、前記請求項 8 ~ 10 に記載されたように、反応溶媒として酢酸エチルを用いた場合には、その処理工程が簡便であり、実用性に優れた合成方法である。

【0062】

また、本発明における前記オリゴマー縮合物は、単独で発色画像部、地肌部の信頼性に優れ、さらに発色特性においても優れた性能を有しているが、他の顕色剤と併用することで、発色画像部、地肌部の信頼性を維持したままで発色特性（発色感度、発色濃度）を著しく向上させることができる特異的な性質を有している。この場合に併用する顕色剤の具体例としては次のようなものが挙げられる。4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-ter-ブチルフェノール)、p-ニトロ安息香酸亜鉛、1, 3, 5-トリス(4-ter-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、2, 2-(3, 4-ジヒドロキシフェニルプロパン)、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニルスルフィド)、4-(p-メトキシフェノキシ)エトキシ)サリチル酸、1, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、フタル酸モノベンジルエステルモノカルボン酸、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ter-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-ter-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-シクロヘキシル)ブタン、4, 4'-チオビス(6-ter-ブチル-2-メチルフェノール)4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、N, N-ジフェニルチオ尿素、N, N-ジ(m-クロロフェニルチオ尿素)、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ジフェノールスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、
、
-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-
-メチルトルエン、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)等。

これらのなかで、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンについては、発色特性と画像部信頼性、地肌部信頼性が特に高い水準で両立されており、中でも優れた特性を示している。

【0063】

また、本発明において顕色剤として用いるオリゴマー組成物は、後述するロイコ染料に対して、0.5 ~ 10部、好ましくは、1 ~ 5部（部は何れも重量比率）の範囲で用いるのが好ましい。一方、他の顕色剤と併用して用いる場合においても、両者の合計として、後述するロイコ染料に対して、0.5 ~ 10部、好ましくは、1 ~ 5部（部は何れも重量比率）の範囲で用いるのが好ましい。また、オリゴマー組成物と他の顕色剤の併用に際しては、任意の割合で混合して用いることができるが、顕色剤成分に対するオリゴマーの割合が、20 ~ 70%の範囲が好ましく、特に20 ~ 50%の範囲が好ましい。このように他の顕色剤との併用において、顕色剤成分全体に占める割合が少ない範囲で発色特性と画像部信頼性、地肌部信頼性を両立できることも本発明のオリゴマー組成物の特徴の一つである。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

本発明において用いられる塩基性色素前駆体（ロイコ染料）は単独又は、2種以上混合して用いることができるが、このようなロイコ染料としては、感熱材料に適用されているものを任意に用いることが可能であり、例えば、次のようなものが挙げられる。

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、3 - ジエチルアミノ - 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 - N - メチル - N - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - メチル - N - 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 - プロピルアミノ - 6 - メチル - 7 - 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、3 - N - エチル - N - アミルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - エチル - N - イソアミルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - N - ヘキシル - N - イソアミルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、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 - N - エチル - N - フラニルメチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジエチル - N - ブチルアミノ - 7 - （2' - フルオロアニリノ）フルオラン、3 - ピロジリル - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - ビス（ジフェニルアミノ）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 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 7 - （2' - クロロアニリノ）フルオラン、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 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ - 6 - クロロフルオラン、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 - ジエチルアミノ - 7 - ジベンジルアミノフルオラン、3 - 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 - エトキシエチル - 7 - アニリノフルオラン等。

【 0 0 6 5 】

また、本発明においては、感度向上剤及び、滑剤として種々の熱可融性物質を単独又は2種以上混合して利用することができる。その具体例としては以下のものが挙げられる。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、ターフェニル、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 - ナフトエ酸フェニル、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、テレフタル酸ベンジル、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 - ジベンジルオキシナフタレン、1, 2 - ジフェノキシエタン、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 - プテン、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 - プテン、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、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、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。

【 0 0 6 6 】

また、本発明の感熱記録材料を作製するにあたっては、上記の顕色剤、ロイコ染料、熱可融物質以外にも、感熱記録材料を構成するのに慣用的に用いられる各種材料を適宜用いる

10

20

30

40

50

ことができる。それらの例としては、例えば感熱記録層中において各種材料を支持体等の上に結着させるための結着剤があり、それらは単独又は、2種以上混合して用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

ポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、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/メタア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リカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アリカリ塩、ポリアクリルアミド、変成ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変成ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子。

10

ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、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、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、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、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン等が挙げられる。

これらは、単独もしくは混合して使用され、更に、必要に応じて架橋剤（硬化剤）を添加して硬化させてもよい。この場合の架橋剤（硬化剤）としては、結着剤と反応するもので、例えば、グリオキサール誘導体、メチロール誘導体、エピクロルヒドリン誘導体、エポキシ化合物、アジリジン化合物等が挙げられる。

