

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/125460 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/337 (2006.01) D21H 27/00 (2006.01)
B41M 5/327 (2006.01) C09B 11/28 (2006.01)
B41M 5/333 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000404
- (22) 国際出願日: 2016年1月27日(27.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-019879 2015年2月4日(04.02.2015) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木下 俊太郎(KINOSHITA, Shuntaro); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 濱川 一美(HAMAKAWA, Kazumi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 酒井 宏(SAKAI, Hiroshi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 多田 加代子(TADA, Kayoko); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号アドレシビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RECORDING MATERIAL AND RECORDING SHEET

(54) 発明の名称: 記録材料及び記録シート

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a recording material and a recording sheet which are satisfactory in terms of color-forming performance, storability, etc. The recording material is based on color formation by the reaction of a color-forming dye with a color developer. By using, as an additive, a specific compound having a benzhydryl skeleton, a recording material having satisfactory color-forming performance and storability can be obtained.

(57) 要約: 本発明は、発色性能、保存性等が良好な記録材料や記録シートを提供することを課題とする。発色性染料と顯色剤との反応による発色を利用した記録材料において、ベンズヒドロール骨格を有する特定の化合物を添加剤として用いることにより発色性能、保存性の良好な記録材料を得ることができる。



WO 2016/125460 A1

明 細 書

発明の名称：記録材料及び記録シート

技術分野

[0001] 本発明は発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料、及びそれを用いた記録シートに関する。

本願は、2015年2月4日に出願された日本国特許出願第2015-019879号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分（以下「地肌」という）の白度が保持され、又発色した画像の堅牢性の高いものが要望されているが、長期保存安定性の面から、特に地肌及び画像の耐熱性に優れた記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等の開発努力がなされ、発色の感度、地肌並びに画像の保存性などのバランスがさらに良いものが求められている。

[0003] 特許文献1～3には、少なくとも水酸基を有するアルキレン基とそれに結合した2個のベンゼン核とからなる骨格を有する化合物が、特定の発色性染料及び顕色剤との組み合わせにより、感熱記録材料の増感剤として使用できることが記載されている。また、特許文献4には顕色剤として非フェノール系化合物が使用できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭62-27176号公報

特許文献2：特開昭62-167074号公報

特許文献3：特開平4－221680号公報

特許文献4：国際公開WO2014／080615号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、発色性能、保存性等が良好な記録材料や記録シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、各種顕色剤と併用するのに適した添加剤の検討を進める過程で、ベンズヒドロール骨格を有する特定の化合物を添加剤として用いると、発色性能が向上し（増感効果）、保存性も良好であることを見出して、本発明を完成するに至った。

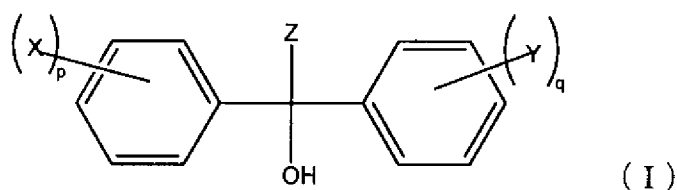
[0007] すなわち、本発明は、

(1)

(A) 発色性染料の少なくとも1種、

(B) 下記式(1)

[0008] [化1]

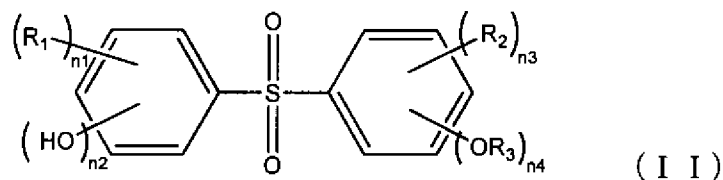


[0009] (式中、X及びYはそれぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2\sim C_6$ アルケニル基、 $C_1\sim C_6$ ハロアルキル基、又は $C_2\sim C_6$ ハロアルケニル基を表し、p及びqは互いに独立して、0～5のいずれかの整数を表し、Zは水素原子、 $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2\sim C_6$ アルケニル基、 $C_1\sim C_6$ ハロアルキル基、又は $C_2\sim C_6$ ハロアルケニル基を表す)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種、及び

(C) 顕色剤であって、

下記式 (I I)

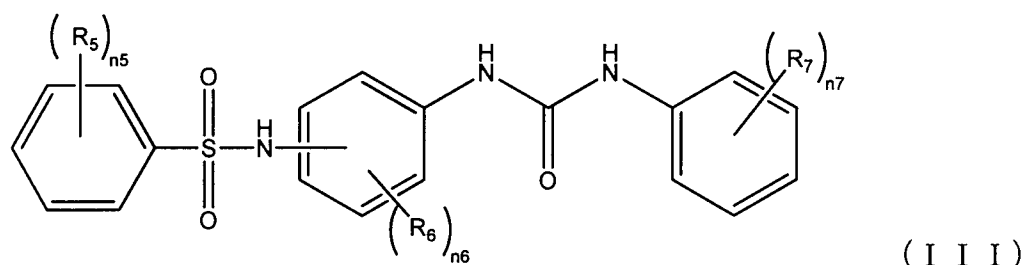
[0010] [化2]



[0011] (式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表し、 n_1 は0～4のいずれかの整数を表し、 n_2 は1又は2を表し(ただし $n_1 + n_2$ は1～5のいずれかの整数である)、 n_3 は0～5のいずれかの整数を表し、 n_4 は0又は1を表し(ただし $n_3 + n_4$ は0～5のいずれかの整数である)、 R_3 は、水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基、又は置換基を有してもよいアリールスルホニル基)で表される化合物、

下記式 (I I I)

[0012] [化3]

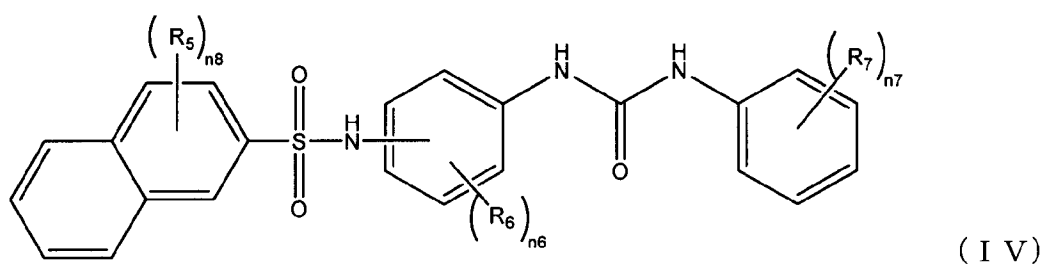


[0013] (式中、 $R_5 \sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、 $N(R_8)_2$ 基(式中、 R_8 は水素原子、フェニル基、ベンジル基、

C₁～C₆アルキル基を表す)、NHCOR₉ (式中、R₉は、C₁～C₆アルキル基を表す)、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいベンジル基を表し、n₅及びn₇は、それぞれ独立して、1～5のいずれかの整数を表し、n₆は、1～4のいずれかの整数を表す)で表される化合物、

下記式 (I V)

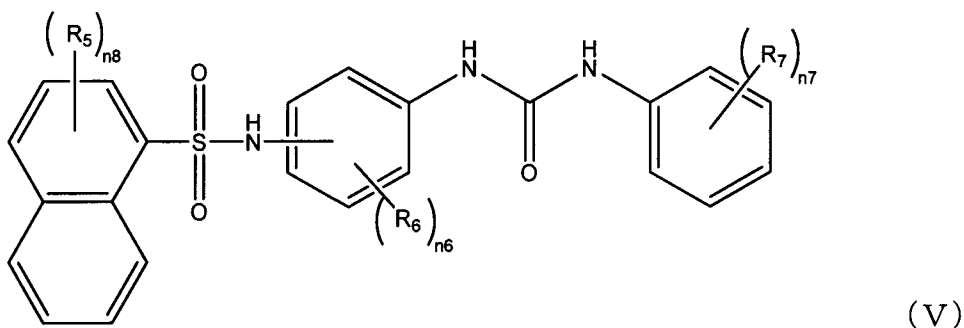
[0014] [化4]



[0015] (式中、R₅～R₇は、式 (I I I) におけるR₅～R₇と同じものを表し、n₆及びn₇は、式 (I I I) におけるn₆及びn₇と同じものを表し、n₈は、1～7のいずれかの整数を表す)で表される化合物、

下記式 (V)

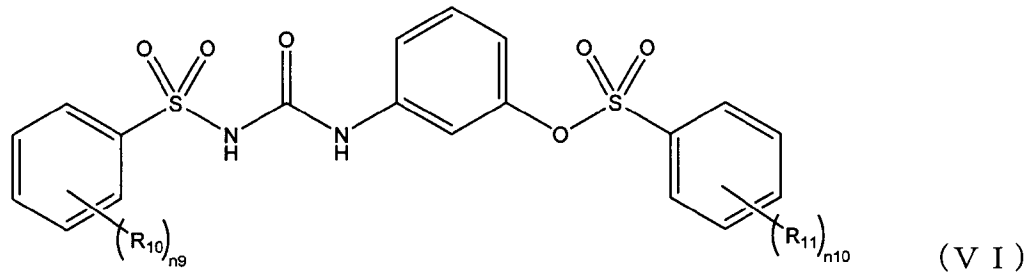
[0016] [化5]



[0017] (式中、R₅～R₇は、式 (I I I) におけるR₅～R₇と同じものを表し、n₆、n₇及びn₈は、式 (I V) におけるn₆、n₇及びn₈と同じものを表す)で表される化合物、

下記式 (V I)

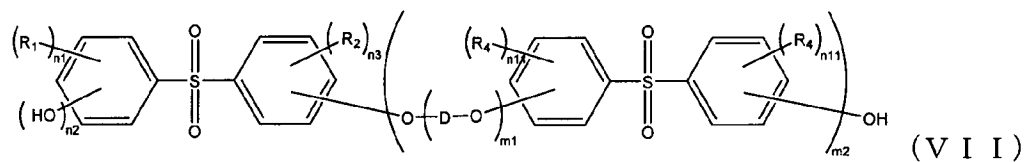
[0018] [化6]



[0019] (式中、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 n_9 及び n_{10} は、それぞれ独立して、0～5のいずれかの整数を表す)で表される化合物、及び

