

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4262386号
(P4262386)

(45) 発行日 平成21年5月13日(2009.5.13)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int. Cl.			F I		
B 4 1 M	5/323	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	1 O 2 Z
B 4 1 M	5/28	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	Q
B 4 1 M	5/30	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	R
B 4 1 M	5/46	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	1 O 1 C
B 4 1 M	5/337	(2006.01)	B 4 1 M	5/18	1 O 3

請求項の数 6 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-65210 (P2000-65210)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成12年3月9日(2000.3.9)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2001-253172 (P2001-253172A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成13年9月18日(2001.9.18)	(72) 発明者	大林 達彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成17年8月25日(2005.8.25)	(72) 発明者	大川 敦裕 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像記録媒体

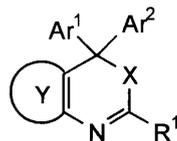
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱または酸の作用により酸を発生する化合物および下記一般式1で表されるロイコ色素を含有することを特徴とする画像記録媒体。

【化1】

一般式1



一般式1中、Ar¹ および Ar² はアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、同じであっても異なっても良く、R¹ は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基またはシリル基を表し、Y は芳香族炭化水素環あるいはヘテロ環を表し、X はOまたはN(R²)を表し、R² は水素原子または置換基を表す。

【請求項2】

前記一般式 1 で表されるロイコ色素における X が O であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像記録媒体。

【請求項 3】

熱または酸の作用により酸を発生する化合物が下記一般式 3 で表されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の画像記録媒体。



一般式 3 中、 W^1 は $\text{W}^1 \text{ O H}$ で表される酸の残基を表し、 P^1 は熱または酸の作用により離脱する置換基を表す。

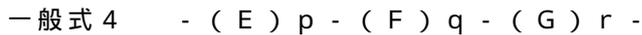
【請求項 4】

前記一般式 3 で表される化合物が $\text{W}^1 \text{ O P}^1$ で表される部分構造を有するモノマーが複数連結して形成されるポリマーであることを特徴とする請求項 3 に記載の画像記録媒体。

10

【請求項 5】

下記一般式 4 で表されるポリマーを含有することを特徴とする画像記録媒体。



一般式 4 中、E は一般式 1 で表される部分構造を有する少なくとも 1 種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、F は熱または酸の作用により酸を発生する機能を有する少なくとも 1 種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、G は E および F と共重合可能な少なくとも 1 種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、p、q および r はモル百分率を表し、それぞれ $1 \leq p \leq 99$ 、 $1 \leq q \leq 99$ 、 $0 \leq r \leq 98$ 、 $p + q + r = 100$ を表す。

20

【請求項 6】

近赤外吸収色素を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の画像記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱または酸の作用によって酸を発生する化合物とロイコ色素を含有する高感度な画像記録媒体に関するものである。

【0002】

30

【従来の技術】

酸感受性ロイコ色素の発色を利用した画像記録媒体は、感熱紙、感圧紙等において最も一般的な形態であり従来より幅広く利用されている。この発色原理は一般にマイクロカプセルによって隔離された酸性顔色剤とロイコ色素が記録時に混合することにより色像が形成されるものである。

【0003】

このようなマイクロカプセルを利用した画像記録方法は、近年進歩の著しいレーザー光を利用した画像記録媒体としては感度あるいは解像度の点で不利であった。

【0004】

一方、レーザー記録に好適な記録媒体として熱または光の作用によって酸を発生する化合物と酸の作用により発色する無色ないしは淡色のロイコ色素を含有する高感度な画像記録媒体に関する提案がなされている。

40

【0005】

例えば、光酸発生剤と酸の作用で保護基が離脱することにより発色するロイコ色素を組み合わせた画像記録媒体に関して特開平 5 - 281654 号等に記載されている。また、光酸発生剤から発生させた酸の作用で 2 次酸を発生させ、これによりロイコ色素を発色させる方式が特表平 8 - 503081 号等に記載されている。これらの方式では明室での安定性に問題があった。

【0006】

一方熱の作用で酸発生剤を分解させ、ロイコ色素を発色させる方式が、特開平 4 - 219283 号

50

、同11-180048号、同11-181031号、同11-180048号等に記載されている。特に後3者はレーザー光を利用したヒートモード記録方式にも対応した画像記録媒体であり、明室での取り扱いも可能である。

【0007】

これらの画像記録媒体において、ロイコ色素として酸-塩基平衡のメカニズムで発色する化合物を利用した場合には、後加熱を行なわなくても発生した酸の量に応じて瞬時に発色し、また発色体の吸光度を大きくしやすいというメリットがあるが、十分に発色させるためには通常過剰量の酸が必要である点が問題であった。すなわち過剰量の酸を発生させるには大きなエネルギーを必要とし、発生させた場合にもヘイズが生じやすいという問題がある。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度で、保存安定性に優れ、特にレーザーヒートモード方式による画像形成に好適な記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、以下に示す1)~6)の本発明によって達成された。

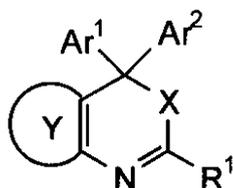
1) 熱または酸の作用により酸を発生する化合物および下記一般式1で表されるロイコ色素を含有することを特徴とする画像記録媒体。

【0010】

20

【化3】

一般式1



【0011】

30

一般式1中、Ar¹およびAr²はアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、同じであっても異なっても良く、R¹は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基またはシリル基を表し、Yは芳香族炭化水素環あるいはヘテロ環を表し、XはOまたはN(R²)を表し、R²は水素原子または置換基を表す。

【0014】

2) 前記一般式1で表されるロイコ色素におけるXがOであることを特徴とする上記1)に記載の画像記録媒体。

40

【0015】

3) 熱または酸の作用により酸を発生する化合物が下記一般式3で表されることを特徴とする上記1)または2)に記載の画像記録媒体。



一般式3中、W¹はW¹O Hで表される酸の残基を表し、P¹は熱または酸の作用により離脱する置換基を表す。

【0016】

4) 前記一般式3で表される化合物がW¹O P¹で表される部分構造を有するモノマーが複数連結して形成されるポリマーであることを特徴とする上記3)に記載の画像記録媒体

50

。

【0017】

5) 下記一般式4で表されるポリマーを含有することを特徴とする画像記録媒体。

一般式4 $- (E)_p - (F)_q - (G)_r -$

一般式4中、Eは一般式1で表される部分構造を有する少なくとも1種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、Fは熱または酸の作用により酸を発生する機能を有する少なくとも1種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、GはEおよびFと共重合可能な少なくとも1種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、p、qおよびrはモル百分率を表し、それぞれ $1 \leq p \leq 99$ 、 $1 \leq q \leq 99$ 、 $0 \leq r \leq 98$ 、 $p + q + r = 100$ を表す。

10

【0018】

6) 近赤外吸収色素を含有することを特徴とする上記1) ~ 5) のいずれか1項に記載の画像記録媒体。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく述べる。

本発明の一般式1で表されるロイコ色素においてR¹は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基またはシリル基を表す。

20

【0020】

まず、以後に使用する置換基Aを説明する。

ここで、R¹における上記の各基の詳細は、置換基Aの対応する基で説明される。

置換基Aは、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビシクロアルケニル基(置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。〕、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリアル基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリアル基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-ク

30

40

50

ロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、ヘテロ環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリーロキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、

10

【0021】

シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピパロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、*N,N*-ジメチルカルバモイルオキシ、*N,N*-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、*N,N*-ジ-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ、*N-n*-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ)、アリーロキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、*p-n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、*N*-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピパロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、*N,N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ、*N,N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m-n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、*N,N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ、*N-n*-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホ

20

30

40

50

ニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p - メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n - ヘキサデシルチオ)、

【0022】

アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、m - メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N - ジメチルスルファモイル、N - アセチルスルファモイル、N - ベンゾイルスルファモイル、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル)、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p - メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p - メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピパロイル、2 - クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル、2 - ピリジルカルボニル、2 - フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o - クロロフェノキシカルボニル、m - ニトロフェノキシカルボニル、p - t - ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、n - オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N - メチルカルバモイル、N, N - ジメチルカルバモイル、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル、N - (メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p - クロロフェニルアゾ、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N - スクシンイミド、N - フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t - ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)が挙げられる。

【0023】

これらの中で好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカル

10

20

30

40

50

ボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基またはシリル基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、またはアリールオキシカルボニルアミノ基である。

【0024】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。

【0025】

一般式1中、 Ar^1 および Ar^2 はアリール基、ヘテロ環基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、同じであっても異なっても良く、これらの例としては、それぞれ置換基 R^1 の説明の中で記載したものが挙げられ、またこれらの基はさらに置換可能な位置に置換基を有していても良く、このような置換基の例としては前述の置換基Aで挙げた基が挙げられる。

【0026】

Ar^1 および Ar^2 が複数の置換基を有する場合、これらは互いに結合して縮合環を形成しても良く、 Ar^1 および Ar^2 が連結して環を形成しても良い。 Ar^1 に導入された置換基同士または Ar^2 に導入された置換基同士が互いに結合して縮合環を形成する場合の例としては、ジュロリジン環、ナフタレン環、アントラセン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環等が挙げられ、 Ar^1 および Ar^2 が連結して環を形成する場合の例としては、9H-キサンテン環、10-アルキル-9,10-ジヒドロアクリジン環、9H-チオキサンテン環、1-アルキル-4H-クロメノ[2,3-C]ピラゾール環、11H-ベンゾ[b]チエノ[2,3-b]クロメン環、6-アルキル-5-オキソ-5,6-ジヒドロ-12H-クロメノ[2,3-C]イソキノリン環、4H-クロメン環、2H-クロメン環またはフルオレン環等が挙げられる。

【0027】

Ar^1 および Ar^2 として好ましくは、アリール基またはヘテロ環基であり、特に好ましくは、 Ar^1 および Ar^2 のうち少なくとも一方が電子供与性のアリール基（例えば、p-ジメチルアミノフェニル基、p-ジュロリジル基、p-メトキシフェニル基等）または1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-イル基、3,3-ジメチルインドリン-5-イル基、3,4-メチレンジオキシフェニル基、1,2-ジメチル-5-ベンゾイミダゾリル基、10-エチルフェノキサジン-3-イル基、9-エチルカルバゾール-3-イル基、ジベンゾフラン-3-イル基、ジベンゾチオフェン-3-イル基、キノリン-8-イル基、1,2-ジメチルインドール-3-イル基、エチルインダゾール-3-イル基、ベンゾ[b]-フラン-3-イル基、ベンゾ[b]-チオフェン-3-イル基、1-エチルピロール-3-イル基、3-フリル基、3-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ピリジル基または4-キノリル基から選ばれるヘテロ環基の場合、または Ar^1 および Ar^2 の少なくとも一方が電子供与性基を置換基として有し、 Ar^1 および Ar^2 が連結して上記した縮合環を形成する場合である。

【0028】

一般式1中、Yは芳香族炭化水素環（例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等）あるいはヘテロ環（例えば、ピリジン環、ピリミジン環、インドール環、フラン環、チアジン環等）を表し、これらの環は置換可能な位置が、置換基によって置換されていても良く、このような置換基の例としては前述の置換基Aで挙げた基を挙げることができる。

【0029】

Yの好ましい形態は芳香族炭化水素環であり、特に好ましくは置換基を有してよいベンゼン環である。

10

20

30

40

50

【0030】

一般式1中、XはOまたはN(R²)を表し、R²は水素原子または置換基を表し、R²が置換基を表す場合の例としては前述の置換基Aで挙げた基を挙げることができる。

【0031】

Xとして好ましくはOである。

【0032】

一般式1で表される化合物は、置換可能な位置に導入された重合性基(アクリル基、メタクリル基、4-ビニルフェニル基等)が複数連結して形成されるポリマーであってもよい。この際ポリマーの分子量は千~100万の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは2千~30万の範囲にある場合である。この場合単独重合体であってもよいし、他のモノマーとの共重合体であっても良い。

10

【0033】

一般式1で表される化合物は、例えばミヒラーヒドロール類とアリアルアミン類とから合成される、オルト位にアミノ基を有するトリアルキルメタン誘導体に対して、酸ハライド類あるいはイソシアナート類等を用いて酸化させた後、二酸化鉛、二酸化マンガンあるいはクロラニル等の酸化剤を用いて酸化することにより合成することができ、特開昭57-47697号、同61-17573号、同63-251278号等に詳しく記載されている。

【0034】

以下に本発明で有用な一般式1で表される化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

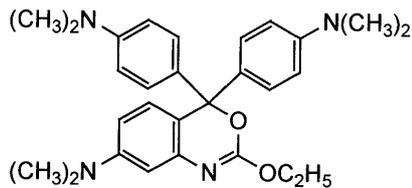
20

なお以下、本発明のポリマー材料においてnまたはmで表される値はポリマー組成のモル百分率を表す。

【0035】

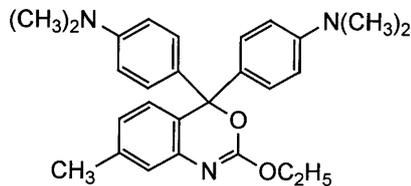
【化5】

LD-(1)

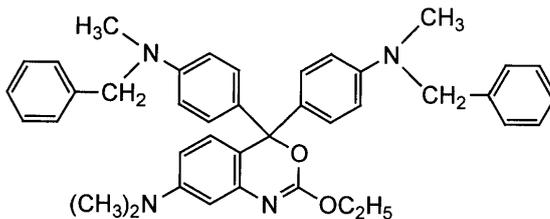


30

LD-(2)



