

(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
2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)

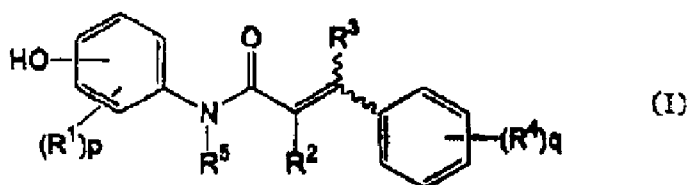
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/089982 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/337 (2006.01) *B41M 5/333* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000570
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 1 日(01.02.2010)
- (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 2009-022195 2009 年 2 月 3 日(03.02.2009) JP
特願 2009-158763 2009 年 7 月 3 日(03.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 2-2-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 兒玉智史(KODAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 藤井博(FUJII, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 川上匡(KAWAKAMI, Tadashi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 8 番 5 号若林ビル 3 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: REWRITABLE RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: リライタブル記録材料



(57) Abstract: Disclosed is a rewritable recording material, which contains at least one phenolic compound represented by formula (I) and is capable of stably repeating development and erasing of a color for a long time. The rewritable recording material has excellent storage stabilities such as heat resistance and wet heat resistance of a color developed image and light resistance of the background, when compared with conventional rewritable recording materials. Also disclosed are a composition for forming a rewritable color development layer, which is capable of forming a color development layer of the recording material, and a developer composition for a rewritable recording material.

(57) 要約: 式 (I) で表されるフェノール性化合物の少なくとも 1 種を含有することにより、長期間にわたって安定的に発色消色を繰り返すことができるとともに、従来のリライタブル記録材料に比して発色画像の耐熱性、耐湿熱性、地肌の耐光性などの保存性に優れたリライタブル記録材料、かかる記録材料の発色層を形成可能なリライタブル発色層形成用組成物、及びリライタブル記録材料用顕色組成物を提供することができる。

WO 2010/089982 A1

明 細 書

発明の名称 : リライタブル記録材料

技術分野

[0001] 本発明は、発色画像の形成と消去が可能なリライタブル記録材料に関する。

本願は、２００９年２月３日に出願された日本国特許出願第２００９－２２１９５号及び２００９年７月３日に出願された日本国特許出願第２００９－１５８７６３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等に広く使用されている。

[0003] また、一方で、熱可逆的に発色層の発色画像を形成及び消去することができ、いわゆるリライタブル記録材料が提案されている。

リライタブル記録材料は、はじめ消色状態にある組成物を昇温していくと、特定の温度で発色が起こり、発色状態となる。発色状態から急冷すると、発色状態のまま室温に下げることができ、発色状態が固定される。一方、発色状態から徐冷すると、降温の過程で消色が起き、はじめと同じ消色状態、或いは相対的に消色した状態が形成される。

さらに、発色状態で固定されたものをふたたび昇温していくと、発色温度より低い温度で消色が起き、ここから降温すると、はじめと同じ消色状態に戻る。このように発色状態と消色状態を制御することで、リライタブル記録材料としての使用が可能となる。

[0004] 従来、このようなリライタブル記録材料に用いられる顕色剤としては、主として長鎖脂肪族炭化水素基を含有する顕色剤が提案されている。これらの化合物は長鎖脂肪族炭化水素基による分子間相互作用が形成されることによ

り、画像の消去を可能としている（特許文献１～４，非特許文献１）。

- [0005] またリライタブル記録材料に用いられる顕色剤としては長鎖脂肪族炭化水素基を含まない化合物も提案されている（特許文献５～７）。しかし、これらを用いたリライタブル記録材料は発色性と消色性の両立、あるいは発色濃度や繰り返しなどの安定性において問題を残しており、実用的な記録材料とはなりえていない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：特開平８－３０１８３８号公報
特許文献２：特開平９－２９５４５８号公報
特許文献３：特開平１０－６７７２６号公報
特許文献４：特開２００５－１１２７号公報
特許文献５：特開昭６０－１９３６９１号公報
特許文献６：特開昭６１－２３７６８４号公報
特許文献７：特開昭６３－１７３６８４号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献１：Ricoh Tech Report, No. 25 (1999)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の課題は、長期間にわたって安定的に発色消色を繰り返すことができると共に、従来のリライタブル記録材料に比して発色画像の耐熱性に優れたリライタブル記録材料、かかる記録材料の発色層を形成可能なリライタブル発色層形成用組成物及びリライタブル記録材料用顕色剤組成物を提供することにある。

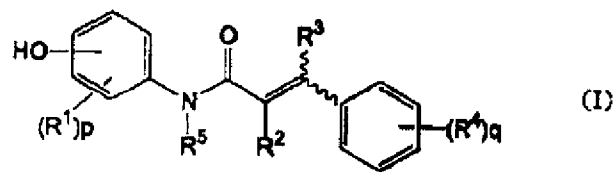
課題を解決するための手段

- [0009] リライタブル記録材料における画像の消色は、発色部を再加熱することによって顕色剤化合物が結晶化し発色染料と相分離することに起因している。

[0010] 本発明者らは、式（I）で表される化合物を鋭意検討した結果、結晶化、相分離が有効に行われリライタブル機能が発現すること、さらに、従来のリライタブル用顕色剤を用いた記録材料に比して、発色画像の耐熱性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、（1）基体上に発色層を備えたリライタブル記録材料であって、前記発色層が、発色性染料と、式（I）

