

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-41440  
(P2007-41440A)

(43) 公開日 平成19年2月15日(2007.2.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 514	2H025
<b>B41M 5/30 (2006.01)</b>	B41M 5/26 D	2H026
<b>B41M 5/382 (2006.01)</b>	B41M 5/26 K	2H096
<b>B41M 5/385 (2006.01)</b>	B01J 13/02 A	2H111
<b>B41M 5/39 (2006.01)</b>	G03F 7/26 521	4G005
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-227599 (P2005-227599)	(71) 出願人	000005201 富士フイルムホールディングス株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年8月5日(2005.8.5)	(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	松本 浩隆 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			

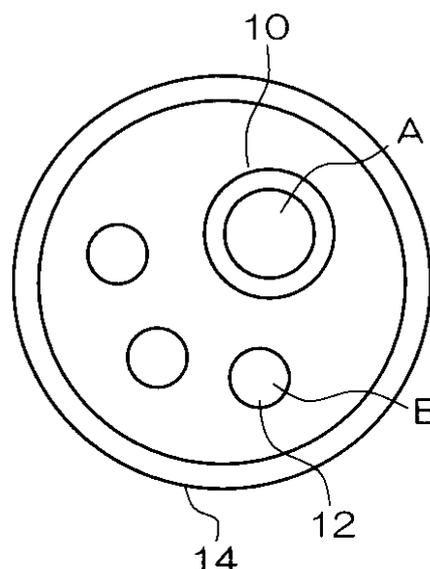
(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル内包カプセル、マイクロカプセル内包カプセル含有組成物、マイクロカプセル内包カプセルの製造方法、および画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多層の感光・感熱層を設けることなく、単一の感光・感熱層でカラー画像を得ることができ、プロセスが簡単で小型・安価な記録システムを提供。

【解決手段】 発色成分Aを内包するカプセルと、該カプセル外に、該発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分Bと、光重合性組成物とを少なくとも含有し、更にこれらが同一カプセル中に内包されているマイクロカプセル内包カプセル。このカプセルは、中心波長 1 の光に感光する第1のマイクロカプセル内包カプセル、中心波長 2 の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2のマイクロカプセル内包カプセル、・・・、中心波長 i の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 i - 1 のマイクロカプセル内包カプセルと異なる色に発色する第 i のマイクロカプセル内包カプセルを含む構成によってカラー画像形成が容易である。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも (1) 発色成分 A を内包するマイクロカプセルと、(2) 発色成分 B 及び (3) 光重合性組成物とを内包するマイクロカプセルであって、該発色成分 A は、発色成分 B と反応して発色する化合物であり、該発色成分 B は発色成分 A と反応して発色させる部位を有する化合物であって、前記 (2) 発色成分 B 及び (3) 光重合性組成物が (1) マイクロカプセルの外に存在するように同一カプセル中に内包されていることを特徴とするマイクロカプセル内包カプセル。

## 【請求項 2】

光重合性組成物が重合性基を有する重合可能な化合物と光重合開始剤を少なくとも含有することを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロカプセル内包カプセル。 10

## 【請求項 3】

少なくとも (1) 発色成分 A を内包するマイクロカプセル、及び (2) 発色成分 B を内包するマイクロカプセルとを有し、該発色成分 A は、発色成分 B と反応して発色する化合物であり、該発色成分 B は発色成分 A と反応して発色させる部位を有し、かつ重合性基を有する重合可能な化合物であり、(2) カプセルが (1) カプセルの外に存在するように同一カプセル中に内包されていることを特徴とするマイクロカプセル内包カプセル。

## 【請求項 4】

光重合開始剤を (2) カプセルの外に存在するように内包されていることを特徴とする請求項 3 に記載のマイクロカプセル内包カプセル。 20

## 【請求項 5】

重合性基を有する重合可能な化合物が、同一分子内に前記発色成分 A と発色成分 B との反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物である請求項 2 に記載のマイクロカプセル内包カプセル。

## 【請求項 6】

重合性基を有する重合可能な化合物がエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物であり、光重合開始剤が光ラジカル発生剤であることを特徴とする請求項 2 又は請求項 4 に記載のマイクロカプセル内包カプセル。

## 【請求項 7】

発色成分 A を内包するマイクロカプセルが熱応答性マイクロカプセルであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセル。 30

## 【請求項 8】

マイクロカプセル内包カプセルのカプセル壁が酸素バリア性のカプセル壁であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセル。

## 【請求項 9】

マイクロカプセル内包カプセルの粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以下のマイクロカプセルであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセル。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセルを少なくとも含む、マイクロカプセル内包カプセル含有組成物。 40

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の、発色成分 A が発色成分 B と反応した際に、異なる色相に発色する少なくとも 2 種以上のマイクロカプセル内包カプセルを含むマイクロカプセル内包カプセル混合物、またはマイクロカプセル内包カプセル含有組成物。

## 【請求項 12】

中心波長  $\lambda_1$  の光に感光する第 1 のマイクロカプセル内包カプセル、中心波長  $\lambda_2$  の光に感光し第 1 の記録層と異なる色に発色する第 2 のマイクロカプセル内包カプセル、 $\dots$ 、中心波長  $\lambda_i$  の光に感光し第 1、第 2、 $\dots$ 、及び第  $i - 1$  のマイクロカプセル内包カプセルと異なる色に発色する第  $i$  のマイクロカプセル内包カプセルを含むことを特徴とする請求項 11 に記載のマイクロカプセル内包カプセル混合物、またはマイクロカプセル 50

ル内包カプセル含有組成物。

【請求項 13】

支持体上に、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセル又はマイクロカプセル内包カプセル含有組成物を少なくとも含むことを特徴とする感光性転写シート。

【請求項 14】

発色成分 A のマイクロカプセルを発色成分 B 及び光重合性組成物とともに混合し、これを内相として乳化又は分散させてカプセル化を行う請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセルの製造方法。

【請求項 15】

発色成分 A のマイクロカプセルの分散物と発色成分 B 及び光重合性組成物の分散物を混合し、これらを不溶化反応法でカプセル化を行う請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセルの製造方法。

【請求項 16】

発色成分 A のマイクロカプセルの分散物と発色成分 B 及び光重合性組成物の分散物を混合し、これらをノズルから滴下又は膜乳化法で不溶化反応法カプセルを作製する請求項 15 に記載のマイクロカプセル内包カプセルの製造方法。

【請求項 17】

少なくとも請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセル又はマイクロカプセル内包カプセル含有組成物を含む分散液を支持体上に塗布・乾燥する工程、画像様に露光する工程、加熱により現像する工程を少なくとも含む画像形成方法。

【請求項 18】

請求項 13 に記載の感光性転写シートを受像シートに接触させ、少なくともその一部を転写させる工程、画像様に露光する工程、加熱により現像する工程を少なくとも含む画像形成方法。

【請求項 19】

請求項 13 に記載の感光性転写シートを画像様に露光する工程、加熱により現像する工程、受像シートに接触させ、少なくともその一部を転写させる工程を少なくとも含む画像形成方法。

【請求項 20】

少なくとも請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル内包カプセル又はマイクロカプセル内包カプセル含有組成物を含む分散液を仮支持体上に塗布する工程、画像様に露光する工程、加熱により現像する工程、仮支持体を受像シートに接触させ、少なくともその一部を転写させる工程を少なくとも含む画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロカプセル内包カプセル、該マイクロカプセル内包カプセルを含む組成物、マイクロカプセル内包カプセルの製造方法、および画像形成方法に係り、特に多色の感光・感熱記録材料に好適なマイクロカプセル内包カプセル、その分散液、マイクロカプセル内包カプセルの製造方法、および画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多色の画像形成方法として、感光・感熱シートを使用した画像形成方法が知られているが、感光性組成物・発色成分がシート全面に塗布されているため、漂白方法は提案されているものの、非画像部のステインを未塗布部分と同等レベルに改善することはできていない。例えば印刷・熱転写系でカラー画像を形成するためには少なくとも Y・M・C の 3 種のインキ・リボンを用いて順次記録する必要があり、プロセスが複雑であり小型・安価な記録システムの作成が難しい。

【0003】

10

20

30

40

50

また、多色の画像形成方法に感光性カプセルを用いる技術が特許文献 1 に開示されており、さらにカラー画像形成装置やそれに用いるマイクロカプセルトナーが特許文献 2、3 に開示されている。

【0004】

しかしながら、これらの特許文献に記載のカプセルとしての具体的な製造例等が記載されておらず、当業者が追試して実施できる程度に記載された文献と言い難い。

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 289325 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 219984 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 330228 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、多層の感光・感熱層を設けることなく、単一の感光・感熱層でカラー画像を得ることができ、プロセスが簡単で小型・安価な記録システムを提供でき、かつ非画像部のステインを未露光部と同等レベルに改善することができる

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための手段は、以下の構成からなる。

< 1 > 少なくとも (1) 発色成分 A を内包するマイクロカプセルと、(2) 発色成分 B 及び (3) 光重合性組成物とを内包するマイクロカプセルであって、該発色成分 A は、発色成分 B と反応して発色する化合物であって、該発色成分 B は発色成分 A と反応して発色させる部位を有する化合物であり、前記 (2) 発色成分 B 及び (3) 光重合性組成物が (1) マイクロカプセルの外に存在するように同一カプセル中に内包されていることを特徴とするマイクロカプセル内包カプセルである。

20

< 2 > 光重合性組成物が重合性基を有する重合可能な化合物と光重合開始剤を少なくとも含有することを特徴とする前記 < 1 > に記載のマイクロカプセル内包カプセルである。

< 3 > 少なくとも (1) 発色成分 A を内包するマイクロカプセル、及び (2) 発色成分 B を内包するマイクロカプセルと有し、該発色成分 A は、発色成分 B と反応して発色する化合物であり、該発色成分 B は発色成分 A と反応して発色させる部位を有し、かつ重合性基を有する重合可能な化合物であり、(2) カプセルが (1) カプセルの外に存在するように同一カプセル中に内包されていることを特徴とするマイクロカプセル内包カプセルである。

30

【0008】

< 4 > 光重合開始剤を (2) カプセルの外に存在するように内包されていることを特徴とする前記 < 3 > に記載のマイクロカプセル内包カプセルである。

< 5 > 重合性基を有する重合可能な化合物が、同一分子内に前記発色成分 A と発色成分 B との反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物である前記 < 2 > に記載のマイクロカプセル内包カプセルである。

< 6 > 重合性基を有する重合可能な化合物がエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物であり、光重合開始剤が光ラジカル発生剤であることを特徴とする前記 < 2 > 又は < 4 > に記載のマイクロカプセル内包カプセルである。

40

< 7 > 発色成分 A を内包するマイクロカプセルが熱応答性マイクロカプセルであることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセル。

< 8 > マイクロカプセル内包カプセルのカプセル壁が酸素バリア性のカプセル壁であることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセルである。

< 9 > マイクロカプセル内包カプセルの粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下のマイクロカプセルであることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセルである。

50

## 【0009】

<10> 前記<1>~<9>のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセルを少なくとも含む、マイクロカプセル内包カプセル含有組成物である。

<11> 前記<1>~<9>のいずれかに記載の、発色成分Aが発色成分Bと反応した際に、異なる色相に発色する少なくとも2種以上のマイクロカプセル内包カプセルを含むマイクロカプセル内包カプセル混合物、またはマイクロカプセル内包カプセル含有組成物である。

<12> 中心波長 1 の光に感光する第1のマイクロカプセル内包カプセル、中心波長 2 の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2のマイクロカプセル内包カプセル、・・・、中心波長 i の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 i - 1 のマイクロカプセル内包カプセルと異なる色に発色する第 i のマイクロカプセル内包カプセルを含むことを特徴とする前記<11>に記載のマイクロカプセル内包カプセル混合物、またはマイクロカプセル内包カプセル含有組成物である。

10

<13> 支持体上に、前記<1>~<12>のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセル又はマイクロカプセル内包カプセル含有組成物を少なくとも含むことを特徴とする感光性転写シートである。

## 【0010】

<14> 発色成分Aのマイクロカプセルを発色成分B及び光重合性組成物とともに混合し、これを内相として乳化又は分散させてカプセル化を行う前記<1>~<9>のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセルの製造方法である。

20

<15> 発色成分Aのマイクロカプセルの分散物と発色成分B及び光重合性組成物の分散物を混合し、これらを不溶化反応法でカプセル化を行う前記<1>~<9>のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセルの製造方法である。

<16> 発色成分Aのマイクロカプセルの分散物と発色成分B及び光重合性組成物の分散物を混合し、これらをノズルから滴下又は膜乳化法で不溶化反応法カプセルを作製する前記<15>に記載のマイクロカプセル内包カプセルの製造方法である。

## 【0011】

<17> 少なくとも前記<1>~<12>のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセル又はマイクロカプセル内包カプセル含有組成物を含む分散液を支持体上に塗布・乾燥する工程、画像様に露光する工程、加熱により現像する工程を少なくとも含む画像形成方法である。