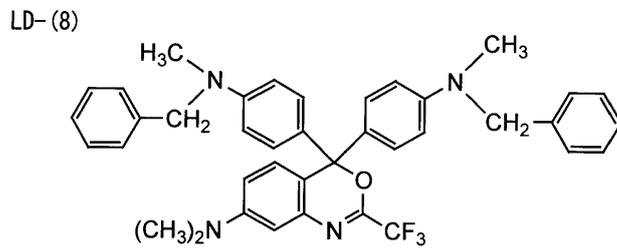
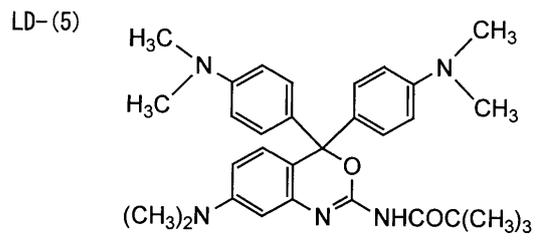
LD-(3)



40

【0036】

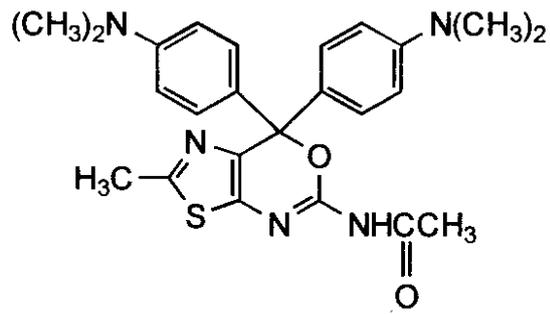
【化6】



【 0 0 3 7 】

【 化 7 】

LD-(9)



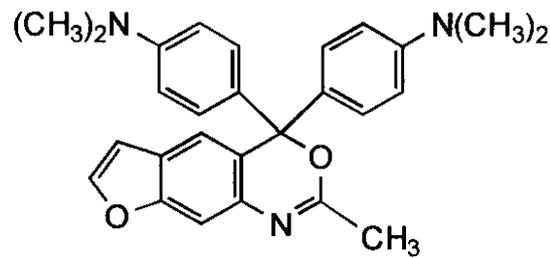
10

LD-(10)



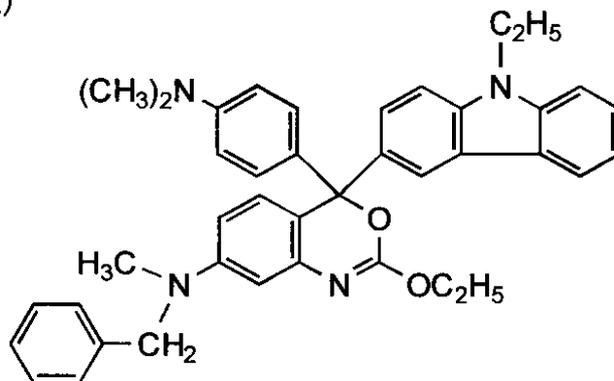
20

LD-(11)



30

LD-(12)

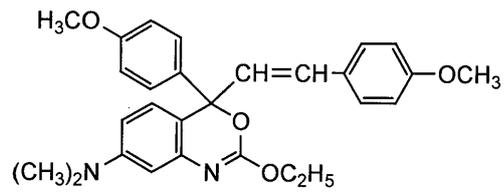


40

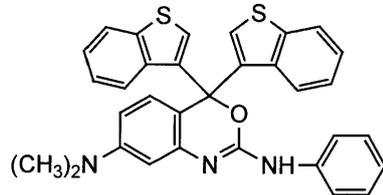
【 0 0 3 8 】

【 化 8 】

LD-(13)

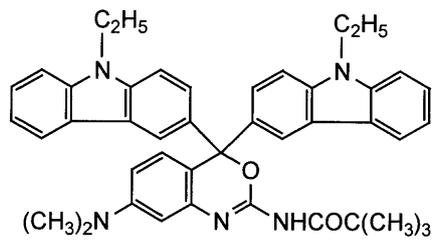


LD-(14)



10

LD-(16)

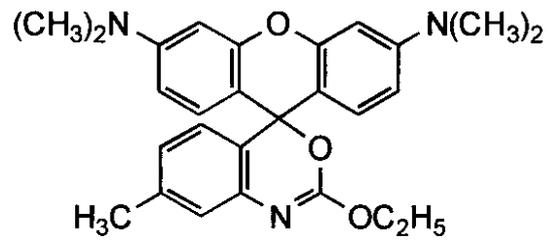


20

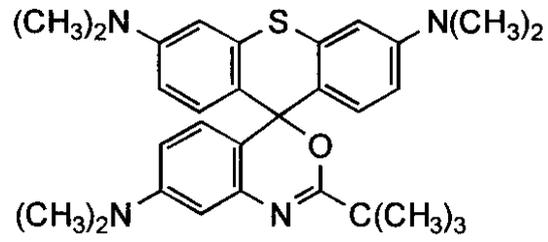
【 0 0 3 9 】

【 化 9 】

LD-(17)



LD-(18)



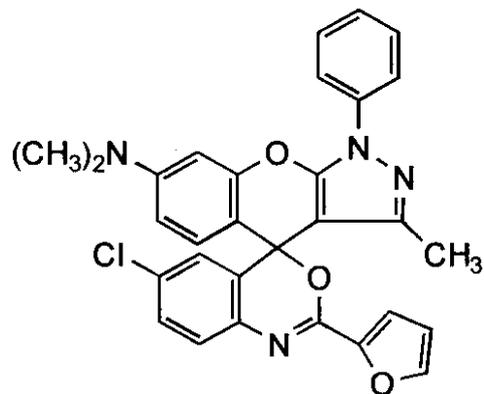
10

LD-(19)



20

LD-(20)



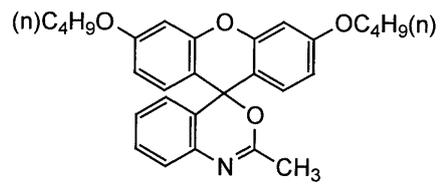
30

40

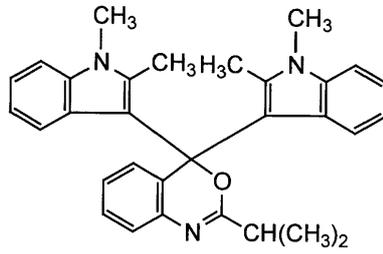
【 0 0 4 0 】

【 化 1 0 】

LD-(21)



LD-(22)

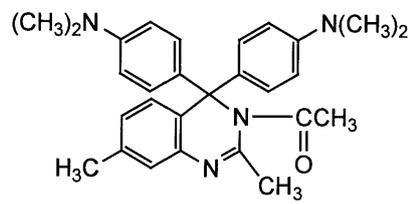


10

【 0 0 4 3 】

【 化 1 3 】

LD-(36)

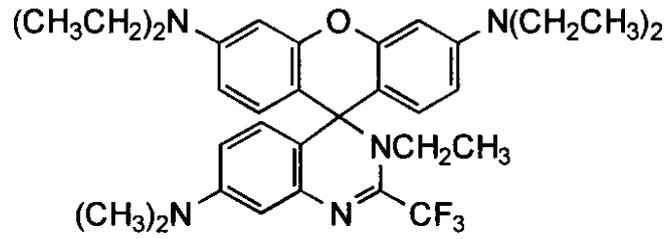


20

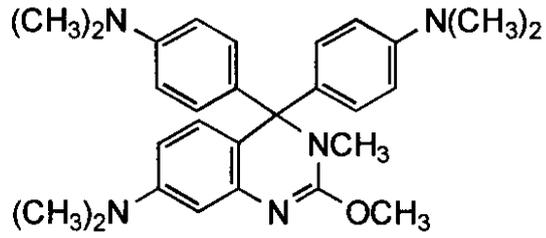
【 0 0 4 4 】

【 化 1 4 】

LD-(37)

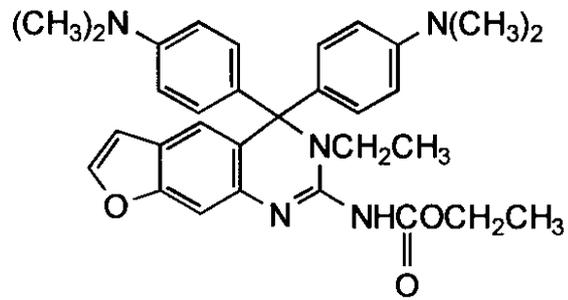


LD-(38)



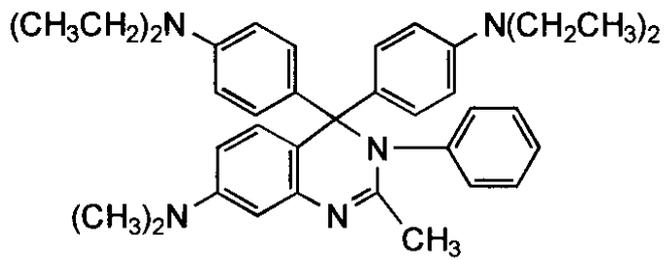
10

LD-(39)



20

LD-(40)



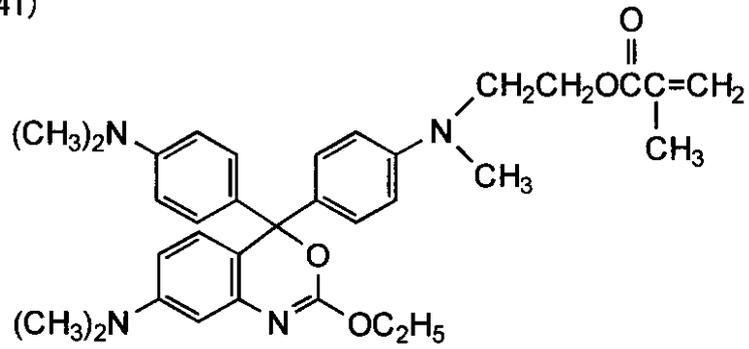
30

【 0 0 4 5 】

【 化 1 5 】

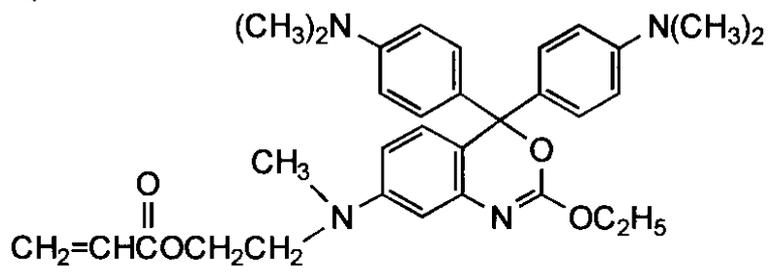
40

LD-(41)



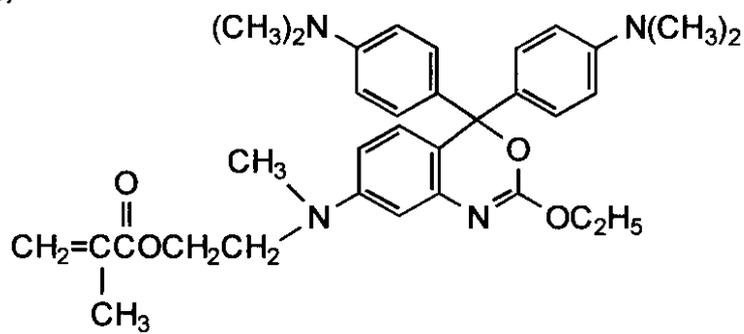
10

LD-(42)



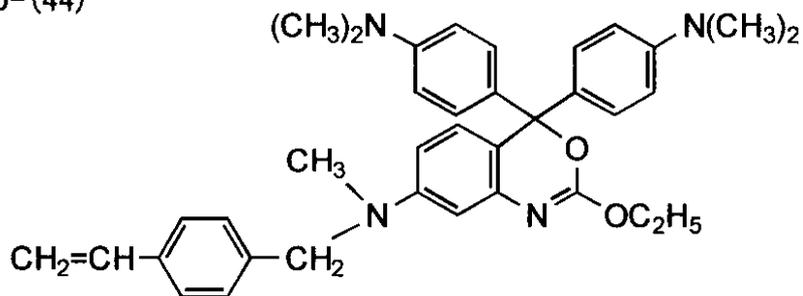
20

LD-(43)



30

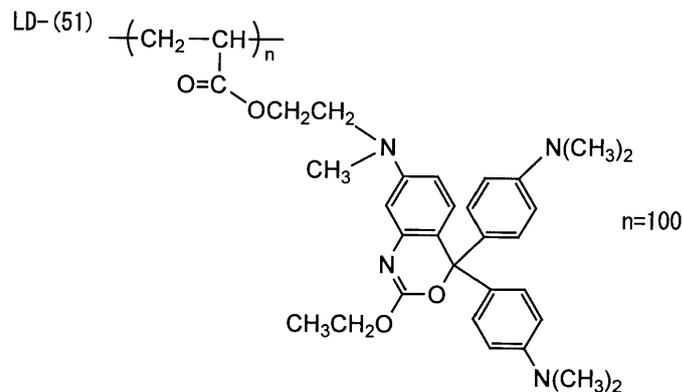
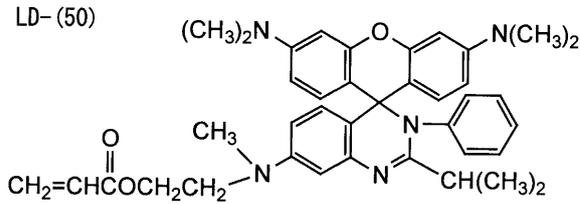
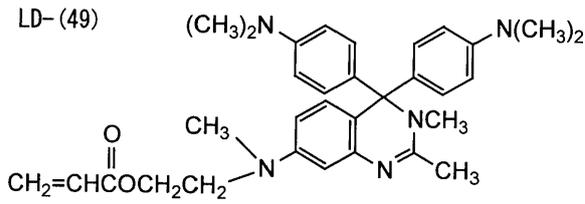
LD-(44)