20

【0067】

また、感熱記録材料中に単独又は2種以上混合して用いられる顔料の具体例としては以下のものが挙げられる。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、焼成カオリン、タルク、表面処理されたシリカ等の前記無機系微粉末、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、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン/アクリル共重合体、プラスチック球状中空微粒子などの有機系の微粉末が挙げられる。

【0068】

更に本発明の感熱記録材料は、必要に応じてヘッドマッチング性、記録材料への筆記性向上等の目的により感熱発色層の上に顔料、結着剤、架橋剤、滑剤等を主成分とする保護層を設けることが可能であり、この場合の顔料、結着剤、架橋剤、滑剤としては前記の顔料、結着剤、架橋剤、滑剤（熱可融物質）を各々単独又は、2種以上混合して用いることができる。

30

【0069】

また、支持体上に顔料、結着剤等を主成分とするアンダー層を設けることも可能であり、アンダー層を構成する顔料、結着剤としては、前記の顔料、結着剤を各々単独又は2種以上混合して用いることが可能である。この場合の顔料の一例であるプラスチック球状中空微粒子とは、例えば、熱可塑性高分子を殻とし、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プラスチック球状中空微粒子である。このプラスチック球状中空微粒子の中空度は、中空粒子の外径と内径の比であり下記式で表示されるものである。

40

【0070】

【式1】

中空度(%) = (中空粒子の内径 / 中空粒子の外径) × 100

【0071】

プラスチック球状中空微粒子はアクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのアクリル系樹脂や、スチレンなどのスチレン樹脂あるいはそれらの共重合樹脂などから作ることができる。また、前記アンダー層に用いられる顔料としてプラスチック球状中空微粒子を用い

50

た場合に、サーマルヘッドとのマッチング性を向上させる目的で、他の前記無機顔料を添加することが可能である。

【0072】

更に、本発明の感熱記録材料においては、支持体の裏面に顔料、結着剤、架橋剤等を主成分とするバック層を設けることも可能である。この場合にも顔料、結着剤、滑剤としては前記の顔料、結着剤、滑剤（熱可融物質）が用いられる。

【0073】

また、支持体としては、通常の紙（酸性紙、中性紙）以外にも、塗布加工可能なものを任意に用いることが可能であり、例えば、合成紙、高分子フィルム等が挙げられる。

これらの中で、合成紙やフィルムは通常の紙に比べてその表面が平滑であり、アンダーコート層を設けなくても塗工層が支持体上に均一に形成されやすい。このことは、一般に発色画像の均一性に優れる結果を導くが、本発明においては、発色画像の形成状態が画質だけでなく、画像部の信頼性にも影響していることから、合成紙やフィルムを用いた場合には、更に画像部の信頼性を向上させることにつながるものである。つまり、発色に関わる材料（ロイコ染料、顕色剤化合物）への熱エネルギーのかかり方が、均一でロスが少ないことから、よりいっそう画像部の信頼性を高めることが可能である。

【0074】

なお、本発明の感熱記録材料を得るにあたっては、前記以外にもこの種の感熱記録材料に慣用される添加成分、例えば、界面活性剤、圧力発色防止剤等を併用することができる。

【0075】

本発明の感熱記録材料は、熱による印字を行なう各種記録方法において用いることが可能であり、その形態としても様々な形態で使用することができる。例えば、ファクシミリ、レシート、タグのような用途に加え、裏面に粘着剤層を設けたラベル形態でも用いることができる。中でも、本発明の感熱記録材料は、発色画像が各種環境下で消色しにくい特性を有しているので、裏面に粘着剤層を設けた場合でも、粘着剤に含まれる成分によって消色することがなく、感熱記録ラベルとして優れた特性を発現できる。

【0076】

一方、前記感熱記録材料に用いる本発明の記録材料用オリゴマー組成物の合成法について説明する。

前記オリゴマー組成物は、一般式（I）と一般式（II）の化合物（部分構造として一般式III、IV及び、化合物構造として一般式Vを含む）の反応によって得られる。

通常の合成方法においては、均一系で反応を進行させることでオリゴマーを成長させることから、DMFのような溶解性に優れた溶媒を用い、生成物が常に溶解状態にある状況で反応が進行してオリゴマー組成物が得られてくることになる。

この場合の反応処理方法は以下の手順となる。

- 1 DMF系の反応混合物（反応終了物）からDMFを除去して濃縮する。
- 2 濃縮した反応溶液を水（氷水）中に投入し攪拌することで、粗生成物を得る。 3
粗生成物を乾燥させる。
- 4 粗生成物を少量のDMFに溶解させ、塩酸を加えて酸性にする。
- 5 酸性のDMF溶液を水中に投入し攪拌することで精製した生成物を得る。 40
- 6 5 において得られた生成物を水中で中性になるまで攪拌洗浄を繰り返す。
- 7 得られた生成物を乾燥する。

