

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

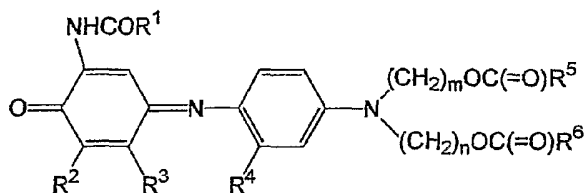
(10) 国際公開番号
WO 2004/103717 A1

- (51) 国際特許分類: B41M 5/38, 5/40, C09B 53/02 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007288 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 美織
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004) (ISHIDA, Mio) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市
(25) 国際出願の言語: 日本語 青葉区鴨志田町 1000 番地 三菱化学株式会社内
(26) 国際公開の言語: 日本語 Kanagawa (JP).
(30) 優先権データ: 特願2003-142911 2003 年 5 月 21 日 (21.05.2003) JP (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 号 Tokyo (JP). 1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本
(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

/ 続葉有 /

(54) Title: INDOANILINE DYE FOR THERMAL TRANSFER RECORDING, AND THERMAL TRANSFER RECORDING INK AND THERMAL TRANSFER RECORDING SHEET USING SAME

(54) 発明の名称: 感熱転写記録用インドアニリン系色素、並びにそれを用いた感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シート



(I)

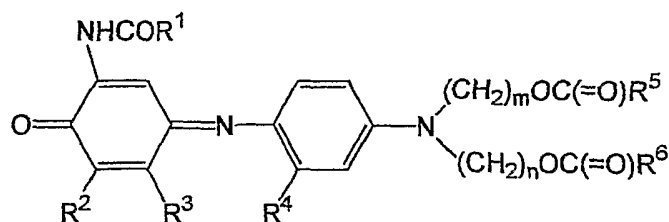
(57) Abstract: A dye for thermal transfer recording is disclosed which enables to obtain a recorded matter having excellent hue, color density and light fastness. A thermal transfer recording ink and a thermal transfer recording sheet respectively using such a dye are also disclosed. The dye for thermal transfer recording is represented by the following

general formula (I): (wherein the symbols are as defined in the description). The thermal transfer recording ink and the thermal transfer recording sheet use the dye.

(57) 要約:

記録物の色相、色濃度、及び耐光性に優れた感熱転写記録用色素、これを用いた感熱転写記録用インク、及び感熱転写記録用シートを提供する。

下記一般式 (I) (式中の符号は、本文中に定義される) で示される感熱転写記録用色素、並びにそれを用いた感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シート。



(I)



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

感熱転写記録用インドアニリン系色素、並びにそれを用いた感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シート

技術分野

本発明は、感熱転写記録、特に色素転写型感熱転写記録に使用される色素、並びにそれを用いた感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シートに関するものである。

背景技術

色素転写型感熱転写記録は、ベースフィルム上に熱移行性の色素を含む色材層を有する感熱転写記録用シートと色素受容層を表面に有する受像シートとを重ね合わせ、感熱転写記録用シートを加熱して感熱転写記録用シート中の色素を受像シートに転写することにより記録を行うものである。この記録方法は、加熱エネルギーの大きさで色素の転写量を制御することにより、階調表現を容易に行うことができるため、ビデオプリンターなどのフルカラー画像記録用に用いられている。

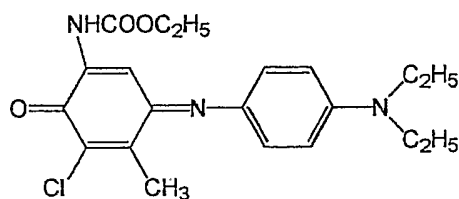
このような色素転写型感熱転写記録においては、感熱転写記録用シートに用いられる色素が、転写記録のスピード、記録物の画質、保存安定性などに大きな影響を与えることが知られている。したがって、色素転写型感熱転写記録に用いられる色素は、以下のような条件を満たすことが必要である。

- ① 熱記録ヘッドの作動条件で容易に昇華及び／又は熱拡散すること。
- ② 熱記録ヘッドの作動条件で熱分解しないこと。
- ③ 色再現上、好ましい色相を有すること。
- ④ 分子吸光係数が大きいこと。
- ⑤ 熱、光、湿気、薬品などに対して安定であること。
- ⑥ 合成が容易であること。
- ⑦ インク化適性が優れていること。
- ⑧ 安全性上問題のないこと。