40

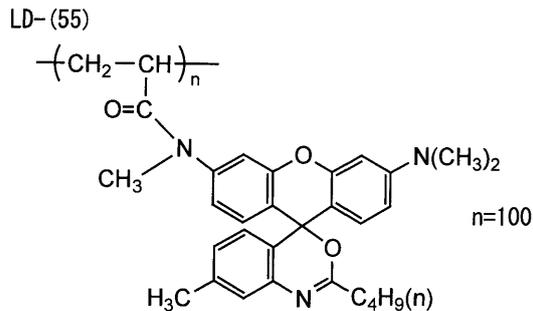
【 0 0 4 7 】

【 化 1 7 】



【 0 0 4 8 】

【 化 1 8 】



【 0 0 6 3 】

次に本発明に用いられる熱または酸の作用によって酸を発生する化合物について説明する。

熱または酸の作用により酸を発生する化合物としては一般式3で表される化合物、酸のオニウム塩（例えばスルホン酸のヨードニウム塩またはアンモニウム塩等）、ハロゲン化水素を離脱する各種ハロゲン化物（ポリ塩化ビニル等）が挙げられるが本発明では特に一般式3で表される化合物が有用である。

【 0 0 6 4 】

一般式3で表わされる酸発生剤において W^1 は $W^1\text{OH}$ で表される酸（スルホン酸、カルボン酸、りん酸、フェノール等）の残基を表す。 $W^1\text{OH}$ は pKa が3より小さい酸であることが好ましく、アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、電子吸引性基のついたカルボン酸、アリールホスホン酸、アルキルホスホン酸等が好ましい例として挙げられる。

【 0 0 6 5 】

一般式3中、 P^1 は熱もしくは酸の作用によって離脱しうる置換基を表し、 P^1 の離脱に伴い $W^1\text{O} P^1$ で表わされる酸発生剤から $W^1\text{OH}$ で表わされる酸が生成する。この様な置換基としては、位に水素原子を有するアルキル基（例えばテトラヒドロピラニル基、テトラ

10

20

30

40

50

ヒドロフラニル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、4,5-ジヒドロ-2-メチルフラン-5-イル基、2-シクロヘキセニル基等)、 α 位に水素原子を有するアルコキシカルボニル基(例えば*t*-ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2-(2-メチル)ブトキシカルボニル基、2-(2-フェニル)プロピルオキシカルボニル基、2-クロロエトキシカルボニル基等)、シリル基(例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等)、あるいはこれらの基、もしくはアセタール、ケタール、チオケタール、ピナコール、エポキシ環の分解を引き金に離脱する置換基(例えば特開平8-248561号、特願平11-267480号等に記載の酸発生剤に導入された基)が挙げられ、好ましくは α 位に水素原子を有するアルキル基が挙げられる。

10

【0066】

一般式3で表わされる酸発生剤の例としては、例えばトリフルオロ酢酸(α -フェニルイソプロピル)エステル、トリフルオロ酢酸*t*-ブチルエステル、トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステル、*p*-ニトロ安息香酸トリエチルシリルエステル、*p*-ニトロ安息香酸テトラヒドロピラニルエステル、ポリ(4-ビニル-1-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-2-ニトロベンゼン)、ポリ(4-ビニルベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル)、あるいは特開平8-248561号、特願平11-267480号等に記載の有機酸エステル類が挙げられる。

【0067】

本発明における酸発生剤は置換可能な位置に導入された重合性基が複数連結することによってポリマーを形成しても良い。ポリマーを形成することにより別途バインダーを使用しなくても塗布性が付与されるため画像記録層の薄層化に対して有利である。ポリマーの分子量は1000~100万の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは2000~30万の範囲にある場合である。この場合単独重合体であってもよいし、他のモノマーとの共重合体であっても良い。

20

【0068】

以下に本発明に有用な熱または酸の作用によって酸を発生する化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

なおこれらの化合物は、ピリジン等の塩基の存在下、酸ハライドと対応するアルコールを反応させることによって容易に合成することができる。

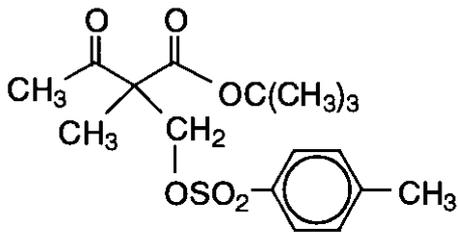
30

またポリマーの合成法は下記に一般式4のポリマーの合成法で説明する方法と同様である。

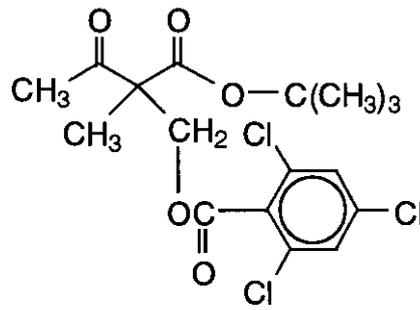
【0069】

【化26】

S-(1)

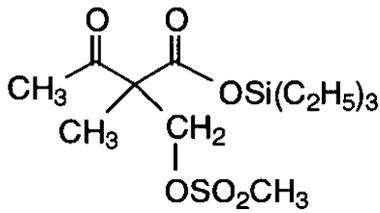


S-(2)

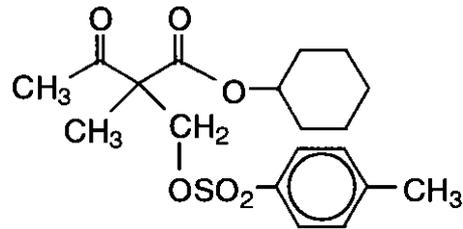


10

S-(3)

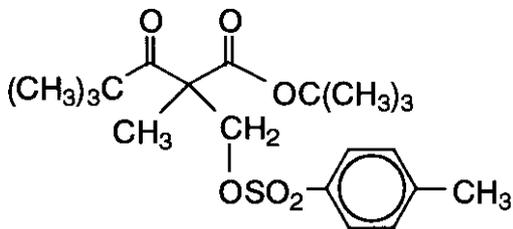


S-(4)

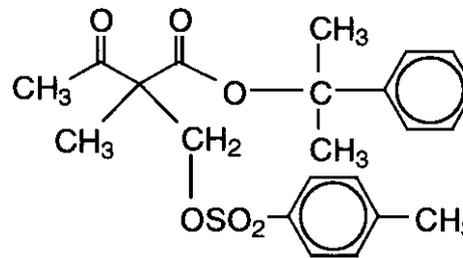


20

S-(5)

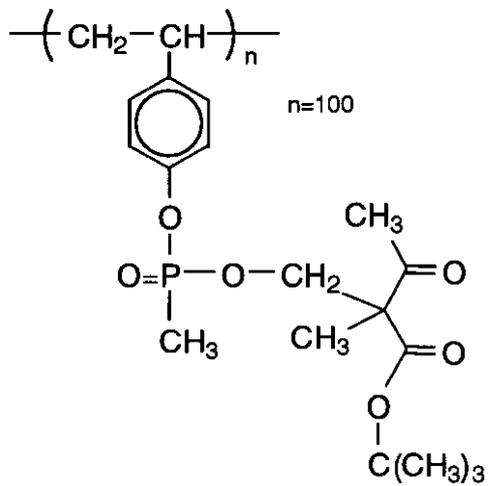


S-(6)

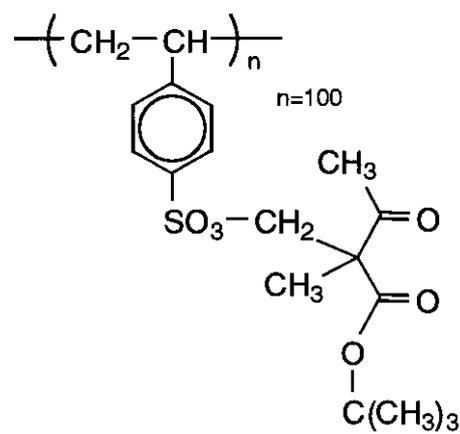


30

S-(7)



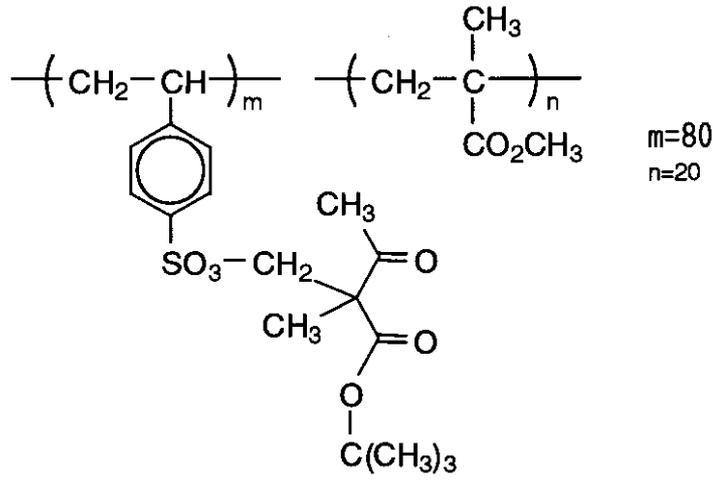
S-(8)



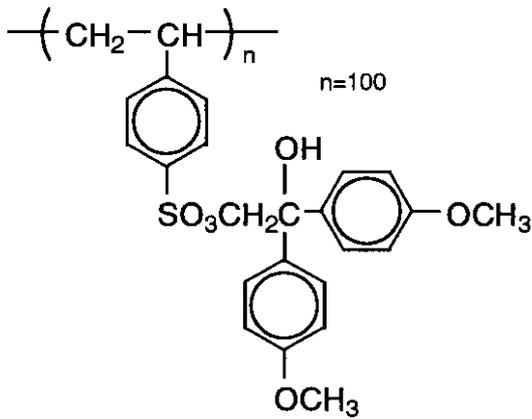
40

【 0 0 7 0 】
【 化 2 7 】

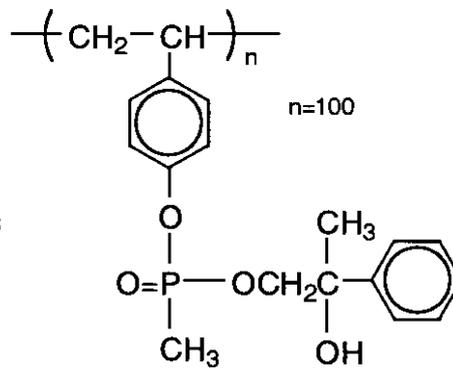
S-(9)



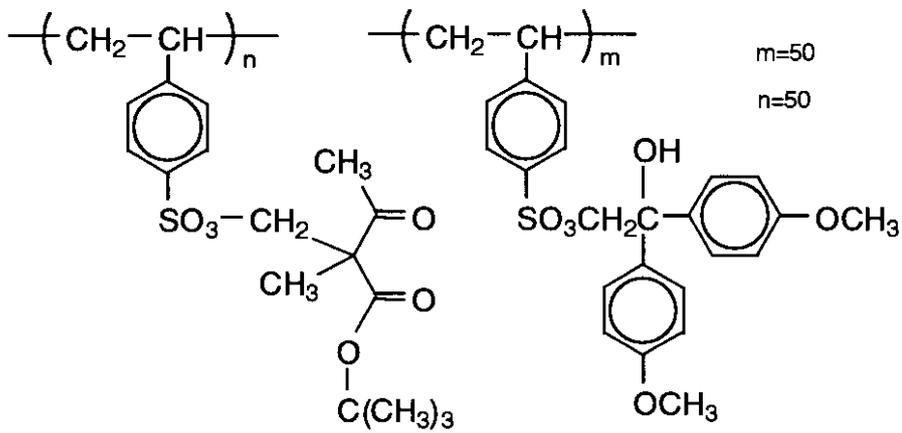
S-(10)



S-(11)

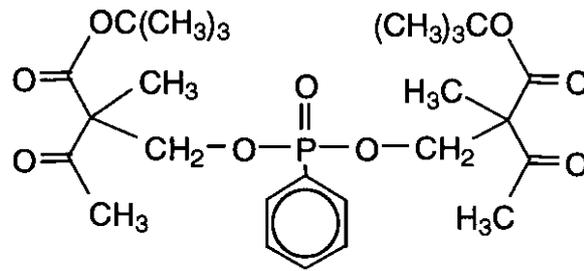


S-(12)

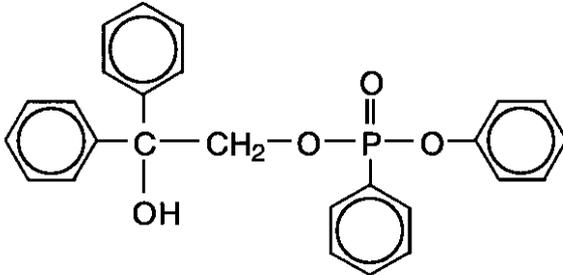


【 0 0 7 1 】
【 化 2 8 】

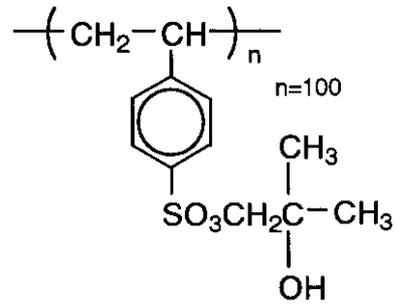
S-(13)



S-(14)

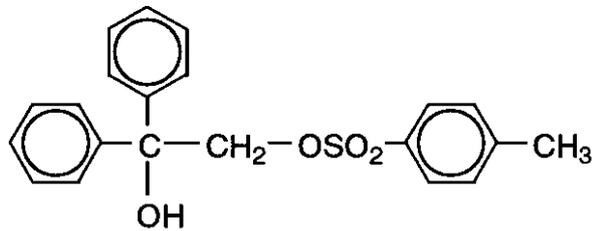


S-(15)