この様に反応溶液としてDMFを用いた場合には、その後の反応精製工程が多段階であることにより、量産化を想定した場合に不利な方法であると言える。

【0077】

それに対して本発明の合成方法では、反応溶媒として酢酸エチルを用いており、その場合の手順は以下の通りである。

- 1 濾過またはデカンテーションによって反応混合物から反応溶媒を除去する。 2
- 2 反応系内に残った析出物（生成物）を酢酸エチルで洗浄する。
- 3 得られた生成物を乾燥する。 50

この様に極めて単純な作業工程によって目的とするオリゴマー組成物を得ることができる。

【 0 0 7 8 】

本発明の合成方法において重要な点は、以下の点である。

(1) 反応系から直接生成物が析出するが、この析出物が低分子の組成物ではなく、反応溶媒としてDMFを用いて均一系で反応を進行させたのと同様以上の分子量に成長したオリゴマー組成物が得られている点である。通常、オリゴマー組成物は、有機溶剤に対する溶解性が低く、前記オリゴマー組成物の場合、酢酸エチルには溶解しないので、反応の進行とともに分子量が小さい段階から析出し、結果として低分子の組成物が得られてくることが考えられる。しかし、本発明の場合には、均一系と同様以上の分子量にまで成長したオリゴマー組成物が得られている点は特異的であると考えられる。

10

(2) また、酢酸エチルを反応溶媒として用いていることから、未反応の原料がともに反応溶媒中に溶解した状態であるために、反応生成物との分離が極めて簡単である。

(3) 溶媒の回収が可能であるとともに、生成物の乾燥も容易である。このような理由によって本発明の合成方法は、量産化を想定した場合に極めて優れた合成方法であるといえる。

【 0 0 7 9 】

【 実施例 】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の部及び%はいずれも重量基準である。

20

< 実施例・比較例サンプルの調製 >

下記組成よりなる混合物を磁性ボールミルで分散し [A 液] ~ [E 液] を調製する。

[A 液] = ロイコ染料分散液

3 - N , Nジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン	1 0 部
1 0 % ポリビニルアルコール水溶液	1 0 部
水	3 0 部

[B 液] = 顕色剤分散液

表 2 - 1、表 2 - 2 記載の顕色剤化合物	1 0 部
1 0 % ポリビニルアルコール水溶液	1 0 部
水	3 0 部

30

[C 液] = 顔料分散液

P 6 0 3 (水沢化学製シリカゲル)	1 0 部
1 0 % ポリビニルアルコール水溶液	1 0 部
水	3 0 部

[D 液] = 滑剤分散液

ステアリン酸亜鉛	1 0 部
1 0 % ポリビニルアルコール水溶液	1 0 部
水	3 0 部

【 0 0 8 0 】

次に、下記組成の混合物を混合攪拌分散して E 液を調整した。

40

[E 液] = プラスチック微小中空粒子分散液

非発泡性プラスチック微小中空粒子 (固形分 2 4 %、平均粒径 3 μ m、中空度 9 0 %)	4 0 部
スチレン / ブタジエン共重合体ラテックス	1 0 部
水	5 0 部

【 0 0 8 1 】

次に、[A 液] ~ [E 液] を用いて感熱発色層塗布液とアンダーコート塗布液を下記の混合比で調製した。

(感熱発色層塗布液)

[A 液] : [B 液] : [C 液] : [D 液] = 1 : 3 : 3 : 0 . 3

50

(アンダーコート塗布液)

[E 液] : [C 液] = 2 : 1

市販の上質紙 (坪量 $60 \text{ g} / \text{m}^2$) の表面に (アンダーコート塗布液) を乾燥重量が $3 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布乾燥してアンダーコート紙を得た。次に感熱発色層塗布液をロイコ染料の乾燥重量が $0.5 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布乾燥して感熱発色層を設けた。その後、 $20 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ の圧力でカレンダー処理して本発明の感熱記録材料を得た。

【 0 0 8 2 】

上記感熱記録材料を調製するにあたり、表 2 - 2 記載のサンプル (実施例 6 ~ 1 6 及び、比較例 9 ~ 1 5) においては、2 種類の顕色剤を併用している。これらのサンプルについては、前記 [B 液] の調製において、2 種類の顕色剤の混合物を分散してもよいし、各々別々の [B 液] を調製した後に、その比率に応じて混合してもかまわない。本発明の実施例においては、後者の方法によって感熱記録材料を調製した。