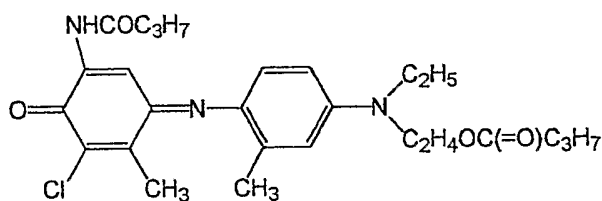
感熱転写記録に用いられるシアン系色素としては、インドアニリン系色素が広く

用いられており、特許文献 1 ～ 5 には種々の感熱転写記録用インドアニリン系色素が記載されている。

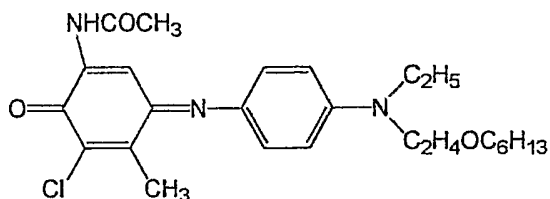
例えば、特許文献 1 には下記構造式で表される色素が具体的に開示されている。



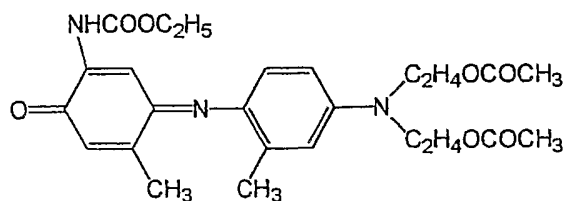
特許文献 2 には下記構造式の色素が具体的に開示されている。



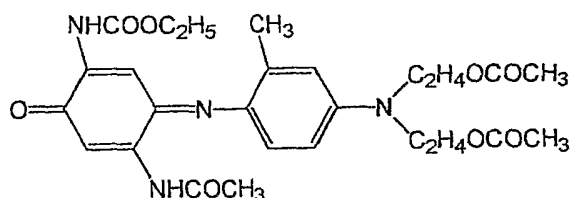
特許文献 3 には下記構造式の色素が具体的に開示されている。



特許文献 4 には下記構造式の色素が具体的に開示されている。



特許文献 5 には下記構造式の色素が具体的に開示されている。



ところで、近年、更に記録物の転写濃度や耐光性などに優れる色素が要求されるようになってきた。しかしながら、特許文献 1～5 に具体的に記載されている色素又は色素混合物ではいずれもこれらの要求を満たすことができず、より優れた性質を有する感熱転写記録用色素、特に、色相及び色濃度に優れ、耐光性の良好な色素の出現が望まれている。

特許文献 1： 特開昭 61-31292 号公報

特許文献 2： 特開昭 61-35994 号公報

特許文献 3： 特開平 4-284294 号公報

特許文献 4： 特開平 5-8562 号公報

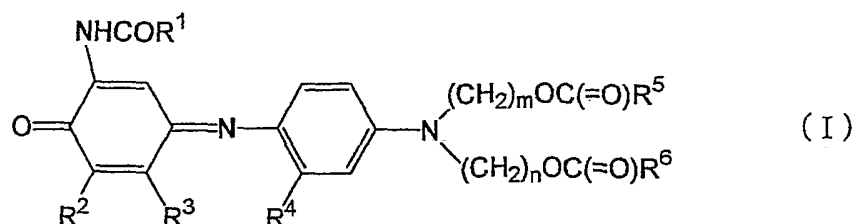
特許文献 5： 特開平 5-169859 号公報

発明の開示

本発明は、感熱転写記録用色素に要求される前記条件、特に記録物の色相、色濃度、及び耐光性の条件を満たす感熱転写記録用色素、並びにこれを用いた感熱転写記録用インク、及び感熱転写記録用シートを提供することを課題とする。

本発明者は、鋭意検討した結果、インドアニリン系化合物において、2つの環の特定の位置にそれぞれ置換基を有し、かつイミノ基の p 位のジアルキルアミノ基の両方のアルキル基がアシルオキシ基で置換された構造の色素を用いることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記一般式 (I)