[0012] [化1]

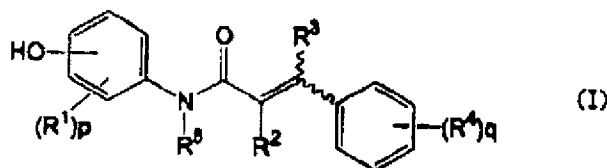


[0013] [式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 p は0又は1～4のいずれかの整数を表し、 q は0又は1～5のいずれかの整数を表し、 p 、 q が2以上のとき、 R^1 及び R^4 はそれぞれ同じであっても相異なってもよい。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^5 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。] で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とするリライタブル記録材料や、（2）基体が、紙、合成樹脂フィルム又は合成樹脂シートであることを特徴とする前記（1）に記載のリライタブル記録材料に関する。

[0014] また本発明は、（3）式（I）

[0015]

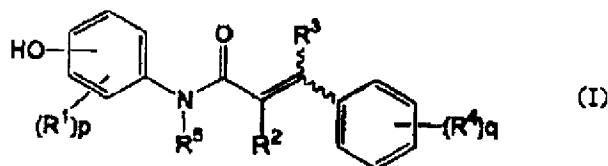
[化2]



[0016] [式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 p は0又は1～4のいずれかの整数を表し、 q は0又は1～5のいずれかの整数を表し、 p 、 q が2以上のとき、 R^1 及び R^4 はそれぞれ同じであっても相異なっているいてもよい。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^5 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。]で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするリライタブル発色層形成用組成物や、(4)発色性染料、及び式(I)で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする前記(3)に記載のリライタブル発色層形成用組成物に関する。

[0017] また本発明は、(5)式(I)

[0018] [化3]



[0019] [式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 p は0又は1～4のいずれかの整数を表し、 q は0又は1～5のいずれかの整数を表し、 p 、 q が2以上のとき、 R^1 及び R^4 はそれぞれ同じであっても相異な

っていてもよい。R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子又はC₁～C₆アルキル基を表し、R⁵は水素原子、C₁～C₆アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。］で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするリライタブル記録材料用顕色剤組成物に関する。

発明の効果

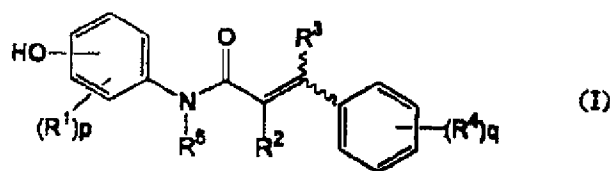
[0020] 本発明によれば、長期間にわたって安定的に発色消色を繰り返すことができるとともに、従来のリライタブル記録材料に比して発色画像の耐熱性、耐湿熱性、地肌の耐光性などの保存性に優れたリライタブル記録材料、かかる記録材料の発色層を形成可能なリライタブル発色層形成用組成物、及びリライタブル記録材料用顕色剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0021] (リライタブル記録材料)

本発明のリライタブル記録材料としては、基体上に発色層を備えた記録材料であって、前記発色層が、発色性染料と、式(I)

[0022] [化4]



[0023] [式中、R¹及びR⁴はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基又はC₁～C₆アルコキシ基を表し、pは0又は1～4のいずれかの整数を表し、qは0又は1～5のいずれかの整数を表し、p、qが2以上のとき、R¹及びR⁴はそれぞれ同じであっても相異なってもよい。R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子又はC₁～C₆アルキル基を表し、R⁵は水素原子、C₁～C₆アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。］で表されるフ

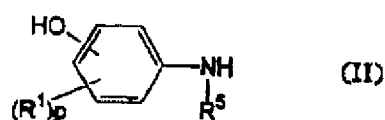
エノール性化合物の少なくとも１種とを含有する記録材料であれば特に制限されるものではなく、かかる発色層は後述するリライタブル発色層形成用組成物を用いて形成することができる。なお、本発明における発色層は、発色性染料及び顕色剤が含有されている層であれば特に制限されるものではなく、発色性染料及び顕色剤が混合状態で存在する層や、発色性染料及び顕色剤がそれぞれ別の層に含有されている複数層であってもよい。

[0024] 本発明のリライタブル記録材料は、長期間にわたって安定的に発色消色を繰り返すことができると共に、従来のリライタブル記録材料に比して発色画像の保存安定性、特に耐熱性に優れている。

[0025] (式 (I) で表されるフェノール性化合物の製造方法)

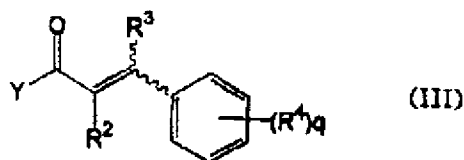
本発明における式 (I) で表される化合物は、式 (I I)