30

<18> 前記<13>に記載の感光性転写シートを受像シートに接触させ、少なくともその一部を転写させる工程、画像様に露光する工程、加熱により現像する工程を少なくとも含む画像形成方法である。

<19> 前記<13>に記載の感光性転写シートを画像様に露光する工程、加熱により現像する工程、受像シートに接触させ、少なくともその一部を転写させる工程を少なくとも含む画像形成方法である。

<20> 少なくとも前記<1>~<12>のいずれかに記載のマイクロカプセル内包カプセル又はマイクロカプセル内包カプセル含有組成物を含む分散液を仮支持体上に塗布する工程、画像様に露光する工程、加熱により現像する工程、仮支持体を受像シートに接触させ、少なくともその一部を転写させる工程を少なくとも含む画像形成方法である。

40

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明のマイクロカプセル内包カプセル又は該マイクロカプセル内包カプセルを含む組成物は、支持体に制約されることなく、種々の物体に適応でき、また、複数のマイクロカプセル内包カプセル又は該マイクロカプセル内包カプセルを含む組成物内の発色成分を互いに任意に選定することによって、多層の感光・感熱層を設けることなく、単一の感光・感熱層でカラー画像を得ることができ、プロセスが簡単で小型・安価な記録システムを提供でき、かつ非画像部のステインを未露光部と同等レベルに改善することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【0013】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のマイクロカプセル内包カプセルは、発色成分Aを内包するマイクロカプセルと、該マイクロカプセル外に、該発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分Bと、光重合性組成物とを少なくとも含有し、更にこれらが同一カプセル中に内包されていることを特徴とする。

## 【0014】

本発明のマイクロカプセル内包カプセルは、図1に概念的に示すように、発色成分A（図中、Aで示す）を内包するカプセル10（以下、小カプセル10ということがある。）と、発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分B（図中、Bで示す）と、光重合性組成物（図中、概念的に12で示す）とを少なくとも含有し、これらを内包するカプセル14（以下、大カプセル14ということがある。）とからなる。

10

## 【0015】

（発色成分A、B）

前記感光感熱記録層における発色成分A及び発色成分Aと反応して発色させる成分Bとの組み合わせとしては以下のようなものが挙げられる。

（ア）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。

（イ）ジアゾニウム塩化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ。

（ウ）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ヒドロキノン等の還元剤との組合せ。

20

（エ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。

（オ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

## 【0016】

（カ）銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩等の重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

30

（キ）ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3,4-ヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

（ク）シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

（ケ）ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

（コ）カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

## 【0017】

（サ）ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪族重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

40

（シ）レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

（ス）ホルマザン化合物と還元剤及び/又は金属塩との組合せ。

（セ）保護された色素（又はロイコ色素）プレカーサーと脱保護剤との組合せ。

（ソ）酸化型発色剤と酸化剤との組合せ。

（タ）フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組合せ。（フタロシアニンが生成する組合せ。）

（チ）イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組合せ（着色顔料が生成する組合せ）。

（ツ）顔料プレカーサーと酸又は塩基との組合せ（顔料が生成する組合せ）。

50

## 【0018】

前記発色成分Aとしては、実質的に無色の電子供与性染料前駆体（以下、「電子供与性無色染料」という。）又はジアゾニウム塩化合物が好ましい。

## 【0019】

前記電子供与性無色染料としては、従来より公知のものを使用することができ、前記化合物Bと反応して発色するものであれば全て使用することができる。以下に、その具体例を示すが、本発明に使用することができる電子供与性無色染料は、これらに限定されるものではない。

具体的には、フタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、ピリジン系、ピラジン系化合物、フルオレン系化合物等の各種化合物を挙げることができる。

10

## 【0020】

フタリド系化合物としては、例えば、米国再発行特許第23,024号、米国特許第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号及び同第3,509,174号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジエチルアミノ-o-プトキシフェニル)-4-アザフタリド、3-(p-ジエチルアミノ-o-プトキシフェニル)-3-(1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(p-ジプロピルアミノ-o-メチルフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-5-アザ(又は-6-アザ、又は-7-アザ)フタリド等が挙げられる。

20

## 【0021】

フルオラン系化合物としては、例えば、米国特許第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-(ジベンジルアミノ)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-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピペリジノアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,4-ジクロルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン等が挙げられる。

30

## 【0022】

チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコンメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等が挙げられる。

## 【0023】

ロイコオーラミン系化合物としては、例えば、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。

40

## 【0024】

ローダミンラクタム系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(p-ニトリノ)ラクタム等が挙げられる。

## 【0025】

スピロピラン系化合物としては、例えば、米国特許第3,971,808号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、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

50

- ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシ-ベンゾ)スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン等が挙げられる。

【0026】

ピリジン系、ピラジン系化合物類としては、例えば、米国特許第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号に記載の化合物が挙げられる。

【0027】

フルオレン系化合物としては、例えば、特願昭61-240989号等に記載の化合物が挙げられる。

【0028】

本発明の記録材料をカラー記録材料とする場合、シアン、マゼンタ、イエローから選ば

10

れる1つ以上の発色色素用の電子供与性無色染料を使用する。シアン、マゼンタ、イエロー発色色素としては、米国特許第4,800,149号等に記載の各色素を使用することができる。

さらに、イエロー発色色素用電子供与性無色染料としては、米国特許第4,800,148号等に記載の色素も使用することができ、シアン発色色素用電子供与性無色染料としては、特開平63-53542号等に記載の色素も使用することができる。

【0029】

前記ジアゾニウム塩化合物としては、下記式で表される化合物を挙げるすることができる。



〔式中、Arは芳香族環基を表し、X<sup>-</sup>は酸アニオンを表す。〕

20

【0030】

このジアゾニウム塩化合物は加熱によりカプラーとカップリング反応を起こして発色したり、また光によって分解する化合物である。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可能である。

【0031】

前記式において、Arは、置換又は無置換のアリール基を表す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン基、アミノ基、ヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられ、これら置換基は、更に置換されていてもよい。

30

【0032】

また、アリール基としては、炭素原子数6~30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、

40

【0033】

3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N,N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2,5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、等が挙げられる。

50

## 【0034】

また、これらの基は、さらに、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

## 【0035】

本発明に用いるジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長  $\text{max}$  としては、効果の点から450nm以下であることが好ましく、290~440nmであることがより好ましい。

また、本発明に用いるジアゾニウム塩化合物としては、炭素数12以上で、水に対する溶解度が1%以下かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上のジアゾニウム塩化合物が好ましい。

10

## 【0036】

以下に、本発明のカプセルに好適に使用しうるジアゾニウム塩化合物の具体例としては、特開2004-144852号公報の段落番号〔0035〕~〔0040〕に記載の化合物等が挙げられる。

## 【0037】

(光重合性組成物)

本発明の光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物(以下、「重合可能な化合物」ということがある。)を含有する。前記重合可能な化合物は、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、該重合可能な化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類等のアクリル酸誘導体、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類等のメタクリル酸誘導体、メタクリル酸及びその塩、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類、などが挙げられる。

20

## 【0038】

前記重合可能な化合物は、1個又は2個以上のオレフィン性二重結合を含み、低分子量(モノマー性)、高分子量(オリゴマー性)のいずれであってもよい。二重結合を含むモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレート等のアルキル若しくはヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートなどが挙げられる。また、シリコンアクリレートも有利である。他の例としては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換された(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキル-及びハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンなどが挙げられる。

30

## 【0039】

二個、又はそれ以上の二重結合を含むモノマーの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール又はビスフェノールAなどのジアクリレート、及び4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート又はテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート又はトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

40

## 【0040】

比較的高分子量(オリゴマー性)の多不飽和化合物の例としては、(メタ)アクリル基を有するエポキシ樹脂、(メタ)アクリル基を有するポリエステル、ビニルエーテル又はエポキシ基を含むポリエステル、ポリウレタン及びポリエーテルが挙げられる。更に、不飽和オリゴマーの例として、不飽和ポリエステル樹脂であって、通常マレイン酸、フタル酸及び1種又はそれ以上のジオールから製造され、約500~3000の分子量を有する

50

ものが挙げられる。加えて、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、及びポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシ主鎖を有するマレート終末されたオリゴマーを用いることも可能である。特に適したものは、ビニルエーテル基を有するオリゴマーとW090/01512に記載のポリマーの組合わせである。また、ビニルエーテル及びマレイン酸官能化されたモノマーのコポリマーもまた適している。この種の不飽和オリゴマーはプレポリマーとして属することもできる。

【0041】

特に適した例としては、エチレン性不飽和カルボン酸及びポリオール又はポリエポキシドのエステル、及び主鎖又は側鎖においてエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば不飽和ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタン及びそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソプレン及びイソプレンコポリマー、側鎖において(メタ)アクリル基を含むポリマー及びコポリマー、並びに、1種又はそれ以上のそのようなポリマーの混合物である。

10

【0042】

不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、及びリノール酸又はオレイン酸のような不飽和脂肪酸等が挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0043】

適したポリオールとしては、芳香族及び、特に脂肪族及び環式脂肪族ポリオールである。芳香族ポリオールの例としては、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ノボラック及びレゾルシンが挙げられる。ポリエポキシドの例としては、上記ポリオール、特に芳香族ポリオール、及びエピクロロヒドリンをベースとするものである。他の適したポリオールとしては、ポリマー鎖又は側鎖においてヒドロキシル基を含むポリマー及びコポリマーであり、例えば、ポリビニルアルコール及びそれらのコポリマー又はポリヒドロキシアルキルメタアクリレート又はそれらのコポリマーである。適した更なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

20

【0044】

脂肪族及び環式脂肪族ポリオールの例としては、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール、例えば、エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール；好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、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及びソルビトールである。

30

【0045】

ポリオールは、1種のカルボン酸で又は異なる不飽和カルボン酸で部分的に又は完全にエステル化されることができ、そして部分エステルにおいて遊離ヒドロキシル基は変性されることができ、例えば他のカルボン酸でエーテル化又はエステル化され得る。

40

【0046】

エステルとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘ

50

キサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、

【0047】

トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ジペンタエリスリトールトリスイタコネート、ジペンタエリスリトールペンタイタコネート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトール-変性トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びメタクリレート、グリセロールジアクリレート及びトリアクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、200~1500の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート、又はそれらの混合物。

10

【0048】

また、前記重合可能な化合物として適したものは、同一の又は異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは2~6個、特に2~4個のアミノ基を有する芳香族、環式脂肪族及び脂肪族ポリアミンとのアミドである。そのようなポリアミンの例としては、エチレンジアミン、1,2-又は1,3-プロピレンジアミン、1,2-, 1,3-又は1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキササン、イソフォロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ- -アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジ( -アミノエトキシ) -又はジ( -アミノプロポキシ)エタンである。その他、好ましくは側鎖においてさらなるアミノ基を有するポリマー及びコポリマー、及びアミノ末端基を有するオリゴアミドが好適である。そのような不飽和アミドの例はメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、 -メタクリルアミドエチルメタクリレート及びN-[ ( -ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドなどである。

20

30

【0049】

適した不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸から及びジオール又はジアミンから誘導される。マレイン酸のいくつかは他のジカルボン酸に置き換えることができる。それらはエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に使用されることができる。ポリエステル及びポリアミドは、ジカルボン酸から、エチレン性不飽和ジオール又はジアミンから、特に相対的に長鎖、例えば、6~20個の炭素原子を有するものから誘導され得る。ポリウレタンの例としては、飽和又は不飽和ジイソシアネート及び不飽和、又はそれぞれ飽和のジオールから構成されるものが挙げられる。

【0050】

ポリブタジエン及びポリイソブレン及びそれらのコポリマーは既知である。適したモノマーの例は、オレフィン、例えばエチレン、プロペン、ブテン及びヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン又は塩化ビニルである。側鎖において(メタ)アクリレート基を有するポリマーも同様に既知である。例えば、ノボラックをベースとするエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物として得ることができ、又はビニルアルコール若しくは(メタ)アクリル酸とエステル化されたそのヒドロキシアルキル誘導體とのホモ-若しくはコポリマーであることができ、又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモ-若しくはコポリマーであり得る。

40

【0051】

前記重合可能な化合物は、光重合性組成物の用途に応じて、その構造中に他の機能を発

50

現する部位を有する化合物であってもよく、例えば、光重合性組成物を記録材料に利用する場合は、画像部を構成している発色成分の発色反応を促進する部位や、発色を抑制する部位を有していてもよい。これらについては後述する。

【0052】

前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物の含有量としては、光重合性組成物の全質量中、通常、10～99質量%であり、30～95質量%が好ましい。

【0053】

(重合性基を有する発色成分B)

同一分子内に重合性基と前記発色成分Aと反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物Bが好ましく、このような化合物の例としては、重合性基を有する電子受容性化合物又は重合性基を有するカプラー化合物等の前記発色成分Aと反応して発色し、かつ光に反応して重合し、硬化するという両機能を有するものであれば全て使用することができる。