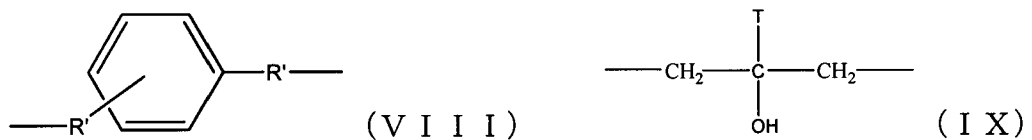
下記式 (V I I)

[0020] [化7]



[0021] (式中、Dは直鎖、分枝又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基、又は下記式 (V I I I) 又は式 (I X)

[0022] [化8]



[0023] (式中、 R' はメチレン基又はエチレン基を表し、Tは水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す)を表し、 m_1 は1～6のいずれかの整数を表し、 R_4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ ア

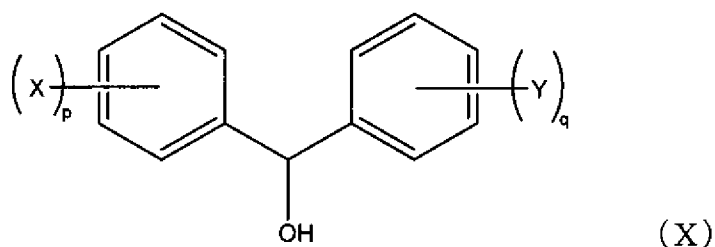
ルケニル基を表し、 n_1 は、それぞれ独立して、0～4のいずれかの整数を表し、 m_2 は1～6のいずれかの整数を表す) で表される基を表し、 R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は式 (11) における R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 と同じものを表す) で表される化合物、
 からなる群から選ばれる少なくとも1種、
 を含有することを特徴とする記録材料；

[0024] (2)

(A) 発色性染料の少なくとも1種、

(B) 下記式 (X)

[0025] [化9]



[0026] (式中、X 及び Y はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基を表し、 p 及び q は互いに独立して、0～5のいずれかの整数を表す) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種、及び

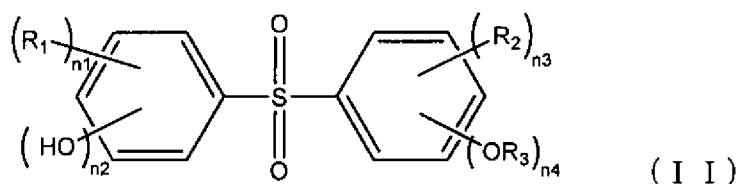
(C) 顕色剤の少なくとも1種

を含有することを特徴とする記録材料；

[0027] (3) 前記 (2) の (C) 顕色剤が、下記式 (11)

[0028]

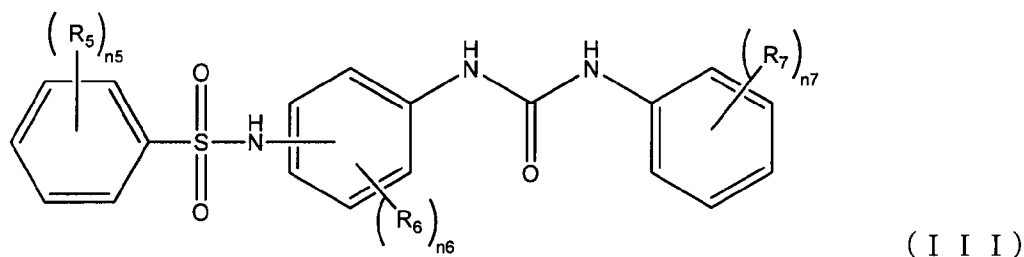
[化10]



[0029] (式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、置換基を有してもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表し、 n_1 は0～4のいずれかの整数を表し、 n_2 は1又は2を表し(ただし $n_1 + n_2$ は1～5のいずれかの整数である)、 n_3 は0～5のいずれかの整数を表し、 n_4 は0又は1を表し(ただし $n_3 + n_4$ は0～5のいずれかの整数である)、 R_3 は、水素原子、置換基を有してもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基、又は置換基を有してもよいアリールスルホニル基)で表される化合物、

下記式 (I I I)

[0030] [化11]

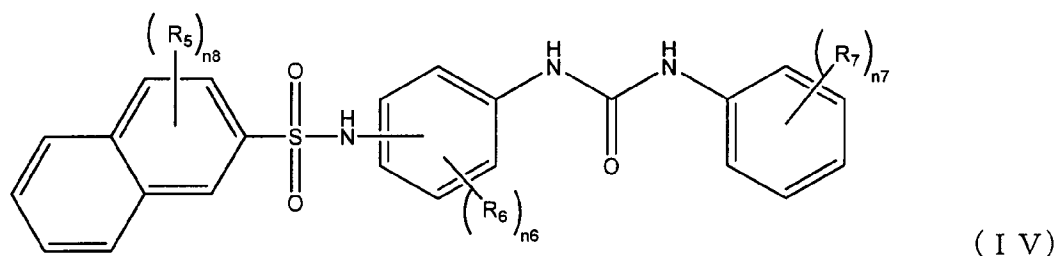


[0031] (式中、 $R_5\sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2\sim C_6$ アルケニル基、 $C_1\sim C_6$ フルオロアルキル基、 $N(R_8)_2$ 基(式中、 R_8 は水素原子、フェニル基、ベンジル基、 $C_1\sim C_6$ アルキル基を表す)、 $NHCO R_9$ (式中、 R_9 は、 $C_1\sim C_6$ アルキル基を表す)、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいベンジル基を表し、 n_5 及び n_7 は、それぞれ独立して、1～5のいずれ

かの整数を表し、 n_6 は、1～4のいずれかの整数を表す)で表される化合物、

下記式 (I V)

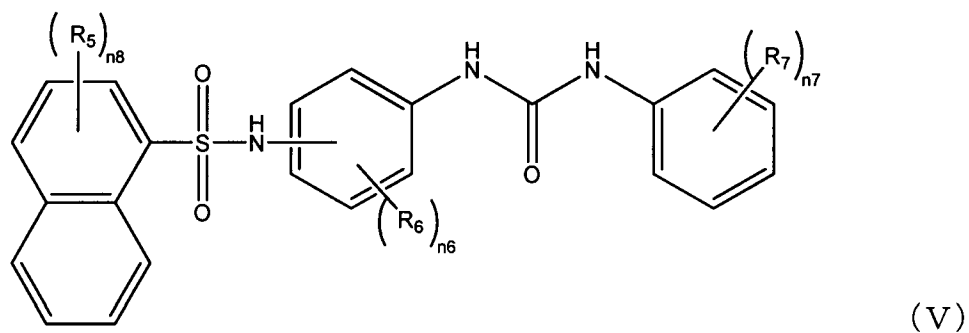
[0032] [化12]



[0033] (式中、 $R_5 \sim R_7$ は、式 (I I I) における $R_5 \sim R_7$ と同じものを表し、 n_6 及び n_7 は、式 (I I I) における n_6 及び n_7 と同じものを表し、 n_8 は、1～7のいずれかの整数を表す)で表される化合物、

下記式 (V)

[0034] [化13]

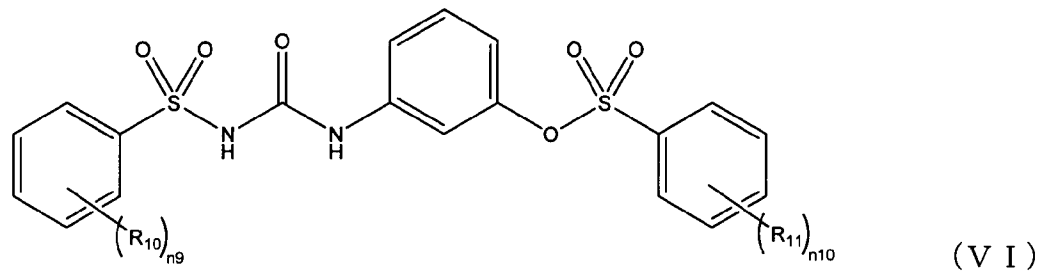


[0035] (式中、 $R_5 \sim R_7$ は、式 (I I I) における $R_5 \sim R_7$ と同じものを表し、 n_6 、 n_7 及び n_8 は、式 (I V) における n_6 、 n_7 及び n_8 と同じものを表す)で表される化合物、

下記式 (V I)

[0036]

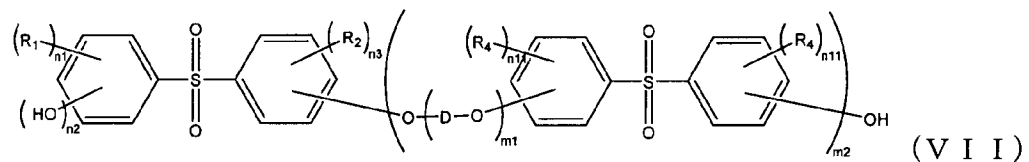
[化14]



[0037] (式中、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 n_9 及び n_{10} は、それぞれ独立して、 $0 \sim 5$ のいずれかの整数を表す)で表される化合物、及び

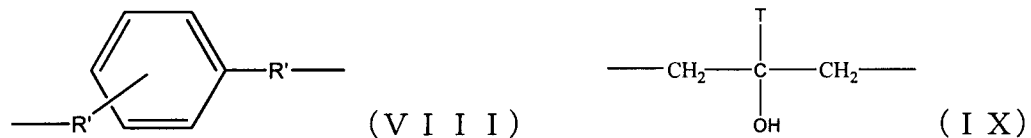
下記式 (VII)

[0038] [化15]



[0039] (式中、Dは直鎖、分枝又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基、又は下記式 (VIII) 又は式 (IX))

[0040] [化16]



[0041] (式中、 R' はメチレン基又はエチレン基を表し、Tは水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す)を表し、 m_1 は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表し、 R_4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ ア

ルケニル基を表し、 n_1 は、それぞれ独立して、0～4のいずれかの整数を表し、 m_2 は1～6のいずれかの整数を表す) で表される基を表し、 R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は式 (11) における R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 と同じものを表す) で表される化合物、
からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、(2) 記載の記録材料；

[0042] (4) 発色性染料が、フルオラン系染料であることを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載の記録材料；

[0043] (5) 支持体上に(1)～(4)のいずれかに記載の記録材料から形成されてなる記録材料層を有することを特徴とする記録シート；
に関する。

発明の効果

[0044] 本発明によれば、発色性能及び保存性が良好な記録材料や記録シートを得ることができる。特に発色感度が向上し、しかも地肌耐熱性、画像耐水性に優れた記録材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0045] (記録材料)