[0026] [化5]



[0027] で表される化合物と、式 (I I I)

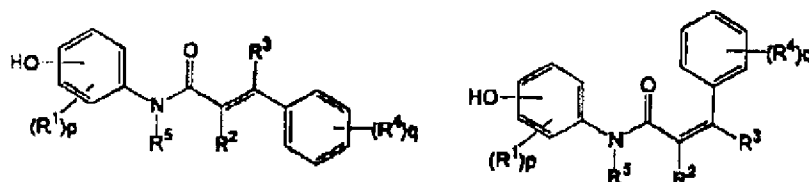
[0028] [化6]



[0029] で表される化合物とをアセトニトリル等の有機溶媒中、ピリジン等の塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。なお、式 (I I) 及び式 (I I I) 中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 p 及び q は、式 (I) のものと同義であり、 Y は、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表す。

[0030] なお、式（I）で表される化合物には、以下に示すように、幾何異性体が存在し、反応条件及び精製方法によって、いずれか１種の異性体のみが得られる場合、あるいは異性体混合物として得られる場合がある。これらの異性体は全て本発明の範囲に含まれる。

[0031] [化7]



[0032] （式（I）で表されるフェノール性化合物）

以下、式（I）で表されるフェノール性化合物について説明する。式（I）中、 R^1 及び R^4 としては、それぞれ独立して水素原子、水酸基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、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、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 t -ペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等の $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を挙げることができ、 R^1 及び R^4 として特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

[0033] R^2 及び R^3 としては、それぞれ独立して水素原子、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、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 t -ペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基を挙げることができ、 R^2 及び R^3 として特に好ましくは水素原子、メチル基であ

る。

[0034] R^5 としては、水素原子、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を挙げることができ、 R^5 として特に好ましくは水素原子である。

[0035] 該置換基としては、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基を挙げることができる。

[0036] 式(I)で表されるフェノール性化合物の具体例を第1表に示す。

[0037]

[表1]

第 1 表

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
1	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	166-168
2	OH	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H	H	H	H	
3	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
4	OH	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	
5	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	
6	OH	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H	H	
7	OH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	H	
8	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	OH	H	H	H	H	
9	OH	H	H	H	H	H	H	CH ₃	OH	H	H	H	H	
10	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	OH	H	H	H	H	
11	OH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	H	
12	OH	H	H	H	H	Ph	H	H	F	OH	H	H	H	
13	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	OH	H	H	H	
14	OH	H	H	H	H	Ph	H	H	H	OH	H	H	H	
15	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	OH	H	H	H	
16	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OH	H	H	
17	OH	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
18	OH	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
19	OH	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
20	OH	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	

[0038] [表2]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
21	OH	H	OCH ₃	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	
22	OH	H	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
23	OH	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
24	OH	H	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
25	OH	H	H	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	
26	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OH	H	H	
27	OH	H	H	H	H	CH ₂ Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
28	OH	H	H	H	H	4-CH ₃ -Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
29	OH	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	212-213
30	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	175-177
31	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	202-204
32	OH	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	
33	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	
34	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	
35	OH	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	
36	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	
37	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	
38	OH	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	
39	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	
40	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	

[0039]

[表3]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
41	OH	H	H	H	H	H	H	H	I	H	H	H	H	
42	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	I	H	H	H	
43	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	I	H	H	
44	OH	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	H	
45	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	
46	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	
47	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H	
48	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	II	II	
49	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	
50	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	196-197
51	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H	
52	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	137-138
53	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	
54	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	208-209
55	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H	
56	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	OH	H	H	
57	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	
58	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	H	
59	OH	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	Cl	H	H	
60	OH	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	NO ₂	H	

[0040] [表4]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
61	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	Cl	H	H	
62	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	224-225
63	H	OH	H	H	H	Ph	H	H	H	H	H	H	H	
64	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
65	H	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	203-204
66	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	
67	H	OH	H	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H	H	152-154
68	H	OH	H	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	H	
69	H	OH	H	H	H	Ph	H	H	OH	H	H	H	H	126-127
70	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	OH	H	H	H	H	
71	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	OH	H	H	H	H	
72	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	
73	H	OH	H	H	H	Ph	H	H	H	OH	H	H	H	
74	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	H	OH	H	H	H	
75	H	OH	H	H	H	Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
76	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OH	H	H	
77	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OH	H	H	
78	H	OH	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OH	H	H	
79	H	OH	H	H	H	CH ₂ Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
80	H	OH	H	H	H	4-CH ₃ -Ph	H	H	H	H	OH	H	H	

[0041]

[表5]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
81	H	OH	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	199-200
82	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	205-207
83	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	223-225
84	H	OH	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	
85	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	
86	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H	217-218
87	H	OH	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	
88	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	
89	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	
90	H	OH	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	
91	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	189-190
92	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	222-223
93	H	OH	H	H	H	H	H	H	I	H	H	H	H	
94	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	I	H	H	H	
95	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	I	H	H	H	
96	H	OH	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	H	
97	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	
98	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	
99	H	OH	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H	185-186
100	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	161-162