10

【0054】

前記重合性基を有する電子受容性化合物、即ち、同一分子中に電子受容性基と重合性基とを有する化合物としては、重合性基を有し、かつ前記発色成分Aの一つである電子供与性無色染料と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化しうるものであれば全て使用することができる。

前記電子受容性化合物としては、特開平4-226455号に記載の3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸、特開昭63-173682号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許29323号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭62-167077号、同62-16708号に記載のハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体、同63-317558号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。

20

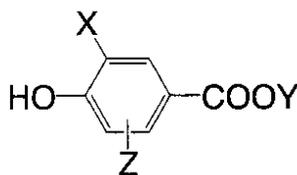
これらの電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物のうち、下記一般式(I)で表される3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸が好ましい。

【0055】

一般式(I)

30

【化1】



【0056】

[式中、Xは、ハロゲン原子を表し、中でも、塩素原子が好ましい。Yは、重合性エチレン基を有する1価の基を表し、中でも、ビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数5～11のアクリロイルオキシアルキル基又は炭素数6～12のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。Zは、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。]

40

【0057】

前記3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸としては、例えば、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸エステルビニルフェネチルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸ビニルフェニルプロピルエステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイ

50

ルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(3-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、

【0058】

3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-アクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(5-アクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(5-メタクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-アクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(8-アクリロイルオキシオクチル)エステル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸-(8-メタクリロイルオキシオクチル)エステル等が挙げられる。

【0059】

また、前記電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物としては、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、-メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、-アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、-メタクリロキシエチルオルセリネート、-アクリロキシエチルオルセリネート、-メタクリロキシエトキシフェノール、-アクリロキシエトキシ

【0060】

-メタクリロキシエチル- -レゾルシネート、-アクリロキシエチル- -レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、-メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、-アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、-メタクリロキシエトキシ-ジヒドロキシベンゼン、-アクリロキシエトキシ-ジヒドロキシベンゼン、-スチレンスルホニルオキシ- -メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0061】

-アクリロキシプロピル- -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、-ヒドロキシエトキニルフェノール、-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、3,5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、

【0062】

3- -ヒドロキシエトキシフェノール、-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、'-メタクリロキシエチル- -レゾルシネート、-メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、-アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N'-ジ- -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- -メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N,N'-ジ- -アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、及びこれらの金属塩(例えば、亜鉛塩等)等も好適に挙げることができる。

【0063】

前記重合性基を有する電子受容性化合物は、前記電子供与性無色染料と組合わせて用いられる。

この場合、電子受容性化合物の使用量としては、使用する電子供与性無色染料1質量部に対して、0.5~20質量部が好ましく、3~10質量部がより好ましい。0.5質量

10

20

30

40

50

部未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、20質量部を超えると、感度の低下や塗布適性の劣化を招くことがある。

【0064】

また、前記重合性基を有するカブラー化合物としては、重合性基を有し、かつ前記発色成分Aの一つであるジアゾニウム塩化合物と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化しうるものであれば全て使用することができる。

カブラー化合物は、塩基性雰囲気及び/又は中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々の目的に応じて、複数種を併用して用いることができる。

【0065】

重合性基を有するカブラー化合物の具体例としては、特開2004-144852号公報の段落番号〔0056〕～〔0062〕に記載の化合物等が挙げられる。

【0066】

また、カブラー化合物の使用量としては、ジアゾニウム塩化合物1質量部に対し、0.5～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

前記使用量が、0.5質量部未満であると、十分な発色性を得られないことがあり、20質量部を超えると、塗布適性が劣化することがある。

【0067】

また、カップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることが好ましい。

【0068】

前記有機塩基としては、例えば、N,N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス〔3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N,N'-ビス〔3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N,N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス〔3-( $\alpha$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N-3-( $\alpha$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、

【0069】

1,4-ビス{〔3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ〕プロピルオキシ}ベンゼンなどのピペラジン類、N-〔3-( $\alpha$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ〕プロピルモルホリン、1,4-ビス〔(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ〕ベンゼン、1,3-ビス〔(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ〕ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N,N-ジブチルアミノエチルエステル、4-(3-N,N-ジブチルアミノプロポキシ)ベンゼンスルホンアミド、4-(2-N,N-ジブチルアミノエトキシカルボニル)フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。

前記有機塩基は、単独で用いてよいし、2種以上併用して用いてもよい。

【0070】

これらは、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特願平7-228731号、特願平7-235157号、特願平7-235158号等に記載されている。

【0071】

前記有機塩基の使用量としては、特に限定されるものではないが、ジアゾニウム塩1モルに対し、1～30モルが好ましい。

【0072】

10

20

30

40

50

さらに、発色反応を促進させる目的で、発色助剤を加えることもできる。

前記発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、カプラー化合物又は塩基性物質の融点を低下させる、或いは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させる作用を有することから、高い発色濃度が得られるものと考えられる。

#### 【0073】

(重合性基を有しない発色成分B)

ネガ型感光感熱用組成物の場合、マイクロカプセルに内包させる発色成分Aと反応して発色させる重合性基を有しない発色成分Bとしては前記のごときものが挙げられるが、発色成分Aが電子供与性無色染料の場合には重合性基をもたない電子受容性化合物を、発色成分Aがジアゾニウム塩化合物の場合には重合性基をもたないカプラー化合物が用いられる。

10

#### 【0074】

重合性基を有しない電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等が挙げられる。

具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

20

#### 【0075】

上記のうち、具体的には、下記化合物を挙げることができる。

フェノール誘導体としては、例えば、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4-t-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1,1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4,4'-sec-イソオクチリデンジフェノール、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-p-メチルフェニルフェノール、4,4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4,4'-イソペンチリデンフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

30

#### 【0076】

サリチル酸誘導体としては、例えば、4-ペンタデシルサリチル酸、3,5-ジ(メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5-(p-メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3-メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛塩等が挙げられる。

40

#### 【0077】

前記重合性基を有しない電子受容性化合物の使用量としては、電子供与性無色染料の使用量に対し、5~1000質量%が好ましい。

#### 【0078】

前記の重合性基を有しないカプラー化合物としては、前記発色成分Aの1つであるジアゾニウム塩化合物と反応して発色しうるものであれば全て使用することができる。

前記重合性基を有しないカプラー化合物は、塩基性雰囲気及び/又は中性雰囲気でジアゾニウム塩化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。

50

## 【0079】

重合性基を有しないカブラー化合物としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などを挙げることができ、本発明の目的に合致する範囲で適宜、選択して使用することができる。

## 【0080】

前記重合性基を有しないカブラー化合物としては、レゾルシン、フロログルシン、2, 3 - ジヒドロキシナフタレン、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、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフタレンスルホン酸アニリド、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフタレンスルホン酸 - 2 - エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフタレンスルホン酸 - 2 - エチルヘキシルアミド、5 - アセトアミド - 1 - ナフトール、

10

## 【0081】

1 - ヒドロキシ - 8 - アセトアミドナフタレン - 3, 6 - ジスルホン酸ナトリウム、1 - ヒドロキシ - 8 - アセトアミドナフタレン - 3, 6 - ジスルホン酸ジアニリド、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、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 - ナフトエ酸アニリド、5, 5 - ジメチル - 1, 3 - シクロヘキサジオン、1, 3 - シクロペンタンジオン、5 - (2 - n - テトラデシルオキシフェニル) - 1, 3 - シクロヘキサジオン、5 - フェニル - 4 - メトキシカルボニル - 1, 3 - シクロヘキサジオン、5 - (2, 5 - ジ - n - オクチルオキシフェニル) - 1, 3 - シクロヘキサジオン、N, N' - ジシクロヘキシルバルピツール酸、N, N' - ジ - n - ドデシルバルピツール酸、

20

## 【0082】

N - n - オクチル - N' - n - オクタデシルバルピツール酸、N - フェニル - N' - (2, 5 - ジ - n - オクチルオキシフェニル) バルピツール酸、N, N' - ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル) バルピツール酸、1 - 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 - アニリノ - 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、6 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 3 - シアノ - 1 - (2 - エチルヘキシル) - 2 - ピリドン、2, 4 - ビス - (ベンゾイルアセトアミド) トルエン、1, 3 - ビス - (ピバロイルアセトアミドメチル) ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2 - クロロ - 5 - (N - n - ブチルスルファモイル) - 1 - ピバロイルアセトアミドベンゼン、1 - (2 - エチルヘキシルオキシプロピル) - 3 - シアノ - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシ - 1, 2 - ジヒドロピリジン - 2 - オン、1 - (ドデシルオキシプロピル) - 3 - アセチル - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシ - 1, 2 - ジヒドロピリジン - 2 - オン、1 - (4 - n - オクチルオキシフェニル) - 3 - tert - ブチル - 5 - アミノピラゾール等が挙げられる。

30

## 【0083】

重合性基を有しないカブラー化合物の詳細は、特開平4 - 201483号、特開平7 - 223367号、特開平7 - 223368号、特開平7 - 323660号、特開平5 - 278608号、特開平5 - 297024号、特開平6 - 18669号、特開平6 - 18670号、特開平7 - 316280号等の公報に記載されている。本出願人が、先に提出した特願平8 - 027095号、特願平8 - 027096号、特願平8 - 030799号、特願平8 - 12610号、特願平8 - 132394号、特願平8 - 358755号、特願平8 - 358756号、特願平9 - 069990号等に記載したのもも参照できる。

40

## 【0084】

感光感熱記録層中における、重合性基を有しないカブラー化合物の使用量としては、重合性基を有するカブラー化合物の場合と同様、0.02 ~ 5 g / m<sup>2</sup> が好ましく、効果の点から、0.1 ~ 4 g / m<sup>2</sup> がより好ましい。

50

前記使用量が、 $0.02 \text{ g/m}^2$  未満であると、十分な発色濃度が得られないことがあり、 $5 \text{ g/m}^2$  を越えると、塗布適性が劣化することがある。

【0085】

また、カップリング反応を促進する目的で、前記重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様の有機塩基を用いることができ、その使用量も同様である。

【0086】

発色反応を促進させる目的で用いる発色助剤も、前記重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様のものを使用することができる。

【0087】

(発色抑制化合物)

発色成分 B として重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合には、同一分子内に重合性基と前記発色成分 A (電子供与性無色染料) と発色成分 B との反応を抑制する部位とを有する発色抑制化合物は、特定の光重合性モノマー F 1 を用いる。光重合性モノマー F 1 としては、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。

10

【0088】

上記のうち、分子内に複数のビニル基を有する光重合性モノマーを使用することが好ましく、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；アクリレート又はメタクリレート末端エポキシ樹脂；アクリレート又はメタクリレート末端ポリエステル等が挙げられる。

20

【0089】

中でも、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1,6-ジメタクリレート又はジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。

30

【0090】

前記光重合性モノマー F 1 の分子量としては、約 100 ~ 約 5000 が好ましく、約 300 ~ 約 2000 がより好ましい。

【0091】

前記光重合性モノマー F 1 の使用量としては、前記発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 1 質量部に対し、0.1 ~ 10 質量部が好ましく、0.5 ~ 5 質量部がより好ましい。

前記使用量が、0.1 質量部未満であると、露光工程で潜像を形成することができないことがあり、10 質量部を超えると、発色濃度が低下することがある。

【0092】

発色成分 B として重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合には、同一分子内に重合性基と前記発色成分 A (ジアゾニウム塩化合物) と発色成分 B との反応を抑制する部位とを有する発色抑制化合物は、特定の光重合性モノマー F 2 を用いる。該光重合性モノマー F 2 としては、カップリング反応の抑制効果を有する酸性基を有し、金属塩化合物でない光重合性モノマーであることが好ましい。

40

【0093】

前記光重合性モノマー F 2 としては、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 $\text{-メタクリロキシエトキシサリチル酸}$  亜鉛、 $\text{-アクリロキシエトキシサリチル酸}$  亜鉛、 $\text{ピニロキシエチルオキシ安息香酸}$ 、 $\text{-メタクリロキシエチルオルセリネート}$ 、 $\text{-アクリロキシエチルオルセリネート}$ 、 $\text{-メタクリロキシ}$

50

エトキシフェノール、 - アクリロキシエトキシフェノール、 - メタクリロキシエチル - - レゾルシネート、 - アクリロキシエチル - - レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸 - N - エチルアミド、 - メタクリロキシプロピル - p - ヒドロキシベンゾエート、 - アクリロキシプロピル - p - ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 - メタクリロキシエトキシ - ジヒドロキシベンゼン、 - アクリロキシエトキシ - ジヒドロキシベンゼン、 - スチレンスルホニルオキシ - - メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0094】

- アクリロキシプロピル - - ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 - ヒドロキシエトキニルフェノール、 - メタクリロキシエチル - p - ヒドロキシシナメート、 - アクリロキシエチル - p - ヒドロキシシナメート、3, 5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3 - - ヒドロキシエトキシフェノール、 - メタクリロキシエチル - p - ヒドロキシベンゾエート、 - アクリロキシエチル - p - ヒドロキシベンゾエート、