本発明の記録材料は、発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料であって、少なくとも前記式(1)で表される化合物を含有するものである。式(1)で表される化合物は、好ましくは、発色性染料と顕色剤との反応による発色を促進する増感剤として使用される。

本発明の記録材料は、好ましくは、

(1) 発色性染料、式(1)で表される化合物、及び顕色剤として前記(C)成分を含有することを特徴とする記録材料、又は

(2) 発色性染料、式(X)で表される化合物、及び顕色剤を用いることを特徴とする記録材料である。

本発明の記録材料はどのような用途にも使用でき、例えば、感熱記録材料又は感圧複写材料等に利用することができる。

[0046] ((1) の記録材料)

((1) の記録材料は、下記の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を含有することを特徴とする。

(A) 成分：発色性染料の少なくとも 1 種

(B) 成分：前記式 (I) で表される化合物の少なくとも 1 種

(C) 成分：顕色剤であって、前記式 (II)、式 (III)、式 (IV)、式 (V)、式 (VI) 又は式 (VII) で表される化合物の少なくとも 1 種

[0047] ((A) 成分)

本発明の記録材料に使用される (A) 成分である発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの 2 種以上を混合使用することができる。例えば、赤色、青色、緑色の 3 原色の発色性染料又は黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

このうち、フルオラン系発色性染料を好ましく挙げることができる。

[0048] フルオラン系の発色性染料としては、例えば、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド (別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-クロロフタリド、3, 3-ビス (p-ジブチルアミノフェニル) -フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフルオラン、3-N-メチル-N-イソプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチルアミノ-6-

メチルー7-アニリノフルオラン、3-N-メチルーN-イソアミルアミノ-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルー7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチルー7-ブromoフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチルアミノ-7-アニリノフルオラン、2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロロアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、3-ジエチルアミノ-6-メチルー7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-N-メチルーN-アミルアミノ-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-N-メチルーN-シクロヘキシルアミノ-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルー7-(2', 4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチルー7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、3-(N-エチルーN-イソブチルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-(N-エチルーN-プロピルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-(N-メチルーN-プロピルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-(N-エチルーN-イソペンチルアミノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-(N-エチルーN-トリイジノ)-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチルー7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオ

ラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N,N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、2,4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,4-キシリルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジフェニルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロロ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロロフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-

エチルー p-トルイジノ) - 7 - (α -フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ) - 7 - (p-n-ブチルアニリノ) フルオラン、3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ) - 6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ) フルオレンスピロ(9, 3') - 6' - ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ) - 5, 6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4' - ブロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン、3-(N-エチルー p-トルイジノ) - 7 - (メチルフェニルアミノ) フルオラン等が挙げられる。

[0049] これらの発色染料の中では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-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ブロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ) - 5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ) フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ) - 7

ー（N，N－ジベンジルアミノ）フルオラン、3－（N－エチル－N－イソブチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N－メチル－N－プロピルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N－エチル－N－イソペンチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N－エチル－N－トリイジノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N－エトキシプロピル－N－エチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－ジブチルアミノ－7－（o－フルオロアニリノ）フルオラン、3－ジエチルアミノ－7－（m－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、3－ジエチルアミノ－6－メチル－7－オクチルアミノフルオラン、3－ジエチルアミノ－6－メチル－7－（m－トリルアミノ）フルオラン、3－ジエチルアミノ－7－（o－フルオロアニリノ）フルオラン、3－ジフェニルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、3－ジブチルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－N－エチル－N－テトラヒドロフルフリルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－（N－エチル－p－トリイジノ）－7－（メチルフェニルアミノ）フルオランを特に好ましく挙げることができる。

[0050] また、近赤外吸収染料としては、3－[4－[4－（4－アニリノ）－アニリノ] アニリノ]－6－メチル－7－クロロフルオラン、3，3－ビス[2－（4－ジメチルアミノフェニル）－2－（4－メトキシフェニル）ビニル]－4，5，6，7－テトラクロロフタリド、3，6，6’－トリス（ジメチルアミノ）スピロ（フルオレン－9，3’－フタリド）等が挙げられる。

[0051] （（B）成分）

本発明の記録材料に使用される（B）成分は、前記式（I）で表される化合物である。（B）成分は、記録シートにおいて、（A）成分及び（C）成分と併用されることにより、好ましくは増感剤としての効果を発揮する。

前記式（I）中、X及びYとしては、ハロゲン原子、ニトロ基、C₁～C₆

アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基が挙げられる。このうち、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、若しくは $p = q = 0$ である場合が好ましい。

Zとしては、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基が挙げられる。このうち、水素原子若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基である場合が好ましい。

[0052] 式(1)で表される化合物は、X及びYで表されるベンゼン環上の置換基の異同によっては光学異性体が存在するが、そのいずれの異性体であってもよく、ラセミ体又は両異性体の任意の混合物であってもよい。

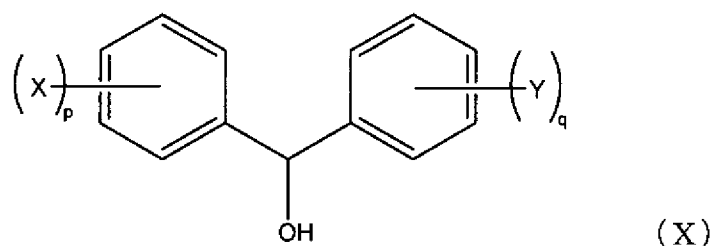
[0053] また、式(1)で表される化合物は、感熱記録材料としての保存安定性及び感度の点から、融点が $40 \sim 150^\circ\text{C}$ であるものが好ましく、特に $70 \sim 110^\circ\text{C}$ であるものが好ましい。

[0054] 式(1)で表される化合物としては、ベンズヒドロール(融点 67°C)、2-メチルベンズヒドロール(融点 95°C 、略称MBH)、4-メチルベンズヒドロール(融点 $50 \sim 54^\circ\text{C}$)、4,4'-ジメチルベンズヒドロール(融点 $71 \sim 73^\circ\text{C}$)、4-クロロベンズヒドロール(融点 $60 \sim 63^\circ\text{C}$)、4,4'-ジクロロベンズヒドロール(融点 93°C)、4,4'-ジフルオロベンズヒドロール(融点 $43 \sim 45^\circ\text{C}$)、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンズヒドロール(融点 54°C)、デカフルオロベンズヒドロール(融点 $78 \sim 81^\circ\text{C}$)、1,1-ジフェニルエタノール(融点 80°C 、略称DPE)、2-クロロ-1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール(融点 94°C)等が例示される。

[0055] 式(1)で表される化合物中、1,1-ジフェニルエタノール、及び、Zが水素原子である化合物、すなわち下記式(X)で表される化合物を、好ましく挙げることができる。

[0056]

[化17]



[0057] 式 (X) 中、X 及び Y は、式 (I) と同じ X 及び Y を表し、p 及び q は、式 (I) と同じ p 及び q を表す。

[0058] 式 (X) で表される化合物中では、2-メチルベンズヒドロールが特に好ましい。

[0059] ((C) 成分)

本発明の記録材料に使用される (C) 成分は、顕色剤であって、前記式 (I I) で表されるジフェニルスルホン系化合物、式 (I I I)、式 (I V)、式 (V)、式 (V I) 又は式 (V I I) のいずれかで表される化合物から選ばれる、少なくとも 1 種である。

[0060] (式 (I I) で表されるジフェニルスルホン系化合物)

式 (I I) 中、 R_1 及び R_2 としては、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基が挙げられる。

R_3 としては、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアルキル基を挙げることができる。このうち、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基で表される基が好ましい。

[0061] 式 (I I) で表される化合物として、具体的には、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (略称 4, 4'-BPS)、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン (略称 D-8)、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ア

リルオキシジフェニルスルホン、ビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、３，４－ジヒドロキシ－４’－メチルジフェニルスルホン、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラブロモジフェニルスルホン、４－ヒドロキシ－４’－メチルジフェニルスルホン、４－ヒドロキシ－４’－ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、２，４－ビス（フェニルスルホニル）フェノール、４，４’－スルホニルビス〔２－（２－プロペニル）〕フェノール、３，４－ジヒドロキシ－４’－メチルジフェニルスルホン、４－アリルオキシ－４’－ヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－スルホニルビス〔２－（２－プロペニル）〕フェノール、２，４－ビス（フェニルスルホニル）－５－メチルフェノール等のヒドロキシスルホン類；

４－フェニルスルホニルフェノキシ亜鉛マグネシウム、アルミニウム、チタン等のヒドロキシスルホン類の多価金属塩類；

等が挙げられる。このうち、Ｄ－８が好ましい。

[0062]（式（ⅠⅠⅠ）～（Ⅴ）のいずれかで表される非フェノール系化合物）

式（ⅠⅠⅠ）、（ⅠⅤ）及び（Ⅴ）中、 $R_5 \sim R_7$ としては、水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基； $C_1 \sim C_6$ アルキル基； $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基； $C_2 \sim C_6$ アルケニル基； $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基；

$N(R_8)_2$ 基（ R_8 は水素原子、フェニル基、ベンジル基、又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す）；

$NHCO R_9$ （ R_9 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す）；

置換基を有してもよいフェニル基；

置換基を有してもよいベンジル基を挙げることができる。

好ましくは、 $R_5 \sim R_7$ としては、水素原子又は直鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、さらに好ましくは、 R_5 としては、水素原子又はメチル基であり、 R_6 及び R_7 としては、水素原子である。

式（ⅠⅠⅠ）～（Ⅴ）で表される代表的な化合物としては、 N －（１－（２－フェニルウレイド）フェニル）ベンゼンスルホンアミド、 N －（１－（

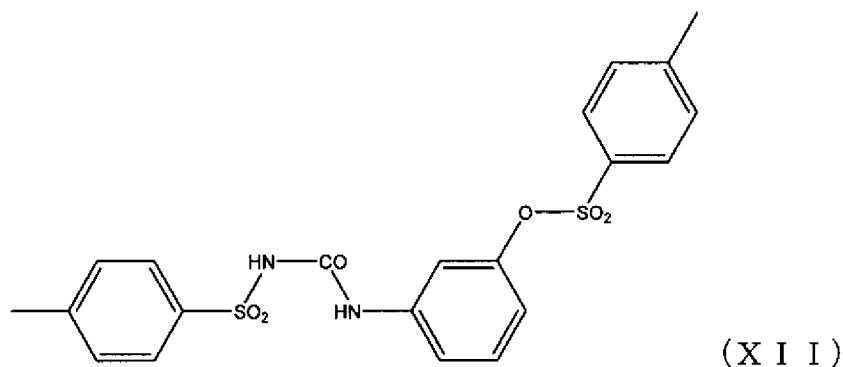
3-フェニルウレイド)フェニル)ベンゼンスルホンアミド、4-メチル-N-(2-(3-フェニルウレイド)フェニル)ベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