[0042] [表6]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
101	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	218-219
102	H	OH	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	178-179
103	H	OH	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H	170-171
104	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	208-210
105	H	OH	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	
106	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	245-246
107	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H	253-254
108	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	208-212
109	H	H	OH	H	H	Ph	H	H	H	H	H	H	H	
110	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
111	H	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	
112	H	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
113	H	H	OH	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H	H	169-171
114	H	H	OH	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	H	
115	H	H	OH	H	H	Ph	H	H	OH	H	H	H	H	
116	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	H	OH	H	H	H	H	
117	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	CH ₃	OH	H	H	H	H	
118	H	H	OH	H	H	H	H	F	H	OH	H	H	H	
119	H	H	OH	H	H	Ph	H	H	H	OH	H	H	H	
120	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	F	H	OH	H	H	H	

[0043]

[表7]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
121	H	H	OH	H	H	Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
122	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OH	H	H	
123	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OH	H	H	
124	H	H	OH	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OH	H	H	
125	H	H	OH	H	H	CH ₂ Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
126	H	H	OH	H	H	4-CH ₃ -Ph	H	H	H	H	OH	H	H	
127	H	H	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	192-194
128	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	207-208
129	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	196-198
130	H	H	OH	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	
131	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	
132	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	
133	H	H	OH	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	
134	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	
135	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	
136	H	H	OH	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	
137	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	
138	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	
139	H	H	OH	H	H	H	H	H	I	H	H	H	H	
140	H	H	OH	H	H	H	H	H	I	H	H	H	H	

[0044] [表8]

第 1 表 (続き)

No	OH, (R ¹) _p					R ⁵	R ²	R ³	(R ⁴) _q					mp
	2-	3-	4-	5-	6-				2-	3-	4-	5-	6-	
141	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	I	H	H	
142	H	H	OH	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	H	
143	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	
144	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	
145	H	H	OH	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H	
146	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	183-184
147	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	
148	H	H	OH	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	208-210
149	H	H	OH	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H	192-194
150	H	H	OH	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	223-224
151	H	H	OH	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	
152	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	202-203
153	H	H	OH	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H	

[0045] 本発明のリライタブル記録材料においては、上記例示した化合物の中でも、No. 54、62、65、82、83、101、104、108、128の化合物が好ましく、No. 62の化合物、及びNo. 82の化合物を用いることが特に好ましい。

[0046] (リライタブル記録材料の他の成分)

本発明のリライタブル記録材料中には、上記式 (I) で表される化合物及

び発色性染料の他に、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、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。それぞれの使用量は発色性染料1質量部に対して通常0.1～15質量部、好ましくは1～10質量部の範囲である。

[0047] 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、保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、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、これらの層には酸化防止剤、光安定剤等を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かたちで、これらの層に含有させることができる。

[0048] 本発明のリライタブル記録材料における発色性染料としては、例えば、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。

[0049] これらの発色性染料のうち、例示すれば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-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-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-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 (n-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-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-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-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-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- (o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-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-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- (o-フルオロアニリノ) フルオラン、2, 4-ジメチル-6- [(4-ジメチルアミノ) アニリノ] フルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-p (p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン、3, 3-ビス [1- (4-メトキシフェニル) -1- (4-ジメチルアミノフェニル) エチレン-2-イル] -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]、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、10-ベンゾイル-3, 7-ビス (ジメチルアミノ) フェノチアジン、3- (4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル) -3- (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) -4-アザフタリド、3- (4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル) -3- (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) -4-アザフタリド、3- (4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル) -3- (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) -4-アザフタリド、3- (4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル) -3- (1-オクチル-2-メチル-3-インドリル) -4-アザフタリド、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン

、3-(N-エチル-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3-[2,2-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)ビニル]-3-[4-(ジエチルアミノ)フェニル]イソベンゾフラン-1-オン、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]、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-7-クロロフルオラン、3,6-ビス-(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)-アニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-ベンゾ[a]フルオラン、2-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、3,3-ビス(1-ブチル-2-メチル-3-インドリル)フタリド、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-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオラン、4,4'-イソプロピリデンジ(4-フェノキシ)ビス[4-(キナゾリン-2-イル)-N,N-ジエチルアニリン]等をあげることができる。

[0050] 黒系染料として好ましくは3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-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-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-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-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(n-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-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-ジ

エチルアミノ-6-メチル-7-n-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-メチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-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-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-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオランをあげることができる。

[0051] 特に好ましくは、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-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-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランである。

[0052] また、近赤外吸収染料としては、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-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]を例示することができる。

[0053] その他、青系、緑系、赤系、黄系として、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-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチル-3-インドリル)-4-アザフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、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]、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-ベンゾ[a]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-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、4, 4'-イソプロピリデンジ(4-フェノキシ)ビス[4-(キナゾリン-2-イル)-N, N-ジエチルアニリン]などをあげることができる。