10

【 0 0 8 3 】

以上のように作成した感熱記録材料について、次に示す試験を行ない、その結果を表 3 - 1、表 3 - 2 に示す。

< 発色特性評価 >

松下部品 (株) 製薄膜ヘッドを有する感熱印字実験装置にてヘッド電力 $0.45 \text{ W} / \text{dot}$ 、1 ライン記録時間 $20 \text{ ms} / \text{ライン}$ 、走査線密度 $8 \times 3.85 \text{ dot} / \text{mm}$ の条件でパルス幅 $0.2 \sim 1.2 \text{ ms}$ で印字し、その印字濃度をマクベス反射濃度計で測定した。各パルス幅に対する濃度値により発色感度、最大発色濃度 (D_{max}) により発色濃度を評価した。

20

< 保存性試験 >

上記発色特性評価の手順に従い、パルス幅 0.9 ms で印字を行ない、試験用サンプルを作製した。これらのサンプルに対して下記項目の試験を行ない、画像部及び地肌部の信頼性評価を行なった。

< 耐可塑剤性試験 >

試験片に塩ビラップフィルム (信越ポリマー製) を 3 枚重ね、 5 Kg の加重をかけて 4 0、1 5 時間放置後の画像濃度、地肌濃度をマクベス濃度計で測定し耐可塑剤性を評価した。

< 耐温湿性試験 >

試験片を 4 0 - 9 0 % R H の環境下に 1 5 時間放置後の画像濃度、地肌濃度をマクベス濃度計で測定し耐温湿性試験を評価した。

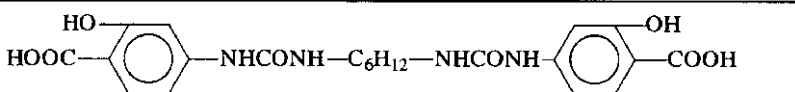
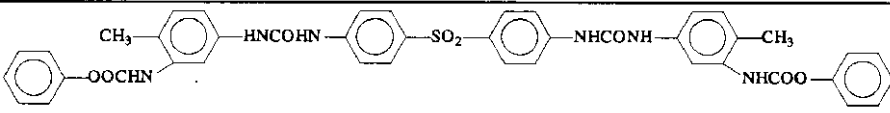
30

< 耐熱性試験 >

試験片を 8 0 の環境下に 1 5 時間放置後の地肌濃度をマクベス濃度計で測定し耐熱性試験を評価した。

【 0 0 8 4 】

【 表 2 - 1 】

No	顔色剤化合物
実施例 1	I-1 (コロネートHL) と 3-アミノフェノールからなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 3400/2700$)
実施例 2	I-1 (コロネートHL) と 4-アミノ安息香酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 3500/2800$)
実施例 3	I-1 (コロネートHL) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 5600/3500$)
実施例 4	I-7 (コロネートHX) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 4900/3200$)
実施例 5	I-10 (スミジュールN-3200) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 4700/2800$)
比較例 1	2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
比較例 2	ペンタエリスリトールと 4-ヒドロキシアニリンからなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 3400/2500$)
比較例 3	 <p>HO-C₆H₄-NHCONH-C₆H₄-OH HOOC-C₆H₄-NHCONH-C₆H₄-COOH</p>
比較例 4	 <p>CH₃-C₆H₄-HNCOHN-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-NHCONH-C₆H₄-CH₃ OOCHN-C₆H₄-NHCOO-C₆H₄</p>
比較例 5	I-1 (コロネートHL) とアニリンからなるオリゴマー組成物 ($M_w/M_n = 3000/2300$)
比較例 6	I-7 (コロネートHX) とアニリンからなるオリゴマー組成物 ($M_w/M_n = 2400/1900$)
比較例 7	トリス (2, 6-ジメチル-4-ターシャリーブチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート
比較例 8	I-2 (コロネートL) とアニリンからなるオリゴマー組成物 ($M_w/M_n = 2800/2200$)

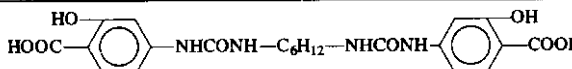
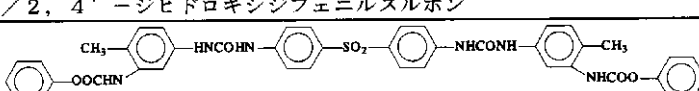
10

20

30

【 0 0 8 5 】

【 表 2 - 2 】

No.	顔色剤化合物	混合比 (重量)
実施例 6	I-1 (コロネートHL) と 3-アミノフェノールからなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=3400/2300$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 7	I-1 (コロネートHL) と 4-アミノ安息香酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=3500/2300$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 8	I-1 (コロネートHL) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=5600/3500$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 9	I-7 (コロネートHX) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=4900/3200$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 10	I-10 (スミジュールN-3200) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=4700/2800$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 11	I-7 (コロネートHX) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=4900/3200$) / 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 12	I-7 (コロネートHX) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=4900/3200$) / 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
実施例 13	実施例 9 に同じ	1/9
実施例 14	実施例 9 に同じ	2/8
実施例 15	実施例 9 に同じ	5/5
実施例 16	実施例 9 に同じ	7/3
比較例 9	ペンタエリスリトールと 4-ヒドロキシ安息香酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=3400/2500$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
比較例 10	 / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
比較例 11	 / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
比較例 12	I-1 (コロネートHL) と アニリンからなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=3000/2300$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
比較例 13	I-7 (コロネートHX) と アニリンからなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n=2400/1900$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
比較例 14	トリス (2, 6-ジメチル-4-ターシャリーブチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7
比較例 15	I-2 (コロネートL) と アニリンからなるオリゴマー組成物 ($M_w/M_n=2800/2200$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3/7