【0095】

' - メタクリロキシエチル - - レゾルシネート、 - メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 - アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N, N' - ジ - - メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N' - ジ - - アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N, N' - ジ - - メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N, N' - ジ - - アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸等が好適に挙げられる。

【0096】

前記光重合性モノマーF2の使用量としては、前記発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物E1質量部に対し、0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。

前記使用量が、0.1質量部未満であると、露光工程で潜像が形成できないことがあり、10質量部を超えると、発色濃度が低下することがある。

【0097】

(光重合開始剤)

記光重合開始剤は、光露光することによりラジカルを発生して感光感熱記録層内で重合反応を起こし、かつその反応を促進させることができる。この重合反応により感光感熱記録層は硬化し、所望の画像様潜像を形成することができる。

【0098】

前記光重合開始剤は、公知のものの中から適宜選択することができ、中でも、300~1000nmに最大吸収波長を有する分光増感化合物と、該分光増感化合物と相互作用する化合物と、を含有するものであることが好ましい。

但し、前記分光増感化合物と相互作用する化合物が、その構造内に300~1000nmに最大吸収波長を有する色素部とポレート部との両構造を併せ持つ化合物であれば、前記分光増感色素を用いなくてもよい。

【0099】

公知の光重合開始剤として、例えば、米国特許第4950581号(第20欄、第35行~第21欄、第35行)に記載のものを挙げることができる。また、例えば、EP-A-137452、DE-A-2718254、DE-A-2243621、米国特許第4950581号(第14欄第60行~第18欄第44行)に記載のトリアジン; 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-スチルフェニル)-s-トリアジン等のトリハロメチルトリアジン等のトリアジン化合物が挙げられる。

前記光重合開始剤をハイブリッド系で使用する場合には、フリーラジカル硬化剤に加えて

、カチオン系光重合開始剤を挙げることもできる。前記カチオン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、米国特許第4950581号（第19欄、第17～25行）に記載のパーオキサイド等のパーオキサイド化合物；米国特許第4950581号（第18欄、第60行～第19欄10行）に記載の芳香族スルホニウム若しくはヨードニウム塩；（6 - イソプロピルベンゼン） - （5 - シクロペンタジエニル） - 鉄（II）ヘキサフルオロホスフェート等のシクロペンタジエニル - アレーン鉄（II）錯塩等を好適に挙げる事ができる。

#### 【0100】

さらに、前記色素/ホウ素化合物の例としては、特開昭62-143044号、特開平1-138204号、特表平6-505287号、特開平4-261406号等に記載のものも好適に挙げられる。

10

#### 【0101】

前記300～1000nmに最大吸収波長を有する分光増感化合物としては、この波長領域に最大吸収波長を有する分光増感色素が好ましい。

前記波長領域にある分光増感色素から、用いる光源に適合するような吸収波長を有する色素を選択することにより、高感度記録を得ることができる。多色の記録材料の場合には、発色色相の異なる各単色感光感熱記録層中に異なる吸収波長を有する分光増感色素を存在させ、その各吸収波長に適合した光源を用いることにより、各層（各色）が高感度で、かつ高鮮鋭な画像を形成することができる。

#### 【0102】

前記分光増感色素としては、公知の化合物の中から適宜選択することができ、例えば、後述の「分光増感化合物と相互作用する化合物」に関する特許公報や、「Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月、Item 20036」や「増感剤」（p. 160～p. 163、講談社；徳丸克己・大河原信/編、1987年）等に記載のものが挙げられる。

20

#### 【0103】

具体的には、特開昭58-15603号に記載の3-ケトクマリン化合物、特開昭58-40302号に記載のチオピリリウム塩、特公昭59-28328号、同60-53300号に記載のナフトチアゾールメロシアニン化合物、特公昭61-9621号、同62-3842号、特開昭59-89303号、同60-60104号に記載のメロシアニン化合物等が挙げられる。

30

#### 【0104】

また、「機能性色素の化学」（1981年、CMC出版社、p. 393～p. 416）や「色材」（60〔4〕212-224（1987））等に記載された色素も挙げることができ、具体的には、カチオン性メチン色素、カチオン性カルボニウム色素、カチオン性キノイミン色素、カチオン性インドリン色素、カチオン性スチリル色素等が挙げられる。

#### 【0105】

前記分光増感色素には、クマリン（ケトクマリン又はスルホクマリンを含む。）色素、メロスチリル色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等のケト色素；非ケトポリメチン色素、トリアリールメタン色素、キサントレン色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素、アゾ色素等の非ケト色素；アゾメチン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、トリカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等の非ケトポリメチン色素；アジン色素、オキサジン色素、チアジン色素、キノリン色素、チアゾール色素等のキノイミン色素等が含まれる。

40

#### 【0106】

前記分光増感色素を適宜使用することにより、本発明の記録材料に用いる光重合開始剤の分光感度を紫外～赤外域に得ることが可能となる。

また、前記各種分光増感色素は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

## 【0107】

前記分光増感化合物の使用量としては、感光感熱記録層の総質量に対し、0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

## 【0108】

前記分光増感化合物と相互作用する化合物としては、前記化合物B中の光重合性基又は重合可能な化合物の光重合反応を開始しうる公知の化合物の中から、1種又は2種以上の化合物を適宜選択して使用することができる。

この化合物を前記の分光増感化合物と共存させることにより、その分光吸収波長領域の照射光に敏感に感応し、高効率にラジカルを発生させることから、高感度化が図れ、かつ紫外～赤外領域にある任意の光源を用いてラジカルの発生を制御することができる。

前記分光増感化合物と相互作用する化合物としては、有機系ボレート塩化合物又は以下の化合物等が挙げられる。

## 【0109】

ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン、CIBA社のビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のビスアシルフォスフィンオキシド類、等の芳香族ケトン類；

## 【0110】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン及びベンゾインエーテル類；2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二重体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体等の2,4,6-トリアリールイミダゾール二重体；四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等のポリハロゲン化合物；特開昭59-133428号、特公昭57-1819号、特公昭57-6096号、米国特許第3615455号に記載の化合物；

## 【0111】

2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(P-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン等の特開昭58-29803号記載のトリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体；

## 【0112】

メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリ-ブチルジパーオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリ-ブチルパーオキシベンゾエート、a,a'-ビス(ターシャリ-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、3,3',4,4'-テトラ-(ターシャリイブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の特開昭59-189340号記載の有機過酸化物；

## 【0113】

米国特許第4743530号に記載のアジニウム塩化合物；トリフェニールブチルボレートのテトラメチルアンモニウム塩、トリフェニールブチルボレートのテトラブチルアンモニウム塩、トリ(P-メトキシフェニル)ブチルボレートのテトラメチルアンモニウム塩等のヨーロッパ特許第0223587号に記載の有機ホウ素化合物；その他ジ

10

20

30

40

50

アリールヨードニウム塩類や鉄アレン錯体等が挙げられる。

【0114】

また、二種又はそれ以上の化合物を組合せたものも知られており、これらも本発明の記録材料に使用することができる。

二種又はそれ以上の化合物の組合せとしては、例えば、2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体とメルカプトベンズオキサゾール等との組合せ、米国特許第3427161号明細書に記載の4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとベンゾインメチルエーテルとの組合せ、米国特許第4239850号明細書に記載のベンゾイル - N - メチルナフトチアゾリンと2, 4 - ビス(トリクロロメルチ) - 6 - (4' - メトキシフェニル) - トリアゾールとの組合せ、特開昭57 - 23602号明細書に記載のジアルキルアミノ安息香酸エステルとジメチルチオキサントンの組合せ、特開昭59 - 78339号明細書の4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリハロゲン化メチル化合物との三種組合せ、等が挙げられる。

10

【0115】

中でも、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組合せ、2, 4 - ジエチルチオキサントンと4 - ジメチルアミノ安息香酸エチルとの組合せ、又は4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体との組合せが好ましい。

【0116】

前記「分光増感化合物と相互作用する化合物」のうち、有機系ボレート塩化合物、ベンゾインエーテル類、トリハロゲン置換メチル基を有するS - トリアジン誘導体、有機過酸化物又はアジニウム塩化合物が好ましく、有機系ボレート塩化合物がより好ましい。この「分光増感化合物と相互作用する化合物」を前記分光増感化合物と併用して用いることにより、露光した露光部分に局所的に、かつ効果的にラジカルを発生させることができ、高感度化を達成することができる。

20

【0117】

前記有機系ボレート塩化合物としては、特開昭62 - 143044号、特開平9 - 188685号、特開平9 - 188686号、特開平9 - 188710号等に記載の有機ボレート化合物(以下、「ボレート化合物I」という場合がある。)、又はカチオン性色素から得られる分光増感色素系ボレート化合物(以下、「ボレート化合物II」という場合がある。)等が挙げられる。

30

前記ボレート化合物Iの具体例としては、特開2004 - 144852号公報の段落番号〔0118〕～〔0127〕に記載の化合物等が挙げられる。

【0118】

また、有機ボレート化合物では、前記「機能性色素の化学」(1981年、CMC出版社、p. 393 ~ p. 416)や「色材」(60〔4〕212 - 224(1987))等に記載のカチオン性色素より得ることのできる分光増感色素系有機ボレート化合物(ボレート化合物II)も挙げることができる。

このボレート化合物IIは、その構造内に色素部とボレート部とを併せ持つ化合物であり、露光時に、色素部の光吸収機能により効果的に光源エネルギーを吸収し、かつボレート部のラジカル放出機能により重合反応を促進すると同時に、併存する分光増感化合物を消色するという3つの機能を有するものである。

40

【0119】

具体的には、300nm以上の波長領域、好ましくは400 ~ 1100nmの波長領域に最大吸収波長を有するカチオン性色素であれば、いずれも好適に用いることができる。中でも、カチオン性のメチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、キサントゲン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アザメチン色素、オキサジン色素又はアクリジン色素等が好ましく、カチオン性のシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素又はアザメチン色素がより好ましい。

【0120】

50

前記有機カチオン性色素から得られるポレート化合物 I I は、有機カチオン性色素と有機ホウ素化合物アニオンとを用い、欧州特許第 2 2 3 , 5 8 7 A 1 号に記載の方法を参考にして得ることができる。

【 0 1 2 1 】

以下に、カチオン性色素から得られるポレート化合物 I I の具体例としては、特開 2 0 0 4 - 1 4 4 8 5 2 号公報の段落番号 [ 0 1 3 2 ] ~ [ 0 1 3 8 ] に記載の化合物等が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

前記ポレート化合物 I I は、上記の通り、多機能な化合物であるが、高い感度と十分な消色性を得る観点から、本発明の記録材料では、前記光重合開始剤には、分光増感化合物と、該分光増感化合物と相互作用する化合物と、を適宜組合わせて構成することが好ましい。

10

この場合、光重合開始剤としては、前記分光増感化合物とポレート化合物 I とを組合わせた光重合開始剤 ( 1 )、又は前記ポレート化合物 I とポレート化合物 I I とを組合わせた光重合開始剤 ( 2 ) であることがより好ましい。

【 0 1 2 3 】

この時、光重合開始剤中に存在する分光増感色素と有機ポレート化合物との使用比率が、高感度化と定着工程の光照射による十分な消色性を得る点で非常に重要となる。

前記光重合開始剤 ( 1 ) の場合、光重合開始剤中には、光重合反応に必要な分光増感化合物 / ポレート化合物 I の比 ( = 1 / 1 : モル比 ) に加え、さらに層内に残存する分光増感化合物を十分に消色するのに必要な量のポレート化合物 I を添加することが十分な高感度化と消色性能を得る点から特に好ましい。

20

即ち、分光増感色素 / ポレート化合物 I の比は、1 / 1 ~ 1 / 5 0 の範囲で使用することが好ましく、1 / 1 . 2 ~ 1 / 3 0 の範囲で使用することがより好ましいが、1 / 1 . 2 ~ 1 / 2 0 の範囲で使用することが最も好ましい。前記の比が、1 / 1 未満では十分な重合反応性と消色性を得ることができず、1 / 5 0 を越えると、塗布適性が劣化するため好ましくない。

【 0 1 2 4 】

また、前記光重合開始剤 ( 2 ) の場合には、ポレート化合物 I とポレート化合物 I I とを、ポレート部位が色素部位に対して等モル比以上となるように組合わせて用いることが、十分な高感度化と消色性能を得る点から特に好ましい。

30

ポレート化合物 I / ポレート化合物 I I の比は、1 / 1 ~ 5 0 / 1 の範囲で使用することが好ましく、1 . 2 / 1 ~ 3 0 / 1 の範囲で使用することがより好ましいが、1 . 2 / 1 ~ 2 0 / 1 の範囲で使用することが最も好ましい。前記の比が、1 / 1 未満ではラジカルの発生が少なく、十分な重合反応性と消色性能が得られず、5 0 / 1 を越えると、十分な感度を得られなくなるため好ましくない。