(式中、 R^1 はアルキル基、アルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表し、 R^2 はハロゲン原子を表し、 R^3 はアルキル基を表し、 R^4 はアルキル基又はアルコキシ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立してアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表す。 m 及び n はそれぞれ独立して 1～3 の整数を表す。)

で示される感熱転写記録用色素、並びにそれを用いた感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シート、に存する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る感熱転写記録用色素は、前記一般式 (I) で表されるものである。

本発明の色素は、 R^2 にハロゲン原子を導入し、かつ、イミノ基の p 位のジアルキルアミノ基に 2 つのアシルオキシ基を置換させ、これを組み合わせた点を特徴とするものであり、一般式 (I) における R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 としては、公知のインドアニリン系色素において知られている置換基の範囲のものを用いることができる。

具体的には、 R^1 は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基及び 2-エチルヘキシル基等の炭素数 1～10 のアルキル基が挙げられる。これらのうち、炭素数 1～4 のアルキル基、特にメチル基又はエチル基が好ましい。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、イソプロピルオキシ基、 n -ブトキシ基、イソブチルオキシ基、 t -ブチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の炭素数 1～10 のアルコキシ基が挙げられる。これらのうち、炭素数 1～4 のアルコキシ基、特にメトキシ

基又はエトキシ基が好ましい。

R^2 は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子を表す。これらのうち塩素原子又は臭素原子、特に塩素原子が好ましい。

R^3 は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。これらのうち、炭素数1～4のアルキル基、特にメチル基又はエチル基が好ましい。

R^4 は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。これらのうち、炭素数1～4のアルキル基、特にメチル基又はエチル基が好ましい。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、イソプロピルオキシ基、 n -ブトキシ基、イソブチルオキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。これらのうち、炭素数1～4のアルコキシ基、特にメトキシ基又はエトキシ基が好ましい。

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコシアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。これらのうち、炭素数1～4、特にメチル基、エチル基、 n -プロピル基又はイソプロピル基が好ましい。アルコシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、 n -プロポキシエチル基、イソプロピルオキシエチル基、 n -ブトキシプロピル基、イソブチルオキシエチル基、 t -ブトキシエチル基、 n -プロポキシブチル基等の炭素数2～15のアルコシアルキル基が挙げられる。これらのうち、炭素数2～4のアルコシアルキル基、特にメトキシエチル基、エトキシ

エチル基又はメトキシプロピル基が好ましい。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、イソプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブチルオキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシルオキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。これらのうち炭素数1～4のアルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基又はイソプロピルオキシ基が好ましい。

*m*及び*n*は、それぞれ独立して1～3の整数を表すが、共に2であるのが好ましい。

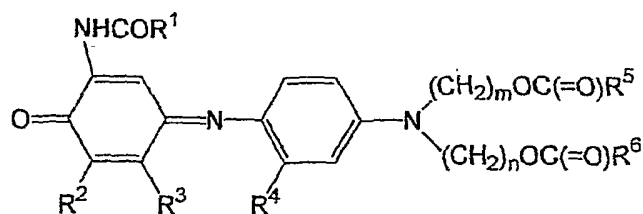
本発明の色素は、通常、水又は有機溶媒に可溶のものである。一般に、インドアニリン系色素では、 R^1 、 R^5 及び R^6 の炭素数が大きくなるほど感熱転写記録用インクに用いる媒体への溶解性が高くなり、転写濃度が低くなる傾向がみられる。本発明者の検討によれば、感熱転写記録用インクに用いる媒体への溶解性と転写濃度とが両立するのは、 R^1 、 R^5 及び R^6 の炭素数の合計が好ましくは4以上7以下であり、特に好ましくは、4以上6以下である。従って、 R^1 、 R^5 及び R^6 の炭素数の合計をこの範囲内とするのが好ましい。

したがって、本発明に係る感熱転写記録用色素としては、 R^1 がメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基又はトリフルオロメチル基を表し、 R^2 が塩素原子を表し、 R^3 がメチル基又はエチル基を表し、 R^4 はメチル基、エチル基又はメトキシ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシ基、エトキシ基又はトリフルオロメチル基を表し、かつ、*m*及び*n*はそれぞれ2を表すものが好ましい。