[0054] 本発明の組成物と組み合わせて使用できる画像保存安定剤としては以下のものを例示できる。これらは必要に応じて1種または2種以上を組み合わせで使用できる。

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、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-エチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-4-t-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、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、2-メチル-2-[[4-[[4-(フェニルメトキシ)フェニル]スルホニル]フェノキシ]メチル]-オキシラン、2, 4, 8, 10-(テトラ(t-ブチル)-6-ヒドロキシ-12H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン-6-オキサイドナトリウム塩、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)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-ベンジルオキシ-4-(2-メチルグリジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4, 4'-ジグリジルオキシジフェニルスルホン、1, 4-ジグリ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, 2-メチレンビス(4, 6-tert-ブチルフェニル)フォス

フェイト等をあげることができる。

[0055] 好ましくは、1, 1, 3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキシ-5-*t*-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチルー3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチルー6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチルー4-*t*-ブチルー3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2-メチルー2-[[4-[[4-(フェニルメトキシ)フェニル]スルホニル]フェノキシ]メチル]-オキシラン、4, 4'-スルホニルビス(2, 6-ジブromoフェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールをあげることができる。

[0056] また、増感剤としては以下のものを例示できる。これらは必要に応じて1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、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)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヘキシルフェニルスルホン、2, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホンなどのジフェニルスルホン及びその誘導体、4, 4'-ジヒド

ロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、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、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、ジ- β -ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、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、1, 2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、アクリル酸アミド、ジフェニルスルホン、4-アセチルビフェニル、炭酸ジフェニル等をあげることができる。

[0057] 好ましくは、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、シュウ酸ベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ベンジルとシュウ酸ジ(p-クロロベンジル)の等量混合物、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)とシュウ酸ジ(p-メチルベンジル)の等量混合物、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ジ(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、テレフタル酸ジメチル、ステアリン酸アミド、アマイドAP-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)、ジフェニルスルホン、4-アセチルビフェニルをあげることができる。

[0058] 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等を挙げることができる。これらの中でも、アルカリ土類金属の塩、中でも、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩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。

[0059] 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などの各種のケン化度、重合度のポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、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、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、脂肪酸塩等をあげることができる。

[0060] 酸化防止剤としては、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-ブチルフェノール)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)-トリオン等をあげることができる。

- [0061] 減感剤としては、脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等をあげることができる。
- [0062] 粘着防止剤としては、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例示することができる。
- [0063] 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、シリコーン系、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。
- [0064] 光安定剤としては、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など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-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-アミルフェニル)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)-5-クロロ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'

'ーテトラヒドロフタリイミドメチル)ー5'ーメチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー5'ーtertーオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー3'，5'ービス(α 、 α' ージメチルベンジル)フェニル]ー2Hーベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3'ードデシルー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3'ーウンデシルー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3'ートリデシルー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3'ーテトラデシルー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3'ーペンタデシルー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3'ーヘキサデシルー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ーエチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ーエチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ーエチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ープロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ープロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ープロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(1'ーエチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(1'ーエチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(1'ーエチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(1'ープロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2ー[2'ーヒドロキシー4'ー(2'ープロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2、2'ーメチ

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-tert-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など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-ジフェニルアクリラート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなど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)セベケート、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-tert-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)エステルなど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及びその関連化合物などをあげることができる。

- [0065] 蛍光染料としては、4, 4'-ビス[2-アニリノ-4-(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-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, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(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-アニリノ-4-(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などをあげることができる。

[0066] (リライタブル記録材料の基体)

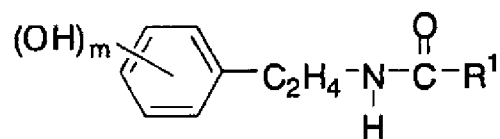
本発明のリライタブル記録材料における基体としては、繰り返し使用できる基体であることが好ましく、例えば、紙、合成紙、合成樹脂フィルム、合成樹脂シート、不織布、古紙パルプ等の再生紙等があげられる。これらの中でも、劣化し難く長期間にわたって継続的に使用することができる点から、合成樹脂フィルム、合成樹脂シートが特に好ましい。合成樹脂フィルム、合成樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、三酢酸セルロース、セロハン、ポリカーボネート等のフィルム又はシートがあげられる。

[0067] (リライタブル発色層形成用組成物の構成)

本発明のリライタブル発色層形成用組成物としては、発色性染料と、式 (I) で表されるフェノール性化合物とを含有するものであれば特に制限されるものではなく、発色性染料及び式 (I) で表されるフェノール性化合物の混合物であってもよいし、発色性染料及び式 (I) で表されるフェノール性化合物がそれぞれ別々に含有された組成物の組み合わせ (別体) であってもよい。また、本発明のリライタブル発色層形成用組成物には、式 (I) で表される化合物の他に、発色性染料、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、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。これらの詳細については、上述の通りである。

[0068] また、式 (I) で表される化合物の他に公知のリライタブル記録材料用顕色剤を組合わせて用いることができる。組合わせて用いることができる顕色剤としては例えば以下のものをあげることができる。