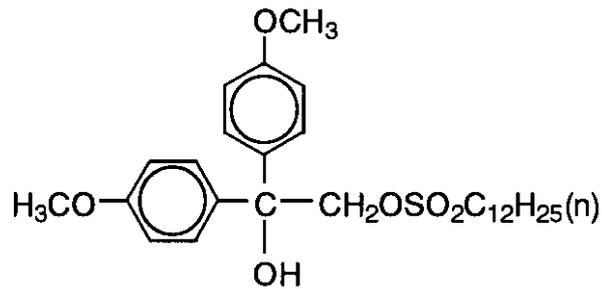
10

S-(16)



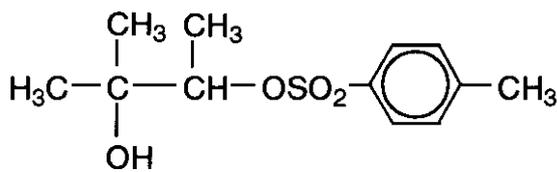
20

S-(17)

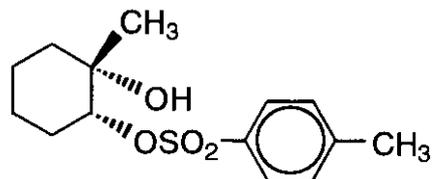


30

S-(18)



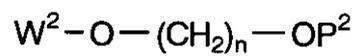
S-(19)

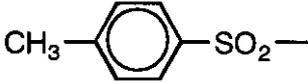
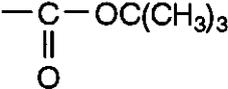
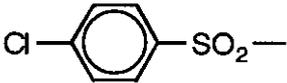
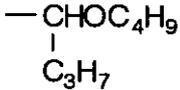
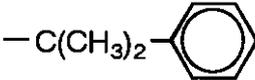
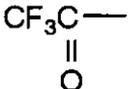
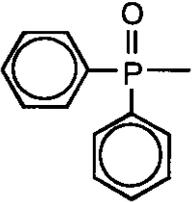
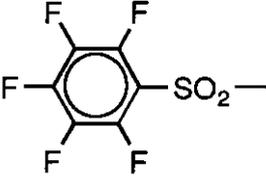


40

【 0 0 7 2 】

【 化 2 9 】

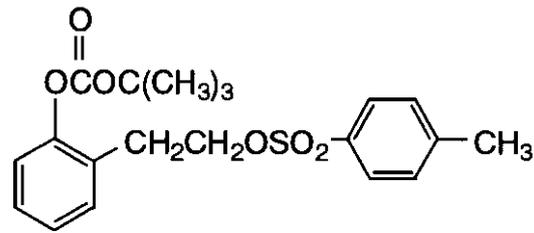


	W^2	n	P^2	
S-(20)		4		10
S-(21)	"	4	$-CH_2OC_8H_{17}$	
S-(22)	"	4	$-Si(CH_3)_2C(CH_3)_3$	
S-(23)		4		20
S-(24)	$C_8H_{17}SO_2-$	4		
S-(25)		5	$-CH_2OC_{12}H_{25}$	
S-(26)		4	"	30
S-(27)		5	"	40

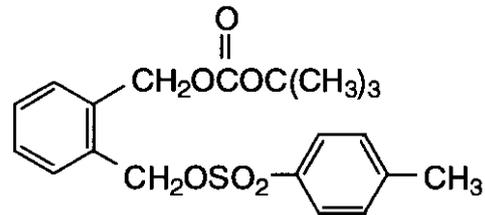
【 0 0 7 3 】

【 化 3 0 】

S-(28)

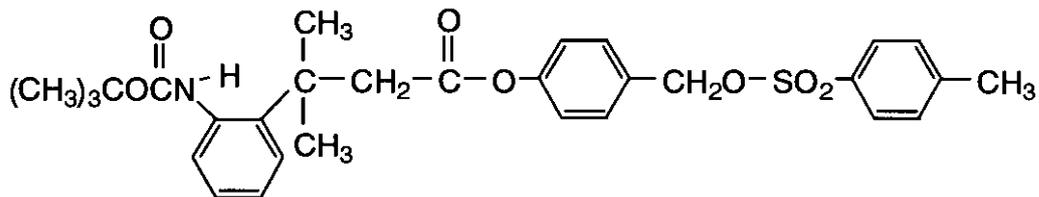


S-(29)



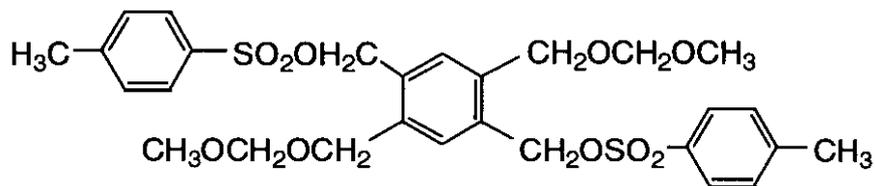
10

S-(30)



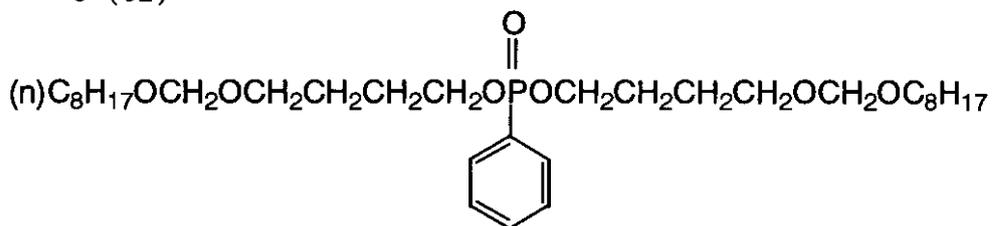
20

S-(31)

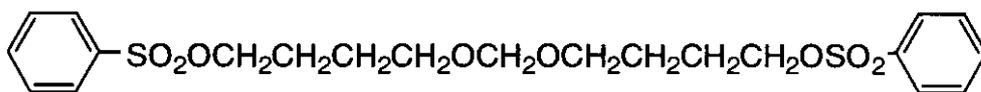


30

S-(32)



S-(33)

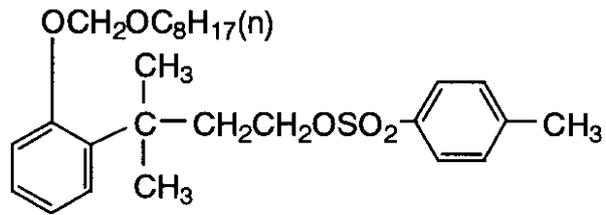


40

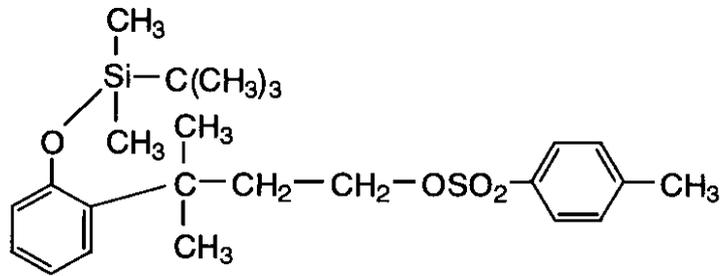
【 0 0 7 4 】

【 化 3 1 】

S-(34)

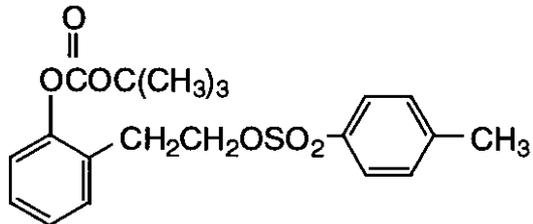


S-(35)



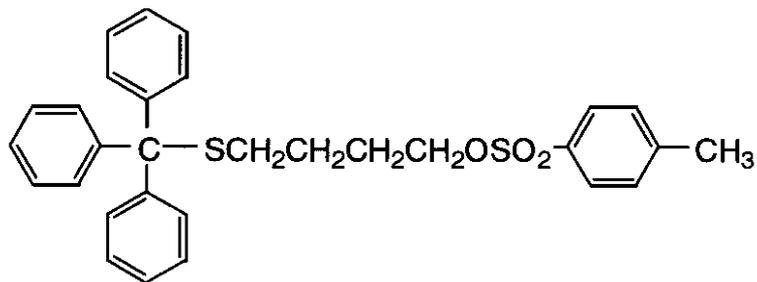
10

S-(36)



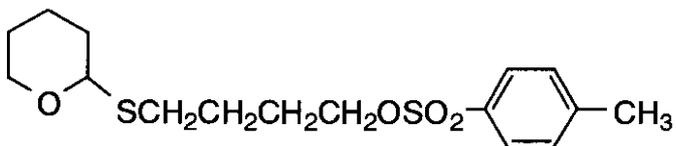
20

S-(37)



30

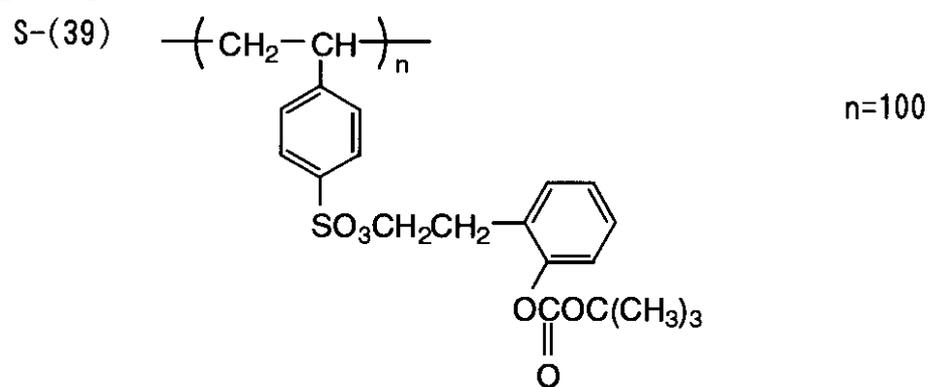
S-(38)



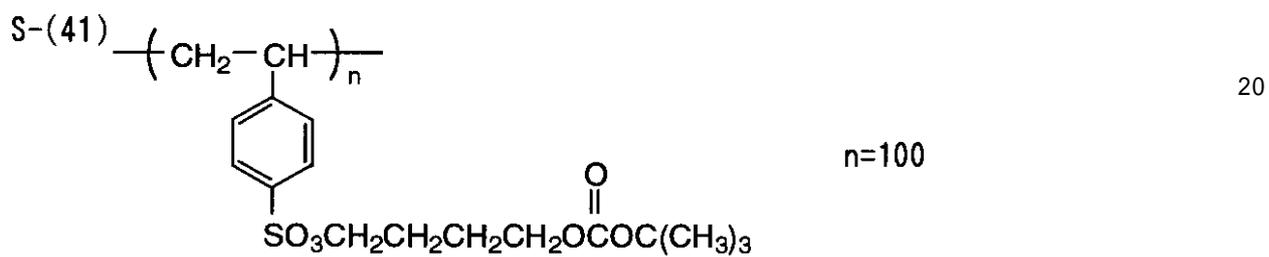
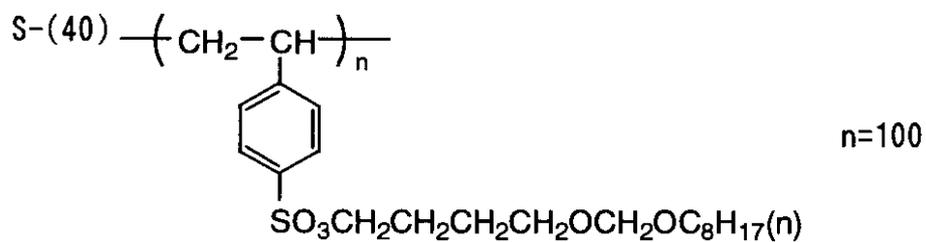
40

【 0 0 7 5 】

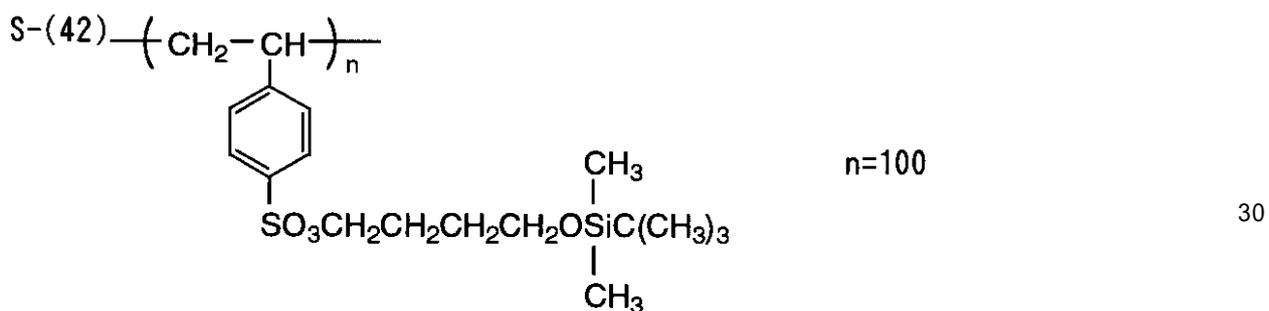
【 化 3 2 】



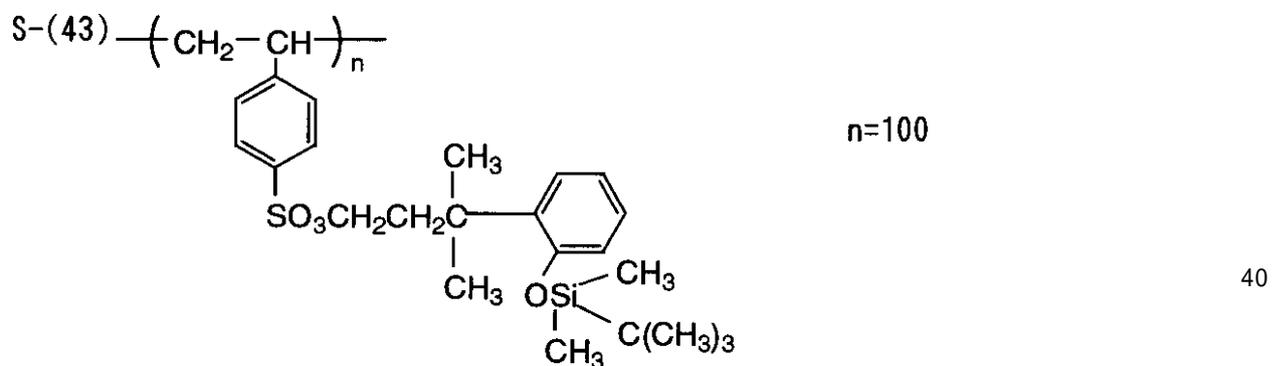
10



20



30

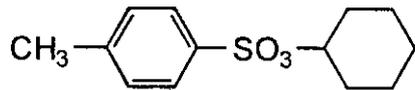


40

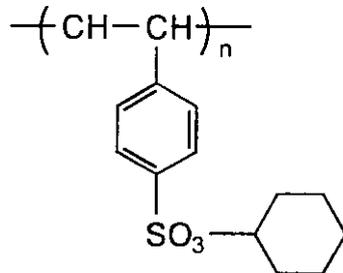
【 0 0 7 6 】

【 化 3 3 】

S-(44)