本発明においては、一般式(I)で表される色素を用いる限りにおいて、本発明の効果を達成することができるが、本発明の効果を十分に発現させるためには色素の分子量が、通常800以下、特に700以下、とりわけ400～600であることが好ましい。本発明の色素はシアン系の色調を示すが、その色素の最大吸収波長($\lambda_{\max}$)は、通常、600～750 nmである。

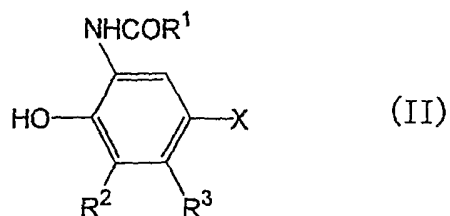
本発明に係る色素のいくつかを表1に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

表 1

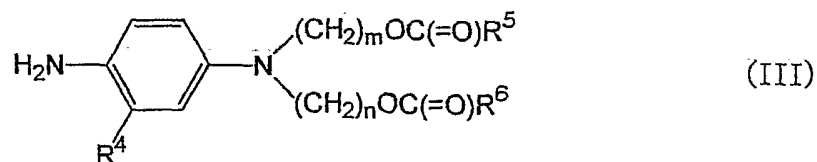


No.	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	m	n
1	i-C₃H₇	Cl	CH₃	CH₃	CH₃	CH₃	2	2
2	C₂H₅	Cl	CH₃	CH₃	CH₃	CH₃	2	2
3	n-C₃H₇	Cl	CH₃	CH₃	CH₃	CH₃	2	2
4	CH₃	Cl	CH₃	CH₃	C₂H₅	C₂H₅	2	2
5	CF₃	Cl	CH₃	CH₃	CH₃	CH₃	2	2
6	CH₃	Cl	C₂H₅	CH₃	i-C₃H₇	i-C₃H₇	2	2
7	n-C₄H₉	Br	CH₃	CH₃	CF₃	CF₃	2	2
8	OCH₃	Cl	CH₃	OCH₃	C₂H₄OCH₃	C₂H₄OCH₃	2	2
9	OC₂H₅	Cl	C₂H₅	CH₃	n-C₃H₇	n-C₃H₇	1	1
10	O-i-C₃H₇	Cl	t-C₄H₉	CH₃	CH₃	CH₃	2	2
11	CH₃	F	CH₃	CH₃	C₃H₆OCH₃	C₃H₆OCH₃	2	2
12	O-n-C₃H₇	Cl	CH₃	OC₂H₅	CF₃	CF₃	2	2
13	CH₃	Cl	CH₃	C₂H₅	CH₃	CH₃	3	3
14	i-C₃H₇	Cl	CH₃	t-C₄H₉	CH₃	C₂H₅	2	2
15	CF₃	Cl	CH₃	CH₃	C₂H₅	C₂H₅	2	2
16	CF₃	Cl	C₂H₅	CH₃	C₂H₅	C₂H₄OC₂H₅	2	2
17	i-C₄H₉	Cl	CH₃	CH₃	OCH₃	OCH₃	2	2
18	CH₃	Cl	CH₃	CH₃	OC₂H₅	OC₂H₅	2	2

本発明の一般式 (I) で表される色素の製造方法としては、下記一般式 (II) で表されるフェノール類と一般式 (III) で表されるアニリン類とを硝酸銀等の酸化剤の存在下で反応させる方法が挙げられる (特許文献 1 参照)。

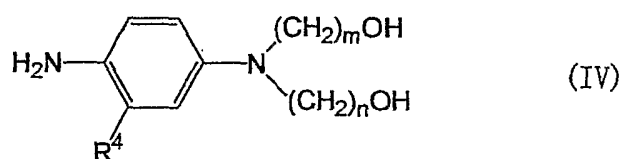


(式中、R¹、R²及びR³は一般式 (I) と同じ意味を表す。Xは水素原子又は塩素原子を表す。)

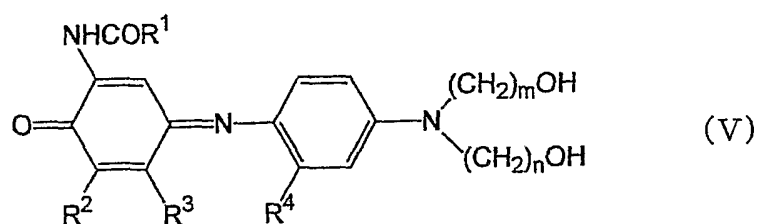


(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 及び n は一般式 (I) と同じ意味を表す。)