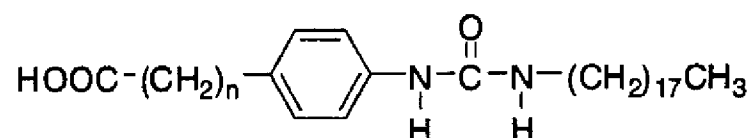
[0069] [化8]



[0070] (式中、m は 1 ~ 3 の整数であり、R¹ は炭素数 20 ~ 30 のアルキル基を表す。)

(特許文献 4 : 特開 2005-1127 記載の化合物)

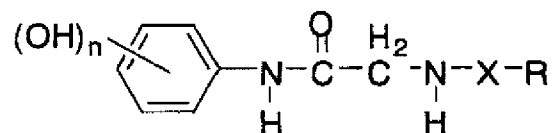
[0071] [化9]



[0072] (式中、 n は1～3の整数を表す。)

(特許文献1：特開平8－301838記載の化合物)

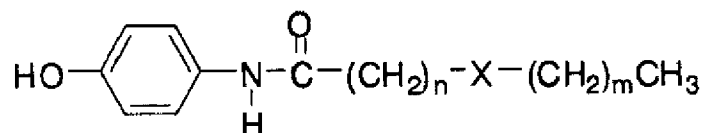
[0073] [化10]



[0074] (式中、 X はヘテロ原子含む2価の基を示し、 R は炭素数が8以上であって置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 n は1～3を表す。)

(特許文献2：特開平9－295458記載の化合物)

[0075] [化11]

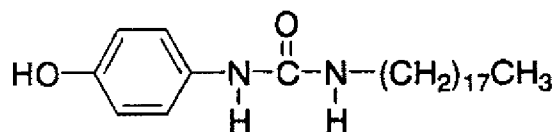


[0076] (式中、 X は -NHCONH- 、 -NHCO- 、 -NHCOCONH- 、 -CONHNHCO- または $\text{-SO}_2\text{-}$ で示される基を表し、 n は2～11、 m は6～21の整数を表す。)

(特許文献3：特開平10－67726記載の化合物)

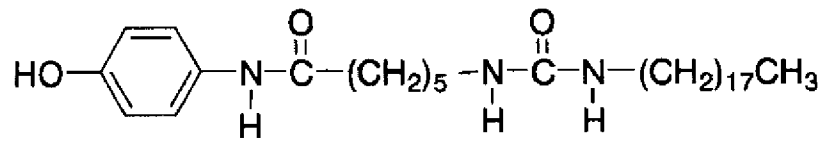
[0077] 特に好ましくは、以下の化合物をあげることができる。

[0078] [化12]



[0079]

[化13]



[0080] (リライタブル記録材料の製造および使用方法)

本発明のリライタブル記録材料の製造方法としては、従来の記録材料と同様の方法で製造することができ、例えば、発色性染料及び式（I）で表される化合物の微粒子のそれぞれ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、それぞれを混合した後、基体上に塗布して乾燥することにより製造することができる。また、発色性染料及び式（I）で表される化合物のそれぞれの分散液をそれぞれ基体上に塗布して乾燥することにより製造することもできる。式（I）で表される化合物の使用割合としては、例えば、発色性染料 1 質量部に対して 0.1～15 質量部、好ましくは 1～10 質量部であり、より好ましくは 1.5～5 質量部である。

[0081] 本発明のリライタブル記録材料を用いて発色画像を形成させるためには、いったん発色温度以上に加熱したのち急冷されるようにすればよい。具体的には、たとえばサーマルヘッドやレーザー光で短時間加熱すると記録材料が局部的に加熱されるため、直ちに熱が拡散し急激な冷却が起こり、発色状態が固定できる。

一方、消色させるためには適当な熱源を用いて発色温度以上に加熱し、徐冷するか、発色温度よりやや低い温度に一時的に加熱すればよい。長時間加熱した場合、記録材料の広い範囲が昇温し、加熱中断後は徐冷となるため、その過程で消色が起きる。この場合の加熱方法には、加熱バー、熱ローラー、熱スタンプ、熱風などを用い得るし、サーマルヘッドを用いて長時間加熱するか、発熱素子を一斉に加熱し、全巾を加熱してもよい。記録材料を消色温度域に加熱するためには、例えばサーマルヘッドへの印加電圧やパルス幅を調節することによって、印加エネルギーを記録時よりやや低下させればよ

い。この方法を用いれば、サーマルヘッドだけで記録・消去ができ、いわゆるリライトが可能になる。もちろん、加熱バー、熱ローラー、熱スタンプ、熱風等によって消色温度域に加熱して消去することもできる。

[0082] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例

[0083] (実施例 1)

(感熱紙の作製)

(a) 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

(b) 顕色剤分散液 (B 液)

化合物 No. 62 (第 1 表参照)	16 部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	84 部

(c) 増感剤分散液 (C 液)

シュウ酸ジ (4-メチルベンジル)	16 部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	84 部

(d) 填料分散液 (D 液)