[0063] (式(VI)で表される非フェノール系化合物)

式(VI)中、 R_{10} 及び R_{11} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。

式(VI)で表される化合物としては、下記式(XII)で表される化合物(略称P-201)が好ましい。

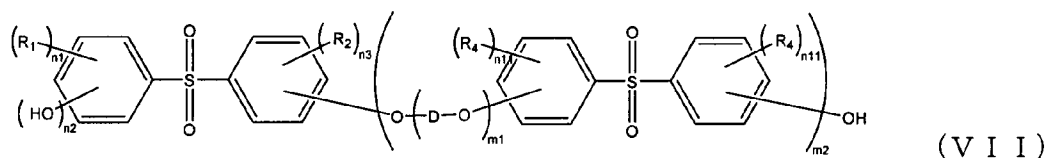
[0064] [化18]



[0065] 以上、式において、「置換基を有してもよい」の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができる。

[0066] (式(VII)で表される化合物)

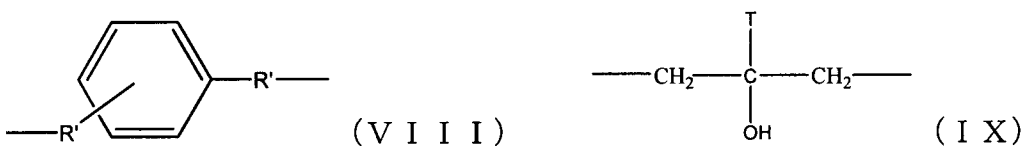
[0067] [化19]



[0068] 式(VII)中、Dは直鎖、分枝又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基、又は下記式(VIII)又は式(IX)

[0069]

[化20]



[0070] (式中、 R' はメチレン基又はエチレン基を表し、 T は水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す) である。 m_1 は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表し、 R_4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を表し、 n_{11} は、それぞれ独立して、 $0 \sim 4$ のいずれかの整数を表し、 m_2 は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表す。 R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は式 (I) 中の R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 と同じものを表す。

[0071] 式 (VII) 中、 R_4 としては、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を挙げることができる。

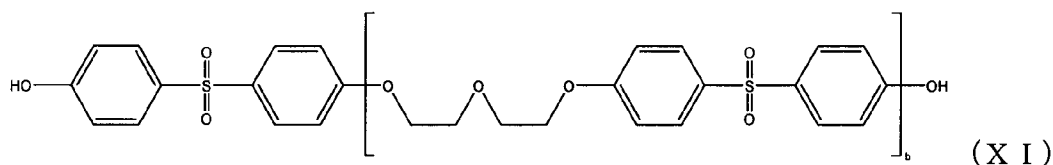
[0072] D としては、直鎖の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基が好ましく、エチレン基またはプロピレン基がより好ましく、エチレン基がさらに好ましい。

m_1 としては、2 が好ましい。

[0073] 式 (VII) 中、 m_2 は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表す。

[0074] 式 (VII) で表される化合物としては、下記式 (XI) で表される化合物若しくはそれらの混合物 (略称 D-90) が好ましい。

[0075] [化21]



[0076] (式 (XI) 中、 b は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表す。)

[0077] また以上において、ハロゲン原子としては具体的にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基は例えば

、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基としては例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基はハロゲン原子により置換されたアルキル基であり、例えば、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基又は1-クロロブチル基、6-フルオロヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基等が挙げられる。 $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基は一部又は全部の水素原子がハロゲン原子により置換されたアルケニル基であり、例えば、2-フルオロビニル基、2-クロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2-ジフルオロビニル基、3-ブロモアリル基、3, 3-フルオロアリル基、4, 4, 4-トリフルオロ-1-ブテニル基、5, 5, 5-トリフルオロ-1-ペンテニル基、6, 6, 6-トリフルオロ1-ヘキセニル基等が挙げられる。アラルキル基としては例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニル-*n*-プロピル基、1-フェニル-*n*-ヘキシル基、ナフタレン-1-イルメチル基、ナフタレン-2-イルエチル基、1-ナフタレン-2-イル-*n*-プロピル基、インデン-1-イルメチル基等が挙げられる。直鎖、分枝の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基としては例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、

t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ラウリル基等が挙げられる。環状の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基としては例えば単環又は多環のアルキル基であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、ビスクロオクチル基、ビスクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。好ましくは、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル基である。アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0078] (1) の記録材料において、発色性染料に対する成分 (C) の顕色剤の使用割合は、通常、発色性染料の1質量部に対し0.01~10質量部、好ましくは0.5~10質量部、さらに好ましくは1.0~5質量部の割合である。

また(1)の記録材料において、顕色剤に対する式(1)で表される化合物の使用割合は、通常、顕色剤の1質量部に対し0.01~10質量部、好ましくは0.1~2質量部、さらに好ましくは0.2~1質量部の割合である。

[0079] ((2) の記録材料)

(2) の記録材料は、(A) 発色性染料の少なくとも1種、(B) 前記式(X) で表される化合物、及び(C) 顕色剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料である。

式(X) 中、X及びYとしては、式(1) について挙げたものと同じものを挙げることができる。

式(X) で表される化合物のうち、2-メチルベンズヒドロールが好ましい。

[0080] (2) の記録材料に用いられる発色性染料としては、(1) の記録材料について挙げたものと同じものを挙げることができる。

[0081] (2) の記録材料に用いられる顕色剤は、特に限定されるものではないが、前記式(11)、式(111)、式(1V)、式(V)、式(V1) 又は

式 (V I I) で表される化合物の少なくとも 1 種であることが好ましい。これらの化合物としては、(1) の記録材料について挙げたものと同じものを挙げるができる。

このうち、式 (I I) で表される化合物としては、4, 4' - B P S、D - 8 及び D - 9 0 が好ましい。

[0082] (2) の記録材料において、発色性染料に対する顕色剤の使用割合は、通常、発色性染料の 1 質量部に対し 0. 0 1 ~ 1 0 質量部、好ましくは 0. 5 ~ 1 0 質量部、さらに好ましくは 1. 0 ~ 5 質量部の割合である。

また (2) の記録材料において、顕色剤に対する式 (X) で表される化合物の使用割合は、通常、顕色剤の 1 質量部に対し 0. 0 1 ~ 1 0 質量部、好ましくは 0. 1 ~ 2 質量部、さらに好ましくは 0. 2 ~ 1 質量部の割合である。

[0083] (記録材料の他の成分)

本発明の記録材料の中には、式 (I) 又は式 (X) で表される化合物と、発色性染料と、顕色剤化合物との他に、その他の公知の顕色剤、増感剤、画像安定剤、填料、分散剤、酸化防止剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ 1 種又は 2 種以上含有させることができる。発色性染料以外の成分の使用量は、それぞれ、発色性染料 1 質量部に対して、通常 0. 1 ~ 1 5 質量部、好ましくは 1 ~ 1 0 質量部の範囲である。

[0084] これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば、発色層の上部及び／又は下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層に含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包する形で、これらの層に含有させることができる。

[0085] 他の顕色剤としては具体的には例えば、次のものが例示できる。

ビスフェノール A、4, 4' - s e c - ブチリデンビスフェノール、4, 4' - シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3' - ジメチルブタン、2, 2' - ジヒドロキシジフェ

ニル、ペンタメチレンービス（4-ヒドロキシベンゾエート）、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2-ジ（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4, 4'-（1-フェニルエチリデン）ビスフェノール、4, 4'-エチリデンビスフェノール、（ヒドロキシフェニル）メチルフェノール、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル）プロパン、4, 4'-（1, 3-フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、4, 4'-（1, 4-フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸ブチル等のビスフェノール化合物；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ（4-ヒドロキシフェニルチオ）-3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニルチオ）ジエチルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物；4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類；安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-[2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ]サリチル酸等のサリチル酸類；サリチル酸亜鉛、ビス[4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸]亜鉛等のサリチル酸金属塩；4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類；2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類；トリブロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類；ヒドロキシアセトフェノン、p-

フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノーンモノベンジルエーテル、2,4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド、テトラシアノキノジメタン類、N-(2-ヒドロキシフェニル)-2-[(4-ヒドロキシフェニル)チオ]アセタミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[(4-ヒドロキシフェニル)チオ]アセタミド、4-ヒドロキシベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-メチルベンゼンスルホンアニリド、4,4'-ビス(4-メチル-3-フェノキシカルボニル)アミノフェニルウレイド))ジフェニルスルホン、3-(3-フェニルウレイド)ベンゼンスルホンアニリド、オクタデシルリン酸、ドデシルリン酸等が挙げられる。

[0086] 他の増感剤としては具体的には例えば、次のものが例示できる。

ステアリン酸アミド、ステアリン酸アニリド、又はパルチミン酸アミド等の高級脂肪酸アミド類；ベンズアミド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、アクリル酸アミド、エチレンビスアミド、オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミド等のアミド類；フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジベンジル等のフタル酸ジエステル類；シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、シュウ酸ジベンジルとシュウ酸ジ(4-クロロベンジル)の等量混合物、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)とシュウ酸ジ(4-メチルベンジル)の等量混合物等のシュウ酸ジエステル類；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等のビス(tert-ブチルフェノール)類；1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、1,2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、1,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン、1,3-フェノキシ-2-プロパノール、1,4-ジフ

エニルチオ-2-ブテン、1, 4-ジフェニルチオブタン、1, 4-ジフェノキシ-2-ブテン、1, 5-ビス(4-メトキシフェノキシ)-3-オキサペンタン、1, 3-ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンゾイルオキシメタン、4, 4'-エチレンジオキシ-ビス-安息香酸ジベンジルエステル、ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル、2-ナフチルベンジルエーテル、1, 3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 4-ジベンジルオキシナフタレン、1, 4-ジメトキシナフタレン、1, 4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェル、p-アリールオキシビフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、p-ベンジルオキシベンジルアルコール、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミン、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジ-m-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル；m-ターフェニル、p-ターフェニル等のターフェニル類；1, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン、4-アセチルビフェニル、ジベンゾイルメタン、トリフェニルメタン、1-ヒドロキシ-ナフトエ酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、β-ナフトエ酸フェニル、p-ニトロ安息香酸メチル、ジフェニルスルホン；炭酸ジフェニル、グアイアコールカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-α-ナフチルカーボネート等の炭酸誘導体；N-オクタデシルカルバモイルベンゼン、ジベンジルジスルフィド、ステアリン酸、アמידAP-1（ステアリン酸アミドとパルミチン酸アミドの7：3混合物）；ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等のステアリン酸塩類；パルミチン酸亜鉛、ベヘン酸、ベヘン酸亜鉛、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス等が挙げられる。