また、一般式 (I) で表される色素は、前記フェノール類 (II) と下記一般式 (IV) で表されるアニリン類とを反応させて一般式 (V) で表されるインドアニリン系化合物とし、この2つの水酸基をそれぞれアシル化することによっても製造することができる (特許文献3 参照)。



(式中、 R^4 、 m 及び n は一般式 (I) と同じ意味を表す。)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び n は一般式 (I) と同じ意味を表す。)

本発明の色素を用いて感熱転写記録用インクを調製するには、常法に従い、色素を適当な媒体に結着剤と共に溶解又は分散すればよい。

媒体としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類；トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族類；酢酸

エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどの塩素系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶剤等の有機溶剤及び水を挙げることができる。これらの溶剤は1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。インク中に、色素が0.5～20重量%、特に1～15重量%、とりわけ2～15重量%となるように用いるのが好ましい。感熱転写記録用インクは、本発明の効果を妨げない範囲で、他の色素とを混合したものを上記媒体に溶解又は分散させることにより調製してもよい。

結着剤としては、セルロース系、アクリル酸系、澱粉系、エポキシ系などの水溶性樹脂；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、エチルセルロース、アセチルセルロース、ポリエステル、AS樹脂、フェノキシ樹脂などの有機溶剤に可溶性の樹脂が挙げられる。これらの結着剤は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。感熱転写記録用インク中の結着剤：色素の比率が、重量比で1：2～2：1となるように用いるのが好ましい。

また、本発明の感熱転写記録用インクには、必要に応じて有機、無機の非昇華性微粒子、分散剤、帯電防止剤、消泡剤、酸化防止剤、粘度調製剤などの添加剤を添加することもできる。インク中に含まれるこれら添加剤の上限値は、通常5重量%以下であり、3重量%以下が好ましい。また、添加剤の下限値は、通常0.01重量%以上であり、0.5重量%以上が好ましい。

感熱転写記録用シートを調製するには、常法に従って、この感熱転写記録用インクを基材上に塗布し乾燥することにより、基材上に色材層を形成させればよい。

基材となるベースフィルムとしては、例えば、コンデンサー紙、グラシン紙のような薄葉紙；ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミドのような耐熱性の良好なプラスチックのフィルムが挙げられる。ベースフィルムの厚さとしては、3～50 μm が好ましい。これらのベースフィルムのうち、ポリエチレンテレフタレートフィルムが、機械的強度、耐溶剤性、経済性などから好ましい。

感熱転写記録用インクは、例えばグラビアコーター、リバースロールコーター、

ロッドコーター、エアドクタコーター等を使用して、上記ベースフィルムへ塗布すればよい。インクは、色材層の乾燥後の厚さが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲となるように塗布するのが好ましい。

本発明の感熱転写記録用シートの加熱手段としては、通常、サーマルヘッド、赤外線、レーザー光などが用いられる。また、ベースフィルムそのものに電気を流すことによって発熱する通電発熱フィルムを用いて、通電型感熱転写記録用シートとして用いることもできる。

なお、ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて作製した感熱転写記録用シートをサーマルヘッドで加熱すると、サーマルヘッドの走行性が不十分となることがある。このような場合には、色材層の反対面にアミノ変性シリコン化合物、カルボキシ変性シリコン化合物等の変性シリコン化合物などの潤滑剤；シリカ等の滑性の高い耐熱性微粒子；界面活性剤；アクリル系樹脂等の結着剤などを含む耐熱性樹脂層等を、適宜、設けることにより、サーマルヘッドの走行性を改良することができる。この耐熱性樹脂層の厚みとしては、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

感熱転写記録では、通常、イエロー、マゼンタ、シアンの3色、又はブラックを加えた4色の感熱転写記録用シートについて感熱転写記録操作を繰り返すことにより、カラー印刷が行われる。得られた画像の色相は、CIE L A B空間におけるL*値、a*値、b*値で表される。類似の色濃度及びL*値を有する画像について、a*値及びb*値を測定することにより色相を比較することができる。