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

【 表 3 - 1 】

No.	発色特性				保存特性			
	0.4ms	0.7ms	1.0ms	Dmax	試験前	耐可塑剤性	耐温湿性	耐熱性80℃
実施例 1	0.10	0.47	0.74	0.81	0.72/0.06	0.68/0.05	0.87/0.12	0.69/0.08
実施例 2	0.10	0.54	0.85	0.92	0.81/0.06	0.75/0.05	0.92/0.08	0.77/0.07
実施例 3	0.12	0.59	0.95	1.01	0.86/0.08	0.84/0.07	0.92/0.14	0.83/0.09
実施例 4	0.11	0.52	1.05	1.12	0.83/0.07	0.83/0.07	0.84/0.10	0.83/0.09
実施例 5	0.13	0.61	0.99	1.09	0.74/0.07	0.79/0.07	0.92/0.14	0.73/0.09
比較例 1	0.33	1.45	1.46	1.48	1.41/0.08	0.20/0.06	1.29/0.07	0.65/0.12
比較例 2	0.17	0.80	1.10	1.12	1.12/0.08	0.86/0.81	1.08/0.42	1.01/0.14
比較例 3	0.10	0.60	0.78	1.13	0.75/0.07	0.50/0.07	0.72/0.09	0.70/0.07
比較例 4	0.08	0.42	0.80	1.13	0.78/0.08	0.60/0.10	0.83/0.12	0.83/0.11
比較例 5	0.11	0.45	0.69	1.06	0.64/0.06	0.52/0.06	0.72/0.10	0.47/0.15
比較例 6	0.11	0.52	0.75	1.14	0.71/0.06	0.51/0.06	0.79/0.08	0.59/0.15
比較例 7	0.10	0.25	0.36	0.36	0.30/0.07	0.15/0.06	0.28/0.07	0.26/0.09
比較例 8	0.11	0.40	0.70	1.00	0.68/0.06	0.50/0.05	0.65/0.10	0.50/0.16

保存特性：画像部濃度 / 地肌部濃度

【 0 0 8 7 】

【 表 3 - 2 】

No.	発色特性				保存特性			
	0.4ms	0.7ms	1.0ms	Dmax	試験前	耐可塑剤性	耐温湿性	耐熱性80℃
実施例 6	0.31	1.39	1.45	1.47	1.44/0.08	0.81/0.07	1.42/0.21	1.38/0.18
実施例 7	0.35	1.37	1.42	1.43	1.39/0.09	0.88/0.06	1.38/0.14	1.45/0.14
実施例 8	0.32	1.38	1.42	1.43	1.40/0.10	1.07/0.10	1.34/0.20	1.39/0.15
実施例 9	0.32	1.38	1.40	1.42	1.40/0.09	1.15/0.11	1.38/0.15	1.24/0.14
実施例 10	0.33	1.37	1.43	1.45	1.40/0.11	1.16/0.09	1.38/0.15	1.33/0.16
実施例 11	0.45	1.41	1.44	1.45	1.43/0.09	0.86/0.07	1.44/0.09	1.46/0.16
実施例 12	0.21	1.21	1.33	1.34	1.32/0.11	1.02/0.14	1.33/0.12	1.29/0.14
実施例 13	0.31	1.43	1.45	1.46	1.43/0.09	0.60/0.07	1.39/0.09	0.96/0.14
実施例 14	0.29	1.41	1.43	1.45	1.42/0.09	0.91/0.07	1.42/0.09	1.08/0.13
実施例 15	0.26	1.24	1.35	1.39	1.31/0.09	1.12/0.08	1.33/0.10	1.31/0.14
実施例 16	0.21	1.06	1.27	1.31	1.11/0.10	1.02/0.08	1.16/0.10	1.14/0.14
比較例 9	0.30	1.37	1.41	1.42	1.41/0.11	0.53/0.28	1.37/0.30	1.21/0.17
比較例 10	0.31	1.36	1.42	1.42	1.40/0.11	0.40/0.13	1.37/0.24	1.37/0.40
比較例 11	0.31	1.37	1.41	1.42	1.40/0.11	0.44/0.14	1.38/0.23	1.36/0.39
比較例 12	0.30	1.38	1.43	1.43	1.44/0.09	0.53/0.09	1.39/0.20	1.34/0.37
比較例 13	0.33	1.40	1.47	1.47	1.46/0.10	0.46/0.10	1.39/0.20	1.25/0.41
比較例 14	0.30	1.35	1.38	1.39	1.36/0.08	0.21/0.07	1.30/0.10	0.80/0.14
比較例 15	0.30	1.38	1.40	1.42	1.40/0.06	0.50/0.10	1.35/0.20	1.30/0.38