【 0 1 2 5 】

光重合開始剤中の分光増感色素と有機ポレート化合物との総量は、重合性基を有する化合物の使用量に対し、0 . 1 ~ 1 0 w t % の範囲で使用することが好ましく、0 . 1 ~ 5 w t % の範囲で使用することがより好ましいが、0 . 1 ~ 1 w t % の範囲で使用することが最も好ましい。前記使用量が、0 . 1 w t % 未満では本発明の効果を得ることができず、1 0 w t % を越えると、保存安定性が低下するとともに、塗布適性が低下するため好ましくない。

40

【 0 1 2 6 】

また、本発明の記録材料の光重合性組成物には重合反応を促進する目的で、さらに助剤として、酸素除去剤 ( o x y g e n s c a v e n g e r ) 又は活性水素ドナーの連鎖移動剤等の還元剤や連鎖移動的に重合を促進するその他の化合物を添加することもできる。前記酸素除去剤としては、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト、第 1 銀塩又は酸素により容易に酸化されるその他の化合物が挙げられる。

具体的には、N - フェニルグリシン、トリメチルパルピツール酸、N , N - ジメチル - 2

50

、6 - ジイソプロピルアニリン、N, N, N - 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリン酸が挙げられる。さらに、チオール類、チオケトン類、トリハロメチル化合物、ロフィンダイマー化合物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム塩類、有機過酸化物、アジド類等も重合促進剤として有用である。

#### 【0127】

< マイクロカプセル内包カプセルの製造 >

( マイクロカプセル ( 小カプセル 10 ) の作製 )

マイクロカプセル化方法は、従来公知の方法を用いることができる。

例えば、米国特許第 2800457 号、同 28000458 号に記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第 3287154 号、英国特許第 990443 号、特公昭 38 - 19574 号、同 42 - 446 号、同 42 - 771 号等に記載の界面重合法、米国特許第 3418250 号、同 3660304 号に記載のポリマー析出による方法、米国特許第 3796669 号に記載のイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第 3914511 号に記載のイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第 4001140 号、同 4087376 号、同 4089802 号に記載の尿素 - ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド - レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第 4025455 号に記載のメラミン - ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭 36 - 9168 号、特開昭 51 - 9079 号に記載のモノマーの重合による *in situ* 法、英国特許第 952807 号、同 965074 号に記載の電解分散冷却法、米国特許第 3111407 号、英国特許第 930422 号に記載のスプレードライイング法、特公平 7 - 73069 号、特開平 4 - 101885 号、特開平 9 - 263057 号に記載の方法等が挙げられる。

#### 【0128】

マイクロカプセル化する方法としては、これらに限定されるものではないが、本発明においては、特に、発色成分 A をカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

前記界面重合法は、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性に優れた記録材料を得ることができる。

#### 【0129】

本発明において好ましいマイクロカプセルは、常温では、マイクロカプセル壁 ( 以下、単に「カプセル壁」という。 ) の物質隔離作用によりカプセル内外の物質の接触が妨げられ、ある値以上に熱及び / 又は圧力が加えられた場合のみ、カプセル内外の物質の接触が可能となるようなものである。この現象は、カプセル壁の材料、カプセル芯物質 ( カプセルに内包する物質 )、添加剤等を適宜選択することにより、カプセルの物性の変化として自由にコントロールすることができる。

#### 【0130】

本発明において使用しうるカプセル壁の材料は、油滴内部及び / 又は油滴外部に添加される。

前記カプセル壁の材料としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン - アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアがより好ましい。

前記高分子物質は、2 種以上併用して用いることもできる。

#### 【0131】

前記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

#### 【0132】

10

20

30

40

50

例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、水中に乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が起こし、マイクロカプセル壁を形成する。

#### 【0133】

前記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に記載のものを使用することもできる。

10

#### 【0134】

本発明において、発色成分を含有するマイクロカプセルを形成する際、内包する発色成分は、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存在していてもよい。発色成分Aを溶液状態でカプセルに内包させる場合、発色成分Aである電子供与性無色染料又はジアゾニウム塩化合物等を有機溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。

#### 【0135】

前記有機溶媒としては、一般に、高沸点溶媒の中から適宜選択することができ、リン酸エステル、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、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアリルエタン、常温で固体の化合物、オリゴマーオイル、ポリマーオイル等が用いられる。

20

具体的には、特開昭59-178451～同59-178455号、同59-178457号、同60-242094号、同63-85633号、特開平6-194825号、同7-13310号～同7-13311号、同9-106039号の各公報及び特願昭62-75409号明細書に記載の有機溶剤が挙げられる。

また、カプセル化の際には、上記の有機溶媒を使用せずに、いわゆるオイルレスカプセルとしてもよい。

前記有機溶媒の使用量としては、発色成分A100質量部に対し、1～500質量部が好ましい。

#### 【0136】

また、カプセルに内包しようとする発色成分Aの前記有機溶媒に対する溶解性が低い場合には、さらに補助溶剤として、溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。

30

一方、前記有機溶媒を使用せずに前記低沸点溶媒を使用することもできる。

前記低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

#### 【0137】

前記油相を乳化分散する水相には、水溶性高分子を溶解した水溶液を使用する。

前記水相中に油相を投入した後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にしうる保護コロイドとしての作用を有するとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒としても作用する。

40

ここで、乳化分散をさらに均一に行い、より安定な分散液とするためには、油相或いは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加することができる。

前記保護コロイドとして含有させる水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。

アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 等の連結基を有するものが挙げられる。

具体的には、アラビヤゴム、アルギン酸、ペクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導體、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品；無水マレイン酸系（加水分解物を含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系）重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び

50

共重合体、カルボキシ変成ポリビニルアルコール等の合成物が挙げられる。

【0138】

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。中でも、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。

前記水溶性高分子は、0.01～10質量%の水溶液として用いられる。

【0139】

前記界面活性剤としては、公知の乳化用界面活性剤の中から適宜選択することができ、例えば、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記のように保護コロイドと作用し、沈殿や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。

具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

前記界面活性剤の添加量としては、油相質量に対し、0.1%～5%が好ましく、0.5%～2%がより好ましい。

【0140】

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させる目的で、乳化物を30～70℃に加熱する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を低下させたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

一方、反応中に、別途凝集防止用の分散物を添加することもできる。

前記カプセル壁形成反応の終点は、重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよその終点とみなすことができる。

通常、数時間反応を行うことにより、発色成分Aを内包するマイクロカプセルを得ることができる。

【0141】

本発明において、マイクロカプセルの平均粒子径としては、20μm以下が好ましく、高解像度を得る観点から、10μm以下がより好ましく、5μm以下が更に好ましい。

また、形成したマイクロカプセル径が小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となることから、前記平均粒子径は0.1μm以上であることが好ましい。

マイクロカプセルの粒径は、レーザー回折粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所（株）LA700）を用いて測定した50%体積壁粒径で示す。

【0142】

（マイクロカプセル（小カプセル10）外成分の乳化分散物の調製）

マイクロカプセル外成分（前記化合物Bや光重合開始剤等）は、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び/又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることができる。

乳化分散して形成する乳化分散粒子径としては、1μm以下が好ましい。

【0143】

前記乳化分散は、前記成分を含有した油相と界面活性剤及び/又は保護コロイドとを含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の微粒子乳化に用いる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。

【0144】

（マイクロカプセル（大カプセル14）の作製）

（1）不溶化反応法によるカプセル化方法

10

20

30

40

50

小カプセル10のカプセル液(水系分散物)とマイクロカプセル(小カプセル10)外成分の乳化分散物(水系分散物)を混合して内包液を準備する。

【0145】

すなわち、酸多糖類(アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、ペクチン酸、ヘパリン、ヒアルロン酸、水溶性キトサンなど)と、少なくとも2価の金属イオン(カルシウムイオン、第2鉄イオン、アルミニウムイオンなど)の組合せ、ポリビニルアルコールとホウ酸の組合せなどを内相と外相にそれぞれ分けて添加し、界面で架橋的に反応してカプセル壁を形成することができる。

【0146】

なかでも、アルギン酸ソーダと塩化カルシウム水溶液、アルギン酸ソーダと酢酸アルミニウム水溶液、ペクチン酸ソーダと塩化カルシウム水溶液が好ましく、アルギン酸ソーダと塩化カルシウム水溶液が特に好ましい。カプセル液、固体分散物、乳化分散液の保護コロイドとしてポリビニルアルコールを使用する場合にはホウ酸を併用することが好ましい。

【0147】

粒子を形成する方法としては、一方の液をノズルから滴下し他方の液に落下させる方法(滴下式法)、膜乳化法、マイクロチャンネル乳化法を用いて一方の液の微小粒子を作成し他方の液中に押し出す方法、マイクロ流路分岐乳化法などが使用できる。100 $\mu$ mを超える粒子は滴下法で簡便に作成することができ、それ以外では膜乳化法(SPG膜乳化法など)等が好ましい。

【0148】

図3は、滴下式法の一例を示し、発色成分Aを含む小カプセル10のカプセル液(水系分散物)と、マイクロカプセル(小カプセル10)外成分の乳化分散物(すなわち、発色成分B、光重合組成物12を含む水系分散物)と、アルギン酸ソーダと、をそれぞれ別個に準備し、これらを攪拌手段を有する混合器16において、混合して得られた分散液を塩化カルシウム水溶液が入った槽18に滴下すると、図1に示すマイクロカプセル(大カプセル14)を製造することができる。

【0149】

また、図4は、二重ノズルを用いた滴下法によるカプセルの製造方法を示し、滴下式法の一例を示し、発色成分Aを含む小カプセル10のカプセル液(水系分散物)と、マイクロカプセル(小カプセル10)外成分の乳化分散物(すなわち、発色成分B、光重合組成物12を含む水系分散物)との分散液を攪拌手段を有する混合器16で攪拌した分散液をノズルより滴下するとともにこのノズルの外周に設けられたノズルからアルギン酸ソーダを滴下しながら、塩化カルシウム水溶液が入った槽18に滴下すると、図2に示すマイクロカプセル(大カプセル14)を製造することができる。

【0150】

図5は、発色成分Aを含む小カプセル10のカプセル液(水系分散物)と、マイクロカプセル(小カプセル10)外成分の乳化分散物(すなわち、発色成分B、光重合組成物12を含む水系分散物)と、アルギン酸ソーダとを混合しながら、得られた分散液をSPG膜の微細孔を介して塩化カルシウム水溶液が入った槽18に滴下すると、図1に示すマイクロカプセル(大カプセル14)を製造することができる。

【0151】

マイクロカプセル内包カプセルとして取出す場合は特に、酸多糖類を内包させる方法が好ましい。安定なカプセル分散液として取出す場合には、外相液に更に保護コロイドとして水系の分散剤、ポリマー等を添加してもよい。

【0152】

(2) O/W型のカプセル化方法

まず小カプセル10のカプセル液(水系分散液)を作製し、一旦乾固させてからこれを油相中に再分散させ、さらにマイクロカプセル(小カプセル10)外成分の乳化分散物(水系分散物)を添加し乳化・カプセル化を行うことで作製できる。

10

20

30

40

50

小カプセル10のカプセル液は上記のように作製するが、この時やや疎水的な水溶性ポリマーを保護コロイドとして使用することが望ましい。例えば、低ケン化度のポリビニルアルコール（クラレ製PVA405、L-8、KL-506、C-506）が挙げられる。乾固した後、再分散するには、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソアミル、酢酸ブチル等のカルボン酸エステル、トルエン、キシレン、リン酸エステル、ジクロロメタン等の沸点が150以下の非水溶媒を使用することが好ましい。

#### 【0153】

分散剤としては、市販の非水系分散剤、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等の疎水性ポリマーを併用することが望ましい。有機溶剤中への再分散は、ポールミル、サンドミル（ダイノミル、モータミル）等の機械的分散手段を用いて行うことができる。その後、発色剤Aと同様な手段でカプセル化を行うことができる。ただし、熱応答性カプセルの分散物内包カプセルを作成する場合、加熱操作を行うとカプセル内外の化合物が壁を透過し発消色反応を起こしてしまうため、加熱を行わないか低温での反応が望ましく、カプセル化の工程で油相の有機溶剤を効率良く蒸散させるためには減圧操作を用いることもできる。

マイクロカプセル内包カプセルの水系分散物が得られる。必要に応じて水を蒸発させてカプセル粒子として取出すこともできる。

#### 【0154】

##### (3) W/O型のカプセル化方法

小カプセル10のカプセルの分散物、マイクロカプセル（小カプセル10）外成分の乳

油相には、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソアミル、酢酸ブチル等のカルボン酸エステル、トルエン、キシレン、リン酸エステル、ジクロロメタン等の非水溶媒を使用し、分散剤としては、市販の非水系分散剤、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等の疎水性ポリマーを併用することが望ましい。その後、発色成分Aと同様な素材を用いて逆相でカプセル化反応を行うことでマイクロカプセル内包カプセルの溶剤系分散物が得られる。必要に応じて溶剤・内包された水を蒸発させてカプセル粒子として取出すこともできる。