本発明によれば、カラー画像の色再現上、シアン色の色相として好ましい色相、すなわち、D50光源を用いて2度視野角に設定した色濃度1.0におけるa*値が -6.0 以上 -2.0 以下、特に -5.5 以上 -2.5 以下であり、b*値が -5.0 以上 -5.0 以下、特に -4.5 以上 -1.0 以下を達成することができる。なお、これらの数値は、印刷工業に用いられるカラープルーフインクの色基準SWOP (Specifications Web Offset Publications)を満たすものである。また、本発明によれば、得られた記録物を分光測色計で測定した場合の色濃度が1.2以上であり、カラー画像の色再現上シアン色として好ましい色濃度を達成することができる。更に、この記録物は、耐光性試験の前後で行ったCIE L A B色差が1.4以下という、優れた耐光性を有するものである。なお、色濃度、色相及び耐光性は以下により測定した。

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、色濃度、色相及び耐光性は以下により測定した。

(色相)

色濃度約 1.0 の記録物について、D50 光源を用いて 2 度視野角に設定し測定した a^* 値が -5.5 以上 -2.5 以下であり、かつ、 b^* 値が -4.5 以上 -1.0 以下であるものは○とし、上記○の範囲外ではあるが、 a^* 値が -6.0 以上 -2.0 以下、かつ、 b^* 値が -5.0 以上 -5 以下に入っているものを△とした。(色濃度)

感熱転写記録用シートをデジタルカラープリンタ(「P-330N」、オリンパス光学工業社製)の専用プリントバックオーバーコートセット P-60NOC のインクリボンとつなぎ合わせ、P-60NOC 記録紙にデジタルカラープリンタで階調画像を記録し、記録物の最高印字濃度の色濃度を分光測色計(「SPM-50」、グレッグ社製)を用いて測定した。

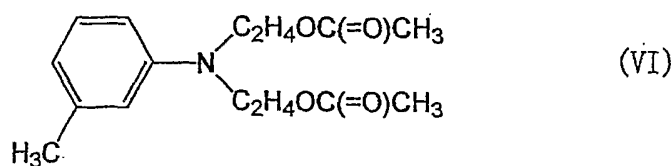
(耐光性)

この記録物(色濃度約 1.0 のもの)について、キセノンウエザオメーター(「Ci4000」、アトラス社製)を用いて 80 時間耐光性試験を実施し(ブラックパネル温度: $58 \pm 3^\circ\text{C}$)、試験前後の記録物の CIELAB 色差(ΔE)を測定した。

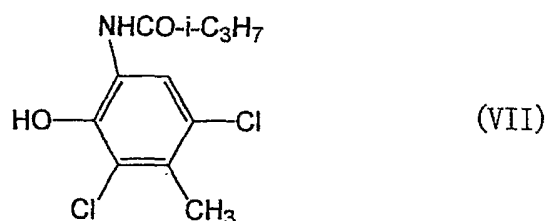
実施例 1

(a) 色素の合成例

下記式で表される m -トルイジン誘導体(VI) 3.18 g、水 12 mL 及び濃塩酸 2.9 mL の混合液に、 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ で、亜硝酸ソーダ 0.87 g の水溶液 3 mL を滴下し、同温度で 2 時間攪拌した。この反応液に水 7 mL 及び濃塩酸 7 mL を添加し、次いで 20°C 以下で亜鉛粉末 3.56 g を添加し 30 分攪拌した後、固形分を濾別することにより 4-N, N-ジ(2-アセトキシエチル)アミノ- o -トルイジン水溶液を調製した。



o-アミノフェノール誘導体 (VII) 3.0 g、アセトン 57 mL 及び 28% アンモニア水 10 mL の混合液に、0～5℃で、過硫酸アンモニウム 2.6 g の水溶液 10 mL と、前記 4-N, N-ジ (2-アセトキシエチル) アミノ-o-トルイジン水溶液とを同時に滴下し、0～5℃で2時間攪拌した。析出した結晶を濾別し水洗し、乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、表1のNo. 1の色素0.4 gを得た。このものはマスペクトルで m/z : 444のピークを有していた。融点は91.1℃であり、アセトン中での吸収スペクトル測定で $\lambda_{\max}$ 629 nm、分子吸光係数21000を示した。



(b) インクの調製例

(a) の色素 6.0 重量部、フェノキシ樹脂 (「PKHJ」、ユニオンカーバイド社製) 10 重量部、及びテトラヒドロフラン 90 重量部を混合し、超音波洗浄機で 30 分間処理して感熱転写記録用インクを調製した。