保存特性：画像部濃度 / 地肌部濃度

【 0 0 8 8 】

表 3 - 1、表 3 - 2 において示される様に、本発明のオリゴマー組成物を用いた感熱記録材料は、画像部及び地肌部の信頼性に優れており、しかも他の顕色剤との併用によって、発色特性を著しく向上させることができ、その際にも画像部及び地肌部の信頼性が非常に高い水準で維持されていることがわかる。さらに、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとの併用において、発色特性、画像部信頼性、地肌部信頼性が非常に高い水準で維持されることがわかる。また、これらのオリゴマー組成物は他の顕色剤と併用する際に、少ない添加比率で効果を発揮しており、顕色剤成分に占める割合が、20 ~ 50% の範囲において特に優れた特性を発現していることがわかる。

10

20

30

40

50

【0089】

前記実施例に用いた本発明の顕色剤の合成は、以下に参考例として示すように溶媒としてジメチルホルムアミド(DMF)を用いて行なったものである。

<実施例1のオリゴマー組成物合成>

3-アミノフェノール7.64g(0.07mol)をジメチルホルムアミド(DMF)80ml中に溶解し、室温下でI-1(日本ポリウレタン製コロネートHL)17.24g(NCO換算0.07mol)をDMF(50ml)に溶解させた溶液を滴下した。反応混合物を50で7時間攪拌した後、DMFを除去して茶色の粘調物を得た。得られた粘調物を水(2000ml)中で攪拌して白色固体(S1)を得ることができた。この白色固体(S1)を乾燥した後、再びDMF(100ml)に溶解し、濃塩酸(3ml)を加えた後、水(2000ml)中に滴下して攪拌することで、白色固体(S2)を得た。この白色固体(S2)を水中で攪拌洗浄を母液が中性になるまで繰り返し、ろ過、乾燥を行ない、生成物(12.8g)を得た。目視融点測定の結果、100~120で軟化挙動(融解挙動)が観測された。この化合物の相対分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)をGPCにより測定したところ、 $M_w = 3400$ 、 $M_n = 2700$ であった。

10

【0090】

GPC測定条件は以下の通りである。

測定機種：東ソー(株)製 SC-8010システム

カラム：Shodex OHPak SB-G OHPak SB-806MHQ×2本

溶離液：DMF/0.06M LiBr/0.04M H₃PO₄

20

温度：カラム恒温槽 41

流速：1.0ml/min.

濃度：約0.1wt/vol%

注入量：100μl

【0091】

<実施例2のオリゴマー組成物合成>

反応に用いる原料として、4-アミノ安息香酸8.62g(0.01mol)とI-1(日本ポリウレタン製コロネートHL)4.8g(NCO換算0.01mol)を用いた以外は、<実施例1のオリゴマー組成物合成法>と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を12.0g得ることができた。

30

目視融点測定の結果、210~270で軟化挙動(融解挙動)が観測された。

この化合物の相対分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)をGPCにより測定したところ、 $M_w = 3500$ 、 $M_n = 2800$ であった。

【0092】

<実施例3のオリゴマー組成物合成>

反応に用いる原料として、4-アミノサリチル酸5.36g(0.035mol)とI-1(日本ポリウレタン製コロネートHL)8.62g(NCO換算0.033mol)を用いた以外は、<実施例1のオリゴマー組成物合成法>と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を8.1g得ることができた。目視融点測定の結果、210~270で軟化挙動(融解挙動)が観測された。

40

この化合物の相対分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)をGPCにより測定したところ、 $M_w = 5600$ 、 $M_n = 3500$ であった。

【0093】

<実施例4のオリゴマー組成物合成>

反応に用いる原料として、4-アミノサリチル酸10.72g(0.07mol)とI-7(日本ポリウレタン製コロネートHX)14.0g(NCO換算0.07mol)を用いた以外は、<実施例1のオリゴマー組成物合成法>と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を19.2g得ることができた。

目視融点測定したが、明確な軟化挙動(融解挙動)は観測されなかった。

この化合物の相対分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)をGPCにより測定した

50

ところ、 $M_w = 4900$ 、 $M_n = 3200$ であった。

【0094】

<実施例5のオリゴマー組成物合成>

反応に用いる原料として、4-アミノサリチル酸10.72g(0.07mol)とI-10(住友バイエルウレタン製スミジュールN-3200)12.85g(NCO換算0.07mol)を用いた以外は、<実施例1のオリゴマー組成物合成法>と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を10.7g得ることができた。