炭酸カルシウム	27.8 部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	26.2 部
水	71 部

[0084] まず、A～D 液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摩砕して、A～D 液の各成分の分散液を調整し、A 液 1 質量部、B 液 2 質量部、C 液 1 質量部、D 液 4 質量部を混合して塗布液とした。この塗布液をワイヤーロッド (Webster 社製、ワイヤーバー No. 12) を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱紙を作製した (塗布量は乾燥重量で約 5.5 g/m^2)。

[0085] (実施例 2)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに下記 E 液 1 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

(e) 顕色剤分散液 (E 液)

化合物 No. 82 16 部

ポリビニルアルコール 10% 水溶液 84 部

[0086] (比較例 1)

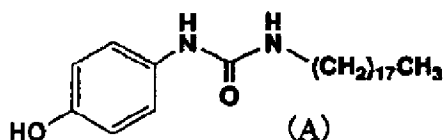
実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに下記 F 液 1 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

(f) 顕色剤分散液 (F 液)

化合物 (A) (非特許文献 1 記載の化合物) 16 部

ポリビニルアルコール 10% 水溶液 84 部

[0087] [化14]



[0088] (比較例 2)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに下記 G 液 1 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

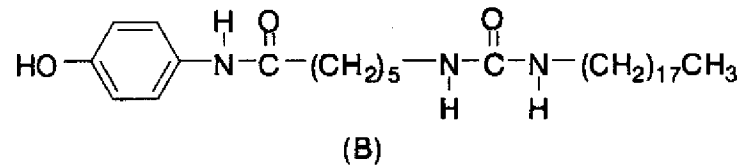
(g) 顕色剤分散液 (G 液)

化合物 (B) (特開平 10-67726 : 特許文献 3 記載の化合物) 16 部

ポリビニルアルコール 10% 水溶液 84 部

[0089]

[化15]



[0090] (比較例 3)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに下記 H 液 1 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

(h) 顕色剤分散液 (H 液)

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	16 部
ポリビニルアルコール 10% 水溶液	84 部

[0091] (実施例 3)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに B 液 0.5 質量部、G 液 0.5 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

[0092] (比較例 4)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに F 液 0.5 質量部、G 液 0.5 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

[0093] (比較例 5)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに F 液 0.5 質量部、H 液 0.5 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

[0094] (比較例 6)

実施例 1 中の B 液 1 質量部の代わりに G 液 0.5 質量部、H 液 0.5 質量部とした以外は、実施例 1 に記載の方法で感熱紙を作製した。

[0095] (試験 1)

実施例 1～3 及び比較例 1～6 で作製した感熱紙について、感熱紙発色装置 (大倉電機製 TH-PMH 型) を使用し、1 ドットあたり 0.72 mJ

の条件で飽和発色させた。得られた画像濃度をマクベス反射濃度計（Macbeth社製、型番：RD-918、使用フィルター：#106）で測定した。その結果を第2表に示した。

[0096] （試験2）

試験1で得られた画像部分を、熱スタンプを用いて120℃で5秒間加熱した後、マクベス反射濃度計（使用フィルター：#106）で測定した。その結果を第2表に示した。

[0097] （試験3）

試験2のサンプルを再度、感熱紙発色試験装置（大倉電機製 TH-PMH型）を使用し、1ドットあたり0.72mjの条件で再発色させた。得られた画像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。その結果を第2表に示した。

[0098] （試験4：画像耐熱性）

試験1で得られた各試験紙を恒温器（商品名：DK-400、YAMATO製）中で60℃の温度で24時間保持した。保持した後の画像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。その結果を第2表に示した。

[0099] （試験5：画像耐湿熱性）

試験1で得られた各試験紙を低温恒温恒湿器（商品名：THN050FA、ADVANTEC製）中で40℃、90%の条件で24時間保持した。保持した後の画像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。その結果を第2表に示した。

[0100] （試験6：地肌耐光性）

作製した各試験紙の一部を切り取り、耐光性試験機（商品名：スガ試験機（株）製、紫外線ロングライフフェードメーターU48型）を使用して耐光性試験を行い、8時間後の地肌濃度をマクベス反射濃度計で測定した（使用フィルター#47）。その結果を第2表に示した。

[0101] （試験7：分散性）

各実施例、比較例にて調製した顕色剤分散液をサンドグラインダーにて摩砕し、50%体積平均粒径が $0.90\mu\text{m}$ 以下となるまでにかかる時間を測定した。50%体積平均粒径は粒度分布計（商品名：LA-920、HORIBA社製）にて測定した。その結果を第2表に示した。単位は分である。

[0102] （コントラスト）

試験1～3と同様に、同一画像の発色及び消色を15回繰り返し、15回目の発色時の発色部と、15回目の消色時の消色部を比較し、消色部の濃度が発色部の濃度の30%未満で発色部と消色部のコントラストが良好なものを○、消色部の濃度が発色部の濃度の30%以上80%未満でコントラストが不十分なものを△、消色部の濃度が発色部の濃度の80%以上で可逆性認められないものを×として評価した。