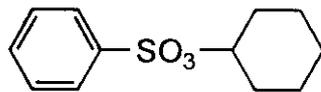
S-(45)



n=100

10

S-(46)

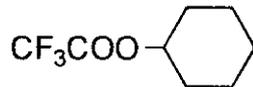


20

S-(47)



S-(48)



S-(49)



30

【 0 0 7 7 】

また本発明において、一般式 1 で示されるロイコ色素と酸発生剤を共重合体により、ロイコ色素のごく近傍に酸が発生するという意味で高感度化が期待できる。またポリマー化により分子の拡散を制御することにより画像の切れ、保存性を改良できる可能性がある。これらの特性は、特にグラフィックアーツフィルムのような高画質が要求される用途に好ましい。そのような化合物として好ましい形態は一般式 4 で表わされるものである。

【 0 0 7 8 】

一般式 4 について説明する。

一般式 4 において E は一般式 1 で表される部分構造を有する少なくとも 1 種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表す。一般式 1 で表される化合物に関しては前述の通りであり、前述の構造の置換可能な位置に重合性基を導入したものである。E を形成するビニルモノマーの例としては一般式 1 の例の中で記載した LD - (4 1) ~ LD - (4 4)、LD - (4 9) および LD - (5 0) に示される化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【 0 0 7 9 】

一般式 4 において F は、熱または酸の作用により酸を発生する機能を有する少なくとも 1 種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表す。このような機能を有する化合物としては、例えば前述の一般式 3 で表わされる化合物のいずれかの部分に重合性基を導入することにより得られる。

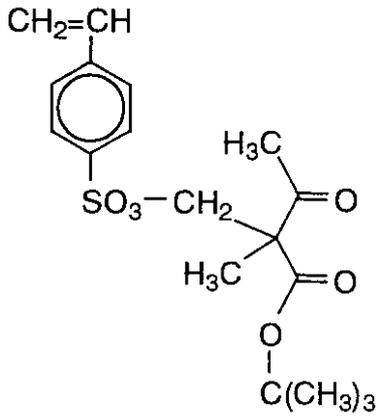
50

以下に一般式 3 の F を形成するビニルモノマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

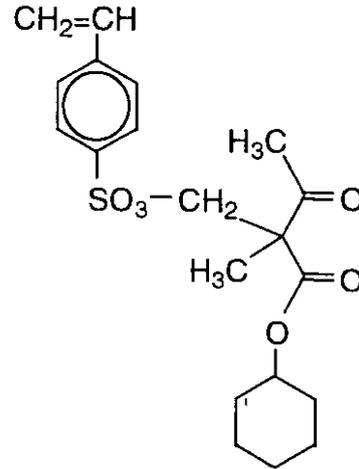
【 0 0 8 0 】

【 化 3 4 】

F-(1)

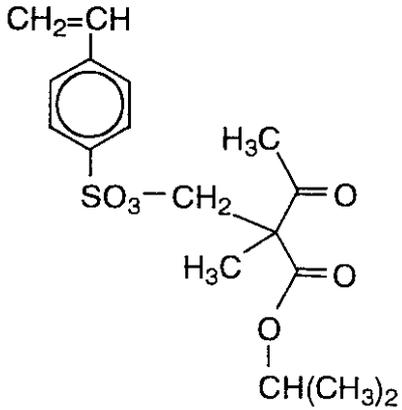


F-(2)

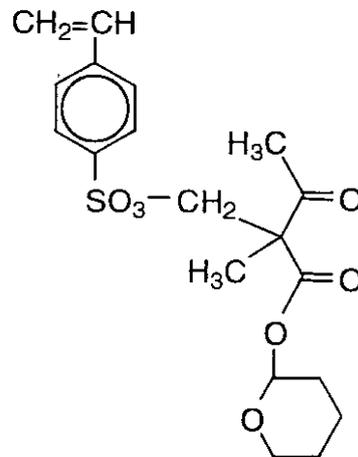


10

F-(3)



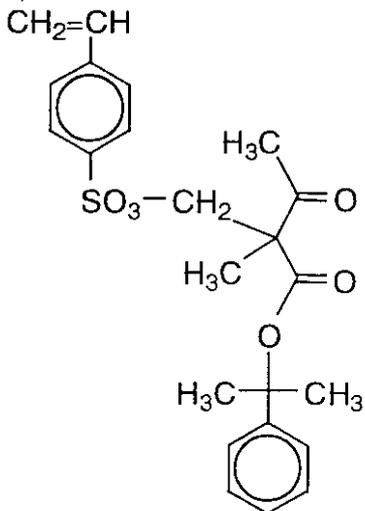
F-(4)



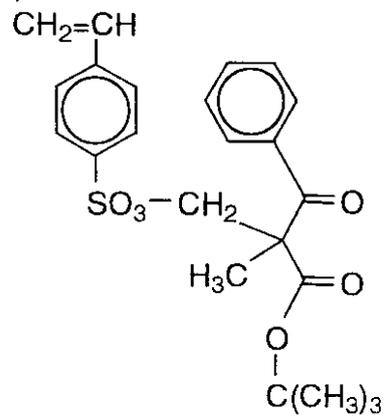
20

30

F-(5)



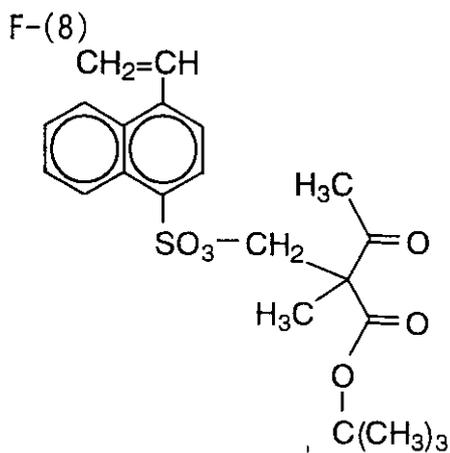
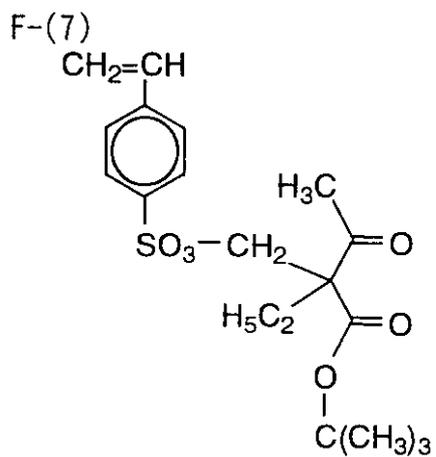
F-(6)



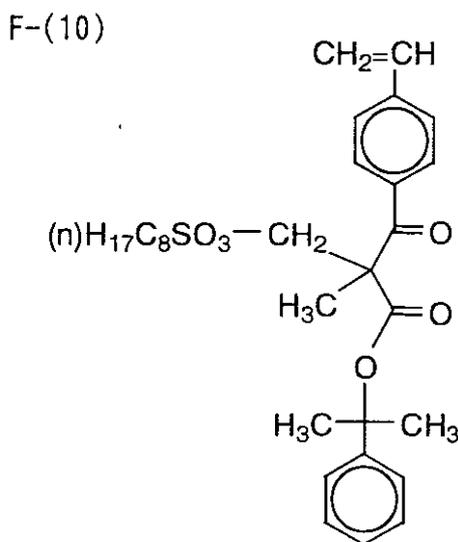
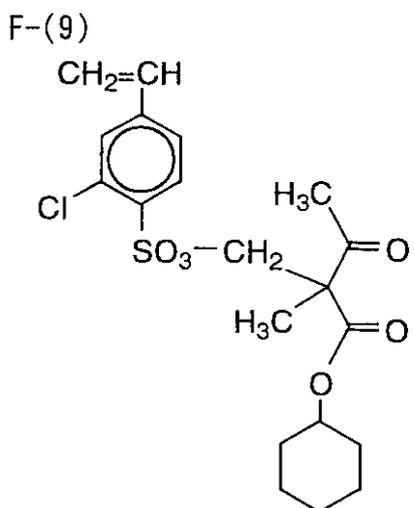
40

【 0 0 8 1 】

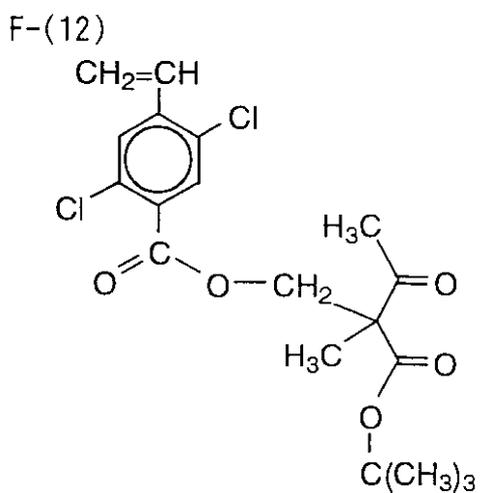
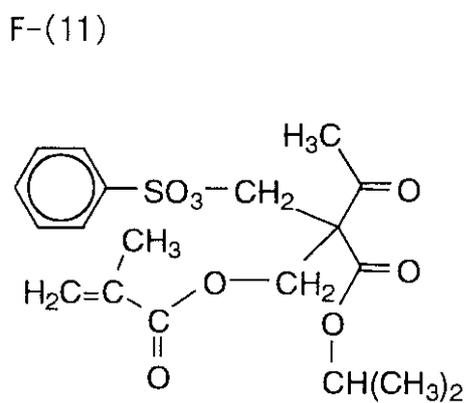
【 化 3 5 】



10



20

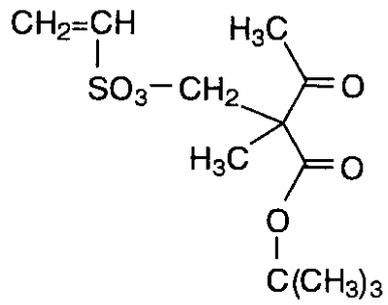


30

40

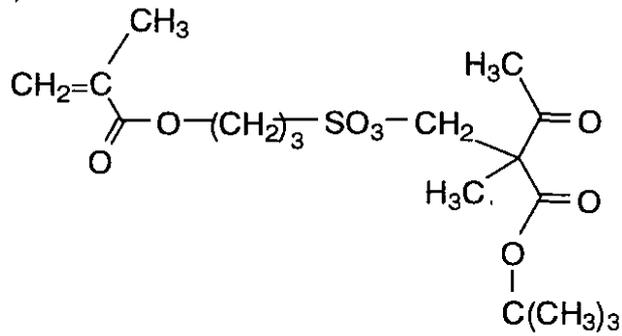
【 0 0 8 2 】
【 化 3 6 】

F-(13)



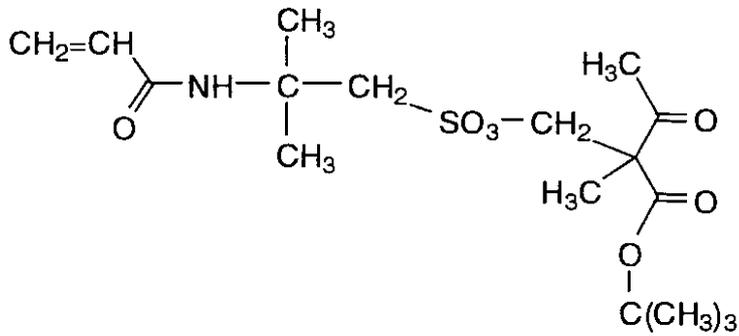
10

F-(14)



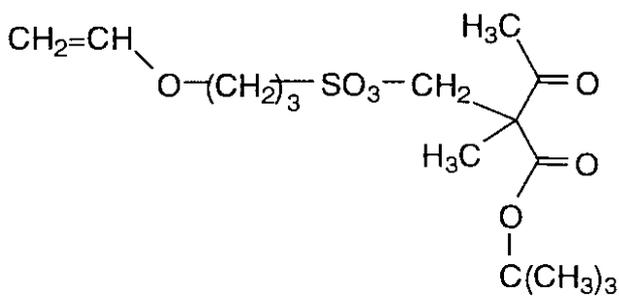
20

F-(15)



30

F-(16)