目視融点測定したが、明確な軟化挙動(融解挙動)は観測されなかった。

この化合物の相対分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)をGPCにより測定したところ、 $M_w = 4700$ 、 $M_n = 2800$ であった。

10

【0095】

<比較例1記載の化合物>

市販品を入手して用いた。

【0096】

<比較例2記載の化合物>

ペンタエリスリトールと4-ヒドロキシ安息香酸からなるオリゴマー組成物(分子量: $M_w = 3400$ 、 $M_n = 2500$)を入手して用いた。

【0097】

<比較例3記載の化合物>

4-アミノサリチル酸9.2g(0.06mol)をメチルエチルケトン(MEK)300ml中に懸濁させ、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート5.0g(0.03mol)を室温下で滴下した。その後、70~80で3時間攪拌し、室温まで冷却すると固形物が析出した。これを濾取し、粗結晶を得た。この粗結晶をDMF200mlに溶解させ、活性炭処理を行ない、活性炭を除去した。このDMF溶液中に水200mlを加えて、再沈殿させ淡紫色の結晶13gを得た。目視融点を測定した結果、218~220であった。

20

【0098】

<比較例4記載の化合物>

WO00/14058号公報にある実施例1記載の方法に従って合成を行ない化合物を得た。

30

【0099】

<比較例5記載の化合物合成>

反応に用いる原料として、アニリン9.3g(0.1mol)とI-1(日本ポリウレタン製コロネートHL)33.6g(NCO換算0.1mol)を用いた以外は、<実施例1のオリゴマー組成物合成法>と同じ手順で合成を行なった結果、縮合物を30g得ることができた。目視融点を測定したところ、60~75であった。

【0100】

<比較例6記載の化合物合成>

反応に用いる原料として、アニリン9.3g(0.1mol)とI-7(日本ポリウレタン製コロネートHX)20.0g(NCO換算0.1mol)を用いた以外は、<実施例1のオリゴマー組成物合成法>と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を27.5g得ることができた。目視融点を測定したところ、70~95であった。

40

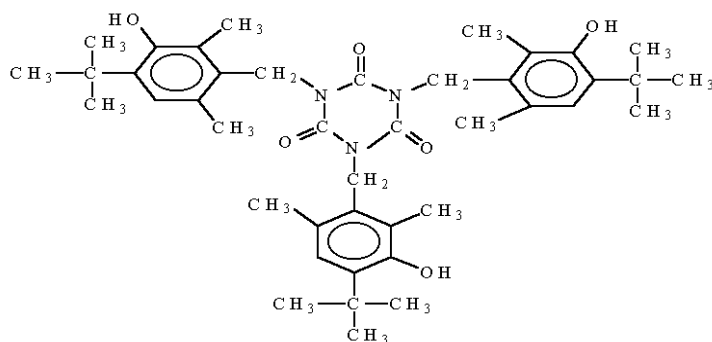
【0101】

<比較例7記載の化合物>

下記式で示されるトリス(2,6-ジメチル-4-ターシャリーブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(市販品)を入手して用いた。

【0102】

【化23】



10

【0103】

< 比較例 8 記載の化合物合成 >

W O 0 0 / 1 4 0 5 8 号公報に記載の方法に準じた方法で比較例 8 の化合物を合成した。

【0104】

< 比較例 15 記載の化合物合成 >

W O 0 0 / 1 4 0 5 8 号公報に記載の方法に準じた方法で比較例 15 の化合物を合成した。

【0105】

更に、本発明において用いる 顕色剤化合物について本発明の合成方法によって合成した場合の合成実施例を以下に示す。

20

< 実施例 1 ' のオリゴマー組成物合成 >

3 - アミノフェノール 7.64 g (0.07 mol) を酢酸エチル 300 ml 中に溶解し、室温下で I - 1 (日本ポリウレタン製コロネート HL) 17.24 g (NCO 換算 0.07 mol) を酢酸エチル (50 ml) に溶解させた溶液を滴下した。反応混合物を徐々に 50 °C まで加熱し 7 時間攪拌した。この際、反応系内に析出物が現れており、溶媒を除去することで、粗生成物 (固体) が得られた。この粗生成物を酢酸エチル中で洗浄し、濾過した後、乾燥して生成物 (12.0 g) を得た。目視融点測定の結果、100 ~ 120 °C で軟化挙動 (融解挙動) が観測された。この化合物の相対分子量 (ポリエチレングリコール換算分子量) を GPC により測定したところ、 $M_w = 3800$ 、 $M_n = 2900$ であった。