[0087] 画像安定剤としては、例えば、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン等のエポキシ基含有ジフェニルスルホン類；1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-[α -(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ]-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩（特に亜鉛塩）、2,2-メチレンビス（4,6-*t*-ブチルフェニル）フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物、2,2-ビス（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジブromoフェニル）プロパン、4,4'-スルホニルビス（2,6-ジブromoフェノール）、4,4'-ブチリデン（6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル）ブタン、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン等のヒンダードフェノール化合物、フェノールノボラック型化合物、エポキシレジン、UU（ケミプロ化成株式会社製顕色剤）等を挙げることができる。

なお、画像安定剤は好ましくは常温で固体であり、特に好ましくは融点が60℃以上であり、水に溶けにくい化合物である。

[0088] 填料としては、例えば、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメント、珪藻土、タルク、水酸化アルミニウム等を挙げることができる。これらの中でも、焼成カオリン、炭酸カルシウムを好適に例示することができる。填料の使用割合は、発色染料1質量部に対して0.1～15質量部、好ましくは1～10質量部である。また上記填料を混合して使用することも可能である。

[0089] 分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコールや、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ビニルアルコールなどの各種のケン化度、重合度のポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、デンプン、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、ポリスチレン及びそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂等を挙げることができる。

分散剤は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の溶媒中に乳化あるいはペースト状に分散させた状態で使用することも可能である。

[0090] 酸化防止剤としては、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]- α , α -ジメチルベンジル}フェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキ

シルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリス[{4-(1, 1-ジメチルエチル)-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル}メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス[{3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル}メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン等を挙げることができる。

[0091] 粘着防止剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を挙げることができる。

[0092] 消泡剤としては、例えば、高級アルコール系、脂肪酸エステル系、オイル系、シリコン系、ポリエーテル系、変性炭化水素系、パラフィン系等を挙げることができる。

[0093] 光安定剤としては、例えば、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ

-3' -tert-ブチル-5' -メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1'', 1'', 3'', 3''-テトラメチルブチル)フェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘプチル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルオクチル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルオクチル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘプチル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘキシル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘキシル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ

-4' - (1'' - エチルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、
 2 - [2' - ヒドロキシ - 4' - (1' - エチルオクチル) オキシフェニル
] ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 4' - (1'' - プロピル
 オクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ
 - 4' - (1'' - プロピルヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール
 、2 - [2' - ヒドロキシ - 4' - (1'' - プロピルヘキシル) オキシフェ
 ニル] ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス [4 - (1, 1, 3,
 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)
] フェノール、ポリエチレングリコールとメチル - 3 - [3 - t - ブチル -
 5 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル]
 プロピオネートとの縮合物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2' -
 エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート、エチル -
 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫
 外線吸収剤；ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバ
 ケート、コハク酸 - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル
) エステル、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル) マロン酸 - ビス (1, 2, 2,
 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) エステル等のヒンダードアミン
 系紫外線吸収剤；1, 8 - ジヒドロキシ - 2 - アセチル - 3 - メチル - 6 -
 メトキシナフタレン等を挙げることができる。

[0094] 蛍光増白剤としては、例えば、4, 4' - ビス [2 - アニリノ - 4 - (2
 - ヒドロキシエチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジニル - 6 - アミノ] ス
 チルベン - 2, 2' - ジスルホン酸 = ニナトリウム塩、4, 4' - ビス [2
 - アニリノ - 4 - ビス (ヒドロキシエチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジ
 ニル - 6 - アミノ] スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸 = ニナトリウム塩
 、4, 4' - ビス [2 - アニリノ - 4 - ビス (ヒドロキシプロピル) アミノ
 - 1, 3, 5 - トリアジニル - 6 - アミノ] スチルベン - 2, 2' - ジスル
 ホン酸 = ニナトリウム塩、4, 4' - ビス [2 - メトキシ - 4 - (2 - ヒド
 ロキシエチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジニル - 6 - アミノ] スチルベ

ン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-m-スルホアニリノ-4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]-4'-[2-m-スルホアニリノ-4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-p-スルホアニリノ-4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス [2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩等を挙げることができる。

[0095] (記録シート)

本発明の記録シートは、前記のいずれかの記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シートである。

[0096] 本発明の記録シートにおいて、式（I）又は式（X）で表される化合物は、発色性染料と顕色剤とを含有する発色層中に含有される。

[0097] 本発明の記録シートにおいて、式（I）で表される化合物としては、前記の（B）成分として挙げられたものと同じものを挙げることができる。この中で、1，1－ジフェニルエタノール、及び、式（X）で表される化合物を、好ましく挙げるができる。式（X）で表される化合物中では、2－メチルベンズヒドロールが特に好ましい。

[0098] 本発明の記録シートとしては、感熱記録紙や感圧複写紙を挙げることができ、好ましくは感熱記録紙である。感熱記録紙に使用する場合には、既知の使用方法と同様に行えばよく、例えば、式（I）又は式（X）により表される化合物の微粒子をポリビニルアルコールやセルロース等の水溶性結合剤の水溶液中に分散させた懸濁液、及び発色性染料の微粒子及び顕色剤の微粒子のそれぞれを同様に分散させた懸濁液を混合して、紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

[0099] 本発明の記録シートに使用する支持体は従来公知の紙、合成紙、古紙パルプ等の再生紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等を使用することができる。またこれらを組み合わせたものを支持体として使用することもできる。このうち紙を支持体とするものが好ましい。支持体の厚みには特に制限はないが、通常1～500 μ m程度である。

[0100] 紙を支持体に用いる場合は、そのまま紙に発色性染料分散液、顕色剤分散液、増感剤分散液、及び填料分散液を含有する分散液を塗布してもよいが、予め、アンダーコート層分散液を塗布して乾燥させた後、前記分散液を塗布してもよい。好ましくは、アンダーコート層分散液を塗布した後、前記分散液を塗布した方が発色感度が良好である。

アンダーコート層分散液は、支持体の表面の平滑性を向上させるために用いるのであって、特に限定されるものではないが、填料、分散剤、水が含まれる方がよく、具体的には、填料としては焼成カオリン又は炭酸カルシウム、分散剤としてはポリビニルアルコールが好ましい。

[0101] 支持体上に記録材料層を形成させる場合には、染料分散液、顕色剤分散液、増感剤分散液、填料分散液を含有する分散液を支持体に塗布して乾燥させる方法が好ましく、他に分散液をスプレー等で噴霧して乾燥させる方法、分散液に一定時間浸漬して乾燥させる方法等が挙げられる。また、塗布する場合には、手塗り、サイズプレスコーター法、ロールコーター法、エアナイフコーター法、ブレードコーター法、ブローコーター法、カーテンコーター法、コンマダイレクト法、グラビアダイレクト法、グラビアリバース法、リバース・ロールコーター法等が挙げられる。塗工量は、記録材料分散液の濃度にもよるが、乾燥後質量で通常 $0.1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

実施例

[0102] 以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は必ずしもこれだけに限定されるものではない。

なお、焼成カオリンは、Ansillex（登録商標）-93を使用した。また、下記に名称又は構造を示した化合物については、以下の各略称を使用する。

1, 1-ジフェニルエタノール 略称：DPE

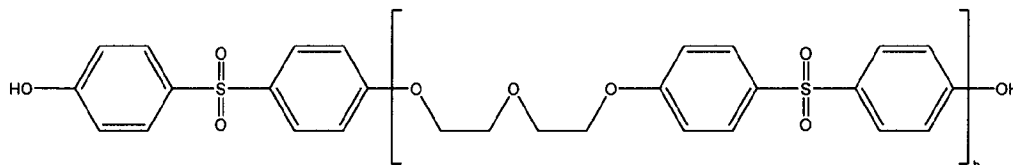
2-メチルベンズヒドロール 略称：MBH

1, 2-ビス（フェノキシ）エタン 略称：EGPE

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 略称：D-8

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン： 略称：4, 4'-BPS

[0103] [化22]

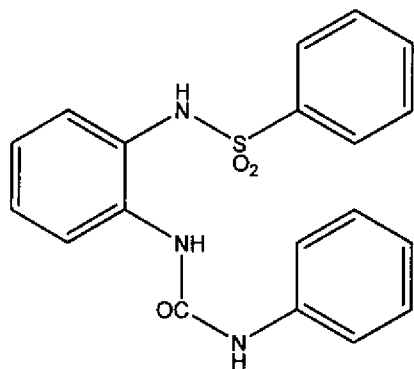


[0104] (bは1～6の整数。)

で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の混合物

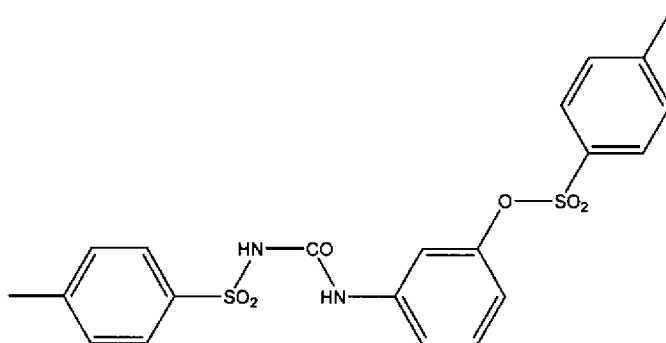
略称：D－90

[0105] [化23]



略称：顕色剤 1

[0106] [化24]



略称：P－201

[0107] 感熱記録紙の作製及び試験

1) 感熱記録紙の作製

[実施例 1～10、比較例 2、4、6、8、10]

染料分散液 (A 液)

3－ジ－n－ブチルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン 16 部

ポリビニルアルコール 10% 水溶液 84 部

顕色剤分散液 (B 液)