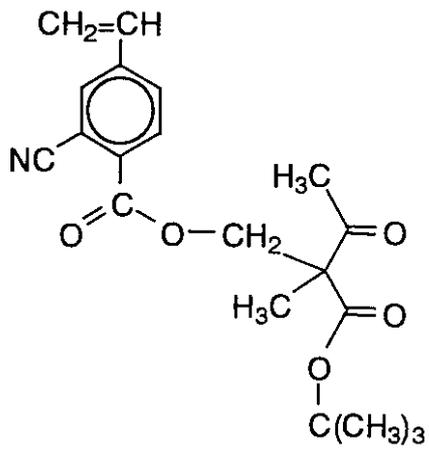


40

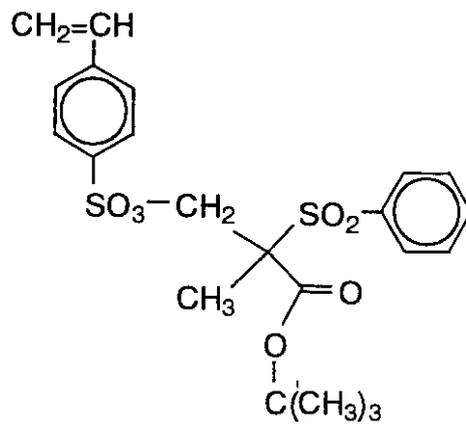
【 0 0 8 3 】

【 化 3 7 】

F-(17)

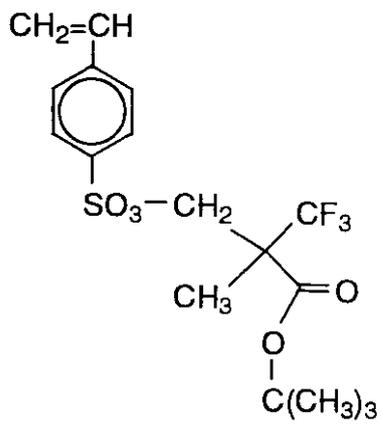


F-(18)

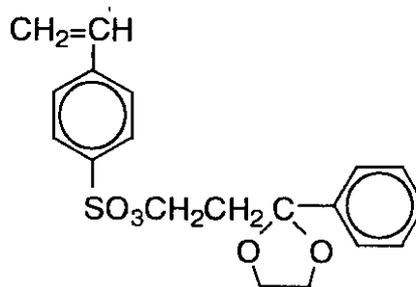


10

F-(19)

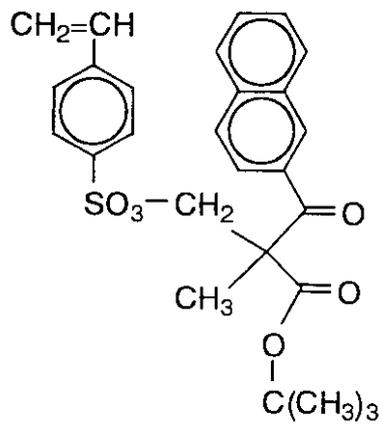


F-(20)

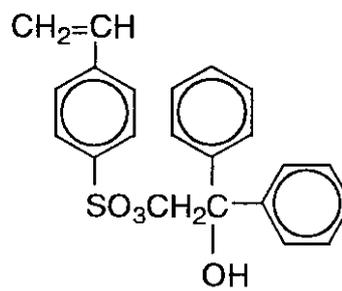


20

F-(21)



F-(22)



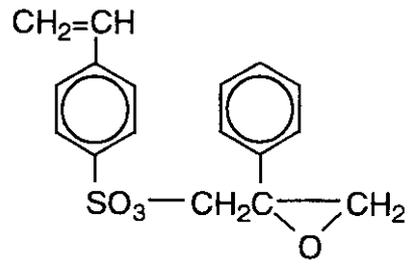
30

40

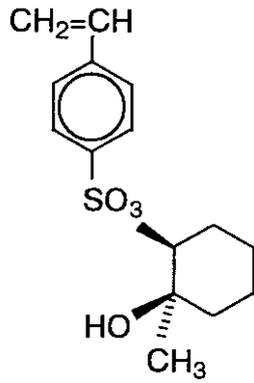
【 0 0 8 4 】

【 化 3 8 】

F-(23)

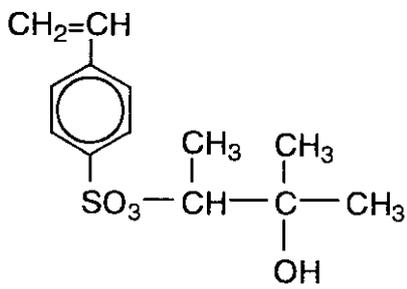


F-(24)



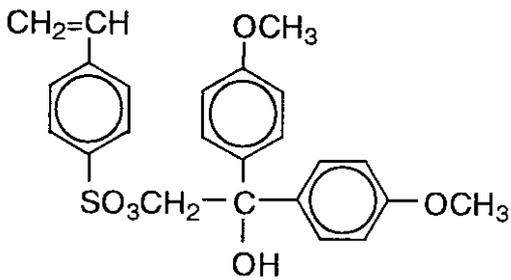
10

F-(25)



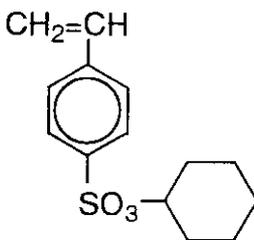
20

F-(26)



30

F-(27)

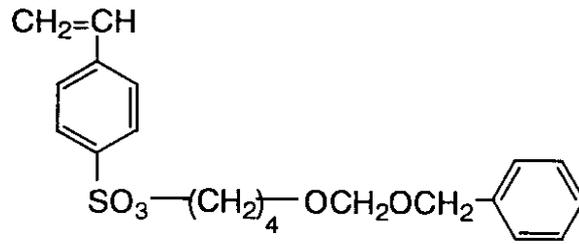


40

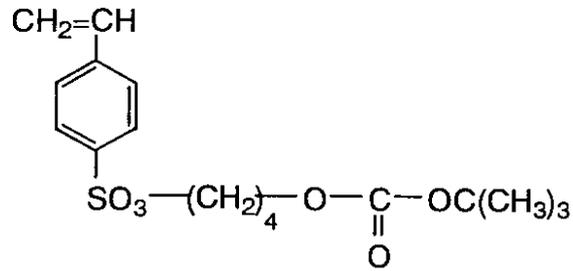
【 0 0 8 5 】

【 化 3 9 】

F-(28)

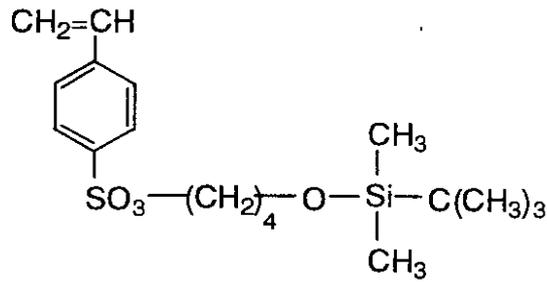


F-(29)



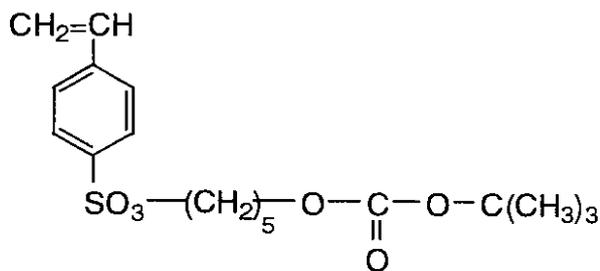
10

F-(30)



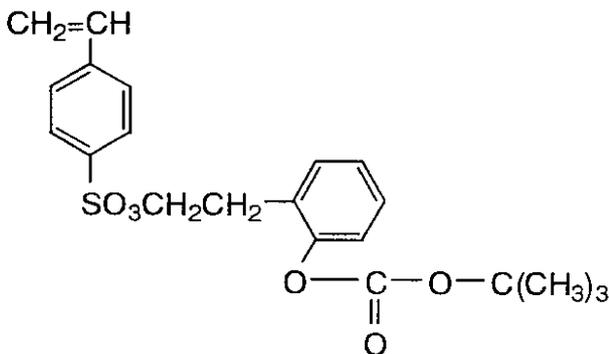
20

F-(31)



30

F-(32)

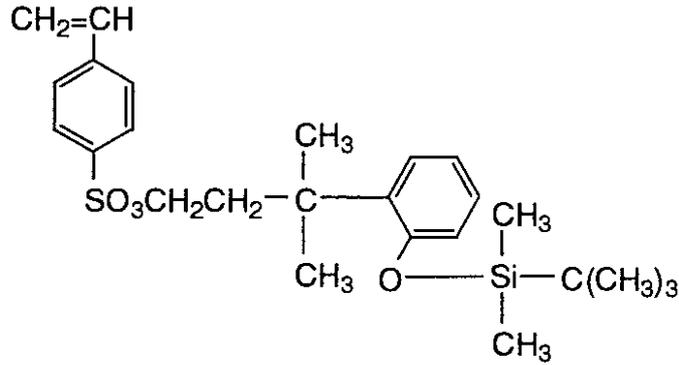


40

【 0 0 8 6 】

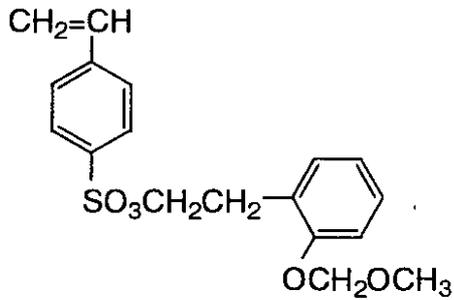
【 化 4 0 】

F-(33)



10

F-(34)



20

【 0 0 8 7 】

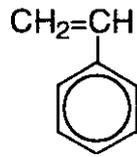
一般式 4 における G は、E および F とともに共重合体を形成することが可能な少なくとも 1 種類以上のビニルモノマーの重合によって得られる繰り返し単位を表し、極性、ガラス転位温度等を調節することにより保存安定性、発色活性等をコントロールすることができる。このようなビニルモノマーは 2 種類以上を組み合わせても良い。好ましい例としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、スチレン、ビニルエーテル等が挙げられる。以下に G を形成するモノマーの具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

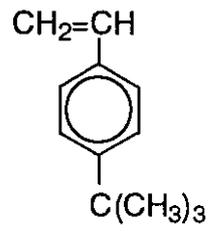
【 化 4 1 】

30

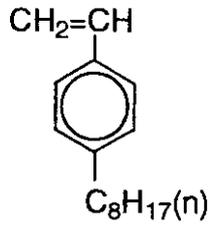
G-(1)



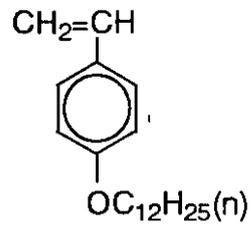
G-(2)



G-(3)

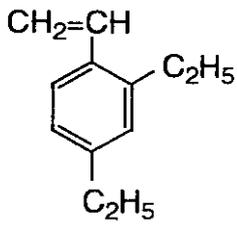


G-(4)

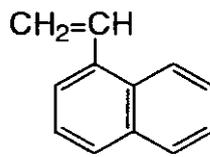


10

G-(5)

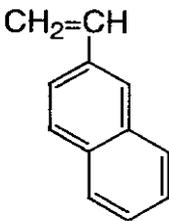


G-(6)

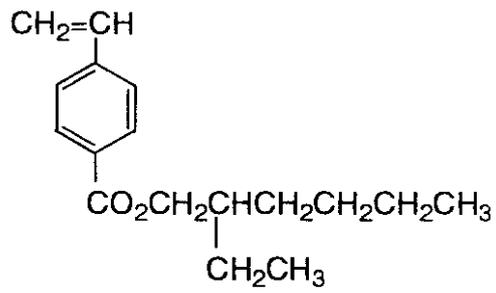


20

G-(7)

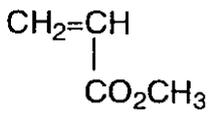


G-(8)

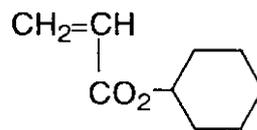


30

G-(9)



G-(10)

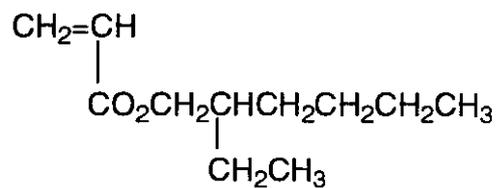


40

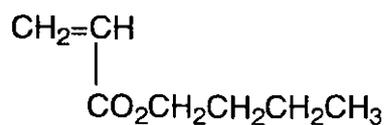
【 0 0 8 9 】

【 化 4 2 】

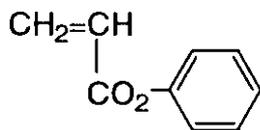
G-(11)



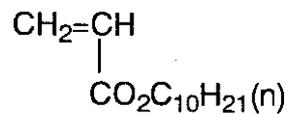
G-(12)



G-(13)

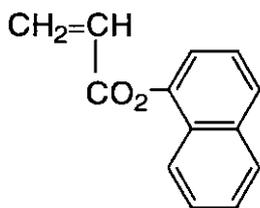


G-(14)

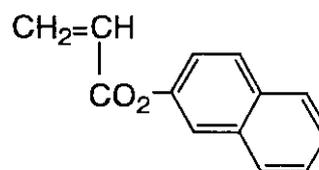


10

G-(15)

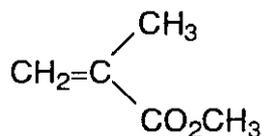


G-(16)

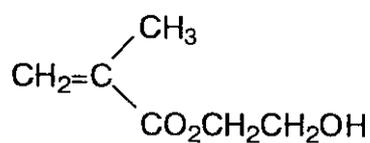


20

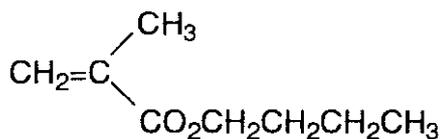
G-(17)