#### 【0155】

本発明において、上記したマイクロカプセル内包カプセルは、発色成分Aと発色成分Bを次のように任意に組み合わせたものを作製することができ、中心波長1の光に感光する第1のマイクロカプセル内包カプセル、中心波長2の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2のマイクロカプセル内包カプセル、・・・、中心波長iの光に感光し第1、第2、・・・、及び第i-1のマイクロカプセル内包カプセルと異なる色に発色する第iのマイクロカプセル内包カプセルといった2種以上のマイクロカプセル内包カプセル混合物、または2種以上のマイクロカプセル内包カプセル混合物の分散液とすることができる。

本発明において、マイクロカプセル内包カプセルの粒径は、マイクロカプセル粒径の2～10倍程度が好ましく、3～5倍D後がより好ましい。マイクロカプセル内包カプセルの粒径も、マイクロカプセルと同様、レーザー回折粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所（株）LA700）を用いて測定した50%体積壁粒径で示す。

#### 【0156】

本発明において、感光波長が異なり、異なる色に発色する発色成分を内包するマイクロカプセル内包カプセルの混合物、あるいはマイクロカプセル内包カプセル混合物の分散液を用いて、感光・感熱マイクロカプセルとして種々応用することができる。

#### 【0157】

##### <インク>

これらの感光・感熱マイクロカプセルあるいは感光・感熱マイクロカプセル分散液を用いて、印刷インク、インクジェットインクとして種々のフィルム、シート、その他の物体（局面を含む）に塗布、スプレーして皮膜を形成し、あるいは感光・感熱マイクロカプセル

10

20

30

40

50

ルからなる粉状物あるいは感光・感熱マイクロカプセル分散液中に種々のフィルム、シート、その他の物体（局面を含む）を浸漬させて皮膜を形成し、この皮膜面に異なる波長の光をそれぞれ画像状に露光した後、ヒートローラ、サーマルヘッド、赤外線加熱器等の手段で加熱して潜像に対応するカラー像を形成することができる。

【0158】

<熱転写シート>

例えば、熱転写リボンに感光・感熱マイクロカプセル分散液を塗布し、この塗布面に異なる波長の光をそれぞれ画像状に露光した後、ヒートローラ、サーマルヘッド、赤外線加熱器等の手段で加熱して潜像に対応するカラー像を形成し、このカラー像を目的物に転写することもできる。

10

<感光・感熱記録材料>

公知の感光・感熱記録材料の感光・感熱記録に前記感光・感熱マイクロカプセル分散液を塗布して形成した被膜層を用いてカラー画像を得ることができる。

<カラーフィルター>

液晶ディスプレイのカラーフィルターの着色画素を前記感光・感熱マイクロカプセル分散液を用いて作製することができる。

【0159】

上記した感光・感熱記録材料において、カラー画像を形成するためには、通常、イエロー、シアン、マゼンタの各色の発色マイクロカプセルを含む感光・感熱記録用塗布液を用いてイエロー、シアン、マゼンタの各色の発色感光・感熱記録層をそれぞれ形成し、それぞれの色を発色させるに必要な波長でそれぞれ露光し、熱現像、定着する工程を行う必要がある。このように感光・感熱記録材料において、カラー画像を得るためには少なくともイエロー、シアン、マゼンタの各色の発色感光・感熱記録層をそれぞれ形成する必要がある。

20

【0160】

しかし、本発明の感光波長が異なり、異なる色に発色する発色成分を内包するマイクロカプセル内包カプセルの混合物、あるいはマイクロカプセル内包カプセルの混合物の分散液を用いる場合、一層の感光・感熱記録層を設けるのみでカラー画像を得ることが可能となる。

【0161】

通常、液晶ディスプレイのカラーフィルターの着色画素（R、G、B）を形成する場合、基板上にR着色画素用塗布層に画像状露光、現像し、以後、同様にG着色画素用塗布層に画像状露光、現像し、B着色画素用塗布層に画像状露光、現像して着色画素（R、G、B）を形成している。また、液晶ディスプレイのカラーフィルターの着色画素（R、G、B）をラミネート方式で作製する場合、仮支持体上にR着色画素用感光・感熱性樹脂層を有する熱転写材料、G着色画素用感光・感熱性樹脂層を有する熱転写材料、B着色画素用熱転写材料をそれぞれ作製し、それぞれの熱転写材料を液晶ディスプレイの基板上にラミネートして画像状露光、現像して着色画素（R）を作製し、以下、順次着色画素（G）、着色画素（B）を作製している。

30

【0162】

しかし、本発明の1)感光波長が異なる発色成分を内包するマイクロカプセル内包カプセルの混合物、あるいは分散液、2)感光波長が異なる発色成分を内包するマイクロカプセル内包カプセルを複数個内包する多核マイクロカプセルを用いてカラーフィルターを作製する場合、これらのカプセル分散液を仮支持体上に塗布して一層の着色画素用感光・感熱性樹脂層を有する熱転写材料を作製し、これを液晶ディスプレイの基板上にラミネートして着色画素（R、G、B）に対応した画像状露光、現像を行い、着色画素（R、G、B）を形成することができる。

40

【0163】

また、本発明のマイクロカプセルを用いる画像記録方法は、感光感熱記録層に画像様露光を行なった後加熱現像して感光感熱記録層を画像記録する工程、感熱記録層に画像様に

50

加熱を行なって感熱記録層を画像記録する工程、及び感光感熱記録層に全面に光照射して感光感熱記録層を定着する工程を有する。感光感熱記録層を画像記録する工程と、感熱記録層を画像記録する工程は、感光感熱記録層及び感光感熱記録層のうち、発色温度が低い方の記録層の画像記録を最初に行なうことが必要である。以下では、感光感熱記録層を最初に画像記録する例について説明する。

感光感熱記録層の画像記録は、まず光を画像様に照射して潜像を形成し、次いで発色温度において加熱現像を行なう。潜像形成は、レーザー光、中でも可視領域のレーザー光を用いることが好ましい。

#### 【0164】

画像品質向上のために、国際出願W095/31754号に記載の、3M社提案のハロゲン化銀感光感熱記録材料に用いるレーザービームを照射する際、そのビームスポットが所定の範囲でオーバーラップするように照射することにより画像形成する記録方法にも使用することができる。

この記録方法は、潜像形成の際のレーザービームの照射過程において、(1)目標対象物上で、高さ又は長さの少なくとも一方が600 $\mu$ m以下のビームスポットを形成することのできる放射光源を用意し、また(2)この光源に感光する記録材料を所定の目標位置に配置した後に、まず、(3)前記光源が長さ又は幅の少なくとも一方が250 $\mu$ m以下のビームスポットとなるよう調整し、このビームを用いて画像分布に従い照射し、(4)照射したスポットに対して、次に照射するビームの少なくとも幾つかのスポットがオーバーラップして照射されるように、画像分布に従って照射する方法、

#### 【0165】

或いは、記録材料を露光して潜像を形成する方法において、(1)感光させうる光源を用意し、(2)この光源のビームスポットの高さ又は長さの一方が600 $\mu$ m以下の小領域を複数照射し、そのうち、少なくとも1つの小領域に要するエネルギーの少なくとも10%、即ち、複数の小領域のうちの少なくとも10%が、他の1つの小領域とオーバーラップするように照射する方法等である。

#### 【0166】

また、特開昭60-195568号に記載のキャノン(株)提案の記録方法も使用することができる。

即ち、記録材料面に照射するレーザービームの入射角を傾けることにより、入射ビームが記録材料の感光層界面で反射する反射ピッチをビームスポット径より大きくし、記録材料に生ずる光干渉を防止する技術を用いることにより、より高品質の画像を得ることができる。

#### 【0167】

加熱現像処理の温度は、一般に、80~200が好ましく、85~130がより好ましい。加熱温度が、80未満であると、発色濃度が不十分となることがあり、200を超えると、非画像部(地肌部)が着色したり、支持体に損傷を受けることがある。加熱時間とは、1秒~5分が好ましく、3秒~1分がより好ましい。加熱方法は、従来公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、ヒートローラー等による処理が用いられる。また、加熱現像処理を施す前に、発色温度未満の所定の温度で、記録材料全面を均一に予熱する過程を設けると、さらに感度を向上させることができる。

#### 【0168】

加熱現像後、定着処理、すなわち、感光感熱記録層表面を光照射することにより、記録層中に残存する分光増感化合物、ジアゾニウム塩化合物等の地肌部の白色性を低下させる成分を分解又は失活させ、形成画像を定着する。この処理により、形成画像の濃度変動を抑制でき、画像保存性を大幅に向上させることができる。

#### 【0169】

次に、感熱記録層の画像記録について説明する。感熱記録層の画像記録は感熱記録層に画像様に例えばサーマルヘッドを用いて発色温度以上に加熱することにより行なわれる。感熱記録層に対する画像様加熱は、支持体を介して行なってもよい。

10

20

30

40

50

感熱記録層に発色成分Cとしてジアゾニウム塩化合物を含む場合には、画像形成後、感熱記録層表面に光照射してジアゾニウム塩化合物を分解させる定着処理をすることが好ましい。この光定着に用いられる定着用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられる。この発光スペクトルは、感熱記録材料で用いたジアゾニウム塩の吸収スペクトルとほぼ一致していることが、効率良く光定着させることができるので好ましい。

【0170】

また、感熱記録層に原稿を通して露光し、画像形成部以外のジアゾニウム塩を分解して潜像を形成させた後、材料全体を加熱して熱現像し画像を得るといった熱現像型感光材料として用いることも可能である。

【0171】

本発明の記録材料を用いる画像記録において、感熱記録層が発色成分としてジアゾニウム塩化合物を含む場合感熱記録層にも定着処理を行なうことが好ましいが、例えば、感光感熱記録層が可視領域レーザー光で露光され、感熱記録層が発色成分Cが紫外領域の光で分解するジアゾニウム塩化合物を含み、最初に感光感熱記録層に画像記録を行なう場合には、感光感熱記録層に対する定着処理は加熱現像の直後でも、感熱記録層を画像記録した後に行なってもよく、また、感熱記録層に対する定着処理は感熱記録層の画像記録の後に行なわれる。

【実施例】

【0172】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の限定されるものではない。

〔実施例1〕

1. [電子供与性無色染料(1)カプセル液の調製]

下記の電子供与性無色染料(1) 8.9gを酢酸エチル16.9gに溶解し、カプセル化剤である「タケネートD-110N」(武田薬品工業株式会社製) 20gと「ミリオネートMR200」(日本ポリウレタン工業株式会社製) 2gを添加した。この溶液を8%のフタル化ゼラチン4.2gと水1.4gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液1.4gの混合液に添加し、20で乳化分散し乳化液を得た。

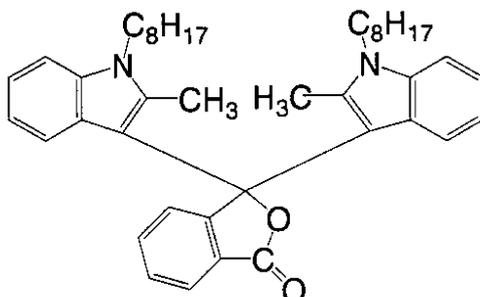
【0173】

得られた乳化液に2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液7.2gを加え、攪拌しながら60に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に内包した、平均粒径0.5μmのカプセル液を得た。

【0174】

【化2】

電子供与性無色染料(1)



【0175】

2. [光重合性組成物の乳化液(1)の調製]

それぞれ下記に示す、有機色素(1) 0.11gと光ラジカル発生剤(1) 0.75g

10

20

30

40

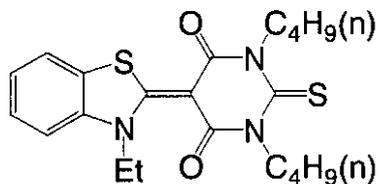
50

に、下記重合性の電子受容性化合物 ( 1 ) 4 . 2 g と酢酸イソプロピル 5 . 3 g を添加し攪拌溶解した。

【 0 1 7 6 】

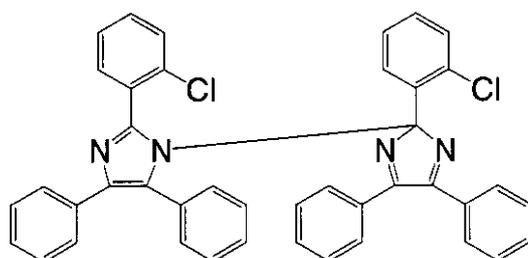
【 化 3 】

有機色素 (1)



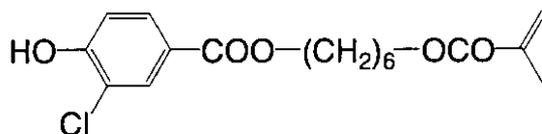
10

光ラジカル発生剤 (1)



20

重合性の電子受容性化合物 (1)



30

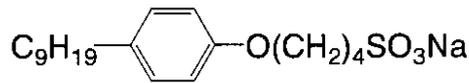
【 0 1 7 7 】

この溶液を、8%ゼラチン水溶液 13 g と、2%の下記界面活性剤 ( 1 ) 水溶液 0 . 8 g と、2%の下記界面活性剤 ( 2 ) 水溶液 0 . 8 g との混合溶液中に添加し、ホモジナイザー ( 日本精機株式会社製 ) にて 1 0 0 0 0 回転で 5 分間乳化し、光重合性組成物の乳化液 ( 1 ) を得た。