(c) 感熱転写記録用シートの作製例

(b) の感熱転写記録用インクを、ワイヤバーを用いてポリエチレンテレフタレートフィルム (6 μ m 厚) 上に塗布し、乾燥することにより乾燥膜厚約 1 μ m の色材層を形成させた。次いで、このポリエチレンテレフタレートフィルムの背面にアクリル樹脂 (「BR-80」、三菱レイヨン社製) 10 重量部、アミノ変性シリコンオイル (「KF393」、信越化学工業社製) 1 重量部、及びトルエン 89 重量部からなる液を塗布し、乾燥して乾燥膜厚約 1 μ m の耐熱性樹脂層を形成させることにより感熱転写記録用シートを作製した。記録物の評価結果を表2に示す。

実施例 2～4

実施例1において、表1の色素No. 1に代えて、表1の色素No. 2、No. 3、No. 5を用いた以外は実施例1と同様にして、感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シートを製造した。評価結果を表2に示す。

比較例 1～5

実施例 1 において、表 1 の色素 No. 1 に代えて、下記構造式で表される色素 A (特許文献 1 の実施例 No. 2-52 の色素)、色素 B (特許文献 2 の実施例 No. 2-56 の色素)、色素 C (特許文献 3 の実施例 1 の染料 1)、色素 D (特許文献 4 の実施例 15 の色素)、色素 E (特許文献 5 の実施例 10 の色素) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シートを製造した。評価結果を表 2 に示す。

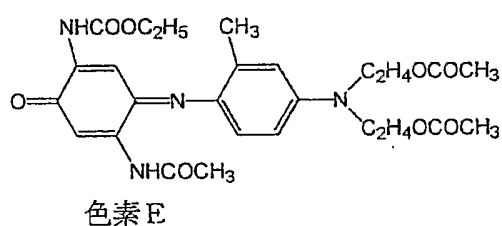
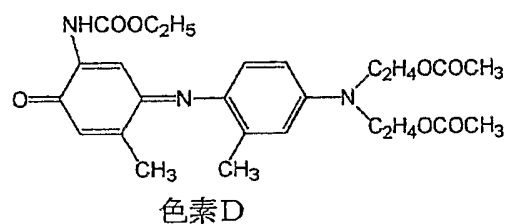
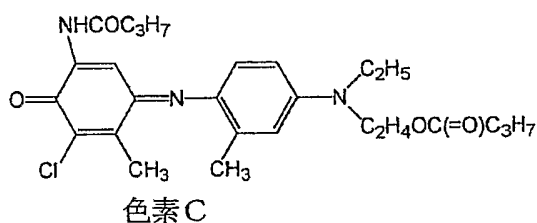
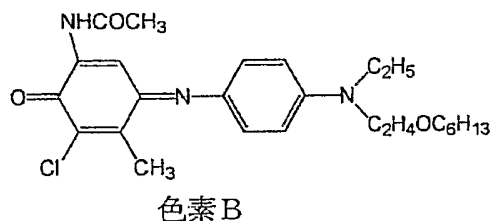
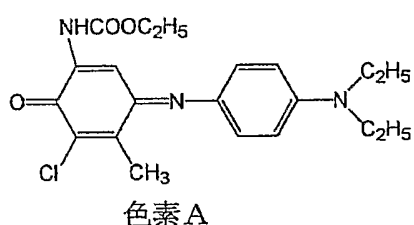


表 2

	色素	$\lambda_{\max}$ (nm)	色相	色濃度	耐光性
実施例 1	1	629	○	1.37	11.7
実施例 2	2	630	○	1.46	11.5
実施例 3	3	630	○	1.38	10.6
実施例 4	5	653	○	1.23	12.9
比較例 1	A	—	○	1.67	26.0
比較例 2	B	—	○	1.45	28.0
比較例 3	C	641	○	1.42	15.0
比較例 4	D	—	○	1.78	48.9
比較例 5	E	—	△	1.03	25.8