顕色剤 16 部

ポリビニルアルコール 10% 水溶液 84 部

填料分散液（C液）

焼成カオリン 27.8部

ポリビニルアルコール10%水溶液 26.2部

水 71部

増感剤分散液（D液）

増感剤 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液 84部

（部は質量部）

[0108] A～D液の各組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に磨砕して、A～D液の各成分の分散液を調製した。A液1質量部、B液2質量部、C液3質量部、D液1質量部を混合して発色層用塗布液とした。白色紙に、まずC液をワイヤーロッド（Webster社製、ワイヤーバーNO. 12）を使用して塗布・乾燥してアンダーコート層を作製した。次にアンダーコート層上に発色層用塗布液をワイヤーロッドを使用して塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した（発色層用塗布液は乾燥質量で約5.5g/m²）。

[0109] [比較例1、3、5、7、9]

染料分散液（A液）

3-ジエチルブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液 84部

顕色剤分散液（B液）

顕色剤 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液 84部

填料分散液（C液）

焼成カオリン 27.8部

ポリビニルアルコール10%水溶液 26.2部

水 71部

（部は質量部）

[0110] A～C液の各組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に磨砕して、A～C液の各成分の分散液を調製した。A液1質量部、B液2質量部、C液4質量部を混合して発色層用塗布液とした。白色紙に、まずC液をワイヤーロッド（Webster社製、ワイヤーバーNO. 12）を使用して塗布・乾燥してアンダーコート層を作製した。次にアンダーコート層上に発色層用塗布液をワイヤーロッドを使用して塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した（発色層用塗布液は乾燥質量で約 5.5 g/m^2 ）。

[0111] 評価サンプルと顕色剤及び増感剤の関係を表1に示した。

以下の試験では、実施例に用いられる2種の増感剤ごとに、対応する比較例とともに試験を実施した。

[0112]

[表1]

表 1. 評価サンプル一覧

評価サンプル	顕色剤	増感剤
比較例 1	顕色剤 1	—
比較例 2	顕色剤 1	EGPE
実施例 1	顕色剤 1	DPE
実施例 2	顕色剤 1	MBH
比較例 3	D-8	—
比較例 4	D-8	EGPE
実施例 3	D-8	DPE
実施例 4	D-8	MBH
比較例 5	D-90	—
比較例 6	D-90	EGPE
実施例 5	D-90	DPE
実施例 6	D-90	MBH
比較例 7	P-201	—
比較例 8	P-201	EGPE
実施例 7	P-201	DPE
実施例 8	P-201	MBH
比較例 9	4, 4' -BPS	—
比較例 10	4, 4' -BPS	EGPE
実施例 9	4, 4' -BPS	DPE
実施例 10	4, 4' -BPS	MBH

[0113] 2) 動的発色感度試験

各感熱記録紙の一部を切り取り、感熱紙発色試験装置（商品名：T H - P M H 型、大倉電機製）を使用して動的発色感度試験を行い、印字電圧 1 7 V、パルス幅 0. 9 5 m s 及び 1. 2 5 m s の両条件で発色させた後、その印字濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター：# 1 0 6）で測定した。

以上の結果を表 2 - 1 及び 2 - 2 に示す。

[0114]

[表2]

表 2 - 1

評価サンプル	動的発色感度	
	0.95ms	1.25ms
比較例 1	0.67	1.10
比較例 2	1.19	1.27
実施例 1	1.19	1.28
比較例 3	1.01	1.25
比較例 4	1.27	1.28
実施例 3	1.23	1.28
比較例 5	0.52	0.89
比較例 6	0.96	1.15
実施例 5	0.94	1.13
比較例 7	0.66	1.09
比較例 8	1.19	1.26
実施例 7	1.18	1.29
比較例 9	0.63	1.05
比較例 10	1.10	1.29
実施例 9	1.09	1.30

[0115]

[表3]

表 2 - 2

評価サンプル	動的発色感度	
	0.95ms	1.25ms
比較例 1	0.41	0.84
比較例 2	0.94	1.24
実施例 2	0.89	1.20
比較例 3	0.76	1.14
比較例 4	1.16	1.31
実施例 4	1.10	1.26
比較例 5	0.28	0.60
比較例 6	0.65	0.97
実施例 6	0.68	0.94
比較例 7	0.41	0.86
比較例 8	1.00	1.24
実施例 8	0.94	1.22
比較例 9	0.35	0.72
比較例 10	0.62	1.07
実施例 10	0.78	1.15

[0116] 表 2 - 1 及び 2 - 2 の結果から、本発明の記録シートは E G P E を増感剤とした場合と比較して遜色ない増感効果を発揮し、特に顕色剤として 4, 4' - B P S を用いる場合には、M B H は E G P E よりはるかに優れた増感効果を発揮することが判明した。

[0117] 3) 地肌の保存性試験

各評価サンプルに関して、試験前後の各試験紙について以下の各条件で保存性試験を行った。その結果を表 3 - 1 及び 3 - 2 に示した。

[0118] [試験前]

各感熱記録紙の一部を切り取り、地肌の光学濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター：# 1 0 6）で測定した。

[0119] [耐熱性試験]

各感熱記録紙の一部を切り取り、恒温器（商品名：DK-400、YAMATO製）中で80℃、90℃、100℃の各温度で24時間保持した。保持した後の地肌の光学濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター：#106）で測定した。

[0120] [耐水性試験]

各感熱記録紙の一部を切り取り、水中に浸漬し、25℃で7日後の地肌の光学濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター：#106）で測定した。

[0121] [表4]

表3-1

評価サンプル	試験前	地肌耐熱性			地肌耐水性
		80℃	90℃	100℃	
比較例1	0.06	0.08	0.11	0.12	0.04
比較例2	0.04	0.12	0.18	0.24	0.03
実施例1	0.05	0.13	0.15	0.15	0.03
比較例3	0.06	0.14	0.20	0.32	0.03
比較例4	0.07	0.27	0.52	0.70	0.02
実施例3	0.08	0.30	0.30	0.39	0.02
比較例5	0.05	0.07	0.21	0.45	0.05
比較例6	0.04	0.16	0.36	0.65	0.04
実施例5	0.05	0.29	0.31	0.44	0.05
比較例7	0.08	0.12	0.16	0.21	0.05
比較例8	0.07	0.20	0.32	0.36	0.03
実施例7	0.07	0.18	0.21	0.21	0.04
比較例9	0.10	0.13	0.18	0.19	0.02
比較例10	0.09	0.16	0.21	0.27	0.02
実施例9	0.08	0.15	0.18	0.21	0.02

[0122]

[表5]

表 3－2

評価サンプル	試験前	地肌耐熱性			地肌耐水性
		80℃	90℃	100℃	
比較例 1	0.06	0.06	0.07	0.08	0.05
比較例 2	0.05	0.09	0.14	0.25	0.04
実施例 2	0.06	0.11	0.15	0.19	0.04
比較例 3	0.06	0.10	0.14	0.29	0.04
比較例 4	0.06	0.24	0.55	0.80	0.04
実施例 4	0.08	0.38	0.45	0.76	0.04
比較例 5	0.04	0.05	0.13	0.41	0.05
比較例 6	0.04	0.12	0.29	0.65	0.05
実施例 6	0.05	0.31	0.40	0.59	0.05
比較例 7	0.06	0.09	0.12	0.22	0.05
比較例 8	0.06	0.24	0.37	0.45	0.04
実施例 8	0.07	0.25	0.38	0.39	0.04
比較例 9	0.11	0.09	0.08	0.11	0.03
比較例 10	0.09	0.10	0.14	0.21	0.03
実施例 10	0.08	0.14	0.16	0.21	0.03

[0123] 表 3－1 及び 3－2 から、本発明の記録シートは、試験前の発色がないことから地肌かぶりがなく、また増感剤として E G P E を用いた場合に比較して地肌耐熱性が良好であった。地肌耐水性も増感剤として E G P E を用いた場合に比較して遜色ない結果であった。

[0124] 4) 画像の保存性試験

各評価サンプルに関して、発色させた画像について以下の各条件で保存性試験を行った。その結果を表 4－1 及び 4－2 に示した。

[0125] [試験前]

各感熱記録紙の一部を切り取り、感熱紙発色試験装置（商品名： T H－P M H 型、大倉電機製）を使用し、印字電圧 1 7 V、パルス幅 1．8 m s の条件で発色させ、発色画像濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター： # 1

06) で測定した。

[0126] [耐熱性試験]

各感熱記録紙の一部を切り取り、試験前と同様にして飽和発色させた。次いで、恒温器（商品名：DK-400、YAMATO製）中で80℃、90℃、100℃の各温度で24時間保持した。試験後の光学濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター：#106）で測定した。

[0127] [耐水性試験]

各感熱記録紙の一部を切り取り、試験前と同様にして飽和発色させた。次いで、各試験紙を、25℃で7日間純水中に浸漬させた。試験後の光学濃度をマクベス反射濃度計（使用フィルター：#106）で測定した。

[0128] [表6]

表4-1

評価サンプル	試験前	画像耐熱性			画像耐水性
		80℃	90℃	100℃	
比較例1	1.27	1.29	1.23	0.86	1.02
比較例2	1.25	1.04	1.01	0.78	0.48
実施例1	1.28	1.27	1.22	0.85	1.10
比較例3	1.31	1.04	1.00	0.97	0.97
比較例4	1.23	0.95	0.93	0.91	0.43
実施例3	1.22	1.01	0.97	0.92	0.73
比較例5	1.09	1.08	1.12	1.06	1.00
比較例6	1.17	1.03	0.97	0.89	0.97
実施例5	1.18	1.14	1.13	1.05	1.01
比較例7	1.24	1.28	1.18	0.83	0.88
比較例8	1.26	1.01	0.95	0.71	0.57
実施例7	1.28	1.20	1.12	0.77	0.90
比較例9	1.28	1.28	1.29	1.18	0.88
比較例10	1.30	1.31	1.23	1.20	0.67
実施例9	1.33	1.34	1.35	1.28	0.96

[0129]

[表7]