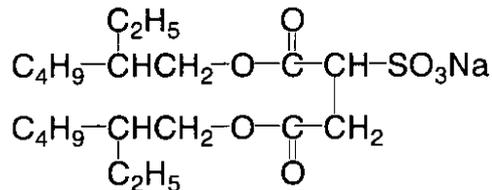
【 0 1 7 8 】

## 【化 4】

## 界面活性剤 (1)



## 界面活性剤 (2)



10

## 【0179】

前記電子供与性無色染料(1)カプセル液4gと、光重合性組成物の乳化液(1)12gと、1%アルギン酸ナトリウム水溶液12gとを混合し、内径0.1mmのノズルから大気中に放出して粒子を形成し、これを3%の塩化カルシウム水溶液に滴下してそのまま約2分放置後取出し、水洗して水に分散させ平均粒径120μmのマイクロカプセル含有感光性カプセル分散液(1)を得た。

20

白色顔料を充填した厚み100μmの白色のポリエステルフィルム(「ルミラーE68L」、東レ社製)に、前記マイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(1)を、コーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が15g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30で10分間乾燥した。

温度24、湿度60%の環境下、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びSC38フィルター(380nmにおける透過率が50%である短波光カットフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、潜像を形成した。その後、記録材料を、125の熱板で15秒間加熱したところ、未露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色(マクベス反射マゼンタ濃度OD=2.5)を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。

30

## 【0180】

## 〔実施例2〕

実施例1の電子供与性無色染料(1)カプセル液4gと、光重合性組成物(1)の乳化液12gと、1%アルギン酸ナトリウム水溶液12gとを混合し、SPG膜乳化装置(SPGETEK社製、SPGフィルターキット、SPG細孔径3μm)を用いて乳化粒子を作成すると共に3%の塩化カルシウム水溶液に放出してそのまま約2分放置後取出し、水洗して水に分散させ平均粒径3μmのマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(2)を得た。

40

白色顔料を充填した厚み100μmの白色のポリエステルフィルム(「ルミラーE68L」、東レ社製)に、前記マイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(2)を、コーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が6g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30で10分間乾燥した。

温度24、湿度60%の環境下、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びSC38フィルターを通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、潜像を形成した。その後、記録材料を、125の熱板で15秒間加熱したところ、未露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色(マクベス反射マゼンタ濃度OD=2.0)を生じ、露光部では発色濃度が低下な

50

いし発色が起こらなかった。

【0181】

〔実施例3〕

1. 〔電子供与性無色染料(2)カプセル液の調製〕

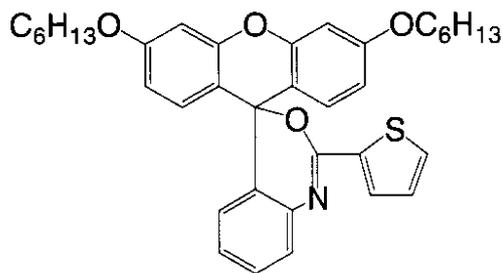
下記の電子供与性無色染料(2) 8.9 gを酢酸エチル 16.9 gに溶解し、カプセル化剤である「タケネートD-110N」(武田薬品工業株式会社製) 20 gと「ミリオネートMR200」(日本ポリウレタン工業株式会社製) 2 gを添加した。この溶液を8%のフタル化ゼラチン 4.2 gと水 1.4 gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 1.4 gの混合液に添加し、20 で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液 7.2 gを加え、攪拌しながら60 に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(2)を芯に内包した、平均粒径0.5 μmのカプセル液を得た。

10

【0182】

【化5】

電子供与性無色染料 (2)



20

【0183】

2. 〔電子供与性無色染料(3)カプセル液の調製〕

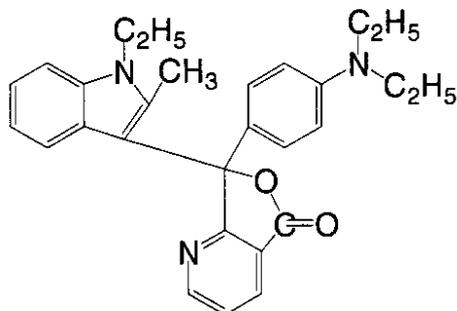
下記の電子供与性無色染料(3) 8.9 gを酢酸エチル 16.9 gに溶解し、カプセル化剤である「タケネートD-110N」(武田薬品工業株式会社製) 20 gと「ミリオネートMR200」(日本ポリウレタン工業株式会社製) 2 gを添加した。この溶液を8%のフタル化ゼラチン 4.2 gと水 1.4 gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 1.4 gの混合液に添加し、20 で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液 7.2 gを加え、攪拌しながら60 に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(3)を芯に内包した、平均粒径0.5 μmのカプセル液を得た。

30

【0184】

【化6】

電子供与性無色染料 (3)



40

【0185】

50

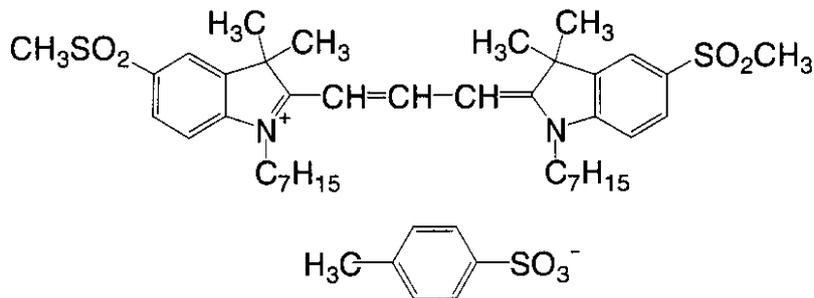
## 3. [光重合性組成物の乳化液(2)の調製]

それぞれ下記に示す、有機色素(2) 0.05 gと光ラジカル発生剤(2) 0.25 gに、重合性の電子受容性化合物(1) 5 gと酢酸イソプロピル 5.5 gを添加し攪拌溶解した。

【0186】

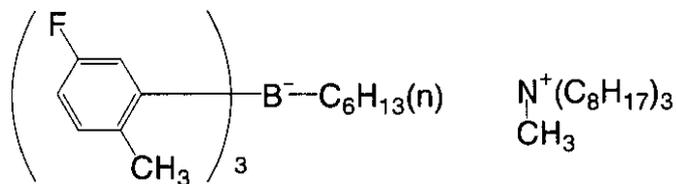
【化7】

## 有機色素(2)



10

## 光ラジカル発生剤(2)



20

【0187】

この溶液を、8%ゼラチン水溶液 13 gと、2%の上記界面活性剤(1)水溶液 0.8 gと、2%の上記界面活性剤(2)水溶液 0.8 gとの混合溶液中に添加し、ホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、光重合性組成物(2)の乳化液を得た。

30

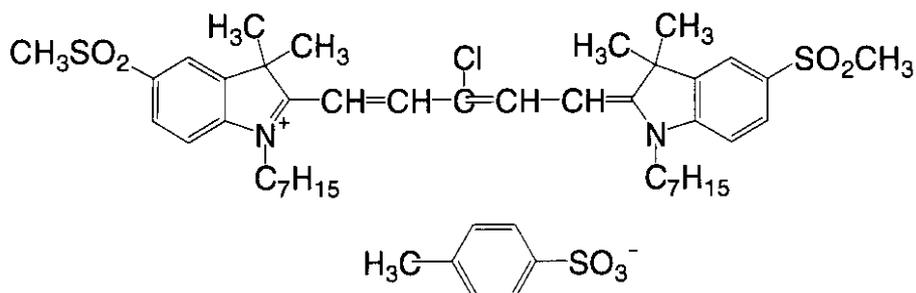
## 3. [光重合性組成物の乳化液(3)の調製]

下記に示す、有機色素(3) 0.05 gと光ラジカル発生剤(2) 0.25 gに、下記重合性の電子受容性化合物(1) 5 gと酢酸イソプロピル 5.5 gを添加し攪拌溶解した。

【0188】

【化8】

## 有機色素(3)



40

50

## 【0189】

この溶液を、8%ゼラチン水溶液13gと、2%の上記界面活性剤(1)水溶液0.8gと、2%の上記界面活性剤(2)水溶液0.8gとの混合溶液中に添加し、ホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、光重合性組成物(3)の乳化液を得た。

## 【0190】

前記の電子供与性無色染料(2)カプセル液4gと、光重合性組成物(1)の乳化液12gと、1%アルギン酸ナトリウム水溶液12gとを混合し、SPG膜乳化装置(SPGテクノ社製、SPGフィルターキット、SPG細孔径3 $\mu$ m)を用いて乳化粒子を作成すると共に3%の塩化カルシウム水溶液に放出ししてそのまま約2分放置後取出し、水洗して水に分散させ平均粒径3 $\mu$ mで固形分12%のマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(3)を得た。

前記の電子供与性無色染料(1)カプセル液4gと、光重合性組成物(2)の乳化液12gと、1%アルギン酸ナトリウム水溶液12gとを混合し、SPG膜乳化装置(SPGテクノ社製、SPGフィルターキット、SPG細孔径3 $\mu$ m)を用いて乳化粒子を作成すると共に3%の塩化カルシウム水溶液に放出ししてそのまま約2分放置後取出し、水洗して水に分散させ平均粒径3 $\mu$ mで固形分12%のマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(4)を得た。

## 【0191】

前記の電子供与性無色染料(3)カプセル液4gと、光重合性組成物(3)の乳化液12gと、1%アルギン酸ナトリウム水溶液12gとを混合し、SPG膜乳化装置(SPGテクノ社製、SPGフィルターキット、SPG細孔径3 $\mu$ m)を用いて乳化粒子を作成すると共に3%の塩化カルシウム水溶液に放出ししてそのまま約2分放置後取出し、水洗して水に分散させ平均粒径3 $\mu$ mで固形分12%のマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(5)を得た。

マイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(3)10gとマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(4)10gとマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(5)10gとを混合し、塗布液(3)を得た。

## 【0192】

白色顔料を充填した厚み100 $\mu$ mの白色のポリエステルフィルム(「ルミラーE68L」、東レ社製)に、塗布液(3)を、インクジェットプリンターを用いて塗布層の乾燥質量が16g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥した。

温度24 $^{\circ}$ C、湿度60%の環境下、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びBPB410フィルター(410nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射(ブルー露光)し、潜像を形成した。さらにBPB550フィルター(550nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を全面照射(グリーン露光)し、BPB650フィルター(650nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を全面照射(レッド露光)し、その後、記録材料を、125 $^{\circ}$ C

の熱板で15秒間加熱したところ、ブルー未露光部では電子供与性無色染料(2)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるイエロー色の発色(マクベス反射イエロー濃度OD=1.9)を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。同様に、ステップウェッジ及びBPB550フィルター(550nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射(グリーン露光)し、潜像を形成した。さらにBPB410フィルター(410nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を全面照射(ブルー露光)し、BPB650フィルター(650nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を全面照射(レッド露光)し、その後、記録材料を、125 $^{\circ}$ Cの熱板で15秒間加熱したところ、グリーン未露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に

10

20

30

40

50

生じるマゼンタ色の発色（マクベス反射マゼンタ濃度OD = 2.0）を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。

【0193】

同様に、ステップウェッジ及びBPB650フィルター（650nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター）を通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射（レッド露光）し、潜像を形成した。さらにBPB410フィルター（410nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター）を通して500Wキセノンランプで30秒間光を全面照射（ブルー露光）し、BPB550フィルター（550nmに最大透過率を有するバンドパスフィルター）を通して500Wキセノンランプで30秒間光を全面照射（グリーン露光）し、その後、記録材料を、125の熱板で15秒間加熱したところ、レッド未露光部では電子供与性無色染料（3）と重合性電子受容性化合物（1）とが反応した際に生じるシアン色の発色（マクベス反射シアン濃度OD = 2.2）を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。

10

【0194】

〔実施例4〕

1. 〔電子供与性無色染料カプセル液（4）の調製〕

電子供与性無色染料（1）12.4gを酢酸エチル10.4gに溶解し、ジシクロヘキシルフタレート12.4gとタケネートD-110N（武田薬品工業株式会社製）27gとミリオネートMR200（日本ポリウレタン工業株式会社製）3gを添加した。この溶液を、ポリビニルアルコール4.6gと水74gの混合液に添加し、20で乳化分散し、平均粒径0.5μmの乳化液を得た。得られた乳化液に水100gを加え、攪拌しながら60に加温し、2時間後に電子供与性無色染料（1）を芯に含有した平均粒径0.7μmの電子供与性無色染料カプセル液（4）を得た。