実施例 5

実施例 1 において、(b) の感熱転写記録用インクに代えて、(a) の色素 6.0 重量部、AS 樹脂 (「デンカ AS-S」、電気化学工業社製) 10 重量部、トルエン 70 重量部及びテトラヒドロフラン 10 重量部を混合し、超音波洗浄機で 30 分間処理して調製したインクを用いた以外は実施例 1 と同様にして、感熱転写記録用シートを製造した。上記の方法により、記録物の色濃度、耐光性を評価したところ、いずれも良好であった。

上記の実施例と比較例の対比から、本発明の色素は、実用上十分な転写感度と考えられる 1.2 以上の色濃度を確保するとともに、従来の色素に比べて、耐光性の非常に優れたものである。随って、本発明によれば、色相、色濃度、耐光性の面で総合的に優れた色素を提供することができる。

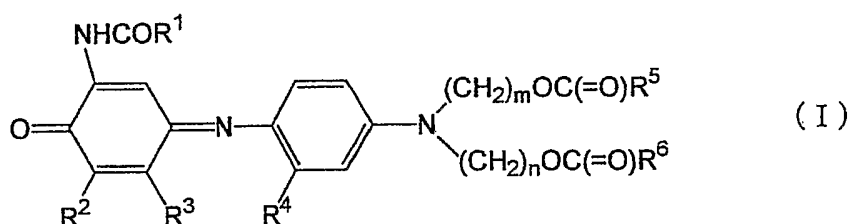
産業上の利用可能性

本発明によれば、感熱転写記録用色素に要求されるすべての特性において総合的に優れた性能を有し、しかも感度が高く、記録濃度が高く、記録物の色調が鮮明で、安定性が高い感熱転写記録用色素、並びにそれを用いた感熱転写記録用インク及び感熱転写記録用シートが提供される。

なお、本発明の明細書の開示として、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許特願２００３－１４２９１１号（２００３年５月２１日に日本特許庁に出願）の全明細書の内容をここに引用し取り入れるものである。

請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で示される感熱転写記録用インドアニリン系色素。



- (式中、 R^1 はアルキル基、アルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表し、 R^2 はハロゲン原子を表し、 R^3 はアルキル基を表し、 R^4 はアルキル基又はアルコキシ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立してアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表す。 m 及び n はそれぞれ独立して 1 ～ 3 の整数を表す。)
2. R^2 が、塩素原子であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱転写記録用色素。
3. R^5 及び R^6 が、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の感熱転写記録用色素。
4. R^1 が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、かつ、 R^4 が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を表すことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の感熱転写記録用色素。
5. R^1 、 R^5 及び R^6 の炭素数の合計が 4 以上 7 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の感熱転写記録用色素。
6. m 及び n がそれぞれ 2 を表すことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記

載の感熱転写記録用色素。

7. 請求項1乃至6のいずれかに記載の感熱転写記録用色素及び有機溶剤を含有することを特徴とする感熱転写記録用インク。
8. インク中に色素が、0.5～20重量%含まれる請求項7に記載の感熱転写記録用インク。
9. 基材上に、請求項1乃至6のいずれかに記載の感熱転写記録用色素及び結着剤を含む色材層を有することを特徴とする感熱転写記録用シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B41M5/38, B41M5/40, C09B53/02

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)

Int.Cl.⁷ B41M5/38, B41M5/40, C09B53/02

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-100417 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims; table 1 (Family: none)	1-9
A	JP 5-131765 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 May, 1993 (28.05.93), Full text & US 5369078 A & EP 0550817 A2	1-9
A	JP 5-8562 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 19 January, 1993 (19.01.93), Full text (Family: none)	1-9

☒ 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

"T" 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

04 August, 2004 (04.08.04)

Date of mailing of the international search report

24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-219693 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 03 September, 1990 (03.09.90), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/38, B41M5/40, C09B53/02

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 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/38, B41M5/40, C09B53/02

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 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004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)

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 請求の範囲の番号
X	JP 9-100417 A (三菱化学株式会社) 1997. 04. 15, 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-131765 A (大日本印刷株式会社) 1993. 05. 28, 全文 & US 5369078 A & EP 0550817 A2	1-9
A	JP 5-8562 A (三井東圧化学株式会社) 1993. 01. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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、国際出願日以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

04. 08. 2004

国際調査報告の発送日

24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

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

2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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 請求の範囲の番号
A	JP 2-219693 A (三菱化成株式会社) 1990.09.03, 全文 (ファミリーなし)	1-9