表 4－2

評価サンプル	試験前	画像耐熱性			画像耐水性
		80℃	90℃	100℃	
比較例 1	1.21	1.24	1.21	1.13	0.92
比較例 2	1.28	1.29	1.27	1.14	0.62
実施例 2	1.27	1.28	1.27	1.13	1.04
比較例 3	1.28	1.33	1.32	1.30	0.91
比較例 4	1.30	1.29	1.28	1.25	0.45
実施例 4	1.29	1.30	1.28	1.26	0.88
比較例 5	0.92	0.96	1.03	1.05	0.83
比較例 6	1.10	1.08	1.07	1.03	0.90
実施例 6	1.09	1.06	1.07	1.03	0.92
比較例 7	1.20	1.25	1.21	1.05	0.85
比較例 8	1.27	1.26	1.21	1.04	0.68
実施例 8	1.26	1.25	1.20	1.02	0.88
比較例 9	1.16	1.17	1.15	1.10	0.80
比較例 10	1.25	1.27	1.28	1.26	0.83
実施例 10	1.24	1.29	1.28	1.25	0.95

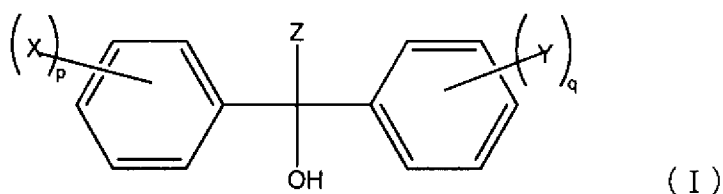
[0130] 表 4－1 及び表 4－2 の結果から、本発明の記録シートは、画像耐熱性は増感剤として E G P E を用いた場合に比較して遜色なかった。また E G P E を用いた場合には、顕色剤との組み合わせによっては耐水性に乏しいが、本発明の記録シートは、顕色剤の種類によらず優れた耐水性を発揮することが判明した。

請求の範囲

[請求項1] (A) 発色性染料の少なくとも1種、

(B) 下記式 (I)

[化1]

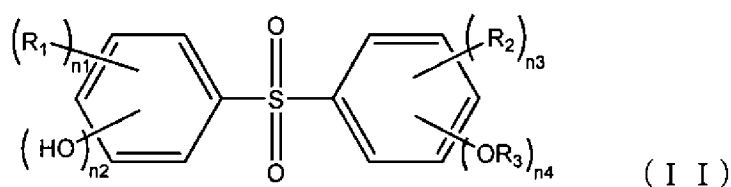


(式中、X及びYはそれぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基を表し、p及びqは互いに独立して、0～5のいずれかの整数を表し、Zは水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基を表す) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種、及び

(C) 顕色剤であって、

下記式 (II)

[化2]

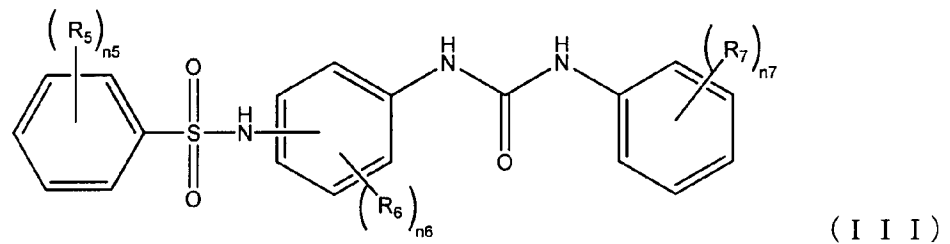


(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表し

、 n_1 は 0～4 のいずれかの整数を表し、 n_2 は 1 又は 2 を表し（ただし $n_1 + n_2$ は 1～5 のいずれかの整数である）、 n_3 は 0～5 のいずれかの整数を表し、 n_4 は 0 又は 1 を表し（ただし $n_3 + n_4$ は 0～5 のいずれかの整数である）、 R_3 は、水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基、又は置換基を有してもよいアリールスルホニル基）で表される化合物、

下記式（ⅠⅠⅠ）

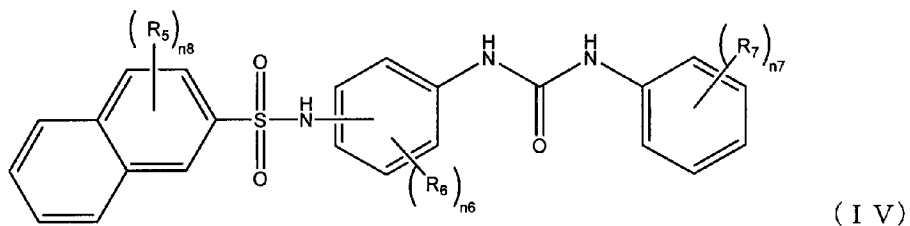
[化3]



（式中、 $R_5 \sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、 $N(R_8)_2$ 基（式中、 R_8 は水素原子、フェニル基、ベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す）、 $NHCO R_9$ （式中、 R_9 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す）、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいベンジル基を表し、 n_5 及び n_7 は、それぞれ独立して、1～5 のいずれかの整数を表し、 n_6 は、1～4 のいずれかの整数を表す）で表される化合物、

下記式（ⅠⅤ）

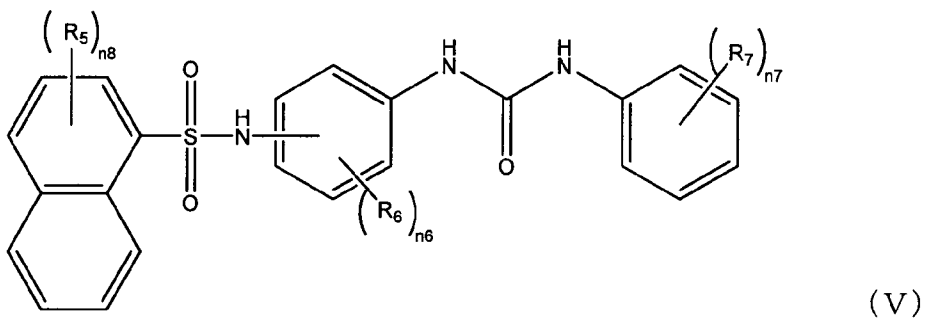
[化4]



(式中、 $R_5 \sim R_7$ は、式(III)における $R_5 \sim R_7$ と同じものを表し、 n_6 及び n_7 は、式(III)における n_6 及び n_7 と同じものを表し、 n_8 は、1～7のいずれかの整数を表す)で表される化合物、

下記式(V)

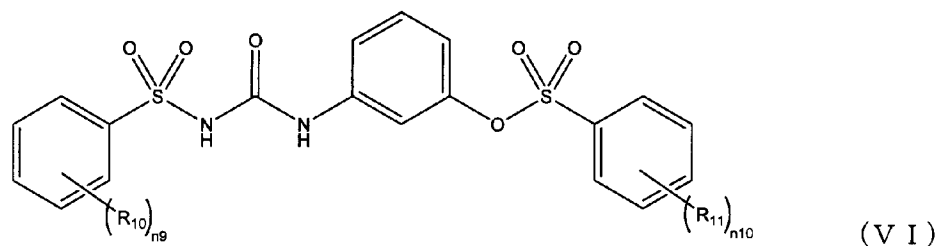
[化5]



(式中、 $R_5 \sim R_7$ は、式(III)における $R_5 \sim R_7$ と同じものを表し、 n_6 、 n_7 及び n_8 は、式(IV)における n_6 、 n_7 及び n_8 と同じものを表す)で表される化合物、

下記式(VI)

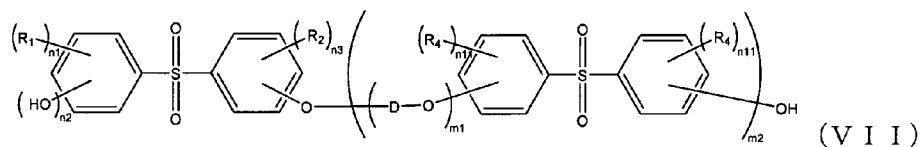
[化6]



(式中、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 n_9 及び n_{10} は、それぞれ独立して、 $0 \sim 5$ のいずれかの整数を表す)で表される化合物、及び

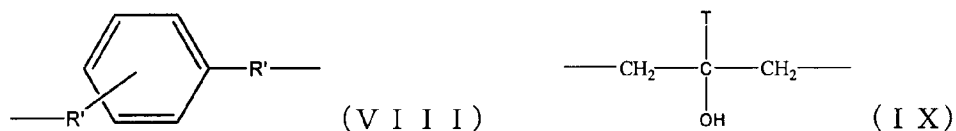
下記式 (VII)

[化7]



(式中、Dは直鎖、分枝又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基、又は下記式 (VIII) 又は式 (IX)

[化8]



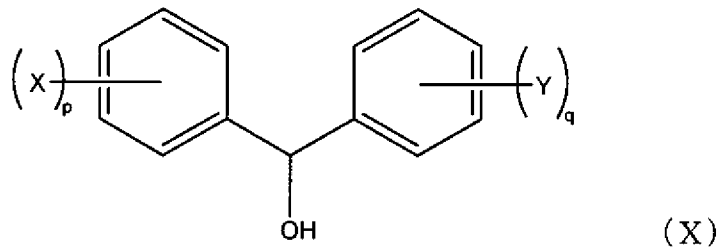
(式中、 R' はメチレン基又はエチレン基を表し、Tは水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す)を表し、 m_1 は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表し、 R_4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を表し、 n_{11} は、それぞれ独立して、 $0 \sim 4$ のいずれかの整数を表し、 m_2 は $1 \sim 6$ のいずれか

の整数を表す)で表される基を表し、 R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は式(11)における R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 と同じものを表す)で表される化合物、
 からなる群から選ばれる少なくとも1種、
 を含有することを特徴とする記録材料。

[請求項2] (A) 発色性染料の少なくとも1種、

(B) 下記式(X)

[化9]



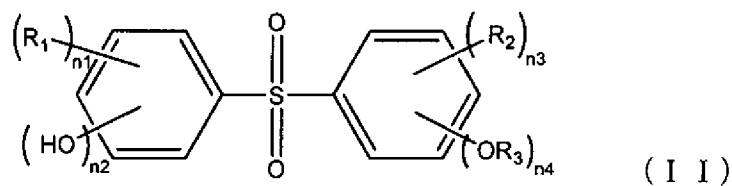
(式中、X及びYはそれぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ ハロアルケニル基を表し、 p 及び q は互いに独立して、0～5のいずれかの整数を表す)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種、及び

(C) 顕色剤の少なくとも1種

を含有することを特徴とする記録材料。

[請求項3] 顕色剤が、下記式(11)

[化10]