20

【0195】

2. 〔光重合性組成物の乳化液（4）の調製〕

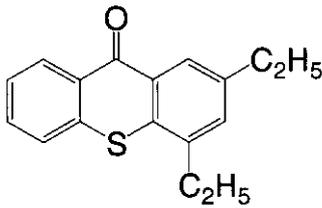
光ラジカル発生剤（1）0.2gと有機色素（4）0.2gと重合を促進するための助剤としてN-フェニルグリシンエチルエステル0.2gの酢酸エチル4g溶液に電子受容性化合物（1）10g、トリメチロールプロパントリアクリレートモノマー8gを添加した。この溶液を、15%PVA水溶液19.2gと水4.8g及び2%界面活性剤（1）水溶液0.8gと2%界面活性剤（3）水溶液0.8gとの混合溶液中に添加しホモジナイザー（日本精機株式会社製）にて10000回転で5分間乳化し、光重合性組成物の乳化液（4）を得た。

30

【0196】

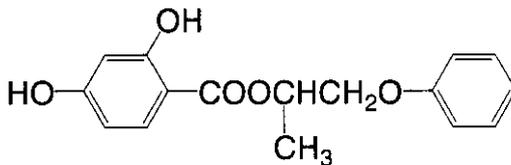
【化 9】

## 有機色素 (4)



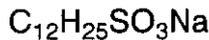
10

## 電子受容性化合物 (1)



## 界面活性剤 (3)

20



【0197】

上記電子供与性無色染料カプセル液(4)4gと、光重合性組成物の乳化液(4)12gと、1%アルギン酸ナトリウム水溶液12gとを混合し、SPG膜乳化装置(SPGテクノ社製、SPGフィルターキット、SPG細孔径3 $\mu\text{m}$ )を用いて乳化粒子を作成すると共に3%の塩化カルシウム水溶液に放出ししてそのまま約2分放置後取出し、水洗して水に分散させ平均粒径3 $\mu\text{m}$ のマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(6)を得た。

30

白色顔料を充填した厚み100 $\mu\text{m}$ の白色のポリエステルフィルム(「ルミラーE68L」、東レ社製)に、前記マイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(6)を、コーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が12g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30で10分間乾燥した。

温度24、湿度60%の環境下、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びSC38フィルターを通して500Wキセノンランプで60秒間光を照射し、潜像を形成した。その後、記録材料を、125の熱板で15秒間加熱したところ、露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色(最大露光量を与えた部分でマクベス反射マゼンタ濃度OD=1.8)を生じ、未露光部では発色が起こらなかった。

40

【0198】

〔実施例5〕

## 1.〔電子供与性無色染料カプセル液(5)の調製〕

上記の電子供与性無色染料(1)12.4gを酢酸エチル10.4gに溶解し、タケネートD-110N 20gとミリオネートMR200 2gを添加した。この溶液を6%のポリビニルアルコール水溶液78gに添加し、20で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水14gと2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液72gを加え、攪拌しながら60に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に内包した、平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ のカプセル液を得た。

【0199】

50

## 2. [光重合性組成物の乳化液(5)の調製]

上記有機色素(1) 0.11gと光ラジカル発生剤(1) 0.75gに、下記重合性の電子受容性化合物(1) 4.2gと酢酸イソプロピル 5.3gを添加し攪拌溶解した。

この溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液 13gと、2%の上記界面活性剤(1)水溶液 0.8gと、2%の上記界面活性剤(3)水溶液 0.8gとの混合溶液中に添加し、ホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、光重合性組成物(1)の乳化液を得た。

電子供与性無色染料(5)カプセル液 10.0gと光重合性組成物の乳化液(5) 10.0gをそれぞれ乾固した上で、それぞれに対し酢酸イソアミル 30.0gとポリビニルブチラール(デンカブチラール#2000-L) 3.0gを加えミニモータミルを用いて再分散を行った上で、各々4.0gと16.0gを計りとり混合し更にタケネートD-110N 5gを添加し、この分散液を6%のポリビニルアルコール水溶液 78gに添加し、20で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水 14gと2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液 72gを加え、攪拌しながら60に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に内包した、平均粒径5 $\mu$ mのマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(7)を得た。

### 【0200】

白色顔料を充填した厚み100 $\mu$ mの白色のポリエステルフィルム(「ルミラーE68L」、東レ社製)に、前記マイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(7)を、コーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30で10

分間乾燥した。  
温度24、湿度60%の環境下、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びSC38フィルター(380nmにおける透過率が50%である短波光カットフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、潜像を形成した。その後、記録材料を、125の熱板で15秒間加熱したところ、未露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色(マクベス反射マゼンタ濃度OD=2.0)を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。

### 【0201】

#### [実施例6]

上記電子供与性無色染料(1)カプセル液 4gと上記光重合性組成物の乳化液(1) 12.0gを混合し、1,6-ヘキサメチレンジアミン 0.2gを添加する。シクロヘキサン 28g、クロロホルム 7g、スパン 85 1gの混合液に上記液を添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて8000回転で5分間乳化する。この乳化液に10%セバコイルクロライドのシクロヘキサン溶液 4gを添加し、室温にて2時間攪拌を行い、平均粒径6 $\mu$ mのマイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(8)を得た。

白色顔料を充填した厚み100 $\mu$ mの白色のポリエステルフィルム(「ルミラーE68L」、東レ社製)に、前記マイクロカプセル内包感光性カプセル分散液(8)を、コーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が6g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30で10

### 【0202】

温度24、湿度60%の環境下、真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びSC38フィルター(380nmにおける透過率が50%である短波光カットフィルター)を通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、潜像を形成した。その後、記録材料を、125の熱板で15秒間加熱したところ、未露光部では電子供与性無色染料(1)と重合性電子受容性化合物(1)とが反応した際に生じるマゼンタ色の発色(マクベス反射マゼンタ濃度OD=2.0)を生じ、露光部では発色濃度が低下ないし発色が起こらなかった。

### 【0203】

#### [実施例7]

実施例3の塗布液(3)50gにSBRラテックス(固形分40%)20g、シリコンエマルジョン(信越化学KM786)1.0gを混合し、インク組成物(1)を得た。このインク組成物を裏面に離型処理された厚み8 $\mu$ mの支持体(帝人ポリエステルフィルム)に塗布層の乾燥質量が14g/m<sup>2</sup>になるようにグラビア塗工・乾燥することにより熱転写インク層を形成した熱転写インクリボンを得た。

温度24、湿度60%の環境下、実施例3と同様に真空焼粋装置を用いて、ステップウェッジ及びフィルターを通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、更に順次フィルターを通して全面露光を行った上で、サーマルヘッドを備えたプリンターを用いて、熱転写リボンの裏面より加熱を行い熱転写インク層を加熱し発色をさせるとともに受像シート(熱軟化性の合成紙)に転写を行った。各色の最大濃度はマクベス反射濃度で、イエロー濃度OD=1.8、マゼンタ濃度OD=1.9、シアン濃度OD=2.0であり、白色部は熱転写を行わないのでステインのない良好な白色が得られた。

10

【0204】

〔実施例8〕

実施例7で作成した熱転写インクリボンを受像シート(熱軟化性の合成紙)に重ね90の熱板で15秒間加熱し熱転写インク層を転写した。

温度24、湿度60%の環境下、実施例3と同様に真空焼粋装置を用いて、熱転写インク層を転写した受像シートにステップウェッジ及びフィルターを通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、更に順次フィルターを通して全面露光を行った。更に、125の熱板で15秒間加熱したところ、各色の最大濃度はマクベス反射濃度で、イエロー濃度OD=1.8、マゼンタ濃度OD=1.9、シアン濃度OD=2.0であった。

20

【0205】

〔実施例9〕

実施例3の塗布液(3)を100 $\mu$ m厚のPETベースからなる仮支持体にインクジェットプリンターを用いて塗布層の乾燥質量が12g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30で10分間乾燥した。

温度24、湿度60%の環境下、実施例3と同様に真空焼粋装置を用いて、熱転写インク層を転写した受像シートにステップウェッジ及びフィルターを通して500Wキセノンランプで30秒間光を照射し、更に順次フィルターを通して全面露光を行った。受像シート(熱軟化性の合成紙)に重ねて、125の熱板で30秒間加熱しマイクロカプセル内包カプセルを受像層に転写するとともに加熱現像を行った、各色の最大濃度はマクベス反射濃度で、イエロー濃度OD=1.8、マゼンタ濃度OD=1.9、シアン濃度OD=2.0であった。白色部は熱転写を行わないのでステインのない良好な白色が得られた。

30

【図面の簡単な説明】

【0206】

【図1】本発明のマイクロカプセル内包カプセルの一実施の形態を概念的に示す概略的構成図である。

【図2】本発明のマイクロカプセル内包カプセルの他の実施の形態を概念的に示す概略的構成図である。

【図3】図1に示すマイクロカプセル内包カプセルの製造例を示す説明図である。

40

【図4】図2に示すマイクロカプセル内包カプセルの製造例を示す説明図である。

【図5】図1に示すマイクロカプセル内包カプセルの製造例を示す説明図である。

【符号の説明】

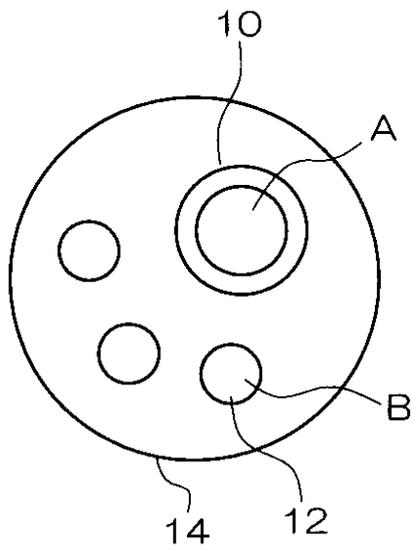
【0207】

- 10 小カプセル
- 12 光重合性組成物
- 14 大カプセル
- 16 混合器
- 18 槽
- A 発色成分A

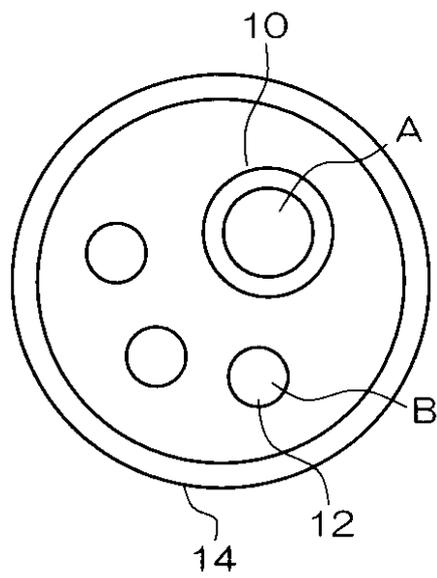
50

B 発色成分 B

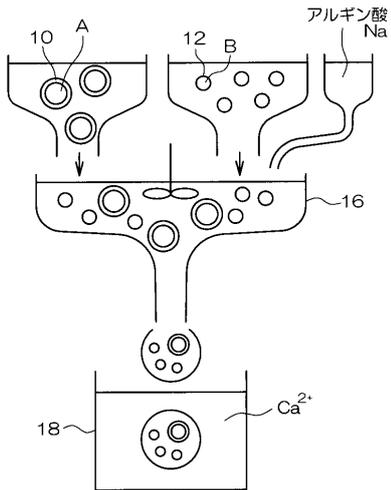
【図 1】



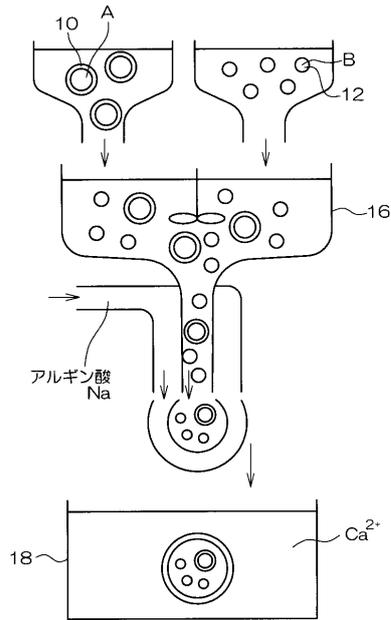
【図 2】



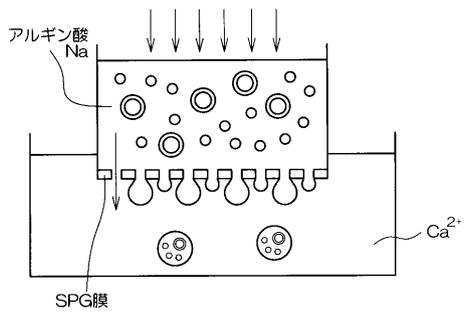
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J</b>	<b>13/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M	5/18	1 1 2
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/26</b>	<b>(2006.01)</b>			
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/28</b>	<b>(2006.01)</b>			

(72)発明者 原 敏雄

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AB09 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 CA00 CC14 DA10 FA06  
2H026 AA07 CC07 DD42 EE05 FF01 FF05  
2H096 AA23 AA30 BA05 EA02 EA04 GA52 GA55  
2H111 BA03 BA08 BA24 BA38 BA52 BA53 BA55  
4G005 AA01 AB09 BB06 BB09 CA02 DB06Y DB12Y DB27X DD38Y EA08