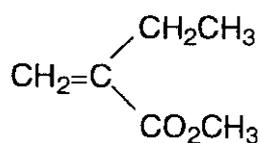
G-(18)



G-(19)

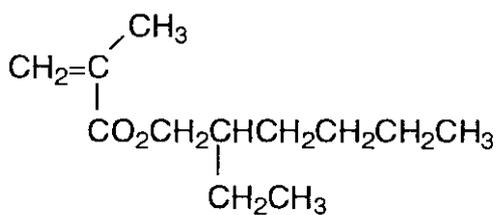


G-(20)

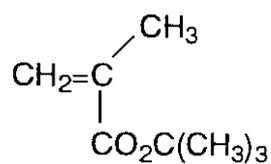


30

G-(21)



G-(22)

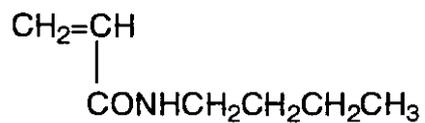


40

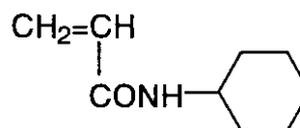
【 0 0 9 0 】

【 化 4 3 】

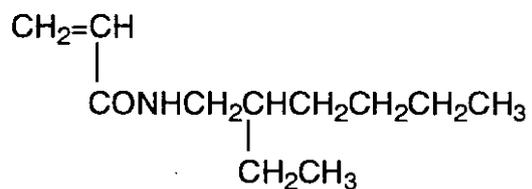
G-(23)



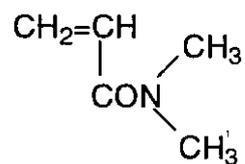
G-(24)



G-(25)

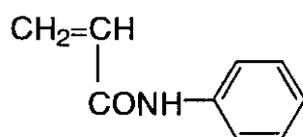


G-(26)

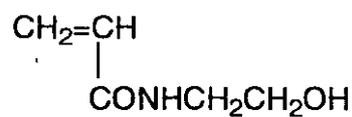


10

G-(27)

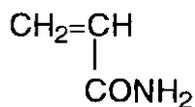


G-(28)

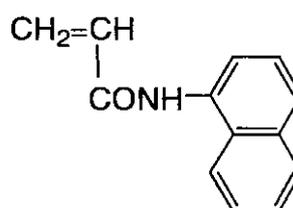


20

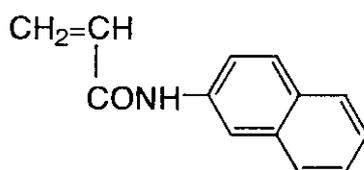
G-(29)



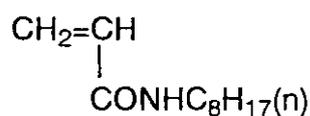
G-(30)



G-(31)

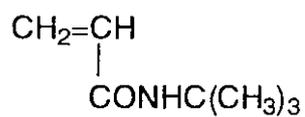


G-(32)



30

G-(33)



G-(34)

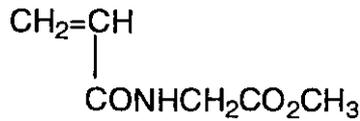


40

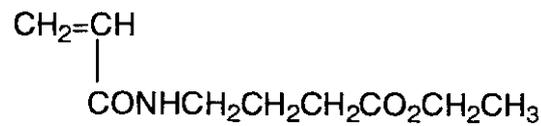
【 0 0 9 1 】

【 化 4 4 】

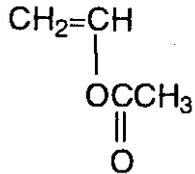
G-(35)



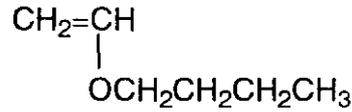
G-(36)



G-(37)

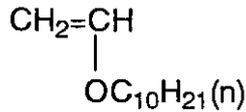


G-(38)

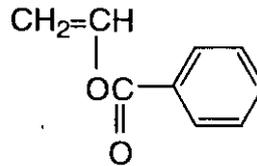


10

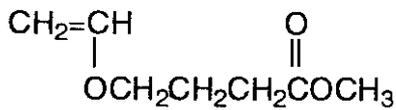
G-(39)



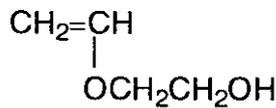
G-(40)



G-(41)

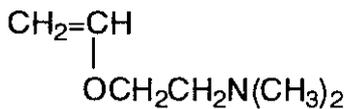


G-(42)

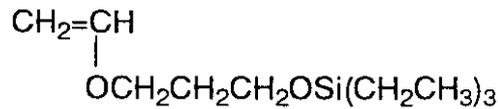


20

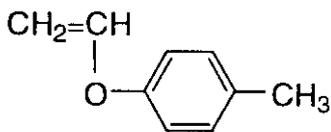
G-(43)



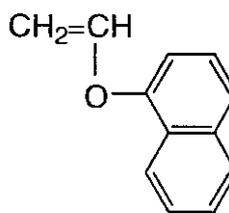
G-(44)



G-(45)

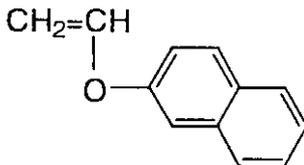


G-(46)

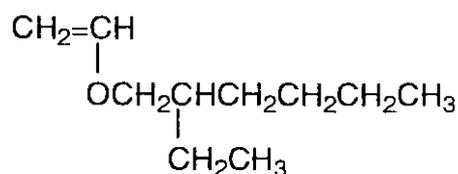


30

G-(47)



G-(48)



40

【 0 0 9 2 】

一般式 4 における p、q、r は各組成のモル百分率を表す。p、q、r はそれぞれ 1 p 99、1 q 99、0 r 98 であり p + q + r = 100 である。r < p q の関係にあることが好ましく、特に好ましくは p q 5 p の関係にある場合である。r は 0 r 50 であることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

一般式 4 で表されるポリマーの分子量は 1000 ~ 100 万の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは 2000 ~ 10 万の範囲にある場合である。また該ポリマーはランダム共重合体、交

50

互共重合体、ブロック共重合体等いずれの形態であってもかまわないが、合成的に容易なランダム共重合体が一般的である。

【0094】

以下に一般式4で表されるポリマーの具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0095】

【表1】

表1

	E	F	G	p	q	r
P-(1)	LD-(42)	F-(1)	—	20	80	
P-(2)	LD-(42)	F-(1)	—	25	75	
P-(3)	LD-(42)	F-(1)	—	33	67	
P-(4)	LD-(42)	F-(1)	—	50	50	
P-(5)	LD-(42)	F-(27)	—	20	80	
P-(6)	LD-(42)	F-(27)	—	33	67	
P-(7)	LD-(42)	F-(27)	—	50	50	
P-(8)	LD-(42)	F-(30)	—	33	67	
P-(9)	LD-(42)	F-(31)	—	33	67	
P-(10)	LD-(42)	F-(32)	—	33	67	
P-(11)	LD-(42)	F-(27)	G-(1)	40	40	20
P-(12)	LD-(42)	F-(27)	G-(18)	30	60	10
P-(13)	LD-(42)	F-(27)	G-(18)	25	50	25
P-(14)	LD-(42)	F-(27)	G-(22)	30	60	10
P-(15)	LD-(44)	F-(1)	—	33	67	

10

20

30

【0096】

本発明のポリマーの合成は種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合によって行なうことができる。また、重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

【0097】

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、アセトン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

40

【0098】

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があり、通常30～100の範囲で重合を行なう。本発明では一般式4のFの部位を形成するモノマーが高温で分解する可能性があるため30～90の温度範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0099】

50

重合に用いられるラジカル開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジハイドロクロライド、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)のようなアゾ系開始剤や、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、過硫酸カリウム(例えば、亜硫酸水素ナトリウムと組み合わせてレドックス開始剤として用いても良い)のようなペルオキシド系開始剤が好ましい。本発明では半減期が10時間になる温度が70℃以下の開始剤(例えば2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロプロパン)ジハイドロクロライド]等が特に好ましい。

10

【0100】

重合開始剤の使用量はモノマーの重合性や必要とする重合体の分子量に応じて調節することが可能であるが、単量体に対して0.01~5.0mol%の範囲が好ましい。本発明のポリマーの合成においてはE、FおよびGを形成するモノマーを混合して最初に反応容器に入れておき、開始剤を投入してもよいし、これらのモノマーを重合溶媒に滴下する過程を経て重合を行なってもよい。

【0101】

本発明の一般式4で表わされるポリマーは、一般式1で表される部分構造と、熱または酸の作用により酸を発生する機能を有する部分構造を合わせ持つポリマーである。このようなポリマーとしては、両者の部分構造を合わせ持つ単一モノマーの重合体もありうるが、合成的な観点から前記一般式4で示される構造が一般的である。

20

【0102】

本発明の画像記録媒体は通常、前記一般式1で表されるロイコ色素および熱または酸の作用により酸を発生する化合物、あるいは一般式4で表されるポリマーを支持体上に塗布して作製される。

【0103】

なお酸の作用により酸を発生する化合物を用いる場合、該化合物は通常熱酸発生機能を有しているのでヒートモード方式の記録媒体の場合には別途熱酸発生剤を添加しなくても良いが、高感度化のために他の熱酸発生剤を添加しても良い。一方光酸発生剤を利用したフォトンモード方式の画像記録媒体においても高感度化を目的として酸の作用によって酸を発生する化合物を添加することができる。この場合光酸発生剤としては公知のものを利用することができる。公知の酸発生剤に関しては例えば、有機エレクトロニクス材料研究会(ぶんしん出版)編「イメージング用有機材料」P187~198、特開平10-282644号等に種々の例が記載されている。

30

【0104】

本発明の画像記録媒体において、前述したロイコ色素または酸発生剤のいずれかがポリマーである場合、あるいは塗布性の良いアモルファスである場合を除き、通常はバインダーを共存させる。バインダーを使用しなくてもよい場合は、膜厚を薄くし易く、切れの良い画像が得られるという利点がある。

40

【0105】

またバインダーを用いる場合には、ゼラチン、カゼイン、デンプン類、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、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、エチレン-無水マレイン酸コポリマー等の水溶性バインダー、およびポリビニルブチラール、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、アクリル酸メチル-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー等の水不溶性バインダーのいずれも用いることができる。

【0106】

本発明の画像記録媒体は、酸発生剤がポリマーである場合あるいは一般式4で表されるポリマーを使用する場合には該ポリマーを支持体上に塗布して作製されるが、この際いわゆ

50

るバインダーを使用しなくても良いため、膜厚を薄くすることができ、感度に優れ、切れの良い像が得られるという利点がある。さらに一般式4で表されるポリマーを利用する場合には低分子発色剤を用いた場合に比べアブレーションが起りにくいという利点がある。ただしこれらのポリマーを用いる際、必要であるならばバインダーを併用しても良く、その具体例としては前述のものが挙げられる。

【0107】

本発明における保護層に用いるバインダーは、一般に無色であり、透明または半透明の被膜を形成する媒体であれば特に制限はなく、例えばゼラチン、カゼイン、デンプン類、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、ポリビニルアルコール、ポリ
10
アクリルアミド、エチレン-無水マレイン酸コポリマー等の水溶性バインダー、およびポリビニルブチラール、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリビニルエステル類（ポリビニルアセテートなど）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルポリマーまたはコポリマー（例えばメチルメタクリレート-ヒドロキシメチルメタクリレートコポリマー、アクリル酸メチル-ブタジエンコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー等）の水不溶性バインダーのいずれも用いることができる。

【0108】

これらのバインダーのうち水不溶性バインダーが好ましく用いられる。水不溶性バインダーは有機溶媒から被膜形成しても良いし、水分散物の形態で被膜形成してもよい。ここで
20
いう水分散物とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。それらの例としては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。
30

【0109】

これら保護層に用いるポリマーの分子量は重量平均分子量で1000~1000000、好ましくは20000~500000程度が好ましい。またポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上ブレンドして用いても良い。

【0110】

本発明の保護層は必要に応じて2層以上設けられる場合があるが、全バインダー量は0.2~10.0g/m²、より好ましくは0.5~3.0g/m²の範囲が好ましい。

【0111】

本発明の画像記録媒体は保護層のほかに支持体の裏面にバック層を設けても良いし、画像記録層と支持体との間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなる下塗り層を設ける
40
ことができる。支持体に隣接するバック層、または下塗り層中には、ゴミ付着を減少させるために金属酸化物が含有されていることが好ましく、バック層および下塗り層（支持体の両面に設けられるもの）のうちの少なくとも1層を導電層とすることが好ましい。ここで、用いられる金属酸化物は特開昭61-20033号、同56-82504号公報に記載されているものが特に好ましい。

【0112】

これらの導電性金属酸化物の使用量は、画像記録材料1m²当たり0.05~20gが好ましく、特に0.1~10gが好ましい。金属酸化物含有層の表面抵抗率は25~25%RHの雰囲気下で10¹²以下で、好ましくは10¹¹以下がよい。これにより良好な帯電防止性が得られる。このときの表面抵抗率の下限は特に制限されないが、通常10⁷程
50

度である。

【0113】

それぞれの層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。その他、感熱記録材料における種々の公知技術を用いることもできる。

【0114】

本発明に用いられるマット剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体微粒子であれば、どのようなものでもよい。無機系のマット剤としては、二酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有機系のマット剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマット剤が挙げられる。マット剤は画像形成層を有する面においては支持体から最も離れた最外層となる保護層に含有させることが好ましく、その反対側においては最外層でないバック層に含有させることが好ましい。