30

GPC 測定条件は以下の通りである。

測定機種：東ソー (株) 製 SC - 8010 システム

カラム：Shodex OHPak SB - G + OHPak SB - 806MHQ × 2 本

溶離液：DMF / 0.06 M LiBr / 0.04 M H_3PO_4

温度：カラム恒温槽 41 °C

流速：1.0 ml / min

濃度：約 0.1 wt / vol %

注入量：100 μ l

【0106】

< 実施例 2 ' のオリゴマー組成物合成 >

40

反応に用いる原料として、4 - アミノ安息香酸 8.62 g (0.01 mol) と I - 1 (日本ポリウレタン製コロネート HL) 4.8 g (NCO 換算 0.01 mol) を用いた以外は、実施例 1 ' のオリゴマー組成物合成と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を 12.8 g 得ることができた。目視融点測定の結果、210 ~ 270 °C で軟化挙動 (融解挙動) が観測された。この化合物の相対分子量 (ポリエチレングリコール換算分子量) を GPC により測定したところ、 $M_w = 3800$ 、 $M_n = 2600$ であった。

【0107】

< 実施例 3 ' のオリゴマー組成物合成 >

反応に用いる原料として、4 - アミノサリチル酸 5.36 g (0.035 mol) と I - 1 (日本ポリウレタン製コロネート HL) 8.62 g (NCO 換算 0.033 mol)

50

を用いた以外は、実施例 1' のオリゴマー組成物合成と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を 8.7 g 得ることができた。目視融点測定の結果、210 ~ 270 で軟化挙動（融解挙動）が観測された。この化合物の相対分子量（ポリエチレングリコール換算分子量）を GPC により測定したところ、 $M_w = 5900$ 、 $M_n = 3500$ であった。

【0108】

< 実施例 4' のオリゴマー組成物合成 >

反応に用いる原料として、4-アミノサリチル酸 10.72 g (0.07 mol) と I-7 (日本ポリウレタン製コロネート HX) 14.0 g (NCO 換算 0.07 mol) を用いた以外は、実施例 1' のオリゴマー組成物合成と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を 18.7 g 得ることができた。目視融点測定したが、明確な軟化挙動（融解挙動）は観測されなかった。この化合物の相対分子量（ポリエチレングリコール換算分子量）を GPC により測定したところ、 $M_w = 7600$ 、 $M_n = 3200$ であった。

【0109】

< 実施例 5' のオリゴマー組成物合成 >

反応に用いる原料として、4-アミノサリチル酸 10.72 g (0.07 mol) と I-10 (住友バイエルウレタン製スミジュール N-3200) 12.85 g (NCO 換算 0.07 mol) を用いた以外は、実施例 1' のオリゴマー組成物合成と同じ手順で合成を行なった結果、オリゴマー組成物を 11.0 g 得ることができた。目視融点測定したが、明確な軟化挙動（融解挙動）は観測されなかった。この化合物の相対分子量（ポリエチレングリコール換算分子量）を GPC により測定したところ、 $M_w = 5100$ 、 $M_n = 3100$ であった。

【0110】

上記本発明の合成法による実施例 4' のオリゴマー組成物を用いて感熱記録紙としての評価結果を以下の参考比較例として示す。なお、感熱記録材料の作製手順については、前記実施例と同様に実施した。（参考例 1 は、前記実施例 4、参考例 2 は、前記実施例 9 と同じである）

【0111】

【表 4 - 1】

No.	顕色剤化合物	混合比 (重量)
参考例 1	前記実施例 4' にて合成した I-7 (コロネート HX) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 7600/3200$)	—
参考例 2	前記実施例 4' にて合成した I-7 (コロネート HX) と 4-アミノサリチル酸からなるオリゴマー組成物 (分子量: $M_w/M_n = 7600/3200$) / 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	3 / 7

【0112】

【表 4 - 2】

No.	発色特性				保存特性			
	0.4 m s	0.7 m s	1.0 m s	D max	試験前	耐可塑剤性	耐温湿性	耐熱性 80°C
参考例 1	0.12	0.55	1.05	1.11	0.96/0.06	0.93/0.06	0.90/0.08	0.94/ 0.08
参考例 2	0.33	1.37	1.40	1.40	1.38/0.09	1.10/0.08	1.35/0.11	1.23/ 0.13

10

【 0 1 1 3 】

【 発明の効果 】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、画像部及び地肌部の信頼性に優れ、且つ発色特性（発色感度・発色濃度）にも優れ、かつ、他の顕色剤との併用性にも優れた感熱記録材料が提供される。

更に、上記記録材料用オリゴマー組成物の効率のよい合成方法が提供される。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I

G 0 9 F 3/02 (2006.01)

G 0 9 F 3/10 (2006.01)

(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

審査官 藤原 伸二

(56) 参考文献 特開昭 5 2 - 0 7 4 3 4 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 3 1 7 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 3 1 7 6 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41M 5/333

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)