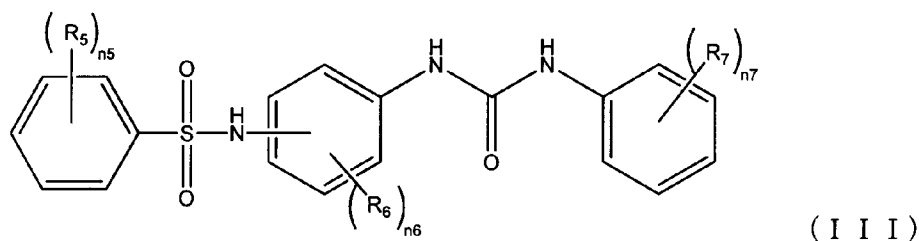


(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、置換基

を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表し、 n_1 は0～4のいずれかの整数を表し、 n_2 は1又は2を表し（ただし $n_1 + n_2$ は1～5のいずれかの整数である）、 n_3 は0～5のいずれかの整数を表し、 n_4 は0又は1を表し（ただし $n_3 + n_4$ は0～5のいずれかの整数である）、 R_3 は、水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基、又は置換基を有してもよいアリールスルホニル基）で表される化合物、

下記式（ⅠⅠⅠ）

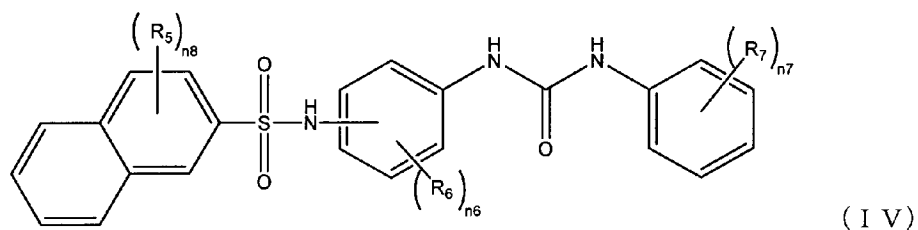
[化11]



（式中、 $R_5 \sim R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、 $N(R_8)_2$ 基（式中、 R_8 は水素原子、フェニル基、ベンジル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す）、 $NHCO R_9$ （式中、 R_9 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す）、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいベンジル基を表し、 n_5 及び n_7 は、それぞれ独立して、1～5のいずれかの整数を表し、 n_6 は、1～4のいずれかの整数を表す）で表される化合物、

下記式（ⅠⅤ）

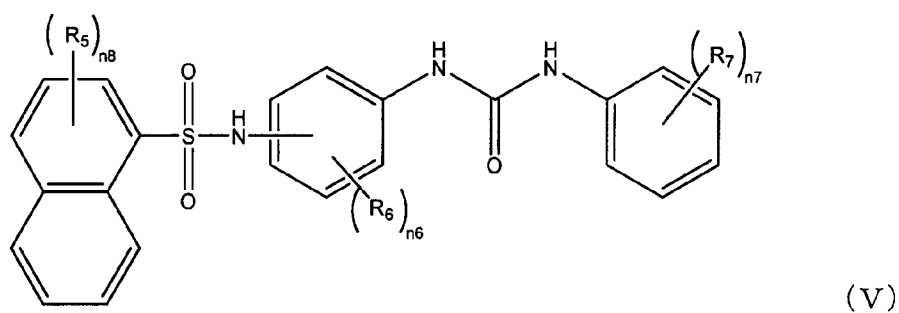
[化12]



(式中、 $R_5 \sim R_7$ は、式(III)における $R_5 \sim R_7$ と同じものを表し、 n_6 及び n_7 は、式(III)における n_6 及び n_7 と同じものを表し、 n_8 は、1～7のいずれかの整数を表す)で表される化合物、

下記式(V)

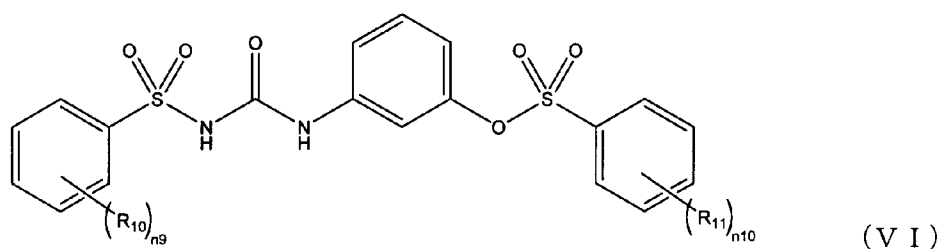
[化13]



(式中、 $R_5 \sim R_7$ は、式(III)における $R_5 \sim R_7$ と同じものを表し、 n_6 、 n_7 及び n_8 は、式(IV)における n_6 、 n_7 及び n_8 と同じものを表す)で表される化合物、

下記式(VI)

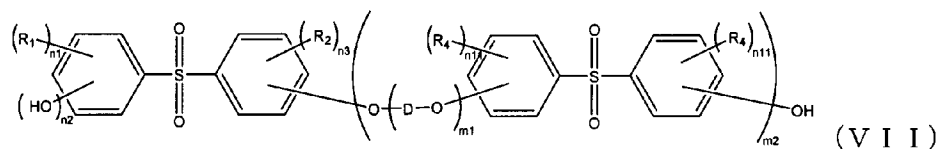
[化14]



(式中、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 n_9 及び n_{10} は、それぞれ独立して、 $0 \sim 5$ のいずれかの整数を表す)で表される化合物、及び

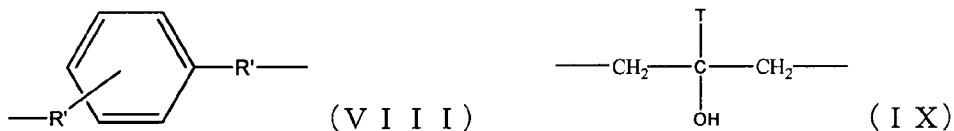
下記式 (VII)

[化15]



(式中、Dは直鎖、分枝又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基、又は下記式 (VIII) 又は式 (IX)

[化16]



(式中、 R' はメチレン基又はエチレン基を表し、Tは水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す)を表し、 m_1 は $1 \sim 6$ のいずれかの整数を表し、 R_4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を表し、 n_{11} は、それぞれ独立して、 $0 \sim 4$ のいずれかの整数を表し、 m_2 は $1 \sim 6$ のいずれか

の整数を表す)で表される基を表し、 R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は式(11)における R_1 、 R_2 、 n_1 、 n_2 及び n_3 と同じものを表す)で表される化合物、

からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項2記載の記録材料。

[請求項4] 発色性染料が、フルオラン系染料であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の記録材料。

[請求項5] 支持体上に請求項1～4のいずれかに記載の記録材料から形成される記録材料層を有することを特徴とする記録シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/337(2006.01)i, B41M5/327(2006.01)i, B41M5/333(2006.01)i, D21H27/00(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/337, B41M5/327, B41M5/333, D21H27/00, C09B11/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/080615 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 30 May 2014 (30.05.2014), claims; paragraph [0066] & US 2015/0284321 A1 paragraph [0098]; claims & EP 2923851 A1 & CN 104797429 A & KR 10-2015-0065884 A & TW 001429935 A	1, 4, 5 2, 3
X A	JP 2004-276593 A (Ricoh Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims; paragraph [0046] & US 2004/0171487 A1 paragraphs [0206], [0207]; claims & EP 1452334 A2 & CN 1524710 A	1, 4, 5 2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March 2016 (24.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-528752 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 30 September 2003 (30.09.2003), claims; paragraph [0039]; examples & US 2003/0139293 A1 paragraph [0043]; examples; claims & WO 2001/072527 A1 & EP 1268215 A1 & CN 1443117 A & CA 2401355 A1 & BR 0109540 A & CZ 20023546 A3 & AU 6013701 A	1, 4, 5
Y	JP 62-27176 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 February 1987 (05.02.1987), claims; page 2 (Family: none)	1, 4, 5
Y	JP 4-221680 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 August 1992 (12.08.1992), claims (Family: none)	1, 4, 5
X A	JP 61-182982 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 August 1986 (15.08.1986), claims; page 4, upper left column (Family: none)	2, 4, 5 1, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000404

Subject to be covered by this search:

Claims 1-5 relate to a recording material comprising a color-forming dye, etc., and involve any recording application. However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the recording materials which react to heat, described in the description. Claims 1-5 hence lack a support in the meaning of PCT Article 6.

Namely, since the compounds usable as (B) in claims 1-5 are for exhibiting a sensitizing effect in thermal recording, the recording material according to claims 1-5 which is not a "thermal recording material" is not technically fully supported.

Therefore, no search was made for the subject matter which does not relate to a "thermal recording material", because a meaningful search is impossible.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41M5/337(2006.01)i, B41M5/327(2006.01)i, B41M5/333(2006.01)i, D21H27/00(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41M5/337, B41M5/327, B41M5/333, D21H27/00, C09B11/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2014/080615 A1 (日本曹達株式会社) 2014.05.30, 特許請求の範囲, [0066] & US 2015/0284321 A1, [0098], 特許請求の範囲 & EP 2923851 A1 & CN 104797429 A & KR 10-2015-0065884 A & TW 001429935 A	1, 4, 5 2, 3
X A	JP 2004-276593 A (株式会社リコー) 2004.10.07, 特許請求の範囲, [0046] & US 2004/0171487 A1, [0206], [0207], 特許請求の範囲 & EP 1452334 A2 & CN 1524710 A	1, 4, 5 2, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 7 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-528752 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディングス インコーポレーテッド) 2003. 09. 30, 特許請求の範囲, [0039], 実施例 & US 2003/0139293 A1, [0043], 実施例, 特許請求の範囲 & WO 2001/072527 A1 & EP 1268215 A1 & CN 1443117 A & CA 2401355 A1 & BR 0109540 A & CZ 20023546 A3 & AU 6013701 A	1, 4, 5
Y	JP 62-27176 A (株式会社リコー) 1987. 02. 05, 特許請求の範囲, 第2頁 (ファミリーなし)	1, 4, 5
Y	JP 4-221680 A (株式会社リコー) 1992. 08. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4, 5
X A	JP 61-182982 A (富士写真フイルム株式会社) 1986. 08. 15, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄 (ファミリーなし)	2, 4, 5 1, 3

＜調査の対象について＞

請求項 1－5 は、発色性染料等を用いた記録材料に関し、任意の記録用途を包含するものであるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された感熱による記録材料のみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。すなわち、請求項 1－5 における (B) の化合物は、感熱記録時の増感効果を奏するものであって、「感熱記録材料」以外については、技術的に十分な裏付けがあるものではない。

したがって、「感熱記録材料」以外については、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。