10

【0115】

本発明において好ましいマット剤の平均粒径は、1～10 μm の範囲である。

【0116】

本発明において好ましいマット剤の添加量は、5～400 mg/m²、特に10～200 mg/m²の範囲である。

【0117】

本発明では、特開平3-109542号公報2頁左下欄8行目～3頁右上欄4行目に記載された多孔性のマット剤、特開平4-127142号公報3頁右上欄7行目～5頁右下欄4行に記載されたアルカリで表面修飾したマット剤、特開平6-118542号公報の段落番号「0005」から「0026」に記載された有機重合体のマット剤を用いることがより好ましい。

20

【0118】

また、これらのマット剤を2種以上併用してもよい。例えば、無機系のマット剤と有機系のマット剤の併用、多孔性のマット剤と非多孔性のマット剤の併用、不定形のマット剤と球形のマット剤の併用、平均粒径の異なるマット剤の併用（例えば特開平6-118542号に記載されている平均粒径が1.5 μm 以上のマット剤と平均粒径が1 μm 以下のマット剤の併用）などがある。

【0119】

また本発明では粒径分布の狭い、いわゆる単分散マット剤も好ましく使用できる。このような単分散マット剤は耐接着性改良効果の少ない微細粒子と画像濃度低下などの問題の原因となる粗大粒子の含量が低く、耐接着性と透明性を両立するのに有利である。本発明に使用できる好ましい単分散マット剤の例としてはリサーチディスクロージャー21617号、No. 216(1982)、特公平5-59924号、特開昭61-230141号、欧州特許610,522号、欧州特許618,490号、特開平8-278587号などに記載されている。

30

【0120】

本発明においては画像形成層を有する面および/またはその反対面の最表面層に滑り剤を含有させることが好ましい。

40

【0121】

本発明における滑り剤には、特に制限はなく物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

【0122】

本発明に用いられる滑り剤の代表的なものとしては例えば米国特許第3,042,522号、英国特許第955,061号、米国特許第3,080,317号、同第4,004,927号、同第4,047,958号、同第3,489,567号、英国特許第1,143,118号等に記載のシリコン系滑り剤、米国特許第2,454,043号、同第2,732,305号、同第2,976,148号、同第3,206,311号、独国特許第1,284,295号、同第1,284,294号等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系滑り剤、英国特許第1,263,722号、米国特許第3,933,516号等に記載の金属石けん、米国特許第

50

2,588,765号、同第3,121,060号、英国特許第1,198,387号等に記載のエステル系、エーテル系滑り剤、米国特許第3,502,473号、同第3,042,222号に記載のタウリン系滑り剤等がある。

【0123】

好ましく用いられる滑り剤の具体例としては、セロゾール524（主成分カルナバワックス）、ポリロンA-393、H-481（主成分ポリエチレンワックス）、ハイミクロンG-110（主成分エチレンビスステアリン酸アמיד）、ハイミクロンG-270（主成分ステアリン酸アמיד）（以上、中京油脂（株）製）などがある。

【0124】

滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の0.1～50重量%であり、好ましくは0.5～30重量%である。 10

【0125】

本発明では、目的の吸収特性を付与するために他の発色素材を共存させたり、該画像記録媒体の保存安定性を高める目的で少量の塩基を添加したり、必要に応じて顔料、酸化防止剤、スティッキング防止剤等種々の添加剤を添加することもできる。その他、感熱記録材料における種々の公知技術を用いることもできる。

【0126】

本発明の化合物とともに用いることのできる他の発色剤としては、酸の作用により発色する化合物であれば利用することができ、このような発色剤は、例えば森賀、吉田「染料と薬品」9,84頁（化成品工業協会、1964）；「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）；「G. Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem.」56,199頁（丸善、1974）；「記憶・記録・感光材料」144頁（学術出版センター、1985）；米国特許第5,243,052号等に詳しく記載されている。 20

【0127】

塩基を添加する場合には有機塩基が好ましく、例えばグアニジン誘導体（例えば1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジメチルグアニジン、1,3-ジブチルグアニジン、1-ベンジルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン等）、アニリン誘導体（例えばアニリン、p-t-ブチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、トリフェニルアミン等）、アルキルアミン誘導体（例えばトリブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン等）、およびヘテロ環化合物（例えばN,N-ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、トリフェニルイミダゾール、ルチジン、2-ピコリン等）が好ましい例として挙げられる。これらの塩基は酸発生剤に対して1～50mol%添加することが好ましく、特に好ましくは5～20mol%添加する場合である。 30

【0128】

顔料を添加する場合には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、酸化チタン、酸化ケイ素、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等が例として挙げられる。

【0129】

その他の添加剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩からなるヘッド摩耗およびスティッキング防止剤、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、カスターワックス等のワックス類等が挙げられ必要に応じて添加することができる。 40

【0130】

本発明の画像記録媒体に用いられる支持体としては、上質紙、バライタ紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙等の紙類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレ-ト、ポリアリーレン、ポリイミド、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース等のポリマーフィルム、ガラス、金属箔、不織布等を挙げることができる。本発明の画像記録媒体を利用して透過型の画像 50

、例えばOHP用フィルムや製版用フィルム等の用途に供する場合には、透明な支持体を用いられる。また、製版フィルム用には、熱膨張率が小さく寸度安定性が良好で、かつ、PS版の感光域に吸収を持たない支持体を選ばれる。

【0131】

本発明の画像記録媒体は酸発生剤の特性に応じてヒートモード方式の画像記録媒体としてもフォトンモード方式の画像記録媒体としても利用できるが、特にヒートモード方式の画像記録媒体として利用することが好ましい。

【0132】

本発明の画像記録媒体をヒートモード方式の画像記録媒体として利用する場合、画像形成の手段としての加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートと接触させる方法、熱ローラーや熱ドラムと接触させる方法、ハロゲンランプや赤外ないし遠赤外ランプヒーターを照射させる方法、感熱プリンターの熱ヘッドで画像状に加熱する方法、レーザー光を照射する方法等がある。本発明の画像記録媒体を製版材料用途等、高い解像度が要求されるものに使用する場合はレーザー光によって走査露光する方式が好ましい。より少ない熱エネルギーで画像を形成させるために予め、本発明の感熱記録材料を適当な温度に加熱しておくこともできる。本発明ではこれらの方法で像様に加熱を行った後、60～150の温度（好ましくは60～120）で全面加熱することによって画像イメージを増幅させることができる。

【0133】

レーザー光照射により画像を形成する場合には、レーザー光を熱エネルギーに変換するために、該レーザー光の波長の光を吸収する色素を存在させる必要がある。レーザー光源としては、エキシマレーザー、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー、ガラス(YAG)レーザー、炭酸ガスレーザー、色素レーザー等があるが、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザーおよびガラスレーザーが本発明に有用なレーザー光源である。その中でも装置が小型で安価なことから、半導体レーザーが特に有用である。半導体レーザーの発振波長は通常、670～830nmであり、該近赤外に吸収を持つ色素が用いられる。近赤外吸収色素としては、シアニン色素、スクアリリウム色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、フタロシアニン色素等が用いられ、好ましくはシアニン色素である。その具体例としては、例えば米国特許第4,973,572号、同第4,948,777号、同第4,950,640号、同第4,950,639号、同第4,948,776号、4948,778、同第4,942,141号、同第4,952,552号、同第5,036,040号および同第4,912,083号明細書に記載されている物質が挙げられる。

【0134】

光によって酸を発生する化合物を使用する場合には、潜像形成の手段として該光酸発生剤の吸収特性に合わせてレーザーが選択される。この際分光増感を目的として種々の色素を添加しても良いがその際は色素の吸収波長に合わせてレーザーを選択する必要がある。

【0135】

また本発明の画像記録媒体を適当な温度に加熱しながら露光を行っても良い。

【0136】

【実施例】

以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0137】

<画像記録媒体の作製>

以下に示す化合物をクロロホルムに溶解し、厚み175 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布、乾燥して画像記録層を作製した後、保護層として水に溶解したポリビニルアルコールを乾燥後の膜厚が1 μmになるように該画像記録層上に塗布、乾燥して画像記録媒体（試料1～13および比較試料）を作製した。なおポリビニルアルコールはクラレ社製クラレポバールPVA 110を使用し、ポリスチレンは和光純薬製ポリスチレンビー

10

20

30

40

50

ズ（直径3.2mm）

を使用した。

【0138】

試料 - 1

LD - (1)

2 mmol / m²

S - (1)

4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

ポリスチレン

1.0 g / m²

【0139】

試料 - 2

LD - (1)

2 mmol / m²

S - (20)

4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

ポリスチレン

1.0 g / m²

【0140】

試料 - 3

LD - (1)

2 mmol / m²

S - (44)

4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

ポリスチレン

1.0 g / m²

【0141】

試料 - 4

LD - (2)

2 mmol / m²

S - (44)

4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

ポリスチレン

1.0 g / m²

【0143】

試料 - 6

LD - (8)

2 mmol / m²

S - (44)

4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

ポリスチレン

1.0 g / m²

【0146】

試料 - 9

LD - (58)

2 mmol / m²

S - (44)

4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

ポリスチレン

1.0 g / m²

【0147】

試料 - 10

LD - (1)

2 mmol / m²

S - (8)

酸発生部位 ; 4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

【0148】

試料 - 11

LD - (1)

2 mmol / m²

S - (45)

酸発生部位 ; 4 mmol / m²

IR色素

113 mg / m²

【0149】

試料 - 12

10

20

30

40

50

P - (3)
IR色素
【 0 1 5 0 】

ロイコ色素部位 2 mmol / m²
1 1 3 mg / m²

試料 - 1 3

P - (6)
IR色素
【 0 1 5 1 】

ロイコ色素部位 2 mmol / m²
1 1 3 mg / m²

比較試料

比較化合物

2 mmol / m²

S - (4 4)

4 mmol / m²

IR色素

1 1 3 mg / m²

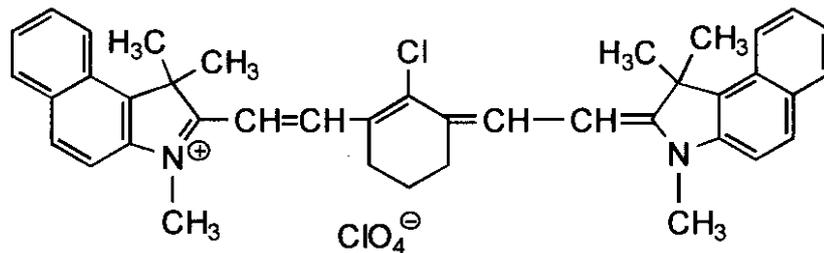
ポリスチレン

1 . 0 g / m²

【 0 1 5 2 】

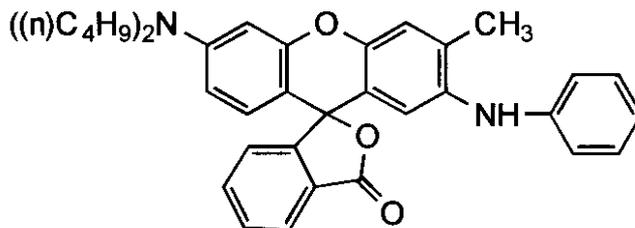
【 化 4 5 】

IR色素



20

比較化合物



30

(特開平4-219283号に記載の化合物)

【 0 1 5 3 】

< 画像記録のためのレーザー露光条件 >

Spectra Diode Labs No.SDL-2430 (波長範囲 : 800 ~ 830nm) を8 本合波して、400mW の出力にして、画像書き込み用レーザーとした。

このレーザーを用いて、ビーム系160 μm、レーザー走査スピードを0 . 5m / 秒 (走査中央部)、試料送りスピードを15mm / 秒、走査ピッチを8 本 / mmに設定して、22mm x 9mm の画像となるような露光を前述した試料に対して行った。この時の試料上のレーザーエネルギー密度は5mJ / mm² であった。

40

【 0 1 5 4 】

試料 - 1 ~ 4、6、1 0 ~ 1 3 および比較試料に対して前記レーザー露光条件で走査露光を行なった後、露光部の6 2 0 nmにおける発色濃度を調べた。なお以下における発色濃度測定は紫外可視分光光度計 (UV 2 4 0 0 P C , 島津製作所製) を用いて透過濃度を調べたものである。

【 0 1 5 5 】

50

得られた結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 6 】

【 表 2 】

表 2

試料	発色濃度
試料-1 (本発明)	0. 6 2
試料-2 (本発明)	0. 9 2
試料-3 (本発明)	1. 2 1
試料-4 (本発明)	1. 1 0
試料-6 (本発明)	0. 9 3
試料-10 (本発明)	1. 6 0
試料-11 (本発明)	2. 5 3
試料-12 (本発明)	1. 5 3
試料-13 (本発明)	2. 4 0
比較試料	0. 4 8

10

【 0 1 5 7 】

表 2 より、本発明の試料 - 1 ~ 4、6、1 0 ~ 1 3 は熱酸発生剤との組み合わせで公知のロイコ色素（比較化合物；特開平 4 - 2 1 9 2 8 3 号に記載の化合物）を塗布した比較試料に比べて高感度化していることが分かる。また酸発生剤ポリマーをバインダーとして利用した本発明の試料 - 1 0、1 1 および酸発生剤と発色剤の共重合体を含有する本発明の試料 - 1 2、1 3 はさらに高感度であることが分かる。

20

【 0 1 5 8 】

【 発明の効果 】

本発明の記録媒体は、高感度で、保存安定性に優れた効果を有し、特にレーザーヒートモード方式による画像形成に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 4 1 M	5/333	(2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 0 8
B 4 1 M	5/26	(2006.01)	B 4 1 M 5/18 1 1 1
C 0 9 B	11/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/26 S
C 0 9 B	11/28	(2006.01)	C 0 9 B 11/00 M
			C 0 9 B 11/28 L
			C 0 9 B 11/28 B

- (56)参考文献 特開昭49-133114(JP,A)
 特開昭52-094219(JP,A)
 特開昭63-023967(JP,A)
 特開昭63-112188(JP,A)
 特開昭63-112190(JP,A)
 特開平07-172067(JP,A)
 特開平09-302236(JP,A)
 特開平11-181031(JP,A)

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