[0103] [表9]

第2表

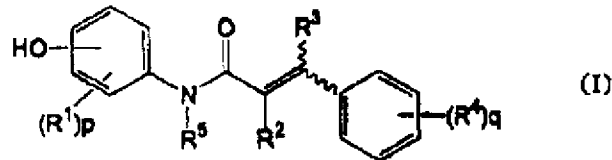
	試験1	試験2	試験3	試験4	試験5	試験6	試験7	コントラスト
実施例1	1.07	0.20	1.23	1.22	1.17	0.15	60	○
実施例2	1.15	0.16	1.14	1.21	1.17	-	25	○
比較例1	1.28	0.12	1.02	0.20	0.33	0.28	320	○
比較例2	0.74	0.11	0.79	0.29	0.59	0.25	380	○
比較例3	1.35	1.33	1.32	1.41	1.40	0.28	70	×
実施例3	1.25	0.29	1.26	1.19	1.19	0.19		
比較例4	1.01	0.25	1.04	0.36	1.29	0.30		
比較例5	1.33	1.36	1.34	1.29	1.28	0.30		
比較例6	1.27	1.26	1.27	1.27	0.74	0.27		

[0104] 上記第2表の試験1～3で本発明の記録材料は良好なリライタブル性を有していることがわかる。また同時に試験4～5及び6で発色画像の耐熱性、耐湿熱性が極めて優れ地肌の耐光性にも優れていることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 基体上に発色層を備えたリライタブル記録材料であって、前記発色層が、発色性染料と、式 (I)

[化1]

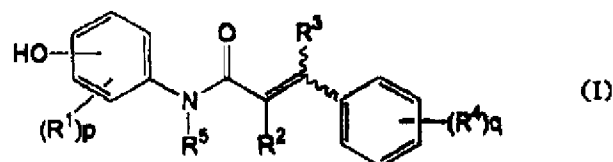


[式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 p は0又は1～4のいずれかの整数を表し、 q は0又は1～5のいずれかの整数を表し、 p 、 q が2以上のとき、 R^1 及び R^4 はそれぞれ同じであっても相異なってもよい。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^5 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。] で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とするリライタブル記録材料。

[請求項2] 基体が、紙、合成樹脂フィルム又は合成樹脂シートであることを特徴とする請求項1に記載のリライタブル記録材料。

[請求項3] 式 (I)

[化2]

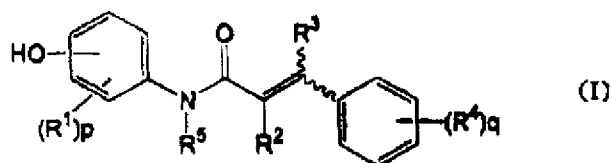


[式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 p は0又は1～4のいずれかの整数を表し、 q は0又は1～5のいずれかの整数を表し、 p 、 q が2以上のとき、 R^1 及び R^4 はそれぞれ同じであっても相異なってもよい。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^5 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。]で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするリライタブル発色層形成用組成物。

[請求項4] 発色性染料、及び式(I)で表されるフェノール性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項3に記載のリライタブル発色層形成用組成物。

[請求項5] 式(I)

[化3]



[式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基を表し、 p は0又は1～4のいずれかの整数を表し、 q は0又は1～5のいずれかの整数を表し、 p 、 q が2以上のとき、 R^1 及び R^4 はそれぞれ同じであっても相異なってもよい。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 R^5 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいベンジル基を表す。]で表されるフェノール

性化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とするリライタブル記録材料用顕色剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/337(2006.01) i, B41M5/333(2006.01) i

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, B41M5/333

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), 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	JP 2003-305959 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 28 October 2003 (28.10.2003), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 6-171225 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 21 June 1994 (21.06.1994), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2-153789 A (Oji Paper Co., Ltd.), 13 June 1990 (13.06.1990), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
16 March, 2010 (16.03.10)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2010 (30.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000570

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 56-27132 A (Eastman Kodak Co.), 16 March 1981 (16.03.1981), page 16, table I (continuation) (u) & FR 2462732 A & GB 2056103 A	1-5

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, B41M5/333 (2006.01)i

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, B41M5/333

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 (STN), 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	J P 2 0 0 3 - 3 0 5 9 5 9 A (日本曹達株式会社) 2 0 0 3 . 1 0 . 2 8 , 全文 (ファミリー無し)	1 - 5
A	J P 6 - 1 7 1 2 2 5 A (三菱製紙株式会社) 1 9 9 4 . 0 6 . 2 1 , 全文 (ファミリー無し)	1 - 5
A	J P 2 - 1 5 3 7 8 9 A (王子製紙株式会社) 1 9 9 0 . 0 6 . 1 3 , 全文 (ファミリー無し)	1 - 5

☒ 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

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 3 . 2 0 1 0

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)

藤井 勲

2 H

9 1 2 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 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
A	JP 56-27132 A (イーストマン・コダック・カンパニ ー) 1981.03.16, 第16頁第I表 (続き) (u) & FR 2462732 A & GB 2056103 A	1-5